



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월28일

(11) 등록번호 10-1539280

(24) 등록일자 2015년07월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 8/10* (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0004653
- (22) 출원일자 2014년01월14일  
 심사청구일자 2014년01월14일
- (65) 공개번호 10-2015-0084536
- (43) 공개일자 2015년07월22일
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2009256534 A  
 JP2003267949 A  
 W02012105921 A2

- (73) 특허권자  
 한국과학기술원  
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
- (72) 발명자  
 박정기  
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
 오근환  
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김명희

(54) 발명의 명칭 **고분자 전해질 연료전지의 장기성능 향상을 위한 나노필러 및 이를 포함하는 수소이온전도성 복합막**

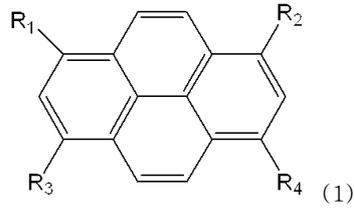
**(57) 요약**

고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러로서, 보론-나이트라이드 나노필러 모 (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



재; 및 상기 나노필러 모재에 결합된 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료 전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러가 제공된다.



(상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 어느 하나는 술폰산 기능기를 포함하며, 이를 제외한 나머지는 수소임)

본 발명은 술폰산이 결합되며, 파이간 비공유 결합이 가능한 화합물로 나노필러 표면을 개질시킨다. 이로써, 나노필러의 고분자 전해질내 분산성이 향상되며, 그 결과, 고분자 전해질 복합막의 기계적 물성 및 치수 안정성을 개선하여 결과적으로 고분자 전해질 연료 전지의 장기 성능을 향상시킬 수 있다.

(72) 발명자

**추민주**

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

**홍순형**

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

**이동주**

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011T100100314

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업\_에너지미래기술

연구과제명 열화구조 분석 및 내구성 향상 연구

기여율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

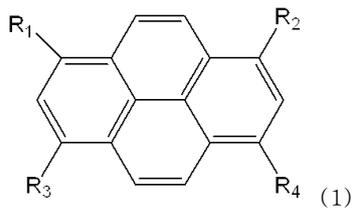
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러로서,  
 보론-나이트라이드 나노필러 모재; 및

상기 나노필러 모재에 결합된 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러.



(상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 어느 하나는 술폰산 기능을 포함하며, 이를 제외한 나머지는 수소임)

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 보론-나이트라이드 나노필러 모재는 나노플레이트, 나노시트, 나노튜브의 구조를 갖는 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

상기 식 (1)의 화합물은, 보론-나이트라이드 대비 1~10 중량%인 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러.

**청구항 4**

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 나노필러를 포함하는 고분자 전해질 연료전지용 수소이온전도성 복합막.

**청구항 5**

제 4항에 따른 고분자 전해질 연료전지용 복합막을 포함하는 고분자 전해질 연료전지.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 고분자 전해질 연료전지용 복합막에 혼합되는 나노필러는 상기 고분자 전해질 대비 0.1 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 연료전지.

**청구항 7**

제 6항에 있어서, 상기 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리이미드, 술폰화된 폴리설파이드술폰, 술폰화된 폴리페닐렌옥사이드, 과불소화술폰산 계통의 나피온, 플레미온, 아퀴비온으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합한 것이 포함된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 연료전지.

**청구항 8**

고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러 제조방법으로, 용매 내에서 보론-나이트라이드 나노필러 모재와, 하기 식(1)의 화합물을 혼입하는 단계; 및 상기 혼입된 나노필러 모재와 하기 식(1)의 화합물을 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러 제조방법.

**청구항 9**

제 8항에 있어서, 초음파분쇄기 또는 마이크로플루이다이저를 이용하여 상기 분산이 진행되는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러 제조방법.

**청구항 10**

제 8항에 있어서, 상기 용매는 증류수, 이소프로필 알코올, 메탄올, 에탄올, 디메틸아세트아마이드(DMAC), 디메틸포름아마이드(DMF), 1-메틸-2-피롤리디논(NMP), 테트라하이드로푸란(THF), 헥산, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK)의 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고분자 전해질 연료전지의 장기성능 향상을 위한 나노필러 및 이를 포함하는 수소이온전도성 복합막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 술포산 기능기를 가진 파이렌 물질을 포함하며, 고분자 전해질 연료전지의 장기성능 향상을 위한 나노필러 및 이를 포함하는 수소이온전도성 복합막에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 전 세계적으로 연료전지 개발에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 이는 연료전지를 통한 전기 생산이 화석 에너지 자원의 고갈과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 해답으로 받아들여지고 있기 때문이다. 정부에서도 환경규제 극복 및 석유에너지 대체를 위해 연료전지의 중요성을 인식하고 연료전지를 차세대 성장 동력산업의 하나로 지정하여 적극적으로 이에 대한 연구지원을 하고 있는 실정이다.

