

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-531533

(P2010-531533A)

(43) 公表日 平成22年9月24日 (2010.9.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88	(2006.01)	HO 1 M 4/88	K		5 H O 1 8
HO 1 M 8/10	(2006.01)	HO 1 M 4/88	H		5 H O 2 6
HO 1 M 8/02	(2006.01)	HO 1 M 8/10			
		HO 1 M 8/02	E		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-514583 (P2010-514583)	(71) 出願人	595137310
(86) (22) 出願日	平成19年11月6日 (2007.11.6)		ハンファ ケミカル コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月25日 (2009.12.25)		大韓民国 ソウルシ チュンク チャンギ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/005565		ヨドン1
(87) 国際公開番号	W02009/001992	(74) 代理人	100089196
(87) 国際公開日	平成20年12月31日 (2008.12.31)		弁理士 梶 良之
(31) 優先権主張番号	10-2007-0062145	(74) 代理人	100104226
(32) 優先日	平成19年6月25日 (2007.6.25)		弁理士 須原 誠
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	ジャン ピュンチュル
			大韓民国 301-784 テジョン チ
			ュング テピョン2ドン ドンヤンパラゴ
			ンエーピーティー 305-104

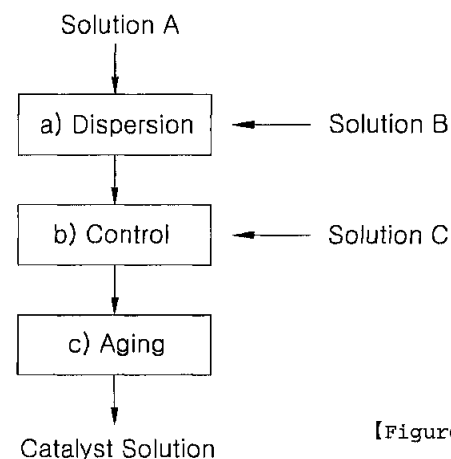
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒インク及びこれを利用した膜-電極複合体の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、燃料電池用触媒インクの製造方法に関し、a) 触媒粒子を水に分散させた触媒溶液 (A液) と、水または低沸騰点有機溶媒、これらの混合溶媒にイオン伝導性樹脂を溶解させたイオン伝導性樹脂溶液 (B液) とを混合して、分散溶液を製造する段階と、b) 前記 a) 段階で製造された分散溶液と、高沸騰点溶媒または低沸騰点溶媒と水との混合溶液に溶解された機能性添加剤 (C液) とを混合して、触媒インク分散液を製造する段階と、c) 前記 b) 段階で製造された触媒インク分散液を熟成させる段階と、を含むことを特徴とする燃料電池の膜-電極複合体用触媒インクの製造方法であって、このような本発明の方法によると、従来技術を使用した場合に比べ、工程の収率を高めることができると共に、電気化学的性能に優れ、触媒粒子の塗布量を容易に調節することができる燃料電池用触媒インクと、これを利用した膜-電極複合体の製造方法を提供することができる。

【選択図】 図 1



【Figure 1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 触媒粒子を水に分散させた触媒溶液(A液)と、水または低沸騰点有機溶媒、これらの混合溶媒にイオン伝導性樹脂を溶解させたイオン伝導性樹脂溶液(B液)とを混合して、分散溶液を製造する段階と、

b) 前記 a) 段階で製造された分散溶液と、高沸騰点溶媒または低沸騰点溶媒と水との混合溶液に溶解された機能性添加剤(C液)とを混合して、触媒インク分散液を製造する段階と、

c) 前記 b) 段階で製造された触媒インク分散液を熟成させる段階と、

を含む燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

10

【請求項 2】

前記 a)、b) 及び c) 段階で製造された触媒インクの粘度は、100～300 cps であり、2次粒径の中間大きさ(d50)は、0.1～2 μmであることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

【請求項 3】

前記触媒インクの触媒量は、全体インクに対して3～10重量%であり、イオン伝導性樹脂量は、前記触媒に対して10～150重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

【請求項 4】

前記 a) 乃至 b) 段階の低沸騰点溶媒は、アルコール類、ケトン類、炭化水素類、アミド類から選択される一つまたはその混合溶媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

20

【請求項 5】

前記 b) 段階の高沸騰点溶媒は、ポリヒドロリックアルコール(polyhydric alcohol)類、ポリアルキレングリコール(polyalkyleneglycol)類、モノアルキルエーテル誘導体(mon oalkylether derivatives)類から選択される一つまたはその混合溶媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

【請求項 6】

前記 b) 段階の機能性添加剤は、撥水性高分子、伝導性ナノ粒子、pH調整剤、レベリング剤から選択される1種または2種以上を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

30

【請求項 7】

前記撥水性高分子は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、製造された触媒インクに対して0～5重量%含まれることを特徴とする、請求項 6 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

【請求項 8】

前記伝導性ナノ粒子は、大きさが0.01～1 μmであり、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンボール、チタニウムブラックまたは四酸化三鉄(Fe₃O₄)から選択される1種またはこれらの混合物であり、製造された触媒インクに対して0～5重量%含まれることを特徴とする、請求項 6 に記載の燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクの製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の方法により製造された燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクを、スプレー法またはインクジェット方法により電解質膜の両面に塗布した後、乾燥及び熱間圧着することを特徴とする、燃料電池の膜－電極複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記触媒インクを電解質膜に4～10回繰り返し塗布することを特徴とする、請求項 9 に記載の燃料電池の膜－電極複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、従来の技術に比べ、工程の収率を高めることができると共に、電気化学的性能に優れ、触媒粒子の塗布量を容易に調節することができる燃料電池の膜－電極複合体用触媒インクと、これを利用した膜－電極複合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、水素やメタノールのような燃料を酸素と電気化学的に反応させて、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換させる装置であって、既存の火力発電とは違って、カルノーサイクルを経ず発電効率がよく、 NO_x 、 SO_x のような汚染物質の排出量が少なく、運転中に騒音が発生しないため、次世代清浄エネルギー源として脚光を浴びている。燃料電池は、使用される電解質によって、高分子電解質燃料電池(PEMFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)、リン酸形燃料電池(PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell)、溶融炭酸塩燃料電池(MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell)、固体酸化物燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)などに区別されるが、この中、高分子電解質燃料電池は、他の種類に比べ、作動温度が低いながらも発電効率がよく、コンパクトな特徴があって、電気自動車の動力源、家庭用などの小規模発電装置、移動及び非常用電源、軍事用電源などへの利用が有力視されている。

