



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0034982  
(43) 공개일자 2008년04월22일

(51) Int. Cl.

*H01M 4/88* (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7005514

(22) 출원일자 2008년03월06일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년03월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/065310

국제출원일자 2006년08월15일

(87) 국제공개번호 WO 2007/020258

국제공개일자 2007년02월22일

(30) 우선권주장

10 2005 038 612.1 2005년08월16일 독일(DE)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

타트 스벤

독일 67271 노일라이닝겐 암 헌켈슈타인 3

크흐보로스트 알렉산더

독일 69514 라우덴바흐 칼 벤츠 슈트라쎄 10/3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 18 항

**(54) 촉매 코팅 막의 제조 방법**

**(57) 요 약**

본 발명은

- A) - 제1 이오노머층을 제1 캐리어에 도포하는 단계,  
- 제1 촉매 잉크를 사용하여 애노드 촉매층을 제1 이오노머층에 도포하는 단계,  
- 애노드 촉매층을 건조시키는 단계

에 의해 제1 반가공 생성물을 제조하는 단계;

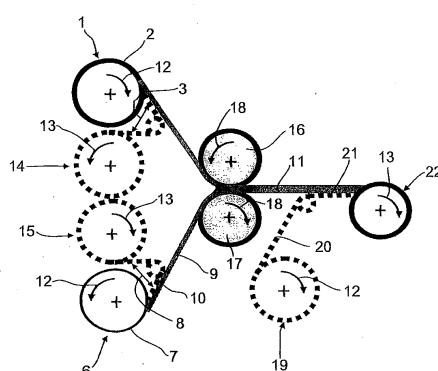
- B) - 제2 이오노머층을 제2 캐리어에 도포하는 단계,  
- 제2 촉매 잉크를 사용하여 캐소드 촉매층을 제2 이오노머층에 도포하는 단계,  
- 캐소드 촉매층을 건조시키는 단계

에 의해 제2 반가공 생성물을 제조하는 단계; 및

- C) 제1 및 제2 이오노머층으로부터 제1 및 제2 캐리어를 각각 제거하고, 제1 이오노머층을 제2 이오노머층에 결합시킴으로써 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키는 단계

를 포함하는, 전기화학 소자용 촉매 코팅 막의 제조 방법에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자  
**페발트 헬무트**  
독일 76855 안바일러 마크바르트슈트라쎄 16

**혜니히 인콜프**  
독일 68809 노일루스하임 반호프슈트라쎄 2베

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- A) - 제1 이오노머층을 제1 캐리어에 도포하는 단계,  
   - 제1 촉매 잉크를 사용하여 애노드 촉매층을 제1 이오노머층에 도포하는 단계,  
   - 애노드 촉매층을 견조시키는 단계

에 의해 제1 반가공 생성물(semifinished product)을 제조하는 단계;

- B) - 제2 이오노머층을 제2 캐리어에 도포하는 단계,  
   - 제2 촉매 잉크를 사용하여 캐소드 촉매층을 제2 이오노머층에 도포하는 단계,  
   - 캐소드 촉매층을 견조시키는 단계

에 의해 제2 반가공 생성물을 제조하는 단계; 및

- C) 제1 및 제2 이오노머층으로부터 제1 및 제2 캐리어를 각각 제거하고, 제1 이오노머층을 제2 이오노머층에 결합시킴으로써 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키는 단계

를 포함하는, 전기화학 소자용 촉매 코팅 막의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 C)를 수행하기 전 제1 및 제2 이오노머층 중 1 이상은 0.5 내지 35%의 용매를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중간 막을 통해 간접적으로 또는 직접적으로 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키는 것인 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 및 제2 반가공 생성물은 면적이 상이해서, 상기 두 반가공 생성물을 결합시켜 촉매 코팅 막을 형성한 후 한 반가공 생성물의 돌출 마진이 형성되는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반가공 생성물의 돌출 마진, 중간 막의 돌출 마진, 이오노머층의 돌출 마진 또는 막의 돌출 마진에 프레임을 결합시키는 것인 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 제2 반가공 생성물에 제1 반가공 생성물을 결합시킨 후 또는 제1 또는 제2 이오노머층을 도포한 후 및 애노드 또는 캐소드 촉매층을 도포하기 전에 프레임을 결합시키는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 크기가 상이한 2개의 프레임 반절을 포함하는 프레임에 촉매 코팅 막을 결합시키는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 애노드 및 캐소드 촉매층 너머로 돌출된 이오노머층의 2개의 마진 사이에 중간 프레임을 설치하는 것인 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 애노드 및 캐소드 촉매층 중 1 이상을 가스 확산층에 결합시키는 것

인 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 제1 가스 확산층 및 애노드 촉매층 및 또한 제2 가스 확산층 및 캐소드 촉매층이 각각 끝단이 일치하도록 또는 제1 및 제2 가스 확산층 중 1 이상이 애노드 또는 캐소드 촉매층 너머로 돌출된 마진을 갖도록, 애노드 촉매층을 제1 가스 확산층에 결합시키고 캐소드 촉매층을 제2 확산층에 결합시키는 것인 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 가스 확산층의 마진은 프레임과 적어도 부분적으로 중첩되는 것인 방법.

### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 코팅 막을 프레임에 그리고 가스 확산층의 각각의 면에 결합시키고, 개스킷을 촉매 코팅 막 또는 프레임과 가스 확산층 사이의 1 이상의 전이 영역에 설치하는 것인 방법.

### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 C) 전에 용매, 용액 또는 고분자 전해질, 고분자 전해질의 분산액, 충전제 및 촉매로 구성된 군에서 선택되는 첨가제를 포함하는 1 이상의 추가층을 두 반가공 생성물을 사이에 도포하는 것인 방법.

### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 C)에서 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키며, 상기 제1 및 제2 반가공 생성물은 이오노머층의 설포화도가 상이한 것인 방법.

### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 이오노머층 중 1 이상은 블렌드 성분, 강화 직물, 미소공 지지 필름 및 충전제로 구성된 군에서 선택되는 1 이상의 추가 성분을 포함하는 것인 방법.

### 청구항 16

- i) 제1 이오노머층을 캐리어에 도포하고, 촉매 잉크를 사용하여 촉매층을 제1 이오노머층에 도포하고, 촉매층을 건조시킨 후 캐리어를 제거하는 단계;
  - ii) 제2 이오노머층을 가스 확산 전극에 도포하는 단계; 및
  - iii) 제1 이오노머층을 가스 확산 전극에 결합시켜 막-전극 어셈블리를 형성하는 단계
- 를 포함하는, 전기화학 소자용 막-전극 어셈블리의 제조 방법.

### 청구항 17

서로 결합된 2개 이상의 반가공 생성물(2, 7; 24, 25), 즉 애노드 촉매층(5, 28)에 결합된 제1 이오노머층(4, 26)을 포함하는 제1 반가공 생성물(2, 24) 및 캐소드 촉매층(10, 29)에 결합된 제2 이오노머층(9, 27)을 포함하는 제2 반가공 생성물(7, 25)을 포함하며, 프레임(31)이 반가공 생성물의 돌출 마진(30), 중간 막의 돌출 마진(40), 이오노머층의 돌출 마진(42) 또는 막의 돌출 마진(45)에 결합되거나, 또는 이오노머층의 2개의 마진(43, 44) 사이에 중간 프레임(48)으로서 배열되는, 전기화학 소자용 촉매 코팅 막(11, 23).

### 청구항 18

- 1 이상의 제17항에 따른 촉매 코팅 막을 포함하는 연료 전지.

## 명세서

### 기술 분야

<1> 본 발명은 전기화학 소자, 예컨대 연료 전지, 전기화학 센서 또는 전해조에 사용하기 위한, 양쪽 면 상에 촉매

로 코팅된 중합체 전해질 막["촉매 코팅 막" = CCM(catalyst coated membrane)]에 관한 것이다. 본 발명은 또한 막-전극 어셈블리 및 촉매 코팅 막의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

<2> 연료 전지는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 에너지 변환기이다. 연료 전지에서는 전해의 원리가 바뀐다. 여기서, 연료(예컨대 수소) 및 산화제(예컨대 산소)가 2개의 전극의 각각의 위치에서 전류, 물 및 열로 전환된다. 일반적으로 작동 온도에서 서로 상이한 다양한 유형의 연료 전지가 현재 공지되어 있다. 그러나, 전지의 구조는 기본적으로 모든 유형에서 동일하다. 전지는 일반적으로 반응이 일어나는 2개의 전극, 애노드 및 캐소드, 및 2개의 전극 사이의 전해질을 포함한다. 중합체 전해질 막 연료 전지(PEM 연료 전지)에서, 이온(특히  $H^+$  이온)을 전도하는 중합체 막을 전해질로서 사용한다. 전해질의 기능은 3가지이다. 이는 이온 접촉을 수행하고, 전기 접촉을 방지하며, 또한 전극으로 공급되는 가스들을 따로따로 유지시키는 역할을 한다. 전극에는 일반적으로 산화 환원 반응으로 반응하는 가스가 공급된다. 전극은 가스(예컨대 수소 또는 메탄올 및 산소 또는 공기)를 공급하고, 물 또는  $CO_2$ 와 같은 반응 생성물을 배출시키며, 접촉 반응될 출발 물질 및 전자를 배출 또는 공급하는 역할을 한다. 화학 에너지의 전기 에너지로의 전환은 접촉 활성 중심(예컨대 백금), 이온 전도체(예컨대 이온 교환 중합체), 전자 전도체(예컨대 흑연) 및 가스(예컨대  $H_2$  및  $O_2$ )의 삼상 계면에서 일어난다. 촉매에 있어 매우 높은 활성 면적이 중요하다.

<3> PEM 연료 전지의 주요 성분은 촉매 코팅 막(CCM) 또는 막-전극 어셈블리(MEA)이다. 이러한 문맥에서, 촉매 코팅 막(CCM)은 양쪽 면 상에 촉매로 코팅되어 결과적으로 막층의 한쪽 면 상의 외측 애노드 촉매층, 중심 막층, 및 애노드 촉매층으로부터 막층의 반대면 상의 외측 캐소드 촉매층을 포함하는 3층 구조를 갖는 중합체 전해질 막이다. 막층은 이하 이오노머라고 지칭될 양자 전도 중합체 재료를 포함한다. 촉매층은 애노드 또는 캐소드에서 각각의 반응(예컨대 수소의 산화, 산소의 환원)을 촉매 작용하는 접촉 활성 성분을 포함한다. 접촉 활성 성분으로서, 원소 주기율표의 백금족 금속을 사용하는 것이 바람직하다.

<4> 막-전극 어셈블리는 촉매 코팅 막 및 1 이상의 가스 확산층(GDL)을 포함한다. 가스 확산층은 촉매층에 가스를 공급하고 전지 전류를 운반하는 역할을 한다.

<5> 막-전극 어셈블리는 예컨대 WO 2005/006473 A2로부터 당업계에 공지되어 있다. 상기에 개시된 막-전극 어셈블리는 앞면과 뒷면을 갖는 이온 전도 막, 앞면 상의 제1 촉매층 및 제1 가스 확산층, 및 뒷면 상의 제2 촉매층 및 제2 가스 확산층을 포함하며, 상기 제1 가스 확산층은 이온 전도 막보다 면적이 작고 제2 가스 확산층은 이온 전도 막과 면적이 실질적으로 동일하다.

