



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0062048
(43) 공개일자 2009년06월17일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0129134

(22) 출원일자 2007년12월12일

심사청구일자 2007년12월12일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김성현

서울 강남구 대치3동 66 쌍용아파트 5동 1008호

박기태

서울 광진구 구의동 558-1 이화빌리지 301호

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 다성분계 복합 무기입자를 이용한 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법

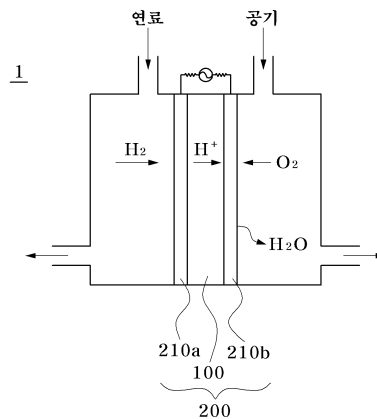
(57) 요약

본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 베이스 고분자; 상기 베이스 고분자에 분산되며, 서로 다른 기능을 가지며 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자를 포함한다.

따라서 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 베이스 고분자에 다성분계 복합 무기입자를 첨가하여 고분자 전해질 복합막을 제조함으로써 막의 열적, 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 개별 무기입자를 사용한 복합막에 비하여 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자를 사용함으로써 각 무기입자의 상승효과를 통하여 고온, 저가습 조건에서도 안정적이고 높은 전지성능을 확보할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575M0211612

부처명 서울시 시정개발연구원

연구사업명 전략산업 혁신클러스터 육성 지원사업

연구과제명 (세부)고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지기술 개발

주관기관 (재)서울산업통상진흥원

연구기간 2005년 12월 01일 ~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

지르코닐클로라이드 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 수용액에 암모늄카보네이트($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)를 혼합하여 지르코닐카보네이트(ZrOCO_3)를 형성하는 단계;

상기 지르코닐카보네이트에 계면활성제를 혼합한 후 소듐실리케이트(Na_2SiO_3) 수용액을 서서히 첨가하여 다성분계 복합 무기입자를 형성하는 단계;

제 1고분자 용액을 마련하고, 상기 제1고분자 용액을 감압 증발시켜 농축된 제2고분자 용액을 형성하는 단계;

상기 제2고분자 용액에 상기 무기입자를 혼합시켜 무기입자 분산 고분자 용액을 형성하는 단계;

상기 무기입자 분산 고분자 용액을 캐스팅시키고 상온에서 20 내지 30시간 건조시키는 단계;

상기 건조된 고분자 용액을 120°C 내지 200°C 에서 30분 내지 90분 동안 열처리하는 단계를 포함하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 지르코닐카보네이트(ZrOCO_3) 형성은 졸-겔법을 이용하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 다성분계 복합 무기입자는 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제1고분자 용액은 10% (w/w) 나피온(Nafion) 고분자용액을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제2고분자 용액은 15% (w/w) 나피온(Nafion) 고분자 용액인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 소듐실리케이트(Na_2SiO_3) 수용액의 양을 조절하여 상기 다성분계 복합 무기입자의 조성을 조절하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 계면활성제는 소듐도데실설페이트($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막 제조방법.

청구항 8

베이스 고분자;

상기 베이스 고분자에 분산되며, 서로 다른 기능을 가지며 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자를 포함하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 베이스 고분자는 퍼플루오리네이트인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 고분자 전해질 복합막의 술폰기는 300℃ 이상에서 주쇄는 410℃ 이상에서 열분해되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 다성분계 복합 무기입자는 이온교환능력이 향상되는 ZrO_2 성분과 함수능력이 향상되는 SiO_2 성분이 화학적으로 결합된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 다성분계 복합 무기입자는 함수능력을 1 내지 5% 향상시키는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 다성분계 복합 무기입자는 상대습도가 낮은 조건에서도 전지의 성능을 향상시키는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 다성분계 복합 무기입자는 화학적으로 결합되며, 서로 다른 기능으로 상승효과를 나타내는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 복합막.

청구항 15

제 8항 내지 제 14항 중 어느 한 항의 고분자 전해질 복합막;

상기 고분자 전해질 복합막에 접합되는 전극을 포함하는 전해질-전극 접합체.

청구항 16

제 15항으로 형성되는 전해질-전극 접합체를 포함하는 연료전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 다성분계 복합 무기입자를 이용한 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법으로, 보다 구체적으로는 서로 다른 기능을 가진 무기입자들을 복합 입자의 형태로 제조하여 퍼플루오리네이트드 고분자 용액에 분산하여 제조함으로써, 각 입자가 가지는 기능의 상승효과를 통하여 열적, 기계적 안정성 및 고온, 저가습 조건에서 안정하면서 고분자 전해질 연료전지에 사용될 수 있는 이온전도성 고분자 전해질 복합막의 제조방법 및

