

## 관인생략

# 출원번호통지서

출원일자 2021.01.20  
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(9775)  
출원번호 10-2021-0008128 (접수번호 1-1-2021-0076899-39)  
(DAS접근코드515B)  
출원인명칭 인천대학교 산학협력단(2-2004-021729-6)  
대리인성명 특허법인 충현(9-2010-100021-9)  
발명자성명 김태현 아부 자파 알 몬술 구분혁  
발명의명칭 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막, 이의 제조방법, 상기 복합막을 포함하는 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지

## 특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.  
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.  
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.  
※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허마당-PCT/마드리드  
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내  
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.  
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【참조번호】</b>	9775
<b>【출원구분】</b>	특허출원
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	인천대학교 산학협력단
<b>【특허고객번호】</b>	2-2004-021729-6
<b>【대리인】</b>	
<b>【명칭】</b>	특허법인 총현
<b>【대리인번호】</b>	9-2010-100021-9
<b>【지정된변리사】</b>	김성수, 양진, 손성철, 손세일
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2017-033729-5
<b>【발명의 국문명칭】</b>	나피온 기반 양성자 교환막용 복합막, 이의 제조방법, 상기 복합막을 포함하는 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Nafion-based composite membrane for a proton exchange membrane, a method for manufacturing the same, a proton exchange membrane comprising the composite membrane, and a fuel cell comprising the proton exchange membrane
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명】</b>	김태현
<b>【성명의 영문표기】</b>	Tae-Hyun Kim

【주민등록번호】 700407-1XXXXXX  
 【우편번호】 22003  
 【주소】 인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호  
 (송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

## 【발명자】

【성명】 아부 자파 알 문술  
 【성명의 영문표기】 Md Abu Zafar Al Munsur  
 【주소】 인천광역시 연수구 아카데미로 119(송도동)

## 【발명자】

【성명】 구본혁  
 【성명의 영문표기】 Bon Hyuk Goo  
 【주민등록번호】 920126-1XXXXXX  
 【우편번호】 22179  
 【주소】 인천광역시 미추홀구 인주대로 147, 4층(용현동)

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

## 【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 2019023200  
 【과제번호】 2019M3E6A1064737  
 【부처명】 과학기술정보통신부  
 【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단  
 【연구사업명】 수소에너지혁신기술개발사업  
 【연구과제명】 수소투과 저감용 이오노머 개발

**【기여율】** 1/1  
**【과제수행기관명】** 인천대학교 산학협력단  
**【연구기간】** 2020. 03. 02 ~ 2020. 12. 30

**【취지】** 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 총현

(서명 또는 인)

**【수수료】**

**【출원료】** 0 면 46,000 원  
**【가산출원료】** 52 면 0 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 19 항 979,000 원  
**【합계】** 1,025,000 원  
**【감면사유】** 전담조직(50%감면)[1]  
**【감면후 수수료】** 512,500 원

## 【발명의 설명】

### 【발명의 명칭】

나피온 기반 양성자 교환막용 복합막, 이의 제조방법, 상기 복합막을 포함하는 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지{Nafion-based composite membrane for a proton exchange membrane, a method for manufacturing the same, a proton exchange membrane comprising the composite membrane, and a fuel cell comprising the proton exchange membrane}

### 【기술분야】

【0001】 본 발명은 양성자 이온전도도, 치수 안정성 및 보수력이 현저하게 향상된 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막, 이의 제조방법, 상기 복합막을 포함하는 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

### 【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 Nafion®이라고 불리는 퍼플루오로설폰산(PFSA) 중합체는 가장 널리 사용되는 양성자 교환막(PEM) 재료이며, 설폰산 그룹으로 종결된 퍼플루오로알킬에테르 측쇄가 있는 테플론 유사 테트라 플루오로 에틸렌 백본으로 구성된다. Nafion®은 우수한 전기 화학적 특성, 화학적 안정성 및 잘 정렬된 나노상 분리 형태와 같은 고유한 특성으로 인해 가장 적응성이 뛰어난 PEM 재료로 인정받고 있다.

【0003】 특히 수화된 Nafion®은 잘 연결된 친수성 이온이 풍부한 나노 채널 네트워크 형태를 이루어 높은 양성자 전도도와 연료 투과성을 보여준다. 또한 양성자는 물 분자와 결합하여 하이드로늄 이온(예:  $H_3O^{2+}$ ,  $H_9O^{4+}$ )을 형성하며, 이는

Nafion®의 소수성 매트릭스에 내장된 친수성 나노 채널 네트워크를 통해 전달된다. 이에 따라 물의 상당한 손실은 나노채널 수 감소와 이온 클러스터의 분리에 의해 물 이동성을 방해하는 문제가 있다. 결과적으로 양성자 전도도는 감소하고 궁극적으로 탈수 또는 낮은 실내습도(RH) 조건에서 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)와 같은 PEM 기반 에너지 변환 장치의 성능이 제한되는 문제가 있다.

【0004】 한편, 연료전지의 높은 출력 밀도를 얻기 위해서는 멤브레인을 최대한 얇게 만들어 양성자 전도도를 개선하고, 양극과 음극 사이의 물 균형을 맞춰야 한다. 그러나 이온 수송과 양성자 전도도뿐만 아니라 가스 투과성도 얇은 막을 통해 증가한다. 이로 인해 반응물이나 생성물이 직접 손실되어 결과적으로 전극에 대한 기생 반응으로 효율이 감소한다. 더욱이 연료전지 시스템에서 반응물로 수소와 산소를 혼합하거나 전해조 시스템에서 제품을 생성하면 과산화물이 형성되어 막을 파괴적으로 열화시키거나 핀 홀을 생성할 수 있다. 결과적으로 가스 투과성이 크게 증가하여 안전 문제가 발생하게 된다. 완전 수화된 Nafion®은 건조 형태에 비해 가스 투과성이 증가하는데, 가스 크로스 오버는 전기 화학 장치의 내구성에 큰 영향을 미치며, 정량적인 크로스 오버는 멤브레인 품질의 척도이다.

【0005】 광범위한 응용 분야에서 PEM 재료를 사용함에 있어 가장 큰 장애물은 PFSA 멤브레인, 높은 귀금속(PGM) 전기촉매 부하로 인한 높은 자본 비용이다. 이에 따라 대체 고분자 전해질막(PEM)으로서 설펜화폴리(에테르에테르케톤)(SPEEK), 설펜화폴리(아릴에테르설펜)(SPAES), 설펜화폴리이미드(SPI) 및 설펜화폴리벤즈이미다졸(SPBI)과 같은 과불소계 고분자 전해질 개발에 대한 광범위한

연구가 수행되었다. 그러나 이러한 과불소계 고분자 전해질들은 만족스러운 양성자 전도도, 기체 투과성 및 개선된 열역학적 특성을 보이거나, 높은 이온교환용량(IEC)에서 과도한 물 팽창과 낮은 산화 안정성을 나타내는 문제가 있었다.

【0006】 최근에는 Nafion®/PTFE 및 Nafion®/PVDF 복합막과 같이 일반적으로 사용되는 PFSA 기반 강화 복합막이 기계적, 열적 및 치수 안정성을 포함한 향상된 성능을 가져 가장 효과적인 대안으로 대두되고 있다. 그러나 PFSA 폴리머를 PTFE, PVDF와 같은 2 차 구성 요소와 혼합하는 것은 비용이 많이 들고, 이러한 첨가제 폴리머의 기능화 프로세스가 복잡한 문제가 있다.

#### 【선행기술문헌】

#### 【특허문헌】

【0007】 (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2020-0134998호

#### 【발명의 내용】

#### 【해결하고자 하는 과제】

【0008】 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 양성자 이온전도도, 치수 안정성 및 보수력이 현저하게 향상된 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0009】 또한 본 발명은 상기 복합막을 포함하는 연료전지용 양성자 교환막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0010】 또한 본 발명은 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지를 제공하

는 것을 그 목적으로 한다.

【0011】 또한 본 발명은 상기 연료전지를 포함하는 운송장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0012】 또한 본 발명은 상기 양성자 교환막을 포함하는 전기화학장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0013】 또한 본 발명은 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

#### 【과제의 해결 수단】

【0014】 본 발명은 나피온막; 및 상기 나피온막 내에 가교 결합되고, 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지;를 포함하는 양성자 교환막용 복합막으로서, 상기 가교 고분자 수지는 상기 나피온막 내에 가교되어 반상호침투성 고분자 네트워크(semi-IPN (interpenetrating polymer network)) 구조를 형성하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막을 제공한다.

【0015】 또한 본 발명은 상기 복합막을 포함하는 연료전지용 양성자 교환막을 제공한다.

【0016】 또한 본 발명은 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

【0017】 또한 본 발명은 상기 연료전지를 포함하는 운송장치를 제공한다.

【0018】 또한 본 발명은 상기 양성자 교환막을 포함하는 전기화학장치를 제공한다.



**【0019】** 또한 본 발명은 나피온 분산액에 제1 고분자 전구체 용액 및 제2 고분자 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 열처리하여 에스테르화 반응에 의해 가교 결합된 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계; 및 상기 양성자 교환막용 복합막을 세척한 후 건조하는 단계;를 포함하고, 상기 양성자 교환막용 복합막은 나피온막 내에 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지가 가교되어 반상호침투성 고분자 네트워크(semi-IPN (interpenetrating polymer network)) 구조를 형성하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법을 제공한다.

#### **【발명의 효과】**

**【0020】** 본 발명에 따른 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막은 나피온막 내에 2종의 고분자를 에스테르화 반응에 의해 가교 결합시켜 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 형성함으로써 기존 나피온막이 가진 나노채널 수의 감소와 이온 클러스터의 분리로 인한 물 이동성 방해를 방지하여 수소교차 발생을 효과적으로 억제할 수 있고, 양성자 이온전도도, 치수 안정성 및 보수력을 현저하게 향상시킬 수 있다.

**【0021】** 또한 본 발명에 따른 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막은 저비용의 고분자들을 나피온막에 간단한 방법으로 가교 결합시켜 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 갖는 복합막을 형성함으로써 제조비용을 현저하게 절감할 수 있다.

**【0022】** 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어

야 할 것이다.

### 【도면의 간단한 설명】

【0023】 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55의 ATR-FTIR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1, 2에 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, rNafion 및 PP-55에 대한 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대한 물 접촉각 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 일정한 중량이 될 때까지 24 시간 동안 증류수(DI water)에 침지한 후 건조 상태와 습식 상태에서 제조된 고분자막의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 원자간력 현미경(AFM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 소각 XRD 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 수분 흡수율(WU) 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 평면 내(a) 및 평면 통과(b)에 따른 팽윤율(SR) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 온도 의존 이온전도도 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 TGA 써모그램(thermograms) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 건조(Dry) 상태와 젖은(Wet) 상태에서의 응력-변형 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 80 °C에서 Fenton 시약(5 중량%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 5 ppm의 FeSO<sub>4</sub>)에 담근 후 각 막의 산화 안정성(중량 손실은 %로 표시)을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-

9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대한 가수분해 안정성 시험 후 각 막의 모습을 나타낸 사진이다.

도 14는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 60 °C에서의 5% RH 및 95% RH의 습도 조건에서 측정된 수소 투과성의 습도 의존성 그래프와 5% RH(건조) 및 95% RH(습식) 상태에서의 NPP-9.5/0.25/0.25 막에 대한 형태학적 구조를 계략적으로 나타낸 것이다.

