



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0068936

(43) 공개일자 2015년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01) C08L 83/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1037 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0077249(분할)

(22) 출원일자 2015년06월01일

심사청구일자 2015년06월01일

(62) 원출원 특허 10-2013-0063572

원출원일자 2013년06월03일

심사청구일자 2013년06월03일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

이희우

서울특별시 마포구 상암산로1길 92, 710동 1101호
(상암동, 상암월드컵파크 7단지)

김상우

서울특별시 강남구 학동로 609, 3동 509호 (청담동, 청담삼익아파트)

김이진

경기도 고양시 일산서구 대산로 99, 603동 1001호
(주엽1동, 한양아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

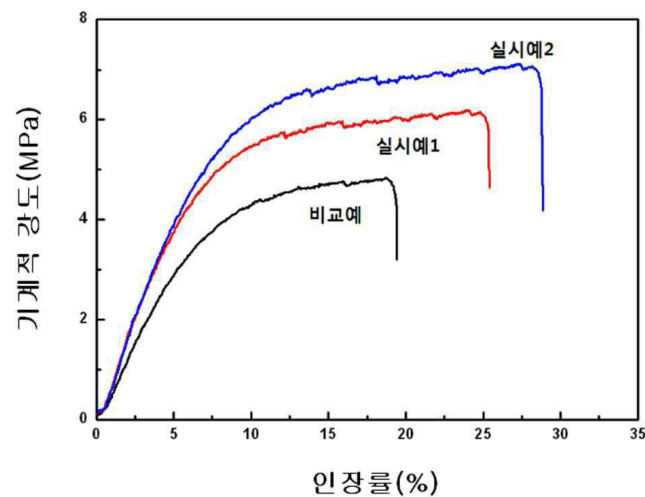
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본원은, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막, 상기 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법, 및 상기 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08L 79/04 (2013.01)

C08L 83/12 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201134024
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명	다차원 나노구조 연료전지용 막-전극 접합체 기술 개발
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.29 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012M1A2A2671781
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응 기술개발사업
연구과제명	양성자, 전자, 활성수소 수송체 개발
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29

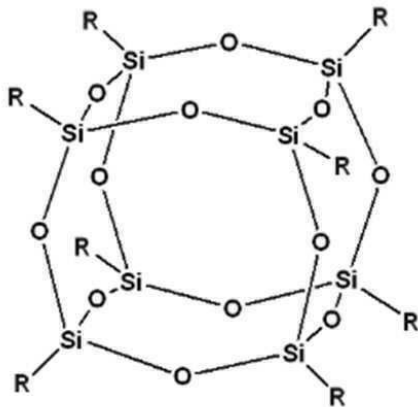
명세서

청구범위

청구항 1

벤즈이미다졸계 고분자; 및,
하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산
을 포함하고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 , , 및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는
아민기-함유 치환기이고,

상기 벤즈이미다졸계 고분자는 분자량이 100,000 내지 300,000인 것을 포함하는 것이며,

상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 8 개 내지 16 개의 아민기를 포함하는 것인,

아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막.

청구항 2

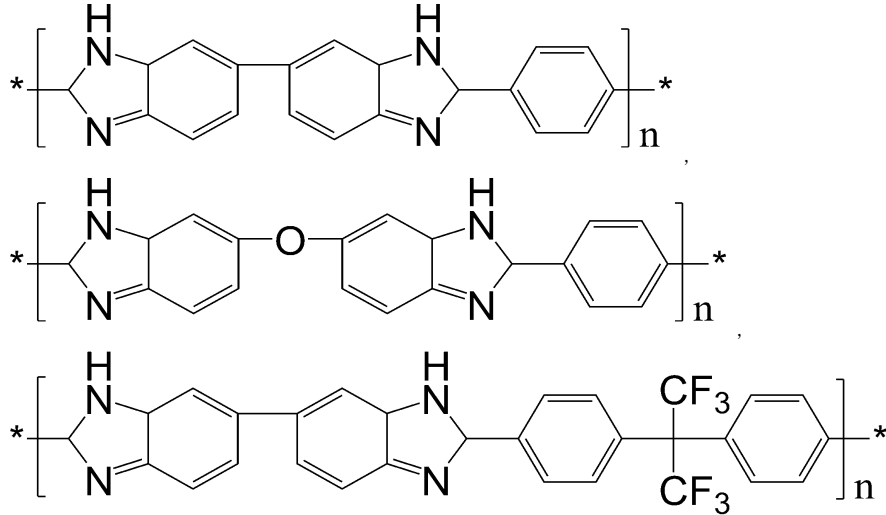
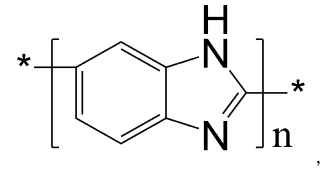
제 1 항에 있어서,

상기 벤즈이미다졸계 고분자는 폴리벤즈이미다졸, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 벤즈이미다졸계 고분자는,



, 및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것이고, 상기 n 은 1 내지 20의 정수인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 나노미터 수준의 크기를 가지는 것을 포함하는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 아민기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여 1 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막.

청구항 6

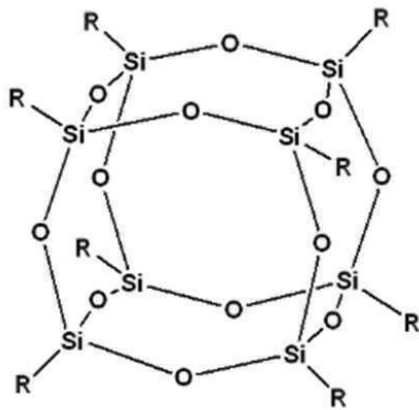
제 5 항에 있어서,

상기 아민기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%로 포함되는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막.

