



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0108656
(43) 공개일자 2020년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 75/23 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/28 (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01) H01M 8/083 (2016.01)
H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1027 (2016.01)
H01M 8/1032 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C08G 75/23 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0027595

(22) 출원일자 2019년03월11일

심사청구일자 2019년03월11일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

윤다영

강원도 원주시 남원로 634-13(개운동)

(74) 대리인

특허법인충현

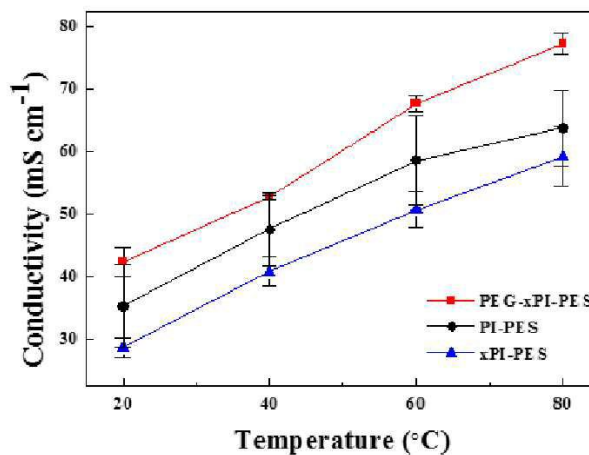
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고온 및 저습 조건 하에서 높은 전도도를 갖는 고분자 및 이를 포함하는 고분자막

(57) 요약

본 발명은 고온 및 저습 조건 하에서 높은 전도도를 갖는 고분자 및 이를 포함하는 고분자막에 관한 것으로, 피페리디늄 이온 교환 작용기가 갖는 높은 OH^- 이온의 해리도 외에 고분자 말단에만 가교를 도입하여 가교에 따른 전도도 감소를 최소화하면서도, 물과 수소결합을 이루는 다수의 작용기를 포함하여 물을 고분자 내에 가두고 유지하여 고온 및 저습 조건 하에서 높은 이온전도도를 확보할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 고분자는 알칼리 연료전지의 음이온 교환막으로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 5/28 (2013.01)
C08L 81/06 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 8/1027 (2013.01)
H01M 8/1032 (2013.01)
H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	10/100
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2026.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2015M1A2A2058013
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재 개발
기 여 율	90/100
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2015.10.19 ~ 2020.10.18

명세서

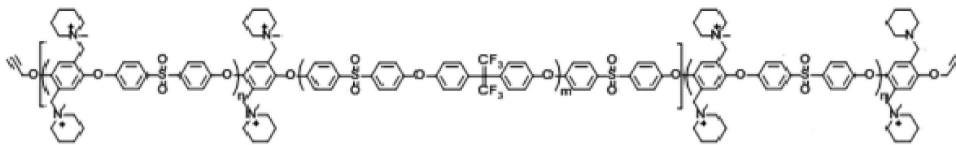
청구범위

청구항 1

하기 화학식 5로 표시되는 메틸피페리디늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 다중블록 공중합체가 가교된 고분자로서,

상기 가교는 하기 화학식 5의 고분자 사슬의 말단인 프로파질(propargyl)기와 아지드(azide) 가교제의 결합을 통해 트리아졸(triazole)이 형성되어 이루어지는 것인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자:

[화학식 5]



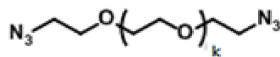
상기 화학식 5에서 n 및 m은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n은 20 내지 25, m은 13 내지 17를 만족하는 정수이며, n : m = 2 내지 1 : 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아지드 가교제는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자:

[화학식 6]



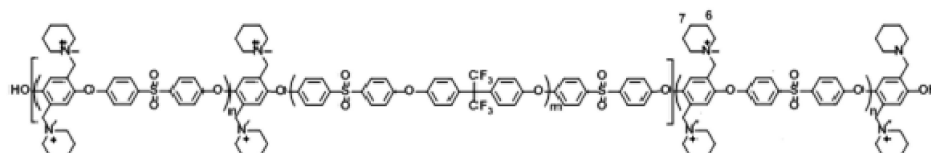
상기 화학식 6에서 k는 5 내지 10를 만족하는 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자는 20 내지 80 °C 온도 범위에서 하기 화학식 7로 표시되는 가교되지 않은 고분자보다 높은 OH⁻ 이온 전도도를 갖는 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자.

[화학식 7]



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자는 25 °C 온도 및 상대습도 50%인 공기 중에 24시간 동안 노출된 후, 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과, 170 °C 온도까지 감소한 무게 대비 100 °C 미만의 온도에서 감소한

무게의 비율이 75% 이하인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자는 95% 상대습도, 80 °C 온도에서 측정된 OH^- 이온 전도도가 25 mS cm^{-1} 이상인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 고분자를 포함하는 고분자막.

청구항 7

제6항의 고분자막을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 8

제7항의 음이온 교환막을 포함하는 막-전극 집합체.

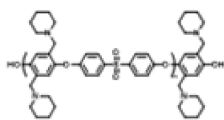
청구항 9

제8항의 막-전극 집합체를 포함하는 연료전지.

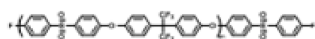
청구항 10

- 2,5-비스(1-피페리디닐메틸)-1,4-벤젠디올 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 제조하는 단계;
- 2,2-비스(4-하이드록실페닐)헥사플루오로프로판 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기 화학식 2로 표시되는 물질을 제조하는 단계;
- 상기 화학식 1로 표시되는 물질 및 화학식 2로 표시되는 물질을 혼합하여 하기 화학식 3로 표시되는 물질을 제조하는 단계;
- 상기 화학식 3로 표시되는 물질에 프로파질 브로마이드를 이용하여 하기 화학식 4로 표시되는 물질을 제조하는 단계;
- 상기 화학식 4로 표시되는 물질에 디메틸설페이트를 이용하여 하기 화학식 5로 표시되는 다중블록 공중합체를 제조하는 단계;
- 하기 화학식 5로 표시되는 다중블록 공중합체 및 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 가교제를 혼합한 혼합액을 제조하는 단계; 및
- 상기 f) 단계의 혼합액을 필름 캐스팅하고 열적 반응시켜 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자막의 제조방법:

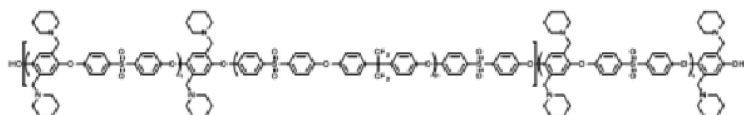
[화학식 1]



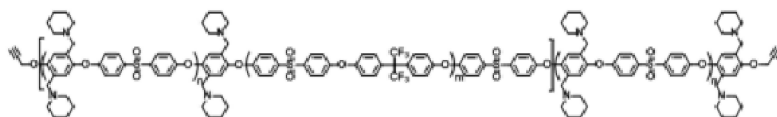
[화학식 2]



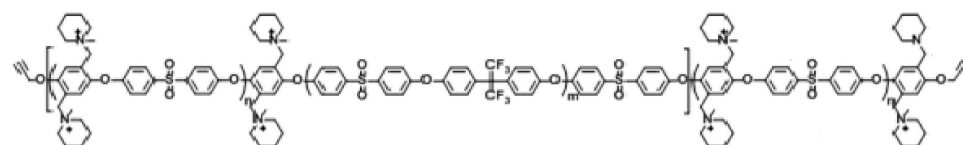
[화학식 3]



[화학식 4]

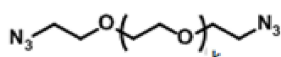


[화학식 5]



상기 화학식 5에서 n 및 m은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n은 20 내지 25, m은 13 내지 17를 만족하는 정수이며, n : m = 2 내지 1 : 1이다.

[화학식 6]



상기 화학식 6에서 k는 5 내지 10를 만족하는 정수이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 f) 단계의 혼합액의 용매는 디메틸포름아마이드와 물을 10 내지 20 : 1의 부피비로 혼합한 것이고,

상기 f) 단계의 열적 반응은 상기 혼합액에 황산구리 5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 L-아스코르브산나트륨(Sodium L-ascorbate)을 첨가하고, 70 내지 100 °C의 온도에서 6 내지 24 시간 동안 반응시키는 것인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 아지드 가교제는 분자량이 100 내지 500 g/mol인 폴리에틸렌글리콜 및 메틸셀룰로오스를 반응시켜 반응물을 제조하는 단계; 및

상기 반응물을 소듐아지드와 반응시켜 아지드 가교제(PEG-azide)를 제조하는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조된 것인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자막의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 c) 단계의 혼합은 디메틸아세트아미드(DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합 용매에 탄산칼륨(K_2CO_3)을 첨가한 용액에서 수행되고,

상기 d) 단계는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용되며,

상기 e) 단계는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로 사용되고,

상기 f) 단계의 혼합액의 용매는 디메틸포름아마이드와 물을 14 내지 16 : 1의 부피비로 혼합한 것이며,

상기 f) 단계의 열적 반응은 상기 혼합액에 황산구리 5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 L-아스코르브산나트륨(Sodium L-ascorbate)을 첨가하고, 75 내지 85 °C의 온도에서 10 내지 14 시간 동안 반응시키고,

상기 아지드 가교제는 분자량이 250 내지 350 g/mol인 폴리에틸렌글리콜 및 메틸셀룰로오스클로라이드를 반응시켜 반응물을 제조하는 단계; 및 상기 반응물을 소듐아지드와 반응시켜 아지드 가교제(PEG-azide)를 제조하는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조된 것인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온 및 저습 조건 하에서 높은 전도도를 갖는 고분자 및 이를 포함하는 고분자막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음이온 교환막(AEM: anion exchange membrane)은 OH^- 이온을 전달하는 역할을 하며 AEMFC(Anion Exchange Membrane Alkaline Fuel Cell)의 핵심 요소이다. 이러한 AEM이 갖는 문제점으로 낮은 이온 전도도를 들 수 있는데, 이는 AEMFC의 상용화에 큰 걸림돌이 된다.

[0003] AEMFC에서 이온 전달 역할을 담당하는 음이온 교환막(AEM)이 양극(cathode)에서 음극(anode)으로 얼마나 빠르게 OH^- 이온을 전도할 수 있는지에 따라 AEMFC의 성능이 달라지는데 AEMFC의 경우 PEMFC보다 상대적으로 낮은 이온 전도도를 갖기 때문에 AEM의 OH^- 이온 전도도를 향상시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0004] AEM(anion exchange membrane)이 PEM(proton exchange membrane)에 비해 낮은 이온 전도도를 보이는 것은 우선 AEM이 전도하는 OH^- 이온과 PEM이 전도하는 H^+ 이온의 이동도(mobility)의 차이에 기인한다. 즉, OH^- 과 H^+ 수송에 대한 에너지 장벽(activation energy)을 비교하였을 때 OH^- 수송에 대한 에너지 장벽이 보다 더 높은 값(H^+ : 5.9-10.5 kJmol^{-1} , OH^- : 11.7-15.1 kJmol^{-1})을 보여 이에 따라 AEM이 PEM에 비해 약 1.5-2 배 정도 낮은 이온 전도도를 갖는다고 알려져 있다.

