



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0097568  
(43) 공개일자 2020년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 8/1004 (2016.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/886 (2013.01)  
H01M 4/8668 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0015117  
(22) 출원일자 2019년02월08일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
한국전력공사  
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)  
(72) 발명자  
최미화  
대전광역시 유성구 문지로 105 (문지동)  
김정석  
대전광역시 유성구 문지로 105(문지동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박장원

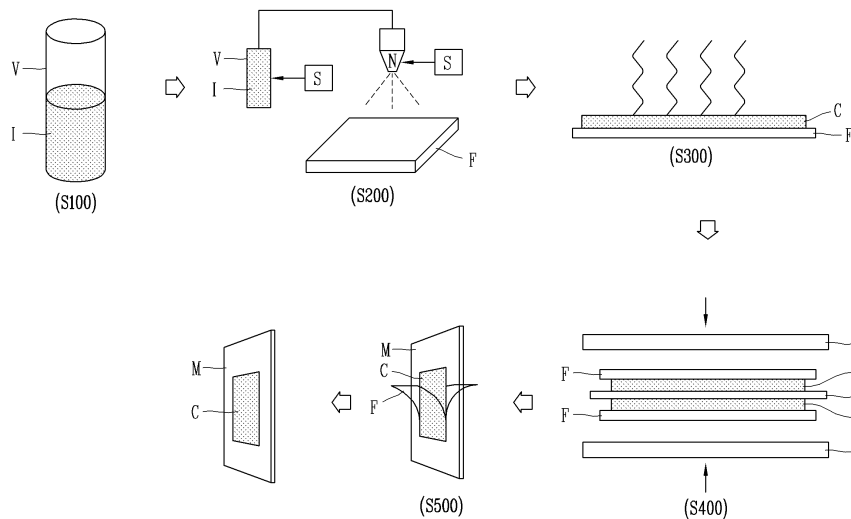
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 막-전극 집합체 제조방법

(57) 요약

본 발명에서 제공하는 막-전극 집합체 제조방법은, 촉매 형성 잉크를 제조하는 단계; 상기 촉매 형성 잉크를 전사 필름에 스프레이 하여 상기 전사 필름에 촉매층을 형성하는 단계; 상기 전사 필름에 형성된 촉매층이 멤브레인인 상기 전사 필름의 사이에 배치되게 한 후 핫 프레스를 실시하여 상기 전사 필름에 형성된 촉매층을 상기 멤브레인으로 전사시키는 단계; 및 상기 전사 필름을 상기 촉매층과 상기 멤브레인으로부터 박리시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크가 액적의 상태로 스프레이되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**H01M 4/8814** (2013.01)

**H01M 4/8828** (2013.01)

**H01M 8/1004** (2013.01)

(72) 발명자

**양석란**

대전광역시 유성구 문지로 105 (문지동)

**조용훈**

강원도 삼척시 중앙로 346(교동)

---

**한다솔**

충청북도 음성군 대소면 대성로77번길 49

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매 형성 잉크를 제조하는 단계;

상기 촉매 형성 잉크를 전사 필름에 스프레이 하여 상기 전사 필름에 촉매층을 형성하는 단계;

상기 전사 필름에 형성된 촉매층이 멤브레인과 상기 전사 필름의 사이에 배치되게 한 후 핫 프레스를 실시하여 상기 전사 필름에 형성된 촉매층을 상기 멤브레인으로 전사시키는 단계; 및

상기 전사 필름을 상기 촉매층과 상기 멤브레인으로부터 박리시키는 단계를 포함하고,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크가 액적의 상태로 스프레이 되는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 액적은 에어로졸보다 큰 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 0.3 mL/min 내지 0.6 mL/min의 유량으로 상기 촉매 형성 잉크를 상기 전사 필름에 스프레이 하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐과 상기 전사 필름이 20 mm 내지 70 mm의 이격 거리를 갖도록 배치한 후 상기 스프레이를 실시하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 저장조에 담긴 촉매 형성 잉크를 가스로 가압하여 상기 스프레이를 실시하며,

상기 가스의 압력은 0.65 psi 내지 1.0 psi 인 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐을 이동시키면서 상기 스프레이를 실시하고, 상기 노즐의 이동 속도는 40 mm/s 내지 100 mm/s 인 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계는,

상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐을 임의의 제1 방향으로 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제1 단계;

상기 노즐을 상기 제1 방향에 교차하는 제2 방향으로 이동시키는 제2 단계;

상기 노즐을 상기 제1 방향의 역방향으로 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제3 단계; 및

상기 노즐을 상기 제2 방향으로 이동시키는 제4 단계를 포함하고,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 제1 단계 내지 제4 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 단계 또는 상기 제4 단계에서 제2 방향을 향해 상기 노즐이 이동하는 거리는 1 mm 내지 5 mm 인 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 제1 단계 내지 제4 단계를 반복하여 1차 스프레이를 실시하고, 이어서 2차 스프레이를 실시하며,

상기 2차 스프레이는,

상기 노즐을 상기 제2 방향으로 이동시키거나 상기 제2 방향의 역방향으로 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제5 단계;

상기 노즐을 상기 제1 방향으로 이동시키거나 상기 제1 방향의 역방향으로 이동시키는 제6 단계;

상기 제5 단계에서 상기 노즐의 이동 방향의 역방향으로 상기 노즐을 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제7 단계; 및

상기 제6 단계에서 상기 노즐의 이동 방향과 같은 방향으로 상기 노즐을 이동시키는 제8 단계를 포함하고,

상기 2차 스프레이는 상기 제5 단계 내지 제8 단계를 반복하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 1차 스프레이와 상기 2차 스프레이를 실시한 이후에 상기 1차 스프레이와 같은 방법으로 3차 스프레이를 실시하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐을 임의의 한 방향으로 이동시키면서 상기 스프레이를 실시하고,

상기 노즐이 상기 임의의 한 방향으로 이동하는 동안 상기 스프레이에 의해 상기 전사 필름에 도포되는 상기 촉매 형성 잉크의 폭은 5 mm 내지 10 mm 인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 담고 있는 저장조, 그리고 상기 저장조로부터 공급되는 상기 촉매 형성 잉크를 상기 전사 필름에 스프레이 하는 노즐을 이용하여 상기 촉매층을 형성하고, 상기 스프레이를 실시하는 동안 상기 저장조와 상기 노즐에 초음파를 인가하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체

제조방법.

### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 촉매 형성 잉크를 제조하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크의 원료를 혼합한 후 교반을 실시하고 초음파를 인가하며,

상기 교반은 300 rpm 내지 1,500 rpm의 조건으로 교반기를 회전시켜 실시되고,

상기 초음파는 100W, 35 kHz 내지 50 kHz로 30분 이상의 시간 동안 인가되거나, 500W, 20kHz로 30분 이상의 시간 동안 인가되는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

### 청구항 14

제1항에 있어서,

상기 촉매 형성 잉크는 촉매, 물, 과불화 술폰산 이오노머 및 이소-프로필 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

### 청구항 15

제1항에 있어서,

상기 전사 필름은 폴리이미드 또는 테프론으로 코팅된 폴리이미드로 형성되는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

### 청구항 16

제1항에 있어서,

상기 촉매 형성 잉크는 촉매 10 중량% 내지 30 중량%, 물 30 중량% 내지 75 중량%, 과불화 술폰산 이오노머 3 중량% 내지 15 중량%, 및 이소-프로필 알코올 10 중량% 내지 40 중량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

### 청구항 17

제1항에 있어서,

상기 핫 프레스가 실시되는 온도는 120 °C 내지 140 °C, 압력은 30 kg/cm<sup>2</sup> 내지 100 kg/cm<sup>2</sup>, 시간은 5분 내지 10분인 것을 특징으로 하는 막-전극 집합체 제조방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 막-전극 집합체 제조방법에 관련된 것이다.

## 배경 기술

[0002] 막-전극 집합체(MEA, Membrane Electrode Assembly)는 스택의 핵심 부품 요소로 전해질막(electrolyte membrane), 산화 및 환원 촉매(catalyst)로 구성된다. 고분자전해질 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)의 가격 경쟁력을 확보하기 위해서는 막-전극 집합체의 우수한 제조기술 확보가 필수적이다.

[0003] 막-전극 집합체는 용도에 따라 수 cm<sup>2</sup>에서 수백 cm<sup>2</sup>로 그 면적이 다르며, 다양한 방법을 통해 제조될 수 있다.

[0004] 예를 들어, 막-전극 집합체는 Catalyst coated membrane(CCM) 또는 Catalyst coated substrate(CCS)에 의해 제조될 수 있다. CCM의 경우에는 전해질막에 촉매층을 형성하고, CCS의 경우에는 가스 확산층(GDL, Gas Diffusion

Layer)에 촉매층을 형성한다. 또한 상기 촉매층은 직접 스프레이법, 브러싱법, 스크린프린팅법, 데칼전사 방법 등에 의해 형성될 수 있다. 선행문헌인 등록특허공보 제10-1904719호(2018.09.28.)에는 촉매층을 형성하는 상기의 방법들이 개시되어 있다.

[0005] 이중 직접 스프레이법은 촉매 형성 잉크를 전해질막이나 가스 확산층에 스프레이하면서 건조시켜 금속 촉매 입자를 접착시키는 방법이다. 직접 스프레이법 상대적으로 작은 활성 면적을 갖는 막-전극 집합체의 제조에는 적합하지만, 상대적으로 큰 활성 면적을 갖는 막-전극 집합체의 제조에는 부적합하다. 촉매 형성 잉크가 스프레이된 전해질막이 부풀어 올라 전해질막에 주름이 발생하거나, 촉매 형성 잉크가 가스 확산층의 기공을 막아 연료 전지의 성능을 저하시키기 때문이다.

[0006] 반면, 데칼전사 방법을 이용하면 상대적으로 큰 활성 면적을 갖는 막-전극 집합체를 제조하는 것이 가능하다. 데칼전사 방법은 Dr.Blade 장치를 이용해 막-전극 집합체를 대량 생산할 수 있는 방법이다. 그러나 같은 Dr.Blade 장치를 사용하더라도 제조된 막-전극 집합체의 성능은 촉매 형성 잉크의 조성 및 코팅하는 조건에 따라 크게 달라진다.

[0007] 예컨대 촉매 형성 잉크의 농도가 진하면 촉매 형성 잉크가 Dr.Blade 장치의 어플리케이터(applicator)에 부분적으로 묻치게 되어, 촉매층이 필름의 전체 면적에 걸쳐 고르게 형성되지 않는다. 반대로 촉매 형성 잉크의 농도가 묽으면 과도한 양의 용매 때문에 촉매 형성 잉크가 어플리케이터의 크기보다 더 크게 번지게 된다. 나아가, 필름에 용매의 양이 과도하게 많은 상태에서 건조 과정을 수행하면, 촉매층에 크랙(crack)이 생기거나, 상기 촉매층이 어플리케이터에 밀착되지 않고 이격되는 현상이 발생하기도 한다.

[0008] 또한, 필름 상에 형성되는 촉매층의 로딩량이 영역 별로 균일하지 않는 문제점도 있다. 로딩량이란 촉매층에 포함되어 있는 촉매의 양을 가리킨다. 나아가 핫 프레스(Hot Press) 공법을 이용하여 데칼전사를 수행하기까지는, 정확한 로딩량을 알기 어렵고 데칼전사 후에 로딩량을 측정할 수 있을 뿐이므로 그에 소요되는 시간과 노력, 촉매, 멤브레인 등에 들어가는 막-전극 집합체의 제조비용이 증가하게 된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1904719호(2018.09.28.)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 목적은 상대적으로 큰 활성 면적을 갖는 막-전극 집합체의 제조에 부적합한 Catalyst coated membrane(CCM) 또는 Catalyst coated substrate(CCS) 방법이 갖는 한계를 극복하고,  $50 \text{ cm}^2$  이상의 상대적으로 큰 활성 면적을 갖는 막-전극 집합체의 제조방법을 제안하기 위한 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 일 목적은 Dr.Blade 장치를 이용한 데칼전사 코팅의 한계를 극복하고, 공정 중 촉매 형성 잉크의 분산성을 유지하여 뭉침, 번짐, 크랙 발생 등의 문제가 없으면서 스프레이 되는 전체 면적에 대하여 일정량 이상의 균일한 촉매량을 가지는 막-전극 집합체의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 일 목적은 촉매 형성 잉크의 조성, 스프레이 조건, 핫 프레스를 이용한 전사 조건 등의 최적화를 통해 전사 필름으로부터 멤브레인으로 촉매층을 완전하게 전사되게 하고, 멤브레인으로부터 전사 필름만 박리되게 할 수 있는 막-전극 집합체의 제조방법을 제시하기 위한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 이와 같은 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르는 막-전극 집합체 제조방법은, 촉매 형성 잉크를 제조하는 단계; 상기 촉매 형성 잉크를 전사 필름에 스프레이 하여 상기 전사 필름에 촉매층을 형성하는 단계; 상기 전사 필름에 형성된 촉매층이 멤브레인과 상기 전사 필름의 사이에 배치되게 한 후 핫 프레스를 실시하여 상기 전사 필름에 형성된 촉매층을 상기 멤브레인으로 전사시키는 단계; 및 상기 전사 필름을 상기 촉매층과 상기 멤브레인으로부터 박리시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기

촉매 형성 잉크가 액적의 상태로 스프레이 된다.