청구항 7

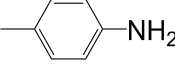
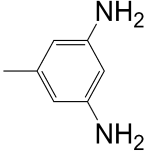
하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산, 및 벤즈이미다졸계 고분자를 혼합하여 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 제조하는 것을 포함하고:

[화학식 1]



;

상기 화학식 1에서,

R은 , , 및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 아민기-함유 치환기이고,

상기 벤즈이미다졸계 고분자는 분자량이 100,000 내지 300,000인 것을 포함하는 것이며,

상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 8 개 내지 16 개의 아민기를 포함하는 것인,

아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여 1 중량% 내지 50 중량%로 첨가되는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여 10 중량% 내지 20 중량%로 첨가되는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 인산에 의하여 도핑하는 것을 추가 포함하는, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 인산에 의하여 도핑하는 것은, 상기 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 인산 용액에 침지하여 수행되는 것을 포함하는 것인, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막, 상기 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법, 및 상기 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 발생하는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전시스템이다. 최근 환경문제, 에너지원의 고갈, 연료전지 자동차의 실용화와 더불어, 높은 에너지 효율을 가지며 고온에서 작동이 가능하면서도 신뢰성이 있는 고성능 연료전지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와 함께 상기와 같은 연료전지의 효율을 증가시키기 위하여 고온에서 사용 가능한 고분자막의 개발도 함께 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 전해질로서 고분자 전해질 막을 사용한 연료전지, 즉 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)는, 동작온도가 비교적 저온인 동시에 소형화가 가능하기 때문에, 전기 자동차나 가정용 분산 발전시스템의 전원으로서 기대된다. 고분자 전해질 막으로서, 나피온 (등록상표)으로 대표되는 퍼플루오로카본-술폰산계 고분자막이 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 이 타입의 고분자 전해질 막이 양성자 전도를 발현하기 위해서는, 수분이 필요하기 때문에 가습이 요구된다. 또한, 전지 시스템 효율을 높이기 위해서 100℃ 이상의 온도에서의 고온 운전이 요구되지만, 이 온도에서는 전해질 막 내의 수분이 증발하여 고갈하고, 고체 전해질로서의 기능이 상실되는 문제가 있다.

[0005] 이들 종래의 기술에 기인하는 문제를 해결하기 위해, 무 가습이면서 100℃ 이상의 고온에서 작동할 수 있는 무가습 전해질 막이 개발되어 있다. 예를 들어, 일본특허공개 평11-503262호 공보에는, 무 가습 전해질 막의 구성 재료로서 인산이 도핑된 폴리벤즈이미다졸 (Polybenzimidazole; PBI) 등의 재료가 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 고온 (100℃ 내지 200℃)용 PEMFC 전해질 막으로 현재 많이 쓰이는 PBI/인산 도핑 막은 인산기를 화학적으로 결합시킨 형태가 아닌, 도핑을 한 막이기 때문에 장기 작동 시 인산이 누수되어 주변 부식 및 성능 저하의 문제를 가지고 있다.

[0007] 인산의 보유량을 늘리고 인산이 누수 되는 문제를 해결하기 위하여, 인산을 잡아줄 수 있는 아민기 (-NH₂)-함유 입자와 고분자 전해질 막을 복합화하려는 연구가 진행되고 있지만 이러한 복합막들은 마이크로미터 크기 또는 수십 내지 수백 나노미터 크기의 무기입자를 이용하여 복합화가 이루어졌다. 따라서 복합화 시 무기입자가 오히려 양성자의 이동을 방해할 수 있다는 문제점을 가진다.

[0008] 또한, PBI는 도핑 전에는 매우 우수한 기계적 강도 (> 40 MPa)를 가지고 있지만 인산 도핑 후에는 강도가 급감하는 문제점 (< 5 MPa)을 가지고 있고, 복합화를 통해 강도를 증가시키기 위한 연구가 진행되고 있지만, 그 효과가 미비하며 입자의 크기 및 뭉침 현상으로 인하여 복합막 제조 시 기계적 강도가 감소하는 문제도 함께 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

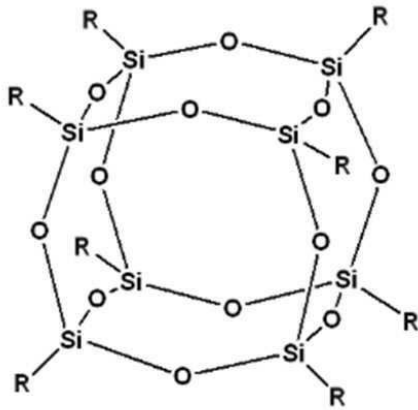
[0009] 본원은, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막, 상기 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법, 및 상기 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 포함하는 연료전지를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 제 1 측면은, 벤즈이미다졸계 고분자; 및, 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 제공한다:

[0012] [화학식 1]



[0013] ;

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] R은 아민기-함유 치환기임.

