



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0139567
(43) 공개일자 2019년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08K 5/5415 (2006.01)
C08K 5/5435 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2218 (2013.01)
C08J 5/2287 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0066183
(22) 출원일자 2018년06월08일
심사청구일자 2018년06월08일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이희우
서울특별시 마포구 상암산로1길 92, 710동 1101호(상암동, 상암월드컵파크 7단지)
최승영
경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 109동 1001호(지곡동, 효자그린아파트)
김상우
서울특별시 강남구 학동로 609, 3동 509호(청담동, 청담삼익아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

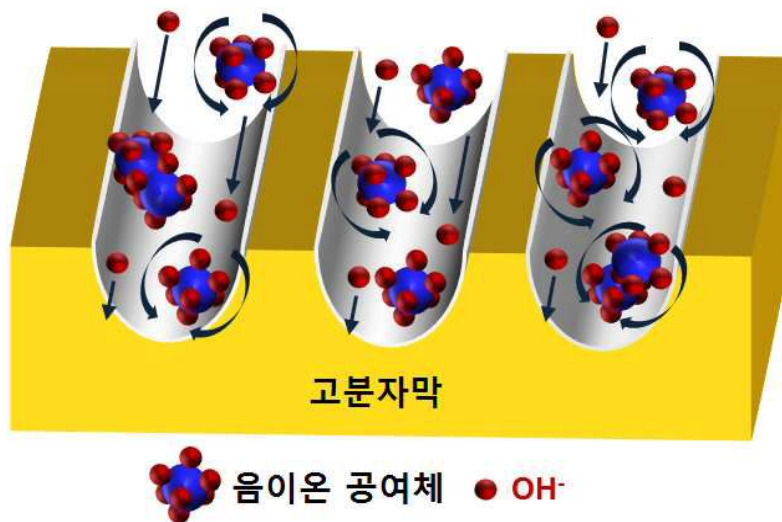
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 음이온 나노복합막 및 이를 포함하는 음이온 교환막 연료전지

(57) 요약

나노채널을 갖는 이온전도성 고분자막; 및 상기 나노채널 내에 위치하며, 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 포함하는 음이온 공여체(anion donor)를 포함하는 음이온 전도성 나노복합막, 및 이를 포함하는 음이온 교환막 연료전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/5415 (2013.01)

C08K 5/5435 (2013.01)

H01M 8/1048 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201970035

부처명 삼성디스플레이(주)

연구관리전문기관 삼성디스플레이(주)

연구사업명 연구용역

연구과제명 플렉서블 디스플레이 패널 보호용 내충격 코팅 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

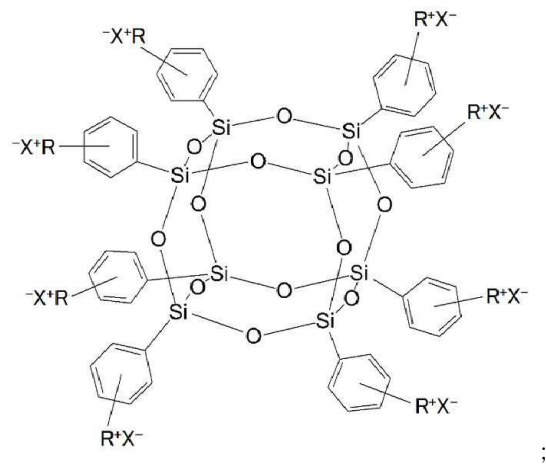
청구항 1

나노채널을 갖는 이온전도성 고분자막; 및

상기 이온전도성 고분자막의 상기 나노채널 내에 위치하며, 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 음이온 공여체(anion donor)

를 포함하는, 음이온 전도성 나노복합막;

[화학식 1]