【0003】

高分子電解質燃料電池は、通常セパレータ/ガス拡散電極/燃料電極/高分子電解質膜/空気電極/ガス拡散電極/セパレータの7層構造となっている。この中、両側のセパレータを除いた5層構造を、通常膜－電極複合体(MEA; Membrane Electrode Assembly)と称する。燃料電池の作動原理は、まず、燃料電極には、水素やメタノールなどのような燃料がセパレータの流路とガス拡散電極を通じて均一に供給されて、空気電極には、空気または酸素が前記燃料電極と同様に、セパレータの流路とガス拡散電極を通じて均一に供給される。燃料電極では、燃料が酸化されて水素イオン及び電子(electron)が発生するが、この際、水素イオンは、電解質膜を通じて空気電極側に移動し、電子は、外部回路を構成する導線と負荷(load)を通じて空気電極側に移動する。水素イオンと電子は、空気電極で酸素と還元反応し水が生成されて、水は、燃料電池の外部に排出される。

【0004】

燃料電池の性能を左右する要因は様々あるが、膜－電極複合体に限定してみると、燃料電極と空気電極層内にガス拡散性、イオン伝導性、保湿性が両立できるように、気孔構造を適宜制御しなければならず、これを通じて、いわゆる3相界面反応面積と呼ばれる有効反応面積を大きくすることが非常に重要である。

【0005】

膜－電極複合体を製造する方法は、大きく、触媒、高分子電解質、溶媒からなるインクを高分子電解質膜に直接塗布する方法(J. Power Sources, 86, (2000), 352)と、炭素紙や炭素布のようなガス拡散電極に前記インクを塗布した後、高分子電解質膜に圧着する方法(日本特開1995-13037号)とが使用されるが、後者の方法では、多孔体のガス拡散電極に触媒粒子が陥没されやすく、均一な触媒層を得ることが難しく、圧着による機械的損失を受けやすいばかりか、塗布された触媒層内に気孔構造が適宜制御できず、電気化学的性能をはっきり発現できないという点が問題点として指摘されてきた。

【0006】

通常、高分子電解質膜に前記インクを直接塗布する方法としては、スクリーン印刷法、ローラー印刷法、スプレー法、インクジェット印刷法などが挙げられるが、スクリーンまたはローラー印刷法の場合、少量のインクを塗布することが難しく、逆にインクの塗布量が多くなると、高分子電解質膜の膨張が発生しやすく、インクジェット印刷法の場合は、インクの塗布量が非常に微量であるため、塗布時間がかかり、生産性が落ちるという点が短所として指摘されてきた。その反面、スプレー法は、塗布量を任意調節することが可能であり、低粘度のインクに対しても安定的な塗布量を求めることができるという長所がある。しかしながら、電解質膜に塗布時、溶媒が蒸発されるか、触媒粒子の分散安定性が損

10

20

30

40

50

なわれる場合、スプレーノズルの目詰まり現象が発生しやすく、これにより工程の収率が低下し、触媒粒子の塗布量を調節することが難しいという点が問題点として指摘されてきた。

【0007】

インクの組成を変えて触媒層の気孔構造を制御し、これを通じて電気化学的性能を向上させようとした試みとして、日本特開2000-353528号では、3次元ネットワーク状の多孔性構造を持たせた触媒担持体と1種以上のポリマーを利用して、触媒ポリマー複合体を合成してインクに使用したり、他の試みとして、日本特開平08-264190とJ. Power Sources 135(2004) 29.では、インクに入る高分子電解質を分散溶媒上でコロイド化し、触媒粒子に吸着してインクに使用し、日本特開2000-188110号、2005-108827号では、インク中に含まれた高分子電解質分子量を小さく調節してインクに使用した。しかしながら、ガス拡散性、イオン伝導性、保湿性が十分両立できるようにする所期の目的には及ばず、その大部分が有機溶剤を過剰使用し、環境問題を起こす素地があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、上述の問題点を解決するために考案されたもので、工程の収率を高めることができると共に、電気化学的性能に優れ、触媒粒子の塗布量を容易に調節することができる燃料電池の膜-電極複合体用触媒インクと、これを利用した膜-電極複合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、触媒インクの粒子の大きさ、粘度、溶媒の表面張力を調節し、塗布後、触媒層の気孔構造を3次元のネットワーク構造に制御した燃料電池用触媒インクを製造する方法に関し、

a) 触媒粒子を水に分散させた触媒溶液(A液)と、水または低沸騰点有機溶媒、これらの混合溶媒にイオン伝導性樹脂を溶解させたイオン伝導性樹脂溶液(B液)とを混合して、分散溶液を製造する段階と、

b) 前記a)段階で製造された分散溶液と、高沸騰点溶媒または低沸騰点溶媒と水との混合溶液に溶解された機能性添加剤(C液)とを混合して、触媒インク分散液を製造する段階と、

c) 前記b)段階で製造された触媒インク分散液を熟成させる段階と、
を含むことを特徴とする。

【0010】

以下、本発明の一実施様態による工程を詳細に説明する。

【0011】

a) 段階では、触媒溶液(A液)とイオン伝導性樹脂溶液(B液)を混合して分散させる段階である。前記A液は、触媒粒子を超純水に混合して、触媒粒子の表面に吸着されている気体やその他の汚染物質を除去し、表面を親水性になるように置換させる方法により製造する。この過程で使用された触媒粒子は、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウム、レニウム、鉄、ニッケル、コバルト、タングステン、またはモリブデンのような金属、またはこれらからなる合金が、カーボンブラック、活性炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンボールのような炭素系物質またはこれらの混合物の表面に数ナノメートルの大きさで担持された形態であって、金属の担持量は、担持体の100重量部を基準に、10～60重量部である。触媒粒子の投入量は、超純水100重量部当たり、0.1重量部以上を使用することが好ましいが、本発明は、特に上記条件に制限されるものではない。

