



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0110579
(43) 공개일자 2016년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/10 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1048 (2013.01)

H01M 8/1039 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0032323

(22) 출원일자 2015년03월09일

심사청구일자 2015년03월09일

(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 주개와 프로톤 받개를 갖는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 불소계 나노복합막 및 이의 제조방법

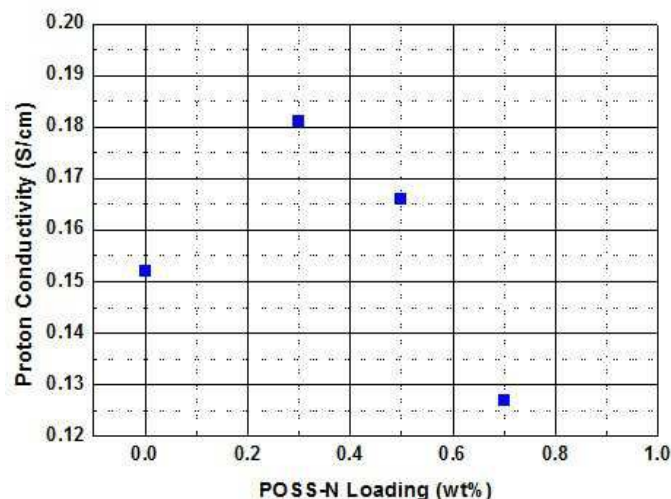
(57) 요약

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

본 발명의 나노복합막에는 양성자 주개를 갖는 POSS와 양성자 받개를 갖는 POSS가 함께 첨가되어 있어 발생된 양성자(양이온)가 이온채널 내에서 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.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2008/1095 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009-0093884
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	재단법인 한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	양성자, 전자, 활성수소 수송체 개발
기 여 율	3/5
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0031570
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	재단법인 한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업(글로벌프런티어사업)
연구과제명	다차원 나노구조 연료전지용 막-전극 접합
기 여 율	2/5
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재에 도입된 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재는 말단기에 술폰산기, 인산기 또는 카르복실기 중에서 선택된 기능기를 가진 불소계 폴리머인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 나노 복합막.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재는 나피온 (Nafion), 하이프론 (Hyflon), 플레미온 (Flemion), 다우 (Dow), 아퀴비온 (Aquivion), 고어 (Gore) 또는 에이씨아이플렉스(Aciplex)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 ~ 20 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.

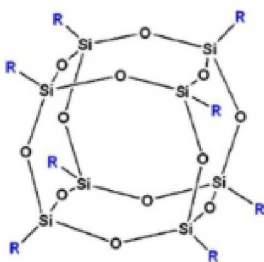
청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS) 입자의 사이즈가 1~2nm인 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 주개(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,

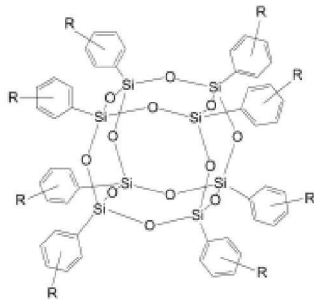
상기 R1은 (CH₂)_n(이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고,

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]

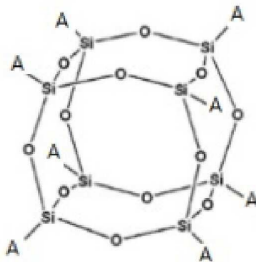


상기 식에서 R 중 적어도 하나는 SO₃H이다.

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.

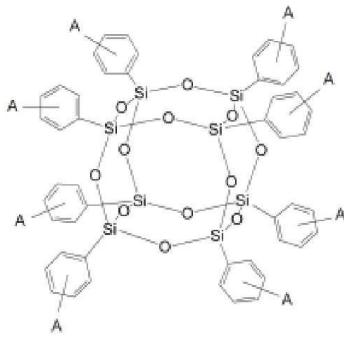
청구항 11

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 NH₂이다.

청구항 13

프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 불소계 양성자 전도성 폴리머 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)를 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 불소계 양성자 전도성 고분자막에 도입된 양성자 전도성 나노 복합막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 각광받고 있는 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응켜 [0002] 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 고온(500 내지 700℃)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200℃ 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100℃ 에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지 및 고분자 전해질형 연료전지 등으로 구분된다.

