



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0143045
(43) 공개일자 2023년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 5/00 (2006.01) C07F 1/04 (2006.01)
C07F 1/06 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1041 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C08K 5/0091 (2013.01)
C07F 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0041854

(22) 출원일자 2022년04월04일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대모비스 주식회사
서울특별시 강남구 테헤란로 203 (역삼동)
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

허필원
경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-2
이종명
경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-2
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

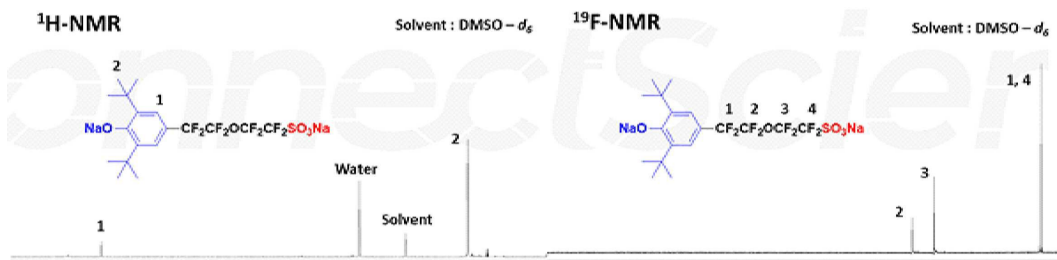
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신규 화합물, 이를 포함하는 고분자 전해질막 및 상기 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지

(57) 요약

본 발명은 산화방지 작용기 및 이온전도성 작용기를 포함하는 화합물, 이를 포함하는 고분자 전해질막 및 상기 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 화학식 1로 표시되는 화합물, 이의 유래 단위를 포함하는 고분자 전해질막, 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 접합체 및 상기 막 전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C07F 1/06 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 8/1041 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자

이성철

경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-2

김기현

경기도 용인시 수지구 풍덕천로22번길 67, 정자뜰
마을태영데시앙2차아파트

김병선

경상남도 진주시 개양로 100, 스카이 시티프라디움
106-1802

고한솔

경상남도 창원시 진해구 석동로 60, 벚꽃그린빌 주
공3단지 319-402

김미정

경상남도 김해시 평전로94번길 3-10

정유경

경상남도 창원시 성산구 대정로 99, 성원2차아파트
204-503

황선수

경상남도 김해시 경원로55번길 9, 김해내외2차동아
아파트 323-906

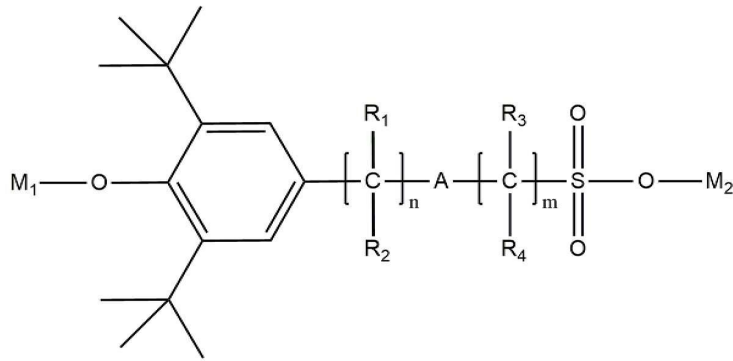
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 불소치환 알킬기 또는 불소 원자이되, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 불소원자이고,

A는 2가의 연결기이고,

M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 칼륨, 또는 나트륨이고,

n 및 m 은 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 불소치환 알킬기 또는 불소원자이되, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 불소원자인 것인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A는 -O- 또는 -S-인 것인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 칼륨 또는 나트륨인 것인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 모두 불소원자이고,

A는 -O-이고,

M_1 및 M_2 는 나트륨이고,

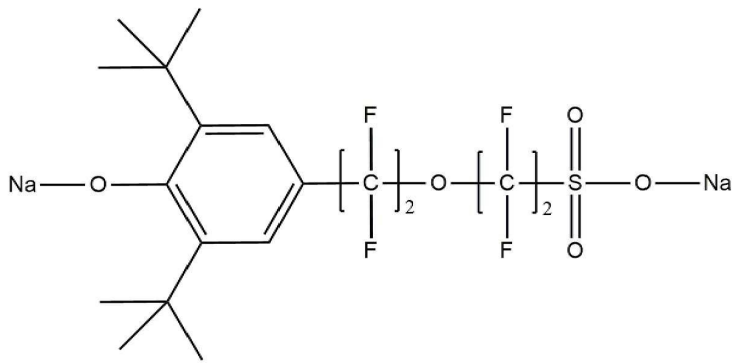
n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 것인 화합물:

[화학식 1-1]



청구항 7

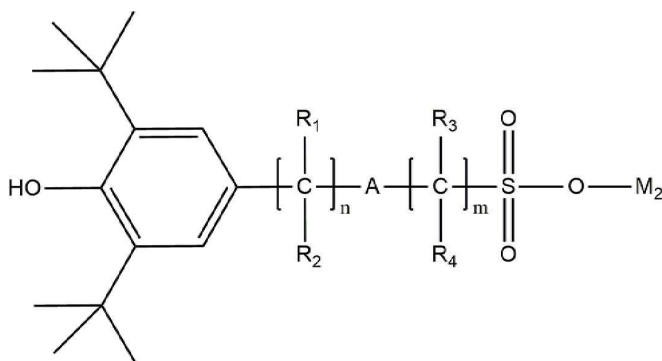
제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 고분자 전해질막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 고분자 전해질막:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_1 내지 R_4 , A, M_2 , n 및 m은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 고분자 전해질막은 80℃ 및 상대습도(RH) 50%의 조건에서 수소이온 전도도가 24 mS/cm 내지 38 mS/cm인 것인 고분자 전해질막.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 고분자 전해질막은 80℃ 및 상대습도(RH) 90%의 조건에서 수소이온 전도도가 92 mS/cm 내지 120 mS/cm인 것인 고분자 전해질막.

청구항 11

제7항에 있어서,

고분자 전해질막은 고분자 지지체 및 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하고,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 고분자 지지체 100 중량% 대비 0.5 중량% 내지 2.0 중량%로 포함되는 것인 고분자 전해질막.

청구항 12

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 제7항에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체.

