



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0098454
(43) 공개일자 2023년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/0245 (2016.01) C23C 14/06 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 8/0239 (2016.01)
H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/0245 (2013.01)
C23C 14/0605 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0187783

(22) 출원일자 2021년12월24일

심사청구일자 2021년12월24일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57, 101동 401호 (어은동, 한빛아파트)

김태호

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

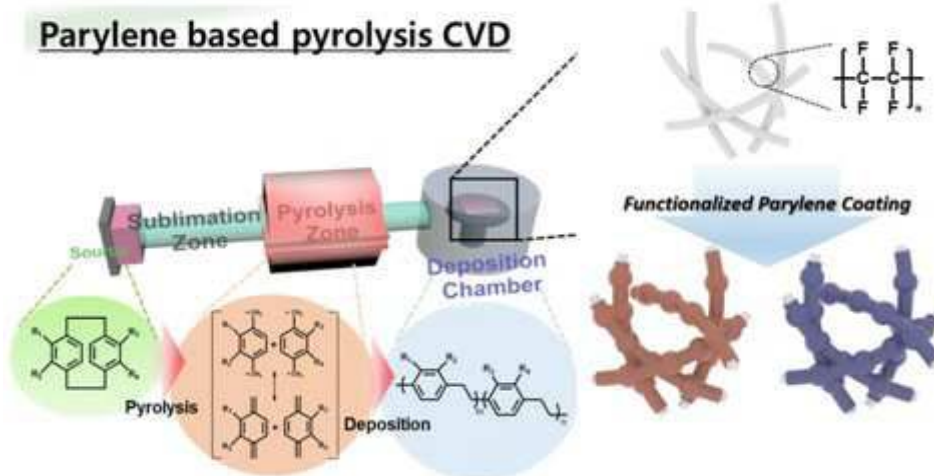
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 섬유 표면 개질 다공성 지지체 및 이를 활용한 강화복합막

(57) 요약

본 발명은 연료전지, 레독스흐름전지, 수전해 등 에너지 변환용 소자관련 섬유 표면 개질 다공성 지지체 및 이를 활용한 강화복합막에 관한 것이며, 구체적으로 친수성 작용기가 도입된 파릴렌 고분자를 다공성 지지체 표면에 고르게 코팅하여 유기용매에 대한 젖음성 향상과 우수한 코팅 두께 제어 기술 제공에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 8/0239 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

(72) 발명자

이건오

대전광역시 서구 청사로 70, 110동 1102호 (월평동, 누리아파트)

육진옥

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 202103

과제번호 2021-RMD-S03

부처명 과학기술일자리진흥원

과제관리(전문)기관명 과학기술일자리진흥원

연구사업명 연구재료 개발확산 지원사업

연구과제명 트랜지스터 및 센서 연구를 위한 작용기 함유 페릴린박막필름 연구재료 개발

기 여 율 50/100

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2021.04.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711133528

과제번호 2019M3E6A1064099

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 수소에너지혁신기술개발(R&D)

연구과제명 알칼라인 수전해용 기공 정밀 제어형 다공성 분리막 개발

기 여 율 25/100

과제수행기관명 한국화학연구원

연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711131740

과제번호 2020M3H4A3105818

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발(R&D)

연구과제명 수소연료전지용 불소 원천소재 및 전해질막 개발

기 여 율 25/100

과제수행기관명 한국화학연구원

연구기간 2021.01.25 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

지지층; 및

상기 지지층에 파릴렌 또는 파릴렌계 유도체로 증착 코팅되며,

상기 지지층은 불소계 다공성 지지체인, 개질 다공성 지지체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 파릴렌계 유도체는 극성기를 포함하는 파릴렌을 포함하는, 개질 다공성 지지체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

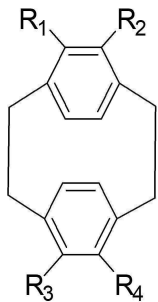
상기 불소계 다공성 지지체는 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)인 것을 포함하는 것인, 개질 다공성 지지체.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 극성기를 포함하는 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머로 제조되는 것인, 개질 다공성 지지체.

[화학식 1]



(R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 클로린기(chlorinate), 브로민기(brominate), 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외하는 것인 개질 다공성 지지체.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 박막 코팅의 두께는 20 nm 내지 100nm인 것인 개질 다공성 지지체.

청구항 7

제 1항 내지 6항에서 선택되는 어느 한 항의 강화복합막에 이오노머 용액을 함침하여 제조되며,
상기 이오노머 용액의 용매는 DMSO, NMP, DMF 및 DMAC에서 선택되는 어느 하나 이상인, 강화복합막.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 강화복합막은 이온전도도가 80℃, 상대습도가 20 내지 80%의 조건에서 1.0×10^{-3} 내지 3.0×10^{-1} S/cm인, 강화복합막.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 강화복합막의 인장강도는 30 MPa 이상이며, 신율은 90% 이상인, 강화복합막.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 강화복합막을 포함하는 것인, 전자소재.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 전자소재는 연료전지, 흐름전지, 이차전지 및 슈퍼캐패시터에서 선택되는 어느 하나인 것인, 전자소재.

청구항 12

상기 지지층은 불소계 다공성 지지체에 극성기를 포함하는 파릴렌으로 박막 코팅하여 개질 다공성 지지체를 제조하는 단계;

상기 개질 다공성 지지체에 이오노머 용액을 함침하여 강화복합막을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 불소계 다공성 지지체는 ePTFE인 것을 포함하는 것이며,

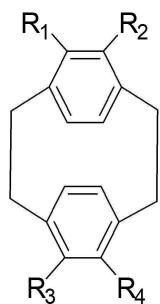
상기 이오노머 용액의 용매는 DMSO, NMP, DMF 및 DMAC에서 선택되는 어느 하나 이상인, 강화복합막 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 극성기를 포함하는 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머로 제조되는 것인, 강화복합막 제조방법.

[화학식 1]



(R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 클로린기(chlorinate), 브로민기(brominate), 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 코팅 방식은 화학기상증착(chemical vapor deposition) 공정으로 코팅되는 것인, 강화복합막 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 화학기상증착 조건은 불활성 캐리어 가스 10 내지 20 sccm, 고체 승화온도 100 내지 150 ℃, 내부 기압 0.01 내지 0.20 torr, 증착부 기판 온도는 0 내지 10 ℃인, 강화복합막 제조방법.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 박막 코팅의 두께는 10 nm 내지 100nm인 것인 강화복합막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유 표면 개질 다공성 지지체 및 이를 활용한 강화복합막에 관한 것으로, 구체적으로 소수성 다공성 지지체인 불소계 다공성 지지체 표면에 극성 파릴렌을 증착 코팅한 강화복합막 제조 및 이를 포함하는 전해질 막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전해질 막은 고분자 전해질(PEM) 수전해, 연료전지, 레독스흐름 전지의 핵심 소재로 사용된다. 상기 전해질 막의 성능으로 화학적 안정성, 이온전도성, 기체차단성, 기계적 안정성, 열적안정성, 치수안정성 등이 요구되며, 특히 긴 수명을 위해서는 우수한 기계적 안정성과 치수안정성이 필수적으로 요구된다.

