



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0042422
(43) 공개일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0104116

(22) 출원일자 2010년10월25일

심사청구일자 2010년10월25일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

김성현

경기도 수원시 영통구 태장로71번길 19, 동수원엘 지빌리지 207동 806호 (망포동)

송기국

경기도 성남시 분당구 양현로94번길 28, 동신아파트 307동 1301호 (이매동)

(74) 대리인

서재승

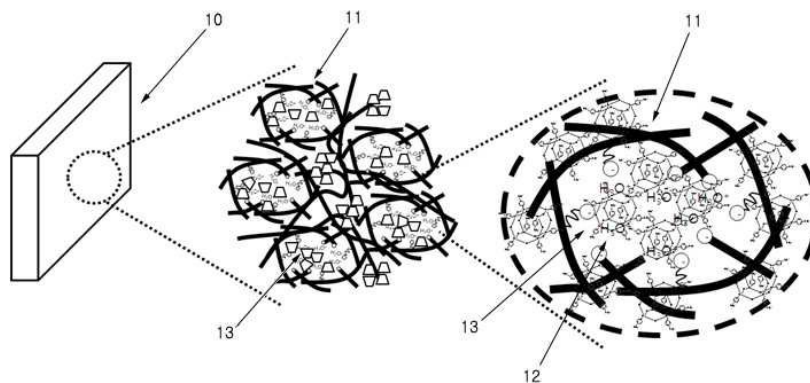
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 황산화 실세스퀴옥세인을 포함하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 프로톤 전도도 및 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라, 메탄올 크로스오버를 감소시킬 수 있는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것으로, 본 발명에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막은, 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 개재되어 이온교환막으로 작용하는 것으로, 상기 이온교환막의 막조적을 형성하는 고분자 매트릭스의 내부에 황산화 실세스퀴옥세인(Sulfonated polyhedral oligomeric silsesquioxane)이 분산되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 고분자 전해질 복합막은 황산화 실세스퀴옥세인이 갖는 다량의 술폰기가 애노드 전극에서 캐소드 전극으로의 프로톤 전도도를 향상시키고, 친수성 이온 클러스터에 집중되는 황산화 실세스퀴옥세인이 친수성 이온 클러스터 채널을 채움으로써 메탄올의 통과를 방해하여 메탄올 크로스오버를 저감시킨다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GRRC-경희 2010-B01
부처명	경기도
연구사업명	경기도 지역협력 연구센터 사업(GRRC)
연구과제명	LCD용 액정 고분자 필름 개발에 관한 연구
주관기관	경희대학교산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 개재되어 이온교환막으로 작용하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막으로,

상기 이온교환막의 막조직을 형성하는 고분자 매트릭스의 내부에 황산화 실세스퀴옥세인(Sulfonated polyhedral oligomeric silsesquioxane)이 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스의 내부에는 친수성 이온 클러스터가 존재하고,

상기 황산화 실세스퀴옥세인은 상기 친수성 이온 클러스터의 채널을 통한 메탄올의 이동을 방해할 수 있도록 상기 친수성 이온 클러스터에 집중되도록 분산된 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이온교환막을 형성하는 고분자는 퍼플루오르술폰산 고분자, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리벤조이미다졸, 폴리술폰계 고분자, 폴리비닐알콜, 폴리스티렌 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 3wt% 이상인 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 황산화 실세스퀴옥세인은 옥타페닐 실세스퀴옥세인(OctaPhenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane)이 클로로설포닉에시드(Chlorosulfonic acid)와 술폰화 반응(Sulfonation)하여 만들어진 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막.

