(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0105082
(43) 공개일자 2021년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1065 (2016.01) *H01M 8/1011* (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1065 (2013.01)
H01M 8/1011 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0019587
(22) 출원일자 2020년02월18일
심사청구일자 2020년02월18일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
배진우
경기도 양평군 지평면 대평로 343-2
(74) 대리인
이성원

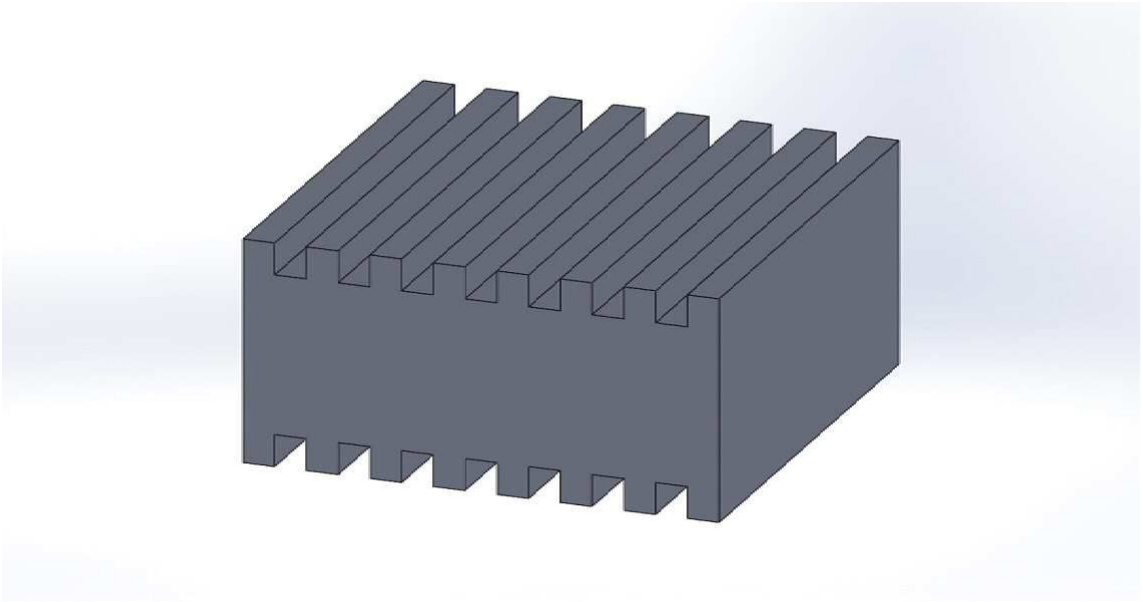
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **연료전지 삼상 계면 증대 방안의 한 방법으로 고분자 전해질막 표면적 확대 방법 도입 및 이를 통해 연료전지 성능 향상**

(57) 요 약

적어도 일표면에 형성된 균일한 선형 입체구조의 패턴을 포함하는 연료전지의 고분자 전해질막을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2008/1095 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 일표면에 형성된 균일한 선형 입체구조의 패턴을 포함하는 연료전지의 고분자 전해질막.

청구항 2

제1항에 있어서,

1㎛ 내지 1000㎛ 두께의 고분자 전해질막 상에 상기 균일한 선형 입체구조의 패턴이 형성되고,

상기 선형 입체구조는 폭이 1nm 내지 1000㎛이고, 높이가 1nm 내지 1000㎛이고, 선형 입체구조 간 간격이 1nm 내지 1000㎛인

연료전지의 고분자 전해질막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질막의 일면의 비표면적은 상기 선형 입체구조의 패턴을 배제한 상기 고분자 전해질막의 단면적의 100 내지 5000% 인

연료전지의 고분자 전해질막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 연료 전지는 직접 메탄올 연료전지(DMFC) 또는 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)인

연료전지의 고분자 전해질막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 연료전지의 고분자 전해질막에 관한 것으로서, 구체적으로, 연료전지 삼상 계면 증대 방안의 한 방법으로 고분자 전해질막 표면적 확대 방법 도입 및 이를 통해 연료전지 성능 향상에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지는 친환경 에너지원으로서, 수소 또는 메탄올, 에탄올, 천연가스와 같은 탄화수소 계열의 연료 내에 함유된 수소와 공기 중에 함유된 산소의 화학적 에너지를 전기화학 반응을 통하여 전기 에너지 변환한다.

