



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0042123
(43) 공개일자 2008년05월14일

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>H01M 8/12</i> (2006.01) <i>H01M 8/10</i> (2006.01)
 <i>C08J 5/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/32</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7005741
 (22) 출원일자 2008년03월07일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년03월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/008759
 국제출원일자 2006년09월08일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/028626
 국제공개일자 2007년03월15일</p> <p>(30) 우선권주장
 10 2005 043 127.5 2005년09월10일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 푸엘 셀 게엠베하
 독일 65926 프랑크푸르트 암 마인 인터스트리에파 크 핵스트</p> <p>(72) 발명자
 우엔살, 외머
 독일 55128 마인츠 슈드링 387
 키에퍼, 조아힘
 독일 66679 로스헤임 암 썬 쉬헤이테너 스트라세 2
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 손민</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

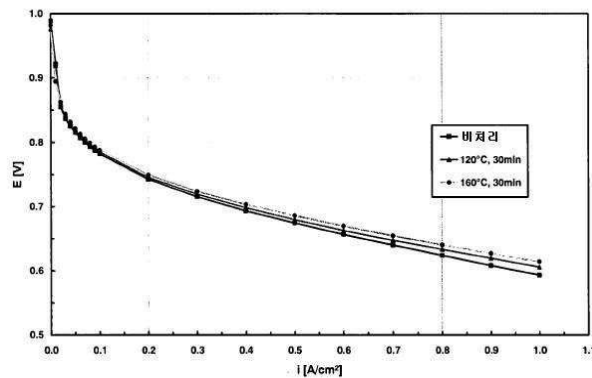
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 연료 전지용 막-전극-단위를 조절하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 연료 전지용 막 전극 단위를 조절하는 방법에 관한 것으로서, 이때 사용된 막 전극 단위의 전력이 증가되었으며 폴리머 전해질 막 연료 전지의 효율이 향상될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

쿤들러, 이사벨

독일 61462 쾨니히슈타인 하우홀베그 17

베버, 마티아스

독일 65428 뒤셀스하임 콘라드-아데노이어-링 54

패드베르그, 크리스토프

독일, 65195 비스바덴, 란스트라세 2

슈미트, 토마스

독일, 60594 프랑크푸르트, 브뤼켄스트라세 41

마우어마이스터, 요헨

독일 65817 엠슈타인 하웁트슈트라세 67

캘룬단, 고든

미국, 07060 뉴저지주 노스 플레인필드 락 애비뉴 1275

홉스, 글렌

독일, 60489 프랑크푸르트, 푸크찬쯔스트라세 20

특허청구의 범위

청구항 1

A) 인 및/또는 황의 하나 이상의 옥소 산 및 질소, 산소 및/또는 황의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머를 함유하는 막의 형태인 하나 이상의 폴리머 전해질 매트릭스; 및

B) 두 개 이상의 전극,

을 함유하는 막 전극 어셈블리가, 막 전극 어셈블리에 폴리머 전해질 매트릭스 및 전극을 60°C 내지 300°C의 범위의 온도에서 적층시킨 후에 조절되는 것인 막 전극 어셈블리를 조절하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 조절은 80°C 내지 300°C, 특히 100°C 내지 290°C, 특히 바람직하게는 110°C 내지 280°C, 매우 특히 바람직하게는 140°C 내지 275°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 조절의 최소 기간은 30초 이상, 바람직하게는 1초 이상, 특히 2분 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 막 전극 어셈블리의 조절은 개개의 연료 전지 또는 연료 전지 스택(stack)에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 하나 이상의 기체 상 매체를 사용하는 세척은 적어도 조절 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 공기, 산소, 질소 및/또는 불활성 기체가 기체 상 매체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 기체상 매체로서 사용된 매체는 선택된 조건 하에서 수소 기체를 함유하지 않거나 또는 수소 기체를 발생하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 4항에 있어서, 조절은 이후 무전류 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 폴리머 전해질 매트릭스는 알칼리성 폴리머이고 질소, 산소 및/또는 황의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머를 교대로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

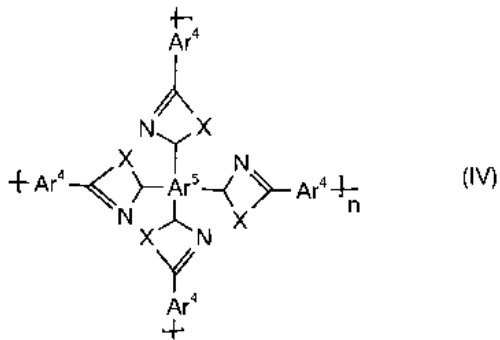
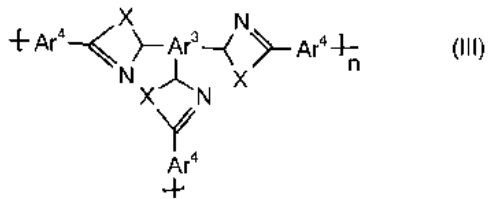
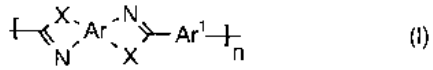
제 9항에 있어서, 알칼리성 폴리머는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 폴리머인 것을 특징으로 하는 방법.

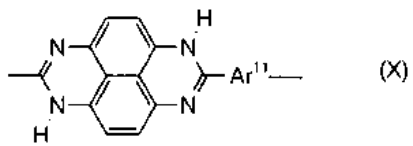
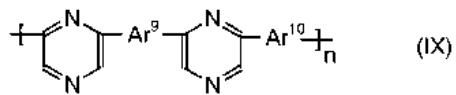
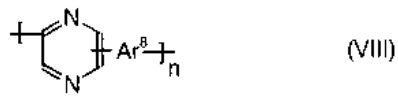
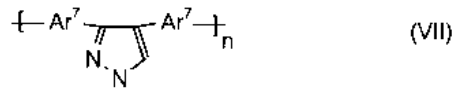
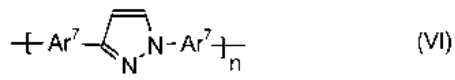
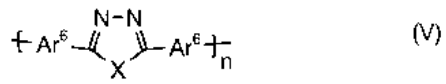
청구항 11

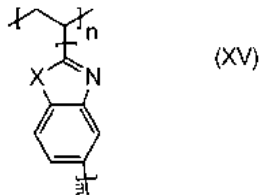
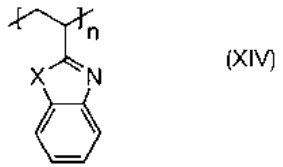
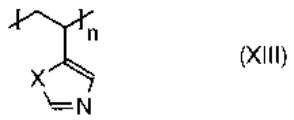
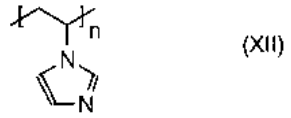
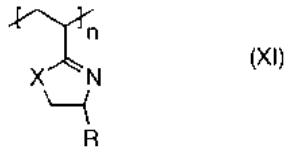
제 9항에 있어서, 알칼리성 폴리머는 폴리포스파젠, 폴리이민, 폴리이소시아나이드, 폴리에테르이민, 폴리아닐린, 폴리아미드, 폴리히드라자이드, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리아졸 및/또는 폴리아진인 것을 특징으로 하는 방법.

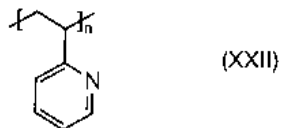
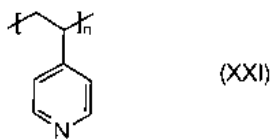
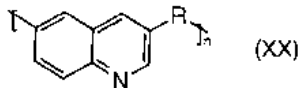
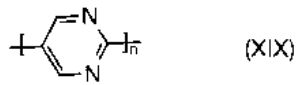
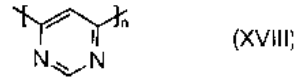
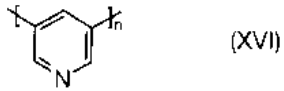
청구항 12

제 9항에 있어서, 알칼리성 폴리머는 폴리아졸을 기초로 한 폴리머이며, 이러한 폴리머는 일반식 (I) 및/또는 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 및/또는 (V) 및/또는 (VI) 및/또는 (VII) 및/또는 (VIII) 및/또는 (IX) 및/또는 (X) 및/또는 (XI) 및/또는 (XII) 및/또는 (XIII) 및/또는 (XIV) 및/또는 (XV) 및/또는 (XVI) 및/또는 (XVII) 및/또는 (XVIII) 및/또는 (XIX) 및/또는 (XX) 및/또는 (XXI) 및/또는 (XXII)의 순환 아졸 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.









이때

Ar은 같거나 다르며 단핵(mononuclear) 또는 다핵(polynuclear)일 수 있는 4가(tetravalent)의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar¹은 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가(divalent)의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar²는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가(trivalent)의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar³는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar⁴는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar⁵는 같거나 다르며 각각 단핵 또는 다핵일 수 있는 4가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar⁶는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar⁷는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar⁸는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar⁹는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가 또는 4가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar¹⁰은 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

Ar¹¹은 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

X는 같거나 다르며 산소, 황 또는 수소 원자를 갖는 아미노기, 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 기, 바람직하게는 가지달린(branched) 또는 가지없는(unbranched) 알킬 또는 알콕시기, 또는 추가적인 라디칼로서 아릴기이고,

R은 같거나 다르며 수소, 알킬기 및 방향족기이고, 단 구조식(XX)의 R은 수소가 아니며, 및

n,m은 각각 10과 같거나 큰, 바람직하게는 100과 같거나 큰 정수이다.