[0016] 본원의 제 2 측면은, 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산, 및 벤즈이미다졸계 고분자를 혼합하여 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 제조하는 것을 포함하는, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본원에 의하면, 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 Si 말단에 아민기를 결합시켜 무 가습 조건 하의 약 120℃ 내지 약 200℃의 고온에서 활용 가능한 고분자 전해질 연료전지용 전해질 막을 제조할 수 있다. 본원은 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 Si 말단에 아민기를 결합시켜 누수 되기 쉬운 인산을 잡아주기 때문에 고분자 전해질 막 내에 인산의 보유량을 증가시킬 수 있고, 인산 누수를 방지하여 PBI/인산 시스템에서 나타날 수 있는 주변 부식 및 성능 저하의 문제를 극복하는 동시에, 기존의 복합화 시에 이용되던 무기입자의 크기가 수십 nm 내지 수백 nm인 것에 비해서 매우 작은 약 10 nm 미만의 나노미터 크기 수준의 나노복합막을 형성함으로써 양성자 전도도 향상 및 기계적 강도 강화를 달성할 수 있다.

[0019] 특히, 본원은 나노복합막의 두께가 감소되어도 기계적 강도는 유지되는 특성을 나타내므로 연료전지의 저가화에

기여할 수 있을 것으로 예상된다.

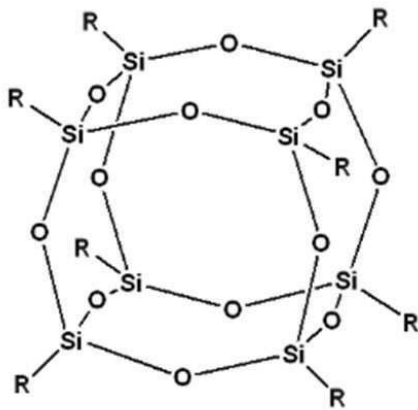
도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은, 비교예의 폴리벤즈이미다졸 막 및 본원의 일 실시예에 따른 나노복합막의 인산 도핑 시 시간 경과에 따른 인산 도핑량의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는, 비교예의 폴리벤즈이미다졸 막 및 본원의 일 실시예에 따른 나노복합막의 양성자 전도도를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은, 비교예의 폴리벤즈이미다졸 막 및 본원의 일 실시예에 따른 나노복합막의 기계적 강도 및 인장률을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0029] 이하, 본원의 도면을 참조하여 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 벤즈이미다졸계 고분자; 및, 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막을 제공한다:

[화학식 1]



[0032]

;

[0033]

상기 화학식 1에서,

[0034]

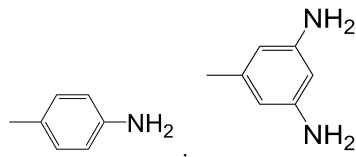
R은 아민기-함유 치환기임.

[0035]

본원에 따른 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane; POSS)은 상기 화학식 1에 나타난 바와 같이, 케이지 (cage) 구조의 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하고, 본원에 따른 폴리벤즈이미다졸 나노복합막은 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용하여 제조된 것이다.

[0036]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민기-함유 치환기는, $-NH_2$, $-O-NH_2$, $-(CH_2)_n-NH_2$ (n 은 1 내지 20의 정수),



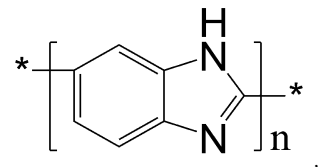
및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 케이지 구조의 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산에 1 개, 2 개, 또는 3 개의 아민기 ($-NH_2$)를 포함하는 치환기 (R)가 화학적으로 결합된 것이다.

[0037]

본원은 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 Si 말단에 아민기를 결합시켜 누수 되기 쉬운 인산을 잡아주기 때문에, 고분자 전해질 막 내에서 양성자를 이동시킬 수 있는 인산의 보유량을 증가시킬 수 있고 인산의 양성자 전달에 도움을 주어 양성자 전도성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 본원에 따른 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막은 인산 누수를 방지하여 고분자/인산 시스템의 성능을 장기적으로 유지시킬 수 있다. 인산은 연료전지 내에서 자체 해리를 통하여 양성자를 이동시키는데, 상기 인산을 아민기를 이용하여 잡아주면 인산의 누수 문제없이 양성자를 효과적으로 이동시킬 수 있다.

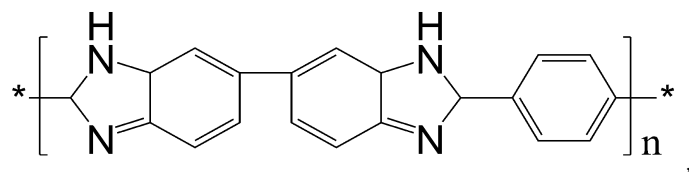
[0038]

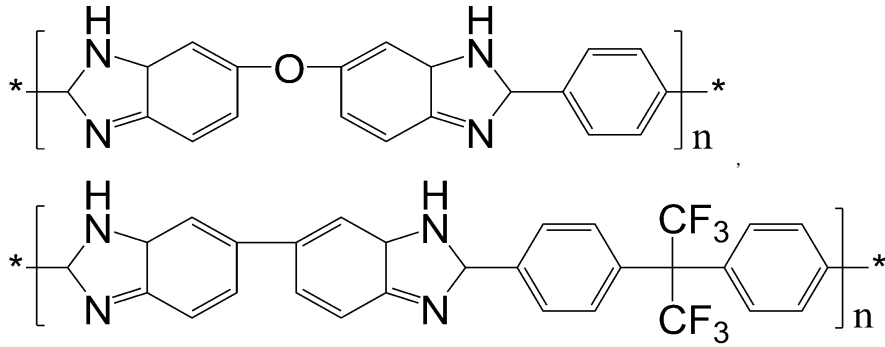
본원의 일 구현예에 따르면, 상기 벤즈이미다졸계 고분자는 폴리벤즈이미다졸, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 벤즈이미



다졸계

고분자는,





, 및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n 은 1 내지 20의 정수이다.