### 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0024】 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

【0025】 본 발명은 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막, 이의 제조방법, 상기 복합막을 포함하는 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

【0026】 앞서 설명한 바와 같이, Nafion<sup>®</sup>이라고 불리는 퍼플루오로설폰산(PFSA) 중합체는 양성자 교환막 재료로 널리 사용되고 있으나, 나피온 내 양성자는 물 분자와 결합하여 하이드로늄 이온을 형성함으로써 인해 나노채널 수의 감소와 이온클러스터의 분리로 물 이동성을 방해하며, 이로 인해 양성자 전도도가 감소하고, 탈수 또는 낮은 실내습도 조건에서는 양성자 교환막 기반 연료전지 또는 에너지변환 장치의 성능이 제한되는 문제가 있었다.

【0027】 이에 본 발명에서는 나피온막 내에 2종의 고분자를 에스테르화 반응에 의해 가교 결합시켜 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 이루는 나피온 기반

양성자 교환막용 복합막을 제조함으로써 기존 나피온막이 가진 나노채널 수의 감소와 이온 클러스터의 분리로 인한 물 이동성 방해를 방지하여 수소교차 발생을 효과적으로 억제할 수 있고, 양성자 이온전도도, 치수 안정성 및 보수력을 현저하게 향상시킬 수 있다.

**【0028】** 구체적으로 본 발명은 나피온막; 및 상기 나피온막 내에 가교 결합되고, 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지;를 포함하는 양성자 교환막용 복합막으로서, 상기 가교 고분자 수지는 상기 나피온막 내에 가교되어 반상호침투성 고분자 네트워크(semi-IPN (interpenetrating polymer network)) 구조를 형성하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막을 제공한다.

**【0029】** 상기 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막은 상기 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지가 상기 나피온막 내에서 에스테르화 반응에 의해 가교 결합함으로써 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 이때, 상기 제1 고분자 및 제2 고분자는 상기 나피온막 내에서 3차원 네트워크를 형성하지 않고, 선형 또는 분지형 고분자로 가교 결합될 수 있다. 상기 복합막은 육각형 또는 원통형 형태로 형성될 수 있다.

**【0030】** 상기 나피온막은 앞서 설명한 바와 같이 퍼플루오로설폰산 중합체로 우수한 전기 화학적 특성을 가지며, 화학적 안정성이 우수하여 양성자 교환막 재료로 널리 사용되는 고분자일 수 있다.

**【0031】** 상기 가교 고분자 수지는 상기 제1 고분자 및 제2 고분자 수지를 포함하며, 에스테르화 반응에 의해 가교 결합을 형성할 수 있는데, 구체적으로 상기

제1 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리비닐클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐알코올일 수 있다. 특히, 상기 폴리비닐알코올(Poly(vinyl alcohol), PVA)은 다른 상기 제1 고분자들에 비해 더 우수한 필름형성 능력과 화학적 안정성을 가지며, 높은 친수성과 기계적 강도가 우수한 특성이 있다. 또한 상기 폴리비닐알코올은 알코올에 비해 물에 대한 선택성이 우수하여 물 분리성능 역할을 할 수 있다. 뿐만 아니라 풍부한 하이드록실기에 기인한 친수성 특성은 산성 매질에서 화학적 가교 가능성을 가질 수 있다.

【0032】 상기 폴리비닐알코올은 중량평균분자량이 400,000 내지 500,000 g/mol, 바람직하게는 420,000 내지 480,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 430,000 내지 470,000 g/mol, 가장 바람직하게는 440,000 내지 460,000 g/mol 일 수 있다. 이때, 상기 폴리비닐알코올의 중량평균분자량이 400,000 g/mol 미만이면 기계적 물성이 저하되거나, 필름형성 능력 및 화학적 안정성이 현저하게 떨어질 수 있고, 반대로 500,000 g/mol 초과이면 화학적 가교 성능이 좋지 않을 수 있다.

【0033】 또한 상기 가교 고분자 수지에 포함되는 상기 제2 고분자는 폴리아세트산, 폴리메타크릴산, 폴리스티렌술폰산 및 폴리비닐술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리아세트산일 수 있다. 특히, 상기 폴리아세트산은 다른 상기 제2 고분자들에 비해 상기 폴리비닐알코올과의 에스테르화 가교 결합력이 매우 우수하고, 상기 나피온막 내에 선형 또는 가지형으로 결합되어 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 형성할 수 있다.

【0034】 상기 폴리아세트산은 중량평균분자량이 150,000 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 170,000 내지 280,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 180,000 내지 240,000 g/mol, 가장 바람직하게는 190,000 내지 210,000 g/mol 일 수 있다. 이때, 상기 폴리아세트산의 중량평균분자량이 150,000 g/mol 미만이면 상기 복합막 내에 수분 함유율이 충분하지 않아 이온전도도가 저하될 수 있고, 반대로 300,000 g/mol 초과이면 과도한 수분 함유율로 인해 상기 복합막의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

【0035】 상기 양성자 교환막용 복합막은 나피온막, 제1 고분자 및 제2 고분자가 8: 2: 2 내지 9.7: 0.15: 0.15 중량비, 바람직하게는 8.5: 0.75: 0.75 내지 9.6: 0.2: 0.2 중량비, 더욱 바람직하게는 9: 0.5: 0.5 내지 9.5: 0.25: 0.25 중량비, 가장 바람직하게는 9.5: 0.25: 0.25 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 고분자 및 제2 고분자의 함량이 상기 범위를 만족하지 않는 경우 과도한 친수성을 갖는 가교 고분자 수지가 상기 나피온막에 혼입되어 삼투압과 수분 흡수의 증가로 극도의 복합막 팽창을 일으킬 수 있고, 이로 인해 상기 복합막의 기계적 강도가 저하될 수 있다. 이에 따라 상기 나피온막 내에 상기 제1 고분자 및 제2 고분자를 가교 결합할 경우 물 보유 능력을 향상시키는 가교 네트워크 및 친수성 제제로 상승 작용을 할 수 있다.

【0036】 상기 양성자 교환막용 복합막은 두께가 10 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 내지 80  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 40 내지 70  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 50 내지 60  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이때, 상기 복합막의 두께가 10  $\mu\text{m}$  미만이면 수소 가스의 투과성

이 증가하여 반응물 또는 생성물에 직접적인 손실을 유발할 수 있으며, 이를 연료 전지에 적용 시 전지 성능이 저하될 수 있다. 반대로 100  $\mu\text{m}$  초과이면 양성자 전도도가 저하될 수 있고, 수소 가스의 투과성이 좋지 않아 이온 교환이 효율적으로 이루어지지 않을 수 있다.

**【0037】** 상기 양성자 교환막용 복합막은 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 0.75 내지 0.85 meq/g이고, 20 내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화이온 전도도가 55.12 내지 105.20 mS/cm이며, 60 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화이온 전도도가 96.10 내지 145.59 mS/cm일 수 있다. 바람직하게는 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 0.77 내지 0.84 meq/g이고, 20 내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화이온 전도도가 57.9 내지 103.10 mS/cm이며, 60 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화이온 전도도가 98.90 내지 189.20 mS/cm일 수 있다.

**【0038】** 상기 양성자 교환막용 복합막은 건조 상태에서 영률이 0.2 내지 0.4 GPa이고, 인장강도가 14 내지 17 MPa이며, 연신율이 56 내지 110%일 수 있다. 바람직하게는 건조 상태에서 영률이 0.25 내지 0.31 GPa이고, 인장강도가 14.6 내지 15.6 MPa이며, 연신율이 59 내지 107.6%일 수 있다.

**【0039】** 한편, 본 발명은 상기 복합막을 포함하는 연료전지용 양성자 교환막을 제공한다.

**【0040】** 또한, 본 발명은 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

**【0041】** 또한, 본 발명은 상기 연료전지를 포함하는 운송장치를 제공한다.



【0042】 또한, 본 발명은 상기 양성자 교환막을 포함하는 전기화학장치를 제공한다.

【0043】 또한, 본 발명은 나피온 분산액에 제1 고분자 전구체 용액 및 제2 고분자 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 열처리하여 에스테르화 반응에 의해 가교 결합된 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계; 및 상기 양성자 교환막용 복합막을 세척한 후 건조하는 단계;를 포함하고, 상기 양성자 교환막용 복합막은 나피온막 내에 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지가 가교되어 반상호침투성 고분자 네트워크(semi-IPN (interpenetrating polymer network)) 구조를 형성하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법을 제공한다.

【0044】 상기 제1 고분자 전구체 용액은 폴리비닐알코올이고, 상기 폴리비닐알코올은 중량평균분자량이 400,000 내지 500,000 g/mol, 바람직하게는 420,000 내지 480,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 430,000 내지 470,000 g/mol, 가장 바람직하게는 440,000 내지 460,000 g/mol 일 수 있다.

【0045】 상기 제2 고분자 전구체 용액은 폴리아세트산이고, 상기 폴리아세트산은 중량평균분자량이 150,000 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 170,000 내지 280,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 180,000 내지 240,000 g/mol, 가장 바람직하게는 190,000 내지 210,000 g/mol 일 수 있다.

【0046】 상기 혼합 용액을 제조하는 단계는 나피온 분산액, 제1 고분자 전구체 용액 및 제2 고분자 전구체 용액을 8: 2: 2 내지 9.7: 0.15: 0.15 중량비, 바람

직하게는 8.5: 0.75: 0.75 내지 9.6: 0.2: 0.2 중량비, 더욱 바람직하게는 9: 0.5: 0.5 내지 9.5: 0.25: 0.25 중량비, 가장 바람직하게는 9.5: 0.25: 0.25 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

【0047】 상기 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계는 상기 혼합 용액을 몰드에 붓고 70 내지 80 °C에서 22 내지 26 시간 동안 1차 열처리하는 단계; 및 상기 1차 열처리된 몰드를 110 내지 130 °C에서 10 내지 20분 동안 2차 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 양성자 교환막용 복합막은 2 단계에 걸쳐 적정 온도 범위에서 열처리를 연속적으로 수행할 경우 나피온막 내에 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지가 고르게 침투하여 선형 또는 분지형 고분자 형태로 고르게 가교 결합될 수 있다. 이러한 선형 또는 분지형 고분자 형태로 가교 결합됨으로 인해 튼튼한 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 형성할 수 있다.

【0048】 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 복합막을 연료전지용 양성자 교환막에 적용한 후 80 °C, 95% RH 하에서 수소와 산소를 연료로 주입하면서 500 회 충전 및 방전을 실시하여 전지의 수명과 기계적 안정성을 평가하였다.

【0049】 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 500회 충방전 후에도 높은 수소이온 전도도로 인해 연료전지의 성능과 수명 특성이 장시간 높게 유지되는 것을 확인하였다. 또한 양성자 교환막용 복합막이 반상호침투성 고분자 네트워크 구조가 그대로 유지되어 우수한 기계적 물

성을 가지며, 막의 나노채널 수를 향상시키고 이온 클러스터를 분리시켜 물 이동성을 확보할 수 있었다.

**【0050】** ① 상기 제1 고분자 전구체 용액은 폴리비닐알코올이고, 상기 폴리비닐알코올은 중량평균분자량이 440,000 내지 460,000 g/mol 이고, ② 상기 제2 고분자 전구체 용액은 폴리아세트산이고, 상기 폴리아세트산은 중량평균분자량이 190,000 내지 210,000 g/mol 이고, ③ 상기 혼합 용액을 제조하는 단계는 나피온 분산액, 제1 고분자 전구체 용액 및 제2 고분자 전구체 용액을 8: 2: 2 내지 9.7: 0.15: 0.15 중량비로 혼합하고, ④ 상기 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계는 상기 혼합 용액을 몰드에 붓고 73 내지 76 °C에서 23 내지 25 시간 동안 1차 열처리하는 단계; 및 ⑤ 상기 1차 열처리된 몰드를 115 내지 125 °C에서 13 내지 17 분 동안 2차 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

**【0051】** 다만, 상기 5가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 전지의 수명이 150 회 미만으로 급격하게 저하되었고, 수소이온 전도도 및 치수 안정성이 적절하게 유지되지 않았으며, 막의 내구성 및 수명성이 현저하게 저하되었다.