[0003] 연료전지는 사용되는 전해질(electrolyte)의 종류에 따라, 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체 산화물 연료전지(SOFC), 고분자 전해질 연료전지(PEFC), 알칼리 연료전지(AFC) 등으로 구분할 수 있다. 이들 각각의 연료전지는 기본적으로 전기화학적 원리에 의해 작동되지만 사용되는 연료의 종류, 운전 온도, 촉매, 전해질 등이 서로 다르다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 구현예는 연료전지 삼상 계면 증대 방안의 한 방법으로 고분자 전해질막의 표면적을 확대하는 방법을 도입하는 것이고, 이를 통해 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있는 연료전지의 고분자 전해질막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 구현예에서, 적어도 일표면에 형성된 균일한 선형 입체구조의 패턴을 포함하는 연료전지의 고분자 전해질막을 제공한다.

발명의 효과

[0006] 상기 연료전지의 고분자 전해질막은 연료전지의 성능을 향상시키기 위한 최적의 반응 면적을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 고분자 전해질의 모식도이다.

도 2는 상기 연료전지용 고분자 전해질막을 제조하는 방법의 각 단계를 모식적으로 나타낸다

도 3은 1M 메탄올/공기 DMFC 에서 실시예 1-3의 막-전극 접합체 (MEA)의 성능을 평가하기 위해 단일 셀 테스트를 수행한 결과이다.

도 4 내지 6은 실시예 4-6의 막-전극 접합체 (MEA)의 성능을 평가하기 위해 단일 셀 테스트를 수행한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0009] 본 발명의 일 구현예에서, 적어도 일표면에 형성된 균일한 선형 입체구조의 패턴을 포함하는 연료전지의 고분자 전해질막을 제공한다.

[0010] 상기 고분자 전해질막은 일면 또는 양면에 상기 균일한 선형 패턴이 형성될 수 있다.

[0011] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 고분자 전해질의 모식도로서, 상기 고분자 전해질의 양면에 균일한 선형 패턴이 형성되어 있다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에서, 1㎛ 내지 1000㎛ 두께의 고분자 전해질막 상에 상기 균일한 선형 입체구조의 패턴이 형성될 수 있고, 상기 선형 입체구조는 폭이 1nm 내지 1000㎛이고, 높이가 1nm 내지 1000㎛이고, 선형 입체구조 간 간격이 1nm 내지 1000㎛ 일 수 있다.

[0013] 연료전지의 성능을 개선함에 있어서, 반응물, 촉매 및 전해질이 공존하는 3상 경계 (three-phase boundary, TPB)를 확장하는 것이 매우 중요하기 때문에, 고분자 전해질막의 비표면적을 넓히는 것이 중요하다. 이에, 고분자 전해질막의 비표면적을 넓히기 위해 그 표면을 SiC 페이퍼로 거칠게 하는 방법으로 처리하여도 효과적으로 연료전지의 성능이 향상되지 않는 이유는 고분자 전해질막의 불균일하고 약한 표면 구조가 그 제조 과정 중에 파괴되기 쉽고, 막 자체의 두께가 얇아지는 문제 때문이다.

[0014] 상기 고분자 전해질막의 상기 균일한 선형 입체구조는 고분자 전해질막의 제조 공정 중 패턴의 형상이 무너지지 않고 유지되기에 적합한 형태이고, 3상 경계를 넓힐 수 있다.

[0015] 상기 고분자 전해질막의 상기 균일한 선형 입체구조는 열 임프린트 리소그래피 (thermal imprint lithography, TIL)에 의해 막의 두께가 얇아지지 않으면서도 보다 견고한 패턴으로 형성될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 고분자 전해질막의 상기 균일한 선형 입체구조는 연료전지의 작동 중에도 그 형상이 잘 유지될 수 있다.

[0017] 상기 고분자 전해질막의 상기 균일한 선형 입체구조는 수십 나노 내지 수 마이크로 크기의 규모일 수 있다.

