



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0021509
(43) 공개일자 2023년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1023 (2016.01) C08F 8/04 (2006.01)
C08F 8/20 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
H01M 8/083 (2016.01) H01M 8/1067 (2016.01)
H01M 8/1072 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1023 (2013.01)
C08F 8/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0103457
(22) 출원일자 2021년08월05일
심사청구일자 2021년08월05일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 자이
하버뷰 203동 1101호
옴디 아부 자파 알 몬술
방글라데시, 보그라, 시바냐, 허트가리, 파니탈라
햇-5810
이정화
인천광역시 남동구 은봉로166번길 27, 202동 110
4호
(74) 대리인
차준용

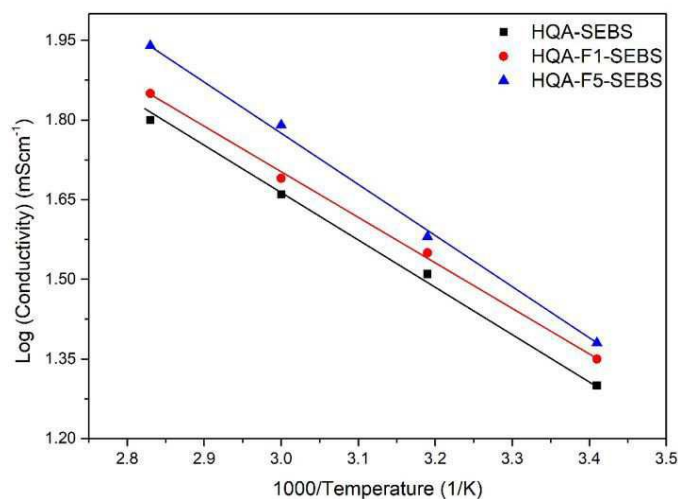
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 친수성-소수성 빗살형 SEBS를 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 헥실 4차 암모늄-(HQA)과 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS는 새로운 친수성-소수성 빗살형 음이온 교환막(AEMs)으로 준비되었다. 친수성 단위 역할을 하는 헥실 스페이서(spacer) 그룹을 포함하는 전도성 헤드 그룹 외에, 강화된 소수성 스페이서(spacer)로서 고도의 소수성 불소 치환 펜던트(pendants)를 추가함으로써, 나피온과 유사한 더 나은 상 분리가 기대되었다. 제작된 HQA-와 모노플루오로벤조일- (HQA-F1-SEBS), 펜타플루오로벤조일- (HQA-F5-SEBS) 그래프트 SEBS의 향상된 소수성 및 친수성과 소수성 단위 간의 증가된 열역학적 비호환성은 이온 교환 용량(IEC)을 증가시키지 않고 대응되는 막의 이온 전도도 및 물리화학적 특성을 효율적으로 향상시켰다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08F 8/20 (2013.01)
C08J 5/225 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)
H01M 8/1067 (2013.01)
H01M 8/1072 (2022.01)
C08J 2353/00 (2021.05)
H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129100
과제번호	2021M1A2A2038114
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	알칼리막 연료전지용 고성능 고분자 전해질 막의 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2020.12.27 ~ 2021.12.26

명세서

청구범위

청구항 1

SEBS(polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene) 폴리머 주쇄(polymer backbone)의 곁가지(side chains)에 친수성 펜던트(hydrophilic pendant)로서 헥실 4차 암모늄(hexyl quaternary ammonium) (HQ A)과, 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 그래프트 공중합한 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)은 모노플루오린 치환 벤조일(monofluorine-substituted benzoyl)과 펜타플루오린 치환 벤조일(pentafluorine-substituted benzoyl) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)은 펜타플루오린 치환 벤조일(pentafluorine-substituted benzoyl)인 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 불소 원자의 개수가 증가함에 따라 친수성 도메인의 연결성이 증가하는 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 불소 원자의 개수가 증가함에 따라 전류 밀도(current density)와 피크 전력 밀도(peak power density)가 증가하는 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 소수성으로 개질화 되지 않은 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비하여 더 큰 이온 클러스터가 형성된 것을 특징으로

하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 소수성으로 개질화 되지 않은 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비하여 더 높은 흡수율(water uptake, WU)과 더 낮은 팽윤율(swelling ratio, SW)을 갖는 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 8

poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)를 6-BHC(Bromohexanoyl chloride)와 반응을 하여 6-bromohexanoyl SEBS (BrHex-CO-SEBS)를 합성하는 단계;

상기 BrHex-CO-SEBS의 카보닐기(carbonyl group)를 과량의 TFA와 triethylsilane을 사용하여 알킬기(alkyl group)로 환원(reduction)시켜 6-bromohexyl SEBS (BrHex-SEBS)를 합성하는 단계;

상기 BrHex-SEBS와 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 반응시켜 브로모헥실 플루오로벤조일 펜던트-그라프트(bromohexyl fluorobenzoyl pendant-grafted) SEBS를 합성하는 단계; 및

상기 브로모헥실 플루오로벤조일 펜던트-그라프트(bromohexyl fluorobenzoyl pendant-grafted) SEBS에 대해 TMA 용액으로 처리함으로써, 친수성 펜던트(hydrophilic pendant)로서 헥실 4차 암모늄(hexyl quaternary ammonium) (HQA)과, 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 그래프트 공중합한 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 마련하는 단계;를 포함하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)은 모노플루오린 치환 벤조일(monofluorine-substituted benzoyl)과 펜타플루오린 치환 벤조일(pentafluorine-substituted benzoyl) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)은 펜타플루오린 치환 벤조일(pentafluorine-substituted benzoyl)인 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 불소 원자의 개수가 증가함에 따

라 친수성 도메인의 연결성이 증가하는 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 불소 원자의 개수가 증가함에 따라 전류 밀도(current density)와 피크 전력 밀도(peak power density)가 증가하는 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 소수성으로 개질화 되지 않은 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비하여 더 큰 이온 클러스터가 형성된 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 소수성으로 개질화 되지 않은 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비하여 더 높은 흡수율(water uptake, WU)과 더 낮은 팽윤율(swelling ratio, SW)을 갖는 것을 특징으로 하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성-소수성 빗살형 SEBS를 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재생식 화석 연료 사용으로 인한 환경 오염 문제의 해결을 위해 신재생 에너지 기술 개발에 대한 관심과 요구가 전 세계적으로 빠르게 확산되고 있다. 연료전지는 고에너지 밀도의 화학 연료를 전기화학적 산화반응을 통해 효율적으로 전기로 변환시키는 친환경 기술이다. 다른 전해질을 사용하는 다양한 형태의 연료 전지 중에서, 음이온 교환막 기반 알칼리 연료 전지(anion exchange membrane-based alkaline fuel cell, AEMFC)는 고 알칼리성 환경에서 더 빠른 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)을 구현할 수 있어 비 귀금속계 촉매의 사용이 가능하며 또한, 비 과불화 탄화수소 폴리머(non-perfluorinated hydrocarbon polymer) 기반의 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)을 활용하므로 양이온 교환막 기반 연료 전지(proton exchange membrane-based fuel cell, PEMFC)에 비해서 높은 가격 경쟁력을 갖는다. 이에 따라서 AEMFC는 지난 10년간 큰 관심을 받아왔다.

[0003] 이러한 장점에도 불구하고, AEMFC는 실제 산업 적용에 있어 PEMFC에 비해 여전히 한참 뒤쳐져 있다. 이러한 원인은 여러가지가 있지만 특히 PEM으로서 Nafion에 비견될 만한 높은 이온 전도도와 물리, 화학적 안정성을 갖는 AEM 소재가 아직 개발되지 못한 것도 큰 이유가 되고 있다. 따라서 AEMFC가 기존의 PEMFC 기술을 상대로 경쟁력을 가지기 위해서는 높은 pH 조건 하에서 수산화 이온(hydroxide ion) 전도도의 향상과 함께 실제 연료전지 구동 조건 즉, 고온 및 알칼리 조건하에서 높은 화학적(혹은 알칼리) 안정성을 갖는 AEM의 개발이 필수적이다.

- [0004] AEM의 수산화 이온 전도도는 유사한 수준의 이온 교환 성능(ion exchange capacity, IEC)를 갖는 PEM에 비해 현저히 낮은 편이며, 이는 OH^- 가 갖는 낮은 이온 이동성(ion mobility) (H^+ 대비)에 기인한다. 일반적으로 PEM이나 AEM과 같은 이온 전도성 고분자(ion-conducting polymer)에서 이온 전도도를 높일 수 있는 직접적이면서도 가장 간단한 방법은 IEC를 높이는 것이다. 그러나 IEC가 높아지면 해당 막(membrane)의 WU(흡수율)이 과도하게 증가하여 고분자 사슬 내 분자간 상호 작용이 약화될 수 있으며, 이에 따라 분리막의 팽윤(swelling)을 초래하여 물리적 특성 감소를 초래하게 된다. 따라서, 이에 대한 전략적 대안은 IEC를 과도하게 증가시키지 않고 OH^- 의 전도도를 증가시키는 것이며, 이 대안이 고성능 AEM 개발을 위해 필수적이다.
- [0005] 한편, PEM으로서 가장 보편적으로 사용되는 재료인 Nafion의 경우 과플루오로술포산(perfluorosulfonic acid, PFSA)의 구조로 되어 있으며 술포산(sulfonic acid)을 갖는 친수성 영역과 소수성의 반결정성 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 영역이 잘 분리되어 독특한 나노 수준의 미세 상분리(microphase separation)를 초래하며, 이에 따라 큰 이온 전도 채널 네트워크가 형성되게 된다. 이로 인해 효율적인 이온 전도가 가능하여 1 mequiv/g 수준의 낮은 IEC 값에도 불구하고 매우 높은 이온 전도도를 나타내게 한다.
- [0006] AEM에서도 이와 같이 제한된 IEC값에서 분자 구조의 제어를 통해서 이온 전도도를 높이기 위해 많은 노력이 이루어져 왔다. 우선, 친수성-소수성 마이크로 도메인 간의 상분리를 통한 AEM 설계법이 제안되어왔다. 예를 들어, 친수성 마이크로 도메인과 소수성 마이크로 도메인이 교대로 나타나는 멀티 블록 공중합체 고분자가 대표적이다. 최근에, 방향족 펜던트 상에 소수성 불화 치환기를 도입하는 것이 마이크로 상분리를 강화하며, 이로 인하여 제한된 IEC 값에서 대응되는 테트라알킬암모늄 기능화된 불화-폴리(올레핀) 기반 AEM의 전도도와 연료 전지 성능을 극적으로 향상시킬 수 있음이 보고되었다. 그러나, 공기에 민감한 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매의 사용과 함께 고분자를 준비하는 공정의 어려움 및 고분자화 이후의 상기 촉매를 제거하는 어려움으로 인해 이러한 시도의 적용이 실제적으로 제한된다.
- [0007] 최근에 가장 많이 활용되고 있는 전략은 소수성 탄화수소 기반의 고분자 주쇄와 친수성 이온 전도기(conducting head group) 사이에 스페이서 그룹(spacer group)을 통해서 일정 거리를 두어 이온 전도기에 유연성(flexibility)을 부여함과 동시에 상분리를 유도하는 친수성 빗살 형태(hydrophilic comb-type)의 고분자 구조일 것이다. 대응되는 AEM은 IEC의 급격한 증가 없이도 우수한 이온 전도 성능을 나타냈지만, 잘 확립된 상분리 형태학(Morphology)과 이로 인한 매우 큰 이온 클러스터의 형성으로 인하여 과도한 흡수율(WU)과 팽윤 현상이 자주 관찰되기도 하였다.
- [0008] 낮은 수산화 이온(hydroxide ion, OH^-)의 전도도와 함께 AEM의 상용화를 위해 해결해야 할 이슈가 고온 및 알칼리 조건하에서 해당 고분자 막의 안정성을 높이는 것이다. AEM의 물리, 화학적 안정성은 고분자 주쇄 구조 및 이온 전도기(conducting head group)의 종류 그리고 이들의 분자 내에서의 정렬 상태 등에 따라서 달라지게 된다. 지난 10여년간 이러한 부분에서의 노력들도 많이 이루어져 왔으며, 최근에는 보다 높은 안정성을 갖는 것으로 알려진 비아릴 에테르 타입(non-aryl ether-type)의 고분자 주쇄(polymer backbone) 계열의 고분자들, poly(phenylene)(PP), poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)(PETFE), poly(styrene)(PS), spiro-ionene, polybenzimidazolium(PBI), 및 poly(olefin)(PP 혹은 PE) 등이 연구되고 있다.
- [0009] 또한, 이온 전도기(Conducting head group) 관점에서는 여전히 4차 암모늄기(quaternary ammonium group)가 가장 많이 활용되고 있으나, piperidium(Pip), pyrrolidinium(Py), 6-azonia-spiro [5,5] undecane (ASU), 및 5-azonia-spiro [4,4] nonane (ASN)과 같은 환형 암모늄 유도체 계열도 활발히 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1535062호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명에서는 이온 클러스터를 잘 연결하기 위하여 이온 전도기를 함유하는 친수성 영역 외에 소수성 영역에도 스페이서 그룹(spacer group)을 도입하였으며, 높은 이온 전도도와 우수한 물리, 화학적 안정성을 가진 친수성-소수성 빗살형 고분자를 개발하게 되었다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에서는 친수성 영역으로서 헥실 스페이서 그룹(hexyl spacer group)이 도입된 이온 전도기(conducting head group) 외에 높은 소수성을 갖는 불소가 치환된 펜던트(fluorine-substituted pendant)를 강화된 소수성 스페이서 그룹(enhanced hydrophobic spacer group)으로 도입한 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS를 개발하였고, 이를 새로운 AEM으로서 활용하고자 하였다. 친수성 빗살 유닛(Hydrophilic comb unit)으로서는 헥실 4차 암모늄기(hexyl quaternary ammonium group)를, 그리고 소수성 빗살 유닛(hydrophobic comb unit)으로서는 모노플루오로벤조일기(monofluoro-benzoyl group) (HQA-F₁-SEBS)와 펜타플루오로벤조일기(pentafluoro-benzoyl group)(HQA-F₅-SEBS)를 각각 SEBS의 펜던트(pendant)로 그래프트(graft)하여 친수성-소수성 빗살형 SEBS를 합성하였다.