- [0014] 본 발명과 관련한 일 예에 따르면, 상기 액적은 에어로졸보다 크다.
- [0015] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 0.3 mL/min 내지 0.6 mL/min의 유량으로 상기 촉매 형성 잉크를 상기 전사 필름에 스프레이 한다.
- [0016] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐과 상기 전사 필름이 20 mm 내지 70 mm의 이격 거리를 갖도록 배치한 후 상기 스프레이를 실시한다.
- [0017] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 저장조에 담긴 촉매 형성 잉크를 가스로 가압하여 상기 스프레이를 실시하며, 상기 가스의 압력은 0.65 psi 내지 1.0 psi다.
- [0018] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐을 이동시키면서 상기 스프레이를 실시하고, 상기 노즐의 이동 속도는 40 mm/s 내지 100 mm/s다.
- [0019] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계는, 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐을 임의의 제1 방향으로 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제1 단계; 상기 노즐을 상기 제1 방향에 교차하는 제2 방향으로 이동시키는 제2 단계; 상기 노즐을 상기 제1 방향의 역방향으로 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제3 단계; 및 상기 노즐을 상기 제2 방향으로 이동시키는 제4 단계를 포함하고, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 제1 단계 내지 제4 단계를 반복한다.
- [0020] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 제2 단계 또는 상기 제4 단계에서 제2 방향을 향해 상기 노즐이 이동하는 거리는 1 mm 내지 5 mm다.
- [0021] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 제1 단계 내지 제4 단계를 반복하여 1차 스프레이를 실시하고, 이어서 2차 스프레이를 실시하며, 상기 2차 스프레이는, 상기 노즐을 상기 제2 방향으로 이동시키거나 상기 제2 방향의 역방향으로 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제5 단계; 상기 노즐을 상기 제1 방향으로 이동시키거나 상기 제1 방향의 역방향으로 이동시키는 제6 단계; 상기 제5 단계에서 상기 노즐의 이동 방향의 역방향으로 상기 노즐을 이동시키면서 스프레이를 실시하는 제7 단계; 및 상기 제6 단계에서 상기 노즐의 이동 방향과 같은 방향으로 상기 노즐을 이동시키는 제8 단계를 포함하고, 상기 2차 스프레이는 상기 제5 단계 내지 제8 단계를 반복한다.
- [0022] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 1차 스프레이와 상기 2차 스프레이를 실시한 이후에 상기 1차 스프레이와 같은 방법으로 3차 스프레이를 실시한다.
- [0023] 목적으로 하는 로딩량에 따라서 2차 스프레이와 3차 스프레이 중 적어도 한 단계를 생략할 수 있다.
- [0024] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 스프레이 하는 노즐을 임의의 한 방향으로 이동시키면서 상기 스프레이를 실시하고, 상기 노즐이 상기 임의의 한 방향으로 이동하는 동안 상기 스프레이에 의해 상기 전사 필름에 도포되는 상기 촉매 형성 잉크의 폭은 5 mm 내지 10 mm다.
- [0025] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매층을 형성하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크를 담고 있는 저장조, 그리고 상기 저장조로부터 공급되는 상기 촉매 형성 잉크를 상기 전사 필름에 스프레이 하는 노즐을 이용하여 상기 촉매층을 형성하고, 상기 스프레이를 실시하는 동안 상기 저장조와 상기 노즐에 초음파를 인가한다.
- [0026] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매 형성 잉크를 제조하는 단계에서는 상기 촉매 형성 잉크의 원료를 혼합한 후 교반을 실시하고 초음파를 인가하며, 상기 교반은 300 rpm 내지 1,500 rpm의 조건으로 교반기를 회전시켜 실시되고, 상기 초음파는 35 kHz 내지 50 kHz로 30분 이상의 시간 동안 인가된다.
- [0027] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매 형성 잉크는 촉매, 물, 과불화 술폰산 이오노머 및 이소-프로필 알코올을 포함한다.
- [0028] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 전사 필름은 폴리이미드 또는 테프론으로 코팅된 폴리이미드로 형성된다.
- [0029] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 촉매 형성 잉크는 촉매 10 중량% 내지 30 중량%, 물 30 중량% 내지 75 중량%, 과불화 술폰산 이오노머 3 중량% 내지 15 중량%, 및 이소-프로필 알코올 10 중량% 내지 40 중량%

로 구성된다.

[0030] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 핫 프레스가 실시되는 온도는 120 ℃ 내지 140 ℃, 압력은 30 kg/cm<sup>2</sup> 내지 100 kg/cm<sup>2</sup>, 시간은 5분 내지 10분이다.

### 발명의 효과

[0031] 상기와 같은 구성의 본 발명에 의하면, 촉매 형성 잉크를 멤브레인에 직접 스프레이 하는 것이 아니라 전사 필름에 스프레이 한 후 상기 전사 필름에 형성된 촉매층을 멤브레인으로 전사시키게 된다. 따라서 CCM 방법으로 대면적 막-전극 집합체를 제조할 때 발생하는 멤브레인의 팽윤(swelling)으로 인한 구겨짐 등의 문제가 본 발명에서 제안하는 방법에서는 발생하지 않는다. 따라서 본 발명에서 제안하는 방법을 이용하면 멤브레인의 팽윤(swelling)으로 인한 구겨짐 문제 없이 대면적의 막-전극 집합체를 제조할 수 있다.

[0032] 또한 본 발명은, Dr.Blade 장치를 이용한 데칼전사 코팅에서 발생하는 촉매 형성 잉크의 뭉침, 번짐, 촉매층의 크랙 발생 등의 문제를 교반과 초음파라는 수단을 이용하여 촉매 형성 잉크의 분산성을 지속적으로 유지할 수 있게 함으로써 극복할 수 있다.

[0033] 또한 본 발명은 촉매 형성 잉크의 최적화된 조성 제안, 최적화된 스프레이 조건 제안, 최적화된 핫 프레스 조건 제안을 통해 전사 필름에 형성된 촉매층을 멤브레인에 완전하게 전사되게 하고, 촉매층이 전사 필름에 잔류하지 않게 하며, 전사 필름만 촉매층과 멤브레인으로부터 박리될 수 있게 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명에서 제안하는 막-전극 집합체의 제조방법을 보인 흐름도다.

도 2는 도 1의 제조방법에 따라 막-전극 집합체가 제조되는 과정을 보인 개념도다.

도 3은 스프레이 하여 전사 필름에 촉매 형성 잉크를 도포하는 단계를 설명하기 위한 개념도다.

도 4는 균일한 촉매층이 형성된 전사 필름과 불균일한 촉매층이 형성된 전사 필름을 비교한 사진이다.

도 5는 전사 필름의 촉매층이 멤브레인에 완전하게 전사된 경우와 불완전하게 전사된 경우를 비교한 사진이다.

도 6은 본 발명에서 제안하는 방법에 따라 전사 필름에 형성된 영역별 촉매량을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 도 1은 본 발명에서 제안하는 막-전극 집합체의 제조방법을 보인 흐름도다. 도 2는 도 1의 제조방법에 따라 막-전극 집합체가 제조되는 과정을 보인 개념도다.