청구항 13

제 12항에 있어서, 폴리머는 코폴리머 또는 서로 다른 구조식 (I) 내지(XXII)의 둘 이상의 단위를 함유하는 블렌드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 폴리머는 블록 코폴리머(디블록, 트리블록), 랜덤 코폴리머, 주기 코폴리머 및/또는 교대 폴리머의 형태일 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 폴리머 전해질 매트릭스는 추가적으로 추가의 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아릴 케톤, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤 케톤 및/또는 황산 기를 운송하는 방향족 폴리머뿐만 아니라 이의 혼합물이 추가의 폴리머로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1항에 있어서, 조절된 막 전극 어셈블리는 연료 전지 시스템 또는 연료 전지 스택을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

A) 인 및/또는 황의 하나 이상의 옥소산 및 질소, 산소 및/또는 황의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자와 함께 하나 이상의 폴리머를 함유하는 막의 형태인 하나 이상의 폴리머 전해질 매트릭스; 및

B) 둘 이상의 전극

을 함유하되, 폴리머 전해질 매트릭스의 물 함량이 20 중량% 또는 그 이하인 것을 특징으로 하는 막 전극 어셈블리.

청구항 19

제 18항의 막 전극 어셈블리를 함유하는 연료 전지.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 사용된 막 전극 어셈블리의 출력 값이 증가되고 그에 기인한 폴리머 전해질 막 연료 전지의 효율이 향상될 수 있는 연료 전지용 막 전극 어셈블리를 조절하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 연료 전지는 통상 전해질 및 전해질에 의해 분리된 두 개의 전극을 함유하고, 두 개의 전극 중 하나는

이들테면, 수소 기체 또는 메탄올 및 물의 혼합물과 같은 연료를 공급받고, 다른 하나의 전극은 이들테면 산소 기체 또는 공기와 같은 산화제를 공급받는다. 이러한 방법에 있어서, 연료의 산화로 인해 발생하는 화학 에너지는 전력으로 직접 전환된다.

- <3> 전해질의 하나의 요구는 수소 이온, 즉 양성자는 투과시키나, 상기 언급된 연료는 투과시키지 않는 것이다.
- <4> 전형적으로, 연료 전지는 이른바 MEAs(막 전극 어셈블리)로 불리는 다수개의 단일 전지를 포함하며, 각각 전해질 및 전해질로 분리된 두 개의 전극을 함유한다.
- <5> 연료 전지용 전해질로서, 이들테면 폴리머 전해질 막과 같은 고체, 또는 이들테면 인산과 같은 액체가 적용된다. 폴리머 전해질 막은 연료 전지용 전해질로서 주목되고 있다.
- <6> 알칼리성 폴리머 및 강산의 착물을 갖는 폴리머 전해질 막은 예를 들어 W096/13872에 공지되어 있다. 그 제조를 위해, 예를 들어 폴리벤즈이미다졸과 같은 알칼리성 폴리머는 이들테면 인산과 같은 강산으로 처리한다.
- <7> 또한, 인산으로 포화된 이들테면 예를 들어 유리-섬유 직물(glass-fibre fabrics) 또는 유리-섬유 베일(glass-fibre veils)과 같은 무기 지지체 물질을 포함하는 막을 갖는 연료 전지가 공지되어 있다(US-A-4,017,664 참고).
- <8> 종래 기술에서 공지된 알칼리성 폴리머 막에 있어서, 사용된 무기산(주로 진한 인산)은-요구되는 양성자의 전도성을 얻기 위해- 통상 폴리아졸 필름의 형성 이후에 첨가된다. 이러한 과정에서, 폴리머는 고 농도 인산으로 이루어진 전해질을 위한 지지체로서 사용된다. 여기서, 폴리머 막은 더 중요한 역할을 하는데, 특히 이것은 높은 기계적 안정성을 나타내야 하고 상기 언급한 두 개의 전지용 분리기로서 작용해야 한다.
- <9> 인산으로 도핑된 이러한 막의 주된 이점은 상기 폴리머 전해질 막이 사용되는 연료 전지는 다른 경우라면 필수적일 수 있는 연료의 습윤화 없이 100°C 이상의 온도에서 작동될 수 있다는 사실이다. 이는 이른바 그로투스 메커니즘(Grotthus mechanism, K. -D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641)에 의해 추가적인 물 없이 양성자를 수송할 수 있는 인산의 특성 때문이다.
- <10> 연료 전지 시스템을 위한 추가의 이점은 100°C 이상의 온도에서 작동 가능성을 통해 얻어진다. 다른 한편으로, 기체 불순물, 특히 CO에 대한 Pt 촉매의 감도가 대체로 감소한다. CO는 이들테면 예를 들어 천연가스, 메탄올 또는 벤젠(benzene)과 같은 탄소-함유 화합물로부터 수소-풍부한 기체의 개질에서 부생성물로서, 또한 메탄올의 직접 산화에서 생성된 중간체로서 형성된다. 전형적으로, 연료의 CO 함량은 <100°C의 온도에서 100 ppm 이하이다. 그러나, 150 내지 200° 범위의 온도에서, 10000 ppm CO 또는 그 이상이 또한 허용될 수 있다(N. J. Bjerrum et. al., Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773-779). 이는 상류의 개질 방법이 상당히 단순해져서 그 결과 전체 연료 전지 시스템의 비용이 감소된다.
- <11> 상기 막으로 제조된 막 전극 어셈블리의 출력 값은 WO 01/18894 및 Electrochimica Acta, Volume 41, 1996, 193-197에 기재되었고, 0.5 mg/cm²(양극, anode) 및 2 mg/cm²(음극, cathode)의 백금 로딩을 갖는 0.2 A/cm² 이하 및 0.6 V의 전압에 이른다. 산소 대신 공기를 사용할 때, 이 값은 0.1 A/cm² 이하로 떨어진다.
- <12> 연료 전지의 최대 이점은 전기화학 반응에서, 연료의 에너지가 직접 전기력 및 열로 전환된다는 것이다. 이 방법에 있어서, 물은 반응 생성물로서 음극에서 형성된다. 열은 또한 부생성물로서 전기화학 반응에서 생성된다. 단지 전력만이 자동차에서와 같은 전기 모터의 구동에 이용되거나 또는 배터리 시스템의 각종 용도의 교체품으로 사용되는 경우, 상기 반응에서 발생한 열의 일부는 시스템의 과열을 방지하기 위해 소산되어야 한다. 연료 전지의 전체 전기적 효율을 더 줄이는 추가적인 에너지-소비 장치는 이후에 냉각을 위해 요구된다. 이들테면 전기 및 열의 발생을 중앙식 또는 분산식 발생과 같은 고정된 장치에서, 열은 이들테면, 예를 들어 열 교환기와 같은 종래 기술에 의해 효율적으로 사용될 수 있다. 이렇게 하는 경우, 고온은 효율을 증가시키기 위함이다. 만일 작동 온도가 100°C 이상이고, 대기 온도 및 작동 온도 사이의 온도 차이가 크다면, 막의 습윤화로 인해 100°C 이하에서 작동되어야만 하는 연료 전지와 비교하여 더 효율적으로 예를 들어 소규모 냉각 영역을 사용하고 추가의 장치를 배제하여 연료 전지 시스템을 냉각할 수 있다.
- <13> 상기 언급된 막 전극 어셈블리는 우수한 특성 성질을 나타내었으나, 그러나, 예를 들어 높은 전압에서 전류 밀도와 같은 공지된 막 전극 어셈블리의 성능은 더 향상되어야만 한다.
- <14> 추가의 목적은 넓은 온도 범위에서 우수한 특성, 특히 높은 전류 밀도 또는 높은 전압에서의 높은 전류 밀도 각각을 나타내는 막 전극을 제공하는 것이었다.

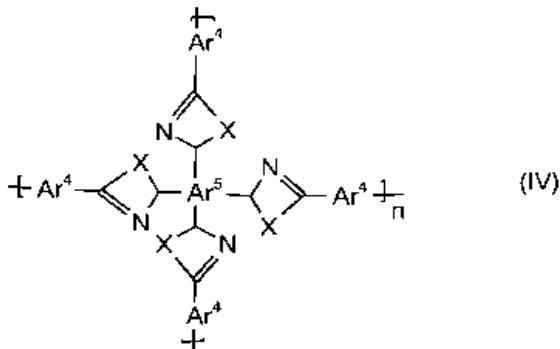
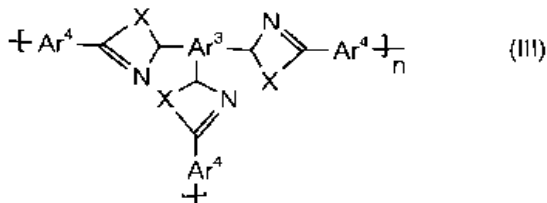
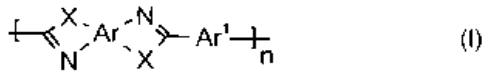
- <15> 추가적으로, 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리는 고 내구성, 특히 높은 전력밀도에서 수명이 길어야 한다.
- <16> 모든 막 전극 어셈블리에서 지속적인 목적은 상기 특성을 현저히 저하시키지 않으면서 제조 비용을 최소화하기 위한 촉매의 양을 줄이는 것이다. 유리하게는, 이것은 소량의 기체 유량 및/또는 높은 전력 밀도를 얻는 낮은 과잉 압력을 갖는 막 전극 어셈블리를 작동하는 것이 가능해야만 한다.
- <17> 따라서, 본 발명의 목적은 다른 한편으로는 상기 언급한 조건을 갖추고, 다른 한편으로는 향상된 출력 값을 나타내는 막 전극 어셈블리를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

