



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107633
(43) 공개일자 2017년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/04 (2006.01) C08G 75/20 (2016.01)
C08J 5/22 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/04 (2013.01)
C08G 75/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0031069
(22) 출원일자 2016년03월15일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이희우
서울특별시 마포구 상암산로1길 92 상암월드컵파크 7단지 710동 1101호
김상우
서울특별시 강남구 학동로 609 3동 509호 (청담동, 삼익아파트)
윤태웅
경기도 광명시 안재로1번안길 33-1 401호 (하안동)
(74) 대리인
이준혁

전체 청구항 수 : 총 14 항

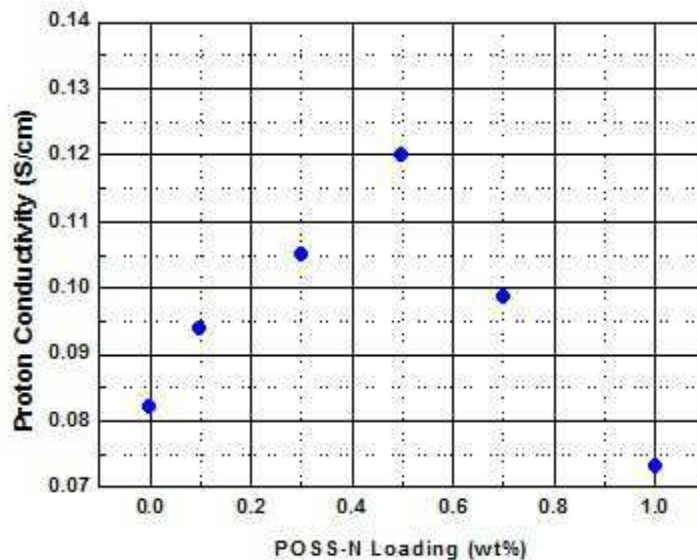
(54) 발명의 명칭 프로톤 주게와 프로톤 받개를 갖는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 탄화수소계 나노 복합막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 프로톤 주게(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막에 도입된 양성자 전도성 나노 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명의 나노복합막에는 양성자 주계를 갖는 POSS와 양성자 받계를 갖는 POSS가 함께 첨가되어 있어 발생된 양성자(양이온)가 이온채널 내에서 수소결합을 통해 쉽게 호핑(hopping)되어 이온 전도도가 증가된다.

또한, 본 발명에 사용된 POSS는 그 크기가 매우 작아 고분자막 내 이온 채널에서 양성자의 이동을 거의 방해하지 않으므로 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 양성자 전도성 나노 복합막은 고분자막의 술폰화도를 높였음에도 불구하고 우수한 기계적 강도를 보여준다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/2218 (2013.01)

C08J 7/04 (2013.01)

C08L 81/06 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

C08L 2203/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

프로톤 주게(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받게(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자막에 도입된 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 탄화수소 고분자막은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)), 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 및 술폰화 폴리aryl렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 군에서 선택되며 나노채널을 갖는 술폰화된 방향족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 숯πον화된 방향족 탄화수소 고분자막은 숯πον화도가 55~70%인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 상기 나노 복합막에 1 ~ 5 중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 중량비로 1 : 0.05~1로 함유되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

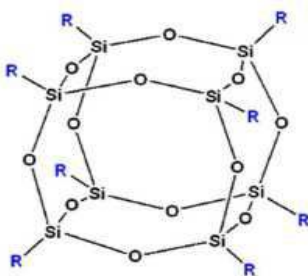
청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 폴리헥드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS) 입자의 사이즈가 1~3nm인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R이 프로톤 주게(proton donor)이고,

상기 R은 아세트산, 질산, 인산, 술폰산, 과염소산, 염산, 탄산 이들의 염 또는 이들을 포함하는 화합물이다.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 R은 -R1-R2이고,

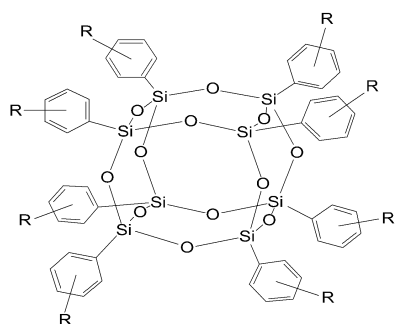
상기 R1은 (CH₂)_n(이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고,

여기서, R2는 아세트산, 질산, 인산, 술폰산, 과염소산, 염산, 탄산 이들의 염 또는 이들을 포함하는 화합물인 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

[화학식 2]

