



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0100293
(43) 공개일자 2017년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8825 (2013.01)
H01M 4/8807 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0022676
(22) 출원일자 2016년02월25일
심사청구일자 2016년02월25일

(71) 출원인
(주)광림정공
대구광역시 달성군 구지면 달성2차로 179
(72) 발명자
윤성호
경상남도 김해시 능동로 117, 405동 1202호 (부곡동, 석봉마을4단지부영아파트)
최병운
대구광역시 달서구 와룡로 169, 105동 3303호 (감삼동, 월드마크웨스트엔드)
곽동훈
대구광역시 달서구 월배로 51, 104동 201호 (유천동, 진천역AK그랑폴리스)
(74) 대리인
특허법인 웰

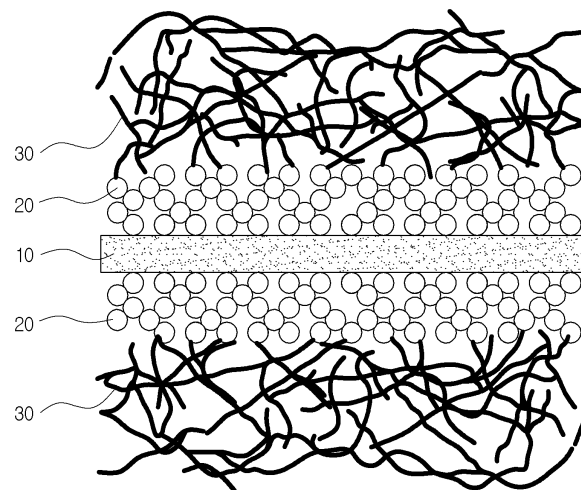
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 접합체 및 그 제조 방법

(57) 요약

단면적 개선을 통한 연료 전지 셀의 특성을 개선한 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 접합체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 기관이 마련된 프로세스 챔버, 상기 프로세스 챔버에 마련되고 타깃을 구비한 소스 챔버 및 상기 소스 챔버에 연속하여 마련된 압력 제어 유닛을 포함하는 스퍼터링 장치를 적용하여 멤브레인(membrane), 촉매층 및 GDL(Gas diffusion layer)을 구비한 막전극 접합체(MEA : Membrane Electrode Assembly)의 제조 방법으로서, 상기 압력 제어 유닛에 의해 상기 프로세스 챔버의 압력과 상기 소스 챔버의 압력을 서로 상이하게 제어하여 상기 기관에 입자의 크기 또는 기공의 분율 조절이 가능한 3차원 나노 포러스 구조를 갖는 금속 입자를 증착하는 구성을 마련하여, 연료전지 촉매 저가화를 도모할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 8/1004 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기관이 마련된 프로세스 챔버, 상기 프로세스 챔버에 마련되고 타깃을 구비한 소스 챔버 및 상기 소스 챔버에 연속하여 마련된 압력 제어 유닛을 포함하는 스퍼터링 장치를 적용하여 멤브레인(membrane), 촉매층 및 GDL(Gas diffusion layer)을 구비한 막전극 집합체(MEA : Membrane Electrode Assembly)의 제조 방법으로서,

상기 압력 제어 유닛에 의해 상기 프로세스 챔버의 압력과 상기 소스 챔버의 압력을 서로 상이하게 제어하여 상기 기관에 입자의 크기 또는 기공의 분율 조절이 가능한 3차원 나노 포러스 구조를 갖는 금속 입자를 증착하는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 기관은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 백금(Pt)이며,

상기 촉매층은 상기 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 상에서 3차원 나노 포러스 구조로 백금 나노 입자가 증착되는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 기관은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 루테튬(Ru)이며,

상기 촉매층은 상기 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 상에서 3차원 나노 포러스 구조로 루테튬 나노 입자가 증착되는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 기관은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 Pt와 Pd의 합금, Pt와 Fe의 합금 또는 Pt와 Co의 합금 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에서,

상기 기관은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 Pd, Fe 또는 Co 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에서,

상기 프로세스 챔버의 압력은 수백 mTorr 이하로 마련되며, 상기 소스 챔버의 압력은 50 mTorr 내지 수 Torr로 마련된 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에서,

상기 압력 제어 유닛에 마련된 질량 유량계 또는 밸브계를 제어하여 공급되는 가스의 량 또는 배기되는 가스의 량을 조절하는 것에 의해 상기 프로세스 챔버의 압력과 상기 소스 챔버의 압력이 서로 상이하게 제어되는 것을 특징으로 하는 막전극 집합체의 제조 방법.

청구항 8

청구항 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에서,

상기 촉매층은 멤브레인 상에 형성되고, 상기 촉매층에는 상기 GDL이 결합되는 것을 특징으로 하는 막전극 접합체의 제조 방법.

청구항 9

청구항 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에서,

상기 촉매층은 상기 GDL 상에 형성되고, 상기 촉매층에는 상기 멤브레인이 결합되는 것을 특징으로 하는 막전극 접합체의 제조 방법.

청구항 10

청구항 제8항의 막전극 접합체의 제조 방법에 의해 기판에 증착되는 금속 입자는 3차원 나노 포러스 구조인 촉매층인 것을 특징으로 하는 막전극 접합체.

청구항 11

청구항 제9항의 막전극 접합체의 제조 방법에 의해 기판에 증착되는 금속 입자는 3차원 나노 포러스 구조인 촉매층인 것을 특징으로 하는 막전극 접합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 접합체(MEA : Membrane Electrode Assembly) 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 단면적 개선을 통한 연료 전지 셀의 특성을 개선한 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 접합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 연료전지 중에서 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)는 현재 가장 발전된 연료전지 기술로서, 높은 전력밀도, 비교적 빠른 시동, 다양한 부하에 대한 빠른 대응, 그리고 비교적 낮은 작동온도로 인해 저공해/무공해 전기 자동차, 가정용 발전기, 휴대용 소형 전자장비의 미래 에너지원으로서 큰 관심을 얻고 있다. 이 PEMFC는 막전극 접합체(MEA)와 지지판 등으로 구성되는 셀과 이를 여러 개 겹쳐서 스택으로 하여 필요한 전기용량을 출력하는 전지이다. 이 연료전지에서 전기화학 반응을 일으키는 전극은 기체확산층(GDL, Gas Diffusion Layer)과 촉매층으로 이루어진다. GDL은 전기화학 반응시 생성되는 전류를 외부의 전기회로와 연결하는 역할을 한다. GDL은 기공을 가지며 촉매층에 대한 연료와 반응기체의 원활한 접근이 가능한 물질이 적합하다.