<6> WO 00/10216 A1은 중심 영역 및 주변 영역을 갖는 중합체 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리에 관한 것이다. 1개의 전극을 중합체 전해질 막의 중심 영역 및 주변 영역의 일부에 걸쳐 배열한다. 서브 개스킷을 중합체 전해질 막의 주변 영역에 배열하여 이것이 중합체 전해질 막의 주변 영역으로 연장되는 전극의 일부에 연장도록 하고, 추가의 개스킷을 서브 개스킷에 적어도 부분적으로 배열한다.

<7> 막-전극 어셈블리를 제조하기 위한 다수의 방법이 당업자에게 공지되어 있다. DE 199 10 773 A1은 예컨대 테입 형 중합체 전해질 막 상에 전극층을 도포하는 방법을 개시한다. 여기서, 인쇄되어 있는 전극층 및 전극 촉매를 포함하는 잉크를 사용하여 막의 앞면 및 뒷면을 전극층으로 소정의 패턴으로 연속 인쇄하고, 인쇄 단계 후 고온에서 즉시 건조시키는데, 상기 인쇄는 서로에 대해 앞면 및 뒷면 상에 전극층의 패턴을 정확하게 위치시켜 배열한 상태를 유지하면서 수행한다. 여기서 문제는 막 재료가 용매 함유 잉크와 접촉시 팽윤하기 시작하여 변형된다는 것이다.

<8> 이를 피하기 위해서, WO 02/039525 A1은 촉매 용액을 캐리어에 도포하고, 이오노머 용액을 형성된 촉매층에 도포하기 전에 촉매 용액을 건조시키는 제조 방법을 제안한다. 이오노머 용액의 층을 경화시킨다. 이런 식으로 제조된 2개의 촉매-이오노머 복합층을 결합시켜 막-전극 어셈블리를 형성시킨다. WO 02/039525 A1에 제안된 방법은 캐리어에 도포한 결과 촉매층이 그 위에 고밀도 이오노머 표피를 형성하는 경향이 있어, 이것이 촉매층으로 가스가 수송되는 것을 방해한다는 단점이 있다. 이는 예컨대 문헌[Xie, Garzon, Zawodzinski, Smith: Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electorlyte Fuel Cell Performance, Journal of The Electrochemical Society, 151(7) A1084-A1093(2004)]에 개시되어 있다. 또한, 캐리어 재료로부터 제거하는 동안 다공성 촉매층이 손상될 위험이 균질한 막층을 캐리어 필름으로부터 분리할 때보다 상당히 크다. 또한, 캐리어 필름에 대해 양호한 도포 및 습윤 거동을 나타내도록 잉크가 최적화되어야 한다.

<9> EP 1 492 184 A1은 전기화학 소자용 촉매 코팅 막의 제조 방법을 개시한다. 이 방법에서, 뒷면 상에서 제1 지지 필름에 결합된 중합체 전해질 막이 사용된다. 앞면을 코팅한 후, 제2 지지 필름을 앞면에 도포하고, 제1 지지 필름을 제거한 후, 이어서 제2 촉매층을 뒷면에 도포한다. 이 방법에서, 모든 코팅 단계에서 막을 1 이상의 지지 필름에 결합시킨다. 지지 필름은 촉매 코팅 도포시 막의 팽윤을 방지한다. 그러나, 제2 지지 필름의 도포 및 제1 지지 필름의 제거로 인해 이 제조 방법이 더욱 복잡해진다.

<10> EP 1 489 677 A2는 제1 가스 확산층이 한쪽 면 상에 촉매로 코팅된 막과 함께 가스 확산 전극에 결합된 막-전극 어셈블리의 다른 제조 방법에 관한 것이다.

### 발명의 상세한 설명

<11> 따라서, 본 발명의 목적은 전기화학 소자용 촉매 코팅 막 또는 막-전극 어셈블리의 간단하고 저렴한 제조 방법을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 촉매 코팅 막 또는 막-전극 어셈블리의 연속(롤투롤)를 가능하게 하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 특히 액상 촉매 용액의 도포시 막의 팽윤을 방지하는 것이다.

<12> 상기 목적들은

<13> A) - 제1 이오노머층을 제1 캐리어에 도포하는 단계,

<14> - 제1 촉매 잉크를 사용하여 애노드 촉매층을 제1 이오노머층에 도포하는 단계,

<15> - 애노드 촉매층을 건조시키는 단계, 및

<16> - 제1 이오노머층으로부터 제1 캐리어를 제거하는 단계

<17> 예 의해 제1 반가공 생성물(semifinished product)을 제조하는 단계;

<18> B) - 제2 이오노머층을 제2 캐리어에 도포하는 단계,

<19> - 제2 촉매 잉크를 사용하여 캐소드 촉매층을 제2 이오노머층에 도포하는 단계,

<20> - 캐소드 촉매층을 건조시키는 단계, 및

<21> - 제2 이오노머층으로부터 제2 캐리어를 제거하는 단계

<22> 예 의해 제2 반가공 생성물을 제조하는 단계; 및

<23> C) 제1 이오노머층을 제2 이오노머층에 결합시킴으로써 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키는 단계

<24> 를 포함하는, 본 발명의 전기화학 소자용 촉매 코팅 막의 제조 방법에 의해 달성된다.

<25> 단계 A) 및 B)는 임의의 순서로 또는 동시에 수행할 수 있다. 제1 또는 제2 이오노머층으로부터의 제1 또는 제2 캐리어의 제거는 또한, 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키기 전에 단계 C)에서 수행할 수 있다.

<26> 본 명세서의 문맥에서, 전기화학 소자는 예컨대 연료 전지, 전해 전지 또는 전기화학 센서이다.

<27> 단계 A)에서, 제1 반가공 생성물이 제조된다. 반가공 생성물은 제1 이오노머층 및 애노드 촉매층을 포함하는 복합재이다. 여기서, 제1 이오노머층을 우선 제1 캐리어에 도포한다. 이오노머층은 바람직하게는 양이온 전도 중합체 재료를 포함한다. 산 작용기, 특히 설휴산 기를 갖는 테트라플루오로에틸렌-플루오로비닐 에테르 공중합체가 일반적으로 사용된다. 이러한 재료는 예컨대 이 아이 듀퐁에 의해 Nafion®이라는 상표명으로 시판되고 있다. 본 발명의 목적에 사용할 수 있는 이오노머 재료의 예로는 하기 중합체 재료 및 이의 혼합물이 있다:

<28> - Nafion®(미국 소재의 듀퐁),

<29> - "Dow Experimental Membrane"(미국 소재의 다우 케미컬)과 같은 파플루오르화 및/또는 부분 플루오르화 중합체,

<30> - Aciplex-S®(일본 소재의 아사히 케미컬즈),

<31> - Raipore R-1010(미국 소재의 폴 라이 매뉴팩처링 컴퍼니),

<32> - Flemion(일본 소재의 아사히 케미컬즈),

- <33> - Raymion®(일본 소재의 클로린 엔지니어링 코포레이션).
- <34> 그러나, 다른 이오노머 재료, 특히 실질적으로 불소가 함유되지 않은 이오노머 재료, 예컨대 설폰화 폐놀-포름 알데히드 수지(선형 또는 가교형); 설폰화 폴리스티렌(선형 또는 가교형); 설폰화 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌 옥시드), 설폰화 폴리아릴 에테르 설폰, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰, 설폰화 폴리아릴 에테르 케톤, 포스폰화(phosphonated) 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥시드), 설폰화 폴리에테르 케톤, 설폰화 폴리에테르 에테르 케톤, 아릴 케톤 또는 폴리벤즈이미다졸을 사용할 수도 있다.
- <35> 또한, 하기 성분(또는 이의 혼합물)을 포함하는 중합체 재료를 사용한다: 폴리벤즈이미다졸인산, 설폰화 폴리페닐렌, 설폰화 폴리페닐렌 설피드, 및 중합체형  $-SO_3X$ ( $X = NH_4^+$ ,  $NH_3R^+$ ,  $NH_2R_2^+$ ,  $NHR_3^+$ ,  $NR_4^+$ )의 중합체 설폰산.
- <36> 제1 캐리어[및 또한 단계 B)에서 제2 캐리어]는 바람직하게는 캐리어 필름, 특히 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리아이미드, 폴리우레탄 또는 유사한 필름 재료로 구성된 필름이다. 캐리어 필름은 바람직하게는 두께가 10 내지 250  $\mu m$ , 특히 바람직하게는 90 내지 110  $\mu m$ 이다.
- <37> 당업자에게 공지된 방법에 의해, 예컨대 닥터 블레이드 코팅, 분무, 주조, 인쇄 또는 압출 공정에 의해 제1 이오노머층을 제1 캐리어에 도포한다.
- <38> 본 발명의 방법에서, 공급되는 형태가 캐리어에 이미 결합되어 있는 이오노머 막이 사용되는 경우, 이오노머층의 캐리어에의 도포는 생략한다.
- <39> 제1 캐리어 상의 제1 이오노머층은 제1 촉매 잉크를 사용하여 애노드 촉매층으로 코팅한다. 촉매 잉크는 전극 촉매를 포함하는 용액이다. 이는 예컨대 용매, 1 이상의 전극 촉매, 및 적절한 경우, 추가의 성분, 예컨대 고분자 전해질을 포함하는 용액이다. 적절한 경우 페이스트의 형태일 수 있는 촉매 잉크를 당업자에게 친숙한 방법에 의해, 예컨대 인쇄, 분무, 닥터 블레이드 코팅 또는 감김에 의해 제1 이오노머층에 도포하여 애노드 촉매층을 제조한다. 본 발명의 방법에 따라 도포되는 촉매층은 면적의 전체 또는 일부에 걸쳐 도포할 수 있다. 촉매층을 면적의 일부에 도포할 경우, 촉매는 예컨대 기하학적 패턴의 형태로 도포할 수 있다.
- <40> 이어서 애노드 촉매층을 건조시킨다. 적절한 건조 방법은 예컨대 고온 공기 건조, 자외선 건조, 마이크로파 건조, 플라즈마 공정 또는 이들 공정의 조합이다.
- <41> 애노드 촉매층이 건조되면, 제1 캐리어를 제거한다. 이는 늦어도 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키기 바로 전에 수행한다. 이에 따라 제1 반가공 생성물의 제조가 완료된다.
- <42> 본 발명의 방법의 단계 B)에서, 제2 반가공 생성물이 제조된다. 이는 제1 반가공 생성물이 제조와 유사한 방식으로 제조된다. 제2 이오노머층 및 캐소드 촉매층을 제2 캐리어에 도포한다. 캐소드 촉매층을 건조시키고, 이어서 캐리어를 제2 이오노머층으로부터 제거한다.
- <43> 제1 이오노머층 및 제2 이오노머층은 각각 단일층일 수 있거나 또는 복수의 이오노머층으로 구성될 수 있다. 이들은 두께가 동일 또는 상이할 수 있다. 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층은 각각 단일층일 수 있거나 또는 복수의 촉매층으로 구성될 수 있다. 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층은 성질이 동일 또는 상이할 수 있다. 2종의 촉매 잉크는 동일 또는 상이한 비율로 동일 또는 상이한 전극 촉매를 포함할 수 있다. 촉매층은 각각 관련된 이오노머층과 동일 또는 상이한 면적을 가질 수 있다.
- <44> 본 발명의 방법의 단계 C)에서, 2개의 캐리어를 이오노머층으로부터 제거한 후, 제1 이오노머층을 제2 이오노머층에 결합시킴으로써 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시킨다. 여기서, 결합 단계에서 제1 이오노머층은 제2 이오노머층에 직접 결합시킬 수 있거나 또는 2개의 이오노머층 사이에 존재하는 중간 막을 통해 간접적으로 결합시킬 수 있다. 이러한 중간 막은 예컨대 2개의 이오노머층보다 면적이 더 클 수 있으며, 두 반가공 생성물을 결합시킨 후 2개의 이오노머층의 모서리 너머로 돌출될 수 있다. 그 다음 이런 식으로 형성된 이오노머 마진을 예컨대 프레임을 고정시키는 데에 사용할 수 있다. 적절한 경우, 이 돌출된 중간 막 마진은 또한 프레임이 더 이상 필요하지 않고 적절할 경우 개스킷을 이 이오노머 마진에 직접 고정시킬 정도로 충분히 두꺼울 수 있다. 중간 막은 이오노머층에 대해 상기 설명한 바의 재료로 구성될 수 있다.
- <45> 이오노머층의 직접 또는 간접 결합은 바람직하게는 예컨대 라미네이팅 롤러를 이용하여 열 및/또는 압력을 적용하는 압착에 의해 실시한다. 당업자에게 친숙한 방법에 의해, 예컨대 고온 압착, 라미네이션, 용매를 추가 도포하는 라미네이션 또는 초음파 용접에 의해 결합을 실시할 수도 있다. 바람직하게는 라미네이팅 롤러를 이용하여

