



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월05일
(11) 등록번호 10-1861478
(24) 등록일자 2018년05월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/68 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 8/1027 (2016.01) H01M 8/1032 (2016.01)
H01M 8/1044 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 71/68 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0046175
(22) 출원일자 2017년04월10일
심사청구일자 2017년04월10일
- (56) 선행기술조사문헌
KR100928293 B1
Byungchan Bae, et al., "Synthesis and Properties of Sulfonated Block Copolymers Having Fluorenyl Groups for Fuel-Cell Applications", ACS Appl Mater Interfaces, (2009), Vol 1, No. 6 pp.1279-1286
Wangting Lu, et al., "Preparation and characterization of imidazoliumfunctionalized poly (ether sulfone) as anion exchange membrane and ionomer for fuel cell application", international journal of hyd
원미희, et al., "쌍극자-쌍극자 상호작용 형성을 이용한 향상된 기능의 연료전지용 고분자", Journal of the Korean Chemical Society, (2015), Vol. 59, No. 5, pp.413- 422
- (73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
- (72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로 130번길 32, 20 3동 1101호
권소현
인천광역시 남구 한나루로478번길 10-4
- (74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 오혜연

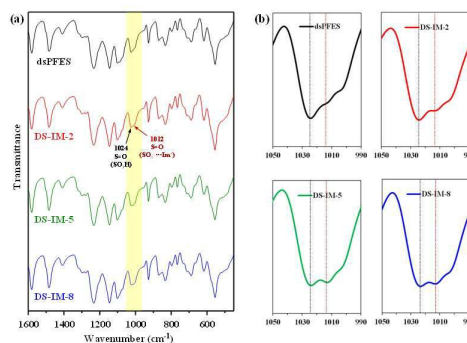
(54) 발명의 명칭 **술폰산과 이미다졸리움 염의 이온간 상호작용을 이용한 물리적으로 가교된 고분자 분리막**

(57) 요약

본 발명은 이온간 상호작용을 이용한 물리적으로 가교된 고분자 분리막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 술폰산 이 밀집된 dsPFES(densely sulfonated poly(fluorenyl ether sulfone))와 이미다졸리움을 갖는 imPES(imidazolium-functionalized poly(ether sulfone)) 간의 이온간 상호작용을 이용하여 물리적으로 가교된

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



새로운 형태의 고분자 분리막(DS-IM)을 개발함으로써, dsPFES 고유의 이온 전도도 감소를 최소화하면서 동시에 분리막의 물리적/화학적 안정성을 극대화할 수 있어 연료전지의 고분자 전해질막(PEMs) 등으로 특히 적합하게 사용될 수 있는, 술폰산과 이미다졸리움 염의 이온간 상호작용을 이용한 물리적으로 가교된 고성능 복합 고분자 분리막, 및 간단한 블렌딩을 통해 이를 쉽게 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C02F 1/44 (2013.01)

H01M 8/1027 (2013.01)

H01M 8/1032 (2013.01)

H01M 8/1044 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015M1A2A2058013

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

명세서

청구범위

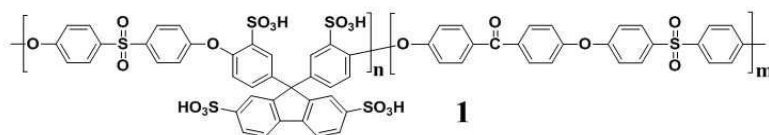
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰)(densely sulfonated poly(fluorenyl ether sulfone); dsPFES) 다중블록 공중합체, 및 하기 화학식 5로 표시되는 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰)(imidazolium-functionalized poly(ether sulfone); imPES) 랜덤 공중합체를 포함하며,

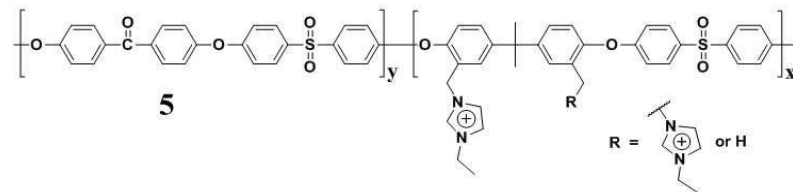
상기 dsPFES와 imPES 간의 이온간 상호작용에 의해 물리적으로 가교된 구조를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는,

복합 고분자 분리막:

[화학식 1]



[화학식 5]



상기 화학식 1에서, $n = 7 \sim 9$, $m = 14 \sim 36$ 이고,

상기 화학식 5에서, $x = 0.3 \sim 0.5$, $y = 0.7 \sim 0.5$ 이고, $x+y=1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 imPES가 가교제로 작용하는 것을 특징으로 하는,

복합 고분자 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 imPES는 dsPFES 중량 기준 1~10 wt%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는,

복합 고분자 분리막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 imPES는 dsPFES 중량 기준 2, 5 또는 8 wt%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 반복단위 n 은 8인 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 1의 반복단위 m 은 29인 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 dsPFES 중 친수성 단위와 소수성 단위의 블록 비율은 1:2~1:4인 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 dsPFES 중 친수성 단위와 소수성 단위의 블록 비율은 1:3인 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 복합 고분자 분리막은 연료전지에 적용되는 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 복합 고분자 분리막은 PEMFC의 고분자 전해질막으로 사용되는 것을 특징으로 하는,
복합 고분자 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 복합 고분자 분리막은 정수필터를 비롯한 수처리 분야에 적용되는 것을 특징으로 하는,

복합 고분자 분리막.

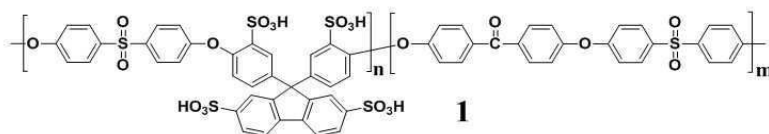
청구항 12

하기 화학식 1로 표시되는 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰)(densely sulfonated poly(fluorenyl ether sulfone); dsPFES) 다중블록 공중합체, 및 하기 화학식 5로 표시되는 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰)(imidazolium-functionalized poly(ether sulfone); imPES) 랜덤 공중합체를 블렌딩하여,

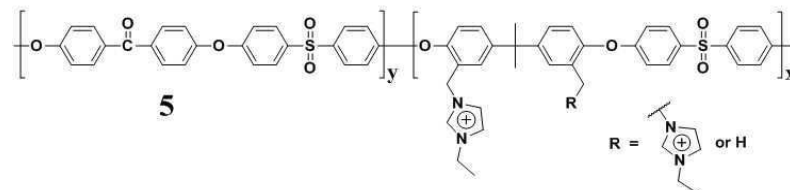
제1항에 따른 복합 고분자 분리막을 제조하는 것을 특징으로 하는,

복합 고분자 분리막의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 5]



상기 화학식 1에서, $n = 7 \sim 9$, $m = 14 \sim 36$ 이고,

상기 화학식 5에서, $x = 0.3 \sim 0.5$, $y = 0.7 \sim 0.5$ 이고, $x+y=1$ 이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 dsPFES와 imPES를 용매 중에서 혼합하여 균일한 용액을 얻은 후,

