



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0100970
(43) 공개일자 2009년09월24일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0026520

(22) 출원일자 2008년03월21일

심사청구일자 2008년03월21일

(71) 출원인

지에스칼텍스 주식회사

서울시 강남구 역삼동 679

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

김민성

서울시 동작구 노량진1동 건영아파트 104동 1305호

강현민

대전시 유성구 전민동 세종아파트 104동 1101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인무한

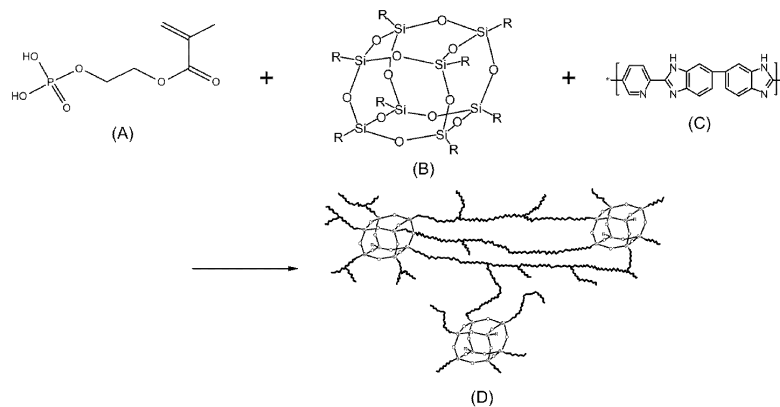
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 연료전지 전해질막, 그 제조용 첨가제 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 포스페이트계 화합물기가 말단에 결합되어 있는 케이지 분자(cage molecule)로 이루어진 연료전지 전해질막 제조용 첨가제, 및 폴리이미드계 수지로 이루어지며 상기 폴리이미드계 수지의 적어도 일 영역에는 포스페이트계 화합물기가 말단에 위치한 케이지 분자가 결합되어 있는 연료전지 전해질막을 제공한다. 본 발명에 의한 연료전지 전해질막은 인산의 함침 효과를 높일 수 있어 높은 양성자 전도성을 나타낼 수 있으며 인산 누출로 인한 전해질막의 이온 전도성 저하를 감소시킬 수 있다.

대표도



(72) 발명자

임찬

서울시 동대문구 용두1동 39-110

한학수

서울시 송파구 잠실7동 우성아파트 7동 209호

장원봉

서울시 영등포구 양평동3가 30-1 거성파스텔아파트
107동 1201호

최승혁

서울시 영등포구 양평동2가 삼성아파트 104동 190
1호

박재홍

서울시 서대문구 창천동 70-36

특허청구의 범위

청구항 1

포스페이트계 화합물기가 말단에 결합되어 있는 케이지 분자(cage molecule)로 이루어진 연료전지 전해질막 제조용 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 케이지 분자는 옥타실록산(octasiloxane), 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS), 폴리헤드랄 올리고메릭 실리케이트(polyhedral oligomeric silicate, POS) 및 유기 실리콘 화합물(organo silicon compound)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막 제조용 첨가제.

청구항 3

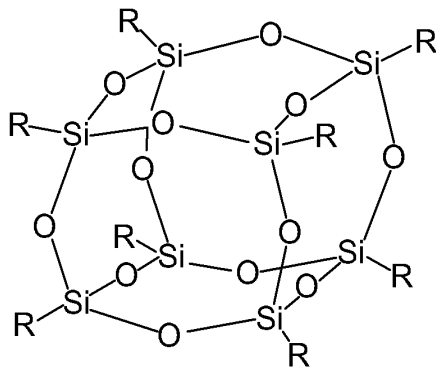
제1항에 있어서,

상기 케이지 분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중에서 어느 하나의 구조를 가진 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막 제조용 첨가제.

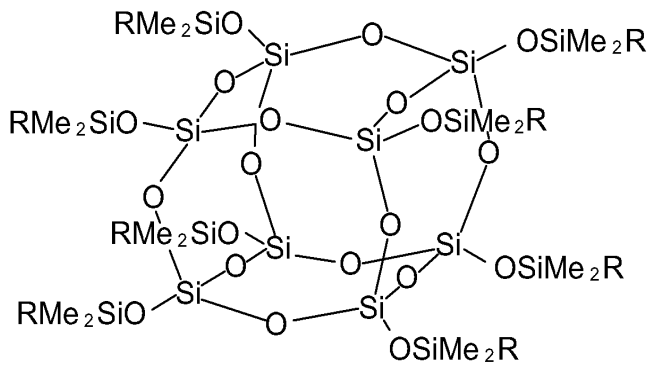
i) 여기서 R은 비닐(vinyl), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 이소부틸(isobutyl), 이소옥틸(isooctyl), 스티릴(styryl), 트리메틸실록실(trimethylsiloxy), 비닐페닐(vinylphenyl) 및 아릴(aryl)로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 각각의 R은 모두 같은 종류일 수도 있고 서로 다른 종류일 수도 있다.

ii) 여기서 Me는 메틸(methyl)을 나타낸다.

