	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0017142 (43) 공개일자 2012년02월28일
(51) Int. Cl. H01M 8/10 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) D01F 9/12 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0079653 (22) 출원일자 2010년08월18일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동) (72) 발명자 설용건 서울특별시 용산구 한강대로 211, 101동 1003호 (한강로1가, 대우월드마크용산) 황형권 경기도 부천시 소사구 은성로 110-1, 소사주공2단지아파트 205동 802호 (소사본동) 이홍연 서울특별시 강동구 고덕로79길 18, 주공아파트 258동 307호 (고덕동)	

전체 청구항 수 : 총 3 항

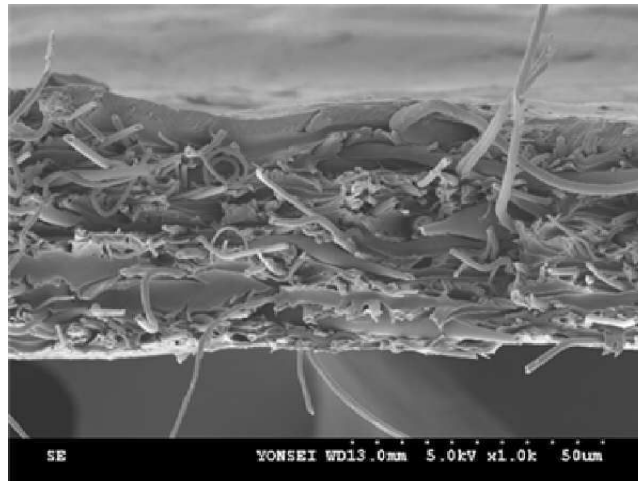
(54) 고분자 전해질 막 연료전지의 고온 운전을 위한 이온 전도성 고분자 전해질 복합막

(57) 요약

본 발명은 고분자 전해질 막 연료전지용 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막, 고온형 막-전극 접합체에 관한 것으로서, 내열성 고분자인 폴리에테르술폰 고분자 용액을 전기방사(Electrospinning)하여 섬유형태의 다공성 막을 적층한 후, 그 공극에 이온 전도성 고분자인 Nafion을 함침하여 제조한 것을 특징으로 한다.

본 발명의 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막은 두께가 얇아 막 저항이 낮고, 고온에서 이온전도도가 우수하며, 기계적 내구성 및 전기화학적 안정성, 열적 내구성이 우수하여 고분자 전해질 막 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리에테르술폰(Polyethersulfone)으로 구성된 고분자 수지를 전기방사법을 이용하여 다공성 막을 제조하는 단계.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 다공성 막의 두께는 30~40 $\mu$ m으로 제조된 것을 특징으로 하는 이온 전도성 고분자 전해질 복합막

### 청구항 3

전기방사법으로 제조된 다공성 막의 공극에 Nafion을 함침하여 이온 전도성 고분자 전해질 복합막을 제조하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질 막 연료전지용 고온형 고분자 전해질 복합막, 고온형 막-전극 접합체에 관한 것으로, 100℃ 이상의 고온에서 높은 이온 전도도를 가지며, 기계적 내구성 및 전기화학적 안정성, 열적 내구성이 우수한 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 현재 화석연료의 고갈 위기에 따른 새로운 개념의 동력원 개발 필요성이 부각됨에 따라 연료전지의 상용화를 위한 연구개발이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 연료전지(Fuel Cell)는 지구온난화의 주된 원인이 되는 이산화탄소의 배출을 획기적으로 줄일 수 있는 친환경 무공해 시스템으로서, 높은 효율과 출력을 나타내는 특징을 가지고 있다.

[0003] 연료전지는 전해질, 전극, 촉매, 연료와 운전온도 등의 다양한 운전조건에 따라, 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 용융 탄산염 연료전지(Molten Carbonated Fuel Cell, MCFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)로 나눌 수 있다. 이 중 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)는 수소와 산소를 연료로 사용하여 물과 열을 발생시키며, 100℃ 이하의 상온 온도 범위에서 운전할 수 있다는 점과 높은 출력의 장점을 바탕으로 이동 교통수단의 새로운 에너지 동력원으로서 주목 받고 있다.

