

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01M 4/88

(11) 공개번호 특2002 - 0042702
(43) 공개일자 2002년06월05일

(21) 출원번호 10 - 2002 - 7004313
(22) 출원일자 2002년04월03일
 번역문 제출일자 2002년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/06716
(86) 국제출원출원일자 2001년08월03일

(87) 국제공개번호 WO 2002/13297
(87) 국제공개일자 2002년02월14일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 대한민국, 미국,
 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아
 일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,
 터어키,

(30) 우선권주장 JP - P - 2000 - 0023
 6767
 JP - P - 2000 - 0024
 8366
 JP - P - 2000 - 0024 2000년08월04일 일본(JP)
 8931 2000년08월18일 일본(JP)
 JP - P - 2000 - 0024 2000년08월18일 일본(JP)
 9353 2000년08월21일 일본(JP)

(71) 출원인 마쯔시다덴기산교 가부시기가이샤
 모리시타 요이찌
 일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 우치다 마코토
 일본국 오사카후 히라카타시 고가네노 2 - 16 - 2
 스가와라 야스시
 일본국 오사카후 히가시오사카시 초도 1 - 11 - 9 - 1301
 야스모토 에이이치
 일본국 교토후 소라쿠군 세이카초 세이카다이 4 - 25 - 13
 요시다 아키히코
 일본국 오사카후 히라카타시 야마다이케히가시마치 46
 모리타 준지
 일본국 오사카후 모리구치시 하시바히가시노마치 1 - 4 - 25
 야마모토 마사오
 일본국 오사카후 기시와다시 하부초 672 - 3
 코사코 신야
 일본국 효고켄 니시노미야시 나카야초 2 - 33 - 202
 사카이 오사무
 일본국 오사카후 네야가와시 미유키히가시마치 3 - 14 - 330
 호리 요시히로
 일본국 나라켄 이코마시 히카리가오카 3초메 1 - 5

(74) 대리인 강일우
 홍기천
 최정연

심사청구 : 있음

(54) 고분자 전해질형 연료전지 및 그 제조방법

요약

본 발명은, 가스채널, 프로톤 채널, 및 전자 채널이 촉매층 내부의 극근방에 형성되어, 반응면적이 증대한 고분자 전해질형 연료전지를 제공한다. 이 고분자 전해질형 연료전지는, 수소이온 전도성 고분자 전해질막, 및 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 끼운 촉매층 및 상기 촉매층에 접촉한 가스확산층을 가진 한 쌍의 전극을 구비하고, 적어도 한쪽의 전극의 촉매층이, 귀금속촉매를 담지한 탄소입자를 포함하고, 상기 탄소입자가 서로 다른 분산상태의 수소이온 전도성 고분자 전해질을 흡착한 적어도 2종의 탄소입자로 구성되어 있다.

명세서

기술분야

본 발명은, 연료로서 순수소, 메탄올 또는 화석연료로부터의 개질수소, 또한, 메탄올, 에탄올, 디메틸에테르 등의 액체 연료를 사용하고, 공기나 산소를 산화제로 하는 연료전지에 관한 것이며, 특히 고체고분자를 전해질에 사용한 연료전지에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 전극을 구성하는 촉매층의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

고체고분자 전해질형 연료전지의 방전성능을 좌우하는 가장 중요한 인자의 하나는, 수소이온 전도성의 고체고분자 전해질막과 전극과의 계면에 있어서의, 반응가스의 공급로가 되는 세공(細孔)과 물을 함유한 것에 의해 프로톤 도전성을 가진 고체고분자 전해질과 전자도전성의 전극재료가 형성하는 3상계면에 있어서의 반응면적의 넓이다.

지금까지 이 3상계면을 증대시키기 위해서, 전극재료와 고분자 전해질을 혼합분산시킨 층을, 전해질막과 다공질전극의 계면에 부여하는 시도가 이루어져 왔다. 예를 들면, 일본 특공소62-61118호 공보, 일본 특공소 62-61119호 공보에서는, 고분자 전해질의 분산액과 촉매화합물의 혼합물을 고분자 전해질막상에 도착(塗着)하여, 그 전해질막과 전극재료를 핫 프레스에 의해 접합한 후, 촉매화합물을 환원하는 방법이 사용되고 있었다. 또 다른 방법으로서, 고분자 전해질의 분산액과 촉매화합물의 혼합물을, 그 촉매화합물을 환원한 후, 고분자 전해질막상에 도착하여, 그 전해질막과 전극재료를 핫 프레스에 의해 접합하는 방법이 사용되고 있었다.

일본 특공평2-48632호 공보는, 다공질전극을 성형하여, 그 성형전극상에 이온교환 수지의 분산액을 산포하고, 이 전극과 이온교환막을 핫 프레스에 의해 접합하는 방법을 개시하고 있다. 일본 특개평3-184266호 공보는 나일론12이나 스틸렌계 수지표면에 고분자 전해질을 피복한 분말을, 또한 일본 특개평3-295172호 공보는 고분자 전해질의 분말을 전극속에 혼합하는 방법을 각각 사용하고 있다. 일본 특개평5-36418호 공보는, 고분자 전해질, 촉매, 탄소분말 및 불소수지를 혼합하여, 성막하여 전극으로 하는 방법을 개시하고 있다.

이상의 선행기술에 있어서는, 어느 것이나 고분자 전해질의 분산액에는 알콜류의 용매를 사용하고 있다. 미국특허 제 5,211,984호 명세서에는, 글리세린 또는 테트라부틸암모늄염을 용매로 하여 고분자 전해질과 촉매와 탄소분말의 잉크상 분산액을 작성하고, 그 분산액을 폴리테트라플루오로에틸렌(이하, PTFE라고 함)제 필름상에 성형한 후, 그 성형물을 고분자 전해질막 표면에 전사하는 방법, 또는 고분자 전해질막의 술폰산기의 수소원자를 나트륨원자로 치환한 후에, 그 막의 표면에 상기 잉크상 분산액을 도포하여, 125°C 이상의 온도로 가열건조하여, 교환기를 다시 H형으로 치환하는 방법을 개시하고 있다.

고분자 전해질형 연료전지의 특징인 고출력 밀도를 실현하기 위해서는, 전극의 촉매층에 반응가스의 공급로(가스 채널)를 형성하여, 가스의 투과·확산성능을 높이는 것이 중요하다. 그래서, 불소수지 등의 발수재를 전극촉매층에 첨가하여, 가스 채널을 형성하는 시도가 이루어져 왔다. 예를 들면, 일본 특개평5-36418호 공보에서는, PTFE 분말과 촉매를 담지한 탄소분말을 고분자 전해질 분산액에 분산·혼련하여 촉매층을 제작하고 있다. 또한, 일본 특개평4-264367호 공보에서는, 촉매를 담지한 탄소분말과 PTFE의 콜로이드액과의 혼합액을 사용하여 전극을 제작하고 있다.

또한, PTFE에 의해 발수처리한 탄소분말과 촉매를 담지한 탄소분말을 혼합하여, 산성전해액용의 가스확산전극을 제작하는 방법이 제안되어 있다(J. Electroanal. Chem.197(1986)의 195페이지). 한편, 미국특허 제5,211,984호 명세서에서는, 상기와 같은 발수재를 사용하지 않고, 고분자 전해질과 촉매와 탄소분말만으로 전극의 촉매층을 제작하고 있다.

상기한 바와 같이, 고분자 전해질의 분산액에, 촉매를 담지한 탄소분말과, 불소수지 등의 발수재, 혹은 발수처리된 탄소분말을 동시에 첨가하면, 발수재나 발수처리된 탄소분말에 고분자 전해질이 많이 흡착하여, 그만큼 고분자 전해질과 촉매와의 접촉정도가 불충분하고, 불균일한 상태가 되어, 전극과 이온교환막 내지는 고분자 전해질막과의 계면에 충분한 반응면적을 확보할 수 없다고 하는 결점을 가지고 있었다.

촉매를 담지한 탄소분말과 고분자 전해질만으로 전극을 제작하면, 생성수에 의한 플러딩에 의해서, 고전류 밀도에서의 전지전압이 낮아지거나 불안정하게 된다고 하는 결점을 가지고 있었다.

이들 문제를 해결하기 위해서, 본 발명자들은, 일본 특개평8-264190호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 고분자 전해질을 콜로이드화하여 촉매분말에 흡착시키는 방법을 시도하였다. 그러나, 콜로이드입자보다 작은 세공에 존재하는 귀금속촉매를 효율적으로 기능시킬 수 없다고 하는 결점을 가지고 있었다.

그래서, 본 발명은, 콜로이드화하여 다공질의 촉매층을 얻는 이점을 살리면서, 더욱 높은 성능을 가진 전극을 얻는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 고분자 전해질과 촉매를 충분히, 또한 균일하게 접촉시킴에 따라, 전극내부의 반응면적을 증대시켜, 보다 높은 성능을 발휘하는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 또한, 촉매를 과다하게 피복하지 않고 촉매층속에 가스 채널을 형성하여, 전극의 가스투과성을 높이고, 고전류밀도영역에서 보다 높은 성능을 발휘하는 고분자 전해질형 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[발명의 개시]

본 발명의 고분자 전해질형 연료전지는, 고분자 전해질막, 및 상기 전해질막과 접하는 면에 촉매층을 가지며 상기 전해질막을 끼운 한 쌍의 전극을 구비하고, 적어도 한쪽 전극의 촉매층이, 귀금속촉매를 담지한 탄소입자를 포함하고, 상기 탄소입자가 서로 다른 분산상태의 고분자 전해질을 흡착한 적어도 2종의 탄소입자로 구성되어 있다.

본 발명은, 또한 서로 다른 분산상태의 고분자 전해질을 흡착한 적어도 2종의 탄소입자를 조제하는 공정을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법을 제공한다. 특히, 탄소입자에 흡착되는 고분자 전해질의 입경을 조제하는 공정을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 막-전극접합체의 단면을 나타낸 모식도이다.

도 2는 시험에 공급되는 전지의 단셀의 개략적인 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 있어서의 고분자 전해질형 연료전지의 제조공정을 나타낸 블록도이다.

도 4는 고분자 전해질이 분산하고 있는 용매의 유전율이 25 ~ 80일 때의 고분자 전해질입자의 모델을 나타낸 도면이다.

도 5는 고분자 전해질이 분산하고 있는 용매의 유전율이 15 ~ 25일 때의 고분자 전해질입자의 모델을 나타낸 도면이다.

도 6은 고분자 전해질이 분산하고 있는 용매의 유전율이 5 ~ 15일 때의 고분자 전해질입자의 모델을 나타낸 도면이다.

도 7은 어글로메레이트입자와 고분자 전해질과의 위치관계를 나타낸 개념도이다.

도 8은 지지체상에 약 10 μ m의 막두께로 도공된 촉매층이 0.1 ~ 3 μ m인 입자층으로 형성되어 있는 예의 모델을 나타낸 도면이다.

