



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월17일
(11) 등록번호 10-1569719
(24) 등록일자 2015년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0156958

(22) 출원일자 2013년12월17일

심사청구일자 2013년12월17일

(65) 공개번호 10-2015-0070577

(43) 공개일자 2015년06월25일

(56) 선행기술조사문헌

Ju-Myung Song, et al., The effects of EB-irradiation doses on the properties of crosslinked SPEEK membranes, Journal of Membrane Science 430 (2013) 87-95, 2013.3.1.(Available online 16 December 2012)*

D.Gupta, et al., Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone)[SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 8525-8535*

Ho Bum Park, et al., Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties, Journal of Membrane Science 285 (200*)

Ju-Myung Song, et al., Preparation and Characterization of SPEEK Membranes Crosslinked by Electron Beam Irradiation, Macromolecular Research, Vol.19, No.10, pp1082-1089 (2011)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국원자력연구원

대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)

(72) 발명자

신준화

광주광역시 광산구 장덕로95번길 45 수완GS자이아파트 103동 701호

손준용

전라북도 정읍시 금구길 29 (신정동) 한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 신선관 302호

송주명

전남 화순군 동면 천운길 93,

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박세진

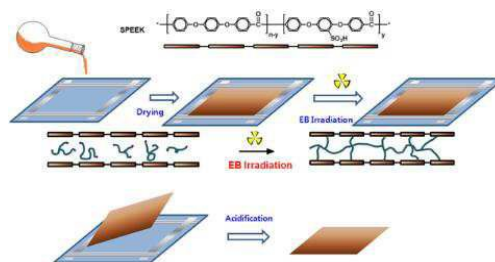
(54) 발명의 명칭 방사선을 이용한 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 다이올 가교제 혼합물과 탄화수소계 고분자를 최적의 조성비로 혼합하고 방사선을 조사하여 제조한 가교 탄화수소계 고분자 전해질막은 상온에서 단시간으로 가교 반응시켜 가교 공정이 단순하다. 또한 충분한 겔화율 및 수분흡수율을 보이며 최대 180 °C의 고온에서도 사용이 가능하다. 또한 우수한 열적안정성, 열경화를

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



가져 현재 통상적으로 사용되는 고분자 전해질막보다 높은 수소이온 전도도를 보여 이온교환막, 연료전지막 등의 고분자 전해질막으로 유용하게 사용할 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 57114-13

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구개발사업

연구과제명 방사선에 의한 에너지소재용 기능성 멤브레인 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

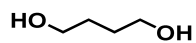
청구항 1

a) 화학식 7 내지 13에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 다이올 가교제, 탄화수소계 수지 및 용매를 포함하는 모액 제조단계; 및

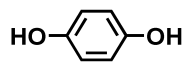
b) 상기 모액을 캐스팅하고 방사선을 조사하는 단계;

를 포함하는 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

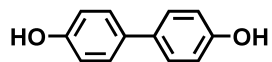
[화학식 7]



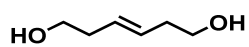
[화학식 8]



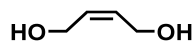
[화학식 9]



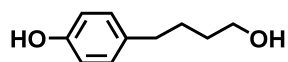
[화학식 10]



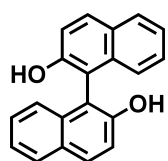
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 모액은 다이올 가교제 0.5 내지 15 중량%, 탄화수소계 수지 5 내지 30 중량% 및 용매 65 내지 90 중량%를

포함하는 것인 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 용매는 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 사이클로헥산, 벤젠, 클로로벤젠, 디페닐에테르 및 1,3,5-트리메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 탄화수소계 수지는 술포네이트폴리에테르에테르케톤, 술포네이트폴리아릴에테르술포, 술포네이트폴리이미드 및 술포네이트폴리페닐렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 방사선은 감마선, 자외선 및 전자선으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 방사선은 전자선인 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 방사선은 0.1 내지 10 kGy/min의 선량율로 50 내지 600 kGy 조사선량으로 조사하는 것인 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

청구항 10

제 1항, 제 4항 내지 제 9항 중에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 제조된 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막.

청구항 11

제 10항의 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 포함하는 이온교환막.

청구항 12

제 10항의 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 방사선을 이용하여 다이올로 가교된 탄화수소계 고분자 전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

연료전지는 연료가스와 산화제 가스를 전기화학적으로 반응시켜 생기는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 새로운 발전시스템으로 기존의 내연기관에 비해 효율이 높고 이산화탄소 배출을 줄일 수 있으며, 연료 사용량이 적고 황산화물(SO_x) 및 질산화물(NO_x) 등의 환경부화물질 배출량이 적어서 환경보전 측면에서도 효과가 크다. 또

[0001]

[0002]

한 소형화 및 다양한 연료의 사용이 가능하므로 이동통신 장비 등의 휴대용 전원, 자동차 등의 수송용 전원, 가정용 및 군사용 발전시스템 등의 폭넓은 분야에 응용이 가능하다.