[0005] 뿐만 아니라, 각 이온들(OH^- 와 H^+)이 물 분자와 수소 결합을 형성하는 능력에 따른 차이로 인해 전도도의 차이가 발생하게 되며 즉, OH^- 는 물 분자와 수소 결합을 형성하려는 것 보다 물 분자에 의해 용매화 껍질(solvation shell)을 형성하여 안정화되려는 성질이 큰 반면, H^+ 은 수화된 형태인 H_3O^+ 가 물 분자와 자발적으로 수소 결합을 형성하려는 성질이 강하기 때문에 OH^- 가 상대적으로 더 낮은 전도도를 갖게 된다고 알려져 있다.

[0006] 이에 따라 AEM의 OH^- 이온 전도도를 향상시키기 위해서 다양한 접근법이 시도 되었는데 그 중에서도 모폴로지 제어(morphology control)를 통한 이온 전도 채널(ion-conducting channel) 확보에 대한 연구결과들이 많이 보고 되었으며, IEC(ion exchange capacitor)와 함수량(water uptake)가 동일한 경우 랜덤 공중합체(random copolymer)보다 블록 공중합체(block copolymer)의 경우 더 높은 이온 전도도 값을 보이는 것으로 알려져 있으며, 이는 블록 공중합체(block copolymer)의 사슬의 구조로 인해 이온이 전도 될 수 있는 나노 채널을 잘 형성 하여 이온 수송을 촉진하기 때문으로 알려져 있다.

[0007] 또한, 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell)의 경우 PEMFC와 달리 높은 CO_2 의 물에 대한 높은 용해도에 의해 탄산염(carbonate) 또는 중탄산염(bicarbonate)의 형성을 초래하게 되고 이로 인해 추가적인 문제가 발생하게 되며, 이러한 문제는 고온으로 작동하게 되면 물에 대한 CO_2 용해도가 80 °C 이상에서 크게 감소하여 억제할 수 있다. 뿐만 아니라, 고온에서 연료전지의 전기 화학반응의 동역학(the kinetics of electrochemical reactions)을 향상시키기 때문에 AEMFC의 상용화를 위해서는 AEM의 실제 작동 조건인 고온 및 저습 조건 하에서의 높은 이온 전도도 확보가 필수적이다.

[0008] 한편, 가교(crosslinking)는 고분자와 고분자 간의 상호작용을 유도해 고분자의 물리·화학적 안정성을 높이는

기술로서 일반적으로 고분자 사슬 사이에 강한 공유 결합을 형성하게 되고, 이로 인해 고분자 전해질 막의 물리적 및 화학적 특성이 향상되나 고분자막의 함수율(water uptake)이 낮아지게 되고 이로 인한 이온 전도도가 감소하는 문제가 필연적으로 발생한다.

[0009] OH^- 이온의 전도는 이온 교환 작용기(ion exchange conducting group)와 물을 통해 일어나게 되는데, 이와 같은 OH^- 이온의 전도는 Grotthuss mechanism, vehicular mechanism, surface mechanism을 통해 주로 전도된다고 알려져 있다. Grotthuss mechanism은 물 분자에 둘러싸인 OH^- 이온이 전자 주개(e-donor) 역할을 하는 물 분자와 수소 결합의 형성과 분해를 반복적으로 발생하면서 OH^- 이온이 전달되며, vehicular mechanism은 물 분자에 의해 OH^- 이온이 이온 교환 작용기로부터 해리(dissociation)된 후 용매화 상태(solvated state)로 양극(cathode)과 음극(anode) 간의 전위차(potential difference)에 의한 확산(diffusion)으로 전달되며, 마지막으로 surface diffusion mechanism은 고분자에 도입된 이온교환 작용기의 표면을 따라(through surface) 한 작용기에서 다른 작용기로 OH^- 이온이 뛰어 넘는 ‘hopping’ 형태의 mechanism이다. 이처럼 OH^- 이온을 전도하기 위해서는 고분자 전해질 막 내에 물이 필수적으로 존재해야 하며 특히, 연료 전지의 실제 구동 조건인 고온저습 조건(high temperature and humidity conditions) 하에서는 이온 교환 작용기와 약한 상호작용을 하여 일반적인 ‘자유수(free water)’에 비해 쉽게 증발이 일어나지 않은 ‘결합수(bound water)’의 확보가 중요하다. 이에 따라 음이온 교환막(AEM)의 함수율(water uptake, WU)을 확보하기 위해 친수성 무기질 충전재(hydrophilic inorganic filler)를 첨가하는 등의 다양한 방법들이 시도되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) He, S., Liu, L., Wang, X., Zhang, S., Guiver, M. D., and Li, N. (2016) “Azide-assisted self-crosslinking of highly ion conductive anion exchange membrane” J. Membr. Sci., 509, pp. 48-56
- (비특허문헌 0002) Bu, F., Zhao, C., Wang, B., Zhang, N., Lu, H., Cai, Z., Zhang, Y., and Na, H. (2015) “UV irradiation-induced cross-linked bicarbonate anion exchange membranes based on vinylimidazolium-functionalized poly(arylene ether ketone)” RSC Adv., 5, pp. 57067-57075.

발명의 내용

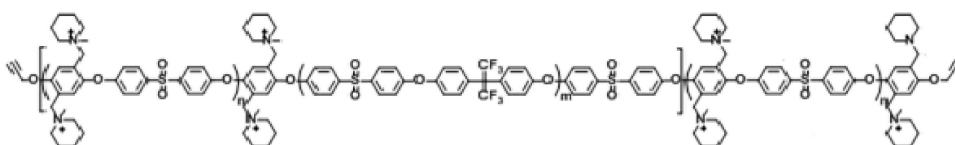
해결하려는 과제

- [0011] 따라서 본 발명은 이러한 기존의 음이온 교환막이 갖는 낮은 이온 전도도 문제를 해결할 수 있는 고분자 및 이를 포함하는 고분자막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 5로 표시되는 메틸피페리디늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 다중블록 공중합체가 가교된 고분자로서, 상기 가교는 하기 화학식 5의 고분자 사슬의 말단인 프로파질(propargyl)기와 아지드(azide) 가교제의 결합을 통해 트리아졸(triazole)이 형성되어 이루어지는 것인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자를 제공한다.

- [0013] [화학식 5]



- [0014]
- [0015] 상기 화학식 5에서 n 및 m은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n은 20 내지 25, m은 13 내지 17를 만족하는 정

수이며, $n : m = 2$ 내지 $1 : 1$ 이다.

[0016] 본 발명의 다른 측면은 상기 고분자를 포함하는 고분자막을 제공한다.

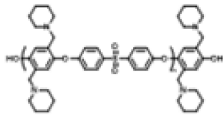
[0017] 본 발명의 다른 측면은 상기 고분자막을 포함하는 음이온 교환막을 제공한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음이온 교환막을 포함하는 막-전극 접합체를 제공한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 막-전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

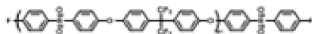
[0020] 본 발명의 또 다른 측면은 a) 2,5-비스(1-피페리디닐메틸)-1,4-벤젠디올 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 제조하는 단계; b) 2,2-비스(4-하이드록실페닐)헥사플루오로프로판 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기 화학식 2로 표시되는 물질을 제조하는 단계; c) 상기 화학식 1로 표시되는 물질 및 화학식 2로 표시되는 물질을 혼합하여 하기 화학식 3로 표시되는 물질을 제조하는 단계; d) 상기 화학식 3로 표시되는 물질에 프로파질 브로마이드를 이용하여 하기 화학식 4로 표시되는 물질을 제조하는 단계; e) 상기 화학식 4로 표시되는 물질에 디메틸설페이트를 이용하여 하기 화학식 5로 표시되는 다중블록 공중합체를 제조하는 단계; f) 하기 화학식 5로 표시되는 다중블록 공중합체 및 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 가교제를 혼합한 혼합액을 제조하는 단계; 및 g) 상기 f) 단계의 혼합액을 필름 캐스팅하고 열적 반응시켜 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자막의 제조방법을 제공한다.

[0021] [화학식 1]



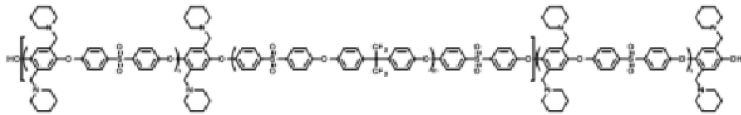
[0022]

[0023] [화학식 2]



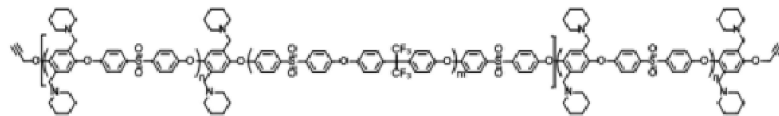
[0024]

[0025] [화학식 3]



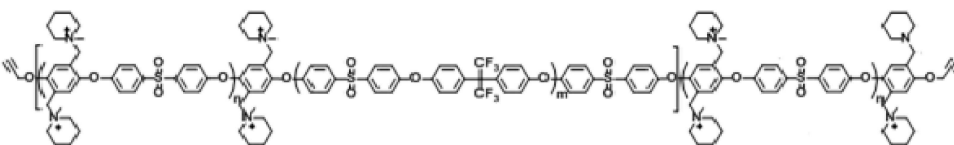
[0026]

[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] [화학식 5]



[0030]

[0031] 상기 화학식 5에서 n 및 m 은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n 은 20 내지 25, m 은 13 내지 17를 만족하는 정수이며, $n : m = 2$ 내지 $1 : 1$ 이다.

[0032] [화학식 6]



[0033]

[0034] 상기 화학식 6에서 k는 5 내지 10를 만족하는 정수이다.

발명의 효과

[0035]

본 발명의 고온 및 저습 조건 하에서 높은 전도도를 갖는 고분자 및 이를 포함하는 고분자막은 피페리디늄 이온 교환 작용기가 갖는 높은 OH⁻ 이온의 해리도 외에 고분자 말단에만 가교를 도입하여 가교에 따른 전도도 감소를 최소화하면서도, 물과 수소결합을 이루는 다수의 작용기를 포함하여 물을 고분자 내에 가두고 유지하여 고온 및 저습 조건 하에서 높은 이온전도도를 확보할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 고분자는 알칼리 연료전지의 음이온 교환막으로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 OH⁻ 말단 올리고머 1 (a); F-말단 올리고머 2 (b);의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 OH-PES의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 allyl-PES (a); propargyl-PES(b);의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES (a); allyl-PI-PES (b); propargyl-PI-PES (c);의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG-300 (a); Ms-PEG (b); N3-PEG (c);의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG-300 (a); Ms-PEG (b); N3-PEG (c);의 IR 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 allyl-PES 및 xPI-PES (a); propargyl-PES 및 PEG-xPI-PES (b);의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES (a); xPI-PES (b); PEG-xPI-PES (c);의 AFM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES (a); xPI-PES (b); PEG-xPI-PES (c);의 SAXS 패턴이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES, xPI-PES, PEG-xPI-PES의 OH⁻ 이온 전도도 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES, xPI-PES, PEG-xPI-PES의 TGA 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES, xPI-PES, PEG-xPI-PES의 TGA 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 13은 상기 TGA 분석결과를 통해 계산한 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES, xPI-PES 및 PEG-xPI-PES의 함수량 중 자유 수(free water)와 결합 수(bound water)의 상대적인 비율을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES, xPI-PES, PEG-xPI-PES의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 15는 80 °C, 95 % RH 조건에서 본 발명의 일 실시예에 따른 PI-PES, xPI-PES, PEG-xPI-PES의 OH⁻ 이온 전도도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037]

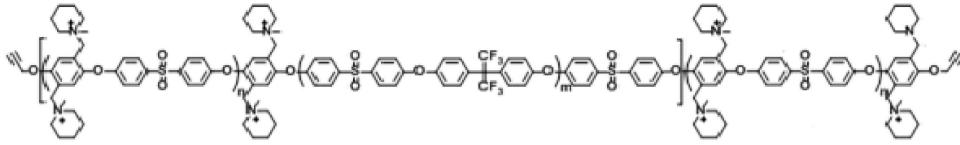
이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0039]

본 발명의 일 측면은 하기 화학식 5로 표시되는 메틸피페리디늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 다중블록 공중합체가 가교된 고분자로서, 상기 가교는 하기 화학식 5의 고분자 사슬의 말단인 프로파질(propargyl)기

와 아지드(azide) 가교제의 결합을 통해 트리아졸(triazole)이 형성되어 이루어지는 것인 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자를 제공한다.