열 및/또는 압력을 적용하는 압착에 의해 결합을 실시한다. 이 경우 온도는 바람직하게는 60 내지 250°C이고, 압력은 바람직하게는 0.1 내지 100 바이다. 두 반가공 생성물을 결합시키면 2개의 이오노머층이 한쪽 면 상에 애노드 촉매층을 가지며 다른 한쪽 면 상에 캐소드 촉매층을 갖는, 즉 촉매 코팅 막인 전체 이오노머층으로 전환된다.

- <46> 촉매 코팅 막을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 특히 비교적 복잡하지 않고 저렴하고 연속적인 룰투롤 공정으로서 수행할 수 있다는 장점이 있다. 이를 목적으로, 그 위에 이오노머층이 위치하는 캐리어는 두 반가공 생성물을 서로 결합시키기 전에 룰 상의 테입으로서 존재한다. 또한, 촉매 잉크가 건조될 때까지 이오노머층을 캐리어에 결합시킴으로써 본 발명에 따라 예컨대 촉매 잉크 도포시 흐름의 결과로 생기는 이오노머층의 변형을 방지한다. 본 발명의 방법에서, (예컨대 WO 02/39525에 개시된 바와 같이 제조된 촉매 코팅 막과 대조적으로) 각각의 촉매층을 이오노머층에 양호하게 접착시키기 위해, 촉매 잉크를 이오노머층의 습윤에 대해서는 최적화해야 한다.
- <47> 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매 코팅 막은 바람직하게는 이어서 산으로 처리함으로써 활성화시킬 수 있다. 산은 막(서로 결합되어 있는 2개의 이오노머층)으로부터 용매를 추출하고, 막을 양자화시킨다. 후속의 촉매 코팅 막의 활성화에 사용 가능한 산은 예컨대 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 HNO<sub>3</sub>이다.
- <48> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 본 발명의 방법의 단계 C)를 수행하기 전 제1 및 제2 이오노머층 중 1 이상은 0.5 내지 35%의 용매를 포함한다. 이오노머층은 예컨대 디메틸아세트아미드(DMAc) 또는 N-메틸-2-파롤리돈(NMP)과 같은 잔류 용매를 포함하며, 상기 잔류 용매는 가소화제로서 작용하고 예컨대 라미네이션 공정에 의해 단계 C)에서 이오노머층의 결합을 가능하게 한다. 이오노머층은 또한 막 내 소정 함수량을 설정할 수 있는 용매로서 물을 포함할 수 있다.
- <49> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 반가공 생성물의 돌출 마진, 중간 막의 돌출 마진, 이오노머층의 돌출 마진 또는 막의 돌출 마진에 프레임을 결합시킨다.
- <50> 두 반가공 생성물의 면적이 상이할 경우, 반가공 생성물의 돌출 마진을 갖는 촉매 코팅 막은 두 반가공 생성물을 결합시켜 형성한다. 프레임을 반가공 생성물의 이 돌출 마진에 고정시킬 수 있다.
- <51> 제1 반가공 생성물을 중간 막을 통해 간접적으로 또는 직접적으로 제2 반가공 생성물에 결합시킬 수 있다. 중간 막이 사용되는 경우, 제1 및 제2 이오노머층을 포함하는 막 및 중간 막을 두 반가공 생성물의 결합시킨다. 중간 막은 1 이상의 이오노머층과 끝단이 일치할 수 있거나 또는 중간 막의 돌출 마진을 형성할 수 있다. 원피스 또는 다편의 프레임을 중간 막의 이 마진에 고정시킬 수 있다.
- <52> 제1 이오노머층 및 제2 이오노머층은 각각의 촉매층으로 이들의 면적 전체 또는 일부가 각각 덮일 수 있다. 이오노머층의 하나가 부분적으로 덮이고 이 이오노머층의 면적이 다른 이오노머층에 비해 더 큰 경우, 본 발명의 촉매 코팅 막은 이오노머층의 돌출 마진을 가질 수 있다. 원피스 또는 다편의 프레임을 이오노머층의 이 마진에 고정시킬 수 있다.
- <53> 이미 결합된 막으로서 제1 및 제2 이오노머층 및 임의의 추가의 이오노머층이 2개의 촉매층 너머로 돌출된 경우, 이들은 막의 돌출 마진을 형성한다. 원피스 또는 다편의 프레임을 막의 이 마진에 고정시킬 수 있다.
- <54> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 제1 반가공 생성물 및 제2 반가공 생성물은 면적이 상이해서, 두 반가공 생성물을 결합시켜 촉매 코팅 막을 형성한 후 반가공 생성물의 돌출 마진이 형성된다. 이런 식으로 형성된 촉매 코팅 막은, 촉매 코팅 막의 마진 영역에 개스킷이 설치되어 있거나 이 영역이 밀봉되어 있을 경우 더욱 기밀성이 높아질 수 있다. 개스킷 및/또는 강화 프레임을 반가공 생성물의 돌출 마진에 고정시킬 수 있다. 반가공 생성물의 돌출 마진은 2 또는 4 개의 촉매 코팅 막의 모서리를 따라 존재할 수 있다. 더욱 양호하게 밀봉하고 귀금속을 절약하기 위해, 프레임을 촉매 코팅 막에, 특히 불활성 플라스틱 프레임을 개스킷 영역에 설치하는 것이 유리하다. 통상적인 공정에 의해 제조된 촉매 코팅 막의 경우, 예컨대 강화 프레임을 2개의 막 반절 사이에 설치할 때, 두꺼워진 영역은 항상 막 또는 촉매 코팅 막을 프레임과 중첩시켜 형성한다. 2개의 막 반절의 막 두께와 프레임의 두께의 합에 상당하는 두께를 갖는 두꺼워진 영역이 막 반절과 프레임의 중첩 영역에 형성된다. 이렇게 두꺼워진 영역으로 인해 활성 면적의 접촉이 더욱 어려워진다. 더 큰 반가공 생성물의 돌출 마진 상에 플라스틱 프레임의 라미네이션 및 크기가 상이한 두 반가공 생성물을 본 발명에 따라 라미네이션하면 영역이 두꺼워지지 않고 프레임을 구비한 촉매 코팅층이 제조 가능하다. 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 촉매 코팅 막 내 반가공 생성물의 돌출 마진을 프레임에 결합시킨다.

