



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년07월19일
<i>H01M 8/10</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0740581
<i>H01M 8/02</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년07월11일

(21) 출원번호	10-2005-0059467	(65) 공개번호	10-2007-0003469
(22) 출원일자	2005년07월02일	(43) 공개일자	2007년01월05일
심사청구일자	2005년07월02일		

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
 서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자

 조은애
 서울 중랑구 신내동 새한아파트 105동 1702호

 오인환
 서울 노원구 중계본동 신안동진아파트 101-803

 김형준
 경기 수원시 영통구 망포동 동수원엘지빌리지2차 201-903

 임태훈
 서울 송파구 문정동 150 웨밀리아아파트 220-603호

 남석우
 서울 동대문구 회기동 신현대 APT 6-1506

 홍성안
 서울 강남구 삼성동 78-4 청구아파트 102-1301

 하홍용
 서울 노원구 상계동 현대2차 아파트 202-1408

 윤성필
 경기 성남시 분당구 정자동 상록마을라이프 110동 1401호

 한중희
 서울 강남구 삼성동 126 세방하이빌 702호

 이재영
 인천 부평구 청천동 대우아파트 109동 101호

 함형철
 강원 춘천시 소양로2가 현대아파트 107-402

 이상엽
 서울 도봉구 창4동 현대2차아파트 207동 702호

(74) 대리인 김 순 영
 김 영 철

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020020007581

심사관 : 조준배

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 전해질막의 표면 처리 방법, 표면 처리된 전해질막 및 이를포함하는 고분자전해질막 연료전지

(57) 요약

본 발명에서는 전해질막의 표면에 이온 빔을 조사하여 전해질막의 표면을 처리하는 것을 특징으로 하는 전해질막의 표면 처리 방법, 이와 같이 표면 처리된 전해질막 및 이를 이용한 고분자전해질막 연료전지를 제공한다. 본 발명에 따르면 이온 전도도, 비친수 특성 및 표면의 화학적 특성 등 전해질막의 다른 성능의 변화없이 전해질막의 표면 거칠기를 정교하게 조절하고 이에 따라 상기 전해질막이 사용되는 연료전지의 성능 향상을 달성할 수 있다.

대표도

도 1d

특허청구의 범위

청구항 1.

전해질막의 표면 처리 방법에 있어서,

전해질막의 표면에 이온 빔을 조사하여 전해질막의 표면을 처리하되,

상기 전해질막이 사용되는 셀의 성능 및 촉매 이용율이 저하 없이 증가되도록 이온 빔 조사시, 단위 면적당 조사되는 이온의 양을 이온 빔 에너지가 1keV인 상태에서 1×10^{16} 이온/cm² 이상 5×10^{16} 이온/cm² 이하로 하는 것을 특징으로 하는 전해질막의 표면 처리 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 방법은,

상기 면적당 조사되는 이온의 양을 이온 빔 에너지가 1keV인 상태에서 5×10^{16} 이온/cm²으로 하는 것을 특징으로 하는 전해질막의 표면 처리 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 방법은,

상기 이온 빔으로서 Ar^+ 빔을 조사하는 것을 특징으로 하는 전해질막의 표면 처리 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 방법은,

상기 전해질막으로 나피온 막을 사용하는 것을 특징으로 하는 전해질막의 표면 처리 방법.

청구항 7.

전해질막에 있어서,

표면이 이온 빔으로 조사 처리된 전해질막으로서, 상기 전해질막이 사용되는 셀의 성능 및 촉매 이용율이 저하 없이 증가 되도록 상기 이온 빔의 에너지가 1keV인 상태에서 단위 면적당 조사되는 이온 양을 1×10^{16} 이온/cm² 이상 5×10^{16} 이온/cm² 이하로 한 것을 특징으로 하는 표면 처리된 전해질막.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 상기 전해질막은,

상기 이온 빔의 에너지가 1keV인 상태에서 단위 면적당 조사되는 이온 양이 5×10^{16} 이온/cm²인 것을 특징으로 하는 표면 처리된 전해질막.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 전해질막은,

상기 이온 빔이 Ar^+ 빔인 것을 특징으로 하는 표면 처리된 전해질막.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 전해질막은,

상기 전해질막이 나피온 막인 것 특징으로 하는 표면 처리된 전해질막.

청구항 12.

고분자전해질막 연료전지에 있어서,

제 7 항 또는 제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 의한 표면 처리된 전해질막을 구비하는 것을 특징으로 하는 고분자전해질막 연료전지.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

상기 고분자전해질막 연료전지는 상기 전해질막에 대한 촉매 로딩양이 0.1 mg-Pt/cm^2 이상 0.55 mg-Pt/cm^2 미만인 것을 특징으로 하는 고분자전해질막 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전해질막의 표면 처리 방법, 표면 처리된 전해질막 및 이를 포함하는 고분자전해질막 연료전지에 관한 것으로, 상세하게는 이온 층들을 통해 표면 처리를 수행함으로써 셀 성능을 향상시키는 전해질막의 표면 처리 방법, 표면 처리된 전해질막 및 이를 포함하는 고분자전해질막 연료전지에 관한 것이다.

고분자전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)는 이동형 또는 고정형 전원으로 사용 가능한 깨끗하고 효율적인 에너지 전환 장치이다.

상기 PEMFC의 구성요소 중 전해질막과 전극 촉매 사이의 계면에서는 반응 가스와의 접촉으로 전기화학적 반응이 일어난다. 따라서, 전해질과 전극 촉매 사이의 계면은 셀 성능 향상에 중요한 역할을 한다.

전기화학적 반응을 향상시키기 위하여는 전해질과 촉매 입자와의 접촉을 증가시켜야 하는데, 이를 위하여 막의 표면을 처리하는 방법 및 촉매층에서의 전해질 양을 증가시키는 방법이 고려될 수 있다.

그러나, 촉매층에서 전해질 양을 증가시키는 방법은 제한적이므로 막의 표면을 처리하는 방법이 고려되어야 한다.

종래에 막의 표면을 처리하는 방법들이 알려져 있다. 예를 들어, SiC 페이퍼에 의하여 거칠게 된 전해질막의 표면에 백금(Pt) 촉매를 코팅함으로써 나피온 막 상에 전해질과 접촉하는 촉매의 수를 증가시켜 셀 성능을 향상시키는 방법이 알려져 있다(종래 기술 문헌 1 참조). 그리고, SiC 페이퍼에 의하여 거칠게된 전해질은 물의 전기분해에 적용되는 경우 높은 성능을 나타내는 것이 알려져 있다(종래 기술 문헌 2 참조).

또한, 막의 표면을 거칠게 하는 것에 의하여 YSZ 전해질막과 전극 사이의 접촉 면적이 증가한다는 것이 알려져 있다(종래 기술 문헌 3 참조).

