



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월19일

(11) 등록번호 10-2694736

(24) 등록일자 2024년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B05D 1/26 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
 B01D 71/36 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
 H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1039 (2016.01)
 H01M 8/1053 (2016.01) H01M 8/106 (2016.01)
 H01M 8/1067 (2016.01) H01M 8/1081 (2016.01)
 H01M 8/1086 (2016.01)

(52) CPC특허분류

B05D 1/26 (2013.01)
 B01D 71/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0158339

(22) 출원일자 2023년11월15일

심사청구일자 2023년11월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020220097235 A*

KR1020190081380 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국기술교육대학교 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)

주식회사 정석케미칼

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단5로 192

(72) 발명자

배진우

서울특별시 강서구 공항대로7라길 22 웰스캐슬 103동 602호

한동현

충청남도 당진시 상덕로 597 - 7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조해연

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이길호

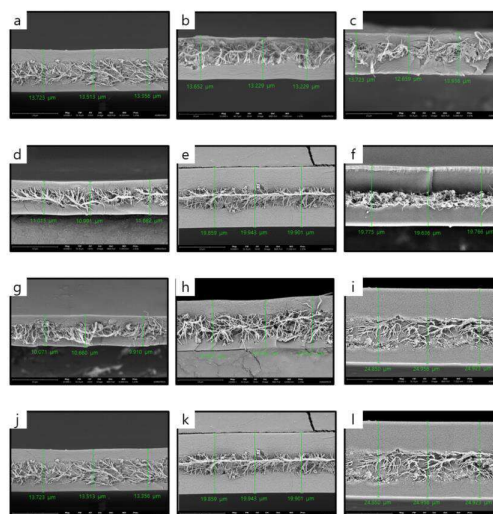
(54) 발명의 명칭 겐트리 슬롯다이 코터를 이용한 강화복합막의 제조방법, 강화복합막 및 이를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본 발명은 겐트리 슬롯다이 코터를 이용한 강화복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 이를 이용하여 제조한 강화복합막 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

본 발명의 실시 예를 따르는 강화복합막의 제조방법은, 이오노머 용액을 준비하는 단계; 다공성 지지체를 준비하는 단계; 겐트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 및 겐트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 타면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/225 (2013.01)
C08J 5/2293 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 8/1039 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
H01M 8/106 (2013.01)
H01M 8/1067 (2013.01)
H01M 8/1081 (2013.01)
H01M 8/1086 (2013.01)

(72) 발명자

허용

강원도 원주시 번재길 32 108동 1405호 (행구동,
효성백년가약아파트)

김용현

대구시 수성구 지범로22길 9 한라타운102-102

마영길

세종특별자치시 도움3로 160 407동 1401호

오승준

전북특별자치도 익산시 무왕로21길 64, 502동 130
2호 (부송동, 리젠시빌아파트)

김선국

전북 완주군 봉동읍 운곡1로 28 301동 1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370650
과제번호	LINC3.0-2023-31
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학연협력고도화지원
연구과제명	3단계산학연협력선도대학육성사업(LINC3.0)(0.5)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711196434
과제번호	2023M3H4A3091699
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발사업
연구과제명	Gantry 코팅장비를 이용한 수소연료전지용 강화복합막 제조공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

20 μm 두께의 강화복합막의 제조방법에 있어서,

Dupont 사의 Nafion® PFSA Polymer Dispersions D-2021인 이오노머 용액을 준비하는 단계;

PTFE인 다공성 지지체를 준비하는 단계;

갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면 및 타면에 각각 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계; 및

상기 다공성 지지체의 일면 및 타면에 코팅된 이오노머 용액을 각각 건조하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 지지체의 일면 및 타면에 각각 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계에서 각각 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 토출 높이는 70 μm , 토출 유량은 2mL/min, 노즐 이동 속도는 5mm/s이고,

상기 다공성 지지체의 일면 및 타면을 각각 건조하는 단계에서 건조 온도는 각각 140℃이고,

상기 갠트리 슬롯다이 코터의 토출구의 너비는 50 μm 인,

강화복합막의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

다공성 지지체 및

상기 다공성 지지체의 공극 내에 배치된 이오노머를 포함하고,

제1항의 방법에 의하여 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면 및 타면에 상기 이오노머를 코팅하여 제조한 것인,

강화복합막.

청구항 11

음극;

양극 및

상기 음극 및 양극 사이에 배치된 강화복합막을 포함하고,

상기 강화복합막은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 공극 내에 배치된 이오노머를 포함하고, 제1항의 방법에 의하여 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면 및 타면에 상기 이오노머를 코팅하여 제조한 것인,

연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 갠트리 슬롯다이 코터를 이용한 강화복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 이를 이용하여 제조한 강화복합막 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

[0002] 이 특허는 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단-산학연협력고도화지원 사업의 지원을 받아 수행된 연구(과제고유번호: 1345370650, 과제번호: LINC 3.0-2023-31) 및 2023년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소제기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구(과제번호: 2023M3H4A309169821)의 결과물이다.

배경 기술

[0003] 연료전지의 전해질막 등으로 사용되는 강화복합막은 다양한 분야에서 적용되고 있으며, 특히 연료전지 분야에서 강화복합막은 연료전지의 성능과 내구성을 결정짓는 중요한 구성요소이다.

