



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0036212  
(43) 공개일자 2018년04월09일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)<br/>H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01M 4/8828 (2013.01)<br/>H01M 4/8668 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0126535<br/>(22) 출원일자 2016년09월30일<br/>심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인<br/>코오롱인더스트리 주식회사<br/>경기도 과천시 코오롱로 11(별양동, 코오롱타워)</p> <p>(72) 발명자<br/>김형수<br/>경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30<br/>고경범<br/>경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30<br/>김정호<br/>경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인 천지</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

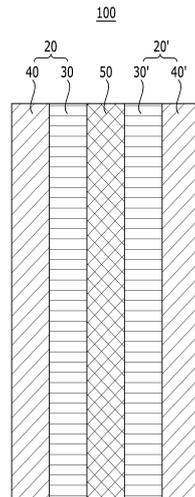
(54) 발명의 명칭 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 전극, 상기 전극을 포함하는 막-전극 어셈블리, 그리고 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지

(57) 요약

본 발명은 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 전극, 상기 전극을 포함하는 막-전극 어셈블리, 그리고 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지에 관한 것으로서, 상기 전극의 제조 방법은 촉매, 이오노머, 폴리아크릴산 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계, 그리고 상기 전극 형성용 조성물을 코팅하여 전극을 제조하는 단계를 포함한다.

상기 전극의 제조 방법에 사용되는 전극 형성용 조성물은 고분자 증점제를 포함함으로써, 상기 전극 형성용 조성물의 점도가 향상되어 공정성을 향상시킬 수 있고, 상기 전극 형성용 조성물 제조 후 저장 안정성을 향상시킬 수 있어 대량 생산에 도움을 줄 수 있다. 또한, 상기 고분자 증점제는 바인더 역할과 함께 탄소계 촉매 담체의 분산제 역할을 수행함으로써 전극의 결합력도 향상시킬 수 있고, 이로써 연료 전지의 수명을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/8896* (2013.01)

*H01M 8/1004* (2013.01)

*H01M 2008/1095* (2013.01)

*Y02E 60/521* (2013.01)

*Y02P 70/56* (2015.11)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매, 이오노머, 폴리아크릴산 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계, 그리고 상기 전극 형성용 조성물을 코팅하여 전극을 제조하는 단계를 포함하는 전극의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 전극은 상기 촉매 100 중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산을 0.01 중량부 내지 2 중량부로 포함하는 것인 전극의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계는 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가하여 촉매 용액을 제조하는 단계, 및 상기 촉매 용액에 이오노머를 포함하는 용액을 첨가하여 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 것인 전극의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계는 상기 이오노머를 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가하여 촉매 용액을 제조하는 단계, 및 상기 촉매 용액에 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액을 첨가하여 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 것인 전극의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 pH가 4 내지 9인 것인 전극의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 상기 용액 전체 중량에 대하여 상기 폴리아크릴산을 1 중량% 내지 25 중량%로 포함하는 것인 전극의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 점도가 100 cP 내지 20,000 cP 인 것인 전극의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 트리에탄올아민을 더 포함하는 것인 전극의 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 전극을 제조하는 단계 이후에 상기 전극을 고분자 전해질 막에 접합하는 단계를 더 포함하는 것인 전극의 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 접합은 80 °C 내지 150 °C 및 50 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 200 kgf/cm<sup>2</sup>에서 핫프레싱(hot pressing)하는 것인 전극의 제조 방법.

**청구항 11**

촉매, 이오노머 및 폴리아크릴산을 포함하는 전극.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 전극은 상기 촉매 100 중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산을 0.01 중량부 내지 2 중량부로 포함하는 것인 전극.

**청구항 13**

서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 그리고

상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 이온 교환막을 포함하며,

상기 애노드 전극, 상기 캐소드 전극 및 이 둘 모두로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 제 11 항에 따른 전극을 포함하는 것인 막-전극 어셈블리.

**청구항 14**

제 13 항에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 것인 연료 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 전극, 상기 전극을 포함하는 막-전극 어셈블리, 그리고 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지에 관한 것으로서, 전극 형성용 조성물의 점도를 향상시켜 공정성을 향상시키고, 상기 전극 형성용 조성물 제조 후 저장 안정성을 향상시켜 대량 생산에 도움을 줄 수 있으며, 전극의 결합력을 향상시켜 연료 전지의 수명을 향상시킬 수 있는 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 전극, 상기 전극을 포함하는 막-전극 어셈블리, 그리고 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 연료 전지는 메탄올, 에탄올, 천연 기체와 같은 탄화수소 계열의 연료물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 산화/환원반응과 같은 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템을 구비한 전지로서, 높은 에너지 효율성과 오염물 배출이 적은 친환경적인 특징으로 인해 화석 에너지를 대체할 수 있는 차세대 청정 에너지원으로 각광받고 있다.

[0003] 이러한 연료 전지는 단위 전지의 적층에 의한 스택 구성으로 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점을 갖고 있으며, 소형 리튬 전지에 비하여 4 내지 10 배의 에너지 밀도를 나타내기 때문에 소형 및 이동용 휴대전원으로

주목받고 있다.

