(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0079705
(43) 공개일자 2025년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/78 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 222/22 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/0239 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
B01D 67/0088 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-0167165
(22) 출원일자 2023년11월27일
심사청구일자 2023년11월27일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위첸)
김도형
서울특별시 은평구 갈현로7가길 11-8, 401호(역촌동, 청송힐타운)
임광섭
전라남도 여수시 무선2길 39, 201동 606호(화장동, 무선주공아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

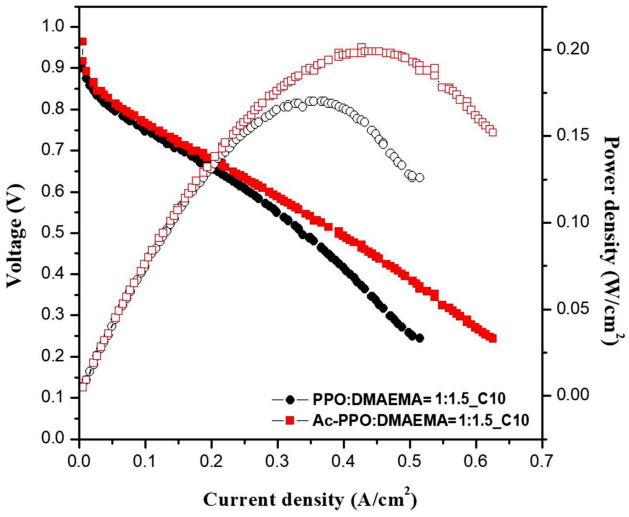
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **가교된 음이온교환 공중합체를 포함하는 고분자막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이온교환막에 사용되는 가교 고분자막 조성물을 제공하는 것으로, 이를 포함하는 이온교환막은 이온전도도 뿐만 아니라 뛰어난 알칼리 안정성과 기계적 물성을 유지 및 제공함으로써 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있고, 지속가능한 에너지 시스템을 구축하는데 기여할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
B01D 71/78 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 222/22 (2022.08)
C08J 5/2287 (2013.01)
H01M 8/0239 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345349972
과제번호 2020R1A6A1A03038697
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 그린에너지융합연구소
기 여 율 1/3
과제수행기관명 경상국립대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179721
과제번호 20015599
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 그린수소 생산을 위한 음이온교환막을 활용한 5kW급 수전해장치용 막전극 접합체 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 (주)에스디비
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415183128
과제번호 P0017310
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원
연구과제명 동남권 첨단소재산업 발전을 위한 글로벌 E4인력 육성사업
기 여 율 1/3
과제수행기관명 경상국립대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자;

DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체;

TMPT(Trimethylopropane Trimethacrylate) 가교제(cross linker); 및

개시제;를 포함하는 가교 고분자막 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체는 1 : 1 내지 1 : 2 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 가교 고분자막 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 내지 70 중량부의 TMPT 가교제 및 1 내지 10 중량부의 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 고분자막 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체는 1 : 1.5 몰 비로 혼합되고,

상기 AcPPO와 DMAEMA의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 내지 35 중량부의 TMPT 가교제와 2 중량부의 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 고분자막 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 개시제는 DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone), TPO(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphine oxide) 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-원(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one; Darocur 1173)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 가교 고분자막 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교 고분자막 조성물은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용인 것을 특징으로 하는 가교 고분자막 조성물.

청구항 7

제1항에 따른 가교 고분자막 조성물을 포함하는 이온교환막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 이온교환막은 다공성 지지체를 더 포함하고,

상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 상기 가교 고분자막 조성물이 코팅되어 형성된 가교 고분자막으로 이루어진 것을 특징으로 하는 이온교환막.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 가교 고분자막 조성물은 다공성 지지체에 부분적으로 매립되어, 다공성 구조를 폐쇄시키는 것을 특징으로 하는 이온교환막.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이온교환막.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 가교 고분자막의 두께가 20 내지 30 ㎛인 것을 특징으로 하는 이온교환막.

청구항 12

제7항에 따른 이온교환막을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 음이온교환 공중합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 우수한 전기화학 특성 뿐만 아니라 알칼리 조건에서 우수한 내구성을 갖는 음이온교환 공중합체, 이를 포함하여 제조된 고분자막 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지금까지 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 비교적 높은 전류밀도를 갖고 친환경성이라는 장점 때문에 많은 연구가 진행되어 왔으며, 가장 대표적으로 과불소화탄소 계열의 프로톤 교환막(나피온 막)이 있다. 이러한 나피온 막은 우수한 화학적 안정성 및 높은 이온전도도를 가지지만 가격이 높고 유리전이온도가 낮다는 단점이 있다.

[0003] 상술한 문제점을 개선하기 위하여 이온교환막을 이용하는 알칼리막 연료전지가 개발되었고, 이는 백금 대신 니켈, 망간 등 저가의 비귀금속을 전극촉매로 사용할 수 있어 성능과 가격면에서 유리하였다.

[0004] 그러나 알칼리막 연료전지의 이온교환막들은 고분자 주사슬의 알릴 에테르 결합으로 인해 라디칼 분해 거동이 수반되어 장기 안정성이 떨어지는 문제점이 발생하였다.

[0005] 최근에 연구된 이온교환막들은 음이온교환기 그룹을 4급화 암모늄(Quaternized ammonium) 그룹이 사용되어 제조되고 있으나, 높은 온도(80℃ 이상) 및 염기 분위기에서는 친핵성 치환(Nucleophilic displacement) 또는 호프만 제거반응(Hoffman elimination)에 의해 화학적 안정성이 낮은 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0091725호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 가교 고분자막 조성물, 이를 포함하는 연료전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체; TMPT(트리메틸롤프로판트리메타크릴레이트) 가교제(cross linker); 및개시제;를 포함하는 가교 고분자막 조성물을 제공한다.

[0009] 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체는 1 : 1 내지 1 : 2 몰비로 혼합되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 내지 70 중량부의 TMPT 가교제 및 1 내지 10 중량부의 개시제를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체는 1 : 1.5 몰 비로 혼합되고, 상기 AcPPO와 DMAEMA의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 내지 35 중량부의 TMPT 가교제와 10 중량부의 개시제를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 개시제는 DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone), TPO(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphine oxide) 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-원(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one; Darocur 1173)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0013] 상기 가교 고분자막 조성물은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 가교 고분자막 조성물을 포함하는 이온교환막을 제공한다.

[0015] 상기 이온교환막은 다공성 지지체를 더 포함하고, 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 상기 가교 고분자막 조성물이 코팅되어 형성된 고분자막으로 이루어진 것일 수 있다.