도 9는 수소가스를 연료로 사용한 경우의 실시예 및 비교예의 연료전지의 전류-전압특성을 나타낸 도면이다.

도 10은 메탄올수용액을 연료로 사용한 경우의 실시예 및 비교예의 연료전지의 전류-전압특성을 나타낸 도면이다.

도 11은 각종 도료를 사용하여 촉매층을 형성한 연료전지의 전류-전압특성을 나타낸 도면이다.

도 12는 메탄올수용액을 연료로 사용한 경우의 상기와 같은 연료전지의 전류-전압특성을 나타낸 도면이다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

본 발명의 고분자 전해질형 연료전지의 전극은, 그 촉매층이, 귀금속촉매를 담지한 탄소입자를 포함하고, 상기 탄소입자가 서로 다른 분산상태의 고분자 전해질을 흡착한 적어도 2종의 탄소입자로 구성되어 있다. 여기서 사용하는 적어도 2종의 탄소입자는, 고분자 전해질을 흡착하기 전에는, 그 자체가 동일한 것이어도 된다.

여기서 사용하는 적어도 2종의 탄소입자는, 바람직한 형태에 있어서, 서로 비표면적 또는 DBP 흡유량이 다르다. 비표면적 및/또는 DBP흡유량이 작은 탄소입자로서 아세틸렌블랙, 비표면적 및/또는 DBP흡유량이 큰 탄소입자로서 오일퍼너스블랙을 사용하는 것이 바람직하다.

탄소입자의 비표면적의 차 및/또는 DBP흡유량으로 대표되는 스트럭처구조의 차에 따른 가스투과성능의 차이에 의해, 반응가스의 투과·확산성능을 최적화하는 작용을 가진다.

본 발명의 다른 바람직한 형태에 있어서, 적어도 2종의 탄소입자가 동일한지의 여부에 관계없이, 탄소입자에 흡착되어 있는 고분자 전해질의 입경이 다르다. 탄소입자에 흡착되는 고분자 전해질의 입경을 조절하는 바람직한 방법은, 촉매층을 형성하는 도료를 조제할 때에, 고분자 전해질을 분산하고 있는 제 1 용매에, 제 1 용매와 유전율이 다른 제 2 용매를 첨가하는 방법이다. 제 1 및 제 2 혼합용매의 유전율 및/또는 제 1 용매에 분산하고 있는 고분자 전해질의 농도에 의해, 탄소입자에 흡착되는 고분자 전해질의 입경을 조절할 수 있다.

본 발명은, (i) 고분자 전해질을 분산한 제 1 분산액중에 있어서 촉매를 담지한 제 1 탄소입자에 상기 고분자 전해질을 흡착시키는 공정,

(ii) 고분자 전해질을 분산한 제 2 분산액중에 있어서 촉매를 담지한 제 2 탄소입자에 상기 고분자 전해질을 흡착시키는 공정,

(iii) 제 1 및 제 2 분산액을 혼합하여 촉매층 도료를 조제하는 공정 및 (iv) 상기 촉매층 도료로 촉매층을 형성하는 공정을 가지며,

(v) 제 1 및 제 2 분산액의 적어도 하나에 있어서, 상기 탄소입자에 고분자 전해질을 흡착시키기에 앞서 상기 고분자 전해질을 분산한 제 1 용매에, 이것과는 다른 유전율을 가진 제 2 용매를 혼합하여 상기 고분자 전해질의 입경을 조절하는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법에도 관한 것이다.

상기의 제조방법의 바람직한 형태에 있어서는, 제 1 분산액의 용매가 알콜과 수산기를 가지지 않은 제 2 용매와의 혼합물이고, 상기 고분자 전해질의 입경을 조절하는 공정이 고분자 전해질의 알콜분산액과, 제 1 탄소입자를 분산한 상기 제 2 용매를 혼합함으로써 이루어진다.

상기의 바람직한 형태는, 다른 관점에서는, (a) 귀금속촉매를 담지한 제 1 탄소입자를 수산기를 가지지 않은 유기용매에 분산시켜 분산액을 얻는 공정,

(b) 상기 분산액과, 고분자 전해질의 알콜분산액을 혼합하여, 고분자 전해질의 콜로이드를 생성시킴과 동시에 상기 콜로이드를 상기 탄소입자에 흡착시킨 혼합액을 얻는 공정,

(c) 귀금속촉매를 담지한 제 2 탄소입자와 고체고분자 전해질의 알콜분산액을 혼합하여 분산액을 얻는 공정,

(d) 상기 (b)의 공정에서 얻어진 혼합액과 상기 (c)의 공정에서 얻어진 분산액을 혼합하여 촉매층 도료를 조제하는 공정, 및

(e) 상기 (d)의 공정에서 얻어진 촉매층 도료로 촉매층을 형성하는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법이다.

상기의 촉매층 도료로 촉매층을 형성하여, 막 - 전극접합체를 얻는 공정을 보다 구체적으로 설명하면, 제 1 형태는, 상기 (iv) 또는 (e)의 공정이, 상기 촉매층 도료를 가스확산층의 한쪽 면에 도포하여 촉매층을 형성하고, 이에 따라 전극을 제작하는 공정으로서, 또한 얻어진 전극을 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 가압에 의해 접합하여 일체화하는 공정을 가진다.

제 2 형태는, 상기 (iv) 또는 (e)의 공정이, 상기 촉매층 도료를 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 도포하여 촉매층을 형성하고, 이에 따라 막 - 촉매층 접합체를 형성하는 공정으로서, 또한 상기 막 - 촉매층 접합체의 촉매층쪽에 가스확산층을 가압에 의해 접합하여 일체화하는 공정을 가진다.

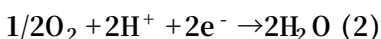
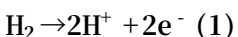
제 3 형태는, 상기 (iv) 또는 (e)의 공정이, 상기 촉매층 도료를 전사 필름에 도포하여 촉매층을 형성하는 공정과, 상기 촉매층을 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 전사하여 막 - 촉매층 접합체를 형성하는 공정으로서, 또한 상기 막 - 촉매층 접합체의 촉매층쪽에 가스확산층을 가압에 의해 접합하여 일체화하는 공정을 가진다.

본 발명의 촉매층 도료중의 제 1 탄소입자는, 미리 귀금속촉매가 담지되어 있으며, 유기용매에 분산된 후, 상기 (b)의 공정에서 고분자 전해질의 콜로이드가 흡착된다. 이와 같이, 촉매를 담지한 탄소입자에, 고분자로 고분자 전해질을 흡착시키기 때문에, 탄소입자의 세공을 막지 않고, 다공질인 상태를 확보할 수 있다. 또한, 귀금속촉매를 담지한 제 2 탄소입자와 고분자 전해질의 알콜분산액을 혼합하여 분산액을 얻는 (c)공정에서는, 고분자 전해질을 콜로이드상태로 하지 않고, 촉매를 담지한 탄소입자에 흡착시킨다. 이 때문에, 고분자 전해질은, 고분자 전해질이 보다 치밀한 상태로 세공의 촉매입자에 흡착할 수 있다.

그 결과, 도 1에 전극의 단면을 모식적으로 나타낸 바와 같이, 전극의 촉매층(2)에 있어서, 촉매의 미립자(3)와 탄소입자(4)와 고분자 전해질(5)을, 가스통로를 충분히 확보한 상태에서 서로 균일하게 밀착한 상태로 하는 것이 가능해진다.

이러한 촉매층(2)의 구성에 의해서, 수소나 액체연료 등의 연료가스 또는 산소 등의 산화제가스의 공급로가 되는 탄소입자(4) 상호간의 빈 구멍이 형성하는 가스 채널(7)과, 물이 함유된 고분자 전해질(5)이 형성하는 프로톤 채널(8)과, 탄소입자상호가 접촉하여 형성하는 전자 채널(6)의 3개의 채널이, 동일한 촉매층 내부에, 매우 근접하여 효율적으로 형성된다. 도면 중에서 (1)은 가스확산층, (9)는 연료극, (10)은 산소극, (11)은 고분자 전해질막을 나타낸다.

따라서, 연료극에서는 식(1)에 나타낸 반응에 의해, 산소극에서는 식(2)에 나타내는 반응에 의해, 수소 및 산소가스의 공급과, 프로톤 및 전자의 전달이 동시에 또한 부드럽게 광범위하게 이루어지게 된다. 이 때문에, 반응속도 및 반응면적이 증대하여, 보다 높은 방전성능을 발휘하는 고분자 전해질형 연료전지를 실현하는 것이 가능해진다.



본 발명에 의한 고분자 전해질형 연료전지의 제조공정을 도 3에 나타낸다.

먼저, 제 1 공정에서는, Pt, Pt - Ru의 2원 촉매 등의 귀금속촉매를, 비표면적이 30 400m²/g, DBP흡유량이 150 250ml/100g인 제 1 탄소입자에 담지한 촉매입자를 준비한다. 이 촉매입자를, 유전율이 3에서 10인 유기용매, 예를 들면 초산부틸에 분산시켜 분산액을 조제한다.

이어서, 상기 분산액과, 고분자 전해질의 알콜분산액, 예를 들면, 아사히 가라스(주)제의 상품명 "9%FSS용액"이나 미국알드리치·케미컬사제의 상품명 "5%나피온용액"을 혼합하여, 고분자 전해질의 콜로이드를 생성시킴과 동시에, 상기 콜로이드를 상기 탄소입자에 흡착시킨 혼합액을 얻는다.

제 2 공정에서는, Pt, Pt - Ru의 2원 촉매 등의 귀금속촉매를, 비표면적이 400 1600m²/g, DBP흡유량이 250 500 ml/100g인 제 2 탄소입자에 담지한 촉매입자를 준비한다. 이 촉매입자를, 고분자 전해질의 알콜분산액, 예를 들면, 아사히 가라스(주)제의 상품명 " 9%FSS용액" 이나 미국알드리치 · 케미컬사제의 상품명 " 5%나피온용액" 에 분산시켜 분산액을 얻는다.

제 3 공정에서는, 상기 제 1 및 제 2 공정에서 조제한 혼합액 및 분산액을, 임의의 비율로 혼합하여 촉매층 도료를 얻는다.

제 4 공정에서는, 상기 촉매층 도료를 도공하여 촉매층을 형성한다.

이 촉매층을 형성하여, 전해질막 - 전극접합체를 제작하기 위해서는, 주로 다음의 3가지 방법이 있다.

그 첫 번째는, 촉매층 도료를 가스확산층의 한쪽 면에 도포하여 촉매층을 가스확산층위에 형성한다. 이렇게 해서 가스 확산층과 촉매층으로 이루어지는 전극을 제작하고, 이 전극을 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 가압에 의해 접합하여 일체화하여, 막 - 전극접합체가 구성된다.

