



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0054875
(43) 공개일자 2009년06월01일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0010565

(22) 출원일자 2008년02월01일

심사청구일자 2008년02월01일

(30) 우선권주장

1020070121371 2007년11월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

한양대학교 산학협력단

서울 성동구 행당동 17 한양대학교 내

(72) 발명자

이영무

서울 서초구 서초동 1682 서초 래미안 109동 110호

이창현

서울 성동구 행당동 대림아파트 130동 1402호

이상윤

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 107동 102호

(74) 대리인

장수영

전체 청구항 수 : 총 14 항

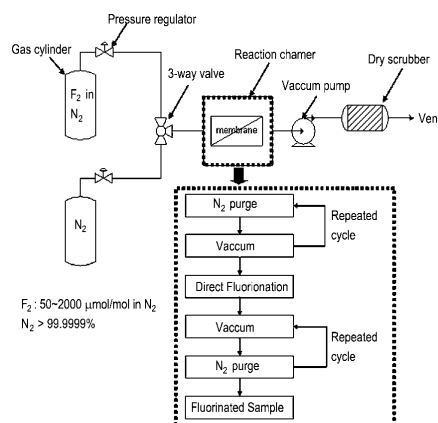
(54) 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온전도성 고분자막, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지

(57) 요약

본 발명은 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 반응성을 갖는 불소기체를 이용하여 기체조된 탄화수소계 고분자막을 구성하는 고분자의 방향족 및 지방족 사슬에 있는 수소기를 불소기로 직접 치환하는 직접 불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지에 관한 것이다.

본 발명의 고분자막은 높은 전기음성도를 갖는 소수성 불소기가 도입되어 수소이온전도도, 함수율을 비롯한 전지 화학적 성능이 향상된다. 또한, 나피온 촉매 바인더와의 상용성이 향상되어 상기 막을 포함하는 연료전지의 전기 화학적 초기 및 장기 운전특성이 크게 개선된다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	K200701010356-07A0100-10610
부처명	과기부 국제과학기술협력재단
연구사업명	미주국가와 과학기술협력확충
연구과제명	친환경 고성능 분리막 소재개발
주관기관	한양대학교 산학협력단
연구기간	2007년12월14일~2009년02월28일

특허청구의 범위

청구항 1

고분자막에 있어서,

불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막의 표면 불소화도는 탄소원자대비 1~90%인 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면처리는 20 ppm 내지 1000 ppm 농도의 불소가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 표면처리는 30초 내지 24시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 표면처리는 -50 ℃ 내지 250 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 표면처리는 0.1기압 내지 50기압에서 수행하는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불소가스는 질소, 아르곤, 또는 헬륨의 희석가스와 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자막의 재료는 친수성 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자막의 재료는 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리(아릴렌에테르술폰), 폴리(아릴렌에테르케톤), 폴리(아릴렌술폰술폰), 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈시아졸, 폴리(에테르에테르케톤), 폴리포스파젠, 이들의 공중합체 및 이들의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자막은 TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CuO , 테트라에톡시실란(TEOS), 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 모덴나이트(mordenite), 지르코늄 인산(ZrP), 포스포팅스틱산, 실리코팅스틱산, 포스포몰리브덴산, 실리코 몰리브덴산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 무기 충전제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자막은 연료전지용 수소이온 전도성 순수 고분자 전해질막, 유기복합막, 유무기 고분자복합막 또는 고분자나노복합막인 것을 특징으로 하는 수소이온 전도성 고분자막.

청구항 12

서로 대향하여 위치하는 애노드 및 캐소드와, 이들 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질막을 포함하고,

상기 고분자 전해질막이 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막인 것인 막-전극 어셈블리(MEA).

청구항 13

제12항 기재의 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 연료전지는 수소이온 전도성 고분자 연료전지(PEMFC) 또는 직접메탄올연료전지(DMFC)인 것인 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 수소이온 전도성 고분자 전해질막에 기반을 둔 수소이온 전도성 고분자 연료전지(PEMFC) 및 직접메탄올연료전지(DMFC)는 높은 에너지효율, 대기오염물질의 저배출이 이루어지는 에너지전환시스템이다. 특히 가체량이 한정된 석유와는 달리, 연료로 사용되는 수소 및 메탄올의 이용이 거의 영구적이라는 장점으로 인해 대체에너지원으로 높은 관심을 가지며 연구되어지고 있다.
- <3> 도 1은 전기에너지 및 물/열 등을 생성하는 연료전지를 구성하는 막-전극 어셈블리(Membrane Electrode Assembly; 이하 "MEA"로 표기)의 기본도식도를 보여준다.
- <4> 도 1을 참조하면, 수소이온 전도성 고분자 전해질막(1)은 연료극(애노드)에 공급된 수소 및 메탄올(4)이 연료극 촉매(9)의 촉매반응을 통해, 하기의 반응식과 같이 수소이온을 형성시킨다.
- <5> (PEMFC의 경우)
- <6> $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- <7> (DMFC의 경우)
- <8> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