[0036] 1. 촉매 형성 잉크

[0037] 막-전극 집합체를 제조하기 위해서는 먼저 촉매 형성 잉크(I)를 제조한다(S100). 스프레이를 이용해 영역 별로 균일한 촉매의 양을 갖는 촉매층을 형성하기 위해서는 촉매 형성 잉크의 조성이 매우 중요하다.

[0038] 본 발명의 촉매 형성 잉크(I)는 (1) 촉매, (2) 물, (3) 이온용액 및 (4) 알코올용매를 포함한다. 촉매 형성 잉크(I)는 바이알(V)에 상기 원료를 투입하여 제조될 수 있다.

[0039] (1) 촉매는 촉매 형성 잉크(I) 100 중량%를 기준으로 10 중량% 내지 30 중량%다. 상기 촉매는 금속촉매(Pt) 또는 탄소 지지체에 담지된 금속 촉매(Pt/C)로 구성될 수 있다. 후자의 경우 촉매 100 중량%를 기준으로 백금(Pt)의 함량은 40 중량% 내지 50 중량%이며, 나머지 50 중량% 내지 60%는 탄소(C) 지지체다.

[0040] (2) 물은 촉매 형성 잉크(I) 100 중량%를 기준으로 30 중량% 내지 75 중량%다.

[0041] (3) 이온용액은 촉매 형성 잉크(I) 100 중량%를 기준으로 3 중량% 내지 15 중량%다.

[0042] 이온용액은 과불화 술폰산(perfluorinated sulfonic acid, PFSA) 이오노머로 구성될 수 있다. 과불화 술폰산 이오노머는 삼상계면을 증가시킬 수 있다. 과불화 술폰산 이오노머는 막-전극 집합 시 접촉저항을 감소시킬 수 있으므로 상기 범위의 이오노머 함량은 연료전지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0043] (4) 알코올용매는 촉매 형성 잉크(I) 100 중량%를 기준으로 10 중량% 내지 40 중량%다.

- [0044] 알코올용매는 iso-propyl alcohol (IPA)로 구성될 수 있다.
- [0045] 촉매 형성 잉크(I)의 농도가 진하면 노즐이 막히게 되고, 촉매 형성 잉크의 농도가 묽으면 균일한 촉매층을 형성하기 어려워진다. 따라서 상기 조성으로 적정 농도의 촉매 형성 잉크를 제조해야 한다.
- [0046] 촉매 형성 잉크(I)는 용질이 용매에 분산되어 있는 용액이다. 따라서 용질의 침전을 방지하고 용질이 용매에 충분히 분산되게 하기 위해서는 촉매 형성 잉크(I)를 제조한 후 교반을 실시하고, 초음파를 인가하는 것이 필요하다. 교반기를 촉매 형성 잉크(I)에 투입하고 300 rpm 내지 1,500 rpm의 조건으로 교반기를 회전시켜 30분 이상 교반(stirring)한다. 그리고 촉매 형성 잉크에 30분 이상의 시간 동안 110W, 35 kHz 내지 50 kHz의 초음파를 인가하거나, 500W 20kHz의 초음파를 인가한다.
- [0047] 초음파의 인가는 초음파를 일으키는 로드를 촉매 형성 잉크에 침지시키는 방법이나, 촉매 형성 잉크가 담긴 용기를 수조에 침지시키는 방법으로 이루어질 수 있다. 이 때 후자의 방법에서는 수조의 수위가 촉매 형성 잉크의 수위보다 높아야 한다.
- [0048] 교반과 초음파 인가의 순서는 서로 바뀔 수 있으며, 교반과 초음파 인가는 3회 이상 실시될 수 있다.
- [0050] 2. 스프레이
- [0051] 제조된 촉매 형성 잉크(I)를 전사 필름(F)에 스프레이 하여 전사 필름에 촉매 형성 잉크를 도포한다(S200).
- [0052] 촉매 형성 잉크(I)가 전사 필름(F)에 스프레이 되어 촉매층을 형성하고, 핫 프레스 공정에 의하여 전사 필름(F)에 형성된 촉매층을 멤브레인으로 전사시킨 다음 전사 필름(F)만 박리되므로, 전사 필름(F)은 막-전극 집합체에 남지 않게 된다. 이하에서 설명하게 될 스프레이 조건들이나 핫 프레스 조건들은 핫 프레스 이후 멤브레인으로부터 전사 필름(F)만 박리되게 하는 효과와 관련이 깊다.
- [0053] 전사 필름(F)으로는 폴리이미드(polyimide) 또는 테프론으로 코팅된 폴리이미드가 사용될 수 있다. 폴리이미드는 내화학적, 내마모성, 열적 안정성이 높아 고온 고압의 핫 프레스(Hot press) 조건에서 안정성이 우수하다. 또한 폴리이미드는 얇은 두께(25-100 $\mu$ m)를 구현하기에 용이하고, 굴곡성이 뛰어나 촉매층의 전사를 위한 전사 필름(F)으로 적합하다.
- [0054] 테프론은 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene) 섬유를 가리킨다. 폴리이미드가 테프론으로 코팅되면 후속 공정인 전사 필름(F)의 박리 공정(S500)에서 전사 필름(F)만 완전하게 박리되는 효과가 더욱 커진다.
- [0055] 촉매 형성 잉크(I)가 전사 필름(F)에 영역 별로 균일하게 스프레이 되어 균일한 촉매층을 형성하기 위해서는 촉매 형성 잉크(I)의 분산성이 계속해서 유지되어야 한다. 촉매층을 형성하기 위한 스프레이 장비는 저장조(V)(또는 시린지 syringe, 또는 바이알 vial)와 노즐(N)로 구성될 수 있는데, 상기 저장조(V)는 촉매 형성 잉크(I)를 담고 있고, 상기 노즐(N)은 상기 저장조(V)로부터 공급되는 촉매 형성 잉크(I)를 전사 필름(F)에 스프레이 하여 촉매 형성 잉크를 도포하게 된다. 이 때 촉매 형성 잉크(I)의 분산성이 계속 유지되도록 하기 위해 본 발명에서는 스프레이를 실시하는 동안 저장조(V)뿐만 아니라 노즐(N)에도 초음파 장비(S)를 이용해 초음파를 인가한다.
- [0056] 저장조(V)에 초음파가 인가됨에 따라 저장조(V)에 저장된 촉매 형성 잉크(I)의 분산성이 계속 유지될 수 있다. 또한 노즐(N)에 초음파가 인가됨에 따라 상기 노즐을 통해 스프레이 되는 촉매 형성 잉크의 분산성이 계속 유지될 수 있다. 이에 따라 촉매 형성 잉크가 노즐(N)로부터 스프레이 되는 동안 뭉침, 침전의 문제 없이 전사 필름(F)에 균일한 촉매층이 형성될 수 있다.
- [0057] 한편, 촉매 형성 잉크(I)가 전사 필름(F)에 스프레이 될 때에는 반드시 젖은 상태로 스프레이 되어야 한다. 젖은 상태로 스프레이 되는 것이란 액체가 액적(물방울)의 상태로 스프레이 되는 것을 의미한다.
- [0058] 액적의 크기는 에어로졸(aerosol)보다 크다. 에어로졸은 보통 대기 중에 부유하는 0.001  $\mu$ m 내지 1.0  $\mu$ m 크기의 미세한 입자를 말하는데, 액적은 대기 중에 부유하지 않고 저장조에 인가되는 가스압과 중력에 의해 바로 전사 필름(F)에 도포될 수 있다.
- [0059] 촉매 형성 잉크(I)가 젖은 상태로 스프레이 되는 것은 앞서 설명된 CCM 또는 CCS와 구분되어야 한다. CCM 또는 CCS 방법에서는 촉매 형성 잉크(I)가 멤브레인이나 가스 확산층에 강하게 접촉될 수 있도록 저분자량 및 미세한 입자 크기 조건으로 스프레이를 실시한다. 이러한 조건으로 스프레이가 실시되면 촉매 형성 잉크(I)와 멤브레인

