

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 12월 20일 (20.12.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/173352 A9

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) D01F 2/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004416
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 5일 (05.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0058603 2011년 6월 16일 (16.06.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 성경아 (SUNG, Kyung A) [KR/KR]; 302-121 대전광역시 서구 둔산 1동 1412번지 센티온오피스텔 1312호, Daejeon (KR). 김혁 (KIM, Hyuk) [KR/KR]; 305-761 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 104동 502호, Daejeon (KR). 최성호 (CHOI, Seong Ho) [KR/KR]; 302-121 대전광역시 서구 둔산동 1423번지 크레온오피스텔 4층 403호, Dae-

jeon (KR). 이상우 (LEE, Sang Woo) [KR/KR]; 302-740 대전광역시 서구 만년동 초원아파트 106동 506호, Daejeon (KR). 노태근 (NOH, Tae Geun) [KR/KR]; 302-750 대전광역시 서구 월평 2동 무지개아파트 102동 1504호, Daejeon (KR). 김도영 (KIM, Do Young) [KR/KR]; 305-340 대전광역시 유성구 도룡동 386-1번지 LG화학사원아파트 3동 206호, Daejeon (KR). 민민규 (MIN, Min Kyu) [KR/KR]; 403-010 인천광역시 부평구 부평동 대림아파트 3동 1302호, Incheon (KR).

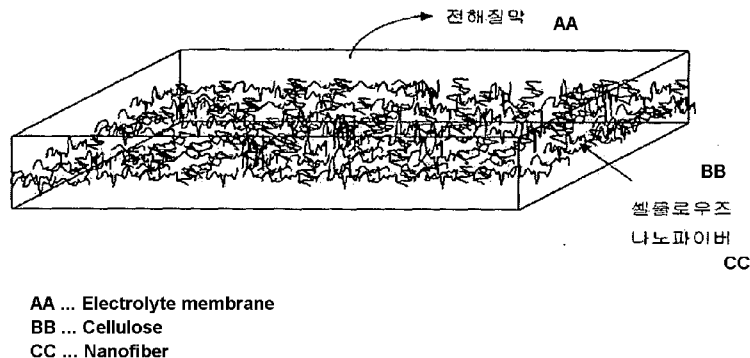
(74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울특별시 강남구 역삼 1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, Seoul (KR).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FOR FUEL CELL, AND MEMBRANE ELECTRODE CONJUGATE AND FUEL CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 연료전지용 고분자 전해질 막, 이를 포함하는 막 전극 접합체 및 연료전지



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer electrolyte membrane for a fuel cell, and a membrane electrode conjugate and a fuel cell comprising same, and provides the polymer electrolyte membrane for the fuel cell containing a fluorine-based cationic exchange resin having hydrogen ion conductivity, and a fibrous nanoparticle having a hydrophilic group. According to the present invention, by using the fibrous nanoparticle having the hydrophilic group by means of mixing same with the cationic exchange resin having the hydrogen ion conductivity, the polymer electrolyte membrane, which has enhanced gas blockage and long-term durability, is provided without compromising the performance of the fuel cell, and the fuel cell comprising the polymer electrolyte membrane is provided.

(57) 요약서: 본 발명은 연료전지용 고분자 전해질 막, 그를 포함하는 막 전극 접합체 및 연료전지에 관한 것으로서, 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지와 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자를 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막을 제공한다. 본 발명에 따르면 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자를 수소이온 전도성 불소계 양이온 교환수지에 혼합 사용함으로써 연료전지의 성능을 저하시키지 않으면서, 기체에 대한 차단성 및 장기 내구성이 향상된 고분자 전해질 막을 제공할 수 있으며, 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 연료전지를 제공할 수 있다.

WO 2012/173352 A9



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

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))
- 규칙 91.3(b) 규정에 의한 명백한 잘못의 정정 허가에 관한 정보와 함께 (규칙 48.2(i))

(48) 본 정정판 공개일:

2013 년 2 월 14 일

(15) 정정사항에 관한 정보:

2013 년 2 월 14 일 자 공지 참조

명세서

발명의 명칭: 연료전지용 고분자 전해질 막, 이를 포함하는 막 전극 접합체 및 연료전지

기술분야

- [1] 본 발명은 전해질 막의 기계적 성질의 개선을 위한 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자를 포함함으로써 연료전지용 고분자 전해질 막의 기계적 성질을 개선한 연료전지용 고분자 전해질 막과, 그러한 고분자 전해질 막을 포함하는 막 전극 접합체 및 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 석유나 석탄과 같은 기존 에너지 자원의 고갈이 예측되면서 이들을 대체할 수 있는 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 대체에너지의 하나로서 연료전지는 고효율이고, NO_x 및 SO_x 등의 공해 물질을 배출하지 않으며, 사용되는 연료가 풍부하다는 등의 장점으로 인해 특히 주목 받고 있다.
- [3] 연료전지는 연료와 산화제의 화학반응 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템으로서, 연료로는 수소, 메탄올, 부탄 등과 같은 탄화수소가, 산화제로는 산소가 대표적으로 사용된다.
- [4] 고분자 전해질 연료전지에 있어서, 전기를 발생시키는 가장 기본적인 단위는 막-전극 접합체(MEA)로서, 이는 고분자 전해질 막과 고분자 전해질 막 양면에 형성되는 애노드 및 캐소드 전극으로 구성된다. 연료전지의 전기 발생 원리를 나타낸 도 1 및 반응식 1(수소를 연료로 사용한 경우의 연료전지의 반응식)을 참조하면, 애노드 전극에서는 연료의 산화 반응이 일어나 수소이온 및 전자가 발생하고, 수소이온은 고분자 전해질 막을 통해 캐소드 전극으로 이동하며, 캐소드 전극에서는 산소(산화제)와 고분자 전해질 막을 통해 전달된 수소이온과 전자가 반응하여 물이 생성된다. 이러한 반응에 의해 외부회로에 전자의 이동이 발생하게 된다.
- [5] [반응식 1]
- [6] 애노드 전극: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- [7] 캐소드 전극: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- [8] 전체 반응식: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- [9] 이러한 반응에서, 상기 고분자 전해질 막은 온도와 수화(hydration) 정도에 따라 15 내지 30%의 막두께 변화와 체적 변화를 수반하고, 특히, 3 내지 50 중량%의 메탄올 연료에 의해서는 최대 200% 이상 체적 변화가 발생한다. 이에 연료전지 운전 조건에 따라 전해질 막은 팽윤과 수축을 반복하게 되며, 이러한 체적변화로 인하여 고분자 전해질 막에서 고분자 사슬의 얽힘이 풀리면서 기계적 강도가 줄어 들고, 미세 구멍이나 균열이 발생하게 된다. 이러한 미세 구멍이나 균열을