얻어진 용액을 필름 형태로 캐스팅한 다음,

캐스팅된 필름을 건조시켜,

제1항에 따른 복합 고분자 분리막을 제조하는 것을 특징으로 하는,

복합 고분자 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온간 상호작용을 이용한 물리적으로 가교된 고분자 분리막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 술포산이 밀집된 dsPFES(densely sulfonated poly(fluorenyl ether sulfone))와 이미다졸리움을 갖는 imPES(imidazolium-functionalized poly(ether sulfone)) 간의 이온간 상호작용을 이용하여 물리적으로 가교된 새로운 형태의 고분자 분리막(DS-IM)을 개발함으로써, dsPFES 고유의 이온 전도도 감소를 최소화하면서 동시에 분리막의 물리적/화학적 안정성을 극대화할 수 있어 연료전지의 고분자 전해질막(PEMs) 등으로 특히 적합하게 사용될 수 있는, 술포산과 이미다졸리움 염의 이온간 상호작용을 이용한 물리적으로 가교된 고성능 복합 고분자 분리막, 및 간단한 블렌딩을 통해 이를 쉽게 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고분자 전해질막 연료전지(또는 양성자 교환막 연료전지, Proton exchange membrane fuel cells; PEMFCs)는 차량용을 비롯해 휴대용 장치에 적합한 깨끗하고 효율적인 전력원으로 여겨지고 있다. 또한 PEMFCs는 소형화가 가능하고 스타트-업이 빠르며 높은 출력밀도 수준을 나타내는 장점이 있다.

[0004] 그러나, 이러한 PEMFCs의 실제적 적용을 실현하기 위해서는, 고성능의 고분자 전해질막(또는 양성자 교환막, Proton exchange membranes; PEMs)을 개발하는 것이 선행되어야 할 매우 중요한 과제가 된다.

[0005] PEMs는 이상적으로 높은 이온 전도도(또는 양성자 전도도, proton conductivity)와 열적, 기계적 및 화학적 안정성 수준을 나타내고, 생산비용이 저렴해야 한다.

[0007] Nafion[®]을 비롯한 퍼플루오르화 고분자는 가장 널리 사용되는 PEMs인바, 퍼플루오르화 고분자는 기계적 및 화학적 안정성이 우수하고, 80℃ 이하의 온도에서도 높은 이온 전도도를 나타내기 때문이다.

[0008] 그러나, 퍼플루오르화 고분자 PEMs는 생산비용이 높고, 고온의 작동 온도(특히, 80℃ 이상)에서 높은 연료 크로스오버와 상대적으로 열악한 성능을 나타내는 단점이 있다.

[0009] 따라서, 이를 대체할 수 있는 PEMs의 개발이 여전히 요구되고 있다.

[0011] 술포화된 폴리(아릴렌 에테르 술포)(sPESs), 술포화된 폴리(아릴렌 에테르 에테르 케톤)(sPEEKs), 산-도핑 폴리벤즈이미다졸(PBIs) 및 술포화된 폴리페닐렌(sPPs) 등 산 부분을 함유하는 방향족 탄화수소 이오노머(이온-함유 고분자)가 퍼플루오르화 고분자의 대체 물질로서 개발된 바 있다.

[0012] 이러한 방향족 탄화수소 이오노머는 다량의 이온-전도성 그룹(전형적으로, 술포산)을 포함할 때 높은 이온 전도도 수준을 나타내는 것으로 보고되고 있으며, 술포화된 폴리(아릴렌 에테르 술포)(sPESs)은 PEMs로 사용하기에 특히 적합한 물질로 여겨지고 있다. sPESs는 경제적이고 적당한 술포화 수준에서 적절한 기계적 및 열적 안정성을 나타낸다.

[0013] 그러나, sPES의 술포화도(Degree of sulfonation; DS)가 증가함에 따라, 이러한 고분자는 더욱 많은 물을 흡수하고 높은 이온 전도도를 나타내지만, 이를 이용한 막의 기계적 안정성 및 치수 안정성이 희생되는 단점이 있다.

[0015] 가교(crosslinking)는 고도로 술포화된 고분자 막의 물리적 특성 향상을 위해 효과적으로 사용되고 있다.

[0016] 그러나, 가교된 막은 일반적으로 비-가교된 막보다 훨씬 낮은 전도도를 나타내는바, 이는 주로 열경화 중 술포산기의 손실 및/또는 가교 후 더욱 감소된 물 흡수 능력에 기인한 것이다. 대부분의 가교된 네트워크는 다른 가교제에 의한 베이스 고분자의 화학적 변형에 따른 결과로 발생하기 때문이다.

[0018] 이에, 고분자 막의 화학적 및 물리적 특성을 향상시킬 수 있는 대체적인 가교 방법이 탐색되어야 한다.

[0019] 고분자 간의 물리적 상호작용, 예컨대 반데르발스 상호작용, 수소 결합, 쌍극자-쌍극자, 산-염기, 및 관련된 이온성 상호작용에 기반한 방법은 고분자의 가교를 위한 좋은 접근법이 될 수 있다.

[0020] 화학적 (공유) 결합보다는 약하지만, 이러한 물리적 상호작용은 고분자에 우수한 화학적 및 기계적 안정성을 부여할 수 있다.

[0021] 이러한 관점에서, 가장 강한 물리적 상호작용인 이온성(즉, 정전기적) 상호작용을 이용한 가교 방법에 주목할 필요가 있다.

[0023] 산-염기간 상호작용을 이용한 물리적 가교에 관한 연구들은 상당 수 보고되어 있다.

[0024] 그러나, 양이온과 음이온 간의 이온간 상호작용만을 전적으로 이용하여 물리적으로 가교된 고분자 막(특히, PEMs)을 형성한 예는 전무한 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0026] (비특허문헌 0001) Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. Appl. Energy 2011;88:981-1007.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0027] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 이온간 상호작용을 이용한 물리적으로 가교된 고성능 복합 고분자 막을 최초 제공함을 기술적 과제로 한다.

[0028] 구체적으로, 본 발명자들은 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰) 및 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰)의 간단한 블렌딩을 통해 물리적으로 가교된 고분자 막을 제조하였다.

[0029] 이처럼 제조된 고분자 막은 고밀도로 술폰화된 구조에서 유래한 이온 채널을 나타내고, 이온간 상호작용에 의해 성공적으로 물리적 가교되었다. 이러한 2가지 요소의 복합적 작용에 의해, 80℃에서 0.24 S/cm이 넘는 높은 전도도를 제공함과 더불어, 고분자 막의 물리적 및 화학적 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.

[0030] 또한, 가교제의 함량이 복합 고분자 막의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다.

과제의 해결 수단

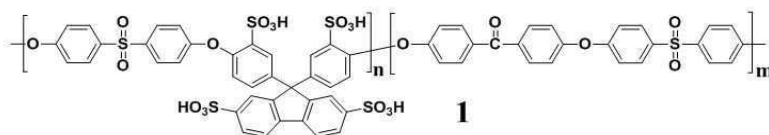
[0032] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0033] 하기 화학식 1로 표시되는 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰)(densely sulfonated poly(fluorenyl ether sulfone); dsPFES) 다중블록 공중합체, 및 하기 화학식 5로 표시되는 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰)(imidazolium-functionalized poly(ether sulfone); imPES) 랜덤 공중합체를 포함하며,

[0034] 상기 dsPFES와 imPES 간의 이온간 상호작용에 의해 물리적으로 가교된 구조를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는,

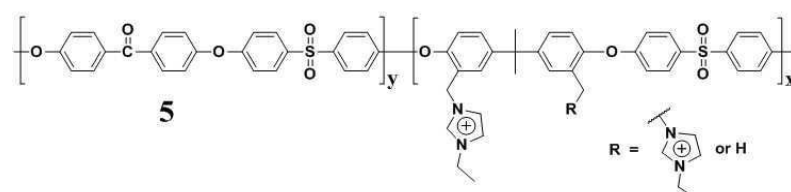
[0035] 복합 고분자 분리막을 제공한다.