- [0004] 연료 전지에서 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 접합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA)와 세퍼레이터(separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate)라고도 함)로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수십 개로 적층된 구조를 가지며, 막-전극 접합체는 일반적으로 전해질 막을 사이에 두고 그 양쪽에 산화극(Anode, 또는, 연료극)과 환원극(Cathode, 또는 공기극)이 각각 형성된 구조를 이룬다.
- [0005] 연료 전지는 전해질의 상태 및 종류에 따라 알칼리 전해질 연료 전지, 고분자 전해질 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 등으로 구분될 수 있는데, 그 중에 고분자 전해질 연료 전지는 100 °C 미만의 낮은 작동온도, 빠른 시동과 응답특성 및 우수한 내구성 등의 장점으로 인하여 휴대용, 차량용 및 가정용 전원장치로 각광을 받고 있다.
- [0006] 고분자 전해질 연료 전지의 대표적인 예로는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소이온 교환막 연료 전지 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 액상의 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료 전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 등을 들 수 있다.
- [0007] 고분자 전해질 연료 전지에서 일어나는 반응을 요약하면, 우선, 수소가스와 같은 연료가 산화극에 공급되면, 산화극에서는 수소의 산화반응에 의해 수소이온(H<sup>+</sup>)과 전자(e<sup>-</sup>)가 생성된다. 생성된 수소이온은 고분자 전해질 막을 통해 환원극으로 전달되고, 생성된 전자는 외부회로를 통해 환원극에 전달된다. 환원극에서는 산소가 공급되고, 산소가 수소이온 및 전자와 결합하여 산소의 환원반응에 의해 물이 생성된다.
- [0008] 연료 전지의 전극은 촉매, 이오노머 및 용매로 구성되는 전극 형성용 조성물을 통해 제조될 수 있는데, 이들 간의 결합 및 분산도가 전지의 성능 및 내구성에 큰 영향을 미치게 된다.
- [0009] 특히, 촉매층에 포함되는 이오노머는 벌크 촉매층 속으로 양자전도 활성영역을 확산하는 효과를 가지며, 기계적인 안정성을 주는 결합제 역할과 습기를 함유하는 친수제 역할을 하여 이온전도를 위한 막의 탈수를 막을 수 있다. 또한, 이오노머가 부족하면 양자가 촉매에 접근하기 어렵고, 너무 많으면 전자전도 경로와 다공층의 가스이동 채널을 막아 플러딩을 초래할 수 있다.
- [0010] 촉매의 활용율은 촉매와 이오노머의 균일한 분산 및 혼합으로 증대시킬 수 있지만, 물리적인 분산으로는 강한 결합력을 이끌어내기 힘들고, 촉매에 따라서는 균일한 혼합이 어려운 경우도 발생한다. 특히, 촉매 등은 전자의 흐름을 용이하게 하기 위해 높은 비표면적을 가지고 균일하게 분산된 형태를 가지는 것이 바람직한데, 높은 비표면적을 가진 촉매는 필연적으로 뭉치기 쉽기 때문에 비표면적을 넓혀 미분화할 수록 균일한 분산을 위해 더 많은 에너지가 요구된다. 따라서, 촉매와 이오노머의 균일한 혼합 및 강한 결합을 유도하여 촉매 활용율을 높일 수 있는 방법이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명의 목적은 전극 형성용 조성물의 점도를 향상시켜 공정성을 향상시키고, 상기 전극 형성용 조성물 제조 후 저장 안정성을 향상시켜 대량 생산에 도움을 줄 수 있으며, 전극의 결합력을 향상시켜 연료 전지의 수명을 향상시킬 수 있는 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 전극의 제조 방법에 의하여 제조된 전극을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전극을 포함하는 막-전극 어셈블리를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 촉매, 이오노머, 폴리아크릴산 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계, 그리고 상기 전극 형성용 조성물을 코팅하여 전극을 제조하는 단계를 포함하는 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 전극은 상기 촉매 100 중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산을 0.01 중량부 내지 2 중량부로 포함할 수 있다.

- [0017] 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계는 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가하여 촉매 용액을 제조하는 단계, 및 상기 촉매 용액에 이오노머를 포함하는 용액을 첨가하여 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계는 상기 이오노머를 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가하여 촉매 용액을 제조하는 단계, 및 상기 촉매 용액에 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액을 첨가하여 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 pH가 4 내지 9일 수 있다.
- [0020] 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 상기 용액 전체 중량에 대하여 상기 폴리아크릴산을 1 중량% 내지 25 중량%로 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 점도가 100 cP 내지 20,000 cP일 수 있다.
- [0022] 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 트리에탄올아민을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 전극을 제조하는 단계 이후에 상기 전극을 고분자 전해질 막에 접합하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 접합은 80 ℃ 내지 150 ℃ 및 50 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 200 kgf/cm<sup>2</sup>에서 핫프레싱(hot pressing)하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 촉매, 이오노머 및 폴리아크릴산을 포함하는 전극을 제공한다.
- [0026] 상기 전극은 상기 촉매 100 중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산을 0.01 중량부 내지 2 중량부로 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 그리고 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 이온 교환막을 포함하며, 상기 애노드 전극, 상기 캐소드 전극 및 이들 모두로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 제 11 항에 따른 전극을 포함하는 것인 막-전극 어셈블리를 제공한다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 것인 연료 전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0029] 본 발명의 전극의 제조 방법에 사용되는 전극 형성용 조성물은 고분자 증점제를 포함함으로써, 상기 전극 형성용 조성물의 점도가 향상되어 공정성을 향상시킬 수 있고, 상기 전극 형성용 조성물 제조 후 저장 안정성을 향상시킬 수 있어 대량 생산에 도움을 줄 수 있다. 또한, 상기 고분자 증점제는 바인더 역할과 함께 탄소계 촉매 담체의 분산제 역할을 수행함으로써 전극의 결합력도 향상시킬 수 있고, 이로써 연료 전지의 수명을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 연료 전지의 전체적인 구성을 도시한 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 막-전극 접합체의 성능 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0032] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 '위에' 있다고 할 때, 이는 다른 부분 '바로 위에' 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 제조 방법은 촉매, 이오노머, 폴리아크릴산 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계, 그리고 상기 전극 형성용 조성물을 코팅하여 전극을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0034] 우선, 촉매, 이오노머, 폴리아크릴산 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 제조한다.