[0040] [화학식 5]



[0041]

[0042] 상기 화학식 5에서 n 및 m 은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n 은 20 내지 25, m 은 13 내지 17를 만족하는 정수이며, $n : m = 2$ 내지 $1 : 1$ 이다.

[0043] 기존의 이온 교환 작용기로 모폴리늄(morpholinium)을 갖는 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 고분자의 말단에만 화학적 가교를 도입한 고분자의 경우, 모폴리늄의 고리에 존재하는 산소 원자가 고리 전체에 걸친 전자의 분포를 유도하여 상대적으로 이온 교환 작용기의 이온 해리 정도를 낮추고, 이는 결과적으로 기대보다 낮은 OH^- 이온 전도도를 이어지는 문제가 있었다.

[0044] 따라서 본 발명은 전도기로서 모폴리늄 대신 피페리디늄(piperidinium)을 도입하여 벌키(bulky)한 6각형 고리에 의한 OH^- 이온의 해리를 용이하게 하는 장점은 취하면서, 이온 교환 작용기의 이온 해리 정도를 낮추는 산소 원자를 포함하지 않도록 하여 상기 문제를 해결할 수 있었다. 또한 새로운 아지드 가교제의 도입에 의해 고분자의 말단에 생성되는 트리아졸(triazole)기는 물과의 수소 결합을 추가적으로 형성하여 고분자의 흡수율을 높이는데 기여할 수 있다.

[0045] 결과적으로 모폴리늄을 전도기로 갖는 고분자에 비해 피페리디늄을 전도기로 갖는 고분자는 고온 저습 조건의 연료전지 구동 시 음이온 교환막에 사용되어 현저하게 향상된 이온 전도도를 보일 수 있었으며, 수처리 분리막에 채용되었을 경우에도 더욱 우수한 성능을 발휘할 수 있었다.

[0046] 뿐만 아니라, 본 발명의 고분자는 모폴리늄을 전도기로 갖는 고분자에 비해 물리적 및/또는 화학적으로 우수한 특성을 보였으며, 이를 바탕으로 연료전지에 적용되어 안정적인 장기 구동이 가능함을 확인하였다.

[0047] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 5에서 n 및 m 은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n 은 20 내지 25, m 은 13 내지 17를 만족하는 정수이다.

[0048] 상기 n 과 m 의 비율을 나타내며, 2 내지 1 : 1, 더욱 바람직하게는 1.7 내지 1.3 : 1 더욱 바람직하게는 1.5 : 1 일 수 있다. 상기 블록 비율에서 n 은 친수성을 갖는 올리고머의 반복 단위에 해당하고, m 은 소수성을 갖는 올리고머의 반복 단위에 해당한다. 실시예에 명시적으로 기재하지는 않았으나, 상기 비율을 달리하며 OH^- 이온 전도도 측정을 반복한 결과, 친수성 : 소수성의 블록 비율이 2 내지 1 : 1의 범위일 때 높은 OH^- 이온 전도도를 얻을 수 있으며, 상기 비율이 1.5 : 1에서 전도도가 극대화됨을 확인할 수 있었다.

[0049] 상기 아지드 가교제는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0050] [화학식 6]



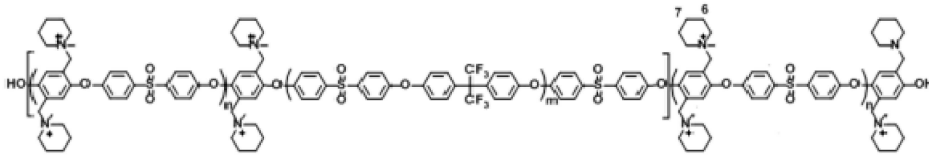
[0051]

[0052] 상기 화학식 6에서 k 는 5 내지 10를 만족하는 정수이다.

[0053] 상기 화학식 6으로 표시되는 가교제(이하, PEG-아지드라 한다.)는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)로부터 제조할 수 있으며, 프로파질(propargyl)기와 반응하여 트리아졸을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 메틸 피페리디늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 다중블록 공중합체의 말단에 존재하는 프로파질기와 결합하여 트리아졸을 형성하는 고분자를 제조할 수 있다. 상기 PEG-아지드의 합성과정 및 PEG-아지드와 프로파질기가 반응하여 트리아졸을 형성하는 방법에 대해서는 후술하는 실시예에서 자세히 서술한다. 말단 가교로 인하여 생성되는 트리아졸은 물과 수소 결합을 추가적으로 형성하여 고분자의 흡수율을 높인다.

[0054] 상기 고분자는 20 내지 80 °C 온도 범위에서 하기 화학식 7로 표시되는 가교되지 않은 고분자보다 높은 OH⁻ 이온 전도도를 가질 수 있다.

[0055] [화학식 7]



[0056]

[0057] 가교막은 비가교막에 비하여 고분자막의 화학적 및 기계적 특성은 향상되나 고분자막의 흡수율(water uptake)가 낮아지게 되고, 이로 인해 비가교막보다 낮은 이온 전도도를 갖는 것이 일반적이다. 그러나 본 발명의 고분자는 상기 온도 범위에서 비가교막인 메틸피페리디늄으로 관능화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 다중블록 공중합체에 비하여 오히려 높은 이온 전도도를 갖는다. 이는 말단 가교로 인해 잘 정렬된 이온 채널이 형성되고, 가교제 내에 존재하는 산소 원자가 물과 수소 결합을 형성하여 친수성 영역을 확대시키기 때문이다.

[0058] 상기 고분자는 25 °C 온도 및 상대습도 50%인 공기 중에 24시간 동안 노출된 후, 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과, 170 °C 온도까지 감소한 무게 대비 100 °C 미만의 온도에서 감소한 무게의 비율이 75% 이하일 수 있다. 상기 100 °C 미만의 온도에서 무게 감소는 이온 교환 작용기(피페리디늄)과 상호 작용하지 않은 상태의 물이 증발하여 발생하며, 100 °C 이상 170 °C 이하에서 발생하는 무게 감소는 이온 교환 작용기와 상호 작용하여 붙잡혀 있는 물(결합 수, bound water)의 증발에 의한 것이다. 배경기술 부분에서 상술한 바와 같이, 실제 연료전지 구동 조건에서 의미를 갖는 것은 이온 교환 작용기와 상호작용을 하여 쉽게 증발이 이루어지지 않는 ‘결합 수(bound water)’의 확보가 중요하다. 본 발명의 고분자는 열 중량 분석 결과 100 °C 미만의 온도에서 발생하는 무게 감소 비율 75% 이하이기 때문에, 이온 교환 작용기와의 상호 작용으로 붙잡혀 있는 ‘결합 수(bound water)’의 양이 상대적으로 많다는 것을 의미하며, 고온 저습 조건에서 많은 양의 수분을 함유하여 높은 이온 전도도를 보일 수 있음을 방증한다.

[0059] 또한 상기 고분자는 상기 95% 상대습도, 80 °C 온도에서 측정된 OH⁻ 이온 전도도가 25 mS cm⁻¹ 이상일 수 있다. 실제 연료전지 가동 조건인 고온 저습 조건과 유사한 조건에서 음이온 교환막의 이온 전도도를 측정된 것에 해당하는 것으로, 본 발명의 고분자는 25 mS cm⁻¹ 이상의 매우 우수한 이온 전도도를 보인다. 이는 말단 가교로 인해 물을 가두고 유지할 수 있는 능력이 우수하기 때문이며, 가교제의 추가적인 물 결합 능력이 더해지기 때문이다. 이는 상술한 메틸모폴리늄으로 관능화된 고분자의 경우(19.6 mS cm⁻¹)에 비해서도 크게 향상된 값에 해당한다.

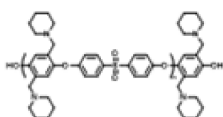
[0060] 본 발명의 다른 측면은 상기 고분자를 포함하는 고분자막을 제공한다.

[0061] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 고분자막을 포함하는 포함하는 음이온 교환막(AEM)을 제공한다.

[0062] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0063] 본 발명의 또 다른 측면은 a) 2,5-비스(1-피페리디닐메틸)-1,4-벤젠디올 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 제조하는 단계; b) 2,2-비스(4-하이드록실페닐)헥사플루오로프로판 및 비스(4-플루오로페닐)술폰을 혼합하여 하기 화학식 2로 표시되는 물질을 제조하는 단계; c) 상기 화학식 1로 표시되는 물질 및 화학식 2로 표시되는 물질을 혼합하여 하기 화학식 3로 표시되는 물질을 제조하는 단계; d) 상기 화학식 3로 표시되는 물질에 프로파질 브로마이드를 이용하여 하기 화학식 4로 표시되는 물질을 제조하는 단계; e) 상기 화학식 4로 표시되는 물질에 디메틸설페이트를 이용하여 하기 화학식 5로 표시되는 다중블록 공중합체를 제조하는 단계; f) 하기 화학식 5로 표시되는 다중블록 공중합체 및 하기 화학식 6으로 표시되는 아지드 가교제를 혼합한 혼합액을 제조하는 단계; 및 g) 상기 f) 단계의 혼합액을 필름 캐스팅하고 열적 반응시켜 고분자막을 제조하는 단계;를 포함하는 고온 및 저습 조건에서 높은 전도도를 갖는 고분자막의 제조방법을 제공한다.

[0064] [화학식 1]

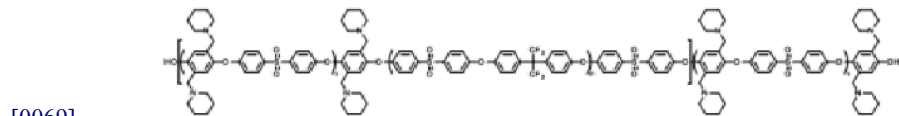


[0065]

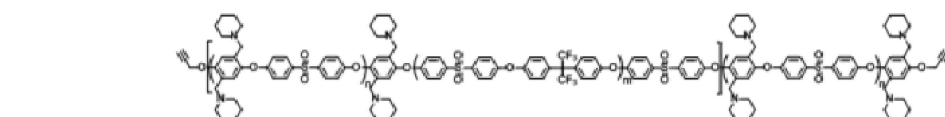
[0066] [화학식 2]



[0068] [화학식 3]

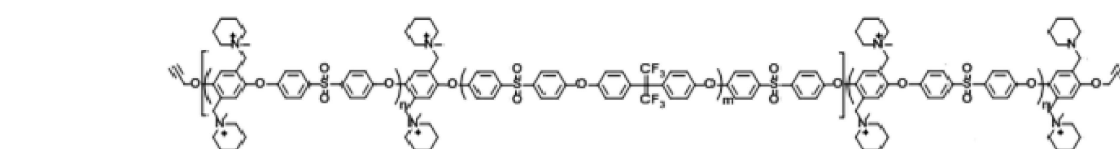


[0070] [화학식 4]



[0071]

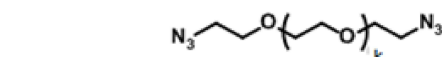
[0072] [화학식 5]



[0073]

[0074] 상기 화학식 5에서 n 및 m은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 n은 20 내지 25, m은 13 내지 17를 만족하는 정수이며, n : m = 2 내지 1 : 1이다.

