



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월14일
(11) 등록번호 10-2312029
(24) 등록일자 2021년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 8/1086 (2016.01) HO1M 4/88 (2006.01)
HO1M 8/1004 (2016.01) HO1M 8/1018 (2016.01)
HO1M 8/1065 (2016.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 8/109 (2013.01)
HO1M 4/881 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0167642
(22) 출원일자 2019년12월16일
심사청구일자 2019년12월16일
(65) 공개번호 10-2021-0076439
(43) 공개일자 2021년06월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160089801 A*
JP2014065302 A*
KR1020160088072 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
김희탁
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
정희태
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 7 항

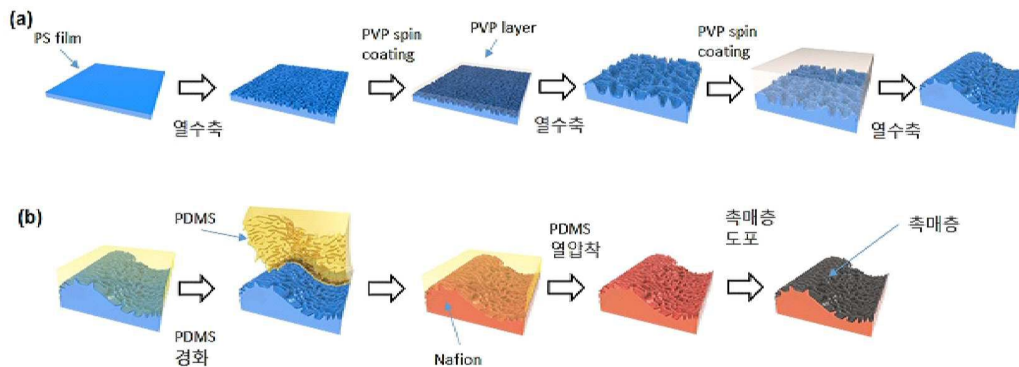
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 계층적 주름진 구조를 갖는 전해질 막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법에 관한 것으로서, 폴리스티렌 필름 상에 제작한 계층적 주름진 구조를 PDMS로 전사시키고 PDMS의 열압착을 통해 고분자 상으로 전사시킨 다음 촉매층을 도포하여 제조된 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체는 계층적 주름진 구조로 인하여 촉매층과 고분자 전해질 막의 접촉면적과 반응면적이 증가하여 전극의 성능이 크게 향상되고 적은 양의 촉매를 사용하여도 연료전지의 성능을 현저하게 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 8/1065 (2013.01)
H01M 8/1093 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

정우빈

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

(72) 발명자

이동현

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

윤근태

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163285
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명	(RCMS)건물용 연료전지용 탄화수소계 고분자 막-전극 집합체 내구성 향상 기술 개발(2019)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국에너지기술연구원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083398
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	(EZBARO)새로운 방식의 멀티스케일 나노 구조체 제작 기술 개발 및 응용(2019)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법:

- (a) 수축성 기관 상에 주름 제조용 물질을 코팅하여 희생층 필름을 형성하는 단계;
 - (b) 상기 희생층 필름을 열수축시켜 1차 주름 구조를 형성하는 단계;
 - (c) 상기 희생층 필름을 제거하고 주름 제조용 물질을 재코팅하고 다시 열수축시켜 2차 주름 구조를 형성하여 계층적 주름 구조를 가지는 수축성 기관 몰드를 제조하는 단계;
 - (d) 상기 수축성 기관 몰드의 계층적 주름 구조를 PDMS로 전사시켜 계층적 주름진 구조가 형성된 PDMS를 수득하는 단계;
 - (e) 폴리퍼플로오르 설포네이트 고분자 상에 계층적 주름진 구조가 전사된 PDMS를 열압착시키는 단계; 및
 - (f) 열압착된 PDMS를 제거하고 계층적 주름 구조가 형성된 고분자 전해질 막 위에 촉매층을 코팅하는 단계,
- 상기 계층적 주름 구조는 3~5 μm 의 너비 및 200~800 nm의 깊이를 가진 스케일의 층을 포함하는 것을 특징으로 함.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 희생층 필름을 125~135°C의 온도에서 10~20 분동안 가열하여 열수축시켜 1차 주름 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수축성 기관은 폴리스티렌 또는 폴리올레핀인 것을 특징으로 하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 주름 제조용 물질은 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴산 및 폴리메틸 메타크릴레이트로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계와 (c) 단계의 코팅은 스핀 코팅인 것을 특징으로 하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계와 (d) 단계 사이에 상기 수축성 기관 몰드 상에 형성된 2차 주름 구조 상에 주름 구조용 물질을 재코팅하고 다시 열수축시켜 n차 주름 구조(여기서 n는 1 내지 98의 정수)를 형성하는 것을

특징으로 하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제6항의 방법에 의해 제조되고, 2층 내지 100층의 층을 이루고, 고분자 전해질 막; 및 촉매층을 포함하며, 3~5 μm의 너비 및 200~800 nm의 깊이를 가진 스케일의 층을 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 계층적 다공성 고분자의 제조방법 및 이로부터 제조된 계층적 다공성 고분자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수축성 기관 상에 제작한 계층적 주름진 구조를 PDMS(polydimethylsiloxane)로 전사시키고 PDMS의 열압착을 통해 고분자 상으로 전사시킨 다음 촉매층을 도포하여 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 연료전지는 연료극(anode)에서는 수소 또는 메탄올의 산화반응이, 산소극 (또는 공기극, cathode)에서는 산소의 환원반응이 일어난다. 모든 연료전지의 기본 구조는 촉매를 담지한 연료극, 산소극 그리고 두 전극 사이에 전해질 막을 넣고 제조된 막-전극집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)이고, 전극을 외부회로와 연결하여 사용한다. MEA에서 전해질 막은 촉매 작용에 따라 연료극 쪽에서 발생한 수소 이온을 산소극까지 이동시키는 역할과, 연료가 공기와 직접 섞이지 않도록 격막 역할을 담당한다.

