



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월05일
(11) 등록번호 10-1102448
(24) 등록일자 2011년12월28일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012135

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년10월31일

심사청구일자 2009년06월12일

(85) 번역문제출일자 2009년06월12일

(65) 공개번호 10-2009-0082279

(43) 공개일자 2009년07월29일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071591

(87) 국제공개번호 WO 2008/059734

국제공개일자 2008년05월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-306958 2006년11월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US20050164063 A1*

US20050186480 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자

쿠보타 마코토

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나미

코바야시 모토카즈

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나미

아베 케이코

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나미

(74) 대리인

신중훈, 장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 11 항

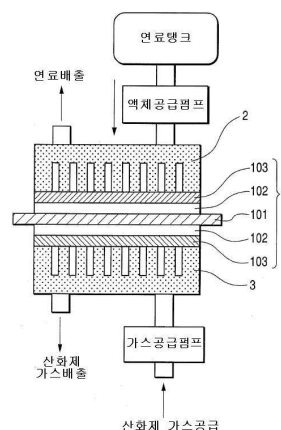
심사관 : 박수진

(54) 고분자 전해질막 및 고분자 전해질막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고출력이고 장수명인 발전 특성을 가지는 고분자 전해질막 및 그것을 이용한 고분자 전해질 연료 전지를 제공한다. 본 발명은 다공성 고분자막과 상기 다공성 고분자막의 홀 내에 존재하는 프로톤 도전성 성분을 가지는 고분자 전해질막으로서, 상기 프로톤 도전성 성분이 프로톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물을 가지는 고분자 전해질막을 제공하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

다공성 고분자막과 상기 다공성 고분자막의 홀 내에 존재하는 프로톤 도전성 성분으로 이루어진 고분자 전해질막으로서,

상기 프로톤 도전성 성분이 프로톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물로 이루어지며, 상기 비시클로 환구조는 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜타닐기인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 비시클로 환구조를 가지는 화합물과 프론톤 도전성기를 가지는 화합물의 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 프로톤 도전성기는 적어도 술폰산기 및 인산기 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

프론톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물은 복소환 구조도 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 복소환 구조는 모르폴린 환구조인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 고분자막은 폴리이미드계 고분자로 이루어진 막인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 8

제 1항에 기재된 고분자 전해질막 및 전극으로 이루어진 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 9

제 8 항에 기재된 막전극 집합체, 및 상기 막전극 집합체에서 발생된 전류를 외부로 전달하는 전극으로 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 연료 전지.

청구항 10

프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 혼합물을 다공성 고분자막의 홀에 충전하는 공정; 및

프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물을 중합하는 공정

을 포함하며, 상기 비시클로 환구조는 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜타닐기인 것을 특징으로 하는 고분자

전해질막의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 각각은 중합성기를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 중합 공정은 전자선 조사에 의해 행해지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질막, 고분자 전해질막의 제조 방법, 막전극 접합체 및 고분자 전해질 연료 전지에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 다공성막과 상기 고분자 전해질막을 구성하는 부재인 프로톤 도전성 성분 간의 접촉 상태를 개선함으로써 발전 효율을 향상시킨 고분자 전해질막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 듀폰사의 나피온(등록상표)으로 대표되는 퍼플루오로 술폰산막이 고분자 전해질 연료 전지의 전해질막으로서 널리 이용된다. 그러나, 이들 퍼플루오로 술폰산막에는, 수분 부족시의 프로톤 도전성이 낮고, 알코올 등의 액체 연료를 이용한 경우에 연료가 투과되기 쉽기 때문에 발전 효율이 낮고, 팽윤시에 치수 변화가 크다고 하는 등의 과제가 있다.

[0003] 이들 과제를 해결하기 위해서, 절연성 다공막의 다공(多孔) 내에 프로톤 도전성 폴리머를 충전한 전해질막이 검토되고 있다. 이 전해질막은 절연성 다공막을 기재에 이용함으로써, 상기 전해질막이 습기에 의한 치수 변화를 억제할 수 있고, 습기 상태에서도 알코올 투과성을 억제할 수 있다고 하는 이점이 있다.

[0004] 이러한 고분자 전해질막의 예로서, 일본국 특개 2003-263998호 공보에는 폴리이미드 다공질 필름에 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산과 가교제를 충전하고, 중합반응을 행해서 얻어진 전해질막이 개시되어 있다.

[0005] 또는, 고분자 전해질막의 다른 예로서, 일본국 특개 2004-253336호 공보에는가교 폴리에틸렌막에 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판술폰산과 가교제를 충전하고 중합반응을 행해서 얻어진 전해질막이 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

[0006] 그러나, 일본국 특개 2003-263998호 공보 및 일본국 특개 2004-253336호 공보에 개시된 제조 방법에 의해 제조된 고분자 전해질막은 친유성 다공성 고분자막과 친수성 프로톤 도전성 성분(프로톤 도전성 충전물) 간의 계면 접촉성이 충분하지 않은 것으로 생각된다. 그 때문에, 프로톤 도전성 성분이 중합 후에도 고분자막의 다공 내에 충분히 고정되어 있지 않다. 따라서, 전지의 내부 저항의 증대와 연속 운전시의 출력저하에 기인하여 만족할 만한 출력 특성을 얻지 못한 것으로 예측된다.

[0007] 또는, 일본국 특개 2005-120198호 공보에는, 독립막으로써, 비시클로 화합물을 함유한 전해질막이 개시되어 있다. 이 문헌에는 비시클로 화합물의 예로서 디시클로펜타닐 및 디시클로헥테닐이 개시되어 있다.

[0008] 그러나, 일본국 특개 2005-120198호 공보에 개시되어 있는 고분자 전해질막은 독립막이다. 그 때문에, 이 전해질막은 팽윤시에 치수 변화가 크게되는 등의 문제가 있을 수 있다.

[0009] 따라서, 본 발명은 다공성 고분자막과 프로톤 도전성 성분 간의 계면 접촉을 향상시키고, 충전물의 고정화 효율을 상승시킨다. 그 결과, 고출력이고 또한 장수명인 발전 특성을 가지는 고분자 전해질막, 그 제조 방법, 막전

극 접합체, 및 고분자 전해질 연료 전지를 제공한다.