제 2의 방법에서는, 상기 촉매층 도료를 고분자 전해질막, 예를 들면 미국듀폰사제의 상품명 " Nafion막" 이나, 고어텍스제팬사제의 상품명 " 고어셀렉트막" 의 적어도 한쪽 면에 도포하여 촉매층을 형성한다. 이렇게 해서 막 - 촉매층 접합체를 제작하고, 이 막 - 촉매층 접합체를 가스확산층의 한쪽 면에 가압에 의해 접합하여 일체화한다.

이 방법에 의하면, 고분자 전해질막과 전극속의 고분자 전해질의 접합계면을 일체화함으로써, 반응가스의 공급과, 프로톤 및 전자의 전달이 동시에 또한 원활하게 광범위하게 이루어지게 된다. 이 때문에, 반응속도 및 반응면적이 증대하여, 보다 높은 방전성능을 발휘하는 고분자 전해질형 연료전지를 실현하는 것이 가능해진다.

제 3 방법으로는, 상기 촉매층 도료를 전사 필름, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리프로필렌의 필름 등에 도포하여 촉매층을 형성한다. 이 촉매층을 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 전사하여 막 - 촉매층접합체를 형성하고, 이 막 - 촉매층 접합체를 가스확산층의 한쪽 면에 가압에 의해 접합하여 일체화한다.

이 방법에서는, 촉매층 도료를 전사 필름에 도공하기 때문에, 도료중의 용매의 작용에 의해, 고분자 전해질이 팽윤하거나 변형하거나 하는 도공의 불량 없이, 치밀 · 균일한 촉매층을 효율적으로 성형할 수 있다.

여기서 사용하는 제 1 탄소입자와 제 2 탄소입자는, 비표면적에 차이가 있는 것이 바람직하다. 즉, 비표면적이 작은 제 1 탄소입자는, 일반적으로 1차입자가 크고, 비교적 큰 세공 채널을 형성하며, 비표면적이 큰 제 2 탄소입자는, 일반적으로 1차입자가 작고, 스트러처가 발달하여, 경우에 따라서는 1차 입자에도 미세한 세공을 가지기 때문에, 비교적 작은 세공 채널을 형성한다. 또한, 제 1 탄소입자와 제 2 탄소입자에서, DBP흡유량에 차이를 갖게 한 경우, DBP흡유량이 작은 제 1 탄소입자는, 스트러처는 그다지 발달하지 않고, 1차입자가 크기 때문에 비교적 큰 세공 채널을 형성하며, DBP 흡유량이 큰 제 2 탄소입자는, 1차입자가 작고, 비교적 작은 세공 채널을 형성한다. 그리고, 상기의 큰 세공 채널에 의해서 신속히 반응가스를 촉매층 전체에 넓게 공급하고, 작은 세공 채널에 의해서 반응가스를 촉매층의 구석구석까지 공급한다.

촉매를 담지한 제 1 탄소입자에, 고분자 전해질이 콜로이드상태를 지나 흡착하고 있는 경우에는, 비교적 큰 고분자 전해질의 프로톤 채널을 형성한다. 한편, 촉매를 담지한 제 2 탄소입자에, 고분자 전해질이 그대로 치밀하게 흡착한 경우에는, 비교적 작은 프로톤 채널을 형성한다. 이 작은 프로톤 채널에 의해서 촉매층의 구석구석의 반응사이트로부터 프로톤을 신속히 투과시키고, 한편 큰 프로톤 채널을 통해서 프로톤을 전도시킴에 따라 매우 이온저항이 작은 촉매층으로 한다.

높은 도전성을 가진 탄소입자로서 아세틸렌블랙, 높은 비표면적을 가진 탄소입자로서 케첸블랙 인터내셔널사제 케첸블랙이나 미국 카보트제 발칸 등의 여러 가지 퍼너스블랙을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 공정(a)에서 사용하는 유기용매, 즉, 고분자 전해질의 콜로이드를 생성시키는 유기용매로서, 이하의 실시예에서는 에스테르류의 대표예로서 n-초산부틸을 사용하고 있는데, 분자내에 에스테르기를 가지며, 또한 탄소수 1~7의 탄소쇄를 가진 용매를 적용할 수 있다. 예를 들면, 개미산프로필, 개미산부틸, 개미산이소부틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산이소프로필, 초산아릴, 초산이소부틸, 초산펜틸, 초산이소펜틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 아크릴산메틸, 아크릴산부틸, 아크릴산이소부틸, 낙산메틸, 이소낙산메틸, 낙산에틸, 이소낙산에틸, 메타크릴산메틸, 낙산프로필, 이소낙산이소프로필, 초산2-에톡시에틸에틸, 초산2-(2에톡시에톡시)에틸 등을 단독 혹은 혼합하여 사용하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

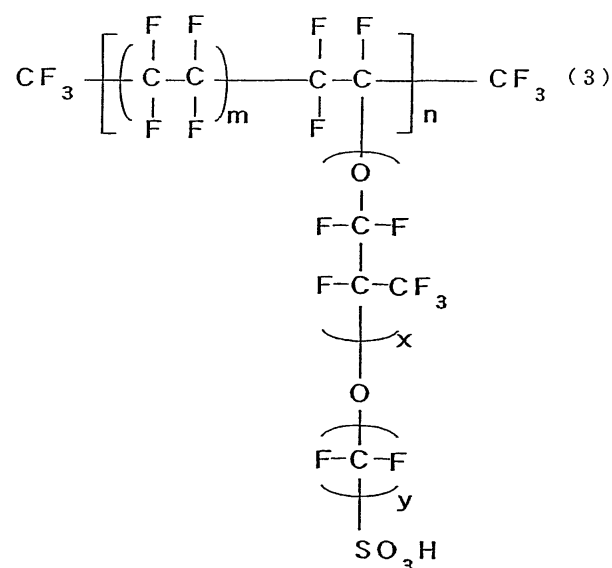
에테르류의 대표예로서, 테트라히드로프란 외에, 분자내에 에테르기를 가지며 또한 탄소수 3~5의 탄소사슬을 가진 용매가 사용된다. 예를 들면, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 테트라히드로프란 등을 단독 혹은 혼합하여 사용하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

케톤류의 대표예로서, 메틸아밀케톤 외에, 분자내에 케톤기를 가지며 또한 탄소수4~8의 탄소사슬을 가진 용매가 사용된다. 예를 들면, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸헥실케톤, 디프로필케톤 등을 단독 혹은 혼합하여 사용하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

아민류의 대표예로서, n-부틸아민 외에, 분자내에 아미노기를 가지며 또한 탄소수 1~5의 탄소사슬을 가진 용매가 사용된다. 예를 들면, 이소프로필아민, 이소부틸아민, 타살부틸아민, 이소펜틸아민, 디에틸아민 등을 단독 혹은 혼합하여 사용하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다. 또한, 카르보산류의 유기용매의 대표예로서, n-낙산 외에, 분자내에 카르복실기를 가지며 또한 탄소수 1~6의 탄소사슬을 가진 용매가 사용된다. 예를 들면, 초산, 프로피온산, 길초산, 카프론산, 헵탄산 등을 단독 혹은 혼합하여 사용하여도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

상기의 유기용매의 첨가량은, 보다 미세한 콜로이드상 분산액이 생성하는 양, 예를 들면 알콜에 대하여 0.3배 50배의 양이 선택되는 것이 바람직하다.

고분자 전해질로서, 이하의 실시예에서는, 이하의 식(3)으로 나타내는 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로비닐에테르와의 공중합체를 사용하였지만, 프로톤교환기를 가진 고분자 전해질이면, 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 퍼플루오로비닐에테르류 및 측쇄분자길이가 다른 고분자나 스티렌과 비닐벤젠과의 공중합체로 이루어지는 고분자 등 탄화수소계의 고분자 전해질이 사용된다.



식중 $x=1 \sim 3$, $y=1 \sim 5$, $m=5 \sim 13.5$, $n=1000$ 이다.

다음에, 탄소입자에 흡착되는 고분자 전해질의 입경의 조제에 대하여 설명한다

도 4, 도 5 및 도 6은 탄소입자에 흡착시키는 고분자 전해질의 모델을 표시하고 있다. 이들 도면에서, (50)은 측쇄의 친수성기, (51)은 주쇄의 소수성기를 각각 나타낸다. 도 4, 도 5 및 도 6은, 각각 고분자 전해질을 분산하고 있는 용매의 유전율이 25 ~ 80, 15 ~ 25 및 5 ~ 15일 때의 고분자 전해질입자의 모델을 나타낸다. 고분자 전해질은, 도 4에서는 친수성기를 바깥쪽으로 하여 입자를 형성하고, 도 6에서는 소수성기를 바깥쪽으로 하여 입자를 형성하고 있다. 도 4 및 도 6(a)는 입경 약 30nm, (b)는 입경 약 200nm의 고분자 전해질을 표시하고 있다. 상기와 같이, 탄소입자에 흡착되는 고분자 전해질의 입경을 조제하는 바람직한 방법은, 촉매층을 형성하는 도료를 조제할 때에, 고분자 전해질을 분산하고 있는 제 1 용매에, 제 1 용매와 유전율이 다른 제 2 용매를 첨가하는 방법이다. 제 1 용매중의 고분자 전해질의 농도가 낮을 때, 도 4 및 도 6(a)에 나타낸 바와 같이, 입경이 작은 콜로이드입자를 생성하고, 제 1 용매중의 고분자 전해질의 농도가 높을 때에 도 4 및 도 6(b)에 나타낸 바와 같이, 입경이 비교적 큰 콜로이드입자를 생성한다. 도 5와 같이, 분산매의 유전율이 15 ~ 25일 때에는, 고분자 전해질은 응축하지 않고 300nm 정도의 크기로 되어 있다.

이렇게 해서 탄소입자에 흡착시키는 고분자 전해질의 입경을 조제함으로써, 촉매입자와 고분자 전해질과의 접촉을 양호하게 하여 촉매의 반응면적을 증대시킬 수 있다.

탄소입자는, 1차입자가 용착형상으로 결합한 어글리게이트구조, 또는 물리적 내지 단순히 2차적으로 얹혀 생긴 어글로메레이트구조를 가진다. 이 종류의 연료전지에 일반적으로 사용되는 탄소입자는, 10 ~ 50nm의 1차입자로 이루어지는 어글리게이트구조가 더욱 응집한 100 ~ 1000nm의 어글로메레이트입자를 형성하고 있다. 따라서, 도 1에 나타낸 탄소입자(4)는, 어글로메레이트입자로 되어 있다.

도 7은, 상기의 어글로메레이트입자와 고분자 전해질과의 위치관계를 나타내는 개념도이다. 도 7(a)는 바람직한 구조, (b)는 종래의 구조를 나타낸 것이다. 종래의 구조(b)에서는, 탄소입자는, 10 ~ 50nm의 1차입자(21)로 이루어지는 어글리게이트구조가 더욱 응집한 100 ~ 1000nm의 어글로메레이트입자(22)를 형성하고 있으며, 10nm ~ 200nm의 세공(23)을 가진다. 종래 사용하고 있는 중합도 약 1000의 퍼플루오로카본술폰산아이오노머의 고분자 전해질(26)을 사용한 경우에는, 그 고분자 전해질(26)의 사이즈가 300 ~ 400nm이기 때문에, 어글로메레이트의 입자(22)의 세공(23)보다도 비교적 크고, 세공의 내부에 담지된 많은 촉매입자(25)와 접촉할 수 없다.

