(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 6 월 6 일 (06.06.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/107996 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 8/1053 (2016.01) ***H01M 8/1069*** (2016.01)
H01M 8/1058 (2016.01) ***H01M 8/1004*** (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01) ***H01M 8/1018*** (2016.01)
H01M 8/1025 (2016.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015025

(22) 국제출원일: 2018 년 11 월 30 일 (30.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0163453 2017 년 11 월 30 일 (30.11.2017) KR
10-2018-0150117 2018 년 11 월 28 일 (28.11.2018) KR

(71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (**KOLON INDUSTRIES, INC.**) [KR/KR]; 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이동훈 (**LEE, Dong-Hoon**); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김나영 (**KIM, Na-Young**); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이은수 (**LEE, Eun-Su**); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 박중화 (**PARK, Jung-Hwa**); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천지 (**CHEON JEE INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM**); 06301 서울시 강남구 논현로28길 47, 2층 (도곡동,정우빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

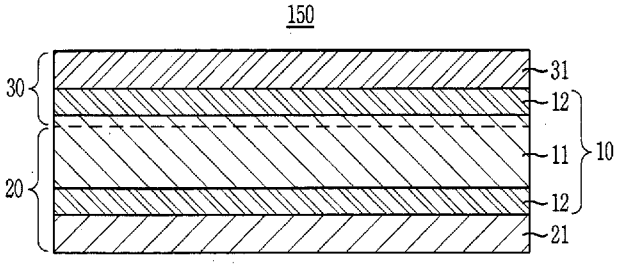
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2019/107996 A1

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 막 전극 어셈블리

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer electrolyte membrane, a method for manufacturing the same, and a membrane electrode assembly comprising the same. The polymer electrolyte membrane comprises: a fluorine-based support containing a plurality of pores due to polymer microfibrillar structures; a hybrid porous support placed on one side or both sides of the fluorine-based support and comprising nanowebs obtained by integrating nanofibers into a nonwoven fabric containing a plurality of pores; and ion conductors with which the pores of the porous support are filled. The polymer electrolyte membrane can reduce hydrogen permeability while being excellent in both durability and ion conductivity.

(57) 요약서: 본 발명은 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 막 전극 어셈블리에 관한 것으로서, 상기 고분자 전해질 막은 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체, 및 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 위치하며, 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 포함하는 이종 복합 다공성 지지체, 그리고 상기 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 이온 전도체를 포함한다. 상기 고분자 전해질 막은 내구성과 이온 전도도 성능이 모두 우수하면서도 수소 투과도를 저감시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 막 전극 어셈블리

기술분야

[1] 본 발명은 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 막 전극 어셈블리에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 내구성과 이온 전도도 성능이 모두 우수하면서도 수소 투과도를 저감시킬 수 있는 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 막 전극 어셈블리에 관한 것이다.

배경기술

[2] 연료 전지는 메탄올, 에탄올, 천연 기체와 같은 탄화수소 계열의 연료물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 산화/환원반응과 같은 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템을 구비한 전지로서, 높은 에너지 효율성과 오염물 배출이 적은 친환경적인 특징으로 인해 화석 에너지를 대체할 수 있는 차세대 청정 에너지원으로 각광받고 있다.

[3] 이러한 연료 전지는 단위 전지의 적층에 의한 스택 구성으로 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점을 갖고 있으며, 소형 리튬 전지에 비하여 4 내지 10 배의 에너지 밀도를 나타내기 때문에 소형 및 이동용 휴대전원으로 주목 받고 있다.

[4] 연료 전지에서 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)와 세퍼레이터(separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate)라고도 함)로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수십 개로 적층된 구조를 가지며, 막-전극 어셈블리는 일반적으로 전해질 막을 사이에 두고 그 양쪽에 산화극(Anode, 또는, 연료극)과 환원극(Cathode, 또는 공기극)이 각각 형성된 구조를 이룬다.

[5] 연료 전지는 전해질의 상태 및 종류에 따라 알칼리 전해질 연료 전지, 고분자 전해질 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 등으로 구분될 수 있는데, 그 중에 고분자 전해질 연료 전지는 100 ℃ 미만의 낮은 작동온도, 빠른 시동과 응답특성 및 우수한 내구성 등의 장점으로 인하여 휴대용, 차량용 및 가정용 전원장치로 각광을 받고 있다.

[6] 고분자 전해질 연료 전지의 대표적인 예로는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소이온 교환막 연료 전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 액상의 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 등을 들 수 있다.

[7] 고분자 전해질 연료 전지에서 일어나는 반응을 요약하면, 우선, 수소가스와 같은 연료가 산화극에 공급되면, 산화극에서는 수소의 산화반응에 의해 수소이온(H^+)과 전자(e^-)가 생성된다. 생성된 수소이온은 고분자 전해질 막을 통해 환원극으로 전달되고, 생성된 전자는 외부회로를 통해 환원극에 전달된다.

환원극에서는 산소가 공급되고, 산소가 수소이온 및 전자와 결합하여 산소의 환원반응에 의해 물이 생성된다.

[8] 한편, 고분자 전해질 연료 전지의 상업화를 실현하기 위해서는 아직까지 해결해야 할 많은 기술적 장벽들이 존재하고 있고, 필수적인 개선 요인은 고성능, 장수명, 저가격화의 실현이다. 이에 가장 많은 영향을 미치는 구성 요소가 막-전극 어셈블리이며, 그 중에서도 고분자 전해질 막은 MEA의 성능과 가격에 가장 큰 영향을 미치는 핵심 요소 중 하나이다.

[9] 상기 고분자 전해질 연료 전지의 운전에 필요한 고분자 전해질 막의 요구 조건으로는 높은 수소 이온 전도도, 화학적 안정성, 낮은 연료 투과성, 높은 기계적 강도, 낮은 함수율, 우수한 치수 안정성 등이 있다. 종래의 고분자 전해질 막은 특정의 온도 및 상대 습도 환경, 특히 고온/저가습 조건에서 정상적으로 고성능을 발현하기 어려운 경향이 있다. 이로 인해 종래의 고분자 전해질 막이 적용된 고분자 전해질 연료 전지는 그 사용 범위의 제한을 받게 된다.

[10] 현재 수송용 연료 전지에 일반적으로 사용되고 있는 불소계 고분자 소재를 사용한 고분자 전해질 막은 운전 중 발생하는 라디칼에 대한 내성이 약해 라디칼에 대한 안정성, 즉 화학적인 안정성이 낮은 단점이 있고, 더불어 수소 이온을 전달하는 통로가 넓어 수소 이온 전도성은 높으나 연료로 사용되는 수소의 투과도가 높다는 단점이 있다. 특히, 높은 장기 안정성이 요구되는 버스, 트럭과 같은 상용 수송용 연료 전지에서는 이러한 단점들을 극복할 수 있는 고내구성 고분자 전해질 막이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명의 목적은 내구성과 이온 전도도 성능이 모두 우수하면서도 수소 투과도를 저감시킬 수 있는 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 전해질 막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 막 전극 어셈블리를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고분자 피브릴(fibrile)의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체, 및 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 위치하며, 나노 섬유들이 부직포 형태로 집적되어 다수의 공극을 포함하는 나노웹을 포함하는 이종 복합 다공성 지지체, 그리고 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 이온 전도체를 포함하는 고분자 전해질 막을 제공한다.

[15] 상기 나노웹은 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 전기 방사하여 형성될 수 있다.

[16] 상기 불소계 지지체의 두께는 2 ㎛ 내지 40 ㎛이고, 상기 나노웹의 두께는 10 ㎛

내지 50 ㎛일 수 있다.

[17] 상기 고분자 전해질 막은 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면에 위치하며, 제 1 이온 전도체를 포함하는 제 1 이온 전도체 층, 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면에 위치하며, 제 2 이온 전도체를 포함하는 제 2 이온 전도체 층, 및 상기 제 1 이온 전도체, 상기 제 2 이온 전도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 상기 이종 복합 다공성 지지체를 포함할 수 있다.

[18] 상기 이종 복합 다공성 지지체는 상기 제 1 이온 전도체 층이 위치하는 일면에 상기 공극을 채우고 있는 제 1 이온 전도체를 포함하고, 상기 제 2 이온 전도체 층이 위치하는 타면에 상기 공극을 채우고 있는 제 2 이온 전도체를 포함할 수 있다.

[19] 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 당량(equivalent weight, EW)이 서로 상이할 수 있다.

[20] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 불소화된 탄소 골격 및 하기 화학식 1로 표시되는 측쇄를 포함하는 불소화된 고분자이고, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 측쇄의 길이가 상이할 수 있다.

[21] [화학식 1]

[22] $-(OCF_2CFR_f)_a-O-(CF_2)_b-X$

[23] (상기 화학식 1에서, 상기 R_f는 각각 독립적으로 F, Cl 및 탄소수 1 내지 10의 불소화된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 X는 이온 교환 그룹이고, 상기 a는 0 내지 3의 실수이고, 상기 b는 1 내지 5의 실수이다)

[24] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 친수성 반복 단위 및 소수성 반복 단위를 포함하는 중합체이고, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 서로 상이할 수 있다.

[25] 상기 제 1 이온 전도체는 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상기 제 2 이온 전도체의 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율에 비하여 높을 수 있다.

[26] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 고분자 피브릴(fibrile)의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체를 준비하는 단계, 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 전기 방사하여 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 형성하여 이종 복합 다공성 지지체를 제조하는 단계, 그리고 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채우는 단계를 포함한다.

[27] 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채우는 단계는 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면에 제 1 이온 전도체를 포함하는 제 1 이온 전도체 층을 형성하는 단계, 및 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면에 제 2 이온 전도체를 포함하는 제 2 이온 전도체 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[28] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 그리고 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 제공한다.

[29] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지를 제공한다.

발명의 효과

[30] 본 발명의 고분자 전해질 막은 내구성과 이온 전도도 성능이 모두 우수하면서도 수소 투과도를 저감시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질 막을 모식적으로 도시한 단면도이다.

[32] 도 2는 노즐형 전기 방사 장치의 개략도이다.

[33] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[34] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 연료 전지의 전체적인 구성을 도시한 모식도이다.

[35] 도 5 및 도 6은 본 발명의 실시예 1-1에서 제조된 고분자 전해질 막의 일면과 타면에 대한 AFM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[37] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 알킬기는 1차 알킬기, 2차 알킬기 및 3차 알킬기를 포함하고, 직쇄(straint chain) 또는 분지쇄(branched chain)의 탄소수 1 내지 10인 알킬기, 할로겐화 알킬기는 직쇄 또는 분쇄의 탄소수 1 내지 10인 할로겐화 알킬기, 알릴기는 탄소수 2 내지 10인 알릴기, 아릴기는 탄소수 6 내지 30인 아릴기, 알콕시기는 탄소수 1 내지 10인 알콕시기, 알킬 설포닐기는 탄소수 1 내지 10인 알킬 설포닐기, 아실기는 탄소수 1 내지 10인 아실기, 및 알데하이드기는 탄소수 1 내지 10인 알데하이드기를 의미한다.

[38] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 아미노기는 1차 아미노기, 2차 아미노기 및 3차 아미노기를 포함하고, 2차 아미노기 또는 3차 아미노기는 탄소수 1 내지 10인 아미노기이다.

[39] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 치환기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, 치환된이란 수소가 할로겐 원자, 하이드록시기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 사이오기, 메틸사이오기, 알콕시기, 나이트릴기, 알데하이드기, 에폭시기, 에테르기, 에스테르기, 에스테르기,

카르보닐기, 아세탈기, 케톤기, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 알릴기, 벤질기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.

[40] 본 명세서에서 화학식의 양 말단에 표시된 *는 인접하는 다른 화학식과 연결됨을 표시한 것이다.

[41] 본 명세서에서 하나의 일반식으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 이온 전도체는 상기 일반식에 포함되는 어느 한 종의 화학식으로 표시되는 반복 단위만을 포함하는 것을 의미하는 것뿐만 아니라, 상기 일반식에 포함되는 여러 종의 화학식으로 표시되는 반복 단위들을 포함하는 것을 의미할 수도 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질 막은 다수의 공극(pore)을 포함하는 다공성 지지체, 그리고 상기 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 이온 전도체를 포함한다.

[43] 상기 다공성 지지체는 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체, 및 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 위치하며, 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 포함하는 이종 복합 다공성 지지체일 수 있다.

[44] 상기 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체는, 구체적으로 피브릴(fibrile)에 의하여 상호 연결된 마디(node)로 이루어지는 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함할 수 있고, 상기와 같은 미세 구조에 의한 다수의 공극을 포함하기 위하여 상기 불소계 지지체는 연신 불소계 지지체일 수 있다.

[45] 상기 불소계 지지체는 열적 및 화학적 분해에 대한 저항성이 우수한 불소화 중합체, 바람직하게 과불소화 중합체를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 불소화 중합체는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 테트라플루오로에틸렌과 $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$(n은 1 내지 5의 정수) 또는 $CF_2=CFO-(CF_2CF(CF_3)O)_mC_nF_{2n+1}$(m은 0 내지 15의 정수, n은 1 내지 15의 정수)과의 공중합체일 수 있다.

[46] 상기 PTFE는 상업적으로 이용되고 있어 상기 다공성 지지체로서 적합하게 사용할 수 있고, 고분자 피브릴(fibrile)의 미세 구조, 또는 피브릴에 의해서 마디(node)가 서로 연결된 미세 구조를 가지는 연신 폴리테트라플루오로에틸렌(e-PTFE) 시트도 상기 다공성 지지체로서 적합하게 사용할 수 있으며, 상기 마디가 존재하지 않는 고분자 피브릴의 미세 구조를 가지는 PTFE도 상기 다공성 지지체로서 적합하게 사용할 수 있다. 상기 e-PTFE 시트는 적어도 35 %의 공극을 가질 수 있으며, 상기 미세 기공의 지름은 약 0.01 ㎛ 내지 1 ㎛일 수 있다.

[47] 상기 불소계 지지체의 두께는 2 ㎛ 내지 40 ㎛, 바람직하게는 5 ㎛ 내지 20 ㎛일 수 있다. 상기 불소계 지지체의 두께가 2 ㎛ 미만이면 기계적 강도가 현저히 떨어질 수 있고, 반면 두께가 40 ㎛를 초과하면 저항손실이 증가하고, 경량화 및 집적화가 떨어질 수 있다.

[48] 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 위치하는 나노웹은 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹일 수 있다.

[49] 상기 나노 섬유는 우수한 내화학성을 나타내고, 소수성을 가져 고습의 환경에서 수분에 의한 형태 변형 우려가 없는 고분자를 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 고분자로는 나일론, 폴리이미드, 폴리아라미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 스티렌 부타디엔 고무, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 부틸렌, 폴리우레탄, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 탄화 수소계 폴리머; 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF, polyvinylidene difluoride), 테트라플루오로에틸렌 헥사플루오로프로필렌 코폴리머(FEP), 테트라플루오로에틸렌(퍼플루오로 아크릴)비닐 에테르 코폴리머(PFA) 또는 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE)과 같은 플루오르계 폴리머; 이들의 공중합체; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[50] 상기 나노웹은 평량(basic weight)이 5 g/m^2 내지 30 g/m^{2}일 수 있다. 상기 나노웹의 평량이 5 g/m^2 미만인 경우 눈에 보이는 기공이 형성되어 다공성 지지체로서 기능을 하기 어려울 수 있고, 30 g/m^{2}을 초과하는 경우에는 포어가 거의 형성되지 않는 종이 또는 직물의 형태처럼 제조될 수 있다.

[51] 상기 나노웹의 두께는 10 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있고, 구체적으로 15 ㎛ 내지 43 ㎛일 수 있다. 상기 나노웹의 두께가 10 ㎛ 미만인 경우 기계적 강도가 떨어질 수 있고, 50 ㎛를 초과하는 경우 저항손실이 증가하고, 경량화 및 집적화가 떨어질 수 있다.

[52] 상기 이종 복합 다공성 지지체의 다공도는 45 % 이상일 수 있고, 구체적으로 60 % 이상일 수 있다. 한편, 상기 이종 복합 다공성 지지체는 90 % 이하의 다공도를 갖는 것이 바람직하다. 만일, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 다공도가 90 %를 초과할 경우 형태 안정성이 저하됨으로써 후공정이 원활하게 진행되지 않을 수 있다. 상기 다공도는 하기 수학식 1에 따라 상기 이종 복합 다공성 지지체 전체 부피 대비 공기 부피의 비율에 의하여 계산할 수 있다. 이때, 상기 전체 부피는 직사각형 형태의 샘플을 제조하여 가로, 세로, 두께를 측정하여 계산하고, 공기부피는 샘플의 질량을 측정 후 밀도로부터 역산한 고분자 부피를 전체부피에서 빼서 얻을 수 있다.

[53] [수학식 1]

[54] 다공도(%) = (이종 복합 다공성 지지체 내 공기부피/이종 복합 다공성 지지체의 전체부피) X 100

[55] 상기 이종 복합 다공성 지지체는 상기 불소계 지지체와 상기 나노웹의 이종 소재를 복합한 다공성 지지체로서, 상기 이종 소재가 복합됨으로써 기계적 강도

향상과 저항 감소 효과를 가질 수 있다.

[56] 또한, 상기 나노웹은 상기 불소계 지지체 위에 단순히 적층된 형태일 수도 있지만, 상기 나노웹은 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 직접 전기 방사하여 형성됨으로써 단순 적층이 아닌 복합화되어 집적화가 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[57] 상기 고분자 전해질 막은 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체가 채워진 강화 복합막 형태의 고분자 전해질 막이다.

[58] 이때, 상기 고분자 전해질 막은 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면에 위치하는 제 1 이온 전도체 층 및 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면에 위치하는 제 2 이온 전도체 층을 포함할 수 있다. 상기 제 1 이온 전도체 층 및 상기 제 2 이온 전도체 층은 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채운 후 남은 이온 전도체가 상기 이종 복합 다공성 지지체 표면에 얇은 막을 형성함에 따라 형성될 수 있다.