- [0010] [발명의 개시]
- [0011] 본 발명은 다공성 고분자막과 상기 다공성 고분자막의 홀 내에 존재하는 프로톤 도전성 성분으로 이루어진 고분자 전해질막으로서, 상기 프로톤 도전성 성분이 프로톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막을 제공한다.
- [0012] 상기 화합물은 비시클로 환구조를 가지는 화합물과 프론톤 도전성기를 가지는 화합물의 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 프로톤 도전성기는 술폰산기 및/또는 인산기인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 비시클로 환구조는 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜타닐인 것이 바람직하다.
- [0015] 프론톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물은 복소환 구조도 가지는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 복소환 구조는 모르폴린 환구조인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 다공성 고분자막은 폴리이미드계 고분자로 이루어진 막인 것이 바람직하다.
- [0018] 다른 측면에 의하면, 본 발명은 고분자 전해질막 및 전극으로 이루어진 막전극 접합체를 제공하는 것이다.
- [0019] 다른 측면에 의하면, 본 발명은 막전극 접합체, 및 상기 막전극 접합체에서 발생된 전류를 외부로 전달하는 전극으로 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 연료 전지를 제공한다.
- [0020] 다른 측면에 의하면, 본 발명은 프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 혼합물을 다공성 고분자막의 홀에 충전하는 공정 및 프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물을 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 각각은 중합성기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 비시클로 환구조는 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜타닐기인 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 중합 공정은 전자선 조사에 의해 행해지는 것이 바람직하다.
- [0024] 다른 측면에 의하면, 본 발명은 다공성 고분자막과 상기 다공성 고분자막의 홀 내에 충전된 프로톤 도전성 중합체로 이루어진 고분자 전해질막으로서, 상기 프로톤 도전성 공중합체가 프로톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막을 제공한다.
- [0025] 상기 비시클로 환구조는 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜틸기인 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 프론톤 도전성 공중합체는 복소환 구조도 가지는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 복소환 구조는 모르폴린 환구조인 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 다공성 고분자막은 폴리이미드계 고분자로 이루어진 막인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명은 고출력이고 또한 장수명인 발전 특성을 가지는 고분자 전해질막, 그 제조 방법, 막전극 접합체, 및 고분자 전해질 연료 전지를 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 특징은 첨부도면을 참조한 다음의 전형적인 실시형태의 설명으로부터 명백해질 것이다.
- [0031] [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]
- [0032] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해 설명한다.
- [0033] [본 발명의 고분자 전해질막의 특징]
- [0034] 본 발명에 의한 고분자 전해질막은, 다공성 고분자막과 그 홀 내에 충전된 프로톤 도전성 성분을 포함하고 있다.
- [0035] 다공성 고분자막에 관해서
- [0036] 본 발명에 있어서, 다공성 고분자막은 다수의 미세한 홀을 가지는 고분자막을 말한다. 이들 홀은 독립적인 것은

아니고, 적당히 서로 연결되어서 막의 한쪽 면으로부터 다른 쪽면에 걸쳐서 기체나 액체가 투과할 수 있는 통로를 형성할 수 있다. 그러나, 기체나 액체가 저항없이 투과할 수 있으면, 연료의 크로스오버가 발생되어 성능 저하를 초래한다. 이 때문에, 이들 홀은 비직선적으로 연결되어 실질적인 투과 거리가 길어질 수 있다. 이 투과의 정도에 대해서는 다공성 고분자막의 두께나 상기 홀의 크기 등에 의해 제어할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서의 다공성 고분자막의 재료는 특히 제한되지 않지만, 습기찬 환경하에서의 다공성 고분자막을 사용하는 것을 고려하면, 물에 녹지 않고 또한 물에 대해서 팽윤하지 않는 고분자 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 폴리이미드계수지(예를 들면, 우베 인더스트리 사제의 유피렉스), 폴리테트라플루오르에틸렌계수지(예를 들면, 니토덴코 사제의 다공성 PTFE막), 폴리아크릴로니트릴계수지, 폴리이미드계수지, 폴리이미드-이미드계수지, 및 폴리올레핀계수지 등의 각종 수지재료가 사용 가능하다. 이러한 관계에 있어서, "폴리이미드계"는 폴리이미드 또는 폴리이미드 유도체로 이루어진 수지를 말한다. 이것은 다른 재료에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0038] 또, 본 발명의 고분자 전해질 연료 전지에 대한 연료로서 메타놀을 선택하여도 된다. 이러한 경우에, 다공성 고분자막은 메타놀과 물에 녹지않은 재료이며, 또한 메타놀과 물에 대해서 실질적으로 팽윤하지 않는 재료로부터 선택된다. 상기한 재료들 중, 폴리이미드계 고분자가 메타놀과 물에 대한 불용성, 물리적 강도, 화학적 안정성에 있어서 가장 우수하다.

[0039] 다공성 고분자막의 두께 및 공공률(空孔率)은 특별히 제한되지 않고, 그 재질, 목적으로 하는 고분자 전해질막의 강도, 및 목적으로 하는 고분자 전해질 연료 전지의 특성에 따라 선택된다. 그러나, 일반적인 고분자 전해질 연료 전지의 사용의 관점으로부터 적합한 두께는 15 μ m 이상 150 μ m 이하이다. 다공성 고분자막의 두께가 15 μ m보다 얇으면 막전극 접합체의 제조시나 고분자 전해질 연료 전지로서 사용시에 충분히 강도를 유지할 수 없게된다. 반면에, 다공성 고분자막의 두께가 150 μ m보다 두꺼우면 프로톤에 의해 이동되는 거리가 너무 길어서 발전 효율이 저하하게 된다.