청구항 13

2 이상의 제12항에 따른 막 전극 집합체 및 상기 막 전극 집합체들 사이에 구비되는 세퍼레이터를 포함하는 스택;

연료를 상기 스택으로 공급하는 연료 공급부; 및

산화제를 상기 스택으로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화방지 작용기 및 이온전도성 작용기를 포함하는 화합물, 이를 포함하는 고분자 전해질막, 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체 및 상기 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 석유나 석탄과 같은 기존 화석 에너지 자원의 고갈이 예측되고, 상기 화석 에너지 자원을 사용하는 대량의 온실가스 및 환경 오염 문제를 야기하는 화력발전이나 시설 자체의 안정성이나 폐기물 처리의 문제점을 갖는 원자력 발전 등의 다양한 한계점이 나타나면서 보다 친환경 적이고 높은 효율을 갖는 대체 에너지에 대한 관심이

높아지고 있다. 이러한, 대체에너지의 하나로서 연료전지는 고효율이고, NOx 및 Sox 등의 공해 물질을 배출하지 않으며, 사용되는 연료가 풍부하다는 등의 장점으로 인해 특히 주목 받고 있다.

[0004] 연료전지 중 고분자 전해질형 연료전지는 우주선에 에너지를 공급할 목적으로 1950년대에 제안된 이후 다각적으로 개발되어 오고 있으며, 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)와 액상의 메탄올을 직접 연료로 양극에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 등이 있다. 공급되는 연료인 수소 및 메탄올은 거의 영구적이며 전기 화학적인 반응을 통해 단지 물만을 부산물로 생성한다.

[0005] 연료전지는 애노드, 캐소드 및 이들 사이에 개재된 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 포함하며, 애노드(산화전극, 양극)에 공급된 수소 또는 메탄올이 촉매반응을 통해 수소이온을 형성하고, 형성된 수소이온은 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 통해 캐소드(환원전극, 음극)로 이동하고, 외부회로를 통해 이동한 전자와 캐소드로 공급된 공기나 산소와 만나게 되어 환원반응을 통해 물 및 전기 에너지와 열을 발생하게 된다.

[0006] 수많은 종류의 술폰화 고분자 및 고분자 조성물이 수소이온 전도성 고분자 전해질막으로 시험되었다. 그러나, 술폰화된 고분자는 수화상태에서 수소이온전달 기능을 가지며, 이에 90℃이상의 고온 작동시 고분자 전해질막 내 수분감소 및 고온에서의 술폰산기의 분해로 급격한 수소이온 전도도의 감소가 나타나는 문제가 있다. 이러한 문제를 개선하기 위하여, 여러 방법들이 연구된바 있으며, 대표적으로는 나피온과 같은 과불소화 술폰화 이오노머에 TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , 테트라에톡시실란(TEOS), 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 모덴나이트(mordenite)와 같은 무기 산화물을 도입하여 고온에서의 수분 담지능을 향상시킴으로써 100℃ 이상 고온에서의 수소이온 전도도 감소를 해소시키고자 한 방법과 수소이온전도성을 갖는 지르코늄 인산(ZrP), 포스포팅스틱산, 실리코팅스틱산, 포스포 몰리브덴산, 실리코 모리브덴산 등의 헤테로폴리아시드(heteropolyacid, HPA)를 도입함으로써 고온에서의 수분 담지능의 감소 및 이로 인한 수소이온 전도도의 감소를 상쇄시키는 방법이 있다. 그러나, 이러한 무기 산화물의 도입은 무기 산화물의 균일한 분산이 이루어지지 못해 기계적 물성, 화학적 내구성과 같은 균형있는 물성 확보에 한계가 있으며, 기계적 물성이 약화되거나, 수소이온 전도도 및 열적 안정성, 수화 안정성 등의 고분자 전해질막의 기본성능이 약화되는 문제가 있다.

[0007] 따라서, 고분자 전해질막의 기계적 물성, 화학적 내구성, 열적 안정성 및 수소이온 전도도와 같은 성능을 균형 있게 개선시킬 수 있는 고분자 전해질막의 첨가제의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-2010-0006809 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 고분자 전해질막의 첨가제로 사용되어, 상기 고분자 전해질막의 화학적 내구성, 기계적 물성, 열적 안정성 및 수소이온 전도도와 같은 성능을 개선시킬 수 있는 신규한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 화합물을 포함하는 고분자 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

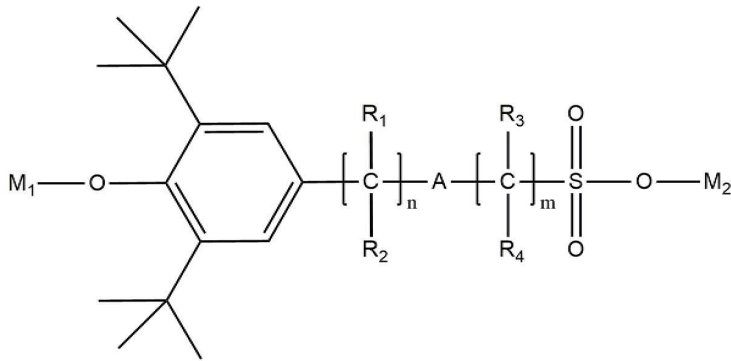
[0012] 또한, 본 발명은 상기의 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 아울러, 상기의 막 전극 집합체를 포함하는 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서,

[0019] R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 불소치환 알킬기 또는 불소 원자이되, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 불소원자이고,

[0020] A는 2가의 연결기이고,

[0021] M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 칼륨 또는 나트륨이고,

[0022] n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 상기에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 제공한다.

[0025] 아울러, 본 발명은 2 이상의 상기의 막 전극 집합체 및 상기 막 전극 집합체들 사이에 구비되는 세퍼레이터를 포함하는 스택; 연료를 상기 스택으로 공급하는 연료 공급부; 및 산화제를 상기 스택으로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0026] (1) 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0027] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 불소치환 알킬기 또는 불소원자이되, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 불소원자인 것인 화합물을 제공한다.

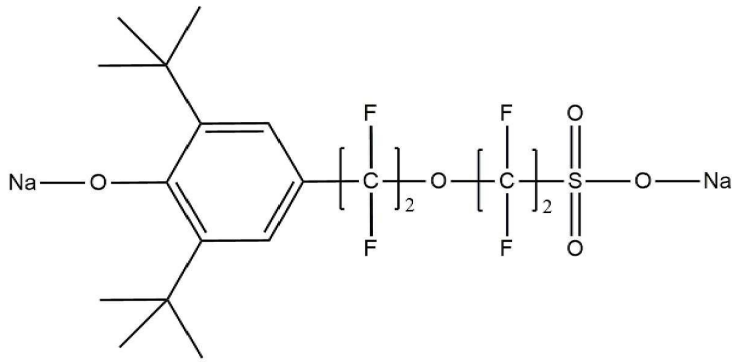
[0028] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 화학식 1에서, A는 -O- 또는 -S-인 것인 화합물을 제공한다.

[0029] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1에서, M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 칼륨 또는 나트륨인 것인 화합물을 제공한다.

[0030] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 모두 불소원자이고, A는 -O-이고, M_1 및 M_2 는 나트륨이고, n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수인 화합물을 제공한다.