[0036] [화학식 1]



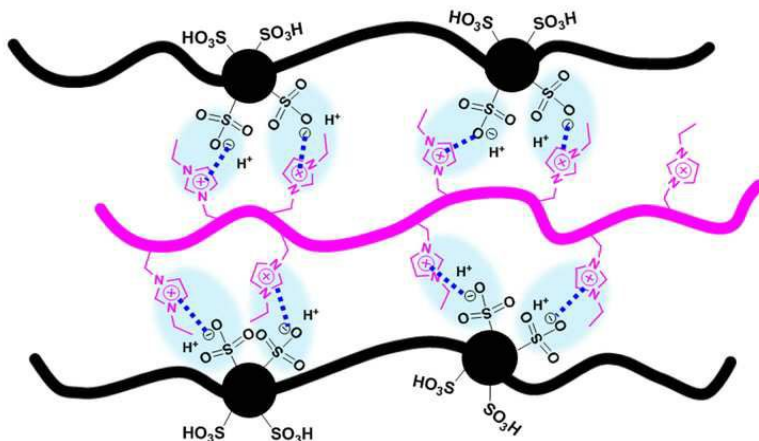
[0037]

[0038] [화학식 5]



[0039]

- [0040] 상기 화학식 1에서, $n = 7 \sim 9$, $m = 14 \sim 36$ 이고($\ast$ n 및 m 은 다중블록 공중합체의 반복단위로서 정수),
- [0041] 상기 화학식 5에서, $x = 0.3 \sim 0.5$, $y = 0.7 \sim 0.5$ 이다($\ast$ x 및 y 는 랜덤 공중합체에 포함된 당해 단위의 비율로서 $x+y = 1$).
- [0043] 즉, 본 발명은 두 가지 고분자의 이온간 상호작용을 이용하여 물리적으로 가교된 구조의 복합 고분자막을 최초 형성한 것으로, i) dsPFES 구조에서 유래하는 이온 채널과 ii) imPES의 첨가에 따른 이온간 상호작용에 의한 물리적 가교가 복합적인 효과를 나타내어, 높은 이온 전도도를 유지하면서 동시에 우수한 물리적/화학적 안정성을 구현할 수 있었다.
- [0044] 구체적으로, 본 발명에서의 이온간 상호작용은 dsPFES의 술폰기와 imPES의 이미다졸리움기 사이에서 일어난다(그림 1).
- [0046] 상기 dsPFES는 본 발명의 복합 고분자 분리막에서 베이스 고분자 사슬로 사용되는 것으로, 친수성 및 소수성 블록 공중합체 구조와 함께 고밀도로 술폰화된 부분을 지녀, 잘 연결된 친수성 채널에 의해 수화된 양성자가 효율적으로 확산되도록 하여 높은 이온 전도도를 구현하게 한다.
- [0047] 상기 dsPFES는 imPES의 이미다졸리움기와 블렌딩되어 술폰산 염을 생산하고, 그 결과 물리적으로 가교된 네트워크를 형성한다.
- [0048] 이러한 dsPFES-imPES(DS-IM) 고분자 블렌드는 본래 dsPFES 막의 높은 전도도를 유지하면서 당해 복합 고분자 분리막(예컨대, PEMs)에 우수한 물리적 특성을 부여하게 된다.
- [0049] [그림 1] 본 발명에 따른 이온간 상호작용을 보여주는 개략도



- [0050]
- [0051] 일 구체예로, 상기 dsPFES에서 반복단위 n 은 8, 반복단위 m 은 29일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 다른 구체예로, 상기 dsPFES는 친수성 단위와 소수성 단위의 블록 비율이 1:2~1:4, 바람직하게는 1:3으로 구성된 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 imPES는 가교제로 작용하는 것으로, dsPFES 중량 기준 1~10 wt% 정도(예컨대, 2, 5 또는 8 wt%)의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 복합 고분자 분리막은 연료전지, 특히 PEMFC의 고분자 전해질막(PEM)으로 유용하게 사용될 수 있으며, 정수필터 등 수처리 분야의 요소로도 적용될 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 복합 고분자 분리막은 dsPFES 다중블록 공중합체와 imPES 랜덤 공중합체를 블렌딩하는 간단한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0059] 예를 들어, dsPFES와 imPES를 소정의 용매 중에서 혼합하여 균일한 용액을 얻은 후, 얻어진 용액을 필름 형태로 캐스팅한 다음, 캐스팅된 필름을 건조시키는 과정을 통해 본 발명에 따른 복합 고분자 분리막을 수득할 수 있다.

발명의 효과

- [0061] 본 발명의 복합 고분자 분리막은 dsPFES 고유의 이온 전도도 감소를 최소화하면서 당해 막의 물리적/화학적 안정성을 극대화할 수 있다.
- [0062] 그 결과, 본 발명의 복합 고분자 분리막은 연료전지의 고분자 전해질막(PEMs)으로 특히 적합하게 사용될 수 있으며, 수처리 분야 등에도 적용될 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명의 복합 고분자 분리막은 구조적 변경을 수반하는 화학적으로 가교된 막 형성의 경우와 달리, 간단한 블렌딩을 통해 매우 쉽게 저렴한 비용으로 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1은 CDCl_3 에서 OH-말단 올리고머 2 (a); 및 F-말단 올리고머 3 (b);의 ^1H NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 CDCl_3 에서 PFES 4의 ^1H NMR 스펙트럼 (a); 및 d_7 -DMF에서 dsPFES 1의 ^1H NMR 스펙트럼 (b);이다.
- 도 3은 CDCl_3 에서 PES 6의 ^1H NMR 스펙트럼 (a); CDCl_3 에서 BrPES 7의 ^1H NMR 스펙트럼 (b); 및 d_6 -DMSO에서 imPES 5의 ^1H NMR 스펙트럼 (c);이다.
- 도 4는 dsPFES (a); DS-IM-2 (b); DS-IM-5 (c); 및 DS-IM-8 (d); 막의 사진이다.
- 도 5는 파수 범위 $450\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 dsPFES 및 DS-IM 복합막(DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 FT-IR 스펙트럼 (a); 및 $990\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 에서 스펙트럼의 확대도 (b);이다.
- 도 6은 본래 dsPFES 및 DS-IM 복합막(DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 AFM 이미지이다.
- 도 7은 본래 dsPFES 및 DS-IM 복합막(DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 SAXS 패턴이다.
- 도 8은 dsPFES(흑색), DS-IM-2(적색), DS-IM-5(녹색) 및 DS-IM-8(청색) 막에 대한 전도도 vs. 온도의 그래프이다.
- 도 9는 본래 dsPFES 및 DS-IM 복합막의 TGA 그래프이다(* 삽입도는 $200\sim 320^\circ\text{C}$ 에서의 확대도).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0068] 실시예

[0069] (1) 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰) 다중블록 공중합체 1의 합성

- [0070] 본 발명에서는 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰) 다중블록 공중합체(dsPFES) 1을 주요 고분자 사슬로 선택하였는바, 소수성 블록에 술폰-케톤 구조를 지닌 블록 공중합체는 플루오렌일리텐 비페닐렌 친수성 단위의 100% 술폰화가 가능하여 특유의 모폴로지 및 우수한 이온 전도도를 구현할 수 있기 때문이다.

