



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년07월19일  
(11) 등록번호 10-1164874  
(24) 등록일자 2012년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)  
B82Y 30/00 (2011.01)  
(21) 출원번호 10-2008-0023456  
(22) 출원일자 2008년03월13일  
심사청구일자 2008년03월13일  
(65) 공개번호 10-2009-0098217  
(43) 공개일자 2009년09월17일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP19048701 A  
JP2007066597 A  
JP2006185800 A  
KR1020010092802 A

(73) 특허권자  
한국과학기술연구원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)  
(72) 발명자  
김수길  
서울특별시 성북구 장월로1길 28, 115동 1301호  
(상월곡동, 동아에코빌아파트)  
조재형  
서울 강남구 청담동 삼익아파트 6동 603호  
(뫼면애 계속)  
(74) 대리인  
김 순 영, 김영철

전체 청구항 수 : 총 13 항

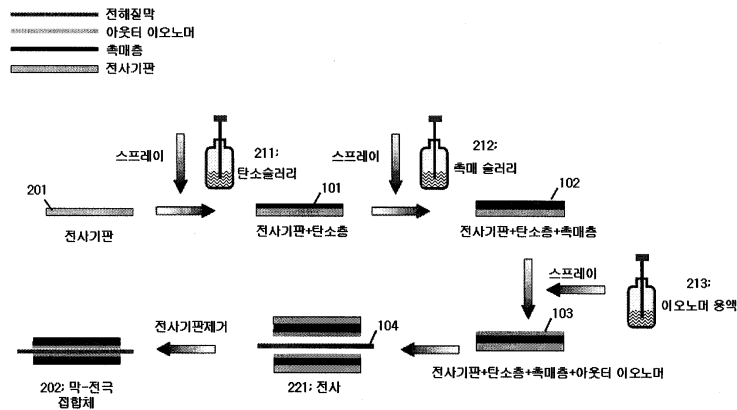
심사관 : 조기윤

(54) 발명의 명칭 **저온 전사법을 이용한 막전극접합체 제조방법, 이에 따라제조된 막전극접합체 및 이를 이용한 연료전지**

**(57) 요약**

본 발명에서는, 저온 전사법을 이용한 연료전지 막전극접합체의 제조 방법으로서, 탄소층이 형성된 전사 기판을 제공하는 제 1 단계; 및 상기 탄소층이 형성된 전사 기판에 촉매 슬러리를 도포하여 촉매층을 형성하는 제 2 단계; 상기 전사 기판에 형성된 탄소층 및 촉매층을 고분자 전해질막에 전사하는 제 3 단계; 를 포함하는 막전극접합체 제조방법, 이에 따라 제조된 막전극접합체 및 이를 이용한 연료전지가 제공된다. 본 발명의 저온 전사 방법에 의하면 경제적이고 대량생산이 용이하며 동시에 높은 성능을 구현할 수 있는 막전극접합체 및 연료전지를 제조할 수 있다.

**대표도 - 도2**



(72) 발명자

**하홍용**

서울특별시 노원구 동일로231길 86, 202동 1408호  
(상계동, 현대2차아파트)

**오인환**

서울특별시 노원구 중계로16나길 11, 신안 101동  
803호 (중계동, 동진아파트)

**임태훈**

서울특별시 송파구 중대로 24, 휘밀리아아파트  
220-603호 (문정동)

**남석우**

서울특별시 동대문구 이문로12길 3-10, 삼성래미  
안 2차 아파트 104동 1604호 (이문동)

**홍성안**

서울특별시 강남구 영동대로128길 5, 청구아파트  
102-1301 (삼성동)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

저온 전사법을 이용한 연료전지 막전극접합체의 제조 방법으로서,

전사 기관상에 탄소 분말만을 유기 용매에 분산시킨 탄소 슬러리를 도포하고 건조시켜 탄소층을 형성하되, 상기 탄소층의 담지량이 단위전극 면적당 0.01 내지 2 mg/cm<sup>2</sup>이고, 상기 탄소층의 두께가 0.01 내지 50 $\mu$ m가 되도록 하는 제 1 단계;

상기 탄소층이 형성된 전사 기관에 촉매층을 형성하는 제 2 단계; 및

상기 전사 기관에 형성된 탄소층 및 촉매층을 고분자 전해질막에 전사하는 제 3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서 상기 촉매층 상에 아웃터 이오노머층을 형성시키고, 상기 제 3 단계에서 상기 탄소층, 촉매층 및 아웃터 이오노머층을 고분자 전해질막에 전사시키는 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 탄소층에 사용되는 탄소 분말은 탄소 블랙, 활성탄소, 탄소섬유 또는 탄소나노튜브의 하나 또는 둘 이상의 혼합 탄소분말인 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 탄소층에 사용되는 탄소분말은 입자크기가 5 nm 내지 10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 전사기관은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시(PFA), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(FEP), 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리카보네이트(PC) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,

상기 물질에는 유리섬유가 더 포함된 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,  
상기 전사기판은 알루미늄 호일로 이루어지는 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,  
상기 전사기판은 비다공성 또는 다공성 기판인 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,  
상기 전사기판은 다공성 기판이고, 기공의 크기가 100 $\mu$ m 이하이며, 기공율이 90% 이하인 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,  
상기 제 3 단계에서 전사 시 전사 온도는 25 내지 200 $^{\circ}$ C이고, 압력은 1 내지 20MPa인 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항 또는 제 5 항 또는 제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제 1 단계에서 상기 탄소층이 형성된 전사 기판에 전극틀을 부착하고, 상기 제 2 단계에서 상기 전극틀 내에 촉매 슬러리를 도포하여 촉매층을 형성한 후 전극틀을 제거하는 것을 특징으로 하는 막전극접합체의 제조 방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항 또는 제 5 항 또는 제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 막전극접합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 단위 전지.

