(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 12 월 13 일 (13.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/169836 A2

(51) 국제특허분류:
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01) *B05D 1/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004558

(22) 국제출원일: 2012 년 6 월 8 일 (08.06.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0055459 2011 년 6 월 9 일 (09.06.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, 331-825 Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **최한신 (CHOI, Han Shin)** [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3 한국생산기술연구원, 331-825 Chungcheongnam-do (KR). **주혜숙 (JOO, Hye Sook)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 일원동 수서아파트 101 동 1513 호, 135-230 Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인명인 (MI PATENT & LAW FIRM)**; 서울특별시 강남구 역삼동 824-22 홍은빌딩 5 층, 135-080 Seoul (KR).

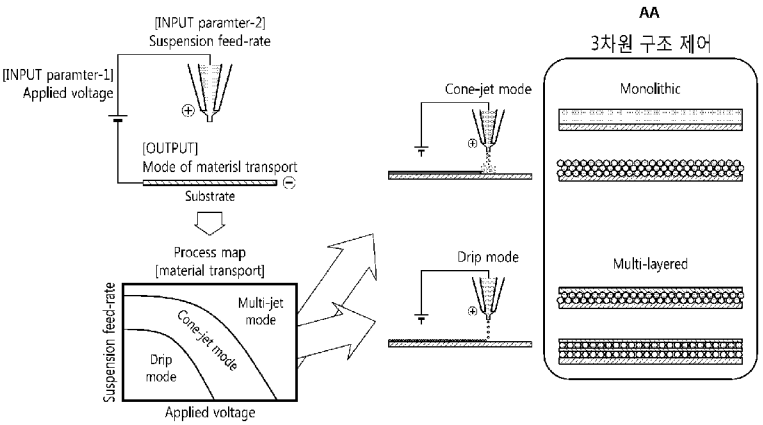
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: LAMINAR STRUCTURE AND A PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) **발명의 명칭** : 층 구조물 및 그 제조방법

[Fig. 2]



AA ... Three dimensional structure control

(57) **Abstract**: The present invention relates to a laminar structure which is used in a microporous layer, an electrode layer or the like of a membrane electrode assembly for a fuel cell, and also relates to a production method for same. The laminar structure is a laminar structure which is comprised in the membrane electrode assembly (MEA) of a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), and comprises an electrosprayed layer which is formed by the lamination of electrospraying ink, that has been charged by means of an electric field, through an electrospraying process in which the electrospraying ink is dispersed and sprayed as electrospraying liquid droplets, and, in the electrospraying process, the electrospraying substance transmission mode is set in accordance with the adjustment of electrospraying process variables. When the present invention is employed, an optimal substance transmission route is formed and three dimensional structure control is allowed through the electrospraying process and/or an inkjet printing process, and thus it is possible to simultaneously ensure economic advantages and durability when producing a laminated structure which is used in a microporous layer, an electrode layer or the like of a membrane electrode assembly for a fuel cell.

(57) **요약서**:

[다음 쪽 계속]

WO 2012/169836 A2

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 연료전지용 막-전극접합체의 미세다공성층, 전극층 등에 적용되는 층 구조물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 층 구조물은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물로서, 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 상기 정전분무용 잉크가 적층되어 형성되는 정전분무 층을 포함하고, 상기 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정한다. 본 발명에 의하면, 정전분무공정 및/또는 잉크젯프린팅공정을 통해, 최적의 물질전달 경로가 형성되고 3 차원적인 구조 제어가 가능하므로 연료전지용 막-전극접합체의 미세다공성층, 전극층 등에 적용되는 층 구조물의 제조에 있어서의 경제성 및 내구성이 동시에 확보될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 층 구조물 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 연료전지용 막-전극접합체의 미세다공성층, 전극층 등에 적용되는 층 구조물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 화석연료에 기반한 성장 중심의 고탄소사회는 향후 저탄소사회를 거쳐 지속적인 성장이 가능한 수소사회로 전환될 것이다. 이러한 수소사회로의 전환에 있어 수소의 활용분야의 기술로 분류되는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 이미 상당기간 연구개발을 통해서 산업화의 가능성이 검증되어 왔다. 고분자 전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도 및 출력밀도가 크고 부피와 무게가 작으며 충전시간이 짧아, 수송기기 분야에서의 상용화 등을 목표로 세계적으로 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

[3] 이러한 상용화를 위해서는 무엇보다도 고분자 전해질 연료전지 자체의 경제성과 내구성이 확보될 필요가 있다. 현재 고분자 전해질 연료전지는 비용적 측면에서 막-전극 접합체(MEA, Membrane Electrode Assembly)가 전체의 45% 수준을 차지하고, 막-전극 접합체 내에서는 백금(Pt)을 사용하는 전극소재가 2/3를 차지한다. 다시 말해서, 전체 비용의 30% 수준을 백금전극이 차지하고 있다.

[4] 그런데 2020년경에는 자동차 분야에서 고분자 전해질 연료전지 자동차가 본격적인 성장기에 진입할 것으로 예상되며, 이러한 고분자 전해질 연료전지는 기존의 내연기관에 대비하여 백금의 사용량이 25배 이상 높아 자동차 대당 사용량이 큰 폭으로 상승할 것으로 예상된다. 게다가 백금을 포함한 백금족 원소는 남아공이 세계 보유량의 88.%를 점유하고 있어, 자원의 지역적 편재성이 매우 높으며 수급의 불안정성이 항상 존재한다.

[5] 즉, 향후의 백금 가격은 지속적으로 증가할 수밖에 없을 것으로 예상되며, 타 소재의 비용을 혁신적으로 절감한다 하더라도 백금가격증가에 따라 고분자 전해질 연료전지 가격의 감소 효과는 크지 않을 것으로 판단된다. 이에 따라 막-전극 접합체에 있어서의 백금 사용량 저감기술 분야는 고분자 전해질 연료전지에 있어서 핵심기술 분야라 할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점들을 해결하기 위해 창출된 것으로서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 연료전지의 내구성과 경제성의 확보를 동시에 해결할 수 있도록 제조되는 층 구조물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 한 실시예에 따른 층 구조물은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물로서, 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 상기 정전분무용 잉크가 적층되어 형성되는 정전분무 층을 포함하고, 상기 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정한다.

[8] 상기 정전분무공정변수는 상기 정전분무용 잉크를 공급하는 속도와 상기 전기장을 형성하는 전압의 세기일 수 있다.

[9] 상기 정전분무물질 전달모드는 상기 정전분무 층이 도트형 패턴으로 형성되는 드롭모드(drop mode), 그리고 상기 정전분무 층의 두께와 상기 정전분무 층에 형성되는 기공의 구조를 제어하는 제팅모드(jetting mode)를 포함하며, 상기 제팅모드는 상기 드롭모드보다 상기 정전분무용 잉크를 공급하는 속도가 크거나 상기 전압의 세기가 클 때 설정되는 모드일 수 있다.

[10] 본 발명의 한 실시예에 따른 층 구조물은 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 더 포함하고, 상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정할 수 있다.

[11] 상기 잉크젯공정변수는 상기 잉크젯노즐의 크기와 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기일 수 있다.

[12] 상기 잉크젯물질 전달모드는 상기 잉크젯용 잉크가 잉크젯용 액적으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 도트형 패턴으로 형성되는 도트모드, 그리고 상기 잉크젯용 잉크가 연속으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 라인형 패턴으로 형성되는 연속모드를 포함하며, 상기 연속모드는 상기 도트모드보다 상기 잉크젯노즐의 크기가 크거나 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기가 짧을 때 설정되는 모드일 수 있다.

[13] 상기 정전분무 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)일 수 있다.

[14] 상기 미세다공성층은 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비될 수 있다.

[15] 상기 정전분무 층은 하나 이상 형성되고, 상기 하나 이상의 정전분무 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다.

[16] 상기 정전분무 층과 상기 잉크젯 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)일 수 있다.

[17] 상기 미세다공성층은 상기 정전분무물질 전달모드, 그리고 상기 잉크젯물질 전달모드 중 하나 이상의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비될 수 있다.

[18] 상기 정전분무 층은 하나 이상 형성되고, 상기 잉크젯 층은 하나 이상 형성되며, 상기 하나 이상의 정전분무 층과 상기 하나 이상의 잉크젯 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다.

[19] 한편, 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 층 구조물은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물로서, 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 포함하고, 상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정한다.

[20] 상기 잉크젯공정변수는 상기 잉크젯노즐의 크기와 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기일 수 있다.

[21] 상기 잉크젯물질 전달모드는 상기 잉크젯용 잉크가 잉크젯용 액적으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 도트형 패턴으로 형성되는 도트모드, 그리고 상기 잉크젯용 잉크가 연속으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 라인형 패턴으로 형성되는 연속모드를 포함하며, 상기 연속모드는 상기 도트모드보다 상기 잉크젯노즐의 크기가 크거나 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기가 짧을 때 설정되는 모드일 수 있다.

[22] 상기 잉크젯 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)일 수 있다.

[23] 상기 미세다공성층은 상기 잉크젯물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비될 수 있다.

[24] 상기 잉크젯 층은 하나 이상 형성되고, 상기 하나 이상의 잉크젯 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다.

[25] 한편, 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 한 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물을 제조하는 층 구조물 제조방법으로서, 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 상기 정전분무용 잉크를 적층하여 정전분무 층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정한다.

[26] 본 발명의 한 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크를 적층하여 잉크젯 층을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정할 수 있다.

[27] 상기 정전분무 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고, 상기 정전분무 층을 형성하는 단계는 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[28] 상기 정전분무 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 상기 정전분무 층을 하나 이상 형성할 수 있다.

[29] 상기 정전분무 층과 상기 잉크젯 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고, 상기 정전분무 층을 형성하는 단계 및 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 각각 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[30] 상기 정전분무 층을 형성하는 단계 및 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 상기 정전분무 층과 상기 잉크젯 층을 하나 이상 형성할 수 있다.

[31] 한편, 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물을 제조하는 층 구조물 제조방법으로서, 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정한다.

[32] 상기 잉크젯 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고, 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[33] 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 상기 잉크젯 층을 하나 이상 형성할 수 있다.

발명의 효과

[34] 본 발명에 의하면, 정전분무공정 및/또는 잉크젯프린팅공정을 통해, 최적의 물질전달 경로가 형성되고 3차원적인 구조 제어가 가능하므로 연료전지용 막-전극접합체의 미세다공성층, 전극층 등에 적용되는 층 구조물의 제조에 있어서의 경제성 및 내구성이 동시에 확보될 수 있다.

[35] 또한, 상술한 최적의 물질전달 경로와 3차원적인 구조 제어를 통해, 백금과 같은 촉매의 함량제어가 매우 용이해지며, 촉매의 전기화학반응표면적을 최대화하며 촉매의 안정성을 높일 수 있다.

[36] 또한, 정전분무공정 및/또는 잉크젯프린팅공정을 다양하게 조합하여 롤투롤 방식이나 배치 공정에 적용함으로써, 성능의 균질성이 보장되는 양산기술로 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 정전분무를 위한 기구를 개략적으로 나타낸 개념도이다.

[38] 도 2는 정전분무공정을 통해 본 발명의 다양한 실시예에 따른 층 구조물이

형성되는 과정을 설명하기 위한 개념도이다.

[39] 도 3은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 층 구조물 중 정전분무공정을 통한 촉매전극층이 형성된 상태를 설명하기 위한 개략적인 단면도이다.

