



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0107003
(43) 공개일자 2016년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/10 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1051 (2013.01)

H01M 8/1011 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0029848

(22) 출원일자 2015년03월03일

심사청구일자 2015년03월03일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이상영

부산 해운대구 세실로 174, 109동 1602호 (좌동, 삼성아파트)

이현지

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, 303동 1804호(울산과학기술대학교, 학생기숙사)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

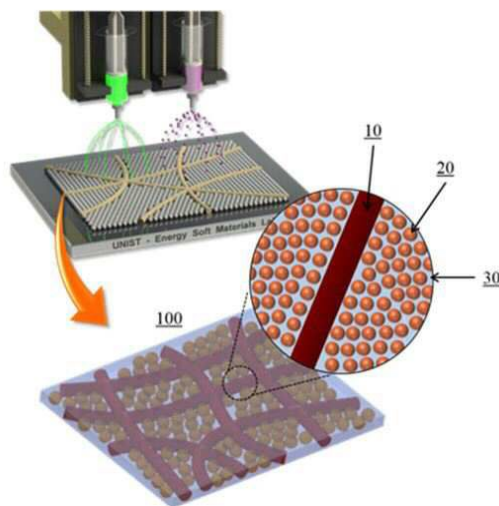
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 복합 전해질 막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자

(57) 요약

복합 전해질 막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것으로, 구체적으로는, (非)이온전도성인, 다공성 고분자 지지체; 수소이온전도성인, 고분자 전해질; 및 무기 나노 입자;을 포함하는, 상기 다공성 고분자 지지체는, 비(非)이온전도성인 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성된 것인, 복합 전해질 막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1032 (2013.01)

H01M 8/1058 (2013.01)

H01M 8/1062 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

임준목

강원 강릉시 강릉대로 256, 4층 (교동)

김현우

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50(울산과학기술대학교, 학생기숙사)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711013789

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 아연금속-공기 2차전지용 음이온 선택투과 복합 분리막 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01~2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

비(非)이온전도성인, 다공성 고분자 지지체;

수소이온전도성인, 고분자 전해질; 및

무기 나노 입자;을 포함하는,

상기 다공성 고분자 지지체는, 비(非)이온전도성인 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성된 것인,

복합 전해질 막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 전해질 막의 형태는,

상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 균일하게 충전된(packed) 형태인,

복합 전해질 막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 지지체에 대한 상기 고분자 전해질의 중량비는,

10:90 내지 90:10인,

복합 전해질 막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질에 대한 상기 무기 나노 입자의 중량비는,

1:99 내지 50:50인,

복합 전해질 막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 전해질 막 전체 100 중량%에 대해, 상기 다공성 고분자 지지체는 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 고분자 전해질은 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 무기 나노 입자는 잔부로 포함되는 것인,

복합 전해질 막.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 고분자 나노 섬유층의 평균 직경은,
0.001 내지 100 μm 인,
복합 전해질 막.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 기공의 평균 직경은,
0.001 내지 100 μm 인 것인,
복합 전해질 막.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 지지체 전체 100 부피%에 대해, 상기 기공은 5 내지 95 부피% 포함된 것인,
복합 전해질 막.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 고분자 나노 섬유층은,
폴리에테트라플루오르에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리술폰,
폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물
을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것인,
복합 전해질 막.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 고분자 전해질층은,
술폰화 폴리아릴에테르술폰, 술폰화 폴리에테르에테르케톤, 술폰화 폴리이미드, 퍼플루오리네이티드 술폰산, 이
들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것인,
복합 전해질 막.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 무기 나노 입자는,
 SiO_2 , TiO , Al_2O_3 , ZrO_2 및 BaTiO_3 을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것인,
복합 전해질 막.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 무기 나노 입자의 평균 직경은,
0.001 내지 50 μm 인
복합 전해질 막.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 복합 전해질 막의 두께는,
1 내지 1000 μm 인,
복합 전해질 막.

청구항 14

제1항에 있어서,
상온(25 $^{\circ}\text{C}$)에서 상기 복합 전해질 막의 이온 전도도는,
0.001 내지 10 S/cm인 것인,
복합 전해질 막.

청구항 15

제1항에 있어서,
상대 습도(Relative Humidity. RH) 100 %에서 0 %로 변화 시
상기 복합 전해질 막의 면적 변화율은 50 % 이하인 것인,
복합 전해질 막.

청구항 16

제1항에 있어서,
상대 습도(Relative Humidity. RH) 100 %에서 0 %로 변화 시
상기 복합 전해질 막의 부피 변화율은 50 % 이하인 것인,

복합 전해질 막.

청구항 17

고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계;

고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계;

상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는 단계;을 포함하는,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하는 단계;는,

상기 고분자 용액에 포함된 고분자 물질이 고분자 나노 섬유로 형성되는 단계;

상기 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성되어, 다공성 고분자 지지체가 형성되는 단계; 및

상기 고분자 전해질 용액에 포함된 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 충전되어, 상기 복합 전해질 막 전구체가 형성되는 단계;을 포함하는 것인,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는 단계;는,

상기 복합 전해질 막 전구체의 기공 내 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 증기에 노출되어, 유동화되는 단계; 및

상기 유동화된 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 복합 전해질 막 전구체의 기공 내 균일하게 분포되는 단계;를 포함하는 것인,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계;에서,

상기 고분자 용액 100 중량%에 대해, 상기 고분자 물질은 1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 제1 용매는 잔부로 포함되는 것인,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계;에서,

상기 고분자 전해질 용액 100 중량%에 대해, 상기 고분자 전해질은 1 내지 15 중량% 포함되고, 상기 무기 나노 입자는 0.05 내지 1 중량% 포함되고, 상기 제2 용매는 잔부로 포함되는 것인,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 22

제17항에 있어서,

고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계;는,

상기 고분자 전해질을 상기 제2 용매에 투입하여 용해시키는 단계; 및

상기 고분자 전해질 및 상기 제2 용매를 포함하는 용액에, 상기 무기 나노 입자를 투입하여 분산시키는 단계;을 포함하는 것인,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 고분자 전해질 및 상기 제2 용매를 포함하는 용액에, 상기 제2 용매를 투입하여 분산시키는 단계;는,

초음파 분산법 또는 비드 밀링(bead-milling)법을 사용하여 수행되는 것인,

복합 전해질 막의 제조 방법.

청구항 24

연료극;

공기극; 및

상기 연료극 및 상기 공기극 사이에 위치하는, 전해질 막;을 포함하고,

상기 전해질 막은, 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 복합 전해질 막인,

전기 화학 소자.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 전기 화학 소자는,

고분자 전해질 연료전지 또는 직접 메탄올 연료전지인,

전기 화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합 전해질 막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 전지는, 공급된 수소, 메탄올 등의 연료를 연소시켜, 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 발전형 전지로서, 일반 전지와는 달리 전지의 교환 또는 충전이 불필요한 전기 화학 소자에 해당된다.

[0003] 이러한 연료 전지의 핵심적인 구성 요소 중 하나인 전해질 막은, 기본적으로는 수소 이온을 전달하는 역할 이외에도, 연료가 양극에서 음극으로 이동하는 것을 막는 역할을 수행해야 한다. 따라서, 전해질 막은 양이온 교환 막으로서의 수소 이온 전도성을 지녀야 할 뿐만 아니라, 화학적, 열적, 기계적, 그리고 전기 화학적인 안정성을 가지고 있어야 한다.

[0004] 한편, 대표적으로 알려진 고분자 전해질 막은, 1960년대 초 미국 듀폰사에서 개발한 과불소계 고분자 전해질 막인 나피온(Nafion)이 있다. 그러나, 나피온을 비롯한 과불소계 고분자 전해질 막은, 내화학적, 내산화성, 우수한 이온 전도성 등의 장점을 지니고 있으나, 가격이 높다는 점, 그리고 그 제조 과정에서 독성의 중간 생성물이 발생함에 따라 환경 오염을 야기한다는 점이 문제된다.

[0005] 이러한 과불소계 고분자 전해질 막의 문제를 보완하기 위하여, 방향족환 고분자에 카르복실기, 술폰산기 등을 도입한 탄화수소계 고분자 전해질 막이 연구되었으나, 방향족 환 상에 술폰산기를 도입하는 과정에서 산 또는 열에 의한 탈수 반응이 일어나기 쉽다는 점, 수소 이온 전도성이 물 분자에 크게 영향을 받는다는 점 등이 단점으로 지적되고 있다.