[0004] 연료전지는 연료가 가진 에너지를 전기화학반응을 통해 전기에너지로 변환하는 전지로, 재충전이 필요한 기존의 배터리와는 달리 연료를 지속적으로 공급하면 전기를 연속적으로 생산할 수 있다. 이 때, 음극 및 양극 사이에 배치되어 연료의 전기화학반응에 의해 생성된 이온(또는 양성자)을 선택적으로 투과하는 기능을 수행하는 것이 강화복합막(전해질막)이다.

[0005] 상기 강화복합막은 이온 전도성 향상 및 저항 감소를 위해 얇게 제작하여야 한다. 다만, 종래의 제조 공정으로는 50 μm 이하의 두께로 제작하는 것이 매우 어려웠다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2021-0110121호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 50 μm 이하의 두께로 제조가 가능한 강화복합막의 제조방법, 강화복합막 및 이를 포함하는 연료전지를 제공함을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 연속 공정이 가능하여 제조 시간 및 비용을 절감할 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명은 이온 전도성 향상 및 저항 감소가 가능하다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시 예를 따르는 강화복합막의 제조방법은, 이오노머 용액을 준비하는 단계; 다공성 지지체를 준비하는 단계; 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 및 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 타면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계를 포함한다. 일 실시예는 상기 다공성 지지체의 일면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 이후에, 상기 다공성 지지체의 일면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일 실시예는 상기 다공성 지지체의 타면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 이후에, 상기 다공성 지지체의 타면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 노즐 이동 속도는 3 내지 7mm/s일 수 있다.

[0012] 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 토출 높이는 50 내지 75 μ m일 수 있다.

[0013] 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 토출 유량은 0.5 내지 2.5mL/min일 수 있다.

[0014] 상기 이오노머 용액은 퍼플루오로술폰산 중합체를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 다공성 지지체는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 다공성 지지체의 일면 또는 타면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계에서 건조 온도는 130 내지 150 $^{\circ}$ C일 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시 예를 따르는 강화복합막은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 공극 내에 배치된 이오노머를 포함한다.

[0018] 상기 이오노머는 앞서 설명한 방법으로 제조된 것이다.

[0019] 일 실시예에서 상기 강화복합막은 두께가 10 내지 25 μ m일 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시 예를 따르는 연료전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 강화복합막을 포함한다. 상기 강화복합막은 앞서 설명한 방법에 의해 제조된 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 실시 예를 따르는 강화복합막의 제조방법은 강화복합막을 50 μ m 이하의 두께로 제조가 가능하다.

[0022] 또한, 본 발명은 연속 공정이 가능하여 제조 시간 및 비용을 절감할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 이온 전도성 향상 및 저항 감소가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 실시예1 내지 12의 SEM 사진이다.

도 2는 실시예13 내지 15의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예5의 EDS 분석 결과이다.

도 4는 실시예16 내지 21의 SEM 사진이다.

도 5는 실시예22 내지 24의 SEM 사진이다.

도 6은 실시예16의 EDS 분석 결과이다.

도 7은 이온전전도 분석 결과이다.

도 8은 OCV 및 전력밀도의 분석 결과이다.

