



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124960
(43) 공개일자 2019년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1041 (2016.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01) H01M 8/1032 (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01) H01M 8/1053 (2016.01)
H01M 8/106 (2016.01) H01M 8/1086 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1041 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0049082

(22) 출원일자 2018년04월27일

심사청구일자 2018년04월27일

(71) 출원인

한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김진영
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
조선희
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

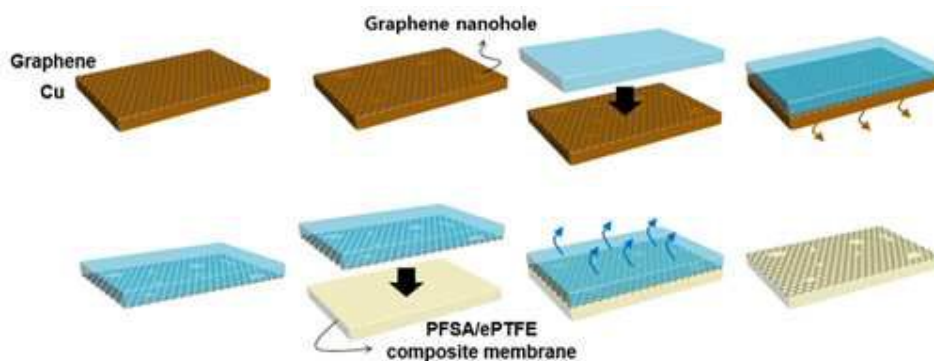
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 나노홀 그래핀 시트가 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막 및 그 제조 방법

(57) 요약

다공성 불소계 고분자 지지체; 및 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet);를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1032 (2013.01)
H01M 8/1039 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
H01M 8/106 (2013.01)
H01M 8/1086 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

유성종

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

장중현

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

김형준

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

한중희

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

박혜성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최윤성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345271496

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 Skin electronics를 위한 고농도 3D 프린팅 저차원 복합체 기반 잉크개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 불소계 고분자 지지체; 및

나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet);를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 불소계 고분자 지지체의 기공 내부를 채우며 외부 표면을 커버하는 과불소계 술폰화 고분자 수지막;을 더 포함하는, 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)는 단일층인 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)는 나노홀을 통하여 물 투과가 가능한 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)의 기공 크기(pore size)는 1 nm 내지 3nm 인 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 두께는 5 μ m 내지 30 μ m인 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 불소계 고분자 지지체는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)을 포함하고, 아세톤,

메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 과산화수소로 처리된 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 과불소계 술폰화 고분자 수지 막은 과불소계 술폰화 이오노머(perfluorinated sulfonic acid ionomer, PFSA)를 포함하며,

상기 과불소계 술폰화 이오노머 및 상기 다공성 불소계 고분자 지지체는 결합되어 복합화되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조방법에 있어서,

다공성 불소계 고분자 지지체에 과불소계 술폰화 고분자 용액을 함침시켜, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체의 기공 내부를 과불소계 술폰화 고분자로 충전하고 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막을 형성하는 단계; 및

상기 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막이 형성된 다공성 불소계 고분자 지지체 상에 나노홀 그래핀 시트를 코팅하는 단계;를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 과불소계 술폰화 고분자 용액을 함침시키는 단계 이전에,

상기 다공성 불소계 고분자 지지체를 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 과산화수소로 처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)를 코팅하는 단계 이전에,

상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)를 제조하는 단계;를 더 포함하고, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)를 제조하는 단계;는,

구리 호일 상에 어닐링 후 CH_4 및 H_2 분위기에서 그래핀 시트를 합성하는 단계; 및

상기 그래핀 시트에 마일드 플라즈마(mild plasma) 공법을 이용하여 나노홀(nanohole)을 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체.

청구항 13

제12항에 따른 막 전극 집합체를 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노홀 그래핀 시트가 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 나노홀 그래핀 시트가 코팅된, 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)용 복합 고분자 전해질막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 차세대 에너지원으로 각광받고 있는 연료전지의 한 종류로서, 수소 이온 교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지이다. 이러한 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 초기 성능 향상 및 장기 성능 확보를 위해, 전기 절연성뿐 아니라 높은 수소 이온 전도성, 낮은 전자 전도성 및 기체 투과성, 높은 기계적 강도 및 치수 안정성 등의 특성을 갖는 고분자 전해질막을 포함할 것이 요구된다.

[0003] 하지만, 높은 기계적 강도 구현을 위한 고분자 전해질막의 두께 증가는 해당 막의 저항 또한 증가시키므로 이는 결과적으로 해당 막의 낮은 이온 전도도를 야기할 수 있다. 즉, 높은 이온 전도도를 갖도록 박막화 되면서도 높은 내구성을 갖는 고분자 전해질막을 구현하는 것이 상당히 어려울 수 있다.

[0004] 또한, 연료전지 구동 시 해당 고분자 전해질막의 친수성 도메인 내에 상당량의 물이 흡수될 수 있으므로, 이에 따라 고분자 전해질막의 이온 전도도, 기계적 강도 및 가스 배리어 특성이 크게 저하될 수 있고, 수화되면서 발생하는 길이 팽창으로 인해 치수 안정성 또한 크게 낮아질 수 있다. 그러므로 연료전지 구동 시 가수분해, 산화-환원 반응 등의 전기화학적 스트레스로 인해 쉽게 분해되지 않으면서도 우수한 물성들을 유지하는 고분자 전해질막에 대한 관심이 고조되고 있다.

[0005] 한편, 우수한 성능으로 인해 듀폰 社의 나피온 단일막과 같은 과불소계 고분자 전해질막이 현재 상용화되어 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 우수한 내산화성, 내산화성 및 이온 전도성에도 불구하고 단가가 높고 기계적 및 형태적 안정성이 낮기 때문에, 전술한 바와 같은 우수한 특성들을 가지면서도 경제적인 새로운 고분자 전해질막에 대한 요구가 점차 증가하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 미국 등록 특허 제8,552,075호
(특허문헌 0002) 한국 공개 특허 제10-2016-0035565호
(특허문헌 0003) 한국 공개 특허 제10-2012-0134164호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 나노홀 그래핀 시트를 포함하여, 두께 대비 내구성 및 성능이 우수하고, 상기 나노홀을 통한 물의 투과가 가능하여 다양한 가습 조건에서도 연료전지의 안정적인 구동이 가능하게 하는, 연료전지용 복합 고분자 전해질막 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 다공성 불소계 고분자 지지체; 및 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet);를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 제공한다.

[0009] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 전술한 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조방법에 있어서, 다공성 불소계 고분자 지지체에 과불소계 술폰화 고분자 용액을 함침시켜, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체의 기공 내부를 과불소계 술폰화 고분자로 충전하고 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막을 형성하는 단계; 및 상기 외부

표면에 과불소계 술폰화 고분자 막이 형성된 다공성 불소계 고분자 지지체 상에 나노홀 그래핀 시트를 코팅하는 단계;를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 전술한 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 제공한다.

