(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월24일
(11) 등록번호 10-1543357
(24) 등록일자 2015년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/10 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0015419
(22) 출원일자 2014년02월11일
심사청구일자 2014년03월13일
(56) 선행기술조사문헌
FUEL CELLS, VOLUME 13, ISSUE 5, PAGES 843-850, OCTOBER, 2013
Sang Hoon Joo et al.,Functionalized carbon nanotube-poly(arylene sulfone) composite membranes for direct methanol fuel cells with enhanced performance, Journal of Power Sources 180 (2008) 63-70

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
유덕만
경기 안산시 단원구 평화안길 21, 201호 (고잔동)
김태호
대전 유성구 노은동로 219, 308동 1201호 (노은동, 열매마을3단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

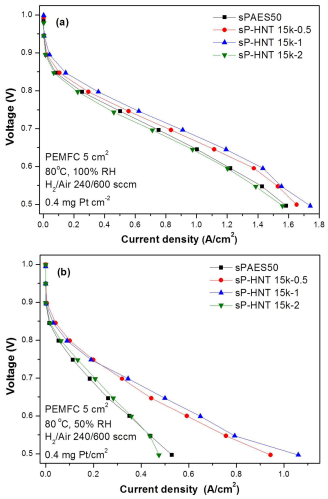
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 박세진

(54) 발명의 명칭 **술폰화된 매트릭스 고분자 및 친수성 올리고머가 가지결합된 CNT를 포함하는 복합막 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 술폰산기를 갖는 제1단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 제2단위체를 함유하는 매트릭스 고분자; 및 상기 매트릭스 고분자에 분산되어 있는 탄소나노튜브를 포함하는 복합막(composite membrane)에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 술폰산기를 갖는 n개의 제3단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 m개의 제4단위체를 함유하는 친수성 올리고머(n은 1 이상의 정수; m은 0 이상의 정수)가 가지결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 복합막(composite membrane); 상기 복합막을 구비한 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA); 및 상기 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA)를 구비한 연료전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도12



(72) 발명자

이장용

대전 동구 대전로 872, 504호 (삼성동, 맑은미소아파트)

홍영택

대전 유성구 용산2로 30, 107동 303호 (용산동, 경남아너스빌1단지)

성인혁

대전 유성구 문화원로 13, 104동 403호 (장대동, 드림월드아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1302-A0
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	기관고유사업
연구과제명	고효율 고내구성 연료전지 핵심 화학 소재 및 기반기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

술폰산기를 갖는 제1단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 제2단위체를 함유하는 매트릭스 고분자; 및 상기 매트릭스 고분자에 분산되어 있는 탄소나노튜브를 포함하는 복합막(composite membrane)에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 술폰산기를 갖는 n개의 제3단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 m개의 제4단위체를 함유하는 친수성 올리고머(n은 1 이상의 정수; m은 0 이상의 정수)가 가지결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 복합막(composite membrane).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 매트릭스 고분자는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); sPAES) 공중합체인 것이 특징인 복합막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 매트릭스 고분자는 10,000 내지 1,000,000의 Mn(수평균 분자량; number-average molecular weight) 또는 10,000 내지 10,000,000의 Mw(중량평균 분자량; weight-average molecular weight)의 분자량을 갖는 것인 복합막.

청구항 4

제1항에 있어서,

제1단위체와 제3단위체가 동일한 것이 특징인 복합막.

청구항 5

제1항에 있어서,

제2단위체와 제4단위체가 동일한 것이 특징인 복합막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 친수성 올리고머는 제3단위체와 제4단위체를 1:0 내지 1:1의 비율로 포함하는 것인 복합막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 친수성 올리고머는 3,000 내지 15,000의 수평균분자량을 갖는 것인 복합막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 친수성 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브의 함량은 전체 복합막에 대해 0.3 내지 2.0 중량%인 것인 복합막.

청구항 9

제1항에 있어서.

상기 매트릭스 고분자는 제1단위체 및 제2단위체를 4:6 내지 6:4의 비율로 포함하는 것인 복합막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1단위체 및 제3단위체는 각각 독립적으로 술폰화된 아릴렌에테르술폰, 술폰화된 에테르술폰, 술폰화된 에테르케톤, 술폰화된 이미드 및 술폰화된 페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 복합막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2단위체 및 제4단위체는 각각 독립적으로 술폰산기를 포함하지 않는 아릴렌에테르술폰, 에테르술폰, 에테르케톤, 이미드 및 페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 복합막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 친수성 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브에 카르복실기를 도입하고, 아실클로라이드기로 전환시킨 후, 양말단에 히드록시기를 포함하는 친수성 올리고머와 반응시켜 제조한 것인 복합막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 복합막을 구비한 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA).

청구항 14

제13항에 기재된 막=전극 접합체를 구비한 연료전지.

청구항 15

술폰산기를 갖는 n개의 제3단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 m개의 제4단위체를 함유하는 친수성 올리고머(n은 1 이상의 정수; m은 0 이상의 정수)가 가지결합된 탄소나노튜브.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 술폰산기를 갖는 제1단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 제2단위체를 함유하는 매트릭스 고분자; 및 상기 매트릭스 고분자에 분산되어 있는 탄소나노튜브를 포함하는 복합막(composite membrane)에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 술폰산기를 갖는 n개의 제3단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 m개의 제4단위체를 함유하는 친수성 올리고머(n은 1 이상의 정수; m은 0 이상의 정수)가 가지결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 복합막(composite membrane); 상기 복합막을 구비한 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA); 및 상기 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA)를 구비한 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지는 산소와의 또는 다른 산화제와의 화학적 반응을 통해 연료로부터의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환하는 장치이다. 상기 연료전지는 연료물질의 산화에 의해 수소이온 및 전자를 생산하는 연료극(양극), 수소이온 및 전자와의 반응에 의한 산소 또는 다른 산화제(oxidizing agent)의 환원이 일어나는 공기극(음극) 및 연료극으로부터 공기극으로 수소이온을 효율적으로 전달할 수 있는 전해질 층을 포함한다. 상기 연료전지에서 수소이온과 전자는 각각 전해질 층과 전기적으로 연결된 외부 회로를 통해 연료극으로부터 공기극으로 이동한다. 상기 연료전지는 연료로서 수소, 탄화수소, 알코올(메탄올, 에탄올 등) 등을 이용할 수 있으며, 산화제로는 산소, 공기, 염소, 이산화염소 등을 이용할 수 있다.

[0003] 연료전지는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 알코올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) 및 직접 에탄올 연료전지(DEFC; Direct Ethanol Fuel Cell), 알칼라인 연료전지(AFC; Alkaline Fuel Cell), 인산 연료전지(PAFC; Phosphoric Acid Fuel Cell), 용융탄산염 연료전지(MCFC; Molten Carbonate Fuel Cell) 및 고체산화물 연료전지(SOFC; Solid Oxide Fuel Cell)로 구분될 수 있다. 이중 고분자 전해질 연료전지, 직접 메탄올 연료전지 및 직접 에탄올 연료전지는 다른 연료전지에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 작동가능하며, 1 내지 10 kW 수준의 용량으로 발전이 가능하다. 또한 소형화할 수 있으므로 적층하여 출력을 향상시킬 수 있고, 휴대하기 용이하므로 노트북용으로 또는 보조전원 장치로서 유용하게 사용될 수 있다. 이에 따라 단위전지의 부피를 줄이기 위하여 상기 연료극과 공기극 사이에 이온전도성 고분자를 이용하여 제조한 전해질 막을 샌드위치 형태로 위치시키고 압착하여 연료극-전해질 막-공기극이 접합체를 이루는 막-전극 접합체의 형태로 제조하여 전지를 구성할 수 있다. 상기 막-전극 접합체에 사용될 수 있는 전해질 막은 수소이온 전달능이 높은 반면 연료물질의 투과성은 낮아야 함은 물론, 높은 열적 안정성을 나타내어 100℃ 정도의 전지구동 조건에서도 안정적으로 이온 전도도를 나타내어야 하며, 물리적 및 화학적 내구성이 우수하여 장시간의 사용 및 산성 등의 조건에서도 분해되지 않고 안정하여야 한다.

[0004] 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell; PEMFC)는 오염물질은 적게 배출하면서 높은 효율로 화학적 에너지를 직접 전기적 에너지로 전환하며 휴대용 및 자동차용으로 가장 유망한 전력원이다. 따라서, PEMFC를 위한 다양한 고분자 전해질막이 활발히 연구되고 있다. 고분자 전해질막 선택에 있어서 가장 중요한 특성은 높은 양성자 전도도, 우수한 기계적 성질, 낮은 치수 변화 및 낮은 비용이다.

