



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0024972
 (43) 공개일자 2010년03월08일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>H01M 4/86</i> (2006.01) <i>H01M 8/02</i> (2006.01)
 <i>H01M 8/10</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7027519
 (22) 출원일자 2008년06월13일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년12월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/060894
 (87) 국제공개번호 WO 2008/153145
 국제공개일자 2008년12월18일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-159471 2007년06월15일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1</p> <p>(72) 발명자
 구로다 류마
 일본 이시카와켄 고마즈시 와카스기마치 누코 1
 구리타 히로유키
 일본 이바라키켄 츠쿠바시 우메조노 2-13-1-3-102
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

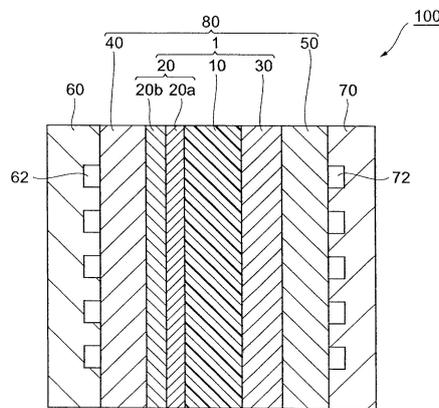
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 막전극 집합체, 및 이것을 구비하는 막전극 가스 확산층 집합체, 고체 고분자형 연료 전지, 그리고 막전극 집합체의 제조 방법

(57) 요약

대향 배치된 애노드 촉매층 (20) 및 캐소드 촉매층 (30) 과, 애노드 촉매층 (20) 및 캐소드 촉매층 (30) 사이에 형성된 고분자 전해질막 (10) 을 구비하는 막전극 집합체 (1) 로서, 애노드 촉매층 (20) 은, 층 이온 교환 용량이 서로 상이한 복수의 이온 교환층 (20a, 20b) 으로 이루어지고, 복수의 이온 교환층 (20a, 20b) 중, 층 이온 교환 용량이 최소인 이온 교환층 A (20a) 가, 층 이온 교환 용량이 최대인 이온 교환층 B (20b) 보다 고분자 전해질막 (10) 측에 배치되어 있고, 이온 교환층 A (20a) 의 층 이온 교환 용량에 대한 이온 교환층 B (20b) 의 층 이온 교환 용량의 비가 1.7 이상인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

시노다 히로시

일본 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸 13-36-314

사이토 신

일본 이바라키켄 츠클마시 가리마 1241-2-2-1905

특허청구의 범위

청구항 1

대향 배치된 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층과, 상기 애노드 촉매층 및 상기 캐소드 촉매층 사이에 형성된 고분자 전해질막을 구비하는 막전극 집합체로서,

상기 애노드 촉매층은, 층 이온 교환 용량이 서로 상이한 복수의 이온 교환층으로 이루어지고,

상기 복수의 이온 교환층 중, 층 이온 교환 용량이 최소인 이온 교환층 A 가, 층 이온 교환 용량이 최대인 이온 교환층 B 보다 상기 고분자 전해질막측에 배치되어 있고,

상기 이온 교환층 A 의 층 이온 교환 용량에 대한 상기 이온 교환층 B 의 층 이온 교환 용량의 비가 1.7 이상인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이온 교환층 A 및 B 의 적어도 일방이, 상기 애노드 촉매층의 최외층인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 전해질막에 근접함에 따라서,

층 이온 교환 용량이 보다 작은 상기 이온 교환층이 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 복수의 이온 교환층의 수가 2 인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 5

대향 배치된 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층과, 상기 애노드 촉매층 및 상기 캐소드 촉매층 사이에 형성된 고분자 전해질막을 구비하는 막전극 집합체로서,

상기 애노드 촉매층은, 상기 고분자 전해질막에 근접함에 따라서, 층 이온 교환 용량이 연속적으로 감소하고 있고,

상기 애노드 촉매층의 상기 고분자 전해질막측의 면의 층 이온 교환 용량에 대한 상기 애노드 촉매층의 상기 고분자 전해질막측과는 반대측의 면의 층 이온 교환 용량의 비가 1.7 이상인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드 촉매층 및 상기 캐소드 촉매층 중 적어도 일방이, 탄화수소계 이온 교환체를 함유하는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 전해질막이, 탄화수소계 이온 교환체로 이루어지는 고분자 전해질막인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 막전극 집합체와, 상기 애노드 촉매층의 상기 고분자 전해질막측

과는 반대의 면측에 형성된 애노드측 가스 확산층과, 상기 캐소드 촉매층의 상기 고분자 전해질막측과는 반대의 면측에 형성된 캐소드측 가스 확산층을 구비하는 것을 특징으로 하는 막전극 가스 확산층 접합체.

청구항 9

제 8 항에 기재된 막전극 가스 확산층 접합체와, 상기 애노드측 가스 확산층의 상기 애노드 촉매층측과는 반대의 면측에 형성된 애노드측 세퍼레이터와, 상기 캐소드측 가스 확산층의 상기 캐소드 촉매층측과는 반대의 면측에 형성된 캐소드측 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지.

청구항 10

이온 교환층으로서의 층 이온 교환 용량이 고분자 전해질막에 근접함에 따라서 작아지도록, 이온 교환체와 촉매 물질을 함유하는 촉매 잉크로 형성되는 이온 교환층을 상기 고분자 전해질막 상에 순차 적층시킴으로써, 상기 고분자 전해질막 상에 애노드 촉매층을 형성시키는 촉매층 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 막전극 접합체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 촉매층 형성 공정에 있어서, 상기 고분자 전해질막에 상기 촉매 잉크를 스프레이법에 의해서 직접 도포하여 애노드 촉매층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 막전극 접합체의 제조 방법.

명세서

- [0001] **기술분야**
- [0002] 본 발명은, 막전극 접합체, 및 이것을 구비하는 막전극 가스 확산층 접합체, 고체 고분자형 연료 전지, 그리고 막전극 접합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0003] **배경기술**
- [0004] 현재, 석유 자원의 고갈이 증대한 문제가 되고 있으며, 더욱이 화석 연료의 소비에 의한 대기 오염이나 지구 온난화 등의 환경 문제가 심각해지고 있다. 이러한 상황에 있어서, 이산화탄소의 발생을 수반하지 않는 깨끗한 전력원으로서 연료 전지가 주목받고 있으며, 일부에서는 실용화되기 시작하고 있다.
- [0005] 자동차 등에 탑재되는 연료 전지로는, 고전압과 대전류를 얻기 쉽다는 점에서 고분자 전해질막을 사용하는 고체 고분자형 연료 전지가 주목받고 있다. 이 고체 고분자형 연료 전지에 사용되는 전극 구조체로는, 막전극 접합체 (이하, 경우에 따라서 「MEA」라고 한다.)가 알려져 있다.
- [0006] MEA 는, 프로톤 전도성을 갖는 고분자 전해질막과, 이 고분자 전해질막 사이에 끼우도록, 고분자 전해질막의 주면 (主面) 상에 형성되는 한 쌍의 촉매층을 구비한다. 촉매층은, 백금 등의 촉매 물질과, 이 촉매 물질을 담지하는 카본 블랙 등의 촉매 담체와, 이 촉매 담체를 유지하는 프로톤 전도성 폴리머를 함유한다.
- [0007] 막전극 가스 확산층 접합체는, 상기 서술한 MEA 를 사이에 끼우도록 하고, 각 촉매층에 접하도록 한 쌍의 가스 확산층을 적층함으로써 구성된다. 또한, 고체 고분자형 연료 전지는, 상기 서술한 막전극 가스 확산층 접합체를 사이에 끼우도록 하고, 각 가스 확산층에 접하도록, 가스 통로가 되는 한 쌍의 세퍼레이터를 적층함으로써 구성된다.
- [0008] 고체 고분자형 연료 전지에서는, 일방의 촉매층이 애노드 촉매층 (연료극), 타방의 촉매층이 캐소드 촉매층 (산소극)으로서 기능한다. 수소, 메탄올 등의 연료 가스는, 애노드측 세퍼레이터로부터 애노드측 가스 확산층을 통하여 애노드 촉매층에 도입된다. 또한, 공기, 산소 등의 산화제 가스는, 캐소드측 세퍼레이터로부터 캐소드측 가스 확산층을 통하여 캐소드 촉매층에 도입된다.
- [0009] 애노드 촉매층에서는, 애노드 촉매층에 함유되는 촉매의 작용에 의해, 연료 가스 (수소)로부터 프로톤 (H⁺) 및 전자가 생성된다. 이 프로톤은 고분자 전해질막을 통과하여, 캐소드 촉매층으로 이동한다. 그리고, 캐소드 촉매층의 촉매 물질의 작용에 의해, 프로톤은, 캐소드 촉매층에 도입되는 산화제 가스 (산소) 및 전자와 반응하여 물을 생성한다. 따라서, 애노드 촉매층과 캐소드 촉매층을 전기적으로 접속하면, 애노드 촉매층에서 생성된 전자를 캐소드 촉매층으로 보내는 회로가 형성되어, 전류를 추출할 수 있다.

- [0010] MEA의 제조 방법으로는, 지지체 상에 형성된 촉매층을 고분자 전해질막 상에 열 압착한 후, 그 지지체를 박리하는 방법, 고분자 전해질막 상에 촉매와 고분자 전해질을 함유하는 촉매 잉크를 캐스트 형성하는 방법, 스프레이 도포법 등으로 고분자 전해질막 상에 동일한 촉매 잉크를 도포하여 촉매층을 형성하는 방법 등, 여러 가지 방법이 제안되어 있다. 이러한 방법으로 형성되는 MEA의 각 촉매층은, 통상적으로 단일 조성에 의한 1층 구조로 되어 있다.
- [0011] 현재, 고체 고분자형 연료 전지의 성능 향상을 위해, 촉매층의 구성에 관한 여러 가지 기술이 제안되어 있다. 예를 들어, 촉매층에 있어서, 가스 확산층에서의 반응점을 증가시키기 위해, 촉매층의 가스 확산층에서의 전해질의 함유량을 줄이고, 두께 방향으로 전해질 함유량을 변화시키는 것 (예를 들어 특허 문헌 1 참조), 촉매층 중의 수분 분포의 편차를 억제하기 위해, 반응 가스 출입구 방향, 즉, 촉매층의 면 방향으로 고분자 전해질의 농도를 변화시키는 것 (예를 들어 특허 문헌 2 참조) 이 제안되어 있다.
- [0012] 또한, 반응 가스의 확산성을 개선하기 위해서, 촉매층의 가스 확산층의 전해질량을 적게 하고, 고분자 전해질층을 많이 함과 함께, 면 방향에서도 고분자 전해질량을 변화시키는 것 (예를 들어 특허 문헌 3 참조), 촉매층의 두께 방향으로 전자 전도성 및 프로톤 전도성의 경사를 부여하기 위해, 촉매층의 고분자 전해질막측에 고분자 전해질을 많이 함유시키는 것 (예를 들어 특허 문헌 4 참조) 등이 제안되어 있다.
- [0013] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 평9-180730호
- [0014] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2002-151090호
- [0015] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2001-319663호
- [0016] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2005-259525호
- [0017] **발명의 개시**
- [0018] **발명이 해결하고자 하는 과제**
- [0019] 그러나, 특허 문헌 2 및 3 과 같이 촉매층의 면 방향 (가스 유로 방향) 에서 고분자 전해질의 농도를 변화시키는 것은, 막전극 집합체의 제조 공정이 복잡해지기 때문에 실용상 바람직하지 않다. 또, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능은 특허 문헌 1 ~ 4 의 촉매층을 사용하더라도 아직 충분치 못하여 더욱 더 개선이 요구되고 있다. 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능은, 통상적으로, 촉매층의 과전압을 저감시키는 것, 및 음 저항인 셀 저항을 저감시킴으로써 향상시킬 수 있다.
- [0020] 그래서, 본 발명은, 발전 성능이 충분히 우수하고, 용이하게 제조할 수 있는 막전극 집합체 및, 이러한 막전극 집합체를 구비하는 막전극 가스 확산층 집합체, 나아가서 고체 고분자형 연료 전지, 그리고 막전극 집합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0021] **과제를 해결하기 위한 수단**
- [0022] 본 발명자들은, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능을 향상시키기 위해 막전극 집합체의 구성을 여러 가지로 검토하였다. 그리고, 애노드 촉매층의 구성에 착안하여 예의 검토를 거듭한 결과, 애노드 촉매층에 있어서 촉매층의 두께 방향으로 층 이온 교환 용량을 변화시키는 것이 유효하다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0023] 즉, 본 발명은, 대향 배치된 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층과, 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층 사이에 형성된 고분자 전해질막을 구비하는 막전극 집합체로서, 애노드 촉매층은, 층 이온 교환 용량이 서로 상이한 복수의 이온 교환층으로 이루어지고, 복수의 이온 교환층 중, 층 이온 교환 용량이 최소인 이온 교환층 A 가, 층 이온 교환 용량이 최대인 이온 교환층 B 보다 고분자 전해질막측에 배치되어 있고, 이온 교환층 A 의 층 이온 교환 용량에 대한 이온 교환층 B 의 층 이온 교환 용량의 비가 1.7 이상인 막전극 집합체를 제공한다.
- [0024] 또, 「층 이온 교환 용량」이란, 이온 교환층 전체에 대한 이온 교환체의 질량 비율과, 그 이온 교환체의 이온 교환 용량의 곱으로부터 구해지며, 그 이온 교환층의 총 질량에 대한, 그 이온 교환층에 존재하는 이온 교환기의 총 당량수를 나타내는 것이다.
- [0025] 또, 전술한 바와 같이, 촉매층에 구성이 상이한 복수의 이온 교환층을 적층하는 것은 특허 문헌 1, 3, 4 에서 이미 제안되어 있다. 그러나, 특허 문헌 1, 3, 4 는 모두 촉매층에 있어서, 고분자 전해질막측 쪽의 고분자 전해질의 함유량을 많이 하고 있기 때문에, 고분자 전해질막측 쪽이 층 이온 교환 용량이 커져 있다. 즉,

본 발명은 이들 종래 기술과는 반대의 구성을 갖는 것이다. 이러한 구성은, 고분자 전해질막의 수분 밸런스에 착안하여 애노드 촉매층의 구성을 특정한다고 하는, 본 발명자들의 독자적인 지견에 기초한 것이다.

