(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0055185
(43) 공개일자 2010년05월26일

(51) Int. Cl.
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0114142
(22) 출원일자 2008년11월17일
심사청구일자 2008년11월17일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교
(72) 발명자
이희우
서울특별시 서초구 반포동 반포아파트 102-501
길이진
경기도 고양시 일산서구 주엽동 강선마을 한양아파트 603-1001
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
현종철

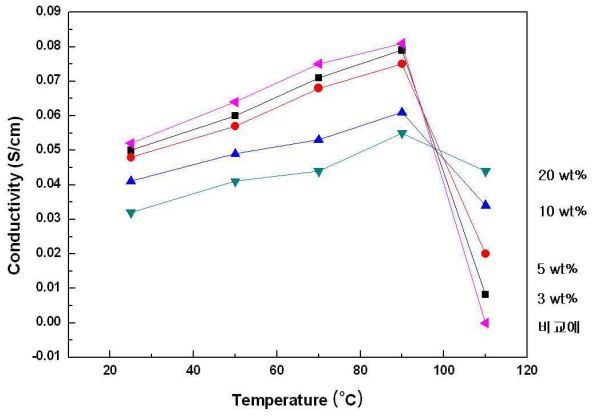
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 실란계 화합물을 포함하는 탄화수소계 고분자막, 이의 제조방법, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지

(57) 요 약

본 발명은 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 결합된 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막, 이의 제조방법, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막은 전기화학적 특성과 기계적 특성 및 열적 안정성이 뛰어나고, 상온 및 고온에서의 양성자 전도도가 우수하다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

강정수

서울특별시 마포구 염리동 178-2번지

김창겸

서울특별시 영등포구 신길7동 1048번지

특허청구의 범위

청구항 1

양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 결합된 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄화수소계 고분자는 폴리설폰, 폴리폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리(페닐렌옥사이드), 폴리(페닐렌설파이드) 중에서 1종 이상 선택된 고분자인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자의 양이온 교환기는 술폰산기, 카르복시산기, 인산기 또는 이들의 유도체 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실란계 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

$Si(CnHmOH)_3CzNH_2$ --- (1)

(상기 식에서, n은 1 또는 2이고, m은 2 또는 4이며, z는 0 내지 5의 정수임)

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 실란계 화합물은 3-아미노프로필트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄화수소계 고분자막 100 중량부에 대하여, 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 3 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

청구항 7

제1항에 있어서, 두께가 30 내지 125㎛ 범위인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

청구항 8

실란계 화합물과 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자를 유기 용매에 용해시키는 단계; 상기 실란계 화합물이 분산된 고분자 용액을 교반시킨 후 건조시켜 고분자막을 형성하는 단계; 상기 고분자막을 가열하여 상기 실란계 화합물과 상기 고분자의 양이온 교환기를 결합시키는 단계; 상기 고분자막을 인산 용액 중에서 가열하여 이온전도성을 부여하는 단계를 포함하는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 탄화수소계 고분자는 폴리설폰, 폴리폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리(페닐렌옥사이드), 폴리(페닐렌설파이드) 중에서 1종 이상 선택된 고분자인 것을 특징으로 하는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 고분자의 양이온 교환기는 술폰산기, 카르복시산기, 인산기 또는 이들의 유도체 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 실란계 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조 방법.

$Si(CnHmOH)_3CzNH_2$ --- (1)

(상기 식에서, n= 1 또는 2이고, m= 2 또는 4 이며, z= 0 ~ 5의 정수임)

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 실란계 화합물은 3-아미노프로필트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조 방법

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리디논(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMA), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸 설폭사이드(DMSO), 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 테트라메틸우레아, 트리메틸포스페이트, 부티로락톤, 이소포론, 카르비톨 아세테이트, 메틸이소부틸케톤, N-부틸 아세테이트, 사이클로헥사논, 디아세톤 알코올, 디이소부틸 케톤, 에틸아세토아세테이트, 글리콜 에테르, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트 중에서 선택된 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 유기 용매 중에 용해된 탄화수소계 고분자 용액의 농도는 5 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 건조 단계는 100℃ 이상의 오븐에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 실란계 화합물과 상기 고분자의 양이온 교환기를 결합시키기 위해 가열하는 단계는 포름알데히드 용액 중에서 가열하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 포름알데히드 용액의 농도는 4 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 고분자막을 포름알데히드 용액에서 가열하여 상기 실란계 화합물과 상기 고분자의 양이온 교환기를 결합시키는 단계 후 또는 상기 인산 용액 중에서 가열하여 이온전도성을 부여하는 단계 후에 탈이온수에서 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 19

제8항에 있어서, 상기 인산 용액의 농도는 1 내지 5 몰%인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막의 양면에 촉매층이 코팅된 것을 특징으로 하는 막-전극 어셈블리(MEA).

