



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월21일
(11) 등록번호 10-2012213
(24) 등록일자 2019년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
H01M 8/1018 (2016.01) H01M 8/1027 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2287 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0006679
(22) 출원일자 2018년01월18일
심사청구일자 2018년01월18일
(65) 공개번호 10-2019-0088301
(43) 공개일자 2019년07월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160024137 A*
KR1020120092055 A
KR1020090075016 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
정장훈
서울특별시 강남구 삼성로 212, 3동 508호 (대치동, 은마아파트)
김민진
충정북도 청주시 청원구 새터로 176번길 62, 203동 705호 (사천동, 동아아파트)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이수재

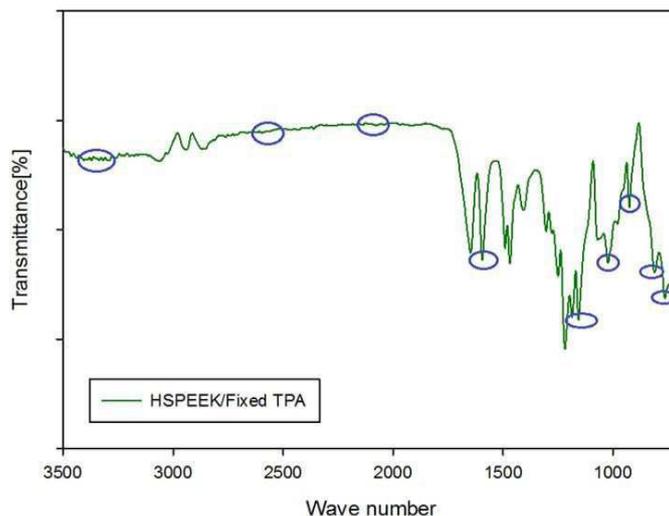
(54) 발명의 명칭 고정된 무기산을 포함하는 고분자 전해질 막, 이를 이용한 수전해 장치, 연료 전지 및 연료 전지 시스템

(57) 요약

본 발명은 고정된 무기산 포함하는 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 장치, 연료 전지 및 연료 전지 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 반복적인 구조를 가지고 있는 고분자에 무기산인 다양성자 산 (Hetero poly acid, HPA)를 화학적으로 공유 가교 결합 시켜 수소 이온 전도도와 기계적 물성, 내구성을 향상시킨 고분자 전해질 막과 이를 이용한 수전해 장치, 연료 전지 및 연료 전지 시스템에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 고분자 모체에 무기산을 화학적으로 가교 결합시켜 무기산의 용출 현상을 방지할 수 있으며 이에 따라 결과적으로 더욱 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 내구성 및 물리적 성능(인장 강도 등)도 개선할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2013.01)
C25B 13/08 (2013.01)
H01M 8/1027 (2013.01)
H01M 8/1032 (2013.01)
H01M 8/1081 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

차진산

서울특별시 중구 장충단로6가길 21-6, 102호 (햇님 빌라, 장충동1가)

(72) 발명자

김보영

경기도 성남시 분당구 판교로 519 탑마을경남아너스빌아파트 711동 1801호

윤영요

광주광역시 북구 북문대로159번길 37 일신아파트 1507호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20153010041750
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	수소생산단가 저감을 위한 350기압급 고분자 전해질 수전해조 스택 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	주식회사 엘컴텍
연구기간	2015.12.01 ~ 2018.09.30

공지예외적용 : 있음

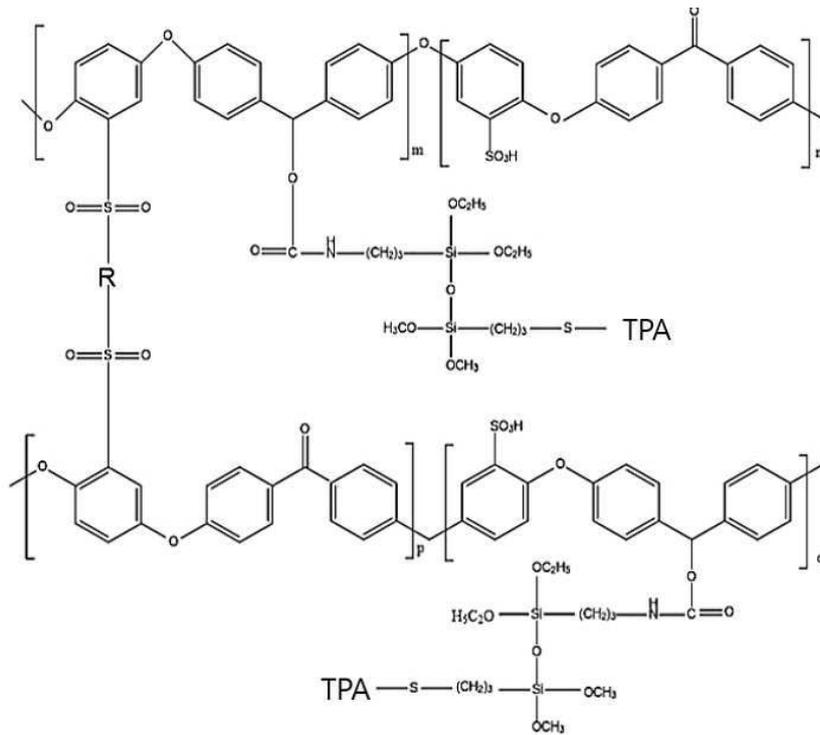
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 탄화수소이고,

TPA는 텅스토인산이고,

m, n, p 및 q는 각각 1 이상의 정수임.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서 m=p이고, n=q인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서 m=p이고, n=q이며,

m:n 및 p:q는 각각 1:0.2~5.0의 비로 유지되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 전해질 막은, 고분자 모체 100 중량부에 대하여 무기산을 10~40 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는, 모체가 되는 고분자와 무기산이 화학적으로 가교 결합된 형태인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 7

폴리머에 술폰기(-SO₃H)를 도입시키는 단계(단계 1);

상기 술폰화된 폴리머에 설펜기(-SO₂)를 도입시키는 단계(단계 2);

폴리머 내에 설펜기(-SO₂)와 술폰산염기(-SO₂M; M은 금속)가 존재하도록 상기 설펜화된 폴리머를 부분 환원시키는 단계(단계 3);

이후 폴리머 내의 카보닐기를 환원시킨 후, 제1 가교제로서 폴리머에 3-(트리에톡시실)프로필 이소시아네이트(ICPTES)를 첨가하여 환원된 부분 가교 사이트를 형성하는 단계(단계 4);

단계 4를 거친 폴리머를 용매에 혼합하고, 아이오딘화 알케인과 제2 가교제로서 (3-메르캡토프로필)트리메톡시실레인(MPTMS)와 반응하여 가교 사이트가 형성된 TPA를 첨가하여 캐스팅 용액을 제조하는 단계(단계 5);

상기 캐스팅 용액을 코팅하여 막을 제조하는 단계(단계 6); 및

상기 제조된 막의 설펜기(-SO₂)를 술폰기(-SO₃H)로 치환하는 단계(단계 7)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 폴리머는 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴렌에테르케톤, 폴리술폰, 폴리아릴렌에테르술폰, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈시아졸, 폴리피롤론, 폴리포스파젠 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 단계 3은,

설펜화된 폴리머에 술폰산나트륨기(-SO₂Na)가 존재하도록 부분 환원시키는 단계 a); 및

상기 술폰산나트륨기(-SO₂Na)를 술폰산리튬기(-SO₂Li)로 치환시키는 단계 b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고

분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 무기산은, 폴리머 100 중량부에 대하여 10 ~ 40 중량부로 첨가되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

청구항 1 내지 4항, 및 6항 중 어느 한 항의 고분자 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 수전해 장치.

청구항 16

청구항 1 내지 4항, 및 6항 중 어느 한 항의 고분자 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료 전지.