[0003] 상기 연료전지는 수소 및 기타 연료의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 고효율, 고전력밀도의 에너지 장치로서, 촉매, 전해질막, 전극, 분리판 및 주변기기 등으로 구성되어 있다.

[0004] 그 중 촉매와 전해질막으로 이루어진 막/전극 접합체는 연료전지 기술의 핵심으로서, 연료전지의 성능에 큰 기여를 한다. 현재 고분자 전해질 연료전지 및 직접 메탄올 연료전지의 막으로 널리 쓰이고 있는 물질은 나피온 계열의 물질로서, 우수한 수소이온전도성 및 열적, 전기화학적 안정성 등 많은 장점을 가지고 있다.(미국 특허 US 3,718,627)

[0005] 그러나 높은 연료 투과율과 높은 생산비용, 고온에서의 수소이온 전도도 감소 등으로 인한 한계를 보이고 있다. 따라서 새로운 고분자 전해질막을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르술포(polyethersulfone), 폴리이미드(polyimide), 그리고 폴리벤지이미다졸(polybenzimidazole) 등을 사용하여 고분자 전해질막을 제조하려는 시도가 진행되었다. 그러나 상기의 대체 고분자 전해질막은 기존의 나피온 막에 비해 함수량이 높아 온도 및 습도를 비롯한 구동조건에 따른 치수변화가 크기 때문에 막의 안정성이 저하되고 막/전극 사이의 탈리를 유발하는 등 장기구동에 있어서 문제점을 보였다.

**발명의 내용**

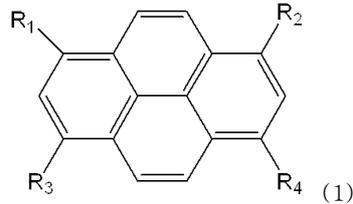
**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 연료전지 구동조건에서, 고분자 전해질막 내 나노필러의 분산성을 증가시켜 치수안정성을 높

인 고분자 전해질 연료전지용 복합막을 제공하여 장기 성능을 향상시키는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러로서, 보론-나이트라이드 나노필러 모재; 및 상기 나노필러 모재에 결합된 하기 식 (1)의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러를 제공한다.



[0008] (상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 어느 하나는 술폰산 기능기를 포함하며, 이를 제외한 나머지는 수소임)

[0010] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 보론-나이트라이드 나노필러 모재는 나노플레이트, 나노시트, 나노튜브의 구조를 갖는 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 구조를 포함한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 식 (1)의 화합물은, 보론-나이트라이드 대비 1~10 중량%이다.

[0012] 본 발명은 또한 상술한 나노필러를 포함하는 고분자 전해질 연료전지용 수소이온전도성 복합막과, 상기 고분자 전해질 연료전지용 복합막을 포함하는 고분자 전해질 연료전지를 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 고분자 전해질 연료전지용 막/전극 접합체에 혼합되는 나노필러는 상기 고분자 전해질 대비 0.1 내지 5 중량%이다.

[0014] 또한, 상기 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리이미드, 술폰화된 폴리실라이드술폰, 술폰화된 폴리페닐렌옥사이드, 과불소화술폰산 계통의 나피온, 플레미온, 아퀴비온으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합한 것이다 .

[0015] 본 발명은 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러 제조방법으로, 용매 내에 보론-나이트라이드 나노필러 모재와, 하기 식(1)의 화합물을 혼입하는 단계; 및 상기 혼입된 나노필러 모재와 하기 식(1)의 화합물을 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 전해질 연료전지용 복합막의 장기성능을 향상시키기 위한 나노필러 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 분산은 초음파분쇄기 또는 마이크로플루이다이저를 이용하여, 진행된다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 용매는 증류수, 이소프로필 알코올, 메탄올, 에탄올, 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), 1-메틸-2-피롤리딘(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 헥산, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK)의 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함한다.

