(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0083085
(43) 공개일자 2022년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1051 (2016.01) *H01M 8/1053* (2016.01)
H01M 8/1081 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1051 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0172960
(22) 출원일자 2020년12월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김병수
경기도 용인시 기흥구 동백평촌로 15, 1405동 2104호(동백동, 호수마을계룡리슈빌)
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57, 101동 401호(어은동, 한빛아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

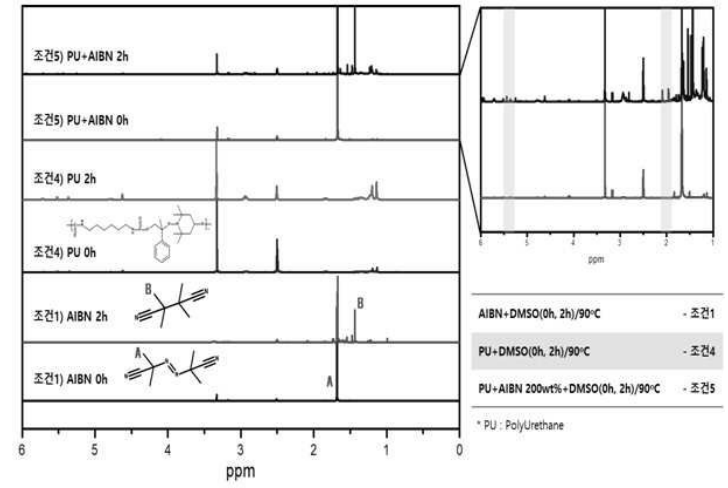
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **자기치유형 입자를 포함하는 고분자 전해질막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 자기치유형 입자를 포함하는 고분자 전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것으로써, 본 발명에 따라 제조한 고분자 전해질막은 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에 반응할 수 있는 쉘과 이오노머를 포함하는 코어로 구성된 자기치유형 입자를 포함함으로써, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에만 상기 쉘이 반응함으로써 붕괴됨에 따라 코어 내 이오노머가 이온교환층에 배출됨으로써, 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하므로, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도7a



(52) CPC특허분류
H01M 8/1081 (2013.01)
(72) 발명자
정한진
대전광역시 유성구 궁동로 26, 102호
심민지
경기도 수원시 장안구 창훈로 5, 406호
김혜현
광주광역시 광산구 첨단과기로 91-23, 115동 102호(비아동, 첨단금호어울림더테라스)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성의 강화층; 및

상기 강화층의 적어도 일면에 위치하고, 자기치유형 입자를 포함하는 이온교환층;을 포함하고,

상기 자기치유형 입자는

이오노머를 포함하는 코어(core); 및

라디칼과 반응하는 쉘(Shell)을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이오노머는 과불소 술폰산계 이오노머(Perfluorinated sulfonic acid; PFSA), 탄화수소계 이오노머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인 고분자 전해질막.

청구항 3

제1항에 있어서,

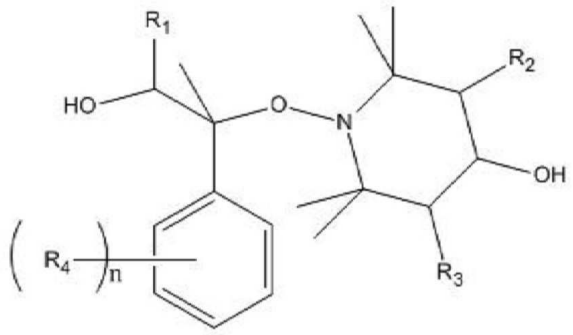
상기 쉘은 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer), 페놀계 모노머(Phenol-based monomer), 우레아(urea), 및 포름알데하이드(Formaldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 가교되어 형성된 중합체인 것인 고분자 전해질막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 알콕시 아민계 모노머는 하기 화학식 1로 표현되는 모노머인 것인 고분자 전해질막.

[화학식 1]



(R_1 내지 R_3은 각각 독립적으로, 수소, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

R_4는 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진

군에서 선택되는 것이고,

n은 0 내지 5 이고,

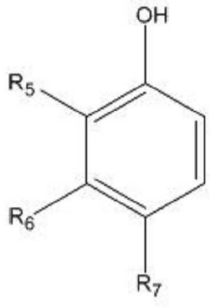
상기 R_1 내지 R_4의 치환기는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 페놀계 모노머는 하기 화학식 2로 표현되는 모노머인 것인 고분자 전해질막.

[화학식 2]



(R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

상기 R_5 내지 R_7의 치환기는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이온교환층에 포함되어 있는 자기치유형 입자의 함량은, 전체 이온교환층 100중량% 기준, 1.5~10중량%인 것인 고분자 전해질막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 자기치유형 입자 내 코어(core)/쉘(Shell) 비율(ratio)은 0.5~3.0인 것인 고분자 전해질막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 자기치유형 입자의 직경은 10㎛ 이하인 것인 고분자 전해질막.

청구항 9

다공성의 강화층을 준비하는 단계; 및

상기 강화층의 적어도 일면에, 자기치유형 입자를 포함하는 슬러리를 도포하여 이온교환층을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 자기치유형 입자는

이오노머를 포함하는 코어(core); 및

라디칼과 반응하는 쉘(Shell)을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 자기치유형 입자의 제조방법은

알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer), 페놀계 모노머(Phenol-based monomer), 우레아(urea), 및 분산안정제를 용매에 넣고 용해시키는 단계;

상기 용해된 결과물에 산성 용액을 투입하는 단계;

상기 산성 용액이 투입된 결과물을 교반시키는 단계;

상기 교반된 결과물에 이오노머를 투입시키는 단계; 및

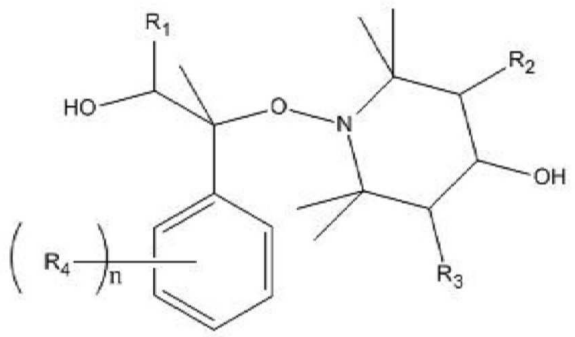
이오노머가 투입된 결과물에 포름알데하이드(Formaldehyde) 수용액을 투입하는 단계를 포함하는 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알콕시 아민계 모노머는 하기 화학식 1로 표현되는 모노머인 것인 고분자 전해질막 제조방법.

[화학식 1]



(R_1 내지 R_3은 각각 독립적으로, 수소, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

R_4는 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

n은 0 내지 5 이고,

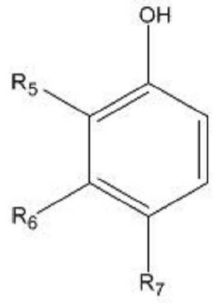
상기 R_1 내지 R_4의 치환기는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 페놀계 모노머는 하기 화학식 2로 표현되는 모노머인 것인 고분자 전해질막 제조방법.

[화학식 2]



(R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

상기 R_5 내지 R_7의 치환기는 각각 독립적으로 할로겐기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 산성 용액을 투입하는 단계에서,

상기 용해된 결과물을 pH3~4의 산도로 적정하는 것인 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 교반시키는 단계에서,

상기 산성 용액이 투입된 결과물을 1000~3000rpm의 교반속도로 교반시키는 것인 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 자기치유형 입자의 제조방법에서 사용되는 우레아(urea)/포름알데하이드(Formaldehyde)의 비율(ratio)은 2.0~3.0인 것인 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 분산안정제의 함량은, 상기 용해된 결과물 100중량% 기준, 4.5~8.5중량%인 것인 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 분산안정제는 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol; PVA)를 포함하는 것인 고분자 전해질막 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기치유형 입자를 포함하는 고분자 전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 자동차용 연료전지로는 고분자 전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)가 적용되고 있는데, 이 고분자 전해질막 연료전지가 자동차의 다양한 운전조건에서 최소 수십 kW 이상 높은 출력 성능을 정상적으로 발현하려면, 넓은 전류 밀도(Current Density) 범위에서 안정적으로 작동 가능해야 한다.

[0003] 상기 연료전지의 전기 생성을 위한 반응은 과불소 술폰산계 이오노머 기반 전해질막(Perfluorinated Sulfonic Acid(PFSA) Ionomer-Based Membrane)과 애노드(Anode)/캐소드(Cathode)의 전극으로 구성된 막-전극 접합체(Membrane-Electrode Assembly; MEA)에서 발생하는데, 연료전지의 산화극인 애노드에 공급된 수소가 수소 이온(Proton)과 전자(Electron)로 분리된 후, 수소 이온은 막을 통해 환원극인 캐소드 쪽으로 이동하고, 전자는 외부 회로를 통해 캐소드로 이동하게 되어, 상기 캐소드에서 산소 분자, 수소 이온 및 전자가 함께 반응하여 전기를 생성함과 동시에 반응 부산물로서 물(H_2O)과 열을 생성하게 된다.

