

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7630009号
(P7630009)

(45)発行日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(24)登録日 令和7年2月5日(2025.2.5)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	H 0 1 M 4/86	B
H 0 1 M 4/88 (2006.01)	H 0 1 M 4/86	M
H 0 1 M 4/90 (2006.01)	H 0 1 M 4/88	C
H 0 1 M 4/92 (2006.01)	H 0 1 M 4/88	K
H 0 1 M 4/96 (2006.01)	H 0 1 M 4/90	M
請求項の数 20 (全22頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-557765(P2023-557765)	(73)特許権者	518215493 コーロン インダストリーズ インク 大韓民国 07793 ソウル ガンソグ マゴクドンロ 110 (マゴクドン コーロン ワン アンド オンリー タワー)
(86)(22)出願日	令和4年2月15日(2022.2.15)	(74)代理人	100083138 弁理士 相田 伸二
(65)公表番号	特表2024-510335(P2024-510335 A)	(74)代理人	100189625 弁理士 鄭 元基
(43)公表日	令和6年3月6日(2024.3.6)	(74)代理人	100196139 弁理士 相田 京子
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/095030	(74)代理人	100199004 弁理士 服部 洋
(87)国際公開番号	WO2022/216138	(72)発明者	キム ジョンホ 大韓民国 07793 ソウル ガンソグ
(87)国際公開日	令和4年10月13日(2022.10.13)		最終頁に続く
審査請求日	令和5年9月20日(2023.9.20)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0045038		
(32)優先日	令和3年4月7日(2021.4.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 燃料電池用触媒層、その製造方法、膜 - 電極アセンブリ、その製造方法及び燃料電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 複合体及び第 2 複合体を含む燃料電池用触媒層であって、
前記第 1 複合体は、
担体と、
前記担体に担持された金属粒子を含む触媒と、
前記触媒の表面上にコーティングされた第 1 アイオノマーと、
を含み、
前記第 2 複合体は、
放熱素材(ただし、炭素からなる粒子を除く)と、
第 2 アイオノマーと、
を含み、
前記第 2 アイオノマーは、前記触媒の表面上にコーティングされておらず、
前記第 1 アイオノマーと前記第 2 アイオノマーは互いに同一又は異なり、
前記放熱素材は、燃料電池の運転時に膜 - 電極接合体の内部で発生する熱を効率的に放出する、燃料電池用触媒層。

【請求項 2】

前記第 1 アイオノマーと前記第 2 アイオノマーは互いに異なる、
請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層。

【請求項 3】

前記第 1 アイオノマーの当量及び前記第 2 アイオノマーの当量は、それぞれ独立して 600 ~ 1100 g / eq であり、

前記第 1 アイオノマーの当量と前記第 2 アイオノマーの当量は互いに異なる、
請求項 2 に記載の燃料電池用触媒層。

【請求項 4】

前記第 1 アイオノマー及び前記第 2 アイオノマーのいずれか一つはフッ素系アイオノマーであり、もう一つは炭化水素系アイオノマーである、

請求項 2 に記載の燃料電池用触媒層。

【請求項 5】

前記第 1 アイオノマーは第 1 炭化水素系アイオノマーであり、

前記第 2 アイオノマーは前記第 1 炭化水素系アイオノマーと異なる第 2 炭化水素系アイオノマーである、

請求項 2 に記載の燃料電池用触媒層。

10

【請求項 6】

前記第 1 アイオノマーは第 1 フッ素系アイオノマーであり、

前記第 2 アイオノマーは前記第 1 フッ素系アイオノマーと異なる第 2 フッ素系アイオノマーである、

請求項 2 に記載の燃料電池用触媒層。

【請求項 7】

前記放熱素材は、

金属ナノ粒子、セラミックナノ粒子、超高分子量ポリエチレン、ポリアセチレン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された一つである、

請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層。

20

【請求項 8】

前記担体は、

炭素系担体、多孔性無機酸化物、ゼオライト、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された一つである、請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層。

【請求項 9】

前記金属粒子は、

白金、白金系合金、非白金系金属、及び非白金系合金からなる群から選択された一つである、

請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層。

30

【請求項 10】

機能性添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層。

【請求項 11】

前記機能性添加剤は、

ラジカルスカベンジャ (Radical scavenger)、ガスバリア (Gas barrier) 粒子、親水性無機添加剤、酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction; OER) 触媒、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された少なくとも一つである、

請求項 10 に記載の燃料電池用触媒層。

40

【請求項 12】

請求項 1 に記載の燃料電池用触媒層を製造する方法であって、

(S1) 第 1 アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液を均質混合し、これらを分散させて第 1 均質混合物を製造するステップ、及び

(S2) 前記第 1 均質混合物に、放熱素材と第 2 アイオノマー溶液とが混合された第 2 均質混合物を添加し、これらを分散させて、コーディング組成物を製造するステップを含む、燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項 13】

前記 (S1) ステップ及び前記 (S2) ステップの間に、

50

前記第 1 均質混合物を 80 ~ 100 で 8 ~ 10 時間乾燥した後、乾燥された前記第 1 均質混合物を 100 ~ 120 で 2 ~ 4 時間熱処理するステップをさらに含む、請求項 12 に記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項 14】

前記放熱素材は、前記第 2 均質混合物の全重量を基準に、1 ~ 51 重量%で含まれる、請求項 12 に記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項 15】

高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の少なくとも一面上に配置された請求項 1 による燃料電池用触媒層と、を含む膜 - 電極アセンブリ。

10

【請求項 16】

前記燃料電池用触媒層は、前記高分子電解質膜と接する第 1 セグメントと、前記第 1 セグメント上に配置された第 2 セグメントと、を含む、請求項 15 に記載の膜 - 電極アセンブリ。

【請求項 17】

前記第 2 セグメントは、前記第 2 複合体を含まないか、前記第 2 セグメントの単位体積当たりの第 2 複合体の含量が、前記第 1 セグメントの単位体積当たりの第 2 複合体の含量より少ない、請求項 16 に記載の膜 - 電極アセンブリ。

20

【請求項 18】

前記第 1 セグメントの厚さは 10 ~ 800 nm (ナノメートル) であり、前記第 2 セグメントの厚さは 0.5 ~ 20 μm (マイクロメートル) である、請求項 16 に記載の膜 - 電極アセンブリ。

【請求項 19】

請求項 15 に記載の膜 - 電極アセンブリを製造する方法であって、高分子電解質膜の少なくとも一面に、コーディング組成物を直接コーディングするステップと、前記コーディング組成物がコーディングされた前記高分子電解質膜を乾燥するステップと、を含む、

30

前記コーディング組成物の製造方法は、

(S1) 第 1 アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液とを均質混合し、これらを分散させて第 1 均質混合物を製造するステップ、及び

(S2) 前記第 1 均質混合物に、放熱素材及び第 2 アイオノマー溶液が混合された第 2 均質混合物を添加し、これらを分散させるステップを含む、

膜 - 電極アセンブリの製造方法。

【請求項 20】

請求項 15 乃至 18 のいずれか一項による膜 - 電極アセンブリを含む、燃料電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用触媒層、その製造方法、膜 - 電極アセンブリ、その製造方法及び燃料電池に関し、具体的に、放熱素材の優れた熱伝導性により膜 - 電極アセンブリの内部で発生する熱を効率的に放出するだけでなく、高温により加湿度が低下することを防止し、第 2 複合体により高分子電解質膜及び触媒層の結合力を増加させて膜 - 電極アセンブリの耐久性を向上させる燃料電池用触媒層、その製造方法、膜 - 電極アセンブリ、その製造方法および燃料電池に関する。

【背景技術】

50

【0002】

燃料電池は、メタノール、エタノール、天然気体のような炭化水素系列の燃料物質内に含有されている水素と酸素の酸化/還元反応のような化学反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換させる発電システムを備えた電池であって、高いエネルギー効率性と汚染物の排出が少ない環境にやさしい特徴のため、化石エネルギーに代わる次世代クリーンエネルギー源として脚光を浴びている。

このような燃料電池は、単位電池の積層によるスタック構成で様々な範囲の出力を出すことができるというメリットを有しており、小型リチウム電池に比べて4～10倍のエネルギー密度を示すため、小型及び移動用携帯電源として注目されている。

燃料電池で電気を実質的に発生させるスタックは、膜-電極アセンブリ(Membrane-Electrode Assembly、MEA)とセパレータ(Separator)(又はバイポーラプレート(Bipolar plate)ともいう)からなる単位セルが数個乃至数十個で積層された構造を有し、膜-電極アセンブリは、一般に電解質膜を介してその両側にアノード電極(Anode、または燃料極)とカソード電極(Cathode、または空気極)がそれぞれ形成された構造をなす。