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 촉매는 백금인 것을 특징으로 하는 막-전극 어셈블리(MEA).

청구항 22

제20항에 따른 막-전극 어셈블리(MEA)를 적용하여 제조된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 연료전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄화수소계 고분자막, 이의 제조방법, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 결합된 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막, 이의 제조방법, 이를 포함하는 막-전극 어셈블리 및 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 발생되는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전시스템이다. 휴대용 전자기기의 발달로 고성능의 휴대용 전원에 대한 수요가 증가하고 있으나 기존의 배터리가 가지고 있는 작은 용량, 긴 충전시간, 짧은 수명 등과 같은 문제점들로 인하여 새로운 전원에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0003] 연료전지는 크게 고온(500 내지 700 ℃)에서 작동하는 용융탄산염 전해질 연료전지, 200 ℃ 근방에서 작동하는 인산전해질 연료전지, 상온 내지 약 100 ℃ 에서 작동하는 알칼리 전해질 연료전지 및 고분자 전해질 연료전지 등으로 구분된다. 상기와 같은 연료전지 중에서 고분자 전해질 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 미래의 청정 에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한, 상온에서 작동가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용가능하다.

[0004] 이와 같은 고분자 전해질 연료전지는 크게 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)와 액상의 메탄올을 직접 연료로 애노드에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 등으로 구분할 수 있다.

[0005] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산해내는 전력생성 시스템으로서, 이러한 셀의 기본적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같다. 도 1을 참조하면, 연료 전지는 애노드와 캐소드사이에 수소이온교환막(11)이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다.

[0006] 상기 수소이온교환막(11)은 두께가 50 내지 200㎛이며 고체 고분자 전해질로 되어 있고, 애노드와 캐소드는 각각 반응기체의 공급을 위한 지지층(14), (15)과 반응기체의 산화/환원반응이 일어나는 촉매층(12), (13)으로 되어 있는 가스확산전극(이하, 캐소드와 애노드를 통칭하여 가스 확산 전극"이라고 함)으로 이루어져 있다. 도 1에서 참고번호(16)는 가스 주입용 홈이 있는 카본 시트를 나타내며, 이는 집전체 기능도 수행한다.

[0007] 전술한 바와 같은 구조를 갖는 PEMFC는 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환된다. 이 때 수소 이온은 수소이온교환막(11)을 거쳐 캐소드로 전달된다. 반면, 캐소드에서는 환원반응이 일어나 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되며, 산소 이온은 애노드로부터의 수소 이온과 반응하여 물분자로 전환된다. 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, PEMFC의 가스 확산 전극에서 촉매층(12), (13)은 지지층(14), (15) 상부에 각각 형성되어 있다. 이때 지지층(14), (15)은 탄소천 또는 탄소종이로 이루어져 있고, 반응기체와 수소이온교환막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리되어 있다.

[0008] 상기 PEMFC에서 수소이온교환막(11)으로 사용되는 고분자는 이온전도도가 높으며, 전기 화학적인 안전성과 더불어 전도막으로서의 기계적 물성, 작동 온도에서의 열적안정성, 저항을 줄이기 위한 얇은 막으로서의 제조 가능성 및 액체 함유시 팽창 효과가 적을 것 등의 요건을 충족해야 한다. 특히 연료전지를 고온에서 작동시킬 경우 연료와 산화제의 전기화학적 산화환원 반응속도의 향상, 백금촉매의 일산화탄소 내성강화, 백금촉매 사용량 감소에 의한 시스템 원가절감, 열교환기의 간소화 등 많은 장점들이 있다.

[0009] 현재 사용되는 고체 고분자 전해질 막으로는 다우막(Dow), 나피온막(DuPont), 플레미온(Asahi 초자), 아시프렉스(Asahi Kasei) 등을 들 수 있다. 이러한 고체고분자 전해질 막들은 일반적으로 주사슬에 플루오르화 알킬렌을 가지고 있고, 플루오르화비닐 에테르 측쇄의 말단에 술폰산기를 가지는 과플루오로설폰산 고분자(perfluorosulfonic acid polymer)막을 사용하고 있다(예: Nafion, Dupont사 제조). 이와 같은 플루오르계 고분자 전해질 막은 화학적 안정성이 높고, 수소이온전도성도 우수하지만, 플루오르 치환 공정이 복잡하기 때문에 제조 단가가 매우 높아서 자동차용 연료 전지에 적용하기에는 난점이 있으며, 수분의 함습량이 좋지 않기 때문에, 촉매의 피독을 방지하기 위해 100℃ 이상의 고온운전을 하는 경우에는 수분이 증발하여 이온전도도가 급격히 저하되고 전지의 운전이 정지되며, 유리전이온도가 낮기 때문에 고온에서의 기계적 물성이 열악하다는 문제점이 있었다.

