



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월07일
(11) 등록번호 10-1116853
(24) 등록일자 2012년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HOIM 8/10 (2006.01) HOIM 4/86 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0111160
(22) 출원일자 2009년11월17일
심사청구일자 2009년11월17일
(65) 공개번호 10-2011-0054503
(43) 공개일자 2011년05월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090055737 A*
JP2007066882 A
KR1020090056507 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
홍영택
대전시 유성구 용산동 테크노밸리 경남아너스빌
아파트 107-303
김석제
대전시 대덕구 신탄진동 22-2 한신새마을아파트
305동 503호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 조준배

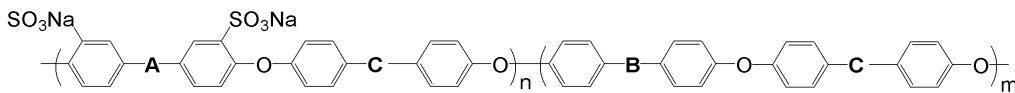
(54) 발명의 명칭 **혼성된 수소이온 전도성 공중합체로 이루어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막, 상기 막의 물성개선방법 및 상기 막을 채용한 막-전극 접합체 및 이를 채용한 고분자 전해질형 연료전지**

(57) 요약

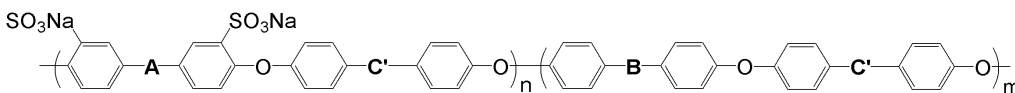
본 발명은 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체를 혼성하여 수소이온 전도 특성이 개선된 고분자 전해질 막, 상기 막의 물성개선방법, 상기 막을 채용한 막-전극 접합체 및 이를 채용한 고분자 전해질형 연료전지에 관한 것이다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체에 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 최적의 혼합비율로 혼성하여, 우수한 이온 전도도 뿐만 아니라, 물 흡수율 및 메탄올 투과특성이 개선된 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 제공하고, 특히, 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막이 간단한 공정만으로 단일 공중합체로 제조된 막 또는 상용 전해질 막보다 수소이온 전도 특성이 개선되므로, 이를 채용한 막-전극 접합체(MEA; membrane-electrode assembly)의 성능향상을 기대할 수 있으며, 장기 운전 시에도 성능 및 효율 저하가 발생되지 않는 고분자 전해질형 연료전지를 제공할 수 있다.

화학식 1

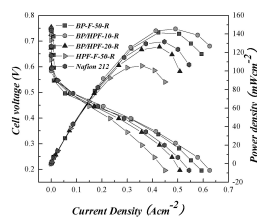


화학식 2



(상기 식에서, A, B, C, C', m 및 n은 명세서에서 정의한 바와 같다.)

대표도 - 도3



(72) 발명자

최준규

대전광역시 유성구 어은로 57, 126동 203호 (어은동, 한빛아파트)

오승연

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 309동 1001호 (전민동, 엑스포아파트)

박지영

경상남도 통영시 광도면 죽림1로 41-14, 102동 602호 (한선파라타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-0902-A0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 연료전지 기반 소재기술 개발(중점과제)

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2009년 01월 01일 ~ 2009년 12월 31일

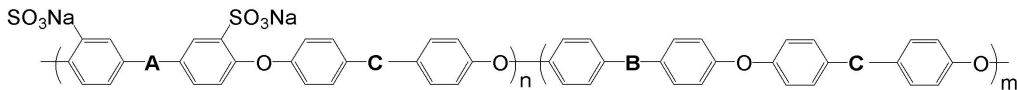
특허청구의 범위

청구항 1

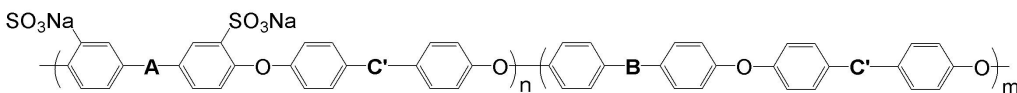
하기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 80 내지 95중량% 및

하기 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%가 혼성되어, 일 분자내에 화학식 1로 표시되는 공중합체의 C 작용기와 화학식 2로 표시되는 공중합체의 C' 작용기를 포함하는 혼성 공중합체로 이루어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막:

화학식 1

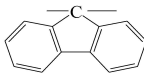


화학식 2



상기 식에서, A와 B는 -S-, -C=O-, -P(O)(C₆H₅)- 및 -SO₂-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, A와 B가 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며,

C는 —, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 및 -C=O-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, C'는

-C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -P(O)(C₆H₅)- 또는 에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 C 및 C'가 동일하지 않으며, n/(n+m)은 0.3 내지 0.5 이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 수소 이온 전도도가 0.110 S/cm 이상인 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자 전해질 막의 두께가 40 내지 80 μ m인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 술폰화도 30 내지 50%의 공중합체인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 25 $^{\circ}$ C NMP(N-methyl- α -pyrrolidinone) 상에서 고유점도 0.8 내지 3.0 dL/g인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막.

청구항 6

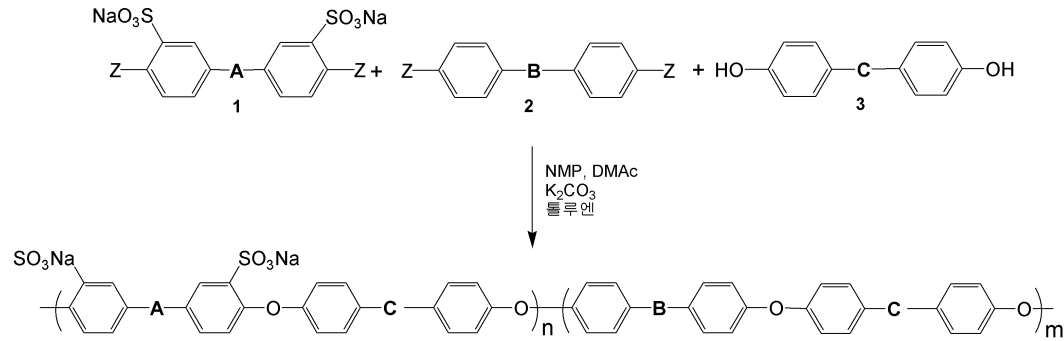
하기 반응식 1로 수행하여, 제1항의 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조하고,

하기 반응식 2로 수행하여, 제1항의 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조하고,

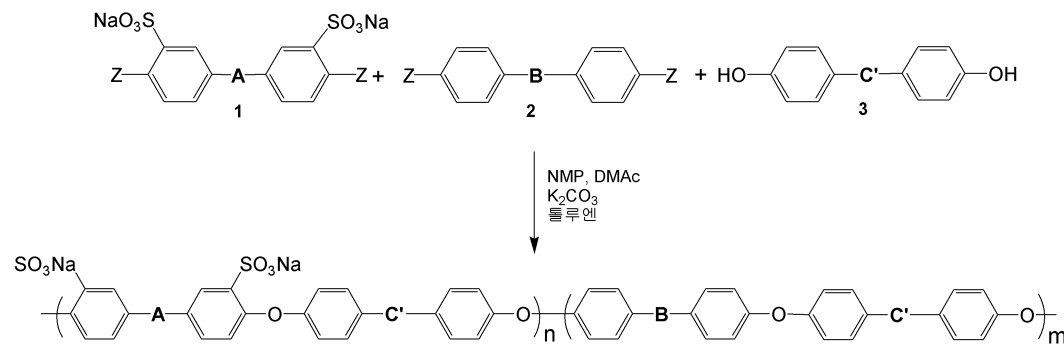
상기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체에 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%의 혼합비율로 혼성하여, 일 분자내에 화학식 1로 표시되는 공중합체에서의 C 작용기와 화학식 2로 표시

되는 공중합체에서의 C' 작용기가 포함되어 혼성된 공중합체 함유용액을 캐스팅한 후 건조하는 것으로 이루어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법:

반응식 1



반응식 2

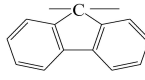


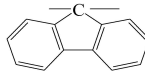
상기 식에서, A, B, C, C', m 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같으며, Z는 할로젠족 원소 또는 $-\text{NO}_2$ 이다.