[0004] 고분자 전해질 막은 두 가지 주요 기능을 갖고 있는데, 한 가지는 애노드 극과 캐소드 극 사이에 이온 교환이 잘 이루어지게 하고, 다른 기능은 전기적인 절연층이 되어야 한다. 효과적인 연료전지의 운전을 위해서는, 최적화 된 고분자 전해질 막의 수소이온과 물의 이동 특성, 그리고 적절한 물관리가 중요하다. 고분자 전해질 막의 건조는 수소 이온 전도도를 떨어뜨리고, 과도한 수분은 전극의 홍수 현상(flooding)을 일으킬 수 있다. 고분자 전해질 막 연료전지의 전기 화학 반응은 인산형 연료전지와 유사하다. 애노드 극에 수소를 공급하여 수소이온과 전자로 분리되며, 이 전자가 외부 회로를 통해 흘러 캐소드극에 도달하며, 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 확산하여 캐소드극에 도달한 후, 산소와 반응하여 물을 생성한다. 인산형 연료전지의 운전 온도가 160~200℃인 반면, 고분자 전해질 막 연료전지는 이보다 저온인 70~80℃에서 동작이 가능하며, 높은 전류밀도를 유지할 수 있다. 이와 같은 장점을 바탕으로 고분자 전해질 막 연료전지는 빠른 시동능력을 가지며, 소형화가 가능하고, 가벼운 전지를 만들 수 있어서 휴대용 전원으로도 가능성을 인정받고 있다.

[0005] 고분자 전해질 막은 수소 이온에 대한 전도도를 갖기 위해 술폰산기를 포함하고 있는 고분자 구조로 이루어져있다. 술폰산기인-SO<sub>3</sub>H는 물과 같은 용매를 통해 수화되고 이 때 이동성이 있는 H<sup>+</sup>와 비이동성인 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>로

분리된다. 술폰산기를 매개로 하여 물과 수소이온이 막을 통과하게 되는데 이 때 물이 수소 기체가 함께 넘어가는 크로스오버 현상이 일어나게 된다.

[0006] 상용화된 고분자 전해질 막은 수소이온 전도도가 높고 반응물 및 생성물의 투과가 낮고 기계적 및 전기 화학적 안정성을 가지고 있다. 1960년대 후반에 Dupont사에서 처음 개발한 Nafion막은 연료전지의 개발과 맞물려 고분자 전해질 막 연료전지에 응용이 된 이래로 현재까지도 널리 이용되고 있다. 이외에도 DOW Chemical(XUS), W. L. Gore & Associate (Gore Select), 캐나다의 Ballard Advanced Material(BAM3G), 일본의 Asahi Chemical(Aciplex), Asahi Glass(Flemion), Chlorine Engineer(Product "C"), Tokuyama Soda(Meosepta-F), 독일의 Hoechst 등이 출시되어 있다.

[0007] 현재 80℃로 운전되고 있는 PEMFC에서 공급되고 있는 연료 속에 포함되어 있는 일산화탄소 허용치가 약 10ppm 이상일 때는 애노드극의 촉매로 사용되는 백금(Pt)의 피독 현상을 유발시키기 때문에 매우 중요한 문제로 부각되고 있다. 애노드극의 일산화탄소 내성을 향상시키기 위해서, 백금-몰리브덴(Pt-Mo), 백금-루테튬(Pt-Ru) 등과 같은 촉매들이 연구되었다. 그러나 이러한 촉매들은 순수한 백금 촉매를 사용했을 때보다 5~10배 많은 백금 담지량이 요구되고, 일산화탄소 내성 허용치도 약 50ppm 정도인 것으로 밝혀졌다. PEMFC 시스템에 있어서 또 다른 문제점은, 최적의 성능에 도달하기 위해 필요한 물과 열 관리 시스템이다. 수소 이온을 전도시키기 위한 고분자 전해질 막의 능력은 그들 자신이 가지고 있는 함수량(hydration)에 비례한다. 반응기체들은 전지에 유입되기 전에 고분자 전해질 막의 건조를 방지하기 위해 가습을 필요로 한다. 고분자 전해질 막의 탈수 현상은 전극과 고분자 막 사이의 접촉을 감소시켜, 막의 수축이 발생하고 이러한 결과로 인해, 교차되는 반응 기체로 인하여 아주 작은 구멍(pinhole)을 생성한다. 연료전지의 작동온도를 증가시키면 고분자 전해질 막의 함수량을 유지하게 위해 응축기 부하를 더 올려야만 한다.