[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] 이와 같은 고분자 전해질형 연료전지 중에서도 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산하는 전력 생성 시스템으로서 애노드와 캐소드 사이에 두께가 50 내지 200 μm의 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) 강도가 약하고, 습도가 적은 조건, 예를 들면 100℃ 이상의 고온에서는 본래의 성능이 발휘되지 않는다는 치명적인 문제점을 가지고 있다. 그 이유는 Nafion에 함유된 술폰산기의 이온 전도 메커니즘 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다.

[0008] 한국등록특허 제804195호에서는 무기 나노입자에 술폰화기를 도입하여 이를 다시 고분자 전해질과 복합화하여 고온에서 높은 전도성을 갖는 고온형 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 10-2013-118075호에는 나피온 등의 불소계 양성자 전도성 폴리머에 실세스퀴옥산이 혼합된 전해질막이 개시되어있다. 상기 공개특허에는 수나노 사이즈의 실세스퀴옥산을 사용하여 전해질막의 기계적 강도 및 전도성을 높였으나, 여전히 나피온 전해질막을 사용하고 있음으로 인해 높은 가격, 장시간 사용시 전도도 감소, 80도 이상에서 성능의 급감 등 문제가 여전히 존재한다.

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 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재에 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 불소계 양성자 전도성 폴리머 용액에 혼합하는 단계 ; 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 주개를 갖는 POSS와 양성자 받개를 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] 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

[0020] 도 1은 실시예 1에서 제조된 전도성 나노 복합막의 이온전도도를 측정하여 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1과 비교예 1에서 수득한 나노복합막에 대한 인장강도를 측정한 것이다.

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 본 발명에 대해 상술한다.

[0022] 본 발명은 연료전지용 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것이다. 본 발명의 양성자 전도성 나노복합막은 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재에 도입되어 형성된다.

[0023] 본 발명의 고분자막은 불소계 양성자 전도성 폴리머를 사용한다.

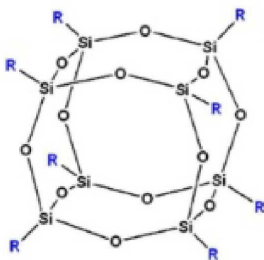
[0024] 상기 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재는 말단기에 술폰산기를 가진 불소계 폴리머일 수 있다.

[0025] 상기 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재는 나피온 (Nafion), 하이프론 (Hyflon), 플레미온(Flemion), 다우 (Dow), 아퀴비온 (Aquivion), 고어 (Gore) 또는 에이씨아이플렉스(Aciplex)일 수 있다.

[0026] 본 발명에서는 불소계 양성자 전도성 고분자막의 필러로서 두 가지 종류의 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)을 사용한다. 좀 더 구체적으로는, 본 발명에서는 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 함께 사용한다.

[0027] 상기 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



[0028]

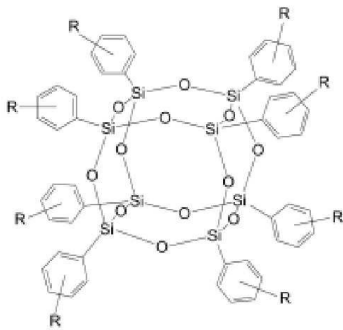
[0029] 상기 화학식 1에서, R이 프로톤 주개(proton donor)이다.

[0030] 상기 R은 R1R2이고, R1은 (CH2)n(이때, n은 1 내지 6의 정수) 또는 페닐렌이고,

[0031] R2는 아세트산, 질산, 인산, 술폰산, 과염소산, 염산, 탄산 이들의 염 또는 이들을 포함하는 화합물이다.

[0032] 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



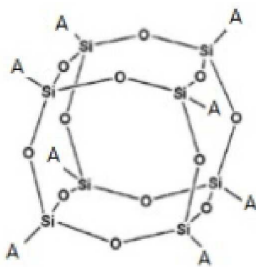
[0033]

[0034] 상기 식에서 R 중 적어도 하나는 SO₃H이다.

[0035] 상기 식에서 R은 16개까지 관능화될 수 있다.

[0036] 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

화학식 3



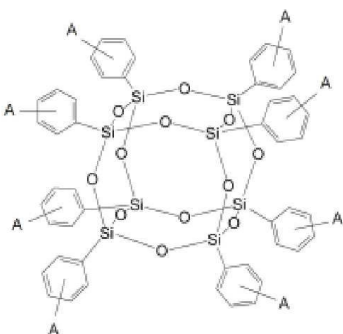
[0037]

[0038] 상기 화학식 1에서, 상기 A는 비공유 전자쌍을 갖는 질소, 산소, 인, 황, 불소, 염소 원자를 함유하는 화합물이다.