청구항 17

청구항 16에 따른 연료 전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료 전지 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고정된 무기산 포함하는 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 장치, 연료 전지 및 연료 전지 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 반복적인 구조를 가지고 있는 고분자에 무기산인 다양성자 산(heteropoly acid, HPA)을 첨가하고 화학적으로 공유 가교 결합 시켜 수소 이온 전도도와 기계적 물성, 내구성을 향상시킨 고분자 전해질 막과 이를 이용한 수전해 장치, 연료 전지 및 연료 전지 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소 제조 방법 중에 하나인 고분자 전해질 막을 이용한 물의 전기분해(수전해) 방법은 물을 전기화학적으로 분해하여 수소와 산소를 만들어내는 장치로서, 다른 수소 제조 방법에 비해 가동 조건이 간단하고 작은 부피가 작으며 고 순도의 수소를 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있어 주목받고 있는 기술이다. 또한 수소 연료 전지에도 사용할 수 있다. 수소 연료 전지는 수전해의 역반응으로써 수소와 산소를 전기화학적으로 반응 시켜 전기를 생산하는 방법으로 내연 기관에 비해 친환경적이며 연료 효율이 높아 대체 에너지 기술로 꼽히고 있다.

[0003] 수전해용 고분자 전해질 막은 일반적으로 고체 고분자 전해질 막으로, 수전해시 발생하는 산소와 수소를 나눠주

고 수소이온을 통과시키는 역할을 하며 촉매 그리고 가스 확산 층으로 이루어져 있는 막-전극 접합체(MEA)를 가진다. 수전해 시 전압을 가하면 양극(anode)에서 산화반응이 일어나게 되는데 이 때, 물로부터 산소와 수소이온이 생기게 되고 이 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통하여 음극(cathode)으로 이동하여 외부로부터 공급된 전자(e^-)와 반응하여 H_2 를 발생시킨다.

[0004] 위와 같은 수전해 장치 등에서, 수소를 교환하는 고분자 전해질 막으로는 일반적으로 과불소계 막인 나피온(Nafion : Dupont사 제품)이 상용화되어 있다. 그러나 나피온 막은 제조 공정이 복잡하고 가격이 매우 비싸며 불소를 사용하기 때문에 환경오염이 크며, 80℃ 이상의 고온에서는 수소 이온전도도와 같은 전기화학적 성능이 떨어지는 문제점이 있다.

[0005] 이에 따라, 일본 특개평 06-93114호(1994.04.05.)에서는 술폰화 방향족 폴리에테르케톤을 기초로 하는 전해질 막의 제조방법을 제안하였다. 그러나 이는 수소 이온의 교환성을 증가시키기 위해 술폰화도를 증가시키면 팽윤(swelling) 현상에 의해 막의 기계적 물성이 감소하며, 열적 안정성 또한 감소하는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 이러한 문제점을 보완하고자 한국 등록특허공보 10-0964238호에서는 1,4-다이아이오도부테인(1,4-Diiodobutane)을 이용해 술폰화된 방향족 폴리에테르케톤을 공유 가교결합 시키고 무기산을 첨가하여, 수소 이온 전도도와 이온 교환용량 등과 같은 전기화학적 특성뿐만 아니라, 열적 안정성, 기계적 강도가 향상된 전해질 막을 개발하였다. 하지만 이는 시간이 지남에 따라 무기산이 침출되어 성능이 떨어지는 모습을 보여 주었고, 그에 따라 수소 이온전도도와 내구도가 감소하는 문제점이 존재한다.

[0007]

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특개평 06-093114

발명의 내용

해결하려는 과제

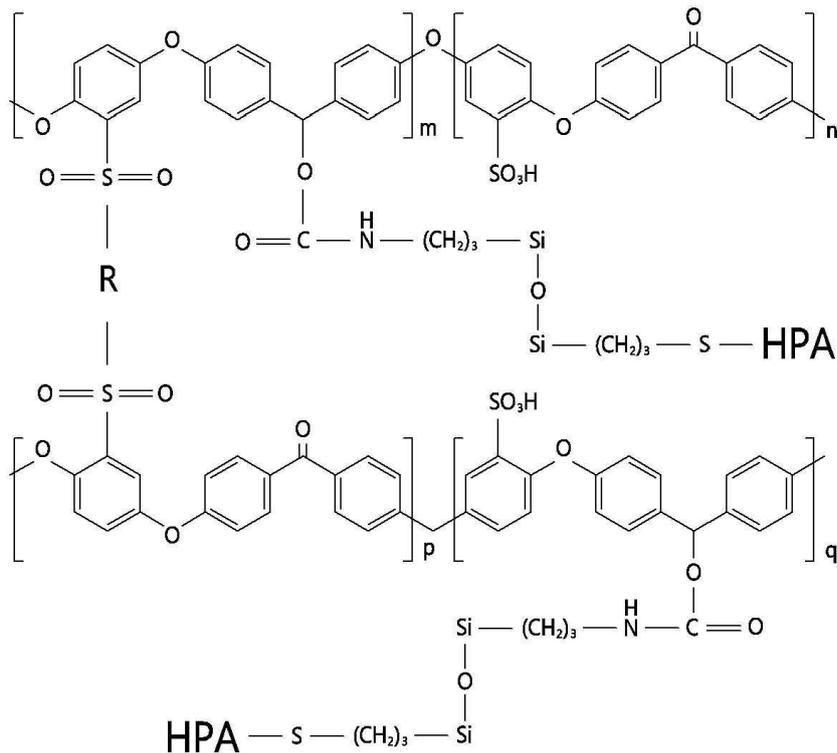
[0009] 본 발명의 목적은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고분자 전해질 막에 무기산을 실레인 가교 결합시켜 무기산의 침출현상을 감소시킴으로써 이온전도도, 중장기적인 내구성 등을 향상시킨 고분자 전해질 막, 이를 이용한 수전해 장치, 연료 전지 및 연료 전지 시스템을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결하고자 하는 과제들은 아래의 기재로부터 통사의 기술자에게 명확하게 이해되어질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] R은 탄화수소이고,

[0016] HPA는 무기산이고,

[0017] m, n, p 및 q는 각각 1 이상의 정수임.

[0018] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R은 지방족 또는 방향족 탄화수소를 포함할 수 있다. 여기서 상기 탄화수소는 알칸계, 알켄계, 알킨계, 시클로알칸계 또는 아릴계일 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 탄소수 1~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 4~8의 지방족 탄화수소일 수 있다.

[0019] 더욱 구체적으로 상기 화학식 1에서 R은 (CH₂)₄일 수 있다.

[0020] 또한 상기 식에서 m과 p는 같거나 다를 수 있으며, n과 q 또한 같거나 다를 수 있다. 더욱 바람직하게는 m=p이고, n=q일 수 있다.

[0021] 여기서, m:n 및 p:q는 각각 1:0.2~5.0의 비로 유지될 수 있다. 상기 식에서 m과 p가 클수록 수소 이온 교환성이 유리하고, n과 q가 클수록 기계적 물성이 향상될 수 있는데, 이때 수소 이온 교환성과 기계적 물성이 동시 양호하도록 하기 위해서 m:n 및 p:q를 상기 범위로 유지하는 것이 좋다.

[0022] 상기 고분자 전해질 막은, 모체가 되는 고분자 100 중량부 기준으로 무기산을 10~40 중량부 포함할 수 있다. 무기산 함량이 10 중량부 미만 시 이온 전도도 개선 효과가 크지 않고 무기산 함량이 40 중량부를 초과하는 경우 무기산의 침출현상이 급격히 증가함으로 인해 막의 성능이 떨어질 수 있다.

[0023] 상기 화학식 1에서, 무기산은 텅스토인산(tungstophosphoric acid, TPA), 텅스토규산(tungstosilicic acid, TSiA), 몰리브도인산(molybdophosphoric acid, MoPA) 및 몰리브도규산(molybdosilicic acid, MoSiA)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하여 구성될 수 있다.

[0024] 상기 중합체는, 모체가 되는 고분자와 무기산이 화학적으로 가교 결합된 형태일 수 있다. 본 발명에 따르면 무기산의 첨가로 수소 이온 전도도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 무기산을 단순 첨가하는 방식이 아니라 모체가 되는 고분자와 화학적으로 가교 결합 시킴으로써 무기산의 침출 현상을 감소시킬 수 있다. 이에 따라 보다

우수한 수소 이온 전도도, 내구성, 열적 안정성, 물리적 성능(인장강도 등)을 나타낼 수 있다.