[0004] 통상 연료전지의 반응 기체들인 수소 및 공기 중 산소는 전해질막을 통해 교차이동(Crossover)을 하여 과산화수소(Hydrogen Peroxide: HOOH)의 생성을 촉진하는데, 이러한 과산화수소가 히드록실(Hydroxyl) 라디칼(·OH) 및 히드로페록실(Hydroperoxyl) 라디칼(·OOH) 등의 산소 함유 라디칼들(Oxygen-Containing Radicals)을 생성하게 된다. 이러한 라디칼들은 과불소 술폰산계 전해질막을 공격하여 막의 화학적 열화(Chemical Degradation)을 유발하고 결국 연료전지의 내구성을 감소시키는 악영향을 미치게 된다.

[0005] 종래 이러한 전해질막의 화학적 열화를 완화(Mitigation)시키기 위한 기술로서 다양한 종류의 산화방지제들(Antioxidants)을 전해질막에 첨가하는 방법이 제안되어 왔다. 이러한 산화방지제들은 라디칼 포집제(Radical Scavenger or Quencher) 기능을 가지는 일차 산화방지제(Primary Antioxidant)와 과산화수소 분해제(Hydrogen Peroxide Decomposer) 기능을 가지는 이차 산화방지제(Secondary Antioxidant)를 각각 단독으로 사용하거나 또는 서로 혼용하여 사용할 수 있다. 고분자 전해질막 연료전지용 과불소 술폰산계 전해질막에 사용되는 대표적인 일차 산화방지제로는 세륨 산화물(Cerium Oxide or Ceria) 및 세륨 질산 육수염(Cerium (III) Nitrate Hexahydrate) 등의 세륨계 등이 있다. 상기 세륨 산화물은 크게 순수 세륨 산화물(CeO_2) 및 개질 세륨 산화물(Modified CeO_2)로 분류할 수 있는데, 개질 세륨 산화물에는 세륨-지르코늄 산화물(CeZrOx), 세륨-망간 산화물(CeMnOx), 세륨 산화물 담지 이산화규소(Cerium Oxide Doped Silica), 세륨 산화물 담지 이트륨 산화물(Cerium Oxide Doped Yttrium) 및 세륨 산화물 담지 지르코늄 산화물(Cerium Oxide Doped Zirconium Oxide) 등이 있다.

[0006] 또한 과불소 술폰산계(PFSA) 전해질막에 사용되는 대표적인 이차 산화방지제로는 망간 산화물(Manganese Oxide) 등의 망간계와 백금(Platinum: Pt) 등의 전이 금속 촉매 등이 있다.

[0007] 더불어 전해질막의 열화를 완화(Mitigation)시키기 위한 기술로서 자기 치유(Self-healing) 능력이 적용된 전해질막에 대한 연구도 다양하게 진행되어 왔다. 그러나, 종래 기술로는 오로지 물리적 자극(Physical Damage)에 대한 자기 치유 능력에 대한 연구만이 진행되고 있었고, 연료전지 전해질막 내구 측면에서 가장 큰 문제가 될 수 있는 화학적 자극(Chemical Damage)에 의한 연료전지 열화 현상에 대한 연구는 미비한 실정이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2018-0086580

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 구체적인 목적은 다음과 같다.

[0010] 본 발명은 다공성의 강화층; 및 상기 강화층의 적어도 일면에 위치하고, 자기치유형 입자를 포함하는 이온교환층;을 포함하는 고분자 전해질막에 관한 것으로써,

[0011] 이오노머를 포함하는 코어(core); 및 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼과 반응하는 쉘(Shell);로 구성된 자기

치유형 입자를 포함하여 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능한 고분자 전해질막, 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

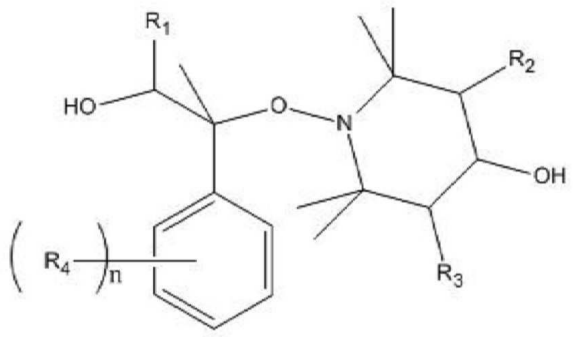
[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막은 다공성의 강화층; 및 상기 강화층의 적어도 일면에 위치하고, 자기치유형 입자를 포함하는 이온교환층;을 포함하고, 상기 자기치유형 입자는 이오노머를 포함하는 코어(core); 및 라디칼과 반응하는 쉘(Shell)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 이오노머는 과불소 술폰산계 이오노머(Perfluorinated sulfonic acid; PFSA), 탄화수소계 이오노머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 쉘은 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer), 페놀계 모노머(Phenol-based monomer), 우레아(urea), 및 포름알데하이드(Formaldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 가교되어 형성된 중합체일 수 있다.

[0016] 상기 알콕시 아민계 모노머는 하기 화학식 1로 표현되는 모노머일 수 있다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] (R_1 내지 R_3은 각각 독립적으로, 수소, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

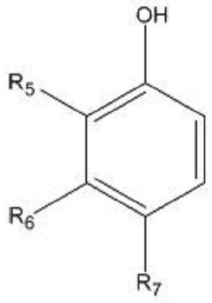
[0020] R_4는 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0021] n은 0 내지 5 이고,

[0022] 상기 R_1 내지 R_4의 치환기는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

[0023] 상기 페놀계 모노머는 하기 화학식 2로 표현되는 모노머일 수 있다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] (R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0027] 상기 R_5 내지 R_7의 치환기는 각각 독립적으로 할로겐기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

[0028] 상기 이온교환층에 포함되어 있는 자기치유형 입자의 함량은, 전체 이온교환층 100중량% 기준, 1.5~10중량%일 수 있다.

[0029] 상기 자기치유형 입자 내 코어(core)/쉘(Shell) 비율(ratio)은 0.5~3.0일 수 있다.

[0030] 상기 자기치유형 입자의 직경은 10㎛ 이하일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 제조방법은 다공성의 강화층을 준비하는 단계; 및 상기 강화층의 적어도 일면에, 자기치유형 입자를 포함하는 슬러리를 도포하여 이온교환층을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 자기치유형 입자는 이오노머를 포함하는 코어(core); 및 라디칼과 반응하는 쉘(Shell)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 자기치유형 입자의 제조방법은 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer), 페놀계 모노머(Phenol-based monomer), 우레아(urea), 및 분산안정제를 용매에 넣고 용해시키는 단계; 상기 용해된 결과물에 산성 용액을 투입하는 단계; 상기 산성 용액이 투입된 결과물을 교반시키는 단계; 상기 교반된 결과물에 이오노머를 투입시키는 단계; 및 이오노머가 투입된 결과물에 포름알데하이드(Formaldehyde) 수용액을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0033] 상기 산성 용액을 투입하는 단계에서, 상기 용해된 결과물을 pH3~4의 산도로 적정할 수 있다.

[0034] 상기 교반시키는 단계에서, 상기 산성 용액이 투입된 결과물을 1000~3000rpm의 교반속도로 교반시킬 수 있다.

[0035] 상기 자기치유형 입자의 제조방법에서 사용되는 우레아(urea)/포름알데하이드(Formaldehyde)의 비율(ratio)은 2.0~3.0일 수 있다.

[0036] 상기 분산안정제의 함량은, 상기 용해된 결과물 100중량% 기준, 4.5~8.5중량%일 수 있다.

[0037] 상기 분산안정제는 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol; PVA)를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따라 제조한 고분자 전해질막은 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에 반응할 수 있는 쉘과 이오노머를 포함하는 코어로 구성된 자기치유형 입자를 포함함으로써, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에만 상기 쉘이 반응함으로써 붕괴됨에 따라 코어 내 이오노머가 이온교환층에 배출됨으로써, 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하므로, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0039] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막을 나타낸 사시도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자기치유형 입자의 단면도이다.

도 3a 및 도 3b는 본 발명의 일 제조예에 따른 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)의 H^1-NMR 측정 결과(도 3a), 및 FT-IR 측정 결과(도 3b)를 나타낸 그래프이다.

도 4a 내지 도 4f는 실시예 1~3(도 4a 내지 도 4c) 및 비교예 1~3(도 4d 내지 도 4f)에 따른 자기치유형 입자의 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 1에 따른 자기치유형 입자의 단면 쉘을 나타낸 SEM 이미지이다.

도 6a 및 도 6b는 실시예 1~3(도 6a) 및 비교예 1~3(도 6b)에 따른 자기치유형 입자의 직경 분포를 나타낸 그래프이다.