[0010] 이러한 단점을 개선하기 위하여, 염기성 중합체에 강산을 도핑시킨 양성자 전도성 고분자막들이 개발되었는데, 이들은 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole :PBI) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸)(Poly(2,5-benzimidazole:ABPBI) 등의 염기성 중합체를 인산 등의 강산으로 도핑시킨 후, 수분이 개재되지 않은 상태에서 상기 인산을 통한 그루트스 메커니즘(Grotthus mechanism)에 의해 전도성을 갖도록 하는 형태의 양성자 전도성 고분자막이다.

[0011] 상기 PBI 또는 ABPBI의 장점은 나피온보다 가격이 저렴하며, 100℃ 이상의 고온 무가습 조건에서 양성자를 전도시킬 수 있다는 것이다. 천연가스, 가솔린 또는 메탄올 등으로부터 생성된 수소에는 여하한 경우든지 미량의 일산화탄소가 잔류하게 되며, 수 ppm 이상의 일산화탄소는 백금 촉매 표면에 흡착되어 연료의 산화 반응을 방해하므로 연료 전지의 성능을 급격히 저하시키게 된다. 이러한 일산화탄소의 백금촉매에 대한 흡착반응은 발열반응이므로 연료 전지의 작동온도를 120℃ 이상으로 높이게 되면 일산화탄소에 의한 피독현상이 현저하게 줄어들며, 전지의 산화/환원 반응속도를 향상시킬 수 있어서, 전지의 효율이 증가한다는 장점이 있다. 또한, 개질기(reformer) 등을 사용할 경우 시스템 자체에서 열이 발생하게 되는데, 100℃ 이하의 온도에서 작동되는 연료 전지의 경우에는 시스템의 과열방지를 위해서 상기 발생되는 열을 제거해야 하기 때문에 추가적인 냉각장치가 필요한데 반하여, 고온에서 작동되는 연료 전지의 경우에는 이러한 열을 그대로 사용할 수 있으므로 부가적인 냉각장치 등을 필요로 하지 않는다는 장점도 있다.

[0012] 그러나, PBI 또는 ABPBI 등의 염기성 중합체를 사용한 연료 전지 시스템은 상기와 같은 장점에도 불구하고, 인산 등이 상기 염기성 중합체에 영구적으로 결합되어 있는 것이 아니라 전해질로서 존재하는 것에 불과하기 때문에, 수분이 존재하는 경우에는 상기 인산이 상기 고분자막에서 용출되어 나올 수 있다는 치명적인 결점이 있다. 특히, 연료 전지의 작동시 캐소드 측에서는 반응산물로서 물이 생성되는데, 연료 전지의 작동온도가 100℃를 초과하는 때에는 상기에서 생성된 물은 대부분 기체확산 전극을 통해 증기로 빠져나가기 때문에 인산의 손실이 매우 적지만, 일부구간에서 작동온도가 100℃ 미만이 되거나, 높은 전류밀도에서 다량의 수분이 발생하는 때에는 생성된 물이 즉시 제거되지 않기 때문에 상기 물에 의해 인산이 용출되어 전지의 수명을 저하시키게 된다.

[0013] 또한, 상기 ABPBI의 경우에는 인산의 농도를 증가시킬수록 기계적 물성이 열악해지고, 상기 농도를 80%로 증가시키게 되면 고분자막이 녹아버리는 현상이 발생하며, 사이클을 반복함에 따라 출력이 많이 저하된다는 문제점이 있었다.

[0014] 한편 한국등록특허 제10-0746339호(등록일자 2007년07월30일)에는 수소 이온전도성 물질로 술폰화된 탄화수소계열의 고분자에 치수 안정성이 우수한 불화수소 계열 고분자를 도입하여 수소 이온전도도가 개선된 고분자 복합막의 제조방법이 공개되어 있으며, 한국등록특허 제10-0794382호(등록일자 2008년01월07일)에는 수소 이온전도성이 있는 탄화수소계 고분자를 매트릭스로 하여 이에 상용성이 있는 고분자를 도입한 고분자 전해질 연료전지용 전극 바인더의 제조방법이 개시되어 있으나, 상기 문제점을 해결하지는 못했다. 따라서 전기화학적 특성과 기계적 특성 및 열적 안정성이 뛰어나면서, 고온에서의 양성자 전도도도 우수한 양성자 전도성 고분자막의 개발은 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 전기화학적 특성과 기계적 특성 및 열적 안정성이 우수하고, 상온 및 고온에서 양성자 전도도가 우수한 탄화수소계양성자 전도성 고분자막을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 양성자 전도성 고분자막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 양성자 전도성 고분자막의 양면에 촉매층이 코팅된 것을 특징으로 하는 막-전극 어셈블리(MEA)를 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기 막-전극 어셈블리(MEA)를 적용하여 제조된 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0019] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 결합된 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 의하면, 탄화수소계 고분자는 폴리설폰, 폴리폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리(페닐렌옥사이드), 폴리(페닐렌설파이드) 중에서 1종 이상 선택될 수 있다.

