



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0020848
(43) 공개일자 2017년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 261/04 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
H01M 8/10 (2016.01)

(52) CPC특허분류
C08F 261/04 (2013.01)
C08J 5/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7000679
(22) 출원일자(국제) 2015년06월03일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/002820
(87) 국제공개번호 WO 2015/190075
국제공개일자 2015년12월17일

(30) 우선권주장
JP-P-2014-122475 2014년06월13일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자
스즈키 다카시
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
야마모토 미즈키
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내
니시이 히로유키
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인
장수길, 성재동

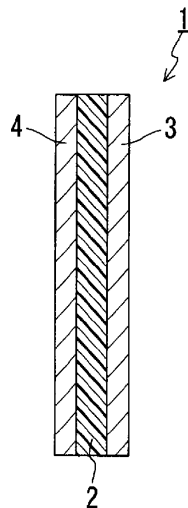
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **음이온 교환형 전해질막, 그것을 구비한 연료 전지용의 막-전극 집합체 및 연료 전지**

(57) 요약

본 발명은 극성기를 포함하는 고분자 기체와, 특정한 구성 단위를 포함하는 그래프트쇄를 갖는 음이온 교환형 전해질막이다. 그래프트쇄는, 예를 들어 디알릴디메틸암모늄클로라이드를 단량체로서 형성된 중합체쇄이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 101/00 (2013.01)

H01M 8/02 (2013.01)

H01M 8/10 (2013.01)

명세서

청구범위

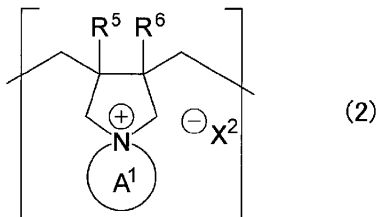
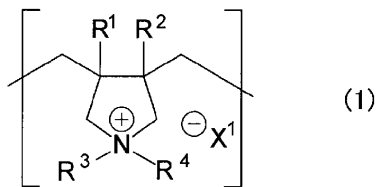
청구항 1

극성기를 포함하는 고분자 기체와, 하기 식 (1) 또는 하기 식 (2)에 의해 표시되는 구성 단위를 포함하는 그래프트쇄를 갖는, 음이온 교환형 전해질막.

여기서, R¹ 내지 R⁶은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고,

질소 원자에 결합하여 질소 원자와 함께 환 구조를 형성하는 구조 A¹은, 탄소수 3 내지 7의 포화 탄소쇄 또는 상기 포화 탄소쇄에 포함되는 탄소의 일부가 헤테로 원자로 치환된 구조이고,

X¹ 및 X²는 서로 독립적으로, 할로젠화물 이온, 수산화물 이온 또는 유기산 또는 무기산의 음이온이다.



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래프트쇄는 하기 식 (3) 내지 하기 식 (7) 중 어느 하나에 의해 표시되는 단량체에서 유래되는 구조를 추가로 갖는,

음이온 교환형 전해질막.

여기서, R⁷ 내지 R¹², R¹⁵ 내지 R²¹은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고,

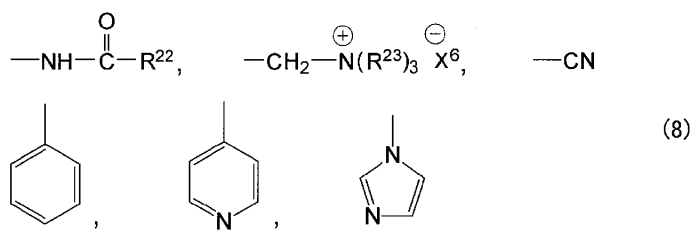
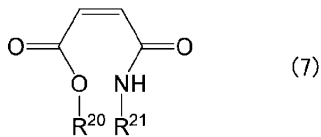
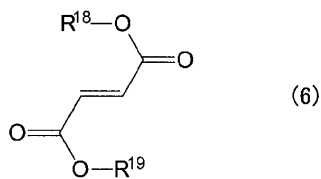
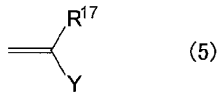
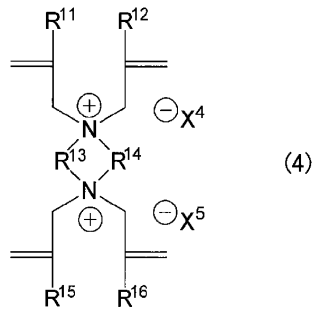
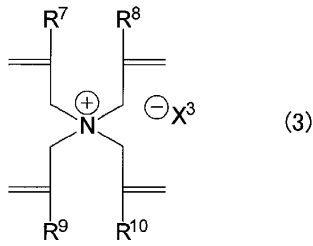
R¹³ 및 R¹⁴는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고,

R¹³의 탄소수와 R¹⁴의 탄소수와의 합계값은 2 내지 6의 범위에 있고,

X³ 내지 X⁶은 서로 독립적으로 할로젠화물 이온, 수산화물 이온 또는 유기산 또는 무기산의 음이온이다.

여기서, Y는 하기 식 (8)에 의해 표시되는 어느 구조이고,

R²² 및 R²³은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타낸다.



청구항 3

제1항에 있어서, 상기 극성기는 히드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인,

음이온 교환형 전해질막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자 기체는 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리비닐 아세탈 수지, 폴리아미드 수지, (메트)아크릴 수지, 우레아 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 아세탈 수지, 폴리아세트산비닐 수지, 폴리비닐알코올 수지, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 친수화 처리가 이루어진 폴리올레핀 수지 및 친수화 처리가 이루어진 폴리스티렌 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포

함하는,

음이온 교환형 전해질막.

청구항 5

제1항에 기재된 음이온 교환형 전해질막을 구비한 음이온 교환형 연료 전지용의 막-전극 집합체.

청구항 6

제5항에 기재된 음이온 교환형 연료 전지용의 막-전극 집합체를 구비한 음이온 교환형 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온 교환형 전해질막, 그것을 구비한 연료 전지용의 막-전극 집합체 및 연료 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 고분자형 연료 전지는, 상온에 가까운 온도 영역에서 구동할 수 있다는 이점을 갖고, 폭넓은 분야에서의 사용이 기대되고 있다. 그 중에서도 음이온 교환형 연료 전지는, 촉매로서 반드시 백금을 사용할 필요가 없기 때문에 저비용화가 가능하고, 또한 액체 연료를 사용할 수 있기 때문에 소형화가 가능하다. 음이온 교환형 연료 전지는 애노드와 캐소드와의 사이에 격막을 갖고, 격막으로서는 음이온 교환형 전해질막이 사용된다. 음이온 교환형 전해질막으로서는, 그래프트쇄를 갖는 전해질막이 알려져 있다(예를 들어 특허문헌 1).