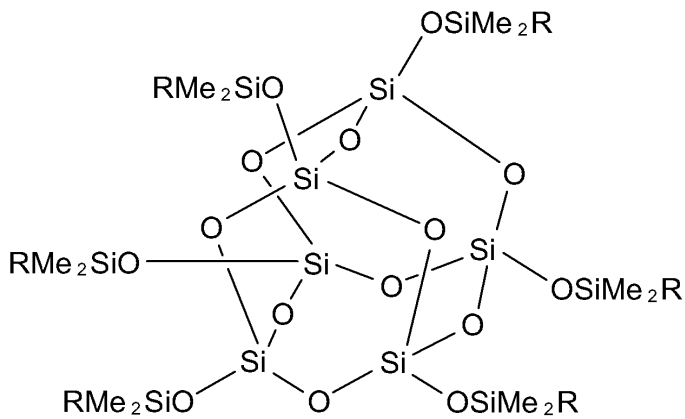
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 포스페이트계 화합물은 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트(ethylene glycol methacrylate phosphate, EGMP)을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막 제조용 첨가제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 포스페이트계 화합물은 5 내지 30 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막 제조용 첨가제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 연료전지 전해질막은 인산을 양성자 전도 매개체로 이용하는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막.

청구항 7

폴리이미드계 수지로 이루어진 연료전지 전해질막으로서,

상기 폴리이미드계 수지의 적어도 일 영역에는 포스페이트계 화합물기가 말단에 위치한 케이지 분자가 결합되어

있는 연료전지 전해질막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 포스페이트계 화합물기 및 상기 폴리이미드계 수지가 복수 개의 케이지 분자의 말단을 서로 연결함으로써 그물 구조를 이루는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 폴리이미드계 수지는 2,5-폴리벤즈이미다졸(2,5-polybenzimidazole), 2,6-폴리벤즈이미다졸, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 연료전지 전해질막은 양성자 도전성의 감소율이 150℃의 온도 분위기 하에서 70 시간의 사용 후 60% 미만인 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막.

청구항 11

포스페이트계 화합물, 케이지 분자 및 연료전지 전해질막용 고분자를 중합시켜 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계; 및

상기 연료전지 전해질막용 중합체를 산성 용액에 침지하는 단계;

를 포함하는 연료전지 전해질막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계는,

포스페이트계 화합물, 케이지 분자를 결합하여 연료전지 전해질막 제조용 첨가제를 준비하는 단계; 및

상기 첨가제 및 연료전지 전해질막용 고분자를 중합시켜 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 합성은 자외선 경화법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계에서 광개시제가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 산성 용액은 인산 용액 및 포스포몰리브덴산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산을 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막의 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 첨가제는 3시간 내지 50시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 연료전지 전해질막의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 연료전지용 연료전지 전해질막, 그 제조용 첨가제 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 인산 누출로 인한 전해질막의 성능 저하를 방지할 수 있는 연료전지 전해질막, 그 제조용 첨가제 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 현재까지 주요 에너지원으로 화석 연료와 원자력 및 수력발전 등을 이용해 왔으나, 에너지원의 고갈 위험성과 환경 문제가 대두됨에 따라 대체 에너지원의 개발이 요구되고 있다. 이에 최근 가장 많은 각광을 받고 있는 미래의 에너지원 중의 하나가 연료전지(Fuel Cell)이다. 연료전지는 전극 반응으로 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 장치로서 에너지 효율이 높고 소음, 진동, 배기가스 등의 문제점이 적어 친환경적이다. 또한 1차, 2차 전지가 제한된 연료로부터 에너지를 공급하는 일시적인 발전 장치임에 반해, 연료전지는 연료와 산화제가 계속적으로 공급되는 한 지속적인 발전이 가능하다는 장점을 갖는다.
- <3> 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라, 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell), 인산 연료전지(PAFC: phosphoric acid fuel cell), 용융탄산염 연료전지(MCFC: molten carbonate fuel cell), 고체 산화물 연료전지(SOFC: solid oxide fuel cell) 등으로 구분될 수 있다. 사용되는 전해질에 따라 연료전지의 작동온도 및 구성 부품의 재질 등이 달라진다.
- <4> 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)의 기본 구조는 통상적으로, 애노드(연료 전극), 캐소드(산화제 전극) 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 고분자 전해질막을 포함한다. PEMFC의 애노드에는 연료의 산화를 촉진시키기 위한 촉매층이 구비되어 있으며, PEMFC의 캐소드에는 산화제의 환원을 촉진시키기 위한 촉매층이 구비되어 있다.
- <5> 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)의 애노드에 공급되는 연료로서는 통상적으로, 수소, 수소 함유 가스, 메탄올과 물의 혼합 증기, 메탄올 수용액 등이 사용된다. PEMFC의 캐소드에 공급되는 산화제는 통상적으로 산소, 산소 함유 가스 또는 공기이다.
- <6> 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)의 애노드에서는, 연료가 산화되어 프로톤(양성자, 수소 이온)과 전자가 생성된다. 수소 이온은 전해질 막을 통하여 캐소드로 전달되며, 전자는 도선(또는 집전체)을 통하여 외부 회로(부하)로 전달된다. PEMFC의 캐소드에서는, 전해질막을 통하여 전달된 수소 이온, 도선을 통하여 외부 회로로부터 전달된 전자, 및 산소가 결합하여 물이 생성된다. 이 때, 애노드, 외부 회로 및 캐소드를 경유하는 전자의 이동이 곧 전력이다.
- <7> 이러한 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)에서 양성자 전도성을 높이기 위해 인산(phosphoric acid)을 함침시켜 사용하게 되는데, 연료전지의 사용 시간이 지날수록 인산의 누출량이 증가하게 되어 양성자 전도성이 감소하게 되며, 이에 따라 전해질막의 성능이 저하하게 되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

