

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0100079 (43) 공개일자 2018년09월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 8/1088 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01) H01M 8/1032 (2016.01) H01M 8/1039 (2016.01) H01M 8/1069 (2016.01)	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)	
(52) CPC특허분류 H01M 8/1088 (2013.01) H01M 8/1032 (2013.01)	(72) 발명자 이회우 서울특별시 마포구 상암산로1길 92 상암월드컵파크 7단지 710동 1101호	
(21) 출원번호 10-2018-0083277(분할)	김상우 서울 강남구 청담동 삼익아파트 3동 509호 (뒷면에 계속)	
(22) 출원일자 2018년07월18일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 이준혁	
(62) 원출원 특허 10-2016-0042906 원출원일자 2016년04월07일 심사청구일자 2016년04월07일		

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이온전도성 고분자전해질막 캐스팅 과정 중 극성 용매의 상분리 향상 효과에 따른 이온채널의 크기가 조절된 이온전도성 고분자전해질막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이온전도성 고분자전해질막 캐스팅 과정 중 극성 양자성 용매의 상분리 향상 효과에 따른 이온채널의 크기 및 이온전도도를 조절하는 이온전도성 고분자전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 8/1039 (2013.01)

H01M 8/1069 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

(72) 발명자

최승영

경상북도 포항시 남구 지곡로 260 효자그린1차아파트 109동 1001호

윤태웅

서울시 금천구 한대로 62, 독산한신아파트 103동 1004호

명세서

청구범위

청구항 1

이온전도성 비불소계 고분자 전해질 또는 이온전도성 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계 ; 및

상기 혼합된 용액을 기재상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법으로서,

상기 불소계 고분자 전해질은 불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_3) 및 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능기가 결합되고,

상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리 아릴렌계, 폴리에테렌계 및 폴리에테르에테르계 중 어느 하나의 비불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_3) 및 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능기가 결합된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 2

이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하는 단계 ;

상기 혼합된 용액을 기재상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법으로서,

상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매이고,

상기 불소계 고분자 전해질은 불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_3) 및 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능기가 결합되고,

상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리 아릴렌계, 폴리에테렌계 및 폴리에테르에테르계 중 어느 하나의 비불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_3) 및 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능기가 결합된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 유기용매는 고분자 용해를 위한 용매로 쓰이는 극성 비양자성 용매이며, 상기 친수성 용매는 상기 유기용매에 비해 극성이 높은 극성 양자성 용매인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 유기용매는 N,N'-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸설폭시드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이고,

상기 친수성 용매는 t-부탄올(t-butanol), n-프로판올(n-propanol), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 암모니아(ammonia), 아세트산(acetic acid), 물(water)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질은 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐플루라이드(Polyvinylfluoride, PVF), 폴리비닐리덴플루라이드

(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리에틸렌테트라플루오르에틸렌 (Polyethylenetetrafluoroethylene, ETFE)의 불소계 그룹 중 적어도 어느 하나인 불소계 고분자와 술폰산기 (SO_3H), 아민기 (NH_2), 인산기 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기를 지닌 구조 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온교환기능기가 결합된 구조인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질은 나피온 (Nafion), 아퀴비온 (Aquivion), 플레미온 (Flemion), 고어 (Gore), 에이씨플렉스 (Aciplex), R-1030, Aciplex A-192 또는 Morgane ADP 인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 비불소계 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)), 술폰화된 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화된 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)), 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 양이온 전도성 고분자막 또는 음이온 전도성 고분자막인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 방법은 상기 유기용매 대비 친수성 용매를 1~100중량% 혼합하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 따른 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하여 연료전지용 고분자 전해질막의 이온전도도를 상승시키는 방법.