[0031] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 것인 화합물을 제공한다:

[0032] [화학식 1-1]



[0033]

[0034]

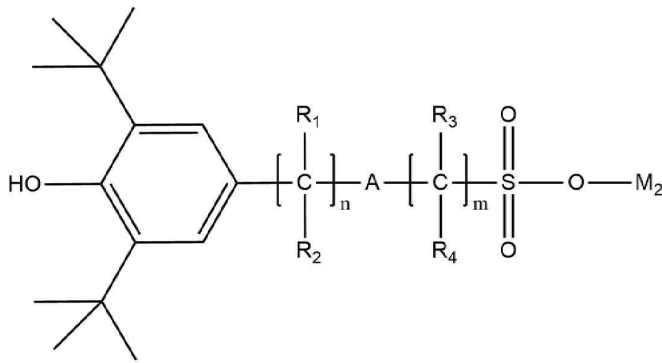
(7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.

[0035]

(8) 본 발명은 상기 (7)에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 고분자 전해질막을 제공한다:

[0036]

[화학식 2]



[0037]

[0038]

상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₄, A, M₂, n 및 m은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0039]

(9) 본 발명은 상기 (7) 또는 (8)에 있어서, 80℃ 및 상대습도(RH) 50%의 조건에서 수소이온 전도도가 24 mS/cm 내지 38 mS/cm인 것인 고분자 전해질막을 제공한다.

[0040]

(10) 본 발명은 상기 (7) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 80℃ 및 상대습도(RH) 90%의 조건에서 수소이온 전도도가 92 mS/cm 내지 120 mS/cm인 것인 고분자 전해질막을 제공한다.

[0041]

(11) 본 발명은 상기 (7) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 고분자 전해질막은 고분자 지지체 및 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 고분자 지지체 100 중량% 대비 0.5 중량% 내지 2.0 중량%로 포함하는 것인 고분자 전해질막을 제공한다.

[0042]

(12) 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 상기 (7) 내지 (11) 중 어느 하나에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 집합체를 제공한다.

[0043]

(13) 본 발명은 2 이상의 상기 (12)에 따른 막 전극 집합체 및 상기 막 전극 집합체들 사이에 구비되는 세퍼레이터를 포함하는 스택; 연료를 상기 스택으로 공급하는 연료 공급부; 및 산화제를 상기 스택으로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0045]

본 발명에 따른 화합물은 분자 내 산화방지 작용기와 이온전도성 작용기를 함께 포함하고 있음으로써 고분자 전해질막의 첨가제로 적용되어 상기 고분자 전해질막의 화학적 내구성, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 개선시키고 동시에 수소이온 전도도와 같은 성능을 개선시키는 효과가 있다.

[0046]

본 발명에 따른 고분자 전해질막은 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하여 화학적 내구성, 열적 안정

성 및 기계적 안정성을 개선되고, 동시에 수소이온 전도도와 같은 성능이 우수한 효과가 있다.

[0047] 본 발명에 따른 막 전극 집합체 및 연료전지는 상기의 고분자 전해질막이 구비되어 있음으로써 내구성이 우수하고 효율이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 구체적인 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.

도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 전구체 화합물의 ^1H NMR 및 ^{19}F NMR 결과를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 화합물의 ^1H NMR 및 ^{19}F NMR 결과를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 화합물의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 화합물의 용해성을 육안으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 열중량분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 유리전이온도 측정 결과를 나타내는 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 수분흡수도 및 수치변화를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 수소이온 전도도 측정 결과를 나타내는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0051] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0053] [용어의 정의]

[0054] 본 명세서에서 용어 '산화방지 작용기'는 산화성 물질에 대해서 빛과 열 등의 조건 하에 있는 활성산소의 작용을 방지하지 않고 억제하는 성질을 가져 산화를 억제하는 역할을 수행하는 작용기를 의미하며, 예컨대 고분자 전해질막이 라디칼에 의해 공격받는 환경에서 상기 고분자 전해질막 대신 활성산화물(reactive oxygen species, ROS)의 산소 라디칼로 반응하여 산화방지 역할을 하는 작용기를 의미한다.

[0055] 본 명세서에서 용어 '이온전도성 작용기'는 이온 전도, 특히 수소 이온 전도를 증가시키는 역할을 하는 작용기로, 예컨대 고분자 전해질막의 음이온 작용기와 이온결합을 형성하지 않거나 형성을 억제하여 이온전도의 저하를 억제하는 역할을 하는 작용기를 의미한다.

[0056] 본 명세서에서 용어 '막 전극 집합체(MEA)'는 연료와 공기의 전기화학 촉매 반응이 일어나는 전극(애노드 및 캐소드)과 수소이온의 전달이 일어나는 고분자 전해질막의 집합체를 의미하는 것으로서, 전극(애노드 및 캐소드)과 고분자 전해질막이 접착된 단일의 일체형 유닛(unit)을 의미한다.

[0057] 본 명세서에서 용어 '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들 이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, '포함하는'이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 물질 및 방법은, 반대로 기술되지 않은 한 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, '로 본질적으로 구성되

는 '이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. '로 구성되는'이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.

[0059] 측정방법 및 조건

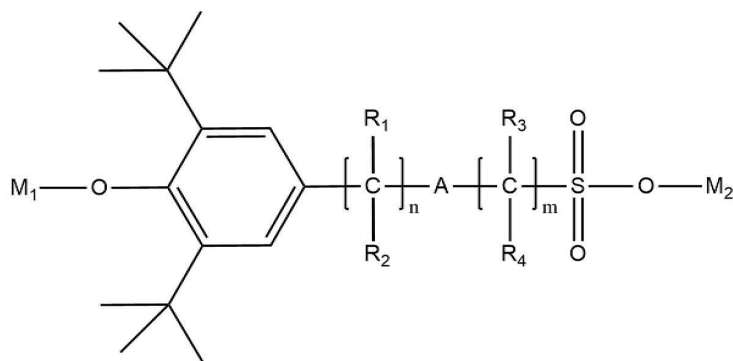
[0060] 본 명세서에서 '수소이온 전도도'는 고분자 전해질막을 0.5 cm×3 cm의 시편으로 자르고, 4-probe cell에 체결한 후, BekkTech BT-552MX 장비를 이용하여, 측정전 80℃ 및 70% RH(상대습도) 조건에서 2시간동안 온도/습도 평형을 유지시키고, 70% RH에서 20% RH로 습도를 떨어트리며 수소이온 전도도를 측정하고 다시 20% RH에서 100% RH로 습도를 증가시키며 수소이온 전도도를 측정하였다.