[0004] 연료전지의 하나인 고분자전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)는 1990년대에 개발된 4세대 연료전지로 가정용, 자동차용의 고정형 또는 이동형 전원으로 사용 가능하고, 깨끗하고 효율적인 에너지 전환 장치이다. 가장 활발하게 연구되는 분야로서, 실용화 및 상용화도 타 연료전지보다 빠르게 진행되고 있다.

[0005] 상기 PEMFC의 구성요소 중 전해질 막과 전극 촉매 사이의 계면에서는 반응 가스와의 접촉으로 전기화학적 반응이 일어난다. 따라서, 전해질과 전극 촉매 사이의 계면은 셀 성능 향상에 중요한 역할을 한다. 전기화학적 반응을 향상시키기 위하여는 전해질과 촉매 입자와의 접촉을 증가시키고, 고분자 전해질 막의 성능을 향상시키기 위해서는 첫째, 고분자 막 자체의 당량을 낮추어 이온 전도 활성점의 밀도를 높여주거나, 둘째, 촉매, 반응 기체 및 고분자 전해질 막 계면 사이의 반응면적을 넓게 함으로써 전해질 막의 단위 부피당 반응 가스의 접촉 면적을 증가시켜 연료전지 성능을 높이는 방법을 사용하거나, 셋째, 촉매와 전해질 막 사이의 접촉 저항을 감소시킴으로써 전지의 성능을 향상시키는 방법이 시도되고 있다.

[0006] 상기 전해질과 촉매층 사이의 계면 저항을 줄이거나 전해질 막의 반응면적을 넓히기 위해서 여러 가지 표면 개질 방법들이 사용되고 있는데, 이들 방법으로는 전해질 막 위에 거친 표면을 갖는 물질을 압착하여 요철을 형성시키는 방법, 화학적 방법으로 막의 표면을 침식시켜 막의 표면에 요철을 형성시키는 방법, 이온을 막의 표면에 조사하는 방법 등이 있다. 특히, 이온을 막의 표면에 조사하는 방법으로는 플라즈마(plasma), 코로나(corona), 아크방출(arc discharge), 전자빔(electron beam), 10s-100s keV의 이온빔(ion beam)(I. H. Loh. *et al.*, *Polym. Eng. Sci.* 27(11), 861 (1987); D. Briggs *et al.*, *Polymer* 21(8), 895(1980); D. Briggs *et al.*, *Polymer* 18(7), 675 (1977)) 등의 방법이 있다. 그러나 이러한 방법들은 막의 화학적 구조 변화를 유발시키거나 기계적 강도를 저하시킴으로써 고분자의 표면 물성을 저하시켜 이러한 방법으로 제조된 전해질 막을 연료전지에 사용하는 경우에는 우수한 성능을 갖는 연료전지를 제조할 수 없다는 문제가 있다(T. P. Chow *et al.*, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.* 131(10), 2335 (1984); D. Briggs *et al.*, *Polymer*, 21, 895(1980)).

[0007] 종래에 막의 표면을 처리하는 방법들이 알려져 있다. 예를 들어, SiC 페이퍼에 의하여 거칠게 된 전해질 막의 표면에 백금(Pt) 촉매를 코팅함으로써 나피온 막 상에 전해질과 접촉하는 촉매의 수를 증가시켜 셀 성능을 향상시키는 방법이 알려져 있다. 그리고, SiC 페이퍼에 의하여 거칠게 된 전해질은 물의 전기분해에 적용되는 경우

높은 성능을 나타내는 것이 알려져 있다.