청구항 7


제6항에 있어서, 수소 이온 전도도가 0.110 S/cm 이상으로 향상된 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

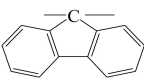
청구항 8

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표시되

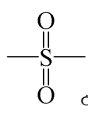
는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

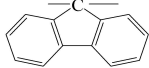
청구항 9

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로

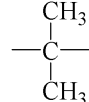
표시되는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

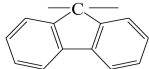
청구항 10

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표

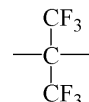
시되는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

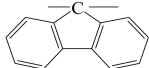
청구항 11

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표


시되는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

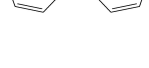
청구항 12

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표

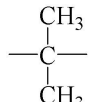
시되는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

청구항 13

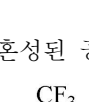
제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표

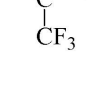
시되는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

청구항 14


제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표시되

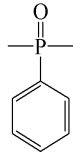
청구항 15

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표시되

는 공중합체에서, C'가  인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

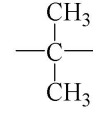
청구항 16

제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가  이고, 화학식 2로 표시되

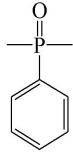


는 공중합체에서, C'가 인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

청구항 17

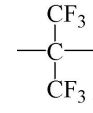


제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가 이고, 화학식 2로 표

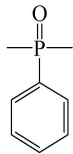


시되는 공중합체에서, C'가 인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

청구항 18



제6항에 있어서, 상기 혼성된 공중합체가 화학식 1로 표시되는 공중합체에서, C가 이고, 화학식 2로 표



시되는 공중합체에서, C'가 인 것을 특징으로 하는 상기 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법.

청구항 19

제1항의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막이 채용된 막-전극 접합체.

청구항 20

제19항의 막-전극 접합체가 채용된 고분자 전해질형 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 물성이 개선된 고분자 전해질형 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체를 혼성하여 수소이온 전도 물성이 개선된 고분자 전해질 막, 상기 막의 물성개선방법, 상기 막을 채용한 막-전극 접합체 및 이를 채용한 고분자 전해질형 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)는 높은 전류밀도를 나타내면서도 소형화가 가능하여 노트북 컴퓨터, 스마트폰 등의 다기능 휴대기기용 이동 전원으로 적합한데, 고분자 전해질형 연료전지의 전체 운전 성능 및 효율이 이들에 채용되는 수소 이온 교환막(Proton Exchange Membrane; PEM)에 크게 영향 받는다고 보고되어 있다[*Solid State Ionics*, 2002, 147, 189, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 206 및 한국화학회지: 멤브레인, 2000, 10, 103].

[0003] 고분자 전해질형 연료전지는 고분자 전해질 막, 연료극 및 공기극을 기본 구성으로 하며, 수소가 유입되는 연료

극(anode)에서는 촉매 산화반응이, 산소 혹은 공기가 유입되는 공기극(cathode)에서는 환원반응이 발생된다. 각 전극에서 발생하는 산화-환원반응은 하기 식 1 내지 3과 같다.

- [0004] 식 1
- [0005] 연료극(Anode) : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- [0006] 식 2
- [0007] 공기극(Cathode) : $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + heat$
- [0008] 식 3
- [0009] 전체 반응: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + heat$
- [0010] 연료전지용 고분자 전해질 막은 수소 이온의 이동 통로를 제공함과 동시에, 연료 및 반응 기체를 분리하는 격리판의 역할을 동시에 수행한다. 따라서, 고분자 전해질 막에 적용되는 전해질 막은 80℃ 이상의 고온 저 가습 조건 또는 고온 비 가습 조건에서의 장기간 반복 운전 시에도 성능 저하가 발생되지 않아야 하며, 높은 온도와 강한 산성 환경에서도 열적, 물리적, 화학적 안정성이 우수해야 한다.
- [0011] 현재까지 상용되는 다양한 형태의 고분자 전해질 막 중에서, 높은 이온 전도성, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 특성을 바탕으로 나피온(Nafion®)과 플레미온(Flemion®) 등의 과불소계 고분자 전해질 막이 대부분의 고분자 전해질형 연료전지에 채용되고 있다. 그러나, 상기 과불소계 고분자 전해질 막은 복잡한 제조 공정, 높은 제조 비용, 고온에서의 급격한 전도도 감소로 인하여, 제한적으로 사용되고 있다.
- [0012] 따라서, 상기 전해질 막의 대체막의 개발이 활발하게 진행되고 있는데, 대표적으로, 폴리술폰(PSf; polysulfone)계 및 폴리에테르술폰(PES; polyethersulfone)계 전해질 막[*Electrochemical Acta*, 2001, 46, 2401, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77, 1250, 미국 공개특허 제2008/102342호 및 제2008/4443호], 폴리에테르케톤계 및 폴리에테르에테르케톤(PEEK; polyetheretherketone)계 전해질 막[*Progress in Polymer Science*, 2000, 25, 1463, *Solid State Ionics*, 1998, 106, 219], 폴리이미드(PI; polyimide)계 전해질 막[*Polymer*, 2001, 42, 359]의 효용성이 대두되고 있다.
- [0013] 나아가, 다수의 보고에서 상기 내열성 고분자에 술폰기(-SO₃H), 인산기(-PO₄H₂), 탄산기(-COOH) 등을 도입시킨 탄화수소계 이오노머(ionomer) 전해질 막들의 우수성을 제시한 바 있다[*Journal of Membrane Science*, 2002, 197, 231, *Journal of Membrane Science*, 2001, 185, 73, *Journal of Electrochemical Society*, 2004, 151(21), A2150, *Journal of Membrane Science*, 2006, 281, 121, 미국 공개특허 제2005/026144호, 제2006/0134493호, 미국특허 제5,438,082호 및 제6,245,881호].
- [0014] 그러나, 상기 탄화수소계 막들은 함수율(water uptake)이 과도하게 높아 막을 통한 연료 및 반응 가스의 투과가 크고, 기계적 안정성이 우수하지 못하다는 결과가 보고되고 있다[*Journal of Power Sources*, 2008, 176, 16, *Journal of Molecular Structure*, 2005, 739, 153, *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, 11, 544 및 *Solid State Ionics*, 2000, 136, 1193].
- [0015] 이에, 상기 탄화수소계 전해질 막의 문제점을 해결하기 위하여, 다관능성(multi-functional) 작용기의 공유가교(covalent crosslinking), 산-염기성 고분자 이온가교(ionic crosslinking) 및 다층(multi-layered) 전해질 막이 제안되고 있으나, 이러한 전해질 막은 수소 이온의 전달 통로(ion channel)를 제한하여 전해질 막의 전체 이온 전도도를 감소시키는 또 다른 문제점을 해소하지 못하고 있다[*Journal of Membrane Science*, 2008, 309, 156, *Journal of Membrane Science*, 2001, 185, 3, *Electrochemistry Communications*, 2004, 6, 231, *Journal of Membrane Science*, 2008, 326, 643, 미국특허 제6,962,959호 및 제6,759,441호].
- [0016] 나아가, 블록 공중합(block copolymerization)을 통하여 친수성과 소수성 그룹간의 미세 상 분리(phase separation) 현상을 유도함으로써, 이온 채널 확장으로 인한 이온 전도도 향상을 시도한 보고가 있으나, 반응 소중합체(oligomer)의 낮은 반응성으로 요구되는 기계적 강도를 충족하지 못하여, 고점도의 공중합체 합성에는 어려움이 있다[*Fuel Cells*, 2005, 5, 201, *Separation and Purification Technology*, 2005, 41, 207, 미국특허 제6,503,378호, 제6,610,789호].
- [0017] 한편으로, 고분자 전해질 내에 상기 이온 교환그룹들을 제외한 새로운 형태의 수소 이온 교환그룹을 도입함으로