청구항 10

이온전도성 비불소계 고분자 전해질 또는 이온전도성 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계 ; 및

상기 혼합된 용액을 기재상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함하는 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법으로서, 상기 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법은 친수성 용매의 혼합 비율의 조절을 통해 상기 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기를 제어하고,

상기 불소계 고분자 전해질은 불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기 (SO_3H), 아민기 (NH_2) 및 인산기 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능기가 결합되고,

상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리 아릴렌계, 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤 중 어느 하나의 비불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기 (SO_3H), 아민기 (NH_2) 및 인산기 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능기가 결합되는 것을 특징으로 하는 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 11

이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하는 단계 ;

상기 혼합된 용액을 기재상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함하는 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법으로서, 상기 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법은 친수성 용매의 혼합 비율의 조절을 통해 상기 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기를 제어하고,

상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매이고,

상기 불소계 고분자 전해질은 불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능기가 결합되거나, 술폰산기

(SO₃H), 아민기(NH₃) 및 인산기(-PO₃H₂) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능이 결합되고,

상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리 아릴렌계, 폴리에테렌케톤 및 폴리에테르에테르케톤 중 어느 하나의 비불소계 고분자에 아민계 친수성 음이온 교환 기능이 결합되거나, 술폰산기(SO₃H), 아민기(NH₃) 및 인산기(-PO₃H₂) 중 어느 하나 이상의 친수성 양이온 교환 기능이 결합되는 것을 특징으로 하는 이온전도성 고분자 전해질막 제조방법.

청구항 12

제 10항 또는 제 11항에 따른 방법으로 제조된 이온전도성 고분자 전해질막으로서, 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않은 고분자 전해질막에 비해 확장된 이온전도성 고분자 전해질막.

청구항 13

제 12항에 있어서, 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 극성용매 효과를 지니지 않는 고분자 전해질막에 비해 150%까지 증가한 것을 특징으로 하는 이온전도성 고분자 전해질막.

청구항 14

제 12항의 전도성 고분자 전해질막을 포함하는 고분자 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 극성 유기용매와 친수성 용매를 특정 비율로 혼합하여 이온전도성 고분자 전해질막의 이온채널의 크기를 조절 또는 확장하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 대표적인 양이온전도성 고분자전해질 막으로서 널리 사용되고 있는 대표적인 물질은 듀폰사에서 개발한 Nafion이 있다. Nafion은 불소계 PTFE 주쇄와 술폰산기 말단의 친수성 측쇄가 결합된 구조로 친수성, 소수성 간 상분리가 명확하여 이온채널이 크고 분명하게 형성된다. 따라서 가습조건에서 술폰산기의 해리에 의한 높은 양이온 전도도 (0.1 S/cm)가 높은 장점을 지닌다.

[0003] 비불소계 고분자전해질막(예: sPEEK, sPAES)은 불소계 고분자 전해질막(예: Nafion)에 비해 주쇄 (방향족, 소수성)와 측쇄 (술폰산기, 친수성) 사이의 상분리가 작으므로 채널 연결성 및 크기가 작다. 그런데 이온전도도는 이온채널을 통하므로 더 작은 이온채널을 지닌 비불소계 고분자전해질막이 불소계 고분자 전해질막보다 이온전도도가 더 낮은 문제가 있다.

[0004] 양이온 전도성 고분자 전해질 막 이외에 알칼리 환경에서 음이온을 전도하는 전해질막은 상기 고분자 전해질막과 마찬가지로 주쇄의 종류에 따라 불소계, 비불소계로 나뉘고 측쇄는 아민계 양이온그룹(예, 4차암모늄, benzyl trimethyl ammonium, methyl imidazolium, alkyl ammonium, resonance stabilized guanidinium 등)을 지닌다.

[0005] 이온전도성 고분자전해질막의 이온전도도는 이온교환능 및 이온채널의 크기에 의해 결정된다. 이온교환능이 높을수록 이온전도도가 높아지지만, 높은 IEC로 인해 수분팽윤 (water swelling)이 급격히 증가하여 물에 풀어지는 단점이 있다. 따라서 IEC 조절 없이 이온채널의 크기를 조절할 수 있다면 water swelling 문제없이 이온전도성 고분자전해질막의 이온전도도를 쉽게 조절할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 이온전도성 고분자전해질 자체의 이온교환능(IEC) 조절 또는 친수성 무기입자의 첨가 없이도 이온전

