



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0036183
(43) 공개일자 2018년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1025 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 8/1088 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1025 (2013.01)
H01M 8/1088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0126451
(22) 출원일자 2016년09월30일
심사청구일자 2016년09월30일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 성북구 오패산로 46, 109동 1602호
강동원
서울특별시 동작구 상도로47바길 49, 202호
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 9 항

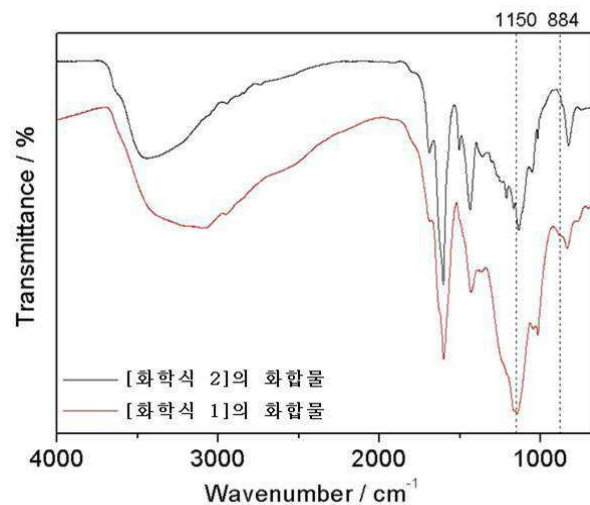
(54) 발명의 명칭 다공성 유기 고분자 기반 수소 이온 전도 소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 접합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 비용절감 및 공정시간 단축을 위해 마이크로파 공정 및 산처리 공정을 적용하여 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 접합체를 제조하였다.

본 발명에 따라 제조된 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 접합체는 기계적 물성 및 형태 안정성이 우수하여 고습도 또는 산성 조건에서도 구조가 붕괴되지 않으며, 수소 이온 전도성도 매우 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

Y02P 70/56 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014M1A8A1049253

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학연구개발사업

연구과제명 Korea CCS 2020 사업: 혁신적인 CO2 포집용 금속-유기 골격체 개발

기 여 율 60/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1A2A1A10055658

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 중견연구자지원사업(도약연구): 유해물질 감지용 MOF 센서 연구

기 여 율 40/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

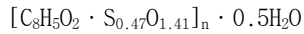
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체:

[화학식 1]



상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도범위에서 양성자 전도도가 1.00×10^{-2} S/cm 내지 8.00×10^{-2} S/cm인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체.

청구항 3

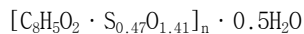
제 2항에 있어서,

상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 80 ℃ 온도 및 90% 상대습도 하에서 양성자 전도도가 7.00×10^{-2} S/cm 내지 8.00×10^{-2} S/cm인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체.

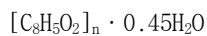
청구항 4

하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 유기용매 하에서 술폰산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 [화학식 1]로 표시되는 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 n은 0 내지 100의 정수이다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물이 마이크로파-보조 용매열 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 마이크로파-보조 용매열 반응이 마이크로파 반응기에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸렌 클로라이드이며, 상기 술폰산은 클로로술폰산인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 마이크로파의 출력은 50 내지 300 W인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 마이크로파의 압력은 80 내지 200 psi인 것을 특징으로 하는, 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 유기 고분자 기반의 수소 이온 전도 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에서 전극 전해질 집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)에 활용 가능한 다공성 유기 고분자(Porous Organic Polymer, POP) 기반의 높은 수소 이온 전도성을 갖는 소재의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 전해질형 연료전지는 출력 밀도 및 에너지 전환 효율이 높고 상온에서 작동이 가능하며 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신 장비의 휴대용 전원, 군사용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용이 가능하다.

[0003] 이러한, 고분자 전해질형 연료전지는 수소이온이 산화극에서 환원극으로 넘어가면서 전기를 발생시키는 원리로 수소이온 전도성을 갖는 고분자 전해질막을 사이에 두고 연료극과 공기극이 접착된 구조로 이루어져 있다.

[0004] 상기 고분자 전해질막은 기계적 물성 및 내화학성이 우수한 퍼플루오로설폰산 수지(나피온, Nafion)가 주로 사용되고 있다. 그러나 상기 퍼플루오로설폰산 수지는 두께가 두꺼우면 막저항이 증가하고, 반대로 두께가 감소하면 기계적 물성이 저하되어 전지 작동 중에 반응하지 않는 연료 기체 및 액체가 전해질막을 통과하여 연료의 손실을 유도하므로 이를 적용한 연료전지의 성능을 저해한다.

[0005] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 연신된 폴리테트라플로오로에틸렌과 같은 다공성 고분자 필름에 액체 상태의 이온전도 고분자를 함침하여 기계적 물성 및 수지 안정성이 강화된 복합막이 대안으로 제시되고 있다. 이는 얇은 두께의 막을 제조할 수 있고, 도전율이 나피온에 비해 우수하나, 수소이온 전도도가 현저히 낮다는 단점이 있다.

[0006] 따라서, 이러한 문제점들을 해결하기 위한 기계적 및 형태 안정성이 강화된 전해질막으로 다공성 유기 고분자 소재가 많은 관심을 받고 있다. 다공성 유기 고분자는 넓은 비표면적을 가지는 다공성 물질로 고분자의 골격을 이루는 유기 분자에 따라 기체 저장, 화학적 촉매, 유해 물질 탐지 센서 등 여러 분야에 응용될 수 있는 잠재력을 가진 소재이다. 또한, 다공성 유기 고분자는 지금까지 개발된 여러 가지 유기 화학적 지식 및 기술들을 이용하여 결정성(crystalline)이 있는 형태부터 무정형(amorphous)까지 다양한 구조와 함께 기공 크기 조절이 가능하다.