10

【0003】

燃料電池は、電解質の状態及び種類によってアルカリ電解質膜燃料電池、高分子電解質膜燃料電池(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell、PEMFC)などに区分することができるが、その中で高分子電解質膜燃料電池は、100未満の低い動作温度、速い始動と応答特性、及び優れた耐久性などのメリット

20

のため、携帯用、車両用および家庭用電源装置として脚光を浴びている。高分子電解質膜燃料電池の代表的な例としては、水素ガスを燃料として使用する水素イオン交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell、PEMFC)、液状のメタノールを燃料として使用する直接メタノール燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell、DMFC)などが挙げられる。

高分子電解質膜燃料電池で起こる反応を要約すると、まず、水素ガスのような燃料がアノード電極に供給されると、前記アノード電極では水素ガスの酸化反応により水素イオン(H^+)と電子(e^-)が生成される。生成された水素イオンは高分子電解質膜を介してカソード電極に伝達され、生成された電子は外部回路を介して前記カソード電極に伝達される。カソード電極では酸素ガスが供給され、酸素が水素イオン及び電子と結合して酸素の還元反応により水が生成される。

30

一方、高分子電解質膜燃料電池の商業化を実現するためには、まだ解決すべき多くの技術的障壁が存在しており、必須の改善要因は、高性能、長い寿命および低価格化の実現である。これに最も大きく影響を及ぼす構成要素は膜-電極アセンブリである。

【0004】

従来の膜-電極アセンブリは、特定の温度および相対湿度環境、特に高温または低加湿の条件で正常的に高性能を発現することが困難であるという傾向があった。これにより、従来の膜-電極アセンブリが適用された高分子電解質膜燃料電池は、その使用範囲の制限を受けることになる。

したがって、高分子電解質膜燃料電池において高温により加湿度が低下するという問題点を解決し、高い機械的強度を実現するための研究が継続的に行われている。

40

一方、コーティング組成物をテフロン(Teflon)のような他の支持体(またはデカルフィルム)上に先に塗布した後、生成された触媒層を高分子電解質膜に転写させるデカル(decal)方法は、アイオノマー過多の領域が上部に上がって物質の伝達を妨げ、相対的にアイオノマーの少ない部分が高分子電解質膜の方に配置されることによって界面結着性が低下するという問題点を有していた。前記問題点を解決するために、高分子電解質膜に直接コーティング組成物をコーティングする直接コーティング技術に関する研究が継続的に行われている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、放熱素材の優れた熱伝導性により、膜 - 電極アセンブリの内部で発生する熱を効率的に放出する燃料電池用触媒層を提供することにある。

本発明の別の目的は、放熱素材を燃料電池用触媒層に適用することによって、高温または低加湿の条件で燃料電池の性能が低下するという問題点を解決する燃料電池用触媒層を提供することにある。

本発明のまた別の目的は、放熱素材及び第2アイオノマーを含む第2複合体を高分子電解質膜及び触媒層の界面にランダム (R a n d o m) に配置させることによって、高分子電解質膜と触媒層との結合力を向上させ、機械的耐久性が改善された燃料電池用触媒層を提供することにある。

前記目的と異なる本発明の目的は、前記デカール方法の問題点を解決するために、第1アイオノマー溶液と触媒が分散された水溶液とを混合し、これを分散、乾燥および再分散するステップを介して第1均質混合物を製造するステップと、放熱素材と第2アイオノマー溶液とを混合して放熱素材を含む第2均質混合物を製造するステップを別途行い、前記第2均質混合物を前記第1均質混合物と混合することにより、高分子電解質膜に直接コーティングされるコーティング組成物を製造する燃料電池用触媒層の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

前記目的と異なる本発明の目的は、前記燃料電池用触媒層を含む膜 - 電極アセンブリを提供することにある。

前記目的と異なる本発明の目的は、前記コーティング組成物を前記高分子電解質膜に直接コーティングした後、前記コーティングされた高分子電解質膜を乾燥することにより、前記コーティング組成物内に均質に分布された第2複合体を、高分子電解質膜と触媒層の界面に沈降させて界面間の結合力を向上させる膜 - 電極アセンブリの製造方法を提供することにある。

前記目的と異なる本発明の目的は、前記膜 - 電極アセンブリを含む燃料電池を提供することにある。

本発明の目的は、以上で言及した目的に制限されず、言及されていない本発明の別の目的および利点は、下記の説明によって理解され得、本発明の実施例によってさらに明らかに理解されるはずだ。また、本発明の目的および利点は、請求範囲に示す手段およびその組み合わせによって実現できることが容易に分かる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

前記目的を達成するための本発明の一実施例は、第1複合体及び第2複合体を含む燃料電池用触媒層であって、前記第1複合体は、担体と、前記担体に担持された金属粒子を含む触媒と、前記触媒の表面上にコーティングされた第1アイオノマーと、を含み、前記第2複合体は、放熱素材と、第2アイオノマーと、を含み、前記第2アイオノマーは、前記触媒の表面上にコーティングされておらず、前記第1アイオノマーと前記第2アイオノマーは互いに同一又は異なる燃料電池用触媒層を提供する。

前記目的を達成するための本発明の別の実施例は、(S 1) 第1アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液とを均質混合し、これらを分散させて第1均質混合物を製造するステップ、及び(S 2) 前記第1均質混合物に、放熱素材と第2アイオノマー溶液とが混合された第2均質混合物を添加し、これらを分散させて、コーティング組成物を製造するステップを含む燃料電池用触媒層の製造方法を提供することができる。

前記目的を達成するための本発明のまた別の実施例は、高分子電解質膜及び前記高分子電解質膜の少なくとも一面に配置された前記燃料電池用触媒層を含む膜 - 電極アセンブリを提供することができる。

前記目的を達成するための本発明のまた別の実施例は、高分子電解質膜の少なくとも一面に、コーティング組成物を直接コーティングするステップと、前記コーティング組成物がコーティングされた前記高分子電解質膜を乾燥するステップと、を含み、前記コーティン

10

20

30

40

50

グ組成物の製造方法は、(S1)第1アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液とを均質混合し、これらを分散させて第1均質混合物を製造するステップ、及び(S2)前記第1均質混合物に、放熱素材と第2アイオノマー溶液とが混合された第2均質混合物を添加し、これらを分散させるステップを含む膜-電極アセンブリの製造方法を提供することができる。

前記目的を達成するための本発明のまた別の実施例は、前記膜-電極アセンブリを含む燃料電池を提供することができる。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一実施例にかかると、放熱素材の優れた熱伝導性により膜-電極アセンブリの内部で発生する熱を効率的に放出する燃料電池用触媒層を提供することができる。

10

本発明の別の実施例にかかると、放熱素材を燃料電池用触媒層に適用することによって、高温または低加湿の条件で燃料電池の性能が低下するという問題点を解決する燃料電池用触媒層を提供することができる。

本発明のまた別の実施例にかかると、放熱素材及び第2アイオノマーを含む第2複合体を高分子電解質膜及び触媒層の界面にランダム(Random)に配置させることによって、高分子電解質膜と触媒層との結合力を向上させて機械的耐久性が改善された燃料電池用触媒層を提供することができる。

本発明の一実施例にかかると、前記デカール方法の問題点を解決するために、第1アイオノマー溶液と触媒が分散された水溶液とを混合し、これを分散、乾燥及び再分散するステップを介して第1均質混合物を製造するステップと、放熱素材と第2アイオノマー溶液とを混合して放熱素材を含む第2均質混合物を製造するステップを別途行い、前記第2均質混合物を前記第1均質混合物と混合することによって、高分子電解質膜に直接コーティングされるコーディング組成物を製造する燃料電池用触媒層の製造方法を提供することができる。

20

【0009】

本発明の一実施例にかかると、前記コーディング組成物を前記高分子電解質膜に直接コーディングした後、前記コーディングされた高分子電解質膜を乾燥することによって、前記コーディング組成物内に均質に分布された第2複合体を高分子電解質膜と触媒層の界面に沈降させて界面間の結合力を向上させる膜-電極アセンブリの製造方法を提供することができる。

30

前述の効果と共に、本発明の具体的な効果は、以下の発明の実施するための具体的な内容を説明しながら記述する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層の製造方法を示すフローチャート(Flow chart)である。

【図3】本発明の一実施例にかかる膜-電極アセンブリを示す断面図である。

【図4】本発明の一実施例にかかる膜-電極アセンブリの製造方法でコーディング組成物内に、均質に分散された第2複合体が高分子電解質膜と触媒層の界面に沈降することを説明するための模式図である。