[0005] 나피온은 이의 높은 양성자 전도도, 기계적 성질 및 화학적 내구성으로 인해 가장 널리 사용되는 퍼플루오로계 고분자 전해질막이다. 그러나, 상용화를 위해서는 높은 비용뿐만 아니라 고온에서 낮은 열안정성을 갖는 단점이 있다. 나피온의 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 탄화수소 고분자 전해질막을 활발히 연구하고 있다. 이들 탄화수소 전해질막은 상대적으로 우수한 양성자 전도도, 낮은 비용 및 우수한 열안정성을 갖지만, 또한 낮은 상대습도 조건에서 낮은 양성자 전도도 및 열악한 치수 안정성과 같은 약점을 갖는다. 최근 많은 연구자들이 이러한 문제점을 극복하기 위하여 연구에 매진하고 있다. 예를 들어, 고분자 전해질막에서 포스포실리케이트 유리를 포함하는 폴리이미드 직물(fabric)이 낮은 상대습도에서 물 유지 및 고온 PEMFC에서 기계적 성질을 향상시킬 수 있음이 보고되었다. 또한 낮은 상대습도에서 셀 성능은 흡습성(hydroscopic characteristic)이 있는 Pt 함유 실리카를 도입하여 향상시킬 수 있음이 보고되었다. 나아가, 술폰산기를 포함하는 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 입자를 이용한 복합막이 개발되었다. 혼성 복합막은 고분자 기재(polymer matrix)에서 양성자 전도성 모이어티의 증가에 의한 효과적인 양성자 경로 형성에 의해 120℃, 30% 상대습도에서 셀 성능을 현저히 향상시킬 수 있었다.

[0006] 이에 본 발명자들은, 탄화수소계 전해질 고분자 기재와 혼화성이 높은 보강제를 이용하여 강도가 향상된 복합막을 제조하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 친수성 올리고머인 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); sPAES) 올리고머를 공유결합에 의해 CNT에 가지결합시켜, 탄화수소계 전도성 고분자인 sPAES 고분자 기재와의 혼화성(compatibility)이 향상된, 신규한 물질인 친수성 올리고머-g-CNT를 합성하였다. 상기 혼화성이 향상된 친수성 올리고머-g-CNT는 전해질 고분자 기재 내에서 순수한 CNT에 비해 크게 향상된 분산능을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 콘크리트 속의 자갈과 같이 보강제(reinforcing agent)로 작용하여 또한 친수성 올리고머의 술폰산기에 의한 친수성 채널 수를 증가시킴으로써 복합막의 기계적 성질을 향상시킬 수 있고, 나아가 낮은 습도 조건에서 현저히 향상된 양성자 전도도 및 싱글 셀 성능을 나타낼 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 술폰산기를 갖는 제1단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 제2단위체를 함유하는 매트릭스 고분자; 및 상기 매트릭스 고분자에 분산되어 있는 탄소나노튜브를 포함하는 복합막(composite membrane)에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 술폰산기를 갖는 n개의 제3단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 m개의 제4단위체를 함유하는 친수성 올리고머(n은 1 이상의 정수; m은 0 이상의 정수)가 가지결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 복합막(composite membrane); 상기 복합막을 구비한 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA); 및 상기 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA)를 구비한 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제1양태는 술폰산기를 갖는 제1단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 제2단위체를 함유하는 매트릭스 고분자; 및 상기 매트릭스 고분자에 분산되어 있는 탄소나노튜브를 포함하는 복합막(composite membrane)에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 술폰산기를 갖는 n개의 제3단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 m개의 제4단위체를 함유하는 친수성 올리고머(n은 1 이상의 정수; m은 0 이상의 정수)가 가지결합된 탄소나노튜브인 것이 특징인 복합막(composite membrane)을 제공한다.

[0009] 본 발명에서 용어 "복합막(composite membrane)"은 2종 이상의 성분을 이용하여 제조한 복합 전해질막을 의미하는 것으로, 단일 성분에 의해 제조된 단일막의 단점을 극복하기 위하여 다른 종의 화합물을 혼합하여 제조한 전해질막을 나타낼 수 있다. 예컨대, 탄화수소계 고분자만을 이용하여 제조한 전해질막의 경우 강도가 낮고, 저습 상태에서 이온전도성이 현저히 감소되는 단점이 있는데, 이를 극복하기 위하여 다양한 유/무기 물질들을 혼합하여 복합막을 제조하기도 한다.

[0010] 바람직하게, 본 발명에 따른 복합막을 형성하는 매트릭스 고분자는 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리에테르케톤, 술폰화된 폴리이미드 및 술폰화된 폴리페닐렌일 수 있다. 보다 바람직하게, 본 발명에 따른 복합막을 형성하는 매트릭스 고분자는 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); sPAES) 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 일 부분이 술폰화되어 친수성을 가지며, 이온전도성을 나타내어 전해질막에 사용될 수 있는 탄화수소계 고분자를 제한없이 사용할 수 있다.

[0011] 또한, 바람직하게 상기 매트릭스 고분자는 10,000 내지 1,000,000의 Mn(수평균 분자량; number-average molecular weight) 또는 10,000 내지 10,000,000의 Mw(중량평균 분자량; weight-average molecular weight)의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 분자량이 낮은 경우 예컨대, 10,000 이하인 경우, 필름 형성이 어려우며, 수분 함유량이 증대되고 라디칼의 공격에 쉽게 분해되어 전도도 및 내구성이 감소할 수 있다. 반면, 분자량이 높은 경우 예컨대, 1,000,000 이상인 경우, 급격히 증대된 점도로 인해 고분자 용액의 제조 및 필름으로의 성형이 어려워져 막 제조 공정이 불가능해질 수 있다.

[0012] 본 발명에서 용어 "탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)"는 수 나노미터의 직경을 갖는 원통형 나노구조를 갖는 탄소 동소체(allotropes)이다. 상기 원통형 나노구조물은 백만:1 이상의 높은 길이 대 직경 비를 갖는다. 이와 같은 원통형의 탄소분자는 특이적인 성질을 나타내므로 나노테크놀로지, 전자, 광학 및 다른 재료과학 및 기술 분야에서 중요하다. 특히, 뛰어난 열전도도 및 기계적, 전기적 성질로 인해 다양한 구조적 재료에 첨가재로 이용될 수 있다. 구조적으로 탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 주위의 3개의 다른 탄소원자와 sp^2 결합을 하여 육각형 벌집무늬를 형성한다. 크게 단일벽나노튜브(single-walled nanotube; SWNT)와 다중벽나노튜브(multi-walled nanotube; MWNT)로 구분된다. 각 나노튜브는 반데르발스힘(Van der Waals force), 보다 구체적으로는 파이-스택킹(pi-stacking)에 의해 서로 모여 로프 형태로 배열할 수 있다. 전술한 바와 같이 탄소나노튜브는 단일결합인 sp^3 결합보다 강한 sp^2 결합으로 구성되므로 특유의 높은 강도를 나타낼 수 있다. 따라서, 복합체에서 탄소나노튜브의 비율이 높아질수록 향상된 물리적 특성을 나타낼 수 있다.

[0013] 전술한 바와 같이, 탄소나노튜브는 강인한 성질 때문에 성질을 변화시키거나 다른 물성을 부여하기가 어렵다. 이는 탄소나노튜브가 다른 물질과 복합체를 이루는 것을 어렵게 한다. 또한 분산성이 낮으므로 유/무기 용매에 분산시키기 위한 기술이나 처리를 필요로 한다.

[0014] 본 발명은 탄소나노튜브의 높은 강도에도 불구하고 낮은 분산성을 해결하기 위해 술폰산기를 갖는 단위체 및 술폰산기를 포함하지 않는 단위체를 함유하는 친수성 올리고머를 탄소나노튜브에 결합시킨 것이 특징이다.

[0015] 바람직하게, 상기 매트릭스 고분자를 형성하는 제1단위체와 탄소나노튜브에 가지결합되는 친수성 올리고머를 형성하는 제3단위체는 동일한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 마찬가지로, 매트릭스 고분자를 형성하는 제2단위체와 탄소나노튜브에 가지결합되는 친수성 올리고머를 형성하는 제4단위체는 동일한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 한편, 상기 제1단위체 및 제3단위체는 제2단위체 및 제4단위체에 화학적 개질을 통해 술폰산기를 도입한 것일 수 있다. 예컨대, 매트릭스 고분자와 탄소나노튜브에 가지결합되는 친수성 올리고머에 동일한 단위체를 포함하도록 구성하였을 때, 이들 동일한 단위체로부터 형성된 고분자와 올리고머는 보다 높은 친화력을 나타내어 매트릭스 고분자 내에서 친수성 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브의 혼화성을 향상시켜 복합막 전체에 고루 분산되도록 할 수 있다.