[0025] 또한 본 발명은, 폴리머에 술폰기(-SO₃H)를 도입시키는 단계(단계 1); 상기 술폰화된 폴리머에 설펜기(-SO₂)를 도입시키는 단계(단계 2); 폴리머 내에 설펜기(-SO₂)와 술폰산염기(-SO₂M; M은 금속)가 존재하도록 상기 설펜화된 폴리머를 부분 환원시키는 단계(단계 3); 이후 폴리머 내의 카보닐기를 환원시킨 후 환원된 부분에 가교 사이트를 형성하는 단계(단계 4); 단계 4를 거친 폴리머를 용매에 혼합하고, 가교제 및 가교 사이트가 형성된 무기산을 첨가하여 캐스팅 용액을 제조하는 단계(단계 5); 상기 캐스팅 용액을 코팅하여 막을 제조하는 단계(단계 6); 및 상기 제조된 막의 설펜기(-SO₂)를 술폰기(-SO₃H)로 치환하는 단계(단계 7)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 각 단계를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0027] **술폰기(-SO₃H) 도입 단계(단계 1)**

[0028] 먼저 출발 물질의 폴리머에 술폰화제를 반응시켜 술폰기(-SO₃H)를 도입시킬 수 있다.

[0029] 상기 폴리머는 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴렌에테르케톤, 폴리술폰, 폴리아릴렌에테르술폰, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈시아졸, 폴리피롤론, 폴리포스파젠 및 이들의 공중합체(예, 폴리벤즈옥사졸-폴리피롤론, 폴리벤즈시아졸-폴리피롤론 등)로 이루어진 군에서 하나 또는 둘 이상을 선택할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 폴리에테르에테르케톤을 선택하여 사용하는 것이 좋다.

[0030] 상기 술폰화제는 황산(H₂SO₄), 설퍼트리옥사이드(SO₃) 또는 클로로설포닉산(ClSO₃H) 등을 사용할 수 있다. 이때, 술폰화제 400ml에 폴리머 20 ~ 30g을 반응기에 넣고 상온에서 교반하되, 산화되는 것을 방지하기 위해 불활성 분위기(질소 분위기 등)에서 100 ~ 150시간 동안 교반하여 술폰화된 폴리머를 제조하는 것이 좋다. 그리고 증류수로 세척한 다음, 건조시키는 것이 좋다.

[0031] **설펜기(-SO₂) 도입단계(단계 2)**

[0032] 상기 술폰화된 폴리머에 가교 결합을 위한 반응성기로서 설펜기(-SO₂)를 도입하기 위해, 상기 술폰화된 폴리머를 티오닐 클로라이드(thionyl chloride, SOCl₂) 등에 녹인다. 이때, 술폰화된 폴리머는 술폰기(-SO₃H) 대신에 -SO₂Cl로 치환된다. 구체적으로, 티오닐 클로라이드(SOCl₂) 200ml ~ 250ml에 술폰화된 폴리머를 10 ~ 15g을 넣고, N,N-디메틸포름아미드(DMF; N,N-Dimethylformamide) 등을 첨가한 후, 60 ~ 80℃에서 교반한다. 그리고 잔량의 SOCl₂을 제거하기 위해 85 ~ 90℃에서 45 ~ 50분 동안 증류시켜 준다. 다음으로, 증류가 끝난 폴리머를 테트라하이드로푸란(THF; tetrahydrofuran) 등에 희석한 다음, 희석된 용액을 알콜류(메탄올, 이소-프로판올 등) 등에 침전, 세척한 후 건조시키는 것이 좋다.

[0033] **부분 환원 단계(단계 3)**

[0034] 폴리머 내에 설펜기(-SO₂)와 술폰산염기(-SO₂M; 여기서 M은 금속이다)가 동시에 존재하도록, 상기 -SO₂Cl기가 도입된 폴리머를 부분 환원시킨다. 이때, 상기 술폰산염기(-SO₂M)로는 가교 반응성이 좋은 술폰산리튬기(-SO₂Li)가 바람직한데, 이를 위해 환원 반응성이 좋은 술폰산나트륨기(-SO₂Na)를 먼저 도입시키고, 이 후 상기 술폰산나트륨기(-SO₂Na)를 술폰산리튬기(-SO₂Li)로 치환하는 것이 좋다.

[0035] 구체적으로, 상기 단계 3은 설펜화된 폴리머에 술폰산나트륨기(-SO₂Na)가 존재하도록 부분 환원시키는 단계 a); 및 상기 술폰산나트륨기(-SO₂Na)를 술폰산리튬기(-SO₂Li)로 치환시키는 단계 b)를 포함할 수 있다.

[0036] 상기 단계 a)는, 부분 환원제로서 소듐 설파이트(sodium sulfite, Na₂SO₃) 또는 소듐설파이드 하이드레이트(sodium sulfide hydrate, Na₂S · nH₂O)를 사용할 수 있다. 여기서 소듐 설파이트 또는 소듐설파이드 하이드레이트는 각각 0.5 ~ 2.0 M의 소듐 설파이트(Na₂SO₃) 용액, 소듐설파이드 하이드레이트(Na₂S · nH₂O) 용액일 수 있다. 상기 단계 b)는, 리튬화제로서 리튬 클로라이드(LiCl) 또는 리튬아세테이트 다이하이드레이트(CH₃COOLi · 2H₂O)를 사용할 수 있다. 리튬화제는 용액 형태일 수 있고, 이때 리튬 클로라이드(LiCl) 용액 또는 리튬아세테이트 다이하이드레이트(CH₃COOLi · 2H₂O) 용액은 5~10 중량%의 농도일 수 있다.

- [0037] 더욱 구체적으로, 상기 $-SO_2Cl$ 기가 도입된 폴리머에 술폰산나트륨기($-SO_2Na$)가 존재하도록, 먼저 부분 환원을 위해 소디움설파이트(Sodium sulfite, Na_2SO_3), 소디움설파이드 하이드레이트(sodium sulfide hydrate, $Na_2S \cdot nH_2O$) 등의 부분 환원제 용액에 상기 단계 2에서 제조된 $-SO_2Cl$ 기 도입 폴리머를 넣고 반응시킨다. 다음으로, 술폰산나트륨기($-SO_2Na$)를 술폰산리튬기($-SO_2Li$)로 치환시키기 위해, 리튬 클로라이드(lithium chloride, $LiCl$), 리튬아세테이트 다이하이드레이트(lithium acetate dihydrate, $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$)등의 리튬화제 용액에 첨가 교반한다. 그리고 증류수 등으로 세척한 후, 건조시키는 것이 좋다.
- [0038] **폴리머 내의 카보닐기 환원 및 가교 사이트 형성 단계(단계 4)**
- [0039] <폴리머 내의 카보닐기 환원>
- [0040] 상기 단계에서 제조된 고분자를 N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 용해시키고 고분자 내의 카보닐($-CO$)그룹을 30%정도 환원시키기 위해 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride, $NaBH_4$)를 사용할 수 있다.
- [0041] <가교 사이트 형성>
- [0042] 폴리머 내의 카보닐기를 환원시킨 환원된 부분에 가교 사이트가 형성한다. 이 때 폴리머와 실레인 가교제를 반응시켜 가교 사이트를 형성할 수 있으며, 실레인 가교제로는 3-(트리에톡시실)프로필 이소시아네이트(3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate, ICPTES)를 사용할 수 있다.
- [0043] **캐스팅 용액 제조 단계(단계 5)**
- [0044] 단계 4를 거친 폴리머를 용매에 혼합하고, 가교제 및 가교 사이트가 형성된 무기산을 첨가하여 캐스팅 용액을 제조한다. 용매로는 NMP(N-MethylPyrrolidone) 또는 DMF(dimethylformamide) 등을 사용할 수 있다. 구체적으로 폴리머 내에 $-SO_2Cl$ 기와 $-SO_2Li$ 가 도입되어 있는 폴리머를 유기 용매에 혼합한 후, 가교제 및 가교 사이트가 형성된 무기산을 첨가 교반하여 캐스팅(casting) 용액을 제조한다. 이때 가교제는 요오드화 알케인 (아이오딘화 알케인) 등을 사용할 수 있으며, 특별히 한정하는 것은 아니지만 상기 단계 3에 의해 부분 환원된 폴리머 100중량부에 대하여 0.01 ~ 30중량부로 첨가될 수 있다.
- [0045] 상기 무기산은 폴리머 100 중량부에 대하여 10~40 중량부로 첨가될 수 있다. 무기산은 용액 상태로 첨가될 수 있다. 상기 무기산은 텅스토인산(tungstophosphoric acid, TPA), 텅스토규산(tungstosilicic acid, TSiA), 몰리브도인산(molybdophosphoric acid, MoPA) 및 몰리브도규산(molybdosilicic acid, MoSiA)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 가교 사이트가 형성된 무기산의 경우, 무기산과 실레인 가교제를 반응시켜 가교 사이트를 형성할 수 있다. 무기산과 반응시키는 실레인 가교제로는 (3-메르캡토프로필)트리메톡시실레인((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane, MPTMS) 등을 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 무기산은 용매에 용해시킨 다음 실레인 가교제와 반응시켜 가교 사이트를 형성할 수 있으며, 이때 용매로는 인산 용액 등을 사용할 수 있다.
- [0048] **캐스팅 단계(단계 6)**
- [0049] 상기 캐스팅 용액을 통상과 같은 방법으로 코팅한 다음, 건조하여 막을 제조할 수 있다.
- [0050] **술폰기($-SO_3H$) 치환단계(단계 7)**
- [0051] 상기 제조된 막에는 $-SO_2Cl$ 기가 존재하고 있는데, 이를 술폰기($-SO_3H$)로 치환시킨다. 구체적으로, 상기 단계 3의 부분 환원에 의해, $-SO_2Cl$ 기의 일부는 $-SO_2Li$ 기로 치환되고, 일부는 $-SO_2Cl$ 기로 남아 있는데, 상기 단계 5에서 제조된 막을 황산(H_2SO_4) 용액 등에 침지하여 $-SO_2Cl$ 기를 $-SO_3H$ 로 치환시킬 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 위와 같은 과정을 통하여 제조될 수 있으며, 이때 상기 화학식 1에서 단위 블록의 가교 결합은 가교제의 첨가량뿐만 아니라, 상기 단계 3에서의 술폰산염기($-SO_2M$)의 도입 정도에 따라 제어될 수 있다. 상기한 바와 같이, 상기 화학식 1에서, m과 p가 클수록 이온 교환성에 유리하고, n과 q가 클수록 기계적 물성이 향상될 수 있는데, 이때 상기 m(p)과 n(q)의 비율은 상기 단계 3에서 술폰산염기($-SO_2M$)의 도입