[0003] 상기 전해질막은 양/음이온 교환기를 포함하는 고분자인 이오노머 소재로 제조되는데, 이러한 이오노머는 이온전도성과 기계적안정성/치수안정성 물성 간의 trade-off 현상을 보이는 문제점이 있다. 즉, 이온전도성을 향상시키기 위해 고분자 구조내 이온교환기 개수(이온교환능)를 증가시키는 경우 치수안정성과 습윤상태에서의 기계적 강도가 급격히 악화되는 문제를 보인다.

[0004] 이에 따라 이오노머를 지지체 역할을 하는 다공성 필름에 함침시켜 강화복합막으로 제작함으로써 이러한 trade-off 한계를 극복하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 강화복합막 형태의 전해질 막은 종래의 일반적인 전해질막과 비교해 우수한 기계적 강도를 보이면서, 습윤 시에도 이오노머의 팽윤을 억제함으로써 길이방향으로의 팽창을 최소화할 수 있는 장점을 가져 우수한 내구성을 가질 수 있다. 이러한 상기 강화복합막 제조를 위한 다공성 지지체는 높은 기공도, 작은 기공크기, 함침과정시 사용되는 용제에 대한 내용제성, 수화안정성, 우수한 기계적 강도, 열적안정성의 특성을 가지면서 최종 강화복합막의 두께를 제어할 수 있도록 수 μm ~수십 μm 로 얇게 제조될 수 있어야 한다. 상기 요구조건을 만족시키는 지지체로서 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(Expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE)가 개발되어 적용되고 있다.

[0005] 그러나 강한 소수성 특성을 가지는 ePTFE는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone NMP), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF) 및 다이메틸 설펝사이드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO) 등과 같은 극성 비양자성(polar aprotic solvent) 용매에 대한 젖음성이 부족하여 이러한 용제를 활용한 용액을 함침 시 ePTFE의 기공내부로 용액이 잘 침투되지 못하는 문제가 있었다.

[0006] 현재 상업화되어 가장 널리 이용되는 과불소계 퍼플루오로술폰산 중합체(perfluorosulfonic acid polymer, PFSA) 이오노머는 물/알콜 혼합용제 혹은 NMP 등의 유기용제를 이용해 분산시켜 PFSA 이오노머 용액으로 사용된다. ePTFE는 NMP 용제에서 젖음성이 매우 낮아 PFSA-NMP 분산용액은 함침시키기 어렵다.

[0007] 이에 따라, 물/알콜 혼합용제를 이용해 함침시키고자 하나 PFSA의 경우 물/알콜 분산용액보다 NMP 분산용액에서 제조된 막이 훨씬 강한 기계적 물성을 나타내기 때문에, 물/알콜 용액에서 제조된 강화복합막은 기계적 물성에서 한계를 가진다. 또한 비과불소계(탄화수소계) 이오노머는 대부분 극성 비양자성 용매에서만 용해되는 특성을

보이므로, 이러한 탄화수소계 이오노머 용액과 ePTFE 지지체를 이용하여 강화복합막을 제조하는 것이 불가능한 문제점도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 10-2019-0135273호 (2019.12.06.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 다공성 지지체인 불소계 다공체 지지체의 강한 소수성을 개선하고 고분자 용액에 대한 젖음성을 향상된 개질 다공성 지지체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은 상기 개질 다공성 지지체에 이오노머 용액이 결함없이 충분히 함침된 복합강화막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

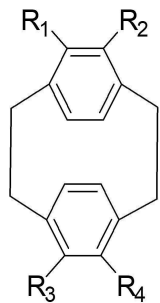
[0011] 상기 안출된 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 지지층; 및 상기 지지층에 파릴렌 또는 파릴렌계 유도체로 증착 코팅되며, 상기 지지층은 불소계 다공성 지지체인, 개질 다공성 지지체를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 파릴렌계 유도체는 극성기를 포함하는 파릴렌을 포함하는 것 일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 불소계 다공성 지지체는 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)인 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 극성기를 포함하는 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머로 제조되는 것일 수 있다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 클로린기(chlorinate), 브로민기(brominate), 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외 할 수 있다.)

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 박막 코팅의 두께는 20 nm 내지 100nm인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 강화복합막에 이오노머 용액을 함침하여 제조되며, 상기 이오노머 용액의 용매는 DMSO, NMP, DMF 및 DMAC에서 선택되는 어느 하나 이상인, 강화복합막을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 강화복합막은 이온전도도가 80℃, 상대습도가 20 내지 80%의 조건에서 1.0 x

10^{-3} 내지 3.0×10^{-1} S/cm일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 강화복합막의 인장강도는 30 MPa 이상이며, 신율은 90% 이상일 수 있다.

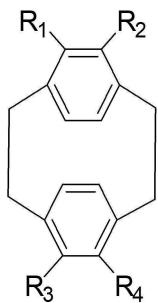
[0023] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 강화복합막을 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 전자소재는 연료전지, 흐름전지, 이차전지 및 슈퍼캐패시터에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 지지층은 불소계 다공성 지지체에 극성기를 포함하는 파릴렌으로 박막 코팅하여 개질 다공성 지지체를 제조하는 단계; 상기 개질 다공성 지지체에 이오노머 용액을 함침하여 강화복합막을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 불소계 다공성 지지체는 ePTFE인 것을 포함하는 것이며, 상기 이오노머 용액의 용매는 DMSO, NMP, DMF 및 DMAC에서 선택되는 어느 하나 이상의 용매일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 극성기를 포함하는 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머로 제조되는 것일 수 있다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 클로린기(chlorinate), 브로민기(brominate), 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0030] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 코팅 방식은 화학기상증착(chemical vapor deposition) 공정으로 코팅되는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 화학기상증착 조건은 불활성 캐리어 가스 10 내지 20 sccm, 고체 승화온도 100 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 내부 기압 0.01 내지 0.20 torr, 증착부 기판 온도는 0 내지 10 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 박막 코팅의 두께는 10 nm 내지 100nm인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명은 상기 다공성 지지체(ePTFE)가 가지는 강한 소수성의 물성 한계를 극복하기 위해 극성기를 포함하는 파릴렌 또는 친수성 작용기가 도입된 파릴렌 고분자를 표면에 고르게 코팅함으로써, 지지체의 유기용매에 대한 젖음성을 향상시킬 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 다공성 지지체 표면을 개질함에 있어서, 딥 코팅, 스프레이 코팅 등의 방식이 아닌 기상 증착방식을 통해 박막 코팅하는 방식을 도입함으로써, 상기 박막 코팅이 기재 전체를 박막으로 균일하게 코팅할 수 있는 장점이 있다.