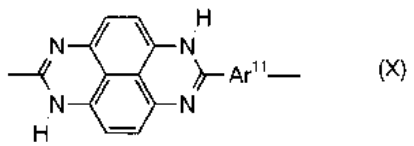
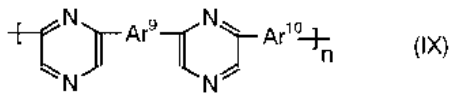
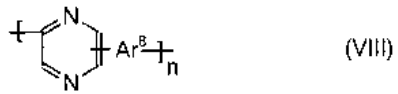
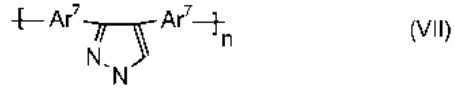
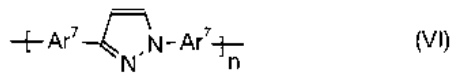
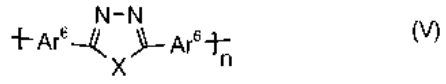
- <18> 본 발명의 내용은
- <19> A) 인 및/또는 황의 하나 이상의 옥소산 및 질소, 산소 및/또는 황의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 갖는 하나 이상의 폴리머를 함유하는 하나 이상의 폴리머 전해질 매트릭스; 및
- <20> B) 두 개 이상의 전극
- <21> 을 함유한 막 전극 어셈블리가 60℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 폴리머 전해질 매트릭스 및 전극의 적층 (lamination) 후에 조절되는 것(conditioning)인, 막 전극 어셈블리를 조절하는 방법이다.
- <22> 본 발명에 따른 방법의 결과로 얻은 막 전극 어셈블리는 본 발명의 방법으로 조절되지 않는 막 전극 어셈블리와 비교하여 향상된 출력 값을 나타낸다.
- <23> 본 발명에 따른 조절은 60℃부터 300℃까지, 바람직하게는 80℃부터 300℃까지, 특히 100℃부터 290℃까지, 특히 바람직하게는 110℃부터 280℃까지, 매우 특히 바람직하게는 140℃부터 275℃까지의 온도에서 수행된다.
- <24> 본 발명에 따른 조절의 최소 존속 기간은 30초 이상, 바람직하게는 1분 이상, 특히 2분 이상이다.
- <25> 조절의 존속 기간은 최대로 24시간이다. 이것은 또한 24시간 이상 동안 조절을 작동하는 것이 가능하나; 그러나, 성능의 현저한 향상이 방법에서 관찰되지 않았다.
- <26> 30초 내지 24시간, 바람직하게는 1분 내지 20시간, 특히 2분 내지 20시간의 처리 시간은 경제적으로 현저한 처리 시간으로 고려된다.
- <27> 상기 기재된 조절에 의해, 약 26 중량%의 막 전극 어셈블리 내의 폴리머 전극 매트릭스의 물 함량이 현저하게 감소된다. 이것은 물 함량이 20 중량% 및 그 이하로 감소했을 때 성능의 향상이 시작되었음을 보여준다. 조절 후에, 막 전극 어셈블리에서 폴리머 전해질 매트릭스의 물 함량은 20 중량% 이하가 된다.
- <28> 막 전극 어셈블리의 본 발명에 따른 조절이 초기화된 전지에서 수행되므로, 전지 및 그러므로 하나 이상의 기체 상의 매체를 갖는 막 전극 어셈블리 또한 세척되는 이점이 있다. 이와 같이, 존재 가능한 물이 배출되며 상기 기재된 잔류하는 물 함량이 얻어진다.
- <29> 전지에서의 조절에 있어서, 이는 실질적으로 무전류 조건 하, 즉 800 mV에서 10mA/cm²에 상응하는 전류 이하가 조절되는 동안 사용되는 것에 의해 수행된다. 따라서, 조절은 또한 전지의 시작이 조절된 범위 내에서 수행될 수 있다.
- <30> 가스상의 매체로서, 모든 가스상 매체, 바람직하게 공기, 산소, 질소 및/또는 이론티먼 아르곤, 헬륨과 같은 비활성 기체가 적합하다. 바람직하게, 가스상 매체는 수소 기체를 함유하지 않거나 선택된 조건 하에서 수소 기체가 발생하지 않으며 그 결과 전기화학적 반응이 사용된다.
- <31> 막 전극 어셈블리의 본 발명에 따른 조절이 설치되지 않은 상태에서 수행되므로, 가스상 매체와 함께 세척 방법이 또한 실행될 수 있다.
- <32> 본 발명에 따른 조절된 막 전극 어셈블리는 하나 이상의 폴리머 전해질 매트릭스를 함유하며, 이는 질소, 산소 및/또는 황의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자와 하나 이상의 폴리머를 교대로 함유한다. 폴리머는 바람직하게는 알칼리성 폴리머이다.
- <33> 알칼리성 폴리머는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 폴리머가 바람직하다.
- <34> 폴리머의 알칼리성은 또한 질소 원자 대 탄소 원자의 몰비에 의해 정의될 수 있다. 특히 본 발명의 범위에 있어서 상기 폴리머의 질소 원자 대 탄소 원자의 몰비는 1:1 내지 1:100의 범위, 바람직하게는 1:2 내지 1:20의 범

위이다. 이 비율은 원소 분석에 의해 측정될 수 있다.

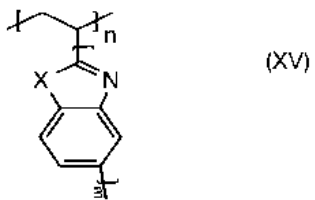
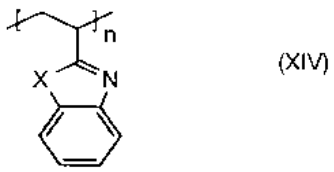
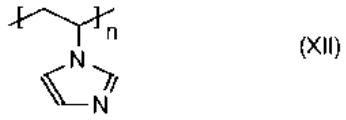
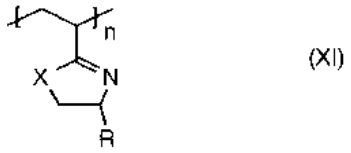
- <35> 알칼리성 폴리머, 특히 하나 이상의 질소 원자를 갖는 폴리머는 해당 분야에 공지되어 있다. 일반적으로, 백분 및/또는 측쇄에 하나 이상의 질소 원자를 갖는 폴리머가 사용될 수 있다.
- <36> 하나 이상의 질소 원자를 갖는 폴리머는 예를 들어 폴리포스파젠, 폴리이민, 폴리이소시아나이드, 폴리에테리민, 폴리아닐린, 폴리아미드, 폴리히드라자이드, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리아졸 및/또는 폴리아진이 포함된다.
- <37> 바람직하게, 폴리머 막은 반복 단위에 사용된 하나 이상의 질소 원자를 갖는 폴리머를 포함한다. 이와 관련해서, 이것은 또한 하나의 질소 원자를 갖는 반복 단위 이외에, 질소 원자가 없는 반복 단위를 포함하는 코 폴리머도 사용가능하다.
- <38> 본 발명의 특정 양상에 따르면, 하나 이상의 질소 원자를 갖는 알칼리성 폴리머가 사용된다. 알칼리성이라는 용어는 해당 기술 분야에 공지되어 있으며 특히 루이스 및 브윈스테드 알칼리성으로 이해된다.
- <39> 알칼리성 폴리머에서 반복 단위는 바람직하게는 하나 이상의 질소 원자를 갖는 방향족 고리를 함유한다. 방향족 고리는 다른 고리, 특히 다른 방향족 고리에 접합될 수 있는 하나 내지 세 개의 질소 원자를 갖는 5- 내지 6-원자 고리가 바람직하다.
- <40> 폴리아졸을 기초로한 폴리머는 일반식 (I) 및/또는 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 및/또는 (V) 및/또는 (VI) 및/또는 (VII) 및/또는 (VIII) 및/또는 (IX) 및/또는 (X) 및/또는 (XI) 및/또는 (XII) 및/또는 (XIII) 및/또는 (XIV) 및/또는 (XV) 및/또는 (XVI) 및/또는 (XVII) 및/또는 (XVIII) 및/또는 (XIX) 및/또는 (XX) 및/또는 (XXI) 및/또는 (XXII)의 순환 아졸 단위를 함유한다.

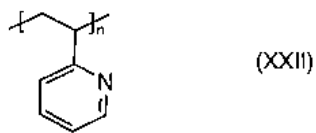
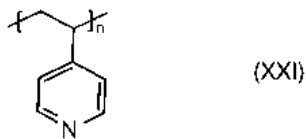
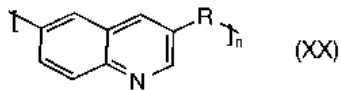
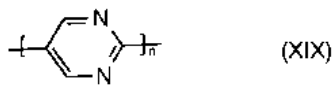
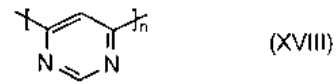
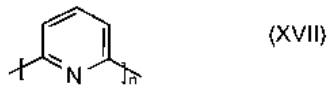
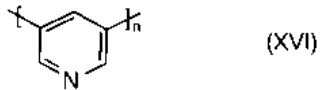


<41>



<42>





<44>

<45> 이때

<46> Ar은 같거나 다르며 단핵(mononuclear) 또는 다핵(polynuclear)일 수 있는 4가(tetravalent)의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

<47> Ar¹은 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가(divalent)의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

<48> Ar²는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가(trivalent)의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

<49> Ar³는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

<50> Ar⁴는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

<51> Ar⁵는 같거나 다르며 각각 단핵 또는 다핵일 수 있는 4가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

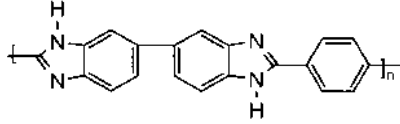
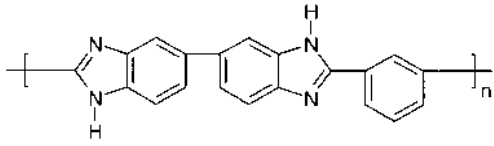
<52> Ar⁶는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

<53> Ar⁷는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

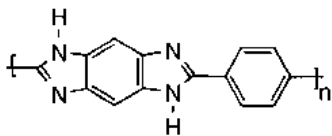
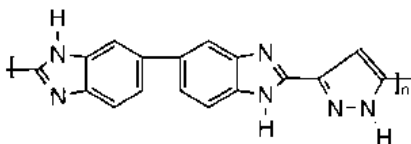
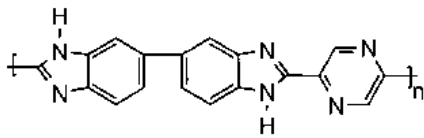
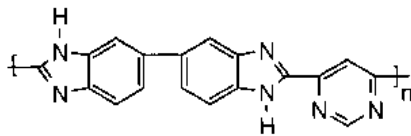
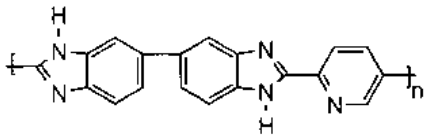
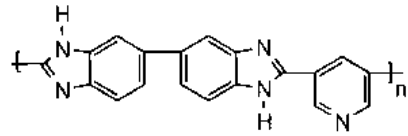
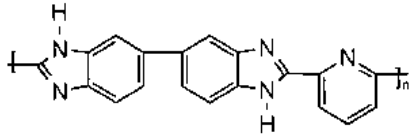
<54> Ar⁸는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