[0039] 또는 상기 A는 -A1A2이고, 여기서, 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 화합물이고,

[0040] 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0041] [화학식 4]



[0042]

- [0043] 상기 식에서 A 중 적어도 하나는 NH_2 이다.
- [0044] 상기 식에서 A는 R은 16개까지 관능화될 수 있다.
- [0045] 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 사이 크기가 1~5nm, 바람직하게는 1~3nm, 더욱 바람직하게는 1~2nm일 수 있다. 상기 POSS는 사이즈가 작아 슬론기를 갖는 방향족 탄화수소 고분자막의 이온 채널에서 이온의 이동을 방해하지 않아 복합막의 가장 큰 문제인 이온 전도도 저하 문제를 해결할 수 있다.
- [0046] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)는 입자 사이즈가 작고, 안정적인 실리카 케이지 구조에 페닐기와 슬론산기(또는 아민기)가 결합한 매우 컴팩트한 화학구조식을 가지고 있어 분산에 매우 용이하다.
- [0047] 본 발명에서는 아민기와 같은 브뢴스테드 염기로 작용하는 양성자 받개를 보유하고 있으므로 나노 채널 내 추가적으로 도입된 과량의 양성자와 강력한 수소결합을 형성하고 이를 통해 양성자의 호핑(hopping)에 의한 Grotthuss 메카니즘으로 이온 전도도가 향상 된다.
- [0048] 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 주개에 의해 생성된 추가적인 양성자 소스가 수소결합을 매개로 한 그로투스 메카니즘(Grotthuss mechanism)을 가질 수 있다
- [0049] 좀 더 구체적으로는, 호핑 메카니즘(또는 Grotthuss mechanism)은 수소결합 네트워크를 통해 양성자가 호핑되어 전도되는 메카니즘인데 이온 교환능을 떨어뜨리지 않는 범위에서 강한 브뢴스테드 염기(아민기)로 작용할 수 있는 양이온 받개를 도입하면 수소결합 매개체가 증가하여 브뢴스테드 산-염기 간 호핑 거리가 줄어들므로 Grotthuss 메카니즘이 더욱 활성화되어 양성자 전도도가 획기적으로 상승될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 나노 복합막은 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)의 중량 범위를 최대 20 wt%까지 늘려도 채널 내에 뭉침현상이 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.
- [0051] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)는 나노 복합막의 기계적 강도를 증가시킬 수 있어 수분에 의한 막의 swelling 현상을 억제할 수 있다. 또한, 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 첨가된 나노복합막은 80도 이하에서 높은 이온전도능력을 유지할 수 있다.
- [0052] 상기 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)이 상기 양성자 전도성 나노 복합막 전체 중량 대비 1~20중량%, 바람직하게는 1~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~5중량% 포함될 수 있다.
- [0053] 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
- [0054] 상기 고분자막이 나피온 고분자막인 경우, 슬론산기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산이 3중량%, 아민기를 가지는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산이 0.1중량% 함유되는 경우, 80℃/100% RH 조건에서 현재 상용화된 나피온 막 (0.12 S/cm)보다 우수한 0.18 S/cm의 전도도를 가진다.
- [0055] 상기 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)은 나노 복합막 대비 5wt% 이하, 바람직하게는 1wt% 이하로 포함될 수 있다.
- [0056] 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.
- [0057] 본 발명에서는 나피온 막을 사용하지만, 상기 POSS-SA와 POSS-N이 고분자막 내부에서 분자 수준의 복합체(molecular composite)를 형성함으로써 기계적 강도가 강하다.
- [0058] 즉, 본 발명에서는 양성자 전도성 복합막의 전도도와 기계적 강도를 동시에 높일 수 있다.
- [0060] 다른 양상에서 본 발명은 양성자 전도성 나노 복합막 제조방법에 관계한다.

[0061] 상기 방법은 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)과 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)을 불소계 양성자 전도성 폴리머 용액에 혼합하는 단계 및 상기 혼합용액을 캐스팅하고 용매를 제거하는 단계를 포함한다.

[0062] 상기 불소계 양성자 전도성 폴리머, 프로톤 주개(proton donor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS) 및 프로톤 받개(proton acceptor)를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS)은 앞에서 상술한 내용을 참고할 수 있다.

[0063] 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 상기 양성자 전도성 나노 복합막 전체 중량 대비 1~20중량%, 바람직하게는 1~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~5중량% 포함할 수 있다.

[0064] 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.

[0066] 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.

