(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월15일
(11) 등록번호 10-1201816
(24) 등록일자 2012년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/86* (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0018677
(22) 출원일자 2005년03월07일
심사청구일자 2010년03월05일
(65) 공개번호 10-2006-0098756
(43) 공개일자 2006년09월19일
(56) 선행기술조사문헌
US06074692 A*
WO2003058743 A2*
JP2002352806 A
JP2001068119 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**삼성에스디아이 주식회사**
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
(72) 발명자
**민명기**
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
**윤해권**
경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**팬코리아특허법인**

전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 양경식

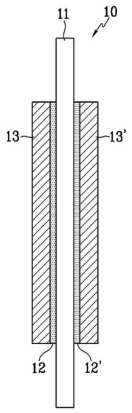
(54) 발명의 명칭 **막-전극 어셈블리, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 연료전지 시스템**

## (57) 요 약

본 발명은 막-전극 어셈블리, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 연료전지 시스템에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고분자 전해질막; 상기 고분자 전해질막의 양면에 직접 스프레이 코팅된 촉매층; 및 상기 촉매층의 양면에 배치되는 기체확산층을 포함하는 막-전극 어셈블리, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 연료전지 시스템에 관한 것이다.

본 발명의 막-전극 어셈블리는 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 직접 촉매층을 형성시킨 것으로서, 촉매층이 얇고 균일하며, 촉매의 활용도를 높여 촉매의 사용량을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 상기 막-전극 어셈블리는 고분자 전해질막의 팽윤도가 큰 상태로 제조되었으므로, 저가습이나 무가습 작동에서도 물의 함량을 높게 유지 시킬 수 있고, 고분자 전해질막 자체에 물 또는 황산을 함유하므로, 저가습 또는 무가습 연료전지 시스템에 적용할 수 있는 장점이 있다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**김잔디**

서울특별시 중랑구 겸재로22길 15 (면목동)

**김혜아**

경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

**권호진**

경기도 화성시 영통로61번길 10, 신영통 현대아파트 111동 1204호 (반월동)

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

고분자 전해질막;

상기 고분자 전해질막의 양면에 직접 스프레이 코팅된 촉매층; 및

상기 촉매층의 양면에 배치되는 기체확산층을 포함하고,

하기 계산식 1로 표시되는 고분자 전해질막의 팽윤도가 60 내지 100%인 연료전지용 막-전극 어셈블리.

[계산식 1]

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{\text{막-전극 어셈블리의 고분자 전해질막 내의 미세기공의 부피}}{\text{완전 함습된 고분자 전해질막 내의 미세기공의 부피}} \times 100$$

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 고분자 전해질막은 수소이온 전도성을 가지는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 케톤계 고분자, 에스테르계 고분자, 아미드계 고분자 및 이미드계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 촉매층은 백금, 루테늄, 오스뮴, 및 백금-X 합금 (X는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 루테늄, 오스뮴, 주석, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 막-전극 어셈블리는 상기 촉매층과 상기 기체확산층 사이에 미세기공층(micro porous layer, MPL)을 더 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

고분자 전해질막을 물 또는 황산 수용액으로 함습시키는 단계;

상기 함습된 고분자 전해질막을 0℃ 이하의 온도에서 냉동시키는 단계;

상기 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 0℃ 이하의 온도에서 촉매층을 직접 스프레이 코팅하여 촉매가 코팅된 고분자 전해질막(catalyst coated membrane, CCM)을 제조하는 단계;

상기 CCM을 10 내지 100℃의 온도에서 냉간압연(cool-press)하는 단계; 및

상기 촉매층의 양면에 기체확산층을 배치하고 100 내지 135℃에서 열간압연(hot-press)하는 단계

를 포함하는 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 고분자 전해질막은 수소이온 전도성을 가지는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 케톤계 고분자, 에스테르계 고분자, 아미드계 고분자 및 이미드계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 고분자 전해질막은 폴리(퍼플루오로설폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 설폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸) (poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)) 및 폴리(2,5-벤즈이미다졸)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수소이온 전도성 고분자를 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 고분자 전해질막의 냉동 온도는 -200℃ 내지 0℃인 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 고분자 전해질막의 냉동 온도는 -20℃ 내지 -5℃인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 11**

제6항에 있어서, 상기 촉매층의 형성 온도는 -80℃ 내지 0℃인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 12**

제6항에 있어서, 상기 촉매층의 형성 온도는 -20℃ 내지 -5℃인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 13**

제6항에 있어서, 상기 촉매층은 백금, 루테늄, 오스뮴, 및 백금-X 합금 (X는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 루테늄, 오스뮴, 주석, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 14**

제6항에 있어서, 상기 촉매층은 어는점이 0℃ 이하인 유기용매에 촉매와 수소이온 전도성 고분자 용액을 혼합하여 제조되는 촉매 분산 용액을 스프레이 분사하는 방법으로 형성시키는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 유기용매는 이소프로필알코올, 노르말프로필알코올, 에탄올, 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 16**

제14항에 있어서, 상기 수소이온 전도성 고분자 용액은 수소이온 전도성을 가지는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 케톤계 고분자, 에스테르계 고분자, 아미드계 고분자 및 이미드계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 수소이온 전도성 고분자를 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 17**

제6항에 있어서, 상기 냉간압연 온도는 30 내지 80℃인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 18**

제6항에 있어서, 상기 열간압연 온도는 120 내지 130℃인 연료전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법.