- [0003] 연료전지는 크게 사용하는 전해질 재료 혹은 운전온도에 따라 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC), 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC), 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC) 등으로 구분할 수 있다. 특히 상기 고분자 전해질 연료전지는 작동온도가 낮고, 출력밀도가 높으며, 환경부하가 적어 연료전지로서 주목을 받고 있으며, 이는 다시 수소가스가 연료로 사용되는 수소이온교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 및 개질기 없이 메탄올이 직접 연료로 사용되는 직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)로 구분된다.
- [0004] 고분자 전해질 연료전지용 고분자 전해질 막이 가져야 할 성질은 높은 수소이온 전도도와 화학적, 열적, 기계적 및 전기화학적 안정성이 요구된다. 또한 탈수 시에는 수소이온 전도도가 급격히 떨어지므로 탈수에 저항성이 있어야 한다. 또한 90℃ 이상의 높은 온도와 극한 산성 환경에서도 운전이 가능하도록 내구성, 열적, 물리적 및 화학적으로 안정해야한다. 이러한 이유로 고분자 전해질 막의 연구가 연료전지 개발에 있어 핵심 요소로 인식되고 있다.
- [0005] 종래의 고분자 전해질막은 주로 술폰화된 불소계 고분자를 사용하였다. 대표적으로 미국 듀폰사의 퍼플루오로술폰산(perfluoro sulfonic acid)계 양이온 교환막인 Nafion[®]이 있다. 이러한 불소계 고분자는 우수한 기계적 성질, 화학적 안정성 및 이온 전도성을 가지고 있지만, 합성원료나 제조공정이 복잡하고, 생산비용이 높으며, 구동온도(1,000℃ 미만)가 낮으며, 메탄올에서 낮은 안정성을 보이는 등의 단점을 가지고 있다.
- [0006] 따라서 이를 보완하기 위해 전체 생산비용을 낮추거나 값싼 소재로 이루어진 탄화수소계 고분자에 대한 개발이 활발하게 이루어졌다. 대표적인 예로 술포네이트 폴리(에테르에테르케톤)(sulfonate poly(ether ether ketone), SPEEK), 술포네이트 폴리(아릴에테르술폰), 술포네이트 페놀포르말레진, 술포네이트 폴리(페닐렌옥사이드), 포스포닉 폴리(페닐렌옥사이드) 그리고 술포네이트 폴리(벤질이미다졸) 등이 있다.
- [0007] 이러한 탄화수소계 고분자는 매우 우수한 기계적 강도 및 화학적 성질을 가지고 있으며, 제조단가가 저렴하며, 탄화수소계 고분자에 도입된 양이온 교환작용기(예를 들어 술폰산기)를 조절하여 연료전지막의 이온전도도를 조정할 수 있는 장점을 가지고 있다.
- [0008] 하지만 이온 전도도를 높이기 위하여 양이온 교환 작용기를 과하게 도입시키면 막의 친수성이 증가하여 치수안정성 및 기계적 강도가 감소하는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 단점을 보완해주기 위한 가교구조를 도입하는 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다.
- [0009] 미국 *Journal of Membrane Science* 2009, 345, 119에서는 2,4,5-트리아미노피리미딘 및 closilite를 이용하여 술포네이트 폴리(에테르에테르케톤)을 기본으로 하는 나노 복합재료 막을 제조하여 치수 안정성 및 이온전도도를 증가시키고자 하는 내용이 개시되어 있다.
- [0010] 미국 *Journal of Power Source* 2007, 168, 154에서는 술포네이트 폴리(에테르에테르케톤)을 기본구조로 하고, 사이드 체인에 이중결합 구조를 가지는 관능기를 도입한 후, 자외선 경화방법을 이용하여 가교 구조를 가지는 고분자 전해질막을 기재하고 있다.
- [0011] 미국 *Radiation Physics and Chemistry* 2008, 77, 617에서는 폴리(에테르에테르케톤)에 방사선 조사기법을 이용하여 술포네이트 스티렌을 그래프팅하는 방법을 개시하고 있다.
- [0012] 미국 *Journal of Membrane Science* 2008, 332, 67과 *Journal of Membrane Science* 2006, 285, 306에서는 술폰화 폴리(에테르에테르케톤)에 다이올을 열경화하여 가교구조를 갖는 연료전지막을 제조하는 방법을 기재하고 있다.
- [0013] 그러나, 상기에 기술한 선행기술들은 새로운 고분자를 합성해야 하고, 고온에서 장시간의 가교공정이 필요하며, 가교로 인한 이온교환용량의 감소와 같은 단점이 있어 상업적으로 널리 사용하기 힘든 문제가 있었다.
- [0014] 방사선을 이용한 고분자 가교 기술은 열, 자외선 및 플라즈마에 의한 가교구조 형성에 비해 개시제 없이 라디칼을 형성시킬 수 있고, 개시제로 인한 내후성 감소가 일어나지 않을 뿐만 아니라 방사선의 높은 투과력 때문에 고분자 내부까지 치밀한 가교구조를 형성할 수 있으며, 또한 추가적인 열처리가 필요하지 않기 때문에 빠른 시간에 가교구조를 형성하여 에너지 효율이 높은 장점이 있다.