[0014] 이러한 고분자의 경우 과불화술폰산 형태 고분자인 나피온과 유사하게 우수한 상분리 특성을 나타낼 것으로 기대되며, 이는 친수성-소수성 세그먼트간, 즉 불소 치환 소수성 세그먼트와 헥실 4차 암모늄기(HQA group)로 구성된 친수성 세그먼트 사이의 비호환성을 극대화하도록 고안하였다. 또한 불소 치환기의 도입에 따른 OH⁻ 이온 전도를 부스팅(boosting)하는 효과에 의해 해당 분리막의 전도도 향상 및 연료 전지 성능 향상을 기대하였다. 추가적으로 소수성이 큰 불화탄소 세그먼트의 도입을 통해 후술하는 바와 같이 종래의 친수성 빗살 형태 AEM과 달리 막(membrane)의 과도한 WU와 팽윤 현상을 막을 수 있으며, 물리화학적 안정성 역시 강화할 것으로 기대한다.

[0015] 본 발명에서 고분자 주쇄로 사용한 polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene (SEBS)는 높은 분자량(high molecular weight)을 가지며 강성(hard) 폴리스티렌(polystyrene)과 연성(soft) poly(ethylene-*co*-butylene) 간에 미세 상분리가 잘 되어 있는 (well-microphase separated) 특성을 갖는 상업적으로 입수 가능한 트라이 블록형 공중합체 고분자 (triblock copolymer)이다. 특히 SEBS는 상술한 바와 같이 비아릴 에테르 타입 고분자(non-aryl ether-type polymer) 주쇄를 갖기 때문에 추가적으로 알칼리 안정성이 기대된다. 이러한 SEBS 고분자의 곁가지(side chain)에 hexyl quaternary ammonium (HQA) 과 불소 치환(fluorine-substituted) 펜던트(pendant)를 도입하여 불소(fluorine)의 개수의 증가에 따른 본 발명의 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS의 모폴로지(morphology) 변화 및 연료 전지 성능과 전기화학 및 물리화학 특성 관찰하였으며, 종래 친수성 빗살형 SEBS 막(HQA-SEBS)과 비교하였다.

[0016] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, SEBS(polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene) 폴리머 주쇄(polymer backbone)의 곁가지(side chains)에 친수성 펜던트(hydrophilic pendant)로서 헥실 4차 암모늄(hexyl quaternary ammonium) (HQA)과, 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 그래프트 공중합한 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막을 제공한다.

[0017] 상기 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)은 모노플루오린 치환 벤조일(monofluorine-substituted benzoyl)과 펜타플루오린 치환 벤조일(pentafluorine-substituted benzoyl) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)은 펜타플루오린 치환 벤조일(pentafluorine-substituted benzoyl)인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 불소 원자의 개수가 증가함에 따라 친수성 도메인의 연결성이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 불소 원자의 개수가 증가함에 따라 전류 밀도(current density)와 피크 전력 밀도(peak power density)가 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 소수성으로 개질화 되지 않은 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비하여 더 큰 이온 클러스터가 형성된 것을 특징으로 한다.

- [0022] 상기 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)는 소수성으로 개질화 되지 않은 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비하여 더 높은 흡수율(water uptake, WU)과 더 낮은 팽윤율(swelling ratio, SW)을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)를 6-BHC(Bromohexanoyl chloride)와 반응을 하여 6-bromohexanoyl SEBS (BrHex-CO-SEBS)를 합성하는 단계;
- [0024] 상기 BrHex-CO-SEBS의 카보닐기(carbonyl group)를 과량의 TFA와 triethylsilane을 사용하여 알킬기(alkyl group)로 환원(reduction)시켜 6-bromohexyl SEBS (BrHex-SEBS)를 합성하는 단계;
- [0025] 상기 BrHex-SEBS와 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 반응시켜 브로모헥실 플루오로벤조일 펜던트-그라프트(bromohexyl fluorobenzoyl pendant-grafted) SEBS를 합성하는 단계; 및
- [0026] 상기 브로모헥실 플루오로벤조일 펜던트-그라프트(bromohexyl fluorobenzoyl pendant-grafted) SEBS에 대해 TMA 용액으로 처리함으로써, 친수성 펜던트(hydrophilic pendant)로서 헥실 4차 암모늄(hexyl quaternary ammonium) (HQA)과, 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 그래프트 공중합한 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 마련하는 단계;를 포함하는 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 포함하는 음이온 교환막 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 HQA-와 모노플루오로벤조일- (HQA-F1-SEBS), 펜타플루오로벤조일- (HQA-F5-SEBS) 그래프트 SEBS의 향상된 소수성 및 친수성과 소수성 단위 간의 증가된 열역학적 비호환성은 이온 교환 용량(IEC)을 증가시키지 않고 대응되는 막의 이온 전도도 및 물리화학적 특성을 효율적으로 향상시켰다.
- [0029] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 곁가지(side chain)에 도입된 불소(fluorine)의 개수가 증가함에 따라서 친수성 세그먼트와 소수성 세그먼트 간에 비호환성이 증가하여 보다 잘 발달된 상분리 형상을 얻을 수 있었으며, 이는 분자 시뮬레이션(molecular simulation) 결과와도 일치하였다. 이러한 결과로 보다 향상된 이온 전도도를 얻을 수 있었으며 또한, 열적, 기계적인 특성과 함께 치수 안정성과 알칼리 안정성 또한 향상되는 것을 확인하였다.
- [0030] 특히, 소수성 펜던트로 펜타플루오로벤조일 펜던트를 가지고 있는 HQA-F5-SEBS는 전위 0.6V에서 355 mA cm^{-2} 의 전류 밀도와 163 mW cm^{-2} 의 피크 전력 밀도를 보였으며, 이는 일반적인 친수성 빗살형 SEBS 멤브레인(HQA-SEBS)에 비해 IEC의 셀 성능이 상당히 높았다. 또한, HQA-F5-SEBS는 이전 연구에서 보고된 소수성 펜던트로 도입된 알킬 체인을 가진 친수성-소수성 빗살형 SEBS 막보다 셀 성능이 훨씬 우수했다.
- [0031] 또한, HQA-F5-SEBS의 경우 잘 정렬된 이온 전도 채널을 수반하는 BCC 구조의 이온 클러스터를 형성하여 1.45 mequiv/g 수준에 불과한 IEC 값에도 불구하고 80°C에서 87.0 mS cm^{-1} 의 가장 높은 전도도를 나타내었다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 (a) HQA-SEBS, (b) HQA-F1-SEBS 및 (c) HQA-F5-SEBS 분리막에서 얻은 AFM 상 이미지와 (d), (e), (f) 500 nm의 척도에서의 각각의 3D 이미지이다.
- 도 2는 (a) HQA-SEBS, (b) HQA-F1-SEBS 및 (c) HQA-F5-SEBS 막의 중규모 시뮬레이션에 의한 3D 상 다이어그램이다.
- 도 3은 HQA-F_n-SEBS의 아레니우스 플롯이다.
- 도 4는 HQA-SEBS, HQA-F1-SEBS, HQA-F5-SEBS 분리막의 응력-변형 곡선이다.

도 5는 HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS, HQA-F₅-SEBS 분리막의 (a) TGA 열화상에 기반한 물 상태 분석 및 (b) 수분 함량 그래프이다.

도 6은 -50℃~20℃에서 (a) HQA-SEBS, (b) HQA-F₁-SEBS 및 (c) HQA-F₅-SEBS의 DSC 열화상 및 (b) 상기 각 분리막의 수분 함량 그래프이다.

도 7은 (a) 1M KOH, 80℃에서 처리한 후 500 시간까지 다양한 시간 간격으로 전도도 측정 방법으로 측정된 HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS, HQA-F₅-SEBS 분리막의 화학적 안정성, 및 (b) 1M KOH, 80℃에서 500 시간 처리한 알칼리 테스트(AS) 전후에 측정된 상기 각 분리막의 IEC 그래프이다.

도 8은 (a) HQA 60%, 불소 치환 펜던트 20%의 막으로 준비된 AEM 샘플의 연료전지 성능(HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS, HQA-F₅-SEBS는 95% RH 및 60℃에서 200과 400 mL min⁻¹의 유속으로 H₂/O₂ 연료를 사용하여 측정), (b) HQA-F₅-SEBS와 다른 불소 함유 측쇄 기반 AEM들의 AEMAFEC 피크 전력 밀도와 전류 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 9는 (a) BrHex-CO-SEBS, (b) BrHex-SEBS, (c) BrHex-F₁-SEBS 및 (d) BrHex-F₅-SEBS의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 10은 HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS, HQA-F₅-SEBS의 3가지 다른 폴리머에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼, 및 그 유사성을 나타내는 그래프이다.

도 11은 (a) BrHex-F₁-SEBS 및 (b) BrHex-F₅-SEBS의 ¹⁹F NMR 스펙트럼이다.

도 12는 불소 원자의 수가 다른 막 사진이다: (a) HQA-SEBS, (b) HQA-F₁-SEBS 및 (c) HQA-F₅-SEBS.

도 13은 HQA-F_n-SEBS 분리막에 대한 SAXS 프로파일이다.

도 14는 (a) HQA-SEBS, (b) HQA-F₁-SEBS 및 (c) HQA-F₅-SEBS 막에서 얻은 TEM 마이크로 그래프이다.

도 15는 20 및 80℃에서의 (a) 흡수율(water uptake, WU), (b) 팽윤율(swelling ratio, SW), (c) HQA-F_n-SEBS 분리막의 물 접촉각을 나타내는 그래프이다.

도 16은 HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS, HQA-F₅-SEBS 분리막의 (a) 열중량분석(TGA) 및 (b) 시차주사열량계(DSC) 곡선이다.

도 17은 (a) 80℃에서 500 시간 동안 1M KOH 용액 처리 전(굵은 선)과 후(소극선) (알칼리 안정성 시험)에서의 3가지 다른 분리막 세트의 ATR-FTIR 스펙트럼, (b) 80℃에서 500 시간 동안 1M KOH 용액 처리 후 3가지 다른 분리막 세트에 대한 응력-변형 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0034] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0037] 1. 재료 및 방법

[0038] 1.1 재료

[0039] 스티렌 함량이 42%인 Poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) (SEBS, A1536HU)는 미국 크라톤에서 구입하였으며, 6-BHC(Bromohexanoyl chloride)(97%), 무수염화알루미늄($AlCl_3$) 및 트리메틸아민용액(약 45 wt%)은 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구하여 추가 정제 없이 사용하였다. TFA(Trifluoroacetic acid) (99%), 4-플루오로벤조일 염화물(>98.0%), 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤조일 염화물(>98.0%)을 도쿄화학공업으로부터 얻었다. TES(Triethylsilane) (98%)는 알파 에사르 S. Korea에서 매입하였다. 다른 화학제품은 모두 대전화학에서 구입했고 추가 처리 없이 사용하였다.

[0041] 1.2. HQA- and fluorobenzoyl- 그래프트(grafted) SEBS 막(membranes) 제조

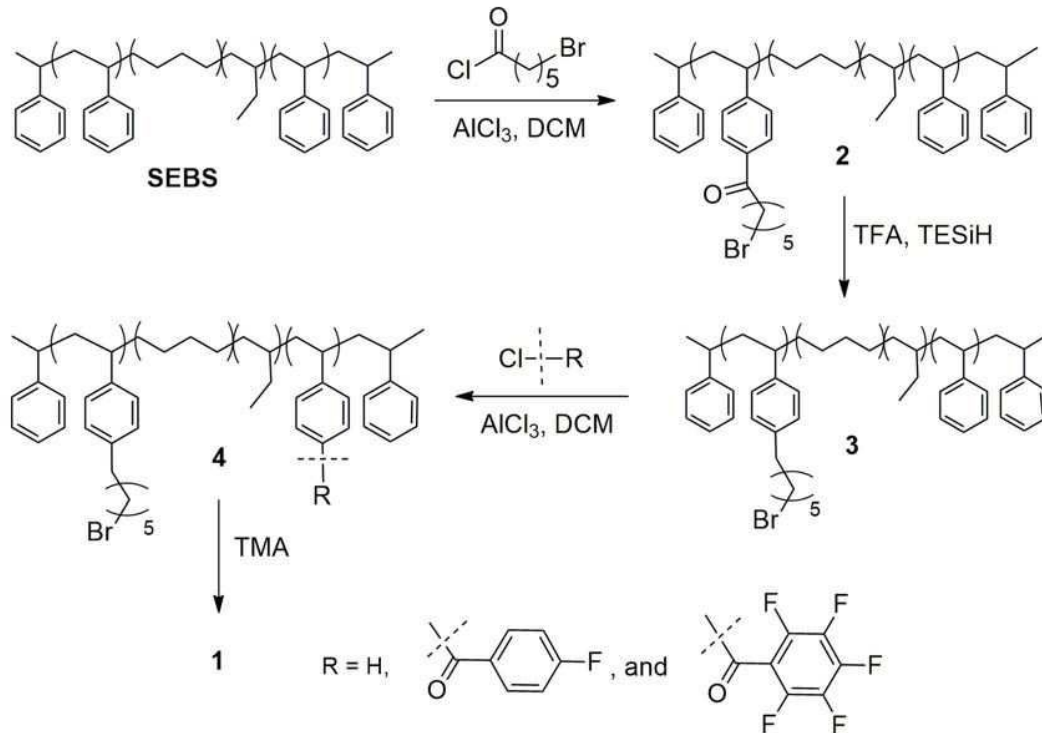
[0042] BrHex- F_n -SEBS 막은 용액 주조법을 사용해 클로로포름 용액(3wt%)으로 제조됐다. 용액을 여과하여 깨끗한 유리 판에 붓고, 용제는 48시간 이상 천천히 증발할 수 있도록 하였다. 성장한 막(두께 30-40mm)을 벗겨내어 40℃에서 트리메틸아민 용액(45wt%)에 48시간 담가 4차화된(quaternized) 막을 만들었다. 과잉 트리메틸아민을 제거하기 위해 막은 반복적으로 탈이온수(D.I.)로 세척되었고, 1 M KOH(aq) 용액에 48 시간 동안 담가 수산화기(OH^-) 형태의 막을 제조하였다. 막은 잔류 KOH를 제거하기 위해 탈이온수(D.I.)로 세척되었고, 측정 전 24시간 동안 더 많은 탈이온수(D.I.)에 담그는 공정을 수행하였다. 참조로서 HQA-SEBS 멤브레인을 BrHex- F_n -SEBS 대신 BrHex-SEBS를 사용하여 동일한 방식으로 준비되었다.