[0062] 신규 화합물

[0063] 본 발명은 고분자 전해질막의 첨가제로 적용되어, 상기 고분자 전해질막의 화학적 내구성, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 개선시키고 동시에 수소이온 전도도와 같은 성능을 개선시킬 수 있는 신규한 구조의 화합물을 제공한다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0065] [화학식 1]



[0066]

[0067] 상기 화학식 1에서,

[0068] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 불소치환 알킬기 또는 불소 원자이되, 상기 R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 불소원자이고,

[0069] A는 2가의 연결기이고,

[0070] M₁ 및 M₂는 서로 독립적으로 칼륨, 또는 나트륨이고,

[0071] n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 내 산화방지 작용기 및 이온전도성 작용기를 동시에 포함함으로써 고분자 전해질막의 유기 첨가제로 적용되어 상기 고분자 전해질막의 산화를 방지하고 이온 전도도를 개선시킬 수 있다.

[0074] 구체적으로, 고분자 전해질막은 일례로 고분자 지지체 및 필요에 따른 첨가제 혼합용액으로부터 막을 제조하고, 이를 황산 등의 시약에 침지시켜 술폰화 반응을 거쳐 제조되는 설폰화 고분자 전해질막이 널리 이용된다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 내 -OM₁기가 결합되어 있는 부틸벤젠기를 포함하며, 고분자 전해질막 제조시에 적용되어 술폰화 반응에 의해 상기 -OM₁기가 결합되어 있는 부틸벤젠기의 -OM₁기가 이온교환 작용에 의해 -OH기로 교환되어 고분자 전해질막 내에서 산화방지 작용기로서 힌드리드 페놀기(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐기)를 형성하며, 상기 힌드리드 페놀기는 이의 -OH기의 환원반응에 의해 고분자 전해질막 대신 활성산화물의

산소 라디칼과 반응하여 산화를 방지하여 상기 고분자 전해질막의 화학적 내구성 개선시킬 수 있다.

[0075] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 벤젠기의 1번 위치에 $-OM_1$ 기, 이와 인접한 2 및 6번 위치에 다량의 전자를 제공할 수 있는 t-부틸기가 결합된 구조를 가짐으로써, 2 및 6번 위치의 t-부틸기에 의하여 1번 위치의 $-OH$ 기($-OM_1$ 기로 유래)가 $-O^-$ 와 같은 라디칼을 원활히 생성하여 연료전지 구동 중 발생하는 라디칼과 반응하여 산화를 보다 효과적으로 방지할 수 있다.

[0076] 또한, 통상 고분자 전해질막의 내구성 개선을 위해 사용되는 첨가제, 예컨대 무기물 기반 산화방지제는 활성 산화물에 의한 상기 고분자 전해질막의 분해를 억제하여 내구성을 향상시키기는 하나 상기 고분자 전해질막에 도입되어 있는 양이온 교환기($-SO_3^-$)와 이온결합을 형성하여 수소이온 교환채널을 막아 수소이온 전도도를 감소시키는 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 내 상기 산화방지 작용기를 형성하는 $-OM_1$ 기 결합 부틸벤젠기와 함께 이온전도성 작용기로써 과불소화계 술포산염기(예컨대, $-CF_2SO_3Na$)를 포함하며, 이에 고분자 전해질막의 화학적 내구성을 개선시킴과 동시에 수소이온 전도성도 향상시킬 수 있다.

[0077] 한편, 후술하는 반응식 1에 나타난 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 힌더드 페놀(hindered phenol)에 이온전도성 작용기를 제공하는 화합물을 반응시켜 합성되는 것으로, 반응 활성도에 의해 페놀기의 4번 위치에서만 반응이 일어날 수 있으며 이에 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 벤젠기의 1번 위치에 $-OM_1$ 기, 이와 인접한 2 및 6번 위치에 t-부틸기, 그리고 4번 위치에 이온전도성 작용기가 결합된 구조를 갖는다.

[0079] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 불소치환 알킬기 또는 불소원자이되, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 불소원자인 것일 수 있다.

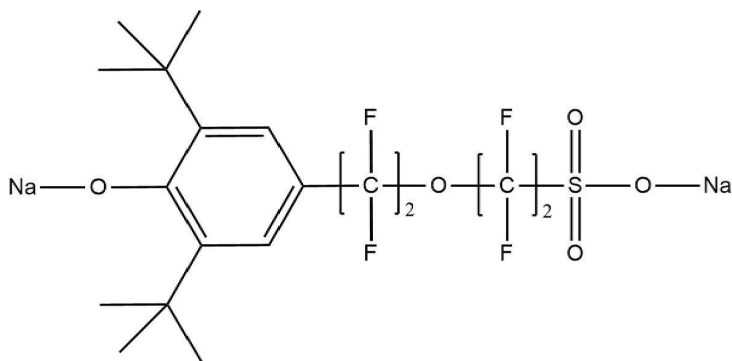
[0080] 또한, 상기 화학식 1에서, A는 $-O-$ 또는 $-S-$ 인 것일 수 있다.

[0081] 또한, 상기 화학식 1에서, M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 칼륨 또는 나트륨인 것일 수 있다.

[0082] 다른 예로, 상기 화학식 1에서 R_1 내지 R_4 는 모두 불소원자이고, A는 $-O-$ 이고, M_1 및 M_2 는 나트륨이고, n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수인 것일 수 있다.

[0083] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

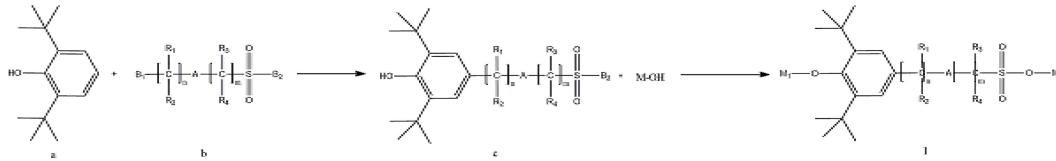
[0084] [화학식 1-1]



[0085]

[0087] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 반응식 1에서와 같이 화학식 a로 표시되는 화합물 및 화학식 b로 표시되는 화합물을 반응시켜 전구체 화합물인 화학식 c로 표시되는 화합물을 제조하고, 상기 화학식 3로 표시되는 화합물과 알칼리금속 수산화물을 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

[0088] [반응식 1]



[0089]

[0090] 상기 반응식 1에서, R₁ 내지 R₄, A, M₁, M₂, n 및 m은 화학식 1에서 정의한 바와 같고, B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I일 수 있다. 상기 B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I이되, 서로 다른 것일 수 있고, 보다 구체적으로 상기 B₁은 I이고, B₂는 F일 수 있다.

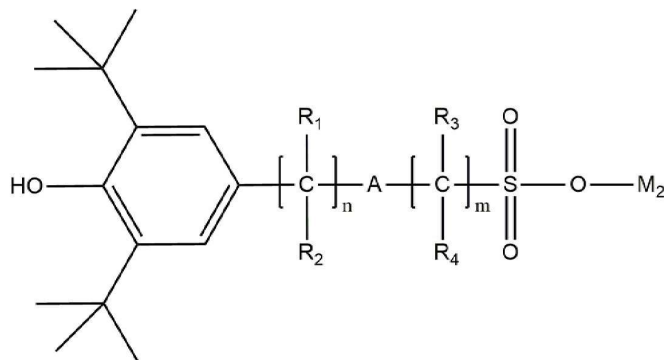
[0092] 고분자 전해질막

[0093] 또한, 본 발명은 상기 화합물 유래 단위를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.