도 7a 및 도 7b는 실시예 4(도 7a) 및 비교예 4(도 7b)에 따라 제조한 고분자 전해질막에 라디칼 생성제인 AIBN과 혼합한 후 시간 경과에 따른 H^1-NMR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8a 및 도 8b는 실시예 4에 따라 제조한 고분자 전해질막에 라디칼 생성제인 AIBN과 혼합한 후 자기치유형 입자의 쉘이 붕괴 전(도 8a) 후(도 8b)의 결과를 나타낸 EDS mapping 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0042] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0043] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범 위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0044] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0046] 본 발명자들은 전해질막의 열화를 완화시키기 위한 기술로서 자기 치유(Self-healing) 능력을 함유한 마이크로

캡슐이 적용된 전해질막에 대한 연구를 다양하게 진행한 결과, 이오노머를 포함하는 코어(core), 및 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼과 반응하는 쉘(Shell);로 구성된 자기치유형 입자를 포함하는 고분자 전해질막에서 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하여, 물리적 자극뿐만 아니라, 연료전지 전해질막 내구 측면에서 가장 큰 문제가 될 수 있는 화학적 자극(Chemical Damage)에 의한 연료전지 열화 현상을 해결할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0047]

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막을 나타낸 사시도이다. 이를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막은 다공성의 강화층; 및 상기 강화층의 적어도 일면에 위치하고, 자기치유형 입자를 포함하는 이온교환층;을 포함한다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성의 강화층은 애노드 전극에서 생성된 수소이온을 캐소드 전극까지 전도될 수 있는 전달 경로 역할을 할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 상기 강화층은 이오노머가 일부 함침된 다공성 필름일 수 있고, 상기 다공성 필름은 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 다공성 필름, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE), 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(e-PTFE), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Poly(ethylene terephthalate); PET), 폴리벤즈옥사졸(Polybenzoxazole; PBO), 폴리에틸렌(Polyethylene; PE), 폴리프로필렌(Polypropylene ; PP), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리벤지미다졸(PBI), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리이미드(Polyimide; PI)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 특정 종류만을 포함하는 것으로 제한되지 아니하나, 바람직하게는 확장형-폴리테트라플루오로에틸렌(e-PTFE)을 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 이온교환층은 상기 강화층의 적어도 일면에 위치하고, 자기치유형 입자를 포함하면서 전극과 강화층을 고정시켜주는 바인더 역할을 하면서, 애노드 전극에서 생성된 수소이온을 캐소드 전극까지 전도될 수 있는 전달 경로 역할을 하는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0051] 상기 이온교환층은 이오노머를 포함할 수 있다. 상기 이오노머는 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 이오노머, 예를 들어, 과불소 술폰산계(Perfluorinated Sulfonic Acid; PFSA), 및 탄화수소계(Hydrocarbon)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 특정 종류를 포함하는 것으로 제한되지 아니하나, 바람직하게는 과불소 술폰산계(Perfluorinated Sulfonic Acid; PFSA) 이오노머를 포함할 수 있다.

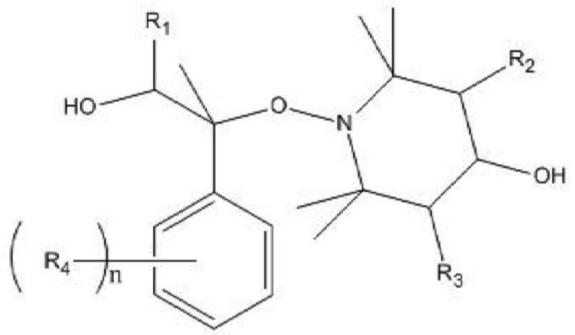
[0052] 또한, 상기 이온교환층은 자기치유형 입자를 포함할 수 있다. 도 2는 본 발명의일 실시예에 따른 자기치유형 입자의 단면도를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 상기 자기치유형 입자는 이오노머를 포함하는 코어(core), 및 라디칼과 반응하는 쉘(Shell)을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 코어(core)에 포함되는 이오노머는 이온교환층에 포함하고 있는 이오노머와 동일한 것이거나; EW 또는 Side chain만이 다른 과불소 술폰산계(Perfluorinated Sulfonic Acid; PFSA), 및 탄화수소계(Hydrocarbon) 등일 수 있다.

[0054] 상기 쉘(Shell)은 물리적 자극뿐만 아니라, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에 반응할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는, 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer), 페놀계 모노머(Phenol-based monomer), 우레아(urea), 및 포름알데하이드(Formaldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 가교되어 형성된 중합체일 수 있다.

[0055] 상기 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)는 하기 화학식 1로 표현되는 모노머일 수 있고, 바람직하게는 가교 가능한 히드록시기를 포함하고 있어 가교 반응에 관여함으로써 최종산물인 중합체 사이사이에, 후술할 화학식 4로 표현되는 AF 치환기를 생성하여 라디칼 스캐빈저(radical scavenger) 기능을 담당할 수 있다.

[0056] [화학식 1]



[0057]

[0058] (R_1 내지 R_3은 각각 독립적으로, 수소, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

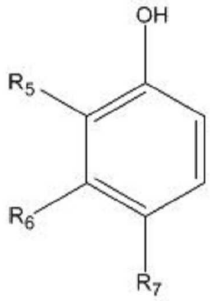
[0059] R_4는 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0060] n은 0 내지 5 이고,

[0061] 상기 R_1 내지 R_4의 치환기는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

[0062] 상기 페놀계 모노머(Phenol-based monomer)는 하기 화학식 2로 표현되는 모노머일 수 있고, 바람직하게는, 알코올 치환기를 1개 이상 포함하므로 가교제(Cross-linker) 역할을 할 수 있다.

[0063] [화학식 2]



[0064]

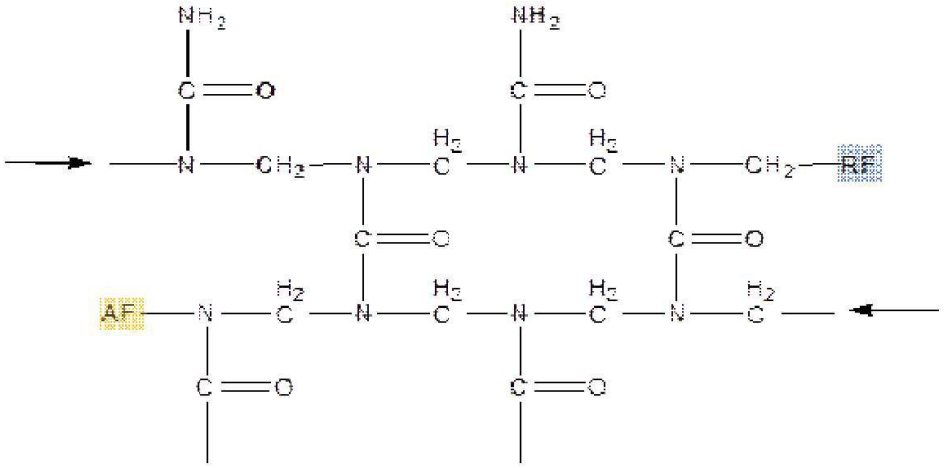
[0065] (R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 히드록시기, 할로겐기, 나이트릴기, 니트로기, 아민기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환의 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 C_5-C_{14} 헤테로아릴기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0066] 상기 R_5 내지 R_7의 치환기는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, C_1-C_8 알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것임)

[0067] 상기 우레아(urea), 및 포름알데하이드(Formaldehyde)는 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 것일 수 있다.

[0068] 상기 다수의 모노머들이 가교되어 형성된 중합체는 하기 화학식 3으로 표현되는 중합체일 수 있다.

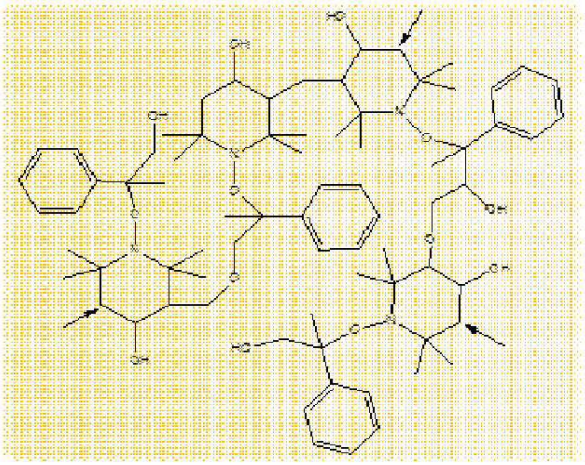
[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] 상기 AF는 하기 화학식 4으로 표현되는 치환기일 수 있고, 상기 RF는 하기 화학식 5으로 표현되는 치환기일 수 있다.

[0072] [화학식 4]

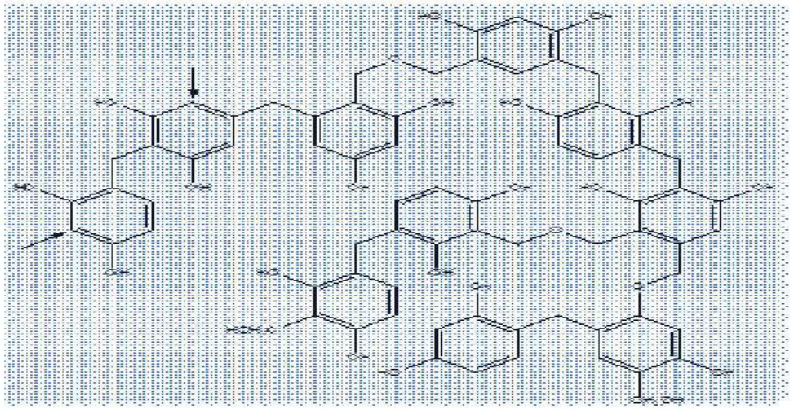


AF (Alkoxyamine-based monomer - Formaldehyde)

[0073]

[0074] 이때, 상기 화학식 4로 표현되는 치환기 내 표시되어 있는 화살표 방향으로 상기 화학식 3으로 표현되는 중합체에 치환될 수 있다.