청구항 6

(a) 옥타페닐 실세스퀴옥세인을 클로로설포닉에시드에 넣고 교반하는 단계;

(b) 상기 교반물을 건조하여 황산화 실세스퀴옥세인을 획득하는 단계;

(c) 이온교환막 형성용 고분자 용액에 상기 황산화 실세스퀴옥세인을 넣고 교반하는 단계;

(d) 상기 (c) 단계에서 만들어진 혼합 용액을 평면 플레이트에 도포하는 단계; 및

(e) 상기 평면 플레이트에 도포된 상기 혼합 용액에서 용매를 증발시켜 고분자 전해질 복합막을 획득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 (e) 단계 이후,

상기 고분자 전해질 복합막을 열처리하여 상기 고분자 전해질 복합막의 강도를 증가시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 (e) 단계는 상기 평면 플레이트에 도포된 상기 혼합 용액을 80~170℃까지 시간당 5℃씩 올라가면서 용매를 증발시키면서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에 상기 (a) 단계에서 만들어진 교반물을 물에 침전시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 이온교환막 형성용 고분자는 퍼플루오르술폰산 고분자, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리술폰계 고분자, 폴리비닐알콜, 폴리스티렌 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 개재되는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막에 관한 것으로, 막조직을 형성하는 고분자 매트릭스 내부에 황산화 실세스퀴옥세인이 분산되어 있는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 환경오염원의 배출이 적고 에너지 효율이 높은 대체 에너지원의 하나로서 연료전지가 주목을 받고 있다. 이러한 연료전지 중에서 메탄올을 연료로서 사용하는 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)는 수소를 직접 사용하는 연료전지보다는 전극 작용이 미약하여 출력밀도는 낮지만, 연료인 메탄올이 에너지밀도가 높고 저장이 용이하여 저출력 및 장시간 사용에는 매우 유리하다.

[0003] 직접메탄올 연료전지의 전기발생 원리는 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 전기화학적 과정이다. 구체적으로는 애노드 전극에서는 연료의 산화 반응이 일어나 수소 이온(프로톤) 및 전자가 발생하고, 프로톤은 전해질막을 통해 캐소드 전극으로 이동하며, 캐소드 전극에서는 산소(산화제)와 전달된 프로톤과 전자가 반응하여 물이 생성된다. 이러한 반응에 의해 외부회로에 전자의 이동이 발생하게 된다.

[0004] 직접메탄올 연료전지의 고분자 전해질 복합막으로는 나피온(Nafion)으로 알려진 과불소화 이오노머막(Perfluorinated ionomer membrane)이 장시간의 안정성과 높은 운전효율을 보이는 장점을 지니고 있어 주로 사용되고 있다. 일반적으로 퍼플루오르술폰산의 측쇄 말단에 술폰산기가 만드는 친수성을 띠는 이온 클러스터(퍼플루오르술폰산막의 경우 크기가 약 1-4nm)를 통해 프로톤이 전과된다. 이때, 이온 클러스터 주변에 물이 부족하면 프로톤 전도도가 현저하게 저해된다. 따라서, 퍼플루오르술폰산막을 사용하는 연료전지에서는 전해질막을 언제나 습윤 상태로 유지시키고 있어야 한다.

[0005] 그러나 직접메탄올 연료전지의 연료로 사용되는 메탄올은 물에 잘 용해되어 물속에서 잘 확산되기 때문에, 메탄올의 일부가 산화전극에서부터 얇은 고분자 전해질막을 통해 환원전극으로 이동하게 된다(메탄올 크로스오버,