[0044] 2. 결과 및 토의

[0045] 2.1. 헥실 4차 암모늄-(HQA)과 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS 막(HQA- F_n -SEBS, 1) 제조

[0046] HQA- 기능화된 친수성 SEBS에 두가지 종류의 불소 치환 소수성 유닛(fluorine-substituted hydrophobic unit) (즉, 모노플루오로벤조일 기(monofluorobenzoyl group)와 펜타플루오로벤조일 기(pentafluorobenzoyl group)가 도입된 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS 1을 다음과 같은 방법으로 합성하였다 (모식도 1).

[0047] (모식도 1)



[0048]

[0049] 우선, 42 mole%의 스티렌(styrene) 함량을 갖는 poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)를 6-BHC(Bromohexanoyl chloride)와 Friedel-Crafts 아실화(acylation) 반응을 하여 6-bromohexanoyl SEBS (BrHex-CO-SEBS, 2)를 합성하였다. 이때 6-bromohexanoyl chloride 비율을 SEBS의 styrene 함량 대비 60% mole 비율로 반응하였다.

[0050]

이후 BrHex-CO-SEBS 2의 카보닐기(carbonyl group)를 과량의 TFA 와 triethylsilane을 사용하여 알킬기(alkyl group)로 환원(reduction)시켜 6-bromohexyl SEBS (BrHex-SEBS, 3)를 합성하였다 (모식도 1). 고분자 2의 경우 카보닐기(carbonyl group) 옆자리의 α -proton은 이온 전도기인 OH^- ion에 의해 부반응(side reaction)을 초래하여 AEM의 내구성을 감소시킬 수 있으므로 케톤기를 환원하는 것이 필요하였다.

[0051]

또한, 이온 전도기(conducting head group)와 고분자 주쇄 (polymer backbone) 사이를 적절한 길이의 탄소 (between C_6 - C_8)를 스페이서 그룹(spacer group)으로서 떨어뜨리는 것이 해당 AEM의 이온전도도와 알칼리 안정도 모두에 도움이 될 수 있다는 많은 연구 결과에 따라서 본 발명에서는 암모늄기(ammonium group)가 도입될 수 있는 방향족 탄소에 bromohexyl group을 도입하였다.

[0052]

다음으로, 소수성 유닛(hydrophobic unit)으로서 모노플루오로벤조일 클로라이드(4-fluorobenzoyl chloride)와 펜타플루오로벤조일 클로라이드(2,3,4,5,6-pentafluoro-benzoyl chloride)를 각각 Friedel-Craft 반응을 이용하여 BrHex-SEBS 3와 반응하여 브로모헥실 플루오로벤조일 펜던트-그라프트(bromohexyl fluorobenzoyl pendant-grafted) SEBS 4를 합성하였다 (모식도 1). 해당 고분자는 BrHex- F_n -SEBS으로 명명하였으며, F의 개수에 따라서 각각 BrHex- F_1 -SEBS (모노플루오로벤조일 클로라이드와 그래프트됨)와 BrHex- F_5 -SEBS (펜타플루오로벤조일 클로라이드와 그래프트됨)으로 명명하였다.

[0053]

각 단계에서 합성된 고분자에 대한 구조 분석은 ^1H NMR 과 FT-IR을 이용한 분광분석법 (spectroscopic methods)을 통하여 확인하였다. 우선, ^1H NMR spectrum에서 SEBS를 아실화(acylation) 반응한 후에 기존 SEBS의 방향족에 해당하는 피크들 ($6.3 - 7.1$ ppm에서 H^{2a}) 외에 새로운 방향족 수소 피크(aromatic proton peak)(H^{1a})가 7.5 와 7.8 ppm 사이의 위치에서 나타났으며, 또한 브로모메틸렌 수소(bromomethylene proton) (H^{3a}) 피크(peak)와 카보닐기(carbonyl group)에 인접한 메틸렌(methylene) (H^{4a}) 피크가 각각 3.40 ppm와 2.95 ppm에서 새롭게 나타난 것을 통해서 반응이 성공적으로 일어난 것을 확인하였다 (도 9a). SEBS에 브로모헥사노일기

(bromohexanoyl group)가 도입된 정도 즉, 기능화도(degree of functionalization)는 H^{3a} 와 H^{5a} 및 $H^{5a'}$ 피크의 상대적 적분 비를 계산하여 산출하였으며, 약 60%로 측정되었다.

[0054] 다음으로 브로모헥사노일의 카보닐기(carbonyl group)의 환원(reduction)은 1H -NMR 스펙트럼 분석을 통해 확인하였다 (도 9b). 즉, 카보닐기(carbonyl group)에 인접한 메틸렌 수소(methylene proton) 피크 (2.95 ppm 에서 H^{4a} 와 $H^{5a'}$)가 환원 후에 완전히 사라지고 새로운 양성자 피크(proton peak) (H^{7b})가 2.55 ppm 에서 나타났다. 추가적으로 고분자 2에서 $7.50\sim 7.86\text{ ppm}$ 에서 관찰되었던 방향족 양성자(aromatic proton) (H^{1a}) peak는 고분자 3에서는 7.04 ppm (H^{1b})으로 위치가 이동하였음을 관찰하였다 (도 9a 및 도 9b). 이러한 결과를 통해서 카보닐 환원(carbonyl reduction)이 정량적으로(quantitatively) 일어나 BrHex-SEBS 3을 합성하였음을 확인하였다.

[0055] FT-IR을 이용한 비교 분광분석법을 통해 카보닐기(carbonyl group)의 환원을 추가적으로 확인하였다. 즉, 아실화된 SEBS (BrHex-CO-SEBS, 2)에서 나타나는 C=O에 의한 신축 진동(stretching vibration)으로 인한 흡수 피크 (1680 cm^{-1} 에서)가 환원 반응 이후 고분자 3에서는 완전히 사라졌으며, 이를 통해 환원이 정량적으로 일어났음을 확인하였다 (도 10).

[0056] 이후 BrHex-SEBS 3에 소수성 유닛(hydrophobic unit)으로서 모노플루오로벤조일 기(monofluorobenzoyl group)와 펜타플루오로벤조일 기(pentafluorobenzoyl group)가 도입된 것은 1H -NMR and ^{19}F -NMR spectroscopic 분석을 통해 확인하였다. 우선, 1H -NMR에서 BrHex-SEBS와 두 종류의 아실화 반응 생성물 (BrHex-F₁-SEBS 및 BrHex-F₅-SEBS, 3)에서는 새로운 방향족 양성자 피크($H^{1c'}$, $H^{2c'}$ 및 $H^{2d'}$)가 $7.5\sim 7.8\text{ ppm}$ 의 범위에서 관찰되었고, 벤질 양성자 피크($H^{5c'}$ 및 $H^{5d'}$)가 2.95 ppm 에서 관찰되었다. 그러나 2.95 ppm 에서 관찰된 $H^{5c'}$ 및 $H^{5d'}$ 피크는 강도가 매우 낮았다 (도 9c 및 도 9d). 불소 치환 펜던트(Fluorine-substituted pendant)의 그래프트 정도(grafting degree)는 BrHex-F₁-SEBS에서 $H^{1c'} + H^{2c'}$ 와 $H^{1c} + H^{2c}$ 사이와 BrHex-F₅-SEBS에서 $H^{2d'}$ 와 $H^{1d} + H^{2d}$ 사이의 상대 적분비(relative integral ratio)로부터 20% 임을 확인하였다.

[0057] 추가적으로 ^{19}F NMR spectra에서 모노플루오로벤조일 그래프트 (monofluorobenzoyl-grafted) SEBS (BrHex-F₁-SEBS)의 경우 -106 ppm 에서 단일 F-peak가 나타났으며 (도 11a), 펜타플루오로벤조일 그래프트 (pentafluorobenzoyl-grafted) SEBS (BrHex-F₅-SEBS)의 경우 -140 , -151 및 -160 ppm 에서 세 종류의 특성 피크가 관찰되었으며, 각각의 피크 적분비는 2: 1: 2로 확인되었다 (도 11b). 이를 통해 플루오로벤조일 그래프트 (fluorobenzoyl-grafted) SEBSs 4가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0058] HQA와 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS 막(HQA-F_n-SEBS, 1)은 그 후 다음과 같이 제작되었다: 얻어진 두 종류의 bromohexyl fluorobenzoyl SEBS 4 (monofluorobenzoyl SEBS and pentafluorobenzoyl SEBS) 용액 (CHCl₃에서 3 wt% 농도)이 단순한 용제 증발에 의해 막 제조에 사용되었다.

[0059] 헥실 4차 암모늄-(HQA)과 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS 막(HQA-F_n-SEBS, 1) 제조를 위해 TMA 용액으로 처리함으로써, 막의 불균일 4차화(heterogeneous quaternization) 방법을 따랐다 (모식도 1). 얻어진 각 HQA-functionalized monofluoro benzoyl SEBS and HQA-functionalized pentafluoro benzoyl SEBS 막(membrane)을 각각 HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS으로 명명하였다. 또한, 대조군으로서 소수성 플루오로벤조일기(hydrophobic fluorobenzoyl group)가 SEBS에 그래프트(grafting)되지 않은 HQA-functionalized SEBS 막(membrane)도 고분자 3을 TMA와 반응을 통해 상기와 같은 방법으로 얻었으며 이를 HQA-SEBS으로 명명하였다.

[0060] ATR-FTIR 비교 분광 분석을 이용하여 모든 막에서 브로미(bromide group)가 HQA로 성공적으로 전환되었음을 확인하였다. 즉, 전환 후 646 cm^{-1} 위치의 C-Br stretching에 해당하는 피크가 완전히 사라졌고, $1,635\text{ cm}^{-1}$ 에 C-N⁺ stretching에 해당하는 새로운 피크가 나타났다 (도 10).

[0061] 마지막으로 얻어진 해당 분리막들을 KOH 수용액에 처리하여 OH⁻ 형태의 막(membrane)들을 얻었으며, 각 막들은 유연한 성질을 나타내었으며 (도 12), NMP, DMSO, DMF, CHCl₃, THF를 포함하는 대부분의 유기용매에 용해되지

않았다.

