



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0045580
(43) 공개일자 2011년05월04일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0102215

(22) 출원일자 2009년10월27일

심사청구일자 2009년10월27일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김건

서울특별시 서초구 반포동 한신1차아파트 12-304

이관영

서울 영등포구 여의도동 55-1번지 대우트림프월드 A동 2104호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

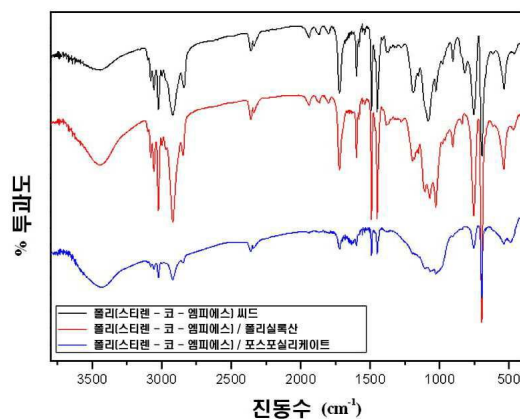
(54) 포스포실리케이트를 이용한 연료전지용 고분자 전해질 막, 이의 제조 방법 및 그 막을 이용한 연료전지

(57) 요약

본 발명은 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것으로서, 표면에 실란 그룹이 노출된 공중합체 씨드, 상기 공중합체 씨드를 둘러싸고 형성된 실란층 및 상기 실란층의 실리콘 원자와 결합된 포스페이트 그룹으로 이루어진 포스포실리케이트 입자를 포함한다.

본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막은 종래의 고온-무가습 형 연료전지에 사용되었던 염기성 고분자 전해질 막과는 달리 추가적인 인산 도핑이 필요 없고, 인산과 고분자 사이에 강한 화학결합이 형성되고 있으므로 연료전지를 장시간 작동시키는 경우에도 인산이 용출되지 않는 장점을 가지며, 고온에서도 우수한 열적, 기계적 안정성을 보인다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이철우

서울특별시 영등포구 여의도동 시범아파트 1동 52호

이주용

대구광역시 달성군 다사읍 서재리 서재우방아파트 102동 1903호

이중원

충청북도 진천군 이월면 중산리 439번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575M0211614

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원

연구관리전문기관

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

표면에 실란 그룹을 갖는 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드;
 상기 공중합체 씨드의 실란 그룹과 결합하여 상기 공중합체를 둘러싸고 형성된 실란층; 및
 상기 실란층의 실리콘 원자와 결합된 포스페이트 그룹;을 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트)의 스티렌 반복단위는 공중합체 씨드의 내부에 위치하고, 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트 반복단위는 공중합체 씨드의 외부에 위치하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 실란층의 실리콘 원자와 포스페이트 그룹의 산소 원자는 공유결합으로 결합된 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 공중합체 씨드의 직경은 300 내지 800nm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 실란층의 두께는 3 내지 7 μ m인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 연료전지용 고분자 막을 포함하는 연료전지.

청구항 7

- (a) 스티렌과 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트를 반응시켜 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드를 합성하는 단계;
- (b) 상기 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드와 테트라에틸 오쏘 실리케이트를 반응시켜 공중합체 씨드의 표면에 실란층을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 실란층의 실란 그룹과 포스포릭 에시드 및 포르포러스 펜톡사이드를 반응시켜 실란층 표면에 포스페이트 그룹을 도입하는 단계;를 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 (b) 단계의 반응은 산 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서 사용되는 스티렌과 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트의 중량비는 2:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계를 거쳐 제조된 포스포실리케이트 입자를 고온 및 고압으로 압축하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 추가적인 인산의 도핑이 필요 없고, 인산의 용출현상이 없으며, 우수한 열적, 기계적 물성을 보이는 고분자 전해질 막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 환경문제와 에너지 고갈문제로 인하여 석유를 대체할 새로운 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 대체 에너지로 주목받고 있는 수단 중 하나가 수소 또는 탄화수소계 가스를 이용하는 연료전지이다. 연료전지는 연료 가스와 산화제 가스를 전기화학적으로 반응시켜 생기는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 새로운 발전시스템으로, 보다 높은 에너지 효율을 가지며 신뢰성이 높은 연료전지의 개발을 위하여 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 연료전지의 종류는 500 내지 700℃의 고온에서 작동하는 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC), 상온 내지 약 100℃ 이하에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지(alkaline fuel cell, AFC) 및 고분자 전해질형 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 등이 있다. 고분자 전해질형 연료전지의 음극에서는 반응기체인 수소가 공급되어 산화반응이 일어나면서 수소 분자가 수소 이온과 전자로 분리되며, 이때 발생한 수소 이온은 양성자 교환 막을 거쳐 양극으로 전달된다. 반면, 양극에서는 환원반응이 일어나면서 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되며, 산소 이온은 음극으로부터 이동되어진 수소 이온과 반응하여 물 분자로 전환된다.