MeOH crossover). 이 경우, 보통 환원전극으로 사용되는 촉매에 의해 메탄올이 산화되며, 메탄올이 산화되면 연료를 소비할 뿐만 아니라 환원전극에서 산화?환원 반응이 발생하여 혼합된 전위를 나타내게 됨으로써 효율이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 메탄올 투과도를 낮추거나 선택도(프로톤 전도도를 메탄올 투과도로 나눈값)가 높은 전해질막에 대한 요구가 있어왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상술한 종래의 문제를 해결하기 위해, 유·무기 나노입자(SiO_2 , TiO_2 , Montmorillonite, Polyphenylene oxide)를 도입한 나노복합막에 관한 연구가 시도되어 왔다. 하지만, 이러한 나노입자들은 메탄올 투과도의 감소를 이룰 수 있지만, 나노입자 첨가량 만큼의 이온교환용량 감소로 인해 프로톤 전도도가 감소되며, 물만을 선택적으로 투과시킬 수 없기 때문에 효과적으로 전해질막의 성능을 향상시킬 수 없는 문제가 있다.
- [0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 프로톤 전도도 및 이온교환용량이 우수할 뿐만 아니라, 메탄올 크로스오버를 감소시킬 수 있는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 황산화 실세스퀴옥세인을 포함하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막은, 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 개재되어 이온교환막으로 작용하는 것으로, 상기 이온교환막의 막조직을 형성하는 고분자 매트릭스의 내부에 황산화 실세스퀴옥세인(Sulfonated polyhedral oligomeric silsesquioxane)이 분산되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 상기 고분자 매트릭스의 내부에는 친수성 이온 클러스터가 존재하고, 상기 황산화 실세스퀴옥세인은 상기 친수성 이온 클러스터의 채널을 통한 메탄올의 이동을 방해할 수 있도록 상기 친수성 이온 클러스터에 집중되도록 분산될 수 있다.
- [0010] 상기 이온교환막을 형성하는 고분자는 퍼플루오르술폰산 고분자, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리스ulfone 고분자, 폴리비닐알콜, 폴리스티렌 중에서 선택될 수 있다.
- [0011] 상기 황산화 실세스퀴옥세인의 함량은 3wt% 이상인 것이 좋다.
- [0012] 상기 황산화 실세스퀴옥세인은 옥타페닐 실세스퀴옥세인(OctaPhenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane)이 클로로설포닉에시드(Chlorosulfonic acid)와 술폰화 반응(Sulfonation)하여 만들어질 수 있다.
- [0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 황산화 실세스퀴옥세인을 포함하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법은, (a) 옥타페닐 실세스퀴옥세인을 클로로설포닉에시드에 넣고 교반하는 단계, (b) 상기 교반물을 건조하여 황산화 실세스퀴옥세인을 획득하는 단계, (c) 이온교환막 형성용 고분자 용액에 상기 황산화 실세스퀴옥세인을 넣고 교반하는 단계, (d) 상기 (c) 단계에서 만들어진 혼합 용액을 평면 플레이트에 도포하는 단계, (e) 상기 평면 플레이트에 도포된 상기 혼합 용액에서 용매를 증발시켜 고분자 전해질 복합막을 획득하는 단계를 포함한다.
- [0014] 본 발명에 의한 황산화 실세스퀴옥세인을 포함하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법은, 상기 (e) 단계 이후, 상기 고분자 전해질 복합막을 열처리하여 상기 고분자 전해질 복합막의 강도를 증가시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 (e) 단계는 상기 평면 플레이트에 도포된 상기 혼합 용액을 80~170℃까지 시간당 5℃씩 올라가면서 용매를 증발시키면서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 의한 황산화 실세스퀴옥세인을 포함하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법은 상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에 상기 (a) 단계에서 만들어진 교반물을 물에 침전시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의한 고분자 전해질 복합막은 친수성을 띠는 황산수소기를 갖는 황산화 실세스퀴옥세인이 막구조를 형성하는 고분자 매트릭스 분산된 구조를 갖는다. 황산화 실세스퀴옥세인이 갖는 다량의 술포기는 애노드 전극에서 캐소드 전극으로의 프로톤 전도도를 향상시킨다.
- [0018] 또한, 황산화 실세스퀴옥세인은 내의 친수성 이온 클러스터에 집중되어 친수성 이온 클러스터 채널을 채움으로써 메탄올의 통과를 방해하여 메탄올 크로스오버를 저감시킨다.
- [0019] 따라서, 본 발명에 의한 고분자 전해질 복합막은 직접메탄올 연료전지의 전류밀도 및 최대전력밀도를 향상시킬 수 있고, 종래보다 적은 메탄올로도 종래와 동일하거나 우수한 성능을 발휘하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조공정을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조에 이용되는 옥타페닐 실세스퀴옥세인의 구조식 및 옥타페닐 실세스퀴옥세인의 술포화 반응에 의해 만들어진 황산화 실세스퀴옥세인을 나타낸 구조식이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조에 이용되는 나피온의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 5 내지 도 7은 황산화 실세스퀴옥세인의 함량에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 프로톤 전도도, 메탄올 투과도 및 선택도를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 일실시예에 의한 황산화 실세스퀴옥세인을 포함하는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0022] 본 발명을 설명함에 있어서, 도면에 도시된 구성요소의 크기나 형상 등은 설명의 명료성과 편의를 위해 과장되거나 단순화되어 나타날 수 있다. 또한, 본 발명의 구성 및 작용을 고려하여 특별히 정의된 용어들은 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 이러한 용어들은 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0023] 도 1에 도시된 것과 같이, 본 발명의 일실시예에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막(10)은 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 개재되어 이온교환막으로 작용하는 것으로, 이온교환막의 막조직을 형성하는 고분자 매트릭스(11) 내부에 황산화 실세스퀴옥세인(Sulfonated polyhedral oligomeric silsesquioxane, 13)이 분산되어 있는 구조로 이루어진다. 황산화 실세스퀴옥세인(13)은 친수성을 띠는 황산수소기를 갖고 있으므로 이온교환막 내의 친수성 이온 클러스터(12)에 집중된다.
- [0024] 고분자 매트릭스(11)의 친수성 이온 클러스터(12)에 집중된 황산화 실세스퀴옥세인(13)은 친수성 이온 클러스터(12)의 채널을 채움으로써 메탄올의 통과를 방해함으로써 메탄올 크로스오버를 감소시킨다. 또한, 황산화 실세스퀴옥세인(13)이 갖는 다량의 술포기는 애노드 전극에서 캐소드 전극으로의 프로톤 전도도를 향상시킨다.
- [0025] 여기에서, 황산화 실세스퀴옥세인(13)은 옥타페닐 실세스퀴옥세인(OctaPhenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane)이 클로로설포닉에시드(Chlorosulfonic acid)와 술포화 반응(Sulfonation)하여 만들어질 수 있다. 물론, 옥타페닐 실세스퀴옥세인을 술포화하기 위한 물질로는 클로로설포닉에시드 이외의 다양한 것이 이용될 수 있다. 그리고 이온교환막을 구성하는 고분자로는 퍼플루오르술포산 고분자, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리술포계 고분자, 폴리비닐알콜, 폴리스티렌 등 이온교환막 형성에 이용될 수 있는 다양한 고분자가 이용될 수 있다.
- [0026] 도 2는 본 발명에 의한 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막을 제조하는 공정을 나타낸 것이다.
- [0027] 먼저, 옥타페닐 실세스퀴옥세인을 클로로설포닉에시드에 넣고 교반한다(S10). 교반은 기계 교반기에 의해 질소 분위기에서 이루어질 수 있다. 다음으로, 교반한 물질을 물에 침전시킨 후(S20), 침전된 교반물을 세정 및 건조