이에 의하여 제조된 고분자 전해질 복합막 및 이 복합막을 채용한 전해질막-전극 접합체 (membrane-electrode assembly, 이하 'MEA'), 상기 전해질막-전극 접합체를 이용한 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 적은 발전비용, 높은 신뢰성, 높은 효율 때문에 차세대 발전시스템으로 각광 받고 있는 연료전지이다. 주로 고분자전해질 연료전지는 내연기관을 대체하여 수송용 에너지원으로 개발 되고 있다. 이를 위해 고분자전해질 연료전지에서 금속 분리판과 맴브레인-전극 복합체 (MEA)의 개발이 특히 중요하다.
- <3> 분리판은 연료전지에서 단위전지 간 전류 집전체로 사용되며, 동시에 반응 기체의 유로로 사용된다. 현재 분리판은 높은 내 부식성과, 낮은 접촉저항 특성을 갖는 흑연 복합체로 만들어 지고 있다.
- <4> 연료전지는 메탄올이나 천연가스 등 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 공기 중의 산소를 전기화학 반응에 의해서 직접 전기에너지로 변환시키는 고효율의 청정 발전 기술로서 1970년대부터 미국에서 우주선 또는 군사용의 전원 공급용으로 개발된 이래, 이를 일반 전원용으로 사용하고자 하는 연구가 활발히 추진되고 있다.
- <5> 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 크게 알칼리형, 인산형, 용융탄산염, 고체산화물 및 고분자 연료전지로 분류된다.
- <6> 상기 여러 종류의 연료전지 중에서 고분자 연료전지는, 고분자를 전해질로 사용하기 때문에 전해질에 의한 부식이나 전해질의 증발 위험이 없다.
- <7> 게다가 고분자 연료전지는 단위 면적당 높은 전류밀도를 얻을 수 있어 타 연료전지에 비하여 출력특성이 월등히 높고 작동 온도가 낮을 뿐 아니라 빠른 시동 및 응답 특성을 갖고 있다.
- <8> 연료로서 수소 이외의 메탄올이나 에탄올, 천연 가스 등을 개질하여 사용할 수 있기 때문에 연료의 수송과 저장에 용이하여 자동차용 등과 같은 이동용 전원이나 주택과 공공 건물 등의 분산용 전원 및 전자기기용 소형전원으로 이용하기 위하여 개발이 활발히 추진되고 있다.
- <9> 그러나, 상기와 같은 여러 장점에도 불구하고 전해질로서 고가의 이온 교환막인 고분자막이 필수적으로 요구되는 바, 초기 투자비가 많이 들고 고분자막의 수분 유지를 위하여 연료전지 외부에 설치되는 가습 장치로 인하여 전체적인 발전 시스템 장치가 복잡해지는 등의 단점이 있다.
- <10> 상기 고분자 연료전지의 스택 본체는, 고분자 이온교환막인 고체 전해질인 고분자막을 중심으로 그 양쪽면에 연료극 및 공기극을 열간 가압에 의하여 부착시킨 단위 전지로 이루어지며, 상기의 단위 전지를 여러 층으로 적층하여 수 W에서 수백 KW에 이르는 연료전지 발전시스템을 구성하게 된다.
- <11> 종래의 고분자 연료전지는 고분자 고분자막의 수분 유지를 위하여 연료전지 외부에 가습기를 설치하여 도입기체를 직접 가습함으로써 고분자막의 수분 함유율을 유지시킨다.
- <12> 그러나, 상기와 같은 외부 가습 방법은, 물을 증기화하기 위하여 에너지를 필요로 하게 되는 바, 물의 증기화를 위하여 공급되는 에너지에 의해 발생하는 잠열이 연료전지 셀에 직접적으로 전달되기 때문에 냉각이 필요하게 되고, 에너지의 효율도 떨어진다.
- <13> 또한, 연료전지 외부에 설치되는 가습기로 인하여 연료전지 전체의 시스템이 복잡해지며, 가습장치 내의 수분이 보유한 높은 열량 때문에 연료전지의 즉각적인 시동이 어렵다는 등의 단점이 두드러지게 되는 문제가 있다.
- <14> 현재 사용되고 있는 고분자막은, 그 가격이 상당히 고가일 뿐 아니라 연료극과 공기극 가스의 가습을 위한 외부 가습 장치로 인하여 연료 시스템의 전체 장치가 복잡하게 된다.
- <15> 그리고, 상기 고분자막은, 막의 이온전도도를 유지하기위하여 수분을 필요로 하므로 100℃ 이상의 고온에서는 막의 성능이 급격하게 저하되므로 고온, 저가습 조건에서의 운전이 어려운 문제점이 있다.
- <16> 또한, 퍼플루오리네이티드 고분자 전해질막의 경우 유리전이 온도가 약 140℃ 로서 100℃ 이상의 고온에서는 열안정성 및 기계적 안정성이 저하된다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <17> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 서로 다른 기능을 가지는 무기입자들을 복합 입자의 형태로 제조하여 퍼플루오리네이트 고분자 용액에 분산하여 복합 전해질막을 제조함으로써 100℃ 이상의 고온, 저가습 운전조건에서도 높은 이온전도도를 나타내는 연료전지용 고분자 전해질 복합막 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- <18> 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 수단으로 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막 제조방법은 지르코닐클로라이드 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 수용액에 암모늄카보네이트($(NH_4)_2CO_3$)를 혼합하여 지르코닐카보네이트 ($ZrOCO_3$)를 형성하는 단계; 상기 지르코닐카보네이트에 계면활성제를 혼합한 후 소듐실리케이트 (Na_2SiO_3) 수용액을 서서히 첨가하여 다성분계 복합 무기입자를 형성하는 단계; 제1고분자 용액을 마련하고 상기 제1고분자 용액을 감압 증발시켜 농축된 제2고분자 용액을 형성하는 단계; 상기 제2고분자 용액에 상기 무기입자를 혼합시켜 무기입자 분산 고분자 용액을 형성하는 단계; 상기 무기입자 분산 고분자 용액을 캐스팅시키고 상온에서 20 내지 30시간 건조시키는 단계; 상기 건조된 고분자 용액을 120℃ 내지 200℃에서 30분 내지 90분 동안 열처리하는 단계를 포함한다.
- <19> 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 베이스 고분자; 상기 베이스 고분자에 분산되며, 서로 다른 기능을 가지며 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자를 포함한다.
- <20> 여기서 상기 고분자 전해질 복합막의 숯온기는 300℃ 이상에서 주쇄는 410℃ 이상에서 열분해 되는 것을 특징으로 한다.
- <21> 그리고 상기 다성분계 복합 무기입자는 이온교환능력이 향상되는 ZrO_2 성분과 함수능력이 향상되는 SiO_2 성분이 화학적으로 결합된 것을 특징으로 한다.
- <22> 한편, 상기 다성분계 복합 무기입자는 함수능력을 1 내지 5% 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- <23> 상기 다성분계 복합 무기입자는 상대습도가 낮은 조건에서도 전지의 성능을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- <24> 상기 다성분계 복합 무기입자는 화학적으로 결합되며, 서로 다른 기능으로 상승효과를 나타내는 것을 특징으로 한다.
- <25> 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 전해질-전극 접합체는 상기 고분자 전해질 복합막; 상기 고분자 전해질 복합막에 접합되는 전극을 포함한다.
- <26> 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 연료전지는 상기 전해질-전극 접합체를 포함한다.

