



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

(45) 공고일자 2007년10월09일  
(11) 등록번호 10-0765088  
(24) 등록일자 2007년10월01일

(51) Int. Cl.

*H01M 4/86* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0061478  
(22) 출원일자 2004년08월04일  
심사청구일자 2006년02월20일  
(65) 공개번호 10-2005-0016145  
공개일자 2005년02월21일  
(30) 우선권주장  
1020030054098 2003년08월05일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02005076388A1  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20  
(72) 발명자  
이상현  
대전광역시 유성구 전민동 338-15, 파크빌 402호  
김혁년  
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 207동 1001호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
함현경

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 박형달

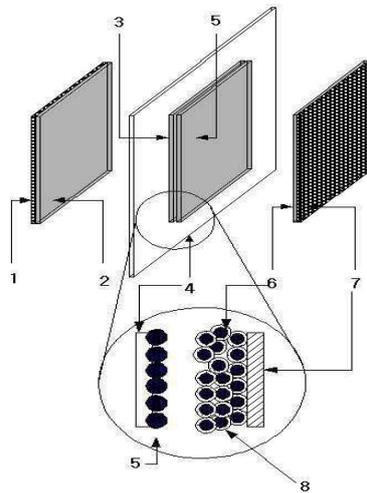
**(54) 계면 저항을 감소시킨 하이브리드 전극-막 접합체 및 그제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 확산층 및 촉매물질을 포함하는 활성층을 포함하는 연료극과 확산층 및 촉매물질을 포함하는 활성층을 포함하는 공기극으로 구성된 전극; 및 연료극과 공기극 사이에 게재되고 일면 또는 양면이 촉매물질을 포함하는 활성층으로 도포된 전해질막을 포함하고, 상기 전극과 전해질막이 가온 압착된 전극-막 접합체로서, 전극 확산층에 활성층 도포 시 활성층의 점도는 100 내지 10,000 cPs인 것이 특징인 전극-막 접합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 전극-막 접합체는 막과 전극 사이의 계면 저항이 감소되고, 촉매이용율이 높으며, 우수한 출력 밀도를 갖으며, 대량생산이 가능하다.

**대표도** - 도1



- |   |                   |
|---|-------------------|
| (72) 발명자                                | (56) 선행기술조사문헌     |
| <b>문고영</b>                              | KR1020050038254 A |
| 대전광역시 유성구 송강동 한솔아파트 101동 301호           | KR1020030007659A  |
| <b>정하철</b>                              |                   |
| 충청남도 천안시 청수동 LG-SK 아파트 116-301          |                   |
| <b>박경일</b>                              |                   |
| 서울특별시 노원구 하계동 273번지 장미아파트 60<br>2동 509호 |                   |
| <b>송성민</b>                              |                   |
| 서울특별시 강서구 등촌동 365-98 3층 303호            |                   |
-

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

확산층 및 촉매물질을 포함하는 활성층을 포함하는 연료극과 확산층 및 촉매물질을 포함하는 활성층을 포함하는 공기극으로 구성된 전극; 및 연료극과 공기극 사이에 개재되고 일면 또는 양면이 촉매물질을 포함하는 활성층으로 도포된 전해질막을 포함하고, 상기 전극과 전해질막이 가온 압착된 전극-막 접합체로서, 전극 확산층에 활성층 도포 시 활성층의 점도는 100 내지 10,000 cPs인 것이 특징인 전극-막 접합체.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 전극 확산층에 활성층 도포 시 활성층의 점도는 1,000 내지 10,000 cPs인 것이 특징인 전극-막 접합체.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 전극 활성층을 형성하는 촉매입자는 전해질로 코팅된 것이 특징인 전극-막 접합체.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 전해질막 중 연료극쪽의 표면에 도포된 활성층의 촉매는 연료극 활성층의 촉매와 동일하고, 전해질막 중 공기극쪽의 표면에 도포된 활성층의 촉매는 공기극 활성층의 촉매와 동일한 것인 전극-막 접합체.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 전극 확산층의 활성층은 커튼 코팅 방식에 의해 전극 확산층에 도포된 것이 특징인 전극-막 접합체.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 전해질막의 활성층은 스프레이 방식에 의해 전해질막에 도포되고, 상기 전해질막에 도포되는 활성층의 점도는 10 cPs이하인 것이 특징인 전극-막 접합체.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 전해질막에 형성된 활성층은 전극 확산층에 형성된 활성층 대비 1~100 중량%인 것이 특징인 전극 막 접합체.

**청구항 8**

제1항 내지 제6항에 기재된 전극 막 접합체를 제조하는 방법으로서,  
 촉매물질을 포함하는 활성층을 전해질막 표면에 형성시키는 제1 단계; 촉매물질을 포함하는 활성층을 전극 확산층 표면에 형성시키는 제2 단계; 및 상기 전해질막과 전극 확산층을 가온 압착하는 제3 단계를 포함하고,  
 제2 단계에서 전극 확산층에 적용되는 활성층의 점도는 용매의 비율을 조절함으로써 100 내지 10,000 cPs로 조절하는 것이 특징인 전극-막 접합체의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 제1 단계는 가스 가압식 방법으로 공급되는 촉매 잉크를 건조된 전해질막에 스프레이 방식으로 도포하는 것이 특징인 제조 방법

**청구항 10**

제9항에 있어서, 제1 단계는 열건조기에 의해 전해질막이 건조된 상태를 유지하는 것이 특징인 제조 방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서, 제2 단계는 전해질 파우더로 촉매를 코팅하고 전해질이 코팅된 촉매파우더를 용매와 혼합하여

제조된 촉매 잉크를 확산층에 도포하여 활성층을 형성시키는 것이 특징인 제조 방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 제1 단계의 작동온도는 20 내지 100 ℃ 인 것이 특징인 제조 방법.

**청구항 13**

제8항에 있어서, 제3 단계의 작동온도는 50 내지 200 ℃이고 압력은 단위 면적 당 5 내지 100kg/cm<sup>2</sup> 인 것이 특징인 제조방법.

**청구항 14**

제8항에 있어서, 제2 단계는 확산층의 건조공정(dry coating)을 더 포함하는 것이 특징인 제조방법.

**청구항 15**

전해질(이온 전도성 물질)로 코팅된 촉매입자를 촉매 활성층에 포함하는 것이 특징인 전극-막 접합체.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <23> 본 발명은 연료전지의 핵심인 전극-막 접합체(MEA) 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 대량생산에 적합하고 막과 전극 사이의 계면 저항을 줄일 수 있는 전극-막 접합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <24> 연료전지는 최근에 새로운 전기 발전장치로서 많은 관심을 받아오고 있다. 가까운 미래에 연료전지가 자동차용 전지나 발전용 전원 그리고 휴대용 전원으로서 현재의 발전기들을 대체할 것이다.
- <25> 고분자 전해질 연료전지는 전기화학반응에 의해 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 일종의 직류발전 장치로서, 연료전지의 심장과 같은 전극-막 접합체(MEA, membrane electrode assembly)와 발생된 전기를 집전하고 연료를 공급하는bipolar plate의 연속적인 복합체로 구성된다. 여기서, 전극 막 접합체는 연료(메탄올 수용액 또는 수소)와 공기의 전기화학 촉매반응이 일어나는 전극과 수소이온의 전달이 일어나는 고분자막의 접합체를 의미한다.
- <26> 한편, 모든 전기화학 반응은 두 개의 개별적인 반응으로 이루어지는데, 연료극에서 일어나는 산화반응과 공기극에서 일어나는 환원반응이 그것이며, 연료극과 공기극은 전해질을 통해 분리되어 있다. 이 중에서 직접 메탄올 연료전지는 연료극으로 수소대신에 메탄올과 물이 공급되며, 메탄올의 산화과정에서 생긴 수소이온이 고분자전해질을 따라 공기극으로 이동하며, 공기극으로 공급된 산소와 환원 반응을 하여 전기를 일으키게 된다. 이 때 일어나는 반응은 아래와 같다.
- <27> 연료극 :  $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
- <28> 공기극 :  $3/2O_2 + 5H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
- <29> 전체반응 :  $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 3H_2O$
- <30> 직접메탄올 연료전지의 전극은 전형적인 확산전극(diffusion electrode)이다. 전극은 크게 두개의 층, 전극 확산층(전극 지지층)과 활성층(active layer)으로 이루어져 있다. 전극 확산층은 지지 및 연료확산의 역할을 담당하는 층으로, 탄소지(carbon paper)나 탄소천(carbon cloth)으로 이루어졌다. 활성층은 고분자전해질 막과 접하여 실질적인 전기 화학반응이 일어나는 층으로, 촉매인 백금입자가 탄소입자에 분산되어 있거나 백금 또는 합금블랙(black)으로 구성된다. 전기화학반응은 전해질 막과 전극 활성층의 백금 촉매입자의 계면과 확산층을 통해 확산해 온 연료가 만나는 3상 계면에서 일어나게 된다. 따라서, 전기화학반응에 이용될 수 있는 3상 계면의 면적을 크게 하고 백금 촉매를 최대한 3상 반응 계면(3 phase reaction zone)에 위치시키는 것이 성능향상에 중요