【0012】

イオン伝導性樹脂を水、低沸騰点溶媒または低沸騰点溶媒水溶液に溶解して製造したイ

オン伝導性樹脂溶液(B液)を前記触媒溶液(A液)に入れて、ホモジナイザーまたはビーズミルを使用し、触媒粒子の平均大きさ(d 50)が2 μm以下になるまで分散させる。この際、使用されたイオン伝導性樹脂は、触媒粒子の表面に吸着して、粒子間の電氣的な反発力や立体反発力を誘導することにより、粒子間の凝集を防ぐ役割を一部行う。イオン伝導性樹脂量は、触媒粒子100重量部に対して10~150重量部が好ましい。10重量部未満を使用する場合、インクの分散性が落ちて、スプレー工程時、ノズルの目詰まり現象が発生しやすく、150重量部を超過する場合は、スプレー塗布後、イオン伝導性樹脂が触媒粒子を覆ってしまい、電気化学反応のための有効反応面積が減ってしまう。

【0013】

本発明に使用される低沸騰点溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールのようなアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサノン、イソホロン(isophorone)、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン(4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone)のようなケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンのような炭化水素(hydrocarbon)類から選ばれる一つまたはその混合液であり、これにN,N-ジメチルホルムアミド(N,N-dimethylformamide)、N,N-ジメチルアセトアミド(N,N-dimethylacetamide)、スルホキシド(sulfoxide)のようなアミド類も一部添加して使用することができる。

【0014】

b) 段階は、高沸騰点溶媒低濃度水溶液または高沸騰点溶媒と沸騰点溶媒の低濃度水溶液に添加剤を使用して製造したC液をa) 段階の分散溶液と攪拌混合して、機能性を追加的に付与する。

【0015】

ここで、高沸騰点溶媒は、スプレー工程中に低沸騰点溶媒が先に蒸発されるにつれて、触媒粒子と高分子樹脂が凝集される時、その凝集体を一定時間維持させて、3次元的に電気化学反応に適した気孔構造に変換できるようにする役割をするため、表面張力、蒸発速度、沸騰点などが非常に重要である。また、インク粒子やイオン性高分子樹脂と化学反応が起こってはならず、インク成分をなす他の溶媒とも相分離または析出現象などが起こってはならない。

【0016】

本発明に使用された高沸騰点溶媒は、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリヒドロリックアルコール類、ポリアルキレングリコール類、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、モノメチルエーテル、モノエチルエーテルのようなモノアルキルエーテル誘導体類から選択される一つまたはその混合液であり、その量は、触媒粒子100重量部に対して10~1000重量部が好ましい。

【0017】

本発明による製造方法では、機能性添加剤として、撥水性高分子、伝導性ナノ粒子、pH調整剤、レベリング剤から選択される一つ以上が採用できる。

【0018】

前記撥水性高分子は、触媒層内の生成物である水を外部に容易に排出する役割をして、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、Polytetrafluoroethylene)のようなフッ素系高分子が適している。また、前記伝導性粒子は、触媒層内に電子の伝導性をさらに高める役割をして、一次粒子の大きさが1 μm以下のグラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンボールまたはこれらの混合物などが好ましいが、チタニウムブラック(titanium black, TiO_xNy ($x=0.8\sim1.2$, $y<0.2$)), 四酸化三鉄(Fe_3O_4)のように、電子伝導性のある酸化物粒子でもよい。また、前記pH調整剤は、インクのゼータ電位を調整して分散安定性を高める役割をし、通常酸性または塩基性有機物を使用することができる。また、前記レベリング剤は、塗布後、触媒層の表面を平滑にして、塗布時、ガス拡散電極と合わせて膜-電極複合体を製造する時

10

20

30

40

50

、界面の機械的な損失を防止する役割をして、通常の界面活性剤類を使用してもよいが、フッ素系界面活性剤が最も好適である。本発明によると、上述の機能性添加剤の投入量は、それぞれ、本発明により製造された触媒インクに対して1重量%以下を使用することが好ましい。

【0019】

c) 段階では、前記b) 段階で製造した触媒インク分散液を一定温度で一定時間保管し、相平衡がなされるように熟成させる。熟成条件は、5℃未満で12時間以上を熟成させることが好ましいが、必ずこの条件に制限されるものではない。

【0020】

前記過程で製造した触媒インクは、粘度が100cps以上で、2次粒子の中間大きさ(d50)は、0.1~2μm範囲に分布して、組成の側面で、触媒粒子の量は、全体インクに対し3~10重量%であり、イオン伝導性樹脂量は、触媒量に対して10~150重量%であって、高沸騰点溶媒の量は、全体インクに対し1~50重量%であり、機能性添加剤として投入する撥水性高分子、伝導性ナノ粒子、pH調整剤、レベリング剤の量は、全体インクに対してそれぞれ5重量%以下であることを特徴とする。

【0021】

本発明の製造方法によると、従来技術を使用した場合に比べ、工程の収率を高めることができると共に、電気化学的性能に優れ、触媒粒子の塗布量を容易に調節することができる燃料電池用触媒インクを製造することができる。