**【0052】** 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

**【0053】** 실시예 1: PVA/PAA-Nafion-212(NPP-9.5/0.25/0.25) 막 제조

**【0054】** [재료성분]

【0055】 PAA(평균 Mw: 450,000 g/mol) 및 PVA(88% 가수분해, 평균 Mw: 205,000 g/mol)는 Sigma Aldrich에서 구입하였다. Nafion-212 20 중량%와 Nafion-212 이오노머 용액 5 중량%는 DuPont에서 구입하였다. 모든 실험에 사용된 물은 18 MΩ cm 이상의 저항률을 가진 Milli-Q Plus 185 정수 시스템(Millipore, Bedford, MA)을 사용하여 정제된 것을 사용하였다.

【0056】 (1) 수성 매질에서의 PVA 및 PAA의 전구체 용액 준비

【0057】 PVA 10 중량%의 전구체 용액은 PVA 과립 10 g을 물 90 ml에 첨가하고 90 °C에서 1 시간 동안 부드럽게 교반한 다음 완전히 용해될 때까지 계속 교반하면서 실온으로 냉각시켜 투명한 용액을 얻었다. PAA 10 중량%의 전구체 용액은 PAA 분말 10 g을 물 90 ml에 첨가하여 완전히 용해될 때까지 교반하여 전구체 용액을 얻었다.

【0058】 (2) Semi-IPN 구조의 PVA/PAA-Nafion-212(NPP-9.5/0.25/0.25) 막 제조

【0059】 세미-상호침투성 폴리머 네트워크(semi-interpenetrated polymer network, Semi-IPN) 구조를 갖는 PVA/PAA-Nafion막은 PVA 및 PAA 전구체 용액과 시판중인 Nafion-212 분산액 D2021(5 중량%)을 사용하여 제조하였다.

【0060】 상기 PVA 및 PAA 전구체 용액과 Nafion-212 분산액 D2021(5 중량%)을 PVA: PAA: Nafion-212 = 0.25 : 0.25 : 9.5 중량비로 혼합하여 PVA/PAA-Nafion-212 혼합 용액을 제조하였다. 혼합 용액을 50 °C에서 1 시간 동안 자석으로 교반한 다음 실온으로 냉각시켰다. 이후 상기 혼합 용액을 여과하고 실리콘 몰드에 붓고

75 °C의 오븐에서 24 시간 동안 가열한 후, 120 °C에서 15 분 추가로 가열하여 열처리된 에스테르화 반응에 의한 가교를 완료하였다. 그런 다음 실리콘 몰드에 DI water를 첨가하여 semi-IPN 구조가 형성된 PVA/PAA/Nafion(NPP-9.5/0.25/0.25) 막을 벗겨낸 후 50 °C에서 1M HCl로 5 시간 동안 산성화하고 DI water로 여러 번 세척하였다. 그 다음 상기 PVA/PAA/Nafion(NPP-9.5/0.25/0.25) 막을 진공 오븐에서 90 분 동안 120 °C에서 건조시킨 다음 DI water에 보관하였다. 이때, 막의 두께는 50 내지 60  $\mu\text{m}$ 였다.

**【0061】 실시예 2: Semi-IPN 구조의 PVA/PAA-Nafion-212(NPP-9/0.5/0.5) 막 제조**

**【0062】** PVA: PAA: Nafion-212 = 0.5 : 0.5 : 9 중량비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PVA/PAA-Nafion-212(NPP-9/0.5/0.5) 막을 제조하였다. 이때, 막의 두께는 50 내지 60  $\mu\text{m}$ 였다.

**【0063】 비교예 1: recast Nafion-212(rNafion-212) 막 제조**

**【0064】** 시판되는 Nafion 분산액 D2021(5 중량%)에서 용매를 증발시켜 얻은 농축된 Nafion 용액(20 내지 25 중량%)으로부터 recast Nafion 막을 제조하였다. 상기 Nafion 막은 농축된 Nafion 용액을 여과하고 10 x 10 cm 실리콘 몰드에 붓고, 이어서 75 °C에서 24 시간 동안 오븐에서 가열하였다. 또한 용매를 제거하기 위해 120 °C에서 15 분 동안 추가로 가열하였다. 그런 다음 실리콘 몰드에 DI water를 첨가하여 recast Nafion 막을 벗겨낸 다음, 50 °C에서 1M HCl로 5 시간 동안 산성화하고 DI water로 여러 번 세척하였다. 그 다음 상기 recast Nafion(rNafion-212)

막을 진공 오븐에서 90 분 동안 120 °C에서 건조시킨 다음 DI water에 보관하였다. 이때, 막의 두께는 50 내지 60  $\mu\text{m}$ 였다.

### **【0065】 비교예 2: 에스테르화된 PVA/PAA(PP-55) 막 제조**

**【0066】** 에스테르화된 PVA/PAA 막은 상기 실시예 1의 PVA 및 PAA 전구체 용액을 사용하여 준비하였다. PVA 전구체 용액 10 중량%와 PAA 전구체 용액 10 중량%를 1:1 중량비로 혼합하여 총 함량이 5 중량%인 PVA/PAA 혼합 용액을 얻은 다음 DI water에 첨가하여 희석하였다. 혼합 용액을 50 °C에서 3 시간 동안 자석으로 교반한 다음 실온으로 냉각시켰다. 이후 용액을 여과하고 실리콘 몰드에 붓고 75 °C의 오븐에서 24 시간 동안 가열한 후, 120 °C에서 15 분 추가로 가열하여 열처리된 에스테르화 반응에 의한 가교를 완료하였다. 그런 다음 실리콘 몰드에 DI water를 첨가하여 에스테르화된 PVA/PAA 막을 벗겨낸 후 50 °C에서 1M HCl로 5 시간 동안 산성화하고 DI water로 여러 번 세척하였다. 그 다음 상기 에스테르화된 PVA/PAA(PP-55) 막을 진공 오븐에서 90 분 동안 120 °C에서 건조시킨 다음 DI water에 보관하였다. 이때, 막의 두께는 50 내지 60  $\mu\text{m}$ 였다.

### **【0067】 실험예 1: ATR-FTIR 스펙트럼 분석**

**【0068】** 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 ATR-FTIR 스펙트럼을 이용하여 피크 이동과 변화를 감지하고, 열처리 후 가교 반응을 추가로 확인하였다. 그 결과는 도 1에 나타내었다.

**【0069】** 도 1은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55의 ATR-FTIR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 1에서 삽입된 이미지는 PVA, PAA 및 에스테르화 가교 PP-55를 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 실시예 1, 2의 semi-IPN 구조의 고분자막과 그 유사체인 상기 비교예 1, 2의 고분자막의 작용기 차이를 확인할 수 있었다. 열처리 후 O-H 결합의 신축 진동 피크( $3360\text{ cm}^{-1}$ )는 더 이상 폴리머에 존재하지 않지만 원시 PVA 및 PAA 폴리머를 사용한 삽입된 스펙트럼 비교 이미지에서는 확인되었다.  $\text{-C=O}$  신축 진동은  $1733\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1701\text{ cm}^{-1}$ 로 이동하여 더 강해졌다. 이것은  $\text{-C=O}$  신축 진동( $1733\text{ cm}^{-1}$ )이 PVA의 하이드록실 그룹과 PAA 내 카르복시산 그룹 사이에 에스테르( $\text{-(C=O)O}$ ) 형성을 통해 일반적으로 더 낮은 주파수로 이동됨을 나타내었다. 상기 비교예 1, 2의 rNafion 및 PP-55와 비교하여 상기 실시예 1, 2의 semi-IPN 구조 고분자막의 스펙트럼은 모든 대표적인 신축 및 진동 피크를 나타내었다.

### **【0070】 실험예 2: DSC 분석**

**【0071】** 시차주사열량계(DSC)는 고분자 재료의 열 전이를 조사하는데 널리 사용되고, 일반적으로 DSC는 고분자 물질의 유리전이온도( $T_g$ ) 및 용융( $T_m$ ) 또는 결정화 온도( $T_c$ )를 결정하는데 사용된다. PVA는 날카로운 유리전이온도를 제공하는 높은 결정질 구조 모티프로 잘 알려져 있다. 본 발명에서는 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, rNafion 및 PP-55에 대하여 DSC 서모 그래프로 쉽게 검출되는 열 가교 에스테르를 검출하기 위해 간접 조사를 적용하여 분석하

였다. 그 결과는 도 2에 나타내었다.

**【0072】** 도 2는 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, rNafion 및 PP-55에 대한 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 2에서 삽입 이미지는 PVA에 대한 두 개의 발열 열전이 피크인 69.8 °C의 유리전이온도 및 183.3 °C의 용융 온도를 보여준다. 상기 도 2를 참조하면, 3개의 멤브레인(rNafion, PP-55 및 NPP-9.5/0.25/0.25) 모두 225 °C 근처를 제외하고, -50 내지 200 °C의 온도 범위 전체에서 열전이 피크를 나타내지 않았고, 작은 발열 피크만 나타내었다. 이러한 피크는 고분자의 용융과 NPP-9.5/0.25/0.25 및 PP-55 막에서 PVA의 대표적인 Tg 값이 사라지기 때문에 간접적으로 열 유도된 에스테르화 가교 결합이 형성되었음을 나타낸다. 반면에 교차 결합 대응물인 원시 PAA는 중요한 열 전이를 나타내지 않았다.

### **【0073】 실험예 3: 물 접촉각 측정**

**【0074】** 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 물 접촉각을 측정하여 각 멤브레인 표면의 친수성 및 소수성 정도를 확인하였다. 실험방법은 semi-IPN 멤브레인(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5), PVA/PAA 가교 멤브레인(PP-55) 및 recast Nafion-212(rNafion-212)의 표면 습윤성 정적 고정낙하 기법을 사용하여 분석한 후 비교하였다. 상기 물 접촉각 분석 방법은 평평하고 매끄러운 표면에서 축대칭 고정드롭의 평형에 따라 달라지며, 폴리머 표면의 접촉각 현상은 계면 장력의 영향을 받을 뿐만 아니라 표면 거칠기, 팽창 및 화학적 불균일성과 같은 많은 다른 요인의



영향을 받을 수 있다. 상기 물 접촉각 분석 결과는 도 3에 나타내었다.

**【0075】** 도 3은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대한 물 접촉각 측정 결과를 나타낸 것이다. Nafion-212 막의 접촉각은 일반적으로 탄화수소 기반 고분자막의 접촉각보다 크다. 이는 Nafion<sup>®</sup> 전체에 존재하는 초소수성 불소 원자로 인해 물에 더 잘 견디기 때문이다. 이러한 특성을 참조하여 상기 도 3을 살펴보면, 상기 비교예 1의 rNafion 접촉각은 76.67 ° 이었고, 상기 실시예 1 및 2의 NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5는 각각 74.79 ° 및 70.47 ° 로 상기 비교예 1의 rNafion 보다 접촉각이 약간 더 작은 것을 확인하였다. 이러한 경향은 접촉각이 66.41 ° 인 상기 비교예 2의 PP-55 막에서 더 두드러졌다. 이를 통해, 상기 실시예 1, 2의 NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5는 접촉각을 점차적으로 감소시키면서 PVA/PAA의 함량이 상기 Nafion에 비해 상대적으로 증가하여 PVA/PAA 고분자가 균질하여 semi-IPN 구조의 고분자막을 형성하는 것을 확인하였다.