[0006] 이 뿐만 아니라, 과불소계 및 탄화수소계 고분자 전해질 막은 공통적으로, 100 ℃ 이상의 고온에서 함수율(moisture content)이 감소됨에 따라 수소 이온 전도도 또한 급격히 감소될 뿐만 아니라, 고분자 전해질 막이 연화되며, 메탄올 투과도가 높아지는 등의 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은, 앞서 지적된 문제점을 해소할 수 있는 복합 전해질 막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자를 개발하였다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0008] 본 발명의 일 구현예에서는, 비(非)이온전도성인, 다공성 고분자 지지체; 수소이온전도성인, 고분자 전해질; 및 무기 나노 입자;를 포함하는, 상기 다공성 고분자 지지체는, 비(非)이온전도성인 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성된 것인, 복합 전해질 막을 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하고, 이와 별도로 고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조한 다음, 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사한 뒤, 상기 동시 전기 방사된 물질을 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는, 복합 전해질 막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 것 중 어느 하나에 따른 복합 전해질 막을 포함하는, 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 비(非)이온전도성인, 다공성 고분자 지지체; 수소이온전도성인, 고분자 전해질; 및 무기 나노 입자;를 포함하는, 상기 다공성 고분자 지지체는, 비(非)이온전도성인 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성된 것인, 복합 전해질 막을 제공한다.

[0012] 구체적으로, 상기 복합 전해질 막의 형태는, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 상기 고분자 전해질 및 상기

무기 나노 입자가 균일하게 충전된(packed) 형태일 수 있다.

- [0013] 상기 복합 전해질 막의 구성에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0014] 상기 다공성 고분자 지지체에 대한 상기 고분자 전해질의 중량비는, 10:90 내지 90:10일 수 있다.
- [0015] 상기 고분자 전해질에 대한 상기 무기 나노 입자의 중량비는, 1:99 내지 50:50일 수 있다.
- [0016] 상기 복합 전해질 막 전체 100 중량%에 대해, 상기 다공성 고분자 지지체는 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 고분자 전해질은 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 무기 나노 입자는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 다공성 고분자 지지체에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0018] 상기 고분자 나노 섬유는 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0019] 상기 기공의 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm 인 것일 수 있다.
- [0020] 상기 다공성 고분자 지지체 전체 100 부피%에 대해, 상기 기공은 5 내지 95 부피% 포함된 것일 수 있다.
- [0021] 상기 고분자 나노 섬유는, 폴리테트라플루오르에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것일 수 있다.
- [0022] ,
- [0023] 상기 고분자 전해질은, 술폰화 폴리아릴에테르술폰, 술폰화 폴리에테르에테르케톤, 술폰화 폴리이미드, 퍼플루오리네이트드 술폰산, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것일 수 있다.
- [0024] 상기 무기 나노 입자에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0025] 상기 무기 나노 입자는, SiO_2 , TiO , Al_2O_3 , ZrO_2 및 BaTiO_3 을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것일 수 있다.
- [0026] 이와 독립적으로, 상기 무기 나노 입자의 평균 직경은, 0.001 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0027] 상기 복합 전해질 막의 물성은 다음과 같다.
- [0028] 상기 복합 전해질 막의 두께는, 1 내지 1000 μm 일 수 있다.
- [0029] 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)에서 상기 복합 전해질 막의 이온 전도도는, 0.001 내지 10 S/cm인 것일 수 있다.
- [0030] 상대 습도(Relative Humidity, RH) 100 %에서 0 %로 변화 시 상기 복합 전해질 막의 면적 변화율은 50 % 이하일 수 있고, 이와 독립적으로, 상기 복합 전해질 막의 부피 변화율은 50 % 이하일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계; 고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는 단계;를 포함하는, 복합 전해질 막의 제조 방법을 제공한다.
- [0032] 구체적으로, 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하는 단계;는, 상기 고분자 용액에 포함된 고분자 물질이 고분자 나노 섬유로 형성되는 단계; 상기 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성되어, 다공성 고분자

지지체가 형성되는 단계; 및 상기 고분자 전해질 용액에 포함된 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 충전되어, 상기 복합 전해질 막 전구체가 형성되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는 단계;는, 상기 복합 전해질 막 전구체의 기공 내 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 증기에 노출되어, 유동화되는 단계; 및 상기 유동화된 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 복합 전해질 막 전구체의 기공 내 균일하게 분포되어, 상기 복합 전해질 막 전구체가 형성되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계;에서, 상기 고분자 용액 100 중량%에 대해, 상기 고분자 물질은 1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 제1 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0035] 고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0036] 상기 고분자 전해질 용액 100 중량%에 대해, 상기 고분자 전해질은 1 내지 15 중량% 포함되고, 상기 무기 나노 입자는 0.05 내지 1 중량% 포함되고, 상기 제2 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0037] 상기 고분자 전해질 용액의 제조하는 단계;는, 상기 고분자 전해질을 상기 제2 용매에 투입하여 용해시키는 단계; 및 상기 고분자 전해질 및 상기 제2 용매를 포함하는 용액에, 상기 무기 나노 입자를 투입하여 분산시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 초음파 분산법 또는 비드 밀링(bead-milling)법을 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 연료극; 공기극; 및 상기 연료극 및 상기 공기극 사이에 위치하는, 전해질 막;을 포함하고, 상기 전해질 막은, 전술한 것 중 어느 하나에 따른 복합 전해질 막인, 전기 화학 소자를 제공한다.

[0040] 구체적으로, 상기 전기 화학 소자는, 고분자 전해질 연료전지 또는 직접 메탄올 연료전지일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 다공성 고분자 지지체 및 무기 나노 입자를 동시에 포함함으로써 각각의 이점을 모두 취한 복합 전해질 막을 제공할 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 동시 전기 방사를 통해 상기 복합 전해질 막을 양산할 수 있는, 복합 전해질 막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 내화학성 및 치수 안정성이 우수하면서도 수소 이온 전도성의 저하가 방지된, 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질 막 및 이의 제조방법의 일부 단계를 나타낸 모식도이다.

도 2 및 3은, 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 전해질 막의 표면(surface, 도 2) 및 횡단면(cross section, 도 3)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

도 4는, 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 전해질 막을 구부린 상태를 촬영한 사진이다.

도 5 내지 7은, 본 발명의 비교예 2에 따른 전해질 막의 상부 표면(top, 도 5), 하부 표면(bottom, 도 6), 및 횡단면(cross section, 도 7, 내부 도면은 일부 확대도)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

도 8 내지 10은, 본 발명의 비교예 3에 따른 전해질 막의 상부 표면(top, 도 8), 하부 표면(bottom, 도 9), 및 횡단면(cross section, 도 10)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

도 11 내지 13은, 본 발명의 비교예 4에 따른 전해질 막의 상부 표면(top, 도 11), 하부 표면(bottom, 도 12), 및 횡단면(cross section, 도 13)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

도 14는, 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 전해질 막, 및 비교예 1 내지 4에 따른 각 전해질 막의 치수 안정성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 15는, 본 발명의 비교예 2 및 3에 따른 전해질 막에 대해, 80 °C 및 50 % RH 조건에서의 무기 입자 함량별 각 수소 이온 전도성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 16은, 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 전해질 막, 및 비교예 1 내지 3에 따른 각 전해질 막에 대해, 의 습도별 수소 이온 전도성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0046] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0047] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질 막(100) 및 이의 제조방법의 일부 단계를 나타낸 모식도이다. 이하의 설명에서는, 도 1을 참고하여 설명한다. 이와 관련하여, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0048] 본 발명의 일 구현예에서는, 비(非)이온전도성인, 다공성 고분자 지지체; 수소이온전도성인, 고분자 전해질; 및 무기 나노 입자;을 포함하는, 상기 다공성 고분자 지지체는, 비(非)이온전도성인 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성된 것인, 복합 전해질 막을 제공한다.

[0049] 이는, 1) 기본적으로는 상기 고분자 전해질을 포함함으로써 수소 이온 전도성을 가지면서도, 2) 상기 다공성 고분자 지지체를 포함함으로써 고온에서도 우수한 기계적 물성을 발현할 뿐만 아니라 비(非)이온전도성인 특성에 의하여 외부 습도 변화(특히, 고습에서 저습으로의 변화)에 따른 치수 안정성을 우수하게 확보할 수 있고, 3) 흡습성이 강한 상기 무기 나노 입자를 포함함으로써 고온에서 수소 이온 전도성이 감소되는 것을 방지할 수 있는, 복합 전해질 막에 해당된다.

[0050] 특히, 상기 다공성 고분자 지지체 및 상기 무기 나노 입자를 동시에 포함하여 각각의 이점을 모두 취한 복합 전해질 막이라는 점에서, 큰 의의가 있다.

[0051] 구체적으로, 무기 나노 입자 및 고분자 전해질을 포함하는 용액을 다공성 지지체의 내부 기공에 함침시키고자 할 경우, 무기 나노 입자가 다공성 고분자 지지체에 불균일하게 분산되기 때문에, 상기 따른 복합 전해질 막의 구조가 형성될 수 없고, 이에 따라 다공성 고분자 지지체 및 상기 무기 나노 입자에 따른 각각의 이점을 모두 취하기란 매우 어려운 것이다.

[0052] 그러나, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 이중 전기 방사 공정에 의하여 상기 복합 전해질 막을 구현할 수 있으며, 그 구체적인 제조 과정은 후술하기로 한다.

[0053] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질 막에 관하여 자세히 설명한다.

[0054] 도 1을 참고하면, 상기 강화 복합 전해질 막의 형태를 보다 명확히 파악할 수 있다.