- <55> Ar⁹는 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가 또는 4가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,
- <56> Ar¹⁰은 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,
- <57> Ar¹¹은 같거나 다르며 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,
- <58> X는 같거나 다르며 산소, 황 또는 수소 원자를 갖는 아미노기, 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 기, 바람직하게는 가지달린(branched) 또는 가지없는(unbranched) 알킬 또는 알콕시기, 또는 추가적인 라디칼로서 아릴기이고,
- <59> R은 같거나 다르며 수소, 알킬기 및 방향족기이고, 단 구조식(XX)의 R은 수소가 아니며, 및
- <60> n,m은 각각 10과 같거나 큰, 바람직하게는 100과 같거나 큰 정수이다.
- <61> 본 발명에 따른 바람직한 방향족 또는 헤테로 방향족 기는 각각 선택적으로 치환될 수 있는 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐 에테르, 디페닐메탄, 디페닐디메틸메탄, 비스페논, 디페닐술폰, 티오펜, 퓨란, 피롤, 티아졸, 옥사졸, 이미다졸, 이소티아졸, 이속사졸, 피라졸, 1,3,4-옥사디아졸, 2,5-디페닐-1,3,4-옥사디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,4-트리아졸, 2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸, 1,2,5-트리페닐-1,3,4-트리아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,4-트리아졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,3,4-테트라졸, 벤조[b]티오펜, 벤조[b]퓨란, 인돌, 벤조[c]티오펜, 벤조[c]퓨란, 이소인돌, 벤족사졸, 벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 벤즈이속사졸, 벤즈이소티아졸, 벤조피라졸, 벤조티아디아졸, 벤조트리아졸, 디벤조퓨란, 디벤조티오펜, 카바졸, 피리딘, 비피리딘, 피라진, 피라졸, 피리미딘, 피리다진, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,4,5-트리아진, 테트라진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 신놀린(cinnoline), 1,8-나프티리딘, 1,5-나프티리딘, 1,6-나프티리딘, 1,7-나프티리딘, 프탈라진, 피리도피리미딘, 퓨린, 프테리딘(pteridine) 또는 퀴놀리진, 4H-퀴놀리진, 디페닐 에테르, 안트라센, 벤조피롤, 벤조옥사티아디아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조피리딘, 벤조피라진, 벤조피라지딘, 벤조피리미딘, 벤조트리아진, 인돌리진, 피리도피리딘, 이미다조피리미딘, 피라지노피리미딘, 카바졸, 아크리딘, 페나진, 벤조퀴놀린, 페녹사진, 페노티아진, 아크리디진, 벤조프테리딘, 페난트롤린 및 페난트렌으로부터 유래된 것이다.
- <62> 이러한 경우에 있어서, Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹은 어떠한 치환 패턴이든 가질 수 있고, 페닐렌에 있어, 예를 들어, Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹은 오르토-, 메타- 및 파라- 페닐렌일 수 있다. 특히 바람직한 기는 벤젠 및 비페닐렌으로부터 유도되고, 이들 기 또한 치환될 수도 있다.
- <63> 바람직한 알킬기는 예를 들어 메틸, 에틸, n- 또는 이소프로필 및 t-부틸기와 같은 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 단쇄(short-chain) 알킬기이다.
- <64> 바람직한 방향족 기는 페닐 또는 나프틸 기이다. 알킬기 및 방향족 기는 치환될 수 있다.
- <65> 바람직한 치환체는 예를 들어 불소와 같은 할로젠 원자, 아미노기, 히드록실기 또는 예를 들어 메틸 또는 에틸기와 같은 단쇄 알킬기이다.
- <66> 구조식(I)의 순환 단위를 갖는 폴리아졸이 바람직하고 이때 하나의 순환 단위 내에서 라디칼 X들은 동일하다.
- <67> 폴리아졸은 또한 대체로 다른 순환 단위를 가질 수 있으며 이때 예를 들어 이들의 라디칼 X는 다르다. 그러나, 순환 단위는 오직 동일한 라디칼 X를 갖는 것이 바람직하다.
- <68> 더 바람직한 폴리아졸 폴리머는 폴리이미다졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴놀살린, 폴리티아디아졸, 폴리(피리딘), 폴리(피리미딘) 및 폴리(테트라자피렌)이다.
- <69> 본 발명의 다른 양태에서, 순환 아졸 단위를 함유하는 폴리머는 서로 다른 구조식 (I) 내지 (XXII)의 둘 이상의 단위를 함유하는 코폴리머 또는 블렌드이다. 폴리머는 블록 코폴리머(디블록, 트리블록), 랜덤 코폴리머, 주기 코폴리머 및/또는 교대 코폴리머(alternating copolymers)의 형태일 수 있다.
- <70> 본 발명의 특히 바람직한 양태에서, 순환 아졸 단위를 함유하는 폴리머는 단지 구조식 (I) 및/또는 (II)의 단위를 함유하는 폴리아졸이다.
- <71> 폴리머에서 순환 아졸 단위의 수는 10과 같거나 큰 정수가 바람직하다. 특히 바람직한 폴리머는 100 이상의 순환 아졸 단위를 함유한다.
- <72> 본 발명의 범위 내에서, 순환 벤즈이미다졸 단위를 함유하는 폴리머가 바람직하다. 순환 벤즈이미다졸 단위를

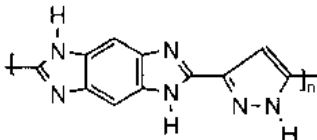
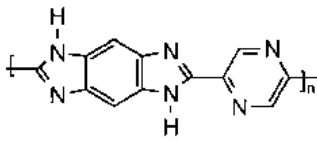
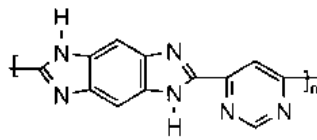
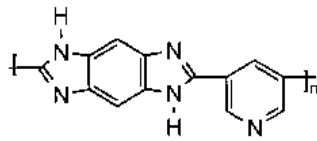
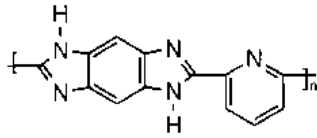
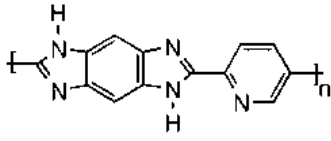
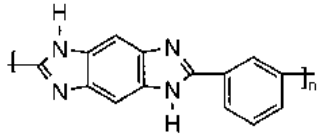
함유하는 가장 적당한 폴리머의 몇몇 예는 하기 구조식으로 표시된다:



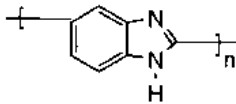
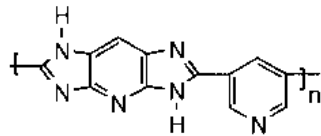
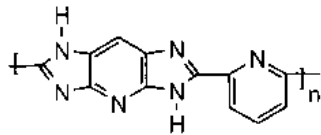
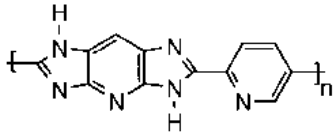
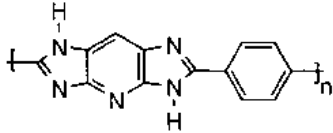
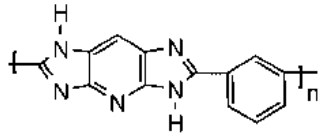
<73>



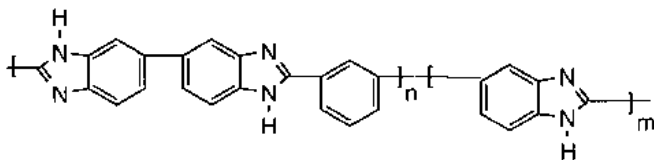
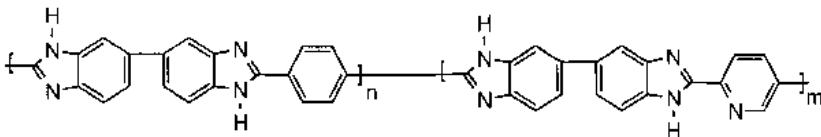
<74>



<75>



<76>



<77>

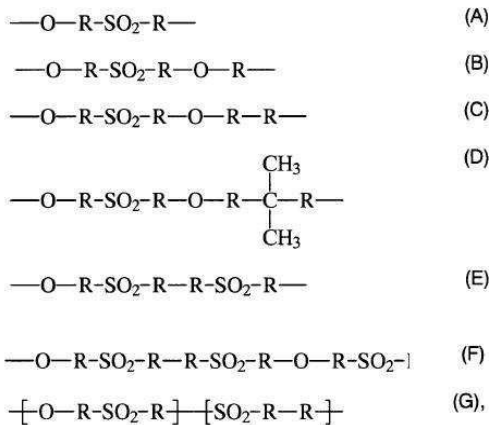
<78> 여기서 n 및 m은 각각 10과 같거나 큰, 바람직하게는 100과 같거나 큰 정수이다.

<79> 더 바람직한 폴리아졸 폴리머는 폴리이미다졸, 폴리벤즈이미다졸 에테르 케톤, 폴리벤조티아졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리트리아졸, 폴리옥사디아졸, 폴리티아디아졸, 폴리피라졸, 폴리퀴놀살린, 폴리(피리딘), 폴리(피리미딘) 및 폴리(테트라자피렌)이다.