효 과

- <27> 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 베이스 고분자에 다성분계 복합 무기입자를 첨가하여 고분자 전해질 복합막을 제조함으로써 막의 열적, 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- <28> 또한, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 개별 무기입자를 사용한 복합막에 비하여 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자를 사용함으로써 각 무기입자의 상승효과를 통하여 고온, 저가습 조건에서도 안정적이고 높은 전지성능을 확보할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <29> 이하는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 상세히 설명하기로 한다.
- <30> 도 1은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합체를 도시한 도면이다.
- <31> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막(100)은 베이스 고분자(110)와, 상기 베이스고분자(110)에 분산된 다성분계 복합 무기입자(120)를 구비한다.
- <32> 상기 베이스 고분자(110)는 퍼플루오리네이트 고분자를 사용할 수 있다.
- <33> 베이스 고분자(110)는 불활성재료로 형성될 수 있으며, 베이스 고분자(110)는 주쇄로 CF_2 으로 형성되며, 끝단

에 술폰산 그룹 ($\text{SO}_3^- \text{H}^+$)이 연결되어 있다. 그리고 술폰산 그룹은 수소 이온을 이동시키는 역할을 할 수 있다.

- <34> 상기 다성분계 복합 무기입자(120)는 서로 다른 기능을 가진 형태로 다수가 형성될 수 있다. 여기서 다성분계 복합 무기입자(120)는 예로써 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 등 화학적으로 결합된 형태로 형성할 수 있다.
- <35> 이와 같이, 화학적으로 결합된 형태의 서로 다른 기능의 다성분계 복합 무기입자(120)를 구비한 고분자 전해질 복합막(100)은 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- <36> 도 2는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막으로 형성되는 전해질막-전극 접합체 및 이를 구비하는 연료전지를 도시한 도면이다.
- <37> 여기서 고분자 전해질 복합막(100)은 용이한 설명을 위해 도 1을 인용하며, 중복되는 내용은 생략하거나 간략히 설명하기로 한다.
- <38> 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 전해질막-전극 접합체(200)는 고분자 전해질 복합막(100)과 전극이 접합되어 형성된다.
- <39> 그리고 상기 전해질막-전극 접합체(200)를 구비하는 연료전지(1)는 연료 중에 함유된 수소 가스가 연료극(210a)의 표면에서 촉매와의 반응을 통하여 전자를 빼앗겨 수소 이온이 된다.
- <40> 상기 수소 이온들은 고분자 전해질 복합막(100)을 통과하여 연료극 반대측의 공기극(210b)으로 이동하게 되는 동시에, 촉매 반응으로 생성된 전자들은 외부회로를 따라 이동함으로써 전기가 생성된다.
- <41> 한편, 외부 회로를 따라 공기극(210b)으로 이동한 전자는 산소 가스를 환원시켜 산소 이온으로 변화시키고, 이 산소 이온은 고분자 전해질 복합막(100)을 통과하여 공기극(210b)으로 이동한 수소 이온과 공기극(210b) 표면에서 반응함으로써 물을 생성하게 된다.
- <42> 이와 같이, 연료전지(1)의 핵심 요소인 고분자 전해질 복합막(100)은, 양이온인 상기 수소 이온의 전도성을 유지하기 위하여 적절한 수분을 필요로 한다.
- <43> 따라서 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막(100)은 서로 다른 기능을 가지는 다성분계 복합 무기입자(120)를 구비하고 있어 수분을 함유할 수 있으면서 이온교환성이 향상될 수 있어 연료전지(1)의 성능을 향상시킬 수 있게 된다.
- <44> 도 3은 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합막 제조방법을 도시한 순서도이고, 도 4a 내지 도 4h는 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합체 제조방법의 공정도이다.
- <45> 여기서 도 3 및 도 4a 내지 도 4h는 설명의 편의를 위해 서로 매칭시켜 설명하기로 한다. 그리고 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합체를 제조하기 위해서 무기입자의 제조에 졸-겔법을 이용하였다.