**청구항 19**

a) i) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 연료전지용 막-전극 어셈블리, 및

ii) 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 배치되는 세퍼레이터를 포함하는 전기발생부;

b) 연료공급부; 및

c) 산화제(oxidizing agent) 공급부

를 포함하는 연료전지 시스템.

# 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0008] [산업상 이용분야]

[0009] 본 발명은 막-전극 어셈블리, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 연료전지 시스템에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 촉매의 사용량을 줄이고, 삼상계면 형성의 효과가 우수한 막-전극 어셈블리, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 연료전지 시스템에 관한 것이다.

[0010] [종래기술]

[0011] 연료 전지(Fuel cell)는 메탄올, 에탄올, 천연기체와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다.

[0012] 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라, 인산형 연료 전지, 용융탄산염 형 연료 전지, 고체 산화물형 연료 전지, 고분자 전해질형 또는 알칼리형 연료 전지 등으로 분류된다. 이들 각각의 연료 전지는 근본적으로 같은 원리에 의해 작동되지만 사용되는 연료의 종류, 운전 온도, 촉매, 전해질 등이 서로 다르다.

[0013] 이들 중 근래에 개발되고 있는 고분자 전해질형 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 다른 연료 전지에 비하여 출력 특성이 탁월하며 작동 온도가 낮고 아울러 빠른 시동 및 응답 특성을 가지며, 자동차와 같은 이동용 전원은 물론, 주택, 공공 건물과 같은 분산용 전원 및 전자기기용과 같은 소형 전원 등 그 응용 범위가 넓은 장점을 가진다.

[0014] 상기와 같은 PEMFC는 기본적으로 시스템을 구성하기 위해 스택(stack), 개질기(reformer), 연료 탱크, 및 연료 펌프 등을 구비한다. 스택은 연료 전지의 본체를 형성하며, 연료 펌프는 연료 탱크 내의 연료를 개질기로 공급한다. 개질기는 연료를 개질하여 수소 기체를 발생시키고 그 수소 기체를 스택으로 공급한다. 따라서, 이 PEMFC는 연료 펌프의 작동으로 연료 탱크 내의 연료를 개질기로 공급하고, 이 개질기에서 연료를 개질하여 수소 기체를 발생시키며, 스택에서 이 수소 기체와 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 전기에너지를 발생시킨다.

[0015] 한편, 연료 전지는 액상의 메탄올 연료를 직접 스택에 공급할 수 있는 직접 메탄올형 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 방식을 채용할 수도 있다. 이러한 직접 메탄올형 연료 방식의 연료 전지는 고분자 전해질형 연료 전지와 달리, 개질기가 배제된다.

[0016] 상기와 같은 연료 전지 시스템에 있어서, 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 어셈블리(Membrane Electrode Assembly, MEA)와 세퍼레이터(Separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate))로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수 십 개로 적층된 구조를 가진다. 상기 막-전극 어셈블리는 고분자 전해질막을 사이에 두고 애노드(일명, "연료극" 또는 "산화전극"이라고 한다)과 캐소드(일명, "공기극" 또는 "환원전극"이라고 한다)이 접착된 구조를 가진다.

[0017] 상기 세퍼레이터는 연료 전지의 반응에 필요한 연료를 애노드에 공급하고, 산소를 캐소드에 공급하는 통로의 역할과 각 막/전극 어셈블리의 애노드와 캐소드를 직렬로 연결시켜 주는 전도체의 역할을 동시에 수행한다. 이 과정에서 애노드에서는 연료의 전기 화학적인 산화 반응이 일어나고, 캐소드에서는 산소의 전기 화학적인 환원이 반응이 일어나며 이 때 생성되는 전자의 이동으로 인해 전기와 열 그리고 물을 함께 얻을 수 있다.

[0018] 상기 애노드 또는 캐소드는 통상적으로 촉매를 포함하는 촉매층, 연료 및 기체의 확산을 돕는 기체확산층(gas diffusion layer: GDL)을 포함하며, 필요에 따라 미세기공층(micro phorous layer, MPL)을 더 포함하기도 한

다.

[0019] 상기 촉매층에 포함되는 촉매로는 백금(Pt)을 주로 사용하게 되는데, 백금의 가격이 비싸기 때문에 백금을 탄소에 담지시킨 것을 사용하며, 기체확산층에 촉매층을 먼저 형성시키고, 전해질막과 접합하여 막-전극 어셈블리를 제조하는 것이 일반적이다.

