



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월17일
 (11) 등록번호 10-1513075
 (24) 등록일자 2015년04월13일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/02 (2006.01) B01D 39/04 (2006.01)
D04H 1/4326 (2012.01) D04H 1/728 (2012.01)
(21) 출원번호 10-2012-0027695
(22) 출원일자 2012년03월19일
심사청구일자 2013년08월06일
(65) 공개번호 10-2013-0106073
(43) 공개일자 2013년09월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2005268059 A*
JP2011094312 A*
KR1020080020259 A*
KR1020110129108 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자
코오롱패션머티리얼(주)
경기도 과천시 별양상가2로 42 (별양동)
(72) 발명자
백지숙
대전 유성구 상대로 17, 305동 703호 (상대동, 도
안신도시한라비발디아파트)
이용환
경북 구미시 상모로2길 3-6, (상모동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

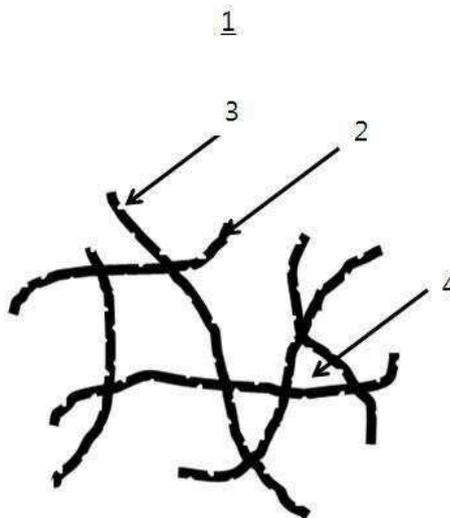
심사관 : 김명희

(54) 발명의 명칭 **다공성 지지체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 표면에 미세요철이 형성된 나노섬유를 포함하는 다공성 지지체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 다공성 지지체는 극대화된 표면적을 가져 연료전지용 강화복합막에 적용시 수소이온 전도도를 개선시키는 동시에 이온전도체와의 결합력을 증가시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김철기

경상북도 구미시 상사동로 156-6 B동 305호

노환권

경북 구미시 선기로 77, 102동 1205호 (남통동, 남
통e-편한세상)

오홍렬

서울 서대문구 연희로15길 134, 202호 (연희동, 예
실홈타운)

김관우

경북 구미시 왕산로 28-13, 108동 502호 (임은동,
임은코오롱하늘채)

김성진

경북 구미시 왕산로 28-13, 108동 502호 (임은동,
임은코오롱하늘채)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10033439
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	기능성 복합 Nano-web 제조 기술 개발
기여율	1/2
주관기관	코오롱패션머티리얼(주)
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037748
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	WPM사업
연구과제명	연료전지용 탄화수소계 강화복합막 개발
기여율	1/2
주관기관	코오롱패션머티리얼(주)
연구기간	2011.09.01 ~ 2012.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

전기방사에 의해 제조된 나노섬유가 랜덤하게 배열되어 3차원 연결 구조를 형성한 나노섬유의 집합체를 포함하며,

상기 나노섬유는 표면에 미세요철이 형성되고,

상기 나노섬유는 1 내지 100nm의 표면조도(Ra)를 갖는 다공성 지지체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 유기용매에 불용성인 탄화수소계 고분자를 포함하는 것인 다공성 지지체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리이미드를 포함하는 것인 다공성 지지체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 50 내지 90%의 다공도를 갖는 것인 다공성 지지체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 5 내지 50 μ m의 평균 두께를 갖는 것인 다공성 지지체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 나노섬유의 내부에 미세요철 형성물질을 포함하는 것인 다공성 지지체.

청구항 8

고분자 전구체 및 미세요철 형성물질을 포함하는 나노섬유 형성용 조성물을 전기방사하여 고분자 전구체의 나노섬유를 제조하는 단계, 및

상기 제조된 고분자 전구체의 나노섬유를 350 내지 500 $^{\circ}$ C에서 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 나노섬유는 표면에 미세요철이 형성되고, 1 내지 100nm의 표면조도(Ra)를 갖는 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고분자 전구체는 폴리아미산, 폴리아릴에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리술폰, 폴리스티렌, 폴리포스파젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 고분자 전구체는 나노섬유 형성용 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 20중량%의 함량으로 포함되는 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 미세요철 형성물질은 350 내지 500℃의 열처리 온도 범위에서 분해되는 물질인 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 미세요철 형성물질은 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐클로라이드, 트리아진트리클로라이드, 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 옥살산암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 미세요철 형성물질은 물질은 나노섬유 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 3중량%의 함량으로 포함되는 것인 다공성 지지체의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 전기 방사 공정은 850 내지 3,500V/cm의 전기장을 인가하여 실시되는 것인 다공성 지지체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 극대화된 표면적을 가져 연료전지용 강화복합막에 적용시 수소이온 전도도를 개선시키는 동시에 이온 전도체와의 결합력을 증가시킬 수 있는 다공성 지지체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노섬유는 표면적이 넓고 다공성이 우수하기 때문에 정수용 필터, 공기 정화용 필터, 복합재료, 전지용 분리막 등의 다양한 용도로 이용되고 있으며, 특히 자동차용 연료전지에 사용되는 강화복합막에 유용하게 적용될 수 있다.