[0011] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 전술한 막 전극 집합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 연료전지용 복합 고분자 전해질막은 다공성 불소계 고분자 지지체와 나노홀을 가진 그래핀 시트를 포함함으로써 두께 대비 매우 우수한 내구성 및 성능을 나타낼 수 있다.

[0013] 구체적으로, 상기 연료전지용 복합 고분자 전해질막은 그래핀 시트를 포함하기 때문에 기체 투과를 감소시켜 막의 내구성을 향상시킬 수 있고, 필터의 응집 또는 변성이 거의 없어 전해질막의 성능 저하를 막을 수 있는 막의 제조가 가능하다. 즉, 막 내부에 적용된 기능성 필터가 일으키는 막의 갈라짐으로 인한 성능 및 내구성저하를 방지할 수 있다.

[0014] 특히, 본 발명자들은 그래핀의 특성상 저가습에서만 적용 가능했던 기존의 연구들과 달리, 그래핀 시트 내의 나노홀을 통해 물 이동을 가능하게 하여, 다양한 가습조건에서 안정적인 구동을 이룰 수 있게 하였다.

[0015] 그러므로 이와 같은 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 통해 우수한 성능을 갖는 막 전극 집합체, 및 이를 포함하는 연료전지를 용이하게 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1는 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조방법을 나타낸 그림이다.

도 2a 내지 2e는 본 발명의 예시적인 일 구현예에 따른 복합 고분자 전해질막에 포함되는, 단일층 나노홀 그래핀 시트를 SiO_2 표면에 전사하거나, 나노홀 생성 전의 그래핀 시트를 SiO_2 표면에 전사하여, 그 표면을 도시한 OM, SEM, AFM 이미지 및 그래핀 레이어의 수 및 결정성을 나타내는 Raman, TEM, SAED pattern이다.

구체적으로, 도 2a는 실시예에서 나노홀을 형성하기 전의 그래핀을 SiO_2 상 전사하여 측정된 그래핀 시트 상면의 OM, 도 2b는 실시예에서 나노홀을 형성하기 전의 그래핀을 SiO_2 상 전사하여 측정된 그래핀 시트 상면의 SEM, 도 2c는 실시예에서 나노홀을 형성하기 전의 그래핀을 SiO_2 상 전사하여 측정된 그래핀 시트 상면의 AFM 분석 결과를 도시한 것이다. 도 2d는 실시예에서 나노홀을 형성하기 전의 그래핀을 SiO_2 상 전사하여 측정된 그래핀 시트 상면의 라만 분석 결과를 도시한 것이고, 도 2e는 상기 나노홀 생성 전후의 그래핀의 TEM, SAED pattern을 도시한 것이다.

도 3는 본 발명의 나노홀 그래핀 시트의 물투과 특성을 도시한 그래프이다.

도 4는 상용막에 다양한 그래핀을 코팅한 뒤, 수소, 질소, 산소에 대한 단일층 그래핀, 이중층 그래핀, 및 단일층 나노홀 그래핀의 각각의 기체 차단 특성을 도시한 그래프이다.

도 5a 내지 5c는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지(single cell), 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들의 높은 가습 조건에서의 성능을 비교 도시한 그래프이다.

도 6a 및 6b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지(single cell), 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들의 낮은 가습조건에서의 성능 및 저항을 비교 도시한 그래프이다.

도 7a 및 7b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지(single cell), 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들의 가속열화테스트에 따른 개로 전압 감쇠(Open circuit voltage(ODV) decay) 및 불소 이온 방출량을 비교 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지(single cell), 및 비교예 3에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지의 가속열화테스트 후의 성능 변화를 비교 도

시한 그래프이다.

도 9a 및 9b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지(single cell), 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들의 가속열화테스트 후의 막의 단면을 도시한 SEM사진이다.

도 10a는 다공성 불소계 고분자 지지체를 나타내는 것이고, 도 10b는 이오노머가 함침된 다공성 불소계 고분자 지지체를 나타낸 것이며, 도 10c는 이오노머가 함침된 다공성 불소계 고분자 한쪽 면에 나노홀 그래핀이 코팅된 복합 고분자 전해질막을 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0018] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0019] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0020] 본 명세서에서 “그래핀(graphene)”은 흑연 단일층으로서 탄소 원자들 간의 sp^2 결합이 육각형 결정 격자가 반복되는 형태로 이루어진 것을 의미하고, “그래핀 시트(graphene sheet)”는 두께가 매우 얇은 단일 평판 시트로서 2차원 탄소 소재를 의미하며, 상기 그래핀 시트는 단층 또는 복층으로 적층될 수 있다.
- [0021] 본 명세서에서 “나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)”는 수 나노미터의 크기를 가지는 기공인 “나노홀(nanohole)”을 포함하는 그래핀 시트를 의미한다.
- [0022] 본 명세서에서 “복합화된다”, 또는 “복합화가 일어난다”는 것은, 수소 이온 전도성을 갖는 고분자 전해질인 과불소계 술폰화 고분자 전해질(이오노머)이 다공성 불소계 고분자 지지체에 물리적 및/또는 화학적으로 결합됨으로써 보다 유효한 기능을 갖도록 조합되는 것을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에서 “수소 크로스오버(H_2 crossover)”란, 애노드(anode) 전극에서 반응하지 못한 수소가 고분자 전해질막을 통과하여 캐소드(cathode) 전극으로 넘어가면서 생기는 수소 투과 현상을 의미한다. 이러한 수소 크로스오버 현상, 즉 애노드 전극에서 캐소드 전극으로의 바람직하지 않은 기체 확산은 과불소계 전해질막 열화의 주요 원인으로 알려져 있으며, 일반적으로 해당 전해질막의 두께가 얇을수록 또는 고분자 전해질이 지지체 내부에 함침이 완전히 안 되어 있을수록 쉽게 발생할 수 있다.
- [0025] **연료전지용 복합 고분자 전해질막**
- [0026] 본 발명의 복합 고분자 전해질막은 연료전지용 전해질막으로서, 구체적으로 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 막 전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 구성할 수 있는 전해질막이다.
- [0027] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다공성 불소계 고분자 지지체; 및 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet);를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 제공한다. 본 발명의 연료전지용 복합 고분자 전해질막은 그래핀 시트를 포함함으로써, 기체 투과를 감소시켜 막의 내구성을 향상시킬 수 있고, 막 내부에 적용된 기능성 필러가 일으키는 막의 갈라짐으로 인한 성능 및 내구성 저하를 방지할 수 있다.
- [0028] 특히, 그래핀의 특성상 저가습에서만 적용 가능했던 기존의 연구들과는 다르게, 그래핀 시트에 나노홀을 포함함으로써 물 투과가 가능하여, 전지 구동시 생성된 물의 배출이 용이하므로, 다양한 가습 조건에서 안정적인 구동을 이룰 수 있다.
- [0029] 상기 다공성 불소계 고분자 지지체는 내부에 다수의 기공을 갖는 불소계 고분자 지지체로서, 탄소-불소간의 강한 결합력과 불소 원자의 특징인 가림 효과로 인하여 화학적으로 안정하고, 기계적 특성 및 수소 이온 전도성이 모두 우수하다
- [0030] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체의 기공 내부를 채우며 외부 표면을 커버하는

과불소계 술폰화 고분자 수지 막;을 더 포함할 수 있고, 상기 과불소계 술폰화 고분자 수지막을 더 포함하는 경우, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체는 내부에 실질적으로 보이드를 갖지 않을 수 있다.