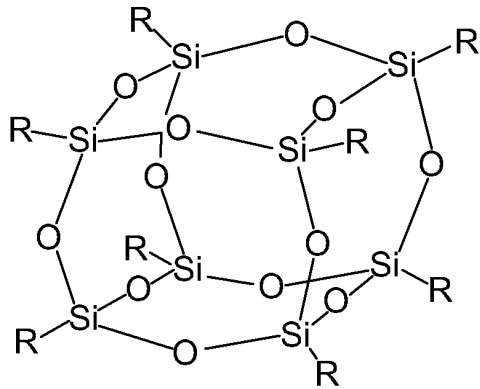
- <8> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안한 것으로서, 양성자 전도성 값이 높고 우수한 성능이 오래 지속되는 연료전지 전해질막을 제공함을 목적으로 한다.
- <9> 본 발명은 또한 상기와 같은 연료전지 전해질막을 제조함에 있어 첨가되어야 하는 연료전지 전해질막 제조용 첨가제를 제공함을 목적으로 한다.
- <10> 본 발명은 또한 상기와 같은 뛰어난 물성을 가진 연료전지 전해질막의 제조 방법을 제공함을 목적으로 한다.
- <11> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은

또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

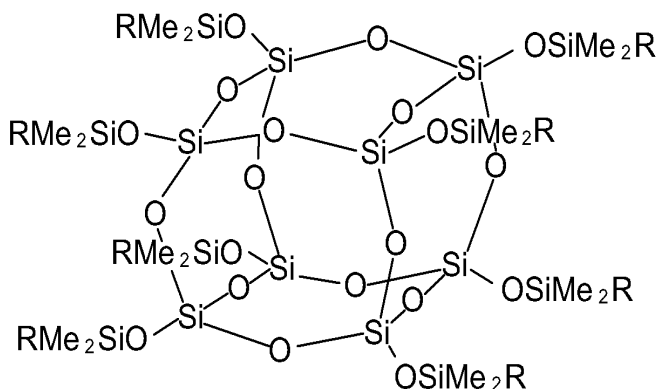
- <12> 본 발명의 일 특징에 따른 연료전지 전해질막 제조용 첨가제는 포스페이트계 화합물기가 말단에 결합되어 있는 케이지 분자(cage molecule)를 포함한다.
- <13> 상기 케이지 분자는 옥타실록산(octasiloxane), 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS), 폴리헤드랄 올리고메릭 실리케이트(polyhedral oligomeric silicate, POS) 및 유기 실리콘 화합물(organo silicon compound)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다.
- <14> 또는 상기 케이지 분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중에서 어느 하나의 구조를 가진 화합물을 포함할 수 있다.
- <15> i) 여기서 R은 비닐(vinyl), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 이소부틸(isobutyl), 이소옥틸(isooctyl), 스티릴(styryl), 트리메틸실록실(trimethylsiloxy), 비닐페닐(vinylphenyl) 및 아릴(aryl)로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 각각의 R은 모두 같은 종류일 수도 있고 서로 다른 종류일 수도 있다.
- <16> ii) 여기서 Me는 메틸(methyl)을 나타낸다.