[0040] 또, 다공성 고분자막의 평균 공공률은 체적 환산으로 30% 이상 90% 이하인 것이 바람직하다. 다공성 고분자막의 평균 공공률이 30% 보다 작으면 프로톤 도전성 성분이 존재할 수 있는 면적이 감소되는 것으로 인해 발전 효율이 저하하게 된다. 반대로, 다공성 고분자막의 평균 공공률이 90%보다 크면 고분자 전해질막의 강도가 불충분하게 될 우려가 있다. 이러한 관계에 있어서, 평균 공공률이란 다공성 고분자막의 전체체적 중 공공부(空孔部)가 차지하는 체적비율을 말한다. 평균 공공률은, 다공성 고분자막의 중량과 체적으로부터 다공성 고분자막의 겉보기 비중을 산출한 후, 식 1-((다공성 고분자막의 겉보기 비중 / 고분자재료 자체의 비중) $\times$ 100)에 따른 평균 공공률을 산출하는 것을 포함한 방법에 의해 산출된다.

[0041] 프로톤 도전성 성분에 관해서

[0042] 프로톤 도전성 성분은 상기 다공성 고분자막의 홀 내에 존재한다. 즉, 프로톤 도전성 성분이 상기 다공성 고분자막의 홀 내에 충전된다. 이러한 관계에 있어서, "프로톤 도전성 성분이 다공성 고분자막(1)의 홀 내에 존재한다"라는 어구는, 반드시 모든 프로톤 도전성 성분이 다공성 고분자막(1)에 형성된 공간 내에 존재해야만 한다는 것을 의미하는 것은 아니며, 상기 프로톤 도전성 성분의 대부분이 상기 공간 내에 존재하는 것을 의미할 수 있다.

[0043] 프로톤 도전성 성분은 프로톤 도전성을 가지는 고분자 재료이며, 프로톤 도전성기와 비시클로 환구조의 모두를 가지는 화합물을 포함한다.

[0044] 프로톤 도전성 성분을 구성하는 화합물에 의해 담지된 프로톤 도전성기는 프로톤 도전성을 가진 작용기를 말한다. 이러한 작용기의 예로서는, 술폰산기, 술펜산기, 카르복시산기, 포스폰산기, 인산기, 포스핀산기, 보론산기가 포함된다. 이들 작용기 중, 본 발명의 고분자 전해질막에 포함되는 프로톤 도전성기로서 술폰산기 및/또는 인산기를 사용할 수 있다. 술폰산기 및 인산기의 양자 모두는 산해리도가 높기 때문에, 프로톤의 수송효율을 향상시키는 효과가 높다.

[0045] 비시클로 환구조를 가진 화합물은 비시클로 환구조 부분의 비극성 고분자와의 상용성이 우수하다. 이 때문에, 비시클로 환구조의 존재에 의해 프로톤 도전성 성분의 다공성 고분자막에의 충전률 (및 고정화 강도)을 향상시키는 효과가 있다. 구체적으로는, 비시클로 환구조를 가진 화합물은 다공성 고분자막의 홀의 표면에 적합한 밀착성을 가진다. 따라서, 프로톤 도전성기와 비시클로 환구조를 가진 프로톤 도전성 성분은 다공성 고분자막의 홀의 표면에 양호한 밀착성을 가진다. 따라서, 프로톤 도전성기와 비시클로 환구조를 가진 화합물을 포함하는 프로톤 도전성 성분은 다공성 고분자막에 양호한 밀착성을 가진다. 이 경우에, 프로톤 도전성 성분과 다공성

고분자막 간의 밀착성은, 프로톤 도전성 성분이 발전 반응 중에 흘러나오지 않게 할 수 있는 강도로, 다공성 고분자막 중에서 프로톤 도전성 성분이 물리적 또는 화학적으로 흡착하는 것에 의해 달성할 수 있다. 또한, 상기 프로톤 도전성 성분은 상기 다공성 고분자막과 화학적으로 접합할 수 있다.

[0046] 이러한 관계에 있어서, 본 명세서에서는, 비시클로 환구조는 자유 스피로 결합을 가지지 않는 임의의 2환계의 분자 구조를 말한다. 이러한 관계에 있어서, 스피로 결합은 어느 2개의 환에 의해 공유된 1개의 원자에 의한 연결을 말한다. 상기 자유 스피로 결합이란, 상기 스피로 결합이 상기 2환에 있어서 유일한 결합인 것을 의미한다. 3환계(트리시클로)나 4환계(테트라시클로) 등의 다환 구조도 비시클로 환구조를 포함하고 있다. 따라서, 이들 다환 구조도 본 발명의 비시클로 환구조의 범주에 들어간다.

[0047] 이러한 비시클로 환구조를 가지는 작용기의 예로서, 디시클로펜테닐기(트리시클로 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -3-데세닐기), 디시클로펜타닐기(트리시클로 $[5.2.1.0^{2,6}]$ 테카닐기), 아다만틸기 (트리시클로 $[3.3.1.1^{3,7}]$ 테카닐기), 노르보르닐기 (비시클로 $[2.2.1]$ 헵트-2-일기), 보르닐기 (endo-1,7,7-트리메틸비시클로 $[2.2.1]$ 헵트-2-일기), 이소보르닐기 (exo-1,7,7-트리메틸비시클로 $[2.2.1]$ 헵트-2-일기), 테트라시클로도테카닐기, 및 이들의 치환 생성물을 들 수 있다.

[0048] 이들 작용기 중에서, 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜타닐기는, 극성 성분(예를 들면, 프로톤 도전성기)과 비극성 성분(예를 들면, 폴리이미드계 고분자)의 양자 모두와 상용성 또는 밀착성이 양호하다. 따라서, 이들 기는 본 발명의 비시클로 환구조로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0049] 또한, 프로톤 도전성 성분을 구성하는 화합물은 프로톤 도전성 공중합체일 수 있다. 프로톤 도전성기와 비시클로 환구조는 서로 다른 모노머 유닛에 존재하고 있어도 되고, 또는 동일한 모노머 유닛에 존재하고 있어도 된다. 상기 화합물이 공중합체일 때는, 프로톤 도전성기와 비시클로 환구조는 서로 다른 모노머 유닛에 존재할 수 있다. 본 명세서에서는, 공중합체는 적어도 2종 이상의 모노머 유닛을 가지는 폴리머를 말한다. 공중합체는 부가 중합에 의해 얻어진 사슬 형상의 폴리머이어도 되고, 또는 가교 반응이나 그래프트 중합에 의해 얻어지는 분기가 많은 망 형상의 폴리머이어도 된다.