써, 상용된 고분자 전해질 막의 한계를 극복하고자 하는 연구도 시도되고 있다. 이와 관련하여, 포스폰산이 도입된 고분자 물질의 열적, 화학적 안정성 향상에 대한 보고가 있으며[*Polymer Materials; Science and Engineering*, 1993, 68, 120, *Journal of Fluorine Chemistry*, 1997, 82, 13], 화학물질 내에 포스폰산 도입을 위하여 선행된 브롬화 반응 및 포스폰화 반응 등에 관하여 연구가 진행되고 있다[*Journal of New Materials for Electrochemical System*, 2000, 3, 43, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 3770, 미국특허 US 5,599,639, 독일특허 제101 48 131.4호].

[0018] 그러나 이러한 반응들은 대부분 낮은 분자량의 화합물만을 반응물질로 채택하고, 여러 단계의 복잡한 세부 단위 공정을 채택하고 있어, 각 공정단계의 반응성과 수율이 낮아, 실질적으로 연료전지용 고분자 전해질 막으로 적용하기 어렵다.

[0019] 이상에서 살펴본 바와 같이, 종래 연료전지에 적용되는 고분자 전해질 막은 높은 이온 전도성, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 특성을 충족하는 막을 제조하기 위하여 다각도로 연구가 진행되고 있으며, 고분자 전해질 막을 제공하기 위하여, 가교화, 블록 공중합, 강화 복합화 등의 복잡한 제조공정을 수행하고 있다.

[0020] 이에, 본 발명자들은 고분자 전해질 막 연료전지용 전해질로서 상용되는 나피온 막을 대체할 수 있을 정도의 특성을 갖춘 고분자 전해질 막을 제조하기 위하여 노력한 결과, 막의 물성을 개선하고 특히, 종래 제조방법보다 간단한 조작을 통하여, 높은 이온 전도 특성을 충족하는 고분자 전해질 막을 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0021] 본 발명의 목적은 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체를 혼성하여 수소이온 전도 특성이 개선된 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

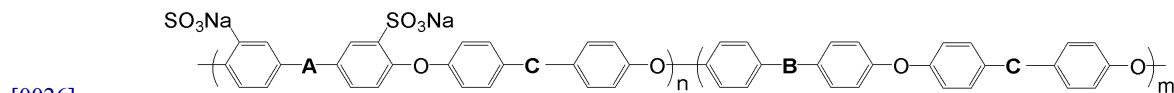
[0022] 본 발명의 다른 목적은 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 또 다른 목적은 막의 물성이 개선된 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막을 채용한 막-전극 접합체 및 이를 구비한 고분자 전해질형 연료전지를 제공하는 것이다.

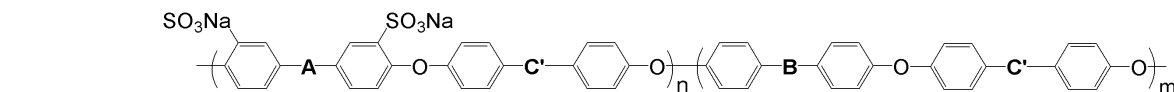
과제 해결수단

[0024] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 80 내지 95중량% 및 하기 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%가 혼성되어, 일 분자내에 화학식 1로 표시되는 공중합체에서의 C 작용기와 화학식 2로 표시되는 공중합체에서의 C' 작용기를 포함하는 혼성 공중합체로 이루어진 공중합체로 이루어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 제공한다.

[0025] 화학식 1

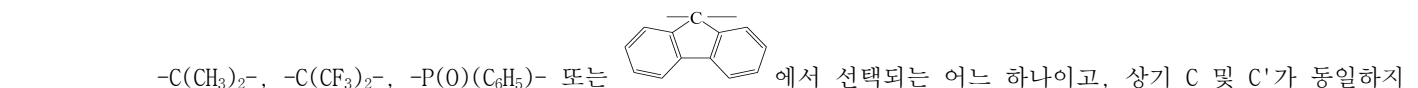


[0027] 화학식 2



[0029] (상기 식에서, A와 B는 -S-, -C=O-, -P(O)(C6H5)- 및 -SO2-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, A와 B가 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며,

[0030] C는 —, -S-, -SO2-, -C(CH3)2-, -C(CF3)2- 및 -C=O-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, C'는



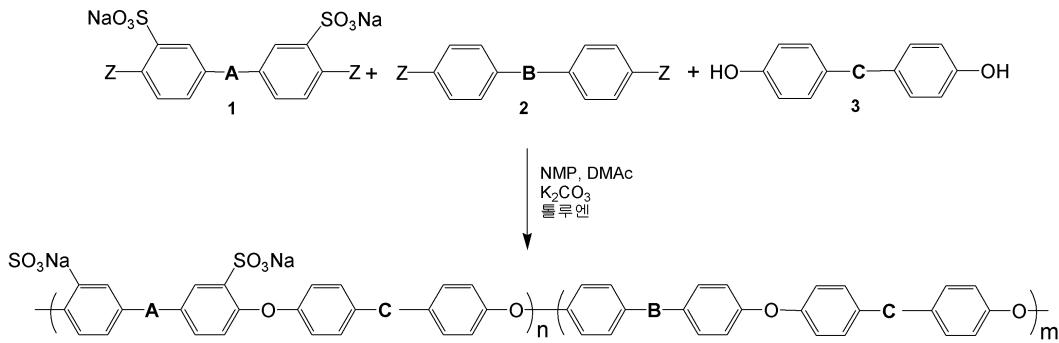
않으며, $n/(n+m)$ 은 0.3 내지 0.5 이다.)

[0031] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막은 수소 이온 전도도가 0.110 S/cm 이상이며, 상기 고분자 전해질 막의 두께가 40 내지 80 μ m이다.

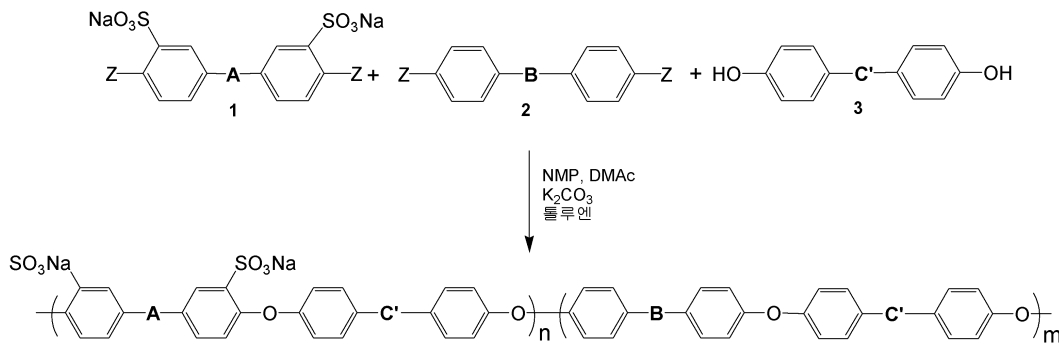
[0032] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 구성하는 혼성된 공중합체의 술폰화도는 30 내지 50%이며, 25 $^{\circ}$ C 의 NMP(N-methyl- α -pyrrolidinone) 상에서 고유점도가 0.1 dL/g 이상, 바람직하게는 0.8 내지 3.0 dL/g이다.