- [0035] 상기 촉매는 수소 산화반응, 산소 환원반응에 촉매로 사용될 수 있는 것은 어느 것을 사용하여도 무방하며, 바람직하게는 백금계 금속을 사용하는 것이 좋다.
- [0036] 상기 백금계 금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 백금-M 합금(상기 M은 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 갈륨(Ga), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 주석(Sn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 란탄(La) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 백금계 촉매 금속 군에서 선택된 2종 이상의 금속을 조합한 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 기술 분야에서 사용 가능한 백금계 촉매 금속이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 촉매는 금속 자체(black)를 사용할 수도 있고, 촉매 금속을 담체에 담지시켜 사용할 수도 있다.
- [0038] 상기 담체는 탄소계 담체, 지르코니아, 알루미늄, 티타니아, 실리카, 세리아 등의 다공성 무기산화물, 제올라이트 등에서 선택될 수 있다. 상기 탄소계 담체는 슈퍼피(super P), 탄소섬유(carbon fiber), 탄소시트(carbon sheet), 카본블랙(carbon black), 케첸블랙(Ketjen Black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 카본나노튜브(carbon nano tube, CNT), 탄소구체(carbon sphere), 탄소리본(carbon ribbon), 풀러렌(fullerene), 활성탄소 및 이들의 하나 이상의 조합에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 기술분야에서 사용가능한 담체는 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 촉매 금속 입자는 담체의 표면 위에 위치할 수도 있고, 담체의 내부 기공(pore)을 채우면서 담체 내부로 침투할 수도 있다.
- [0040] 상기 담체에 담지된 귀금속을 촉매로 사용하는 경우에는 상용화된 시판된 것을 사용할 수도 있고, 또한 담체에 귀금속을 담지시켜 제조하여 사용할 수도 있다. 상기 담체에 귀금속을 담지시키는 공정은 당해 분야에서 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하여도, 당해 분야에 종사하는 사람들에게 쉽게 이해될 수 있는 내용이다.
- [0041] 상기 촉매 금속 입자는 상기 촉매의 전체 중량 대비 20 중량% 내지 80 중량%로 함유될 수 있으며, 20 중량% 미만으로 함유될 경우에는 활성 저하의 문제가 있을 수 있고, 80 중량%를 초과할 경우에는 촉매 금속 입자의 응집으로 활성 면적이 줄어들어 촉매 활성이 반대로 저하될 수 있다.
- [0042] 상기 촉매는 전체 전극 중량에 대하여 50 중량% 내지 80 중량%로 함유될 수 있으며, 50 중량% 미만일 경우에는 촉매의 부족으로 인한 활성 저하의 문제가 있을 수 있고, 80 중량%를 초과하는 경우에는 이오노머가 부족하여 이온 전도에 불리할 수 있다.
- [0043] 한편, 상기 이오노머는 프로톤과 같은 양이온 교환 그룹을 가지는 양이온 전도체이거나, 또는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온 교환 그룹을 가지는 음이온 전도체일 수 있다.
- [0044] 상기 양이온 교환 그룹은 술폰산기, 카르복실기, 보론산기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기, 술폰아미드기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 일반적으로 술폰산기 또는 카르복실기일 수 있다.
- [0045] 상기 양이온 전도체는 상기 양이온 교환 그룹을 포함하며, 주쇄에 불소를 포함하는 플루오르계 고분자; 벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리 카보네이트, 폴리스티렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴에테르술폰, 폴리포스파젠 또는 폴리페닐퀴녹살린 등의 탄화수소계 고분자; 폴리스티렌-그래프트-에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 폴리스티렌-그래프트-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 부분 불소화된 고분자; 술폰 이미드 등을 들 수 있다.
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 양이온 전도체가 수소 이온 양이온 전도체인 경우 상기 고분자들은 주쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 포함할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 폴리(피플루오로술폰산), 폴리(피플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤 또는 이들의 혼합물을 포함하는 플루오르계 고분자; 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화된 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated

polyetheretherketone, SPEEK), 술폰화된 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, SPBI), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화된 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화된 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 혼합물을 포함하는 탄화수소계 고분자를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0047] 또한, 상기 양이온 전도체는 측쇄 말단의 양이온 교환 그룹에서 H를 Na, K, Li, Cs 또는 테트라부틸암모늄으로 치환할 수도 있다. 상기 측쇄 말단의 양이온 교환 그룹에서 H를 Na으로 치환하는 경우에는 측쇄 조성물 제조시 NaOH를, 테트라부틸암모늄으로 치환하는 경우에는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 사용하여 치환하며, K, Li 또는 Cs도 적절한 화합물을 사용하여 치환할 수 있다. 상기 치환 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용으로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0048] 상기 양이온 전도체는 단일물 또는 혼합물 형태로 사용가능하며, 또한 선택적으로 이온 교환막과의 접착력을 보다 향상시킬 목적으로 비전도성 화합물과 함께 사용될 수도 있다. 그 사용량은 사용 목적에 적합하도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 비전도성 화합물로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌/테트라플루오로에틸렌(ethylene/tetrafluoroethylene(ETFE)), 에틸렌클로로트리플루오로-에틸렌공중합체(ECTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 도데실벤젠술폰산 및 소르비톨(sorbitol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것이 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 음이온 전도체는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온을 이송시킬 수 있는 폴리머로서, 음이온 전도체는 하이드록사이드 또는 할라이드(일반적으로 클로라이드) 형태가 상업적으로 입수 가능하며, 상기 음이온 전도체는 산업적 정수(water purification), 금속 분리 또는 측쇄 공정 등에 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 음이온 전도체로는 일반적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리머를 사용할 수 있으며, 구체적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리(에테르술폰), 폴리스티렌, 비닐계 폴리머, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리(에틸렌글리콜) 등을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 이오노머의 상업적으로 상용화된 예로는 나피온, 아퀴비온 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 이오노머는 상기 전극 전체 중량에 대하여 20 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 이오노머의 함량이 20 중량% 미만일 경우에는 생성된 이온이 잘 전달되지 못할 수 있고, 50 중량%를 초과하는 경우에는 기공이 부족하여 수소 또는 산소(공기)의 공급이 어려우며 반응할 수 있는 활성면적이 줄어들 수 있다.
- [0054] 상기 폴리아크릴산(polyacrylic acid)은 수용성으로 물 베이스 용매에서 부피가 팽창되며, 이에 따라 주로 증점제, 겔화제, 분산 및 안정화제로 이용된다. 또한, 상기 폴리아크릴산은 폭넓은 pH 범위에서 투명한 겔증이 가능하고 자극 및 오염이 적으며, 겔화가 쉬워 자유로운 점도 조절이 가능하다.
- [0055] 본 발명에서 상기 폴리아크릴산은 상기 전극 형성용 조성물에 고분자 증점제로서 포함된다. 상기 폴리아크릴산을 포함하는 상기 전극 형성용 조성물은 점도가 향상되어 공정성을 향상시킬 수 있고, 상기 전극 형성용 조성물 제조 후 저장 안정성을 향상시킬 수 있어 대량 생산에 도움을 줄 수 있다. 또한, 상기 폴리아크릴산은 바인더 역할과 함께 상기 탄소계 측쇄 담체의 분산제 역할을 수행함으로써 전극의 결합력도 향상시킬 수 있고, 이로써 연료 전지의 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 상기 폴리아크릴산은 상기 측쇄 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게 0.05 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리아크릴산의 함량이 상기 측쇄 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만인 경우 점도를 부여하기 어려울 수 있고, 상기 폴리아크릴산의 분산성 향상 효과가 미미할 수 있고, 2 중량부를 초과하는 경우 적절한 점도를 넘어서서 오히려 작업이 불편하며, 전극 내 기공(pore)을 막아 가스 확산성을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0057] 상기 용매는 물, 친수성 용매, 유기용매 및 이들의 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 용매일 수 있다.
- [0058] 상기 친수성 용매는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상의 포화 또는 불포화 탄화수소를 주쇄로서 포함하는 알코올, 케톤, 알데히드, 카보네이트, 카르복실레이트, 카르복실산, 에테르 및 아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 가진 것일 수 있으며, 이들은 지환식 또는 방향족 사이클로 화합물을 주쇄의 최소한

일부로 포함할 수 있다. 구체적인 예로 알코올에는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 에톡시 에탄올, n-프로필알코올, 부틸알코올, 1,2-프로판디올, 1-펜탄올, 1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올 등; 케톤에는 헵타논, 옥타논 등; 알데히드에는 벤즈알데하이드, 톨루알데하이드 등; 에스터에는 메틸펜타노에이트, 에틸-2-하이드록시프로파노에이트 등; 카르복실산에는 펜타노익산, 헵타노익산 등; 에테르에는 메톡시벤젠, 다이메톡시프로판 등; 아미드에는 프로판아미드, 부틸아미드, 디메틸아세트아마이드 등이 있다.