[0003] 또한, 음이온 교환형 연료 전지의 연료로서, 수소보다도 취급이 용이하고 시스템의 소형화를 가능하게 하는 알코올, 히드라진 수화물 등의 액체 연료가 검토되고 있다. 특히, 액체 연료로서, 반응성이 높고 발전 원리상 이산화탄소가 발생하지 않는 히드라진 수화물의 연구가 진행되고 있다. 이러한 액체 연료를 사용한 음이온 교환형 연료 전지에 있어서는, 이온 전도종이 수산화물 이온이기 때문에, 전해질막은 알칼리성 분위기 하에서 사용된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2010-516853호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일반적으로, 음이온 교환형 전해질막에는, 음이온 교환기로서 4급 암모늄기가 구비된다. 4급 암모늄기는 반응성 등의 관점에서, 할로게노메틸페닐기와 트리알킬아민과의 반응에 의해 형성되는 경우가 많다. 이 경우, 4급 암모늄기는 벤질트리알킬암모늄 구조를 갖는다. 그러나, 벤질트리알킬암모늄 구조는 알칼리성 분위기 하에서는 수산화물 이온(OH⁻)에 의한 구핵 치환 반응 등의 반응에 의해, 분해되는 경우가 있다.

[0006] 따라서, 본 발명에서는 알칼리성 분위기 하에서 4급 암모늄기의 분해가 발생하기 어려운, 내알칼리성이 향상된 음이온 교환형 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적은, 이러한 전해질막의 특성을 살린 음이온 교환형 연료 전지용의 막-전극 집합체(MEA)를 제공하는 데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은, 이러한 MEA의 특성을 살린 음이온 교환형 연료 전지를 제공하는 데 있다.

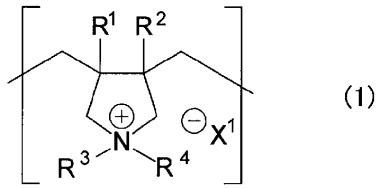
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 4급 암모늄기의 구조를 갖고, 내알칼리성이 향상된 음이온 교환형 전해질막에 대하여 검토하였다. 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 이하의 음이온 교환형 전해질막에 의해 본 발명의 목적을 달성할 수 있음을 알아내었다.

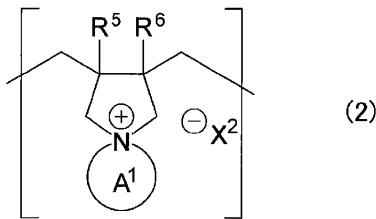
[0008] 즉, 본 발명은,

[0009] 극성기를 포함하는 고분자 기체와, 하기 식 (1) 또는 하기 식 (2)에 의해 표시되는 구성 단위를 포함하는 그래프트쇄를 갖는 음이온 교환형 전해질막을 제공한다.

[0010]



[0011]



[0012] 여기서, R¹ 내지 R⁶은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고,

[0013] 질소 원자에 결합하여 질소 원자와 함께 환 구조를 형성하는 구조 A¹은, 탄소수 3 내지 7의 포화 탄소쇄 또는 상기 포화 탄소쇄에 포함되는 탄소의 일부가 헤테로 원자로 치환된 구조이고,

[0014] X¹ 및 X²는 서로 독립적으로, 할로겐화물 이온, 수산화물 이온 또는 유기산 또는 무기산의 음이온이다.

[0015] 다른 측면에 있어서, 본 발명은

[0016] 본 발명의 음이온 교환형 전해질막을 구비한 음이온 교환형 연료 전지용의 MEA를 제공한다.

[0017] 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은

[0018] 본 발명의 음이온 교환형 연료 전지용의 MEA를 구비한 음이온 교환형 연료 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 내알칼리성이 양호한 음이온 교환형 전해질막을 얻을 수 있다. 이 음이온 교환형 전해질막의 우수한 특성을 살린 MEA를 얻을 수 있다. 또한, 이 MEA의 우수한 특성을 살린 음이온 교환형 연료 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 본 발명의 MEA의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

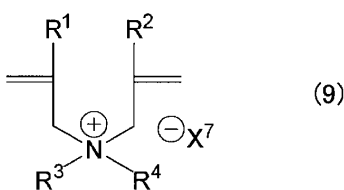
도 2는, 본 발명의 연료 전지의 일례를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

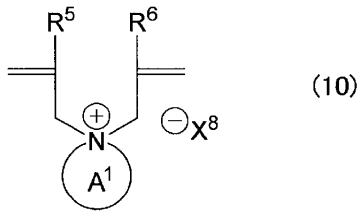
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하는 본 발명의 실시 형태를 예시하는 설명이며, 본 발명을 이하의 실시 형태로 제한하는 취지가 아니다.

[0022] 이하에 있어서, 식 (9) 또는 식 (10)에 의해 표시되는 중합성 단량체를, 「그래프트 단량체 (M)」이라고 칭하는 경우가 있다.

[0023]





[0024]

[0025]

여기서, R¹ 내지 R⁶은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다. R¹, R², R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것이 바람직하다. R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0026]

질소 원자에 결합하여 질소 원자와 함께 환 구조를 형성하는 구조 A¹은, 탄소수 3 내지 7의 포화 탄소쇄 또는 포화 탄소쇄에 포함되는 탄소의 일부가 헤테로 원자로 치환된 구조이다. 구조 A¹은 탄소수 3 내지 5의 포화 탄소쇄 또는 포화 탄소쇄에 포함되는 탄소의 일부가 헤테로 원자로 치환된 구조인 것이 바람직하다. 헤테로 원자로서는, 예를 들어 질소 원자, 산소 원자를 들 수 있다.

[0027]

반대 음이온은, 이온 교환하여 사용되는 것이 일반적이다. 따라서, X⁷ 및 X⁸은, 이온 교환이 곤란하지 않는 한 특별히 한정되지 않고, 공지된 반대 음이온을 사용할 수 있다. 예를 들어, X⁷ 및 X⁸은 서로 독립적으로 할로겐 화물 이온, 수산화물 이온 또는 유기산 또는 무기산의 음이온이다. 반대 음이온은 수산화물 이온의 상태에서 사용되기 때문에, X⁷ 및 X⁸은 수산화물 이온인 것이 바람직하다. 음이온 교환기의 보존 안정성의 관점에서는, X⁷ 및 X⁸은 할로겐화물 이온, 유기산 또는 무기산의 음이온인 것이 바람직하다. 할로겐화물 이온으로서는 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온 또는 요오드화물 이온을 들 수 있다. 양호한 이온 교환성의 관점에서, 할로겐화물 이온은 불화물 이온, 염화물 이온 또는 브롬화물 이온이 바람직하다. 유기산의 음이온으로서는 비스트리플루오로메탄술폰이미드 음이온, 티오시안산 음이온, 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]붕산 음이온이 바람직하다. 무기산의 음이온으로서는 탄산 이온, 탄산수소 이온, 테트라플루오로붕산 음이온 또는 헥사플루오로인산 음이온이 바람직하다.