[0075] [화학식 5]



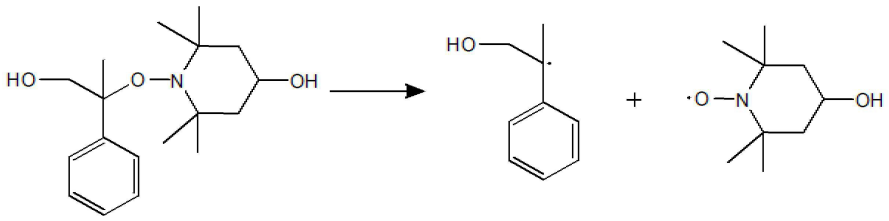
RF (Resorcinol-Formaldehyde)

[0076]

[0077] 이때, 상기 화학식 4로 표현되는 치환기 내 표시되어 있는 화살표 방향으로 상기 화학식 3으로 표현되는 중합체에 치환될 수 있다.

[0078] 상기 화학식 3으로 표현되는 치환기 AF 내 산소(O)와 질소(N)의 단일결합은 전기음성도가 큰 원자들의 결합이고, 상기 단일결합과 인접하게 결합되어 있는 벤질기의 경우 형성될 수 있는 3차 벤질기의 라디칼은 매우 안정적인 특징이 있다. 따라서, 상기 화학식 3으로 표현되는 치환기 AF는 하기 반응식 1에 따라 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼과 쉽게 라디칼 반응이 가능하다는 특징이 있다.

[0079] [반응식 1]



[0080]

[0081] 상기 특징을 만족하는 자기치유형 입자 내 코어(core)/쉘(Shell) 비율(ratio)은 0.5~3.0일 수 있다. 상기 자기치유형 입자 내 코어(core)/쉘(Shell) 비율(ratio)이 0.5 미만이면 쉘의 두께가 너무 얇아져서 자기치유형 입자 내 코어에 이오노머가 부족하고, 쉘을 파쇄하기 어렵다는 단점이 있고, 비율(ratio)이 3.0를 초과하면 쉘의 두께가 너무 얇아져서 자기치유형 입자가 쉽게 붕괴될 수 있다는 단점이 있다.

[0082] 또한, 상기 자기치유형 입자의 직경과 자기치유형 입자의 쉘의 두께는 고분자 전해질막의 두께보다 작을 수 있다.

[0083] 바람직하게는, 상기 자기치유형 입자의 직경은 10㎛이하일 수 있고, 더 바람직하게는 0.5~5㎛일 수 있다. 상기 자기치유형 입자의 직경이 10㎛를 초과하면 이온전도도성을 저히시킬 단점이 있다.

[0084] 또한, 상기 자기치유형 입자의 쉘의 두께는 50~1000nm일 수 있다. 상기 쉘의 두께가 50nm 미만이면 쉘이 쉽게 붕괴할 수 있다는 단점이 있고, 1000nm를 초과하면 라디칼에 의해 단시간에 쉘을 파쇄하기 어렵다는 단점이 있다.

[0085] 상기 자기치유형 입자의 함량은 전체 이온교환층 100중량% 기준, 1.5~10중량%일 수 있다. 상기 자기치유형 입자의 함량이 1.5중량% 미만이면 전해질막 내 자기 치유 효과가 드러나기 어렵다는 단점이 있고, 10중량%를 초과하면 전해질막의 이온 전도성을 하락시킬 단점이 있다.

[0086] 즉, 본 발명에 따라 제조한 고분자 전해질막은 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에 반응할 수 있는 쉘과 이오노머를 포함하는 코어로 구성된 자기치유형 입자를 포함하고 있고, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에만 상기 쉘이 반응함으로써 붕괴됨에 따라 코어 내 이오노머가 이온교환층에 배출됨에 따라, 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하므로, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0088] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 제조방법은 다공성의 강화층을 준비하는 단계; 및 상기 강화층의 적어도 일면에, 자기치유형 입자를 포함하는 슬러리를 도포하여 이온교환층을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 고분자 전해질막 제조방법은 전술한 고분자 전해질막에 관한 내용과 실질적으로 중복되는 내용을 포함할 수 있고, 중복된 부분에 대한 설명은 생략한다.

[0089] 상기 다공성의 강화층을 준비하는 단계는 전술한 강화층을 준비하는 단계이다.

[0090] 상기 이온교환층을 제조하는 단계는 전술한 이온교환층에 포함될 수 있는 이오노머와 자기치유형 입자를 포함하는 슬러리를 준비하여 상기 강화층의 적어도 일면에 도포하는 단계이다.

[0091] 상기 슬러리에 포함되어 있는 이오노머는 상기 전술한 내용과 동일할 수 있다.

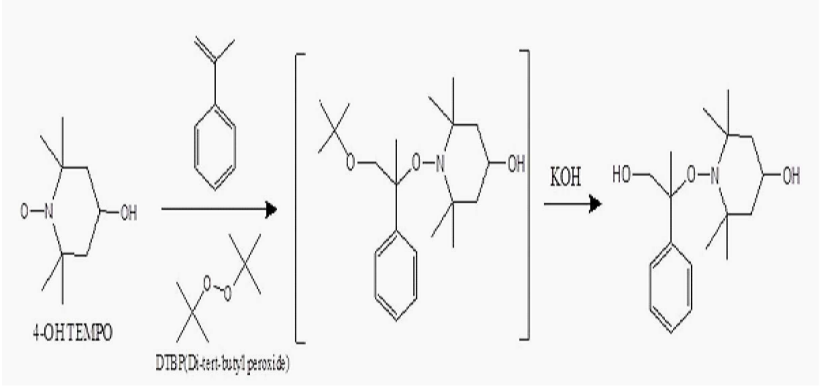
[0092] 상기 슬러리에 포함되어 있는 자기치유형 입자는 이오노머를 포함하는 코어(core); 및 라디칼과 반응하는 쉘(Shell)을 포함하는 것을 특징으로 하고, 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

[0093] 구체적으로, 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer), 페놀계 모노머(Phenol-based monomer), 우레

아(urea), 및 분산안정제를 용매에 넣고 용해시키는 단계; 상기 용해된 결과물에 산성 용액을 투입하여 적정시키는 단계; 상기 적정된 결과물을 교반시키는 단계; 상기 교반된 결과물에 이오노머를 투입시키는 단계; 및 이오노머가 투입된 결과물에 포름알데하이드(Formaldehyde) 수용액을 투입하는 단계를 포함하고, 바람직하게는 포름알데하이드 수용액을 투입한 결과물을 가열시키는 단계;와 가열한 결과물을 상온으로 식힌 후, 물을 첨가하여 자기치유형 입자를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

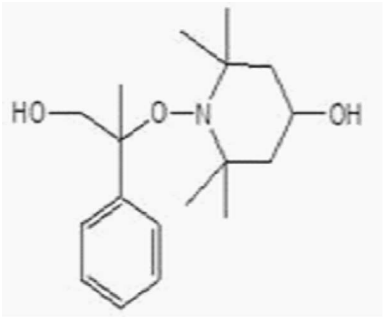
[0094] 상기 용해된 결과물을 얻는 단계에서, 상기 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 제조하는 방법은 하기 반응식 2와 같은 단계로 진행될 수 있다.

[0095] [반응식 2]

[0096] 

[0097] 상기 화학식 2를 참고하면, DTBP(Di-tert butyl peroxide)와 4-OH TEMPO를 α-methyl styrene에 용해시킨 후 가열한 다음 상온으로 식히는 단계; 및 상기 상온에서 식힌 결과물을 Ethanol과 KOH 수용액을 첨가한 후 교반하는 단계를 통해, 바람직하게는 하기 화학식 6으로 표현되는 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 얻을 수 있다.

[0098] [화학식 6]

[0099] 

[0100] 상기 분산 안정제는 상기 슬러리에 포함된 모노머들이 고르게 분산되어 가교 반응이 고르게 반응시킬 수 있게 할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0101] 상기 분산 안정제는 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 분산 안정제, 예를 들어, 폴리비닐알코올(Polyvinylalcohol; PVA), 아라비아검(Gum Arabic), 도데실 황산 나트륨(Sodium Dodecyl Sulfate; SDS) 및 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammonium bromide; DTAB)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 특정 성분을 포함하는 것으로 제한되지 아니하나, 바람직하게는 비이온성 계면활성제의 중성 특성으로 인해 다른 화학종과 서로 작용할 수 있는 가능성이 적고 다른 분산 안정제에 비해 상대적으로 작은 크기의 입자 형태를 균일한 크기 분포로 형성할 수 있고, 입자의 유화상태에 대한 우수한 안정화 특성을 가지는 PVA를 포함할 수 있다.

[0102] 상기 분산 안정제의 함량은 상기 용해된 결과물 100중량% 기준, 4.5~8.5중량%일 수 있다. 상기 분산 안정제의 함량이 4.5중량% 미만이면 미셀을 형성하기 충분한 농도에 도달하지 않아 불안정한 유화로 인해 캡슐이 형성되지 않는 단점이 있고, 8.5중량%를 초과하면 과량의 분산 안정제 분자들 간의 응집으로 인해 계면/유화 중합 반응에 방해를 주는 단점이 있다.

[0103] 상기 자기치유형 입자의 제조방법에서 사용되는 우레아(urea)/포름알데하이드(Formaldehyde)의 비율(ratio)은

2.0~3.0일 수 있다. 상기 비율이 2.0 미만이면 우레아와 반응하는 포름알데하이드의 양이 부족하여 캡슐의 껍질 형성이 충분하지 않아 오일 상이 캡슐로부터 빠져나오게 되는 단점이 있고, 상기 비율이 3.0를 초과하면 미반응한 포름알데하이드가 중합이 종료된 후 저장 및 응용 과정에서 인체에 유해한 포름알데하이드가 방출되는 단점이 있다.