- <9> 형성된 수소이온은 수소이온전달(7)과 같이 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 통해 공기극(캐소드)으로 이동하고, 외부회로(12)를 통해 이동한 전자와 공기극으로 공급된 공기나 산소(5)와 만나게 되어 하기의 반응식과 같이 환원반응을 통해 물 및 전기에너지와 열(6)을 발생하게 된다.
- <10> (PEMFC의 경우)
- <11> $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- <12> (DMFC의 경우)
- <13> $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
- <14> 이러한 산화 또는 환원반응이 일어나는 전극부분은 백금 및 루테튬(9 또는 10)과 같은 금속나노입자가 그래파이트(11)에 증착되어 촉매입자덩어리를 구성하고, 형성된 촉매입자덩어리가 촉매 바인더(8)라는 수소이온 전도성 고분자물질에 혼합된 구조를 갖는다. 이때, 전기화학적 성능은 전해질-전극-연료간의 적절한 삼상계면의 형성과 깊이 관계된다.
- <15> 일반적으로 전극을 제조하기 위한 촉매 바인더로는 높은 수소이온 전도성 및 화학적 안정성으로 인해 이소프로필알코올과 물의 혼합용액에 분산된 나피온(Nafion) 바인더(EW=1,100)를 사용한다.
- <16> 고분자 전해질막으로 바인더와 동일한 나피온막을 사용하는 경우와는 달리, 대체 고분자 전해질막 소재로 각광을 받고 있는 술폰화된 폴리술폰계, 폴리아릴렌에테르술폰계, 폴리아릴렌에테르케톤계, 폴리아미드계, 폴리포스파젠계 고분자와 같은 탄화수소계 고분자를 사용하는 경우에는 촉매 바인더인 나피온과 상용성이 크게 차이가 난다. 이로 인해, 고분자 전해질막과 촉매층 간의 높은 계면저항 및 바람직하지 않은 삼상계면이 형성되어, 낮은 전기화학적 단위전지능이 얻어지게 된다. 또한, 연료전지 구동에 따른 가습/건조가 반복됨에 따라 막-전극 어셈블리(MEA) 내 전극층이 전해질막으로부터 박리되는 현상(delamination)이 발생되며, 그 결과 급속히 연료전지 성능이 감소하게 된다. 따라서 이러한 심각한 계면상의 문제를 해결하기 위해 몇 가지 방법들이 시도되어 왔다.
- <17> 일례로, 고분자 전해질막과 동일한 고분자 소재를 이용하여 촉매전극과의 계면저항을 감소시키려는 시도가 *Journal of Power Sources* 163 (2006) 56-59, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4916-4921, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 271-275, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 275-280 등에 소개되어 있다. 그러나, 이러한 시도는 높아진 전해질막과 촉매층간의 접합력 향상에도 불구하고, 촉매 바인더로 사용된 고분자의 용해도 한계, 부적절한 용매선택으로 인한 급격한 촉매활성감소, 높은 수소이온 전도도를 보임에도 불구하고 낮은 전기화학적 단위전지성능 발현, 및 낮은 화학적/전기화학적 안정성 등의 문제로 인해 그 사용이 여전히 제한받고 있다.
- <18> 또한, 촉매전극과의 계면특성 향상을 위해 술폰화된 고분자 전해질막에 불소기를 도입하려는 시도가 있어왔다 (*J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2150-A2156; *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2315-2323; *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 111-120, *Polymer* 47 (2006) 808-816; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6051-6059, *Polymer* 47 (2006) 4132-4139; *Journal of Membrane Science* 294 (2007) 22-29; *Journal of Membrane Science* 299 (2007) 8-18).
- <19> 이러한 시도는 대부분 부분 불소화된 단량체를 이용한 축합반응을 통해 탄화수소계 고분자를 제조하는 방식을 취한다. 그러나, 이 경우 불소의 높은 전기음성도로 인해 축합반응이 방해받으며, 그 결과 고분자량의 탄화수소계 고분자를 얻는데 문제점을 갖는다. 이러한 분자량 감소문제와 더불어 후술폰화(post-sulfonation) 과정을 통해 고분자사슬의 분해 및 술폰화도 제어가 어려워지는 문제점이 도출된다(*Electrochimica Acta* 49 (2004) 2315-2323).
- <20> 지금까지 직접불소화법에 의해 고분자에 불소기를 치환시킨 몇 가지 예 (Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications, Plenum Press, New York, 1994, p469, *Journal of Fluorine Chemistry* 128 (2007) 378-391)가 있으나, 지금까지 연료전지용 수소이온 전도성 고분자 전해질막에 대해 직접 불소화법을 시도한 예는 전혀 없었다.
- <21> 대한민국특허공개 제2007-98325호는 수소이온전도성 블록공중합체 고분자의 술폰산기가 포함되지 않은 소수성 영역을 탄화수소계 용매 (C1계 용매)에 팽윤시켜 동일 용매에 용해되는 불소화제를 이용하여 Friedel-Craft 반

응을 통해 불소화시키는 방법을 개시하고 있다. 그 결과, 소수성 부분에서 불소계 화합물이 포함된 그래프트 구조의 표면개질이 나타나게 된다. 이 경우 반응의 촉진을 위해 SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 와 같은 촉매가 사용되어야 한다.

- <22> 그러나, 상기 특허에 따른 불소화처리방법은 용매 사용, 용매 사용 후 처리 및 촉매 사용에 따른 추가비용의 지출문제가 발생한다. 또한, 불소화가 고분자의 소수성 영역에서 이루어지므로, 불소의 강한 전기음성도에 따른 인접한 술폰산기의 자발적 해리에 그 영향이 거의 없게 된다. 그 결과, 고분자막의 수소이온전도도 향상에 전혀 영향을 미치지 못하게 된다. 더욱이 용매에 의한 고분자의 팽윤 및 반응 후 건조되는데 걸리는 시간이 상당히 요구되며, 공정 자체도 좀 더 복잡해지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <23> 본 발명의 목적은 높은 반응성을 갖는 불소기체를 이용하여 기제조된 고분자막의 수소기를 불소기로 직접 치환하는 직접불소화법에 의해 표면처리되어 향상된 전기화학적 성능을 갖는 수소이온 전도성 고분자막을 제공하는 것이다.
- <24> 본 발명의 다른 목적은 이러한 수소이온 전도성 고분자막을 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <25> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- <26> 고분자막에 있어서,
- <27> 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막을 제공한다.
- <28> 또한 본 발명은
- <29> 서로 대향하여 위치하는 애노드 및 캐소드와, 이들 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질막을 포함하고,
- <30> 상기 고분자 전해질막이 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막인 것인 막-전극 어셈블리(MEA)를 제공한다.
- <31> 아울러 본 발명은
- <32> 상기 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막을 포함하는 막-전극 어셈블리(MEA)를 포함하는 연료전지를 제공한다.

효과

- <33> 본 발명의 수소이온전도성 고분자막은 높은 전기음성도를 갖는 소수성 불소기가 도입되어 향상된 수소이온전도도, 높은 치수안정성 및 감소된 메탄올투과도를 갖는다. 따라서, 이러한 우수한 전기화학적 성능을 갖는 수소이온전도성 고분자막은 전기에너지로 구동되는 기기를 위한 연료전지용 고분자전해질막으로 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <34> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <35> 본 발명의 수소이온 전도성 고분자막은 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 것을 특징으로 한다.
- <36> 구체적으로, 높은 반응성을 갖는 불소기체를 이용하여 제조된 탄화수소계 고분자막을 구성하는 고분자의 방향족 및 지방족 사슬에 있는 수소기를 불소기로 직접 치환한다.
- <37> 이때 수소이온 전도성 고분자막의 표면 불소화도는 표면분석장비인 X-ray Photoelectron Microscopy (XPS)법을 기반으로 일반적인 고분자막의 계면으로부터 100 나노미터 내에서 정량분석시 탄소원자 대비 1~90%가 되도록 한다. 만약, 이러한 불소화도가 상기 범위 미만이면 그 효율성이 매우 낮게 되며, 이와 반대로 상기 범위를 초

과하면 고분자막의 물성이 손상되거나 다른 기타 원치 않은 부반응이 발생할 수 있으며, 동시에 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.