도 9는 HFR 및 CTR의 비교 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0026] 본 발명의 실시 예를 따르는 강화복합막의 제조방법은, 이오노머 용액을 준비하는 단계; 다공성 지지체를 준비하는 단계; 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 및 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 타면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계를 포함한다. 일 실시예는 상기 다공성 지지체의 일면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 이후에, 상기 다공성 지지체의 일면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일 실시예는 상기 다공성 지지체의 타면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계 이후에, 상기 다공성 지지체의 타면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 이오노머 용액을 준비하는 단계에서 상기 이오노머 용액은 이온투과성(또는 양성자 투과성)을 가진 고분자 물질 및 용매가 혼합된 것일 수 있고, DuPont 사의 Nafion일 수 있다.
- [0028] 상기 고분자 물질은 강화복합막으로 사용하는 일반적인 물질일 수 있다. 일 실시예에서 상기 고분자 물질은 퍼플루오로술폰산 중합체를 포함할 수 있다. 상기 퍼플루오로술폰산 중합체는 퍼플루오르화 탄화수소 골격(테트라플루오로에틸렌과 트리플루오로비닐의 공중합체 등) 및 상기 골격에 결합된 술폰산기를 함유하는 측쇄(퍼플루오로알킬렌기에 결합된 술폰산기를 갖는 측쇄 등)를 포함한다.
- [0029] 상기 용매는 유기용매로서 특별히 제한하지 않는다. 상기 유기용매는 에탄올 또는 메탄올 등의 알코올, 디메틸 포름아미드(Dimethylformamide, DMF) 등일 수 있다.
- [0030] 상기 다공성 지지체를 준비하는 단계에서 다공성 지지체는 소수성이면서 내부식성을 갖는 고분자 물질로 이루어진 것일 수 있다. 상기 고분자 물질은 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르 및 폴리퍼플루오로술폰플루오라이드알콕시비닐 에테르 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 내부식성 및 성형성을 고려하면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)가 가장 바람직하다.
- [0031] 상기 다공성 지지체에 포함된 공극은 수십 내지 수백 μm 일 수 있으며, 전체 영역에 고르게 형성될 수 있다.
- [0032] 상기 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 일면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계에서 갠트리 슬롯다이 코터는 정밀한 두께의 코팅막을 형성하는 장치이다. 하나 또는 두개의 슬롯다이(slot die) 위에 크로스빔이 배치되어 있다. 슬롯다이를 x, y, z축 등 다양한 방향으로 이동이 가능하기 때문에 정밀한 조절이 가능하고 연속 공정이 가능한 장점이 있다. 코팅액은 상기 슬롯다이의 노즐을 통해 코팅할 대상체에 연속적으로 분사되어 균일하게 코팅된다.
- [0033] 일 실시예에서, 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 노즐 이동 속도는 3 내지 7mm/s일 수 있다. 이동 속도가 너무 빠르면 강화복합막의 두께가 얇아지는 문제가 있고, 너무 느리면 이오노머 용액이 다공성 지지체의 외부로 넘치는 등의 공정상 문제가 발생한다.
- [0034] 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 토출 높이(코팅 대상 물체에서부터 갠트리 슬롯다이 코터의 노즐의 토출구까지 높이)는 50 내지 75 μm 일 수 있다. 토출 높이가 너무 높으면 강화복합막의 두께가 얇아지는 문제가 있고, 너무 낮으면 이오노머 용액이 다공성 지지체의 외부로 넘치는 등의 공정상 문제가 발생한다.
- [0035] 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 토출 유량은 0.5 내지 2.5mL/min일 수 있다. 토출 유량이 너무 높으면 이오노머 용액이 다공성 지지체의 외부로 넘치는 등의 공정상 문제가 발생하고, 너무 낮으면 강화복합막의 두께가 얇아지는 문제가 있다.
- [0036] 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 노즐에서 코팅액이 토출되는 토출구의 크기는 폭 180 내지 220mm, 너비 20 내지 70 μm 일 수 있다. 상기 토출구의 크기가 너무 크거나 작으면 균일한 공급이 어렵다.
- [0037] 상기 다공성 지지체의 일면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계는 해당 분야에서 사용하는 일반적인 방법에 의할 수 있다. 일 실시예는 근적외선(NIR)건조기를 이용하여 수행할 수 있다.

- [0038] 본 단계에서 건조 온도는 130 내지 150℃일 수 있고, 5 내지 20분간 수행할 수 있다. 건조 온도가 너무 낮으면 다공성 지지체가 일면 또는 타면 방향 쪽으로 치우쳐서 경과되는 문제가 있고, 너무 높으면 강화복합막이 손상되는 문제가 있다.
- [0039] 상기 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 상기 다공성 지지체의 타면에 상기 이오노머 용액을 코팅하는 단계는 상기 다공성 지지체의 코팅되지 않은 면에서 상기 이오노머 용액을 코팅하는 것으로, 앞서 설명한 코팅 방법과 동일하게 수행할 수 있다.
- [0040] 상기 다공성 지지체의 타면에 코팅된 이오노머 용액을 건조하는 단계는 앞서 설명한 건조 방법과 동일하게 수행할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 실시 예를 따르는 강화복합막은 앞서 설명한 방법에 의해 제조된 것이다. 상기 강화복합막은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 공극 내에 배치된 이오노머를 포함한다. 일 실시예에서 상기 강화복합막은 두께가 10 내지 25 μm 일 수 있다. 이를 통해 연료전지용 전해질막으로서 최적의 전기적 특성을 가질 수 있다.
- [0042] 본 발명의 실시 예를 따르는 연료전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 강화복합막을 포함한다. 상기 강화복합막은 앞서 설명한 방법에 의해 제조된 것이다.
- [0043] 상기 음극 및 양극은 전기전도성을 갖는 재료로 이루어진 것이며, 상기 음극은 수소 등의 연료를 이온화하며, 상기 양극은 이온을 산화하는 기능을 수행한다. 상기 음극 및 양극은 본 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것일 수 있으며 특별히 제한하지 않는다. 또한, 상기 연료전지는 케이스를 더 포함할 수 있으며, 상기 음극, 양극 및 전해질막은 상기 케이스 내부에 배치될 수 있다. 그 밖에 연료측 기체확산층, 연료측 촉매층, 공기측 기체확산층 및 공기측 촉매층을 더 포함할 수 있으며, 각각의 구성요소는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것일 수 있다.
- [0044] 실시예: 20 μm 두께의 강화복합막의 제조
- [0045] 실시예1: 이오노머 용액은 Dupont 사의 Nafion® PFSA Polymer Dispersions D-2021을 사용하였고, 다공성 지지체는 PTFE로서 두께가 18 μm 인 것을 사용하였고, 갠트리 슬롯다이 코터는 YJCoaters 사의 YJC-LTC-G를 사용하였다. 상기 갠트리 슬롯다이 코터는 노즐의 크기가 폭 250mm, 두께 20mm, 높이 70mm이고, 토출구의 크기는 폭 200mm, 너비 50 μm 였다.
- [0046] 상기 이오노머 용액을 갠트리 슬롯다이 코터에 넣고, PTFE의 일면에 코팅한 후 NIR 건조기에서 140℃에서 10분간 건조하였다. 다음으로, 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 PTFE의 타면을 코팅한 후 NIR 건조기에서 140℃에서 10분간 건조하였다. 코팅 공정에서 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 조건은 토출 높이 50 μm , 토출 유량 1mL/min, 노즐 이동속도 5mm/s였다.
- [0047] 실시예2: 토출 유량을 2mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 제조하였다. 제조 공정 중 이오노머 용액이 PTFE 상에서 넘쳤다.
- [0048] 실시예3: 토출 유량을 3mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 제조하였다. 제조 공정 중 이오노머 용액이 PTFE 상에서 넘쳤다.
- [0049] 실시예4: 토출 높이를 70 μm 으로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 제조하였다.
- [0050] 실시예5: 토출 유량을 2mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예4와 동일하게 제조하였다.
- [0051] 실시예6: 토출 유량을 3mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예4와 동일하게 제조하였다. 제조 공정 중 이오노머 용액이 PTFE 상에서 넘쳤다.
- [0052] 실시예7: 토출 높이를 90 μm 으로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 제조하였다.
- [0053] 실시예8: 토출 유량을 2mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예7과 동일하게 제조하였다.
- [0054] 실시예9: 토출 유량을 3mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예7과 동일하게 제조하였다.
- [0055] 실시예10: 노즐 이동속도를 1mm/s으로 한 것을 제외하고는 실시예5와 동일하게 제조하였다.
- [0056] 실시예11: 노즐 이동속도를 5mm/s으로 하여 실시예5와 동일하게 제조하였다.
- [0057] 실시예12: 노즐 이동속도를 10mm/s으로 한 것을 제외하고는 실시예5와 동일하게 제조하였다.