- [0055] 구체적으로, 상기 복합 전해질 막의 형태는, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 균일하게 충전된(packed) 형태일 수 있다.
- [0056] 상기 다공성 고분자 지지체는, 복수의 고분자 나노 섬유(10)들이 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루고, 상기 집합된 복수의 고분자 나노 섬유 사이에 불균일한 다수의 공간(즉, 기공)이 형성되어 있으며, 우수한 기계적 물성을 발현하는 지지체 역할을 하는 것을 의미한다.
- [0057] 이때, 상기 고분자 나노 섬유 및 그 집합체인 상기 다공성 고분자 지지체가 각각 비(非)이온전도성인 것은, 각각 이온 전도성이 없다는 것을 의미한다. 즉, 상기 다공성 고분자 지지체는 소수성을 띄며, 이로 인해 물에 의한 치수 변화(changes in dimension)가 거의 없기 때문에, 상기 복합 전해질 막의 외부 습도가 변화하더라도 우수한 치수 안정성(dimensional stability)을 확보하고, 전기 화학 소자의 내부 단락(internal short-circuits)을 억제시킬 수 있다.
- [0058] 이와 동시에, 상기 다공성 고분자 지지체 내 기공을 차지하고 있는 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자는 극성을 지니는 것이므로, 우수한 물 젖음성(wettability)을 구현할 수 있고, 결과적으로 상기 복합 전해질 막은 온도와 관계 없이 수소 이온 전도성이 우수하게 유지될 수 있다. 특히, 전술한 바와 같이, 강한 흡습성을 지닌 상기 무기 나노 입자에 의해 고온에서도 수소 이온 전도성이 저하되는 것이 방지된다.
- [0059] 상기 복합 전해질 막의 조성에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0060] 상기 다공성 고분자 지지체에 대한 상기 고분자 전해질의 중량비는, 10:90 내지 90:10일 수 있다.
- [0061] 상기 다공성 고분자 지지체는 비이온 전도성이므로 그 분율이 높아지면 이온의 투과도가 감소하는 반면, 상기 고분자 전해질은 이온 전도성이므로 그 분율이 높아지면 이온의 투과도가 증가할 수 있다. 따라서, 상기 범위 내에서 중량 비율을 다양하게 제어함에 따라, 상기 복합 분리막의 이온 전도성을 조절할 수 있다.
- [0062] 한편, 상기 고분자 전해질에 대한 상기 무기 나노 입자의 중량비는, 1:99 내지 50:50일 수 있다.
- [0063] 상기 무기 나노 입자는 이온 전도성을 띄지는 않으나, 강한 흡습성을 지니고 있어 고온에서도 다량의 물을 보유할 수 있으므로, 특히 고온에서 상기 복합 전해질 막의 수소 이온 전도성이 유지되는 데 도움이 된다. 그러나, 상기 무기 나노 입자가 상기 한정된 범위를 초과하여 과량 포함될 경우에는 오히려 수소 이온 전도성이 감소할 수 있다. 따라서, 상기 범위 내에서 중량비를 다양하게 제어함에 따라, 상기 복합 전해질 막의 수소 이온 전도성을 조절할 수 있다.
- [0064] 종합적으로, 상기 복합 전해질 막 전체 100 중량%에 대해, 상기 다공성 고분자 지지체는 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 고분자 전해질은 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 무기 나노 입자는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0065] 이는, 상기 다공성 고분자 지지체에 대한 상기 고분자 전해질의 중량비, 및 상기 고분자 전해질에 대한 상기 무기 나노 입자의 중량비를 종합적으로 고려하여, 상기 복합 전해질 막 전체의 중량을 100 중량%로 보았을 때의 각각의 함량을 의미하는 것이다.
- [0066] 이때, 상기 다공성 고분자 지지체에 대한 그 외 물질들의 중량(즉, 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자의 총 중량)비는 10:90 내지 90:10의 범위에서 다양하게 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 비이온전도성인 고분자 나노 섬유의 함량이 높아지면 수소 이온 전도성이 감소하는 반면에, 고분자 전해질 및 무기 나노 입자의 함량이 높아지면 수소 이온 전도도가 증가할 수 있다.
- [0067] 상기 다공성 고분자 지지체에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0068] 상기 고분자 나노 섬유의 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0069] 상기 범위의 평균 직경을 갖는 상기 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되어 3 차원적인 집합체를 형성함에 따라, 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 충전되기에 용이한 공간(즉, 상기 기공)이 확보될 수 있을 뿐만 아니라, 상기 기공의 구조가 균일하게 형성되어 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자의 분산 및 수소 이온의 이동이 원활하게 이루어질 수 있다.

- [0070] 다만, 100 μm 를 초과하는 직경인 고분자 나노 섬유(섬유)의 경우 지지체의 두께가 매우 두꺼워지고, 기공의 크기가 감소되어 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 충전되지 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 0.001 μm 미만인 경우에는 상기 지지체의 역할을 하기에 취약한 물성을 가지는 문제가 발생할 수 있다. 이 때문에, 상기 범위로 고분자 나노 섬유의 평균 직경을 한정하는 바이다.
- [0071] 한편, 상기 기공의 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm 인 것일 수 있다.
- [0072] 이는, 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 충전되지 않은 상태에서 상기 다공성 고분자 지지체만으로 형성되는 기공의 평균 직경을 의미하며, 상기 범위일 경우에 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자의 분산 및 수소 이온의 이동이 원활하게 이루어질 수 있다.
- [0073] 이때, 상기 기공의 평균 직경을 한정하는 이유는 상기 고분자 나노 섬유의 평균 직경을 한정하는 이유와 관련된다. 구체적으로, 상기 기공의 평균 직경이 100 μm 를 초과하는 경우는 상기 고분자 나노 섬유의 직경이 0.001 μm 미만인 경우와 직결된 것이고, 0.001 μm 미만인 경우는 상기 고분자 나노 섬유의 직경이 100 μm 를 초과하는 경우와 직결된 것이다.
- [0074] 다른 한편, 상기 다공성 고분자 지지체 전체 100 부피%에 대해, 상기 기공은 5 내지 95 부피%, 구체적으로는 20 부피% 내지 95 부피%, 보다 구체적으로는 40 부피% 내지 95 부피 포함될 것일 수 있다.
- [0075] 이 또한, 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 충전되지 않은 상태에서 상기 다공성 고분자 지지체만으로 형성되는 기공에 관한 것이다. 기공도가 5 내지 95 부피%인 범위 내인 경우, 수소 이온의 이동도를 적절하게 조절할 수 있어, 전기 화학 소자의 성능 개선에 기여할 수 있다. 특히, 상기 범위 내에서 기공도가 증가될수록 그 개선 효과가 증대될 수 있다.
- [0076] 상기 고분자 나노 섬유는, 비(非)이온전도성인 고분자 나노 섬유라면 특별히 한정하지는 않으나, 강염기에 대한 내화학적성을 지닌 고분자 중에서 선택되어 사용하는 것이 화학적 안정성 확보에 유리하다.
- [0077] 예를 들면, 폴리테트라플루오르에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것일 수 있다.
- [0078] 상기 고분자 나노 섬유(10)의 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm , 구체적으로는 0.01 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0079] 상기 고분자 전해질은, 특별히 한정하지는 않으나, 술폰화 폴리아릴에테르술폰, 술폰화 폴리에테르에테르케톤, 술폰화 폴리이미드, 퍼플루오리네이트드 술폰산, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것일 수 있다.
- [0080] 상기 무기 나노 입자에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0081] 상기 무기 나노 입자는, 특별히 한정하지는 않지만, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 및 BaTiO_3 을 포함하는 군에서 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합 형태인 것일 수 있다.
- [0082] 이와 독립적으로, 상기 무기 나노 입자의 평균 직경은, 0.001 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0083] 상기 복합 전해질 막의 물성은 다음과 같다.
- [0084] 상기 복합 전해질 막의 두께는, 1 내지 1000 μm 일 수 있다. 상기 복합 전해질 막의 두께가 상기 범위 내인 경우, 적용되는 화학 전기 소자의 성능이 우수해질 수 있다.
- [0085] 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)에서 상기 복합 전해질 막의 이온 전도도는, 0.001 내지 10 S/cm인 것일 수 있다. 이는, 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자를 포함함으로써 우수하게 발현되는 이온 전도도를 의미하며, 이러한 사실은 후술되는 실시예 및 실험예를 통해 뒷받침된다.
- [0086] 또한, 상기 복합 전해질 막의 외부 습도가 고습에서 저습으로 변화할 경우, 전해질 막의 면적 및 부피 변화율이 낮을 수 있다. 구체적으로, 상기 복합 전해질 막의 상대 습도(Relative Humidity, RH)가 100 %에서 0 %로 변화

할 때, 부피 변화율 및 면적 변화율이 각각 50% 이하일 수 있다.