- <38> 도 2는 본 발명에 따른 직접불소화법으로 수소이온 전도성 고분자막을 표면처리하는 방법을 보여주는 개략도이다.
- <39> 도 2를 참조하여, 직접불소화법으로 수소이온 전도성 고분자막을 표면처리하는 방법을 설명하면 다음과 같다.
- <40> 먼저, 불소화 반응이 이루어지는 챔버 안에 건조 상태의 고분자 전해질막을 넣어 고정시킨다. 그 다음 질소기체를 불어넣고, 이후 진공을 가하는 과정을 반복하여 챔버 안에 잔류되어 있을지 모르는 화학물질을 제거하는 과정을 수행한다.
- <41> 이때, 상기 고분자막 재료로는 일반적으로 사용되는 고분자 전해질막 재료가 모두 가능하다. 대표적으로, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리(아릴렌에테르술폰), 폴리(아릴렌에테르케톤), 폴리(아릴렌술폰술폰), 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈시아졸, 폴리(에테르에테르케톤), 폴리포스파젠 등의 순수 고분자; 무기 충전제가 포함된 유무기 고분자복합체; 또는 유무기 고분자나노복합체; 등이 가능하다. 또한, 이러한 고분자막은 수화상태에서 자발적인 수소이온의 해리를 통해 수소이온 전달이 빠르게 이루어질 수 있는 술폰산기, 탄산기, 인산기 등의 친수성 관능기를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- <42> 한편, 수소이온 전도성 고분자만으로 제조된 전해질막을 연료전지에 적용할 경우, 내구성, 수소이온 전도도 및 연료 투과도의 한계가 발생할 수 있다. 따라서, 보다 높은 성능의 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 얻기 위해 상기 고분자막으로 다양한 무기 충전제를 포함한 유무기 복합막을 사용할 수 있다. 이때, 상기 무기 충전제는 티타늄옥사이드(TiO_2), 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 지르코늄옥사이드(ZrO_2), 망간옥사이드(MnO_2), 산화마그네슘(MgO), 산화구리(CuO), 테트라에톡시실란(TEOS), 몬트모릴로나이트 (montmorillonite), 모텐나이트 (mordenite) 등과 같은 무기산화물; 또는 지르코늄 인산(ZrP), 포스포텅스틱산, 실리코텅스틱산, 포스포 폴리브덴산, 실리코 폴리브덴산 등과 같은 헤테로다중산(heteropolyacid); 등을 사용할 수 있다.
- <43> 이어서 불소기체(F_2)를 직접 주입할 경우 막의 손상이 이루어질 수 있으므로, 이를 최소화하기 위해 불소에 비활성 기체인 질소가스를 3-way valve를 통해 혼합하여 주입시킨다. 다음으로, 상온, 상압 하에서 일정농도의 불소가스를 유입시켜 반응기에서 평막 형태의 샘플을 일정시간 불소 처리한다.
- <44> 이때 불소 회석가스의 종류에 따라 불소화도가 달라지므로, 회석가스 선택에 신중을 요하며, 질소, 아르곤, 또는 헬륨을 사용하는 것이 바람직하다.
- <45> 다음으로, 직접불소화반응을 종료시키기 위해 진공펌프를 이용하여 불소-질소 혼합기체를 뽑아낸 후, 다시 질소기체처리 및 진공의 반복처리를 통해 잔류되어 있는 반응성 기체를 제거시키는 것으로 반응을 마무리시킨다.
- <46> 이때 직접불소화법에 의해 제어되는 불소화의 정도를 좌우하는 인자로 불소가스의 농도, 표면처리 온도, 표면처리 시간, 표면처리 압력이 있다. 상기 불소가스의 농도는 20 ppm 내지 1000 ppm인 것이 바람직하다. 상기 표면처리는 30초 내지 24시간 동안, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한 표면처리는 0.1 기압 내지 50 기압에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <47> 상기 나열한 불소가스 농도, 처리 시간, 처리 온도, 처리 압력이 하한조건 미만인 경우 고분자막의 표면 불소화도가 너무 낮아 그 효용성이 매우 낮게 된다. 이와 반대로 그 상한조건을 초과하면 고분자막의 물성이 손상되거나 다른 기타 원치 않은 부반응이 발생할 수 있으며, 동시에 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.
- <48> 이상 도 2에 도시된 방법을 일례로 들어 본 발명의 불소처리방법을 설명하였다. 그러나, 도 2는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 본 발명의 직접불소화법으로 불소 처리된 수소이온 전도성 고분자막 제조의 일례를 기술하는 것에 지나지 않으므로 본 발명의 불소처리방법이 도 2에 예시된 방법에 한정 해석되어서는 아니 된다.
- <49> 상술한 본 발명의 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막의 효과를 정리하면 다음과 같다.
- <50> 1. 고분자 전해질의 함수율 감소.
- <51> 고분자 전해질막 표면에 소수성 불소기가 도입되어 고분자 내 함수율이 감소한다.
- <52> 2. 고분자 전해질의 치수안정성 증가.
- <53> 함수율 감소에 따라 특히 전해질막 표면방향에서의 치수안정성이 향상되어, 연료전지 구동 및 정지의 반복 운행

시, 막-전극 어셈블리(MEA) 내 전해질막의 수축/팽창이 반복됨에 따라 나타나는 촉매층과의 박리현상을 저하시킬 수 있다.

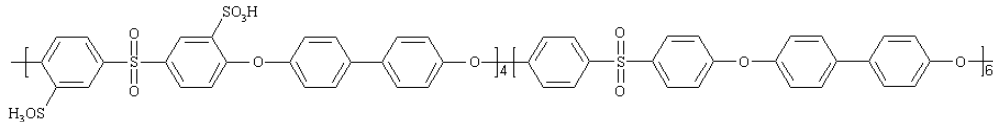
- <54> 3. 고분자 전해질의 수소이온 전도도 증가.
- <55> 치환된 불소의 높은 전기음성도로 인해 불소기에 인접한 탄소원자 주변에 위치한 술폰산기의 전자밀도가 감소되어, 연료전지 구동조건인 가습조건하에서의 술폰산의 자발적 해리 촉진 및 전해질의 산도(acidity) 증가를 통해 향상된 수소이온 전도도를 갖게 된다.
- <56> 4. DMFC 응용시 고분자 전해질의 메탄올 투과도 감소.
- <57> 고분자 전해질막 내 함수율 감소에 따라, 물과의 혼합물 형태로 전해질막을 통과하는 메탄올의 시간당 함량이 감소되어, 공기극 촉매의 피독을 지연시켜 막-전극 어셈블리(MEA)의 초기 및 장기운전특성 향상에 기여한다.
- <58> 5. MEA 제조시 촉매층과의 계면저항감소.
- <59> 일반적인 탄화수소계 수소이온 전도성 고분자 전해질막에 기반한 막-전극 어셈블리(MEA) 제조시 사용되는 나피온 바인더와의 상용성 증가를 통해 전해질막과 촉매전극간의 계면저항에 감소에 기여한다.
- <60> 6. MEA 제조시 초기 단위전지성능 증가.
- <61> PEMFC 응용시, 고분자 전해질막의 수소이온 전도도 향상 및 막-전극 어셈블리(MEA) 내 고분자막과 촉매층간의 계면저항 감소효과에 의해 초기 단위전지성능이 증가되며, DMFC 응용시 상기 효과들에 더해서 메탄올 투과도를 통해 초기 단위전지성능 향상에 기여한다.
- <62> 7. MEA 제조시 장기운전특성 증가.
- <63> 전해질막과 촉매층간의 높은 접착력에 기반을 둔 박리현상의 저하를 통해 전기화학적 장기운전 특성에 기여하며, 특히, DMFC에 있어서는 메탄올 투과도 감소의 효과가 더해져 높은 성능을 장시간에 걸쳐 유지할 수 있는 바람직한 막-전극 어셈블리(MEA) 제조가 이루어지게 된다.
- <64> 한편, 본 발명의 상기 직접불소화법에 의해 표면 불소화된 수소이온 전도성 고분자막은 연료전지용, 전기분해용, 수계 및 비수계 전기투석 및 확산투석용, 투과증발, 가스분리, 투석, 한외여과, 나노여과 또는 역삼투압공정용 등 여러 용도로 사용가능하다.
- <65> 특히, 본 발명의 수소이온 전도성 고분자막은 연료전지용 막-전극 어셈블리(MEA)제조에 유용하며, 이러한 막-전극 어셈블리(MEA)를 포함하는 연료전지 제조에도 바람직하게 사용될 수 있다.
- <66> 구체적으로, 본 발명의 막-전극 어셈블리(MEA)는 서로 대향하여 위치하는 애노드 및 캐소드와, 이들 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질막을 포함하고, 상기 고분자 전해질막이 불소가스를 이용한 직접불소화법에 의해 표면처리된 수소이온 전도성 고분자막인 것을 특징으로 한다.
- <67> 이러한 막-전극 어셈블리(MEA)는 연료전지 중에서도 특히 수소이온 전도성 고분자 연료전지(PEMFC) 또는 직접메탄올연료전지(DMFC)에 핵심 부품으로 바람직하게 사용될 수 있다.
- <68> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 불소 치환된 고분자막은 불소의 높은 전기음성도로 인해, 불소기에 인접한 탄소원자 주변에 위치한 술폰산기의 전자밀도가 감소되어, 연료전지 구동조건인 가습조건하에서의 술폰산의 자발적 해리 촉진 및 전해질의 산도 증가를 통해 향상된 수소이온 전도도를 갖게 된다. 이와 동시에 치환된 불소기의 소수성으로 인해 고분자막의 높은 팽윤도를 줄임으로 고분자막의 치수안정성에 기여한다. 또한, 본 발명의 고분자막이 DMFC에 사용될 시, 상대적으로 감소된 함수율로 인해 메탄올투과도를 감소시킬 수 있다. 아울러, 일반적으로 막-전극 어셈블리(MEA) 제조시 사용되는 나피온 촉매 바인더와의 상용성 향상을 통해, 전극과 전해질막 사이의 계면저항을 상당히 감소시켜, 제조된 막-전극 어셈블리(MEA)의 전기화학적 초기 및 장기 운전특성 향상에 크게 기여한다.