[0018] 구체적으로, 고분자 전해질막의 두께는 1㎛ 내지 1000㎛, 더욱 구체적으로, 5㎛ 내지 50㎛, 더욱 구체적으로,

10㎛ 내지 50㎛ 일 수 있다.

[0019] 구체적으로, 상기 선형 입체구조는 폭이 1nm 내지 1000㎛, 더욱 구체적으로, 0.2㎛ 내지 10㎛ 일 수 있다.

[0020] 구체적으로, 상기 선형 입체구조의 높이가 1nm 내지 1000㎛이고, 더욱 구체적으로, 0.1㎛ 내지 10㎛ 일 수 있다. 상기 선형 입체구조의 높이는 상기 고분자 전해질막의 두께와 겹치지 않도록, 상기 고분자 전해질막 상에 상기 선형 입체구조가 형성된 것으로 하여 측정된다.

[0021] 구체적으로, 선형 입체구조 간 간격이 1nm 내지 1000㎛ 이고, 더욱 구체적으로, 0.1㎛ 내지 10㎛ 일 수 있다.

[0022] 일 구현예에서, 상기 고분자 전해질막의 일면의 비표면적은 상기 선형 입체구조의 패턴을 배제한 상기 고분자 전해질막의 단면적의 100 내지 5000% 일 수 있고, 구체적으로, 100 내지 500% 일 수 있다.

[0023] 상기 고분자 전해질 막의 소재는, 예를 들어, 나피온 (Dupont 제조)과 같은 테트라플루오르에틸렌 골격에 설폰산기 함유 퍼플루오르비닐에테르가 도입된 공중합체일 수 있고, 이에 한정되지 않는다.

[0024] 일 구현예에서, 상기 고분자 전해질막을 적용한 연료 전지는 직접 메탄올 연료전지(DMFC) 또는 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)일 수 있다.

[0025] 도 2는 상기 연료전지용 고분자 전해질막을 제조하는 방법의 각 단계를 모식적으로 나타낸다.

[0026] 도 2를 참고하여, 상기 고분자 전해질막에 균일한 선형 패턴을 형성하여 상기 연료전지용 고분자 전해질막을 형성하는 방법을 설명한다.

[0027] 먼저, 형성하고자 하는 균일한 선형 입체구조의 패턴을 음각으로 형성된 마스터 몰드를 제조한다. 상기 마스터 몰드는 예를 들어 Si 기판에 포토리소그래피법에 의해 제조될 수 있다.

[0028] 고분자 전해질 막을 준비한 뒤, 일면 또는 양면에 상기 마스터 몰드를 접촉시킨 뒤, 열압착법으로 마스터 몰드의 음각 패턴이 역전사시켜, 일면 또는 양면에 균일한 선행 입체구조의 패턴이 형성된 고분자 전해질 막을 얻을 수 있다.

[0029] 상기 고분자 전해질막을 이용하여 막-전극 접합체 (MEA)를 얻을 수 있다.

[0030] 막-전극 접합체 (MEA)를 얻기 위해, 상기 고분자 전해질막에 촉매 잉크를 스프레이법을 이용하여 코팅하거나, 또는 촉매를 층으로 형성한 뒤 열을 가해 눌러주는 데칼 방법을 이용할 수 있다. 상기 촉매 잉크는 물과 함께 이소프로필알콜을 사용함으로써, 효과적으로 촉매를 전해질 막으로 주입할 수 있다.

[0032] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0034] **(실시예)**

[0035] **실시예 1~3**

[0036] (마스터 몰드의 제조)

[0037] 포토리소그래피에 의해 Si 기판에 음각으로 선형 패턴을 형성하여 마스터 몰드를 하기 표 1의 크기로 제조하였다.

표 1

[0038]

	폭	패턴 간 간격	깊이 (높이)
마스터 몰드 1	5 ㎛	10 ㎛	1 ㎛
마스터 몰드 2	700 nm	700 nm	700 nm
마스터 몰드 3	110 nm	90 nm	70 nm

[0039] (고분자 전해질막의 제조)

[0040] 순수(pristine) 나피온 115 막 (두께 120 ㎛, Dupont 제조)의 양면에 각각 상기 제조된 마스터 몰드 1를 접촉시

킨 후 200 Pa, 180℃의 진공 오븐에서 1시간 동안 열압착하였다. 서서히 상온으로 냉각시키고, 감압한 뒤, 50℃ 증류수에 24시간 동안 담그어 마스터 몰드를 탈착시켰고, 양면에 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막을 얻었다.