한 요소이다. 그러나, 액체 전해질과는 달리 고체 고분자전해질 막이 전극에 함침되어 들어갈 수 있는 깊이는 10 $\mu$ m이하로 제한되어 있으므로 확장할 수 있는 3상 반응 계면의 면적은 제한되어 있으며, 3상 반응 계면에 노출된 백금 촉매만이 연료전지의 전기화학반응에 참여할 수 있다. 따라서, 연료전지의 전력밀도를 향상시키기 위해서는 3상 계면의 면적을 최대화 하고 백금을 최대한 전해질과 접촉해 있는 전극 활성층에 위치시키는 전극구조가 필요하다.

- <31> 직접 메탄을 연료전지 초기 개발단계의 전극은 확산층으로 사용되는 탄소지나 탄소천 위에 스프레이 등으로 Pt-black을 첨가하여 활성층을 형성하고 가온 압착방식을 이용하여 전해질막과 접촉시켜 사용하였다. 그러나, 상기 방법으로는 활성층과 전해질막 간의 계면 저항이 커 구조가 효율적이지 못하고, 촉매 입자들이 확산층 사이로 파고들어가 반응에 참여하지 못하는 촉매가 상당히 많아 고가인 귀금속 촉매를 낭비하는 단점을 가지고 있었다.
- <32> 상술한 문제점을 해결하기 위해 데칼공정(US 6,391,486)과 스퍼터증착(US 6,171,721)과 같이 전해질막에 촉매층을 직접 형성하는 방법들이 제안되었다.
- <33> 그러나, 데칼공정은 활성층을 별도로 형성시킨 후 활성층을 전해질막과 접합하여 사용하는 것이나, 접합 시 전해질막의 유리전이온도 이상의 고온이 필요하여 별도의 전처리가 필요하게 되어 공정이 복잡해진다. 또, 별도로 형성시킨 활성층의 전사가 제대로 이루어지지 않는 단점을 가지고 있다.
- <34> 스퍼터증착은 촉매의 효율을 향상시킬 수는 있지만 Pt 촉매의 결정(crystalline) 특성 때문에 1마이크로 이상의 두께에서는 박막(thin film)을 형성하여 양이온의 투과를 방해하게 된다. 따라서, 극소량의 촉매를 사용할 수 밖에 없고 결과적으로 낮은 출력밀도를 가진다. 또한 스퍼터증착은 일정수준 이상의 출력밀도를 얻을 수 없다는 단점이 있고, 반도체공정의 특성상 고 진공 영역에서 제조되어 생산단가가 높고 생산시간이 길어 대량생산에 적합하지 않다.
- <35> 상술한 코팅방법들은 나름대로의 장점들을 가지고 있으나 고체상태의 고분자 막과 나노 사이즈의 촉매 입자들간의 안정적인 계면 형성이 어렵다는 결정적인 약점이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <36> 본 발명은 이러한 불안정적인 계면 형성 문제를 해결하고 촉매 이용률을 높일 수 있는 획기적인 방법을 제공하고자 한다.
- <37> 본 발명자들은 기존 방법의 단점을 보완한 MEA를 제조하기 위한 목적으로 계면 저항을 형성하는 전해질막과 확산층에 각각 촉매물질을 포함하는 활성층을 나누어 코팅하는 하이브리드 코팅법을 채택하여 수행한 결과, 어느 한쪽에 활성층을 코팅을 하는 것 보다 계면저항을 감소시킬 수 있었으며, 이때, 전극확산층의 활성층 형성시 점도를 조절함으로써 촉매 이용률을 높일 수 있었다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- <38> 또한, 상기와 같이 분리 코팅에 의해 전극 확산층 상의 활성층 코팅을 스크린 프린팅, 다이 코팅이나 블레이드(blade) 코팅과 같은 커튼(curtain) 코팅방법으로 수행함으로써 대량생산이 용이하였다.

**발명의 구성 및 작용**

- <39> 본 발명은, 확산층(gas diffusion layer, GDL) 및 촉매물질을 포함하는 활성층을 포함하는 연료극과 확산층 및 촉매물질을 포함하는 활성층을 포함하는 공기극으로 구성된 전극; 및 연료극과 공기극 사이에 개재되고 일면 또는 양면이 촉매물질을 포함하는 활성층으로 도포된 전해질막을 포함하고, 상기 전극과 전해질막이 가온 압착된 전극-막 접합체로서, 전극 확산층에 활성층 도포 시 활성층의 점도는 100 내지 10,000cPs인 것이 특징인 전극-막 접합체를 제공한다(도 1 참조).
- <40> 또, 본 발명은 촉매물질을 포함하는 활성층을 전해질막 표면에 형성시키는 제1 단계; 촉매물질을 포함하는 활성층을 전극 확산층 표면에 형성시키는 제2 단계; 및 상기 전해질막과 전극 확산층을 가온 압착하는 제3 단계를 포함하고, 제2 단계에서 전극 확산층에 적용되는 활성층의 점도는 100 내지 10,000cPs로 조절하는 것이 특징인 전극-막 접합체의 제조 방법을 제공한다. 이때, 제1 단계 및 제2 단계는 순차적으로 또는 역순으로 수행할 수 있고, 동시에 수행할 수도 있다.
- <41> 본 발명은 계면저항을 줄이며 촉매이용율을 향상시키고 생산속도를 향상시키기 위해 전극-막 접합체 제조 시 촉매 활성층을 전해질막과 전극 확산층에 나누어 도포하고, 전극 확산층의 활성층 형성시 점도를 조절하는 것을 특징으로 한다.

<42> (1) 계면저항 감소 측면

<43> 연료전지의 주된 반응은 촉매 활성층과 전해질 막과의 계면에서 주로 일어난다. 즉, 촉매에서 발생된 양이온이 전해질 막을 통과하여 반대쪽 촉매에서 전기화학반응을 한다. 따라서 전해질막과 촉매 활성층과의 접합상태(3상계면 형성)가 매우 중요하다.

<44> 도 2에서도 알 수 있듯이, 전해질막에 직접 촉매 활성층을 형성하는 것이 전해질막과 촉매 활성층의 접합상태가 좋을 수 있다. 확산층에 촉매를 코팅하는 것은 가온 압착을 하더라도 전해질막(nafion)이 촉매 활성층 사이로 침투하는 깊이의 한계가 있어 촉매에서 생성된 양이온이 전해질막으로 넘어가는 것에 저항이 생긴다.