하여 황산화 실세스퀴옥세인을 획득한다(S30). 세정에는 물 등이 이용될 수 있다.

[0028] 다음으로, 용매와 혼합된 이온교환막 형성용 고분자 용액에 황산화 실세스퀴옥세인을 넣고 교반한다(S40). 교반 시 기계 교반기가 이용될 수 있다. 혼합액의 교반 후, 이 혼합액을 평면 플레이트 위에 도포하고(S50), 이를 건조하여 용매를 증발시킴으로써 고분자 전해질 복합막을 획득한다(S60). 만들어진 고분자 전해질 복합막은 강도 보강을 위해 열처리(S70) 및 오염물 제거를 위해 세정될 수 있다(S80).

[0029] 이하에서는, 본 발명에 의한 고분자 전해질 복합막을 제조하는 방법에 대한 이해를 돕고, 본 발명에 의한 직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 복합막이 갖는 향상된 효과를 보이기 위해 실시예를 기초로 고분자 전해질 복합막을 제조하는 구체적인 과정에 대해 설명하기로 한다. 후술하는 실시예가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0030] 먼저, 옥타페닐 실세스퀴옥세인 1g을 클로로설포닉에시드 20mL에 넣고 기계 교반기를 이용하여 상온의 질소 분위기에서 24시간 동안 천천히 교반한다.

