

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 11월 28일 (28.11.2024) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/242529 A2

(51) 국제특허분류:

H01M 8/1044 (2016.01) H01M 8/1067 (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01) C08L 27/18 (2006.01)
H01M 8/1048 (2016.01) C08K 5/521 (2006.01)
H01M 8/1058 (2016.01) C08K 5/3415 (2006.01)
H01M 8/1004 (2016.01) C08K 5/3417 (2006.01)

Su); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천지 (IPCJ PATENT & LAW FIRM); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/095789

(22) 국제출원일: 2024년 5월 17일 (17.05.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0065541 2023년 5월 22일 (22.05.2023) KR
10-2024-0064073 2024년 5월 16일 (16.05.2024) KR

(71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(72) 발명자: 박중화 (PARK, Jung Hwa); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이동훈 (LEE, Dong Hoon); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 송금석 (SONG, Kum Suck); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 윤성현 (YUN, Sung Hyun); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 엄승집 (YUM, Seung Jib); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 오창훈 (OH, Chang Hoon); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이혜송 (LEE, Hye Song); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이은수 (LEE, Eun

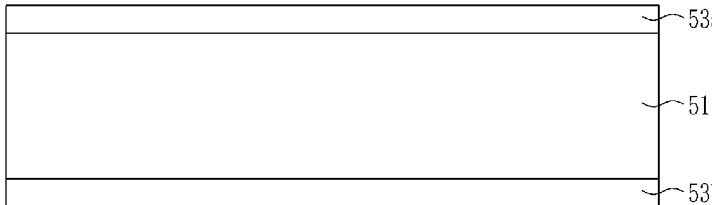
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, AND FUEL CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고분자 전해질막, 막-전극 어셈블리 및 이를 포함하는 연료전지

50



(57) Abstract: Disclosed is a polymer electrolyte membrane having improved ion conductivity performance by maintaining the moisture content therein under high temperature and/or low humidity conditions. According to one aspect, the polymer electrolyte membrane comprises: a porous support; a first ion conductor layer disposed on a first surface of the porous support; and a second ion conductor layer disposed on a second surface opposite to the first surface of the porous support, the first ion conductor layer containing an ion conductor and an absorbent compound, wherein the absorbent compound forms a basket structure by molecular motion, and the second ion conductor layer contains no absorbent compound.

(57) 요약서: 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 유지시켜 이온전도도 성능을 개선하는 고분자 전해질막이 개시된다. 일 측면에 따르면, 다공성 지지체, 다공성 지지체의 제1 면 상에 배치된 제1 이온전도체층 및 다공성 지지체의 제1 면과 반대되는 제2 면 상에 배치된 제2 이온전도체층을 포함하고, 제1 이온전도체층은, 이온전도체 및 흡수성 화합물을 포함하고, 흡수성 화합물은, 분자운동으로 바구니 구조(basket structure)를 형성하고, 제2 이온전도체층은 흡수성 화합물을 포함하지 않는, 고분자 전해질막이 제공된다.



WO 2024/242529 A2

명세서

발명의 명칭: 고분자 전해질막, 막-전극 어셈블리 및 이를 포함하는 연료전지

기술분야

- [1] 본 발명은 이온전도체 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 이온전도체 조성물, 고분자 전해질막, 막-전극 어셈블리 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 연료전지는 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. 연료전지는 전해질의 상태 및 종류에 따라 알칼리 전해질막 연료전지, 고분자 전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 등으로 구분될 수 있는데, 그 중에 고분자 전해질막 연료전지는 100°C 미만의 낮은 작동 온도, 빠른 시동과 응답특성 및 우수한 내구성 등의 장점으로 인하여 휴대용, 차량용 및 가정용 전원장치로 각광을 받고 있다. 고분자 전해질막 연료전지의 대표적인 예로는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소이온 교환 막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 액상의 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 등을 들 수 있다.
- [3] 고분자 전해질막 연료전지에서 일어나는 반응을 요약하면, 우선, 수소 가스와 같은 연료가 애노드 전극에 공급되면, 상기 애노드 전극에서는 수소 가스의 산화 반응에 의해 수소이온(H^+)과 전자(e)가 생성된다. 생성된 수소이온은 고분자 전해질막을 통해 캐소드 전극으로 전달되고, 생성된 전자는 외부회로를 통해 상기 캐소드 전극에 전달된다. 캐소드 전극에서는 산소 가스가 공급되고, 산소가 수소이온 및 전자와 결합하여 산소의 환원반응에 의해 물이 생성된다.
- [4] 한편, 고분자 전해질막 연료전지의 상업화를 실현하기 위해서는 아직까지 해결해야 할 많은 기술적 장벽들이 존재하고 있고, 필수적인 개선 요인은 고성능, 긴 수명, 저 가격화의 실현이다. 이에 가장 많은 영향을 미치는 구성요소가 막-전극 어셈블리이며, 그 중에서도 고분자 전해질막은 MEA의 성능과 가격에 가장 큰 영향을 미치는 핵심 요소 중 하나이다. 상기 고분자 전해질막 연료전지의 운전에 필요한 고분자 전해질막의 요구 조건으로는 높은 수소 이온 전도도, 화학적 안정성, 낮은 연료 투과성, 높은 기계적 강도, 우수한 치수 안정성 등이 있다. 종래의 고분자 전해질막은 특정의 온도 및 상대 습도 환경, 특히 고온 또는 저가습 조건에서 정상적으로 고성능을 발휘하기 어려운 경향이 있다. 이로 인해 종래의 고분

자 전해질막이 적용된 고분자 전해질막 연료전지는 그 사용 범위의 제한을 받게 된다.

- [5] 특히 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막의 고성능이 발현되기 어려운 문제점을 극복하기 위해, 고분자 전해질막 내에 흡습성 물질을 도입하여 고분자 전해질막의 이온 전도도를 개선시키는 것에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 유지시켜 이온전도도 성능을 개선하는 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 목적은 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 수분을 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 하는 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 목적은, 애노드(anode)에서는 물 및 수분이 부족해 마르는 현상(anodic drying)과 캐소드(cathode)에서 과량의 물 및 수분에 의해 발생하는 홍수 현상(water flooding) 및 상기 현상에 의한 물질전달 저항(mass transport resistance)을 최소화하는 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 청구범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면에 따르면, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 제1 면 상에 배치된 제1 이온전도체층 및 상기 다공성 지지체의 상기 제1 면과 반대되는 제2 면 상에 배치된 제2 이온전도체층을 포함하고, 상기 제1 이온전도체층은, 이온전도체 및 흡수성 화합물을 포함하고, 상기 흡수성 화합물은, 분자운동으로 바구니 구조(basket structure)를 형성하고, 상기 제2 이온전도체층은, 흡수성 화합물을 포함하지 않는, 고분자 전해질막이 제공된다.
- [13] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 상기 제1 측면에 있어서 상기 제1 이온전도체층의 흡수성 화합물은, 여섯자리(hexadentate) 리간드; 측쇄에 친수성 작용기를 4 개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물; 4-피롤 함유 화합물(4-