상기 식에서,

R^+ 는 양이온이고,

X^- 는 음이온임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 양이온 R^+ 는 암모늄 ($N^+R^1R^2R^3R^4$), 포스포늄 ($P^+R^1R^2R^3R^4$), 설포늄 ($S^+R^1R^2R^3$) 양이온이고, 상기 R^1 내지 R^4 는, 각각 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_6 의 선형, 분지형, 또는 고리형 알킬기인, 음이온 전도성 나노복합막.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 음이온 X^- 는 OH^- , HCO_3^- , Cl^- , 및 Br^- 중 어느 하나인 것인, 음이온 전도성 나노복합막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 나노채널은 1 nm 내지 20 nm의 폭을 가지는 것인, 음이온 전도성 나노복합막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 음이온 공여체는 나노입자 형태를 가지는 것인, 음이온 전도성 나노복합막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 나노입자는 1 nm 내지 2 nm의 크기를 가지는 것인, 음이온 전도성 나노복합막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 음이온 공여체는 상기 고분자에 대하여 5 wt% 이하의 함량으로 분산되어 있는 것인, 음이온 전도성 나노복합막.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 음이온 전도성 나노복합막을 포함하는, 음이온 교환막 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 음이온 전도성 나노복합막 및 상기 음이온 전도성 나노복합막을 포함하는 음이온 교환막 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이온 교환막(Ion Exchange Membrane)은 막 자체에 이온교환기를 지녀 이온을 선택적으로 투과시키는 막으로 전기투석, 확산투석, 연료전지 등의 분야에서 활용되며, 특히 연료전지 분야에서 양성자 교환막 연료전지 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC), 음이온 교환막 연료전지 (anion exchange membrane fuel cell, AEMFC), 다이렉트 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC), 산화환원 유동 에너지 저장장치(redox flow battery, RFB) 등에 폭넓게 사용되고 있다. 이온 교환막은 전기적 저항이 작고, 이온의 선택투과성이 뛰어나며, 화학적 안정성이 있고, 기계적 강도가 클수록 그 활용도가 높다.

[0003] 특히, 연료전지 시스템 중 가장 많이 연구되어온 양성자 교환막 연료전지 (PEMFC) 시스템은 실제로 상용화에 근접했으나 고가의 백금 촉매를 사용하여 가격적인 문제로 어려움을 겪고 있다. 이에, 전기적 산화환원이 쉬워 저가의 비금속 촉매를 사용할 수 있는 음이온 교환막 연료전지 (AEMFC)가 최근 부각되고 있다. 그러나, OH^- , HCO_3^- , Cl^- , Br^- 등의 음이온들은 양성자(proton)에 비해 이온 이동도(ion mobility)가 낮기 때문에 이온전도도가 낮아 이를 극복해야 한다는 문제점이 있다.

[0004] 구체적으로, 음이온 교환막 연료전지는 최근 조명을 받아 연구되기 시작하였다. 특히, PEMFC의 상용막으로 쓰이는 나피온(Nafion)은 0.1 S/cm @80℃ 수준의 높은 이온전도도를 가지므로 음이온 교환막도 유사한 수준의 이온전도도를 달성해야 상용화가 가능할 것으로 예상된다.

[0005] 음이온 교환막과 관련하여, 종래에는 불소계 및 탄화수소계 고분자의 측쇄 말단에 음이온 전도성을 부여하는 양이온(cation)을 여러 가지 종류를 합성하여 성능을 비교하는 연구결과 등이 보고되었다. 상기 양이온으로

TMA(trimethyl amine), TEA(triethyl amine), TMP(trimethyl phosphinium), 메틸 이마다졸륨(methyl imidazolium) 등을 사용하여 불소계 및 탄화수소계 고분자와 합성하는 경우, 입체장해적 요인 및 음이온 해리도 등의 원인으로 인해 TMA가 가장 높은 이온전도성을 보이는 것으로 보고되었다. 그러나, 수분팽윤 문제가 없는 범위의 IEC(ion exchange capacity)를 가지면서 TMA를 양이온(cation)으로 갖는 탄화수소계 고분자 주쇄의 음이온 교환막의 경우, 0.03 S/cm 이하의 낮은 이온전도도를 나타내어 상용화에는 어려움이 있고, 불소계 주쇄의 음이온 교환막은 0.05 S/cm 정도의 이온전도도를 나타내지만 나피온(Nafion)의 절반 수준 밖에 되지 않아 더욱 이온전도도를 높여줄 수 있는 방안이 필요하다.