[0016] 상기 제1단위체와 제3단위체는 각각 술폰산기를 포함하는 단위체로 매트릭스 고분자 또는 친수성 올리고머에 친수성을 부여할 수 있다. 한편, 제2단위체와 제4단위체는 각각 술폰산기를 포함하지 않는 단위체로 매트릭스 고분자 또는 친수성 올리고머에 소수성 및/또는 기계적 강도를 부여할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 복합막에 있어서, 매트릭스 고분자에서 제1단위체 및 제2단위체의 비율을 조절함으로써 매트릭스 고분자의 용매에 대한 용해도, 이에 따른 막성형의 용이성 및/또는 이를 포함하는 복합막의 이온전도도를 조절할 수 있다. 한편, 탄소나노튜브에 결합된 친수성 올리고머에서 제3단위체 및 제4단위체의 비율을 조절함으로써 상기 친수성 올리고머가 결합된 탄소나노튜브의 용매 상에서의 분산성 및/또는 매트릭스 고분자와의 혼화성을 조절할 수 있다.

[0017] 바람직하게, 상기 친수성 올리고머는 술폰산기를 포함하는 제3단위체와 술폰산기를 포함하지 않는 제4단위체를 1:0 내지 1:1의 비율로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 제3단위체와 제4단위체를 1:0의 비율로 포함하는 경우는 탄소나노튜브에 결합된 친수성 올리고머 전체가 술폰산기를 포함하는 단위체로 구성된 경우 즉, 100% 술폰화도에 상응하며, 제3단위체와 제4단위체를 1:1의 비율로 포함하는 경우는 탄소나노튜브에 결합된 친수성 올리고머가 술폰산기를 포함하는 단위체와 술폰산기를 포함하지 않는 단위체를 동일한 수로 포함하는 경우 즉, 50% 술폰화도에 상응한다. 따라서, 탄소나노튜브에 결합된 친수성 올리고머의 술폰화도가 50% 미만인 경우 낮은 술폰화도로 인해 친수성 채널을 충분히 증가시키기 어려우므로, 상기 친수성 올리고머는 50 내지 100 몰%의 술폰화도를 갖는 것이 바람직하다.

[0018] 또한 상기 친수성 올리고머는 3,000 내지 15,000의 수평균분자량을 갖는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다. 상기 친수성 올리고머의 분자량이 3,000 미만인 경우, 상기 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브가 친수성 채널을 형성하기에 충분한 정도로 술폰산기를 보유하지 못하며, 15,000을 초과하는 경우, 올리고머 자체의 분자

구조가 비대해짐으로써 발생하는 입체장애로 인해 탄소나노튜브와의 결합의 어려워질 수 있다.

[0019] 바람직하게, 본 발명에 따른 복합막은 상기 친수성 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브를 전체 복합막에 대해 0.3 내지 2.0 중량%로 포함할 수 있다. 예컨대, 친수성 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브의 함량이 0.3 중량% 미만이면 강도 향상 등 탄소나노튜브의 첨가에 의한 물성 향상 효과가 미미하며, 2.0 중량%를 초과하는 경우 탄소나노튜브의 전도성으로 인해 전기적인 단전이 발생할 수 있어 이온전도성 전해질막으로 사용하기 어려운 단점이 있다.

[0020] 바람직하게, 상기 매트릭스 고분자는 제1단위체 및 제2단위체를 4:6 내지 6:4의 비율로 포함할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 복합막을 형성하는 매트릭스 고분자는 40 내지 60%의 술폰화도를 갖는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다. 다만, 술폰화도가 낮은 경우 이온전도도가 감소하여 원하는 성능을 제공하기 어려울 수 있으며, 술폰화도가 너무 높은 경우에는 용매에 녹아 막으로 성형하기 어려운 단점이 있다.

[0021] 상기 제1단위체 및 제3단위체의 비제한적인 예는 술폰화된 아릴렌에테르술폰, 술폰화된 에테르술폰, 술폰화된 에테르케톤, 술폰화된 이미드 및 술폰화된 페닐렌을 포함할 수 있다.

[0022] 한편, 상기 제2단위체 및 제4단위체의 비제한적인 예는 술폰산기를 포함하지 않는 아릴렌에테르술폰, 에테르술폰, 에테르케톤, 이미드 및 페닐렌을 포함할 수 있다.

[0023] 바람직하게, 상기 친수성 올리고머가 가지결합된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브에 카르복실기를 도입하고, 아실클로라이드기로 전환시킨 후, 양말단에 히드록시기를 포함하는 친수성 올리고머와 반응시켜 제조한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0024] 본 발명의 제2양태는 상기 본 발명에 따른 복합막을 구비한 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly; MEA)을 제공한다.

[0025] 본 발명은 예컨대 고온가압하여 상기 환원극과 산화극 사이에 본 발명에 따른 복합막을 개재하여 막-전극 접합체(MEA)을 제조할 수 있다. 이때 열 압착시 압력은 0.5 내지 2 톤(ton), 온도는 40 내지 250 ℃ 가 바람직하다.

[0026] 상기 막-전극 접합체에 사용될 수 있는 촉매는 Pt, Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Pd 등의 합금촉매 또는 미세한 탄소입자를 입힌 Pt/C, Pt-Ru/C 등을 사용하거나, Pb, Ru, Bi, Sn Mo 등의 금속물질을 Pt 상에 증착시켜 사용할 수 있으나, 수소의 산화 및 산소의 환원반응에 적합한 물질이면 제한없이 사용할 수 있다. 또한 Johnson Matthey, E-Tek 등에서 상업적으로 판매하는 것을 사용할 수도 있다. 전해질 막의 양면에 접착되는 전극용 촉매는 각각 캐소드와 애노드로 작용하는 것이므로 양 전극에서의 반응 속도에 따라 다른 양으로 사용될 수 있으며, 다른 종류의 촉매를 사용할 수도 있다.

[0027] 상기 막-전극 접합체는 당업자에 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있으며, 제조방법의 비제한적인 예로는 데칼법, 스프레이법, CCG(catalyst coated gas diffusion media)법 등의 다양한 방법이 사용될 수 있다.

[0028] 구체적으로, 상기 막-전극 접합체의 비제한적인 제조방법은 촉매, 수소이온 전도성 고분자 및 분산매가 혼합된 촉매 슬러리를 GDL(gas diffusion layer) 위에 도포한 다음 건조하여 촉매층을 형성하는 단계; 본 발명에 따른 복합막의 양면에 상기 GDL 위에 형성된 촉매층이 전해질 막으로 향하도록 배향하여 적층하는 단계; 및 상기 적층체를 적층한 후 고온가압하여(hot pressing) 막-전극 접합체를 형성하는 단계를 포함하는 방법일 수 있다.

[0029] 본 발명의 제3양태는 상기 본 발명에 따른 막-전극 접합체를 구비한 연료전지를 제공한다.

[0030] 상기 본 발명에 따른 막-전극 접합체를 구비한 연료전지의 비제한적인 예로는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 및 직접 메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) 등이 있다.

[0031] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 친수성 올리고머-g-탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT) 및 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); sPAES)로 구성된 양성자 교환막 연료전지용 신규한 복합막을 합성하였다. 예컨대, CNT에 3 k, 7 k 또는 15 k 분자량의 sPAES 친수성 올리고머를 결합시켜 친수성 올리고머-g-CNT를 제조하였다. 친수성 올리고머는 고분자 기재 내에서 CNT의 분산을 향상시켰으며, 이와 같이 분산이 향상된 CNT는 막에서 보강제(reinforcing agent)로 작용할 수 있다. 친수성 올리고머-g-CNT 상의 술폰산기는 낮은 습도 조건에서 보다 많은 물을 함유할 수 있는 효율적인 물 이동 채널을 형성한다. 따라서, 개량된 복합막은 80℃, 50% 상대습도 조건에서 순수 고분자 막에 비해 40% 향상된 양성자 전도도를 나타내었다. 또한, 복합막에서 싱글 셀 성능 및 기계적 성질 또한 향상되었으며, 특히 1 wt% 친수성 올리고머(15 k)-g-CNT로 제조한 복합막의 전류밀도는 0.6 V, 80℃, 50% 상대습도 조건에서 순수 고분자 막에 비해 86% 증가되었다(도 12).

발명의 효과

[0032] 본 발명의 양성자 교환막 연료전지용 신규한 복합막은 예컨대, 친수성 올리고머-g-탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT) 및 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(sulfonated poly(arylene ether sulfone); sPAES)로 구성된 것으로, sPAES 친수성 올리고머를 결합시켜 제조한 친수성 올리고머-g-CNT는 고분자 기재 내에서 CNT의 분산을 향상시킬 수 있으며, 이와 같이 잘 분산된 CNT는 막에서 보강제(reinforcing agent)로 작용할 수 있으므로 복합막의 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 친수성 올리고머-g-CNT 상의 술폰산기는 낮은 습도 조건에서 보다 많은 물을 함유할 수 있는 효율적인 물 이동 채널을 형성하므로, 본 발명에 따른 복합막은 낮은 상대습도 조건에서 순수 고분자 막에 비해 현저히 향상된 양성자 전도도를 가지므로 이를 포함하는 싱글 셀의 성능 및 기계적 성질 또한 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 신규한 복합막은 값비싼 나피온을 대신하여 탄화수소계 고분자 전해질을 이용하는 연료전지의 막-전극 접합체로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 sPAES50 공중합체의 합성과정을 개략적으로 나타낸 도이다.