- [0059] 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 혼합물에서 선택할 수 있다.
- [0060] 상기 용매는 상기 전극 형성용 조성물 전체 중량에 대하여 80 내지 95 중량%로 함유될 수 있으며, 80 중량% 미만일 경우에는 고형분의 함량이 너무 높아 전극 코팅시 균열 및 고점도로 인한 분산 문제가 있을 수 있고, 95 중량%를 초과하는 경우에는 전극 활성화에 불리할 수 있다.
- [0061] 상기 전극 형성용 조성물을 제조하는 단계는 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가하여 촉매 용액을 제조하고, 상기 촉매 용액에 이오노머를 포함하는 용액을 첨가하여 상기 전극 형성용 조성물을 제조하거나, 상기 이오노머를 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가하여 촉매 용액을 제조하고, 상기 촉매 용액에 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액을 첨가하여 상기 전극 형성용 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 상기 이오노머를 포함하는 용액이나 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액에 상기 촉매 용액을 첨가할 수도 있다. 다만, 상기 폴리아크릴산과 상기 촉매를 먼저 혼합한 후, 상기 이오노머를 혼합하는 것이 보다 바람직함데 이는 상기 폴리아크릴산을 상기 이오노머와 동시 첨가 시 상기 이오노머의 응집이나 배열에 영향을 줄 수 있기 때문이다.
- [0062] 이때, 상기 이오노머를 포함하는 용액이나 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 상기 이오노머 또는 상기 폴리아크릴산을 상기 용매에 첨가한 후, 초음파 분산, 교반, 3롤밀, 유성교반, 고압분산 및 이들의 혼합법 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 분산법을 통하여 제조될 수 있다.
- [0063] 마찬가지로, 상기 촉매 용액은 상기 이오노머를 포함하는 용액이나 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액에 상기 촉매를 첨가한 후, 초음파 분산, 교반, 3롤밀, 유성교반, 고압분산 및 이들의 혼합법 중에서 선택되는 어느 하나의 분산법을 통하여 제조될 수 있다. 이때, 상기 촉매는 적십 용액에 분산시킨 후 상기 혼합물에 첨가하거나, 고형분 상태로 상기 혼합물에 첨가할 수도 있다.
- [0064] 이때, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 pH가 4 내지 9일 수 있고, 바람직하게 6 내지 7.5일 수 있다. 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액의 pH가 최소 4 이상이어야 점도가 올라갈 수 있으며, 9를 초과하면 점도가 다시 떨어지게 된다.
- [0065] 또한, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 점도가 100 cP 내지 20,000 cP일 수 있고, 필요에 따라 상기 폴리아크릴산 함량 및 상기 pH 조절을 통해 점도를 조절할 수 있다.
- [0066] 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액의 pH는 일반적으로 1 내지 3일 수 있다. 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액의 pH 또는 점도를 상기 범위로 조절하기 위하여, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액에 트리에탄올아민(TEA) 등의 버퍼 용액(Buffer solution)을 첨가할 수 있다. 이때, 상기 트리에탄올아민을 사용한 것은 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 일반적으로 사용되는 염기성 물질들과 달리, 생성되는 염이 전극에 주는 영향이 적기 때문이다.
- [0067] 이때, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액이 포함하는 상기 폴리아크릴산 100 중량부에 대하여 상기 트리에탄올아민을 100 내지 150 중량부로 포함할 수 있다. 상기 트리에탄올아민의 함량이 100 중량부 미만인 경우 증점 효과가 떨어질 수 있고, 150 중량부를 초과하는 경우 전극 성능에 영향을 줄 수 있다.
- [0068] 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액은 상기 폴리아크릴산을 물 등의 상기 용매에 녹여서 제조할 수 있으며, 상기 폴리아크릴산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여 상기 폴리아크릴산을 1 중량% 내지 25 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게 1 중량% 내지 2 중량%로 포함할 수 있다. 상기 폴리아크릴산은 작업의 용이성을 위해 적정 중량(1 중량% 이상)을 함유할 수 있으나, 25 중량%를 초과하는 경우 적정한 점도를 넘어서서 오히려 작업이 불편할 수 있다.
- [0069] 다음으로, 상기 전극 형성용 조성물을 코팅하여 전극을 제조한다.
- [0070] 상기 전극을 제조하는 단계는 구체적인 일 예시로 상기 전극 형성용 조성물을 이형필름에 코팅하여 전극을 제조

하고, 상기 전극을 이온 교환막에 전사하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0071] 상기 전극 형성용 조성물을 상기 이형필름 위에 코팅할 때는 상기 활물질이 분산된 전극 형성용 조성물을 연속적 또는 간헐적으로 코터(coater)에 이송시킨 후 이형필름 상에 10 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 건조두께로 균일하게 도포하는 것이 바람직하다.
- [0072] 더욱 상세하게는, 상기 전극 형성용 조성물의 점성에 따라 펌프를 통해서 연속적으로 다이(die), 그라비아(gravure), 바(bar), 콤마 코터(comma coater) 등의 코터에 이송한 후, 슬롯다이 코팅, 바 코팅, 콤마 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 브러시 등의 방법이 사용하여 데칼필름 위에 전극층의 건조두께가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 도포하고 일정한 온도로 유지된 건조로를 통과시키며 용매를 휘발시킨다.
- [0073] 상기 전극 형성용 조성물을 1  $\mu\text{m}$  미만의 두께로 코팅할 경우 촉매 함량이 작아 활성이 떨어질 수 있고, 200  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 두께로 코팅할 경우에는 이온 및 전자의 이동 거리가 증가하여 저항이 증가될 수 있다.
- [0074] 상기 건조 공정은 25 내지 90  $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 이상 건조시키는 것일 수 있다. 상기 건조 온도가 25  $^{\circ}\text{C}$  미만이고 건조 시간이 12시간 미만인 경우에는 충분히 건조된 전극을 형성하지 못할 수 있는 문제가 발생할 수 있고, 90  $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 온도에서 건조시키면 전극의 균열 등이 발생할 수 있다.
- [0075] 다만, 상기 전극 형성용 조성물을 도포 및 건조하는 방법은 상기에 한정되지 않는다.
- [0076] 선택적으로, 상기 전극 형성용 조성물을 건조시켜 전극을 제조하는 단계 이후에는 건조된 전극 및 이형필름을 필요한 크기로 컷팅하여 이온 교환막에 접합하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 이온 교환막은 이온 전도체를 포함한다. 상기 이온 전도체는 프로톤과 같은 양이온 교환 그룹을 가지는 양이온 전도체이거나, 또는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온 교환 그룹을 가지는 음이온 전도체일 수 있다.
- [0078] 상기 양이온 교환 그룹은 술폰산기, 카르복실기, 보론산기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기, 술폰아미드기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 일반적으로 술폰산기 또는 카르복실기일 수 있다.
- [0079] 상기 양이온 전도체는 상기 양이온 교환 그룹을 포함하며, 주쇄에 불소를 포함하는 플루오르계 고분자; 벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴에테르술폰, 폴리포스파젠 또는 폴리페닐퀴놀살린 등의 탄화수소계 고분자; 폴리스티렌-그라프트-에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 폴리스티렌-그라프트-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 부분 불소화된 고분자; 술폰 이미드 등을 들 수 있다.
- [0080] 보다 구체적으로, 상기 양이온 전도체가 수소 이온 양이온 전도체인 경우 상기 고분자들은 주쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 포함할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 폴리(피플루오로술폰산), 폴리(피플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤 또는 이들의 혼합물을 포함하는 플루오르계 고분자; 술폰화된 폴리아미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화된 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, SPEEK), 술폰화된 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, SPBI), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화된 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화된 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene) 및 이들의 혼합물을 포함하는 탄화수소계 고분자를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 한편, 상기 양이온 전도체 중에서 이온 전도 기능이 우수하고 가격면에서도 유리한 탄화수소계 고분자를 바람직하게 이용할 수 있다. 또한, 상기 이온 전도체로서 탄화수소계 고분자를 사용하고, 상기 다공성 지지체로서 탄화수소계 고분자를 사용하는 경우, 상기 탄화수소계 이온 전도체에 포함된 탄화수소계 고분자와 상기 다공성 지지체에 포함된 탄화수소계 고분자를 서로 동일한 물질계로 구성할 수 있으며, 구체적으로는 상기 탄화수소계 이온 전도체로서 SPI(sulfonated polyimide)를 이용하고 상기 다공성 지지체로서 폴리아미드를 이용할 경우 상기 탄화수소계 이온 전도체와 상기 다공성 지지체 사이의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있고, 계면 저항을 더욱 낮출

