



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월07일
(11) 등록번호 10-1270857
(24) 등록일자 2013년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7029407
(22) 출원일자(국제) 2006년05월16일
심사청구일자 2011년05월16일
(85) 번역문제출일자 2007년12월17일
(65) 공개번호 10-2008-0023300
(43) 공개일자 2008년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/050112
(87) 국제공개번호 WO 2006/123187
국제공개일자 2006년11월23일
(30) 우선권주장
0510119.1 2005년05월18일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
US20040028806 A1
US5861222 A
EP0731520 A

(73) 특허권자
존슨 맛셰이 푸엘 셀스 리미티드
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트
25, 5티에이치 플로어
(72) 발명자
폰갈랜드, 다르시니, 크리산타
영국 에스엘3 8비피 슬로우 버크셔 랭글리 로드
320
카필라, 파멜라
영국 알지1 6엘비 레딩 버크셔 포트웨이 클로스
36
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 16 항

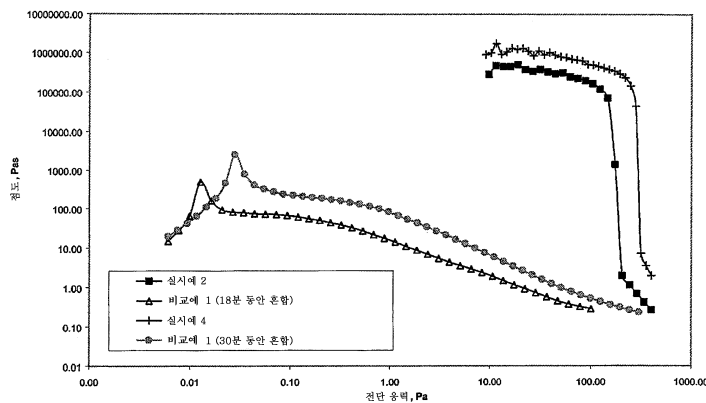
심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크

(57) 요약

본 발명은 액상 매체중에 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질을 포함하는 중합체 분산액, 및 액상 매체중에 1종 이상의 전극 촉매 물질과 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질을 포함하는 전극 촉매 잉크에 관한 것이다. 본 발명의 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크는 양성자성 산을 더 포함한다. 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 분산액 및/또는 잉크를 사용해서 제조한 전극 촉매 층, 기체 확산 전극, 촉매 작용 막 및 막 전극 조립체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

말데, 찬드레쉬, 넴찬드

영국 알지4 5엘디 레딩 버크셔 카베르삼 로우어 헨
리 로드 37

페치, 마이클, 이안

영국 알지5 3피비 레딩 버크셔 우들리 포트리쉬 클
로스 14

특허청구의 범위

청구항 1

액상 매체중에 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질을 포함하되, 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않고, 양성자성 산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 양성자성 산중의 산성 양성자의 수:상기 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질상의 산성 양성자의 수의 비율이 0.5 이상인 중합체 분산액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양성자성 산이 질산 또는 황산인 중합체 분산액.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질이 1종 이상의 퍼플루오르화 설폰산 중합체인 중합체 분산액.

청구항 5

액상 매체중에 1종 이상의 전극 촉매 물질과 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질을 포함하되, 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않고, 양성자성 산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 촉매 잉크.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 양성자성 산중의 산성 양성자의 수:상기 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질상의 산성 양성자의 수의 비율이 0.5 이상인 전극 촉매 잉크.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 양성자성 산이 질산 또는 황산인 전극 촉매 잉크.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질이 1종 이상의 퍼플루오르화 설폰산 중합체인 전극 촉매 잉크.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제1항 또는 제2항에 따른 중합체 분산액을 사용해서 제조한 전극 촉매 층.

청구항 25

제5항 또는 제6항에 따른 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 전극 촉매 층.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 따른 중합체 분산액을 사용해서 제조한 기체 확산 전극.

청구항 27

제5항 또는 제6항에 따른 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 기체 확산 전극.

청구항 28

제1항 또는 제2항에 따른 중합체 분산액을 사용해서 제조한 촉매 작용 막.

청구항 29

제5항 또는 제6항에 따른 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 촉매 작용 막.

청구항 30

제1항 또는 제2항에 따른 중합체 분산액을 사용해서 제조한 막 전극 조립체.

청구항 31

제5항 또는 제6항에 따른 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 막 전극 조립체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중합체 분산액, 전극 촉매(electrocatalyst) 잉크 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크를 연료 전지 및 기타 전기화학 소자에 사용되는 촉매 층 구조물을 제조하는데 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료 전지는 전해질에 의해 분리된 2개의 전극을 포함하는 전기화학 전지이다. 연료, 예를 들면 수소 또는 메탄올을 애노드(anode)에 공급하고, 산화제, 예를 들면 산소 또는 공기를 캐소드(cathode)에 공급한다. 상기 전극들에서 전기화학 반응이 일어나고, 연료와 산화제의 화학 에너지는 전기 에너지와 열로 전환된다.