[0031] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)는 단일층일 수 있다. 상기 나노홀을 단일층으로 구성하는 경우, 두께가 얇으면서도, 물 투과도가 향상되어 다양한 가습 조건에서도 연료전지의 안정적인 구동이 가능하다.

[0032] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)는 나노홀을 통하여 물 투과가 가능할 수 있다. 연료 전지 구동시 생성된 물이, 나노홀 그래핀 시트의 나노홀을 통하여 배출됨으로써, 안정적인 전압을 제공할 수 있다.

[0033] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)의 기공 크기(pore size)는 1 nm 내지 3nm일 수 있다. 상기 기공 크기가 1nm 미만인 경우 연료전지 구동 시 물 투과가 제한적이고, 3nm 초과인 경우 그래핀의 기계 차단 효과가 감소할 수 있다.

[0034] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 두께는 5 μ m 내지 30 μ m일 수 있고, 구체적으로 10 μ m 내지 25 μ m, 또는 15 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 기존의 연료전지용 고분자 전해질막들, 예컨대 나피온 전해질막과 같이 순수 과불소계 술폰화 고분자로 이루어진 고분자 전해질막들은 강화된 기계적 특성을 위해 일반적으로 약 30 μ m 이상 내지 50 μ m 이하의 두꺼운 두께를 갖는다. 그러나 전해질막의 두께 증가는 기계적 특성뿐 아니라 막의 저항 또한 증가시키므로 전해질막이 두꺼운 두께를 가질수록 이에 비례하여 전해질막의 이온 전도도가 낮아질 수 있다.

[0035] 반면, 본 발명의 복합 고분자 전해질막의 경우 전술한 바와 같이 그래핀 시트를 포함하므로, 기계 투과를 감소시켜 수소 크로스 오버 현상을 방지할 수 있고, 막 내부의 기능성 필러가 일으키는 응집 또는 변성이 거의 없어 전해질막의 내구성을 향상시키고, 성능 저하를 방지한다. 따라서, 약 30 μ m의 미만의 두께, 구체적으로 약 5 μ m 이상 내지 30 μ m 미만의 매우 얇은 두께를 갖더라도 기존의 연료전지용 고분자 전해질막들과 실질적으로 동일하거나 이보다 높은 이온 전도도 및 기계적 특성을 가질 수 있다. 즉, 복합 고분자 전해질막은 두께 대비 매우 우수한 내구성 및 성능을 동시에 가질 수 있다.

[0036] 예시적인 구현예들에 있어서, 다공성 불소계 고분자 지지체는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)을 포함할 수 있으며, 특히 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 과산화수소로 처리된 것일 수 있다. 소수성인 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함할 경우 다공성 불소계 고분자 지지체는 과불소계 술폰화 고분자보다 공기와 더 친숙하여 낮은 젖음성을 갖게 되므로, 이를 통해 보이드(void)가 없는 지지체를 구현하기 어려울 수 있다. 그러나 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 과산화수소로 처리됨으로써 다공성 불소계 고분자 지지체는 향상된 젖음성을 가질 수 있으며 나아가 내부 및/또는 표면 상에 불순물을 포함하지 않을 수 있다.

[0037] 다공성 불소계 고분자 지지체가 향상된 젖음성을 가짐으로써, 과불소계 술폰화 고분자 수지 막은 실질적으로 다공성 불소계 고분자 지지체의 기공 내부를 완전히 채우며 다공성 불소계 고분자 지지체의 외부 표면을 충분히 커버할 수 있다. 이에 따라, 나노홀 그래핀 시트를 제외한 복합 고분자 전해질막 내부에는 실질적으로 보이드(void)가 전혀 존재하지 않을 수 있다. 그 결과, 복합 고분자 전해질막은 높은 막 밀도를 가질 수 있고, 이에 따라 향상된 기계적 강도를 가질 수 있다. 또한, 이의 내부에서 친수성 이온 도메인 간의 간격이 좁아지게 되므로 복합 고분자 전해질막은 증가된 이온 전도도 및 치수 안정성을 가질 수 있다.

[0038] 예시적인 구현예들에 있어서, 과불소계 술폰화 고분자 수지 막은 과불소계 술폰화 이오노머(perfluorinated sulfonic acid ionomer, PFSA), 예를 들어 나피온 이오노머(Nafion ionomer)를 포함할 수 있다. 이때, 과불소계 술폰화 이오노머 및 다공성 불소계 고분자 지지체는 서로 강하게 결합됨으로써 복합화될 수 있다.

[0040] 상기 복합 고분자 전해질막은 다공성 불소계 지지체에 이오노머를 함침시킨 구조이기 때문에, 나피온과 같은 과불소계 술폰화 고분자의 사용량을 낮춤으로써 저가습에서도 이오노머의 수화가 용이할 뿐 아니라 제조 단가를 낮출 수 있으므로 가격 경쟁력 측면에서 추가적인 이점을 가질 수 있다.