통해 수소 또는 메탄올 크로스오버(crossover)가 발생하여 연료전지의 내구성이 저하되는 주요 원인이 되고 있다.

- [10] 이러한 이유로 상기 고분자 전해질 막으로는 전도성, 기계적 물성 및 내화학성이 우수한 불소계 양이온 교환수지를 주로 사용하고 있다. 특히, 퍼플루오로설폰산 수지(상품명: Nafion)로 제조된 퍼플루오로설폰산 수지막이 주로 사용되고 있다.

- [11] 상기 퍼플루오로설폰산 수지는 상온에서 습윤 상태일 경우 인장 강도가 26 내지 34 MPa 범위이고, 50% 상대습도 조건에서 32 내지 43 MPa 범위를 나타낸다. 상기 퍼플루오로설폰산 수지의 인장강도는 일반적인 연료전지의 운행 조건에서는 크게 무리가 없을 수 있으나, 차량 등에 사용되는 연료전지는 보다 극한 상황에서 무리 없이 운행될 것을 요구하므로, 보다 높은 기계적 특성을 가지는 것이 요구된다.

- [12] 일반적으로 연료전지용 고분자 전해질 막의 내구성을 보강하기 위하여, 전해질 막 수지 자체를 개선하거나 다공성 기재에 전해질 막 수지를 채우는 방식이 시도되고 있다. 그러나, 전해질 막 자체의 강도를 높이는 경우, 일반적으로 이온 교환능력이 떨어지며, 다공성 기재에 채우는 방식은 내구성 향상의 효과는 있으나 공정상에 어려움이 많고, 원재료 가격이 상승하는 문제를 가지고 있다. 또 다른 방식으로 전해질 막 수지와 내구성 향상을 위한 물질을 혼합하여 제조하는 방식이 있으나, 역시 혼합과정이 쉽지 않으며 무엇보다도 뚜렷한 효과를 보이지 않고 있다.

- [13] 따라서, 이와 같은 문제점을 해결하려는 노력이 관련 분야에서 꾸준히 이루어져 왔으며, 이러한 기술적 배경 하에서 본 발명이 안출되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

- [15] 구체적으로, 본 발명의 첫 번째 목적은 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자를 포함함으로써, 기존의 연료전지용 고분자 전해질 막에 대해 기계적 성질을 현저히 개선한 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

- [16] 본 발명의 두 번째 목적은 상기 연료전지용 고분자 전해질 막을 포함하는 막 전극 집합체를 제공하는 것이다.

- [17] 본 발명의 세 번째 목적은 상기 연료전지용 고분자 전해질 막을 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 이러한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수소가 이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지와 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자를 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막을 제공한다.

- [19] 상기와 같이, 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지가 친수성기를 가지는 섬유상 나노 입자를 포함하는 경우, 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자가 불소계 양이온 교환수지의 팽윤, 수축시에 같이 연동함으로써 체적 변화에 의한 스트레스를 줄일 수 있고, 친수성기의 존재로 인해 낮은 가습 상태에서도 수분 손실에 의한 수축 정도를 줄일 수 있으며, 수분에 노출된 상황에서 인장 강도를 향상할 수 있다. 또한, 상기 섬유상 나노 입자는 입자 사이즈가 작고 표면적이 크며 친수성기로 인해 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지에 고르게 분산될 수 있으므로, 제조된 고분자 전해질 막의 기계적 물성 향상에 크게 기여할 수 있다. 공정적인 면에서도 다공성 기재 등을 사용하는 경우에 비하여 공정이 매우 단순해진다. 따라서, 상기와 같은 고분자 전해질 막을 사용하여 연료전지를 제조하는 경우, 우수한 장기 내구성을 가지는 연료전지를 생산할 수 있다.
- [20] 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막에서, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지와 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 혼합비율은 중량비로 99.9 : 0.1 내지 95 : 5의 범위일 수 있다.
- [21] 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 함량이 너무 적은 경우에는 소망하는 수준으로 기계적 성질의 향상을 도모하기 어렵고, 반대로 너무 많은 경우에는 부분적으로 섬유상 나노 입자가 응집되어 연료의 크로스오버를 위한 패스를 형성할 수 있으므로 바람직하지 않다. 상기와 같은 이유로, 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자는 전해질 막 전체량을 기준으로 0.1 내지 3 중량%로 함유될 수 있다.
- [22] 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자는 섬유상 나노 입자의 원료가 되는 물질을 마이크로플루다이어를 이용하여 분해함으로써 제조될 수 있으나 그 방법이 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [23] 마이크로플루다이어는 미세한 관이 두 개의 유로로 분리되었다가 다시 하나의 유로로 합쳐지도록 유로 설계가 되어있는 기계로, 이 기계에 분해하고자 하는 물질의 분산액을 주입하게 되면 두 개의 유로로 인해 분산액이 분리되어 이동하다가 유로가 하나로 합쳐지는 지점에서 서로 부딪혀 미세한 크기를 가진 입자로 분해되게 된다. 이동하는 분산액은 고압에 의해 초당 수백 미터의 높은 속도로 움직이는데 이 때의 이동 속도가 물질의 분해하는 힘을 결정짓는다.
- [24] 하나의 예에서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 직경은 1 내지 200 nm 이고, 구체적으로는 10 내지 200 nm이며, 길이는 1 내지 20 μm 일 수 있다.
- [25] 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자는 나노 수준의 입자 크기를 가짐으로써, 상기 양이온 교환수지 내에 보다 균일하게 분산될 수 있으며, 적은 양으로도 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [26] 그러나, 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 직경이 너무 작은 경우에는 기계적 강도의 향상에 기여하기 어렵고, 반대로 너무 큰 경우에는 섬유상 나노 입자의 특징인 표면적 증대에 의한 결합력 향상효과를 기대하기 어려울 수 있다.