[0003] 양성자 교환 막(proton exchange membrane, PEM) 연료 전지에서, 전해질은 고체 중합체 막으로서, 이것은 전자 절연성이 있으나 이온 전도성을 갖는다. 양성자 전도성 막, 예를 들면 퍼플루오로설폰산 물질을 주성분으로 하는 막이 일반적으로 사용되며, 애노드에서 생성된 양성자가 막을 통해 캐소드로 운반되어, 캐소드에서 산소와 결합하여 물을 생성한다.

[0004] PEM 연료 전지의 주요 성분은 막 전극 조립체(membrane electrode assembly, MEA)로 알려져 있으며, MEA는 5개의 층들을 필수 구성 요소로 한다. 중심층은 중합체 막이다. 상기 막의 각 측면에는 통상적으로 백금계 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매 층이 존재한다. 전극 촉매는 전기화학 반응 속도를 증진시키는 촉매이다. 최종적으로, 각 전극 촉매 층에 인접하여 기체 확산 재료가 존재한다. 기체 확산 재료는 다공성이며 전기 전도성을 갖는다. 기체 확산 재료는 반응 물질들이 전극 촉매 층에 접근할 수 있도록 하여 전기화학 반응에 의해 발생된 전류를 전도한다.

[0005] 상기 MEA는 몇가지 방법에 의해서 제작될 수 있다. 전극 촉매 층을 기체 확산 재료에 도포하여 기체 확산 전극을 형성할 수 있다. 2개의 기체 확산 전극을 각각 막의 한 측면에 배치하고, 함께 적층하여 5층 구조의 MEA를 형성할 수 있다. 다른 방법으로, 전극 촉매 층을 막의 양면에 도포하여 촉매로 피복된 막을 형성할 수도 있다. 이어서, 기체 확산 재료를 상기 촉매로 피복된 막의 양면에 도포한다. 최종적으로, 한 면이 전극 촉매 층으로 피복된 막, 상기 전극 촉매 층에 인접한 기체 확산 재료, 및 상기 막의 다른 한 측면상에 존재하는 기체 확산 전극으로부터 MEA를 형성할 수 있다.

[0006] 상기 전극 촉매 층은 일반적으로 전극 촉매 반응 부위와 접촉하는 양성자 전도성 중합체를 함유한다. 상기 중합체에 의하여 애노드 반응 부위로부터 중합체 막을 통해 캐소드 반응 부위로 양성자를 효율적으로 전달할 수 있다. 촉매 층내에 양성자 전도성 중합체를 혼입시킴으로써, 촉매 이용률이 향상될 수 있다. 즉, 촉매 반응에 실제로 참여하는 백금계 촉매의 분율이 증가된다. 촉매 이용률은 촉매, 기체상 반응 물질 및 양성자 전도성 중합체의 3상 계면에 의해 영향을 받는다. 촉매 이용률을 향상시킴으로써, 백금계 촉매의 양을 증가시키지 않고도 MEA 성능(주어진 전류 밀도에서의 전지 전압으로 측정됨)을 증가시킬 수 있다.

[0007] 양성자 전도성 중합체를 전극 촉매 층내로 혼입시키는 한 가지 방법은 전극 촉매, 양성자 전도성 중합체 및 용매를 함유하는 전극 촉매 잉크를 제조하여, 이 잉크를 기체 확산 재료, 막 또는 전이 필름과 같은 적당한 기재에 도포하는 방법이다. 양성자 전도성 중합체를 전극 촉매 층에 혼입시키는 또 다른 방법은 양성자 전도성 중합체의 분산액을 사전에 제조한 전극 촉매 층에 도포하는 것이다. EP 731 520호는 전극 촉매 잉크 및/또는 양성자 전도성 중합체 분산액을 사용하여 전극 촉매 층을 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 상기 방법에서 상기 잉크 또는 분산액에 사용되는 용매는 주로 수성 용매이다. 공업적인 제조 공정에는 수성 분산액 및/또는 잉크를 사용하는 것이 바람직한데, 다량의 유기 용매를 취급하고 폐기하는 것과 관련된 문제점이 해소되기 때문이다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명자들은 개선된 수성 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크를 제조하고자 예의 연구를 거듭하였다. 이러한

개선된 분산액과 잉크는 개선된 성능 및/또는 보다 안정한 성능을 갖는 연료 전지 구성 요소를 제조하는데 사용하기에 적합한 것일 수 있다.