- <46> 그리고 여기서 무기입자는 지르코늄 옥사이드와 실리콘 옥사이드를 실시예로써 설명하기로 한다.
- <47> 도 4a에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합체를 제조하기 위해서 지르코닐클로라이드($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 수용액에 암모늄카보네이트($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)를 서서히 혼합하여 졸-겔 환원반응을 통하여 지르코닐카보네이트(ZrOCO_3) 침전을 형성한다. (S310)
- <48> 도 4b 및 도 4c 도시된 바와 같이, 상기 지르코닐카보네이트에 계면활성제를 혼합한 후 소듐실리케이트(Na_2SiO_3) 수용액을 서서히 첨가하여 다성분계 복합 무기입자(120)를 형성한다. (S320)
- <49> 상기 혼합액은 80°C 내지 100°C 에서 2일 내지 3일간 열처리하여 다성분계 복합 무기입자의(120) 형성을 촉진할 수 있다.
- <50> 다성분계 복합 무기입자(120)는 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 등을 형성할 수 있다. 상기 다성분계 복합 무기입자(120)는 친수성이면서, 이온전도성을 가지는 무기입자로 형성할 수 있다. 또한 무기입자는 물리적인 혼합이 아닌 화학적인 결합으로 형성할 수 있다.
- <51> 그리고 계면활성제는 소듐도데실설페이트 ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)를 사용할 수 있다. 상기 계면활성제인 소듐도데실설페이트($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)는 마이셀을 형성하고, 그 내부에서 지르코닐카보네이트(ZrOCO_3)와 소듐실리케이트(Na_2SiO_3)의 반응을 통하여 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 입자가 형성된다.

- <52> 이때 첨가되는 소듐실리케이트의 양을 조절하여 서로 다른 물 비율을 가지는 다성분계 복합 무기입자(120)를 제조할 수 있다.
- <53> 도 4d 및 도 4e에 도시된 바와 같이, 제1 고분자 용액을 마련하고 상기 제1고분자 용액을 감압 증발시켜 농축된 제2고분자 용액을 형성한다. (S330)
- <54> 제1고분자 용액은 10 % (w/w) 나피온(Nafion) 고분자용액을 사용하였다.
- <55> 그리고 무기입자의 침전을 방지하기 위하여 상기 제1고분자 용액을 감압증발을 통하여 15% (w/w)로 농축하여 제2고분자 용액을 형성하였다.
- <56> 그리고 상기 제2고분자 용액에 다성분계 복합 무기입자(120)를 혼합시키고 상온에서 20 내지 30시간 교반하여 무기입자가 고르게 분산된 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 형성할 수 있다. (S 340)
- <57> 도 4f에 도시된 바와 같이, 상기 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 캐스팅시키고 상온에서 24시간 건조시킨다. (S 350)
- <58> 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 캐스팅시키기 위해서 유리판(490)을 마련하고 상기 유리판(490) 위에 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 도포시키게 된다.
- <59> 그리고 상기 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 20 내지 30시간 동안 상온에서 건조시키게 된다.
- <60> 도 4g 및 도 4h에 도시된 바와 같이, 상기 건조된 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 120℃ 내지 200℃에서 30분 내지 60분 동안 열처리한다. (S 360)
- <61> 이와 같이, 건조시킨 무기입자 분산 고분자 용액(100a)을 열처리함으로써 고분자 전해질 복합막(100)을 형성할 수 있다.
- <62> 고분자 전해질 복합막(100)은 도 1에서 상세히 설명하였기 때문에 생략하기로 한다.
- <63> 이와 같이 형성된 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 베이스 고분자에 무기입자를 첨가하여 고분자 전해질 복합막을 제조함으로써 막의 열적, 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- <64> 또한, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 개별 무기입자를 사용한 복합막에 비하여 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자(120)를 사용함으로써 각 무기입자의 상승효과를 통하여 고온, 저가습 조건에서도 안정적이고 높은 전지성능을 확보할 수 있다.