- [0058] 실시예13: 건조 온도를 60℃로 한 것을 제외하고는 실시예5와 동일하게 제조하였다.
- [0059] 실시예14: 건조 온도를 100℃로 한 것을 제외하고는 실시예5와 동일하게 제조하였다.
- [0060] 실시예15: 건조 온도를 140℃로 하여 실시예5와 동일하게 제조하였다.
- [0061] 실험예: SEM 분석(1)
- [0062] 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, Thermo Fisher Scientific, Phenom ProX G6)을 사용하여 액체질소를 통해 급속냉동 후 파단하여 얻어진 샘플의 파단면을 Au 코팅 후 촬영하였다. 갠트리 슬롯다이 코터의 조건을 조정하여 제조한 실시예1 내지 12의 SEM 사진은 각각 도 1 (a) 내지 (l)에 도시하였고, 건조 온도 조건을 조정하여 제조한 실시예13 내지 15의 SEM 사진은 각각 도 2(a) 내지 (c)에 도시하였다. 또한, 실시예5에 대하여 EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0063] 도 1을 참조하면, 갠트리 슬롯다이 코터의 조건을 조정하여 제조한 실시예1 내지 12에 있어서, 실시예1 내지 4, 7, 8, 12의 경우 강화복합막의 두께가 20 μ m에 미치지 못하였고, 실시예2, 3, 6, 10은 제조 공정 중 이오노머 용액이 넘치는 문제가 발생하였다. 실시예9는 두께가 과도하게 두꺼워졌다. 따라서, 실시예5 및 11이 20 μ m 두께의 강화복합막을 제조하는 데 가장 적합한 갠트리 슬롯다이 코터의 조건임을 알 수 있다.
- [0064] 도 2를 참조하면, 건조 온도 조건을 조정하여 제조한 실시예13 내지 15에 있어서, 건조 온도가 낮은 실시예13 및 14에서는 PTFE 막이 한쪽으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 따라서, 실시예15가 20 μ m 두께의 강화복합막을 제조하는 데 가장 적합한 건조 온도 조건임을 알 수 있다.
- [0065] 도 3을 참조하면, 실시예5에서 강화복합막의 두께 평균은 20.4 μ m이며 강화복합막의 두께편차는 0.123 μ m(0.60%)였다. 또한, 술폰기의 황(S)과 산소(O)원소가 강화복합막 단면 전체에 각각 고르게 분포한 것으로 보아 이오노머가 다공성 불소계 PTFE에 성공적으로 함침된 것으로 확인되었다.
- [0066] 실시예: 15 μ m 두께의 강화복합막의 제조
- [0067] 실시예16: 이오노머 용액은 Dupont 사의 Nafion® PFSA Polymer Dispersions D-2021을 사용하였고, 다공성 지지체는 PTFE로서 두께가 13 μ m인 것을 사용하였고, 갠트리 슬롯다이 코터는 YJCoaters 사의 YJC-LTC-G를 사용하였다. 상기 이오노머 용액을 갠트리 슬롯다이 코터에 넣고, PTFE의 일면에 코팅한 후 NIR 건조기에서 140℃에서 10분간 건조하였다. 다음으로, 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 PTFE의 타면을 코팅한 후 NIR 건조기에서 140℃에서 10분간 건조하였다. 코팅 공정에서 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 조건은 토출 높이 55 μ m, 토출 유량 1.25mL/min, 노즐 이동속도 5mm/s였다.
- [0068] 실시예17: 토출 유량을 1.5mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예16과 동일하게 제조하였다.
- [0069] 실시예18: 토출 유량을 1.75mL/min으로 한 것을 제외하고는 실시예16과 동일하게 제조하였다. 제조 공정 중 이오노머 용액이 PTFE 상에서 넘쳤다.
- [0070] 실시예19: 노즐 이동 속도를 1mm/s으로 한 것을 제외하고는 실시예16과 동일하게 제조하였다. 제조 공정 중 이오노머 용액이 PTFE 상에서 넘쳤다.
- [0071] 실시예20: 노즐 이동 속도를 5mm/s로 하여 실시예16과 동일하게 제조하였다.
- [0072] 실시예21: 노즐 이동 속도를 10mm/s으로 한 것을 제외하고는 실시예16과 동일하게 제조하였다.
- [0073] 실시예22: 건조 온도를 60℃로 한 것을 제외하고는 실시예16과 동일하게 제조하였다.
- [0074] 실시예23: 건조 온도를 100℃로 한 것을 제외하고는 실시예16과 동일하게 제조하였다.
- [0075] 실시예24: 건조 온도를 140℃로 하여 실시예16과 동일하게 제조하였다.
- [0076] 실험예: SEM 분석(2)
- [0077] 앞선 방법과 동일하게 SEM을 촬영하였다. 갠트리 슬롯다이 코터의 조건을 조정하여 제조한 실시예16 내지 21의 SEM 사진은 각각 도 4 (a) 내지 (f)에 도시하였고, 건조 온도 조건을 조정하여 제조한 실시예22 내지 24의 SEM 사진은 각각 도 5(a) 내지 (c)에 도시하였다. 또한, 실시예16에 대하여 EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다.
- [0078] 도 4를 참조하면, 갠트리 슬롯다이 코터의 조건을 조정하여 제조한 실시예16 내지 21에 있어서, 실시예21의 경