[0004] 상기 PEMFC에 사용하는 백금(Pt) 촉매는 고가이다. 그러나 이를 대체하는 Pt 합금, 비 백금촉매 등은 ORR(Oxygen Reduction Reaction)반응에서 안정성과 활성이 떨어진다. 따라서 촉매와 전극 미세구조를 최적화하기 위한 Pt 로딩 저감이 중요하다. 이것은 나아가서 무 백금촉매 개발, 신 제법과 촉매확산법 개발 및 전극 표면의 질량 이동 증가기법 개발이다. 그러나 산소환원반응(ORR)의 낮은 반응속도와 귀금속(Pt) 촉매의 높은 가격 등으로 인해 PEMFC 기술의 상업적 활용은 여전히 어려운 문제점을 가지고 있다. 즉, 최근 PEMFC는 시범단계에서 상업화로 진전되고 있으나 아직까지 저가화 및 기술적 도전은 남아있는 상태이다.

[0005] MEA의 제작기법은 기존의 방법으로 CCG(Catalyst Coated Gas diffusion media)법과 CCM(Catalyst Coated Membrane)법이 주류를 이룬다. CCG법은 기존의 방법으로 촉매층을 GDM(Gas Diffusion Media) 위에 만들고 전해질막을 2개의 촉매/GDM층 사이에 샌드위치처럼 끼워 넣는다. CCM법은 기존의 방법에서 보다 진전된 방법으로 CCG에서 문제가 되는 열처리를 생략하여 어닐링하거나 열처리를 시행하는 경우도 같이 병행한다. 최근의 경향은 CCM법이 다소 우수한 성능을 보이는 것으로 보고되어 있다.

- [0006] 또한, 전극 저가화의 기술적 이슈는 백금입자 제어를 통해 로딩량을 최소화하고, 효과적인 MEA의 제조, 고온용막개발로 촉매활성화 개선, Pt 이외 다른 촉매재료 개발이다.
- [0007] 이러한, Pt 촉매층은 활성기판이나 촉매활성제를 처리한 기판에 금속염을 장치하고 이를 환원시켜 촉매로 한 비전착성 증착(electroless deposition, Ed)법, 에틸렌글리콜 같은 폴리올을 사용하는 폴리올공정, Pt/SWNT를 3단 공정으로 제조하는 전석법(electrodeposition method), 스퍼터링 증착법, 전처리 없이 기판에 직접 증착하는 AAD(aerosol assisted deposition)법, 금속염을 EG와 CA 혼합물에 녹여 금속이온이 균일하게 분산된 폴리에스터 네트워크를 이용하는 페치니(Pechini)법, 초임계 증착법 등에 의해 마련된다.
- [0008] 이중 스퍼터링 증착법의 경우 상온에서 구현되는 건식공정으로 생산성이 우수하고, 다양한 금속의 적용이 가능해 활용범위가 넓은 친환경 공정 기술이라는 장점이 있다.
- [0009] 이러한 스퍼터링(Sputtering) 기술은 이온화된 원자를 전기장에 의해 가속시켜 타겟에 충돌시키면, 이 충돌에 의해 타겟을 구성하는 원자들이 튀어나오게 되며, 튀어나온 원자들이 기판의 표면에 증착되는 기술이다. 이와 같은 스퍼터링은 챔버(chamber)에 공급되는 가스와 캐소드(cathode, 타겟)에서 발생하는 전자 사이의 충돌로부터 시작되며, 그 과정을 보면 진공 챔버 내에 Ar과 같은 불활성 기체를 넣고 캐소드에 (-)전압을 가하면 캐소드로부터 방출된 전자들이 Ar 기체원자와 충돌하여 Ar을 이온화시킨다.
- [0010] 즉, $Ar + e^- (\text{primary}) = Ar^+ + e^- (\text{primary}) + e^- (\text{secondary})$
- [0011] Ar이 여기(excite)하면서 전자를 방출하면 에너지가 방출되고, 이때 글로우 방전(glow discharge)이 발생하여 이온과 전자가 공존하는 플라즈마(plasma) 내의 Ar^+ 이온은 큰 전위차에 의해 캐소드(타겟)로 가속되어 타겟의 표면과 충돌하면 중성의 타겟 원자들이 튀어나와 기판에 박막을 형성한다.
- [0012] 상술한 바와 같은 스퍼터링 기술은 금속, 합금, 화합물, 절연체 등 다양한 재료의 성막이 가능하며, 여러 가지 다른 재료에서도 성막 속도가 안정되고 비슷하게 된다. 또한, 박막의 접착력이 좋고 대면적화에 유리하고 균일한 성막이 가능하며 스텝 커버리지(step coverage)가 우수한 장점이 있다.
- [0013] 그러나 종래의 일반적인 스퍼터링 공정 조건하에서 형성되는 대다수의 금속막은 도 1에 도시된 바와 같이, 3차원 핵자 형성, 성장 그리고 섬(island)의 연결로 이루어지는 volmer-weber 형태를 따르는 박막형태로 형성된다. 기판에 나노구조 형성을 위해서는 스퍼터링 공정 중 발생하는 플라즈마 내부의 금속 및 불활성 기체 이온이 높은 운동에너지를 가진 상태로 기판까지 도달하는 것을 억제해야 한다는 문제가 있었다. 하지만, 나노구조 형성을 위하여 스퍼터링 공정상에서 증착 물질의 에너지를 감소시키기 위하여 공정 압력 및 거리를 증가시키면 증착속도가 급격히 감소되는 단점이 있다.
- [0015] 또 PEMFC에서 적용되는 백금 촉매층에 관한 기술의 일 예가 하기 문헌 1 및 2 등에 개시되어 있다.
- [0016] 예를 들어, 하기 특허문헌 1에는 (a) 팔라듐 전구체와 표면안정제를 유기용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계, (b) 상기 혼합용액을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 팔라듐 코어 나노 입자가 혼합된 졸을 제조하는 단계, (c) 상기 졸에 백금전구체 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계, (d) 상기 혼합물을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 제조하는 단계, (e) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 탄소 지지체에 흡착시켜 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조하는 단계 및 (f) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매에서 표면안정제를 제거하는 단계를 포함하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법에 대해 개시되어 있다.
- [0017] 또 하기 특허문헌 2에는 고분자 전해질막의 양 표면에 전극을 각각 구비하는 연료전지용 막 전극 접합체에서, 상기 전극이 탄소 기재; 상기 탄소 기재의 일면에 형성된 표면적이 $0.1\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$ 이고 디부틸 프탈레이트 흡착량이 30 내지 $200\text{ml}/100\text{g}$ 인 탄소계 물질을 포함하는 제1 미세다공성층 및 상기 탄소 기재의 다른 일면에 형성된 표면적이 $60\text{--}1500\text{m}^2/\text{g}$ 이고 디부틸 프탈레이트 흡착량이 80 내지 $400\text{ml}/100\text{g}$ 인 탄소계 물질을 포함하는 제2 미세다공성층을 갖는 기체 확산층 및 촉매층을 포함하는 연료전지용 막 전극 접합체에 대해 개시되어 있다.