[0016] 상기 가교 고분자막 조성물은 다공성 지지체에 부분적으로 매립되어, 다공성 구조를 폐쇄시키는 것일 수 있다.

[0017] 상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0018] 상기 가교 고분자막의 두께가 20 내지 30 ㎛일 수 있다.

[0019] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 이온교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체를 포함하는 가교 고분자막은 알칼리 안정성과 기계적 물성이 우수하고 이온전도도가 매우 높으므로, 알칼리 연료전지용으로도 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 3로부터 제조된 이온교환막의 화학구조를 분석하기 위한 FTIR 그래프이다.

도 2는 실시예 3, 실시예 6 및 실시예 7의 이온교환막 및 비교예 2의 이온교환막에 대한 응력-변형도 선도

(stress-strain curve)이다.

도 3은 실시예 3의 이온교환막의 치수안정성을 측정하여 나타낸 사진이다.

도 4는 상기 실시예 3에서 제조된 이온교환막 및 비교예 3에서 제조된 이온교환막에 대하여 H2/O2 PEMFC의 편광 곡선 결과이다.

도 5는 실시예 3, 6, 7 및 비교예 2에서 제조된 이온교환막에 대하여 80 ℃에서 KOH 시약(1 몰)에 담근 후, 각 막의 화학적 안정성(최초 이온전도도 대비 이온전도도 감소율을 %로 표시)을 나타낸 그래프이다.

도 6은 도 5는 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 이온교환막에 대하여 80 ℃에서 KOH 시약(1 몰)에 담근 후, 각 막의 화학적 안정성(최초 이온전도도 대비 이온전도도 감소율을 %로 표시)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0023] 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0024] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0026] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0027] 본 발명은 종래의 가장 큰 문제점이었던 음이온교환 이오노머가 이온교환막으로 제조되었을 때, 연료전기의 알칼리 및 고온 조건에서 물리적 특성과 전기화학적 특성이 급속도로 감소하는 '수명 문제'를 해결하고자 완성하기에 이르렀다. 구체적으로 본 발명자는 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체를 혼합하고, 여기에 가교제와 개시제를 첨가함으로써, Ac-PPO 고분자 주쇄(backbone)에 이온교환기를 도입하고, 가교결합시킴에 있어서 유연한 공간의 확보를 통해 효율적인 미세 상분리 및 ionic clustering을 촉진하여 높은 국소 양이온 이동을 유도할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0028] 본 발명의 일 측면은 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체; TMPT(트리메틸롤프로판트리메타크릴레이트) 가교제(cross linker); 및 개시제;를 포함하는 가교 고분자막 조성물에 관한 것이다.

[0029] 본 발명에 따른 가교 고분자막 조성물로 제조된 가교 고분자는 아릴 에테르 결합이 존재함에도 불구하고 주쇄와 4차 암모늄기의 거리를 조절하여 유연한 공간을 확보하여 상분리와 ionic clustering을 촉진하여 높은 국소 양이온 이동을 유도하면서 화학적 및 물리적 안정성이 향상된 가교 고분자를 형성함으로써, 이로부터 제조된 가교 고분자막의 기계적 물성과 화학 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0030] 본 발명의 효과를 유지할 수 있는 범위에서, 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체는 1 : 1 내지 1 : 2 몰비로 혼합되는 것일 수 있다. 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체의 몰비가 1 : 1 이상부터 수분 흡수(함수율)와 팽윤 정도(팽창률)가 증가하고, 1 : 2를 초과하면 수분 흡수(함수율) 뿐만 아니라 이온전도도 역시 급격히 저하되므

로, 1 : 1 내지 1 : 2의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0031] 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체의 혼합 몰비가 1 : 1.5 미만인 경우에는 이온교환용량, 함수율 및 이온전도도가 기준치(IEC 1.2-1.4, WU 20-30%, 100 mS/cm) 미만이므로, 1 : 1.5 내지 1 : 2.0 몰비로 혼합되는 것이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 : 1.5 내지 1 : 1.7일 수 있다.

[0032] 또한 이온교환용량, 함수율 및 이온전도도가 가장 우수한 가교 고분자막 조성물은, 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체의 혼합 몰비가 1 : 1.5인 것이 가장 바람직한데, 상기 범위를 만족하는 경우, 연료전지 구동시 수분 역확산 현상(water back diffusion) 뿐만 아니라 알칼리 조건에서도 매우 안정하면서 높은 이온교환용량 값을 가지므로 우수한 이온전도도를 유지하는 바, 연료전지 등에서 물의 확산과 수분관리능력이 우수하다.

[0033] 상기 개시제는 광개시제라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 구체적으로 DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone), TPO(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphine oxide) 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-원(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one; Darocur 1173)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 TPO일 수 있다. 상기 광개시제는 가시광선, 자외선 등에 의하여 경화될 수 있는 단량체들의 중합 반응을 개시하는 역할을 한다.

[0034] 본 발명에 따른 가교 고분자막 조성물은 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 내지 70 중량부의 TMPT 가교제 및 1 내지 10 중량부의 개시제를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 50 중량부의 가교제 및 1 내지 5 중량부의 개시제를 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 30 내지 35 중량부의 가교제 및 2 중량부의 개시제를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0035] 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 중량부 이하의 가교제를 첨가할 경우 공중합체 사슬 간 충분한 가교결합이 형성되지 않아 막의 기계적 강도가 저하되고, 물의 흡수가 증가하여 전기전도도 및 내구성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있으며, 70 중량부를 초과하여 가교제를 첨가할 경우, 유연성과 가공성이 저하되고, 열적 안정성이 저하되는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0036] 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자; DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물 100 중량부에 대하여 개시제 역시 상기 범위를 벗어나면 막 형성시 크랙이 생기거나 개시제가 석출될 수 있으며, 혹은 중합시 반응성이 떨어져 분자량을 제어하기 어려워지는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 가교 고분자막 조성물은 상기 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA 단량체는 1 : 1.5 몰 비로 혼합되고, 상기 AcPPO와 DMAEMA의 혼합물 100 중량부에 대하여 30 내지 35 중량부의 TMPT 가교제와 2 중량부의 개시제를 포함하는 것이 가장 바람직한데, 이는 다른 조건들로 제조된 가교 고분자막 조성물들보다 20 내지 30 μm의 얇은 두께에도 불구하고 수분 보유 용량과, 높은 인장강도와 신율을 나타내며, 수화수가 높아 우수한 이온 전도도 및 셀 성능을 가지며, 알칼리 안정성이 우수하다는 특성을 얻을 수 있기 때문이다.