**발명의 효과**

[0018] 본 발명은 술폰산이 결합되며, 파이칸 비공유 결합이 가능한 화합물로 나노필러 표면을 개질시킨다. 이로써, 나노필러의 고분자 전해질내 분산성이 향상되며, 그 결과, 고분자 전해질 복합막의 기계적 물성 및 치수 안정성을 개선하여 결과적으로 고분자 전해질 연료 전지의 장기 성능을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 도 1은 본 발명의 보론-나이트라이드 시트에 술폰화된 기능기를 가진 파이렌 화합물을 결합시키는 과정을 보여 주고 있다.

도 2는 실시예와 비교예의 장기성능 변화관찰을 위한 건조/흡습을 반복하는 장기 성능 평가 프로토콜을 나타낸 그림이다.

도 3은 실시예와 비교예에 의해 제조된 복합막의 열린회로전압(Open Circuit Voltage) 변화를 나타낸 그래프이

다.

도 4a 및 4b는 각각 실시예와 비교예에 의해 제조된 복합막의 초기와 장기구동후의 성능변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예와 비교예에 의해 제조된 복합막의 초기와 장기구동후의 전기화학적 임피던스 변화를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

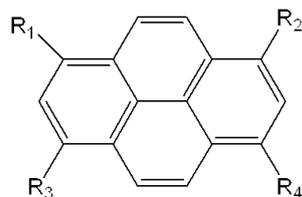
[0020] 이하, 본 발명의 도면을 참조하여 상세하게 설명하고자 한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 설명된 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 그리고 도면들에 있어서, 구성요소의 폭, 길이, 두께 등은 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 또한, 본 명세서 전반에 걸쳐 표시되는 약어는 본 명세서 내에서 별도의 다른 지칭이 없다면 당업계에서 통용되어, 이해되는 수준으로 해석되어야 한다.

[0021] 본 발명은 고분자 전해질 연료전지의 장기성능을 향상시키기 위해 새로운 나노필러를 제공한다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노필러는 고분자 전해질 연료전지의 복합막 제조시 사용되는 보론-나이트라이드 나노필러를 모재로 사용하여, 상기 모재에 술폰산 기능을 가진 화합물을 결합시키는 방식을 제공하며, 이로써 고분자 전해질 연료전지의 장기간 사용에 따른 성능을 향상시킨다.

[0022] 나노플레이크, 나노튜브, 나노시트와 같은 구조로 존재할 수 있는 보론-나이트라이드는 낮은 밀도, 높은 기계적 성질, 높은 열적/화학적 안정성 그리고 우수한 절연 특성으로 인해 나노필러로 각광을 받고 있는 물질이다. 그럼에도 불구하고 보론-나이트라이드를 나노필러로 사용할 경우 다층구조로 적층되려는 성질을 가지고 있어 분산성이 떨어진다. 이를 위해 본 발명의 일 실시예에서는 술폰산 기능을 가지고 있는 파이렌과 같은 화합물을 보론-나이트라이드 표면에 파이전자간의 비공유 결합을( $\pi-\pi$  interaction) 이용, 결합시켜 분산성이 향상된 새로운 나노필러를 만들었다.

[0023] 하기 화학식 (1)은 본 발명의 일 실시예에 따라 술폰산 기능을 가지며, 보론-나이트라이드 나노필러 모재에 결합되는 화합물의 기본 구조를 나타낸다.

**화학식 1**



[0024]

[0025] (상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 어느 하나는 각각, 술폰산 그룹을 포함하는 화합물로 구성되었으며 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 이를 제외한 나머지는 수소임)

[0026] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 보론-나이트라이드 나노필러(나노플레이크, 나노시트, 나노튜브의 구조)에 결합되는 화합물은 파이전자간의 비공유 결합한 파이렌 구조를 가지며, 이로써 보론-나이트라이드간 적층되는 힘을 약화시켜, 분산도를 향상시킬 수 있다.

[0027] 본 발명은 상기 화학식 (1)과 같은 화합물을 보론-나이트라이드와 간단한 방식으로 결합시킴으로써, 고분자 전해질내에서 분산성을 증가시켜 막의 기계적 물성 개선으로 고분자 전해질 복합막의 장기성능을 향상시킨다.

[0028] 본 발명에 따른 새로운 나노필러는 보론-나이트라이드와 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하며, 특정 유기 용매에서 발생하는 상기 화학식 (1)의 화합물과 보론-나이트라이드 표면의 비공유 결합을 통하여 새로운 나노필러를 형성한다.