[0021] 또한 본 발명의 다른 일시시예에 의하면, 탄화수소계 고분자의 양이온 교환기는 술폰산기, 카르복시산기, 인산기 또는 이들의 유도체 중에서 선택될 수 있다.

[0022] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 사용가능한 실란계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있으며, 3-아미노프로필트리에톡시실란인 것이 바람직하다:

[0023] [화학식 1]

[0024] $Si(CnHmOH)_3CzNH_2$

[0025] (상기 식에서, n은 1 또는 2이고, m은 2 또는 4이며, z는 0 내지 5의 정수임)

[0026] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막의 조성비는 탄화수소계 고분자막 100 중량부에 대하여, 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 3 내지 20 중량부인 것이 바람직하며, 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막의 두께는 30 내지 125㎛ 범위인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 실란계 화합물과 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자를 유기 용매에 용해시키는 단계; 상기 실란계 화합물이 분산된 고분자 용액을 교반시킨 후 건조시켜 고분자막을 형성하는 단계; 상기 고분자막을 가열하여 실란계 화합물과 상기 고분자의 양이온 교환기를 결합시키는 단계; 상기 고분자막을 인산 용액 중에서 가열하여 이온전도성을 부여하는 단계를 포함하는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막의 제조방법을 제공한다.

[0028] 본 발명의 일실시예에 따르면, 사용가능한 탄화수소계 고분자는 폴리설폰, 폴리폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리(페닐렌옥사이드), 폴리(페닐렌설파이드) 중에서 1종 이상 선택될 수 있다.

[0029] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 사용가능한 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리디논(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMA), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸 설폭사이드(DMSO), 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 테트라메틸우레아, 트리메틸포스페이트, 부티로락톤, 이소포론, 카르비톨 아세테이트, 메틸이소부틸케톤, N-부틸 아세테이트, 사이클로헥사논, 디아세톤 알코올, 디이소부틸 케톤, 에틸아세토아세테이트, 글리콜 에테르, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트 중에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 상기 유기 용매 중에 용해된 탄화수소계 고분자 용액의 농도는 5 내지 10 중량%인 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 고분자막을 형성하기 위해 건조하는 단계는 100℃ 이상의 오븐에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 실란계 화합물과 상기 고분자의 양이온 교환기를 결합시키기 위해 가열하는 단계는 포름알데히드 용액 중에서 가열하는 것이 바람직하며, 상기 포름알데히드 용액의 농도는 4 내지 10 중량%인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 고분자막을 포름알데히드 용액에서 가열하여 실란계 화합물과 상기 고분자의 양이온 교환기를 결합시키는 단계 후 및/또는 상기 인산 용액 중에서 가열하여 이온전도성을 부여하는 단계 후에 탈이온수에서 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 인산 용액의 농도는 1 내지 5 몰%인 것이 바람직하다.

[0034] 또한 본 발명은 세 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 양성자 전도성 고분자막의 양면에 촉매층이 코팅된 것을 특징으로 하는 막-전극 어셈블리(MEA)를 제공하는데, 사용가능한 촉매로는 백금을 들 수 있다.

[0035] 또한 본 발명은 네 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 막-전극 어셈블리(MEA)를 적용한 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 제공한다.

효 과

[0036] 본 발명에 따른 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물을 포함하는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막은 아미노기가 인산으로 치환되어 고온에서도 높은 이온전도도를 유지할 수 있으므로 100 ℃ 이상의 고온에서 전지를 운전할 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자를 채용한 연료전지는 고온에서 운전이 가능하기 때문에 적은 양의 촉매로도 전지 작동이 가능하므로 고가의 촉매 사용량을 줄일 수 있어 경제적이고, 제조 공정이 단순하여 쉽게 양산할 수 있기 때문에 실제 산업에 적용할 수 있는 가능성이 매우 높다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0038] 본 발명에 따른 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 결합된 양성자 전도성 고분자막은 인산의 특성으로 인하여 고온에서 외부의 가압 조건 없이도 우수한 이온전도도를 유지할 수 있기 때문에 고온 및 상압 조건에서 연료전지의 운전이 가능하게 하고, 화학적으로 결합된 인산은 수분에 의한 침출이 없기 때문에 상온 영역에서도 이용가능하다.

[0039] 구체적으로, 본 발명에 사용가능한 탄화수소계 고분자는 폴리설폰, 폴리폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파젠, 폴리비닐알콜, 폴리(페닐렌옥사이드), 폴리(페닐렌설파이드) 등을 들 수 있다. 또한 본 발명에 따른 탄화수소계 고분자의 양이온 교환기는 술폰산기, 카르복시산기, 인산기 또는 이들의 유도체 중에서 선택될 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 사용되는 실란계 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물로서, 3-아미노프로필트리에톡시실란이 바람직하다.