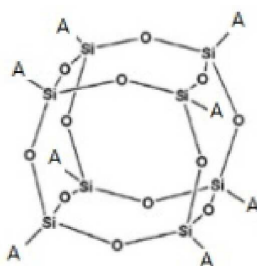


상기 식에서 R 중 적어도 하나는 SO₃H이고, 상기 R은 16개까지 관능화될 수 있다.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

[화학식 3]



상기 화학식 1에서, 상기 A는 비공유 전자쌍을 갖는 질소, 산소, 인, 황, 불소, 염소 원자를 함유하는 화합물이다.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 A는 -A1A2이고,

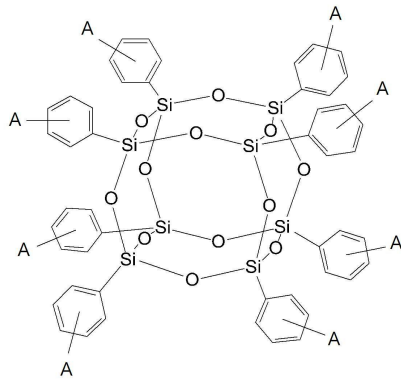
상기 A1은 (CH₂)_n(이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고, A2는 NH₂, NO₃⁻, NH₃, PH₃, NH₂⁻, Cl⁻, O₂⁻, S₂⁻, F⁻ 이들의 염 또는 이들을 포함하는 화합물인 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기

화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

[화학식 4]



상기 식에서 A 중 적어도 하나는 NH₂이고, 상기 A는 16개까지 관능화될 수 있다.

청구항 13

프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자 용액에 혼합하는 단계 ; 및

상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함하는 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 상기 나노 복합막에 1 ~ 20 중량%로 첨가시키되, 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 중량비로 1 : 0.05~1로 첨가하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자에 도입된 양성자 전도성 나노 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 각광받고 있는 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응켜 발생하는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전시스템으로서, 환경문제, 에너지원의 고갈, 연료전지 자동차의 실용화가 가속화되면서 그 효율을 증가시키기 위하여 고온에서 사용 가능한 고분자막의 개발도 다양하게 이루어지고 있다.

[0003] 연료전지는 크게 700℃ 이상에서 작동하는 고체산화물 연료전지, 500 내지 700℃에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200℃ 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100℃ 이하에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지 및 고분자 전해질형 연료전지 등으로 구분된다. 또한, 연료전지 중 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)는 메탄올을 개질할 필요가 없어 소형화가 가능하다.

[0004] 이 중에서도 고분자 전해질형 연료전지는 청정 에너지원이기도 하지만 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높고 상온에서 작동가능하며 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용 가능하여 그 연구가 더욱 집중되고 있다.

[0005] 특히 수소 이온 교환막을 사용하는 고분자 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)는 수소와 산

소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산하는 전력 생성 시스템으로서 애노드와 캐소드 사이에 두께가 100 μm 이내의 양성자 전도성 고분자막이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다. 따라서 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환되며, 이 때 전환된 수소 이온은 상기 양성자 전도성 고분자막을 거쳐 캐소드로 전달되면, 캐소드에서는 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되는 환원반응이 일어나며, 이 때 생성된 산소이온은 애노드로부터의 전달된 수소 이온과 반응하여 물 분자로 전환된다.

[0006] 이러한 과정에서 연료전지용 양성자 전도성 고분자막은 전기적으로는 절연체이나, 전지 작동 중에 애노드로부터 캐소드로 수소 이온을 전달하는 매개체로 작용하며 연료 기체 또는 액체와 산화제 기체를 분리하는 역할을 동시에 수행하므로 기계적 성질 및 전기화학적 안정성이 우수해야 하고, 작동 온도에서의 열적안정성, 저항을 줄이기 위한 얇은 막으로서의 제조 가능성 및 액체 함유시 팽창 효과가 적을 것 등의 요건을 충족해야 한다.

[0007] 종래의 대표적인 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 전해질 막으로서 널리 사용되고 있는 대표적인 물질은 듀폰사에서 개발한 Nafion이 있다. 그러나 Nafion의 경우 양성자 전도성이 좋은 대신 (0.1 S/cm) 인장강도가 20 MPa로 낮고 water swelling이 40%로 기계적 강도가 취약하다는 단점이 있다. 현재 가장 많이 상용화 되어 쓰이는 불소계 고분자인 Nafion은 100 $\$/\text{cm}^2$ 의 가격 대를 형성하고 있는 반면 대표적인 탄화수소계 고분자는 6~10 $\$/\text{cm}^2$ 이므로 Nafion을 탄화수소계 고분자로 대체한다면 전체 PEMFC MEA 가격을 10% 이상 절감할 수 있다. 하지만 탄화수소계 고분자는 Nafion에 비해 높은 IEC에 비해 소수성 주쇄와 친수성 측쇄 사이의 상분리 정도가 불소계 고분자보다 낮으므로 ion cluster의 지름이 4~5 nm로 Nafion에 비해 대략 50% 작게 형성된다. Nafion에 비해 50% 작게 형성된 ion cluster로 인해 탄화수소계 고분자전해질 막의 이온전도도는 0.05 S/cm 수준이고, 0.1 S/cm의 이온전도도를 지닌 Nafion의 절반 정도에 불과하므로 Nafion 이상의 이온전도도 달성을 위해 탄화수소계 고분자의 술폰화도를 높이는 연구가 있다. 하지만 대표적인 탄화수소계 고분자인 sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)의 경우 stiffness가 높은 방향족 주쇄를 통해 20% 미만의 낮은 water swelling을 갖지만 술폰화도를 75% 이상으로 높이면 water swelling이 급격히 증가하여 물에 풀어져 용해되는 단점이 있다.