[0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고분자 전해질막은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 것을 특징으로 하며, 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 상기 고분자 전해질막을 구성하는 고분자 내에 중합된 단량체로서 포함되거나, 혹은 첨가제로서 포함되는 것일 수 있고, 구체적으로는 첨가제로서 포함되는 것일 수 있다.

[0095] 여기에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0096] [화학식 2]



[0097]

[0098] 상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₄, A, M₂, n 및 m은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0099] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 고분자 전해질 막에 적용 시, 상기 고분자 전해질 막 형성을 위한 설폰화 반응 중에 -OM₁기가 이온교환에 의해 -OH기를 형성하며, 이에 고분자 전해질 막 내에는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 같은 구조로 존재하는 것일 수 있다.

[0100] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 고분자 전해질막의 첨가제로서 포함되는 경우, 상기 고분자 전해질막은 고분자 지지체 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위는 고분자 100 중량% 대비 0.5 중량% 내지 2.0 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0101] 또한, 상기 고분자 지지체는 통상적으로 알려진 것이면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 퍼플루오르술폰산 폴리머, 탄화수소계 폴리머, 폴리이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리포스파진, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에스테르, 도핑된 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르케톤, 폴리술폰, 이들의 산 또는 염기 중 1 이상일 수 있다.

[0102] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고분자 전해질막은 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 것 외에는 당분야에서 통상적으로 알려진 재료 또는 방법으로 제조될 수 있으며, 두께 또한 수 마이크로에서 수 백 마이크로를 가질 수 있다.

[0103] 한편, 본 발명에 따른 상기 고분자 전해질막은 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함함으로써 화학적

내구성, 열적 안정성 및 기계적 물성이 우수하며, 동시에 수소이온 전도도가 우수할 수 있다.

[0104] 일례로, 상기 고분자 전해질막은 80℃ 및 상대습도(RH) 50%의 조건에서 수소이온 전도도가 24 mS/cm 내지 38 mS/cm인 것일 수 있다.

[0105] 또한, 상기 고분자 전해질막은 80℃ 및 상대습도(RH) 90%의 조건에서 수소이온 전도도가 92 mS/cm 내지 120 mS/cm인 것일 수 있다.

[0106] 또한, 상기 고분자 전해질막은 이온교환용량(IEC)이 0.70 mEq/g 내지 0.80 mEq/g일 수 있다.

[0108] 막 전극 접합체

[0109] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 접합체를 제공한다.

[0110] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 막 전극 접합체는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 상기의 고분자 전해질막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0111] 다른 일례로, 상기 막 전극 접합체는 고분자 전해질막과 상기 고분자 전해질막을 상에 두고 서로 대향하여 애노드 및 캐소드가 구비되어 있는 것일 수 있다.

[0112] 상기 애노드는 애노드 촉매층과 애노드 기체확산층을 포함하는 것일 수 있고, 상기 애노드 기체확산층은 또한 애노드 미세 기공층과 애노드 전극 기재를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 애노드 기체확산층은 애노드 촉매층과 고분자 전해질막 사이에 구비된다.

[0113] 또한, 상기 캐소드는 캐소드 촉매층과 캐소드 기체확산층을 포함하는 것일 수 있고, 상기 캐소드 기체확산층은 또한 캐소드 미세 기공층과 캐소드 전극 기재를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 캐소드 기체확산층은 캐소드 촉매층과 고분자 전해질막 사이에 구비된다.

[0114] 상기 애노드 촉매층은 연료의 산화 반응이 일어나는 곳으로, 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금 및 백금-전이금속 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 촉매가 사용될 수 있고, 상기 캐소드 촉매층은 산화제의 환원 반응이 일어나는 곳으로, 백금 또는 백금-전이금속 합금이 촉매로 사용되는 것일 수 있다. 여기에서, 상기 촉매는 그 자체로 사용되거나, 탄소계 담체에 담지되어 사용될 수 있다.

[0115] 또한, 상기 각 전극의 촉매층은 당 기술분야에서 통상적으로 알려진 방법으로 전극에 도입시킬 수 있으며, 예컨대 촉매 잉크를 고분자 전해질막에 직접적으로 코팅하거나 기체확산층에 코팅하여 촉매층을 형성시킬 수 있다. 이때, 촉매 잉크의 코팅 방법은 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 스프레이 코팅, 테이프 캐스팅, 스크린 프린팅, 블레이드 코팅, 다이코팅 또는 스핀코팅 등이 이용될 수 있다. 또한, 상기 촉매 잉크는 촉매, 폴리머 이오노머(polymer ionomer) 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0116] 상기 각 전극의 기체확산층은 전류전도체로서의 역할과 반응 가스와 물의 이동 통로가 되는 것으로, 다공성의 구조를 가지는 것일 수 있다. 이에, 상기 기체확산층은 도전성 기재를 포함할 수 있고, 여기에서 상기 도전성 기재는 예컨대 탄소 페이더(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 또는 탄소 펠트(carbon felt)가 사용될 수 있다. 또한, 상기 기체확산층은 촉매층 및 전극 기재 사이에 미세기공층을 더 포함하여 이루어질 수 있으며, 상기 미세기공층은 기체확산층 밖으로 빠져나가는 물의 양을 감소시켜 고분자 전해질막이 충분한 습윤 상태가 유지되도록 하는 기능함으로써 저가습 조건에서의 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0118] 연료전지

[0119] 또한, 본 발명은 상기 막 전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 연료전지는 2 이상의 상기의 막 전극 접합체 및 상기 막 전극 접합체들 사이에 구비되는 세퍼레이터를 포함하는 스택; 연료를 상기 스택으로 공급하는 연료 공급부; 및 산화제를 상기 스택으로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0121] 상기 스택은 상기의 막 전극 접합체를 둘 이상 포함하며, 막 전극 접합체들 사이에는 세퍼레이터를 구비하는 것일 수 있다. 상기 세퍼레이터는 막 전극 접합체들이 전기적으로 연결되는 것을 막고 외부에서 공급된 연료 및 산화제를 막 전극 접합체로 전달하는 역할을 하는 것일 수 있다.

[0122] 상기 산화제 공급부는 산화제를 스택으로 공급하는 역할을 하는 것으로, 산화제로서는 산소가 대표적으로 사용될 수 있고, 산소 또는 공기를 펌프로 주입하는 것일 수 있다.