[0006] 한편, 대한민국 등록특허 제10-1773245호는, 프로톤(양성자) 주쇄와 프로톤(양성자) 받개를 갖는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 탄화수소계 나노 복합막 및 이의 제조방법에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

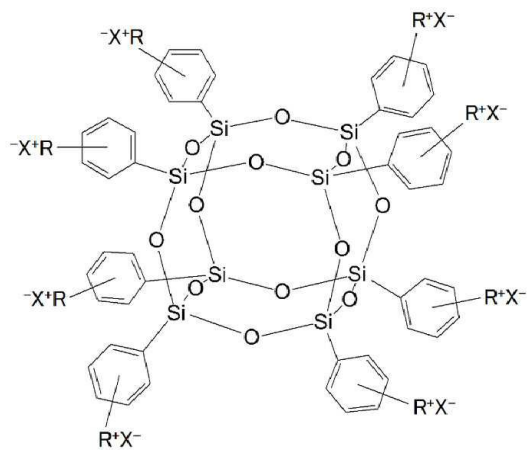
[0007] 본원은, 나노채널을 갖는 이온전도성 고분자막; 및 상기 이온전도성 고분자막의 상기 나노채널 내에 위치하며, 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 포함하는 음이온 공여체(anion donor)를 포함하는 음이온 전도성 나노복합막 및 상기 음이온 전도성 나노복합막을 포함하는 음이온 교환막 연료전지를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 나노채널을 갖는 이온전도성 고분자막; 및 상기 이온전도성 고분자막의 상기 나노채널 내에 위치하며, 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 음이온 공여체(anion donor)를 포함하는, 음이온 전도성 나노복합막을 제공한다:

[0010] [화학식 1]



[0011] ;

[0012] 상기 식에서, R⁺는 양이온이고, X는 음이온임.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 음이온 전도성 나노복합막을 포함하는, 음이온 교환막 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 일 구현예에 의하면, 음이온 공여체(anion donor)가 포함된 음이온 전도성 나노복합막의 나노채널의 크기가 증가하고 추가적인 음이온 소스(source)를 제공해 이온전도도가 향상될 수 있다.

[0015] 본원의 일 구현예에 의하면, 이온전도도가 향상된 음이온 전도성 나노복합막 및 이를 포함하는 음이온 연료전지를 제공할 수 있다. 상기 음이온 연료전지는 캐소드에서 산소의 전기적 환원이 용이하기 때문에 종래의 양성자

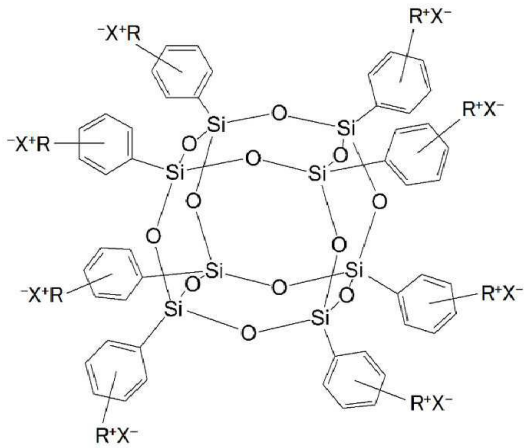
연료전지에서 사용되는 고가의 백금 촉매를 대신하여 저가의 비금속 촉매를 사용할 수 있고, 이에 따라 비용이 절감되는 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 음이온 나노복합막의 모식도이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 수분 흡수율을 나타낸 그래프이다.
- 도 4a 내지 도 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 AFM 토폴로지(topology)이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 나노채널의 크기를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 제 1 측면은, 나노채널을 갖는 이온전도성 고분자막; 및 상기 이온전도성 고분자막의 상기 나노채널 내에 위치하며, 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 음이온 공여체(anion donor)를 포함하는, 음이온 전도성 나노복합막을 제공한다:
- [0029] [화학식 1]



[0030]

;

[0031]

상기 식에서, R^+ 는 양이온이고, X^- 는 음이온임.

[0032]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온 R^+ 는 암모늄 ($N^+R^1R^2R^3R^4$), 포스포늄 ($P^+R^1R^2R^3R^4$), 셀포늄 ($S^+R^1R^2R^3$) 양이온이고, 상기 R^1 내지 R^4 는, 각각 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_6 의 선형, 분지형, 또는 고리형 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양이온은 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리메틸포스포늄, 트리에틸포스포늄, 트리메틸셀포늄, 트리에틸셀포늄, 또는 이들의 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033]

예를 들어, 상기 C_1 - C_6 의 선형 또는 분지형 알킬기는, 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(n Pr), iso-프로필기(i Pr), n-부틸기(n Bu), tert-부틸기(t Bu), iso-부틸기(i Bu), sec-부틸기(s Bu), 펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 페닐기, 및 이들의 이성질체 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 X^- 는 OH^- , HCO_3^- , Cl^- , 및 Br^- 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035]