pyrrole containing compound); 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물; 포스파닉산계 화합물; 분자 내 벤젠고리를 2 이상 포함하는 화합물; 아민기 및 카르복실기를 포함하는 사슬형 화합물; 및 크라운에테르계 화합물; 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [14] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 상기 제2 측면에 있어서 상기 여섯 자리(hexadentate) 리간드는, 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA), 하이드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산(hydroxyethylenediaminetriacetic acid, HEDTA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [15] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 상기 제2 또는 제3 측면에 있어서 측쇄에 친수성 작용기를 4개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물은, 피틱산(phytic acid)을 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 상기 제2 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 4-피롤 함유 화합물은, 치환 또는 비치환된 포르핀(porphine); 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌(phthalocyanine); 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [17] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 상기 제2 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물은, 데페라시록스(deferasirox)를 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 상기 제2 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 크라운에테르계 화합물은, 모체로 하기 일반식 1로 표시되는 분자구조를 포함할 수 있다.
- [19] [일반식 1]
- [20] $[C_2H_4O]_n$
- [21] 상기 일반식 1에서 n은 3 내지 10이다. 여기서 n은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10일 수 있다.
- [22] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 이온전도체는 상기 다공성 지지체의 내부 기공에 포함될 수 있다.
- [23] 본 발명의 제9 측면에 따르면, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 따른 고분자 전해질막; 을 포함하고, 상기 제1 이온전도체층은 상기 애노드와 접하는 것인, 막-전극 어셈블리가 제공된다.
- [24] 본 발명의 제10 측면에 따르면, 상기 제9 측면에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지가 제공된다.
- [25] 상기 과제에 해결 수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니고, 본 명세서의 몇몇 실시형태와 결합될 수 있다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 설명을 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [26] 본 발명의 일 측면에 따르면, 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 유지시켜 이온전도도 성능을 개선할 수 있고, 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 수분을 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 할 수 있을 뿐만 아니라, 캐소드(cathode)에서 생성된 과량의 물에 의해 형성된 물질전달 저항(mass transport resistance)을 낮출 수 있다.
- [27] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 단면도이다.
- [29] 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리를 나타낸 단면도이다.
- [30] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지를 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥 상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [32] 본 명세서에서 용어 "내지"를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 상기 용어의 앞과 뒤에 기재된 값을 각각 하한 값과 상한 값으로 포함하는 수치의 범위를 나타낸다. 임의의 수치 범위의 상한과 하한으로의 수치 값이 각각 복수 개로 개시된 경우, 본 명세서에서 개시하는 수치의 범위는 복수의 하한 값 중 임의의 하나의 값 및 복수의 상한 값 중 임의의 하나의 값을 각각 하한 값 및 상한 값으로 하는 임의의 수치의 범위로 이해될 수 있다. 예를 들어, a 내지 b, 또는 c 내지 d로 명세서에 기재되어 있을 경우, a 이상 b 이하, a 이상 d 이하, c 이상 d 이하, 또는 c 이상 b 이하가 기재된 것으로 이해될 수 있다.
- [33] 본 명세서에서 "a, b 및 c 중 적어도 어느 하나 이상(At least one of a, b and c)"이란 a, b 또는 c를 단독으로 포함하거나, a, b 및 c로 이루어진 군에서 선택된 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [34] 본 명세서에서 "층(Layer)" 또는 막은 해당 층 또는 막이 존재하는 영역을 관찰했을 때에, 해당 영역의 전체에 형성되어 있는 경우에 더하여, 해당 영역의 일부에만 형성되어 있는 경우도 포함할 수 있다. 예를 들어, 층 또는 막의 표면이 평평한 형태, 비평평한 형태 및 이들의 조합; 또는 연속적 형태, 비연속적인 형태 및 이들의 조합을 포함하는 것으로 정의될 수 있다. 예를 들어, 일 부재의 바로 위(Directly on)에 다른 부재가 층 또는 막으로 구성될 경우 상기 일 부재의 표면에 대한 다른 부재의 덮힘률(Coverage)은 1% 이상, 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상으로 정의될 수 있다. 예를 들어, 복수의 입자가 균집된 구조를 형성할 때에도 "층 또는 막"으로 정의될 수 있다.

- [35] 본 명세서에서 “치환된”이란 이하에서 별도로 정의가 되지 않는 한, 적어도 어느 하나 이상의 수소 원자가 할로젠원자, 히드록시기, 카르복실기, 니트로기, 아민기, 설파이드기, 싸이올기, 알콕시기, 아세톡시기, 나이트릴기, 알데하이드기, 에테르기, 에스테르기, 아세탈기, 케톤기, C₁ 내지 C₃₀의 알킬기, C₂ 내지 C₃₀의 알케닐기, C₂ 내지 C₃₀의 알키닐기, C₁ 내지 C₄₀의 알킬실릴기, C₅ 내지 C₄₀의 아릴실릴기, C₃ 내지 C₃₀의 사이클로알킬기, C₃ 내지 C₃₀의 알릴기, C₆ 내지 C₃₀의 아릴기, 헤테로고리기(예: C₂ 내지 C₃₀의 헤테로사이클로알킬기, C₃ 내지 C₃₀의 헤테로아릴기), 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것으로 정의된다. 여기서 상기 각각의 치환기는 서로 인접할 때 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합고리 또는 스파이로 구조를 형성할 수도 있다.
- [36] 본 명세서에서 “융합고리(Fused ring)”는 2개 이상의 고리가 2개 이상의 원자를 공유하여 결합하는 고리를 의미하는 것으로서, 예를 들어, 융합 지방족 고리, 융합 방향족 고리, 융합 헤테로지방족 고리, 융합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 포함할 수 있다.
- [37] 본 명세서에서 “스파이로 구조”는 스파이로 연결(Spiro union)을 가지며, 스파이로 연결은 2개의 고리가 오로지 1개의 원자를 공유함으로써 이루어지는 연결을 의미한다.
- [38] 본 명세서에서 '바구니 구조(basket structure)'는 분자운동으로 바구니 구조를 형성하는 구조를 의미하고, 구체적으로, 분자운동에 의해 분자 내 일 부분이 분자 내 다른 부분과 가까워지거나 멀어질 수 있는 구조로, 더욱 구체적으로 분자 내 일 부분이 분자 내 다른 부분과 가까워질 때 바구니 형상을 형성하는 구조를 의미한다. 예를 들어, 상기 바구니 구조는 분자 내 비공유전자쌍이 금속 또는 금속이온과 배위결합(coordinate bond) 또는 이온결합을 형성할 수 있는 구조를 의미할 수 있거나, 분자 내 비공유전자쌍이 금속 또는 금속이온과 상호작용하여 착 화합물(complex)을 형성할 수 있는 구조를 의미할 수 있다. 상기 바구니 구조인지 여부를 판단하기 위한 정량적인 분석방법으로, FT-IR(Fourier transform infrared) Spectrometer), NMR(Nuclear Magnetic Resonance), 라만분광법(Raman spectroscopy), XRD(X-ray diffraction), MD 시뮬레이션(MD Simulation) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 상기 흡수성 화합물이 분자운동으로 바구니 구조를 형성할 경우, 분자 내 가장 인접한 원자단, 원자 또는 작용기 간의 최단거리는 500 Å 이하, 400 Å 이하, 300 Å 이하, 200 Å 이하, 100 Å 이하, 90 Å 이하, 80 Å 이하, 70 Å 이하, 60 Å 이하, 50 Å 이하, 40 Å 이하, 30 Å 이하, 20 Å 이하, 10 Å 이하, 1 Å 이하, 또는 0.1 Å 이하 일 수 있다. 여기서 상기 최단거리는 X선 회절방법(X-Ray Diffraction), 또는 MD Simulation의 분석방법을 통해 분석될 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시예는 이온전도체 및 흡수성 화합물을 포함하고, 상기 흡수성 화합물은, 분자운동으로 바구니 구조(basket structure)를 형성하는, 이온전도체 조

성물을 제공할 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 분자운동으로 바구니 구조를 형성하는 흡수성 화합물을 통해, 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 유지시켜 이온전도도 성능을 개선할 수 있고, 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 과량의 물 분자를 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 할 수 있을 뿐만 아니라, 과량의 물에 의한 물질전달 저항(mass transport resistance)을 최소화할 수 있다.