한편, 고분자 전해질의 분자량이나 중합도는 동일하지만, 탄소입자에 흡착할 때의 분산액속에 있어서의 고분자 전해질(24)의 사이즈가 10 ~ 200nm으로 작은 경우, 도 7(a)에 나타낸 바와 같이, 어글로메레이트입자(22) 내부의 10 ~ 200nm의 세공(23)에 들어가는 것이 가능해져, 촉매(25)와 접촉할 수 있다. 따라서, 종래보다도 비약적으로 촉매의 반응면적이 증대하여, 연료전지의 방전특성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의, 서로 다른 분산상태의 고분자 전해질을 흡착한 적어도 2종의 탄소입자는, 도 7(a) 및 (b)의 양자를 포함하는 것이어도 좋고, 도 7(a)의 것으로서, 탄소입자의 비표면적 및/또는 이것에 흡착한 고분자 전해질의 입경이 다른 것이어도 좋다.

촉매층에 사용하는 탄소입자는, 수십 ~ 수천 m^2/g 의 비표면적을 가진, 입경수 10nm의 1차입자가 더욱 결합하여 사슬형상의 집합체로 되어 있다. 이 때문에, 이 탄소입자에 고분자 전해질 및 그 분산매 등을 혼합하여 작성한 촉매층 도료는, 매우 응집하기 쉽고, 스텔러나 초음파 버스 등의 통상의 교반·분산방법에서는, 수십 μm 의 메디언지름을 가진 입도분포를 나타낸다. 따라서, 전해질막이나 확산층, 전사 필름 등에 수십 μm ~ 수백 μm 의 촉매층을 도공하는 경우, 수십 μm 의 탄소입자의 응집층이 되기 때문에, 응집한 수십 μm 보다 얇은 박막을 도공하는 것이 곤란하고, 치밀하고 평활한 도포막을 얻을 수 없다.

본 발명은, 이러한 과제도 해결하는 수단을 제공한다. 즉, 상기의 촉매층 도료의 조제과정에서, 상기 도료중의 촉매를 담지한 탄소입자의 입도 분포를 메디언지름 $0.1 \sim 3\mu\text{m}$ 의 범위로 분산시키는 분산공정을 부가한다.

이 분산공정에는, 비드 밀을 사용하는 것이 바람직하다. 비드 밀은, 수 μm 이하의 미세한 비드, 예를 들면 $0.5\mu\text{m}$ 의 지르코니아 비드와 촉매층 도료를 고속인 로터의 교반력을 사용하여 교반하고, 비드와 재료와의 충돌 및 비드에 의한 전단력에 의해서 탄소입자를 분쇄한다. 로터와 스테이터와의 갭을 비드지름보다 작게 함으로써, 촉매층 도료와 비드를 분리하여 배출할 수 있고, 재료를 연속적으로 분산할 수가 있다. 배출한 도료를 다시 투입 또는 순환함으로써, 더욱 분산을 진행시키는 것이 가능해진다. 이 분산공정에 의해서, 촉매층 도료중의 고형분의 입도 분포에 있어서의 메디언지름을 $0.1 \sim 3\mu\text{m}$ 의 범위로 할 수 있다.

이렇게 해서 분산된 촉매층 도료를 도공하여 얻어지는 촉매층은, 치밀하고 평활한 도포막이 된다. 그러한 촉매층의 표면의 85° 광택도는, JIS Z8741에 의한 평가법으로 20%이상, 바람직하게는 50 ~ 95%이다. 이 광택도에 의해서, 촉매층표면의 치밀함이나 평활함이 증대하고 있는 것을 확인할 수가 있다.

도 8은, 지지체(60)상에 약 $10\mu\text{m}$ 의 막두께로 도공된 촉매층(61)이, $0.1 \sim 3\mu\text{m}$ 의 입자(62)의 층으로 형성되어 있는 예의 모델을 나타내고 있다. 이 촉매층에서는, 입자사이의 공극은 작고, 치밀한 층으로 형성되어 있다. 이 촉매층의 광택도는, 촉매층에 수직의 면에 85° 의 각도로 입사하는 빛(63)이 치밀한 촉매층 표면에 반사하여, 촉매층에 수직의 면에 85° 의 각도로 반사하는 빛(64)은, 높은 수광강도를 나타낸다. 지지체(60)는, 고분자 전해질막, 가스확산층 또는 전사용 필름이다.

연료극의 촉매는, 연료중에 혼입하고 있는 일산화탄소를 산화제거하기 위해서, Pt촉매를 Ru나 Mo, Ni, Fe 등으로 합금으로 하여 사용하는 것이 바람직하다. 합금으로 하는 경우, 개개의 금속을 탄소입자에 담지시킨 후, 불활성가스 또는 환원성가스분위기하에서 $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리를 한다. 이 열처리에 의해서, 촉매담체인 탄소입자의 표면의 관능기가 제거되고, 촉매담지탄소입자의 친수성이 저하한다. 친수성이 저하하면, 촉매층 도료중의 탄소입자의 응집성이 증대한다. 그 결과, 상기의 분산공정의 효과가 작아져서, 치밀하고 평활한 도포막을 얻을 수 없게 된다.

이 문제에 대해서는, 촉매를 담지한 후, 촉매도료를 조제하기 전에, 탄소입자에 친수성처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 친수처리는, 과산화수소, 차아염소산나트륨, 과망간산칼륨, 염산, 질산, 인산, 황산, 불산, 초산, 오존에서 선택된 적어도 1종의 산화제에 의해 행할 수 있다. 이 친수처리에 의해, 합금촉매의 열처리공정에서 소실된 OH기나, COOH기, CHO기, CO기 등의 표면관능기를 탄소입자표면에 생성시킬 수 있다. 이리하여, 촉매층 도료에 사용되는 물이나 알콜, 그 밖의 유기용매와의 친화력을 높여, 탄소입자의 응집력을 저감하고, 분산공정후의 재응집을 억제할 수가 있다.

상기한 바와 같이 하여 조제된 촉매층 도료로부터 촉매층을 형성하기 위해서는, 상기과 같이, 고분자 전해질막 또는 가스확산층에 직접 촉매층 도료를 도공하는 방법과, 전사 필름상에 촉매층 도료를 도공하여 촉매층을 형성하고, 이것을 고분자 전해질막에 전사하는 방법이 있다. 상기과 같이 촉매층을 형성할 때, 촉매층 도료와 고분자 전해질막 등에서의 친화성이 좋지 않으면, 도료가 튕겨져 버려, 균일한 도공이 곤란하게 된다. 전사 필름상에 촉매층을 형성한 후에, 이것을 고분자 전해질막에 전사할 경우, 도료의 도공성 뿐만 아니라, 고분자 전해질막에서의 촉매층의 전사성도 좋지 않으면 안 된다.

본 발명에서는, 촉매를 담지한 탄소입자, 고분자 전해질 및 분산매로 이루어지는 촉매층 도료중의 분산매의 표면장력을, 이것을 도공하는 고분자 전해질막, 가스확산층 또는 전사 시트의 임계표면장력보다도 작게 한다. 촉매층을 전사 시트상에 형성하여, 그것을 고분자 전해질막에 전사하는 경우에는, 전사 시트상에 형성된 촉매층의 임계표면장력이, 고분자 전해질막의 임계표면장력보다도 작은 것이 바람직하다. 전사 시트의 임계표면장력은, 20~45dyne/cm인 것이 바람직하고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 것이 바람직하다.

고체표면의 젖는 성질은, 고체와 액체의 표면장력의 관계로 결정된다고 생각된다. 구체적으로는, 액체의 표면장력(γ_L)이, 고체의 임계표면장력(γ_c)보다도 작은 경우 ($\gamma_L < \gamma_c$ 인 경우), 고체표면이 액체로 젖기 쉬워진다. 반대로, $\gamma_c < \gamma_L$ 인 경우, 고체표면이 액체를 튕기는 현상을 볼 수 있다. 고분자 전해질막 또는 전사 시트의 젖는 성질을 바람직한 범위로 제어함으로써, 촉매층 도료의 도공성을 향상시켜, 촉매층의 전사를 용이하게 할 수 있다.

고분자 전해질막에 촉매층 도료를 도공하는 경우, 고분자 전해질막의 임계표면장력은, 도료중의 분산매의 표면장력의 1.2배 이상인 것이 바람직하다. 전사 시트에 도료를 도공하여 촉매층을 형성하고, 이것을 고분자 전해질막에 전사할 경우, 촉매층의 전사는, 전사 시트의 임계표면장력이 낮은 쪽이 용이해진다. 그러나, 도료의 도공성이 좋아진다고 해서, 전사 시트의 임계표면장력이 높을수록 좋다는 것은 아니다. 따라서, 전사 시트의 임계표면장력은, 도료중의 분산매의 표면장력의 1.1배 이상인 것이 바람직하다.

이하, 본 발명의 실시예를 설명한다.

실시예 1

먼저, 비표면적이 68m²/g, DBP흡유량이 175ml/100g 인 제 1 탄소입자 아세틸렌블랙(덴키카가쿠공업(주)제 덴카블랙)에, 백금촉매를 40%의 중량비로 담지시켰다. 이 촉매입자를 초산부틸에 분산시켜 분산액을 얻었다. 이 분산액과, 고분자 전해질의 알콜분산액(아사히가라스(주)제의 상품명 "9%FSS용액")을 중량비 1:1.15의 비율로 혼합하여, 고분자 전해질의 콜로이드를 생성시킴과 동시에, 상기 콜로이드를 상기 탄소입자에 흡착시킨 혼합액을 얻었다.

한편, 비표면적이 800m²/g, DBP흡유량이 360ml/100g인 제 2 탄소입자케첸블랙(케첸블랙 인터내셔널사제 케첸블랙 EC)에, 백금촉매를 50%의 중량비로 담지시켰다. 이 촉매입자를, 고분자 전해질의 알콜분산액(아사히가라스(주)제의 상품명 "9%FSS용액")에 분산시켜 분산액을 얻었다. 이 때, 촉매입자의 발화방지를 위해서, 사전에 물을 가하여, 촉매입자를 적신 쪽이 좋다.

상기의 혼합액과 분산액을 중량비 1:2의 비율로 혼합하여 촉매층 도료를 얻었다.