<45> 이는 임피던스(impedance) 측정으로 계면 저항을 확인할 수 있다. 예컨대, Zahner 사의 IM6장비로 two electrode의 impedance 방법을 사용하여 single cell에서의 MEA의 전도도를 측정하면, 즉 기준 전극에는 400sccm의 수소기체를, 작업전극에는 공기2000sccm을 흘려주면서 교류진폭 5mV에서 1M-1kHz구간에서의 임피던스를 측정하면, 전해질막에 촉매층을 형성시킨 경우(direct coating) 계면저항은 25 - 30mohm \* 6.25이고, 확산층에 촉매층을 형성시킨 경우(indirect coating) 계면저항은 35 - 40 mohm \* 6.25이었다.

<46> 따라서, 본 발명은 전극-막 접합체에서 촉매 활성층을 전해질막과 전극지지층에 모두 도포함으로써, 계면저항을 줄이고자 한다.

<47> (2) 촉매이용율 향상 측면

<48> 촉매이용율 향상을 위한 첫번째 접근법은 MEA내에서 촉매의 전기 화학적인 이용효율을 향상시키는 것이고 두번째 접근법은 MEA 제조 시 코팅되는 촉매의 양을 공정상 증가시키는 것이다.

<49> (a) 연료전지의 전기화학반응은 촉매(예, Pt, Pt-Ru), 연료(예, 메탄올 용액), 이온전도물질(예, nafion ionomer)이 동시에 존재하는 3상 계면(3 phase-reaction zone)에서 일어난다. 3상 계면에 존재하지 않는 촉매는 반응에 참여하지 못하고 촉매효율을 떨어뜨리게 한다.

<50> 확산층(GDL)에 촉매층을 형성할 때 뭍은 촉매 잉크를 사용한다면 확산층(GDL, 도 3, 도 11 참조)의 기공(pore) 사이로 촉매 입자(크기 대략 1um 이하)가 침투하게 되어 반응에 쓰이는 촉매가 적어지게 될 것이다. 촉매효율, 즉 MEA의 전기화학반응에서의 효율을 높이기 위해서는 확산층(GDL) 사이로 촉매 입자가 유실되지 않아야 한다(도 4 참조).

<51> 이를 위해 본 발명에서는 주된 반응이 일어나는 전해질 막인 이온전도막(Nafion Membrane)에 촉매 활성층을 에어 스프레이방식으로 코팅하고, 확산층(GDL)에 높은 점도의 촉매잉크를, 예컨대 스크린 프린팅이나 다이코팅(die coating) 등의 방식으로, 코팅함으로써 확산층으로 촉매가 유실되지 않게 촉매 활성층을 제조하는 것을 특징으로 한다.

<52> (b) 또한, 전해질막에 촉매층을 코팅하는데 사용되는 에어 스프레이 법은 공정 특성상 뿌려진 촉매입자의 부착률이 30wt%정도로 매우 낮으므로(나머지 70%는 손실됨), 촉매 이용률이 낮아진다. 따라서, 본 발명은 전극의 계면 저항을 줄이기 위해 소량의 촉매층을 전해질막에 코팅하고 대부분의 촉매 활성층은 확산층에 코팅함(로터리 스크린 프린팅 방식의 경우 부착률 90%이상)으로써, 촉매의 이용률을 높이는 것을 특징으로 한다.

<53> (3) 생산속도 향상 측면

<54> 본 발명은 대부분의 촉매 활성층을 확산층에 코팅할 때 스크린 프린팅, 다이 코팅이나 블레이드 코팅과 같은 커튼 코팅법( curtain coating)을 사용함으로써 대량생산이 용이하다.

<55> 하기에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

<56> 1. 활성층용 촉매 잉크 준비

<57> 연료 전지의 음극(연료극) 및 양극(공기극) 모두는 활성층에 전기-화학 반응용 촉매 물질을 포함한다.

<58> 사용가능한 촉매 물질은 백금 블랙(Pt black), 백금-루테튬 블랙(Pt-Ru Black), 또는 백금 담지 카본 촉매(Platinized carbon, Pt/C), 백금 루테튬 담지 카본 촉매, 백금-몰리브덴 블랙 (Pt-Mo), 백금-몰리부덴 (Pt-Mo) 담지 카본 촉매, 백금-로듐(Pt-Rh) 블랙, 백금-로듐 담지 카본 촉매, 그 외에 백금을 기본 물질로 한 합금 촉매를 포함한다.

<59> 연료극용 촉매로는 Pt-Ru 또는 Pt-Ru/C를, 공기극용 촉매는 Pt 또는 Pt/C를 사용하는 것이 바람직하다. 연료극

에서의 반응에 의해 CO가 발생하게 되는데 CO는 촉매를 피독(Poisoning)시켜 촉매활성을 저하시킨다. 이를 방지하기 위하여 Ru을 조촉매로 사용하는 것이 바람직하기 때문이다.

- <60> 촉매입자는 탄소입자에 분산되어 있거나 백금 또는 합금 블랙(black)으로 구성될 수 있다.
- <61> 사용 가능한 촉매 지지체의 종류는 Vucan XC-72R, Vulcan XC-72, 아세틸렌블랙, 케이존 블랙(Kejon black), 블랙펄(black Pearl) 등을 포함한 일반적인 카본 블랙 계열의 지지체를 모두 포함하며, 백금 산화물, 루테튬 산화물 등을 포함한 전도성 복합 산화물을 포함한다.
- <62> 전해질막에 도포되는 활성층 재료는 연료극쪽의 표면인 경우 연료극 활성층 재료와 동일하고, 공기극쪽의 표면인 경우 공기극 활성층 재료와 동일한 것이 바람직하다.
- <63> 그러나, 확산층, 전해질막 각각에 도포하는 촉매잉크의 조성과 제조방법은 차이가 있다. 즉, 전해질막에는 에어스프레이 방식을 사용하는 것이 바람직하므로 점도가 묽은 상태(10cPs이하)이어야 하고, 확산층(GDL)에 코팅할 때는 진한 점도(100 내지 10,000cPs, 바람직하게는 1,000 내지 10,000cPs)의 촉매 잉크를 사용하는 것이 바람직하므로, 코팅방법은 스크린 프린팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- <64> 연료극 활성층 용 용매/분산매와 공기극 활성층 용 용매/분산매는 동일한 것이 바람직하다. 사용가능한 용매/분산매의 비제한 적인 예로는 물, 부탄올, IPA(iso propanol), 메탄올, 에탄올, 노르말 프로판올, 노르말 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 등이 있다.
- <65> 촉매 잉크 중 용매/분산매의 비율은 사용된 촉매 중량 대비 1~30 중량비가 바람직하다. 이때, 용매의 양에 따라 촉매잉크의 점성이 변하고, 점성에 따라 코팅방법이 결정될 수 있다.
- <66> 촉매의 이용효율을 증가시키기 위해서는 응집 없이 잘 분산된 촉매 잉크를 만드는 것이 중요하다. 본 발명에서는 이러한 목적으로 IPA(iso propanol), 나피온(NAFION) 용액, 물을 적당량 혼합하여 잘 분산된 혼합용매를 제조한 후, 촉매와 섞어 잘 분산되도록 교반한 다음 초음파 분쇄 과정(5분 정도)을 통해 촉매와 균일하게 혼합하는 것이 바람직하다. 촉매 잉크의 제조 방법은 도 5를 참조하라.
- <67> 연료극의 활성층용 촉매 잉크의 조성은, 비제한적인 예로, Pt-Ru 또는 Pt-Ru/C 와 나피온 이온전도물질(Nafion ionomer)(촉매대비 30wt%)과 용매(촉매대비 1~30배)이고, 공기극 활성층용 촉매 잉크의 조성은, 비제한적인 예로, Pt 또는 Pt/C와 나피온 이온전도물질(촉매대비 30wt%)과 용매(촉매대비 1~30배)이다.
- <68> **2. 촉매 잉크의 전해질막 도포 (제1단계)**
- <69> 전해질 막은 수소 이온(H<sup>+</sup>) 전도체 역할을 한다.
- <70> 본 발명에 사용가능한 전해질 막의 비제한 예로는 나피온<sup>TM</sup> 막(DuPont 사 제조, perfluoro sulfonic acid), Flemion(Asahi glass 사), aciplex (Asahi Chemical 사), Gore-select(gore사)외에 모든 양이온 전해질막 등이 있다.
- <71> 전해질 막은 복합 전해질막 또는 친수성으로 표면 처리된 막을 사용할 수 있다.
- <72> 촉매 잉크로 전해질막을 도포하는 경우, 촉매 잉크를 가스 가압식 방법으로 공급하고, 완전히 건조되어진 전해질막에 상기 촉매 잉크를 스프레이 방식으로 도포하는 것이 바람직하다. 이때, 전해질막에 도포되는 활성층의 점도는 1 내지 10 cPs인 것이 바람직하다.
- <73> 상기 제1 단계에서 촉매 잉크로 전해질막 표면을 도포하는 방법으로 분사코팅 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 분사코팅 방법은 고분자 전해질 막의 표면에 박막의 촉매층을 직접적인 방법으로 형성시켜 줌으로써 계면의 연속성을 확보할 수 있고 촉매의 이용율을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있기 때문이다. 또, 전해질막에 촉매 활성층을 스크린 법으로 코팅하면 전해질막 변형을 야기하기 때문이다(도 13 참조).
- <74> 이때, 전극-막 접합체 제조 동안 전해질막이 촉매 잉크의 용매에 의해 팽윤되는 것을 막기 위해 건조된 상태를 유지하게 하는 것이 중요하다. 따라서, 분사코팅 동안 열건조기 등을 통하여 촉매 잉크 용매를 연속적으로 증발시켜 전해질막이 건조된 상태를 유지하는 것이 바람직하다. 이를 위해 에어스프레이 방식을 도입하는 것이 바람직하다.
- <75> 분사코팅 방법의 일례로 스프레이건이 있다.
- <76> 분사코팅(스프레이건 사용)시 사용가능한 캐리어 가스로는 질소 또는 공기 등 비활성 기체를 사용할 수 있다.