[0028]

(음이온 교환형 전해질막)

[0029]

일반적으로, 연료 전지 등에 사용되는 전해질막에는 기재로서 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유계의 기재 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계의 기재가 사용되는 경우가 많다.

[0030]

이들 기재에 그래프트 단량체 (M)을 갖는 중합성 단량체를 도입하는 방법으로서, 예를 들어 폴리올레핀계 수지 등의 미다공 고분자 기재의 세공에 중합성 단량체로부터 형성된 전해질 중합체를 충전하는 방법(세공 필링 중합법)이 있다. 이 방법에서는, 기재에 대한 침투성과 친수성을 갖는 유기 용매가, 중합성 단량체의 도입체로서 사용된다. 그러나, 이 방법을 사용하여 얻어진 전해질막에서는, 전해질 중합체는 기재의 세공에 충전되어 있을 뿐이고, 기재와는 결합하고 있지 않다. 따라서, 장기간의 운전 중에 세공으로부터 전해질 중합체가 용출할 가능성이 있다.

[0031]

이에 비해, 고분자 기재의 표면이 그래프트 단량체 (M)이 중합하여 이루어지는 그래프트쇄를 도입하는 것이 가능하면, 고분자 기재와 그래프트쇄와의 해리가 발생하기 어려운 음이온 교환형 전해질막이 얻어진다. 본 발명자들은, 후술하는 바와 같이, 고분자 기재로서 초고분자량 폴리에틸렌막을 사용하여, 그래프트 단량체 (M)의 도입을 시도하였다. 그러나, 그래프트쇄는 형성할 수 없었다.

[0032]

본 발명자들이 추가로 검토를 거듭한 바, 극성기를 포함하는 고분자 기재를 사용함으로써, 고분자 기재에 그래프트 단량체 (M)이 중합하여 이루어지는 그래프트쇄를 도입하는 것이 가능하게 되고, 고분자 기재와 그래프트쇄를 갖는 음이온 교환형 전해질막이 얻어지는 것을 알아내게 되었다.

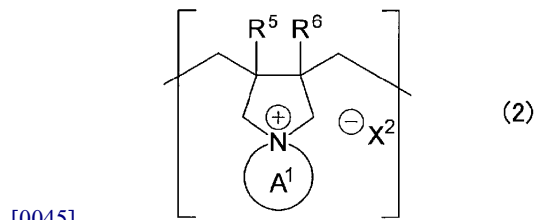
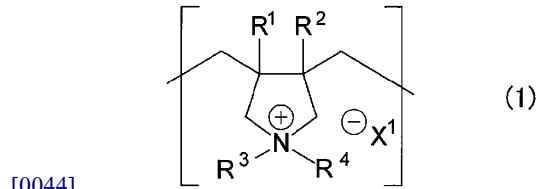
[0033]

본 실시 형태에 있어서, 음이온 교환형 전해질막에 포함되는 고분자 기체는 극성기를 포함한다. 고분자 기체가 갖는 극성기는 히드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 관능기인 것이 바람직하고, 내알칼리성이 양호하여 착색하기 어려운 점에서 히드록실기인 것이 보다 바람직하다. 이들 극성기는, 극성기의 도입 처리를 행하여, 고분자 기재에 도입된 것일 수도 있다.