- [0071] 그림 2에 도시된 바와 같이, dsPFES 1을 합성하였다.

- [0072] 먼저, FDP와 FPS의 축합 중합에 의해 8 반복단위를 지닌 OH-말단 올리고머 2를 제조하였다.

- [0073] FPS를 DHBP 모노머와 반응시켜 비슷한 방식으로 29 반복단위를 지닌 F-말단 올리고머 3을 합성하였다.

- [0074] 각 올리고머(2 및 3)에서의 반복단위 수는 모노머 당량을 특정하여 결정하였다. OH-말단 올리고머 2의 반복단위 수(n)는 FDP 모노머의 공급 비율을 조절하여 8이 되도록 하였다. F-말단 올리고머 3의 반복단위 수(m)는 FPS 모노머의 공급 비율을 조절하여 29가 되도록 하였다.

- [0075] 반복단위 수는 Carothers 식에 따라 미리 결정된 모노머의 화학양론적 공급 비율(즉, FDP 또는 FPS 과잉)을 오프-세팅하여 제어할 수 있었다.

- [0076] OH-말단 올리고머 2에서의 반복단위 수는 고분자 사슬의 말단에 위치한 H_{10} 의 강도(6.69 ppm)를 H_7 (6.96 ppm)의

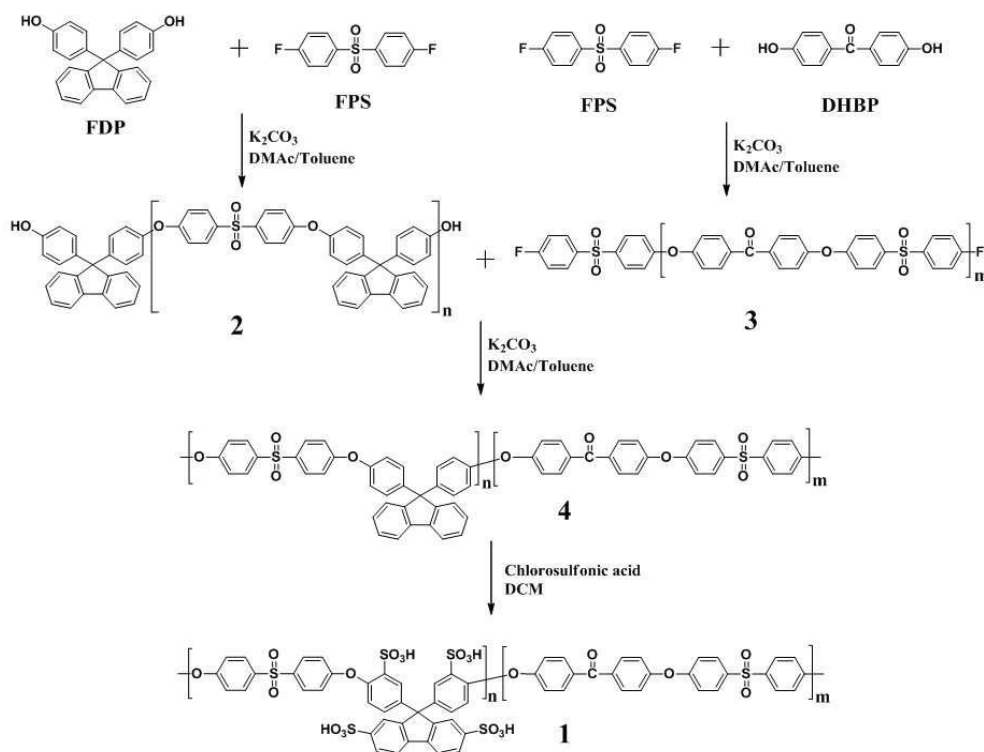
강도와 비교하여 ^1H NMR 스펙트럼으로부터 계산하였다(도 1a).

[0077] 마찬가지로, F-말단 올리고머 3에서의 반복단위 수는 말단 H_{13} 의 강도(7.20 ppm)를 H_{11} (7.94 ppm)의 강도와 비교하여 ^1H NMR 스펙트럼으로부터 계산하였다(도 1b).

[0078] 이어서, OH-말단 2와 F-말단 올리고머 3의 축합 중합에 의해 다중블록 공중합체 PFES 4를 합성하였다.

[0079] 마지막으로, PFES 4를 디클로로메테인 용액 내에서 과량의 클로로술폰산과 반응시켜 술폰산기를 부가함으로써, 고밀도로 술폰화된 PFES 1을 수득하였다.

[0080] [그림 2] 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰) 블록 공중합체(dsPFES 1)의 합성 경로



[0081]

[0083] 다중블록 공중합체 PFES 4의 구조 및 조성을 확인하기 위해, 그 ^1H NMR 스펙트럼을 확보하였는바(도 2a), 친수성 및 소수성 블록에 상응하는 모든 특징적인 피크들이 나타났다.

[0084] H_{11} 에 대한 H_1 의 적분 비율을 측정한 결과, 다중블록 공중합체 4는 원하는 친수성/소수성 비율(1:3)을 지닌 것으로 확인되었다. 이러한 블록 비율을 통해 전도도 및 안정성 사이에서 최상의 밸런스를 보이는 고밀도로 술폰화된 막을 획득할 수 있다.

[0085] 마지막으로, 고분자 1에 술폰산기가 도입되었는지 확인하기 위해, 그 ^1H NMR 스펙트럼(도 2b)을 전구체 4의 경우(도 2a)와 비교하였다.

[0086] 고분자 1의 위치 7', 9', 10' 및 12'의 양성자에 상응하는 피크들의 포지션은 고분자 4의 위치 7, 9, 10 및 12의 경우와 달랐다.

[0087] 이러한 피크 이동은 고분자 1에 부착된 술폰산기의 전자-구인(electron-withdrawing) 효과에 기인한 것이다.

[0088] 또한, 고분자 4의 스펙트럼과 달리 고분자 1의 스펙트럼에서는 H_8 에 상응하는 피크가 관찰되지 않았는바, 이는 PFES가 100% 술폰화되어 고밀도로 술폰화된 PFES 1(dsPFES)이 얻어졌음을 의미한다.

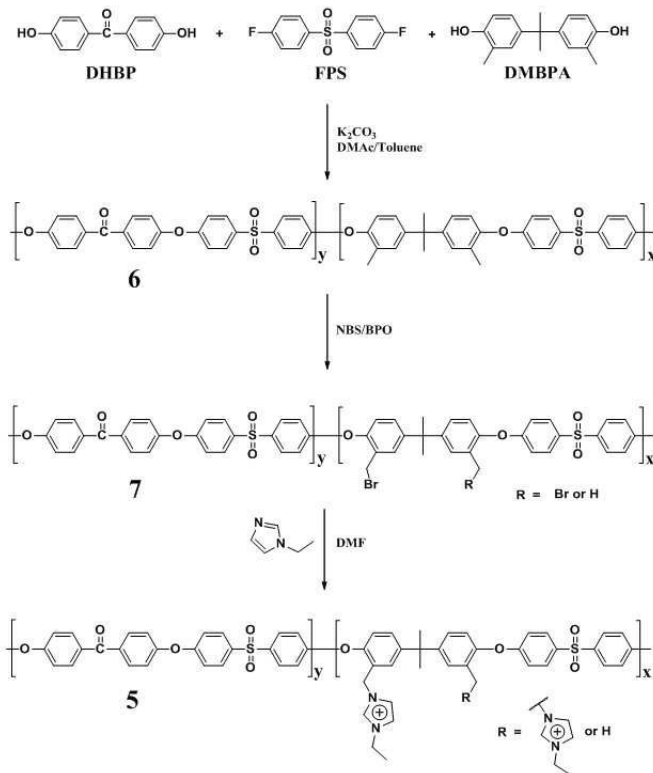
[0090] (2) 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰) 가교제 5의 합성

[0091] 그림 3에 도시된 바와 같이, 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰)(imPES) 이온성 가교제 5를 제조하였다.