- [0009] 따라서, 본 발명은 액상 매체중에 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질을 포함하되, 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않는 중합체 분산액을 제공하며, 본 발명의 중합체 분산액은 양성자성 산을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 액상 매체중에 1종 이상의 전극 촉매 물질 및 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질을 포함하되, 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않는 전극 촉매 잉크를 제공하며, 본 발명의 전극 촉매 잉크는 양성자성 산을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명자들은 본 발명의 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 막 전극 조립체가 종래 당분야의 기술 수준에서 제조한 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 막 전극 조립체에 비해 향상된 성능 및/또는 더욱 안정한 성능을 갖는다는 사실을 발견하였다. 또한, 본 발명의 분산액 및 잉크의 유동학적 특성은 종래 기술의 분산액 및 잉크의 유동학적 성질과는 현저하게 다르며, 이로써 개선된 전극 촉매 층 제조 방법을 개발할 수 있다.
- [0012] JP 2005 123106호는 양성자성 산을 포함하는 촉매 잉크를 개시하고 있다. 그러나, 본 발명자들이 판단한 바에 따르면, JP 2005 123106호의 촉매 잉크는 수성 잉크가 아니며, 이에 사용된 액상 매체는 상당한 양의 유기 성분들을 함유한다. 유기 잉크에 산을 첨가하는 방법으로는 수성 잉크와 관련하여 본 발명자들에 의해서 발견된 것과 동일한 잉크 특성을 얻을 수 없다.
- [0013] 상기 분산액 및 잉크중의 양성자 전도성 중합체 물질은 산성 기들을 함유하지만, 상기 양성자성 산은 추가의 산성 성분일 뿐이다. "양성자성"이란 용어는 단순히 당해 산이 양성자 공여체, 즉, 브뢴스테드 산이라는 것을 확실히 나타내도록 사용한 것이다. 양성자성 산은 중합체 물질이 아니며, 질산 또는 황산과 같은 무기산인 것이 적합하고, 질산인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 양성자성 산중의 산성 양성자의 수 : 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질상의 산성 양성자 수의 비율은 0.5 이상인 것이 적합하고, 0.8 이상인 것이 바람직하며, 1.2 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.4 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 비율은 10 미만, 바람직하게는 5 미만, 가장 바람직하게는 2 미만이다. 본 발명자들은 분산액 및 잉크중에 양성자성 산이 존재할 경우 상기 분산액 또는 산중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질의 구조를 변경시키며, 이러한 효과는 양성자성 산의 양이 증가함에 따라서 더욱 뚜렷해진다는 사실을 발견하였다. 또한, 상기 산은 상기 분산액 또는 잉크의 점도를 변화시키며, 다량의 산(예를 들면 비율이 5보다 큼)을 첨가함으로써 생성된 겔형 분산액 또는 잉크는 분무 또는 인쇄와 같은 통상의 도포 공정에 부적합할 수 있다. 상기 양성자성 산중의 산성 양성자의 수는 상기 분산액 또는 잉크중의 양성자성 산의 몰수와 양성자성 산의 화학식으로부터 쉽게 결정되는데, 예를 들면, 1몰의 질산(HNO₃)은 1몰의 산성 양성자를 제공한다. 1종 이상의 양성자 전도성 중합체상의 산성 양성자의 수는 당해 양성자 전도성 중합체의 당량(equivalent weight, EW)으로부터 쉽게 결정된다. EW는 1몰의 NaOH를 중화시키는데 필요한 산 형태의 중합체 중량(g 단위)으로서 정의된다. 통상적으로 사용되는 양성자 전도성 중합체의 EW는 공개된 정보를 통해 입수할 수 있다. 1종 이상의 양성자 전도성 중합체상의 산성 양성자의 몰수는 g 단위의 중합체의 양을 EW로 나눈 값이다.
- [0015] 적합한 전극 촉매 물질은 지지되지 않은 전극 촉매 금속이거나, 전도성 기재, 예컨대 표면적이 큰 입자상 탄소 상에 지지된 전극 촉매 금속일 수 있다. 본 발명에 사용되는 전극 촉매 금속은 다음으로부터 선택될 수 있다:
- [0016] (i) 백금군 금속(즉, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐 및 오스뮴),
- [0017] (ii) 금 또는 은,
- [0018] (iii) 기본 금속 또는 기본 금속 산화물, 또는 이들 금속 1종 이상을 포함하는 합금 또는 혼합물. 전극 촉매 금속은 백금인 것이 바람직하며, 여기서 백금은 루테튬과 같은 다른 귀금속, 또는 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 니켈, 크롬 또는 티타늄과 같은 기본 금속과 합금을 이룰 수 있다. 전극 촉매 물질이 지지된 촉매일 경우에, 탄소 지지체 재료상의 금속 입자의 하중량은 10-100 중량%인 것이 적합하고, 15-80 중량%인 것이 바람직하다.
- [0019] 바람직한 양성자 전도성 중합체 물질은 퍼플루오르화 설포산 중합체, 예를 들면 나피온(Nafion[®]), 플레미온(Flemion[®]) 및 아시플렉스(Aciplex[®])이다. 양성자 전도성 물질의 당량은 800-1400 범위인 것이 적합하고, 850-1250 범위인 것이 바람직하다.