도 2는 sPAES50의 화학구조 및 이의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 3은 sPAES100 친수성 올리고머의 합성과정을 개략적으로 나타낸 도이다.

도 4는 sPAES100, HNT(hydrophilic oligomer-g-CNT) 및 CNT(carbon nanotube)의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 5는 (a) 300×300 nm^2 및 (b) 150×150 nm^2 면적에서 HNT의 TEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 6은 다양한 용매에서 HNT 및 CNT의 분산을 나타낸 도이다. (a) 내지 (c)는 각각 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 물에 대한 분산을 나타낸다.

도 7은 일련의 CNT 및 HNT의 열중량분석(Thermogravimetric Analysis; TGA) 결과를 나타낸 도이다.

도 8은 FE-SEM에 의한 sPAES50 및 이를 포함하는 복합막의 단면 이미지(cross sectional images)를 나타낸 도이다.

도 9는 HNT 15k 함량에 따른 물 흡수율(water uptake)을 나타낸 도이다. (a)는 상온(ambient temperature)/100% 상대습도, (b)는 80℃/50% 상대습도 조건에서 각각 측정하였다.

도 10은 sPAES50 및 이를 포함하는 복합막의 온도에 따른 양성자 전도도를 나타낸 도이다.

도 11은 sPAES50 및 이를 포함하는 복합막의 상대습도에 따른 양성자 전도도를 나타낸 도이다.

도 12는 sPAES50 및 이를 포함하는 복합막의 셀 성능을 나타낸 도이다. (a)는 80℃/100% 상대습도, (b)는 80℃/50% 상대습도 조건에서 각각 측정하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0035] **<물질>**

[0036] sPAES 공중합체의 합성을 위하여, 4,4'-바이페놀(4,4'-biphenol; BP) 및 4,4'-디플루오로디페닐 술폰(4,4'-Difluorodiphenyl sulfone; DFDPS)을 각각 TCI 사와 Richem으로부터 구입하였다. 3,3'-디술포네이티드-4,4'-디플루오로디페닐 술폰(3,3'-disulfonated-4,4'-difluorodiphenyl sulfone; SDFDPS)을 발연황산(fuming sulfuric acid, Merck)을 이용하여 DFDPS로부터 합성하였다. 탄산칼륨(potassium carbonate; K_2CO_3, Aldrich), 무수 NMP(anhydrous N-Methyl-2-pyrrolidone) 및 티오닐 클로라이드(thionyl chloride; $SOCl_2$)는 알드리치로부터 구입하였다. 모든 단량체를 진공에서 24시간 동안 건조하였고, 중합화를 위해 추가적인 정제없이 사용하였다. 직경 5-15 nm 길이 10 μm의 CNT(다중벽 CNT; Multiwalled CNT, Carbon Nano-material Technology Co.)를 사용하였다.

[0037] **실시예 1: 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(Sulfonated Poly(arylene ether sulfone); sPAES)의 제조**

[0038] BP, DFDPS 및 SDFDPS 단량체를 이용한 sPAESXX의 합성과정을 도 1에 간략히 나타내었다. 상기 sPAESXX에서 XX는 술폰화도(degree of sulfonation; 몰%)를 나타내며 이는 SDFDPS 및 DFDPS의 비율에 의해 조절된다. sPAES 공중합체 중, 고분자 기재로 sPAES50(즉, 술폰화도 50몰%의 sPAES)을 선택하였으며, BP 및 SDFDPS 단량체만으로 합성된 sPAES100를 CNT 상에 함침(grafting)시키기 위한 친수성 올리고머로 사용하였다. 일련의 sPAESXX의 구체적인 합성법은 이미 보고된 바 있다. 간략하게, 기계적 교반기, 질소 주입구 및 콘덴서와 맞춘 딘-스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 구비한 4구 플라스크을 이용하였다. 플라스크에 BP(10.297 g, 55.3 mmol), DFDPS(7.029 g, 27.6 mmol), SDFDPS(12.672 g, 27.6 mmol), 및 K_2CO_3(9.171 g, 66.3 mmol)을 첨가하였다. NMP를 첨가하여 고체 농도를 20%(w/v)가 되도록 하였다. sPAES50의 실제 술폰화도는 약 47%였다. 상기 술폰화도는 도 2의 피크 적분(integration of peaks) 및 하기 수식 (1)로부터 계산하였다:

[0039] 술폰화도(degree of sulfonation)=100a/2(a/2+g/4) (1)

[0040] a=피크 'a'의 면적

[0041] g=피크 'g'의 면적

[0042] **실시예 2: sPAES100의 제조**

[0043] 도 3에 나타난 바와 같이, sPAES50의 제조에 사용되는 것과 유사한 합성 방법으로 sPAES100 친수성 올리고머를 합성하였다. Guhathakurta 등에 의해 보고된 NMR 피크의 적분 비를 이용하는 방법에 의해 각 sPAES100 배치의 분자량을 계산하였다. 합성된 sPAES100 친수성 올리고머의 분자량은 3 k, 7 k 또는 15 k였다. 3 k sPAES100을 합성하기 위하여, BP(8.852 g, 47.5 mmol), SDFDPS(21.148 g, 43.1 mmol) 및 K_2CO_3(7.545 g, 54.6 mmol)을 사용하였다. 7 k sPAES100 및 15 k sPAES100의 합성에 사용한 각 반응물의 양은 표 1에 나타내었다.

표 1

[0044]

단량체	sPAES100 3k	sPAES100 7k	sPAES100 15k
BP	8.852 g(47.5 mmol)	8.649 g(46.5 mmol)	8.428 g(45.3 mmol)
SDFDPS	21.148 g(43.1 mmol)	21.350 g(43.5 mmol)	21.571 g(43.9 mmol)

K_2CO_3	7.545 g(54.6 mmol)	11.073 g(80.1 mmol)	24.010 g(173.7 mmol)

[0045] **실시예 3: 친수성 올리고머-g-CNT의 제조**

[0046] 불순물을 세척하고 CNT 표면을 카르복실기(-COOH group)로 기능화하기 위하여, CNT에 64% HNO_3을 첨가하고 8시간 동안 온도를 140℃로 유지하였다. 이후, 작용기의 반응성을 증가시키기 위하여, $SOCl_2$를 사용하여 70℃에서 24시간 동안 카르복실기를 아실클로라이드기(-COCl group)로 전환시켰다. 기능화한 CNT를 사이클로헥산으로 세척하고 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 마지막으로, 기능화한 CNT를 DMSO에서 과량의 3 k, 7 k 또는 15 k sPAES100 친수성 올리고머와 75℃에서 24시간 동안 결합시켰다. 합성한 친수성 올리고머-g-CNT는 HNT XX(이때, XX는 친수성 올리고머의 분자량을 의미)로 나타내었다.

[0047] FTIR 분광법(Bruker EQUINOX 55 FTIR spectrometer)을 사용하여 sPAES100과 CNT의 결합을 확인하였다. sPAES100 및 CNT의 각 분광학 데이터를 먼저 획득하고, HNT 데이터와 비교하여 sPAES100이 CNT 상에 함침되었는지 확인하였다. 10℃/min 유속의 질소 조건하에서 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA, Pyris 1, PerkinElmer)을 이용하여 CNT에 결합된 sPAES100 친수성 올리고머의 양을 확인하였다. HNT 시리즈에서 sPAES100의 술폰산기 수(number of sulfonic acid groups) 및 질량 함량(weight content)을 하기 수식 (2)에 의해 계산하였다:

[0048] (1-X)×CNT 잔여질량비(residual mass ratio) + X×sPAES100 잔여질량비 = HNT 잔여질량비 (2)

[0049] X=HNT 시리즈에서 sPAES100 중량 함량 비(weight content ratio) (%)

[0050] 생성물 HNT에 대한 반응물 CNT 및 sPAES100의 FTIR 스펙트럼을 비교하여 도 4에 도시하였다. 생성물에서도 관찰되는 친수성 올리고머 및 CNT에 상응하는 특성 피크의 존재로 생성물 내에서 반응물의 존재를 확인하였다. 예를 들어, 방향족 고리에 상응하는 1548 cm^{-1}에서의 피크와 술폰산나트륨기(sodium sulfonate group)에 상응하는 1246, 1030 및 1096 cm^{-1}에서의 피크는 sPAES100 및 HNT 모두에 존재한다. 나아가, HNT에 존재하는 C=C 그룹에 상응하는 1630 cm^{-1}에서의 피크가 CNT에서 확인된다. HNT에서 이들 특성 피크는 sPAES100와 CNT가 서로 성공적으로 결합되었음을 증명하기 위하여 사용될 수 있다.