[0038] 상기 가교 고분자막 조성물로부터 제조된 가교 고분자는 수 평균 분자량이 1,000~100,000인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량이 1,000 미만인 경우 기계적 강도가 저하되거나 불순물 침투가 증가하여 연료전지의 성능을 저하시키는 문제가 발생할 수 있다. 수 평균 분자량이 100,000을 초과하면 크면 이온전도도가 감소하거나 용해성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0039] 본 발명의 가교 고분자막 조성물은 유기용매를 더 포함할 수 있다.

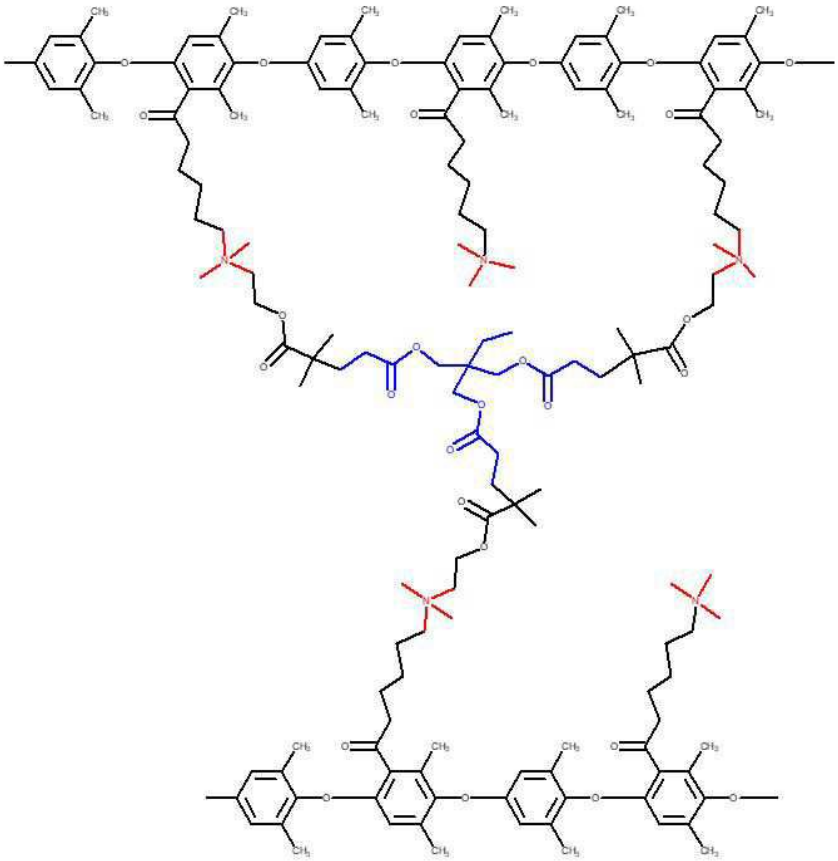
[0040] 상기 유기용매는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게 N-메틸-2-피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 다이메틸포름아마이드 (Dimethylformamide, DMF), 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran, THF), 다이메틸 설폭사이드 (Dimethyl Sulfoxide, DMSO) 및 클로로포름 (Chloroform)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이상일 수 있다.

[0041] 본 발명의 가교 고분자막 조성물은 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 도포하고, 상온 내지 80 ℃에서 건조한 후, 자외선, 가시광선, 전자 빔, X-선, 감마-선 등의 광을 조사하여 가교 고분자막을 제조할 수 있다.

[0042] 본 발명의 가교 고분자막은 하기 화학식 1의 반복구조를 갖는 것으로, 주쇄의 측쇄에 메타아크릴레이트기가 그

래프팅(grafting)되고, 이러한 측쇄가 가교제에 의해 가교 구조를 형성하여 가교중합체가 된다. 이는 종래의 전해질막에 비해 가격이 저렴하고, 높은 이온전도도 및 기계적 물성을 가지므로 연료전지용 이온교환막으로 매우 적합하다.

[0043] [화학식 1]



[0044]

[0045] 이때, 코팅은 롤(roll) 코팅, 스핀(spin) 코팅, 바(bar) 코팅, 스프레이(spray) 코팅, 딥(deep) 코팅 등의 방법을 사용할 수 있다.

[0046] 상기 가교 고분자막은 이온성 전해질막용, 이온교환막용 또는 기체 분리막용일 수 있고, 바람직하게는 이온교환막용 일 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 가교 고분자막 조성물을 포함하는 이온교환막 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

[0048] 또한 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 연료전지를 포함하는 운송장치, 에너지 저장장치 및 통신장치에 관한 것이다.

[0049] 상기 이온교환막은 다공성 지지체를 더 포함하고, 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 상기 가교 고분자막 조성물이 코팅된 구조로 이루어질 수 있다.

[0050] 상기 가교 고분자막 조성물은 다공성 지지체에 부분적으로 매립되어, 다공성 구조를 폐쇄시키는 것일 수 있다.

[0051] 상기 다공성 지지체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 특별히 이에 제한되지는 않는다.