그러나, 종래의 표면 처리 방법들에서는 물리적인 마찰 등을 이용하므로 전해질의 표면 형상을 정교하게 제어하기가 어렵고 따라서 재현성이 떨어지며 전해질막이 적용되는 셀의 성능 향상도 일관적이지 않다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은, 이온 전도도, 비친수 특성 및 표면의 화학적 특성 등 전해질막의 다른 성능의 변화없이 전해질막의 표면 거칠기를 정교하게 조절하고 이에 따라 상기 전해질막이 사용되는 연료전지의 성능 향상을 달성할 수 있는 전해질막의 표면 처리 방법 내지 그 방법에 따라 표면 처리된 전해질막과 이를 구비하는 연료전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기와 같은 본 발명의 목적은, 전해질막의 표면 처리 방법에 있어서, 전해질막의 표면에 이온 빔을 조사하여 전해질막의 표면을 처리하는 것을 특징으로 하는 전해질막의 표면 처리 방법에 의하여 달성된다.

상기와 같은 본 발명의 목적은, 전해질막에 있어서, 표면이 이온 빔으로 조사 처리된 것을 특징으로 하는 표면 처리된 전해질막에 의하여 달성된다.

상기와 같은 본 발명의 목적은, 고분자전해질막 연료전지에 있어서, 상기 전해질막을 구비하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막 연료전지에 의하여 달성된다.

이하, 본 발명에 따른 전해질막의 표면 처리 방법, 표면 처리된 전해질막 및 이를 포함하는 고분자전해질막 연료전지를 상술한다.

본 발명에서는 3상 계면이 형성되는 전해질막 표면의 유효 표면적을 증가시키기 위하여 표면 거칠기를 조절하되 종래와 달리 이온 전도도, 비친수 특성 및 기타 표면의 화학적 특성의 변화없이 보다 정교하고 높은 재현성을 가지도록 표면 처리를 수행한다. 이를 위하여 본 발명에서는 이온 빔 조사를 통하여 전해질막 표면에 이온을 충돌시키도록 하며, 특히 셀 성능을 향상하기 위하여 이온 빔 조사시 이온 빔 에너지를 일정하게 한 상태에서 단위 면적당 조사되는 이온의 양[즉, 이온 양 밀도(ion dose density); 이하 "이온 양 밀도"라고 한다]을 조절하도록 한다.

구체적으로, 본 발명에서는 나피온 전해질막의 표면에 Ar^+ 이온의 이온 양 밀도를 변화시켜가면서 이온 빔을 조사하고, 또한, 촉매 로딩량을 변화시키도록 하여 셀 성능을 측정하였다. 그 결과, 상기 이온 빔 조사시 이온 빔 에너지를 1keV로 일정하게 할 때 이온 양 밀도를 5×10^{16} 이온/cm²으로 하는 경우 셀 성능이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 한편, 촉매 로딩량 변화에 따른 실험 결과, 본 발명의 표면 처리 방법을 사용하면 로딩되는 촉매량을 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이다.

실시예들 및 비교예 막 제조

사전 세척 및 건조된 나피온 112 막(Due Pont, Inc.)을 이용하여 이온 빔으로 표면 처리하지 않은 시편(비교예)과 이온 빔으로 표면 처리한 시편(실시예)을 제작하였다.

상기 이온 빔으로서는 아르곤 이온(Ar^+) 빔을 사용하였다. 아르곤 이온 빔은 차고 속이 빈 캐소드 타입 이온 소스로부터 생성되었으며, 이온 빔 에너지는 1.0keV로 조절하였다. 노출 시간과 이온 빔의 전류 밀도를 조절하여 이온 양 밀도를 1×10^{15} 내지 10^{17} 이온/cm²으로 변화시켰다.

실시예1의 시편은 이온 양 밀도를 1×10^{15} 이온/cm²로 한 것이고, 실시예2의 시편은 이온 양 밀도를 1×10^{16} 이온/cm²으로 한 것이고, 실시예3의 시편은 이온 양 밀도를 5×10^{16} 이온/cm²으로 한 것이며, 실시예4의 시편은 이온 양 밀도를 1×10^{17} 이온/cm²로 한 것이다.

상기 비교예 및 실시예들의 모든 시편들은 일반적인 초음파 세척법으로 세척하였다. 진공 압력은 $0.133 \sim 5.3 \times 10^{-1}$ kPa로 유지하였다.

MEA 및 단위 전지 제조

40wt% Pt/C(Johnson Matthey, Inc.)를 이소프로필 알콜(베이커 분석된 HPLC 시약)과 혼합하여 촉매 잉크를 제조한 후, 이를 1시간 동안 초음파 처리하였다. 5wt% 나피온 용액(Due Pont, Inc.)을 상기 촉매 잉크에 첨가하고 다시 1시간 동안 초음파 처리하였다.

상기 제조된 비교예 및 실시예들의 막에 촉매 잉크를 분사하는 CCM(Catalyst Coated Membrane) 방법에 의하여 상기 비교예 및 실시예들 각각에 따른 MEA를 제조하고 건조하였다. 제조된 MEA에서 활성 전극 면적은 25cm^2 이었고 촉매 로딩량은 애노드 및 캐소드에 대하여 0.3 mg-Pt/cm^2 및 0.2mg-Pt/cm^2 이었다.

상기 제조된 MEA와 가스 확산 매체(Sigracet, SGL Carbon Inc.), 가스켓 및 그래파이트 블록(graphite block)을 결합하여 단위 전지를 제작하였다. 수소 및 산소 또는 공기는 각각 80°C 및 65°C 에서 버블 가슴기를 통과한 후(전지 온도 80°C) 애노드와 캐소드에 주입되었다.

막 특성 평가 - 접촉각, 이온 전도도, FTIR-ATR 스펙트럼 및 표면 형상 평가

접촉각(contact angle) 마이크로미터(Cam Micro, Tanteq)를 사용하여 상온에서 고착 물방울법(sessile drop method)으로 막의 수분 접촉각을 측정하였다. 각 실시예들 및 비교예의 막에 있어서 서로 다른 10개의 위치에서 접촉각을 측정하였다.

비교예 및 실시예들의 이온 전도도를 실온에서 IM6(ZAHNER)를 사용하여 4포인트 탐침법(4-point probe method)으로 측정하였다. 측정에 앞서 폐쇄된 용기내에서 최소 3일 동안 막을 증류수로 처리하였다.

ATR 모드에서 비교예 및 실시예들의 막에 FTIR(Nicolet Magna IR 560 model)을 수행하였다. 나아가, 막의 표면 형상(surface morphology)과 물리적 특성을 측정하기 위하여 SEM(Hitachi S-4200) 및 AFM(Park Scientific Instrument)을 사용하였다.