[0015] 이에 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구를 수행하던 중, 다이올 가교제와 탄화수소계 수지를 최적의 조성비로 혼합하고 상온에서 적정 조사선량의 방사선을 조사하여 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 제조함으로써 상온에서 단시간의 가교공정으로 가교 탄화수소계 고분자막을 제조할 수 있으며, 열적 안정성이 향상되는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) Journal of Membrane Science 2009, 345, 119
 (특허문헌 0002) Journal of Power Source 2007, 168, 154
 (특허문헌 0003) Radiation Physics and Chemistry 2008, 77, 617
 (특허문헌 0004) Journal of Membrane Science 2008, 332, 67
 (특허문헌 0005) Journal of Membrane Science 2006, 285, 306

발명의 내용

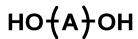
해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 다이올 가교제와 탄화수소계 고분자를 혼합하고 방사선을 조사하는 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법을 제공하는 것이다.
 [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 열적 안정성이 향상된 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.
 [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 전해질막을 이용한 이온교환막을 제공하는 것이다.
 [0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 전해질막을 이용한 연료전지막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명은 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고분자 전해질막에 관한 것이다..
 [0022] 본 발명의 일 양태는,
 [0023] a) 화학식 1로 표시되는 다이올 가교제, 탄화수소계 수지 및 용매를 포함하는 모액 제조단계; 및
 [0024] b) 상기 모액을 캐스팅하고 방사선을 조사하는 단계;
 [0025] 를 포함하는 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법.

[0026] [화학식 1]



[0028] (상기 화학식 1에서 A는 $(R_1)_m R_2 (R_3)_n$ 이고;

[0029] 상기 R₁ 및 R₃는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌 또는 (C6-C20)헤테로아릴렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고;

[0030] 상기 R₂는 단일결합, 이중결합 또는 삼중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며;

[0031] 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이되 m과 n이 동시에 0인 경우는 제외한다.)

[0032] 본 발명의 다른 양태는 상기 방법으로 제조된 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 포함하는 이온교환막 또는 연료전지막에 관한 것이다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 다이올 가교제 혼합물과 탄화수소계 고분자를 최적의 조성비로 혼합하고 방사선을 조사하여 제조한 가교 탄화수소계 고분자 전해질막은 상온에서 단시간으로 가교 반응시켜 가교 공정이 단순하다. 또한 충분한 겔화율 및 수분흡수율을 보이며 최대 180 °C의 고온에서도 사용이 가능하다. 또한 우수한 열적안정성, 열경화를 가져 현재 통상적으로 사용되는 고분자 전해질막보다 높은 수소이온 전도도를 보여 이온교환막, 연료전지막 등의 고분자 전해질막으로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 제조과정을 나타낸 것이다.
 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 42에 따른 고분자 전해질막의 겔화도를 측정한 그래프이다.
 도 3은 본 발명의 실시예 5, 11, 17, 23, 29, 35, 41 및 비교예 1 내지 7에 따른 고분자 전해질막의 이온교환용량을 측정한 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 실시예 5, 17, 29, 41에 따른 고분자 전해질막의 동적/기계적 성질을 측정한 그래프이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 5, 17, 29, 41 및 비교예 1, 3, 5, 7에 따른 고분자 전해질막의 이온전도도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 구체에 또는 실시예를 통해 본 발명에 따른 방사성 폐수 내 요오드의 선택적 분리장치를 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체에 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0037] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0038] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조방법은 a) 화학식 1로 표시되는 다이올 가교제, 탄화수소계 수지 및 용매를 포함하는 모액 제조단계; 및 b) 상기 모액을 캐스팅하고 방사선을 조사하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0040] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0041] 본 발명에 따른 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막은 먼저 a) 단계와 같이 화학식 1로 표시되는 다이올 가교제, 탄화수소계 수지 및 용매를 포함하는 모액을 제조하여 시작한다.

[0042] 본 발명에 따른 다이올 가교제는 고분자 전해질막의 치수안정성을 향상시키는 역할을 수행하며, 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가질 수 있다.

[0043] [화학식 1]



[0045] (상기 화학식 1에서 A는 $(R_1)_m R_2 (R_3)_n$ 이고;

[0046] 상기 R₁ 및 R₃는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌 또는 (C6-C20)헤테로아릴렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고;

[0047] 상기 R₂는 단일결합, 이중결합 또는 삼중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며;

[0048] 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며 m과 n이 동시에 0인 경우는 제외한다.)