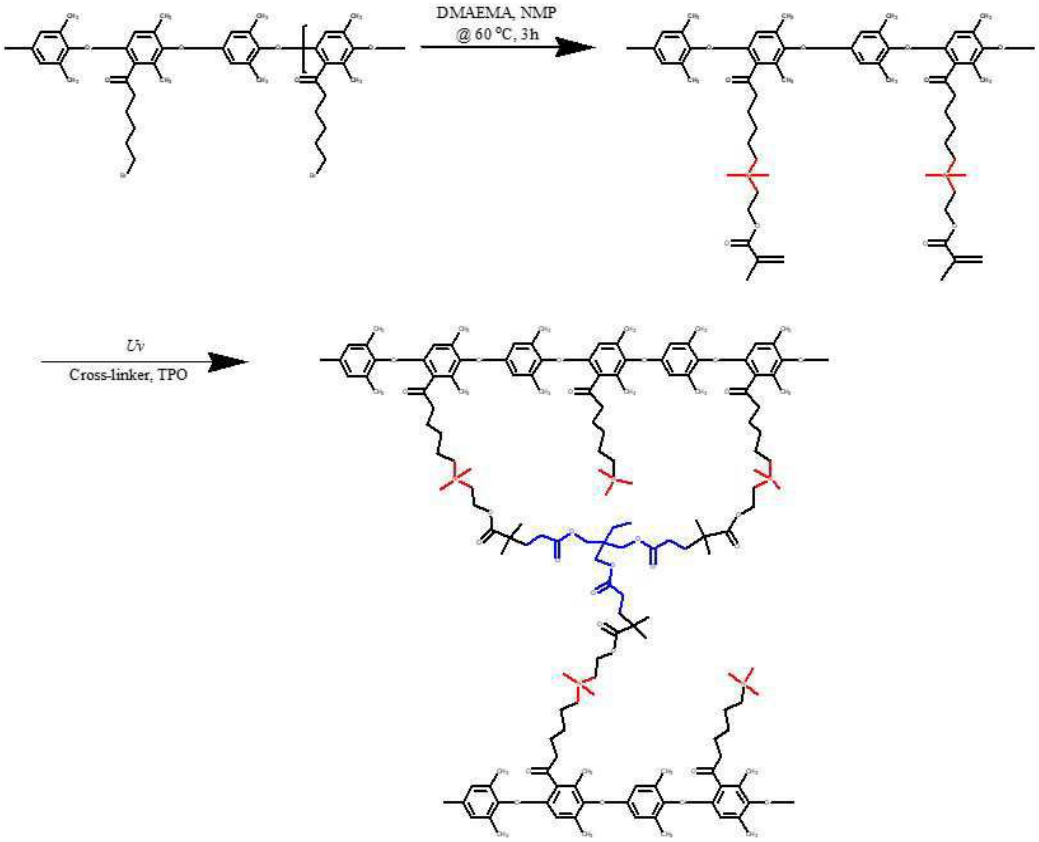
[0052] 상기 가교 고분자막 조성물은 상기 다공성 지지체 상에 코팅되어 가교 고분자막을 형성하며, 상기 가교 고분자막은 두께가 10 내지 200 ㎛, 바람직하게는 10 내지 100 ㎛, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 ㎛, 가장 바람직하게는 20 내지 30 ㎛일 수 있다. 상기 고분자막의 두께가 10 ㎛ 미만이면 막 두께가 너무 얇아 기계적 강성이 저

하될 수 있고, 반대로 50 ㎛ 초과이면 이온전도도가 낮아져, 전기화학적 성능이 저하될 수 있다.

[0053] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0054] **<실시예 1 내지 5> 세공충진 이온교환막(PFAEM)**

[0055] [반응식 1]



[0056]

[0057] 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자 합성을 위해, 3-neck round bottom flask를 준비하였다. 여기에 Sigma-Aldrich로부터 구입한 PPO(Polyphenylene Oxide)와 1,2-dichloroehtane 무수 용매를 혼합하여 PPO 용액(5.00 g, 41.61 mmol)을 제조하였다. Friedel-Cragrs 아실화 반응용 용액은 6-bromohexanoyl chloride와 fecalauminum chloride를 사용하여 제조하였다. 구체적으로 fecalaluminum chloride($AlCl_3$, 4.27 g, 32.04 mmol)를 1-neck round bottom flask에 넣고, 질소 가스 분위기 하에서 6-bromohexanoyl chloride(6.84 g, 32.04 mmol)을 서서히 첨가하여 분산용액을 제조하였다. 다음, 상기 PPO 용액이 들어있는 플라스크를 얼음 욕조에 담근 후, Friedel-Cragrs 아실화 반응용 용액을 서서히 첨가하였다. 반응용액을 상온에서 6시간 동안 방치한 다음, methyl alcohol을 사용하여 Ac-PPO를 침전시키고, 수차례 비용매로 세척하여 회수하였다. 진공 오븐에서 60 ° C에서 24시간 동안 건조하여 수율 94.71%로 Ac-PPO70을 얻었다.

[0058] 상술한 바와 같이 제조된 70% 치환율을 갖는 아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체를 다양한 몰비로 혼합하였다(표 1 참고).

[0059] 상기 혼합물(아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물) 100 중량부를 기준으로, TMPT(Trimethylopropane Trimethacrylate) 가교제(crosslinking agent) 33 중량부, 유기용매 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 200 중량부를 첨가하고, 60 ℃에서 3시간 교반한 후, 13 ℃로 식히고 30분이 지난 후, TPO(2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl phosphine oxide) 광개시제는 상기 혼합물 100 중량부를 기준으로 2 중량부 첨가하고 1시간동안 교반하였다. PE 다공성 지지체(제품명: W-SCOPE Corp. Korea)에 도포하고 이형 필름 사이에 1시간 동안 상온에서 밀착시켰다. 이후 상기 다공성 지지체에 UV 램프를 이용하여 130 mW/㎠ 광량의 UV를 20분 동안 조사하여, 이온교환막을 형성시킨 후, 이형필름은

제거하고, 에탄올 및 증류수로 세척하여 이온교환막을 각각 제조하였다. 제조된 이온교환막의 두께는 하기 표 1에 나타내었으며, 실험하기 전까지 0.5 M NaCl에 보관하였다.

표 1

[0060]

구분	명칭	중합체의 혼합몰비		두께(㎛)
		PPO 또는 Ac-PPO	DMAEMA	
비교예 1	PPO:DMAEMA=1:1.0, C10	1	1	25.40
비교예 2	PPO:DMAEMA=1:1.5, C10	1	1	24.85
실시예 1	Ac-PPO:DMAEMA=1:1.0, C10	1	1	26.20
실시예 2	Ac-PPO:DMAEMA=1:1.3, C10	1	1.3	23.67
실시예 3	Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5, C10	1	1.5	24.17
실시예 4	Ac-PPO:DMAEMA=1:1.9, C10	1	1.8	23.24
실시예 5	Ac-PPO:DMAEMA=1:2.0, C10	1	2	21.54

[0061] 이온교환막 내에 존재하는 이온 전도기(ion-conducting head group)는 이온교환막에서 수산화 이온의 전도에 매우 중요한 역할을 하며, 일반적으로 AEM에서 높은 이온 전도기의 갯수 즉, 높은 IEC(ion exchange capacity) 값을 갖게 될수록 높은 이온 전도도(ion conductivity)와 함께 우수한 셀 성능을 나타낸다. 하지만 지나치게 높은 IEC는 막(membrane)의 함수율(water uptake, WU) 및 팽창율(swelling ratio, SW)를 증가시켜 막의 기계적 물성을 저하시키게 된다. 따라서 이온교환막이 적절한 수준의 IEC를 보유하게 하는 것이 중요하다.