분사코팅(스프레이건 사용)시 캐리어 가스의 압력은 0.01 내지 2기압을 사용할 수 있다.

- <77> 전해질막에 활성층을 형성할 때 작동온도는 20 내지 100℃ 인 것이 바람직하다. 120℃ 이상에서는 나피온의 Tg 인 140에 근접하기 때문에 나피온막이 분해(degradatation)되는 문제가 발생하기 때문이다. 또, 사용되는 전해질 막의 Tg에 따라 작동온도는 변할 수 있다.
- <78> 또, 촉매 잉크를 전해질막에 도포하는 방법은 스프레이 방법 이외에, 미량의 촉매를 막(membrane)에 코팅하는 방법으로, RF 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter) 또는 열 증발기(thermal evaporator)를 이용한 물리적 증착 방법(physical vapor deposition)을 포함한다. 특히, 스퍼터링 시에 촉매의 결정 성장을 막기 위해 카본이나 전도성 물질과의 동시-스퍼터링(co-sputtering)을 채택할 수 있다.
- <79> 전해질막은 마스크를 사용하여 활성층을 도포하는 것이 바람직하다. 즉, 패턴을 형성시키는 것이 바람직하다. 전해질막은 전해질의 이동통로 뿐만이 아니라 반응물질(메탄올 또는 수소, 산소)의 흐름을 억제하는 역할도 해야 하기 때문에 반응에 필요한 면적보다 커야하기 때문이다(도 6 참조).
- <80> 전해질막에 형성하는 활성층은 확산층쪽 활성층 대비 1~100 중량%인 것이 바람직하다. 전해질막에 1마이크로미터 이하의 활성층을 형성하고 확산층에 대부분의 활성층을 형성하는 것이 바람직하다. 대량생산 시 스크린 프린팅과 같은 도포방법이 스프레이 방식보다 유리하므로, 대부분의 촉매를 확산층에 코팅하는 것이 유리하기 때문이다.
- <81> **3. 촉매 잉크의 확산층 도포 (제2 단계)**
- <82> 확산층에 사용되는 촉매 잉크는 상기 전해질막에 사용되는 촉매 잉크와 동일한 재료로 제조되나, 용매의 비율을 다르게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 확산층의 촉매 잉크는 점도가 진하고, 전해질막에 코팅하는 것은 점도가 묽은 것이 바람직하다.
- <83> 확산층으로는 카본종이, 카본천(제조사;SGL, toray등)을 사용할 수 있다.
- <84> 메탄올을 연료로 사용하는 경우 연료극에 사용하는 확산층은 메탄올의 효율적인 공급을 위해 테프론으로 발수 처리하지 않은 탄소지와 탄소천을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 공기극 확산층에는 반응 후 발생하는 물을 제거하기 위해?테프론으로(5~20wt%) 발수 처리한 탄소지를 사용하는 것이 바람직하다.
- <85> 전극 확산층쪽 활성층 형성시 촉매 잉크의 점도 범위는 100 내지 10,000cPs가 바람직하고, 1,000 내지 10,000cPs 가 더욱 바람직하다.
- <86> 전극 확산층에 활성층을 형성하는 과정 중에서 촉매 잉크의 점도를 조절하는 것이 가장 중요하다. 전극 확산층에 활성층 형성시 점도 조절에 의해 전극막 접합체의 전류-전압 곡선, 출력밀도가 달라지기 때문이다. 즉, 저점도인 경우 촉매 입자들이 다공성의 확산층 사이로 스며 들어가기 때문에, 반응에 참여하지 못하는 촉매가 상당히 많아 촉매 성능을 제대로 발휘하지 못하고 다량의 촉매를 사용해야 하는 단점을 가지며, 특히 연료극 확산층 쪽에서는 연료인 메탄올 용액 확산에 심각한 저항 역할을 한다. 따라서 높은 점도의 촉매 잉크가 필요하다.
- <87> 확산층에 활성층용 촉매 잉크를 도포하는 방법으로 커튼 코팅 방식(예, 스크린 프린팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅)이나 스프레이 방식 등이 있다.
- <88> 확산층의 내부 기공 사이로 촉매입자(1um이하)가 침투하여 촉매 이용률을 떨어뜨리는 것을 막기 위해 가능한 높은 점도의 촉매잉크를 사용하여 내부 기공으로 촉매가 침투되는 것을 막아야 한다. 따라서, 에어 스프레이와 같은 분사방식 보다는 커튼 코팅 방식이 유리하고, 이와 같은 방식은 대량생산 시 유리하다.
- <89> 전극 확산층의 촉매층 형성시 3상 계면을 형성하면서 촉매 잉크의 점도 조절을 쉽게 하기 위하여, 전해질 파우더로 촉매를 코팅하여 사용하는 것이 바람직하다. 그리고 나서, 전해질(Nafion)이 코팅된 촉매파우더를 용매 또는 분산매와 혼합하는 것이 바람직하다. 이때 사용되어지는 용매 또는 분산매는 물 및 알코올(Butanol, IPA(iso propanol), NPA(normal propanol) 등이 있다. 촉매 잉크에 3상계면을 형성하기 위해 나피온 용액을 넣으면 점도가 낮아져 스크린 프린팅하기에 부적합하다. 따라서, 촉매의 점도를 조절하기 위해 Pt, Pt-Ru 블랙 촉매를 나피온 용액에 첨가한 후 건조오븐에 넣고 나피온 용액상의 용매를 건조시켜 나피온 전해질만을 촉매층에 입히는 전처리 과정을 거치는 것이 바람직하다. 상기 기술한 바와 같은 촉매 전처리 과정을 통해 촉매의 점도는 촉매와 용매의 혼합비율에 의해서 쉽게 결정할 수 있다.
- <90> 상술한 바와 같이 제조한 촉매 잉크를 전극 확산층에 스크린 프린터를 이용하여 도포하는 공정은 도 7에 도시되어 있다.