[0008] 애노드 극의 일산화탄소 피독 문제와 물, 열 관리 하부 시스템을 줄이기 위해 더 높은 온도에서 운전하고자 할 때, 수소 이온 전도성을 유지하기 위해 고분자 전해질 막의 함수량을 유지하는 것이 최대 관건이라 할 수 있다. 그러나 물의 증기압은 100 이상의 온도에서 급격하게 증가하게 되어, 고분자 전해질 막의 수화를 유지하기 위해서 필요한 반응 기체의 압력은 1기압 이상으로 올라가게 된다. 현재 PEMFC에서 사용하고 있는 퍼플루오르술폰산계 고분자 막은 물의 높은 증발 속도 때문에 100 이상의 온도에서 사용하기에는 제한이 있는 상황이다.

[0009] 최근 들어 100 이상의 온도 범위와 낮은 가습조건에서 운전 가능한 고분자 전해질 막 연료전지에 대한 연구 분야가 주목 받고 있다. 이러한 고온의 범위에서 운전을 하게 될 경우, 온도 상승에 따른 반응속도의 향상으로 더 높은 출력 값을 얻을 수 있고, 일산화탄소에 대한 백금 촉매 피독 현상을 줄임으로서 백금 사용량을 줄여 촉매 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. 또한 캐소드 극에서 발생된 물이 가스확산층(Gas diffusion layer, GDL)에서 넘쳐나는 현상을 줄일 수 있고, 물과 열 관리 하부 시스템을 줄임으로써 PEMFC 시스템의 전체적인 효율을 높일 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 100℃ 이상의 온도범위와 낮은 가습조건에서 운전 가능한 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막을 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0011] 본 발명은 100℃ 이상의 고온에서 높은 이온 전도도를 가지고 기계적 내구성 및 전기화학적 안정성, 열적 내구성이 우수한 이온 전도성 고분자 전해질 복합막을 제공하는 데 그 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 위의 기술적 과제를 해결하기 위해 본 발명에서는 내열성 고분자인 폴리에테르술폰 고분자 용액을 전기방사(Electrospinning)하여 섬유형태의 다공성 막을 적층한 후, 그 공극에 이온전도성 고분자인 Nafion을 함침하여 제조한 것을 특징으로 하는 이온 전도성 고분자 전해질 복합막을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 전기방사법을 이용하여 섬유형태의 다공성 막의 제조 단계 및 다공성 막의 공극에 양

이온 전도 물질을 함침하는 단계의 이온 전도성 고분자

[0014] 전해질 복합막의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막과 애노드 및 캐소드 전극을 사용하여 막-전극 접합체를 제조하는 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0016] 본 발명의 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막은 두께가 얇아 막 저항이 낮고, 100℃이상의 고온과 낮은 가습조건에서 이온 전도도가 우수하며, 기계적 내구성 및 전기화학적 안정성, 열적 내구성이 우수하여 고온에서의 고분자 전해질 막 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 적용하는 전기방사 공정의 시스템 개략도이다.

도 2는 전기방사된 다공성 막에 이온 전도성 물질인 Nafion을 함침과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명에서 제조된 다공성 막의 SEM사진이다.

도 4는 본 발명에서 제조된 이온 전도성 고분자 전해질 복합막 단면의 SEM사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 제조한 이온 전도성 고분자 전해질 복합막의 물성시험방법은 다음과 같다.

[0019] 1. SEM

[0020] 섬유 직경은 SEM(S-4300,HITACHI)기기를 사용하여 분석하였다. 배율은 5~20kV까지 다양하게 관찰하였다.

[0021] 2. 기계적 특성

[0022] 다공성 막의 인장강도는 인장시험기(SMT-H50)를 사용하여 측정하였다.

[0023] 3. 열중량 분석

[0024] 다공성 막과 이온 전도성 고분자 물질이 함침된 막의 열적 안정성은 열중량 분석기(Pyris Diamond, PerkinElmer)를 사용하여 분석하였으며, 10℃/분의 열 상승 속도로 30~800℃의 온도범위에서 측정하였다.

### 실시예 1

[0025] 다공성 막의 제조

[0026] 무게비가 5:5인 아세톤(Acetone)과 디메틸아세트아미드(DMAc)의 혼합 용매에 폴리에테르 술폰을 25중량% 첨가하여 고분자 용액을 제조한 후, 15kV의 전압을 인가하여 섬유 타입의 다공성 폴리에테르술폰 막을 전기방사하였다. 이때, 방사노즐 당 토출량은 50 $\mu$ l/분이며, 용액이 토출되는 방사노즐 팁과 방사섬유가 적층되는 금속판 사이의 거리는 20cm이었다. 전기방사방법으로 다공성 막을 적층한 후, 다공성 막에 잔존하는 혼합용매를 제거하기 위하여 100℃에서 12시간 동안 진공 건조하였다.