[0104] 상기 용해된 결과물에 산성 용액을 투입시키는 단계는 산성 용액을 투입시킴으로써 산성용액이 투입된 결과물의 산도를 낮추는 단계이다. 상기 산성 용액은 본 발명에서 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 염산(HCl) 용액, 시트르산(Citric acid) 용액, 프탈산수소칼륨(Potassium hydrogen phthalate) 용액 등을 포함할 수 있다.

[0105] 이에 따라, 상기 용해된 결과물을 산성 용액을 투입시켜 pH3~5의 산도로 적정할 수 있다. 상기 산도를 낮춰 우레아와 포름알데하이드의 축합 반응을 개시하기 위함이다. 상기 산도가 pH 3 미만이면 캡슐의 껍질이 두껍게 형성되어 캡슐에 충분한 물질이 함유되지 않는 단점이 있고, pH 5를 초과하면 우레아와 포름알데하이드 축합 반응이 개시되지 않는 단점이 있다.

[0106] 상기 교반시키는 단계는 상기 산성 용액이 투입된 결과물을 교반시킴으로써 가교반응이 고르게 일어나도록 하는 단계이다. 상기 산성 용액이 투입된 결과물을 700~3000rpm의 교반속도로 교반시킬 수 있다. 교반속도가 700rpm 미만이면 오일 상이 상기 산성 용액에 균일하게 분산되지 않는 단점이 있고, 교반속도가 3000rpm를 초과하면 상시 산성 용액의 유화상이 불안정해지고 거품이 형성되어 중합을 방해하는 단점이 있다.

[0107] 상기 이오노머를 투입시키는 단계는 상기 교반된 결과물에 이모노머를 투입시켜 자기치유형 입자의 코어를 형성시키는 단계이다.

[0108] 포름알데하이드(Formaldehyde) 수용액을 투입하는 단계는 상기 이오노머가 투입된 결과물에 포름알데하이드(Formaldehyde) 수용액을 투입하여 자기치유형 입자의 쉘의 외각을 가교결합을 통해 더 형성시키는 단계이다.

[0109] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 제조방법은 상기 단계 이후에도 포름알데하이드 수용액을 투입한 결과물을 가열시키는 단계와 가열한 결과물을 상온으로 식힌 후, 물을 첨가하여 자기치유형 입자를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0110] 이때, 상기 포름알데하이드 수용액을 투입한 결과물을 가열시키는 단계에서의 상기 포름알데하이드 수용액을 투입한 결과물을 50℃ 이상의 온도로 3~5시간 동안 가열시킬 수 있다.

[0111] 상기 가열 온도가 50℃ 미만이면 중합 반응에서 가교된 캡슐보다 입자 혹은 불안정한 캡슐 형성이 선호되는 단점이 있다.

[0112] 즉, 상기 고분자 전해질막 제조방법에 따라 제조된 고분자 전해질막은 이에 포함된 자기치유형 입자의 크기가 바람직하게는 6㎛이고, 포함된 쉘의 두께가 120~150nm인 바, 일반 물리적인 자극에는 쉘이 깨지지 않고, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에만 상기 쉘이 반응함으로써 붕괴됨에 따라 코어 내 이오노머가 이온교환층에 배출됨으로써, 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하므로, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0114] 이하 제조예 및 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

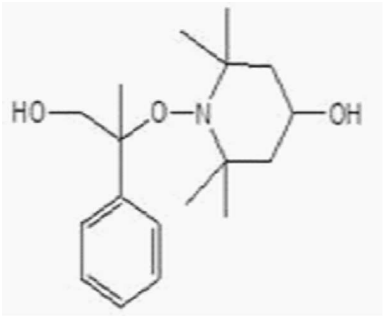
[0116] **제조예 : 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer) 제조**

[0117] 본 발명의 자기치유형 입자의 쉘을 구성하는 중합체를 제조하기 위해 사용하는 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)는 하기와 같은 방법으로 제조한다.

[0118] 구체적으로, DTBP 0.06mol 및 4-OH TEMPO 0.12mol을 α-methyl styrene에 용해시킨 후 100℃에서 12시간 동안 가열하여 반응시킨다. 그 다음, 상기 가열하여 반응한 결과물을 상온으로 식힌 후, Ethanol과 3N KOH 수용액을 첨가한 뒤 6시간 교반시킨다. 그 다음, 상기 교반 시킨 결과물을 Dichloromethane과 DI water로 분리 후 수용액 상을 Dichloromethane으로 3회 추출 후 24시간 건조시킨다. 그 다음, 상기 건조시킨 결과물을 N-hexane을 사용하여 침전 후, 감압 여과를 통해 하기 화학식 6으로 표현되는 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based

monomer)를 얻을 수 있다.

[0119] [화학식 6]

[0120] 

[0122] **실시예 1 : 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 이용한 자기치유형 입자 제조**

[0123] 물(30ml), 분산안정제로써 PVA(2.4g)(8.0중량%), 우레아(urea)(0.375g), 제조예에서 제조한 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)(0.04g) 및 페놀계 모노머로써 레조르시놀(resorcinol)(0.075g)을 교반 하에 500ml 반응기 내에 투입한 후 1N 염산(HCl) 용액을 이용하여 pH를 3~4로 적정한다. 그 다음, 염산 용액을 투입한 결과물을 800rpm의 교반 속도로 교반하고, 이오노머로써 인산 트리부틸 용액 내 1wt% 나피온(nafion in tributyl phosphate solution)(2ml)을 실온의 온도에서 투입한다. 투입한 시점으로부터 20분 후, 상기 이오노머가 투입된 결과물에 37% 포름알데하이드 수용액(formaldehyde/water solution)(0.86ml)를 천천히 투입하고, 투입한 시점으로부터 20분 후 온도를 55℃까지 가열하여 상승시킨다. 상기 가열한 결과물을 55℃에서 4시간 동안 유지시킨 후, 유지시킨 결과물을 상온인 25℃까지 식힌 후 물을 더 첨가하여 2~3일 침전하면, 5.13um의 평균 입자 크기를 갖는 자기치유형 입자를 얻을 수 있다.

[0125] **실시예 2 : 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 이용한 자기치유형 입자 제조**

[0126] 실시예 1과 비교했을 때, 염산 용액을 투입한 결과물을 1000rpm의 교반 속도로 교반한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 자기치유형 입자를 제조하여, 2.85um의 평균 입자 크기를 갖는 자기치유형 입자를 얻을 수 있다.

[0128] **실시예 3 : 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 이용한 자기치유형 입자 제조**

[0129] 실시예 1과 비교했을 때, 염산 용액을 투입한 결과물을 3000rpm의 교반 속도로 교반하고, 이오노머로써 인산 트리부틸 용액 내 1wt% 나피온(nafion in tributyl phosphate solution)(1ml)을 실온의 온도에서 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 자기치유형 입자를 제조하여, 1.98um의 평균 입자 크기를 갖는 자기치유형 입자를 얻을 수 있다.

[0131] **실시예 4 : 실시예 1의 자기치유형 입자를 이용한 고분자 전해질막 제조**

[0132] 실시예 1에서 제조한 자기치유형 입자 0.017~0.0025g, 이오노머인 나피온 0.8g을 용매인 증류수 1mL에 혼합한 슬러리를 제조한 뒤, e-PTFE와 같은 다공성 필름 또는 PET 필름과 같은 기재 일면에 도포하며 이온교환층을 제조한다.

[0134] **비교예 1~3 : 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 이용한 자기치유형 입자 제조**

[0135] 실시예 1과 비교했을 때,

[0136] 분산안정제로써 PVA(1.5g) (5.0중량%)를 사용한 것을 제외하고(비교예 1);

[0137] 분산안정제로써 PVA(2.1g) (7.0중량%)를 사용한 것을 제외하고(비교예 2); 및

[0138] 분산안정제로써 PVA(2.1g) (7.0중량%)를 사용한 것, 및 염산 용액을 투입한 결과물을 1000rpm의 교반 속도로 교

반한 것을 제외하고(비교예 3);

[0139] 실시예 1과 동일하게 자기치유형 입자를 제조하여, 각각 35.3um의 평균 입자 크기(비교예 1), 23.83um의 평균 입자 크기(비교예 2), 및 6.88um의 평균 입자 크기(비교예 3)를 갖는 자기치유형 입자를 얻을 수 있다.

[0141] **비교예 4 : 종래 마이크로 캡슐을 포함하는 고분자 전해질막**

[0142] 실시예 4와 비교했을 때, 자기치유형 입자 대신 Urea-Formaldehyde(UF) 수지를 쉘(Shell)로 하고, 불소계 전해질막 물질을 커어(Core)로 구성된 마이크로 캡슐을 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일하게 고분자 전해질막을 제조하였다.