화학식 1



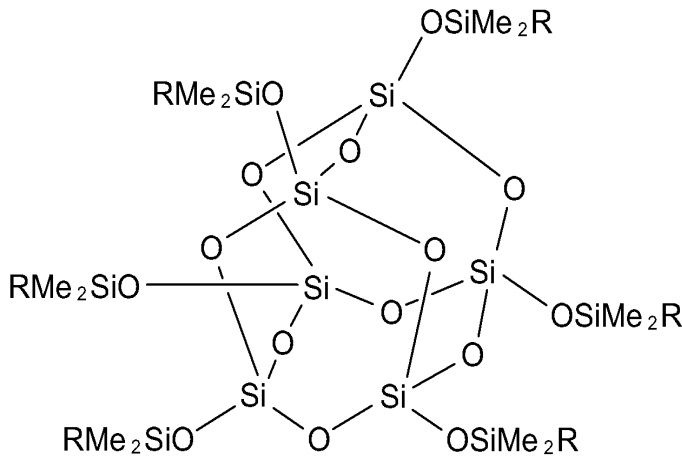
<17>

화학식 2



<18>

화학식 3



- <19>
- <20> 상기 포스페이트계 화합물은 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트(ethylene glycol methacrylate phosphate, EGMP)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <21> 상기 포스페이트계 화합물은 본 발명의 연료전지 전해질막 제조용 첨가제 내에 5 내지 30 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <22> 상기 연료전지 전해질막은 인산을 양성자 전도 매개체로 이용하는 것을 특징으로 한다.
- <23> 본 발명의 일 특징에 따른 연료전지 전해질막은 폴리이미드계 수지로 이루어지며, 상기 폴리이미드계 수지의 적어도 일 영역에는 포스페이트계 화합물기가 말단에 위치한 케이지 분자가 결합되어 있다.
- <24> 상기 포스페이트계 화합물기 및 상기 폴리이미드계 수지는 복수 개의 케이지 분자의 말단을 서로 연결함으로써 그물 구조를 이루는 것을 특징으로 한다.
- <25> 상기 폴리이미드계 수지는 2,5-폴리벤즈이미다졸(2,5-polybenzimidazole), 2,6-폴리벤즈이미다졸, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다.
- <26> 상기 연료전지 전해질막은 양성자 도전성의 감소율이 150℃의 온도 분위기 하에서 70 시간의 사용 후 60% 미만인 것을 특징으로 한다.
- <27> 본 발명의 일 특징에 따른 연료전지 전해질막의 제조 방법은 포스페이트계 화합물, 케이지 분자 및 연료전지 전해질막용 고분자를 중합시켜 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계 및 상기 연료전지 전해질막용 중합체를 산성 용액에 침지하는 단계를 포함한다.
- <28> 본 발명의 다른 일 특징에 따른 연료전지 전해질막의 제조 방법은 상기 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계가 포스페이트계 화합물, 케이지 분자를 결합하여 연료전지 전해질막 제조용 첨가제를 준비하는 단계 및 상기 첨가제 및 연료전지 전해질막용 고분자를 중합시켜 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계를 포함한다.
- <29> 상기 산성 용액은 인산 용액 및 포스포몰리브덴산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산을 혼합하여 이루어진다.
- <30> 상기 합성은 자외선 경화법으로 이루어질 수 있으며, 상기 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계에서 광개시제가 추가될 수 있다.
- <31> 상기 침지는 3시간 내지 50시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.

효과

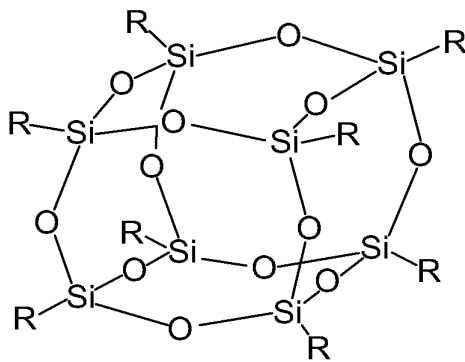
- <32> 본 발명에 의한 연료전지 전해질막 제조용 첨가제는 전해질막 내부에 인산의 함침 가능 공간이 많이 확보될 수

있도록 하여 연료전지 전해질막의 양성자 전도성을 증가시킬 수 있다.

- <33> 또한 본 발명에 의한 연료전지 전해질막 제조용 첨가제는 케이지 효과(cage effect) 및 인산에 대한 포스페이트계 화합물기의 친화성으로 인해 인산 누출 방지 효과가 뛰어나다.
- <34> 본 발명에 의한 연료전지 전해질막은 양성자 전도성 값이 크고 양성자 전도성의 시간에 대한 감소가 종래에 비해 작아 연료전지의 수명이 연장될 수 있다.
- <35> 본 발명에 의한 연료전지 전해질막의 제조 방법은 공정이 간단하고 효율적이며 인산이 양성자 전도의 매개체인 전해질막에서 인산의 함침량 증가 및 누출 방지를 통해 연료전지 전해질막의 이온 전도도 및 수명을 높일 수 있다.