[0035] 또한, 본 발명은 상기 박막 코팅을 위한 단량체로 파릴렌(Parylene)계 다이머를 사용함에 따라, 개시제를 이용한 화학기상증착법(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD)방식해 비해 개시제를 투입하지 않아, 표면 전체를 균일하게 박막코팅할 수 있으며, 이에 따라 상기 직물의 표면 전체가 고르게 동일한 두께로 코팅되는 장점이 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 파릴렌계 다이머에 친수성 작용기를 도입함으로써, 상기 파릴렌계 다이머로 상기 직물을 코팅함에 따라, 기재 표면이 친수화된 수전해 분리막을 제공할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은 기재에 도입된 파릴렌의 작용기에 의해 이오노머 고분자와의 상호작용을 유도해 결합 없이 균일한 함침이 이루어질 수 있고, 뿐만 아니라 물/알콜 분산용액에 비해 NMP 분산 이오노머 용액으로 만들어진 강

화복합막의 경우 동등이상의 기계적 물성을 갖는 강화복합막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 CVD 공정을 통한 개질 다공성 지지체의 제조방법에 대한 개략도이다.
- 도 2에서 (a)는 합성 단량체의 nmR data를 나타낸 그래프이며, (b)는 분리막 위 고분자의 대한 FT-IR data를 나타낸 그래프이며, (c)는 XPS data를 나타낸 그래프이며, (d)는 분리막 표면에서부터의 XPS Depth profile 분석한 그래프이다.
- 도 3은 ePTFE 지지체(ePTFE_Bare), 실시예 1(PTFE_Pa-OH) 및 실시예 2(ePTFE_Pa-C)의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 ePTFE 지지체(Bare), 실시예 1(Pa-OH) 및 실시예 2(Pa-C)의 접촉각 이미지이다.
- 도 5는 강화복합막의 제조방법에 대한 개략도이다.
- 도 6는 실시예 3 및 비교예 3의 강화복합막의 이미지이다.
- 도 7은 실시예 및 비교예의 강화복합막의 기계적 물성을 기재한 그래프이다.
- 도 8은 NRE212, 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 2의 상온 치수 변화도(@ PT) 및 80℃의 치수 변화도를 기재한 그래프이다.
- 도 9는 NRE212, NRE211, 실시예 3 내지 4 및 비교예5의 강화복합막의 이온전도도를 기재한 그래프이다.
- 도 10은 실시예 4, 실시예 6, 비교예 5, 비교예 6 및 Nafion의 강화복합막의 연료전지(PEMFC) 단위전지 성능을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0040] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0041] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0042] 또한 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.
- [0043] 우수한 기계적 강도를 가지는 불소계 다공성 지지체는 소수성이 강해 NMP, DMAc, DMF 및 DMSO등과 같은 극성 비양자성(polar aprotic solvent) 용매 대한 젖음성이 부족하여, 이러한 용제를 활용한 용액을 함침 시 ePTFE의 기공내부로 용액이 잘 침투되지 못하는 문제가 있다.
- [0044] 이에 용제를 바꾸어 물/알콜 혼합용제를 이용해 함침시키고자 하나 PFSA의 경우 물/알콜 분산용액보다 NMP 분산용액에서 제조된 막이 훨씬 강한 기계적 물성을 나타내기 때문에, 물/알콜 용액에서 제조된 강화복합막은 기계적 물성에서 한계를 가진다.
- [0045] 이에 본 발명은 지지층; 및 상기 지지층에 파릴렌 또는 파릴렌 유도체로 증착 코팅되며, 상기 지지층은 불소계 다공성 지지체인, 개질 다공성 지지체인, 개질 다공성 지지체를 제공하여 상기 문제점을 해결하였다.
- [0046] 상기 무극성의 불소계 다공성 지지체에 파릴렌 또는 파릴렌 유도체로 증착 코팅한 개질 다공성 지지체를 제공함으로써, 불소계 다공성 지지체의 기계적 또는 내열성 등의 물성은 우수하면서 동시에 표면은 친수화되는 장점이 있다. 또한 상기 증착 코팅은 박막으로 코팅되어 상기 다공성 지지체의 기공을 덮는 등의 문제점을 발생되지 않는 장점이 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불소계 다공성 지지체의 재질은 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 포함하는 것 일 수 있으며, 구체적으로 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)를

포함하는 것일 수 있다.

[0048] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌은 내화학적, 내마모성 및 기계적 강도가 매우 우수하며, 특히 상기 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌은 미세다공성의 함량이 높은 장점이 있다.

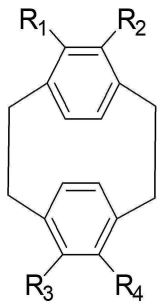
[0049] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 파릴렌(parylene)은 [2,2]paracyclophane의 관용적인 이름이다. 상기 파릴렌은 다이머 형태로 되어 있으며, 50 내지 150℃ 근방에서 승화하는 성질을 가지고 있다. 상기 승화된 파릴렌 다이머는 500 내지 1000 ℃ 온도에서 열분해 되어 라디칼을 지닌 단량체로 존재한다. 상기 열분해된 단량체는 낮은 온도의 기체를 만나면 기상(vapor phase)에서 다시 고상(solid phase)로 상변화하면서, 상기 기체에 증착되며 고분자 형태, poly(p-xylylene)으로 기체를 박막으로 코팅한다. 상기 파릴렌 다이머로는 방향족기에 어떠한 관능기를 포함하지 않은 노말형태인 파릴렌-N(parylene-N)이 일반적으로 사용된다. 상기 파릴렌-N 다이머로 코팅한 불소계 다공성 지지체의 경우, 내구성 및 내화학성이 우수하며, 표면 친수성이 불소계 다공성 지지체보다는 우수한 장점이 있다.

[0050] 또한, 상기 파릴렌을 사용하게 되면, 파릴렌 다이머가 고온에서 열분해 되어 파라-자일렌(paraxylene)형태로 라디칼을 지닌 모노머가 되기 때문에, 추가적인 개시제 없이도 증착이 더욱 균일하게 이루어 질수 있으며, 상기 개시제 등의 이물질이 남지 않아 더욱 깔끔하게 코팅되는 장점이 있다. 이러한 특징을 가지는 파릴렌은 기체의 종류에 상관없이 증착효과가 우수하여, 금속기재, 고분자 기재 등의 대부분 기재에 잘 증착되는 장점이 있다.

[0051] 또한, 상기 파릴렌 유도체는 파릴렌-N의 벤질기 수소 하나 이상이 다른 관능기로 치환된 것을 의미하며, 상기 관능기는 극성기를 포함하는 관능기 일 수 있다.

[0052] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 극성 관능기가 포함된 파릴렌은 하기 화학식 1의 파릴렌 다이머로 제조되는 것일 수 있다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0056] 상기 화학식 1의 파릴렌 다이머에서 상기 할로젠기는 클로린기, 브롬기 또는 아이오딘기에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 구체적으로 클로린기일 수 있으며, 구체적으로 상기 파릴렌-N의 벤질기 수소 하나가 염소로 치환된 파릴렌-C(parylene-C) 또는 상기 기 파릴렌-N의 벤질기 수소 두개가 염소로 치환된 파릴렌-D(parylene-D)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 극성기를 포함하는 파릴렌의 경우에는 파릴렌-N보다 친수성이 우수하여 차후 이오노머 용액에 함침 시 젖음성이 우수한 장점이 있다.