도성 고분자전해질의 이온채널의 크기를 조절함으로써 물성 저하 없이 이온전도도를 조절할 수 있는 이온전도성 고분자막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 하나의 양상은
- [0008] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하여 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법에 관련된다.
- [0009] 다른 양상에서 본 발명은
- [0010] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하는 방법에 관련된다.
- [0011] 또 다른 양상에서, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 이온전도성 고분자 전해질막으로서, 이온전도성 고분자전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않는 고분자 전해질막에 비해 확장된 이온전도성 고분자 전해질막에 관련된다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명은 상기 유기용매와 상기 고분자전해질로 이루어진 용액 내 친수성 용매의 첨가에 의해 혹은 상기 고분자와 친수성용매가 특정 비율로 혼합된 용매 내 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 극성 친수성 용매의 첨가로 이온전도성 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절 또는 확장할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 건조 단계에서의 시간과 가열 온도의 예를 나타낸 것이다.
- 도 2은 친수성 용매가 혼합되어 고분자 전해질막의 이온채널의 크기가 조절된 구조를 나타내는 개념도이다.
- 도 3은 본 발명의 이온전도성 고분자전해질막이 극성 용매 효과를 지니지 않은 고분자 전해질막에 비해 이온 전도도가 증가된 것을 보여준다.
- 도 4는 실험 2에서의 얻어진 소각산란 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하 본 발명에 대해 상술한다.
- [0015] 본 발명은 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 유기용매와 고분자 전해질로 이루어진 용액 내 극성 용매를 특정 비율로 혼합하는 단계를 포함한다. 좀 더 구체적으로, 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0017] 또한, 본 발명의 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 상기 고분자와 친수성용매가 특정 비율로 혼합된 용매 내 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 극성 친수성 용매를 첨가하여 혼합하는 단계를 포함한다. 좀 더 구체적으로, 이온전도성 고분자전해질막의 이온채널의 크기를 조절하는 방법은 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매일 수 있다.
- [0018] 상기 혼합단계는 유기용매와 비불소계 고분자 전해질 또는 불소계 고분자 전해질로 이루어진 이온전도성 고분자 전해질 용액과 극성 용매를 혼합하는 단계이다.
- [0019] 상기 이온전도성 고분자 전해질막은 연료전지용 이온전도성막으로 제한 없이 활용할 수 있다.
- [0020] 상기 비불소계 고분자 전해질 또는 불소계 고분자전해질은 술포산기 (SO_3H), 아민기 (NH_2) 또는 인산기 (-

PO_3H_2)의 그룹 중 적어도 어느 하나인 친수성 양이온 교환 기능기가 결합된 구조 혹은 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 (예, 4차 암모늄, 벤질 트리메틸 암모늄(benzyl trimethyl ammonium), 메틸이미다졸륨(methyl imidazolium), 알킬암모늄(alkyl ammonium), 공명구조로 안정화된 구아니디늄(resonance stabilized guanidinium))를 지닌 구조이다.

[0021] 상기 비불소계 고분자 전해질막은 제조방법에 따라 가교된 탄화수소계(cross-linked hydrocarbons), 그래프트 고분자 중합체(grafted polymer), 블렌딩된 고분자(polymer blends)로 분류되며 친수성 기능기가 결합된 구조에 따라 기능기가 주 체인(main chain)에 직접 결합하는 구조, 기능기를 포함하는 측쇄 (side chain)가 그래프트(grafted)된 구조, 소수성 블록과 친수성 블록으로 구성된 블록코폴리머(block copolymer)로 분류된다.

[0022] 상기 비불소계 고분자 전해질막의 주쇄(main chain)은 소수성 방향족 탄화수소로 구성되고 기능기는 양이온, 음이온 소스를 포함하며 친수성을 나타낸다.

[0023] 상기 비불소계 고분자 전해질은 폴리 아릴렌계, 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤 중 어느 하나의 비불소계 고분자일 수 있으며, 또는 상기 비불소계 고분자에 술폰산기(SO_3H), 아민기(NH_3), 인산기($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 그룹 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온 교환 기능기가 결합된 구조일 수 있다.