[0003] 연료전지는 수소와 산소를 연료로 작동되는 전기화학적 장치로서, 생성물이 순수한 물과 재사용가능한 열이기 때문에 현재 친환경적인 장치로 대두되고 있다. 또한 작동이 간단하고 높은 출력밀도와 무소음 등의 장점으로 인해 가정용, 자동차용, 발전용 등의 전원으로 다양하게 쓰이고 있다.

[0004] 연료전지는 전해질막의 종류에 따라 알칼리 전해질 연료전지, 직접 산화형 연료전지, 고분자 전해질막 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 등으로 구분될 수 있는데, 그중 고분자 전해질막 연료전지는 수소이온(H⁺)이 산화극(anode)에서 환원극(cathode)로 넘어가면서 전기를 발생시키는 원리로 상온에서 작동이 가능하며, 다른 연료전지에 비해 활성화되는 시간이 매우 짧다는 장점을 가지고 있다.

[0005] 고분자 전해질막 연료전지는 고분자 전해질막 사이에 두고 산화극과 환원극이 형성된 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)와 세퍼레이터(바이폴라플레이트(bipolar plate)라고도 함)를 포함하는 전기 발생부와, 상기 전기 발생부에 연료를 공급하는 연료공급부, 그리고 산소 또는 공기와 같은 산화제를 상기 전기 발생부에 공급하는 산화제 공급부로 이루어져 있다.

[0006] 고분자 전해질막은 수소이온의 전도체로서 불소계나 탄화수소계 등 고분자로 이루어진 단일막과, 상기 고분자와

함께 유·무기물질 또는 다공성 지지체 등을 복합화하여 사용한 복합막으로 나눌 수 있다. 단일막의 경우 과불소계 고분자인 듀폰(DuPont)사의 나피온(Nafion™)이 가장 많이 사용되고 있지만, 가격이 비싸고 기계적 형태안정성이 낮으며 두께가 두꺼워 막 저항이 크다는 단점이 있다.

[0007] 이러한 단점을 극복하기 위해 기계적 및 형태 안정성을 강화한 복합막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 중 다공성 지지체에 이온 전도체를 함침하는 개념의 세공 충전막은 가격이 저렴할 뿐만 아니라 성능 기계적, 형태안정성을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0008] 세공 충전막에 쓰이는 일반적인 지지체로 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)이 사용되고 있다. 그러나 PTFE 지지체의 경우 내화학성은 우수하지만 다공도가 40 내지 60%로 낮다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제2011-0120185호 (2011.11.03 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 극대화된 표면적을 가져 연료전지용 강화복합막에 적용시 수소이온 전도도를 개선시키는 동시에 이온전도체와의 결합력을 증가시킬 수 있는 다공성 지지체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 표면에 미세요철이 형성된 나노섬유를 포함하며, 상기 나노섬유는 0.5 μ m 이하의 표면조도(Ra)를 갖는 것인 다공성 지지체를 제공한다.

[0012] 바람직하게는 상기 나노섬유는 0.001 내지 0.5 μ m의 표면조도(Ra)를 가질 수 있다.

[0013] 상기 다공성 지지체는 유기용매에 불용성인 탄화수소계 고분자를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리이미드를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 다공성 지지체는 50 내지 90%의 다공도를 가질 수 있다.

[0015] 상기 다공성 지지체는 5 내지 50 μ m의 평균 두께를 가질 수 있다.

[0016] 상기 다공성 지지체는 나노섬유의 내부에 미세요철 형성물질을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 고분자 전구체 및 미세요철 형성물질을 포함하는 나노섬유 형성용 조성물을 전기방사하여 고분자 전구체의 나노섬유를 제조하는 단계, 및 상기 제조된 고분자 전구체의 나노섬유를 350 내지 500 $^{\circ}$ C에서 열처리하는 단계를 포함하는 연료전지용 고분자 전해질막의 제조방법을 제공한다.

[0018] 상기 고분자 전구체는 폴리아미산, 폴리아릴에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리술폰, 폴리스티렌, 폴리포스파젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0019] 상기 고분자 전구체는 나노섬유 형성용 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 20중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0020] 상기 미세요철 형성물질은 350 내지 500 $^{\circ}$ C의 열처리 온도 범위에서 분해되는 물질일 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐클로라이드, 트리아진트리클로라이드, 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 옥살산암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0021] 상기 미세요철 형성물질은 물질은 나노섬유 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 3중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0022] 상기 전기 방사 공정은 850 내지 3,500V/cm의 전기장을 인가하여 실시될 수 있다.

[0023] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0024] 상기한 다공성 지지체는 극대화된 표면적을 가져 연료전지용 강화복합막에 적용시 수소이온 전도도를 개선시키는 동시에 이온전도체와의 결합력을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 지지체를 나타낸 모식도이다.
 도 2는 실시예 1에서 제조된 다공성 지지체의 표면을 주사전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.
 도 3a는 실시예 1에서 제조된 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막에 대한 내구성 평가 시험 전 강화복합막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이고, 도 3b는 내구성 평가 시험 후(5사이클 후) 강화복합막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0027] 본 명세서에 기재된 용어 "나노"란 나노 스케일을 의미하며, 1 μm 이하의 크기를 포함한다.

[0028] 본 명세서에 기재된 용어 "직경"이란, 섬유 중심을 지나는 단축의 길이를 의미하고, "길이"란 섬유 중심을 지나는 장축의 길이를 의미한다.