- [0087] 이는, 상기 다공성 지지체의 기공에 상기 무기 나노 입자가 균일하게 충전됨에 따라 치수 안정성이 우수하게 유지되는 것이며, 이러한 사실 또한 후술되는 실시예 및 실험예를 통해 뒷받침된다.
- [0088] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계; 고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는 단계;를 포함하는, 복합 전해질 막의 제조 방법을 제공한다.
- [0089] 이는, 고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하고, 이와 별도로 고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조한 다음, 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여 복합 전해질 막 전구체를 제조한 뒤, 상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시킴에 따라, 상기 복합 전해질 막이 최종적으로 수득되는, 복합 전해질 막의 제조 방법에 해당된다.
- [0090] 상기 최종적으로 수득되는 복합 전해질 막에 대한 설명은 전술한 바와 같으므로, 이를 제외한 상기 각 단계의 특성을 구체적으로 설명한다.
- [0091] 우선, 상기 동시 전기 방사하는 단계 및 그 이후 증기에 노출시키는 단계를 설명한다.
- [0092] 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 동시 전기 방사하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하는 단계;는, 상기 고분자 용액에 포함된 고분자 물질이 고분자 나노 섬유로 형성되는 단계; 상기 고분자 나노 섬유가 복수 개 집합되고, 상기 집합된 복수 개의 고분자 나노 섬유 사이에 기공이 형성되어, 다공성 고분자 지지체가 형성되는 단계; 및 상기 고분자 전해질 용액에 포함된 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 함침되어, 복합 전해질 막 전구체가 형성되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0093] 이와 관련하여, 단순히 상기 고분자 용액만을 전기 방사하여 다공성 고분자 지지체를 형성시킨 다음, 상기 고분자 전해질 용액에 담지함으로써 상기 다공성 고분자 지지체에 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자를 함침시키고자 할 경우, 상기 무기 나노 입자가 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 균일하게 함침되기 어려울 것을 전술하였다.
- [0094] 그러나, 상기 동시 전기 방사에 의할 경우, 상기 다공성 고분자 지지체의 형성과 동시에 그 내부 기공에 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자를 방사된다. 이때 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자가 함께 포함된 비드(bead)가 형성되어, 이러한 비드의 형태로 상기 무기 나노 입자가 상기 다공성 고분자 지지체의 내부 기공에 균일하게 분포될 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 상기 비드의 크기는 0.01 내지 100 μm 일 수 있다. 만약 상기 비드의 크기가 100 μm 를 초과하거나 0.01 μm 미만인 경우, 상기 다공성 고분자 지지체의 내부 기공에 균일하게 함침되기 어려우며, 최종적으로 수득되는 복합 전해질 막의 조성이 불균일할 수 있다.
- [0096] 특히, 상기 다공성 고분자 지지체의 기공에 상기 무기 나노 입자 및 상기 고분자 전해질이 균일하게 함침된 구조는, 상기 증기에 노출시키는 공정에 의하여 더욱 견고하게 접합(welding)될 수 있다.
- [0097] 구체적으로, 상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 노출시켜, 복합 전해질 막을 수득하는 단계;는, 상기 복합 전해질 막 전구체의 기공 내 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 증기에 노출되어, 유동화되는 단계; 및 상기 유동화된 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 상기 복합 전해질 막 전구체의 기공 내 균일하게 분포되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0098] 보다 구체적으로, 상기 증기는 상기 고분자 전해질을 용해시킬 수 있는 제2 용매를 기화시킨 것과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 상기 증기에 의하여 상기 동시 전기 방사된 물질 내 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 유동화될 수 있고, 그 결과 상기 무기 나노 입자는 상기 기공에 더욱 균일하게 분포될 수 있다.
- [0099] 이러한 상태로 건조하게 되면, 상기 구조가 더욱 더욱 견고하게 접합(welding)될 수 있으며, 투명한 필름 형태

로 상기 복합 전해질 막을 수득할 수 있다.

[0100] 이하, 나머지 각 단계를 설명한다.

[0101] 고분자 물질 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0102] 상기 고분자 용액 100 중량%에 대해, 상기 고분자 물질은 1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 제1 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다. 이러한 범위의 조성일 경우, 전기 방사에 적절한 점도를 유지할 수 있으며, 이러한 전기 방사를 통해 형성되는 고분자 섬유의 직경 및 물성을 조절할 수 있다.

[0103] 다만, 상기 고분자 용액 내 고분자 물질의 함량이 50 중량%를 초과하는 경우 상기 고분자 용액의 방사가 원활하지 않은 문제, 구체적으로, 상기 고분자 용액이 방사되는 노즐의 끝에서 굳어져 방사가 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 1 중량% 미만인 경우에는 상기 고분자 용액이 고르게 방사되지 못하고 비드(Bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 이를 고려하여, 상기와 같이 고분자 용액 내 고분자의 함량을 한정하는 바이다.

[0104] 구체적으로, 상기 고분자 용액 내 고분자 물질의 함량은 15 내지 30 중량%일 수 있다. 이 경우, 상기 고분자 용액은 상기 이중 전기 방사에 적합한 점도가 유지되고, 이로 인해 형성되는 상기 고분자 나노 섬유의 직경 및 물성이 적절하게 제어되어, 안정적인 다공성 고분자 지지체가 형성될 수 있다.

[0105] 아울러, 상기 제1 용매는, 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N-Methylpyrrolidone), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0106] 고분자 전해질, 무기 나노 입자, 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0107] 상기 고분자 전해질 용액 100 중량%에 대해, 상기 고분자 전해질은 1 내지 15 중량% 포함되고, 상기 무기 나노 입자는 0.05 내지 1 중량% 포함되고, 상기 제2 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0108] 상기 고분자 전해질 용액 내 상기 고분자 전해질 및 상기 무기 나노 입자의 함량이 각각 상기 범위 내인 경우, 상기 고분자 전해질 용액은 상기 이중 전기 방사에 적합한 점도가 유지되고, 이로 인해 형성되는 고분자 전해질 및 무기 나노 입자 비드(bead)의 직경 및 물성이 적절하게 제어되어, 안정적으로 상기 고분자 전해질 및 무기 나노 입자를 포함하는 비드가 형성될 수 있다.

[0109] 아울러, 상기 제2 용매는, 상기 고분자 전해질을 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0110] 상기 고분자 전해질 용액의 제조하는 단계;는, 상기 고분자 전해질을 상기 제2 용매에 투입하여 용해시키는 단계; 및 상기 고분자 전해질 및 상기 제2 용매를 포함하는 용액에, 상기 무기 나노 입자를 투입하여 분산시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0111] 초음파 분산법 또는 비드 밀링(bead-milling)법을 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0112] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 연료극; 공기극; 및 상기 연료극 및 상기 공기극 사이에 위치하는, 전해질 막;을 포함하고, 상기 전해질 막은, 전술한 것 중 어느 하나에 따른 복합 전해질 막인, 전기 화학 소자를 제공한다.

[0113] 이는, 전술한 특성을 지닌 복합 전해질 막을 포함함으로써, 전기화학적 성능이 개선된 전기 화학 소자에 해당된

다. 상기 복합 전해질 막의 특성은 전술한 바와 같으므로, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

[0114] 한편, 상기 전기 화학 소자는, 고분자 전해질 연료전지 또는 직접 메탄을 연료전지일 수 있다.

[0115] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 대한 시험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0116] 실시예 1

[0117] **고분자 용액의 제조** 우선, 비이온 전도성인 다공성 고분자 지지체를 제조하기 위한 고분자로는, 내화학적 고분자인 폴리비닐리덴플로라이드 (polyvinylidene fluoride, pvdf)를 준비하였다. 또한, 이를 용해시킬 제1 용매로는, 아세톤(acetone)에 대한 디메틸아세트아마이드(N, N-dimethylacetamide)의 중량비가 7:3(디메틸아세트아마이드:아세톤)인 혼합 용매를 사용하였다.

[0118] 상기 고분자를 상기 제1 용매에 첨가하여, 고분자 용액을 제조하였다. 이때, 상기 고분자 용액 내 폴리비닐리덴플로라이드의 함량은 25 중량%가 되도록 하였다.

[0119] **고분자 전해질 용액의 제조** 수소 이온 전도성인 고분자 전해질로는 퍼플루오리네이티드 설포네이트(perfluorinated sulfonate, PFAS)를 준비하였다. 또한, 실리케이트(silicate, SiO₂)의 일종인 MCM-41를 무기 나노 입자로 사용하기 위해, MCM-41 입자(직경: 100 μm)로 이루어진 분말을 준비하였다. 그리고, 이들을 용해시킬 제2 용매로는, 헥산올(hexanol)에 대한 부탄올(butanol)의 중량비가 2:8(부탄올:헥산올)인 혼합 용매를 사용하였다.

[0120] 우선, 상기 제2 용매에 상기 고분자 전해질을 첨가한 다음, 상기 무기 나노 입자로 이루어진 분말을 첨가하고, 비드 밀링(bead milling)법을 이용하여 약 1 시간 동안 분산시켰다.

[0121] 이때 상기 고분자 전해질, 무기 나노 입자 및 제2 용매를 포함하는 전체 용액 100 중량%에 대한 고분자 전해질(퍼플루오리네이티드 설포네이트)의 함량은 7 중량%가 되도록 하고, 무기 나노 입자(SiO₂)의 함량은 0.15 중량%가 되도록 하였다. 이는, 상기 고분자 전해질에 대한 상기 무기 나노 입자의 중량비는 2:100이 되도록 한 것이다.