[0041] 마스터 몰드 2 및 3 각각에 대하여도 동일하게 양면에 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막을 제조하였다

[0043] (막-전극 접합체 (MEA) 제조)

[0044] 상기 마스터 몰드 1 내지 3에 대하여 제조된 양면에 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막에 대하여 각각 막-전극 접합체 (MEA)를 제조하였다.

[0045] 얻어진 나피온 막을 과산화수소, 증류수, 황산 및 증류수에 각각 70℃에서 1시간 동안 처리하여 불순물을 제거하였다. 이어서, 상기 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막을 증류수에 보관하여 충분히 수화시켰다.

[0046] 음극용 70 wt% 카본 담지 PtRu (Johnson Matthey) 및 음극용 60wt% 카본 담지 Pt (Johnson Matthey), 5wt% 나피온 용액 (Dupont), 이소프로필 알코올(IPA, Aldrich) 및 탈이온수를 초음파 처리하여 혼합한 촉매 잉크를 제조하였다. 촉매 잉크 중 나피온 용액의 함량은 30 wt% 이고, IPA:물의 중량비는 3:1이었다.

[0047] 상기 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막의 양면에 촉매 잉크를 스프레이법으로 직접 도포하여, 활성 면적이 5cm^2인 MEA를 제조하였다. 스프레이법으로 도포된 PtRu/C 및 Pt/C 촉매의 함량은 각각 2.0 mg/cm^2, 1.5 mg/cm^2 이었다.

[0049] (단일 셀 연료전지의 제조)

[0050] 막-전극 접합체 (MEA)를 상온에서 1시간 동안 건조시킨 후, 막-전극 접합체 (MEA), 기체확산층(GDL) 및 그래파이트 판을 조립하여 단일 셀 연료전지를 제조하였다.

[0052] **실시예 4~6**

[0053] (마스터 몰드의 제조)

[0054] 포토리소그래피에 의해 Si 기판에 음각으로 선형 패턴을 형성하여 마스터 몰드를 하기 표 2의 크기로 제조하였다.

표 2

[0055]

	폭	패턴 간 간격	깊이 (높이)
마스터 몰드 4	5 ㎛	10 ㎛	1 ㎛
마스터 몰드 5	5 ㎛	2 ㎛	1 ㎛
마스터 몰드 6	110 nm	90 nm	70 nm

[0056] (고분자 전해질막의 제조)

[0057] 순수(pristine) 나피온 115 막 (두께 120 ㎛, Dupont 제조)의 양면에 각각 상기 제조된 마스터 몰드 1를 접촉시킨 후 200 Pa, 180℃의 진공 오븐에서 1시간 동안 열압착하였다. 서서히 상온으로 냉각시키고, 감압한 뒤, 50℃ 증류수에 1시간 동안 담그어 마스터 몰드를 탈착시켰고, 양면에 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막을 얻었다.

[0058] 마스터 몰드 2 및 3 각각에 대하여도 동일하게 양면에 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막을 제조하였다

[0060] (막-전극 접합체 (MEA) 제조)

[0061] 상기 마스터 몰드 1 내지 3에 대하여 제조된 양면에 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막에 대하여 각각 막-전극 접합체 (MEA)를 제조하였다.

[0062] 얻어진 나피온 막을 과산화수소, 증류수, 황산 및 증류수에 각각 70℃에서 1시간 동안 처리하여 불순물을 제거하였다. 이어서, 상기 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막을 증류수에 보관하여 충분히 수화시켰다.

[0063] 40 wt% 카본 담지 Pt (Johnson Matthey), 5wt% 나피온 용액 (Dupont), 이소프로필 알코올(IPA, Aldrich) 및 탈이온수를 초음파 처리하여 혼합한 촉매 잉크를 제조하였다. 촉매 잉크 중 나피온 용액의 함량은 30 wt% 이고, IPA:물의 중량비는 3:1이었다.