[0067] 상기 양성자 전도성 나노 복합막은 앞에서 상술한 본 발명의 나노복합막을 사용할 수 있다.

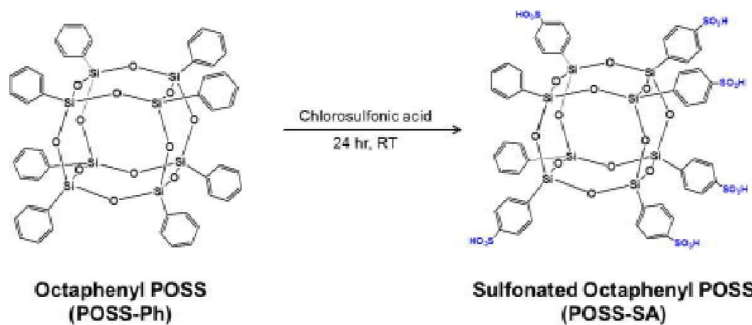
[0068] 본 발명은 상기 막-전극 접합체를 구비하는 연료전지에 관계한다.

[0069] 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.

[0071] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0072] 실시예 1

[0073] 1. 술폰산기를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-SO₃H(POSS-SA)) 합성



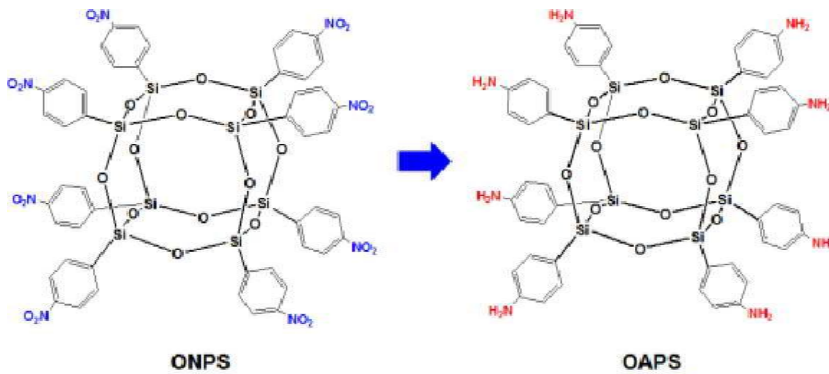
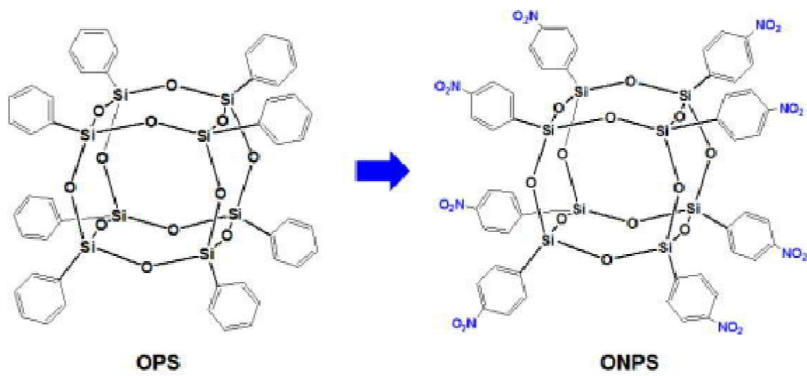
[0074]

[0075] 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.

[0076] 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).

[0077] 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)

[0079] 2. 아민기를 갖는 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥산(POSS-NH₂ (POSS-N)) 합성



< ONP(Octaphenyl POSS) 만들기>

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).

<OAPS 만들기>

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, 50 ml의 ethyl acetate 를 filterate 에 가하고 순수한 물 100 ml를 부어 흔들어 주었다.

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

3. 나노복합막 만들기

Dupont사에서 제조된 Nafion solution을 진공 건조를 하여 용매를 제거하고, 디메틸아세트아미드(DMAc)에 1:19 중량 비율로 용해시킨다(5wt% 용액 제조).

상기 5wt%용액 11.76g (나피온은 0.588g)을 4 개의 바이알에 각각 담아 두었다.

나피온 0.588g 대비 POSS-SA 함량을 2wt%로 고정하고, 나피온 대비 POSS-N 함량을 0 ~ 1wt%로 조절하여, 나피온/POSS-SA/POSS-N 나노복합막을 제조하였다.

앞에서 제조된 POSS-SA와 POSS-N을 4개의 나피온 바이알에 각각 섞어 하루 동안 교반하였다.