[40] 도 4는 잉크젯프린팅 방식을 설명하기 위한 개념도이다.

[41] 도 5는 잉크젯프린팅공정을 통해 백금촉매가 경사구조로 형성되는 촉매전극층을 설명하기 위한 개념도이다.

[42] 도 6은 롤투롤 방식에 따른 층 구조물 제조방법을 나타낸 개념도이다.

[43] 도 7은 촉매전극용 잉크의 나피온 함량에 따른 I-V 거동을 나타내는 그래프이다.

[44] 도 8은 물질전달모드를 변화하여 가스확산층 표면에 직접 형성된 촉매전극의 미세조직을 나타낸다.

[45] 도 9는 물질전달모드를 변화하여 가스확산층 표면에 직접 형성된 촉매전극의 I-V 거동을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 이하에서 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조로 상세히 설명한다.

[47] 본 발명의 실시예에 따른 층 구조물은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물에 관한 것이다.

[48] 고분자 전해질 연료전지용 막-전극 접합체의 제조공정과 관련하여, (1) 촉매의 전기화학반응표면적을 최대화하고 촉매의 함량제어를 용이하게 하며 촉매의 안정성을 높일 수 있는 고기능성 촉매전극층을 제조할 수 있는 공정기술, (2) 최적의 물질전달경로를 자유로이 설정할 수 있는 구조제어 공정기술, (3) 미세조직과 성능에 대한 균질성이 확보되고 양산 가능하여 경제적이고 신뢰성이 높은 생산기술의 확보가 요구되고 있다.

[49] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 층 구조물은 3차원적으로 제어되는 최적의 물질전달경로를 통해 고기능성 촉매전극층, 또는 균질한 미세조직을 갖는 미세다공성층으로 안정적이고 경제적으로 양산될 수 있는 층 구조물에 관한 것이다. 이를테면 층 구조물은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)이나 고분자 전해질 막의 양 측면에 구비되는 촉매전극층일 수 있다.

[50] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 층 구조물은 막-전극접합체를 생산하는 요소기술에 따라서, 정전분무공정 기술의 적용을 받은 정전분무 층을 포함하는 층 구조물(제1 실시예)과, 잉크젯프린팅 기술의 적용을 받은 잉크젯 층을 포함하는 층 구조물(제2 실시예)로 나뉠 수 있다.

[51] 그리고 이러한 정전분무 층과 잉크젯 층은 층 구조물에 각각 독립적으로 적용될 수도 있지만, 함께 조합함(제3 실시예)함으로써 막-전극접합체의 생산성과 크기에 대한 요구를 보다 만족시킬 수 있다. 이를테면 본 발명의 실시예에 따른 층 구조물은 다양한 순서로 섞여 적층된 하나 이상의 정전분무

층과 하나 이상의 잉크젯 층을 포함할 수 있다.

[52]

[53] <제1 실시예: 정전분무 층>

[54] 우선, 본 발명의 제1 실시예에 따른 층 구조물(이하 '제1 층 구조물'이라 함)에 관하여 살핀다. 제1 층 구조물은 정전분무 층을 포함하는 층 구조물에 관한 것으로, 이러한 정전분무 층은 미세다공성층(MPL), 촉매전극층 등에 적용될 수 있으며, 이러한 적용예를 함께 살핀다.

[55] 도 1은 정전분무를 위한 기구를 개략적으로 나타낸 개념도이고, 도 2는 정전분무공정을 통해 본 발명의 다양한 실시예에 따른 층 구조물이 형성되는 과정을 설명하기 위한 개념도이다.

[56] 제1 층 구조물은 정전분무공정을 통해 형성되는 정전분무 층을 포함한다.

[57] 정전분무공정을 위한 정전분무기술은 대전된 액상 매질과 전기장 간의 상호작용을 분무에 이용한다는 측면에서 기체압력을 이용한 일반적인 분무기술과 차이가 있다. 도 1을 참조하면, 외부 전기장에 의해 액상은 극성을 가지게 되며 전기장에 의해 액상유동이 발생한다. 이러한 액상유동은 정전분무노즐(또는 emitter)의 기하학적 형상과 유동특성의 영향을 받고, 액상유동특성(Rayleigh instability)에 따라 미세한 액적(액상입자)으로 분산되는 특징을 나타낸다. 일반적으로 단위액적은 비행과정에서 용매가 휘발됨에 따라 그 부피가 감소되고, 그 결과 단위액적 내부의 전하밀도가 증가하게 되어 2차적인 액상분리가 유발될 수 있다.

[58] 즉, 정전분무공정을 통하면 이러한 액적의 크기를 수십 nm~수십 um 크기까지 자유롭게 제어할 수 있고 형성되는 액적의 크기 분포가 매우 균일해질 수 있는 장점이 있다. 또한, 액상의 대전특성은 공정과정에서 상호간의 반발력을 유지하므로 입자분산에 유리하다. 그리고 전기장 내측에서 대전입자의 비행거동 제어가 가능하므로, 종래의 기계적 방식과 비교하였을 때 적층효율(deposition efficiency)이 높아 본 발명과 같이 고가의 원소재를 사용하는 경우 공정중의 손실을 저감할 수 있다는 측면에서 공정의 효율성을 높일 수 있다.

[59] 이러한 정전분무기술을 이용한 정전분무공정을 통해 정전분무 층이 형성됨으로써 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 제1 층 구조물이 구비될 수 있다.

[60] 즉, 제1 층 구조물은 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 정전분무용 잉크가 적층되어 형성되는 정전분무 층을 포함한다. 이처럼 전하를 가지는 액상을 활용하는 정전분무공정을 통해, 정전분무 층은 촉매전극층을 형성하기 위해 포함되는 백금함량을 3차원적으로 제어하여 촉매전극층으로 형성될 수도 있고, 미세조직을 3차원적으로 제어하여 미세다공성층으로 형성될 수도 있다.

[61] 또한, 상술한 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질

전달모드를 설정할 수 있다.

[62] 여기서 도 2의 좌측 상단의 개념도와 좌측 하단의 그래프를 참조하면, 정전분무공정변수는 정전분무용 잉크를 공급하는 속도(feed-rate)와 전기장을 형성하는 전압(applied voltage)의 세기일 수 있다.

[63] 또한 도 2의 좌측 하단의 그래프와 중앙에 위치한 개념도를 참조하면, 정전분무물질 전달모드는 정전분무 층이 도트형 패턴으로 형성되는 드롭모드(drop mode or drip mode), 그리고 정전분무 층의 두께와 정전분무 층에 형성되는 기공의 구조를 제어하는 제팅모드(jetting mode or cone-jet mode)를 포함할 수 있다.

[64] 즉, 잉크의 주입속도와 전압 세기에 따라 싱글 노즐이나 멀티 노즐을 통해 분사되는 물질의 물질전달 모드를 드롭모드, 제팅모드 등으로 구분할 수 있다. 드롭모드는 정전분무용 잉크를 제팅모드에 비해 상대적으로 큰 액적으로 드롭(도 2의 중앙 하단의 Drip mode 개념도 참조)하는 모드일 수 있고, 제팅모드는 전압 세기 및/또는 공급 속도를 강하게 하여 정전분무용 잉크를 작은 액적으로 분산시켜 분무(도 2의 중앙 상단의 Cone-jet mode 개념도 참조)하는 모드일 수 있다.

[65] 도 2의 좌측 하단의 그래프를 참고하면, 드롭모드는 전반적으로 정전분무용 잉크를 공급하는 속도가 작거나 전압의 세기가 작을 때 설정되는 모드이고, 제팅모드는 전반적으로 드롭모드보다 정전분무용 잉크를 공급하는 속도가 크거나 전압의 세기가 클 때 설정되는 모드일 수 있다. 다만, 이는 양 모드가 설정될 수 있는 전반적인 경향을 개략적으로 설명한 것으로, 반드시 이러한 설명에 따라 정전분무물질 전달모드가 설정되지는 않는다. 예시적으로, 도 2의 좌측 하단의 그래프를 참조하면, 전압의 세기가 다소 작더라도 정전분무용 잉크를 공급하는 속도가 크면 제팅모드로 설정될 수도 있으며, 정전분무용 잉크를 공급하는 속도가 다소 작더라도 전압의 세기가 크면 이 또한 제팅모드로 설정될 수도 있다.

[66] 또한, 드롭모드는 정전분무용 액적의 크기, 정전분무용 액적의 토출 속도, 그리고 정전분무용 액적을 분무하는 정전분무노즐의 이동속도를 조정하는 모드일 수 있다. 이러한 드롭모드를 통해 정전분무공정이 진행됨으로써, 상술한 변수들의 조정에 따라 다양한 도트형 패턴이 형성될 수 있으며, 이를 통해 정전분무 층이 형성될 수 있다.

[67] 그리고 제팅모드는 정전분무용 액적의 출력, 정전분무용 액적의 토출 속도, 정전분무용 액적의 점도 및 조성, 그리고 정전분무노즐의 이동속도 및 이동경로를 조정하는 모드일 수 있다. 여기서, 정전분무노즐의 이동경로는 반복되는 경로를 포함할 수 있다. 이러한 제팅모드를 통해 정전분무공정이 진행됨으로써, 반복되는 경로의 반복횟수 등의 조정 등을 통해 다양한 두께로 정전분무 층이 형성될 수 있고, 상술한 변수들의 조정에 따라 형성되는 정전분무 층의 기공의 구조를 제어할 수 있다.

[68] 또한, 제1 층 구조물은 드롭모드를 통해 형성된 하나 이상의 정전분무 층을 포함할 수 있고, 제팅모드를 통해 형성된 하나 이상의 정전분무 층을 포함할 수도 있으며, 드롭모드를 통해 형성된 하나 이상의 정전분무 층과 제팅모드를 통해 형성된 하나 이상의 정전분무 층을 모두 포함할 수도 있다. 즉, 제1 층 구조물은 드롭모드 또는 제팅모드에 따라 형성된 다수의 정전분무 층을 다양한 순서로 적층하여 원하는 구조로 형성될 수 있다.

[69] 그리고 제1 층 구조물은 정전분무 층을 하나 이상 포함할 수 있다. 또한, 이러한 하나 이상의 정전분무 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다. 또한, 이러한 제1 층 구조물을 형성하는 롤투롤 방식 또는 배치 공정은 정전분무노즐이 멀티노즐의 형태로 하나의 배열을 형성하고 각 배열이 다단구조의 배열을 가지는 것을 기술적 특징으로 할 수 있다.

[70]

[71] <제1-1 실시예: 미세다공성층>

[72] 상술한 바와 같은 정전분무공정을 통해 형성되는 정전분무 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)에 적용될 수 있다. 즉, 앞서 살핀 정전분무 층에 대한 기술적 사항은 미세다공성층에도 공통적으로 적용될 수 있다. 이러한 미세다공성층은 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비될 수 있다.

[73] 도 2의 우측 상단의 개념도를 참조하면, 미세다공성층은 단상조직구조(Monolithic)로 형성될 수 있다. 이를테면 정전분무물질 전달모드가 제팅모드인 경우 미세다공성층은 도 2의 우측 상단의 단상조직구조의 첫 번째 그림과 같이 작은 액적이 동일한 경로에 반복되어 적층되는 방식으로 형성될 수 있고, 정전분무물질 전달모드가 드롭모드인 경우 미세다공성층은 도 2의 단상조직구조의 두 번째 그림과 같이 도트형상의 패턴이 적층되는 방식으로 형성될 수 있다.