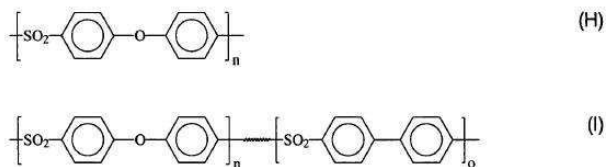
<80> 바람직한 폴리아졸은 고분자량으로 특징지어진다. 이는 특히 폴리벤즈이미다졸에 적용된다. 고유 점도로 측정되었을 때, 이는 0.3 내지 10 dl/g, 바람직하게는 1 내지 5 dl/g이다.

<81> Celanese사의 세라졸(Celazole)이 특히 바람직하다. 폴리머 필름 및 폴리머 막의 특성은 독일 특허 공개 10129458 A1에 기재된 바와 같이, 출발 폴리머를 스크리닝함으로써 향상될 수 있다.

- <82> 매우 특히 바람직하게는 폴리머 전해질 막의 제조에 파라-폴리벤즈이미다졸을 사용하는 것이다. 이와 관련하여, 폴리벤즈이미다졸은 특히 1,4 위치에서 연결된 6-원자 방향족 기를 포함한다. 특히 바람직하게는 폴리-[2,2'-(p-페닐렌)-5,5'-비스벤즈이미다졸]을 사용하는 것이다.
- <83> 도핑에 사용되며 알칼리성 폴리머를 기초로 한 폴리머 필름은 충전제 및/또는 보조제 형태의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 추가적으로, 폴리머 필름은 독일 특허 공개 DE 10110752 A1 또는 WO 00/44816에 기재된 바와 같이 예를 들어 가교화에 의해 더 변형될 수 있다. 바람직한 양태에서, 도핑에 사용되며 알칼리성 폴리머와 하나 이상의 블렌드 성분으로 구성된 폴리머 필름은 독일 특허 공개 DE 10140147 A1에 기재된 바와 같이, 가교제를 더 함유할 수 있다. 상기 시스템의 중요한 이점은 더 높은 도핑 레벨로 인해 그 결과 막이 충분한 기계적 안정성과 함께 보다 큰 전도성을 가질 수 있다는 것이다.
- <84> 상기 언급된 알칼리성 폴리머 외에도, 다른 폴리머와 함께 하나 또는 그 이상의 알칼리성 폴리머의 블렌드가 사용될 수 있다. 이 경우에 있어서, 추가적 블렌드 성분의 기능은 기계적 특성을 향상시키고 재료의 비용을 줄이는 것이 필수적이다.
- <85> 바람직한 블렌드 성분은 폴리술폰, 특히 백분에 방향족 및/또는 헤테로방향족 기를 갖는 폴리술폰을 포함한다. 본 발명의 특정 양상에 따르면, 바람직한 폴리술폰 및 폴리에테르술폰은 ISO 1133에 따라 측정된, 40 cm³/10 min와 동등하거나 적고, 특히 30 cm³/10 min와 동등하거나 적고 및 특히 바람직하게는 20 cm³/10 min와 동등하거나 적은 용융 부피 속도(melt volume rate) MVR 300/21.6을 갖는다. 이와 관련하여, 180°C 내지 230°C의 비캣 연화점(vicat softening point) VST/A/50을 갖는 폴리술폰이 바람직하다. 본 발명의 다른 바람직한 양태에서, 폴리술폰의 물질량의 수평균은 30000 g/mol 이상이다.
- <86> 폴리술폰을 기초로 한 폴리머는 특히 일반식 A, B, C, D, E, F 및/또는 G에 따른 연결 술폰기와 순환 단위를 갖는 폴리머를 포함한다.

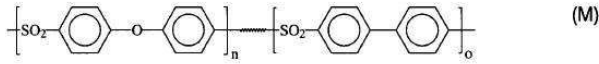
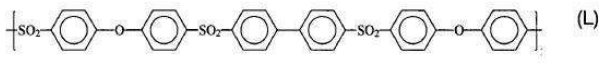
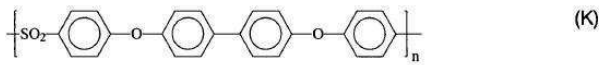
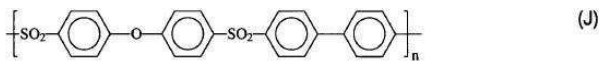


- <87>
- <88> 이때 라디칼 R은 서로 독립적으로 같거나 다르고, 방향족 또는 헤테로방향족 기이고, 이러한 라디칼은 상기에 상세하게 설명되어 있다. 이는 구체적으로 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 4,4'-비페닐, 피리딘, 퀴놀린, 나프탈렌, 페나트렌을 포함한다.
- <89> 본 발명의 범위 내에서 바람직한 폴리술폰은 예를 들어 랜덤 코폴리머와 같은 호모폴리머 및 코폴리머를 포함한다. 특히 바람직한 폴리술폰은 구조식 H 내지 N의 순환 단위를 포함한다:



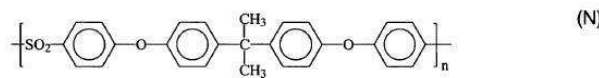
<90>

<91> 여기에서 $n > 0$



<92>

<93> 여기에서 $n < 0$



<94>

<95> 상기 기재된 폴리술폰은 상품명[®] Victrex 200 P, [®] Victrex 720 P, [®] Ultrason E, [®] Ultrason S, [®] Mindel, [®] Radel A, [®] Radel R, [®] Victrex HTA, [®] Astrel 및 [®] Udel로 상업적으로 구입가능 하다.

<96> 또한, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤 케톤 및 폴리 아릴 케톤이 특히 바람직하다. 이러한 고-성능 폴리머는 그 자체로 알려져 있고 상품명 Victrex[®] PEEK[™], [®] Hostatec, [®] Kadel로 상업적으로 구입가능 하다.

<97> 또한, 산기(acid group)를 포함하는 폴리머의 블렌드 구성성분이 사용될 수 있다. 이러한 산기는 특히 술폰산 기를 포함한다. 여기에서, 방향족 술폰산 기를 포함하는 폴리머가 바람직하게 사용될 수 있다.

<98> 방향족 술폰산 기는 술폰산 기(-SO₃H)가 방향족 또는 헤테로방향족 기와 공유결합하는 기이다. 방향족 기는 폴리머의 백본 부분 또는 측면 그룹의 부분일 수 있으며 이때 백본에서 방향족 기를 갖는 폴리머가 바람직하다. 여러 경우에 있어서, 술폰산 기는 또한 이의 염 형태로 사용될 수도 있다. 또한, 유도체, 예를 들어 에스테르, 특히 메틸 또는 에틸 에스테르, 또는 술폰산의 할라이드는 막이 작동하는 동안 술폰산으로 변환되어 사용될 수 있다.

<99> 술폰산을 갖는 변형된 폴리머는 바람직하게는 0.5 내지 3 meq/g의 범위 내의 술폰산 기의 함량을 갖는다. 이 값은 이른바 이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC)의 방법에 의해 측정된다.

<100> IEC를 측정하기 위해서, 술폰산 기는 유리산(free acid)으로 변환된다. 이를 위하여, 폴리머는 공지된 방법에 의해 산으로 처리되며, 세척에 의해 과량의 산이 제거된다. 그 결과, 술폰화(sulphonated) 폴리머는 끓는 물에서 2 시간 동안 초기에 처리된다. 이후, 과량의 물은 제거되고 샘플은 p<1 mbar의 진공 건조 캐비닛에서 160°C에서 15시간 동안 건조된다. 그리고 나서, 막의 건조 중량이 측정된다. 건조된 결과의 폴리머는 이후에 80°C에서 1시간 동안 DMSO에서 용해된다. 이후, 용액은 0.1M NaOH로 적정된다. 이온 교환 용량(IEC)은 이후 당량점 및 건조 중량까지 산의 소비량으로부터 계산된다.

<101> 상기 폴리머는 분야의 당업자에게는 자명하다. 술폰산 기를 함유한 폴리머는 예를 들어 폴리머의 술폰화에 의해 제조될 수 있다. 폴리머의 술폰화를 위한 방법은 F. Kucera et al., Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No. 5, 783-792에 기재되어 있다. 이와 관련하여, 낮은 단계의 술폰화 반응이 얻어지도록 술폰화 반응 조건을 선택할 수 있다(DE-A-19959289).

<102> 비-불소화 폴리머의 추가적 종류는 고-온-안정 열가소성 수지(high-temperature-stable thermoplasts)의 술폰화에 의해 개발되었다. 예를 들어, 술폰화 폴리에테르 케톤(DE-A-4219077, W096/01177), 술폰화 폴리술폰(J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) 또는 술폰화 폴리페닐렌 술폰이드(DE-A-19527435)는 공지되어 있다.

<103> US-A-6110616은 연료 전지에서 사용하기 위한 부타디엔 및 스티렌의 코폴리머 및 이후 그들의 술폰화는 기재되

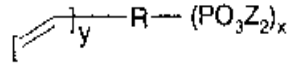
어 있다.