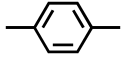
[0049] 더욱 상세하게는 상기 화학식 1에서 A는 하기 화학식 2 내지 6의 구조를 가질 수 있다.

[0050] [화학식 2]



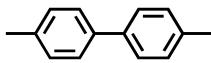
[0051]

[0052] [화학식 3]



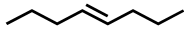
[0053]

[0054] [화학식 4]



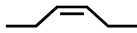
[0055]

[0056] [화학식 5]



[0057]

[0058] [화학식 6]

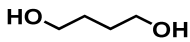


[0059]

[0060] (상기 화학식 2에서 1은 2 내지 10의 정수이다.)

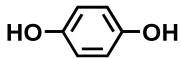
[0061] 더욱 더 상세하게는 상기 다이올 가교제는 하기 화학식 7 내지 13의 구조를 가질 수 있다.

[0062] [화학식 7]



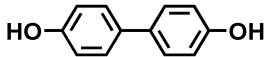
[0063]

[0064] [화학식 8]



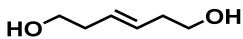
[0065]

[0066] [화학식 9]



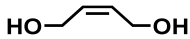
[0067]

[0068] [화학식 10]



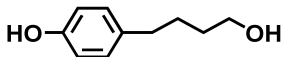
[0069]

[0070] [화학식 11]



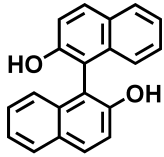
[0071]

[0072] [화학식 12]



[0073]

[0074] [화학식 13]



[0075]

[0076] 본 발명에 따른 다이올 가교제는 모액 제조 시, 전체 모액 100 중량%에 대하여 0.5 내지 15 중량%를 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 다이올 가교제를 0.5 중량% 미만 첨가하는 경우 가교반응이 일어나지 않아 치수안정성을 확보하기 어려우며, 15 중량% 초과하는 경우, 치수안정성은 증가하나 수소이온 전도도와 이온교환용량이 떨어지게 된다.

[0077] 상기 탄화수소계 수지는 고분자 전해질막의 기본 골격을 형성하는 역할을 하게 된다. 상기 탄화수소계 수지로 예를 들면, 술포네이트폴리에테르에테르케톤, 술포네이트폴리아릴에테르술포, 술포네이트폴리이미드 및 술포네이트폴리페닐렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.

[0078] 상기 탄화수소계 수지는 전체 모액 100 중량%에 대하여 5 내지 30 중량% 첨가하는 것이 바람직하다. 5 중량% 미만 첨가하는 경우, 고분자 전해질막이 제대로 형성되지 않는 문제점이 있으며, 30 중량% 초과하는 경우, 치수안정성이 크게 떨어지는 문제점이 있다.

[0079] 상기 용매는 본 발명에서 모액 구성성분인 탄화수소계 수지 및 다이올 가교제를 효과적으로 용해할 수 있는 물질이라면 종류에 한정하지 않는다. 상기 용매로 예를 들면, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 사이클로헥산, 벤젠, 클로로벤젠, 디페닐에테르 및 1,3,5-트리메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드 등의 극성용매를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.

[0080] 상기 용매는 모액 100 중량%에 대하여 65 내지 90 중량% 첨가하는 것이 좋다. 65 중량% 미만 첨가하는 경우 용매의 분산이 제대로 일어나지 않으며, 가교밀도의 증가가 일어날 수 있으며, 90 중량% 초과하는 경우, 고분자 전해질막이 제대로 형성되지 않는 문제점이 있다.

[0081] 모액이 제조되면 상기 b)단계와 같이 상기 모액을 캐스팅하고 방사선을 조사하는 단계를 수행하여 고분자 전해질막을 완성할 수 있다. 구체적으로 상기 b)단계는 모액을 유리판에 캐스팅하고 건조하는 단계 후, 방사선을 조사하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0082] 상기 b)단계에서 모액을 캐스팅하는 방법은 당업계에서 필름 제조에 통상적으로 사용하는 방법, 이를테면, 용액 캐스팅법을 이용하여 상온에서 적정 크기의 유리판에 모액을 일정한 두께로 도포한 후, 60 내지 80℃의 온도에서 1 내지 2시간동안 건조시켜 용매를 증발시킨다. 상기 조건 범위 내에서 건조공정을 실시하면 용매가 일부 남아 용액이 흐르지 않을 정도의 점성을 가지게 된다.

[0083] 상기와 같이 모액을 캐스팅하고 건조한 후, 제조된 막에 방사선을 조사하여 가교시킴으로써 고분자 전해질막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0084] 상기 방사선으로는 감마선, 자외선 및 전자선으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 조사할 수 있으며, 바람직하게는 전자선을 조사하는 것이 좋다.