[0042] **연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법**

- [0043] 본 발명의 복합 고분자 전해질막은 도 1을 참조로 하여, 다공성 불소계 고분자 지지체에 과불소계 술폰화 고분자 용액을 함침시켜, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체의 기공 내부를 과불소계 술폰화 고분자로 충전하고 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막을 형성하는 단계; 및 상기 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막이 형성된 다공성 불소계 고분자 지지체 상에 나노홀 그래핀 시트를 코팅하는 단계;를 포함하는 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0044] 예시적인 구현예들에 있어서, 특별히 도시하지는 않았으나, 전술한 바와 같은 다공성 지지체에 상기 과불소계 술폰화 고분자 용액을 함침시키는 단계 이전에, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체를 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 과산화수소로 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이를 통해, 상기 다공성 불소계 고분자 지지체는 이의 내부 및/또는 표면으로부터 불순물이 제거될 수 있으며, 향상된 젖음성을 가질 수 있다.
- [0045] 특별히 도시하지는 않았으나, 스프레이 또는 데칼(decals) 공정을 통하여 과불소계 술폰화 고분자 용액을 상기 다공성 불소계 지지체에 함침시킬 수 있다. 바람직하게는, 스프레이(spray) 공정을 통해, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 과산화수소로 처리된 다공성 지지체에 과불소계 술폰화 고분자 용액을 분사할 수 있다.
- [0046] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 스프레이 공정 수행 시, 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액은 분산성을 고려하여 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액의 총 중량을 기준으로, 약 1 내지 약 20 wt%의 과불소계 술폰화 이오노머를 포함할 수 있다. 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액 내 과불소계 술폰화 이오노머의 함량이 약 15 wt%를 초과하는 경우 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액의 점도가 서서히 증가하게 되며, 과불소계 술폰화 이오노머 함량이 약 20 wt%를 초과할 경우 높은 점도로 인해 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액이 고르게 분사되지 않을 수 있다.
- [0047] 상기 스프레이 공정을 통해, 상기 다공성 불소계 지지체 내부에 3차원 그물 구조로 분포하는 다수의 기공들을 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액으로 채워, 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막을 형성할 수 있다.
- [0048] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 스프레이 공정은, 처리된 다공성 불소계 고분자 지지체를 일정한 모양으로 제작된 틀에 평평하게 고정시키고, 가스 봄베에 연결된 스프레이 건(spray gun)을 이용하여 일정 거리를 두고 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액을 분사함으로써 수행할 수 있다.
- [0049] 이후, 과불소계 술폰화 고분자 용액이 균일하게 함침된 상기 다공성 불소계 고분자 지지체를 충분히 건조시킨 후, 나노홀 그래핀 시트를 코팅할 수 있다.
- [0050] 특별히 도시하지는 않았으나, 외부 표면에 과불소계 술폰화 고분자 막이 형성된 다공성 불소계 고분자 지지체 상에 나노홀 그래핀 시트를 코팅하는 단계는 나노홀 그래핀 시트를 전사하고, 열처리하는 공정을 통하여 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅 공정은 이전에 스프레이 함침 공정에 의해 다공성 불소계 고분자 지지체 내부에 과불소계 술폰화 이오노머 용액 함침에 의해 내부의 기공들이 상기 과불소계 술폰화 이오노머 용액으로 채워지고, 외부 표면을 커버하는 얇은 수지 막이 형성된 다공성 불소계 고분자 지지체에 대하여 수행될 수 있다.
- [0051] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)를 코팅하는 단계 이전에, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)를 제조하는 단계;를 더 포함하고, 상기 나노홀 그래핀 시트(nanohole graphene sheet)를 제조하는 단계;는, 구리 호일 상에 어닐링 후 CH_4 및 H_2 분위기에서 그래핀 시트를 합성하는 단계; 및 상기 그래핀 시트에 마일드 플라즈마(mild plasma) 공법을 이용하여 나노홀(nanohole)을 생성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 마일드 플라즈마(mild plasma) 공법을 이용하여 나노홀(nanohole)을 생성함으로써, 그래핀의 기체 차단효과는 유지하고 복합막의 물투과 성능을 향상시킴으로 안정적인 연료전지 구동이 가능하게 한다. 또한 나노홀의 크기는 플라즈마 공정 단계에서 산소 유량, 파워, 노출 시간 등으로 조절이 가능하다. 구체적으로 Femto Science사의 Cute 를 사용하여 90 내지 110 sccm O_2 와 10 내지 110 W power를 유지하면서, 약 20 내지 40 초 동안 합성된 그래핀 상에 산소 플라즈마 처리를 통해 나노홀 그래핀 시트를 형성할 수 있다.
- [0053] 전술한 바와 같이, 본 발명의 연료전지용 복합 고분자 막은 다공성 불소계 지지체에 나노홀 그래핀 시트를 포함함으로써, 기체 투과를 감소시키고, 나노홀을 통한 물 이동이 가능하게 하여, 두께 대비 매우 우수한 내구성 및 성능을 나타낼 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 복합 고분자 전해질막은 다공성 불소계 지지체에 고가의 과불소계 술폰화 이오노머를 함침시킴으로써, 저가습에서도 이오노머의 수화가 용이할 뿐 아니라 제조 단가를 낮출 수 있으므로, 기존의 연료전지용 고분

자 전해질막 대비 가격 경쟁력의 측면에서 추가적인 이점을 가질 수 있다.

[0055] 한편, 지금까지는 연료전지용 복합 고분자 전해질막 및 이의 제조 방법에 대해서만 설명하였으나, 전술한 바와 같은 복합 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체, 및 이를 포함하는 모든 연료전지, 예를 들어 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)가 또한 본 발명의 범위에 포함되는 당해 분야 통상의 기술자에게 자명할 것이다.

[0056] 이하의 실시를 통하여 본 발명은 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이 들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0058] 두께가 10um인 폴리테트라플루오로에틸렌 다공성 막(porous polytetrafluoroethylene membrane)을 유리 기판에 고정시킨 후, 상온에서 20분 간 아세톤에 침지시켜 불순물을 제거하였다.

[0059] 나피온 이오노머 용액(EW1100 5wt%, 듀폰 社)을 스프레이공정을 통해 폴리테트라플루오로에틸렌 다공성 막에 함 침시켰다. 이에 따라, 폴리테트라플루오로에틸렌 다공성 막의 기공 내부를 채우며 및 외부 표면을 커버하는 얇 은 수지 막이 형성되었다. 수지가 함침된 폴리테트라플루오로에틸렌 다공성 막을 80℃에서 4시간 이상 건조시켰 고 20um의 두께를 갖는 함침막이 제조되었다.

[0060] 나노홀 그래핀 시트 합성

[0061] 먼저 그래핀 시트를 합성하기 위하여, 구리 호일을 묶은 질산으로 전처리하고 증류수, 아세톤, 이소프로필 알코 올로 씻어냈다. 상기 구리 호일을 수소분위기 하 1000℃에서 30분간 열처리하였고, 어닐링하였다. 그 후, CH₄와 H₂ 환경에서 30분간 그래핀 합성을 수행하였다. 성장 단계 후, CVD가열로는 실온으로 빠르게 냉각된다.

[0062] 그 후, 상기 합성된 그래핀 시트에 나노홀을 생성하기 위하여, 구리촉매 위에 합성된 그래핀에 마일드 플라즈마 (mild plasma) 공법을 통해서 나노홀을 생성한다. 나노홀 그래핀 시트의 기공 크기(pore size) 및 분포는 플라 즈마(plasma) 공정 단계에서 산소 유량, 파워, 노출 시간등으로 조절이 가능하다. 구체적으로 Femto Science사 의 Cute를 사용하여 100 sccm O₂와 100 W power를 유지하면서, 약 30 초동안 합성된 그래핀 상에 산소 플라즈마 처리를 통해 나노홀그래핀시트를 형성하였다.