[0122] 한편, 상기 비드 밀링법을 이용한 분산 시, 고분자 전해질 및 무기 나노 입자로 이루어진 비드가 형성되며, 그 크기는 1 μm이다.

[0123] **이중 전기 방사를 통한 복합 전해질 막 전구체의 제조** 상기 고분자 용액 및 상기 고분자 전해질 용액을 각각 전기 방사 장치에 도입한 후, 방사 속도는 각각 약 4 μl/min(고분자 용액), 70 μl/min(고분자 전해질 용액)로 하여, 복합 전해질 막 전구체를 제조하였다.

[0124] **증기 노출을 통한 복합 전해질 막의 수득** 상기 복합 전해질 막 전구체를 증기에 약 10분간 노출시켜 유동화시킨 뒤, 60도에서 1시간 건조시켜 복합 전해질막으로 수득하였다.

[0125] 이때, 상기 증기는, 상기 고분자 전해질 용액의 용매로 사용될 수 있는 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)를 기화시킨 것이다.

[0126] 비교예 1

[0127] 실시예 1과 동일한 고분자 용액 및 제2 용매를 사용하되 무기 나노 입자는 사용하지 않고 고분자 전해질 용액을 제조한 뒤, 이를 캐스팅(casting)하여 상업적으로 알려진 전해질 막인 나피온(Nafion) 막을 제조하였다.

[0128] **고분자 전해질 용액의 제조** 구체적으로, 상기 제2 용매에 상기 고분자 전해질을 첨가하여 고분자 전해질 용액을 제조하였다. 이때, 상기 고분자 전해질 용액 내 퍼플루오리네이티드 설포네이트의 함량은 7 중량%가 되도록 하였다.

[0129] **캐스팅(casting)을 통한 전해질 필름의 수득** 이러한 고분자 전해질 용액을 단독으로 유리판 위에 캐스팅(casting)한 후, 80 °C에서 3시간 건조하여 필름 형태의 전해질 막을 수득하였다.

[0130] **비교예 2**

[0131] 실시예 1과 동일한 고분자 전해질 용액을 제조한 뒤, 이를 캐스팅(casting)하여 전해질 막을 제조하였다.

[0132] **고분자 전해질 용액의 제조** 실시예 1과 동일하게 고분자 전해질, 무기 나노 입자 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하였다.

[0133] **캐스팅(casting)을 통한 전해질 필름의 수득** 이러한 고분자 전해질 용액을 단독으로 유리판 위에 캐스팅(casting)한 후, 80 °C에서 3시간 건조하여 필름 형태의 전해질 막을 수득하였다.

[0134] **비교예 3**

[0135] 실시예 1과 동일한 고분자 용액을 제조한 뒤, 이를 단독으로 전기 방사하여 전해질 막을 수득하였다.

[0136] **고분자 전해질 용액의 제조** 실시예 1과 동일하게 고분자 전해질, 무기 나노 입자 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하였다.

[0137] **전기 방사를 통한 전해질 막의 수득** 이러한 고분자 전해질 용액을 단독으로 전기 방사 장치에 도입한 뒤, 분사 속도를 약 70 $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 하여 방사함으로써 전해질 막을 수득하였다.

[0138] **비교예 4**

[0139] 실시예 1과 동일한 고분자 용액을 제조한 뒤, 이를 단독으로 전기 방사하여 다공성 고분자 지지체를 제조하였다. 이후, 상기 실시예 1과 동일한 고분자 전해질 용액을 제조하여, 다공성 고분자 지지체에 함침시켜 전해질 막을 수득하였다.

[0140] **고분자 용액의 제조** 실시예 1과 동일하게 고분자 및 제1 용매를 포함하는 고분자 용액을 제조하였다.

[0141] **단독 전기 방사를 통한 다공성 고분자 지지체의 제조** 상기 고분자 용액을 단독으로 전기 방사 장치에 도입한 후, 분사 속도는 약 4 $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 하여, 다공성 고분자 지지체를 제조하였다.

[0142] **고분자 전해질 용액의 제조** 실시예 1과 동일하게 고분자 전해질, 무기 나노 입자 및 제2 용매를 포함하는 고분자 전해질 용액을 제조하였다.

[0143] **단순한 함침을 통한 전해질 막의 수득** 상기 다공성 고분자 지지체에 상기 고분자 전해질 용액을 함침시켜, 전해질 막을 수득하였다.

[0144] **시험예 1: 무기 나노 입자의 분포도 평가**

[0145] 실시예 1에 따른 복합 전해질 막, 및 비교예 2 내지 4에 따른 각 전해질 막 내 무기 나노 입자의 분포도를 관찰하기 위하여, 각각에 대한 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진을 촬영하였다.

[0146] **비교예 2 및 비교예 3의 각 SEM 사진 대비** 도 5 내지 7은, 비교예 2에 따른 전해질 막의 상부 표면(top, 도 5), 하부 표면(bottom, 도 6), 및 횡단면(cross section, 도 7)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

[0147] 고분자 전해질 용액을 솔루션 캐스팅(solution casting)하여 제조된 비교예 2의 경우, 상부 표면과 하부 표면의 모폴러지가 상이하며, 이는 건조 과정 중 무기 나노 입자의 응집과 침전이 일어남에 따른 것임을 확인할 수 있다(도 5 내지 7).

[0148] 한편, 도 8 내지 10은, 비교예 3에 따른 전해질 막의 상부 표면(top, 도 8), 하부 표면(bottom, 도 9), 및 횡단면(cross section, 도 10)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

[0149] 비교예 1과 동일한 고분자 전해질 용액을 전기 방사하여 제조된 비교예 3의 경우, 상부 표면과 하부 표면의 모폴러지가 거의 동일하며, 이를 통해 무기 나노 입자가 막 전체에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다(도 8 내지 10).

[0150] **비교예 4 및 실시예 1의 각 SEM 사진 대비** 도 11 내지 13은, 본 발명의 비교예 4에 따른 전해질 막의 상부

표면(top, 도 11), 하부 표면(bottom, 도 12), 및 횡단면(cross section, 도 13)에 대한 각각의 SEM 사진이다.

- [0151] 비교예 4는, 실시예 1과 동일한 고분자 용액 및 고분자 전해질 용액을 사용하되, 동시 전기 방사가 아닌, 상기 고분자 용액의 단독 전기 방사 후 함침법을 사용하여 제조된 것이다.
- [0152] 비교예 4의 경우에도 비교예 2와 유사하게, 상부 표면과 하부 표면의 모폴러지가 상이하며, 이를 통해 다공성 고분자 지지체에 고분자 전해질 용액을 함침시킨 뒤 건조하는 과정에서 무기 나노 입자의 침전이 일어나 불균일한 모폴러지를 갖게 된 것임을 추론할 수 있다.
- [0153] 특히, 도 13을 관찰할 때, 다공성 고분자 지지체의 기공에 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 균일하게 분포되지 않아, 비태칭적인 전해질 막이 제조되었음을 확인할 수 있다.
- [0154] 한편, 도 2 및 3는, 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 전해질 막의 표면(surface, 도 2) 및 횡단면(cross section, 도 3)에 대한 각각의 SEM 사진이다.
- [0155] 도 2에 따르면, 고분자 전해질 용액 및 고분자 용액의 동시 전기 방사하여 제조된 실시예 1의 경우, 상부 표면과 하부 표면의 모폴러지가 거의 동일하며, 이를 통해 무기 나노 입자가 막 전체에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.
- [0156] 또한, 도 3에 따르면, 동시 전기 방사를 통해 다공성 고분자 지지체의 형성됨과 동시에 그 내부 기공에 고분자 전해질 및 무기 나노 입자가 방사됨으로써, 최종적으로 수득된 복합 전해질 막의 전체적으로 무기 나노 입자가 균일하며 대칭적으로 분포되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0157] 나아가, 도 4는, 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 전해질 막을 구부린 상태를 촬영한 사진이며, 이를 통해 유연성을 확인할 수 있다.
- [0158] 시험예 1을 통해, 무기 나노 입자를 포함하는 고분자 전해질 용액을 전기 방사할 경우(실시예 1 및 비교예 3), 캐스팅(casting)하는 경우에 비해 전해질 막 내 무기 나노 입자를 균일하여 대칭적으로 분포시키는 데 유리함을 확인할 수 있었다.
- [0159] 한편, 이처럼 전해질 막 내 무기 나노 입자가 균일하고 대칭적으로 분포됨과 동시에, 습도 변화에 대한 치수 안정성이 우수하게 발현되는지 여부(시험예 2), 수소 이온 전도성은 저하되지 않는지 여부(시험예 3)에 대한 각 시험이 필요하다.
- [0160] **시험예 2: 습도 변화에 대한 치수 안정성 평가**
- [0161] 습도 변화에 대한 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 치수 안정성을 평가하기 위하여, 각각의 외부 환경을 고습에서 저습으로 변화시켰다. 이러한 시험 전후의 크기를 측정하였고, 그 결과는 모두 도 14에 나타내었다.
- [0162] 구체적으로, 각각을 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 절단하여 물에 충분히 젖게 한 다음(상대 습도(Relative Humidity, RH): 100 %), 100°C 에서 24시간 건조한 후(상대 습도(Relative Humidity, RH): 0 %), 이러한 습도 변화 전후의 크기를 측정한 것이다.
- [0163] 도 14에 따르면, 비교예 1 내지 3에 비하여 실시예 1의 면적 변화율(ΔA) 및 부피 변화율(ΔV)이 상당히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0164] 구체적으로, 무기 나노 입자가 포함되지 않은 고분자 전해질 용액을 캐스팅(casting)하여 제조된 비교예 1의 면적 변화율(ΔA)은 38.4 %이고, 부피 변화율(ΔV)은 61.5 %이다.
- [0165] 또한, 무기 나노 입자가 포함된 고분자 전해질 용액을 캐스팅(casting)하여 제조된 비교예 2 및 단독 전기 방사하여 제조된 비교예 3의 각 면적 변화율(ΔA) 및 부피 변화율(ΔV)은 비교예 1과 유사한 것으로 나타났다.
- [0166] 특히, 비교예 2의 면적 변화율(ΔA)은 비교예 1과 유사하며, 비교예 3의 부피 변화율은 오히려 비교예 1보다 증가한 것을 확인할 수 있으며, 이는 다공성 고분자 지지체를 포함하지 않기 때문에 치수 안정성이 확보되지 못한 것을 의미한다.