[0020] 상기 막-전극 어셈블리의 성능을 높이기 위해서는 촉매와 전해질막, 반응기체(연료, 및 산화제)의 삼상계면이 이상적으로 형성되어야 한다. 그러나, 일반적인 방법으로 제조한 막-전극 어셈블리는 촉매층과 전해질막의 접촉상태가 좋지 못하여 이상적인 삼상계면을 형성하지 못하고, 촉매층의 두께가 두꺼워져서 산화/환원반응에 참여하지 못하는 촉매의 양이 많은 문제가 있다.

## *발명이 이루고자 하는 기술적 과제*

[0021] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 고분자 전해질막의 양면에 촉매층이 직접 코팅된 막-전극 어셈블리를 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 막-전극 어셈블리의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지 시스템을 제공하는 것이다.

## *발명의 구성 및 작용*

[0024] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 고분자 전해질막; 상기 고분자 전해질막의 양면에 직접 스프레이 코팅된 촉매층; 및 상기 촉매층의 양면에 배치되는 기체확산층을 포함하는 막-전극 어셈블리(membrane-electrode assembly:MEA)를 제공한다.

[0025] 본 발명은 또한, 고분자 전해질막을 물 또는 황산 수용액으로 함습시키는 단계; 상기 함습된 고분자 전해질막을 0℃ 이하의 온도에서 냉동시키는 단계; 상기 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 0℃ 이하의 온도에서 촉매층을 직접 스프레이 코팅하여 촉매가 코팅된 고분자 전해질막(catalyst coated membrane, CCM)을 제조하는 단계; 상기 CCM을 10 내지 100℃의 온도에서 냉간압연(cool-press)하는 단계; 및 상기 CCM의 양면에 기체확산층을 배치하고 100 내지 135℃의 온도에서 열간압연(hot-press)하는 단계를 포함하는 막-전극 어셈블리의 제조방법을 제공한다.

[0026] 본 발명은 또한, a) i) 상기 연료전지용 막-전극 어셈블리, 및 ii) 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 배치되는 세퍼레이터를 포함하는 전기발생부, b) 연료공급부 및 c) 산화제(oxidizing agent) 공급부를 포함하는 연료전지 시스템을 제공한다.

[0027] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 막-전극 어셈블리의 일 예를 나타낸 단면도이며, 도 2는 촉매층과 기체확산층 사이에 미세기공층을 더 포함하는 본 발명의 막-전극 어셈블리의 일 예를 나타낸 단면도이다.

[0029] 도 1을 참고하면, 본 발명의 막-전극 어셈블리(10)는 고분자 전해질막(11), 상기 고분자 전해질막(11)의 양면에 직접 스프레이 코팅된 촉매층(12, 12') 및 상기 양면에 코팅된 촉매층(12, 12')의 양면에 배치되는 기체확산층(13, 13')을 포함한다. 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 막-전극 어셈블리는 상기 촉매층(12, 12')과 기체확산층(13, 13') 사이에 미세기공층(microporous layer, MPL)(14, 14')을 더 포함할 수 있다.

[0030] 상기 막-전극 어셈블리는 고분자 전해질막을 물 또는 황산 수용액으로 함습시킨 상태에서 냉동시킨 후, 상기 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 촉매층을 직접 스프레이 코팅하여 형성시킨 것이 바람직하다.

[0031] 따라서, 상기 막-전극 어셈블리의 고분자 전해질막은 물 또는 황산을 포함할 수 있으며, 하기 계산식 1로 표시되는 고분자 전해질막의 팽윤도가 60 내지 100%인 것이 바람직하다.

[0032] [계산식 1]

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{\text{막-전극 어셈블리의 고분자 전해질막 내의 미세기공의 부피}}{\text{완전 함습된 고분자 전해질막 내의 미세기공의 부피}} \times 100$$

[0033]

[0034] 상기 계산식 1에서 완전 함습이란 더이상 함습이 일어나지 않는 상태를 의미한다.

[0035] 일반적인 막-전극 어셈블리의 고분자 전해질막은 상기 계산식 1로 정의되는 팽윤도가 10 내지 30 % 안팎이다. 그러나, 본 발명의 막-전극 어셈블리의 고분자 전해질막은 물 또는 황산 수용액에 의해 고분자 전해질막이 팽윤되어 냉동된 상태로 제조되기 때문에, 상기 계산식 1에 따른 팽윤도가 60 내지 100%로 유지된다. 상기 팽윤도를 유지하는 막-전극 어셈블리는 고분자 전해질막의 미세기공에 많은 양의 물을 함습하여 저가습이나 무가습에서도 연료전지에 사용될 수 있다. 또한 이렇게 제조된 막-전극 어셈블리는 수소이온의 전도성 및 삼상계면 형성의 효과가 우수한 특징을 가진다.

[0036] 상기 팽윤도는 원자현미경(atomic force microscope, AFM)을 이용하여 측정할 수 있다.

[0037] 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 직접 스프레이 코팅된 촉매층은 각각 수소의 산화반응으로 전자와 수소이온을 발생시키는 애노드와 산소의 환원반응으로 물을 발생시키는 캐소드의 촉매 역할을 한다.