우 강화복합막의 두께가 15 μm 에 미치지 못하였고, 실시예19는 제조 공정 중 이오노머 용액이 넘치는 문제가 발생하였다. 실시예17, 18은 두께가 과도하게 두꺼워졌다. 따라서, 실시예16 및 20이 15 μm 두께의 강화복합막을 제조하는 데 가장 적합한 갠트리 슬롯다이 코터의 조건임을 알 수 있다.

[0079] 도 5를 참조하면, 건조 온도 조건을 조정하여 제조한 실시예22 내지 24에 있어서, 건조 온도가 낮은 실시예22 및 23에서는 PTFE 막이 한쪽으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 따라서, 실시예24가 15 μm 두께의 강화복합막을 제조하는 데 가장 적합한 건조 온도 조건임을 알 수 있다.

[0080] 도 6을 참조하면, 실시예16에서 강화복합막의 두께 평균은 14.7 μm 이며 강화복합막의 두께편차는 0.147 μm (1.00%)였다. 또한, 술폰기의 황(S)과 산소(O)원소가 강화복합막 단면 전체에 각각 고르게 분포한 것으로 보아 이오노머가 다공성 불소계 PTFE에 성공적으로 함침된 것으로 확인되었다.

[0081] 실시예: 25 μm 두께의 강화복합막의 제조

[0082] 실시예25: 이오노머 용액은 Dupont 사의 Nafion® PFSA Polymer Dispersions D-2021을 사용하였고, 다공성 지지체는 PTFE로서 두께가 18 μm 인 것을 사용하였고, 갠트리 슬롯다이 코터는 YJCoaters 사의 YJC-LTC-G를 사용하였다. 상기 이오노머 용액을 갠트리 슬롯다이 코터에 넣고, PTFE의 일면에 코팅한 후 NIR 건조기에서 140℃에서 10분간 건조하였다. 다음으로, 갠트리 슬롯다이 코터를 이용하여 PTFE의 타면을 코팅한 후 NIR 건조기에서 140℃에서 10분간 건조하였다. 코팅 공정에서 상기 갠트리 슬롯다이 코터의 조건은 토출 높이 90 μm , 토출 유량 3mL/min, 노즐 이동속도 5mm/s였다.

[0083] 실험예: 이온전도도 분석

[0084] 이온전도도 분석은 실시예5, 실시예16 및 실시예25를 대상으로 하였고, 전기화학적 임피던스 분석장비(Electrochemical Impedance Spectroscopy, biologic, HCP-803)를 사용하였으며 막 전도도 측정용 셀(Wonatech, MCC 멤브레인 전도도 셀)을 이용하여 4-probe method로 측정을 진행하였다. 이온전도도 분석은 100%RH의 가습조건에서 온도를 30℃에서 90℃까지 올리며 주파수 범위 100 kHz ~ 100 mHz, 전압 범위 -1 내지 1 V, 진폭 50mV의 조건으로 강화복합막의 저항을 측정하였으며 아래의 식을 이용하여 이온전도도를 계산하였다. 이온전도도 분석 결과는 도 7에 도시하였다.