수 있다.

- [0082] 상기 음이온 전도체는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온을 이송시킬 수 있는 폴리머로서, 음이온 전도체는 하이드록사이드 또는 할라이드(일반적으로 클로라이드) 형태가 상업적으로 입수 가능하며, 상기 음이온 전도체는 산업적 정수(water purification), 금속 분리 또는 촉매 공정 등에 사용될 수 있다.
- [0083] 상기 음이온 전도체로는 일반적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리머를 사용할 수 있으며, 구체적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리(에테르술폰), 폴리스티렌, 비닐계 폴리머, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리(에틸렌글리콜) 등을 사용할 수 있다.
- [0084] 한편, 상기 이온 교환막은 e-PTFE와 같은 불소계 다공성 지지체 또는 전기 방사 등에 의하여 제조된 다공성 나노웹 지지체 등의 공극을 상기 이온 전도체가 채우고 있는 강화막 형태일 수도 있다.
- [0085] 상기 전극과 상기 이온 교환막을 접합하는 방법은 일 예로 전사 방법을 이용할 수 있고, 상기 전사 방법은 금속 프레스 단독 또는 금속프레스에 실리콘 고무재 등과 같은 고무재의 연질판을 덧대어 열과 압력을 가하는 핫프레싱(hot pressing) 방법으로 수행될 수 있다.
- [0086] 상기 전사 방법은 80 °C 내지 150 °C 및 50 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 조건에서 이루어질 수 있다. 80 °C, 50 kgf/cm<sup>2</sup> 미만의 조건에서 핫프레싱 할 경우, 이형필름상의 상기 전극의 전사가 제대로 이루어지지 않을 수 있고, 150 °C를 초과할 경우에는 상기 이온 교환막의 고분자가 타면서 상기 전극의 구조변성이 일어날 우려가 있으며, 200 kgf/cm<sup>2</sup>을 초과하는 조건에서 핫프레싱 할 경우, 상기 전극의 전사보다 상기 전극을 압착하는 효과가 더 커져서 전사가 제대로 이루어지지 못할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극은 상술한 전극의 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이에 따라, 상기 전극은 촉매, 이오노머 및 폴리아크릴산을 포함한다. 상기 전극은 상기 촉매 100 중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산을 0.01 중량부 내지 2 중량부로 포함할 수 있으며, 바람직하게 0.05 내지 1 중량부로 포함할 수 있다. 상기 폴리아크릴산의 함량이 상기 촉매 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만인 경우 점도를 부여하기 어려울 수 있고, 상기 폴리아크릴산의 분산성 향상 효과가 미미할 수 있고, 2 중량부를 초과하는 경우 적절한 점도를 넘어서서 오히려 작업이 불편하며, 전극 내 기공(pore)을 막아 가스 확산성을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0088] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 그리고 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 상기 이온 교환막을 포함한다. 상기 애노드 전극, 상기 캐소드 전극 및 이 둘 모두로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 포함할 수 있다. 상기 전극과 상기 전극의 제조 방법에 대한 설명은 상술한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.
- [0089] 도 1은 상기 막-전극 어셈블리를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 상기 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 막-전극 어셈블리(100)는 상기 이온 교환막(50) 및 상기 이온 교환막(50)의 양면에 각각 배치되는 상기 전극(20, 20')을 포함한다. 상기 전극(20, 20')은 전극기재(40, 40')와 상기 전극기재(40, 40') 표면에 형성된 촉매층(30, 30')을 포함하며, 상기 전극 기재(40, 40')와 상기 촉매층(30, 30') 사이에 상기 전극기재(40, 40')에서의 물질 확산을 용이하게 하기 위해 탄소분말, 카본 블랙 등의 도전성 미세 입자를 포함하는 미세기공층(미도시)을 더 포함할 수도 있다.
- [0090] 상기 막-전극 어셈블리(100)에 있어서, 상기 이온 교환막(50)의 일면에 배치되어 상기 전극기재(40)를 지나 상기 촉매층(30)으로 전달된 연료로부터 수소 이온과 전자를 생성시키는 산화 반응을 일으키는 전극(20)을 애노드 전극이라 하고, 상기 이온 교환막(50)의 다른 일면에 배치되어 상기 이온 교환막(50)을 통해 공급받은 수소 이온과 전극기재(40')를 지나 상기 촉매층(30')으로 전달된 산화제로부터 물을 생성시키는 환원 반응을 일으키는 전극(20')을 캐소드 전극이라 한다.
- [0091] 상기 애노드 및 캐소드 전극(20, 20')의 촉매층(30, 30')은 상기 촉매, 이오노머 및 폴리아크릴산을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 포함한다.
- [0092] 상기 전극기재(40, 40')로는 수소 또는 산소의 원활한 공급이 이루어질 수 있도록 다공성의 도전성 기재가 사용될 수 있다. 그 대표적인 예로 탄소 페이지(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속천(섬유 상태의 금속천으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로 형성된 천의 표면에 금속 필름