[0029] 보론-나이트라이드와 결합하는 상기 화학식 (1)의 술폰산 기능을 가지는 파이렌 화합물의 중량%는 보론-나이

트라이드 중량 대비 1 내지 10% 범위일 수 있다. 만약 상기 범위 미만인 경우, 분산도가 떨어지고, 그 반대로 상기 범위를 초과하는 경우, 과도한 술폰산 기능기 반발에 의하여, 보론-나이트라이드 나노필러 모재에 상기 화학식 (1)의 술폰산 기능기를 가지는 파이렌 화합물이 충분히 결합할 수 없다.

[0030] 즉, 상기 화학식 (1)로 표시된 술폰산 기능기를 가지는 파이렌 화합물의 경우, 고분자 전해질이 가지고 있는 술폰산 기능기와의 반발력으로 인해 전해질 내에서 분산성을 향상시킬 수 있으며 파이렌 구조의 결합지에 하나 이상의 술폰산 기능기를 가진 화합물을 포함하는 물질을 선택할 수 있다. 상기 새로운 나노필러의 분산성 증가로 복합막의 기계적 물성이 향상된다.

[0031] 상기 보론-나이트라이드와 화학식 (1)을 비공유 결합시킬 때 사용하는 용매는 증류수, 이소프로필 알코올, 메탄올, 에탄올, 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), 1-메틸-2-피롤리디논(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 헥산, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK)의 군으로부터 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0032] 상기 보론-나이트라이드와 화학식 (1)이 결합된 새로운 나노필러의 분산은 초음파분쇄기 또는 마이크로플루이다이저를 이용할 수 있다.

[0033] 상기 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤, 술폰화된 폴리에테르술폰, 술폰화된 폴리이미드, 술폰화된 폴리설퍼아이드술폰, 술폰화된 폴리페닐렌옥사이드, 과불소화술폰산 계통의 나피온, 플레미온, 아퀴비온으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합된 것을 포함할 수 있다. 상기 고분자 전해질은 수소이온전도성 복합막에서 수소이온을 전달하는 역할을 수행한다.

[0034] 상기 고분자 전해질의 술폰화 정도는 20 ~ 100%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 45 ~ 70%의 술폰화 정도가 좋다. 또한, 상기 고분자 전해질의 수평균 분자량이 1,000 ~ 1,000,000인 것이 바람직하다. 특히 술폰화 정도가 상기 범위 미만인 경우, 술폰산 기능기간 반발력에 의한 나노필러의 분산효과가 떨어지고, 상기 범위 초과인 경우, 전해질에 의한 수소이온 전달 효과가 떨어지는 문제가 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 나노필러는 상기 술폰화된 고분자 전해질 대비 0.1 내지 5 중량%가 바람직한데, 만약 상기 범위 미만인 경우, 나노필러에 의한 기계적 물성 향상의 효과가 약해지고, 상기 범위를 초과하는 경우, 전해질에 의한 수소이온 전달 효과가 떨어지는 문제가 있다.

[0036] 상기 복합막 제조시 사용되는 용매로는, 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 등을 사용할 수 있다.

[0037] 또한, 본원발명은 상기의 방법에 의해 제조된 수소이온전도성 복합막을 제공한다.

[0038] 또한, 본원발명은 상기 수소이온전도성 복합막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

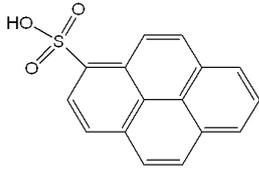
[0039] 본 발명의 보다 확실한 이해를 돕기 위해 상기 제조 단계가 보다 구체화된 바람직한 실시예를 통해, 본 발명의 내용을 상세히 설명하기로 한다. 다만 이들 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시되는 것일 뿐 본 발명의 권리 범위가 이들 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0040] <실시예 1-1>

[0041] 파이렌술폰산 화합물과 결합된 보론-나이트라이드 시트의 분산

[0042] 디메틸포름아마이드(DMF) 용매에 보론-나이트라이드 분말을 넣고 초음파 처리 후 원심분리함으로써 액상박리방법에 의해 얻어진 나노시트 형태의 보론-나이트라이드 분말을 얻을 수 있다. 이 분말 200 mg과 용매로서 디메틸포름아마이드(DMF) 100 ml, 술폰산 관능기를 갖는 파이렌술폰산(화학식 (2)) 200 mg을 넣고 50도에서 12시간 초음파 처리를 한 뒤 디메틸포름아마이드(DMF)로 세척하여 잔류 파이렌술폰산을 제거 한다. 이후 원심분리를 통해 가라앉은 것을 버리면 파이렌술폰산이 결합된 보론나이트라이드 시트 분산용액을 얻을 수 있다. 도 1에 분산 과정을 간략히 나타내었다.