[0007] 이러한 다공성 유기 고분자를 이용해 세계적으로 다양한 연구들이 진행되고 있으나, 소재의 기반이 되는 출발물질의 합성이 까다롭고 수득률이 매우 낮아 실용적인 면에서 한계를 보인 경우가 대부분이다.

[0008] 따라서, 다공성 유기 고분자를 이용하여 높은 수소 이온 전도성을 지니면서도 수분과 온도에 안정한 소재를 높은 수율로 합성할 수 있는 새로운 제조방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-008487호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 간단한 합성법을 통해 술폰산기가 도입된 다공성 유기 고분자 기반 골격체를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 우수한 양성자 전도도 및 장기적 안정성을 보이는 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 집합체를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 하기 [화학식 1]로 표시된다:

[0013] [화학식 1]

[0014] $[C_8H_5O_2 \cdot S_{0.47}O_{1.41}]_n \cdot 0.5H_2O$

[0015] 여기서, 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[0016] 상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 30 °C 내지 80 °C 온도범위에서 양성자 전도도가 1.00×10^{-2} S/cm 내지 8.00×10^{-2} S/cm일 수 있다.

[0017] 상기 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 80 °C 온도 및 90% 상대습도 하에서 양성자 전도도가 7.00×10^{-2} S/cm 내지 8.00×10^{-2} S/cm일 수 있다.

[0019] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 상기 [화학식 1]로 표시되는 본 발명의 술폰산기를 도입한 술폰산기가 도입된 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 유기용매 하에서 술폰산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있다:

[0020] [화학식 2]

[0021] $[C_8H_5O_2]_n \cdot 0.45H_2O$

[0022] 여기서, 상기 n은 0 내지 100의 정수이다.

[0023] 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물은 마이크로파-보조 용매열 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0024] 상기 마이크로파-보조 용매열 반응은 마이크로파 반응기에 의해 수행될 수 있다.

[0025] 상기 유기용매는 메틸렌 클로라이드이며, 상기 술폰산은 클로로술폰산일 수 있다.

[0026] 상기 마이크로파의 출력은 50 내지 300 W일 수 있다.

[0027] 상기 마이크로파의 압력은 80 내지 200 psi일 수 있다.

[0028] 상기 제조방법에 따라 다공성 유기 고분자 기반 골격체가 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 집합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 비용절감 및 공정시

간 단축을 위해 마이크로파 공정 및 산처리 공정을 적용하여 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 집합체를 제조하였다.

[0030] 본 발명에 따라 제조된 다공성 유기 고분자 기반 전극 전해질 집합체는 기계적 물성 및 형태 안정성이 우수하여 고습도 또는 산성 조건에서도 구조가 붕괴되지 않으며, 수소 이온 전도성도 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 [화학식 1]의 화합물 및 [화학식 2]의 화합물에 대한 적외선 분광법으로 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2a 및 2b는 X-선 광전자 분광법을 이용하여 측정된 [화학식 1]의 화합물 및 [화학식 2]의 화합물에 대한 결합에너지 피크를 나타낸 그래프이다.

도 3a는 [화학식 2]의 화합물에 대한 SEM 이미지이며, 도 3b는 [화학식 1]의 화합물에 대한 SEM 이미지이다.

도 4a는 [화학식 1]의 화합물에 대해서 77K의 온도에서 N₂ 기체 흡착 정도를 측정된 그래프이며, 도 4b는 [화학식 2]의 화합물에 대해서 77K의 온도에서 N₂ 기체 흡착 정도를 측정된 그래프이다.

도 5a는 273 K에서 측정된 [화학식 1]의 화합물 및 [화학식 2]의 화합물에 대한 이산화탄소 흡착 정도 나타낸 그래프이며, 도 5b는 298 K에서 측정된 [화학식 1]의 화합물 및 [화학식 2]의 화합물에 대한 이산화탄소 흡착 정도 나타낸 그래프이다.

도 6은 [화학식 1]의 화합물 및 [화학식 2]의 화합물에 대한 이산화탄소 흡착에 따른 엔탈피 값을 나타낸 그래프이다.

도 7은 [화학식 1]의 화합물(파란색) 및 [화학식 2]의 화합물(검은색)에 대한 물 흡착 및 탈착 정도를 나타낸 그래프이다.

도 8a는 [화학식 2]의 화합물의 온도변화에 따른 수소 이온 전도도를 나타낸 그래프이며, 도 8b는 [화학식 1]의 화합물의 온도변화에 따른 수소 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 [화학식 1]의 화합물에 대해 80 ℃, 상대습도 90% 하에 노출시킨 후 7일 간격으로 수소 이온 전도성을 측정된 그래프이다.

도 10은 [화학식 1]의 화합물에 대해 25 ℃ 하에서 30% 내지 90%의 상대 습도를 적용하면서 수소이온 전도도를 측정된 그래프이다.

도 11은 전도도 측정 실험 전 및 10주 동안의 전도도 측정 실험 후의 [화학식 1]의 화합물에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 12a는 전도도 측정 실험 전의 [화학식 2]의 화합물에 대한 SEM 이미지이고, 도 12b는 10주 동안의 전도도 측정 실험 후의 [화학식 1]의 화합물에 대한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서, 본 발명의 다공성 유기 고분자 기반 골격체 및 이의 제조방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0034] 본 발명의 술폰산기를 도입한 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 하기 [화학식 1]로 표시되며, 술폰산기가 도입되어 보다 우수한 양성자 전도도를 가지며 상기 양성자 전도도에 대하여 장기적 안정성을 나타낸다:

[0035] [화학식 1]

[0036] $[C_8H_5O_2 \cdot S_{0.47}O_{1.41}]_n \cdot 0.5H_2O$

[0037] 여기서, 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[0038] 본 발명의 다공성 유기 고분자 기반 골격체는 90% 상대습도 하에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도범위에서 1.00×10^{-2} S/cm 내지 8.00×10^{-2} S/cm의 양성자 전도도를 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 다공성 유기 고분자