- [0020] 액상 매체중의 유기 성분들의 총량은 10 중량%를 초과하지 않으며, 5 중량%를 초과하지 않는 것이 적합하고, 1 중량%를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 액상 매체에는 유기 성분들이 전혀 존재하지 않는다. 액상 매체는 물 90 중량% 이상으로 이루어지는 것이 적합하고, 물 95 중량% 이상으로 이루어지는 것이 바람직하고, 물 99 중량% 이상으로 이루어지는 것이 가장 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 액상 매체는 물 100 중량%로 이루어진다.
- [0021] 본 발명의 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크에서, 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질의 구조는 종래 기술의 방법에 의해서 제조된 중합체 분산액 및 전극 촉매 잉크중의 양성자 전도성 중합체 물질의 구조와 비교할때 상이하다. 이러한 구조상의 차이는 분산액 또는 잉크를 상청액과 고체 침전물로 분리시키는 원심분리 실험에 의해서 분석할 수 있다. 상청액중의 양성자 전도성 중합체의 양은 FTIR로 측정할 수 있으며, 이는 양성자 전도성 중합체 입자들간의 결합도를 나타내는 지표가 된다. 양성자 전도성 중합체 입자들간의 결합도가 낮을 경우에, 상청액중의 양성자 전도성 중합체의 양은 많을 것이며, 역으로 상기 결합도가 높을 경우에는, 상청액중의 양성자 전도성 중합체의 양은 적을 것이다. 본 발명의 중합체 분산액 또는 전극 촉매 잉크를 2 시간동안 20℃에서 15,000 G의 힘으로 원심 분리하여 상청액과 고체 침전물로 분리한 경우에, 상기 중합체 분산액 또는 전극 촉매 잉크에 존재하는 양성자 전도성 중합체중 30% 미만이 상청액중에 잔류하며, 바람직하게는 20% 미만, 가장 바람직하게는 10% 미만이 상청액중에 잔류한다.
- [0022] 전극 촉매 잉크의 고형분은 15 내지 50 중량%인 것이 적합하고, 20-35 중량%인 것이 바람직하다. 1종 이상의 전극 촉매 물질중의 전극 촉매 금속(들) : 잉크중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체의 중량비는 3:1 내지 1:3 인 것이 적합하고, 2:1 내지 1:2인 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 본 발명은 본 발명의 중합체 분산액을 제조하는 방법을 제공하며, 본 발명의 방법은 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함한다:
- [0024] (a) 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않는, 액상 매체중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체의 분산액을 제조하는 단계; 및
- [0025] (b) 상기 분산액에 양성자성 산을 첨가하는 단계.
- [0026] 본 발명의 중합체 분산액을 제조하기 위한 다른 방법은 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함한다:
- [0027] (a) 액상 매체중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체의 분산액에 양성자성 산을 첨가하는 단계; 및
- [0028] (b) 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않도록, 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량을 조절하는 단계.
- [0029] 실질적으로 수성인 매체중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질의 분산액(유기 성분들이 총량이 10 중량%를 초과하지 않음)은 EP 731 520호에 개략적으로 설명된 방법에 의해서 제조할 수 있다. 시판되는 양성자 전도성 중합체 물질의 용액들은 대개 이소프로필 알코올과 물의 혼합물과 같은 유기 용매와 수성 용매의 혼합물에 용해된 상태로 제공된다. 실질적으로 수성인 용액은 추가량의 물을 첨가하고, 유기 용매를 증류 제거함으로써 제조할 수 있다. 다른 방법으로, 양성자성 산의 수용액을 시판되는 양성자 전도성 중합체 물질의 용액에 첨가하고, 유기 용매를 증류 제거할 수도 있다. 액상 매체중의 유기 성분들의 총량은 5 중량%를 초과하지 않는 것이 적합하고, 1 중량%를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 바람직한 실시예에서, 액상 매체에는 유기 성분들이 전혀 존재하지 않는다.
- [0030] 본 발명의 전극 촉매 잉크를 제조하는 방법은, 하기 단계 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0031] (a) 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않는, 액상 매체중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체의 분산액을 제조하는 단계;
- [0032] (b) 상기 분산액에 1종 이상의 전극 촉매 물질을 첨가하는 단계; 및
- [0033] (c) 상기 단계 (b) 이전 또는 이후에, 상기 분산액에 양성자성 산을 첨가하는 단계.
- [0034] 본 발명의 전극 촉매 잉크를 제조하는 다른 방법은 하기 단계 (a) 내지 (c)를 포함한다:
- [0035] (a) 액상 매체중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체의 분산액에 양성자성 산을 첨가하는 단계;
- [0036] (b) 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량이 10 중량%를 초과하지 않도록, 상기 액상 매체중의 유기 성분들의 총량을 조절하는 단계; 및