[0029] 본 명세서에 기재된 용어 "표면 조도(surface roughness)"란 섬유 표면의 미세요철의 정도를 의미하는 것으로, 섬유 표면에 형성된 미세요철 중에서 랜덤하게 발취한 계측값의 산술평균조도(Ra) 값으로 나타낸다.

[0030] 본 발명은 나노섬유로 이루어진 다공성 지지체의 제조시 나노섬유의 표면에 미세요철을 형성하여 표면적을 극대화하는 동시에 나노섬유와 이온전도체와의 결합력을 높여 탈리를 최소화한 다공성 지지체를 제공하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 지지체를 나타낸 모식도이다. 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 일례일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 이하 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 지지체(1)는 표면에 미세요철(3)이 형성된 나노섬유(2)를 포함한다.

[0033] 상기 다공성 지지체(1)는 고분자 전해질막의 기계적 강도를 증진시키고 수분에 의한 부피팽창을 억제함으로써 치수안정성을 증진시키는 역할을 하는 것으로서, 상기 다공성 지지체(1)는 전기방사에 의해 제조된 나노섬유(2)가 랜덤하게 배열되어 3차원 연결 구조를 형성한 나노섬유의 집합체, 즉 나노섬유의 웹을 포함하며, 상기 나노섬유(2)는 표면에 미세요철(3)이 형성되어 있다.

[0034] 상기 나노섬유의 표면에 형성된 미세요철(3)은, 고분자 전구체의 전기 방사 공정 후 제조된 고분자 전구체의 나노섬유에 대한 후속의 열처리 공정에서 고분자 전구체의 나노섬유 표면에 존재하는 미세요철 형성물질이 열분해되어 형성된 것이다. 이와 같이 상기 나노섬유가 표면에 미세요철을 포함함으로써 나노섬유 표면의 거칠기가 증가하고, 표면적이 극대화된다. 그 결과 이온전도체의 로딩시 로딩량이 증가되어 이온전도도가 높아지는 동시에 나노섬유와 이온전도체와의 결합력이 증가된다.

[0035] 상기 나노섬유(2)의 표면에 형성되는 미세요철(3)의 크기 및 형상은 특별히 한정되지 않으나, 상기 미세요철을 포함하는 나노섬유(2)는 나노섬유의 기계적 강도와 표면적 증가 등을 고려하여 0.5 μm 이하의 표면조도(Ra)를 갖는 것이 바람직하다. 나노섬유의 표면조도가 0.5 μm 를 초과하면 다공성 지지체의 기계적 강도가 저하될 우려가 있고, 또한 전기방사 공정 과정에서의 어려움 및 이온전도체와 나노섬유간의 결합력 감소의 우려가 있어 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 상기 나노섬유는 0.001 내지 0.5 μm 의 표면조도를 갖는 것이 좋다.

[0036] 상기 나노섬유(2)는 제조시 미세요철 형성물질과 고분자 전구체를 혼합하여 사용하기 때문에, 나노섬유 내에 존재하여 후속의 열처리 공정에서 열분해되지 않은 미세요철 형성물질을 나노섬유 내에 포함할 수 있다. 이와 같이 나노섬유 내에 미세요철 형성물질이 잔류하여도 나노섬유 형성용 고분자의 물성 특성상 뛰어난 내화학성과

내열성 특성으로 인해 섬유 내부에 존재하는 미세요철 형성물질의 영향을 받지 않으며, 또한 섬유 내부에까지 기공이 형성된 다공성 나노섬유에 비해 보다 우수한 기계적 강도를 나타낼 수 있다.

[0037] 또한, 상기 표면에 미세요철을 포함하는 나노섬유(2)는 다공성 지지체(1)의 다공도 및 두께를 고려하여, 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, JSM6700F, JEOL)을 이용하여 50개의 섬유 직경을 측정하여 그 평균으로부터 계산했을 때, 40 내지 1,000nm의 평균 직경을 갖는 것이 바람직하다. 만일 상기 나노 섬유의 평균 직경이 40nm 미만일 경우 고분자 전해질막의 기계적 강도가 저하될 수 있고, 상기 나노섬유의 평균 직경이 1,000nm를 초과할 경우 지지체의 다공도가 현저히 떨어지고 두께가 두꺼워질 수 있다.

[0038] 상기 나노섬유(2)는 전기 방사시 랜덤하게 배열되어 3차원 연결 구조를 갖는 웹을 형성하며, 이때 웹은 상기 나노섬유들간의 교차에 의해 형성된 기공(4)을 포함한다.

[0039] 상기 기공(4)은 나노섬유의 웹 내에 독립된 기공으로 존재할 수도 있고, 나노섬유 표면에 형성된 요철부와 함께 기공을 형성할 수도 있으며, 또한 기공들 간에 3차원적으로 연결될 수도 있다. 상기 기공(4)은 다공성 지지체(1) 내 균일한 밀도로 형성되는 것이, 이온전도체의 충전시 기공내 충전되는 이온전도체가 균일하게 분포될 수 있고, 그 결과로 고분자 전해질막의 수소이온 전도도가 전체적으로 균일하게 될 수 있어 바람직하다.

[0040] 상기 다공성 지지체(1)에 형성되는 기공(4)의 크기는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 다공성 지지체의 기계적 강도 및 이후 고분자 전해질막에 적용시 수소이온 전도도를 고려할 때 0.05 내지 10 μ m의 직경 범위로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 기공 직경이 0.05 μ m 미만이면, 고분자 전해질막의 수소이온 전도도가 낮아질 우려가 있고, 기공 직경이 10 μ m를 초과할 경우 고분자 전해질막의 기계적 강도 특성이 저하되고, 부피변화율이 증가될 우려가 있다.