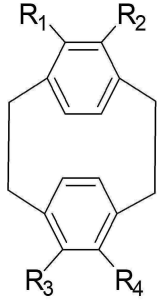
[0058] 또한, 상기 극성기를 포함하는 파릴렌에서 특히, 친수성기인 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기 등의 친수성기를 포함하는 파릴렌의 경우 친수성이 더욱 우수할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 친수성기를 포함하는 파릴렌 다이머의 경우 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포밀기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외하는 것인 친수성기를 포함하는 파릴렌 다이머 일 수 있으며, 구체적으로 상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 히드록시기 또는 포밀기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외하는 것인 친수성기를 포함하는 파릴렌 다이머 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

다.

- [0060] 상기 친수성기를 포함하는 파릴렌의 경우, 파릴렌-C 또는 파릴렌-D 보다 친수성이 동등 이상이다.
- [0061] 본 발명의 상기 개질 다공성 지지체는 상기 파릴렌 또는 파릴렌계 유도체가 불소계 다공성 기재에 박막 코팅 된 것일 수 있다
- [0062] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 박막 코팅 두께는 상기 박막 코팅의 두께는 10 내지 100nm일 수 있으며, 구체적으로, 15 내지 80 nm 일 수 있으며, 구체적으로 20 내지 70 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것이 아니다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 개질 다공성 지지체에 이오노머 용액을 함침하여 강화복합막을 제공할 수 있다.
- [0064] 상기 이오노머는 상업적인 이오노머 바인더인 듀폰사의 나피온, 3M 사의 3M 이오노머, Solvay 사의 Aquivion 이오노머등이 사용될 수 있으며, 상기 이오노머는 일반적으로 용매에 용해된 용액상태로 사용된다. 상기 이오노머의 용매는 알콜계 화합물, 글리콜계 화합물, 유기용매 또는 물과 알콜의 혼합용매 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로 DMSO, NMP, DMF 및 DMAC에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 이오노머의 용액이 물 또는 알코올 대신에 상기 유기용매를 사용함에 따라 상기 강화복합막의 기계적 물성이 매우 우수한 장점이 있다. 또한, 상기 강화복합막은 상기 개질 다공성 지지체에 상기 이오노머 용액을 함침함으로써, 결함 없이 온전히 함침 할 수 있으며, 이에 따라 이온전도도가 우수하며, 기계적 강도 또한 우수한 또 다른 장점이 있다.
- [0065] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 강화복합막의 이온전도도가 80℃, 상대습도가 20 내지 80%의 조건에서 1.0×10^{-3} 내지 3.0×10^{-1} S/cm일 수 있으며, 구체적으로 2.0×10^{-3} 내지 2.0×10^{-1} S/cm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 온도 조건 및 상대 습도 조건은 일반적으로 사용되는 연료전지의 내부 조건을 말하는 것이며, 본 발명의 강화복합막이 연료전지의 분리막으로 사용될 시 우수한 이온전도도를 나타낼 수 있다.
- [0066] 또한 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 강화복합막의 인장강도는 30 MPa 이상이며, 신율은 90% 이상일 수 있으며, 구체적으로 인장강도는 30 내지 60 MPa, 신율은 90 내지 300%일 수 있으며, 구체적으로 인장강도는 30 내지 50 MPa, 신율은 90 내지 250%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 강화복합막의 경우 기계적 물성이 우수하며, 특히 일반적으로 사용되는 물/알콜 혼합용액 보다는 상기 상술된 유기용매일 때 더욱 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따라, 상술한 강화복합막을 포함한 전자소재를 제공할 수 있다. 상기 전자소재는 연료전지, 흐름전지, 이차전지 및 슈퍼캐패시터에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0069] 상기 상술한 강화복합막은 높은 온도 및 높은 상대 습도에서도 이온전도도가 우수하여 상술한 전자소재 등에 사용하기 용이하며, 특히 연료전지의 전해질 막으로 사용하기에 더욱 용이할 수 있다.
- [0070] 이제 상술한 강화복합막의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0071] 본 발명은 상기 지지층은 불소계 다공성 지지체에 극성기를 포함하는 파릴렌으로 박막 코팅하여 개질 다공성 지지체를 제조하는 단계; 상기 개질 다공성 지지체에 이오노머 용액을 함침하여 강화복합막을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 불소계 다공성 지지체는 확장형 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 포함하는 것이며, 상기 이오노머 용액의 용매는 DMSO, NMP, DMF 및 DMAC에서 선택되는 어느 하나 이상인, 강화복합막 제조방법을 제공한다.
- [0072] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 극성 관능기가 포함된 파릴렌은 하기 화학식 1의 파릴렌 다이머로 제조되는 것일 수 있으나, 상기 화학식 1의 파릴렌 다이머는 앞서 설명하였으므로 자세한 설명은 생략한다.

[0073] [화학식 1]



[0074]

[0075] (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 클로린기(chlorinate), 브로민기(brominate), 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 포말기 또는 아세틸기이며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0076] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 코팅 방식은 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정으로 코팅되는 것일 수 있다.

[0077] 상기 화학기상증착 공정은 기재 표면에 고분자를 나노 단위의 두께로 코팅할 수 있는 기술이며, 기재 표면을 균일한 두께로 코팅할 수 있는 장점이 있다. 상기 본 발명에서의 화학기상증착은 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated chemical vapor deposition, iCVD)과 같이 개시제를 추가로 투입할 필요가 없으며, 이에 따라 불순물 없이 코팅할 수 있는 장점이 있다.

[0078] 상기 CVD의 방식은 상기 파릴렌 다이머를 승화 온도에서 승화시키고 이를 고온에서 열분해 하여 낮은 온도 기판에 박막코팅되는 기술로써, 상기 파릴렌 승화온도는 50 내지 150 °C일 수 있으며, 바람직하게는 75 내지 130 °C일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 또한, 상기 승화된 파릴렌 다이머를 열분해장치로 운송하고 최종적으로는 증착하는 기재 또는 기판으로 운송하기 위해서는 비활성 기체를 흘려보낼 수 있다. 상기 비활성 기체로는 질소 및 아르곤 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 또한, 상기 비활성 기체의 흐름 속도는 1 내지 50 sccm 일 수 있으며, 구체적으로 5 내지 40 sccm 일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 30 sccm 일 수도 있으며 구체적으로, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 승화된 파릴렌 다이머는 비활성 기체의 흐름에 열분해장치로 이송되고 열 분해되어 라디칼을 갖게 된다. 상기 라디칼로 인하여 열분해 후 낮은 온도를 갖는 기판 또는 기재 표면에 증착되어 고분자 형태의 박막으로 구성된다. 상기 열분해 온도는 500 내지 1,000 °C일 수 있으며, 구체적으로, 550 내지 900 °C 일 수 있으며, 구체적으로, 550 내지 600 °C 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 또한, 상기 열 분해된 파릴렌은 라디칼 상태로 있어 강한 반응성을 가지는데, 상기 반응성으로 인해 CVD 장치 내부의 이물질 등에 강하게 반응하여 부반응이 나올 수 있다.