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2014-0010772호(2014.01.27 공개)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1326190호(2013.10.31 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 그러나 종래의 스퍼터 증착법의 공정 방식의 경우 박막형태로 막이 형성되기 때문에 입자의 크기 및 표면적을 제어하기 어려운 단점이 있어 그 한계가 있다.
- [0021] 또한, 종래의 일반적인 스퍼터링 공정 조건하에서 형성되는 대다수의 금속막은 도 1에 도시된 바와 같이, 3차원 핵자 형성(a), 성장(b), 그리고 섬(island)의 연결(c)로 이루어지는 volmer-weber 형태를 따라 3차원 나노 포러스 구조를 가지는 촉매를 제조하기 곤란하였다.
- [0023] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 가스 흐름 스퍼터링(gas flow sputtering) 공정기술을 도입하여 스퍼터링 입자의 에너지를 낮춰 기판에 3차원 나노 포러스 구조를 형성할 수 있는 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0024] 본 발명의 다른 목적은 스퍼터링 공정 압력을 높이고, 증착 속도를 높이며 증착되는 금속이 3차원 나노구조 표면을 형성할 수 있는 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0026] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법은 기판이 마련된 프로세스 챔버, 상기 프로세스 챔버에 마련되고 타깃을 구비한 소스 챔버 및 상기 소스 챔버에 연속하여 마련된 압력 제어 유닛을 포함하는 스퍼터링 장치를 적용하여 멤브레인(membrane), 촉매층 및 GDL(Gas diffusion layer)을 구비한 막전극 집합체(MEA : Membrane Electrode Assembly)의 제조 방법으로서, 상기 압력 제어 유닛에 의해 상기 프로세스 챔버의 압력과 상기 소스 챔버의 압력을 서로 상이하게 제어하여 상기 기판에 입자의 크기 또는 기공의 분율 조절이 가능한 3차원 나노 포러스 구조를 갖는 금속 입자를 증착하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 기판은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 백금(Pt)이며, 상기 촉매층은 상기 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 상에서 3차원 나노 포러스 구조로 백금 나노 입자가 증착되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 기판은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 루테튬(Ru)이며, 상기 촉매층은 상기 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 상에서 3차원 나노 포러스 구조로 루테튬 나노 입자가 증착되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 기판은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 Pt와 Pd의 합금, Pt와 Fe의 합금 또는 Pt와 Co의 합금 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 기판은 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 이고, 상기 타깃은 Pd, Fe 또는 Co 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 프로세스 챔버의 압력은 수백 mTorr 이하로 마련되며, 상기 소스 챔버의 압력은 50 mTorr 내지 수 Torr로 마련된 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 압력 제어 유닛에 마련된 질량 유량계 또는 밸브계를 제어하여 공급되는 가스의 량 또는 배기되는 가스의 량을 조절하는 것에 의해 상기 프로세스 챔버의 압력과 상기 소스 챔버의 압력이 서로 상이하게 제어되는 것을 특징으로 한다.