또한, 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 길이가 짧은 경우에는 섬유상의 형태를 가지기 어렵고, 반대로 너무 큰 경우에는 양이온 교환수지 내에서의 분산성이 저하되므로 바람직하지 않다.

- [27] 또 다른 예에서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 종횡비(aspect ratio)는 1 : 5 내지 1 : 2,000의 범위일 수 있다.
- [28] 상기 종횡비가 지나치게 작은 경우에는 섬유상의 형태를 가지기 어렵고, 이에 따라 기계적 강도 향상에 기여하기 어려우며, 반대로 너무 큰 경우에는 분산성이 저하되어 양이온 교환수지 내에서 부분적으로 뭉침이 발생하고, 이는 연료 등의 통로로 작용할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [29] 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자는 상기와 같은 성질을 가지는 것이면 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 하나의 예로서 셀룰로오즈계 나노파이버를 들 수 있다.
- [30] 셀룰로오즈계 나노파이버는 결정화 영역과 무정형 영역으로 구성되어 있으며, 결정화 영역은 물질의 탄성과 인장강도를 증가시키는 역할을 하며, 무정형 영역은 물을 흡수하여 늘어나거나, 물질의 유연성을 향상시키는 역할을 한다.
- [31] 상기 셀룰로오즈계 나노파이버는 친수성기로 히드록시기(-OH)를 가지고 있다.
- [32] 하나의 예에서, 상기 셀룰로오즈계 나노파이버의 히드록시기는 전체 히드록시기 사이트 대비 5 내지 90% 범위에서 존재할 수 있다.
- [33] 상기 히드록시기의 함량이 너무 적으면 물을 흡수하여 팽윤하는 정도가 낮아서 양이온 수지와 결합력이 낮아져, 결국 연료전지 막의 기계적 강도 향상에 기여하지 못하고, 너무 많으면 용매와의 혼합성이 저하되어 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하기 어려울 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [34] 히드록시기의 더욱 구체적인 함량은 10 내지 80%, 특히, 20 내지 70%일 수 있다.
- [35] 상기 셀룰로오즈계 나노파이버는, 예를 들어, 히드록시가 비치환된 셀룰로오즈 나노파이버와, 셀룰로오즈 에스테르 나노파이버, 셀룰로오즈 에테르 나노파이버 등과 같이 히드록시가 일부 치환된 셀룰로오즈 나노파이버로 대략 분류될 수 있으며, 이들은 단독으로 사용될 수도 있고 둘 이상의 혼합 형태로 사용될 수도 있다. 이들의 구체적인 예로는, 히드록시가 비치환된 셀룰로오즈 나노파이버; 아세틸기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버; 황산 셀룰로오즈 나노파이버; 인산 셀룰로오즈 나노파이버; 메틸 셀룰로오즈 나노파이버, 에틸 셀룰로오즈 나노파이버, 카르복시메틸 셀룰로오즈 나노파이버, 히드록시에틸 셀룰로오즈 나노파이버 등과 같은 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버, 구체적으로는, C₂-C₆ 알킬기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버;로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 그 중에서, 더욱 상세하는 수용성이 낮은 C₂-C₁₀ 알킬기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버, 아세틸기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버

등일 수 있다.