- [0026] 또한, 본 발명의 막전극 집합체는, 이온 교환층 A 및 B 의 적어도 일방이, 애노드 촉매층의 최외층인 것이 바람직하다. 또, 이온 교환층 A 가 애노드 촉매층의 최외층이라는 것은, 막전극 집합체에 있어서 그 이온 교환층 A 가 고분자 전해질막에 접하도록 배치되어 있는 것을 의미하고, 이온 교환층 B 가 애노드 촉매층의 최외층이라는 것은, 막전극 집합체에 있어서 그 이온 교환층 B 가 애노드측 가스 확산층에 접하도록 배치되어 있는 것을 의미한다.
- [0027] 이러한 애노드 촉매층을 사용하면, 애노드 촉매층으로부터 연료 가스상(相)으로의 수분의 방출을 한층 더 억제할 수 있다. 이로써, 한층 더 양호한 수분 밸런스를 갖는 막전극 집합체가 형성되어, 한층 더 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 얻을 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 막전극 집합체는, 고분자 전해질막에 근접함에 따라서, 층 이온 교환 용량이 보다 작은 이온 교환층이 배치되어 있는 것이 바람직하다.
- [0029] 이러한 애노드 촉매층을 사용하면, 애노드 촉매층으로부터 연료 가스상으로의 수분의 방출을 한층 더 억제할 수 있다. 이로써, 한층 더 양호한 수분 밸런스를 갖는 막전극 집합체가 형성되어, 한층 더 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 얻을 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 막전극 집합체는, 복수의 이온 교환층의 수가 2 인 것이 바람직하다.
- [0031] 이로써, 발전 성능이 충분히 우수한 막전극 집합체를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서는 또한, 대향 배치된 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층과, 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층 사이에 형성된 고분자 전해질막을 구비하는 막전극 집합체로서, 애노드 촉매층은, 고분자 전해질막에 근접함에 따라서, 층 이온 교환 용량이 연속적으로 감소하고 있고, 애노드 촉매층의 고분자 전해질막측의 면의 층 이온 교환 용량에 대한 애노드 촉매층의 고분자 전해질막측과는 반대측의 면의 층 이온 교환 용량의 비가 1.7 이상인 막전극 집합체를 제공한다.
- [0033] 이러한 애노드 촉매층에 있어서는, 연료 가스와의 접촉측은 층 이온 교환 용량이 크다는 점에서 친수성이 높고, 고분자 전해질막과의 접촉측은 층 이온 교환 용량이 작다는 점에서 친수성이 낮게 되어 있다. 이 때문에, 연료 가스와의 접촉측에 있어서 수분을 용이하게 애노드측 가스 확산층의 연료 가스상으로 방출하지 않고, 애노드 촉매층의 수분 함유량의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 고분자 전해질막측에서 애노드 촉매층측으로의 수분의 확산 이동을 억제할 수 있다. 이상의 작용에 의해, 고분자 전해질막의 수분 함유량이 저하되지 않고, 막전극 집합체 전체에 있어서 양호한 수분 밸런스가 형성된다. 이로써, 고체 고분자형 연료 전지의 내부 저항이 감소하여, 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 얻을 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 막전극 집합체는, 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층의 적어도 일방이 탄화수소계 이온 교환체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0035] 이러한 촉매층을 구비하는 막전극 집합체는, 촉매층 자체의 보수성(保水性)이 보다 양호해지기 때문에, 촉매층의 이온 전도성이 높아지는 경향이 있고, 보다 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 얻을 수 있다.
- [0036] 본 발명의 막전극 집합체를 구성하는 고분자 전해질막은, 탄화수소계 이온 교환체로 이루어지는 고분자 전해질막인 것이 바람직하다. 이러한 고분자 전해질막을 사용함으로써, 보다 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 얻을 수 있다. 또한, 탄화수소계 이온 교환체로 이루어지는 고분자 전해질막은, 종래 주로 사용되어 온 불소계 탄화수소계 이온 교환체로 이루어지는 고분자 전해질막과 비교하여, 내열성, 리사이클성이나 기계적 강도에서도 우수하다는 이점도 있다.
- [0037] 본 발명에서는 또한, 상기 서술한 막전극 집합체와, 애노드 촉매층의 고분자 전해질막측과는 반대의 면측에 형성된 애노드측 가스 확산층과, 캐소드 촉매층의 고분자 전해질막측과는 반대의 면측에 형성된 캐소드측 가스 확산층을 구비하는 것을 특징으로 하는 막전극 가스 확산층 집합체를 제공한다.
- [0038] 이러한 막전극 가스 확산층 집합체는, 상기 특성을 갖는 막전극 집합체를 구비하고 있기 때문에, 셀 저항이 낮고, 발전 성능이 충분히 우수하다.
- [0039] 본 발명에서는 또, 상기 서술한 막전극 가스 확산층 집합체와, 애노드측 가스 확산층의 애노드 촉매층측과는 반대의 면측에 형성된 애노드측 세퍼레이터와, 캐소드측 가스 확산층의 캐소드 촉매층측과는 반대의 면측에 형성

된 캐소드측 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자형 연료 전지를 제공한다.

- [0040] 이러한 고체 고분자형 연료 전지는, 상기 특성을 갖는 막전극 집합체를 구비하고 있기 때문에, 셀 저항이 낮고, 발전 성능이 충분히 우수하다.
- [0041] 본 발명에서는 또한, 이온 교환층으로서의 층 이온 교환 용량이 고분자 전해질막에 근접함에 따라서 작아지도록, 이온 교환체와 촉매 물질을 함유하는 촉매 잉크로 형성되는 이온 교환층을 고분자 전해질막 상에 순차 적층시킴으로써, 고분자 전해질막 상에 애노드 촉매층을 형성시키는 촉매층 형성 공정을 갖는 막전극 집합체의 제조 방법을 제공한다. 또, 「촉매 잉크」라는 용어는, 당 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 것으로, 촉매층 형성에 사용되는 액상 조성물을 의미한다.
- [0042] 이것에 의해, 애노드 촉매층으로부터 애노드측 가스 확산층의 연료 가스상으로 방출되는 수분량을 저감함과 함께, 고분자 전해질막측에서 애노드 촉매층으로의 수분의 확산 이동을 억제하여, 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명에서는, 촉매층 형성 공정에 있어서, 상기 고분자 전해질막에 상기 촉매 잉크를 스프레이법에 의해서 직접 도포하여 애노드 촉매층을 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0044] 스프레이법에 의해 애노드 촉매층을 형성하면, 애노드 촉매층의 고분자 전해질막과의 접촉면에 평행한 면에 있어서, 면내 균일성이 우수한 층 및 촉매층을 형성할 수 있다. 이로써, 한층 더 발전 성능이 우수한 막전극 집합체를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0045] **발명의 효과**
- [0046] 본 발명에 의하면, 발전 성능이 충분히 우수한 막전극 집합체, 이러한 막전극 집합체를 구비하는 막전극 가스 확산층 집합체, 및 고체 고분자형 연료 전지를 제공할 수 있다. 또한, 발전 성능이 충분히 우수한 막전극 집합체를 용이하게 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0047] **도면의 간단한 설명**
- [0048] 도 1 은 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 막전극 집합체, 막전극 가스 확산층 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 모식 단면도이다.
- [0049] 도 2 는 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 막전극 집합체, 막전극 가스 확산층 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 모식 단면도이다.
- [0050] 도 3 은 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 막전극 집합체, 막전극 가스 확산층 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 모식 단면도이다.
- [0051] 도 4 는 I_{max}/I_{min} - 전류 밀도의 관계를 나타내는 그래프이다.
- [0052] (부호의 설명)
- [0053] 1, 2, 3 ... MEA
- [0054] 10 ... 고분자 전해질막
- [0055] 20, 22, 24 ... 애노드 촉매층
- [0056] 30 ... 캐소드 촉매층
- [0057] 40 ... 애노드측 가스 확산층
- [0058] 50 ... 캐소드측 가스 확산층
- [0059] 60 ... 애노드측 세퍼레이터
- [0060] 70 ... 캐소드측 세퍼레이터
- [0061] 62 ... 연료 가스 유로
- [0062] 72 ... 산화제 가스 유로
- [0063] 80, 82, 84 ... 막전극 가스 확산층 집합체

- [0064] 20a, 20b, 22a, 22b, 22c, 22d ... 이온 교환층
- [0065] 24A, 24B ... 접촉면
- [0066] 100, 200, 300 ... 고체 고분자형 연료 전지
- [0067] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**
- [0068] 이하, 경우에 따라서 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태에 관해 설명한다. 또, 도면의 설명에 있어서, 동일 또는 동등한 요소에는 동일 부호를 사용하고, 중복되는 설명을 생략한다.
- [0069] 도 1 은, 본 발명의 제 1 실시형태에 관련된 막전극 집합체, 막전극 가스 확산층 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 모식 단면도이다. 고체 고분자형 연료 전지 (100) 에는, 애노드측 세퍼레이터 (60), 애노드측 가스 확산층 (40), MEA (1), 캐소드측 가스 확산층 (50) 및 캐소드측 세퍼레이터 (70) 가 순차 적층되어 있다. 또한, MEA (1) 는, 고분자 전해질막 (10), 고분자 전해질막 (10) 과 애노드측 가스 확산층 (40) 사이에 끼워지도록 애노드 촉매층 (20), 및 고분자 전해질막 (10) 과 캐소드측 가스 확산층 (50) 사이에 끼워지도록 캐소드 촉매층 (30) 을 구비하고 있다. 또한, 막전극 가스 확산층 집합체 (80) 는, MEA (1), MEA (1) 와 애노드측 세퍼레이터 (60) 사이에 끼워지도록 애노드측 가스 확산층 (40), MEA (1) 와 캐소드측 세퍼레이터 (70) 사이에 끼워지도록 캐소드측 가스 확산층 (50) 을 구비하고 있다.
- [0070] 애노드측 세퍼레이터 (60) 는 연료 가스 유로 (62) 를 구비하고 있고, 캐소드측 세퍼레이터 (70) 는 산화제 가스 유로 (72) 를 구비하고 있다.
- [0071] 애노드 촉매층 (20) 은, 고체 고분자형 연료 전지 (100) 의 적층 방향으로 적층된 이온 교환층 (20a) 과 이온 교환층 (20b) 을 구비하고 있다. 그리고, 이온 교환층 (20a) 은 고분자 전해질막 (10) 과 접하도록 형성되어 있고, 이온 교환층 (20b) 은 애노드측 가스 확산층 (40) 과 접하도록 형성되어 있다.
- [0072] 고분자 전해질막 (10) 은 고분자 전해질을 함유한다. 또한, 애노드 촉매층 (20) 및 캐소드 촉매층 (30) 은 촉매와 이온 교환체를 함유한다. 여기서, 「이온 교환체」란, 이온 교환 반응을 나타내는 유기 화합물 또는 무기 화합물을 말하고, 술폰산기, 포스폰산기 등의 산성기 (카티온 교환기), 또는 아미노기, 이미다조일기 등의 염기성기 (아니온 교환기) 를 갖는 고분자 화합물, 즉 고분자 전해질막 (10) 을 구성하는 고분자 전해질과 동일한 것이 바람직하다.
- [0073] 고분자 전해질막 (10) 의 두께는 10 ~ 50 μm , 애노드 촉매층 (20) 의 두께는 6 ~ 40 μm 및 캐소드 촉매층 (30) 의 두께는 3 ~ 40 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 애노드측 가스 확산층 (40) 및 캐소드측 가스 확산층 (50) 의 두께는 30 ~ 500 μm 인 것이 바람직하다. 애노드측 세퍼레이터 (60) 및 캐소드측 세퍼레이터 (70) 의 두께는 1000 ~ 10000 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 이온 교환층 (20a) 및 이온 교환층 (20b) 의 두께는 각각 3 ~ 37 μm 인 것이 바람직하다. 이온 교환층 (20a) 및 이온 교환층 (20b) 중 어느 일방의 두께가 3 μm 이하이면, 연료 가스상으로 방출되는 수분량이 충분히 억제되지 않는 경향이 있고, 37 μm 를 초과하면, 촉매층 중의 가스 확산 거리가 지나치게 길어져, 전극 반응이 효율적으로 진행되기 어려운 경향이 있다.
- [0074] 이온 교환층 (20a) 의 층 이온 교환 용량 (I_{20a}) 은, 이온 교환층 (20b) 의 층 이온 교환 용량 (I_{20b}) 보다 작고, I_{20b}/I_{20a} 가 1.7 이상으로 되어 있다. 또, 한층 더 우수한 발전 성능을 얻는다는 관점에서, I_{20b}/I_{20a} 가 2.0 이상인 것이 바람직하고, 2.4 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 또, 이온 교환층 (20b) 의 층 이온 교환 용량 (I_{20b}) 이 지나치게 높으면, 이온 교환층 (20b) 중에 함유되는 이온 교환체가 수분을 빨아들였을 때, 현저하게 팽윤되어 가스 투과 경로를 막아버리는 경우도 있기 때문에, I_{20b}/I_{20a} 는 4.5 미만인 것이 바람직하다.
- [0076] 층 이온 교환 용량이 큰 이온 교환층 (20b) 은, 친수성이 높아 보수성이 우수하다. 이 때문에, 연료 가스와 동시에 공급되는 수분을 충분히 채류시킴과 함께, 연료 가스상으로의 수분의 방출을 억제할 수 있다. 한편, 층 이온 교환 용량이 작은 이온 교환층 (20a) 은, 층 이온 교환 용량이 작고 친수성이 낮기 때문에 보수성이 저하되는 경향이 있다. 따라서, 고분자 전해질막 (10) 으로부터 애노드 촉매층 (20) 을 통과하여 애노드 가스 확산층 (40) 의 연료 가스상으로 방출되는 수분량을 저감할 수 있다. 이로써, 고분자 전해질막 (10) 전체의 수분 밸런스를 바람직하게 유지할 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명에서의 「층 이온 교환 용량」은, 이온 교환층을 구성하는 이온 교환체의 이온 교환 용량과 함유