[0075] [화학식 6]



[0076]

[0077] 상기 화학식 6에서 k는 5 내지 10를 만족하는 정수이다.

[0078] 상기 c) 단계의 혼합은 디메틸아세트아미드(DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합 용매에 탄산칼륨(K₂CO₃)을 첨가한 용액에서 수행될 수 있다.

[0079] 상기 d) 단계는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용할 수 있다.

[0080] 상기 e) 단계는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로 사용할 수 있다.

[0081] 상기 f) 단계의 혼합액의 용매는 디메틸포름아마이드와 물을 10 내지 20 : 1의 부피비로 혼합한 것이고, 상기 f) 단계의 열적 반응은 상기 혼합액에 황산구리 5수화물(CuSO₄ · 5H₂O) 및 L-아스코르브산나트륨(Sodium L-ascorbate)을 첨가하고, 70 내지 100 °C의 온도에서 6 내지 24 시간 동안 반응시키는 것일 수 있다.

[0082] 상기 열적 반응은 상기 화학식 5로 표시되는 메틸피페리디늄으로 관능화된 폴리(아틸렌 에테르 술폰) 다중블록 공중합체의 말단 프로파질기와 상기 화학식 6으로 표시되는 아지드 가교제가 반응하여 말단에 트리아졸을 형성하며 가교를 이루도록 하는 과정에 해당한다.

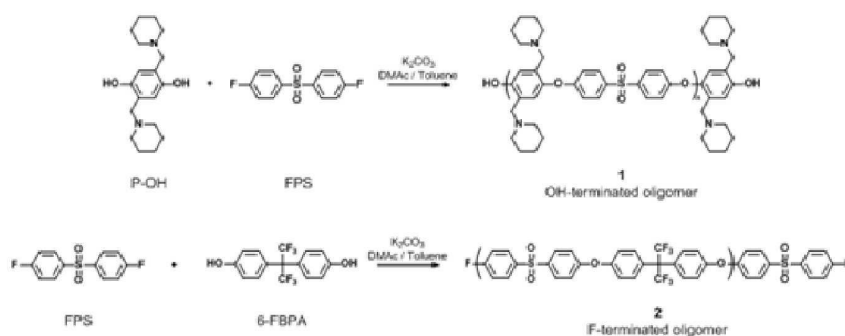
[0083] 상기 혼합액의 용매는 디메틸포름아마이드와 물을 10 내지 20 : 1의 부피비로 혼합된 것일 수 있으며, 바람직하게는 13 내지 17 : 1의 부피비, 더욱 바람직하게는 14 내지 16 : 1의 부피비로 사용될 수 있는데, 상기 10 내지 20 : 1의 부피비 범위에서 사용되는 것이 다중블록 공중합체 및 아지드 가교제의 혼합과 원활한 반응을 위해 바람직하다.

[0084] 상기 반응 온도는 70 내지 100 °C일 수 있으며, 바람직하게는 70 내지 90 °C, 더욱 바람직하게는 75 내지 85 °C에서 수행될 수 있다. 70 °C 미만에서 실시할 경우 반응이 이루어지지 않거나, 지나치게 반응 속도가 느릴 수 있으며, 100 °C를 초과하여 실시할 경우, 원치 않는 부반응이 진행될 수 있으며, 공중합체가 분해될 수 있기 때

문에 바람직하지 못하다.

- [0085] 상기 시간 범위는 6 내지 24 시간, 바람직하게 8 내지 18 시간, 더욱 바람직하게는 10 내지 14 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 6 내지 24 시간 범위를 벗어날 경우 원하는 트리아졸이 충분히 생성되지 못하거나 수율이 낮아질 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0086] 상기 아지드 가교제는 분자량이 100 내지 500 g/mol인 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol) 및 메틸셀룰로오스 클로라이드를 반응시켜 반응물을 제조하는 단계; 및 상기 반응물을 소듐아지드와 반응시켜 아지드 가교제(PEG-azide)를 제조하는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜은 분자량이 100 내지 500 g/mol, 바람직하게는 분자량 200 내지 400 g/mol, 더욱 바람직하게는 분자량 250 내지 350 g/mol인 것이 바람직한데, 상기 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 100 내지 500 g/mol의 범위를 벗어난 것을 사용할 경우 합수율이 크게 증가하여 막의 물성이 버티지 못하기 때문이다.
- [0087] 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 고분자막의 제조방법에 있어서, 제조방법의 여러 조건을 달리하여 고분자막을 제조하였고, 각각의 고분자막에 대하여 300 회 비틀림 강도를 측정하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 외부 표면의 거칠기를 확인하였다.
- [0088] 그 결과, 다른 조건 및 수치 범위에서와는 달리, (i) 상기 c) 단계의 혼합은 디메틸아세트아미드(DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합 용매에 탄산칼륨(K_2CO_3)을 첨가한 용액에서 수행하고, (ii) 상기 d) 단계는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용하며, (iii) 상기 e) 단계는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로 사용하고, (iv) 상기 f) 단계의 혼합액의 용매는 디메틸포름아마이드와 물을 14 내지 16 : 1의 부피비로 혼합한 것이며, (v) 상기 f) 단계의 열적 반응은 상기 혼합액에 황산구리 5수화물($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 및 L-아스코르브산나트륨(Sodium L-ascorbate)을 첨가하고, 75 내지 85 °C의 온도에서 10 내지 14 시간 동안 반응시키는 것이고, (vi) 상기 아지드 가교제는 분자량이 250 내지 350 g/mol인 폴리에틸렌글리콜 및 메틸셀룰로오스 클로라이드를 반응시켜 반응물을 제조하는 단계; 및 상기 반응물을 소듐아지드와 반응시켜 아지드 가교제(PEG-azide)를 제조하는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조된 것인 조건을 모두 만족하였을 때, 300 회 비틀림 강도 측정 후에도 전혀 파괴되지 않았고, 초기 외부 표면의 거칠기가 상당히 매끄러웠을 뿐만 아니라, 300 회 비틀림 강도 측정 후에도 외부 표면의 거칠기의 변화 및 결점이 관찰되지 않았다.
- [0089] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 비틀림 강도 측정에 따른 파괴가 일어났을 뿐만 아니라, 외부 표면에 상당한 결점 및 거칠기 변화가 관측되었다.
- [0091] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0093] **제조예. 올리고머 1 및 2의 합성**
- [0094] 피페리딘기(piperidine group)를 가진 단량체 2,5-Bis(1-piperidinylmethyl)-1,4-benzenediol(P-OH)를 Mannich 반응을 통해 합성한 후, 상기 단량체(P-OH)와 또 다른 단량체인 bis(4-fluorophenyl) sulfone(FPS)을 반응하여 22의 반복 단위(repeating unit)($n = 22$)를 갖는 OH-작용기로 말단화된 올리고머(OH-terminated oligomer) 1을 합성하였다.
- [0095] 마찬가지로 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(6-FBPA)과 단량체 FPS를 사용하여 14의 반복단위($n=14$)를 갖는 F-작용기로 말단화된 올리고머(F-terminated oligomer) 2를 합성하였다. 상기 올리고머 1 및 2의 반복단위는 단량체들의 당량을 조절하여 제어되었다. 즉, OH-작용기로 말단화된 올리고머 1의 반복단위는 FPS에 대한 P-OH의 당량비를 조절을 통해 얻어졌으며, F-작용기로 말단화된 올리고머(F-terminated oligomer) 2의 반복단위는 6-FBPA에 대한 FPS의 당량비를 조절함으로써 얻어졌다. 이러한 OH-와 F-작용기로 말단화된 올리고머의 반복 단위는 Carother's 식(Equation 1)을 이용해 당량비를 계산함으로써 이루어졌다.
- [0096] 하기 그림 1에 상기 제조예 1의 올리고머 1 및 제조예 2의 올리고머 2 제조방법에 대해서 나타내었다.

[0097] [그림 1] OH-말단 올리고머 1 및 F-말단 올리고머 2의 합성



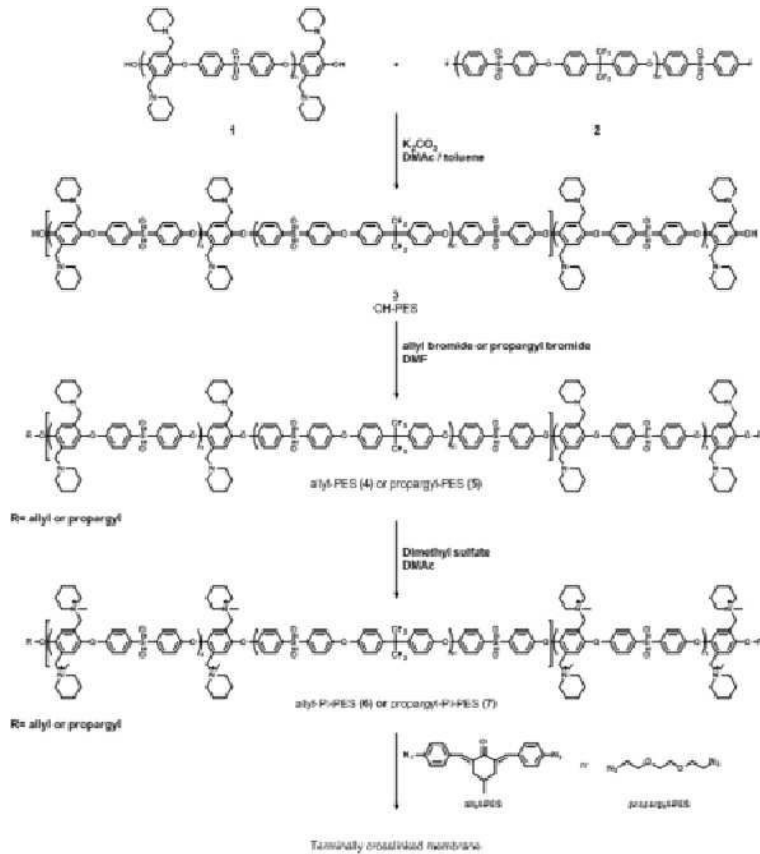
[0098]

[0099] OH-로 말단화된 올리고머 1과 F-로 말단화된 올리고머 2의 반복 단위는 ^1H NMR 비교 분광법(comparative spectroscopic methods)을 통해 확인하였다. 즉, 올리고머 1에서 고분자 사슬 끝에 존재하는 수소 H^8 (6.45 ppm), H^9 (6.56 ppm)와 고분자 사슬 반복 단위 내에 존재하는 수소 H^4 (3.28 ppm)의 상대적인 적분비(relative integral ratios)를 계산하여 반복 단위가 22인 것을 확인하였다. 마찬가지로 올리고머 2에서는 H^5 (7.16 ppm)과 H^1 (7.90 ppm)의 적분비를 계산하여 반복 단위가 14인 것을 확인하였다(도 1a 및 1b).