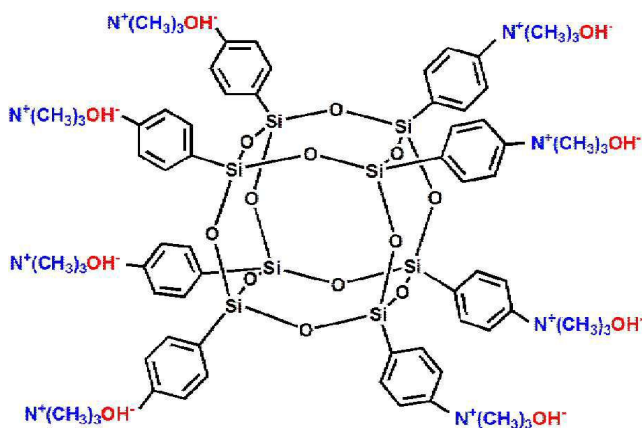
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이온전도성 고분자막은 불소계 고분자 주쇄 또는 탄화수소계 고분자 주쇄를 가지는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 불소계 고분자 주쇄를 가지는 이온전도성 고분자막은 Nafion, 또는 Aquivion 등 불소계 주쇄 (CF_2 - CF_2)를 갖는 고분자에서 양이온교환기를 음이온교환기로 교체하여 개질된 고분자 등을 포함하여 형성된 고분자막 일 수 있고, 상기 탄화수소계 고분자 주쇄를 가지는 이온전도성 고분자막은 폴리에테르에테르케톤 (Polyetheretherketon), 폴리설폰 (Polysulfone), 또는 폴리(아릴렌 에테르 설폰) [Poly(arylene ether sulfone)] 등을 포함하여 형성된 고분자막 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036]

예를 들어, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 음이온 공여체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

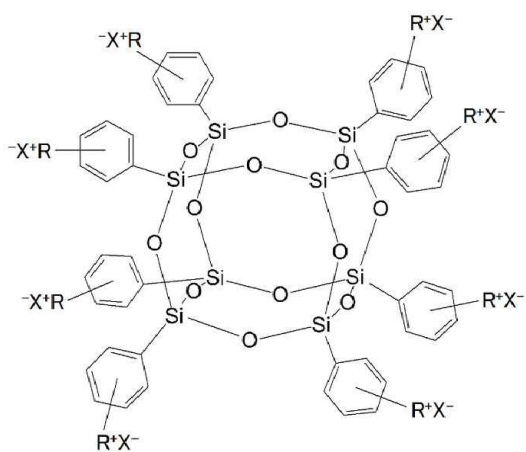
[0037]

[화학식 2]



[0038]

- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노채널은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 폭을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 나노채널의 폭은 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 17.5 nm, 약 1 nm 내지 약 15 nm, 약 1 nm 내지 약 12.5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 7.5 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 7.5 nm 내지 약 20 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 12.5 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 17.5 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 공여체는 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 음이온 공여체 나노입자는 상기 나노채널 내에서 자유로운 이동이 가능하도록 상기 나노채널의 폭보다 상기 나노입자의 크기가 작은 것이 바람직하고, 예를 들어, 상기 나노입자는 약 1 nm 내지 약 2 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온 공여체 나노입자의 크기가 크면 상기 나노채널을 블로킹해서 이온 전도도가 저하될 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 전도성 나노복합막 상기 음이온 공여체의 분산 비율에 따라 전도도가 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 공여체는 상기 고분자(고분자막)에 대하여 약 5 wt% 이하의 함량으로 분산되어 있는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자막에 대한 상기 음이온 공여체의 분산 비율은 약 5 wt% 이하, 약 4 wt% 이하, 약 3 wt% 이하, 약 2 wt% 이하, 약 1 wt% 이하, 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 3 wt%, 또는 약 3 wt% 내지 약 4 wt%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 음이온 전도성 나노복합막을 포함하는, 음이온 교환막 연료 전지를 제공한다.
- [0045] 본원의 제 2 측면에 따른 음이온 교환막 연료전지는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 음이온 전도성 나노복합막에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다하더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 전도성 나노복합막은 나노채널을 갖는 고분자막; 및 상기 고분자막의 상기 나노채널 내에 위치하며, 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 음이온 공여체(anion donor)를 포함한다:
- [0047] [화학식 1]



- [0048] ;
- [0049] 상기 식에서, R^+ 는 양이온이고, X는 음이온임.

- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온 R^+ 는 암모늄 ($N^+R^1R^2R^3R^4$), 포스포늄 ($P^+R^1R^2R^3R^4$), 셀포늄 ($S^+R^1R^2R^3$) 양이온이고, 상기 R^1 내지 R^4 는, 각각 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_6 의 선형, 분지형, 또는 고리형 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양이온은 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리메틸포

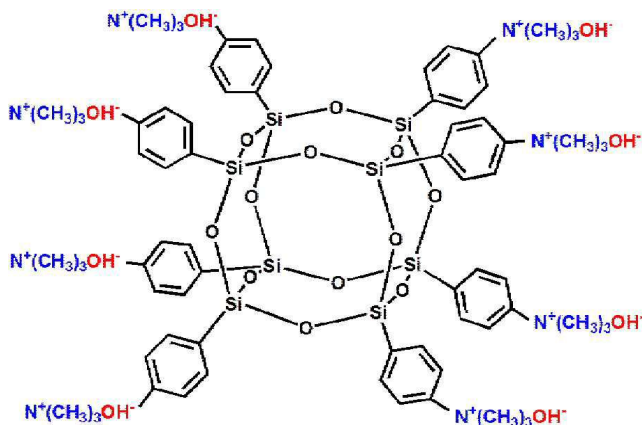
스포늄, 트리에틸포스포늄, 트리메틸설포늄, 트리에틸설포늄, 또는 이들의 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 예를 들어, 상기 C₁-C₆의 선형 또는 분지형 알킬기는, 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(ⁿPr), iso-프로필기(ⁱPr), n-부틸기(ⁿBu), tert-부틸기(^tBu), iso-부틸기(ⁱBu), sec-부틸기(^sBu), 페닐기, 펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 및 이들의 이성질체 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 X는 OH⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, 및 Br⁻ 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 등을 포함하여 형성된 고분자막 일 수 있고, 상기 탄화수소계 고분자 이온전도성 고분자막은 본 기술분야에 공지된 불소계 고분자 주쇄 또는 탄화수소계 고분자 주쇄를 가지는 고분자를 포함하는 막일 수 있다. 예를 들어, 상기 불소계 고분자 주쇄를 가지는 이온전도성 고분자막은 Nafion, 또는 Aquivion 등 불소계 주쇄 (CF₂-CF₂)를 갖는 고분자에서 양이온교환기를 음이온교환기로 교체하여 개질된 고분자들을 포함하여 형성된 고분자막일 수 있고, 상기 탄화수소계 고분자 주쇄를 가지는 이온전도성 고분자막은 폴리에테르에테르케톤 (Polyetheretherketon), 폴리설포 (Polysulfone), 또는 폴리(아릴렌 에테르 설포) [Poly(arylene ether sulfone)] 등을 포함하여 형성된 고분자막 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산을 포함하는 음이온 공여체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0054] [화학식 2]



[0055]

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 교환막 연료전지는 상기 음이온 교환막의 나노채널 내에 상기 음이온 공여체 나노입자를 분산시켜 고분자(다면체 올리고머형 실세스퀴옥산) 자체의 IEC를 높이지 않고, 상기 나노채널 내에 추가적인 음이온 소스(anion source)를 제공하여 이온전도도를 높여주는 기술이다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노채널은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 폭을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 나노채널의 폭은 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 17.5 nm, 약 1 nm 내지 약 15 nm, 약 1 nm 내지 약 12.5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 7.5 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 2.5 nm, 약 2.5 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 7.5 nm 내지 약 20 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 12.5 nm 내지 약 20 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 17.5 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온 공여체는 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노채널 내에서 자유로운 이동이 가능하도록 상기 나노채널의 폭보다 상기 나노입자의 크기가 작은 것이 바람직하고, 예를 들어, 상기 나노입자는 약 1 nm 내지 약 2 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온 공여체 나노입자의 크기가 크면 상기 나노채널을 블로킹해서 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[0060] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] [실시예]