[0004] 고분자 전해질형 연료전지에서 양성자 교환 막으로 사용되는 고분자는 다음의 조건들을 충족시킬 수 있어야 한다. 먼저, 이온 전도도가 높아야 하고, 전기 화학적인 안정성과 더불어 전도성막으로서의 기계적 물성이 우수해야 하며, 작동 온도 범위 내에서의 열적 안정성이 좋아야 하고, 저항을 줄이기 위해 얇은 막으로의 제조가 가능해야 하며, 액체 함유 시 팽창 효과가 작아야 한다. 현재 저온-가습형 고분자 전해질형 연료전지에서 상용화되어 사용되고 있는 물질은 나피온(Nafion)이다. 나피온은 불소화 알킬렌 주사슬에 불소화 비닐 에테르 측쇄사슬과 사슬말단에 술폰산기를 가지고 있는 과플루오르술폰산 고분자(perfluorosulfonic acid polymer)의 형태를 띠고 있다. 그러나 나피온은 불소계 막이므로 불소 치환 공정이 복잡하여 제조단가가 매우 높고, 전해질 막에 흡수된 물을 통하여 양성자가 이동하기 때문에 100℃ 미만의 온도에서 작동을 시켜야 하며, 그 결과 일산화탄소에 의한 백금촉매의 피독현상으로 성능 저하가 일어나게 된다. 이러한 성능 저하를 방지하기 위해 100℃ 이상의 고온 운전을 하는 경우에는 수분이 증발하여 이온전도도가 급격히 저하되고, 연료전지의 작동이 정지될 수 있으며, 유리전이온도가 낮기 때문에 고온에서의 기계적 물성이 나빠 장시간 작동시킬 수 없다는 문제점을 가진다.

[0005] 나피온의 이러한 문제점을 보완하기 위하여, 염기성 중합체에 강산을 도핑시킨 양성자 전도성 고분자막들이 개발되었는데, 그 예로 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole, PBI)과 폴리(2,5-벤즈이미다졸)(poly(2,5-benzimidazole)), ABPBI 등을 들 수 있다. 이러한 염기성 중합체들은 인산 등의 강산을 도핑시키므로, 수분이 개재되지 않은 상태에서 인산을 통한 그루트스 메커니즘(Grotthus mechanism)에 의해 전도성을 갖도록 하는 형태를 취하고 있다. 상기 염기성 고분자 중합체들은 나피온보다 제조단가가 낮으며, 100℃ 이상의 고온-무가습 조건에서도 양성자를 전도시킬 수 있다는 장점을 가진다.

[0006] 천연가스, 가솔린 또는 메탄올 등으로부터 생성된 수소에는 여하의 경우든지 미량의 일산화탄소가 잔류하기 마련인데, 일산화탄소의 농도가 수 ppm의 미량일지라도 수소 보다 더 강하게 백금 촉매 표면에 흡착되어 연료의 산화 반응을 방해하므로 연료전지의 성능을 급격히 저하시키게 된다. 이러한 일산화탄소의 백금촉매에 대한 흡착반응은 발열반응이므로, 연료전지의 작동온도를 120℃ 이상으로 높이면, 일산화탄소에 의한 피독 현상이 현저하게 줄어들고, 전지의 산화/환원 반응속도를 향상시킬 수 있어서 전지의 효율이 증가하게 된다. 또한, 개

질기(reformer) 등을 사용할 경우 시스템 자체에서 열이 발생하게 되는데, 100℃ 이하의 온도에서 작동되는 연료전지의 경우에는 시스템의 과열방지를 위해서 상기 발생하는 열을 제거해야 하기 때문에 추가적인 냉각장치가 필요한데 반하여, 고온에서 작동되는 연료전지의 경우에는 이러한 열을 그대로 사용할 수 있으므로 부가적인 냉각장치 등을 필요로 하지 않고 시스템을 보다 간소화 할 수 있는 장점이 있다.

[0007] 그러나 PBI 또는 ABPBI 등의 염기성 중합체를 사용한 연료전지 시스템은 상기와 같은 장점에도 불구하고, 인산 등이 상기 염기성 중합체에 영구적으로 결합되어 있는 것이 아니라 전해질로써 존재하는 것에 불과하기 때문에, 수분이 존재하는 경우에는 상기 인산이 상기 고분자 막에서 용출되어 나올 수 있다는 치명적인 문제점을 가지고 있다. 특히, 연료전지의 작동 시 양극에서는 물이 생성되는데, 연료전지의 작동온도가 100℃를 초과하는 때에는 상기에서 생성된 물이 대부분 기체화산 전극을 통해 증기로 빠져나가기 때문에 인산의 손실이 매우 적지만, 일부 구간에서 작동온도가 100℃ 미만이 되거나, 높은 전류밀도에서 다량의 수분이 발생하는 때에는 생성된 물이 즉시 제거되지 않기 때문에 상기 물에 의해 인산이 용출되어 전지의 수명을 저하시키는 요인이 된다. 또한, 상기 ABPBI의 경우에는 인산의 농도를 증가시킬수록 기계적 강도가 약해지고, 그 농도가 80%에 이르게 되면 고분자 막이 녹아버리는 현상이 발생하며, 사이클을 반복함에 따라 출력이 많이 저하된다는 문제점이 있다. 따라서, 종래의 연료전지용 고분자 전해질 막이 가지는 상기의 문제점들을 해결할 수 있는 새로운 고분자 전해질 막의 개발 필요성이 커지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 추가적인 인산 도핑이 필요 없고, 장시간 작동시키는 경우에도 인산이 용출되지 않으며, 고온에서 우수한 열적, 기계적 안정성을 보이는 연료전지용 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기의 연료전지용 고분자 전해질 막을 이용하는 연료전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기의 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 표면에 실란 그룹을 갖는 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드, 상기 공중합체 씨드의 실란 그룹과 결합하여 상기 공중합체를 둘러싸고 형성된 실란층 및 상기 실란층의 실리콘 원자와 결합된 포스페이트 그룹을 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트)의 스티렌 반복단위는 공중합체 씨드의 내부에 위치하고, 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트 반복단위는 공중합체 씨드의 외부에 위치할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 실란층의 실리콘 원자와 포스페이트 그룹의 산소 원자는 공유결합으로 결합될 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 공중합체 씨드의 직경은 300 내지 800nm인 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 실란층의 두께는 3 내지 7μm인 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기의 연료전지용 고분자 막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0017] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, (a) 스티렌과 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트를 반응시켜 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드를 합성하는 단계, (b) 상기 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드와 테트라에틸 오토 실리케이트를 반응시켜 공중합체 씨드의 표면에 실란층을 형성하는 단계 및 (c) 상기 실란층의 실란 그룹과 포스포릭 에시드 및 포르포러스 펜톡사이드를 반응시켜 실란층 표면에 포스페이트 그룹을 도입하는 단계를 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조방법을 제공한다.