[0083] 따라서, 상기 CVD 장치 내부를 진공상태로 유지하는 것이 박막코팅시에 유리할 수 있다. 다만, 상기 진공상태가 0 torr에 가까울수록 박막코팅의 수율이 낮아져 어느 정도 진공상태를 유지하는 것이 좋다.

[0084] 상기 진공상태는 0.01 내지 0.5 torr일 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 0.20 torr 일 수 있으나, 박막코팅이 원활하다면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 상기 파릴렌이 증착되는 기판 또는 기재 온도는 -10 내지 10 °C일 수 있으며, 바람직하게는 -5 내지 10 °C일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0086] 상기 조건에서 화학기상증착 공정을 시행함에 따라 상기 불소계 다공성 지지체에 파릴렌 또는 파릴렌계 유도체를 전체적으로 균일하게 코팅이 가능하며, 지지체 표면에 증착된 파릴렌 또는 파릴렌계 유도체가 부서지거나 탈피되는 현상이 발생하지 않을 수 있다.

[0087] 본 발명의 강화복합막의 제조방법을 통해 제조되는 강화복합막의 경우 상기 불소계 다공성 지지체와 박막코팅된 파릴렌 또는 파릴렌계 유도체의 결합이 우수하고, 내구성 또한 우수하여 장기간 동안 사용하여도 변형이 없으며, 특히, 이온도며 용액에 균일하게 함침되어 연료전지 또는 이차전지의 분리막에 사용되기 용이하다.

- [0089] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0091] [물성 측정 방법]
- [0092] [치수안정성]
- [0093] 24시간 동안 상온 또는 80 ℃에서 초순수에 실시예 또는 비교예 막을 담근 후 무게와 건조무게와의 차이를 통해서 계산하였다. 이때, 건조무게는 80 ℃에서 24시간 진공오븐으로 건조한 후 즉시 측정하였다.
- [0095] [이온전도도 측정]
- [0096] 이온전도도는 온도 및 습도가 조절되는 챔버(Bekktech, USA)에서 4전극 셀을 이용하여 80℃에서 상대습도 20 내지 80%의 조건에서 측정하였다.
- [0098] [제조예 1]
- [0099] 4-formyl[2,2]paracyclophane 제조
- [0100] 250 ml 둥근 플라스크에 [2,2]파라사이클로로판 ([2,2]paracyclophane, aldrich) 3 g를 메틸 클로라이드 (Methyl chloride) 120 ml에 용해시켜 용액을 제조하였다. 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(Ice bath)에 담아 0 ℃로 유지하면서, 상기 용액에 촉매로 TiCl_4 2.7 ml를 적가(Drop wise)하고 1시간정도 교반하였다. 이후 상기 교반된 용액에 α, α -다이클로로메틸 메틸 에테르(α, α -dichloromethyl methyl ether) 2.1 ml를 천천히 적가하여 1시간 30분 동안 교반하여 반응시켰다. 상기 반응이 끝난 상기 용액을 3M HCl 120 ml로 상기 용매에 남아 있는 TiCl_4 를 제거하였다. 상기 촉매가 제거된 용액을 증류수 120 ml 두 번정도 정제 하였다. 상기 정제된 용액에 Na_2SO_4 로 물을 제거한 후, 여과 후 감압 건조하여 4-formyl[2,2]paracyclophane를 2.7g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0102] [제조예 2]
- [0103] 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 제조
- [0104] 250 ml 둥근 플라스크에 메틸 클로라이드 40 ml 및 메탄올 (Methanol) 40ml를 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 상기 제조예 1에서 제조된 4-formyl[2,2]paracyclophane 2 g를 투입한 후 전부 용해될 때까지 교반하였다. 4-formyl[2,2]paracyclophane가 용해된 상기 용액에 H_2SO_4 (95%) 0.15 ml를 투입하고 이후 H_2O_2 (35%) 0.1 ml를 투입한 후 상온에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 상기 용액을 감압건조하여 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 분말 1.8 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드 40 ml에 용해시킨 후, 상기 용해된 용액에 증류수 40ml를 투입한 후, 볼텍스(vortex)로 3분정도 셰이킹하였다. 이후, 상기 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane가 용해된 메틸렌 클로라이드에 Na_2SO_4 로 물을 제거하고 이를 감압 건조하여 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 분말 1.6 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0106] [제조예 3]
- [0107] NMP 분산 PFSA EW1000 용액 제조
- [0108] 100ml 둥근플라스크에 물/알코올 분산 PFSA EW1000(Chemours) 10g과 NMP 8g를 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 회전증발농축기를 이용하여 물/알코올을 증발시켜 NMP로 분산 PFSA EW1000 이오노

며 용액을 제조하였다.

- [0110] [제조예 4]
- [0111] NMP 분산 PFSA EW725 용액 제조
- [0112] 100ml 둥근플라스크에 물/알코올 분산 PFSA EW725(3M) 10g과 NMP 8g를 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 회전증발농축기를 이용하여 물/알코올을 증발시켜 NMP로 분산 PFSA EW725이오노머 용액을 제조하였다.
- [0114] [실시예 1]
- [0115] ePTFE 지지체에 제조예 2에서 제조된 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(Teraleader)를 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.1 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110 °C, pyrolysis zone 온도 550 내지 560 °C 및 증착부 기관 온도 5 °C 조건으로 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 25 nm으로 측정되었다.
- [0117] [실시예 2]
- [0118] ePTFE(Gen3, Donaldson) 지지체에 parylene-C(누리텍)를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(Teraleader)를 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.1 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110 °C, pyrolysis zone 온도 660 내지 670 °C 및 증착부 기관 온도 5 °C 조건으로 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 25nm으로 측정되었다.
- [0120] [실시예 3]
- [0121] 강화복합막 제조 (ePTFE-C1+NMP PFSA EW1000)
- [0123] 상기 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 3ml을 Bar coater를 이용하여 유리판 위에 1차 Solution casting 하였다. 일정한 모양을 갖도록 제작된 틀에 평평하고 단단하게 고정시킨 실시예 2의 ePTFE-C1 지지체를 1차 casing 되어있는 이오노머 용액 위에 얹어 70 °C, hot plate에서 1시간 동안 건조하였다. 지지체가 고정되어있는 틀을 제거 후, NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 3ml을 동일한 방법으로 2차 Casting 하여 70 °C에서 4시간 동안 건조하였다. 이에 따라, 최종적으로 15 μ m의 두께를 갖는 투명한 강화복합막이 제조되었다.
- [0125] [실시예 4]
- [0126] 강화복합막 제조 (ePTFE-OH+NMP PFSA EW1000)
- [0127] 상기 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 3ml을 Bar coater를 이용하여 유리판 위에 1차 solution casting 하였다. 일정한 모양을 갖도록 제작된 틀에 평평하고 단단하게 고정시킨 실시예 1의 ePTFE-OH 지지체를 1차 Casing 되어있는 이오노머 용액 위에 얹어 70 °C, Hot plate에서 1시간 동안 건조하였다. 지지체가 고정되어있는 틀을 제거 후, NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 3ml을 동일한 방법으로 2차 Casting 하여 70 °C에서 4시간 동안 건조하였다. 이에 따라, 최종적으로 15 μ m의 두께를 갖는 투명한 강화복합막이 제조되었다.
- [0129] [실시예 5]
- [0130] 강화복합막 제조(ePTFE-C1+NMP PFSA EW725)
- [0131] 상기 실시예 3에서 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 대신에 제조예 4의 NMP 분산 PFSA EW725 이오노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