- [0037] (c) 상기 분산액에 1종 이상의 전극 촉매 물질을 첨가하는 단계.
- [0038] 실질적으로 수성인 매체중의 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질의 분산액은 전술한 바와 같이 제조할 수 있다. 전극 촉매 물질들은 교반없이 상기 분산액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 양성자성 산은, 상기 분산액을 제조하는 동안에, 전극 촉매 물질을 상기 분산액에 첨가하기 전에, 또는 전극 촉매 물질을 상기 분산액에 첨가한 후에 첨가할 수 있다. 본 발명자들의 판단에 따르면, 양성자성 산과 전극 촉매 물질의 첨가 순서는 잉크의 특성에 현저한 영향을 미치지 않는다. 상기 전극 촉매 잉크는 사용하기 전 12 시간동안 방치해두는 것이 바람직하다. 양성자성 산중의 산성 양성자의 수 : 1종 이상의 양성자 전도성 중합체 물질상의 산성 양성자의 수의 비율은 0.5 이상이다.
- [0040] 이외에도, 본 발명은 본 발명에 의한 중합체 분산액을 전극 촉매 층에 도포하는 단계를 포함하는, 전극 촉매 층내로 양성자 전도성 중합체를 혼입시키는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 하기 단계 (a) 내지 (d)를 포함하는, 전극 촉매 층내로 양성자 전도성 중합체를 혼입시키는 방법을 제공한다:
- [0041] (a) 1종 이상의 전극 촉매 물질을 본 발명에 의한 중합체 분산액과 혼합하여 전극 촉매 혼합물을 제공하는 단계;
- [0042] (b) 상기 전극 촉매 혼합물을 건조시켜 중합체가 함침된 전극 촉매 물질을 제공하는 단계;
- [0043] (c) 상기 중합체가 함침된 전극 촉매 물질을 포함하는 전극 촉매 잉크를 제조하는 단계; 및
- [0044] (d) 상기 전극 촉매 잉크를 기체에 도포하여 전극 촉매 층을 형성하는 단계.
- [0045] 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 전극 촉매 잉크를 기체에 도포하는 단계를 포함하는, 전극 촉매 층을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 기체는 기체 확산 재료 (카본 블랙과 소수성 중합체로 된 다공성 층을 갖거나 갖지 않음), 중합체 전해질 막 또는 전이 필름일 수 있다. 상기 잉크는 당업자에게 잘 알려진 방법, 예를 들면, 인쇄, 분무, 진공 증착 또는 캐스팅에 의해서 도포할 수 있지만, 인쇄법을 사용해서 도포하는 것이 바람직하다.
- [0046] 나아가, 본 발명은 기체 확산 전극을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 기체 확산 전극은 본 발명에 의한 전극 촉매 잉크를 기체 확산 재료에 도포함으로써 제조할 수 있다. 다른 방법으로, 본 발명에 의한 전극 촉매 잉크를 전이 필름에 도포하여 전극 촉매 층을 형성하고, 형성된 전극 촉매 층을 상기 전이 필름으로부터 기체 확산 재료로 전이시킴으로써 기체 확산 전극을 제조할 수도 있다. 또한, 본 발명의 기체 확산 전극은 본 발명의 중합체 분산액을 사전에 제조한 기체 확산 전극에 도포함으로써 제조할 수도 있다. 잉크 또는 분산액은 당업자에게 잘 알려진 임의의 방법에 의해서, 예를 들면, 인쇄, 분무, 진공 증착 또는 캐스팅에 의해 도포할 수 있지만, 인쇄법에 의해서 도포하는 것이 바람직하다.
- [0047] 이외에도, 본 발명은 촉매 작용 막(catalysed membrane)을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 촉매 작용 막은 본 발명에 의한 전극 촉매 잉크를 막에 도포함으로써 제조할 수 있다. 다른 방법으로, 촉매 작용 막은 본 발명에 의한 전극 촉매 잉크를 전이 필름에 도포하여 전극 촉매 층을 형성하고, 형성된 전극 촉매층을 상기 전이 필름으로부터 막으로 전이시킴으로써 제조할 수도 있다. 또한, 촉매 작용 막은 본 발명의 중합체 분산액을 사전에 제조한 촉매 작용 막에 도포함으로써 제조할 수도 있다. 잉크 또는 분산액은 당업자에게 잘 알려진 임의의 방법에 의해서, 예를 들면, 인쇄, 분무, 진공 증착 또는 캐스팅에 의해 도포할 수 있지만, 인쇄법에 의해서 도포하는 것이 바람직하다.
- [0048] 나아가, 본 발명은 막 전극 조립체를 제조하는 방법을 제공한다. 전술한 바와 같이 제조된 기체 확산 전극들을 막과 결합시키고, 전술한 바와 같이 제조된 촉매 작용 막을 기체 확산 재료와 결합시킬 수 있다.
- [0049] 실험 결과, 본 발명에 의한 중합체 분산액과 전극 촉매 잉크를 사용해서 제조한 전극 촉매 층 및 막 전극 조립체는 종래 기술의 촉매 잉크를 사용해서 제조한 전극 및 막 전극 조립체와는 상이한 물리적 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 본 발명은 본 발명에 의한 전극 촉매 잉크 또는 중합체 분산액을 사용해서 제조한 전극 촉매 층, 기체 확산 전극, 촉매 작용 막, 및 막 전극 조립체를 제공한다.
- [0050] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 상세히 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것은 결코 아니다.