[0008] 한국등록특허 제804195호에서는 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물 등 무기 나노입자에 술폰화기를 도입하여 이를 다시 고분자 전해질과 복합화한 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막이 제안되어 있다. 하지만, 이러한 복합막은 마이크로 크기 또는 수십 ~ 수백 나노 크기의 무기 입자가 이온 채널 내에서 양성자의 이동을 방해하여 양성자 전도도가 떨어진다는 문제점을 가지고 있다. 또한 무기 입자의 크기와 뭉침 현상으로 인하여 복합막 제조시 기계적 강도가 떨어진다는 문제도 함께 가지고 있다.

[0009] 본 발명자의 공개특허인 10-2013-118075호 ‘술폰산기를 가지는 실세스퀴옥산을 이용한 양성자 전도성 고분자 나노복합막’에는 나피온 등의 불소계 양성자 전도성 폴리머에 술폰산기를 가진 실세스퀴옥산이 혼합된 전해질 막이 개시되어 있다. 상기 공개특허에는 술폰산기가 부착된 수나노 사이즈의 실세스퀴옥산을 나피온과 복합화하여 나노복합막의 기계적 강도 및 전도성을 높였으나 나피온을 대체하기 위해 더 높은 이온전도도를 가진 나노복합막 전해질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 ‘80 도 이하의 저온’ (low temperature)에서 우수한 양성자 전도도를 제공하며 water swelling으로 인한 기계적 강도 저하가 없고 기체투과도를 방지하는 양성자 전도성 고분자 나노복합막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 하나의 양상은

[0012] 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자막에 도입된 양성자 전도성 나노 복합막에 관계한다.

[0013] 다른 양상에서 본 발명은

[0014] 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자 용액에 혼합하는 단

계 ; 및

[0015] 상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함하는 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법에 관계한다.

[0016] 또 다른 양상에서, 본 발명은 양성자 전도성 나노 복합막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체에 관계한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 나노복합막에는 양성자 주계를 갖는 POSS와 양성자 받계를 갖는 POSS가 함께 첨가되어 있어 발생된 양성자(양이온)가 이온채널 내에서 쉽게 호핑(hopping)되어 이온 전도도가 증가된다.

[0018] 또한, 본 발명에 사용된 POSS는 그 크기가 매우 작아 고분자막 내 이온 채널에서 양성자의 이동을 거의 방해하지 않으므로 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명에 의한 양성자 전도성 나노 복합막은 고분자막의 술폰화도를 DS=70까지 높였음에도 불구하고 우수한 기계적 강도를 보여준다.

[0020] 본 발명의 양성자 전도성 나노복합막은 고분자 전해질 연료전지뿐만 아니라 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)의 고분자 전해질막이나 분리막으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 실시예 1에서 제조된 전도성 나노 복합막의 이온전도도를 측정하여 나타낸 것이다.

도 2는 POSS-N의 함량이 0.5wt%로 고정하고, POSS-SA 함량을 10wt%까지 높였을 때의 응력(stress)을 나타낸다.

도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 나노복합막을 활용하여 제조된 셀의 성능을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 본 발명에 대해 상술한다.

[0023] 본 발명은 연료전지용 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것이다. 본 발명의 양성자 전도성 나노복합막은 프로톤 주계(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받계(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막에 도입되어 형성된다.

[0024] 본 발명의 고분자막은 양성자 소스인 술폰기가 결합한 방향족 탄화수소 고분자를 사용할 수 있다.

[0025] 상기 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자막(술폰화 방향족 탄화수소 고분자막)은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막, 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 및 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 군에서 선택되며 나노채널을 갖는 술폰화된 방향족 탄화수소일 수 있다.

[0026] 상기 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자막, 바람직하게는, 폴리에테르에테르케톤과 폴리에테르술폰은 나피온의 50% 정도의 양이온 전도성, 우수한 열적 화학적 특성을 가지며, 또한 5000h의 긴 수명을 가질 정도로 내구성이 좋다.