- [0034] 극성기의 도입에는 코로나 처리, 플라즈마 처리, UV 처리 등의 일반적으로 사용되는 방법을 사용해도 된다. 극성기의 도입 방법으로서, 전자선 등의 방사선의 조사에 의해 형성된 라디칼과의 반응에 의해, 극성기 또는 극성기를 갖는 중합체를 도입하는 방법을 사용해도 된다.
- [0035] 고분자 기체에 포함되는 수지로서는, 물에 불용이고 알칼리성 분위기 하에서 안정된 수지라면, 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 공지된 수지를 사용할 수 있다. 고분자 기체에 포함되는 수지로서, 예를 들어 폴리카르보네이트 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지; 셀로판 등의 셀룰로오스계 수지; 폴리비닐포르말, 폴리비닐부티랄 등의 폴리비닐아세탈 수지; 나일론 등의 폴리아미드 수지; (메트)아크릴 수지; 우레아 수지; 페놀 수지; 펠라민 수지; 에폭시 수지; 아세탈수지(폴리아세탈); 폴리아세트산비닐 수지; 폴리비닐알코올 수지; 에틸렌-비닐알코올 공중합체; 친수화 처리가 이루어진 폴리올레핀 수지, 친수화 처리가 이루어진 폴리스티렌 수지를 들 수 있다. 친수화 처리가 이루어진 폴리올레핀 수지, 친수화 처리가 이루어진 폴리스티렌 수지는, 친수화 처리에 의해 극성기가 도입된 폴리올레핀 수지, 폴리스티렌 수지이면 되고, 극성기는, 예를 들어 히드록실기이다. 고분자 기체에 포함되는 수지로서는 폴리비닐알코올 수지, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 친수화 처리가 이루어진 폴리올레핀 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 고분자 기체에 포함되는 수지는, 음이온 교환형 전해질막의 팽윤을 억제하는 관점에서, 가교되어 있어도 된다. 가교 방법은, 그래프트쇄의 도입을 저해하지 않고, 고분자 기체의 팽윤을 억제 가능한 한에 있어서, 특별히 한정되지 않고 공지된 방법을 사용할 수 있다. 가교 방법으로서, 예를 들어 가교제를 사용한 화학 가교, 방사선의 조사에 의해 형성되는 라디칼을 이용한 방사선 가교를 들 수 있고, 어느 쪽의 방법을 사용해도 되고 복수의 방법을 병용해도 된다.
- [0037] 본 실시 형태에 있어서, 적절한 친수성을 갖는 고분자 기체를 사용하는 것이 바람직하다. 고분자 기체는 0.1%를 초과하는 함수율을 갖는 것이 바람직하다. 고분자 기체의 함수율은 0.1%를 초과하고 100% 이하의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 1% 이상 80% 이하의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하고, 2% 이상 60% 이하의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하고, 4% 이상 40% 이하의 범위에 있는 것이 특히 바람직하고, 5% 이상 20% 이하의 범위에 있는 것이 극히 바람직하다. 상기한 바와 같이 특정한 함수율을 갖는 고분자 기체를 사용함으로써, 그래프트 단량체 (M)의 도입이 용이해지고, 그래프트쇄의 도입이 용이해진다. 고분자 기체의 함수율이 너무 낮은 경우, 그래프트쇄의 도입이 곤란한 경우가 있다. 고분자 기체의 함수율이 너무 높아지면, 얻어지는 음이온 교환형 전해질막의 기계적 물성이 저하되는 경우가 있다.
- [0038] 여기서, 함수율은 건조 시의 고분자 기체의 중량에 대한, 함수 시의 고분자 기체의 중량과 건조 시의 고분자 기체의 중량과의 중량차의 비율이다. 건조 시의 고분자 기체의 중량은, 고분자 기체를 60℃의 분위기 하에 2시간 이상 정치하여 건조시킨 시점의 고분자 기체의 중량을 칭량한 값이며, 함수 시의 고분자 기체의 중량은, 상기 건조 시의 고분자 기체를 30℃로 보온한 수중에 침지시킨 상태를 2시간 이상 유지한 후, 이 고분자 기체를 칭량한 값이다. 고분자 기체를 60℃의 분위기 하에 2시간 이상 정치하여 건조시키면, 고분자 기체의 중량 변화가 발생하지 않는 상태가 되는 것을 의미한다. 정치하는 시간은 2시간 이상이면 되고, 예를 들어 2시간이어도 되고, 3시간이어도 된다. 고분자 기체의 중량 변화가 발생하지 않는 상태란, 예를 들어 고분자 기체를 60℃의 분위기 하에 2시간 이상의 소정의 시간(t시간) 정치하여 건조시킨 중량 W_t 와, 추가로 30분간 (t+0.5시간) 정치하여 건조시킨 중량 $W_{t+0.5}$ 와의 중량 차이가 W_t 의 $\pm 0.5\%$ 의 범위 내에 있음을 의미한다. 고분자 기체를 30℃로 보온한 수중에 침지시킨 상태를 2시간 이상 유지한다란, 상기와 동일한 판단 기준으로 고분자 기체의 중량 변화가 발생하지 않는 상태가 되는 것을 의미한다.
- [0039] 고분자 기체로서는, 고분자 기체에 포함되는 수지로서 상술한 수지를 포함하는 것을 사용할 수 있다.
- [0040] 고분자 기체에 포함되는 수지가 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 포함하는 경우, 공중합체 중의 에틸렌 함량은 1 내지 99mol%인 것이 바람직하고, 20 내지 50mol%인 것이 보다 바람직하다. 에틸렌 함량이 너무 적으면, 얻어지는 음이온 교환형 전해질막이 물에 용해되기 쉬운 경우가 있고, 너무 많아지면 그래프트 단량체 (M)의 도입이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0041] 고분자 기체에 포함되는 수지가 폴리비닐알코올 수지를 포함하는 경우, 그 비누화도는 70mol% 이상인 것이 바람직하고, 98mol% 이상인 것이 보다 바람직하다. 비누화도가 너무 작으면, 얻어지는 음이온 교환형 전해질막이 물에 용해하기 쉬운 경우가 있다.
- [0042] 고분자 기체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 5 내지 250 μm 의 범위에 있다. 막 강도의 관점에서, 고분자 기체의 두께는 15 내지 150 μm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이러한 고분자 기체를 사용함으로써, 양

호한 막 저항을 가지면서, 막의 파손이 발생하기 어렵고, 강도가 양호하고, 핀 홀 등의 막의 결함이 발생하기 어려운 음이온 교환형 전해질막을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 고분자 기체를 사용함으로써, 연료 및 연료에 첨가되어 있는 무기 염기(예를 들어 수산화칼륨)의 투과를 억제할 수 있다.

[0043] 본 실시 형태의 음이온 교환형 전해질막은, 식 (1) 또는 식 (2)에 의해 표시되는 구성 단위를 포함하는 그래프트쇄를 갖는다. 식 (1)에 의해 표시되는 구조는 식 (9)에 의해 표시되는 단량체에서 유래되는 구조이고, 식 (2)에 의해 표시되는 구조는 식 (10)에 의해 표시되는 단량체에서 유래되는 구조이다.

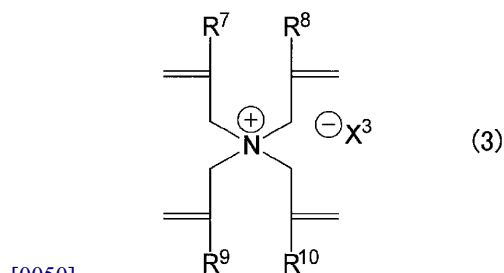


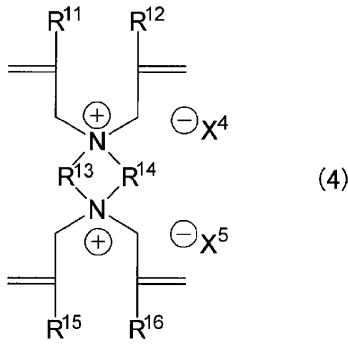
[0046] R¹ 내지 R⁶, A¹에 대해서는 상술했기 때문에, 중복되는 기재는 생략한다.

[0047] 반대 음이온은, 필요에 따라서 이온 교환하여 사용되는 것이 일반적이다. 따라서, X¹ 및 X²는 이온 교환이 곤란하지 않은 한 특별히 한정되지 않고, 공지된 반대 음이온을 사용할 수 있다. 예를 들어, X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 할로젠화물 이온, 수산화물 이온 또는 유기산 또는 무기산의 음이온이다. 반대 음이온은 수산화물 이온의 상태에서 사용되기 때문에, X¹ 및 X²는 수산화물 이온인 것이 바람직하다. 음이온 교환기의 보존 안정성의 관점에서는, X¹ 및 X²는 할로젠화물 이온 또는 유기산의 음이온인 것이 바람직하다. 할로젠화물 이온으로서, 예를 들어 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온을 들 수 있다. 양호한 이온 교환성의 관점에서, 할로젠화물 이온은 불화물 이온, 염화물 이온 또는 브롬화물 이온이 바람직하다. 유기산의 음이온으로서 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 음이온, 티오시안산 음이온, 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]붕산 음이온이 바람직하다. 무기산의 음이온으로서 탄산 이온, 탄산수소 이온, 테트라플루오로붕산 음이온 또는 헥사플루오로인산 음이온이 바람직하다.