- [36] 상기 셀룰로오즈의 분자량의 범위는, 예를 들어, 30,000 내지 3,000,000일 수 있지만, 섬유상 나노 입자의 중형비, 치환기의 종류 및 치환도 등 다양한 요인들에 의해 상기 예시적인 범위를 넘어설 수 있음은 물론이다.
- [37] 본 발명에 있어서, 불소계 양이온 교환수지는 원자들이 공유 결합하여 형성된 분자들의 연속적인 사슬인 주쇄와, 이러한 주쇄로부터 가지 형식으로 뻗어져 나온 측쇄로 이루어질 수 있다.
- [38] 이에, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지는, 예를 들어, 측쇄에 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 교환기를 가지는 고분자일 수 있다.
- [39] 하나의 예로, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지는 퍼플루오로설펜산 수지일 수 있다.
- [40]
- [41] 또한, 본 발명의 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지는 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지 전체 중량을 기준으로 30 내지 99 중량% 범위, 좀더 상세하게는 50 내지 80 중량% 범위에서 불소계를 포함할 수 있다.
- [42] 경우에 따라서는, 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막에서, 상기 연료전지용 고분자 전해질 막을 사이에 두고 대향하여 적층된 2개 이상의 수소이온 전도성을 갖는 양이온 교환 수지막을 더 포함할 수도 있다. 상기 적층 형태를 제조하기 위해서는 대응하는 막들을 각각 도포하고 가열 압착하는 방법을 사용할 수 있으며, 공지된 막 적층 방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [43] 본 발명은 또한, 상기 연료전지용 고분자 전해질 막이 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 연료전지용 막 전극 접합체를 제공한다.
- [44] 상기 연료전지용 막 전극 접합체는 연료전지 운전시의 내부의 고분자 전해질 막의 기계적 강도가 크게 향상되어 내구성이 우수하다는 장점이 있다.
- [45] 또한, 본 발명은 상기 연료전지용 막 전극 접합체 및 하나 이상의 분리판을 포함하며,
- [46] 연료와 산화제의 전기화학적 반응을 통하여 전기를 생성시키는 하나 이상의 전기 발생부;
- [47] 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부; 및
- [48] 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부;
- [49] 를 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [50] 고분자 전해질 막을 사용하여 제조되는 막 전극 접합체와 연료전지의 구조 및 제조 방법 등은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명을 본 명세서에서는 생략한다.

도면의 간단한 설명

- [51] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 설명하기 위한 모식도이다;
- [52] 도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 고분자 전해질 막을 개략적으로 나타낸 모식도이다;
- [53] 도 3은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연료전지용 막 전극 접합체의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다;
- [54] 도 4는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연료전지의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다;
- [55] 도 5a와 도 5b는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 마이크로플루다이저 처리 전/후의 셀룰로오스의 형상을 각각 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이다;
- [56] 도 6 및 7은 본 발명의 하나의 실시예와 비교예에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막을 적용한 막 전극 접합체의 100% RH 조건에서의 성능 실험 결과를 나타내는 그래프이다;
- [57] 도 8 및 9는 본 발명의 하나의 실시예와 비교예에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막을 적용한 막 전극 접합체의 가습-무가습 사이클 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [58] 이하 본 발명의 내용을 도면과 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 내용이 이들로 한정 해석되는 것은 아니다.
- [59]
- [60] 도 2에는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막이 모식적으로 도시되어 있고, 도 3에는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연료전지용 막 전극 접합체의 구조가 모식적으로 도시되어 있다.
- [61] 이들 도면들을 참조하면, 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막(201)은 셀룰로오스 나노파이버를 포함하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [62] 또한, 본 발명에 따른 연료전지용 막 전극 접합체는 고분자 전해질 막(201)을 사이에 두고 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극(203)과 캐소드 전극(205)을 포함하는 것으로 구성될 수 있다. 애노드 전극(203) 및 캐소드 전극(205)은 기체 확산층(208)을 추가로 포함할 수 있으며, 기체 확산층(208)은 기재(209a, 209b)와 기재의 일면에 형성되는 미세기공층(207a, 207b)을 포함할 수 있다.
- [63] 도 4에는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연료전지의 구조가 개략적으로 도시되어 있다.
- [64] 도 4를 참조하면, 본 발명의 연료전지는 전기 발생부(200), 연료 공급부(400) 및 산화제 공급부(300)를 포함하는 것으로 구성되어 있다. 본 발명의 연료전지는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극 사이에 위치하며, 본 발명에 따른 연료전지용 복합 전해질 막을 포함하는 하나 이상의 막 전극 접합체 및 하나 이상의 분리판을 포함하며,

연료와 산화제의 전기화학적 반응을 통하여 전기를 생성시키는 하나 이상의 전기 발생부(200); 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부(400); 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부(300)를 포함한다.

[65] 상기 전기 발생부(200)는 본 발명의 막 전극 집합체를 하나 또는 둘 이상 포함하며, 막 전극 집합체가 둘 이상 포함되는 경우에는 이들 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다. 상기 세퍼레이터는 막 전극 집합체들이 전기적으로 연결되는 것을 막고 외부에서 공급된 연료 및 산화제를 막 전극 집합체로 전달하는 역할을 한다.

[66] 상기 연료 공급부(400)는 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 역할을 하며, 연료를 저장하는 연료탱크(410) 및 연료탱크(410)에 저장된 연료를 전기 발생부(200)로 공급하는 펌프(420)로 구성될 수 있다. 상기 연료로는 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소 연료가 사용될 수 있으며, 탄화수소 연료의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연가스를 들 수 있다.

[67] 상기 산화제 공급부(300)는 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 역할을 한다. 상기 산화제로는 산소가 대표적으로 사용되며, 산소 또는 공기를 펌프(300)로 주입하여 사용할 수 있다.

[68]

[69] 이하 실시예를 통해 본 발명의 내용을 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[70]

[71] <실시예 1>

[72] 에틸 셀룰로오즈 분말(Dow사, ETHOCEL™, 에틸기 48-49.5% 치환)을 DMSO에 분산시킨 후, 용액 상태에서 마이크로플루다이저를 이용하여 다수회 처리하여 셀룰로오즈를 분해함으로써 나노파이버를 제조하였다. 제조된 에틸 셀룰로오즈 나노파이버의 직경은 10-100 nm의 범위이고, 길이는 1-10 μm 의 범위였다. 이 때 마이크로플루다이저 처리 전/후의 에틸 셀룰로오즈의 형상을 도 5a와 도 5b에 각각 도시하였다.