- [0133] [실시예 6]
- [0134] 강화복합막 제조(ePTFE-OH+NMP PFSA EW725)
- [0135] 상기 실시예 4에서 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 대신에 제조예 4의 NMP 분산 PFSA EW725 이오노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다.
- [0137] [비교예 1]
- [0138] 알코올계 강화복합막제조 (ePTFE+물/알콜 PFSA EW1000)
- [0139] 상용 물/알콜 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 3ml을 Bar coater를 이용하여 유리판 위에 1차 Solution casting하였다. 일정한 모양을 갖도록 제작된 틀에 평평하고 단단하게 고정시킨 상용 ePTFE 지지체를 1차 Casing되어있는 이오노머 용액 위에 얹어 70 ℃, Hot plate에서 20분 동안 건조하였다. 지지체가 고정되어있는 틀을 제거 후, 물/알코올 분산 PFSA 이오노머 용액 3ml을 동일한 방법으로 2차 Casting하여 70 ℃ 에서 30분 동안 건조하였다. 이에 따라, 최종적으로 15 μ m의 두께를 갖는 투명한 강화복합막이 제조되었다.
- [0141] [비교예 2]
- [0142] 알코올계 강화복합막제조 (ePTFE+물/알콜 PFSA EW725)
- [0143] 상기 비교예 1에서 상용 물/알콜 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 대신에 상용 물/알콜 분산 PFSA EW725 이오노머 용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0145] [비교예 3]
- [0146] 강화복합막 제조 (ePTFE+NMP PFSA EW1000)
- [0147] 상기 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 3ml을 Bar coater를 이용하여 유리판 위에 1차 Solution casting하였다. 일정한 모양을 갖도록 제작된 틀에 평평하고 단단하게 고정시킨 상용 ePTFE 지지체를 1차 Casing되어있는 이오노머 용액 위에 얹어 70 ℃, Hot plate에서 1시간동안 건조하였다. 지지체가 고정되어 있는 틀을 제거 후, NMP 분산 PFSA 이오노머 용액 3ml을 동일한 방법으로 2차 Casting하여 70 ℃에서 4시간동안 건조하였다. 이에 따라, 최종적으로 15 μ m의 두께를 갖는 불투명한 강화복합막이 제조되었다. 이를 통해 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머가 상용 ePTFE지지체에 함침이 제대로 되지 못함을 확인하였다.
- [0149] [비교예 4]
- [0150] 강화복합막 제조 (ePTFE+NMP PFSA EW725)
- [0151] 상기 비교예 3에서 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 대신에 제조예 4의 NMP 분산 PFSA EW725 이오노머를 사용한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0154] [비교예 5]
- [0155] NMP 분산 PFSA EW1000 단일막 제조
- [0156] 상기 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 6ml을 Bar coater를 이용하여 유리판 Solution casting 하여, 70 ℃, hot plate에서 4시간동안 건조하였다. 이에 따라, 최종적으로 15 μ m의 두께를 갖는 투명한 PFSA 단일막이 제조되었다.

- [0158] [비교예 6]
- [0159] NMP 분산 PFSA EW725 단일막 제조
- [0160] 상기 비교예 5에서 제조예 3의 NMP 분산 PFSA EW1000 이오노머 용액 대신에 제조예 4의 NMP 분산 PFSA EW725 이오노머를 사용한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일하게 실시하였다.
- [0162] 또한, 본 발명의 도 7 및 8에 기재된 NRE 212 또는 NRE211는 각각 Nafion 212 또는 Nafion 211 명칭인 상용화된 막이며, 상기 두 막은 모두 동일한 상용 과불소계 퍼플루오로술폰산 단일막으로 두 막의 두께가 각각 50 μ m 또는 25 μ m인 것이다.
- [0164] [단위전지의 제조방법]
- [0165] 단위전지는 CCM(catalyst-coated membrane) 방법을 통해 제작되었다. 양극 및 음극 촉매로 Pt/C(40 wt%)를 사용하였으며, 이오노머는 각 제조예마다 사용된 이오노머를 사용하였다. 상기 이오노머와 촉매를 혼합하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 상기 혼합비는 이오노머 대 탄소 비율이 0.5 : 1.0로 혼합되었다. 상기 촉매 슬러리를 이소프로판올 및 탈이온수와 혼합한 후 지지체 표면에 스프레이 방식으로 도포하여 촉매 층을 제조하였다. 촉매 로딩은 양극과 음극 모두 0.2 mg/cm²으로 혼합하였다. 상기 제조된 CCM을 상온으로 건조시킨 후 촉매층의 양면에 기체확산층(JNT30A3, JNTG)을 배치하였다.
- [0167] [단위전지 성능 측정 방법]
- [0168] 단일 셀의 성능은 PEMFC 테스트 스테이션(Scitech Korea, Korea)에서 평가되었다. 완전히 가습된 수소와 공기는 각각 1.5:2의 화학양론으로 양극과 음극에 주입되었다. 평가전에 단일 셀은 0.6V의 전압에서 12시간 동안 수소-공기 테스트 조건에서 활성화시켰다. 셀 분극 곡선은 전압을 25초 단위로 0.05V씩 변화시켜 측정하였으며, 측정 조건은 70℃에서 50%RH 조건에서 배압(back pressure)없이 진행하였다.
- [0170] 하기 도 2의 (a)는 제조예 1 및 제조예 2의 파릴렌계 유도체 다이머를 합성하고 이를 C-NMR을 측정한 그래프이며, 상기 그래프를 통해 상기 파릴렌계 유도체 다이머가 잘 합성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2의 (b)에서 ePTFE_Bare는 ePTFE 지지체의 FT-IR데이터이며, ePTFE_Pa_OH는 실시예 1의 지지체의 FT-IR 데이터이며, ePTFE_Pa_C는 실시예 2의 지지체의 FT-IR 데이터이다. 상기 FT-IR 데이터를 통해 불소계 지지체 표면에 파릴렌-C 또는 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane가 코팅이 잘 된 것으로 확인된다.
- [0171] 또한, 도 2의 (c)의 ePTFE_Pa-C의 XPS 그래프 200 eV에서 Cl 2p peak가 측정되었고, ePTFE_Pa_OH의 XPS 그래프 530 eV에서 O 1s의 peak가 확인됨에 따라, 상술한 도 2의 (b)의 FT-IR 그래프와 함께 불소계 지지체 표면에 파릴렌-C 또는 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane가 코팅이 잘 된 것으로 확인된다.
- [0172] 또한, 도 2의 (d)의 XPS Depth profile 그래프는 스퍼터링 시간에 따른 각 원소의 검출 강도를 나타낸 것으로서, 표면으로부터의 깊이에 따른 조성 변화를 나타낸 그래프이다. ePTFE_Pa-C에서는 스퍼터링 초기에 Cl 2p의 Atomic Weight Percent(%) 값이 22.18%로 측정되고, 시간이 갈수록 Cl 2p값은 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 상기 지지체의 계면에 Cl 관능기를 가지는 파릴렌 C가 코팅이 잘 된 것으로 확인된다. ePTFE_Pa-OH의 경우 스퍼터링 초기에 O 1s의 Atomic Weight Percent(%) 값이 10.15%로 측정이 되고 시간이 지날수록 줄어드는 것 확인 가능하다. 이는 ePTFE_Pa-C와 마찬가지로 상기 지지체 계면에 하이드록시 파릴렌의 코팅이 잘 이루어진 것으로 확인된다.
- [0173] 도 3의 ePTFE_Pa-C 및 ePTFE_Pa-OH의 SEM 이미지에서 확실하게 각 ePTFE의 섬유에 균일하게 박막 코팅이 된 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라, 도 4의 접촉각 측정에서 ePTFE_Pa-C 및 ePTFE_Pa-OH의 접촉각이 더욱 낮은 것을 확인된다. 이에 따라, 상기 박막코팅으로 인해 상기 지지체의 계면의 특성이 친수화 된 것으로 확인된다.
- [0174] 또한 도 6에서의 (a)는 실시예 3의 강화복합막의 사진이며, (b)는 비교예 3의 강화복합막 사진이다. 도 6의 (a)의 경우 강화복합막의 투명성이 우수한데, 이는 상기 강화복합막 지지체 내부의 기공을 이오노머 용액이 결