- [0008] 또한, 막의 표면을 거칠게 하는 것에 의하여 YSZ 전해질 막과 전극 사이의 접촉 면적이 증가한다는 것이 알려져 있다.
- [0009] 그러나, 종래의 표면 처리 방법들에서는 물리적인 마찰 등을 이용하므로 전해질의 표면 형상을 정교하게 제어하기가 어렵고 따라서 재현성이 떨어지며 전해질 막이 적용되는 셀의 성능 향상도 일관적이지 않다는 문제점이 있다.
- [0010] B. Matthias, et al.은 막과 전극(촉매층) 사이 계면에 관하여 연구하였고, 막/전극 사이 계면을 늘리는 다양한 방법을 제시하고 있는데, 계층적 구조가 아닌 일반적인 패턴 구조체(선, 기둥 등)를 개시하고 있다 (Breitwieser, Matthias, et al., Advanced Energy Materials 8.4 (2018): 1701257).
- [0011] Cho, Hyesung, et al.은 계층적 구조를 고분자 막에 도입하여 원기둥 형태의 구조체를 제작하였으나, 그 구조를 만드는 복잡성으로 인해 대면적화에 어려움이 있고, 표면적 증가 측면에서 단일 패턴 대비 증가한 부분이 있으나 그 증가분이 주름진 구조에 대비하여 매우 낮다는 한계점이 있다(Cho, Hyesung, et al., Nature communications 6 (2015): 8484).
- [0013] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 수축성 기관 상에 주름 제조용 물질로 코팅된 희생층을 이용하여 제작한 계층적 주름진 구조를 PDMS로 전사시키고 PDMS의 열압착을 통해 폴리퍼플로오르 설포네이트 고분자 상으로 전사시킨 다음 촉매층을 도포하여 계층적 구조를 가지고 있는 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제작할 경우, 계층적 주름진 구조로 인한 표면적 증가분이 기존의 패턴 대비 높으며 촉매층과 고분자 막의 접촉면적이 비약적으로 증가함에 따라 반응면적이 증가하여 연료전지의 성능을 향상시키고, 공정 방식의 간단함과 대면적에 용이하다는 효과가 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 계층적 주름진 구조로 인하여 촉매층과 고분자 막의 접촉면적 및 반응면적이 증가하여 연료전지의 성능이 향상된 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법 및 상기 방법으로부터 제조된 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제공하는데 있다.
- [0016] 본 발명의 상기 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 수축성 기관 상에 주름 제조용 물질을 코팅하여 희생층 필름을 형성하는 단계; (b) 상기 희생층 필름을 열수축시켜 1차 주름 구조를 형성하는 단계; (c) 상기 희생층 필름을 제거하고 주름 제조용 물질을 재코팅하고 다시 열수축시켜 2차 주름 구조를 형성하여 계층적 주름 구조를 가지는 수축성 기관 몰드를 제조하는 단계; (d) 상기 수축성 기관 몰드의 계층적 주름 구조를 PDMS로 전사시켜 계층적 주름진 구조가 형성된 PDMS를 수득하는 단계; (e) 폴리퍼플로오르 설포네이트 고분자 상에 계층적 주름진 구조가 전사된 PDMS를 열압착시키는 단계; 및 (f) 열압착된 PDMS를 제거하고 계층적 주름 구조가 형성된 고분자 전해질 막 위에 촉매층을 코팅하는 단계를 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되고, 2층 내지 100층의 층을 이루고, 고분자 전해질 막; 및 촉매층을 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법은 기존의 패터닝된 구조를 도입하는 것이 아닌 주름진 구조를 제작하여 도입하는 방법으로서, 기존 패터닝 구조 활용 대비 전해질 막의 표면적 증가분이 증가하며, 이로써 대면적화에 용이한 장점이 있다. 또한, 본 발명은 계층적 구조를 제어하여 다양한 크기와 형태의 구조를 대면적으로 전해질 막에 적용할 수 있으며, 이에 따른 반응면적 증가 효과를 통해 연료전지 성능의 향상을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제조하는 방법을 도식적으로 도시한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 단계별 SEM 사진이다((a) PS 몰드, (b) PDMS 몰드, (c) Nafion, (d) MEA).
- 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 셀 출력 성능 그래프(a), CV 그래프(b)이고, 도 3(c)는 도 3(b) 중 ECSA가 계산되는 부분을 확대한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 주름진 구조의 계층별 SEM 사진((a) 내지 (c)) 및 그에 따른 셀 성능 비교 그래프이다. 도 4(d)는 계층적 주름진 구조의 각 계층에 대한 성능 그래프이고, 도 4(e)는 각 계층의 CV 그래프이며, 도 4(f)는 도 4(e)의 확대 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 G1-, G2-, G3-scale 및 H-MEA의 SEM 사진이다.
- 도 6은 베어 나피온 멤브레인(bare Nafion membrane)의 깊이 그래프, 굴곡도, X 프로파일 및 Y 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 G1-scale의 깊이 그래프, 굴곡도, X 프로파일 및 Y 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 G2-scale의 깊이 그래프, 굴곡도, X 프로파일 및 Y 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 G3-scale의 깊이 그래프, 굴곡도, X 프로파일 및 Y 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 H-MEA의 깊이 그래프, 굴곡도, X 프로파일 및 Y 프로파일을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0026] 본 발명에서는 폴리스티렌 필름 상에 제작한 계층적 주름진 구조를 PDMS로 전사시키고 PDMS의 열압착을 통해 폴리피플로오르 설포네이트 고분자 상으로 전사시킨 다음 촉매층을 도포하는 공정을 통하여 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제작할 경우, 계층적 주름진 구조로 인하여 표면적이 증가함으로써 촉매층과 고분자 막의 접촉면적과 반응면적이 증가하여 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0027] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 (a) 수축성 기관 상에 주름 제조용 물질을 코팅하여 희생층 필름을 형성하는 단계; (b) 상기 희생층 필름을 열수축시켜 1차 주름 구조를 형성하는 단계; (c) 상기 희생층 필름을 제거하고 주름 제조용 물질을 재코팅하고 다시 열수축시켜 2차 주름 구조를 형성하여 계층적 주름 구조를 가지는 수축성 기관 몰드를 제조하는 단계; (d) 상기 수축성 기관 몰드의 계층적 주름 구조를 PDMS로 전사시켜 계층적 주름진 구조가 형성된 PDMS를 수득하는 단계; (e) 폴리피플로오르 설포네이트 고분자 상에 계층적 주름진 구조가 전사된 PDMS를 열압착시키는 단계; 및 (f) 열압착된 PDMS를 제거하고 계층적 주름 구조가 형성된 고분자 전해질 막 위에 촉매층을 코팅하는 단계를 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고, 2층 내지 100층의 층을 이루고, 고분자 전해질 막; 및 촉매층을 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명에 의한 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법의 바람직한 일 실시예는 하기와 같다.