[0085] 또한 상기 방사선은 0.1 내지 10 kGy/min의 선량율로 50 내지 600 kGy 조사선량으로 조사하는 것이 바람직하고, 1 내지 7 kGy/min의 선량율로 200 내지 400 kGy 조사선량으로 조사하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 방사선의 조사선량이 0.1 kGy/min 미만일 경우, 반응이 너무 느려 전해질막의 제조시간이 크게 늘어나게 되며, 10 kGy/min를 초과하는 경우, 가교가 고르게 되지 않거나 분자간의 결합이 끊어져 기계적인 강도가 떨어지게 된다.

[0086] 가교가 끝난 전해질막은 100 내지 140℃에서 10 내지 14시간 동안 진공 건조하여 잔류하는 용매를 제거한 후, 상온까지 식힌 다음, 제조된 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 유리판에서 분리함으로써, 다이올 가교 탄화수소계 고분자 양이온교환막을 제조할 수 있다.

[0087] 여기에 추가적으로 제조된 양이온교환막을 세척 및 건조시킴으로써 불순물을 제거하는 공정을 더 포함할 수 있

다. 상기 불순물 제거 공정의 일 양태로 상기 제조된 양이온 교환막을 0.5 내지 2 M HCl 수용액과 증류수에 12 내지 72 시간 동안 침지시켜 불순물을 제거한 후 건조할 수 있다.

[0088] 본 발명에 따른 탄화수소계 고분자 전해질막은 다이올 가교제와 탄화수소계 수지를 최적의 조성비로 혼합하여 첨가하고, 방사선을 조사하여 제조함으로써, 상온에서 단시간으로 가교반응시켜 가교공정이 단순하며, 충분한 겔화율 및 수분흡수율, 최대 180℃까지의 고온에서도 사용이 가능한 열적안정성을 가지고 있으며, 열경화로 제조된 고분자 전해질막보다 높은 수소이온 전도도를 보여 이온교환막, 연료전지막 등의 고분자 전해질막으로 유용하게 사용할 수 있다.

[0089] 이하 본 발명에 따른 다이올 가교 탄화수소계 고분자 전해질막을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0090] 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 고분자 전해질막의 물성을 다음과 같이 측정하였다.

[0091] (겔화도)

[0092] 제조된 고분자 전해질막을 DMAc에 하루 동안 담가둔 후, 무게 변화를 측정한 후 하기 식 1을 통해 겔화도를 측정하여 도 2에 기재하였다.

[0093] [식 1]

$$\text{겔화도}(\%) = \frac{W_{dry} - W_{dissolved}}{W_{dry}} \times 100$$

[0094]

[0095] (상기 식 1에서 W_{dry} 는 DMAc 용매에 담그기 전의 고분자 전해질막의 무게, $W_{dissolved}$ 는 DMAc 용매에 담근 후의 전해질막의 무게이다.)

[0096] (이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC))

[0097] 실시예 5, 11, 17, 23, 29, 35, 41에서 제조한 고분자 전해질막을 3M NaCl 용액에 24시간 넣어두어 숯핀기의 H⁺를 Na⁺ 형태로 중화시킨 후, 0.1M NaOH를 이용하여 역중화 적정하였다. 정확한 중화 적정을 위해 automatic titrator DL22(Mettler Toledo Company, Switzerland)를 사용하였고, 하기 식 2를 이용하여 IEC 값을 계산하여 도 3에 기재하였다.

[0098] [식 2]

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{C_{NaOH} - V_{NaOH}}{W_{dry}}$$

[0099]

[0100] (상기 식 2에서 C_{NaOH} 는 NaOH의 농도, V_{NaOH} 는 중화 적정 중에 사용된 0.1M NaOH 용액의 부피, W_{dry} 는 가교된 고분자 전해질막의 건조상태 무게이다.)

[0101] (수분흡수율)

[0102] 실시예 5, 11, 17, 23, 29, 35, 41에서 제조한 고분자 전해질막을 상온에서 24시간 동안 증류수에 담가둔 후, 전해질막 표면에 존재하는 수분을 제거하고 무게변화를 관찰한 후, 식 3을 이용하여 수분흡수율을 측정하여 하기 표 4에 기재하였다.

[0103] [식 3]

$$\text{수분흡수율}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

[0104]

[0105] (상기 식 3에서 W_d 는 건조된 필름의 무게이고, W_s 는 수분을 흡수한 필름의 무게이다.)

[0106] (동적/기계적 성질)

[0107] 실시예 5, 17, 29, 41로 제조한 고분자 전해질막의 동적/기계적 성질을 TA DMA Q800(TA Instruments, USA)를 이용하여 -50 내지 300℃ 온도 범위에서 1Hz 주파수로 실험을 실시하였고, 승온속도는 2℃/min으로 설정하여 측정된 값을 도 4에 기재하였다.