[0101] 실시예. 메틸피페리니디움 관능화된 PES 막의 제조

[0102] 그림 2에 도시된 바와 같이, OH-로 말단화된 멀티블록 공중합체(OH-PES) 3은 말단에 OH-가 도입된 올리고머 1과 F-가 도입된 올리고머 2를 축합중합반응(polycondensation reaction)을 통해 합성하였으며, 고분자의 말단을 OH-로 termination 시키기 위하여 OH-oligomer 3을 F-terminated oligomer 대비 1.22 당량 정도의 다소 과량으로 사용하였다(그림 2). 얻어진 OH-terminated multiblock copolymer(OH-PES) 3의 구조는 ^1H NMR spectrum을 통해 확인하였으며, 친수성 올리고머 1과 소수성 올리고머 2로부터 나타나는 특징적인 피크들($H^{4,5,6,7}$ 과 H^9)를 모두 관찰할 수 있었다. 고분자 3의 친수성(hydrophilic) : 소수성(hydrophobic)의 비율(block ratio)은 친수성 올리고머 1의 H^4 (3.28 ppm)과 소수성 올리고머 2의 H^9 (7.39 ppm)의 적분비를 통해 1.5 : 1의 조성을 갖는 것을 확인하였다(도 2). 친수성과 소수성의 조성 비율은 1.5 : 1의 비율에서 말단가교를 통한 전도도의 증대가 극대화 된 결과를 바탕으로 정하였다.

[0103] [그림 2] 메틸피페리디늄 작용기화된 PES의 합성 경로



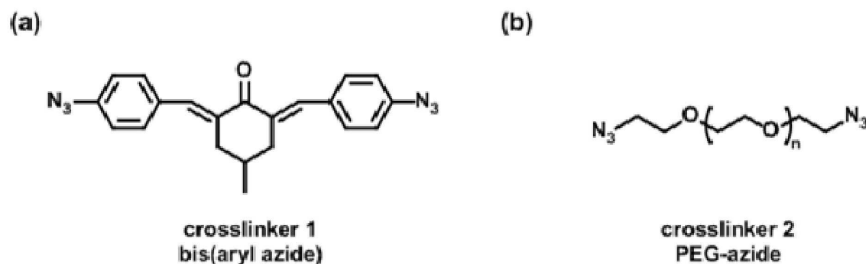
[0104]

[0105] 다음으로 가교제(crosslinker)로 사용될 아지드(azide) 화합물과 반응을 할 수 있도록 OH-PES 고분자 3의 말단에 존재하는 -OH 작용기를 브롬화알릴(allyl bromide)와 브롬화프로파질(propargyl bromide) 시약을 사용하여 각각 알릴화(allylation), 프로파질화(propargylation)하였으며, 합성된 고분자를 각각 allyl-PES(4), propargyl-PES(5)로 명명하였다.

[0106] ^1H NMR spectrum의 4.55 ppm, 5.29 ppm 영역에서 알릴기(allyl group)에 해당하는 수소 피크들이 새롭게 보이는 것을 통해 allyl-PES 고분자 4의 구조를 확인하였다(도 3a). 마찬가지로 ^1H NMR spectrum의 4.74 ppm 영역에서 프로파질기(propargyl group)에 해당하는 수소 피크가 새롭게 나타난 것을 통해 propargyl-PES 고분자 5의 구조를 확인하였다(도 3b). 마지막으로 메실레이션(methylation)반응을 통해 피페리딘기(piperidine)을 피페리디니움(piperidinium group)기로 전환하여 알릴기와 프로파질기로 말단화된 메틸피페리디니움(methyl piperidinium) 작용기를 갖는 폴리에테르술폰(poly(ether sulfone)) 멀티블록 공중합체, PI-PES, allyl-PI-PES(6), propargyl-PI-PES(7)을 합성하였다. 메실레이션(methylation) 반응은 ^1H NMR spectra에서 고분자 3, 4, 5의 피페리딘기가 메틸화됨에 따라 3.28 ppm에서 나타나는 피페리딘 벤질 자리 수소($Ar-CH_2^4-N^-$)가 사라지고 새롭게 4.49 ppm에서 피페리디니움 벤질 자리 수소($Ar-CH_2^{4'}-N^+$)가 downfield에서 나타난 것을 통해 확인하였다(도 4).

[0108] 고분자 말단에 두 개의 서로 다른 반응기(allyl, propargyl)를 가진 allyl-PI-PES 고분자 6와 propargyl-PI-PES 고분자 7에 두 개의 다른 아지드(azide) 화합물을 하기 그림 3의 가교제(crosslinker 1은 allyl-PI-PES 6, crosslinker 2은 propargyl-PI-PES 7)로 도입하여 말단 가교된(terminally-crosslinked) 고분자막(polymer electrolyte membrane)을 제조하였다.

[0109] [그림 3] 가교제 1 및 2의 구조식



[0110]

[0111] 우선 allyl-PI-PES 고분자 6을 N,N-dimethylformamide(DMF) 용매에 녹여 비스아릴아지드(bis(aryl azide)) 가교제 1을 고분자 6 과 혼합하여 이 고분자 용액을 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 캐스팅(film casting)하고 열적으로 반응시켜 피페리디늄 관능화된 말단 가교막(piperidinium-functionalized terminally crosslinked membrane, xPI-PES)을 제작하였다.

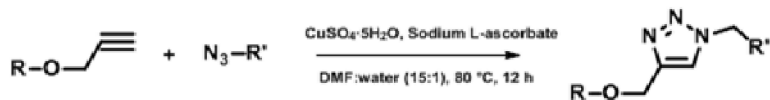
[0112] 구체적으로 모든 막은 상응하는 고분자를 포함하는 DMF용액으로 용액-캐스팅 방법을 이용하여 제조하였고, 필름 두께는 닥터 블레이드를 사용하여 조절하였다.

[0113] 상기 고분자 용액을 유리 플레이트 상에 붓고, 필름을 캐스팅 및 진공 오븐에서 80 °C로 12 시간 동안 건조시켰다. 이어서, 필름을 진공 오븐에서 180 °C로 12 시간 동안 추가로 열처리를 진행하였다.

[0114] 이와 같은 bis(aryl azide) 화합물을 이용한 가교는 UV 또는 고온의 열로 인해 N₂기체를 방출하면서 나이트린(nitrene)을 형성한 후, 나이트린이 고분자 말단에 존재하는 이중 결합과 반응하여 아지리딘(aziridine)을 형성하는 반응을 통해 일어나게 된다.

[0115] 다음으로 하기 그림 4에 도시된 바와 같이 propargyl-PI-PES 고분자 7을 PEG-azide와 Cu-catalyzed click chemistry 방법을 통해 트리아졸(triazole)을 형성하여 말단 가교막을 제작하였다.

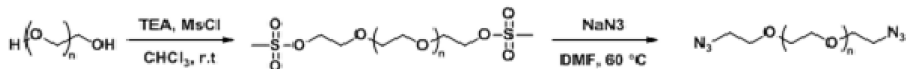
[0116] [그림 4] 프로파질기와 아지드를 이용한 트리아졸 형성 방법



[0117]

[0118] PEG-azide는 분자량이 300인 polyethylene glycol(PEG)를 methylsulfonyl chloride와 메실레이션(mesylation) 반응을 통해 Ms-PEG으로 전환한 후, sodium azide와 S_N2반응을 통해 N₃-PEG을 합성하였으며, ¹HNMR과 IR 분광법으로 그 구조를 확인하였다(도 5 및 6).

[0119] [그림 5] PEG-azide의 합성



[0120]

[0122] 상기 고분자 7을 DMF 용매에 용해시킨 후 촉매로서 CuSO₄·5H₂O와 sodium L-ascorbate를 사용하여 가교제 2인 PEG-azide를 고분자 7와 혼합하여 이 고분자 용액을 상기 고분자 6의 경우와 동일하게 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 캐스팅(film casting)하고 열적으로 반응시켜 PEG기를 갖는 piperidinium-functionalized terminally- crosslinked membrane(PEG-xPI-PES)을 제작하였다. 얻어진 가교막의 경우 terminal-propargyl 과 azide 가교제 간의 click reaction을 통해 triazole을 고분자의 말단에 생성하게 되는데, triazole group 또한 물(H₂O) 과의 수소 결합을 통해 고분자막의 함수율을 높일 수 있는 것으로 기대하였다.

[0123] 가교에 의한 효과를 보기 위해 아지드 가교제가 첨가되지 않은 비가교막(PI-PES)을 제작하였다. 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES과 PEG-xPI-PES)들은 대부분의 유기 용매에 녹지 않았으며 유연한 필름 형태로 얻어졌다.

[0124] 고분자 말단에 도입된 알릴기와 가교제 1인 bis(aryl azide) 사이의 가교 반응과 프로파질기와 가교제 2인 PEG-azide 사이의 가교 반응은 FT-IR spectra를 통해 확인하였다(도 7). 즉, 알릴기가 도입된 allyl-PES에서 약

1630 cm^{-1} 에서 알릴기의 C=C stretch가 관찰되었으며, 가교제 1과의 열적 가교 반응 후 1630 cm^{-1} 에서 피크가 사라져 가교 반응이 일어났음을 확인하였다(도 7a). 또한, propargyl-PES의 경우 Cu 촉매 하에서 click 반응 후 3100 cm^{-1} , 1664 cm^{-1} 에서 triazole에 해당하는 피크가 관찰되었다(도 11b).

시험예 1. 모폴로지 분석

비가교막(PI-PES)과 두 개의 가교막(xPI-PES 및 PEG-xPI-PES)들의 모폴로지(morphology)를 AFM(atomic force microscope)과 SAXS(small angle X-ray scattering)를 통해 분석하였으며, 이로부터 고분자막의 음이온을 전도 하는데 기여하는 이온 클러스터(ionic cluster)의 크기와 분산을 확인하였다.

도 8은 비가교막(PI-PES)과 두 개의 가교막(xPI-PES 및 PEG-xPI-PES)의 AFM 분석 결과를 나타낸 이미지이고, 도 9는 비가교막(PI-PES)과 두 개의 가교막(xPI-PES 및 PEG-xPI-PES)의 SAXS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

상기 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, 3 종류의 고분자막 모두 블록 공중합체의 상 분리 특성에 기인하여 어두운 영역인 친수성 부분과 밝은 영역인 소수성 부분으로 상 분리(phase separation)가 나타난 것을 관찰할 수 있었다. 두 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 경우 가교 네트워크를 형성하기 때문에 고분자 사슬이 비가교막(PI-PES) 보다 조밀하게 packing되어 좁은 이온 전도 채널을 형성하는 반면, 가교 반응을 통해 고분자 사슬들이 서로 연결되어 상대적으로 이온 전도 채널이 잘 정렬된 것을 확인할 수 있다. 그리고 xPI-PES 보다 PEG-xPI-PES이 azide-PEG 친수성 영역이 보다 더 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있는데, 이는 가교제에 존재하는 산소 원자에 기인한 것이다.