- <91> 대량생산 시 스크린 프린팅과 같은 도포방법이 스프레이 방식보다 유리하기 때문에 대부분의 촉매를 확산층에 코팅하는 것이 유리하다. 따라서, 전해질막에 1마이크로 이하의 활성층을 형성하고 확산층에 대부분의 활성층을 형성시키는 것이 바람직하다.
- <92> 전극확산층에 활성층을 형성시키는 단계에서, 촉매층을 코팅시키고 잔류한 촉매잉크의 용매를 건조시키는 것이 바람직하다. 전극확산층에 올려진 활성층은 가온 롤링 건조과정을 통해 건조시켜 전극을 만드는 것이 바람직하다.
- <93> **4. 전극과 전해질막의 접합**
- <94> 전해질 막에 도포된 활성층과 전극 확산층에 도포된 활성층(촉매층)을 가온 압착하여 고착시켜 최종적으로 MEA를 제조한다.
- <95> 전극과 전해질막의 가온 압착 과정 중 온도는 50~200 ℃ 가 바람직하고, 압력은 단위 면적 당 5~100 kg/cm<sup>2</sup> 가 바람직하다.
- <96> [실시예]
- <97> 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지만 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- <98> [실시예 1]
- <99> <제1단계: 전해질막쪽으로 도포>
- <100> 연료극쪽의 촉매로는 Pt-Ru블랙을 사용하였고 공기극쪽의 촉매로는 Pt 블랙을 사용하였다. 나피온(NAFION) 용액, IPA, 물을 적당량 혼합하여 잘 분산된 혼합용매를 제조한 후, 상기 촉매와 섞어 촉매: nafion건조중량 : 분산매 = 1: 0.3: 50가 되도록 하고, 잘 분산되도록 교반한 다음 초음파 분쇄 과정(5 분)을 통해 균일하게 혼합하여 촉매 잉크를 준비하였다. 이때, 촉매 잉크의 점도는 1 cPs 이다.
- <101> 전해질막으로 사용되는 듀퐁사의 나피온막을 과산화수소 및 황산으로 전처리한 후, 나피온막을 마스크로 사용하는 스테인레스 그리드에 끼워넣고, 스테인레스 그리드 뒤쪽에서 열건조기로 20분 정도 가열하여 수분을 완전히 제거하였다. 이 때 열건조기의 온도는 80 ℃이었다. 그 후 상술한 바와 같이 제조된 촉매잉크(연료극쪽의 경우 Pt-Ru블랙, 공기극쪽의 경우 Pt블랙)를 0.1cc~20cc/cm<sup>2</sup>정도 취하여 스프레이건으로 그리드 앞면에서 분사하여 1 마이크로미터 이하의 활성층을 제조하였다. 이때 캐리어가스의 압력은 0.01~2기압으로 하고, 그리드 뒤쪽에서 열건조기로 나피온막을 가열하여 분사코팅 동안 촉매 잉크의 용매를 연속적으로 증발시켰다.
- <102> <제2단계: 확산층쪽으로 도포>
- <103> 연료극에 사용하는 확산층은 메탄올의 효율적인 공급을 위해 테프론으로 발수 처리하지 않은 탄소지와 탄소천을 사용하였고, 공기극에는 반응 후 발생하는 물을 제거하기 위해? 테프론으로(5~20wt%) 발수 처리한 탄소지를 사용하였다.
- <104> Pt 블랙, Pt-Ru 블랙 촉매를 나피온 용액에 첨가한 후 건조오븐에 넣고 나피온 용액상의 용매를 건조시켜 나피온 전해질막을 촉매 입자 표면에 입히는 전처리 과정을 수행하였다.
- <105> 상기 연료극의 촉매로는 상기와 같이 전처리한 Pt-Ru블랙을 사용하였고 공기극의 촉매로는 상기와 같이 전처리한 Pt 블랙을 사용하였다. IPA, 물을 적당량 혼합하여 잘 분산된 혼합용매를 제조한 후, 촉매와 섞어 촉매: nafion건조중량 : 분산매 = 1: 0.3: 3가 되도록 하고, 잘 분산되도록 교반한 다음 초음파 분쇄 과정(5 분)을 통해 균일하게 혼합하여 촉매 잉크를 준비하였다. 이때, 촉매 잉크의 점도는 1000 cPs 이다.
- <106> 상술한 바와 같이 제조한 촉매 잉크를 확산층쪽에 도 7에 도시된 스크린 프린터를 이용하여 도포하였고, 이 때 촉매 함량이 4mg/cm<sup>2</sup> 정도인 전극을 만들었다. 확산층에 올려진 활성층은 가온 롤링 건조과정을 건조시켜 확산전극을 만들었다.
- <107> <제3단계: 전극과 전해질막의 접합>
- <108> 이렇게 제조된 두 전극은 사이에 활성층을 포함한 나피온 전해질막을 두고 140℃에서 5~100kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3~10분간 고온압착(hot press)하여 최종적으로 MEA를 제조하였다. 이때 나피온 전해질막은 전극보다 약간 크게

하였으며, 전극의 크기는  $5\text{cm}^2$ , 나피온 전해질막의 크기는  $16\text{cm}^2$ 가 되게 제작하였다.

- <109> 비교예 1(Direct Coating)
- <110> 점도가 1 cPs인 촉매 잉크를 사용하고 에어스프레이 방식을 이용하여 전해질막에만 촉매층(활성층)을 직접 형성하여 전극을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.
- <111> 비교예 2(Indirect Coating)
- <112> 점도가 1 cPs인 촉매 잉크를 사용하고 에어스프레이 방식을 이용하여 확산층에만 촉매층(활성층)을 코팅한 후 전해질막과는 가온압착방식을 통하여 접합하여 전극을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.
- <113> 비교예 3(점도 100cPs 미만의 촉매잉크로 확산층 코팅)
- <114> 전극 확산층에 촉매층(활성층) 코팅 시 점도가 75 cPs인 촉매잉크를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.
- <115> 비교예 4 (점도 10,000cPs 초과인 촉매잉크로 확산층 코팅)
- <116> 전극 확산층에 촉매층(활성층) 코팅 시 점도가 15,000 cPs인 촉매잉크를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.
- <117> 비교예 5(점도 100cPs 미만의 촉매잉크로 확산층 die 코팅)
- <118> 전극 확산층에 촉매층(활성층) 코팅 시 점도가 75cPs인 촉매잉크를 사용하고 코팅방법으로 Die 코팅법을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.
- <119> 도 11에는 비교예 5에 따라 제조된 전극의 앞면 사진(좌측 그림)과 전극 후면 사진(후측 그림)이 도시되어 있다.
- <120> 도 11에서 알 수 있는 바와 같이, 100cPs 미만의 점도에서 코팅 시 전극 물질이 전극 지지체(전극 확산층)를 뚫고 나와 후면까지 전극물질이 함침되어 있음을 알 수 있다. 전극물질이 전극 확산층으로 함침되면 연료의 물질 전달 저항이 커져 성능에 있어 부정적인 효과를 나타낸다.
- <121> 비교예 6(스프레이 코팅법으로 전극 확산층 상에 촉매잉크 코팅)
- <122> 전극 확산층에 촉매층(활성층) 코팅 시 점도가 1 cPs인 촉매잉크를 사용하고 코팅방법으로 스프레이 코팅법을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다. 즉, 확산층 및 전해질막 모두 스프레이 코팅 방식으로 활성층을 도포하였다
- <123> 비교예 7(스크린 프린팅으로 전해질막에 촉매잉크 코팅)
- <124> 전해질막에 촉매층(활성층) 코팅 시 점도가 1000 cPs인 촉매잉크를 사용하고 코팅방법으로 스크린 프린팅을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.
- <125> 도 13에 도시된 바와 같이, 대량생산공정의 한가지인 스크린 프린팅 기법으로 전해질막 위에 활성층을 코팅하였을 때는 전해질 막으로 사용한 나피온 막이 심하게 변형되었다. 전해질 막의 심한 변형으로 인하여 전극물질이 고르게 코팅되지 않아 MEA를 제조할 수 없었다.
- <126> 실시예 2
- <127> 촉매로 각 Pt-Ru 블랙, Pt 블랙 대신 모두 Pt/C(Pt on Carbon)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 수행하였다.(도 14 참조)
- <128> 실시예 3 (나피온으로 피복되지 아니한 촉매입자 사용)
- <129> 전극 확산층에 코팅할 촉매 잉크 제조시 나피온 용액으로 전처리하지 아니한 촉매입자를 IPA, 나피온 용액, 물의 혼합용매에 섞어 촉매 잉크를 준비한 것을 제외하고는 실시예 2과 같이 수행하였다.(도 14 참조)
- <130> <실험>
- <131> 1. 계면저항 측정(실시예 1, 비교예 2)
- <132> Zahner사의 IM6장비로서 two electrode의 impedance 방법을 사용하여 single cell에서의 MEA의 전도도를 측