기반 골격체는 80 °C 온도 및 90% 상대습도 하에서 7.00×10^{-2} S/cm 내지 8.00×10^{-2} S/cm의 양성자 전도도를 나타낼 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 측면에서, [화학식 1]의 화합물이 우수한 전도도 값을 갖는 것은 유기 연결자에 강한 브뢴스테드-산 자리($-SO_3H$)가 존재함으로 기인한 것으로 볼 수 있다. 이러한 산성의 작용기들은 제한된 공간 안으로 물이 잘 흡수되는 것을 도와 친수성 영역을 조직화하는 것을 가능하게 하며 이로 인하여 효율적인 수소이온 전달 통로를 형성하도록 한다. 이는 나피온에서 보이는 것과 유사하다. 구체적으로는, 물이 매개되는 수소 이온 전도 통로로 많은 양의 수소 이온을 제공할 수 있는 강산 단위체들이 공유결합으로 [화학식 1]로 표시되는 화합물의 다공성 유기 고분자 골격체에 존재하고 있는 것으로 볼 수 있으며, 이를 통해 나피온(Nafion)에 상응하는 최고의 전도도 값을 가지는 것을 가능하게 할 수 있다.

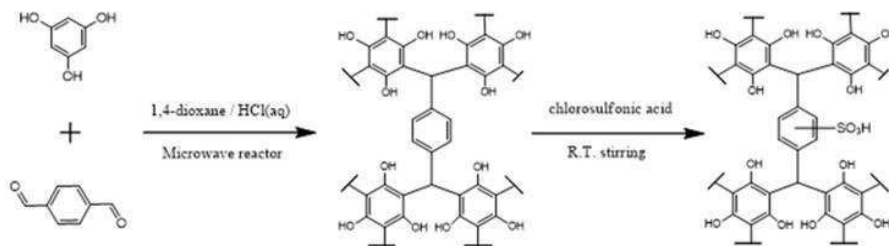
[0041] 또한, 상기 [화학식 1]로 표시되는 본 발명의 술폰산기를 도입한 술폰산기가 도입된 다공성 유기 고분자 기반 골격체의 제조방법은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 유기용매 하에서 술폰산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있다:

[0042] [화학식 2]

[0043] $[C_8H_5O_2]_n \cdot 0.45H_2O$

[0044] 여기서, 상기 n은 0 내지 100의 정수이다.

[0045] 이러한 [화학식 1]로 표시되는 화합물의 전체적인 합성 과정을 나타내면 다음과 같다.



도식 1. 전체적인 합성 과정

[0046] 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물은 마이크로파-보조 용매열 반응에 의해 제조될 수 있다. 상기 마이크로파-보조 용매열 반응은 마이크로파 반응기에 의해 수행될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 측면에서, 상기 [화학식 2]의 화합물을 제조 시 이용되는 마이크로파의 출력은 50 내지 300 W, 바람직하게는 100 내지 150 W이다. 마이크로파의 출력이 상기 하한치 미만인 경우에는 원하는 구조의 형성이 어려우며, 상기 상한치 초과인 경우에는 부반응이 많이 발생할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 측면에서, 상기 [화학식 2]의 화합물을 제조 시 이용되는 마이크로파의 압력은 80 내지 200 psi, 바람직하게는 100 내지 150 psi이다. 마이크로파의 압력이 상기 하한치 미만인 경우에는 다른 구조의 골격체가 형성될 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 부반응이 많이 발생할 수 있다.

[0050] 상기 제조방법에 따라 다공성 유기 고분자 기반 골격체가 제조될 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0054] <실시예>

[0055] 화합물의 합성

[0056] **합성예 1.** [화학식 2] ($[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2]_n \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$)로 표시되는 화합물의 제조

[0057] 15 mL의 1,4-디옥산에 0.5 g의 플로로글루시놀(3.96 mmol)과 0.4 g의 테레프트알데하이드(terephthaldehyde)(2.98 mmol)를 넣고 초음파분쇄기로 녹여 투명한 용액을 만들었다. 이 용액을 35 mL 마이크로파용 파이렉스 셀(pyrex cell)에 옮겨 담은 뒤, 35% HCl 1 mL를 첨가한 후 PTFE 캡으로 입구를 막았다. 이어서, 220 °C에서 2 시간 동안 마이크로파 반응기(CEM Discover)로 반응시킨 후, 생성물을 THF 150 mL에 1 시간 동안 교반시키고 여과하였다. 이어서, THF와 메탄올로 세척하였고, 100 °C 오븐에 건조시킨 후, 120 °C에서 진공펌프를 이용해 10 시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매분자들을 제거하였다. 최종적인 수율은 약 94%였다.

[0059] **합성예 2.** [화학식 1] ($[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{S}_{0.47}\text{O}_{1.41}]_n \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)로 표시되는 화합물의 제조

[0060] 100 mL 둥근바닥 플라스크에 메틸렌 클로라이드 12 mL와 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 100 mg을 넣고 1 시간 동안 교반하였다. 얼음물 통에 플라스크를 위치시키고 클로로설포산 1.2 mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 4 일간 반응시켰다. 이어서, 얼음과 물이 담긴 1000 mL 비이커에 생성물을 붓고 6 시간 동안 교반시키고 여과한 후에, pH 7이 될 때까지 물과 메탄올로 세척하고 100 °C 오븐에서 밤새 건조시켰다. 그 다음, 120 °C에서 10 시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하였다.

[0062] **화합물의 평가**

[0063] **시험예 1.** 골격체 내의 술폰기(SO_3H) 도입 여부 평가

[0064] 합성예 2에 따라 제조된 [화학식 1]의 화합물에 대해 적외선 분광법과 X-선 광전자 분광법을 이용해 술폰산기의 도입을 평가하였다.

[0065] 도 1에 나타난 바와 같이, S-OH 스트레칭 피크와 O=S=O 비대칭 스트레칭 피크가 각각 884 cm^{-1} 와 1150 cm^{-1} 에서 나타남을 적외선 분광법을 통해 확인하였다.