[0041] [화학식 1]

[0042] $Si(CnHmOH)_3CzNH_2$

[0043] 상기 식에서, n은 1 또는 2이고, m은 2 또는 4이며, z는 0 내지 5의 정수이다.

[0044] 또한 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막의 두께는 30 내지 125㎛ 인 것이 바람직하며, 실란계 화합물의 함량은 상기 탄화수소계 고분자막 100 중량부에 대하여, 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 3 내지 20 중량부인 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막의 제조 방법은 실란계 화합물과 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자를 유기 용매에 용해시키는 단계; 상기 실란계 화합물이 분산된 고분자 용액을 교반시킨 후 건조시켜 고분자막을 형성하는 단계; 상기 고분자막을 가열하여 실란계 화합물과 고분자의 양이온 교환기를 결합시키는 단계; 상기 고분자막을 인산 용액 중에서 가열하여 이온전도성을 부여하는 단계를 포함한다.

[0046] 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막의 제조방법을 단계별로 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0047] 먼저, 실란계 화합물 및 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자를 유기 용매에 용해시키는 단계이다. 이때 사용가능한 유기 용매로는 N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidinone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 디메틸 아세트아미드(dimethyl acetamide; DMA), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO), 아세톤, 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone; MEK), 테트라메틸우레아(tetramethylurea), 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate), 부티로락톤(butyrolactone), 이소포론(isophorone), 카르비톨 아세테이트(carbitol acetate), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), N-부틸 아세테이트(N-butyl acetate), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 디아세톤 알코올(diacetone alcohol), 디이소부틸 케톤(diisobutyl ketone), 에틸아세토아세테이트(ethyl acetoacetate), 글리콜 에테르(glycol ether), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene

carbonate), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate) 및 디에틸카보네이드(diethylcarbonate) 등 중에서 선택된 1종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0048] 상기 유기용매와 고분자 용액의 농도는 5 ~ 10 중량% 범위가 되도록 조절하며, 이때 상기 농도가 5 중량% 미만이면 제막시 막의 물성이 저하되는 단점이 있으며, 10 중량% 를 초과하면 점도 증가로 가공성이 결여된다.

[0049] 다음은 상기의 실란계 화합물이 분산된 고분자 용액을 이용하여 고분자막을 형성하는 단계이다. 일반적으로는 상기 용액을 캐스팅하고 100 ℃ 오븐에서 건조하여 원하는 두께의 막을 제조한다. 이때 고분자막의 두께는 30 ~ 125 ㎛ 범위인 것이 바람직하다. 125 ㎛를 초과하여 두께가 증가할수록 양성자 전도도가 감소하게 되고 상기 고분자막의 비용이 증가된다는 단점이 있으며, 30 ㎛ 보다 얇은 두께를 사용할 경우 기계적 물성이 취약해진다.

[0050] 다음은 제조된 고분자막을 포름알데히드 용액 중에서 가열하여 실란계 화합물 예를 들어, 3-아미노프로필트리에톡실란과 탄화수소계 고분자의 양이온 교환기를 결합시키는 단계이다. 포름알데히드 용액의 농도는 4 ~ 10 중량% 범위가 되도록 조절한다. 4 중량% 미만이 되면 결합이 진행되지 않으며 10 중량% 초과가 되면 3-아미노프로필트리에톡시실란 분자가 서로 응집되는 현상이 일어난다.

[0051] 다음은 제조된 고분자막을 인산 용액 중에서 가열하여 이온전도성을 부여함으로써 본 발명에 따른 양이온 전도성 고분자 전해질막을 제조하는 단계이다. 이때 사용되는 인산 용액의 농도는 1 ~ 5 몰% 범위가 되도록 조절한다. 1 몰% 미만이 되면 이온전도성이 충분히 부여되지 않으며 5 몰% 초과가 되면 양성자 전도성 고분자의 측쇄에 달린 양이온 교환기에 영향을 주어 상온에서의 이온전도도가 떨어지게 되기 때문이다.

[0052] 상기 제조 방법에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막에서 실란계 화합물의 함량은 상기 탄화수소계 고분자막 100 중량부에 대하여, 인산으로 치환된 아미노기를 갖는 실란계 화합물이 3 내지 20 중량부인 것이 바람직하다. 상기 실란계 화합물의 함량이 3 중량부 미만일 경우 인산이 결합된 전도 채널이 적어서 고온에서 이온전도도가 저하되며 20 중량부 이상일 경우 막의 기계적 강도가 저하된다.