질량비에 의해 제어된다. 보다 구체적으로는, 후술하는 촉매 잉크를 사용하여 이온 교환층을 형성할 때, 적용하는 촉매 잉크 중의 이온 교환체에 있어서, 전체 고형분 (그 촉매 잉크로부터 휘발성 물질을 제거한 성분)에 대한 이온 교환체의 질량비와, 그 이온 교환체의 이온 교환 용량을 곱함으로써 산출된다. 복수의 이온 교환체를 사용한 촉매 잉크를 사용하는 경우, 이온 교환체 각각에 관해서 질량비와 이온 교환 용량의 곱을 산출하고, 그 합계로 산출할 수 있다. 또, 이온 교환체의 이온 교환 용량은, 중화 적정을 사용하여 실험적으로 구할 수 있다.

[0078] 고체 고분자형 연료 전지 (100) 는, 연료 가스 및 산화제 가스의 외부로의 누출을 방지하기 위해서, 개스킷을 추가로 구비하고 있어도 된다.

[0079] 본 실시형태에 관련된 고체 고분자형 연료 전지 (100) 는, 애노드 촉매층 (20) 이 이온 교환층 (20a) 과 이온 교환층 (20b) 의 2 층으로 구성되어 있기 때문에, 용이하게 제조할 수 있다. 또, 제조 방법에 관해서는 후술한다.

[0080] 도 2 는, 본 발명의 제 2 실시형태에 관련된 막전극 접합체, 막전극 가스 확산층 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 모식 단면도이다. 고체 고분자형 연료 전지 (200) 는, 애노드측 세퍼레이터 (60), 애노드측 가스 확산층 (40), MEA (2), 캐소드측 가스 확산층 (50) 및 캐소드측 세퍼레이터 (70) 가 순차 적층되어 구성되어 있다. 또한, MEA (2) 는, 고분자 전해질막 (10) 과, 고분자 전해질막 (10) 과 애노드측 가스 확산층 (40) 사이에 끼워지도록 애노드 촉매층 (22) 과, 고분자 전해질막 (10) 과 캐소드측 가스 확산층 (50) 사이에 끼워지도록 캐소드 촉매층 (30) 을 구비하고 있다. 또한, 막전극 가스 확산층 접합체 (82) 는, MEA (2), MEA (2) 와 애노드측 세퍼레이터 (60) 사이에 끼워지도록 애노드측 가스 확산층 (40), 및 MEA (2) 와 캐소드측 세퍼레이터 (70) 사이에 끼워지도록 캐소드측 가스 확산층 (50) 을 구비하고 있다.

[0081] 애노드 촉매층 (22) 은, 고체 고분자형 연료 전지 (200) 의 적층 방향으로 적층된 이온 교환층 (22a), 이온 교환층 (22b), 이온 교환층 (22c) 및 이온 교환층 (22d) (이온 교환층 (22a ~ 22d)) 을 구비하고 있다. 그리고, 이온 교환층 (22a ~ 22d) 은 고분자 전해질막 (10) 측으로부터 애노드측 가스 확산층 (40) 측을 향하여, 이온 교환층 (22a, 22b, 22c, 22d) 의 순서로 적층되어 있다. 즉, 이온 교환층 (22a) 은 고분자 전해질막 (10) 과 접하고 있고, 이온 교환층 (22d) 은 애노드측 가스 확산층 (40) 과 접하고 있다.

[0082] 또한, 본 실시형태에 관련된 막전극 접합체 (MEA (2)) 는, 애노드측 촉매층 (22) 이 이온 교환층 (22a ~ 22d) 의 4 층으로 구성되어 있는 점에서, 제 1 실시형태에 관련된 막전극 접합체 (MEA (1)) 와 상이하다.

[0083] 이온 교환층 (22a ~ 22d) 의 층 이온 교환 용량을, 각각 I_{22a} , I_{22b} , I_{22c} 및 I_{22d} ($I_{22a} \sim I_{22d}$) 로 한 경우에, 이들 층 이온 교환 용량에는, 이하에 나타내는 일반식 (1) 의 관계가 성립하는 것이 바람직하다.

[0084]
$$I_{22a} < I_{22b} < I_{22c} < I_{22d} \quad (1)$$

[0085] 이로써, 애노드 촉매층 (22) 으로부터 애노드측 가스 확산층 (40) 의 연료 가스상으로의 수분의 방출을 한층 더 억제하여, 고분자 전해질막 (10) 의 수분 함유량의 저하를 한층 더 억제할 수 있다. 따라서, MEA (2) 전체의 수분 밸런스를 한층 더 바람직하게 유지할 수 있다.

[0086] 또, 상기 일반식 (1) 의 관계가 성립하는 경우, I_{22d}/I_{22a} 는 1.7 이상이다. 또한, 이 경우, I_{22d}/I_{22a} 가 2.0 이상인 것이 바람직하고, 2.4 이상인 것이 바람직하다. 이로써, 애노드 촉매층 (22) 으로부터 애노드측 가스 확산층 (40) 의 연료 가스상으로의 수분의 방출을 한층 더 억제하여, 고분자 전해질막 (10) 의 수분 함유량의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, MEA (2) 전체의 수분 밸런스를 한층 더 바람직하게 유지할 수 있다.

[0087] 또, 상기 일반식 (1) 의 관계가 성립하지 않는 경우라도, $I_{22a} \sim I_{22d}$ 의 최소값에 대한 최대값의 비가 1.7 이상이고, 또한 층 이온 교환 용량이 최대인 층이 최소인 층보다 애노드측 가스 확산층 (40) 측에 배치되어 있으면, 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 예를 들어, $I_{22c} > I_{22d}$ 라도, I_{22c}/I_{22a} 및 I_{22c}/I_{22b} 중 적어도 일방이 1.7 이상이면, 충분히 우수한 발전 성능을 갖는 고체 고분자형 연료 전지를 얻을 수 있다.

[0088] 이온 교환층 (22a ~ 22d) 의 각각의 두께는, 촉매층을 투과하는 반응 가스가 확산되기 쉬운 것을 감안하여 선택되고, 3 ~ 37 μm 인 것이 바람직하다. 이온 교환층 (22a ~ 22d) 의 어느 것의 두께가 3 μm 이하이면, 애노드측 가스 확산층 (40) 으로부터 연료 가스상으로 방출되는 수분량이 충분히 억제되지 않는 경향이 있다.

[0089] 본 실시형태에서는, 애노드 촉매층 (22) 이 4 개의 이온 교환층으로 구성되어 있지만, 이온 교환층의 수를 늘려

5 개 이상으로 해도 된다. 이온 교환층의 수의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 실용적인 범위에서 5 개 이하로 하는 것이 바람직하고, 3 개 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 단, 전술한 바와 같이, 애노드 촉매층의 제조상의 용이함을 감안하면, 상기 제 1 실시형태와 같이, 애노드 촉매층 (22) 을 구성하는 이온 교환층의 수는 2 개인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 도 3 은, 본 발명의 제 3 실시형태에 관련된 막전극 집합체, 막전극 가스 확산층 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 모식 단면도이다. 고체 고분자형 연료 전지 (300) 는, 애노드측 세퍼레이터 (60), 애노드측 가스 확산층 (40), MEA (3), 캐소드측 가스 확산층 (50) 및 캐소드측 세퍼레이터 (70) 가 순차 적층되어 구성되어 있다. 또한, MEA (3) 는, 고분자 전해질막 (10) 과, 고분자 전해질막 (10) 과 애노드측 가스 확산층 (40) 사이에 끼워지도록 애노드 촉매층 (24) 과, 고분자 전해질막 (10) 과 캐소드측 가스 확산층 (50) 사이에 끼워지도록 캐소드 촉매층 (30) 을 구비하고 있다. 또한, 막전극 가스 확산층 집합체 (84) 는, MEA (3), MEA (3) 와 애노드측 세퍼레이터 (60) 사이에 끼워지도록 애노드측 가스 확산층 (40), 및 MEA (3) 와 캐소드측 세퍼레이터 (70) 사이에 끼워지도록 캐소드측 가스 확산층 (50) 을 구비하고 있다.

[0091] 본 실시형태에 관련된 MEA (3) 는, 애노드 촉매층 (24) 의 층 이온 교환 용량이 두께 방향 (MEA (3) 의 적층 방향) 으로 연속적으로 변화하고 있는 점에서, 제 2 실시형태에 관련된 고체 고분자형 연료 전지 (200) 와 상이하다. 애노드 촉매층 (24) 의 층 이온 교환 용량은, 도 3 의 그래레이션으로 나타내는 바와 같이 고분자 전해질막 (10) 과의 접촉면 (24A) 으로부터 애노드측 가스 확산층 (40) 과의 접촉면 (24B) 을 향하여, 연속적으로 증가하고 있다. 또, 본 실시형태에 있어서, 층 이온 교환 용량이 두께 방향으로 연속적으로 변화한다는 것은, 예를 들어, 애노드 촉매층 (24) 이, 층 두께 3 μm 정도인 이온 교환층이 10 층 이상으로 구성되어 있는 것 같은 형태임을 의미한다.

[0092] 애노드 촉매층 (24) 은, 예를 들어, 그 조성을 두께 방향 (MEA (3) 의 적층 방향) 으로 연속적으로 변화시킴으로써, 층 이온 교환 용량을 두께 방향으로 연속적으로 변화시킬 수 있다. 또한, 애노드 촉매층 (24) 의 고분자 전해질막 (10) 과의 접촉면 (24A) 에 평행한 각각의 면내의 조성은 동일하게 할 수 있다.

[0093] 애노드 촉매층 (24) 의 고분자 전해질막 (10) 과의 접촉면 (24A) 에 있어서의 조성을 갖는 이온 교환층의 층 이온 교환 용량 (I_{24A}) 은, 애노드 촉매층 (24) 의 애노드측 가스 확산층 (40) 과의 접촉면 (24B) 에 있어서의 조성의 층 이온 교환 용량 (I_{24B}) 보다 작고, I_{24B}/I_{24A} 는 1.7 이상이다. 또한, I_{24B}/I_{24A} 는, 2.0 이상인 것이 바람직하고, 2.4 이상인 것이 보다 바람직하다. 이로써, 애노드 촉매층 (24) 으로부터 애노드측 가스 확산층 (40) 의 연료 가스상으로의 수분의 방출을 한층 더 억제하여, 고분자 전해질막 (10) 의 수분 함유량의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, MEA (3) 전체의 수분 밸런스를 한층 더 바람직하게 유지할 수 있다.

[0094] 또, 상기 I_{20b}/I_{20a} 에서 설명한 바와 같이, I_{24B} 가 지나치게 높으면, 이온 교환층 (20b) 중에 함유되는 이온 교환체가 수분을 빨아들였을 때, 현저하게 팽윤되어 가스 투과 경로를 막아버리는 경우도 있기 때문에, I_{24B}/I_{24A} 는 4.5 미만인 것이 바람직하다.

[0095] 본 실시형태의 애노드 촉매층 (24) 의 애노드측 가스 확산층 (40) 측의 부분은, 친수성이 높아 보수성이 우수하다. 이 때문에, 연료 가스와 함께 공급되는 수분을 충분히 채취시킴과 함께, 애노드측 가스 확산층 (40) 의 연료 가스상으로의 수분의 방출을 억제할 수 있다. 한편, 애노드 촉매층 (24) 의 고분자 전해질막 (10) 측의 부분은, 이온 교환 용량이 작아 보수성이 낮기 때문에, 수분의 확산 이동이 양호해진다. 따라서, 애노드 촉매층 (20) 으로부터 고분자 전해질막 (10) 으로 공급되는 수분량을 증가시킬 수 있다. 이로써, 고분자 전해질막 (10) 의 수분 함유량이 저하되지 않고, MEA (3) 전체의 수분 밸런스를 바람직하게 유지할 수 있다.