[59] 도 1은 상기 고분자 전해질 막(150)의 일 예시를 모식적으로 도시한 단면도이다.

[60] 도 1을 참고하면, 상기 고분자 전해질 막(150)은 상기 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체(11), 및 상기 불소계 지지체(11)의 양면에 위치하며, 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹(12)을 포함하는 이종 복합 다공성 지지체(10)를 포함한다.

[61] 상기 이종 복합 다공성 지지체(10)의 일면에는 상기 제 1 이온 전도체 층(21)이 위치하고, 상기 이종 복합 다공성 지지체(10) 타면에는 상기 제 2 이온 전도체 층(31)이 위치한다.

[62] 상기 제 1 이온 전도체 층(21)은 제 1 이온 전도체(20)를 포함하고, 상기 제 2 이온 전도체 층(31)은 제 2 이온 전도체(30)를 포함할 수 있고, 상기 이종 복합 다공성 지지체(10)는 상기 제 1 이온 전도체(20), 상기 제 2 이온 전도체(30) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 제 1 이온 전도체 층(21)과 상기 제 2 이온 전도체 층(31)은 동일한 하나의 이온 전도체를 포함할 수 있고, 이에 따라 상기 이종 복합 다공성 지지체(10)의 공극도 하나의 이온 전도체로 채워질 수 있다.

[63] 상기 이종 복합 다공성 지지체(10)가 상기 제 1 이온 전도체(20)와 상기 제 2 이온 전도체(30)의 조합을 포함하는 경우에 대하여 구체적으로 예시하면, 상기 제 1 이온 전도체(20)는 상기 제 1 이온 전도체 층(21)이 위치하는 상기 이종 복합 다공성 지지체(10) 일면의 공극을 채우고 있고, 상기 제 2 이온 전도체(30)는 상기 제 2 이온 전도체 층(30)이 위치하는 상기 이종 복합 다공성 지지체(10) 타면의 공극을 채우고 있을 수 있다.

[64] 다만, 본 발명이 상기 도 1에 한정되는 것은 아니고, 상기 이종 복합 다공성 지지체(10)의 공극은 상기 제 1 이온 전도체(20) 또는 상기 제 2 이온 전도체(30)만으로 채워질 수도 있다.

[65] 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 서로 상이할 수 있고, 구체적으로 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 당량(equivalent weight, EW) 또는 이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC)이 서로 상이할 수 있다.

[66] 구체적으로, 상기 제 1 이온 전도체는 당량(EW)이 300 g/eq 내지 950 g/eq일 수 있고, 구체적으로 400 g/eq 내지 750 g/eq일 수 있고, 상기 제 2 이온 전도체는 당량(EW)이 650 g/eq 내지 1500 g/eq일 수 있고, 구체적으로 800 g/eq 내지 1100 g/eq일 수 있다. 또한, 상기 제 1 이온 전도체는 이온 교환 용량(IEC)이 1.0 meq/g 내지 3.5 meq/g일 수 있고, 구체적으로 1.3 meq/g 초과 내지 2.5 meq/g 이하일 수 있고, 상기 제 2 이온 전도체는 당량(EW)이 0.6 meq/g 내지 1.6 meq/g일 수 있고, 구체적으로 0.9 meq/g 내지 1.3 meq/g일 수 있다.

[67] 즉, 상기 제 1 이온 전도체는 높은 이온 전도도 효율을 발휘할 수 있으며, 상기 제 2 이온 전도체는 상기 고분자 전해질 막의 팽윤성을 감소시키면서 상기 고분자 전해질 막 자체의 형태 안정성 및 내구성을 확보할 수 있다.

[68] 따라서, 상기 다공성 지지체의 일면에는 상기 제 1 이온 전도체를 도입함으로써 이온 전도도 성능을 높이고, 막 저항을 감소시켜 연료 전지의 성능 효율을 향상시킬 수 있고, 상기 다공성 지지체의 타면에는 상기 제 2 이온 전도체를 도입함으로써 상기 고분자 전해질 막의 형태 안정성을 확보하고, 고분자 전해질 막의 내구 성능을 확보할 수 있다.

[69] 상기 제 1 이온 전도체 층의 두께 비율은 상기 다공성 지지체의 전체 두께에 대하여 10 길이% 내지 200 길이%이고, 구체적으로 50 길이% 내지 100 길이%일 수 있고, 상기 제 2 이온 전도체 층의 두께 비율은 상기 다공성 지지체의 전체 두께에 대하여 10 길이% 내지 200 길이%이고, 구체적으로 50 길이% 내지 100 길이%일 수 있다. 상기 제 1 이온 전도체 층 및 상기 제 2 이온 전도체 층의 두께 비율이 10 길이% 미만인 경우 이온 전도도 성능 발현이 되지 않을 수 있고, 200 길이%를 초과하는 경우 상기 다공성 지지체가 지지체로서의 역할을 하지 못하고 단일막과 유사하게 내구성이 감소할 수 있다. 상기 일면의 이온 전도체 층의 두께 비율은 하기 수학식 2에 의하여 계산할 수 있다.

[70] [수학식 2]

[71] 일면의 이온 전도체 층의 두께 비율(길이%) = (일면의 이온 전도체 층의 두께/다공성 지지체의 두께) X 100

[72] 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체를 도입함으로써 얻을 수 있는 효과를 고려할 때, 상기 고분자 전해질 막 전체 두께에 대하여 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체의 두께비는 9 : 1 내지 1 : 9일 수 있고, 구제적으로 9 : 1 내지 6 : 4일 수 있고, 보다 구체적으로 8 : 2 내지 6 : 4일 수 있다.

[73] 즉, 상기 고분자 전해질 막의 이온 전도도 성능을 향상시키면서 상기 고분자 전해질 막의 형태 안정성을 얻기 위해서는 상기 제 1 이온 전도체의 두께가 상기 제 2 이온 전도체의 두께 보다 두꺼운 것이 유리하다.

[74] 여기서, 상기 제 1 이온 전도체의 두께는 상기 제 1 이온 전도체가 상기 다공성 지지체의 내부 공극에 함침된 두께 및 상기 제 1 이온 전도체 층의 두께를 합한 두께이다. 마찬가지로, 상기 제 2 이온 전도체의 두께는 상기 제 2 이온 전도체가 상기 다공성 지지체의 내부 공극에 함침된 두께 및 상기 제 2 이온 전도체 층의 두께를 합한 두께이다.

[75] 또한, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체를 도입함으로써 얻는 효과를 고려할 때, 상기 제 1 이온 전도체로 상기 다공성 지지체의 공극을 모두 채우고, 상기 다공성 지지체의 일면 표면에는 상기 제 1 이온 전도체 층이 형성되고, 상기 다공성 지지체의 타면 표면에는 상기 제 2 이온 전도체 층이 형성될 수 있다.

[76] 한편, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 프로톤과 같은 양이온 교환 그룹을 가지는 양이온 전도체이거나, 또는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온 교환 그룹을 가지는 음이온 전도체일 수 있다.

[77] 상기 양이온 교환 그룹은 술폰산기, 카르복실기, 보론산기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기, 술폰아미드기, 술폰산 플루오라이드기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 일반적으로 술폰산기 또는 카르복실기일 수 있다.

[78] 상기 양이온 전도체는 상기 양이온 교환 그룹을 포함하며, 주쇄에 불소를 포함하는 플루오르계 고분자; 벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴에테르술폰, 폴리포스파젠 또는 폴리페닐퀴녹살린 등의 탄화수소계 고분자; 폴리스티렌-그라프트-에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 폴리스티렌-그라프트-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 부분 불소화된 고분자; 술폰 이미드 등을 들 수 있다.

[79] 보다 구체적으로, 상기 양이온 전도체가 수소 이온 양이온 전도체인 경우 상기 고분자들은 측쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 포함할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤 또는 이들의 혼합물을 포함하는 플루오르계 고분자; 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화된 폴리아릴에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, SPEEK), 술폰화된 폴리벤즈이미다졸(sulfonated polybenzimidazole, SPBI), 술폰화된

폴리술폰(sulfonated polysulfone, S-PSU), 술폰화된 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, S-PS), 술폰화된 폴리포스파젠(sulfonated polyphosphazene), 술폰화된 폴리퀴녹살린(sulfonated polyquinoxaline), 술폰화된 폴리케톤(sulfonated polyketone), 술폰화된 폴리페닐렌옥사이드(sulfonated polyphenylene oxide), 술폰화된 폴리에테르술폰(sulfonated polyether sulfone), 술폰화된 폴리에테르케톤(sulfonated polyether ketone), 술폰화된 폴리페닐렌술폰(sulfonated polyphenylene sulfone), 술폰화된 폴리페닐렌설파이드(sulfonated polyphenylene sulfide), 술폰화된 폴리페닐렌설파이드술폰(sulfonated polyphenylene sulfide sulfone), 술폰화된 폴리페닐렌설파이드술폰니트릴(sulfonated polyphenylene sulfide sulfone nitrile), 술폰화된 폴리아릴렌에테르(sulfonated polyarylene ether), 술폰화된 폴리아릴렌에테르니트릴(sulfonated polyarylene ether nitrile), 술폰화된 폴리아릴렌에테르에테르니트릴(sulfonated polyarylene ether ether nitrile), 폴리아릴렌에테르술폰케톤(sulfonated polyarylene ether sulfone ketone), 및 이들의 혼합물을 포함하는 탄화수소계 고분자를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[80] 상기 음이온 전도체는 하이드록시 이온, 카보네이트 또는 바이카보네이트와 같은 음이온을 이송시킬 수 있는 폴리머로서, 음이온 전도체는 하이드록사이드 또는 할라이드(일반적으로 클로라이드) 형태가 상업적으로 입수 가능하며, 상기 음이온 전도체는 산업적 정수(water purification), 금속 분리 또는 촉매 공정 등에 사용될 수 있다.

[81] 상기 음이온 전도체로는 일반적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리머를 사용할 수 있으며, 구체적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리(에테르술폰), 폴리스티렌, 비닐계 폴리머, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리(에틸렌글리콜) 등을 사용할 수 있다.

[82] 구체적으로, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 불소화된 측쇄를 포함하는 불소화된 고분자이고, 상기한 바와 같이 고분자 전해질 막의 형태 안정성을 확보하면서도 이온 전도도 성능을 높이기 위하여, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 상기 측쇄의 길이가 상이할 수 있다.

[83] 상기 용어 "불소화된"은 할로겐 및 수소 원자들의 전체 수의 적어도 90 몰% 이상이 불소 원자들로 치환된 것을 의미한다.

[84] 상기 불소화된 고분자는 고분자 골격 및 상기 골격에 부착된 순환 측쇄들을 포함하며, 상기 측쇄들은 상기 이온 교환 그룹을 가질 수 있다. 예를 들어, 제 1 불소화 비닐 단량체 및 술폰산기를 갖는 제 2 불소화 비닐 단량체의 공중합체들일 수 있다.

[85] 상기 제 1 불소화 비닐 단량체는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리딘 플루오라이드,

트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 이들의 혼합물일 수 있고, 상기 술폰산기를 갖는 제 2 불소화 비닐 단량체는 술폰산기를 갖는 다양한 불소화 비닐 에테르류일 수 있다.

[86] 더욱 구체적으로, 상기 측쇄는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[87] [화학식 1]

[88] $-(OCF_2CFR_f)_a-O-(CF_2)_b-X$

[89] 상기 화학식 1에서, 상기 R_f는 각각 독립적으로 F, Cl 및 탄소수 1 내지 10의 불소화된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 X는 상기 이온 교환 그룹이고, 구체적으로 술폰산기일 수 있고, 상기 a는 0 내지 3의 실수이고, 구체적으로 0 내지 1의 실수일 수 있다. 상기 b는 1 내지 5의 실수이고, 구체적으로 2 내지 4의 실수일 수 있다.

[90] 이때, 상기 제 1 이온 전도체는 상기 측쇄 길이인 a+b가 2 내지 6일 수 있고, 구체적으로 3 내지 5일 수 있고, 상기 제 2 이온 전도체는 상기 측쇄 길이인 a+b가 4 내지 8일 수 있고, 구체적으로 5 초과 내지 7 이하일 수 있다. 상기 제 1 이온 전도체의 측쇄 길이인 a+b가 2 미만이면 과도한 수분 흡수로 인하여 고분자 전해질 막의 구조 안정성이 저하되고 화학적 내구성이 감소될 수 있고, 6을 초과하면 이온 전도도와 성능이 저하될 수 있다. 상기 제 2 이온 전도체의 측쇄 길이인 a+b가 4 미만이면 인장 강신도 및 내구성이 저하될 수 있고, 8을 초과하면 이온 전도도와 성능이 저하될 수 있다.

[91] 또한, 구체적으로, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 친수성 반복 단위 및 소수성 반복 단위를 포함하는 중합체이고, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 서로 상이할 수 있다.

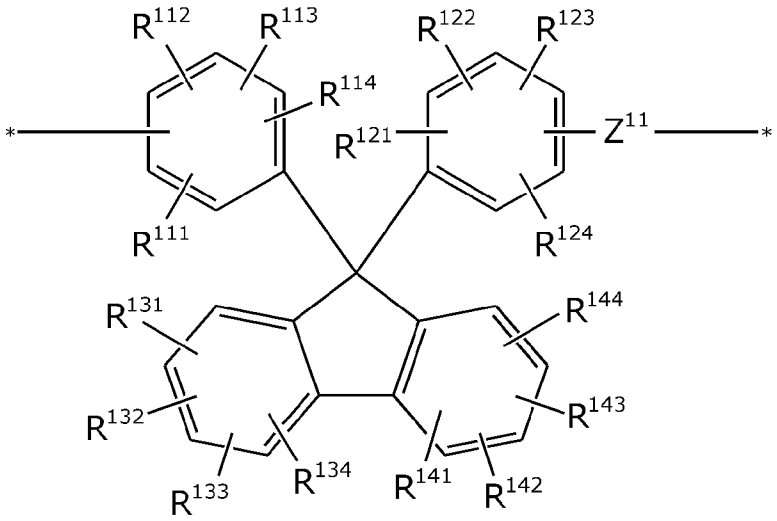
[92] 상기 친수성 반복 단위를 이루는 하나 이상의 모노머는 상기 이온 교환 그룹으로 치환되고, 상기 소수성 반복 단위를 이루는 모노머는 상기 이온 교환 그룹으로 치환되지 않거나 상기 친수성 반복 단위에 비하여 적은 수의 이온 교환 그룹으로 치환되어 있을 수 있다. 또한, 상기 친수성 반복 단위를 이루는 모든 모노머가 상기 이온 교환 그룹을 포함할 수도 있지만, 상기 친수성 반복 단위는 상기 이온 교환 그룹으로 치환된 모노머와 상기 이온 교환 그룹으로 치환되지 않은 모노머로 이루어질 수도 있다.

[93] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위가 무작위적으로 연결된 랜덤 공중합체이거나, 상기 친수성 반복 단위들로 이루어진 친수성 블록들 및 상기 소수성 반복 단위들로 이루어진 소수성 블록들로 이루어진 소수성 블록들을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다.

[94] 보다 구체적으로, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 친수성 반복 단위가 하기 화학식 2로 표시되는 모노머를 포함할 수 있다.

[95] [화학식 2]

[96]



[97] 상기 화학식 2에서, 상기 R^{111} 내지 R^{114}, R^{121} 내지 R^{124}, R^{131} 내지 R^{134} 및 R^{141} 내지 R^{144}은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 이온 교환 그룹(ion conducting group), 전자 공여기(electron donation group) 및 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[98] 상기 할로겐 원자는 브롬, 불소 및 염소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[99] 상기 이온 교환 그룹은 상기한 바와 같이 술폰산기, 카르복실산기 및 인산기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 양이온 교환 그룹일 수 있고, 상기 양이온 교환 그룹은 바람직하게 술폰산기일 수 있다. 또한, 상기 이온 교환 그룹은 아민기 등의 음이온 교환 그룹일 수 있다.

[100] 또한, 상기 전자 공여기는 전자를 내주는 유기 그룹으로서 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 상기 전자 흡인기는 전자를 끌어 당기는 유기 그룹으로서 알킬 설포닐기, 아실기, 할로겐화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

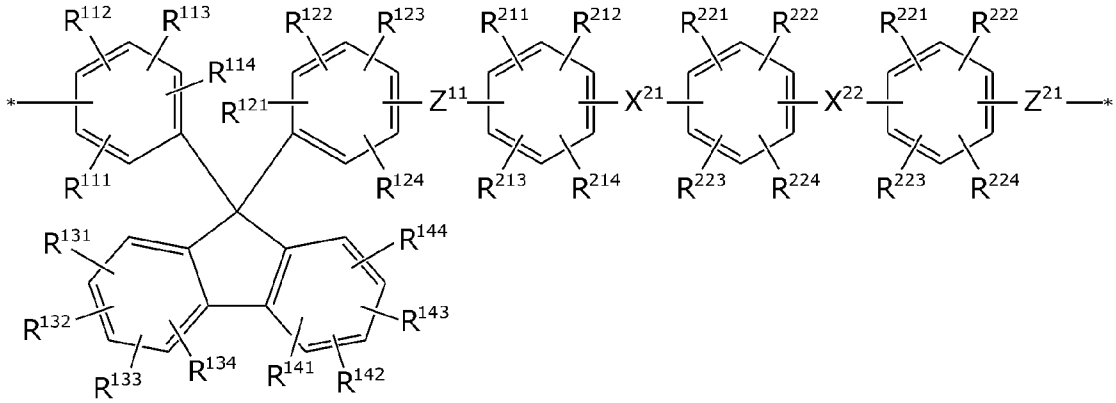
[101] 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 아밀기, 헥실기, 사이클로헥실기, 옥틸기 등일 수 있고, 상기 할로겐화 알킬기는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기 등일 수 있고, 상기 알릴기는 프로페닐기 등일 수 있고, 상기 아릴기는 페닐기, 펜타플루오로페닐기 등일 수 있다. 상기 퍼플루오로알킬기는 일부의 수소 원자 또는 전체 수소 원자가 플루오르로 치환된 알킬기를 의미한다.