[0038] 상기 촉매층은 5 내지 50 ㎛의 두께를 가지는 것이 바람직하며, 8 내지 25 ㎛의 두께를 가지는 것이 더 바람직하다. 상기 촉매층의 두께가 50 ㎛를 초과하는 경우에는 촉매의 사용량이 많아지고, 촉매의 활용도가 떨어지며, 5 ㎛ 미만인 경우에는 산화 또는 환원반응의 효율이 떨어진다.

[0039] 상기 촉매층은 백금, 루테늄, 오스뮴, 또는 백금-X 합금 (X는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 루테늄, 오스뮴, 주석, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속)중에서 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 캐소드용 촉매층에는 백금, 또는 백금-Y 합금 (Y는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 티타늄, 크롬, 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 포함하는 것이 더 바람직하고, 애노드용 촉매층에는 백금, 또는 백금-Z 합금 (Z는 크롬, 주석, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 철, 및 코발트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 포함하는 것이 더 바람직하다.

[0040] 상기 금속 촉매는 담지체에 담지된 형태로 사용되는 것이 가능하다. 상기 담지체의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 아세틸렌 블랙, 흑연, 벌칸-X, 케첸블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 또는 카본나노코일 등과 같은 탄소입자이거나, 알루미나, 또는 실리카 등과 같은 무기물 미립자일 수 있다.

[0041] 또한, 상기 막-전극 어셈블리의 고분자 전해질막은 수소이온 전도성을 가지며, 애노드에서 생성된 수소 이온을 캐소드로 이동시키는 이온 교환막의 기능을 가진다.

[0042] 따라서, 상기 고분자 전해질막은 수소이온 전도성을 가지는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 케톤계 고분자, 에스테르계 고분자, 아미드계 고분자 또는 이미드계 고분자 중에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 폴리(퍼플루오로설폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 설폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸)(poly(2,2’-(m-phenylene)-5,5’-bibenzimidazole)) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 등으로부터 선택되는 하나 이상의 수소이온 전도성 고분자를 포함하는 것이 더 바람직하다. 다만, 본 발명의 고분자 전해질막이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 또한, 상기 막-전극 어셈블리의 촉매층 위에 배치되는 기체확산층은 외부로부터 공급되는 수소 포함 기체 및 산소 포함 기체를 촉매층에 원활히 공급하여 삼상계면의 형성을 돕는 역할을 하며, 상기 기체확산층은 탄소종이(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth)인 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 상기 촉매층과 기체확산층 사이에 추가로 개재될 수 있는 상기 미세기공층은 전도성 재료를 포함하며, 수 ㎛ 내지 수십 ㎛의 크기의 미세기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 미세기공층에 포함되는 전도성 재료는 흑연, 카본나노튜브(CNT), 플러렌, 활성탄소, 벌칸-X, 케첸블랙, 또는 카본나노파이버 중에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0045] 막-전극 어셈블리의 촉매층과 전해질막의 접촉상태를 개선하고, 촉매의 사용량을 줄이기 위해서는 본 발명의 막-전극 어셈블리와 같이, 고분자 전해질막에 촉매층을 직접 코팅하는 것이 바람직하다.

[0046] 일반적인 방법으로 촉매층을 고분자 전해질막에 직접 코팅할 경우에는 고분자 전해질막의 불균일한 팽윤(swelling)이 심하게 발생하므로 균일한 코팅을 할 수가 없다. 그러나, 본 발명의 막-전극 어셈블리의 제조방법은 함습된 고분자 전해질막을 냉동시킨 상태에서 촉매층을 코팅하여 '촉매가 코팅된 고분자 전해질막'(catalyst coated membrane, CCM, 이하 'CCM'이라 함)을 형성하므로, 균일하게 팽윤된 상태가 유지된다.

[0047] 본 발명의 막-전극 어셈블리의 제조방법은 고분자 전해질막을 물 또는 황산 수용액으로 함습시키는 단계; 상기 함습된 고분자 전해질막을 0℃ 이하의 온도에서 냉동시키는 단계; 상기 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 0℃ 이하의 온도에서 촉매층을 직접 스프레이 코팅하여 촉매가 코팅된 고분자 전해질막(CCM)을 제조하는 단계; 상기 CCM을 10 내지 100℃의 온도에서 냉간압연(cool-press)하는 단계; 및 상기 CCM의 양면에 기체확산층을 배치하고 열간압연(hot-press)하는 단계를 포함한다.

[0048] 상기 고분자 전해질막은 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 케톤계 고분자, 에스테르계 고분자, 아미드계 고분자 또는 이미드계 고분자 중에서 선택되는 적어도 하나 이상의 수소이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리(퍼플루오로설폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 설폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸) (poly(2,2’-(m-phenylene)-5,5’-bibenzimidazole)) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 수소이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[0049] 촉매층의 직접 코팅 과정에서 발생할 수 있는 고분자 전해질막의 팽윤(swelling)을 막기 위해서 상기 고분자 전해질막을 냉동시키기 전에 물 또는 황산 수용액으로 함습시키는 것이 바람직하다. 이 때 사용되는 황산 수용액의 농도는 2 M 이하인 것이 바람직하고, 0.5 내지 1 M인 것이 더 바람직하다.