[0027] 상기 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자는 술폰화도(degree of sulfonation (DS)) 증가에 따라 우수한 양성자 전도성을 가지지만, 수팽창(water swelling) 현상이 높아져 기계적 강도가 낮아지는 문제가 있었다. 본 발명에서의 나노복합막은 강도가 보강되어 술폰화도가 높은 방향족 탄화수소 고분자를 사용하더라도 water swelling으로 인해 기계적 강도가 급격히 감소하는 현상을 방지할 수 있다.

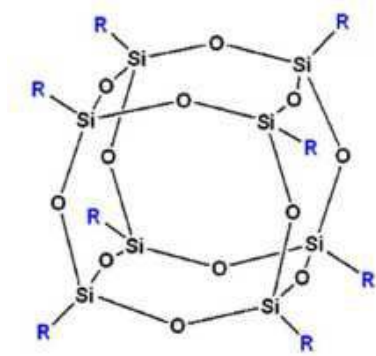
[0028] 상기 술폰화 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화도가 55~80%, 바람직하게는 60~75%, 가장 바람직하게는 65~75% 일 수 있다.

[0029] 본 발명에서는 술폰화 방향족 탄화수소 고분자막의 필러로서 두 가지 종류의 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS))을 사용한다. 좀 더 구체적으로는, 본 발명에서는 프로톤 주계(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받계(proton acceptor)를 갖는

폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 함께 사용한다.

[0030] 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



[0031]

[0032] 상기 화학식 1에서, R이 프로톤 주개(proton donor)이다.

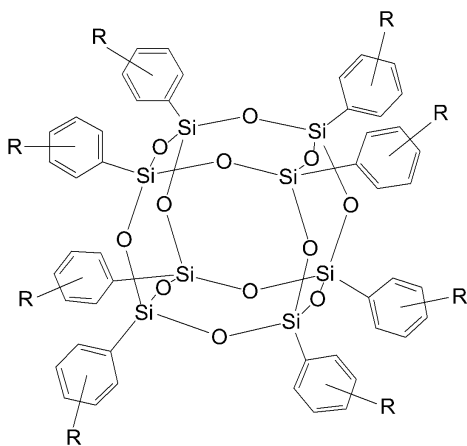
[0033] 상기 R은 R₁R₂이고,

[0034] R₁은 (CH₂)_n(이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고,

[0035] R₂는 아세트산, 질산, 인산, 술폰산, 과염소산, 염산, 탄산 이들의 염 또는 이들을 포함하는 화합물이다.

[0036] 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 술폰화된 옥타페닐 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산일 수 있다.

화학식 2



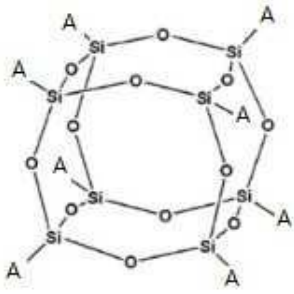
[0037]

[0038] 상기 식에서 R 중 적어도 하나는 SO₃H이다.

[0039] 상기 식에서 R은 16개까지 관능화될 수 있다.

[0040] 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

화학식 3



[0041]

[0042]

상기 화학식 1에서, 상기 A는 비공유 전자쌍을 갖는 질소, 산소, 인, 황, 불소, 염소 원자를 함유하는 화합물이다.

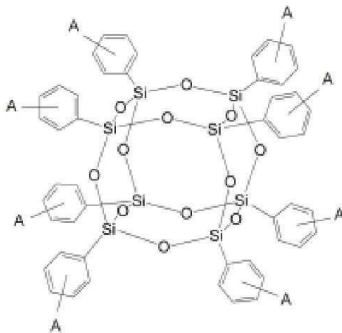
[0043]

또는 상기 A는 $-A_1A_2$ 이고, 여기서, A_1 은 $(CH_2)_n$ (이때, n 은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고, A_2 는 NH_2 , NO_3^- , NH_3 , PH_3 , NH_2^- , Cl^- , O_2^- , S_2^- , F^- , 이들의 염 또는 이들을 포함하는 화합물이고,

[0044]

상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

화학식 4



[0045]

[0046]

상기 식에서 A 중 적어도 하나는 NH_2 이다.

[0047]

상기 식에서 A는 R은 16개까지 관능화될 수 있다.

[0048]

상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(이하, POSS-SA으로 표현)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(이하, POSS-N으로 표현)은 그 입자 사이즈가 1~5nm, 바람직하게는 1~3nm, 더욱 바람직하게는 1~2nm일 수 있다. 상기 POSS는 사이즈가 작아 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막의 이온 채널에서 이온의 이동을 방해하지 않아 복합막의 가장 큰 문제인 이온 전도도 저하 문제를 해결할 수 있다.