- <104> 또한, 상기 폴리머는 산 기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 얻어질 수 있다. 그 결과, US-A-5422411에 기재된 바와 같이 퍼플루오로화 폴리머는 트리플루오로스티렌 및 술폰화-변형된 트리플루오로스티렌의 코폴리머화에 의해 제조될 수 있다.
- <105> 이러한 퍼플루오로술폰산 폴리머는 특히 Nafion[®] (US-A-3692569)을 포함한다. 이 폴리머는 US-A-4453991에 기재된 바와 같이, 용액으로 만든 다음 이오노머로서 사용할 수 있다.
- <106> 산 기를 함유하는 바람직한 폴리머는 US-A-3692569, US-A-5422411 및 US-A-6110616에 기재된 바와 같이 특히 술폰화 폴리에테르 케톤, 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리페닐렌 술폰아이드, 술폰산 기를 함유한 퍼플루오로화 폴리머를 포함한다.
- <107> 상기 언급된 블렌드 이외에, 이를테면 폴리(클로로프렌)(poly(chloroprene)), 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리(p-크실릴렌), 폴리아릴메틸렌, 폴리아르메틸렌(polyarmethylene), 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 에테르, 폴리비닐 아민, 폴리(N-비닐 아세트아미드), 폴리비닐 이미다졸, 폴리비닐 카바졸, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 피리딘, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로프로필비닐 에테르, 트리플루오로니트로소메탄, 술폰화 플루오라이드 비닐 에테르, 카브알콕시퍼플루오로알콕시비닐 에테르를 갖는 PTFE의 코폴리머(copolymer), 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크롤레인, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리시아노아크릴레이트, 폴리메타크릴이미드, 시클릭 올레핀 코폴리머, 특히 노보넨과 같은 폴리올레핀;
- <108> 백본(backbone)에 C-O 결합을 갖는 폴리머, 예를 들어 폴리아세탈, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에피클로로히드린, 폴리테트라히드로퓨란, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리에테르 케톤, 폴리에스테르, 특히 폴리히드록시아세트산, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리히드록시벤조에이트, 폴리히드록시프로피온산, 폴리피발로락톤, 폴리카프로락톤, 폴리말론산, 폴리카보네이트;
- <109> 백본에 폴리머릭(polymeric) C-S 결합, 예를 들어, 폴리술폰아이드 에테르, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리에테르술폰;
- <110> 백본에 폴리머릭 C-N 결합, 예를 들어 폴리이민, 폴리이소시아나이드, 폴리에테르이민, 폴리아닐린, 폴리아마이드, 폴리히드라자이드(polyhydrazide), 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리아졸, 폴리아진(polyazine);
- <111> 액체 결정 폴리머, 특히 벡트라(Vectra), 및
- <112> 무기 폴리머, 이를테면 폴리실란, 폴리카보실란, 폴리실옥산, 폴리실릭산(polysilicic acid), 폴리실리케이트, 실리콘, 폴리포스파젠(polyphosphazenes) 및 폴리티아질(polythiazyl)이 또한 사용될 수 있다.
- <113> 블렌드를 사용함으로써, 기계적 특성이 향상될 수 있고 재료 가격이 감소될 수 있다.
- <114> 상기 이미 언급된 것에 추가적으로, 블렌드 폴리머 필름은 또한 독일 특허 출원 DE 10110752 A1 또는 WO 00/44816에 기재된 바와 같이, 예를 들어 가교에 의한 것과 같이 더 변형되는 것을 특징으로 할 수 있다. 바람직한 양태에서, 팽창(swelling)용으로 사용되고 알칼리성 폴리머 및 하나 이상의 블렌드 성분으로 이루어진 폴리머 필름은 독일 특허 출원 DE 10140147 A1에 기재된 바와 같이 추가적으로 가교제를 함유한다.
- <115> 폴리머 필름을 제조하기 위해서, 상기 언급된 폴리머는 특히 압출될 수 있다. 폴리머 필름은 또한 주조하는(casting) 방법에 의해 얻어질 수도 있다. 예를 들어, 폴리아졸은 극성, 이를테면 예를 들어 디메틸아세트아미드(DMAc)와 같은 양성자성 용매에 용해될 수 있으며, 필름은 종래 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <116> 이를테면 DMAc와 같은 용매 잔류물의 제거를 위해, 얻어진 필름은 세척 방법에 의해 깨끗해진다.
- <117> DE 10117686 A1, DE 10117687 A1 및 DE 10144815 A1, DE 10228657, DE 10246373 A1 및 DE 10246459 A1에 기재된 바와 같이, 알칼리성 폴리머를 기초로 한 폴리머 전해질 매트릭스들은 특히 매우 적합한 것으로 보인다.
- <118> 상기 언급한 알칼리성 폴리머로 제조된 폴리머 전해질 매트릭스들 및 알칼리성 폴리머로 제조된 블렌드 및 추가의 폴리머 이외에, 다른 물질이 또한 사용될 수도 있다.
- <119> 여기에서, DE 10213540 A1, DE 10209419 A1 및 DE 10210500 A1, DE 10210499 A1, DE 10235358 A1, DE 10235357 A1 및 DE 10235356 A1에 기재된 바와 같이 특히 알칼리성 폴리머를 기초로 한 폴리머 전해질 매트릭스

및 비닐술폰/비닐포스폰을 기초로 한 폴리머를 나타낸다.

<120> 상기 언급된 알칼리성 폴리머를 기초로 한 폴리머 전해질 매트릭스 및 비닐술폰/비닐포스폰을 기초로 한 폴리머와 함께, 비닐술폰/비닐포스폰을 기초로 한 폴리머에 관한 상기 언급한 알칼리성 폴리머가 제조된다. 비닐술폰/비닐포스폰을 기초로 한 폴리머는, 예를 들어 DE 10213540 A1, DE 10209419 A1 및 DE 10210500 A1, DE 10210499 A1, DE 10235358 A1, DE 10235357 A1 및 DE 10235356 A1에 기재된 바와 같이,

<121> 구조식



<122>

<123> 이때

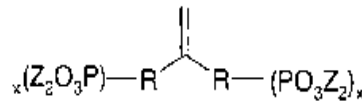
<124> R은 결합(bond), 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌기, 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌옥시기, 예를 들어 에틸렌옥시기, 또는 2가(bivalent)의 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있으며,

<125> Z는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

<126> x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이고,

<127> y는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이고,

<128> 및/또는 구조식



<129>

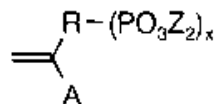
<130> 이때

<131> R은 결합(bond), 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌기, 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌옥시기, 예를 들어 에틸렌옥시기, 또는 2가(bivalent)의 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있으며,

<132> Z는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

<133> x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이고,

<134> 및/또는 구조식



<135>

<136> 이때

<137> A는 구조식 COOR², CN, CONR²₂, OR² 및/또는 R²의 기이고,

<138> 여기에서 R²는 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 라디칼은 교대로 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있고,

<139> R은 결합(bond), 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌기, 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌옥시기, 예

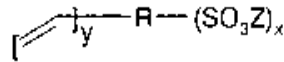
를 들어 에틸렌옥시기, 또는 2가(bivalent)의 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있고,

<140> Z는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

<141> x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수인,

<142> 아인산 기를 포함하는 모노머를 사용하고/거나,

<143> 구조식



<144>

<145> 이때

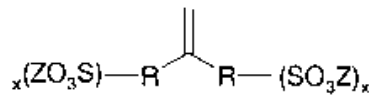
<146> R은 결합(bond), 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌기, 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌옥시기, 예를 들어 에틸렌옥시기, 또는 2가(bivalent)의 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있으며,

<147> Z는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있으며,

<148> x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이며,

<149> y는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이며,

<150> 및/또는 구조식



<151>

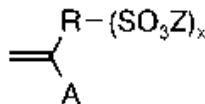
<152> 이때

<153> R은 결합(bond), 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌기, 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌옥시기, 예를 들어 에틸렌옥시기, 또는 2가(bivalent)의 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있으며,

<154> Z는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고 이때 상기 언급한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수도 있으며,

<155> x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이고,

<156> 및/또는 구조식



<157>

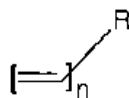
<158> A는 구조식 COOR², CN, CONR², OR² 및/또는 R²의 기이고,

<159> 여기서 R²는 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 라디칼은 교대로 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수도 있으며,

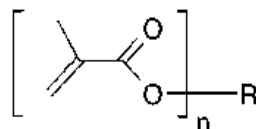
<160> R은 결합(bond), 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌기, 2가(bivalent)의 C1 내지 C15 알킬렌옥시기, 예

를 들어 에틸렌옥시기, 또는 2가(bivalent)의 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 언급된 라디칼은 할로젠, -OH, -COOZ, -CN, NZ₂로 치환될 수 있으며,

- <161> Z는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이때 상기 라디칼은 교대로 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있으며, 및
- <162> x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10인 정수인,
- <163> 술폰산 기를 포함하는 모노머를 사용하여 얻어지는 폴리머들을 의미하는 것으로 이해된다.
- <164> 바람직한 아인산 기를 포함하는 모노머는 다른 것 중에서도 이를테면 에텐아인산, 프로펜아인산, 부텐아인산과 같은 아인산 기를 갖는 알켄; 이를테면 예를 들어 2-포스포노메틸 아크릴산, 2-포스포노메틸 메타크릴산, 2-포스포노메틸 아크릴아미드 및 2-포스포노메틸 메타크릴아미드와 같은 아인산 기를 갖는 아크릴산 및/또는 메타크릴산 화합물을 포함한다.
- <165> 예를 들어, Aldrich 또는 Clariant GmbH로부터 얻을 수 있는 것으로서, 상업적으로 입수가능한 비닐아인산(에텐아인산)이 특히 바람직하게 사용된다. 바람직한 비닐아인산은 70% 이상의 순도, 특히 90% 및 특히 바람직하게는 97% 이상의 순도를 갖는다.
- <166> 또한 아인산 기를 함유하는 모노머는 이후에 산으로 변환될 수 있는 유도체 형태로 사용될 수 있으며, 이때 산으로의 변환은 또한 폴리머화 상태에서 일어날 수도 있다. 이러한 유도체는 특히 아인산 기를 함유하는 모노머의 염, 에스테르, 아미드 및 할라이드를 포함한다.
- <167> 바람직한 술폰산 기를 포함하는 모노머는 다른 것 중에서도 이를테면 에텐술폰산, 프로펜술폰산, 부텐술폰산과 같은 술폰산 기를 갖는 알켄; 이를테면 예를 들어 2-술폰노메틸 아크릴산, 2-술폰노메틸 메타크릴산, 2-술폰노메틸 아크릴아미드 및 2-술폰노메틸 메타크릴아미드와 같은 술폰산 기를 갖는 아크릴산 화합물 및/또는 메타크릴산 화합물을 포함한다.
- <168> 예를 들어 Aldrich 또는 Clariant GmbH로부터 얻을 수 있는 것으로서, 상업적으로 입수가능한 비닐술폰산(에텐술폰산)이 특히 바람직하게 사용된다. 바람직한 비닐술폰산은 70% 이상의 순도, 특히 90% 및 특히 바람직하게는 97% 이상의 순도를 갖는다.
- <169> 술폰산 기를 함유하는 모노머 또한 이후에 산으로 변환될 수 있는 유도체 형태로 사용될 수 있으며, 이때 산으로 변환 또한 폴리머화 상태에서 일어날 수도 있다. 이러한 유도체는 특히 술폰산 기를 포함하는 모노머의 염, 에스테르, 아미드 및 할라이드를 포함한다.
- <170> 본 발명의 특정 양상에 따르면, 술폰산 기를 포함하는 모노머 대 아인산 기를 포함하는 모노머의 질량비는 100:1 내지 1:100, 바람직하게는 10:1 내지 1:10 및 특히 바람직하게는 2:1 내지 1:2의 범위 내일 수 있다.
- <171> 본 발명의 다른 양태에서, 가교 가능한 모노머는 폴리머 막의 제조에서 사용될 수 있다.
- <172> 가교 가능한 모노머는 특히 2 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이다. 바람직하게는 디엔, 트리엔, 테트라엔, 디메틸아크릴레이트, 트리메틸아크릴레이트, 테트라메틸아크릴레이트, 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트, 테트라아크릴레이트이다.
- <173> 특히 바람직하게는 하기 구조식의 디엔, 트리엔, 테트라엔,

