



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월13일  
(11) 등록번호 10-1745552  
(24) 등록일자 2017년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/88* (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)  
*H01M 4/90* (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)  
*H01M 8/10* (2016.01)  
 (52) CPC특허분류  
*H01M 4/8867* (2013.01)  
*H01M 4/8605* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0131922  
 (22) 출원일자 2015년09월17일  
 심사청구일자 2015년09월17일  
 (65) 공개번호 10-2017-0033976  
 (43) 공개일자 2017년03월28일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 Electrochemica Acta, 2011, vol 56,  
 pp2497-2499.  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 한국생산기술연구원  
 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89  
 (72) 발명자  
 김현중  
 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89  
 이호년  
 인천광역시 남구 학익소로61번길 135 29동 1305호  
 (학익동, 신동아아파트)  
 (74) 대리인  
 한상수

전체 청구항 수 : 총 21 항

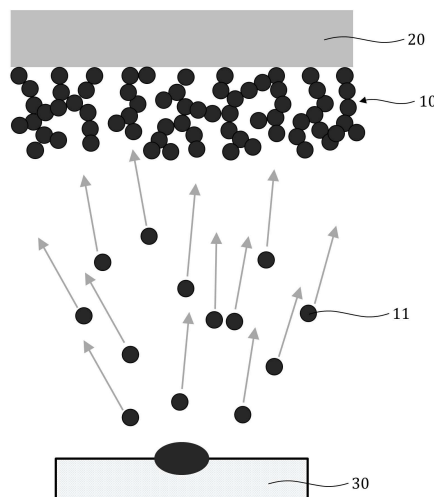
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 **나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법 및 이에 의한 연료전지 촉매전극**

(57) 요약

본 발명의 일 실시 예는 촉매전극의 촉매층을 증착에 의한 나노포러스구조로 형성하여 공정이 단순하고 효율적인 연료전지 촉매전극 제조방법 및 이에 의한 연료전지 촉매전극을 제공한다. 본 발명의 실시 예에 따른 나노포러스 구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)용 멤브레인(Membrane)을 준비하는 단계, 증착챔버에 멤브레인을 고정시키는 단계, 증착챔버 내부를 진공상태로 만들어주는 단계, 진공상태인 증착 챔버에 공정가스를 주입하여 공정가스가 초기공정압력을 형성하는 단계, 멤브레인의 온도를 50℃ 이하로 설정하는 단계, 증착 공정으로써 증착물질이 담긴 증발원(heat source)의 온도를 상승시켜 증착물질의 증기를 형성하는 단계 및 생성된 증착입자가 멤브레인의 일면에 촉매층을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/9041* (2013.01)

*H01M 4/92* (2013.01)

*H01M 2008/1095* (2013.01)

*Y02E 60/521* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009203515 A

KR1020120118297 A

KR1020040013284 A

KR1020070029218 A

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

애노드(anode)와 캐소드(cathode)를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법에 있어서,

- ( i ) 고분자전해질 연료전지(PEMFC)용 멤브레인(Membrane)을 준비하는 단계;
- ( ii ) 증착챔버에 상기 멤브레인을 고정시키는 단계;
- ( iii ) 상기 증착챔버 내부를 진공상태로 만들어주는 단계;
- ( iv ) 진공상태인 상기 증착챔버에 공정가스를 주입하여 상기 공정가스가 초기공정압력을 형성하는 단계;
- ( v ) 상기 멤브레인의 온도를 50℃ 이하로 설정하는 단계;
- ( vi ) 증착물질이 담긴 증발원(heat source)의 온도를 상승시켜 상기 증착물질의 증기를 형성하는 단계; 및
- ( vii ) 상기 (vi)단계에서 생성된 증착입자가 상기 애노드 방향의 상기 멤브레인 면에 애노드촉매층을 형성하는 단계;

를 포함하여 이루어지고,

상기 애노드 방향의 상기 애노드촉매층이 형성된 후, 상기 애노드촉매층 형성 과정과 동일한 과정으로 상기 캐소드 방향의 상기 멤브레인의 면에 캐소드촉매층이 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

#### 청구항 2

청구항1에 있어서,

상기 (ii)단계와 상기 (iii)단계 사이에, 상기 멤브레인과 상기 증발원(heat source) 간 소정의 위치에 열 차단 기능을 구비한 배플(baffle)을 설치하는 단계를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

#### 청구항 3

청구항2에 있어서,

상기 배플은, 상기 증착입자의 이동을 위해 복수 개의 타공된 홀(hole)이 구비되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

#### 청구항 4

청구항2에 있어서,

상기 배플은, 1개 이상 3개 이하의 층으로 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

#### 청구항 5

청구항2에 있어서,

상기 배플은 금속, 합금 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 소재로 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 6**

청구항2에 있어서,

상기 멤브레인과 상기 배플 간의 거리는, 0.01 이상 45 센티미터(cm) 이하로 되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 7**

청구항1에 있어서,

상기 증착입자는, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 납(Pb), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 입자인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 8**

청구항1에 있어서,

상기 증착입자는, 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 리튬(Li), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 비스무스(Bi), 마그네슘(Mg), 규소(Si), 인듐(In), 납(Pb) 및 팔라듐(Pd)의 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속산화물 입자인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 9**

청구항1에 있어서,

상기 (vii)단계에서, 상기 증착챔버 내부의 공정가스종류, 공정압력, 상기 멤브레인의 온도, 상기 멤브레인과 상기 증발원 간의 거리 및 상기 증착입자의 가열온도 중 어느 하나 이상을 시간에 따라 변화시켜 상기 증착입자의 에너지 및 크기를 변화시키고, 그 결과 상기 애노드촉매층 및 상기 캐소드촉매층에서 상기 멤브레인과 인접하는 부분이 상대적으로 높은 밀도구배를 가지도록 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 10**

청구항1에 있어서,

상기 멤브레인과 상기 증발원 간의 거리는, 3 이상 100 센티미터(cm) 이하로 되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 11**

청구항1에 있어서,

상기 (v)단계는, 상기 멤브레인이 냉각부에 밀착되게 고정되어 수행되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를

구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

### 청구항 12

청구항1에 있어서,

상기 (iv)단계의 초기공정압력은, 0.01 Torr 이상 30 Torr 이하인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

### 청구항 13

청구항1에 있어서,

상기 증착입자의 증착속도는, 0.01 내지 10 마이크로미터/분( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

### 청구항 14

청구항1에 있어서,

상기 (iv)단계의 공정가스는, 불활성 기체로서의 아르곤(Ar), 질소( $\text{N}_2$ ), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

### 청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 (vi)단계에서의 증착입자의 생성은, 열증발법 또는 스퍼터링법에 의하는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

### 청구항 16

애노드(anode)와 캐소드(cathode)를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법에 있어서,