실시예

- <69> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.
- <70> (실시예 1)

<71> 하기의 화학식 1과 같은 화학구조를 갖는 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 도 2에서 도시된 불소반응 실험 장치를 이용하여 도시된 순서에 의거하여 건식 직접불소화법을 통해 표면 불소화시켰다. 구체적으로, 불소화반응이 이루어지는 챔버 안에 건조 상태의 고분자 전해질막을 넣어 고정시킨 뒤, 질소기체를 불어넣고, 이후 진공을 가하는 과정을 반복함으로써 챔버 안에 잔류되어 있을지 모르는 화학물질을 제거하였다. 이어 불소기체를 직접 주입할 경우 막의 손상이 이루어질 수 있으므로, 이를 최소화하기 위해 불소에 비활성 기체인 질소가스를 3-way valve를 통해 혼합하여 주입시킨 후 평막 형태의 샘플을 상온, 상압(25℃, 1 atm) 하에서 50 ppm의 F₂ gas를 유입시켜 반응기에서 5분간 불소 처리하였다. 직접불소화반응을 종료시키기 위해 진공펌프를 이용하여 불소-질소 혼합기체를 뽑아낸 후, 다시 질소기체처리 및 진공의 반복처리를 통해 잔류되어 있는 반응성 기체를 제거시켰다.

화학식 1



- <72>
- <73> (실시예 2)
- <74> 불소처리시간을 10분으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <75> (실시예 3)
- <76> 불소처리시간을 30분으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <77> (실시예 4)
- <78> 불소처리시간을 1시간으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <79> (실시예 5)
- <80> 불소처리시간을 5시간으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <81> (실시예 6)
- <82> F₂ 가스의 농도를 1,000 ppm으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <83> (실시예 7)
- <84> 반응온도를 60 ℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <85> (실시예 8)
- <86> 반응압력을 10기압으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <87> (실시예 9)
- <88> 불소가스의 희석가스로서 헬륨을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.
- <89> (실시예 10)
- <90> 고분자 무게 대비 1 wt%의 Aerosil 380 친수성 발연 실리카 입자를 포함하는 유무기 나노복합막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.

<91> (실시예 11)

<92> 고분자 무게 대비 1 wt%의 Al_2O_3 나노입자를 포함하는 유무기 나노복합막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)- Al_2O_3 나노복합막을 제조하였다.

<93> (실시예 12)

<94> 고분자 무게 대비 1 wt%의 MgO 나노입자를 포함하는 유무기 나노복합막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)- MgO 나노복합막을 제조하였다.

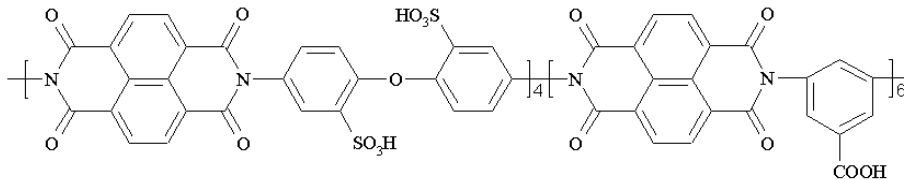
<95> (실시예 13)

<96> 고분자 무게 대비 1 wt%의 ZrP 나노입자를 포함하는 유무기 나노복합막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)- ZrP 나노복합막을 제조하였다.

<97> (실시예 14)

<98> 하기의 화학식 2와 같은 화학구조를 갖는 술폰화 폴리이미드막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 술폰화 폴리이미드막을 제조하였다.

화학식 2

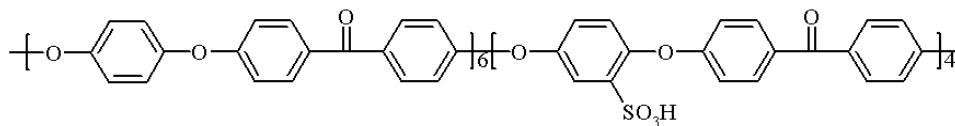


<99>

<100> (실시예 15)

<101> 하기의 화학식 3과 같은 화학구조를 갖는 술폰화 폴리(아릴렌에테르케톤)막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 폴리(아릴렌에테르케톤)막을 제조하였다.

화학식 3

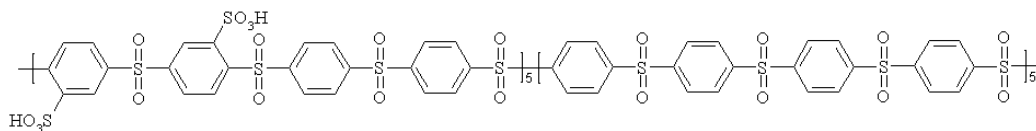


<102>

<103> (실시예 16)

<104> 하기의 화학식 4와 같은 화학구조를 갖는 술폰화 폴리(아릴렌술폰술폰)막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 표면 불소화된 폴리(아릴렌술폰술폰)막을 제조하였다.