- [0031] 본 발명에 의한 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조방법은 (a) 수축성 폴리스티렌 기관 위에 주름 제조용 물질인 폴리비닐피롤리돈 희생층 필름을 형성하는 단계; (b) 상기 필름을 열수축을 통해 1차 주름 구조를 형성하는 단계; (c) 상기 희생층을 제거하고 희생층을 재코팅하고 다시 열수축시키는 과정을 반복하여 계층적 주름 구조를 형성하는 단계; (d) 폴리스티렌 기관의 계층적 주름 구조를 PDMS로 전사시켜 계층적 주름진 구조가 제작된 PDMS를 획득하는 단계; 및 (e) 폴리퍼플로오르 설포네이트 고분자 상에 상기 계층적 주름진 구조가 전사된 PDMS를 열압착시키는 단계; 및 (f) PDMS 제거 후 촉매층을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 수축성 기관에 주름 제조용 물질로 희생층을 원하는 두께로 코팅하고 상기 기관을 125~135℃의 온도에서 10~20분 동안 열수축시킨 후 희생층을 제거하고 새로운 희생층을 코팅하는 과정을 반복할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 수축성 기관은 폴리스티렌 및 폴리올레핀으로 구성된 고분자 기관 군에서 선택되고, 상기 폴리올레핀은 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌 계열의 물질을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 본 발명에서 사용한 희생층은 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴산 및 폴리메틸메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 상기 물질은 수축성 기관에 코팅되어 주름 구조를 형성한 이후 제거 과정을 통해 쉽게 제거가능한 특성을 갖는다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계와 (c) 단계의 코팅은 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 낙하(dropping), 페인팅(painting), 분사(spray), 프린팅(printing) 또는 스폿팅(spottting)일 수 있으며, 바람직하게는 스핀 코팅일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계와 (d) 단계 사이에 상기 수축성 기관 몰드 상에 형성된 2차 주름 구조 상에 주름 구조용 물질을 재코팅하고 다시 열수축시켜 n차 주름 구조(여기서 n는 1 내지 98의 정수)를 형성하는 할 수 있고, 상기 n는 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.
- [0038] 촉매층을 고분자 전해질 막에 형성시키는 방법으로는 스프레이 코팅법(spray coating), 스크린 프린팅법(screen printing), 브러쉬법 (brushing), 테이프 캐스팅법(tape casting), 데칼 공정(decals process) 등이 사용될 수 있는데, 이 중에서 스프레이 코팅법을 사용하여 막의 표면에 촉매층을 형성시키는 것이 가장 바람직하다. 촉매 입자들이 고분자 전해질 막 표면의 오목하게 패인 부분에 접촉하게 되면 촉매층과 고분자 전해질 막 사이의 접촉 면적이 증가하게 되고 이렇게 촉매 입자들과 전해질 막의 표면과의 접촉을 증가시키는 데는 스프레이 코팅법이 가장 바람직한 방법이기 때문이다.
- [0039] 촉매층과 전해질 막 사이의 접촉 면적이 증가하게 되면 연료극인 애노드 쪽의 촉매층에서 형성된 수소 이온이 전해질 막으로 이동하거나 또는 공기극인 캐소드 쪽에서 전해질 막으로부터 촉매층으로 수소 이온이 이동할 때의 저항이 감소하게 되기 때문에 표면적이 증가된 고분자 전해질 막을 포함하여 제조되는 연료전지의 성능이 향상되게 된다.
- [0041] 상기 고분자 전해질 막의 표면에 촉매층을 형성시키기 위해서는 먼저, 미세 분말의 카본블랙(carbon black) 담체에 백금이 담지된(이하 Pt/C라 함) 촉매 또는 백금-루테튬 합금이 담지된 촉매에 테프론(폴리테트라플루오로에틸렌)을 코팅하여 발수처리를 한 후, 이것을 이용하여 코팅용 촉매 슬러리를 제조한다. 상기 촉매 슬러리를 제조하는 방법은 먼저, 일정량의 백금 또는 백금-루테튬 합금 촉매를 용매에 넣고 여기에 나피온 이오노머(ionomer) 용액을 첨가하고 초음파 교반기로 교반하여 촉매 입자가 잘 분산된 촉매 슬러리를 제조하는 것이다.
- [0042] 상기 제조되는 촉매 중의 백금 또는 백금-루테튬 합금의 함량은 촉매 총 중량에 대하여 5 내지 40 중량%로 하는 것이 우수한 성능을 갖는 연료전지를 제조하는데 바람직하다. 상기 나피온 이오노머의 사용량은 촉매 슬러리 중의 나피온 함량이 건조 중량 기준으로 촉매 무게의 1/2 내지 1/5로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 촉매 슬러리를 제조하는데 사용될 수 있는 용매로는 이소프로판올, 노말-부틸아세테이트 등이 있다. 상기 증점제는 촉매 슬러리의 점도를 증가시키기 위해서 첨가하는데, 본 발명에서 사용할 수 있는 증점제로는 글리세린(glycerin), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 등이 있다.
- [0044] 상기 제조된 촉매 슬러리를 공기압을 이용한 분사장치를 사용하여 고분자 전해질 막의 양쪽 표면에 균일한 두께로 코팅한 후 온도가 약 70℃인 오븐에서 건조시킨다. 이때 고분자 전해질 막의 한 쪽 면에 코팅된 촉매의 양은 단위 전해질 막 면적 당의 백금량을 기준으로 0.05 내지 0.4 mg-Pt/cm²가 되도록 한다. 이 양은 종래 연료전지에 사용되는 촉매량에 비하여 매우 작은 양이다.
- [0045] 일반적으로 고분자 전해질 막에 코팅된 촉매량이 적으면 촉매층이 얇아지기 때문에 촉매층에서의 물질 전달 저

항이 감소하여 반응 기체의 공급과 생성된 물의 제거가 원활해지고 또한, 촉매층에서의 이온 전달 저항이 크게 감소하게 되어 전극 활성을 높이는 장점이 있는 반면에, 촉매의 절대량이 작아지면 반응 활성점이 적게 되어 연료전지에 필요한 화학반응을 수행할 수 없기 때문에 전체적으로는 전극 성능이 떨어지게 된다. 그러나 본 발명의 방법을 사용하는 경우에는 적은 양의 촉매를 사용하여도 높은 전지 성능을 얻을 수 있는데, 이것은 고분자 전해질 막의 반응 표면적이 증가하고 촉매층과 전해질 막 사이의 접촉 저항이 감소되어 수소 이온 전달 저항이 감소하기 때문이다. 상기 막에 코팅된 백금의 양이 상기 범위보다 적게 사용되는 경우에는 반응 활성점이 적게 되어 전지 성능이 저하되고, 사용량이 상기 범위보다 많은 경우에는 경제적인 면에서 바람직하지 않게 된다.

[0047] 본 발명에서는 상기 방법에 의해 제조되고, 2층 내지 100층의 층을 이루고, 고분자 전해질 막; 및 촉매층을 포함하는 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 계층적 주름진 구조를 도입하면 기존 면적 대비 75%의 수축된 면적을 가지게 되면서 표면적은 4배 가량 증가할 것으로 예상된다. 계층적 구조가 아닌 각각의 스케일(scale)은 37% 수축되어 표면적은 약 1.6배 가량 증가할 것으로 예상할 수 있다.

[0050] 본 발명의 구체적인 실시예는 상기 제조된 고분자 전해질 막 및 촉매층(또는 전극)의 집합체의 양쪽 면에 기체 확산층 역할을 하는 테프론 처리된 다공성의 카본종이 또는 카본 천을 얹은 형태로 전해질 막-전극-기체 확산층으로 이루어진 집합체를 구성하여 연료전지를 제조한다.