#### **【0076】 실험예 4: SEM 분석**

**【0077】** 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 각 고분자막의 표면 및 단면 이미지를 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

**【0078】** 도 4는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 일정한 중량이 될 때까지 24 시간 동안 증류수(DI water)에 침지한 후 건조 상태와 습식 상태에서 제조된

고분자막의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 비교예 1의 rNafion 막과 상기 실시예 1, 2의 NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5 막은 SEM 이미지에서 명확한 차이가 있었으며, 상기 실시예 1, 2의 막에서 상대적으로 큰 크기의 이온 클러스터가 형성되었음을 보여준다. 또한 상기 비교예 1의 rNafion 막은 표면이 매끄러웠으나, 상기 실시예 1, 2의 막 표면은 PVA/PAA 함량이 증가함에 따라 약간 거칠어진 것을 확인하였다. 또한 단면 이미지에서 볼 수 있듯이 모든 멤브레인은 콤팩트하고 균질한 것을 확인하였다.

【0079】 한편, 습식(a', b', c', d') 상태의 막은 건식(a, b, c, d) 막에 비해 강화된 이온 클러스터를 나타내었다. 이는 물을 흡수하여 부풀어 오른 친수성 영역의 확대에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한 몇 개의 현미경 사진은 HRTEM 측정 조건(가속 전압 5kV)에서 전자빔에 노출되었을 때 막이 손상되고 성능이 저하됨으로 인해 균열과 같은 아티팩트를 보여주는 것을 확인하였다.

#### **【0080】 실험예 5: AFM 및 XRD 분석**

【0081】 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 각 막의 형태를 확인하기 위해 원자간력 현미경(AFM) 및 XRD을 이용하여 분석하였다. 그 결과는 도 5 및 6에 나타내었다.

【0082】 도 5는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 원자간력 현미경(AFM) 이미지를 나타낸 것이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 비교예 1의 rNafion 막과 비

교하여 상기 실시예 1, 2의 NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5는 나노 상으로 분리된 어두운 친수성 영역과 밝은 소수성 영역을 고르게 가지고 있어 더 나은 상 분리 형태를 나타내었다. 또한 상기 실시예 1의 NPP-9.5/0.25/0.25 막과 비교하여 상기 실시예 2의 NPP-9/0.5/0.5 막의 현미경 사진은 더 많은 양의 PVA/PAA가 사용됨으로 인해 더 넓은 어두운 영역을 나타내었다. 또한 상기 비교예 2의 PP-55 막은 에스테르화 결합에 의해 열적으로 가교되었으나, AFM 현미경 사진에서 여전히 훨씬 더 높은 친수성 도메인을 나타내었다. 이러한 결과는 PVA 및 PAA의 특성과 친수성 작용기 때문임을 알 수 있었다.

**【0083】** 한편 상기 비교예 1의 rNafion 막은 나노 친수성 채널로 서로 연결된 부드럽고 균일한 소수성 도메인을 나타내었다. 이와 대조적으로, 상기 실시예 1, 2의 고분자막들은 더 넓은 친수성 나노 채널에 의해 연결되어 소수성 도메인이 균일하게 분포됨으로 인해 약간 거친 표면을 나타내었다. 또한 상기 비교예 2의 PP-55 막은 모든 막 중에서 가장 넓은 친수성 연결 도메인을 가져 매우 거친 표면을 보였으며, 이는 높은 친수성을 갖는 것을 의미한다. 이를 통해 상기 실시예 1, 2의 고분자막들은 우수한 물 관리 및 이온 전도도를 담당하는 정렬된 나노 채널이 형성되어 더 큰 이온 클러스터를 나타냄을 알 수 있었다.

**【0084】** 도 6은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 소각 XRD 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1의 NPP-9.5/0.25/0.25 막에서 친수성 이온 클러스터 영역이 관찰되었고, 상기 비교예 1의

rNafion 막에서 관찰된 것보다 더 크고 어둡게 보였다. 또한 상기 SEM 이미지와 AFM 이미지에서 확인할 수 있듯이 이러한 현상은 PVA/PAA 폴리머가 교차 연결된 네트워크를 형성하고, 상기 Nafion이 막에 상호 침투하여 균일하게 분포됨으로써 semi-IPN 구조를 형성하는 과정에 기인한 것임을 알 수 있었다. 상기 비교예 1의 rNafion 막의 특징적인 이오노머 피크는  $q_{max} = 0.136 \text{ \AA}^{-1}$  인 반면, 상기 비교예 2의 에스테르화된 PVA/PAA는 특징적인 이오노머 피크를 나타내지 않았다.

【0085】 한편 상기 실시예 1, 2의 semi-IPN 구조가 형성된 고분자막들은 다른 형태를 나타내었으며, 특히 상기 실시예 1의 NPP-9.5/0.25/0.25 막에서 육각형 원통형 형태학적 피크 패턴이 관찰되었다. 여기서 특성 피크는  $q^{\circ} = 0.01317 \text{ \AA}^{-1}$  일 때,  $(q/q^{\circ}) = 1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ 에 위치하였다. 이러한 형태학적 패턴은 앞서 설명한 바와 같이 AFM 및 SEM 데이터에서 관찰된 것과 일치하였다.

【0086】 이러한 결과는 상기 비교예 1의 rNafion 막이 측쇄 형태의 친수성 설펜산 그룹을 포함하고 있고, 상기 비교예 2의 PP-55 막에는 수소 결합을 형성함에 따라 폴리머 백본 근처에 많은 친수성 작용기(-OH 및 -COOH)가 함유되어 있다. 이에 따라 상기 실시예 1, 2의 고분자막들이 semi-IPN 구조를 형성하는 동안 소량의 PVA/PAA고분자가 형태에 상당한 변화를 일으켜 독특한 육각형 원통형 구조를 형성한 것임을 알 수 있었다.

### **【0087】 실험예 6: IEC, 수분 흡수 및 팽윤율 분석**

【0088】 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 이온교환용량(IEC), 수분흡수(WU) 및

팽윤율(SR)을 분석하고 비교하였다. 그 결과는 표 1 및 도 7, 8에 나타내었다.

【0089】 IEC 값은 폴리머 질량에 대한 이온 교환 가능한 전도 그룹의 밀리당량을 나타내며, 이는 막의 이온 전도도와 WU에 강한 영향을 미치는 매개 변수이다. 일반적으로 IEC가 높을수록 이온 전도성이 더 높은 경향이 있다. 실험 IEC 값은 산-염기 적정법으로 측정되었다. 측정된 IEC는 다음과 같다: 상기 비교예 1(rNafion): 0.87 mequi v/g; 상기 비교예 2(PP-55):0.24 mequi v/g; 상기 실시예 1(NPP-9.5/0.25/0.25): 0.84 mequi v/g 및 상기 실시예 2(NPP-9/0.5/0.5): 0.77 mequi v/g(하기 표 1 참조).

【0090】 도 7은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 수분 흡수율(WU) 결과를 나타낸 것이다.

【0091】 【표 1】

Membrane	IEC (mequi v/g)	Membrane density		Water uptake (%)		Swelling ratio (%)			
		Dry	Wet	20 °c	80 °c	20 °c (t)	80 °c (t)	20 °c (l)	80 °c (l)
비교예 1 (rNafion-212)	0.87	1.82 ± 0.14	1.70 ± 0.11	21.4 ± 2.8	38.5 ± 3.2	13.1 ± 0.2	23.8 ± 1.2	10.1 ± 0.1	15.1 ± 0.7
비교예 2 (PP-55)	0.24	1.30 ± 0.02	1.20 ± 0.05	105.0 ± 9.1	106.6 ± 10.5	18.9 ± 1.1	27.0 ± 2.3	30 ± 1.5	35 ± 1.0
실시예 1 (NPP-9.5/0.25/0.25)	0.84	1.96 ± 0.11	1.66 ± 0.08	19.3 ± 2.0	34.2 ± 3.2	11.2 ± 1.0	18.4 ± 1.7	8.3 ± 0.4	12.4 ± 0.8
실시예 2 (NPP-9/0.5/0.5)	0.77	2.16 ± 0.27	1.77 ± 0.22	21.2 ± 0.5	37.6 ± 0.7	12.2 ± 0.3	20.7 ± 0.2	10.2 ± 1.4	14.6 ± 1.2

【0092】 상기 표 1 및 도 7의 결과에 의하면, 상기 실시예 1, 2의 semi-IPN 구조 고분자막들은 상기 비교예 1의 rNafion 막에 비해 IEC가 약간 낮은 것으로 나타났다. 이는 이온 교환 가능한 기능성 헤드 그룹을 갖지 않는 PVA/PAA 폴리머를 가교 네트워크로 추가하였기 때문임을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 2의 PP-55 막은 매우 낮은 실험 IEC 값(0.24 mequiv/g)을 나타내었는데, 이는 활성화 과정에서 멤브레인 내 산 성분이 갇혀 있기 때문일 수 있다.

【0093】 한편, 각 멤브레인의 수분 흡수율(WU)은 20 °C 및 80 °C에서 측정하였다. 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1(rNafion 막)의 수분 흡수값은 비슷한 수준을 보였으나, 상기 실시예 1, 2의 IEC 값은 상기 비교예 1(rNafion 막) 보다 약간 낮았다. 이를 통해 상기 실시예 1, 2의 고분자막들이 정규화된 수분 흡수율 보다 약간 높은 수분 흡수율을 갖는 것임을 알 수 있었다. 이는 상기 실시예 1 및 2에 친수성을 갖는 PVA/PAA 고분자를 포함함으로써 인한 것임을 알 수 있었다.

【0094】 또한 상기 실시예 2의 NPP-9/0.5/0.5 막은 더 많은 PVA/PAA 고분자를 포함하고 있어 두 온도에서 상기 실시예 1의 NPP-9.5/0.25/0.25 막 보다 더 높은 수분 흡수율을 나타냈었다. 또한 상기 비교예 2의 PP-55 막은 가교 시스템이지만 여전히 많은 양의 물을 흡수하는 것을 확인하였다. 일반적으로 이온 전도성 고분자막의 WU는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있으며 증가 정도는 막의 형태에 따라 다르다. 특히 상기 실시예 2의 NPP-9/0.5/0.5 막에서 WU는 더 넓은 친수성 나노 채널을 가져 온도가 증가함에 따라 수분 흡수율이 더 많이 증가하는 것으로 나타났다.

【0095】 한편, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 치수 안정성을 평가하기 위해 20 및 80 °C에서 평면 및 통과 평면 방향 모두에서 팽윤율(SR)를 측정하였다. 그 결과는 상기 표 1 및 도 8에 나타내었다.

【0096】 도 8은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 평면 내(a) 및 평면 통과(b)에 따른 팽윤율(SR) 측정 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 실시예 1, 2(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5)의 경우 평면 내 방향( $\Delta I$ )의 팽윤율(SR)은 소량의 PVA/PAA가 교차 연결된 네트워크로 추가됨으로써 상기 비교예 1(rNafion)에 매우 가까운 것을 확인하였다.

【0097】 다만, 상기 실시예 1(NPP-9.5/0.25/0.25)의 면내 방향 ( $\Delta I$ )에서 팽윤율(SR)이 약간 낮았고, 상기 실시예 2(NPP-9/0.5/0.5)이 상기 비교예 1(rNafion)보다 약간 높은 것을 확인하였다. 이러한 결과는 에스테르화된 가교 결합과 PVA/PAA의 친수성 사이의 상호 작용에 기인한 것임을 알 수 있었다. 또한 적정 수준의 PVA/PAA까지는 가교 효과가 팽창을 제한하는 반면에 적정 수준을 넘어설 경우 친수성 효과가 더 두드러지는 것을 알 수 있었다.