[73] 상기에서 제조한 셀룰로오즈 나노파이버를 불소계 고분자 용액 (여기서는 Nafion dispersion DE2029를 사용함)과 함께 용매인 DMSO에 첨가하여 균일하게 녹였다. 사용된 셀룰로오즈 나노파이버와 불소계 고분자는 고체 중량 대비 1 : 99가 되도록 혼합하였다. 이를 film applicator를 이용하여 용액 캐스팅(solution casting) 방법으로 기판에 도포하여 20 μm 두께의 막을 제조한 후 80°C까지 서서히 승온시킨 후 약 24 시간 동안 건조시키고, 다시 120°C에서 24 시간 건조한 후, 황산처리로 프로톤 교환을 하여 최종적인 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[74] 백금 담지 카본 촉매와 Nafion ionomer를 물과 이소프로필 알코올 혼합용매에 녹인 후 이를 카본 페이퍼에 도포하여 0.4 mg/cm²의 백금이 존재하는 두 장의 전극 확산층을 준비하였다. 두 장의 전극 확산층 사이에 상기 고분자 전해질 막을 넣은 후 140°C에서 5분 동안 열압착을 통해 전극 막 집합체를 제작하고, 도

4에서와 같은 구조의 연료전지를 제작하였다.

[75]

[76] <실시예 2>

[77] 셀룰로우스 나노파이버와 불소계 고분자의 중량비가 고체 중량 대비 3:97인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질 막, 막 전극 접합체 및 연료전지를 제작하였다.

[78]

[79] <실시예 3>

[80] 셀룰로우스 나노파이버의 재료로 에틸 셀룰로오스가 아닌 셀룰로우스 아세테이트(Aldrich사, 아세틸기 약 40% 치환)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질 막, 막 전극 접합체 및 연료전지를 제작하였다.

[81]

[82] <실시예 4>

[83] 셀룰로우스 나노파이버의 재료로 에틸 셀룰로우스가 아닌 하이드록시에틸 셀룰로우스(Aldrich사, 하이드록시에틸기 약 42% 치환)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질 막, 막 전극 접합체 및 연료전지를 제작하였다.

[84]

[85] <비교예 1>

[86] 셀룰로우스 나노파이버를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질 막, 막 전극 접합체 및 연료전지를 제작하였다.

[87]

[88] <비교예 2>

[89] 셀룰로우스 나노파이버가 아닌 마이크로플루다이어 처리 전의 에틸 셀룰로우스를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질 막, 막 전극 접합체 및 연료전지를 제작하였다.

[90]

[91] <실험예 1>

[92] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 각각 제작된 연료전지들을 100% RH 상태에서 셀 성능을 측정하여 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다. 이 때 측정 온도는 70°C였다.

[93]

도 6을 참조하면, 100% RH 상태에서 실시예 1 내지 2에서 제조된 전해질 막을 사용한 연료전지의 성능이 셀룰로우스 나노파이버를 사용하지 않은 비교예 1에서 제조된 전해질 막을 사용한 연료전지의 성능과 매우 유사함을 확인할 수 있다.

[94]

하지만, 마이크로플루다이어 처리 전의 에틸 셀룰로우스를 실시예 1과 동일한 함량으로 사용한 비교예 2는 실시예 1에 비해 낮은 성능을 나타내었다. 이는

마이크로플루다이저 처리 전의 셀룰로우스는 도 5a에 나타난 것처럼 수 마이크로미터 이상의 직경을 갖는 다발, 즉 마이크로피브릴의 형태로 존재하여, 20 마이크로미터 내외의 두께를 갖는 전해질 막에서 양이온의 이동 통로를 차단할 수 있기 때문이다.

- [95] 상기 결과를 바탕으로 판단할 때, 친수성기를 가진 셀룰로우스의 도입이 나노파이버의 형상으로 이루어질 경우에는 첨가물질을 도입할 때 통상적으로 나타날 수 있는 전해질 막의 양이온 전도성의 저하를 야기시키지 않는 것으로 인식되며, 이는 셀룰로우스 아세테이트와 하이드록시 에틸 셀룰로우스를 각각 사용하여 제조한 나노파이버를 실시예 1과 같은 함량으로 도입한 실시예 3과 실시예 4의 경우에도 동일하게 적용됨을 도 7을 통해서 확인할 수 있다.

[96]

[97] <실험예 2>

- [98] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 각각 제조된 막 전극 집합체를 일반적인 단위전지 장치에 적용한 후, 80°C에서 단위전지의 양쪽 가스 주입구에 RH 150%와 RH 0%의 질소를 2분 간격으로 스위칭하면서 공급하여, 가습-무가습 사이클 실험을 수행하였다. 실험 중에 주기적으로 수소(H₂) 크로스오버를 측정하여 급격하게 증가한 경우 실험을 중단하였다. 상기 실험 결과를 도 8 및 도 9에 그래프로 도시하였다.

- [99] 도 8를 참조하면, 비교예 1에서 제조된 막 전극 집합체는 초기 사이클 이후 수백 사이클 이내에 수소(H₂) 크로스오버가 급격하게 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 반복적인 팽윤과 수축으로 인하여 고분자 전해질 막에 미세한 구멍과 균열이 생겨 수소(H₂) 통로가 형성되었기 때문이다. 이와 반대로, 실시예 1 및 2에 따른 막 전극 집합체는 5,500 사이클까지 진행되는 과정에서도 수소(H₂) 크로스오버가 급격하게 상승되지 않고 일정 값을 유지하고 있는 것을 볼 수 있다.