[0051] 따라서 본 발명에 의한 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체를 사용하면 전극의 성능이 크게 향상되어 적은 양의 촉매를 사용하여도 연료전지의 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0055] [실시예]

[0056] 실시예 1: 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조

[0057] 계층적 주름진 구조의 폴리스티렌 몰드의 제조

[0058] 도 1(a)에 나타난 바와 같이, 폴리비닐피롤리돈 희생층을 열수축 기관인 폴리스티렌에 스펀코팅하여 기관 상에 폴리비닐피롤리돈 희생층(PVP layer)을 형성하였다. 이후, 기관을 다시 열수축시키고 이를 통해 기관에 주름구조를 형성하였다. 형성된 주름 구조의 희생층인 폴리비닐피롤리돈을 제거하고 재코팅하는 과정, 열수축 과정을 반복 실시하여 계층적 주름진 구조의 폴리스티렌 기관을 제조하였다. 제작된 폴리스티렌 몰드는 도 2(a)의 SEM 사진으로 확인한 바와 같이, 계층적 주름진 구조를 형성하고 있다.

[0060] 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체의 제조

[0061] 도 1(b)에 나타난 바와 같이, 상기 제조된 폴리스티렌 몰드 상에 PDMS를 코팅하고 경화시킨 PDMS 몰드를 사진 세척 및 건조시킨 나피온(Nafion, Du Pont, Inc.) 상에 두고 열을 가하면서 압착시켰다. 그 다음에 촉매층을 도포시켜 촉매층이 형성된 계층적 주름진 구조의 고분자 전해질 연료전지용 막전극 집합체(MEA)를 제조하였다.

[0062] PDMS 몰드의 주름진 구조를 핫 프레싱 방법에 의해 Nafion 211 막 (25 μm 두께, Du Pont, Inc.)으로 옮겼다. 막을 애노드 촉매층과 주름진 PDMS 몰드 사이에 끼우고 130분 동안 4.1MPa 압력으로 10분 동안 가압하였다. 열라미네이션 후, 애노드 촉매 층상의 FEP 필름 및 주름진 PDMS 몰드를 주름진 MEA12로부터 제거하였다.

[0063] 촉매층은 스프레이 코팅법에 의해 주름진 막 상에 코팅되었다. 슬러리 잉크는 Pt/C (TEC10F50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo), 나피온 이오노머 분산액(D520, Dupont) 및 추가의 이원 용매(물/1-프로판올=중량비 1)로 구성되었다. 슬러리 잉크 중의 고형분은 3 wt%이고, 이오노머 대 탄소 비율은 중량비로 0.7이었다. 조성물의 혼합물을 90분 동안 텡 초음파 처리에 의해 균질하게 분산시켰다. 스프레이 코팅 공정은 60 °C의 플레이트에서 수동 스프레이 건(spray gun)으로 수행하였다. 투영 코팅된 영역에서 촉매 코팅된 막(catalyst coated membrane, CCM)의 활성 면적은 12.25cm²이고 캐소드 촉매 로딩은 0.05, 0.1 및 0.2mgPtcm⁻²로 제어되었다.

[0065] 실시예 2: SEM 측정

[0066] 실시예 1의 각 단계별로 SEM 사진을 촬영하여 도시하였다.

[0067] 도 2(a)는 본 발명의 실시예 1에 의한 PS 몰드의 표면형상을 나타낸 SEM 사진이고, 도 2(b)는 PDMS 몰드의 표면

형상을 나타낸 SEM 사진이며, 도 2(c)는 나피온의 표면형상을 나타낸 SEM 사진이고, 도 2(d)는 MEA의 표면형상을 나타낸 SEM 사진이다.

[0069]

실시예 3: 계층적 주름 구조의 도입 전후 셀 성능 평가

[0070]

CCM, 한 쌍의 가스 확산층(39BC, SGL, carbon), 한 쌍의 하드 가스켓 및 엔드 플레이트 사이에 단일 구불구불한 유동장이 있는 한 쌍의 흑연 블록을 이용하여 단일 셀을 조립하였다. i-V 편광 곡선은 절대압력 180kPa 및 다양한 상대습도 조건(30% 및 100%)으로 65 °C에서 연료 전지 스테이션(Scitech Korea)에 의해 측정되었다. 공급 가스의 화학량론은 수소의 경우 1.2, 공기/산소의 경우 1.5였다. 최소 유속은 수소의 경우 46sccm이고 공기/산소의 경우 136sccm이며 값은 400mAcm⁻²에 해당한다.

[0071]

F-MEA 대비 H-MEA의 ECSA 값이 89.4% 증가하였으며 이는 도 3(b)의 CV 그래프의 수소 탈착 피크(hydrogen desorption peak)을 통해 계산한 결과로서, 50.23 m²/gPt에서 95.13 m²/gPt로 증가하였고, 피크 전력 밀도(peak power density) 역시 65.6% 증가하였다(도 3(a)). 이는 표면적 증가로 인해 촉매층과 나피온(Nafion) 사이 접촉면적(contact area)이 늘어남으로써 발생하는 결과로 확인되었다. 도 3(c)는 도 3(b)의 그래프 중 수소 탈착 피크(hydrogen desorption peak)를 확대한 것으로 ECSA가 계산되는 부분을 나타내고 있다. F-MEA 대비 높은 ECSA가 계산되는 것을 강조하기 위해 넣은 그래프로, 도 3(b)와 같은 역할을 하고 있다.

[0072]

F-MEA는 PDMS 몰드를 사용하여 구조를 전사하지 않은 일반적인 MEA를 나타내며, H-MEA는 계층적 구조를 고분자 전해질 막에 전사한 후 제작된 MEA를 나타낸다.