[0066] 또한, 도 2a 및 2b에 나타난 바와 같이, X-선 광전자 분광법으로 관찰하였을 때 [화학식 1]의 화합물에 있어서 S_{2s} 와 S_{2p} 의 피크가 확연하게 관찰되었으며(도 2a), 피크의 결합에너지 값에 있어서도, SO_3H 의 $\text{S}_{2p_{3/2}}$ 및 $\text{S}_{2p_{1/2}}$ 상태의 결합에너지 값에 해당하는 168.8 eV 및 170.4 eV 피크가 나타남에 따라(도 2b), 골격체 내에 술폰기가 도입이 되었음을 확인할 수 있었다.

[0067] 추가적으로, FLASH 2000 유기 성분 분석기를 사용하여 상기 합성예에 따라 제조된 [화학식 1]의 화합물 및 [화학식 2]의 화합물 중 탄소, 황 및 수소 원자에 대해 성분 분석을 하였으며, 해당 결과는 하기 [표 1] 및 [표 2]에 나타내었다.

표 1

화합물	C(%) 측정치/실험치 (오차%)	H(%) 측정치/실험치 (오차%)	S(%) 측정치/실험치 (오차%)	N(%) 측정치/실험치 (오차%)
[화학식 2]의 화합물	68.03/68.17 (0.14%)	4.21/4.26 (0.15%)	0/0 (0)	0/0 (0)
[화학식 1]의 화합물	53.45/53.43 (0.02%)	3.36/3.19 (0.17%)	8.38/8.35 (0.03%)	0/0 (0)

표 2

화합물	C(%)	H(%)	S(%)	N(%)
[화학식 2]의 화합물	68.17	4.26	0	0
[화학식 1]의 화합물	53.43	3.19	8.35	0

- [0072] 상기 [표 1] 및 [표 2]에서 보여주는 바와 같이, 황 성분이 [화학식 1]의 화합물에만 존재함을 확인할 수 있으며, 이는 상기 적외선 분광법과 X-선 광전자 분광법의 결과를 뒷받침한다.
- [0073] 아울러, 도 3a 및 3b에서 나타난 바와 같이, JSM-7001F를 사용하여 상기 합성예에 따라 제조된 [화학식 1]의 화합물(도 3b) 및 [화학식 2]의 화합물(도 3a)에 대한 SEM 이미지를 확인해 본 결과, [화학식 2]의 화합물의 모폴로지가 설폰화 반응 후에도 [화학식 1]의 화합물에서도 거의 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다.
- [0075] **시험예 2. 질소 기체 흡착 측정**
- [0076] 도 4a 및 4b에 나타난 바와 같이, 다공성 특성을 파악하기 위해 77 K의 온도에서 N₂ 기체 흡착 정도를 측정하였으며, N₂ 기체 흡착을 통해 계산되어진 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적은 [화학식 2]의 화합물의 경우 992 m²/g, [화학식 1]의 화합물의 경우 29 m²/g을 나타내어, 술폰화 반응 후에 BET 표면적 값이 급격하게 감소된 것을 확인할 수 있다. 상기 BET 표면적 크기의 순서는 각 물질의 공동 내 존재하는 H, -SH, -SO₃H 작용기들의 크기가 커짐에 따라 나타나는 입체적 방해 정도 순서로 나타내기 때문에, 이를 통해 골격체의 공극에 술폰산기가 삽입된 것을 확인할 수 있다.
- [0078] **시험예 3. 이산화탄소 흡착 측정**
- [0079] 도 5a 및 5b에 나타난 바와 같이, 273 K(도 5a) 및 298 K(도 5b)에서 이산화탄소 흡착 정도를 측정하였으며, dual-site Langmuir-Freundlich equation에 따라 등온선을 피팅함으로써 흡수열을 계산하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, 술폰산기가 도입되기 전의 [화학식 2]의 화합물에 비해 [화학식 1]의 화합물이 훨씬 더 높은 엔탈피 값을 나타내었으며, 이는 골격체 내로 도입된 술폰산기가 이산화탄소와 골격체 표면 사이의 상호작용을 강화하는데 중요한 역할을 하는 것으로 볼 수 있다.
- [0081] **시험예 4. 물 분자 흡착**
- [0082] 물과 골격체 간의 친화도를 평가하기 위해 [화학식 1]의 화합물(파란색) 및 [화학식 2]의 화합물(검은색)에 대한 물 흡착 및 탈착 등온선을 측정하였다(도 7).
- [0083] 도 7에 나타난 바와 같이, 술폰산기가 도입된 [화학식 1]의 화합물의 경우 낮은 압력에서 초기 물 흡착이 [화학식 2]의 화합물에 비해 높은 수치를 나타내었으며, 이는 골격체 표면의 술폰산기가 비술폰화된 상태의 [화학식 2]의 화합물 보다 강하게 물과 상호작용한다는 것을 의미한다.
- [0084] 물을 매개로 하는 시스템에서 골격체는 수소 이온 전달 통로를 따라 안정된 수소 결합으로 이루어진 물-네트워크를 만들 수 있도록 물 분자들을 잘 흡착해야 한다는 점을 고려하였을 때, [화학식 1]의 화합물이 물에 대한 우수한 친화력을 갖고 있어 수소 이온 전도도 향상에 유리한 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있다.
- [0086] **시험예 5. 온도변화에 따른 수소 이온 전도도 평가**
- [0087] 합성예 1에 따라 제조된 [화학식 2]의 화합물 및 합성예 2에 따라 제조된 [화학식 1]의 화합물을 압축기를 이용해 각각 펠렛의 형태로 변형하였다. 이어서, 자체 제작한 백금 전극에 상기 펠렛을 놓고, 상대습도가 90%로 고정된 항온항습기에서 30 ℃ 내지 80 ℃ 범위에서 온도를 변화시키면서 임피던스 장비(Solartron SI 1260)를 이용해 수소 이온 전도성을 평가하였다.
- [0088] 도 8a 및 8b에 나타난 바와 같이, [화학식 2]의 화합물은 70 ℃에서 1.79×10^{-2} S/cm의 전도도 값을 나타내었으며(도 8a), [화학식 1]의 화합물은 80 ℃ 조건에서 7.72×10^{-2} S/cm의 값을 나타내었다(도 8b).
- [0089] 구체적으로, [화학식 1]의 화합물의 온도변화에 따른 수소 이온 전도도는 하기 [표 3]에 나타내었다.