- <55> 본 발명에 따르면, 촉매 코팅 막을 2개의 크기가 동일한 프레임 반절을 포함하는 프레임에 결합시킬 수 있다.
- <56> 본 발명에 따르면, 촉매 코팅 막은 크기가 상이한 2개의 프레임 반절을 포함하는 프레임에 결합시킬 수 있다. 예컨대, 서로 결합된 크기가 상이한 두 반가공 생성물의 경우, 2개의 프레임 반절의 외측 모서리가 끝단이 일치하도록, 더 큰 프레임 반절이 더 작은 반가공 생성물을 둘러쌀 수 있으며, 더 작은 프레임 반절이 더 큰 반가공 생성물을 둘러쌀 수 있다.
- <57> 본 발명에 따르면, 촉매 코팅 막을 애노드 및 캐소드 촉매층 너머로 돌출되는 2개의 이오노머층 마진 사이에 있는 중간 프레임인 프레임에 결합시킬 수 있다. 제1 이오노머층 및 제2 이오노머층이 2개의 촉매층(면적의 일부에 걸쳐 촉매를 포함하는 코팅) 너머로 돌출된 경우, 이들은 이오노머층의 돌출 마진을 형성한다. 두 반가공 생성물이 결합된 경우, 중간 프레임이 이오노머층의 2개의 마진 사이에 적어도 부분적으로 위치하여 이들을 결합시키도록, 중간 프레임을 배열할 수 있다. 여기서, 2개의 이오노머층 마진은 S형으로 제공되는데, 이는 막의 이오노머층이 중간 프레임의 2개 면 중 하나를 따라 촉매층 사이의 바깥쪽으로 나오기 때문이다.
- <58> 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매 코팅 막의 프레임은 임의의 비작용화 기밀성 중합체, 특히 폴리에테르설폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리렌 폴루오라이드(PVDF), 폴리에틸렌(PE) 또는 폴리프로필렌(PP)을 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 프레임 또는 프레임 반절은 촉매 코팅 막에 고정시키기 전에 롤 상의 테입으로서 존재할 수 있어, 롤투롤 공정으로 더 높은 처리량이 달성 가능해진다. 프레임에는 접착층이 제공될 수 있다.
- <59> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 애노드 또는 캐소드 촉매층 중 1 이상을 가스 확산층에 결합시킨다. 가스 확산층은 전극에 대한 기계적 지지체로서 작용할 수 있으며, 촉매층 전체에 각각의 가스를 양호하게 분배시키고, 전자가 멀리 전도되도록 한다. 가스 확산층은 연료로서 수소 및 산화제로서 산소 또는 공기를 사용하여 작동되는 연료 전지에 특히 필요하다.
- <60> 본 발명에 따르면, 제1 가스 확산층 및 애노드 촉매층, 및 또한 제2 가스 확산층 및 캐소드 촉매층이 각각의 경우 모서리에서 서로 끝단이 일치하도록, 애노드 촉매층을 제1 가스 확산층에 결합시키고 캐소드 촉매층을 제2 가스 확산층에 결합시키는 것이 바람직하다. 따라서, 예컨대, 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층의 면적이 상이할 경우, 제2 가스 확산층은 마찬가지로 면적이 상이하여, 이는 이 구체예에서 모든 면 상에서 각각의 촉매층과 끝단이 일치한다. 그러나, 제1 및 제2 가스 확산층 중 1 이상이 애노드 또는 캐소드 촉매층 너머로 돌출된 마진을 갖도록, 애노드 촉매층을 제1 가스 확산층에 결합시키고 캐소드 촉매층을 제2 가스 확산층에 결합시키는 것도 가능하다. 예컨대, 두 반가공 생성물(각각의 촉매층 포함)의 면적이 상이할 경우, 2개의 가스 확산층은 그럼에도 불구하고 더 큰 면적의 반가공 생성물에 상당하는 동일한 면적을 갖는데, 이 경우 그 다음 가스 확산층 중 하나가 더 작은 반가공 생성물의 모서리 너머로 돌출된 마진을 갖는다. 그 다음 가스 확산층의 마진이 프레임과 중첩될 수 있다.
- <61> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 촉매 코팅 막을 프레임 및 가스 확산층의 각각의 면에 결합시키고, 또한 개스킷을 촉매 코팅 막 또는 프레임과 가스 확산층 사이의 1 이상의 전이 영역 상에 설치한다. 예컨대, 가스 확산층의 모든 모서리에 적절한 개스킷 물질을 포함시킨다. 적절한 개스킷 물질은 예컨대 실리콘, 폴리이소부틸렌(PIB), 고무(합성 및 천연), 폴루오로 탄성 중합체 및 폴루오로실리콘이다.
- <62> 본 발명의 바람직한 구체예는 블랜드 성분, 강화 직물, 미소공 지지 필름 및 충전제로 구성된 군에서 선택되는 1 이상의 추가 성분을 포함하는 1 이상의 이오노머층을 제공한다. 블랜드 성분으로서, 이오노머층의 기계적 특성을 개선시키는 비작용화 중합체, 예컨대 폴리에테르설폰, 폴리설폰, 폴리벤즈이미다졸(PBI) 또는 폴리이미드를 사용할 수 있다. 강화 직물은 예컨대 작용화 중합체가 주입된 섬유 유리 직물 또는 미세 중합체일 수 있다. 적절한 미소공 지지 필름은 예컨대 US 5,635,041로부터 공지되어 있다. 대안으로서, 작용화 중합체가 주입된 미소공 막을 고려 가능하다. 충전제는 예컨대 물을 저장하고 및/또는 이오노머층의 기계적 안정성을 개선시키는 역할을 한다. 충전제로서, 예컨대 이산화규소, 인산지르코늄, 포스폰산지르코늄 또는 헤테로폴리산을 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 충전제는 촉매, 특히 과산화물 또는  $H_2O_2$ 로 구성될 수 있고 및/또는 과산화물의 형성을 방지할 수 있고 및/또는  $H_2$  및  $O_2$ 를  $H_2O$ 로 전환시킬 수 있고 및/또는 알콜과 반응할 수 있는 촉매이다. 예로는 카본 블랙에 고정된 귀금속 나노입자 또는 귀금속 입자가 있다.
- <63> 본 발명의 바람직한 구체예는 용매, 고분자 전해질의 용액, 고분자 전해질의 분산액, 충전제, 및 [본 발명의 방법의 단계 C) 전에] 두 반가공 생성물 사이에 도포되는 촉매로 구성된 군에서 선택되는 첨가제를 포함하는 1 이상의 추가 층을 제공한다. 첨가제는 촉매 코팅 막의 전체 이오노머층(막) 내에 중간층을 형성한다. 이 중간층은

다양한 작용을 수행할 수 있다(예컨대 결합제로서 작용할 수 있음).

- <64> 용매[예컨대 디메틸아세트아미드(DMAC), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 디메틸 셀록시드(DMSO)]는 (사용되는 막에 따라) 막을 부분적으로 용해시킬 수 있다. 예컨대 물과 같은 용매는 유리 전이 온도를 낮출 수 있다.
- <65> 고분자 전해질은 첨가제로서 사용할 수 있는 작용화 막 중합체(이오노머)이다. 이는 예컨대 2개의 이오노머층에 대해 상기 기재한 가능한 이오노머 중에서, 예컨대 듀퐁 제조의 Nafion®, 아사히 케미컬즈 제조의 Flemion® 또는 푸마테크 제조의 Fumion® 중에서 선택할 수 있다.
- <66> 첨가제로서 사용 가능한 총전제는 예컨대 (예컨대 메탄올에 대한) 배리어층으로서 작용하는 실리케이트 또는 시트 실리케이트와 같은 무기 재료이다.
- <67> 첨가제로서 사용 가능한 촉매는 예컨대 화산되고 있는 수소 및 산소를 재결합시켜 물을 형성시키고, 이에 따라 내부에서 막을 적시면서 동시에 각각의 가스가 다른 전극으로 이동하는 것을 정지시키는 백금족 원소이다.
- <68> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 본 발명의 방법의 단계 C)에서 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키며, 상기 제1 및 제2 반가공 생성물은 이오노머층의 설포화도가 상이하다.
- <69> 설포화도(작용기의 수)는 막의 다양한 특성을 결정한다. 설포화도가 증가하면 (바람직하지 않은) 막의 팽윤이 증가한다. 가능한 한 높아야 하는 막의 이온 전도도는 설포화도와 함께 증가한다. 또한, 설포화도가 증가하면, 가능한 한 낮아야 하는 가스에 대한 투과성[또는 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)의 경우 메탄올에 대한 투과성]이 증가한다. 설포화도가 상이한 이오노머층을 결합시킴으로써 달성하고자 하는 긍정적인 특성 조합이 가능해진다. 예컨대, 팽윤 및 투과성을 감소시키기 위해 설포화도가 낮은 얇은 이오노머층을 설포화도가 높은 두꺼운 이오노머층에 결합시켜, 막을 형성하기에 양호한 전도성을 제공할 수 있다. 설포화도는 또한 막의 물 흡수에 긍정적인 영향을 미치기 때문에, 막의 수평형은 또한 이오노머층의 상이한 설포화도에 의해 긍정적인 영향을 받을 수도 있다.
- <70> 특히, 물이 애노드로 수송되는 애노드 측에 있는 제1 이오노머층의 설포화도가 비교적 높은 것이 유리하다.
- <71> 본 발명은 또한
- <72> a) 제1 이오노머층을 캐리어에 도포하고, 촉매 잉크를 사용하여 촉매층을 제1 이오노머층에 도포하고, 촉매층을 건조시킨 후 캐리어를 제거하는 단계, 및
- <73> b) 제1 이오노머층을 가스 확산 전극에 결합시켜 막-전극 어셈블리를 형성시키는 단계
- <74> 를 포함하는, 전기화학 소자용 막-전극 어셈블리의 제조 방법을 제공한다.
- <75> 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 가스 확산 전극은 단계 b)에서 결합시키기 전에 제2 이오노머층을 갖는다. 그 다음, 본 발명의 전기화학 소자용 막-전극 어셈블리의 제조 방법은
- <76> i) 제1 이오노머층을 캐리어에 도포하고, 촉매 잉크를 사용하여 촉매층을 제1 이오노머층에 도포하고, 촉매층을 건조시킨 후 캐리어를 제거하는 단계;
- <77> ii) 제2 이오노머층을 가스 확산 전극에 도포하는 단계; 및
- <78> iii) 제1 이오노머층을 제2 이오노머층에 결합시켜 막-전극 어셈블리를 형성하는 단계
- <79> 를 포함한다.
- <80> 단계 a) 또는 i)에서 당업자에게 공지된 방법에 의해, 예컨대 닥터 블레이드 코팅, 분무, 주조, 인쇄 또는 압출 공정에 의해 제1 이오노머층을 도포한다.
- <81> 본 발명의 방법에서, 공급되는 형태가 캐리어에 이미 결합되어 있는 이오노머 막이 사용되는 경우, 이오노머층의 캐리어에의 도포는 생략한다.
- <82> 제1 캐리어 상의 제1 이오노머층을 제1 촉매 잉크를 사용하여 촉매층으로 코팅한다. 촉매 잉크는 전극 촉매를 포함하는 용액이다. 이는 예컨대 용매, 1 이상의 전극 촉매, 및 적절한 경우 추가의 성분, 예컨대 고분자 전해질을 포함한다. 적절한 경우 페이스트의 형태일 수 있는 촉매 잉크를 당업자에게 친숙한 방법에 의해, 예컨대 인쇄, 분무, 닥터 블레이드 코팅 또는 감김에 의해 제1 이오노머층에 도포하여 촉매층을 제조한다. 본 발명의 방법에 따라 도포되는 촉매층은 면적의 전체 또는 일부에 걸쳐 도포될 수 있다. 촉매층을 면적의 일부에 도포할 경우, 촉매는 예컨대 기하학적 패턴의 형태로 도포할 수 있다.