[0063] 나노홀 그래핀 시트 코팅 공정

[0064] 합성된 그래핀은 폴리메틸메타크릴레이트-보조(PMMA-assisted)법을 통해 이오노머 함침된 폴리테트라플루오로에 틸렌 복합 고분자 전해질막 상에 전사되었다. 구체적으로, PMMA를 나노홀 그래핀 시트 위에 스핀코팅하고 용매 를 제거하기 위해 80℃에서 건조시켰다. 구리 호일을 FeCl₃용액으로 에칭 후 묶은 염산 및 증류수를 사용하여 에칭 용액을 행구어내고, 이오노머 함침된 폴리테트라플루오로에틸렌 복합고분자 전해질막에 나노홀 그래핀 시 트 전사 및 열처리 후 PMMA는 톨루엔을 통해서 제거하였다.

[0065] 이에 따라 20um의 최종 두께를 갖는 복합 고분자 전해질막이 제조되었다.

[0066] 단전지 제조

[0067] 이후, 제조된 복합 고분자 전해질막을 이용하여 다음의 공정들을 수행함으로써 막 전극 집합체 및 이를 포함하 는 단전지를 제작하였다.

[0068] 46.5wt% Pt/C촉매를 나피온 이오노머 용액과 함께 이소프로필 알코올 용매에 넣은 후, 초음파 혼합기 내에서 30 분간 혼합하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 제조된 복합 고분자 전해질막을 펴서 고정시킨 후, 스프레이 건 (spray gun)을 이용한 핸드 스프레이법(hand spray)을 통해 상기 복합 고분자 전해질막에 직접 상기 촉매 슬러 리를 도포하였다. 이때, 애노드(anode)의 촉매 로딩량은 0.2 mgpt/cm² 이 되고 캐소드(cathode)의 촉매 로딩양 은 0.4 mgpt/cm²이 되도록 하였으며, 활성 면적(active area)은 1 cm²이 되도록 하였다. 이에 따라, 서로 대향 하도록 배치된 애노드(anode) 전극과 캐소드(cathode) 전극, 및 이들 사이에 위치하는 상기 복합 고분자 전해질 막을 포함하는 막 전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA) 가 제작되었다.

[0069] 제작된 막 전극 집합체(MEA)를 촉매 용액의 용매가 모두 증발할 때까지 자연 건조시키고, 가스켓(Gasket)과 카 본 분리판(Bipolar plate)을 이용하여 70 In*1b의 압력으로 체결함으로써 단전지를 제작하였다.

[0071] **[비교예 1-나노홀을 포함하지 않는 그래핀 시트를 포함하는 복합 고분자 전해질막]**

[0072] 나노홀 그래핀 레이어 코팅된 복합 고분자 전해질막 대신에 “나노홀 생성 공정 전 단계의 그래핀 시트를 포함하는 복합 고분자 전해질막”을 사용하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 공정을 수행하여 막 전극 집합체(MEA) 및 이를 포함하는 단전지를 제조하였다.

[0074] **[비교예 2-그래핀 시트를 코팅하지 않은 복합 고분자 전해질막]**

[0075] 그래핀 레이어 코팅된 복합 고분자 전해질막 대신에 “그래핀 시트를 코팅하지 않은, 복합 고분자 전해질막”을 사용하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 공정을 수행하여 막 전극 집합체(MEA) 및 이를 포함하는 단전지를 제조하였다.

[0077] **[비교예 3-시판 전해질막]**

[0078] 그래핀 레이어 코팅된 20 μ m 두께의 복합 고분자 전해질막 대신에 과불소계 술폰화 고분자로 이루어진 두께 25 μ m 나피온 211(듀폰 社) 전해질막을 사용하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 공정을 수행하여 막 전극 집합체(MEA) 및 이를 포함하는 단전지를 제조하였다.

[0080] **실험예: 복합 고분자 전해질막의 그래핀 구조 평가**

[0081] 복합 고분자 전해질막의 그래핀층을 분석하기 위하여, 광학현미경(Optical Microscope, OM), 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope, AFM)을 이용해 표면의 구조를 관찰하고, 라만 분광법(Raman spectroscopy), 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 이용한 회절패턴(selected area diffraction pattern, SAED) 분석을 수행하였다. 그 결과는 도 2a 내지 2e에 도시된 바와 같다.

[0082] 구체적으로, 도 2a는 plasma 처리를 통해 나노홀을 뚫는 공정을 진행하지 않은 그래핀을 SiO₂ 기판상에 전사하여, 그 상면의 OM 관찰 결과를 도시한 것이고, 도 2b는 SEM 분석 결과를, 도 2c는 AFM 분석 결과를 도시한 것이다. 더욱 구체적으로는 CVD가열로에서 CH₄와 H₂ 환경하에 30분간 그래핀 합성 및 냉각 직후의 이미지를 도시한 것이다.

[0083] 실시예에서 나노홀 형성 전 단계에서 촬영된 도 2a를 참조하면, 그래핀 성장시 구리기관과 그래핀의 열팽창계수에 의해 발생하는 그래핀 링클(wrinkle)이 실선모양으로 존재하며, 도 2b 에서도 굵고 얇은 선(line)들은 모두 그래핀의 주름(wrinkle)이며 이중층(bilayer)가 조금씩 관찰되었다. 도 2c 역시 주름(wrinkle)이 확인이 되며, 주름(wrinkle) 외에 깨끗한 표면을 보인다.

[0084] 도 2d는 제조된 복합 고분자 전해질막에 코팅된 그래핀이 높은 결정성을 가지는 단일층으로 합성되었음을 확인하였다. 구체적으로 라만분석에서 1350 부근에서 관찰되는 피크는 그래핀 결합을 나타내는 피크로써, 도 2d의 경우, 1350피크가 없는 것을 보아 결합이 거의 없는 그래핀이 합성된 것을 알 수 있으며, 2D 피크 (2680 부근), G 피크 (1585 부근)에서 관찰되는 피크가 2:1이 비율인 것을 통해 단일층의 그래핀이 합성된 것을 알 수 있다. 또한 SAED 패턴에서는 그래핀의 6-습곡 대칭(6-fold symmetric) 구조를 확인할 수 있었고, 이를 통해, 높은 결정성의 그래핀이 합성된 것을 알 수 있었다.

[0085] 도 2e는 나노홀 생성 전후의 그래핀의 TEM, SAED pattern을 도시한 것으로, 나노홀 생성 전 그래핀에서(좌) 관찰되지 않던 1~3 nm 수준의 나노홀들이(우) 플라즈마 공법을 통해 생성된 것을 확인 할 수 있다.