- ( i ) 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)용 전극기재를 준비하는 단계;
- ( ii ) 증착챔버에 상기 전극기재를 고정시키는 단계;
- ( iii ) 상기 증착챔버 내부를 진공상태로 만들어주는 단계;
- ( iv ) 진공상태인 상기 증착챔버에 공정가스를 주입하여 상기 공정가스가 초기공정압력을 형성하는 단계;
- ( v ) 상기 전극기재의 온도를 50℃ 이하로 설정하는 단계;
- ( vi ) 증착물질이 담긴 증발원(heat source)의 온도를 상승시켜 상기 증착물질의 증기를 형성하는 단계; 및
- ( vii ) 상기 (vi)단계에서 생성된 증착입자가 상기 애노드 방향의 상기 전극기재 면에 애노드촉매층을 형성하는 단계;

를 포함하여 이루어지고,

상기 애노드 방향의 상기 애노드촉매층이 형성된 후, 상기 애노드촉매층 형성 과정과 동일한 과정으로 상기 캐소드 방향의 상기 전극기재의 면에 캐소드촉매층이 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 17**

청구항16에 있어서,

상기 (ii)단계와 상기 (iii)단계 사이에, 상기 전극기재와 상기 증발원(heat source) 간 소정의 위치에 열 차단 기능을 구비한 배플(baffle)을 설치하는 단계를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 18**

청구항16에 있어서,

상기 (vii)단계에서, 상기 증착챔버 내부의 공정가스종류, 공정압력, 상기 전극기재의 온도, 상기 전극기재와 상기 증발원 간의 거리 및 상기 증착입자의 가열온도 중 어느 하나 이상을 시간에 따라 변화시켜 상기 증착입자의 에너지 및 크기를 변화시키고, 그 결과 상기 애노드촉매층 및 상기 캐소드촉매층에서 상기 전극기재와 인접하는 부분이 상대적으로 높은 밀도구배를 가지도록 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법.

**청구항 19**

나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극에 있어서,

청구항1 내지 청구항18 중 선택되는 어느 하나의 항의 방법에 의해 제조되고, 비표면적(specific surface area)값은 0.1 내지 600 m<sup>2</sup>/g 인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조의 애노드촉매층 및 캐소드촉매층을 구비하는 연료전지 촉매전극.

**청구항 20**

청구항19에 있어서,

상기 애노드촉매층 및 상기 캐소드촉매층은, 직경이1.0 내지 100나노미터(nm)인 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5마이크로미터(μm) 이상인 매크로포어(macropore)를 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극.

**청구항 21**

나노포러스구조를 구비하는 고분자전해질 연료전지에 있어서,

상기 연료전지에는, 청구항20의 연료전지 촉매전극이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 고분자전해질 연료전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법 및 이에 의한 연료전지 촉매전극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 촉매전극의 촉매층을 증착에 의한 나노포러스구조로 형성하여 공정이 단순하고 효율적인 연료전지 촉매전극 제조방법 및 이에 의한 연료전지 촉매전극에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0003] 최근에 다양한 분야에서 연료전지 시스템이 사용되고 있으며, 여러 연료전지 시스템 중 고분자전해질 연료전지(PEMFC)는 낮은 무게, 높은 에너지 효율 및 전류밀도를 가지고 있어 자동차 및 가정용 전원으로 제공되고 있다.
- [0004] 고분자전해질 연료전지(PEMFC)는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지이다. 다른 연료전지에 비해 작동온도가 낮은 고분자전해질 연료전지는 높은 효율을 가지며 출력밀도가 크다는 특징이 있고, 부하변화에 대한 응답특성이 빠르다. 또한, 다른 연료전지의 경우 액체 전해질의 증발로 인해 전해질 보충이 필요하지만, 고분자전해질 연료전지는 전해질로 고분자막을 사용하므로 이와 같은 것이 필요 없다.
- [0005] 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 기본 셀은 애노드(anode), 캐소드(cathode), 전해질(electrolyte)의 3대 요소와 촉매 등을 포함하여 이루어지는데, 이중 전극은 촉매층과 지지층으로 구성된다. 촉매층은 고분자 전해질 막과 접촉하여 실질적인 전기화학반응이 일어나는 층으로, 고분자 전해질 연료전지에서 성능을 결정하는 중요한 요소로 작용하는데, 종래 촉매층은 탄소 지지체 위에 백금입자를 분산시킨 것이 주로 사용되어 왔으나, 기존의 탄소지지체와 백금으로 형성된 촉매층보다 활성이 우수하여 연료전지 전체 시스템의 효율을 높일 수 있는 새로운 촉매층의 개발이 요구되고 있다.
- [0006] 대한민국 등록특허 제10-1035620호(발명의 명칭: 연료전지용 전극, 이를 포함하는 연료전지 및 연료전지용전극의 제조방법, 이하 종래기술1이라 한다.)에서는, 탄소종이(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth)인 전극기재의 표면에 위치하며 극성 작용기를 포함하는 활성탄소층, 및 상기 활성탄소층의 표면의 극성작용기와 결합하며 나노카본과 상기 나노카본에 증착 코팅된 촉매를 포함하는 촉매층을 포함하는 연료전지용 전극, 이를 포함하는 연료전지 및 연료전지용 전극의 제조방법을 개시한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 상기 종래기술1은, 기체확산층(gas diffusion layer: GDL)의 역할을 하는 전극기재 위에 습식코팅으로 활성탄소층을 형성한 후 나노카본을 결합시키고, 나노카본 위에 증착 코팅으로 촉매층을 형성하는 단계를 거치므로, 전체적으로 공정이 복잡하다는 제1문제점을 갖는다.
- [0009] 또한, 상기 종래기술1은, 활성탄소층을 슬러리법이나 딥(dip)코팅법 또는 스프레이코팅법 등의 습식코팅법으로 형성하여 바인더 및 유기용매를 사용하게 되고, 전극기재의 표면처리를 위하여 산 용액 또는 염기성 용액을 사용하므로, 환경과 인체에 유해한 물질이 발생한다는 제2문제점을 갖는다.
- [0010] 그리고, 상기 종래기술1은, 촉매층 형성을 위해 백금 또는 백금 합금을 사용하여 비용이 증대된다는 제3문제점을 갖는다.
- [0011] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시 예는, (i) 고분자전해질 연료전지(PEMFC)용 멤브레인(Membrane)을 준비하는 단계; (ii) 증착챔버에 상기 멤브레인을 고정시키는 단계; (iii) 상기 증착챔버 내부를 진공상태로 만들어주는 단계; (iv) 진공상태인 상기 증착챔버에 공정가스를 주입하여 상기 공정가스가 초기공정압력을 형성하는 단계; (v) 상기 멤브레인의 온도를 50℃ 이하로 설정하는 단계; (vi) 증착물질이 담긴 증발원(heat source)의 온도를 상승시켜 상기 증착물질의 증기를 형성하는 단계 및 (vii) 상기 (vi)단계에서 생성된 증착입자가 상기 애노드 방향의 상기 멤브레인 면에 애노드촉매층을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지고, 상기 애노드 방향의 상기 애노드촉매층이 형성된 후, 상기 애노드촉매층 형성 과정과 동일한 과정으로 상기 캐소드 방향의 상기 멤브레인의 면에 캐소드촉매층이 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (ii)단계와 상기 (iii)단계 사이에, 상기 멤브레인과 상기 증발원(heat source) 간 소정의 위치에 열 차단 기능을 구비한 배플(baffle)을 설치하는 단계를 더 포함하여 이루어질 수

있다.