표 3

화합물	30 ℃	40 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃
[화학식 1]의 화합물 / Scm ⁻¹	1.30×10^{-2}	2.32×10^{-2}	3.06×10^{-2}	3.99×10^{-2}	5.65×10^{-2}	7.72×10^{-2}

이를 통해, 술폰산기의 도입으로 전도성 값은 300 배 이상 증가하였음을 확인할 수 있었으며, 이러한 수치는 양성자 교환막 연료 전지에 사용되는 전극 전해질 접합체로서 현재까지 개발된 다공성 물질 중 최상위의 값이다.

시험예 6. 장시간 수소 이온 전도도 유지 평가

장기간 사용 시의 성능 유지 정도를 평가하기 위해, 합성예 2에 따라 제조된 [화학식 1]의 화합물을 80 ℃, 상대습도 90% 하에 노출시킨 후, 7일 간격으로 수소 이온 전도성을 평가하였다.

도 9에 나타난 바와 같이, 전도도 성능이 10 주 이상 거의 일정하게 유지됨을 보여주며, 이를 통해 해당 화합물이 연료전지의 전극 전해질 접합체의 소재로 충분히 활용될 수 있을 정도로 장기적인 전도성을 확보하였다고 볼 수 있다.

시험예 7. 상대습도에 따른 수소이온 전도도 평가

도 10에 나타난 바와 같이, 전도성과 습도와의 상관관계를 명확하게 하기 위해 [화학식 1]의 화합물에 대해 25 ℃ 하에서 30% 내지 90%의 상대 습도를 적용하면서 수소이온 전도도를 측정하였으며 데이터에 해당하는 점들을 직선 그래프 위에 나타내었으며, 구체적인 수치는 하기 [표 4]에 나타내었다.

표 4

화합물	30% RH	40% RH	50% RH	60% RH	70% RH	80% RH	90% RH
[화학식 1]의 화 합물 / Scm ⁻¹	1.20×10^{-4}	2.45×10^{-4}	5.54×10^{-4}	1.51×10^{-3}	3.54×10^{-3}	4.08×10^{-3}	7.11×10^{-3}

도 10 및 상기 [표 4]를 살펴보면, [화학식 1]의 화합물의 수소 이온 전도도가 상대습도 값이 증가하는 것에 비례하여 증가됨을 확인할 수 있으며, 특히, 50% 상대습도 이상에서 급격하게 증가되는 현상을 보여준다. 이러한 경향은 수소 이온 전도가 전도 경로 안에 포함된 물 분자의 함량에 크게 의존한다는 것을 의미하며 수소 이온 전도도가 그로투스 메커니즘(Grotthuss mechanism)을 통해 일어난다는 사실을 뒷받침한다.

시험예 8. 장기 안정성 평가

앞서 언급한 바와 같이, 도 9에서는 [화학식 1]의 화합물이 10주 넘는 시간 동안 초기의 전도도 수준을 유지함을 보여주었으며 이를 통해, 작동 시간 동안 해당 물질의 내구성이 충분히 유지될 수 있음을 입증하였다.

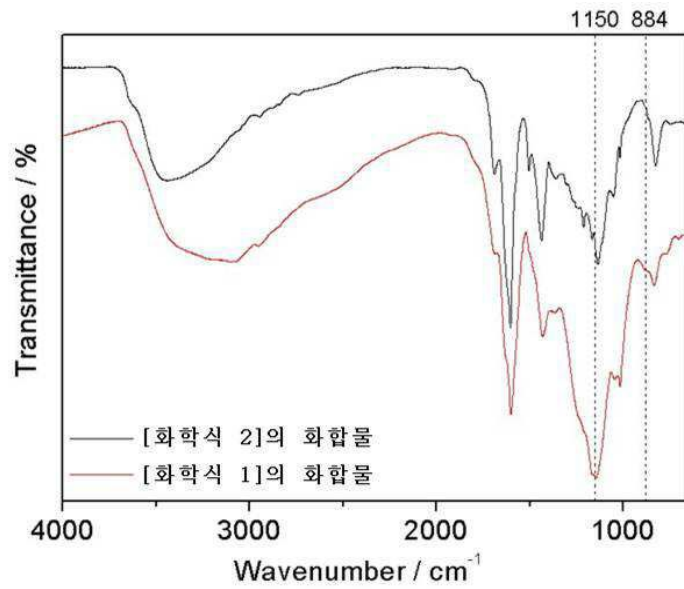
이와 마찬가지로, 도 11에서는 10주 동안의 전도도 측정 후에 [화학식 1]의 화합물의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있으며, 이를 통해, 술폰화기가 10주가 지난 시점에서도 온전하게 골격체 내에 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

이러한 점은, 전도도 측정 실험 전의 [화학식 2]의 화합물에 대한 SEM 이미지를 나타내는 도 12a와 10주 동안의 전도도 측정 후의 [화학식 1]의 화합물에 대한 SEM 이미지를 나타내는 도 12b의 비교를 통해서도 확인할 수 있으며, 특히, [화학식 1]의 화합물의 모폴로지가 잘 유지되고 있음을 알 수 있다.