[0050] 상기 함습된 고분자 전해질막은 냉동과정을 거친다. 상기 냉동 온도는 0℃ 이하이고, 바람직하게는 -200℃ 내지 0℃이며, 더 바람직하게는 -100℃ 내지 0℃이고, 가장 바람직하게는 -20℃ 내지 -5℃이다. 상기 냉동 온도는 낮을수록 좋으나, -200℃ 미만으로 내려갈 경우에는 공정에 드는 비용이 증가하게 된다.

[0051] 상기 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 촉매층을 직접 형성시켜 CCM을 제조한다. 상기 촉매층의 형성 공정은 어는점이 0℃ 이하인 유기용매에 촉매와 수소이온 전도성 고분자 용액을 혼합하여 촉매를 분산시킨 후, 스프레이 분사법으로 촉매층을 형성시키는 방법을 사용할 수 있다. 이 때, 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 촉매 분산 용액을 직접 분사, 코팅하는 것이 가장 효과적이다.

[0052] 도 3은 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 촉매 분산 용액을 직접 분사시키는 공정의 일 예를 나타낸 모식도이다. 도 3에서 보는 바와 같이, 고분자 전해질막(11)의 양면에는 촉매층의 모양 및 위치를 조절하기 위한 마스크(31)가 배치되며, 상기 마스크(31)는 고정수단(32)에 의해 고정된다. 스프레이 분사 노즐(33)로부터 분사된 촉매 분산 용액(34)은 상기 마스크의 형상대로 고분자 전해질막(31)에 코팅된다.

[0053] 다만, 본 발명의 막-전극 어셈블리의 제조 공정이 도 3의 공정으로만 한정되는 것은 아니다.

[0054] 상기 스프레이 분사법의 분사, 및 코팅 공정은 고분자 전해질막의 일면과 다른 일면에 대하여 순차적으로 진행할 수도 있음은 물론이고, 고분자 전해질막의 양면에 동시에 진행할 수도 있으므로, 대량 생산에 적합한 특징을 갖는다.

[0055] 도 4는 대량 생산에 적용 가능한 코팅 공정을 나타낸 모식도이다. 도 4에서 보는 것과 같이, 본 발명의 촉매 코팅 공정은 촉매층의 낭비를 줄이기 위하여 촉매 분산 노즐(41)의 둘레에 턱(42)을 형성하고, 여러 개의 노즐을 고분자 전해질막(11)의 양면에 동시에 배치하여 촉매 분산 용액(43)을 분사하는 공정으로 실시할 수도 있다. 도 4에 도시한 대량생산 공정은 고분자 전해질막을 한 방향으로 진행시키면서 촉매의 코팅과 압연을 연속 공정으로 실시할 수 있다는 장점이 있다.

[0056] 다만, 본 발명의 막-전극 어셈블리의 제조 공정이 도 4의 공정으로만 한정되는 것은 아니다.

[0057] 상기 스프레이 분사 공정의 온도는 0℃ 이하인 것이 바람직하고, -80℃ 내지 0℃인 것이 더 바람직하며, -20℃ 내지 -5℃인 것이 가장 바람직하다. 스프레이 분사 공정의 온도가 -80℃ 미만인 경우에는 촉매 분산 용액이 분사 노즐에 얼어붙을 염려가 있다.

[0058] 상기 촉매 분산 용액의 제조에 사용되는 유기용매는 이소프로필알코올, 노르말프로필알코올, 에탄올, 또는 메탄올 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물 사용하는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 상기 촉매층 형성에 사용되는 촉매는 백금, 루테늄, 오스뮴, 또는 백금-X 합금 (X는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 루테늄, 오스뮴, 주석, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속)중에서 선택되는 1종 이상의 금속 촉매인 것이 바람직하다.

[0060] 특히, 캐소드용 촉매층의 형성시에는 백금, 또는 백금-Y 합금 (Y는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 티타늄, 크롬, 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 사

용하는 것이 더 바람직하며, 애노드용 촉매층의 형성시에는 백금, 또는 백금-Z 합금 (Z는 크롬, 주석, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 철, 및 코발트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 촉매를 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0061] 상기 촉매는 담지체에 담지된 형태로 사용하는 것이 가능하다. 상기 촉매 담지체의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 아세틸렌 블랙, 흑연, 벌칸-X, 케첸블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 또는 카본나노코일 등과 같은 탄소입자이거나, 알루미나, 또는 실리카 등과 같은 무기물 미립자를 사용할 수 있다.

[0062] 상기 담지체로는 아세틸렌 블랙, 흑연, 벌칸-X, 케첸블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 또는 카본나노코일 등과 같은 탄소입자를 사용할 수도 있고, 알루미나, 또는 실리카 등과 같은 무기물 미립자를 사용할 수도 있다.