40

【図5】本発明の一実施例にかかる燃料電池を説明するための模式図である。

【図6】実施例1にかかる膜-電極アセンブリの電極に対する透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)の写真である。

【図7】実施例3にかかる第2複合体に対する透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)の写真である。

【図8】実施例4にかかる膜-電極アセンブリの電極に対する走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)の写真である。

【図9】h-BN(hexagonal boron nitride)が第2均質混合物

50

の全重量を基準に52重量%であるときの電極に対する走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) の写真である。

【図10】本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層と高分子電解質膜との間の界面 (又は第1セグメント) でランダムに分布された第2複合体を示す走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が容易に実施できるように本発明の各構成をより詳細に説明するが、これは一つの例示に過ぎないだけで、本発明の権利範囲が次の内容により制限されない。

10

本発明の一実施例は、第1複合体及び第2複合体を含む燃料電池用触媒層であって、前記第1複合体は、担体と、前記担体に担持された金属粒子を含む触媒と、前記触媒の表面上にコーティングされた第1アイオノマーと、を含み、前記第2複合体は、放熱素材と、第2アイオノマーと、を含み、前記第2アイオノマーは、前記触媒の表面上にコーティングされておらず、前記第1アイオノマーと前記第2アイオノマーは互いに同一又は異なる燃料電池用触媒層を提供する。

【0012】

以下では、図面を参考として本発明の構成をより詳細に説明する。

図1は、本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層を示す断面図である。説明の便宜のために、高分子電解質膜10と第1乃至第4セグメント20、20'、30、30'について図3で後述する。

20

本発明にかかる燃料電池用触媒層25は、第1複合体18及び第2複合体28を含み得る。前記第1複合体18は、担体12と、前記担体12に担持された金属粒子を含む触媒16と、前記触媒16の表面上にコーティングされた第1アイオノマー14と、を含み得る。本発明にかかる担体12は、触媒との電子交換をより容易にするものであって、炭素系担体、多孔性無機酸化物、ゼオライト、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された一つに該当し得る。

【0013】

前記炭素系担体は、黒鉛、スーパーP (Super P)、炭素繊維 (Carbon fiber)、炭素シート (Carbon sheet)、カーボンブラック (Carbon black)、ケッチェンブラック (Ketjen black)、デンカブラック (Denka black)、アセチレンブラック (Acetylene black)、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube ; CNT)、炭素球 (Carbon sphere)、炭素リボン (Carbon ribbon)、フラーレン (Fullerene)、活性炭素、カーボンナノファイバー、カーボンナノワイヤ、カーボンナノボール、カーボンナノホーン、カーボンナノケージ、カーボンナノリング、規則性ナノ多孔性炭素 (Ordered nano - / meso - porous carbon)、カーボンエアロゲル、メソポーラスカーボン (Mesoporous carbon)、グラフェン、安定化カーボン、活性化カーボン、及びこれらの少なくとも一つ以上の組み合わせから選択されてもよいが、これに限定されるものではなく、本技術分野で使用可能な担体は制限することなく用いてもよい。

30

40

【0014】

前記多孔性無機酸化物は、ジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカ、セリアからなる群から少なくとも一つ以上を選択された一つ以上に該当し得る。

前記担体12の表面積は50m²/g以上に該当することが好ましく、平均粒径は10~300nm (ナノメートル) に該当することが好ましい。前記担体の表面積が前記数値範囲未満である場合、前記金属粒子の均一な分布が得られない。

本発明にかかる金属粒子を含む触媒16は、水素気体酸化反応及び/又は酸素気体還元反応に触媒として用いられ得るものはいずれを用いてもよい。

本発明にかかる金属粒子は、白金系金属、白金系合金、非白金系金属および非白金系合金

50

からなる群から選択された1つに該当し得る。前記金属粒子は、前記担体12の表面上に配置されてもよく、前記担体12の内部気孔(Pore)を満たしつつ前記担体12の内部に浸透したものに該当してもよい。

前記白金系金属(Platinum-based metal)としては、白金(Pt)及び/又はPt-M合金が用いられてもよい。前記Mは、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、ガリウム(Ga)、チタニウム(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ランタン(La)及びロジウム(Rh)からなる群から選択されるいずれか1つ以上に該当し得る。

10

具体的に、前記白金系合金(Pt-M)としては、Pt-Pd、Pt-Sn、Pt-Mo、Pt-Cr、Pt-W、Pt-Ru、Pt-Ni、Pt-Ru-W、Pt-Ru-Ni、Pt-Ru-Mo、Pt-Ru-Rh-Ni、Pt-Ru-Sn-W、Pt-Ru-Ir-Ni、Pt-Co、Pt-Co-Mn、Pt-Co-Ni、Pt-Co-Fe、Pt-Co-Ir、Pt-Co-S、Pt-Co-P、Pt-Fe、Pt-Fe-Ir、Pt-Fe-S、Pt-Fe-P、Pt-Au-Co、Pt-Au-Fe、Pt-Au-Ni、Pt-Ni、Pt-Ni-Ir、Pt-Cr、Pt-Cr-Ir、又はこれらのうちの2以上の混合物が用いられてもよい。

【0015】

前記非白金系金属(Non-platinum metal)としては、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、及び非白金合金(Non-platinum alloy)からなる群から選択される一つ以上が用いられてもよい。

20

前記非白金系合金としては、Ir-Fe、Ir-Ru、Ir-Os、Co-Fe、Co-Ru、Co-Os、Rh-Fe、Rh-Ru、Rh-Os、Ir-Ru-Fe、Ir-Ru-Os、Rh-Ru-Fe、Rh-Ru-Os、Fe-N、Fe-P、Co-N、又はこれらのうちの2以上の混合物が用いられてもよい。

本発明にかかる第1アイオノマー14は、前記金属粒子を含む触媒16の表面上にコーティングされ得る。また、前記第1アイオノマー14は、前記担体12の表面上にもコーティングされ得る。

30

前記第1アイオノマー14は、フッ素系アイオノマー、炭化水素系アイオノマー、及びこれらの混合物からなる群から選択された一つに該当し得る。

【0016】

前記フッ素系アイオノマーは、カチオン交換グループ又はアニオン交換グループを有する主鎖にフッ素を含むフルオロ系高分子、又はポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン-グラフト-ポリテトラフルオロエチレン共重合体などのような部分フッ素化された高分子に該当し得る。前記フッ素系アイオノマーは、例えば、ポリ(パーフルオロスルホン酸)、ポリ(パーフルオロカルボン酸)、スルホン酸基を含むテトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルの共重合体、および脱フッ素化された硫化ポリエーテルケトンまたはこれらの混合物を含むフッ素系高分子に該当し得る。

40

前記カチオン交換グループは、水素イオンのようなカチオンを伝達することができる作用基であって、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、ボロン酸基、リン酸基、イミド基、スルホンイミド基、スルホンアミド基などの酸性基(Acidic group)であって、一般にスルホン酸基又はカルボキシル基であってよい。

前記アニオン交換グループは、ヒドロキシオン、カーボネートまたはバイカーボネートのようなアニオンを移送させることができる高分子であって、アニオン交換グループはヒドロキシドまたはハライド(一般にクロライド)の形態が商業的に入手可能であり、前記アニオン交換グループは、産業的浄水(Water purification)、金属分離、または触媒工程等に用いられてもよい。

50

前記アニオン交換グループを含む高分子としては、一般に金属水酸化物がドーブされた高分子を用いてもよく、具体的には金属水酸化物がドーブされたポリ(エーテルスルホン)、ポリスチレン、ビニル系高分子、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(ベンズイミダゾール)またはポリ(エチレングリコール)などを用いてもよい。

【0017】

前記炭化水素系アイオノマーは、カチオン交換グループまたはアニオン交換グループを有する炭化水素系高分子に該当し得る。例えば、前記炭化水素系高分子は、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリホスファゼン、およびポリフェニルキノキサリンからなる群から選択される少なくとも1つを主鎖に含む炭化水素系高分子に該当し得る。