**청구항 16**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항 또는 제 5 항 또는 제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 막전극접합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 스택.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 저온 전사법을 이용한 막전극접합체(Membrane Electrolyte Assembly; 이하, "MEA"라고 한다) 제조 방법, 이에 따라 제조된 MEA 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것으로서, 상세하게는 연료전지의 MEA 제조 방법에 있어 고온 치환 전사법(high temperature transfer method)이 아닌 저온 무치환 전사법(low temperature transfer method)을 이용하되, 다른 직접 코팅법 이상으로 성능이 우수하며, 이오노머 스킨층 형성으로 인한 성능 저하가 없고 연료전지의 성능을 개선할 수 있는 저온 전사법을 이용한 MEA 제조방법, 이에 따라 제조된 MEA 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고분자 전해질 형 연료전지는 수소나 메탄올 등의 연료를 주입하여 연료극과 공기극 촉매층에서의 전기화학적 반응을 통해 전기를 발생시키는 것으로서 연속적인 연료 공급을 통해 장시간 작동이 가능하므로 이차전지와

비교할 때 용량 제한이나 충전시간에 따른 불편함 등의 문제점이 없다.

- [0003] 고분자 전해질 형 연료전지의 상업화를 위해서는 연료전지의 핵심요소 중 하나인 MEA 고성능화, MEA 제조시의 촉매 손실 저감 및 MEA 대량 생산에 적합한 제조 방법이 요구된다.
- [0004] MEA 제조 방법은 크게 지지체 코팅법과 직접 코팅법으로 나눌 수 있다.
- [0005] 지지체 코팅법은 기체확산용 다공성 지지체(gas diffusion substrate) 위에 촉매층을 형성시켜 애노드 및 캐소드 전극(catalyst coated substrate: CCS)을 각각 만든 후, 상기 애노드 및 캐소드 전극을 고분자 전해질 막의 양쪽에 위치시킨 상태에서 높은 압력과 온도하에서 압착하여 MEA를 제조하는 것이다.
- [0006] 직접 코팅법은 고분자 전해질 막에 촉매층을 직접 코팅하여 MEA를 제조하는 방법으로 일반적으로 지지체 코팅법보다 성능 및 내구성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.
- [0007] 직접코팅법의 종류에는 붓칠, 스크린 프린팅, 테일 캐스팅, 스프레이 분사법, 전사법 등이 있다.
- [0008] 상기 전사법은 다른 방법에 비하여 대량생산에 유리한 방법으로서 일반적으로 고온 전사법이 사용되어 왔다.
- [0009] 고온 전사법은 테플론이나 켈톤 등의 고분자 필름으로 된 전사 기판(substrate)에 촉매층을 입힌 후 200℃ 정도의 고온과 10 MPa 정도의 압력을 가해 촉매층을 전사 기판에서 고분자 전해질 막으로 전사하는 방법으로서, 얇은 촉매층을 만들 수 있고, 촉매층과 고분자 전해질 막과의 접촉 저항이 여타의 방법으로 제조한 MEA 보다 낮아서 성능 및 장기 운전 특성 면에서 유리하다.
- [0010] 그런데, 위와 같은 고온 전사법의 문제점 중 하나는 고분자 전해질 막의 유리전이 온도보다 높은 150℃ 이상의 고온이 필요하다는 것이다. 참고로, 일반적으로 사용되는 고온 전사법에서의 전사 온도는 보통 180℃ 이상이며 그 이하의 온도에서는 촉매층의 전사가 완벽히 이루어지지 않는다.
- [0011] 위와 같은 고온에서의 고분자 전해질 막의 변형을 막기 위해 H<sup>+</sup> 형태인 고분자 전해질 막을 Na<sup>+</sup>, TBAOH<sup>+</sup> 등의 형태로 치환하여 유리전이 온도를 높여야 하며, 촉매층 전사 후에는 MEA를 황산 수용액에 담그어 전해질막을 다시 H<sup>+</sup> 형태로 치환하는 과정을 거치게 된다.
- [0012] 그러나 이러한 치환과정은 공정이 복잡하며 제품의 단가를 올리는 주요한 요인으로 작용하게 된다.
- [0013] 한편, 전사 기판에 촉매층을 바로 도포할 경우 촉매층 내의 이오노머와 전사 기판의 상호 작용으로 이오노머가 전사 기판과 촉매층 계면에 침적되어 얇은 스킨 층을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 스킨 층은 반응물이 유입되는 전극의 외부표면에 위치하게 되므로 물질전달 및 전기적 저항을 증가시키는 요인으로 작용한다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 고온 전사법을 대체하는 저온 전사법에 의한 MEA 제조 방법으로서, 대량생산과 대면적 MEA 생산이 용이하고, 공정이 단순하면서도, 이오노머 스킨층의 형성으로 인한 성능 저하 등이 없어 연료전지의 성능 개선이 가능한 MEA 제조 방법, 이를 이용하여 제조된 MEA 및 그 MEA를 이용하는 연료전지를 제공하는 것이다.

### 과제 해결수단

- [0015] 본 발명의 MEA 제조 방법의 하나의 구현예에 따르면, 저온 전사법을 이용한 MEA의 제조 방법으로서, 탄소층이 형성된 전사 기판을 제공하는 제 1 단계; 및 상기 탄소층이 형성된 전사 기판에 촉매 슬러리를 도포하여 촉매층을 형성하는 제 2 단계; 상기 전사 기판에 형성된 탄소층 및 촉매층을 고분자 전해질막에 전사하는 제 3 단계; 를 포함하는 MEA의 제조 방법이 제공된다.
- [0016] 본 발명의 MEA 제조 방법의 다른 구현예에 따르면, 상기 제 1 단계에서 상기 탄소층이 형성된 전사 기판에 전극틀을 부착하고, 상기 제 2 단계에서, 상기 전극틀 내에 촉매 슬러리를 도포하여 촉매층을 형성한 후 전극틀을 제거하는 과정을 추가로 수행할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 연료전지의 하나의 구현예에 따르면, 상기 제조된 MEA를 포함하는 연료전지의 단위 전지 및 스택이 제공된다.