화학식 4



<105>

<106> (비교예 1)

<107> 직접불소화법에 이용한 표면처리기술을 적용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰)막을 제조하였다.

<108> (비교예 2)

<109> 직접불소화법에 이용한 표면처리기술을 적용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 술폰화 폴리

이미드막을 제조하였다.

(비교예 3)

직접불소화법에 이용한 표면처리기술을 적용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일하게 폴리(아릴렌 에테르케톤)막을 제조하였다.

(비교예 4)

직접불소화법에 이용한 표면처리기술을 적용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 15와 동일하게 폴리(아릴렌 술폰술폰)막을 제조하였다.

(실험예)

1. XPS 분석

상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 술폰화 고분자막에 대하여 표면 불소화를 확인하기 위해 XPS 분석을 수행하였다.

도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 얻어진 수소이온 전도성 고분자막의 XPS survey 스펙트라이다.

도 3을 참조하면, 비교예 1의 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)막은 성분원소인 a. S2p, b. S2s, c. Cls, d. O1s로 구성되었다. 이에 반해, 실시예 1의 표면 불소화된 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 술폰)막의 경우, 앞선 비교예 1의 성분원소 외에 e. F1s를 나타내는 피크가 관찰되어, 표면 불소화가 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다. 대부분의 직접불소화법에 의한 표면처리는 0.01~1 마이크로미터 두께에서 이루어진다. 그러나, XPS의 측정 범위가 1~100 나노미터인 것을 감안 (*Journal of Fluorine Chemistry* 128 (2007) 378-391)한다면, 실시예 1의 불소화도는 탄소원자 대비 약 5%정도임을 알 수 있었다.

2. 함수율

상기 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 술폰화 고분자막의 온도에 따른 함수율을 측정하여, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

함수율은 제조된 막을 25℃ 초순수에 하루 동안 팽윤시킨 후 (팽윤 후 막의 무게-팽윤 전 막의 무게)/(팽윤 전 막의 무게)X100으로 측정하였다.

표 1

함수율 (%)

구분	팽윤 전 막의 무게(g)	팽윤 후 막의 무게(g)	함수율(%)
실시예 1	1.0523	1.2964	23.2
실시예 2	1.6329	1.9823	21.4
실시예 3	1.3937	1.6627	19.3
실시예 4	1.0906	1.2880	18.1
실시예 5	1.2386	1.4591	17.8
실시예 6	1.7729	2.1133	19.2
실시예 7	1.5286	1.8404	20.4
실시예 8	2.2881	2.7617	20.7
실시예 9	1.3234	1.6238	22.7
실시예 10	1.6872	2.0786	23.2
실시예 11	1.2883	1.5691	21.8
실시예 12	1.3456	1.6403	21.9
실시예 13	1.2321	1.5069	22.3
실시예 14	1.3751	1.7890	30.1
실시예 15	1.4298	1.8931	32.4
실시예 16	1.3219	1.8269	38.2
비교예 1	1.0783	1.3522	25.4
비교예 2	1.3938	1.8705	34.2

비교예 3	1.2981	1.7823	37.3
비교예 4	1.1392	1.6610	45.8

<123> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 직접불소화법에 의해 표면 불소화된 본 발명의 고분자 전해질막의 함수율이 표면 불소화처리를 하지 않은 비교예의 고분자막 보다 더 낮음을 알 수 있었다.

<124> 3. 치수안정성

<125> 팽윤도는 제조된 전해질막을 25℃ 초순수에 하루 동안 팽윤시킨 후 (팽윤 후 막면적-팽윤 전 막면적)/(팽윤 전 막면적)X100으로 측정하여, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<126> 상대적으로 낮은 팽윤도를 갖는 막일수록 높은 치수안정성을 가지며, 이러한 전해질막에 기반한 막-전극 어셈블리(MEA)의 경우, 상대적으로 낮은 촉매전극과의 박리현상을 기대할 수 있다.

표 2

<127> 전해질 표면방향의 팽윤도: 치수안정성 (%)

구분	팽윤 전 막의 넓이 (cm ²)	팽윤 후 막의 넓이 (cm ²)	표면방향 팽윤도(%)
실시예 1	5	7.01	40.1
실시예 2	5	6.82	36.4
실시예 3	5	6.64	32.7
실시예 4	5	6.42	28.3
실시예 5	5	6.35	26.9
실시예 6	5	6.79	35.8
실시예 7	5	6.86	37.2
실시예 8	5	6.77	35.3
실시예 9	5	6.91	38.2
실시예 10	5	5.92	18.3
실시예 11	5	5.86	17.2
실시예 12	5	5.89	17.7
실시예 13	5	6.23	24.6
실시예 14	5	6.32	26.4
실시예 15	5	7.02	40.4
실시예 16	5	7.19	43.8
비교예 1	5	7.12	42.3
비교예 2	5	6.47	29.4
비교예 3	5	7.37	47.3
비교예 4	5	7.61	52.1

<128> 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 전해질막의 표면방향의 팽윤도에 있어서도 표면 불소화처리를 하지 않은 비교예의 고분자막 보다 직접불소화법에 의해 표면 불소화된 고분자 전해질막의 표면방향의 팽윤이 더 적게 됨을 알 수 있었다.

<129> 4. 수소이온전도도

<130> 수소이온 전도도는 교류 사극자법 (Four point probe AC impedance spectroscopic method)을 이용하여 옴저항 또는 벌크저항(ohmic resistance or bulk resistance)를 측정하여 $\sigma = l / (R \times S)$ 의 식에 대입함으로 얻어진다. 여기서, σ (S/cm)는 수소이온 전도도, l (cm)은 전압강하 측정전극간의 거리, R (Ω)은 고분자 전해질의 옴저항, S 는 일정전류가 통과하는 전해질 내 면적 (cm²)을 의미한다.

<131> 수소이온 전도도를 측정하기 위한 사극자 전극구조는 전기화학적 인터페이스(Solatron 1287, Solatron Analytical, Farnborough Hampshire, GU14, ONR, UK) 및 임피던스 위상 분석기 (Solatron 1260)과 연결된 일정 온도 및 일정 습도를 제어할 수 있는 항온항습챔버에 설치되어 있고, 이를 통해 Nyquist선도와 Bode선도를 이용하여 옴저항이 측정된다. 측정의 원리로는 고분자 전해질을 통해 사극자 전극의 외부에 있는 두 전극에서 일정

전류 (10mA)를 가할 때, 내부 두 전극 사이의 전압강하를 측정함으로써 음저항을 측정하는 방식으로 측정이 이루어진다.

<132> 아래 표 3은 상기 측정 장치 및 측정법을 이용해 30 ℃의 초순수에서 상기 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 술폰화 고분자막의 수소이온전도도를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다.

표 3

<133> 수소이온 전도도 (S/cm)

구분	수소이온 전도도 ($\times 10^{-2}$ S/cm)
실시예 1	10.8
실시예 2	11.3
실시예 3	11.9
실시예 4	12.5
실시예 5	12.7
실시예 6	11.6
실시예 7	11.9
실시예 8	11.4
실시예 9	11.1
실시예 10	14.4
실시예 11	15.2
실시예 12	16.3
실시예 13	18.1
실시예 14	14.2
실시예 15	17.3
실시예 16	10.8
비교예 1	10.2
비교예 2	12.4
비교예 3	14.7
비교예 4	9.3

<134> 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 직접불소화법에 의해 표면 불소화 후 고분자 전해질막의 수소이온 전도도가 향상됨을 관찰할 수 있었다.