[0064] 상기 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막의 양면에 촉매 잉크를 스프레이법으로 직접 도포하여, 활성 면적이 5cm^2인 MEA를 제조하였다. 스프레이법으로 도포된 Pt의 함량은 0.2 mg/cm^2이었다.

[0066] (단일 셀 연료전지의 제조)

[0067] 막-전극 접합체 (MEA)를 상온에서 1시간 동안 건조시킨 후, 막-전극 접합체 (MEA), 기체확산층(GDL) 및 그래파이트 판을 조립하여 단일 셀 연료전지를 제조하였다.

[0069] **비교예 1**

[0070] 실시예 1에서 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막 대신, 순수(pristine) 나피온 115 막을 사용한 점을 제외하고, 상기와 동일한 방법으로 막-전극 접합체 (MEA)를 제조하였다.

[0072] **비교예 2**

[0073] 실시예 4에서 균일한 선형 패턴이 형성된 나피온 막 대신, 순수(pristine) 나피온 115 막을 사용한 점을 제외하고, 상기와 동일한 방법으로 막-전극 접합체 (MEA)를 제조하였다.

[0075] **실험예 1**

[0076] 패턴이 형성되기 전의 순수(pristine) 나피온 115 막의 표면적 대비 패턴이 형성된 나피온 막의 비표면적을 계산하여 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0078]

구분	비표면적 비
실시예 1	113%
실시예 2	200%
실시예 3	170%
비교예 1	100%

[0079] **실험예 2**

[0080] 1M 메탄올/공기 DMFC 에서 실시예 1-3의 막-전극 접합체 (MEA)의 성능을 평가하기 위해 단일 셀 테스트를 수행하였다.

[0081] 도 3 및 하기 표 4는 그 결과이다.

표 4

[0083]

구분	프로톤 전도도 ($S\ cm^{-1}$)	메탄올 크로스오버 ($cm^2\ s^{-1}$)	전류밀도 at 0.4V ($A\ cm^{-2}$)	최대 전력밀도 ($W\ cm^{-2}$)
비교예 1	0.100	$2.02*10^{-6}$	0.173±0.003	0.104±0.002

실시예 1	0.105	$2.00*10^{-6}$	0.179±0.001	0.122±0.003
실시예 2	0.100	$2.01*10^{-6}$	0.193±0.001	0.138±0.003
실시예 3	0.106	$2.02*10^{-6}$	0.145±0.002	0.109±0.002

[0084] 상기 결과로부터, 비교예 1 대비하여, 실시예 1-3은 DMFC의 최대 전력밀도가 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0086] **실험예 3**

[0087] 실시예 4-6에서 제조된 MEA에 대한 단일 셀 평가를 수행하였고, 그 결과는 도 4-6 및 하기 표 5와 같다.

표 5

[0089]

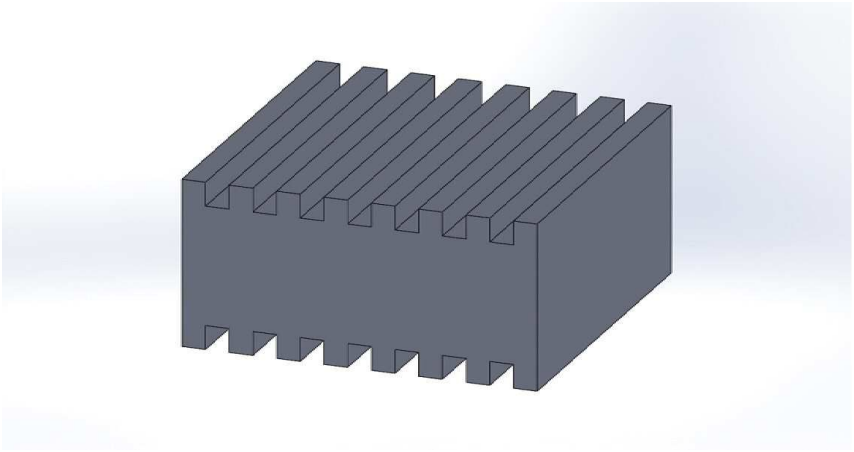
구분	비표면적	전류밀도 at 0.6V ($A\ cm^{-2}$)	최대 전력밀도 ($W\ cm^{-2}$)
비교예 2	1.00	0.77	0.56
실시예 4	1.13	0.86	0.61
실시예 5	1.29	1.00	0.70
실시예 6	1.70	0.71	0.50