[0033] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1로 수행되되, 단량체 A, B 및 C의 조합된 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조하고, 하기 반응식 2로 수행되되, 단량체 A, B 및 C'의 조합된 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조하고, 상기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체에 화학식 2로 표시되는 수소 이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%의 혼합비율로 혼성된 공중합체 함유용액을 캐스팅한 후, 건조하는 것으로 이루어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법을 제공한다.

반응식 1



반응식 2



[0036] (상기 식에서, A, B, C, C', m 및 n은 상기에서 정의한 바와 같으며, Z는 할로젠족 원소 또는 -NO₂ 이다.)

[0037] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법을 통해, 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도는 0.110 S/cm 이상으로 향상된다.

[0038] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법은 수소이온 전도성 공중합체의 바람직한 조합 및 최적의 혼합비율로 혼성하여 구현할 수 있다.

[0039] 나아가, 본 발명의 물성개선방법을 통해, 간단한 공정만으로 단일 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막 또는 상용 전해질 막보다 수소이온 전도 특성이 0.110 S/cm 이상으로 개선된 고분자 전해질 막이 채용된 막-전극 접합체 및 상기 막-전극 접합체가 채용된 고분자 전해질형 연료전지를 제공한다.

효과

[0040] 본 발명에 따라, 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체를 최적의 혼합비율로 혼성하여 우수한 이온 전도도 뿐만 아니라, 물 흡수율 및 메탄올 투과특성이 개선된 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 제공할 수 있으며, 특히 간단한 공정만으로 높은 이온 전도 특성을 충족하는 고분자 전해질 막의 물성을 개선할 수 있다.

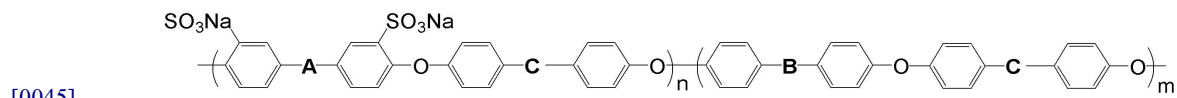
[0041] 나아가, 고온 저 가습의 운전조건에서 단위전지 성능 평가를 통하여, 상용 전해질 막을 대체할 수 있을 정도의 우수한 수소이온 전도성 특성을 갖춘 고분자 전해질 막을 채용함으로써, 성능이 향상된 막-전극 접합체를 제공할 수 있다. 또한, 이러한 막-전극 접합체를 고분자 전해질형 연료전지에 채용하는 경우, 연료전지의 효율 및 성능을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

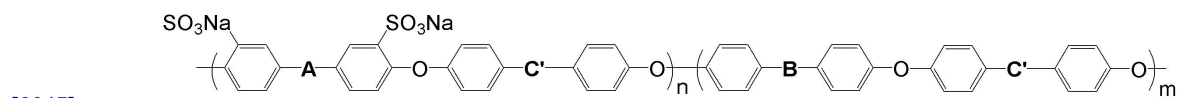
[0042] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0043] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 80 내지 95중량% 및 하기 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%가 혼성되어, 일 분자내에 화학식 1로 표시되는 공중합체에서의 C 작용기와 화학식 2로 표시되는 공중합체에서의 C' 작용기를 포함하는 혼성 공중합체로 이루어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 제공한다.

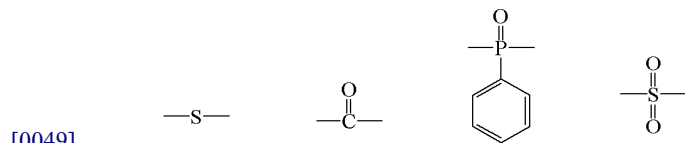
[0044] 화학식 1



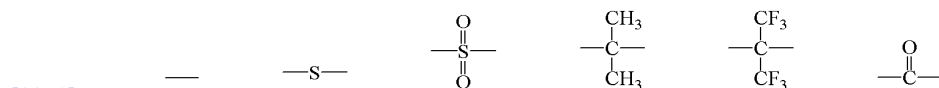
[0046] 화학식 2



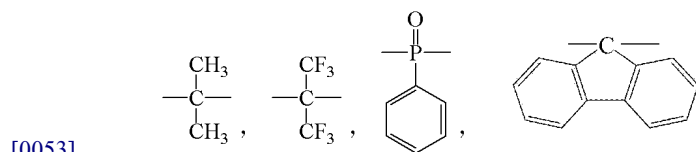
[0048] (상기 식에서, A와 B는 하기에서 선택되는 어느 하나이며, A와 B가 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며,



[0050] C는 하기에서 선택되는 어느 하나이고,



[0052] C'는 하기에서 선택되는 어느 하나이되, 상기 C 및 C'가 동일하지 않으며,



[0054] n/(n+m)은 0.3 내지 0.5 이다.)

[0055] 이때, 상기 n/(n+m)이 0.5를 초과하면, 물 또는 메탄올에 용해되어, 제조되는 고분자 전해질 막의 기계적 물성을 확보할 수 없다.

[0056] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막은 수소 이온 전도도가 0.110 S/cm 이상으로 개선되어 종래 단일 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막 또는 상용 전해질 막보다 수소이온 전도 특성이 개선된다.

[0057] 본 발명의 고분자 전해질 막의 두께는 40 내지 80μm이 바람직하며, 상기 40μm 미만이면, 기계적 특성이 확보되지 못하여 막의 가공 시 불리하며, 80μm를 초과하면, 다층의 막-전극 접합체 제조 시 전체 두께가 과도하게 증가하여 시스템 적용에 바람직하지 않다.

[0058] 또한, 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 구성하는 혼성된 공중합체의 슬론화도(degree of

sulfonation)는 ¹H NMR(핵자기공명) 분석을 통하여 확인되며, 상기 공중합체의 술폰화도가 30 내지 50% 임에도, 끓는 물 또는 산에서의 질량 감소 및 형태학적 특성 변화가 전혀 없다.

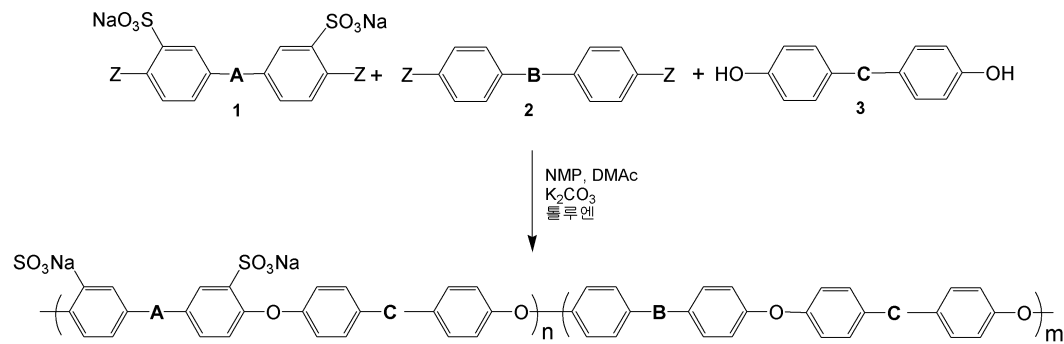
[0059] 또한, 상기에서 25°C NMP(N-methyl- α -pyrrolidinone) 상에서 혼성된 공중합체의 고유점도는 최소 0.1 dL/g 이상을 충족하여야 하나, 물 또는 메탄올 등의 연료전지 작동 용매에 용해되지 않아야 하며, 더욱 바람직하게는 0.8 이상 3.0 이하의 범위가 적절하다. 여기서, 원료 공중합체의 점도가 0.8 미만이면, 그로부터 제조된 막의 물리적 강도가 저하되어 미세한 균열이 발생되므로 고분자 전해질 막으로의 적용이 어렵고, 3.0을 초과하면, 용액 제조 및 분산, 전해질 막 제조 시의 용매 이탈 등이 원활하지 않아 기공(pore)이 많고 불균일한 막이 형성된다.