- [0015] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 배플은, 상기 증착입자의 이동을 위해 복수 개의 타공된 홀(hole)이 구비될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 배플은, 1개 이상 3개 이하의 층으로 형성될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 배플은 금속, 합금 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 소재로 형성될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 멤브레인과 상기 배플 간의 거리는, 0.01 이상 45 센티미터(cm) 이하로 될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 증착입자는, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 납(Pb), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 입자일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 증착입자는, 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 리튬(Li), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 비스무스(Bi), 마그네슘(Mg), 규소(Si), 인듐(In), 납(Pb) 및 팔라듐(Pd)의 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속산화물 입자일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (vii)단계에서, 상기 증착챔버 내부의 공정가스종류, 공정압력, 상기 멤브레인의 온도, 상기 멤브레인과 상기 증발원 간의 거리 및 상기 증착입자의 가열온도 중 어느 하나 이상을 시간에 따라 변화시켜 상기 증착입자의 에너지 및 크기를 변화시키고, 그 결과 상기 애노드측매층 및 상기 캐소드측매층에서 상기 멤브레인과 인접하는 부분이 상대적으로 높은 밀도구배를 가지도록 형성할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 멤브레인과 상기 증발원 간의 거리는, 3 이상 100 센티미터(cm) 이하로 될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (v)단계는, 상기 멤브레인이 냉각부에 밀착되게 고정되어 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (iv)단계의 초기공정압력은, 0.01 Torr 이상 30 Torr 이하일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 증착입자의 증착속도는, 0.01 내지 10 마이크로미터/분( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (iv)단계의 공정가스는, 불활성 기체로서의 아르곤(Ar), 질소( $\text{N}_2$ ), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (vi)단계에서의 증착입자의 생성은, 열증발법 또는 스퍼터링법에 의할 수 있다.
- [0028] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시 예는, (i) 고분자전해질 연료전지(PEMFC)용 전극기체를 준비하는 단계; (ii) 증착챔버에 상기 전극기체를 고정시키는 단계; (iii) 상기 증착챔버 내부를 진공상태로 만들어주는 단계; (iv) 진공상태인 상기 증착챔버에 공정가스를 주입하여 상기 공정가스가 초기공정압력을 형성하는 단계; (v) 상기 전극기체의 온도를 50°C 이하로 설정하는 단계; (vi) 증착물질이 담긴 증발원(heat source)의 온도를 상승시켜 상기 증착물질의 증기를 형성하는 단계 및 (vii) 상기 (vi)단계에서 생성된 증착입자가 상기 애노드 방향의 상기 전극기체 면에 애노드측매층을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지고, 상기 애노드 방향의 상기 애노드측매층이 형성된 후, 상기 애노드측매층 형성 과정과 동일한 과정으로 상기 캐소드 방향의 상기 전극기체 면에 캐소드측매층이 형성되는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매 전극 제조방법을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (ii)단계와 상기 (iii)단계 사이에, 상기 전극기체와 상기 증발원(heat source) 간 소정의 위치에 열 차단 기능을 구비한 배플(baffle)을 설치하는 단계를 더 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 (vii)단계에서, 상기 증착챔버 내부의 공정가스종류, 공정압력, 상기 전극기체의 온도, 상기 전극기체와 상기 증발원 간의 거리 및 상기 증착입자의 가열온도 중 어느 하나 이상을 시간에 따라 변화시켜 상기 증착입자의 에너지 및 크기를 변화시키고, 그 결과 상기 애노드측매층 및 상기 캐소드측매층에서 상기 전극기체와 인접하는 부분이 상대적으로 높은 밀도구배를 가지도록 형성할 수 있다.



- [0031] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시 예는, 본 발명인 나노포러스구조를 구비하는 연료전지 촉매전극 제조방법에 의해 제조되고, 비표면적(specific surface area)값은 0.1 내지 600 m<sup>2</sup>/g 인 것을 특징으로 하는 나노포러스구조의 애노드촉매층 및 캐소드촉매층을 구비하는 연료전지 촉매전극을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 실시 예에 있어서, 상기 애노드촉매층 및 상기 캐소드촉매층은, 직경이 1.0 내지 100나노미터(nm)인 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5마이크로미터(μm) 이상인 매크로포어(macropore)를 동시에 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시 예는, 본 발명의 연료전지 촉매전극이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 나노포러스구조를 구비하는 고분자전해질 연료전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0035] 본 발명은, 고분자전해질막 또는 전극기재 표면에 나노 크기의 탄소지지체 등을 형성할 필요 없이, 고분자전해질막 또는 전극기재 표면에 증착을 이용하여 나노포러스구조를 직접 형성하므로, 단일 공정에서 연료전지 촉매전극을 제조할 수 있어 공정을 단순화 및 간소화시킬 수 있다는 제1효과를 갖는다.
- [0036] 또한, 본 발명은, 증착을 이용하여 나노 단위의 구조물이 순차적으로 성장하는 공정을 구현하므로, 다공성 구조의 증가로 인해 외부 물질과의 반응성 측면(비표면적)이 개선되어, 기체 확산에 우수하고 촉매활성이 증가한다는 제2효과를 갖는다.
- [0037] 그리고, 본 발명은, 고분자전해질막 또는 전극기재 표면에 직접 증착을 통하여 촉매전극을 형성해서 촉매층 두께가 축소되므로, 다중 스택 구성 시 동일 부피에서 더 많은 스택을 구성할 수 있어 연료전지의 효율을 상승시킬 수 있다는 제3효과를 갖는다.
- [0038] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0040] 도1은 본 발명의 실시 예에 따른 멤브레인에 증착으로 촉매층이 형성되는 공정에 대한 개념도이다.
- 도2는 본 발명의 실시 예에 따른 증착챔버에서의 증착공정에 대한 모식도이다.
- 도3은 본 발명의 실시 예에 따른 전극기재에 증착으로 촉매층이 형성되는 공정에 대한 개념도이다.
- 도4는 본 발명의 실시 예에 따른 촉매층의 SEM 이미지이다.
- 도5는 본 발명의 실시 예의 전류밀도에 따른 셀 전압의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도6은 본 발명의 실시 예의 전류밀도에 따른 전력밀도의 변화를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0042] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0043] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0044] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시 예를 상세히 설명하기로 한다.