정도에 따라 제어될 수 있다. 보다 구체적으로, 소디움설퍼이트(sodium sulfite, Na_2SO_3) 및 소디움설퍼이드 하이드레이트(sodium sulfide hydrate, $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 용액 등의 부분 환원제의 몰 농도나 사용량, 그리고 리튬 클로라이드(lithium chloride, LiCl) 및 리튬 아세테이트 디하이드레이트(lithium acetate dihydrate, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 용액 등의 리튬화제의 농도나 사용량을 제어함으로써, $m(p)$ 과 $n(q)$ 의 비율이 조절될 수 있다. 예를 들어, 부분 환원제로서 사용되는 소디움설퍼이트(Na_2SO_3) 용액의 몰 농도(M)가 작으면 이온 전도도 등의 전기화학적 특성은 높아지나 기계적 특성은 저하될 수 있고, 이와 반대로 소디움설퍼이트 (Na_2SO_3) 용액의 몰 농도(M)가 크면 이온 전도도 등의 전기화학적 특성은 낮아지나 기계적 특성은 향상될 수 있다. 특별히 한정하는 것은 아니지만, 부분 환원제로서 사용되는 소디움설퍼이트(Na_2SO_3) 용액은 0.5 ~ 2.0 몰 농도(M)의 것이 사용되고, 리튬 화제로서 사용되는 리튬 클로라이드(LiCl) 용액은 5 ~ 10중량% 농도의 것이 사용될 수 있다.

- [0053] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은, 그 용도에 있어서 이온 교환성을 위해 사용되는 것이면 본 발명에 포함한다. 바람직하게는 물의 전기분해(수전해)나 연료 전지 등의 이온 교환막(전해질 막)으로 유용하게 적용될 수 있다.
- [0054] 따라서 본 발명은 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 수전해 장치 및 연료전지를 제공할 수 있다. 또한 상기 연료전지를 포함하는 연료전지 시스템을 제공할 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명에 따른 수전해 장치 및 연료 전지는 통상과 같은 구조를 가질 수 있으며, 전해질로서 상기 본 발명에 따른 고분자 전해질 막을 사용하는 것이면 본 발명에 포함한다.
- [0056] 본 발명에 따른 수전해 장치는, 예를 들어 통상과 같이 전해질 막, 상기 전해질 막의 양 표면에 형성된 양극 및 음극 촉매층을 가지는 막-전극 집합체(MEA)를 적어도 포함하되, 전자와 반응물 및 생성물의 공급과 배출이 가능한 형태로 배열된 프레임; 세퍼레이터(분리판); MEA 지지체 및 가스켓(패킹) 등을 포함하여 구성될 수 있다.
- [0057] 이때, 상기 막-전극 집합체(MEA)를 구성하는 전해질 막은 상기 본 발명에 따른 고분자 전해질 막으로 구성된다.
- [0058] 또한, 본 발명에 따른 연료 전지는, 예를 들어 통상과 같은 구조의 고체 고분자형 연료 전지(PEFC)로서, 전해질 막, 상기 전해질 막의 양쪽에 접합된 촉매층, 상기 촉매층의 외측에 접합된 가스 확산층을 포함하는 막-전극 집합체(MEA)를 가질 수 있다. 그리고 상기 막-전극 집합체(MEA)에는 세퍼레이터가 배치되고, 연료 가스 또는 산화제 가스를 공급하는 가스 유로가 막-전극 집합체(MEA)와 세퍼레이터의 접촉 부분 또는 세퍼레이터 내에 형성될 수 있다. 아울러, 수소나 메탄올 등의 연료 가스가 공급되는 연료극과, 공기나 산소 등의 산화제 가스가 공급되는 산소극을 갖는다. 이때, 상기 막-전극 집합체(MEA)를 구성하는 전해질 막은 상기 본 발명에 따른 고분자 전해질 막으로 구성된다.
- [0059] 또한, 본 발명에 따른 연료 전지 시스템은 통상과 같은 구조를 가질 수 있으며, 이를 구성하는 연료 전지로서 상기 본 발명에 따른 연료 전지를 사용하는 것이면 본 발명에 포함한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 연료 전지 시스템은 연료 전지; 원료 가스로부터 수소를 생성하여 상기 연료 전지의 연료극에 수소를 공급하는 수소 생성 장치; 상기 연료 전지의 산소극에 산화제 가스(공기, 산소 등)를 공급하는 산화제 가스 공급 장치; 상기 연료극의 출입구를 개폐하는 연료 가스 개폐 수단; 상기 산소극의 출입구를 개폐하는 산화제 가스 개폐 수단; 상기 수소 생성 장치의 출입구를 개폐하는 수소 개폐 수단; 상기 연료 가스 개폐 수단, 산화제 가스 개폐 수단 및 수소 개폐 수단의 개폐 동작을 제어하는 제어 장치 등을 포함할 수 있다. 이때, 상기 연료 전지는 상기 본 발명에 따른 고분자 전해막을 포함하는 연료 전지로 구성된다. 또한, 상기 본 발명에 따른 연료 전지 시스템을 구성하는 수소 생성 장치로는 상기 본 발명에 따른 수전해 장치가 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [0060] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 수소 이온 교환기를 단위 블록에 의해 수소 이온 교환성을 가지되, 가교 결합되어 있는 단위 블록에 의해 높은 열적 안정성을 가질 수 있는 바, 고온에서도 이온 전도도, 이온교환용량 등의 전기화학적 특성 및 기계적 물성이 우수하다. 특히 고분자 모체에 무기산을 화학적으로 가교 결합시켜 무기산의 용출 현상을 방지할 수 있으며 이에 따라 결과적으로 더욱 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 내구성 및 물리적 성능(인장 강도 등)도 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은 PEEK(폴리에테르에테르케톤) 고분자에 도입된 술폰기를 확인할 수 있는 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래

프이다. (CL-SPEEK는 공유 가교된(covalently linked) SPEEK를 의미함)

도 2는 고분자 모체에 도입된 HPA를 확인할 수 있는 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전해질 막의 FT-IR에 따른 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 전해질 막의 열질량 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전해질 막의 전자주사현미경(scanning electron microscope)분석 결과를 나타낸 사진이다(도 4a: 표면, 도 4b 단면).