[40] 이하에서는, 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[41] **1. 이온전도체 조성물**

[42] 본 발명에 따른 이온전도체 조성물은 이온전도체 분산액 및 흡수성 화합물을 포함할 수 있다.

[43] 본 발명에 따른 흡수성 화합물은 분자운동으로 바구니 구조(basket structure)를 형성한다. 구체적으로 상기 바구니 구조는 연료전지 구동 중 물이 효과적으로 포집될 수 있는 특성을 갖기 때문에 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 고온 및/또는 저가습 조건에서도 유지할 수 있다. 상기 바구니 구조를 형성하는 화합물이 도입됨으로써, 고분자 전해질막의 이온전도도 성능을 개선할 수 있고, 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 수분을 효과적으로 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 할 수 있다.

[44] 본 발명에 따른 흡수성 화합물은 여섯자리(hexadentate) 리간드; 측쇄에 친수성 작용기를 4개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물; 4-피롤 함유 화합물(4-pyrrole containing compound); 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물; 포스파닉산계 화합물; 분자 내 벤젠고리를 2 이상 포함하는 화합물; 아민기 및 카르복실기를 포함하는 사슬형 화합물; 및 크라운에테르계 화합물; 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 4-피롤 함유 화합물(4-pyrrole containing compound)을 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로 치환 또는 비치환된 포르핀(porphine)을 포함할 수 있다. 여기서 4-피롤 함유 화합물은 다른 종류의 바구니 구조의 화합물 대비 물 포집 능력이 상대적으로 더 우수하여 막-전극 어셈블리의 이온전도도를 더욱 높이고, 수분 보유능력을 개선하며 고온 및 저가습 조건 하에서도 흡수율을 높이는 효과를 구현할 수 있다.

[45] 몇몇 예시에서 상기 여섯자리 리간드는 전자쌍 간의 인력과 반발력으로 인해 바구니 구조를 쉽게 형성함으로써, 물을 효과적으로 흡수 또는 포집할 수 있다. 상기 바구니 구조가 분자운동으로 쉽게 형성됨으로써, 고분자 전해질막의 이온전도도 성능을 개선할 수 있고, 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 수분을 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 할 수 있다. 상기 여섯자리 리간드는 예를 들어, 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA), 하이드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산(hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid, HEDTA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

- [46] 몇몇 예시에서 상기 측쇄에 친수성 작용기를 4개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물은, 분자운동으로 4개 이상의 친수성 작용기가 분자 내 수소결합을 형성함으로써, 바구니 구조를 쉽게 형성할 수 있다. 즉, 상기 지방족고리 화합물은 모체로 사이클로펜테인 또는 사이클로헥세인을 포함할 수 있으며, 측쇄가 모두 친수성 작용기로 치환되어 바구니 구조를 쉽게 형성할 수 있다. 상기 4개 이상의 친수성 작용기는 각각 독립적으로 인산에스테르기, 히드록시기, 카르복실기 및 싸이올기로 이루어진 군에 선택된 어느 하나일 수 있다. 상기 측쇄에 친수성 작용기를 4개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물은, 예를 들어, 피틱산(phytic acid)을 포함할 수 있다.
- [47] 몇몇 예시에서 상기 4-피롤 함유 화합물(4-pyrrole containing compound)은 분자 내 4개의 피롤 구조를 포함하는 화합물로 정의될 수 있다. 상기 4-피롤 함유 화합물은 예를 들어, 치환 또는 비치환된 포르핀(porphine); 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌(phthalocyanine); 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 이 경우 '치환된'은 적어도 어느 하나의 수소가 히드록시기, 싸이올기 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 치환된 것일 수 있다. 상기 치환 또는 비치환된 포르핀(porphine); 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌(phthalocyanine)은 질소 원자를 포함하는 극성 작용기가 고리 내부에서 응집되는 구조를 형성함으로써, 바구니 구조를 쉽게 형성할 수 있고, 이에 따라 물을 효과적으로 흡수 또는 포집할 수 있다.
- [48] 몇몇 예시에서 상기 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물은, 연결기와 결합된 친수성 작용기를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 연결기는 아릴기일 수 있고, 구체적으로 페닐기일 수 있다. 상기 연결기를 통해 트리아졸 구조와 연결된 친수성 작용기들은 분자운동으로 바구니 구조를 쉽게 형성하여 물을 효과적으로 흡수 또는 포집할 수 있다. 상기 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물은, 예를 들어 데페라시록스(deferasirox)를 포함할 수 있다.
- [49] 몇몇 예시에서 상기 포스포닉산계 화합물은, 디에틸렌트리아민펜타메틸렌 포스포닉산(diethylenetriamine pentamethylenephosphonic acid; DTPPH), 나이트릴트라이메틸렌 포스포닉산(nitriletrimethylenephosphonic acid; NTMP), 및 1-하이드록시에테인-1,1-디포스포닉산(1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid; HEDP)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [50] 몇몇 예시에서 상기 분자 내 벤젠고리를 2 이상 포함하는 화합물은, 2-메틸-6-니트로벤조익 안하이드라이드(2-Methyl-6-nitrobenzoic anhydride; MNBA), 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오린(9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine; BHPF) 등일 수 있다.
- [51] 몇몇 예시에서 상기 아민기 및 카르복실기를 포함하는 사슬형 화합물은 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid; DTPA), 하이드록시마미노폴리카르복실산(hydroxyaminopolycarboxylic acids; HAPCAs), 및 나이트릴