[0031] 다음으로, 옥타페닐 실세스퀴옥세인과 클로로설포닉에시드의 교반물을 물에 침전시킨 후, 물을 제거한다. 그리고 60℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 황산화 실세스퀴옥세인을 제조한다. 도 3의 (a)는 옥타페닐 실세스퀴옥세인의 구조식을 나타낸 것이고, 도 3의 (b)는 옥타페닐 실세스퀴옥세인과 클로로설포닉에시드의 술폰화 반응을 통해 만들어진 황산화 실세스퀴옥세인을 나타낸 구조식이다. 반응하지 않은 클로로설포닉에시드나 HCL 등의 부수물질을 제거하기 위해 제조된 황산화 실세스퀴옥세인은 물 등을 통해 세정될 수 있다.

[0032] 다음으로, 이온교환막 형성용 나피온 고분자액 20 mL에 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide; DMF) 10 mL를 섞고, 이에 황산화 실세스퀴옥세인을 혼합한 후 24시간 동안 교반한다. 도 4는 나피온의 구조를 개략적으로 나타낸 것으로, 나피온은 고분자 매트릭스(11) 내에 친수성 이온 클러스터(12)가 존재한다. 다이메틸폼아마이드는 다른 용매로 대체될 수 있다.

[0033] 다음으로, 나피온 고분자 용액, 용매 및 황산화 실세스퀴옥세인이 혼합된 혼합 용액을 평면 유리 플레이트에 도포하고 24시간 동안 건조하여 용매를 증발시킨다. 건조 과정에서 혼합 용액을 80 ~ 170℃까지 시간당 5℃씩 올려가면서 용매를 증발시키면서 열처리를 동시에 수행할 수 있다. 열처리를 통해 만들어진 고분자 전해질 복합막의 강도를 높일 수 있다. 건조 및 열처리가 끝나면 도 1에 도시된 것과 같이, 황산화 실세스퀴옥세인(13)이 친수성 이온 클러스터(12)에 집중된 연료전지용 고분자 전해질 복합막을 얻을 수 있다. 물론, 건조 과정과 열처리 과정은 별도의 과정으로 분리될 수 있다. 만들어진 고분자 전해질 복합막은 불순물 제거를 위한 세정 과정을 거칠 수 있다. 즉, 고분자 전해질 복합막은 5wt%의 과산화수소(H₂O₂), 탈이온화된 물(Deionized water), 0.5M 황산(H₂SO₄), 탈이온화된 물의 순서로 70 ℃에서 1시간씩 세정 처리될 수 있다.

[0034] 도 5 내지 도 7은 황산화 실세스퀴옥세인의 함량에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 프로톤 전도도(Proton conductivity), 메탄올 투과도(Methanol permeability) 및 선택도(Selectivity)를 비교하기 위한 그래프로, 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 0, 1, 3, 5, 10 wt%로 변화할 때 프로톤 전도도, 메탄올 투과도 및 선택도의 변화를 나타낸 것이다.

[0035] 이들 프로톤 전도도, 메탄올 투과도, 선택도는 공지된 방법을 통해 측정되거나 산출될 수 있다. 즉, 프로톤 전도도, 메탄올 투과도 및 선택도는 다음의 식(1), 식(2) 및 식(3)을 통해 각각 산출할 수 있다. 프로톤 전도도에서, 고분자 전해질 복합막의 두께는 황산화 실세스퀴옥세인의 각 함량에 따라 제조된 고분자 전해질 복합막의 두께이고, 측정면적은 0.3217cm²이며, 황산화 실세스퀴옥세인의 각 함량에 따른 측정 조건은 모두 동일하다.

$$\sigma = \frac{L}{AR_b} \quad \dots \text{식(1)}$$

[0036] (σ : 전도도(S/cm), L : 고분자 전해질 복합막의 두께, A : 저항 측정에 사용된 전극막의 넓이, R_b : 측정된 고분자 전해질 복합막의 저항)

[0038] 메탄올 투과도는 "Two compartment diffusion cell technic"(Journal of Membrane Science, 272 (2006) 116-124)을 참고하여 구할 수 있다. 여기에서, 가스 크로마토그래피로 얻은 농도(C_B)를 시간간격(t-t₀)의 함수로 비교한 기울기 값으로 메탄올 투과도를 계산할 수 있다.