실시예들 및 비교예의 막으로 제작된 단위 전지의 전기화학적 특성 평가 - 셀 성능, 분극 저항 및 촉매 이용율 평가

일렉트로닉 로더(Daegil Electronics Inc, EL 1000P)를 사용하여 i-V 특성을 측정하여 단위 전지 성능을 평가하였다.

기준 전극 및 상대 전극으로서 수소 전극을 사용하고 작동 전극으로서 산소 전극을 사용하여 단위 전지의 AC 임피던스를 측정함으로써 분극 저항(R_p)을 평가하였다. 임피던스 측정을 위하여 IM6(ZAHNER)를 사용하였고 적용 주파수는 5mV (피크 대 피크)의 여기 전압(excitation voltage)으로 10 mHz 내지 10 kHz로 변화시켰다.

전극의 백금 촉매 이용율(Pt utilization) 정도는 50 mV/s의 스캔 속도와 80°C 의 전지 온도에서 측정되는 사이클릭 볼타모그램(Cyclic Voltammograms; CV)으로 평가하였다. CV 측정 동안 가슴된 질소가 작동 전극으로 주입되었고 가슴된 수소는 상대 전극으로 주입되었다.

수소 산화 또는 발생 반응의 경우 상대 전극에서의 과전압은 미미하므로 상기 AC 임피던스 및 CV의 측정에 있어서 상대 전극을 기준 전극으로 사용하였다.

SEM 측정 결과

도 1은 본 발명의 실시예들 및 비교예의 막의 표면 형상을 각각 나타내는 SEM 사진으로, 도 1a는 본 발명의 비교예의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이고, 도 1b는 본 발명의 실시예1의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이고, 도 1c는 본 발명의 실시예2의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이고, 도 1d는 본 발명의 실시예3의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이며, 도 1e는 본 발명의 실시예4의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이다.

도 1a로부터 확인할 수 있듯이, 비교예의 막의 표면은 크랙이 적고 매끄러운 것을 알 수 있었다.

한편, 도 1b 및 1c로부터 확인할 수 있듯이, 이온 빔에 의하여 표면 처리를 수행한 실시예1 및 2의 막의 경우 노듈(nodule) 구조를 보여주었으며 이러한 노듈 구조는 실시예2의 막의 경우에 더 강화되었다.

도 1d 및 1e로부터 확인할 수 있듯이, 이온 양 밀도를 실시예2의 경우보다 더 증가시킨 실시예3의 막의 경우 나뉜 막의 표면이 분산되어 휘스커(whisker) 구조를 보여주었고, 실시예4의 막에서는 상기 휘스커 길이가 더 증가하였다.

AFM 측정 결과

표 1은 본 발명의 실시예들 및 비교예의 막의 물리적 특성을 정리하여 나타내는 것이다.

[표 1]

이온 양 (이온/cm ²)	피크에서 밸리까지의 높이*(nm)	평균 높이*(nm)	RMS 거칠기*(nm)	이온 전도도 (S/cm)	접촉각 (°)
비교예의 막	247	74	21	0.119	108
실시예1의 막	409	146	31	0.113	111
실시예2의 막	836	473	87	0.111	121
실시예3의 막	-	-	-	0.119	111
실시예4의 막	1790	1130	204	0.127	123

* AFM으로 측정됨

표 1로부터 알 수 있듯이, AFM 분석 결과 실시예들의 막에 있어서 실시예1로부터 실시예4로 갈수록(즉, 이온 양 밀도가 증가할 수록) 피크에서 밸리까지의 높이도 409nm에서 1790nm로 크게 증가하였다. 이와 같은 경향은 이온 양 밀도의 증가에 따라서 표면의 거칠기가 증가하는 것을 의미하는 것이다. 그리고, 비교예의 막과 비교할 때 실시예들의 막의 RMS 거칠기는 10nm 이상 증가하였으며, 실시예들의 막에 있어서 이온 양 밀도가 증가할 수록 RMS 거칠기도 더욱 증가하였다.

한편, AFM 분석과는 별도로 이온 전도도 및 접촉각 분석을 수행한 결과 비교예 및 실시예들의 막에서 상호 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있었다.

FTIR-ATR 측정 결과

접촉각 및 이온 전도도에서 거의 차이를 보이지 않았던 비교예 및 실시예들의 화학적 구조를 조사하기 위하여, 비교예 및 실시예들의 막에 대하여 FTIR-ATR 측정을 수행하였다.

도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막의 FTIR-ART 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 도 2에서 비교예의 막은 "Untreated"로 표기되어 있고, 실시예1의 막은 " $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$ "으로 표기되어 있고, 실시예2의 막은 " $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$ "으로 표기되어 있고, 실시예3의 막은 " $5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$ "으로 표기되어 있으며, 실시예4의 막은 " $1 \times 10^{17} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$ "로 표기되어 있다.

도 2로부터 알 수 있듯이, 975.81 cm^{-1} 에서 측쇄 C-O-C의 대칭 신축 진동 스펙트럼, 1056.8 cm^{-1} 에서 SO_3^- 대칭 신축 진동 스펙트럼 및 1300 cm^{-1} 주위에서 강한 CF_2 신축 진동에 의하여 마스크된 비대칭 신축 진동 스펙트럼이 관찰되었다. 또한, 1145.51 cm^{-1} 및 1201.44 cm^{-1} 영역에서 나타나는 강한 대역은 고분자의 CF_2 대칭 및 비대칭 신축 진동에 대응한다. 그리고, $1600 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 및 $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 OH 굽힘 및 신축 진동 대역은 막 내의 수분에 대응한다.

비교예 및 실시예들에서의 상기 강한 대역의 피크 위치는 동일한 것으로 밝혀졌으며, 이는 Ar^+ 충돌 동안 또는 그 후에 고분자의 화학적 구조가 변화지 않았음을 의미하는 것이다.

이온 양 변화에 따른 셀 성능 향상 결과

앞서 살펴본 바와 같이, 1keV의 일정한 빔 에너지를 가지는 10^{15} 내지 10^{17} 이온/cm² 범위내의 Ar⁺ 이온 흐름에 의하여 막의 표면 형상이 변형되었다. 이와 같은 실시예들의 막의 셀 성능을 이온 빔 조사 처리하지 않은 비교예 막의 셀 성능과 대비하였다.