- [100] 하지만, 마이크로플루다이저 처리 전의 에틸 셀룰로우스를 실시예 1과 동일한 함량으로 사용한 비교예 2는 내구성 향상 효과를 보이지 않았고, 이는 셀룰로우스가 수 마이크로미터 이상의 직경을 갖는 마이크로피브릴의 형태로 뭉쳐서 존재하기 때문인 것으로 보인다.

- [101] 상기의 결과는 나노파이버 형상의 셀룰로우스가 불소계 전해질 막에 고르게 분산될 경우, 고분자 전해질 막의 기계적 성질을 크게 향상시킬 수 있다는 것을 나타내며, 이는 도 9의 셀룰로우스 아세테이트와 하이드록시 에틸 셀룰로우스를 사용하여 제조한 나노파이버를 각각 실시예 1과 같은 함량으로 도입한 실시예 3과 실시예 4의 경우에도 동일하게 적용된다.

[102]

산업상 이용가능성

- [103] 이상과 같이, 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막은 불소계 양이온 교환수지를 기반으로 한 전해질 막에서, 연료전지의 성능을 저하시키기

않으면서, 기체에 대한 차단성 및 장기 내구성 등을 현저히 향상시킬 수 있다.

[104]

[105] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

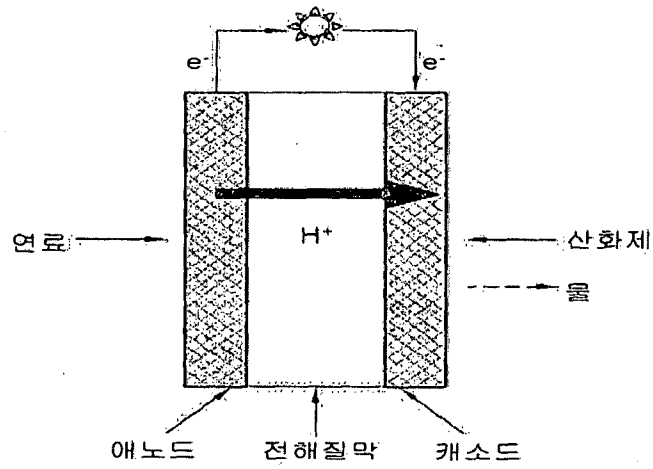
청구범위

- [청구항 1] 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지와 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지와 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 혼합비율은 중량비로 99.9 : 0.1 내지 95 : 5의 범위인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자는 마이크로플루다이저를 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 직경은 1 내지 200 nm이고 길이는 1 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 직경은 10 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자의 종횡비(aspect ratio)는 1 : 5 내지 1 : 2,000의 범위인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 친수성기를 가진 섬유상 나노 입자는 셀룰로오즈계 나노파이버인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 셀룰로오즈계 나노파이버는 전체 히드록시기(-OH) 사이트 대비 5 내지 90% 범위에서 히드록시기가 존재하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서, 상기 셀룰로오즈계 나노파이버는, 히드록시가 비치환된 셀룰로오즈 나노파이버, 아세틸기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버, 황산 셀룰로오즈 나노파이버, 인산 셀룰로오즈 나노파이버, 및 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 셀룰로오즈계 나노파이버는, 히드록시가 비치환된 셀룰로오즈 나노파이버, 아세틸기 또는 그것의 유도체로 치환된 셀룰로오즈 나노파이버, 황산 셀룰로오즈 나노파이버, 인산 셀룰로오즈 나노파이버, 및 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알킬기 또는 그것의

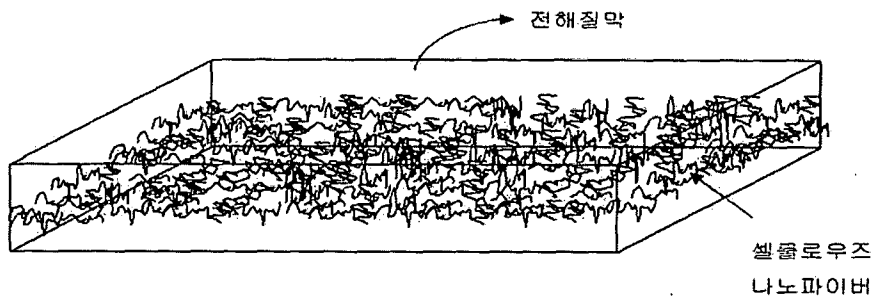
유도체로 치환된 셀룰로우스 나노파이버로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지는 측쇄에 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 교환기를 갖는 고분자인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지는 퍼플루오로설펜산 수지인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서, 상기 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지는 수소이온 전도성을 갖는 불소계 양이온 교환수지 전체 중량을 기준으로 30 내지 99 중량% 범위에서 불소계를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서, 상기 연료전지용 고분자 전해질 막을 사이에 두고 대향하여 적층된 2개 이상의 수소이온 전도성을 갖는 양이온 교환 수지 막을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.
- [청구항 15] 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 하나에 따른 연료전지용 고분자 전해질 막이 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 막 전극 집합체.
- [청구항 16] 제 15 항에 따른 연료전지용 막 전극 집합체 및 하나 이상의 분리판을 포함하며,
연료와 산화제의 전기화학적 반응을 통하여 전기를 생성시키는 하나 이상의 전기 발생부;
연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부; 및
산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