함없이 함침되어 발생되는 효과이다. 반면에 비교예 3의 강화복합막은 그림과 같이 불투명하고 이오노머가 존재하지 않는 표면층도 관찰된다. 이는 NMP에 대한 PTFE의 젖음성이 열악하기 때문에 함침 과정이 제대로 이루어지지 못함을 보여주는 결과이다.

[0175] 도 7의 (a)는 실시예 3, 실시예 4 비교예 1 및 비교예 5의 강화복합막의 기계적 물성을 기재한 그래프이며, 도 7의 (b)는 실시예 5, 실시예 6 비교예 2 및 비교예 5의 기계적 물성을 기재한 그래프이다. 도 7의 (a)에서는 이오노머의 용매로 NMP를 사용한 실시예와 물/알콜로 사용한 비교예의 기계적 강도가 비슷하게 측정되었으며, 도 6의 (b)의 경우에는 비교예의 기계적 물성이 오히려 실시예의 기계적 물성보다 낮게 측정되었다.

[0176] 도 8의 치수변화도 그래프는 실시예들이 비교예들보다 상온, 80℃에서 모두 개선된 치수안정성을 나타내었다. 구체적으로 상기 실시예 1 내지 4의 강화복합막의 경우 두께 또는 부피변화율 등의 치수변화도가 비교예들보다 낮게 측정되었으며, 특히, 일반적인 연료전지의 온도 조건인 80℃에서도 치수변화도 또한 비교예들보다 낮게 측정되었다. 이는 실시예들의 강화복합막이 습윤 시에도 이오노머의 팽윤을 억제함으로써 길이방향으로의 팽창을 억제하는 것으로 확인된다.

[0177] 도 9는 NRE 212, NRE 211, 실시예 3 내지 4 및 비교예 5의 강화복합막의 이온전도도를 기재한 그래프이다. 상기 도 9의 그래프에서 (a)는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 3의 이온전도도를 측정한 그래프이며, 상기 도 9의 (b)는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 이온전도도를 측정한 그래프이다. 상기 그래프에서 실시예 전부 높은 이온전도도를 가지고 있으며, 이는 다공성 지지체의 높은 기공도가 파릴렌 코팅 후에도 유지되고 있으며 함침과정이 결함없이 성공적으로 이루어졌음을 보여주는 결과이다.

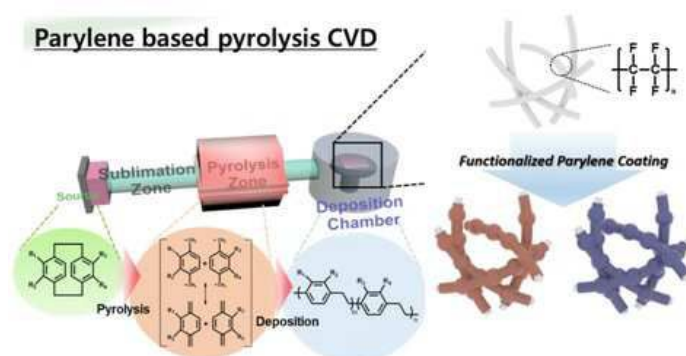
[0178] 도 10은 실시예 4, 실시예 6, 비교예 5, 비교예 6 및 Nafion의 강화복합막의 연료전지(PEMFC) 단위전지 성능을 나타낸 그래프이다. 실시예 2 및 4의 강화복합막은 고전류밀도 영역에서 대폭 개선된 성능을 보여주는데 이는 고전류밀도에서 발생하는 물에 의한 Flooding 문제가 개선됨을 의미함. 즉, 우수한 치수안정성을 가지는 강화복합막이 물에 의한 팽창이 억제됨으로써 물이 많이 발생하는 환경에서도 안정성을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[0180] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

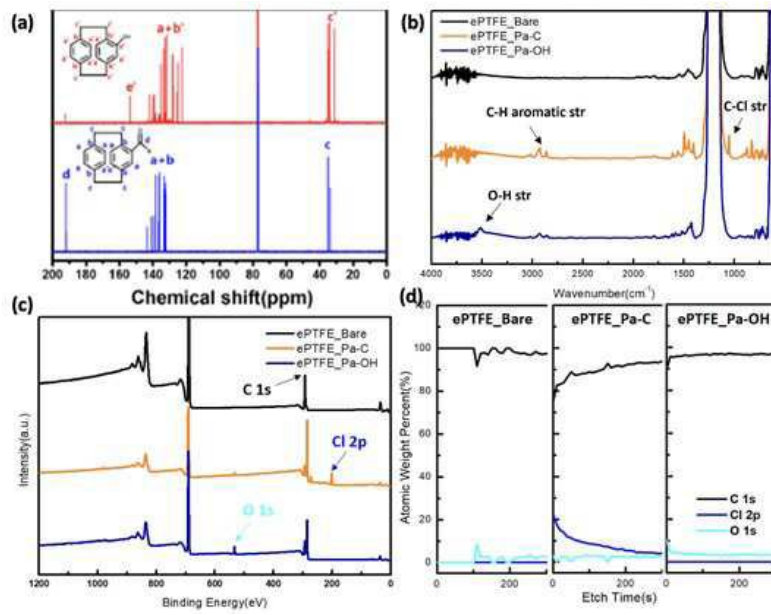
[0181] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