[0049]

상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)는 입자 사이즈가 작고, 안정적인 실리카 케이지 구조에 페닐기와 술폰산기(또는 아민기)가 결합한 매우 컴팩트한 화학구조식을 가지고 있어 분산에 매우 용이하다.

[0050]

본 발명에서는 아민기와 같은 브룬스테드 염기로 작용하는 양성자 받개를 보유하고 있으므로 나노 채널 내 추가적으로 도입된 광량의 양성자와 강력한 수소결합을 형성하고 이를 통해 양성자의 호핑(hopping)에 의한 Grotthuss 메커니즘으로 이온 전도도가 향상 된다.

[0051]

본 발명의 나노복합막은 POSS-N이 5 wt% 미만, 바람직하게는 1wt%미만으로 조절되어 복합화되므로 채널 내에서 양성자의 이동을 방해하거나 전체 이온교환능을 떨어뜨리는 작용은 없다. 또한, 상기 양성자 받개는 양성자 주

게에 의해 생성된 추가적인 양성자 소스가 수소결합을 매개로 한 그로투스 메카니즘(Grotthuss mechanism)을 가질 수 있다.

- [0052] 좀 더 구체적으로는, 호핑 메카니즘(또는 Grotthuss mechanism)은 수소결합 네트워크를 통해 양성자가 호핑되어 전도되는 메카니즘인데 이온 교환능을 떨어뜨리지 않는 범위에서 강한 브린스테드 염기(아민기)로 작용할 수 있는 양이온 받개를 도입하면 수소결합 매개체가 증가하여 브린스테드 산-염기 간 호핑 거리가 줄어들므로 Grotthuss 메카니즘이 더욱 활성화되어 양성자 전도도가 획기적으로 상승될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 나노 복합막은 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 중량 범위를 최대 20 wt%까지 늘려도 채널 내에 뭍침현상이 적고, 이온전도도를 현저히 증가시킬 수 있으며, 기계적 강도(인장율과 강도)가 동시에 증가될 수 있다. 본 발명의 나노 복합막은 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 첨가에 따라 연성의 손실없이 인장 강도가 증가하므로 30 마이크론 이하의 더 얇은 박막을 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 나노 복합막은 초박막으로 제조될 수 있다.
- [0054] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)은 나노 복합막의 기계적 강도를 증가시킬 수 있어 수분에 의한 막의 swelling 현상을 억제할 수 있다. 또한, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 첨가된 나노 복합막은 80도 이하에서 높은 이온전도능력을 유지할 수 있다.
- [0055] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 상기 양성자 전도성 나노 복합막 전체 중량 대비 1~20중량%, 바람직하게는 1~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~2 중량% 포함될 수 있다.
- [0056] 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 중량비로 1 : 0.05~1, 바람직하게는 1 : 0.05~0.3, 더욱 바람직하게는 1 : 0.1 ~ 0.25로 함유될 수 있다.
- [0057] 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)은 나노 복합막 대비 5wt% 이하, 바람직하게는 1wt% 이하로 포함될 수 있다.
- [0058] 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 나노 복합막 대비 1 ~ 10 중량%, 바람직하게는 1~5중량%, 더욱 바람직하게는 1~2중량% 함유될 수 있다.
- [0059] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산의 함량이 상기 범위인 경우, 80℃/100% RH에서 현재 상용화된 나피온 막 (0.1 S/cm)보다 우수한 전도도를 가진다.
- [0060] 본 발명에서는 술폰화도가 55~70%로 높은 고분자막을 사용하지만, 상기 POSS-SA가 고분자막 내부에서 분자 수준의 복합체(molecular composite)를 형성함으로써 기계적 강도가 강하다.
- [0061] 즉, 본 발명에서는 양성자 전도성 복합막의 전도도와 기계적 강도를 동시에 높일 수 있다.
- [0062] 다른 양상에서 본 발명은 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법에 관계한다.
- [0063] 상기 방법은 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자 용액에 혼합하는 단계 ; 및
- [0064] 상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0065] 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막은 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)) 고분자막, 술폰화 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)) 또는 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))일 수 있다.
- [0066] 상기 방법은 상기 술폰기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자의 술폰화도를 55~80%로 조절하고, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 함량을 상기 방향족 탄화수소 고분자와 POSS 합계 중량 대비 1 ~ 5 중량% 로 조절할 수 있다.
- [0067] 상기 방법은 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 중량비로 1 : 0.05~1, 바람직하게는 1 : 0.05~0.3, 더욱 바람직하게는 1 : 0.1 ~ 0.25로 첨가할 수 있다.
- [0068] 상기 술폰화도를 가지는 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK))은 공지된 방법으로

제조할 수 있는데, 예를 들면, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 용액에 황산을 투입하고, 이를 상온에서 반응함으로써, 제조할 수 있다.