**화학식 2**



[0043]

[0044]

<실시예 1-2>

[0045]

파이렌술포산 화합물이 결합되지 않은 보론-나이트라이드 시트의 분산

[0046]

파이렌술포산 화합물이 결합되지 않은 보론-나이트라이드 시트는 디메틸포름아마이드(DMF) 용매에 보론-나이트라이드 분말을 넣고 초음파 처리 후 원심분리함으로써 액상박리방법에 의해 얻을 수 있다.

[0047]

<실시예 2>

[0048]

파이렌술포산 화합물과 결합된 보론-나이트라이드 시트를 포함하는 복합막 제조

[0049]

고분자 전해질인 60% 술포화된 폴리에테르에테르케톤을 DMF에 녹여서 고분자 전해질 용액을 제조하되, 상기 술포화된 폴리에테르에테르케톤은 고분자 전해질 용액 총중량 대비 5 중량%가 되도록 하였다.

[0050]

그 후, 상기 실시예 1로 제조된 파이렌술포산 화합물이 결합된 보론-나이트라이드 시트 나노필러를 술포화된 폴리에테르에테르케톤용액과 혼합한다. 이 혼합 용액을 유리판 위에 닥터블레이드를 이용하여 캐스팅 한다. 캐스팅된 혼합용액을 60 ℃에서 6시간, 100 ℃에서 6시간 건조하여 새로운 나노필러를 포함한 복합막을 얻었다.

[0051]

<비교예 2>

[0052]

나노필러를 포함하지 않는 고분자 전해질막 제조

[0053]

고분자 전해질인 60% 술포화된 폴리에테르에테르케톤을 DMF에 녹여서 고분자 전해질 용액을 제조하되, 상기 술포화된 폴리에테르에테르케톤은 고분자 전해질 용액 총중량 대비 5 중량%가 되도록 하였다. 이 고분자 전해질 용액을 유리판 위에 닥터블레이드를 이용하여 캐스팅 한다. 캐스팅된 혼합용액을 60 ℃에서 6시간, 100 ℃에서 6시간 건조하여 나노필러가 포함되지 않은 고분자 전해질막을 얻었다.

[0054]

<실시예 3>

[0055]

실시용 막/전극 접합체 제조

[0056]

기체확산층/양극 촉매층/실시예 2에서 제조한 새로운 나노필러를 포함한 복합막/음극 촉매층/기체확산층으로 이루어진 막/전극 접합체를 열가압 프레스에서 100~150도, 800~2,000psi의 조건에서 제조하였다.

[0057]

<비교예 3>

[0058]

비교용 막/전극 접합체 제조

[0059]

기체확산층/양극 촉매층/비교예 2에서 제조한 나노필러가 포함되지 않은 고분자 전해질막/음극 촉매층/기체확산층으로 이루어진 막/전극 접합체를 열가압 프레스에서 100~150도, 800~2,000psi의 조건에서 제조하였다.

[0060]

<시험예 1>

[0061]

상기 실시예 3으로 제조한 새로운 나노필러가 포함된 복합막을 포함한 막/전극 접합체와 상기 비교예 3으로 제

조한 나노필러를 포함하지 않은 고분자 전해질막/전극 집합체의 장기구동시 셀 성능을 측정하기 위하여 열린회로전압(Open Circuit Voltage)의 변화와 전류-전압 곡선을 기록했다. 이 때 셀의 장기구동 조건은 80도에서 0% 습도 질소기체를 2분 동안 1000cc/min으로 각각 애노드와 캐소드에 공급하고, 다시 100%습도의 질소기체를 2분 동안 1000cc/min으로 공급하는 과정을 1회로 정하고 50회 마다 열린회로전압의 변화와 전류-전압 곡선을 측정하였다. 이 구동 프로토콜을 도 2에 나타내었다. 열린회로전압과 전류-전압 곡선을 측정할 때는 80도에서 수소와 공기를 각각 애노드와 캐소드에 500cc/min, 1500cc/min의 공급량을 유지하였다. 그 결과를 각각 도 3, 도 4a 및 4b에 나타내었다.