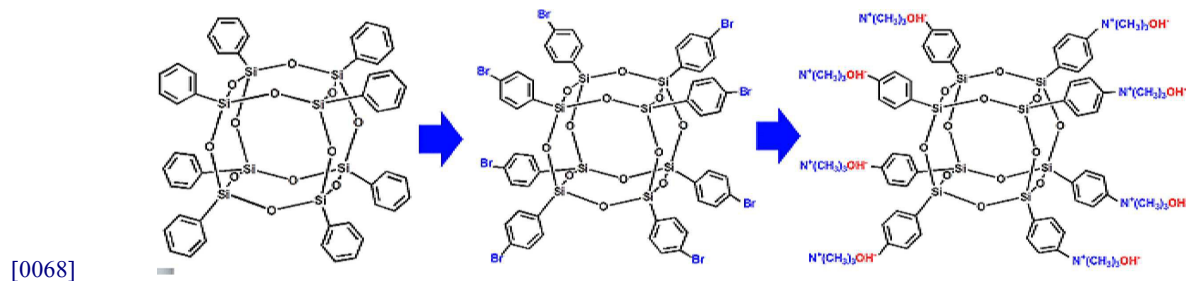
[0063] <실시예 1>

[0064] 1. 음이온 공여체 나노입자의 제조

[0065] 페닐기가 치환된 다면체 올리고머형 실세스퀴옥산 (octaphenyl POSS)를 용매인 CH_2Cl_2 에 녹인 후 촉매인 FeBr_3 를 넣어주고 Br_2 를 적상(dropwise) 후 상온에서 24 시간 반응시켜 POSS-Br를 제조하였다. 그 후 NaHSO_3 를 과량 넣어 미반응 Br_2 를 제거하였다.

[0066] 상기 제조한 POSS-Br를 용매인 NMP에 녹인 후 과량의 트리메틸아민 용액(trimethylamine solution)을 첨가해 24 시간 반응시킨 후 에틸 에테르(Ethyl ether)를 첨가하여 미반응 트리메틸아민(trimethylamine)을 제거한 후, 정제과정을 거쳐 최종적으로 트리메틸암모늄(trimethylammonium)이 치환된 POSS(음이온 공여체 나노입자)를 합성했다.

[0067] [반응식 1]



[0070] 2. 음이온 전도성 나노복합막의 제조

[0071] 고분자막으로서 시중에 판매되고 있는 FAA-3을 이용하였고, AEM의 낮은 이온전도도를 극복하기 위해, 상기 FAA-3에 본 실시예에서 제조된 음이온 공여체 나노입자를 추가적인 음이온 소스로서 도입하였다. 이하에서는, FAA-3에 대한 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율(1 wt%, 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%, 및 5 wt%)에 따라 각각 NC1 내지 NC5로 나타내었다.

[0072] 도 2는, 본 실시예에서 제조된 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다. 상기 나노입자의 최적 분산 비율(NC3)에서 상기 이온전도도는 약 73 mS/cm로서, 상기 고분자막이 분산되지 않은 FAA-3의 이온전도도인 62 mS/cm에 비하여 약 18% 가량 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 나노입자의 분산 비율이 일정 수준을 초과하는 경우에는 오히려 상기 이온전도도가 저하되었다.

[0073] 도 3은, 본 실시예에서 제조된 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 수분 흡수율을 나타낸 그래프이며, 음이온 공여체 나노입자의 분산비율이 증가할수록 수분 흡수율이 증가함을 확인 할 수 있다.

[0074] 도 4a 내지 도 4d는, 본 실시예에서 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 응집 정도를 확인하기 위한 AFM 토폴로지(topology)이다. 도 4a 내지 도 4d에 나타난 바와 같이, 나노채널 내에서 NC3이 가장 균일한 분산을 나타내었다. 이에 따라 AEM의 이온전도도가 향상되었으며, 상기 나노입자의 분산 비율이 일정 수준 이상 증가하면 도 4d에 나타난 바와 같이 나노입자의 응집이 발생하여 나노채널을 블로킹(blocking)하는 현상이 발생해 이온전도도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[0075] 도 5는, 상기 음이온 공여체 나노입자의 분산 비율에 따른 나노채널의 크기를 나타낸 SAXS (small angle X-ray scattering) 그래프이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 음이온 공여체 나노입자의 함량이 증가할수록 상기 나노채널의 크기 또한 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적