- <83> 이어서 촉매층을 건조시킨다. 적절한 건조 방법은 예컨대 고온 공기 건조, 자외선 건조, 마이크로파 건조, 플라즈마 공정 또는 이 공정들의 조합이다.
- <84> 촉매층이 건조되었 때 및 제1 반가공 생성물을 제2 반가공 생성물에 결합시키기 전에, 제1 캐리어를 제거한다. 이렇게 하여 제1 반가공 생성물의 제조가 완료된다.
- <85> 그 다음, 적절한 경우, 제2 이오노머층을 가스 확산 전극에 도포한다[단계 ii)]. 이는 당업자에게 친숙한 방법에 의해 수행한다.
- <86> 가스 확산 전극은 1 이상의 가스 확산층 및 촉매층을 포함한다. 적절한 경우, 가스 확산 전극은 수평형을 조절하는 역할을 하는 촉매층, 특히 [예컨대 카본 블랙 및 소수성 결합제(예, PTFE)를 포함하는] 미소공층과 가스 확산층 사이에 추가의 층을 더 포함한다.
- <87> 추가의 단계 b) 및 iii)에서, 제1 이오노머층을 가스 확산 전극(의 적절한 경우 제2 이오노머층)에 결합시켜 막-전극 어셈블리를 형성시킨다. 결합은 또한 당업자에게 친숙한 방법에 의해, 예컨대 고온 압착, 라미네이션, 용매를 추가 도포하는 라미네이션 또는 초음파 용접에 의해 실시할 수 있다. 결합은 바람직하게는 예컨대 라미네이팅 롤러를 사용하여 열 및/또는 압력을 적용하는 압착에 의해 실시한다. 이 경우 온도는 바람직하게는 60 내지 250°C이고, 압력은 바람직하게는 0.1 내지 100 바이다.
- <88> 이런 식으로 제조된 막-전극 어셈블리는 추가의 가스 확산층을 단계 a) 또는 i)에서 제조된 촉매층에 도포하여 보완한다.
- <89> 본 발명은 서로 결합된 두 반가공 생성물, 즉 애노드 촉매층에 결합된 제1 이오노머층을 포함하는 제1 반가공 생성물 및 캐소드 촉매층에 결합된 제2 이오노머층을 포함하는 제2 반가공 생성물을 포함하며, 프레임이 반가공 생성물의 돌출 마진, 중간 막의 돌출 마진, 이오노머층의 돌출 마진 또는 막의 돌출 마진에 결합되거나, 또는 이오노머층의 2개의 마진 사이에 중간 프레임으로서 배열되는, 전기화학 소자용 촉매 코팅 막을 추가로 제공한다.
- <90> 본 발명의 촉매 코팅 막은 본 발명의 촉매 코팅 막의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <91> 특히, 본 발명은 서로 결합된 두 반가공 생성물, 즉 애노드 촉매층에 결합된 제1 이오노머층을 포함하는 제1 반가공 생성물 및 캐소드 촉매층에 결합된 제2 이오노머층을 포함하는 제2 반가공 생성물을 포함하며, 상기 두 반가공 생성물의 면적이 상이한, 전기화학 소자용 촉매 코팅 막을 추가로 제공한다.
- <92> 반가공 생성물의 면적이 상이할 때의 이점은 상기에서 설명하였다. 특히 촉매 코팅 막의 양호한 밀봉 및 두꺼워지지 않는 프레이밍(framing)을 달성할 수 있다.
- <93> 두 반가공 생성물의 면적이 상이할 경우, 반가공 생성물의 돌출 마진을 갖는 촉매 코팅 막은 두 반가공 생성물을 결합시켜 형성시킨다. 프레임을 반가공 생성물의 이 돌출 마진에 고정시킬 수 있다.
- <94> 제1 반가공 생성물을 중간 막을 통해 간접적으로 또는 직접적으로 제2 반가공 생성물에 결합시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 촉매 코팅 막의 일구체에는 제1 및 제2 이오노머층 및 중간 막을 포함하는 막을 포함한다. 중간 막은 1 이상의 이오노머층과 끝단이 일치하거나 또는 중간 막의 돌출 마진을 형성한다. 원피스 또는 다편의 프레임을 중간 막의 이 마진에 고정시킬 수 있다. 그러나, 중간 막은 또한 본 발명의 촉매 코팅 막을 지지하는 데에 추가의 프레임이 필요하지 않을 정도로 충분히 두껍게 제조할 수 있다. 그 다음, 개스킷을 중간 막의 돌출 마진 상에 직접 설치할 수 있다.
- <95> 본 발명의 촉매 코팅 막의 제1 이오노머층 및 제2 이오노머층은 각각의 촉매층으로 이들 면적의 전체 또는 면적의 일부가 각각 덮일 수 있다. 이오노머층의 하나가 부분적으로 덮이고 이 이오노머층의 면적이 다른 이오노머층에 비해 더 큰 경우, 본 발명의 촉매 코팅 막은 이오노머층의 돌출 마진을 가질 수 있다. 원피스 또는 다편의 프레임을 이오노머층의 이 마진에 고정시킬 수 있다.
- <96> 이미 결합된 막으로서 제1 및 제2 이오노머층 및 임의의 추가의 이오노머층이 2개의 촉매층 너머로 돌출된 경우, 이들은 막의 돌출 마진을 형성한다. 원피스 또는 다편의 프레임을 막의 이 마진에 고정시킬 수 있다.
- <97> 제1 이오노머층 및 제2 이오노머층이 2개의 촉매층(면적의 일부에 걸쳐 촉매를 포함하는 코팅) 너머로 돌출된 경우, 이들은 이오노머층의 돌출 마진을 형성한다. 두 반가공 생성물이 결합된 경우, 중간 프레임이 이오노머층의 2개의 마진 사이에 적어도 부분적으로 위치하여 이들을 결합시키도록, 중간 프레임을 배열할 수 있다. 여기서, 2개의 이오노머층 마진은 S형으로 제공되는데, 이는 막의 이오노머층이 중간 프레임의 2개 면 중 하나를 따

라 촉매층 사이의 바깥쪽에 존재하기 때문이다.

<98> 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 1 이상의 촉매 코팅 막을 포함하는 연료 전지를 제공한다.

<99> 본 발명을 도면을 참고로 하여 더욱 상세히 설명한다.

<100> 도면에서,

<101> 도 1은, 프레임이 없는 촉매 코팅 막의 본 발명에 따른 제조 방법을 개략적으로 도시하고,

<102> 도 2는, 프레임을 갖는 본 발명에 따른 촉매 코팅 막을 도시하며,

<103> 도 3은, 크기가 상이한 2개의 프레임 반절로 구성된 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하며,

<104> 도 4는, 프레임, 및 각각의 촉매층과 끝단이 일치하는 크기가 상이한 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<105> 도 5는, 프레임, 및 크기가 동일한 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<106> 도 6은, 프레임, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<107> 도 7은, 중간 막을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하며,

<108> 도 8은, 중간 막 및 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<109> 도 9는, 중간 막, 프레임 및 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<110> 도 10은, 중간 막, 프레임, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<111> 도 11은, 한쪽 면 상에 면적의 일부에 걸쳐서만 도포된 촉매층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하며,

<112> 도 12는, 프레임이 있는 것 외에는 도 11에 도시된 것과 동일한 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<113> 도 13은, 면적의 일부에 걸쳐 도포된 촉매층을 갖는 두 반가공 생성물을 포함하는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하며,

<114> 도 14는, 프레임이 있는 것 외에는 도 13에 도시된 것과 동일한 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<115> 도 15는, 도 14에 도시된 것과 동일하면서 가스 확산층이 있는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<116> 도 16은, 도 15에 도시된 것과 동일하면서 개스킷이 있는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<117> 도 17은, 면적의 일부에 걸쳐 도포된 촉매층, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<118> 도 18은, 면적의 일부에 걸쳐 도포된 촉매층, 및 이오노머층 사이에 고정된 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<119> 도 19는, 도 18에 도시된 것과 동일하면서 가스 확산층이 있는 본 발명에 따른 촉매 코팅 막을 도시하고,

<120> 도 20은, 도 19에 도시된 것과 동일하면서 개스킷이 있는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시하고,

<121> 도 21은, 본 발명에 따른 제1 실시예 및 제1 비교예에 대한 전류-전압 곡선을 도시하며,

<122> 도 22는, 본 발명에 따른 제2 실시예 및 제2 비교예에 대한 전류-전압 곡선을 도시한다.

<123> 도 1은, 프레임을 갖는 촉매 코팅 막의 본 발명에 따른 제조 방법을 개략적으로 도시한다.

<124> 도시된 공정은 처리량이 높고 저렴한 제조를 가능하게 하는 롤투롤 공정이다. 제1 롤(1)은 제1 캐리어(3) 상에 제1 반가공 생성물(2)을 포함한다. 제1 반가공 생성물(2)은 제1 이오노머층(4) 및 애노드 촉매층(5)을 포함한다. 제1 이오노머층(4)이 애노드 촉매층(5)에 결합된다. 제2 롤(6)은 제2 캐리어(8) 상에 제2 반가공 생

성물(7)을 포함한다. 제2 반가공 생성물(7)은 제2 이오노머층(9) 및 캐소드 촉매층(10)을 포함한다. 제2 이오노머층(9)이 캐소드 촉매층(10)에 결합된다. 캐소드 촉매층(10)은 전체 면적에 걸쳐 또는 면적의 일부에 걸쳐, 예컨대 규칙적인 기하학적 패턴의 형태로 도포되어 있을 수 있다.

<125> 본 발명에 따른 촉매 코팅 막(11)의 제조에서, 제1 및 제2 롤(1, 6)이 폴립 방향(12)으로 회전된다. 제1 및 제2 캐리어(3, 8)가 제1 및 제2 이오노머층(4, 9)으로부터 제거되고, 감김 방향(13)으로 회전하고 있는 제1 및 제2 캐리어 롤(14 및 15) 상에서 각각 감긴다. 그 다음 제1 이오노머층(4)을 제2 이오노머층(9)에 결합시킴으로써 제1 반가공 생성물(2)이 제2 반가공 생성물(7)에 결합된다. 이는 롤러 방향(18)으로 회전하는 2개의 라미네이팅 롤러(16, 17)의 도움을 받아 압력 및 온도의 작용 하에서 실시된다.

<126> 이어서 이런 식으로 제조된 촉매 코팅 막(11)에 지지 필름이 제공된다. 이는 필름 롤(19) 상에서 이용 가능하도록 되어 있고 촉매 코팅 막(11)에 결합된 지지 필름(20)이다. 이런 식으로 제조된 지지된 촉매 코팅 막(21)이 스톡 롤(stock roll)(22) 상에 감긴다. 그 다음 필요할 경우 피스를 스톡 롤(22)로부터 떼어내서 프레임에 제공할 수 있으며, 그 다음 피스를 전기화학 소자 내, 특히 고분자 전해질 막 연료 전지 내 프레이밍된 촉매 코팅 막으로서 사용할 수 있다.

<127> 도 2는, 프레임을 갖는 본 발명에 따른 촉매 코팅 막을 도시한다.

도 2에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 바람직하게는 본 발명의 방법에 의해 제조된다. 이는 각각 이오노머층(26 또는 27) 및 애노드 또는 캐소드 촉매층(28 또는 29)을 갖는 두 반가공 생성물(24, 25)을 포함한다. 애노드 촉매층(28)은 제1 이오노머층(26)과 끝단이 일치하고, 캐소드 촉매층(29)은 제2 이오노머층(27)과 끝단이 일치한다. 제1 반가공 생성물(24) 및 제2 반가공 생성물(25)은 면적이 상이해서, 두 반가공 생성물(24, 25)로부터 제조된 촉매 코팅 막(23)은 반가공 생성물의 돌출 마진(30)을 갖는다. 프레임(31)이 하나의 반가공 생성물의 돌출 마진(30)에 고정된다.

<129> 도 3은, 크기가 상이한 2개의 프레임 반절로 구성된 프레임을 갖는 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<130> 도 3에 도시된 촉매 코팅 막은, 크기가 상이한 2개의 프레임 반절(32, 33)을 포함하는 프레임(31)에 결합되어 있는 것 외에는, 도 2에 도시된 것과 거의 동일하다. 제1 프레임 반절은 면적이 더 크며 더 작은 제1 반가공 생성물(24)을 둘러싸고, 제2 프레임 반절(33)은 면적이 더 작으며 더 큰 제2 반가공 생성물(25)을 둘러싼다. 프레임 반절(32, 33)의 외측 모서리(34)는 끝단이 일치한다.

<131> 도 4는, 프레임, 및 크기가 상이한 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<132> 도 4에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 도 3의 것과 거의 동일한 구조를 갖는데, 특히 프레임(31)이 2개의 프레임 반절(32, 33)로 구성된다. 크기가 상이한 2개의 가스 확산층(35, 36)이 촉매 코팅 막(23)에 결합된다. 여기서, 각각의 가스 확산층(35 또는 36)의 면적은 관련된 반가공 생성물(24 또는 25)의 면적에 상당한다. 따라서, 제1 가스 확산층(35)은 애노드 촉매층(28)과 끝단이 일치하고, 제2 가스 확산층(36)은 캐소드 촉매층(29)과 끝단이 일치한다.