[0167] 시험예 2를 통해, 무기 나노 입자를 포함하는 고분자 전해질 용액 및 고분자 용액을 동시 전기 방사할 경우(실시에 1), 무기 나노 입자를 포함하지 않는 고분자 전해질 용액을 캐스팅(casting)하는 경우(비교예 1)는 물론이고 무기 나노 입자를 포함하는 고분자 전해질 용액을 캐스팅(casting)하는 경우(비교예 2), 나아가 무기 나노 입자를 포함하는 고분자 전해질 용액을 단독으로 전기 방사한 경우에 비하여, 습도 변화에 따른 치수 안정성이 우수하게 발현됨을 알 수 있다.

[0168] 특히, 비교예 3 또한 실시예 1과 동일하게 무기 나노 입자를 포함하는 고분자 전해질 용액을 전기 방사하였지만, 실시예 1에서는 이와 동시에 고분자 용액을 전기 방사함에 따라 다공성 고분자 지지체를 형성하였기 때문에, 상기 다공성 고분자 지지체의 내부 기공에 무기 나노 입자 및 고분자 전해질이 균일하게 분포되어 치수 안정성이 훨씬 우수하게 나타난 것이다.

[0169] 마지막으로, 실시예 1의 수소 이온 전도성은 저하되지 않는지 여부(시험예3)에 대한 시험이 필요하다.

[0170] 시험예 3: 수소 이온 전도성 평가

[0171] **고분자 전해질에 대한 무기 나노 입자의 중량비 변화에 따른 수소 이온 전도도 측정** 고분자 전해질 용액 내 고분자 전해질에 대한 무기 나노 입자의 중량비가 어떠한 경우에 가장 높은 수소 이온 전도성을 나타내는지 평가하기 위하여, 비교예 2 및 3에서 각각 무기 나노 입자의 투입량을 달리하여 전해질 막을 추가로 제조한 뒤 각각에 대한 수소 이온 전도도를 측정하였다.

[0172] 이를 위해, 무기 나노 입자가 전혀 포함되지 않은 고분자 전해질 용액을 7개 제조하였다. 즉, 상기 제2 용매에 상기 고분자 전해질을 첨가하여 고분자 전해질 용액을 제조하였으며, 이때 상기 고분자 전해질 용액 내 퍼플루오리네이티드 설폰에이트의 함량은 7 중량%가 되도록 하였다.

[0173] 또한, 상기 무기 나노 입자가 전혀 포함되지 않은 고분자 전해질 용액 중 6 개의 샘플에는, 고분자 전해질에 대한 중량비가 1:100, 2:100, 3:100, 4:100, 5:100, 그리고 6:100가 되도록 무기 나노 입자를 각각 투입하였다.

[0174] 이와 같이 제조된 7개의 샘플을 이용하여 비교예 2 및 3과 동일한 방법으로 각각의 전해질 막을 제조하고, 각각에 대한 수소 이온 전도도를 측정하여 그 결과를 도 15에 나타내었다.

[0175] 이때, 수소 이온 전도도의 측정 방법은 상기 제조된 전해질 막에 대하여, 측정 온도범위 80℃에서 임피던스 측정 장비[바이오로직사의 VSP]를 이용하여 수소 이온 전도도를 측정하였다. 이때, 임피던스 스펙트럼은 200kHz부터 100mHz까지 기록되었으며, 수소 이온 전도도는 하기 수학적 식 1에 의해 산출되었다.

[0176] [수학적 식 1]

[0177] 수소이온전도도 (proton conductivity, S/cm); $\delta = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A}$

[0178] (상기 수학적 식 1에서, R은 측정 저항(Ω), L은 측정 전극 사이의 길이(cm), A는 제조된 전해질 막의 단면적(cm²)이다.)

[0179] 실시예 및 비교예로부터 제조되어 수소 이온 전도도를 측정하는 표본들은 ESPEC사의 항온/항습기 내부에서 측정하는 온도/습도 조건에서 평형에 도달한 다음 수소 이온 전도도를 측정하였다.

[0180] 도 15에 따르면, 비교예 2 및 3 공통적으로, 고분자 전해질 용액 내 고분자 전해질에 대한 무기 나노 입자의 중량비가 2:100인 경우에 수소 이온 전도성이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 이 경우 수소 이온의 이동이 최적임을 알 수 있다.

[0181] 나아가, 고분자 전해질 용액 내 고분자 전해질에 대한 무기 나노 입자의 중량비가 동일할 때, 비교예 2보다 비교예 3의 수소 이온 전도성이 더욱 우위인 것을 알 수 있으며, 비교예 3의 경우 전기 방사에 의해 전해질 막 내 극성인 무기 나노 입자가 균일하게 분포되었기 때문이다.

[0182] **습도 변화에 따른 수소 이온 전도도 측정** 한편, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3에 대해, 80 ℃에서 습도 변화에 따라 수소 이온 전도도는 어떠한 양상을 보이는지 평가하였다.

[0183] 구체적으로, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3에 대해 80 ℃에서 상대 습도를 50, 60, 70, 및 80 %로 각각 변화시켜, 앞서 측정한 것과 동일한 조건으로 수소 이온 전도도를 측정하여 그 결과를 도 16에 나타내었다.

[0184] 도 16에 따르면, 실시예 1의 수소 이온 전도도는 비교예 1과 비슷한 수준으로 나타난다. 이는, 비이온전도성인 다공성 고분자 지지체를 포함함에 따라 수소 이온 전도도가 비교예 1 내지 3보다 매우 저하될 수 있는 것이지만, 극성인 무기 나노 입자가 상기 다공성 고분자 지지체의 내부 기공에 균일하게 분포됨으로써 수소 이온 전도도가 지나치게 저하되는 것을 방지할 수 있었기 때문에, 비교예 1과 유사한 수준으로 유지될 수 있음을 의미한다.

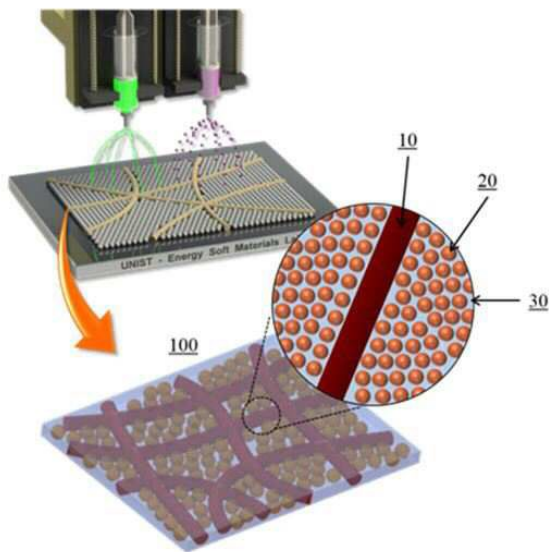
[0185] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

