



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0146874
(43) 공개일자 2023년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1067 (2016.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1069 (2016.01)
H01M 8/1086 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1067 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0045845

(22) 출원일자 2022년04월13일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

국민대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 정릉로 77 (정릉동, 국민대학교)

(72) 발명자

김상문

경기도 광명시 광명역로 28, 206동 704호(일직동, 광명역센트럴자이)

장세근

서울특별시 성북구 장위로29길 17, 402호(장위동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 정안

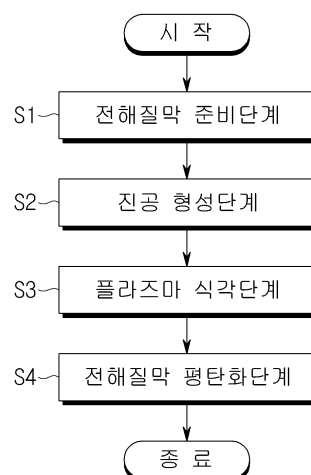
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고분자 전해질막의 제조방법, 이에 따라 제조된 고분자 전해질막, 이를 포함하는 막-전극 접합체 및 연료전지 시스템

(57) 요약

본 발명은 고분자 전해질막의 제조방법, 이에 따라 제조된 고분자 전해질막, 이를 포함하는 막-전극 접합체 및 연료전지 시스템에 관한 것으로, 전도성 고분자를 포함한 전해질막을 준비하는 전해질막 준비단계와, 상기 전해질막의 표면을 플라즈마로 식각하여 상기 전해질막의 두께를 감소시키는 플라즈마 식각단계와, 상기 전해질막의 표면거칠기가 감소되도록 상기 전해질막을 가열하는 전해질막 평탄화단계를 포함하여, 이온의 이동과정에서 막저항이 감소하여 고분자 전해질막의 이온전도도가 향상되고 감소된 표면 거칠기에 의해 기계적인 안정성이 개선된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1069 (2013.01)

H01M 8/1076 (2013.01)

H01M 8/1086 (2013.01)

H01M 8/109 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

팜티튜엣안

인천광역시 연수구 아카데미로 119(송도동)

레부남

인천광역시 연수구 인천타워대로132번길 9, B동
1828호(송도동)

김민주

인천광역시 연수구 청능대로55번길 17, 301호(청학
동)

설창욱

경상남도 진주시 도동로263번길 17, 401호(하대동)

최은호

서울특별시 성북구 솔샘로15길 33, 202호(정릉동)

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 고분자를 포함한 전해질막을 준비하는 전해질막 준비단계;
상기 전해질막의 표면을 플라즈마로 식각하여 상기 전해질막의 두께를 감소시키는 플라즈마 식각단계;
상기 전해질막의 표면거칠기가 감소되도록 상기 전해질막을 가열하는 전해질막 평탄화단계;
를 포함하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 플라즈마 식각단계는,
상기 플라즈마를 형성하기 위하여 50W 이상 150W 이하의 고주파 전력을 인가하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 플라즈마 식각단계는,
상기 플라즈마의 식각압력을 10^{-3} Torr 이상 10^2 Torr 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 플라즈마 식각단계는,
상기 플라즈마를 형성하기 위하여 5sccm 이상 50sccm의 플라즈마 생성가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 플라즈마 생성가스는,
수소, 산소, 질소 및 아르곤으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 전해질막은,

전체 두께가 15 μm 이상 40 μm 이하인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 전해질막 평탄화단계는,

상기 전해질막을 100℃ 이상 280℃ 이하의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 전해질막 평탄화단계는,

상기 전해질막을 1시간 이상 4시간 이하의 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 9

청구항 제1항 내지 청구항 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 고분자 전해질막.

청구항 10

서로 대향하여 위치한 양극부 및 음극부; 및

상기 양극부와 상기 음극부 사이에 배치되고, 청구항 제9항에 따른 고분자 전해질막;

을 포함하는 막-전극 접합체.

청구항 11

청구항 제10항에 따른 막-전극 접합체; 및

연료를 상기 막-전극 접합체에 공급하는 연료공급부;

를 포함하는 연료전지 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 고분자 전해질막의 제조방법, 이에 따라 제조된 고분자 전해질막, 이를 포함하는 막-전극 접합체 및 연료전지 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라즈마 식각 및 열처리공정을 통해 막저항이 감소하면서 기계적 강성이 확보된 고분자 전해질막의 제조방법, 이에 따라 제조된 고분자 전해질막, 이를 포함하는 연료전지용 막-전극 접합체 및 연료전지 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

고분자 전해질막 연료전지(또는 양성자 교환막 연료전지, Proton exchange membrane fuel cells; PEMFCs)는 차

량을 비롯해 휴대용 장치에 적합한 깨끗하고 효율적인 전력원으로 여겨지고 있다. 또한 PEMFCs는 소형화가 가능하고 스타트-업이 빠르며 높은 출력밀도 수준을 나타내는 장점이 있다.

- [0004] 그러나, 이러한 PEMFCs의 실제적 적용을 실현하기 위해서는, 고성능의 고분자 전해질막(또는 양성자 교환막, Proton exchange membranes; PEMs)을 개발하는 것이 선행되어야 할 매우 중요한 과제가 된다.
- [0005] PEMs는 이상적으로 높은 이온 전도도(또는 양성자 전도도, proton conductivity)와 열적, 기계적 및 화학적 안정성 수준을 나타내고, 생산비용이 저렴해야 한다.
- [0006] 이러한 연구의 일환으로, 고분자 전해질막을 얇게 제작함으로써 수소 이온 전도도 향상 및 막저항 감소를 통해 연료전지의 성능을 향상시키는 연구들이 진행 중에 있다.
- [0007] 초박막 고분자 전해질막 제작을 위한 물리적인 방법으로 샌드블라스팅, 플라즈마 식각 등의 공정을 활용하는 연구들이 진행되어 왔으나, 샌드블라스팅 방식은 전해질막의 불균일한 표면 거칠기 및 미세한 막 두께 조절이 매우 어렵다는 한계가 있다.
- [0008] 또한, 플라즈마 식각 공정의 경우에는 플라즈마의 전력, 공정 시간, 유입 가스 유량 등의 조건을 선택적으로 조절하여 식각 깊이 및 식각 정도를 제어할 수 있다는 이점을 지니고 있지만, 플라즈마 식각 공정으로 얇게 제작된 고분자 전해질막은 상용화 전해질막에 비해 표면의 거칠기가 불균일하게 증가하여 부분적으로 표면 파괴개시 및 막의 찢어짐을 포함한 기계적 손상을 유발한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1861478호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기한 바와 같은 고분자 전해질막의 제조방법이 종래 가지는 문제점들을 개선하기 위해 창출된 것으로, 기계적 강성이 우수하면서 이온 이동과정에서 막저항이 감소된 고분자 전해질막의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 고분자 전해질막을 제공함에 그 목적이 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체 및 연료 전지 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 고분자 전해질막의 제조방법은, 전도성 고분자를 포함한 전해질막을 준비하는 전해질막 준비단계와, 상기 전해질막의 표면을 플라즈마로 식각하여 상기 전해질막의 두께를 감소시키는 플라즈마 식각단계와, 상기 전해질막의 표면거칠기가 감소되도록 상기 전해질막을 가열하는 전해질막 평탄화단계를 포함한다.
- [0016] 상기 플라즈마 식각단계는, 상기 플라즈마를 형성하기 위하여 50W 이상 150W 이하의 고주파 전력을 인가한다.
- [0017] 상기 플라즈마 식각단계는, 상기 플라즈마의 식각압력을 1.0×10^{-3} Torr 이상 1.0×10^2 Torr 이하로 유지한다.
- [0018] 상기 플라즈마 식각단계는, 상기 플라즈마를 형성하기 위하여 5sccm 이상 50sccm의 플라즈마 생성가스를 공급한다.
- [0019] 상기 플라즈마 생성가스는, 수소, 산소, 질소 및 아르곤으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이다.