[0096] 상기 각 실시형태에 있어서의 애노드 촉매층의 각 이온 교환층의 층 이온 교환 용량은, 예를 들어, 다음의 방법에 의해 확인할 수 있다.

[0097] (1) 주사형 전자 현미경을 사용해서 MEA 의 단면을 관찰하여, 애노드 촉매층을 구성하는 이온 교환층의 수 및 각각의 이온 교환층의 두께를 측정한다.

[0098] (2) SAICAS (Surface and Interfacial Cutting Analysis System, 예를 들어 다이플라 윈테스 주식회사가 판매) 를 사용하여, (1) 에서 얻어진 측정값에 기초하여 애노드 촉매층을 각 이온 교환층의 경계면에서 절단해서, 각 이온 교환층을 분리한다.

[0099] (3) 분리된 이온 교환층을 소정 질량 채취하고, 채취한 이온 교환층의 이온 교환 용량을 측정한다.

- [0100] 다음으로, 상기 제 1 ~ 제 3 실시형태에 관련된 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 의 바람직한 조성에 관해서 이하에 상세히 설명한다. 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 은, 이온 교환체와 촉매 물질을 함유한다.
- [0101] (이온 교환체)
- [0102] 이온 교환체로는, 산성기를 갖는 이온 교환체, 및 염기성기를 갖는 이온 교환체를 들 수 있다. 이 중, 발전 성능이 우수한 고체 고분자형 연료 전지를 얻는다는 관점에서, 산성기를 갖는 이온 교환체가 바람직하고, 산성기를 갖는 고분자 전해질을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 산성기로서는, 술폰산기 (-SO₃H), 카르복실기 (-COOH), 포스폰산기 (-PO(OH)₂), 술폰닐이미드기 (-SO₂NHSO₂-), 페놀성 수산기 (-Ph(OH) (Ph 는 페닐기를 나타낸다)) 를 들 수 있다. 이 중, 술폰산기 또는 포스폰산기가 보다 바람직하고, 술폰산기가 특히 바람직하다.
- [0103] 산성기를 갖는 고분자 전해질로서는, 예를 들어 (A) 주사슬이 지방족 탄화수소로 이루어지는 탄화수소계 고분자에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 고분자 전해질, (B) 지방족 탄화수소의 수소 원자의 모두 또는 일부가 불소 원자로 치환된 고분자에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 고분자 전해질, (C) 주사슬에 방향환을 갖는 고분자에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 고분자 전해질, (D) 실질적으로 탄소 원자를 함유하지 않은 폴리실록산, 폴리포스파젠 등의 고분자의 주사슬에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 고분자 전해질, (E) (A) ~ (D) 의 술폰산기 및/또는 포스폰산기 도입 전의 고분자를 구성하는 반복 단위에서 선택되는 어느 2 종 이상의 반복 단위로 이루어지는 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 고분자 전해질, (F) 주사슬 또는 측사슬에, 염기성을 갖는 질소 원자를 함유하고, 황산이나 인산 등의 산성 화합물을 이온 결합에 의해 도입한 고분자 전해질 등을 들 수 있다.
- [0104] 상기 (A) 의 고분자 전해질로서는, 예를 들어, 에틸렌-비닐술폰산 공중합체, 폴리스티렌 또는 폴리(α-메틸스티렌)에 술폰화제로서 술폰산기를 도입한 수지 등을 들 수 있다. 여기서, 에틸렌-비닐술폰산 공중합체의 경우에는, 모노머로서 사용하는 에틸렌과 비닐술폰산의 공중합의 비율을 바꿈으로써 이온 교환 용량을 조정할 수 있다. 또한, 폴리스티렌 또는 폴리(α-메틸스티렌)에 술폰화제로서 술폰산기를 도입한 수지는, 술폰화제의 사용량에 의해 이온 교환 용량을 조정할 수 있다. 또, 술폰화제란, 유기 화합물에 있어서의 수소를 술폰산기로 치환하는 화합물이다. 술폰화제로는, 예를 들어 발연 황산, 3산화황, 클로로술폰산 등을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0105] 상기 (B) 의 고분자 전해질로서는, Dupont 사 제조의 Nafion (등록 상표), 아사히 카세이 주식회사의 Aciplex (등록 상표), 아사히 가라스 주식회사 제조의 Flemion (등록 상표) 등을 들 수 있다. 또한, 일본 공개특허 공보 평9-102322호에 기재되어 있는 탄화불소계 비닐 모노머와 탄화수소계 비닐 모노머의 공중합에 의해서 만들어진 주사슬과 술폰산기를 갖는 탄화수소계 측사슬로 구성되는 술폰산형 폴리스티렌-그래프트-에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE), 미국 특허 제4,012,303호 및 미국 특허 제4,605,685호에 기재되어 있는, 탄화불소계 비닐 모노머와 탄화수소계 비닐 모노머의 공중합에 의해서 만들어진 것에 α, β, β-트리플루오로스티렌을 그래프트 중합시키고, 이것에 술폰산기를 도입하여 이온 교환체로 한 술폰산형 폴리(트리플루오로스티렌)-그래프트-ETFE 등도 들 수 있다. 또, 상기 서술한 술폰화제의 사용량에 의해서 (B) 의 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0106] 상기 (C) 의 고분자 전해질로서는, 주사슬이 산소 원자 등의 헤테로 원자에 의해 중단되어 있는 것이어도 되고, 예를 들어, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리(아릴렌에테르), 폴리이미드, 폴리((4-페녹시벤조일)-1,4-페닐렌), 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐퀴놀살렌 등의 각각의 단독 중합체에, 술폰화제를 사용하여 술폰산기를 도입한 것, 술폰아릴화 폴리벤즈이미다졸, 술폰알킬화 폴리벤즈이미다졸, 포스포알킬화 폴리벤즈이미다졸 (일본 공개특허공보 평9-110982호 참조), 포스폰화 폴리(페닐렌에테르) (J. Appl. Polym. Sci., 18, p. 1969 (1974) 참조) 등을 들 수 있다. 또, 상기 서술한 술폰화제의 사용량에 의해서 (C) 의 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0107] 상기 (D) 의 고분자 전해질로서는, 예를 들어, 폴리포스파젠에 술폰산기를 도입한 것 등을 들 수 있다. 또, 술폰화제의 사용량에 의해서 (D) 의 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0108] 상기 (E) 의 고분자 전해질로서는, 랜덤 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 것, 교호 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 것, 블록 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 도입한 것을 사

용할 수 있다.

- [0109] 랜덤 공중합체에 술폰산기가 도입된 것으로서는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평11-116679호에 기재되어 있는 술폰화 폴리에테르술폰-디히드록시비페닐 공중합체를 들 수 있다. 이들 공중합체에 있어서도, 술폰화제의 사용량에 의해서 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0110] 블록 공중합체에 술폰산기가 도입된 것으로서는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-250567호에 기재되어 있는, 술폰산기를 갖는 세그먼트 (친수성 세그먼트) 와 이온 교환기를 실질적으로 갖지 않은 세그먼트 (소수성 세그먼트) 로 이루어지는 블록 공중합체를 들 수 있다. 이러한 블록 공중합체의 경우, 친수성 세그먼트와 소수성 세그먼트의 조성비에 의해서 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0111] 상기 (F) 의 이온 교환체로서는, 예를 들어, 일본 공표특허공보 평11-503262호에 기재되어 있는 인산을 함유하는 폴리벤즈이미다졸 등을 들 수 있다. 이러한 이온 교환체에 있어서는, 함유되는 인산의 양에 의해서 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0112] 상기 고분자 전해질 중, 상기 (B) 의 고분자 전해질은, 낮은 이온 교환 용량을 나타내지만 높은 프로톤 전도성을 나타내는 경향이 있다. 이 때문에, 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 의 이온 교환체막 (10) 측에 형성되는 이온 교환층을 형성하는 이온 교환체로서 바람직하게 사용된다.
- [0113] 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 중 애노드측 가스 확산층 (40) 측에 형성되는 이온 교환층 또는 영역에 함유되는 이온 교환체로서, 분자 설계의 자유도가 높다는 관점에서 (C) 및 (E) 가 바람직하다. 또한, (C) 및 (E) 의 고분자 전해질 중, 고분자 주사슬에 방향환이 연결되어 있는 것은 내열성이 우수한 경향이 있기 때문에 보다 바람직하다. 그리고, 이 중에서도, 탄화수소계 고분자 전해질이 더욱 바람직하다. 여기서, 「탄화수소계 고분자 전해질」 이란, 불소 원자의 함유량이 낮거나, 또는 전혀 함유하지 않은 이온 교환체를 말한다. 구체적으로는, 고분자 전해질 전체에 대한 불소 원자의 함유량이 15 질량% 이하인 것을 말한다.
- [0114] 또한, 상기에 예시한 (C) 및 (E) 의 고분자 전해질 중, 블록 공중합체에 술폰산기가 도입되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0115] 또, 상기 블록 공중합체는, 이온 교환기 (술폰산기 등) 를 갖는 블록과, 이온 교환기를 실질적으로 갖지 않은 블록을 갖는다. 이들 블록을 하나씩 갖는 블록 공중합체, 및 어느 일방의 블록을 2 개 이상 갖는 블록 공중합체 중 어느 것이나 사용할 수 있다. 또한, 양쪽 블록을 2 개 이상 갖는 멀티 블록 공중합체도 사용할 수 있다. 여기서 상기 이온 교환기를 갖는 블록은, 당해 블록을 구성하는 반복 단위 1 개당 바람직하게는 평균 0.5 개 이상의 이온 교환기를 함유하는 블록을 의미하고, 반복 단위 1 개당 평균 1.0 개 이상의 이온 교환기를 함유하면 보다 바람직하다. 한편, 상기 이온 교환기를 실질적으로 갖지 않은 블록이란, 당해 블록을 구성하는 반복 단위 1 개당 평균 0.5 개 미만의 이온 교환기를 갖는 블록을 의미하고, 반복 단위 1 개당 평균 0.1 개 이하인 것이 보다 바람직하고, 평균 0.05 개 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0116] (촉매 물질)
- [0117] 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 및 캐소드 촉매층 (30) 에 함유되는 촉매 물질로서는, 종래의 고체 고분자형 연료 전지에 있어서 사용되고 있는 촉매 물질을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백금, 백금-루테튬 합금과 같은 귀금속류나, 착물계 전극 촉매 (예를 들어, 고분자 학회 연료 전지 재료 연구회편, 「연료 전지와 고분자」, 103 ~ 112 페이지, 교리츠 출판, 2005년 11월 10일 발행, 참조) 를 예시할 수 있다.
- [0118] 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 및 캐소드 촉매층 (30) 은, 수소 이온 및 전자의 수송을 용이하게 하는 관점에서, 담체로서 상기 서술한 촉매 물질을 표면에 담지시킨 도전성 재료를 함유하는 것이 바람직하다. 도전성 재료로는, 카본 블랙이나 카본 나노 튜브 등의 도전성 카본 재료, 산화티탄 등의 세라믹 재료 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비표면적이 크다는 점에서 촉매 물질을 담지하기 쉬운 도전성 카본 재료를 담체로서 사용하면, 특히 바람직하다.
- [0119] 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 및 캐소드 촉매층 (30) 은, 상기한 담체로서의 도전성 카본 재료 이외에, 층 이온 교환 용량을 조정하기 위해 별도의 도전성 카본 재료를 함유할 수 있다. 예를 들어, 애노드 촉매층 (20) 을 구성하는 이온 교환층 (20a, 20b) 에 있어서, 이온 교환층 (20a) 의 도전성 카본 재료 함유량을 이온 교환층 (20b) 보다 많게 함으로써, 이온 교환층 (20a) 의 층 이온 교환 용량을 이온 교환층 (20b) 보다 낮게 할 수 있다. 층 이온 교환 용량을 조정하기 위한 도전성 카본 재료로서는, 활성탄, 카본 블랙, 그래파이트 등의 카본 입자를 카르복실 화합물로 처리하여 카르복실화한 카본 재료 또는 술폰화물로 처리하여 술폰화한 카본 재료

(이하, 합하여 「이온 교환성 카본 재료」라고 한다.) 를 들 수 있다.