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B L} DK C_A(t - t_o)$$

...식(2)

(D : 확산성($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), K : 비례상수, C_A : 초기 메탄올 농도(2M), A : 전해질막 면적(0.64 cm^2), V_B : 투과되는 부피, L : 전해질막 두께, t-to : 측정시간 간격, C_B : 가스 크로마토그래피로 실험하여 얻은 값, DK : 메탄올 투과도(CB 대 시간간격의 기울기값))

선택도는 얻어진 프로톤 전도도와 메탄올 투과도의 비율이다.

$$Selectivity = \frac{\sigma}{P}$$

...식(2)

(σ : 전도도(S/cm), P: 메탄올 투과도)

먼저, 도 5의 그래프를 보면, 고분자 전해질 복합막의 프로톤 전도도는 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 증가할수록 점점 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 황산화 실세스퀴옥세인이 갖는 다량의 술폰기가 프로톤의 전도성을 향상시키기 때문이다.

도 6의 그래프를 보면, 고분자 전해질 복합막의 메탄올 투과도는 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 이것은 황산화 실세스퀴옥세인이 친수성 이온 클러스터 채널을 채움으로써 메탄올의 통과를 방해하기 때문이다. 특히, 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 3wt%로 증가할 때 메탄올 투과도가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 3wt% 이상이 되면 친수성 이온 클러스터 채널을 충분히 채울 수 있음을 알 수 있다.

도 7의 그래프를 보면, 고분자 전해질 복합막의 선택도는 황산화 실세스퀴옥세인의 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이것은 황산화 실세스퀴옥세인이 친수성 이온 클러스터 채널을 채움으로써 메탄올의 통과를 방해함과 동시에 황산화 실세스퀴옥세인이 갖는 다량의 술폰기가 프로톤의 전도성을 향상시키기 때문이다.

앞에서 설명되고, 도면에 도시된 본 발명의 실시예는, 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 특허청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 및 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