정하였다. 기준 전극에는 400sccm의 수소기체를, 작업전극에는 공기2000sccm을 흘려주었으며 1M-1kHz구간에서의 임피던스를 측정하였다. 이때 교류진폭은 5mV이다.

<133> 비교예 2의 전극-막 접합체(indirect coating)가 35 - 40 mohm \* 6.25의 계면저항을 갖는 것에 비해 실시예 1에 따라 활성층 분리 코팅하여 제조된 전극-막 접합체(direct coating)는 25 - 30mohm \* 6.25와 같이 낮은 계면저항을 가졌다.

<134> **2. 출력밀도 측정(실시예 1, 비교예 1, 2)**

<135> 실시예 1, 비교예 1, 2에 따라 제조된 전극-전해질막 접합체의 출력밀도를 측정하였다.

<136> 이때 단위 전지의 운전 조건은 다음과 같다. 연료극 촉매 : Pt/Ru 블랙, 공기극 촉매 : Pt 블랙, 작동온도 : 80 °C, 촉매 사용량 4 mg/cm<sup>2</sup>, 연료 : 2M CH<sub>3</sub>OH, 산소 1000cc/min 상압

<137> 도 8은 전극-전해질막 접합체의 제조방법에 따른 출력밀도 곡선을 나타낸 것이다. 도 8에 나타난 바와 같이 실시예 1에 따라 하이브리드 코팅방법을 사용하였을 경우 출력밀도가 50% 이상 상승함을 알 수 있다.

<138> 즉, 도 8에서 알 수 있듯이, 같은 질량의 촉매(4mg/cm<sup>2</sup>)를 사용하고도 성능의 편차를 나타내고, 간접-직접 하이브리드 방식이 성능상 우수함을 알 수 있다. 이는 곧 본 발명에 따라 제조된 전극-전해질 접합체에서 촉매의 이용효율이 높다는 것을 의미한다.

<139> **3. 전극 확산층 상의 스크린 프린팅 시 점도에 따른 코팅 상태 및 출력밀도 측정(실시예 1, 비교예 3, 4)**

<140> 도 9에는 점도가 각각 75cPs(비교예 3), 1,000cPs(실시예 1), 15,000cPs(비교예 4)인 촉매 잉크를 사용하여 스크린 프린팅 방식으로 전극 확산층 상에 활성층을 코팅하여 제조한 전극의 경우, 촉매 잉크의 점도에 따른 활성층의 코팅상태를 나타낸 모식도 및 코팅 결과물인 전극의 사진이 도시되어 있다.

<141> 도 9에서 알 수 있는 바와 같이, 100cPs 미만(75 cPs)의 점도로 스크린 인쇄한 비교예 3은 점도가 낮아 전극의 확산층 사이로 전극물질이 침투하였다. 따라서, 촉매 손실이 일어나며 연료의 확산을 방해하게 된다. 10,000cPs 초과(15,000cPs)의 점도로 스크린 인쇄한 비교예 4는 전극잉크의 흐름성이 좋지 않아 코팅이 불균일하였다.

<142> 한편, 실시예 1, 비교예 3, 4에 따라 제조된 전극-전해질막 접합체의 출력밀도를 다음과 같은 단위 전지의 운전 조건하에서 측정하였다.

<143> 연료극 촉매 : Pt/Ru 블랙, 공기극 촉매 : Pt 블랙, 작동온도 : 80 °C, 촉매 사용량 4 mg/cm<sup>2</sup>, 연료 : 2M CH<sub>3</sub>OH, 산소 1000cc/min 상압

<144> 도 10에 나타난 바와 같이, 비교예 3 (75cPs)의 경우 스크린 프린팅 시 촉매 입자가 전극 확산층의 기공을 막아 고전류 영역에서 연료의 물질전달저항으로 인해 급격한 성능감소를 보였다. 한편, 비교예 4 (15,000cPs)의 경우 코팅이 불량하여 원하는 loading량 보다 낮게 코팅되어 저전류 영역에서 낮은 성능을 나타내었다.

<145> **4. 코팅 방법에 따른 출력밀도 (실시예 1, 비교예 6)**

<146> 실시예 1, 비교예 6에 따라 제조된 전극-전해질막 접합체의 출력밀도를 측정하였다.

<147> 이때 단위 전지의 운전 조건은 다음과 같다. 연료극 촉매 : Pt/Ru 블랙, 공기극 촉매 : Pt 블랙, 작동온도 : 80 °C, 촉매 사용량 4 mg/cm<sup>2</sup>, 연료 : 2M CH<sub>3</sub>OH, 산소 1000cc/min 상압

<148> 확산층으로 사용되는 탄소지나 탄소천 위에 스프레이로 활성층을 형성하고 가온 압착방식을 이용하여 전해질막과 접촉시켜 사용한 경우(비교예 6), 스프레이 코팅법에 의해 촉매 입자들이 확산층 사이로 파고들어가 반응에 참여하지 못하는 촉매가 상당히 많고, 연료인 메탄올 용액이 확산하는데 심한 저항역할을 한다. 따라서, 도 12에 나타난 바와 같이, 반응이 활발히 일어나 반응물인 연료(Methanol, Hydrogen)가 활발히 공급되어야 하는 High Current 영역에서 mass transport 가 원활하지 않아 성능저하가 심함을 알 수 있다.

<149> **5. 촉매입자를 나피온으로 코팅 유무에 따른 출력밀도 (실시예 2, 실시예 3)**

<150> 실시예 2, 실시예 3에 따라 제조된 전극-전해질막 접합체의 수소 전지(PEMFC)에서의 출력밀도를 측정하였다.

<151> 이때 단위 전지의 운전 조건은 다음과 같다. 연료극 촉매 : Pt/C, 공기극 촉매 : Pt/C, 작동온도 : 70 °C, 촉매

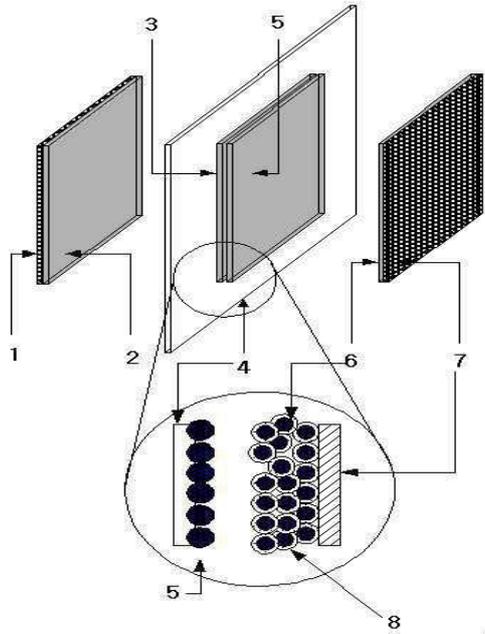


<21> 도 14는 실시예 2, 실시예 3에 따라 제조된 전극-전해질막 접합체 중 전극 확산층 상에 코팅된 촉매층 구조를 도시한 것이다.