실시예

- [0054] **수성 나피온(Nafion[®]) 중합체 분산액 제조**
- [0055] 시판되는 나피온(Nafion[®]) 용액(듀퐁(DuPont[®]))에서 시판하는 42-54% 1-프로판올, 40-50% 물 및 약 2-3% 에탄올중의 고형분 5 중량% 용액, EW 1100)으로부터 수성 나피온(Nafion[®]) 중합체 분산액을 제조하였다. 상기 시판 용액에 탈염수를 첨가하고, 유기 용매를 증류에 의해 제거하였다.
- [0056] **비교예 1: 전극 촉매 잉크**
- [0057] 수성 나피온(Nafion[®]) 중합체 분산액(고형분 11.38%) 112.01g을 교반하에 80℃까지 가열하였다. 그 용액을 103.57g으로 농축시켰다. 전극 촉매(케첸(Ketjen[™]) 300JD 탄소상의 Pt 60 중량%, 20g)를 상기 고온의 용액(80℃)에 교반시키면서 서서히 첨가하였다. 전극 촉매를 첨가한 후에, 형성된 용액을 65℃에서 30분동안 고전단 혼합기에 의해 혼합하였다. 수득한 전극 촉매 잉크를 사용하기 전 밤새 방치해 두었다. 완성된 잉크의 고형분은 26.5% 이었다.
- [0058] **실시예 1: 중합체 분산액**
- [0059] 1M 질산을 교반하에 수성 나피온(Nafion[®]) 중합체 분산액 샘플 6개에 교반하에 첨가하고, 분산액을 밤새 방치해 두었다. 중합체 분산액에 첨가되는 질산의 양을 변화시켜서 질산 : 나피온(Nafion[®]) 상의 산성 기의 비율이 0.44:1, 0.8:1, 1.07:1, 1.33:1, 1.6:1 및 6.8:1인 중합체 분산액을 제공하였다.
- [0060] **실시예 2: 전극 촉매 잉크**
- [0061] 실시예 1에서 제조된 중합체 분산액을 사용하여 전극 촉매 잉크를 제조하였다. 상기 전극 촉매(케첸(Ketjen[™]) 300JD 탄소상의 Pt 60 중량%, 20g)를 실온에서 교반하에 상기 중합체 분산액에 첨가하였다. 전극 촉매를 첨가한 후에, 분산액을 30분동안 고전단 혼합기에 의해 혼합하였다. 잉크의 고형분은 26.5%이었다. 수득한 전극 촉매 잉크를 사용하기 전 밤새 방치해 두었다. 질산 : 나피온(Nafion[®]) 상의 산성 기의 비율은 1.6:1이었다.
- [0062] **실시예 3: 전극 촉매 잉크**
- [0063] 질산의 양을 질산 : 나피온(Nafion[®]) 상의 산성 기의 비율이 0.8:1이 되도록 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 전극 촉매 잉크를 제조하였다.
- [0064] **실시예 4: 전극 촉매 잉크**
- [0065] 비교예 1에 따라 제조한 전극 촉매 잉크에 진한 질산(약 10M 용액)을 서서히 첨가하였다. 그 잉크를 3 시간 동안 교반하였다. 수득한 전극 촉매 잉크를 사용하기 전 밤새 방치해 두었다. 잉크의 고형분은 26.5% 이었다. 질산 : 나피온(Nafion[®]) 상의 산성 기의 비율은 1.8:1 이었다.
- [0066] **실시예 5: 전극 촉매 잉크**
- [0067] 질산의 양을 질산 : 나피온(Nafion[®]) 상의 산성 기의 비율이 0.8:1이 되도록 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 바와 같이 전극 촉매 잉크를 제조하였다.
- [0068] **원심 분리 실험**
- [0069] 비교예 1 및 실시예 2의 전극 촉매 잉크 샘플을 원심 분리 실험을 통해 분석하였다. 잉크 샘플들을 20℃에서 15,000 G'의 힘으로 원심 분리하여 잉크를 고체 침전물과 상청액으로 분리하였다. 상청액중에 잔류하는 나피온(Nafion[®])을 원심분리기로부터 경사 분리시켜 그 함량을 FTIR로 측정하였다. 1233.5 cm⁻¹ 위치에서 피이크 높이를 측정하고, 이를 검정 곡선과 비교하여 상청액중의 나피온(Nafion[®])의 농도를 측정하였다 (피이크 높이는 나피온(Nafion[®]) 농도에 직접 비례한다). 상청액중의 나피온(Nafion[®])의 함량은 상청액의 중량과 나피온(Nafion[®])의 퍼센트 농도로부터 계산하였다. 마지막으로, 상청액중의 나피온(Nafion[®])의 함량을 전극 촉매 잉크중의 나피온(Nafion[®]) 함량으로 나누어서, 상청액중에 잔류하는 나피온(Nafion[®])의 백분율을 결정하였다.

[0070] 비교예 1의 잉크에 대한 실험에서 경사 분리된 상청액중에 잔류하는 나피온(Nafion[®])의 백분율은 40%이었다. 실시예 2의 잉크에 대한 실험에서 경사 분리된 상청액중에 잔류하는 나피온(Nafion[®])의 백분율은 4%이었다. 본 발명의 잉크에 의하면 상청액중에 잔류하는 나피온(Nafion[®])의 함량이 비교예의 잉크에 비해 현저하게 낮다.