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계의 반응은 산 조건에서 수행될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 사용되는 스티렌과 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트의 중량비는 2:1 내지 8:1인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계를 거쳐 제조된 포스포실리케이트 입자를 고온 및 고압으로 압축하는 단계를 더 포함할 수 있다.

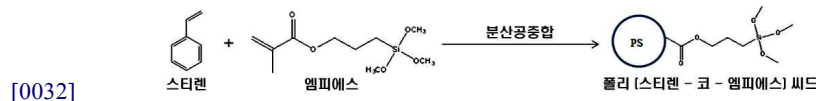
효 과

- [0021] 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막은 아래의 효과를 가진다.
- [0022] 1. 고온-무가습 조건에서 연료전지를 작동시킬 수 있으므로 일산화탄소에 의한 백금촉매의 피독 현상에 관한 문제를 해결 할 수 있고, 추가적인 가습 장치가 필요하지 않아서 연료전지 시스템을 간소화할 수 있다.
- [0023] 2. 종래의 고온-무가습 형 연료전지에 사용되었던 염기성 고분자 전해질 막과는 달리 추가적인 인산 도핑이 필요 없다.
- [0024] 3. 연료전지를 장시간 작동시키는 경우에도 인산이 용출되는 문제점을 가지지 않는다.
- [0025] 4. 고온에서도 우수한 열적, 기계적 안정성을 보인다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

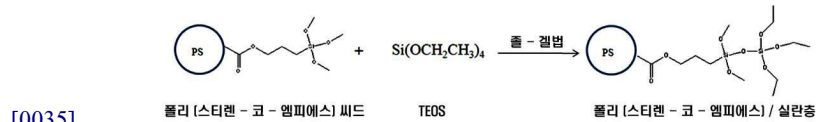
- [0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막은 표면에 실란 그룹을 갖는 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체 씨드, 상기 공중합체 씨드의 실란 그룹과 결합하여 상기 공중합체를 둘러싸고 형성된 실란층 및 상기 실란층의 실리콘 원자와 결합된 포스페이트 그룹을 포함한다.
- [0028] 종래의 고온-무가습 형 고분자 전해질 막 연료전지는 장시간 작동 시 성능이 저하되는데, 이의 주요한 원인은 전해질 막의 물리적 파괴, 백금 촉매의 뭉침 현상 및 전해질 막에서의 인산 용출 등이다. 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막은 상기의 원인들을 감소시키거나 제거할 수 있는데, 특히 인산의 용출 문제점을 해결하고 있다. 염기성 중합체로 이루어진 종래의 전해질 막은 인산의 도핑량이 양성자 전도성에 직접적인 영향을 주므로, 인산의 용출이 일어나면 전도성이 낮아져 결국 연료전지의 성능 저하로 이어지게 되었다. 이러한 인산의 용출 문제는 염기성 중합체들에 도핑되는 인산과 염기성 중합체가 직접적인 화학결합을 형성하는 것이 아니라 수소결합을 이루고 있기 때문에 피할 수 없는 문제였다. 본 발명에서는 특정 고분자에 인산을 직접적으로 화학결합시킴으로써 이러한 문제점을 해결하였다.
- [0029] 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막은 포스포실리케이트 입자가 압축된 필름으로 이루어지고, 이때 포스포실리케이트 입자는 폴리(스티렌-코-3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트) 공중합체로 이루어진 공중합체 씨드의 표면을 실란층이 둘러싸고, 실란층의 실리콘 원자에 포스페이트 그룹이 결합된 형태이다. 이와 같이 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막은 인산이 고분자에 도핑된 것이 아니고, 실리콘 원자와 공유결합된 형태이므로 인산의 용출이 일어나지 않는다. 아래에서 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0030] 먼저, 스티렌(styrene) 단량체와 3-메톡시 실릴 프로필 메타아크릴레이트(3-methoxy silyl propyl methacrylate, MPS, 이하에서 엠피에스라 한다) 단량체를 공중합하여 폴리(스티렌-코-엠피에스) 공중합체를 합성한다. 상기 합성 반응은 하기의 반응식 1에 따른다. 합성된 폴리(스티렌-코-엠피에스) 공중합체는 구형의 나노입자 형태를 가지며, 내부에는 스티렌 반복단위가 위치하고 외부에는 트리메톡시 실릴(trimethoxy silyl, TMS) 그룹과 같은 실란 그룹이 위치한다. 이때, 스티렌과 엠피에스의 중량비는 2:1 내지 8:1인 것이 바람직하다. 스티렌의 중량비가 2:1 미만이면 스티렌 반복단위가 내부로 뭉치기 어렵고, 스티렌의 중량비가 8:1을 초과하면 외부에 위치하는 실란 그룹의 밀도가 낮아서 이 후의 단계에서 실란층을 형성하기 어렵다. 또한, 공중합체 씨드의 직경은 300 내지 800nm인 것이 바람직하는데, 직경이 300nm 미만이면 균일한 크기의 중합체 씨드를 합성하는 것이 어렵고, 직경이 800nm를 초과하면 실란 그룹이 씨드의 내부로 숨을 가능성이 있다.