- [0033] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 촉매층은 멤브레인 상에 형성되고, 상기 촉매층에는 상기 GDL이 결합되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 또 본 발명에 따른 막전극 집합체의 제조 방법에서, 상기 촉매층은 상기 GDL 상에 형성되고, 상기 촉매층에는 상기 멤브레인이 결합되는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 막전극 집합체는 상술한 바와 같은 막전극 집합체의 제조 방법에 의해 기판에 증착되는 금속 입자가 3차원 나노 포러스 구조인 촉매층인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0037] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법에 의하면, 촉매층의 형성 시 건식 공정을 도입하여 PEMFC에 적용되는 촉매의 형성을 위한 공정 시간을 단축할 수 있어 생산성이 우수하다는 효과가 얻어진다.
- [0038] 또, 본 발명에 따른 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법에 의하면, 촉매층의 단면적 개선을 통한 연료 전지 셀의 특성을 개선하여 신뢰성을 향상시킬 수 있다는 효과도 얻어진다.
- [0039] 또, 본 발명에 따른 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법에 의하면, 촉매층으로서 나노구조금속 박막을 형성하는 공정조건에 따라 나노 입자의 크기나 기공의 분율이 조절 가능하게 된다.
- [0040] 즉, 본 발명에 따른 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법에 의하면, 3차원 나노 구조가 형성되는 공정 특성상 촉매층 제조 시 백금입자 컨트롤로 표면적 개선 및 로딩량의 최소화가 가능하고, 스퍼터링 방식으로 제조되므로 비백금 소재의 적용 및 비백금 소재와의 합금적용에도 장점이 있어 궁극적으로 연료전지 촉매 저가화가 가능하다는 효과가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 일반적인 스퍼터링 공정 조건하에서 금속막을 형성하는 과정을 설명하기 위한 도면,
 도 2는 본 발명에 따라 기판상에 형성된 3차원 나노 포러스 구조의 개념을 나타내는 도면,
 도 3은 본 발명에 따라 제조된 막전극 집합체의 구조의 모식도,
 도 4는 도 3에 도시된 막전극 집합체의 제조 방법의 일 예를 설명하기 위한 도면,
 도 5는 도 3에 도시된 막전극 집합체의 제조 방법의 다른 예를 설명하기 위한 도면,
 도 6은 본 발명에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조 형성용 스퍼터링 장치의 개념을 설명하기 위한 모식도,
 도 7은 본 발명에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조 형성용 스퍼터링 장치의 모식도,
 도 8은 도 7에 도시된 압력 제어 유닛의 구성을 나타내는 도면,
 도 9는 도 8에 도시된 압력 제어 링의 형상의 일 예를 나타내는 단면도,
 도 10은 시판되는 PEMFC 중 GDL(Gas diffusion layer)상에 증착한 백금(Pt) 나노구조금속 박막의 SEM의 표면 사진,
 도 11은 본 발명에 따른 공정 조건별로 형성된 3차원 나노 포러스 구조의 SEM 표면 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.
- [0044] 본 발명에 사용되는 용어 '기판'은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)에 사용되는 막전극 집합체(MEA : Membrane Electrode Assembly)의 구성인 카본 지지체, 멤브레인(membrane) 또는 GDL(Gas diffusion layer)로서, 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL 상에 백금, 루테튬 등의 나노 금속 촉매

층을 마련하기 위한 용도로 사용할 수 있다.

- [0046] 이하, 본 발명의 구성을 도면에 따라서 설명한다.
- [0047] 도 2는 본 발명에 따라 기관상에 형성된 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조의 개념을 나타내는 도면이다.
- [0048] 본 발명에 따른 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조는 도 2에 도시된 바와 같이, 가스 흐름 스퍼터링(gas flow sputtering) 공정기술을 도입하여 스퍼터링 입자의 에너지를 낮춰 기관인 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL에 3차원 나노 포러스 구조로 형성한다.
- [0049] 다음에 본 발명에 따른 막전극 접합체의 구조에 대해 도 3 내지 도 5에 따라 설명한다.
- [0050] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 막전극 접합체의 구조의 모식도이고, 도 4는 도 3에 도시된 막전극 접합체의 제조 방법의 일 예를 설명하기 위한 도면이며, 도 5은 도 3에 도시된 막전극 접합체의 제조 방법의 다른 예를 설명하기 위한 도면이다.
- [0051] 본 발명에 따른 PEMFC용 막전극 접합체는 도 3에 도시된 바와 같이, 멤브레인(10), 상기 멤브레인(10)의 양측에 형성된 촉매층(20), 상기 촉매층(20)의 외측에 형성된 GDL(30)으로 구성되고, 촉매층(20)은 입자의 크기 또는 기공의 분율 조절이 가능한 3차원 나노 포러스 구조를 갖는 금속 입자가 증착되는 것에 의해 마련된다.
- [0052] 본 발명에 따른 PEMFC용 막전극 접합체는 도 4에 도시된 바와 같이, 먼저 촉매층(20)이 멤브레인(10) 상에 형성되고, 상기 촉매층(20)에 GDL(30)을 접착 또는 압착하여 결합하는 것에 의해 마련된다.
- [0053] 또 본 발명에 따른 PEMFC용 막전극 접합체는 도 5에 도시된 바와 같이, 먼저상기 촉매층(20)이 GDL(30) 상에 형성되고, 상기 촉매층(20)에 멤브레인(10)을 접착 또는 압착하여 결합하는 것에 의해 마련될 수 있다.
- [0054] 다음에, 본 발명에 따른 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조를 마련하기 위한 스퍼터링 구조의 개요에 대해 도 6에 따라 설명한다.
- [0055] 도 6은 본 발명에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조 형성을 스퍼터링 장치의 개념을 설명하기 위한 모식도이다.
- [0056] 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조 형성을 스퍼터링 장치는 프로세스 챔버(100) 내에 소스 챔버(200)가 마련된 구조를 적용한다.
- [0057] 상기 소스 챔버(200)의 상부에는 스퍼터링을 실행하기 위한 스퍼터 건(300)이 장착되고, 상기 소스 챔버(200)에 연속하여 마련되고 챔버의 기능을 구비한 압력 제어 유닛(400)이 마련된다.
- [0058] 즉, 본 발명에 따른 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조 촉매층(20)을 형성하기 위해서 프로세스 챔버(100) 내에 소스 챔버(200) 및 압력 제어 유닛(400)을 마련하여 물질의 에너지(Kinetic energy) 제어를 실행한다.
- [0059] 도 6에서 소스 챔버(200)의 압력 P1와 프로세스 챔버(100)의 압력 P2은 서로 상이하고, 이 P1, P2의 압력차에 의한 가스 흐름(gas flow)을 통하여 소스 챔버(200)에서 생성되는 PEMFC용 촉매층(20)으로서 3차원 나노 포러스 구조 증착 물질, 예를 들어 백금이 프로세스 챔버(100)로 빠르게 이동되어 증착 속도를 개선할 수 있다. 상기 프로세스 챔버(100)의 압력은 수백 mTorr 이하로 마련되며, 상기 소스 챔버(200)의 압력은 50 mTorr 내지 수 Torr로 마련된다.
- [0060] 상기 스퍼터 건(300)은 예를 들어 자석과 Cu 플레이트로 이루어진 마그네트론 소스부(310), 실링용 링으로 이루어진 실드(shield)부(320), 대략 원형으로 이루어지고 상기 실드부(320)에 장착된 타겟(330), 상기 마그네트론 소스부(310)를 작동시키는 작동부(340)를 구비하고, 상기 작동부(340)에는 전원선(341), 냉각수 공급 라인(342) 및 냉각수 배출 라인(343)이 체결된다.
- [0061] 상기 스퍼터 건(300)은 통상의 스퍼터링 장치에 적용되는 스퍼터 건을 용이하게 적용할 수 있으므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0062] 또한, 상기 프로세스 챔버(100)에는 척(110)이 마련되고 이 척(110) 상에 기관(120)이 장착된다. 상기 기관(120)에는 예를 들어, 도 6에 도시된 바와 같이, 소스 챔버(200) 내부의 스퍼터링 공정 조건, 압력 제어 유닛(400)의 제어 조건, 프로세스 챔버(100) 내부의 압력조건 및 척(110)의 위치에 따라 도 4 또는 도 5에 도시된 바와 같은 PEMFC용 촉매층(20)으로서 3차원 나노 포러스 구조의 형상 및 크기가 제어된 나노 입자가 증착된다.
- [0063] 다음에, 본 발명에 적용되는 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조의 촉매층(20)을 형성하기 위한 구체적인 구성에