<133> 도 5는, 프레임, 및 크기가 동일한 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<134> 도 5에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 도 3의 것과 거의 동일한 구조를 갖는데, 특히 프레임(31)이 2개의 프레임 반절(32, 33)로 구성된다. 크기가 동일한 2개의 가스 확산층(35, 36)이 촉매 코팅 막(23)에 결합된다. 여기서, 2개의 가스 확산층(35, 36) 각각의 면적은 제2 반가공 생성물(25)의 면적에 상당한다. 따라서, 제2 가스 확산층(36)은 캐소드 촉매층(29)과 끝단이 일치한다. 제1 가스 확산층(35)은 (면적이 더 작은) 애노드 촉매층(28) 너머로 돌출된 마진(37)을 갖는다. 따라서, 가스 확산층의 마진(37)은 제1 프레임 반절(32)의 일부와 중첩된다.

<135> 도 6은, 프레임, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<136> 도 6에 도시된, 프레임(31) 및 가스 확산층(35, 36)을 갖는 본 발명에 따른 촉매 코팅 막(23)의 구조는 도 5에 도시된 구체예의 구조와 거의 동일하다. 또한, 개스킷(38, 39)이 각각의 경우에 제1 프레임 반절(32)과 제1 가스 확산층(35) 사이와 제2 프레임 반절(33)과 제2 가스 확산층(36) 사이의 전이 영역에 설치된다.

<137> 도 7은, 중간 막 및 이오노머층의 전체 면적에 걸쳐 도포된 2개의 촉매층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<138> 도 7에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 각각 두 반가공 생성물(24, 25)의 전체 면적에 걸쳐 도포된 이오노머층(26 또는 27) 및 애노드 또는 캐소드 촉매층(28 또는 29)을 갖는 두 반가공 생성물(24, 25)을 포함한다. 애노드 촉

매층(28)은 제1 이오노머층(26)과 끝단이 일치하고, 캐소드 촉매층(29)은 제2 이오노머층(27)과 끝단이 일치한다. 제1 반가공 생성물(24) 및 제2 반가공 생성물(25)은 면적이 동일하다. 제1 이오노머층(26)과 제2 이오노머층(27) 사이에, 두 반가공 생성물(24, 25) 각각보다 면적이 더 큰 중간 막(40)이 존재한다. 그 결과, 중간 막(40)이 촉매 코팅 막(23) 내 두 반가공 생성물(24, 25)의 모서리 너머로 돌출되어, 중간 막의 마진(41)을 형성한다.

<139> 도 8은, 2개의 프레임 반절로 구성된 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<140> 도 8에 도시된 촉매 코팅 막(23)은, 크기가 동일한 2개의 프레임 반절(32, 33)을 포함하는 프레임(31)에 결합되어 있는 것 외에는, 도 7에 도시된 것과 거의 동일하다. 2개의 프레임 반절(32, 33)이 중간 막의 마진(41)에 고정된다. 프레임 반절(32, 33)의 외측 모서리(34)가 끝단이 일치한다.

<141> 도 9는, 프레임 및 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<142> 도 9에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 도 8의 것과 거의 동일한 구조를 가지며, 2개의 가스 확산층(35, 36)이 촉매 코팅 막(23)에 결합된다. 가스 확산층(35, 36)의 면적은 두 반가공 생성물(24, 25)의 면적보다 크며, 프레임 반절(32, 33)과 부분적으로 중첩된다. 2개의 가스 확산층(35, 36)은 크기가 동일하다.

<143> 도 10은, 중간 막, 프레임, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<144> 도 10에 도시된, 중간 막(40), 프레임(31) 및 가스 확산층(35, 36)을 갖는 본 발명에 따른 촉매 코팅 막(23)의 구조는 도 9에 도시된 구체예의 구조와 거의 동일하다. 또한, 개스킷(38, 39)이 각각의 경우에 제1 프레임 반절(32)과 제1 가스 확산층(35) 사이와 제2 프레임 반절(33)과 제2 가스 확산층(36) 사이의 전이 영역에 설치된다.

<145> 도 11은, 전체 면적에 걸쳐 도포된 촉매층 및 면적의 일부에 걸쳐 도포된 촉매층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<146> 도 11에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 각각 이오노머층(26 또는 27) 및 애노드 또는 캐소드 촉매층(28 또는 29)을 갖는 두 반가공 생성물(24, 25)을 포함한다. 캐소드 촉매층(29)은 제2 이오노머층(27)의 전체 면적에 걸쳐 도포되며, 이와 끝단이 일치한다. 이오노머층의 마진(42)이 애노드 촉매층(28) 너머로 돌출되도록, 애노드 촉매층(28)은 제1 이오노머층(26)의 면적의 일부에 걸쳐 도포된다. 2개의 촉매층(28, 29)은 면적이 동일하기 때문에, 한쪽의 이오노머층의 마진(42)도 촉매 코팅 막(23) 너머로 돌출된다.

<147> 도 12는, 원파트(one-part) 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<148> 도 12에 도시된 촉매 코팅 막은 원피스 프레임(31)에 결합되어 있는 것 외에는 도 11에 도시된 것과 거의 동일하다. 프레임(31)이 한쪽의 이오노머층의 돌출 마진(42)에 고정된다. 이는 이오노머층의 마진(42)과 끝단이 일치한다.

<149> 도 13은, 면적의 일부에 걸쳐 도포된 애노드 및 캐소드 층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<150> 도 13에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 각각 이오노머층(26 또는 27) 및 애노드 또는 캐소드 촉매층(28 또는 29)을 갖는 두 반가공 생성물(24, 25)을 포함한다. 이오노머층(26, 27) 각각의 마진(43, 44)이 촉매층(28, 29) 너머로 돌출되도록, 2개의 촉매층(28, 29)이 이오노머층(26, 27)의 면적의 일부에만 도포된다. 촉매 코팅 막(23)에서, 이오노머층의 이들 2개의 마진(43, 44)은 크기가 동일한 2개의 촉매층(28, 29) 너머로 돌출된 막 마진(45)을 형성한다.

<151> 도 14는, 막의 마진에 고정된 2개의 프레임 반절로 구성된 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<152> 도 14에 도시된 촉매 코팅 막은 도 13의 것과 거의 동일한 구조를 가지며, 막의 마진(45)에 고정된 프레임(31)이 추가로 존재한다. 프레임(31)은 막의 마진(45)과 끝단이 일치하는 크기가 동일한 2개의 프레임 반절(32, 33)을 포함한다. 본 발명에 따른 이 촉매 코팅 막(23)의 제조에서, 두 반가공 생성물(24, 25)을 결합시킨 후에 2개의 프레임 반절(32, 33)을 막의 마진(45)에 결합시킬 수 있거나, 또는 이 이오노머층(26, 27)을 각각의 캐리어에 도포한 후 및 각각의 촉매층(28, 29)을 이오노머층(26, 27)에 도포하기 전에 프레임 반절(32, 33) 각각을 이오노머층(26, 27)에 결합시킬 수 있다.

<153> 각각의 반가공 생성물을 제조하기 위해 프레임의 도포 후 촉매층이 이오노머층에 도포되는 본 발명에 따른 룰투

를 공정에서, 예컨대 이오노머층을 우선 각각의 캐리어 필름에 도포한 후, 프레임 필름을 이오노머층에 결합시키고, 그 다음 예컨대 촉매 잉크의 인쇄 또는 닥터 블레이드 도포에 의해 각각의 촉매층을 프레임 필름에 의해 형성된 원도우 내 이오노머층에 도포하는 것이 가능하다.

<154> 도 15는, 프레임 및 가스 확산층을 갖는 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<155> 도 15에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 도 14의 것과 거의 동일한 구조를 가지며, 2개의 가스 확산층(35, 36)이 촉매 코팅 막(23)에 추가로 결합된다. 가스 확산층(35, 36)은 촉매층(28, 29)보다 면적이 더 크며, 2개의 프레임 반절(32, 33)과 부분적으로 중첩된다.

<156> 도 16은, 프레임, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<157> 도 16에 도시된, 프레임(31) 및 가스 확산층(35, 36)을 갖는 촉매 코팅 막(23)의 구조는 도 15에 도시된 구체예의 구조와 거의 동일하다. 또한, 개스킷(38, 39)이 각각의 경우에 제1 프레임 반절(32)과 제1 가스 확산층(35) 사이와 제2 프레임 반절(33)과 제2 가스 확산층(36) 사이의 전이 영역에 설치된다.

<158> 도 17은, 가스 확산층 및 개스킷을 포함하는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<159> 도 17에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 도 13에 도시된 구조 외에, 각각 인접한 촉매층(28, 29) 너머로 돌출되며, 가스 확산층의 돌출 마진(46, 47)을 형성하는 2개의 가스 확산층(35, 36)을 갖는다. 가스 확산층의 이들 마진(46, 47)은 이들 주위에 분무된 추가의 개스킷(38, 39) 쪽으로 돌출된 막 마진(45)을 함께 갖는다. 개스킷(38, 39)은 막 마진(45)과 끝단이 일치한다.

<160> 도 18은, 면적의 일부에 도포된 촉매층, 및 이오노머층의 마진 사이에 고정된 프레임을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<161> 도 18에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 각각 이오노머층(26 또는 27) 및 애노드 또는 캐소드 촉매층(28 또는 29)을 갖는 두 반가공 생성물(24, 25)을 포함한다. 2개의 이오노머층(26, 27)이 촉매층(28, 29) 너머로 돌출된 제1 이오노머층의 마진(43) 및 제2 이오노머층의 마진(44)을 형성하도록, 2개의 이오노머층(26, 27)은 이의 면적의 일부에 걸쳐서만 촉매층(28, 29)으로 코팅된다. 원파트 중간 프레임(48)이 이오노머층의 이들 2개의 마진(43, 44) 사이에 고정된다. 중간 프레임(48)은 이오노머층의 2개의 마진(43, 44) 너머로 돌출된다. 본 발명의 촉매 코팅 막(23)의 이 바람직한 구체예는 프레임을 두껍지 않게 하면서 삽입 가능하게 한다.

<162> 도 19는, 프레임 및 가스 확산층을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<163> 도 19에 도시된 촉매 코팅 막(23)은 촉매 코팅 막(23)에 결합된 2개의 가스 확산층(35, 36)을 추가로 갖는 것 외에는, 도 18의 것과 거의 동일한 구조를 갖는다. 가스 확산층(35, 36) 각각은 2개의 이오노머층의 마진(43, 44)과 끝단이 일치한다.

<164> 도 20은, 중간 프레임, 가스 확산층 및 개스킷을 갖는 본 발명에 따른 추가의 촉매 코팅 막을 도시한다.

<165> 도 20에 도시된, 중간 프레임(48) 및 가스 확산층(35, 36)을 갖는 본 발명에 따른 촉매 코팅 막(23)의 구조는 도 19에 도시된 구체예의 구조와 거의 동일하다. 또한, 개스킷(38, 39)이 각각의 경우에 중간 프레임(48)과 가스 확산층(35, 36) 사이의 전이 영역에 설치된다.

### 실시예

<166> 도 21은, 본 발명에 따른 제1 실시예 및 제1 비교예에 대한 전류-전압 곡선을 도시한다.

<167>  $\text{mV}$  단위의 전압(U)이 Y축에 도시되어 있고,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  단위의 전류 밀도 I/A가 X축에 도시되어 있다. 연속 선은 본 발명에 따른 실시예에 해당하고, 파선은 비교예에 해당한다. 실시예를 하기에 상세히 설명한다.