- 로아세트산(nitrilotriacetic acid; NTA)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [52] 몇몇 예시에서 상기 크라운에테르계 화합물은, 모체로 하기 일반식 1로 표시되는 분자구조를 포함할 수 있다.
- [53] [일반식 1]
- [54] $[C_2H_4O]_n$
- [55] 상기 일반식 1에서 n은 3 내지 10일 수 있고, 구체적으로 4 내지 6일 수 있다. 상기 일반식 1에서 n이 상기 수치 범위 내를 만족할 때 크라운에테르계 화합물의 분자운동으로 인해 바구니 구조를 쉽게 형성할 수 있다.
- [56] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 크라운에테르계 화합물은 측쇄에 친수성 작용기를 포함할 수 있다. 상기 친수성 작용기는 크라운에테르계 화합물의 탄소사슬과 연결될 수 있다. 상기 친수성 작용기는 예를 들어, 히드록시기, 카르복실기 및 싸이올기로 이루어진 군에 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [57] 본 발명의 몇몇 실시예에서 상기 흡수성 화합물의 함량은 상기 이온전도체(이온전도체 분산액의 전체 고형분) 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부일 수 있고, 구체적으로 0.2 내지 15 중량부, 더욱 구체적으로 0.5 내지 10 중량부, 더욱 구체적으로 0.5 내지 7.5, 0.5 내지 7.0 중량부, 0.5 내지 6.0 중량부, 0.5 내지 5.0 중량부, 0.5 내지 4.0 중량부, 0.5 내지 3.0 중량부, 0.5 내지 2.0 중량부, 또는 0.5 내지 1.0 중량부일 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 0.7 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 0.6 중량부일 수 있다. 상기 흡수성 화합물의 함량이 상기 수치 범위 내를 만족할 때 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량이 충분하여 수소 이온전도도 성능이 더욱 개선할 수 있음과 동시에 완전습윤도달시간이 짧아질 수 있다.
- [58] 본 발명에 따른 이온전도체 분산액에 포함된 이온전도체는 예를 들어, 불소계 이온전도체, 탄화수소계 이온전도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [59] 상기 이온전도체는, 수소이온과 같은 양이온 교환 작용기를 가지는 양이온 전도체이거나, 하이드록시 이온과 같은 음이온 교환 작용기를 가지는 음이온 전도체일 수 있다. 상기 양이온 교환 작용기는 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. 예를 들어, 상기 불소계 이온전도체는 퍼플루오로술폰산(Perfluorosulfonic acid, PFSA)에 해당할 수 있다.
- [60] 상기 양이온 전도체는 상기 양이온 교환 작용기를 포함하며, 주쇄에 불소를 포함하는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르

케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴에테르술폰, 폴리포스파젠 또는 폴리페닐퀴녹살린 등의 탄화수소계 고분자, 폴리스티렌-그라프트-에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 폴리스티렌-그라프트-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 부분 불소화된 고분자, 술폰 이미드 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

- [61] 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(피플루오로술폰산), 폴리(피플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤 또는 이들의 혼합물을 포함하는 불소계 고분자에 해당할 수 있다.
- [62] 상기 음이온 전도체는 하이드록시 이온과 같은 음이온을 이송시킬 수 있는 고분자로서, 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.
- [63] 상기 음이온 전도체로는 일반적으로 금속 수산화물이 도핑된 고분자를 사용할 수 있으며, 구체적으로 금속 수산화물이 도핑된 폴리(에테르술폰), 폴리스티렌, 비닐계 고분자, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리(에틸렌글리콜) 등을 사용할 수 있다.
- [64] 상기 탄화수소계 이온전도체는, 예를 들어 술폰화된 폴리이미드(Sulfonated polyimide, S-PI), 술폰화된 폴리아릴에테르술폰(Sulfonated polyarylethersulfone, S-PAES), 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(Sulfonated polyetheretherketone, S-PEEK), 술폰화된 폴리벤즈이미다졸(Sulfonated polybenzimidazole, S-PBI), 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), 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰케톤(Sulfonated polyarylene ether sulfone ketone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

- [65] 몇몇 예시에서 상기 이온전도체 분산액의 용매는 특별히 제한되지 않으나, 불소계 이온전도체 및 탄화수소계 이온전도체의 특성에 따라 적절히 선택될 수 있다. 상기 용매는 예를 들어, 물, 알코올 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [66] **2. 고분자 전해질막**
- [67] 본 발명의 일 측면에 따르면, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 제1 면 상에 배치된 제1 이온전도체층 및 상기 다공성 지지체의 상기 제1 면과 반대되는 제2 면 상에 배치된 제2 이온전도체층을 포함하고, 상기 제1 이온전도체층은, 이온전도체 및 흡수성 화합물을 포함하고, 상기 흡수성 화합물은, 분자운동으로 바구니 구조(basket structure)를 형성하고, 상기 제2 이온전도체층은, 흡수성 화합물을 포함하지 않는, 고분자 전해질막이 제공된다.
- [68] 여기서 상기 제1 이온전도체층의 흡수성 화합물은 상술한 바구니 구조를 가질 수 있는 흡수성 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [69] 상기 제2 이온전도체층에 포함되지 않는 흡수성 화합물은 특별히 제한되지 않고 해당 기술분야에서 상용되는 비-바구니 구조의 흡수성 화합물 또는 상술한 바구니 구조의 흡수성 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 이온전도체층에 포함되지 않는 비-바구니 구조의 흡수성 화합물은 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer)를 포함할 수 있고, 구체적으로 폴리아크릴산나트륨, 폴리아크릴산칼륨, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아마이드, 및 폴리옥시에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 제2 이온전도체층에 포함되지 않는 비-바구니 구조의 흡수성 화합물은 흡수성 무기입자를 포함할 수 있고, 구체적으로 무정형 실리카 입자를 포함할 수 있다.
- [70] 이하, 도 1a를 참고하여 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.
- [71] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 단면도이다.
- [72] 도 1a를 참고하면, 본 발명에 따른 고분자 전해질막(50)은 다공성 지지체(51)를 포함한다. 예를 들어, 상기 이온전도체는 상기 다공성 지지체(51)의 내부 기공에 포함될 수 있다. 상기 고분자 전해질막은 강화복합막 형태로 다공성 지지체가 도입되어 내구성이 더욱 우수해질 수 있다.
- [73] 본 발명에 따른 다공성 지지체(51)는, 불소계 다공성 지지체, 비불소계 다공성 지지체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소계 다공성 지지체는 열적 및 화학적 분해에 대한 저항성이 우수한 고도로 불소화된 중합체, 바람직하게는 과불소와 중합체를 포함할 수 있고, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE) 또는 테트라플루오로에틸렌과 $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$ (n 은 1 내지 5의 실수) 또는 $CF_2=CFO-(CF_2CF(CF_3)O)_mC_nF_{2n+1}$ (m 은 0 내지 15의 실수, n 은 1 내지 15의 실수)과의 공중합체일 수 있다.
- [75] 본 발명의 다른 실시예에 따른 불소계 다공성 지지체는 고분자 피브릴의 미세 구조, 또는 피브릴에 의해서 마디가 서로 연결된 미세 구조를 가지는 확장된 폴리테트라플루오로에틸렌(Expanded Polytetrafluoroethylene; e-PTFE)에 해당할 수

있다. 또한, 상기 다공성 지지체로 상기 마디가 존재하지 않는 고분자 피브릴의 미세 구조를 가지는 필름도 이용될 수 있다.

[76] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 불소계 다공성 지지체는 과불소화 중합체를 포함할 수 있다. 상기 불소계 다공성 지지체는 분산 중합 PTFE를 윤활제의 존재 하에서 테이프에 압출 성형하고, 이에 의하여 얻어진 재료를 연신하여 보다 다공질이며, 보다 강한 다공성 지지체에 해당할 수 있다.