실시예

- <65> 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 제조방법에 의해 제조되는 고분자 전해질 복합막이 이온전도성과 함수능력이 우수하다는 것을 구체적인 실시예들 및 비교예를 들어 설명한다.
- <66> 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- <67> 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 측정을 위해서 표 1과 같은 조성으로 시편을 마련하였다.

표 1

(표 1)

복합막	첨가된 무기입자	무기입자 함량 (% (w/w))	두께 (μm)
Nafion [®] 112	—	0	51
Recast Nafion [®]	—	0	51
MZ10	ZrO ₂	10	52
MZS21-10	ZrO ₂ -SiO ₂ (Zr/Si=2)	10	51
MZS11-10	ZrO ₂ -SiO ₂ (Zr/Si=1)	10	51
MZS11-10P	ZrO ₂ -SiO ₂ (Zr/Si=1)	10	51
MZS12-10	ZrO ₂ -SiO ₂ (Zr/Si=0.5)	10	52
MS10	SiO ₂	10	51

<68>

<69> 여기서 M은 베이스 고분자를 나타내며, Z는 지르코늄 옥사이드, S는 실리콘 옥사이드, P는 각 단일 무기입자의 물리적 혼합을 표시한다.

<70>

1. 미세구조 관찰

<71>

도 5는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 관찰한 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

<72>

도 5에 도시된 바와 같이, 베이스 고분자에 다성분계 복합 무기입자가 고르게 분산된 것을 확인할 수 있다.

<73>

이와 같이, 서로 다른 기능을 가지는 무기입자들이 베이스 고분자 내에 고르게 분산됨으로써 고분자 전해질 복합막 전체에 다성분계 복합 무기입자들의 기능 및 역할을 충분히 수행할 수 있게 되어 고분자 전해질 복합막의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

<74>

2. 열중량분석 측정

<75>

도 6은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 열중량분석(TGA)한 결과를 도시한 도면이다.

<76>

도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 약 300℃ 근처에서 술폰기(SO₃-H⁺)의 분해로 인해서 중량 감소가 발생하는 것을 확인할 수 있다.

<77>

그리고 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 약 410℃ 근처에서 주쇄인 CF₂의 분해가 시작된다.

<78>

이와 같이, 본 발명에 따른 고분자 전해질의 중량분석으로 기존의 복합막 280℃에서 술폰기의 분해와 400℃이상에서의 주쇄의 분해에 비해 높은 온도에서 열분해가 시작됨으로 열안정성이 향상됨을 알 수 있다.

<79>

3. 이온교환능력 및 함수능력 측정

<80>

도 7은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막의 함수능력과 이온교환능력을 측정한 결과를 도시한 도면이다.

<81>

도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 상용막에 비해 1 내지 5%의 함수능력이 향상됨을 알 수 있다.

<82>

그리고 고분자 전해질 복합막이 포함하고 다성분계 복합 무기입자 중 지르코늄옥사이드 성분이 증가할수록 이온교환능력이 향상됨을 확인할 수 있으며, 실리콘옥사이드 성분이 증가할수록 함수능력이 향상됨을 확인할 수 있다.

<83>

4. 고온, 저가습 조건에서 성능평가

<84>

도 8 및 도 9는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막의 습도에 따른 성능평가의 결과를 도시한 도면이다.

- <85> 여기서 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막의 습도에 따른 성능평가를 실시하기 위하여 고분자 전해질 복합막을 사용한 단위전지를 9cm²로 제작하여 고온, 저가습 조건에서 성능평가를 실시하였다.
- <86> 도 8 및 도 9를 참조하면, 도 8은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 120℃ 온도에서 상대습도 50%조건에서 전지의 성능을 측정하였고, 도 9는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 120℃ 온도에서 상대습도 10%조건에서 전지의 성능을 측정하였다.
- <87> 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 상대습도가 낮은 조건에서도 전지의 성능이 향상됨을 알 수 있다. 다시 말해, 동일 전류밀도에 대해 단위전지의 셀전압이 향상됨으로 전지성능이 향상됨을 알 수 있다.
- <88> 즉, 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막은 고온, 저가습 조건에 적합함을 알 수 있다.
- <89> 또한, 리캐스트 나피온, 나피온112, MS, MZ 와 같이 무기입자를 포함하지 않거나 단일 무기입자를 포함하는 복합막에 비해 본 발명에 따른 서로 다른 기능을 갖는 다성분계 복합 무기입자 즉, MZS 성분을 구비한 고분자 전해질 복합막을 사용한 단위전지가 성능이 우수한 것으로 측정되었다.