**효 과**

- [0018] 본 발명의 연료전지의 MEA의 제조 방법은 140℃ 이하의 저온에서도 완벽한 전사가 가능하므로 고온 전사법의 이온 치환 단계를 제거할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 촉매 상단의 이오노머 스킨층 형성을 억제하여 물질 전달 저항 및 전기적 저항을 감소시켜 성능 향상 및 내구성 증가를 가능하게 할 수 있다. 나아가, 본 발명에서는 전극들을 이용하여 촉매를 붓는 방법을 사용함으로써 촉매 유실율을 0% 까지 낮출 수 있다.
- [0019] 따라서 본 발명의 저온 전사 방법에 의하면 경제적이고 대량생산이 용이하며 동시에 높은 성능을 구현할 수 있는 MEA 및 연료전지를 제조할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0020] 이하, 본 발명의 구현예에 따른 저온 전사법을 이용한 MEA의 제조 방법, 이에 따라 제조된 MEA 및 이를 이용한 연료전지에 대하여 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명에서는 전사법을 이용한 연료전지의 MEA 제조 시에 특정한 표면구조와 특성을 갖는 전사 기관을 사용함으로써, 상기 전사기관 위에 형성된 촉매층을 전해질막에 전사시킬 때 저온에서도 높은 전사효율을 갖도록 할 수 있다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 하나의 구현예에 따른 제조 방법에 의하여 얻어진 MEA의 단면을 나타내는 개략도이다.
- [0023] 도 1을 참조하면, MEA(202)는 가운데 고분자 전해질막(104)이 위치하고, 그 양옆으로 아웃터 이오노머(103; outer ionomer) 층이 형성된다. 상기 아웃터 이오노머층(103)의 외측으로 촉매층(102)이 위치한다.
- [0024] 상기 촉매층(102) 외부로는 전사 과정에서 발생하는 이오노머 스킨층(404)을 제거하고 전사를 용이하게 하기 위한 탄소층(101)이 위치한다. 이와 같은 탄소층(101)은 촉매층(102)의 전사를 용이하게 하고, 또한, 아래에서 더욱 상술하는 바와 같이 전사 과정에서 발생하는 촉매층(102)과 전사 기관 사이의 이오노머 스킨층을 억제 및 제거함으로써 연료전지의 성능 및 내구성을 증가시킬 수 있다.
- [0025] 이상의 MEA(202)의 제일 외곽측에 기체 확산층(GDL, gas diffusion layer)이 형성된다.
- [0026] 도 2는 본 발명의 하나의 구현예에 따른 MEA 제조 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0027] 도 2에 나타난 바와 같이, MEA 제조를 위하여 우선 전사기관(201)을 준비한다. 상기 전사기관(201)으로는 비이온전도성 고분자 필름이 사용된다. 구체적으로, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시(PFA), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(FEP), 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 물질들로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상이 혼합되어 있거나, 이들 고분자 물질에 유리섬유가 포함되어 있는 필름이 사용되거나, 또는 알루미늄 호일이 사용될 수 있다.
- [0028] 상기 고분자 필름으로서 기공이 없는 비다공성이거나 또는 기공이 있는 다공성 필름을 사용한다.
- [0029] 상기 기공이 있는 전사기관의 기공 크기는 50nm 내지 100 $\mu$ m이고, 기공율은 5 내지 90%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 고분자 필름의 두께는 0.01 내지 1mm인 것이 바람직하다. 상기 전사 기관의 기공 크기나 기공율 범위 또는 상기 고분자 필름의 두께를 벗어나는 경우에는 전사율이 저하될 우려가 있다.
- [0030] 다음으로는 탄소 슬러리를 제조한다. 상기 탄소 슬러리는 탄소 분말을 유기 용매 (예, 이소프로필알콜)에 분산시킨 것이다. 여기서 사용되는 탄소 분말로는 카본블랙이나 활성탄소를 사용하며, 입자크기는 5 nm 내지 10  $\mu$ m인 것이 바람직하다. 이와 같은 탄소분말의 상용 제품으로는 케첸 블랙(Ketjen black), 벌칸 카본 파우더(Vulcan carbon powder) 등이 있다. 상기 유기 용매로는 이소프로판올, 프로판올, 에탄올, 메탄올 등의 알콜에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 혼합한 것을 사용한다.
- [0031] 상기 탄소 슬러리에는 도포 시 접착력을 높이기 위해 고분자 접착제를 더 포함시킬 수 있으며, 이러한 고분자 접착제로는 퍼플루오로설포닉산(perfluorosulfonic acid, 이하, "PFSA"라고 한다)과 같이 수소이온전도성이 있는 고분자 전해질 물질이나 PTFE 또는 탄화수소계의 고분자 접착제를 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 제조된 탄소 슬러리를 전사 기관(201)에 도포한 다음 상온 내지 80℃의 오븐에서 충분히 건조시켜서 탄소층(101)을 형성한다.
- [0033] 이때 탄소 슬러리를 상기 전사 기관(201)에 도포하는 방법으로는 스프레이코팅법, 스크린프린팅법, 테잎캐스

팅법, 붓칠법, 슬롯다이캐스팅법, 슬러리 건조법 등이 사용될 수 있다. 상기 탄소층(101)이 건조된 후에 전사 기관에 담지된 탄소층(101)의 담지량은 단위전극 면적당 0.01 내지 2 mg/cm<sup>2</sup>이고, 두께는 0.01 내지 50 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 탄소량이 지나치게 소량일 경우에는 전사 효율 감소나 스킨층 억제력 저하가 일어날 수 있으며, 탄소량이 지나치게 과량일 경우에는 촉매층 저항 증가 및 물질 전달의 방해 등이 야기될 수 있다.