- [0020] 상기 전해질막은, 전체 두께가 15 μm 이상 40 μm 이하이다.
- [0021] 상기 전해질막 평탄화단계는, 상기 전해질막을 100℃ 이상 280℃ 이하의 온도로 가열한다.
- [0022] 상기 전해질막 평탄화단계는, 상기 전해질막을 1시간 이상 4시간 이하의 시간 동안 가열한다.
- [0023] 또한, 본 발명에 의한 고분자 전해질막은, 본 발명에 의한 고분자 전해질막의 제조방법에 의하여 제조된다.
- [0024] 또한, 본 발명에 의한 막-전극 접합체는, 서로 대향하여 위치한 양극부 및 음극부와, 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 배치되고 본 발명에 의한 고분자 전해질막을 포함한다.
- [0025] 또한, 본 발명에 의한 연료전지 시스템은, 본 발명에 의한 막-전극 접합체와, 연료를 상기 막-전극 접합체에 공급하는 연료공급부를 포함한다.

발명의 효과

- [0027] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 고분자 전해질막의 제조방법, 이에 따라 제조된 고분자 전해질막, 이를 포함하는 연료전지용 막-전극 접합체 및 연료전지 시스템에 의하면, 얇은 두께의 고분자 전해질막을 플라즈마 식각 및 연속적인 열처리 공정을 통해 제조하므로, 이온의 이동과정에서 막저항이 감소하여 고분자 전해질막의 이온전도도가 향상되고 감소된 표면 거칠기에 의해 기계적인 안정성이 증가되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 고분자 전해질막의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 고분자 전해질막의 제조방법에 따라 고분자 전해질막을 제조하는 과정을 순서대로 나타낸 도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 고분자 전해질막의 제조방법에서 전해질막 평탄화단계의 온도를 각각 달리하여 열처리한 서로 다른 표면거칠기를 갖는 전해질막 표면을 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)로 관찰한 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 4에 따른 고분자 전해질막의 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve)을 각각 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 4에 따른 고분자 전해질막의 영률(young's modulus) 결과를 비교한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 4에 따른 고분자 전해질막의 인장 스트레스(tensile stress) 결과를 비교한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 4에 따른 고분자 전해질막의 파단신율(Elongation at Break) 결과를 비교한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 고분자 전해질막의 제조방법의 플라즈마 식각단계에서 식각속도를 10 μm /시간으로 유지한 상태에서 식각시간에 따라 전해질막이 식각되는 깊이를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1과 비교예 2에 따른 고분자 전해질막의 적외선분광(Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) 결과를 비교한 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 2 및 비교예 4에 따른 고분자 전해질막을 포함한 막-전극 접합체의 성능을 상대습도(RH) 92%, 온도 70℃에서 측정한 결과를 분극곡선(Polarization Curve)으로 나타낸 도이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 2 및 비교예 4에 따른 고분자 전해질막을 포함한 막-전극 접합체의 성능을 상대습도(RH) 45%, 온도 89.5℃에서 측정한 결과를 분극곡선(Polarization Curve)으로 나타낸 도이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 2 및 비교예 4에 따른 고분자 전해질막을 포함한 연료전지를 상대습도(RH) 92%, 온도 70℃에서 측정한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 결과를 나타낸 도이다.

도 13은 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 2 및 비교예 4에 따른 고분자 전해질막을 포함한 연료전지를 상대 습도(RH) 45%, 온도 89.5℃에서 측정한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 결과를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 연구는 한국전력공사의 2019년 선정 기초연구개발 과제 연구비에 의해 지원되었다(과제번호 : R19X001-29).
- [0031] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 의도는 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0033] 본 발명을 설명함에 있어서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지 않을 수 있다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0034] "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함할 수 있다.
- [0035] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있거나 "접속되어" 있다고 언급되는 경우는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해될 수 있다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해될 수 있다.
- [0036] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.
- [0037] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것으로서, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해될 수 있다.
- [0038] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가질 수 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석될 수 있으며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않을 수 있다.
- [0039] 아울러, 이하의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것로서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다.
- [0041] 도 1 내지 도 2를 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 고분자 전해질막의 제조방법은, 전도성 고분자를 포함한 전해질막(1)을 준비하는 전해질막 준비단계(S1)와, 상기 전해질막(1)의 표면을 플라즈마로 식각하여 상기 전해질막(1)의 두께를 감소시키는 플라즈마 식각단계(S3)와, 상기 전해질막(1)의 표면거칠기(2)가 감소되도록 상기 전해질막(1)을 가열하는 전해질막 평탄화단계(S4)를 포함한다.
- [0042] 상기 전해질막 준비단계(S1)에서는 통상적으로 알려져있는 나피온(Nafion)과 같은 술폰화된 불소계 고분자 또는 폴리벤다이미다졸(Polybenzimidazole, PBI), 폴리페닐퀴놀리딘(Poly(phenylquinoxalines), PPQ), 폴리페닐렌 옥사이드(Poly(phenylene oxide), PPQ), 폴리페닐렌 설파이드(Poly(phenylene sulfide), PPS)과 같은 재질의 전도성 고분자를 공지기술을 참조하여 준비한다.
- [0043] 이러한 공지기술은 한국등록특허공보 10-1461417호(아민 화합물로 개질된 과불소화설펜산 멤브레인 및 이의 제조방법, 한양대학교 산학협력단)와 같이 통상적인 기술자에게 알려져있으며, 상기 전도성 고분자에 제한되지 않고 치환기를 가지는 고분자 및 내부에 이온이 포함된 고분자 매트릭스를 사용할 수 있다.