추가적인 모폴로지 분석을 위해 SAXS를 측정하였고, 1차 산란 피크(primary scattering peak)로부터 3 종류의 고분자막의 이온 클러스터 간격(d-spacing)을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때 고분자막들의 d-spacing 값은 SAXS에서 나타나는 scattering vector 값을 통해 계산하였다.

표 1

고분자막	Scattering Vector(nm^{-1})	d-spacing(nm)
PI-PES	0.30	20.94
xPI-PES	0.32	19.63
PEG-xPI-PES	0.32	19.63

두 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 경우 비가교막과 비교하였을 때 더 높은 q 값에서 산란 피크가 나타났으며 관계식에 따라 더 작은 d-spacing을 갖는 것을 확인하였다. 다시 말해서 d-spacing이 작다는 것은 이온 클러스터(ion cluster)의 크기가 감소한 것을 뜻하며, 이를 통해 가교막의 경우 비가교막보다 낮은 전도도를 가질 것이라 예상할 수 있다.

시험예 2. IEC 및 OH^- 이온 전도도 분석

IEC(ion exchange capacity)는 고분자 질량(g) 당 전도기의 밀리 당량(milli equivalent, meq)을 나타내는 값으로 일반적으로 AEM의 IEC가 높을수록 높은 전도도를 갖는다. 비가교막(PI-PES) 및 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 실험적인 IEC(IEC_{exp})는 역적정법(back-titration method)을 통해 측정되었으며, 이론적인 IEC(IEC_{theory})는 ^1H NMR 분광법을 통한 작용기화 정도(degree of functionalization)를 통해 계산되었다.

또한 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 OH^- 이온 전도도(hydroxide conductivity)를 20 $^{\circ}\text{C}$ 부터 80 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도 범위와 물 조건에서 측정하였다.

측정한 IEC 및 OH^- 이온 전도도의 결과는 하기 표 2에 나타내었으며, OH^- 이온 전도도 측정 결과는 도 10에 그래프로 시각화하였다.

표 2

고분자막	IEC(meq g ⁻¹)		OH ⁻ conductivity(mS cm ⁻¹)			
	IEC _{theory}	IEC _{exp}	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
PI-PES	2.09	1.46	35.25 ±6.66	47.55 ±5.92	58.6 ± 7.06	63.75 ±6.08
xPI-PES	2.05	1.53	28.56 ± 1.56	40.79 ±2.39	50.64 ±2.88	59.22 ±4.76
PEG-xPI-PES	2.04	1.46	42.36 ±2.31	52.72 ±0.33	67.71 ±1.19	77.63 ±1.66

[0138]

[0140] 피페리나디늄 전도기를 가진 비가교막(PI-PES)은 20 °C에서 35.25 mS cm⁻¹, 80 °C에서 63.75 mS cm⁻¹의 전도도를 보였다. 반면, 가교제 1을 이용한 가교막(xPI-PES)의 경우 20 °C에서 28.56 mS cm⁻¹, 80 °C에서 59.22 mS cm⁻¹의 전도도를 보여 비가교막에 비해 낮은 전도도를 보였다. 그러나 PEG-azide 가교제 2를 이용한 가교막(PEG-xPI-PES)의 경우 20 °C에서 42.36 mS cm⁻¹, 80 °C에서 77.63 mS cm⁻¹으로 측정 온도 전 범위에서 xPI-PES은 물론 비가교막 보다도 오히려 더 높은 전도도를 보였다. xPI-PES가 비가교 막에 비해 낮은 전도도를 갖는 결과는 상기 시험에 1의 AFM과 XRD에서 얻은 모폴로지 결과와 일치한 반면 PEG-xPI-PES 의 경우 d-spacing이 비가교막에 비해 감소하였음에도 오히려 더 높은 이온 전도도를 보였는데 이는 AFM 에서 보듯, 가교로 인해 잘 정렬된 이온 채널의 형성과 가교제인 azide-PEG, 2, 의 분자 구조 내에 존재하는 산소 원자가 물과 수소 결합을 형성하여 친수성 영역을 확대시켜 이온 전도도가 증가하기 때문이다.

[0142] 시험예 3. 열적 안정성 평가

[0143] 비가교막(PI-PES)과 말단 가교막(xPI-PES과 PEG-xPI-PES)의 열적 안정성(thermal stability)를 TGA를 통해 분석하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 약 10% 이내의 무게 감소는 막에 존재하는 물의 증발로 인해 나타나는 것이며 이후 PI-PES와 xPI-PES의 경우 두 단계(two stage)의 무게 감소(weight loss), PEG-xPI-PES의 경우 세 단계의 무게 감소를 보였다. 수분 감소를 제외하고 PI-PES와 xPI-PES에서 첫 번째 무게 감소(PI-PES의 경우 224 °C, xPI-PES의 경우 247 °C)는 이온 교환 작용기인 piperidinium의 분해에 기인한 것이며, PI-PES의 경우 352 °C, xPI-PES의 경우 360 °C 이후에는 고분자 주사슬의 분해에 기인한 두 번째 무게 감소 단계가 관찰되었다. 반면, PEG-xPI-PES의 경우 첫 번째 무게 감소는 168.5 °C에서 가교제의 분해가 관찰되었고, 두 번째 무게 감소는 250 °C에서 작용기인 piperidinium의 분해, 마지막으로 360 °C에서 고분자 주사슬의 분해가 관찰되었다.

[0145] 시험예 4. 물 상태 분석

[0146] 상기 배경기술에서 상술한 바와 같이, 물은 고분자막의 이온 교환 작용기와의 상호 작용 능력에 따라 ‘자유 수(free water)’와 ‘결합 수(bound water)’의 두 종류로 구분할 수 있다. 즉, 이온 교환 작용기와 어떤 상호 작용도 하지 않아 0 °C에서 녹는 ‘자유 수(free water)’와, 작용기와의 상호 작용으로 인해 영하의 온도에서 얼지 않거나 0 °C 아래에서 녹기 시작하는 ‘결합 수(bound water)’으로 분류된다. 이 중 낮은 상대 습도에서 높은 이온 전도도를 가지려면 고분자막과 상호 작용하는 결합 수(bound water)의 양이 중요하다. 우선 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 결합 수(bound water)의 양을 측정하였다. 앞서 언급한 바와 같이 TGA 그래프의 100 °C 미만의 영역에서 초반 무게 감소는 이온 교환 작용기(piperidinium)과 상호 작용하지 않는 자유 수(free water)의 손실에 의한 것이며, 100 °C 이상에서 발생하는 무게 감소는 piperidinium기와 상호 작용하여 불잡혀 있는 결합 수(bound water)의 손실에 기인한다. 이렇게 자유 수(free water)와 결합 수(bound water)의 손실로 나타나는 100 °C 전후의 고분자막의 무게 감소율을 통해 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 total water, 자유 수(free water) 그리고 결합 수(bound water)의 양을 비교하였다.

[0147] 도 12는 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 TGA 분석 결과를 나타낸 그래프이며, 도 13은

상기 TGA 분석결과를 통해 계산한 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 함수량 중 자유 수(free water)와 결합 수(bound water)의 상대적인 비율을 나타낸 그래프이다.

[0148] 가교막(xPI-PES과 PEG-xPI-PES)의 경우 비가교막(PI-PES)에 비해 결합 수(bound water)의 함량이 높았으며 이를 통해 말단 가교에 의해 고분자 사슬 내에 물을 효과적으로 가둬 유지할 수 있다는 것을 확인 할 수 있으며 특히, PEG-xPI-PES의 경우 결합 수(bound water)의 비율이 가장 높으며 이러한 결과로부터 가교제로 도입한 azide-PEG가 물과의 수소 결합으로 인해 xPI-PES 보다 더 많은 양의 결합 수(bound water)를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

[0149] 상기 3 종류 막들의 물 유지 능력(water-holding capacity)과 결합 수(bound water)를 추가적으로 확인하기 위해 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 측정하였다. 결합 수(bound water)는 다시 ‘동결 결합 수(freezing bound water)’와 ‘비-동결 결합 수(non-freezing bound water)’로 구분할 수 있다. 자유 수(free water)와 ‘동결 결합 수(freezing bound water)’는 이온 교환 작용기와 상호 작용하지 않고 자유롭게 움직이거나 약하게 상호 작용하여 0 °C 또는 그 이하에서 상전이(phase transition)가 일어나는 물을 말한다. 이러한 두 물의 상태는 DSC에서 측정할 수 있으며 약 0 °C에서 자유 수(free water)의 녹는점에 해당하는 상전이 피크(T_{m1})와 0 °C 아래에서 동결 결합 수(freezing bound water)의 녹는점에 해당하는 상전이 피크(T_{m2})로 나타난다.

[0150] 도 14는 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0151] 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES과 PEG-xPI-PES)을 물에 완전히 수화시킨 후 막의 표면에 존재하는 물기를 제거한 다음 빠르게 DSC를 측정하여 고분자막 안에 존재하는 물을 관찰하였으며, 비가교막에서는 0 °C 근처에서 자유 수(free water)의 녹는점에 기인한 T_{m1} 을, 두 가교막에서는 0 °C와 그 아래의 온도에서 자유 수(free water)와 동결 결합 수(freezing bound water)의 녹는점에 기인한 T_{m1}, T_{m2} 가 나타남을 확인하였다.

[0152] 상기 DSC 측정에서 녹는점(T_{m1} 과 T_{m2})의 면적(melting enthalpy, ΔH_m)을 하기 계산식 1을 통해 계산하여 각 membrane의 자유 수(free water) 및 동결 결합 수(freezing bound water)의 양을 계산하였다. 일반적으로 자유 수(free water)와 동결 결합 수(freezing bound water)에 의한 흡열성(endothermic)의 녹는점 피크(T_{m1} 과 T_{m2})는 겹쳐서 나오기 때문에 두 상태를 구분하여 계산하는 것은 어렵다. 따라서 두 상태의 물을 합하여 동결 결합 수(freezing bound water)로 간주하고, total water와 동결 결합 수(freezing bound water)의 차이를 통해 비-동결 결합 수(non-freezing bound water)를 계산하였다. 하기 표 3에 결과를 나타내었다.

[0153] [계산식 1]

$$(a) \text{ Freezing water content (\%)} = \frac{\text{Melting enthalpy (J g}^{-1}\text{)}}{\text{Melting endothermic heat of fusion for water (J g}^{-1}\text{)}} \times 100$$

$$(b) \text{ Non-freezing water content (\%)} = \text{total water content (\%)} - \text{freezing water content (\%)}$$

$$(c) \text{ Total water content (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100$$

[0154]

[0155] 여기서, Melting enthalpy(ΔH_m): 수분을 흡수한 고분자막의 0 °C에서 흡열 피크이고, Melting endothermic heat of fusion of water: 334 J g⁻¹, W_{wet} : 완전히 수화된 고분자막의 무게, W_{dry} : 건조된 고분자막의 무게이다.

표 3

[0156]

membrane	Water content (%)			Ratio (%)	
	Total	Freezing	Bound	[Freezing]/[Total]	[Bound]/[Total]
PI-PES	122.0	44.64	77.36	36.59	63.41
xPI-PES	108.3	16.46	91.84	15.20	84.80
PEG-xPI-PES	334.1	36.90	297.2	11.04	88.96

[0157] 가교막(xPI-PES과 PEG-xPI-PES)의 경우 84.80%와 88.96%로 비가교막(PI-PES)에 비해 상대적으로 더 많은 함량의 비-동결 결합 수(non-freezing bound water)를 함유하고 있는 것으로 확인되었고, 이는 TGA의 결과와 일치하

는 것을 알 수 있다. PEG-xPI-PES는 세가지 막 중 가장 높은 비율의 결합 수(bound water) 값을 보였다.