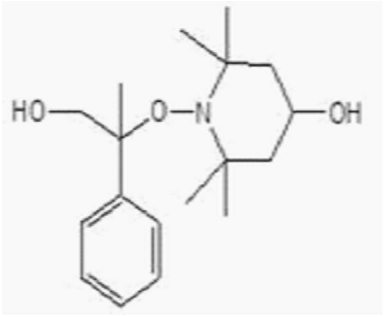
[0144] **실험예 1 : 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)의 구조 확인**

[0145] 제조예에 따라 제조한 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)가 추후 라디칼 반응에 유리한 구조를 갖는지 확인하기 위해 상기 제조한 알콕시 아민계 모노머의 H^1-NMR 및 FT-IR를 측정하고 그 결과를 각각 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0146] 도 3a를 참조하면 벤질기에 치환된 메틸알콜그룹의 메틸기의 수소(e)가 특히 더 벗겨져 있는 것을 확인할 수 있고, 벤질 그룹에 수소가 없어 모두 메틸기 등으로 치환된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 3b를 참고하면 3300~3500cm^{-1}의 피크가 브로드하게 나타난 것을 확인할 수 있는 바 하이드록시기가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0147] 즉, 상기 구조 확인을 통해, 본 발명의 제조예에 따라 제조한 하기 화학식 6으로 표시되는 알콕시 아민계 모노머(Alkoxyamine-based monomer)를 만족한다는 것을 확인할 수 있었는 바, 벤질 그룹이 3차이고 그중 하나의 친환기에는 전기음성도가 높은 질소와 산소가 순차적으로 치환되어 있어 이를 포함하는 중합체에서 라디칼 반응이 쉽게 일어날 수 있다는 사실을 확인하였다.

[0148] [화학식 6]

[0149] 

[0151] **실험예 2 : 라디칼 반응에 합당한 쉘을 포함하는 자기치유형 입자 확인**

[0152] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~3에 따라 자기치유형 입자를 제조하고 그에 따른 복수의 자기치유형 입자들을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 도 4a 내지 도 4f에 나타내고, 실시예 1에 따른 자기치유형 입자의 단면 쉘을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 도 5에, 상기 자기치유형 입자의 직경 분포를 나타낸 그래프를 도 6a(실시예 1~3) 및 6b(비교예 1~3)에 나타내었다.

[0153] 상기 도 4a 내지 도 4c를 참고하면, 실시예 1~3에 따라 제조한 자기치유형 입자는 대부분의 입자 크기가 10㎛ 미만인 것을 확인할 수 있고, 도 5를 참고하면 실시예 1에 따라 제조한 자기치유형 입자의 단면 쉘의 두께가 120~150㎚ 범위 내이 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 도 6a를 참고하면 10㎛미만의 입자크기를 갖는 자기치유형 입자의 분포가 90% 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0154] 반면, 도 4d 내지 도 4f를 참고하면, 비교예 1~3에 따라 제조한 자기치유형 입자는 대부분의 입자 크기가 10㎛를 초과하는 것을 확인할 수 있고, 도 6b를 참고하면 10㎛ 초과의 입자크기를 갖는 자기치유형 입자의 분포가

80% 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0155] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따라 제조한 자기치유형 입자만이 직경 10㎛ 이하인 자기치유형 입자의 분포가 90% 이상인 것을 확인할 수 있었을 뿐만 아니라, 포함된 쉘의 두께가 120~150nm인 것을 확인할 수 있었다.

[0156] 따라서, 상기 자기치유형 입자는 일반 물리적인 자극에는 쉘이 깨지지 않고, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼에만 상기 쉘이 반응함으로써 붕괴됨에 따라 코어 내 이오노머가 이온교환층에 배출됨으로써, 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하므로, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0158] **실험예 3 : 자기치유형 입자를 포함하는 고분자 전해질막의 라디칼 분해 확인**

[0159] 실시예 4 및 비교예 4에 따라 고분자 전해질막을 제조하고, 쉘이 라디칼 반응을 하는지 확인하기 위해, 라디칼 생성제인 AIBN과 혼합한 후 시간 경과에 따른 H^1-NMR 결과를 각각 측정하고 그 결과를 도 7a(실시예 4) 및 도 7b(비교예 4)에 나타내었다.

[0160] 도 7a를 참고하면, 조건 5에서, 시간이 지날수록, PU관련 피크 크기가 감소되는반면 고분자 전해질막의 이온교환층에 포함되어 있는 자기치유형 입자가 분해하면서 초기 NMR에서 발견되지 않는 1.5~2.0ppm 피크가 발견된다는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 반면, 도 7b를 참고하면, 시간이 지날수록 새로운 NMR 피크가 나타나지 않은 것을 확인할 수 있는 바, 종래 기술의 Urea-Formaldehyde(UF) 수지를 쉘(Shell)로 포함하는 마이크로 입자는 라디칼에 반응하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0163] **실험예 3 : 자기치유형 입자를 포함하는 고분자 전해질막의 라디칼 분해 전 후 변화 결과**

[0164] 실시예 4에 따라 고분자 전해질막을 제조하고, 쉘이 라디칼 반응을 하는지 확인하기 위해, 라디칼 생성제인 AIBN과 혼합한 후 자기치유형 입자의 쉘이 붕괴 전 후의 EDS mapping 후의 결과를 도 8a(붕괴 전) 및 도 8b(붕괴 후)에 나타내고, 이에 따른 자기치유형 입자 내 각 원소의 중량%을 측정한 결과를 표 1(붕괴 전), 및 표 2(붕괴 후)에 나타내었다.

표 1

[0165]

Element	Wt%	Atomic %
C	66.86	75.02
O	25.69	21.64
F	0.44	0.31
P	6.59	2.87
C : F = 1 : 0.0066 (wt%)		

표 2

[0166]

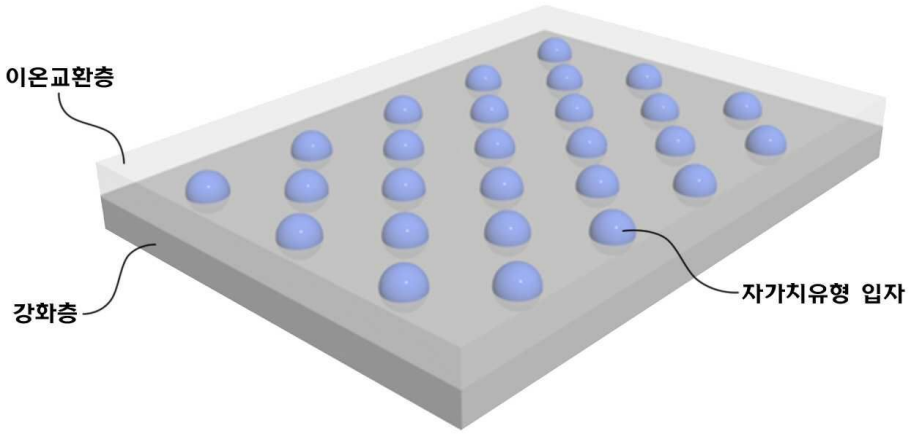
Element	Wt%	Atomic %
C	62.99	72.23
O	26.26	22.61
F	1.43	1.04
P	8.94	3.98
C : F = 1 : 0.0227 (wt%)		

[0167] 상기 도 8a 및 도 8b와 표 1 및 표 2를 참고하면, 자기치유형 입자의 쉘이 라디칼 반응에 의해 붕괴되면서 이오노머의 원소인 플루오르(F)의 밀도가 증가한 것을 확인할 수 있는 바, 쉘 붕괴로 인해 코어에 있던 이오노머가 방출된다는 것을 확인할 수 있었다.즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막 제조방법에 따라 제조된 고분자 전해질막은 일반 물리적인 자극에는 쉘이 깨지지 않고, 화학적 자극, 즉, 연료전지 구동 중 발생하는 라

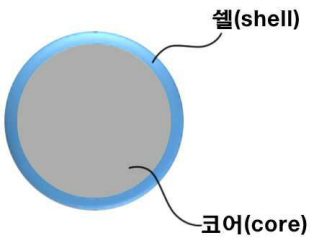
디칼에만 상기 쉘이 반응함으로써 붕괴됨에 따라 코어 내 이오노머가 이온교환층에 배출됨으로써, 기계적 열화뿐만 아니라 화학적 열화에도 반응하여 자기 치유가 가능하므로, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