[0085] [수학식1]

$$\sigma(S/m) = \frac{l(cm)}{R(\Omega) \times S(cm^2)}$$

[0086]

[0087] 도 7을 참조하면, 고분자 전해질막 연료전지가 주로 구동되는 온도인 70℃에서 실시예5의 이온전도도는 112.5mS/cm², 실시예16의 이온전도도는 115.7mS/cm², 실시예25의 이온전도도는 107.4mS/cm²로 나타났다.

[0088] 실험예: 단위전지 성능 평가

[0089] 단위전지 성능 평가는 실시예5, 실시예16 및 실시예25를 대상으로 하였다. 상기 강화복합막을 각각 25cm²의 촉매전극과 데칼공정(decals transfer)으로 열압착하여 막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 제작하였다. 사용된 촉매는 Ketjen Black EC300J(Premetek, Pt/C, Pt 60wt%)에 Ionomer(Dupont, D2021)를 I/C ratio 0.8로 혼합한 뒤 0.4 mg/cm²로 전사하여 제작해 사용하였다.

[0090] 제작된 MEA의 단위전지 내 성능을 평가하기 위해서 연료전지 스테이션(Fuel cell test station, CNL energy)에서 70℃ 온도조건과 100%RH의 가습조건에서 전류에 따른 수소와 공기의 유량비를 1.5 : 2.0으로 주입하여 OCV(Open Circuit Voltage)와 전류밀도(@0.6V), 출력밀도의 전기적 특성을 평가하였다. 측정 결과는 도 8에 도시하였다. 실시예5의 OCV는 0.981V이며 전류밀도는 1.121A/cm²(@0.6V), 최대 전력밀도는 0.689W/cm²이고, 실시예16의 OCV는 0.981V이며 전류밀도는 1.221A/cm²(@0.6V), 최대 전력밀도는 0.767W/cm², 실시예25의 OCV는 0.934V이며 전류밀도는 1.048A/cm²(@0.6V), 최대 전력밀도는 0.650W/cm²였다.

[0091] 다음으로, 각각의 MEA에 대해 EIS 분석하였고, Nyquist Plot하여 HFR과 CTR을 비교하였다. 그 결과값은 도 9에 도시하였다. 도 9를 참조하면, 실시예5의 HFR은 0.0610 ohm · cm², CTR은 1.000 ohm · cm²이고, 실시예16의 HFR은

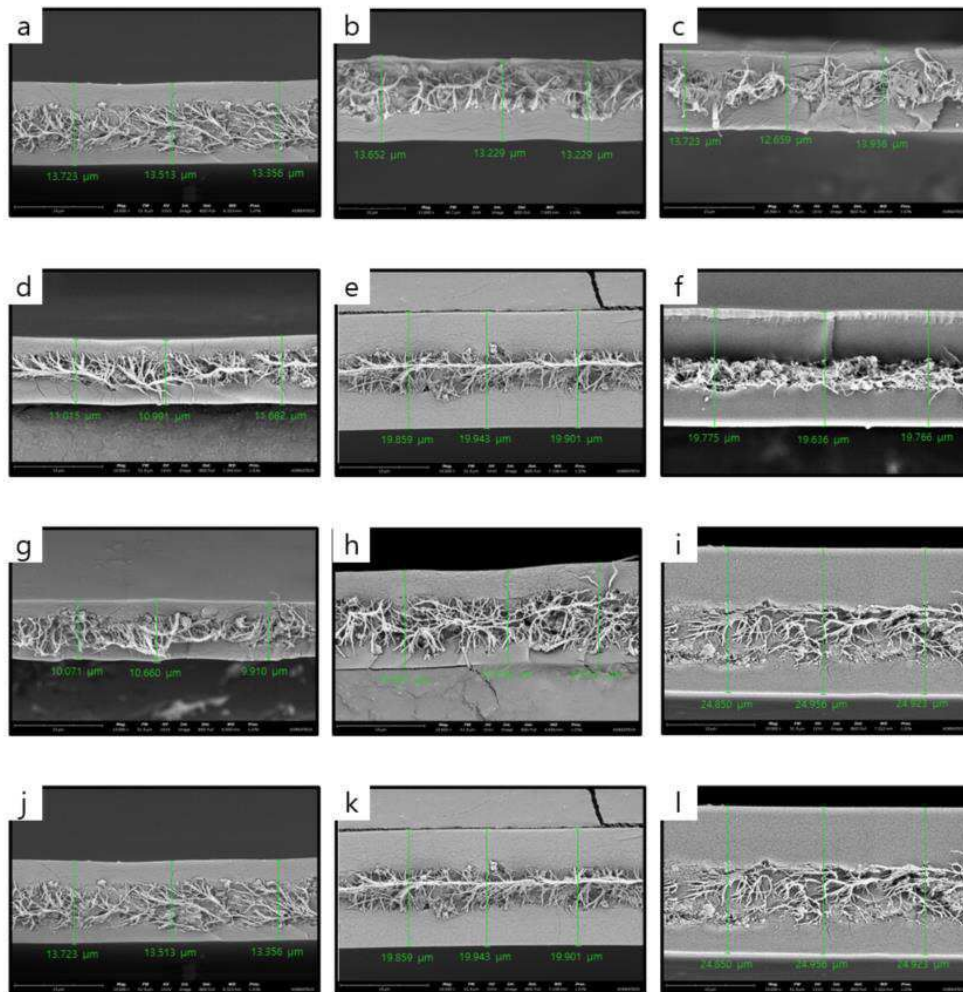
0.0549 ohm · cm², CTR은 0.999 ohm · cm², 실시예25의 HFR은 0.0690 ohm · cm², CTR은 1.008 ohm · cm²였다.