- [0046] 먼저, 애노드(anode)와 캐소드(cathode)를 구비하는 연료전지에 포함되는 멤브레인(Membrane)(20)에 나노포러스 구조의 애노드촉매층(10) 및 캐소드촉매층을 형성하는 연료전지 촉매전극 제조방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0048] 도1은 본 발명의 실시 예에 따른 멤브레인에 증착으로 애노드촉매층이 형성되는 공정에 대한 개념도이고, 도2는 본 발명의 실시 예에 따른 증착챔버에서의 증착공정에 대한 모식도이다.
- [0050] 첫째 단계에서, 고분자전해질 연료전지(PEMFC)용 멤브레인(Membrane)(20)을 준비할 수 있다.
- [0051] 여기서, 멤브레인(Membrane)(20)은 고분자전해질막을 의미한다. 멤브레인(20)의 소재로는 불소계 이오노머(나피온) 등 고분자전해질막을 형성할 수 있는 모든 물질이 사용될 수 있다.
- [0052] 둘째 단계에서, 증착챔버(100)에 멤브레인(20)을 고정시킬 수 있다.
- [0053] 셋째 단계에서, 증착챔버(100) 내부를 진공상태로 만들어줄 수 있다.
- [0054] 진공배기의 과정은 진공펌프 등의 장비를 이용하여 수행하며, 완전한 진공을 형성하는 것을 반드시 요하지는 않을 수 있다.
- [0055] 둘째 단계와 셋째 단계 사이에, 멤브레인(20)과 증발원(heat source)(30) 간 소정의 위치에 열 차단 기능을 구비한 배플(baffle)(40)을 설치할 수 있다.
- [0056] 여기서, 배플(40)에 증착입자(11)의 이동을 위해 복수 개의 타공된 홀(hole)이 형성될 수 있다. 이 때, 홀(hole)은 원 또는 다각형의 형상일 수 있다.
- [0057] 배플(baffle)(40)은, 증착물질의 증발을 위하여 가열하는 경우에 생성된 열에너지가 복사나 대류 또는 전도를 통하여 전달되는 것을 효과적으로 억제하여, 멤브레인(20)의 온도를 낮게 유지할 수 있으므로, 멤브레인(20) 표면에서 발생하는 온도 증가를 최소화할 수 있다.
- [0058] 열전도율이 낮은 소재로 된 멤브레인(20)은 냉각부(50)에 의해 균일하게 냉각되지 않을 수 있으며, 이러한 경우 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층이 불균일하게 생성될 수 있는데, 이러한 현상을 배플(40)이 미리 방지해 줄 수 있다.
- [0059] 또한, 증착입자(11)의 흐름이 배플(40)에 의해 제어되어 증착챔버(100) 내부 벽에 증착물질이 증착되는 현상을 최소화하고, 증착물질의 이동 방향이 멤브레인(20)에 집중되도록 하여 증착속도를 개선할 수 있다.
- [0060] 전체 홀의 면적은, 배플(40)의 전체 면적에 대하여, 0.1% 이상 70% 이하의 비율일 수 있다. 전체 홀의 면적이 배플(40) 전체 면적에 대하여 0.1% 미만이면, 증착입자(11)의 통과가 방해되어 증착 효율이 낮아 비생산적이고, 전체 홀의 면적이 배플(40) 전체 면적에 대하여 70% 초과이면, 배플(40)의 열에너지 억제 효과가 저하될 수 있다.
- [0061] 홀은, 일정한 크기로 형성될 수 있고, 배플(40)의 중심부에서 멀어질수록 점차적으로 커지거나 작아지도록 크기가 변하면서 형성될 수도 있다. 또한, 홀은, 일정하게 등간격으로 형성될 수 있고, 증착의 균일도의 변화 등에 따라 간격이 다르게 배치되어 형성될 수도 있다.
- [0062] 배플(40)은, 1개 이상 3개 이하의 층으로 형성될 수 있다.
- [0063] 배플(40)의 두께는, 0.2 이상 30 밀리미터(mm) 이하로 될 수 있다.
- [0064] 배플(40)의 두께는, 홀의 크기에 따라 달라지나, 효율면에서 0.2밀리미터(mm) 이상 30밀리미터(mm) 이하가 바람직하다. 배플(40)의 두께가 0.2밀리미터(mm) 미만이면, 배플(40)의 열에너지 억제 효과와 배플(40)의 내구성이 저하될 수 있고, 배플(40)의 두께가 30밀리미터(mm) 초과이면, 증착입자(11)의 통과량이 현저히 줄어들 수 있다.
- [0065] 이러한 두께의 범위에서, 배플(40)은 1개 이상 3개 이하의 층으로 형성될 수 있는데, 일부 층은 고효율의 열에너지 억제효과가 있으나 고비용인 소재로 형성하고, 나머지 층은 저효율의 열에너지 억제효과가 있으나 저비용인 소재로 형성하여, 비용과 효율을 고려하여 선택적으로 소재를 선택할 수 있다.
- [0066] 다만, 배플(40)이 복수 개의 층으로 형성되면 각 홀의 내부 면이 여러 등분되고, 각 등분된 사이의 영역에 나노 크기의 증착입자(11)가 증착되어, 홀 내부에서 증착되어 증착입자(11)가 손실되므로, 홀을 통과하는 증착입자(11)의 흐름을 방해할 수 있다. 이러한 현상은 배플(40)이 4개 이상의 층으로 형성될 때 현저해지므로, 배플(40)은 3개 이하의 층으로 형성되는 것이 바람직할 수 있다.