[0039]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 벤즈이미다졸계 고분자는 분자량이 약 5,000 내지 약 1,000,000인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 벤즈이미다졸계 고분자의 분자량이 약 5,000 내지 약 15,000, 약 10,000 내지 약 50,000, 약 25,000 내지 약 75,000, 약 50,000 내지 약 100,000, 약 75,000 내지 약 125,000, 약 100,000 내지 약 150,000, 약 125,000 내지 약 175,000, 약 150,000 내지 약 200,000, 약 175,000 내지 약 225,000, 약 200,000 내지 약 250,000, 약 225,000 내지 약 275,000, 약 250,000 내지 약 300,000, 약 275,000 내지 약 325,000, 약 300,000 내지 약 350,000, 약 325,000 내지 약 375,000, 약 350,000 내지 약 400,000, 약 375,000 내지 약 425,000, 약 400,000 내지 약 450,000, 약 425,000 내지 약 475,000, 약 450,000 내지 약 500,000, 약 475,000 내지 약 525,000, 약 500,000 내지 약 550,000, 약 525,000 내지 약 575,000, 약 550,000 내지 약 600,000, 약 575,000 내지 약 625,000, 약 600,000 내지 약 650,000, 약 625,000 내지 약 675,000, 약 650,000 내지 약 700,000, 약 675,000 내지 약 725,000, 약 700,000 내지 약 750,000, 약 725,000 내지 약 775,000, 약 750,000 내지 약 800,000, 약 775,000 내지 약 825,000, 약 800,000 내지 약 850,000, 약 825,000 내지 약 875,000, 약 850,000 내지 약 900,000, 약 875,000 내지 약 925,000, 약 900,000 내지 약 950,000, 약 925,000 내지 약 975,000, 약 950,000 내지 약 1,000,000, 또는 약 975,000 내지 약 1,000,000일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 나노미터 수준의 크기를 가지는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 수 nm, 예를 들어, 약 10 nm 미만 크기의 입자 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산 입자의 크기는, 약 0.1 nm 내지 약 1 nm, 약 0.5 nm 내지 약 2 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm, 약 2 nm 내지 약 3 nm, 약 2 nm 내지 약 4 nm, 약 3 nm 내지 약 5 nm, 약 4 nm 내지 약 6 nm, 약 5 nm 내지 약 7 nm, 약 6 nm 내지 약 8 nm, 약 7 nm 내지 약 9 nm, 약 8 nm 내지 약 9.9 nm, 또는 약 9 nm 내지 약 9.9 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 나노미터 수준의 크기는 양성자 전도성 고분자 복합막 제조 시 양성자의 이동을 방해하지 않아 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 분자 수준의 나노복합막을 형성함으로써 상기 나노복합막의 기계적 강도 및 인장률을 강화시킬 수 있다.

[0041]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 약 1 개 내지 약 16 개의 아민기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 Si 말단에, 약 1 개 내지 약 16 개, 약 2 개 내지 약 16 개, 약 3 개 내지 약 16 개, 약 4 개 내지 약 16 개, 약 5 개 내지 약 16 개, 약 6 개 내지 약 16 개, 약 7 개 내지 약 16 개, 약 8 개 내지 약 16 개, 약 9 개 내지 약 16 개, 약 10 개 내지 약 16 개, 약 11 개 내지 약 16 개, 약 12 개 내지 약 16 개, 약 13 개 내지 약 16 개, 약 14 개 내지 약 16 개, 또는 약 15 개 내지 약 16 개의 아민기를 도입함으로써 고온 (약 120℃ 내지 약 200℃)의 무 가습 조건에서도 양성자 전도성의 증가를 달성할 수 있다.

[0042]

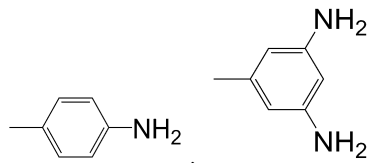
본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%로 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은, 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 약 35 중량% 내지 약 45 중량%, 약 40 중량% 내지

약 50 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 50 중량%로 첨가되어 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 나노복합막의 두께가 감소되어도 기계적 강도는 유지되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

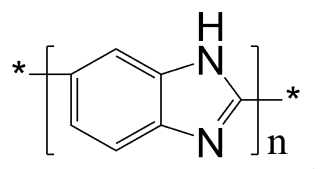
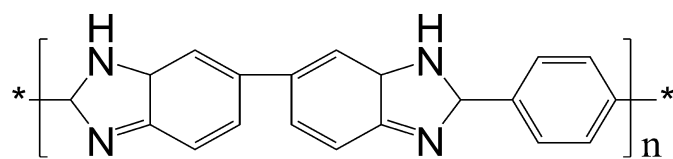
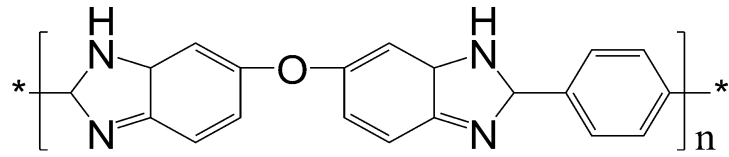
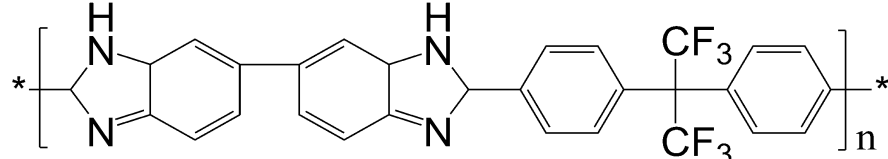
[0044] 본원의 제 2 측면은, 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산, 및 벤즈이미다졸계 고분자를 혼합하여 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 제조하는 것을 포함하는, 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막의 제조 방법을 제공한다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민기-함유 치환기는, $-NH_2$, $-O-NH_2$, $-(CH_2)_n-NH_2$ (n 은 1 내지 20의 정수),

, 및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 케이지 구조의 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산에 1 개, 2 개, 또는 3 개의 아민기 ($-NH_2$)를 포함하는 치환기 (R)가 화학적으로 결합된 것이다.