도면

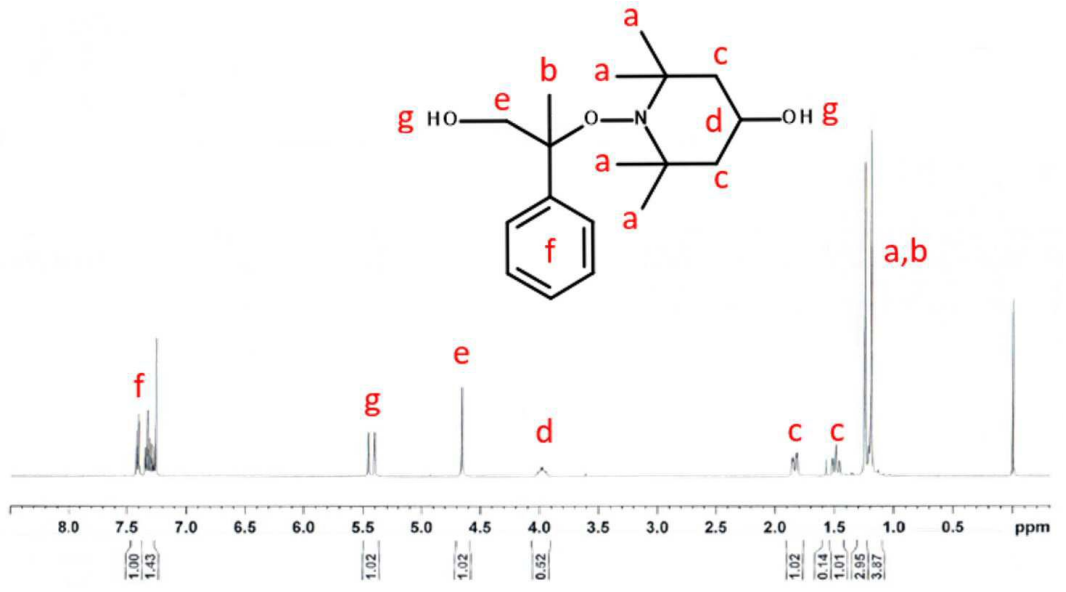
도면1



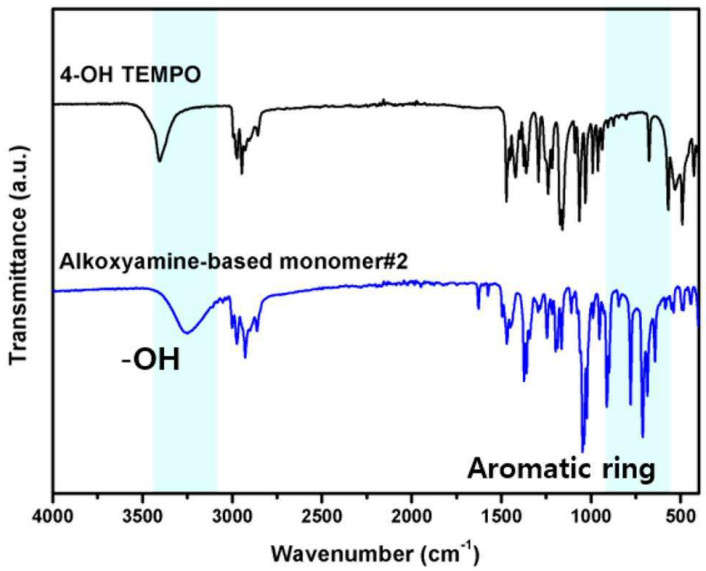
도면2



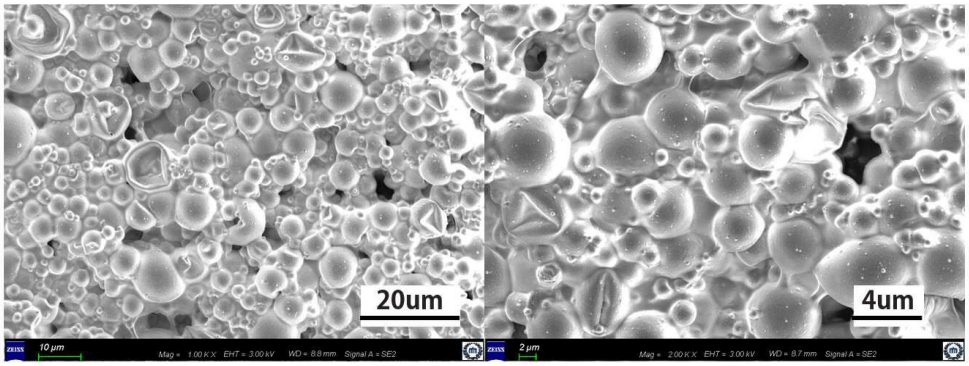
도면3a



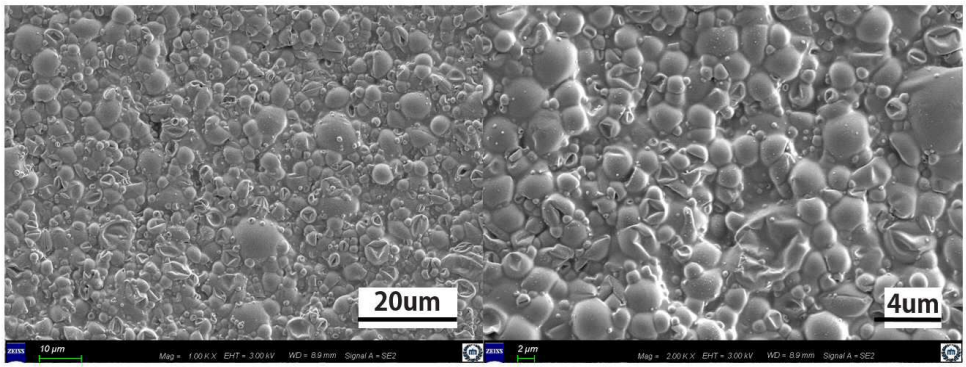
도면3b



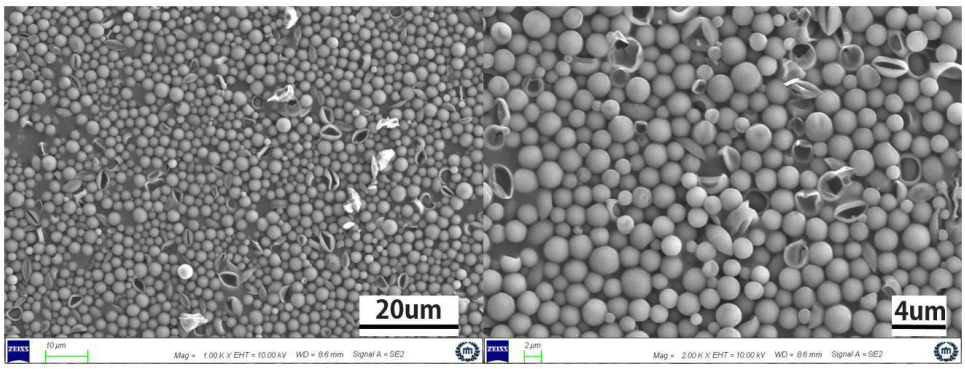
도면4a



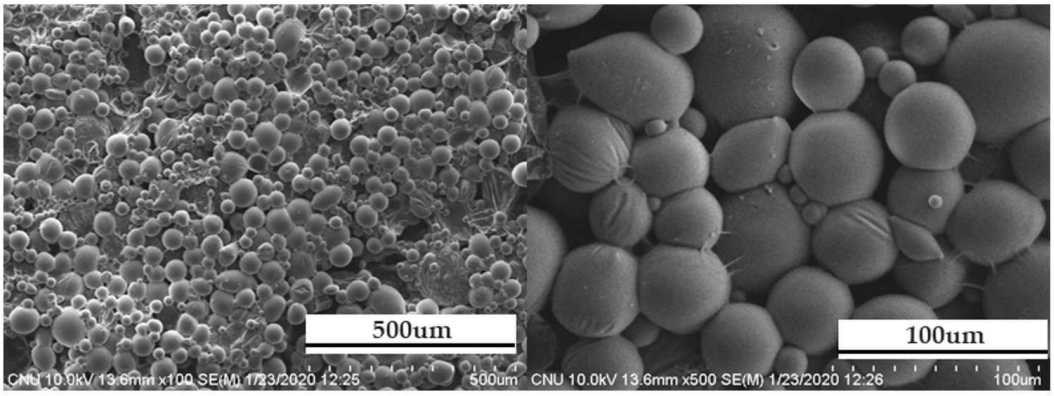
도면4b



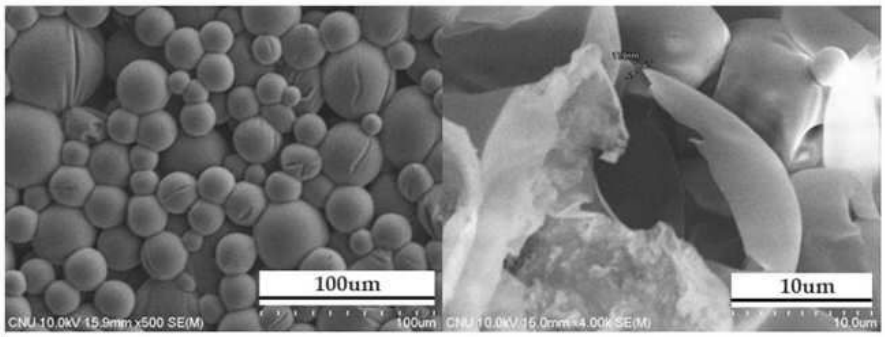
도면4c



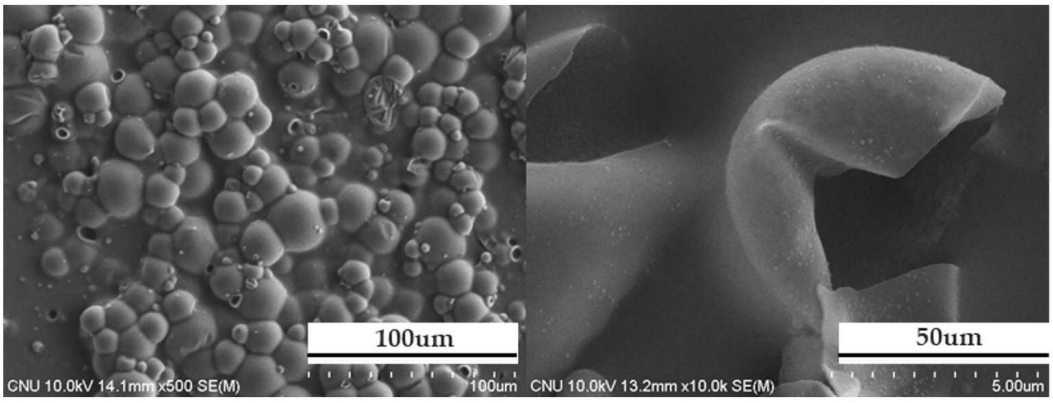
도면4d



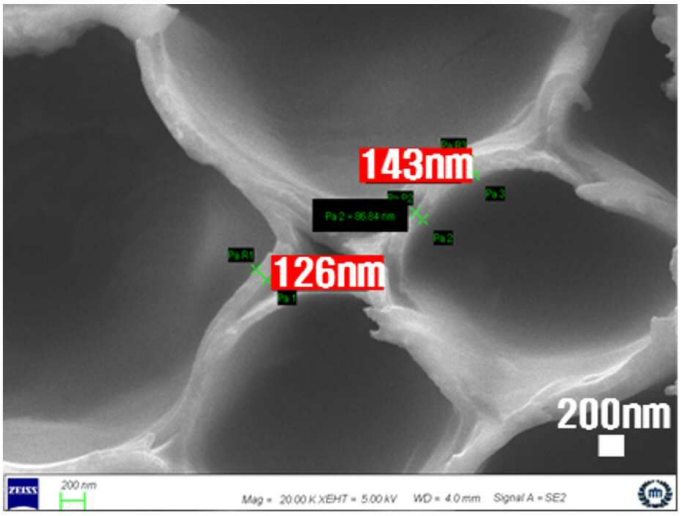
도면4e



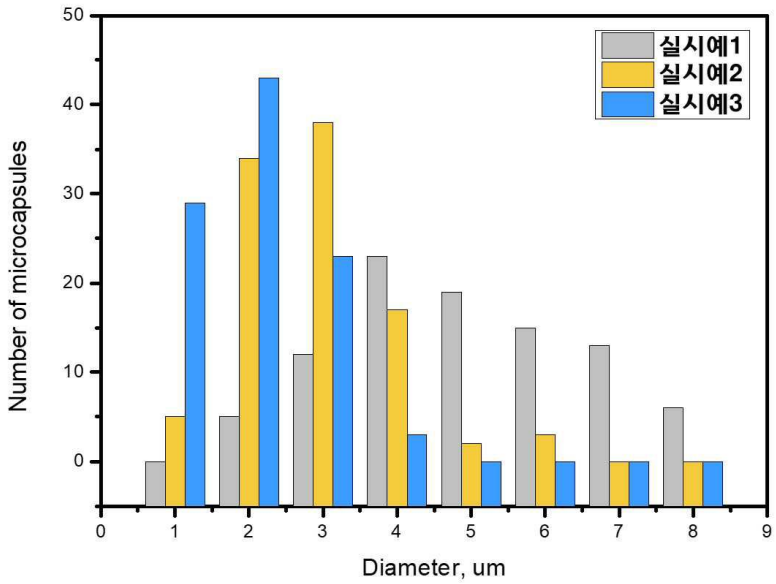
도면4f