- [0063] 2.2. 핵심 4차 암모늄-(HQA)과 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS 막(HQA-F_n-SEBS, 1)의 형상 분석
- [0064] X선 소각 산란(SAXS) 분석을 통해서 핵심 4차 암모늄-(HQA)과 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS 막(hexyl quaternary ammonium- and fluorobenzoyl-grafted SEBS membranes) (HQA-F₁-SEBS and HQA-F₅-SEBS)의 형상(morphology)을 고찰하였으며, 이를 비불소 펜던트 그래프트 SEBS (non-fluorine pendant-grafted SEBS) (HQA-SEBS)와 비교하였다 (도 13).
- [0065] 우선, HQA-SEBS 분리막의 SAXS 패턴에서는 불규칙한 형상의 고차 이오노머 피크가 관찰되었으며, 이는 무질서하게 적층된 미셀-유사(micelle-like) 형상을 갖는 분리막이 형성되었음을 보여준다. 반면, 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS (fluorobenzoyl-grafted SEBS) (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS)의 경우, 1:√2:√3의 패턴으로 나타나는 특징적인 피크가 나타났으며, 이를 통해 체심 입방 구조(BCC) 형상을 확인하였다 (도 13). 일반적으로 AEM이 뚜렷한 상분리 형상(phase separated morphology)을 가질 때 이온 전도기 (ion-conducting head group) 간의 응집현상이 뚜렷해지게 되며, 이는 곧 이온 전도 채널(ion-conducting channel)의 형성으로 이어져 보다 효율적인 이온 전도가 이루어지게 된다. 따라서 소수성 불소-치환 SEBS(hydrophobic fluorine-substituted SEBS)에서 향상된 전도도를 가질 것으로 기대된다.
- [0066] 3가지 membrane의 태핑 모드(tapping mode) AFM (Atomic Force Microscopy) 상 이미지를 측정하여 SEBS의 측쇄(side chain)에 불소-치환 펜던트(fluorine-substituted pendant)의 그래프팅(grafting)에 따른 morphology의 변화를 관찰하였다. SEBS는 그 자체로 잘 정렬된 나노스케일 상분리 형상 (well-ordered nanoscale phase-separated morphology)을 갖는 삼중블록 공중합체 (triblock copolymer)이며, 따라서 3 가지 HQA-기능화된 SEBS 막 (HQA-functionalized SEBS membrane) 모두 밝게 나타나는 에틸렌/부틸렌 소수성 블록(hydrophobic block)과 어둡게 관찰되는 친수성 도메인(hydrophilic domain) 간에 뚜렷한 상분리(phase separation)가 관찰되었다 (도 1).
- [0067] 또한, 불소 치환 벤조일 그래프트 SEBS(fluorine-substituted benzoyl-grafted SEBS) (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS)의 경우 일반적인 친수성 빗살형 폴리머(hydrophilic comb-type polymer), HQA-SEBS와는 다른 모폴로지를 나타내었다. 즉, HQA-SEBS의 경우, 이온 클러스터가 소수성 기지상 내에 무작위로 분포되어 있었다 (도 1a). 반면, 불소 치환 벤조일 그래프트 SEBS (fluorine-substituted benzoyl-grafted SEBS)의 경우 이온 클러스터 도메인이 잘 형성됨을 확인하였다 (도 1b, 1c). 또한, 불소 원자(fluorine atom)의 갯수가 증가함에 따라서 친수성 도메인의 연결성이 향상되는 것을 (HQA-F₁-SEBS<HQA-F₅-SEBS) 확인하였다 (도 1b, 1c, 1e, 1f). 이는 스티렌 블록(styrene block)에 플루오로벤조일 펜던트(fluorobenzoyl pendant)가 도입되면서 친수성 HQA 이온 클러스터와 불소 치환 벤조일 펜던트(fluorine-substituted benzoyl pendant) 간의 열역학적 비호환성에 기인하며, 이로 인해 상 분리 형상이 더욱 발달하고 이온 채널 간의 연결성이 향상되었기 때문으로 판단된다.
- [0068] SAXS 와 AFM 외에, 3가지 막(membrane)의 미세 상 분리 형상에 대하여 TEM 분석이 수행되었다 (도 14). TEM 이미지의 어두운 영역은 응집된 이온 클러스터에 해당하고, 밝은 영역은 소수성 도메인을 나타낸다. 펜타플루오로벤조일 그래프트 SEBS (Pentafluorobenzoyl-grafted SEBS)막 (HQA-F₅-SEBS)의 경우 약 40 nm 크기의 친수성 도메인과 함께 잘 연결된 이온 채널을 가진 미세 상 분리 구조가 뚜렷하게 나타났다 (도 14c). 반면, 모노플루오로벤조일 펜던트 그래프트 SEBS(monofluoro benzoyl pendant-grafted SEBS) 막 (HQA-F₁-SEBS)의 경우 약간 더 작은 이온 응집체 (~ 32 nm 크기)가 관찰되었으며 (도 14b), 비불소 치환 SEBS (nonfluorine-substituted SEBS) 막(HQA-SEBS)에서는 거의 상 분리가 관찰되지 않았다 (도 14a). 이러한 결과는 강한 소수성을 갖는 불소 치환 벤조일 펜던트 (fluorine-substituted benzoyl pendant)가 그래프트 됨에 따라서 친수성 (HQA group) 및 소수성 세그먼트 사이의 증가된 열역학적 불균일성으로 인해서 잘 연결된 이온 채널을 갖는 미세 상 분리 형태의 형성이 촉진됨을 의미한다. 이는 앞서 언급 한 SAXS 및 AFM 결과와 일치한다.
- [0069] 추가적으로 실험적으로 측정된 형상 분석 결과를 동적 평균장 밀도 함수 이론에 기반한 MesoDyn 모듈과 Materials Studio를 이용해 중규모(mesoscale) 시뮬레이션 결과와 비교하였다. 시뮬레이션 프로세스의 간소화를 위해 고분자 구조를 여러 개의 비즈 조각으로 단순화하였다.
- [0070] 도 2의 3차원 이미지에서 볼 수 있듯, 3가지 모든 분리막에서 친수성-소수성 도메인의 상분리 형상이 관찰되었

다. 그러나, 불소 치환 펜던트 (fluorine-substituted pendant)가 도입된 친수성-소수성 빗살형 (hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS (HQA-F₁-SEBS: 도 2b 및 HQA-F₅-SEBS: 도 2c)의 경우 소수성 지지상(흰색) 내의 친수성 도메인(파란색)의 비율이 소수성으로 개질화 되지 않은 일반적인 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS (HQA-SEBS: 도 2a)에 비해 높았다. 이는 강한 소수성을 갖는 플루오로벤조일기 (fluorobenzoyl group)와 친수성인 HQA group 간에 열역학적 비호환성으로 인해 서로를 밀어내게 되어 더 큰 이온 클러스터가 형성되기 때문이다. 해당 결과는 SAXS, AFM 및 TEM 분석 결과에서 관찰된 바와도 일치한다. 그 결과 펜타플루오로벤조일 그래프트 SEBS (Pentafluorobenzoyl-grafted SEBS) 막 (HQA-F₅-SEBS)에서 가장 넓은 채널로 연결된 큰 규모의 이온 클러스터가 관찰되었다.

[0072] 2.3. HQA와 플루오로벤조일 펜던트가 그래프트된 빗살형 SEBS(the HQA- and fluorobenzoyl pendent-grafted comb-type SEBS)의 IEC, 흡수율, 팽윤율(swelling ratio) 및 밀도

[0073] Ion exchange capacity (IEC)는 분리막 내에 존재하는 이온 전도기의 수를 나타내며, IEC는 water uptake (WU), 이온 전도도, 치수 안정성, 기계적 강도 및 전극 호환성에 영향을 주는 주요 인자 중 하나이다.

[0074] 3가지 분리막의 이론적인 IEC값은 ¹H-NMR 스펙트럼 분석 결과를 기반으로 산출하였다. 앞서 언급한 바와 같이 HQA group의 기능화도(functionalization degree)는 SEBS 내 스티렌(styrene) 함량 대비 20%를 그리고 fluorobenzoyl pendant는 60%로 고정하였다. 스티렌에 불소 치환 벤조일 펜던트(fluorine-substituted benzoyl pendant)가 그래프팅됨에 따라서 이론적 IEC는 감소하는 경향을 나타내었다 (HQA-SEBS > HQA-F₁-SEBS > HQA-F₅-SEBS) (표 1).

표 1

Membrane	IEC (mmol g ⁻¹)		Water uptake (%)		Swelling ratio ^c (%)		Contact angle (deg.)
	IEC ^a	IEC ^b	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C	
HQA-SEBS	1.63	1.51 ±0.09	150.0 ±10.2	165.9 ±14.3	22.3 ±2.1	47.9 ±4.1	77.3 ±1.9
HQA-F ₁ -SEBS	1.57	1.49 ±0.06	121.9 ±11.3	150.0 ±12.1	22.0 ±1.9	39.0 ±2.4	80.5 ±3.1
HQA-F ₅ -SEBS	1.51	1.45 ±0.06	117.8 ±9.1	136.7 ±10.2	18.4 ±1.6	36.8 ±1.3	84.7 ±2.0

^aIEC: theoretically measured from ¹H NMR spectra.

^bIEC: measured by acid-base titration.

^cSwelling ratio: measured through-plane.

[0075]

[0076] 다음으로 산-염기 역적정(back titration) 기법을 이용해 실험적인 IEC (experimental IEC)를 측정하였다. 실험적 IEC 값은 IEC 이론값에 비해 다소 낮게 나타났으며, 불소 치환 벤조일 펜던트(fluorine-substituted benzoyl pendant)가 그래프팅됨에 따라서 실험적 IEC가 감소하는 경향은 앞선 이론적 IEC의 경향과 일치하였다 (표 1).

[0077] 다음으로, WU(흡수율)과 swelling ratio (SW)을 20℃ 및 80℃의 온도 조건에서 측정하였다 (표 1 및 도 15). 예상한 바와 같이, IEC가 감소함에 따라 (즉, 스티렌에 불소 치환 벤조일 펜던트(fluorine-substituted benzoyl pendant)가 grafting정도가 증가함에 따라) WU 와 SW 모두 감소하였다. 주목할 것은 IEC 감소폭 대비 WU 및 SW의 감소율이 매우 컸으며 이러한 경향은 HQA-F₅-SEBS에서 더욱 두드러졌다. 이러한 결과는 IEC의 감소 뿐만 아니라 불소 치환 벤조일 펜던트 유닛(fluorine-substituted benzoyl pendant unit)의 강한 소수성에 기

인한다.

[0078] 정적 세실 드롭 기법(static sessile drop technique)을 이용한 접촉각 측정에서 얻은 물로 제조된 HQA-F_n-SEBS 막 (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS)의 표면 젖음성을 추가로 조사하였고, 해당 막의 친수성과 소수성을 조사하였다. 결과는 비불소 치환 SEBS(HQA-SEBS)와 비교하였다(도 15c). 예상대로, 접촉 각도는 SEBS에 플루오로벤조일 펜던트가 도입되면서 증가했다. 즉, HQA-SEBS(77.3°) < HQA-F₁-SEBS (80.5°) < HQA-F₅-SEBS (84.7°)는 불소 원자의 도입으로 소수성이 증가했음을 나타낸다.

[0079] 한편, 흡수율(Water Uptake, WU)의 경우 소수성 플루오로벤조일 펜던트(fluorobenzoyl pendant)의 도입에 의해서 비교적 큰 폭으로 감소되었지만, 여전히 3종류의 모든 분리막에서 높은 값을 나타냈다(>100%) (도 15a). 이는 SEBS triblock polymer의 미세 상분리 현상과 함께 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type)의 고분자 구조(polymer structure)에 기인한다. 특히, 플루오로벤조일 펜던트(fluorobenzoyl pendant)가 추가적으로 도입된 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS (HQA-F₁-SEBS and HQA-F₅-SEBS)의 경우 일반적인(typical) AEM에 비해서 IEC 대비 높은 WU와 낮은 팽윤율(SW)을 나타냈으며, 이를 통해 AEMAFEC 소재로서 높은 활용도를 가질 수 있음을 보여준다. 일반적으로 분리막의 WU가 충분히 높을 때, 수산화 이온을 효율적으로 전달할 수 있는 이온 채널이 형성되어 높은 전도도가 구현될 수 있다. 그러나 WU가 지나치게 높을 경우, 전하 운반자(수산화물)의 농도가 감소하여 이온 전도도가 낮아지게 되며 또한, WU가 높으면 분리막에 과도한 팽윤이 발생하여 분리막 물성의 저하를 초래하기 때문이다.

[0080] HQA 외에 플루오로벤조일 펜던트(fluorobenzoyl pendant)가 추가적으로 도입된 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS) 분리막의 OH⁻ 전도도를 20~80℃의 물에서 측정하였고, 그 결과를 플루오로벤조일 펜던트(fluorobenzoyl pendant)가 도입되지 않은 HQA-SEBS의 결과와 비교하였다. 세 종류의 분리막 모두에서 전형적인 아레니우스 거동(즉, 온도 증가에 따라 전도도가 증가하는)이 관찰되었고, 이는 온도가 높아짐에 따라 이온 확산이 가속화되었기 때문이다 (표 2 및 도 3b).

표 2

Membrane	Conductivity (mS cm ⁻¹)				Conductivity at 95% RH
HQA-SEBS	20.1 ± 1.0	32.5 ± 1.1	46.0 ± 2.1	63.6 ± 1.6	5.44 ± 0.51
HQA-F ₁ -SEBS	22.4 ± 1.2	35.6 ± 0.9	49.5 ± 1.3	71.2 ± 1.2	12.85 ± 0.20
HQA-F ₅ -SEBS	23.9 ± 1.3	37.6 ± 1.7	61.1 ± 1.2	87.0 ± 3.1	14.37 ± 0.39

[0081]

[0082] 특히, 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS)는 모든 측정 온도 범위에서 친수성 빗살형(hydrophilic comb-type) SEBS(HQA-SEBS)에 비해 높은 이온 전도도를 나타냈으며, 소수성 펜던트의 불소 함량이 증가할수록 이온 전도도가 높게 나타났다. 즉, 플루오로벤조일 펜던트(fluorobenzoyl pendant)가 도입되지 않은 HQA-SEBS의 전도도는 20℃와 80℃에서 각각 12.4 및 36.6 mS cm⁻¹로 측정되었다. 반면, HQA 외에 펜타플루오로벤조일 펜던트(pentafluorobenzoyl pendant)가 추가적으로 그래프트된(grafted) 친수성-소수성 빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS (HQA-F₅-SEBS)의 분리막의 전도도는 20℃와 80℃에서 각각 23.9 mS cm⁻¹ 및 87.0 mS cm⁻¹로 훨씬 높게 나타났다. 해당 막의 경우 3가지 막 중에서 가장 낮은 IEC와 WU 값에도 불구하고 가장 높은 전도도를 나타낸 것은 morphology 분석 결과에서 나타난 바와 같이 BCC 구조의 이온 클러스터 형성에 의해 이온 전도 채널이 잘 발달했기 때문인 것으로 사료된다. 추가적으로 펜던트 그룹(pendant group)으로 도입된 불소(fluorine)의 높은 전기 음성도 역시 OH⁻ 이동의 촉진에 기여한 것으로 판단된다.

[0083] 이를 통해 새로이 개발된 펜타플루오로벤조일 펜던트(pentafluorobenzoyl pendant)가 추가적으로 친수성-소수성

빗살형(hydrophilic-hydrophobic comb-type) SEBS (HQA-F₅-SEBS)가 실제 AEMFC에 적용시 뛰어난 성능을 구현할 수 있을 것임을 확인하였다. 비록 높은 이온 전도도가 최대 셀 성능을 보장하는 것은 아니지만, 셀 성능에 영향을 미치는 중요 파라미터로 고성능의 MEA 구현을 위한 필수조건이기 때문이다.

[0084] 한편, HQA-F_n-SEBS 막을 실제 연료전지 구동 조건인 95% 상대습도(RH) 및 80℃ 조건 하에서 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과 물에서의 이온 전도도 결과와 마찬가지로 HQA-F₅-SEBS가 이 조건 하에서도 14.37 mS cm⁻¹으로 가장 높은 전도도를 보였는데 (표 2), 이는 앞선 AFM, TEM 및 XRD 등의 모폴로지 결과에서 확인된 바와 같이 해당 고분자가 가장 넓은 이온 채널을 형성하여 높은 상대습도 조건 하에서도 OH⁻ 이온을 효과적으로 전도했기 때문으로 판단된다. 따라서 실제 셀 특성 역시 우수할 것으로 기대된다.