[0031] 반응식 1



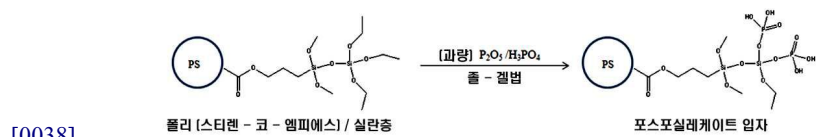
[0033] 이어서, 상기 공중합체 씨드와 테트라에틸 오쏘 실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)와 반응시켜 공중합체 씨드를 둘러싸는 실란층을 형성한다. 이러한 실란층의 형성은 씨드의 직경을 증가시키며 표면에 보다 많은 실란 그룹을 도입하는 역할을 하게 된다. 상기의 합성과정은 하기의 반응식 2를 따른다. 이러한 반응은 산 조건에서 진행되는 것이 바람직하다. 산 조건에서는 메피에스의 메톡시 그룹(methoxy group)이 히드록시 그룹(hydroxy group)으로 치환되기 용이하고, 치환된 히드록시 그룹이 테트라에틸 오쏘 실리케이트의 실리콘의 에톡시 그룹(ethoxy group)과 치환반응하기 좋은 조건이 된다. 이는 메피에스의 메톡시 그룹이나 테트라에틸 오쏘 실리케이트의 에톡시 그룹을 구성하는 산소원자에 양성자가 결합하며 메톡시 그룹이나 에톡시 그룹이 좋은 이탈기가 될 수 있기 때문이다. 실란층의 두께는 3 내지 7 μm 인 것이 바람직하다. 실란층의 두께가 3 μm 미만이면 포스페이트 그룹과 결합할 실란 그룹의 양이 지나치게 적어지고, 7 μm 를 초과하면 포스포실리케이트 입자의 직경이 지나치게 커서 고분자 전해질 막에 보이드가 형성될 수 있다.

[0034] 반응식 2



[0036] 이어서, 실란층의 실란 그룹과 포스포릭 에시드(phosphoric acid) 및 포스포러스 펜톡사이드(phosphorus pentoxide, P_2O_5)를 반응시켜 포스페이트 그룹을 도입한다. 이와 관련된 반응은 하기의 반응식 3과 같이 진행된다. 이 반응의 생성물은 스티렌 반복단위로 이루어진 입자의 표면에 메피에스 반복단위가 위치하고, 메피에스의 실란 그룹에 테트라에틸 오쏘 실리케이트가 결합하여 실란층이 형성되며, 실란층의 표면에 포스페이트 그룹이 도입된 형태가 된다. 이때, 포스페이트 그룹의 산소원자는 실란층의 실리콘과 직접적으로 화학결합된 공유결합의 형태로 결합된다. 이러한 공유결합에 의하여 포스페이트 그룹이 고분자에 도입되었으므로 인산의 용출이 일어나기 어려운 조건이 되는 것이다.

[0037] 반응식 3



[0039] 이어서, 상기의 과정으로 합성된 포스포실리케이트 입자를 압축하여 필름 형태의 고분자 전해질 막을 제조한다. 이 과정은 고온에서 포스포실리케이트 입자에 압력을 가하여 수행될 수 있다.

[0040] 상기의 과정을 통해 얻어진 연료전지용 고분자 전해질 막은 기존의 고온-무가습 형 연료전지에 사용되었던 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole, PBI) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸)(poly(2,5-benzimidazole), ABPBI)과 같은 염기성 고분자 전해질 막과는 달리 추가적인 인산 도핑이 필요 없고, 인산의 용출이 일어나지 않는다. 또한 고온에서 장시간 작동한 경우에도 안정적인 전력밀도를 보이고, 150 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서도 우수한 열적, 기계적 안정성을 보인다.