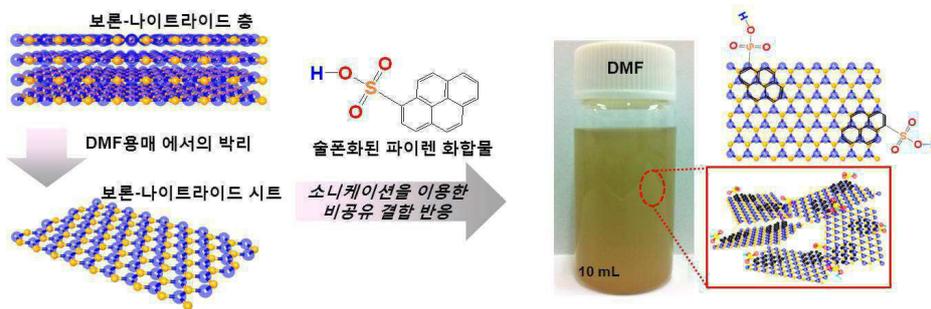
[0062] <시험예 2>

[0063] 상기 실시예 3으로 제조한 새로운 나노필러가 포함된 복합막을 포함한 막/전극 집합체와 상기 비교예 3으로 제조한 나노필러를 포함하지 않은 고분자 전해질막/전극 집합체의 장기구동 전후의 셀 저항 변화를 관찰하기 위해 0.6V, 0.1 ~ 10<sup>5</sup> 헤르츠 범위에서 전기화학적 임피던스 분석을 진행 하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

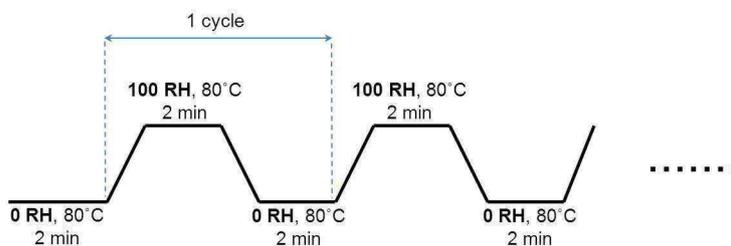
[0064] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

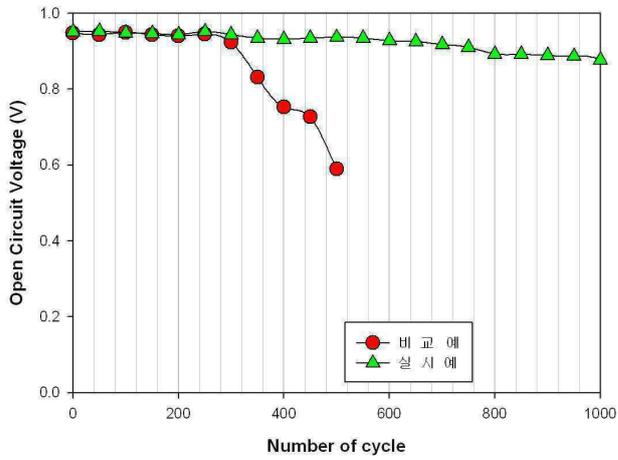
도면1



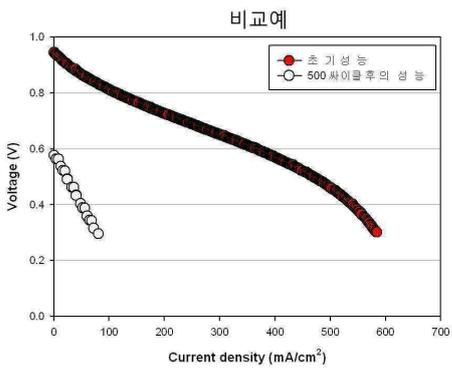
도면2



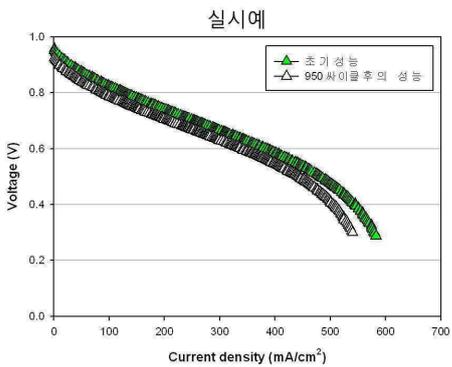
도면3



도면4a



도면4b



도면5