다음에, 촉매층 도료를 가스확산층 카본페이퍼(도오레(주)제 카본페이퍼 TGPH-060)의 한쪽 면에 Pt량이 0.3mg/cm²의 비율이 되도록 도포하여 전극을 제작하였다. 이렇게 해서 얻은 한 쌍의 전극으로 그 촉매층을 안쪽으로 하여 고분자 전해질막(듀폰사제 나피온112막)을 끼워, 온도 150°C, 압력 4Mpa/cm²로 가압하여 3자를 일체로 접합하여, 막-전극접합체를 얻었다. 이 막-전극접합체를 사용하여 전지 A를 조립하였다.

실시예 2

실시예 1과 같은 촉매층 도료를 고분자 전해질막(듀폰사제 나피온112막)의 양면에 도포하여 막-촉매층 접합체를 형성하였다. 이어서, 이 막-촉매층 접합체의 양면에 가스확산층 카본페이퍼(도오레(주)제 카본 페이퍼TGPH-060)를 온도 150°C, 압력4MPa/cm²으로 가압하여 일체로 접합하여 막-전극접합체를 형성한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전지 B를 조립하였다.

실시예 3

실시예 1과 같은 촉매층 도료를 폴리프로필렌으로 이루어지는 전사 필름의 표면에 도포하여 촉매층을 형성하였다. 이 촉매층을 고분자 전해질막(제팬고어텍스사제 고어선택트막)의 양면에 각각 온도 130°C, 압력 2MPa/cm²로 전사하여 막-촉매층 접합체를 형성하였다. 이 막-촉매층 접합체의 촉매층에 각각 가스확산층 카본페이퍼(도오레(주)제 카본페이퍼 TGPH-060)를 가압에 의해 일체로 접합하였다. 이렇게 해서 막-전극접합체를 형성하여, 전지 C를 조립하였다.

실시예 4

제 2 탄소입자로서 비표면적이 1270m²/g, DBP흡유량이 495ml/100g의 케첸블랙 (케첸블랙인터내셔널사제 케첸블랙 EC600JD)을 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 막-전극 접합체를 형성하여, 전지 D를 조립하였다.

실시예 5

제 1 탄소입자에 비표면적이 254m²/g, DBP 흡유량이 174ml/100g의 탄소입자(카보트사제 발칸XC-72)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 막-전극 접합체를 형성하여, 전지 E를 조립하였다.

비교예 1

실시예 1의 제 1 탄소입자를 포함하는 혼합액만으로 촉매층 도료를 조제한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 막-전극 접합체를 형성하여, 전지 X를 조립하였다.

비교예 2

실시예 1의 제 2 탄소입자를 포함하는 분산액만으로 촉매층 도료를 조제한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 막-전극 접합체를 형성하여, 전지 Y를 조립하였다.

이상의 실시예 1~5의 전지 A~E 및 비교예의 전지 X, Y에 대하여 전류-전압특성을 평가하였다. 각 전지는, 도 2에 나타난 바와 같이, 고분자 전해질막(11), 그 한쪽 면에 접합된 연료극(9), 및 전해질막(11)의 다른 쪽 면에 접합된 공기극(10)으로 이루어지는 막-전극접합체로 이루어진다. 연료극에는 70°C의 노점이 되도록 가습·가온한 수소가스를, 산화제극에는 60°C의 노점이 되도록 가습·가온한 공기를 각각 공급하였다. 그리고, 전지온도를 75°C로 유지하여, 수소이용율 70%, 공기이용율 40%로 가동시켰다.

도 9에, 각 전지의 전류-전압특성을 각각 나타내었다. 본 발명에 의한 전지 A~E는, 전류밀도 700mA/cm²에 있어서, 각각 전지전압 0.645V, 0.707V, 0.668V, 0.698V, 0.654V를 나타내었다.

한편, 비교예의 전지 X 및 Y는, 전류밀도 700mA/cm²에 있어서, 각각 전지전압 0.347V, 0.284V를 나타내었다.

상기 각 전지의 분극시험의 결과로부터, 본 발명에 의한 전지는, 어느 것이나 비교예의 전지보다도 높은 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

상기한 바와 같이, 고분자 전해질의 콜로이드입자를 제 1 탄소입자(비표면적 30~400m²/g)에 흡착시키고, 콜로이드입자로 하고 있지 않은 고분자 전해질을 제 2 탄소입자(비표면적 400~1600m²/g)에 흡착시킴으로써, 반응활성면적이 큰 고성능인 전극이 실현되었다.

도 10에, 각 전지의 연료극에, 상기의 수소 대신에, 액체연료의 대표예로서 2mol/l의 메탄올수용액을 온도 60°C에서 공급한 경우의 직접형 메탄올연료전지로서의 전압-전류특성을 각각 나타내었다. 본 발명에 의한 전지 A~E는, 전류밀도 200mA/cm²에 있어서, 각각 전지전압 0.595V, 0.644V, 0.608V, 0.631V, 0.574V를 나타내었다. 한편, 비교예의 전지 X 및 Y는, 전류밀도 200mA/cm²에 있어서, 각각 전지전압 0.289V, 0.334V를 나타내었다.

상기 각 전지의 분극시험의 결과로부터, 본 발명에 의한 전지는, 어느 것이나 직접형 메탄올연료전지로서도, 비교예의 전지보다도 높은 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

상기의 실시예에서는, 고분자 전해질의 첨가량은, 양극 모두 겉보기 전극면적당 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하였는데, $0.1 \sim 3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위에서는 동등한 특성을 얻을 수 있었다. 또한, 백금의 첨가량은, 마찬가지로 전극면적당의 중량으로 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하였다.

실시예 6

우선, 비표면적이 $800\text{m}^2/\text{g}$, DBP흡유량이 $360\text{ml}/100\text{g}$ 인 탄소입자케첸블랙(케첸블랙 인터내셔널사제 케첸블랙EC)에, 백금촉매를 50%의 중량비로 담지시켰다. 이어서, 고분자 전해질의 알콜분산액(아사히가라스(주)제의 상품명 "9%FSS용액")을 에탄올로 희석하고 고분자 전해질의 농도를 0.1중량%로 하였다. 이 희석액에, 그 2.90중량배의 초산부틸을 혼합하였다. 이 때의 혼합용매의 유전율의 평균이 10이 되도록 하였다. 이 혼합용매속의 고분자 전해질의 콜로이드의 평균입자경을 광산란광도계(오오쓰카전자(주)제 다이내믹 광산란광도계 DLS - 700)로 측정하면 32nm 이었다.

다음에, 이 혼합액에, 상기의 촉매담지탄소입자를 분산, 혼합하여, 상기 고분자 전해질의 콜로이드를 상기 탄소입자에 흡착시켰다.

한편, 비표면적이 $68\text{m}^2/\text{g}$, DBP흡유량이 $175\text{ml}/100\text{g}$ 인 탄소입자 아세틸렌블랙(덴키화학공업(주)제 덴카블랙)에, 백금촉매를 40%의 중량비로 담지시켰다. 이 촉매담지탄소입자를, 고분자 전해질의 알콜분산액(아사히가라스(주)제의 상품명 "9%FSS용액")에 분산시켰다. 이 때, 촉매입자의 발화방지를 위해서, 사전에 물을 가하여, 촉매입자를 적신 쪽이 좋다.

상기의 고분자 전해질의 콜로이드를 흡착한 탄소입자를 포함한 혼합액과 상기의 분산액을 중량비 1:2의 비율로 혼합하여 촉매층 도료를 얻었다. 이 촉매층 도료를 고분자 전해질막(듀폰사제 나피온 112막)의 양면에 도포하여 막 - 촉매층 접합체를 형성하였다. 이어서, 이 막 - 촉매층 접합체의 양면에 가스확산층 카본 페이퍼(도오레(주)제 카본 페이퍼TGP H - 060)를 온도 150°C , 압력 $4\text{MPa}/\text{cm}^2$ 으로 가압하여 일체로 접합하여 막 - 전극접합체를 형성하였다. 이 막 - 전극접합체를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전지 P를 조립하였다.

이 전지 P에 실시예 1과 같은 조건으로 수소 및 산소를 공급하여 전류 - 전압특성을 측정하였다. 그 결과, 전류밀도 $700\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 있어서, 전지전압 0.735V 를 나타내었다. 또한, 직접형 메탄올 연료전지로서의 전류밀도 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 있어서의 전지전압은 0.690V 를 나타내었다.

상기한 바와 같이, 고분자 전해질을 분산한 제 1 용매에, 제 1 용매와는 다른 유전율을 가진 제 2 용매를 혼합하여 고분자 전해질의 콜로이드를 작성할 때에, 제 1 용매중의 고분자 전해질의 농도 및 혼합된 용매의 유전율을 조제하여, 고분자 전해질의 콜로이드의 입경을 더욱 작게 하고, 더욱이 보다 비표면적이 큰($400 \sim 1600\text{m}^2/\text{g}$) 탄소입자에 흡착시킴으로써, 반응활성면적이 큰 고성능의 전극이 실현되었다.

실시예 7

본 실시예에서는, 탄소입자에 흡착시키는 고분자 전해질의 입경을 조제하는 예를 설명한다.

먼저, 고분자 전해질의 분산액으로서, 고분자 전해질의 농도 9중량%의 에탄올분산액(아사히가라스(주)제: 프리미엄) 또는 이것을 에탄올로 희석한 것을 준비하였다. 이 분산액에, 이것과는 유전율이 다른 제 2 용매를 혼합하였다. 이 혼합액중에 있어서의 고분자 전해질의 평균입자경을 광산란광도계(오오쓰카전자(주)제 다이내믹광산란광도계 DLS - 700)를 사용하여 측정하였다. 최초의 에탄올분산액속의 고분자 전해질의 농도, 그 분산액에 가한 제 2 용매, 얻어진 혼합용매의 유전율, 및 혼합용매속에 생성한 고분자 전해질입자의 평균입자크를 정리하여 표 1에 나타낸다. 제 2 용매의 양은, 에탄올에 대한 중량비로 나타내었다.

표 1

[표 1]

No.	고분자전해질의 에탄올분산액의농도(wt %)	가해진 제 2 용매(에탄올에 대한 중량 비)	혼합용매의 유전율	고분자전해질의 평균입자경(nm)
1	0.1	초산부틸(2.90)	10	32
2	5	초산부틸(2.76)	10	200
3	0.1	물(4.50)	70	30
4	5	물(4.30)	70	195
5	9	-	24.5	300
6	9	초산부틸(2.65)	10	250
7	9	물(4.15)	70	250

표 1에서 명백하듯이, 제 2 용매를 가하기 전의 고분자 전해질의 농도, 및 제 2 용매를 조제함으로써, 고분자 전해질의 입자지름을 조제할 수 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 해서 조제된 분산액을 사용함으로써, 원하는 입자지름의 고분자 전해질을 탄소입자에 흡착시킬 수 있다.

실시에 8

본 실시예에서는, 촉매층 도료의 조제과정에서, 도료중의 촉매를 담지한 탄소입자의 입도 분포를 조제하는 분산방법, 및 분산된 탄소입자의 메디언지름과 그 도료로 형성되는 촉매층의 광택도의 관계에 대하여 설명한다.