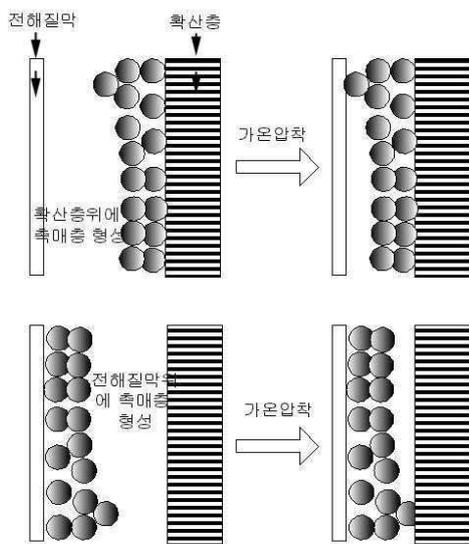
<22> 도 15는 실시예 2, 실시예 3에 따라 제조된 전극-전해질막 접합체의 수소 전지(PEMFC)에서의 전류-전압 곡선 및 출력밀도 곡선을 나타낸 것이다.

도면

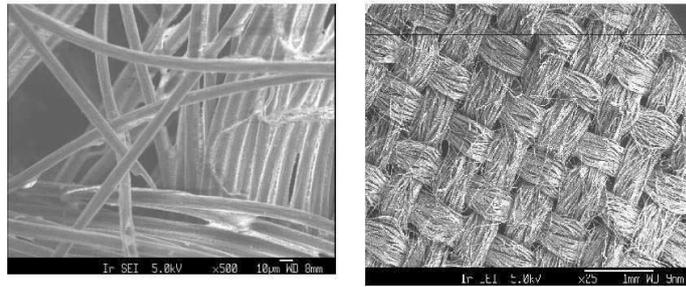
도면1



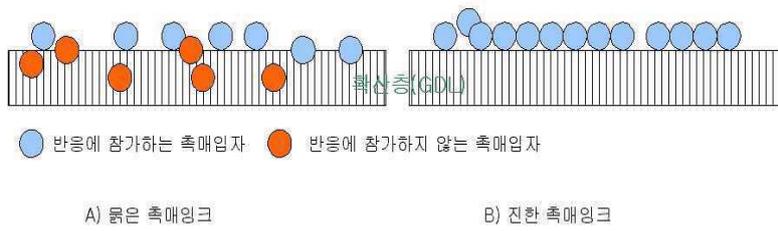
도면2



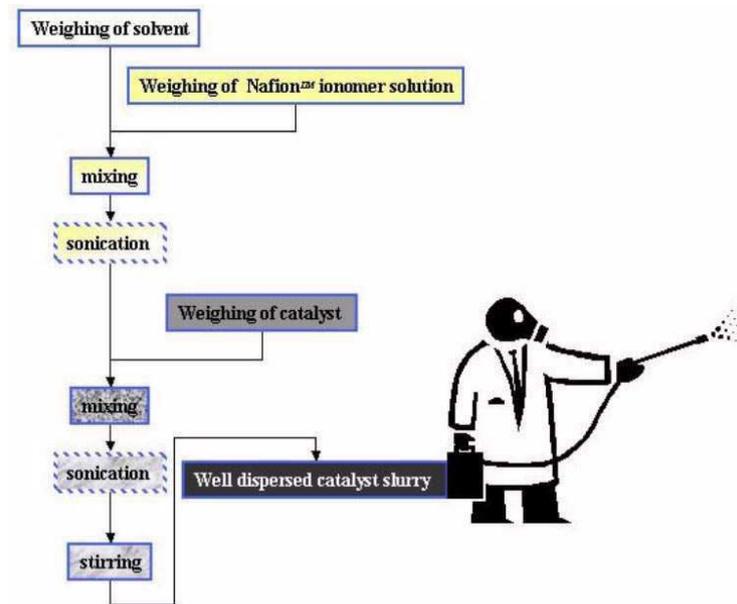
도면3



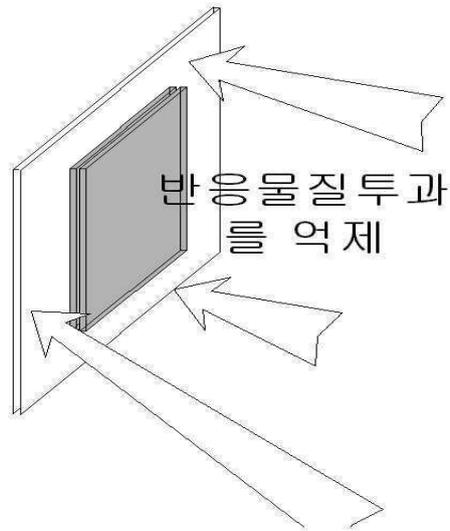
도면4



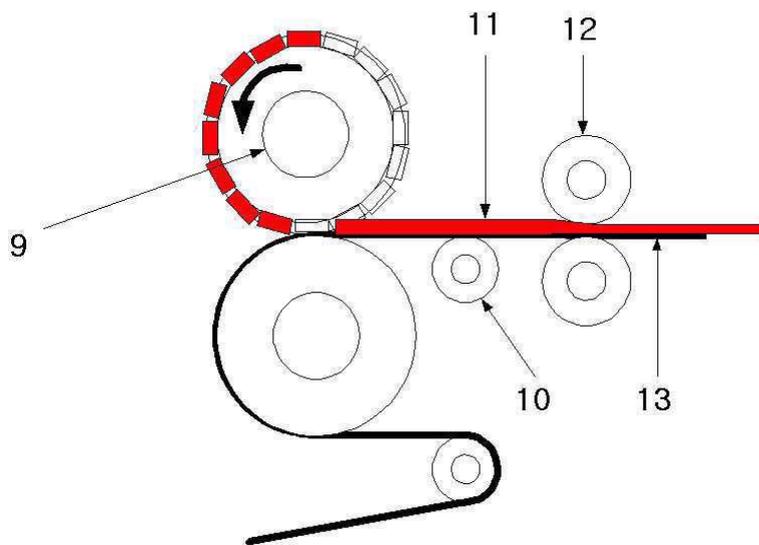