[0024] 상기 비불소계 고분자 전해질은 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone (sPEEK)), 술폰화된 폴리에테르케톤(sulfonated polyetherketone (sPEK)), 술폰화된 폴리에테르술폰(sulfonated polyethersulfone (sPES)), 술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰(sulfonated polyarylethersulfone (sPAES))의 양이온 전도성 고분자막 또는 Neosepta, AR204SZRA, IPA, Selemion AMV 또는 FAS의 음이온 전도성 고분자막일 수 있다.

[0025] 상기 불소계 고분자 전해질은 소수성의 불소계 주쇄 (backbone)와 친수성 측쇄(side chain)로 이뤄진 고분자 전해질로 주쇄의 구조에 따라 전불소계, 부분불소계로 나뉘고, 측쇄의 기능기 종류에 따라 술폰산기, 인산기, 아민기 등으로 나뉘며 측쇄의 길이에 따라 장측쇄(long side chain) 또는 단측쇄(short side chain)로 분류된다.

[0026] 상기 불소계 고분자 전해질은 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐플루라이드(Polyvinylfluoride, PVF), 폴리비닐리딘플루라이드 (Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리에틸렌테트라플루오르에틸렌 (Polyethylenetetrafluoroethylene, ETFE)의 불소계 그룹 중 적어도 어느 하나인 불소계 고분자와 술폰산기 (SO_3H), 아민기 (NH_3), 인산기 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$)의 친수성 양이온 교환 기능기 그룹 및 아민계 친수성 음이온 교환 기능기 (예, 4차 암모늄, 벤질 트리메틸 암모늄(benzyl trimethyl ammonium), 메틸이미다졸륨(methyl imidazolium), 알킬암모늄(alkyl ammonium), 공명구조로 안정화된 구아니디늄(resonance stabilized guanidinium))를 지닌 구조 중 적어도 어느 하나인 친수성 이온교환 기능기가 결합된 구조일 수 있다.

[0027] 상기 불소계 고분자 전해질은 나피온 (Nafion), 아퀴비온 (Aquivion), 플레미온 (Flemion), 고어 (Gore), 에이 씨플렉스 (Aciplex), R-1030, Aciplex A-192 또는 Morgane ADP일 수 있다.

[0028] 상기 유기용매는 고분자 용해를 위한 용매로 쓰이는 극성 비양자성 용매이며, 상기 친수성 용매는 상기 유기용매에 비해 극성이 높은 극성 양자성 용매일 수 있다.

[0029] 고분자 용해 용매로 쓰이는 극성 비양자성 용매는 대표적으로 N,N'-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸설폭시드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0030] 상기 친수성 용매는 높은 쌍극자 모멘트를 가지며 채널과 수소결합을 할 수 있는 극성 양자성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 친수성 용매는 대표적으로 t-부탄올(t-butanol), n-프로판올(n-propanol), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 암모니아(ammonia), 아세트산(acetic acid), 물로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0031] 본 발명에서 사용한 호환성 의미는 상기 제 2 친수성 용매가 친수성 기능기와 같이 극성을 나타내는 것으로 이해할 수 있다.

[0032] 상기 방법은 유기용매 대비 친수성 용매를 1~100중량% 혼합할 수 있다. 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질은 상기 유기용매에 1~30중량%, 바람직하게는 1~20중량%, 더욱 바람직하게는 1~10중량% 용해될 수 있다.

[0033] 상기 방법은 고분자 전해질막의 이온채널 크기를 조절하여 연료전지용 고분자 전해질막의 이온전도도를 상승시

킬 수 있다.