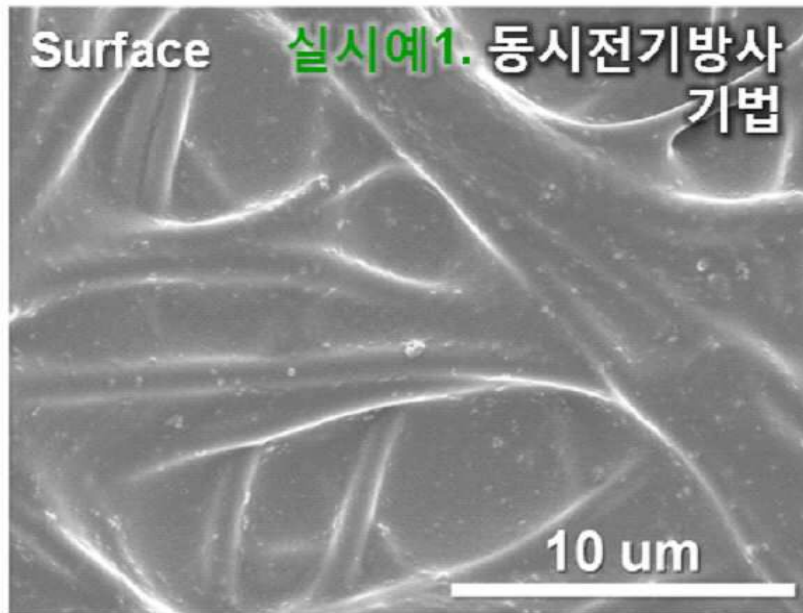
[0186] 10: 고분자 나노 섬유 20: 무기 나노 입자
30: 고분자 전해질 100: 복합 전해질 막