[0041]

- [0042] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0043]
- [0044] 실시예 1-1(폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체 씨드의 합성)
- [0045] 기계적 교반장치, 리플렉스 콘덴서 및 질소 주입장치가 구비된 3구 플라스크에 20.82g의 스티렌, 5.0g의 엠펜에스, 5.0g의 폴리(비닐 피롤리돈)(poly(vinyl pyrrolidone)) 및 0.1g의 폴리(2,5-벤즈이미다졸)과, 72g의 에탄올과 8g의 물을 혼합한 혼합용매를 넣고 분산 공중합시켰다. 상기 공중합 반응은 질소 충전을 하고 실링을 한 상태에서 반응기를 80℃로 유지하고 24시간 동안 진행시켰다. 이어서, 생성물을 필터링하고 에탄올로 세척한 후 100℃에서 건조시켰다.
- [0046] 실시예 1-2(폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/폴리실록산의 합성)
- [0047] 졸-겔 방법에 의하여 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/폴리실록산(poly(st-co-MPS)/polysiloxane)을 합성하였다. 80ml의 에탄올과 실시예 1-1에서 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체가 혼합된 용액에 1.0g의 테트라에틸 오쏘 실리케이트를 첨가하였다. 이어서, 희석된 염산 0.5g을 한 방울씩 첨가하였다. 반응은 80℃에서 12시간 동안 진행시켰다. 혼합물을 필터링하고 침전물을 에탄올로 세척한 후 100℃의 온도에서 건조시켰다.
- [0048] 실시예 1-3(폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자의 합성)
- [0049] 졸-겔 방법에 의하여 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자를 합성하였다. 100ml의 에탄올에 실시예 1-2에 의하여 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/폴리실록산을 용해시키고, 50ml의 포스포릭 에시드(H₃OP₄)와 과량의 포스포러스 펜톡사이드(P₂O₅)를 첨가하였다. 60℃의 온도에서 교반하며 12시간 동안 반응을 진행시켰다. 혼합물을 필터링하고, 침전물을 에탄올로 세척한 후 건조시켰다.
- [0050] 실시예 1-4(마이크로 크기의 포스포실리케이트로 이루어진 고분자 막의 제조)
- [0051] 실시예 1-3에 따라 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자를 150℃의 고온과 10,000psi의 압력으로 압축하여 고분자 막을 제조하였다.
- [0052] 실시예 1-5(막 전극 접합체의 제조)
- [0053] 0.5mg cm⁻², 20%로 담지된 백금 촉매(E-TEK Pt/C)의 상용화된 전극을 양전극 및 음전극으로 사용하였다. 전극의 면적은 2.5cm×2.5cm였고, 양 전극 모두 브러싱(brushing) 방법에 의하여 85% 인산/에탄올(1:7 부피비)로 침지시키고 110℃의 온도에서 5분 동안 건조시켰다. 중앙에 사각형의 구멍(2.3cm×2.3cm)을 균일하게 형성하기 위하여 두께 35μm, 면적 6.5cm×6.5cm의 카프톤 필름(Kapton film)을 사용하였고, 이때 고분자 막의 크기는 3.0cm×3.0cm였다. 이어서, 전극/카프톤 필름/고분자 막/카프톤 필름/전극 형태로 적층하여 막 전극 접합체를 제조하고, 130℃에서 60kgf/cm²의 압력으로 5분간 압축하였다.
- [0054] 실시예 1-6(단위전지 성능 테스트)
- [0055] 5cm² 활성 면적의 단위전지로 성능을 테스트하였다. 카본 플레이트의 양 바깥쪽 면에 로드(rode) 형태의 가열기와 알루미늄 전지-몸체를 설치하였다. 수소와 산소는 스테인레스 스틸 파이프를 통하여 공급하였고, 가스의 양은 매스 플로우 컨트롤러(mass flow controller, MFC)를 이용하여 조절하였다. 상온에서부터 초기 실험을 위한 150℃까지 온도를 올려주는 동안 80sccm의 질소(N₂)로 12시간 동안 퍼지(purge)하였고, 수소와 산소를 80sccm 공급하며 0.040A(8mAcm⁻²)의 전류를 흘려주었다.

[0056] 실험예 1(IR 분석)

[0057] 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에 따라 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 씨드, 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/폴리실록산 및 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자에 대하여 IR 분석을 수행하였다. 도 1은 상기 실험예 1의 IR 측정 결과이다. 도 1에서, 1720cm^{-1} 의 피크는 C=O의 특성피크이고, 1083cm^{-1} 의 피크는 Si-O-CH₃의 특성피크이고, 1604, 1492, 1450cm^{-1} 의 피크는 스티렌의 특성피크이고, 950cm^{-1} 의 피크는 Si-O-P의 특성피크이고, 1200cm^{-1} 의 피크는 P=O의 스트레칭 특성피크이고, $1630\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 H₂O의 흡수 특성피크이다. 도 1을 참조하면, 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 씨드와 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/폴리실록산의 피크 특성은 유사하지만, 1050cm^{-1} 에서 나타나는 Si-O-Si 결합의 피크의 세기가 변화하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트에 대한 결과는 1050cm^{-1} 에서 가장 큰 변화가 관찰되고, Si-O-P 결합의 피크가 950cm^{-1} 에서 관찰됨을 확인할 수 있다.