도 3a는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막의 셀 성능을 각각 나타내는 i-V 특성 커브이고, 도 3b는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막의 분극 저항을 보여주는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이며, 도 3c는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막의 CV 그래프이다. 도 3a 내지 3c에 관한 실험에서 캐소드 촉매 로딩량은 0.2mg-Pt/cm²이고, H₂/air가 투입되었다. 도 3a 내지 3c에서 비교예의 막은 "Untreated"로 표기되어 있고, 실시예1의 막은 " 1×10^{15} Ar⁺/cm²"으로 표기되어 있고, 실시예2의 막은 " 1×10^{16} Ar⁺/cm²"으로 표기되어 있고, 실시예3의 막은 " 5×10^{16} Ar⁺/cm²"으로 표기되어 있으며, 실시예4의 막은 " 1×10^{17} Ar⁺/cm²"로 표기되어 있다.

도 3a로부터 알 수 있듯이, 본 실시예들의 표면 처리된 막을 구비하는 셀은 비교예의 막을 구비하는 셀 보다 활성화 및 저항 제어 영역에서 더 높은 성능을 보여주었다. 낮은 이온 양 밀도의 경우(실시예1) 물질전달저항에 의한 성능 감소를 보여주었다.

도 3b로부터 알 수 있듯이, 낮은 이온 양 밀도의 경우(실시예1) 비교예와 대비하여 다소 높은 R_p 를 보여주었는데, 이는 낮은 이온 양 밀도에서는 표면 형상 변화가 크지 않음을 보여주는 것이다. 반면, 10^{15} Ar⁺ /cm² 를 초과하는 이온 흐름으로 처리된 실시예2 내지 4의 막은 낮은 R_p 를 보여주었다.

도 3c의 CV는 실시예들의 막의 경우에 수소 흡수에 대한 피크 전류 밀도가 비교예의 막의 경우 보다 높다는 것을 보여준다. 이는 실시예들의 막의 경우에 비교예의 막과 대비하여 촉매 이용율이 더 높음을 보여주는 것이다. 이와 같은 상승된 촉매 이용율은 촉매와 전해질의 접촉 향상에 기인하는 것으로 판단된다.

도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예들에 있어서 이온 양의 변화에 따른 800mA/cm²에서의 셀 전압, 0.8V에서의 전하전달 저항 및 촉매 이용율을 각각 나타내는 그래프이다. 도 4에서 비교예 및 실시예들은 각 그래프의 X축 상에 0(즉, 비교예), 1×10^{15} (즉, 실시예1), 1×10^{16} (즉, 실시예2), 5×10^{16} (즉, 실시예3) 및 1×10^{17} (실시예4)와 같이 이온 양의 변화로 나타나 있다.

도 4로부터 알 수 있듯이, 800mA/cm²에서의 셀 전압은 실시예3(5×10^{16} 이온/cm²의 처리 조건)의 경우가 가장 높았다. 또한, 실시예3의 경우에 낮은 전하전달저항 및 46%의 높은 Pt 이용율을 보여주었다. 따라서, 이온 빔에 의한 표면 처리 막 중 특히 5×10^{16} 이온/cm²의 이온 빔에 의해 표면 처리되는 경우가 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

한편, 막 표면이 거칠어질수록 표면에 나타나는 밸리와 피크는 비정상적인 구조를 보여주는데, 이와 같이 거친 표면은 촉매와 고분자 전해질이 접촉할 수 있는 더 많은 표면을 제공한다. 이온 양이 증가할수록 막 표면은 더 크게 영향을 받으며 그 표면상에는 더 많은 피크와 밸리가 발생한다. 이와 같은 막은 촉매로 코팅되는 경우 코팅된 촉매층 두께에 큰 변화를 준다. 그러나, 막 표면이 지나치게 거칠어지게 되면 밸리에 촉매 입자가 빠져들게 되고 이와 같이 숨겨진 촉매 입자의 일부는 전기 화학 반응에 관여하지 않기 때문에 오히려 Pt 이용율이 저하되고 이에 따라 높은 표면 거칠기에도 불구하고 낮은 셀 성능을 나타내게 된다.

그러므로, 이온 빔을 조사하여 막의 표면을 거칠게 하더라도 이온 양 밀도를 조절하여 일정 수준까지만 표면 거칠기를 조절하는 것이 필요하며, 본 실험 결과로부터 알 수 있듯이, 셀 성능을 향상시킬 수 있는 이온 양 밀도는 이온 빔 에너지를 1keV로 하는 경우 바람직하게는 1×10^{15} 이온/cm² 초과 5×10^{16} 이온/cm² 이하이었고, 가장 바람직하게는 5×10^{16} 이온/cm² 이었다.

셀 성능에 대한 촉매 로딩량의 영향

비교예의 막 및 셀 성능을 가장 향상시킨 실시예3($5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, 1keV)의 막에 대하여 각각 촉매 로딩양을 0.1 내지 $0.55 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 으로 변화시키면서 캐소드 촉매 로딩양의 셀 성능에 대한 영향을 조사하였다.

도 5는 본 발명의 실시예3 및 비교예의 막을 사용한 단위 전지의 성능을 촉매 로딩양을 변화시키면서 측정한 그래프로서, 도 5a는 비교예의 경우의 분극 커브를 나타내고, 도 5b는 실시예3의 경우의 분극 커브를 나타내고, 도 5c는 실시예3 및 비교예의 막 각각에서 촉매 로딩양의 변화에 따른 $800 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서의 셀 전압을 나타낸다. 도 5에 관한 실험에서 애노드 촉매 로딩양은 $0.3 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 이었고, H_2/air 를 사용하였다. 도 5c에서 비교예의 막을 이용한 셀은 "Untreated"로 표기되어 있고 실시예3의 막을 이용한 셀은 "Treated"로 표기되어 있다.

도 5a로부터 알 수 있듯이, 비교예의 막의 경우 촉매 로딩양이 $0.1 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로부터 $0.3 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 으로 증가하면서 전류 밀도가 서서히 향상되다가 촉매 로딩양이 $0.4 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로 증가하면서 전류 밀도의 상승은 둔화되었다. 촉매 로딩양이 $0.55 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로 더 증가하는 경우 전극 두께로 인하여 고 전류 밀도 영역에서 물질전달저항에 의한 성능 감소가 명확하게 나타났다.

도 5b에 도시된 바와 같이, 실시예3의 막의 경우 도 5a의 비교예의 막의 경우와 대비하여, 0.1 내지 $0.2 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 에서 성능 향상이 컸으며 0.3 내지 $0.4 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 에서도 성능이 향상되었다. $0.55 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 의 촉매 로딩양의 경우 도 5a의 비교예의 막으로 제작된 셀의 경우와 대비할 때 물질전달저항에 의한 성능 감소가 더 빨리 발생하였다.

도 5c로부터 명백히 알 수 있듯이, 실시예3의 막을 가지는 셀의 경우 매우 높은 촉매 로딩양($0.55 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$)을 제외하고는 모든 촉매 로딩양 범위에서 비교예의 막을 가지는 셀 보다 그 성능이 높았다.