<90> 5. 무기입자의 성능 평가

- <91> 도 10은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막에 포함된 다성분계 복합 무기입자의 성능평가 결과를 도시한 도면이다.
- <92> 여기서 본 발명에 따른 화학적으로 결합된 다성분계 복합 무기입자의 성능을 비교/관찰하기 위해서 물리적으로 혼합된 무기입자를 갖는 단위 전지를 각각 마련하였다.
- <93> 도 10을 참조하면, 본 발명에 따른 다성분계 복합 무기입자는 화학적으로 결합되어 그에 해당하는 기능을 한다.
- <94> 그러나 물리적으로 혼합된 무기입자는 셀전압이 화학적으로 결합된 무기입자에 비해 성능이 낮은 것을 확인할 수 있다.
- <95> 이는, 두 가지 이상의 무기입자가 하나의 복합입자의 형태로 존재할 때 상승효과를 나타냄으로서 단위전지의 성능이 향상됨을 알 수 있다.

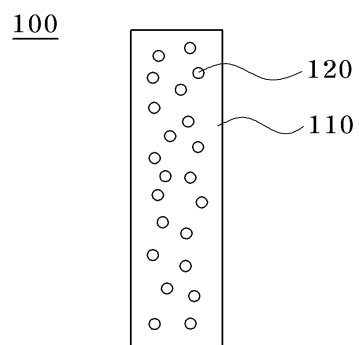
<96>

도면의 간단한 설명

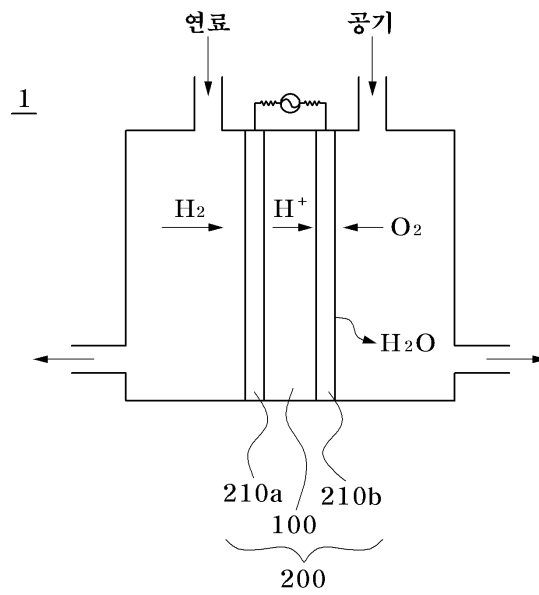
- <97> 도 1은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합체를 도시한 도면.
- <98> 도 2는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막으로 형성되는 전해질막-전극 접합체 및 이를 구비하는 연료전지를 도시한 도면.
- <99> 도 3은 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합막 제조방법을 도시한 순서도.
- <100> 도 4a 내지 도 4h는 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 복합체 제조방법의 공정도.
- <101> 도 5는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 촬상한 전자주사현미경(SEM) 사진.
- <102> 도 6은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막을 열중량분석(TGA)한 결과를 도시한 도면.
- <103> 도 7은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막의 함수능력과 이온교환능력을 측정한 결과를 도시한 도면.
- <104> 도 8 및 도 9는 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막의 습도에 따른 성능평가의 결과를 도시한 도면.
- <105> 도 10은 본 발명에 따른 고분자 전해질 복합막에 포함된 다성분계 복합 무기입자의 성능평가 결과를 도시한 도면.