[0058] 실험예 2(전자현미경 분석)

[0059] 실시예 1-1 및 실시예 1-3에 따라 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 씨드 및 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자와, 실시예 1-4에 따라 제조된 포스포실리케이트로 이루어진 고분자 막에 대하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 분석을 수행하였다. 도 2는 상기 실험예 2의 주사전자현미경 이미지이다. 도 2의 (a)와 (b)를 참조하면, 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자 크기가 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 씨드보다 약 $5\mu\text{m}$ 정도 성장한 것을 알 수 있었다(2,000배 확대 이미지). 또한 도 2의 (c)를 참조하면, 고온 고압에서 압축된 고분자 막에서 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자의 형태에는 변화가 없음을 알 수 있었다(1,500배 확대 이미지).

[0060] 실험예 3(열적 안정성 테스트)

[0061] 실시예 1-4에 따라 제조된 포스포실리케이트로 이루어진 고분자 막의 열적 안정성을 테스트 하였다. 도 3은 실시예 1-4의 고분자 막에 대한 열중량분석(thermo gravimetric analysis, TGA) 결과이다. 도 3을 참조하면, 110℃ 부근까지는 고분자 막의 구조상 머금었던 공기 중의 수분이 온도가 올라감에 따라 날아가면서 생기는 질량변화가 관찰되고, 250℃까지는 질량 감소가 미미하였고, 280℃ 이상에서는 포스포릭 에시드 그룹과 폴리스티렌이 분해되었다. 따라서, 고분자 막이 단위전지 성능 테스트 온도인 150~200℃에서 열적 안정성을 가진다는 것을 알 수 있었다.

[0062] 실험예 4(단위전지 성능 테스트 전후의 단면에 대한 전자현미경 관찰)

[0063] 실시예 1-5에 따라 제조된 단위전지를 실시예 1-6의 방법으로 약 500시간동안 성능 테스트하기 전후의 고분자 전해질 막에 대한 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 도 4와 도 5는 각각 단위전지 성능 테스트 전후의 고분자 전해질 막에 대한 단면 주사전자현미경 이미지(도 4의 (a), 도 5의 (a))와 EDS(energy dispersive X-Ray spectrometer) 이미지(도 4의 (b), (c), 도 5의 (b), (c))이다. 도 4의 (a), 도 5의 (a)에서 보라색 박스로 표시된 부분은 EDS를 측정한 고분자 전해질 막의 단면을 표시한 것이다. 도 4와 도 5를 참조하면, 단위전지 성능 테스트 전의 고분자 전해질 막은 실리콘(Si)과 인(P)의 분포가 균일하였고, 단위전지 성능 테스트 후에도 이러한 균일성은 유지되었다.

[0064] 실험예 5(장시간 작동 테스트)

[0065] 실시예 1-5에 따라 제조된 단위전지를 실시예 1-6의 방법으로 작동시키며, 시간의 흐름에 따른 성능의 변화를 관찰하였다. 도 6은 504시간까지 단위전지를 작동시키며 성능의 변화를 관찰한 결과이다. 도 6을 참조하면, 단위전지의 작동시간이 증가됨에 따라 저항 값과 전압 값의 변화를 확인할 수 있었다. 작동시간이 300시간을 넘어

가면서 저항과 전압이 안정되었고, 장시간 운전에 있어 안정적인 성능을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

[0066] 실험예 6(작동온도에 따른 임피던스 변화 테스트)

[0067] 실험예 5에 따라 504시간 동안 작동된 단위전지에 대하여 온도를 변화시키며 저항 및 전도도의 변화를 측정하였다. 도 7은 실험예 6의 측정결과이다. 도 7을 참조하면, 150℃ 에서 200℃까지 온도가 올라감에도 거의 유사한 저항 값을 나타내었다.

[0068] 실험예 7(작동온도에 따른 전류밀도 대 전압 변화 테스트)

[0069] 실험예 5에 따라 504시간 동안 작동된 단위전지에 대하여 온도를 변화시키며 전류밀도 대 전압을 측정하고, 그 결과로부터 파워밀도를 계산하였다. 도 8은 실험예 5의 테스트 결과를 나타낸 것이다. 도 8을 참조하면, 온도가 올라감에 따라 단위전지의 성능(cell performance) 및 파워밀도(power density)가 조금씩 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에 따라 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 씨드, 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/폴리실록산 및 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자에 대한 IR 분석 결과이다.

[0071] 도 2는 실시예 1-1, 실시예 1-3 및 실시예 1-4에 따라 제조된 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 씨드, 폴리(스티렌-코-엠펜에스) 공중합체/포스포실리케이트 입자 및 포스포실리케이트로 이루어진 고분자 막의 SEM 이미지이다.

[0072] 도 3은 실시예 1-4의 고분자 막에 대한 열중량분석(thermo gravimetric analysis, TGA) 결과이다.

[0073] 도 4와 도 5는 각각 단위전지 성능 테스트 전후의 고분자 전해질 막에 대한 단면 SEM 이미지와 EDS 이미지이다.