이 형성된 것을 말함)이 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 전극기재(40, 40')는 불소 계열 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 연료 전지의 구동시 발생하는 물에 의하여 반응물 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있어 바람직하다. 상기 불소 계열 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술폰플루오라이드알콕시비닐 에테르, 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 또는 이들의 코폴리머를 사용할 수 있다.

- [0093] 상기 막-전극 어셈블리(100)는 상기 애노드 또는 캐소드 전극(20, 20')으로서 본 발명에 따른 전극을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 막-전극 어셈블리의 제조 방법에 따라 제조할 수 있다.
- [0094] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 연료 전지는 상기 막-전극 어셈블리를 포함한다.
- [0095] 도 2는 상기 연료 전지의 전체적인 구성을 도시한 모식도이다.
- [0096] 상기 도 2를 참조하면, 상기 연료 전지(200)는 연료와 물이 혼합된 혼합 연료를 공급하는 연료 공급부(210), 상기 혼합 연료를 개질하여 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 발생시키는 개질부(220), 상기 개질부(220)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스가 산화제와 전기 화학적인 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시키는 스택(230), 및 산화제를 상기 개질부(220) 및 상기 스택(230)으로 공급하는 산화제 공급부(240)를 포함한다.
- [0097] 상기 스택(230)은 상기 개질부(220)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제 공급부(240)로부터 공급되는 산화제의 산화/환원 반응을 유도하여 전기 에너지를 발생시키는 복수의 단위 셀을 구비한다.
- [0098] 각각의 단위 셀은 전기를 발생시키는 단위의 셀을 의미하는 것으로서, 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제 중의 산소를 산화/환원시키는 상기 막-전극 접합체와, 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제를 막-전극 접합체로 공급하기 위한 분리판(또는 바이폴라 플레이트(bipolar plate)라고도 하며, 이하 '분리판'이라 칭한다)을 포함한다. 상기 분리판은 상기 막-전극 접합체를 중심에 두고, 그 양측에 배치된다. 이 때, 상기 스택의 최외측에 각각 위치하는 분리판을 특별히 엔드 플레이트라 칭하기도 한다.
- [0099] 상기 분리판 중 상기 엔드 플레이트에는 상기 개질부(220)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 주입하기 위한 파이프 형상의 제1 공급관(231)과, 산소 가스를 주입하기 위한 파이프 형상의 제2 공급관(232)이 구비되고, 다른 하나의 엔드 플레이트에는 복수의 단위 셀에서 최종적으로 미반응되고 남은 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 외부로 배출시키기 위한 제1 배출관(233)과, 상기한 단위 셀에서 최종적으로 미반응되고 남은 산화제를 외부로 배출시키기 위한 제2 배출관(234)이 구비된다.
- [0101] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 당 기술분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것으로 그 설명을 생략한다.
- [0102] **[제조예: 전극의 제조]**
- [0103] **(실시예)**
- [0104] 바이알에 물 400 중량부와 25 중량% 폴리아크릴산 수용액을 첨가한 뒤, Pt/C(다나카 사(社) 제품)인 촉매 100 중량부를 넣고 교반 과정을 통해 적서 촉매 내 기포를 제거하여 용액을 제조하였다.
- [0105] 상기 폴리아크릴산 수용액은 상기 폴리아크릴산의 함량이 상기 촉매 100 중량부 중량 대비 0.2 중량부가 되도록 첨가하였으며, 또한, 상기 폴리아크릴산 수용액은 상기 폴리아크릴산에 대하여 트리에탄올아민을 1:1 중량 비율로 포함하고, pH가 7이고, 점도가 1,000 cP이었다.
- [0106] 상기 용액에 이오노머 용액(Nafion 5 % 용액, 듀폰 사(社) 제품) 900 중량부를 첨가하고 교반 및 초음파 분산법으로 균일하게 혼합하여 촉매 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [0107] 상기 촉매 슬러리 조성물을 폴리이미드 이형필름에 코팅속도 10 mm/s, 코팅 두께 100  $\mu$ m의 조건으로 바 코팅한 후, 30  $^{\circ}$ C, 6 시간 동안 건조시켜 전극을 제조하였다.
- [0108] 상기 건조된 전극을 필요한 크기로 자르고, 이온 교환막(듀폰社 제품; Nafion 212 Membrane) 양면에 전극과 이온 교환막이 맞닿게 정렬시킨 후, 100  $^{\circ}$ C, 100 kgf/cm<sup>2</sup>의 열 및 압력 조건으로 5 분간 압착한 후, 1 분간 상온

에서 유지하는 방법으로 핫프레싱하여 전사하고, 이형필름을 박리하여 막-전극 접합체를 제조하였다.