### 실시예 2

[0027] 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막의 제조

[0028] 위의 제조된 다공성 폴리에테르술폰 막의 공극에 0.1S/cm의 이온 전도도를 가진 Nafion용액을 다공성 폴리에테르 술폰 막과 Nafion의 중량비율 5:5가 되게 함침시켰다. Nafion용액을 구성하고 있는 용매인 이소프로필알코올(IPA)과 물을 모두 증발시키기 위해 80℃에서 12시간 건조 후, 같은 온도에서 24시간 진공 건조하였다.

### 실시예 3

[0029] 고온형 막-전극 접합체의 제조

[0030] 제조된 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막의 양 쪽 면에 애노드 및 캐소드 전극인 탄소에 담지된 백금 촉매를  $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 단위면적 당 백금량으로 직접 분사한 후, 탄소가 담지된 탄소 페이퍼(Carbon paper)를 기체 확산층(Gas diffusion layer)으로 사용하여 막-전극 접합체를 제조하였다.

### 실시예 4

[0031] 제조된 고온형 막-전극 접합체의 성능 측정

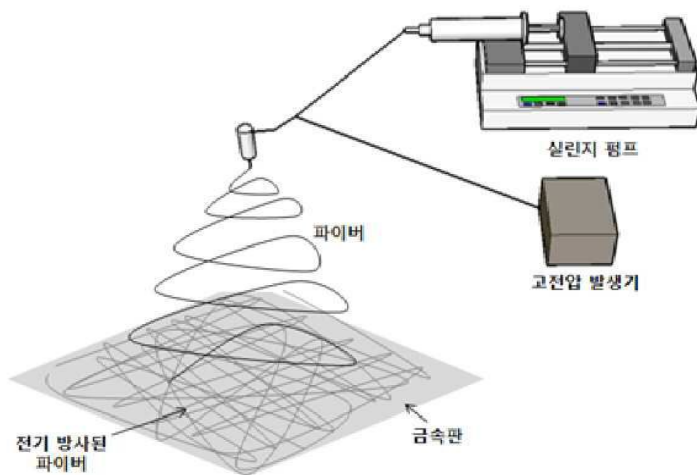
[0032] 상기 실시 예1~3에서 제조된 고온형 이온 전도성 고분자 전해질 복합막과 고온형 막-전극 접합체의 특성을 평가하기 위해 복합막의 수소 기체 투과도 측정, 인장 강도 측정, 열 중량 분석, 막의 저항을 측정하였고, 막-전극 접합체를 통해 전류 대 전압 곡선을 측정하였다.

### 부호의 설명

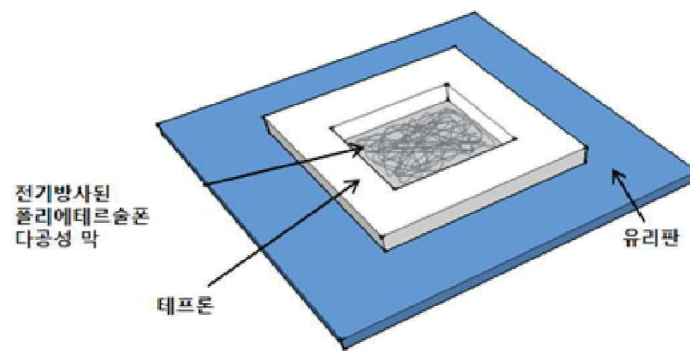
[0033] S/cm : 전기전도도 단위

### 도면

#### 도면1



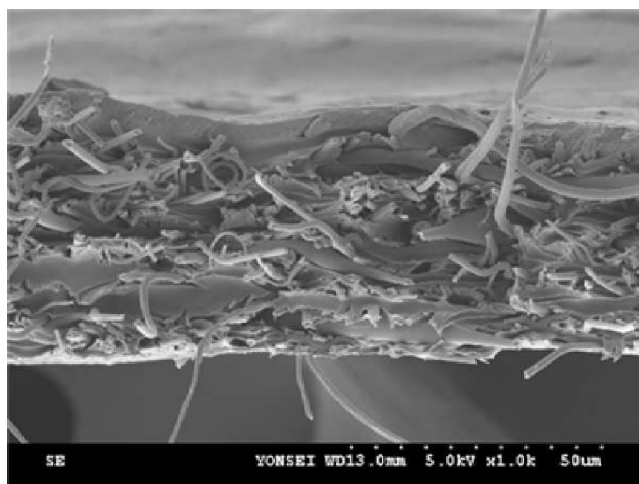
도면2



도면3



도면4



## 서열 목록