- [0120] 애노드 촉매층 (20 ~ 24) 및 캐소드 촉매층 (30) 은, 그 밖에, 활성탄, 제올라이트, 실리카 겔, 활성 백토, 층상 인산염 등의 다공질 입자에 알칼리성 물질이나 산성 물질을 함유시킨 이온 교환성 필러를 포함할 수 있다.
- [0121] (고분자 전해질막)
- [0122] 고분자 전해질막 (10) 은 고분자 전해질을 함유한다. 이 고분자 전해질로서, 상기 서술한 촉매층에 적용되는 이온 교환체로서 예시한 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 실용적으로 우수한 막전극 접합체이기 위해서는, 고분자 전해질막 (10) 은 기계적 강도나 내열성이 우수한 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 고분자 전해질막 (10) 은 탄화수소계 고분자 전해질로 이루어지는 고분자 전해질막인 것이 바람직하다. 또한, 고분자 전해질로서는, 높은 발전 성능과 막의 내구성을 양립시킨다는 관점에서, 상기 서술한 이온 교환체 중에서도, 상기 (C) 및 (E) 의 이온 교환체가 바람직하다. 또한, 상기 (E) 의 블록 공중합체에 술폰산기를 도입한 구조를 갖고, 고분자 주사슬이 방향환을 갖는 것이 보다 바람직하고, 술폰산기를 갖는 블록과 이온 교환기를 실질적으로 갖지 않은 블록으로 이루어지는 블록 공중합체가 더욱 바람직하다.
- [0123] 고분자 전해질로서 사용되는 상기 (E) 의 블록 공중합체로서는, 일본 공개특허공보 2001-250567호에 기재되어 있는 술폰화된 방향족 폴리머 블록을 갖는 블록 공중합체, 및 일본 공개특허공보 2003-31232호, 일본 공개특허공보 2004-359925호, 일본 공개특허공보 2005-232439호, 및 일본 공개특허공보 2003-113136호 등에 기재되어 있는, 폴리에테르케톤 및/또는 폴리에테르술폰을 주사슬 구조로 하는 블록 공중합체를 들 수 있다.
- [0124] 또, 고분자 전해질막 (10) 은, 상기 서술한 고분자 전해질 외에, 이온 전도성을 현저히 저하시키지 않는 범위에서 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 이러한 다른 성분으로는, 통상적인 고분자에 사용되는 가소제, 안정제, 이형제, 보수제 (保水劑) 등의 첨가제를 들 수 있다. 특히, 라디칼 내성을 부여할 수 있는 안정제는, 고체 고분자형 연료 전지의 고분자 전해질막의 열화도 억제할 수 있다는 점에서 바람직하게 사용된다. 이러한 안정제로서는, 산화세륨, 텅스텐루테튬 등의 금속 산화물을 들 수 있다.
- [0125] 또한, 고분자 전해질막의 기계적 강도를 향상시키기 위해, 이온 교환체와 소정의 지지체를 복합화시킨 복합막을 사용할 수도 있다. 지지체로서는, 피브릴 형상이나 다공막 형상 등의 기재를 들 수 있다.
- [0126] (가스 확산층)
- [0127] 애노드측 가스 확산층 (40) 및 캐소드측 가스 확산층 (50) 으로는 공지된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 카본 등의 도전성 재료로 이루어지는 다공질 재료로 형성된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 다공질성의 카본 직포 또는 카본 페이퍼가 연료 가스나 산화제 가스를 촉매층으로 효율적으로 수송할 수 있기 때문에 바람직하게 사용된다.
- [0128] (세퍼레이터)
- [0129] 애노드측 세퍼레이터 (60) 및 캐소드측 세퍼레이터 (70) 로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 구체적으로는 카본, 수지 몰드 카본, 티탄, 스테인리스 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0130] 다음으로, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관련된 막전극 접합체, 막전극 가스 확산층 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 제조 방법에 대해서 설명한다. 또, 여기서는, 도 2 에 나타내는 제 2 실시형태의 상기 일반식 (1) 을 만족하는 막전극 접합체 (2), 막전극 가스 확산층 접합체 (82) 및 고체 고분자형 연료 전지 (200) 의 제조 방법을 설명한다.
- [0131] 본 실시형태에 관련된 막전극 접합체 (2) 를 제조하는 방법은, 이온 교환층으로서의 층 이온 교환 용량이 고분자 전해질막에 근접함에 따라서 작아지도록, 이온 교환체와 촉매를 함유하는 촉매 잉크로 형성되는 이온 교환층 (22a ~ 22d) 을 고분자 전해질막 (10) 의 주면 상에 순차 적층시킴으로써, 고분자 전해질막 (10) 의 주면 상에 애노드 촉매층 (22) 을 형성시키는 촉매층 형성 공정을 갖는다. 이하, 공정에 대해서 상세히 설명한다.
- [0132] (촉매 잉크의 조제)
- [0133] 먼저, 촉매 물질 및 이온 교환체를 용매 중에서 혼합하여, 촉매 잉크를 조제한다. 혼합 방법은, 초음파 분산 장치, 호모게나이저, 볼밀, 유성 볼밀, 샌드밀 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0134] 촉매 잉크는 층 이온 교환 용량이 상이한 4 종류의 이온 교환층 (22a, 22b, 22c, 22d) 을 형성하기 위해, 적어도 4 종류의 촉매 잉크 1, 2, 3, 4 를 조제할 필요가 있다.

- [0135] 이온 교환층 (22a ~ 22d) 의 층 이온 교환 용량에는, 상기 일반식 (1) 의 관계가 성립한다. 형성되는 이온 교환층 (22a ~ 22d) 의 층 이온 교환 용량의 조정은, 촉매 잉크 1 ~ 4 의 조제에 있어서, 공통되는 이온 교환체를 사용하고, 촉매 잉크 중의 전체 고형분에 대한 이온 교환체의 비율을 변경하는 것 (A 법), 또는 촉매 잉크 중의 전체 고형분에 대한 이온 교환체의 비율을 변경하지 않고서, 각 촉매 잉크에 상이한 이온 교환 용량을 나타내는 이온 교환체를 함유시키는 것 (B 법) 에 의해 실시할 수 있다.
- [0136] A 법에서는, 전술한 바와 같이, 각각 동일한 이온 교환체를 사용하여 촉매 잉크 1 ~ 4 를 조제한다. 구체적으로는, 촉매 잉크 중의 전체 고형분에 대한 이온 교환체의 비율이 촉매 잉크 1, 2, 3, 4 의 순으로 높아지도록 조정한다. 이것에 의해, 이온 교환층 (22a) 형성용 촉매 잉크 1, 이온 교환층 (22b) 형성용 촉매 잉크 2, 이온 교환층 (22c) 형성용 촉매 잉크 3, 이온 교환층 (22d) 형성용 촉매 잉크 4 를 조제할 수 있다.
- [0137] B 법에서는, 상이한 이온 교환 용량을 나타내는 이온 교환체를 사용하여 촉매 잉크 1 ~ 4 를 조제한다. 상이한 이온 교환 용량을 나타내는 이온 교환체를 제조하는 용이함에서도, 상기 서술한 고분자 전해질을 이온 교환체로서 사용하는 것이 유리하고, (a) 미리, 이온 교환기를 도입할 수 있는 부위를 갖는 고분자를 제조하고, 이 고분자에 반응제와의 반응에 의해서 이온 교환기를 도입하거나, 또는 (b) 이온 교환기를 갖는 화합물을 모노머로서 사용하고, 그 모노머를 중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0138] 여기서, 상기 서술한 (a) 의 방법으로 고분자 전해질을 제조하는 경우, 고분자에 대한 반응제 (술폰화제등) 의 사용량의 비율을 조정함으로써 형성하는 이온 교환층의 층 이온 교환 용량을 조정할 수 있다. 또한, 상기 서술한 (b) 의 방법으로 고분자 전해질을 제조하는 경우, 이온 교환기를 갖는 모노머가 유도하는 이온 교환체의 반복 단위의 물 질량과 이온 교환기 수로부터, 형성하는 이온 교환층의 층 이온 교환 용량을 용이하게 조정할 수 있다. 또한, 이온 교환기를 갖지 않은 코모노머를 병용하여 공중합할 때에는, 이온 교환기를 갖지 않은 반복 단위와, 이온 교환기를 갖는 반복 단위의 공중합 비율에 의해 이온 교환 용량을 조정할 수 있다.
- [0139] 이렇게 해서 제조한 고분자 전해질 중, 가장 낮은 이온 교환 용량을 나타내는 것을 사용하여 촉매 잉크 1 을, 다음으로 낮은 이온 교환 용량을 나타내는 것을 사용하여 촉매 잉크 2 를, 그 다음으로 낮은 이온 교환 용량을 나타내는 것을 사용하여 촉매 잉크 3 을, 가장 높은 이온 교환 용량을 나타내는 것을 사용하여 촉매 잉크 4 를 조제할 수 있다. 이로써, 이온 교환층 (22a ~ 22d) 을 형성할 수 있는 촉매 잉크 1 ~ 4 를 조제할 수 있다.
- [0140] 상기 서술한 A 법, B 법 중 어느 한 쪽을 단독으로 또는 이들을 조합하여 원하는 이온 교환 용량을 나타내는 촉매 잉크 1 ~ 4 를 조제할 수 있다. 이들 중, 본 실시형태에 있어서는 B 법, 즉 상이한 이온 교환 용량을 나타내는 이온 교환체를 사용하여 촉매 잉크 1 ~ 4 를 조제하는 것이 바람직하다. 이것은, 촉매 잉크에 함유되는 이온 교환체의 함유량을 변경하면, 형성되는 이온 교환층에 있어서의 가스 확산성이 변동하는 경향이 있기 때문이다.
- [0141] 촉매 잉크에 함유되는 촉매 물질로서는 전술한 바와 같이, 백금, 백금-루테튬 합금과 같은 귀금속류나 착물계 전극 촉매를 사용하는데, 이들은, 그대로 촉매 잉크 1 ~ 4 에 혼합할 수 있다. 또, 촉매 물질을 촉매층에 균일하게 분산시킨다는 관점에서, 촉매를 표면에 담지시킨 도전성 카본 재료를 촉매 잉크 1 ~ 4 에 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0142] 각각의 촉매 잉크에 있어서, 촉매 물질을 상기 담체에 담지시킨 촉매 담지체를 사용하는 경우, 촉매 잉크 중의 담체와 이온 교환체가 적절한 비율로 존재하는 것이 전극 반응을 효율적으로 발생시키는 데에 있어서 중요하다. 즉, 이온 교환체에 대하여 담체의 질량비가 지나치게 낮으면, 이온 전도성이 저하되는 경향이 있고, 반대로 지나치게 높으면, 촉매 활성이 저하되거나, 전자의 전도성이 저하되거나 한다. 구체적으로는, 담체의 질량에 대한 이온 교환체의 질량의 비는 0.05 ~ 1.0 인 것이 바람직하다.
- [0143] 또한, 각각의 촉매 잉크 전체에 대한 촉매 물질의 함유량은, 비용의 관점에서 0.1 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하다.
- [0144] 촉매 잉크 1 ~ 4 에 사용하는 용매로서는 물, 친수성 유기 용매 (예를 들어, 알코올 등) 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 이들을 용매로 하는 촉매 잉크는, 고분자 전해질막 (10) 에 직접 도포할 때에 그 고분자 전해질막을 현저히 손상시키지 않는다는 이점이 있다. 이 중, 휘발성의 높음이란 관점에서, 물, 에탄올, 및 물과 에탄올의 혼합 용매가 바람직하다.
- [0145] 촉매 잉크 1 ~ 4 는, 상기의 성분에 추가하여 그 밖의 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 촉매층의 발수

성을 높이기 위해, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 발수제를 함유할 수 있다. 또한, 촉매층 중의 가스 확산성을 높이기 위해, 탄산칼슘 등의 조공재(造孔材)를 함유할 수 있다. 또, 얻어지는 MEA (2)의 내구성을 높이기 위해, 금속 산화물 등의 안정제 등을 함유할 수 있다. 또, 이들 성분은, 촉매 물질, 이온 교환체 및 용매와 함께 상기 서술한 공지된 방법에 의해 혼합할 수 있다.

