



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0118081
(43) 공개일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 1/12 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)

C07F 9/28 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0040985

(22) 출원일자 2012년04월19일

심사청구일자 2012년04월19일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

이희우

서울특별시 마포구 상암동 월드컵파크아파트 710동 1101호

김이진

경기도 고양시 일산구 주엽동 강선마을 한양 APT 603-1001

(74) 대리인

한라특허법인

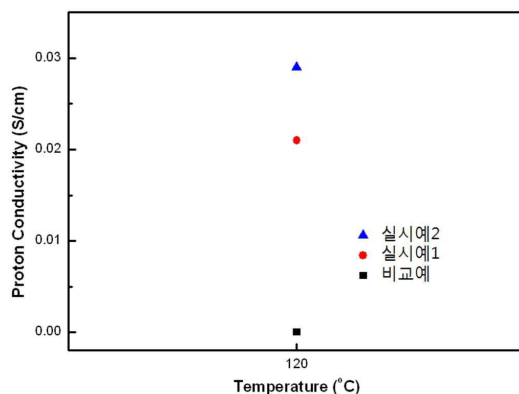
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 인산기를 가지는 실세스퀴옥산을 이용한 양성자 전도성 고분자 나노복합막

(57) 요약

본 발명은 인산기를 가지는 실세스퀴옥산을 이용한 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학적으로 결합된 인산기를 가지는 케이지 구조의 실세스퀴옥산과 불소계 양성자 전도성 폴리머가 혼합되어 있어서 양성자 전도도가 우수하고 기계적 물성이 현저하게 개선된 양성자 전도성 고분자 나노복합막에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0030278
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	인공광합성 구현과 실용화를 위한 기초과학 확보 및 원천기술 개발
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0031570
부처명	교육과학기술부
연구사업명	원천기술개발사업 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명	다차원 나노 구조 연료전지용 막=전극 집합체 기술 개발
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.29 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

불소계 양성자 전도성 폴리머 기재에 인산기가 도입된 실세스퀴옥산이 혼합된 양성자 전도성 고분자 나노 복합막.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재는 말단기에 술폰기, 인산기 또는 카르복실기 중에서 선택된 기능기를 가진 불소계 폴리머인 것을 특징으로 하는 고분자 나노 복합막.

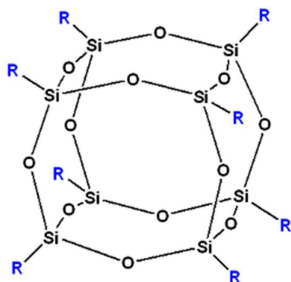
청구항 3

청구항 1에 있어서, 불소계 폴리머 기재는 나피온 (Nafion), 하이프론 (Hyflon), 플레미온 (Flemion), 다우 (Dow), 아퀴비온 (Aquivion), 고어 (Gore) 또는 에이씨아이플렉스 (Aciplex)인 것을 특징으로 하는 고분자 나노 복합막.

청구항 4

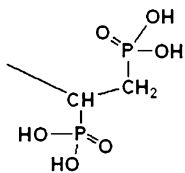
청구항 1에 있어서, 인산기가 도입된 실세스퀴옥산은 하기 화학식 1로 표시되는 1~16개의 인산기가 도입된 실세스퀴옥산인 것을 특징으로 하는 고분자 나노 복합막:

[화학식 1]

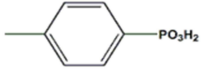


상기 식에서, R은 할로젠기, 아민기, 히드록시기, 페닐기, 알킬기, 페놀기, 에스터기, 니트릴기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 포르밀기, 카르보닐기 또는 케톤기 중에서 선택된 것이거나, R 중에서 적어도 하나는 $-PO_3H_2$, $-R^1-PO_3H_2$, 하기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 치환기이며, 여기서 R^1 은 O, NH, $NH-CH_2$ 또는 $(CH_2)_n$ (이때, n은 1 내지 6의 정수)이다.

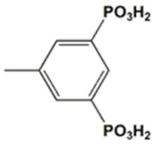
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 5

청구항 1에 있어서, 불소계 폴리머 기재와 인산기가 도입된 실세스퀴옥산은 2~35 : 1의 중량비율로 혼합된 것을 특징으로 하는 고분자 나노 복합막.