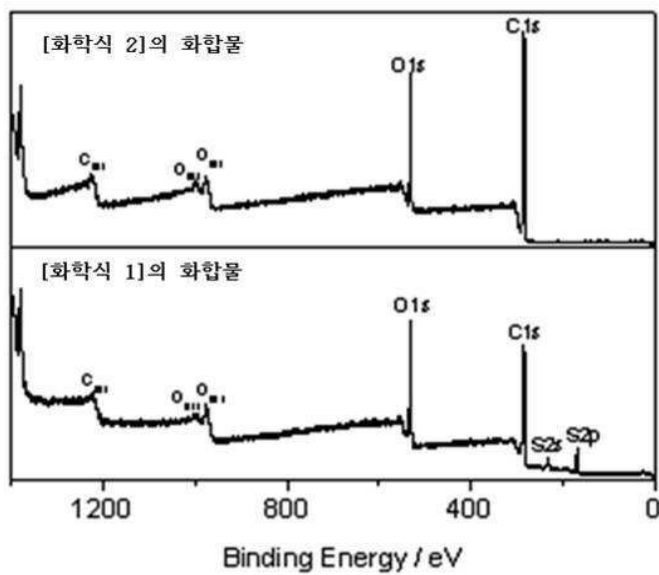
[0108] 이러한 뛰어난 장기 안정성은 술폰산기와 공유 결합된 [화학식 1]의 화합물의 강인한 골격구조에 기인한다.