- [0067] 배플(40)은 금속, 합금 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 소재로 형성될 수 있다.
- [0068] 배플(40)은 고온의 열에너지를 억제시키므로, 내열성이 구비되고 열전도율이 낮은 소재로 제조될 수 있다. 배플(40)은 철(Fe), 타이타늄(Ti), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 베릴륨(Be), 납(Pb), 주석(Sn), 규소(Si), 크롬(Cr), 아연(Zn), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 등의 단일금속이나 이들로 이루어진 합금, 또는 탄소강, 스테인리스 강, 청동, 황동, 베릴륨-구리 합금, 구리-알루미늄 합금, 질화붕소(BN), 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 등의 여러 합금이나 산화물로 제조될 수 있다. 또한, 배플(40)은 알루미늄, 실리콘 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 지르코니아 등의 세라믹 물질이나 이들을 이용한 세라믹 복합 재료로 제조될 수 있다.
- [0069] 멤브레인(20)과 배플(40) 간의 거리는, 0.01 이상 45 센티미터(cm) 이하로 될 수 있다.
- [0070] 멤브레인(20)과 배플(40) 간의 거리가, 0.01 센티미터(cm) 미만이면, 멤브레인(20)과 배플(40)의 충돌이 발생할 수 있으며 증착공정을 제어하기가 힘들 수 있고, 45 센티미터(cm) 초과이면, 배플(40)을 통과한 증착물질이 멤브레인(20)에 도달하지 않고 챔버 밖으로 방출될 수 있어 증착 효율이 낮아질 수 있다.
- [0071] 이 때, 멤브레인(20)과 증발원(30) 사이에 복수 개의 배플(40)이 설치되어 증착공정을 제어할 수 있다.
- [0072] 멤브레인(20)과 증발원(30) 간의 거리는, 3 이상 100 센티미터(cm) 이하로 될 수 있다.
- [0073] 멤브레인(20)과 증발원(30) 간의 거리가, 3 센티미터(cm) 미만이면, 멤브레인(20)의 온도제어가 힘들어 증착 효율이 매우 감소하고, 높은 온도로 인하여 애노드측매층(10) 또는 캐소드측매층의 형성도 어려워질 수 있으며, 100 센티미터(cm) 초과이면, 증착 효율이 감소하여 요구되는 수준의 증착이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0074] 넷째 단계에서, 진공상태인 증착챔버(100)에 공정가스를 주입하여 공정가스가 초기공정압력을 형성할 수 있다.
- [0075] 여기서, 초기공정압력은, 0.01 Torr 이상 30 Torr 이하일 수 있다.
- [0076] 초기공정압력이 0.01 Torr 미만이면, 애노드측매층(10) 또는 캐소드측매층이 치밀하게 형성되어 애노드측매층(10) 또는 캐소드측매층에 포어(기공)가 형성되지 않을 수 있고, 30 Torr 초과이면, 멤브레인(20) 내의 구조 및 입자크기 균일도를 유지하기 힘들 수 있다. 30 Torr 초과의 공정압력 하에서는 증착입자(11)가 멤브레인(20)에 도달할 때까지 지나치게 많은 충돌을 겪을 수 있기 때문이다.
- [0077] 공정가스는, 불활성 기체로서의 아르곤(Ar), 질소( $N_2$ ), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn) 중 선택되는 하나 이상의 기체일 수 있다. 그러나, 증착입자(11)와 반응하지 아니하는 기체라면 이에 한정하지 않는다.
- [0078] 다섯째 단계에서, 멤브레인(20)의 온도를 50℃ 이하로 설정할 수 있다.
- [0079] 이 때, 멤브레인(20)이 냉각부(50)에 밀착되게 고정될 수 있다. 이런 경우 멤브레인(20)의 온도가 일정하게 유지될 수 있다. 또한, 회전 기능도 구비하여, 균일한 증착에 유리할 수 있다.
- [0080] 나노포러스구조의 균일도를 향상시키기 위해 멤브레인(20)의 온도는 균일하게 유지해야 할 필요가 있다. 본 발명에서는 멤브레인(20)의 온도를 -196℃ (액체질소 기화점) 이상 80℃ 이하의 온도로 등온유지할 수 있다. 멤브레인(20)의 온도를 -196도 보다 낮게 설정하는 경우, 액체헬륨을 사용하거나 별도의 냉각기를 사용하여야 하므로 공정비용이 증대되고, 멤브레인(20)의 온도가 너무 높은 경우, 증착되는 물질에 필요 이상의 에너지를 제공하게 되어 열린 기공이 감소하고, 입자사이즈가 증가하며, 구현하고자 하는 나노포러스구조에 대비하여 지나치게 치밀한 박막이 형성될 가능성이 있다. 따라서 바람직하게는 50℃ 이하로 등온유지하는 것이 권장될 수 있다. 또한, 멤브레인(20) 상, 국부적으로 온도편차가 크게 존재한다면, 멤브레인(20) 내부의 국부적인 나노포러스구조의 불균일성이 발생할 수 있으므로, 공정 상 불가피하게 온도편차는 있다고 하더라도 그 오차는 플러스마이너스 5℃ 이내로 관리하며, 더욱 바람직하게는 플러스마이너스 1℃ 이내로 관리할 수 있다.
- [0081] 여섯째 단계에서, 증착물질이 담긴 증발원(heat source)(30)의 온도를 상승시켜 증착물질의 증기를 형성할 수 있다.
- [0082] 증착입자(11)는, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 납(Pb), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 입자일 수 있다.
- [0083] 또한, 증착입자(11)는, 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 주석(Sn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 타이타늄(Ti), 바

나뿔(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 리튬(Li), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 비스무스(Bi), 마그네슘(Mg), 규소(Si), 인듐(In), 납(Pb) 및 팔라듐(Pd)의 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속산화물 입자일 수 있다.

- [0084] 증착입자(11)의 생성은, 열증발법 또는 스퍼터링법에 의할 수 있다.
- [0085] 일곱째 단계에서, 여섯째 단계에서 생성된 증착입자(11)가 애노드 방향의 멤브레인(20) 면에 애노드촉매층(10)을 형성할 수 있다.
- [0086] 여기서, 애노드 방향의 멤브레인(20) 면에 애노드촉매층(10)이 형성된 후, 애노드촉매층(10) 형성 과정과 동일한 과정으로 캐소드 방향의 멤브레인의 면에 캐소드촉매층이 형성될 수 있다.
- [0087] 일곱째 단계에서 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층이 형성되는 중에, 증착챔버(100) 내부의 공정가스종류, 공정압력, 멤브레인(20)의 온도, 멤브레인(20)과 증발원(30) 간의 거리 및 증착입자(11)의 가열온도 중 어느 하나 이상을 시간에 따라 변화시켜 증착입자(11)의 에너지 및 크기를 변화시키고, 그 결과 애노드촉매층(10) 및 캐소드촉매층에서 멤브레인(20)과 인접하는 부분이 상대적으로 높은 밀도구배를 가지도록 형성될 수 있다. (이하, 애노드촉매층(10) 내부의 밀도구배 사항은, 캐소드촉매층에도 동일하게 적용될 수 있다. 그리고, 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층에서, 멤브레인(20)과 인접하는 부분에 대한 방향이 두께의 안쪽방향이고, 그 반대 방향이 두께의 바깥방향이다. 이하, 동일하다.)
- [0088] 일곱째 단계에서의 공정압력을 시간에 따라 점진적으로(gradually) 또는 이산적으로(discretely) 감소시켜, 애노드촉매층(10) 내부에서, 상대밀도가 애노드촉매층(10) 두께의 바깥방향으로 점진적으로 또는 이산적으로 감소할 수 있다. 이 때, 점진적으로(gradually) 감소는 상대밀도에 따라 구분된 레이어(layer)를 형성하지 않고 연속적으로 감소하는 것을 의미하고, 이산적으로(discretely) 감소는 상대밀도에 따라 구분된 레이어(layer)를 형성하면서 단계적으로 감소하는 것을 의미할 수 있다.
- [0089] 여기에서의 상대밀도는, 애노드촉매층(10)의 분포밀도이며, 정량적으로는 벌크(bulk) 소재의 밀도대비 애노드촉매층(10)의 밀도로 표시할 수 있다. 이하 설명에서 동일하다.
- [0090] 애노드촉매층(10) 내 밀도구배의 방향에 있어서, 애노드촉매층(10) 내의 분포밀도가 애노드촉매층(10) 두께의 바깥방향으로 감소하게 할 수 있다. 이러한 경우, 애노드촉매층(10)에 있어 멤브레인(20)에 가까운 부분의 나노포러스구조 상대밀도가 더 높아져, 멤브레인(20)과 애노드촉매층(10)의 접촉력을 상대적으로 강화할 수 있다. 그리고, 애노드촉매층(10)에 있어 멤브레인(20)에서 멀리 있는 부분의 나노포러스구조 상대밀도가 더 낮으며, 이에 따라 애노드촉매층(10)의 최외곽면의 상대밀도가 가장 낮으므로, 애노드촉매층(10)과 외부와의 접촉면적을 최대화할 수 있다. 이러한 구조에서는 멤브레인(20)에 애노드촉매층(10)이 안정적으로 구비되면서도, 애노드촉매층(10)에서의 기체 확산 효과가 극대화될 수 있다.
- [0091] 애노드촉매층(10) 두께의 바깥방향으로 감소하는 밀도구배를 구현하기 위해, 증착입자(11)의 에너지를 증착이 진행됨에 따라 점점 감소시킬 필요가 있고, 이를 위해서는 공정압력을 시간이 지남에 따라 점점 증가시키는 것이 요구될 수 있다.
- [0092] 증착입자(11)의 증착속도는 0.01 내지 10 마이크로미터/분( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 일 수 있다.
- [0093] 증착입자(11)의 증착속도가 0.01 마이크로미터/분( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 미만이면, 생산성이 너무 낮아진다는 단점이 있으며, 10 마이크로미터/분( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 초과이면, 원료물질을 증발시키기 위해 필요이상의 파워를 인가해야 하며, 형성된 나노포러스구조가 열로 인해 손상될 수 있다.
- [0095] 이하, 애노드(anode)와 캐소드(cathode)를 구비하는 연료전지에 포함되는 전극기재(60)에 나노포러스구조의 애노드촉매층(10) 및 캐소드촉매층을 형성하는 연료전지 촉매전극 제조방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0097] 도3은 본 발명의 실시 예에 따른 전극기재에 증착으로 촉매층이 형성되는 공정에 대한 개념도이다.
- [0099] 첫째 단계에서, 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)용 전극기재(60)을 준비할 수 있다.
- [0100] 전극기재(60)는 기체확산층(gas diffusion layer: GDL) 역할을 하는 활성탄소층이 코팅된 탄소종이(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth)을 의미할 수 있다.
- [0101] 둘째 단계에서, 증착챔버(100)에 전극기재(60)을 고정시킬 수 있다.
- [0102] 셋째 단계에서, 증착챔버(100) 내부를 진공상태로 만들어줄 수 있다.