[0158] 위의 TGA와 DSC의 결과를 통해 말단 가교를 통해 가교막이 비가교막에 비해 물을 유지할 수 있는 능력이 증가하는 것을 확인하였고, azide-PEG 가교제를 사용할 경우 가교제로 도입한 PEG이 추가적으로 물과 수소 결합을 형성함으로써 가교 네트워크 내에 더 많은 함량의 물을 가둘 수 있다는 것을 확인하였다.

[0160] 시험예 5. 부분적으로 수화된 상대 습도 조건 하에서의 OH⁻이온 전도도 분석

[0161] 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 저습 조건 하에서의 OH⁻전도 특성을 알아보기 위해 80 °C, 95% RH 조건에서 이온 전도도를 측정하였다.

[0162] 도 15는 80 °C, 95% RH 조건에서 비가교막(PI-PES)과 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 OH⁻ 이온 전도도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

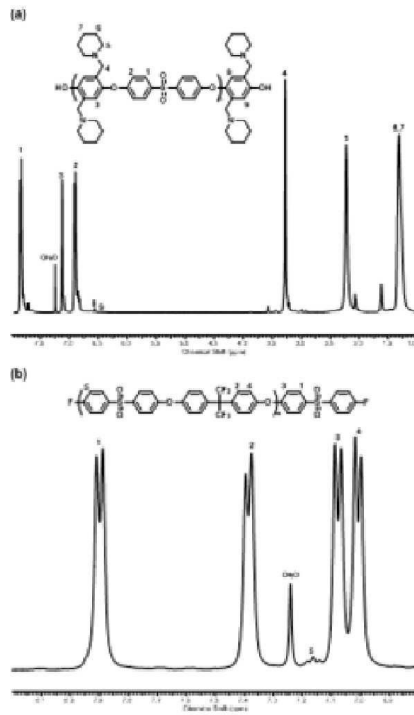
[0163] 상기 도 15에서 확인할 수 있는 바와 같이, PI-PES의 경우 15 mS cm^{-1} , xPI-PES의 경우 22.4 mS cm^{-1} , PEG-xPI-PES의 경우 27 mS cm^{-1} 의 OH⁻ 이온 전도도를 보였다. 저습 조건에서 가교막(xPI-PES와 PEG-xPI-PES)의 경우 비가교막(PI-PES)보다 높은 이온 전도도를 보였는데 이는 상기 TGA와 DSC에서 확인된 바와 같이 말단 가교로 인해 물을 가두고 유지할 수 있는 능력이 향상되었기 때문이며, 특히 azide-PEG 가교제가 도입된 PEG-xPI-PES의 경우 가장 높은 이온 전도도를 나타내었는데 이는 azide-PEG 가교제가 말단 가교 효과 외에 추가적으로 물과 수소 결합할 수 있는 능력이 더해져 80 °C, 95% RH 조건에서 PEG-xPI-PES가 높은 이온 전도도를 갖기 때문이다. 이는 상술한 메틸포폴리늄으로 관능화된 고분자막의 경우(19.6 mS cm^{-1})에 비해서도 크게 향상된 값에 해당한다.

[0165] 그러므로 본 발명의 고온 및 저습 조건 하에서 높은 전도도를 갖는 고분자 및 이를 포함하는 고분자막은 피페리딘 이온 교환 작용기가 갖는 높은 OH⁻ 이온의 해리도 외에 고분자 말단에만 가교를 도입하여 가교에 따른 전도도 감소를 최소화하면서도, 물과 수소결합을 이루는 다수의 작용기를 포함하여 물을 고분자 내에 가두고 유지하여 고온 및 저습 조건 하에서 높은 이온전도도를 확보할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 말단 가교계 고분자는 알칼리 연료전지의 음이온 교환막으로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

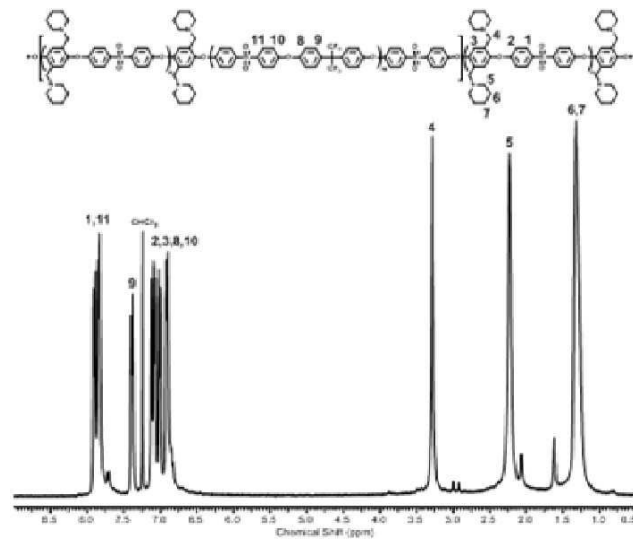
[0167] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