청구항 6

불소계 양성자 전도성 폴리머 기재를 용매에 용해시키는 단계;

인산기가 도입된 실세스퀴옥산을 상기 용매와 동일한 용매에 용해시키는 단계;

상기 제조된 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재 용액과 실세스퀴옥산 용액을 혼합하는 단계;

상기 혼합 용액을 초음파 처리하여 불소계 폴리머 내에 실세스퀴옥산을 분산시키는 단계; 및

진공오븐 내에서 캐스팅하고 잔류물을 제거하는 단계;

를 포함하는 양성자 전도성 고분자 나노 복합막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중에서 선택된 어느 하나의 항에 따른 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 포함하는 막-전극 어셈블리.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 5 중에서 선택된 어느 하나의 항에 따른 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 포함하는 연료전지.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 5 중에서 선택된 어느 하나의 항에 따른 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 포함하는 전극 바인더.

명세서

기술분야

본 발명은 인산기를 가지는 실세스퀴옥산을 이용한 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학적으로 결합된 인산기를 가지는 케이지 구조의 실세스퀴옥산과 불소계 양성자 전도성 폴리머가 혼합되어 있어서 양성자 전도도가 우수하고 기계적 물성이 현저하게 개선된 양성자 전도성 고분자 나노복합막에

[0001]

관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 각광받고 있는 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 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 인산 전해질형 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 μm 의 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 음극으로부터 양극으로 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] 기존 고분자 전해질 연료전지용 고분자 전해질 막은 물이 있어야만 양성자를 전도할 수 있는 술폰기를 기반으로 제조되었기 때문에 물이 없는 조건 (고온, 무가습)에서는 사용할 수 없다.
- [0008] 또한 기존의 고분자 전해질 막은 전도도를 개선하기 위해 무기 입자들을 혼합한 복합막 형태로 제조되고 있는데, 이러한 복합막은 마이크로 크기 또는 수십 ~ 수백 나노 크기의 무기 입자를 이용하여 복합화를 하였으며 이때문에 복합화시 무기 입자가 이온 채널 내에서 양성자의 이동을 방해하여 양성자 전도도가 떨어진다는 문제점을 가지고 있다.
- [0009] 또한 무기 입자의 크기와 분포 현상으로 인하여 복합막 제조시 기계적 강도가 떨어진다는 문제도 함께 가지고 있다.
- [0010] 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 술폰기의 이온 전도 메커니즘 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다.
- [0011] Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of PEMFCs Electrochimica Acta, 50, 645 (2004)에서는 Nafion과 Zr phosphate 말단에 술폰기가 달린 Zr계 무기 입자와 복합화를 통해 고온 가습 조건에서 우수한 양성자 전도도를 가진 전해질막이 제안되어 있다.
- [0012] 한국공개특허 제2005-0024812호에서는 그 크기가 수 나노에서 수백 나노 정도가 되며, 술폰산기를 도입하여 전도성 고분자와 유사한 정도의 전도성을 띄고, 고온에서도 술폰산기가 떨어지지 않고 높은 전도성을 유지하는 것을 특징으로 하는 수소 이온 전도성 무기 나노입자가 제안되어 있으나, 여기서는 실리콘 산화물(SiO_2), 알루미늄 산화물(SiO_2), 지르코늄 산화물(ZrO_2), 제올라이트, 메조포러스 물질 및 이의복합화에 의해 구성되어 크기가 수십 나노미터에서 수백 나노미터에 이르는 나노 입자를 사용하고 있어서 이온 전도도가 급감하는 문제가 있다.
- [0013] 한편, 본 발명자들에 의한 한국공개특허 제2012-010420호에서는 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 PhosPani 고분자 전해질 막으로서 화학적 내구성 및 기계적 강도가 향상된 양성자 전도성 고분자를 포함하는 고분자 전해

질에 대하여 기재하고 있다. 이 발명에서는 내구성이나 기계적 강도를 개선시키는 것에 주안점이 있는 것이 아니라, 인산기를 매트릭스에 직접 붙여서 고온에서 우수한 이온 전도도를 나타내는 것이다.

[0014] 한국등록특허 제1085358호에서는 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물로서 3-아미노프로필트리에톡시실란이 결합되어 전기화학적 특성과 기계적 특성 및 열적 안정성이 뛰어나고, 상온 및 고온에서의 양성자 전도도가 우수한 양성자 전도성 고분자막이 제안되어 있다.