- [0103] 둘째 단계와 셋째 단계 사이에, 전극기재(60)와 증발원(heat source)(30) 간 소정의 위치에 열 차단 기능을 구비한 배플(baffle)(40)을 설치할 수 있다.
- [0104] 넷째 단계에서, 진공상태인 증착챔버(100)에 공정가스를 주입하여 공정가스가 초기공정압력을 형성할 수 있다.
- [0105] 다섯째 단계에서, 전극기재(60)의 온도를 50℃ 이하로 설정할 수 있다.
- [0106] 여섯째 단계에서, 증착물질이 담긴 증발원(heat source)(30)의 온도를 상승시켜 증착물질의 증기를 형성할 수 있다.
- [0107] 일곱째 단계에서, 여섯째 단계에서 생성된 증착입자(11)가 애노드 방향의 전극기재(60) 면에 애노드촉매층(10)을 형성할 수 있다.
- [0108] 여기서, 애노드 방향의 전극기재(60) 면에 애노드촉매층(10)이 형성된 후, 애노드촉매층(10) 형성 과정과 동일한 과정으로 캐소드 방향의 전극기재(60)의 면에 캐소드촉매층이 형성될 수 있다.
- [0109] 일곱째 단계에서 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층이 형성되는 중에, 증착챔버(100) 내부의 공정가스종류, 공정압력, 전극기재(60)의 온도, 전극기재(60)와 증발원(30) 간의 거리 및 증착입자(11)의 가열온도 중 어느 하나 이상을 시간에 따라 변화시켜 증착입자(11)의 에너지 및 크기를 변화시키고, 그 결과 애노드촉매층(10) 및 캐소드촉매층에서 전극기재(60)와 인접하는 부분이 상대적으로 높은 밀도구배를 가지도록 형성될 수 있다.
- [0111] 이외의 사항은 멤브레인(Membrane)(20)에 나노포러스구조의 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층을 형성하는 연료전지 촉매전극 제조방법에 대한 사항과 동일하다.
- [0113] 다음으로, 본 발명의 연료전지 촉매전극에 대해 설명하기로 한다.
- [0115] 연료전지 촉매전극의 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층은, 비표면적(specific surface area)값이 0.1 내지 600 m<sup>2</sup>/g 일 수 있다.
- [0116] 비표면적 값이 0.1 m<sup>2</sup>/g 미만이면, 너무 치밀하여, 높은 반응성 등의 나노다공성3차원구조 박막이 지니는 장점이 사라진다는 단점이 있으며, 600 m<sup>2</sup>/g 초과이면, 나노다공성3차원구조 박막을 형성하는 입자간 안정적인 결합력을 확보할 수 없어, 다공성 박막의 내구성에 문제가 발생할 수 있다.
- [0117] 애노드촉매층(10) 또는 캐소드촉매층은, 직경이 1.0 내지 100나노미터(nm)인 메조포어(mesopore)와 직경이 0.5 마이크로미터(μm) 이상인 매크로포어(macropore)를 동시에 포함할 수 있다.
- [0118] 본 발명의 연료전지 촉매전극은 고분자전해질 연료전지(PEMFC)에 적용할 수 있다.
- [0120] 이하, 실시 예를 기재하기로 한다.
- [0122] 도4는 본 발명의 실시 예에 따른 촉매층의 SEM 이미지이다.
- [0124] [실시 예 1]
- [0125] 증착물질로 팔라듐(Pd)을 선택하고, 듀폰사의 나피온 멤브레인(20)을 선택하였다. 그리고, 배플(40)과 멤브레인(20) 간의 거리는 13.2cm로 하였다. 또한, 공정압력은 5Torr로 설정하고, 공정가스로 아르곤(Ar)가스를 주입하며, 냉각부(50)의 온도를 3℃로 하여 증착을 수행하였다. 증착시간은 120분이었다. 상기와 같은 과정으로 애노드 촉매층(10)을 형성하였다. 그 후, 동일한 과정으로 캐소드촉매층을 형성하였다.
- [0126] 도4에서 보는 바와 같이, 상기와 같은 증착조건에서 촉매함량은 1.25mg/cm<sup>2</sup>가 측정되었으며, 균일한 두께로 분포하는 나노포러스구조가 안정적으로 형성되었음이 확인되었다.
- [0128] [비교 예 1]
- [0129] 0.1g(0.1M)의 수산화나트륨(NaOH) 과 25ml 의 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol)을 비커에 넣고 교반하여 제1용액을 획득하였다. 그리고, 0.23g(0.00084mol)의 질산화팔라듐수화물{Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (n=2.4)}과 25ml 의 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol)을 둥근 플라스크에 넣고 교반하여 제2용액을 획득하였다. 그 후, 제1용액을 제2용액의 둥근 플라스크에 넣고 30분 간 교반하여 제3용액을 획득하였다. 그리고, 제3용액에 0.134g의 카본 블랙을 첨가하고, 온도를 160℃까지 올리고, 3시간 동안 교반하였다. 그 다음, 제3용액의 온도를 상온으로 낮추고, 제3용액에 0.1M의 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)용액을 넣어, 제3용액의 산성이 pH3으로 되도록 하고, 24시간 교반하여 제4용액을 획

득하였다. 이 후, 제4용액에 에탄올을 넣고 교반한 후, 원심분리 셀에 나눠 담아 원심분리(5000rpm, 30분)하여, 40% Pd/C촉매를 획득하였다. 그리고, 획득한 40% Pd/C촉매를 2X2cm(센티미터) 크기의 나피온 멤브레인에 도포하여 제1비교촉매층을 형성하였다. 동일한 과정으로 제1비교촉매층이 형성되지 않은 멤브레인의 면에 제2비교촉매층을 형성하였다.