【0022】

本発明は、上述したように、燃料電池用触媒インクの製造方法により製造された触媒インクを利用して、燃料電池の膜-電極複合体を製造することを含む。本発明により製造された燃料電池用触媒インクをスプレー法により高分子電解質膜の両面に直塗布した後、乾燥と熱間圧着工程を経て、膜-電極複合体に製造することができる。高分子電解質膜の両面に直塗布時、少量ずつ繰り返して塗布し、触媒の塗布量を微細調整して、気孔構造をさらに最適化することをまた他の特徴とし、反復塗布は、4回以上にすることが好ましい。本発明は、触媒インクの分散された粒子の大きさ、粘度、溶媒の表面張力を調節して、膜-電極体触媒層の気孔構造を3次元ネットワーク構造に制御することを長所とする。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一実施様態による燃料電池用触媒インクの製造工程図である。

【図2】実施例1と比較例1、2、3でそれぞれ製造された触媒インク内に分散されている触媒粒子の分布を示したグラフである。

【図3】実施例1と比較例2、3でそれぞれ製造されたインクを利用し、有効面積100cm²の膜-電極複合体を製造して、単位燃料電池に装着した後測定した電流-電圧グラフである。

【図4】実施例1で製造されたインクを利用し、有効面積100cm²の膜-電極複合体を製造して、10個の単位電池で構成されたスタックに装着した後測定した電流-電圧グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

※実施例1

炭素粒子に担持された白金触媒(Tanaka KK社 TEC10V50E, 50重量% Pt/C) 5.3gを水25gと混合して攪拌槽に入れて攪拌し、A液を製造した。これとは別に、低沸騰点溶媒のイソプロピルアルコール21gをナフィオン5%重量のイオン伝導性樹脂溶液(De pont 社 Nafion solution DE512) 31.6gに混合して攪拌し、B液を製造した。B液を、攪拌中のA液に投入し、密閉型ホモジナイザーを利用して1時間分散させた。その後、この溶液に水6.6gと高沸騰点溶媒のエチレングリコール10.6gとが混合されたC液を入れて10時間攪拌し、触媒スラリーを製造した。製造された触媒スラリーは、5℃未満で24時間熟成させて、1μm大きさの高分子メンブレインフィルター(Pall社 MMM1)を

10

20

30

40

50

使用し粗大粒子を除去した後、最終的に粘度値 230 c p s の触媒インクを得た。図 2 の (1) は、本実施例により製造された触媒インクの粒子分布を、粒度分析器(Microtrac社製品)により測定した結果を示し、インク内の分散された触媒の 2 次粒子の大きさ(d 50) は、0.4 μ m であった。

【0025】

前記触媒インクを、従来技術を利用して予め改質された電解質膜(De pont社 Nafion 12)の両面(空気電極、燃料電極)にスプレー塗布器を使用してそれぞれ 4 回ずつ繰り返し塗布した。表 1 は、実施例 1 と比較例 1、2、3 でそれぞれ製造されたインクを利用して電解質膜上にスプレー方式の塗布器で塗布した工程条件と、塗布後の表面の状態を 100 倍以下の低倍率顕微鏡で観察した結果である。

10

【0026】

【表 1】

サンプル	液圧 (KPa)	SとNの距離 (mm)	ピッチ (mm)	温度 ($^{\circ}$ C)	コーティング 回数	コーティング 状態
(1) 実施例1	3	90	10	60	4	良好
(2) 比較例1	3	90	10	60	1	ノズル 目詰まり
(3) 比較例2	3	90	10	60	4	亀裂発生
(4) 比較例3	3	90	10	60	4	良好

20

【0027】

その後、塗布された試料は、真空乾燥機を使用して乾燥した後、試料の両面にガス拡散層(SGL CARBON GROUP社 SIGRACRT GDL 35BC)を温度 120 $^{\circ}$ C、圧力 0.5 MP a、圧着時間 1 分間の条件で熱間圧着して、最終的に膜-電極複合体を製造した。膜-電極複合体のコーティング面積(有効反応面積)は、100 cm^2 であって、触媒のコーティング量は、空気電極と燃料電極の両方とも 0.2 mg/cm^2 であった。

30

【0028】

本実施例による膜-電極複合体の性能評価のために、単位電池を製作した。セパレーター 2 枚を利用して、膜-電極複合体の両面の一方の面に、空気流路が形成されたセパレーターを、他の一方の面には、水素ガス流路が形成されたセパレーターを付着して、単位電池を製作した。セパレーターは、寸法が 18 $\times$ 14 cm^2 、厚さは、2.0 mm、ガス流路の深さは 1 mm である樹脂含浸グラファイト板を使用した。この際、単位電池の両端部にステンレス材質の集電板と電気絶縁材質の絶縁板を配置して、これらの板と単位電池とを締結ロッドを利用して固定し、締結圧力は、セパレーターの面積当たり 100 kg/cm^2 であった。

40

【0029】

単位電池の評価は、下記の条件下で行われた。単位電池を 65 $^{\circ}$ C に維持しながら、空気電極及び燃料電極に 65 $^{\circ}$ C になるように加温、加湿した水素ガス及び空気を供給して、水素ガスの利用率は 70%、空気の利用率は 40% に設定した。上記の条件下で AMEL社の F EL 150-2 Potentiostat を利用して、電流-電圧特性を測定した。図 3 の (1) は、本実施例による電流-電圧特性を示し、電気化学的性能は、0.6 V 基準、電流密度が 1.08 A / cm^2 であった。