부호의 설명

10 : 고분자 전해질 복합막

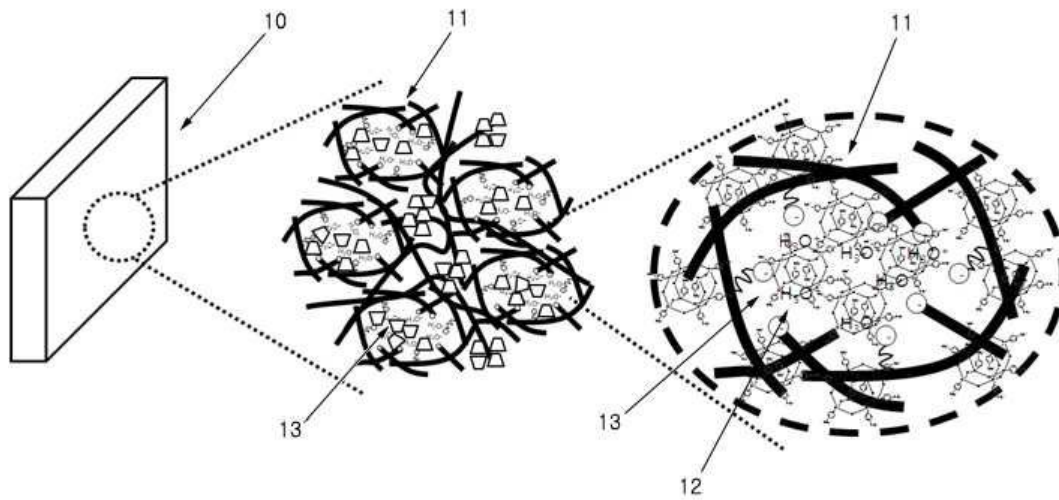
11 : 고분자 매트릭스

12 : 이온 클러스터

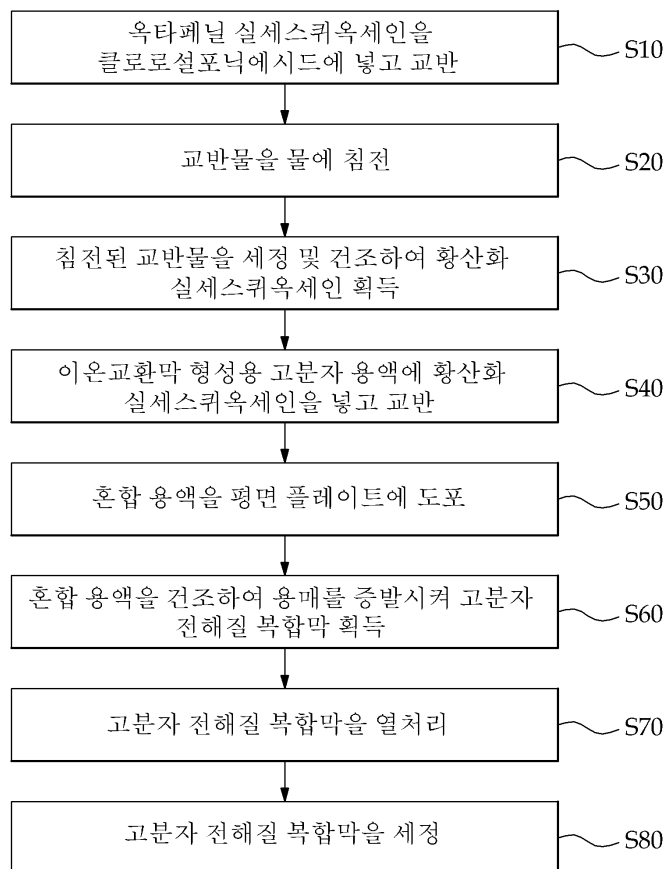
13 : 황산화 실세스퀴옥세인

도면

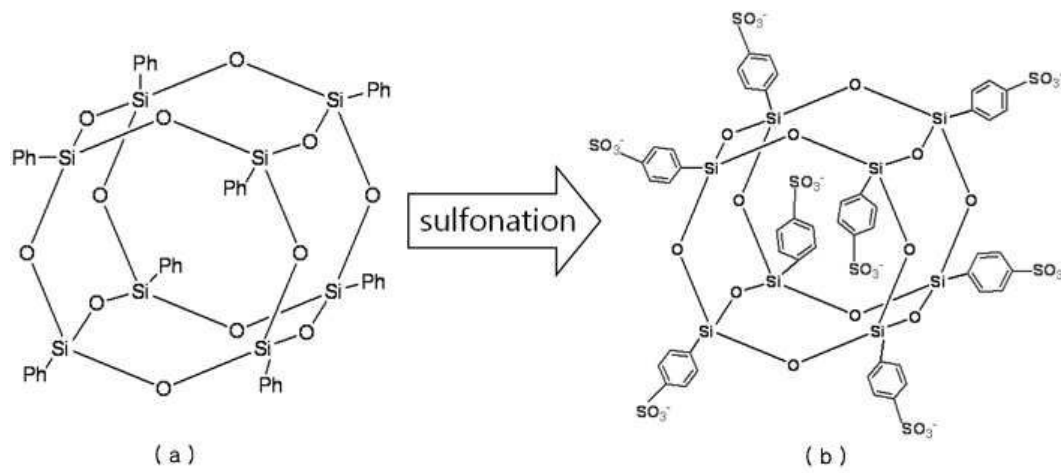