- [0146] 또, 캐소드 촉매층 (30) 형성용의 촉매 잉크로서는, 상기 서술한 촉매 잉크 1 ~ 4 중 어느 것, 상기 서술과 동일한 방법에 의해 조제한 촉매 잉크, 또는 공지된 촉매 잉크를 들 수 있다.
- [0147] 또한, 전술한 바와 같이 제조되는 이온 교환체는, 고분자 전해질막 (10) 형성용의 고분자 전해질로서도 사용하는 것이 바람직하다. 이로써, 촉매 잉크 1 ~ 4의 이온 교환체와 고분자 전해질막 (10)의 고분자 전해질을 함께 제조할 수 있다. 또, 고분자 전해질막 (10)을 형성하는 고분자 전해질의 이온 교환 용량은, 고분자 전해질막의 이온 전도성, 내수성 및 기계적·열적 안정성 등의 내구성을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.
- [0148] (촉매층의 형성)
- [0149] 촉매 잉크를 조제한 후, 고분자 전해질막 (10)의 주면 상에 이온 교환층 (22a ~ 22d)으로 이루어지는 애노드 촉매층 (22)을 형성한다. 애노드 촉매층 (22)의 형성은, 전술한 바와 같이 조제한 촉매 잉크 1 ~ 4를 사용한 용액 캐스트법에 의해 실시할 수 있다.
- [0150] 먼저, 고분자 전해질막 (10)의 주면 상에 촉매 잉크 1을 도포하고, 열 처리에 의해서 촉매 잉크 1에 함유되는 용매 및 휘발 성분을 제거하여 이온 교환층 (22a)을 형성한다. 열 처리 조건은, 50 ~ 100 °C, 0.1 ~ 1시간으로 할 수 있다. 또, 열 처리 조건은, 촉매 잉크 1에 함유되는 용매 및 휘발 물질의 종류 및 양, 고분자 전해질막 (10)의 재질 등에 따라서 적절히 조정할 수 있다. 또한, 열 처리와 더불어, 또는 열 처리를 대신하여 통풍 처리를 실시해도 된다.
- [0151] 촉매 잉크 1을 도포하는 방법으로는, 촉매 잉크를 분무하는 방법 (예를 들어 스프레이법), 롤러 코트법, 그라비아 코트법, 나이프 코트법, 블레이드 코트법 또는 스크린 인쇄법과 같은 공지된 방법을 사용할 수 있다. 이 중, 면내 균일성이 우수한 촉매층을 형성한다는 관점에서, 촉매 잉크를 분무하는 스프레이법이 바람직하다.
- [0152] 스프레이법이란, 액체 형상의 촉매 잉크를 압축 기체의 분출력에 의해서 분사함으로써, 미립자 형상의 촉매 잉크를 생성하여 고분자 전해질막 (10)의 주면 상 등에 부착시키는 방법을 말한다. 스프레이법으로는, 일본 공개특허공보 2004-089976호에 기재된 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0153] 다음으로, 이온 교환층 (22a)의 고분자 전해질막 (10)과의 접촉면과는 반대측의 주면 상에 촉매 잉크 2를 도포하고, 열 처리에 의해서 촉매 잉크 2에 함유되는 용매 및 휘발 성분을 제거하여 이온 교환층 (22b)을 형성한다. 열 처리 및 도포 방법은, 촉매 잉크 1과 동일하게 할 수 있다.
- [0154] 동일한 방법으로, 이온 교환층 (22b)의 이온 교환층 (22a)과의 접촉면과는 반대측의 주면 상에 촉매 잉크 3을 도포하고, 열 처리에 의해서 촉매 잉크 3에 함유되는 용매 및 휘발 성분을 제거하여 이온 교환층 (22c)을 형성한다.
- [0155] 동일한 방법으로, 이온 교환층 (22c)의 이온 교환층 (22b)과의 접촉면과는 반대측의 주면 상에 촉매 잉크 4를 도포하고, 열 처리에 의해서 촉매 잉크 4에 함유되는 용매 및 휘발 성분을 제거하여 이온 교환층 (22d)을 형성한다.
- [0156] 이렇게 해서, 용액 캐스트법을 사용함으로써 고분자 전해질막 (10)의 주면 상에 4개의 이온 교환층 (22a ~ 22d)이 적층된 애노드 촉매층 (22)을 형성할 수 있다. 또, 고분자 전해질막 (10)의 애노드 촉매층 (22)이 형성된 주면과는 반대측의 주면에 캐소드 촉매층 (30)을 형성할 수 있다.
- [0157] 캐소드 촉매층 (30)은 종래부터 본 분야에서 광범위하게 사용되고 있는 통상적인 촉매층, 즉 단일 조성에 의한 1층 구조의 촉매층을 형성할 수 있다. 이러한 촉매층은, 상기 서술한 촉매 잉크 1 ~ 4의 어느 것, 또는 다른 촉매 잉크를 사용하면 된다.
- [0158] 캐소드 촉매층 (30)은, 애노드 촉매층 (22)의 형성 전후 또는 동시에 형성할 수 있고, 각 촉매층의 형성 순서는 특별히 한정되지 않는다. 이로써, MEA (2)를 제조할 수 있다.
- [0159] 또, 본 실시형태에서는 스프레이법을 사용하여 설명했지만, 지지체 상에 촉매 잉크를 도포하여 지지체 상에 층을 형성하고, 이 층을 고분자 전해질막 상에 열 압착한 후, 지지체를 제거하는 방법 (이하, 「지지체법」이라고

한다) 을 사용해도 된다.

- [0160] 지지체법에서는, 4 개의 지지체 (예를 들어, PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 시트 등) 를 준비하고, 각 지지체에 촉매 잉크 1 ~ 4 를 도포하고 열 처리하여, 이온 교환층 (22a ~ 22d) 을 형성한다. 도포 방법 및 열 처리 조건은, 상기 스프레이법에서 설명한 방법과 동일하게 할 수 있다. 다음으로, 이온 교환층 (22a) 을 고분자 전해질막 (10) 의 주면 상에 열 압착하고, 지지체를 제거할 수 있다. 다음으로, 이온 교환층 (22a) 상에 이온 교환층 (22b) 를 적층하고, 이온 교환층 (22b) 으로부터 지지체를 제거할 수 있다. 동일한 방법으로, 이온 교환층 (22c, 22d) 을 순차 적층하여 애노드 촉매층 (22) 을 형성할 수 있다. 또, 열 압착은 프레스기에 의해, 100 °C ~ 200 °C, 5 ~ 10 MPa, 0.25 ~ 1.0 시간의 조건으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0161] 또, 이온 교환층 (22d) 을 형성하는 지지체로서 예를 들어 애노드측 가스 확산층 (40) 을 형성하는 기재를 사용하면, 애노드 촉매층 (22) 과 애노드측 가스 확산층 (40) 을 동시에 형성할 수 있다. 또한, 캐소드 촉매층 (50) 도, 이온 교환층 (22a) 과 동일하게 하여, 지지체 상에 형성된 층을 고분자 전해질막 (10) 의 주면 상 (애노드 촉매층이 형성된 면과는 반대측의 면) 에 열 압착하고, 지지체를 제거함으로써 형성할 수 있다. 이로써, MEA (2) 를 제조할 수 있다.
- [0162] 또, 지지체법은, 지지체의 제거시에 촉매층에 손상이 생길 가능성이 있다. 한편, 스프레이법은, 지지체법보다 이온 교환층 (22a) 과 고분자 전해질막 (10) 의 접합성이 우수한 경향이 있다. 이러한 관점에서, 본 실시형태에 관련된 애노드 촉매층 (22) 의 형성에는 지지체법보다 용액 캐스트법이 바람직하다.
- [0163] 또한, 제 3 실시형태에 관련된 애노드 촉매층 (24) 은, 상이한 층 이온 교환 용량을 나타내는 2 종류 이상의 촉매 잉크의 혼합비를 연속적으로 변경하면서, 스프레이 도포법에 의해 고분자 전해질막 (10) 의 주면 상에 촉매 잉크를 연속적으로 도포하고, 용매를 제거함으로써 형성할 수 있다.
- [0164] (막전극 가스 확산층 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 제조)
- [0165] 전술한 바와 같이 제조한 MEA (2) 를 사용하여, 막전극 가스 확산층 접합체 (82) 및 고체 고분자형 연료 전지 (200) 를 제조할 수 있다. MEA (2) 의 애노드 촉매층 (22) 의 고분자 전해질막 (10) 과 접하지 않는 주면 상에, 애노드측 가스 확산층 (40) 을 적층할 수 있다. 또한, MEA (2) 의 캐소드 촉매층 (30) 의 고분자 전해질막 (10) 과 접하지 않는 주면 상에 캐소드측 가스 확산층 (50) 을 적층할 수 있다. 이로써, 막전극 가스 확산층 접합체 (82) 가 얻어진다.
- [0166] 또한, 연료 가스를 공급하기 위해, 애노드측 가스 확산층 (40) 의 애노드 촉매층 (22) 과의 접촉면과는 반대측의 주면 상에 연료 가스 유로 (62) 를 구비한 애노드측 세퍼레이터 (60) 를 적층할 수 있다. 또한, 산화제 가스를 공급하기 위해, 캐소드측 가스 확산층 (50) 의 캐소드 촉매층 (30) 과의 접촉면과는 반대측의 주면 상에 산화제 가스 유로 (72) 를 구비한 캐소드측 세퍼레이터 (72) 를 적층할 수 있다. 이로써, 본 실시형태에 관련된 고체 고분자형 연료 전지 (200) 를 얻을 수 있다.
- [0167] 애노드측 가스 확산층 (40) 및 캐소드측 가스 확산층 (50) 을 MEA (2) 에 적층하는 방법, 및, 애노드측 세퍼레이터 (60) 및 캐소드측 세퍼레이터 (70) 를 막전극 가스 확산층 접합체 (82) 에 적층하는 방법으로는, 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0168] 이상, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관해서 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시형태에 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0169] **실시예**
- [0170] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0171] (실시예 1)
- [0172] <이온 교환체 A 의 제조>
- [0173] 아르곤 분위기하에서, 공비 증류 장치를 구비한 플라스크에 DMSO (디메틸설폭시드) 600 ml, 톨루엔 200 ml, 2,5-디클로로벤젠설포산나트륨 26.5 g (106.3 mmol), 말단 클로로형인 폴리에테르술포 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : 스미카엑셀 PES5200P, 수평균 분자량 = 5.4×10^4 , 중량 평균 분자량 = 1.2×10^5) 10.0 g, 및 2,2'-비피리딜 43.8 g (280.2 mmol) 을 넣어 교반하였다. 그 후, 오일 배스의 온도를 150 °C 로 승온하고, 톨루엔을 증류 제거하면서 계 내의 수분을 공비 탈수한 후, 60 °C 로 냉각하고, 비스(1,5-시클로옥타디엔)

니켈(0) 73.4 g (266.9 mmol) 을 첨가하여 오일 베스의 온도를 80 °C 로 승온하고, 같은 온도에서 5 시간 교반하여 반응액을 얻었다.

[0174] 방랭 후, 이 반응액을 대량의 6 mol/l 의 염산 중에 부유으로써 폴리머를 석출시키고, 그 폴리머를 여과 분리하였다. 그 후, 6 mol/l 염산으로 여과 분리한 폴리머의 세정·여과 조작을 수 회 반복한 후, 여과액이 중성이 될 때까지 폴리머를 수세(水洗) 하고, 다시 90 °C 이상의 열수(熱水) 로 세정한 다음, 여과 분리하고 감압 건조시킴으로써, 폴리아릴렌계 블록 공중합체(이온 교환체 A) 16.3 g 을 얻었다. 이온 교환체 A 의 수평균 분자량은 100000, 중량 평균 분자량은 260000 이었다. 또, 본 명세서 중에 있어서의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 에 의해 측정하고, 표준 폴리스티렌 검량선을 사용하여 구한 것이다. GPC 분석은, 이하의 조건에서 실시할 수 있다.

[0175] GPC 측정 장치 : TOSOH 사 제조 HLC-8220

[0176] 칼럼 : Shodex 사 제조 AT-80M 을 2 개 직렬로 접속

[0177] 칼럼 온도 : 40 °C

[0178] 이동상 용매 : 디메틸아세트아미드(LiBr 을 10 mmol/dm³ 이 되도록 첨가)

[0179] 용매 유량 : 0.5 ml/min

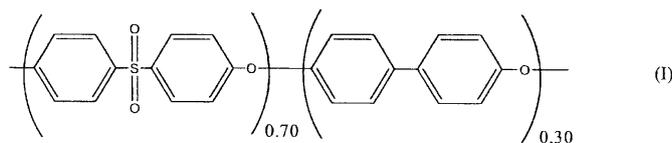
[0180] 용액 캐스트법에 의해 이온 교환체 A 로부터 막을 형성하고, 가열 온도 105 °C 로 설정된 할로젠 수분율계(메틀러 툴레도 제조, 상품명 : HR-73) 를 사용하여 그 막의 건조 질량을 구하였다. 다음으로, 이 막을 0.1 mol/l 수산화나트륨 수용액 5 ml 에 침지한 후, 다시 50 ml 의 이온 교환수를 첨가하여, 2 시간 방치하였다. 그 후, 이 막이 침지된 용액을 0.1 mol/l 의 염산으로 중화 적정하여, 중화점을 구하였다. 그리고, 막의 건조 질량과 상기 중화에 소요된 염산의 양으로부터, 막의 총 이온 교환 용량(IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다.

[0181] 상기 측정의 결과, 이온 교환체 A 로부터 얻어지는 막의 총 이온 교환 용량은 2.3 meq/g 이었다.

[0182] <안정제 폴리머의 합성>

[0183] 용매로서 디페닐술포를 사용하고, 탄산칼륨의 존재하에서, 4,4'-디히드록시디페닐술포, 4,4'-디히드록시비페닐 및 4,4'-디클로로디페닐술포를 4 : 6 : 10 의 몰비로 반응시킴으로써, 하기 식(1) 로 나타내는 랜덤 공중합체를 제조하였다. 또, 하기 식(1) 중, 각 반복 단위에 부여된 「0.70」 및 「0.30」 은 각 반복 단위의 몰비를 나타낸다.

[0184] [화학식 1]



[0185]

[0186] 이어서, 일본 공개특허공보 2003-282096호에 기재된 방법에 준하여, 상기 식(1) 로 나타내는 랜덤 공중합체의 브로모화 및 포스폰산에스테르화 처리를 실시한 후, 추가로 가수분해함으로써, 상기 식(1) 의 옥시비페닐렌 구조를 포함하는 유닛 1 개에 대하여 브로모기를 약 0.2 개, 포스폰산기(-P(O)(OH)₂ 로 나타내는 기) 를 약 1.7 개 포함하는 구조를 갖는 첨가제(안정제 폴리머) 를 얻었다.

[0187] <탄화수소계 고분자 전해질막의 제조>

[0188] 상기에서 얻어진 이온 교환체 A 와 첨가제의 혼합물(이온 교환체 A : 첨가제 = 9 : 1 (질량비)) 의 농도가 약 15 질량% 가 되도록 디메틸설폭사이드(DMSO) 에 용해하여, 고분자 전해질 용액을 조제하였다. 이어서, 이 고분자 전해질 용액을 유리판 상에 적하하였다. 그리고, 와이어 코터를 사용하여 고분자 전해질 용액을 유리판 상에 균일하게 퍼 발랐다. 이 때, 와이어 코터의 클리어런스를 바꿈으로써, 도포 두께를 컨트롤하였다. 도포 후, 고분자 전해질 용액을 80 °C 에서 상압 건조시켰다. 얻어진 막을 1 mol/l 의 염산에 침지한 후, 이온 교환수로 세정하고, 다시 상온 건조시킴으로써 두께 30 μm 의 탄화수소계 고분자 전해질막을 얻었다.