[0060] 또한, 본 발명은 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법을 제공한다. 더욱 구체적으로는, 하기 반응식 1로 수행되되, 단량체 A, B 및 C의 조합된 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조하고,

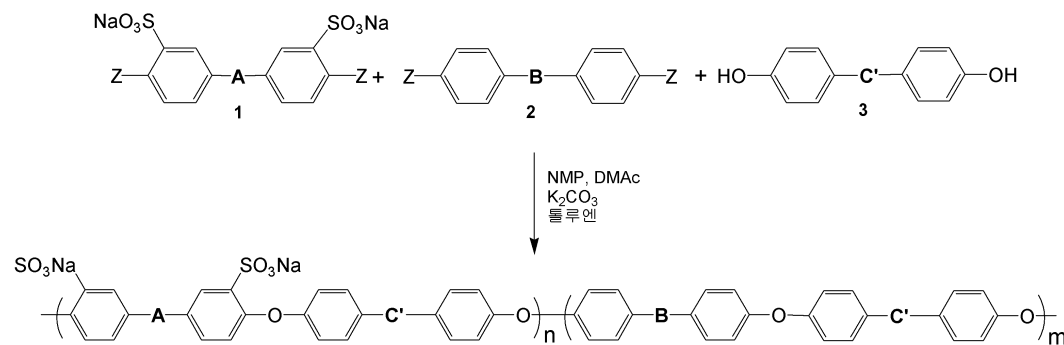
[0061] 하기 반응식 2로 수행되되, 단량체 A, B 및 C'의 조합된 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조하고,

[0062] 상기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체에 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%의 혼합비율로 혼성된 공중합체 함유용액을 캐스팅한 후, 건조하는 것으로 수행된다.

[0063] 반응식 1



[0065] 반응식 2



[0067] (상기 식에서, A, B, C, C', m 및 n은 상기에서 정의한 바와 같으며, 상기 Z는 공중합 반응 시 반응 기점이 되는 이탈그룹으로서, F, Cl 등의 할로젠족 원소 또는 -NO₂ 이다.)

[0068] 상기 반응식 1 및 2로부터, 반응 단량체의 혼성비율 m과 n의 값에 따라, 최종 공중합체 및 고분자 전해질 막의 술폰화도가 조절되며, 정확한 값은 ¹H NMR(핵자기공명) 분석법으로 확인한다.

[0069] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법은 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체를 최적의 혼합비율로 혼성하여 구현되는 것으로, 상기 화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체에 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 5 내지 20중량%의 혼합비율로 혼성함으로써, 단일 공중합체로 제조된 막 대비 수소이온 전도 특성을 개선시킬 수 있다. 이때, 혼합비율은 5중량% 미만이거나 20중량%를 초과하면, 이중 공중합체의 혼성에 의한 이온 전도도 상승 효과가 전혀 발생하지 않으므로 바람직하지 않다.

[0070] 본 발명의 물성개선방법을 통해, 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도는 0.110 S/cm 이상으로

향상될 뿐만 아니라[도 1], 물 흡수율[도 2] 및 메탄올 투과특성이 개선된다.

- [0071] 또한, 본 발명의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체 제조 과정에서, 반응용액 내 고체 반응물 함량은 유기용매에 대하여 최대 30 중량/부피-% (w/v-%) 이내이며, 더욱 바람직하게는 20 중량/부피-% 이내이다. 이때, 고체 반응물의 함량이 30 중량/부피-%를 초과하면, 반응 초기에 반응물의 겔화(gelation)가 발생되어 높은 점도의 공중합체를 얻을 수 없다.
- [0072] 이때, 혼성된 공중합체의 바람직한 고유점도는 25℃ NMP(N-methyl- α -pyrrolidinone) 상에서 최소 0.1 dL/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 이상 3.0 이하의 범위가 바람직하다.
- [0073] 본 발명의 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법은 고분자 전해질 막 제조 시, 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체의 바람직한 조합 및 최적의 혼합비율을 조절함에 따라, 수소이온 전도 특성개선을 구현할 수 있으며, 바람직한 실시예에 기재된 조합에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 또한, 본 발명에서 제공하는 수소이온 전도성 고분자 전해질 막의 물성개선방법은 종래 제조방법에서 수행되는 가교화, 블록 공중합, 강화 복합화 등의 복잡한 제조 공정과는 달리, 간단한 조작만으로 고분자 전해질 막의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0075] 나아가, 본 발명은 수소 이온 전도도가 0.110 S/cm 이상으로 개선된 수소이온 전도성 고분자 전해질 막이 채용된 막-전극 접합체 및 상기 막-전극 접합체가 채용된 고분자 전해질형 연료전지를 제공한다.
- [0076] 본 발명의 막-전극 접합체에 채용되는 수소이온 전도성 고분자 전해질 막은 단일 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막 및 상용된 나피온 212 막 대비, 동등 또는 그 이상의 우수한 이온 전도 특성을 확인함으로써, 대체 가능할 뿐 아니라, 향상된 성능 및 효율을 구현할 수 있다. 이에, 본 발명은 막-전극 접합체를 채용한 고분자 전해질형 연료전지의 효율 및 성능을 향상시킬 수 있다[도 3].
- [0077] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0078] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] <제조예 1~6> 화학식 1로 표시되는 술폰화 공중합체 제조 1
- [0080] 100ml 가지 달린 둥근 플라스크에 가스 주입구, 온도계, 딤-스탁 트랩, 냉각기 및 교반기를 설치하고, 아르곤(Ar)을 주입하여 30분간 퍼징(purging)하여 불순물을 완전히 제거하였다.
- [0081] 여기에, 디클로로디페닐술폰(4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 이하 "DCDPS"라 함) 2.4872g(8.7 mmol), 바이페놀(이하, "BP"라 함) 3.2579g(17.5 mmol), 술폰화디클로로디페닐술폰(3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 이하 "SDCDPS"라 함) 4.2549g(8.7 mmol), K₂CO₃ 2.9259g(21.2 mmol), NMP 40ml 및 톨루엔 20ml(NMP/toluene=2/1, v/v)를 투입하고, 80℃ 이상에서 1시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시켰다.
- [0082] 상기 반응용액을 160℃에서 4시간 동안 유지한 후, 딤-스탁 트랩을 이용하여 톨루엔을 환류시켜 생성된 물을 모두 제거하고, 다시 190℃로 승온시켜 잔류 톨루엔을 모두 제거한 다음, 12시간 동안 유지하여 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응용액을 3차 증류수에 부어 공중합체를 팽윤된 가는 섬유 형태로 침전시키고, 수회에 걸쳐 세척, 여과, 건조하여 술폰화도가 50%이고, BP와 DCDPS 단량체를 원료로 사용하되, 술폰화도를 가지는 공중합체 [¹H NMR 분석결과, 술폰화도 50.3%이고, 모세관 점도계 측정결과, 25℃, NMP 상에서 고유점도 1.863 dL/g]를 얻었다.
- [0083] 상기 공정으로 수행하되, 단량체 혼합 시 BP/(DCDPS+SDCDPS)의 비율을 1.01/1로 고정하고, (DCDPS+SDCDPS)에 대한 SDCDPS의 비율을 10, 20, 30, 40, 50 및 60 몰% (BP-C-10, 20, 30, 40, 50 및 60)로 달리하는 것을 제외하고는, 상기 공정과 동일하게 수행하여, BP와 DCDPS 단량체를 원료로 사용하되, 다양한 술폰화도를 가지는 공중합체를 제조하였다. 제조된 각 술폰화 공중합체의 수율, 고유점도, 흡수율 및 이온 전도도 특성 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