도면

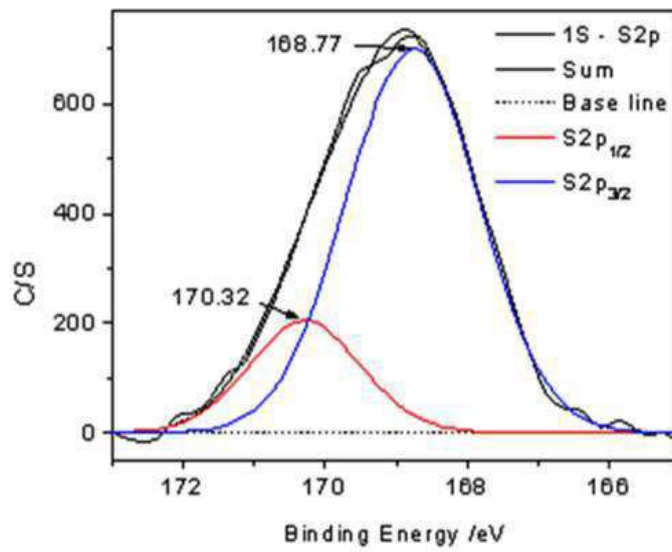
도면1



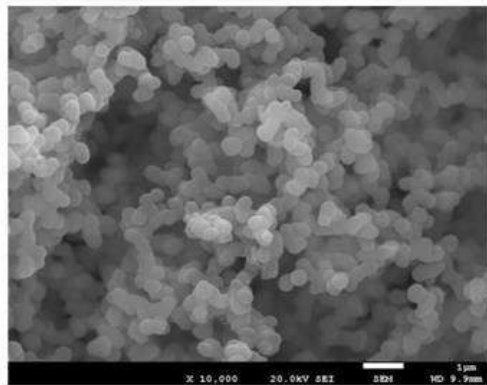
도면2a



도면2b

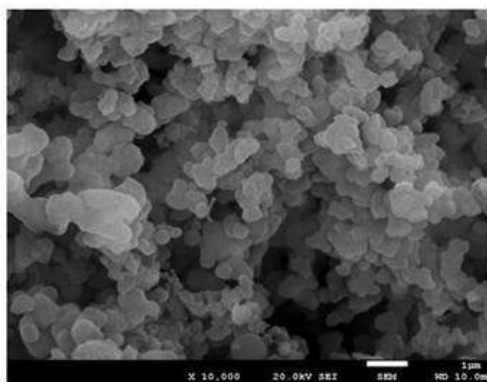


도면3a



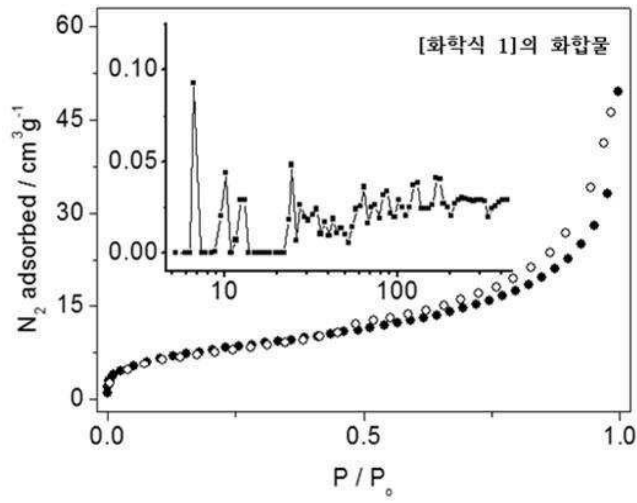
[화학식 2]의 화합물의 모폴로지

도면3b

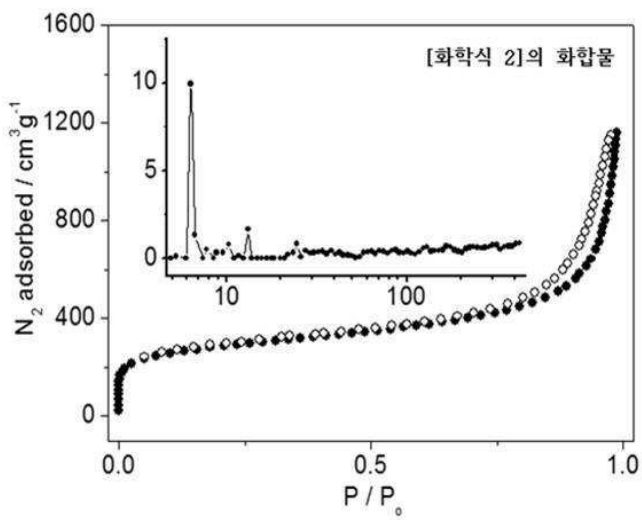


[화학식 1]의 화합물의 모폴로지

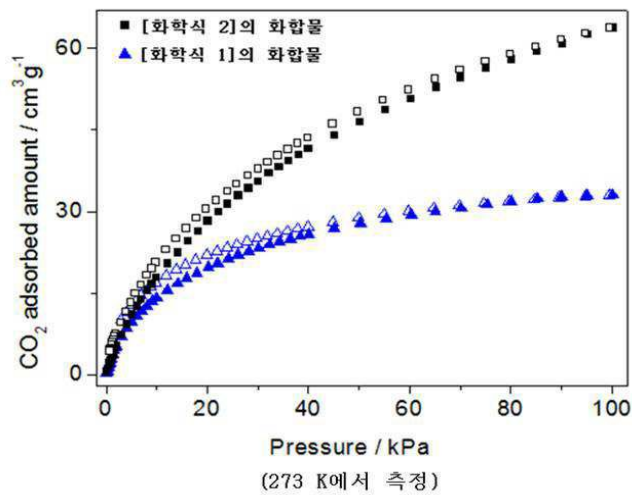
도면4a



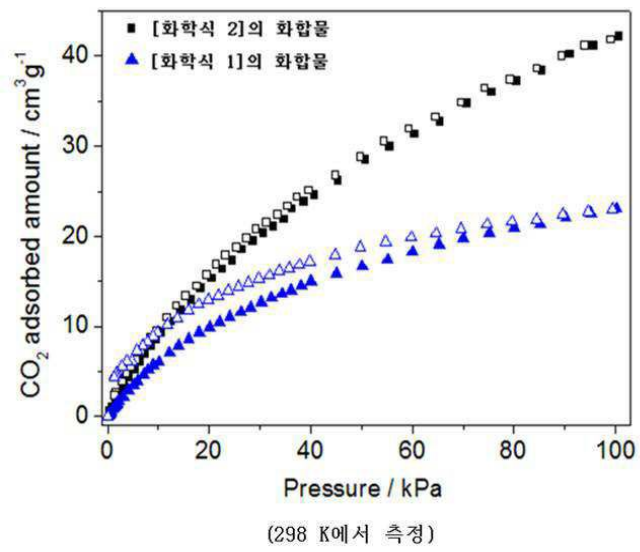
도면4b



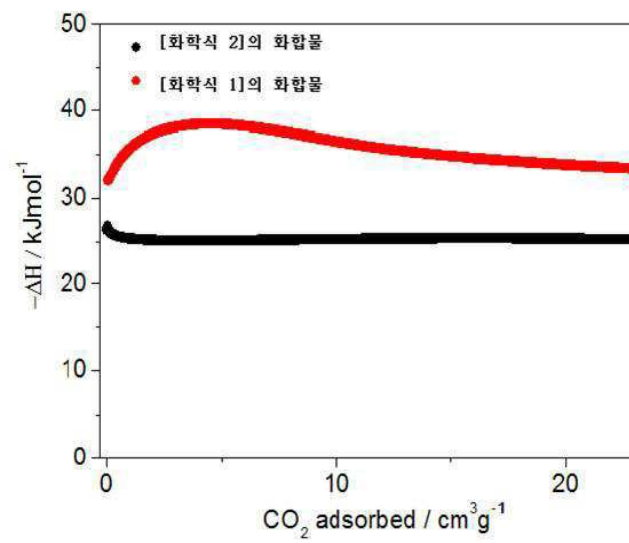
도면5a