- [0189] <촉매 잉크 1 의 조제>
- [0190] 시판되는 5 질량% 나피온 (등록 상표) 용액 (알드리치사 제조, 상품명 : Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt% soln in lower aliphatic alcohols / H₂O mix, EW = 1100, IEC = 0.91 meq/g, 용매 : 물과 알코올의 혼합 용액) 6 ml 에 백금 담지 카본 (백금 담지량 50 질량%) 을 0.84 g 혼합하고, 추가로 에탄올을 13.20 ml 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 1 시간 초음파 처리한 후, 스테러에 의해 5 시간 교반하여 촉매 잉크 1 을 얻었다.
- [0191] 또, 상기 「EW」 란, 프로톤 전도성을 갖는 교환기의 당량 질량 (Equivalent Weight) 을 나타내고, 이온 교환기 1 당량 당 이온 교환체의 건조 질량 「g/ew」 으로 나타낸다. 이 EW 가 작은 이온 교환 수지일수록 상대적으로 높은 친수성을 갖는다.
- [0192] 용액 캐스트법에 의해서 촉매 잉크 1 로 막을 형성하고, 가열 온도 105 °C 로 설정된 할로겐 수분울계 (메틀러 톨레도 제조, 상품명 : HR-73) 를 사용하여, 그 막의 건조 질량을 구하였다. 다음으로, 이 막을 0.1 mol/ℓ 수산화나트륨 수용액 5 ml 에 침지한 후, 다시 50 ml 의 이온 교환수를 첨가하여 2 시간 방치하였다. 그 후, 이 막이 침지된 용액을 0.1 mol/ℓ 의 염산으로 중화 적정하고, 중화점을 구하였다. 그리고, 막의 건조 질량과 상기 중화에 소요된 염산의 양으로부터, 막의 총 이온 교환 용량 (IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다.
- [0193] 상기 측정의 결과, 촉매 잉크 1 로부터 얻어지는 막 (전극 조성물) 의 총 이온 교환 용량은 0.22 meq/g 이었다.
- [0194] <촉매 잉크 2 의 조제>
- [0195] 시판되는 5 질량% 나피온 (등록 상표) 용액 (알드리치사 제조, 상품명 : Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt% soln in lower aliphatic alcohols / H₂O mix, EW : 1100, 이온 교환 용량 : 0.91 meq/g, 용매 : 물과 알코올의 혼합 용액) 6.30 g 에 백금 담지 카본 (백금 담지량 50 질량%) 을 1.00 g 혼합하고, 추가로 물을 6.36 g, 에탄올을 43.66 g 첨가하여 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물의 초음파 처리를 1 시간 실시한 후, 스테러에 의해 5 시간 교반하여 촉매 잉크 2 를 얻었다.
- [0196] 촉매 잉크 1 과 동일한 방법으로, 막을 제조하고 총 이온 교환 용량 (IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다. 그 결과, 촉매 잉크 2 로부터 얻어지는 막 (전극 조성물) 의 총 이온 교환 용량은 0.22 meq/g 이었다.
- [0197] <촉매 잉크 3 의 조제>
- [0198] 1.0 g 의 상기 탄화수소계 고분자 전해질막을, N-메틸피롤리돈 (NMP) 99 g 에 용해시켜 용액 100 g 을 제작하였다. 다음으로, 900 g 의 물을 교반하면서, 그 용액을 서서히 적하하여 고분자 전해질과 NMP 와 물의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 침투막 (산코 순약 (주) 제조, 상품명 : UC36-32-100 : 분획 분자량 14,000) 에 봉입 (封入) 하고, 72 시간 흐르는 물로 세정하였다. 그 후, 이 혼합물을 침투막으로부터 추출하고, 이바포레이터를 사용하여 온도 60 °C, 압력 50 mTorr 의 조건에서 50 g 이 될 때까지 농축하여 고분자 전해질 에멀션 1 을 얻었다. 이 고분자 전해질 에멀션 1 의 평균 입경을 농후계 (濃厚系) 입경 애널라이저 (오오즈카 전자사 제조, 상품명 : FPAR-1000) 로 측정한 결과, 101 μm 였다. 또한, 얻어진 고분자 전해질 에멀션의 용매 조성을 분석한 결과, 99.9 질량% 이상이 물이었다.
- [0199] 5 질량% 나피온 (등록 상표) 용액 6.30 g 대신에 상기한 고분자 전해질 에멀션 1 을 10 g 사용한 것 이외에는, 촉매 잉크 2 와 동일한 방법으로 촉매 잉크 3 을 제조하였다.
- [0200] 촉매 잉크 1 과 동일한 방법으로, 막을 제조하고 총 이온 교환 용량 (IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다. 그 결과, 촉매 잉크 3 으로부터 얻어지는 막 (전극 조성물) 의 총 이온 교환 용량은 0.38 meq/g 이었다.
- [0201] <MEA 의 제조>
- [0202] 다음으로, MEA 를 다음과 같이 제조하였다. 먼저, 전술한 바와 같이 제조한 탄화수소계 고분자 전해질막의 일방의 주면 (촉매층이 형성되는 면) 에 있어서, 주면 중앙부의 가로세로 5.2 cm 의 영역에 대형 펄스 스프레이 촉매 형성 장치 (노드손사 제조, 스프레이 건 형식 : NCG-FC(CT)) 를 사용하여 상기 촉매 잉크 1 을 도포하였다.
- [0203] 스프레이법의 도포 조건은, 토출구로부터 막까지의 거리는 6 cm, 스테이지 온도는 75 °C 로 설정하였다. 이 도포한 촉매 잉크 1 상에, 동일한 도포 조건으로 촉매 잉크 1 을 덧칠하고 (도포 회수 : 합계 8 회), 스테이지 상에 정지 (靜置) 시킴으로써 용매를 제거하여 캐소드 촉매층을 형성하였다. 촉매 잉크 1 의 조성과 도포한

촉매 잉크 1 의 질량과 캐소드 촉매층의 사이즈로부터 캐소드 촉매층의 백금량을 계산하였다. 그 결과, 캐소드 촉매층의 백금량은 0.60 mg/cm² 이었다.

[0204] 계속해서, 탄화수소계 고분자 전해질막의 다른 일방의 주면에도 동일하게 촉매 잉크 2 를 도포하여 이온 교환층 A 를 형성하고, 다시 이온 교환층 A 상에 촉매 잉크 3 을 도포하여 이온 교환층 B 를 형성함으로써, 탄화수소계 고분자 전해질막의 주면 상에, 이온 교환층 A 및 이온 교환층 B 가 이 순서대로 적층된 애노드 촉매층을 제조하였다. 각 촉매 잉크의 조성과 도포한 촉매 잉크의 질량과 층의 사이즈로부터 이온 교환층 A 및 이온 교환층 B 의 백금량을 각각 계산하였다. 그 결과, 이온 교환층 A 및 이온 교환층 B 의 백금량은 모두 0.08 mg/cm² 이었다.

[0205] 또, 애노드 촉매층을 구성하는 이온 교환층 A 및 이온 교환층 B 의 층 이온 교환 용량은 각각 0.22 meq/g, 0.38 meq/g 인 점에서, 층 이온 교환 용량이 최소인 층 (이온 교환층 A, I_{min}) 에 대한 층 이온 교환 용량이 최대인 층 (이온 교환층 B, I_{max}) 의, 양자의 층 이온 교환 용량의 비 (I_{max}/I_{min}) 는 1.73 이다.

[0206] <고체 고분자형 연료 전지 평가 셀의 조립>

[0207] 다음으로, 시판되는 JARI 표준 셀을 사용하여, 다음과 같이 고체 고분자형 연료 전지 셀을 조립하였다. 먼저, 상기한 바와 같이 제조한 MEA 의 양 촉매층의 탄화수소계 고분자 전해질막과 접촉하고 있는 면과는 반대측의 면 상에, MEA 를 사이에 끼우게끔 하여, 가스 확산층인 카본 크로스, 가스 통로용 홈을 절삭 가공한 카본 제 세퍼레이터와, 집전체와, 엔드 플레이트를 내측에서부터 이 순서대로 각 한 쌍씩 적층하고, 이들을 볼트로 조임으로써 유효 막 면적 25 cm² 의 고체 고분자형 연료 전지 셀을 조립하였다.

[0208] <고체 고분자형 연료 전지 평가>

[0209] 이 고체 고분자형 연료 전지 셀을 80 °C 로 유지하면서, 애노드 촉매층측에 가습 수소, 캐소드 촉매층측에 가습 공기를 각각 공급하였다. 이 때, 고체 고분자형 연료 전지 셀의 애노드 촉매층측 및 캐소드 촉매층측의 세퍼레이터의 가스 출구에서의 배압이 0.1 MPaG 가 되도록 하였다. 각 원료 가스 (수소 및 공기) 의 가습은, 물을 봉입한 버블러에 각 원료 가스를 통과시킴으로써 실시하였다. 수소용 버블러의 수온은 45 °C, 공기용 버블러의 수온은 55 °C, 수소의 가스 유량은 529 ml/min, 공기의 가스 유량은 1665 ml/min 으로 하였다. 이 조건하에서, 고체 고분자형 연료 전지 셀의 전압이 0.4 V 가 되었을 때의 전류 밀도의 값을 측정한 결과 1.71 A/cm² 이었다. 또한, 전류 밀도가 1.5 A/cm² 가 되었을 때의 고체 고분자형 연료 전지 셀의 저항치를 측정한 결과 4.40 mΩ 이었다.

[0210] (비교예 1)

[0211] <이온 교환체 B 의 제조>

[0212] 아르곤 분위기하에서, 환류용 냉각관을 구비한 플라스크에 자일렌 8.47 g 을 넣고, 오일 베스 중에서 90 °C 까지 승온하였다. 이어서, 스티렌 4.47 g, 아크릴로니트릴 4.02 g, 및 과산화벤조일 0.014 g 의 혼합물을, 2 시간에 걸쳐 자일렌이 들어 있는 플라스크 중에 적하하였다. 적하 종료 후, 90 °C 에서 2 시간 교반하고 플라스크를 실온까지 서서히 냉각하여 반응액을 얻었다. 이 반응액을 메탄올 200 g 중에 붓고, 폴리머를 석출시켰다. 석출된 폴리머를 여과하여 회수하고, 메탄올로 세정하여 80 °C 에서 건조시켜서, 폴리(아크릴로니트릴-스티렌) 공중합체를 7.92 g 얻었다. 폴리(아크릴로니트릴-스티렌) 공중합체의 중량 평균 분자량은 170000 이었다.

[0213] 아르곤 분위기하에서, 환류용 냉각관을 구비한 플라스크에, 1,2-디클로로에탄을 20 ml, 상기 폴리(아크릴로니트릴-스티렌) 공중합체를 1.00 g 넣고, 오일 베스 중에서 60 °C 까지 승온시켜, 폴리(아크릴로니트릴-스티렌) 공중합체를 용해하였다. 이어서, 클로로술폰산 0.56 g 을 플라스크 중에 5 분간에 걸쳐 적하하여, 60 °C 에서 1 시간 교반한 후, 플라스크를 실온까지 서서히 냉각하고, 얻어진 반응액을 얼음물 200 g 중에 붓고, 폴리머를 석출시켰다. 석출된 폴리머를 여과하여 회수하고, 물 200 g 중에 1 시간 침지시킨 후, 대량의 물로 세정하고, 80 °C 에서 건조시킴으로써 술폰화 폴리(아크릴로니트릴-스티렌) 공중합체 (이온 교환체 B) 를 1.25 g 얻었다.

[0214] 또한, 이온 교환체 A 와 동일한 방법으로, 이온 교환체 B 를 사용하여 막을 형성하고, 층 이온 교환 용량을 구하였다. 그 결과, 이온 교환체 B 로 형성되는 막의 층 이온 교환 용량은 1.56 meq/g 이었다.