도 6은 본 발명의 실시예3 및 비교예의 막을 사용한 단위 전지의 촉매 로딩양 변화에 따른 전하전달저항을 나타내는 그래프이다. 도 6에 관한 실험에서 애노드 촉매 로딩양은 $0.3 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 이었고, H_2/air 를 사용하였다. 도 6에서 비교예의 막을 이용한 셀은 "Untreated"로 표기되어 있고 실시예3의 막을 이용한 셀은 "Treated"로 표기되어 있다.

도 6으로부터 알 수 있듯이, 실시예3과 비교하여 비교예의 막의 경우 촉매 로딩양이 $0.1 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로부터 $0.2 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로 증가함에 따라서 R_p 는 $1.24 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 으로부터 $1.17 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 로 감소하였고, 실시예3의 막의 경우는 R_p 가 $1.11 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 로부터 $0.79 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 로 크게 감소하였다. 나아가, 촉매 로딩양이 $0.3 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로부터 $0.5 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 로 증가함에 따라서, 비교예의 막의 경우 R_p 는 $0.82 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 으로부터 $0.55 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 로 서서히 감소하였다. 반면, 실시예3의 막의 경우 촉매 로딩양이 $0.3 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 에서 $0.59 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 부근이었고 촉매 로딩양이 $0.4 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 및 $0.55 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 인 경우 $0.55 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 부근에서 안정화되었다.

요컨대, $0.55 \text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ 전의 촉매 로딩양에서 실시예3의 막을 가지는 셀이 비교예의 막을 가지는 셀보다 산소 환원에 대하여 더 낮은 저항을 나타내며 따라서 더 높은 촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

한편, 캐소드의 촉매 로딩양을 고정시키고 애노드의 촉매 로딩양을 변화시키는 경우에도 상기와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

결론

1keV에서 이온 양 밀도를 변화시켜 가면서 나피온 112 막에 Ar^+ 을 충돌시킨 결과, 이온 전도도, 비친수 특성 및 막의 화학 구조의 변화없이도 막 표면의 RMS 거칠기가 21nm에서 204nm로 증가하였다.

한편, 이온 양 밀도를 증가시킴에 따라서 백금 촉매 이용율 및 셀 성능이 증가하였고, 이온 양 밀도가 5×10^{16} 이온/ cm^2 에서 최대값을 보여준 후 감소하였다. 이는 전극 촉매와 전해질막 사이의 계면 면적의 증가는 막의 표면 거칠기 증가에 따라

서 일정 수준까지만 증가한다는 것을 보여준다. 일정 수준을 넘어서 표면 거칠기가 증가될 경우에는 촉매 일부분이 거칠게 된 표면의 깊은 밸리로 빠지기 때문에 전극으로부터 고립되어 촉매 이용율 및 셀 성능의 감소를 초래하는 것으로 판단된다.

비교예 및 실시예3의 나피온 112 막을 이용하는 단위 전지의 성능을 촉매 로딩량을 변화시켜 가면서 측정한 결과, 0.55 mg-Pt/cm²의 경우를 제외하고는 표면 처리된 실시예3의 막이 더 높은 셀 성능을 보여주었고, 바람직한 촉매 로딩량은 0.1 mg-Pt/cm² 이상 0.55 mg-Pt/cm² 미만임을 알 수 있었다.

한편, 촉매 로딩양에 관한 실험으로부터 막 표면에 이온 빔을 충돌시킴에 의하여 촉매 로딩양이 감소할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면 이온 전도도, 비친수 특성 및 표면의 화학적 특성 등 전해질막의 다른 성능의 변화없이 전해질막의 표면 거칠기를 정교하게 조절하고 이에 따라 상기 전해질막이 사용되는 연료전지의 성능 향상을 달성할 수 있다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 요지에서 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 비교예의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이다.

도 1b는 본 발명의 실시예1의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이다.

도 1c는 본 발명의 실시예2의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이다.

도 1d는 본 발명의 실시예3의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이다.

도 1e는 본 발명의 실시예4의 막의 표면 형상을 나타내는 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막의 FTIR-ART 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 3a는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막을 사용한 단위 전지의 성능을 나타내는 i-V 특성 커브이다.

도 3b는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막을 사용한 단위 전지의 분극 저항을 보여주는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이다.

도 3c는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막을 사용한 단위 전지의 CV 그래프이다.

도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예들의 막을 사용한 단위 전지에 있어서 이온 양의 변화에 따른 800mA/cm²에서의 셀 전압, 0.8V에서의 전하전달저항 및 촉매 이용율을 각각 나타내는 그래프이다.

도 5a는 본 발명의 비교예의 막을 사용한 단위 전지의 촉매 로딩양의 변화에 따른 분극 커브이다.

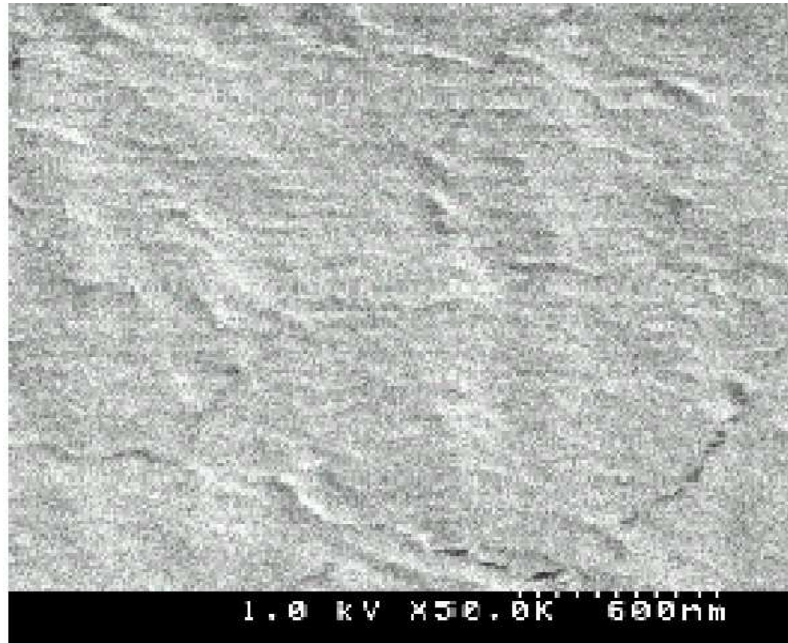
도 5b는 본 발명의 실시예3의 막을 사용한 단위 전지의 촉매 로딩양의 변화에 따른 분극 커브이다.

도 5c는 본 발명의 실시예3 및 비교예의 각각에서 촉매 로딩양의 변화에 따른 800mA/cm²에서의 셀 전압을 나타내는 그래프이다.