<135>

<136> 5. 메탄올 투과도

<137> 메탄올 투과도는 2 챔버 분산 셀 법(Two chamber diffusion cell method)에 의해 측정하였다. 측정 전 고분자 전해질막은 30 ℃ 초순수에서 하루 이상 팽윤시킨 후, 양 쪽 챔버의 사이에 설치하였다. 측정을 위해 한쪽 챔버에는 10 M 메탄올 용액을 채우고, 다른 한쪽 챔버에는 초순수를 채웠다. 일정 시간이 경과한 다음 메탄올 용액을 채운 챔버로부터 고분자 전해질을 통해 초순수만을 채운 챔버 쪽으로 메탄올이 확산이 될 때, 확산된 메탄올의 양을 가스크로마토그래피(GC, Shimadzu, GC-14B, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다.

<138> 상기 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 술폰화 고분자막의 메탄올 투과도를 상기한 방법으로 측정하여, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

<139> 메탄올 투과도 ($\text{cm}^3 \text{cm} / \text{cm}^2 \text{sec}$)

구분	메탄올 투과도 ($\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{cm} / \text{cm}^2 \text{sec}$)
실시예 1	4.28
실시예 2	2.19

실시예 3	1.21
실시예 4	0.96
실시예 5	0.82
실시예 6	1.57
실시예 7	1.76
실시예 8	1.67
실시예 9	3.37
실시예 10	0.86
실시예 11	0.73
실시예 12	0.78
실시예 13	1.28
실시예 14	5.21
실시예 15	4.82
실시예 16	2.35
비교예 1	6.64
비교예 2	10.23
비교예 3	9.33
비교예 4	5.58

<140> 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 직접불소화법에 의해 표면 불소화된 술폰화 고분자 전해질막의 경우 메탄올에 대한 배리어(barrier)성이 유도되므로 메탄올 투과도가 감소됨을 알 수 있었다.

<141> 6. 계면저항

<142> 고분자 전해질막에 기반한 막-전극 어셈블리(MEA)상에서의 전해질막과 촉매전극과의 계면저항의 측정은 연료전지 구동시, 전기화학적 인터페이스(Solatron 1287, Solatron Analytical, Farnborough Hampshire, GU14, ONR, UK) 및 임피던스 위상 분석기 (Solatron 1260)를 이용한 교류 이극자법 (Two point probe AC impedance spectroscopic method)에 의해 얻어진다. 이때 제조된 각각의 막-전극 어셈블리(MEA) 활성면적은 5cm^2 이다. 막-전극 어셈블리(MEA)내 촉매담지량은 PEMFC용 막-전극 어셈블리(MEA) 제조시 양쪽극에 대해 $\text{Pt/C } 0.3 \text{ mg/cm}^2$ 이며, DMFC용 막-전극 어셈블리(MEA)의 경우, 연료극 $\text{Pt-Ru black } 3 \text{ mg/cm}^2$ 와 공기극 $\text{Pt black } 3 \text{ mg/cm}^2$ 이다. 측정조건은 60°C 이며, PEMFC의 경우 $\text{H}_2/\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}/ 200 \text{ sccm}$ 의 유량이 각각의 전극에 도입되며, DMFC의 경우 $1 \text{ M MeOH}/\text{O}_2 = 1 \text{ sccm}/ 200 \text{ sccm}$ 의 유량이 도입된다.

<143> 상기 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 술폰화 고분자막의 계면저항을 상기한 방법으로 측정하여, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

<144> 계면저항 (Ω)

구분	계면저항 (Ω)	
	PEMFC	DMFC
실시예 1	0.204	0.237
실시예 2	0.185	0.215
실시예 3	0.173	0.201
실시예 4	0.165	0.192
실시예 5	0.156	0.181
실시예 6	0.176	0.205
실시예 7	0.172	0.198
실시예 8	0.178	0.206
실시예 9	0.193	0.226
실시예 10	0.142	0.167

실시예 11	0.131	0.156
실시예 12	0.157	0.183
실시예 13	0.146	0.172
실시예 14	0.199	0.231
실시예 15	0.196	0.228
실시예 16	0.217	0.253
비교예 1	0.218	0.252
비교예 2	0.225	0.261
비교예 3	0.222	0.257
비교예 4	0.242	0.281

<145> 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 직접불소화법에 의해 표면 불소화된 실시예 1 내지 16의 술폰화 고분자 전해질 막의 경우, 촉매 바인더로 사용된 나피온과의 높은 상용성으로 인해, 표면 불소화처리를 하지 않은 비교예의 고분자막 보다 계면저항이 현저히 감소됨을 알 수 있었다.

<146> 7. 초기 단위전지성능

<147> 초기 단위전지성능은 상기 표 5와 동일한 막-전극 어셈블리(MEA) 제조법 및 측정조건하에서 48시간 연료전지 구동 후 측정되는 전기화학적 단위성능을 나타내는 것이다.

<148> 상기 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 술폰화 고분자막의 초기 단위전지성능을 측정하여, 그 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

<149> 초기 단위전지성능 (PEMFC at 0.6 V vs DMFC at 0.4 V)

구분	초기 단위전지성능			
	PEMFC		DMFC	
	mA/cm ²	mW/cm ²	mA/cm ²	mW/cm ²
실시예 1	165	99.0	352	140.8
실시예 2	179	107.4	361	144.4
실시예 3	191	114.6	369	147.6
실시예 4	199	119.4	374	149.6
실시예 5	206	123.6	378	151.2
실시예 6	197	118.2	365	146.0
실시예 7	193	115.8	362	144.8
실시예 8	195	117.0	364	145.6
실시예 9	172	103.2	358	143.2
실시예 10	232	139.2	382	152.8
실시예 11	245	147.0	393	157.2
실시예 12	241	144.6	385	154.0
실시예 13	254	152.4	391	156.4
실시예 14	123	73.8	309	123.6
실시예 15	142	85.2	323	129.2
실시예 16	106	63.6	288	115.2
비교예 1	152	91.2	331	132.4
비교예 2	110	66.0	293	117.2
비교예 3	129	77.4	314	125.5
비교예 4	94	56.4	274	109.6

<150> 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 직접불소화법에 의해 표면 불소화된 실시예 1 내지 16의 고분자막의 경우, 향상된 수소이온 전도도 및 계면특성으로 인해 표면 불소화처리를 하지 않은 비교예의 고분자막 보다 현저히 향상된 전기화학성질을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 본 발명의 표면 불소화된 고분자막이 DMFC용으로 사용되는 경우,

개선된 메탄올 배리어 특성으로 인해 전기화학특성이 더욱 향상됨을 알 수 있었다.