[0062] 본 발명에서는 이온교환막의 polymer backbon 즉, PPO와 PPO에 도입된 이온 전도기의 거리를 조절하여 효율적인 미세 상분리를 유도하고자 하였으며, 최종 가교막이 높은 IEC를 갖도록 하기 위해서 높은 ionic clustering을 형성하여 이온전도도와 알칼라인 내구성이 우수하도록 하였다. 종래 PPO 고분자의 경우 알칼리 조건에 대한 낮은 안정성의 문제로 인하여 물리적, 화학적으로 파손되기 쉬우며 이는 빠른 이온전도도 감소로 인한 짧은 수명 문제를 야기한다. 따라서 본 발명에서는 고분자 백본과 이온 전도기 사이의 거리를 조절하여 유연한 공간을 확보함으로써, 상분리 및 ionic clustering을 촉진하여 높은 국소 양이온 이동을 유도하도록 하였다.

[0063] **<실시예 6 및 7> 세공충진 이온교환막(PFAEM)**

[0064] TMPT 가교제를 혼합물(아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물) 100 중량부를 기준으로 50 중량부 또는 66 중량부 첨가한 것을 제외하고 실시예 3과 모두 동일하게 하여 실시예 6 또는 실시예 7의 이온 교환막을 제조하였다.

[0065] **<실시예 8> 세공충진 이온교환막(PFAEM)**

[0066] TMPT 가교제를 혼합물(아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물) 100 중량부를 기준으로 50 중량부 첨가한 것을 제외하고 실시예 1과 모두 동일하게 하여 실시예 8의 이온 교환막을 제조하였다.

[0067] **<비교예 1 및 2> 이온교환막**

[0068] Ac-PPO 대신 PPO를 사용한 것을 제외하고 실시예 1 또는 실시예 3과 모두 동일하게 하여 비교예 1 또는 2의 이온 교환막을 제조하였다(표 1 참조).

[0069] **<비교예 3> 이온교환막**

[0070] TMPT 가교제를 혼합물(아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와

DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물) 100 중량부를 기준으로 50 중량부 첨가한 것을 제외하고 비교예 1과 모두 동일하게 하여 비교예 3의 이온 교환막을 제조하였다.

[0071] **<비교예 4> 이온교환막**

[0072] TMPT 가교제를 혼합물(아실레이션된 PPO(Acetylated Polyphenylene Oxide) 고분자와 DMAEMA(Dimethylaminoethyl Methacrylate) 단량체의 혼합물) 100 중량부를 기준으로 50 중량부 첨가한 것을 제외하고 비교예 2와 모두 동일하게 하여 비교예 4의 이온 교환막을 제조하였다.

[0073] **<실험예 1> 이온교환막의 화학구조 분석**

[0074] 실시예 3의 이온교환막의 화학 구조는 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광학을 통해 확인하였다. FTIR 스펙트럼은 PerkinElmer Spectrum Two ATR-FTIR 분광계를 사용해 구했다. 스펙트럼은 4000 - 400 cm^{-1}까지 수집되었다. 비교를 위해 PE 다공성 지지체와 Ac-PPO 고분자에 대해서도 분석하였다.

[0075] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 3로부터 제조된 이온교환막(c)의 화학구조를 분석하기 위한 FTIR 그래프이다. 이때 PE 다공성 지지체(a) 및 Ac-PPO 고분자(b)에 대해서도 분석하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 이온교환막은 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

[0076] **<실험예 2> 이온교환막의 특성 실험**

[0077] 비교예 1 내지 실시예 1 내지 5의 이온교환막에 대한 기초적 막 특성평가(이온교환용량, 함수율, 이온전도도)를 수행하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0078] *가. 이온교환용량*

[0079] 이온교환막을 Mohr법을 이용하여 1N NaCl수용액에 12시간 침적하여 염소이온으로 치환한다. 치환된 이온교환막을 다시 2N $NaNO_3$ 수용액에 6시간 침적하여 자유 염소이온을 형성하고, 용액 속에 있는 염소이온을 0.1N $AgNO_3$ 수용액으로 적정하여, 음이온 교환용량을 측정하였다.

[0080] 이온교환용량의 단위는 meq/g으로 표시되며, 이온교환용량의 수치가 높다는 것은 음이온을 교환할 수 있는 역량이 크다는 것을 의미하며 이는 이온교환막의 성능이 우수하다는 것을 나타내는 척도이다.

[0081] *나. 함수율*

[0082] 이온교환막을 증류수에 24시간 침적한 후에 침적 전후 이온교환막의 무게차로부터 건조 이온교환막 대비의 함수율을 측정하였다.

[0083] 이때, 함수율은 이온교환막의 물 흡수 정도를 나타내는 것으로 함수율의 수치가 높을수록 물에 대한 내수성 및 내구성이 저하됨을 나타낸다.

[0084] *다. 이온전도도*

[0085] 이온교환막의 수산화이온 전도도(σ)는 AC 임피던스 분석기(SP-200, Bio-Logic SAS, Claix, France)를 이용한 4프로브 임피던스 분광법으로 측정하였다. 전극 시스템은 100 mHz에서 2 MHz의 주파수에서 연결되었다. 직사각형 샘플은 1 x 4 cm 크기로 준비되었다. 수산화이온 전도도는 80 ℃의 탈이온수, 100% RH 조건에서 저항(R)을 사용하여 측정되었다(측정 목적에 따라 온도는 20~80 ℃로 변경할 수 있으나, 본 실험예에서는 80 ℃에서 수행하였다). 수산화이온 전도도는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다;

[0086] [식 1]

[0087] $$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

[0088] 상기 식 1에서, L은 기준 전극 사이의 거리이고 A는 막의 단면적이다.

표 2

[0089]

구분	두께(㎛)	IEC(meq/g)	Wu(%), 30 ℃	σ(OH form)(mS/cm)
비교예 1	25.40	1.24	14.5	71.23
실시예 1	26.20	1.18	16.34	95.42

실시예 2	23.67	1.23	19.9	98.61
실시예 3	24.17	1.38	23.38	118.56
실시예 4	23.24	1.35	21.21	112.87
실시예 5	21.54	1.29	20.69	103.48

[0090] 표 2에 나타난 바와 같이, 이온교환막은 DMAEMA의 몰비 증가에 따라 이온교환용량(IEC), 함수율, 이온전도도가 모두 증가하는 경향을 보였다. 그러나 DMAEMA의 함량이 증가하면 가교율도 증가하기 때문에, 실시예 4 및 5의 이온교환막은 이온교환용량(IEC) 뿐만 아니라 함수율과 이온전도도가 모두 감소하는 경향을 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0091] 이온교환용량(IEC)의 경우, 2.0 이상으로 지나치게 높은 경우 치수안정성이 낮아지는 등 기계적 물성이 저하된다. 함수율의 경우 20 내지 30%를 벗어나면 내구성이 저하되는 문제가 발생한다.