[0090] 상기 결과로부터, 비교예 2 대비하여, 특히, 실시예 6의 전류밀도가 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

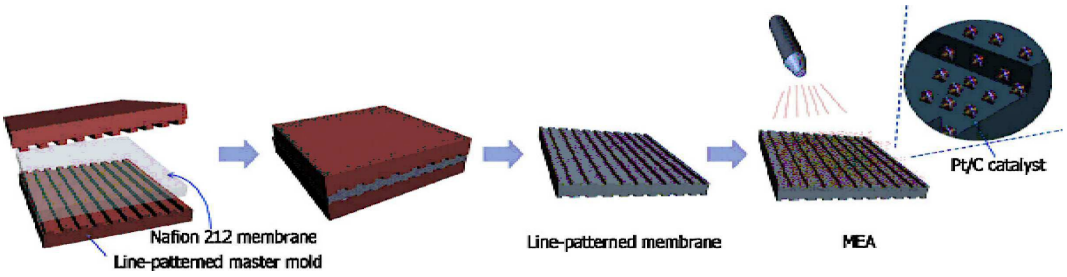
[0092] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

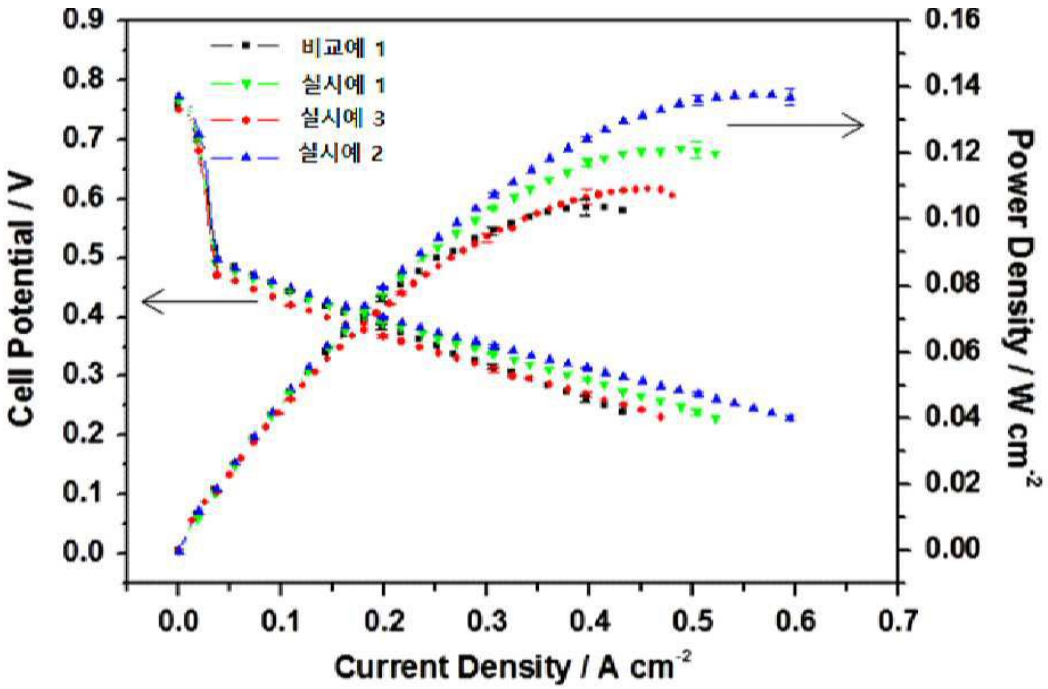
도면1



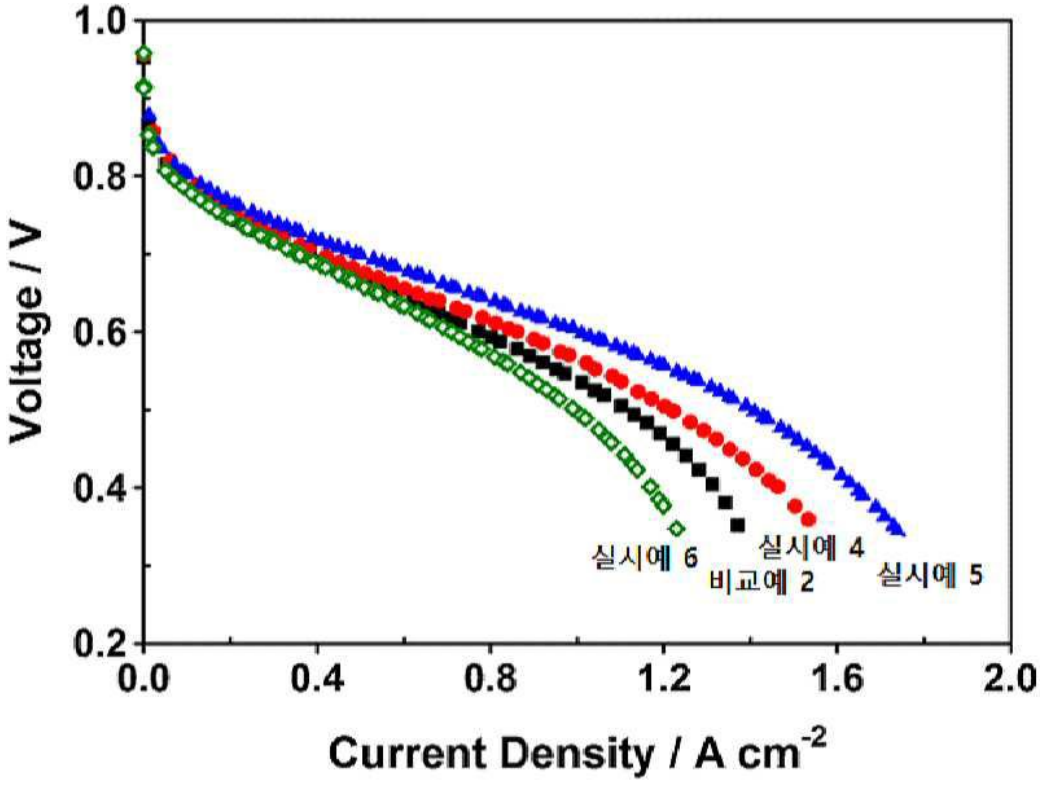
도면2


Nafion 212 membrane
Line-patterned master mold
Line-patterned membrane
MEA
Pt/C catalyst