[0086] **시험예: 나노홀 그래핀 시트의 물투과 특성 평가**

[0087] 그래핀 및 나노홀 그래핀 시트의 물투과 특성을 확인하기 위하여 그래핀을 통과해서만 물이 빠져나갈 수 있게 제작된 용기에서, 시간당 물 감소량을 분석하여 물투과 특성을 평가하였다. 구체적으로 약 5 μ m 직경의 구멍을 갖는 실리콘 칩을 제작하고, 그 위에 (나노홀을 포함하지 않는)단일층 그래핀 시트 및 나노홀 그래핀 시트를 전사한 후 상온에서 용기 내 물 감소량을 측정하여 각각의 그래핀의 물투과도 성능을 평가하였다.

[0088] 도 3를 참조하면, (나노홀을 포함하지 않는)단일층 그래핀의 물투과도는 2.4 g/day로 측정되었고, 마일드 플라

즈마(mild plasma) 처리를 통해 제작된 단일층의 나노홀 그래핀 시트의 경우 4 g/day의 물투과 특성을 보였는데, 이는 단일층 그래핀 대비 약 67% 향상된 수치이다. 따라서, 그래핀 시트에 나노홀을 포함함으로써 물 투과도가 크게 향상된다는 사실을 알 수 있다.

[0090] 시험예: 복합 고분자 전해질막의 기체투과도 평가

[0091] 원자 수준의 층 구조의 2D 그래핀의 기체 차단 효과를 확인하기 위하여, 상용막(순수 나피온 막)에 (나노홀을 포함하지 않는)그래핀 시트를 단일층, 이중층으로, 나노홀 그래핀 시트를 단일층으로 각각 코팅한 뒤, 여러 기체에 대한 기체 투과도를 측정하였다. 구체적으로, 투과셀의 하부를 고진공으로 유지한 후 막 상부에 작은 압력을 적용하게 되면 막 상부와 하부의 압력차로 인한 기체투과가 일어나게 되는데, 이때 막 하부의 압력 증가량을 연속적으로 검출하는 Time-lag 법에 의해 기체투과도가 측정되었다. 그 결과는 도 4에 도시된 바와 같다.

[0092] 도 4를 참조하면, 수소, 질소, 산소에 대해 나노홀 그래핀 시트를 단일층으로 코팅한 막의 경우(도면 상에 211-Hole Mono GN으로 표시), 아무 처리 하지 않은 상용막(순수 나피온 막, Dupont사의 NRE-211, 도면 상에 211-None으로 표시)의 기체 투과도와 비교하여, 14%, 50%, 22% 감소된 기체투과도를 보였으며, (나노홀을 포함하지 않는)그래핀 시트를 단일층으로 코팅한 막의 경우(도면 상에 211-Mono GN으로 표시), 28%, 50%, 30% 감소된 기체투과도를, (나노홀을 포함하지 않는)그래핀 시트를 이중층으로 코팅한 막의 경우(도면 상에 211-Bi GN으로 표시)의 경우 57%, 80%, 65%까지 기체 투과도가 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 상기 결과를 통하여, 아주 얇은 그래핀 표면 코팅만으로도 기체 차단 효과가 나타났음을 알 수 있다. 일반적으로 수소 크로스오버 현상, 즉 애노드 전극에서 캐소드 전극으로의 바람직하지 않은 기체확산은 과불소계 전해질 막 열화에 있어서 주요원인으로 알려져 있음을 고려해 볼 때, 그래핀 시트를 포함하는 경우, 낮은 초기 기체 투과도가 장기적 내구성에 긍정적인 영향을 줄 것으로 예측할 수 있다.

[0095] 시험예: 복합 고분자 전해질막의 성능 평가

[0096] 복합 고분자 전해질막의 성능을 평가하기 위하여, 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지(single cell), 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들을 운전하여 전류-전압 변화를 측정하였다. 이때, 애노드 전극에는 200cc/min 유량의 수소를 공급하고, 캐소드 전극에는 600cc/min 유량의 공기를 공급하였으며, 단전지 온도 80℃, RH 100%, 50% 가습 조건 하에 해당 단전지들을 OCV 부터 0.4V 까지 20mV/s의 속도로 전압을 변화시켰다. 그 결과는 도 5a 내지 5c, 도 6a 및 도 6b에 도시된 바와 같다.

[0097] 도 5a를 참조하면, 상대습도 100% 운전조건 중 0.6V의 전지 전압에서 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지가 0.941 A/cm²의 성능을 보이고, 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들은 각각 0.927 A/cm², 1.127 A/cm² 및 1.1 A/cm²의 성능을 나타내어, 그래핀 시트 적용에 따른 단전지의 성능저하가 거의 없었음을 확인할 수 있었다.

[0098] 구체적으로, IV-curve를 얻는 동안 나노홀이 없는 비교예 1의 경우, 도 5b와 같이 상당히 불안정한 사이클이 이루어졌다. 반면 실시예의 복합 고분자 전해질막 적용 단전지의 경우, 도 5c와 같이 안정적인 전기화학테스트가 가능했다. 이를 통해 그래핀 시트의 나노홀이, 생성된 물의 배출을 용이하도록 해주었음을 예측할 수 있다.

[0099] 도 6a를 참조하면, 상대습도 50% 운전조건 중 0.6V의 전지 전압에서 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질막을 포함하는 단전지가 0.54 A/cm²의 성능을 보인 반면, 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 순수 고분자 전해질막을 포함하는 단전지들은 각각 0.54 A/cm², 0.54 A/cm² 및 0.32 A/cm²의 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0100] 이를 통해, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질막을 이용하여 기체차단 물질 적용 시, 별도의 기능화 과정 없이도 성능유지가 가능할 뿐만 아니라, 상용 전해질막보다도 훨씬 우수한 성능을 갖는 막 전극 접합체(MEA) 및 이를 포함하는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 구현할 수 있는 것을 알 수 있었다. 도 6b에서도 고주파수에서의 x절편이 나타내는 오믹저항이 비교예 2, 비교예1, 실시예에서 모두 비슷한 값을 보이는 것 또한 이를 뒷받침하는 결과이다.

[0102] **시험예: 복합 고분자 전해질막의 내구성 평가**

[0103] 가속열화조건인 낮은 가습 및 고 전압 하에서, 나노홀 그래핀 시트가 단전지 내구성에 미치는 영향을 실제로 비교하기 위해 DOE프로토콜에 따라 MEA화학적 내구성테스트를 시험하였다. 구체적으로, 이 실험에서 수소와 공기는 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 에 상당하는 유량에서 10/10의 과급률만큼 공급되었고, 이때 단전지 온도는 90°C , 가압은 1.5bar, 상대습도는 애노드 캐소드 모두 RH 30%로 설정되었다. 96시간의 내구성 테스트를 거쳤으며, 비교예 1 및 2의 경우 OCV가 0.7V이하로 떨어져 테스트를 중단하였다.