[0051] sPAES100 올리고머와 CNT 간의 결합은 TEM 이미지를 통해서도 확인할 수 있으며, 이를 도 5에 나타내었다. CNT 상에서 sPAES100를 부분적으로 관찰할 수 있으며, 이러한 분포는 CNT의 친수성을 향상시킬 수 있다. 도 6에 나타난 바와 같이, HNT는 몇 가지 용매에서 향상된 분산도를 나타내었다. HNT는 DNSO 및 물과 같은 친수성 용매에 잘 분산되었다. sPAES100는 CNT의 친수성을 증가시키고 따라서 친수성 환경에서 CNT에 비해 HNT는 보다 높은 분산성을 가질 수 있다. 또한, 상기 HNT는 sPAES50 고분자에 사용하기에 적합한 용매인 NMP에서 높은 분산성을 나타낸다. 따라서, NMP는 복합막 제조를 위한 좋은 용매일 수 있다. 이와 같은 HNT에 대한 분석은 친수성 올리고머가 CNT에 결합되었음을 나타낸다.

[0052] TGA 그래프는 다른 분자량의 친수성 올리고머를 갖는 HNT의 잔여 중량(residual weight)을 나타낸다. 그 결과를 도 7에 나타내었다. CNT 표면에 결합된 올리고머의 질량은 보다 높은 분자량의 올리고머에 대해 더 높다. 그러나, CNT에 결합된 올리고머 가닥의 수는 올리고머 가닥이 길어짐에 따라 감소한다. 이러한 현상은 보다 긴 올리고머 사슬의 증가된 입체 장애(steric hindrance)에 의해 기인할 수 있다. 수식 (2)를 통해 sPAES100 친수성 올리고머, sPAES100 가닥 수 및 술폰산기의 수를 계산하기 위하여 HNT 잔여 중량을 이용하였으며, 상응하는 결과를 표 2에 나타내었다. TGA는 HNT 15 k의 경우 CNT 표면에 결합된 술폰산기의 수가 가장 높음을 나타낸다. TGA를 통해, HNT 15 k를 이후 모든 실험에 사용하기로 결정하였다.

표 2

[0053]

올리고머 함량	HNT 3k	HNT 7k	HNT 15k
중량 기초[a](weight base; g)	0.366	0.540	0.661

몰 기초[b](mole base; mmol)	0.122	0.077	0.044
$-SO_3Na$[c]($\times 10^{-3}$)	0.853	1.312	1.630

[0054] a: CNT 1 g 당 sPAES100의 양, b: CNT 1 g 당 sPAES100의 수, c: CNT 1 g 당 술폰산기의 수

[0055] **실시예 4: 복합막의 제조 및 특성분석**

[0056] 균일한 분산(regular dispersion)을 위하여, NMP를 이용한 20 중량% 고분자 용액을 1시간 동안 초음파처리하고 대기조건하에서 8시간 동안 교반하였다. 깨끗한 유리 기재 상에 편평한 박막을 형성하기 위하여 바 코팅 방법(bar coating method; 바 두께 500 μm, 속도 40 mm/sec)을 이용하여 막을 제조하였다. 매트릭스 고분자로는 sPAES50을 사용하였으며, 각각의 막은 0, 0.5, 1 및 2 중량% HNT를 포함하였다. 용매를 제거하기 위하여 컨벡션 오븐(convection oven)에서 100℃에서 2시간 동안 막을 건조시킨 후, 1.5 M H_2SO_4 수용액에서 대기조건에서 산성화하고, 동일한 조건에서 탈이온수로 세척하였다. 제조한 복합막은 sP-HNT XX-Y(이때, Y는 고분자 기재에서 HNT XX의 함량을 의미)로 나타내었다.

[0057] 복합막의 형태 및 분석을 ×50,000 및 ×100,000 배율의 SEM(Tescan VEGA II LSU Scanning Electron Microscope) 이미지 및 단면 이미지로 확인하였다. 습윤상태(Wwet) 및 건조상태(Wdry)의 막 질량으로부터 각 막의 물 흡수율을 측정하였다. 하기 수식 (3)으로 물 흡수율을 계산하였다. 특히, 50% 상대습도에서 물 흡수율을 측정하기 위하여 습도 챔버(humidity chamber, ESPEC, SH-241)를 사용하였다.

[0058] 물 흡수율(water uptake, %)=(Wwet-Wdry)/Wdry×100 (3)

[0059] 100% 상대습도하에서 온도를 변화시키면서(25 내지 80℃) 양성자 전도도를 측정하고 하기 수식 (4)로 계산하였다. 0.1 Hz 내지 20 kHz의 주파수 범위에서 x-절편에 상응하는 막의 옴 저항(ohmic resistance)을 유도하기 위하여 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS, Solartron-1280 Impedance/Gain-Phase analyzer)을 사용하였다. 나아가, 50 kPa 배압(backpressure)을 갖는 면내 전도도 시스템(in-plane conductivity system, BT-512, BekkTech)으로 80℃에서 상대습도를 변화(20%-80% RH)시키면서 양성자 전도도를 측정하였다.

[0060] 양성자 전도도 (S/cm): $\sigma = L/(R \times A)$ (4)

[0061] R=옴 저항(ohmic resistance)

[0062] L=전극 간 거리(distance between electrodes)

[0063] A=고분자 전해질막의 면적(area of polymer electrolyte membrane)

[0064] 상기 제조된 복합막에 대해 50 mm/min, 상온 및 100% 상대습도에서 LLOYD 기기(LR5K)로 기계적 성질을 측정하였다.

[0065] 상기 복합막을 전해질막으로 사용하고 촉매 코팅된 기체 확산층법(catalyst coated gas diffusion layer method; CCG method)을 이용하여 막전극접합체(Membrane electrode assembly; MEA)를 제조하였다. 탄소 기재(기체확산층; gas diffusion layer; GDL) 상에 촉매 슬러리(Pt/C 50 중량%, 0.4 mg Pt/cm^2, 나피온 바인더)를 분무하고 PTFE(polytetrafluoroethylene)로 처리하였다. 상기 MEA에 연료기체를 공급하기 위하여, 유로(flow path)가 새겨진 흑연판(graphite plate)과 금으로 코팅된 황동말단판(brass end plate)을 사용하였다. 5 cm^2 MEA를 사용하여 80℃에서 상대습도 100% 및 50%에서 싱글 셀 성능을 측정하였다. H_2를 240 sccm로, 공기를 600 sccm로 공급하여 흐름을 조절하였다.

[0066] **<실험 결과>**

[0067] SEM으로 복합막의 형태를 관찰하고 그 결과를 도 8에 나타내었다. sPAES50 고분자 기재에서 각 시료는 다른 HNT 15 k 함량을 갖도록 하였다. 순수 고분자 막에서 관찰되지 않은 HNT 15 k가 복합막에서 나타났다. HNT 1 중량%까지는 입자가 sPAES50 고분자 기재에 잘 분산되었으나, 1 중량%를 초과하면서 HNT의 부분 응집이 나타났다. HNT 간의 응집은 HNT의 적절한 기능을 방해한다. 그러나, sPAES100에 존재하는 술폰산기는 막에서 친수성 네트워크를 형성할 수 있으며, 상기 네트워크는 물 흡수율을 증가시키므로, 잘 분산된 HNT는 추가적인 친수성 채널을 형성하여 물 흡수를 향상시킬 수 있을 것임을 유추할 수 있다. 또한, 향상된 물 흡수성은 낮은 습도조건에서 양성자 전도도 및 셀 성능을 유지할 수 있도록 돕는다.

[0068] 상온, 100% 상대습도 및 80℃, 50% 상대습도에서 각각 물 흡수율을 측정하였다. 도 9a에 나타난 바와 같이, 함량 1 중량%까지 HNT 15 k를 포함하는 복합막은 고분자 기재 내의 술폰산기의 양이 증가하므로 물 흡수율이 증가하였다. 특히, HNT 15 k 1 중량%는 순수 고분자 막에 비해 8.8% 물 흡수율 증가를 나타내었다. 그러나, HNT 함량의 추가적인 증가는 물 흡수능 감소를 유발하는 응집을 야기하였다. 도 9b에 나타난 바와 같이, 이러한 경향은 50% 상대습도에서도 관찰되었다.