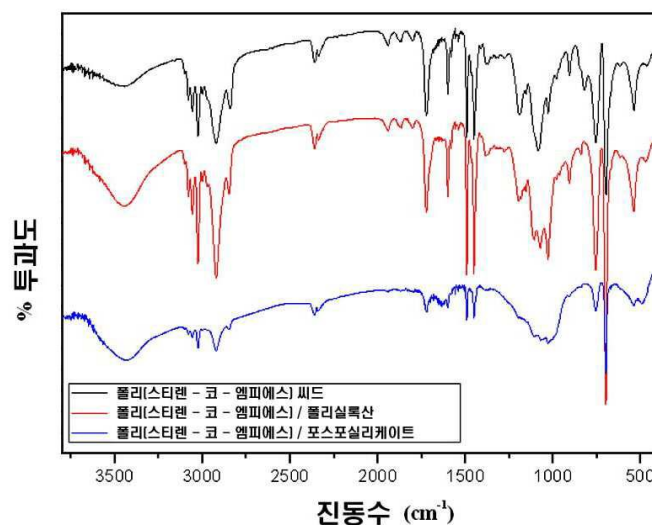
[0074] 도 6은 약 500시간까지 단위전지를 작동시키며 성능의 변화를 관찰한 결과이다.

[0075] 도 7은 504시간 작동된 단위전지에 대한 온도별 저항 및 전도도의 측정결과이다.

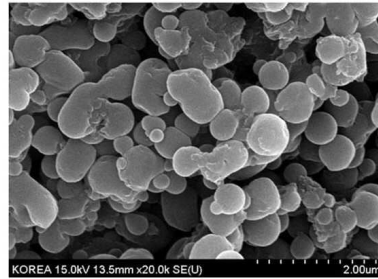
[0076] 도 8은 실험예 5에 따라 504시간 동안 작동된 단위전지에 대하여 온도를 변화시키며 측정한 전류밀도 대 전압의 결과와, 그 결과로부터 계산된 파워밀도이다.

도면

도면1

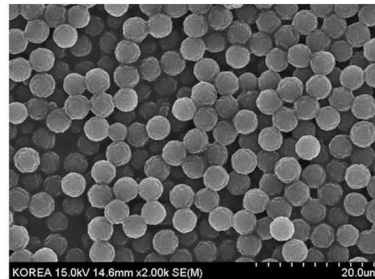


도면2



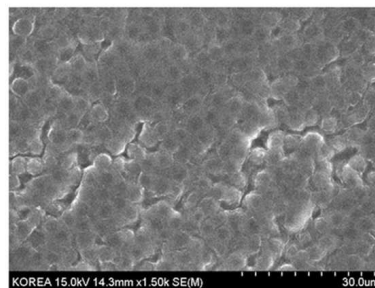
(크기 $\approx 0.5\mu\text{m}$)

[a]



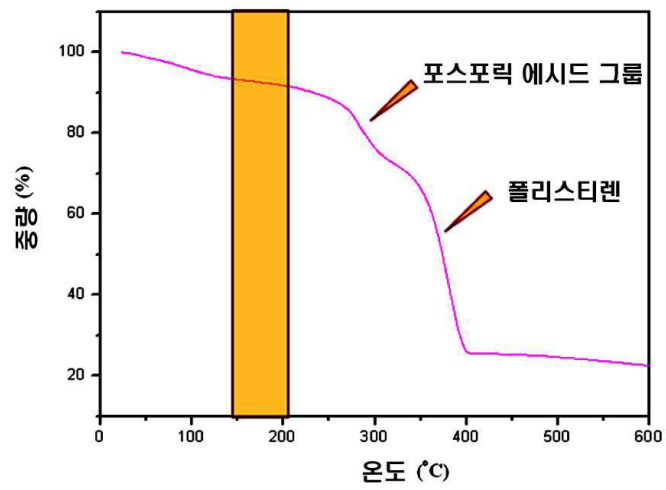
(크기 $\approx 5\mu\text{m}$)

[b]

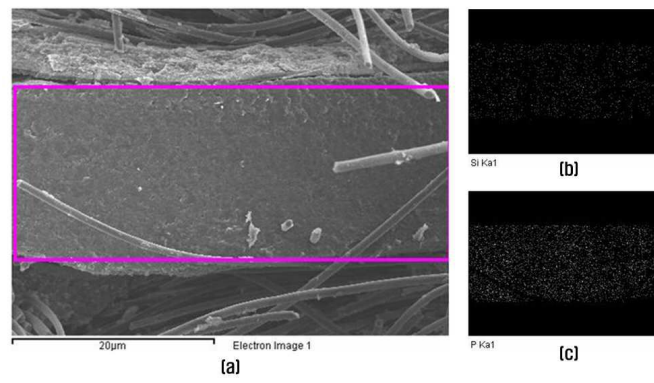


[c]