- [0034] 다음으로 상기 탄소층(101)이 형성된 전사 기관(201) 위에 촉매층을 도포한다.
- [0035] 이를 위하여 먼저 상기 촉매층 도포에 사용할 촉매슬러리를 제조한다. 우선, 분산용매를 제조하는데, 상기 분산용매로는 이소프로판올, 노말프로판올, 에탄올, 메탄올, 물, 노말부틸아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 제조한다.
- [0036] 이어서 상기 분산용매에 수소 이온전도성 이오노머를 혼합한다. 상기 수소 이온전도성 이오노머로는 PFSA 계통의 나피온 용액(듀폰사 제품)이나 탄화수소계통의 고분자 전해질 용액이 사용된다. 여기서 촉매슬러리 중에 상기 이오노머의 함량은 건조무게 기준으로 상기 슬러리에 포함되어 있는 촉매 분말무게의 2 내지 70wt%가 되도록 한다.
- [0037] 한편, 촉매 슬러리 내에서 촉매입자들의 응집을 막고 작은 입자가 형성되도록 하기 위해 상기 촉매 슬러리를 초음파 교반기 또는 볼밀을 사용하여 교반해준다. 또한, 필요에 따라서는 상기 촉매슬러리에 포함되어 있는 기포를 제거하기 위해 탈포공정을 거친다. 또한, 상기 슬러리의 점도를 맞추기 위해 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하여 증발과정을 거친다.
- [0038] 이어서 제조된 촉매 슬러리를 탄소층이 도포된 상기의 전사기관에 도포한다. 촉매층을 도포하는 방법으로는 스프레이코팅법(spray coating), 스크린프린팅법(screen printing), 테이프캐스팅법(tape casting), 붓칠법(brushing), 슬롯다이캐스팅법(slot die casting), 슬러리건조법 등이 사용될 수 있다.
- [0039] 다음으로 제조된 촉매층이 도포된 전사기관을 상온 내지 80℃의 오븐에서 건조한다. 이때 필요에 따라서 진공 상태로 하여 건조속도를 조절할 수 있다.
- [0040] 이상의 과정을 거쳐서 애노드 촉매가 담지된 전사기관과 캐소드 촉매가 담지된 전사기관을 각각 제조할 수 있다.
- [0041] 다음으로, 상기 제조된 전사기관을 사용하여 MEA를 제조한다.
- [0042] 먼저, 적당한 크기로 절단된 고분자 전해질 막(104)을 준비한다. 고분자 전해질 막(104)으로는 불소가 함유된 PFSA 계통의 고분자 전해질 막이나 불소가 포함되지 않은 탄화수소계 고분자 전해질 막이 모두 사용될 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 고분자 전해질 막(104)으로는 수소 이온으로 치환되어 있거나, 나트륨(Na) 이온 또는 칼륨(K) 이온으로 치환되어 있는 것을 사용할 수 있는데, 이 중에서 수소 이온으로 치환된 막을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 전해질 막의 양면에 상기의 애노드 전사기관과 캐소드 전사기관을 각각 겹쳐 놓은 다음, 적당한 온도와 압력으로 압착하여 상기의 촉매층을 전사기관으로부터 상기의 전해질막으로 전사시켜서 MEA(202)를 제조한다. 여기서, 전사 시의 온도는 저온으로 할 수 있고, 80 내지 150℃로 하는 것이 바람직하다. 상기 전사 압력은 3 내지 20MPa으로 할 수 있고, 5 내지 10 MPa이 바람직하다.
- [0045] 상기 MEA 제조시에 나트륨 이온이나 칼륨 이온으로 치환되어 있는 전해질막이나 또는 이오노머(촉매층에 포함된 전해질물질)를 사용하는 경우에는 MEA 제조 후에 황산용액으로 처리하여 상기의 나트륨 또는 칼륨이온을 수소이온으로 치환시켜야 한다.
- [0046] 이상의 과정을 거쳐 제조한 MEA의 외부에 기체확산층(gas diffusion layer)을 애노드와 캐소드에 각각 붙인다. 상기 기체 확산층으로는 탄소종이(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth) 또는 탄소펠트(carbon felt)를 사용한다. 상기 기체 확산층을 상기 MEA에 붙일 때는 추가적인 압착과정을 거치지 않고 그대로 없어서 사용하거나, 또는 상기의 기체확산층을 상기의 MEA의 양면에 위치시킨 다음, 150℃ 이하의 온도와 15 MPa 이하의 압력으로 압착한 다음 사용할 수 있다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 촉매 슬러리를 전사기관에 도포하는 방법 중 슬러리건조법을 이용하여 MEA를 제조하는 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0048] 도 3을 참조하면, 먼저 평평하고 단단한 바닥판의 수평을 맞춘 다음, 바닥판 위에 탄소층이 형성된 전사기관

(301)을 고정시킨다.

- [0049] 상기 전사기관(301)의 외곽에 일정 높이를 갖는 전극 모양의 전극틀(302)을 위치시킨 다음, 상기 전극틀(302) 안에 촉매슬러리(311)를 필요한 만큼 일정량 부은 후, 적당한 시간 동안 건조시키고, 전사기관(301)으로부터 전극틀(302)을 떼어낸 다음 용매를 증발시켜 촉매층(303)을 형성시킨다.
- [0050] 이렇게 형성된 촉매층을 앞서 설명한 바와 같이 전해질막(104) 위에 직접 전사(313)하여 MEA(304)를 제조한다.
- [0051] 상기 전사기관으로는 비이온전도성 고분자 필름이 사용되며, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시(PFA), 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(FEP), 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 물질들로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용한다. 상기 고분자 물질에 유리섬유가 포함되어 있거나, 또는 알루미늄 호일이 사용될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 고분자 필름은 기공이 없는 비다공성이거나 또는 기공이 있는 다공성 필름을 사용할 수 있으며, 상기 기공이 있는 전사기관의 기공 크기는 50nm 내지 100 $\mu$ m이고, 기공율은 5 내지 90%인 것이 바람직하다. 상기 전사기관으로 사용되는 필름의 두께는 0.01 내지 1mm인 것이 바람직하다.
- [0053] 다음으로 상기 촉매층이 형성된 전사기관을 전해질막의 양쪽에 놓고, 고온 고압으로 압착하여 촉매층을 전해질막에 전사하여 MEA(304)를 제조한다.
- [0054] 참고로, 상기 슬러리 건조법은 전사기관상의 촉매층 형성 이외에도 기체 확산층 위에 촉매층을 도포하여 전극을 만드는 데에도 이용할 수 있다. 여기서, 상기 기체확산층으로는 탄소종이, 탄소천, 탄소펠트 등이 사용될 수 있다.
- [0055] 도 4는 본 발명의 하나의 구현예에 있어서 전사 과정 중 이오노머 스킨층(404)이 생성되지 않는 경우(도 4b)를 일반적인 제조 방법에 있어서 이오노머 스킨층(404)이 형성된 경우(도 4a)와 대비하여 나타내는 개략도이다.
- [0056] 도 4a를 참조하면, 전사 기관(201)에 촉매층(102)을 바로 도포할 경우 촉매층 내의 이오노머(403)와 전사 기관(201)의 상호 작용으로 이오노머(403)가 전사 기관(201)과 촉매층 계면으로 침적되어 얇은 스킨 층(404)을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 스킨 층(404)은 물질전달저항 및 전기적 저항으로 작용할 수 있다.
- [0057] 반면, 도 4b를 참조하면, 전사 기관(201)과 촉매층(102) 사이에 탄소층(101)을 도포함으로써 전사 기관(201)과 촉매층내 이오노머(403) 사이의 상호작용을 억제하고, 또한 탄소층 자체의 미세 기공 구조로 인하여 전사 기관과 촉매층의 경계면에 이오노머층이 형성되는 현상을 억제하게 된다(502). 참고로, 탄소층에 사용하는 탄소분말은 촉매담체로 사용하는 것과 거의 같은 특성을 갖고 있기 때문에 연료전지의 성능에 부정적인 영향을 거의 미치지 않으며, 전사 과정에서 발생하는 이오노머 스킨층의 발생을 억제함으로써 궁극적으로 MEA의 성능을 증가시킨다.
- [0058] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 비교예와 대비하여 설명함으로써 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이며 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것이 아니고 첨부된 특허 청구 범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있다.
- [0059] <비교예 1 : 스프레이 직접코팅법으로 제조한 MEA; 성능 측정에서는 MEA 601로 임피던스 측정에서는 MEA 701로 표시함>
- [0060] 먼저, 애노드 전극을 만들기 위해 적정량의 백금-루테늄 블랙(Pt-Ru black) 촉매(Johanson-Matthey Co.)와 증류수를 혼합하여 초음파 처리한 후, 상기 촉매 용액에 적정량의 나피온 이오노머(듀폰사 제품)를 첨가하여 역시 초음파 처리하였다. 이때 상기 이오노머의 양은 촉매량의 10wt%가 되도록 하였다. 마지막으로 상기 촉매-이오노머-물 용액에 IPA (isopropyl alcohol)를 추가로 넣은 후 초음파 처리하여 백금-루테늄 촉매 슬러리를 제조하였다.
- [0061] 준비된 상기 백금-루테늄 촉매 슬러리를 스프레이 방법으로 단위면적당 백금-루테늄 촉매의 양이 3mg-PtRu/cm<sup>2</sup>가 될 때까지 고분자 전해질 분리막에 도포하였다.
- [0062] 다음으로, 애노드 전극이 담지된 전해질 막의 반대편에 캐소드 전극을 형성시켰다. 캐소드 전극 제조를 위하