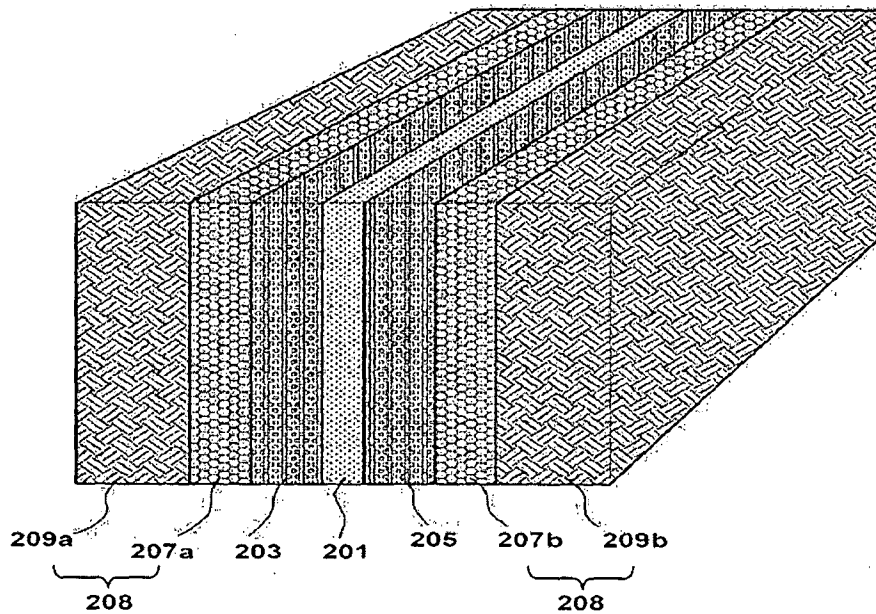
[Fig. 1]



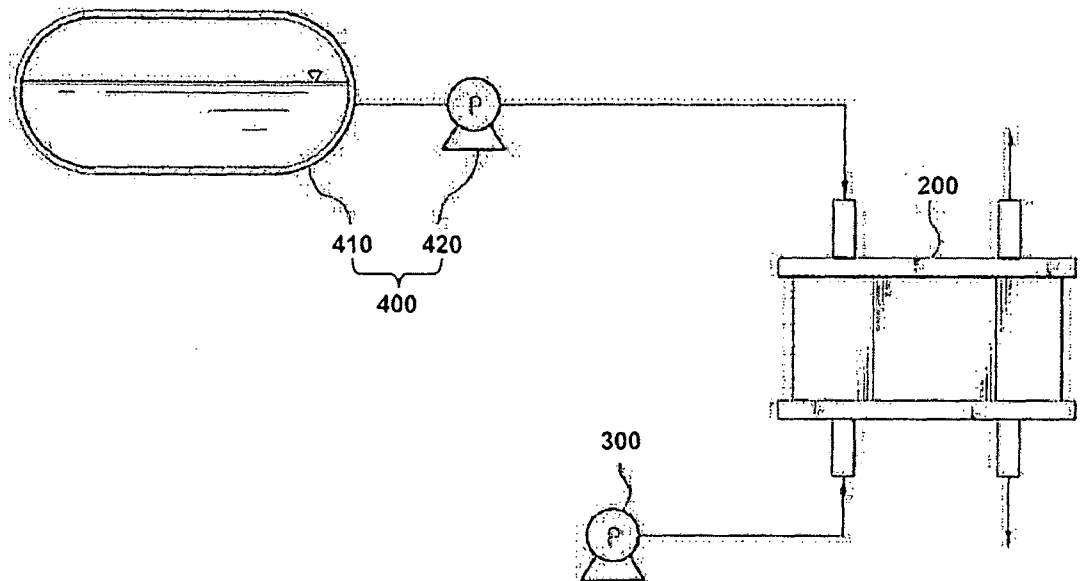
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



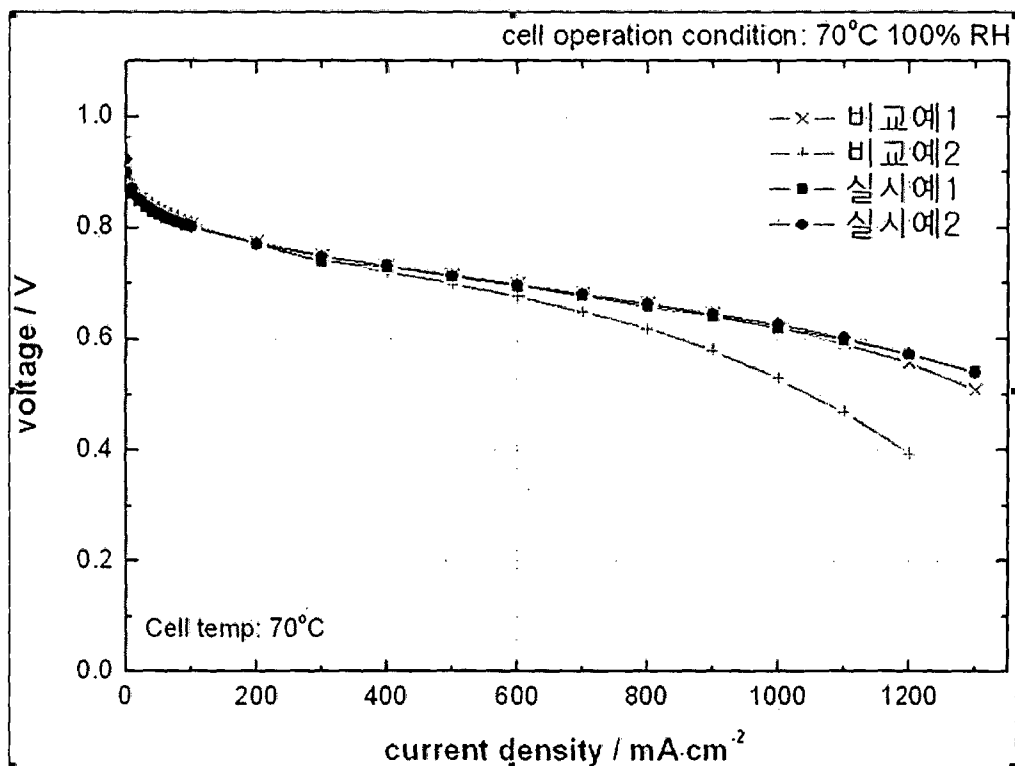
[Fig. 5a]