[0131] 도5는 본 발명의 실시 예의 전류밀도에 따른 셀 전압의 변화를 나타낸 그래프이며, 도6은 본 발명의 실시 예의 전류밀도에 따른 전력밀도의 변화를 나타낸 그래프이다. 도5 및 도6에서, 상단 측에 위치하고 사각형 도트가 표시된 곡선이 [실시 예 1]에 의해 제조된 MEA와 관련된 그래프선이고, 하단 측에 위치하고 원형 도트가 표시된 곡선이 [비교 예 1]에 의해 제조된 MEA와 관련된 그래프선이다.

[0133] 도5의 전류밀도-셀 전압 곡선 그래프와 도6의 전류밀도-전력밀도 곡선 그래프는, [실시 예1]에 의해 제조된 MEA(Membrane and Electrode Assembly, 막전극접합체) 및 [비교 예1]에 의해 제조된 MEA에 대하여 연료전지 테스트 시스템(CNL Energy, Korea)을 이용하여 측정하였고, 연료전지는 수소와 공기를 이용하여 상압, 80℃ 에서 동작되었다.

[0135] 도5및 도6에서 보는 바와 같이, [실시 예 1]에 의해 제조된 MEA 의 셀 전압 및 전력밀도가 [비교 예 1]에 의해 제조된 MEA의 셀 전압 및 전력밀도에 비해 높았다. 이에 따라, [실시 예 1]에 의해 제조된 MEA 의 성능이 [비교 예 1]에 의해 제조된 MEA의 성능보다 개선됨을 확인할 수 있었다.

[0137] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

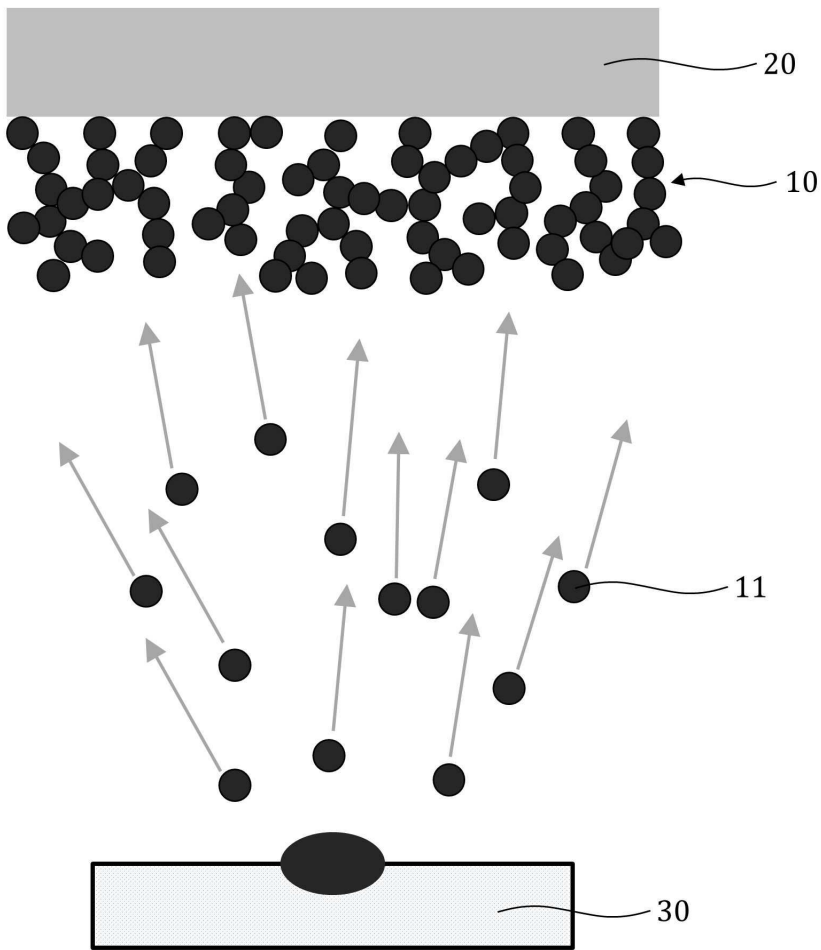
[0138] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

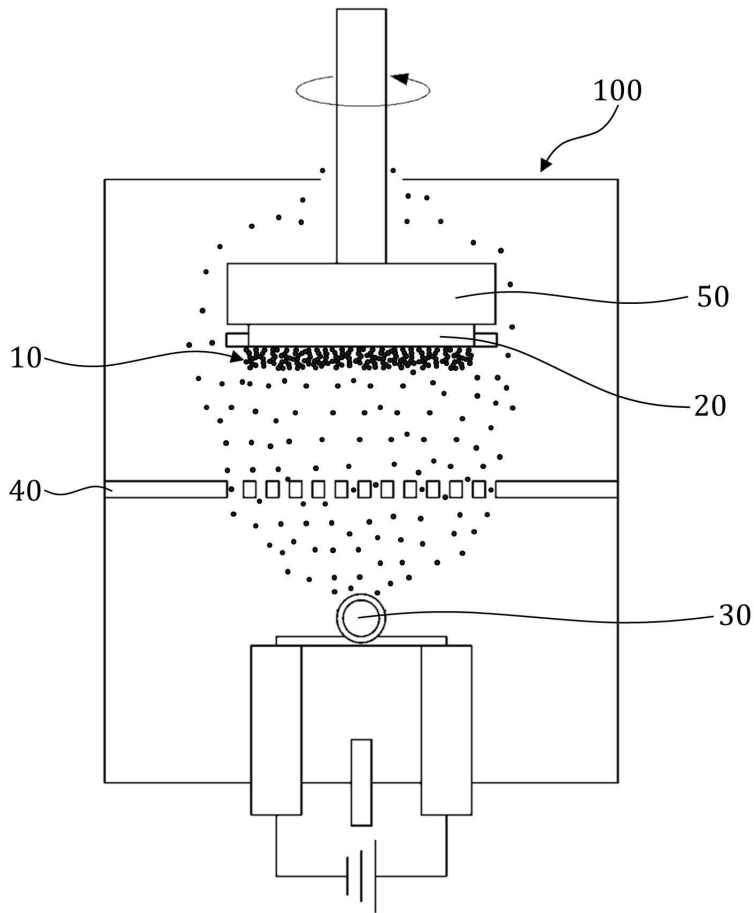
- [0141] 10 : 애노드촉매층
- 11 : 증착입자
- 20 : 멤브레인
- 30 : 증발원
- 40 : 배플
- 50 : 냉각부
- 60 : 전극기재
- 100 : 증착챔버