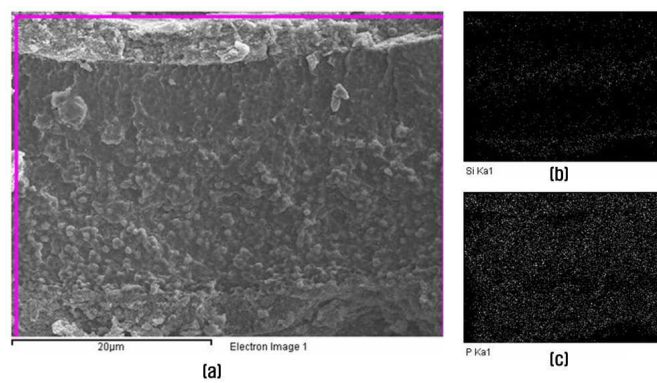
도면3



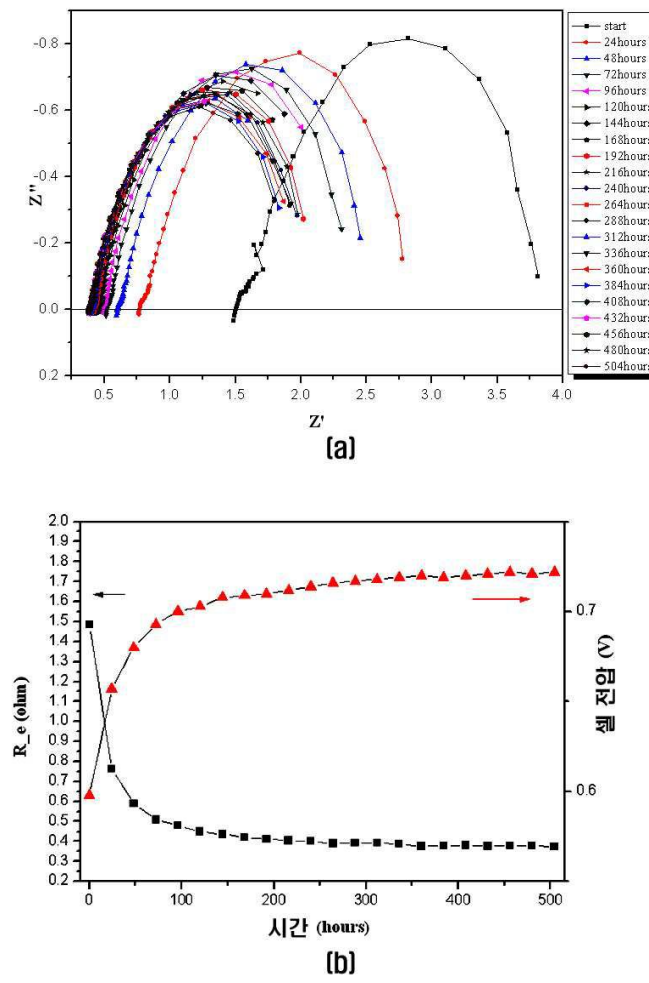
도면4



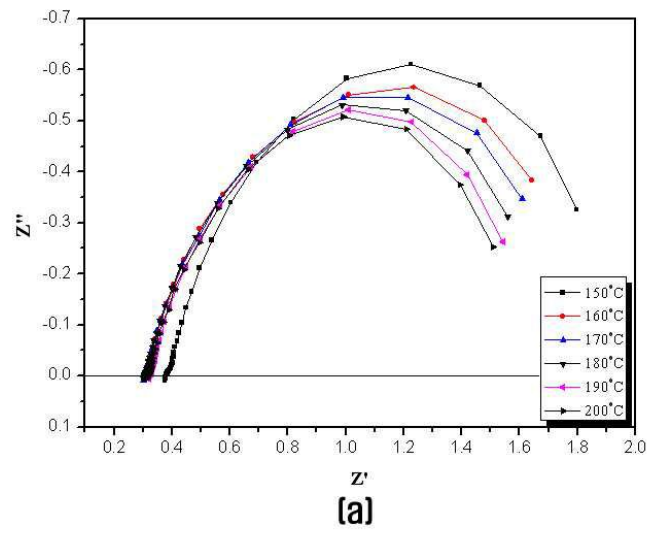
도면5



도면6



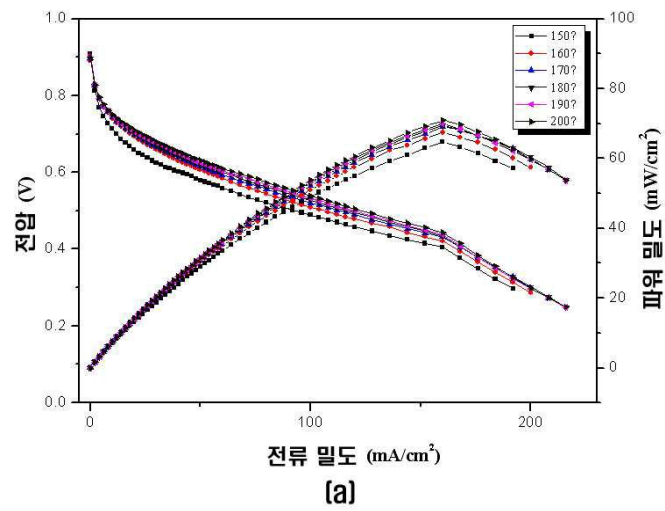
도면7



온도 (°C)	전도도 @40mA(Scm ⁻¹)
150	8.91×10^{-3}
160	1.10×10^{-2}
170	1.07×10^{-2}
180	1.07×10^{-2}
190	1.01×10^{-2}
200	1.03×10^{-2}

[b]

도면8



온도 (°C)	파워 밀도 @ 0.6 V (mW/cm ²)
150	24.0
160	31.3
170	34.7
180	36.6
190	37.2
200	38.5

(b)