[0069] 상기 술폰화제는 술폰산 등의 이 분야에 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 상기 PEEK의 술폰화는 60~150℃에서 1~30시간 반응하여 술폰화율을 조절가능하다. 더욱 구체적으로는, PEEK를 12시간동안 100℃에서 건조 후, 황산 200 ml에 10g의 PEEK를 넣고 60℃에서 24 시간 동안 교반할 수 있다.

[0071] 다른 양상에서 본 발명은 연료극, 산소극 및 상기 연료극과 산소극 사이에 위치하는 상기 양성자 전도성 나노 복합막을 포함하는 연료전지용 막전극 접합체에 관계한다. 상기 연료극과 산소극 등에 대해서는 공지된 내용을 참고할 수 있다. 상기 양성자 전도성 나노 복합막은 연료극에서 생성된 양성자와 전자를 산소극으로 전달하는 매개체의 역할과 수소와 산소를 분리하는 분리막의 기능을 한다.

[0072] 상기 양성자 전도성 나노 복합막은 앞에서 상술한 본 발명의 나노복합막을 사용할 수 있다.

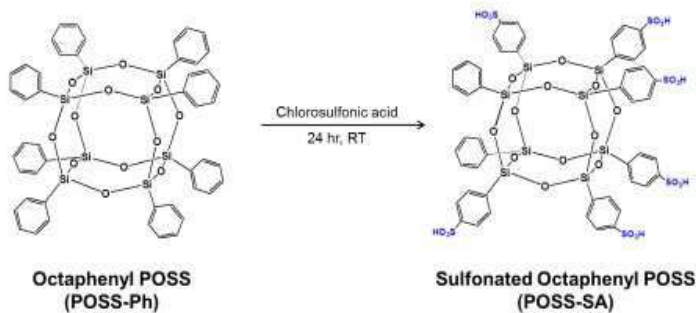
[0073] 본 발명은 상기 막-전극 접합체를 구비하는 연료전지에 관계한다.

[0074] 일구현예에 따른 연료전지는 상술한 바와 같이 하여 얻은 막-전극 접합체를 이용하여 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 즉, 상술한 막-전극 접합체의 양측을 그래파이트로 개재하여 단위 셀을 구성하고, 이 단위 셀을 복수 나열함으로써 연료전지 스택을 제조할 수 있다.

[0076] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0077] 실시예 1

[0078] 1. 술폰산기를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SO₃H(POSS-SA)) 합성



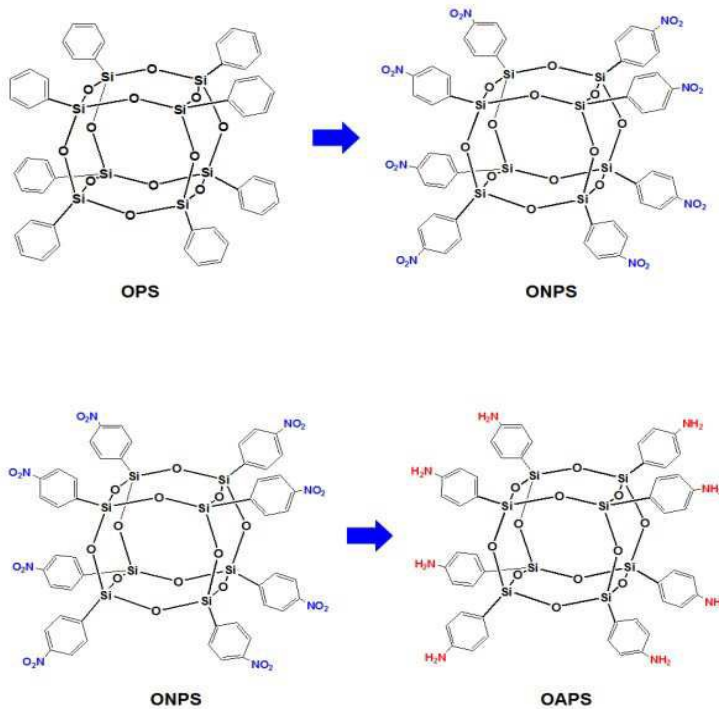
[0079]

[0080] 먼저 1 g의 octaphenyl poss 를 5 ml의 chlorosulfonic acid에 섞어주고, 상온에서 밤새 저어 주었다. 상기 용액을 THF 200 ml에 부어주고 생기는 가루를 필터링한 후 pH가 중성이 될 때까지 반복하였다. 감압 및 건조하여 갈색의 고체를 얻었다.