대해 도 7에 따라 설명한다.

- [0064] 도 7은 본 발명에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조 형성용 스퍼터링 장치의 모식도이다.
- [0065] 도 7에 도시된 바와 같이, 본 발명에 적용되는 3차원 나노 포러스 구조 형성용 스퍼터링 장치는 카본 지지체, 멤브레인 또는 GDL인 기관(120)에 증착되는 PEMFC용 3차원 나노 포러스 입자를 형성하기 위한 스퍼터링 장치로서, 탄소 지지체, 멤브레인 또는 GDL인 기관(120)이 마련된 프로세스 챔버(100), 상기 프로세스 챔버(100)에 마련된 소스 챔버 및 상기 소스 챔버(200)에 연속하여 마련된 압력 제어 유닛(400)을 포함하고, 상기 프로세스 챔버(100)의 압력과 상기 소스 챔버(200)의 압력은 상이하게 마련된다.
- [0066] 따라서, 본 발명에 따른 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조를 가지는 촉매층(20)은 상기 압력 제어 유닛(400)에 의해 상기 프로세스 챔버(100)의 압력과 상기 소스 챔버(200)의 압력을 서로 상이하게 제어하여 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이 탄소 지지체, 멤브레인(10) 또는 GDL(30)에 백금 나노 입자의 크기 또는 기공의 분율 조절이 가능한 PEMFC용 3차원 나노 포러스 구조를 갖는 입자를 증착하는 것에 의해 마련된다.
- [0067] 상기 프로세스 챔버(100)는 통상의 스퍼터링 챔버와 같이 가열, 냉각, 상하 이동 및 회전 가능한 척(110), 척(110) 상에 장착되는 기관(120), 상기 챔버 내로 Ar, He, N₂ 등의 불활성 및 반응성 가스를 공급하는 가스 공급구(130) 및 가스 배출구(140)를 구비한다. 가스 배출구(140)와 연결되어 프로세스 챔버(100)의 진공 형성 및 유지를 위한 진공 펌핑 장치 및 압력제어를 위한 밸브류와 같은 통상의 스퍼터링 장치에서 사용되는 세부구성은 생략하였다.
- [0068] 이와 같은 프로세스 챔버(100)는 상기 소스 챔버(200)에 연속하여 마련되고, 상기 소스 챔버(200) 내에는 타깃(330)이 마련된다. 상기 타깃(330)은 기관(120)상에 증착될 촉매층(20)의 나노 입자에 대응하는 금속으로서, 예를 들어 백금(Pt) 또는 루테튬(Ru)을 사용하거나, Pt와 Pd, Pt와 Fe, Pt와 Co 등과 같은 비백금계 금속과의 합금 또는 비백금계 금속 단독으로 사용할 수 있으며, 특별히 어느 하나의 금속에 한정하는 것은 아니다.
- [0069] 상기 소스 챔버(200)는 도 7에 도시된 바와 같이 프로세스 챔버(100)를 향해 경사진 호퍼 형상으로 이루어지고, 이 소스 챔버(200)의 출구부는 원형으로 이루어지지만, 이에 한정되는 것은 아니고 용도에 따라 사각 형상으로 적용할 수도 있다.
- [0070] 이와 같이 소스 챔버(200)를 호퍼 형상으로 마련하는 것에 의해, 챔버 내에서 발생하는 증착 물질의 손실을 방지하면서, 프로세스 챔버(100)로 증착 물질을 용이하게 이송할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 소스 챔버(200)에는 챔버 내의 압력을 제어하기 위해 소스용 불활성 및 반응성 가스 공급부(210)와 소스용 냉각수 공급 및 배출부(220)가 마련된다.
- [0072] 즉, 본 발명에서는 프로세스 챔버(100)에 마련된 가스 공급구(130) 및 가스 배출구(140)와 별도로 소스용 불활성 및 반응성 가스 공급부(210)를 마련하고, 스퍼터 건(300)에 마련된 냉각수 공급 라인(342) 및 냉각수 배출 라인(343)과 별도로 소스용 냉각수 공급 및 배출부(220)를 마련하여 소스 챔버(200) 내의 압력을 제어하는 것에 의해 프로세스 챔버(100)의 압력 P2와 소스 챔버(200)의 압력 P1을 서로 상이하게 제어할 수 있다.
- [0073] 이와 같은 압력 제어는 기관(120)에 증착될 PEMFC용 촉매층(20)으로서 3차원 나노 포러스 입자의 크기, 타깃(330)의 종류 등에 따라 미리 설정된 조건으로 질량유량계(MFC : Mass Flow Controller) 등을 구비한 제어부에 의해 실행된다.
- [0074] 스퍼터 건(300)은 도 7에 도시된 바와 같이 소스 챔버(200)의 상부에 장착되며, 상기 스퍼터 건(300)에는 캐소드로서 마그네트론 소스(310)에 DC, RF, 펄스 DC, MF 전원을 인가하는 전원 공급부, 냉각수 공급부, 타깃(330)을 상하로 이동 가능한 모터를 구비한 작동부(340)가 마련된다.
- [0075] 상기 압력 제어 유닛(400)은 도 7에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 압력 제어 링 부재(410), 상기 하나 이상의 압력 제어 링 부재(410) 내의 압력을 각각 제어하는 제어부(420) 및 상기 제어부(420)와 상기 하나 이상의 압력 제어 링 부재(410)에 각각 연결된 다수의 연결관(430)을 포함한다.
- [0076] 상기 하나 이상의 압력 제어 링 부재(410)는 상기 소스 챔버(200)의 출구부에 대응해서 연속하여 마련되며, 도 4에서는 2개의 압력 제어 링 부재(410)를 나타내었지만, 탄소 지지체, 멤브레인(10) 또는 GDL(30)에 증착될 PEMFC용 촉매층(20)에서 3차원 나노 포러스 입자의 크기에 대응하여 1개 또는 3개 이상 마련할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 적용되는 스퍼터링 장치에서는 상기 소스 챔버(200)와 상기 하나 이상의 압력 제어 링 부재(410) 내