[0092] DHBP 및 DMBPA와 FPS 모노머의 축합 중합에 의해 고분자 6을 형성하고, 그 벤질 위치를 선택적으로 브롬화시켜 고분자 7을 형성하였다.

[0093] 이어서, 고분자 6의 브롬화물을 이미다졸리움기로 치환하여 imPES 5를 형성하였다(그림 3).

[0094] [그림 3] 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰) 랜덤 공중합체(imPES 5)의 합성 경로



[0095]

[0097] ^1H NMR 분광 분석을 통해 랜덤 타입 폴리(에테르 술폰) 공중합체 PES 6의 구조를 확인하였다(도 3).

[0098] x:y의 비율은 H_8 피크(7.96~7.91 ppm)의 적분을 H_7 (1.68 ppm)의 경우와 비교하여 계산하였는바, 0.34:0.66로 확인되었다.

[0100] (3) 물리적으로 가교된 dsPFES-imPES(DS-IM) 복합막의 제조

[0101] 교반된 DS-PFES 고분자(10%, w/v) DMF 용액에 imPES 이온성 가교제 5를 2%, 5% 및 8%(dsPFES 고분자 1 중량 기준)의 양으로 첨가 및 혼합하여 각각의 균일한 용액을 제조하였다.

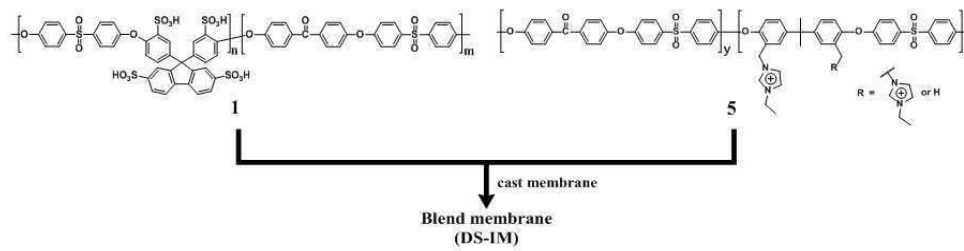
[0102] 용액-캐스팅 방법으로 각 용액을 깨끗한 유리 플레이트 상에 필름으로 캐스팅하였다. 이때 필름 두께는 닥터 블레이드 기술을 이용해 제어하였다.

[0103] 유리 플레이트 상의 막을 실온에서 물에 적시어 잔류 용매를 제거하고, 탈이온수에 침지하여 벗겨내었다.

[0104] 제조된 막을 먼저 실온으로 24시간 동안 0.5 M H_2SO_4 용액에서 처리한 후, 실온으로 24시간 동안 탈이온수에 침지한 다음, 진공 오븐에서 80°C로 12시간 동안 건조시켰다.

[0105] 건조 과정 중, 서로다른 imPES 가교제 함량을 지닌 물리적으로 가교된 막이 생산되었고, 이러한 3가지 생성물을 각각 DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8로 명명하였다(그림 4).

[0106] [그림 4] 복합막(dsPFES-imPES; DS-IM)의 제조



[0107]

[0109] **실험예**

[0110] (1) 물리적으로 가교된 dsPFES-imPES(DS-IM) 복합막의 성질 분석

[0111] 모든 물리적으로 가교된 DS-IM 블렌드 및 비-가교된 본래 dsPFES 고분자는 두께 값 30~50 μm 의 투명한 유연성 막으로 생산되었다(도 4).

[0112] DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8 블렌드로부터 제조된 막은 통상적인 유기 극성 용매(예컨대, DMF 및 DMSO)에서 본래 dsPFES 막보다 더 낮은 용해도를 나타내었는바, 이는 복합막 내 2가지 고분자(dsPFES 및 imPES) 간에 이온간 상호작용이 존재함을 의미하는 것이다.

[0114] (2) FT-IR 분광 분석

[0115] 고분자 1의 술폰화된 그룹 및 고분자 5의 이미다졸리움기 간의 이온간 상호작용을 확인하기 위해, FT-IR 분광 분석을 수행하였다(도 5).

[0116] imPES 가교제 5를 사용하지 않은 본래 dsPFES 막의 경우, 1024 cm^{-1} 에서 술폰산기(SO_3H) $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 부분의 진동 모드에 상응하는 밴드가 관찰되었다.

[0117] 가교제를 첨가한 3가지 DS-IM 복합막의 경우, 1024 cm^{-1} 에서의 밴드를 비롯해 본래 dsPFES 막의 스펙트럼에서 관찰된 모든 밴드가 나타났을 뿐만 아니라, 1012 cm^{-1} 에서 추가적인 주변 밴드가 관찰되었다.

[0118] 상기 1012 cm^{-1} 에서의 밴드는 술폰산 염 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 부분의 스트레칭 진동 모드에 기인한 것으로, 이러한 결과는 술폰기 및 이미다졸리움 염 간에 이온간 상호작용이 존재함을 확인시켜 주는 것이다.

[0119] 또한, 가교제 5의 양이 증가함에 따라, 1012 cm^{-1} 에서 나타난 새로운 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 밴드의 강도는 증가한 반면, 1024 cm^{-1} 에서 나타난 원래 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 밴드의 강도는 감소하였는바(도 5), 이는 분석된 3가지 DS-IM 중 DS-IM-8의 이온간 상호작용(또는 가교밀도)이 가장 크고, DS-IM-2의 경우가 가장 작음을 의미한다.

[0121] (3) 모폴로지 분석

[0122] AFM 이미지를 확보하여, DS-IM 복합막의 이온간 상호작용에 기인한 모폴로지 변화를 조사하였다(도 6).

[0123] AFM 이미지에서, 어두운 부분은 친수성 영역을 나타내고, 밝은 부분은 소수성 영역을 나타낸다.

[0124] imPES 가교제의 함량이 증가함에 따라, AFM 이미지는 구별성이 약한 상(phase) 분리 및 더 좁아진 친수성 도메인을 뚜렷이 나타내었는바, 이는 가교밀도 증가에 따라 더 작은 이온성 클러스터가 형성되었음을 의미한다.

[0126] SAXS 측정을 수행하여, 4가지 막(dsPFES, DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 모폴로지를 더욱 심도있게 분석하였다(도 7).

[0127] 1차 산란 피크로부터 계산된 이온성 클러스터의 크기를 표 1에 나타내었다.

[0128] dsPFES 고분자만으로 제조된 막의 경우, 뚜렷한 산란 피크가 관찰되지 않았는바, 이러한 산란 결핍은 dsPFES 고분자에서 어떠한 유의적인 자기-회합(self-association)도 존재하지 않음을 의미한다.

[0129] 한편, DS-IM 복합막(DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 경우, 산란 피크가 관찰되었다. 이러한 피크의 존재는 고분자 사슬 간에 패키징이 일어났고, 이러한 패키징은 명백하게 고분자 1 및 5의 이온간 상호작용 형성에 기인한 것

임을 의미한다.