[0015] 또한, 한국등록특허 제0969011호에서는 3-아미노프로필트리에틸실란과 테트라에틸오소실리케이트의 기공 구조를 양말단에 포함하고 인산이 화학적으로 결합된, 주쇄가 폴리디메틸실록산인 무기고분자로 이루어진 고분자와 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자로 이루어진 고분자 블렌드 전해질 막이 제안되어 있다.

[0016] 그러나 이러한 종래의 고분자 전해질 막은 기계적 물성이 어느 정도 개선되기는 하였으나, 아직도 기계적 강도와 성능 개선의 여지가 많았다. 이것은 인산기를 도입한다고 하더라도 인산기를 가지는 고분자의 영향으로 인해 강도 등 물성의 개선 여지가 있는 것으로 생각되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 위와 같은 종래 기술에서 나타나는 문제점과 더욱 향상된 물성을 가진 고분자 전해질 막을 제조하기 위해 오랫동안 꾸준히 연구한 결과, 본 발명자들은 종래의 불소계 고분자 전해질 막에 기능기로 인산기를 도입한 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane; POSS)을 사용하여 전해질 복합막을 제조하게 되면 연료전지에 적용 시 전도도가 우수하면서도 강도가 크게 개선된다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[0018] 따라서 본 발명은 화학적으로 결합된 인산기를 갖는 실세스퀴옥산을 포함하는 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 제공하는데 목적이 있다.

[0019] 또한 본 발명은 양성자 전도도가 우수하고 기계적 물성이 현저하게 개선된 양성자 전도성 고분자 나노복합막을 제공하는데 목적이 있다.

[0020]

과제의 해결 수단

[0021] 이러한 과제 해결을 위해, 본 발명은 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재에 인산기가 도입된 실세스퀴옥산이 혼합된 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 상기와 같은 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자 나노 복합막은 고온 무가습 조건에서도 우수한 양성자 전도도를 가지는 효과가 있으며, 기존 PEMFC용 불소계 고분자막에 비해 우수한 기계적 강도를 나타내는 효과가 있다.

[0023] 또한, 고온 무가습 조건뿐만 아니라 저온($<90^{\circ}\text{C}$), 가습 조건에서도 연료전지용 전해질 막으로 사용 가능하다.

[0024] 그 뿐만 아니라, 기존 막에 비해 두께를 반으로 줄여도 강도가 유지되기 때문에 저렴한 비용으로 제조가 가능한 효과가 있다.

[0025] 따라서 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자 나노 복합막은 연료전지용 전해질 막으로 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실험예 1에서 실시예와 비교예에서 제조된 고분자 나노 복합막과 전해질 막에 대한 양성자 전도도 측정결과를 비교하여 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실험예 2에서 실시예와 비교에서 제조된 고분자 나노 복합막과 전해질 막에 대한 무가습 조건 (120℃)에서의 양성자 전도도 측정결과를 비교하여 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실험예 3에서 실시예와 비교에서 제조된 고분자 나노 복합막과 전해질 막에 대한 기계적 강도의 측정결과를 비교하여 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

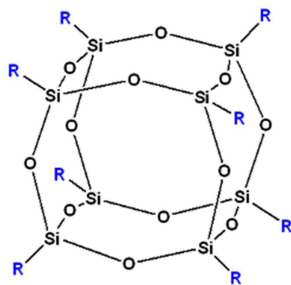
[0027] 이하 본 발명은 하나의 구현예로서 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 연료전지용으로 유용한 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것으로서, 기존의 통상적인 전해질 막용 불소계 양성자 전도성 폴리머를 기재로 사용하고 인산기가 도입된 실세스퀴옥산이 혼합된 양성자 전도성 고분자 나노 복합막에 관한 것이다.

[0029] 본 발명에서 사용되는 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재로서는 예컨대 말단기에 술폰기, 인산기 또는 카르복실기 중에서 선택된 기능기를 가진 불소계 폴리머를 사용할 수 있는바, 대표적으로는 나피온 (Nafion), 하이프론 (Hyflon), 플레미온 (Flemion), 다우 (Dow), 아퀴비온 (Aquivion), 고어 (Gore) 또는 에이씨아이플렉스 (Aciplex)가 사용될 수 있다.