[77] 또한, 상기 PTFE의 용점(약 342 °C)을 초과하는 온도에서 상기 e-PTFE를 열처리함으로써 PTFE의 비정질 함유율을 증가시킬 수도 있다. 상기 방법으로 제조된 e-PTFE 필름은 다양한 지름을 가지는 미세 기공 및 다공도를 가질 수 있다. 상기 방법으로 제조된 e-PTFE 필름은 적어도 35 %의 미세 기공을 가질 수 있으며, 상기 미세 기공의 지름은 약 0.01 내지 1 μm 일 수 있다.

[78] 본 발명의 일 실시예에 따른 비-불소계 다공성 지지체는 무작위로 배향된 복수 개의 섬유로 이루어지는 부직 섬유질 웹(nonwoven fibrous web)일 수 있다. 상기 부직 섬유질 웹은 인터레이드(interlaid)되지만, 직포 천과 동일한 방식이 아닌, 개개의 섬유 또는 필라멘트의 구조를 갖는 시트를 의미한다. 상기 부직 섬유질 웹은 카딩(carding), 가네팅(garneting), 에어-레이잉(air-laying), 웨트-레이잉(wet-laying), 멜트 블로잉(melt blowing), 스펀본딩(spunbonding) 및 스티치 본딩(stitch bonding)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[79] 상기 섬유는 하나 이상의 중합체 재료를 포함할 수 있고, 일반적으로 섬유 형성 중합체 재료로 사용되는 것이면 어느 것이나 사용 가능하고, 구체적으로 탄화수소계 섬유 형성 중합체 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 섬유 형성 중합체 재료는 폴리올레핀, 에컨대 폴리부틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 에컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드(나일론-6 및 나일론-6,6), 폴리우레탄, 폴리부텐, 폴리락트산, 폴리비닐 알코올, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리설폰, 유체 결정질 중합체, 폴리에틸렌-코-비닐 아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 사이클릭 폴리올레핀, 폴리옥시메틸렌, 폴리올레핀계 열가소성 탄성중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 다만 본 발명의 기술적 사상이 이에 제한되는 것은 아니다.

[80] 본 발명의 일 실시예에 따른 비불소계 다공성 지지체는 나노 섬유들이 다수의 기공을 포함하는 부직포 형태로 집적된 나노웹을 포함할 수 있다.

[81] 상기 나노 섬유는 우수한 내화학성을 나타내고, 소수성을 가져 고습의 환경에서 수분에 의한 형태 변형 우려가 없는 탄화수소계 고분자를 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 탄화수소계 고분자로 나일론, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 스티렌 부타디엔 고무, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐 부틸렌, 폴리우레탄, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌테

레프탈레이트, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 이 중에서도 내열성, 내화학적, 및 형태 안정성이 보다 우수한 폴리이미드를 바람직하게 사용할 수 있다.

- [82] 상기 나노 웹은 전기 방사에 의해 제조된 나노 섬유가 랜덤하게 배열된 나노 섬유의 집합체이다. 이때 상기 나노 섬유는 상기 나노 웹의 다공도 및 두께를 고려하여, 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, JSM6700F, JEOL)을 이용하여 50 개의 섬유 직경을 측정하여 그 평균으로부터 계산했을 때, 40 내지 5000 nm의 평균 직경을 갖는 것이 바람직하다.
- [83] 만일 상기 나노 섬유의 평균 직경이 상기 수치 범위 미만일 경우, 상기 다공성 지지체의 기계적 강도가 저하될 수 있고, 상기 나노 섬유의 평균 직경이 상기 수치 범위를 초과할 경우, 다공도가 현저히 떨어지고 두께가 두꺼워질 수 있다.
- [84] 상기 부직 섬유질 웹의 두께는 10 내지 50 μm 일 수 있고, 구체적으로 15 내지 43 μm 일 수 있다. 상기 부직 섬유질 웹의 두께가 상기 수치 범위 미만인 경우 기계적 강도가 떨어질 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 저항손실이 증가하고, 경량화 및 집적화가 떨어질 수 있다.
- [85] 상기 부직 섬유질 웹은 평량(basic weight)이 5 내지 30 mg/cm^2 일 수 있다. 상기 부직 섬유질 웹의 평량이 상기 수치 범위 미만일 경우 눈에 보이는 기공이 형성되어 다공성 지지체로서 기능을 하기 어려울 수 있고, 상기 수치 범위를 초과하는 경우에는 포어가 거의 형성되지 않는 종이 또는 직물의 형태처럼 제조될 수 있다.
- [86] 상기 다공도는 하기 수학적 1에 따라 상기 다공성 지지체의 전체 부피 대비 다공성 지지체 내 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 전체 부피에서 빼서 얻을 수 있다.
- [87] [수학적 1]
- [88] $\text{다공도}(\%) = (\text{다공성 지지체 내 공기 부피} / \text{다공성 지지체의 전체 부피}) \times 100$
- [89] 본 발명에 따른 다공성 지지체(51)의 다공도는 30 내지 90%에 해당할 수 있고, 바람직하게는 50 내지 85%에 해당할 수 있다. 상기 다공성 지지체의 다공도가 상기 수치 범위 미만일 경우 이온전도체의 함침성 저하 문제가 생길 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 형태 안정성이 저하됨으로써 후 공정이 원활하게 진행되지 않을 수 있다.
- [90] 본 발명에 따른 제1 이온전도체층(53a)은 상기 다공성 지지체(51)의 제1 면 상에 배치된다. 구체적으로 상기 제1 이온전도체층(53a)은 분자운동으로 바구니 구조를 형성하는 흡수성 화합물을 포함함으로써, 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 유지시킴과 동시에 이온전도도 성능을 개선할 수 있고, 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 생성된 과량의 물로 인한 물질전

달저항을 최소화할 수 있으며, 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 이온전도체층의 흡수성 화합물은 제1 흡수성 화합물로 지칭될 수 있다.