[0130] 또한, 가교제 5의 양이 증가함에 따라, 산란 피크는 더 높은 q -값으로 이동하고, 그 결과 d -spacing은 감소하였는바(도 7 및 표 1), 이는 이온 전도에 기여하는 이온성 클러스터의 크기가 감소하였음을 의미한다.

[0131] SAXS 및 AFM 데이터 모두 이온성 가교에 의해 고분자 사슬 간의 상호작용이 증대되지만, 너무 높은 imPES 가교제 함량은 양성자 수송을 방해할 수 있음을 제시해 주었다.

[0132] [표 1] SAXS 데이터로부터 계산된 DS-IM 막의 산란 벡터 및 분리 길이(d -spacing)

Membrane	Scattering vector ($\text{\AA}^{-1}$)	d -spacing (nm)
DS-IM-2	0.0185	34.0
DS-IM-5	0.0228	27.6
DS-IM-8	0.0256	24.5

[0133]

[0135] (4) IEC 및 이온 전도도 분석

[0136] 고분자 그램 당 전도성 그룹의 밀리당량(meq)으로 정의되는 IEC는 막의 전도도 및 물 흡수에 핵심적인 역할을 한다.

[0137] 예상대로, imPES 가교제 5의 양이 증가함에 따라, 이온적으로 가교된 DS-IM 막의 IEC는 감소하였다(표 2).

[0138] [표 2] 본래 dsPFES 및 가교된 DS-IM 막의 IEC 및 전도도 값

Membrane	IEC ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Proton conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)			
		20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
dsPFES	1.40	0.16	0.23	0.30	0.39
DS-IM-2	1.17	0.15	0.22	0.28	0.35
DS-IM-5	1.14	0.12	0.18	0.24	0.28
DS-IM-8	1.13	0.09	0.14	0.19	0.24

[0139]

[0141] 모든 3가지 복합막의 이온 전도도를 20~80°C의 온도 범위로 물(액체) 내에서 측정하고, 본래 dsPFES의 것과 비교하였다.

[0142] 도 8 및 표 2에서 보듯이, imPES 함량이 증가함에 따라 전도도는 감소하였다.

[0143] 이러한 결과는 더 많은 imPES 이온성 가교제가 포함됨에 따라 dsPFES 및 imPES 고분자 간의 이온간 상호작용의 수가 증가함을 재차 확인시켜 주는 것이다. 이온간 가교밀도가 증가함에 따라, AFM 이미지 및 SAXS 데이터에 따른 친수성 채널 크기는 감소하고, 이러한 채널 크기는 감소는 이온 전도를 방해할 수 있다.

[0144] 그러나, 물리적 가교가 전도도의 손실을 유발하지만, 그 손실의 정도가 크지 않고, 측정된 모든 온도에서 4가지 막의 전반적인 전도도는 상대적으로 낮은 IEC 값에서 대체로 높았다는 점에 주목할 필요가 있다.

[0145] 이처럼 높은 수준의 전도도가 유지되는 것은 고밀도로 슬폰화된 구조에서 유래한 잘 형성된 모폴로지(및 이에 따른 이온 채널)와 이온간 상호작용에 의한 물리적 가교에도 그 전도도를 유지하면서 막의 스웰링을 억제하도록 하는 유연성의 복합적 효과에 기인한 것이다.

[0147] (5) 물 흡수 및 스웰링 특성 분석

[0148] 수소 이온이 전도되려면, 전도 매질로서 물이 필요하다.

[0149] 따라서, 대부분의 PEMs에서는 높은 물 흡수 능력이 요구된다.

[0150] 그러나, 높은 물 함량은 불가피하게 고분자 막의 스웰링 현상을 증가시키고 기계적 완전성을 약화시킨다.

[0151] 예상대로, 가교제 함량이 증가함에 따라, 물리적으로 가교된 DS-IM 막의 물 흡수는 낮은 온도 및 높은 온도 모두에서 감소하였다(표 3).

[0152] 또한, 가교된 DS-IM 막의 치수 안정성을 평가한 결과, 모든 가교된 DS-IM 막은 본래 dsPFES 막보다 더 낮은 스웰링 비율(더 높은 치수 안정성)을 나타내었으며, 가교밀도 증가에 따라 이러한 치수 안정성도 증가하였다(표 3).

[0153] 물리적으로 가교된 DS-IM 막에서 상대적으로 낮은 물 흡수와 치수 변화가 관찰된 것은 그 이온간 상호작용이 막의 스웰링을 효과적으로 억제하고, 물리적으로 가교된 3-D 네트워크의 형성에 따라 물에서의 이러한 유연성이 높은 온도에서도 원활하게 유지됨을 의미한다.

[0154] [표 3] 본래 dsPFES 막 및 DS-IM 복합막의 물 흡수 및 스웰링 비율

Membrane	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)	
	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
dsPFES	57.0	90.6	15.9	27.3
DS-IM-2	51.8	89.7	13.3	26.2
DS-IM-5	47.2	84.2	11.4	22.7
DS-IM-8	42.8	59.9	9.1	13.6

[0155]

[0157] (6) 열적 및 산화적 안정성 분석

[0158] TGA 기술을 이용해, 물리적으로 가교된 DS-IM 복합막의 열적 안정성 수준을 그 산 형태에서 평가하였다(도 9).

[0159] 모든 막에서 초기에 5% 이하의 작은 중량 손실이 발생하였는바, 이는 물 또는 잔류 용매의 증발에 기인한 것으로 여겨진다.

[0160] 이어서, 각각의 막은 3-단계 중량 손실 거동을 나타내었다.

[0161] 232~235℃에서의 중량 감소는 imPES 이온성 가교제에 있는 이미다졸리움기의 분해에 기인한 것이며, 291~303℃에서의 중량 감소는 dsPFES 베이스 고분자에 존재하는 술폰산의 분해에 기인한 것이다. 마지막으로 고분자 주요 사슬은 약 510℃에 분해되었다.

[0162] 3가지 복합막(DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 이미다졸리움기 및 술폰산기의 분해 온도는 imPES의 이미다졸리움기 및 dsPFES의 술폰산기 각각의 경우보다 더 높았으며, 복합막에서의 이러한 분해 온도는 이온성 가교제의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다(즉, 분석된 3가지 DS-IM 중 DS-IM-2 막의 분해 온도가 최저, DS-IM-8 막의 분해 온도가 최고).

[0163] 이러한 결과는 가교밀도 증가에 따라 열적 안정성이 증가하였음을 확인시켜 주는 것이다.

[0165] 또한, 고분자 전해질막은 연료전지 작동 중 지속적으로 노출되는 산화적 스트레스 및 고온다습 조건에 견딜 수 있는 내구성을 지녀야 한다.

[0166] 따라서, 본래 dsPFES 막 및 물리적으로 가교된 DS-IM 막에 대해 80℃에서 산화적 안정성 테스트를 수행하였다. 구체적으로 이들 막을 펜톤 시약(3% H₂O₂ 용액, 2 ppm FeSO₄)에 침지한 후, 열화 시간(degradation time), 즉 막의 열화가 시작되기까지의 시간을 측정하였다(표 4).

[0167] 복합막에 포함된 가교제 5의 양이 증가함에 따라, 열화 시간이 크게 증가하였다.

[0168] 특히, DS-IM-5 및 DS-IM-8 막의 경우, 480분 이상 용액에 견딜 수 있었다. 반면 본래 dsPFES 막은 동일한 조건 하에서 단지 180분 동안만 용액에 견딜 수 있었다(표 4).