[0030] 또한 본 발명에서는 인산기가 도입된 실세스퀴옥산으로서 예컨대 하기 화학식 1로 표시되는 1~16개의 인산기가 도입된 실세스퀴옥산이 혼합 사용된다.

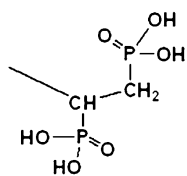
[0031] [화학식 1]



[0032]

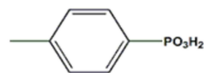
[0033] 상기 화학식 1에서, R은 할로젠기, 아민기, 히드록시기, 페닐기, 알킬기, 페놀기, 에스터기, 니트릴기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 포르밀기, 카르보닐기 또는 케톤기 중에서 선택된 것이거나, R 중에서 적어도 하나는 $-PO_3H_2$, $-R^1-PO_3H_2$, 하기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 치환기이며, 여기서 R^1 은 O, NH, $NH-CH_2$ 또는 $(CH_2)_n$ (이때, n은 1 내지 6의 정수)이다.

[0034] [화학식 2]



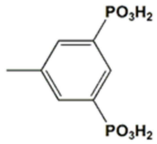
[0035]

[0036] [화학식 3]



[0037]

[0038] [화학식 4]



[0039]

[0040] 즉, 상기 치환기 R이 인산기가 2개인 상기 화학식 2 또는 4의 치환기로 최대 8개 치환될 수 있어서 실세스퀴옥산에 치환되는 인산기는 1~16개로 치환된 것이 사용가능한 것이다.

[0041] 본 발명에서는 상기 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재와 인산기가 도입된 실세스퀴옥산을 2~35 : 1의 중량비율로, 더욱 바람직하기로는 2~10 : 1의 중량비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 만일 실세스퀴옥산의 사용량이 너무 적으면 고온 전도도와 기계적 강도의 개선 효과를 기대할 수 없으며, 너무 과량 사용되면 실세스퀴옥산 상호간에 뭉쳐서 성능이 저하되는 문제와, 막이 형성되지 않는 문제가 있다.

[0042] 본 발명에서는 고분자 전해질 막에 인산기가 도입된 실세스퀴옥산을 사용함으로써 물성을 크게 개선한 것이다.

[0043] 본 발명에서는 인산기 도입 모핵으로 실세스퀴옥산(POSS)을 사용한 것에 특징이 있는 바, POSS는 기본적으로 실리카 케이지 구조로, 안정적인 구조로 인해 열적, 물리적 특성이 매우 뛰어나다. 기본 구조는 소수성의 실리카 구조로 되어 있으며 말단은 8개의 기능기를 가지고 있어 1개 이상의 기능기를 달 수 있다. 기존의 연료전지에 쓰이는 입자의 경우 1~2개의 인산기를 연결해서 사용하는데 반해 POSS는 쉽게 8개 이상의 기능기를 달 수 있기 때문에 자체 이온 전도 능력을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0044] 또한, POSS는 기본 구조가 1.5 nm로 실제 수나노 크기로 존재하여 기존 다른 무기 물질에 비해 현저하게 작은 크기를 나타내고 있다. 이는 연료전지에 도입하여 복합막을 제조할 경우, 이온 채널안에서 이온의 이동을 최대한 덜 방해하여 복합막의 가장 큰 문제인 이온 전도도 저하 문제를 해결할 수 있다.

[0045] 그 뿐만 아니라 실리카 구조로 인한 소수성 구조로 인하여 swelling 현상을 낮출 수 있으며, 말단에 친수성 기능기를 연결할 경우 명확한 상분리로 인하여 이온전도도 향상에 도움을 줄 수 있다. 또한 실리카의 특성으로 인하여 water retention이 높아 고온에서의 보습능력 또한 가지고 있다. POSS는 산소원자에 대한 내성이 높기 때문에 radical 에 영향을 덜 받아서 degradation을 줄일 수 있다는 장점도 가지고 있다.

[0046] 이와 같이 실세스퀴옥산은 수 nm 크기의 입자들로서, 이는 기존의 무기 입자들의 수십 ~ 수백 nm 크기에 비해서 매우 작은 크기이다. 따라서 바람직하게도 양성자 전도성 고분자 복합막 에 적용하는 경우 양성자의 이동을 방해하지 않아 우수한 양성자 전도도를 구현할 수 있다. 또한 실세스퀴옥산 분자 수준의 복합체(molecular composite)를 형성함으로써 강도가 강하여 양성자 전도성 고분자막의 기계적 물성을 현저히 향상시켜 준다.