[0050] 또한, 프로톤 도전성기의 함유량은, 특별히 제한되지 않는다. 고분자 전해질막의 프로톤 도전율을 높게 유지하는 관점에서 프로톤 도전성기의 1당량 당 프로톤 도전성분의 분자량이 1000 이하일 수 있다.

[0051] 마찬가지로, 비시클로 환구조의 함유량도 특별히 제한되지 않는다. 상기 함유량은 프로톤 도전성기 1당량에 대해서 0.01당량 이상 1당량 이하, 바람직하게는 0.01당량 이상 0.5당량 이하로 할 수 있다. 비시클로 환구조가 프로톤 도전성기에 대해 0.01당량 미만의 비율로 존재하면, 프로톤 도전성 공중합체와 다공성 고분자막 간의 밀착성을 향상시키는 효과를 생성하지 못할 우려가 있다. 반대로, 비시클로 환구조가 프로톤 도전성기에 대해 1당량을 초과하는 비율로 존재하면, 고분자 전해질막의 프로톤 도전 효과를 억제할 우려가 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 프로톤 도전성 성분은, 프로톤 도전성기와 비시클로환 구조에 부가하여, 복소환 구조도 가질 수 있다. 복소환 구조는 다공성 고분자막의 홀 내에서 자체 적층에 의해 안정화된다. 이 때문에, 복소환 구조를 가지는 프로톤 도전성 성분의 다공성 고분자막에의 고정화 강도를 높게 하는 효과가 있다. 복소환 구조의 함유량은 특히 제한되지 않는다, 프로톤 도전성기 1당량에 대해서 0.05당량 이상 0.5 당량 이하, 바람직하게는 0.07 당량 이상 0.5당량 이하로 할 수 있다. 복소환 구조가 프로톤 도전성기에 대해 0.05당량 미만의 비율로 존재하면, 자체 적층에 의해 고정화 강도를 향상시키는 효과를 생성하지 못할 우려가 있다. 반대로, 복소환 구조가 프로톤 도전성기에 대해 0.5당량을 초과하는 비율로 존재하면, 고분자 전해질막의 프로톤 도전 효과를 억제할 우려가 있다.

[0053] 이러한 복소환 구조의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 그 예로서는, 모르폴린환, 프탈이미드환, 피라졸리딘환, 및 카프로락탐환 등의 환구조를 들 수 있다. 이들 환 구조 중에서, 특히 바람직한 것은, 모르폴린환 구조이다. 다공성 고분자막으로서 폴리이미드계 고분자를 선택했을 경우, 모르폴린환 구조는 이미드환과도 적층된다. 따라서, 특히 고정화의 효과가 높아진다.

[0054] [본 발명에 의한 고분자 전해질막의 제조 방법]

[0055] 본 발명에 의한 고분자 전해질막의 제조 방법은,

[0056] (1) 적어도 다공성 고분자막의 홀 내에 프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 혼합물을 충전하는 공정; 및

- [0057] (2) 상기 혼합물 중의 화합물을 중합시키는 공정을 포함한다.
- [0058] 공정 (1)에 관해서
- [0059] 상기 혼합물을 구성하는 프로톤 도전성기를 가지는 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 막전극 집합체의 발전 효율을 향상시키기 위해서, 사용된 상기 화합물이 프로톤 도전성기로서 술폰산기 또는 인산기를 가질 수 있고, 또한 높은 함유량의 술폰산기 또는 인산기를 가질 수 있다. 예를 들면, 프로톤 도전성의 작용기 1개 당 화합물의 분자량은 500 이하로 할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 모노머이어도 되고, 또는 저중합체이어도 된다.
- [0060] 상기 혼합물을 구성하는 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 계면 접촉성을 향상시키기 위해서는, 사용된 화합물이 함유량이 높은 비시클로 환구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 비시클로 환구조 1개당 화합물의 분자량은 500 이하일 수 있다. 비시클로 환구조를 가지는 작용기 중에서, 디시클로펜테닐기 또는 디시클로펜타닐기는 타성분과의 상용성 및 밀착성에 특히 우수하다. 따라서, 이들 기는 본 발명의 혼합물에 포함되는 비시클로 환구조로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 모노머이어도 되고, 또는 저중합체이어도 된다.
- [0061] 또, 프로톤 도전성기를 가지는 화합물과 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물은 서로 다른 화합물이어도 되고, 또는 동일한 화합물이어도 된다. 동일한 화합물을 사용한 경우에는, 프로톤 도전성기 및 비시클로 환구조를 가지는 상기 화합물은 혼합물을 구성한다. 또는, 다른 화합물을 사용한 경우에는, (술폰산기 및/또는 인산기일 수 있는)프로톤 도전성기를 가지는 화합물((A)로 칭함)과 비시클로 환구조를 가지는 화합물((B)로 칭함)의 혼합 비율은, 프로톤 도전성기의 수 및 비시클로 구조의 수 간의 비로 환산하여 $A:B = 2$ 내지 $100:1$ 이 될 수 있다.
- [0062] 프로톤 도전성기를 가지는 화합물 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물의 각각은 중합성 기를 가질 수 있다. 특히 공정(2)에서는, 전자선 조사에 의해 중합을 행하여도 된다. 이러한 경우에, 상기 중합성기는 전자선에 활성을 가지는 작용기가 될 수 있다.
- [0063] 중합성기로서 기능하는, 전자선에 활성을 가지는 상기 작용기는, 공정 (2)에서 행해진 중합에 있어서의 화합물 간 또는 화합물과 다공성 고분자막 간의 화학적 결합을 더욱 강고하게 할 수 있다. 전자선 조사에 활성을 가지는 이러한 작용기의 예로서는, 이중 결합 및 삼중 결합 등의 불포화 결합을 들 수 있다. 이들 작용기 중에서, 특히, 전자선 조사에 활성이 높은 작용기는, 메타크릴산기, 아크릴산기, 비닐기, 스티렌기가 있고, 따라서, 이들을 특별히 사용할 수 있다.
- [0064] 프로톤 도전성기를 가지는 화합물 중에서, 술폰산기를 가지고 전자선에 활성인 작용기를 가지는 화합물의 예로서는, 비닐술폰산, 알릴술폰산, 스티렌술폰산, 술폰부틸 메타크릴레이트류, 술폰프로필 메타크릴레이트류, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 술폰벤젠 메타크릴레이트류, 및 술폰벤질 메타크릴레이트류를 들 수 있다.
- [0065] 이들 모노머에 불소를 도입하여 얻어진 모노머를 사용해도 된다. 이들 모노머는 이들의 2종류 이상을 조합해서 혼합하여 사용해도 된다. 또는, 인산기와 전자선에 활성인 작용기를 가지는 화합물로서는, 측쇄에 포스포릭 에스테르기를 가지는 (메타) 아크릴릭 에스테르 유도체를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0066] 비시클로 환구조와 전자선 조사에 활성인 작용기를 가지는 화합물의 예로서는, 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트 (메타크릴레이트), 디시클로펜테닐 아크릴레이트 (메타크릴레이트), 디시클로펜타닐 아크릴레이트(메타크릴레이트), 디시클로펜타닐옥시에틸 아크릴레이트 (메타크릴레이트), 아다만틸 아크릴레이트 (메타크릴레이트), 노르보르닐 아크릴레이트 (메타크릴레이트), 보르닐 아크릴레이트 (메타크릴레이트), 및 이소보르닐 아크릴레이트 (메타크릴레이트)등이 있다.
- [0067] 상기 혼합물은 상기한 화합물 이외의 혼합물을 함유하여도 된다. 예를 들면, 복소환 구조를 가지는 화합물이 상기 혼합물에 첨가되어도 된다. 그 결과, 상기 공정(2)에서 형성된 프로톤 도전성 성분을 상기 다공성 고분자막 내에 고정시키는 것을 확실하게 하는 효과를 기대할 수 있다. 상기 복소환 구조를 가지는 화합물은 중합성기를 또 가져도 된다. 또는, 중합 생성물간 또는 중합 생성물과 다공성 고분자막 사이의 화학적 결합을 확실하게 하기 위해서는, 프로톤 도전성기를 가지는 상기 화합물 및 비시클로 환구조를 가지는 화합물 이외의 화합물로서 가교 보조제가 적당량 첨가되어도 된다. 이러한 가교 보조제는 전자선에 활성을 가질 수 있다. 적합한 가교 보조제의 예로서는, 아크릴아미도, 메틸렌비스아크릴아미도, 아크릴로니트릴, N-비닐피롤리돈, 및 글리세린 디메타크릴레이트를 들 수 있다. 또는, 점도 조정의 목적으로, 기능성 화합물에 적당한 용제를 소량 첨가해도 된다.
- [0068] 상기 혼합물을 다공성 고분자막의 홀 내에 충전하는 방법은, 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들면, 상기 다공