- [91] 본 발명에 따른 제2 이온전도체층(53b)은 상기 다공성 지지체(51)의 상기 제1 면과 반대되는 제2 면 상에 배치된다. 구체적으로 상기 제1 이온전도체층(53a)은 상기 제2 이온전도체층(53b)와 대향되게 위치될 수 있고, 상기 고분자 전해질막(51)은 상기 제1 및 제2 이온전도체층(53a, 53b) 사이에 배치될 수 있다.
- [92] 본 발명에 따른 제2 이온전도체층(53b)은 흡수성 화합물을 포함하지 않는다. 여기서 상기 제2 이온전도체층(53b)의 흡수성 화합물은 제2 흡수성 화합물로 지칭될 수 있다. 만약 제2 이온전도체층(53b)이 흡수성 화합물을 포함할 경우 고분자 전해질막의 이온전도도 성능을 도달하기 위한 시간(완전습윤 도달 시간)이 길어져 전해질막에 포함된 수분을 고르게 하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [93] 본 발명에 따른 제1 이온전도체층은 제1 이온전도체를 포함하고, 제2 이온전도체층은 제2 이온전도체를 포함할 수 있다.
- [94] 본 발명의 몇몇 실시예에서 상기 흡수성 화합물의 함량은 상기 제1 이온전도체(제1 이온전도체 분산액의 전체 고형분) 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부일 수 있고, 구체적으로 0.2 내지 15 중량부, 더욱 구체적으로 0.5 내지 10 중량부, 더욱 구체적으로 0.5 내지 7.5, 0.5 내지 7.0 중량부, 0.5 내지 6.0 중량부, 0.5 내지 5.0 중량부, 0.5 내지 4.0 중량부, 0.5 내지 3.0 중량부, 0.5 내지 2.0 중량부, 또는 0.5 내지 1.0 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 0.7 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 0.6 중량부일 수 있다. 상기 흡수성 화합물의 함량이 상기 수치 범위 내를 만족할 때 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량이 충분하여 수소 이온전도도 성능이 더욱 개선할 수 있음과 동시에 완전습윤도달시간이 짧아질 수 있다.
- [95] 본 발명의 몇몇 실시예에서, 90°C 진공 오븐에서 24시간 건조한 후, 500ccm의 질소를 30분간 흘려주고 50% 습도의 질소를 동일한 유량으로 흘려주며 80분 동안 매 1분 간격으로 측정된, 상기 고분자 전해질막의 완전습윤 도달시간은 64분 이하, 61분 이하, 58분 이하, 57분 이하, 또는 52분 이하일 수 있고, 구체적으로 50분 이상 상기 복수의 수치 중 어느 하나를 상한으로 하는 범위일 수 있다. 여기서 완전습윤 도달시간은 고분자 전해질막의 이온전도도가 포화되는 시간이다. 상기 완전습윤 도달시간이 상기 수치 범위 내를 만족함으로써, 고분자 전해질막의 흡습능력이 더욱 개선될 수 있다.
- [96] 본 발명의 몇몇 실시예에서 80°C 및 50% R.H에서 측정된 고분자 전해질막의 함수율은 4.8% 이상, 5.0% 이상, 5.4% 이상, 5.5% 이상, 5.7% 이상, 5.8% 이상, 6.0% 이상, 6.5% 이상, 7.0% 이상, 또는 7.3% 이상일 수 있고, 구체적으로 상기 복수의 수치 중 어느 하나를 하한 및 8% 이하를 상한으로 하는 범위일 수 있다. 상기 고분자 전해질막의 함수율이 상기 수치 범위를 만족함으로써, 고분자 전해질막의 흡습능력이 더욱 개선될 수 있다.

[97] 3. 막-전극 어셈블리

[98] 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리를 나타내 단면도이다.

[99] 도 1a 및 1b를 참고하면, 본 발명의 또 다른 실시예는 상기 고분자 전해질막(50)을 포함하는 막-전극 어셈블리(100)를 제공한다. 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(100)는 애노드(20) 캐소드(20') 및 상기 애노드(20) 및 상기 캐소드(20') 사이에 배치된 몇몇 실시예의 고분자 전해질막(50)을 포함한다. 구체적으로 상기 제1 이온전도체층(53a)은 상기 애노드(20)와 접한다. 상기 제1 이온전도체층이 애노드와 접하게 배치됨으로써, 고온 및/또는 저가습 조건에서 고분자 전해질막 내의 수분 함량을 유지시켜 이온전도도 성능을 개선할 수 있고, 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 수분을 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 고르게 할 수 있다.

[100] 몇몇 예시에서 상기 제1 및 제2 이온전도체층(53a, 53b)의 두께는 각각 독립적으로 0.5 내지 40 μm 일 수 있고, 구체적으로 1 내지 30 μm , 더욱 구체적으로 1 내지 20 μm 일 수 있다. 상기 제1 및 제2 이온전도체층의 두께가 상기 수치 범위 내를 만족할 때 연료전지 구동 중 캐소드(cathode)에서 발생한 수분을 흡수하여 고분자 전해질막 내의 수분 분포를 충분히 고르게 할 수 있다.

[101] 애노드(20)와 캐소드(20')를 모두 전극이라 칭할 때, 상기 전극(20, 20')은 전극 기재(40, 40')와 상기 전극 기재(40, 40') 표면에 형성된 촉매층(30, 30')을 포함하며, 상기 전극 기재(40, 40')와 상기 촉매층(30, 30') 사이에 상기 전극 기재(40, 40')에서의 물질 확산을 용이하게 하기 위해 탄소분말, 카본 블랙 등의 도전성 미세 입자를 포함하는 미세 기공층(미도시)을 더 포함할 수도 있다.

[102] 상기 막-전극 어셈블리(100)에 있어서, 상기 고분자 전해질막(50)의 일 면에 배치되어 상기 전극 기재(40)를 지나 상기 촉매층(30)으로 전달된 연료로부터 수소 이온과 전자를 생성시키는 산화 반응을 일으키는 전극(20)을 애노드 전극이라 한다.

[103] 상기 고분자 전해질막(50)의 다른 일면에 배치되어 상기 고분자 전해질막(50)을 통해 공급받은 수소 이온과 전극 기재(40')를 지나 상기 촉매층(30')으로 전달된 산화제로부터 물을 생성시키는 환원 반응을 일으키는 전극(20')을 캐소드 전극이라 한다.

[104] 상기 애노드 및 캐소드 전극(20, 20')의 촉매층(30, 30')은 촉매를 포함한다. 상기 촉매로는 전지의 반응에 참여하여, 통상 연료전지의 촉매로 사용 가능한 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 바람직하게는 백금계 금속을 사용할 수 있다.

[105] 상기 백금계 금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 백금-M 합금, 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 아니고, 본 기술 분야에서 사용 가능한 백금계 촉매 금속이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

- [106] 상기 M은 팔라듐(Pd), 루테튬(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 이상에 해당할 수 있다. 구체적으로 상기 백금 합금으로 Pt-Pd, Pt-Sn, Pt-Mo, Pt-Cr, Pt-W, 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-Ir 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [107] 또한, 상기 비백금 합금으로 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 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [108] 상기 촉매로 촉매 자체(black)를 사용할 수도 있고, 담체에 담지시켜 사용할 수도 있다.
- [109] **4. 연료전지**
- [110] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지를 나타낸 모식도이다.
- [111] 본 발명의 또 다른 실시예는, 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [112] 도 2를 참고하면, 본 발명에 따른 연료전지(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 포함할 수 있다.
- [113] 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 구비할 수 있다.
- [114] 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 포함할 수 있다. 상기 분리판은 상기 막-전극 접합체를 중심에 두고, 그 양측에 배치된다. 이 때, 상기 스택의 최외측에 각각 위치하는 분리판을 특별히 엔드 플레이트라 칭하기도 한다.
- [115] 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 수

소 가스를 포함하는 개질 가스를 외부로 배출시키기 위한 제1 배출관(233)과, 상기한 단위 셀에서 최종적으로 미 반응되고 남은 산화제를 외부로 배출시키기 위한 제2 배출관(234)이 구비될 수 있다.

[116] 상기 연료전지에 있어서, 상기 전기 발생부를 구성하는 세퍼레이터, 연료 공급부 및 산화제 공급부는 통상의 연료전지에서 사용되는 것이므로, 본 명세서에서 상세한 설명은 생략한다.

[117] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[118] **[제조예 1: 이온전도체 조성물의 제조]**

[119] 하기 표 1의 조성에 따른 이온전도체 조성물을 제조하였다. 하기 표 1에서 흡수성 화합물의 함량은 이온전도체 분산액의 전체 고형분 100 중량부(이온전도체)에 대한 상대적인 함량으로 설정되었다.