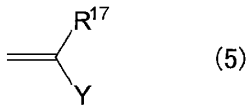
[0048] 식 (1) 또는 식 (2)에 의해 표시되는 구조는 벤질트리알킬암모늄과는 상이하고, 벤질 위치를 갖고 있지 않고, 알칼리성 분위기 하에서 OH⁻에 의한 친핵 치환 반응이 발생하기 어렵다. 또한, 식 (1) 또는 식 (2)에 의해 표시되는 구조는, 질소 원자가 환 구조에 포함되어 있기 때문에, 질소 원자에서 보아 β 위치에 존재하는 수소 원자를 기점으로 한 이탈 반응(E2형 반응)이 일어나기 어렵다. 따라서, 식 (1) 또는 식 (2)에 의해 표시되는 구조를 갖는 음이온 교환기의 내알칼리성은 양호하고, 벤질트리알킬암모늄 구조와 비교하여 고온 분위기 하에서도 4급 암모늄기의 열화가 발생하기 어렵다.

[0049] 그래프트쇄는, 하기 식 (3) 내지 하기 식 (7)로 표시되는 단량체(그래프트 공단량체)에서 유래되는 구조를 추가로 갖고 있어도 된다.

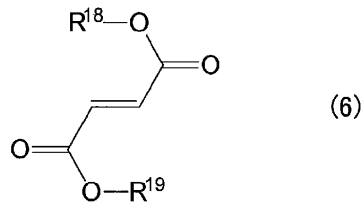




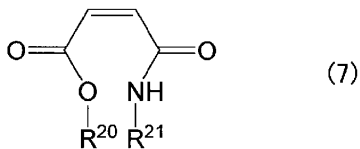
[0051]



[0052]

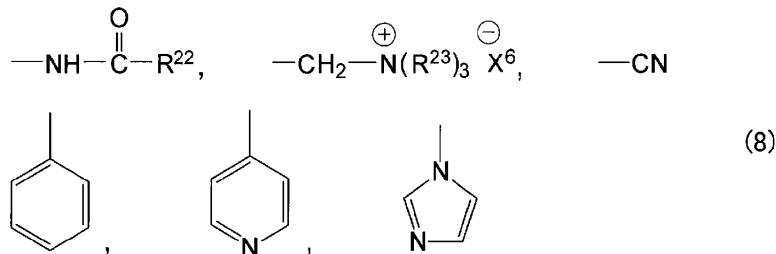


[0053]



[0054]

[0055] Y는, 하기 식 (8)에 의해 표시되는 어느 구조이다.



[0056]

[0057] 여기서, R⁷ 내지 R¹², R¹⁵ 내지 R²³은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타낸다. R⁷ 내지 R¹², R¹⁵ 및 R¹⁶은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것이 바람직하다. R¹³ 및 R¹⁴는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R¹³의 탄소수와 R¹⁴의 탄소수와의 합계값은 2 내지 6의 범위에 있다. R¹⁷ 내지 R²³은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0058] X³ 내지 X⁶은 서로 독립적으로 할로젠화물 이온, 수산화물 이온 또는 유기산 또는 무기산의 음이온이다.

[0059] 그래프트쇄가 식 (3) 또는 식 (4)에 의해 표시되는 그래프트 공단량체에서 유래되는 구조를 추가로 포함함으로써, 그래프트쇄에 가교 구조를 도입하는 것이 용이해진다. 그 결과, 얻어지는 음이온 교환형 전해질막의 내알칼리성 및 내열성의 향상에 기여할 수 있다.

[0060] 그래프트쇄가 식 (5) 내지 식 (7) 중 어느 하나에 의해 표시되는 그래프트 공단량체에서 유래되는 구조를 추가로 포함함으로써, 그래프트쇄 및 음이온 교환형 전해질막의 친수성 또는 소수성을 제어하는 것이 용이하게 된다. 또한, 그래프트쇄가 이들 그래프트 공단량체에서 유래되는 구조를 포함함으로써, 형성되는 음이온 교환형 전해질막이 갖는 투과성을 제어할 수 있는 경우가 있다.

- [0061] 음이온 교환형 전해질막의 그래프트올은, 예를 들어 5 내지 200%의 범위로 하면 된다. 그래프트올을 향상시킴으로써 얻어지는 음이온 교환형 전해질막의 이온 전도율이 향상될 수 있다.
- [0062] 본 실시 형태의 음이온 교환형 전해질막의 제조에 적합한 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0063] 이 제조 방법은, 중합성 단량체가 중합하여 이루어지는 그래프트쇄를 고분자 기체에 도입하는 공정을 구비하는 것이 바람직하다. 그래프트쇄는, 고분자 기체에 중합성 단량체를 그래프트 중합함으로써 형성되는 것이 바람직하다. 그래프트 중합은, 예를 들어 고분자 기체와 중합성 단량체와 접촉시킴으로써 행할 수 있다.
- [0064] 고분자 기체, 고분자 기체에 대해서는 상술했기 때문에, 중복되는 기재는 생략한다.
- [0065] 중합성 단량체는 식 (9) 또는 식 (10)에 의해 표시되는 단량체(그래프트 단량체 (M))를 포함한다. 그래프트 단량체 (M)에 대해서는 상술했기 때문에, 중복되는 기재는 생략한다. R^1 내지 R^6 의 탄소수가 증가하면, 그래프트 단량체 (M)의 극성이 저하된다. 그 결과, 고분자 기체와 그래프트 단량체 (M)과의 친화성이 증가하고, 그래프트쇄의 형성이 용이해지기 쉽다. 한편으로, 그래프트 단량체 (M)의 중합성의 관점 및 단위 중량당의 음이온 교환형 전해질막에 포함되는 음이온 교환기의 수의 관점에서는, R^1 내지 R^6 의 탄소수가 적은 것이 바람직하다.
- [0066] 그래프트 단량체 (M)의 구체예로서는, 디알릴디메틸암모늄클로라이드(DADMAC), 디알릴디메틸암모늄비스트리플루오로메탄술포니미드(DADMA-TFSI), 테트라알릴암모늄클로라이드(TAAC)를 들 수 있다.
- [0067] 그래프트 단량체 (M)은 그의 분자 구조 중에 음이온 교환기를 포함하고 있기 때문에, 본 실시 형태에서는 음이온 교환기를 추가하는 공정을 생략할 수 있다.
- [0068] 중합성 단량체는 그래프트 단량체 (M)과 함께, 식 (3) 내지 식 (7)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 단량체(그래프트 공단량체)를 포함하고 있어도 된다. 식 (3) 내지 식 (7)에 대해서는, 상술했기 때문에, 중복되는 기재는 생략한다.
- [0069] 식 (3) 또는 식 (4)에 의해 표시되는 그래프트 공단량체의 바람직한 함유량은 그래프트 공단량체의 구조, 그래프트 중합 용액의 조성, 그래프트 중합을 실시하는 반응 온도, 음이온 교환형 전해질막의 사용 환경에 따라 상이하기 때문에 일률적으로 말할 수 없지만, 예시한다고 하면 그래프트 단량체 (M) 100질량부에 대하여, 0.1 내지 1000질량부이고, 특히 0.5 내지 800질량부이다.
- [0070] 식 (5) 내지 식 (7)에 의해 표시되는 그래프트 공단량체의 함유량은, 그래프트 단량체 또는 그래프트 공단량체의 구조, 그래프트 중합 용액의 조성, 그래프트 중합을 실시하는 반응 온도, 음이온 교환형 전해질막의 사용 환경에 따라 상이하기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 예시한다고 하면 그래프트 단량체 (M) 100질량부에 대하여, 1 내지 5000질량부이고, 특히 50 내지 2000질량부이다.
- [0071] 중합성 단량체는, 중합성 단량체 단독으로 중합에 제공해도 되고, 중합성 단량체를 용매에 용해시킨 용액(중합성 단량체 용액)으로서 준비해도 된다.
- [0072] 중합성 단량체를 용해시키는 용매로서는, 예를 들어 물; 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올 등의 알코올류; N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭시드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 비프로톤성 극성 용매를 들 수 있다. 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0073] 중합성 단량체 용액에 포함되는 중합성 단량체의 농도는, 중합성 단량체의 중합성이나 목표로 하는 그래프트올에 따라서 정하면 되지만, 예를 들어 20중량% 이상이다. 중합성 단량체의 농도가 너무 낮아지면, 그래프트 중합 반응이 충분히 진행되지 않는 경우가 있다.
- [0074] 산소의 존재에 의해 그래프트 중합 반응이 저해되는 것을 방지하기 위해서, 중합성 단량체 또는 중합성 단량체 용액 중의 산소는, 동결 탈기나 질소 가스 등을 사용한 버블링 등의 공지된 방법을 사용하여 제거하는 것이 바람직하다.
- [0075] 그래프트 중합을 실시하는 반응 시간은, 예를 들어 10분 내지 12시간이다. 그래프트 중합을 실시하는 반응 온도는, 예를 들어 0 내지 90℃이고, 특히 40 내지 80℃이다. 그래프트올은 이들의 반응 온도, 반응 시간에 의해 제어하는 것이 가능하다.
- [0076] 본 실시 형태의 음이온 교환형 전해질막의 제조에 적합한 제조 방법은, 고분자 기체에 방사선을 조사하는 공정을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 고분자 기체에 방사선을 조사하는 공정과, 방사선 조사 후의 고분자