【0098】 또한 상기 비교예 2의 PP-55 막은 상기 비교예 1(rNafion)에 비해 20 °C에서 평면 내 방향으로 3 배 더 높은 팽창을 보였고, 80 °C에서 거의 2 배 더 높은 팽창을 나타내었다. 평면 통과 방향( $\Delta t$ )의 팽윤율(SR)은 효과적으로 형성된 semi-IPN 네트워크로 인해 평면 내 방향의 팽윤율과 유사한 경향을 나타내었다. 이

러한 네트워크는 상기 비교예 1(rNafion) 보다 최적화된 수분 흡수율(WU)과 감소된 팽윤율(SR)로 인해 효과적인 물 관리가 가능함을 알 수 있었다. 이에 따라 상기 실시예 1, 2의 경우 물에 의한 수축이 약간 억제될 수 있음을 알 수 있었다. 상기 비교예 1(rNafion)에 비해 상기 실시예 1, 2의 낮은 팽윤율은 열적 스트레스를 보다 효과적으로 억제할 수 있으며, 우수한 치수 안정성을 가져 실제 환경의 다양한 습도 조건에서 반복적인 팽창 및 수축이 가능함을 짐작할 수 있었다.

### **【0099】 실험예 7: 이온전도도 분석**

**【0100】** 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 5% RH 및 95% RH 조건에서의 수소 투과성과 양성자 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과는 표 2 및 도 9에 나타내었다. 양성자 이온전도도는 20 내지 80 °C의 온도 범위를 갖는 물에서 측정하였다.

**【0101】** 도 9는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 온도 의존 이온전도도 그래프이다.



## 【0102】 【표 2】

Membrane Code	IEC (meq/mol)	H <sub>2</sub> permeability (barrer)		Conductivity				At 95% RH
		5% RH	95% RH	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	And 80 °C
비교예 1 (rNafion-212)	0.87	22.54 ± 1.58	31.34 ± 3.86	70.2 ± 1.2	91.2 ± 9.0	125.8 ± 6.5	154.8 ± 10.6	70.7 ± 0.5
비교예 2 (PP-55)	0.24	13.28 ± 1.49	-	3.5 ± 0.01	5.2 ± 0.01	8.7 ± 0.01	11.8 ± 0.1	-
실시예 1 (NPP-9.5/0.25/0.25)	0.84	17.14 ± 1.91	15.86 ± 1.04	83.4 ± 2.3	103.1 ± 4.2	144.5 ± 6.7	189.2 ± 12.1	77.4 ± 1.2
실시예 2 (NPP-9/0.5/0.5)	0.77	17.57 ± 2.55	15.55 ± 1.67	57.9 ± 2.4	74.0 ± 4.1	98.9 ± 3.2	131.8 ± 7.9	1.1 ± 0.8

【0103】 상기 표 2 및 도 9의 결과에 의하면, 수화 조건에서 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2는 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가한 것을 확인하였다. 또한 상기 비교예 2(PP-55)의 경우 용매 주조 공정을 통해 제조된 후 열처리된 에스테르화 반응으로 상기 비교예 1(rNafion®) 보다 훨씬 낮은 전도도를 나타내었다. 이는 상기 비교예 2(PP-55)의 IEC 값이 낮고, PAA(polyacrylic acid)의 카르복실기 이온 전 달성이 본질적으로 낮기 때문임을 알 수 있었다.

【0104】 반면에 상기 실시예 1(NPP-9.5/0.25/0.25)은 상기 비교예 1(rNafion) 보다 높은 전도도를 보였고, 상기 실시예 2(NPP-9/0.5/0.5)는 상기 비교예 1(rNafion) 보다 낮은 전도도를 나타내었다. 이는 이들의 막 형태와 물 관리 효과에 의해 제한된 것임을 알 수 있었다. 특히, 상기 실시예 1(NPP-9.5/0.25/0.25)은 앞서 언급한 바와 같이 잘 정렬된 막 형태로 우수한 물 관리 효과를 나타내었고, 상기 실시예 2(NPP-9/0.5/0.5)는 수분 흡수율(WU)과 팽윤율(SR)

이 높을수록 IEC가 낮아 이온전도도에 악영향을 미치는 것을 확인하였다.

**【0105】** 또한 상대습도(RH)에서 수소 침투성을 확인한 결과, 상기 실시예 1, 2의 경우 상기 비교예 1에 비해 낮은 수소 침투성을 나타내었다. 다만, 80 °C 및 95 % RH 조건에서 상기 비교예 2(PP-55)의 이온전도도는 매우 낮아 측정이 불가능하였다.

### **【0106】 실험예 8: TGA 분석**

**【0107】** 막 개발의 핵심 매개변수 중 하나는 열 거동에 의해 결정된다. PEMFC에 사용되는 막은 잠재적인 핫스팟 형성으로부터 보호하기 위해 높은 열 안정성을 가져야 한다. 열 안정성이 떨어지면 막의 건조와 균열이 발생하고 상당한 연료 교차로 이어진다. 본 발명에서는 막의 열적 거동은 질소 분위기 하에서 열중량 분석(TGA)을 사용하여 분석하였다. 구체적으로 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 열 안정성을 확인하기 위해 TGA를 측정하였으며, 그 결과는 도 10에 나타내었다.

**【0108】** 도 10은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 TGA 써모그램(thermograms) 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 260 °C까지 상기 실시예 1, 2(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5; 9.5 %)의 경우 무게 손실은 상기 비교예 1(rNafion)(4.7 %)에 비해 거의 두 배인 것을 알 수 있었다. 이는 흡수된 물 분자 또는 기타 휘발성 성분이 막으로 손실되기 때문이다. 또한 상기 실시예 1, 2는 가교 시스템이므로 물을 덜 보유해야 하나, 실제로는 중합체 성분인

PVA/PAA 고분자의 친수성으로 상기 비교예 1(rNafion)에 비해 결합된 물이 더 많이 나타난 것임을 알 수 있었다. 기존 연구에 의하면 Nafion<sup>®</sup> 분해 패턴은 다음과 같이 세 단계로 나뉠 수 있음을 보고하였다. (1) 260 내지 400 °C에서 탈설폰화로 인해 체중 감소가 발생한다. (2) 400 내지 500 °C에서 관찰된 무게 손실은 측쇄 분해 때문이다. (3) 500 °C 이상에서 관찰된 중량 손실은 PTFE 백본의 저하 때문이다.

【0109】 또한 상기 실시예 1, 2와 비교예 2는 상기 비교예 1과 유사한 열분해 패턴을 나타내었다. 다만, 상기 도 10에서 알 수 있듯이 상기 실시예 1, 2의 최대 중량감소 기울기에 해당하는 온도는 상기 비교예 1(rNafion<sup>®</sup>) 보다 약간 낮은 것을 확인하였다. 이는 에스테르화된 PVA/PAA의 낮은 분해온도 때문임을 알 수 있었다.

#### **【0110】 실험예 9: 기계적 물성 분석**

【0111】 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 기계적 물성을 확인하기 위해 응력-변형 관계를 측정하였으며, 그 결과는 표 3 및 도 11에 나타내었다.

【0112】 도 11은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 건조(Dry) 상태와 젖은(Wet) 상태에서의 응력-변형 곡선을 나타낸 그래프이다.

## 【0113】 【표 3】

Membrane	Young' s Modulus(GPa)		Tensile Strength(MPa)		Break at Elongation(%)	
	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
비교예 1 (rNafion-212)	0.16	0.06	13.3	8.3	245.9	110.2
비교예 2 (PP-55)	1.24	0.001	43.8	0.6	10.3	44.2
실시예 1 (NPP-9.5/0.25/0.25)	0.31	0.07	15.6	7.4	107.6	72.4
실시예 2 (NPP-9/0.5/0.5)	0.25	0.04	14.6	3.2	59.0	7.4

【0114】 상기 표 3 및 도 11의 결과에 의하면, 건조 상태에서 상기 실시예 1, 2(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5)는 상기 비교예 1(rNafion) 보다 1.1 내지 1.2 배 더 높은 인장 강도를 보였으며, 신장 시 파단은 2.3 내지 4 배 정도 감소하였다. 또한 탄성계수는 상기 비교예 1 보다 각각 약 2 배 및 1.6 배 정도 더 큰 것을 확인하였다. 이러한 결과는 PVA/PAA 고분자가 균일하게 분포된 가교 네트워크를 갖는 semi-IPN 구조의 막이 형성되어 기계적 물성이 고르게 향상된 것임을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 2(PP-55)는 인장강도가 43.8 MPa이고, 영률이 1.24 GPa로 높았으나, 연신율이 10.3%로 현저하게 낮은 수치를 나타내었다.

【0115】 한편, 젖은 상태에서 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2는 모두 기계적 물성 특성이 크게 감소하는 것을 확인하였다. 상기 비교예 1(rNafion)은 건조 상태의 막에 비해 영률이 2.7 배, 인장 강도가 1.6 배, 연신율이 2.2 배로 각각 감소하였다.

【0116】 또한 상기 실시예 1, 2(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5)는 건조 상태의 막에 비해 영률이 4.4 내지 6.3 배, 인장 강도가 2.1 내지 4.6 배, 연신율이 1.5 내지 8 배로 각각 감소하였다. 상기 비교예 2(PP-55)는 PVA/PAA의 가교된 막이지만 과도한 수분 흡수와 팽창으로 인해 기계적 특성이 현저하게 저하되었다. 이러한 결과는 폴리머에 대한 물의 가소화 효과에 기인한 것임을 알 수 있었다.

### **【0117】 실험예 10: 산화 및 가수분해 안정성 분석**

【0118】 기계적 안정성과 함께 산화 안정성은 연료 전지의 실제 작동 조건에서 전지 성능과 내구성에 큰 영향을 미치는 막의 중요한 매개 변수이다. 이는 폴리머 백본을 공격하고 멤브레인을 분해하는 경향이 있는 자유 라디칼이 연료전지 작동 중에 생성되기 때문이다. 본 발명에서는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 산화 및 가수분해 안정성을 확인하였으며, 그 결과는 도 12 및 13에 나타내었다.

【0119】 실험방법은 각 막을 Fenton 시약(5 중량%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 5 ppm의 FeSO<sub>4</sub>)에 담그고, 80 °C에서 24 시간 동안 유지하였다. Fenton 테스트 전후에 각 멤브레인의 무게를 측정하고, 무게를 비교하였다.

【0120】 도 12는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 80 °C에서 Fenton 시약(5 중량%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 5 ppm의 FeSO<sub>4</sub>)에 담근 후 각 막의 산화 안정성(중량 손실은 %로 표시)을 나타낸 그래프이다. 상기 도 12를 참조하면, 상기 실시예 1, 2(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5)의 경우 상기 비교예 2(PP-55)와는 달리 PVA/PAA

고분자의 함량이 증가함에 따라 체중 감소가 약간 증가하기는 하였으나, 그 증가폭이 1.41 내지 1.69%로 미세하였다.

【0121】 특히, 상기 비교예 2(PP-55)는 Fenton 테스트 후 찢겨져 가장 높은 체중 감소(8.13 %)를 나타내었다. 이는 펜톤 시약에 의해 생성된 자유 라디칼에 산화적으로 더 쉽게 발생하는 PAA의 존재 때문임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PVA/PAA를 semi-IPN 구조의 막에 가교 네트워크로 첨가한 후에도 산화 안정성으로 인해 상기 비교예 1(rNafion-212) 보다 약간 더 높은 중량 감소를 가지는 것을 확인하였다.

【0122】 한편, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 압출 및 수용성을 확인하기 위해 24 시간 동안 160 °C에서 오토클레이브 처리된 순수한 물에 각 막을 노출시켜 가수분해 처리 전후의 중량을 비교하였다. 그 결과는 도 13에 나타내었다.