[0123] 또한, 상기 연료 공급부는 연료를 스택으로 공급하는 역할을 하는 것으로, 연료를 저장하는 연료탱크 및 연료탱크에 저장된 연료를 스택으로 공급하는 펌프를 포함할 수 있다. 또한, 상기 연료로는 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소가 사용될 수 있으며, 탄화수소로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연가스를 들 수 있다.

[0125] 실시예

[0126] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0127] 실시예 1

[0128] (1) 2-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포닐 플루오라이드의 제조

[0129] 2,6-디-tert-부틸페놀 0.2 g(0.96 mmol), 테트라플루오로-2-(테트라플루오로-2-이오도에톡시)에탄설포닐 플루오라이드 2.47 g(6.0 mmol)을 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1.7 g(9.6 mmol), NaHCO_3 0.07 g(0.84 mmol), 및 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드 0.35 g(0.96 mmol)로 구성된 촉매를 사용하여 용매 4 ml($\text{CHCl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$) 중에서 70℃에서 48시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 1M HCl 0.8 ml를 첨가하여 pH 1~2로 맞추고, 증류수 2 ml로 희석하고, 디에틸에테르(3x10 ml)와 브린(2x10 ml)을 사용하여 추출한 후, 컬럼 크로마토그래피(100% 헥산)로 정제하여 전구체 화합물인 2-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포닐 플루오라이드를 제조하였으며, ^1H NMR(CDCl_3) 및 ^{19}F NMR(CDCl_3) 분석을 통해 합성되었음을 확인하였으며 결과는 도 1에 나타내었다.

[0130] 도 1를 통해 확인되는 바와 같이, ^1H NMR 결과에서 페닐 고리 피크(1번 피크), 메틸기 부분 피크(2번 피크), 페놀기의 -OH 피크(3번 피크)를 확인하였다. 또한, ^{19}F NMR의 결과로부터 -CF₂ 피크(1, 2, 3, 4 피크)와 설포닐 플루오라이드 피크(5번 피크)를 확인하였다.

[0132] (2) 소듐 2-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-옥시도페닐)-1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트의 제조

[0133] 증류수 3 ml 중에서 제조된 2-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포닐 플루오라이드 1 g(1.98 mmol) 및 NaOH 0.23 g(5.95 mmol)을 95℃에서 16시간 동안 반응시켰다. 이후, 증발기(evaporator)를 이용하여 용매를 제거하고, 유기층을 에탄올을 첨가하여 녹인 후 감압여과하여 염을 제거하고, 50℃의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 소듐 2-(2-(3,5-디-tert-부틸-4-옥시도페닐)-1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트를 제조하였으며, ^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$) 및 ^{19}F NMR($\text{DMSO}-d_6$) 분석을 통해 합성되었음을 확인하였으며 결과는 도 2에 나타내었다. 또한, FT-IR 분석을 통해 합성되었음을 확인하였으며 결과는 도 3에 나타내었다.

[0134] 도 2를 통해 확인되는 바와 같이, ^1H NMR 결과에서 도 1과 비교하여 페닐 고리 피크(1번 피크)가 시프트되어 변화된 것을 확인하였고, 페놀기의 -OH 피크(3번 피크)가 사라진 것을 확인하였다. 또한, ^{19}F NMR의 결과에서 도 1과 비교하여 -CF₂ 피크(1, 2, 3, 4 피크)가 소폭 시프트되고 설포닐 플루오라이드 피크(5번 피크)가 사라진 것을 확인하였다.

[0135] 도 3을 통해 확인되는 바와 같이, 3615 cm^{-1} 부근에서 수소결합 피크를 확인할 수 있으며, 이로부터 페놀기의

-OH의 피크가 $-O^-Na^+$ 로 치환됨을 확인하였고, 2960 cm^{-1} 부근에서 C-H 피크를, 그리고 1200 cm^{-1} 부근에서 C-F 결합을 확인하였다.

실험예 1

실시예 1의 화합물의 열적 안정성 및 용해성을 비교분석하였다.

(1) 열적 안정성

열적 안정성은 열중량분석법(TGA)를 통해서 확인하였으며, 구체적으로 열중량분석기의 가열로에 각 화합물 샘플을 넣고 상온에서 120°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상온시키고 10분 동안 유지하여 잔여수분의 제거 및 안정화를 실시하였다. 이후, 60°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각하고 질소 분위기하, 60°C 에서 800°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상온시키면서 샘플의 무게변화를 측정하고, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(2) 용해성

각 화합물 샘플 동량을 물, 디메틸아세트아마이드(DMAc), 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 2-프로판올의 총 6종의 용매에 녹여 용해성을 관찰하였으며, 결과를 하기 표 1 및 도 4에 나타내었다. 결과에서 육안으로 상분리가 보이지 않고 잘 용해된 경우에는 ○, 상분리가 보이거나 용해가 되지 않은 경우 ×로 표시하였다.

표 1

구분	열적 안정성	용해성					
	5% 분해온도	물	DMAc	메탄올	에탄올	1-프로판올	2-프로판올
실시예 1	255°C	×	○	○	○	○	○

상기 표 1를 통해서, 실시예 1의 화합물은 물에 용해되지 않으며 매우 높은 온도에 이르렀을 때 분해가 발생하는 것을 확인하였다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 제조된 화합물을 첨가제로 포함하는 고분자 전해질막을 제조하였다.

20 중량% 나피온 용액 3 g에 상기 나피온 대비 0.5 중량%의 실시예 1에서 제조된 화합물을 첨가하고 상온에서 1시간 동안 교반하여 용액을 제조하고, 유리판에 상기 용액을 캐스팅하고 60°C 의 오븐에서 3시간 건조하여 막을 제조하였다. 이 후, 수분침투법을 사용하여 유리판에서 막을 분리시킨 뒤 60°C 에서 6시간 동안 1 M 황산 용액에 함침시킨 후 중성이 될때까지 세척하였다. 그리고, 겔 드라이어를 사용하여 50°C 에서 2시간 동안 건조시켜 $50\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 고분자 전해질막을 제조하였다.

실시예 3

실시예 2에 있어서 실시예 1에서 제조된 화합물을 나피온 대비 1.0 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 고분자 전해질막을 제조하였다.

실시예 4

실시예 2에 있어서 실시예 1에서 제조된 화합물을 나피온 대비 2.0 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 고분자 전해질막을 제조하였다.

비교예

[0158] 실시예 2에 있어서, 실시예 1에서 제조된 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 고분자 전해질막을 제조하였다.

[0160] 실험예 2

[0161] 실시예 2 내지 4, 비교예에서 제조된 각 고분자 전해질막의 열적 안정성, 화학적 내구성, 기계적 물성, 이온교환용량, 수소이온 전도도를 비교분석하였다.