[0081] ¹H-NMR(D₂O)-7.54(dd; ArHmeta to POSS), 7.81-7.83(2dd; ArH para to SO₃H, ArHpara to POSS), 8.03(dd; ArH ortho to SO₃H and POSS).

[0082] FT-IR: 3070 (OH of SO₃H), 2330 (SO₃H-H₂O), 1718, 1590, 1470, 1446, 1395, 1298, 1132 (SO₃ asym), 1081 (SO₃ sym), 1023 (SiOSi asym), 991, 806 (SiOSi sym)

[0084] 2. 아민기를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-NH₂ (POSS-N)) 합성



[0085]

[0086] < ONP(Octaphenyl POSS) 만들기>

[0087] 얼음물에 5 g의 OPS 와 30 ml 의 fuming nitric acid 를 비이커에 넣어 30 min 정도 혼합하였다. 상온에서 20 hour 정도 반응시켰다. 상기 용액을 얼음물에 풀어주어 가루가 생기게 한 후에 필터링 하였다. 이어서, 필터링 하여 수득한 고체 잔류물을 물로 세척한 후에 에탄올 100 ml로 2번 정도 더 세척하였다(ONP 수득).

[0088] <OAPS 만들기>

[0089] 앞에서 수득한 ONP 0.5 g을 0.06 g의 10 wt% Pd/C 와 혼합 및 분쇄하였다. 여기에 THF 20ml와 triethylamine 20ml를 넣었다. 혼합물에 formic acid를 소량 첨가한 후 5 hour 동안 반응시킨다. 반응에 의해, 두 개의 층으로 분리되는데, 위의 투명한 층은 버리고 아래의 검은 층을 모은 다음, 여기에 50 ml의 THF와 50 ml의 water를 섞었다. 섞어준 solution을 celite로 column 크로마토그래피를 하여 Octa nitrophenyl POSS (ONPS)를 수득하였다. 이어서, 50ml의 ethyl acetate를 filterate 에 가하고 순수한 물 100 ml를 부어 흔들어 주었다.

[0090] EA층(위층)을 덜어내어 갈색의 결정(합성물)을 필터링하여 얻은 후 다시 500ml의 hexane에 섞어 Octa aminophenyl POSS (OAPS)를 제조하였다.

[0092] 3. 나노복합막 만들기

[0093] sulfonated polyetheretherketone(sPEEK, 술폰화도(DS) 65, fumatech 사에서 DS 60짜리 sPEEK를 구입하였고, 70, 75는 이를 통해 제조) 5g을 N, N-dimethylacetamide (DMAc) 95g에 녹여서 5 wt% 용액을 만들었다.

[0094] 상기 5wt%용액 11.76g (sPEEK는 0.588g)을 4 개의 바이알에 각각 담아 두었다. sPEEK 0.588g 대비 POSS-SA 함량을 2wt%로 고정하고, sPEEK 대비 POSS-N 함량을 0 ~ 1wt%로 조절하여, sPEEK/POSS-SA/POSS-N 나노복합막을 제조하였다.

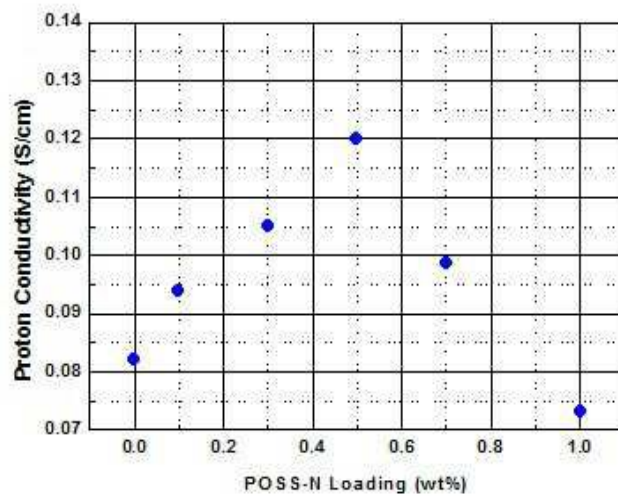
[0095] 앞에서 제조된 POSS-SA와 POSS-N을 4개의 sPEEK 바이알에 각각 섞어 하루 동안 교반하였다. 교반을 마친 sPEEK/POSS-SA 2wt%/POSS-N 0~1 wt% solution을 각각 샬렛에 부어준 후, 100℃ 오븐에서 밤새 casting하였다. casting을 마친 후, 샬렛에 증류수를 부어주어서, 샬렛에서 나노복합막을 조심스럽게 떼어내었다.