【0018】

前記炭化水素系アイオノマーは、スルホン化されたポリイミド(Sulfonated polyimide、S-PI)、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホン(Sulfonated polyarylethersulfone、S-PAES)、スルホン化されたポリエーテルエーテルケトン(Sulfonated polyether ether ketone、S-PEEK)、スルホン化されたポリベンズイミダゾール(Sulfonated polybenzimidazole、S-PBI)、スルホン化されたポリスルホン(Sulfonated polysulfone、S-PSU)、スルホン化されたポリスチレン(Sulfonated polystyrene、S-PS)、スルホン化されたポリホスファゼン(Sulfonated polyphosphazene)、スルホン化されたポリキノキサリン(Sulfonated polyquinoxaline)、スルホン化されたポリケトン(Sulfonated polyketone)、スルホン化されたポリフェニレンオキシド(Sulfonated polyphenylene oxide)、スルホン化されたポリエーテルスルホン(Sulfonated polyether sulfone)、スルホン化されたポリエーテルケトン(Sulfonated polyether ketone)、スルホン化されたポリフェニレンスルホン(Sulfonated polyphenylene sulfone)、スルホン化されたポリフェニレンサルファイド(Sulfonated polyphenylene sulfide)、スルホン化されたポリフェニレンサルファイドスルホン(Sulfonated polyphenylene sulfide sulfone)、スルホン化されたポリフェニレンサルファイドスルホンニトリル(Sulfonated polyphenylene sulfide sulfone nitrile)、スルホン化されたポリアリレンエーテル(Sulfonated polyarylene ether)、スルホン化されたポリアリレンエーテルニトリル(Sulfonated polyarylene ether nitrile)、スルホン化されたポリアリレンエーテルエーテルニトリル(Sulfonated polyarylene ether ether nitrile)、スルホン化されたポリアリレンエーテルスルホンケトン(Sulfonated polyarylene ether sulfone ketone)、及びこれらの混合物を含む炭化水素系高分子が挙げられるが、本発明の技術的思想がこれに制限されるものではない。

【0019】

本発明にかかる第2複合体28は、放熱素材26と第2アイオノマー24とを含み得る。前記放熱素材26は、金属ナノ粒子、セラミックナノ粒子、超高分子量ポリエチレン、ポリアセチレン、ポリイミド、炭素系ナノ粒子、およびこれらの組み合わせからなる群から選択された一つに該当し得る。

10

20

30

40

50

前記金属ナノ粒子は、熱伝導性に優れたAl、Mg、Cu、Ni、Ag、およびコア-シェル(Core-shell)構造の金属粒子からなる群から選択された1つに該当し得る。前記金属ナノ粒子のサイズは5~30nm(ナノメートル)であることが好ましい。本明細書において、コア-シェル(Core-shell)構造は、シェル(または皮)を形成する物質がコア(または中心)をなす物質を囲む形態で定義される。

具体的に、本発明にかかるコア-シェル構造の金属粒子は、シェル部分によりコア物質に対する化学的、機械的保護層を形成し、さらにコアとシェルの構成物質それぞれの固有性質を維持しながら熱伝導性に優れた放熱素材に該当し得る。

【0020】

前記コア-シェル構造の金属粒子において、コアとして、周期律表2~15族に属する金属または半金属(metalloid)が用いられてもよく、シェルとして熱伝導性に優れるか、比較的安定した金属が用いられてもよい。例えば、Cu@Ag、Fe@Al、又はCu@Auが用いられてもよい。

前記無機酸化物又は金属酸化物がシェルで構成されることによって、前記コア-シェル構造の金属粒子は、燃料電池の運転時に膜-電極接合体の内部で発生する熱を効率的に放出することができる。

前記セラミックナノ粒子は、窒化ホウ素(Boron nitride)、窒化アルミニウム(Aluminum nitride)、酸化アルミニウム(Aluminum oxide)、炭化ケイ素(Silicon carbide)及び酸化ベリリウム(Beryllium oxide)からなる群から選択される一つ以上であってもよい。

特に、前記窒化ホウ素のうち、六方晶窒化ホウ素(Hexagonal boron nitride; h-BN)は一般的な窒化ホウ素に比べて、黒鉛と同様の物性と板状構造を有しており、優れた熱伝導性、絶縁性、高温で化学的安定性を有している。

前記セラミックナノ粒子は、熱伝導性に優れ、熱を容易に触媒層の外部に伝達し、触媒層内の水分が蒸発するのを防止する効果を有することができる。

前記セラミックナノ粒子の平均直径は10~500nm(ナノメートル)であることが好ましく、好ましくは30~300nm(ナノメートル)に該当することが好ましい。

【0021】

前記セラミックナノ粒子の平均直径が上記数値範囲より大きい場合、大きな粒子による表面積の増加が微々たるものなので、放熱効果をきちんと付与しにくいという問題が発生し得、前記数値範囲より小さい場合、粒子同士または触媒の周辺にかたまり現象等が発生し、触媒の機能をむしろ低下させることがあるという問題が発生し得る。

前記超高分子量ポリエチレン(Ultrahigh molecular weight polyethylene)の重量平均分子量(Mw)は、3,500,000~10,500,000g/molに該当し得る。前記超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量が前記数値範囲未満である場合、前記燃料電池用触媒層の熱排出の効率が低下することがある。

前記ポリアセチレンは、炭素-炭素間の単一結合と二重結合とが交互に示される分子構造である共轭化構造(Conjugation)構造を有している。したがって、前記ポリアセチレンのπ電子は全分子構造にわたって非偏在化されており、前記ポリアセチレンは優れた電気伝導効果および放熱効果を有することができる。

前記ポリアセチレンの重量平均分子量(Mw)が20,000~1,000,000g/molであるとき、前記ポリアセチレンは長鎖構造により触媒層内部の熱を効率的に放出することができる。ただし、本発明の技術的思想が前記ポリアセチレンの重量平均分子量に制限されるものではない。

【0022】

前記ポリイミドは放熱性能に優れるだけでなく、機械的強度、耐化学性及び耐薬品性にも共に優れた高分子として知られており、前記放熱素材として用いられ得る。

前記炭素系ナノ粒子は、カーボンナノファイバー(Carbon Nanofiber)、カーボンブラック(Carbon black)、アセチレンブラック(Acetyl

10

20

30

40

50

ene black)、カーボンナノチューブ(Carbon nanotube、CNT)、炭素球(Carbon sphere)、炭素リボン(Carbon ribbon)、フラーレン(Fullerene)、グラフェン(Graphene)、活性炭素、およびこれらの1つ以上の組み合わせからなる群から選択されてもよいが、これに限定されるものではない。

特に、前記炭素系ナノ粒子を金属と混合して使用する場合、放熱効果がより顕著になることがあり、前記燃料電池用触媒層25が適用された膜-電極アセンブリで発生する熱を効果的に放出することができる。

同様に、前記超高分子量ポリエチレンを金属と混合して使用する場合、放熱効果がより顕著になることがあり、前記燃料電池用触媒層25が適用された膜-電極アセンブリで発生する熱を効果的に放出することができる。

10

本発明にかかる第2アイオノマー24は、前記触媒16の表面上にコーティングされていないことがある。言い換えれば、前記第2アイオノマー24は前記放熱素材26を含み得、前記放熱素材26は前記第2アイオノマー24内に分散された状態であり得る。また、言い換えれば、前記第2アイオノマー24は前記放熱素材26を囲み得る。

本発明にかかる第1アイオノマー14と第2アイオノマー24は互いに同一であってもよく異なってもよい。したがって、前記第1アイオノマー14の物質と前記第2アイオノマー24の物質は互いに同一であってもよく異なってもよい。

【0023】

また、前記第1アイオノマー14の当量及び前記第2アイオノマー24の当量は、それぞれ独立して600~1100g/eqであり、前記第1アイオノマー14の当量と前記第2アイオノマー24の当量は互いに異なってもよい。

20

本発明の一実施例にかかる、前記第1アイオノマー14および前記第2アイオノマー24のうちのいずれか一つはフッ素系アイオノマーであり、もう一つは炭化水素系アイオノマーに該当し得る。

本発明の別の実施例にかかる、前記第1アイオノマー14は第1炭化水素系アイオノマーであり、前記第2アイオノマー24は前記第1炭化水素系アイオノマーと異なる第2炭化水素系アイオノマーに該当し得る。

本発明のまた別の実施例にかかる、前記第1アイオノマー14は第1フッ素系アイオノマーであり、前記第2アイオノマー24は前記第1フッ素系アイオノマーと異なる第2フッ素系アイオノマーに該当し得る。

30

本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層25は、機能性添加剤をさらに含み得る。

【0024】

前記機能性添加剤は、ラジカルスカベンジャ(Radical scavenger)、ガスバリア(Gas barrier)粒子、親水性無機添加剤、酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER)触媒、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された少なくとも一つに該当し得る。