[0092] 종래에는 이온교환막의 성능을 높이기 위해 이온교환용량이나 함수율이 높은 것이 가장 중요한 요소로 간주되었다. 그러나 최근에는 이온교환막의 사용처가 다양해지면서, 강한 화학물질과 고온 조건에 노출되는 경우가 증가하여 내구성이 중요한 특성으로 강조되고 있다. 이온교환막의 내구성이 감소하면, 높은 이온교환특성을 가지더라도 오랜 시간 사용하기 어렵기 때문이다.

[0093] 따라서 실시예 1 내지 5의 이온교환막은 비교예 1의 이온교환막에 비해 이온교환용량, 함수율 및 이온전도도가 모두 우수한 것으로 확인하였다. 다만 실시예 3 내지 5의 이온교환막은 1.2 내지 1.4의 IEC를 가지면서도 함수율이 20-30%로 적정할 뿐만 아니라, 이온전도도 역시 100 mS/cm 이상인 바, 바람직하다는 것을 확인하였고, 특히 실시예 3 및 4의 이온교환막의 특성이 가장 바람직하다는 것을 확인하였다.

[0094] **<실험예 3> 가교제 함량을 달리한 이온교환막의 특성 분석**

[0095] 최적의 가교구조를 형성하기 위해 요구되는 가교제 함량을 확인하고자 하였다. 실시예 3, 실시예 6 및 실시예 7로부터 제조된 이온교환막을 제조하고, 이들의 이온교환용량과 함수율 및 온도별 이온전도도를 측정하였다. 측정과정은 실험예 2와 동일하게 수행하였다.

표 3

[0096]

Membrane	IEC (meq/g) Exp.	Water Uptake (%)	OH-Conductivity (mS/cm)			
			20℃	40℃	60℃	80℃
실시예 3 Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C10	1.38	23.38	55.28	71.46	95.41	118.95
실시예 6 Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C15	1.35	21.87	78.11	98.44	122.19	137.09
실시예 7 Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C20	1.28	19.64	61.56	78.60	99.21	109.80

[0097] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 7의 이온교환막은 이온교환용량과 이온전도도가 급격히 감소되었다. 가교구조가 증가하면서, 촘촘한 구조를 형성하였고, 이로 인해 저항이 크게 증가되었다. 종합하면, 실시예 6의 이온교환막의 이온교환용량과 이온전도도가 유의적으로 우수한 성능을 갖는 것을 확인하였다.

[0098] **<실험예 4> 인장강도**

[0099] 실시예 3, 실시예 6 및 실시예 7의 이온교환막 및 비교예 2의 이온교환막의 기계적 물성을 비교하기 위하여, 응력-변형도 선도(stress-strain curve)를 측정하여 얻었고, 이는 도 2에 나타내었다.

[0100] 도 2는 실시예 3, 실시예 6 및 실시예 7의 이온교환막 및 비교예 2의 이온교환막에 대한 응력-변형도 선도(stress-strain curve)이고, 도 3은 실시예 3의 이온교환막의 치수안정성을 측정하여 나타낸 사진이다.

[0101] 도 2에 따르면 Ac-PPO가 아닌 PPO를 사용한 비교예 2의 이온교환막은 물리적 물성이 유의적으로 낮아, 연료전지용 이온교환막으로 사용하는데 문제가 있음을 알 수 있다.

[0102] 반면, 실시예 6의 이온교환막은 물리적 물성이 유의적으로 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0103] **<실험예 5> 이온교환막의 연료전지 성능 분석**

[0104] 상기 실시예 3의 이온교환막 및 비교예 3의 이온교환막을 이용하여 단일 셀 테스트 및 LSV(선형 스위프 전압전류법) 측정을 실시하였다. Pt/C (40 중량%, Alfa Aesar)는 음극 및 양극 전기 촉매의 촉매로 사용하였다. 촉매 잉크 슬러리는 10 mg Pt/C, 1 mL 이소프로필 알코올(Junsei 99.7%) 및 66 ㎕ Nafion 용액 (DuPont, 5 중량%)과 혼합하여 준비하였다. 슬러리를 초음파 배스를 사용하여 10 분 동안 분산시키고 각 이온교환막(실시예 3 또는 비교예 3)에 코팅하였다. 로딩량은 Pt 양극 0.4 mg/cm^2과 Pt 음극 0.4 mg/cm^2였다. MEA(Membrane Electrode Assembly)는 카본 페이퍼(SIGRACET™ 35BC GDL)와 촉매 코팅된 멤브레인으로 준비하였다.

[0105] 단위 셀은 MEA를 흑연 플레이트에 배치하여 제작하였다. 단위 셀의 활성 영역은 9 cm^2이었다. 완전히 가습된 수소(H^2) 0.2 L/min와 산소(O^2) 0.4 L/min를 양극과 음극에 각각 주입하면서 성능 테스트를 수행하였다. 가스와 셀 온도는 60 ℃, 습도는 95 RH%로 유지하였다. 테스트 전에는 로드 사이클을 반복하여 단위 셀을 4 시간 동안 활성화하였다. 셀 전압은 각각 0.6V로 유지한 다음 0.4V로 20 분 동안 유지하였다.

[0106] 단일 셀 테스트는 H2/O2, 60℃ 95% RH 조건 하에서 진행하였다. 수소 연료의 교차 특성도(crossover properties of hydrogen fuel)를 60 ℃ 및 95 % RH에서 선형 스위프 전압 전류법(linear sweep voltammetry)(LSV)을 사용하여 연료 전지의 실제 작동 조건에서 측정하였다. LSV를 사용한 hydrogen crossover 측정은 수소와 질소를 양극(cathode)과 음극(anode)에 제공하여 막을 통한 수소 교차로 인한 전류 응답을 측정하는 효율적이고 정량적인 접근 방식이다. 보다 구체적으로 투과된 수소(permeated hydrogen)는 캐소드 촉매(Pt) 표면에서 산화되며, 전압이 일정한 속도(linear sweep)로 증가하게 되면 전자를 방출하게 된다. 이러한 전자 수를 고려하여 막을 통해 투과하는 수소의 투과량을 측정할 수 있다. 측정 결과는 도 4에 나타내었다.

[0107] 도 4는 상기 실시예 3에서 제조된 이온교환막 및 비교예 3에서 제조된 이온교환막에 대하여 H2/O2 PEMFC의 편광곡선 결과이다.