[0097] 비교예 1

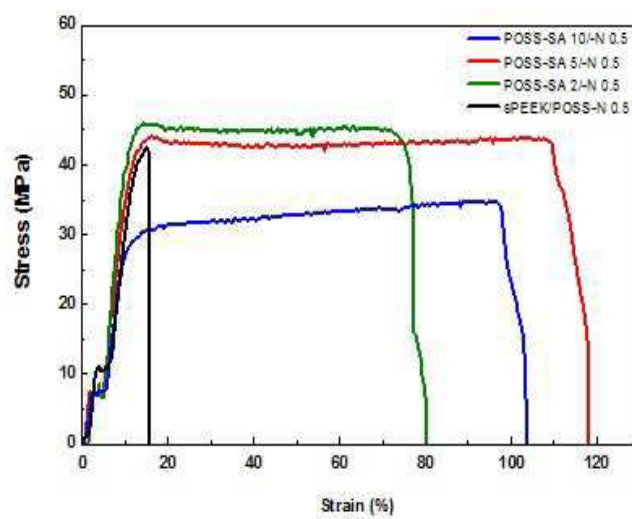
- [0098] POSS-SA를 사용하지 않고 POSS-N을 sulfonated polyetheretherketone(sPEEK, 술폰화도(DS) 65)에 첨가하여 실시예 1과 같이 나노 복합막을 제조하였다.
- [0100] 실험 : 이온전도도 측정
- [0101] 비교예 1과 실시예 1에서 각각 수득한 복합막 샘플들의 두께를 측정한 후 Beektech 사의 4 probe conductivity cell을 AC impedance와 연결한 후, 80℃/100% RH 조건에서 이온전도도를 측정하였다. 측정된 이온전도도를 도 1에 나타내었다.
- [0103] 실험 2 : 인장강도 측정
- [0104] 실시예 1과 비교예 1의 막을 건조한 후, 상온에서 universal testing machine (UTM) 장비를 이용해, ASTM d882의 표준실험 방법에 따라 나노복합막의 기계적 강도를 측정하였다. 실시예 1과 비교예 1에서 수득한 나노복합막에 대한 인장강도를 측정한 후 도 2에 나타내었다.
- [0106] 실험 3 : 연료전지 셀의 성능 비교
- [0107] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 나노복합막의 양면에 상업용 촉매전극 층을 핫-프레스 법으로 코팅하여 막-전극 어셈블리(Membrane-electrode assembly, MEA)를 각각 제조하였다.
- [0108] 사용된 전극은 E-TEK Inc.로부터 입수가능한 단일면의 ELAT®전극으로, 음극에는 백금-루비듐 블랙(Pt-Ru black) 촉매를 사용하였고, 양극에는 백금 블랙 촉매를 사용하였다. 상기 핫-프레스에 사용된 조건은 140 ℃에서 5분동안 약 60kgf/cm²의 압력을 인가하는 것으로 고정하였다. 실리콘이 코팅된 유리섬유 가스켓을 막-전극 어셈블리 위, 아래에 위치시키고, 탄소 소재로 만든 집전판으로 압착 밀봉하여 단위 전지를 조립하였다.
- [0109] 단위 전지 실험시 음극과 양극으로 유입되는 순수한 수소와 산소의 화학 양론비는 각각 2.0, 3.0으로 고정하였으며 유입되는 공급압은 30 psi하에서 실험하였으며, 전지의 성능을 80 ℃, 100% 가습조건에서 각각 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0110] 도 1을 참고하면, POSS-SA의 함량을 2 wt%로 고정하고 POSS-N의 함량을 0~1wt%로 변화시킬 때, POSS-N의 함량이 0.5wt%일 때 이온전도도가 0.12 S/cm로 가장 높았다.
- [0111] 도 2는 POSS-N의 함량이 0.5wt%로 고정하고, POSS-SA 함량을 10wt%까지 높였을 때의 응력(stress)을 나타낸다. 도 2를 참고하면, 본 발명의 실시예에서는 변형율(strain)이 80% 이상 120%까지 증가하여도 응력이 유지됨을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 나노 복합막은 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 첨가에 따라 연성의 손실없이 인장 강도가 증가함을 보여준다.
- [0112] 도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 나노복합막을 활용하여 제조된 셀의 성능을 비교한 것이다. 도 3을 참고하면, 실시예 1에서 제조된 복합막을 이용한 경우 0.6V에서 120 A/cm²로 비교예 1(sPEEK 복합막)의 셀 성능 40 A/cm²에 비해 3배 이상 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 양이온 주계-받계를 통해 향상된 수소결합을 통해 쉽게 호핑되어 이온전도도가 크게 증가하기 때문이다
- [0114] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본질적인 특성에 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