도면1



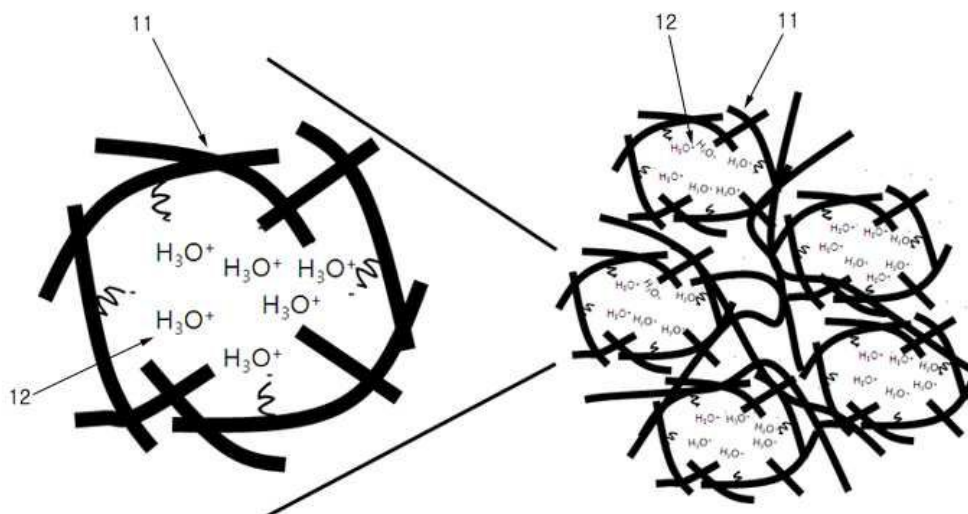
도면2



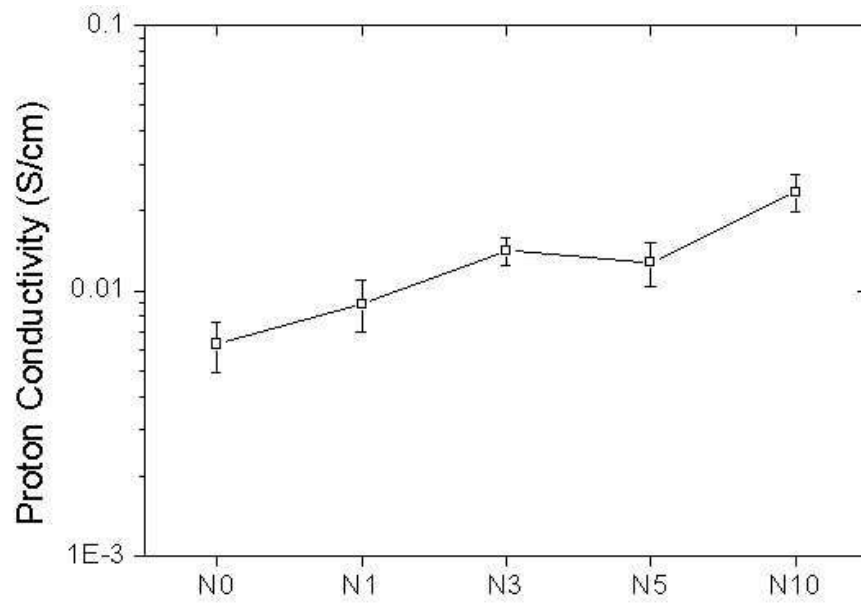
도면3



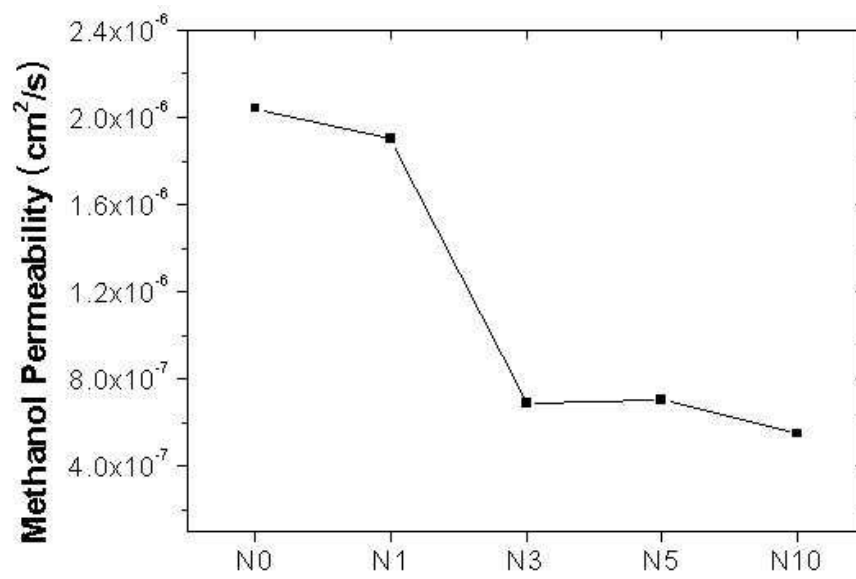
도면4



도면5



도면6



도면7