여, 상기 애노드 전극을 만들 때와 마찬가지로 백금 블랙 촉매를 사용하여 슬러리를 만든 다음 스프레이 방법으로 전해질 막에 촉매층을 도포하였다.

- [0063] 이상과 같이 애노드 및 캐소드 촉매층을 전해질 막의 양쪽 면에 각각 도포하여 전극 코팅막(catalyst coated membrane)을 만들었다.
- [0064] 기체 확산층으로는 토레이사의 탄소종이(TGPH-060, Toray Co.)를 사용하였다. 전극 면적과 같은 크기로 절단된 상기 탄소 종이 2장을 제조된 전극 코팅막의 양쪽 면에 각각 위치시킨 다음 140℃에서 8MPa으로 가열 압착하여 MEA를 완성하였다.
- [0065] 완성된 상기 MEA를 분리판과 함께 체결하여, 직접메탄올연료전지의 단위전지 측정장치에서 성능을 측정하였다. 운전조건은 80℃, 1기압이며, 반응물로는 0.5몰 농도의 메탄올 수용액과 공기를 각각 애노드와 캐소드에 공급하였다.
- [0066] <비교예 2: 고분자 분리막을 Na<sup>+</sup> 형태로 치환하는 과정을 통해 고온 전사법으로 제조한 MEA; 성능 측정에서는 MEA 605로 임피던스 측정에서는 MEA 705로 표시함>
- [0067] 기존 전사법에서 사용하는 방법대로 촉매 슬러리에 사용하는 이오노머와 고분자 전해질막을 Na<sup>+</sup> 형태로 치환하여 MEA를 제조하였다.
- [0068] 비교예 1에서 실시한 바와 같은 방법과 조성으로 촉매 슬러리를 제조한 후 NaOH를 첨가하여 촉매슬러리 내의 이오노머를 Na<sup>+</sup> 형태로 치환하였다. 고분자 분리막은 1M 농도의 NaOH 수용액에서 80℃에서 1시간 동안 가열하여 Na<sup>+</sup> 형태로 치환하였다(이하, "Na-막"이라고 한다). 상기 Na<sup>+</sup> 형태로 치환된 촉매 슬러리를 전사 기관상에 스프레이 방법으로 도포한 후 건조시켰다.
- [0069] 백금 촉매층과 백금-루테튬 촉매층이 각각 도포된 2개의 전사 기관을 Na-막의 양쪽에 두고, 180℃에서 8MPa으로 가열 및 압착하여 촉매층을 전사 기관에서 Na-막의 양면에 전사시켰다.
- [0070] 제조된 MEA는 다시 황산 수용액에 담그어 고분자 분리막과 촉매층 내의 이오노머를 H<sup>+</sup> 형태로 치환하였다. 기체 확산층은 막-전극 접합체의 양면에 포개어 놓으며, 별도의 추가적인 가열 및 압착과정 없이 분리판과 함께 체결하여 직접메탄올 연료전지의 단위전지를 구성하였다. 단위전지의 운전조건은 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0071] <비교예 3 : 아웃터 이오노머만 사용한 저온 전사법으로 제조한 MEA; 성능 측정에서는 MEA 602로 임피던스 측정에서는 MEA 702로 표시함>
- [0072] 비교예 1에서 실시한 바와 같은 방법으로 촉매 슬러리를 제조한 후 전사 기관 상에 스프레이 방법으로 도포한 후 건조하였다.
- [0073] 건조된 촉매층 위에 이오노머를 0.1mg/cm<sup>2</sup>(건조무게 기준) 만큼 추가적으로 도포한 후 H<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질막에 가열 압착하여 전사시켰다. 직접메탄올 연료전지의 단위전지의 체결과 성능 측정은 비교예 2에서 실시한 바와 같이 하였다.
- [0074] <실시예 1 : 아웃터 이오노머와 탄소층을 사용한 저온 전사법으로 제조한 MEA; 성능 측정에서는 MEA 603으로 임피던스 측정에서는 MEA 703으로 표시함>
- [0075] 비교예 1에서와 같은 방법과 조성으로 촉매 슬러리를 제조하였다. 탄소 분말(Vulcan XC-72R, Cabot Co.)을 IPA와 1:1000의 무게비로 분산시켜 탄소 슬러리를 제조하고, 제조된 탄소 슬러리를 전사 기관상에 스프레이 방법을 사용하여 도포한 후 80℃ 오븐에서 건조시켜 전사 기관을 제조하였다(도 2 참조).
- [0076] 탄소층이 형성된 전사 기관 위에 촉매 슬러리를 도포한 후 비교예 3에서 실시한 바와 같이 추가적인 아웃터 이오노머를 0.1mg/cm<sup>2</sup> 만큼 도포하였다. 각 도포 단계 후 도포된 층을 완전 건조시켰다.
- [0077] 이상의 방법으로 제조된 탄소층과 촉매층이 도포된 전사 기관을 140℃에서 8MPa의 압력으로 8분간 압착하여 촉매층을 전사 기관에서 고분자 전해질막으로 전사시켰다.
- [0078] 상기 제조된 MEA를 사용하여 비교예 2와 같은 방법과 조건으로 직접메탄올 연료전지의 단위전지를 구성하고 성능을 측정하였다.