【0030】

50

本実施例による膜－電極複合体の燃料電池スタック上における性能評価のために、単電池 10 個で構成されたスタックを製作した。前記膜－電極複合体の両面に、ガス流路と冷却水流路が形成されたバイポーラプレートを付着し、その側面にガスケットとシール材を封入することにより、まずスタックの基本単位となる単電池 10 個を製作した後、直列で積層して燃料電池スタックを製作した。バイポーラプレートは、寸法が $18 \times 14 \text{ cm}^2$ 、厚さは、2.0 mm、ガス流路の深さは 1 mm、冷却水流路の深さは 0.4 mm である樹脂含浸グラファイト板を使用した。この際、スタックの両端部にステンレス材質の集電板と電気絶縁材料の単板を配置して、これらの板と単位電池 10 個とを締結ロッドを利用して固定し、締結圧力は、セパレーターの面積当たり 120 kg/cm^2 であった。

【0031】

スタックの評価は、下記の条件で行われた。スタックを 60°C に維持しながら、空気電極及び燃料電極に 60°C になるように加温、加湿した水素ガス及び空気を供給して、水素ガスの利用率は 70%、空気の利用率は 40% に設定した。上記の条件下で AMEL 社の PLA 800-60-300 Potentiostat を利用して、電流－電圧特性を測定した。図 4 は、本実施例による電流－電圧特性を示し、電気化学的性能は、0.6 V 基準、電流密度が 530 mA/cm^2 であった。

【0032】

※比較例 1

公知の文献 (JP 2005-235444) にしたがって、実施例 1 に使用されたものと同一な炭素粒子に担持された白金触媒 (50 重量% Pt/C) 3.5 g を、予め用意した水 40 g、エタノール 37.7 g、プロピレノールアルコール 14 g、ナフィオン 10% 重量のイオン伝導性樹脂溶液 (DuPont 社 Nafion solution DE512) 5 g から構成された単一混合溶液に投入して攪拌した後、密閉型ホモジナイザーを利用して 1 時間分散させて触媒スラリーを製造した。製造された触媒スラリーは、別途の熟成過程とフィルタリング過程を。図 2 の (2) は、本比較例により製造された触媒インクの粒子分布を、粒度分析器 (Microtrac 社製品) により測定した結果を示し、インク内の分散された触媒の 2 次粒子の大きさ (d_{50}) は、 $0.9 \mu\text{m}$ であった。

【0033】

前記触媒インクを、実施例 1 に使用されたものと同一な電解質膜の両面 (空気電極、燃料電極) に、スプレー塗布器を使用してそれぞれ 4 回ずつ繰り返し塗布しようとしたが、1 回目の塗布中、スプレー塗布器に装着されたノズルに目詰まり現象が発生した。

【0034】

※比較例 2

公知の文献 (JP2005-108827) に記載のインクの配合比を参照とし、本発明で提示した方法により触媒インクを製造した。実施例 1 に使用されたものと同一な炭素粒子に担持された白金触媒 (50 重量% Pt/C) 5.3 g を水 25 g と混合して攪拌槽に入れて攪拌し、A 液を製造した。これとは別に、エタノール 44.4 g を、実施例 1 に使用されたものと同一なナフィオン 5% 重量のイオン伝導性樹脂溶液 26.6 g に混合して攪拌し、B 液を製造した。B 液を、攪拌中の A 液に投入し、密閉型ホモジナイザーを利用して 1 時間分散させた。本比較例では、高沸騰点溶媒を投入しなかった。製造された触媒スラリーは、 5°C 未満で 24 時間熟成させて、実施例 1 で使用されたものと同一なメンブレインフィルター (Pall 社 MMM1) を使用し粗大粒子を除去した後、最終的に粘度値 190 cps の触媒インクを得た。図 2 の (3) は、本比較例により製造された触媒インクの粒子分布を、粒度分析器 (Microtrac 社) により測定した結果を示しており、インク内の分散された触媒の 2 次粒子の大きさ (d_{50}) は、 $0.7 \mu\text{m}$ であった。

【0035】

前記触媒インクを、実施例 1 と同様な方法により塗布、乾燥、熱間圧着後、膜－電極複合体を製造し、実施例 1 と同様な方法により単位電池を製作して性能を評価した。図 1 の (3) は、本比較例によるスプレー塗布条件とその結果を示し、図 3 の (2) は、本比較例による電流－電圧特性を示して、電気化学的性能は、0.6 V 基準、電流密度が 0.7 A/

10

20

30

40

50

cm^2 であった。

【0036】

※比較例3

公知の文献(J. Power Sources, 135, (2004), 29)に記載のインクの配合比を参照とし、本発明で提示した方法により触媒インクを製造した。実施例1に使用されたものと同一な炭素粒子に担持された白金触媒(50重量% Pt/C) 5.3 gを水25 gと混合して攪拌槽に入れて攪拌し、A液を製造した。その後、実施例1に使用されたものと同一なナフィオン5%重量のイオン伝導性樹脂溶液31.6 gを投入して混合した後、密閉型ホモジナイザーを利用して1時間分散させた。その後、この溶液に水6.6 gとジプロピルケトン31.6 gが混合された溶液を10時間攪拌して触媒スラリーを製造した。本比較例では、低沸騰点溶媒を投入しなかった。製造された触媒スラリーは、5℃未満で24時間熟成させて、実施例1で使用されたものと同一なメンブ레인フィルター(Pall社 MMM1)を使用し粗大粒子を除去した後、最終的に粘度値250 cpsの触媒インクを得た。図2の(4)は、本比較例により製造された触媒インクの粒子分布を、粒度分析器(Microtrac社製品)により測定した結果を示しており、インク内の分散された触媒の2次粒子の大きさ(d_{50})は、0.5 μm であった。

10

【0037】

前記触媒インクを、実施例1と同様な方法により塗布、乾燥、熱間圧着後、膜-電極複合体を製造し、実施例1と同様な方法により単位電池を製作して性能を評価した。図1の(4)は、本比較例によるスプレー塗布条件とその結果を示し、図3の(3)は、本比較例による電流-電圧特性を示して、電気化学的性能は、0.6 V基準、電流密度が0.7 A/ cm^2 であった。