- [0044] 상기 플라즈마 식각단계(S3)가 수행되기 전, 상기 전도성 고분자를 포함한 전해질막(1)을 반응기 내부에 놓고, 상기 반응기 내부의 기체를 진공 펌프를 통해서 배기하여 1.0×10^{-3} Torr 이상 1.0×10^2 Torr 이하의 진공을 형성하는 진공 형성단계(S2)를 수행한다.
- [0045] 상기 진공 범위를 벗어나는 경우, 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서 플라즈마가 정상적으로 형성되지 않거나, 진공을 형성하는데 오랜 시간이 소요되는 단점이 있다.
- [0046] 상기 진공 형성단계(S2)가 진행된 이후, 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서는 상기 반응기의 내부에 플라즈마를 형성하기 위하여 외부의 가스 저장용기로부터 5sccm 이상 50sccm의 플라즈마 생성가스를 공급한다.
- [0047] 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서는, 상기 플라즈마를 형성하기 위하여 50W 이상 150W 이하의 고주파 전력을 상기 반응기의 내부에 위치한 전극에 인가한다.
- [0048] 상기 반응기에 50W 미만의 고주파 전력이 인가되는 경우 상기 반응기 내부에 충분한 밀도의 플라즈마가 형성되지 않는 문제점이 있으며, 상기 반응기에 150W를 초과하는 고주파 전력을 인가하는 경우 플라즈마가 고밀도로 형성되어 상기 전해질막(1)의 식각속도가 증가하여 정밀하게 전해질막(1)의 두께를 제어하기 어렵다.
- [0049] 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서는, 상기 반응기의 내부에서 상기 플라즈마의 식각압력을 1.0×10^{-3} Torr 이상 1.0×10^2 Torr 이하로 유지한다.
- [0050] 상기 플라즈마의 식각압력이 1.0×10^{-3} Torr 미만으로 유지되는 경우, 상기 반응기의 내부에 형성된 플라즈마 밀도가 감소하여, 상기 전해질막(1)을 식각하는 데 소요되는 시간이 증가한다.
- [0051] 또한, 상기 플라즈마의 식각압력이 1.0×10^2 Torr를 초과하는 경우에는 전극 전면에 고르게 방전이 유지되는 글로우 방전(glow discharge)보다 국부적으로만 전류가 집중되는 아크 방전형태로 전이되는 경우가 많아 상기 전해질막(1) 전면에 걸쳐 고르게 처리할 수 없고 상기 전해질막(1)에 손상을 입힐 수 있다.
- [0052] 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서는, 상기 플라즈마를 통하여 $50 \mu\text{m}$ 두께를 가지는 상기 전해질막(1)의 표면을 1시간 이상 3.5시간 이하의 시간 동안 식각한다.
- [0053] 상기 전해질막(1)의 표면이 1시간 미만으로 식각되는 경우, 상기 전해질막(1)의 두께 변화가 크지 않아, 전해질막(1) 두께 감소에 의한 이온 이동성 향상 및 막저항 감소와 같은 효과가 발휘되기 어렵다.
- [0054] 또한, 상기 전해질막(1)의 표면이 3.5시간을 초과하여 식각되는 경우, 상기 전해질막(1)의 표면이 과도하게 식각되어 상기 전해질막(1)의 강도가 저하되고, 이로 인해 상기 전해질막(1)을 기관으로부터 분리하는 과정에서 상기 전해질막(1)에 파손이 발생할 수 있다.
- [0055] 도 8을 참조하면, 상기 플라즈마 식각단계(S3)의 플라즈마 형성조건에 따라 식각 속도가 $10 \mu\text{m}/\text{시간}$ 으로 유지되었을 때, 1시간 동안 식각을 진행하는 경우 $10 \mu\text{m}$ 이 식각되고, 3.5시간 동안 식각을 진행하는 경우 $35 \mu\text{m}$ 을 진행하여 상기 전해질막의 두께를 $15 \mu\text{m}$ 이상 $40 \mu\text{m}$ 이하가 되도록 제조한다.
- [0056] 상기 전해질막(1)의 전체 두께가 $15 \mu\text{m}$ 미만인 경우, 취급이 어렵고 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서 상기 전해질막(1)의 두께가 얇아지면서 강도가 저하되고 파손될 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 전해질막(1)의 전체 두께가 $40 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 상기 전해질막(1)의 두께 변화가 크지 않아, 전해질막(1) 두께 감소에 의한 이온 이동성 향상 및 막저항 감소와 같은 효과가 발휘되기 어렵다.
- [0058] 상기 플라즈마 생성가스는, 수소, 산소, 질소 및 아르곤으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하며, 가장 바람직하게는 물리적 식각과 화학적 식각을 동시에 발생시키는 산소를 포함하면 상기 플라즈마 생성가스의 소모량을 최소화할 수 있다.
- [0059] 불균일 거칠기를 가지는 전해질막(1)에 열처리를 가하는 상기 전해질막 평탄화단계(S3)에서는, 상기 전해질막(1)을 100°C 이상 280°C 이하의 온도로 가열한다.
- [0060] 상기 전해질막(1)의 유리전이온도($\sim 120^\circ\text{C}$)보다 낮기 때문에 상기 전해질막(1)의 표면에 존재하는 고분자 사슬이 이동하기 위한 열에너지가 충분치 않아 상기 전해질막(1)이 평탄화되지 않는 문제점이 있다.
- [0061] 또한, 상기 전해질막(1)을 280°C 을 초과하는 온도로 가열하는 경우, 상기 전해질막(1)에 포함된 고분자가 고온에서 분해되어 상대적으로 낮은 분자량의 분자로 쪼개지므로 상기 전해질막(1)이 변형되어 변색 및 강도저하가

발생하고 무엇보다 수소이온전달 작용기 소실에 따른 이온전도도 감소를 초래한다.