[0069] 도 10에는 완전한 습윤 조건(fully humidified condition)에서 복합막의 양성자 전도도에 대한 온도의 효과를 나타내었다. 25℃, 100% 상대습도 조건에서, sP-HNT 15k-1은 sPAES50와 비교하여 7% 더 높은 0.105 S/cm의 양성자 전도도를 나타내었다. 또한, 실제 연료전지 구동조건인 80℃, 100% 상대습도에서 sP-HNT 15k-1은 0.237 S/cm (19% 증가)의 현저히 향상된 양성자 전도도를 나타내었다. 이는 양성자가 통과할 수 있는 보다 친수성 채널을 유발할 수 있는 HNT로부터 친수성 모이어티의 증가에 기인할 수 있다. 그러나, sP-HNT 15k-2에서는 HNT 응집이 추가적인 친수성 채널의 형성을 억제하고 나아가 순수 고분자 막 자체에 존재하는 채널을 차단함으로써 전체 온도 범위에 결쳐 전도도 값이 감소되었다. 도 11에는 복합막의 양성자 전도도에 대한 상대습도의 영향을 나타내었다. 고분자 기재에서 술폰산기의 존재는 낮은 상대습도 조건에서 호핑 메커니즘(hopping mechanism)을 통한 양성자 이동 증가효과를 명확히 나타내었다. 특히 80℃, 50% 상대습도에서, sP-HNT 15k-1은 38%의 양성자 전도도 향상을 나타내었다. 이러한 결과는 물 흡수도에 대한 경향과 적절히 부합하였다.

[0070] 복합막의 기계적 성질에 대한 HNT 15 k 함량의 효과를 표 3에 나타내었다. 영률(Young's modulus)은 HNT 15 k 함량의 함수로 꾸준한 증가를 나타내었다. 예를 들어, sP-HNT 15k-2에 대해 302.1 MPa의 가장 높은 값을 나타내었으며, 이는 순수 고분자 막(pristine membrane)에 비해 약 82.6 MPa 향상된 값이었다. 반면, 복합막의 최대 인장강도는 HNT의 분산성으로 인해 sP-HNT 15k-1에서 나타났다. 결론적으로, 복합막에서 HNT 함량의 존재는 일반적으로 고분자 기재의 기계적 안정성을 향상시킴을 확인하였다.

표 3

[0071]

막	영률 (Young's modulus/MPa)	인장강도 (tensile strenth/MPa)	신장률 (elongation at break/%)
sPAES50	219.5	18.1	134.0
sP-HNT 15k-0.5	283.7	19.8	138.3
sP-HNT 15k-1	290.3	21.1	136.9
sP-HNT 15k-2	302.1	19.8	129.9

[0072] 80℃의 완전히 습윤한 구동조건에서 복합막의 실제 연료전지 성능을 도 12a에 나타내었다. 0.6 V에서, sP-HNT 15k-1의 전류밀도(1.43 A/cm^2)는 순수 고분자 막에 대한 값(1.20 A/cm^2)에 비해 19.2% 높은 수치를 나타내었다. 전해질 막의 양성자 수송능(proton transport capability)은 옴 영역(ohmic region)으로 나타나는 0.6 V 내지 0.8 V의 중간전압에서 현저하였다. 상기 영역에서 기울기는 순수 고분자 막에 비해 sP-HNT 15k-0.5 및 sP-HNT 15k-1에 대해 더 편평하였다. 또한, 이는 도 8에 나타난 바와 같이, 완전 습윤 조건에서 두 가지 복합막에서 향상된 양성자 전도도 값과 일치하였다. 도 12b에는 80℃, 50% 상대습도에서 복합막의 실제 연료전지 성능을 나타내었다. 0.6 V에서, sP-HNT 15k-1는 단지 0.35 A/cm^2의 전류밀도를 나타내는 순수 고분자 막에 비해 85.7% 더 높은 0.65 A/cm^2의 전류밀도를 나타내었다. 고분자 기재에서 양성자 수송을 돕는 HNT의 효과는 더 낮은 상대습도 조건에서 더 높았다. 이는 아마도 더 낮은 상대습도 조건에서, 더 많은 친수성 자리가 양성자 전달 향상에

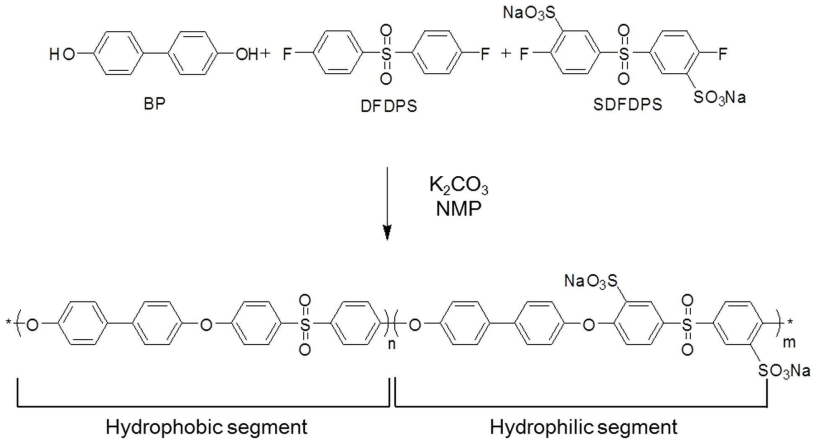
더 큰 효과를 갖는 호핑 메커니즘을 통해, 양성자들이 이동하기 때문인 것으로 유추되었다. 또한 복합막의 향상된 물 유지능(water retention capability)에 기인할 수 있다. 그러나, 2 중량%까지 HNT 함량 증가는 다른 복합막과 비교하여 더 낮은 전류밀도 값을 나타내었으며, 이는 도 9 내지 11에 나타난 바와 같이, 더 낮은 물 흡수능(water uptake capability) 및 양성자 전도도와 일치하였다.

[0073] **<결론>**

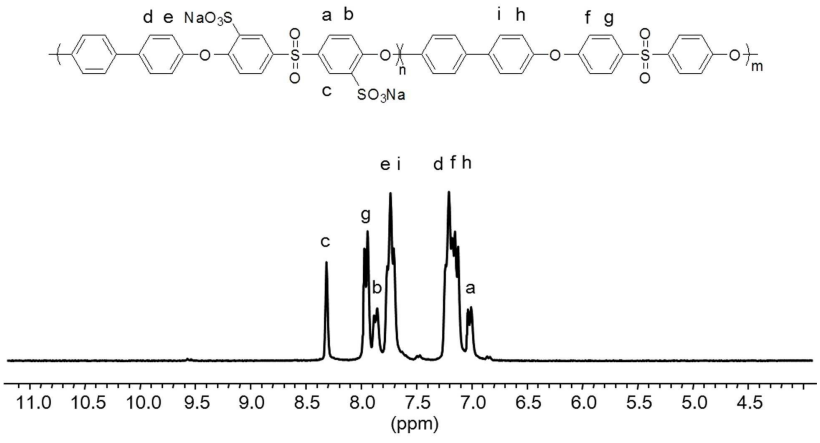
[0074] 친핵성 치환반응(nucleophilic substitution reaction)을 사용하여 술폰화 활성화 할라이드의 직접 중합화에 의해 sPAES50 및 sPAES100을 성공적으로 제조하였다. ^{1}H NMR에 의해 각각의 고분자와 올리고머(3 k, 7 k 및 15 k)의 분자량을 분석하였다. TGA 잔여물 데이터는 sPAES100 15 k가 CNT에 결합된 술폰산기의 가장 높은 질량을 가짐을 나타내었다. 각각의 복합막을 HNT 15 k를 0, 0.5, 1 및 2 중량%로 포함하도록 구성하였다. 1 중량% HNT 15 k를 포함하는 복합막은 최상의 분산을 나타내었으며 2 중량%를 포함하는 경우 HNT 간의 응집을 나타내었다. 물 흡수율, 양성자 전도도 및 싱글 셀 성능은 완전히 수화된 조건 및 낮은 습도 조건 모두에서 sP-HNT 15k-1가 고분자 자체로 구성된 막보다 더 높은 값을 가짐을 나타내었다. 또한 sP-HNT 15k-1은 최대 인장 강도를 나타내었다. 실험적 분석을 통해, 잘 분산된 HNT는 전기화학적 성질뿐만 아니라 기계적 성질을 향상시키는 효과를 가짐을 확인하였다.