【0123】 도 13은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대한 가수분해 안정성 시험 후 각 막의 모습을 나타낸 사진이다. 상기 도 13을 참조하면, 각 막들은 가수분해 처리 전후 중량을 비교하였을 때 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 특히 가교되지 않은 PVA 및 PAA가 막으로부터 압출될 수 있다고 가정하였으나 실제로는 발생하지 않았다. 이는 호환 가능하고 안정적인 semi-IPN 구조의 막을 형성하기 위해 복합막에서 PVA/PAA 고분자의 완전한 교차 연결에 기인한 것임을 알 수 있었다. 다만, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 경우 가수분해 처리 조건(160 °C에서 24 시간 동안 오

토클레이브 처리된 순수한 물의 막)에서 상기 비교예 2(PP-55)를 제외하고는 완전히 용해되어 겔 형상을 나타내었다.

【0124】 이는 상기 비교예 2(PP-55)의 높은 가교 구조로 인해 막이 고온 및 압력에서 물에 용해되는 것을 방지하기 때문임을 알 수 있었다. 또한 상기 실시예 1, 2(NPP-9.5/0.25/0.25 및 NPP-9/0.5/0.5)의 경우 모두 semi-IPN 구조의 복합막이지만 소량의 에스테르화된 PVA/PAA 가교 네트워크가 존재하기 때문에 완전히 용해되어 우수한 가수분해 안정성을 가지는 것을 알 수 있었다.

### **【0125】 실험예 11: 수소 투과성 분석**

【0126】 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 수소 투과성을 확인하였으며, 그 결과는 도 14에 나타내었다. 수소 투과성은 60 °C에서의 5% RH 및 95% RH의 습도 조건에서 측정되었다.

【0127】 도 14는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 NPP-9.5/0.25/0.25, NPP-9/0.5/0.5, rNafion 및 PP-55에 대하여 60 °C에서의 5% RH 및 95% RH의 습도 조건에서 측정된 수소 투과성의 습도 의존성 그래프와 5% RH(건조) 및 95% RH(습식) 상태에서의 NPP-9.5/0.25/0.25 막에 대한 형태학적 구조를 계략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 14를 참조하면, 건조 상태(5% RH)에서 상기 실시예 1, 2는 semi-IPN 구조 형태의 막이 가진 독특한 형태학적 특징으로 인해 상기 비교예 1(rNafion) 및 비교예 2(PP-55)에 비해 중간 수소 투과성을 나타내었다. 또한 95% RH에서 상기 실시예 1, 2는 5% RH에서의 수소 투과성에 비해 수소 투과성이 현

저하게 감소한 것으로 나타났는데, 이는 소량의 PVA/PAA가 첨가되었기 때문임을 알 수 있었다.

【0128】 또한 95% RH에서는 5% RH와 비교하여 수소 투과도 값에 현저한 차이가 있었다. 상기 비교예 1(rNafion)의 수소 투과성은 예상대로 증가하였고, 상기 실시예 1, 2의 수소 투과성은 상기 비교예 1(rNafion)과 5% RH에서의 수소 투과성에 비해 현저하게 감소하였다. 이러한 수소 투과성의 감소는 상기 비교예 2(PP-55)의 막 특성 때문임을 짐작하였다. 즉, 95% RH에서 상기 비교예 2(PP-55)의 수소 투과성 성능은 원시 폴리머(PVA 및 PAA)의 친수성 특성으로 인해 물을 흡수하고 팽창하는 반면에 막의 치수 변화는 에스테르화된 가교 네트워크에 의해 제한적으로 작용함으로써 친수성과 가교 특성 사이의 상호 작용에 의한 것임을 알 수 있었다.

【0129】 한편, 95% RH에서 상기 비교예 2(PP-55)의 경우 공급 가스 압력이 두 배가 되었음에도 불구하고 기포 유량계로의 수소 투과성 흐름을 나타내지 않아 측정이 불가능하였다. 또한 상기 비교예 2(PP-55)는 5% RH에서 자체적으로 수소를 투과할 수 있는 상당한 수의 기공을 가지고 있는 반면에 95% RH에서는 기공 직경이 줄어들고 수소 투과가 제한적인 것을 알 수 있었다. 이는 상기 비교예 2(PP-55)의 경우 친수성이 높은 고분자가 부풀어 오르는 동안 치수 변화가 발생하였기 때문임을 알 수 있었다. 상기 비교예 2(PP-55)는 에스테르화된 가교 네트워크 구조로 인해 원자 골격은 제한된 변위로 제 위치에 단단히 고정된다. 이에 따라 부풀어 오른 상기 비교예 2(PP-55)의 막은 크기가 수평 및 수직 방향으로 증가하고 가능한 기공 직경이 크게 줄어들 때 대부분의 자유 공간을 차지하기 때문이다.



【0130】 상기 도 14에서 5% RH(건조) 및 95% RH(습식) 상태에서의 NPP-9.5/0.25/0.25 막에 대한 형태학적 구조를 살펴보면, 적은 함량의 PVA/PAA 고분자를 Nafion에 첨가하고, semi-IPN 구조에 대한 에스테르화 가교 모티브로서 수소 투과성을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 보여준다. 특히, 상기 실시예 2(NPP-9/0.5/0.5)는 수소 투과성이 가장 낮은 것을 확인하였다.

【0131】 이상과 같이, 상기 실시예 1, 2의 경우 상기 비교예 1, 2와 비교하여 개선된 보수력, 양성자 이온전도도 및 치수 안정성을 확보할 수 있으며, 수소 교차 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 시너지 효과가 있음을 확인하였다. 특히 상기 실시예 1(NPP-9.5/0.25/0.25)의 경우 양성자 이온전도도가 189.2 mS/cm(80℃)로 가장 높은 수치를 나타내었고, 수소 투과율이 상기 비교예 1(rNafion)에 비해 49.4%로 낮아 가장 우수한 전지 성능을 나타내었다. 또한 저비용의 PVA 및 PAA 고분자를 나피온막에 간단한 방법으로 가교 결합시켜 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 갖는 복합막을 형성함으로써 제조비용을 현저하게 절감할 수 있었다.

## 【청구범위】

### 【청구항 1】

나피온막; 및

상기 나피온막 내에 가교 결합되고, 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지;를 포함하는 양성자 교환막용 복합막으로서,

상기 가교 고분자 수지는 상기 나피온막 내에 가교되어 반상호침투성 고분자 네트워크(semi-IPN (interpenetrating polymer network)) 구조를 형성하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

### 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 제1 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리비닐클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

### 【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 제1 고분자는 폴리비닐알코올이고, 상기 폴리비닐알코올은 중량평균분자량이 400,000 내지 500,000 g/mol 인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막

용 복합막.

**【청구항 4】**

제1항에 있어서,

상기 제2 고분자는 폴리아세트산, 폴리메타크릴산, 폴리스티렌술폰산 및 폴리비닐술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

**【청구항 5】**

제4항에 있어서,

상기 제2 고분자는 폴리아세트산이고, 상기 폴리아세트산은 중량평균분자량이 150,000 내지 300,000 g/mol 인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

**【청구항 6】**

제1항에 있어서,

상기 양성자 교환막용 복합막은 나피온막, 제1 고분자 및 제2 고분자가 8: 2: 2 내지 9.7: 0.15: 0.15 중량비로 혼합된 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

**【청구항 7】**

제1항에 있어서,

상기 양성자 교환막용 복합막은 두께가 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

**【청구항 8】**

제1항에 있어서,

상기 양성자 교환막용 복합막은 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 0.75 내지 0.85 meq/g이고, 20 내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화이온 전도도가 55.12 내지 105.20 mS/cm이며, 60 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수산화이온 전도도가 96.10 내지 145.59 mS/cm인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

**【청구항 9】**

제1항에 있어서,

상기 양성자 교환막용 복합막은 건조 상태에서 영률이 0.2 내지 0.4 GPa이고, 인장강도가 14 내지 17 MPa이며, 연신율이 56 내지 110%인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막.

**【청구항 10】**

제1항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항의 복합막을 포함하는 연료전지용 양성자 교환막.

**【청구항 11】**

제10항의 양성자 교환막을 포함하는 연료전지.

**【청구항 12】**

제11항의 연료전지를 포함하는 운송장치.

**【청구항 13】**

제10항의 양성자 교환막을 포함하는 전기화학장치.

**【청구항 14】**

나피온 분산액에 제1 고분자 전구체 용액 및 제2 고분자 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 열처리하여 에스테르화 반응에 의해 가교 결합된 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계; 및

상기 양성자 교환막용 복합막을 세척한 후 건조하는 단계;를 포함하고,

상기 양성자 교환막용 복합막은 나피온막 내에 제1 고분자 및 제2 고분자를 포함하는 가교 고분자 수지가 가교되어 반상호침투성 고분자 네트워크(semi-IPN (interpenetrating polymer network)) 구조를 형성하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법.

### 【청구항 15】

제14항에 있어서,

상기 제1 고분자 전구체 용액은 폴리비닐알코올이고, 상기 폴리비닐알코올은 중량평균분자량이 400,000 내지 500,000 g/mol 인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법.

### 【청구항 16】

제14항에 있어서,

상기 제2 고분자 전구체 용액은 폴리아세트산이고, 상기 폴리아세트산은 중량평균분자량이 150,000 내지 300,000 g/mol 인 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법.

### 【청구항 17】

제14항에 있어서,

상기 혼합 용액을 제조하는 단계는 나피온 분산액, 제1 고분자 전구체 용액

및 제2 고분자 전구체 용액을 8: 2: 2 내지 9.7: 0.15: 0.15 중량비로 혼합하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법.

### 【청구항 18】

제14항에 있어서,

상기 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계는 상기 혼합 용액을 몰드에 붓고 70 내지 80 °C에서 22 내지 26 시간 동안 1차 열처리하는 단계; 및

상기 1차 열처리된 몰드를 110 내지 130 °C에서 10 내지 20분 동안 2차 열처리하는 단계;

를 더 포함하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법.

### 【청구항 19】

제14항에 있어서,

상기 제1 고분자 전구체 용액은 폴리비닐알코올이고, 상기 폴리비닐알코올은 중량평균분자량이 440,000 내지 460,000 g/mol 이고,

상기 제2 고분자 전구체 용액은 폴리아세트산이고, 상기 폴리아세트산은 중량평균분자량이 190,000 내지 210,000 g/mol 이고,

상기 혼합 용액을 제조하는 단계는 나피온 분산액, 제1 고분자 전구체 용액 및 제2 고분자 전구체 용액을 8: 2: 2 내지 9.7: 0.15: 0.15 중량비로 혼합하고,

상기 양성자 교환막용 복합막을 제조하는 단계는 상기 혼합 용액을 몰드에 붓고 73 내지 76 °C에서 23 내지 25 시간 동안 1차 열처리하는 단계; 및

상기 1차 열처리된 몰드를 115 내지 125 °C에서 13 내지 17분 동안 2차 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인 연료전지의 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막의 제조방법.