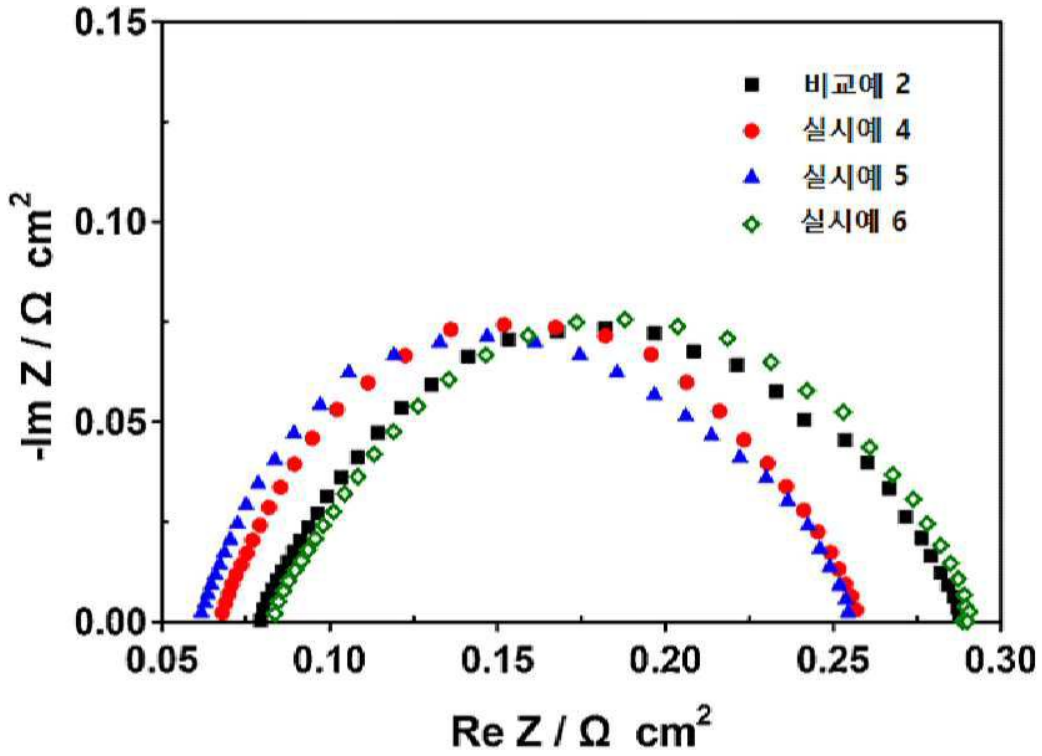
도면3


비교예 1
실시예 1
실시예 3
실시예 2
Cell Potential / V
Power Density / W cm-2
Current Density / A cm-2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16

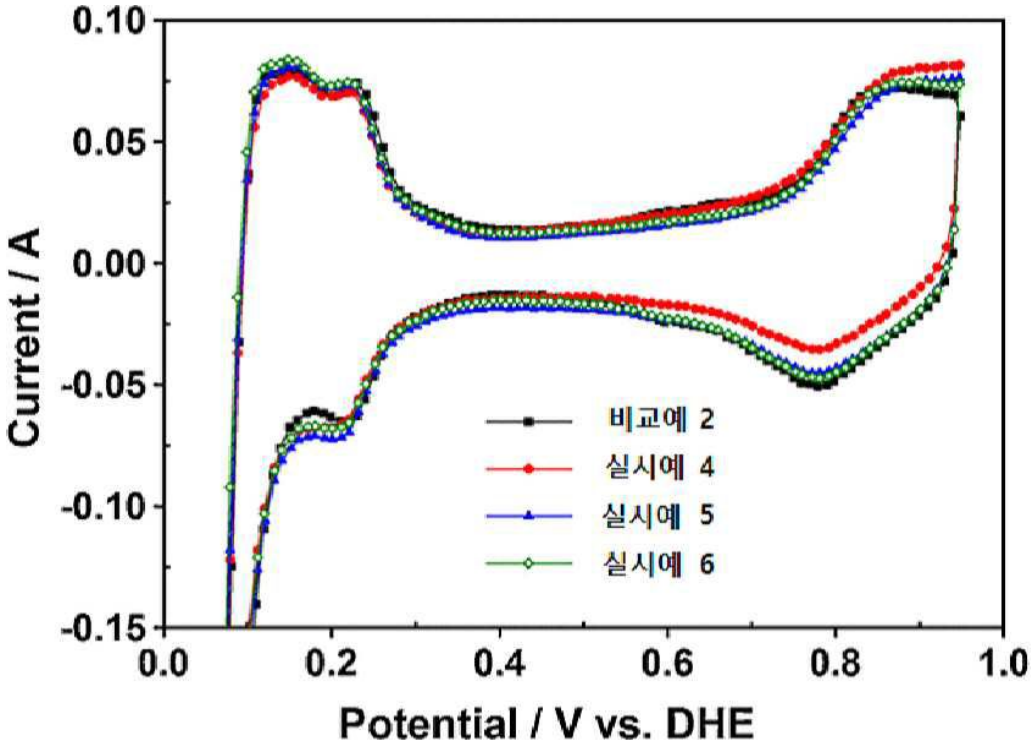
도면4


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Voltage / V
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0
Current Density / A cm-2
실시예 6
비교예 2
실시예 4
실시예 5

도면5


0.15
0.10
0.05
0.00
-Im Z / Ω cm2
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
Re Z / Ω cm2
비교예 2
실시예 4
실시예 5
실시예 6

도면6


0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
Current / A
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential / V vs. DHE
비교예 2
실시예 4
실시예 5
실시예 6