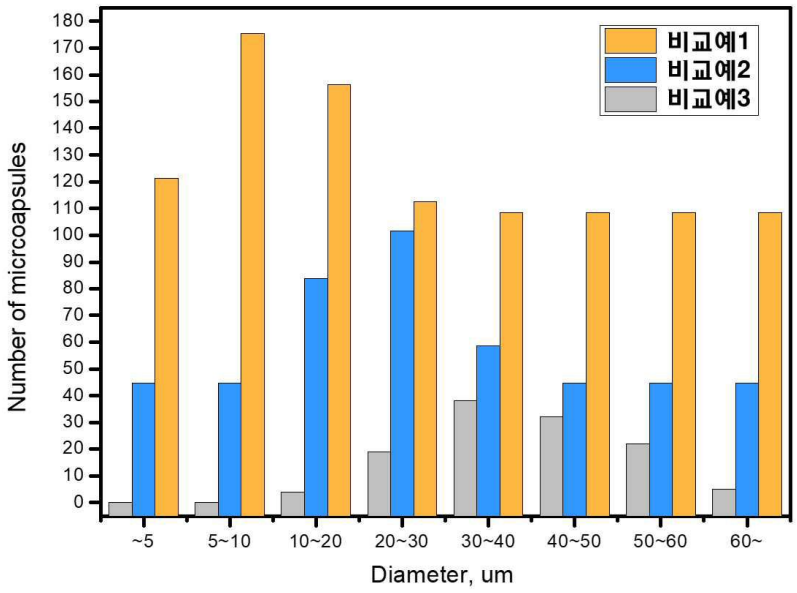
도면5



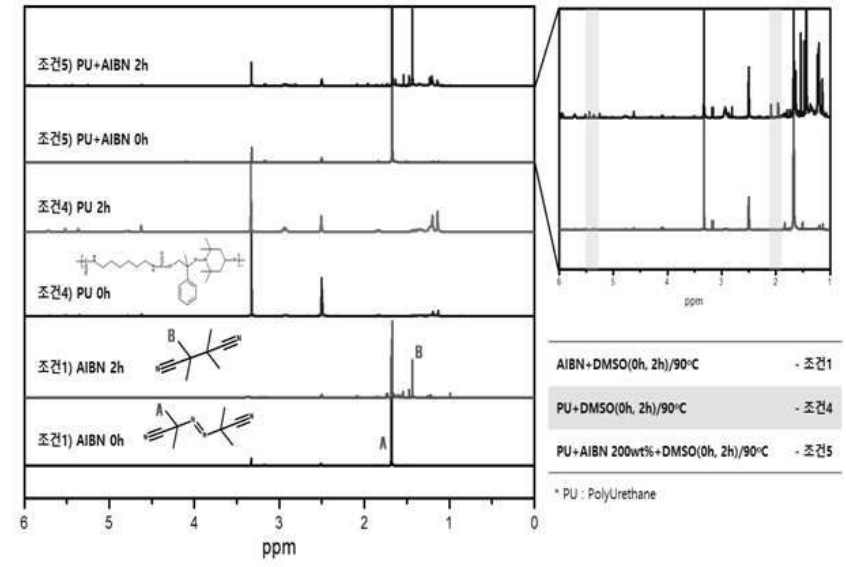
도면6a



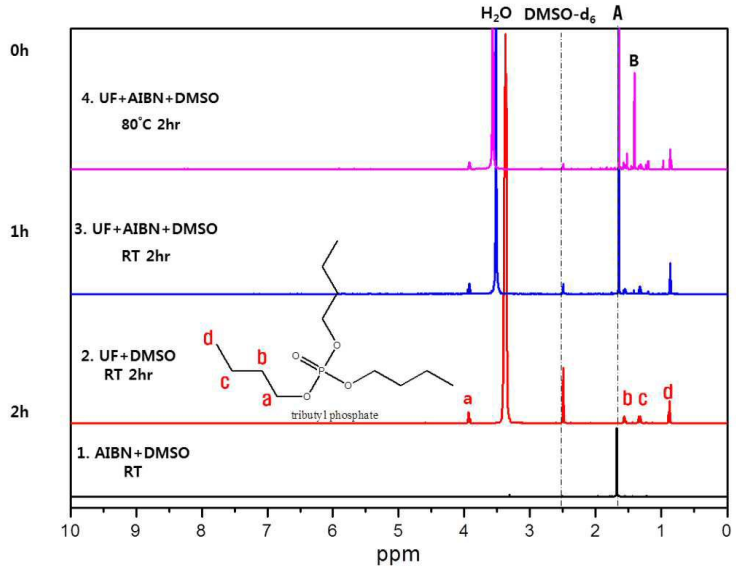
도면6b


비교예1
비교예2
비교예3
Number of micrcoapsules
Diameter, um
~5
5~10
10~20
20~30
30~40
40~50
50~60
60~

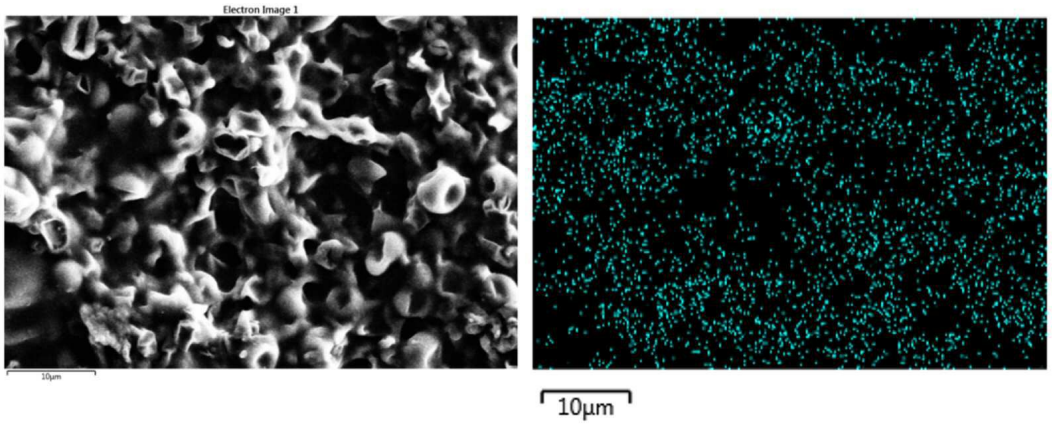
도면7a


조건5) PU+AIBN 2h
조건5) PU+AIBN 0h
조건4) PU 2h
조건4) PU 0h
조건1) AIBN 2h
조건1) AIBN 0h
ppm
AIBN+DMSO(0h, 2h)/90°C - 조건1
PU+DMSO(0h, 2h)/90°C - 조건4
PU+AIBN 200wt%+DMSO(0h, 2h)/90°C - 조건5
* PU : PolyUrethane

도면7b



도면8a



도면8b