성 고분자막을 상기 혼합물의 액체속에 단순히 침투하여도 된다. 접촉효율을 더욱 향상시키기 위해서, 필요시에 거기에 초음파진동을 부가하여도 된다. 또는, 진공여과법 또는 압력여과법 어프로우치를 함께 사용하여도 된다.

[0069] 공정 (2)에 관하여

[0070] 혼합물에 있어서의 화합물을 중합하는 방법(프로톤 도전성 성분을 형성하기 위 해 다수의 홀 내에 충전된 혼합 물을 중합하는 방법)의 예로서는 전자선 조사, 초음파조사, 및 가열 중합을 들 수 있다. 이들 방법 중에서, 특히, 전자선 조사를 사용할 수 있다. 중합 후의 혼합물이 고체 또는 겔 형태로 될 수 있다.

[0071] 전자선 조사에 있어서, 전자선의 조사량은 특히 제한되지 않는다, 상기 조사량은 100Gy 이상 10MGy 이하, 특히 5kGy 이상 200kGy 이하로 설정할 수 있다. 조사량이 100Gy 미만이면 화합물간의 화학적 결합이 충분하게 형성되지 않는다. 조사량이 10MGy를 초과하면 고분자막이나 프로톤 도전성기가 변성할 우려가 있다.

[0072] 전자선의 가속 전압은 전해질막의 두께에 따라 다르다. 예를 들면 15 μ m 이상 150 μ m 이하인 두께의 필름에서는 대략 50kV 이상 2MV 이하의 가속 전압이 바람직하다. 가속 전압이 다른 복수의 전자선을 조사하여도 된다. 또는, 전자선의 조사중에 가속 전압을 변화시켜도 된다. 또, 필요한 경우, 활성 에너지선의 조사중 또는 조사 직후에 가열 처리를 실시해도 된다.

[0073] 또한, 전자선 조사후에, 불필요한 혼합물이 상기 막의 표면 위에 잔류하는 경우도 있다. 이러한 경우에, 상기 불필요한 혼합물을 물로 세정하여 제거하여도 된다.

[0074] [본 발명의 막전극 접합체 및 고분자 전해질 연료 전지의 특성]

[0075] 도 1은 본 발명에서 얻어진 고분자 전해질 연료 전지의 일반적인 구성을 모식적으로 나타낸다. 이러한 관계에 있어서, 도 1은 본 발명의 고분자 전해질 연료 전지의 최소 구성의 일례를 나타낸다. 그러나, 실제의 고분자 전해질 연료 전지는 어떠한 형상을 가져도 되고, 직렬 또는 병렬로 조합된 복수의 막전극 접합체를 포함하여도 된다. 또한, 본 발명의 막전극 접합체 및 고분자 전해질 연료 전지의 구성 및 형상은 도 1에 도시된 것으로 제한되는 것은 아니다. 상기 도면은 본 발명의 막전극 접합체(1), 본 발명의 고분자 전해질막(101), 촉매층(102), 확산층(103), 애노드(2) 및 캐소드(3)를 도시하고 있다. 본 발명에서는, 고분자 전해질막(101), 한 쌍의 촉매층(102), 및 한 쌍의 확산층(103)으로 구성되는 접합체를 막전극 접합체라고 칭한다.