[0108] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3의 이온교환막이 상기 비교예 3에 비해서 높은 전지 성능을 가지며, 전극과도 더 호환이 잘되는 것을 알 수 있다. 이는 실시예 3의 이온교환막이 비교예 3에 비해서 주쇄와 이온 전도기의 거리가 멀고, 유연성을 극대화하여 실제 셀 구동 조건 하에서도 높은 이온 전도도를 갖기 때문인 것을 알 수 있다.

[0109] **<실험예 6> 이온교환막의 화학적 및 알칼리 안정성 분석**

[0110] 기계적 안정성과 함께 화학적 및 알칼리 안정성은 연료 전지의 실제 작동 조건에서 전지 성능과 내구성에 큰 영향을 미치는 막의 중요한 매개 변수이다. 이는 폴리머 백본을 공격하고 멤브레인을 분해하는 경향이 있는 자유라디칼이 연료전지 작동 중에 생성되기 때문이다. 본 발명에서는 상기 실시예 3, 6, 7, 8 및 비교예 2, 3, 4에서 제조된 이온교환막에 대하여 화학적 및 알칼리 안정성을 확인하였으며, 그 결과는 도 5 및 6에 나타내었다.

[0111] 실험방법은 각 막을 80 ℃, 1몰 KOH 용액에 담그고, 350 시간동안 유지하였다. 각 시간별로 이온전도도를 측정하고, 이온전도도 감소율을 비교하였다.

[0112] 도 5는 실시예 3, 6, 7 및 비교예 2에서 제조된 이온교환막에 대하여 80 ℃에서 KOH 시약(1 몰)에 담근 후, 각 막의 화학적 안정성(최초 이온전도도 대비 이온전도도 감소율을 %로 표시)을 나타낸 그래프이다.

[0113] 도 6은 도 5는 실시예 6, 8 및 비교예 3, 4에서 제조된 이온교환막에 대하여 80 ℃에서 KOH 시약(1 몰)에 담근 후, 각 막의 화학적 안정성(최초 이온전도도 대비 이온전도도 감소율을 %로 표시)을 나타낸 그래프이다.

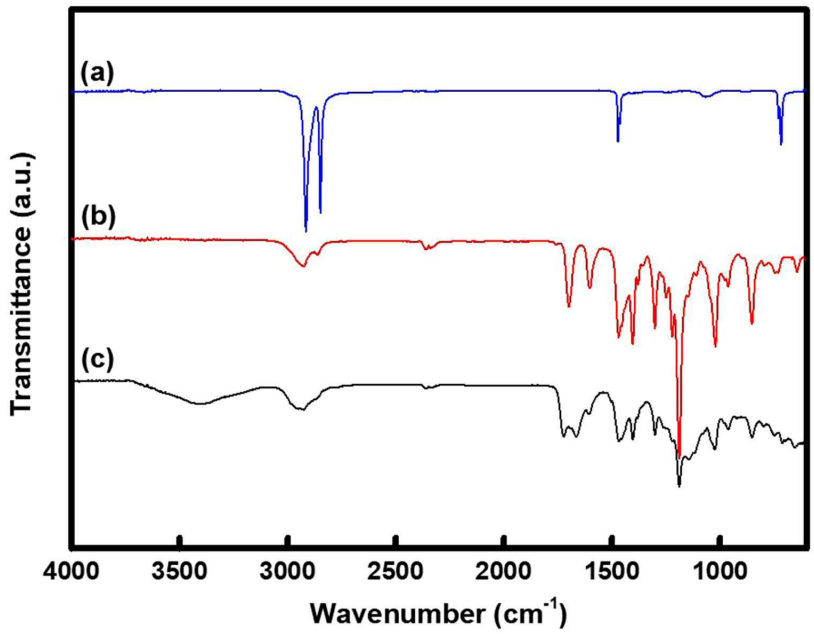
[0114] 도 5 및 6을 참고하면 실시예 7의 이온교환막은 300 시간 이상에서도 이온전도도 감소폭이 미세한 것으로 확인되었다. 실시예 6의 이온교환막은 알칼리 조건 하에서 300 시간 이상에서 최대 10%만이 감소하였으며, 90%의 이온전도도를 유지하기 때문에 우수한 화학적, 알칼리 안정성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0115] 반면, 비교예 2 내지 4의 이온교환막은 50시간만에 85%까지 떨어졌으며, 300 시간 이상에서는 급격히 저하되는 것을 알 수 있다.

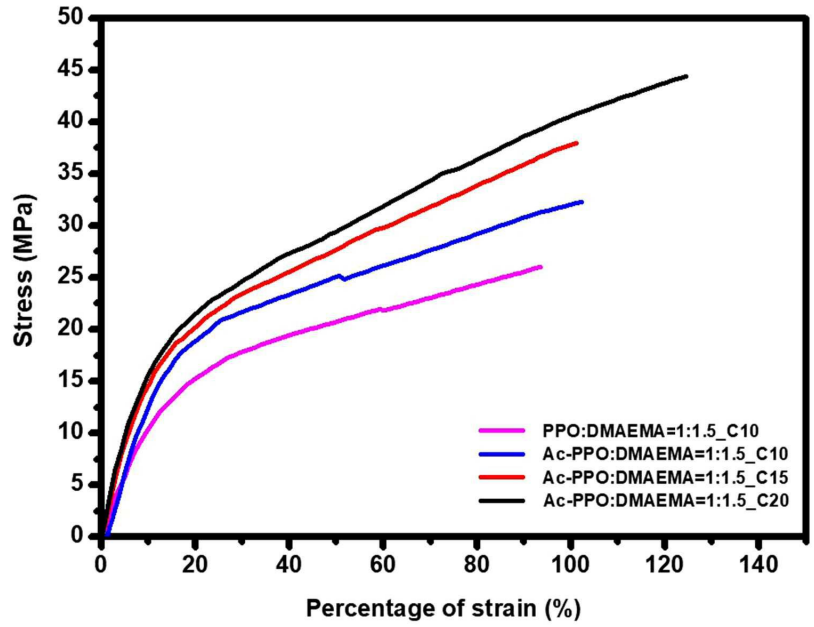
[0116] 즉, 본 발명에 따른 이온교환막은 이온교환용량이 매우 높고, 백본과 이온교환기 거리가 증가되어, 막 내부에서 미세 상분리가 형성이 되어 OH 공격에 강해졌기 때문에, 우수한 안정성을 가지는 것을 알 수 있다.