[0162] (1) 열적 안정성

[0163] 열적 안정성은 열중량분석(TGA) 및 유리전이온도(Tg) 측정을 통해서 확인하였으며, 결과는 하기 표 2, 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0164] 열중량분석은 열중량분석기의 가열로에 각 고분자 전해질막 샘플을 넣고 상온에서 120℃까지 20℃/min으로 승온시키고 10분 동안 유지하여 잔여수분의 제거 및 안정화를 실시하였다. 이후, 60℃까지 20℃/min로 냉각하고 질소 분위기하, 60℃에서 800℃까지 10℃/min으로 승온시키면서 샘플의 무게변화를 측정하여 실시하였다.

[0165] 유리전이온도는 동적 기계분석(Dynamic Mechanical Analyzer)을 통해 분석하였으며, 각 고분자 전해질막을 20 mm×5 mm 크기로 잘라 샘플로 사용하였으며, frequency 1 Hz, amplitude 15 μ m로 설정하고 30℃에서 120℃까지 3℃/min으로 승온시키며 tan δ 를 측정하였으며, tan δ 의 최대점을 유리전이온도로 기록하였다.

표 2

[0166]

구분		실시예			비교예
		2	3	4	
TGA	5% 분해 온도(℃)	311	318	306	310
Tg(℃)		123	124	116	115

[0167] 상기 표 2, 도 5 및 도 6의 결과로부터, 실시예 1의 화합물을 첨가제로 포함하는 실시예 2 내지 실시예 4의 고분자 전해질막이 비교예의 고분자 전해질 막 대비 전반적으로 유리전이온도 및 분해온도가 높은 것을 확인하였으며, 이로부터 우수한 열적 안정성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0169] (2) 화학적 내구성

[0170] 고분자 전해질막의 화학적 내구성은 수분 흡수도 및 치수 변화를 통해 확인하였다. 각 샘플당 3회를 측정하고 그의 평균값으로 결과를 나타내었으며, 결과는 하기 표 3 및 도 7에 나타내었다.

[0171] 데시케이터(desiccator)를 통해 건조된 각 고분자 전해질막을 1 cm×3 cm 크기로 자르고, 두께와 무게를 측정하였다. 그 후, 자른 고분자 전해질막을 바이알에 넣고 증류수를 채운 뒤 30℃의 건조오븐에서 12시간 보유했고, 팽윤된 고분자 전해질막을 꺼내 면적, 두께 및 무게를 측정하여 하기 수학적 1 및 수학적 2를 통해 수분 흡수도 및 치수 변화를 확인하였다.

[0172] [수학적 1]

[0173] 수분 흡수도(%)=[(W_{wet}-W_{dry})/W_{dry}]×100

[0174] [수학적 2]

[0175] 치수 변화(%)=[((A_{wet}×T_{wet})-(A_{dry}×T_{dry}))/(A_{dry}×T_{dry})]×100

[0176] 상기 수학적 1 및 수학적 2에서, W_{dry}와 W_{wet}은 각각 건조된 고분자 전해질막과 팽윤된 고분자 전해질막의 무게를 의미하고, A_{dry}와 A_{wet}은 각각 건조된 고분자 전해질막과 팽윤된 고분자 전해질막의 면적을 의미하며, T_{dry}와 T_{wet}은 각각 건조된 고분자 전해질막과 팽윤된 고분자 전해질막의 두께를 의미한다.

표 3

구분	실시예			비교예
	2	3	4	
수분 흡수도(%)	23.02	22.02	25.29	30.88
치수 변화(%)	31.21	28.05	35.97	47.48

상기 표 3 및 도 7를 통해서, 실시예 2 내지 실시예 4의 고분자 전해질막이 비교예의 고분자 전해질 막에 비하여 수분 흡수도 및 치수 변화가 현저히 적은 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 화학적 내구성이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

(3) 기계적 물성

각 고분자 전해질막의 기계적 물성은 인장강도, 탄성계수 및 연신율을 통해 확인하였다.

구체적으로, LLOYD UTM LSI 기기에 250 N의 Load cell을 결합하고, ASTM D638 type V에 따라 준비한 각 고분자 전해질막 시편을 체결한 후, extension rate 5 mm/min으로 하여 인장강도, 탄성계수 및 연신율을 측정하였다. 이때, 각 시편에 대해서 7회 측정하고, 이의 평균값으로 결과를 나타내었으며, 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	실시예			비교예
	2	3	4	
인장강도(MPa)	12.23	11.25	12.17	11.93
탄성계수(MPa)	268.21	341.58	297.51	250.38
연신율(%)	53.90	52.30	41.20	31.97

상기 표 4를 통해서, 실시예 2 내지 실시예 4의 고분자 전해질막이 비교예의 고분자 전해질 막 대비 현저히 우수한 기계적 물성을 가지는 것을 확인하였다.

(4) 수소이온 전도도

수소이온 전도도는 산화를 유도하지 않은 상태 및 산화를 유도한 상태의 두가지 경우에 대해서 측정하였다.

1) 산화 미유도 수소이온 전도도

각 고분자 전해질막을 0.5 cm×3 cm의 시편으로 자르고, 4-probe cell에 체결한 후, BakkTech BT-552MX 장비를 이용하여, 측정전 80℃ 및 70% RH(상대습도) 조건에서 2시간동안 온도/습도 평형을 유지시키고, 70% RH에서 20% RH로 습도를 떨어트리며 수소이온 전도도를 측정하고 다시 20% RH에서 100% RH로 습도를 증가시키며 수소이온 전도도를 측정하였다. 각 고분자 전해질막에 대해서 3회 측정하고, 이의 평균값으로 하기 표 5 및 도 8에 결과를 나타내었다.

표 5

구분		실시예			비교예
		2	3	4	
수소이온 전도도(mS/cm)	30% RH	10.2	11.6	10.5	9.6
	50% RH	27.7	33.3	29.0	26.4
	70% RH	55.8	63.6	56.6	50.8
	90% RH	100.4	109.1	99.8	87.2

상기 표 5 및 도 8을 통해서 실시예 2 내지 실시예 4의 고분자 전해질막이 비교예의 고분자 전해질막에 비하여 현저히 개선된 수소이온 전도도를 가지는 것을 확인하였다.

[0193] 2) 산화 유도 후(Fenton's test) 수소이온 전도도

[0194] 실시예 3 및 비교예 2의 각 고분자 전해질막을 0.5 cm×3 cm의 시편으로 자르고 무게를 측정한 후, 30 ml 바이알에 넣은 뒤 Fenton's reagent(3 중량% 과산화수소, 4 ppm 황산철 수용액) 25 ml를 상기 바이알에 넣고 80℃에서 24시간 동안 침시켰다. 이후, 침시켰던 각 시편을 증류수로 수회 세척하고 건조시킨 뒤 상기 1)의 방법과 동일하게 하여 수소이온 전도도를 측정하였다. 결과는 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0195]

구분		실시예 2		비교예	
		산화 유도 전	산화 유도 후	산화 유도 전	산화 유도 후
수소이온 전도도(mS/cm)	50% RH	26.1	27.4	25.0	21.9
	70% RH	60.3	59.2	53.4	48.2
	90% RH	99.1	107.8	92.1	89.3

[0196] 상기 표 6을 통해서, 실시예 2의 경우 산화 유도 전후 모두에서 수소이온 전도도가 크게 변화되지 않고, 비교예 대비 우수한 수소이온 전도도를 나타내었으나, 비교예의 경우 산화 후의 수소이온 전도도가 산화 전 대비 크게 저하되었다. 이는, 실시예 2의 고분자 전해질막의 경우 산화가 방지된 것을 의미하는 것이고, 따라서 본 발명의 화합물의 산화방지 효과가 뛰어남을 나타내는 결과이다.