- [0062] 가장 바람직하게는 상기 전해질막(1)을 180℃ 이상 220℃ 이하의 온도에서 진행하는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나는 경우 상기 전해질막(1)이 불완전하게 평탄화되거나 추가적인 평탄화효과가 미미하고 상기 전해질막(1)을 구성하는 고분자가 분해될 수 있다.
- [0063] 또한, 더 바람직하게는 상기 전해질막(1)을 200℃에서 열처리하여 평탄화를 실시할 수 있다.
- [0064] 또한, 불균일 거칠기를 가지는 전해질막(1)에 열처리를 가하는 상기 전해질막 평탄화단계(S4)에서는, 상기 전해질막(1)을 1시간 이상 4시간 이하의 시간 동안 가열한다.
- [0065] 상기 전해질막(1)을 1시간 미만으로 가열하는 경우, 상기 플라즈마 식각단계(S3)에서 불균일하게 상기 전해질막(1)의 표면에 형성된 나노거칠기(2)가 평탄화되지 않아, 부분적으로 강도가 저하되고 상기 전해질막(1)의 표면에 형성된 나노거칠기(2)에 의한 응력집중에 의해 막의 열화가 발생하고 이로 인해 연료전지 내에서의 단락이 발생할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 전해질막(1)을 4시간 이상으로 가열하는 경우, 상기 전해질막(1)을 구성하는 고분자가 이동하면서 상기 전해질막(1)의 표면에 불균일하게 형성된 나노거칠기가 평탄화된 이후 추가적인 평탄화 효과가 미미하고 에너지가 소모되는 단점이 있다.
- [0067] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 고분자 전해질막은, 본 발명의 제1 실시예에 따른 고분자 전해질막의 제조 방법에 의하여 제조된다.
- [0068] 또한, 본 발명의 제3 실시예에 따른 막-전극 접합체는, 서로 대향하여 위치한 양극부와 음극부, 그리고 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 배치되고, 청구항 제9항에 따른 고분자 전해질막을 포함한다.
- [0069] 상기 양극부 및 상기 음극부는 탄소계 소재 또는 귀금속을 포함하는 촉매가 표면에 코팅되어 있으며, 외부에서 공급된 연료를 분해하고, 산화제와의 결합에 의하여 전력을 발생하는 반응을 촉진한다.
- [0070] 상기 연료는 메탄올, 에탄올 또는 수소를 사용할 수 있으며, 상기 산화제는 산소를 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0071] 상기 탄소계 소재는 그래핀, 탄소나노튜브 또는 흑연을 사용할 수 있으며, 상기 귀금속은 코발트 또는 백금을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0072] 상기 양극부 및 상기 음극부는 공지기술을 참조하여 일반적인 탄소계 소재 또는 귀금속을 포함하는 촉매가 표면에 코팅되어 외부에서 공급된 연료를 분해하고, 산화제와의 결합에 의하여 전압을 발생한다.
- [0073] 또한, 본 발명의 제4 실시예에 따른 연료전지 시스템은, 본 발명의 제3 실시예에 따른 막-전극 접합체와, 연료를 상기 막-전극 접합체에 공급하는 연료공급부를 포함한다.
- [0074] 상기 연료공급부는 연료가 내부에 보관된 저장소와, 상기 저장소에 존재하는 연료를 상기 막-전극 접합체에 공급하도록 구동력을 제공하는 연료펌프를 포함할 수 있다.

[0076] **실시예**

- [0077] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [0078] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0080] **1. 시편의 제조**

- [0081] 본 발명의 실시예에서 이용된 샘플 및 그 제조 방법은 다음과 같다.

[0083] **실시예 1 내지 실시예 2**

[0084] 주사슬을 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)로 하고, 상기 주사슬의 결사슬이 술폰산으로 구성되어 양성자(H^+)와 같은 양이온을 전도가능하도록 구성된 나피온(Nafion)을 포함하는 전해질막(1)을 각각 50 μm (비교예 1), 25 μm (비교예 2)로 준비하는 다공질막 준비단계(S1)를 수행한다.

[0085] 이러한 나피온(Nafion)을 제조하는 방법은 한국특허등록공보 제10-1742861호와 같은 선행기술에 다양하게 개시되어 있어 상세한 설명은 생략한다.

[0086] 상기 전해질막(1)을 반응기 내부에 거치하고 진공펌프를 통하여 1.0×10^{-2} Torr의 진공을 형성하는 진공 형성단계(S2)가 수행된다.

[0087] 상기 진공 형성단계(S2)가 수행된 후, 상기 전해질막(1)에 각각 20sccm의 유량으로 플라즈마 생성가스로서 공기를 공급하고 100W 이하의 고주파 전력을 인가한 상태에서 반응기 내부의 식각압력을 0.12Torr로 유지하여 상기 전해질막(1)의 표면을 3.5시간(실시예 1) 및 1시간(실시예 2)씩 각각 식각하여 전해질막 두께를 줄이고, 나노거칠기(2)를 형성하는 플라즈마 식각단계(S3)를 수행한다.

[0088] 상기 전해질막(1)의 표면에 나노거칠기(2)가 형성된 후, 상기 전해질막(1)을 200℃에서 2시간 동안 각각 가열하여 상기 전해질막(1)의 표면을 평탄화하는 전해질막 평탄화 단계(S4)를 수행한다.

[0090] **비교예**

[0091] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 2과 달리 비교예 1,2는 양이온을 전도가능하도록 구성된 나피온(Nafion)을 포함하는 전해질막(1)을 각각 50 μm (비교예 1), 25 μm (비교예 2)로 준비하는 전해질막 준비단계(S1)를 수행하였다.

[0092] 플라즈마 식각단계(S3)와 전해질막 평탄화단계(S4)를 수행하지 않은 것을 제외하고는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2와 동일하다.

[0093] 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 2과 달리 비교예 3,4는 나피온(Nafion)을 포함하는 전해질막(1)을 각각 50 μm (비교예 1), 25 μm (비교예 2)로 준비하는 전해질막 준비단계(S3)를 수행한 후, 상기 다공질막(1)의 표면을 3.5시간(실시예 1) 및 1시간(실시예 2)씩 각각 식각하여 나노 거칠기(2)를 형성하는 플라즈마 식각단계(S2)를 수행하였다.

[0094] 열처리를 통한 전해질막 평탄화단계(S3)를 수행하지 않은 것을 제외하고는 본 발명의 실시예 1과 동일하다.

[0095] 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 2과 달리 비교예 4는 나피온(Nafion)을 포함하는 전해질막(1)을 25 μm (비교예 2)로 준비하는 전해질막 준비단계(S1)를 수행한 후, 플라즈마 식각 단계(S2)를 수행하지 않고, 열처리를 통한 전해질막 평탄화단계(S3)를 수행하였다.

[0097] **2.물성평가**

[0099] **가열온도별 비교**

[0100] 나피온(Nafion)을 포함하는 전해질막(1)을 50 μm 의 두께로 준비한 후, 상기 전해질막(1)에 플라즈마 생성가스로서 공기를 각각 20sccm의 유량으로 공급하고 100W 이하의 고주파 전력을 인가한 상태에서 반응기 내부의 식각압력을 0.12Torr로 유지하여 상기 전해질막(1)의 표면을 3.5시간 식각하였다.

[0101] 이후, 상기 전해질막(1)의 표면에 나노거칠기(2)가 형성된 후, 상기 전해질막(1)을 25℃(a), 100℃(b), 130℃(c), 160℃(d), 200℃(e)에서 2시간 동안 각각 가열하여 상기 전해질막(1)의 표면을 평탄화하는 전해질막 평탄화단계(S3)를 수행한 전해질막(1)의 표면을 관찰하고자 각각 탄소 테이프 위에 위치시키고 백금 코팅을 수행하여 주사전자현미경으로 관찰하여 도 3에 도시하였다.

[0102] 도 3을 참조하면, 25℃(a) 상온인 상기 전해질막(1)의 표면에서 나노거칠기(2)를 뚜렷하게 관찰할 수 있으나, 100℃(b)에서 200℃(e)로 가열온도가 증가할수록 상기 나노거칠기(2)의 높이가 감소하면서 평탄화되는 것을 확

인할 수 있다.