[102] 상기 Z^{11}은 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[103] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 모노머를 포함하는 반복 단위가 상기 친수성 반복 단위가 되기 위해서는, 상기 화학식 2로 표시되는 모노머에서 상기 R^{111} 내지 R^{114}, R^{121} 내지 R^{124}, R^{131} 내지 R^{134}, 및 R^{141} 내지 R^{144} 중 적어도 어느 하나 이상은 이온 교환 그룹일 수 있다.

[104] 구체적으로, 상기 친수성 반복 단위는 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[105] [화학식 2-1]

[106] 

[107] 상기 화학식 2-1에서, 상기 R^{111} 내지 R^{114}, R^{121} 내지 R^{124}, R^{131} 내지 R^{134}, R^{141} 내지 R^{144}, 및 Z^{11}에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

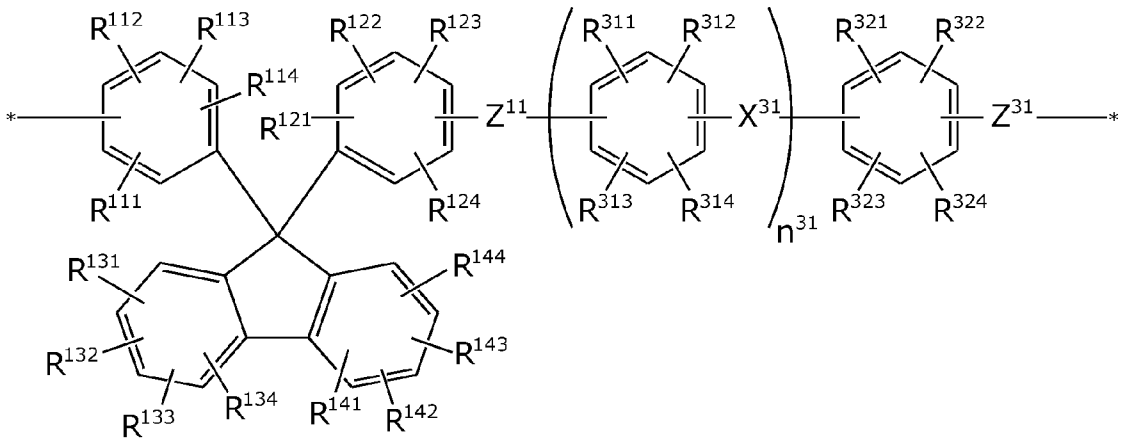
[108] 상기 R^{211} 내지 R^{214}, R^{221} 내지 R^{224} 및 R^{231} 내지 R^{234}은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로겐화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[109] 상기 X^{21} 및 X^{22}는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기기일 수 있다. 상기 2가의 유기기는 전자를 끌어당기거나 전자를 내주는 2가의 유기기로서, 구체적으로 -CO-, $-SO_2-$, -CONH-, -COO-, $-CR'_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$ 및 $-(CH_2)_n-$로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 이때, 상기 R'는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 X^{21} 또는 X^{22}이 단일 결합인 경우, 상기 X의 양 옆에 존재하는 페닐기가 직접 연결됨을 의미하여, 이의 대표적인 예로 바이페닐기를 들 수 있다.

[110] 상기 Z^{21}은 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[111] [화학식 2-2]

[112]



[113] 상기 화학식 2-2에서, 상기 R^{111} 내지 R^{114}, R^{121} 내지 R^{124}, R^{131} 내지 R^{134}, R^{141} 내지 R^{144}, 및 Z^{11}에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[114] 상기 R^{311} 내지 R^{314} 및 R^{321} 내지 R^{324}는 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 이온 교환 그룹(ion conducting group); 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로겐화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[115] 상기 X^{31}은 단일 결합, -CO-, $-SO_2-$, -CONH-, -COO-, $-CR'_2-$, $-(CH_2)_n-$, 시클로헥실리덴기, 이온 교환 그룹을 포함하는 시클로헥실리덴기, 플루오레닐리덴기, 이온 교환 그룹을 포함하는 플루오레닐리덴기, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -O- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 2가의 유기기이고, 상기 R'는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[116] 다만, 상기 이온 교환 그룹을 포함하는 시클로헥실리덴기 또는 상기 이온 교환 그룹을 포함하는 플루오레닐리덴기는 상기 시클로헥실리덴기 또는 상기 플루오레닐덴기의 수소가 술폰산기, 카르복실산기, 인산기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 이온 교환 그룹으로 치환된 것을 의미한다.

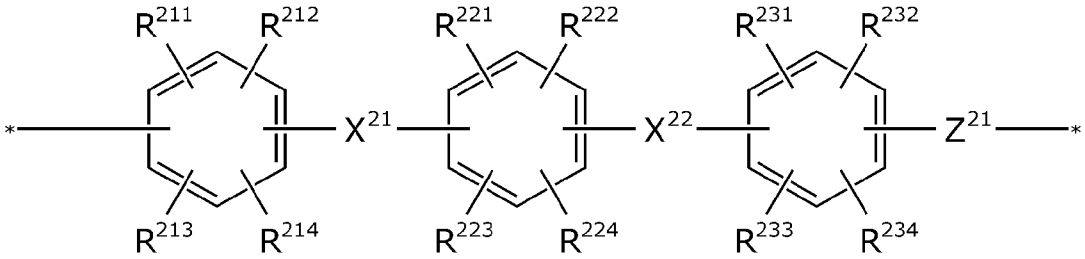
[117] 상기 Z^{31}는 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[118] 상기 n^{31}은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 바람직하게 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[119] 한편, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머를 포함할 수 있다.

[120] [화학식 3]

[121]

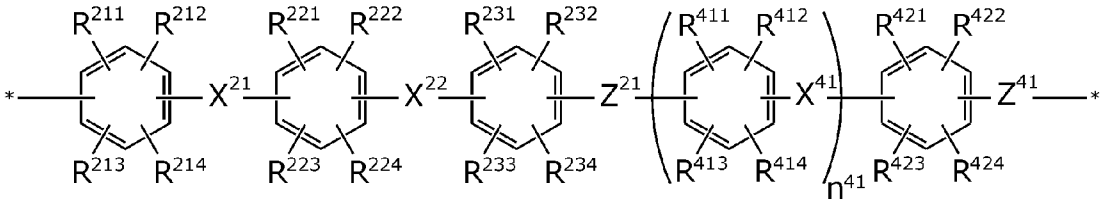


[122] 상기 화학식 3에서, 상기 R^{211} 내지 R^{214}, R^{221} 내지 R^{224} 및 R^{231} 내지 R^{234}, X^{21}, X^{22} 및 Z^{21}에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[123] 구체적으로 상기 소수성 반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시될 수 있다.

[124] [화학식 3-1]

[125]



[126] 상기 화학식 3-1에서, 상기 R^{211} 내지 R^{214}, R^{221} 내지 R^{224} 및 R^{231} 내지 R^{234}, X^{21}, X^{22} 및 Z^{21}에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[127] 상기 R^{411} 내지 R^{414} 및 R^{421} 내지 R^{424}은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로겐화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[128] 상기 X^{41}은 단일 결합, -CO-, $-SO_2-$, -CONH-, -COO-, $-CR'_2-$, $-(CH_2)_n-$, 시클로헥실리덴기, 플루오레닐리덴기, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -O- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 2가의 유기기이고, 상기 R'는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

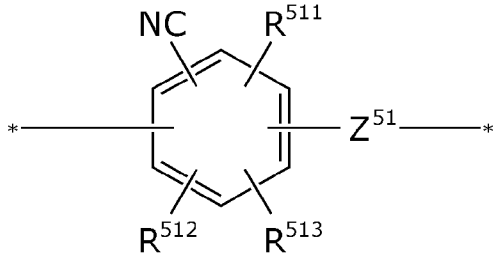
[129] 상기 Z^{41}은 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[130] 상기 n^{41}은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 바람직하게 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[131] 또한, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 4로 표시되는 모노머를 포함할 수 있다.

[132] [화학식 4]

[133]



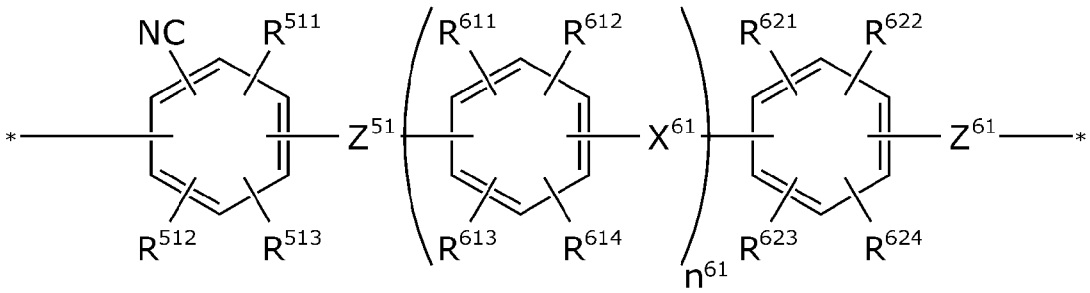
[134] 상기 화학식 4에서, 상기 R^{511} 내지 R^{513}는 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로겐화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[135] 상기 Z^{51}은 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[136] 구체적으로 상기 소수성 반복 단위는 하기 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

[137] [화학식 4-1]

[138]



[139] 상기 화학식 4-1에서, 상기 R^{511} 내지 R^{513}, 및 Z^{51}에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[140] 상기 R^{611} 내지 R^{614} 및 R^{621} 내지 R^{624}은 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 알킬기, 알릴기, 아릴기, 아미노기, 하이드록시기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 공여기(electron donation group); 및 알킬 설포닐기, 아실기, 할로겐화 알킬기, 알데하이드기, 니트로기, 니트로소기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)로 이루어진 군에서

선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[141] 상기 X^{61}는 단일 결합, -CO-, $-SO_2-$, -CONH-, -COO-, $-CR'_2-$, $-(CH_2)_n-$, 시클로헥실리덴기, 플루오레닐리덴기, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -O- 및 -S-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 2가의 유기기이고, 상기 R'는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 및 할로겐화 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 치환기들에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

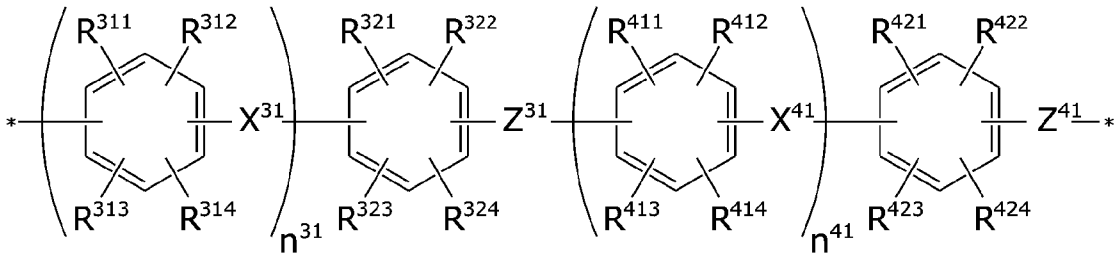
[142] 상기 Z^{61}은 각각 독립적으로 2가의 유기 그룹으로서, -O- 또는 -S-일 수 있고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[143] 상기 n^{61}은 0 내지 10의 정수일 수 있고, 바람직하게 0 또는 1의 정수일 수 있다.

[144] 한편, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 5-1로 표시될 수 있다.

[145] [화학식 5-1]

[146]



[147] 상기 화학식 5-1에서, 상기 R^{311} 내지 R^{314}, R^{321} 내지 R^{324}, R^{411} 내지 R^{414}, R^{421} 내지 R^{424}, X^{31}, X^{41}, Z^{31}, Z^{41}, n^{31}, 및 n^{41}에 대한 구체적인 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 이때 상기 X^{31}과 상기 X^{41}은 서로 다를 수 있다.

[148] 상기 화학식 3-1, 화학식 4-1 및 화학식 5-1로 표시되는 반복 단위가 소수성 반복 단위가 되기 위해서는, 상기 화학식 3-1, 화학식 4-1 및 화학식 5-1로 표시되는 반복 단위에서 상기 R^{211} 내지 R^{214}, R^{221} 내지 R^{224}, R^{231} 내지 R^{234}, R^{311} 내지 R^{314}, R^{321} 내지 R^{324}, R^{411} 내지 R^{414}, R^{421} 내지 R^{424}, R^{511} 내지 R^{513}, R^{611} 내지 R^{614}, 및 R^{621} 내지 R^{624}은 실질적으로 이온 교환 그룹을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 여기서 실질적으로 이온 교환 그룹을 포함하지 않는다는 의미는 상기 치환기들이 이온 교환 그룹을 소량 포함할 수도 있으나, 그 수량이 친수성 영역과 소수성 영역의 상분리를 방해하지 않는 정도를 의미한다.

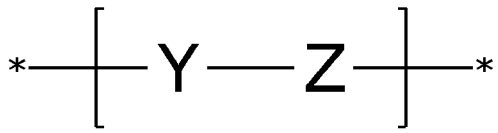
[149] 한편, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 친수성 반복 단위 또는 상기 소수성 반복 단위가 하기 화학식 6으로 표시되는 모노머를 더 포함할 수 있다.

[150] 상기 제 1 이온 전도체 또는 제 2 이온 전도체가 상기 화학식 6으로 표시되는 모노머를 더 포함하는 경우, 상기 제 1 이온 전도체 또는 제 2 이온 전도체는 주쇄에 함질소 방향족 고리기를 포함하고 있어 라디칼 공격에 대한 내구성 및

산-염기의 상호 작용(interaction)이 향상된다. 이에 따라, 상기 제 1 이온 전도체 또는 제 2 이온 전도체은 연료전지 운전시 캐소드 쪽에서 형성된 라디칼들의 공격에 의하여 상기 고분자 전해질 막의 방향족 고리에 첨가 반응이 일어나거나 방향족 고리가 끊어지는 현상이 발생하지 않으며, 이온 교환 그룹의 기능을 극대화함으로써, 저가습 상태에서의 연료전지 운전 성능을 개선시킬 수 있다.

[151] [화학식 6]

[152]



[153] 상기 화학식 6에서, 상기 Z는 -O- 또는 -S-이고, 바람직하게 -O-일 수 있다.

[154] 상기 Y는 2가의 함질소 방향족 고리기이다. 상기 함질소 방향족 고리기는 방향족 고리에 헤테로 원자로서 질소 원자를 적어도 하나 포함하는 것을 의미한다. 또한, 상기 질소 원자와 함께 다른 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자 등을 포함할 수도 있다.

[155] 구체적으로, 상기 2가의 함질소 방향족 고리기는 피롤, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 피라졸, 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 테트라졸, 테트라진, 트리아졸, 카르바졸, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 인돌리진, 이소인돌, 인다졸, 프탈라진, 나프티리딘, 바이피리딘, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 피롤리딘, 피롤린, 피라졸린, 피라졸리딘, 피페리딘, 피페라진 및 인돌린으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 함질소 방향족 고리 화합물의 2가기일 수 있다.

[156] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있고, 바람직하게 100,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체의 중량 평균 분자량이 100,000 g/mol 미만일 경우, 균일한 막 형성이 어렵고 내구성이 떨어질 수 있다. 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체의 중량 평균 분자량이 500,000 g/mol을 초과하는 경우, 용해도가 감소할 수 있다.

[157] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체가 상기 예시한 바와 같은 친수성 반복 단위와 소수성 반복 단위로 이루어진 탄화수소계 공중합체인 경우, 상기 이종 복합 다공성 지지체는 탄화수소계 이종 복합 다공성 지지체를 사용하는 것이 고분자 전해질 막의 안정성 측면에서 유리하다. 구체적으로, 서로 다른 성질의 이종 복합 다공성 지지체와 이온 전도체를 조합하는 경우, 예를 들어 불소계 이종 복합 다공성 지지체와 탄화수소계 이온 전도체를 조합하는 경우 이온 전도체가 이종 복합 다공성 지지체에서 쉽게 탈리 또는 배출되거나 함침성이 떨어질 수 있다.

[158] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와

상기 소수성 반복 단위를 각각 제조한 후, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 친핵성 치환 반응(nucleophilic substitution reaction)시켜 제조할 수 있다.

[159] 또한, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위도 친핵성 치환 반응에 의하여 제조될 수 있는데, 예를 들어, 상기 친수성 반복 단위가 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위를 구성하는 2가지 성분의 활성 디할라이드 모노머와 디하이드록사이드 모노머의 방향족 친핵성 치환 반응에 의해 제조할 수 있고, 상기 소수성 반복 단위가 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위를 구성하는 2가지 성분의 활성 디할라이드 단량체와 디하이드록사이드 단량체의 방향족 친핵성 치환 반응에 의해 제조할 수 있다.