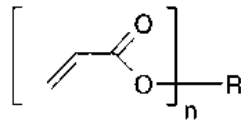


- <174>
- <175> 하기 구조식의 디메틸아크릴레이트, 트리메틸아크릴레이트, 테트라메틸아크릴레이트,



- <176>

<177> 하기 구조식의 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트, 테트라아크릴레이트이다:



- <178>
- <179> 이때 R은 C1 내지 C15 알킬기, C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기, NR', -SO₂, PR', Si(R')₂이고, 이때 상기 언급된 라디칼은 치환될 수 있으며,
- <180> R'는 서로 독립적으로 수소, C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C5 내지 C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며,
- <181> n은 2 이상이다.
- <182> 상기 언급된 라디칼 R의 치환체는 할로젠, 히드록실, 카복시, 카복실, 카복실 에스테르, 니트릴, 아민, 실릴 또는 실록산 라디칼이 바람직하다.
- <183> 특히 바람직한 가교제는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 디우레탄 디메타크릴레이트, 트리메틸프로판 트리메타크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 예를 들어 에바크릴, N',N-메틸렌비스아크릴아미드, 카비놀, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 디비닐벤젠 및/또는 비스페놀 A 디메틸아크릴레이트이다. 이러한 화합물은 예를 들어 상품명 CN-120, CN104 및 CN-980으로 Sartomer Company Exton, Pennsylvania로부터 상업적으로 입수가능하다.
- <184> 가교제의 사용은 선택적이며, 이때 이러한 화합물은 아인산 기를 포함하는 모노머의 중량을 기초로 하여 일반적으로 0.05 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위 내에서 사용될 수 있다.
- <185> 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리의 중요한 양상 및 기술적 이점은 이를테면 예를 들어 백금, 루테튬 또는 팔라듐과 같은 촉매적 활성 기질의 낮은 농도와 함께 얻어지는 우수한 특성이며, 지금까지는 얻어지지 않았다.
- <186> 적용 기술의 견지에서 특성을 더 향상시키기 위해, 평평한 물질은 충전제, 특히 양성자-전도성 충전제로 나타날 수 있다.
- <187> 양성자-전도성 충전제의 비-제한적인 예는
- <188> 술페이트, 이를테면 CsHSO₄, Fe(SO₄)₂, (NH₄)₃H(SO₄)₂, LiHSO₄, NaHSO₄, KHSO₄, RbSO₄, LiN₂H₅SO₄, NH₄HSO₄,
- <189> 포스페이트, 이를테면 Zr₃(PO₄)₄, Zr(HPO₄)₂, HZr₂(PO₄)₃, UO₂PO₄·3H₂O, H₈UO₂PO₄, Ce(HPO₄)₂, Ti(HPO₄)₂, KH₂PO₄, NaH₂PO₄, LiH₂PO₄, NH₄H₂PO₄, CsH₂PO₄, CaHPO₄, MgHPO₄, HSBP₂O₈, HSB₃P₂O₁₄, H₅Sb₃P₂O₂₀,
- <190> 폴리산, H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O(n=21-29), H₃SiW₁₂O₄₀·nH₂O(n=21-29), H_xWO₃, HSBWO₆, H₃PMo₁₂O₄₀, H₂Sb₄O₁₁, HTaWO₆, HNbO₃, HTiNbO₅, HTiTaO₅, HSBTeO₆, H₅Ti₄O₉, HSbO₃, H₂MoO₄,
- <191> 셀레나이드 및 아르세나이드(arsenide), 이를테면 (NH₄)₃H(SeO₄)₂, UO₂AsO₄, (NH₄)₃H(SeO₄)₂, KH₂AsO₄, Cs₃H(SeO₄)₂, Rb₃H(SeO₄)₂,
- <192> 포스파이드, 이를테면 ZrP, TiP, HfP,
- <193> 옥사이드, 이를테면 Al₂O₃, Sb₂O₅, ThO₂, SnO₂, ZrO₂, MoO₃,
- <194> 실리케이트, 이를테면 제올라이트, 제올라이트(NH₄⁺), 필로실리케이트, 텍토실리케이트, H-나트로라이트(natrolite), H-모르데나이트(H-mordenite), NH₄-아날신, NH₄-소다라이트, NH₄-갈라트, H-몬트모릴로나이트(H-montmorillonite),

- <195> 산, 이를테면 HClO_4 , SbF_5 ,
- <196> 충전제, 이를테면 카바이드, 특히 SiC , Si_3N_4 , 섬유(fiber), 특히 유리섬유, 유리 파우더 및/또는 바람직하게는 폴리아졸을 기초로 한 폴리머 섬유이다.
- <197> 이러한 첨가제는 양성자-전도성 폴리머 막에 통상적인 양으로 포함될 수 있으나, 그러나 이를테면 매우 높은 전도성, 긴 수명 및 높은 기계적 안정성과 같은 막의 긍정적인 특성은 첨가제를 과량으로 부가하는 것에 의해 영향을 받아서는 안된다. 일반적으로 막은 첨가제의 80% 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하 및 특히 바람직하게는 20 중량% 이하를 포함한다.
- <198> 본 발명에 따른 조절된 막 전극 어셈블리는 폴리머 전해질 매트릭스에 하나 이상의 인 및/또는 황의 옥소산을 함유한다. 상기 정의된 산은 강산, 특히 무기산, 특히 바람직하게는 인산 및/또는 황산뿐만 아니라 그들의 유도체이다.
- <199> 본 발명의 범위 내에, "인산"은 P_2O_5 (산 적정에 의해)로서 계산된 통상적으로 83% 이상의 함량을 갖는 폴리인산($\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n>1$)), 아인산(H_3PO_3), 오르토인산(H_3PO_4), 피로인산($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), 트리인산($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 및 메타인산을 의미한다. 인산, 특히 오르토인산은 바람직하게 80 중량% 이상의 농도를 갖는다. 또한, 인산이라는 용어는 또한 전지에서 사용 동안 또는 생성 또는 분해에 의해 형성되는 인산에 상응하는 방출된 상기 화합물을 포함한다. 이는 특히 유기 인산 및 이의 유도체 각각을 의미하는 것으로 이해된다.
- <200> 본 발명에 사용된 폴리머 전해질 매트릭스는 양성자-전도성이다. 또한 폴리머 전해질 매트릭스는 폴리머 반복 단위당 산의 6몰 이상, 바람직하게는 8몰 이상, 특히 바람직하게는 14몰 이상을 갖는다.
- <201> 막 전극 어셈블리에서 폴리머 전해질 매트릭스의 두께는 5에서 4000 μm 사이, 바람직하게는 10에서 3500 μm 사이, 특히 20에서 3000 μm 사이, 특히 바람직하게는 30에서 1500 μm 사이 및 매우 특히 바람직하게는 50에서 1200 μm 사이이다.
- <202> 폴리머 전해질 매트릭스는 높은 수소 전도도를 나타낸다. 이는 120°C에서 0.1 S/cm 이상, 특히 0.12 S/cm 이상이다.
- <203> 특정 전도도는 DE 10117687 A1에 기재된 바와 같이, 4-극 배열에서 정전위 모드 및 백금 전극(와이어, 0.25 mm 직경)을 사용한 임피던트 분광법에 의해 측정된다.
- <204>
- <205> 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리는 폴리머 막 이외에 막과 각각 접촉하는 두 개 이상의 전극을 포함한다.
- <206> 일반적으로, 전극은 기체 확산 층을 포함한다. 일반적으로 기체 확산 층은 전자 전도성을 나타낸다. 평편한, 전기적 전도성 및 산-저항 구조는 이를 위해 보통 사용된다. 이들은 예를 들어, 탄소-섬유 종이, 흑연화된 탄소-섬유 종이, 탄소-섬유 직물, 흑연화된 탄소-섬유 직물 및/또는 탄소 블랙의 첨가에 의해 전도성을 갖게 된 평편한 구조를 포함한다.
- <207> 또한, 전극은 하나 이상의 촉매 층을 포함한다. 이 층은 하나 이상의 백금 족의 귀금속, 특히 Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru 및/또는 하나 이상의 Au 및/또는 Ag 귀금속을 함유하거나, 또는 촉매 층은
- <208> i. 백금 족의 하나 이상의 귀금속, 특히 Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru 및/또는 하나 이상의 Au 및/또는 Ag 귀금속
- <209> ii. 및 (i.)에서 언급한 금속과 같은 전기화학적 서열에 따른 하나 이상의 덜 귀한 금속, 특히 Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga, V의 그룹으로부터 선택된 것으로부터 형성된다.
- <210> 바람직하게, 촉매는 금속 (i) 및 (ii)의 합금의 형태로 형성된다. 합금 이외에, 더욱 촉매적으로 활성이 있는 물질, 특히 이를테면 Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru와 같은 백금 족의 귀금속, 또는 귀금속 Au 또는 Ag가 사용될 수 있다. 또한, 상기 언급된 귀금속 및/또는 비-귀금속의 산화물이 또한 사용될 수도 있다.
- <211> 상기 언급된 물질을 포함하는 촉매적으로 활성이 있는 입자는 이른바 블랙 귀금속이라 불리는 특히 백금 및/또는 백금 합금은 금속 파우더로서 사용될 수 있다. 상기 입자는 일반적으로 5 nm 내지 200 nm의 범위, 바람직하게는 7 nm 내지 100 nm의 범위의 크기를 갖는다.
- <212> 또한, 금속은 지지체 물질에 사용될 수 있다. 바람직하게, 이 지지체는 특히 탄소 블랙, 흑연 또는 흑연화 탄소

블랙의 형태로 사용될 수 있는 탄소를 포함한다. 또한, 이를테면 예를 들어 SnO_x, TiO_x와 같은 전기적 전도성 금속 산화물, 이를테면 예를 들어 FePO_x, NbPO_x, Zr_y(PO_x)_z와 같은 포스페이트가 지지체 물질로서 사용될 수 있다. 이와 관련해서, 색인 x, y 및 z는 전이 금속이 서로 다른 산화 단계에 있을 수 있기 때문에, 알려진 범위 내에 있을 수 있는 각각의 화합물의 산소 또는 금속 함량을 나타낸다.