기재가 중합성 단량체가 중합하여 이루어지는 그래프트쇄를 도입하는 공정을 구비하는 것이 바람직하다.

- [0077] 고분자 기재에 조사하는 방사선으로서, 예를 들어 α 선, β 선, γ 선, 전자선, 자외선 등의 전리 방사선을 사용해도 되고, 특히 γ 선 또는 전자선을 사용하는 것이 바람직하다. 조사선량은, 바람직하게는 1 내지 300kGy의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 100kGy의 범위에 있다. 조사선량이 너무 적으면, 방사선의 조사에 의해 고분자 기재에 발생하는 라디칼의 생성량이 적어지는 경우가 있고, 그래프트 중합이 곤란해지는 경우가 있다. 조사선량이 너무 많아지면, 방사선의 조사에 의해 고분자 기재의 분해가 발생하는 경우가 있고, 방사선의 조사에 보다 많은 라디칼이 발생하여 과잉의 중합 반응이 발생하는 경우가 있다.
- [0078] 방사선을 조사하는 공정을 갖는 그래프트 중합 반응의 일례로서, 고액 2상계에 있어서의 반응예를 설명한다. 중합성 단량체 용액을, 유리체 또는 스테인리스체의 용기에 넣는다. 그래프트 반응을 저해하는 산소를 제거하기 위해서, 중합성 단량체 용액의 감압 탈기 및 질소 등의 불활성 가스를 사용한 버블링을 실시한다. 이어서, 미리 방사선을 조사한 고분자 기재를 중합성 단량체 용액에 투입하여 그래프트 중합을 행한다. 이어서, 용액으로부터 중합성 단량체가 중합하여 그래프트쇄가 도입된 고분자 기재(그래프트 중합체)를 취출한다. 용매, 미반응된 중합성 단량체 및 중합성 단량체의 중합체를 제거하기 위해서, 얻어진 그래프트 중합체를 용제로 2 내지 6 회 세정한 후, 건조시킨다. 세정에 사용하는 용제로서는, 중합성 단량체 및 중합성 단량체의 중합체가 용이하게 용해되고, 고분자 기재 및 그래프트 중합체가 용해되지 않는 용제를 사용하면 된다. 예를 들어, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 물 등을 사용하는 것이 가능하다.
- [0079] (음이온 교환형 연료 전지용 MEA)
- [0080] 본 실시 형태의 MEA는, 본 발명의 음이온 교환형 전해질막과, 음이온 교환형 전해질막의 표면에 배치된 촉매층을 구비하고 있다.
- [0081] 본 발명의 음이온 교환형 전해질막을 사용한 MEA에서는, 음이온 교환형 전해질막의 표면에 촉매층이 배치되어 있다. 전형적으로는 열 프레스 등의 방법에 의해, 음이온 교환형 전해질막과 촉매층이 일체화되어 있다. 통상, 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층의 한 쌍 촉매층이, 음이온 교환형 전해질막을 끼움 지지하도록, 음이온 교환형 전해질막의 주면에 배치되어 있다. 도 1에, 본 발명의 음이온 교환형 전해질막을 사용한 MEA의 일례를 나타낸다. 도 1에 도시하는 MEA1은, 음이온 교환형 전해질막(2)과 애노드 전극(3)과 캐소드 전극(4)을 구비하고, 애노드 전극(3)이 음이온 교환형 전해질막(2)의 한쪽의 주면에, 캐소드 전극(4)이 음이온 교환형 전해질막(2)의 다른 쪽 주면에, 각각 배치되어 있다.
- [0082] 촉매층으로서, 음이온 교환형 연료 전지에 사용하는 공지의 MEA가 구비하는 촉매층을 사용할 수 있다. 촉매는, 양이온 교환형 연료 전지와는 상이하고, 반드시 백금과 같은 귀금속일 필요는 없고, 예를 들어 니켈, 코발트, 철, 은 등의 비금속을 사용 가능하다. 포함되는 구체적인 촉매 등, 촉매층의 구성은 MEA의 애노드측(애노드 촉매층)과 캐소드측(캐소드 촉매층)이 상이하거나 동일해도 된다.
- [0083] (음이온 교환형 연료 전지)
- [0084] 본 실시 형태의 음이온 교환형 연료 전지는, 본 발명의 음이온 교환형 전해질막을 갖는 MEA를 구비한다. 도 2에, 본 실시 형태의 음이온 교환형 연료 전지의 주요부 일례를 나타낸다. 도 2에 도시하는 음이온 교환형 연료 전지(11)는 음이온 교환형 전해질막을 끼움 지지하도록 배치된 한 쌍의 전극(애노드 전극(3) 및 캐소드 전극(4))과, 상기한 쌍의 전극을 끼움 지지하도록 배치된 한 쌍의 세퍼레이터(애노드 세퍼레이터(5) 및 캐소드 세퍼레이터(6))를 구비하고, 각 부재는 당해 부재의 주면에 수직인 방향으로 압력이 인가된 상태에서 접합되어 있다. 음이온 교환형 전해질막(2)과 전극(3, 4)은 MEA를 구성하고 있다.
- [0085] 본 실시 형태의 음이온 교환형 연료 전지에서는 애노드측에 연료가, 캐소드측에 산화제가 공급된다. 연료는, 예를 들어 알코올류, 히드라진(수화물) 등을 포함하는 알칼리 연료이고, 반응성이 높고, 발전 원리상 이산화탄소를 발생하지 않는 점에서, 히드라진(수화물)을 포함하는 연료가 바람직하다. 산화제는, 예를 들어 공기 중의 산소이다.
- [0086] 본 실시 형태의 음이온 교환형 연료 전지에 있어서, 전지 반응의 활성을 향상시키기 위해서, 또는 이산화탄소 등에 의한 피독을 억제하기 위해서, 수산화칼륨 등의 무기 염기를 연료에 첨가해도 된다.
- [0087] 본 실시 형태의 음이온 교환형 연료 전지는 내알칼리성이 양호하고, 연료 전지가 고온에서 운전된 경우에도, 음이온 교환형 전해질막의 열화에 기인하는 연료 전지의 성능 저하가 발생하기 어렵다.
- [0088] 본 실시 형태의 음이온 교환형 연료 전지는 본 발명의 MEA 이외에도, 음이온 교환형 연료 전지를 구성하는 부재