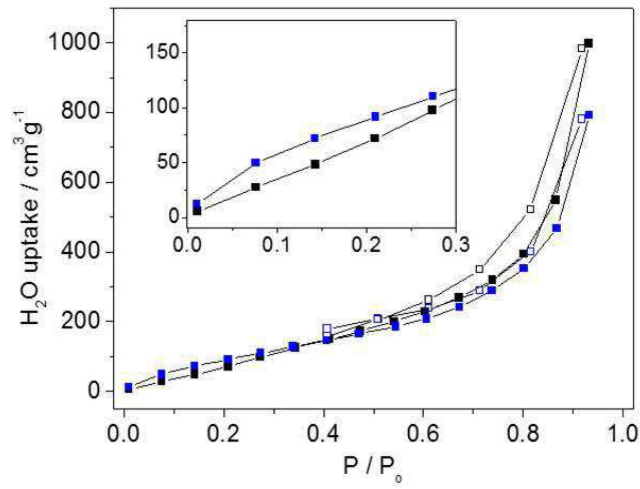
도면5b



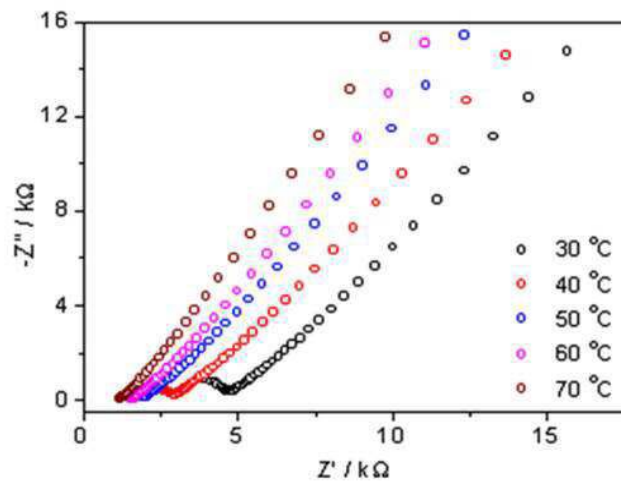
도면6



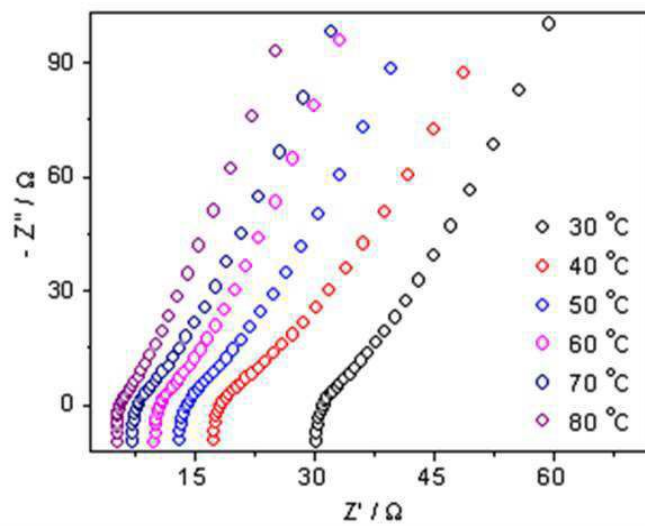
도면7



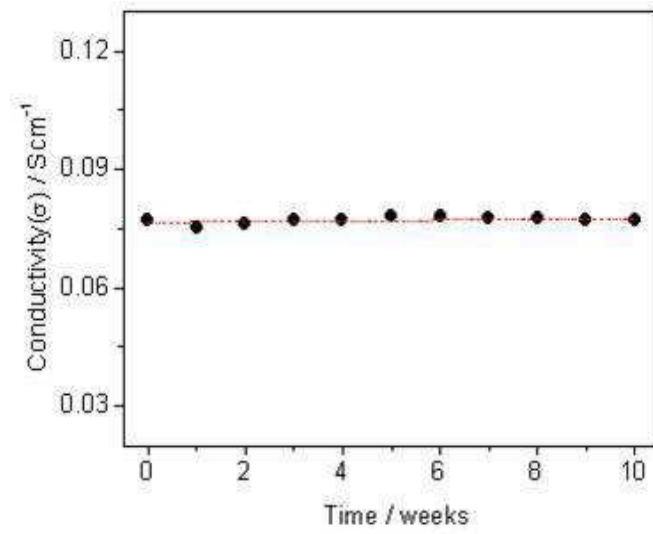
도면8a



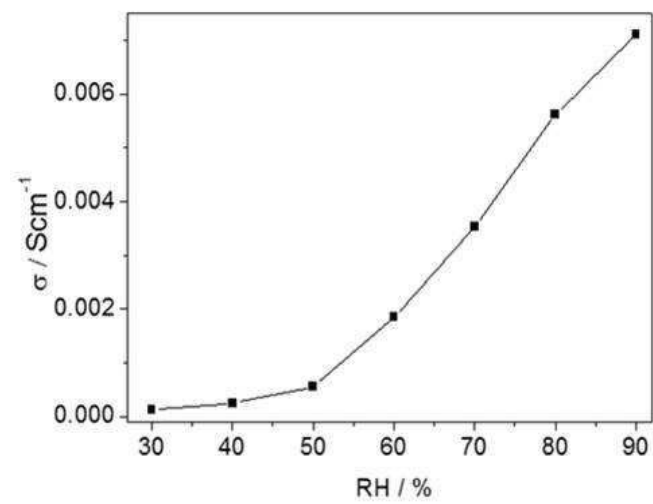
도면8b



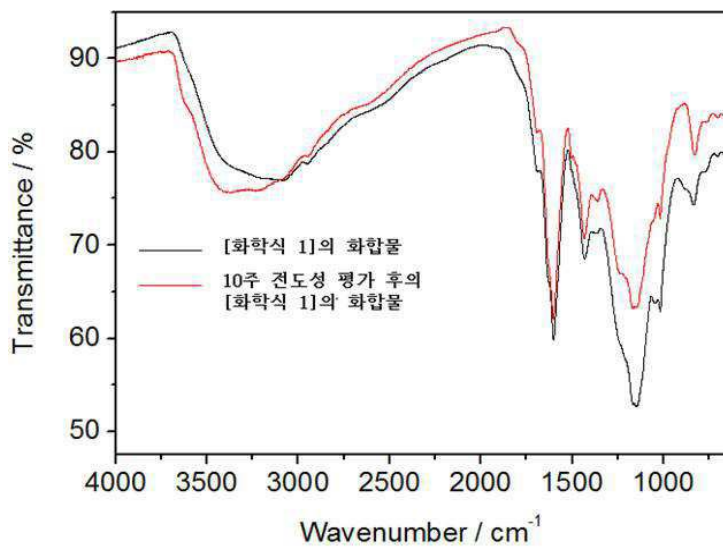
도면9



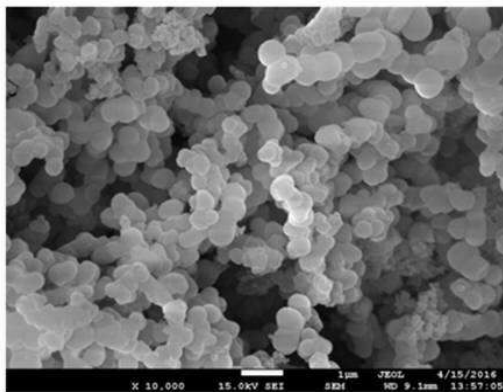
도면10



도면11

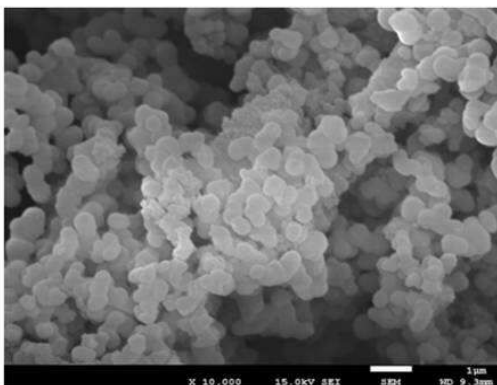


도면12a



[화학식 2]의 화합물

도면12b



[화학식 1]의 화합물