[0104] 도 7a는 막 전극 접합체의 가속열화테스트에 따른 OCV 감소속도를 도시한 것이다. 우선 초기 OCV값을 비교해보면, 본 발명의 실시예에 따른 복합 고분자 전해질막은 초기 OCV 향상을 통해서도 기체 차단 효과를 확인할 수 있었다.

[0105] 또한, 막의 열화를 나타내는 척도 중 하나인 OCV 감소속도에 있어서, 비교예 1: $3.4\text{ mV}/\text{h}$, 비교예 2: $6.25\text{ mV}/\text{h}$, 비교예 3: $1.38\text{ mV}/\text{h}$ 의 값을 나타낸 반면, 본 발명의 실시예에 따른 나노홀 그래핀 시트를 포함하는 복합 고분자 전해질막의 경우, $0.375\text{ mV}/\text{h}$ 의 OCV 감쇠 속도(decay rate)를 보였다. 이는 나노홀 그래핀 시트 적용으로 비교예 2에 비해 내구성이 약 16배 이상 향상된 값이며, 특히 나노홀이 없는 비교예 1보다도 약 9배 향상된 값이다. 따라서, 나노홀을 부여함으로써 기체차단뿐만 아니라 장기적으로 유연한 연료전지구동을 가능케 함으로써 내구성을 더욱 증진시킬 수 있었던 것으로 예측된다.

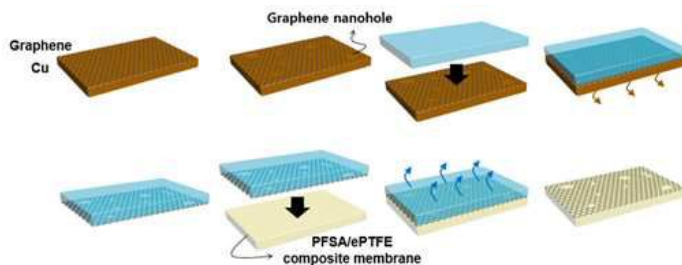
[0106] 연료전지 운전중 과불소계 전해질막으로부터 방출된 불소이온의 양은 전해질막의 열화정도를 나타내는 좋은 척도이다. 도 7b는 실시예 및 비교예 1 내지 3의 복합 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 접합체의 가속열화테스트 24, 48, 72, 96시간 후에 따라 변화된 불소이온방출량을 도시한 것이다. 비교예의 막 전극 접합체 단전지가 높은 불소이온 방출량을 나타낸 반면, 실시예의 단전지 운전 후 응축수 내에서 불소이온은 거의 검출되지 않은 것을 알 수 있다. 이를 통해 막의 열화가 크게 감소되었음을 예측할 수 있다.

[0107] 도 8은 막 전극 접합체의 가속열화테스트 전후의 성능변화를 도시한 것이다. 비교예 3은 가속열화테스트 후 초기 성능의 0.15 배까지 감소한 반면, 실시예의 경우, 초기성능의 0.75 배만큼의 성능을 유지한 것을 확인할 수 있었다.

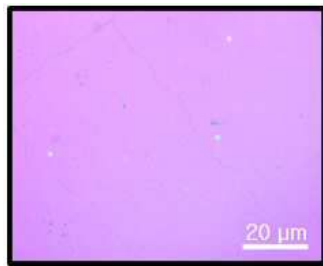
[0108] 도 9a 및 9b는 막 전극 접합체 가속열화테스트 전후, 전해질막의 단면을 도시한 SEM사진이다. 도 9a는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질막의 단면을 나타내며, 도 9b는 비교예 3의 고분자 전해질막의 단면을 나타낸다. 비교예 3의 경우, 막의 얇아짐 현상 및 여러 홀 및 크랙이 생성된 반면, 실시예의 경우 가속열화 테스트 전후가 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