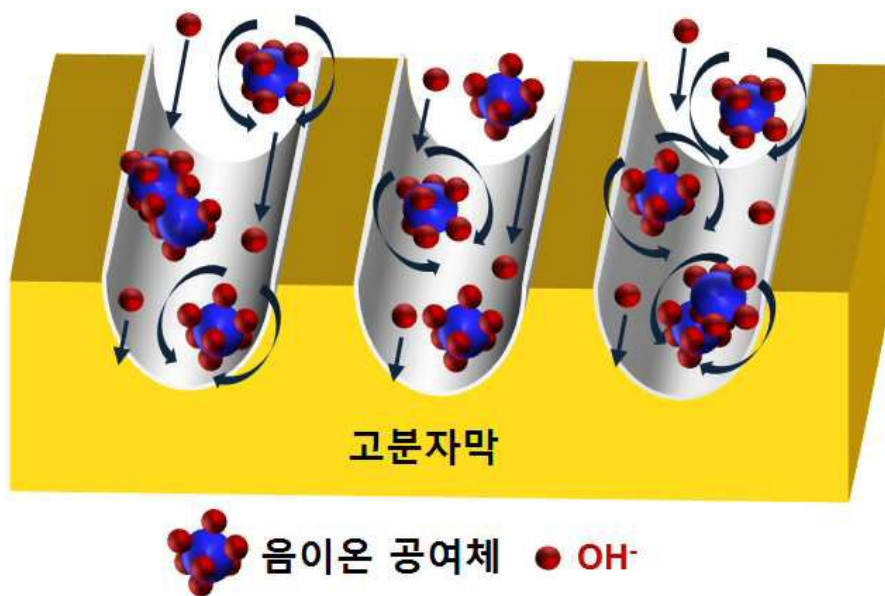
사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0078]

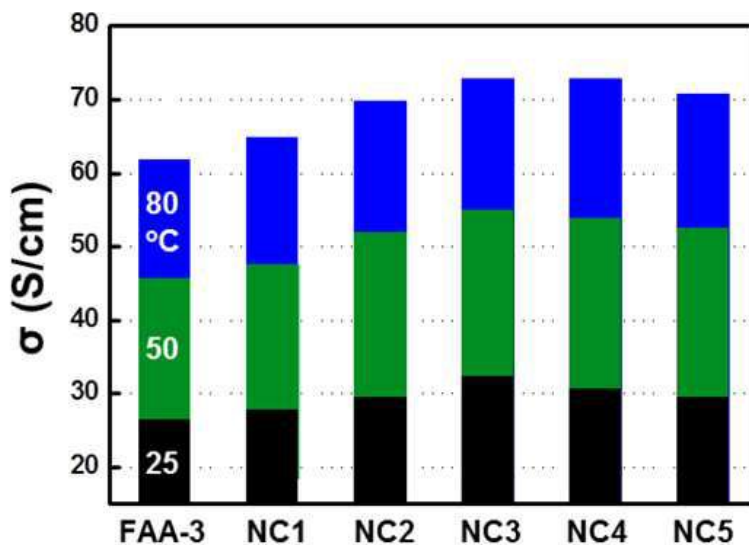
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