의 각각의 압력은 서로 상이하게 구성된다.

- [0078] 이 압력 제어 링 부재(410)와 제어부(420)의 구성에 대해서는 도 8에 따라 설명한다.
- [0079] 도 8은 도 7에 도시된 압력 제어 유닛의 구성을 나타내는 도면이다.
- [0080] 도 8에 도시된 바와 같이, 압력 제어 링 부재(410)는 압력 제어 링(411), 압력 제어 링(411)의 대략 중앙 부분에 마련되고, 연결관(430)을 통해 공급되는 불활성 및 반응성 가스의 공급 또는 배기에 의해 압력 제어 링(411) 내부의 압력을 가변으로 하기 위한 오리피스(412)가 마련된다. 상기 압력 제어 링(411)에는 하나 이상의 압력 제어 링을 용이하게 결합할 수 있도록 압력 제어 링(411)의 상부에 돌기부(413)가 마련되고 압력 제어 링(411)의 하부에 돌기부(413)가 삽입되는 체결 홈(414)이 마련된다.
- [0081] 따라서, 상기 돌기부(413)를 체결 홈(414)에 끼워 맞추는 것에 의해 기관(120)에 증착될 나노 입자의 크기에 대응하여 압력 제어 링 부재(410)를 다단으로 형성할 수 있다. 또 이를 위해 상기 소스 챔버(200)의 호퍼 형상의 하단부에 상기 돌기부(413)에 대응하는 체결 홈을 마련하는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 제어부(420)는 상기 하나 이상의 압력 제어 링 부재(410) 내의 각각의 압력을 가변으로 제어하기 위해 각각의 연결관(430)을 통해 오리피스(412)로 공급되는 가스의 량 또는 배기되는 가스의 량을 조절하는 질량 유량계, 밸브계 등을 구비한다.
- [0083] 한편, 상기 압력 제어 링 부재(410)로 공급되는 불활성 및 반응성 가스는 프로세스 챔버(100) 및 소스 챔버(200)에 공급되는 Ar, He와 같은 불활성 기체를 사용하지만, 기관에 증착될 나노 입자의 종류에 따라 프로세스 챔버(100) 및 소스 챔버(200)에 공급되는 불활성 및 반응성 가스와 상이한 가스를 공급할 수도 있다.
- [0084] 다음에 본 발명에 적용되는 압력 제어 링(411)의 구조에 대해 도 9에 따라 설명한다.
- [0085] 도 9는 도 8에 도시된 압력 제어 링의 형상의 일 예를 나타내는 단면도이다.
- [0086] 본 발명에 따른 압력 제어 링(411)의 내부는 통상의 링과 같이 입구와 출구의 내경이 동일한 형상으로 할 수 있지만, 압력 제어 링(411)의 내부의 압력이 상이하도록 입구에서 출구로 갈수록 좁아지는 형상(도 8의 (a)), 입구에서 출구로 갈수록 넓어지는 형상(도 8의 (b)), 중앙 부분이 오목하게 이루어진 형상(도 8의 (c), (e)) 또는 중앙 부분이 돌출된 형상(도 8의 (d), (f)) 중의 어느 하나로 형성할 수 있다.
- [0087] 상술한 바와 같이 압력 제어 링(411)을 마련하고, 이 압력 제어 링(411)의 내부의 압력을 제어하는 것에 의해 가스의 흐름을 제어하여 증착 속도를 제어하고, 기관상에 원하는 크기의 나노 입자를 증착할 수 있다.
- [0088] 도 10은 시판되는 PEMFC 중 GDL상에 증착한 백금(Pt) 나노구조금속 박막의 SEM의 표면 사진으로서, 동일한 샘플이며 배율차이를 나타내고, 도 11은 본 발명에 따른 공정 조건별로 형성된 3차원 나노 포러스 구조의 SEM 표면 사진이다.
- [0089] 도 11에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따르면, 나노구조금속 박막을 형성하는 공정조건, 예를 들어 소스 챔버(200) 내부의 스퍼터링 공정 조건(공정조건 A), 압력 제어 유닛(400)의 제어 조건(공정조건 B), 프로세스 챔버(100) 내부의 압력조건(공정조건 C)에 따라 나노 입자의 크기나 기공의 분율을 조절할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0091] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

산업상 이용가능성

- [0093] 본 발명에 따른 3차원 나노 포러스 구조의 촉매를 구비한 막전극 집합체 및 그 제조 방법을 사용하는 것에 의해 연료전지 촉매 저가화를 도모할 수 있다.