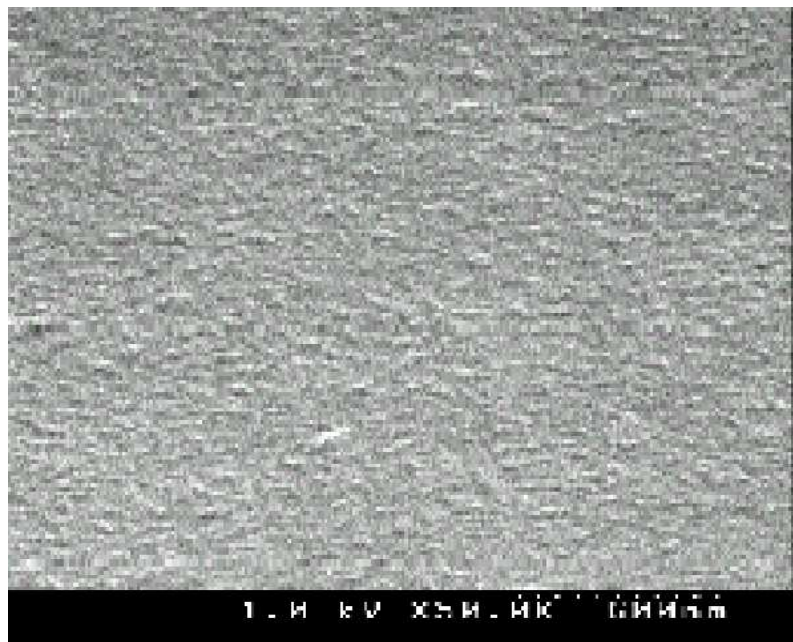
도 6은 본 발명의 실시예3 및 비교예의 막을 사용한 단위 전지의 촉매 로딩량의 변화에 따른 전하전달저항을 나타내는 그래프이다.