[0104] **기계적 특성평가**

[0105] 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 4에 따른 고분자 전해질막의 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve), 영률(young's modulus), 인장 스트레스(tensile stress), 파단신율(Elongation at Break)를 각각 인장 장비(Instron Corp사, USA)를 통해 측정한 자료를 도 4 내지 도 7에 나타내었다.

[0106] 또한, 고분자 전해질막의 제조방법을 수행하지 않은 전해질막(1)인 비교예 1과 비교예 2와 대비하여 플라즈마 식각단계(S3)를 수행한 전해질막(1)인 비교예 3과 비교예 4는 강도가 각각 77%와 74% 감소하여 플라즈마 식각단계(S3)에서 상기 전해질막(1)이 식각되면서 나노거칠기(2)에 의한 응력집중 및 이로 인한 크랙의 형성 및 전파가 빨라지고 강도가 저하된다.

[0107] 또한, 상기 비교예 3은 표면에서의 높은 거칠기로 인하여 상기 전해질막(1)을 취급하거나, 표면에 촉매를 분사하는 과정 중 막이 파괴될 수 있는 문제점이 있을 수 있다.

[0108] 반면, 열처리를 통한 전해질막 평탄화단계(S4)을 수행한 실시예 1과 실시예 2의 경우에는, 열처리 과정에서 고분자의 결정화도가 향상되어 고분자 사슬 간의 결합력이 향상되고 변형과정에서 크랙의 전파를 지연시키고 상기 전해질막(1)의 파괴를 방지할 수 있다.

[0110] **적외선 분석**

[0111] 도 9는 본 발명의 실시예 1과 비교예 1에 따른 고분자 전해질막을 미국 Bruker의 FT-IR Spectroscopy 장비를 통해 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 의 파장 범위에서 측정한 파장별 IR 투명도를 나타낸 도이다.

[0112] 또한, 고분자 전해질막의 제조방법을 수행하지 않은 전해질막(1)인 비교예 2과 플라즈마 식각단계(S3)와 전해질막 평탄화단계(S4)을 수행한 실시예 1은 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 파장범위에서 거의 유사한 피크를 보이고 있어 제조방법을 적용하는 과정에서 고분자의 화학 구조 및 특성이 유지되는 것으로 판단할 수 있다.

[0113] 1200 cm^{-1} 파장에서는 CF_2 성분의 비대칭 피크가 관찰되며 1100 cm^{-1} 에서는 CF_2 성분의 대칭 피크가 관찰되며, 1060 cm^{-1} 파장에서는 S-O 성분의 대칭 피크가 관찰되며 960 cm^{-1} 에서는 C-O-C 성분의 대칭 피크가 관찰된다.

[0115] **성능 평가**

[0116] 도 10 내지 도 11은 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 2 및 비교예 4에 따른 고분자 전해질막과 스프레이 코팅을 통하여 촉매잉크가 0.2 mg/cm^2 의 밀도로 코팅된 양극과 음극을 결합하여 5 cm^2 의 크기로 막-전극 집합체를 제조하였다.

[0117] 상기 촉매잉크는 증류수, 이소프로필 알콜에 백금 40중량%와 탄소 60중량%로 구성되는 혼합물을 초음파로 20분간 분산시켜 제조하였다.

[0118] 상기 막-전극 집합체의 성능을 평가하기 위하여 CNL Energy의 연료전지 평가 시스템에 연결한 후, 상기 막-전극 집합체에 인가되는 전류밀도를 달리하여 이에 해당하는 전압을 측정하였다.

[0119] 고분자 전해질막의 제조방법을 수행하지 않은 전해질막(1)인 비교예 2과 플라즈마 식각단계(S3)를 실시한 전해질막(1)인 비교예 4과 대비하여 열처리를 통한 전해질막 평탄화단계(S4)을 수행한 실시예 1 및 실시예 2가 상대적으로 높은 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다.

표 1

멤브레인	최대 전력밀도(W/cm ²) 92% 상대습도, 70℃	최대 전력밀도(W/cm ²) 45% 상대습도, 89.5℃
비교예 2	0.778(100.0%)	0.413(100.0%)
비교예 4	0.789(101.4%)	0.431(104.4%)
실시예 1	0.802(103.1%)	0.424(102.7%)
실시예 2	0.884(113.6%)	0.501(121.3%)

표 1을 참조하면, 92% 상대습도와 70℃ 조건에서 고분자 전해질막의 제조방법을 수행하지 않은 전해질막(1)인 비교예 2는 0.778W/cm²를 보이고, 플라즈마 식각단계(S3)를 실시한 전해질막(1)인 비교예 4는 0.789W/cm²를 보이는 반면, 열처리를 통한 전해질막 평탄화단계(S4)을 수행한 실시예 1 및 실시예 2는 각각 0.802W/cm²와 0.884W/cm²를 보여 전해질막 평탄화단계(S4)을 수행하였을 때 고분자 전해질막의 두께가 감소한 상태에서 고분자 전해질막이 평탄화되고 재조직화되면서 고분자 전해질막의 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

임피던스 분석

도 12 및 도 13은 성능 평가를 위하여 제조된 상기 막-전극 집합체를 분석하기 위하여 Biologic의 HCP 803에 연결한 후 0.5V의 고정전압을 인가한 상태에서 5mV의 진폭을 가지고 0.1Hz 내지 100kHz 범위의 교류전압을 인가하여 측정을 수행하였다.

표 2

멤브레인	92% 상대습도, 70℃		92% 상대습도, 70℃		전기화학적 표면적(ECSA)
	옴저항(R _Ω)	동적저항(R _C)	옴저항(R _Ω)	동적저항(R _C)	
비교예 2	0.0576	0.4326	0.1324	0.4492	56.864
비교예 4	0.0559	0.4008	0.1307	0.4293	55.751
실시예 1	0.0602	0.3841	0.1361	0.4301	55.382
실시예 2	0.0455	0.3283	0.0844	0.4433	56.612

표 2을 참조하면, 92% 상대습도와 70℃ 조건에서 고분자 전해질막의 제조방법을 수행하지 않은 전해질막(1)인 비교예 2는 0.0576Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.4326Ω · cm²의 전하전달저항(R_C)을 보이고, 플라즈마 식각단계(S3)를 실시한 전해질막(1)인 비교예 4는 0.0559Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.4008Ω · cm²의 전하전달저항(R_C)을 보인다.

반면, 전해질막 평탄화단계(S4)를 수행한 실시예 1은 0.0602Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.3841Ω · cm²의 전하전달저항(R_C)을 보이고, 실시예 2는 0.0455Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.3283Ω · cm²의 전하전달저항(R_C)을 보인다.

또한, 45% 상대습도와 89.5℃ 조건에서 고분자 전해질막의 제조방법을 수행하지 않은 전해질막(1)인 비교예 2는 0.1324Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.4492Ω · cm²의 전하전달저항(R_C)을 보이고, 플라즈마 식각단계(S3)를 실시한 전해질막(1)인 비교예 4는 0.1307Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.4293Ω · cm²의 전하전달저항(R_C)을 보인다.