[160] 일례로, 상기 친수성 반복 단위가 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 활성 디할라이드 단량체로 SDCDPS(sulfonated dichlorodiphenyl sulfone), SDFDPS(sulfonated difluorodiphenyl sulfone), SDCDPK(sulfonated dichlorodiphenyl ketone), DCDPS(dichlorodiphenyl sulfone), DFDPS(difluorodiphenyl sulfone or Bis-(4-fluorophenyl)-sulfone) 또는 DCDPK(dichlorodiphenyl ketone) 등과, 상기 활성 디하이드록시 단량체로 SHPF(sulfonated 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine or sulfonated 4,4'-(9-Fluorenylidene biphenol)) 또는 HPF(9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine or 4,4'-(9-Fluorenylidene biphenol)) 등을 친핵성 치환 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[161] 또한, 상기 소수성 반복 단위가 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 활성 디할라이드 단량체로 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠(1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene) 등과, 상기 활성 디하이드록시 단량체로 DHDPS(dihydroxydiphenyl sulfone), DHDPK(dihydroxydiphenyl ketone or dihydroxybenzophenone) 또는 BP(4,4'-biphenol) 등을 친핵성 치환 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[162] 또한, 상기 소수성 반복 단위가 상기 화학식 4-1로 표시되는 반복 단위인 경우, 상기 활성 디할라이드 단량체로 2,6-디플루오로벤조니트릴(2,6-difluorobenzonitrile) 등과, 상기 활성 디하이드록시 단량체로 DHDPS(dihydroxydiphenyl sulfone), DHDPK(dihydroxydiphenyl ketone or dihydroxybenzophenone) 또는 BP(4,4'-biphenol) 등을 친핵성 치환 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[163] 마찬가지로, 상기 제조된 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 친핵성 치환 반응시키는 경우에도, 상기 친수성 반복 단위의 양말단이 하이드록시기이고 상기 소수성 반복 단위의 양말단이 할라이드기로 조절하거나, 상기 소수성 반복 단위의 양말단이 하이드록시기이고 상기 친수성 반복 단위의 양말단이 할라이드기로 조절함으로써, 상기 친수성 반복 단위와

상기 소수성 반복 단위를 친핵성 치환 반응시킬 수 있다.

[164] 이때, 상기 친핵성 치환 반응은 알칼리성 화합물의 존재하에서 실시되는 것이 바람직할 수 있다. 상기 알칼리성 화합물은 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨 또는 탄산수소나트륨 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[165] 또한, 상기 친핵성 치환 반응은 용매 중에서 실시될 수 있는데, 이때 상기 용매로서 구체적으로, N,N-디메틸 아세트아미드(dimethyl acetamide), N,N-디메틸 포름아미드(dimethyl formamide), N-메틸(methyl)-2-피롤리돈(pyrrolidone), 디메틸 술폭시드(dimethyl sulfoxide), 술포란(sulfolane), 또는 1,3-디메틸(dimethyl)-2-이미다졸리디논 등의 비양성자성 극성용매를 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[166] 이때, 상기 비양성자성 용매와 함께 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 헥산(hexane), 시클로헥산(cyclohexane), 옥탄(octane), 클로로벤젠(chloro benzene), 디옥산(dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아니솔, 페네톨 등의 용매를 공존시킬 수 있다.

[167] 선택적으로, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체에 이온 교환 그룹을 도입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 이온 교환 그룹이 양이온 교환 그룹인 술폰산기인 경우, 상기 이온 전도체에 이온 교환 그룹을 도입하는 단계는 다음 2 가지 방법을 예시할 수 있다.

[168] 첫째로, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체의 친수성 반복 단위를 제조할 때, 이미 이온 교환 그룹을 포함하는 단량체를 이용하여 중합시킴으로써 제조된 중합체에 이온 교환 그룹을 도입하는 방법이다. 이 경우, 상기 친핵성 치환 반응의 단량체로서, 이온 교환 그룹을 포함하는 SDCDPS(sulfonated dichlorodiphenyl sulfone), SDFDPS(sulfonated difluorodiphenyl sulfone), SDCDPK(sulfonated dichlorodiphenyl ketone), 또는 SHPF(sulfonated 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine or sulfonated 4,4'-(9-Fluorenylidene biphenol)) 등을 이용할 수 있다.

[169] 또한, 이 경우 상기 술폰산기를 대신에 술폰산 에스테르(ester)기를 가지는 단량체를 반응시켜, 상기 술폰산 에스테르기를 가지는 상기 중합체를 제조한 후, 상기 술폰산 에스테르(ester)기를 탈 에스테르시킴으로써, 상기 술폰산 에스테르(ester)기를 술폰산기로 변환시키는 방법을 이용할 수도 있다.

[170] 둘째로, 상기 이온 교환 그룹을 포함하지 않는 단량체를 이용하여 중합체를 제조한 후, 술폰화제를 이용하여 술폰화함으로써, 상기 친수성 반복 단위에 이온 교환 그룹을 도입할 수도 있다.

[171] 상기 술폰화제로는 황산을 사용할 수 있으나, 다른 예로는 상기 제조된 중합체를 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid, 상기 중합체의 전체 중량에 대하여 1 내지 10 배, 바람직하게 4 내지 7 배)의 존재 하에

디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane) 등의 염소화(chlorinated) 용매에서 반응을 진행하여 수소 이온 전도성을 가지는 이온 전도체를 제조할 수 있다.

[172] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체가 이온 교환 그룹으로 술폰산기를 포함하는 경우, 상기 이온 전도체는 술폰화도가 1 몰% 내지 100 몰%, 바람직하게는 50 몰% 내지 100 몰%일 수 있다. 즉, 상기 이온 전도체는 술포네이션될 수 있는 사이트(site)에 100 몰% 술포네이션이 될 수도 있으며, 100 몰% 술포네이션 되더라도 상기 이온 전도체의 블록 공중합체의 구조로 인하여 치수 안정성 및 내구성이 저하되지 않는 효과가 있다. 또한, 상기 이온 전도체가 상기와 같은 범위의 술포화도를 가질 때 치수안정성 저하없이 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[173] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체가 상기 친수성 반복 단위 및 상기 소수성 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 올리고머(oligomer) 상태로 1차 합성 후, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위를 원하는 몰 비율을 가지도록 합성하여 구조 제어를 용이하게 제어할 수 있고, 이를 통하여 이온 전도체로서의 특성을 용이하게 제어할 수 있다. 이러한 구조 제어된 상기 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 미세 상분리로 인하여 모든 가습 범위 내에서 이온 전도성 및 내구성이 향상된 이온 전도체를 제공할 수 있다.

[174] 이때, 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이란 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체가 상기 친수성 반복 단위 1몰당 포함하는 상기 소수성 반복 단위의 몰수를 의미하며, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 각각 독립적으로 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 1 : 0.5 내지 1 : 10일 수 있고, 구체적으로 1 : 1 내지 1 : 5일 수 있고, 더욱 구체적으로 1 : 1.2 초과 내지 1 : 5일 수 있다. 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 0.5 미만인 경우 함수율이 증가하여 치수 안정성 및 내구성이 저하될 수 있고, 10을 초과하면 이온 전도도 성능이 발현되지 않을 수 있다.

[175] 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 서로 다른 반복 단위들로 이루어짐으로 인하여 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 서로 상이할 수 있고, 동일한 반복 단위들로 이루어진 경우에도 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 서로 상이할 수 있다. 즉, 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율을 서로 상이하게 함으로써 발현 성능의 특성을 다르게 조절될 수 있다.

[176] 이때, 상기 제 1 이온 전도체는 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상기 제 2 이온 전도체의 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율에 비하여 높은 이온 전도체일 수 있다.

[177] 구체적으로, 상기 제 1 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성

반복 단위의 몰 비율이 1 : 2 내지 1 : 5일 수 있고, 구체적으로 1 : 2 내지 1 : 3일 수 있고, 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 1 : 3 내지 1 : 6일 수 있고, 구체적으로 1 : 3 내지 1 : 4일 수 있고, 이때 상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체의 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율의 범위가 겹치더라도 상기 제 1 이온 전도체가 상기 제 2 이온 전도체에 비하여 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율에 비하여 높을 수 있다.

[178] 즉, 상기 제 1 이온 전도체와 같이 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체를 이용하여 고분자 전해질 막을 제조하는 경우, 높은 이온 전도도를 얻을 수 있다.

[179] 상기 제 2 이온 전도체와 같이 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체를 이용하여 고분자 전해질 막을 제조하는 경우, 고분자 전해질 막의 팽윤성이 감소하면서 고분자 전해질 막 자체의 형태 안정성 및 내구성을 확보할 수 있다.

[180] 따라서, 상기 다공성 지지체의 일면에는 상대적으로 친수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 상기 제 1 이온 전도체를 도입함으로써 이온 전도도 성능을 높이고, 막 저항을 감소시킬 수 있고, 상기 다공성 지지체의 타면에는 상대적으로 소수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 상기 제 2 이온 전도체를 도입함으로써 고분자 전해질 막의 형태 안정성을 확보할 수 있다.

[181] 한편, 상기 이종 복합 다공성 지지체, 상기 제 1 이온 전도체 층 및 상기 제 2 이온 전도체 층으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 산화 방지제를 더 포함할 수 있다.

[182] 고분자 전해질 연료 전지의 캐소드 전극에서의 산소의 환원 반응은 과산화수소(H_2O_2)를 경유해서 진행되기 때문에, 캐소드 전극에서는 과산화수소 또는 상기 생성된 과산화수소로부터 수산화 라디칼($\cdot OH^-$)이 생성될 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질 연료 전지의 애노드 전극에서는 산소 분자가 고분자 전해질 막을 투과함에 따라 애노드 전극에서도 상기 과산화수소 또는 수산화 라디칼이 생성될 수 있다. 상기 생성된 과산화수소 또는 수산화 라디칼은 상기 고분자 전해질 막 또는 상기 촉매층에 포함된 술폰산기를 포함하는 폴리머를 열화시키는 원인이 된다.

[183] 이에, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 산화 방지제를 포함함으로써, 상기 과산화물로부터 라디칼 생성을 억제하거나, 상기 생성된 라디칼을 분해하여, 상기 고분자 전해질 막 또는 상기 촉매층의 열화를 방지함으로써, 상기 고분자 전해질 막의 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다.

[184] 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 산화 방지제로는 고분자 전해질 연료 전지의 운전 중에 생성되는 과산화물(특히, 과산화수소) 또는 라디칼(특히, 수산화 라디칼)을 빠르게 분해시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고 본 발명에서 모두 사용이 가능하다. 구체적으로 예를 들면, 상기 과산화물 또는

라디칼을 분해할 수 있는 산화 방지제는 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 전이 금속, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 귀금속, 이들의 이온 형태, 이들의 염 형태, 또는 이들의 산화물 형태일 수 있다.

[185] 구체적으로, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 전이 금속은 세륨(Ce), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 코발트(Co), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 망간(Mn), 철(Fe), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 란탄(La) 및 네오디뮴(Nd)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[186] 또한, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 귀금속은 은(Au), 백금(Pt), 루테늄(Ru), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[187] 또한, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 전이 금속 또는 상기 귀금속의 이온은 세륨 이온, 니켈 이온, 텅스텐 이온, 코발트 이온, 크롬 이온, 지르코늄 이온, 이트륨 이온, 망간 이온, 철 이온, 티타늄 이온, 바나듐 이온, 몰리브덴 이온, 란탄 이온, 네오디뮴 이온, 은 이온, 백금 이온, 루테늄 이온, 팔라듐 이온 및 로듐 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 구체적으로 세륨을 예로 들면 세륨 3가 이온(Ce^{3+}) 또는 세륨 4가 이온(Ce^{4+})일 수 있다.

[188] 또한, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 전이 금속 또는 상기 귀금속의 산화물은 산화 세륨, 산화 니켈, 산화 텅스텐, 산화 코발트, 산화 크롬, 산화 지르코늄, 산화 이트륨, 산화 망간, 산화 철, 산화 티타늄, 산화 바나듐, 산화 몰리브덴, 산화 란탄 및 산화 네오디뮴으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[189] 또한, 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 전이 금속 또는 상기 귀금속의 염은 상기 전이 금속 또는 상기 귀금속의 탄산염, 초산염, 염화염, 불화염, 황산염, 인산염, 텅스텐산염, 수산화염, 초산암모늄염, 황산암모늄염 및 아세틸아세토네이트염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 구체적으로 세륨을 예로 들면 탄산 세륨, 초산 세륨, 염화 세륨, 초산 세륨, 황산 세륨, 초산 2암모늄 세륨, 황산 4암모늄 세륨 등을 들 수 있고, 유기금속착염으로서 세륨 아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다.

[190] 다만, 상기 고분자 전해질 막의 라디칼에 의한 열화를 방지하기 위하여 상기 고분자 전해질 막 또는 상기 촉매 전극에 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 산화 방지제를 분산시키는 경우, 연료 전지의 운전 중에 상기 과산화물 또는 라디칼을 분해할 수 있는 산화 방지제가 용출된다는 문제가 있을 수 있다.

[191] 이에, 연료 전지의 운전 중에 상기 산화 방지제가 용출되는 문제를 해결하기 위하여, 상기 산화 방지제를 고정시킬 수 있는 유기계 제 2 산화 방지제를 포함할 수 있다.

[192] 상기 유기계 제 2 산화 방지제는 카르복실산, 하이드록실기 및 탄소의 이중 결합을 기반으로 하는 공명 구조를 포함하는 화합물일 수 있다. 이러한 구조를

가지는 상기 유기계 제 2 산화 방지제는 상기 고분자 전해질 막 내의 이온 클러스터 및 채널에 비해 거대한 분자 크기를 가짐에 따라 용출되는 통로를 이용하지 못하는 분자 크기 효과와 상기 유기계 제 2 산화 방지제에 포함된 다량의 카르복실산과 하이드록실기 등과 상기 고분자 전해질 막 내의 고분자와의 수소 결합을 통해 용출이 방지될 수 있다.

[193] 상기 유기계 제 2 산화 방지제의 구체적인 예로는 시링산(syringic acid), 바닐산(vanillic acid), 프로토카테츄산(protocatechuic acid), 쿠마르산(coumaric acid), 카페산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid), 클로로겐산(chlorogenic acid), 시나린(cynarine), 갈릭산(galic acid) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 들 수 있다.

[194] 상기 산화 방지제가 상기 제 1 산화 방지제 및 상기 제 2 산화 방지제를 모두 포함하는 경우, 상기 제 2 산화 방지제는 상기 제 1 산화 방지제 100 중량부에 대하여 0 중량부 내지 200 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로 30 중량부 내지 100 중량부로 포함될 수 있다. 상기 제 2 산화 방지제의 함량이 30 중량부 미만인 경우 제1 산화 방지제만 이용하는 경우와 유사한 산화 방지력을 보여 도입 효과를 보기 어렵고, 200 중량부를 초과하는 경우 고분자 전해질 막 내의 고분자와 분산성이 떨어져 전체 고분자 전해질 막의 내의 균일성이 저하될 수 있다.

[195] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고분자 전해질 막의 제조 방법은 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체를 준비하는 단계, 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 전기 방사하여 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 형성하여 이종 복합 다공성 지지체를 제조하는 단계, 그리고 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채우는 단계를 포함한다.

[196] 상기 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소화 중합체는 구체적으로, 분산 중합으로 제조된 PTFE 분말을 솔벤트 나프타, 화이트 오일 등의 윤활제의 존재하에서 봉형 페이스트로 압출하고, 이 봉형 페이스트 압출물(케이크)을 압연하여 PTFE 미소성체 시트를 제조한다. 상기 미소성체 시트를 길이 방향(MD방향) 및/또는 폭방향(TD방향)으로 임의의 배율로 연신한다. 상기 연신 시 또는 연신 후, 압출 시에 충전한 액상 윤활제를 가열 또는 추출에 의해 제거하면 연신 PTFE 시트를 제조할 수 있다. 또한, 상기 PTFE의 융점(약 342 ℃)을 초과하는 온도에서 상기 연신 PTFE(e-PTFE)를 열처리함으로써 PTFE의 비정질 함유율을 증가시킬 수도 있다.

[197] 다음으로, 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 전기 방사하여 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 형성하여 이종 복합 다공성 지지체를 제조한다.

[198] 구체적으로, 상기 나노웹을 형성하는 단계는 전기 방사 용액을 제조하는 단계, 및 상기 제조된 전기 방사 용액을 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면 또는

양면에 전기 방사하는 단계를 포함한다.

[199] 우선, 상기 전기 방사 용액을 제조하는 단계는 전기 방사를 통하여 나노 섬유를 형성하기 위한 고분자를 포함하는 용액을 제조하는 것으로, 예를 들면, 상기 전기 방사 용액은 상기 언급한 나노 섬유에 사용되는 고분자를 디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(N,Ndimethyl formamide), 디메틸설프옥사이드(dimethylsulphoxide), 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrolidone), 트리에틸포스페이트(triethylphosphate), 메틸에틸케톤(methylethylketone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세톤(acetone) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 용매와 혼합하여 제조할 수 있다.

[200] 다음으로 상기 제조된 전기 방사 용액을 전기 방사하여 나노 섬유들이 다수의 기공을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 제조한다.

[201] 상기 전기 방사는 하기 도 2에 도시된 전기 방사 장치를 이용하여 이루어질 수 있다. 상기 도 2는 노즐형 전기 방사 장치의 개략도이다. 상기 도 2를 참고하면, 상기 전기 방사는 상기 전기 방사 용액이 보관된 용액 탱크(1)에서 정량 펌프(2)를 이용하여 고전압 발생 장치(6)에 의해 고전압이 인가된 다수의 노즐(3) 또는 구금에 상기 전기 방사 용액을 공급하고, 이때 상기 노즐(3) 또는 구금 선단과 집적부(4)와의 전기에너지 차이 즉, 전압 차이에 의해 상기 전기 방사 용액이 제트를 형성하여 이송된다. 상기 형성된 제트는 전기장에 의하여 휘핑 및 스트레칭되어서 더욱 가늘어지고 용매는 기화되어 고체상의 섬유들이 상기 집적부(4)에 집적된다.

[202] 한편, 상기 나노웹을 이루는 나노 섬유가 폴리이미드인 경우, 상기 나노웹은 폴리아믹산(polyamic acid: PAA)을 전기 방사하여 PAA 나노 섬유로 이루어진 나노웹 전구체를 형성한 후, 후속의 열처리 또는 화학적 이미드화 반응을 통해 제조될 수 있다.

[203] 다음으로, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채운다.