[74] 또한, 도 2의 우측 하단의 개념도를 참조하면, 미세다공성층은 기공이 다양한 경사를 이루며 형성되는 다층구조(Multi-layered)로 형성될 수 있다. 이를테면 도 2의 다층구조의 첫 번째 그림과 같이 드롭모드로 수회 적층이 이루어진 후 제팅모드로 적층이 이루어질 수 있다. 또는 도 2의 다층구조의 두 번째 그림과 같이 드롭모드와 제팅모드가 반복되며 적층이 이루어질 수도 있다. 이러한 모드의 조합을 통해 원하는 경사구조를 구비하는 미세다공성층이 형성될 수 있다.

[75]

[76] <제1-2 실시예: 촉매전극층>

[77] 또한, 상술한 바와 같은 정전분무공정을 통해 형성되는 정전분무 층은 촉매전극층에 적용될 수 있다. 즉, 앞서 살핀 정전분무 층에 대한 기술적 사항은 촉매전극층에도 공통적으로 적용될 수 있다. 이때, 정전분무공정에 사용되는 정전분무용 잉크는 촉매물질과 이온전도성 폴리머가 용매와 함께 잉크화되어

형성될 수 있다. 또한, 촉매물질은 백금촉매(Pt)를 포함할 수 있다.

[78] 도 3은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 층 구조물 중 정전분무공정을 통한 촉매전극층이 형성된 상태를 설명하기 위한 개략적인 단면도이다.

[79] 도 3의 좌측 단면도를 참조하면, 촉매전극층은 코팅 등을 통해 백금촉매가 균질하게 분포되는 균질층(Monolithic electrode layer)을 포함할 수 있다.

[80] 또한 도 3의 우측 단면도를 참조하면, 촉매전극층은 백금촉매가 경사구조로 형성되는 경사층(Graded electrode layer)을 포함할 수 있다.

[81] 여기서, 경사구조라 함은 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량이 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 촉매전극층이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다.

[82] 또는, 이러한 경사구조는 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량은 조절되지 않고 동일하나, 촉매전극층의 두께 방향을 따라 정전분무용 잉크에 대한 촉매물질의 질량비가 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 정전분무용 액적이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다.

[83] 즉, 촉매전극층을 형성하는 경사구조는 촉매물질 내의 백금촉매의 함량을 조절하여 다층구조로 분무함으로써 조성되는 경사구조와, 동일한 백금촉매의 함량을 가지는 촉매물질의 질량비를 조정함으로써 조성되는 경사구조가 있을 수 있다.

[84] 또한, 이러한 촉매전극층은 CCG(Catalyst Coated on GDL) 방법 또는 CCM(Catalyst Coated on Membrane) 방법을 통해 가스확산층, 미세다공성층, 또는 고분자 전해질 막의 표면에 형성될 수 있다.

[85]

[86] <제2 실시예: 잉크젯 층>

[87] 다음으로, 본 발명의 제2 실시예에 따른 층 구조물(이하 '제2 층 구조물'이라 함)에 관하여 살핀다. 제2 층 구조물은 잉크젯 층을 포함하는 층 구조물에 관한 것으로, 이러한 잉크젯 층도 앞서 살핀 정전분무 층과 같이 미세다공성층(MPL), 촉매전극층 등에 적용될 수 있으며, 이러한 적용예를 함께 살핀다. 다만, 앞서 설명한 기술적 사항 또는 구성과 동일하거나 유사한 기술적 사항 또는 구성에 대한 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.

[88] 도 4는 잉크젯프린팅 방식을 설명하기 위한 개념도이고, 도 5는 잉크젯프린팅공정을 통해 백금촉매가 경사구조로 형성되는 촉매전극층을 설명하기 위한 개념도이다.

[89] 제2 층 구조물은 잉크젯프린팅공정을 통해 형성되는 잉크젯 층을 포함한다.

[90] 앞서 살핀 정전분무기술은 적층 시 주로 면 적층을 이루는 반면, 잉크젯프린팅공정을 위한 잉크젯프린팅기술은 도 4를 참조하면, 점 적층이 원활하다는 측면에서 기술의 원천성이 있다. 즉, 잉크젯프린팅기술에 의하면 원하는 곳에 점 적층을 진행하여 2차원, 또는 3차원 형태의 구조를 형성할 수 있다. 잉크젯용 잉크의 토출은 잉크젯헤드의 구동원리에 따라서 달라질 수

있으나, 크게 열을 이용하는 방식과 압력을 이용하는 방식으로 구분될 수 있다. 잉크젯프린팅공정도 막-전극접합체에 포함되는 제2 층 구조물을 형성하는데 적용하는 경우 정전분무공정과 마찬가지로, 백금과 같은 고가의 원소재를 이용하는 분야에서 물질의 손실을 최소화할 수 있다는 점에서 기술적 실효성이 높고, 연속공정이 가능하다는 측면에서 생산성을 높일 수 있다.

[91] 이러한 잉크젯프린팅기술을 이용한 잉크젯프린팅공정을 통해 잉크젯 층이 형성됨으로써 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 제2 층 구조물이 구비될 수 있다.

[92] 즉, 제2 층 구조물은 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 포함한다. 또한, 상술한 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정할 수 있다. 참고로, 잉크젯프린팅공정에는 열 토출방식과 피에조 방식이 적용될 수 있다.

[93] 여기서, 잉크젯공정변수는 잉크젯노즐의 크기와 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기일 수 있다. 또한 도 5를 참조하면, 잉크젯물질 전달모드는 잉크젯용 잉크가 잉크젯용 액적으로 토출되어 잉크젯 층이 도트형 패턴으로 형성되는 도트모드(Dot mode deposition, 도 5의 좌측 하단 개념도 참조), 그리고 잉크젯용 잉크가 연속으로 토출되어 잉크젯 층이 라인형 패턴으로 형성되는 연속모드(Line mode deposition, 도 5의 우측 하단 개념도 참조)를 포함할 수 있다. 이러한 도트모드와 연속모드는 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯노즐의 크기와 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기를 조절함으로써 제어될 수 있다.

[94] 즉, 잉크젯노즐의 크기와 잉크젯용 잉크의 토출 주기에 따라 싱글 노즐이나 멀티 노즐을 통해 분사되는 물질의 물질전달 모드를 도트모드, 연속모드 등으로 구분할 수 있다. 도트모드는 잉크젯용 잉크를 연속모드에 비해 상대적으로 느린 토출 주기로 드롭(도 5의 좌측 하단의 Dot mode deposition 개념도 참조)하는 모드일 수 있고, 연속모드는 토출 주기를 짧게 하거나 노즐 크기를 크게 하여 잉크젯용 잉크를 빠른 주기로 드롭(도 5의 우측 하단의 Line mode deposition 개념도 참조)하는 모드일 수 있다.

[95] 전반적으로, 도트모드는 잉크젯노즐의 크기가 작거나 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기가 길 때 설정되는 모드일 수 있고, 연속모드는 도트모드보다 잉크젯노즐의 크기가 크거나 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기가 짧을 때 설정되는 모드일 수 있다. 다만, 이는 양 모드가 설정될 수 있는 전반적인 경향을 개략적으로 설명한 것으로, 반드시 이러한 설명에 따라 잉크젯물질 전달모드가 설정되지는 않는다. 예시적으로, 잉크젯노즐의 크기가 작더라도 잉크젯용 잉크의 토출 주기가 짧으면 연속모드로 설정될 수도 있다.

[96] 또한, 도트모드는 잉크젯용 액적의 크기, 잉크젯용 액적의 토출 속도, 그리고 잉크젯용 액적을 분무하는 잉크젯노즐의 이동속도를 조정하는 모드일 수 있다. 이러한 도트모드를 통해 잉크젯프린팅공정이 진행됨으로써, 상술한 변수들의

조정에 따라 다양한 도트형 패턴이 형성될 수 있으며, 이를 통해 잉크젯 층이 형성될 수 있다. 또한, 도 5의 하측의 개념도를 참조하면, 상술한 변수들의 조정에 따라 형성되는 잉크젯 층의 기공의 구조가 제어될 수 있다.

[97] 그리고 연속모드는 잉크젯용 잉크의 토출 속도, 잉크젯용 잉크의 점도 및 조성, 그리고 잉크젯노즐의 이동속도 및 이동경로를 선형 조직으로 조정하는 모드일 수 있다. 여기서, 잉크젯노즐의 이동경로는 반복되는 경로를 포함할 수 있다. 이러한 연속모드를 통해 잉크젯프린팅공정이 진행됨으로써, 반복되는 경로의 반복횟수 등의 조정 등을 통해 다양한 두께로 잉크젯 층이 형성될 수 있고, 도 5의 하측의 개념도를 참조하면, 상술한 변수들의 조정에 따라 형성되는 잉크젯 층의 기공의 구조를 제어할 수 있다.

[98] 또한, 제2 층 구조물은 도트모드를 통해 형성된 하나 이상의 잉크젯 층을 포함할 수 있고, 연속모드를 통해 형성된 하나 이상의 잉크젯 층을 포함할 수도 있으며, 도트모드를 통해 형성된 하나 이상의 잉크젯 층과 연속모드를 통해 형성된 하나 이상의 잉크젯 층을 모두 포함할 수도 있다. 즉, 제2 층 구조물은 도트모드 또는 연속모드에 따라 형성된 다수의 잉크젯 층을 다양한 순서로 적층하여 원하는 구조로 형성될 수 있다.

[99]

[100] <제2-1 실시예: 미세다공성층>

[101] 상술한 바와 같은 잉크젯프린팅공정을 통해 형성되는 잉크젯 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)에 적용될 수 있다. 즉, 앞서 살핀 잉크젯 층에 대한 기술적 사항은 미세다공성층에도 공통적으로 적용될 수 있다. 이러한 미세다공성층은 잉크젯물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비될 수 있다.

[102] 도면에는 도시되지 않았으나, 미세다공성층은 단상조직구조로 형성될 수 있다. 이를테면 잉크젯물질 전달모드가 연속모드인 경우 잉크젯용 잉크가 연속으로 토출되어 잉크젯 층이 라인형 패턴으로 형성되면서 미세다공성층은 단상조직구조가 될 수 있다. 또한, 잉크젯물질 전달모드가 도트모드인 경우 잉크젯용 잉크가 잉크젯용 액적으로 토출되어 도트형상의 패턴이 적층되면서 미세다공성층은 단상조직구조가 될 수 있다.

[103] 또한, 미세다공성층은 기공이 다양한 경사를 이루며 형성되는 다층의 경사구조로 형성될 수 있다. 이를테면 도트모드로 수회 적층이 이루어진 후 연속모드로 적층이 이루어질 수 있다. 또는 도트모드와 연속모드가 반복되며 적층이 이루어질 수도 있다. 이러한 모드의 조합을 통해 원하는 경사구조를 구비하는 미세다공성층이 형성될 수 있다.

[104]

[105] <제2-2 실시예: 촉매전극층>

[106] 또한, 상술한 바와 같은 잉크젯프린팅공정을 통해 형성되는 잉크젯 층은 촉매전극층에 적용될 수 있다. 즉, 앞서 살핀 잉크젯 층에 대한 기술적 사항은

촉매전극층에도 공통적으로 적용될 수 있다. 이때, 잉크젯프린팅공정에 사용되는 잉크젯용 잉크는 촉매물질과 이온전도성 폴리머가 용매와 함께 잉크화되어 형성될 수 있다. 또한, 촉매물질은 백금촉매(Pt)를 포함할 수 있다.