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전해질 막의 EDX 분석 결과를 나타낸 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해질막의 수소 이온 전도도를 나타낸 그래프이다(실시예 1:CL-SPEEK/Fixed TPA, 실시예 2:CL-SPEEK/Fixed MoPA, 비교예 1: CL-SPEEK).

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 산화내구성을 나타낸 그래프이다(실시예 1:CL-SPEEK/Fixed TPA, 실시예 2:CL-SPEEK/Fixed MoPA, 비교예 1: CL-SPEEK).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0063] 실시예 1

[0064] 방향족 폴리에테르케톤(polyether ether ketone ; 이하 'PEEK'라 한다)을 이용하여 아래와 같은 방법으로 공유 가교 결합된 SPEEK 막(SPEEK ; 술폰화된 PEEK을 의미한다)을 제조하였다. 이때 술폰화 정도는 high (70~75%) 정도로 한다.

[0065] 1. SPEEK의 제조

[0066] 먼저, 20g의 PEEK(Vitrex, 450G)을 12시간 동안 100℃에서 건조하여 수분을 완전히 제거한 후, 황산(H₂SO₄) 400ml와 함께 3구 플라스크에 넣고 상온에서 교반하였다. 이때, 산화방지를 위해 질소 분위기를 유지시켰으며, 250rpm의 교반 속도로 12시간 동안 교반하여 완전 용해시켰다. 제조된 폴리머를 열음물에 침전시켰다. 그리고 침전한 폴리머를 pH 7~8이 될 때까지 증류수로 수 회 반복 세척한 후, 100℃의 진공 건조기에서 24시간 동안 완전 건조하여 SPEEK를 제조하였다.

[0067] 2. PEEK-SO₂C1의 제조

[0068] 제조된 SPEEK에 설핀기를 도입하기 위하여, 제조된 SPEEK 12g을 티오닐 클로라이드(thionylchloride, SOCl₂)200ml에 녹인 후, N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 3ml를 첨가함과 동시에 60℃에서 3시간동안 교반해 주었으며, 잔량의 SOCl₂를 제거하기 위하여 85℃에서 50분 동안 증류하였다. 증류가 끝난 폴리머를 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THF) 60ml에 희석하였으며, 희석된 용액을 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 침전시킨 후, 생성된 폴리머를 수 회 세척하였다. 생성된 폴리머를 다시 60ml의 THF에 녹인 후, 메탄올에 침전시키고 수 회 세척한 다음, 25℃의 진공 건조기에서 24시간 동안 완전 건조하여 PEEK-SO₂C1를 제조하였다.

[0069] 3. PEEK-SO₂C1-SO₂Li의 제조

[0070] 제조된 PEEK-SO₂C1 8g과 2 몰 농도(M, mole/ℓ)의 소듐 설페이트(sodium sulfate, Na₂SO₃) 용액을 3구 플라스크에 넣고, 80℃에서 24시간 동안 교반하여 설핀기를 부분적으로 환원시켜 폴리머 내에 -SO₂Na기를 도입시켰다.(PEEK-SO₂C1-SO₂Na 제조)

[0071] 다음으로, 생성되어진 흰색 부유물을 분리하고, 이를 7wt%의 리튬 클로라이드(lithium chloride, LiCl) 용액과

3시간 동안 교반하여 -SO₂Na기 대신에 -SO₂Li기로 치환하였다. 그리고 증류수에 수 회 반복 세척한 후, 40℃의 진공 건조기에서 24시간 동안 완전 건조하여 부분 환원된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

- [0072] 4. 카보닐기가 환원된 폴리머 제조
- [0073] SPEEK(4 g)을 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone, 45 mL)에 용해시키고, NaBH₄ (0.036 g)을 넣고 24시간 교반한 후, methyl alcohol (3 mL)를 첨가하여 30%의 카보닐기가 환원된 폴리머(SP30)를 제조하였다.
- [0074] 5. 실레인 가교 사이트가 형성된 폴리머 제조
- [0075] 제조된 SP30 용액에 ICPTES(3-isocyanatepropyltriethoxysilane, 0.89 mL)를 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여 실레인 가교 사이트가 형성된 폴리머 제조하였다.
- [0076] 6. 고정된 무기산을 포함한 폴리머 제조
- [0077] 무기산 TPA를 고분자 대비 30 wt%의 비율로 첨가하고 6 시간 교반한 후, MPTMS (3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 0.64 mL)와 H₃PO₄ (1 mL)를 첨가하고 24 시간 교반하였다.
- [0078]
- [0079] 7. 막 제조
- [0080] 교반이 끝난 용액에 가교제인 1,4-다이아이오도부테인 (1,4-diiodobutane, 0.05 mL)를 첨가한 다음, 3시간 동안 강하게 교반하여 캐스팅(casting) 용액을 제조하였다. 제조된 캐스팅(casting) 용액을 유리판에 도포한 뒤 60℃에서 4시간 동안 건조시키고, 다시 100℃에서 12시간 건조시켜 막을 제조하였다. 다음으로, 치환이 끝난 막을 10wt%의 H₂SO₄ 수용액에 24시간 담가 설핀기를 숯핀기로 치환하여, 본 실시예에 따른 고체 고분자 전해질 막(공유 가교 결합된 SPEEK/Fixed TPA 막)을 제조하였다.
- [0081] 실시예 2
- [0082] 상기 실시예 1과 동일하게 구성하되, 무기산의 종류에 따른 막의 특성을 알아보기 위하여 숯핀화도를 high(숯핀화도 70~75%)로 동일하게 유지한 채, 무기산의 종류 MoPA로 다르게 하여 막을 제조하였다.
- [0083] 비교예 1
- [0084] 고분자 모체에 무기산을 고정화시키는 과정을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 구성하여 고분자 막을 제조하였다(무기산을 넣지 않음).
- [0085] 실험예
- [0086] 상기 실시예 및 비교예에 따른 막 시편에 대하여, 다음과 같이 온도에 따른 수소 이온 전도도(S/cm), 흡수율(%), 산화내구성, 무기산의 침출 특성 조사, 전자 주사 현미경(Scanning electron microscope) 등의 특성을 평가하였다.
- [0087] 실험예 1. 작용기 분석
- [0088] 실시예 1의 각 단계별로 도입된 작용기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(FT-TR, BOMEM사 제품 MB104)를 사용하여 분석하였다. FT-IR에 따른 각 단계별 분석 결과를 첨부된 도 1에 그래프로 나타내었다.
- [0089] 첫 번째 단계인 숯핀화는 1080cm⁻¹부근에서의 대칭 신축 진동을 통해 PEEK 폴리머에 숯핀기가 도입되었음을 확인하였다. 두 번째 단계인 설핀기의 치환은 1385 ~ 1360cm⁻¹에서의 비대칭 신축 진동 peak 변화로 확인하였다. 세 번째 단계의 부분 환원 후 리튬화는 980cm⁻¹에서의 S=O의 신축진동을 통하여 확인하였으며, 네 번째 단계에서 980cm⁻¹의 피크가 사라지는 것으로 1,4-다이아이오도부테인(1,4-Diiodobutane)에 의한 공유가교 결합을 확인하였다.
- [0090] 또한 도 2에서 나타내는 바와 같이, 고분자 모체에 HPA가 도입된 것을 확인하였다. 1024cm⁻¹에서 설핀기(-SO₃H) 피크를 확인할 수 있으며, HPA는 Keggin unit으로 1200~700cm⁻¹의 영역에서 신축진동이 나타난다. 폴리머와 3-(트리에톡시실)프로필 이소시아네이트(3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate, ICPTES)의 반응으로 인해 생긴 O-

CO-NH의 Peak와 O-C=N의 Peak는 각각 2270cm⁻¹, 1684cm⁻¹의 영역에서 신축진동을 확인하였다. 또한 3-(트리에톡시실)프로필 이소시아네이트(3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate, ICPTES)로 인해 생긴 실레인 가교 사이트와 (3-메르캡토프로필)트리메톡시실레인((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane, MPTMS)로 생긴 실레인 가교 사이트와의 결합인 Si-O-Si의 peak를 1129cm⁻¹에서 확인하였다. 3400cm⁻¹에서 나타난 peak는 폴리머의 카보닐 그룹이 환원되어 생긴 ??OH 그룹이라 할 수 있다.