부호의 설명

[0095]

10 : 멤브레인

20 : 촉매층

30 : GDL

100 : 프로세스 챔버

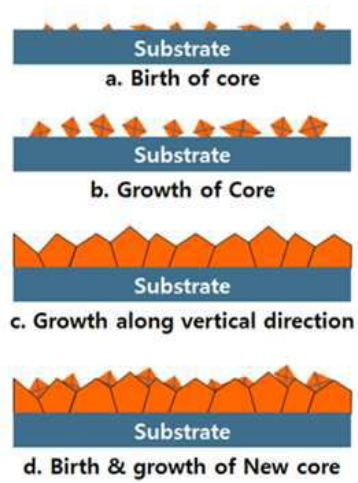
200 : 소스 챔버

300 : 스퍼터 건

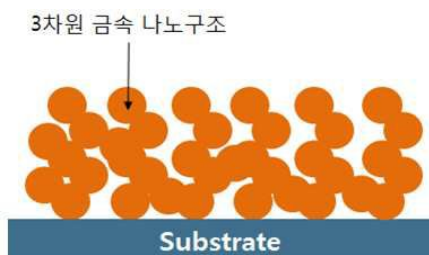
400 : 압력 제어 유닛

도면

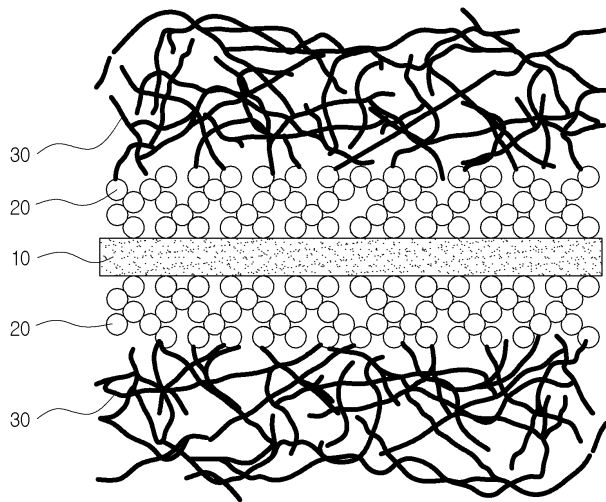
도면1



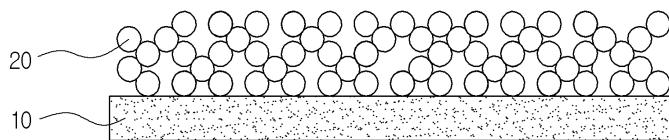
도면2