[120] [표1]

단위: 중량 부	이온전도 체 ¹⁾	EDT A	Phytic acid	Deferasirox	Porphine	Phthalocya nine	12-crown-4
비교 준비 예 1	100	-	-	-	-	-	-
실시 준비 예 1	100	0.5	-	-	-	-	-
실시 준비 예 2	100	-	0.5	-	-	-	-
실시 준비 예 3	100	-	-	0.5	-	-	-
실시 준비 예 4	100	-	-	-	0.5	-	-
실시 준비 예 5	100	-	-	-	-	0.5	-

실시 준비 예6	100	-	-	-	-	-	0.5
1) 20 wt% Nafion 분산액(미국 Chemours社의 D2020)의 전체 고형분							

- [121] [제조예 2: 고분자 전해질막(강화복합막)의 제조]<비교예 1: 흡수성 화합물이 포함되지 않은 상용 강화복합막>
- [122] 상기 비교준비에 1에 따른 이온전도체 분산액을 기재(필름 또는 유리판)에 코팅한 후, PTFE 지지체(80%의 다공도; 0.45 μ m의 기공크기; 10 μ m의 두께)를 덮어 상온에서 60분간 함침시킨다. 이후 코팅된 PTFE의 반대면에 상기 비교준비에 1의 이온전도체 분산액을 추가로 도포한 후 120°C에서 30분 동안 건조하여 전체 두께가 20 μ m인 고분자 전해질막(또는 강화복합막)을 제조하였다.
- [123] <비교예 2: 강화복합막의 양쪽 표면 및 내부에 흡수성 화합물이 포함된 강화복합막>
- [124] 비교예 1과 동일한 방법으로 강화복합막을 제조하되, 상기 비교준비에 1에 따른 이온전도체 조성물 대신, 상기 실시준비에 1의 이온전도체 조성물을 사용하였다. 그 결과 실시준비에 1의 이온전도체 조성물이 건조된 이온전도체층(각각의 두께: 3 μ m)이 강화복합막의 양면에 각각 형성되었고, 다공성 지지체의 내부 기공에 상기 실시준비에 1의 이온전도체 조성물이 함침되었다. 이로써 상기 강화복합막의 양면에 도입된 이온전도체층은 후술할 막-전극 어셈블리의 제조공정에서 각각 애노드 및 캐소드와 접할 수 있다.
- [125] 한편, 비교예 2는 각각의 이온전도체층이 애노드 및 캐소드와 모두 접할 수 있기 때문에, 하기 표 1에서 애노드+캐소드(Anode+Cathode)로 표시되었다.
- [126] <실시예 1 내지 6: 강화복합막의 일면에만, 흡수성 화합물을 포함하는 이온전도체층이 배치된 강화복합막>
- [127] 비교예 1과 동일한 방법으로 강화복합막을 제조하되, 함침시간을 1시간에서 30분으로 변경하여 강화복합막의 일면에만 흡수성 화합물을 포함하지 않는 제2 이온전도체층이 배치된 예비 강화복합막을 형성하였다.
- [128] 상기 예비 강화복합막의 상기 일면과 대향되는 다른 면에 상기 실시준비에 1 내지 6에 따른 이온전도체 조성물(흡수성 화합물을 포함하고 있음)을 이용한 건조된 이온전도체층(각각의 두께: 3 μ m)을 각각 라미네이팅 방법(압력 0.4 kgf/cm²; 온도 80°C; 시간 10분)으로 도포한 후, 120°C에서 30분 동안 건조하여 제1 이온전도체층(두께: 3 μ m)을 형성하였다.
- [129] [표2]

단위: 중량 부	이온전도 체 ¹⁾	EDT A	Phyti c acid	Deferasiro x	Porphin e	Phthaloc yanine	12-crown- 4	비교
----------------	-------------------------	----------	-----------------	-----------------	--------------	--------------------	----------------	----

비교 예 1	100	-	-	-	-	-	-	다공성 지지체 ²)
비교 예 2	100	0.5	-	-	-	-	-	다공성 지지체 ² +Anode +Catho de
실시 예 1	100	0.5	-	-	-	-	-	다공성 지지체 ²)+Anode
실시 예 2	100	-	0.5	-	-	-	-	다공성 지지체 ²)+Anode
실시 예 3	100	-	-	0.5	-	-	-	다공성 지지체 ²)+Anode
실시 예 4	100	-	-	-	0.5	-	-	다공성 지지체 ²)+Anode
실시 예 5	100	-	-	-	-	0.5	-	다공성 지지체 ²)+Anode
실시 예 6	100	-	-	-	-	-	0.5	다공성 지지체 ²)+Anode
1) 20 wt% Nafion 분산액(미국 Chemours 社の D2020)의 전체 고형분 2) PTFE(Polytetrafluoroethylene) 지지체(80% 다공도; 0.45 μ m의 기공크기; 10 μ m의 두께)								

[130] [실험예: 이온전도도, 저습함수율 및 치수안정성 평가 실험]

[131] 1) 이온 전도도(고온/저가습 조건; 80 °c /50% RH) 및 완전 습윤 도달 시간(min)

[132] 이온 전도도

[133] 상기 제조예 1에 따른 방법으로 제조된 강화복합막의 양면에 전극 슬러리(Pt/C 및 PFSA바인더의 중량비=1:0.35(w/w))를 직접 코팅한 후, 이를 건조하여 제조된

막-전극 어셈블리에 대하여, 측정 온도 80°C에서 측정 장비(Scriber社 MTS-740)를 이용하여 이온 전도도를 측정하였다. 구체적으로, 교류 사극자법(Four point probe AC impedance spectroscopic method)을 이용하여 음저항 또는 벌크저항(ohmic resistance or bulk resistance)을 측정한 후 하기 수학적 식 2에 의하여 이온전도도를 계산하였다.

[134] [수학적 식 2]

[135] $\sigma=L/RS$

[136] 상기 수학적 식 2에서, σ 는 이온전도도(S/cm), R은 전해질 막의 음저항(Ω), L은 전극 간의 거리(cm), S는 일정 전류가 흐르는 전해질 내 면적(cm^2)이다.

[137] 완전 습윤 도달 시간

[138] 이때, 습도가 공급되는 위치를 제한하기 위해 필름(고분자 전해질막)의 한쪽 면은 필름이 완전히 붙어있는 상태로 조절하였다. 이 경우 90°C의 진공 오븐에서 24시간 건조한 상태이다. 상기 건조 처리된 전해질막을 이온전도도 셀에 위치시킨 후 완전 건조 상태에서 500ccm의 질소를 30분간 흘려준다. 이후 50% 습도의 질소를 동일한 유량으로 흘려주며 80분 동안 매 1분 간격으로 이온전도도를 측정하여 이온전도도가 포화(Saturation)되는 시간을 측정하여 고분자 전해질막이 습윤 평형에 도달하는 시간을 측정한다. 이때, 완전 습윤 도달시간이 65 min 미만일 경우 고분자 전해질막의 수분 흡수 능력이 기존보다 개선된 것으로 평가될 수 있다.