[0041] 상기 다공성 지지체(1)는 상기와 같은 나노섬유(2) 및 기공(4)을 포함함으로써, 50% 이상의 다공도를 가질 수 있다. 이와 같이 50% 이상의 다공도를 가짐에 따라, 상기 다공성 지지체는 비표면적이 커지기 때문에 이온 전도체의 함침이 용이하고, 그 결과로 우수한 수소이온 전도도를 나타낼 수 있다. 한편, 상기 다공성 지지체(1)는 90% 이하의 다공도를 갖는 것이 바람직하다. 만일 상기 다공성 지지체(1)의 다공도가 90%를 초과할 경우 형태 안정성이 저하됨으로써 후공정이 원활하게 진행되지 않을 수 있다. 상기 다공도는 하기 수학적 1에 따라 전체부피 대비 공기부피의 비율에 의하여 계산한다. 이때, 전체부피는 직사각형 형태의 샘플을 제조하여 가로, 세로, 두께를 측정하여 계산하였고, 공기부피는 샘플의 질량을 측정 후 밀도로부터 역산한 고분자 부피를 전체부피에서 빼서 얻을 수 있다.

수학적 1

$$\text{다공도(\%)} = \frac{\text{다공성지지체내공기부피}}{\text{다공성지지체의전체부피}} \times 100$$

[0042]

[0043] 또한, 상기 다공성 지지체는 5 내지 50 μ m의 평균 두께를 가질 수 있다. 상기 다공성 지지체의 두께가 5 μ m 미만이면 기계적 강도 및 치수안정성이 현저히 떨어질 수 있고, 반면 두께가 50 μ m를 초과하면 고분자 전해질막으로의 적용시 저항손실이 증가하고, 경량화 및 집적화가 저하될 수 있다. 보다 바람직한 다공성 지지체의 두께는 10 내지 50 μ m의 범위이다.

[0044] 상기와 같은 다공성 지지체(1)는 통상의 유기용매에 불용성이어서 우수한 내화학성을 나타낼 뿐만 아니라 다공성 지지체(1)의 기공 내 이온전도체 충전 공정을 용이하게 하도록 하고, 소수성을 가져 고습의 환경에서 수분에 의한 형태 변형 우려가 없는 탄화수소계 고분자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 탄화수소계 고분자로는 나일론, 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazole, PBO), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole, PBI), 폴리이미드이미드(polyamideimide, PAI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으며, 이중에서도 내열성, 내화학성, 및 형태안정성이 보다 우수한 폴리이미드 고분자가 바람직하다.

[0045] 상기 다공성 지지체(1)가 폴리이미드를 포함하여 이루어지는 경우, 상기 다공성 지지체는 90% 이상의 이미드화율을 갖는 것이 바람직하다. 상기 이미드화율이란 폴리이미드의 전구체가 열처리와 같은 이미드화 공정을 통해 고리화 반응이 일어남으로써 이미드기로 변환되는 것으로, 하기 수학적 2에 따라 계산될 수 있다.

수학식 2

$$\text{이미드화율(\%)} = \left[\frac{\text{열처리 후 나노섬유의 중량}}{\text{열처리 전 나노섬유의 중량}} \right] \times 100$$

[0046]

[0047] 단, 상기 열처리 전 나노섬유의 중량은 30℃의 온도로 설정된 진공오븐에서 24시간 이상 방치한 나노섬유를 이용하여 측정하고, 상기 열처리 후 나노섬유의 중량은 상기 열처리 전 나노섬유를 디메틸포름아미드 유기용매에 침지시켜 상온에서 24시간 동안 교반 후 증류수에서 5회 이상 세척한 다음 30℃의 온도로 설정된 진공오븐에서 24시간 방치 후 용매처리 후 얻어진 나노섬유 웨를 이용하여 측정한다.

[0048]

만일, 이미드화율이 90% 미만일 경우, 유기용매에 의해 나노섬유가 손상될 수 있기 때문에 장시간 요구 물성을 유지하기가 어렵다. 따라서 상기와 같이 90% 이상의 용매처리 후 이미드화율을 갖는 폴리이미드 다공성 지지체는 연료전지의 구동 환경인 강산성 상태에서도 우수한 인장 강도를 유지할 수 있고 전해질에 대해 우수한 용해 저항성을 가지며, 그 결과로 다공성 지지체와 전극 사이의 계면이 분리되지 않기 때문에 우수한 이온 전도도를 장시간 유지할 수 있다. 또한 이와 같은 우수한 내산성을 갖는 폴리이미드 다공성 지지체는 강산성 환경에서 구동되는 연료전지의 전해질막에 사용할 경우 우수한 성능을 장시간 발현할 수 있기 때문에 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0049]

상기 다공성 지지체(1)가 우수한 다공도 및 최적화된 직경을 갖는 나노섬유와 두께를 가지고, 제조가 용이하며, 습윤처리 후 우수한 기계적 강도를 나타내기 위해서는 상기 다공성 지지체(1)를 구성하는 고분자가 30,000 내지 500,000g/mol의 중량평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 만일, 상기 다공성 지지체를 구성하는 고분자의 중량평균 분자량이 30,000g/mol 미만일 경우 다공성 지지체의 다공도 및 두께를 용이하게 제어할 수 있으나, 다공도 및 습윤처리 후 기계적 강도가 저하될 수 있다. 반면, 상기 다공성 지지체를 구성하는 고분자의 중량평균 분자량이 500,000g/mol을 초과할 경우 내열성은 다소 향상될 수 있으나, 제조공정이 원활하게 진행되지 않고 다공도 및 습윤처리 후 인장 강도가 저하될 수 있다.