[0074]

실시예 4: 주름진 구조의 계층별 사이즈 및 도입 시 셀 성능 비교

[0075]

H-MEA의 계층적 구조는 3개의 서로 다른 스케일(scale)의 층으로 이루어져 있으며, 이를 각각 G1-, G2-, G3-scale이라 명명하였고 각각의 스케일을 고분자 전해질 막에 전사시켜 구조를 형성한 후 제작한 MEA를 G1-, G2-, G3-MEA라고 명명하였다. 따라서 이 3가지 MEA의 고분자 전해질 막은 계층적 구조를 가지는 것이 아니라 하나의 스케일로 이루어진 주름진 구조가 도입되어 있다.

[0076]

G1-, G2-, G3-MEA의 각각의 너비와 깊이를 측정하여 표 1 및 도 4(a) 내지 도 4(c)에 나타내었다.

[0077]

G1-, G2-, G3-scale 및 H-MEA의 SEM 사진을 도 5에 나타내었으며, 나피온 멤브레인, G1-, G2-, G3-scale 및 H-MEA의 깊이 그래프, 굴곡도, X 프로파일 및 Y 프로파일 그래프를 도 6 내지 도 10에 각각 도시하였다.

표 1

[0078]

	Width	Depth
G1 scale	~800nm	~200nm
G2 scale	3~5 μm	: ~800nm
G3 scale	13~15 μm	1~2 μm

[0079]

도 2(c)에 나타낸 바와 같이, 색칠되어 있는 것을 기준으로 너비(width)를 측정하였으며, 깊이(depth) 같은 경우에는 SEM 이미지와 3D-프로파일러(profiler)를 통해 측정하였다(오차 존재 가능).

[0080]

전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ECSA)을 측정하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0082]

	ECSA
G1-MEA	52.4
G2-MEA	81.5
G3-MEA	66.3
H-MEA	95.2

[0083]

셀 성능 비교를 해본 결과 G2 스케일이 가장 효과적인 것을 알 수 있다.

[0084]

도 4(d)는 계층적 주름진 구조의 각 계층에 대한 성능 그래프이고, 도 4(e)는 각 계층의 CV 그래프이며, 도 4(f)는 도 3(c)와 같은 역할을 하는 그래프로써, 도 4(e)에서 각 피크(peak)의 차이가 확연히 드러나지 않아

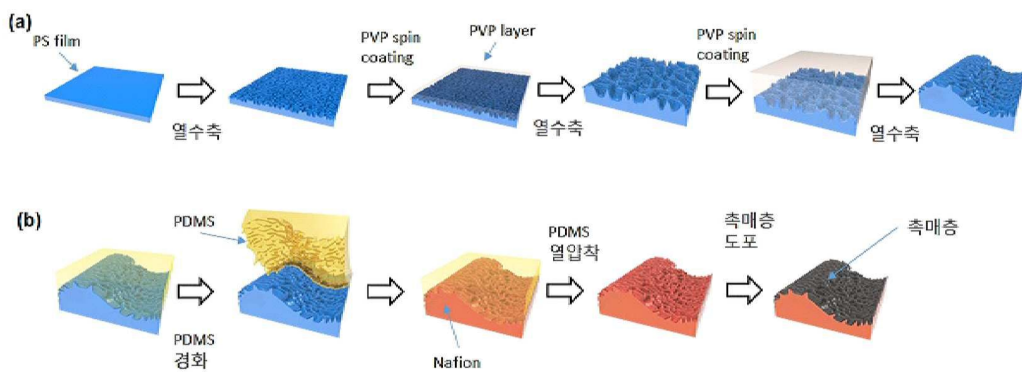
입하였다.

[0085] 도 4(d)는 65°C 온도 조건에서 음극 양극 양쪽에 30%RH의 가습조건 및 180kPa 압력 조건에서 측정된 성능 그래프이다. 서로 다른 3개의 스케일이 섞여 있는 H-MEA에서 가장 높은 성능을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 이는 ECSA 값에 기인하는 것으로 확인되었다. 또한, 서로 다른 3개의 스케일 중 가장 효과적인 스케일은 G2-scale로 이를 기반으로 한 G2-MEA에서 다른 두 가지 스케일을 기반으로 한 MEA 대비 높은 성능과 ECSA 값을 가지는 것을 볼 수 있다.

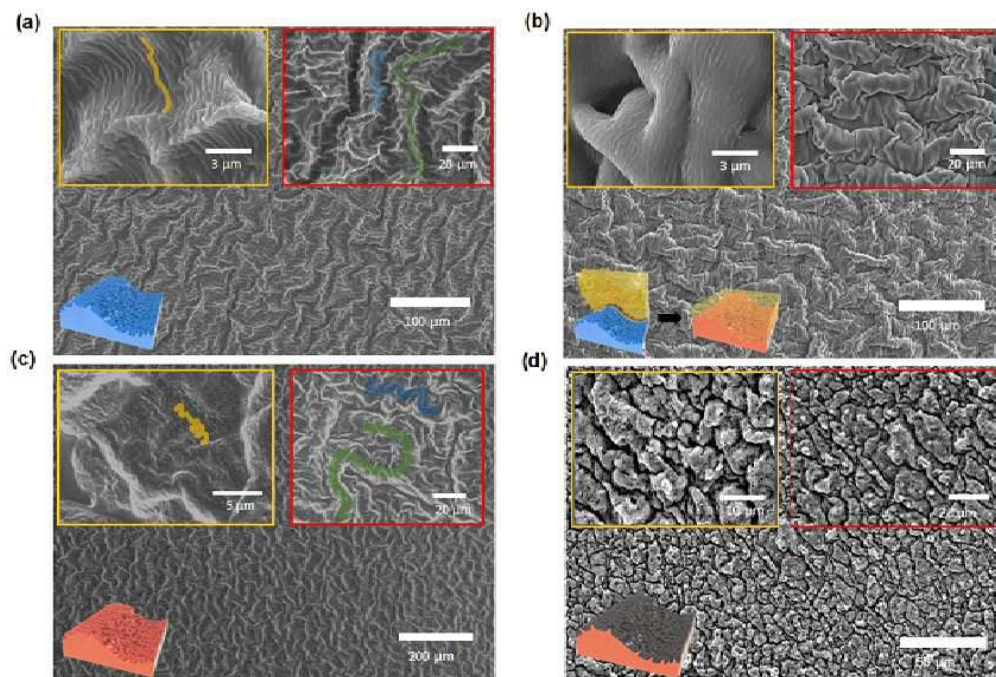
[0087] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