[0046] 본원은 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 Si 말단에 아민기를 결합시켜 누수 되기 쉬운 인산을 잡아주기 때문에, 고분자 전해질 막 내에서 양성자를 이동시킬 수 있는 인산의 보유량을 증가시킬 수 있고 인산의 양성자 전달에 도움을 주어 양성자 전도성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 본원에 따른 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합막은 인산 누수를 방지하여 고분자/인산 시스템의 성능을 장기적으로 유지시킬 수 있다. 인산은 연료전지 내에서 자체 해리를 통하여 양성자를 이동시키는데, 상기 인산을 아민기를 이용하여 잡아주면 인산의 누수 문제없이 양성자를 효과적으로 이동시킬 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 벤즈이미다졸계 고분자는 폴리벤즈이미다졸, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 벤즈이미

다졸계 , 고분자는, , , , 및 이들의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n 은 1 내지

20의 정수이다.

[0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 벤즈이미다졸계 고분자는 분자량이 약 5,000 내지 약 1,000,000인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 벤즈이미다졸계 고분자의 분자량이 약 5,000 내지 약 15,000, 약 10,000 내지 약 50,000, 약 25,000 내지 약 75,000, 약 50,000 내지 약 100,000, 약 75,000 내지 약 125,000, 약 100,000 내지 약 150,000, 약 125,000 내지 약 175,000, 약 150,000 내지 약 200,000, 약 175,000 내지 약 225,000, 약 200,000 내지 약 250,000, 약 225,000 내지 약 275,000, 약 250,000 내지 약 300,000, 약 275,000 내지 약 325,000, 약 300,000 내지 약 350,000, 약 325,000 내지 약 375,000, 약 350,000 내지 약 400,000, 약 375,000 내지 약 425,000, 약 400,000 내지 약 450,000, 약 425,000 내지 약 475,000, 약 450,000 내지 약 500,000, 약 475,000 내지 약 525,000, 약 500,000 내지 약 550,000, 약 525,000 내지 약 575,000, 약 550,000 내지 약 600,000, 약 575,000 내지 약 625,000, 약 600,000 내지 약 650,000, 약 625,000 내지 약 675,000, 약 650,000 내지 약 700,000, 약 675,000 내지 약 725,000, 약 700,000 내지 약 750,000, 약 725,000 내지 약 775,000, 약 750,000 내지 약 800,000, 약 775,000 내지 약 825,000, 약 800,000 내지 약 850,000, 약 825,000 내지 약 875,000, 약 850,000 내지 약 900,000, 약 875,000 내지 약 925,000, 약 900,000 내지 약 950,000, 약 925,000 내지 약 975,000, 약 950,000 내지 약 1,000,000, 또는 약 975,000 내지 약 1,000,000일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 나노미터 수준의 크기를 가지는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 수 nm, 예를 들어, 약 10 nm 미만 크기의 입자 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산 입자의 크기는, 약 0.1 nm 내지 약 1 nm, 약 0.5 nm 내지 약 2 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm, 약 2 nm 내지 약 3 nm, 약 2 nm 내지 약 4 nm, 약 3 nm 내지 약 5 nm, 약 4 nm 내지 약 6 nm, 약 5 nm 내지 약 7 nm, 약 6 nm 내지 약 8 nm, 약 7 nm 내지 약 9 nm, 약 8 nm 내지 약 9.9 nm, 또는 약 9 nm 내지 약 9.9 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 나노미터 수준의 크기는 양성자 전도성 고분자 복합막 제조 시 양성자의 이동을 방해하지 않아 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 분자 수준의 나노복합막을 형성함으로써 상기 나노복합막의 기계적 강도 및 인장률을 강화시킬 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 약 1 개 내지 약 16 개의 아민기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산의 Si 말단에, 약 1 개 내지 약 16 개, 약 2 개 내지 약 16 개, 약 3 개 내지 약 16 개, 약 4 개 내지 약 16 개, 약 5 개 내지 약 16 개, 약 6 개 내지 약 16 개, 약 7 개 내지 약 16 개, 약 8 개 내지 약 16 개, 약 9 개 내지 약 16 개, 약 10 개 내지 약 16 개, 약 11 개 내지 약 16 개, 약 12 개 내지 약 16 개, 약 13 개 내지 약 16 개, 약 14 개 내지 약 16 개, 또는 약 15 개 내지 약 16 개의 아민기를 도입함으로써 고온 (약 120℃ 내지 약 200℃)의 무 가습 조건에서도 양성자 전도성의 증가를 달성할 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%로 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아민기-함유 치환기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산은, 상기 벤즈이미다졸계 고분자에 대하여, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 약 35 중량% 내지 약 45 중량%, 약 40 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 50 중량%로 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 인산에 의하여 도핑하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 인산은 연료전지 내에서 자체 해리를 통하여 양성자를 이동시키는 물질로서, 상기 도핑을 통하여 상기 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막 중 인산의 양을 늘릴 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 인산에 의하여 도핑하는 것은 상기 벤즈이미다졸계 고분자/실세스퀴옥산 나노복합막을 인산 용액에 침지하여 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 아민기-함유 실세스퀴옥산을 이용한 폴리벤즈이미다졸 나노복합