[0215] <촉매 잉크 4 의 조제>

- [0216] 에탄올과 물의 혼합 용매 (체적비 에탄올 : 물 = 1 : 1) 중에 이온 교환체 B 를 1 질량% 의 농도로 혼합하였다. 얻어진 혼합액 10.00 g, 백금 담지 카본 (백금 담지량 50 질량%) 0.50 g, 물 2.10 g 및 에탄올 14.20 g 을 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 1 시간 초음파 처리한 후, 스테러에 의해 5 시간 교반하여 촉매 잉크 4 를 얻었다.
- [0217] 촉매 잉크 1 과 동일한 방법으로, 막을 제조하고 총 이온 교환 용량 (IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다. 그 결과, 촉매 잉크 4 로부터 얻어지는 막 (전극 조성물) 의 총 이온 교환 용량은 0.26 meq/g 이었다.
- [0218] <MEA 의 제조>
- [0219] 촉매 잉크 3 을 촉매 잉크 4 로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 MEA 를 제조하였다. 또, 애노드 촉매층을 구성하는 이온 교환층 A 및 이온 교환층 B 의 총 이온 교환 용량은 각각 0.22 meq/g, 0.26 meq/g 인 것에서, I_{max}/I_{min} 은 1.18 이다.
- [0220] <고체 고분자형 연료 전지 셀의 조립 및 고체 고분자형 연료 전지 평가>
- [0221] 상기 서술한 MEA 를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 고체 고분자형 연료 전지 셀을 조립하고 고체 고분자형 연료 전지 셀을 평가하였다. 고체 고분자형 연료 전지 셀의 전압이 0.4 V 가 되었을 때의 전류 밀도의 값을 측정한 결과, 1.40 A/cm² 이었다. 또한, 전류 밀도가 1.5 A/cm² 가 되었을 때의 고체 고분자형 연료 전지 셀의 저항치를 측정한 결과 6.1 mΩ 이었다.
- [0222] (비교예 2)
- [0223] <촉매 잉크 5 의 조제>
- [0224] 촉매 잉크 2 의 조제에 있어서의 5 질량% 나피온 (등록 상표) 용액 대신에, 5 질량% 나피온 (등록 상표) 용액 (알드리치사 제조, 상품명 : Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt% soln in lower aliphatic alcohols / H₂O mix, EW : 1000, 이온 교환 용량 : 1.0 meq/g) 을 사용한 것 이외에는, 촉매 잉크 2 와 동일한 방법으로 촉매 잉크 5 를 제조하였다.
- [0225] 촉매 잉크 1 과 동일한 방법으로, 막을 제조하고 총 이온 교환 용량 (IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다. 그 결과, 촉매 잉크 5 로부터 얻어지는 막 (전극 조성물) 의 총 이온 교환 용량은 0.24 meq/g 이었다.
- [0226] <MEA 의 제조>
- [0227] 촉매 잉크 2 대신에, 상기한 바와 같이 제조한 촉매 잉크 5 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 MEA 를 제조하였다. 또, 이 MEA 에 있어서, 애노드 촉매층을 구성하는 이온 교환층 A 및 이온 교환층 B 의 총 이온 교환 용량은 각각 0.24 meq/g, 0.38 meq/g 인 것에서, I_{max}/I_{min} 은 1.58 이다.
- [0228] <고체 고분자형 연료 전지 셀의 조립 및 고체 고분자형 연료 전지 평가>
- [0229] 상기 서술한 MEA 를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 고체 고분자형 연료 전지 셀을 조립하고 고체 고분자형 연료 전지 셀을 평가하였다. 고체 고분자형 연료 전지 셀의 전압이 0.4 V 가 되었을 때의 전류 밀도의 값을 측정한 결과, 1.58 A/cm² 이었다. 또한, 전류 밀도가 1.5 A/cm² 가 되었을 때의 고체 고분자형 연료 전지 셀의 저항치를 측정한 결과 5.1 mΩ 이었다.
- [0230] (비교예 3)
- [0231] <촉매 잉크 6 의 조제>
- [0232] 시판되는 5 질량% 나피온 (등록 상표) 용액 (알드리치사 제조, 상품명 : Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt% soln in lower aliphatic alcohols / H₂O mix, EW : 1000, 이온 교환 용량 : 1.0 meq/g) 6.30 g 에 백금 담지 카본 (백금 담지량 50 질량%) 을 1.00 g 투입하고, 추가로 물을 6.46 g, 에탄올을 55.35 g 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 1 시간 초음파 처리한 후에, 스테러에 의해 5 시간 교반하여 촉매 잉크 6 을 얻었다.
- [0233] 촉매 잉크 1 과 동일한 방법으로, 막을 제조하고 총 이온 교환 용량 (IEC, 단위 : meq/g) 을 산출하였다. 그 결과, 촉매 잉크 6 으로부터 얻어지는 막 (전극 조성물) 의 총 이온 교환 용량은 0.24 meq/g 이었다.
- [0234] <MEA 의 제조>

[0235] 촉매 잉크 1 대신에 촉매 잉크 4 를 사용하여 탄화수소계 고분자 전해질막의 주면 상에 캐소드 촉매층을 형성하고, 촉매 잉크 2 및 3 대신에 촉매 잉크 6 을 사용하여 탄화수소계 고분자 전해질막의 다른 일방의 주면 상에 애노드 촉매층을 형성한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 MEA 를 제조하였다. 촉매 잉크 4 의 조성과 도포한 촉매 잉크 4 의 질량과 캐소드 촉매층의 사이즈로부터 계산하면, 캐소드 촉매층의 백금량은 0.60 mg/cm² 이었다. 한편, 촉매 잉크 6 의 조성과 도포한 촉매 잉크 6 의 질량과 애노드 촉매층의 사이즈로부터 계산하면, 캐소드 촉매층의 백금량은 0.16 mg/cm² 이었다.

[0236] 또, 이 MEA 에 있어서, 애노드 촉매층은 단층이고, 그 층 이온 교환 용량은 0.24 meq/g 이다. 애노드 촉매층 전체에 있어서, 층 이온 교환 용량은 동일하기 때문에, I_{max}/I_{min} 은 1.0 이다.

[0237] <고체 고분자형 연료 전지 셀의 조립 및 고체 고분자형 연료 전지 평가>

[0238] 상기 서술한 MEA 를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 고체 고분자형 연료 전지 셀을 조립하고 고체 고분자형 연료 전지 셀을 평가하였다. 고체 고분자형 연료 전지 셀의 전압이 0.4 V 가 되었을 때의 전류 밀도의 값을 측정된 결과, 1.52 A/cm² 이었다. 또한, 전류 밀도가 1.5 A/cm² 가 되었을 때의 고체 고분자형 연료 전지 셀의 저항치를 측정된 결과 6.0 mΩ 이었다.

표 1

[0239]

	애노드 촉매층			이온 교환체 (주 3)			전류 밀도 (A/cm ²) (주 1)	셀 저항 (mΩ) (주 2)
	가스 확산층측 이온 교환층 I _{max} meq/g	고분자 전해질막측 이온 교환층 I _{min} meq/g	I _{max} /I _{min}	가스 확산층측 이온 교환층 I _b meq/g	고분자 전해질막측 이온 교환층 I _a meq/g	(I _b)/(I _a)		
실시예1	0.38	0.22	1.73	2.30	0.91	2.53	1.71	4.4
비교예1	0.26	0.22	1.18	1.56	0.91	1.71	1.40	6.1
비교예2	0.38	0.24	1.58	2.30	1.00	2.30	1.58	5.1
비교예3	0.24		1.00	1.0		1.00	1.52	6.0

[0240] (주 1) 전류 밀도는 0.4 V 에서의 값을 나타낸다.

[0241] (주 2) 셀 저항은 1.5 A/cm² 에서의 값을 나타낸다.

[0242] (주 3) 애노드 촉매층에 함유되는 이온 교환체

[0243] 복수의 이온 교환층으로 이루어지는 애노드 촉매층을 구비하는 고체 고분자형 연료 전지에 있어서, 탄화수소계 고분자 전해질막측에 구비되는 이온 교환층 A 의 층 이온 교환 용량 (I_{min}) 에 대한 애노드 확산층측에 구비되는 이온 교환층 B 의 층 이온 교환 용량 (I_{max}) 의 비 (I_{max}/I_{min}) 가 1.7 이상인 실시예 1 은, 전류 밀도가 높고 셀 저항이 낮기 때문에 발전 성능이 우수하다. I_{max}/I_{min} 이 1.7 보다 작은 비교예 1 및 비교예 2 에서는, 실시예 1 보다 전류 밀도가 낮고, 셀 저항이 높기 때문에 발전 성능이 낮다. 비교예 1 및 비교예 2 의 전류 밀도는 애노드 촉매층이 단층인 비교예 3 과 거의 동등하였다.

[0244] 또한, 애노드 촉매층의 이온 교환층 B 에 함유되는 이온 교환체의 이온 교환 용량 (I_b) 과 이온 교환층 A 에 함유되는 이온 교환체의 이온 교환 용량 (I_a) 의 비 [(I_b)/(I_a)] 가 2.4 이상인 실시예 1 은 셀 저항이 낮고, 전류 밀도가 높다. (I_b)/(I_a) 가 2.4 보다 작은 복수의 애노드 촉매층을 구비하는 비교예 1 및 비교예 2 의 전류 밀도는, 애노드 촉매층이 단층인 비교예 3 과 거의 동등하였다.

[0245] 도 4 는, 애노드 촉매층 I_{max}/I_{min} - 전류 밀도 관계를 나타내는 그래프이다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 애노드 촉매층의 I_{max}/I_{min} 이 1.73 인 실시예 1 은, 비교예 1 ~ 3 보다 전류 밀도가 높다는 점에서 발전 성능이 우수하다. 또, 도 4 에 나타내는 바와 같이, I_{max}/I_{min} 을 2.0 이상으로 함으로써 한층 더 높은 발전 성능이 얻어지고, 발전 성능이 한층 더 우수한 고체 고분자형 연료 전지를 얻을 수 있다. 또한, I_{max}/I_{min} 을 2.4 이

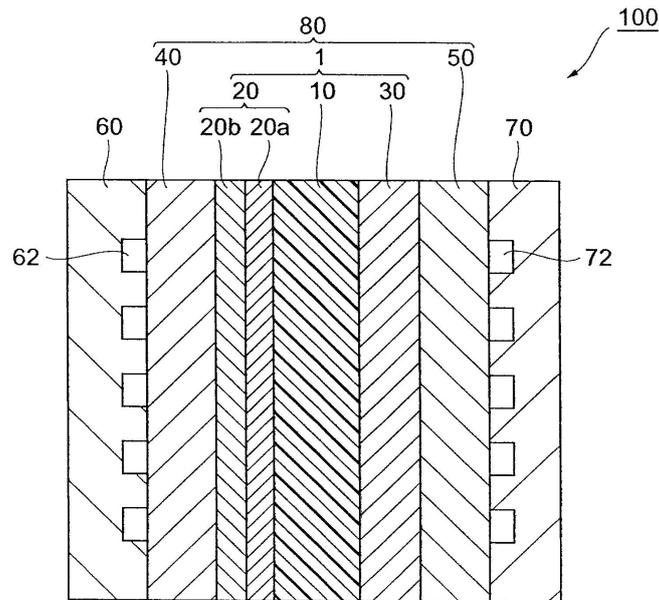
상으로 함으로써, 한층 더 높은 발전 성능이 얻어지고, 발전 성능이 보다 더 우수한 고체 고분자형 연료 전지를 얻을 수 있다.

[0246] 산업상이용가능성

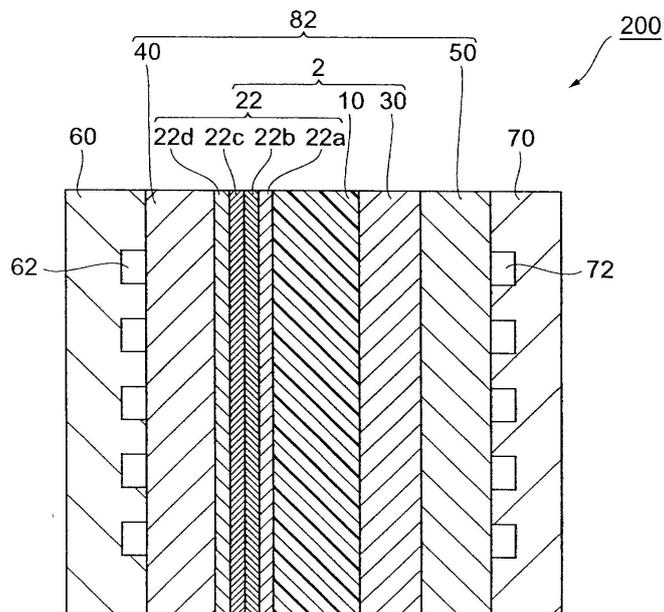
[0247] 본 발명에 의하면, 발전 성능이 충분히 우수하고, 용이하게 제조 가능한 막전극 접합체, 그리고 이것을 구비하는 막-전극-가스 확산층 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지를 제공할 수 있다.

도면

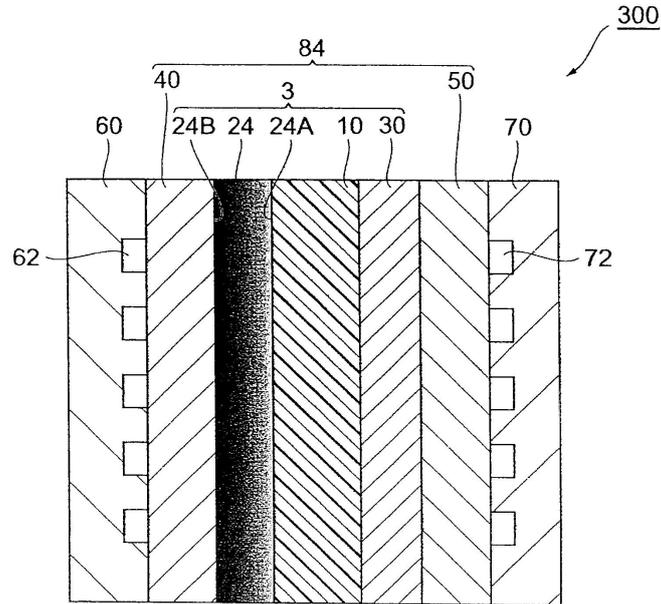
도면1



도면2



도면3



도면4