[0053] 본 발명은 실란계 화합물이 양이온 교환기를 갖는 탄화수소계 고분자와 결합을 이루는 것을 특징으로 한다. 예를 들어, 3-아미노프로필트리에톡시실란의 경우 3개의 에톡시기와 1개의 아미노프로필기로 구성되어 있는데, 3개의 에톡시기 중 하나는 양성자 전도성 고분자의 측쇄에 있는 양이온 교환기와 결합을 이루게 된다. 또한 1개의 아미노는 인산과 반응하여 인산기로 치환되어 양성자 전도채널을 형성한다. 인산으로 형성된 전도채널은 인산 자체의 양성자를 해리하는 특성으로 인하여 수분의 존재에 관계없이 양성자 전도채널을 형성한다.

[0054] 고분자 전해질 연료전지는 100 ℃ 이상 고온에서 운전할 경우 전극 촉매의 활성 및 전극의 반응 속도가 증가하여 적은 양의 촉매로 전지 성능을 향상시킬 수 있으며, 고가인 백금 촉매 사용량의 감소는 연료전지의 시스템의 가격 절감 효과를 가져올 수 있다. 또한, 개질된 수소 연료에 포함되어 있는 수 PPM 정도의 탄화수소는 전극 표면에서 촉매 반응에 의해 일산화탄소로 산화하고 여기서 발생한 일산화탄소는 백금 촉매의 표면에 흡착되어 촉매를 피독시킨다. 상기한 일산화탄소의 촉매 흡착은 발열 반응이므로 고온에서 전지를 운전할 경우 소량의 탄소수소가 포함된 개질 수소 기체 사용시에도 촉매 피독 현상을 완화하여 전지의 안정적인 성능 향상을 기대할 수 있다. 외부 가압 없이 연료전지의 운전이 가능할 경우 외부 가압장치 및 가습 장치를 간소화하거나 불필요하게 되어 전체 시스템의 최적화 및 가격제고에서 상당한 효과를 거둘 수 있다.

[0055] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조된 본 발명의 고온용 양성자 전도성 고분자막의 양측에 촉매가 코팅된 것을 특징으로 하는 연료전지용 막-전극 어셈블리를 제조할 수 있으며, 궁극적으로 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 고성능 고분자 전해질 연료전지를 제조할 수 있다.

[0056] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0057] 실시예 1: 본 발명에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막(I)의 제조

[0058] 빅트렉스에서 시판하는 폴리에테르에테르케톤 1 g을 황산 5 g에 용해시키고, 50℃로 유지시키면서 12시간 동안 교반하여 술폰화된 폴리에테르에테르케톤을 얻었다. 술폰화된 폴리에테르에테르케톤를 디메틸아세트아미드 19 g에 넣어 교반시킨 후, 3-아미노프로필트리에톡시실란 0.1 g을 술폰화된 폴리에테르에테르케톤과 디메틸아세트아미드 용액에 넣고 12시간 동안 교반했다. 그 다음 교반시킨 술폰화된 폴리에테르에테르케톤/디메틸아세트아미드/3-아미노프로필트리에톡시실란을 24시간 동안 100 ℃가 유지된 오븐에서 필름 캐스팅했다. 남아있는 디메틸아세트아미드를 제거하기 위해 100 ℃로 유지된 진공 오븐에 12시간 동안 방치하여 탄화수소계 양성자 전도성 고

분자막을 형성하였다. 상기 형성된 막을 60 ℃에서 4 중량%의 포름알데하이드 수용액에 넣고 2시간 동안 가열한 후 탈이온수에서 1시간 동안 가열하였다. 그 후 상기 복합막을 1 몰% 인산에서 3시간동안 가열한 다음, 완전히 반응하지 못한 인산기를 제거하기 위해 1시간 동안 탈이온수에서 상기 복합막을 가열하였다.

[0059] 실시예 2: 본 발명에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막(Ⅱ)의 제조

[0060] 3-아미노프로필트리에톡시실란 0.03 g을 술폰화된 폴리에테르에테르케톤/디메틸아세트아미드에 넣고 12시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.

[0061] 실시예 3: 본 발명에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막(Ⅲ)의 제조

[0062] 3-아미노프로필트리에톡시실란 0.05 g을 술폰화된 폴리에테르에테르케톤/디메틸아세트아미드에 넣고 12시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.

[0063] 실시예 4: 본 발명에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막(Ⅳ)의 제조

[0064] 3-아미노프로필트리에톡시실란 0.15 g을 술폰화된 폴리에테르에테르케톤/디메틸아세트아미드에 넣고 12시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.

[0065] 실시예 5: 본 발명에 따른 탄화수소계 양성자 전도성 고분자막(Ⅴ)의 제조

[0066] 3-아미노프로필트리에톡시실란 0.2 g을 술폰화된 폴리에테르에테르케톤/디메틸아세트아미드에 넣고 12시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.