도면

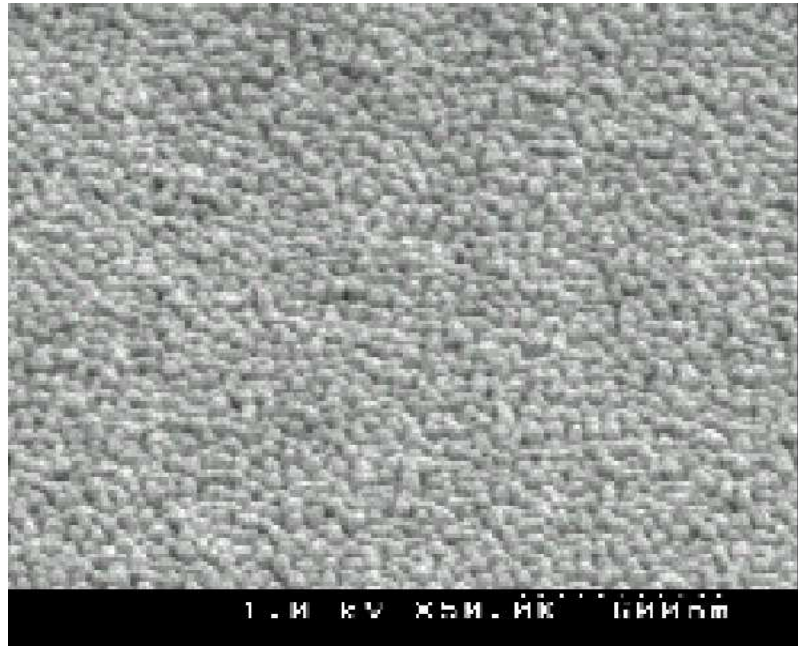
도면1a



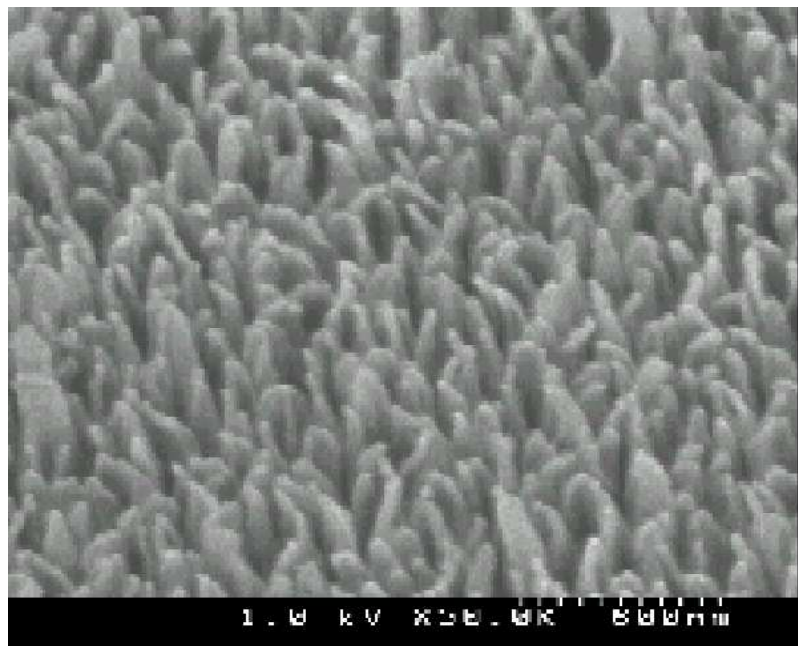
도면1b



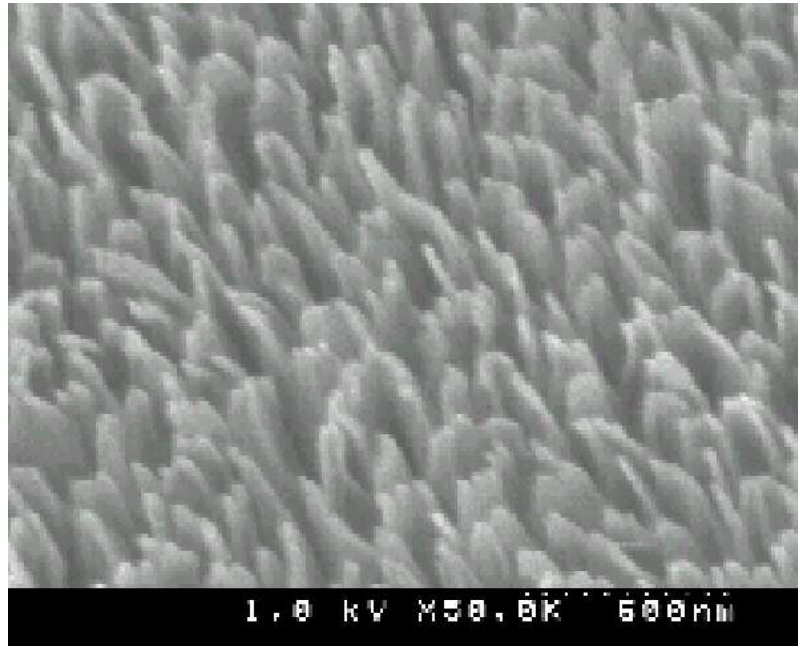
도면1c



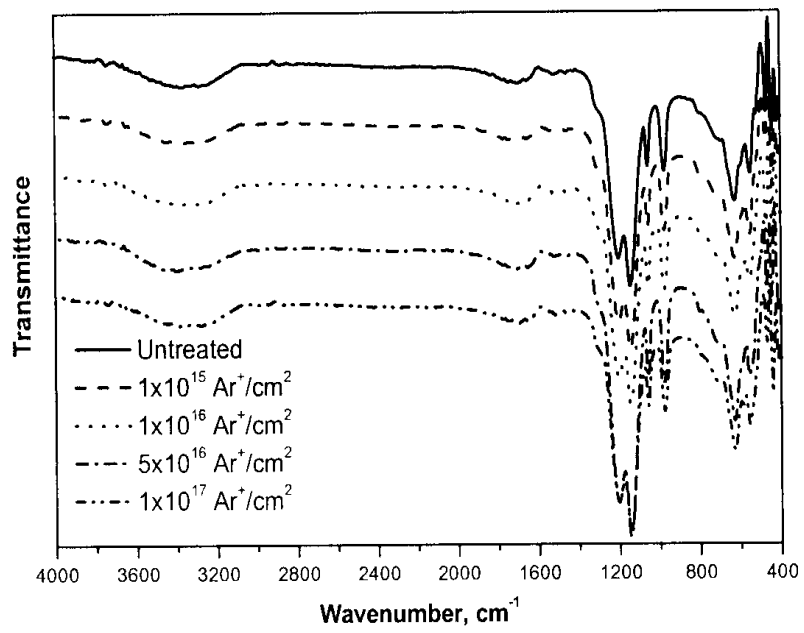
도면1d



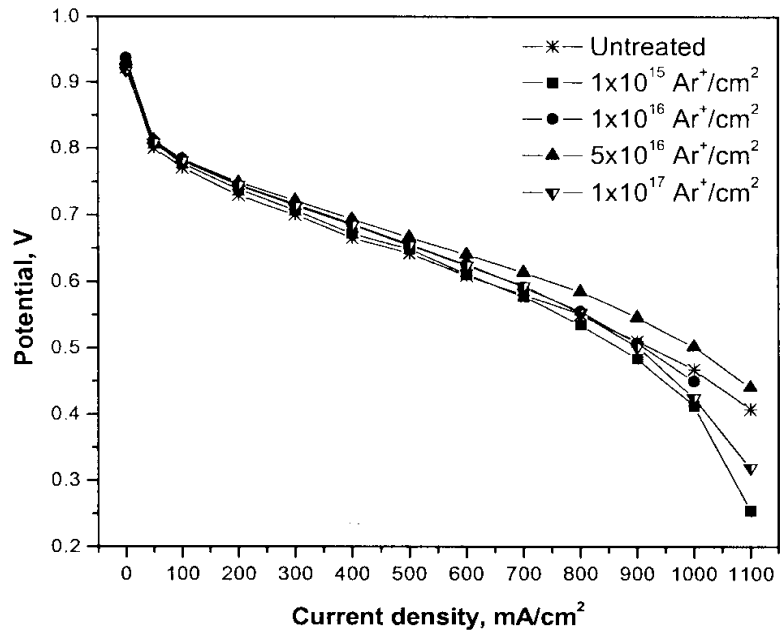
도면1e



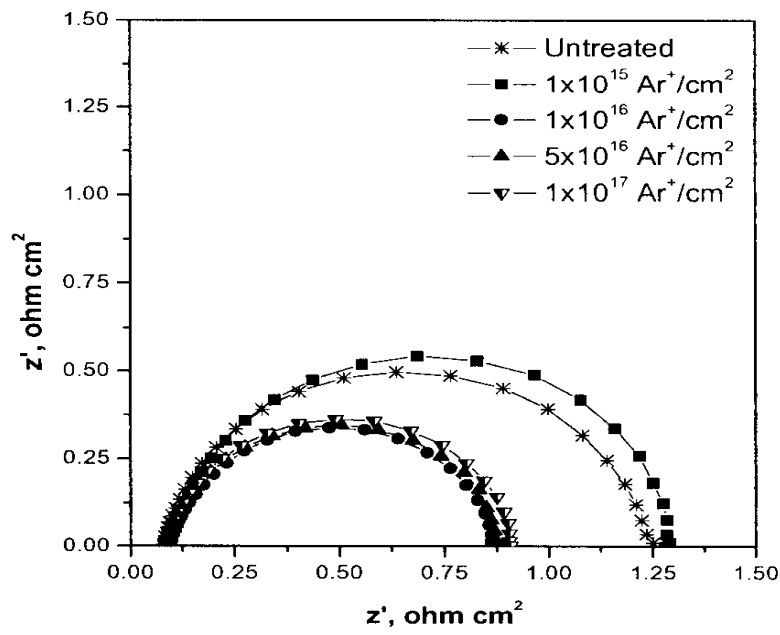