20

【0038】

本発明による実施例1とは異なって、触媒粒子を単一混合溶液に直に投入して触媒スラリーを製造し、別途の熟成とフィルタリング過程無しに製造された比較例1の場合、図2から分かるように、インク内触媒粒子の分布が均一ではなく、これにより、スプレー塗布時、ノズル内で触媒粒子が凝集され目詰まり現象が発生した。ノズルの目詰まり現象は、量産工程時、工程の収率を低下させるだけではなく、触媒粒子の塗布量を容易に調節するために反復コーティング工程を適用しようとする時においても、致命的な悪影響を及ぼす。

30

【0039】

また、本発明による実施例1と製造工程は同一であるが、高沸騰点溶媒を使用しなかった比較例2の場合、図2から分かるように、粒子の分布が比較的均一ではなく、たとえノズルの目詰まり現象が起こらず4回の繰り返し塗布が可能であったものの、乾燥後、塗布面に亀裂が発生し、これにより電気化学的性能が0.6 V基準、電流密度0.7 A/ cm^2 であって、実施例1の0.6 V基準、1.08 A/ cm^2 に比べ、著しく低い値を示した。

【0040】

また、本発明による実施例1と製造工程は同一であるが、低沸騰点溶媒を使用しなかった比較例3の場合、図2から分かるように、粒子の分布は、比較例1、2に比べて多少向上し、ノズルの目詰まり現象が起こらず、4回の繰り返し塗布が可能であったものの、電気化学的性能が0.6 V基準、電流密度0.7 A/ cm^2 であって、実施例1の0.6 V基準、1.08 A/ cm^2 に比べて著しく低い値を示し、実施例1に比べては、塗布された触媒層の内部において、3次元的に電気化学反応に適した気孔構造が十分形成されなかった。

40

【産業上の利用可能性】

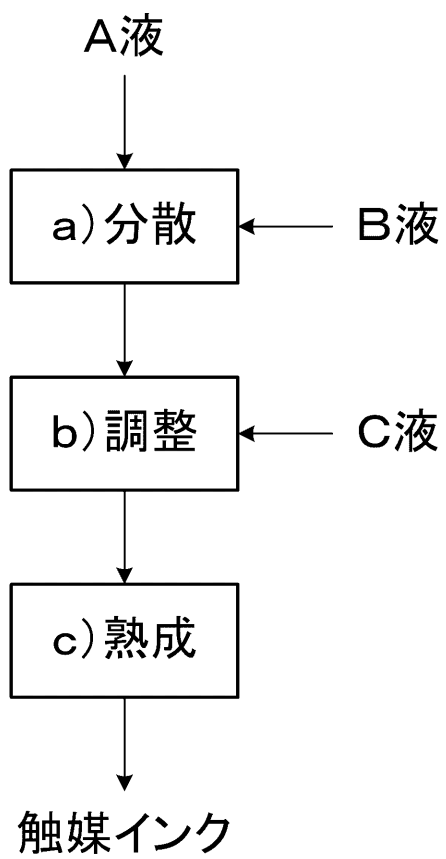
【0041】

上述のように、本技術は、従来技術を使用した場合に比べ、スプレー塗布工程時、ノズルの目詰まり現象が発生せず、工程の収率を高めることができると共に、電気化学的性能に優れ、4回以上の反復塗布が可能であって、触媒粒子の塗布量を容易に調節することが