이하의 각종 방법으로 탄소입자의 메디언지름을 조제한 도료를 작성하여, 이것을 전사 시트상에 도공하여 촉매층을 형성하고, 그 광택도를 측정하였다.

1) 비표면적이 800m²/g, DBP흡유량이 360ml/100g인 탄소입자(케첸블랙 · 인터내셔널사제 퍼너스 블랙, 상품명 " 케첸블랙EC")에, 백금촉매를 50%의 중량비로 담지시켰다. 이 촉매입자 10g에, 물 35g 및 수소이온전도성 고분자 전해질의 알콜분산액(아사히가라스(주)제, 상품명 " 9%FFS") 59g을 혼합하여, 이것을 비드 밀 분산기(독일, GETZMA NN사제: Dispermat SL - C12Z)를 사용하여 분산 처리하여, 도료 - 1를 작성하였다. 이 도료 - 1을, 폴리프로필렌필름(도오레(주)제: 트레판 50 - 2500)상에, 콤퍼 코터를 사용하여 도공하고, 건조하여 촉매층을 작성하였다.

2) 상기 1)의 비드 밀 분산기 대신에, 스텔러와 초음파 호모지나이저(일본정기제:US600T)를 사용한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 도료 - 2를 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다.

3) 백금과 루테튬을 수소중에, 800°C에서 30분간 합금화처리를 하였다. 이 합금을 탄소입자에 50%의 중량비로 담지시켰다. 이 합금촉매를 사용한 것 외에는 상기 1)과 같이 하여 도료 - 3을 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다.

4) 상기 2)의 백금촉매 대신에, 3)과 같은 백금 - 루테튬 합금촉매를 사용한 것 외에는 상기 2)와 마찬가지로 하여 도료 4)를 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다.

5) 상기 3)의 합금을 담지한 탄소입자를 친수처리하고, 그 후에 고분자 전해질의 분산액 및 물과 혼합하였다. 이 친수 처리를 한 것 외에는 상기 1)과 마찬가지로 하여 도료 - 5를 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다. 친수처리 는 다음과 같이 하여 실시하였다. 먼저, 합금을 담지한 탄소입자 10g을 과산화수소수속에 침지하여, 천천히 30분간 교 반하였다. 이어서, 상기 탄소입자를 여과하여, 증류수로 세정한 후, 실온에서 건조시켜, 분쇄기로 충분히 가늘게 분쇄하였다. 탄소입자에 가하는 산화제의 양은 탄소입자의 10 ~ 20배가 적당하였다.

6) 상기 3)의 합금을 담지한 탄소입자를 친수처리하여, 그 후에 고분자 전해질의 분산액 및 물과 혼합하였다. 이 친수 처리를 한 것 외에는 상기 2)와 마찬가지로 하여 도료 - 6을 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다.

7) 비드 밀 분산기에 의한 분산 처리 대신에, 스텔러에 의한 교반을 한 것 외에는 상기 1)과 마찬가지로 하여 도료 - 7를 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다.

8) 비드 밀 분산기에 의한 분산 처리 대신에, 스텔러에 의한 교반을 한 것 외에는 상기 3)과 같이 하여 도료 - 8을 작성하고, 이것을 도공하여 촉매층을 작성하였다.

상기의 각 도료를, 도료의 분산매와 같은 조성의 물 - 에탄올혼합용매속에 분산시켜, 입도분포측정기(니키소(주)제, MICROTRAC - HRA)를 사용하여, 촉매담지탄소입자의 입경을 측정하였다. 또한, 폴리프로필렌필름상에 형성된 각 촉매층의 광택도를 광택도계(일본전색공업(주)제 PG - 1M)를 사용하여 JIS - Z8741평가법에 의해 측정하였다. 이들 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[표 2]

도료	촉매담지탄소입자의 메디안지름(μm)	촉매층의 광택도(%)
1	0.15 0.73	73 91
2	1.8 2.6	22 30
3	10.1 12.3	1 8
4	6.8 7.4	5 13
5	0.2 1.3	54 87
6	1.1 1.8	21 38
7	9.8 13.7	1 10
8	10.6 11.2	1 9

스텔러만의 교반을 행한 도료 - 7의 백금담지탄소입자가 9.8 13.7 μm 의 메디안지름을 나타낸 데 대하여, 초음파 호모지나이저에 의한 분산을 행한 도료 - 2에서는 탄소입자가 1.8 2.6 μm 로 분산되고, 비드 밀에 의한 교반을 행한 도료 - 1에서는, 더욱 0.15 0.73 μm 의 서브마이크론 레벨의 분산효과를 얻을 수 있었다.

그러나, 백금 - 루테늄합금촉매를 사용한 도료는, 스텔러만의 교반을 행한 도료 - 8에서는 탄소입자가 10.6 11.2 μm 의 메디안지름을 나타낸 데 대하여, 초음파 호모지나이저에 의한 분산을 한 도료 - 4에서는 6.8 7.4 μm 이 되어, 백금촉매를 사용한 것 정도의 효과를 얻을 수 없었다. 또한, 비드 밀에 의한 교반을 행한 합금촉매도료 - 3에서는 10.1 12.3 μm 이 되어, 역으로 응집하여 버리는 결과가 되었다. 이 합금촉매도료 - 3를 잘 관찰하면, 입자표면에는 서브마이크론 레벨의 미립자가 관찰되고 있어, 일단 서브마이크론 레벨로 분쇄된 입자가 재응집을 일으키고 있는 것으로 생각된다.

다음에, 친수처리를 행한 합금촉매를 초음파 호모지나이저에 의해 분산한 도료 - 6에서는 1.1 1.8 μm 이 되었다. 또한, 마찬가지로 친수처리한 합금촉매를 비드 밀 분산한 도료 - 5에서는 0.2 1.3 μm 이 되었다. 어느 쪽의 결과도 친수처리한 촉매입자의 메디안지름이 작아졌기 때문에, 합금촉매를 친수처리함으로써, 재응집이 억제되었다고 생각된다.

호모지나이저 분산을 행한 도료 - 2로부터 형성된 백금촉매층은, 22 30%의 광택도를 나타낸 데 비하여, 비드 밀 분산을 행한 도료 - 1로 형성된 백금촉매층은, 73 91%이었다. 초음파 호모지나이저보다 비드 밀 쪽이 분산효과가 높고, 높은 광택도를 얻을 수 있다고 생각된다. 단, 재응집이 확인된 도료 - 3 및 도료 - 4를 사용한 합금촉매층은, 광택도가 각각 1 8% 및 5 13%로 작아졌다. 이것은, 재응집에 의해 합금촉매입자가 확대하여, 촉매층의 도공표면이 거칠게 되어, 빛이 산란한 결과라고 생각된다. 친수처리를 행한 합금촉매를 초음파 호모지나이저로 분산한 도료 - 6로 형성한 합금촉매층의 광택도는 21 38%을 나타내고, 비드 밀 분산을 행한 도료 - 5에 의한 합금촉매층은 54 87%의 값을 나타내었다. 친수처리에 의해, 도료속의 입자가 작아졌기 때문에 광택도가 증가하였다. 그 중에서도, 비드 밀의 효과가 크고, 높은 광택도를 얻을 수 있어, 매우 치밀하고 평활한 도포막을 얻을 수 있었다.

이상에서는, 폴리프로필렌 필름상에 도공한 촉매층에 대하여 설명하였지만, 고분자 전해질막상에 도공한 경우나, 고분자 전해질막상에 전사하여 형성한 촉매층에 있어서도 같은 결과를 얻을 수 있다.

이어서, 상기의 도료 - 1 내지 6을 카본 페이퍼에 촉매금속량이 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 도포하여 형성한 한 쌍의 전극을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 공기 - 수소연료전지를 조립하였다. 이들 전지의 전류 - 전압특성의 비교를 도 11에 나타낸다. 또한, 상기와 같은 직접형 메탄올연료전지로서의 전류 - 전압특성을 도 12에 나타낸다.

이들 도면으로부터 명백하듯이, 촉매의 메디언지름이 작고, 표면광택도가 높은 촉매층을 주는 도료 - 1, 2, 5 및 6을 사용한 전지 - 1, 2, 5 및 6의 방전특성은, 높은 값을 나타내었다. 그 중에서도, 촉매가 서브 마이크론 레벨의 메디언지름 $0.15 \sim 0.73\mu\text{m}$ 을 나타내고, 촉매층의 광택도가 73 ~ 91%이었던 전지 - 1의 특성은 가장 높고, 이어서, 촉매가 $1\mu\text{m}$ 레벨의 메디언지름 $0.2 \sim 1.3\mu\text{m}$ 을 나타내고, 촉매층의 광택도가 54 ~ 87%이었던 전지 - 5의 특성이 좋은 결과를 나타내었다. 다음에, 비드 밀 분산은 하지 않았지만, 초음파분산에 의해, 촉매의 메디언지름이 $1 \sim 3\mu\text{m}$ 의 범위로, 촉매층의 광택도가 21 ~ 38%이었던 전지 - 6 및 2가 양호한 특성을 나타내었다.

이상과 같이, 촉매의 메디언지름과 촉매층의 광택도의 전지특성에의 영향은 크고, 잉크의 분산성이 좋고, 치밀하고 평활한 광택도가 높은 촉매층을 실현함으로써 높은 전지특성을 얻을 수 있다. 도 11 및 도 12에는, 1종의 탄소입자만을 사용하였지만, 본 발명에 따라서, 2종 이상의 탄소입자를 사용하면, 보다 좋은 성능을 얻을 수 있는 것은 분명하다.

산업상 이용 가능성

이상과 같이 본 발명에 의하면, 연료 또는 산화제가스의 공급로가 되는 탄소입자의 빈 구멍이 형성하는 가스 채널과, 물을 함유한 고체고분자 전해질이 형성하는 프로톤 채널과, 탄소입자 상호가 접촉하여 형성하는 전자 채널의 3개의 채널이 전극의 촉매층 내부의 극근방에 형성되어, 반응면적이 증대한다. 따라서, 수소 및 산소가스의 공급과, 프로톤 및 전자의 전달이 부드럽고 또한 광범위하게 이루어져, 보다 높은 방전성능을 발휘하는 고체고분자 전해질형 연료전지를 제공할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

수소이온전도성 고분자 전해질막, 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질막을 끼운 촉매층 및 상기 촉매층에 접촉한 가스확산층을 가진 한 쌍의 전극을 구비하고, 적어도 한쪽 전극의 촉매층이, 귀금속촉매를 담지한 탄소입자를 포함하고, 상기 탄소입자가 서로 다른 분산상태의 수소이온전도성 고분자 전해질을 흡착한 적어도 2종의 탄소입자로 구성된 고분자 전해질형 연료전지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 적어도 2종의 탄소입자가, 비표면적 또는 DBP흡유량이 서로 다른 고분자 전해질형 연료전지.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 수소이온전도성 고분자 전해질의 입경이, 광산란광도계로 측정한 값으로 $30 \sim 200\text{nm}$ 인 고분자 전해질형 연료전지.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 적어도 2종의 탄소입자가, 비표면적 $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 제 1 탄소입자 및 비표면적 $400 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 제 2 탄소입자를 포함하고, 제 1 및 제 2 탄소입자에 흡착된 수소이온전도성 고분자 전해질의 입경이, 광산란 광도계로 측정한 값으로, 각각 $30 \sim 200 \text{ nm}$ 및 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 인 고분자 전해질형 연료전지.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 적어도 한쪽의 전극의 촉매층의 표면의 85° 광택도가, JIS - Z8741평가법으로 20%이상인 고분자 전해질형 연료전지.