도면

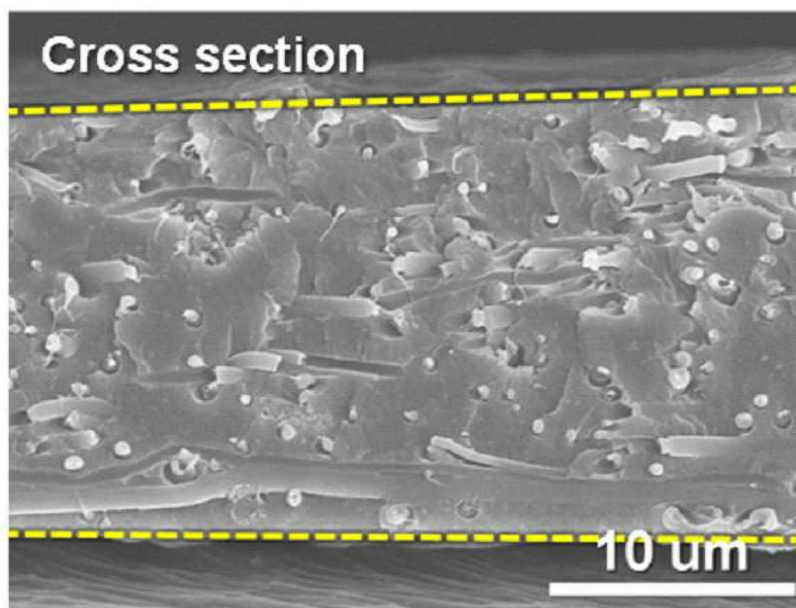
도면1



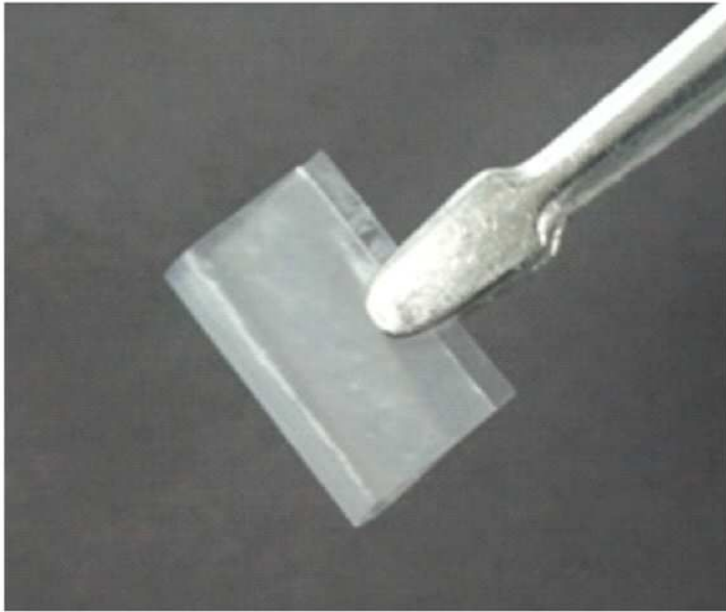
도면2



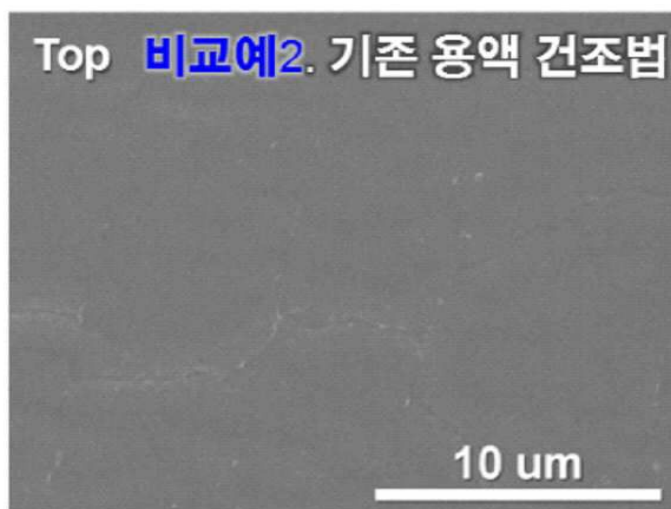
도면3



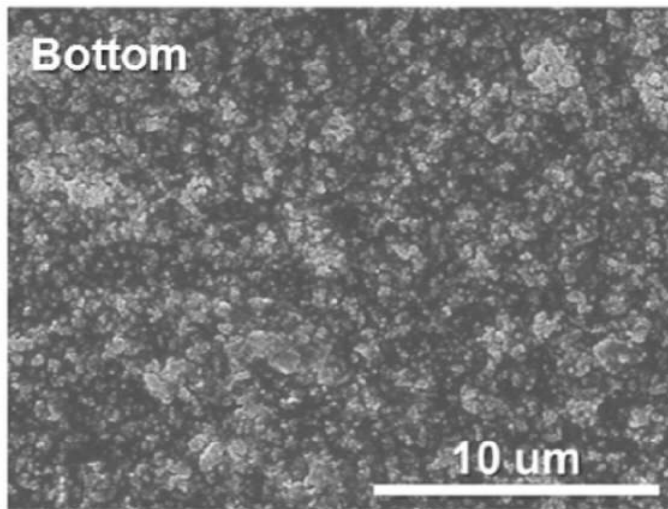
도면4



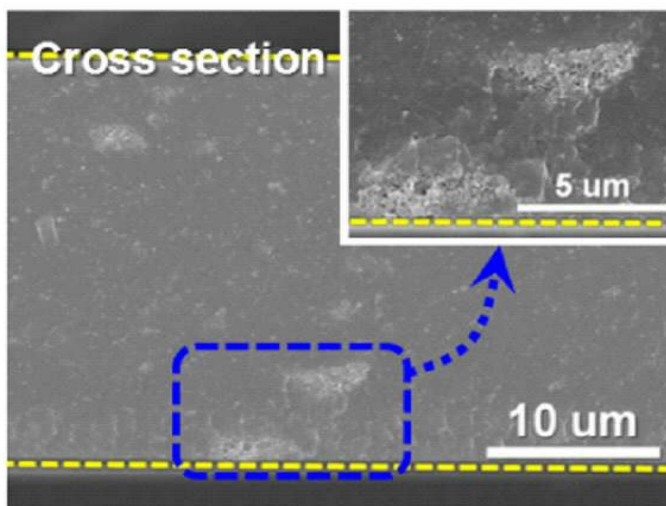
도면5



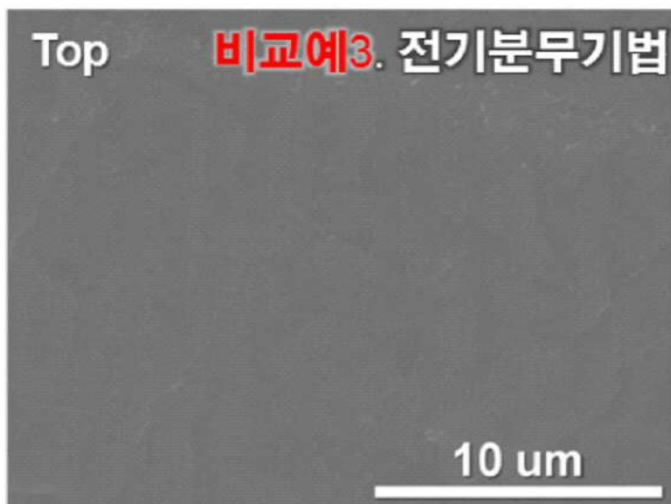
도면6



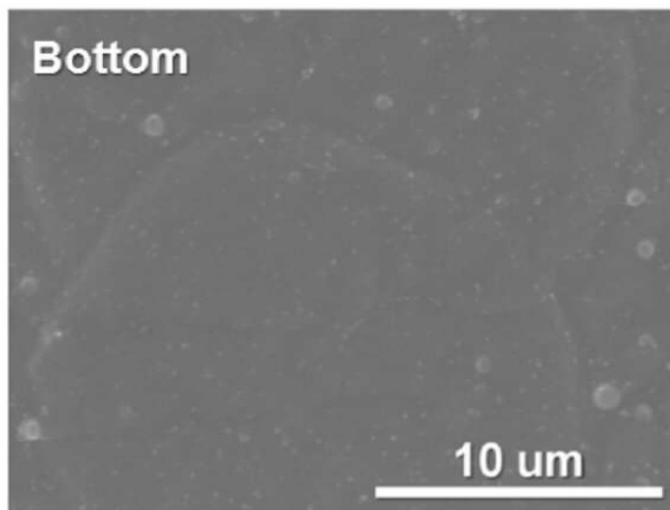
도면7



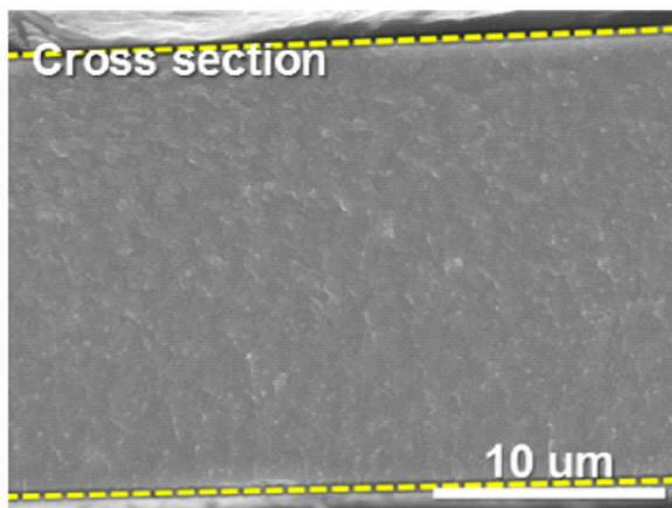
도면8



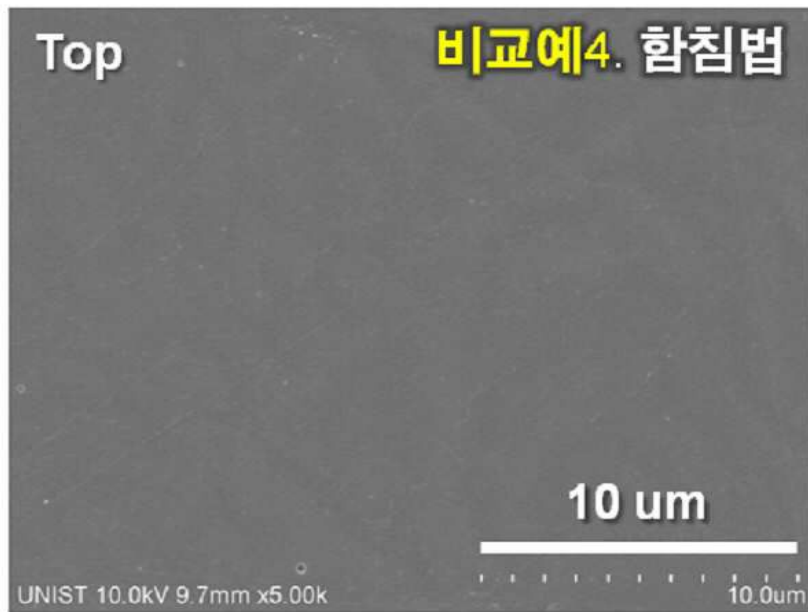
도면9



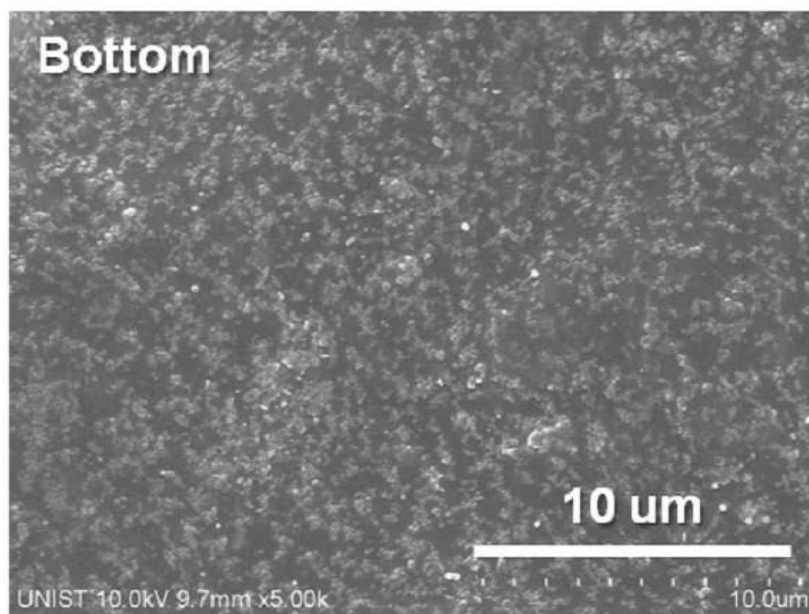
도면10



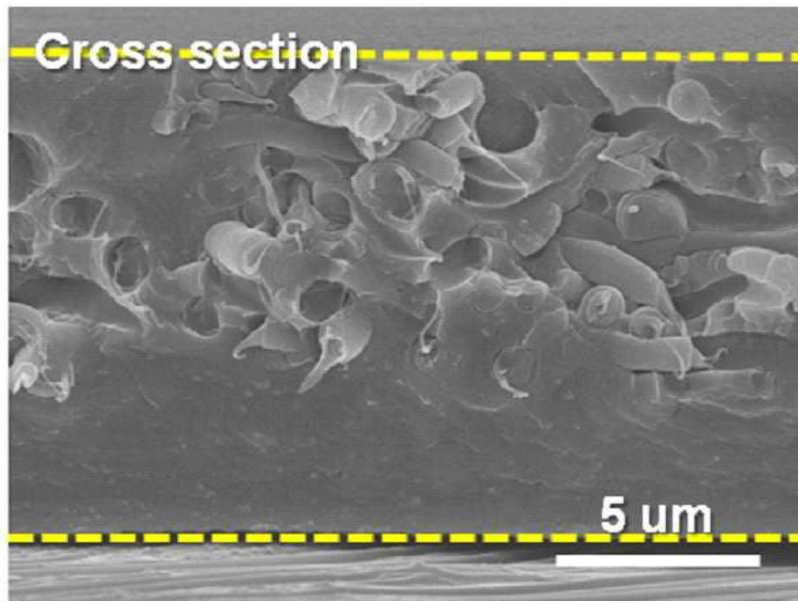
도면11



도면12



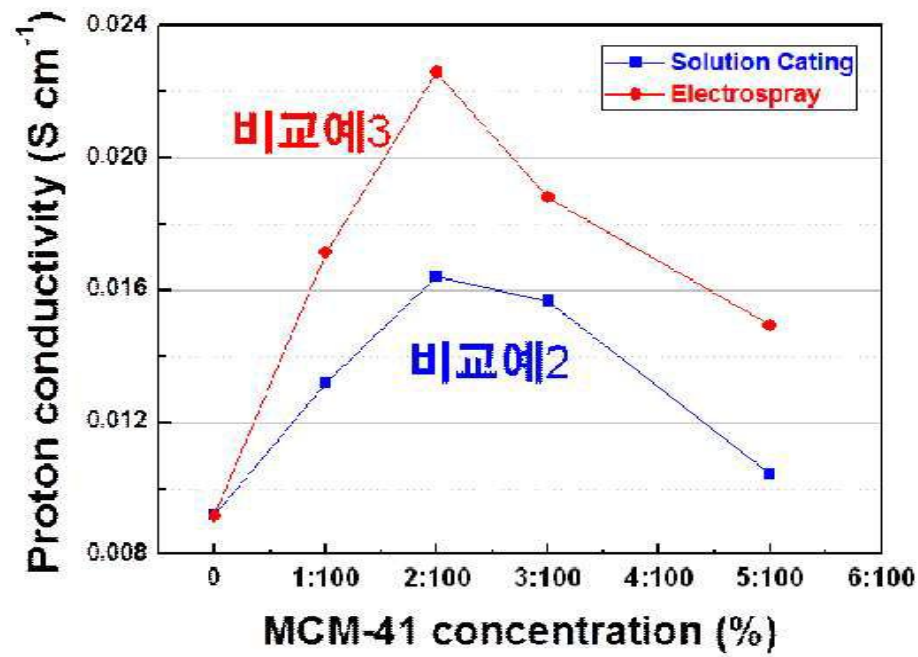
도면13



도면14

	Nafion	MCM41-Nafion (Solution casting)	MCM41-Nafion (Electrospray)	PVdF-MCM41-Nafion (Duel Electrospun)
Wet	비교예1 1cm	비교예2	비교예3	실시예1
Dry	$\Delta A \sim 38.4 \%$ $\Delta V \sim 61.5 \%$	$\Delta A \sim 38.4 \%$ $\Delta V \sim 64.7 \%$	$\Delta A \sim 34.5 \%$ $\Delta V \sim 68.1 \%$	$\Delta A \sim 15.0 \%$ $\Delta V \sim 23.5 \%$

도면15



도면16