前記ラジカルスカベンジャは、金属系過酸化分解促進剤、有機系過酸化分解促進剤、過酸化分解促進塩化合物からなる群から選択された一つ以上を含んでもよい。

前記金属系過酸化分解促進剤は、セリウムイオン、ニッケルイオン、タングステンイオン、コバルトイオン、クロムイオン、ジルコニウムイオン、イットリウムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、チタニウムイオン、バナジウムイオン、モリブデンイオン、ランタンイオン、ネオジウムイオン、銀イオン、白金イオン、ルテニウムイオン、パラジウムイオンおよびロジウムイオンからなる群から選択される何れか一つ以上を含んでもよい。

40

前記金属系過酸化分解促進剤は、金属または貴金属の酸化物を含み得る。前記金属または貴金属の酸化物は、酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化タングステン、酸化コバルト、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ランタンおよび酸化ネオジウムからなる群から選択されるいずれか一つ以上を含んでもよい。

前記有機系過酸化分解促進剤は、シリング酸(Syringic acid)、バニル

50

酸 (Vanillic acid)、プロトカテク酸 (Protocatechuic acid)、クマル酸 (Coumaric acid)、コーヒー酸 (Caffeic acid)、フェルラ酸 (Ferulic acid)、クロロゲン酸 (Chlorogenic acid)、シナリン (Cynarine)、没食子酸 (Gallic acid)、およびこれらの混合物からなる群から選択された一つ以上に該当し得る。

【0025】

前記過酸化分解促進塩化合物は、遷移金属または貴金属を含む金属の塩を含み得る。前記金属の炭酸塩、酢酸塩、塩化塩、フッ化塩、硫酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩、水酸化塩、酢酸アンモニウム塩、硫酸アンモニウム塩、アセチルアセトネート塩及び過マンガンニズ酸塩からなる群から選択されるいずれか一つであってもよく、具体的にセリウムを、例えば、炭酸セリウム、酢酸セリウム、塩化セリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム、酢酸アンモニウムセリウム、硫酸アンモニウムセリウムなどが挙げられ、有機金属錯塩としてセリウムアセチルアセトネートなどが挙げられる。

10

前記ガスバリア粒子は、クレイ (Clay)、モンモリロナイト (Montmorillonite)、サポナイト (Saponite)、ラポナイト (Laponite)、マイカ (Mica)、フルオロヘクトライト (Fluorohectorite)、カオリナイト (Kaolinite)、パーミキュライト (Vermiculite)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるいずれか一つであってもよい。

前記親水性無機添加剤は、 SnO_2 、シリカ (Silica)、アルミナ (Alumina)、ジルコニア (Zirconia)、マイカ (Mica)、ゼオライト (Zeolite)、リンタングステン酸 (Phosphotungstic acid)、シリコンタングステン酸 (Silicotungstic acid)、リン酸水素ジルコニウム (Zirconium hydrogen phosphate)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された少なくともいずれか一つに該当し得る。前記親水性無機添加剤は、高温低加湿の条件で水素イオンの伝導度低下の現象を防止することができる。

20

【0026】

前記酸素発生反応触媒は、前記燃料電池用触媒層内で微粒化または均一に分散され、効果的な水分解反応を介して前記燃料電池用触媒層の耐久性を向上させることができる。前記酸素発生反応触媒は、前記のような白金系金属および/または非白金系金属の活性物質を含み得る。以下、白金系金属または非白金系金属の活性物質について、前述の部分と重複する説明は省略する。

30

本発明の別の実施例は、(S1)第1アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液とを均質混合し、これらを分散させて第1均質混合物を製造するステップ、及び(S2)前記第1均質混合物に、放熱素材と第2アイオノマー溶液とが混合された第2均質混合物を添加し、これらを分散させて、コーティング組成物を製造するステップを含む燃料電池用触媒層の製造方法に該当する。

前記(S1)ステップにおいて、前記第1アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液とが均質に混合された混合物を一次的に分散させる方法として、均質混合機、高圧分散機、ボールミル、パウダーミキサー及び共鳴音響混合機からなる群から選択された一つの方法が用いられてもよい。

40

本発明の別の実施例にかかる燃料電池用触媒層の製造方法は、前記(S1)ステップ及び前記(S2)ステップの間に、前記第1均質混合物を80~120で8~10時間乾燥するステップをさらに含み得る。

【0027】

前記燃料電池用触媒層の製造方法は、乾燥された前記第1均質混合物を100~120で2~4時間熱処理するステップをさらに含み得る。乾燥された前記第1均質混合物を、前記数値範囲を外れて熱処理する場合、アイオノマーが触媒の表面と強固な結合を形成し、触媒の活性が低下したり、触媒-アイオノマー間の結合力が十分に形成されないことがある。

前記燃料電池用触媒層の製造方法は、熱処理された前記第1均質混合物を再分散させて第

50

1 複合体を製造するステップを含み得る。

本発明にかかる放熱素材は、前記第2均質混合物の全重量を基準に、1～51重量%で含まれてもよく、好ましくは5～40重量%で含まれてもよい。言い換えれば、前記放熱素材は、前記コーティング組成物の全固形分重量を基準に、5～25重量%で含まれてもよく、好ましくは6～20重量%で含まれてもよい。前記放熱素材の含量が前記数値範囲未満である場合、膜-電極アセンブリで発生する熱を効果的に放出できないことがあり、前記数値範囲を超える場合、放熱素材がかたまり、放熱素材が第2アイオノマー溶液内に分散されにくいことがあり、第2アイオノマーがフリーアイオノマー(Free ionomer)として機能できず、高分子電解質膜と触媒層との結合力が改善されないことがある。これによって、膜-電極アセンブリの耐久性が改善されないことがある。

10

【0028】

図2は、本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層の製造方法を示すフローチャート(Flow chart)である。前述した部分と繰り返す説明は簡略に説明したり省略したりする。

図2を参考すると、本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層の製造方法は、第1アイオノマー溶液と、触媒が分散された水溶液とを均質混合し、これらを分散させて第1均質混合物を製造するステップ(S10)と、前記第1均質混合物を80～120℃で8～10時間乾燥し、乾燥された前記第1均質混合物を100～120℃で2～4時間熱処理するステップ(S20)と、放熱素材と第2アイオノマー溶液とを混合して第2均質混合物を製造するステップ(S30)と、前記第1均質混合物に、前記第2均質混合物を添加してこれらを分散させるステップ(S40)と、コーティング組成物を製造するステップ(S50)とを含み得る。

20

本発明の一実施例にかかる、前記(S20)ステップは、熱処理された前記第1均質混合物を再分散させて第1複合体を製造するステップを含み得る。

本発明のまた別の実施例は、高分子電解質膜及び前記高分子電解質膜の少なくとも一面上に配置された前記燃料電池用触媒層を含む膜-電極アセンブリに該当する。

【0029】

図3は、本発明の一実施例にかかる膜-電極アセンブリを示す断面図である。前述した部分と繰り返す説明は簡略に説明したり省略したりする。

図3を参考すると、本明細書において、第1方向D1は膜の厚さ方向で定義でき、第2方向D2は前記第1方向D1と交差する方向で定義できる。例えば、前記第2方向D2は、第1方向D1と垂直方向に該当し得る。

30

本発明にかかる高分子電解質膜10は、イオン伝導体を含み得る。前記イオン伝導体は、フッ素系アイオノマー、炭化水素系アイオノマー、及びこれらの混合物からなる群から選択された一つに該当し得る。前記イオン伝導体は、前述した前記第1アイオノマーと構成が同一であってもよく異なってもよい。前述した部分と繰り返す説明は省略する。

本発明にかかる高分子電解質膜10は、高分子フィブリルの微細構造又はフィブリルによって節が互いに連結された微細構造を有するe-P T F Eのようなフッ素系多孔性支持体又は電気紡糸等により製造された多孔性ナノウェブ支持体のような、多孔性支持体の空隙をイオン伝導体が充填している強化複合膜の形態であり得る。

40

【0030】

前記高分子電解質膜10の厚さは3～100 μ m(マイクロメートル)に該当してもよく、好ましくは5～20 μ m(マイクロメートル)に該当してもよい。しかし、本発明の技術的思想が前記高分子電解質膜の厚さに制限されるものではない。

図1及び図3を参考すると、本発明にかかる第2複合体28は、前記高分子電解質膜10の一部面と接して不規則またはランダムに配置されてもよい。前記第2複合体28が前記高分子電解質膜10の一部面と接することにより、前記第2アイオノマーが豊富なアイオノマー-リッチ層(Ionomer-rich layer)が形成され得、前記高分子電解質膜10と前記燃料電池用触媒層25との結合力が増加し、膜-電極アセンブリの耐久性が改善できる。