[0086] 2.4. HQA와 플루오로벤조일이 그래프트된 SEBS(the HQA- and fluorobenzoyl-grafted SEBS)의 열적 및 기계적 특성

[0087] 세 종류의 HQA-F_n-SEBSs 1 분리막의 열적 특성을 TGA를 이용해 측정하였다. 도 16a에서 볼 수 있듯, 세 분리막 모두에서 150℃까지 약간의 중량 손실이 관찰되었으며, 이는 휘발성 용매와 물의 증발에 의한 중량 손실이었으며, 이후 두 개의 주요 분해 피크가 나타났다. 즉, 첫 번째 분해 피크는 온도가 250℃를 넘어서면서 관찰되었고, 이는 HQA 와 플루오로벤조일 펜던트 유닛(fluorobenzoyl pendant unit)의 분해에 기인한다. 두 번째 분해 피크는 온도가 450℃를 넘어서면서 관찰되었는데, 이는 고분자 주쇄(polymer backbone)의 분해로부터 기인한다. 세 종류의 HQA-F_n-SEBSs 1 분리막에서 모두 유사한 분해 패턴이 관찰되었으며, AEMFC에 적용하기에 충분한 열적 안정성이 구현되었다.

[0088] 또한, 세가지 HQA-F_n-SEBSs 1의 유리전이온도(T_g)를 시차주사 열량법(DSC)을 이용해 측정하였다. 일반적으로 SEBS triblock copolymer에서는 두개의 뚜렷이 구분되는 T_g (연질의 폴리에틸렌형 SEBS 주쇄의 결정성에 기인하는 피크와 경질의 스티렌 결정성 피크)가 관찰된다. 그러나 본 발명에서 개발된 고분자 (HQA-F_n-SEBSs, 1)에서는 연질의 폴리에틸렌형 SEBS 주쇄의 결정성에 기인하는 T_g 만이 -22.5 와 4 ℃ 사이의 매우 낮은 온도에서 관찰되었다 (도 16b). 이는 스티렌 유닛(styrene unit)에 의한 결정성 피크의 경우 높은 HQA의 그래프트율 (> 60%)로 인해 해당 세그먼트의 결정성이 저하되어 본 측정에서는 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

[0089] 또한, 불소 치환 펜던트(fluorine-substituted pendant)가 도입됨에 따라서 그리고 불소 함량이 증가할수록 T_g 값은 미세하게 증가하였다(HQA-SEBS (-22.5℃) < HQA-F₁-SEBS (-14.1℃) < HQA-F₅-SEBS (4.1℃)). 이는 앞선 morphology 분석 결과에서 언급한 바와 같이 불소 치환 벤조일기 펜던트가 SEBS에 그래프트되면서 발생한 열역학적 비호환성에 기인하는 하는 것으로 사료된다. 즉, 불소가 치환된 유닛 간의 강한 Van der Waals 상호작용에 의해 매우 낮은 T_g 를 갖는 비정질의 폴리에틸렌 세그먼트가 일부 고 결정성의 구조로 전환되어 T_g 의 증가를 초래하게 된다.

[0090] 다음으로 응력-변형률 곡선을 통해 제작된 SEBS 분리막의 기계적 특성을 분석하였다. 세 종류의 분리막 모두에서 매우 높은 탄성이 관찰되었다 (도 4 및 표 3). 또한, 불소 치환 벤조일 그래프트 SEBS(fluorine-substituted benzoyl-grafted SEBS) (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SBS)은 소수성 세그먼트 그래프트가 적용되지 않은 SEBS (HQA-SEBS) 분리막에 비해 매우 높은 인장강도와 탄성계수를 나타냈다. 이를 통해 불소 치환 벤조일기 펜던트기의 도입을 통해 분리막의 인성이 개선되었음을 확인하였다. 이는 DSC결과에서 설명한 바와 같이 불소 치환된 유닛 간의 강한 비공유 상호 작용을 통해서 결정도가 높은 고분자 구조를 유도하게 되기 때문이다.

표 3

Membrane	Tensile Strength (MPa)	Break at elongation (%)	Young's modulus (MPa)
HQA-SEBS	8.8	237.9	26.4
HQA-F ₁ -SEBS	18.7	376.6	40.2
HQA-F ₅ -SEBS	21.7	306.5	63.9

[0091]

[0092] 종합적으로, HQA- 와 플루오로벤조일 펜던트가 그래프트된 친수성-소수성 빗살형 SEBS 분리막(HQA- and fluorobenzoyl pendant-grafted hydrophilic hydrophobic comb-type SEBS membranes)의 경우 우수한 열적, 기계적 안정성을 갖는 것을 확인하였으며, 이를 통해 실제 연료전지로의 높은 적용 가능성을 제시하였다.

[0094] 2.5. 물 상태 분석

[0095] 본 발명에서는 불소 치환 벤조일 그래프트 SEBS(fluorine-substituted benzoyl-grafted SEBS) 분리막(HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SBS)에 대하여 TGA 와 DSC를 이용하여 물 수용 능력에 대하여 분석하였다. 실제 연료 전지 구동 조건에서 이온을 전도하는 데 중요한 역할을 하는 물은 가습 상태로 공급이 되며, 이에 따라서 분리막의 보수력(water-holding capacity)은 AEM의 전도도 및 셀 특성 확보에 매우 중요하게 된다.

[0096] TGA 결과에서, 100℃ 이하에서 관찰된 중량 손실(weight loss)은 물리적으로 흡수된 (physically absorbed) 물의 손실에 기인하며, 이는 이온 전도 효율에 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 100℃ 이상부터 전도기 분해 온도(126℃) 이전에서 발생하는 중량 손실은 이온 전도기(ion-conducting group)와 강하게 상호작용을 하는 화학적으로 흡수된 결합 수(bound water)의 손실에 해당하며, 바로 이 결합 수(bound water)의 함량이 분리막의 보수력(water-holding capacity)과 관련이 있다. 따라서 각 AEM의 결합 수 함량은 최대 126℃까지의 총 중량 손실에서 최대 100℃까지의 중량 손실을 빼서 계산할 수 있다. 다만, TGA를 이용하여 측정한 물의 양은 절대값이 아니라 전체 물에 대한 결합 수의 비율을 나타내는 상대적 값에 한정한다.

[0097] 도 5a, 5b 및 표 4에 나타난 바와 같이 HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS 멤브레인의 총 수분 함량이 각각 4.56, 3.45 및 3.04 wt.%로 관찰되었다. 보다 구체적으로 살펴보면, HQA-SEBS 멤브레인의 경우 중량 손실의 상대 분율은 물리적으로 흡착된 물 91.19 wt.% 및 화학적 흡착에 기인한 중량 손실 8.81 wt.%에 해당한다. 이에 비해, 플루오로벤조일 그래프트(fluorobenzoyl-grafted) HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS 멤브레인의 경우 물리적 흡착수에 대한 상대적 중량 손실 분율은 87.52 및 82.41 wt.%인 반면 화학 흡착수의 중량 손실은 12.49 및 17.59 wt.%으로 관찰되었다. 다시 말해서 소수성 플루오로벤조일기(hydrophobic fluorobenzoyl group)가 도입됨에 따라서 그리고 보다 많은 불소 원자가 도입됨에 따라서 해당 분리막의 보수력(water-holding capacity)이 증가함을 의미한다. 이러한 결과는 앞선 95% RH 조건 하에서의 전도도 경향과도 일치한다.

표 4

Membrane	Water content (%)			Ratio (%)	
	Total	Free	Bound	Free/Total	Bound/Total
HQA-SEBS	4.56	4.16	0.40	91.19	8.81
HQA-F ₁ -SEBS	3.45	3.02	0.43	87.51	12.49
HQA-F ₅ -SEBS	3.04	2.52	0.52	82.41	17.59

[0098]

[0099] DSC를 사용하여 결합 수 함량을 계산함으로써 각 막의 보수력을 추가 분석하였다(도 6a-6c, 표 5). 이 측정은 각 막이 완전히 수화된 후에 수행되었다. 결합수는 "냉동 결합수"와 "비냉동수"로 세분될 수 있다. DSC 곡선에서 관측된 위상 전이 피크에서는 비냉동수를 검출할 수 없고, 0℃ 부근의 발열성 용융 피크가 존재함에 따라 냉동 결합수와 자유수를 식별할 수 있다. 그러나 냉동수와 자유수에 해당하는 두 개의 발열성 용해 피크가 겹치는 경우가 많다. 따라서 이 두 가지 유형의 물은 함께 "냉동수"로 처리된다. 이 정의에 따라 각 피크의 녹는점 엔탈피 ΔH_m 에 근거하여 냉동수 함량을 계산하였고, 도 6d와 같이 총 물 함량으로부터 결합수 함량을 계산하였다. 이 과정은 DSC 용융 피크의 총 물 함량에 대한 결합수의 비율을 계산하는 데 사용되었으며, 그 결과는 표 5에 요약되어 있다.

표 5

Membrane	Water content (%)			Ratio (%)	
	Total	Freezing	Bound	Freezing/ Total	Bound/ Total
HQA-SEBS	150	104.22	45.78	69.48	80.52
HQA-F ₁ -SEBS	121.9	38.52	0.43	83.38	90.3
HQA-F ₅ -SEBS	117.8	14.57	103.23	12.36	105.44

[0100]

[0101] HQA-SEBS는 53.68%의 결합수 함량을 보였으며, HQA-F₁-SEBS와 HQA-F₅-SEBS는 각각 74.08%와 89.51%의 훨씬 높은 결합수 함량을 보였다. 이러한 결과는 TGA에 의한 결합수 분석에서 관찰한 경향과 일치하였으며, HQA- 및 플루로벤조일 그래프트 유닛을 갖는 친수성-소수성 빗살형 구조를 형성하는 것이 해당 AEM의 보수력을 확보함을 추가로 확인하였다. 동결 온도(또는 결정화 온도)의 저하에서도 동일한 추세가 관찰되었다. 동결점 저하는 느슨하게 결합된 물과 AEM의 4차 암모늄 헤드 그룹 사이의 강한 상호작용에 기인한다.

[0102] 전반적으로, 물 상태 분석은 앞서 논의한 전도도 데이터와 일관되며, HQA-F₅-SEBS에 대해 더 나은 연료 전지 성능이 기대됨을 나타낸다.

[0104] 2.6. HQA- 와 불소 치환 펜던트가 그래프트된 SEBS 분리막(HQA- and fluorobenzoyl pendant-grafted hydrophilic hydrophobic comb-type SEBS membranes)의 알칼리 안정성

[0105] AEM의 알칼리 안정성은 실제 연료전지 구동조건 즉, 높은 pH 및 높은 온도 조건 하에서 셀 성능 및 장기 내구성을 확보하기 위한 필수 요소이다.

[0106] 개발된 3가지 막의 알칼리 안정성을 확인하기 위해서 각 분리막을 80℃의 1M KOH 용액에 500 시간 동안 침지시켜 시간 별로 이온 전도도를 측정하였고, 500 시간 후에 각 막의 IEC 값, IR 스펙트럼 및 기계적 특성의 변화를 관찰하여 시간의 변동에 따른 변화를 시험하였다.

[0107] 우선, 전도도의 경우 소수성 세그먼트 그래프트가 적용되지 않은 HQA-SEBS 분리막의 경우, 이온 전도도가 점차 감소하여 500 시간 후에는 초기 전도도의 88.2% 수준으로 측정되었다. 반면, 불소 치환 펜던트 그래프트 분리막(fluorine-substituted pendant-grafted membranes) (HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS)은 500 시간 후에도 각각 초기 전도도의 93.8% 및 96.6% 수준을 유지하였다 (도 7a). 이는 소수성 측쇄에 포함된 불소 원자로 인해 결정도가 높은 고분자 구조가 유도되기 때문이다. 이는 앞서 확인한 열적, 기계적 안정도 결과와 일치하며, 불소 치환 펜던트 그래프트에 의해서 향상된 상 분리 형상과 함께 이러한 요인이 복합적으로 작용하여 해당 분리막의 화학적 내성이 개선된 것으로 판단된다.

[0108] 추가적으로 각 막의 알칼리 안정성 테스트 이후의 IEC 값을 측정하여 알칼리 테스트 전과 비교하였다 (도 7b). HQA-SEBS 분리막은 초기 IEC 값의 88.7% 수준을 유지한 반면, HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS 분리막은 각각 초기

IEC 값의 93.3% 및 96.6%에 이르는 높은 수준을 유지하였으며 이는 전도도 유지율과 비슷한 결과이다.