[0050]

또한, 상기 다공성 지지체(1)는 상술한 바와 같은 범위의 중량평균분자량을 갖고 최적의 경화 조건에서 고분자 전구체가 고분자로 변환됨에 따라, 400℃ 이상, 바람직하게는 400 내지 800℃의 용점을 가질 수 있다. 만일, 상기 다공성 지지체의 용점이 400℃ 미만일 경우 내열성이 떨어짐에 따라 고온에서 쉽게 변형될 수 있고, 이에 따라 이를 이용하여 제조한 연료전지는 성능이 저하될 수 있다. 또한, 상기 다공성 지지체의 내열성이 떨어질 경우 이상 발열에 의해 형태가 변형되어 성능이 저하되고 심할 경우 파열되어 폭발하는 문제가 생길 수 있다.

[0051]

일반적으로, 연료전지 운전 중 온도 또는 습도 등의 작동 조건이 변경될 경우 이온전도체와 다공성 지지체 사이의 접촉성이 저하될 수 있는데, 본 발명에서는 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유의 표면에 미세요철이 형성됨으로써 양자 사이의 결합력을 높일 수 있다.

[0052]

이상과 같은 본 발명에 따른 다공성 지지체는 40MPa 이상의 우수한 기계적 강도를 나타낸다. 이와 같이 기계적 강도가 증진됨에 따라 고분자 전해질막에 적용시 고분자 전해질막 전체의 두께를 80μm 이하로 줄일 수 있으며, 그 결과로 재료비 절약과 더불어 수소이온 전도 속도가 증가되고 저항손실이 감소된다.

[0053]

또한, 상기 다공성 지지체는 내구성이 우수하여 고분자 전해질막에 적용시 수분에 의한 고분자 전해질막의 3차원적 팽창을 억제할 수 있어 길이 및 두께 팽창률이 상대적으로 낮아진다. 구체적으로, 상기 다공성 지지체는 이온전도체의 충전 후 물에 팽윤시켰을 때 5% 이하의 우수한 치수안정성을 나타낸다. 상기 치수안정성은 다공성 지지체에 이온전도체의 충전 후 물에 팽윤시켰을 때 팽윤 전 후 길이 변화로부터 하기 수학식 3에 따라 평가되는 물성이다.

수학식 3

$$\text{치수안정성(\%)} = \left[\frac{(\text{팽윤 후 길이} - \text{팽윤 전 길이})}{\text{팽윤 전 길이}} \right] \times 100$$

[0054]

[0055]

본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 고분자 전구체 및 미세요철 형성물질을 포함하는 나노섬유 형성용 조성물을 전기방사하여 고분자 전구체의 나노섬유를 제조하는 단계(단계 1) 및 상기 제조된 고분자 전구체의 나노섬유

를 350 내지 500℃에서 열처리하는 단계를 포함한다.