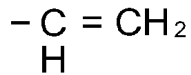
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <36> 이하 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 연료전지 전해질막, 그 제조용 첨가제 및 그 제조 방법을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <37> 본 발명의 연료전지 전해질막 제조용 첨가제는 포스페이트계 화합물기가 말단에 결합되어 있는 케이지 분자(cage molecule)를 포함한다. 케이지 분자란, 외골격을 가지면서 내부에 빈 공간이 많이 형성되어 있는 구조를 가진 분자로, 예를 들면 축구공과 같은 형상인 풀러린(fullerene)을 들 수 있다. 케이지 분자의 직경은 대략 5 내지 100 nm의 범위이다.
- <38> 상기 케이지 분자는 옥타실록산(octasiloxane), 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS), 폴리헤드랄 올리고메릭 실리케이트(polyhedral oligomeric silicate, POS) 및 유기 실리콘 화합물(organo silicon compound)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 단 본 발명은 이에 한정되지 않으며 케이지 분자의 말단에 케이지의 외곽을 향해 화합물기가 결합된 가지 구조를 가지는 분자의 경우 본 발명에서 이용할 수 있다.
- <39> 또는 상기 케이지 분자는 하기 화학식 1의 구조를 가진 화합물을 포함할 수 있다.
- <40> [화학식 1]



- <41>
- <42> 상기 화학식 1의 구조를 갖는 케이지 분자는 실리콘 및 산소 원자가 케이지 구조의 골격을 형성하고 있으며, 케이지 분자의 최외곽 말단 내지는 꼭지점 위치에 배치되어 있는 실리콘 원자와 R기가 결합되어 있다.
- <43> 상기 화학식 1에서 각각의 R은 모두 같은 종류일 수도 있고 서로 다른 종류일 수도 있다. 상기 케이지 분자에서 R의 개수는 짝수이다. 또한 R은 지방족 또는 방향족 탄화수소기(aliphatic or aromatic hydrocarbon group)일 수 있다. 상기 탄화수소기는 가지 또는 사슬 구조이다.
- <44> R의 구체적인 종류로는 비닐(vinyl), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 이소부틸(isobutyl), 이소옥틸(isooctyl), 스티릴(styryl), 트리메틸실록실(trimethylsiloxyl), 비닐페닐(vinylphenyl), 아릴(aryl) 또는 이들 중 2 이상의 조합일 수 있다. 그 밖에도 아래 화학식 4에 도시한 비닐기와 같이 이중 결합을 갖는 화합물기라면 본 발명의 내용에 포함될 수 있다.

화학식 4



<45>

<46>

상기 화학식 1의 화합물 외에도 상술한 화학식 2나 화학식 3의 구조를 가진 케이지 분자가 본 발명의 다른 실시예에서 포함될 수 있다. 더 나아가 본 발명은 이에 한정되지 않고 말단에 이중 결합을 가진 화합물기가 결합되어 있는 케이지 분자는 본 발명에 포함될 수 있다.

<47>

상기 케이지 분자의 말단에 결합되어 있는 R기는 이중 결합이 끊어지면서 일반적인 라디칼 중합 방법과 같은 방식으로 포스페이트계 화합물기(phosphate compound group)와 결합하게 된다. 상기 포스페이트계 화합물기는 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트(ethylene glycol methacrylate phosphate, EGMP)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<48>

상기 포스페이트계 화합물기는 5 내지 30 중량%(wt%)로 포함되어 있는 것을 특징으로 한다. 상기 포스페이트계 화합물기가 5 중량% 미만으로 포함될 경우 인산 누출 방지 효과가 거의 나타나지 않는 문제점이 있고, 30 중량%를 초과할 경우 다량의 무기물 첨가로 인해 막형성이 원활하지 않으며, 막이 깨질 수 있는 문제점이 있다. 또한 상기 포스페이트계 화합물기의 함량이 30 중량%보다 많은 경우에 30 중량%보다 이하인 경우보다 인산 누출 방지 효과 면에서 개선되는 점이 없다. 따라서 연료전지 전해질막 제조용 첨가제 내에서 상기 포스페이트계 화합물기의 바람직한 함량은 5 내지 30 중량%이다.