8. 장기운전특성

도 4는 실시예 3과 비교예 1에서 제조한 수소이온 전도성 고분자막을 이용한 막-전극 어셈블리(MEA)의 장기운전 특성을 보여주는 그래프이다. 이때 사용된 막-전극 어셈블리(MEA)는 앞서 표 6에서 실험한 막-전극 어셈블리(MEA)를 이용하여 측정하였다.

장기운전특성의 측정을 위해 상당히 많은 시간과 비용이 소요된다. 따라서 이를 감축시키고 연료전지 장기운전 특성을 모니터링하기 위해 실제 운전조건보다는 가혹한 가속조건하에서 실험이 이루어졌다. 이때, 90 °C DMFC on-off 운전을 기반으로 1M MeOH 3 sccm/ air 1,000 sccm 조건의 200 mA/cm²에서 장기운전특성을 평가하였다.

도 4를 참조하면, 표면 불소화되지 않은 비교예 1 고분자 전해질막의 경우, 200시간 근방에서 급격히 성능감소가 이루어졌다. 이에 반해 표면불소처리된 실시예 3 고분자막의 경우, 전해질막과 촉매전극사이의 계면특성 향상으로 인해 950시간까지 그 성능이 유지됨을 알 수 있었다.

도 5는 실시예 2 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 수소이온 전도성 고분자막을 이용한 막-전극 어셈블리(MEA)의 장기운전특성을 보여주는 그래프이다. 이때 사용된 막-전극 어셈블리(MEA)는 앞서 표 6에서 실험한 막-전극 어셈블리(MEA)를 이용하여 측정하였다.

이때 실험은 90 °C DMFC on-off 운전을 기반으로 1M MeOH 3 sccm/ O₂ 1,000 sccm 조건의 200 mA/cm²에서 장기운전특성을 평가하였다.

도 5를 참조하면, 표면 불소화되지 않은 비교예 1의 고분자 전해질막의 경우, 전기화학성능의 상대적으로 빠른 감소속도를 보이면서 500시간 근방에서 급격히 성능감소가 이루어졌다. 이에 반해, 표면 불소화된 실시예 2 내지 3의 고분자 전해질막의 경우, 전해질막과 촉매 전극 사이의 계면특성 향상으로 인해, 표면 불소화되지 않은 고분자 막보다 높은 전기화학적 초기성능을 보이면서 전기화학성능이 상대적으로 느린 감소속도를 나타내었다.

또한, 10분 불소 처리한 실시예 2의 고분자 전해질막의 경우 660시간에서 급격한 성능감소가 관찰되는 반면, 30분 처리한 실시예 3의 고분자 전해질막의 경우 일당 0.24 mV의 감소속도를 갖으면서 최소 1,500시간 이상까지 그 성능이 지속적으로 유지되었다. 따라서, 고분자 전해질막의 표면 불소화처리기술이 장기운전성능에서 현저하게 기여함을 관찰할 수 있었다.

산업이용 가능성

본 발명의 수소이온 전도성 고분자막은 높은 치수안정성, 향상된 수소이온 전도도 및 메탄올 저투과성을 갖는다. 따라서, 이러한 우수한 전기화학적 성능을 갖는 수소이온 전도성 고분자막은 전기에너지로 구동되는 기기를 위한 연료전지용 고분자 전해질막으로 바람직하게 사용되어 전자/정보통신, 항공/우주, 환경/에너지, 수송, 정밀기계/화학산업에 널리 이용될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 전기에너지의 생성과 동시에 물을 생성하는 연료전지의 도식적인 어셈블리(assembly)를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 직접불소화법에 의해 수소이온 전도성 고분자막을 표면처리하는 방법을 보여주는 모식도.

도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 얻어진 수소이온 전도성 고분자막의 XPS survey 스펙트라.

도 4는 실시예 3과 비교예 1에서의 수소이온 전도성 고분자막을 이용한 MEA의 장기운전특성을 보여주는 그래프.

도 5는 실시예 2, 3과 비교예 1에서의 수소이온 전도성 고분자막을 이용한 MEA의 장기운전특성을 보여주는 그래프.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