로서 공지된 부재를 구비할 수 있다. 당해 부재는, 예를 들어 연료 전지를 셀 단체로서 보면 가스 확산층, 세퍼레이터 등, 연료 전지를 시스템으로서 보면 연료 공급 장치, 산화제 공급 장치, 가습 장치, 집전판, 발전 상황을 검지하는 온도 센서, 산소 센서, 플로우 미터, 습도 센서 등이다.

[0089] 실시예

[0090] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서, 실온이란 23℃이다.

[0091] 실시예 및 비교예에서 사용하는 약호를 이하에 기재한다.

[0092] DADMAC: 디알릴디메틸암모늄클로라이드

[0093] CMS: 4-클로로메틸스티렌

[0094] EVOH: 에틸렌-비닐알코올 공중합체

[0095] EVOH(44): 에틸렌-비닐알코올 공중합체(에틸렌 유닛 44mol% 함유)

[0096] EVOH(32): 에틸렌-비닐알코올 공중합체(에틸렌 유닛 32mol% 함유)

[0097] PVA: 폴리비닐알코올(비누화도 98mol%)

[0098] UHMWPE: 초고분자량 폴리에틸렌

[0099] 실시예 및 비교예에 있어서의 물성은, 이하의 방법을 사용하여 측정하였다.

[0100] (고분자 기재의 함수율)

[0101] 고분자 기재를, 60℃의 건조기 내에서 2시간 이상 정치하고, 중량 변화가 발생하지 않게 될 때까지 건조시킨 후, 데시케이터 내에서 냉각하였다. 냉각 후의 고분자 기재를 데시케이터로부터 꺼내어 바로 칭량한 값을, 건조 시의 고분자 기재의 중량으로 하였다. 건조 시의 중량을 칭량한 상기 고분자 기재를, 30℃로 보온한 수중에 침지시킨 상태를, 고분자 기재의 중량 변화가 발생하지 않게 될 때까지 2시간 이상 유지한 후, 수중으로부터 취출하였다. 수중으로부터 취출한 고분자 기재의 표면에 부착된 잉여적인 물을 여과지 등으로 닦아내고 나서, 고분자 기재의 중량을 칭량하였다(함수 시의 고분자 기재의 중량). 함수율은, 건조 시의 고분자 기재의 중량에 대한, 함수 시의 고분자 기재의 중량과 건조 시의 고분자 기재의 중량과의 중량 차의 비율이다.

[0102] (이온 교환 용량)

[0103] 음이온 교환형 전해질막을, 3mol/L(23℃)의 식염수에 10시간 이상 침지하고, 음이온 교환형 전해질막의 반대 음이온을 염화물 이온으로 변환하였다. 그 후, 이 음이온 교환형 전해질막을, 1mol/L의 질산나트륨(NaNO₃) 수용액에 12시간 이상 침지하였다. 유리하여 온 염화물 이온을, 0.05mol/L의 질산은(AgNO₃) 수용액을 사용하여 적정하고, 이온 교환 용량을 측정하였다.

[0104] (내구성 시험)

[0105] 미리 준비한 1번의 길이 5cm의 정사각 형상의 음이온 교환형 전해질막을, 폴리테트라플루오로에틸렌제 용기에 넣은 1mol/L의 수산화칼륨 수용액 100mL에 침지시켜, 80℃ 분위기 하에 정치하였다. 소정 시간 경과 후, 막을 취출하고, 순수를 사용하여 복수회 세정한 후, 이온 교환 용량을 측정하였다. 이 이온 교환 용량을 내구성 시험 후의 이온 교환 용량으로 하였다. 내구성 시험 전의 음이온 교환형 전해질막의 이온 교환 용량(이온 교환 용량의 초기값)에 대한, 내구성 시험 후의 이온 교환 용량의 비율을, 내구성 시험의 지표로서 사용하였다.

[0106] (그래프트율)

[0107] 그래프트율은 하기 식을 사용하여 산출하였다.

[0108] 그래프트율(%)=100×(W₁-W₀)/W₀

[0109] 여기서, W₀은 건조 상태에 있어서의 그래프트 중합 전의 고분자 기재의 중량(g), W₁은 건조 상태에 있어서의 그래프트 중합 후의 그래프트 중합체의 중량(g)이다. 「건조 상태에 있어서의 중량」이란, 60℃ 분위기 하 2시간 이상 정치하여, 중량 변화가 없어진 상태의 값을 나타낸다.