[0071] 또한, 실시예 1의 중합체 분산액도 원심 분리 실험으로 시험하였다. 질산을 다양한 양으로 수성 나피온(Nafion[®]) 용액(12.5 중량%의 나피온(Nafion[®]) 함유)에 첨가하고, 이어서 분산액을 2시간 동안 20℃에서 15,000 G의 힘으로 원심 분리하였다. 상청액중에 잔류하는 나피온(Nafion[®])을 원심 분리기로부터 경사 분리시켜서 그 함량을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다:

표 1

| | | | | | | | |
|--------|---|------|-----|------|------|-----|-----|
| [0072] | 질산 : 나피온(Nafion [®])상의 산성 기의 비율 | 0.44 | 0.8 | 1.07 | 1.33 | 1.6 | 6.8 |
| | 경사 분리된 액체중에 잔류하는 나피온(Nafion [®])의 백분율 | 79 | 24 | 25 | 10 | 11 | 0 |

[0073] 점도 실험

[0074] 비교예 1, 실시예 2 및 실시예 4의 잉크에 대한 점도를 점도계(rheometer)를 사용해서 시험하였다. 도 1은 상기 세 가지 잉크에 대한 흐름 곡선 (전단 응력 대비 점도)을 도시한 것이다. 비교예 1의 잉크에 대해서는 2가지 흐름 곡선이 존재하는데, 제 1 흐름 곡선은 잉크를 18분동안 고전단 혼합기에 의해 혼합한 후의 측정치를 나타내고, 제 2 흐름 곡선은 잉크를 30분동안 고전단 혼합기에 의해 혼합한 후의 측정치를 나타낸다. 실시예 2의 잉크에 대한 흐름 곡선은 18분동안 고전단 혼합기에 의해 혼합한 후에 취한 것이며, 실시예 4의 잉크에 대한 흐름 곡선은 30분동안 고전단 혼합기에 의해 혼합한 후에 취한 것이다. 흐름 곡선들은 본 발명의 잉크의 거시적 구조(macrostructure)가 비교예의 잉크의 거시적 구조와는 현저하게 다르다는 것을 보여준다. 본 발명의 잉크는 상당히 더 높은 점도를 갖는다.

[0075] 도 2는 비교예 1 및 실시예 2의 잉크에 대한 주파수 소인(frequency sweep) 실험의 결과를 나타낸 것이다. 탄성 모듈러스와 점성 모듈러스의 측정치를 각각의 잉크에 대해 나타내었으며, 본 발명의 잉크의 미세 구조(microstructure)는 현저하게 탄성을 갖는 반면에 비교예의 잉크는 점탄성을 갖는 것으로 보여진다.

[0076] 막 전극 조립체 제조

[0077] 비교예 1과 실시예 2의 잉크를 사용해서 전극 촉매 층을 함유하는 막 전극 조립체를 제조하였다. 상기 잉크를 스크린 인쇄법에 의해 기체 확산 재료에 도포함으로써 기체 확산 전극을 제조하였다. 상기 기체 확산 재료는 카본 블랙과 PTFE로 된 미소다공성 층으로 피복된, 토레이(Toray[®]) TGP-H-060 탄소지이다. 전극 촉매 잉크를 백금 하중량이 0.4 g Pt/m²이 되도록 상기 미소다공성 층에 도포하였다.

[0078] 애노드과 캐소드를 30 μm 중합체 전해질 막 (플레미온(Flemion[®]) SH-30)과 결합시켜서 막 전극 조립체를 형성함으로써 비교예 MEA 1를 제조하였다. 비교예 1의 잉크를 사용해서 비교예 MEA 1의 캐소드를 제조하였다. 애노드는 볼칸(Vulcan) XC72R상의 40 중량% Pt 촉매를 포함하는 표준 애노드이었다.

[0079] 애노드와 캐소드를 30 μm 중합체 전해질 막 (플레미온(Flemion[®]))과 결합시켜서 막 전극 조립체를 형성함으로써 실시예 MEA 1를 제조하였다. 실시예 2의 잉크를 사용해서 실시예 MEA 1의 캐소드를 제조하였다. 애노드는 볼칸(Vulcan) XC72R상의 40 중량% Pt 촉매를 포함하는 표준 애노드이었다.