#### 실시예 1

<169> NMP의 잔류 용매 함량이 > 22%이고 건조층 두께가 22  $\mu\text{m}$ 이며 각각 캐리어로서 제공된 100  $\mu\text{m}$  두께의 PET 막에 위치한 2개의 GK1065-049d형 막(SPEEK 및 Ultrason E를 포함하는 블렌드 막; 수화 안 됨)을 카본 블랙 및 Nafion® 이오노머 용액(EW1100 5%, 시그마 알드리치) 상에 지지된 약 50%의 Pt를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매 잉크를 사용하여 한쪽 면 상에 분무하여, Pt 부하가 각각 약 0.15  $\text{mg}/\text{cm}^2$  및 0.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 애노드측 반가공 생성물 및 캐소드측 반가공 생성물을 제조하였다. 캐리어를 제거하였다. 120°C의 롤러 온도 및 속도 설정 2에서 반절을 필름 라미네이션 기계(Ibico IL 12 HR) 상에서 2개의 카드보드지 사이에 결합시켜 촉매 코팅 막을 형성

시켰다. 이어서 복합재를 2 시간 동안 80°C에서 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중에서 처리한 후, 실온에서 탈이온수로 철저히 세정하였다. 이런 식으로 얻은 촉매 코팅 막을 10 분 동안 90°C 및 20 kN의 힘에서 2개의 가스 확산층(SGL 카본, 21 BC)과 함께 압착하여, 활성 면적이 32.5 cm<sup>2</sup>인 막-전극 어셈블리(MEA)를 형성시켰다. 이런 식으로 얻은 MEA를 H<sub>2</sub>(λ=1.5) 및 O<sub>2</sub>(λ=2)를 사용하여 75°C, 1 바, 100% 상대 습도에서 예컨대 엘렉트로 켐 제조의 25 cm<sup>2</sup>의 시험 전지에서 작동시켰다. 측정된 전류-전압 곡선을 도 21에서 연속 선으로 도시하였다. 임피던스 분광법에 의해 측정된 시스템의 고주파 저항은 2.8 mΩ이었다.

#### 비교예 1

<170> 건조층 두께가 43 μm이며 NMP의 잔류 용매 함량이 < 0.5%인 GK1065-049b형 막(sPEEK 및 Ultrason E를 포함하는 블렌드 막; 2 시간 동안 80°C에서 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중에서 수화됨)을 카본 블랙 및 Nafion® 이오노머 용액(EW1100 5%, 시그마 알드리치) 상에 지지된 약 50%의 Pt를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매 잉크를 사용하여 양쪽 면 상에 분무하여, Pt 부하가 0.15 mg/cm<sup>2</sup>인 애노드측 및 Pt 부하가 0.4 mg/cm<sup>2</sup>인 캐소드측을 제조하였다. 이런 식으로 얻은 촉매 코팅 막을 10 분 동안 90°C 및 20 kN의 힘에서 2개의 가스 확산층(SGL 카본, 21 BC)과 함께 압착하여, 활성 면적이 32.5 cm<sup>2</sup>인 막-전극 어셈블리(MEA)를 형성시켰다. 이런 식으로 얻은 MEA를 H<sub>2</sub>(λ=1.5) 및 O<sub>2</sub>(λ=2)를 사용하여 75°C, 1 바, 100% 상대 습도에서 예컨대 엘렉트로 켐 제조의 25 cm<sup>2</sup>의 시험 전지에서 작동시켰다. 전류-전압 곡선을 마찬가지로 도 21에서 이번에는 파선으로 도시하였다. 임피던스 분광법에 의해 측정된 시스템의 고주파 저항은 3 mΩ이었다.

<172> 도 22는, 본 발명에 따른 제2 실시예 및 제2 비교예에 대한 전류-전압 곡선을 도시한다.

<173> mV 단위의 전압(U)이 Y축에 도시되어 있고, mA/cm<sup>2</sup> 단위의 전류 밀도 I/A가 X축에 도시되어 있다. 연속 선은 본 발명에 따른 실시예에 해당하고, 파선은 비교예에 해당한다. 실시예를 하기에 상세히 설명한다.

#### 실시예 2

<175> NMP의 잔류 용매 함량이 > 22%이며 건조층 두께가 35 μm인 GK1130-051형 막(sPEEK 및 Ultrason E를 포함하는 블렌드 막; 수화 안 됨)을 카본 블랙 및 Nafion™ 이오노머 용액(EW1100 5%, 시그마 알드리치) 상에 지지된 약 70%의 Pt를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매 잉크를 사용하여 한쪽 면 상에 분무하여, Pt 부하가 약 2 mg/cm<sup>2</sup>인 캐소드측 반가공 생성물을 제조하였다.

<176> 동일한 유형의 막을 카본 블랙 및 sPEEK 이오노머 용액 상에 지지된 약 80%의 PtRu를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매 잉크를 사용하여 한쪽 면 상에 분무하여, PtRu 부하가 약 3 mg/cm<sup>2</sup>인 애노드측 반가공 생성물을 제조하였다.

<177> 반가공 생성물을 약 130°C의 롤러 온도 및 속도 설정 1에서 필름 라미네이션 기계(Ibico IL 12 HR) 상에서 2 PET 필름 사이에서 결합시켜 CCM을 형성시켰다. 이어서 복합재를 2 시간 동안 60°C에서 1N HNO<sub>3</sub> 중에서 처리한 후, 실온에서 탈이온수로 철저히 세정하였다. 이런 식으로 얻은 CCM을 건조시키고, 3.2% 메탄을 용액 및 건조 공기(λ=3)를 사용하여 70°C, 1 바에서 전지 면적이 25 cm<sup>2</sup>인 시험 전지에서 2개의 병치된 가스 확산층과 함께 작동시켰다. 측정된 전류-전압 곡선을 도 22에 도시하였다(연속 선). 임피던스 분광법에 의해 측정된 시스템의 고주파 저항은 12.2 mΩ이었다.

#### 비교예 2

<179> 건조층 두께가 61 μm이고 NMP의 잔류 용매 함량이 < 0.5%인 GK1065-53형 막(sPEEK 및 Ultrason E를 포함하는 블렌드 막; 2 시간 동안 80°C에서 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중에서 수화됨)을 카본 블랙 및 Nafion™ 이오노머 용액(EW1100 10%, 시그마 알드리치) 상에 지지된 약 70%의 Pt를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매 잉크를 사용하여 분무하여 Pt 부하가 2 mg/cm<sup>2</sup>인 캐소드측을 제조하고, 카본 블랙 및 sPEEK 이오노머 용액 상에 지지된 약 80%의 PtRu를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매 잉크를 사용하여 분무하여 PtRu 부하가 3 mg/cm<sup>2</sup>인 애노드측을 제조하였다.

<180> 이런 식으로 얻은 촉매 코팅 막을 건조시키고, 3.2% 메탄을 용액 및 건조 공기(λ=3)를 사용하여 70°C, 1 바에서 전지 면적이 25 cm<sup>2</sup>인 시험 전지에서 2개의 병치된 가스 확산층과 함께 작동시켰다. 전류-전압 곡선을 마찬가지로 도 22에 도시하였다(파선). 임피던스 분광법에 의해 측정된 이 시스템의 고주파 저항은 10.6 mΩ이었다.

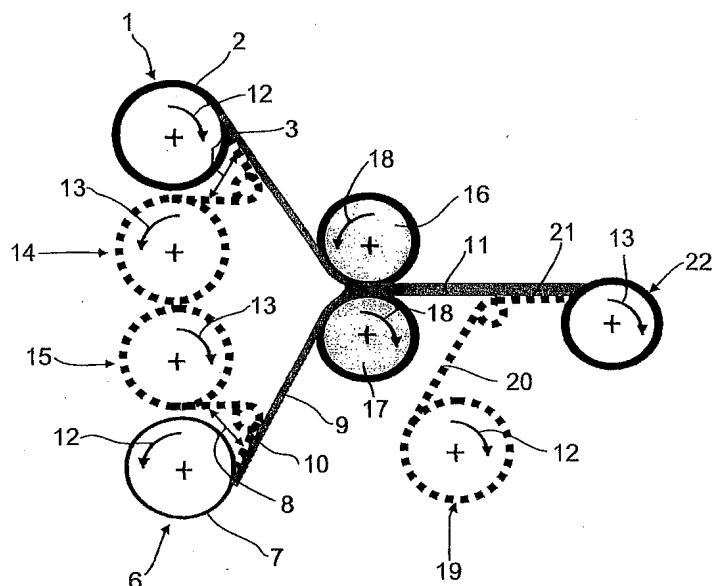
#### 참조 부호 리스트

<182>	1	제1 롤
<183>	2	제1 반가공 생성물
<184>	3	제1 캐리어
<185>	4	제1 이오노미충
<186>	5	애노드 촉매층
<187>	6	제2 롤
<188>	7	제2 반가공 생성물
<189>	8	제2 캐리어
<190>	9	제2 이오노미충
<191>	10	캐소드 촉매층
<192>	11	촉매 코팅 막
<193>	12	풀립 방향
<194>	13	감김 방향
<195>	14	제1 캐리어 롤
<196>	15	제2 캐리어 롤
<197>	16	제1 라미네이팅 롤러
<198>	17	제2 라미네이팅 롤러
<199>	18	롤러 방향
<200>	19	필름 롤
<201>	20	지지 필름
<202>	21	지지된 촉매 코팅 막
<203>	22	스톡 롤
<204>	23	촉매 코팅 막
<205>	24	제1 반가공 생성물
<206>	25	제2 반가공 생성물
<207>	26	제1 이오노미충
<208>	27	제2 이오노미충
<209>	28	애노드 촉매층
<210>	29	캐소드 촉매층
<211>	30	반가공 생성물의 돌출 마진
<212>	31	프레임
<213>	32	제1 프레임 반절
<214>	33	제2 프레임 반절
<215>	34	외측 모서리
<216>	35	제1 가스 확산층
<217>	36	제2 가스 확산층

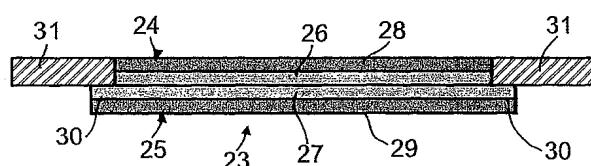
- <218> 37 가스 확산층의 마진  
 <219> 38 제1 개스켓  
 <220> 39 제2 개스켓  
 <221> 40 중간 막  
 <222> 41 중간 막의 마진  
 <223> 42 이오노머층의 마진  
 <224> 43 제1 이오노머층의 마진  
 <225> 44 제2 이오노머층의 마진  
 <226> 45 막의 마진  
 <227> 46 제1 가스 확산층의 마진  
 <228> 47 제2 가스 확산층의 마진  
 <229> 48 중간 프레임