【표 1】

BP/DCDPS/SDCDPS 공중합체 합성 조건 및 물성측정결과

구분	공중합체	단량체 혼합비율(몰%)			수율 (%)	고유점도 (dL/g)	흡수율 (%)	이온전도도 (S/cm)
		BP	SDCDPS	DCDPS				
제조예 1	BP-C-10	1.01	0.1	0.9	96	0.425	9	0.018
제조예 2	BP-C-20	1.01	0.2	0.8	96	0.672	17	0.058
제조예 3	BP-C-30	1.01	0.3	0.7	96	1.268	31	0.077
제조예 4	BP-C-40	1.01	0.4	0.6	97	2.021	62	0.090
제조예 5	BP-C-50	1.01	0.5	0.5	96	1.863	180	0.110
제조예 6	BP-C-60	1.01	0.6	0.4	96	1.845	~ 1000	-

[0084]

[0085]

<제조예 7~12> 화학식 1로 표시되는 술폰화 공중합체 제조 2

[0086]

상기 제조예 1~6의 공정으로 수행하되, 술폰화 단량체 및 비 술폰화 단량체로서 술폰화디플루오로디페닐술폰(3,3'-disulfonated-4,4'-difluorodiphenyl sulfone, 이하, "SDFDPS"라 함)와 디플루오로디페닐술폰(4,4'-difluorodiphenyl sulfone, 이하, "DFDPS"라 함)를 각각 선택하고, 단량체 혼합 시 BP/(DFDPS+SDFDPS)의 비율을 1.01/1로 고정하고, (DFDPS+SDFDPS)에 대한 SDFDPS의 비율을 10, 20, 30, 40, 50 및 60 몰% (BP-F-10, 20, 30, 40, 50 및 60)로 달리하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1~6과 동일하게 수행하여, BP와 DFDPS 단량체를 원료로 사용하되, 다양한 술폰화도를 가지는 공중합체를 제조하였다. 제조된 각 술폰화 공중합체의 수율, 고유점도, 흡수율 및 이온 전도도 특성 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

【표 2】

BP/DFDPS/SDFDPS 공중합체 합성 조건 및 물성측정결과

구분	공중합체	단량체 혼합비율			수율 (%)	고유점도 (dL/g)	흡수율 (%)	이온전도도 (S/cm)
		BP	SDFDPS	DFDPS				
제조예 7	BP-F-10	1.01	0.1	0.9	97	2.51	11	0.021
제조예 8	BP-F-20	1.01	0.2	0.8	97	2.64	17	0.063
제조예 9	BP-F-30	1.01	0.3	0.7	98	2.85	26	0.079
제조예 10	BP-F-40	1.01	0.4	0.6	98	2.77	60	0.098
제조예 11	BP-F-50	1.01	0.5	0.5	97	2.57	108	0.110
제조예 12	BP-F-60	1.01	0.6	0.4	96	2.68	305	-

[0087]

[0088]

<제조예 13~15> 화학식 2로 표시되는 술폰화 공중합체 제조

[0089]

100ml 가지 달린 둥근 플라스크에 가스 주입구, 온도계, 딥-스탁 트랩, 냉각기 및 교반기를 설치하고, 아르곤(Ar)을 주입하여 30분간 퍼징(purging)하여 불순물을 완전히 제거하였다.

[0090]

여기에, 히드록시페닐플루오렌(9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, 이하, "HPF"라 함) 4.9406g(14.1mmol), DFDPS 1.8028g(7.1mmol), SDFDPS 3.2312g(7.0mmol), K₂CO₃ 2.1436g(15.5mmol), NMP 40ml 및 톨루엔 20ml를 함께 넣고, 80℃ 이상에서 2시간 동안 교반시켜 단량체를 완전히 용해시켰다. 상기 반응용액을 160℃에서 4시간 동안 유지한 후, 딥-스탁 트랩을 이용하여 톨루엔을 환류시켜 생성된 물을 모두 제거하고, 다시 165℃로 승온시켜 잔류 톨루엔을 모두 제거한 다음, 4시간 동안 유지하여 반응시켰다. 반응이 종료되면, 반응용액을 3차 증류수에 부어 공중합체를 팽윤된 가는 섬유 형태로 침전시키고, 수회에 걸쳐 세척, 여과, 건조하여, 술폰화도가 50%이고, HPF와 DFDPS 단량체를 원료로 사용하되, 술폰화도를 가지는 공중합체¹H NMR 분석결과, 술폰화도

50.1%이고, 모세관 점도계 측정결과, 25℃, NMP 상에서 고유점도 2.53 dL/g]를 얻었다.

[0091] 상기 공정으로 수행하되, 단량체 혼합 시 HPF/(DFDPS+SDFDPS)의 비율을 1.01/1로 고정하고, (DFDPS+SDFDPS)에 대한 SDFDPS의 비율을 40, 50 및 60 몰% (HPF-F-40, 50 및 60)로 달리하는 것을 제외하고는, 상기 공정과 동일하게 수행하여, HPF와 DFDPS 단량체를 원료로 사용하되, 다양한 술폰화도를 가지는 공중합체를 제조하였다. 제조된 각 술폰화 공중합체의 수율, 고유점도, 흡수율 및 이온 전도도 특성 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

【표 3】

HPF/DFDPS/SDFDPS 공중합체 합성 조건 및 물성측정결과

구분	공중합체	단량체 혼합비율			수율 (%)	고유점도 (dL/g)	흡수율 (%)	이온전도도 (S/cm)
		HPF	SDFDPS	DFDPS				
제조예 13	HPF-F-40	1.01	0.4	0.6	98	2.31	38	0.057
제조예 14	HPF-F-50	1.01	0.5	0.5	99	2.53	49	0.079
제조예 15	HPF-F-60	1.01	0.6	0.4	98	3.02	62	0.098

[0092]

[0093] <실시예 1> 수소이온 전도성 고분자 전해질 막 제조

[0094] 상기 제조예 11의 공정으로 수행하여 제조된 BP-F-50 공중합체와 제조예 14의 공정으로 제조된 HPF-F-50 공중합체를 90:10의 질량 비율로 혼합하고, 0.8g을 취하여 10ml의 NMP에 용해시킨 후, 0.45μm 공극 크기의 PTFE 주사기용 필터를 이용하여 여과함으로써 8.0 중량/부피-% (w/v-%)의 막 제조용 공중합체 용액을 제조하였다.

[0095] 제조된 용액을 표면 흡집이 없는 깨끗한 유리 혹은 테플론 플레이트에 붓고, 60℃의 불활성 기체 분위기에서 할로젠램프를 사용하여 12시간 이상에 걸쳐 서서히 건조한 후, 다시 120℃의 감압 건조기에서 12 시간이상 건조시켜 용액 제조 시 사용된 용매를 완전 제거함으로써, 평균 막 두께 70μm의 고분자 전해질 막을 성형하였다. 상기 성형된 고분자 전해질 막을 100℃, 0.5M의 황산 수용액에 넣고 2시간 이상 유지하면, 서로 다른 2종의 공중합체를 혼성하여 제조된 연료전지용 술폰화 고분자 전해질 막이 완성된다.

[0096] <실시예 2> 수소이온 전도성 고분자 전해질 막 제조

[0097] 상기 실시예 1에서 제조예 11의 공정으로 수행하여 제조된 BP-F-50 공중합체와 제조예 14의 공정으로 제조된 HPF-F-50 공중합체를 80:20의 질량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[0098] <비교예 1~7> 고분자 전해질 막의 제조

[0099] 상기 실시예 1의 공정으로 수행하되, [(BP-F-50)+(HPF-F-50)]에 대한 HPF-F-50의 질량비를 30 내지 90% (BP/HPF-30, 40, 50, 60, 70, 80 및 90)로 달리하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 막을 제조하였으며, 막의 특성을 하기 표 4에 나타내었다.