[204] 상기 이온 전도체로 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채우는 단계는 상기 이종 복합 다공성 지지체를 상기 이온 전도체를 포함하는 용액에 담지 또는 함침하여 이루어질 수 있다.

[205] 구체적으로, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채우는 단계는 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면에 제 1 이온 전도체를 포함하는 제 1 이온 전도체 층을 형성하는 단계, 및 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면에 제 2 이온 전도체를 포함하는 제 2 이온 전도체 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[206] 더욱 구체적으로, 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면의 공극에 상기 제 1 이온 전도체를 채우고, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 일면 공극을 채우고 남은 상기 제 1 이온 전도체가 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면 표면에 제 1 이온 전도체 층을 형성하도록 하고, 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면의 공극에 상기 제 2 이온 전도체를 채우고, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 타면 공극을

채우고 남은 상기 제 2 이온 전도체가 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면 표면에 제 2 이온 전도체 층을 형성하도록 한다.

[207] 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극은 상기 제 1 이온 전도체로만 채우고, 상기 제 1 이온 전도체 층을 형성한 후, 상기 제 2 이온 전도체로는 상기 이종 복합 다공성 지지체의 타면 표면에 상기 제 2 이온 전도체 층만 형성하는 것도 가능하고, 그 반대의 경우도 가능하다.

[208] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체로 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채우는 단계는 일반적으로 상기 이종 복합 다공성 지지체를 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 용액에 담지 또는 함침하여 이루어질 수 있다. 또한, 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체로 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채우는 단계는 바 코팅, 콤마 코팅, 슬롯다이, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 라미네이팅 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 한 방법에 의하여 이루어질 수도 있다.

[209] 즉, 상기 고분자 전해질 막의 제조 방법은 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체로 상기 이종 복합 다공성 지지체의 일면과 타면을 각각 채우는 것을 제외하고는, 기존 공정을 그대로 이용할 수 있다.

[210] 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 이를 포함하는 용액 또는 분산액 형태로 상기 이종 복합 다공성 지지체에 채워질 수 있다. 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 용액 또는 분산액은 상용화된 이온 전도체 용액 또는 분산액을 구입하여 사용할 수 있고, 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 용매에 분산시켜 제조할 수도 있다. 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 용매에 분산시키는 방법은 종래 일반적으로 알려진 방법을 사용하는 것이 가능하므로 구체적인 설명은 생략한다.

[211] 이때, 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 용액 또는 분산액에는 상기 산화 방지제를 더 첨가할 수 있다. 상기 산화 방지제가 상기 제 1 이온 전도체를 포함하는 용액 또는 분산액에만 첨가된 경우 상기 산화 방지제는 상기 제 1 이온 전도체 층에만 포함될 수 있고, 또는 상기 이종 복합 다공성 지지체의 일 부분에까지만 포함될 수도 있다. 또한, 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 용액 또는 분산액에 첨가되는 상기 산화 방지제의 함량을 조절함으로써, 상기 이종 복합 다공성 지지체, 상기 제 1 이온 전도체 층 또는 상기 제 2 이온 전도체 층의 이온 전도체 100 중량부에 대한 산화 방지제의 함량을 조절할 수 있다.

[212] 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 용액 또는 분산액을 제조하기 위한 용매로는 물, 친수성 용매, 유기용매 및 이들의 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 이용할 수 있다.

[213] 상기 친수성 용매는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상의 포화 또는 불포화 탄화수소를 주쇄로서 포함하는 알코올, 이소프로필 알코올, 케톤, 알데히드, 카보네이트, 카르복실레이트, 카르복실산, 에테르 및 아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기를 가진 것일 수 있으며, 이들은 지환식 또는 방향족 사이클로 화합물을 주쇄의 최소한 일부로 포함할 수 있다.

[214] 상기 유기 용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 혼합물에서 선택할 수 있다.

[215] 또한, 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체로 상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채우는 단계는 상기 온도 및 시간 등의 다양한 요소들의 영향을 받을 수 있다. 예를 들면, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 두께, 상기 제 1 이온 전도체 또는 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 용액 또는 분산액의 농도, 용매의 종류 등에 의하여 영향을 받을 수 있다. 다만, 상기 공정은 상기 용매의 어느점 이상에서 100 ℃ 이하의 온도에서 이루어질 수 있으며, 더욱 일반적으로 상온(20 ℃)에서 70 ℃ 이하의 온도에서 약 5 내지 30분 동안 이루어질 수 있다. 다만, 상기 온도는 상기 이종 복합 다공성 지지체의 융점 이상일 수는 없다.

[216] 한편, 상기 고분자 전해질 막의 제조 방법은 상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체를 포함하는 상기 이종 복합 다공성 지지체를 복수개 제조하는 단계, 및 상기 복수개의 이종 복합 다공성 지지체를 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[217] 상기 복수개의 이종 복합 다공성 지지체를 적층시 라미네이팅 방법을 적용할 수 있고, 상기와 같이 이종 복합 다공성 지지체의 적층을 통하여 연료 전지에서 요구하는 두께 비율을 손쉽게 맞추면서 효율이 높은 고분자 전해질 막을 제조할 수 있다.

[218] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료 전지를 제공한다.

[219] 구체적으로, 상기 막-전극 어셈블리는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 상기한 고분자 전해질 막을 포함한다.

[220] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 3을 참조하여 설명하면, 상기 막-전극 어셈블리(100)는 상기 고분자 전해질 막(150) 및 상기 고분자 전해질 막(150)의 양면에 각각 배치되는 상기 연료 전지용 전극(120, 120')을 포함한다. 상기 전극(120, 120')은 전극 기재(140, 140')와 상기 전극 기재(140, 140') 표면에 형성된 촉매층(130, 130')을 포함하며, 상기 전극 기재(140, 140')와 상기 촉매층(130, 130') 사이에 상기 전극 기재(140, 140')에서의 물질 확산을 용이하게 하기 위해 탄소분말, 카본 블랙 등의 도전성 미세 입자를 포함하는 미세기공층(미도시)을 더 포함할 수도 있다.

[221] 상기 막-전극 어셈블리(100)에 있어서, 상기 고분자 전해질 막(150)의 일면에 배치되어 상기 전극 기재(140)를 지나 상기 촉매층(130)으로 전달된 연료로부터

수소 이온과 전자를 생성시키는 산화 반응을 일으키는 전극(120)을 애노드 전극이라 하고, 상기 고분자 전해질 막(150)의 다른 일면에 배치되어 상기 고분자 전해질 막(150)을 통해 공급받은 수소 이온과 전극 기재(140')를 지나 상기 촉매층(130')으로 전달된 산화제로부터 물을 생성시키는 환원 반응을 일으키는 전극(120')을 캐소드 전극이라 한다.

[222] 상기 애노드 및 캐소드 전극(120, 120')의 촉매층(130, 130')은 촉매를 포함한다. 상기 촉매로는 전지의 반응에 참여하여, 통상 연료 전지의 촉매로 사용 가능한 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 구체적으로는 바람직하게는 백금계 금속을 사용할 수 있다.

[223] 상기 백금계 금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 백금-M 합금(상기 M은 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 갈륨(Ga), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 주석(Sn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 란탄(La) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상), 비백금 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 백금계 촉매 금속 군에서 선택된 2종 이상의 금속을 조합한 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 기술 분야에서 사용 가능한 백금계 촉매 금속이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[224] 구체적으로 상기 백금 합금은 Pt-Pd, Pt-Sn, Pt-Mo, Pt-Cr, Pt-W, Pt-Ru, Pt-Ru-W, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-Rh-Ni, Pt-Ru-Sn-W, Pt-Co, Pt-Co-Ni, Pt-Co-Fe, Pt-Co-Ir, Pt-Co-S, Pt-Co-P, Pt-Fe, Pt-Fe-Ir, Pt-Fe-S, Pt-Fe-P, Pt-Au-Co, Pt-Au-Fe, Pt-Au-Ni, Pt-Ni, Pt-Ni-Ir, Pt-Cr, Pt-Cr-Ir 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[225] 또한, 상기 비백금 합금은 Ir-Fe, Ir-Ru, Ir-Os, Co-Fe, Co-Ru, Co-Os, Rh-Fe, Rh-Ru, Rh-Os, Ir-Ru-Fe, Ir-Ru-Os, Rh-Ru-Fe, Rh-Ru-Os 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[226] 이러한 촉매는 촉매 자체(black)로 사용할 수도 있고, 담체에 담지시켜 사용할 수도 있다.

[227] 상기 담체는 탄소계 담체, 지르코니아, 알루미나, 티타니아, 실리카, 세리아 등의 다공성 무기산화물, 제올라이트 등에서 선택될 수 있다. 상기 탄소계 담체는 흑연, 수퍼피(super P), 탄소섬유(carbon fiber), 탄소시트(carbon sheet), 카본블랙(carbon black), 케첸 블랙(Ketjen Black), 덴카 블랙(Denka black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 카본나노튜브(carbon nano tube, CNT), 탄소구체(carbon sphere), 탄소리본(carbon ribbon), 풀러렌(fullerene), 활성탄소, 카본 나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본 나노 볼, 카본 나노 혼, 카본 나노 케이지, 카본 나노 링, 규칙성 나노다공성탄소(ordered nano-/meso-porous carbon), 카본 에어로겔, 메소포러스카본(mesoporous carbon), 그래핀, 안정화 카본, 활성화 카본, 및 이들의 하나 이상의 조합에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은

아니며, 본 기술분야에서 사용가능한 담체는 제한 없이 사용할 수 있다.

[228] 상기 촉매 입자는 담체의 표면 위에 위치할 수도 있고, 담체의 내부 기공(pore)을 채우면서 담체 내부로 침투할 수도 있다.

[229] 상기 담체에 담지된 귀금속을 촉매로 사용하는 경우에는 상용화된 시판된 것을 사용할 수도 있고, 또한 담체에 귀금속을 담지시켜 제조하여 사용할 수도 있다. 상기 담체에 귀금속을 담지시키는 공정은 당해 분야에서 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하여도, 당해 분야에 종사하는 사람들에게 쉽게 이해될 수 있는 내용이다.

[230] 상기 촉매 입자는 상기 촉매층(130, 130')의 전체 중량 대비 20 중량% 내지 80 중량%로 함유될 수 있으며, 20 중량% 미만으로 함유될 경우에는 활성 저하의 문제가 있을 수 있고, 80 중량%를 초과할 경우에는 상기 촉매 입자의 응집으로 활성 면적이 줄어들어 촉매 활성이 반대로 저하될 수 있다.

[231] 또한, 상기 촉매층(130, 130')은 상기 촉매층(130, 130')의 접착력 향상 및 수소 이온의 전달을 위하여 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더로는 이온 전도성을 갖는 이온 전도체를 사용하는 것이 바람직하고, 상기 이온 전도체에 대한 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[232] 다만, 상기 이온 전도체는 단일물 또는 혼합물 형태로 사용가능하며, 또한 선택적으로 고분자 전해질 막(150)과의 접착력을 보다 향상시킬 목적으로 비전도성 화합물과 함께 사용될 수도 있다. 그 사용량은 사용 목적에 적합하도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

[233] 상기 비전도성 화합물로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌/테트라플루오로에틸렌(ethylene/tetrafluoroethylene(ETFE)), 에틸렌클로로트리플루오로-에틸렌공중합체(ECTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 도데실벤젠술폰산 및 소르비톨(sorbitol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것이 사용될 수 있다.

[234] 상기 바인더는 상기 촉매층(130, 130') 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더의 함량이 20 중량% 미만일 경우에는 생성된 이온이 잘 전달되지 못할 수 있고, 80 중량%를 초과하는 경우에는 기공이 부족하여 수소 또는 산소(공기)의 공급이 어려우며 반응할 수 있는 활성면적이 줄어들 수 있다.

[235] 상기 전극 기재(140, 140')로는 수소 또는 산소의 원활한 공급이 이루어질 수 있도록 다공성의 도전성 기재가 사용될 수 있다. 그 대표적인 예로 탄소 페이퍼(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속천(섬유 상태의 금속천으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로

형성된 천의 표면에 금속 필름이 형성된 것을 말함)이 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 전극 기재(140, 140')는 불소 계열 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 연료 전지의 구동시 발생되는 물에 의하여 반응물 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있어 바람직하다. 상기 불소 계열 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술포닐플루오라이드알콕시비닐 에테르, 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 또는 이들의 코폴리머를 사용할 수 있다.

[236] 또한, 상기 전극 기재(140, 140')에서의 반응물 확산 효과를 증진시키기 위한 미세 기공층(microporous layer)을 더욱 포함할 수도 있다. 이 미세 기공층은 일반적으로 입경이 작은 도전성 분말, 예를 들어 탄소 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 활성 탄소, 카본 파이버, 플러렌(fullerene), 카본 나노 튜브, 카본 나노 와이어, 카본 나노 혼(carbon nano-horn) 또는 카본 나노 링(carbon nano ring)을 포함할 수 있다.

[237] 상기 미세 기공층은 도전성 분말, 바인더 수지 및 용매를 포함하는 조성물을 상기 전극 기재(140, 140')에 코팅하여 제조된다. 상기 바인더 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술포닐플루오라이드, 알콕시비닐 에테르, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스아세테이트 또는 이들의 코폴리머 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 용매로는 에탄올, 이소프로필 알코올, n-프로필알코올, 부틸알코올 등과 같은 알코올, 물, 디메틸아세트아마이드, 디메틸술폭사이드, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 코팅 공정은 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법 또는 닥터 블레이드를 이용한 코팅법 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[238] 상기 막-전극 어셈블리(100)는 상기 고분자 전해질 막(150)으로서 본 발명에 따른 고분자 전해질 막(150)을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 연료 전지용 막-전극 어셈블리의 제조방법에 따라 제조할 수 있다.

[239] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 연료 전지는 상기한 막-전극 어셈블리(100)를 포함할 수 있다.

[240] 도 4는 상기 연료 전지의 전체적인 구성을 도시한 모식도이다.

[241] 상기 도 4를 참조하면, 상기 연료 전지(200)는 연료와 물이 혼합된 혼합 연료를 공급하는 연료 공급부(210), 상기 혼합 연료를 개질하여 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 발생시키는 개질부(220), 상기 개질부(220)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스가 산화제와 전기 화학적인 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시키는 스택(230), 및 산화제를 상기 개질부(220) 및 상기 스택(230)으로 공급하는 산화제 공급부(240)를 포함한다.

[242] 상기 스택(230)은 상기 개질부(220)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제 공급부(240)로부터 공급되는 산화제의 산화/환원 반응을 유도하여 전기 에너지를 발생시키는 복수의 단위 셀을 구비한다.

[243] 각각의 단위 셀은 전기를 발생시키는 단위의 셀을 의미하는 것으로서, 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제 중의 산소를 산화/환원시키는 상기 막-전극 접합체와, 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제를 막-전극 접합체로 공급하기 위한 분리판(또는 바이폴라 플레이트(bipolar plate)라고도 하며, 이하 '분리판'이라 칭한다)을 포함한다. 상기 분리판은 상기 막-전극 접합체를 중심에 두고, 그 양측에 배치된다. 이 때, 상기 스택의 최외측에 각각 위치하는 분리판을 특별히 엔드 플레이트라 칭하기도 한다.

[244] 상기 분리판 중 상기 엔드 플레이트에는 상기 개질부(220)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 주입하기 위한 파이프 형상의 제1 공급관(231)과, 산소 가스를 주입하기 위한 파이프 형상의 제2 공급관(232)이 구비되고, 다른 하나의 엔드 플레이트에는 복수의 단위 셀에서 최종적으로 미반응되고 남은 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 외부로 배출시키기 위한 제1 배출관(233)과, 상기한 단위 셀에서 최종적으로 미반응되고 남은 산화제를 외부로 배출시키기 위한 제2 배출관(234)이 구비된다.

[245] 상기 연료 전지에 있어서, 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리(100)가 사용되는 것을 제외하고는 상기 전기 발생부를 구성하는 세퍼레이터, 연료 공급부 및 산화제 공급부는 통상의 연료 전지에서 사용되는 것이므로, 본 명세서에서 상세한 설명은 생략한다.