[0169] 이러한 산화 조건에 대한 안정성은 비-플루오르화 탄화수소 골격에 기반한 고분자 전해질로는 상당히 높은 안정

성이다. 종래 전형적인 폴리에테르-기반 막은 25℃의 온화한 조건에서도 단지 수 시간 내에 펜톤 시약에 용해되는 것으로 보고되어 있다.

[0170] [표 4] 80℃에서 펜톤 시약에 침지된 본래 dsPFES 막 및 DS-IM 복합막의 산화적 안정성

Membrane	τ_{dissolve} (min)
dsPFES	180
DS-IM-2	240
DS-IM-5	480
DS-IM-8	520

[0171] τ_{dissolve} : amount of time it took for the membrane to break into pieces

[0173] 결과 검토

[0174] 본 발명에서는 고밀도로 술폰화된 폴리(플루오렌일 에테르 술폰)(즉, dsPFES) 및 이미다졸리움으로 관능화된 폴리(에테르 술폰)(즉, imPES)에 기반하여 물리적으로 가교된 복합막을 개발하고, 이를 신규한 PEMs의 용도로 적용하였다.

[0175] 상기 2가지 고분자는 서로 잘 혼합되었고, dsPFES에 있는 술폰기 및 imPES에 있는 이미다졸리움기 간의 이온간 상호작용에 의해 물리적으로 가교되었다.

[0176] 이온간 상호작용을 도입한 DS-IM(dsPFES-imPES) 블렌드 시스템은 테스트된 모든 DS-IM 조성(즉, DS-IM-2, DS-IM-5 및 DS-IM-8)의 막에 대해, 80℃에서 0.24 S/cm가 넘는 전도도를 제공함과 더불어, 그 물리적/화학적 안정성을 크게 향상시켰다.

[0177] 전체적으로, 고밀도로 술폰화된 구조에서 유래한 이온 채널 및 이온간 상호작용에 기인한 물리적 가교가 복합적 효과를 발휘하여, 상대적으로 낮은 IEC에서 높은 전도도 수준을 보이고 물리적/화학적 안정성 또한 우수한 고분자 전해질막을 제조할 수 있었다.

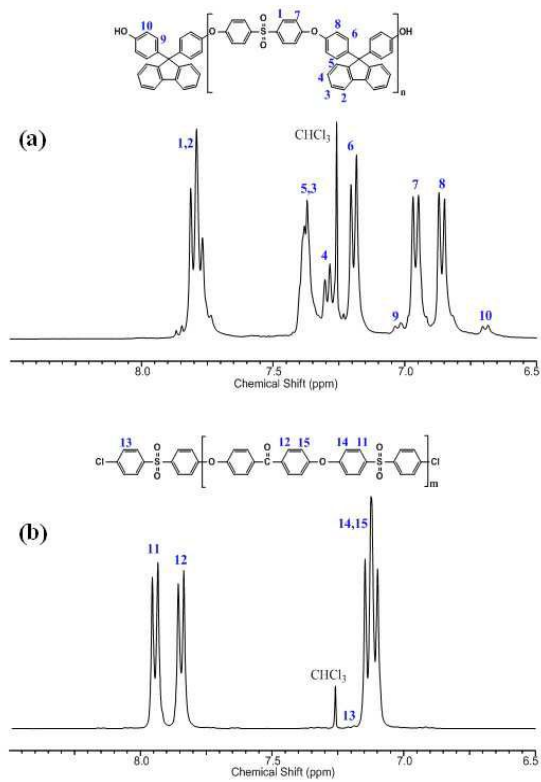
[0178] 보통 구조적 변경과 연관되어 있는 다른 화학적으로 가교된 막과 달리, 본 발명에 따른 이온간 상호작용에 기반한 물리적으로 가교된 막은 dsPFES 및 imPES의 간단한 블렌딩을 통해 매우 쉽고 비용경제적으로 제조될 수 있었다.

[0179] 산-염기 상호작용을 이용한 물리적 가교에 대해서는 몇몇 연구들이 보고되어 있지만, 양이온과 음이온 간의 이온간 상호작용을 이용하여 물리적으로 가교된 고분자 막을 형성한 예는 전무한 상황이다.

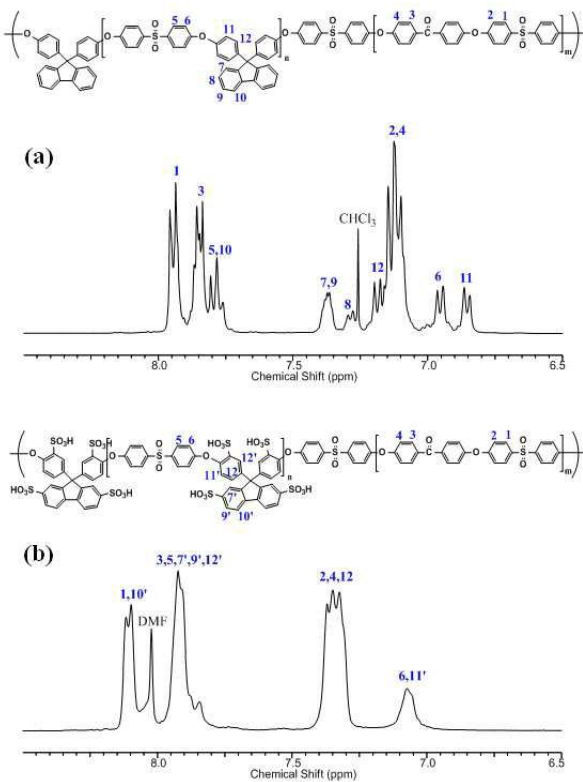
[0180] 본 발명은 이온간 상호작용을 이용하여 물리적으로 가교된 고분자 막(특히, PEMs)을 생산하는 최초의 예로서, 관련 분야의 기술 개발에도 크게 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