도면

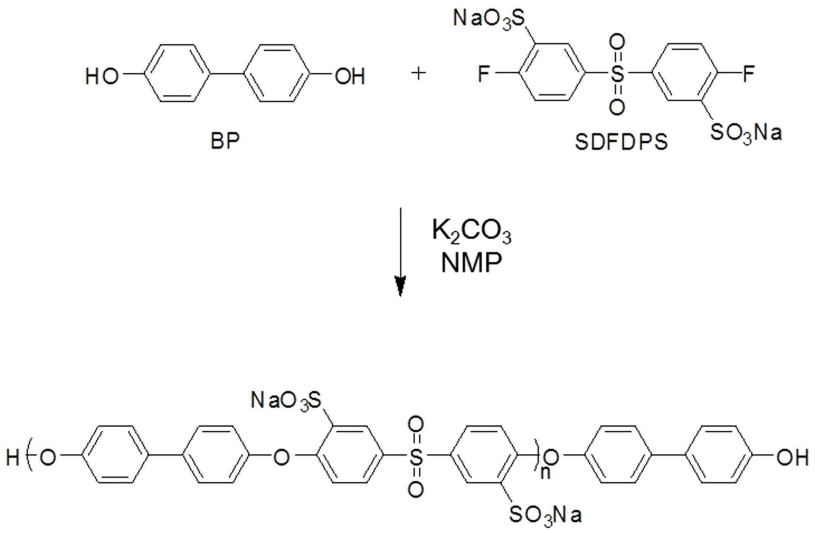
도면1



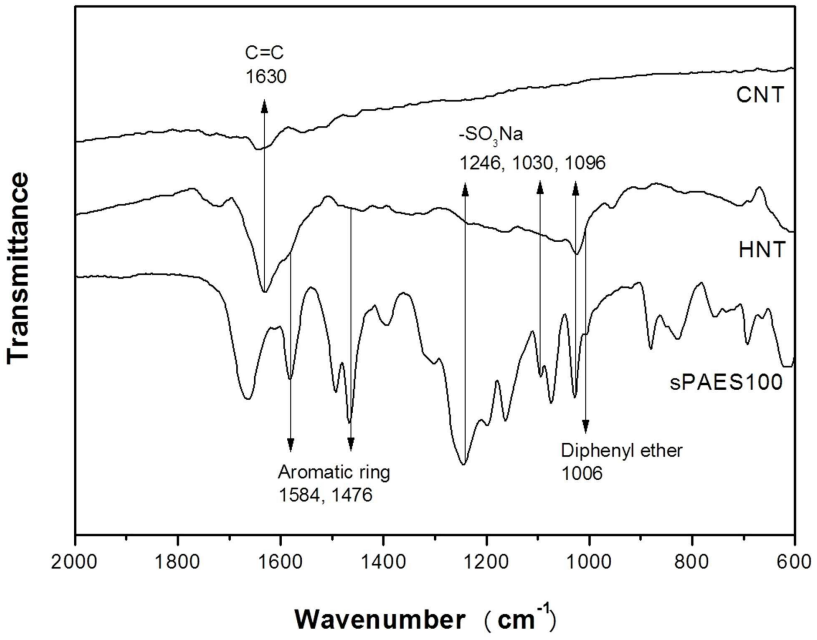
도면2



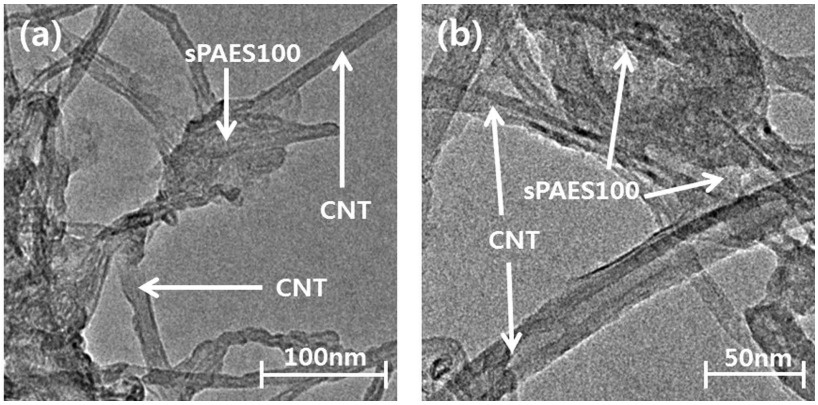
도면3


NaO3S
HO
OH
+
F
F
O
S
O
SO3Na
BP
SDFDPS
K2CO3
NMP
NaO3S
H
O
O
O
S
O
n
O
OH
SO3Na

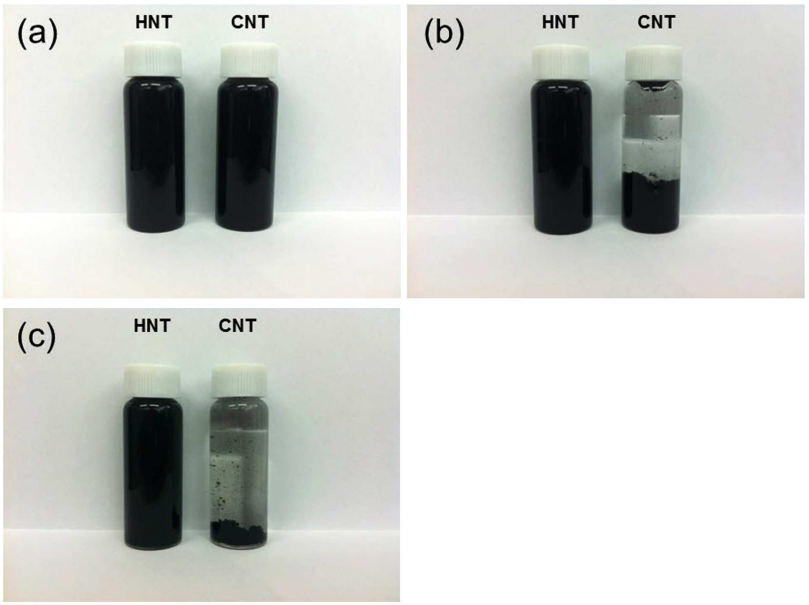
도면4


C=C
1630
CNT
-SO3Na
1246, 1030, 1096
HNT
sPAES100
Aromatic ring
1584, 1476
Diphenyl ether
1006
Transmittance
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber (cm-1)