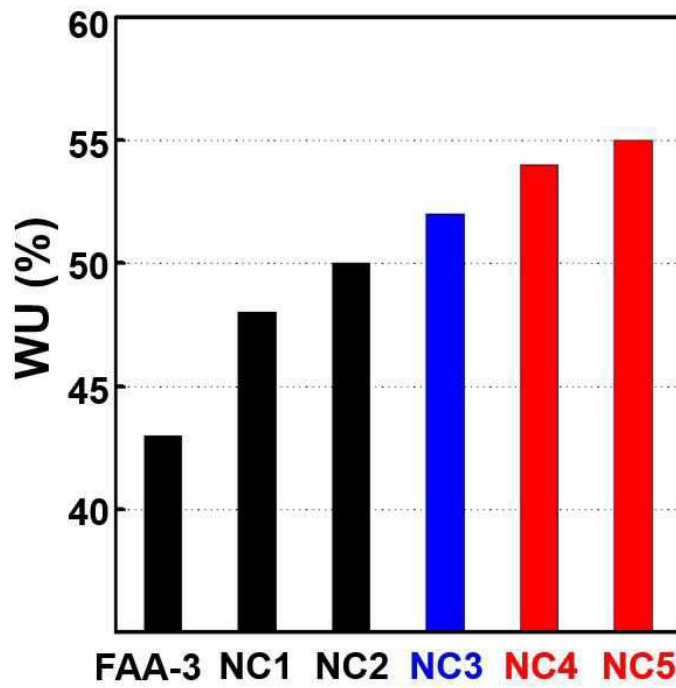
도면1



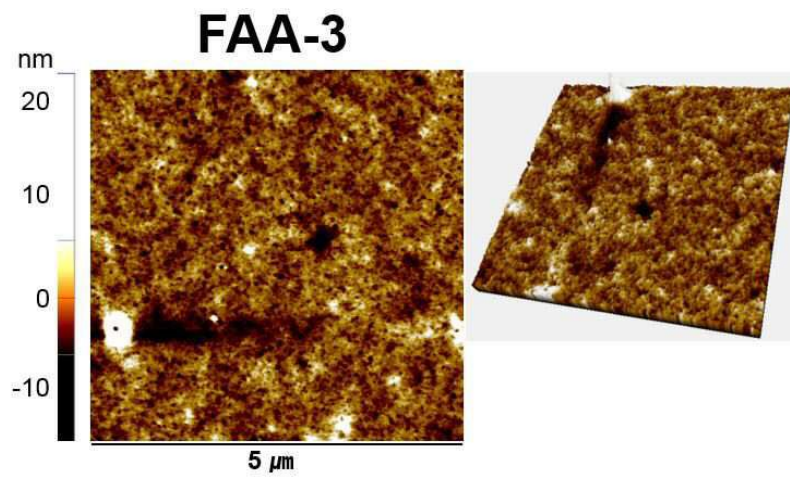
도면2



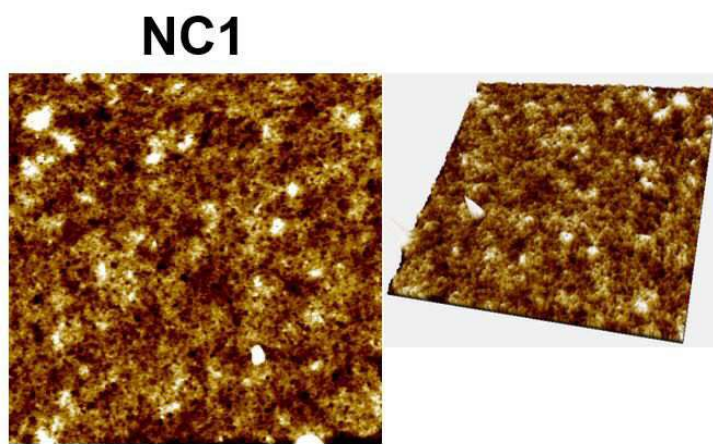
도면3



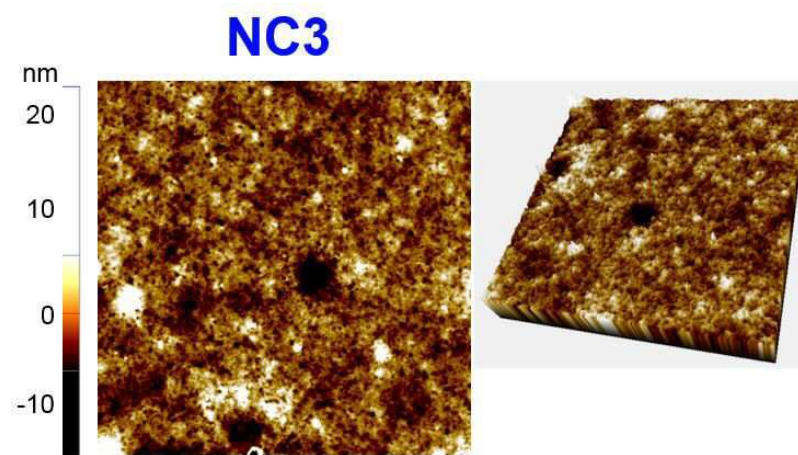
도면4a



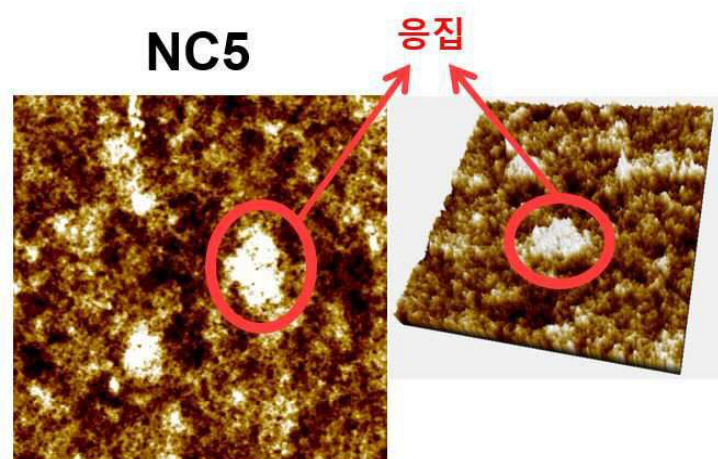
도면4b



도면4c



도면4d



도면5