[0109] 상기 막-전극 접합체를 하나 이상 포함하는 스택을 포함하는 연료 전지를 제조하였다.

[0110] (비교예)

[0111] 바이알에 Pt /C(다나카 사(社) 제품)인 촉매 120 중량부를 물 400 중량부로 적시고, 이오노머 용액(Nafion 5 % 용액, 듀폰 사(社) 제품) 900 중량부를 첨가 후 분산 및 교반하여 촉매 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0112] 이후 상기 촉매 슬러리 조성물을 데칼필름에 코팅, 건조하여 막-전극 접합체를 제조하는 단계 및 전지를 제조하는 단계는 상기 실시예에서 기재한 바와 동일하게 진행하여 연료 전지를 제조하였다.

[0114] [실험예: 성능 측정]

[0115] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 막-전극 접합체에 대하여 전극에서 출력되는 전압과 전류를 측정하고, 전압-전류밀도의 출력특성(방전성능)을 비교 평가하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0116] 상기 도 3을 참고하면, 상기 실시예에서 제조된 막-전극 어셈블리가 상기 비교예에서 제조된 막-전극 어셈블리에 비하여 전류 밀도에 따른 전압 성능이 우수함을 확인할 수 있다.

[0118] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만, 상기한 실시예는 본 발명의 특정한 일 예로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명의 권리범위는 후술할 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

**부호의 설명**

[0119] 20, 20': 전극

30, 30': 촉매층

40, 40': 전극기재

50: 이온 교환막

100: 막-전극 어셈블리

200: 연료 전지

210: 연료 공급부

220: 개질부

230: 스택

231: 제 1 공급관

232: 제 2 공급관

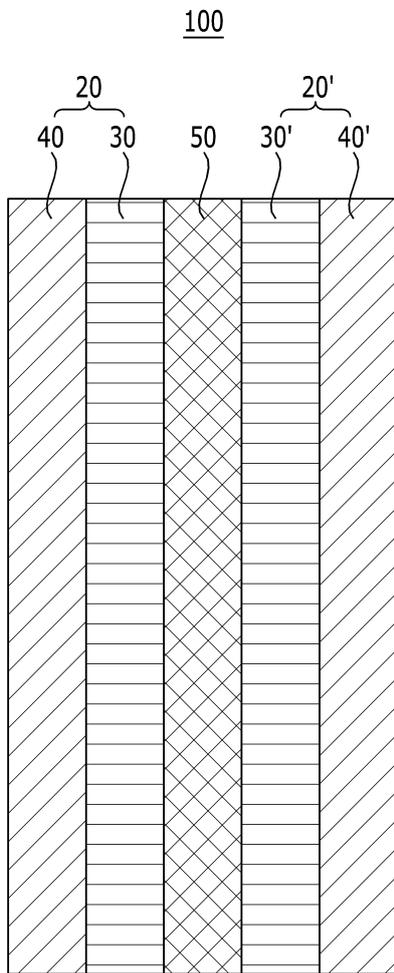
233: 제 1 배출관

234: 제 2 배출관

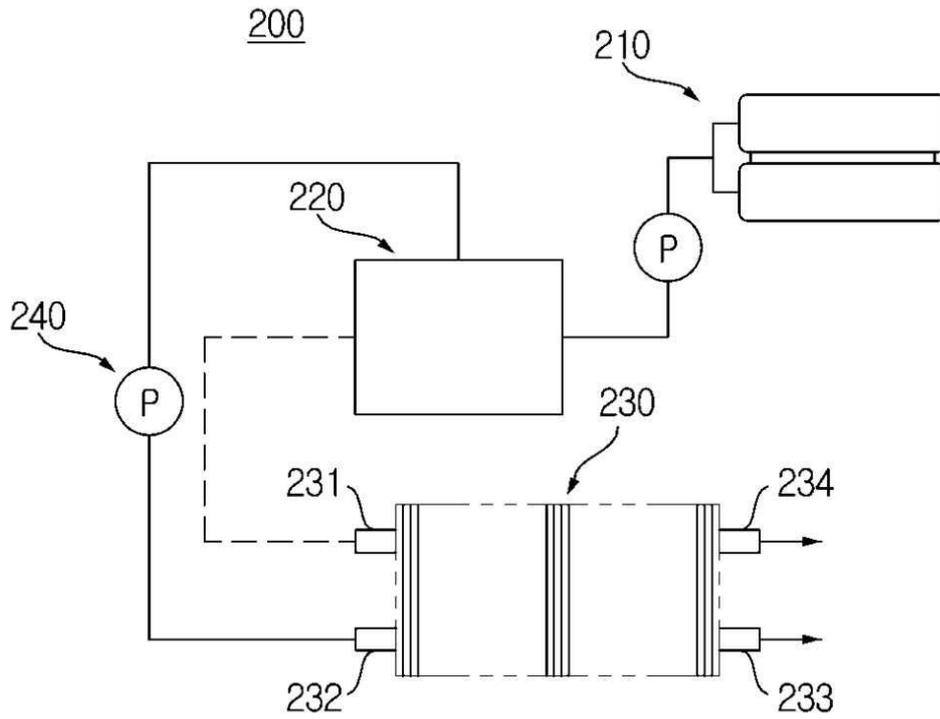
240: 산화제 공급부

도면

도면1



도면2



도면3