반면, 전해질막 평탄화단계(S4)를 수행한 실시예 1은 0.1361Ω · cm²의 옴저항(R_Ω)과 0.4301Ω · cm²의 전하전달

저항(R_c)을 보이고, 실시예 2는 $0.0844\Omega\text{ cm}^2$ 의 오믹저항(R_o)과 $0.4433\Omega\text{ cm}^2$ 의 전하전달저항(R_c)을 보여 비교예 2와 비교예 4와 대비하여 오믹저항과 전하전달저항이 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0135] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명은 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함은 명백하다.

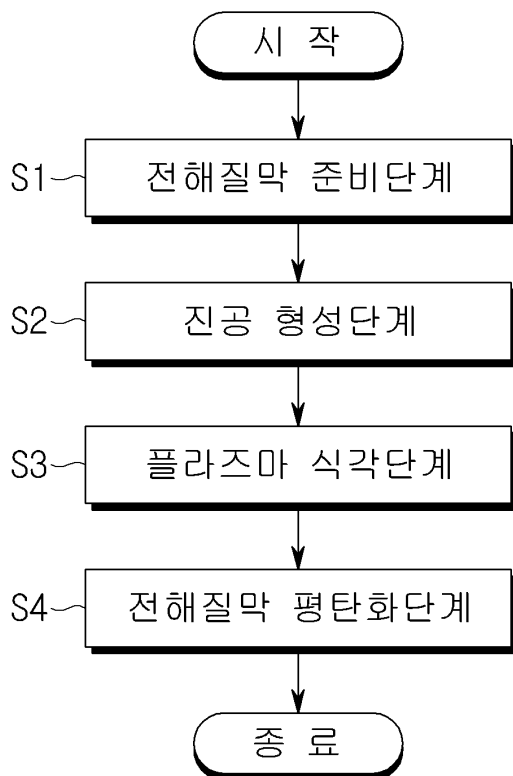
[0136] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

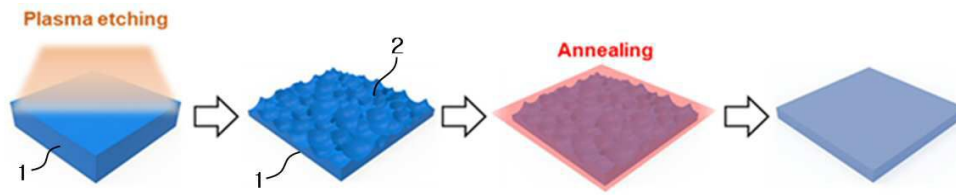
[0138] S1 : 전해질막 준비단계
S2 : 진공 형성단계
S3 : 플라즈마 식각단계
S4 : 전해질막 평탄화단계
1 : 전해질막
2 : 나노거칠기