막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0055] 상기 연료전지는 연료의 화학 에너지를 직접적으로 전기에너지로 변환하는 전기화학적 장치이고, 전기에너지, 잠재적으로 전기적 차량 동력의 깨끗하고 매우 효율적인 원천을 제공한다. 배터리와 같이, 연료전지는 얇은 고분자 막으로 만들어진 전해질에 의해 분리된 2 개 전극으로 구성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 그러나 배터리와는 달리, 본원에 따른 연료전지는 양성자가 인산을 통해 계속 흐르는 한 장시간 전기를 생성할 수 있다.

[0056] 상기 본원의 제 3 측면의 연료전지에 있어서, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다하더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0057] 이하, 본원의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] [실시예]

[0059] **제조예 1. 니트로기에 의하여 치환된 POSS의 제조**

[0060] 옥타(페닐) 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산 [Octa(phenyl)POSS] 5 g을 발연 질산 (fuming nitric acid) 30 mL에 용해시킨 후, 상온에서 20 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응 용액을 얼음물에 첨가함으로써 침전물이 생성되었다. 상기 침전물을 여과한 후, 물을 이용하여 수 회 반복 세척하여 미반응의 발연 질산을 제거함으로써 파우더를 수득하였다. 상기 수득된 파우더를 에탄올 20 mL를 이용하여 세척하고 여과한 후, 상온에서 건조시켜 니트로기가 달린 옥타(니트로페닐)POSS를 수득하였다.

[0061] **제조예 2. 아민기에 의하여 치환된 POSS의 제조 (POSS-N)**

[0062] 상기 제조예 1에서 수득된 옥타(니트로페닐)POSS 1 g과 Pd/C 촉매 (5 중량%) 0.12 g을 테트라하이드로퓨란 (THF) 40 mL : 트리에틸아민 40 mL의 혼합 용매에 용해시킨 후, 40℃에서 1 시간 동안 가열하였다. 가열 중인 반응 용액에 포름산 (85%) 3 mL를 한 방울씩 적하 첨가하였다. 이때, 상기 반응 용액이 두 층으로 층 분리되는 것이 확인되면, 60℃로 온도를 높여 5 시간 동안 가열하였다. 상기 층 분리된 용액 중 THF 층은 제거하고, 남은 용액을 셀라이트 (celite) 필터를 이용하여 여과하였다. 여과를 통해 얻은 여과액에 에틸아세테이트 (Ethyl Acetate; EA) 100 mL를 첨가하고 탈이온수 100 mL를 추가 첨가하여 세척한 후, EA 용액 층을 분리시켰다. 이때 상기 탈이온수 세척은 4 회 반복되었다. 분리된 EA 층에 1 L의 헥산을 첨가하고 방치함으로써 결정을 수득하였다. 상기 수득된 결정을 상온에서 하루 동안 건조시킴으로써 아민기에 의하여 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산 (이하, POSS-N)을 수득하였다.

[0063] **제조예 3. 폴리벤즈이미다졸 (PBI) 파우더의 제조**

[0064] 250 mL 둥근 플라스크에서 3,3'-디아미노벤지딘 (3,3'-diaminobenzidine; DAB) 0.2678 g (1.25 mmol)을 폴리포스포릭산 (Polyphosphoric Acid; PPA) 12.6 g에 용해시켰다. 상기 용액에 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판 [2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane] 0.4903 g (1.25 mmol)을 첨가하고, 200℃에서 24 시간 동안 반응시켜 점착성의 용액을 제조하였다. 상기 제조된 점착성의 용액을, 교반되고 있는 1 L의 탈이온수에 한 방울씩 적하 첨가하였다. 침전되는 고분자가 생성되면 상기 고분자를 여과시켜 얻어낸 후, 5 회 정도 탈이온수로 세척하고, 세척된 고분자를 100℃ 진공 오븐에 넣고 건조시킴으로써, PBI 파우더를 수득하였다.

[0065] **제조예 4. 폴리벤즈이미다졸 (PBI) 막의 제조**

[0066] 상기 제조예 3에서 수득된 PBI 파우더를 디메틸아세트아마이드 (Dimethylacetamide; DMAc)에 1 : 19의 비율로

용해시켜 PBI 용액을 제조하였다. 상기 PBI 용액 20 g을 유리 살레에 옮겨 담고 80℃ 오븐에 넣은 후, 상기 오븐의 온도를 190℃까지 천천히 올려 24 시간 동안 캐스팅하였다. 캐스팅이 완료되어 제조된 막을 100℃ 탈이온수에 침지하고 약 1 시간 동안 끓여 잔류물을 제거함으로써, PBI 막을 수득하였다.