- [0091] 실험예 2: 열적 안정성 평가
- [0092] 제조된 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 이용하여 TGA 실험을 실시하였으며, 그 결과를 첨부된 도 3에 나타내었다. 시편으로는 실시예 1을 사용하였다.
- [0093] 도 3에 나타난 바와 같이, 30 ~ 210 °C에서 CL-SPEEK/Captured TPA 막에 함유된 수분 및 결합 수분의 증발로 인하여 질량 감소가 나타났다. 두 번째는 210 ~ 500 °C에서 숄폰기 그룹의 분해에 의한 질량 감소, 세 번째는 500 ~ 900 °C에서 모체가 되는 고분자인 SPEEK의 backbone의 분해에 의한 질량 감소가 확인되었다.
- [0094] 실험예 3: 전자주사현미경(scanning electron microscope)평가
- [0095] 제조된 막 표면의 형태를 분석하기 위해 전자주사 현미경(SU-70, Hitachi)을 사용하였고, 또한 표면의 성분분석을 위해 EDX를 이용하여 분석하였으며 시편으로는 실시예 1을 사용하였다. 도 4에서는 CL(covalently linked)-SPEEK/Fixed TPA 막을 분석한 결과를 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이 고정된 무기산 TPA가 많이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.. 또한 EDX 분석 결과 CL-SPEEK/Fixed TPA 고분자 전해질 막이 Silane과 TPA를 포함하고 있음을 확인하였다(도 5).
- [0096] 실험예 4. 온도에 따른 수소 이온 전도도 평가
- [0097] 실시예 1, 2와 비교예 1에 따른 막에 대하여 LCR meter(SR 715, SRS)를 이용하여 막의 전기 저항을 측정하여 온도에 따른 수소 이온 전도도를 평가하였다. 이때, 수소 이온 전도도(S/cm)는 1KHz에서 저항(Ω) 등을 측정한 다음, 하기 수학적 1에 대입하여 계산하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 6에 나타내었다. 하기 표 1에서, 실시예 1은 무기산의 종류가 TPA인 전해질 막이며, 실시예 2는 무기산의 종류가 MoPA인 전해질 막이고, 비교예 1은 무기산을 첨가하지 않은 전해질 막이다.

[0098] [수학적 1]

[0099]
$$\sigma = l / (r_2 - r_1) \times S$$

- [0100] 위 식에서,
- [0101] σ는 수소 이온 전도도(S/cm)이고,
- [0102] r₁은 막이 없을 때의 순수한 1M H₂SO₄ 수용액의 전기저항(Ω)이며,
- [0103] r₂는 막을 삽입하여 측정한 전기저항(Ω)이고,
- [0104] S는 막의 면적(cm²)이며, l은 막의 두께(cm)를 나타낸다.

표 1

<온도에 따른 수소 이온 전도도 평가 결과>

구분	전해질 막	온도(°C)	
		25°C	80°C
실시예 1	CL-SPEEK/Fixed TPA	0.0812S/cm	0.1285S/cm
실시예 2	CL-SPEEK/Fixed MoPA	0.0673S/cm	0.0978S/cm
비교예 1	CL-SPEEK	0.0431S/cm	0.0636S/cm

- [0106] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 고분자 모체에 무기산을 고정시키는 경우, 수소 이온 전도도가 상승하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 무기산으로 TPA를 사용하는 가장 우수한 결과를 나타내었다.
- [0107] 또한 무기산을 단순 첨가시킨 경우, 초기의 수소 이온 전도도는 화학적으로 공유 가교된 경우와 큰 차이가 없지

만, 시간이 지남에 따라 무기산이 빠져나오므로 그 효율이 떨어지게 된다.

[0108]

[0109] 실험예 5. 함수율 평가

[0110] 실시예 1, 2와 비교예 1에 따른 전해질 막에 대한 함수율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에서, 실시예 1은 무기산의 종류가 TPA인 전해질 막이고 실시예 2는 무기산의 종류가 MoPA이고, 비교예 1은 무기산을 첨가하지 않은 전해질 막이다. 이때, 함수율(%)은 제조된 전해질 막의 표면에 존재하는 수분을 여과지로 제거한 후 밀폐용기에 넣어 습윤 중량을 측정 후, 수분을 완전히 제거하기 위하여 12시간 이상 70℃에서 건조한 다음 밀폐용기에 옮겨 건조된 막의 질량을 측정한 후, 아래의 수학적 2에 따라 계산하여 평가하였다.

[0111] [수학적 2]

[0112] 함수율(%) = [(습윤 상태의 막의 무게 - 건조된 막의 무게)/건조된 막의 무게] X 100

표 2

<함수율 평가 결과>

구분	전해질 막	함수율(%)
실시예 1	CL-SPEEK/Fixed TPA	32.32
실시예 2	CL-SPEEK/Fixed MoPA	23.35
비교예 1	CL-SPEEK	46.67

[0113]

[0114] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 고분자 모체에 무기산을 고정화시키는 경우 함수율이 낮아지는 것을 알 수 있다. 함수율이 높은 경우, 고분자 막이 쉽게 팽윤되어 효율이 떨어질 수 있다.

[0115] 실시예 6: 산화 내구성 특성 평가

[0116] 실시예 1, 2와 비교예 1에 따른 전해질 막의 자유 라디칼에 대한 산화내구성을 측정하여, 표 3에 나타내었다. 산화내구성에 대한 측정은 아이언 설페이트(FeSO₄) 3ppm과 과산화수소(H₂O₂) 5wt%를 혼합하여 제조한 Fenton 용액에서 막의 최종 분해시간을 측정하였다. Fenton 용액에서의 자유 라디칼 발생 반응식은 하기 [반응식 1]에 나타내었다.

[0117] [반응식 1]

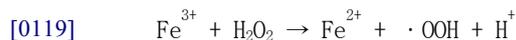
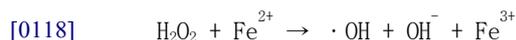


표 3

<산화내구성 평가 결과>

구분	전해질 막	최종분해시간(h:min)
실시예 1	CL-SPEEK/Fixed TPA	1844:00
실시예 2	CL-SPEEK/Fixed MoPA	2640:00
비교예 1	CL-SPEEK	540:00

[0120]

[0121] 산화 내구성의 경우 실시 예 2가 가장 좋은 성능을 보여 주었고, 고분자 전해질 막은 무기산의 종류에 따라 화학적 내구성이 다른 것을 확인하였다(도 7).

[0122] 7. 무기산의 침출 특성 조사

[0123] 수전해시 발생할 수 있는 무기산의 침출 정도를 확인하기 위하여 5x5 cm² 으로 제조된 전해질 막의 무게를 측정 후 증류수 200ml, 55℃에서 24시간 담가둔 후 그 용액을 UV-Vis 분광기를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도를 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 침출된 무기산의 농도를 계산하였다. 결과는 표 4에 나타내었다. 무기산의 종류에 따라 흡광도가 TPA는 280-290 nm, MoPA는 330-340 nm 파장에서 측정된다.