도면

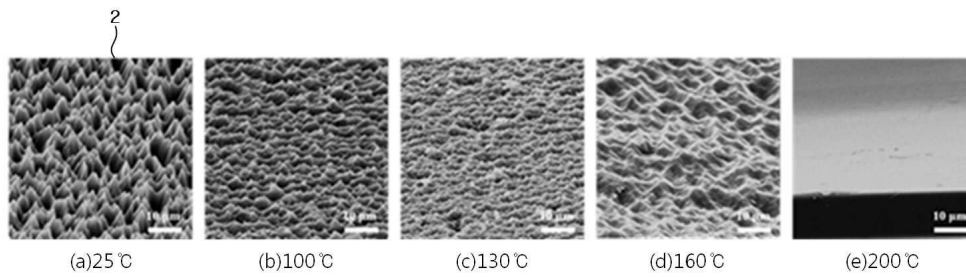
도면1



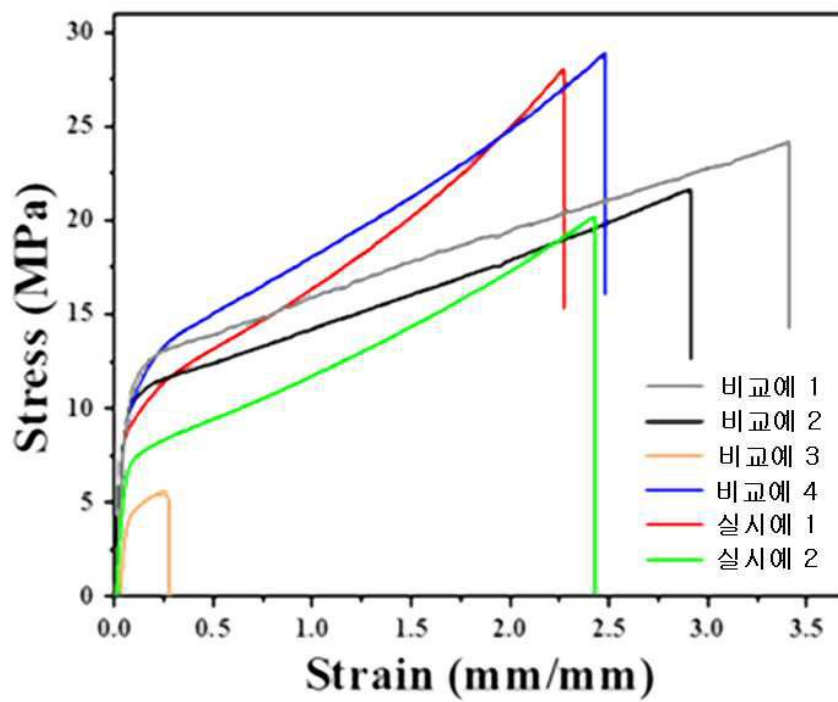
도면2



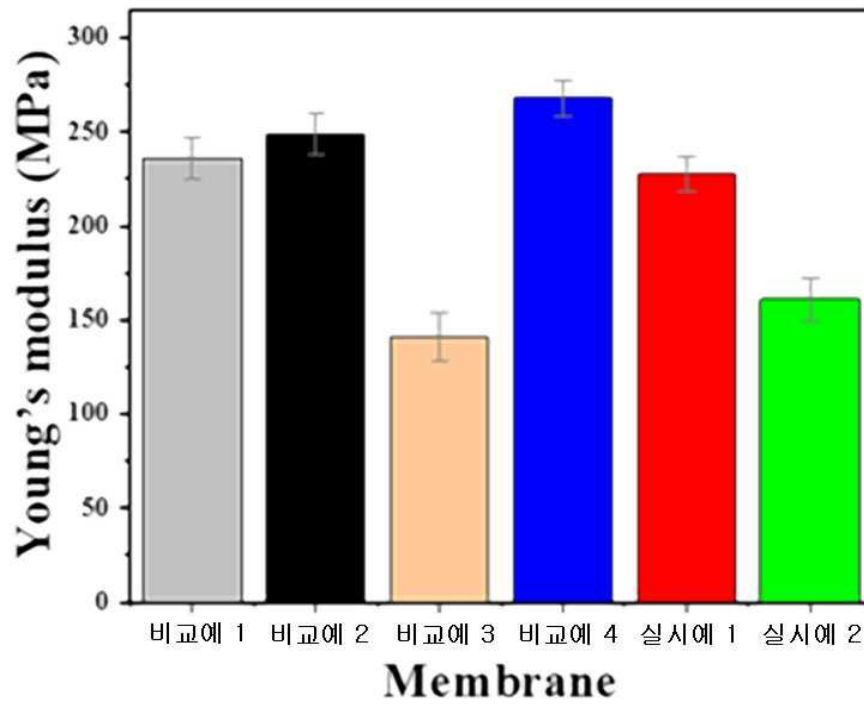
도면3



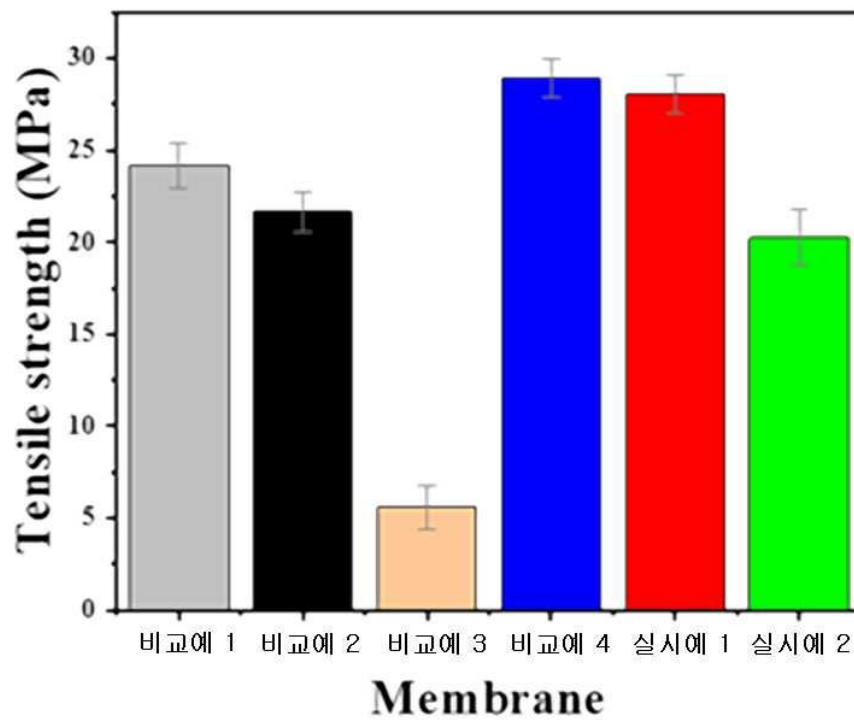
도면4



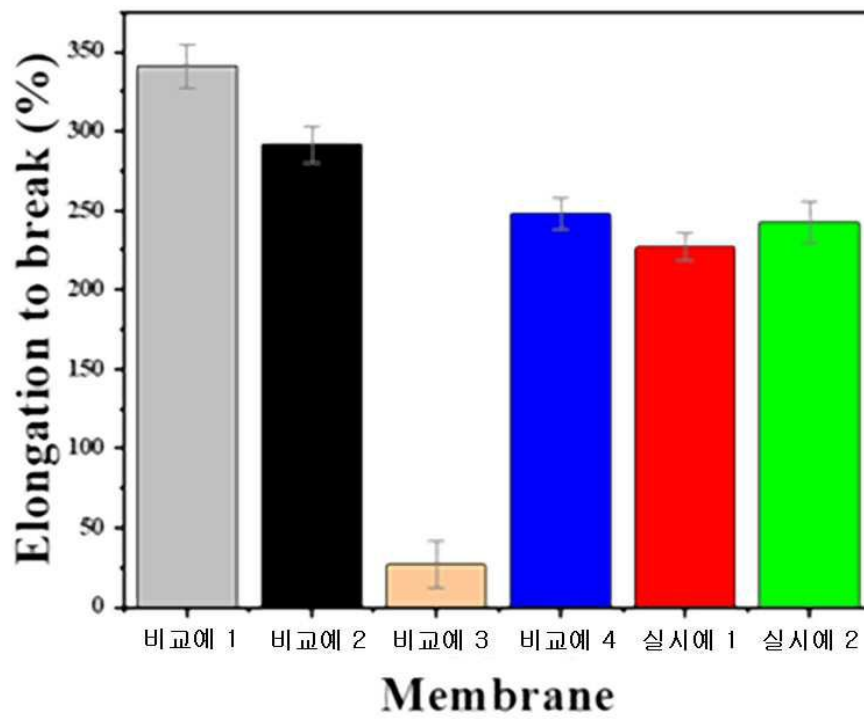
도면5