사이의 정전기적 상호 작용 또는 촉매 형성 잉크(I)와 가스 확산층 사이의 정전기적 상호 작용에 의해 촉매층이 멤브레인이나 가스 확산층에 강력하게 부착된다.

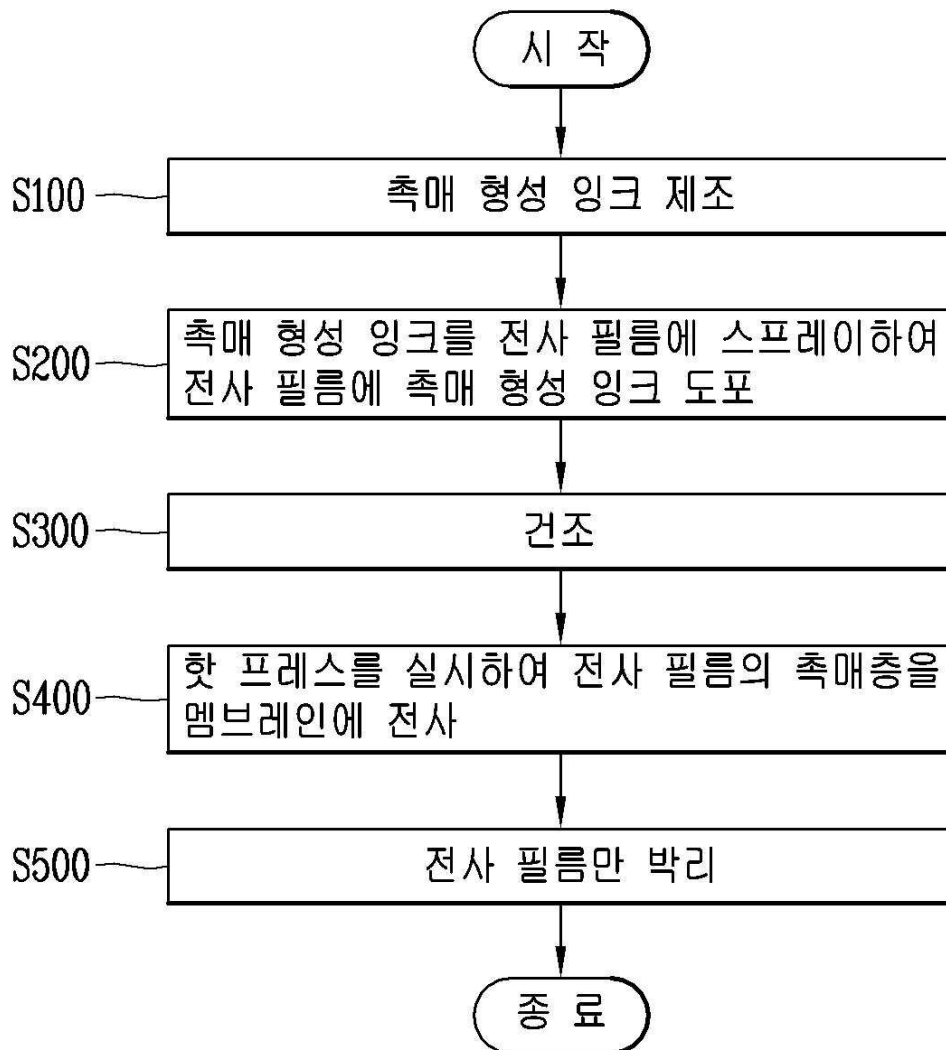
- [0060] 그런데 멤브레인에 직접 촉매 형성 잉크(I)를 스프레이 하는 것이 아니라, 본 발명과 같이 전사 필름(F)에 촉매 형성 잉크(I)를 스프레이 한 후, 전사 필름(F)에 형성된 촉매층을 멤브레인에 전사하는 경우에는, 고온 고압의 조건으로 전사 필름(F)의 촉매층을 멤브레인에 전사한 후 상기 전사 필름(F)을 멤브레인으로부터 박리시켜야 하는 후속 공정이 존재한다. 따라서 촉매 형성 잉크(I)와 전사 필름(F) 사이에 강력한 정전기적 상호 작용이 존재한다면, 전사 필름(F)에 형성된 촉매층이 멤브레인에 완전하게 전사되지 않고, 전사 필름에 잔류하게 되어 멤브레인에 불완전한 촉매층이 형성되는 결과를 유발하게 된다.
- [0061] 따라서 전사 필름(F)에 촉매 형성 잉크(I)를 스프레이 하는 경우에는 촉매 형성 잉크(I)와 전사 필름(F) 사이의 정전기적 상호 작용이 최대한 억제되어야 한다. 정전기적 상호 작용을 억제할 수 있는 것이 바로 촉매 형성 잉크(I)를 젖은 상태로 스프레이 되게 하는 것이다. 촉매 형성 잉크(I)가 젖은 상태로 전사 필름(F)에 스프레이 되면 촉매 형성 잉크(I)가 표면 장력에 의해 서로 뭉치는 것을 억제할 수 있다.
- [0062] 촉매 형성 잉크(I)를 젖은 상태로 스프레이 되게 하는 것은 아래와 같이 스프레이 조건을 최적화하여 구현될 수 있다.
- [0063] 먼저, 촉매 형성 잉크(I)를 스프레이 하는 노즐(N)에서 스프레이 되는 촉매 형성 잉크의 유량은 0.3 mL/min 내지 0.6 mL/min이 적합하다.
- [0064] 또한, 노즐(N)과 전사 필름(F)은 20 mm 내지 70 mm의 거리만큼 이격되어 있는 것이 바람직하다. 만일 노즐(N)이 전사 필름(F)보다 위에 배치되고, 위에서 아래 방향을 향해 촉매 형성 잉크(I)를 스프레이 하는 경우에는 노즐(N)과 전사 필름(F) 사이에 20 mm 내지 70 mm의 높이차가 존재하게 된다.
- [0065] 또한 저장조(V)에 담긴 촉매 형성 잉크를 캐리어 가스(예를 들어  $N_2$ )로 가압하여 스프레이를 실시하게 되면 상기 캐리어 가스의 압력은 0.65 psi 내지 1.0 psi 인 것이 바람직하다.
- [0066] 한편, 촉매 형성 잉크(I)의 스프레이는 노즐(N)을 이동시키면서 실시된다. 이때 노즐(N)의 이동 속도는 40 mm/s 내지 100 mm/s 인 것이 바람직하다. 노즐(N)의 이동에 대하여는 도 3을 먼저 참조하여 설명한다.
- [0067] 도 3은 스프레이 하여 전사 필름(F)에 촉매 형성 잉크를 도포하는 단계를 설명하기 위한 개념도다. 도 3에서 W는 임의의 방향을 따라 노즐(N)이 이동하면서 전사 필름에 촉매 형성 잉크를 스프레이 할 때 도포되는 촉매 형성 잉크의 폭을 가리킨다. 또한, 노즐이 임의의 방향을 따라 이동하면서 스프레이를 완료하고 난 후 상기 임의의 방향에 대한 역방향을 따라 이동하면서 스프레이를 시작하기 전까지 노즐이 이동한 거리를 가리키는 것이 D다.
- [0068] 전사 필름의 평면 상에서 임의의 방향을 제1 방향(Y 방향)이라고 하고, 상기 제1 방향에 교차 또는 직교하는 방향을 제2 방향(X 방향)이라고 할 때, 노즐은 먼저 상기 제1 방향을 따라 이동하면서 스프레이를 실시한다.
- [0069] 노즐이 제1 방향을 따라 이동하는 것에 대하여 더욱 구체적으로 설명하면, 노즐은 제1 방향으로 이동하면서 스프레이를 실시하고(제1 단계), 이어서 노즐은 제2 방향으로 이동한다(제2 단계). 노즐은 다시 제1 방향의 역방향으로 이동하면서 스프레이를 실시하고(제3 단계), 이어서 노즐은 제2 방향으로 이동한다(제4 단계). 이러한 과정을 반복하는 것에 의해 1차 스프레이(①)가 완료된다.
- [0070] 1차 스프레이가 완료된 후에는 2차 스프레이(②)가 실시된다.
- [0071] 2차 스프레이는 1차 스프레이와 유사하나, 방향이 다르다. 이를테면 2차 스프레이는 노즐이 제2 방향을 따라 이동하면서 실시된다.
- [0072] 노즐이 제2 방향을 따라 이동하는 것 더욱 구체적으로 설명하면, 노즐은 제2 방향으로 이동하면서 스프레이를 실시하고(제5 단계), 이어서 노즐은 제1 방향(또는 제1 방향의 역방향)으로 이동한다(제6 단계). 노즐은 다시 제2 방향의 역방향으로 이동하면서 스프레이를 실시하고(제7 단계), 이어서 노즐은 제1 방향(또는 제1 방향의 역방향)으로 이동한다(제8 단계). 상기 제6 단계와 상기 제8 단계에서 노즐의 이동 방향은 동일하다. 이러한 과정을 반복하는 것에 의해 1차 스프레이(①)가 완료된다.
- [0073] 2차 스프레이를 실시한 이후에는 3차 스프레이(③)가 실시될 수 있다. 3차 스프레이는 1차 스프레이와 같은 방법으로 실시된다.