[0067] 비교예: 술폰화된 폴리에테르에테르케톤

[0068] 빅트렉스사에서 시판하는 폴리에테르에테르케톤을 황산을 이용하여 술폰화된 폴리에테르에테르케톤을 합성한 후, 디메틸아세트아미드에 용해시켜 두께가 50㎛인 막을 제조하였다.

[0069] 시험예 1: FT-IR 분석

[0070] 상기 실시예에서 제조된 양성자 전도성 고분자막을 Nicolet 380(Thermo Electron Corp.)을 이용하여 분석하고, 첨부도면 도 2에 그 결과를 도시하였다. 도 2에서 보여지는 바와 같이, 2950 cm^{-1}과 2800 cm^{-1} 부근에서 $-CH_2-S-$ 결합을 확인할 수 있었으며, 1740~1600 cm^{-1} 범위에서 P-OH 결합이 이루어졌음을 알 수 있었다. 이때, 분석 조건은 다음과 같았다.

[0071] - 측정 파장 범위(wave number) : 4000 ~ 400 cm^{-1}

[0072] - 온도 (temperature) : 25 ℃

[0073] 시험예 2: 수소 이온전도도의 측정

[0074] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막의 이온전도도는 정전류 4 단자법에 의하여 측정하였다. 크기가 0.5 x 2 cm 인 시편을 온도 및 습도가 조절된 실내에서 일정한 교류전류 시편의 양단에 인가하면서 시편의 중앙에서 발생하는 교류전위 차이를 측정하여 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 수소 이온전도도는 3-아미노프로필트리에톡시실란의 함량이 증가함에 따라 감소하였고, 90 ℃ 이상에서는 수소 이온전도도가 급격하게 감소하였다. 하지만, 110 ℃에서는 실시예 1의 양성자 전도성 고분자막이 비교예의 양성자 고분자막 보다 5배 높은 성능을 보였다.

[0076] 시험예 3: 단위 전지 성능 테스트

[0077] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 양성자 전도성 고분자막의 양면에 상업용 전극 촉매층을 핫-프레스법으로 코팅하여 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)를 각각 제조하였다. 사용된 전극은 E-Tek Inc.로부터 입수 가능한 전극으로 애노드에는 백금 촉매를 사용하였고, 캐소드에도 백금 촉매를 사용하였다. 상기 핫-프레스에 사용된 조건은 147 ℃에서 5분간 약 80 Kg/cm^2의 압력을 인가하는 것으로 고정하였다. 실리콘이 코팅된 유리섬유 가스켓을 막-전극 어셈블리 양면에 위치시키고, 탄소 소재의 집전판으로 압착 밀봉하여 단위 전지를 조립하였다. 단위 전지 실험시 애노드에는 고농도의 수소를 공급하였고 캐소드에는 고농도의 산소를 사용하였다. 110℃ 에서 테스트하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0078] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막을 이용한 전지는 비교예보다 높은 전류밀도를 보이므로 성능이 우수한 연료전지를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 종래 일반적인 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 개략도이다.

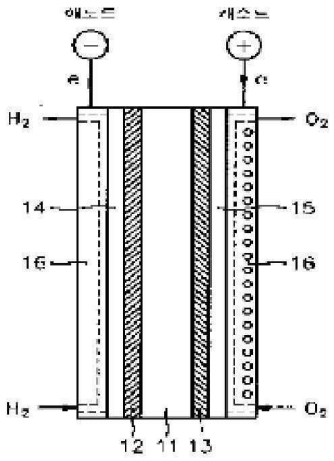
[0080] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막과 비교예의 FT-IR 측정 그래프이다.

[0081] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막과 비교예의 이온전도도를 온도에 따라서 도시한 그래프이다.

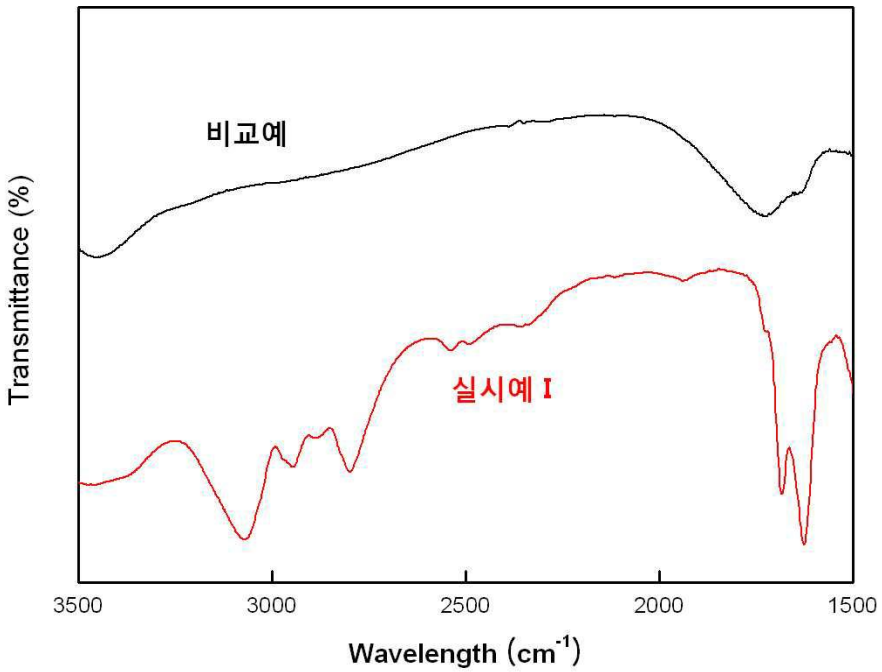
[0082] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막과 비교예의 70 ℃에서의 전류-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