- [0056] 이하 각 단계별로 살펴보면, 단계 1은 고분자 전구체 및 미세요철 형성물질을 포함하는 나노섬유 형성용 조성물을 전기방사하여 고분자 전구체의 나노섬유를 제조하는 단계이다.
- [0057] 본 발명에 따른 다공성 지지체는 유기용매에 대해 불용성인 탄화수소계 고분자를 포함하기 때문에, 유기용매에 용해하지 않고 제조하거나 또는 유기 용매에 잘 녹는 고분자 전구체를 이용하여 고분자 전구체의 나노섬유를 형성한 후 소정의 후속 반응을 통해 제조할 수 있다. 상기 고분자 전구체로는 다공성 지지체 형성용 고분자의 종류에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있으며, 상기 다공성 지지체 형성용 고분자의 구체적인 종류는 앞서 설명한 바와 같다.
- [0058] 예를 들어, PI(Polyimide)로 이루어진 다공성 지지체는 폴리아미산(polyamic acid: PAA)을 전기방사(electrospinning)하여 PAA 나노섬유 전구체를 형성한 후, 후속의 열처리 공정에서의 이미드화 반응을 통해 제조될 수 있다.
- [0059] 상기 폴리아미산은 통상의 제조방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 디아민(diamine)을 용매에 혼합하고 이에 디안하이드라이드(dianhydride)를 첨가한 후 중합하여 제조될 수 있다.
- [0060] 상기 디안하이드라이드로는 피로멜리트산 무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA), 4,4'-옥시디프탈산무수물(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODP), 3,4,3',4'-비페닐테트라카르복실산 무수물(3,4,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA), 및 비스(3,4-카르복시페닐디메틸실란 이무수물(bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethylsilane dianhydride, SiDA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 디아민으로는 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA), p-페닐렌 디아민(p-phenylene diamine, p-PDA), o-페닐렌 디아민(o-phenylene diamine, o-PDA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다. 상기 폴리아미산을 용해시키는 용매로는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름, γ-부티로락톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 용매가 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 폴리아미산 외에 나노섬유 형성용 고분자 전구체로서 폴리아릴에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리술폰, 폴리스티렌, 폴리포스파젠 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0062] 나노섬유 형성용 조성물은 상기 고분자 전구체 및 미세요철 형성물질을 NMP, DMF, DMAc, DMSO, THF 등의 통상의 유기용매에 용해시켜 제조될 수 있다.
- [0063] 이때 상기 고분자 전구체는 나노섬유 형성용 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 20중량%의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다. 만일, 상기 고분자 전구체의 함량이 5중량% 미만일 경우 방사가 원활하게 진행되지 않기 때문에 섬유 형성이 이루어지지 않거나 불균일한 섬유 직경을 갖는 나노섬유가 제조될 우려가 있고, 반면 상기 고분자 전구체의 함량이 20중량%를 초과할 경우 토출 압력이 급격히 증가함에 따라 방사가 이루어지지 않거나 공정성이 저하될 수 있다.
- [0064] 상기 미세요철 형성물질은 후속의 열처리 공정에 의해 분해되어 나노섬유의 표면에 기공을 형성하는 것으로, 350 내지 500℃의 열처리 온도 범위에서 분해가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하다. 구체적으로는 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐클로라이드, 트리아진트리클로라이드, 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 옥살산암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0065] 또한 상기 미세요철 형성물질의 열분해에 의해 나노섬유 표면에 미세요철이 형성되므로, 미세요철 형성물질의 함량을 적절히 조절하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 상기 미세요철 형성물질은 나노섬유 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 3중량%의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다. 만일, 상기 미세요철 형성물질의 함량이 0.01% 미만일 경우 나노섬유 표면에 형성되는 미세요철부 형성율이 낮아 표면적 증가 효과가 미미하고, 반면 상기 미세요철 형성물질의 함량이 3%를 초과할 경우 토출 압력이 급격히 증가함에 따라 방사가 이루어지지 않거나 공정성이 저하될 수 있으며, 또한 나노섬유에 형성되는 미세요철부 형성율이 지나치게 높아져 다공성 지지체의 기계적 강도가 저하될 수 있다.
- [0066] 이어서, 상기 제조된 나노섬유 형성용 조성물을 통상의 전기방사 장치를 이용하여 방사하여 고분자 전구체의 나노섬유를 제조한다.

- [0067] 상세하게는, 나노섬유 형성용 조성물이 보관된 용액 탱크에서 정량 펌프를 이용하여 방사부로 상기 나노섬유 형성용 조성물을 일정량으로 공급하고, 상기 방사부의 노즐을 통해 상기 나노섬유 형성용 조성물을 토출한 후 비산과 동시에 응고된 고분자 전구체의 나노섬유를 형성하고, 추가적으로 이러한 응고된 고분자 전구체의 나노섬유를 이형 필름(releasing film)을 갖는 콜렉터(collector)에서 집속시켜 섬유 집합체를 제조할 수 있다.
- [0068] 이때, 고전압 발생부에 의해 인가된 상기 방사부와 컬렉터 사이의 전기장의 세기는 850 내지 3,500V/cm인 것이 바람직하다. 만일, 상기 전기장의 세기가 850 V/cm 미만일 경우 나노섬유 형성용 조성물이 연속적으로 토출되지 않기 때문에 균일한 두께의 나노섬유를 제조하기 어렵고, 또한 방사된 후 형성된 나노섬유가 컬렉터에 원활하게 집속될 수 없기 때문에 섬유 집합체의 제조가 곤란할 수 있다. 반면, 상기 전기장의 세기가 3,500V/cm를 초과할 경우 나노섬유가 컬렉터에 정확하게 안착되지 않기 때문에 정상적인 형태를 갖는 섬유 집합체가 얻어질 수 없다.
- [0069] 상기 방사공정을 통해 균일한 섬유 직경, 바람직하게는 0.01 내지 5 μ m의 평균 직경을 갖는 고분자 전구체의 나노섬유가 제조되며, 상기 나노섬유는 랜덤하게 배열되어 섬유 집합체, 즉 웹을 형성하게 된다.
- [0070] 단계 2에서는 상기 고분자 전구체의 나노섬유에 대해 열처리를 실시하여 다공성 지지체를 제조한다.
- [0071] 본 발명의 제조방법에서는 전기방사를 통한 다공성 지지체 형성을 위해 고분자 전구체를 사용하기 때문에, 고분자 전구체의 다공성 지지체 형성용 고분자로의 전환을 위해서는 상기 고분자 전구체의 나노섬유에 대한 추가의 공정으로서 열처리 공정을 실시한다. 예를 들어, 상기 전기방사를 통해 제조된 나노섬유 또는 섬유 집합체가 폴리이미드 전구체로 이루어진 경우, 경화공정 동안의 이미드화를 통해 폴리이미드로 변환된게 된다. 또한 상기 열처리 공정 동안에 상기 고분자 전구체의 변환과 더불어 나노섬유 전구체 표면에 위치하는 미세요철 형성물질이 분해되게 된다.
- [0072] 이에 따라, 상기 열처리 공정시 온도는 고분자 전구체의 고분자로의 변환을 및 미세요철 형성물질의 분해를 고려하여 적절히 조절하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 350 내지 500 $^{\circ}$ C에서의 열처리 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 열처리시 온도가 350 $^{\circ}$ C 미만인 경우 고분자 변환율이 낮아지고, 그 결과로 다공성 지지체의 내열성 및 내화학성이 저하될 우려가 있으며, 또한 미세요철 형성물질의 분해율이 낮아져 나노섬유 표면에 대한 미세요철 형성이 저하될 수 있다. 또한 열처리시 온도가 500 $^{\circ}$ C를 초과하는 경우에는 열분해로 인해 고분자 분자량 감소에 따른 지지체 파괴 우려가 있다.
- [0073] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 다공성 지지체는 표면에 미세요철이 형성된 나노섬유를 포함하며 극대화된 비표면적을 나타내며, 그 결과로 고분자 전해질막에 적용시 수소이온 전도도를 개선시킬 수 있다. 또한 나노섬유와 이온전도체와의 결합력 증가로 탈리의 우려가 없다. 그 결과 연료전지의 성능과 내구성을 개선시킬 수 있다.
- [0074] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0075] **실시예 1**
- [0076] 폴리amic acid)을 디메틸포름아마이드에 13중량%로 용해시켜 제조한 용액 중에 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate)를 1중량%로 첨가하여 45,000cps의 방사용액을 제조하였다. 제조된 방사용액을 용액 탱크에 이송한 후, 이를 정량 기어펌프를 통해 노즐이 20개로 구성되고 고전압이 1kV로 인가된 방사챔버로 공급하여 방사하여 나노섬유 전구체 웹을 제조하였다. 이때 방사용액의 공급량은 1.5ml/min이었다. 상기 제조된 나노섬유 전구체 웹을 420 $^{\circ}$ C에서 가열하여 나노섬유 표면의 아세트산비닐 수지를 분해시켜, 다공성 지지체로서 미세요철이 형성된 나노섬유의 웹을 제조하였다. 제조된 다공성 지지체의 다공도는 85%이었으며, 평균 두께는 25 μ m이었다. 또한 상기 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유의 평균직경은 800 \pm 50 nm이었다.
- [0077] **실시예 2**
- [0078] 폴리비닐아세테이트를 0.5중량%로 용해시켜 제조한 방사용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 다공성 지지체를 제조하였다.
- [0079] 제조된 다공성 지지체의 다공도는 83%이었으며, 평균 두께는 25 μ m이었다. 또한 상기 다공성 지지체를 구성하는