- [0074] 노즐이 제1 방향(또는 그 역방향)이나 제2 방향(또는 그 역방향)을 따라 이동하면서 스프레이를 실시할 때 전사 필름에 도포되는 촉매 형성 잉크의 폭은 5mm 내지 10 mm인 것이 바람직하다. 만일 전사 필름에 도포되는 촉매 형성 잉크의 폭이 과도하게 크다면, 그것은 촉매 형성 잉크가 젖은 상태로 스프레이 되지 못하고 에어로졸로 스프레이 되고 있다는 것을 의미할 수 있다.
- [0075] 노즐이 이동하면서 스프레이를 실시하는 단계 사이에는 노즐이 이동하는 단계가 존재한다. 예컨대 1차 스프레이에서 제2 단계와 제4 단계, 2차 스프레이에서 제6 단계와 제8 단계가 이에 해당한다. 상기 제2 단계, 제4 단계, 제6 단계, 및 제8 단계에서는 노즐에서 촉매 형성 잉크가 스프레이 될 수도 있고 되지 않을 수도 있다. 이들 단계에서 노즐의 이동 거리는 1 mm 내지 5 mm 인 것이 바람직하다. 만일 노즐의 이동 거리가 1 mm보다 짧거나 5 mm 보다 길면 전사 필름에 형성된 촉매층에 줄무늬가 발생하게 되어 균일한 촉매층을 얻을 수 없다.
- [0076] 예를 들어, 도 4는 균일한 촉매층이 형성된 전사 필름과 불균일한 촉매층이 형성된 전사 필름을 비교한 사진으로, 왼쪽 사진은 노즐의 이동 거리는 1 mm 내지 5 mm 인 경우를 나타내고, 오른쪽 사진은 노즐의 이동 거리가 1 mm 보다 짧거나 5 mm 보다 긴 경우를 나타낸다.
- [0077] 스프레이 의해 형성되는 촉매층의 폭(W)과 노즐이 이동하는 거리(D)가 위와 같이 설정되면, 노즐이 이미 스프레이 된 곳을 약간씩 비켜가면서 스프레이를 실시하게 되므로 동일한 영역에 여러 번 반복하여 촉매 형성 잉크가 도포되게 된다. 이에 따라 전 영역에서 균일한 촉매층이 형성될 수 있을 뿐만 아니라 설계된 목표량(로딩량)만큼의 촉매층이 형성될 수 있으며, 목표량의 조절도 자유롭게 이루어질 수 있다.
- [0079] 3. 건조
- [0080] 다시 도 1과 도 2를 참조하면, 스프레이를 통해 전사 필름(F)에 촉매 형성 잉크를 도포한 이후에는 촉매 형성 잉크를 건조시켜 촉매층(C)을 형성한다(S300). 건조는 상온에서 자연 건조로 진행될 수 있다. 핫프레스하기 직전에 촉매층에 부착된 수분을 제거하기 위하여 110℃의 건조기에서 1시간동안 건조한다.
- [0082] 4. 전사
- [0083] 다음으로는 전사 필름(F)에 형성된 촉매층(C)을 멤브레인(M)과 상기 전사 필름(F)의 사이에 배치되게 한 후 핫프레스를 실시하여 상기 전사 필름(F)에 형성된 촉매층(C)을 상기 멤브레인(M)으로 전사시킨다(S400).
- [0084] 핫 프레스란 열과 압력을 가해 고온 고압의 조건에 두 대상물을 접합시키는 공정을 가리킨다. 멤브레인(M)의 양면에 각각 촉매층(C)이 형성된 전사 필름(F)을 배치하고 플레이트(P)로 압력을 가하면서 고온에서 핫 프레스를 실시하게 되면 전사 필름(F)의 촉매층(C)이 멤브레인(M)으로 전사된다. 멤브레인(M)의 일면으로 전사된 촉매층(C)은 추후 산화 전극이 되고, 타면으로 전사된 촉매층(C)은 추후 환원 전극이 된다.
- [0085] 여기서 후속 공정인 박리 공정(S500)이 원활하게 이루어지게 하기 위해서는 전사 필름(F)의 촉매층(C)이 멤브레인(M)으로 완전하게 전사되어야 하고, 촉매층(C)을 멤브레인(M)으로 완전하게 전사되게 하기 위해서는 핫 프레스의 온도, 압력, 시간 조건이 적절하게 설정되어야 한다.
- [0086] 먼저 핫 프레스가 실시되는 온도는 120 ℃ 내지 140 ℃인 것이 바람직하다.
- [0087] 온도가 120 ℃ 보다 낮으면 전사 필름(F)에서 멤브레인(M)으로 촉매층(C)의 완전한 전사가 이루어지지 않고 전사 필름(F)에 촉매층(C)이 잔류하게 된다. 반면 온도가 140 ℃ 보다 높으면 건조 상태에서 멤브레인(M)으로 전사된 촉매층(C)의 일부가 액상화 되어 끈적끈적한 상태로 전사 필름(F)에 다시 붙어버리게 되고, 후속 공정인 박리 공정에서 전사 필름(F)을 따라 멤브레인(M)으로부터 분리되어 버린다. 또한 온도가 140 ℃ 보다 높으면, 고분자 물질인 멤브레인(M)의 유리전이온도보다 높아져 멤브레인(M)의 변형을 유발하게 된다.
- [0088] 다음으로, 핫 프레스가 실시되는 압력은 30 kg/cm<sup>2</sup> 내지 100 kg/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하다.
- [0089] 압력이 30 kg/cm<sup>2</sup> 보다 낮으면 전사 필름(F)에서 멤브레인(M)으로 촉매층(C)의 완전한 전사가 이루어지지 않고 전사 필름(F)에 촉매층(C)이 잔류하게 된다. 반대로 압력이 100 kg/cm<sup>2</sup> 보다 높으면 기공층이 무너져 촉매층(C)에 포함된 기공들이 파괴되어 버린다.
- [0090] 마지막으로 핫 프레스가 실시되는 시간은 5분 내지 10분인 것이 바람직하다.