청구항 6.

(i) 고분자 전해질을 분산한 제 1 분산액중에 있어서 촉매를 담지한 제 1 탄소입자에 상기 고분자 전해질을 흡착시키는 공정,

(ii) 고분자 전해질을 분산한 제 2 분산액중에 있어서 촉매를 담지한 제 2 탄소입자에 상기 고분자 전해질을 흡착시키는 공정,

(iii) 제 1 및 제 2 분산액을 혼합하여 촉매층 도료를 조제하는 공정, 및 (iv) 상기 촉매층 도료로 촉매층을 형성하는 공정을 가지며,

(v) 제 1 및 제 2 분산액의 적어도 한쪽에 있어서, 상기 탄소입자에 고분자 전해질을 흡착시키기에 앞서 상기 고분자 전해질을 분산한 제 1 용매에, 이것과는 다른 유전율을 가진 제 2 용매를 혼합하여 상기 고분자 전해질의 입경을 조절하는 공정을 가진 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 제 1 분산액의 용매가 알콜과 수산기를 가지지 않은 제 2 용매와의 혼합물이고, 상기 고분자 전해질의 입경을 조절하는 공정이 고분자 전해질의 알콜분산과, 제 1 탄소입자를 분산한 상기 제 2 용매를 혼합함으로써 이루어지는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서, 상기 (iv)의 공정이, 상기 촉매층 도료를 가스확산층의 한쪽 면에 도포하여 촉매층을 형성하고, 이에 따라 전극을 제작하는 공정으로서, 또한, 얻어진 전극을 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 가압에 의해 접합하여 일체화하는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서, 상기 (iv)의 공정이, 상기 촉매층 도료를 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 도포하여 촉매층을 형성하여, 이에 따라 막 - 촉매층 접합체를 형성하는 공정으로서, 또한 상기 막 - 촉매층 접합체의 촉매층측에 가스확산층을 가압에 의해 접합하여 일체화하는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 10.

제 6 항에 있어서, 상기 (iv)의 공정이, 상기 촉매층 도료를 전사 필름에 도포하여 촉매층을 형성하는 공정과, 상기 촉매층을 고분자 전해질막의 적어도 한쪽 면에 전사하여 막 - 촉매층 접합체를 형성하는 공정으로서, 또한 상기 막 - 촉매층 접합체의 촉매층측에 가스확산층을 가압에 의해 접합하여 일체화하는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 11.

제 6 항에 있어서, 상기 촉매층 도료속의 촉매담지탄소입자의 입도 분포를 메디언지름 0.1 ~ 3 μ m의 범위로 분산시키는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 12.

제 6 항에 있어서, 촉매를 담지한 탄소입자를 상기 고분자 전해질을 흡착시키기 전에 친수처리하는 공정을 가진 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

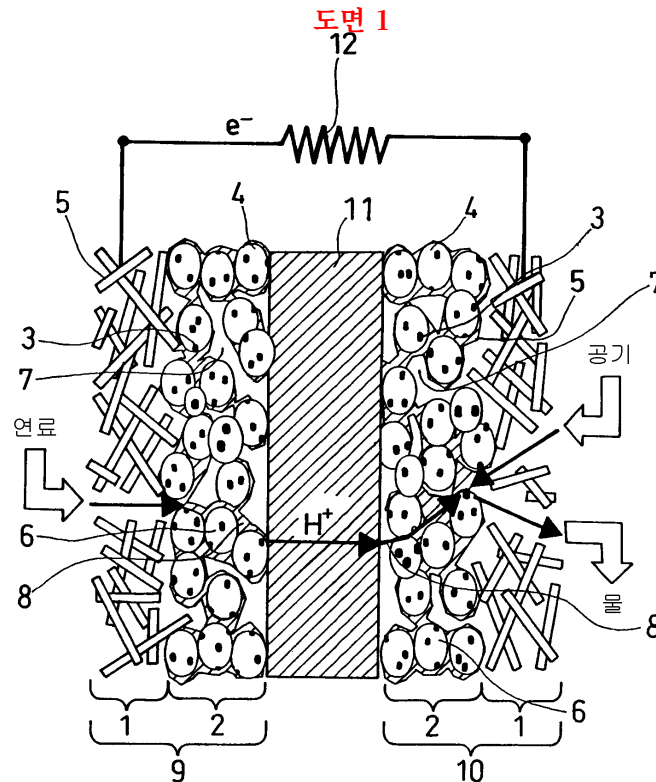
청구항 13.

제 9 항에 있어서, 상기 촉매층 도료의 분산매의 표면장력이, 상기 고분자 전해질막의 임계표면장력보다도 작은 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

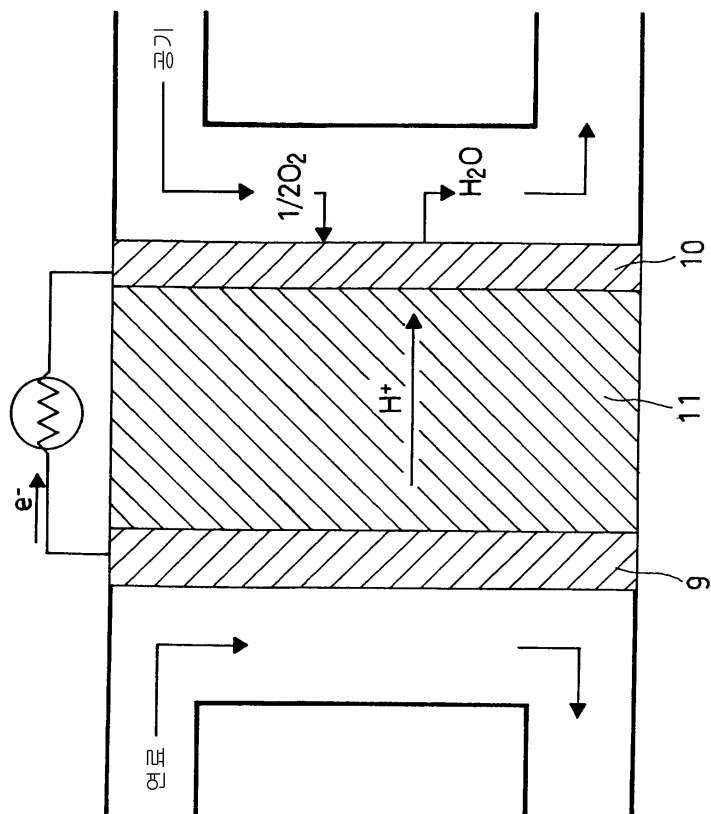
청구항 14.

제 10 항에 있어서, 상기 촉매층 도료의 분산매의 표면장력이, 상기전사 필름의 임계표면장력보다도 작은 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