나노섬유의 직경은 800 ± 50 nm 이었다.

비교예 1

폴리비닐아세테이트를 사용하지 않고 폴리아믹산을 디메틸포름아마이드에 13중량%로 용해시켜 제조한 방사용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 다공성 지지체를 제조하였다.

시험예 1

상기 실시예 1에서 제조된 다공성 지지체의 표면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에 나타난 바와 같이, 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유의 표면에 미세요철이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

또한 상기 실시예 1 및 2의 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유 표면에 형성된 미세요철을 원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM)(AutoProbe M5, PSIA사제)를 이용하여 접촉식에 의한 방법으로 측정하였다.

측정 결과, 실시예 1의 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유의 표면조도(Ra)는 $0.1 \mu\text{m}$ 이었으며, 실시예 2의 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유의 표면조도(Ra)는 $0.06 \mu\text{m}$ 이었다. 또한 실시예 1 및 2의 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유 표면에 형성된 미세 요철이 나노섬유 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

시험예 2

본 발명에 따른 다공성 지지체를 이용하여 강화복합막을 제조시 수소이온 전도도를 평가하였다.

상세하게는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 다공성 지지체를 각각 페트리 디쉬에 놓고 5중량%의 나피온 용액을 웹의 단위면적(cm^2) 당 0.06g의 나피온이 함침될 수 있도록 넣어주고, 오븐을 사용하여 60°C 에서 4시간 이상 건조하여 강화복합막을 제조하였다. 제조된 강화복합막을 각각 친수성 기가 충분히 활성화되도록 1몰 황산용액에 3시간동안 침지시킨 후 초순수로 깨끗이 표면을 닦아 전도도 측정 샘플을 준비하였다. 또한 듀폰사의 나피온 117 막을 초순수에 3시간 이상 침지하여 막내 물이 충분히 존재하도록 한 고분자 전해질 막을 비교예 2로서 사용하였다.

저항 측정 장치를 통해 90% 가습, 4전극법에 의해 25°C 및 80°C 에서 이온전도도를 각각 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
$25^\circ\text{C}(\text{Scm}^{-1})$	0.07	0.07	0.07	0.07
$80^\circ\text{C}(\text{Scm}^{-1})$	0.097	0.094	0.087	0.1

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막 및 비교예 1의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막은, 우수한 수소이온 전도도를 나타내는 것으로 알려진 비교예 2의 플루오르계 고분자 전해질막과 비교하여 25°C 에서 동등 수준의 수소이온 전도도를 나타내었다. 그러나, 80°C 고온에서 실시예 1 및 2의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막은 비교예 2의 플루오르계 고분자 전해질 막과 동등 수준의 수소이온 전도도를 나타낸 반면, 비교예 1의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막은 다공성 지지체를 구성하는 나노섬유에서의 표면 조도 차이 및 이로 인한 이온전도체 로딩량의 차이로 인해 비교예 2의 플루오르계 고분자 전해질막에 비해 현저히 저하된 이온전도도를 나타내었다.

시험예 3

[0094] 본 발명에 따른 다공성 지지체를 이용하여 강화복합막을 제조시 탈리 현상 발생 여부 및 내구성을 하기와 같은 방법으로 평가하였다.