50

図 1 及び 3 を参考すると、本発明にかかる燃料電池用触媒層 25 の一部は前記高分子電解質膜 10 の一面上に配置され、第 1 セグメント 20 及び第 2 セグメント 30 を含み得る。本発明にかかる燃料電池用触媒層 25 の他の一部は、前記高分子電解質膜 10 の前記一面と反対になる他の面上に配置され、第 3 セグメント 20' 及び第 4 セグメント 30' を含み得る。本明細書において、セグメント (Segment) は、部分又は領域、より広くは層 (layer) まで包括する意味で定義される。

前記第 1 及び第 2 セグメント 20, 30 は、水素気体の伝達を受けて水素イオンと電子を生成するアノード (Anode) として機能できる。前記第 3 及び第 4 セグメント 20', 30' は、前記高分子電解質膜 10 及び外部回路 (図示せず) を介して前記水素イオン及び前記電子それぞれの伝達を受けて外部から供給される酸素気体を還元させて水を生成する

10

カソード (Cathode) として機能できる。本発明の一実施例にかかる第 1 セグメント 20 は、前記高分子電解質膜 10 と接し得る。言い換えれば、前記高分子電解質膜 10 及び前記第 1 セグメント 20 の間にいかなる部材が介在しないことを意味する。前記第 3 セグメント 20' も前記第 1 セグメント 20 と同様に、前記高分子電解質膜 10 と接し得る。

【0031】

本発明の一実施例にかかる、第 2 セグメント 30 は前記第 1 セグメント 20 上に配置されてもよい。具体的に、前記第 2 セグメント 30 は前記第 1 セグメント 20 のすぐ上 (directly on) に配置されてもよく、前記第 1 セグメント 20 と一体で構成されてもよい。本明細書において、「一部材のすぐ上 (directly on) に他の部材が配置される」という意味は、一部材と他部材との間にいかなる部材が介在していないと定義される。同様に、前記第 4 セグメント 30' は前記第 3 セグメント 20' 上に配置されてもよく、具体的に前記第 3 セグメント 20' のすぐ上に配置されてもよい。

20

図 1 及び 3 を参考すると、本発明の一実施例にかかる第 2 セグメント 30 は、前記第 2 複合体 28 を含まないか、前記第 2 セグメント 30 の単位体積当たりの第 2 複合体 28 の含量が、前記第 1 セグメント 20 の単位体積当たりの第 2 複合体 28 の含量よりも少なくてもよい。同様に、本発明の一実施例にかかる第 4 セグメント 30' は、前記第 2 複合体 28 を含まないか、前記第 4 セグメント 30' の単位体積当たりの第 2 複合体 28 の含量が、前記第 3 セグメント 20' の単位体積当たりの第 2 複合体 28 の含量よりも少なくてもよい。なぜなら、前記コーティング組成物を高分子電解質膜 10 の一面に直接コーティングした後、コーティングされた前記高分子電解質膜 10 を乾燥するとき、前記第 2 複合体 28 が前記高分子電解質膜 10 の方に沈降するためである。

30

一方、前記第 1 セグメント 20 の厚さは 10 ~ 800 nm (ナノメートル) に該当してもよく、好ましくは 30 ~ 500 nm (ナノメートル) に該当してもよい。前記第 1 セグメント 20 の厚さが前記数値範囲未満である場合、界面結合力の強化効果が示されないことがあり、前記数値範囲を超える場合、アイオノマーの量が多くなり、物質の伝達が阻害するという問題が生じ得る。前記第 3 セグメント 20' の厚さは、前記第 1 セグメント 20 の厚さと同様に前記数値範囲に該当してもよい。

【0032】

前記第 2 セグメント 30 の厚さは 0.5 ~ 20 μ m (マイクロメートル) に該当してもよく、好ましくは 1 ~ 15 μ m (マイクロメートル) に該当してもよい。前記第 2 セグメント 30 の厚さが前記数値範囲未満である場合、電極のローディング量が低くなり、活性が減少し得、前記数値範囲を超える場合、物質の伝達が円滑ではないため抵抗が増大し、性能が減少し得る。前記第 4 セグメント 30' の厚さは、前記第 2 セグメント 30 の厚さと同様に前記数値範囲に該当してもよい。

40

図 3 を参考すると、本発明にかかる膜 - 電極アセンブリ 100 は、第 1 ガス拡散層 40 及び第 2 ガス拡散層 40' をさらに含み得る。

本発明にかかる第 1 ガス拡散層 40 は、前記燃料電池用触媒層 25 の一部上に配置されてもよい。前記第 1 ガス拡散層 40 は、前記燃料電池用触媒層 25 の前記一部を介在して、前記高分子電解質膜 10 と対向してもよい。言い換えれば、前記燃料電池用触媒層 25 の

50

前記一部は、前記第1ガス拡散層40及び前記高分子電解質膜10の間に配置されてもよい。また、前記第1ガス拡散層40は、前記第2セグメント30を介在して、前記第1セグメント20と対向するように配置されてもよい。

本発明にかかる第2ガス拡散層40'は、前記燃料電池用触媒層25の前記一部と異なる一部上に配置されてもよい。前記第2ガス拡散層40'は前記燃料電池用触媒層25の前記他の一部を介在して、前記高分子電解質膜10と対向してもよい。言い換えれば、前記燃料電池用触媒層25の前記他の一部は、前記第2ガス拡散層40'及び前記高分子電解質膜10の間に配置されてもよい。また、前記第2ガス拡散層40'は、前記第4セグメント30'を介在して、前記第3セグメント20'と対向するように配置されてもよい。

前記第1ガス拡散層40及び前記第2ガス拡散層40'にそれぞれ水素気体又は酸素気体の円滑な供給が行われるように多孔性の導電性基材が用いられてもよい。その代表的な例として、カーボンペーパー(Carbon paper)、カーボンクロス(Carbon cloth)、カーボンフェルト(Carbon felt)又は金属布(繊維状態の金属布で構成された多孔性のフィルム又は高分子繊維で形成された布の表面に金属フィルムが形成されたことをいう)を使用してもよいが、これに限定されるものではない。

【0033】

また、前記第1ガス拡散層40及び前記第2ガス拡散層40'は、フッ素系列の樹脂で撥水処理したものを使用することが燃料電池の駆動時に発生する水により反応物拡散の効率が低下するのを防止することができるため好ましい。前記フッ素系列の樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリパーフルオロスルホニルフルオリドアルコキシビニルエーテル、フッ素化エチレンプロピレン(Fluorinated ethylene propylene)、ポリクロロトリフルオロエチレン又はこれらの共重合体を用いてもよい。

本発明のまた別の実施例は、高分子電解質膜の少なくとも一面に、前記コーディング組成物を直接コーディングするステップ、及び前記コーディング組成物がコーディングされた前記高分子電解質膜を乾燥するステップを含む膜-電極アセンブリの製造方法に該当する。前記コーディング組成物がコーディングされた前記高分子電解質膜を乾燥するステップは、50~120で10~300秒間乾燥するステップに該当し得る。前記乾燥ステップの温度が前記数値範囲未満であるか、乾燥時間が前記数値範囲未満である場合、十分に乾燥された触媒層を形成できないことがあり、前記乾燥温度が前記数値範囲を超えるか、前記乾燥時間が前記数値範囲を超える場合には、工程時間が不要に長くなり、前記触媒層に亀裂等が発生し得る。

図4は、本発明の一実施例にかかる膜-電極アセンブリの製造方法でコーディング組成物内に、均質に分散された第2複合体が高分子電解質膜と触媒層の界面に沈降することを説明するための模式図である。

【0034】

図4を参考すると、前記コーディング組成物がコーディングされた前記高分子電解質膜を乾燥するステップを介して前記第2複合体が高分子電解質膜に沈降し、アイオノマー-リッチ層(Ionomer-rich layer)が形成される。

前記高分子電解質膜を乾燥するステップは、熱風乾燥、真空(Vacuum)乾燥、赤外線(IR)乾燥などの多様な乾燥方式が前記乾燥ステップのために適用されることができる。乾燥のための温度と時間は、使用される溶媒の沸点に応じて適切に調節できる。

本発明のまた別の実施例は、前記膜-電極アセンブリを含む燃料電池に該当する。

図5は、本発明の一実施例にかかる燃料電池を説明するための模式図である。

図5を参考すると、本発明にかかる燃料電池200は、燃料と水とが混合された混合燃料を供給する燃料供給部210と、前記混合燃料を改質して水素ガスを含む改質ガスを発生させる改質部220と、前記改質部220から供給される水素ガスを含む改質ガスが酸化剤と電気化学的な反応を起こして電気エネルギーを発生させるスタック230と、酸化剤を前記改質部220及び前記スタック230に供給する酸化剤供給部240と、を含み得