【표 4】

이종의 공중합체로부터 제조된 고분자 전해질 막의 특성

구분	전해질 막	공중합체 혼합비율		이온 전도도 (S/cm)	흡수율 (%)	메탄올 투과도 (cm ² /s)
		BP-F-50	HPF-F-50			
실시에 1	BP/HPF-10	90	10	0.130	61.9	1.340×10 ⁻⁶
실시에 2	BP/HPF-20	80	20	0.123	58.7	1.280×10 ⁻⁶
비교예 1	BP/HPF-30	70	30	0.108	55.0	1.203×10 ⁻⁶
비교예 2	BP/HPF-40	60	40	0.102	42.3	1.189×10 ⁻⁶
비교예 3	BP/HPF-50	50	50	0.106	42.1	1.168×10 ⁻⁶
비교예 4	BP/HPF-60	40	60	0.095	43.9	1.110×10 ⁻⁶
비교예 5	BP/HPF-70	30	70	0.090	35.1	1.045×10 ⁻⁶
비교예 6	BP/HPF-80	20	80	0.089	41.2	0.982×10 ⁻⁶
비교예 7	BP/HPF-90	10	90	0.078	45.4	0.812×10 ⁻⁶

[0100]

[0101]

상기 결과에서 보는바와 같이, 서로 다른 2종의 공중합체가 혼성된 수소 이온 전도성 공중합체로 제조된 실시예 1 및 2의 고분자 전해질 막은 우수한 이온 전도도 뿐만 아니라, 물 흡수율 및 메탄올 투과특성이 개선되었음을 확인하였다.

[0102]

또한, [(BP-F-50)+(HPF-F-50)]에 대한 HPF-F-50의 질량비가 5% 미만의 함량으로 혼성한 경우, 단일 공중합체(즉, 제조예 11의 BP-F-50)의 평균 이온 전도도 범위인 0.110 S/cm 대비 유사하거나 낮은 이온 전도도 수치를 확인하였다[미도시]. 따라서, 서로 다른 2종의 공중합체간의 혼성에 의한 이온 전도도 상승 효과를 기대할 수 없다.

[0103]

이를 정리하면, 본 발명은 서로 다른 2종 공중합체의 종류 및 혼성되는 공중합체간의 최적의 혼합비율을 탐색한 결과, 혼성되는 공중합체에서, 상대적으로 높은 이온 전도도를 나타내는 공중합체(즉, 제조예 11의 BP-F-50)에 낮은 이온 전도도를 나타내도록 하는 공중합체(즉, 제조예 14의 HPF-F-50)를 5 내지 20중량%의 혼합비율로 조합할 때, 최종 혼성된 공중합체의 이온 전도 특성이 향상되는 결과를 확인하였다.

[0104]

또한, 함량범위가 20중량%를 초과한 경우, 즉, 제조예 14의 HPF-F-5 함량이 30중량%로 혼성된 공중합체는 혼합비율과 비례하여 이온 전도도를 연결한 곡선의 30% 위치의 수치로 감소하였다.

[0105]

따라서, 본 발명은 서로 다른 2종 공중합체의 종류 및 혼성되는 공중합체간의 최적의 혼합비율에 따라, 수소 이온 전도 특성을 개선시킬 수 있고, 작동 조건 및 목적에 부합되는 적절한 특성의 전해질 막의 제조할 수 있다. 나아가, 수소 이온 전도도가 개선됨에 따라, 성능이 향상된 막-전극 접합체 제조가 가능할 뿐만 아니라, 장기 운전 시에도 성능 및 효율 저하가 발생되지 않는 고분자 전해질형 연료전지를 제공할 수 있다.

[0106]

또한, 수소 이온 전도 특성이 개선된 본 발명의 고분자 전해질 막은 100℃의 탈이온수(deionized water) 상에서 유지하면서, 24시간 간격으로 질량 변화를 측정된 결과, 최대 10일 이상에 이르기까지 질량 감소가 관찰되지 않았으므로, 본 발명의 고분자 전해질 막이 채용된 막-전극 접합체 및 고분자 전해질형 연료전지는 장시간, 높은 온도에서의 운전 시에서도 안정된 특성을 유지할 것으로 기대된다.

[0107]

<실시예 3~12> 고분자 전해질 막의 제조

[0108]

화학식 1로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조예 1의 공정과 동일하게 수행하여 제조하고, 화학식 2로 표시되는 수소이온 전도성 공중합체를 제조예 13의 공정과 동일하게 수행하여 제조하되, 혼성되는 공중합체의 조합에 있어서, 상대적으로 높은 이온 전도도를 나타내는 공중합체(화학식 1) 및 상대적으로 낮은 이온 전도도를 나타내도록 하는 공중합체(화학식 2)에서 각각 C 및 C'가 하기 표 5와 같이 변경된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 전해질 막을 제조하였다.

【표 5】

구분	화학식 1	화학식 2
	C	C'
실시예 3	—S—	
실시예 4		
실시예 5		
실시예 6		
실시예 7		
실시예 8	—	
실시예 9	—	
실시예 10	—	
실시예 11		
실시예 12		

[0109]

[0110]

상기 표 5에서 제시된 혼성된 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막은 화학식 1로 표시되는 단일 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막보다 수소 이온 전도도가 0.110 S/cm를 초과하는 향상된 결과를 확인하였다.

[0111]

<실시예 1> 고분자 전해질 막의 이온 전도도 측정

[0112]

상기 실시예에서 제조된 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막에 대하여, 이온 전도도를 측정하였다. 이온 전도도를 측정하기 위하여, 솔라트론 분석기(Solatron 1260 Impedance/Gain-Phase analyzer)를 채용하였으며, 이때, 임피던스 스펙트럼은 10MHz ~ 10Hz까지 기록하고, 하기 수학적 식 1에 의하여 이온 전도도를 산출하였다.

【수학적 식 1】

[0113]

이온 전도도(ion conductivity, S/cm); $\sigma = 1/R \times L/A$

[0114]

(상기에서, R은 측정 저항(ohm), L은 측정 전극 사이의 길이(cm), A는 제조된 전해질막의 단면적(cm²)이다.)

[0115]

하기 표 6은 실시예 1~2에서 제조된 고분자 전해질 막[BP/HPF-10 및 BP/HPF-20]에 대하여, 수소이온 전도도 개선 효과를 비교하기 위하여, 단일 공중합체로 제조된 제조예 11(BP-F-50) 및 제조예 14(HPF-F-50)의 공중합체로

제조된 고분자 전해질 막과, 상용 전해질막(나피온 212)의 물성을 비교하였다. 그 결과를 도 3에 도시하였다.

【표 6】

이종의 공중합체로부터 제조된 고분자 전해질 막의 특성

구분	실시에 1	실시에 2	제조예 11	제조예 14	상용전해질막
	BP/HPF-10	BP/HPF-20	BP-F-50	HPF-F-50	나피온 212
두께 (μm)	72.2	70.8	73.2	71.8	71.0
이온전도도 (S/cm)	0.130	0.123	0.110	0.079	0.109

[0116]

[0117]

상기 표 6의 결과에서 보는 바와 같이, 서로 다른 2종의 공중합체를 혼성하여 제조된 수소 이온 전도성 공중합체로 제조된 본 발명의 고분자 전해질 막은 단일 공중합체로 제조된 막보다 수소 이온 전도 특성이 향상되었음을 확인하였다.

[0118]

특히, 본 발명의 고분자 전해질 막은 상용된 나피온 212 막과 동등하거나 또는 그 이상의 우수한 이온 전도 특성을 보임으로써, 대체 가능할 뿐 아니라, 향상된 성능 및 효율을 구현할 수 있는 막-전극 접합체를 제공할 수 있다.