도면

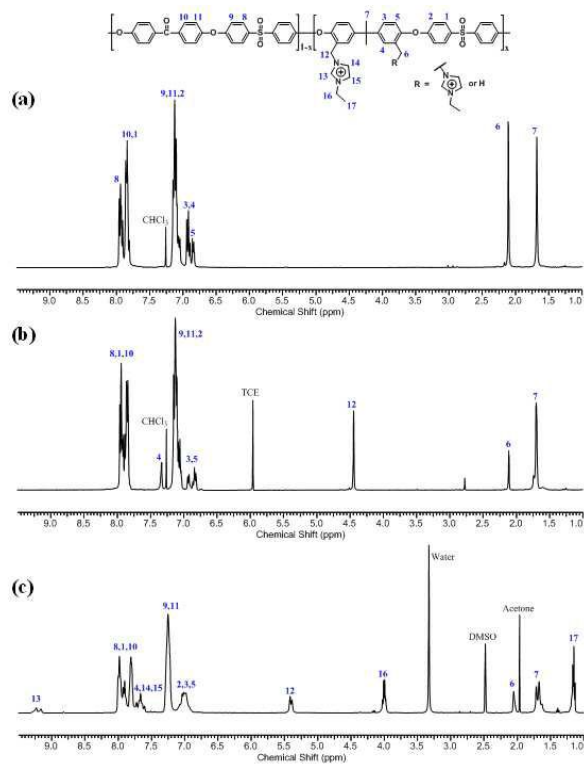
도면1



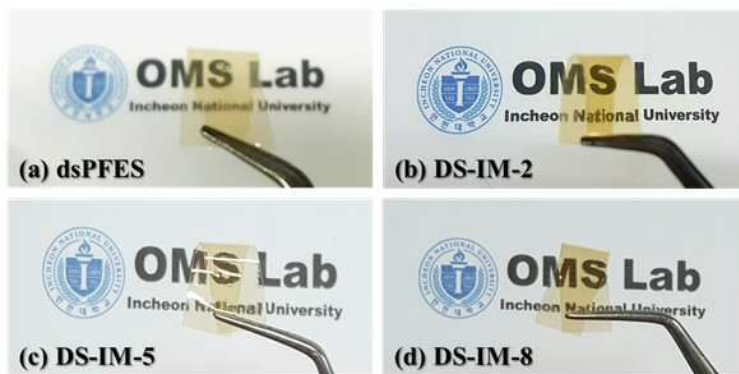
도면2



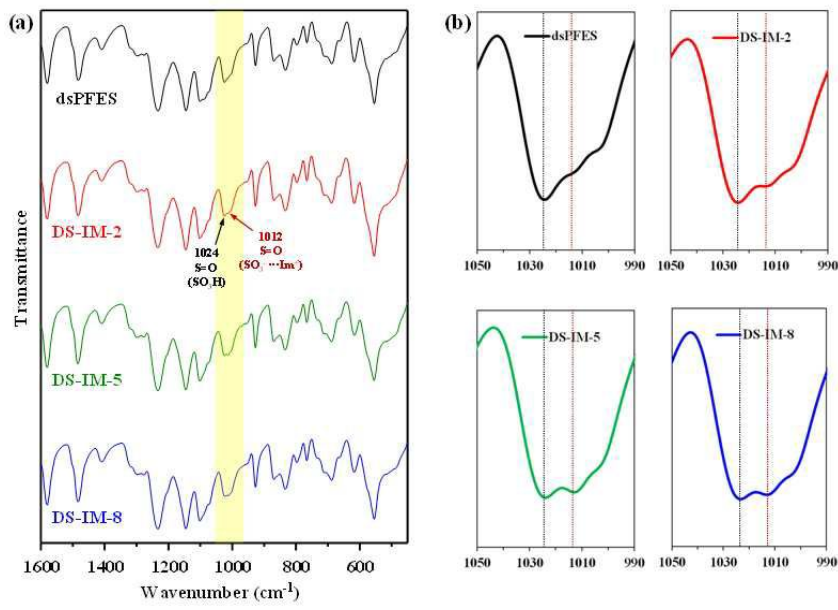
도면3



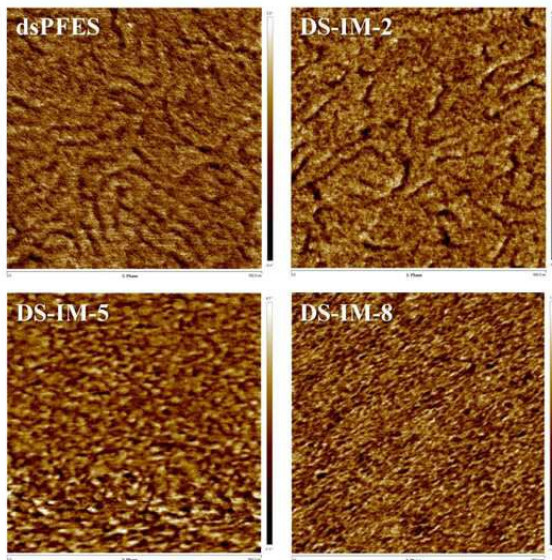
도면4



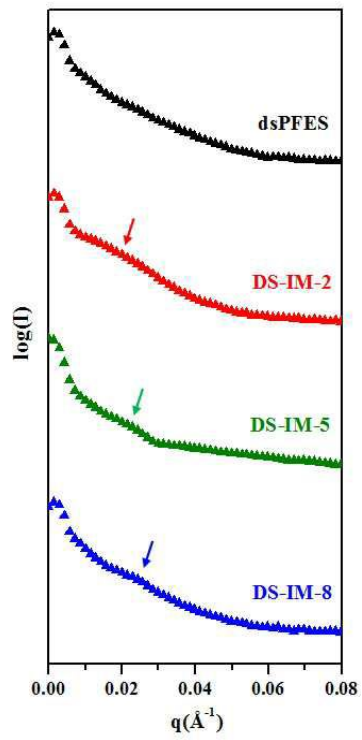
도면5



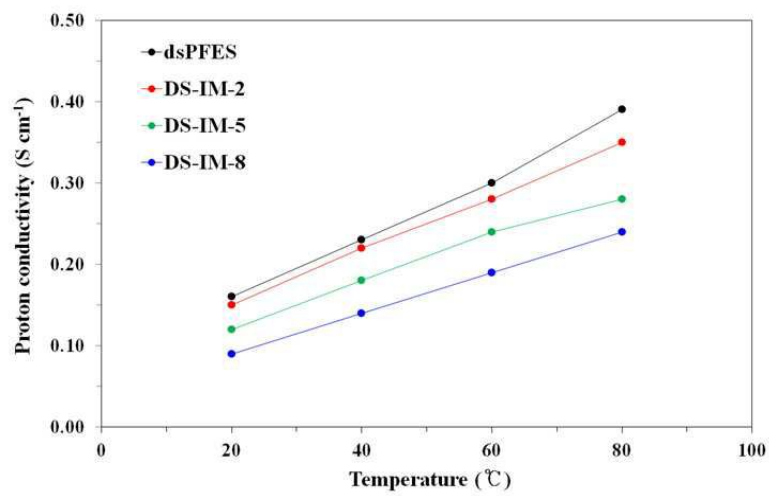
도면6



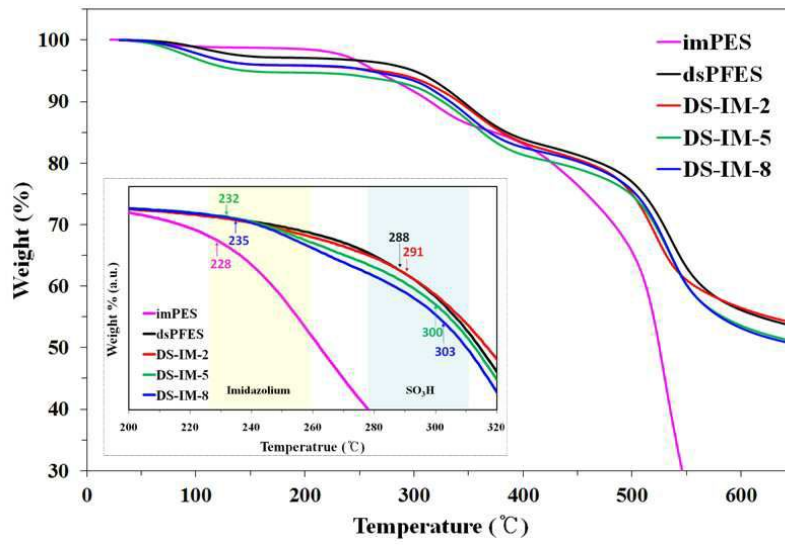
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1, 청구항 12

【변경전】

상기 화학식 5에서, $x = 0.3 \sim 0.5$, $y = 0.7 \sim 0.5$ 이다.

【변경후】

상기 화학식 5에서, $x = 0.3 \sim 0.5$, $y = 0.7 \sim 0.5$ 이고, $x+y=1$ 이다.