[0063] 담지체에 담지된 금속촉매를 사용하는 경우에는 상용화된 것을 사용할 수도 있고, 또한 담지체에 금속촉매를 담지시키는 방법으로 제조하여 사용할 수도 있다. 담지체에 금속촉매를 담지시키는 공정은 당해 분야에서 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략한다.

[0064] 또한, 상기 촉매층 코팅에 사용되는 수소이온 전도성 고분자 용액은 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 케톤계 고분자, 에스테르계 고분자, 아미드계 고분자 또는 이미드계 고분자 중에서 선택되는 하나 이상의 수소이온 전도성 고분자를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리(퍼플루오로설폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 설폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸)(poly(2,2’-(m-phenylene)-5,5’-bibenzimidazole)) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 하나 이상의 수소이온 전도성 고분자를 사용할 수 있다.

[0065] 상기 제조된 촉매층이 형성된 CCM은 냉간압연 과정을 거친다. 상기 냉간압연의 온도는 10 내지 100℃인 것이 바람직하고, 30 내지 80℃인 것이 더 바람직하다. 냉간압연 온도가 10℃ 미만인 경우에는 CCM이 너무 딱딱하여 촉매층과 고분자 전해질막의 접합성이 좋지 않으며, 100℃를 초과하는 경우에는 냉동 합습된 수분의 기화로 GDL층이나 촉매층의 열화를 일으킬 수 있다.

[0066] 상기 냉간압연 과정을 거친 CCM의 촉매층의 두께는 10 내지 60 ㎛인 것이 바람직하며, 10 내지 50 ㎛인 것이 더 바람직하다.

[0067] 상기 CCM의 제조 후에는 상기 촉매층 위에 기체확산층을 배치시키거나, 기체확산층의 표면에 미세기공층을 형성시키고 상기 CCM의 촉매층과 미세기공층이 접하도록 배치시킨 후, 열간압연(hot-press)하여 막-전극 어셈블리를 제조한다.

[0068] 상기 기체확산층은 탄소종이(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth)을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 촉매층과 기체확산층 사이에 추가로 개재될 수 있는 상기 미세기공층은 전도성 재료를 포함하는며, 수 ㎛ 내지 수십㎛ 이하의 미세기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 미세기공층에 포함되는 전도성 재료는 흑연, 카본나노튜브(CNT), 플러렌, 활성탄소, 벌칸-X, 케첸블랙, 또는 카본나노파이버 중에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 상기 열간압연(hot press) 온도는 100 내지 135℃인 것이 바람직하고, 120 내지 130℃인 것이 더 바람직하다. 열간압연 온도가 100℃ 미만인 경우에는 접착이 용이하지 않으며, 135℃를 초과하는 경우에는 멤브레인의 구조가 붕괴될 수 있다.

[0070] 상기 방법으로 제조된 본 발명의 막-전극 어셈블리는 상기 계산식 1로 표시되는 고분자 전해질막의 팽윤도가 60 내지 100%인 것이 바람직하다.

[0071] 상기 막-전극 어셈블리의 제조과정에서 고분자 전해질막을 물 또는 황산 수용액으로 함습시키게 되면, 고분자 전해질막 내에 존재하는 미세기공이 팽윤되고, 상기 함습된 고분자 전해질막을 냉동시키면, 상기 미세기공은 더욱 팽윤하게 된다. 상기 막-전극 어셈블리는 이처럼 팽윤된 고분자 전해질막에 직접 촉매층을 형성시키고, 압연하여 제조되므로, 미세기공의 팽윤된 상태가 유지되고, 물을 함습할 수 있는 능력이 크다.

[0072] 따라서, 상기 막-전극 접합체는 저가습 또는 무가습 작동이 가능하며, 수소이온의 전도성 및 삼상계면 형성의 효과가 우수한 특징을 가진다.

[0073] 도 5는 본 발명의 연료전지 시스템의 일 예를 나타낸 구성도이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 연료전지 시스템은 a) i) 상기 연료전지용 막-전극 어셈블리(10), 및 ii) 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 배치되는 세퍼

레이터(51)를 포함하는 전기발생부 (52); 연료공급부 (53), 및 산화제(oxidizing agent) 공급부 (54)를 포함한다.

[0074] 상기 연료전지 시스템은 고분자전해질형 연료전지(PEMFC), 또는 직접산화형 연료전지(보다 바람직하게는 직접 메탄올형 연료전지(DMFC))일 수 있으며, 고분자전해질형 연료전지인 경우에는 수소를 포함하는 연료로부터 수소기체를 발생시키는 개질기를 더 포함할 수 있다.

[0075] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0076] [실시예]

[0077] 실시예 1

[0078] 폴리(퍼플루오로술폰산)막(DuPont사의 Nafion™)을 물에 함침하여 충분히 함습시킨 후, -10℃에서 냉동시켰다.

[0079] 도 6은 냉동시킨 폴리(퍼플루오로술폰산)막의 모습을 나타낸 사진이다.