[0076] 본 발명에 있어서, 촉매층(102)은 금속 촉매로 구성되어도 되고, 또는 표면 위에 금속 촉매를 담지한 도전성 카본으로 구성되어도 된다. 이들 물질 중에서, 표면 위에 금속 촉매를 담지한 도전성 카본은 특히 상기 촉매층을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 금속 촉매층으로서 백금 등의 백금기 금속, 로듐, 루테튬, 이리듐, 팔라듐 및 오스뮴이 사용될 수 있다. 또는, 백금과 백금기 금속의 합금이 사용되어도 된다. 따라서, 예를 들면, 애노드 또는 캐소드측 촉매층으로서, 금속 촉매인 백금을 함유한 도전성 카본이 사용될 수 있다. 또는, 연료로서 메타놀을 사용하는 때에는, 백금 및 루테튬의 합금이 애노드측 위에 촉매층으로서 사용될 수 있다. 본 내용에 있어서, 본 발명 및 본 발명의 명세서에 기재된 "또는" 용어는, "및"이라는 용어를 포함하고 있는 개념이다. 따라서, "애노드 또는 캐소드측 위의 촉매층으로서 사용가능하다"라는 어구는, 촉매층이 애노드측 위의 촉매층으로서만 사용되어도 된다, 캐소드측 위의 촉매층으로서만 사용되어도 된다, 및 애노드측 위의 촉매층으로서 또한 캐소드측 위의 촉매층으로서 양쪽 모두 사용하여도 된다는 것을 의미한다.

[0077] 상기 촉매층이 표면에 금속 촉매를 담지한 도전성 카본으로 형성되면, 금속 촉매는 입자 형태로 될 수 있다. 또는, 상기 촉매층이 금속 촉매층으로 형성되어 있는 경우, 입자 형태 이외에도, 나무 형상이나 원통 형상 등의 비등방적으로 형성된 형태로 될 수 있다. 상기 금속 촉매층의 평균 입자 크기는 0.5nm 이상 20nm 이하, 특히 1nm 이상 10nm 이하로 되어 있는 것이 바람직하다. 0.5nm 미만의 입자크기를 가지는 금속 촉매는 자체의 활성이 너무 높아진다. 이 때문에, 그 취급이 곤란하게 된다. 반대로, 20nm를 초과하는 입자 크기를 가진 금속 촉매는 촉매의 표면적이 감소된다. 이 때문에, 활성이 저하할 우려가 있다. 금속 촉매가 상기 입자 이외의 형태로 되어 있는 경우, 상기 입자의 크기는 금속 촉매가 상기 금속 촉매를 내접하고 있는 구(球)라는 전제하에 반경으로서 결정된다.

[0078] 도전성 카본은 카본 블랙, 카본 파이버, 그래파이트, 카본 나노튜브 등으로부터 선택될 수 있다. 도전성 카본의 평균 입자 크기는 5nm 이상 1000nm 이하이면 되고, 특히, 10nm 이상 100nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 도전성 카본은 상기 금속 촉매를 담지시키기 위해 비표면적이 어느 정도 큰 것이 바람직하다. 상기 비표면적은 50m²/g 이상 3000m²/g 이하이면 되고, 특히 100m²/g 이상 2000m²/g 이하인 것이 바람직하다.

[0079] 상기 기술에서 공지된 방법은 도전성카본 표면 위에 촉매를 담지하는 방법으로서 널리 사용될 수 있다. 예를 들

면, 일본국 특개평 2-111440호 공보 및 일본국 특개 2000-003712호 공보에 개시된 공지된 방법은, 백금 및 다른 금속의 용액에 도전성 카본을 디핑한 후, 이들 귀금속 이온을 환원해서 이들 귀금속 이온을 도전성 카본 표면에 담지시키는 것이 포함되어 있다. 이들 방법은 본 발명에서 사용될 수 있다. 또는, 담지시켜야 하는 귀금속은, 상기 귀금속을 타겟으로 사용해서 도전성 카본에 스퍼터링 등의 진공막 형성 방법에 의해 담지시켜도 된다.

[0080] 이와 같이 해서 제작한 촉매층 성분의 막을, 고분자 전해질막(101) 및/또는 확산층(103)의 표면에 형성해서 촉매층(102)을 얻을 수 있다. 촉매층(102)의 막형성 방법은 특히 제한되지 않는다. 그 예로서는, 촉매층 성분을 전해질 재료, 발수제, 도전성 카본, 및 유기 용매 등의 바인더와 혼합해서 얻어진 페이스트의 도포; 기상법에 의한 막 형성; 및 다른 기재를 개재한 전사 등의 수법을 들 수 있다.

[0081] 페이스트를 제작하는 경우에 포함되는 전해질 재료의 예로서는, 프로톤 도전성기를 가지는 플루오르 폴리머 (예를 들면, 나피온(등록상표, 듀폰사)), 술폰산 플루오르 올리고머나 술폰화 폴리이미드, 및 술폰화 올리고머를 들 수 있다.

[0082] 기상법에 의한 막형성이나 전사에 의해 촉매층을 형성한 후에 상기 전해질재료를 상기 촉매층에 첨가하여도 된다.

[0083] 페이스트의 도포 방법은 특히 한정되지 않는다. 그 예로서는, 바 코터, 스핀 코팅, 스크린 인쇄, 에어 닥터 코터, 블레이드 코터, 로드 코터, 나이프 코터, 스퀴즈 코터, 딥 코터, 콤팩트 코터, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 키스 롤 코터, 캐스트 코터, 스프레이 코터, 커튼 코터, 캘린더 코터, 압출 코터가 있다.

[0084] 확산층(103)은 연료와 산화제 가스를 균일하게 고효율로 촉매층(102)에 도입 하고, 또한 전극과의 접촉에 의해 전자를 전극에 전달하거나 또는 전극으로부터 전자를 전달받기 위한 구성 부재이다. 일반적으로는, 상기 확산층(103)은 도전성의 다공성막으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 카본 페이퍼, 카본 클로스, 및 카본과 폴리테트라플루오로에틸렌과의 복합 시트 등을 사용할 수 있다. 이 확산층(103)의 표면 및/또는 내부영역을 불소계 도료로 코팅함으로써 발수화 처리를 행해서 사용해도 된다.