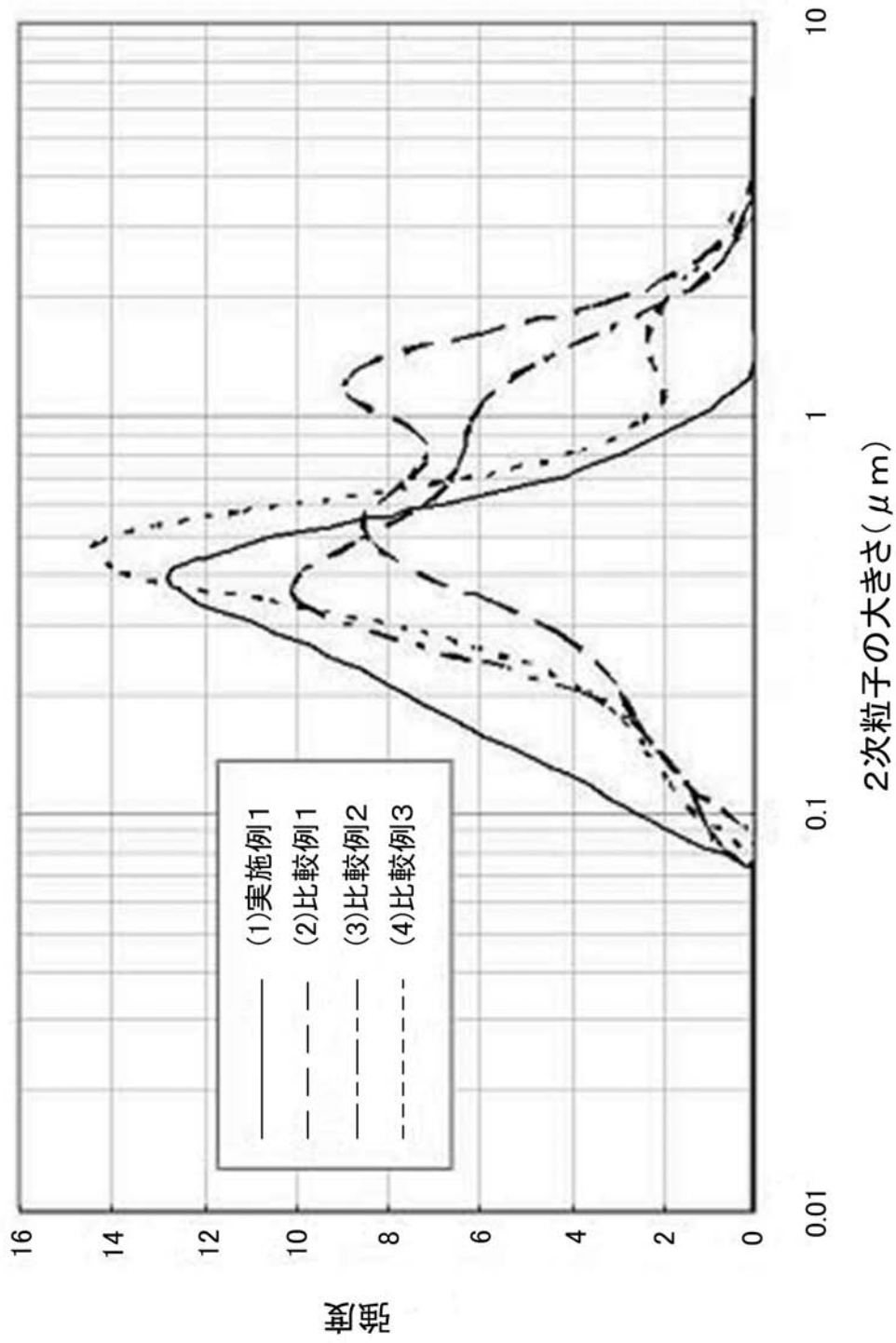
50

できる燃料電池用触媒インクの製造方法であって、産業上に大きい長所がある。

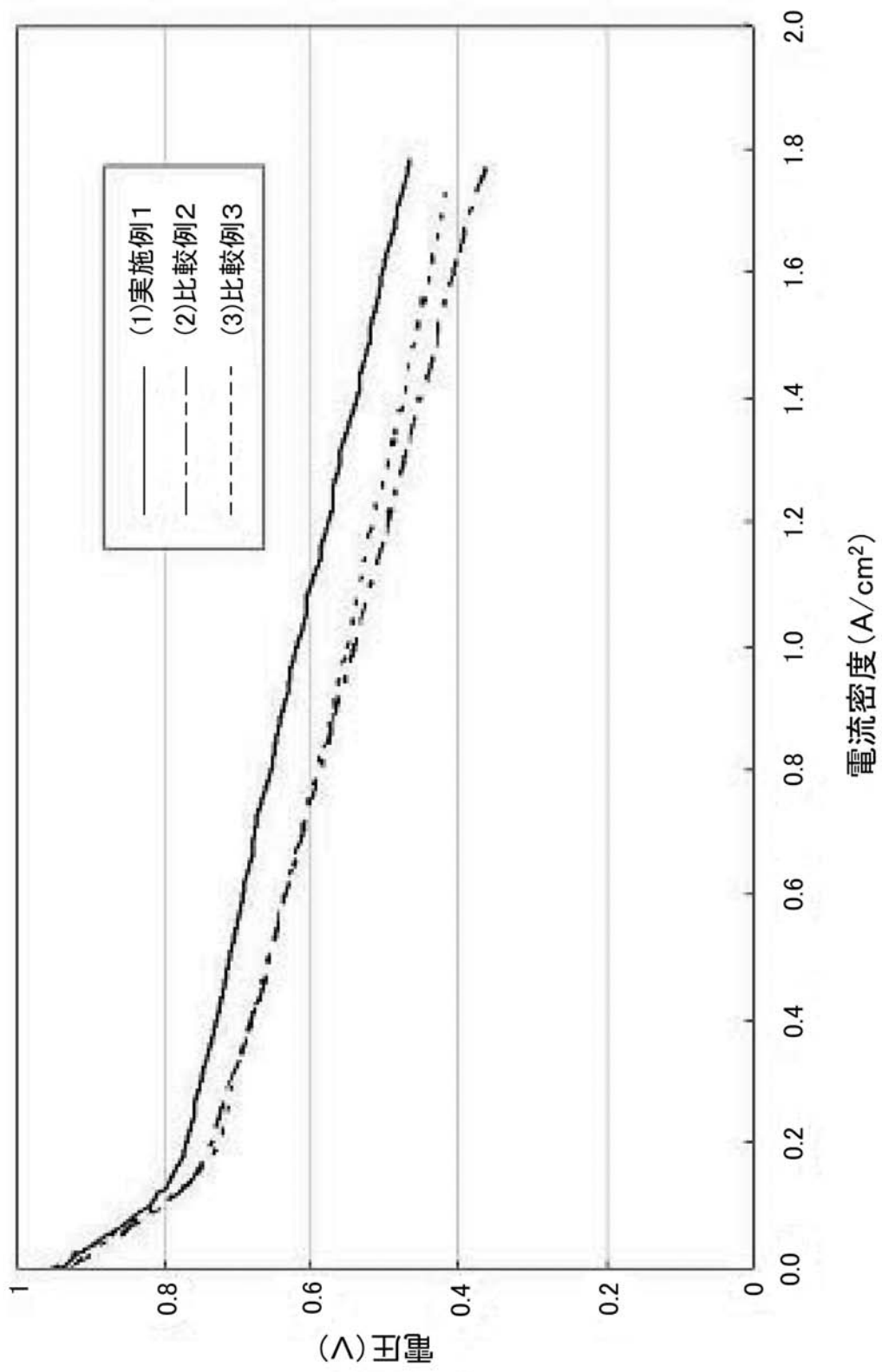
【図 1】



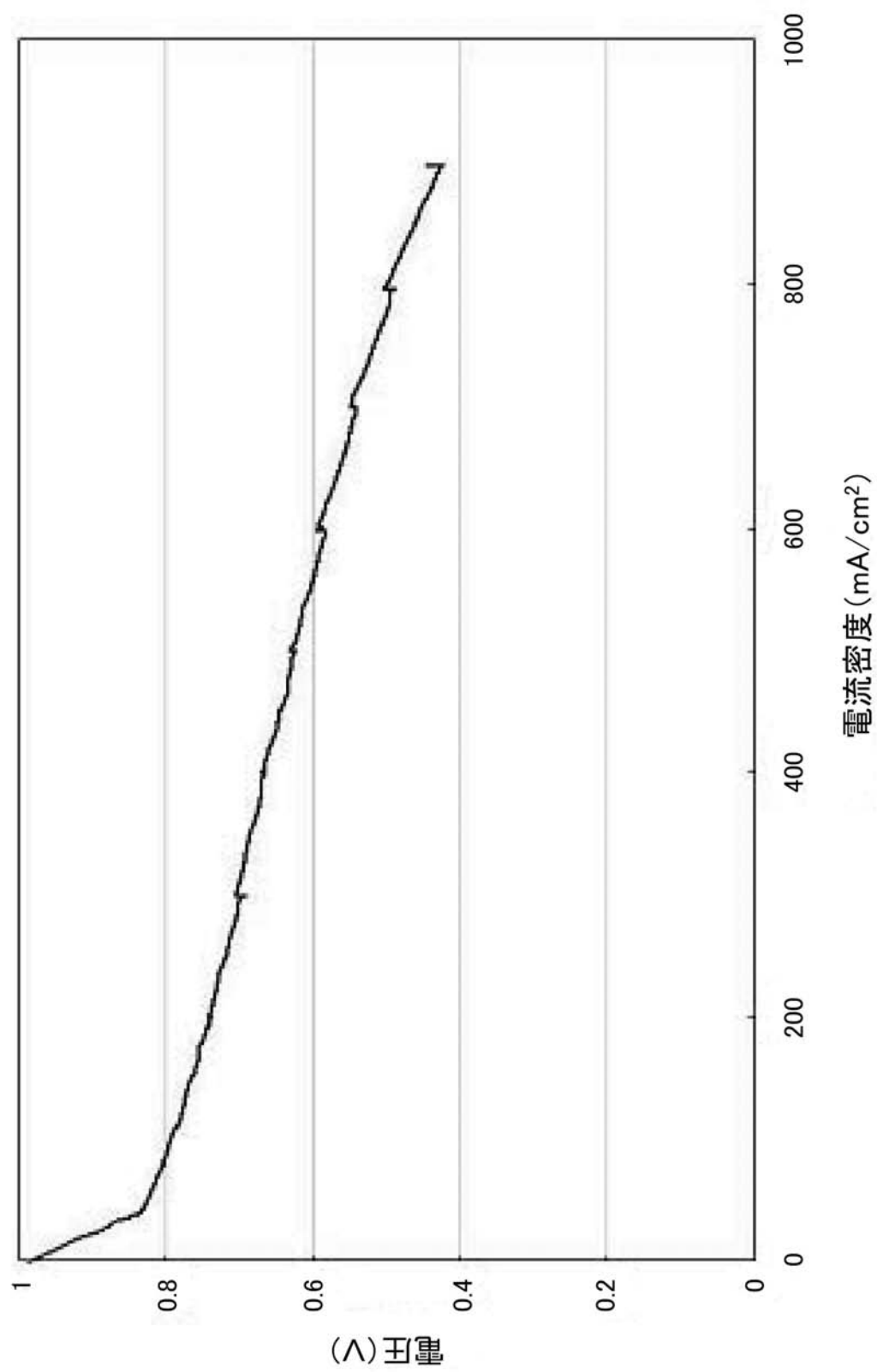
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2007/005565
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/86(2006.01);</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8: H01M 4/86		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility Models and Applications for Utility Models: IPC as above Japanese Utility Models and Applications for Utility Models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) e-KIPASS (KIPO internal) "ethylene glycol", "alcohol", "cataly*", "nafion", "MEA"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6344428 B (Chan Lim, et al) 05 Feb 2002 See abstract and claims 1-8	1-10
A	JP 18190686 A (S. A. Lee, et al) 20 Jul 2006 See abstract and claims 9-17	1-10
A	KR 100721310 B1 (D. Y. Lee, et al) 17 May 2007 See abstract and claims 4-10, 12-18	1-10