[107] 도면에는 도시되지 않았으나, 촉매전극층은 코팅 등을 통해 백금촉매가 균질하게 분포되는 균질층(Monolithic electrode layer)을 포함할 수 있다.

[108] 또한 도 5를 참조하면, 촉매전극층은 백금촉매가 경사구조로 형성되는 경사층(Graded electrode layer)을 포함할 수 있다.

[109] 여기서, 경사구조라 함은 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량이 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 촉매전극층이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다. 예시적으로 도 5의 상측의 개념도를 참조하면, Pt/C의 함량이 높은 층, Pt/C의 함량이 중간인 층, 그리고 Pt/C의 함량이 낮은 층 순서의 함량 경사를 갖는 다층구조로 촉매전극층이 형성되고 있다.

[110] 또는, 이러한 경사구조는 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량은 조절하지 않고 동일하나, 촉매전극층의 두께 방향을 따라 정전분무용 잉크에 대한 촉매물질의 질량비가 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 정전분무용 액적이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다.

[111] 도 5의 하측의 개념도를 참조하면, 정전분무용 잉크 전체에 대해 백금촉매의 함량이 낮은 층(Low-Pt layer)과 정전분무용 잉크 전체에 대해 백금촉매의 함량이 높은 층(High-Pt layer)이 순서대로 적층되어 촉매전극층이 형성되고 있다. 정전분무용 잉크 전체에 대한 백금촉매의 함량은 앞서 살핀 바와 같이, 백금촉매 자체의 함량을 조정하는 방법이 있을 수 있고, 백금촉매 자체의 함량은 동일하게 유지하면서 이러한 백금촉매를 포함하는 촉매물질의 정전분무용 잉크에 대한 질량비를 조정하는 방법이 있을 수 있다.

[112] 즉, 촉매전극층을 형성하는 경사구조는 촉매물질 내의 백금촉매의 함량을 조절하여 다층구조로 분무함으로써 조성되는 경사구조와, 동일한 백금촉매의 함량을 가지는 촉매물질의 질량비를 조정함으로써 조성되는 경사구조가 있을 수 있다.

[113] 또한, 이러한 촉매전극층은 CCG(Catalyst Coated on GDL) 방법 또는 CCM(Catalyst Coated on Membrane) 방법을 통해 가스확산층, 미세다공성층, 또는 고분자 전해질 막의 표면에 형성될 수 있다.

[114] 그리고 제2 층 구조물은 잉크젯 층을 하나 이상 포함할 수 있다. 또한, 이러한 하나 이상의 잉크젯 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다. 또한, 이러한 제2 층 구조물을 형성하는 롤투롤 방식 또는 배치 공정은 잉크젯노즐이 멀티노즐의 형태로 하나의 배열을 형성하고 각 배열이 다단구조의 배열을 가지는 것을 기술적 특징으로 할 수 있다.

[115]

[116] <제3 실시예: 정전분무 층과 잉크젯 층>

[117] 다음으로, 본 발명의 제3 실시예에 따른 층 구조물(이하 '제3 층 구조물'이라

함)에 관하여 살핀다. 제3 층 구조물은 정전분무 층과 잉크젯 층을 포함하는 층 구조물에 관한 것으로, 제3 층 구조물 또한 미세다공성층(MPL), 촉매전극층 등에 적용될 수 있다. 다만, 앞서 설명한 기술적 사항 또는 구성과 동일하거나 유사한 기술적 사항 또는 구성에 대한 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.

[118] 제3 층 구조물은 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 정전분무용 잉크가 적층되어 형성되는 정전분무 층, 그리고 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 포함할 수 있다.

[119] 또한, 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정할 수 있고, 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정할 수 있다.

[120] 그리고 정전분무 층과 잉크젯 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)일 수 있다. 미세다공성층은 정전분무물질 전달모드, 그리고 잉크젯물질 전달모드 중 하나 이상의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비될 수 있다. 즉, 정전분무 층은 정전분무물질 전달모드의 조정을 통해 단상조직구조 또는 경사구조로 구비될 수 있고, 잉크젯 층은 잉크젯물질 전달모드의 조정을 통해 단상조직구조 또는 경사구조로 구비될 수 있으며, 이렇게 구비된 정전분무 층과 잉크젯 층이 조합되어 제3 층 구조물이 형성될 수 있다.

[121] 또한, 정전분무 층과 잉크젯 층은 촉매전극층일 수 있다. 정전분무용 잉크와 잉크젯용 잉크는 촉매물질과 이온전도성 폴리머가 용매와 함께 잉크화되어 형성될 수 있다. 여기서, 촉매물질은 백금촉매(Pt)를 포함할 수 있다. 촉매전극층은 백금촉매가 균질하게 분포되는 균질층을 포함하거나, 백금촉매가 경사구조로 형성되는 경사층을 포함할 수 있다.

[122] 이때, 경사구조는 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량이 조정되도록, 정전분무용 잉크를 분무하거나 잉크젯용 잉크를 토출하여, 촉매전극층이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다. 즉, 정전분무 층은 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량이 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 형성시키고, 잉크젯 층은 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량이 조정되도록 잉크젯용 잉크를 토출하여 형성시킬 수 있다. 이렇게 형성된 정전분무 층과 잉크젯 층의 조합을 통해 촉매전극층의 경사구조가 조성될 수 있다.

[123] 또는 경사구조는 정전분무 층에 있어서는 촉매물질에는 백금촉매를 동일한 함량으로 포함되게 하면서 촉매전극층의 두께 방향을 따라 정전분무용 잉크에 대한 촉매물질의 질량비가 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 정전분무용 액적이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다. 또한, 잉크젯 층에 있어서

경사구조는 촉매전극층의 두께 방향을 따라 잉크젯용 잉크에 대한 촉매물질의 질량비가 조정되도록 잉크젯용 잉크를 토출하여 잉크젯용 액적이 다층으로 적층되게 하는 구조일 수 있다.

[124] 그리고 이러한 촉매전극층은 CCG 방법 또는 CCM 방법을 통해 가스확산층, 미세다공성층, 또는 고분자 전해질 막의 표면에 형성될 수 있다.

[125] 제3 층 구조물은 하나 이상의 정전분무 층, 그리고 하나 이상의 잉크젯 층을 포함할 수 있다. 즉, 제3 층 구조물은 원하는 개수의 정전분무 층과 원하는 개수의 잉크젯 층을 원하는 순서대로 적층함으로써 형성될 수 있다. 또한, 하나 이상의 정전분무 층과 하나 이상의 잉크젯 층은 각각 다른 구조로 형성될 수 있다. 여기서, 다른 구조라 함은 단상조직구조와 경사구조로 구분되는 것은 물론이고, 단상조직구조 중에서도 촉매물질의 함량이 다른 경우, 경사구조 중에서도 촉매물질의 함량 구배가 다른 경우 등의 다양한 예를 모두 포함할 수 있다.

[126] 도 6은 롤투롤 방식에 따른 층 구조물 제조방법을 나타낸 개념도이다.

[127] 도 6을 참조하면, 하나 이상의 정전분무 층과 하나 이상의 잉크젯 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다. 도 6을 참조하면, 이러한 제3 층 구조물을 형성하는 롤투롤 방식 또는 배치 공정은 정전분무노즐이 멀티노즐의 형태로 하나의 배열을 형성하고 각 배열이 다단구조의 배열을 가지는 것을 기술적 특징으로 할 수 있다. 이와 같이 정전분무공정 및/또는 잉크젯프린팅공정을 다양하게 조합하여 롤투롤 방식이나 배치 공정에 적용함으로써, 성능의 균질성이 보장되는 양산기술로 적용될 수 있다.

[128] 또한 이러한 본 발명에 의하면, 정전분무공정 및/또는 잉크젯프린팅공정을 통해, 최적의 물질전달 경로가 형성되고 3차원적인 구조 제어가 가능하므로 연료전지용 막-전극접합체의 미세다공성층, 전극층 등에 적용되는 층 구조물의 제조에 있어서의 경제성 및 내구성이 동시에 확보될 수 있고, 상술한 최적의 물질전달 경로와 3차원적인 구조 제어를 통해, 백금과 같은 촉매의 함량제어가 매우 용이해지며, 촉매의 전기화학반응표면적을 최대화하며 촉매의 안정성을 높일 수 있다.

[129]

[130] 한편, 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 층 구조물 제조방법에 관하여 살핀다. 다만, 앞서 살핀 본 발명에 따른 층 구조물에 대한 다양한 실시예를 설명하면서 대부분의 기술적 사항들에 대한 설명이 이루어졌으므로, 앞서 설명한 기술적 사항이나 구성과 유사한 기술적 사항이나 구성에 대한 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.

[131] 본 발명의 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물을 제조하는 층 구조물 제조방법에 관한 것이다.

[132] 본 발명의 한 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 정전분무용 잉크를 적층하여 정전분무 층을 형성하는 단계를 포함한다. 이때, 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정한다. 또한, 정전분무 층을 형성하는 단계를 통해 정전분무 층은 하나 이상 형성될 수 있다.

[133] 예시적으로, 정전분무 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고, 정전분무 층을 형성하는 단계는 미세다공성층을 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[134] 다른 예로, 정전분무 층은 촉매전극층이고, 정전분무 층을 형성하는 단계는 촉매전극층을 백금촉매가 균질하게 분포되는 균질층으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 정전분무 층은 촉매전극층이고, 정전분무 층을 형성하는 단계는 촉매전극층을 백금촉매가 경사구조로 형성되는 경사층으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[135] 이때, 경사층으로 형성하는 단계는 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 백금촉매의 함량이 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 촉매전극층이 다층으로 적층되게 하여 경사구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[136] 또는, 경사층으로 형성하는 단계는 촉매물질에는 백금촉매가 동일한 함량으로 포함되도록 하고 촉매전극층의 두께 방향을 따라 정전분무용 잉크에 대한 촉매물질의 질량비가 조정되도록 정전분무용 잉크를 분무하여 정전분무용 액적이 다층으로 적층되게 하여 경사구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[137] 또한, 정전분무 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 정전분무 층을 하나 이상 형성할 수 있다. 참고로, 롤투롤 방식 이외에 배치 공정에 의해 하나 이상의 정전분무 층이 형성될 수도 있다.

[138] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 잉크젯용 잉크를 적층하여 잉크젯 층을 형성하는 단계를 포함한다. 이때, 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정한다. 또한, 잉크젯 층을 형성하는 단계를 통해 잉크젯 층은 하나 이상 형성될 수 있다.

[139] 예시적으로, 잉크젯 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고, 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[140] 다른 예로, 잉크젯 층은 촉매전극층이고, 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 상기 촉매전극층을 백금촉매가 균질하게 분포되는 균질층으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 잉크젯 층은 촉매전극층이고, 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 상기 촉매전극층을 백금촉매가 경사구조로 형성되는 경사층으로

형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[141] 이때, 경사층으로 형성하는 단계는 상기 촉매전극층의 두께 방향을 따라 촉매물질에 대한 상기 백금촉매의 함량이 조정되도록 상기 정전분무용 잉크를 분무하여 상기 촉매전극층이 다층으로 적층되게 하여 상기 경사구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[142] 또는, 경사층으로 형성하는 단계는 촉매물질에는 상기 백금촉매가 동일한 함량으로 포함되도록 하고 상기 촉매전극층의 두께 방향을 따라 상기 정전분무용 잉크에 대한 상기 촉매물질의 질량비가 조정되도록 상기 정전분무용 잉크를 분무하여 상기 정전분무용 액적이 다층으로 적층되게 하여 상기 경사구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[143] 잉크젯 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 상기 잉크젯 층을 하나 이상 형성할 수 있다. 참고로, 롤투롤 방식 이외에 배치 공정에 의해 하나 이상의 잉크젯 층이 형성될 수도 있다.