[0092] 실시예16의 강화복합막으로 제조된 MEA의 HFR이 실시예5 및 25의 강화복합막으로 제조된 MEA 보다 낮았다. 이는 강화복합막의 두께 차이로 인해 더 얇은 실시예16의 강화복합막에서 수소이온이 더 빠르게 전달되어 MEA의 성능이 개선된 것으로 판단된다.

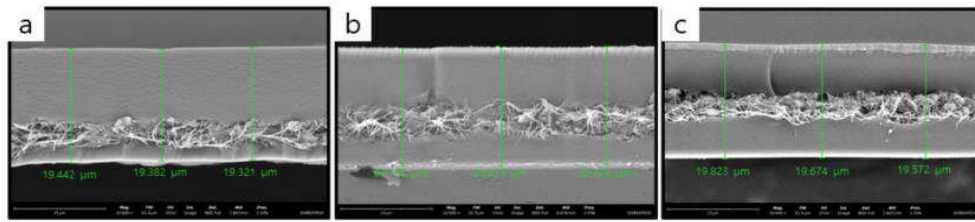
[0093] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

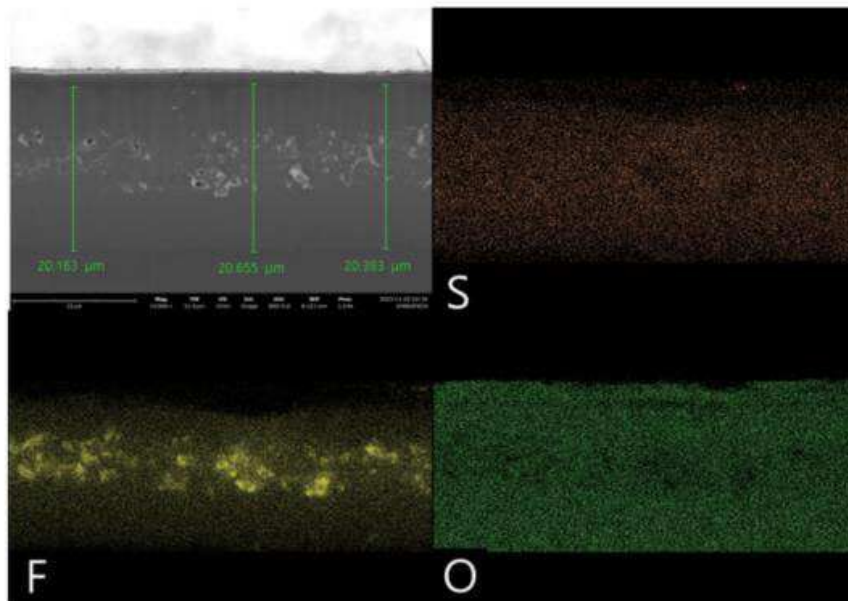