- [0109] 다음으로, 2가지 HQA-F_n-SEBS 막의 기계적 내구성 (mechanical durability)를 알아보기 위해 각 막의 알칼리 테스트 전후의 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 측정하여 HQA-SEBS 결과와 비교하였다 (도 17). 그 결과, 3가지 모든 분리막에서 알칼리 환경에 노출된 이후에 인장 강도(tensile strength)와 영률(Young's modulus)은 유지되었으나 연신율(elongation at break)이 감소하는 경향을 얻었다. 이러한 경향은 고온 및 알칼리 환경 하에서 해당 고분자의 결정도 감소 혹은 물에 의한 가소화(plasticization) 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 이를 통해서 500 시간 동안의 알칼리 안정도 테스트 이후에도 막의 전반적인 기계적인 특성이 크게 변하지 않은 것을 확인하였다.
- [0110] 추가적으로 알칼리 안정성 테스트 전후의 각 분리막에 대한 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 구조적인 변화를 관찰하였다. 그 결과 모든 막에서 피크(peak)의 강도 변화는 크게 없었으며 다만, 1,631 cm⁻¹에서의 C-N 결합의 신축 진동에 해당하는 피크가 다소 약화되었으며, 3,388 cm⁻¹에서의 O-H 결합의 신축 진동에 해당하는 피크는 다소 강화되었다 (도 17b).
- [0111] 이러한 결과들을 통해서 비아릴 에테르 타입(non-aryl ether type)의 고분자 주쇄를 기반으로 한 SEBS에 HQA-기능화(HQA-functionalization) 및 불소 치환 펜던트 그래프트(fluorine-substituted pendant-grafting)를 통한 친수성-소수성(hydrophilic-hydrophobic) 구조의 형성을 통해 알칼리 안정도가 우수한 음이온 교환막(anion exchange membrane)을 확보할 수 있음을 알 수 있다.
- [0113] 2.7. HQA- 와 불소 치환 펜던트가 그래프트된 SEBS 분리막(HQA- and fluorobenzoyl pendant-grafted hydrophilic hydrophobic comb-type SEBS membranes)의 연료 전지 성능
- [0114] 각 막을 이용하여 실제 연료전지로의 적용 가능성을 알아보기 위해서 셀 성능을 측정하였다. 95% RH 및 60℃의 온도 조건 하에서 H₂/O₂를 연료로 사용하여 세가지 막 (HQA-SEBS, HQA-F₁-SEBS and HQA-F₅-SEBS)의 분극 곡선(polarization curves)과 전력 밀도(power density)를 측정하였다 (도 8a).
- [0115] 그 결과 셀 성능은 펜던트에 도입된 불소의 개수가 증가할수록 증가하였다 (HQA-SEBS < HQA-F₁-SEBS < HQA-F₅-SEBS). 0.6V에서 전류 밀도(current density)는 HQA-F₁-SEBS의 경우 460 mA cm⁻², HQA-F₅-SEBS의 경우 500 mA cm⁻²를 나타내었으며, 피크 전력 밀도(peak power density)는 각각 336 및 354 mW cm⁻²로 불소가 도입되지 않은 HQA-SEBS의 0.6V에서의 전류 밀도 400 mA cm⁻²와 피크 전력 밀도(peak power density) 257 mW cm⁻²에 비해 월등히 높게 나타났다 (도 8a). HQA-F₅-SEBS 분리막이 가장 우수한 성능을 보인 이유는 잘 발달된 상분리 형상으로 인해 IEC 대비 높은 수준의 이온 전도도가 구현되었기 때문으로 판단된다.
- [0116] 마지막으로, 세 종류의 분리막 중 가장 우수한 성능을 나타낸 HQA-F₅-SEBS 분리막의 성능을 기준에 보고된 SEBS 기반 분리막 및 불소 치환 펜던트 (fluorine-substituted pendant)를 갖는 다른 유형의 분리막의 성능과 비교하였다 (도 8b). AEM의 실제 셀 성능은 촉매 담지량, 이오노머, 온도, 습도, 가스 유량, 배압 이슬점, 물 역확산 등의 매개 변수와 셀 구성 요소의 영향을 받기 때문에 셀 성능의 직접 비교는 이러한 다양한 셀 구동 조건들이 고려되어야 하므로 매우 어렵다. 그럼에도 불구하고, 본 발명에서 개발한 HQA- 와 펜타플루오로벤조일 펜던트가 그래프트된 SEBS (HQA- and pentafluorobenzoyl-grafted SEBS) (HQA-F₅-SEBS)의 경우 기준에 보고된 SEBS 기반 분리막 및 종전의 친수성-알킬 그래프트 소수성 SEBS(hydrophilic-alkyl grafted hydrophobic SEBS)와 비교하여 IEC 대비 높은 셀 성능을 나타내었다. 또한, 다른 불소 치환 펜던트 그래프트 고분자 분리막 (fluorine-substituted pendant-grafted polymer membranes)과도 견줄 만한 셀 성능을 나타내었다. 특히, 복잡한 합성 공정을 거쳐 제작되는 다른 분리막과 달리 본 발명에서는 상업적으로 유용한 SEBS의 측쇄(side chain)에 그래프팅(grafting)을 통해서 간단히 친수성-소수성 빗살형 고분자 구조(hydrophilic-hydrophobic comb-type polymer structure)를 구현할 수 있는 장점도 갖고 있다.
- [0117] 이러한 결과를 통해 본 발명에서 개발된 HQA- 와 불소 치환 펜던트가 그래프트된 SEBS 분리막(HQA- and fluorine-substituted pendant-grafted SEBS membrane)의 AEMFC로의 적용 가능성을 확인하였으며, 향후 소수성 측쇄의 그래프트 정도(grafting degree)와 이오노머(ionomer)의 선택 등의 최적화를 통해 셀 성능의 추가적

인 개선이 가능할 것으로 판단된다.

3. 결론

본 발명에서는 비아릴 에테르 타입 SEBS 폴리머 주쇄(non-arylene ether-type SEBS polymer backbone)의 곁가지에 헥실 4차 암모늄(hexyl quaternary ammonium) (HQA)을 친수성 펜던트(hydrophilic pendant)로서, 그리고 불소 치환 벤조일(fluorine-substituted benzoyl)을 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로서 도입한 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)를 새로운 AEM 재료로서 개발하였다. 또한, 모노플루오린 치환 펜던트(monofluorine-substituted pendant)와 펜타플루오린 치환 펜던트(pentafluorine-substituted pendant)를 SEBS 곁가지에 그래프팅(grafting)함으로써 소수성 곁가지(hydrophobic side chain)에 도입된 불소(fluorine)의 증가에 따른 해당 분리막(HQA-F₁-SEBS 및 HQA-F₅-SEBS)의 형태학적(morphological), 물리화학적(physicochemical) 및 전기화학적(electrochemical) 특성(properties)의 영향을 조사하였으며, 그 결과를 소수성 곁가지(hydrophobic side chain)가 도입되지 않은 종래 친수성 빗살형 SEBS(typical hydrophilic comb-type SEBS) 즉, HQA-grafted SEBS (HQA-SEBS)와 비교하였다.

그 결과 곁가지(side chain)에 도입된 불소(fluorine)의 개수가 증가함에 따라서 친수성 세그먼트와 소수성 세그먼트 간에 비호환성이 증가하여 보다 잘 발달된 상분리 형상을 얻을 수 있었으며, 이는 분자 시뮬레이션(molecular simulation) 결과와도 일치하였다. 이러한 결과로 보다 향상된 이온 전도도를 얻을 수 있었으며 또한, 열적, 기계적인 특성과 함께 치수 안정성과 알칼리 안정성 또한 향상되는 것을 확인하였다.

특히, HQA-F₅-SEBS의 경우 잘 정렬된 이온 전도 채널을 수반하는 BCC 구조의 이온 클러스터를 형성하여 1.45 mequiv/g 수준에 불과한 IEC 값에도 불구하고 80℃에서 87.0 mS cm⁻¹의 가장 높은 전도도를 나타내었다.

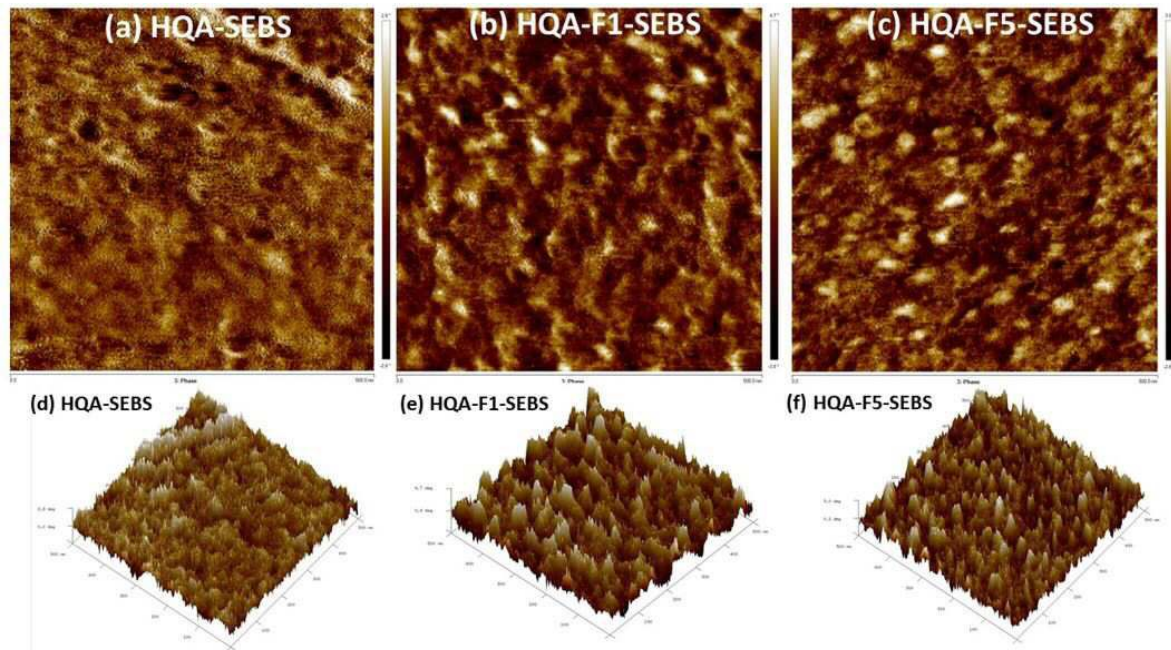
또한, HQA-F₅-SEBS의 경우 보수력(water-retention capacity)이 극대화되어 3가지 막 중 가장 높은 결합 수(bound water)의 함량을 나타내었으며, 이로 인해서 실제 연료전지의 구동 조건인 95% RH 조건 하에서도 높은 전도도와 함께 친수성 빗살형 SEBS(hydrophilic comb-type SEBS) (HQA-SEBS) 및 종래 SEBS 기반의 AEM에 비해서 월등히 높은 IEC 대비 셀 성능(cell performance) (0.6 V의 전위에서 355 mA cm⁻² 전류 밀도와 163 mW cm⁻²의 피크 전력 밀도(peak power density))를 나타내었다. 또한, 이전에 발표한 알킬 체인(alkyl chain)을 소수성 펜던트(hydrophobic pendant)로 도입한 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS)에 비해서도 더욱 향상된 결과이다.

본 발명을 통해 전도기와 고분자 주쇄 사이에 스페이서(spacer)를 도입하는 친수성 빗살형 구조(hydrophilic comb-type structure)에 추가적으로 높은 소수성(hydrophobicity)을 갖는 불소 치환 펜던트(fluorine-substituted pendant)를 도입하는 전략을 통해 IEC의 증가 없이도 해당(corresponding) 분리막의 전도도와 물리화학적 특성을 높일 수 있는 효과적인 기법을 개발하였다. 또한, 전류 밀도와 피크 전력 밀도(peak power density)가 각각 1.4 및 2.1 배 증가할 수 있어, 본 발명의 플루오로벤조일 그래프트 SEBS 기반 AEM은 연료전지의 상업적 적용이 가능한 잠재적 후보군일 것이다.

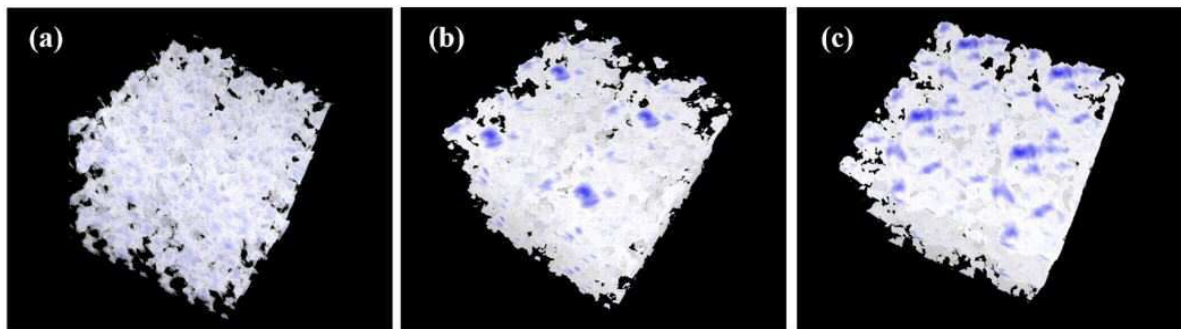
이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