- <213> 금속 및 지지체의 결합의 총 중량에 기초한, 지지체 상의 이러한 금속 입자의 함량은 일반적으로 1 내지 80 중량%이다. 지지체의 입자 크기, 특히 탄소 입자의 크기는 20 내지 100 nm의 범위가 바람직하다. 본 발명의 금속 입자의 크기는 1 내지 20 nm의 범위가 바람직하다.
- <214> 촉매 층은 0.1 내지 50 μm의 두께이다.
- <215> 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리는 폴리머 전해질 매트릭스의 표면을 기초로 하여 0.1에서 10g/m²의 촉매 로딩을 갖는다.
- <216> 백금 또는 Au 및/또는 Ag의 귀금속 대 전기화학적 서열에 따른 덜 귀한 금속의 중량비는 1:100에서 100:1 사이이다.
- <217> 다른 것 중에서 촉매는 기체 확산 층에 적용된다. 그 후, 촉매 층과 함께 제공되는 기체 확산 층은 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리를 얻기 위해 폴리머 막과 함께 결합할 수 있다.
- <218> 이와 관련해서, 막은 한쪽 측 또는 양쪽 측 상에 촉매 층을 제공받을 수 있다. 만일 막이 오직 한쪽 측 상에만 촉매 층을 제공받는다면, 막의 반대쪽 측은 촉매 층을 포함하는 전극과 함께 압착된다. 만일 막의 양쪽 측 상에 촉매 층이 제공된다면, 하기 방법은 또한 최적의 결과를 얻기 위해 결합되어 적용될 수 있다.
- <219> 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리에서, 음극 및 양극 측에서 기체 확산 층에 인접한 전극 또는 촉매 층에 함유된 촉매는 다르다.
- <220> 촉매는 이를테면 분사 방법 및 이를테면 예를 들어 스크린 및 실크 스크린 인쇄 공정, 잉크젯 인쇄 공정, 롤러, 특히 아니록스(anilox) 롤러를 사용하는 적용(application), 슬릿 노즐을 사용하는 적용 및 닥터 블레이드를 사용하는 적용과 같은 인쇄 공정과 같은 종래 방법을 사용하여 막에 적용될 수 있다.
- <221> 본 발명에 따른 막 전극 어셈블리는 놀랍게도 높은 전력 밀도를 나타낸다. 특정 양태에 따르면, 바람직한 막 전극 어셈블리는 0.3 A/cm² 이상, 바람직하게는 0.4 A/cm² 이상, 특히 바람직하게는 0.5 A/cm² 이상의 전류 밀도가 달성된다. 이 전류 밀도는 양극에서 순수한 수소 및 음극에서 공기(대략 산소 20 부피%, 대략 질소 80 부피%)와 함께 표준 압력 및 0.6 V의 셀 전압이 함께 작동하여 측정된다. 이와 관련하여, 150-200°C, 바람직하게는 160-180°C, 특히 170°C의 범위의 특히 높은 온도가 적용될 수 있다.
- <222> 상기 언급된 전력 밀도는 양극 측에서 연료 기체의 낮은 화학량론으로 얻어질 수 있다. 본 발명의 특정 양태에 따르면, 화학량론은 2와 동등하거나 적은, 바람직하게는 1.5와 동등하거나 적은, 매우 특히 바람직하게는 1.2와 동등하거나 적다.
- <223> 본 발명의 특정 양태에 따르면, 촉매 층은 귀금속의 낮은 함량을 갖는다. 본 발명에 따른 막에 의해 포함되는 바람직한 촉매 층의 귀금속 함량은 2 mg/cm² 이하, 특히 1 mg/cm² 이하, 매우 특히 바람직하게는 0.5 mg/cm² 이하이다. 본 발명의 특정 양태에 따르면, 막의 한쪽 측은 막의 반대쪽 측보다 더 높은 금속 함량을 나타낸다. 바람직하게는 반대 측은 금속 함량보다 두 배 이상 높은 한쪽 측은 금속 함량을 갖는다.
- <224> 막 전극 어셈블리의 추가적 정보를 위하여, 기술 문헌, 구체적으로 특허 US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 및 US-A-4,333,805가 참고된다. 선택되는 전극, 기체 확산 층 및 촉매뿐만 아니라 막 전극 어셈블리의 구조 및 제조에 대하여 상기한 인용문헌 [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 및 US-A-4,333,805]에 포함된 개시사항은 명세서의 일부분이다.

실시예

- <226> 실시예 1
- <227> PBI 막은 DE 10117687에 기재된 바와 같이 제조되었다. 10 cm²의 크기를 갖는 네 개의 막 조각은 막으로부터 잘랐다. 이와 관련하여, 1 mg/cm²의 Pt 로딩과 함께 ETEK로부터 표준 전극은 양극 및 음극으로서 사용되었다. 막 전극 어셈블리는 140°C에서 30초 동안 1N/mm²으로 가압 되었다.

- <228> 기준 샘플은 비처리된 상태에서 전지에 설치되었다.
- <229> 샘플 2는 대기 하에서 250℃에서 0.5 시간 동안 오븐에서 조절되었다.
- <230> 샘플 3은 대기 하에서 250℃에서 1 시간 동안 오븐에서 조절되었다.
- <231> 샘플 4는 대기 하에서 250℃에서 2 시간 동안 오븐에서 조절되었다.
- <232> 막 전극 어셈블리는 0.3 A/cm²에서 작동되었다. E-I 곡선은 하루 후에 0 및 2 atm에서 기록되었다. 표 1은 열린 전류 전압(OCV) 및 0.3 및 0.6 A/cm²에서의 전압과 각각 비교하였다.

<233>

	OCV @ 0 bar	mV @ 0.3 A/cm ²	OCV @ 2 bar	mv @ 0.6 A/cm ²
기준	871	520	927	624
샘플 1	935	592	961	669
샘플 2	907	575	956	652
샘플 3	989	591	1014	669

<234> 실시예 2

- <235> PBI 막은 DE 10117687 A1에 기재된 바와 같이 제조되었으며 막 전극 어셈블리(MEA)는 실시예 1에 기재된 바와 같이 준비되었다.
- <236> MEAs는 이후 160℃의 오븐에 놓였고 다른 처리 시간 이후 오븐에서 제거되었다. MEAs는 이후 산 농도 측정으로 적정하였다. 이러한 과정에서, 샘플은 2.5 cm의 직경을 갖는 아이론 펀칭으로 MEA를 뚫었으며 전극은 이후 막으로부터 탈라미네이트화(delaminated) 되었다. 탈라미네이트화된 폴리머 매트릭스는 정제수 50ml 및 아세톤 30ml로 80℃에서 30분 동안 추출되었다. 실온으로 냉각 후, 용매 및 샘플은 0.1 M NaOH로 적정되었다.
- <237> 실험 결과는 표 2에 나타냈다. 이 실험에서, 두 개의 샘플 각각은 두 개의 MEAs 각각에 의한 것이고 인산의 농도가 결정되었다. 이와 함께, 이것은 인산의 농도가 템퍼링 시간 및 온도로부터 비롯될 수 있음을 보여준다.

<238>

	온도	시간	MEA에서 인산 농도	MEA에서 물 농도
	[℃]	[min]	[중량%]	[중량%]
비처리	---	0	74 ± 2	26
처리	160℃	2	83 ± 5	17
처리	160℃	10	89 ± 2	11
처리	160℃	30	89 ± 1	11
처리	160℃	900	89 ± 2	11
처리	140℃	10	84 ± 3	16

<239> 실시예 3

- <240> 이 실험에 있어서, 조절된 MEAs의 전기화학적 출력 값이 시험되었다. 측정은 50 cm²의 개개의 전지에서 수행되었다. 1.2의 화학량론을 갖는 수소는 양극 측에서 사용되었고, 2의 화학량론을 갖는 공기는 음극 측에서 사용되었다. 측정은 대기압에서 수행되었다. 개개 전지의 전류 전압 특성은 100 시간의 작동 시간 후에 기록되었다. 세 개의 개개 전지가 시험되었고, 이들은 비처리된 MEA, 120℃에서 30분 동안 템퍼링된 MEA, 160℃에서 30분 동안 템퍼링된 MEA를 갖추었다.

도면의 간단한 설명

- <225> 도 1은 전류 전압 특성을 나타낸다. 이것은 상이한 템퍼링 조건이 분명한 방법에서 MEA 출력 값에 영향을 준다는 것을 명확하게 한다. 그 결과, 160℃에서 30분 동안의 템퍼링 단계 이후 0.5 A/cm²에서 측정된 셀 전압은 비처리된 MEA에서 보다 12 mV 높았다. 120℃에서 20분 동안 템퍼링 단계 이후, 0.5 A/cm²에서 셀 전압은 비처리된 것과 비교하여 5 mV 높았다.

도면

도면1