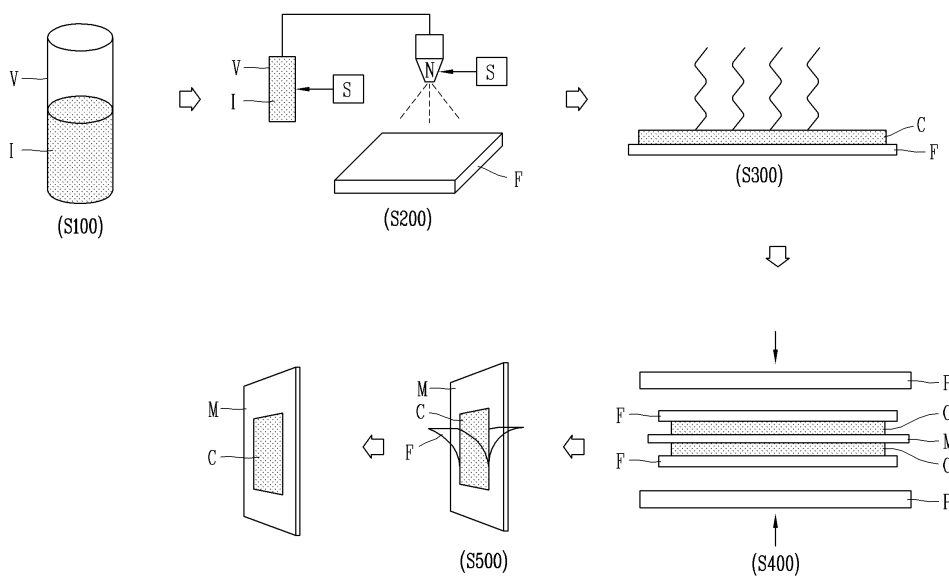
- [0091] 시간이 5분 미만이면 전사 필름(F)에서 멤브레인(M)으로 촉매층(C)의 완전한 전사가 이루어지지 않고 전사 필름(F)에 촉매층(C)이 잔류하게 된다. 시간이 10분을 초과하게 되면 고분자 물질인 멤브레인(M)의 기계적 강도에 영향을 미치게 되고, 멤브레인(M)의 변형을 일으켜 막-전극 집합체의 내구성을 저하시키는 원인이 된다.
- [0093] 5. 박리
- [0094] 촉매층(C)의 전사가 완료된 이후에는 전사 필름(F)을 촉매층(C)과 멤브레인(M)으로부터 박리시킨다(S500). 앞서 설명된 촉매 형성 잉크의 조성, 스프레이 조건, 핫 프레스 조건은 대부분 전사 필름(F)만 촉매층(C)과 멤브레인(M)으로부터 박리되게 하는 효과와 관련이 깊다.
- [0095] 도 5는 전사 필름의 촉매층이 멤브레인에 완전하게 전사된 경우와 불완전하게 전사된 경우를 비교한 사진이다.
- [0096] 도 5의 왼쪽 사진은 촉매층이 전사 필름으로부터 멤브레인에 완전하게 전사된 결과물을 나타내고, 오른쪽 사진은 촉매층이 전사 필름에 잔류하는 결과물을 나타낸다.
- [0098] [실시예]
- [0099] 50 ml vial에 약 2.4g의 촉매(Pt/C)를 넣고 5~10g의 3차 증류수를 가한 다음 초음파 장치(sonicator)에서 1분 동안 혼합 및 분쇄하였다. 여기에 과불화 술폰산 이오노머 (5% Nafion solution) 15~30g을 가하고 초음파처리(sonication)를 반복하였다. 다음으로 이소-프로필 알코올(2-propanol) 약 2~8ml를 가한 다음, 마그네틱 바(magnetic bar)를 넣고 휘발을 방지하기 위해 뚜껑을 닫는다. 이 상태에서 교반(stirring) 1시간, 초음파(sonication) 인가 1시간의 과정을 3번 반복한다.
- [0100] 제조된 슬러리를 초음파장치가 부착된 시린지에 넣고 스프레이 장치와 연결한다. 스프레이 장치에 전사 필름을 위치시키고, 스프레이 유량을 0.3~0.6ml/min, 노즐과 전사 필름 사이의 높이차 20 ~ 70 mm로 설정하고 초음파를 인가하면서 스프레이를 실시하였다.
- [0101] 1차 스프레이가 완료된 후, 잔류된 용매와 물을 건조시키고, 촉매가 코팅된 전사 필름위에 반복하여 스프레이한다. 목표한 촉매량에 도달할 때까지 2차, 3차 스프레이를 반복하거나 촉매유량을 조절할 수 있다.
- [0102] 촉매층이 코팅된 전사 필름은 전극의 크기에 맞게 자른 다음, 멤브레인을 가운데에, 멤브레인의 한쪽에는 산화극이 될 촉매층을, 다른 한쪽에는 환원극이 될 촉매층을 위치시킨 다음 핫 프레스(Hot Press)를 이용하여 접합을 실시하고 막-전극 집합체를 제조하였다.
- [0103] 본 실시예에서 핫 프레스(Hot Press) 조건은 120~130℃의 온도, 50~100kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 5 내지 10분 동안 유지하였다. 이 과정에서 전사필름에 코팅되었던 촉매층은 멤브레인의 양면에 각각 전사되게 된다.
- [0104] 이를 실온으로 냉각한 다음 산화극과 환원극의 전사 필름을 떼어 내게 되면 막-전극 집합체의 제조가 완료되게 된다.
- [0105] 본 실시예에서 전사 필름에 대하여 촉매량의 분포를 알아보기 위하여 부위별 촉매량(로딩량)을 확인한 결과 전사필름에 촉매가 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 도 6은 그 결과를 나타낸다. 도 6은 본 발명에서 제안하는 방법에 따라 전사 필름에 형성된 영역별 촉매량을 나타낸 것이다.
- [0106] 이상에서 설명된 막-전극 집합체 제조방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법에 한정되는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