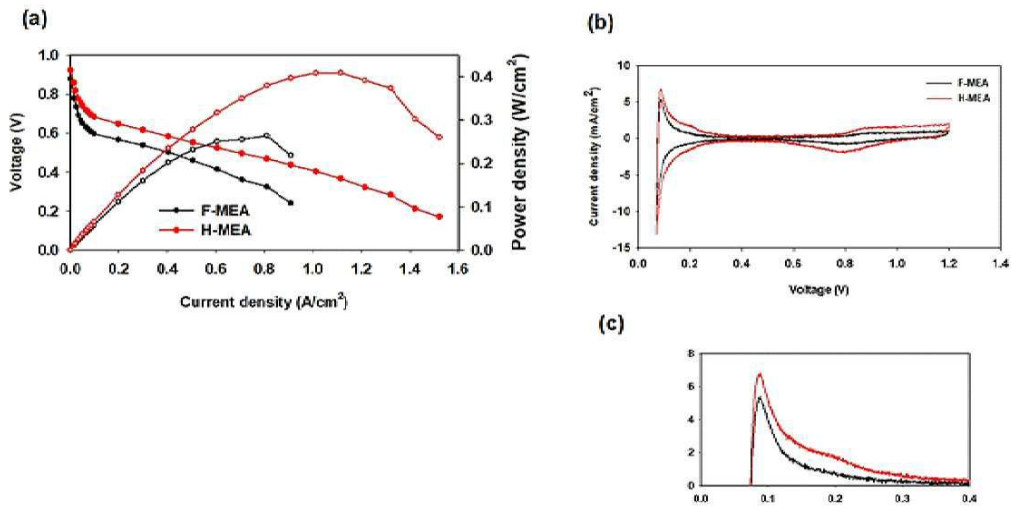
도면1



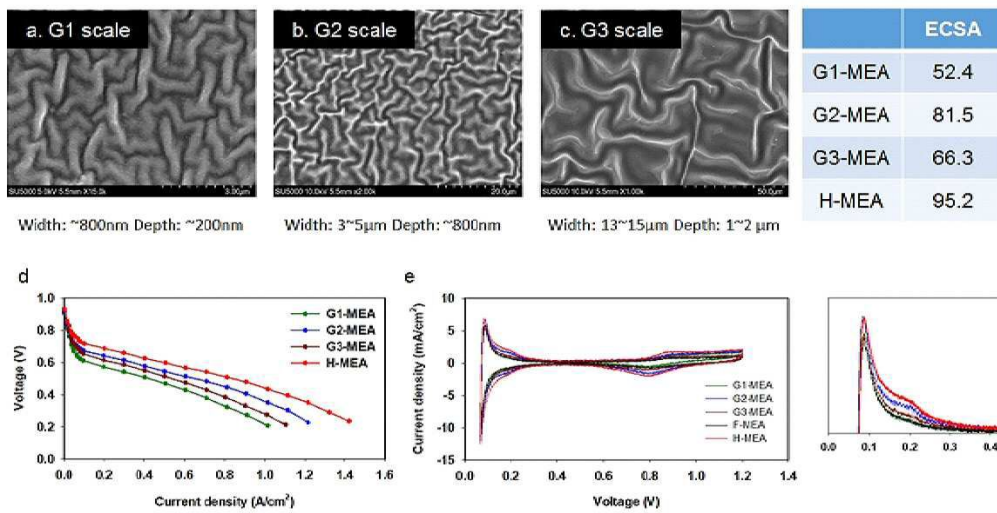
도면2



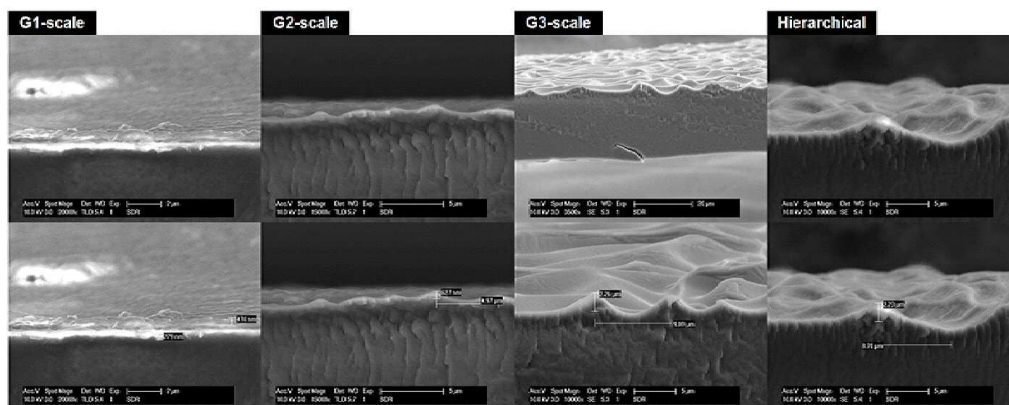
도면3



도면4

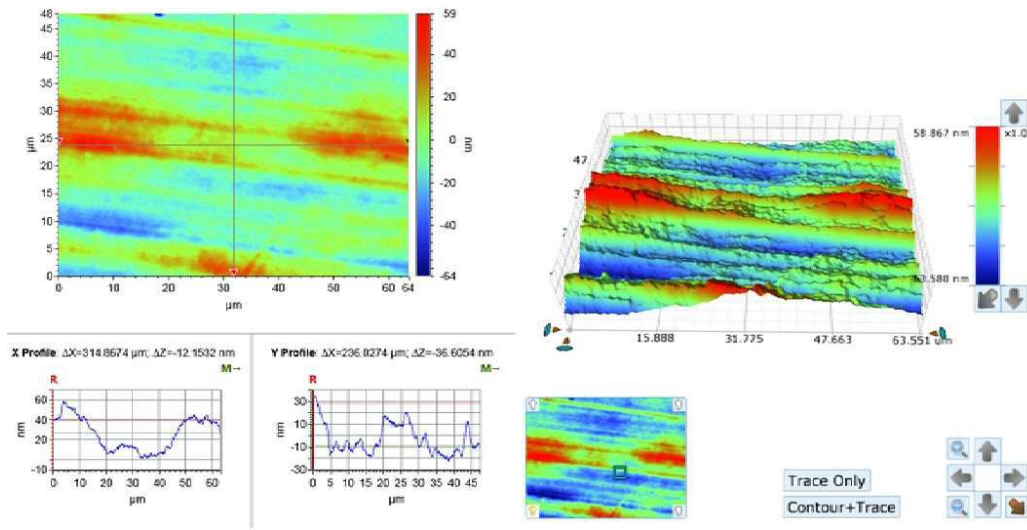


도면5