[0080] 또한, 탄소에 담지된 백금 촉매(백금 함량 20 중량%) 1 g과 5 %의 폴리(퍼플루오로술폰산) 용액(DuPont사의 Nafion™ solution) 6 g을 98% 이소프로필알코올(IPA) 2 g과 혼합한 후, 초음파 교반기와 자석 교반기를 이용하여 교반함으로써, 촉매 분산 용액을 제조하였다.

[0081] - 25℃에서, 상기 냉동된 폴리(퍼플루오로술폰산)막의 양면에 상기 제조된 촉매 분산 용액을 분사한 후, 60℃에서 냉간압연(cool press)하여 각각 15 ㎛의 두께를 가지는 촉매층을 형성시켰다.

[0082] 도 7은 상기 냉동된 폴리(퍼플루오로술폰산)막의 표면에 촉매 분산 용액을 스프레이 코팅한 모습을 나타낸 사진이다.

[0083] 또한, 활성탄소로 이루어진 미세기공층을 입힌 2장의 탄소천(carbon cloth)을 상기 촉매층의 양면에 적층시킨 후, 130℃의 온도에서 열간압연(hot press)하여 막-전극 어셈블리를 제조하였다.

[0084] 실시예 2

[0085] 폴리(퍼플루오로술폰산)막(DuPont사의 Nafion™)을 1 M 황산 수용액으로 함습시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 막-전극 어셈블리를 제조하였다. 상기 막-전극 어셈블리의 촉매층의 두께는 15 ㎛이다.

[0086] 비교예 1

[0087] 2장의 탄소천(carbon cloth) 위에 백금 촉매를 포함하는 캐소드층과 애노드층을 각각 형성시킨 후, 폴리(퍼플루오로술폰산)막(DuPont사의 Nafion™)의 양면에 상기 캐소드층과 애노드층이 각각 접하도록 적층하여 막-전극 어셈블리를 제조하였다. 상기 막-전극 어셈블리의 촉매층의 두께는 15 ㎛이다.

## 발명의 효과

[0088] 본 발명의 막-전극 어셈블리는 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 직접 촉매층을 형성시킨 것으로서, 촉매층이 얇고 균일하며, 촉매의 활용도를 높여 촉매의 사용량을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 상기 막-전극 어셈블리는 고분자 전해질막의 팽윤도가 큰 상태로 제조되었으므로, 저가습이나 무가습 작동에서도 물의 함량을 높게 유지 시킬 수 있고, 고분자 전해질막 자체에 물 또는 황산을 함유하므로, 저가습 또는 무가습 연료전지 시스템에 적용할 수 있는 장점이 있다. 그 이외에도 고분자 전해질막에 대한 촉매의 접촉상태가 우수하여 전해질막-촉매-기체의 삼상계면 형성이 용이하다.

## 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명의 막-전극 어셈블리의 일 예를 나타낸 단면도.

[0002] 도 2는 촉매층과 기체확산층 사이에 미세기공층을 더 포함하는 본 발명의 막-전극 어셈블리의 일 예를 나타낸 단면도.

[0003] 도 3은 냉동된 고분자 전해질막의 양면에 촉매 분산 용액을 직접 분사시키는 공정의 일 예를 나타낸 모식도.

[0004] 도 4는 대량 생산에 적용 가능한 코팅 공정의 일 예를 나타낸 모식도.

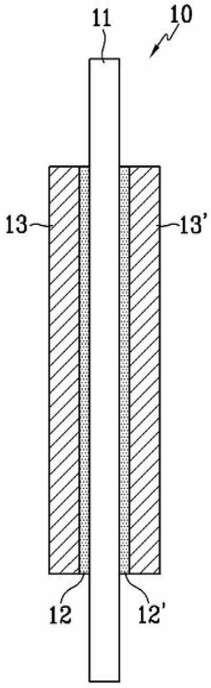
[0005] 도 5는 본 발명의 연료전지 시스템의 일 예를 나타낸 구성도.

[0006] 도 6은 냉동된 고분자 전해질막의 모습을 나타낸 광학사진.

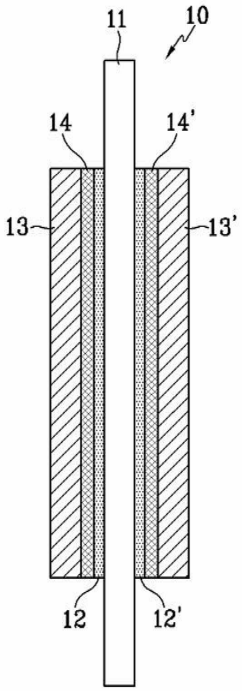
[0007] 도 7은 냉동된 고분자 전해질막의 표면에 촉매 분산 용액을 스프레이 코팅한 모습을 나타낸 광학사진.