- [0079] <실시예 2 : 전사 기관과 전극들을 사용한 슬러리 건조법으로 제조한 MEA; 성능 측정에서 MEA 604로 표시함>
- [0080] 앞서 실시예 1에서 제조된 바와 같은 전사 기관상에 원하는 전극 면적 크기의 전극들을 붙이고, 비교예 1에서와 같은 방법으로 제조된 촉매 슬러리를 전극들 안에 부어 건조시켰다(도 3 참조).
- [0081] 여기서, 촉매의 양은 애노드와 캐소드 모두 금속 촉매 기준으로 각각  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  가 되도록 하였다.
- [0082] 상기 전사 기관에 건조된 촉매층은 전극들을 제거한 후, 애노드와 캐소드 전사기관을 전해질 막의 양면에 위치시킨 상태에서  $140^\circ\text{C}$ 에서 8 MPa의 압력으로 8분간 압착하여 촉매층을 전사 기관에서 고분자 전해질막으로 전사시켜 MEA를 제조하였다.
- [0083] 이상과 같이 전사 기관과 전극들을 이용해 촉매층을 형성하여 전사했을 경우 추가적인 아웃터 이오노머 없이도 전사가 비교적 잘 이루어졌다.
- [0084] 제조된 MEA를 비교예 2와 같이 직접메탄올 연료전지의 단위전지에 체결하고, 성능을 측정하였다.
- [0085] <실험예 : MEA의 제조 방법에 따른 성능 및 임피던스 변화>
- [0086] MEA의 제조 방법이 연료전지 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 서로 다른 방법으로 제조한 MEA에 대해 직접 메탄올 연료전지 시스템을 이용하였다.
- [0087] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 MEA를 사용하여 직접메탄올 연료전지 성능을 측정한 것을 비교예들의 경우와 함께 나타낸 그래프이다.
- [0088] 실험 조건으로서, 연료극 및 공기극에 각각  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  촉매를 사용하였다. 공급되는 반응물은, 연료극은 0.5 M 메탄올을, 공기극은 건조 공기를 각각 당량비 6에 해당하는 유속으로 공급하였으며,  $80^\circ\text{C}$ , 1기압에서 성능을 측정하였다.
- [0089] 기존의 고온 및 치환 전사법을 사용한 MEA(605)와 추가적인 아웃터 이오노머를 도포한 저온 전사법 MEA(602)는 최고 성능이 각각  $109\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 로서, 직접 코팅법으로 제조한 MEA(601)의 최고 성능  $120\text{mW}/\text{cm}^2$ 보다 각각  $11\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  낮았다.
- [0090] 한편, 본 발명에 의해 전사 기관과 촉매층 사이에 탄소층을 삽입하는 방법으로 형성된 MEA(603)의 최고성능은  $134\text{mW}/\text{cm}^2$ 로, 직접 코팅법으로 형성한 MEA(601)보다  $14\text{mW}/\text{cm}^2$  높았다.
- [0091] 앞서 설명한 바와 같이 고온전사법에 의하여 MEA를 제조하면 기체 확산층 방향으로 촉매층 외벽에 이오노머 스킨층이 형성되고, 상기 이오노머 스킨층은 반응물의 공급과 생성물의 물질전달 저항을 증가시키고, 전기전도도를 감소시켜 전체 성능 저하의 요인이 된다. 또한, 추가적인 아웃터 이오노머층을 이용할 경우 이오노머가 기존의 전사법을 사용한 MEA보다 촉매층 내에 많이 존재하게 되므로 물질 전달 저항의 증가와 전기전도도 감소를 야기하고 이로 인하여 성능 감소 현상이 두드러지게 되므로, 그 최고성능이 기존의 고온전사법을 사용한 MEA 보다도 낮아지게 된다.
- [0092] 반면, 본 발명에 의해 전사 기관과 촉매층 사이에 탄소층을 삽입하는 방법으로 형성된 MEA(603)는 탄소층의 작용으로 이러한 이오노머 스킨층의 발생을 억제시킬 수 있다(도 5 참조). 또한, 전사 시 분리되는 계면을 촉매층과 전사 기관의 계면에서, 탄소층과 전사 기관의 계면으로 옮김으로써 촉매층의 완전한 전사를 가능하게 할 수 있다. 이는 각각의 제조 방법에 따른 MEA의 임피던스 분석 결과인 도 6을 통하여 알 수 있다.
- [0093] 도 6을 참조하면, 기존 고온 및 치환 전사법을 사용한 MEA(605)와 추가적인 아웃터 이오노머를 형성하여 저온 전사로 제작한 MEA(602)의 전하전달저항은  $1.61\text{ohm cm}^2$ ,  $1.73\text{ohm cm}^2$ 로, 직접 코팅법으로 제조한 MEA(601)의  $1.36\text{ohm cm}^2$ 보다 각각  $0.25\text{ohm cm}^2$ ,  $0.37\text{ohm cm}^2$  큰 것을 알 수 있다.
- [0094] 이는 촉매층 외벽에 형성된 이오노머 스킨층으로 인하여 촉매층과 기체확산층 사이의 전기적 저항이 증가하였음을 의미한다.
- [0095] 반면, 본 발명의 실시예에서 전사 기관과 촉매층 사이에 탄소층을 삽입하는 방법으로 형성된 MEA(603)의 전하 전달 저항은  $1.30\text{ohm cm}^2$ 로, 탄소층을 삽입하지 않고 제조한 MEA의 저항보다  $0.31\text{ohm cm}^2$  정도 낮은 것을 알 수 있다. 이는 탄소층의 작용으로 이오노머 스킨층의 발생이 억제 또는 제거되어 전기적 저항이 감소하였음을

의미한다.