- [0110] (실시에 1)
- [0111] 고분자 기재로서 EVOH(44)를 사용하여, 고분자 기재에 실온, 진공 하에서 90kGy의 전자선을 조사하였다. 이 고분자 기재를 -60℃ 분위기 하에서 보관하고, 그래프트 중합의 실시 전에 1변의 길이가 5cm의 정사각형 형상으로 재단하였다.
- [0112] 그래프트 단량체 (M)인 DADMAC를 60중량% 포함하는 수용액을 준비하였다. 이 수용액 중의 산소를, 질소 가스를 사용하여 제거하였다. 이 수용액에, 전자선을 조사한 EVOH(44)를 침지시켜, 수용액의 온도(그래프트 중합 온도)를 70℃로 5시간 유지하고, 그래프트 중합을 행하였다. 그 후 그래프트 중합 후의 막을 취출하였다. 물에 1시간 이상 함침시켜서 세정하는 공정을 몇회 반복하였다. 세정 후의 막을 건조 오븐에 넣고 60℃ 분위기 하에서 2시간 이상 건조시켜, DADMAC가 그래프트 중합된 EVOH(44)의 그래프트 막을 얻었다. 얻어진 그래프트막의 그래프트율은 20%였다.
- [0113] (실시에 2)
- [0114] 고분자 기재로서 EVOH(32)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(EVOH(32)-g-DADMAC)의 그래프트율은 36%였다.
- [0115] (실시에 3)
- [0116] 그래프트 중합의 중합 시간을 6시간으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(EVOH(32)-g-DADMAC)의 그래프트율은 43%였다.
- [0117] (실시에 4)
- [0118] 90kGy의 전자선을 조사한 고분자 기재 EVOH(44)를, 짧은 변 9.5cm 긴 변 20cm의 직사각형으로 재단하였다. 이 고분자 기재를 사용하고, 중합 온도를 60℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(EVOH(44)-g-DADMAC)의 그래프트율은 21%였다.
- [0119] (실시에 5)
- [0120] 고분자 기재로서 EVOH(32)를 사용한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(EVOH(32)-g-DADMAC)의 그래프트율은 34%였다.
- [0121] (실시에 6)
- [0122] 90kGy의 전자선을 조사한 고분자 기재 EVOH(44)를 짧은 변 8cm 긴 변 10cm의 직사각형으로 재단하였다. 이 고분자 기재를 사용하고, 중합 온도를 50℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(EVOH(44)-g-DADMAC)의 그래프트율은 18%였다.
- [0123] (실시에 7)
- [0124] 고분자 기재로서 EVOH(32)를 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(EVOH(32)-g-DADMAC)의 그래프트율은 28%였다.
- [0125] (실시에 8)
- [0126] 고분자 기재로서 PVA를 사용하고, 중합 시간을 3시간으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 행하여, 그래프트막을 얻었다. 얻어진 그래프트막(PVA-g-DADMAC)의 그래프트율은 25%였다.
- [0127] (비교예 1)
- [0128] 기재로서 UHMWPE를 사용하고, 실온, 진공 하에서 90kGy의 전자선을 조사하였다. 전자선 조사 후의 UHMWPE를 -60℃ 분위기 하에서 보관하고, 그래프트 중합의 실시 전에 1변의 길이가 5cm인 정사각형 형상으로 재단하였다.
- [0129] DADMAC(단량체)를 60중량% 포함하는 수용액을 준비하고, 이 수용액 중의 산소를, 질소 가스를 사용하여 제거하였다. 이 수용액에, 전자선을 조사한 UHMWPE를 침지시켜, 수용액의 온도(그래프트 중합 온도)를 70℃로 5시간 유지하고, 그래프트 중합을 행하였다. 그 후 그래프트 중합 후의 막을 취출하였다. 물에 1시간 이상 함침시켜서 세정하는 공정을 몇회 반복하였다. 세정 후의 막을, 건조 오븐에 넣어서 60℃ 분위기 하에서 2시간 이상 건조시켰다. 얻어진 막의 그래프트율은 0%였다.
- [0130] (비교예 2)

[0131] 단량체로서 CMS(순도 100%)를 사용하고, 중합 시간을 0.5시간으로 한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 행하였다. 얻어진 그래프트 막의 그래프트율은 96%였다.

[0132] 그래프트 중합의 조건 및 그래프트율을 표 1에, 얻어진 전해질막의 내구성 시험의 결과를 표 2에, 정리하여 나타내었다.

표 1

	고분자 기재			그래프트 중합 조건				그래프트율 [%]
	수지	두께 [μm]	함수율 [%]	단량체	용매 조성	중합 온도 [°C]	중합 시간 [h]	
실시예1	EVOH(44)	20	8	DADMAC	60% in H ₂ O	70	5	20
실시예2	EVOH(32)	20	10	DADMAC	60% in H ₂ O	70	5	36
실시예3	EVOH(32)	20	10	DADMAC	60% in H ₂ O	70	6	43
실시예4	EVOH(44)	20	8	DADMAC	60% in H ₂ O	60	5	21
실시예5	EVOH(32)	20	10	DADMAC	60% in H ₂ O	60	5	34
실시예6	EVOH(44)	20	8	DADMAC	60% in H ₂ O	50	5	18
실시예7	EVOH(32)	20	10	DADMAC	60% in H ₂ O	50	5	28
실시예8	PVA	30	50	DADMAC	60% in H ₂ O	70	3	25
비교예1	UHMPE	25	<0.1	DADMAC	60% in H ₂ O	70	5	0
비교예2	UHMPE	25	<0.1	CMS	Neat	70	0.5	96

[0133]

표 2

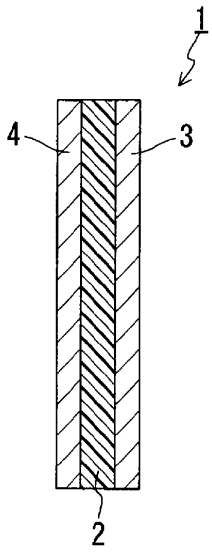
그래프트막	내구성 시험 시간			
	0시간	500시간	1000시간	2000시간
실시예1	100%	103%	101%	100%
실시예2	100%	100%	101%	97%
실시예3	100%	101%	96%	101%
실시예4	100%	99%	103%	102%
실시예5	100%	97%	105%	96%
실시예6	100%	100%	95%	98%
실시예7	100%	98%	100%	102%
실시예8	100%	97%	94%	97%
비교예2	100%	85%	79%	74%

[0134]

[0135] 비교예 1에서는 기재의 함수율이 낮기 때문에, 친수성이 높은 단량체인 DADMAC는 기재에 충분히 함침할 수 없고, 그래프트 중합이 진행되지 않았다고 생각된다.

도면

도면1



도면2

11