- [0034] 본 발명은 이온전도도가 향상된 고분자 전해질막 제조방법에 관련된다.
- [0035] 상기 고분자 전해질막 제조방법은
- [0036] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 유기용매를 포함하는 용액에 친수성 용매를 소정 비율로 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 용액을 기재 상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함한다.
- [0037] 또한, 상기 고분자 전해질막 제조방법은
- [0038] 이온전도성 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질과 제 1 친수성 용매의 혼합 용액에 상기 비불소계 또는 불소계 고분자 전해질의 친수성 기능기와 호환성이 뛰어난 제 2 친수성 용매를 소정 비율로 첨가하여 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 용액을 기재상에 코팅하여 건조하는 단계를 포함한다.
- [0039] 상기 제 1 친수성 용매와 제 2 친수성 용매는 같거나 서로 다른 용매일 수 있다.
- [0040] 상기 방법을 통해 이온채널의 크기가 조절 또는 확장될 수 있다. 좀 더 구체적으로, 본원발명의 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않은 고분자 전해질막에 비해 확장된다. 이온전도성 고분자 전해질막의 이온 채널의 크기가 친수성 용매를 포함하지 않은 고분자 전해질막(즉, 극성용매 효과를 지니지 않는 고분자 전해질막)에 비해 150%까지 증대될 수 있다.
- [0041] 상기 혼합단계는 앞에서 상술한 내용을 참고할 수 있다.
- [0042] 상기 코팅하는 단계는 공지된 막 형성 방법을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 건조단계는 친수성 용매와 유기용매를 증발시키는 단계이다. 상기 건조 단계도 공지된 방법을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0044] 도 1은 건조 단계에서의 시간과 가열 온도의 예를 나타낸 것이다. 도 1을 참고하면, 상기 건조 단계는 친수성 용매가 물인 경우에 80도에서 소정 시간 동안 물을 증발시키고, 연속하여 100℃로 온도를 올려 물을 완전히 제거하고, 다시 120℃로 올려 유기용매를 제거할 수 있다.
- [0045] 술폰화된 고분자전해질은 소수성 주쇄와 친수성 측쇄의 상분리에 의해 이온채널을 형성하며, 비불소계 탄화수소계 고분자전해질막은 불소계 고분자전해질막에 비해 상분리 정도가 작아 더 작은 크기의 이온채널을 형성하고, 나노채널이 끊겨 있는 끊김 영역(dead-end)이 많아 채널 연결성이 작다.
- [0046] 다른 양상에서, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 연료전지용 고분자 전해질막에 관련된다.
- [0047] 본 발명의 고분자 전해질막은 친수성 용매 효과를 지니지 않은 고분자 전해질막에 비해 극성 친수성 용매로 인해 이온채널의 크기가 조절 가능하다.
- [0048] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0050] 실시예 1

- [0051] 디메틸아세트아마이드(DMAc)를 포함하는 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(sulfonated poly etheretherketone (sPEEK)) 용액(sPEEK 5중량%)과 물을 혼합하여 하루 동안 교반하였다. 물을 디메틸아세트아마이드의 중량 대비 1~100%로 각각 첨가하여 실시하였다.
- [0052] 교반을 마친 혼합용액을 80℃ 오븐에서 밤새 캐스팅(casting) 하였다. 캐스팅을 마친 후, 샬렛에 증류수를 부어 주면서 샬렛에서 막을 조심스럽게 떼어내었다. 이어서, 전해질막 내 남아있는 유기용매를 제거하기 위해, 황산 1 M 용액에 80℃ 조건으로 1 시간 동안, 이어서, 100℃ 물에 1 시간 정도 끓여주었다.

[0053] 비교예 1

- [0054] 물을 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0056] 실험 1 : 이온전도도 측정

- [0057] 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 고분자 전해질막의 두께를 측정한 후, Bekktech 사의 4 프로브 전도도 전극

(probe conductivity cell)을 AC 임피던스(AC impedance)와 연결한 후, 80 ℃/100% RH 조건에서 이온전도도를 측정하였다.

[0059] 실험 2 : 소각 산란법

[0060] 포항 입자가속기 센터 내 4C SAXS2 빔을 이용해 소각산란 곡선을 도출하였다.

[0062] 도 3과 표 1은 80도 100% 가습 조건에서 실험 1에서 측정한 이온전도도를 보여준다.