도면

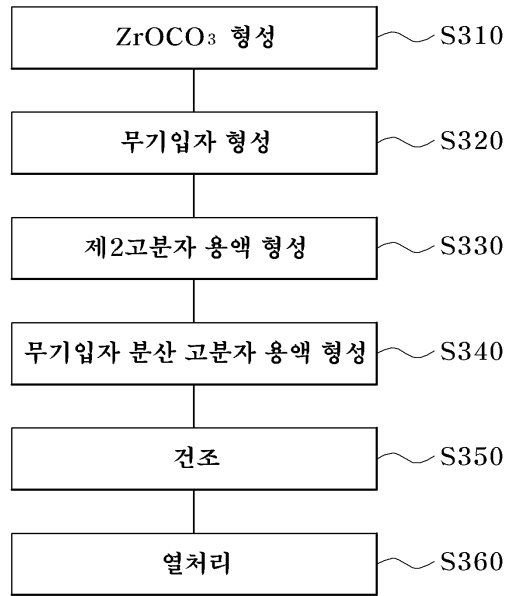
도면1



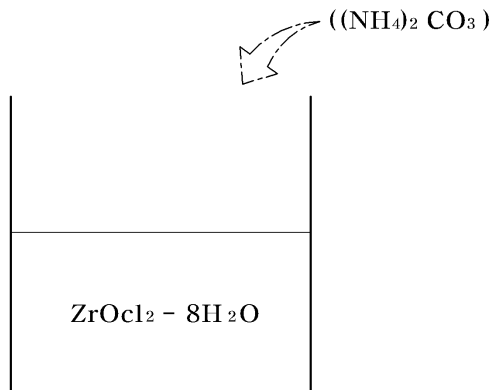
도면2



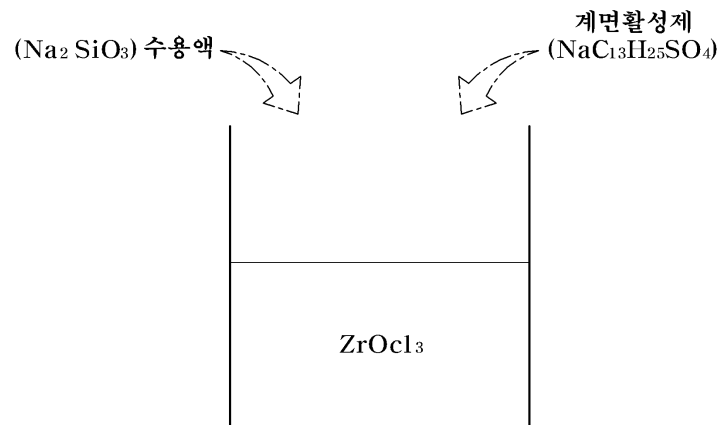
도면3



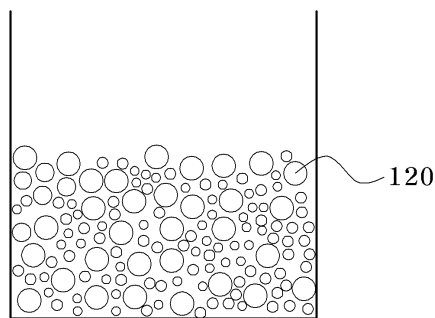
도면4a



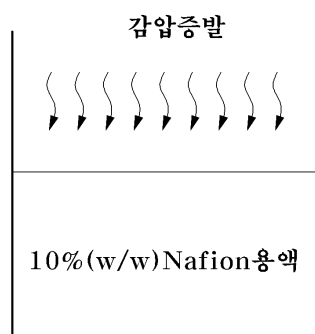
도면4b



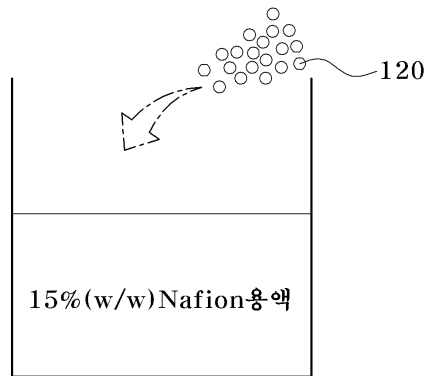
도면4c



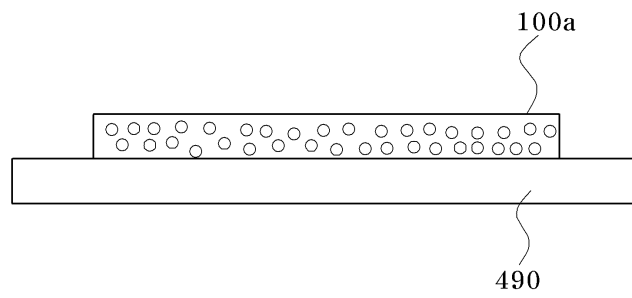
도면4d