[139] **2) 저습 함수율 (고온/저가습 조건; 80 °c /50% RH)**

[140] 상기 제조예 1의 고분자 전해질막을 탈이온수로 여러 번 세척하고, 세척된 고분자 전해질막을 90°C의 감압 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하였다(W_{dry}). 이어서 동일한 막을 80°C, 50% RH 조건의 챔버에서 4시간 동안 정지한 후 챔버 내에서 무게를 측정하였다(W_{wet}). 그 후 하기 수학적 식 3에 의해 저습 함수율을 계산하였다. 고온 및 저가습 조건에서 함수율의 범위가 4.8% 이상일 때 막-전극 어셈블리의 성능이 우수함을 의미할 수 있다.

[141] [수학적 식 3]

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

[143] [표3]

샘플	바구니 구조 화합물 적용 위치	흡수성 화합물 종류	이온전도도(S/cm)	완전 습윤 도 달 시간(min)	저습함수율(%)
비교 예 1	-	-	0.0213	73	3.123
비교 예 2	제1 및 제2 이 온전도체층	EDTA	0.0274	65	6.028

실시 예 1	제1 이온전도 체층	EDTA	0.0265	61	5.761
실시 예 2	제1 이온전도 체층	피턱산	0.0237	52	5.476
실시 예 3	제1 이온전도 체층	테페라시톡 스	0.0255	64	5.502
실시 예 4	제1 이온전도 체층	포르핀	0.0273	57	7.300
실시 예 5	제1 이온전도 체층	프탈로시아 닌	0.0269	58	5.856
실시 예 6	제1 이온전도 체층	12-crown-4	0.0257	58	5.731

[144] 상기 표 3에서, 흡수성 화합물의 유무에 따른 고분자 전해질막의 이온전도도도 관점에서 비교예 1과 실시예 1을 비교하면, 흡수성 화합물이 포함되지 않은 고분자 전해질막(비교예 1) 대비, 흡수성 화합물이 제1 이온전도체층에만 적용된 고분자 전해질막(실시예 1)은 흡수성이 높아 저습함수율 및 이온전도도가 높아지고 완전습윤도달시간이 짧아져 고분자 전해질막의 수분 분포를 균일하게 조절하는 효과를 나타냈다. 흡수성 화합물의 적용 위치에 따른 완전습윤도달시간 관점에서 비교예 2와 실시예 1을 비교하면, 제1 및 제2 이온전도체층에 흡수성 화합물이 모두 적용된 비교예 2는, 흡수성 화합물이 제1 이온전도체층에만 적용된 실시예 1 대비 소폭 높은 이온전도도를 나타냈지만, 완전습윤도달시간이 상대적으로 길어지는 문제점을 나타내어 전해질막 내 수분 분포가 균일하게 조절되기 어려운 문제점을 나타냈다. 반면에, 실시예 1은 제1 이온전도체층에만 흡수성 화합물을 적용함으로써, 이온전도도가 적정 수준으로 높아짐과 동시에 완전습윤도달시간이 짧아져 수분 분포를 균일하게 조절하는 효과를 나타냈다.

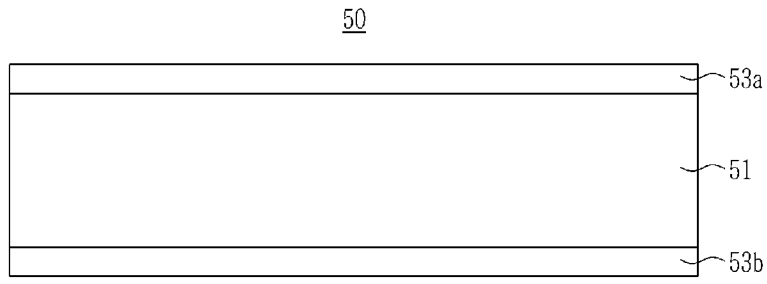
[145] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

청구범위

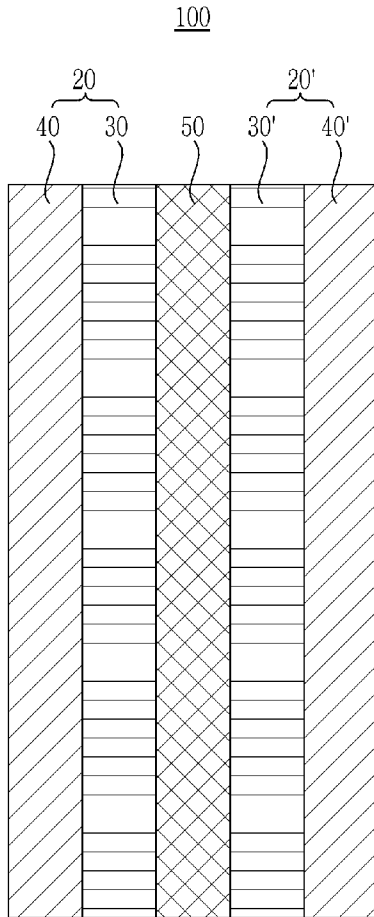
- [청구항 1] 다공성 지지체;
 상기 다공성 지지체의 제1 면 상에 배치된 제1 이온전도체층; 및
 상기 다공성 지지체의 상기 제1 면과 반대되는 제2 면 상에 배치된 제2 이온전도체층; 을 포함하고,
 상기 제1 이온전도체층은,
 이온전도체 및 흡수성 화합물을 포함하고,
 상기 흡수성 화합물은, 분자운동으로 바구니 구조(basket structure)를 형성하고,
 상기 제2 이온전도체층은,
 흡수성 화합물을 포함하지 않는,
 고분자 전해질막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 제 1 이온전도체층의 흡수성 화합물은,
 여섯자리(hexadentate) 리간드; 측쇄에 친수성 작용기를 4개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물; 4-피롤 함유 화합물(4-pyrrole containing compound); 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물; 포스파닉산계 화합물; 분자 내 벤젠고리를 2 이상 포함하는 화합물; 아민기 및 카르복실기를 포함하는 사슬형 화합물; 및 크라운에테르계 화합물; 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는,
 고분자 전해질막.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 여섯자리(hexadentate) 리간드는,
 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA),
 하이드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산(hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid, HEDTA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인,
 고분자 전해질막.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
 측쇄에 친수성 작용기를 4개 이상 함유하는 탄소 수 5 내지 6의 지방족고리 화합물은,
 피틱산(phytic acid)을 포함하는
 고분자 전해질막.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
 상기 4-피롤 함유 화합물은,

- 치환 또는 비치환된 포르핀(porphine); 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌(phthalocyanine); 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는,
고분자 전해질막.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 측쇄에 친수성 작용기를 3개 이상 함유하는 트리아졸계 화합물은, 데페라시록스(deferasirox)를 포함하는,
고분자 전해질막.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 크라운에테르계 화합물은,
모체로 하기 일반식 1로 표시되는 분자구조를 포함하는,
고분자 전해질막:
[일반식 1]
 $[C_2H_4O]_n$
상기 일반식 1에서 n은 3 내지 10이다.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 이온전도체는, 상기 다공성 지지체의 내부 기공에 포함되는,
고분자 전해질막.
- [청구항 9] 애노드;
캐소드; 및
상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치된 제1항에 따른 고분자 전해질막; 을 포함하고,
상기 제1 이온전도체층은 상기 애노드와 접하는 것인,
막-전극 어셈블리.
- [청구항 10] 제9항에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지.

[도 1a]



[도 1b]



[도2]