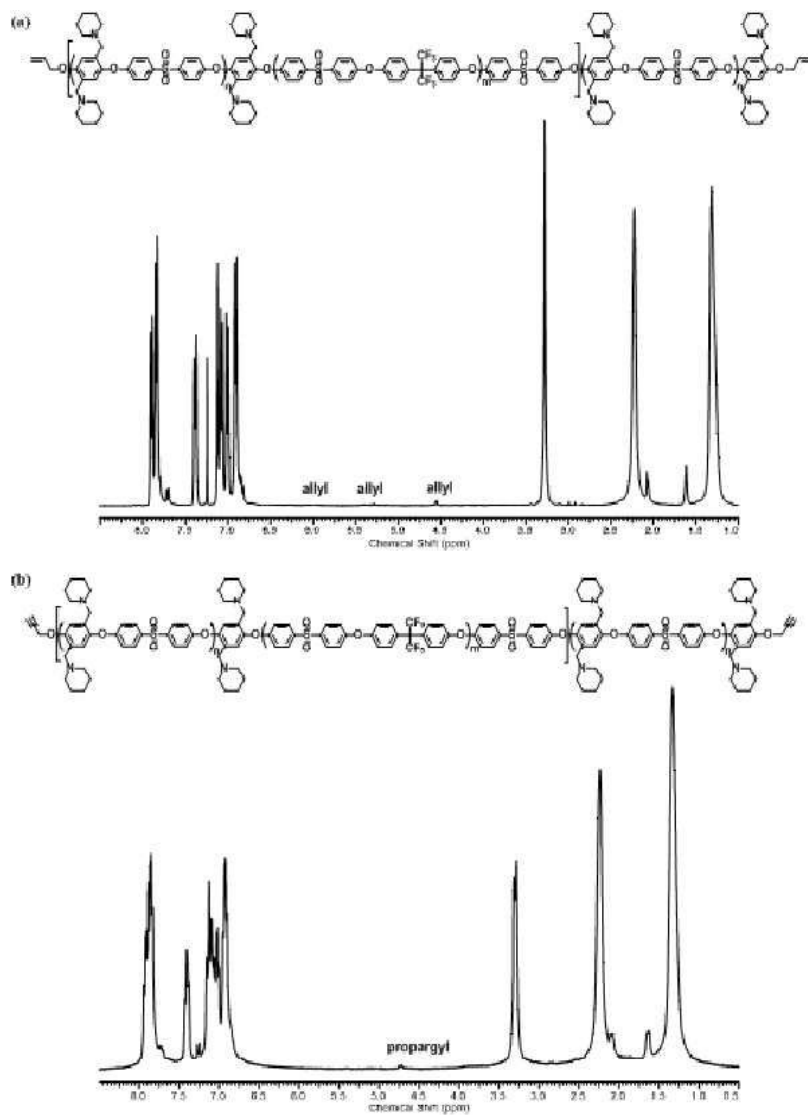
도면1



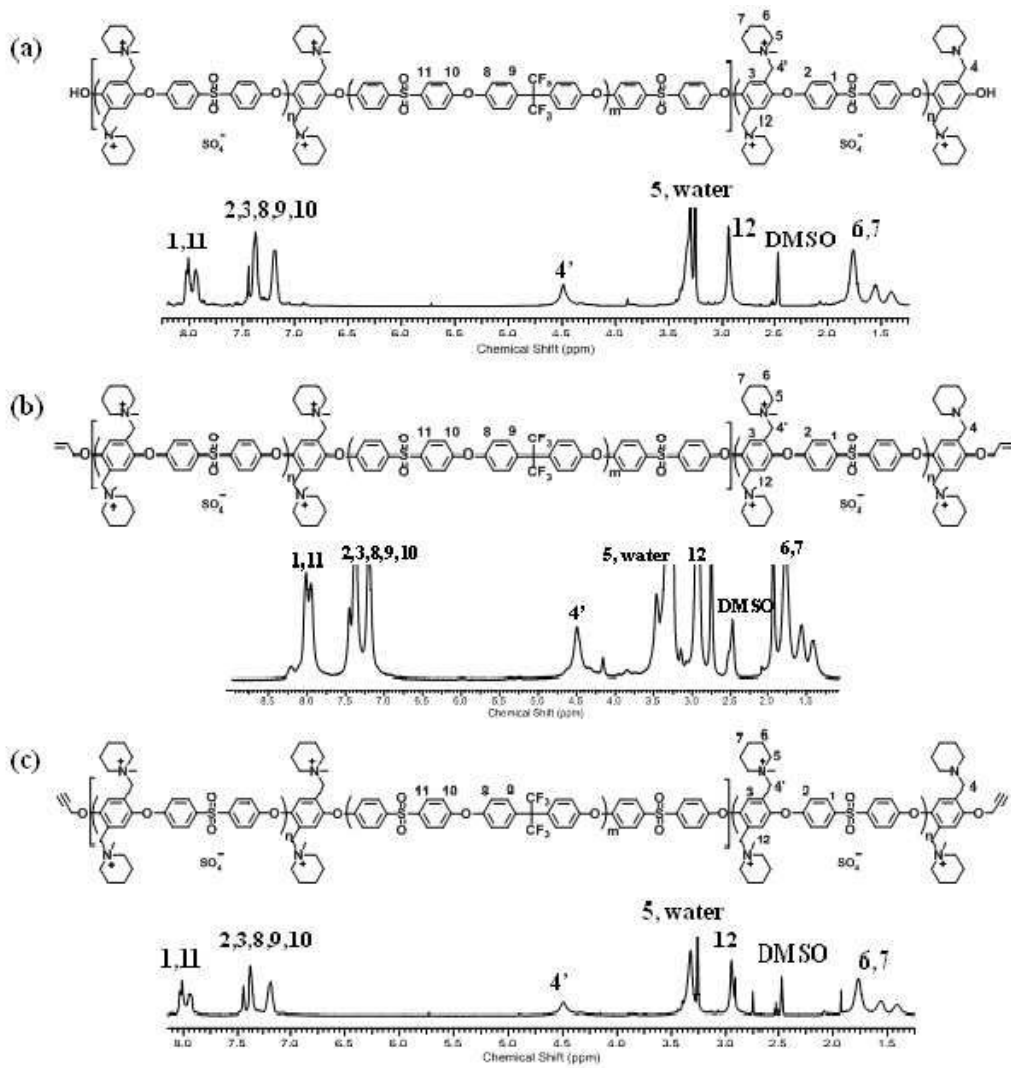
도면2



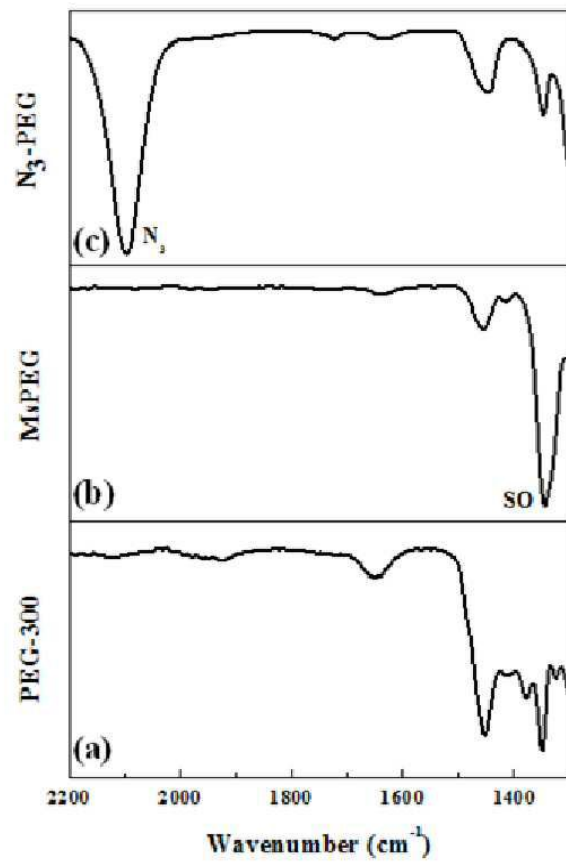
도면3



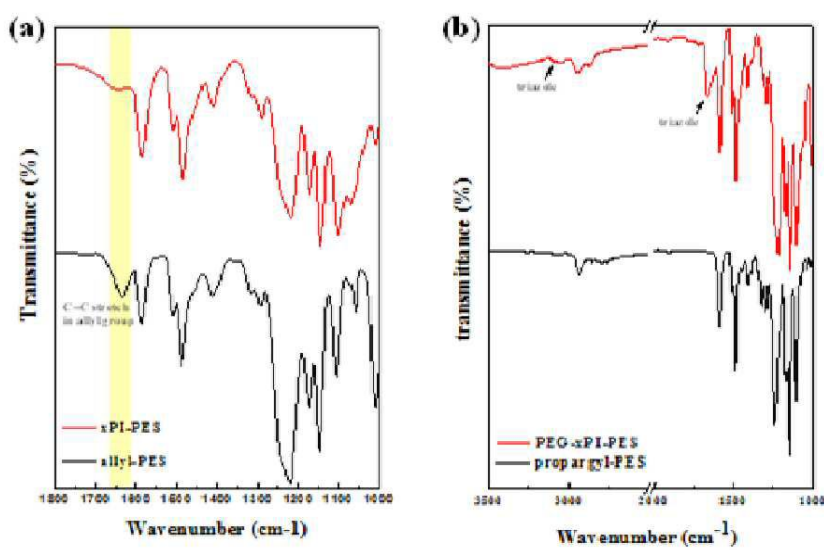
도면4



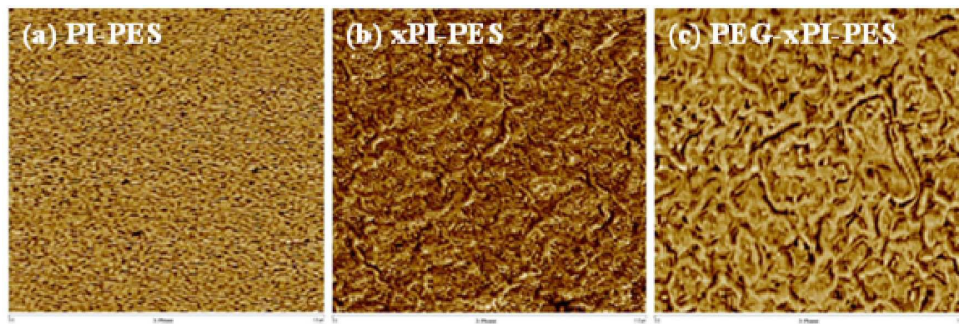
도면6



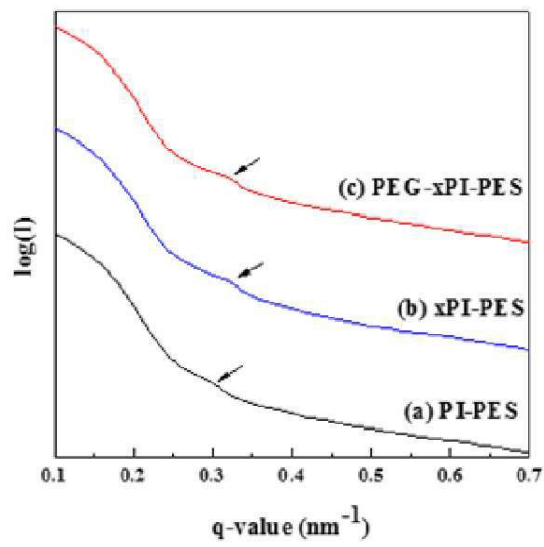
도면7



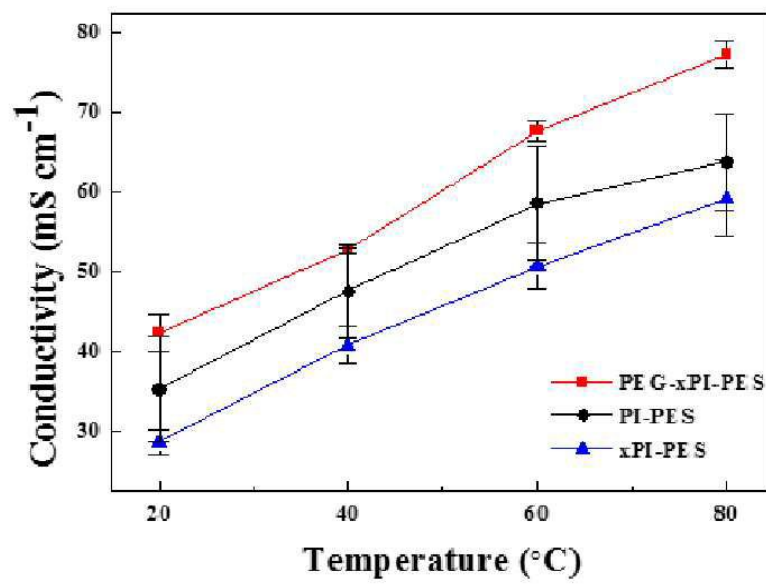
도면8



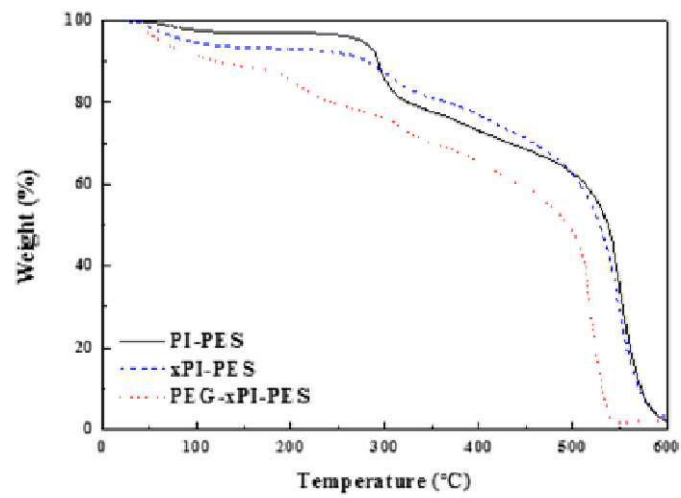
도면9



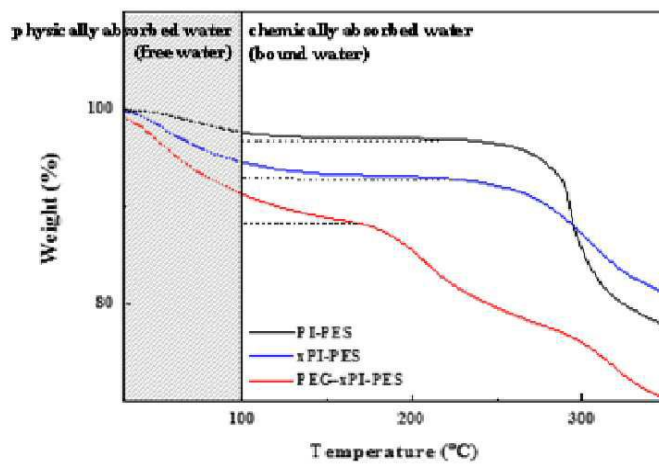
도면10



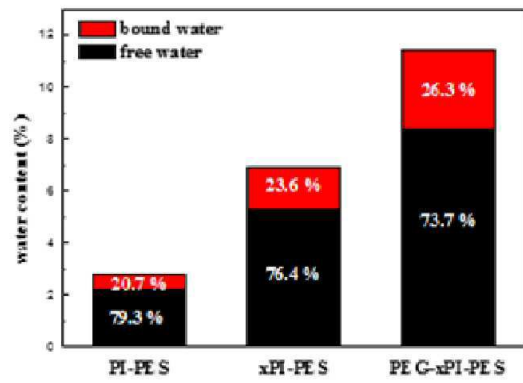
도면11



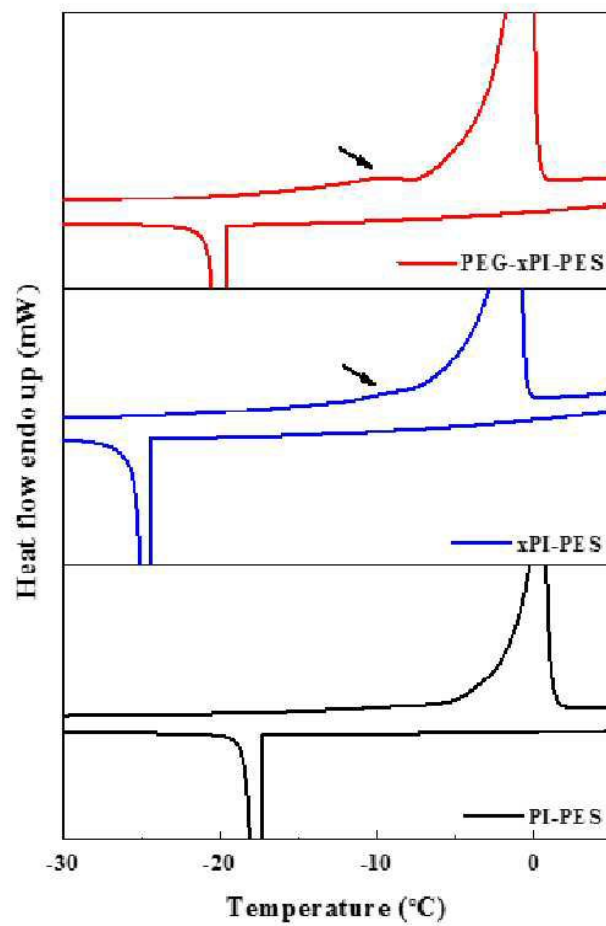
도면12



도면13



도면14



도면15