A	KR 2005054389 A (J. S. Yu, et al) 10 Jun 2005 See abstract and claims 1-6	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 MARCH 2008 (21.03.2008)		Date of mailing of the international search report 21 MARCH 2008 (21.03.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer PARK, Hyung Dal Telephone No. 82-42-481-5581 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2007/005565

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US6344428 B	05.02.2002	DE69930347C0 DE69930347T2 EP00955687A3 EP00955687B1 EP00955687A2 KR100446607B1	11.05.2006 30.11.2006 04.10.2001 15.03.2006 10.11.1999 23.08.2004
JP18190686 A	20.07.2006	CN1801514A KR2006080727A US2006147788A1	12.07.2006 11.07.2006 06.07.2006
KR100721310 B1	17.05.2007	NONE	
KR2005054389 A	10.06.2005	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 キム ヤンタク
大韓民国 132-040 ソウル トボング チャンドン ジュゴンエーピーティー 1905-305

(72)発明者 ヤン ジュンユン
大韓民国 305-720 テジョン ユソング シンソンドン デリムデュラエーピーティー 110-305

(72)発明者 ジョン ヤンス
大韓民国 305-720 テジョン ユソング シンソンドン デリムデュラエーピーティー 102-706

(72)発明者 リュ ドンハン
大韓民国 361-260 チェオンギュ ヒュンドグ ガギョンドン サミルボナングエーピーティー 102-1002

(72)発明者 セオ ミンホ
大韓民国 607-063 プサン ドンナエグ オンチョン3ドン ハンサランエーピーティー 101-605

Fターム(参考) 5H018 BB01 BB03 BB06 BB08 DD05 EE05 EE12 EE16 EE17 EE19
HH00 HH01 HH05
5H026 AA06