도면

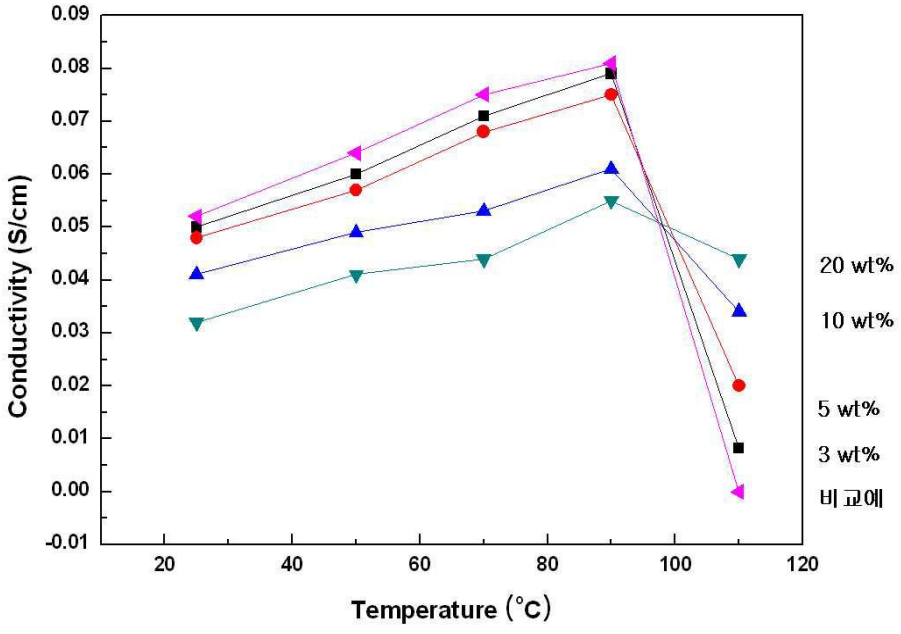
도면1



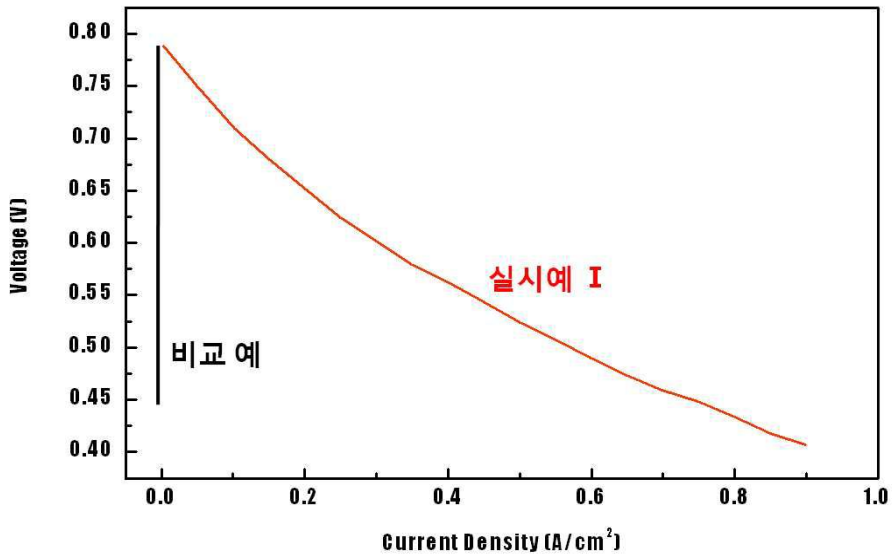
도면2


비교예
실시예 I
Transmittance (%)
3500
3000
2500
2000
1500
Wavelength (cm-1)

도면3


0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
Conductivity (S/cm)
20
40
60
80
100
120
Temperature (°C)
20 wt%
10 wt%
5 wt%
3 wt%
비교예

도면4


0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
Voltage (V)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Current Density (A/cm²)
실시예 I
비교 예