[0108] (이온전도도)

[0109] 실시예 5, 17, 29, 41로 제조한 고분자 전해질막 및 비교예 1, 3, 5, 7로 제조한 고분자 전해질막을 AC impedance analyzer (SI 1260, Solatron Company)를 이용하여 전해질의 저항을 측정하였다. 이때 임피던스 측정은 0.01 내지 100kHz의 주파수 범위에서 온도 변화에 따라 기록하였으며, 하기 식 4를 이용하여 수소이온 전도도를 계산하였고 그 결과를 도 5에 기재하였다.

[0110] [식 4]

$$\text{수소이온전도도}(\sigma, S/cm) = \frac{L}{A \times R}$$

[0111]

[0112] (상기 식 4에서 L은 두 개의 전극간 거리, A는 고분자 전해질막의 두께 방향에 대한 넓이, R은 전기 저항이다)

[0113] <실시예 1> 방사선 가교 방법을 이용한 가교 SPEEK를 기본 골격으로 하는 고분자전해질막의 제조

[0114] 본 발명에 따른 고온 및 치수 안정성이 향상된 SPEEK(Sulfonate poly(ether ether ketone))를 기본 골격으로 하는 탄화수소계 가교구조를 가지는 고분자전해질막을 도 1에 나타낸 것과 같이 제조하였다.

[0115] 구체적으로,

[0116] 단계 1: 모액을 제조하는 단계

[0117] N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc) 용매에 설포네이트 폴리(에테르 에테르 케톤)(SPEEK)과 화학식 1로 표시되는 가교제를 하기 표 1에 나타낸 조성비로 혼합하여 상온에서 모액을 제조하였다.

[0118] 단계 2: 모액을 유리판에 캐스팅하고 건조시키는 단계

[0119] 상기 단계 1에서 제조한 모액을 용액 캐스팅 방법을 이용하여 상온에서 15 cm × 15cm 유리판에 골고루 분사시켰다. 상기 모액이 분산된 유리판을 70 ℃ 고온에서 건조시켜 용매인 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)를 1시간 동안 증발시켰다.

[0120] 단계 3: 방사선을 조사하고 건조시키는 단계

[0121] 상기 단계 2에서 용매를 증발시킨 유리판을 6 kGy/min의 선량률로 전자선을 표 1에 나타낸 조사선량으로 조사하였다. 조사된 유리판을 120 ℃에서 약 12시간 진공 건조하여 잔류해 있는 DMAc 용매를 제거한 후 상온까지 식힌 다음, 제조된 고분자전해질막을 증류수를 이용하여 유리판에서 분리하였다. 마지막으로, 상기에서 제조한 고분자전해질막을 1 M HCl 수용액에 48시간 동안 넣어 두어 불순물을 제거하고 본 발명에 따른 가교 탄화수소계 고분자전해질막을 제조하였다.

[0122] 하기 표 1 및 2와 같이 실시예 1 내지 42를 제조하였다.

[0123]

[표 1]

	조성물	SPEEK (중량%)	가교제 (중량%)	용매 (중량%)	조사선량 (kGy)
실시예 1	C5	9.5	0.5	90	50
실시예 2					100
실시예 3					150
실시예 4					200
실시예 5					300
실시예 6					400
실시예 7	C10	9.1	0.9		50
실시예 8					100
실시예 9					150
실시예 10					200
실시예 11					300
실시예 12					400
실시예 13	C20	8.3	1.7		50
실시예 14					100
실시예 15					150
실시예 16					200
실시예 17					300
실시예 18					400
실시예 19	C30	7.7	2.3		50
실시예 20					100
실시예 21					150
실시예 22					200
실시예 23					300
실시예 24					400

[0124]

[0125]

[표 2]

	조성물	SPEEK (중량%)	가교제 (중량%)	용매 (중량%)	조사선량 (kGy)
실시예 25	C40	7.1	2.9	90	50
실시예 26					100
실시예 27					150
실시예 28					200
실시예 29					300
실시예 30					400
실시예 31	C50	6.7	3.3		50
실시예 32					100
실시예 33					150
실시예 34					200
실시예 35					300
실시예 36					400
실시예 37	C60	6.3	3.8		50
실시예 38					100
실시예 39					150
실시예 40					200
실시예 41					300
실시예 42					400

[0126]

[0127]

<비교예> 열가교 방법을 이용한 가교 SPEEK를 기본 골격으로 하는 고분자 전해질막의 제조

[0128]

기존에 사용되고 있는 열 경화 방법을 이용한 PEEK(Sulfonate poly(ether ether ketone))를 기본 골격으로 하는 탄화수소계 가교구조를 가지는 고분자 전해질막을 제조하였다.

[0129]

구체적으로,

[0130]

단계 1: 모액을 제조하는 단계

[0131]

N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc) 용매에 설포네이트 폴리(에테르에테르케톤)(SPEEK)과 화학식 1로 표시되는 가교제를 하기 표 2에 나타난 조성비로 혼합하여 상온에서 모액을 제조하였다.