[0085] 확산층(103)의 두께는 0.1 μ m 이상 500 μ m 이하인 것이 바람직하다. 확산층 (103)의 두께가 0.1 μ m 미만이면, 가스 확산성 및 발수성이 불충분하게 된다. 반대로, 확산층(103)의 두께가 500 μ m보다 크면 확산층(103)의 전기 저항이 상승해서 오옴 손실의 증가를 초래한다. 확산층(103)의 두께는 특히 1 μ m 이상 300 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0086] 애노드(2) 및 캐소드(3)는 막전극 접합체(1)에서 발생된 전류를 외부로 이동시키기 위한 전극이다. 이들 전극은 도전성 재료로 구성되는 것이 바람직하다. 또, 애노드(2) 및 캐소드(3)의 각각은, 연료나 산화제 가스를 확산층(103)으로 공급하기 위한 유로판으로서 기능하여도 된다. 구체적으로는, 애노드(2) 및 캐소드(3)는 반드시 평판형상일 필요는 없고, 전류 이동부와 유로 홈으로 패턴닝된 형상이어도 된다.

[0087] 이들 부재가 도 1에는 도시되어 있지 않지만, 본 발명의 고분자 전해질 연료 전지에는 필요에 따라서 연료나 산화제 가스의 누설을 방지하는 개스킷 등의 부재를 설치해도 된다.

실시예

[0089] 이하에, 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 정신으로부터 이탈하지 않고 변경할 수 있다.

[0090] (고분자 전해질막의 제조예)

[0091] 실시예 1

[0092] 플라스틱 용기중에서, 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술폰산 32.4g과, 비시클로 환구조와 중합성기를 가지는 화합물인 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트 2.4g(히타치 화학공업사 제품 "FA-512A")와, 가교 보조재인 메틸렌비스아크릴아미드 1.5g을 혼합했다. 이 혼합 용액 중에, 다공성 고분자막으로서 두께 28 μ m, 평균 공공률 45%(체적 환산)의 폴리이미드막을 디핑했다. 상기 용기를 1분동안 초음파 처리를 했다. 용기로부터 인출한 폴리이미드막을 평활한 SUS판으로 이동시켜서, 전자선 조사장치(이와사키전기사 제품, EC250/15/180L)를 사용하여 가속 전압 200kV, 조사량 50kGy의 전자선을 조사했다. 전자선의 조사에 의해 폴리이미드막의 다공내에 충전된 액상의 혼합물이 고착되어 본 실시예의 고분자 전해질막 PEM-1을 얻을 수 있었다.

- [0093] 실시예 2
- [0094] 혼합물의 구성을, 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술포산 32.4g과, 비시클로 환구조와 중합성기를 가지는 화합물인 디시클로펜테닐 아크릴레이트 1.9g(히타치 화성공업사 제품 "FA-511A")와, 가교 보조제인 메틸렌비스아크릴아미도 1.5g으로 변경했다. 다른 절차는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 해서 본 실시예의 고분자 전해질막 PEM-2를 얻었다.
- [0095] 실시예 3
- [0096] 혼합물의 구성을, 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술포산 32.4g과, 비시클로 환구조와 중합성기를 가지는 화합물인 디시클로펜테닐 아크릴레이트 1.9g(히타치 화성공업사 제품 "FA-513A")와, 가교 보조제인 글리세린 디메타아크릴레이트 2.9g으로 변경했다. 다른 절차는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 해서 본 실시예의 고분자 전해질막 PEM-3을 얻었다.
- [0097] 실시예 4
- [0098] 혼합물의 구성을 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술포산 25.9g과, 비시클로 환구조와 중합성기를 가지는 화합물인 디시클로 펜테닐옥시에틸메타크릴레이트 3.2g (히타치 화성공업사 제품 "FA-512M")와, 가교 보조제인 메타크로일옥시에틸포스페이트 6.5g(쿄에이사 화학사 제품 "P-1M")으로 변경했다. 다른 절차는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 해서 본 실시예의 고분자 전해질막 PEM-4를 얻었다.
- [0099] 실시예 5
- [0100] 혼합물의 구성을 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술포산 28.0 g과, 비시클로 환구조와 중합성기를 가지는 화합물인 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트 1.0g과, 가교 보조제인 메틸렌비스아크릴아미도 1.3g과, 첨가화합물인 아크릴로일모르폴린 9.2g으로 변경했다. 다른 절차는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 해서 본 실시예의 고분자 전해질막 PEM-5를 얻었다.
- [0101] 실시예 6
- [0102] 혼합물의 구성을 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 2-아크릴 아미도-2-메틸프로판술포산 82.8g과, 비시클로 환구조와 중합성기를 가지는 화합물인 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트 4.1g과, 가교 보조제인 메틸렌비스아크릴아미도 0.6g과, 물 87.7g으로 변경했다. 이 혼합 용액 중에 수용성 아조계 개시제 1.1g(와코유평어 화학산업사 제품 "V-50")을 첨가했다. 이 혼합 용액에 실시예 1과 동일한 다공성 폴리이미드막을 디핑했다. 상기 용기를 1분간 초음파 처리를 했다. 용기로부터 인출한 폴리이미드막을 평활한 SUS판으로 이동시켜, 6분간 가시광선을 조사했다. 그 후, 50℃로 설정된 오븐중에서 상기 폴리이미드막을 18시간동안 가열했다. 이와같이 해서, 본 실시예의 고분자 전해질막 PEM-6을 얻었다.
- [0103] 비교예 1
- [0104] 혼합물의 구성을 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술포산 32.4g과, 가교 보조제인 메틸렌비스 아크릴아미도 1.5g으로 변경하였다, 다른 절차는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 해서 비교용의 고분자 전해질막 REF-1을 얻었다.
- [0105] 비교예 2
- [0106] 혼합물의 구성을 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 비닐술포산 32.4g과, 비시클로 환구조를 가지는 화합물을 사용하는 대신에 중합성기를 가지는 화합물인 시클로헥실 아크릴레이트 1.5g과, 가교 보조제인 글리세린 디메타크릴레이트 2.9g으로 변경했다. 다른 절차는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 해서 비교용의 고분자 전해질막 REF-2를 얻었다.
- [0107] 비교예 3
- [0108] 혼합물의 구성을 프로톤 도전성기와 중합성기를 가지는 화합물인 2-아크릴 아미도-2-메틸프로판술포산 82.8g과, 가교 보조제인 메틸렌비스아크릴아미도 0.6g과, 물 83.4g으로 변경했다. 다른 절차는 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 해서 비교용의 고분자 전해질막 REF-3를 얻었다.
- [0109] (충진율의 측정)
- [0110] 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 전해질막의 단면을 주사형 전자 현미경(10000배)으로 관찰했다. 관찰된 상

(像)중 프로톤 도전성 성분이 차지하는 면적을 폴리이미드의 면적 이외의 면적으로 나눈 값을 충전율로 정의한다. 표 1에 그 결과를 나타낸다.