<49>

본 발명의 연료전지 전해질막 제조용 첨가제는 인산을 양성자 전도 매개체(proton conducting media)로 이용하는 연료전지 전해질막에 대하여 사용된다. 상기 첨가제가 전해질막에 첨가되면 케이지 분자로 인해 전해질막 내부에 빈 공간이 많이 형성됨으로써 인산의 함침이 용이해진다. 즉, 같은 농도의 인산 용액에 함침시킨 경우 본 발명의 첨가제를 첨가한 전해질막은 인산의 함침 농도가 본 발명의 첨가제가 없는 전해질막에 비하여 높아질 수 있다.

<50>

이러한 케이지 분자의 구조적 특징에 의한 효과뿐만 아니라, 상기 케이지 분자의 말단에 그래프트(graft)된 포스페이트계 화합물기로 인한 끌어당김 힘(attraction force)의 영향으로 함침된 인산의 누출이 감소될 수 있다. 즉, 인산과 상기 포스페이트계 화합물기 간의 화학적 친화력 내지 끌어당김 힘에 의해 연료전지 전해질막 내에 함침된 인산을 전해질막 내에서 유지하는 능력을 높이게 된다.

<51>

이하에서는 상기 연료전지 전해질막 제조용 첨가제가 첨가된 본 발명의 연료전지 전해질막 및 그 제조 방법에 대하여 보다 상세히 설명하며 앞서 설명된 내용과 중복된 설명은 생략하기로 한다.

<52>

본 발명의 일 특징에 따른 연료전지 전해질막은 폴리이미드계 수지로 이루어지며, 상기 폴리이미드계 수지의 적어도 일 영역에는 포스페이트계 화합물기가 말단에 위치한 케이지 분자가 결합되어 있다. 즉 폴리이미드계 고분자 수지 내에는 상술한 본 발명에 의한 연료전지 전해질막 제조용 첨가제가 포함되어 있다.

<53>

상기 포스페이트계 화합물기 및 상기 폴리이미드계 수지는 복수 개의 케이지 분자의 말단을 서로 연결함으로써 그물 구조를 이루는 것을 특징으로 한다.

<54>

상기 폴리이미드계 수지는 2,5-폴리벤즈이미다졸(2,5-polybenzimidazole), 2,6-폴리벤즈이미다졸, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다.

<55>

상기 폴리이미드계 수지에 화학적, 물리적 특성이 좋은 에테르기를 도입함으로써 전해질막의 기계적 특성을 향상시키는 물론 고온에서의 열적 안정성을 높일 수 있다. 또한, 전해질막에 함침되는 산(acid)의 함량을 변화시킴으로써 양성자의 도전성을 더욱 개선할 수 있다. 상기 산의 함량이 상기 전해질막의 중량에 대해 5 중량%보다 작을 경우 양성자 전도성이 낮게 나오는 문제점이 있고, 20 중량%는 단위 세그먼트 당 들어갈 수 있는 최대의 양이다. 그러므로, 상기 산은 5 내지 20 중량%의 농도로 상기 연료전지용 고분자 전해질막 내에 포함된다.

<56>

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 전해질막의 합성 과정을 개략적으로 나타낸 개념도이다.

<57>

도 1를 참조하면, (A)는 포스페이트계 화합물기로서 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트, (B)는 케이지 분자로서 옥타실록산이며, (C)는 2,5-폴리벤즈이미다졸(PBI), (D)는 본 발명의 연료전지 전해질막을 개략적으로

나타낸 것이다. (B)의 말단에 위치한 R기에 (A)가 결합하여 연료전지 전해질막 제조용 첨가제가 되며, 상기 첨가제 및 (C)가 결합됨으로써 (D)가 형성된다. (A)와 (B)가 결합된 첨가제 및 (C)의 합성은 자외선 경화법을 통해 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 통상적인 라디칼 중합 방법을 적절히 사용할 수 있다. 자외선 경화법을 이용하는 경우 상기 본 발명의 첨가제 외에 광개시제(photoinitiator)가 더 첨가될 수 있다.