[0198] (5) 이온교환 용량

[0199] 건조된 각 고분자 전해질막의 무게를 측정한 후, 30 ml 바이알에 넣고 1M NaCl용액 15 ml를 상기 바이알에 첨가한 후 60℃에서 6시간 이상 교반시켜 이온교환 용량 측정용 시편을 준비하였다. 자동전위차 적정기(Potentiometric titrator, TITRANDO 888)를 이용하여 0.01 M NaOH 용액을 고분자 전해질 막이 담겨 있는 상기 바이알에 바이알 내부 용액의 pH가 7.0이 될때까지 투입하여 총 투입된 NaOH 부피를 확인한 후 하기 수학적 식 3을 통해 계산하였으며, 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[0200] [수학적 식 3]

[0201] $IEC_w = [C_{NaOH} \times (\Delta V_{NaOH} / W_s)] \times 1000$

[0202] 상기 수학적 식 3에서, C_{NaOH} 는 NaOH의 농도(0.01 M)이고, ΔV_{NaOH} 는 투입된 NaOH의 총 부피, W_s 는 건조된 고분자 전해질막의 무게이다.

표 7

[0203]

구분	실시예			비교예
	2	3	4	
이온교환용량(mEq/g)	0.74	0.75	0.75	0.74

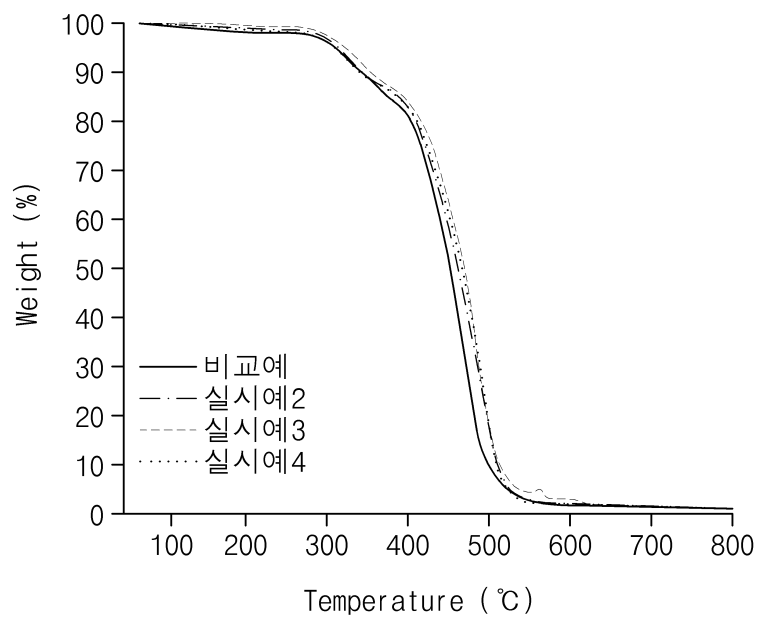
[0204] 상기 표 7를 통해서 실시예 2 내지 4의 고분자 전해질막이 비교예 대비 동등 수준이상으로 우수한 이온교환 용량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0206] 상기 표 2 내지 7 및 도 4 내지 도 8에서 나타난 결과로부터, 본 발명 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 산화방지 및 이온전도 효과가 뛰어나고, 또한 본 발명의 고분자 전해질막은 상기 화합물을 첨가제로 포함함으로써 화학적 내구성, 열적 안정성 및 기계적 안정성이 우수함과 동시에 수소이온 전도도가 현저히 개선되는 효과가 있음을 확인하였다.

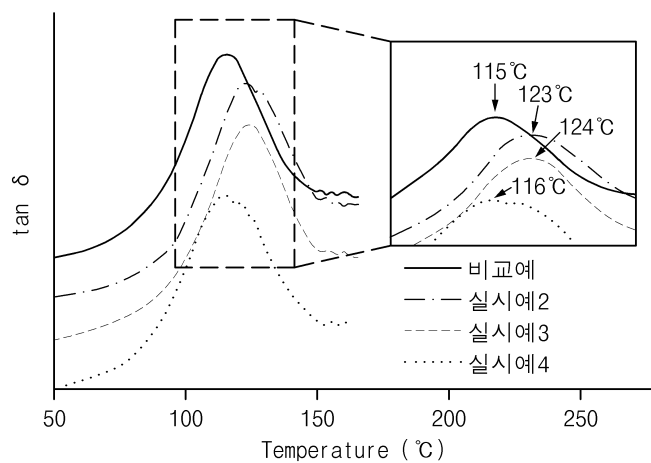
도면4



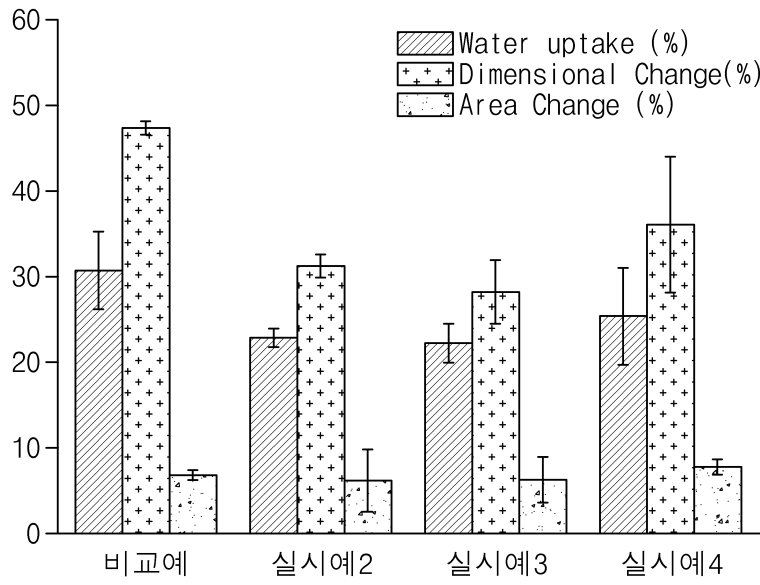
도면5



도면6



도면7



도면8