[0047] 또한, 본 발명에서 실세스퀴옥산에 인산기를 도입하여 사용함으로써 전해질 막으로서의 물성을 향상시킬 수 있는데, 상기 인산은 거의 이상적 양성자 전도체로서 녹는점(T_m)은 42°C 이고, 순수한 인산은 확장된 분자 간 수소결합을 가진 높은 점성액의 성질을 가지며, 물과 대조적으로 전도성이 수화 정도에 따른 영향을 받지 않는다. 순수한 인산의 경우, 첨가물의 양성자 전도성이 구조의 확산에 의해 용이하게 이동되도록 하고, 매우 높은 자가-해리도를 보여주는 특성을 나타낸다.

[0048] 본 발명에 따르면 실세스퀴옥산 중에서도 인산기를 도입하기에 용이한 치환기를 가지는 것을 선택하고, 여기에 인삼염을 용해시켜 환류시키면 인산기가 도입된 실세스퀴옥산을 용이하게 얻을 수 있다. 예컨대 할로젠기, 아민기, 히드록시기, 페닐기, 알킬기, 페놀기, 에스터기, 니트릴기 또는 포말데하이드 중에서 선택된 말단기를 가진 실세스퀴옥산이 바람직하게 사용될 수 있다. 이렇게 인산기가 도입된 실세스퀴옥산은 전형적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 가지는 것이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0049] 본 발명은

[0050] 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재를 용매에 용해시키는 단계;

[0051] 인산기가 도입된 실세스퀴옥산을 상기 용매와 동일한 용매에 용해시키는 단계;

- [0052] 상기 제조된 불소계 양성자 전도성 폴리머 기재 용액과 실세스퀴옥산 용액을 혼합하는 단계;
- [0053] 상기 혼합 용액을 초음파처리하여 불소계 폴리머 내에 실세스퀴옥산을 분산시키는 단계;
- [0054] 진공오븐 내에서 캐스팅하고 잔류물을 제거하는 단계;
- [0055] 를 포함하는 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 제조하는 방법을 포함한다.
- [0056] 또한 본 발명은 상기와 같은 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 포함한다.
- [0057] 또한 본 발명은 상기와 같은 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 포함하는 연료전지를 포함한다.
- [0058] 또한 본 발명은 상기와 같은 양성자 전도성 고분자 나노 복합막을 포함하는 전극 바인더를 포함한다.
- [0059] 상기와 같은 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자 나노 복합막은 인산기가 도입된 실세스퀴옥산을 사용하면 기존 복합막에 비해서 실세스퀴옥산의 크기가 수 나노 크기로 매우 작기 때문에 양성자 전도를 방해하지 않아 기존 복합막에 비해 양성자 전도성이 높으며, 기계적 강도가 증가하는 효과도 있다. 또한, 실세스퀴옥산의 기능기가 기본적으로 8개에 응용할 수 있기 때문에 기존 물질에 비해서 응용할 수 있는 기능기가 많다는 장점을 가지고 있다. 특히, 인산기 치환 실세스퀴옥산의 경우 1~8개의 기능기에 인산기를 2~16개 까지 결합시킬 수가 있기 때문에 고온에서의 양성자 전도성이 현저히 증가한다는 장점을 가지고 있다. 따라서 고온 무가습 조건에서 우수한 양성자 전도도를 나타내며, 기존의 PEMFC용 불소계 고분자막에 비해 우수한 기계적 강도를 나타내므로 기존 막 두께 대비 1/2 이하로도 동일 또는 유사한 효과를 기대할 수 있다. 또한 고온 무가습 조건 뿐만 아니라 저온 (<90 °C), 가습 조건에서도 사용이 가능한 개선된 특징을 가진다.
- [0060] 이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의거 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 제조예 : 인산기를 가진 실세스퀴옥산(PA-POSS)의 제조
- [0062] OctaKis(dibromoethyl) POSS 1 g과 trimethyl phosphite 16 g를 tetrahydrofuran(THF) 200 ml에 녹인 후, 120 °C에서 6시간 동안 reflux 시킨다.
- [0063] 반응 후, 미반응된 trimethyl phosphite와 용매인 THF를 진공 건조를 통해 제거한다. 진공 건조 후, hydrochloric acid 2 M 수용액 200 ml를 넣은 후, 70 °C에서 12시간 교반시킨다. 그리고 나서 필터를 통해서 PA-POSS를 제외한 물질을 모두 제거하고, methanol에 수차례 세척을 하여 잔여물을 제거한다. 최종적으로 진공 오븐에 100 °C에서 건조시켜 인산기가 달린 PA-POSS를 제조하였다.
- [0064] 실시예 1 : Nafion/PA-POSS 분자 복합막의 제조
- [0065] Dupont사에서 제조된 Nafion solution을 진공 건조를 하여 용매를 제거하고, 디메틸아세트아미드 (DMAc)에 1:19 중량비율로 용해시킨다.
- [0066] 상기 제조예에서 제조된 PA-POSS 0.05 g을 DMAc 0.95 g에 용해시킨다. 이렇게 얻어진 Nafion/DMAc solution 9 g (Nafion 함량 0.45 g)과 PA-POSS/DMAc 1 g (PA-POSS 함량 0.05 g)을 혼합한 후, 12시간 동안 상온에서 교반한다. 이때, 중간 초음파 처리를 통해 Nafion 내에 PA-POSS가 잘 분산되도록 한다.
- [0067] 상기 분산된 용액을 24시간 동안 120 °C 진공 오븐 내에서 테프론 기판 위에 캐스팅한다. 캐스팅하여 제조된 Nafion/PA-POSS 복합막을 탈이온수에 1시간 끓여서 잔유물을 제거하고 Nafion/PA-POSS 분자 복합막을 제조하였다.
- [0068] 실시예 2 : Nafion/PA-POSS 분자 복합막의 제조
- [0069] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되 Nafion/DMAc solution 8 g (Nafion 함량 0.40 g)과 PA-POSS/DMAc 2 g (PA-POSS 함량 0.10 g)을 혼합하는 것을 제외하고 나머지는 동일하게 실시하여 Nafion/PA-POSS 분자 복합막을 제조