**【요약서】****【요약】**

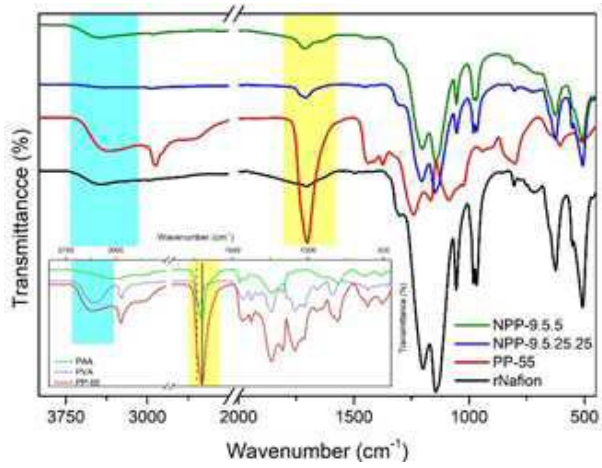
본 발명은 나피온 기반 양성자 교환막용 복합막, 이의 제조방법, 상기 복합막을 포함하는 양성자 교환막 및 상기 양성자 교환막을 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나피온막 내에 2종의 고분자를 에스테르화 반응에 의해 가교 결합시켜 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 형성함으로써 기존 나피온막이 가진 나노채널 수의 감소와 이온 클러스터의 분리로 인한 물 이동성 방해를 방지하여 수소교차 발생을 효과적으로 억제할 수 있고, 양성자 이온전도도, 치수 안정성 및 보수력을 현저하게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 저비용의 고분자들을 나피온막에 간단한 방법으로 가교 결합시켜 반상호침투성 고분자 네트워크 구조를 갖는 복합막을 형성함으로써 제조비용을 현저하게 절감할 수 있다.