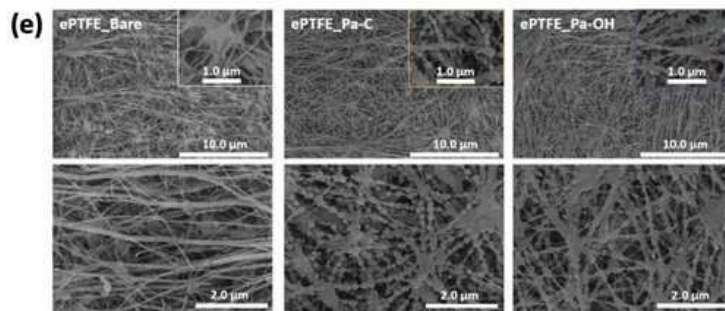
도면1



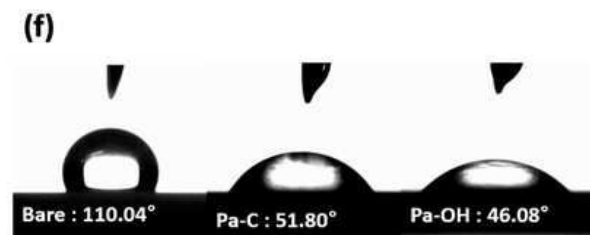
도면2



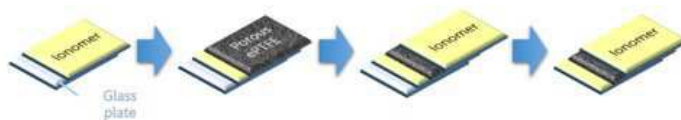
도면3



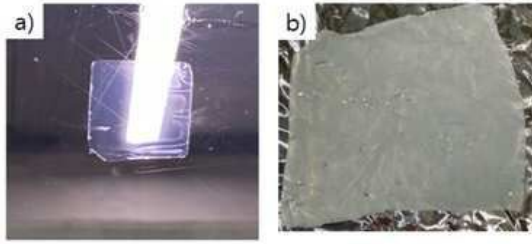
도면4



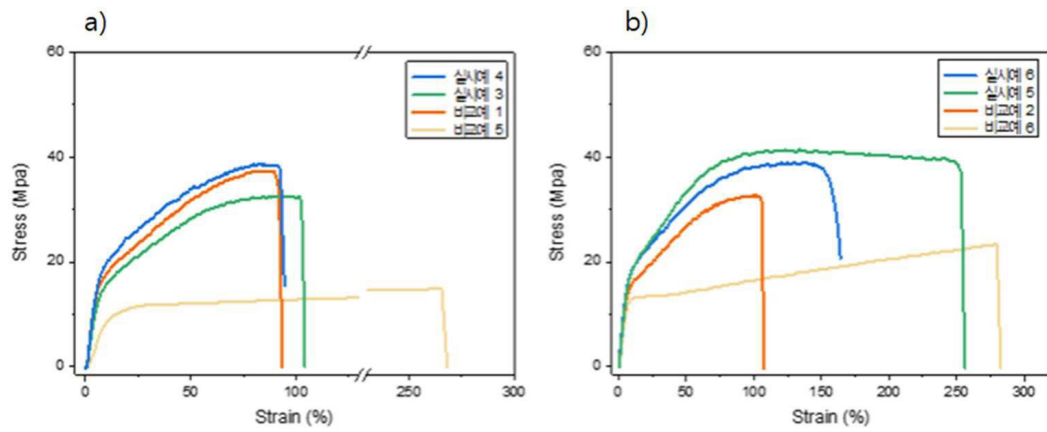
도면5



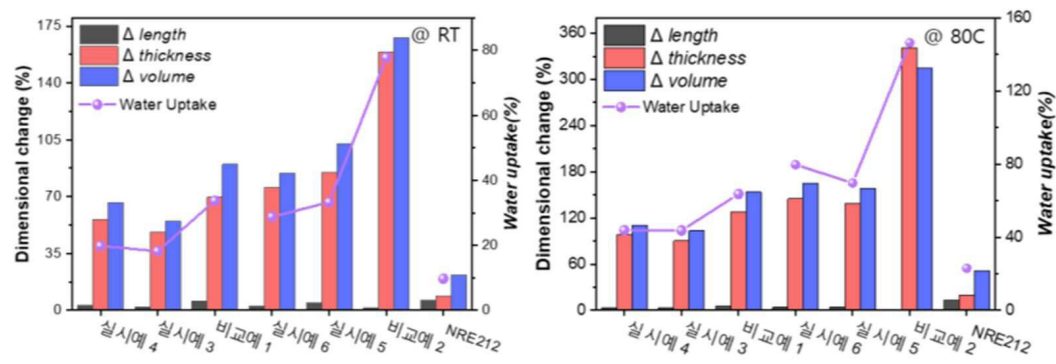
도면6



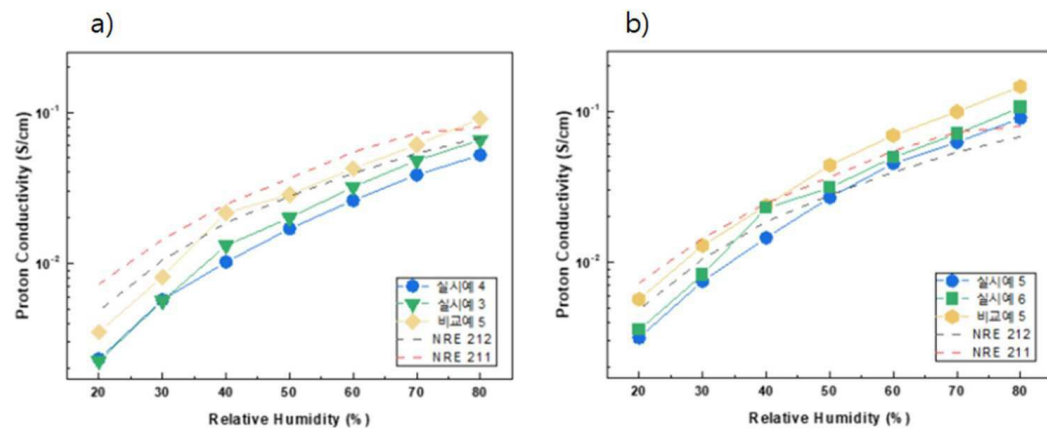
도면7



도면8



도면9



도면10

- Anode: 40 wt.% Pt/C catalyst with loading of 0.2 mg/cm²
- Cathode: 40 wt.% Pt/C catalyst with loading of 0.2 mg/cm²
- Cell temperature : 70 °C
- H₂/AIR