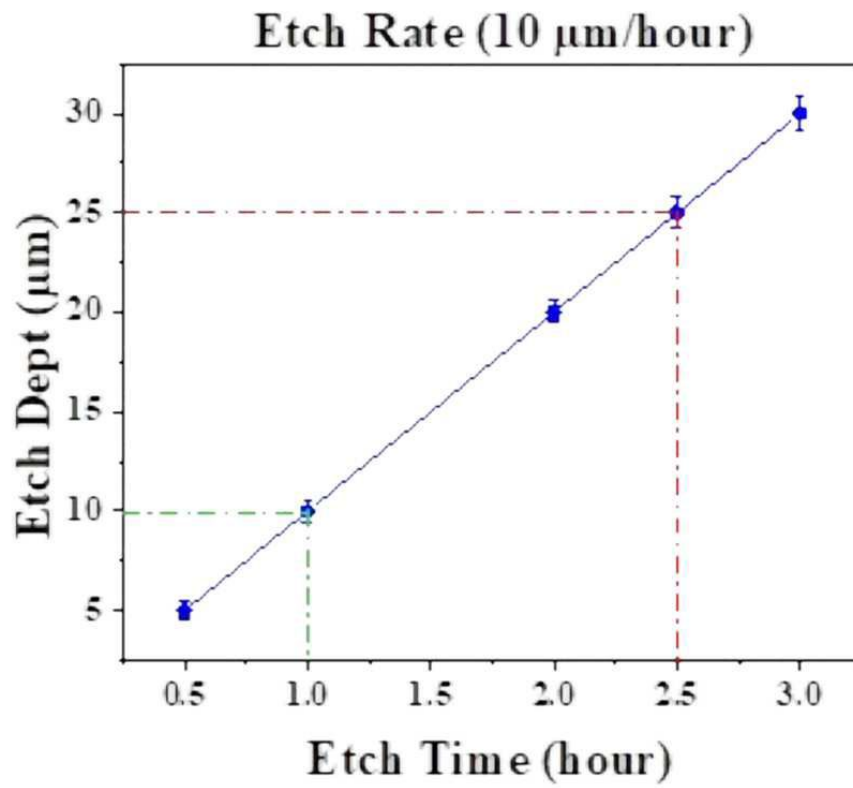
도면6



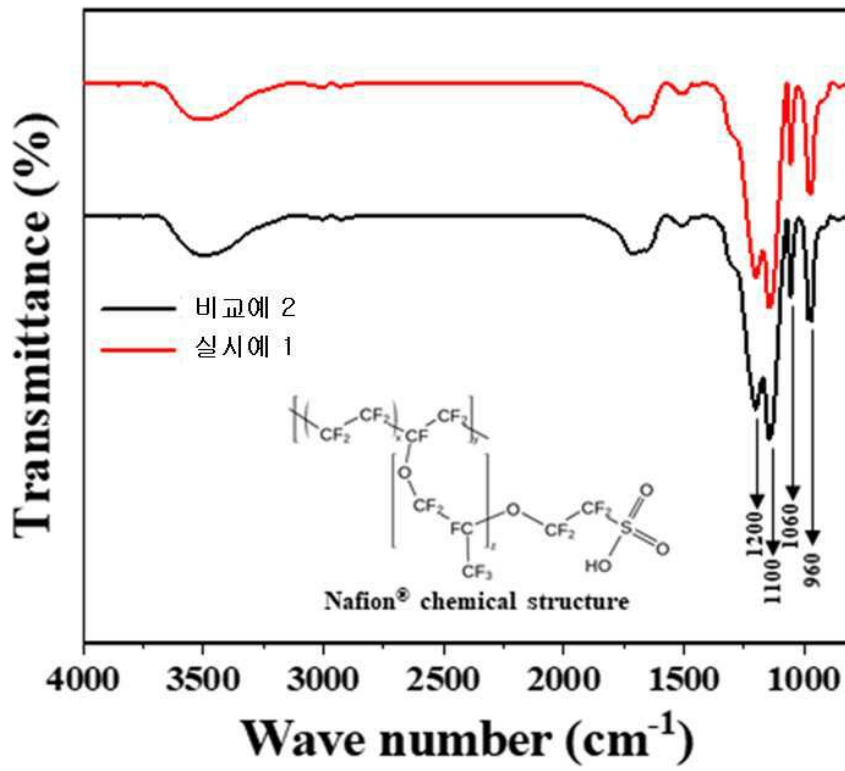
도면7



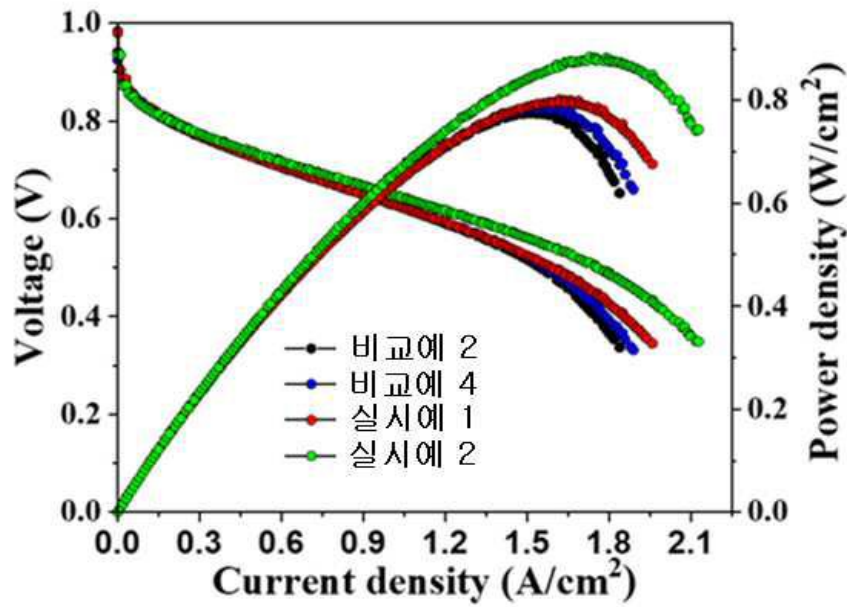
도면8



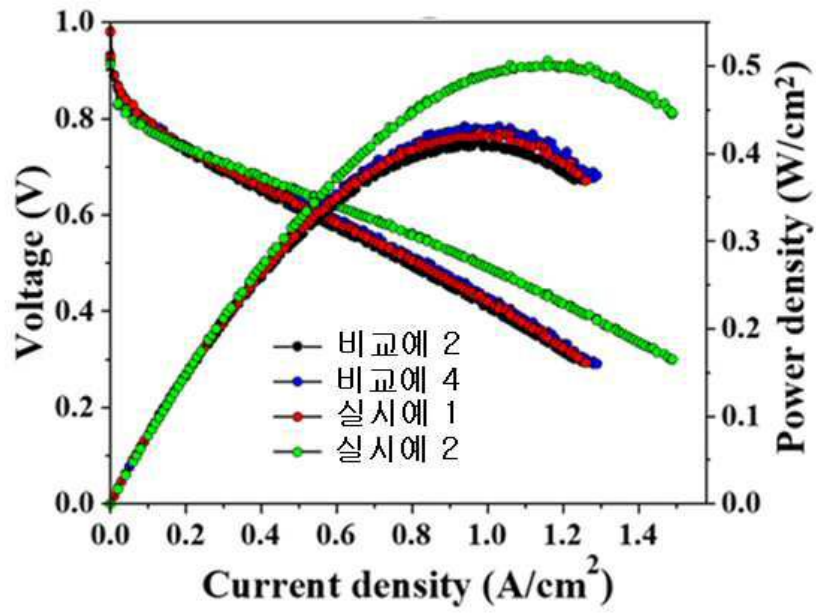
도면9



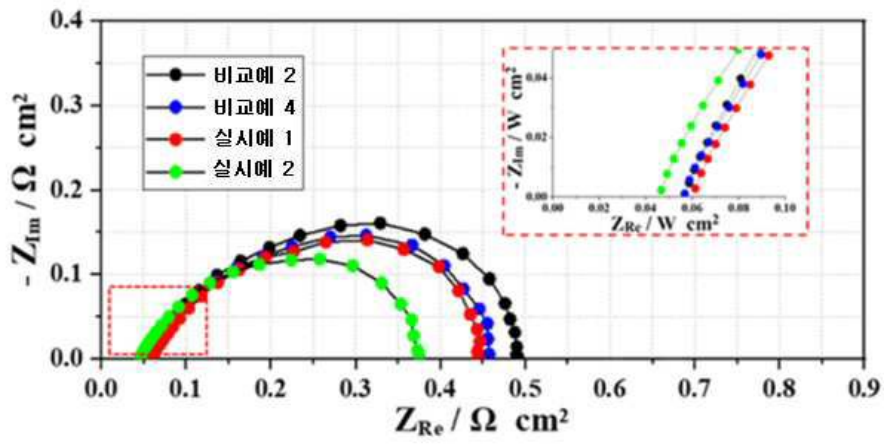
도면10



도면11



도면12



도면13