**【대표도】**

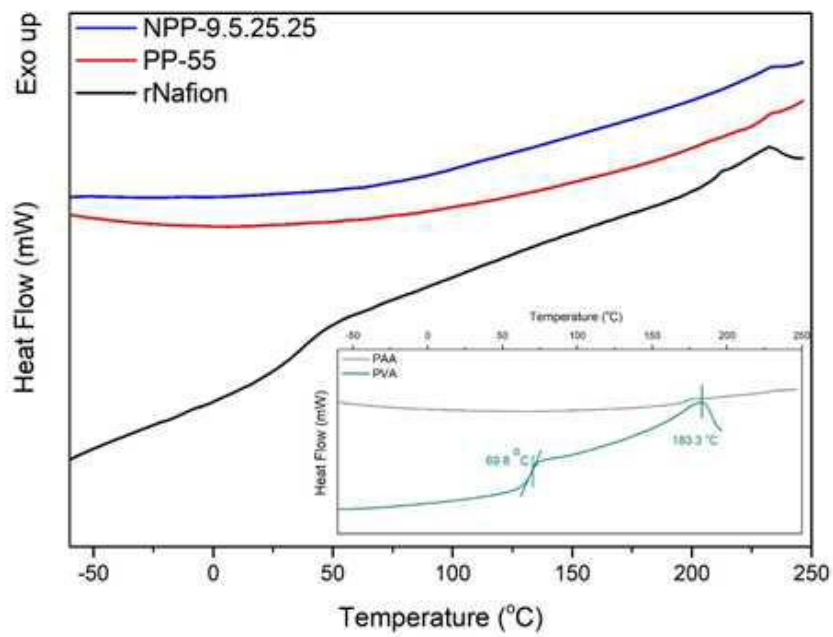
도 14

## 【도면】

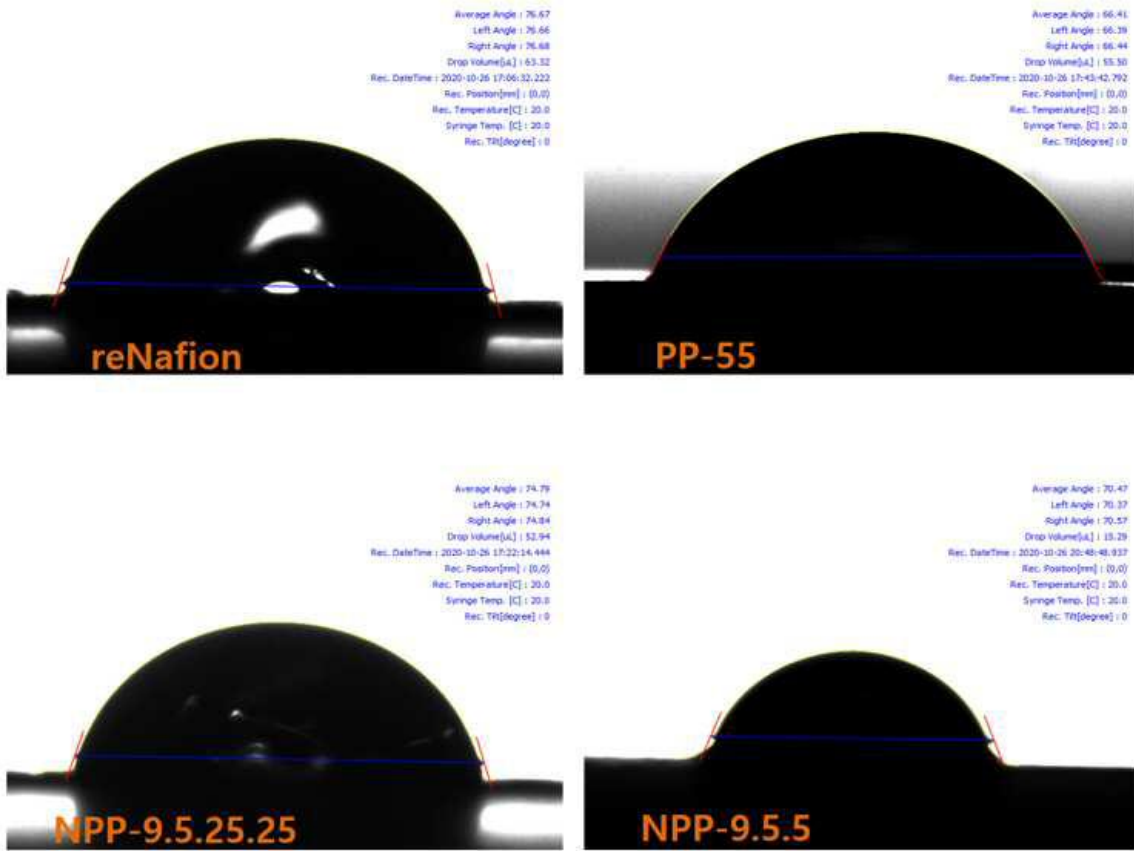
【도 1】



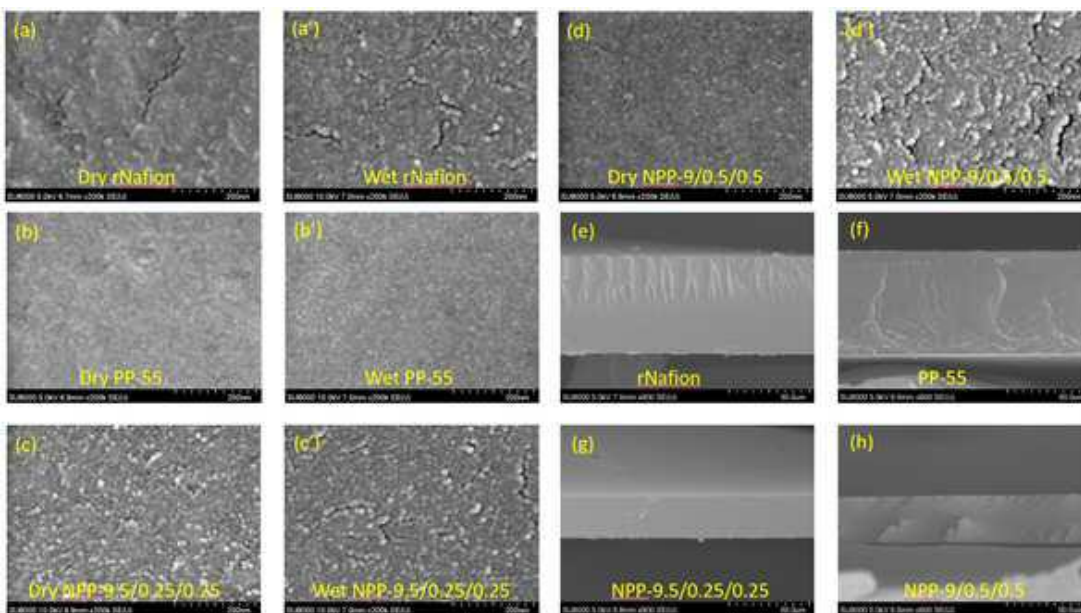
【도 2】



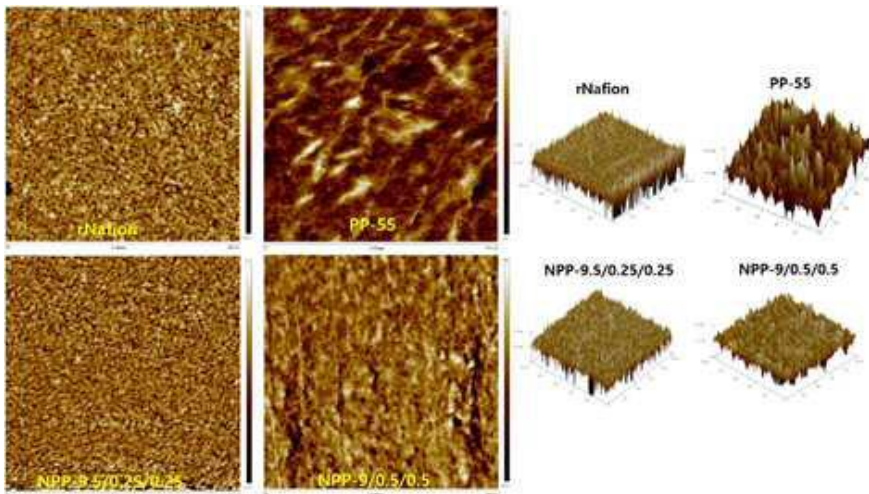
【도 3】



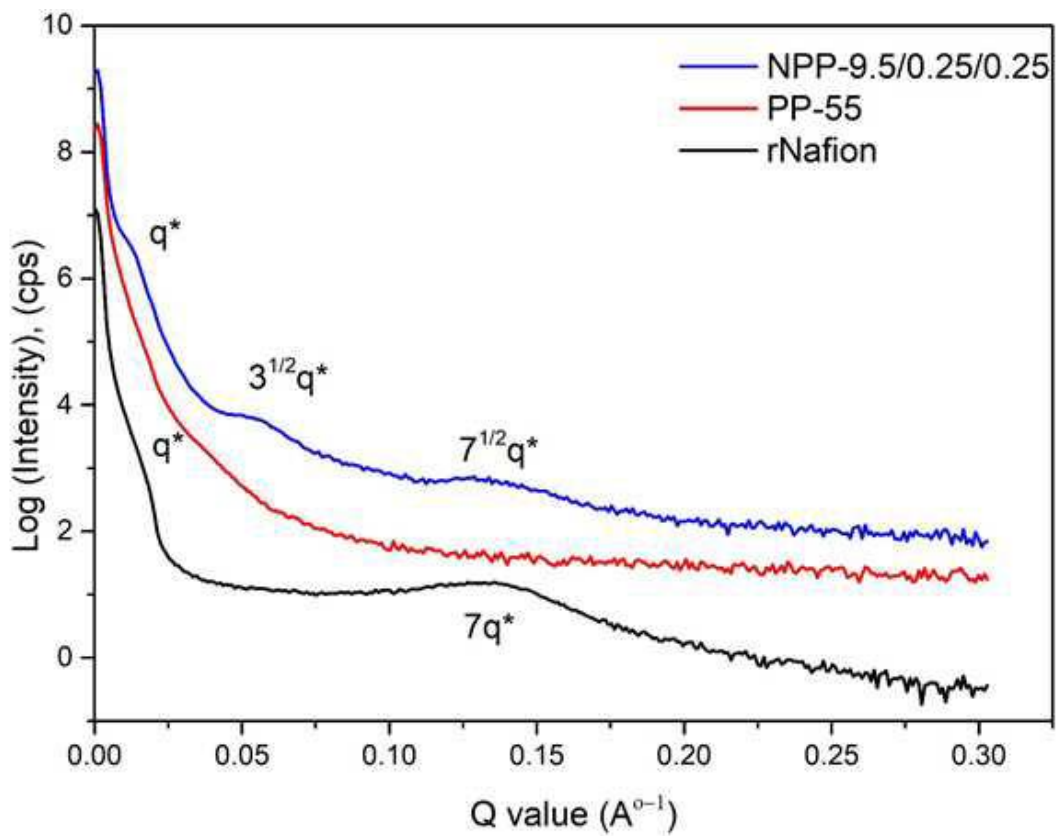
【도 4】



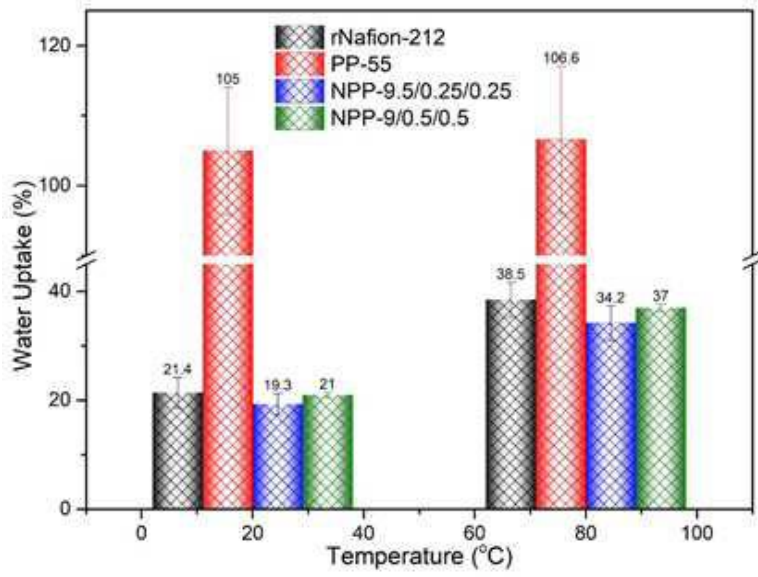
【도 5】



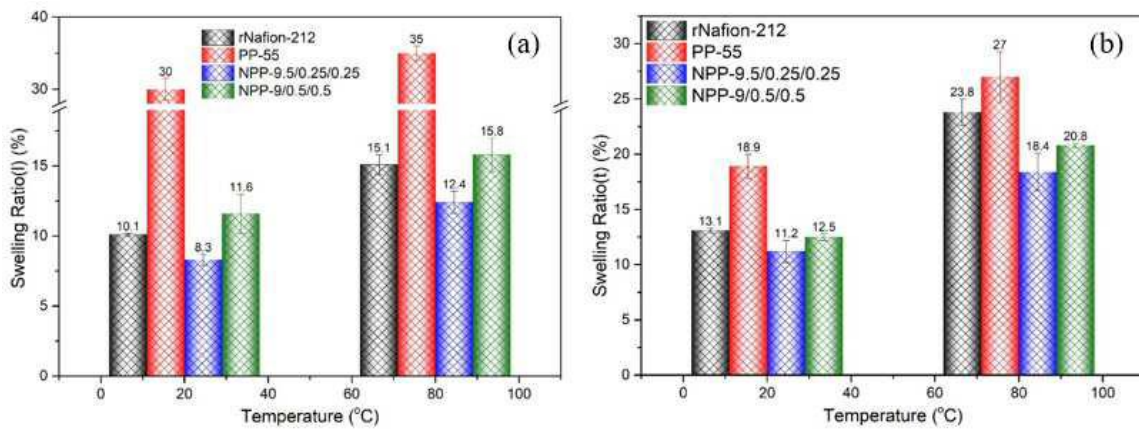
【도 6】



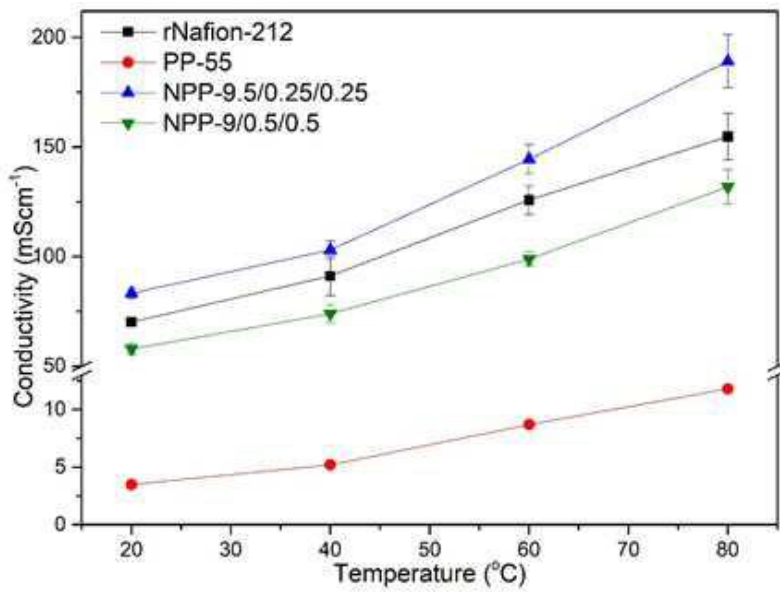
【도 7】



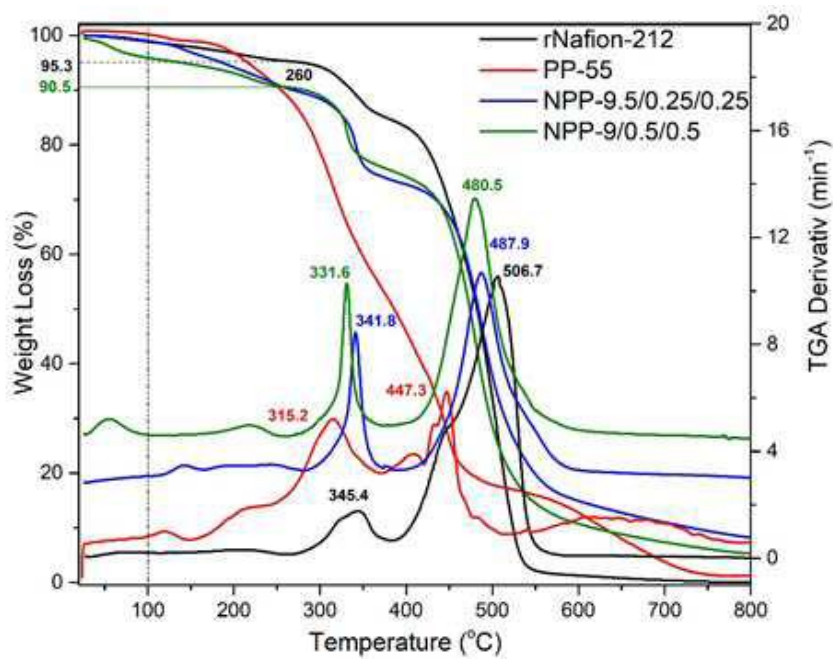
【도 8】



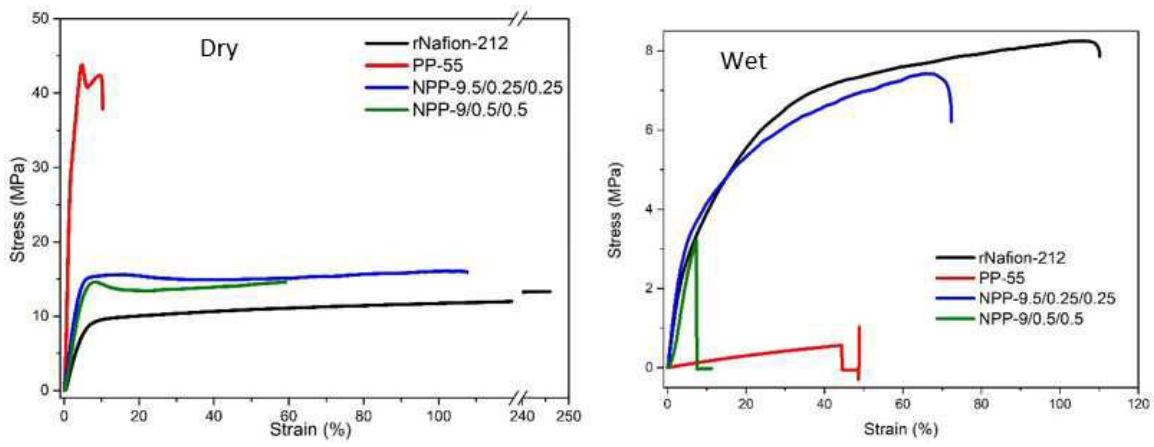
【도 9】



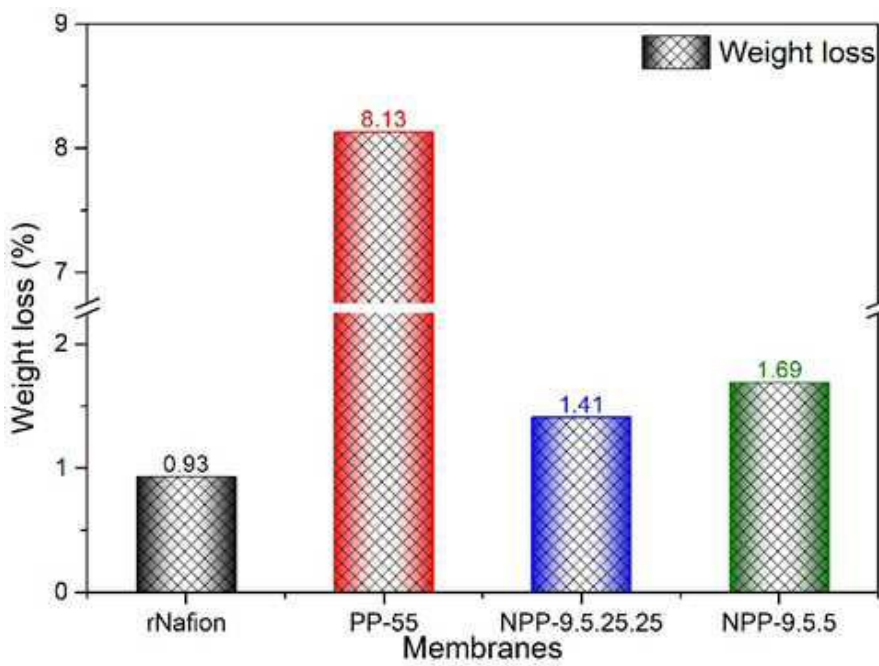
【도 10】



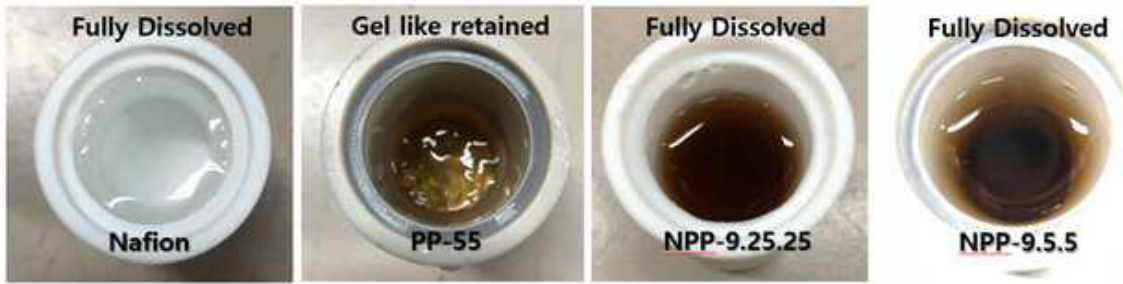
【도 11】



【도 12】



【도 13】



【도 14】