도면

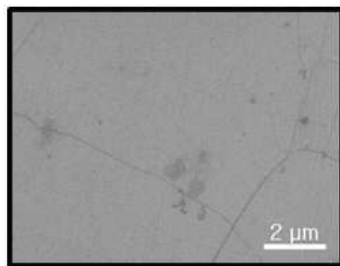
도면1



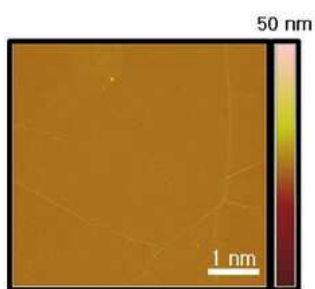
도면2a



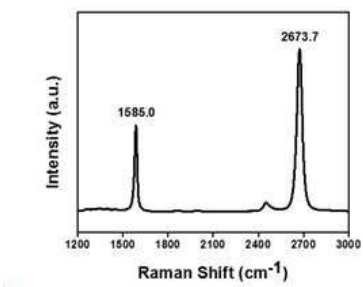
도면2b



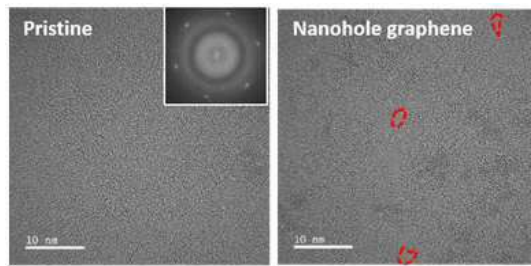
도면2c



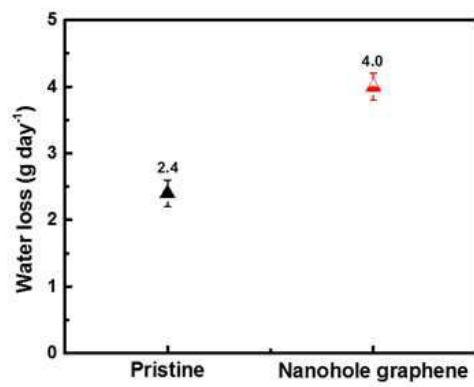
도면2d



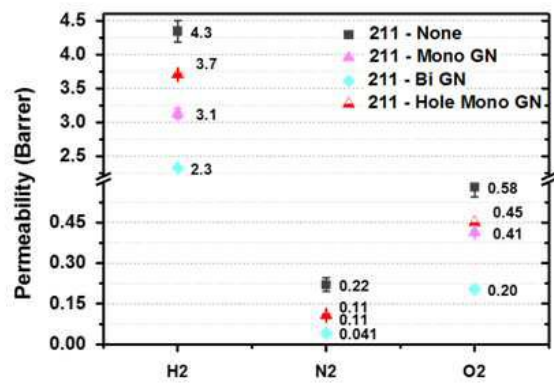
도면2e



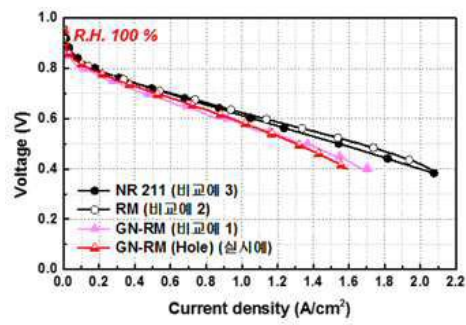
도면3



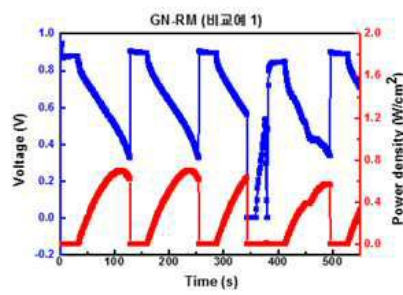
도면4



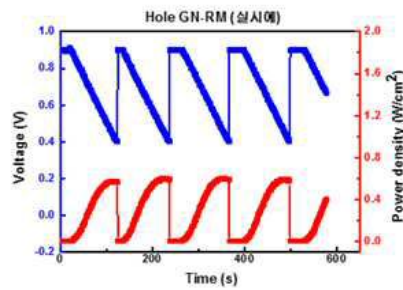
도면5a



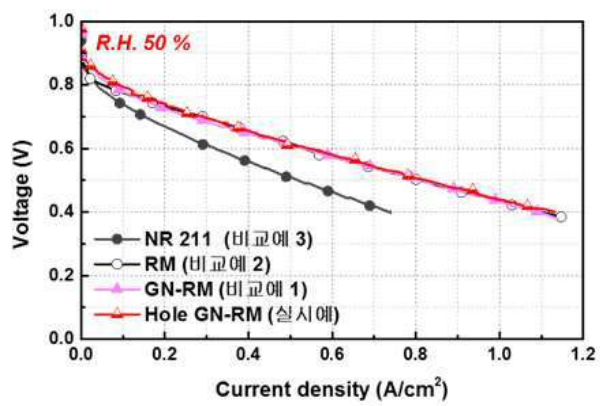
도면5b



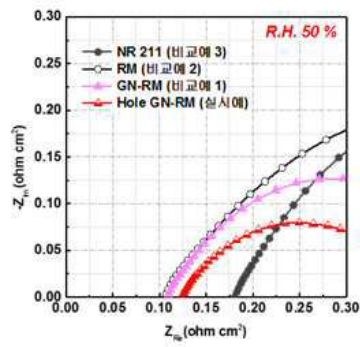
도면5c



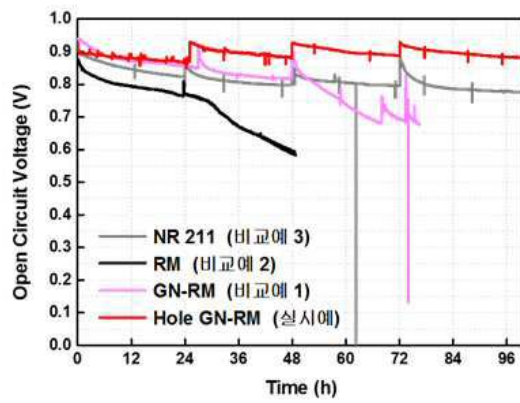
도면6a



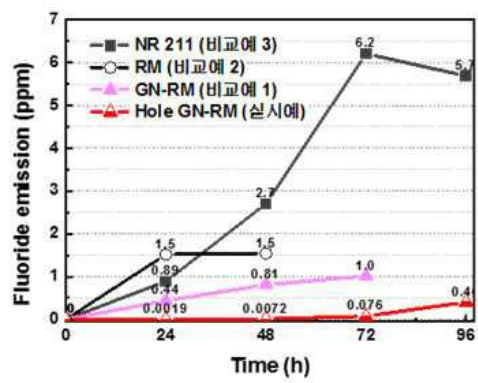
도면6b



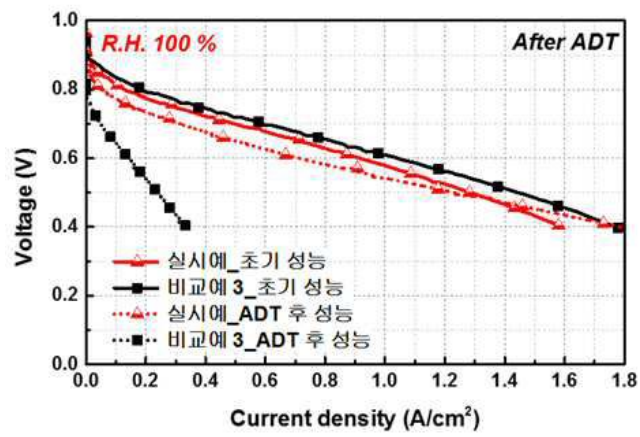
도면7a



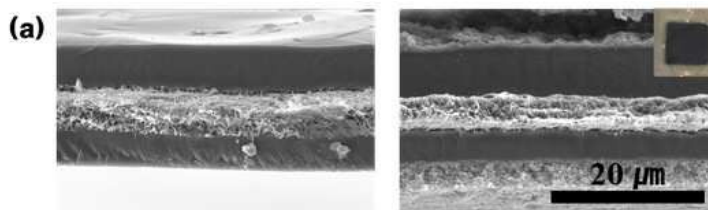
도면7b



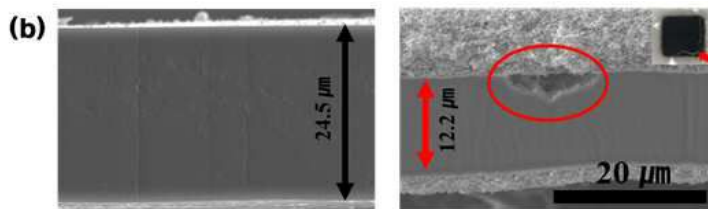
도면8



도면9a



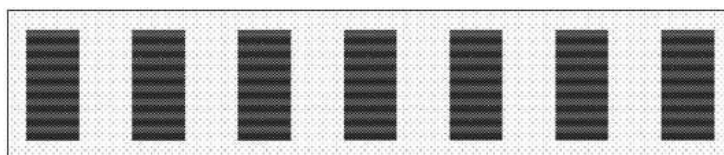
도면9b



도면10a



도면10b



도면10c