[0096] 한편, 전사 기판상에 전극틀을 사용하여 촉매슬러리를 붓는 방식 즉, 슬러리 건조법으로 촉매층을 형성한 후 저온에서 전사하여 제조한 MEA(604)의 최고 성능은  $130 \text{ mW/cm}^2$  으로 탄소층이 형성된 MEA(603)의 최고 성능  $134 \text{ mW/cm}^2$  과 유사한 성능을 나타내었다.

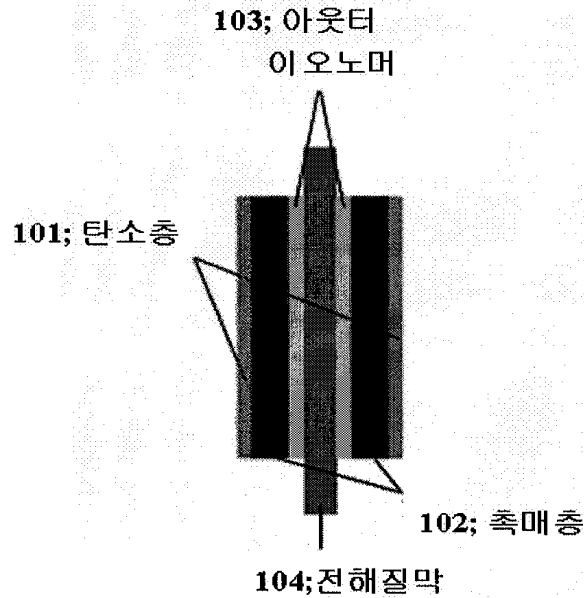
[0097] 나아가, 슬러리 건조법으로 촉매층을 형성함으로써 촉매 유실량을 완전히 없앨 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

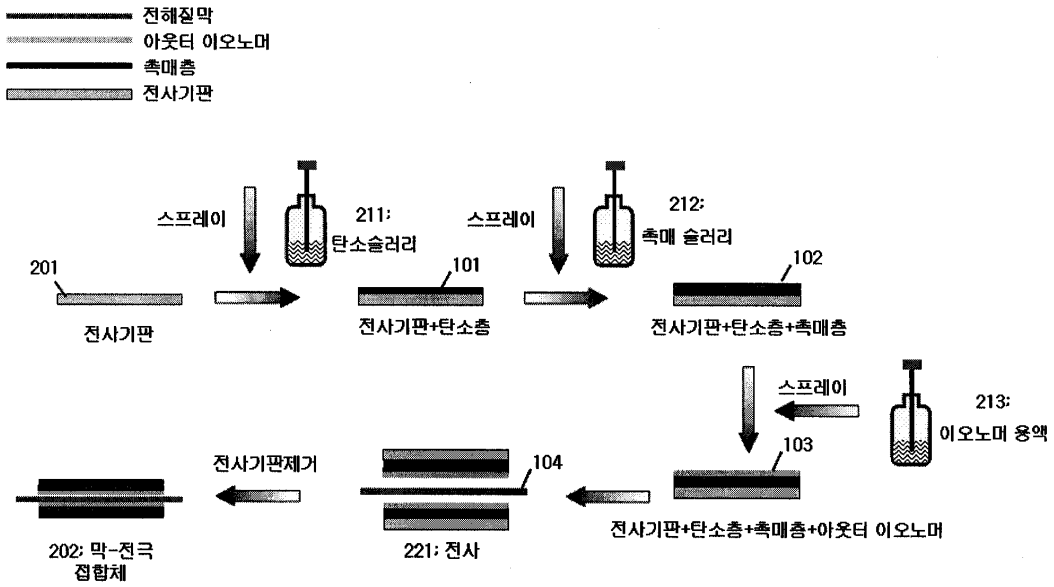
- [0098] 도 1은 본 발명의 하나의 구현예에 따른 연료전지용 MEA의 단면 개략도이다.
- [0099] 도 2는 본 발명의 하나의 구현예에 따른 연료전지용 MEA의 제조 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0100] 도 3은 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 슬러리 건조법을 추가로 이용하여 MEA를 제조하는 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0101] 도 4는 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 전사 과정 중 이오노머 스킨층(404)이 생성되지 않는 것(도 4b)을 이오노머 스킨층(404)이 형성되는 일반적인 제조 과정(도 4a)과 대비하여 나타내는 개략도이다.
- [0102] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 MEA를 사용하여 직접메탄올 연료전지 성능을 측정한 것을 비교예들의 경우와 함께 나타낸 그래프이며, 도 6은 상기 MEA에 대한 임피던스 분석 결과를 나타낸 것이다.