[0067] 실시예 1. PBI/POSS-N 10 중량% 나노복합막의 제조 및 인산 도핑

[0068] 상기 제조예 3에서 수득된 PBI 파우더 0.5 g을 DMAc 9.5 g에 용해시켜 PBI/DMAc 용액을 제조하였다 (1 : 19 비율). 또한, 상기 제조예 2에서 수득된 POSS-N 0.05 g을 DMAc 0.95 g에 용해시켜 POSS-N/DMAc 용액을 제조하였다. 상기 PBI/DMAc 용액 10 g (PBI 함량 0.5 g) 및 상기 POSS-N/DMAc 용액 1 g (POSS-N 함량 0.05 g)을 혼합한 후, 12 시간 동안 상온에서 교반하였다. 이때, 교반 중간에 초음파 분산을 통해 PBI 내 POSS-N이 잘 분산되도록 유도하였다. 분산된 용액을 유리 살레에 옮겨 담고 80℃ 오븐에 넣은 후, 상기 오븐의 온도를 190℃까지 천천히 올려 24 시간 동안 캐스팅하였다. 캐스팅이 완료되어 제조된 나노복합막을 탈이온수에 침지하고 1 시간 동안 끓여 잔류물을 제거함으로써, PBI를 기준으로 POSS-N이 10 중량% 포함된 PBI/POSS-N 나노복합막을 수득하였다.

[0069] 상기 수득된 PBI/POSS-N 나노복합막을 60℃로 유지된 인산 (phosphoric acid) 용액에 침지한 후, 1 시간 간격으로 무게를 측정하였다. 시간이 지나도 더 이상 무게 변화가 관찰되지 않을 때 상기 침지된 PBI/POSS-N 나노복합막을 인산 용액에서 꺼내었다. 이때, 인산에 침지하기 전 막과의 무게 차이가 최대로 인산이 도핑된 양이다. 상기 인산 도핑은 고분자 대비 80 중량%로 고정하였다. 침지 시간에 따라 측정된 상기 PBI/POSS-N 나노복합막의 무게는 도 3에 나타내었다.

[0070] 실시예 2. PBI/POSS-N 20 중량% 나노복합막 제조 및 인산 도핑

[0071] 상기 제조예 2에서 수득된 POSS-N을 0.1 g 사용하여 상기 실시예 1의 나노복합막 제조 방법과 동일한 방법을 수행함으로써 PBI를 기준으로 POSS-N이 20 중량% 포함된 PBI/POSS-N 나노복합막을 수득하였고, 상기 수득된 PBI/POSS-N 나노복합막에 대하여 상기 실시예 1의 인산 도핑 방법과 동일한 방법을 수행하여 인산을 도핑시켰다. 이때, 침지 시간에 따라 측정된 상기 PBI/POSS-N 나노복합막의 무게는 도 3에 나타내었다.

[0072] 비교예. PBI 막의 인산 도핑

[0073] 상기 제조예 4에서 수득된 PBI 막에 대하여 상기 실시예 1의 인산 도핑 방법과 동일한 방법을 수행하여 인산을 도핑시켰다. 이때, 침지 시간에 따라 측정된 상기 PBI 막의 무게는 도 3에 나타내었다.

[0074] 이와 관련하여, 도 1은 비교예의 PBI 막 및 본 실시예에 따른 나노복합막의 인산 도핑 시 시간 경과에 따른 인산 도핑량의 변화를 나타내는 그래프이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 시간에 따라서 인산의 도핑량이 증가하며 약 5 시간 후에 무게 변화가 더 이상 없음을 알 수 있었다. 아울러, 본 실시예들에 따른 상기 POSS-N의 아민기 함유량이 증가함에 따라 인산의 도핑량도 증가하며, 상기 비교예의 PBI 막의 인산 도핑량이 최대 81 중량%인데 반해, 상기 실시예 2의 PBI/POSS-N 20 중량% 나노복합막의 인산 도핑량은 최대 88 중량%까지 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이는, POSS-N의 아민기가 도핑된 인산을 수소결합을 통해 더 잡아두어 인산의 도핑량이 더 늘어났기 때문인 것으로 확인되었다.

[0075] 실험예 1. PBI 막 및 PBI/POSS-N 나노복합막의 양성자 전도도 측정

[0076] 상기 실시예 1 및 실시예 2와 비교예에서 제조된 복합막 및 전해질 막에 대하여 정전류 4단자법을 이용하여 양성자 전도도를 측정하였다. 크기가 0.5 cm x 2 cm인 시편을 온도 및 습도가 조절된 실내에서 일정한 교류 전류를 시편의 양단에 인가하면서 시편의 중앙에서 발생하는 교류 전위의 차를 확인하는 방법을 이용하여 가습기를 작동하지 않은 120℃의 무 가습 조건에서 양성자 전도도를 측정하였다. 양성자 전도도 측정은 Solatron사의 SI 1287을 이용하여 수행되었다.

[0077] 이와 관련하여, 도 2는 비교예의 PBI 막 및 본 실시예에 따른 나노복합막의 양성자 전도도를 나타내는 그래프이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 비교예인 PBI 막이 약 0.045 S/cm의 양성자 전도도를 보이는데 반해, 상기 실시예들에서는 POSS-N의 함량이 10 중량%에서 20 중량%로 증가함에 따라 양성자 전도도가 높아지며, 최대 0.055 S/cm의 양성자 전도도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 POSS-N의 아민기가 도핑된 인산의 양성자 전달을 도와주기 때문인 것으로 확인되었다.

[0078] **실험예 2. PBI 막 및 PBI/POSS-N 나노복합막의 기계적 강도 및 인장률 측정**

[0079] 상기 실시예 1 및 실시예 2와 비교예에서 제조된 복합막 및 전해질 막에 대하여 Instron 4201/ASTM D882 방법을 이용하여 기계적 강도 및 인장률을 측정하였다. 시편을 0.5 cm x 5 cm 크기로 준비하여 5 mm/min의 속도 하에서 상기 시편의 늘어나는 정도와 기계적 강도를 측정하였다.