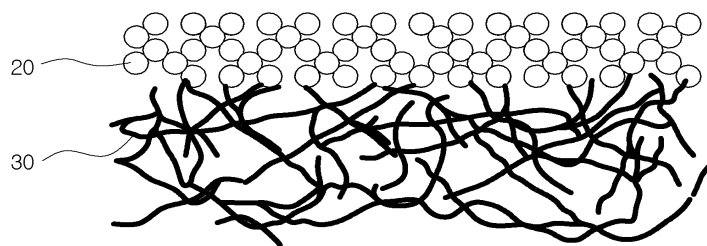
도면3



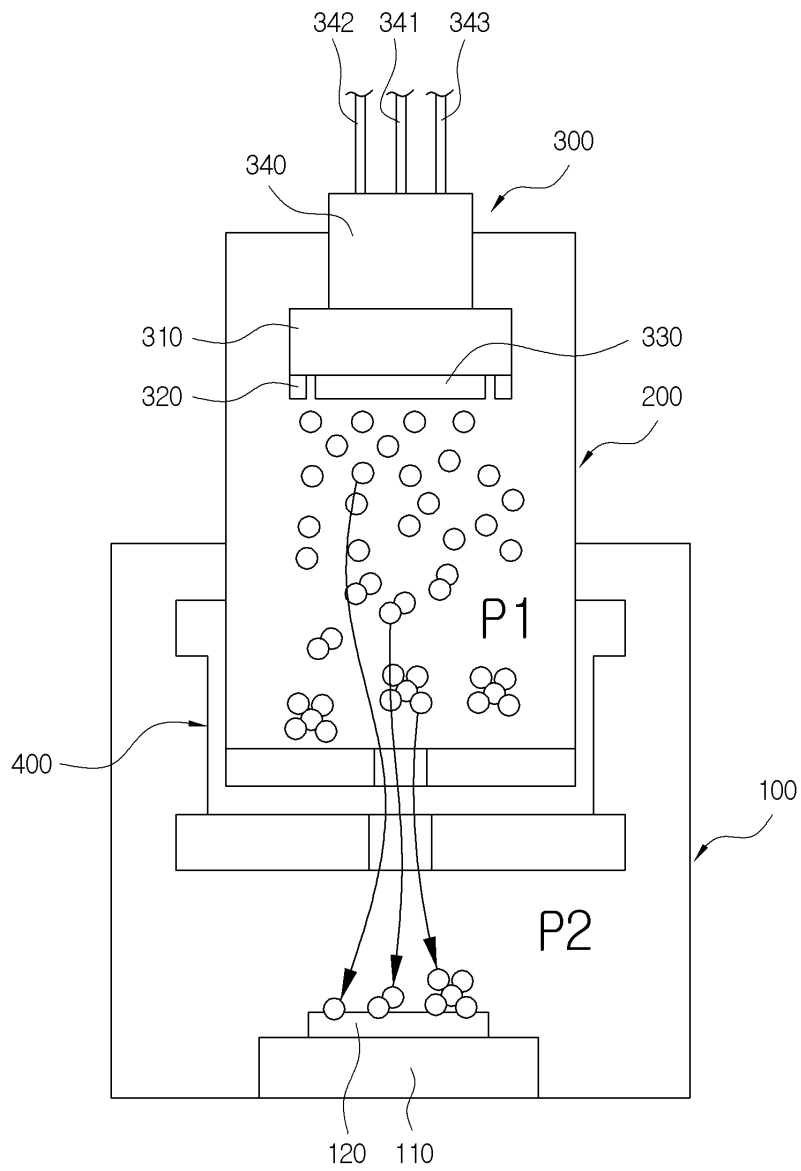
도면4



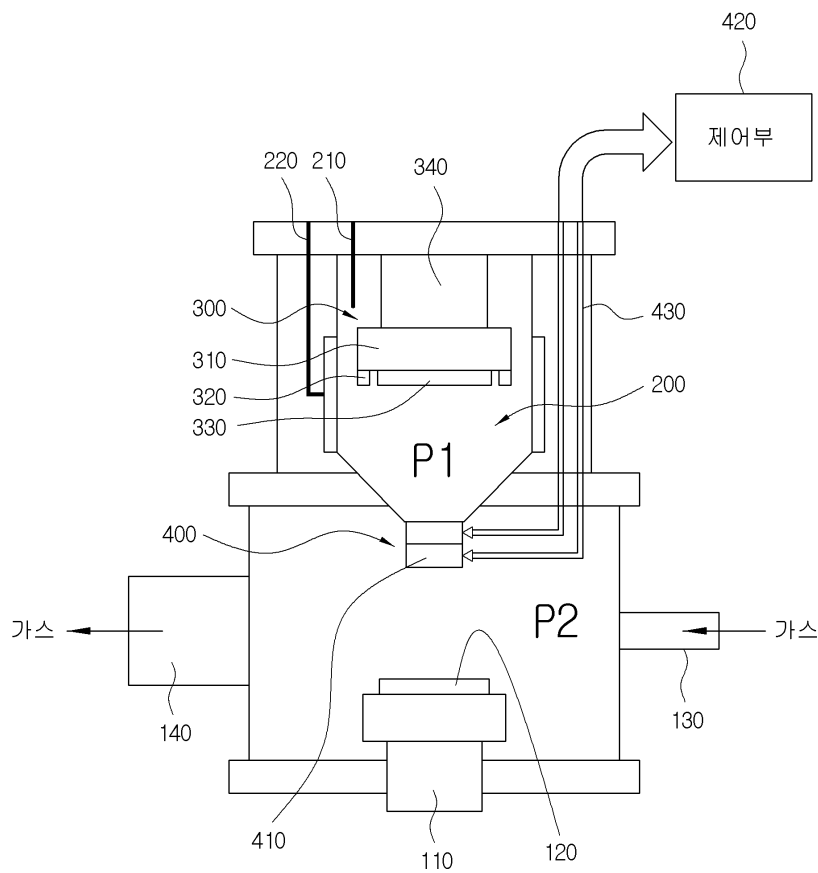
도면5



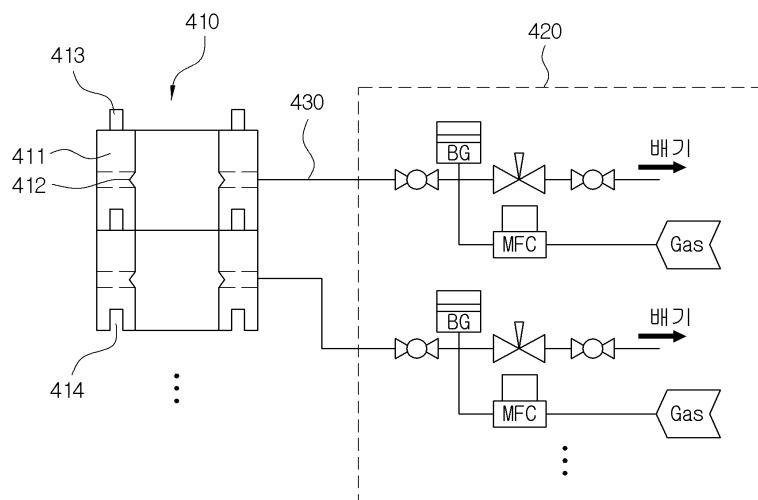
도면6



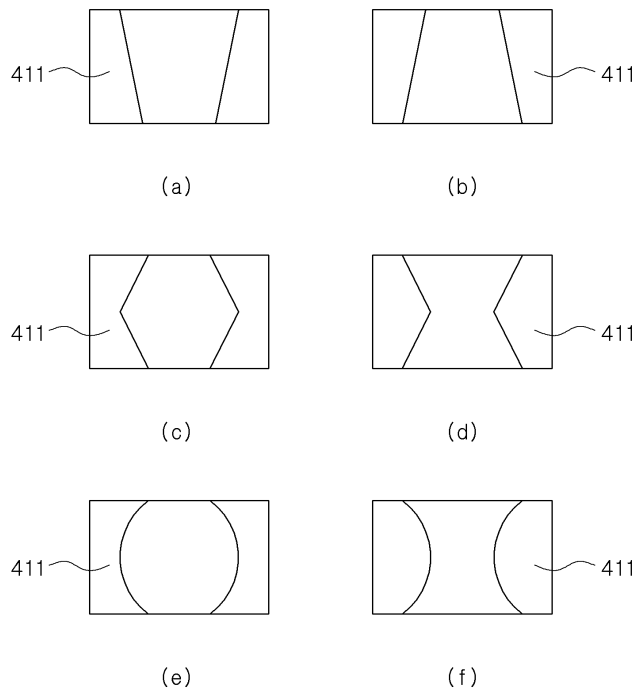
도면7



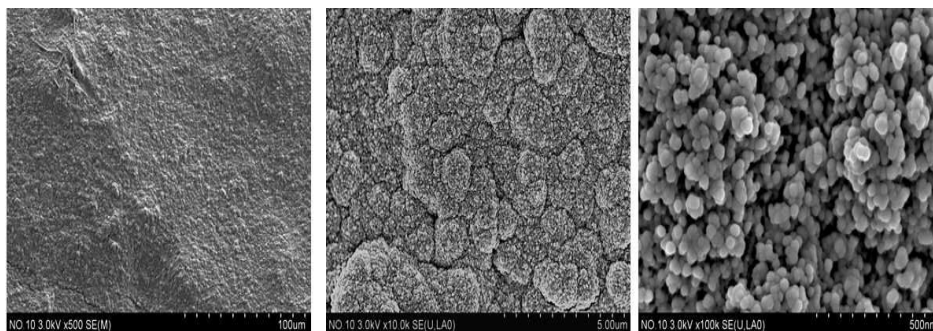
도면8



도면9



도면10



도면11