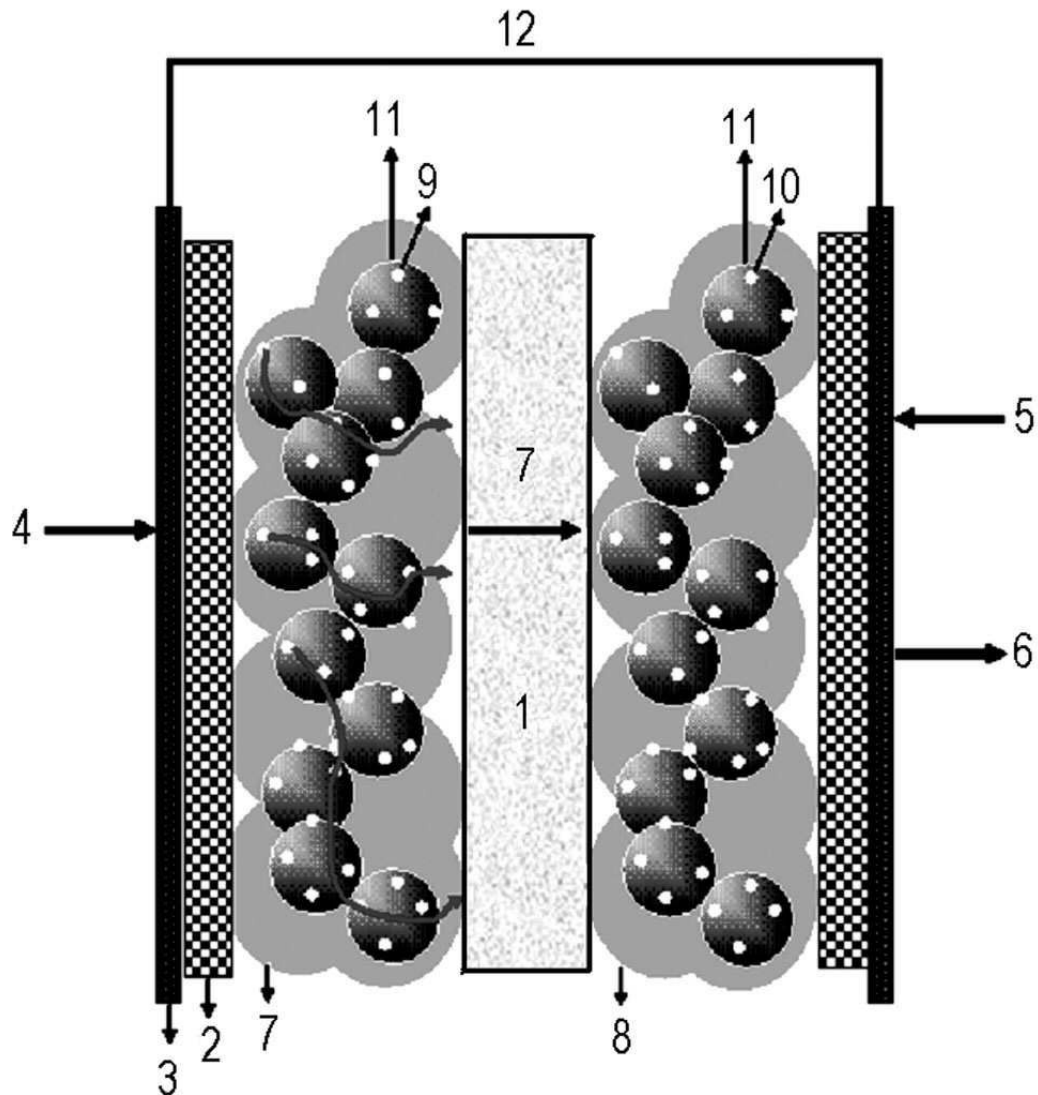
1: 수소이온 전도성 고분자 전해질막 2: 가스확산층

3: 전기집전체 4: 수소 및 메탄올

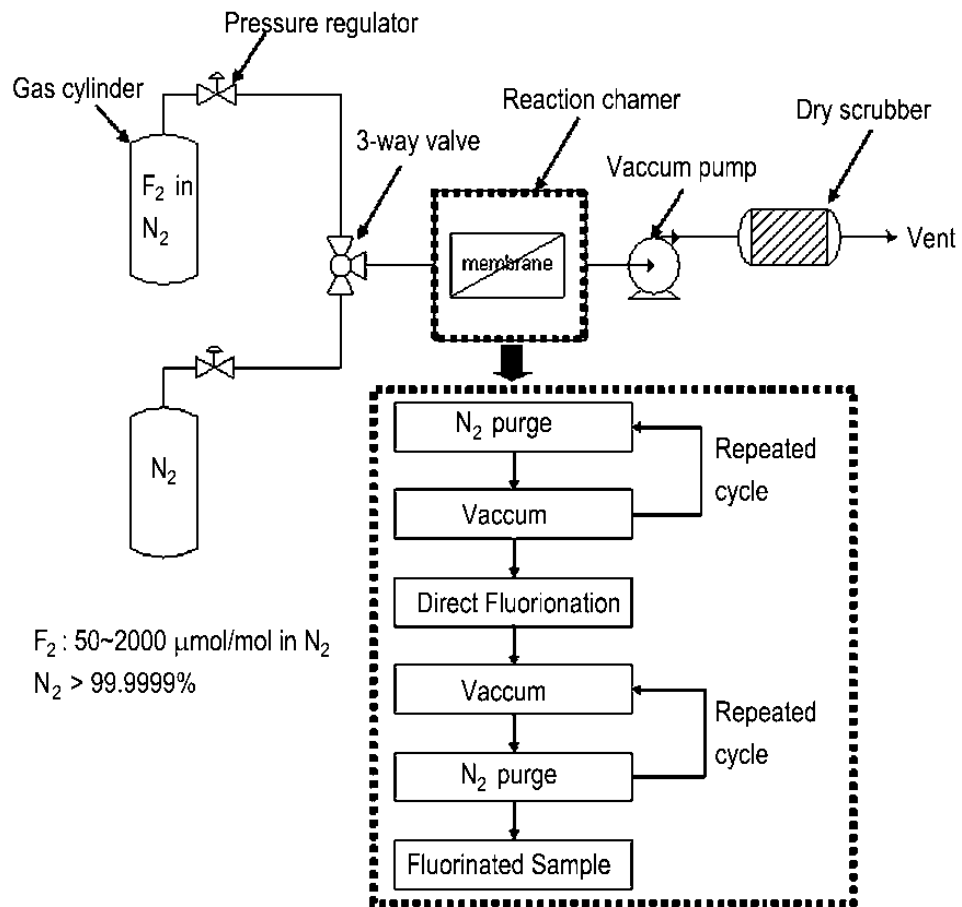
- | | | |
|-------|-----------------------|--------------|
| <168> | 5: 산소 및 공기 | 6: 물, 전기 및 열 |
| <169> | 7: 수소이온의 전달 | 8: 촉매 바인더 |
| <170> | 9: 백금 및 백금-루테튬 합금촉매 | 10: 백금촉매 |
| <171> | 11: 그래파이트층 (Graphite) | 12: 외부회로 |

도면

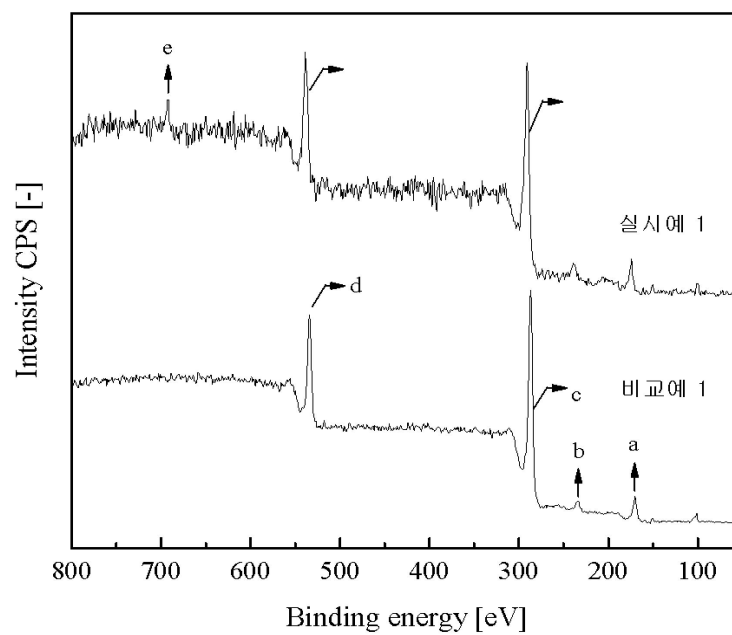
도면1



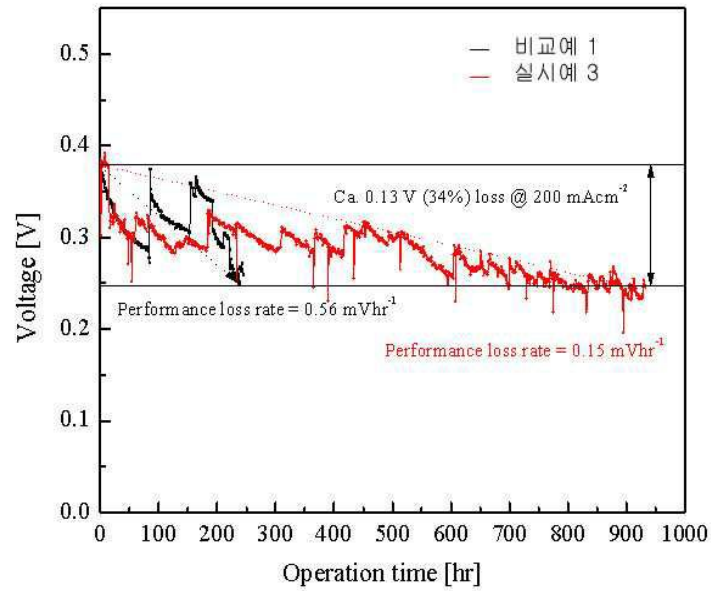
도면2



도면3



도면4



도면5