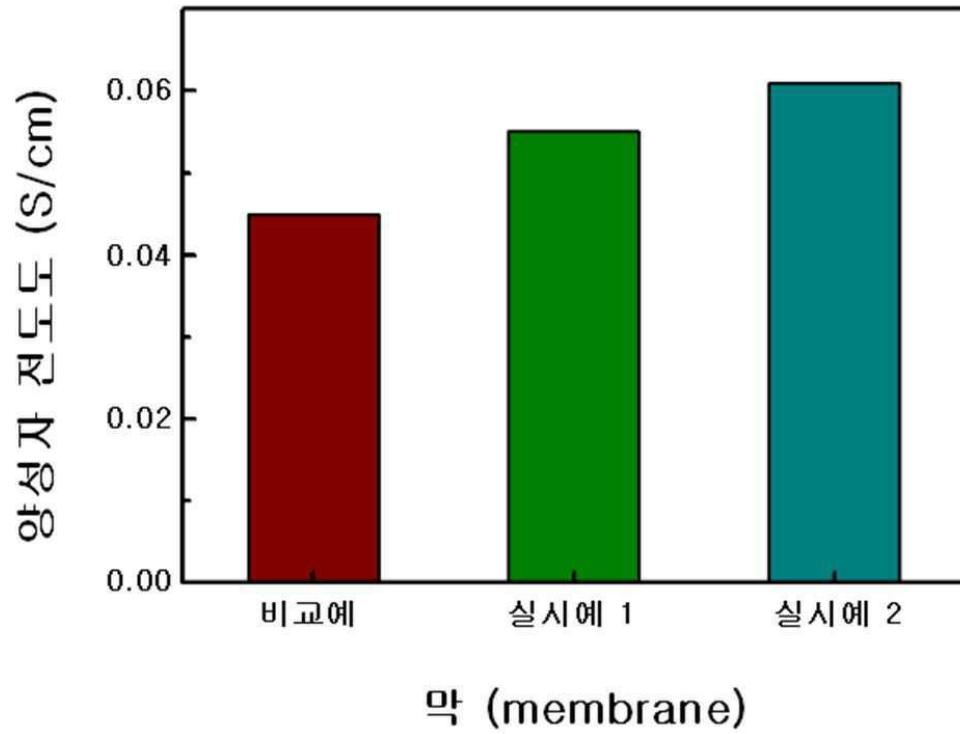
[0080] 이와 관련하여, 도 3은 비교예의 PBI 막 및 본 실시예에 따른 나노복합막의 기계적 강도 및 인장률을 나타내는 그래프이다. 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 비교예인 PBI 막의 기계적 강도 (stress)가 약 4.2 MPa를 보이는데 반해, 본 실시예들에 따른 PBI/POSS-N 나노복합막은 80% 이상 증가된 강도를 보이며, 최대 7.6 MPa를 나타낼 수 있다. 또한, 인장률 (%) 역시 상기 비교예인 PBI 막이 약 20% 정도인데 반해, 본 실시예에 따른 POSS-N의 첨가에 따라 최대 30%의 증가율을 보였다. 이는 POSS-N이 분자 수준의 나노복합체를 형성함으로써 기계적 강도 및 인장률을 증가시키기 때문인 것으로 확인되었다.

[0081] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

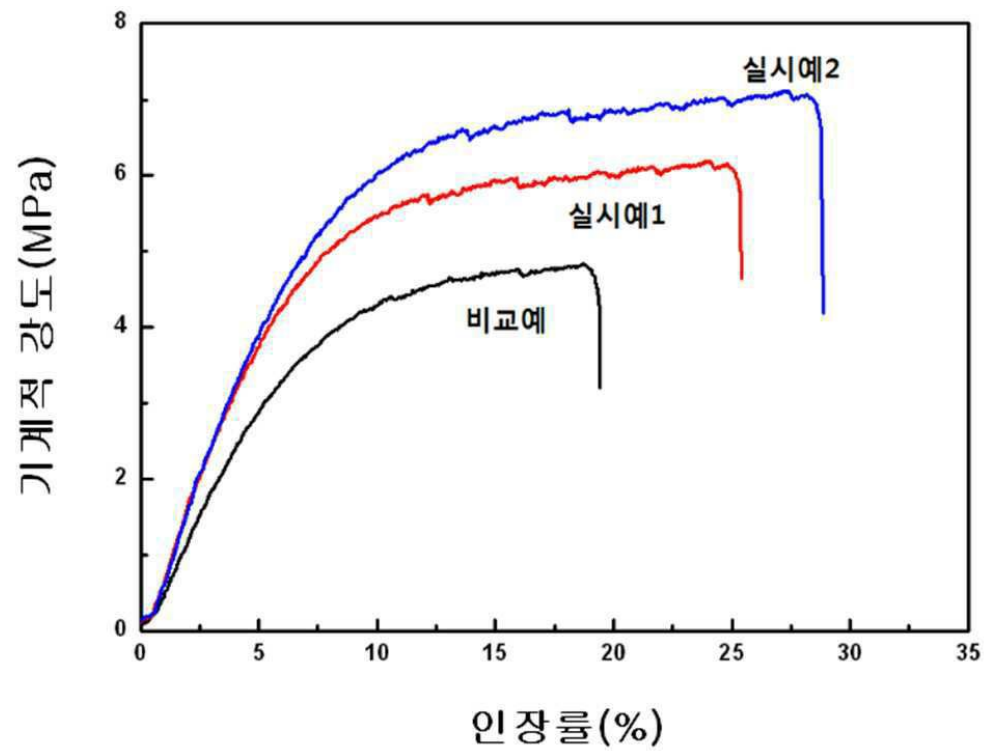
[0082] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