[0111] (프로톤 도전성의 측정)

[0112] 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 전해질막을 개별적으로 폭 2mm, 길이 3cm로 절단했다. 상기 절단된 것의 양면에 1cm의 간격으로 설치된 백금의 전극을 밀착시켰다. 이 전극을 임피던스 애널라이저(솔리톤사 제품, SI-1260)에 접속했다. 온도 50℃, 상대습도 90%의 환경에서, 0MHz로부터 1Hz까지의 주파수에서 1임피던스 측정을 실시했다. 콜-콜 플롯(Cole-Cole plot)에 의해 나타내지는 반원의 직경으로부터, 도전율을 산출하였다. 표 1에 그 결과를 나타낸다.

[0113] (막전극 접합체의 제조예)

[0114] 애노드측 촉매 담지 도전 물질의 전구체 페이스트로서 페이스트를, 백금-루테튬 촉매(다나카 귀금속 공업사 제품 "TEC90110") 1g과, 5wt% 나피온 용액(알드리치사 제품) 5g을 충분히 혼합해서 제조했다. 캐소드측 촉매 담지 도전 물질의 전구체페이스트로서 페이스트를, 백금 촉매(다나카 귀금속 공업사 제품 "AY-1020") 1g과, 5wt% 나피온 용액(알드리치사 제품) 5g을 충분히 혼합해서 제조했다.

[0115] 이들 페이스트를 각각 카본 페이퍼(토레이사 제품 "TGP-H-060", 두께 200 μ m)에 금속 촉매 환산으로 2mg/cm²의 크기로 도포하고 건조해서 촉매층 부착-확산층을 형성했다.

[0116] 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 전해질막을 각각 애노드용의 촉매층 부착-확산층과 캐소드용의 촉매층 부착-확산층 사이에 끼워서, 95℃ 및 2kN의 조건하에서 핫프레스 처리해서 본 실시예 및 비교예의 막전극 접합체를 얻었다.

[0117] (고분자 전해질 연료 전지의 제조예와 출력 측정)

[0118] 각각의 막전극 접합체를 연료 전지(케믹스사 제품, DFC-012, 촉매층 면적 10cm²인 하나의 전기전지)에 장착해서 본 실시예 및 비교예의 고분자 전해질 연료 전지를 얻었다.

[0119] 상기 얻어진 고분자 전해질 연료 전지의 애노드 측에는 수소 또는 10% 메타놀을 연료로서 공급하는 한편, 그 캐소드측에는 상압(常壓)의 공기를 공급했다. 전지 전체를 60℃로 보온하면서 발전을 실시했다. 출력 측정에는 연료 전지 테스트 시스템(스크리브너사 제품, 890B)을 사용해서 실시하여, 전지를 조립할 때의 시점에서 최고 출력치를 판독했다. 또한, 정전류로 연속 200시간의 발전을 실시하였다. 그 후, 다시 최고 출력치를 판독했다. 수소 연료에 대해서는, 250mA/cm²의 정전류 운전을 실시하였다. 10% 메타놀 연료에 대해서는, 50mA/cm²의 정전류 운전을 실시했다. 각 전지에 대한 초기 최고 출력치와 200시간 운전 후의 최고 출력치를 표 1에 나타냈다.

표 1

[0120]

	충전율 (%)	도전율 (S/cm)	수소 초기 (mW/cm ²)	수소 200시간 운전 후 (mW/cm ²)	메타놀 초기 (mW/cm ²)	메타놀 200시간 운전 후 (mW/cm ²)
실시예 1	99	1.2E-1	260	260	70	69
실시예 2	97	1.0E-1	253	247	65	65
실시예 3	97	1.0E-1	244	243	63	63
실시예 4	96	1.0E-1	230	225	60	58
실시예 5	98	1.9E-1	345	340	82	80
실시예 6	82	4.4E-2	190	179	55	50
비교예 1	74	3.5E-2	170	96	51	31
비교예 2	70	2.0E-2	170	127	47	38
비교예 3	55	9.5E-3	165	105	40	25

[0121] 실시예의 고분자 전해질막은, 비교예보다 높은 충전율과 프로톤 도전율을 나타냈다. 이것은 비시클로 환구조의 존재에 의해 혼합액과 다공성 고분자막의 습윤성이 향상했기 때문이라고 여겨진다. 또, 실시예의 고분자 전해질 연료 전지는 출력이 우수하고, 200시간 운전 후에도 성능 열화가 거의 발생하지 않았다. 이것은 프로톤 도전성 성분의 높은 충전율과 고정 강도에 기인하는 것이라고 생각된다.

[0122] 본 발명의 전형적인 실시예에 대해 설명했지만, 본 발명은 상기 전형적인 실시예로서 기재된 사항으로 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 다음의 청구의 범위는 이러한 변경과 등가의 구성 및 기능을 모두 포함하도록 최광의로 해석되어야 한다.

[0123] 본 출원은 전체로서 참조하여 본 명세서에 포함된, 2006년 11월 13일에 출원된 일본국 특허출원 제 2006-306958 호의 권리를 주장한다.

도면의 간단한 설명

[0088] 도 1은 본 발명의 고분자 전해질 연료 전지의 일 실시형태의 구성을 나타내는 단면 모식도.

도면

도면1