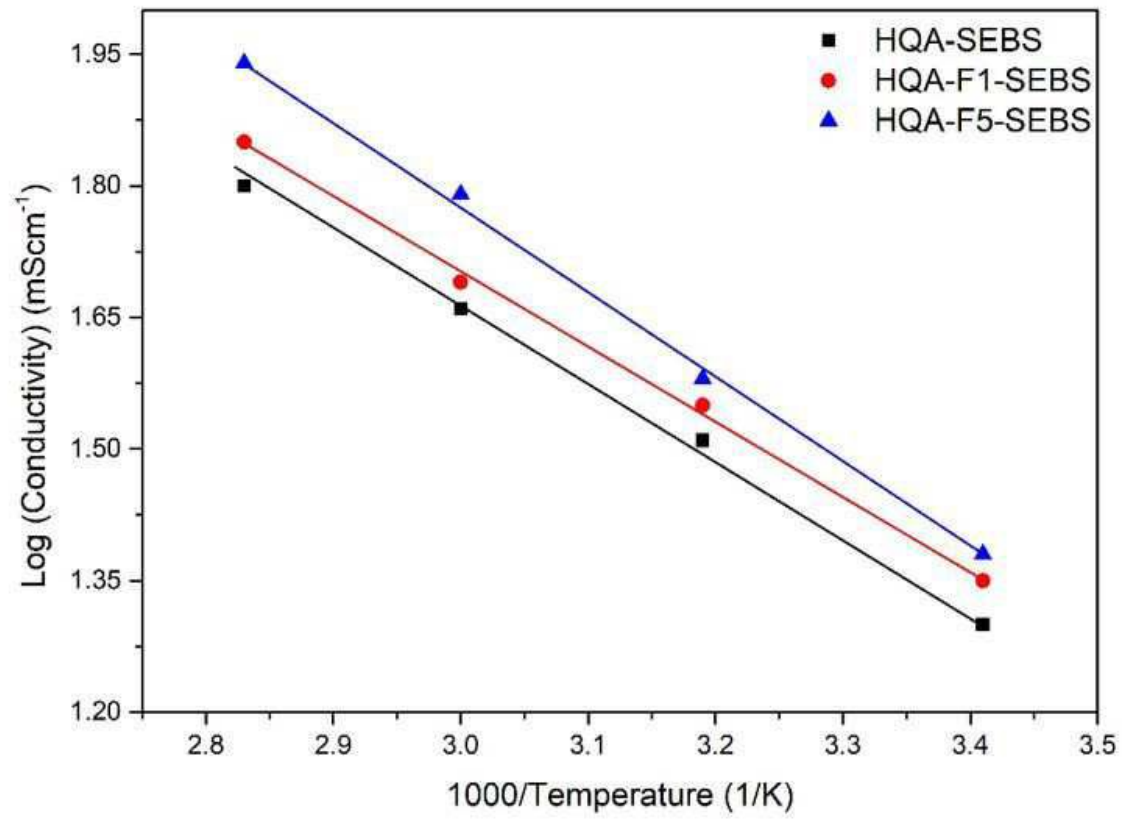
도면1



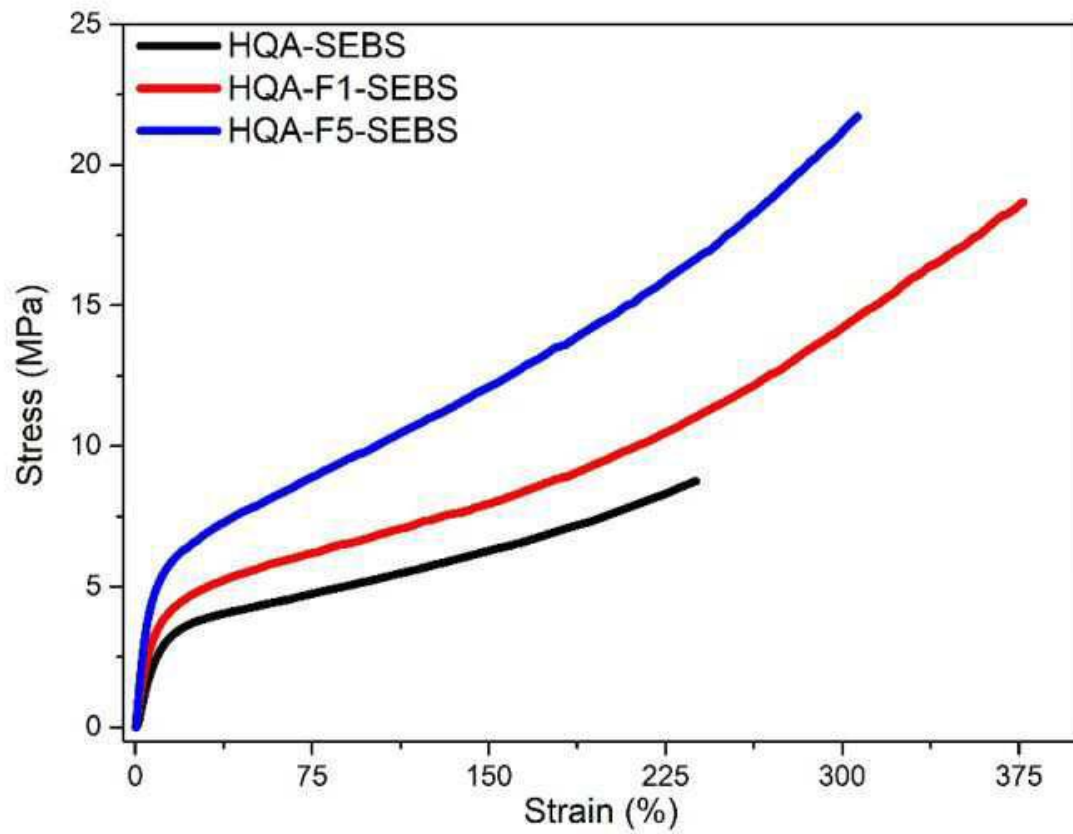
도면2



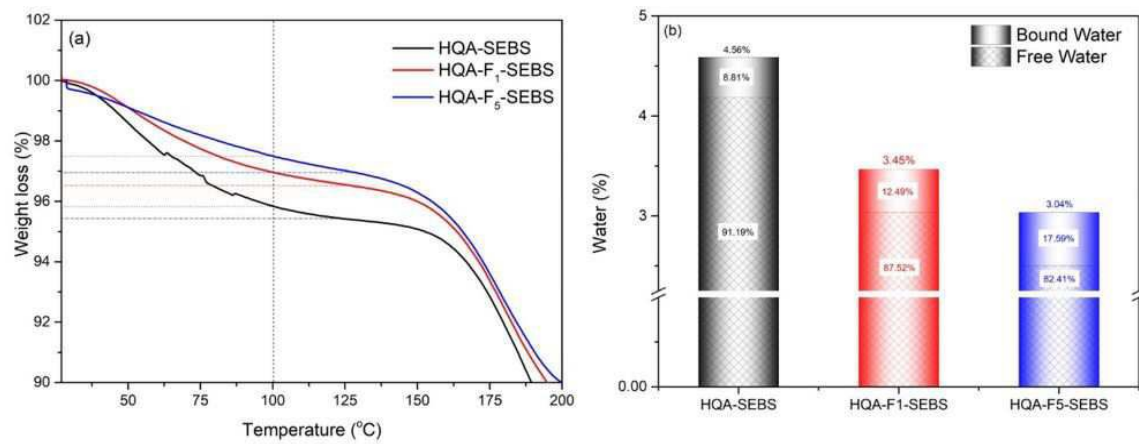
도면3



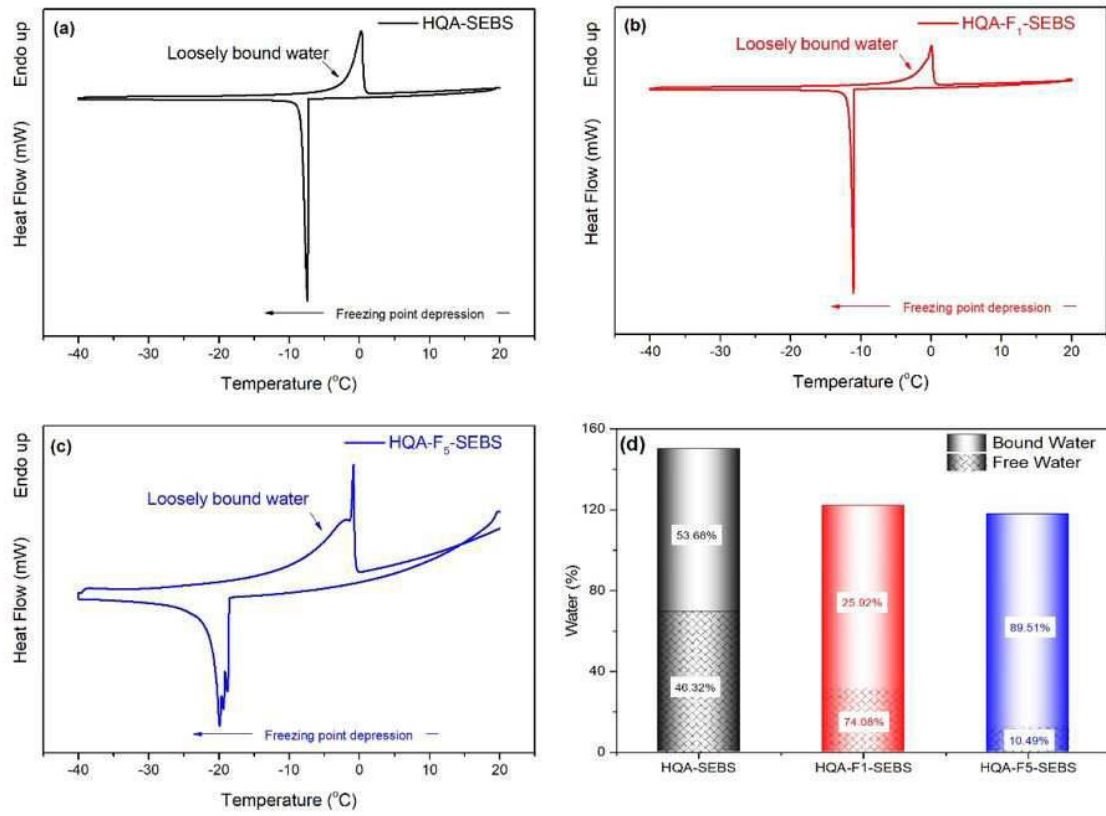
도면4



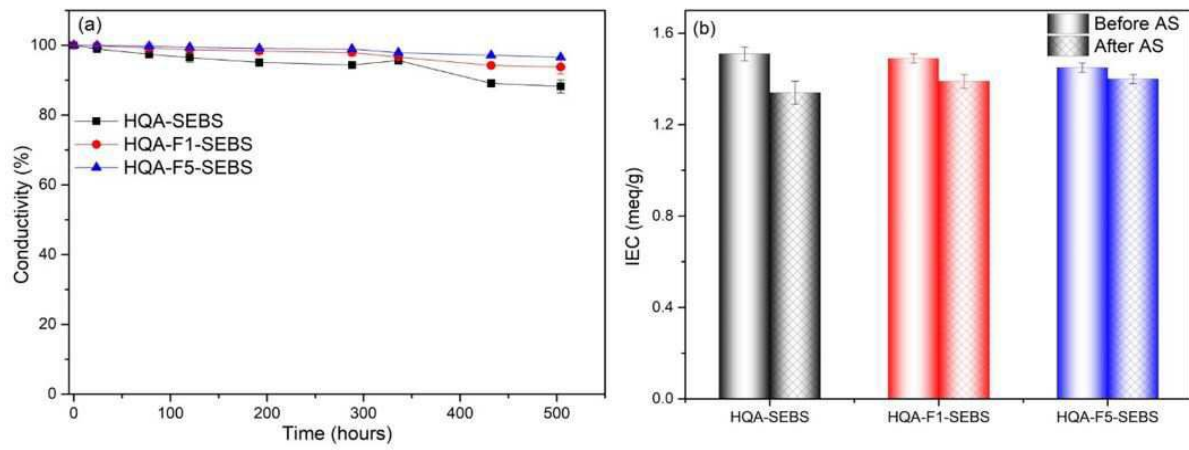
도면5



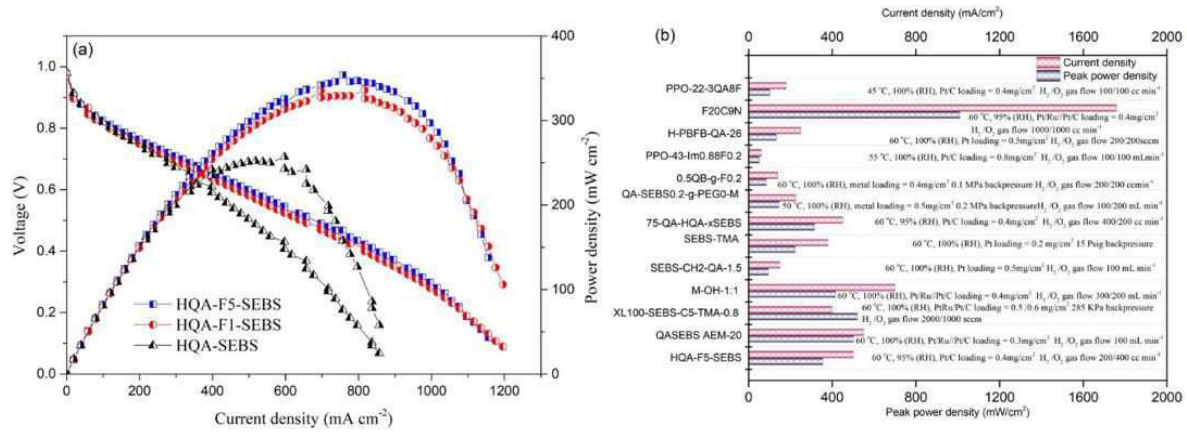
도면6



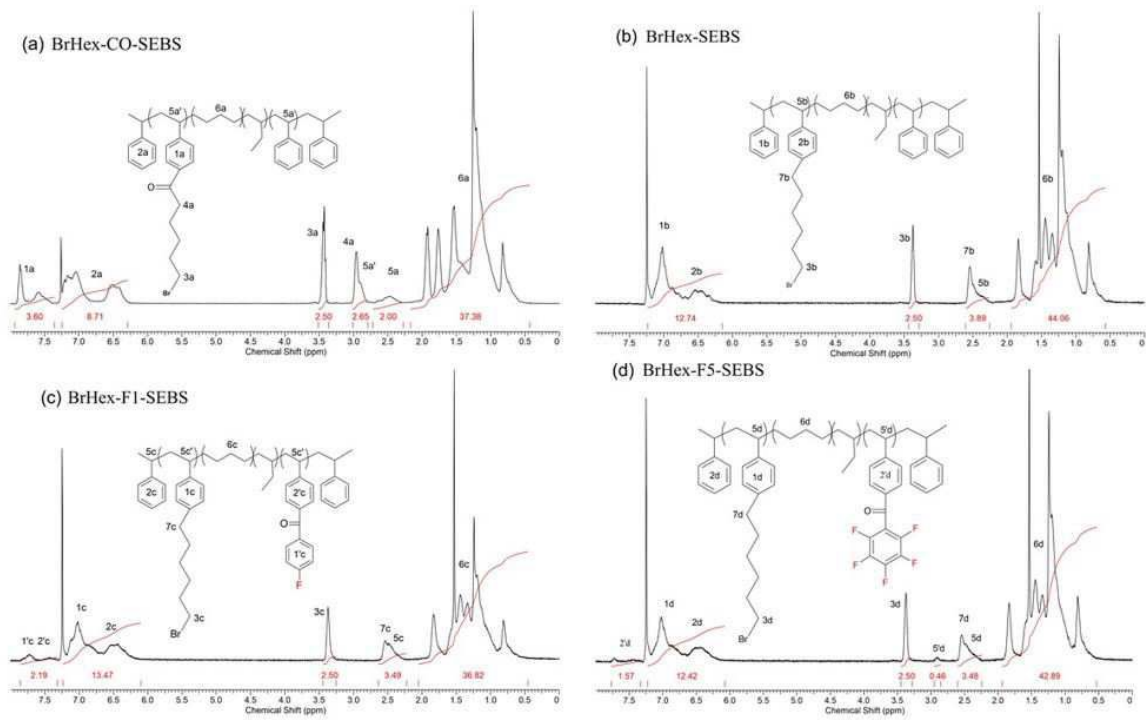