[0095] 상기 시험에 2에서 제조된 강화복합막을 60℃ 오븐에서 6시간 이상 건조 후 80℃ 열수에서 2시간 보관하는 것을 1회로 하여 5회 반복 실시한 후 결과의 고분자 전해질막에 대해 UTM-3365 기기를 사용하여 인장강도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0096] <탈리현상 발생여부>

[0097] × 탈리현상 없음

[0098] ○ 탈리현상 발생

표 2

	실시에 1		실시에 2		비교예 1		비교예 2	
	평가 전	5회 실시 후						
인장강도(MPa)	47.18	32.12	44.24	29.6	42.02	23.14	36.02	23.04
탈리여부	×	×	×	×	×	○	×	×

[0100] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막은 나노섬유 표면에 형성된 미세요철들로 인해 이온전도체와 나노섬유 간의 결합력이 향상되어, 비교예 1 및 2의 지지체를 포함하는 강화복합막 및 비교예 2의 고분자 전해질막에 비해 개선된 기계적 특성을 나타내었으며, 내구성 평가 후에도 이온전도체와 나노섬유간의 탈리현상이 관찰되지 않았다.

[0101] 또한 상기 내구성 실험 전 후 실시예 1의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막의 단면을 주사전자현미경(SEM)로 관찰하였다. 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0102] 도 3a는 실시예 1에서 제조된 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막에 대한 내구성 평가 시험 전 강화복합막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이고, 도 3b는 내구성 평가 시험 후(5사이클 후) 강화복합막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

[0103] 도 3a 및 도 3b로부터 내구성 평가 후에도 실시예 1의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막에서는 이온전도체와 나노섬유간의 탈리현상이 나타나지 않았음을 확인할 수 있었다.

[0104] **시험예 4**

[0105] 본 발명에 따른 다공성 지지체를 이용하여 강화복합막을 제조시 형태안정성을 평가하기 위하여, 상기 시험예 1에서 제조된 각각의 강화복합막을 열풍오븐내에서 50℃의 온도에서 6시간 건조한 후 초순수에 24시간 동안 침지하여 치수변화를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	건조 후(cm)		침지 후(cm)		치수변화율(%)	
	X	Y	X	Y	X	Y
실시에 1	5	5	5	5.15	0	3
실시에 2	5	5	5	5.2	0	4
비교예 1	5	5	5	5.2	0	4
비교예 2	5	5	5.5	5.5	10	10

[0107] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 다공성 지지체를 포함하는 강화복합막은 종래 우수한 수소이온 전도도를 나타내는 것으로 알려진 플루오르계 고분자의 전해질막을 포함하는 비교예 2에 비해 현저히 개선된 형태 안정성을 나타내었다.

[0108] 상기와 같은 실험결과로부터, 본 발명에 따른 다공성 지지체는 연료전지용 강화복합막에 적용시 상기 다공성 지지체를 형성하는 나노섬유 표면에 형성된 미세 요철에 의해 극대화된 표면적을 가져 우수한 수소이온 전도도를

나타내며, 또한, 이온전도체와의 결합력이 증가되어 탈리의 우려가 없으며, 우수한 형태안정성을 나타낼 수 있다.

[0109]

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0110]

1 다공성 지지체

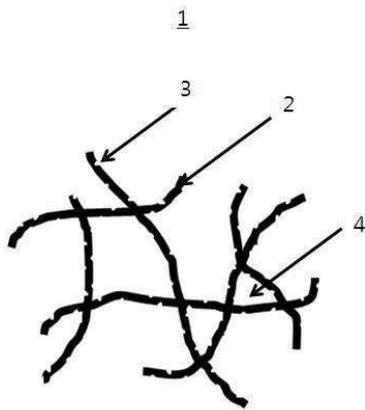
2 나노섬유

3 미세요철

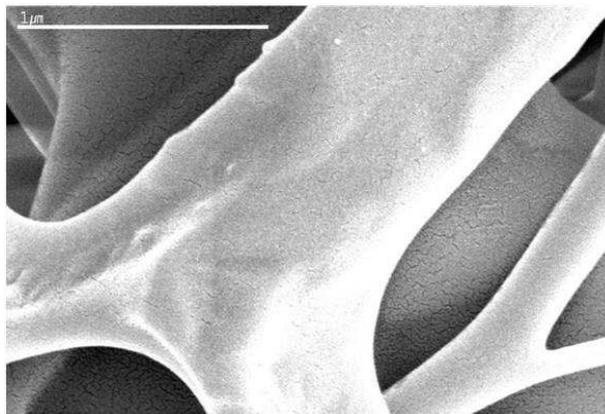
4 기공

도면

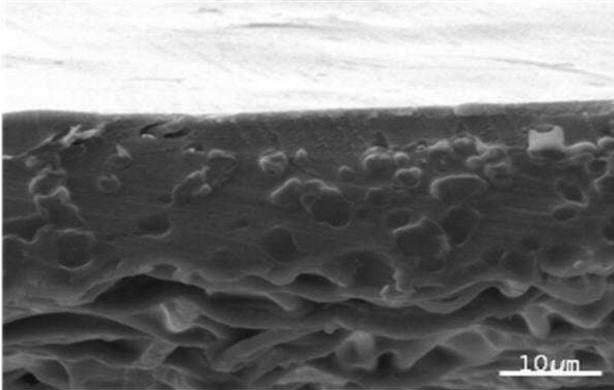
도면1



도면2



도면3a



도면3b