[0080] 연료 전지에서의 성능

[0081] 비교예 MEA 1과 실시예 MEA1을 80℃하에 연료 전지에서 시험하였다. 1.5:2.0의 화학양론적 비율로 습도 100%인 상태에서 수소를 애노드에 공급하고 공기를 캐소드에 공급하였다. 도 3은 비교예 MEA 1과 실시예 MEA 1의 2개의 샘플에 대하여 경시적인 전지 전압(500 mAcm⁻²에서 측정함)의 변화를 도시한 것이다. 실시예 1 MEA 샘플은 시간 경과에 따른 전지 전압 강하를 나타내지 않는다. 비교예 MEA 1과 실시예 MEA 1 사이의 유일한 차이점은, 비교예 MEA 1의 캐소드는 비교예 1의 잉크(산을 함유하지 않음)로부터 제조한 것이고, 실시예 MEA 1의 캐소드는

실시예 2의 잉크(질산을 1.6:1의 비율로 함유함)로부터 제조한 것이라는 점이다. 도 3에 도시된 결과를 통해서, 본 발명의 잉크가 공지의 잉크를 사용해서 제조한 MEA에 비해서 더욱 안정한 성능을 MEA에 제공함을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

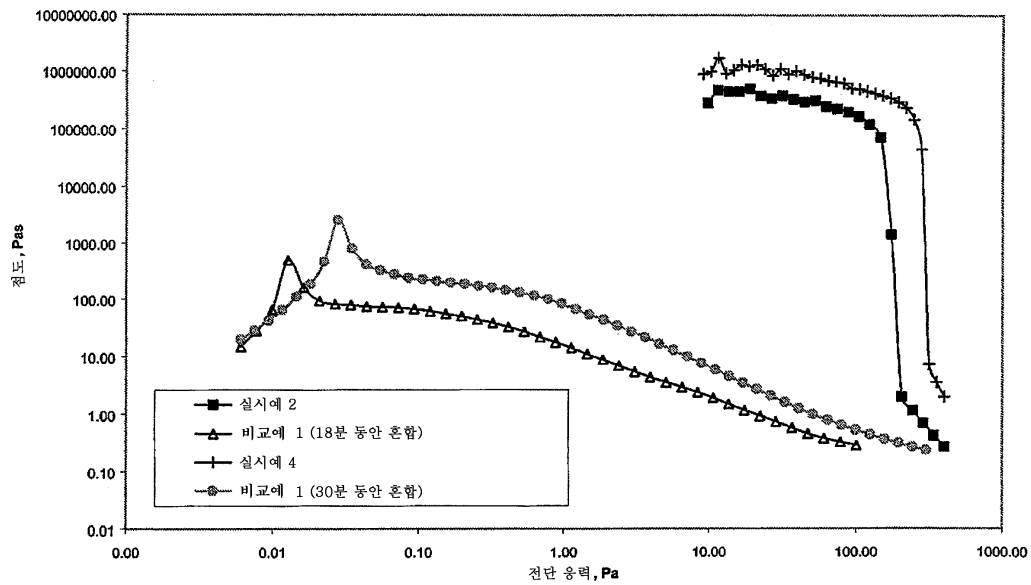
[0051] 도 1은 비교예 1, 실시예 2 및 실시예 4에서 제조된 잉크에 대한 흐름 곡선(전단 응력 대비 점도)이다.

[0052] 도 2는 비교예 1 및 실시예 2에서 제조된 잉크에 대한 주파수 소인(frequency sweep) 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

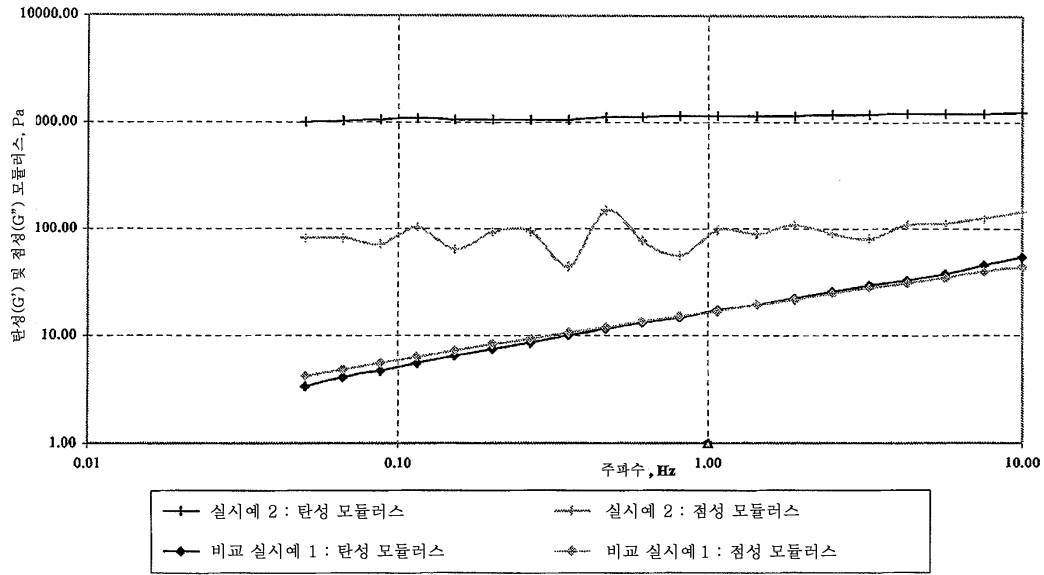
[0053] 도 3은 비교예 MEA 1과 실시예 MEA 1의 2개의 샘플에 대하여 경시적인 전지 전압의 변화를 도시한 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