표 4

<무기산 침출 특성 조사 결과>

[0124]

구분	전해질 막	침출 정도(%)
실시 예 1	CL-SPEEK/Fixed TPA	0.038
실시 예 2	CL-SPEEK/Fixed MoPA	0.091

[0125]

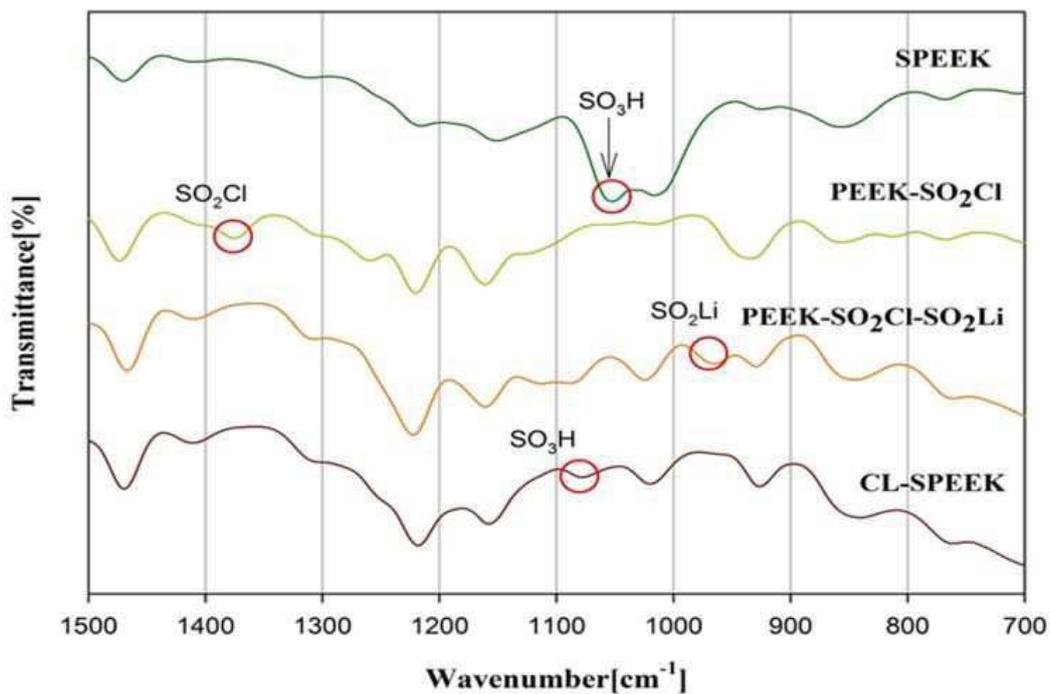
상기 표 4에서 나타낸 바와 같이, 고분자 모체에 무기산을 화학적으로 가교 결합시키는 경우 침출이 거의 되지 않는 것을 확인 하였다.

[0126]

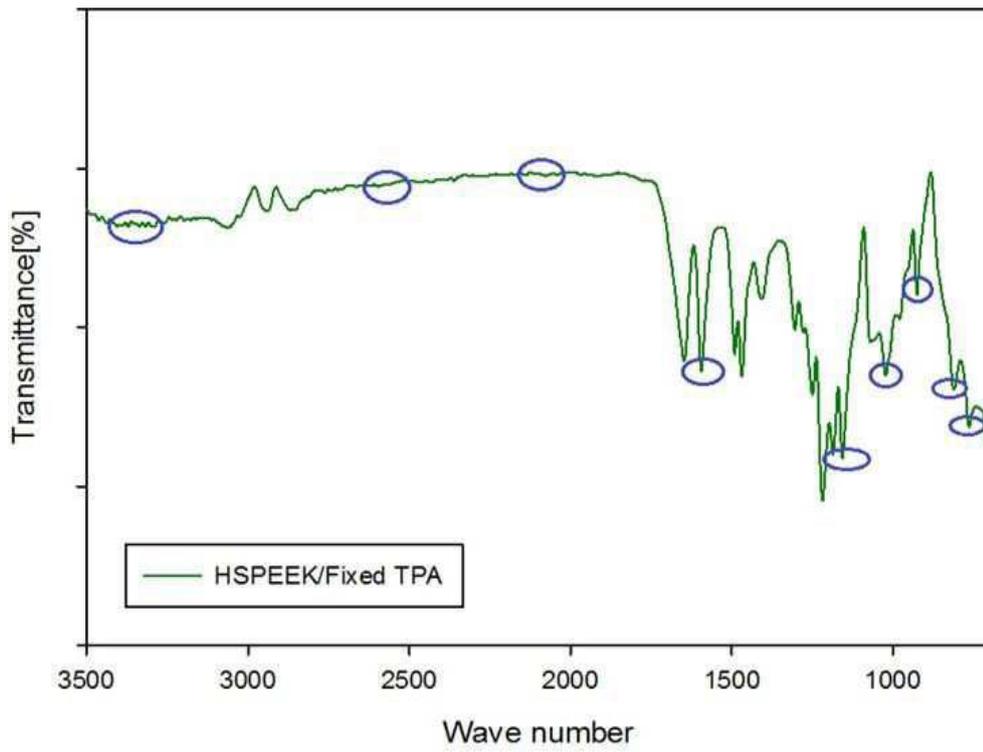
이상에서 설명된 본 발명은 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속한 기술 분야의 통상의 지식을 근거로 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 잘 알 수 있을 것이며 상기의 상세한 설명에서 언급되는 형태로만 한정되는 것은 아님을 또한 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이며 그 범위 내에 있는 모든 변형물과 균등물 및 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