る。

前記スタック 230 は、前記改質部 220 から供給される水素ガスを含む改質ガスと酸化剤供給部 240 から供給される酸化剤の酸化 / 還元反応を誘導して電気エネルギーを発生させる複数の単位セルを備えることができる。

【0035】

それぞれの単位セルは電気を発生させる単位のセルを意味するものであって、水素ガスを含む改質ガスと酸化剤中の酸素を酸化 / 還元させる前記膜 - 電極接合体と、水素ガスを含む改質ガスと酸化剤を膜 - 電極接合体に供給するための分離板（又はバイポーラプレート（Bipolar plate）ともいい、以下「分離板」と称する）を含み得る。前記分離板は、前記膜 - 電極接合体を中心に置いて、その両側に配置される。このとき、前記スタックの最外側にそれぞれ位置する分離板を特別にエンドプレートと称してもよい。

前記分離板のうち、前記エンドプレートには前記改質部 220 から供給される水素ガスを含む改質ガスを注入するためのパイプ形状の第 1 供給管 231 と、酸素ガスを注入するためのパイプ形状の第 2 供給管 232 が備えられ、もう一つのエンドプレートには複数の単位セルで最終的に未反応して残った水素ガスを含む改質ガスを外部に排出させるための第 1 排出管 233 と、前記した単位セルで最終的に未反応して残った酸化剤を外部に排出させるための第 2 排出管 234 が備えられ得る。

前記燃料電池において、前記電気発生部を構成するセパレータ、燃料供給部及び酸化剤供給部は、通常の燃料電池で使用されるものであるため、本明細書において詳細な説明は省略する。

以下、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施できるように本発明の実施例について詳細に説明するが、これは一つの例示に過ぎないだけで、本発明の権利範囲が次の内容により制限されない。

【0036】

[製造例：膜 - 電極アセンブリの製造]

下記の比較例及び実施例にかかる膜 - 電極アセンブリを製造した。

< 比較例 1 >

田中（Tanaka）社の商用 Pt / C 触媒 10 g を反応容器に入れて、水 50 g に浸して触媒混合溶液を製造した。無定形の第 1 アイオノマー溶液（10 wt %、当量 725 g / eq）40 g を前記反応容器に入れた後、高圧分散機を用いて分散させて第 1 均質混合物を製造した。前記第 1 均質混合物を含むコーティング用組成物で、高分子電解質膜の一面上に直接コーティングして膜 - 電極アセンブリを製造した。

< 実施例 1 >

田中（Tanaka）社の商用 Pt / C 触媒 9 g を反応容器に入れて水 200 g に浸して合成触媒溶液を製造した。無定形の第 1 アイオノマー溶液（10 wt %、PFSA；当量 725 g / eq）30 g を前記反応容器に入れた後、高圧分散機を用いて分散させて第 1 均質混合物を製造した。前記第 1 均質混合物を 80 で 8 時間乾燥した後、120 で 2 時間熱処理した。前記熱処理された前記第 1 均質混合物に、h - BN（hexagonal boron nitride）1 g と第 2 アイオノマー溶液（10 wt %、S - PEK；当量 725 g / eq）10 g とが混合された第 2 均質混合物を添加し、これらを高圧分散機で分散させてコーティング組成物を製造した。前記コーティング組成物を前記高分子電解質膜の一面上に直接コーティングして膜 - 電極アセンブリを製造した。

< 実施例 2 >

実施例 1 と同じ方法で膜 - 電極アセンブリを製造するが、前記第 1 アイオノマーの当量は 725 g / eq であり、前記第 2 アイオノマーの当量は 800 g / eq に該当する。

【0037】

< 実施例 3 >

実施例 1 と同じ方法で膜 - 電極アセンブリを製造するが、h - BN の代わりにコア - シェル形態の金属粒子 Cu @ Ag（Cu コア - Ag シェル）1 g を前記第 2 アイオノマー溶液と混合した。

<実施例 4 >

実施例 1 と同じ方法で膜 - 電極アセンブリを製造するが、h - B N の代わりに多重壁カーボンナノチューブ (Multi - W a l l e d C a r b o n n a n o t u b e ; M W C N T) 1 g を前記第 2 アイオノマー溶液と混合した。

[実験例 1 : 化学的耐久性評価]

前記比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 に対して化学的耐久性をアメリカ合衆国エネルギー省 (D e p a r t m e n t o f E n e r g y : D O E) の耐久性評価プロトコル (9 0 % R H 、 5 0 k P a 、 A n = H ₂ / C a = A i r) に基づいて評価した。具体的に、膜 - 電極アセンブリの化学的耐久性評価のために、OCV維持法 (O C V h o l d m e t h o d) を 5 0 0 時間行った後、電圧損失 (V o l t a g e l o s s) をそれぞれ測定し、その測定値を下記表 1 に示した。

10

【 0 0 3 8 】

【表 1】

【表 1】

試料	比較例 1	実施例 1	実施例 2
OCV電圧損失	30%	9%	8%

前記表 1 に示すように、比較例 1 による膜 - 電極アセンブリより、実施例 1 及び 2 による膜 - 電極アセンブリは DOE 基準 (電圧減少 2 0 % @ 5 0 0 h r) を満たし、より少ない電圧損失の化学的耐久性を示している。前記のような評価結果から、実施例 1 及び 2 による膜 - 電極アセンブリは比較例 1 と対比し、化学的耐久性が改善された。

20

[実験例 2 : 放熱素材として h - B N を用いた電極の TEM 写真]

図 6 は、実施例 1 による膜 - 電極アセンブリの電極に対する透過電子顕微鏡 (T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e ; T E M) の写真である。図 6 を参考すると、第 2 複合体 (第 2 アイオノマー及び h - B N を含む複合体) が第 1 複合体の周辺に分布されていることが確認できる。

[実験例 3 : コア - シェル形態の金属粒子に対する第 2 複合体の TEM 写真]

図 7 は、実施例 3 による第 2 複合体に対する透過電子顕微鏡 (T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e ; T E M) の写真である。図 7 を参考すると、第 2 複合体 (第 2 アイオノマー及びコア - シェル形態の金属粒子を含む複合体) が第 2 均質混合物内に分布されていることが確認できる。

30

【 0 0 3 9 】

[実験例 4 : 放熱素材として CNT を用いた電極の SEM 写真]

図 8 は、実施例 4 による膜 - 電極アセンブリの電極に対する走査電子顕微鏡 (S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p e ; S E M) の写真である。図 8 を参考すると、第 2 複合体 (第 2 アイオノマー及びカーボンナノチューブを含む複合体) が高分子電解質膜と触媒層 (又は電極) の界面にランダムに分布されることが分かる。

[実験例 5 : 放熱素材の含量に対する臨界的意義の立証実験]

40

図 9 は、h - B N (h e x a g o n a l b o r o n n i t r i d e) が第 2 均質混合物の全重量を基準に 5 2 重量%であるときの電極に対する走査電子顕微鏡 (S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p e ; S E M) の写真である。

図 9 を参考すると、h - B N が第 2 均質混合物の全重量を基準に 5 0 重量%を超えると、h - B N がかたまり、第 2 アイオノマー (又はフリーアイオノマー) が高分子電解質膜及び触媒層の界面結合力を増加させることができないことが分かる。

[実験例 6 : 第 1 セグメント (又は I o n o m e r - r i c h l a y e r) の SEM 写真]

図 1 0 は、本発明の一実施例にかかる燃料電池用触媒層と高分子電解質膜との間の界面 (又は第 1 セグメント) でランダムに分布された第 2 複合体を示す走査電子顕微鏡 (S c a

50

ning Electron Microscope; SEM)の写真である。

図10を参考すると、第1セグメント(又は第3セグメント)内の第2複合体が高分子電解質膜の両面にランダムに配置されたアイオノマー-リッチ層(Ionomer-rich layer)を形成することが分かる。

【0040】

以上で本発明の好ましい実施例について詳細に説明しているが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、次の請求範囲で定義している本発明の基本概念を用いた当業者の様々な変形及び改良形態もまた本発明の権利範囲に属するものである。