**도면**

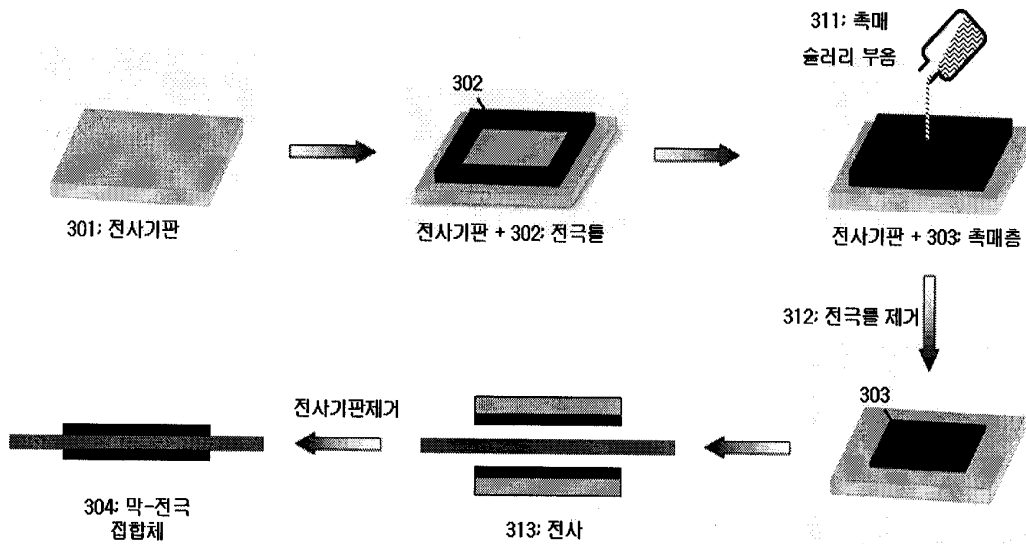
**도면1**



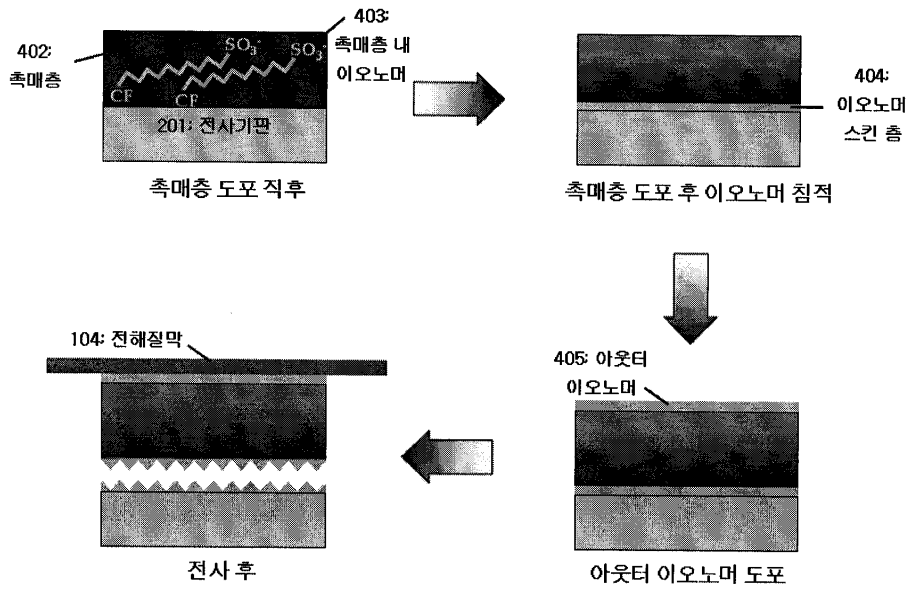
도면2



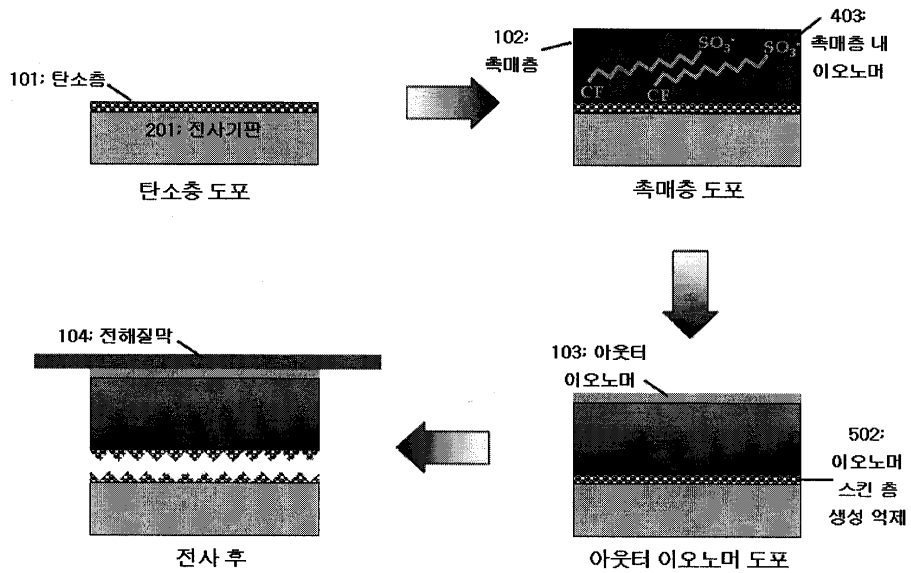
도면3



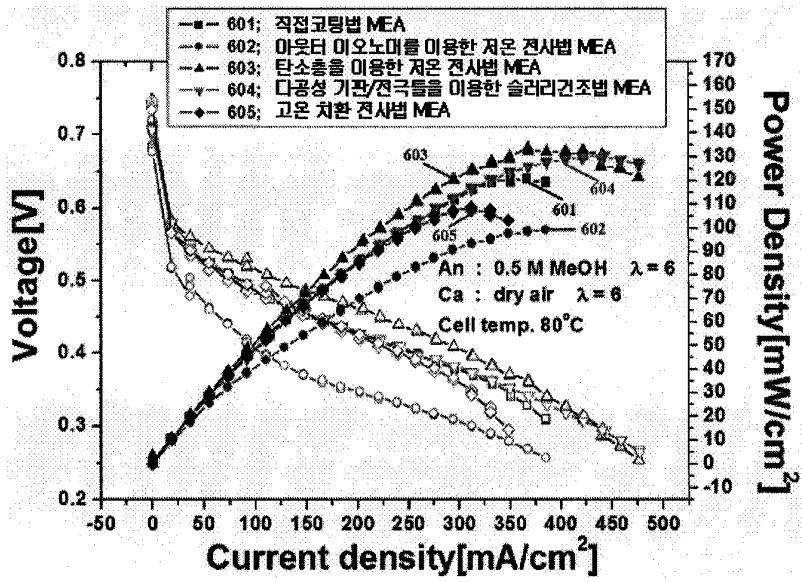
도면4a



도면4b



도면5



도면6