도면1



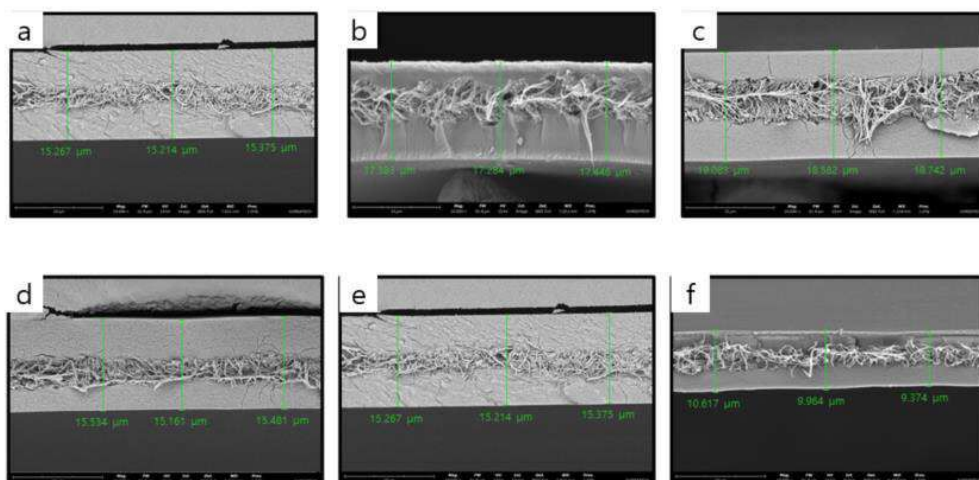
도면2



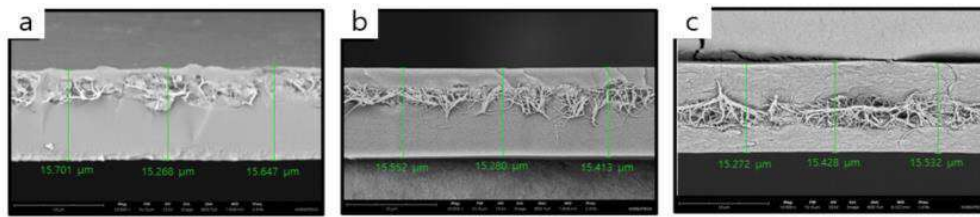
도면3



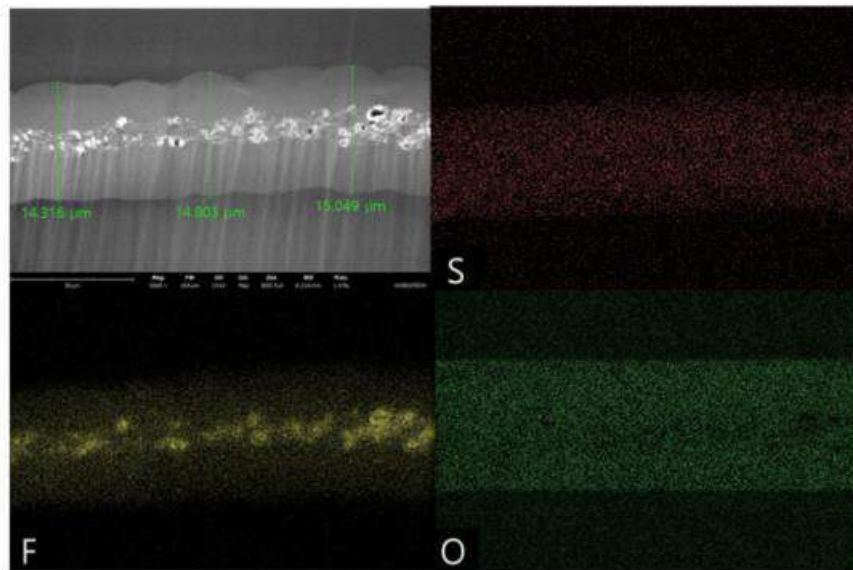
도면4



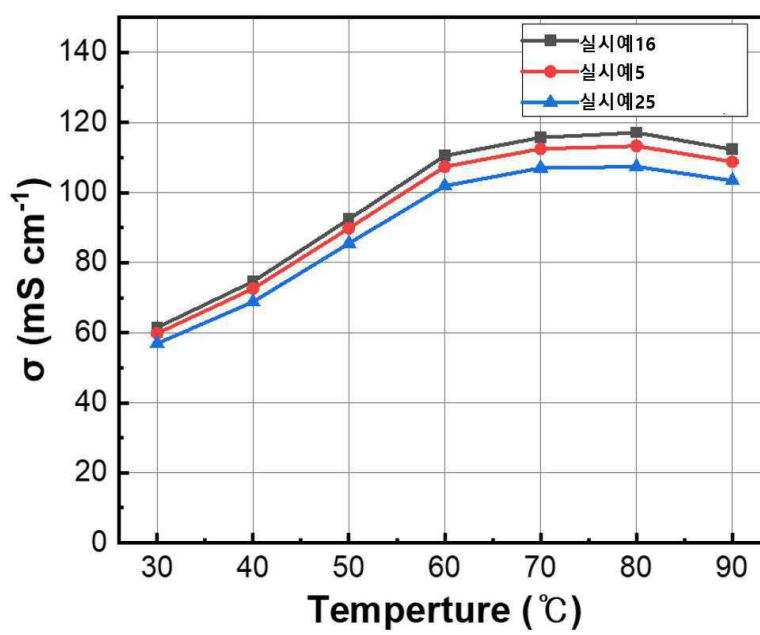
도면5



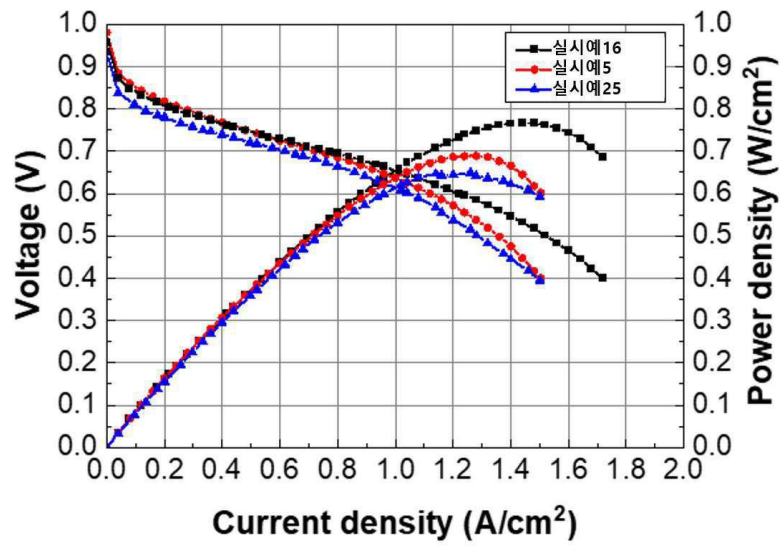
도면6



도면7



도면8



도면9