## 도면

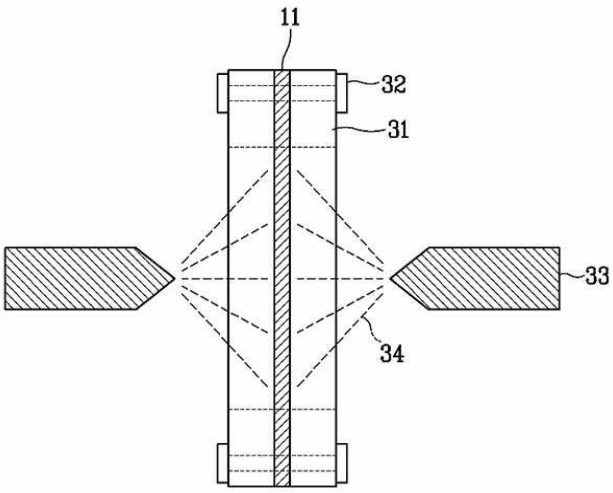
### 도면1



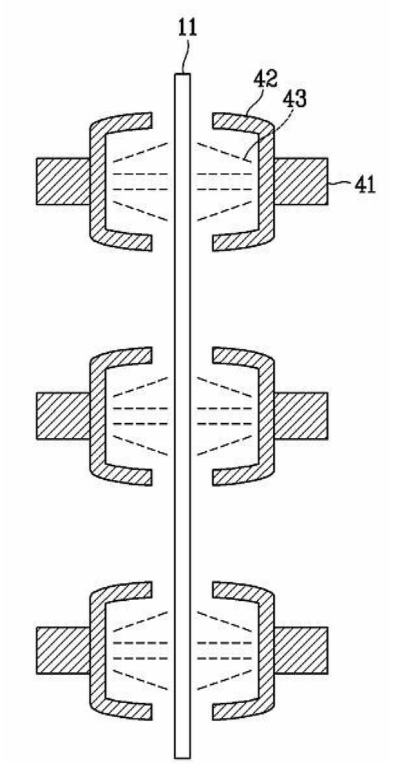
도면2



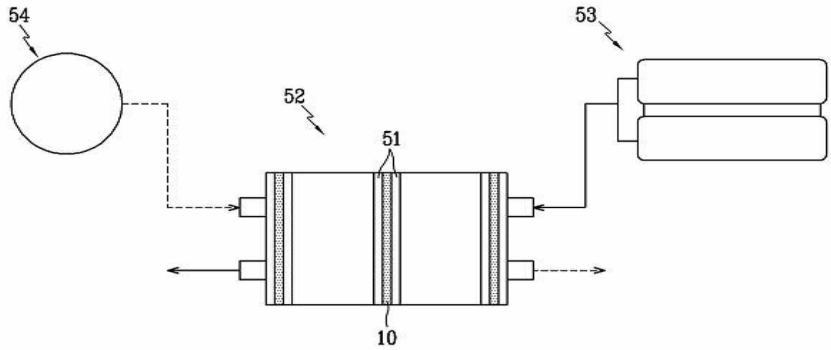

도면3



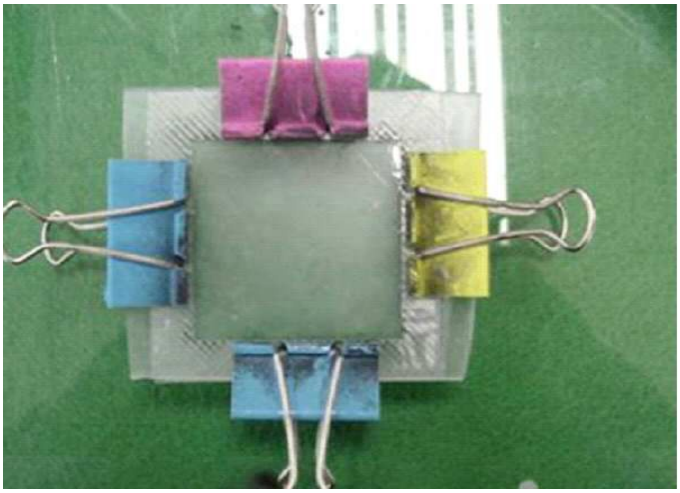
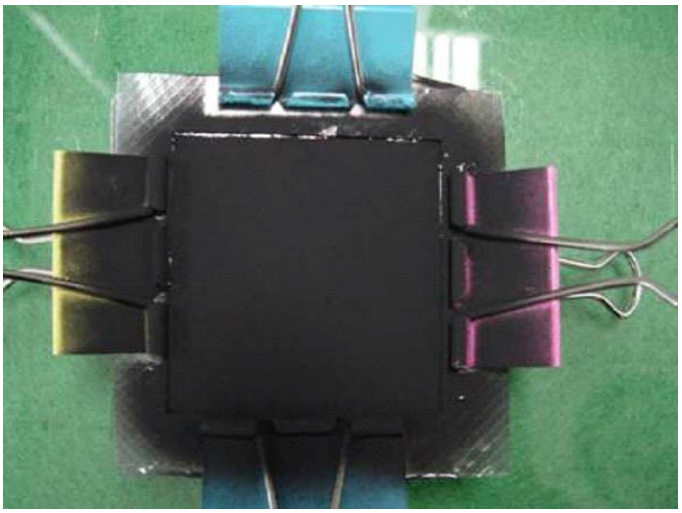
도면4




도면5



도면6



도면7