[144] 한편, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 층 구조물 제조방법은 전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 정전분무용 잉크를 적층하여 정전분무 층을 형성하는 단계, 그리고 잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 잉크젯용 잉크를 적층하여 잉크젯 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[145] 이때, 정전분무 층을 형성하는 단계를 통해 잉크젯 층을 하나 이상 형성될 수 있고, 잉크젯 층을 형성하는 단계를 통해 잉크젯 층은 하나 이상 형성될 수 있다. 또한 이러한 하나 이상의 정전분무 층과 하나 이상의 잉크젯 층은 제조자가 원하는 순서로 적층될 수 있다.

[146] 또한 도 6을 참조하면, 이러한 하나 이상의 정전분무 층과 하나 이상의 잉크젯 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성될 수 있다. 도 6에 나타난 바와 같이 잉크젯 노즐과 정전분무 노즐이 함께 물질 흐름에 연속적으로 놓이는 시스템이 본 발명에 따른 층 구조물 제조방법의 또 다른 실시예의 특징이 될 수 있다. 참고로, 롤투롤 방식 이외에 배치 공정에 의해 하나 이상의 잉크젯 층이 형성될 수도 있다.

[147] 여기서, 정전분무 층의 구성, 잉크젯 층의 구성, 정전분무 층과 잉크젯 층의 조합 구성, 각 구성들의 하위구성, 본 층 구조물이 제조되는 롤투롤 방식, 그리고 적용에에 대한 설명은 앞서 살핀 본 발명에 따른 본 층 구조물의 다양한 실시예에서 이루어진 설명을 참고한다.

[148]

[149] ·정전분무공정용 촉매전극잉크의 조성 최적화

[150] 정전분무공정을 이용하는 촉매전극합성에는 전기화학반응을 위한 촉매, 양성자(proton) 이동경로가 되는 아이오노머(ionomer)가 함유된 잉크를 이용하며 잉크의 조성에 따라서 막-전극 접합체(MEA) 반응특성이 영향을 받게 된다. 따라서, 정전분무공정을 통해 합성되는 촉매전극의 전극특성을 최적화하기

위해 조성을 최적화할 필요가 있다.

[151] 촉매전극합성을 위한 잉크의 아이오노머로 나피온(Nafion)을 이용하였고, 나피온의 함량비율을 15 wt.% ~ 30 wt. % 범위에서 변화하면서 촉매전극을 멤브레인 양면에 정전분무를 통해서 직접 형성하였다. 전극내 백금의 함량은 전극당 0.2 mg이 되도록 하였고, 전극의 크기는 3.5x3.5 cm^2를 제작하였다.

[152] 도 7에 제시된 바와 같이, 아이오노머의 함량변화에 따라서 I-V 특성이 상이한 차이를 나타내며 적층상태와 활성화 과정을 거친 후의 전극의 I-V 거동평가를 통해서 나피온의 함량이 20 wt.% ~ 25. wt.%의 범위에서 최적의 전극특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[153] 정전분무공정을 통해서 촉매전극을 형성하는 경우에 촉매전극 잉크는 Pt/C와 Pt 합금이 분산된 탄소입자 촉매를 아이오노머와 균질 혼합한 잉크를 사용하는 것을 특징으로 하며 아이오노머 함량이 20 wt.% ~ 25 wt.%를 특징으로 한다.

[154]

[155] ・정전분무공정을 이용한 전극형성 공정

[156] 정전분무공정은 촉매와 양성자 전도체인 아이오노머를 용매에 균일 분산한 촉매전극 잉크를 전기장 내에서 분사하는 과정으로 전극층을 직접 멤브레인의 표면이나 가스확산층의 표면에 적층할 수 있는 공정기술이다.

[157] 정전분무공정을 적용하여 멤브레인의 표면에 전극을 형성하는 공정기술은 직접 CCM(catalyst coated on membrane) 공정기술로 멤브레인의 습윤팽창에 의해 변형이 발생할 수 있고, 적절한 변형범위 내에서는 공정 후 복원이 되나 변형의 정도가 심한 경우에는 복원되지 않는다.

[158] 따라서, 적층과정에서 멤브레인의 변형을 최소화하는 공정기법이나 시스템 기술이 공정 최적화의 핵심으로, 궁극적으로 적층입자의 액상분율을 제어하는 것이 핵심이 된다. 적층입자의 액상분율이 높은 경우 습윤팽창이 증가하게 되므로 액상의 분율을 최소화하는 공정기법을 적용하는 것이 바람직하다. 액상분율에 영향을 미치는 공정변수는 잉크조성, 인가전압, 스프레이 거리, 잉크 공급속도(feedrate)가 있다. 촉매전극용 잉크는 촉매와 아이오노머를 IPA 액상에 균일분산하며 고상입자의 농도가 높을수록 액상분율을 감소할 수 있다. 그러나, 잉크의 농도가 높은 경우에는 공정과정에서 노즐의 막힘현상이 발생할 수 있고, 전기장이 안정적으로 형성되지 못하는 문제가 있다. 따라서, 잉크는 Pt/C 대비 아이오노머 함량이 20~25 wt.%의 조성비로 혼합하고 용질 1g 기준 IPA 용액을 20 ml ~ 40 ml 정도 되도록 잉크를 합성하는 것이 바람직하다. 인가전압은 잉크조성과 잉크 공급속도 및 스프레이 거리 및 노즐과 노즐직경에 연동되는 특징이 있으며 인가전압은 cone-jet을 효과적으로 형성할 수 있는 범위를 특징으로 한다. 스프레이 거리는 노즐을 통해서 토출되는 액상이 비행과정에서 용액 내 용매가 기화되는 정도에 영향을 준다. 따라서, 비행거리가 증가할수록 액적 내 용매의 기화정도가 증가하게 되므로 적층되는 액적의 액상분율을 감소시킬 수 있다. 비행거리는 50 mm ~ 100 mm 정도가 바람직하다.

[159] 정전분무공정을 적용하여 멤브레인에 직접적으로 전극을 형성하는 경우 가스확산층과의 계면저항을 최소화하기 위해서 가스확산층의 표면이나 전극의 표면에 촉매가 담지되지 않은 카본블랙(carbon black)과 아이오노머, 그리고 필요에 따라서 PTFE를 함유한 개질층을 100 nm 도포하는 다층구조를 적용할 수 있다. 아이오노머의 함량은 10 wt.% ~ 15 wt.% 가 되도록 적용함으로써 전극과 가스확산층의 중간값을 갖도록 설계하는 것이 바람직하다.

[160] 정전분무공정의 잉크는 고상 첨가물에서 아이오노머 조성비가 20~25 wt.%의 조성비가 되도록 혼합하고 고상첨가물 1g 기준 IPA 용액을 20 ml ~ 40 ml 범위를 가지도록 하여 높은 농도에서 노즐 막힘 현상을 억제하고 낮은 농도에서 액적의 높은 액상분율에 따른 멤브레인의 습윤팽창 변형을 억제하는 것을 특징으로 한다.

[161]

[162] ・다층구조 촉매전극 형성

[163] 정전분무공정을 통해서 촉매전극을 합성하는 공정기술은 크게 멤브레인의 표면에 전극을 형성하는 기술과 가스확산층의 표면에 촉매전극을 합성하는 공정기술로 구분할 수 있다. 동시에 다층구조 촉매전극은 막-전극 접합체(MEA) 단면을 거슬러 촉매함량, 아이오노머 함량 및 기공을 함량을 인위적으로 조정한 것을 특징으로 하는 구조로 잉크의 조성 및 공정변수 변화를 통한 미세조직의 제어를 통해서 조절할 수 있다.

[164] 촉매의 함량과 아이오노머 함량은 초기 잉크의 조성을 통해서 변화시킬 수 있다. 촉매함량은 백금촉매 (Pt/C)의 경우 백금 담지량이 상이한 촉매를 이용하는 방법으로 촉매전극의 두께방향 백금촉매의 함량을 변화하는 것이 가능하다. 촉매전극 내 백금 함량의 구배는 산소환원전극의 경우 멤브레인 표면에 가까운 쪽에서 가스확산층에 가까운 쪽으로 가면서 백금의 함량이 감소하는 구조가 바람직하며 각각 40 wt.% 백금이 담지된 Pt/C, 20 wt.% 백금이 담지된 Pt/C와 10 wt.% Pt/C가 담지된 백금촉매를 이용하여 전극을 형성한다. 수소산화전극의 경우에는 단상구조를 가지거나 역방향의 조성제어를 통해서 촉매전극을 합성한다.

[165] 정전분무를 통해서 합성되는 촉매전극은 기판을 멤브레인과 가스확산층으로 구분할 수 있다. 가스 확산층을 기판으로 이용하는 경우에는 정전분무의 공정특성과 가스확산층의 구조적인 특성을 고려하여 미세다공성층(micro-porous layer, MPL)가 형성된 가스확산층(GDL)을 이용하는 것을 특징으로 한다. MPL-GDL에 촉매전극을 합성하는 경우에 멤브레인의 표면에 전극을 합성하는 경우와 마찬가지로 단상 혹은 다층구조의 촉매전극이 가능하다. 단상의 경우 멤브레인의 경우에 비해서 기판변형의 공정적 제약성이 낮아 다양한 물질전달 모드를 적용할 수 있는 장점이 있다. 실제로, 도 8에는 콘 제팅 모드(cone-jetting mode)를 통한 정전분무(electro-spraying)와 드롭 모드(dripping mode)를 통한 잉크젯 공정을 통해서 합성된 촉매전극의 특성을

나타낸다. 모재는 MPL이 형성된 가스확산층은 Sigracet[R] 10 BC (SGL)을 이용하였고, 잉크는 40 wt.% Pt/C와 아이오노모를 IPA에 균질 분산하여 제조하고 아이오노머 조성이 23 wt.%가 되도록 하였다. 인가전압의 범위를 3 kV, 4.5 kV, 그리고 9 kV 달리하여 물질전달 모드를 변화하였다. 도 8에 나타난 바와 같이 물질전달모드에 따라서 거시적인 미세조직에 있어 차이를 나타낸다.

[166] 전극촉매 적층된 가스 확산층을 제단하고 멤브레인을 중간에 삽입하여 5층 막-전극접합체(MEA)를 합성한 후 I-V 특성을 평가한 결과를 도 9에 나타냈다. 조대액적 모드의 경우 액상이 가스확산층 내부로 침투하여 가스확산층의 미세조직과 전극의 촉매함량이 감소하는 결과를 나타내어 I-V 특성이 저하되는 반면에, 미세한 액적으로 전극을 형성하는 경우 상대적으로 우수한 결과를 나타낸다.