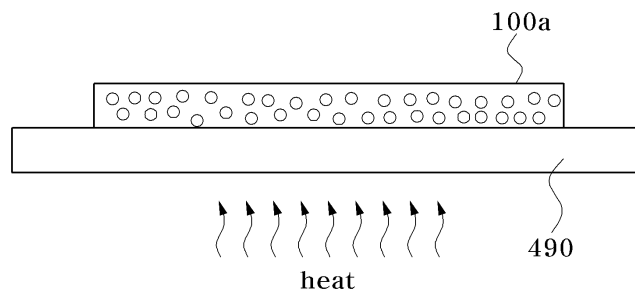
도면4e



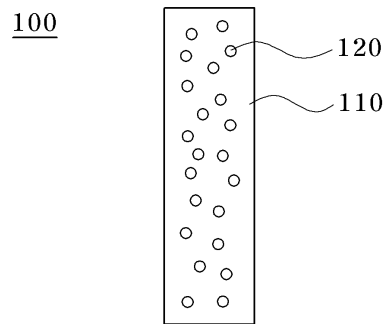
도면4f



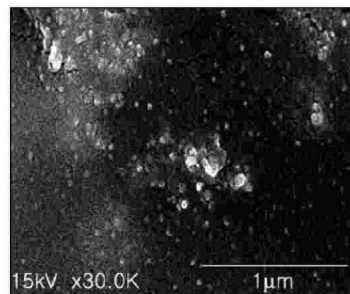
도면4g



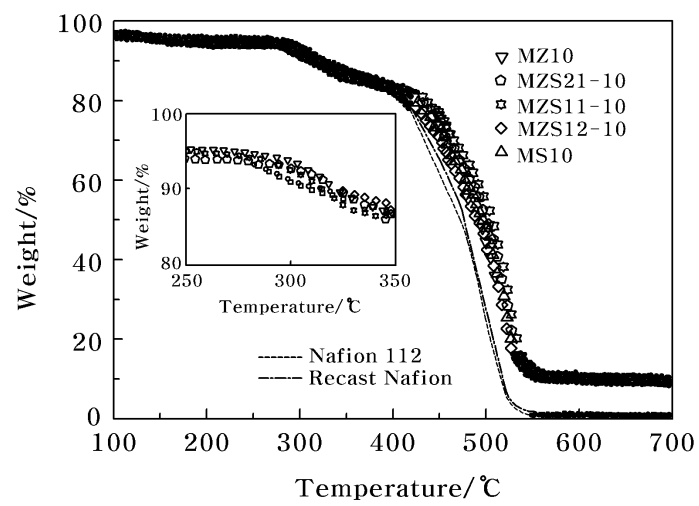
도면4h



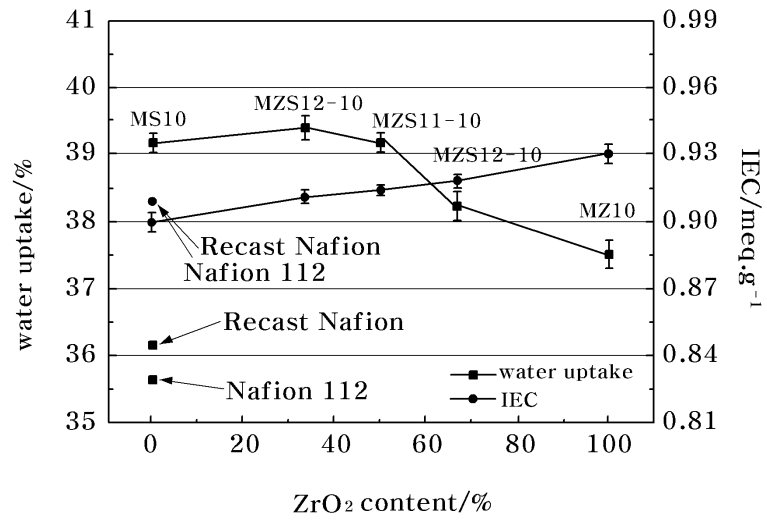
도면5



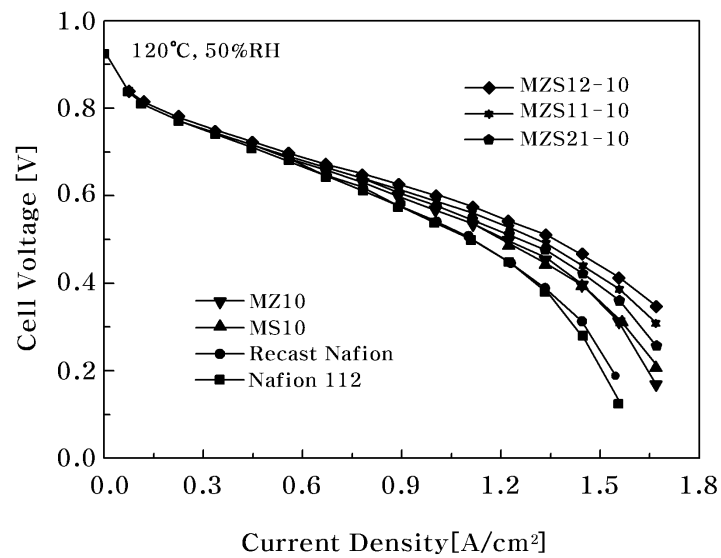
도면6



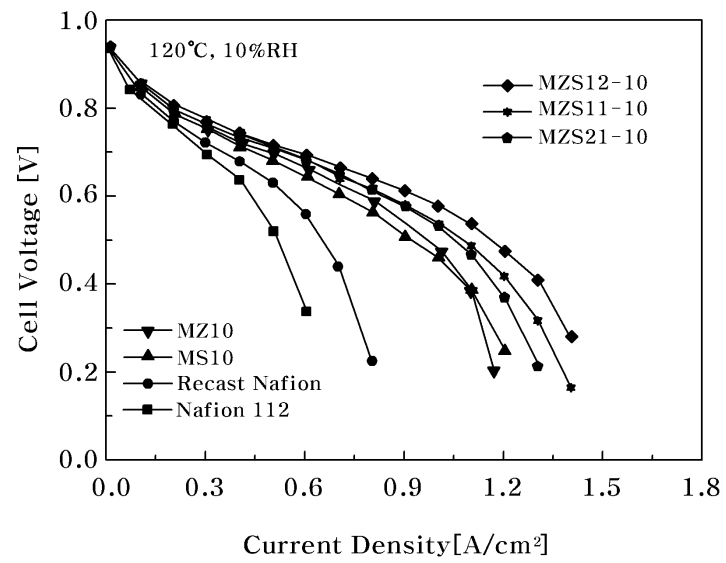
도면7



도면8



도면9



도면10