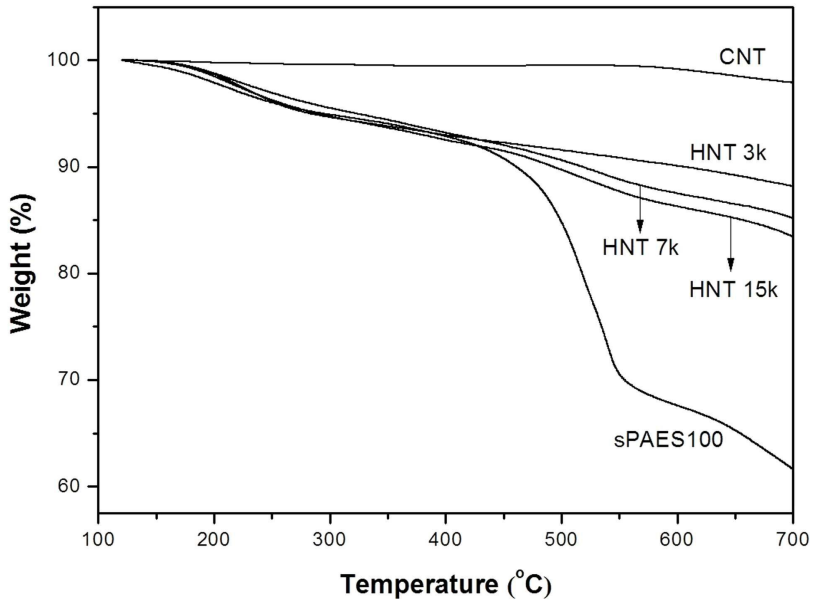
도면5


(a)
sPAES100
CNT
CNT
100nm
(b)
sPAES100
CNT
50nm

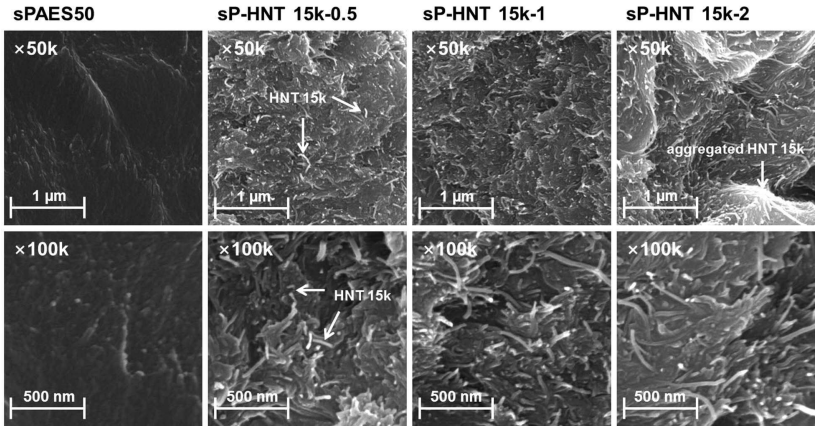
도면6


(a)
HNT
CNT
(b)
HNT
CNT
(c)
HNT
CNT

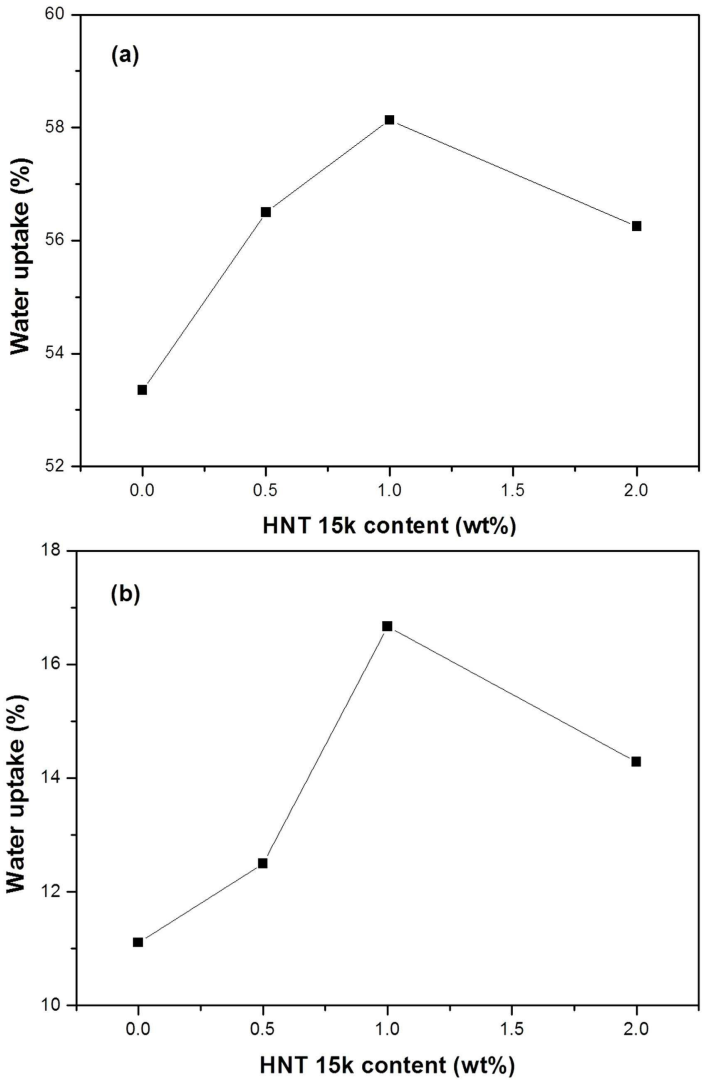
도면7


CNT
HNT 3k
HNT 7k
HNT 15k
sPAES100
Weight (%)
Temperature (°C)
100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700

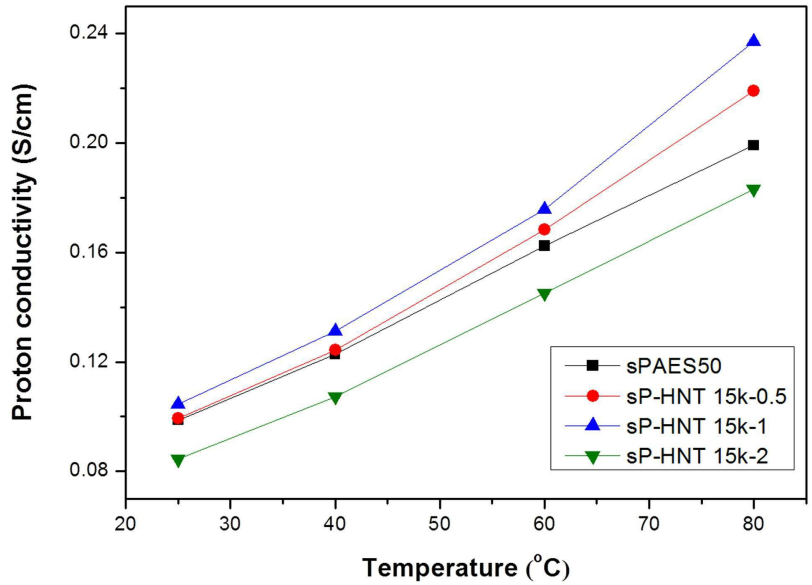
도면8


sPAES50
sP-HNT 15k-0.5
sP-HNT 15k-1
sP-HNT 15k-2
×50k
×100k
HNT 15k
aggregated HNT 15k
1 μm
500 nm

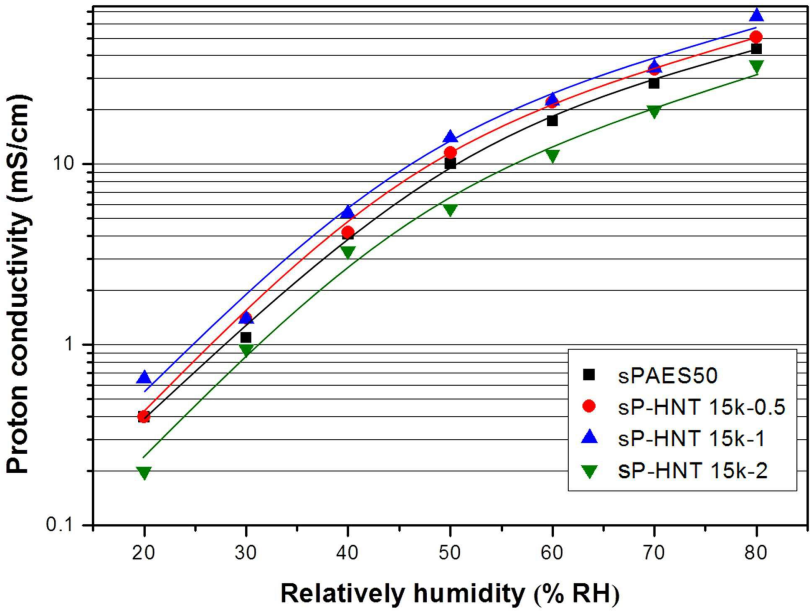
도면9


(a)
Water uptake (%)
60
58
56
54
52
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
HNT 15k content (wt%)
(b)
Water uptake (%)
18
16
14
12
10
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
HNT 15k content (wt%)

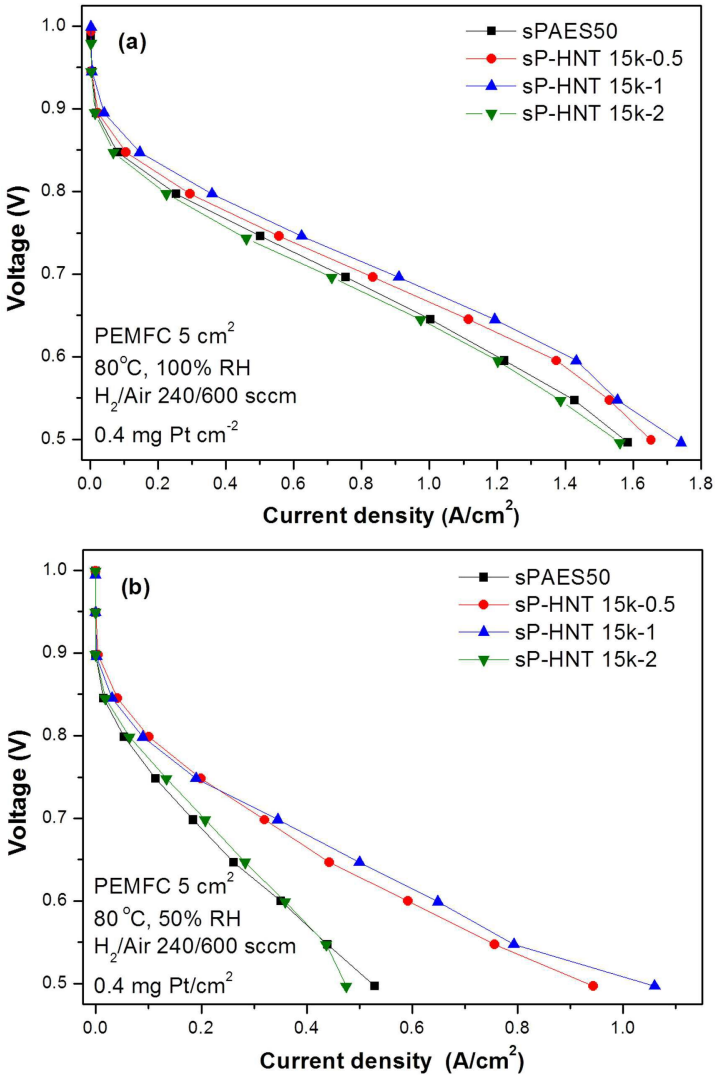
도면10


Proton conductivity (S/cm)
0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
20
30
40
50
60
70
80
Temperature (°C)
sPAES50
sP-HNT 15k-0.5
sP-HNT 15k-1
sP-HNT 15k-2

도면11


Proton conductivity (mS/cm)
10
1
0.1
20
30
40
50
60
70
80
Relatively humidity (% RH)
sPAES50
sP-HNT 15k-0.5
sP-HNT 15k-1
sP-HNT 15k-2

도면12



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

막=전극

【변경후】

막-전극