발명의 실시를 위한 형태

[246] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[247] **[제조예 1: 이온 전도체의 제조]**

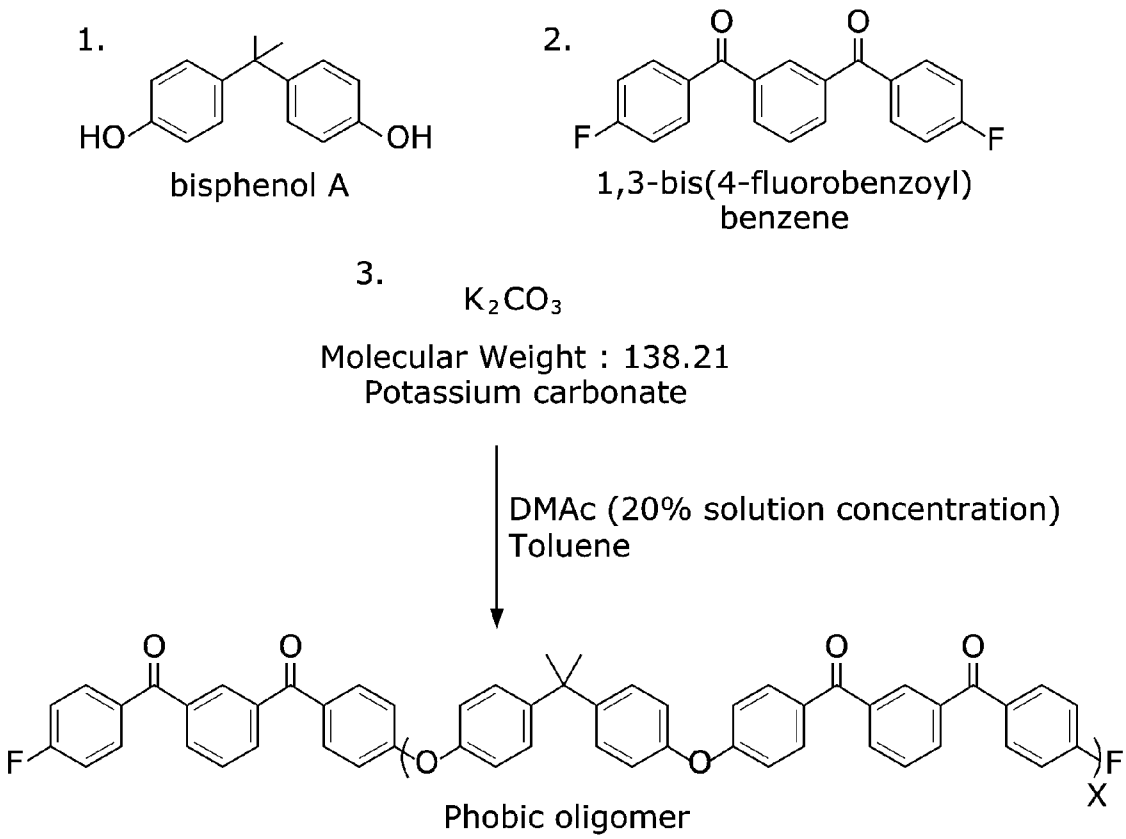
[248] **(제조예 1-1)**

[249] 1) 소수성 반복 단위의 제조

[250] 하기 반응식 3과 같이, 비스페놀 A(bisphenol A)와 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠(1,3-bis(4-fluorobenzoyol)benzene)을 탄산칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응시킨 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[251] [반응식 3]

[252]

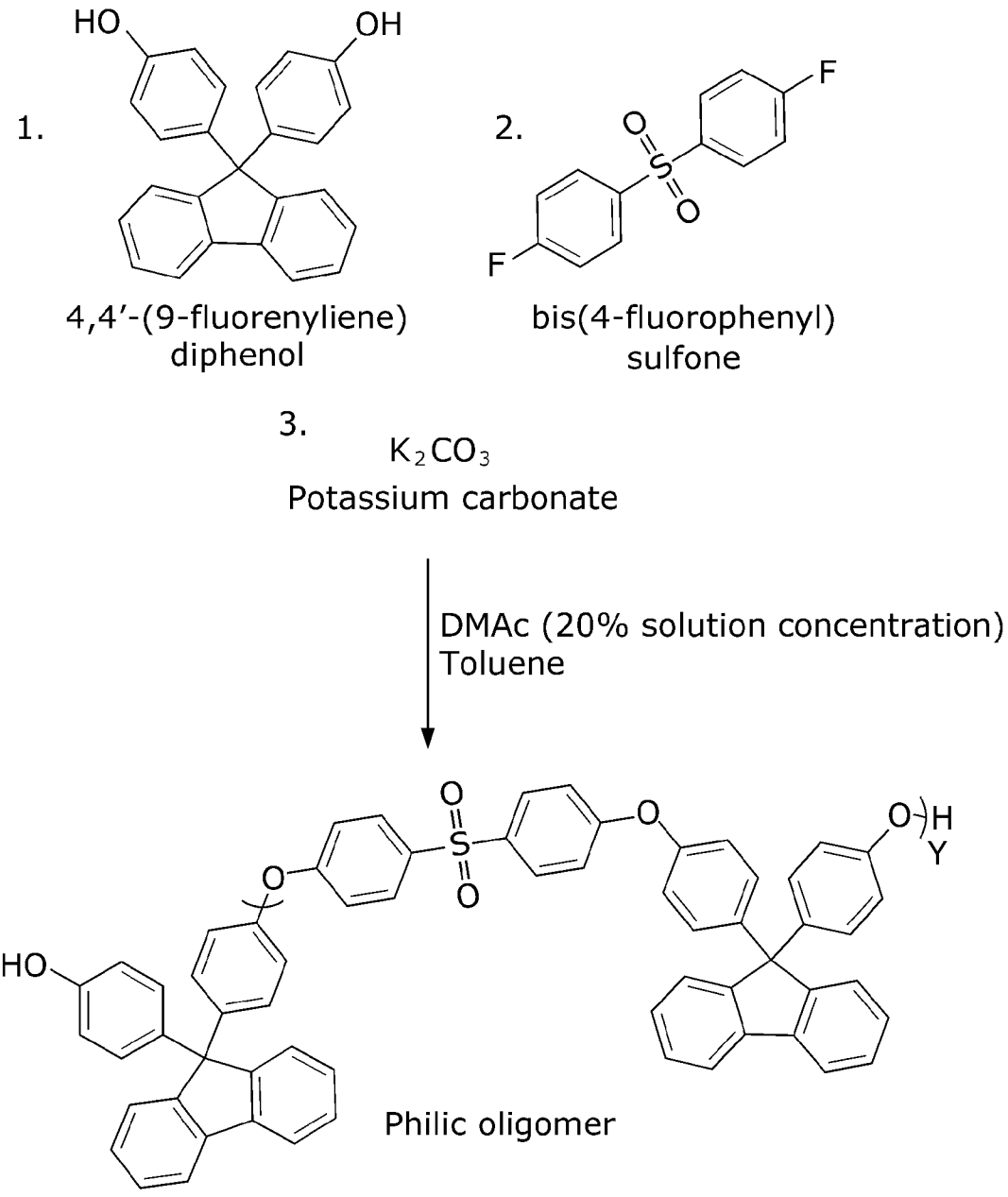


[253] 2) 친수성 반복 단위의 제조

[254] 하기 반응식 4와 같이, 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디페놀(4,4'-(9-fluorenyliene)diphenol)과 비스(4-플루오로페닐)술폰(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[255] [반응식 4]

[256]



[257] 3) 중합체의 제조

[258] 상기 제조된 소수성 반복 단위 및 친수성 반복 단위를 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 상기 제조된 중합체의 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율은 1:3.5이었다.

[259] 4) 이온 전도체의 제조

[260] 상기 제조된 중합체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시킨 후, 5배 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid)/DCM 용액에 천천히 넣어 24 시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 폐기하고 석출된 고형물을 정제수에 씻어낸 뒤 열풍 건조하였다.

[261] **(제조예 1-2)**

[262] 상기 제조예 1-1에서 상기 중합체 제조시 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율을 1:2.5가 되도록 중합체를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1-1과 동일하게 실시하여 이온 전도체를 제조하였다.

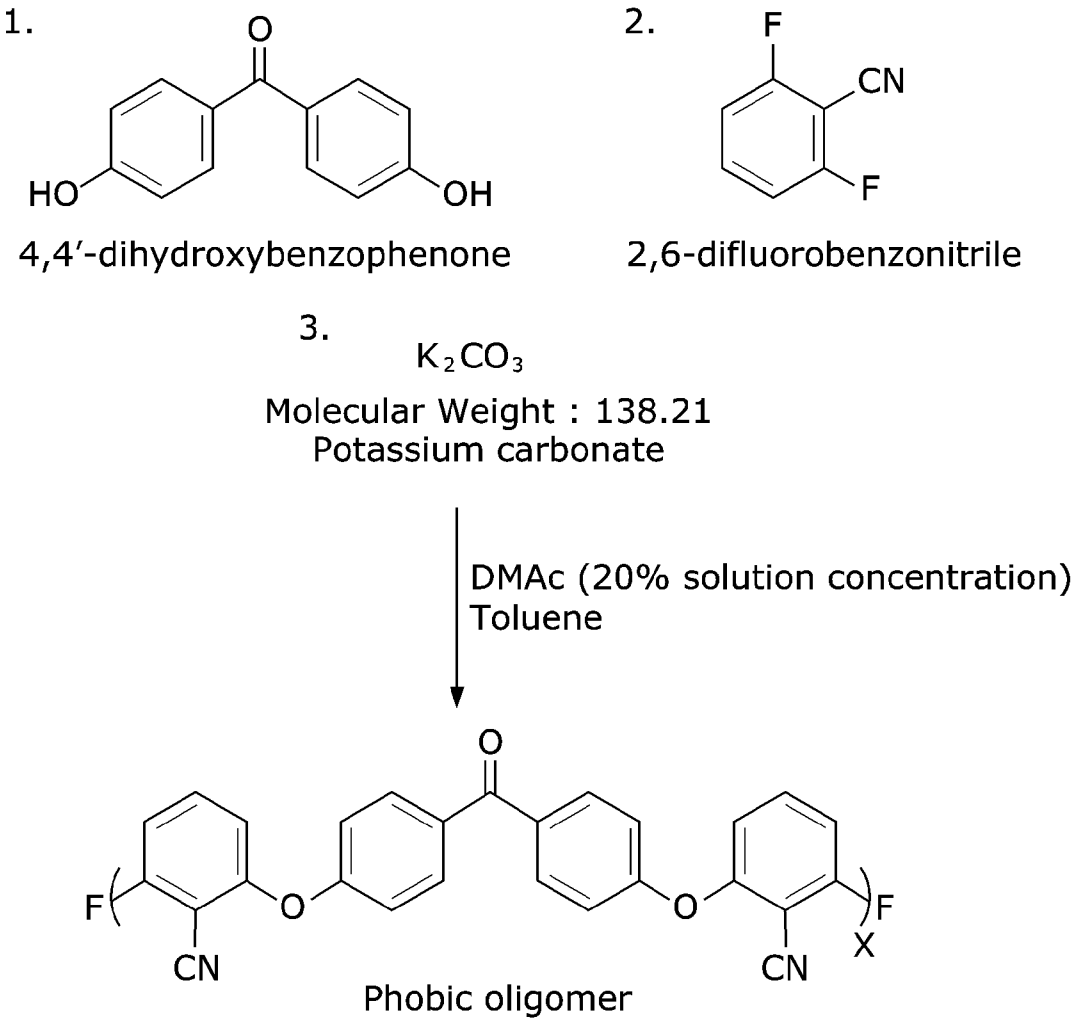
[263] **(제조예 1-3)**

[264] 1) 소수성 반복 단위의 제조

[265] 하기 반응식 5와 같이,
4,4'-디하이드록시벤조페논(4,4'-dihydroxybenzophenone)와
2,6-디플루오로벤조니트릴(2,6-difluorobenzonitrile)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[266] [반응식 5]

[267]



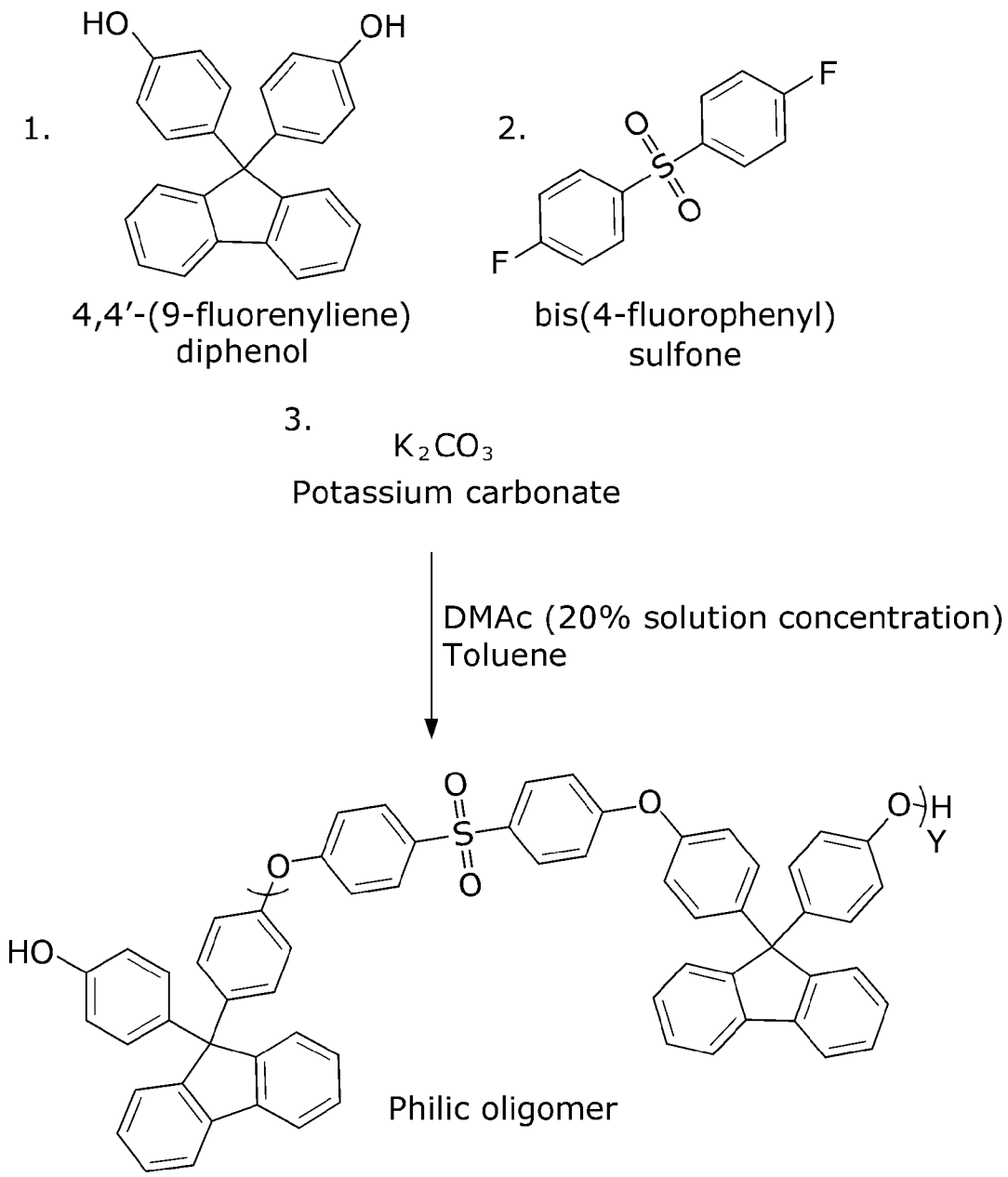
[268] 2) 친수성 반복 단위의 제조

[269] 하기 반응식 6과 같이,

4,4'-(9-플루오레닐리덴)디페놀(4,4'-(9-fluorenyliene)diphenol)과 비스(4-플루오로페닐)술폰(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[270] [반응식 6]

[271]



[272] 3) 중합체의 제조

[273] 상기 제조된 소수성 반복 단위 및 친수성 반복 단위를 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 상기 제조된 중합체의 친수성 반복 단위(Y):소수성 반복 단위(X)의 몰비는 1:3.5

이었다.

[274] 4) 이온 전도체의 제조

[275] 상기 제조된 중합체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시킨 후, 5배 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid)/DCM 용액에 천천히 넣어 24시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 폐기하고 석출된 고형물을 정제수에 씻어낸 뒤 열풍 건조하였다.

[276] **(제조예 1-4)**

[277] 상기 제조예 1-3에서 상기 중합체 제조시 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율을 1:2.5가 되도록 중합체를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1-3과 동일하게 실시하여 이온 전도체를 제조하였다.

[278] **(제조예 1-5)**

[279] 1) 소수성 반복 단위의 제조

[280] 4,4'-디하이드록시벤조페논(4,4'-dihydroxybenzophenone)과 비스(4-플루오로페닐)술폰(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응시킨 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

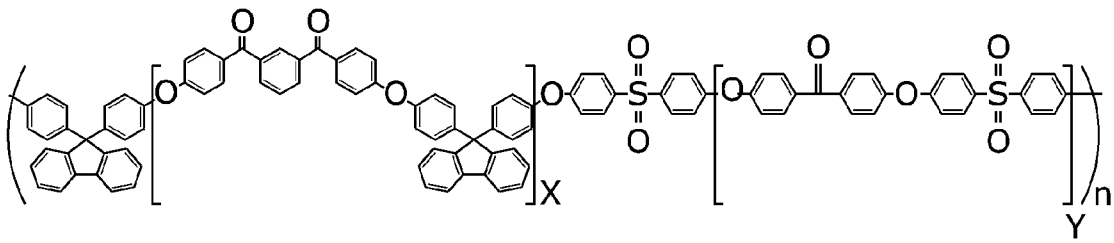
[281] 2) 친수성 반복 단위의 제조

[282] 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디페놀(4,4'-(9-fluorenyliene)diphenol)과 1,3-비스(4-플루오로벤조일)벤젠(1,3-bis(4-fluorobenzoyol)benzene)을 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하였다. 이때, 올리고머의 중합도를 조절하기 위해 carother's equation를 이용하였다.

[283] 3) 중합체의 제조

[284] 상기 제조된 소수성 반복 단위 및 친수성 반복 단위를 탄산 칼륨(Potassium carbonate)의 존재 하에 DMAc/Toluene 공용매를 이용하여 160 내지 180 ℃ 사이에서 30 시간 동안 반응 뒤, 정제수에 토출하여 씻어낸 뒤 열풍건조 하여 하기 화학식 7로 표시되는 중합체를 제조하였다. 상기 제조된 중합체의 친수성 반복 단위(X):소수성 반복 단위(Y)의 몰비는 1:3.5 이었다.

[285] [화학식 7]

[286] 

[287] 4) 이온 전도체의 제조

[288] 상기 제조된 중합체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시킨 후, 5배 과량의 클로로술포닉산(chlorosulfonic acid)/DCM 용액에 천천히 넣어 24시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 폐기하고 석출된 고형물을 정제수에 씻어낸 뒤 열풍 건조하였다.

[289] **(제조예 1-6)**

[290] 상기 제조예 1-5에서 상기 중합체 제조시 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율을 1:2.5가 되도록 중합체를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1-5과 동일하게 실시하여 이온 전도체를 제조하였다.

[291]

[292] **[제조예 2: 이종 복합 다공성 지지체의 제조]**

[293] **(제조예 2-1)**

[294] 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소화 중합체로서, PTFE 다공성 지지체를 준비하였다.