도면5



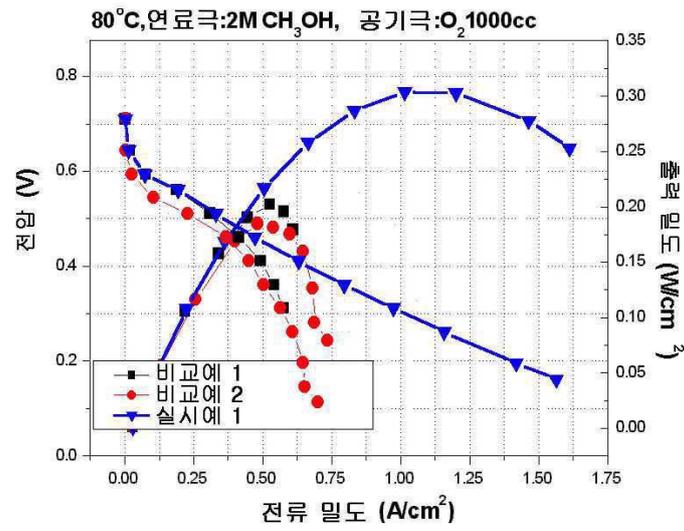
도면6



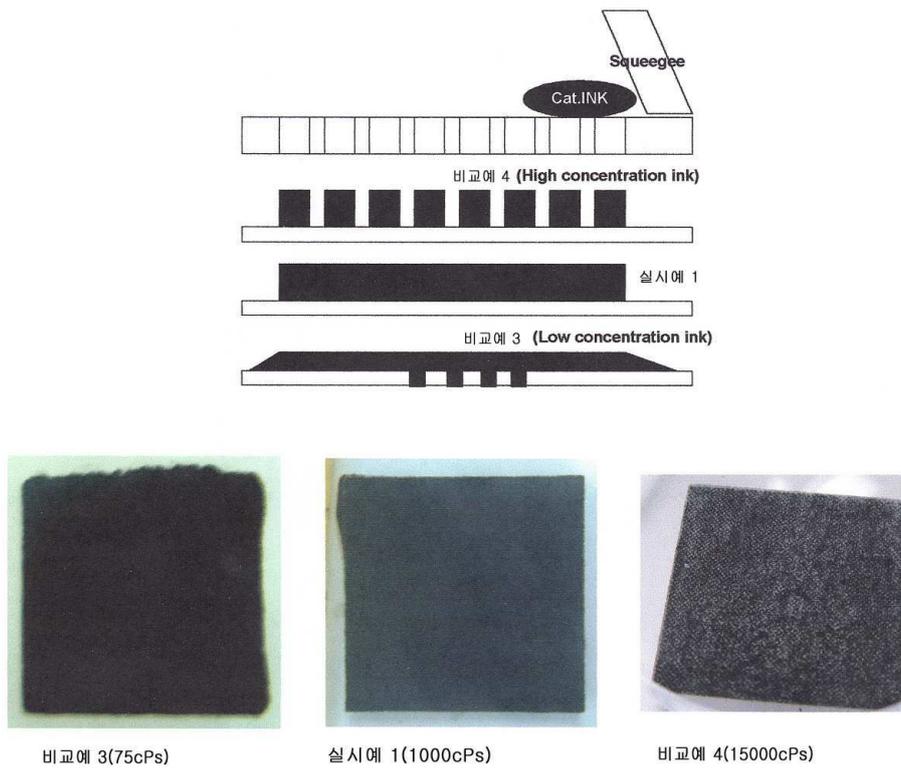
도면7



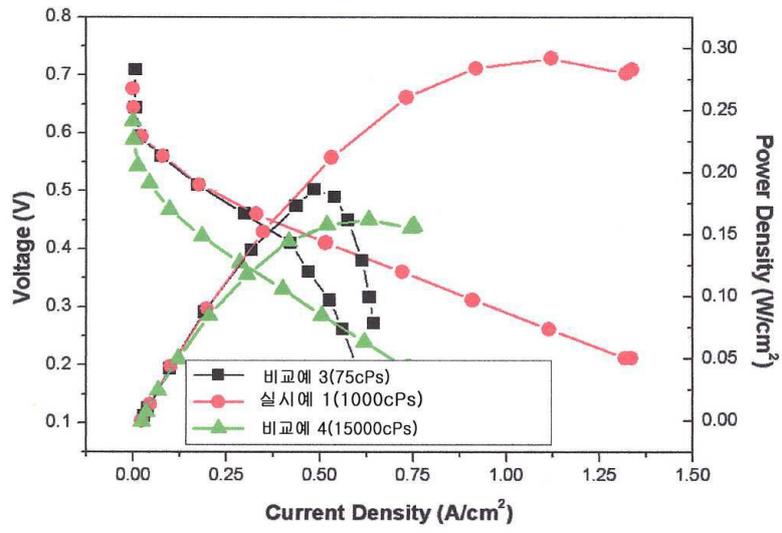
도면8



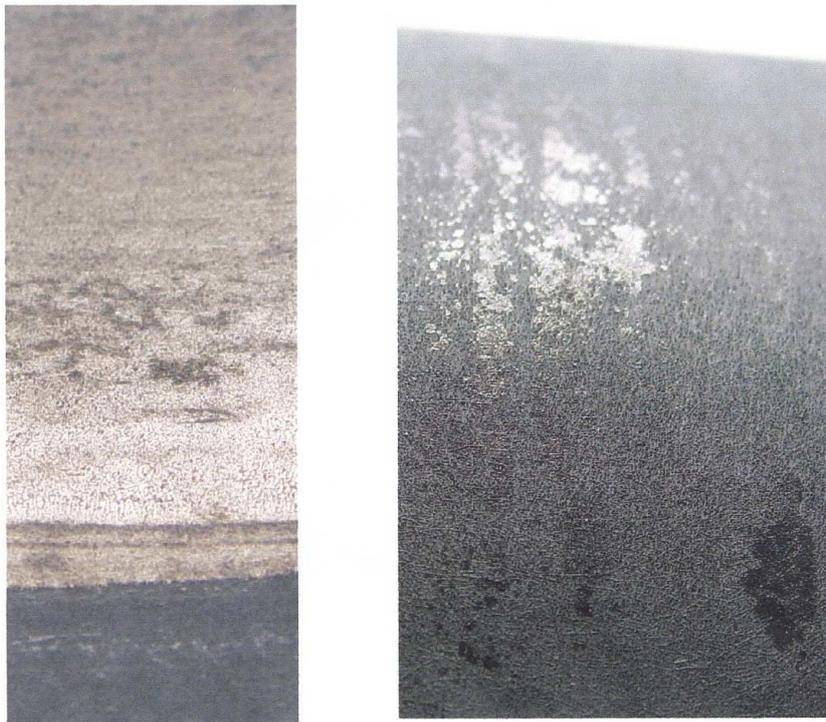
도면9



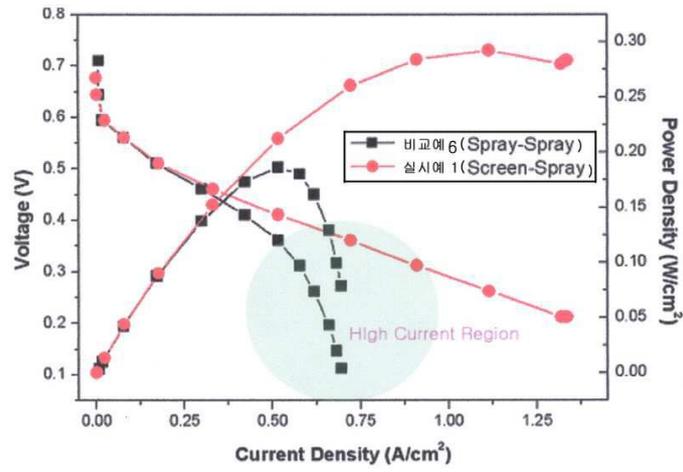
도면10



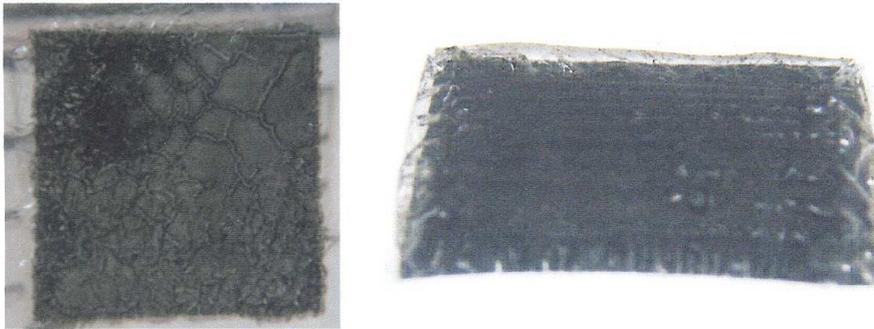
도면11



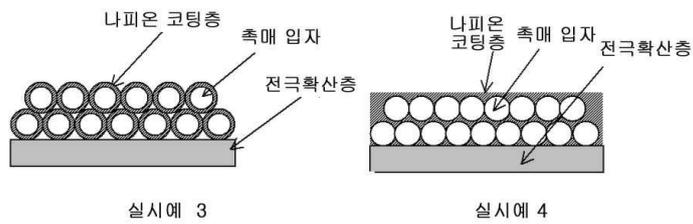
도면12



도면13



도면14



도면15