하였다.

- [0070] 비교예 : Nafion 전해질 막의 제조
- [0071] 기재로 Nafion 막을 사용하여 상기 실시예 1과 동일 사양의 캐스팅된 전해질 막을 제조하였다.
- [0072] 실험예 1 : 양성자 전도도 실험
- [0073] 양성자 전도도는 크기가 0.5 x 2 cm 인 시편을 온도 및 습도가 조절된 실내에서 일정한 교류 전류를 시편의 양단에 인가하면서 시편의 중앙에서 발생하는 교류 전위의 차를 확인하는 정전류 4단자법으로 측정하였다.
- [0074] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 복합막과 전해질 막에 대하여 온도에 따른 양성자 전도도를 측정하였다. 여기서 가습기의 온도를 95℃로 고정하였기 때문에 120℃에서 <40 RH% 정도의 가습상태를 나타낸다. 그 측정결과는 도 1에 나타내었다.
- [0075] 도 1에서 보면 실시예 1, 2의 경우는 온도가 100~120℃에서도 양성자 전도도가 다소 저하되는데 불과하였지만, 이에 비해 비교예의 경우 현격하게 저하됨이 확인되었으며 120℃에서는 실질적으로 전도도가 0으로 나타났다. 즉 100℃ 이하의 조건에서는 비교예가 더 우수한 양성자 전도성을 가지고 있지만, 100℃ 이상에서 물이 증발하게 되면 비교예의 경우는 양성자 전도성이 급감하는데 비해 실시예는 양성자 전도성이 유지되며 우수한 성능을 보인다.
- [0076] 실험예 2 : 무가습 조건의 양성자 전도도 실험
- [0077] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 복합막과 전해질 막에 대하여 정전류 4단자법으로 측정하였다. 크기가 0.5 x 2 cm 인 시편을 온도 및 습도가 조절된 실내에서 일정한 교류 전류를 시편의 양단에 인가하면서 시편의 중앙에서 발생하는 교류 전위의 차를 확인하는 방법으로 가습기를 작동시키지 않아서 120℃의 무가습 조건에서 양성자 전도도를 측정하였다. 그 측정결과는 도 2에 나타내었다.
- [0078] 도 2에서 보면 실시예 1, 2의 경우는 온도가 120℃, 무가습 조건에서도 양성자 전도도가 높게 나타났지만, 이에 비해 비교예의 경우 전도도가 0으로 나타났다. 즉, 비교예의 경우 10⁻⁷ S/cm의 낮은 양성자 전도성을 보이는데 반면 실시예는 0.021, 0.029 S/cm의 높은 양성자 전도성을 보였다. 이는 POSS가 가지고 있는 인산기의 효과로 볼 수 있다.
- [0079] 실험예 3 : 기계적 강도 측정 실험
- [0080] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 복합막과 전해질 막에 대하여 Instron 4201/ASTM D882 방법으로 측정하였다, 시편을 0.5 cm x 5 cm로 준비하여 5 mm/min의 속도로 늘어나는 정도와 기계적 강도를 측정하였다. 그 측정결과는 도 3에 나타내었다.
- [0081] 도 3에서 보면 실시예 1, 2의 경우가 비교예에 비해 훨씬 우수한 기계적 강도를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [0082] 실험예 4 : PA-POSS 물성 비교실험
- [0083] PA-POSS의 효과를 확인하기 위해서 현재 상용되고 있는 Nafion과 Zr계 무기입자의 말단기에 인산기를 붙인 형태 Zr₃P (Zr phosphophenyl phosphate)와 Nafion와의 복합막 (10 wt%), 그리고 인산기가 달린 POSS와 Nafion과의 복합막 (10 wt%)에 대해서 물성을 비교하였다. 그 결과는 다음 표1과 같다.