[0119]

<실험예 2> 물 흡수율 측정

[0120]

상기 실시예에서 제조된 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막에 대하여, 물 흡수율을 측정하기 위하여, 산 처리된 막을 탈 이온수로 여러 번 세척한 다음, 정제된 실온의 탈 이온수에 24 시간동안 침지시킨 후 꺼내어 표면의 물을 제거하고 무게를 측정한다(W_{wet}). 이어서 상기 막을 120℃의 감압 건조기에서 24 시간동안 건조한 후, 무게를 잰(W_{dry}) 다음 수학적 식 2에 의하여 물 흡수율을 산출하였다.

【수학적 식 2】

[0121]

$$\text{물 흡수율(water uptake, \%)} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / (W_{\text{dry}}) \times 100$$

[0122]

(상기에서, W_{wet}은 물에 의하여 100% 팽윤된 고분자 전해질 막의 무게, W_{dry}는 완전 건조된 고분자 전해질 막의 무게이다.)

[0123]

<실험예 3> 메탄올 투과도 측정

[0124]

상기 실시예에서 제조된 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막에 대하여, 메탄올 투과도를 측정하였다.

[0125]

메탄올 투과도는 물 및 메탄올 유체의 유효 투과 면적이 6.15cm²이며 독립된 두 개의 용기로 구성된 측정 용기의 전단면에 고분자 전해질 막을 5×5cm로 잘라 장착하고, 양쪽 용기에 2M의 메탄올 및 물을 각각 넣어 25℃로 범위로 고정된 항온조에 위치시켰다. 영린기기(Young Lin Instrument, Korea)의 Acme HPLC용 RI detector와 Autochro-3000 데이터 시스템을 통하여 일정시간 동안 고분자 전해질 막 투과를 통하여 변화된 메탄올의 농도를 측정 후, 하기 수학적 식 3에 의하여 메탄올 투과계수를 산출하였다.

【수학적 식 3】

[0126]

$$\text{메탄올 투과도(methanol crossover, cm}^2\text{/s)} = S \times VB \times L / A \times CA$$

[0127]

(상기에서, S는 시간-농도 그래프에서의 기울기이고, VB는 투과된 메탄올의 부피(cm³)이고, L은 사용된 전해질 막의 두께(cm)이고, A는 고분자 전해질 막의 유효 투과 면적(cm²)이고, CA는 사용된 메탄올의 농도이다.)

산업이용 가능성

[0128]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은

[0129] 첫째, 서로 다른 2종의 수소이온 전도성 공중합체를 최적의 혼합비율 및 조합조건으로 혼성하여 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 제공하고, 고온 저 가습의 운전조건에서 단위전지 성능 평가를 통하여, 우수한 이온 전도도 뿐만 아니라, 물 흡수율 및 메탄올 투과특성이 개선 효과를 제공하였다.

[0130] 둘째, 간단한 공정만으로 전해질 고분자 막의 물성 특히, 높은 이온 전도 특성을 개선한 막의 물성개선방법을 제공함으로써, 작동 조건 및 목적에 부합되는 적절한 특성의 전해질 막의 제조할 수 있다.

[0131] 셋째, 단위전지 성능 평가 면에서 상용 전해질 막보다 본 발명의 수소 이온 전도도가 개선된 전해질 고분자 막이 채용된 막-전극 집합체를 제공함에 따라, 장기 운전 시에도 성능 및 효율 저하가 발생되지 않는 고분자 전해질형 연료전지를 제공할 수 있다.

[0132] 이상에서 본 발명은 기재된 실시 예에 대해서만 상세히 기술하였지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허 청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면의 간단한 설명

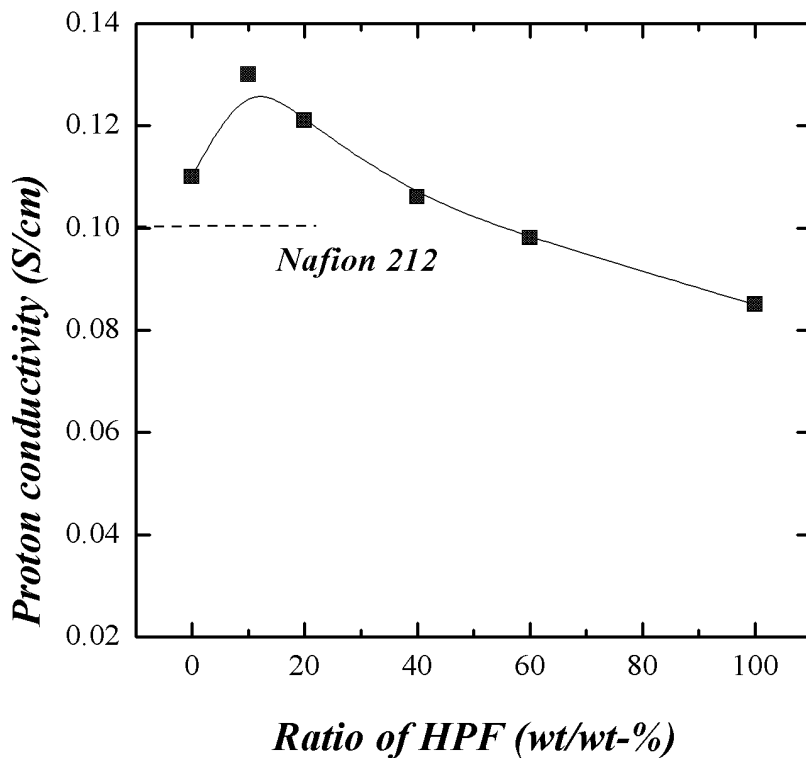
[0133] 도 1은 본 발명의 혼성되는 수소이온 전도성 공중합체의 혼합비율에 따른 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도 변화를 도시한 것이고,

[0134] 도 2는 본 발명의 혼성되는 수소이온 전도성 공중합체의 혼합비율에 따른 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막의 물 흡수율 변화를 도시한 것이고,

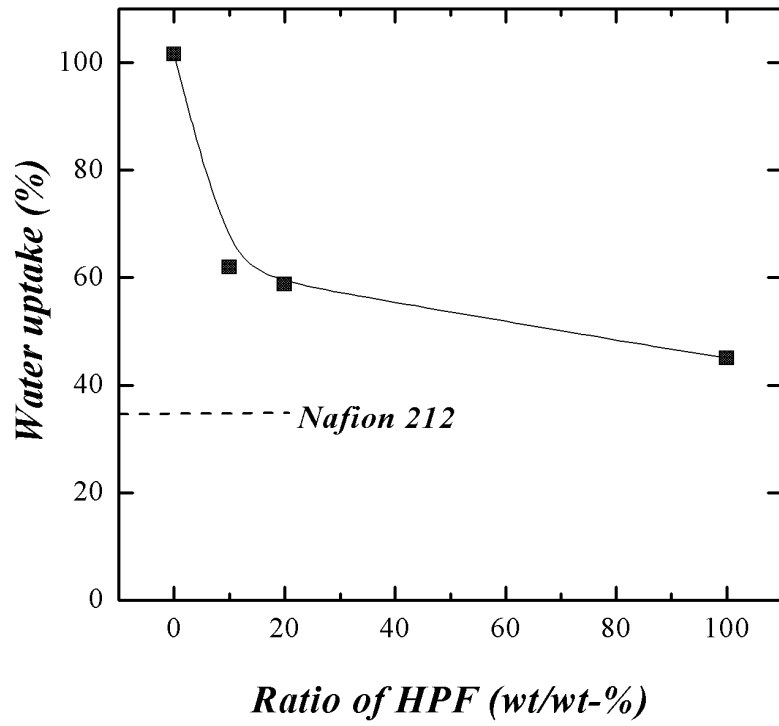
[0135] 도 3은 본 발명의 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막이 채용된 막-전극 집합체의 고분자 전해질형 연료전지 성능 평가결과를 도시한 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