[295] 한편, 폴리아믹산(polyamic acid)을 디메틸포름아마이드에 용해시켜 480poise의 전기 방사 용액 5L를 제조하였다.

[296] 상기 전기 방사 용액을 상기 도 2의 전기 방사 장치를 이용하여 전압 3 kV, 토출량 1.5ml/min 의 조건으로 상기 PTFE 다공성 지지체 양면에 전기 방사하여 나노웹 전구체를 제조하였다. 상기 제조된 나노웹 전구체를 350℃에서 열처리하여 이종 복합 다공성 지지체(다공도: 40 부피%)를 제조하였다.

[297] **(제조예 2-2)**

[298] 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소화 중합체로서, PTFE 다공성 지지체를 준비하였다.

[299] 한편, PVdF를 디메틸아세트아미드에 18 %(w/w)의 농도로 용해하여 전기 방사 용액을 제조하였다. 상기 전기 방사 용액의 점도는 3000 cP이었다.

[300] 상기 전기 방사 용액을 상기 도 2의 전기 방사 장치를 이용하여 전압 60 kV, 토출량 20 cc/min의 조건으로 상기 PTFE 다공성 지지체 양면에 전기 방사하여 이종 복합 다공성 지지체를 제조하였다.

[301] **(비교 제조예 2-1)**

[302] 폴리아믹산(polyamic acid)을 디메틸포름아마이드에 용해시켜 480poise의 전기 방사 용액 5L를 제조하였다. 제조된 전기 방사 용액을 용액 탱크에 이송한 후, 이를 정량 기어펌프를 통해 노즐이 20개로 구성되고 고전압이 3kV로 인가된 방사챔버로 공급하여 방사하여 나노웹 전구체를 제조하였다. 이때 용액 공급량은 1.5ml/min이었다. 제조된 나노웹 전구체를 350℃에서 열처리하여 다공성 지지체(다공도: 40 부피%)를 제조하였다.

[303] 상기 다공성 지지체에서 폴리이미드 나노섬유의 단위 면적당 중량은 6.8 gsm이었다.

[304] **(비교 제조예 2-2)**

[305] 상기 비교 제조예 2-1에서와 동일한 방법으로 전기 방사를 이용하여 나노웹을 제조하되, 상기 비교 제조예 2-1에서 제조된 나노웹의 절반의 두께를 가지는 나노웹 2개를 제조한 후, 상기 2개의 나노웹을 적층하여 다공성 지지체를 제조하였다.

[306] **(비교 제조예 2-3)**

[307] 상기 제조예 2-2에서 사용된 PTFE 다공성 지지체의 절반의 두께를 가지는 PTFE 다공성 지지체 2개를 준비한 후, 상기 2개의 PTFE 다공성 지지체를 적층하여 다공성 지지체를 제조하였다.

[308]

[309] **[실시예 1: 고분자 전해질 막의 제조]**

[310] **(실시예 1-1)**

[311] 상기 제조예 1-1에서 제조한 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 1:3.5인 이온 전도체와 상기 제조예 1-2에서 제조한 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 1:2.5인 이온 전도체를 각각 DMAc에 20 중량%로 용해시켜 이온 전도체 용액을 제조하였다.

[312] 다음으로, 상기 제조예 2-1에서 제조한 이종 복합 다공성 지지체 일면과 타면에 각각 상기 제조예 1-1 및 상기 제조예 1-2에서 제조된 이온 전도체 용액을 함침시켜 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[313] 구체적으로, 상기 함침 방법은 먼저 상기 이종 복합 다공성 지지체를 기준으로 일면에 상기 제조예 1-2에서 제조된 상대적으로 친수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체를 함침시켜 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면의 포어를 채운 후 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면의 표면에 제 1 이온 전도체 층을 형성시키고, 상기 이종 복합 다공성 지지체의 타면에 상기 제조예 1-1에서 제조된 상대적으로 소수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체를 함침시켜 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면의 포어를 채운 후 상기 이종 복합 다공성 지지체 타면의 표면에 제 2 이온 전도체 층을 형성시켰다.

[314] 각 면에 대하여 30분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1시간 동안 방치하고, 80 ℃의 진공에서 10시간 동안 건조하여 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[315] 이때, 상기 이온 전도체의 중량은 65mg/cm^{2}이었다. 또한, 상기 제조된 고분자 전해질 막 전체에 대하여 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 상기 제조예 1-2에서 제조된 제 1 이온 전도체가 차지하는 두께 비율은 70 %이고, 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 상기 제조예 1-1에서 제조된 제 2 이온 전도체가 차지하는 두께 비율은 30 %이었다. 이때, 상기 두께 비율은 상기 이종 복합 다공성 지지체에 함침된 두께 및 상기 이종 복합 다공성 지지체의 표면에 형성된 이온 전도체 층의 두께를 합한 두께이다.

[316] **(실시예 1-2 및 실시예 1-3)**

[317] 상기 실시예 1-1에서 상기 제조예 1-1 및 제조예 1-2에서 제조한 이온 전도체를 대신하여, 상기 제조예 1-3 및 제조예 1-4에서 제조한 이온 전도체, 및 상기

제조예 1-5 및 제조예 1-6에서 제조한 이온 전도체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[318] **(비교예 1-1)**

[319] 상기 제조예 1-1에서 제조한 이온 전도체를 DMAc에 20 중량%로 용해시켜 제조한 이온 전도체 용액에 상기 비교 제조예 2-1에서 제조된 다공성 지지체를 2회에 걸쳐 30분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1시간 동안 방치하고, 80℃의 진공에서 10시간 동안 건조하여 고분자 전해질 막을 제조하였다. 이때 상기 이온 전도체의 중량은 65mg/cm^{2}이었다.

[320] **(비교예 1-2)**

[321] 상기 제조예 1-2에서 제조한 이온 전도체를 DMAc에 20 중량%로 용해시켜 제조한 이온 전도체 용액에 상기 비교 제조예 2-1에서 제조된 다공성 지지체를 2회에 걸쳐 30분 동안 함침시킨 후, 감압 하에서 1시간 동안 방치하고, 80℃의 진공에서 10시간 동안 건조하여 고분자 전해질 막을 제조하였다. 이때 상기 이온 전도체의 중량은 65mg/cm^{2}이었다.

[322] **(비교예 1-3)**

[323] 상기 실시예 1-1에서, 상기 제조예 2-1에서 제조한 이종 복합 다공성 지지체를 대신하여, 상기 비교 제조예 2-2에서 제조한 다공성 지지체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[324] **(비교예 1-4)**

[325] 상기 실시예 1-1에서, 상기 제조예 2-1에서 제조한 이종 복합 다공성 지지체를 대신하여, 상기 비교 제조예 2-3에서 제조한 다공성 지지체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[326]

[327] **[실험예 1: 제조된 이온 전도체의 특성 측정]**

[328] 상기 비교예 1-1 및 비교예 1-2에서 제조된 고분자 전해질 막에 대하여 IEC(Ion exchange capacity)를 중화 적정을 통해 평가하였다. 또한, 80 ℃, 상대 습도 95 %인 조건, 80 ℃, 상대 습도 50 %인 조건에서 각각 이온 전도도, 치수 안정성을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[329] 상기 이온 전도도(Ion-Conductivity)는 1M H_2SO_4에서의 막의 저항을 측정하여 산출하였다.

[330] 상기 막 저항은 하기 수학식 3에 의해 계산하였으며, 이때 막의 유효면적은 0.75cm^{2}이었다.

[331] [수학식 3]

[332] 막 저항(R) = (R_1 - R_2) X (막의 유효면적)

[333] 여기서, R_1은 막을 주입했을 때의 저항[Ω], R_2는 막을 주입하지 않았을 때의 저항[Ω]이다.

[334] 상기 이온 전도도는 하기 수학식 4에 의해 산출하였다.

[335] [수학식 4]

[336] 이온 전도도(S/cm) = 1/R X t

[337] 여기서, R은 막 저항[Ω·cm^2]이고, t는 막의 두께[cm]이다.

[338] 상기 치수 안정성은 제조한 고분자 전해질 막을 80 ℃의 증류수에 24시간 동안 침지시킨 후 젖은 상태의 고분자 전해질 막을 꺼내어 두께 및 면적을 측정하고, 상기 고분자 전해질 막을 80 ℃의 진공 상태에서 24시간 동안 건조시킨 후 두께 및 면적을 측정한 후, 상기 고분자 전해질 막의 젖은 상태의 두께(T_{wet}) 및 면적(L_{wet})과 건조 상태의 두께(T_{dry}) 및 면적(L_{dry})을 하기 수학식 5 및 6에 대입하여 두께에 대한 팽윤비 및 면적에 대한 팽윤비를 측정하였다.

[339] [수학식 5]

[340] $(T_{wet} - T_{dry} / T_{dry}) \times 100 = \triangle T$(두께에 대한 팽윤비, %)

[341] [수학식 6]

[342] $(L_{wet} - L_{dry} / L_{dry}) \times 100 = \triangle L$(면적에 대한 팽윤비, %)

[343] [표1]

	친수성:소수성 몰 비율	막두께(㎛)	IEC	중량평균분자량(Mw)	함수율(%)	전도도 (S/cm)		치수 안정성(%)	
						RH95 %	RH50 %	Δ L	Δ T
비교예 1-1	1:3.5	22~23	1.65	15만	26	0.14	0.018	3.9	16
비교예 1-2	1:2.5	22~23	1.8	16만	30	0.17	0.019	3.9	20

[344] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 1-1 및 비교예 1-2에서 제조된 고분자 전해질 막은 친수성 반복 단위 및 소수성 반복 단위로 이루어져 구조 변경이 용이한 탄화수소계 블록 공중합체를 포함하는 이온 전도체를 포함하며, 상기 친수성 반복 단위와 소수성 반복 단위의 구조 제어를 통하여 상기 블록 공중합체 및 이온 전도체로서의 특성 제어가 용이하다.

[345] 상기 이온 전도체의 친수성 반복 단위 및 소수성 반복 단위의 몰 비율 제어에 따른 특성을 살펴 보면, 몰 비율이 1:2.5인 상대적으로 친수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체는 몰 비율이 1:3.5인 상대적으로 소수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체의 비해 이온 교환 능력이나 이온 전도도 성능이 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 그러나 함수율 측면에서 보면 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체가 유리하며 같은 막 두께에서도 치수 안정성을 확보하며 형태 안정성이 뛰어난 특성을 보임을 확인할 수 있다.

[346] 특히 고분자 전해질 막의 스웰링(Swelling)은 내구성에 큰 영향을 미치는

인자로서, 형태 안정성을 확보할수록 연료 전지 상에서의 고분자 전해질 막의 내구성이 증가하고 따라서 연료 전지 전체의 내구 성능 향상을 도모할 수 있다.

[347]

[348] **[실험예 2: 제조된 고분자 전해질 막의 형태 분석]**

[349] 상기 실시예 1-1에서 제조된 고분자 전해질 막의 일면과 타면에 대한 AFM 이미지를 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[350] 구체적으로, 도 5는 상기 제조예 1-1에서 제조한 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 1:3.5인 상대적으로 소수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체를 함침한 일면에 대한 AFM 이미지이고, 도 6은 상기 제조예 1-2에서 제조한 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 1:2.5인 상대적으로 친수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체를 함침한 일면에 대한 AFM 이미지이다.

[351] 상기 도 5 및 도 6을 참조하면, 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 서로 다른 이온 전도체의 모폴로지(morphology)를 관찰할 수 있고, 이를 통하여 이온 전도체의 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율 제어를 통해 이온 전도체의 구조를 제어할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[352] 구체적으로, 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 1:3.5인 상대적으로 소수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체와 친수성 반복 단위:소수성 반복 단위의 몰 비율이 1:2.5인 상대적으로 친수성 반복 단위의 몰 비율이 높은 이온 전도체의 이온 채널 형성을 비교해 보면, 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체의 이온 전도 채널 사이즈가 상대적으로 작게 형성된 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체는 친수성 반복 단위가 상분리 되어 형성되는 친수성 채널 사이즈가 더 작게 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 고분자 전해질 막의 팽윤성이 감소하면서 고분자 전해질 막 자체의 형태 안정성 및 내구성을 확보할 수 있음을 알 수 있다.

[353]

[354] **[실시예 2: 고분자 전해질 막의 제조]**

[355] **(실시예 2-1)**

[356] 당량(EW)이 725이고 측쇄 길이가 상기 화학식 1에서 a가 0이고, b가 3인 불소화된 고분자(3M사 Dyneon)를 30 중량%의 함량으로 포함하는 이온 전도체 용액을 제 1 이온 전도체 용액으로 하고, 당량(EW)이 800이고 측쇄의 길이가 상기 화학식 1에서 a는 0이고, b는 4인 불소화된 고분자(3M사 Dyneon)를 30 중량%의 함량으로 포함하는 이온 전도체 용액을 제 2 이온 전도체 용액으로 제조하였다.

[357] 다음으로, 상기 제조예 2-2에서 제조된 이종 복합 다공성 지지체의 일면과 타면에 각각 상기 이온 전도체 용액을 함침시켜 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[358] **(비교예 2-1)**

[359] 당량(EW)이 1100이고 측쇄의 길이가 상기 화학식 1에서 a는 1이고, b는 2인 불소화된 고분자를 5 중량%의 함량으로 포함하는 이온 전도체 용액(Chemours사, Nafion solution 제품)을 준비하였다.

[360] 다음으로, 고분자 피브릴의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소화 중합체로서, PTFE 다공성 지지체에 상기 이온 전도체 용액을 함침시켜 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[361]

[362] **[실험예 3: 제조된 고분자 전해질 막의 성능 분석]**

[363] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고분자 전해질 막에 대하여 단위 전지 성능 및 개회로 전압(Open circuit voltage, OCV) 보존율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[364] 상기 고분자 전해질 막의 단위 전지 성능은 다음과 같은 장치를 구성하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

[365] 상기 에너지 효율을 측정하기 위한 장치는 연료 전지에서의 단위 전지 성능 측정을 위하여 전극 면적 25 cm^2의 단위 전지, 양면의 미세 기공층으로 구성하였다. 양쪽의 전극에 가습기를 통과한 수소와 공기를 각각 공급하여 연료 전지 운전을 시행하였다. 단위 전지 성능은 65 ℃, 상대습도 100 % 조건에서 측정되었고, 0.6 V에서의 전류 밀도 값을 비교하여 나타내었다. 개회로 전압 보존율의 경우, 90 ℃, 상대습도 30 % 조건에서 개회로 전압 운전을 통해 수행되었고, 초기 개회로 전압과 500 시간 운전 후의 개회로 전압의 차이를 통해 나타내었다.

[366] [표2]

	친수성:소수성 반복 단위 몰 비율	막두께(㎛)	전지 성능(mA/cm^2)	OCV 변화율(%)
비교예 1-1	1:3.5	22~23	1045	95
비교예 1-2	1:2.5	22~23	1027	97
실시예 1-1	1:2.5+1:3.5[1)]	22~23	1128	97
Nafion211상용막	-	25	1184	89

[367] 1) 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 제조예 1-2에서 제조된 제 1 이온 전도체와 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 제조예 1-1에서 제조된 제 2 이온 전도체의 두께비는 7 : 3임. 이때, 상기 두께비는 상기 이종 복합 다공성 지지체에 함침된 두께 및 이종 복합 다공성 지지체의 표면에 형성된 이온 전도체 층의 두께를 합한 두께임.

[368] [표3]

	측쇄의 길이	막두께(㎛)	전지 성능(mA/cm^2)	OCV 변화율(%)
실시예 2-1	a=0,b=3+a=0,b=4	20~23	1248	96
비교예 2-1	a=1,b=2	20~23	1140	90

[369] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예에서 제조된 고분자 전해질 막의 경우, 전지 성능은 이온 전도도 성능이 상대적으로 우수한 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체의 성능을 보이고, 개회로 전압 보존율은 내구 성능이 상대적으로 우수한 소수성 반복 단위의 몰 비율이 상대적으로 높은 이온 전도체의 성능을 보이며, 상기 비교예에서 제조된 고분자 전해질 막에 비하여 전체적으로 시스템 효율이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[370] 또한, 상기 표 3을 참조하면, 상기 실시예에서 제조된 고분자 전해질 막은 상기 측쇄의 길이가 상이한 불소화된 고분자인 2종류의 이온 전도체를 포함함에 따라, 상기 1 종류의 이온 전도체만을 포함하는 비교예에서 제조된 고분자 전해질 막에 비하여 상대적으로 높은 전지 성능 및 개회로 전압 보존율을 가짐을 알 수 있다.

[371]

[372] **[실험예 4: 제조된 고분자 전해질 막의 성능 분석]**

[373] 상기 실시예 1-1, 비교예 1-3 및 비교예 1-4에서 제조된 고분자 전해질 막에 대하여 치수변화율 및 수소투과도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[374] 하기 표 4에서 치수변화율(수축율)은 샘플을 100 ℃의 물에 10 분간 침지 후, 꺼내어 상온에서 30 분간 방치 후, 침지 전후의 길이 방향의 수축율을 측정하였다.

[375] 또한, 수소투과도는 샘플을 막-전극 어셈블리로 제작한 후, 양쪽 전극에 가습기를 통과한 수소와 질소를 각각 공급하여 온도 65 ℃, 상대습도 100 % 조건에서 측정한 기울기에 해당하는 전류 밀도 값을 나타낸다.

[376] [표4]

	지지체 구조	막두께(㎛)	치수변화율(%)	수소투과도(mA/cm^2)
실시예 1-1	나노웹+e-PTFE+나노웹	20~23	3 이하	1.6
비교예 1-3	나노웹+나노웹	20~23	1 이하	2.8
비교예 1-4	e-PTFE+e-PTFE	20~23	15	1.5

[377] 상기 표 4를 참조하면, 상기 비교예 1-3에서 제조된 고분자 전해질 막은 상기

나노웹이 2 층 적층된 다공성 지지체를 포함함에 따라, 치수변화율은 작지만 수소투과도가 매우 큰 것을 알 수 있고, 상기 비교예 1-4에서 제조된 고분자 전해질 막은 상기 불소계 지지체가 2 층 적층된 다공성 지지체를 포함함에 따라, 수소투과도는 작지만 치수변화율이 매우 큰 것을 알 수 있다.