[0132]

단계 2: 모액을 유리관에 캐스팅하고 건조시키는 단계

[0133]

상기 단계 1에서 제조한 모액을 용액 캐스팅 방법을 이용하여 상온에서 15 cm × 15cm 유리관에 골고루 분사시켰다. 상기 모액이 분산된 유리관을 80 °C 고온에서 건조시켜 용매인 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)를 12시간 동안 증발시켰다.

[0134]

단계 3: 열 경화를 이용한 가교 단계

[0135]

상기 단계 2에서 용매를 증발시킨 유리관을 진공 건조 조건에서 60 °C에서 2시간, 80°C에서 2시간, 100 °C에서 2시간, 120 °C에서 2시간, 135 °C에서 16시간 동안 열 가교 반응을 진행한 후 상온까지 식힌 다음, 제조된 고분자 전해질막을 증류수를 이용하여 유리관에서 분리하였다. 마지막으로, 상기에서 제조한 고분자전해질막을 1 M HCl 수용액에 48시간 동안 넣어 두어 불순물을 제거하고 탄화수소계 가교 구조를 가지는 고분자 전해질막을 제조하였다.

[0136]

하기 표 3과 같이 비교예 1 내지 7를 제조하였다.

[0137]

[표 3]

	조성물	SPEEK (중량%)	가교제 (중량%)	용매 (중량%)
비교예 1	C5	9.5	0.5	90
비교예 2	C10	9.1	0.9	
비교예 3	C20	8.3	1.7	
비교예 4	C30	7.7	2.3	
비교예 5	C40	7.1	2.9	
비교예 6	C50	6.7	3.3	
비교예 7	C60	6.3	3.8	

[0138]

[0139]

먼저 겔화도의 경우, 도 2에 기재된 바와 같이 C5 내지 C60 조성비로 제조한 고분자 전해질막의 겔화도는 조사율 200 kGy에서 40%가 넘는 수치를 보이고 있다. 또한 조사율이 200 kGy 미만의 경우에도, 가교제 함량이 높을수록 겔화도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

[0140]

이온교환용량의 경우, 도 3에 기재된 바와 같이 방사선 가교방법으로 제조된(EB-irradiation) 실시예가 열가교 방법으로 제조된(thermal curing) 비교예에 비해 더 우수한 이온교환용량을 가짐을 알 수 있다. 특히 모든 실시예에서 이온교환용량이 1.61 meq/g인 것을 확인할 수 있다.

[0141]

수분흡수율의 경우 하기 표 4와 같이 약 48% 미만으로 나타남을 확인할 수 있었다.

[0142]

[표 4]

	조사량-시료명	수분흡수율(%)
실시예 5	300 kGa-C5	47.5±0.5
실시예 11	300 kGa-C10	38.0±0.5
실시예 17	300 kGa-C20	35.4±0.5
실시예 23	300 kGa-C30	33.3±0.5
실시예 29	300 kGa-C40	29.5±0.5
실시예 35	300 kGa-C50	25.9±0.5
실시예 41	300 kGa-C60	17.4±0.5

[0143]

[0144]

동적/기계적 성질의 경우, 도 4에 기재된 바와 같이 실시예에서 가교제 혼합물을 첨가하여 제조한 고분자 전해질막은 온도가 증가함에 따라 유리상, 고분자 주사슬의 유리전이온도, 이온 탄성율, 이온 결합에 의해 나타나는 유리전이온도를 보여준 후, 흐르는 성질을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 모든 가교된 고분자 전해질막의 흐름이 시작되는 온도가 약 190°C임을 확인할 수 있었다.

[0145]

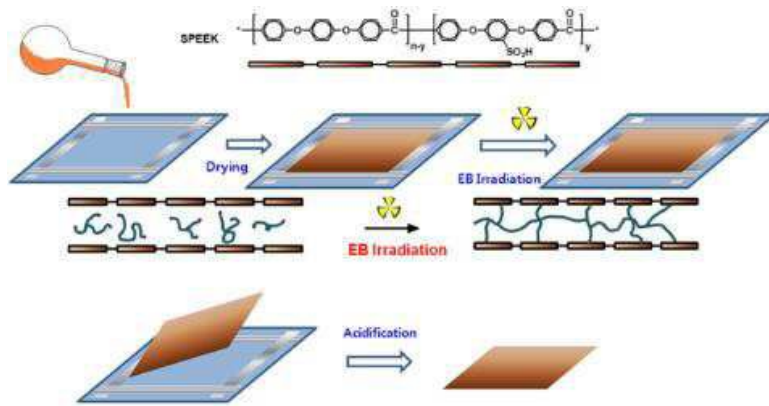
이온 전도도의 경우, 도 5에 기재된 바와 같이 실시예에 따른 고분자 전해질막의 수소이온 전도도는 온도 증가에 따라 모두 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 실시예 5의 경우, 60℃ 이상 온도가 상승할 경우, 이온 전도도가 감소하는 모습을 보이고 있다. 이러한 현상의 원인은 너무 많은 수분을 흡수하여 기계적 강도가 감소하기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 수화 안정성을 가지기 위해서는 겔화율 50% 이상의 막을 제조해야 함을 알 수 있다. 한편 비교예와 같이 열경화로 제조된 경우, 실시예에 비해 낮은 이온 전도도를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