표 1

Water/DMAc (%)	이온전도도 증가율 (%)
0~100	100~150

[0065] 도 3과 표 1을 참고하면, 80℃ 조건에서 물이 유기용매 대비 0~100 중량% 첨가된 경우에 실시예 1이 비교예 1에 비해 100~150%의 이온전도도가 증가되었다.

[0066] 도 4는 실험 2에서의 얻어진 소각산란 곡선을 나타낸다. 표 2는 도 4의 데이터를 이용하여 도출한 이온채널 크기 상승률을 나타낸다.

표 2

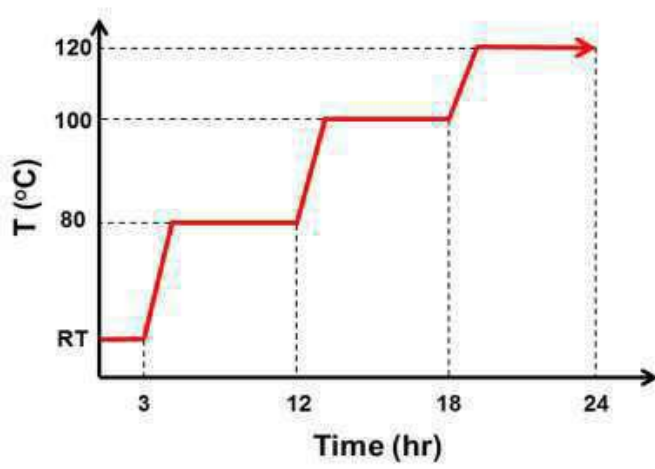
Water/DMAc (%)	이온채널 크기 상승률 (%)
0~100	100~150

[0069] 표 2를 참고하면, 실시예 1(물이 유기용매 대비 0~100 중량% 첨가된 경우)이 비교예 1에 비해 이온채널의 크기가 100~150%로 증가하였음을 확인할 수 있다.

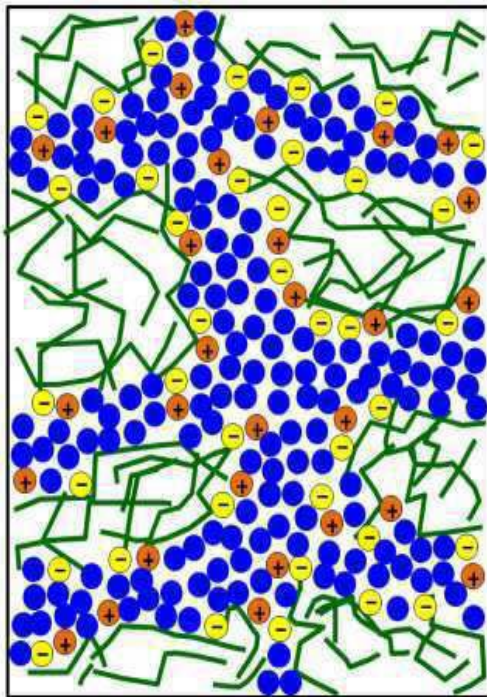
[0071] 지금까지 본 발명의 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본질적인 특성에 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

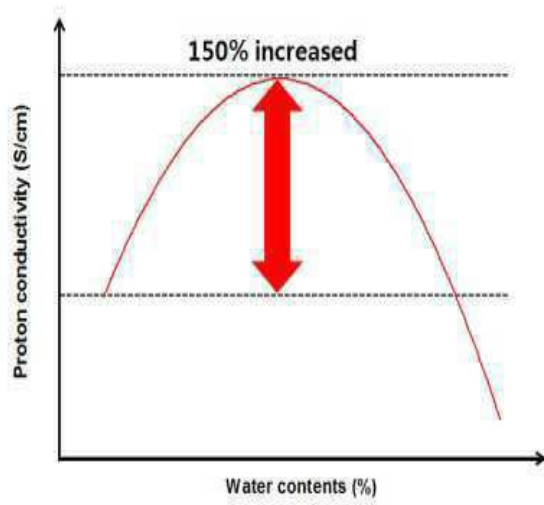
도면1



도면2



도면3



도면4