[378] 반면, 상기 실시예 1-1에서 제조된 고분자 전해질 막은 상기 불소계 지지체와 상기 나노웹의 이종 소재가 복합된 다공성 지지체를 포함함에 따라, 치수변화율이 작으면서도 수소 투과도를 저감시킬 수 있음을 알 수 있다.

[379]

[380] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

[381] [부호의 설명]

[382] 1: 용액 탱크

[383] 2: 정량 펌프

[384] 3: 노즐

[385] 4: 집적부

[386] 6: 고전압 발생 장치

[387]

[388] 10: 이종 복합 다공성 지지체

[389] 11: 불소계 지지체

[390] 12: 나노웹

[391] 20: 제 1 이온 전도체

[392] 21: 제 1 이온 전도체 층

[393] 30: 제 2 이온 전도체

[394] 31: 제 2 이온 전도체 층

[395]

[396] 100: 막-전극 어셈블리

[397] 120, 120': 전극

[398] 130, 130': 촉매층

[399] 140, 140': 전극 기재

[400] 150: 고분자 전해질 막

[401]

[402] 200: 연료 전지

[403] 210: 연료 공급부 220: 개질부

[404] 230: 스택 231: 제 1 공급관

[405] 232: 제 2 공급관 233: 제 1 배출관

[406] 234: 제 2 배출관 240: 산화제 공급부

산업상 이용가능성

[407] 본 발명은 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 막 전극 어셈블리에 관한 것으로서, 상기 고분자 전해질 막은 내구성과 이온 전도도 성능이 모두 우수하면서도 수소 투과도를 저감시킬 수 있다.

[408]

청구범위

[청구항 1] 고분자 피브릴(fibrile)의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체, 및
상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 위치하며, 나노 섬유들이 부직포 형태로 집적되어 다수의 공극을 포함하는 나노웹
을 포함하는 이종 복합 다공성 지지체, 그리고
상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극을 채우고 있는 이온 전도체를 포함하는 고분자 전해질 막.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 나노웹은 상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 전기 방사하여 형성된 것인 고분자 전해질 막.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 불소계 지지체의 두께는 2 ㎛ 내지 40 ㎛이고, 상기 나노웹의 두께는 10 ㎛ 내지 50 ㎛인 것인 고분자 전해질 막.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 고분자 전해질 막은 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면에 위치하며, 제 1 이온 전도체를 포함하는 제 1 이온 전도체 층,
상기 이종 복합 다공성 지지체 타면에 위치하며, 제 2 이온 전도체를 포함하는 제 2 이온 전도체 층, 및
상기 제 1 이온 전도체, 상기 제 2 이온 전도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 상기 이종 복합 다공성 지지체를 포함하는 것인 고분자 전해질 막.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 이종 복합 다공성 지지체는 상기 제 1 이온 전도체 층이 위치하는 일면에 상기 공극을 채우고 있는 제 1 이온 전도체를 포함하고, 상기 제 2 이온 전도체 층이 위치하는 타면에 상기 공극을 채우고 있는 제 2 이온 전도체를 포함하는 것인 고분자 전해질 막.

[청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 당량(equivalent weight, EW)이 서로 상이한 것인 고분자 전해질 막.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 불소화된 탄소 골격 및 하기 화학식 1로 표시되는 측쇄를 포함하는 불소화된 고분자이고,
상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 측쇄의 길이가 상이한 것인 고분자 전해질 막.
[화학식 1]
$-(OCF_2CFR_f)_a-O-(CF_2)_b-X$

(상기 화학식 1에서,
상기 R_f는 각각 독립적으로 F, Cl 및 탄소수 1 내지 10의 불소화된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,
상기 X는 이온 교환 그룹이고,
상기 a는 0 내지 3의 실수이고,
상기 b는 1 내지 5의 실수이다)

[청구항 8] 제 4 항에 있어서,
상기 제 1 이온 전도체 및 상기 제 2 이온 전도체는 친수성 반복 단위 및 소수성 반복 단위를 포함하는 중합체이고,
상기 제 1 이온 전도체와 상기 제 2 이온 전도체는 상기 친수성 반복 단위와 상기 소수성 반복 단위의 몰 비율이 서로 상이한 것인 고분자 전해질 막.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 제 1 이온 전도체는 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율이 상기 제 2 이온 전도체의 상기 소수성 반복 단위에 대한 상기 친수성 반복 단위의 몰 비율에 비하여 높은 것인 고분자 전해질 막.

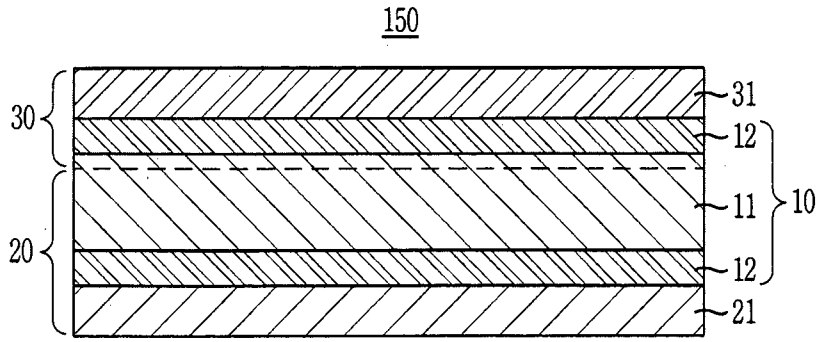
[청구항 10] 고분자 피브릴(fibrile)의 미세 구조에 의하여 다수의 공극을 포함하는 불소계 지지체를 준비하는 단계,
상기 불소계 지지체의 일면 또는 양면에 전기 방사하여 나노 섬유들이 다수의 공극을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 형성하여 이종 복합 다공성 지지체를 제조하는 단계, 그리고
상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채우는 단계
를 포함하는 고분자 전해질 막의 제조 방법.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 이종 복합 다공성 지지체의 공극에 이온 전도체를 채우는 단계는 상기 이종 복합 다공성 지지체 일면에 제 1 이온 전도체를 포함하는 제 1 이온 전도체 층을 형성하는 단계, 및
상기 이종 복합 다공성 지지체 타면에 제 2 이온 전도체를 포함하는 제 2 이온 전도체 층을 형성하는 단계를 포함하는 것인 고분자 전해질 막의 제조 방법.

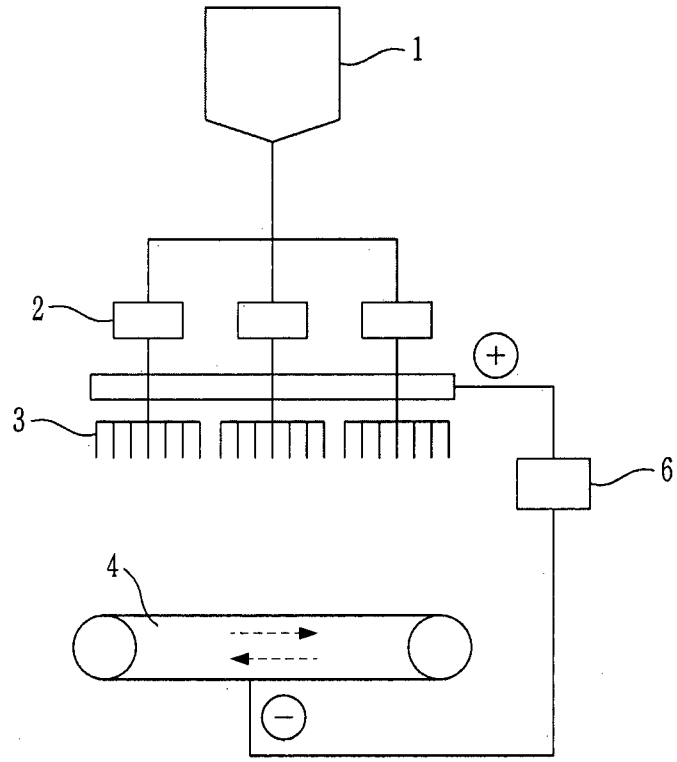
[청구항 12] 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 그리고
상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 제 1 항에 따른 고분자 전해질 막
을 포함하는 막-전극 어셈블리.

[청구항 13] 제 12 항에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지.

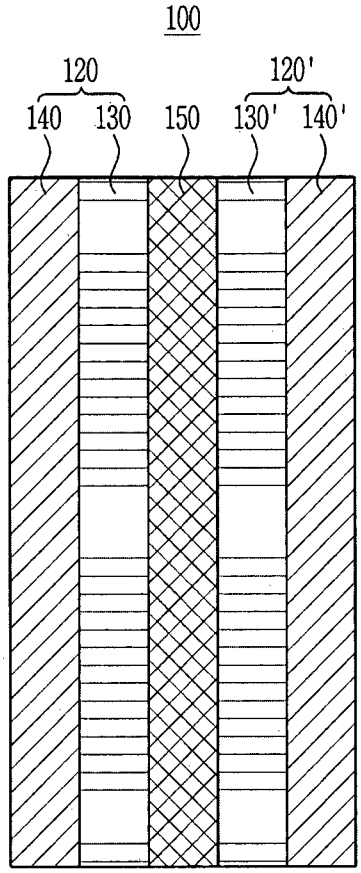
[도1]



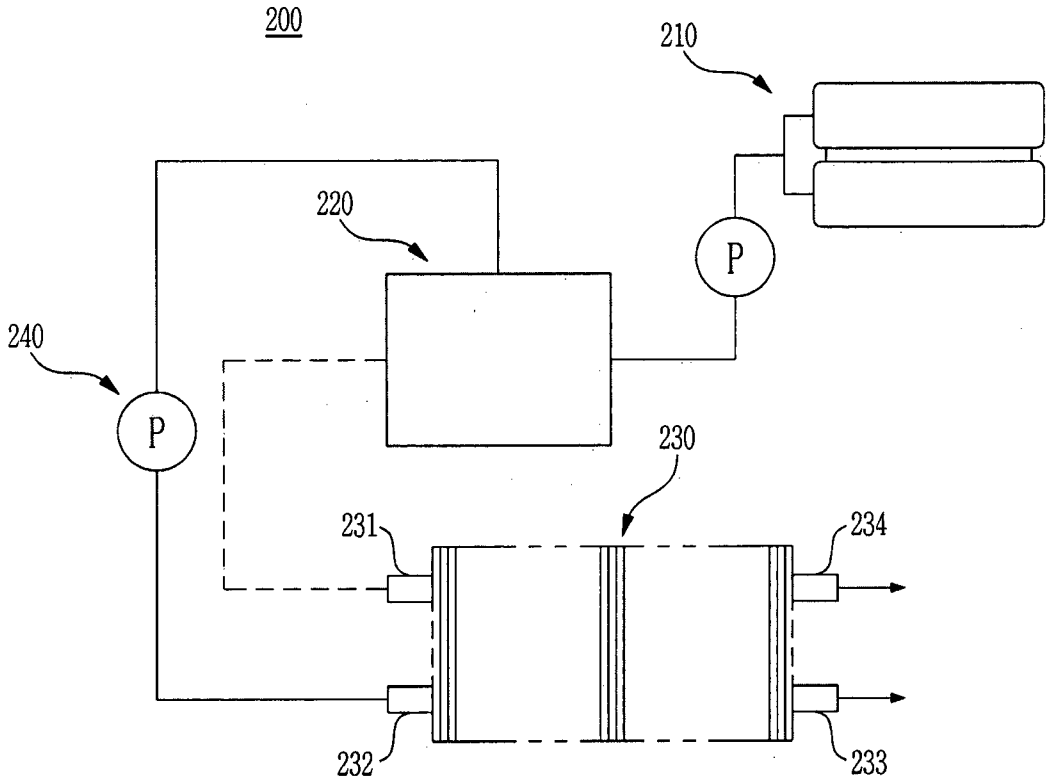
[도2]



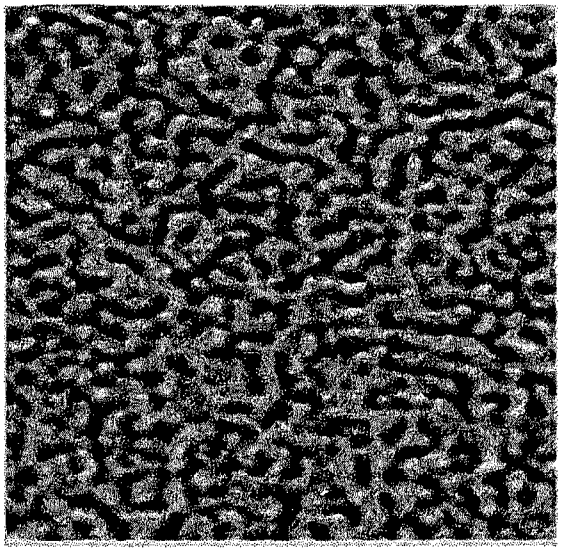
[도3]


100
120
120'
140
130
150
130'
140'

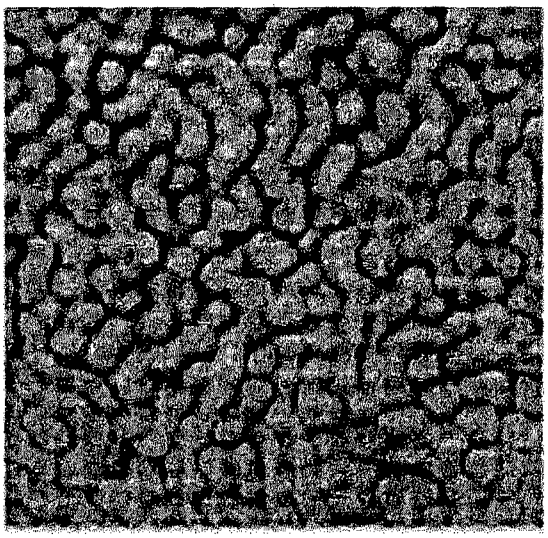
[도4]


200
210
220
P
240
P
230
231
234
232
233

[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/015025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1053(2016.01)i, H01M 8/1058(2016.01)i, H01M 8/1039(2016.01)i, H01M 8/1025(2016.01)i, H01M 8/1069(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/1053; C08J 9/224; H01M 4/86; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/16; H01M 8/18; H01M 8/1058; H01M 8/1039; H01M 8/1025; H01M 8/1069; H01M 8/1004; H01M 8/1018

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: fibrile microstructure, pore, fluoro based supporter, nanofiber, non-woven fabric, nanoweb, hybrid composite porous supporter, ion conductor, polymer electrolyte film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0059285 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, CHOSUN UNIVERSITY) 26 May 2016 See paragraphs [0007], [0077]; and claims 1, 2.	1-13
Y	KR 10-2017-0112456 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 12 October 2017 See paragraphs [0045], [0055], [0057], [0063], [0073], [0148]; and claim 1.	1-13
Y	KR 10-2011-0006122 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 20 January 2011 See claims 1-3.	4-9,11
Y	JP 4090108 B2 (ASAHI CHEMICAL IND.) 28 May 2008 See paragraphs [0010], [0013].	6,7
Y	KR 10-2016-0038851 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 07 April 2016 See claim 1.	8,9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 MARCH 2019 (19.03.2019)	**19 MARCH 2019 (19.03.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/015025

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0059285 A	26/05/2016	KR 10-1725870 B1	11/04/2017
KR 10-2017-0112456 A	12/10/2017	CN 109071851 A	21/12/2018
		KR 10-1926784 B1	07/12/2018
		WO 2017-171285 A2	05/10/2017
KR 10-2011-0006122 A	20/01/2011	NONE	
JP 4090108 B2	28/05/2008	JP 10-334923 A	18/12/1998
KR 10-2016-0038851 A	07/04/2016	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/015025

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/1053(2016.01)i, H01M 8/1058(2016.01)i, H01M 8/1039(2016.01)i, H01M 8/1025(2016.01)i, H01M 8/1069(2016.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 8/1053; C08J 9/224; H01M 4/86; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/16; H01M 8/18; H01M 8/1058; H01M 8/1039; H01M 8/1025; H01M 8/1069; H01M 8/1004; H01M 8/1018

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 피브릴 미세구조, 공극, 불소계 지지체, 나노 섬유, 부직포, 나노웹, 이종 복합 다공성 지지체, 이온전도체, 고분자 전해질 막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0059285 A (조선대학교산학협력단) 2016.05.26 단락 [0007], [0077]; 및 청구항 1, 2 참조.	1-13
Y	KR 10-2017-0112456 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2017.10.12 단락 [0045], [0055], [0057], [0063], [0073], [0148]; 및 청구항 1 참조.	1-13
Y	KR 10-2011-0006122 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2011.01.20 청구항 1-3 참조.	4-9,11
Y	JP 4090108 B2 (ASAHI CHEMICAL IND.) 2008.05.28 단락 [0010], [0013] 참조.	6,7
Y	KR 10-2016-0038851 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2016.04.07 청구항 1 참조.	8,9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 03월 19일 (19.03.2019)	2019년 03월 19일 (19.03.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
남의호
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/015025

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0059285 A	2016/05/26	KR 10-1725870 B1	2017/04/11
KR 10-2017-0112456 A	2017/10/12	CN 109071851 A KR 10-1926784 B1 WO 2017-171285 A2	2018/12/21 2018/12/07 2017/10/05
KR 10-2011-0006122 A	2011/01/20	없음	
JP 4090108 B2	2008/05/28	JP 10-334923 A	1998/12/18
KR 10-2016-0038851 A	2016/04/07	없음	