도면7



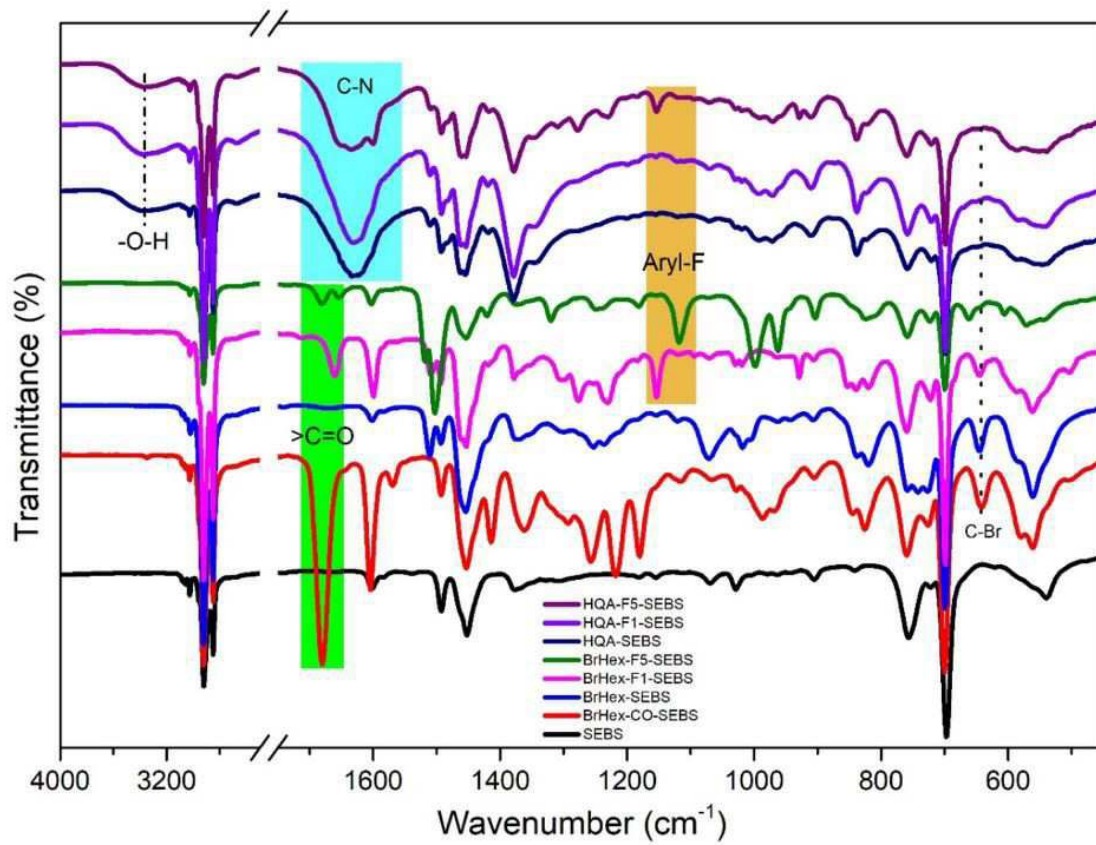
도면8



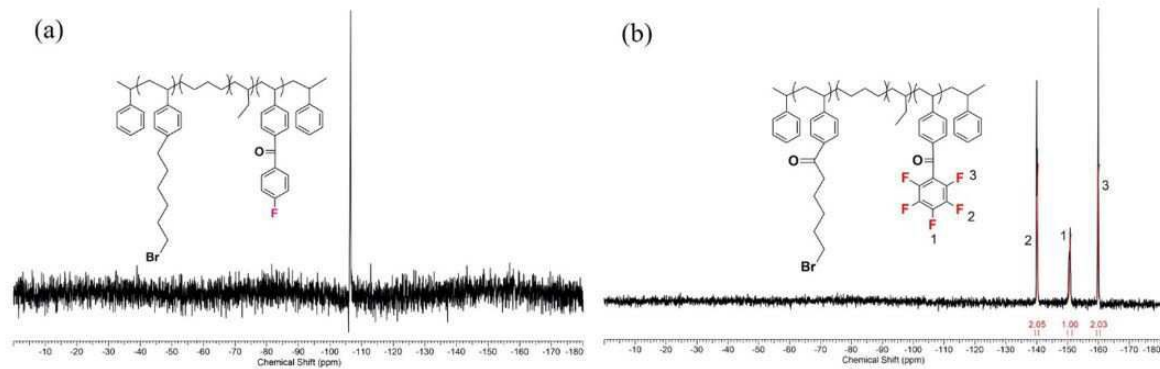
도면9



도면10



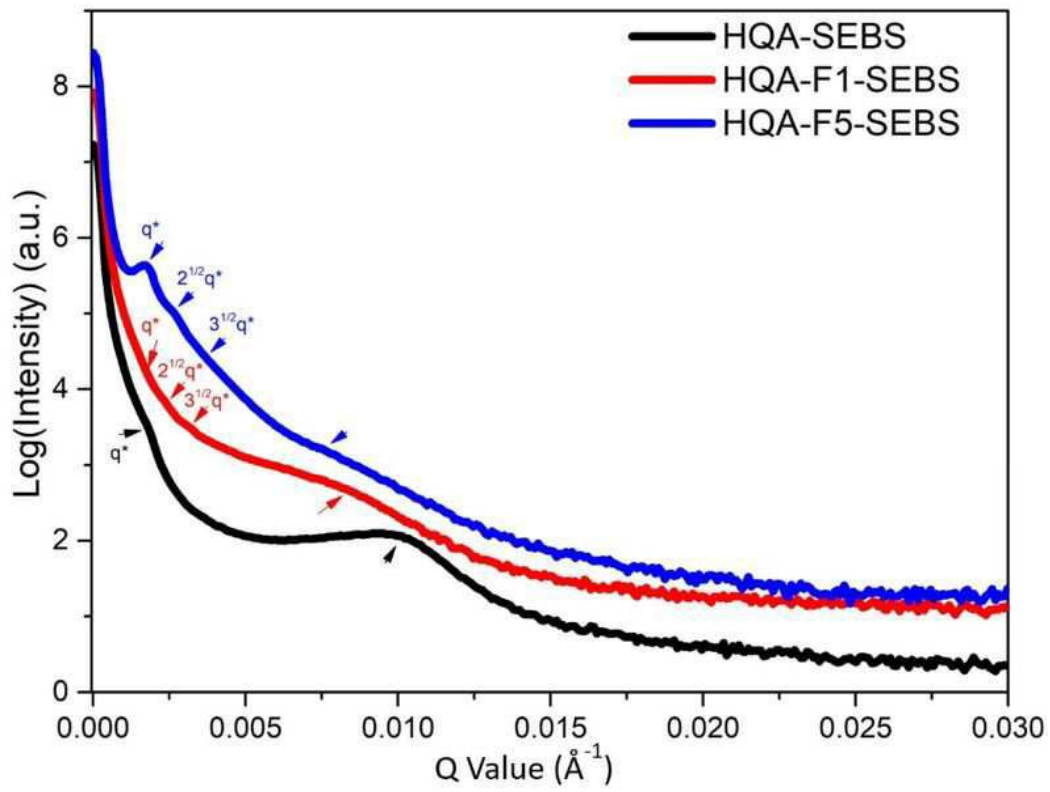
도면11



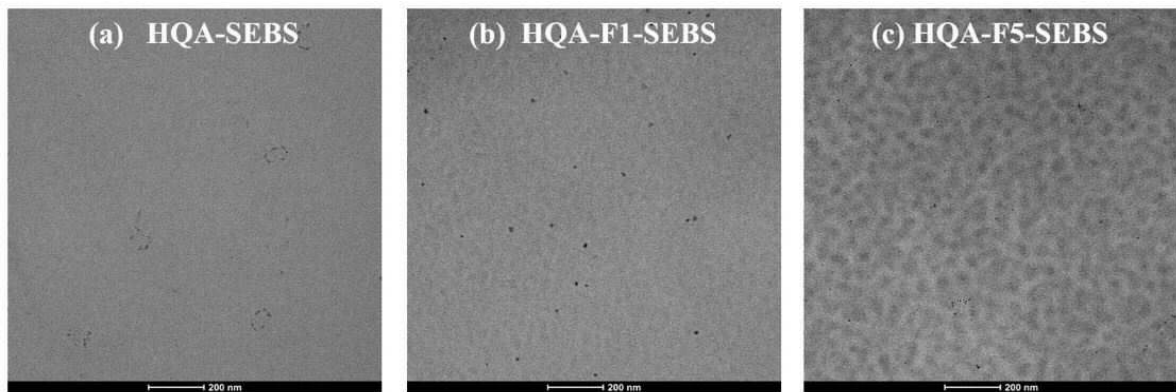
도면12



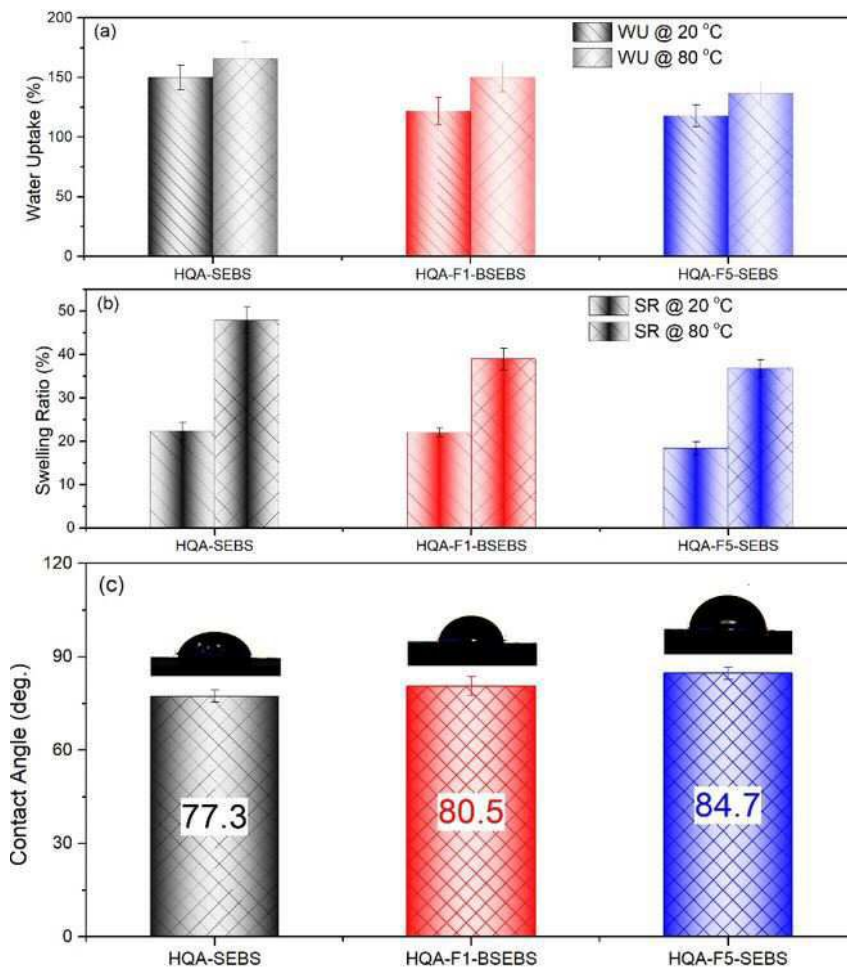
도면13



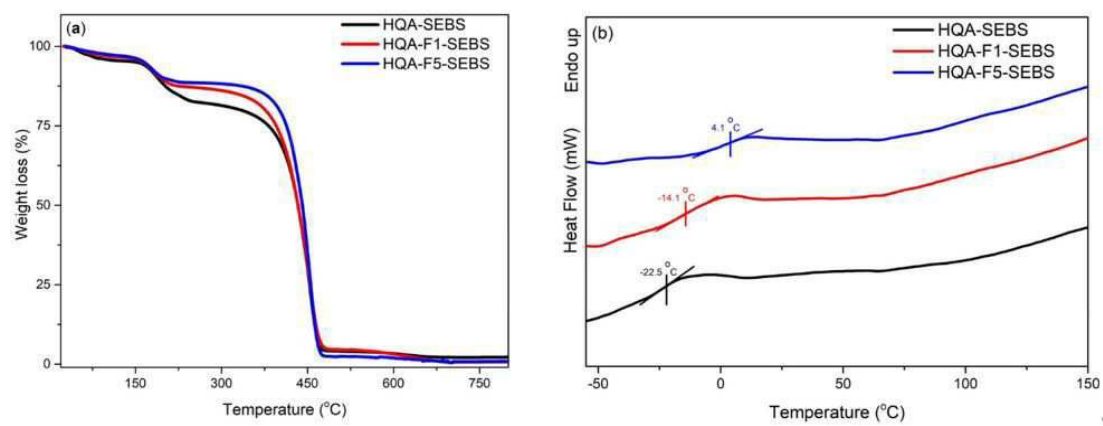
도면14



도면15



도면16



도면17