10

20

30

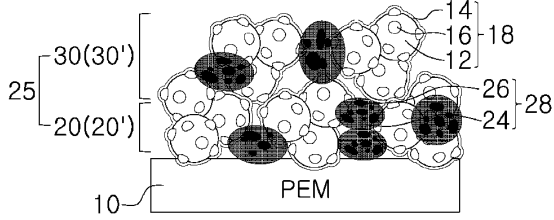
40

50

【図面】

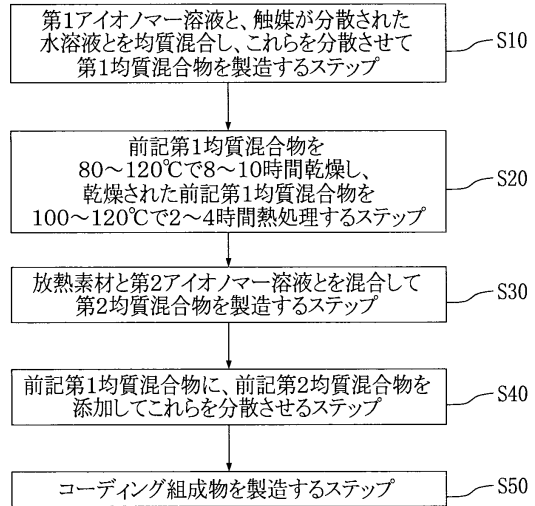
【図 1】

[図1]



【図 2】

【図 2】

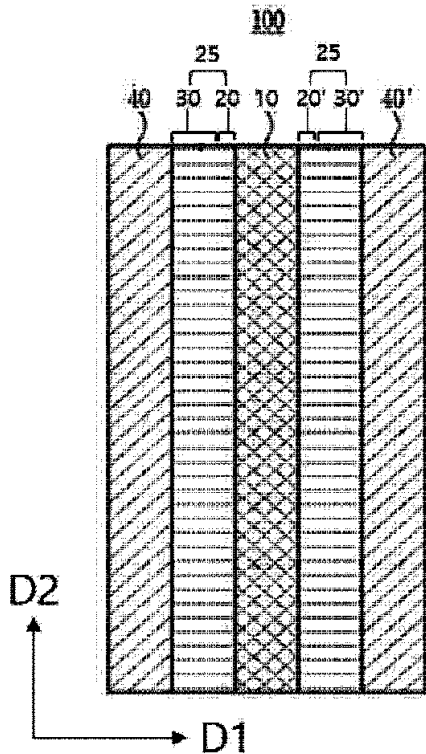


10

20

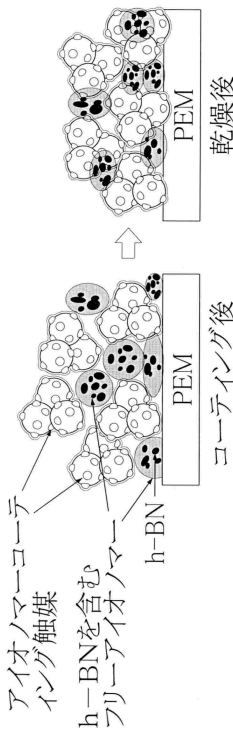
【図 3】

[図3]



【図 4】

【図 4】



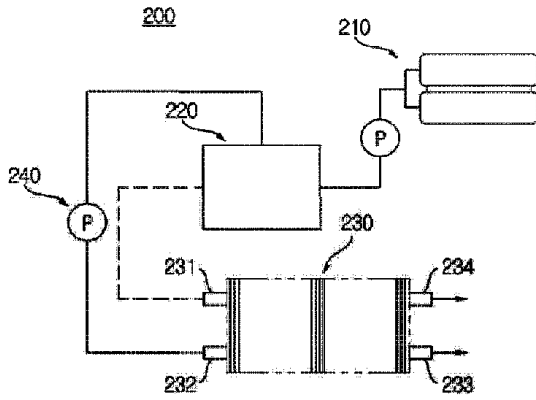
30

40

50

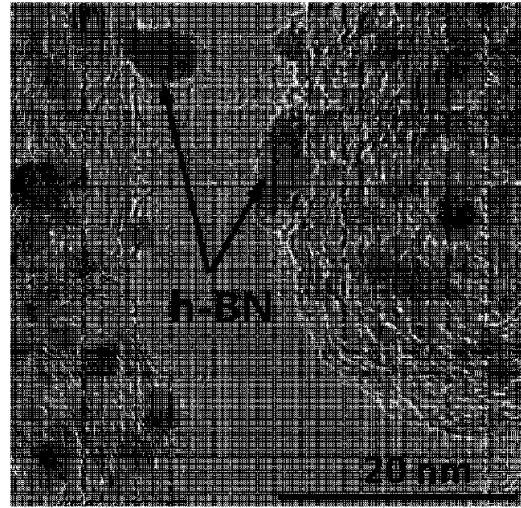
【 図 5 】

[図 5]



【 図 6 】

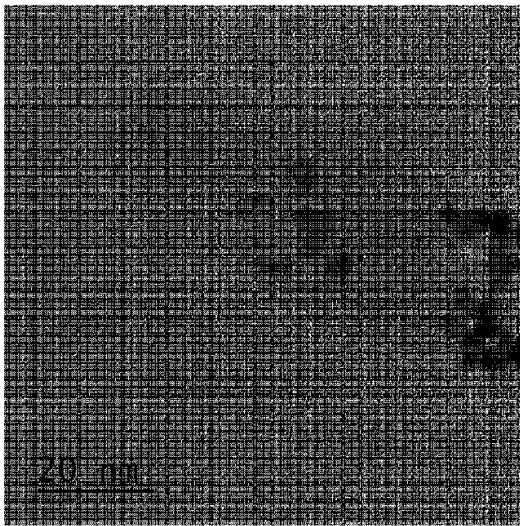
[図 6]



10

【 図 7 】

[図 7]



【 図 8 】

[図 8]



20

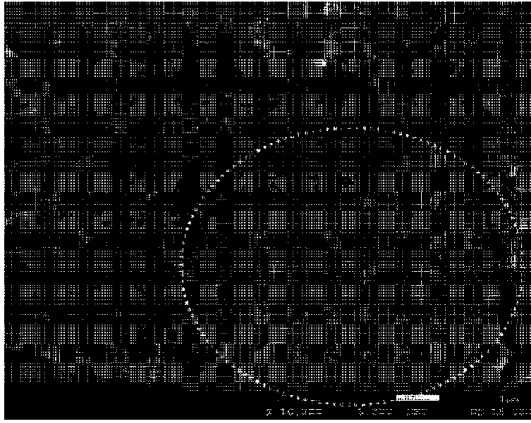
30

40

50

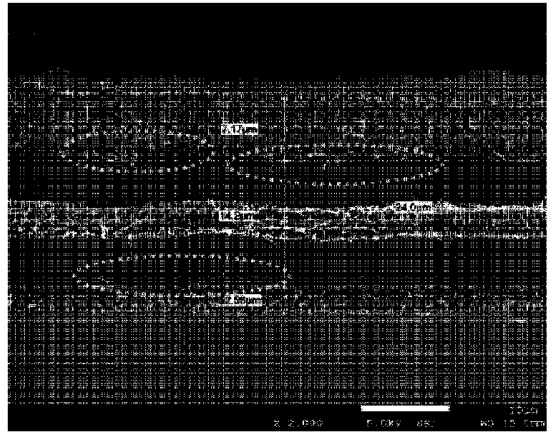
【 図 9 】

[図 9]



【 図 10 】

[図 10]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
	H 0 1 M	8/1004(2016.01)	H 0 1 M	4/92
	H 0 1 M	8/10 (2016.01)	H 0 1 M	4/96 B
			H 0 1 M	8/1004
			H 0 1 M	8/10 1 0 1
		マゴクドンロ	1 1 0	
(72)発明者		キム ジュンヨン		
		大韓民国	0 7 7 9 3 ソウル	ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0
(72)発明者		ソン カヨン		
		大韓民国	0 7 7 9 3 ソウル	ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0
(72)発明者		コン ナコン		
		大韓民国	0 7 7 9 3 ソウル	ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0
(72)発明者		イ ジュンソク		
		大韓民国	0 7 7 9 3 ソウル	ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0
(72)発明者		ナム キョンシク		
		大韓民国	0 7 7 9 3 ソウル	ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0
(72)発明者		パク チャンミ		
		大韓民国	0 7 7 9 3 ソウル	ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0
審査官		守安 太郎		
(56)参考文献		特開2019-040705 (JP, A)		
		特表2021-524987 (JP, A)		
		特表2010-534562 (JP, A)		
		特表2020-522846 (JP, A)		
		特開2008-123985 (JP, A)		
		特表2016-505193 (JP, A)		
(58)調査した分野		(Int.Cl., DB名)		
	H 0 1 M	4 / 8 6		
	H 0 1 M	4 / 8 8		
	H 0 1 M	4 / 9 0		
	H 0 1 M	4 / 9 2		
	H 0 1 M	4 / 9 6		
	H 0 1 M	8 / 1 0		