도면

도면1

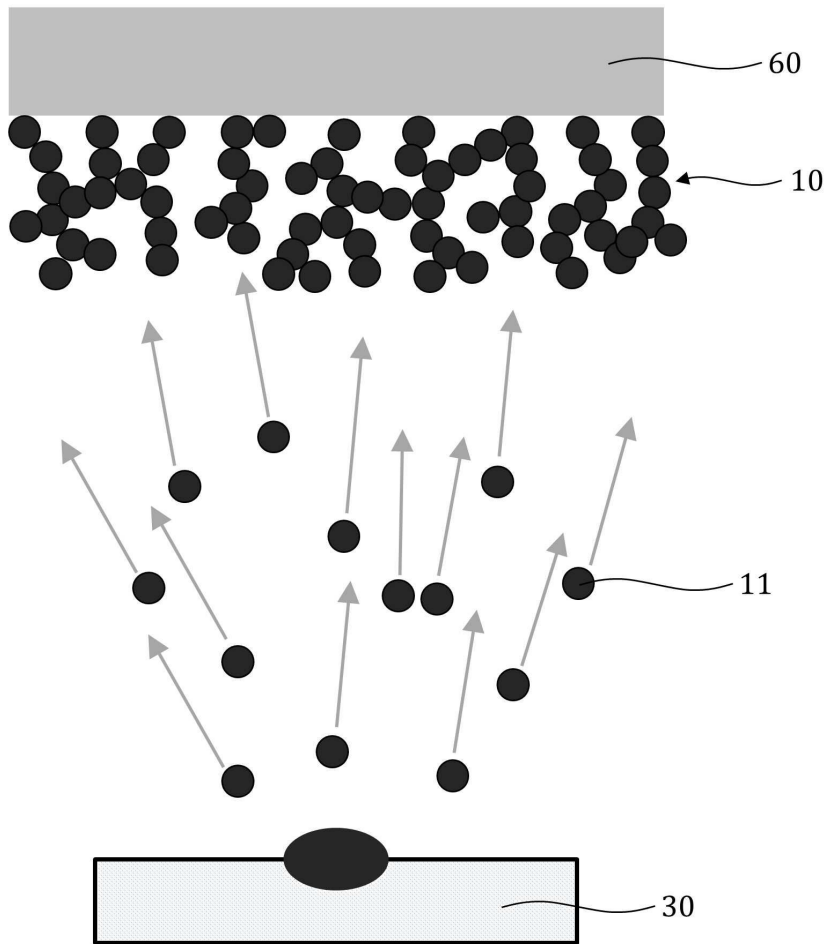


도면2

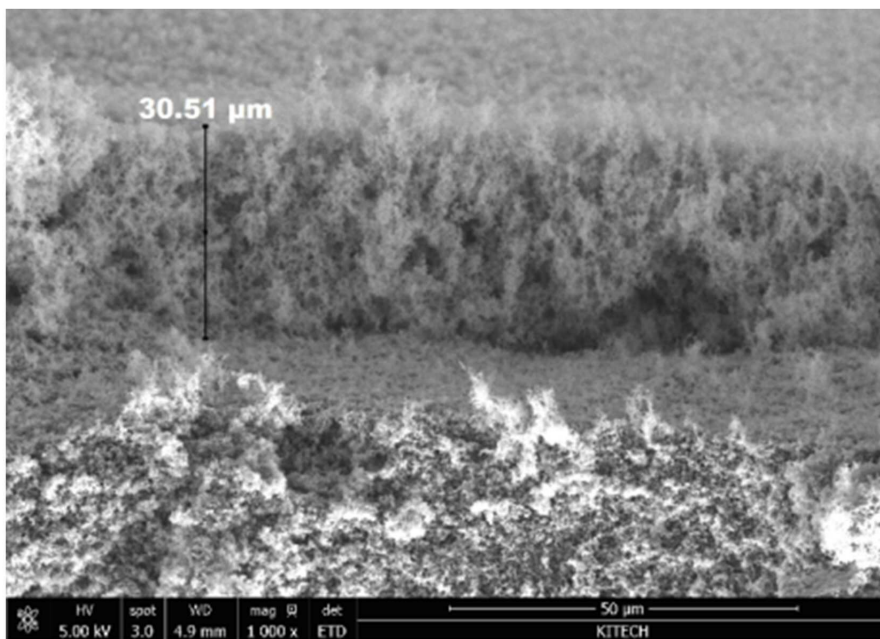




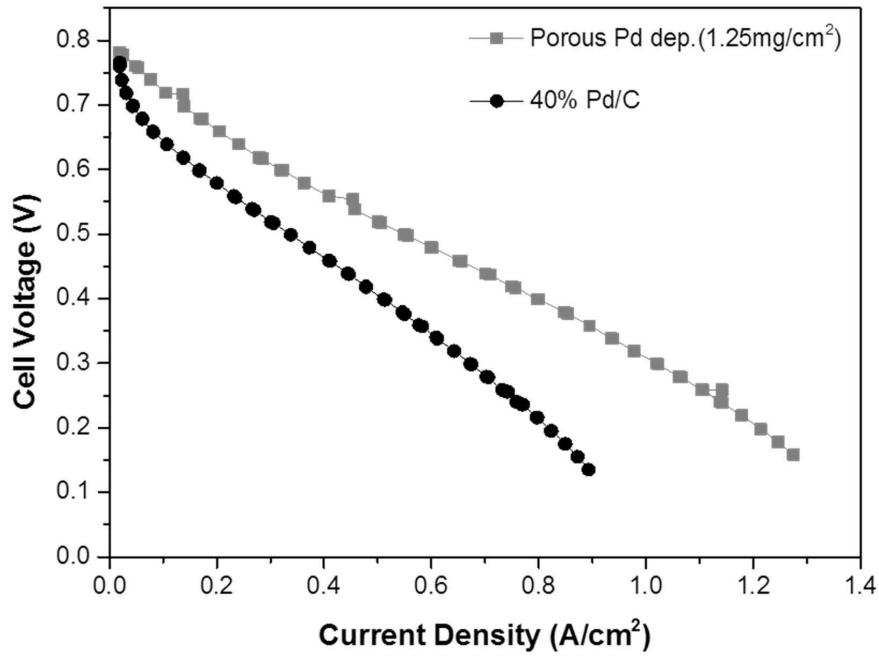
도면3



도면4



도면5



도면6