도면

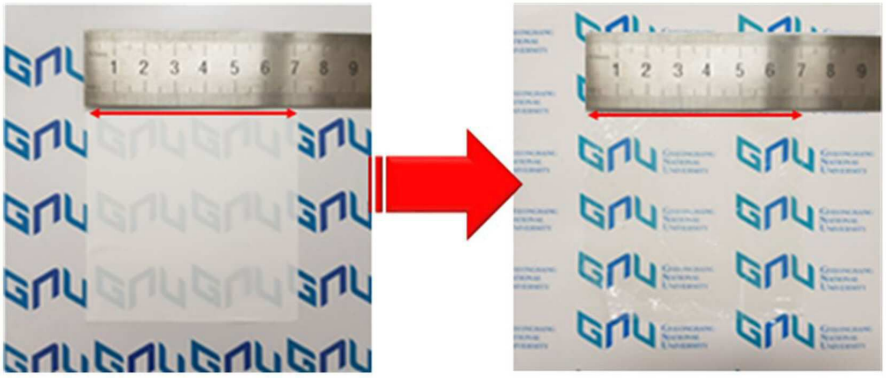
도면1


(a)
(b)
(c)
Transmittance (a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

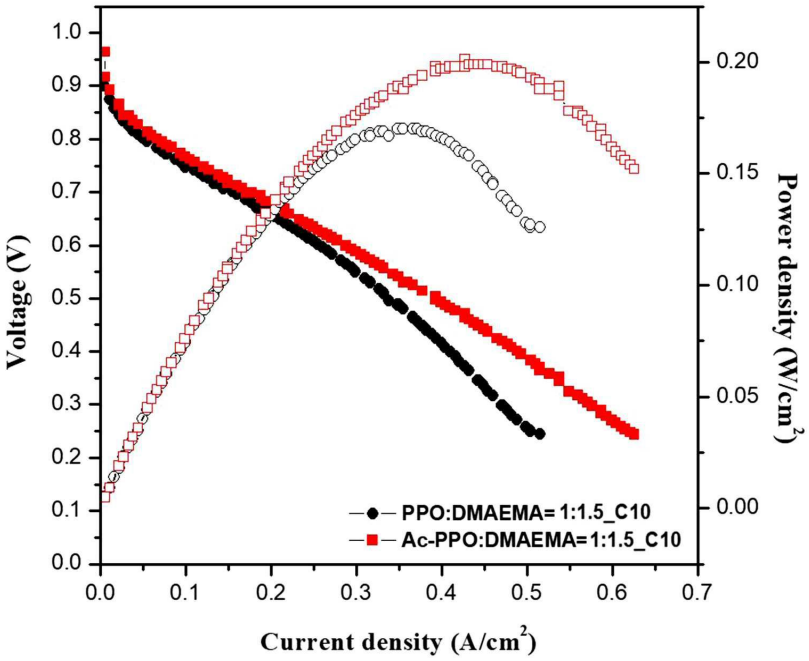
도면2


Stress (MPa)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0
20
40
60
80
100
120
140
Percentage of strain (%)
PPO:DMAEMA=1:1.5_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C15
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C20

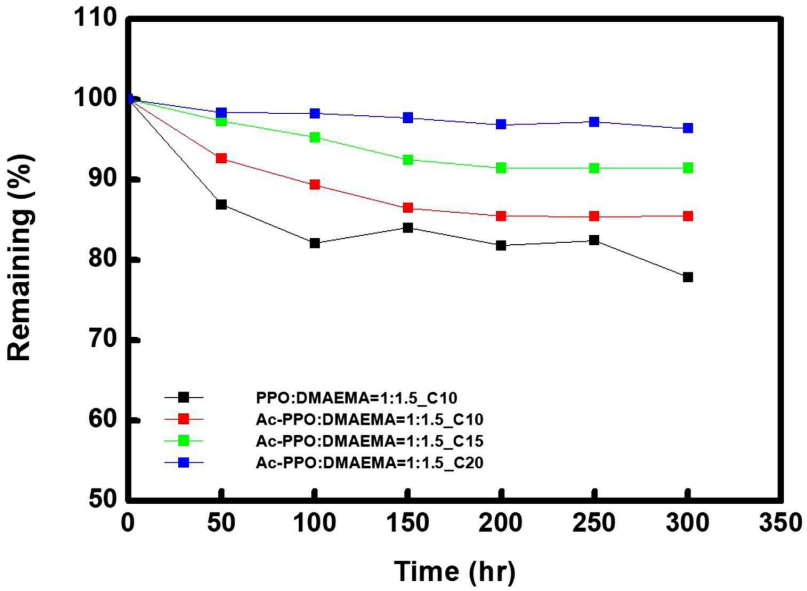
도면3



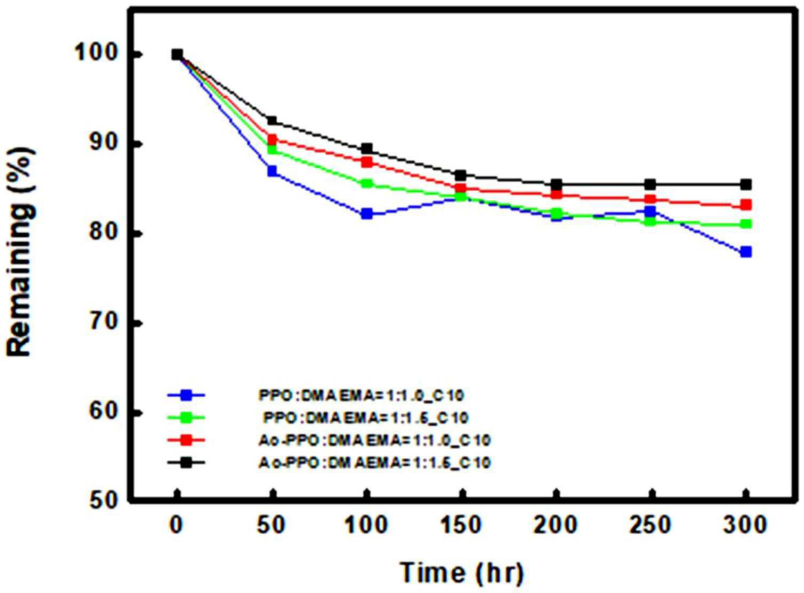
도면4


Voltage (V)
Power density (W/cm^2)
Current density (A/cm^2)
PPO:DMAEMA= 1:1.5_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C10

도면5


Remaining (%)
Time (hr)
PPO:DMAEMA=1:1.5_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C15
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C20

도면6


Remaining (%)
Time (hr)
PPO:DMAEMA=1:1.0_C10
PPO:DMAEMA=1:1.5_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.0_C10
Ac-PPO:DMAEMA=1:1.5_C10