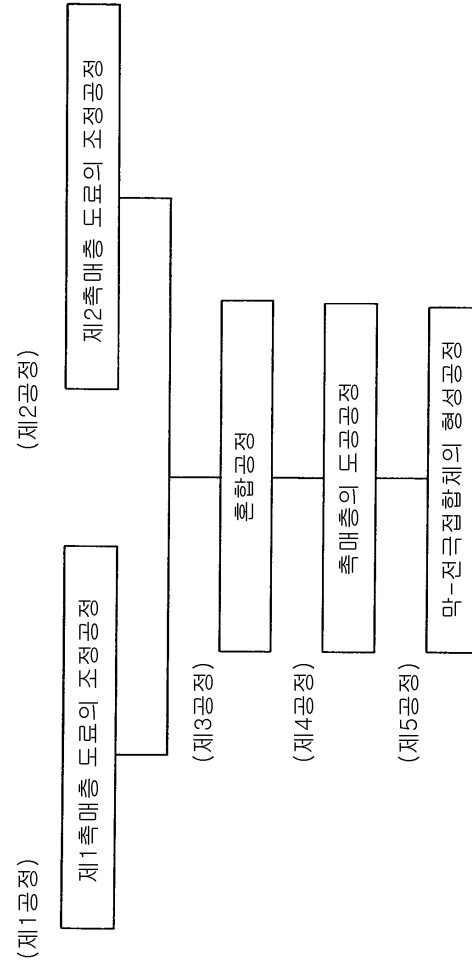
도면



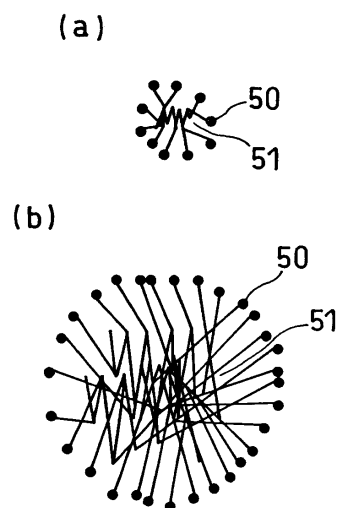
도면 2



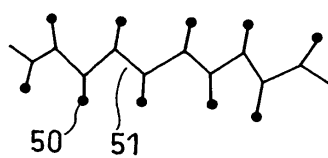
도면 3



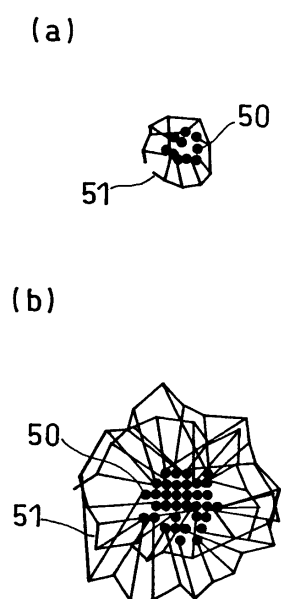
도면 4



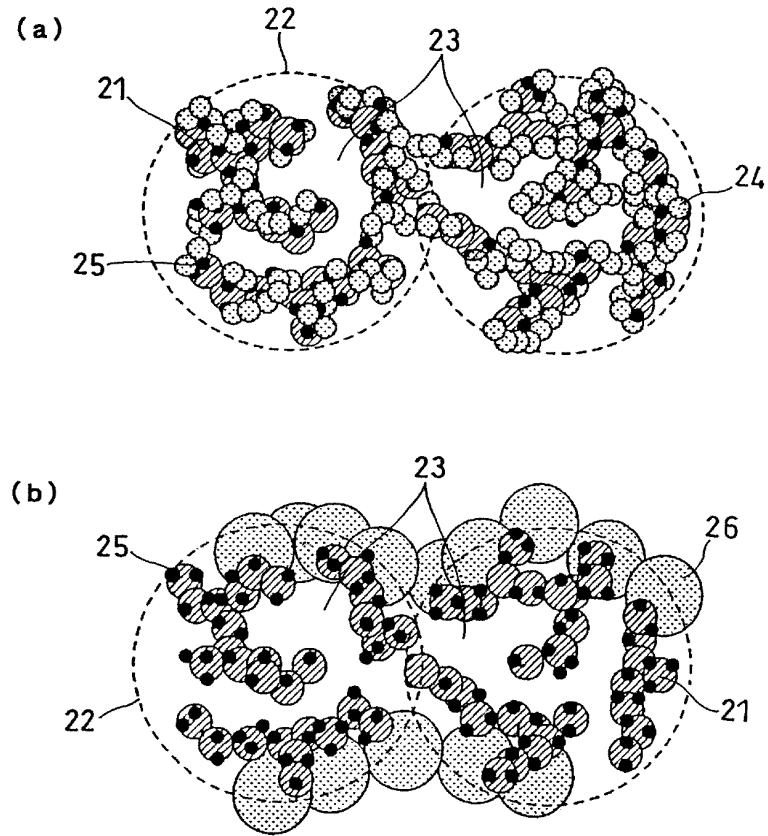
도면 5



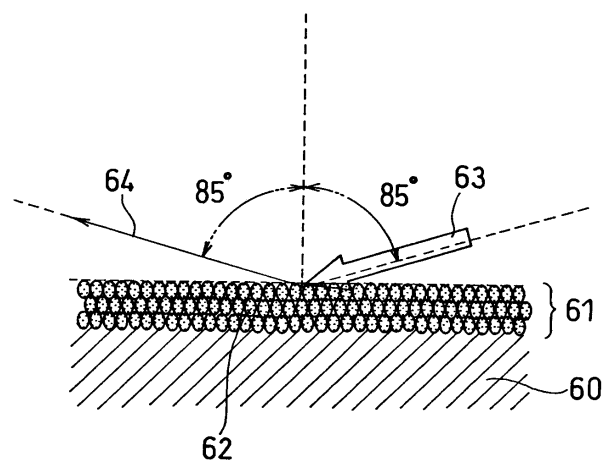
도면 6



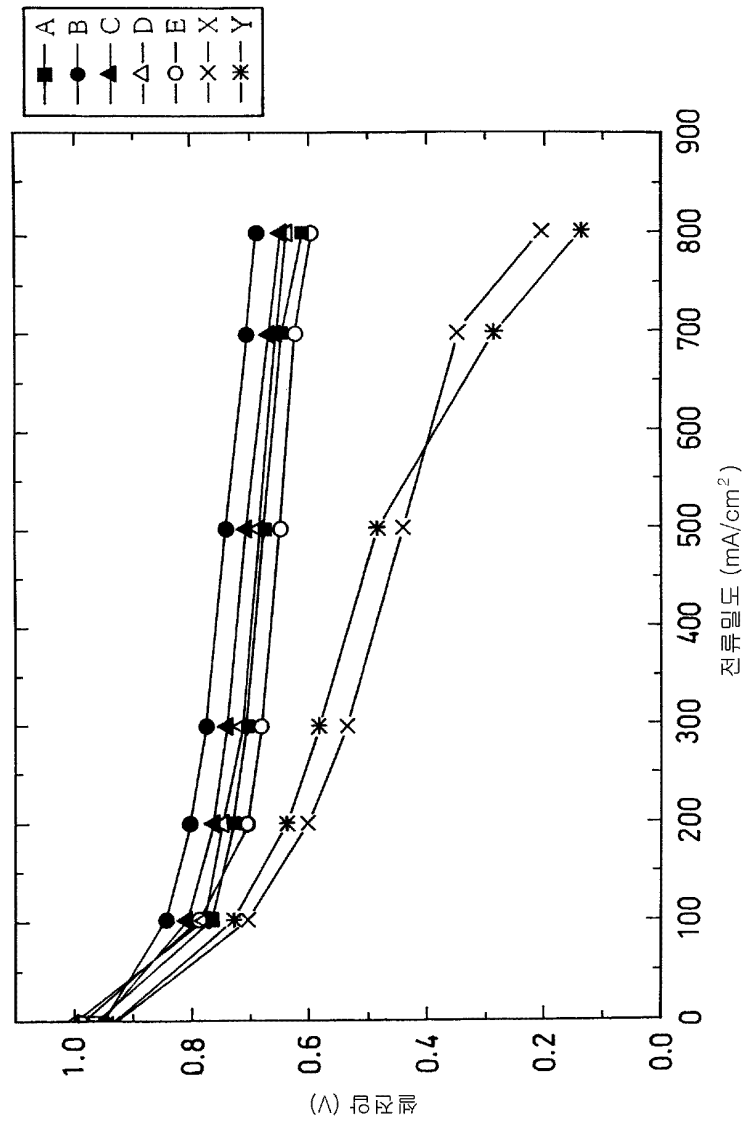
도면 7



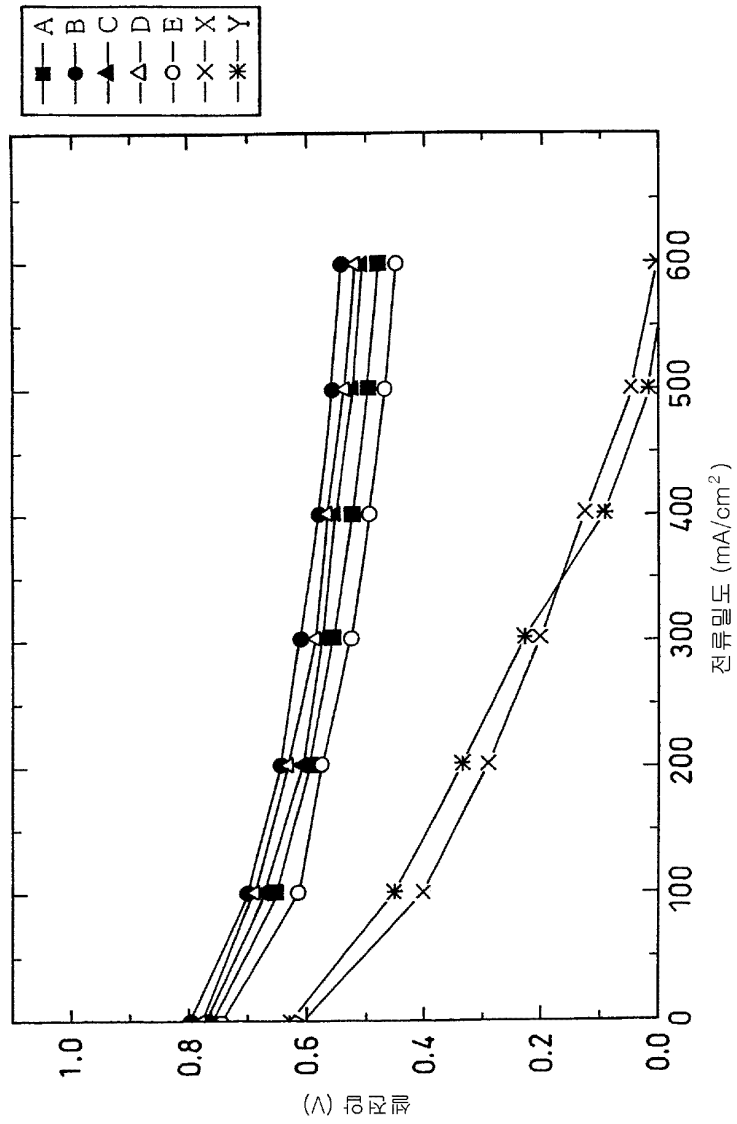
도면 8



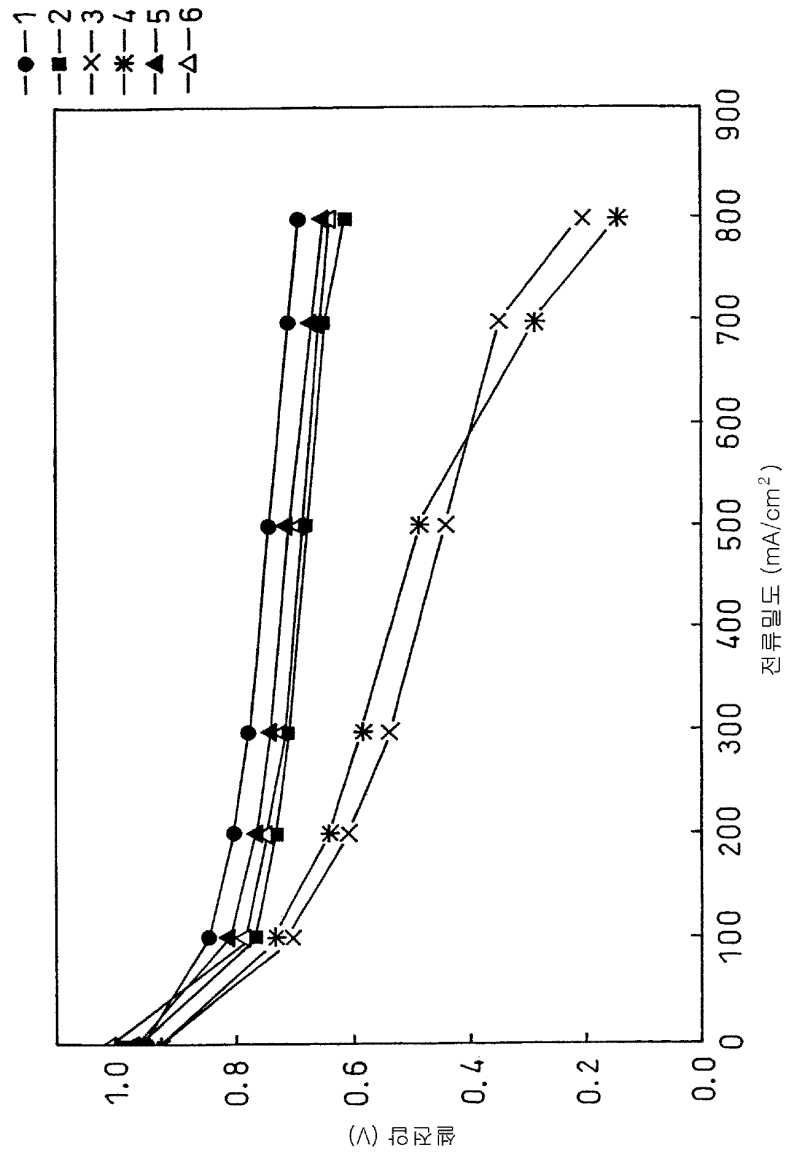
도면 9



도면 10



도면 11



도면 12