도면2



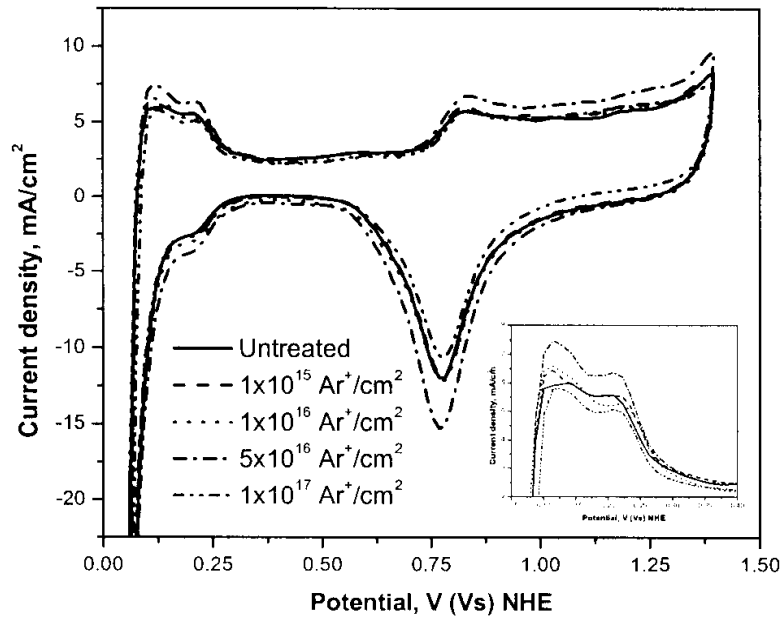
도면3a



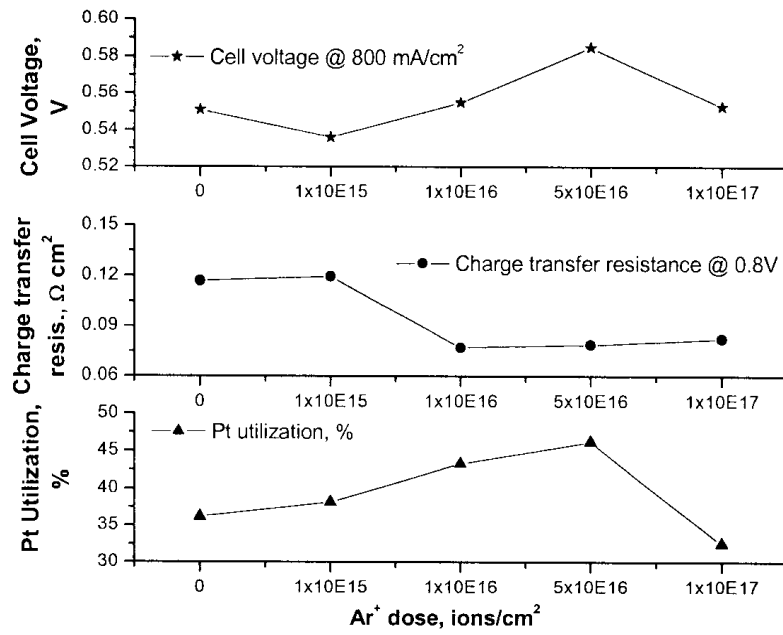
도면3b



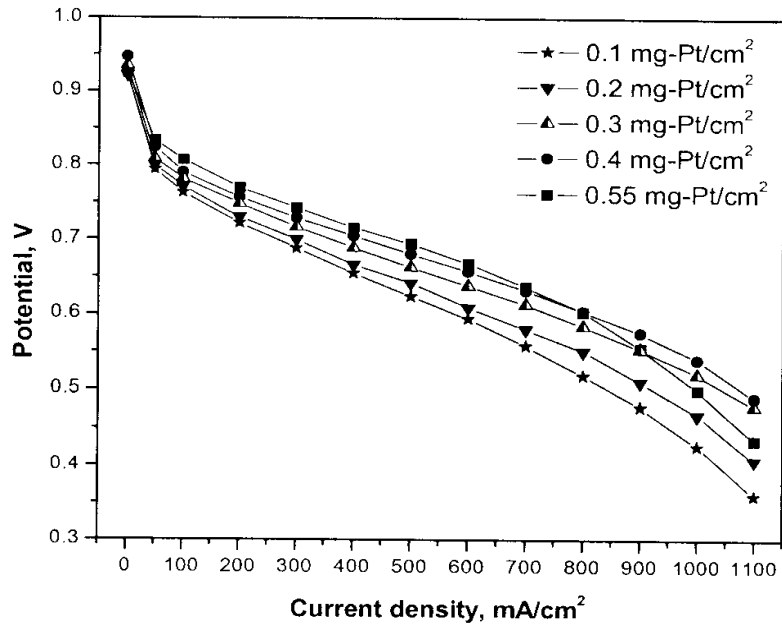
도면3c



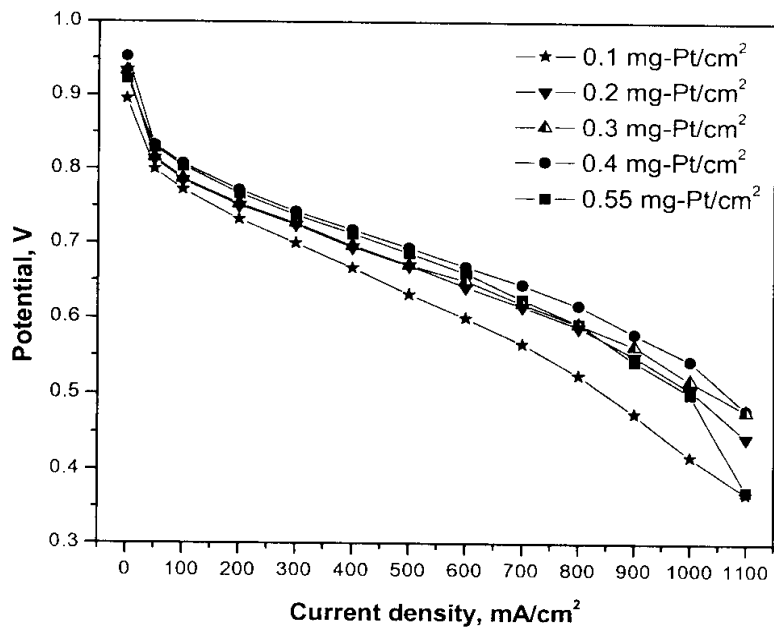
도면4



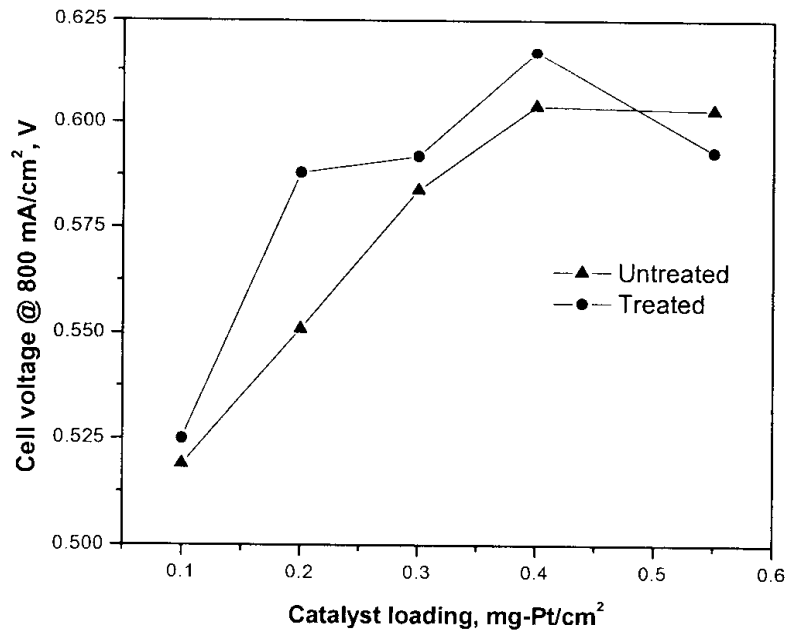
도면5a



도면5b



도면5c



도면6