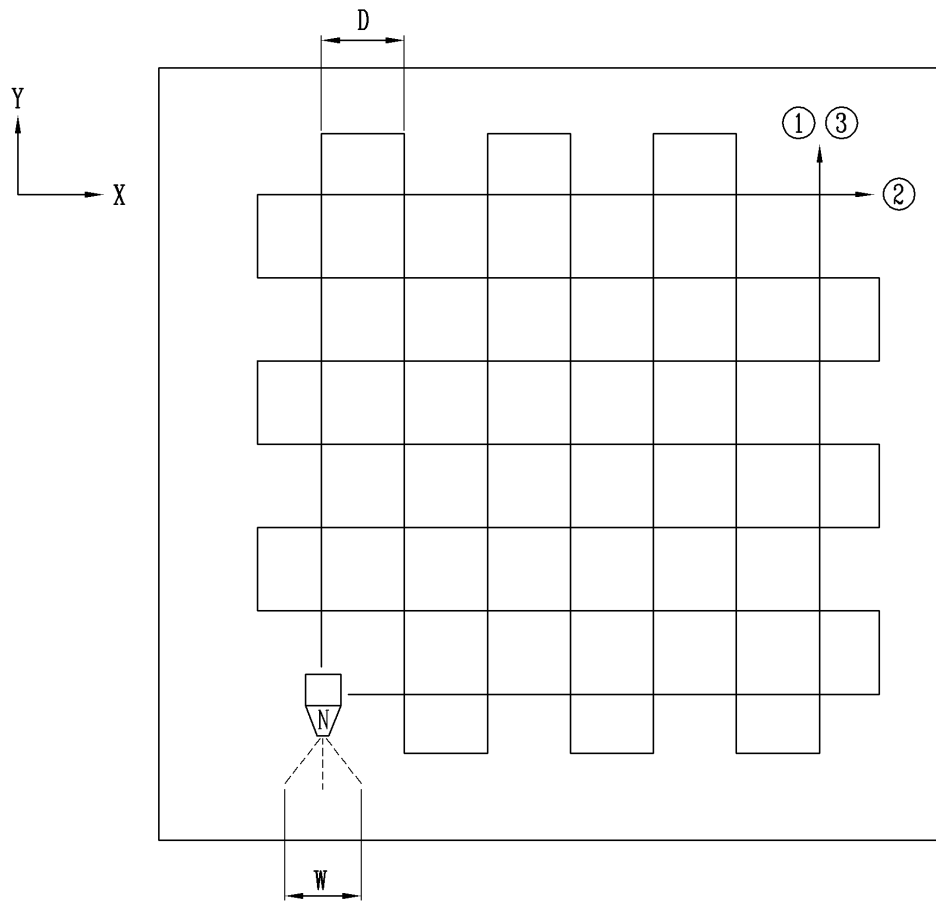
도면1



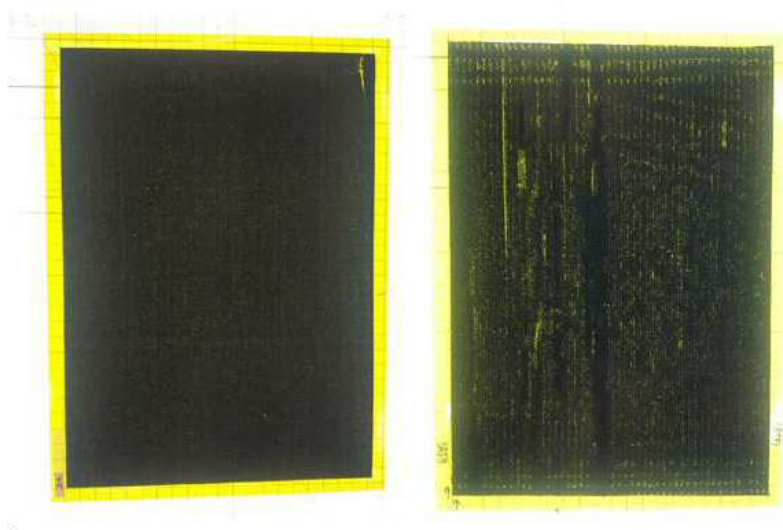
도면2



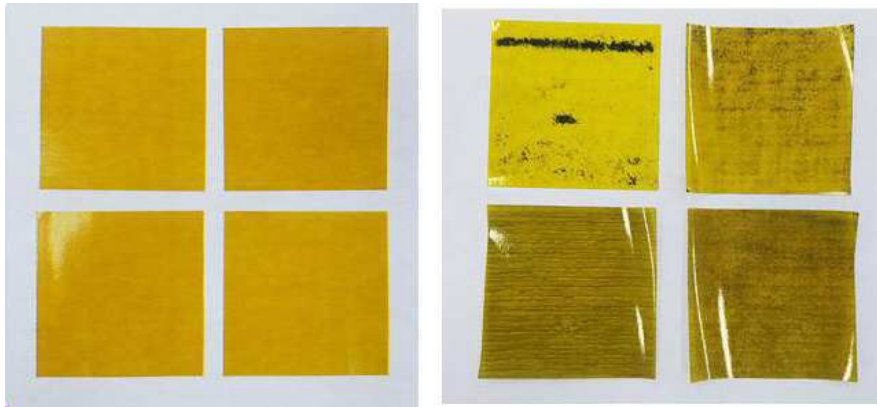
도면3



도면4



도면5



도면6