[167] 가스확산층에 직접 전극을 합성하고 멤브레인과 접합하는 경우에 멤브레인과 전극 사이의 계면저항이 높게 나타난다. 이는 막-전극접합체(MEA)의 전력 손실의 주요한 원인이 되므로 핫 프레스(hot press) 공정을 통해서 이를 해결한다. 핫 프레스 공정은 온도를 80 ℃~ 150 ℃, 압력을 1 ton ~ 4 ton, 그리고 시간은 1분 ~ 10분의 범위가 적절하며 온도가 150 ℃ 이상인 경우 공정 과정에서 멤브레인의 탈수와 변형에 의한 저항의 급격한 상승이 발생하며, 온도가 80 ℃ 미만의 경우에는 계면저항이 상대적으로 높게 나타난다. 추가적으로 가스 확산층에 전극을 합성하고 멤브레인과 접합하는 공정기법을 통해서 형성되는 막-전극접합체(MEA)의 층구조는 백금의 함량을 변화하는 다층구조가 가능하며, 동시에 멤브레인과 촉매전극 간의 계면 접합성을 향상하기 위해서 아이오노머를 촉매전극의 표면에 100nm 정도 도포하는 것이 바람직하다.

[168] 막-전극접합체(MEA)의 내구성과 관련하여 구동환경에 따라서 기계적인 응력의 발생과 이에 따른 막-전극접합체(MEA)의 파괴가 발생할 수 있다. 따라서, 기계적인 특성을 강화하는 목적의 다층구조 설계는 탄소섬유를 이용하여 망사형으로 구성된 강화층을 삽입하고 전극을 적층하는 방법이나, 탄소와 아이오노머의 함량을 변화하는 방법을 적용하는 것이 효과적이다.

[169] 가스확산층의 표면에 촉매전극을 정전분무공정기법이나 잉크젯 공정기법을 통해서 직접적으로 합성하고 촉매전극의 표면에 100 nm 두께의 아이오노머 층을 가지도록 층 구조를 제어한 후 고온 프레스 공정으로 막-전극접합체(MEA)를 합성하는 기술로 이층구조와 고온 프레스 공정은 멤브레인과 촉매전극의 계면의 기하적 형상과 양성자(proton) 이동의 저항을 최소화하는 것이 바람직하다.

[170]

[171] ・정전분무공정 시스템 최적화

[172] 정전분무공정은 콘 제팅 모드를 이용한 스프레이 공정과 드롭 모드를 이용한 잉크젯 공정이 가능하며 각각 기판의 특성에 따라서 달리한다. 정전분무공정은 직접적으로 전극을 형성할 수 있다는 점에서 연속공정이나 배치공정이 가능한

장점이 있다. 연속공정의 경우에는 기판재와 공정기법에 따라서 인라인(in-line) 공정 또는 롤투롤(roll-to-roll) 공정이 가능하다.

[173] 연속공정의 경우에 시스템에서 최적화된 잉크공급 장치가 중요하다. 잉크공급장치는 잉크합성부, 잉크저장부 및 공급라인으로 구분되고, 공정과정에서 잉크의 균일한 조성과 분산이 가능하도록 구성된다. 잉크의 균일한 조성과 분산의 안정성을 확보하기 위해서는 기계적인 교반과 초음파 분산이 가능하도록 구성한다. 초음파 분산은 용기벽면에서 초음파가 발진하는 방법과 초음파 발진장치를 봉상의 형태로 용액 내에 침적하는 방법으로 설치가능하다. 균질하게 합성된 잉크는 안정화를 위해서 저장부로 이송되고 공급라인을 따라서 마이크로 펌프를 통해 각각의 노즐에 공급되도록 구성된다.

[174] 멤브레인의 표면에 직접적으로 전극을 합성하는 경우에는 적층과정에서 멤브레인의 변형을 최소화하는 것이 중요하며, 이를 위해서 액적 도포시 액상의 함량을 최소화하는 시스템의 적용이 중요하다. 이를 위해서 멤브레인이 장착되는 기판부에 가열장치를 구비하거나 멤브레인을 직접적으로 가열하는 장치를 적용할 수 있다. 멤브레인을 직접 가열하는 방식은 열풍을 멤브레인의 표면에 분사하는 방법과 램프를 이용한 가열방식이 가능하다.

[175] 이상에서 본 발명의 실시예를 설명하였으나, 본 발명의 권리범위는 이에 한정되지 아니하며 본 발명의 실시예로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 변경되어 균등한 것으로 인정되는 범위의 모든 변경 및 수정을 포함한다.

산업상 이용가능성

[176] 본 발명은 연료전지용 막-전극접합체의 미세다공성층, 전극층 등에 적용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물로서,
전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 상기 정전분무용 잉크가 적층되어 형성되는 정전분무 층을 포함하고,
상기 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정하는 층 구조물.

[청구항 2] 제1항에서,
상기 정전분무공정변수는 상기 정전분무용 잉크를 공급하는 속도와 상기 전기장을 형성하는 전압의 세기인 층 구조물.

[청구항 3] 제2항에서,
상기 정전분무물질 전달모드는
상기 정전분무 층이 도트형 패턴으로 형성되는 드롭모드(drop mode), 그리고
상기 정전분무 층의 두께와 상기 정전분무 층에 형성되는 기공의 구조를 제어하는 제팅모드(jetting mode)를 포함하며,
상기 제팅모드는 상기 드롭모드보다 상기 정전분무용 잉크를 공급하는 속도가 크거나 상기 전압의 세기가 클 때 설정되는 모드인 층 구조물.

[청구항 4] 제1항에서,
잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 더 포함하고,
상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정하는 층 구조물.

[청구항 5] 제4항에서,
상기 잉크젯공정변수는 상기 잉크젯노즐의 크기와 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기인 층 구조물.

[청구항 6] 제4항에서,
상기 잉크젯물질 전달모드는
상기 잉크젯용 잉크가 잉크젯용 액적으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 도트형 패턴으로 형성되는 도트모드, 그리고
상기 잉크젯용 잉크가 연속으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 라인형 패턴으로 형성되는 연속모드를 포함하며,
상기 연속모드는 상기 도트모드보다 상기 잉크젯노즐의 크기가 크거나 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기가 짧을 때 설정되는

모드인 층 구조물.

[청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
상기 정전분무 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는
미세다공성층(MPL)인 층 구조물.

[청구항 8] 제7항에서,
상기 미세다공성층은 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을
통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비되는
층 구조물.

[청구항 9] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
상기 정전분무 층은 하나 이상 형성되고,
상기 하나 이상의 정전분무 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해
연속적으로 형성되는 층 구조물.

[청구항 10] 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
상기 정전분무 층과 상기 잉크젯 층은 가스확산층(GDL) 표면에
형성되는 미세다공성층(MPL)인 층 구조물.

[청구항 11] 제10항에서,
상기 미세다공성층은 상기 정전분무물질 전달모드, 그리고 상기
잉크젯물질 전달모드 중 하나 이상의 조정을 통하여 단상조직구조
또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비되는 층 구조물.

[청구항 12] 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
상기 정전분무 층은 하나 이상 형성되고,
상기 잉크젯 층은 하나 이상 형성되며,
상기 하나 이상의 정전분무 층과 상기 하나 이상의 잉크젯 층은
롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성되는 층 구조물.

[청구항 13] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에
포함되는 층 구조물로서,
잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는
잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크가 적층되어
형성되는 잉크젯 층을 포함하고,
상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라
잉크젯물질 전달모드를 설정하는 층 구조물.

[청구항 14] 제13항에서,
상기 잉크젯공정변수는 상기 잉크젯노즐의 크기와 상기 잉크젯용
잉크가 토출되는 주기인 층 구조물.

[청구항 15] 제13항에서,
상기 잉크젯물질 전달모드는
상기 잉크젯용 잉크가 잉크젯용 액적으로 토출되어 상기 잉크젯
층이 도트형 패턴으로 형성되는 도트모드, 그리고

상기 잉크젯용 잉크가 연속으로 토출되어 상기 잉크젯 층이 라인형 패턴으로 형성되는 연속모드를 포함하며,
상기 연속모드는 상기 도트모드보다 상기 잉크젯노즐의 크기가 크거나 상기 잉크젯용 잉크가 토출되는 주기가 짧을 때 설정되는 모드인 층 구조물.

[청구항 16] 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에서,
상기 잉크젯 층은 가스확산층(GDL) 표면에 형성되는 미세다공성층(MPL)인 층 구조물.

[청구항 17] 제16항에서,
상기 미세다공성층은 상기 잉크젯물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 구비되는 층 구조물.

[청구항 18] 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에서,
상기 잉크젯 층은 하나 이상 형성되고,
상기 하나 이상의 잉크젯 층은 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 형성되는 층 구조물.

[청구항 19] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물을 제조하는 층 구조물 제조방법으로서,
전기장에 의해 전하를 띈 정전분무용 잉크를 정전분무용 액적으로 분산시켜 분무하는 정전분무공정을 통해 상기 정전분무용 잉크를 적층하여 정전분무 층을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 정전분무공정은 정전분무공정변수의 조절에 따라 정전분무물질 전달모드를 설정하는 층 구조물 제조방법.

[청구항 20] 제19항에서,
잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크를 적층하여 잉크젯 층을 형성하는 단계를 더 포함하고,
상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정하는 층 구조물 제조방법.

[청구항 21] 제19항 또는 제20항에서,
상기 정전분무 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고,
상기 정전분무 층을 형성하는 단계는 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함하는 층 구조물 제조방법.

[청구항 22] 제19항 또는 제20항에서,
상기 정전분무 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을

통해 연속적으로 상기 정전분무 층을 하나 이상 형성하는 층 구조물 제조방법.

[청구항 23] 제20항에서,
상기 정전분무 층과 상기 잉크젯 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고,
상기 정전분무 층을 형성하는 단계 및 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 각각 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함하는 층 구조물 제조방법.

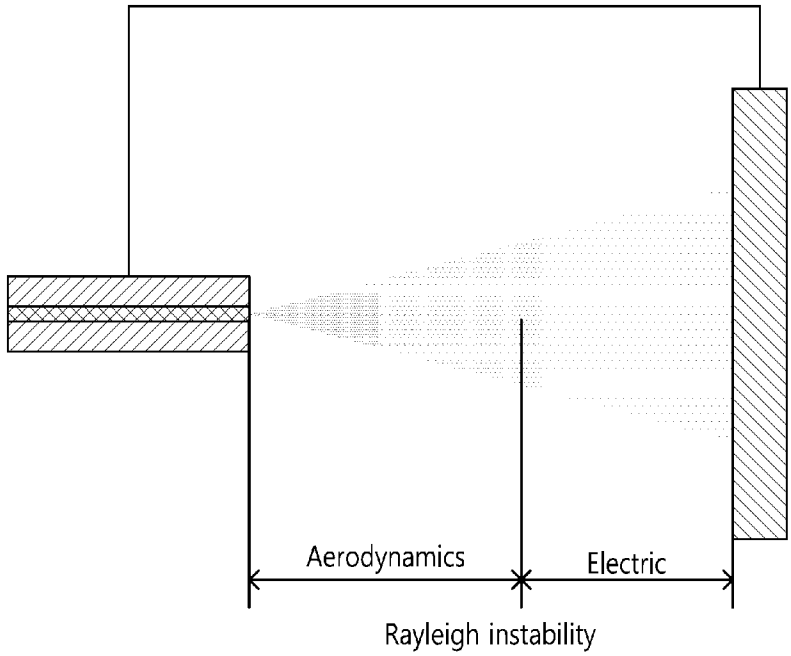
[청구항 24] 제20항에서,
상기 정전분무 층을 형성하는 단계 및 상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 상기 정전분무 층과 상기 잉크젯 층을 하나 이상 형성하는 층 구조물 제조방법.