[0146]

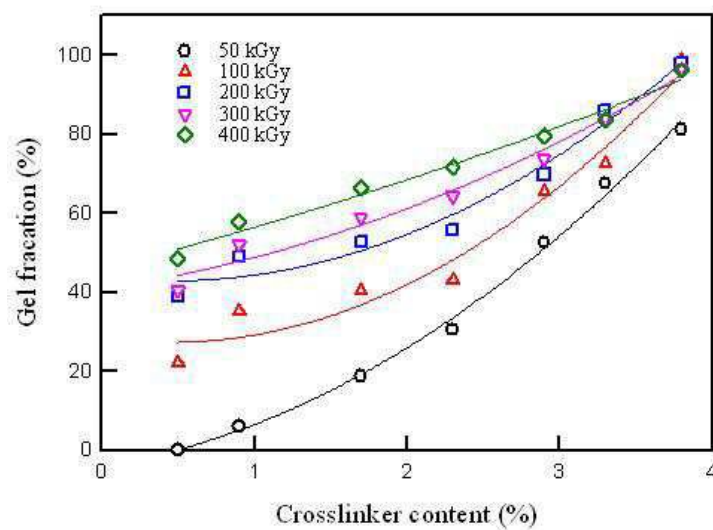
따라서, 본 발명에 따른 고분자 전해질막은 상온에서 단시간으로 가교 반응시켜 가교공정이 단순하며, 충분한 겔화율 및 수분흡수율, 최대 180℃의 고온에서도 사용이 가능하여 열적 안정성이 우수하며, 열경화로 제조된 고분자 전해질막에 비해 높은 수소이온 전도도를 보여 이온교환막 연료전지막 등의 고분자 전해질막으로 유용하게 사용할 수 있다.

도면

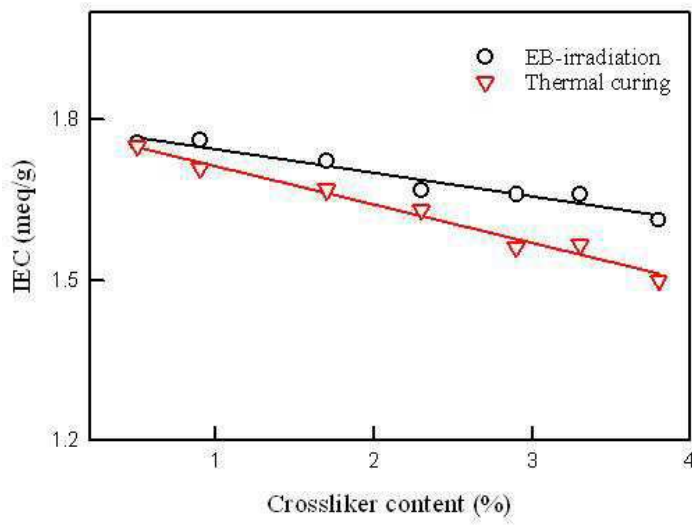
도면1



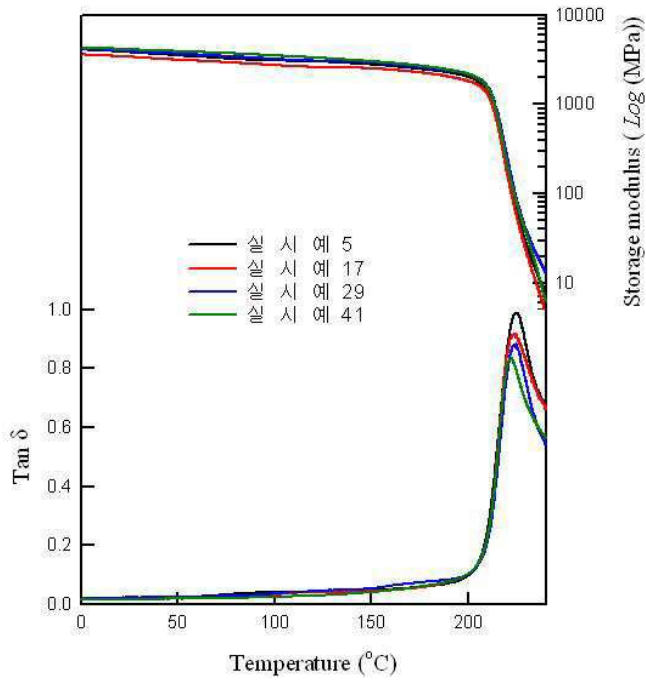
도면2



도면3



도면4



도면5