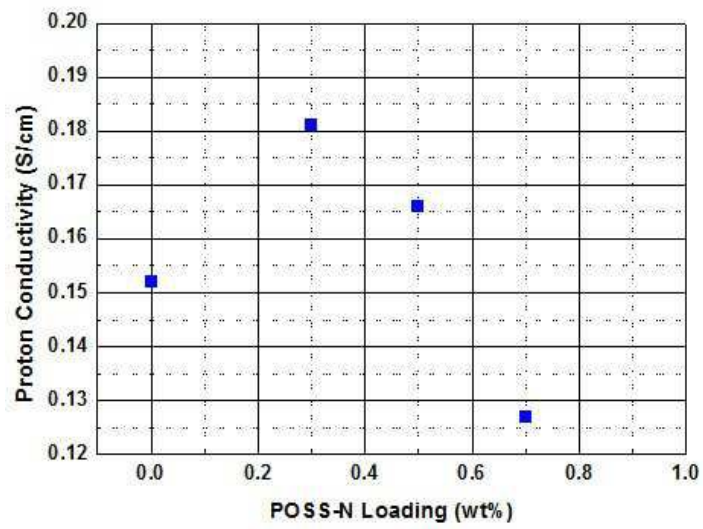
교반을 마친 나피온/POSS-SA 2wt%/POSS-N 0~1 wt% solution을 각각 샬렛에 부어준 후, 100℃ 오븐에서 밤새 casting하였다. casting을 마친 후, 샬렛에 증류수를 부어주어서, 샬렛에서 나노복합막을 조심스럽게 떼어내었다.

비교예 1

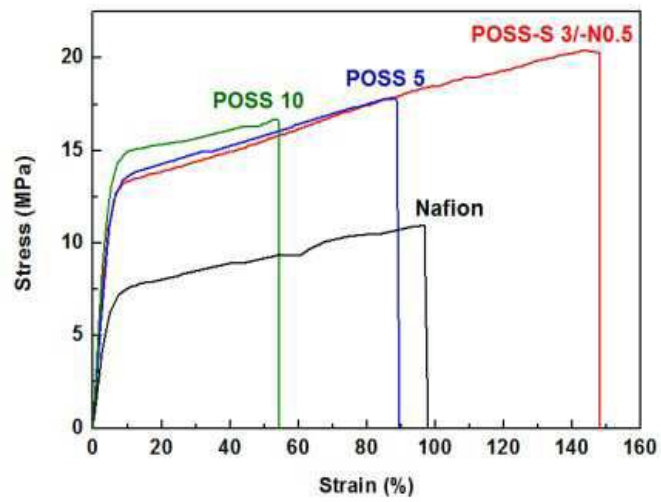
- [0096] POSS-SA와 POSS-N를 사용하지 않고 나피온만을 사용하여 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.
- [0098] 실험 : 이온전도도 측정
- [0099] 비교예 1과 실시예 1에서 각각 수득한 복합막 샘플들의 두께를 측정한 후 Beekktech 사의 4 probe conductivity cell을 AC impedance와 연결한 후, 80℃/100% RH 조건에서 이온전도도를 측정하였다. 측정된 이온전도도를 도 1에 나타내었다.
- [0101] 실험 2 : 인장강도 측정
- [0102] 실시예 1과 비교예 1의 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.
- [0104] 실험 3 : 연료전지 셀의 성능 비교
- [0105] 상기 실시예 1(POSS-SA 2 wt%, POSS-N 0.3wt%를 사용함) 및 비교예 1에서 제조된 나노복합막의 양면에 상업용 촉매전극 층을 핫-프레스 법으로 코팅하여 막-전극 어셈블리(Membrane-electrode assembly, MEA)를 각각 제조하였다.
- [0106] 사용된 전극은 E-TEK Inc.로부터 입수가 가능한 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.
- [0107] 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.
- [0109] 도 1을 참고하면, POSS-SA의 함량을 2 wt%로 고정하고 POSS-N의 함량을 0~1wt%로 변화시킬 때, POSS-N의 함량이 0.3wt%일 때 이온전도도가 0.182 S/cm로 가장 높았다.
- [0110] 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 140%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.
- [0111] 도 3을 참고하면, 실시예 1에서 제조된 복합막을 이용한 경우 0.6V에서 1.6A/cm²로 비교예 1의 셀 성능 1.0A/cm²에 비해 1.6배 이상 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 양이온 주게-받게를 통해 향상된 수소결합을 통해 쉽게 호핑되어 이온전도도가 크게 증가하기 때문이다
- [0113] 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