[청구항 25] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 막-전극접합체(MEA)에 포함되는 층 구조물을 제조하는 층 구조물 제조방법으로서,
잉크젯노즐로부터 잉크젯용 잉크를 토출하는 잉크젯프린팅공정을 통해 상기 잉크젯용 잉크가 적층되어 형성되는 잉크젯 층을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 잉크프린팅공정은 잉크젯공정변수의 조절에 따라 잉크젯물질 전달모드를 설정하는 층 구조물 제조방법.

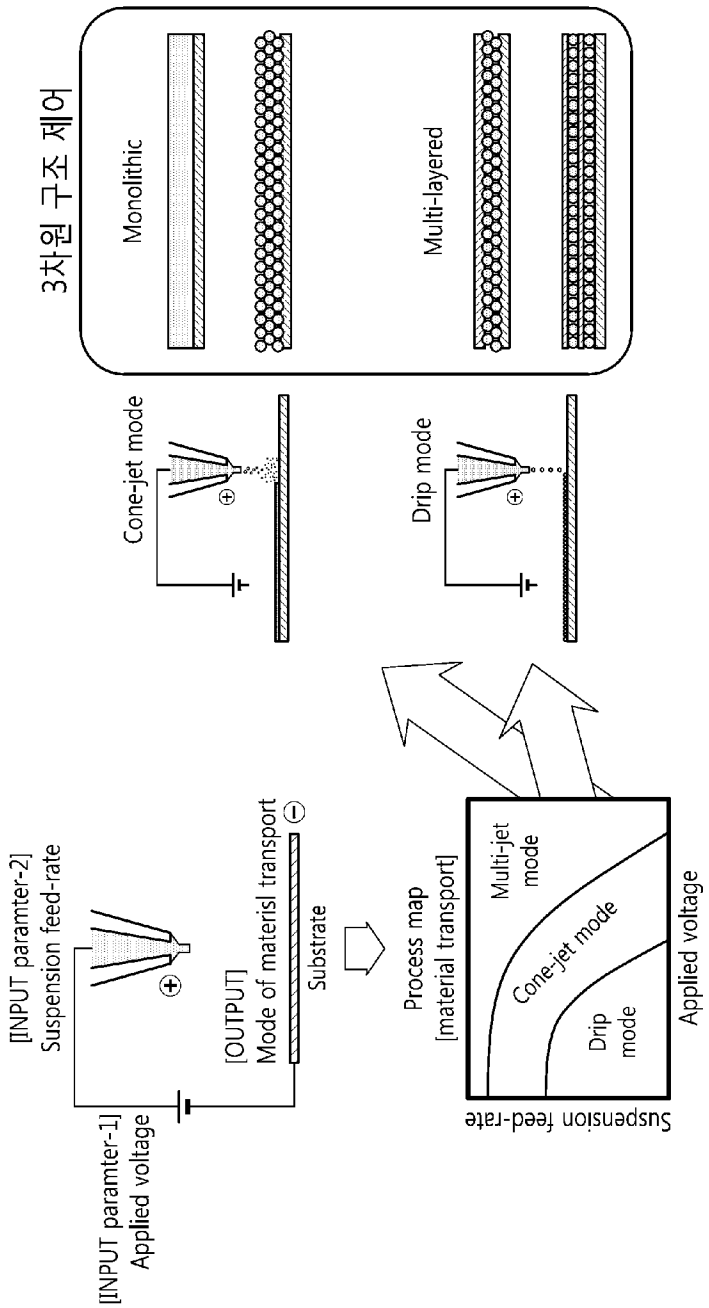
[청구항 26] 제25항에서,
상기 잉크젯 층은 가스확산층 표면에 형성되는 미세다공성층이고,
상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 상기 미세다공성층을 상기 정전분무물질 전달모드의 조정을 통하여 단상조직구조 또는 기공이 형성되는 경사구조로 형성하는 단계를 포함하는 층 구조물 제조방법.

[청구항 27] 제25항에서,
상기 잉크젯 층을 형성하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식을 통해 연속적으로 상기 잉크젯 층을 하나 이상 형성하는 층 구조물 제조방법.

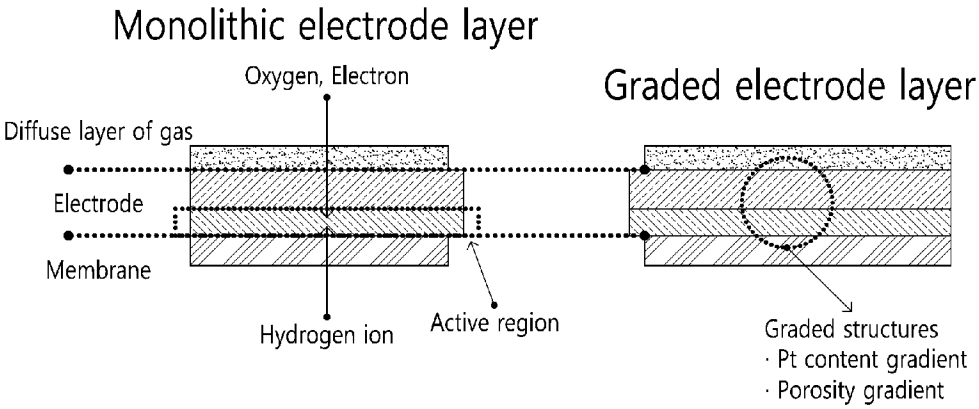
[Fig. 1]



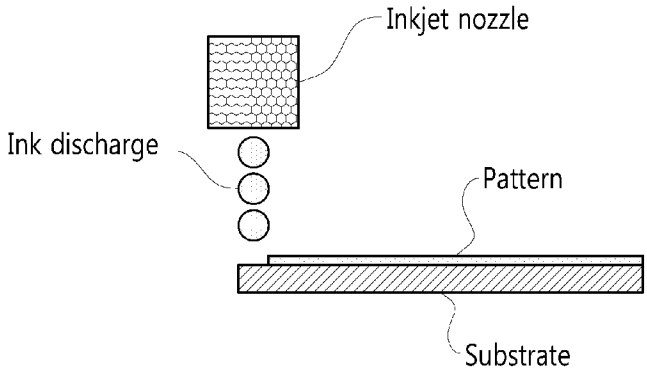
[Fig. 2]


3차원 구조 제어
Monolithic
Multi-layered
Cone-jet mode
Drip mode
[INPUT paramter-2]
Suspension feed-rate
[INPUT paramter-1]
Applied voltage
[OUTPUT]
Mode of materisl transport
Substrate
Process map
[material transport]
Multi-jet mode
Cone-jet mode
Drip mode
Applied voltage
Suspension feed-rate

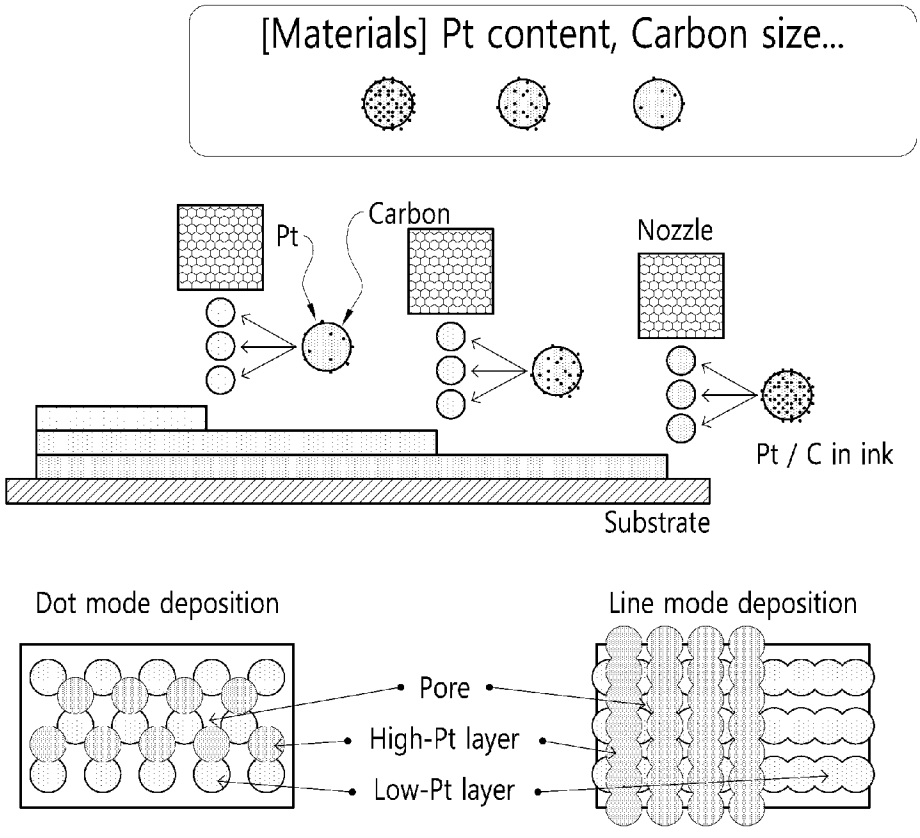
[Fig. 3]


Monolithic electrode layer
Graded electrode layer
Oxygen, Electron
Diffuse layer of gas
Electrode
Membrane
Hydrogen ion
Active region
Graded structures
· Pt content gradient
· Porosity gradient

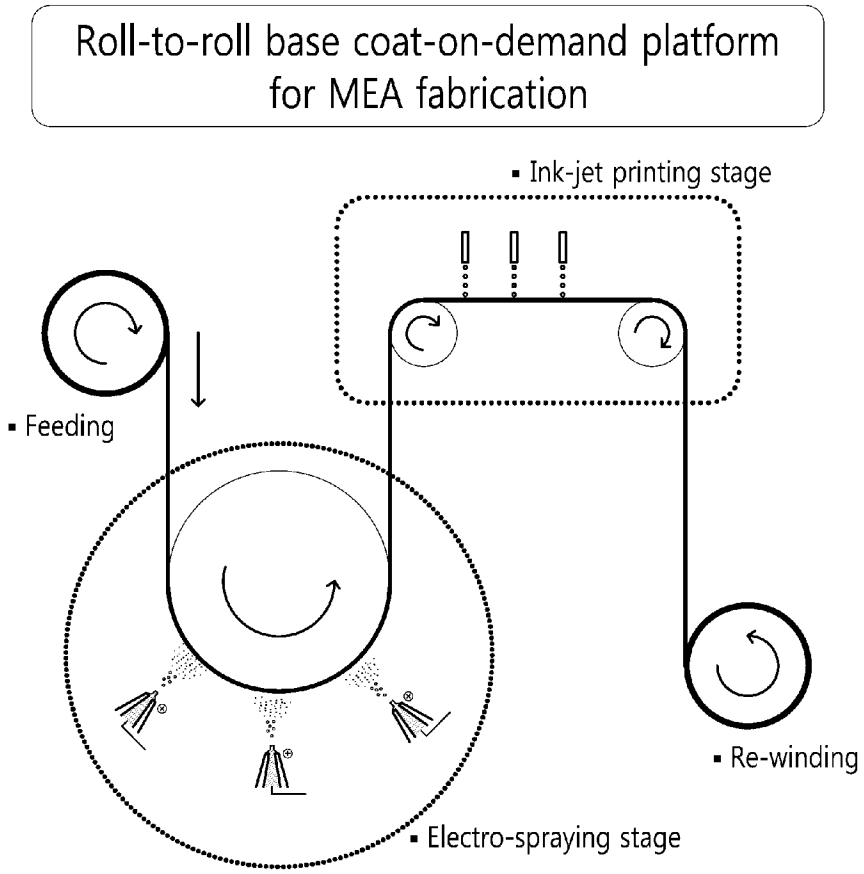
[Fig. 4]