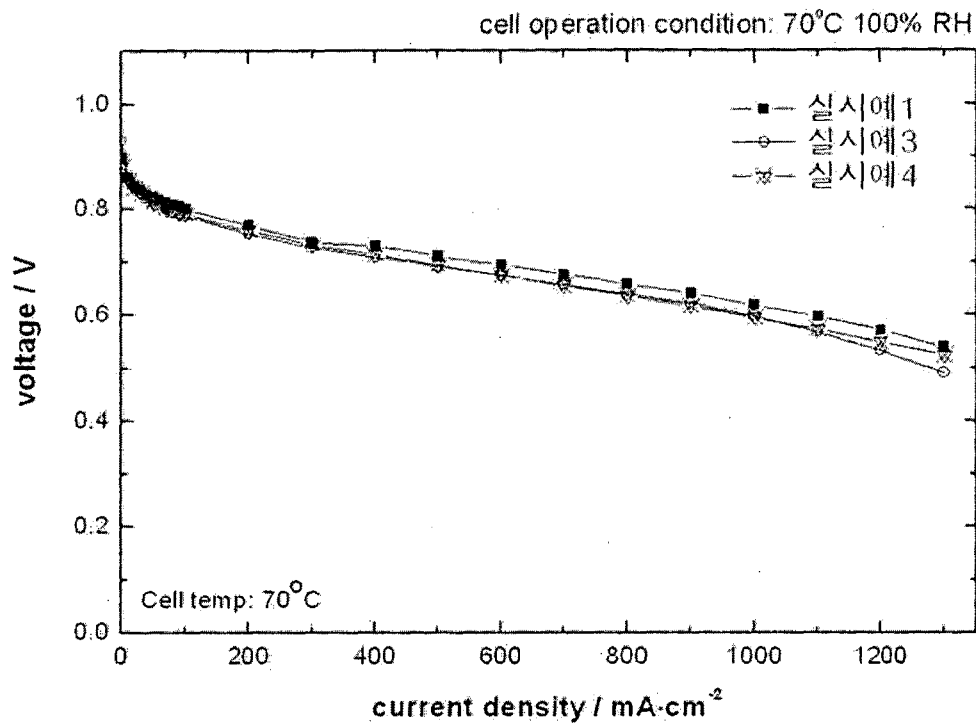
[Fig. 5b]



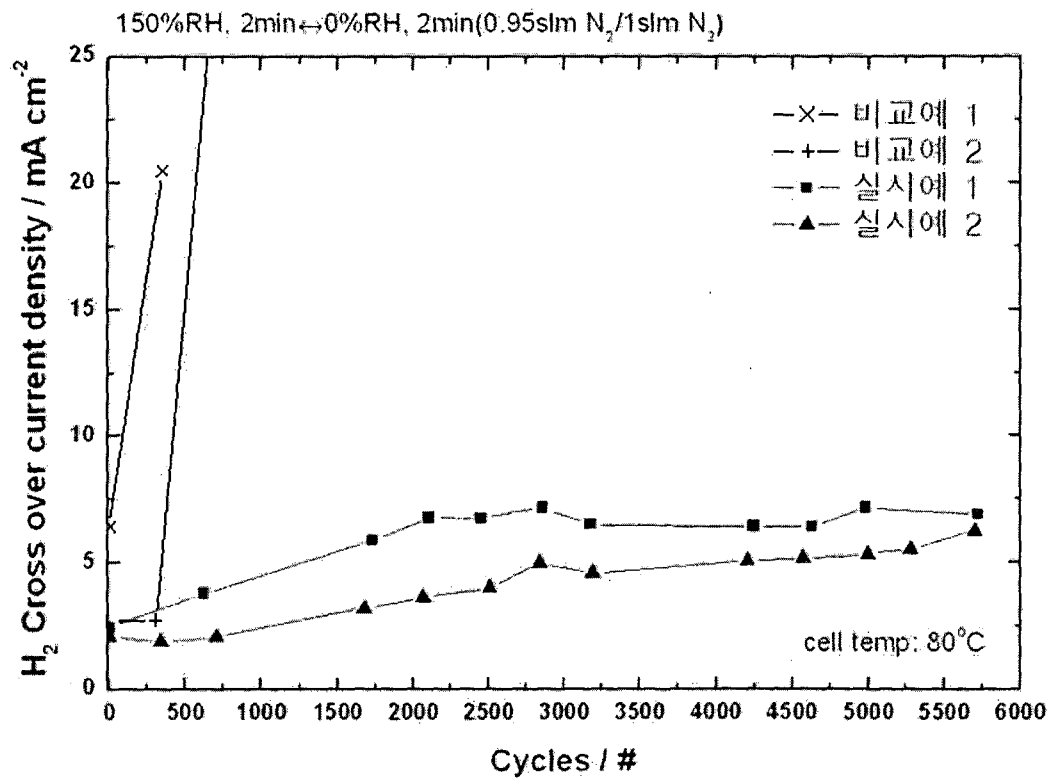
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