표 1

	Proton Conductivity (S/cm, 80 °C)	Proton Conductivity (S/cm, 120 °C)	Mechanical Property (Stress, MPa)
Nafion	0.098	0.0002	15
Nafion/Zr ₃ P 10 wt%	0.072	0.017	16
Nafion/PA-POSS 10 wt%	0.084	0.032	23

[0084]

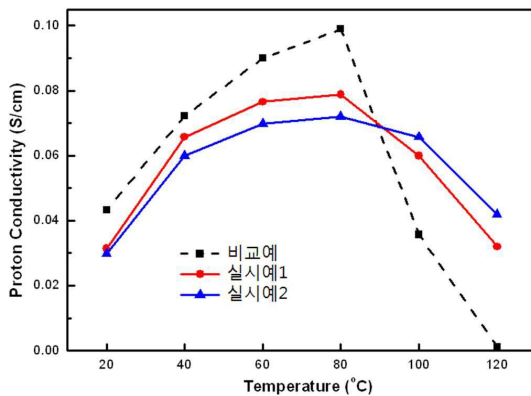
[0085] 상기 표 1에서 보면, Zr₃P에 대비하여 80도에서의 이온 전도도도 변화가 적으며, 120도에 훨씬 효과가 좋음을 확인할 수 있었다. 특히 기계적 강도가 Zr₃P 막은 거의 변함 없는데 반해, PA-POSS막은 1.5배 증가하였다.

[0086] 이는 Zr₃P의 입자 크기가 200 ~ 400 nm 인데 반해, PA-POSS는 수 나노 크기 이기 때문에, POSS의 작은 입자가 기계적 강도 보강 및 이온 전도도에 도움을 주었음을 확인할 수 있다

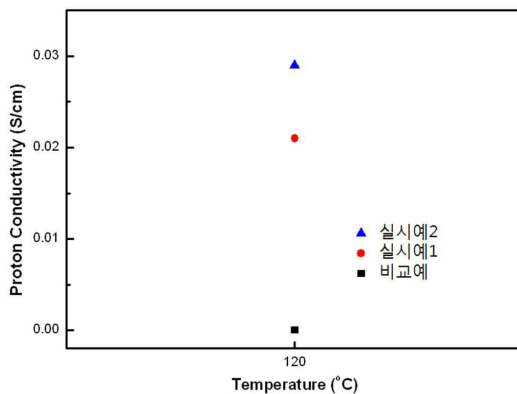
[0087] 상기와 같은 실험예의 결과로부터 본 발명에 따른 Nafion/PA-POSS 분자 복합막은 기존의 Nafion 전해질 막에 비해 동일 조건에서 양성자 전도도가 우수한 것으로 확인되었고, 특히 무가습 조건에서도 전도도가 우수하게 유지되는 것으로 확인되었다. 또한 기계적 강도 역시 본 발명의 복합막이 우수한 것으로 확인되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