Inkjet nozzle
Ink discharge
Pattern
Substrate

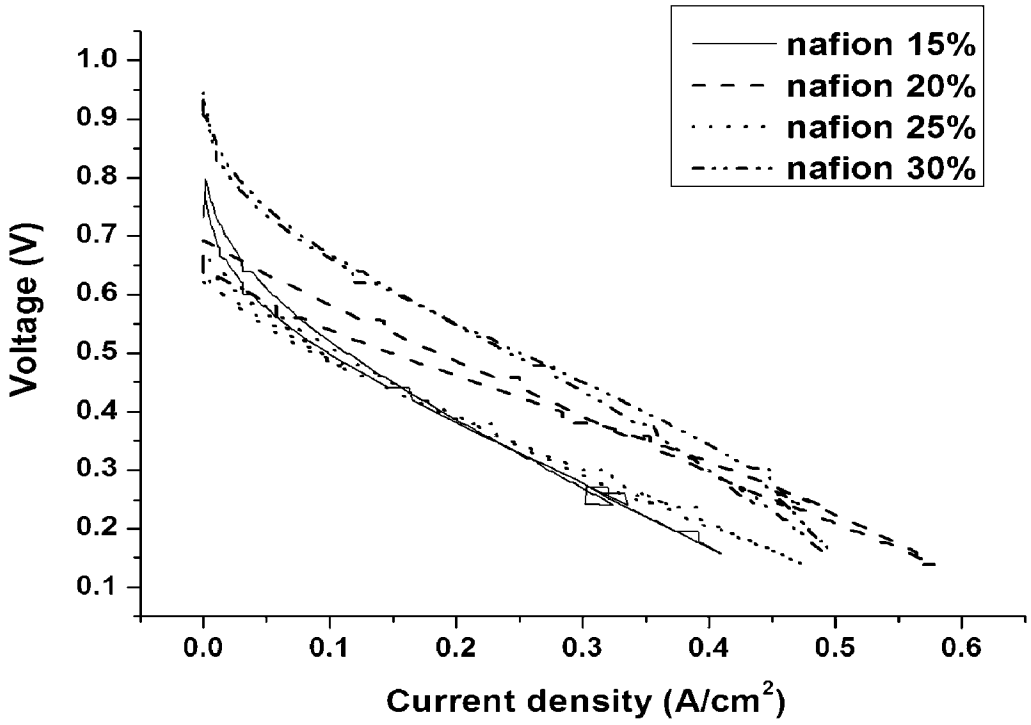
[Fig. 5]


[Materials] Pt content, Carbon size...
Pt
Carbon
Nozzle
Pt / C in ink
Substrate
Dot mode deposition
Line mode deposition
Pore
High-Pt layer
Low-Pt layer

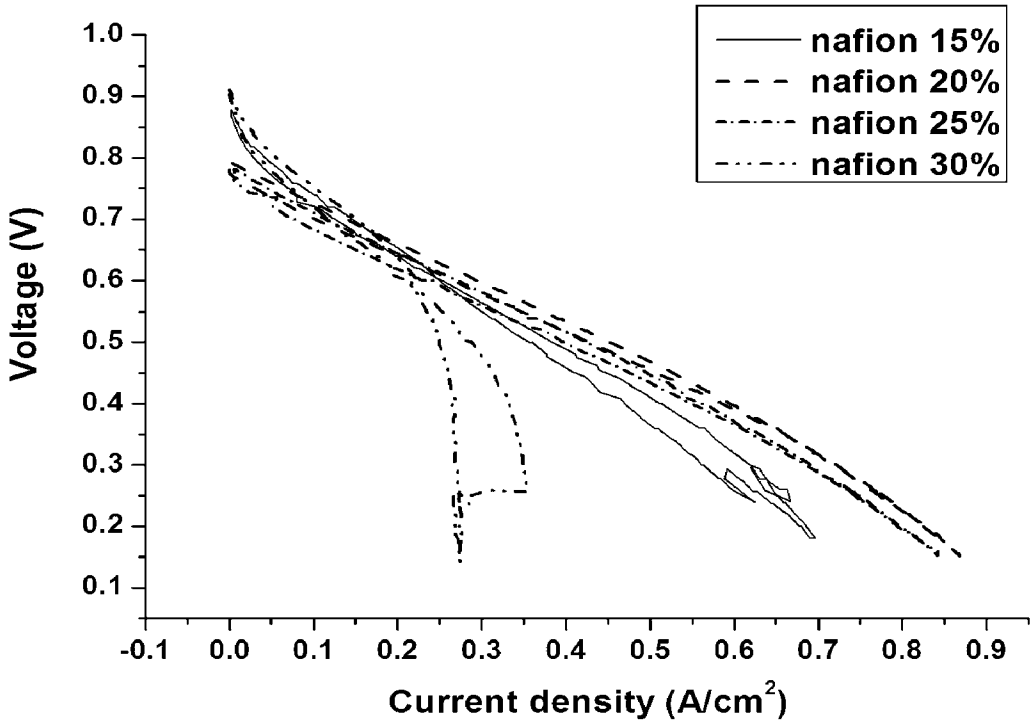
[Fig. 6]


Roll-to-roll base coat-on-demand platform for MEA fabrication
▪ Ink-jet printing stage
▪ Feeding
▪ Re-winding
▪ Electro-spraying stage

[Fig. 7]

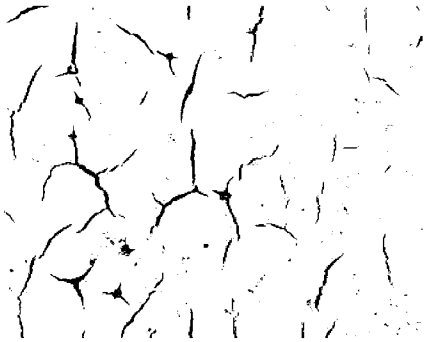


(a) As-deposited MEA I-V 거동

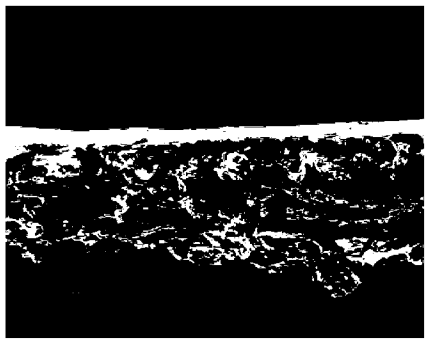


(b) Activated MEA I-V 거동

[Fig. 8]

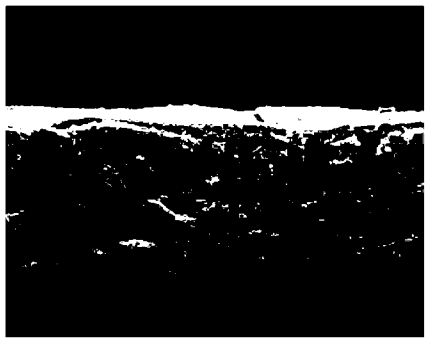


(a) 10 BC substrate 표면조직



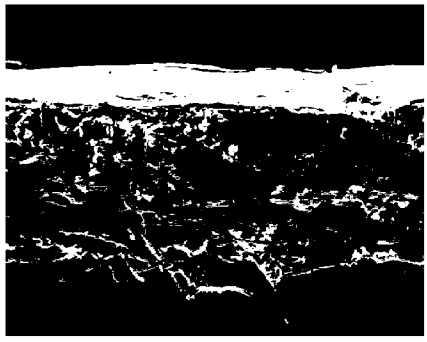
(b) 10 BC substrate 단면조직

(c) 조대 액적도포 전극 표면조직 (3 kV)

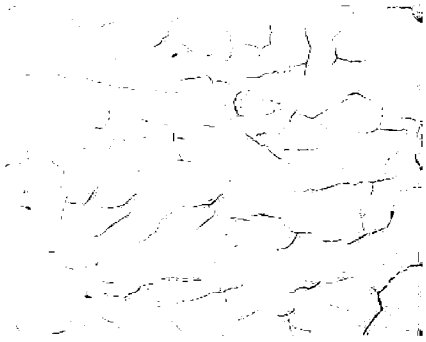


(d) 조대 액적도포 전극 단면조직 (3 kV)

(e) 미세 액적도포 전극 표면조직 (4.5 kV)



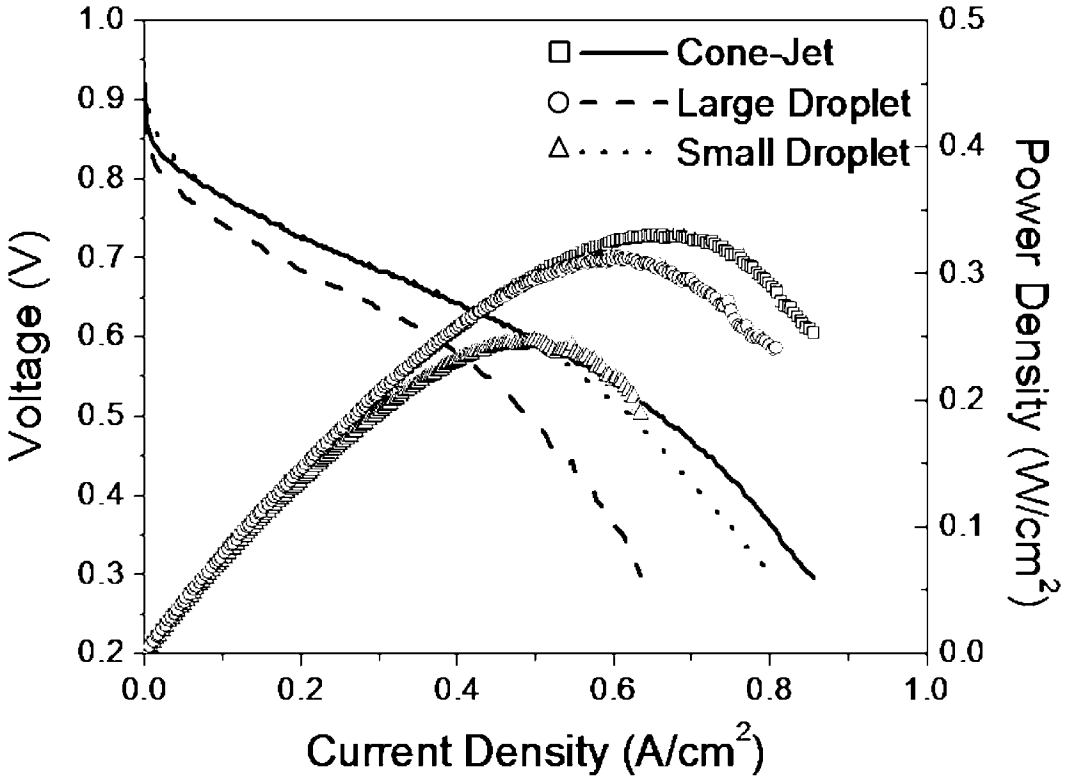
(f) 미세 액적도포 전극 단면조직 (4.5 kV)



(g) Cone-jet 모드 도포 전극 표면조직 (9 kV)

(h) Cone-jet 모드 도포 전극 단면조직 (9 kV)

[Fig. 9]


Cone-Jet
Large Droplet
Small Droplet
Voltage (V)
Power Density (W/cm^2)
Current Density (A/cm^2)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0