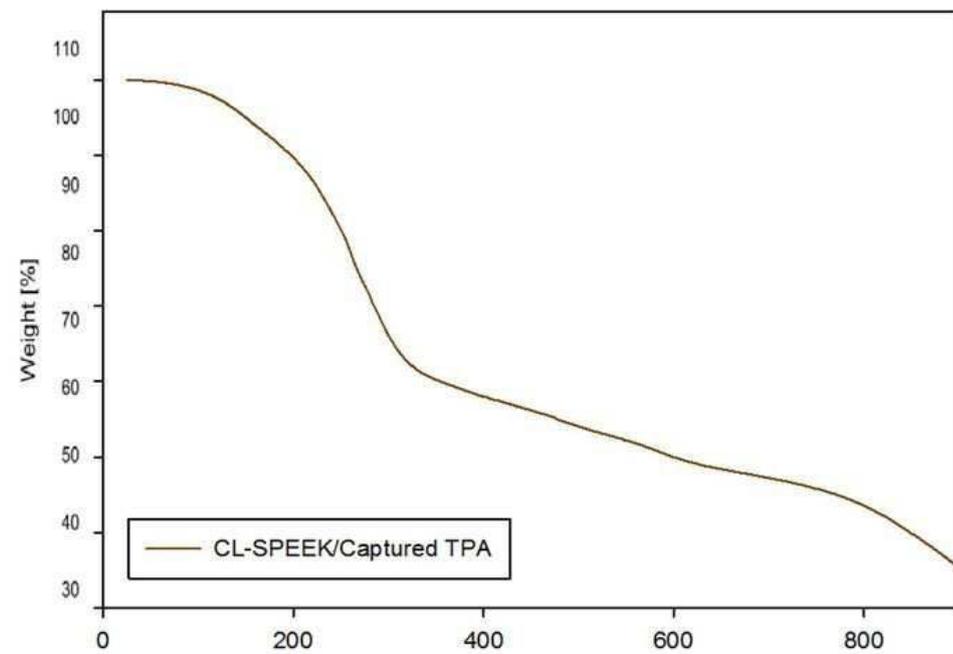
도면1



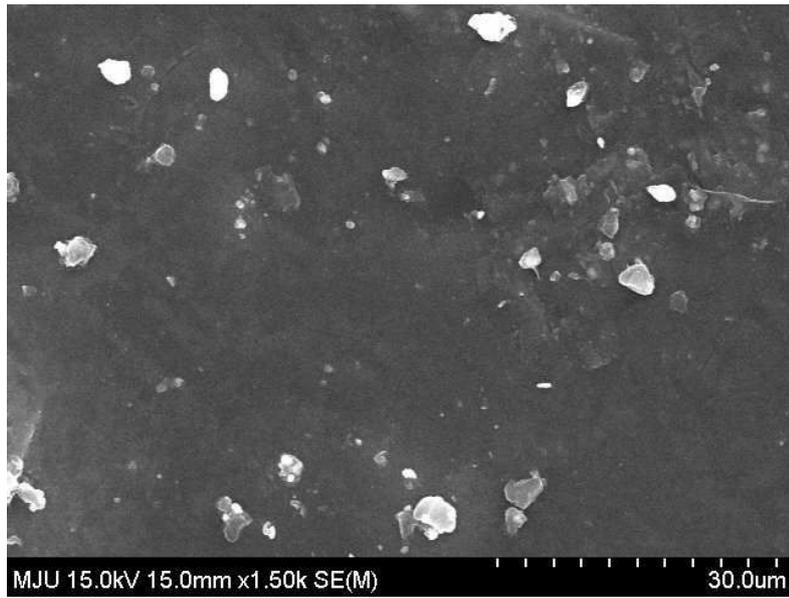
도면2



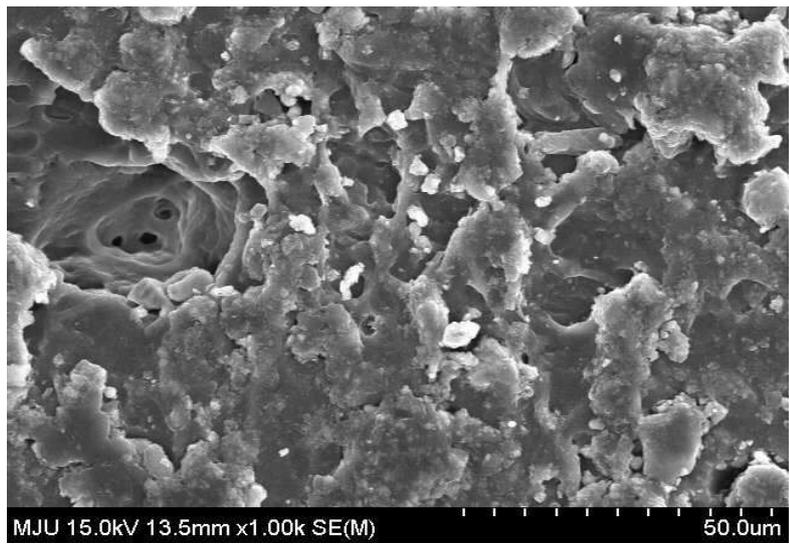
도면3



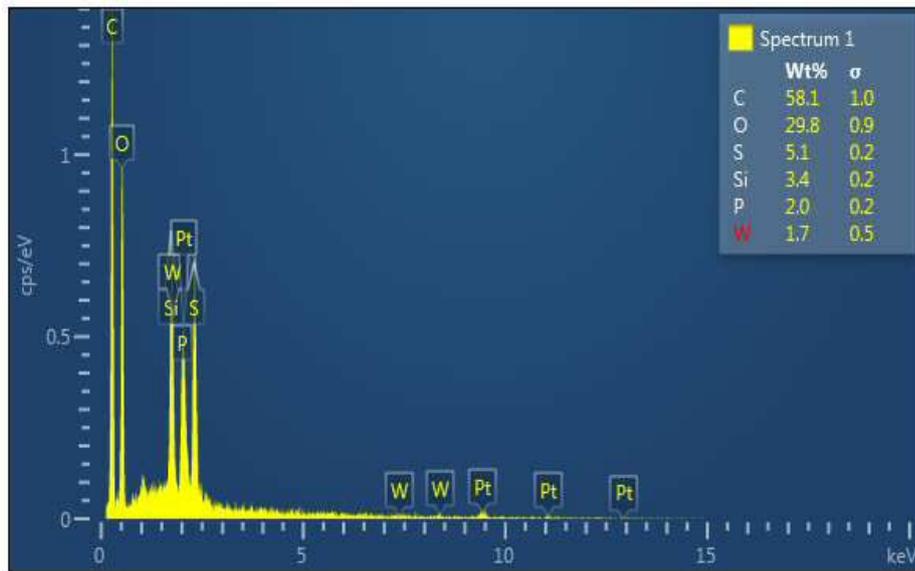
도면4a



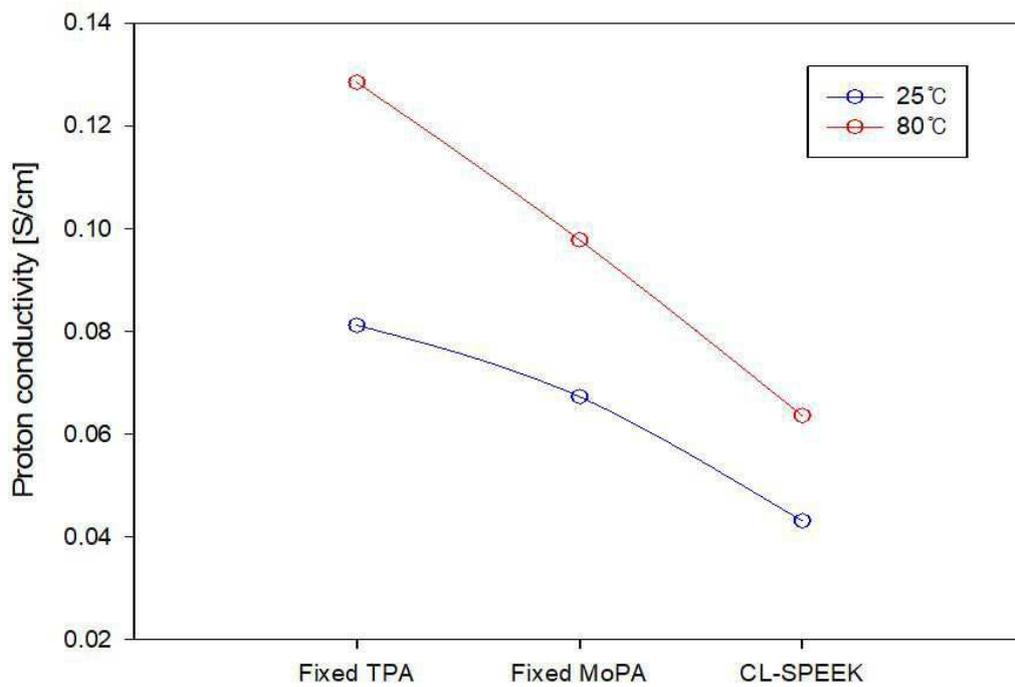
도면4b



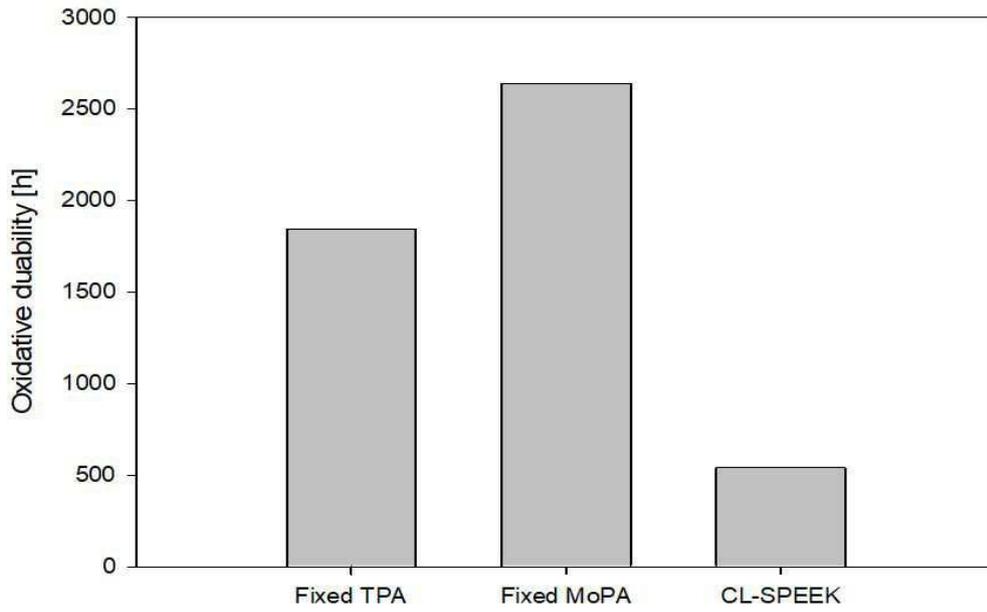
도면5



도면6



도면7



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제1항

【변경전】

HPA는 무기산이고,

【변경후】

TPA는 텅스토인산이고,