- <58> 본 발명의 연료전지 전해질막은 도 1의 (D)와 같이 복수 개의 케이지 분자가 사슬 또는 가지 구조를 가진 고분자에 의해 연결되어 있게 된다. 즉, 포스페이트계 화합물기 및 폴리이미드계 수지는 복수 개의 케이지 분자의 말단을 서로 연결함으로써 그물 구조를 이루게 된다.
- <59> 이와 같이 전해질막 내에 분포된 케이지 분자들로 인해, 인산의 함침량이 높아질 수 있고 함침된 인산의 누출량을 줄일 수 있게 된다.
- <60> 본 발명의 연료전지 전해질막은 양성자 도전성 크기가 종래 연료전지 전해질막에 비해 높게 나타나게 되며, 사용 시간에 따른 양성자 도전성의 감소율도 작게 나타난다. 본 발명의 연료전지 전해질막은 양성자 도전성의 감소율이 150℃의 온도 분위기 하에서 70 시간의 사용 후 60% 미만을 나타낸다. 종래의 연료전지 전해질막에 대해 같은 온도 분위기 하에서 동일한 사용 시간 후 양성자 도전성을 측정할 경우 75% 이상의 감소율을 나타낸다. 이에 따라 연료전지의 수명을 양성자 도전성의 크기가 특정 값 이상을 유지하는 시간이라 할 때, 연료전지의 수명이 종래에 비해 크게 향상될 수 있게 되는 것이다.
- <61> 본 발명에 의한 연료전지 전해질막의 제조 방법은 포스페이트계 화합물, 케이지 분자 및 연료전지 전해질막용 고분자를 중합시켜 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계 및 상기 연료전지 전해질막용 중합체를 산성 용액에 침지하는 단계를 포함한다. 상기 포스페이트계 화합물, 케이지 분자 및 연료전지 전해질막용 고분자는 동시에 중합이 이루어질 수도 있으나, 상기 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계가 포스페이트계 화합물, 케이지 분자를 결합하여 연료전지 전해질막 제조용 첨가제를 준비하는 단계 및 상기 첨가제 및 연료전지 전해질막용 고분자를 중합시켜 연료전지 전해질막용 중합체를 합성하는 단계를 포함하여 단계적으로 이루어질 수도 있다.
- <62> 상기 산성 용액은 인산 용액 및 포스포몰리브덴산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산을 혼합하여 이루어진 용액을 사용하며, 바람직하게는 인산 용액을 사용한다.
- <63> 상기 침지는 3시간 내지 50시간 동안 이루어지며, 그 이유는 3시간보다 짧게 침지를 할 경우 양성자 전도성이 나올 수 있는 만큼의 산이 도핑되어 함침될 수 없고 50시간 이상 할 경우 더 이상은 함침량이 증가되지 않기 때문이다.
- <64> 이하 실시예를 통하여 본 발명에 따른 연료전지 전해질막, 그 제조용 첨가제 및 그 제조 방법을 더욱 상세하게 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 보다 더 구체적으로 설명하기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <65> [비교예]
- <66> 연료전지 전해질막용 고분자: 2,5-PBI(2,5-폴리벤즈이미다졸)의 합성
- <67> 3,3-디아미노벤지다인(3,3-diaminobenzidine) 2.1427g (0.01mol)과 피리딘-2,5-디카르복실산(pyridine-2,5-dicarboxylic acid) 1.6712g (0.01mol)를 폴리인산(polyphosphoric acid) 100g에 용해시켰다. 다음으로, 질소 분위기 하에서, 환류 장치가 된 상황에서 온도를 220℃까지 올리고 30시간 동안 반응시켰다.
- <68> 반응이 완료된 후 물에 침전을 잡았다. 그리고 pH가 7이 될 때까지 수산화칼륨(KOH)으로 중화시켰다. 끓는 물로 철저히 세척(washing)을 한 다음 여과(filtering)하고 진공오븐에 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 얻은 2,5-PBI 분말을 메탄술폰산(methanesulfonic acid)에 용해시켜서 막을 캐스팅(casting)하였다. 그리고 오븐에서 80℃에서 1시간, 100℃에서 1시간, 120℃에서 1시간, 160℃에서 2시간 동안 단계적으로 경화(curing) 과정을 거쳤다. 이렇게 하여 2,5-PBI 막(film)을 제조하였다.
- <69> 상기 2,5-PBI 막에 대해서 이온 전도도를 측정하였으며, 그 결과는 도 2의 (a)와 같다.
- <70> [실시예]
- <71> 연료전지 전해질막의 제조: 2,5-PBI와 POSS의 결합(phosphonation)

<72> 위 비교예에서 설명된 방법과 동일한 방법으로 2,5-PBI 분말을 제조한 후에 상기 2,5-PBI 분말과 POSS(폴리헥드랄 올리고메릭 실세스퀴옥산) 및 EGMP(ethylene glycol methacrylate phosphate)를 혼합하였다. 상기 POSS와 EGMP는 1:8의 몰비로 첨가되었으며, 이 때 POSS와 EGMP의 중량합계가 각각 2,5-PBI의 10wt%(도 2의 b), 20wt%(도 2의 c), 30wt%(도 2의 d)가 되도록 하였다. 그리고, 경화제를 POSS와 EGMP의 중량합계의 3wt%만큼 추가로 투입하였다. 상기 경화제로는 광개시제의 일종인 cibacure284를 사용하였다.