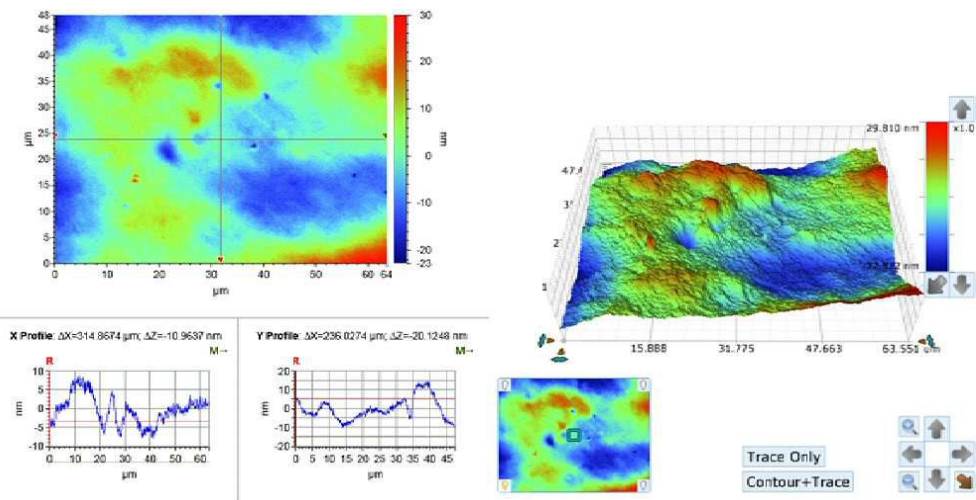
도면6

Bare nafion membrane



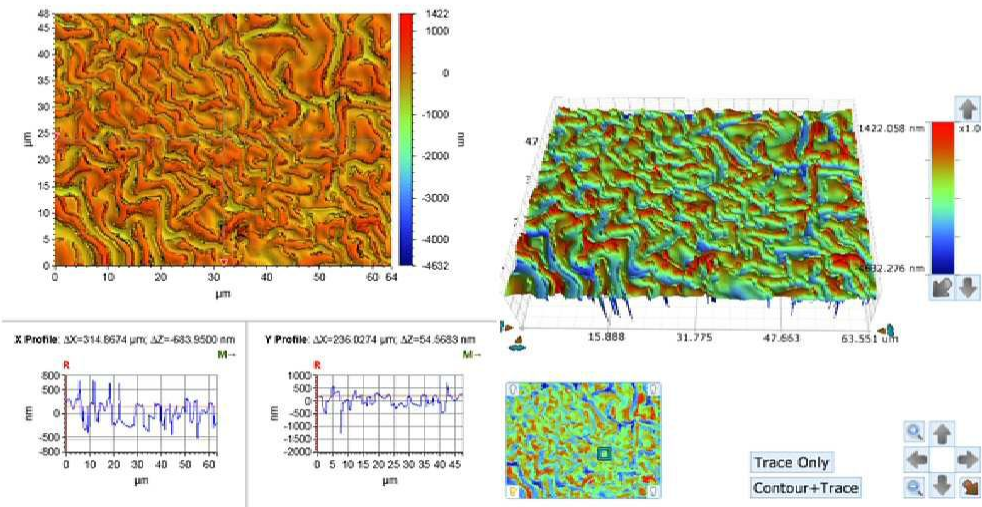
도면7

G1-scale



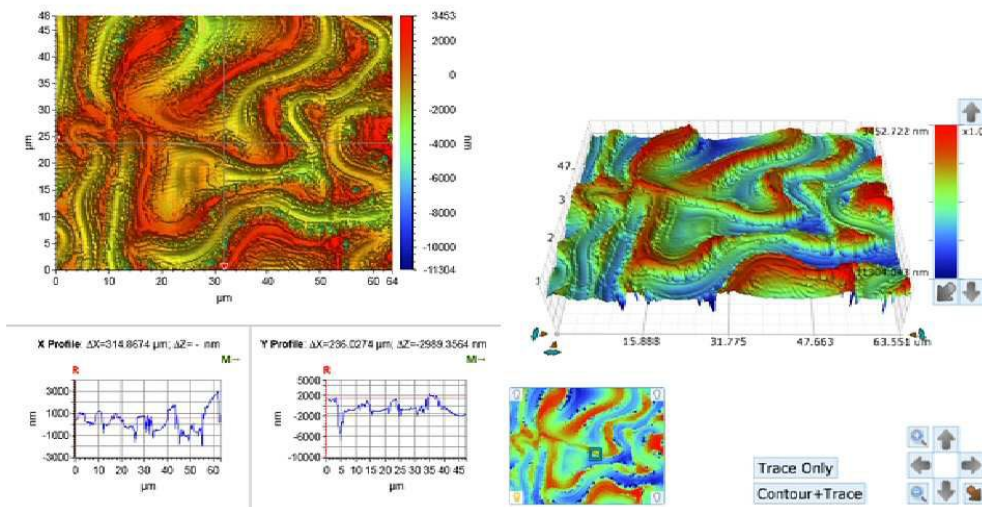
도면8

G2-scale



도면9

G3-scale



도면10

Hierarchical