### 도면

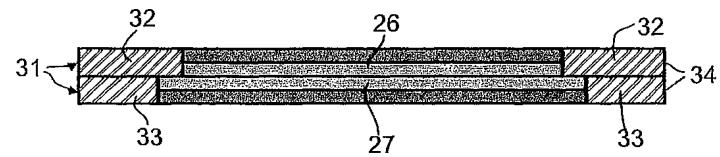
#### 도면1



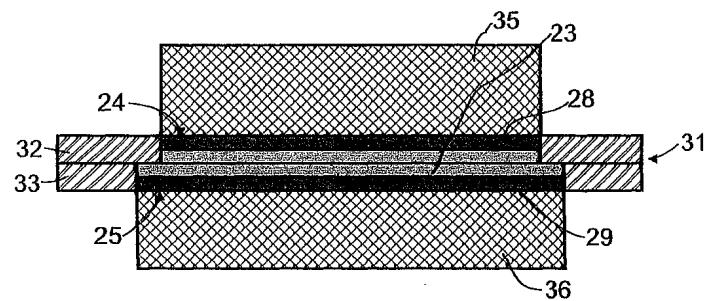
#### 도면2



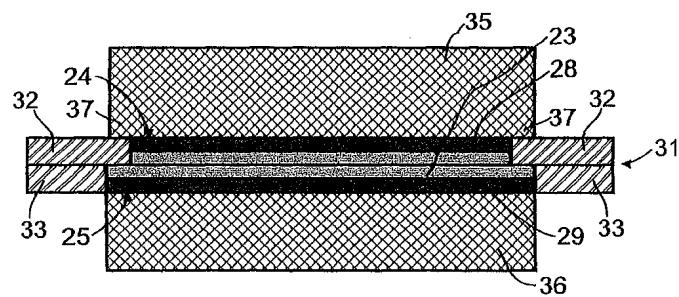
도면3



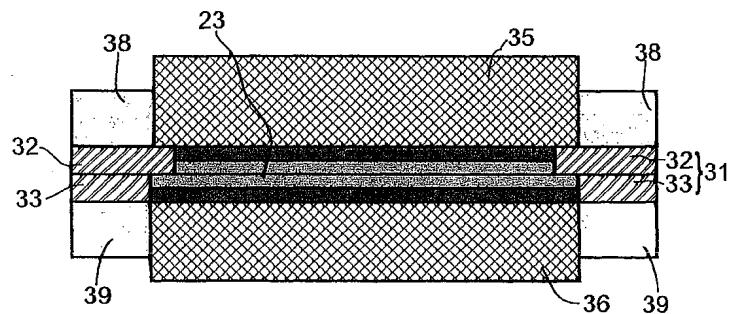
도면4



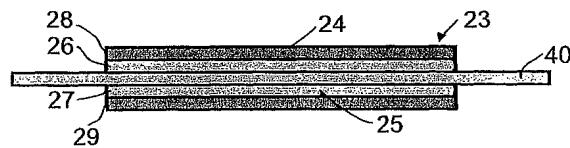
도면5



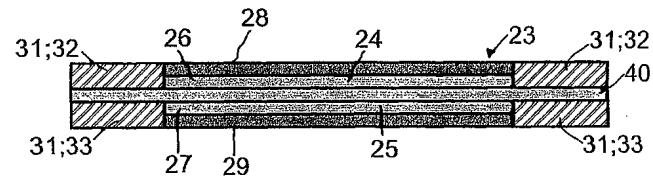
도면6



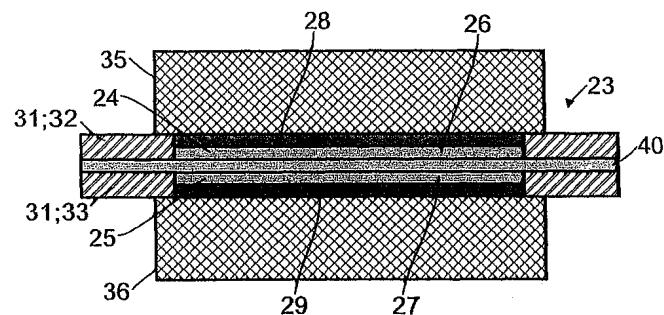
도면7



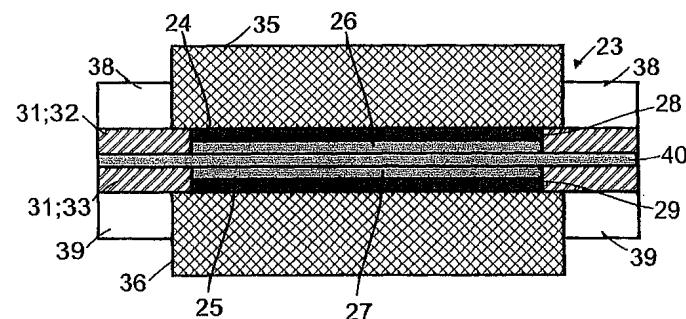
도면8



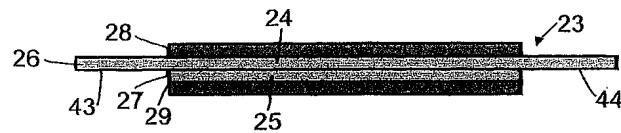
도면9



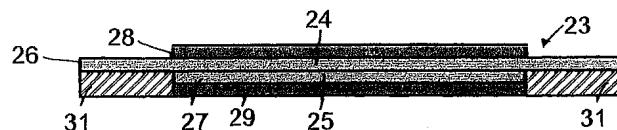
도면10



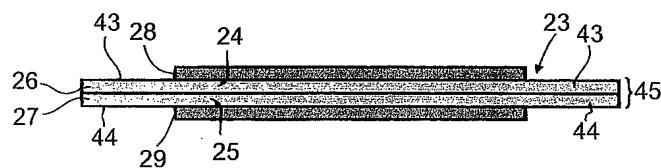
도면11



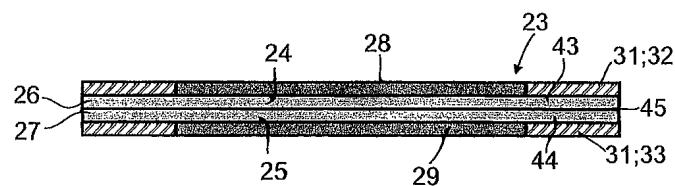
도면12



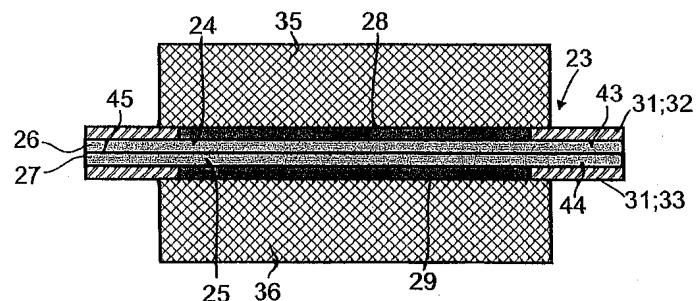
도면13



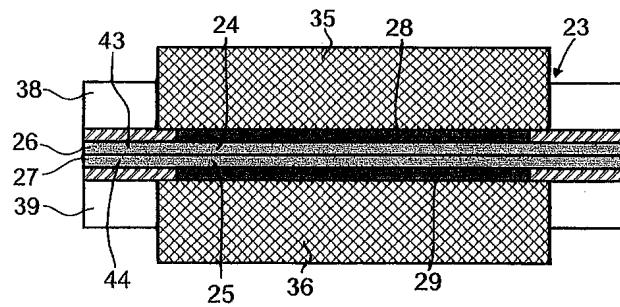
도면14



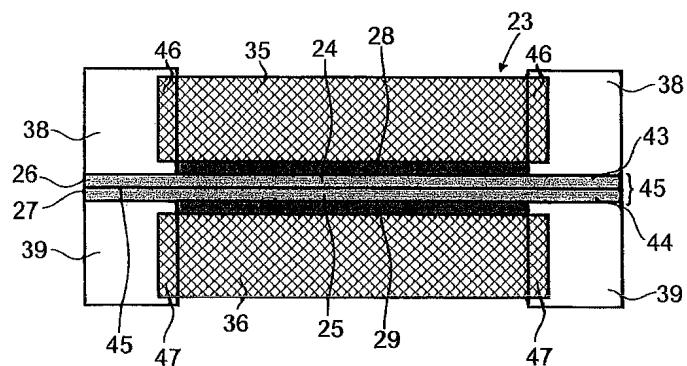
도면15



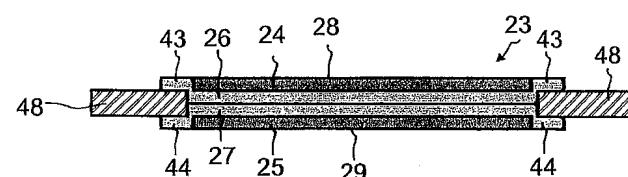
도면16



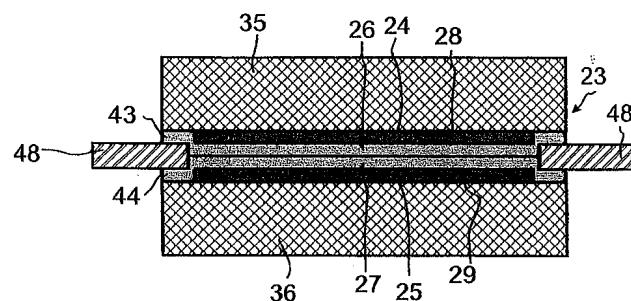
도면17



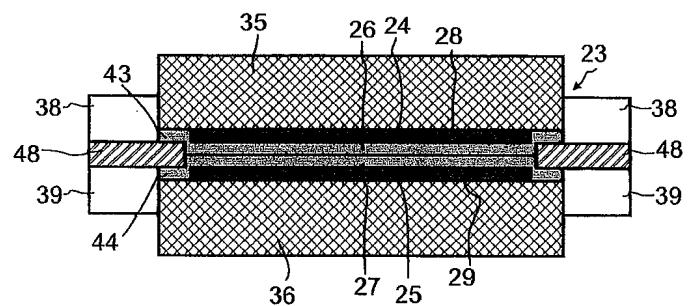
도면18



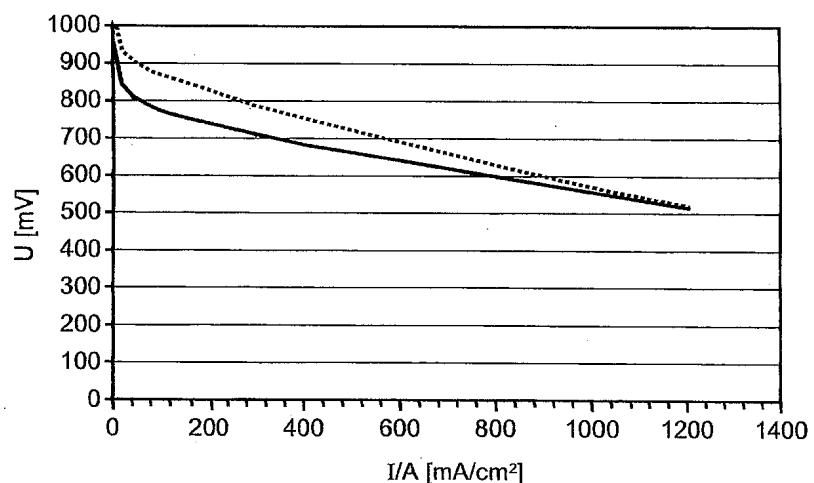
도면19



도면20



도면21



도면22