<73> 모든 것을 충분히 상온에서 혼합한 후에 막을 casting하였다. 그리고 자외선 경화법(UV curing)을 통해 광경화시켰다. 그런 후에 오븐에서 80℃에서 1시간, 100℃에서 1시간, 120℃에서 1시간, 160℃에서 2시간 동안 단계적으로 경화시켰다.

<74> [물성 평가]

<75> 이온 전도도(양성자 도전성)의 측정

<76> 연료전지의 효율성은 연료전지 전하 밀도에 의존하는 출력 전압으로 나타낼 수 있다. 연료전지의 전하 밀도는 양성자 도전성에 의존하므로 높은 양성자 도전성을 갖는 전해질막이 PEMFC로서 매우 바람직하다.

<77> 양성자 도전성은 100 kHz 내지 10 Hz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피 테크닉을 이용하여 측정할 수 있다. 본 발명에 의한 연료전지 전해질막의 저항은 Autolab 임피던스 분석기 및 양성자 도전셀을 이용하여 측정하였다. 전해질막의 양성자 도전성은 150℃의 온도에서 측정하였다. 양성자 도전을 σ 는 하기의 수학적 식 1로부터 결정된다.

수학적 식 1

$$\sigma(S/cm) = \frac{d}{LsWsR}$$

<78>

<79> 상기 식에서, d, Ls, Ws, 및 R은 각각 전극의 거리, 전해질막의 두께, 전해질막의 폭 및 전해질막의 저항을 나타낸다.

<80> 하기 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 전해질막에 대해 이온 전도도(Ion conductivity)를 측정한 결과를 정리한 표이며, 도 2는 표 1의 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 도 2에서 (a)는 2,5-폴리벤즈이미다졸(PBI)로 형성된 연료전지 전해질막에 대한 이온 전도도를 시간에 따라 측정한 결과이다. (b)는 2,5-폴리벤즈이미다졸(PBI)에 대한 POSS와 EGMP의 중량합계가 10wt%인 경우, (c)는 2,5-PBI에 대한 POSS와 EGMP의 중량합계가 20wt%인 경우, (d)는 2,5-PBI에 대한 POSS와 EGMP의 중량합계가 30wt%인 경우에 대하여 각각 시간에 따른 이온 전도도의 변화를 측정한 결과를 나타낸다.

표 1

<81>

시간 (h)	Ion Conductivity (S/cm)		
	(b)	(c)	(d)
1	0.09980	0.09666	0.11890
2	0.07003	0.08660	0.10618
3	0.05952	0.07833	0.10671
4	0.05633	0.07421	0.09618
5	0.05348	0.06942	0.09519
10	0.05192	0.06367	0.08895
20	0.05322	0.06552	0.07428
50	0.05592	0.06810	0.06923
70	0.05549	0.06744	0.06728
100	0.05478	0.06732	0.06544

<82> 상기 표 1 및 도 2에서 양성자 도전을 연료전지 전해질막의 사용 시간이 증가함에 따라 양성자 도전을 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 (a)와 (b), (c), (d)를 비교할 때, (a)는 초기에 측정된 값에 비해 100시간 후의 양성자 도전을 값이 매우 큰 폭으로 감소하였으나, (b), (c), (d)는 감소폭이 줄어드는 결과를 보인다.

본 발명에 의한 연료전지 전해질막인 (b), (c), (d)는 양성자 도전성의 감소율이 150℃의 온도 분위기 하에서 70 시간의 사용 후 60% 미만을 나타낸다.

<83> 이러한 결과는 본 발명의 연료전지 전해질막인 (b), (c), (d)의 경우 양성자 도전성을 나타내는 인산의 누출이 감소되어 양성자 도전율의 감소폭이 줄어들었기 때문이다. 또한 본 발명의 연료전지 전해질막은 150℃의 고온에서 장시간 사용하는 경우에도 양성자 도전성의 감소율이 종래에 비해 줄어들었으므로, 상온에서 본 발명의 연료전지 전해질막을 사용할 경우 수명이 크게 연장될 수 있다.

<84> 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

산업이용 가능성

<85> 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질막은 고온 조건에서도 높은 양성자 도전성을 나타내며 양성자 도전성의 감소율을 줄일 수 있으므로 기존에 비해 연료전지의 수명을 크게 향상시킬 수 있다. 이와 같은 우수한 열적 안정성 및 양성자 도전성으로 본 발명의 연료전지용 고분자 전해질막은 친환경 에너지원인 연료전지의 활용 범위를 더욱 넓힐 수 있을 것이라 기대된다.

도면의 간단한 설명

<86> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 전해질막의 합성 과정을 개략적으로 나타낸 개념도이다.

<87> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 전해질막의 이온 전도도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도면2

