(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0085863
(43) 공개일자 2017년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) *C08G 61/10* (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) *C08G 69/00* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08G 75/23* (2006.01)
H01M 8/102 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2256 (2013.01)
C08G 61/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0005528
(22) 출원일자 2016년01월15일
심사청구일자 2016년01월15일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지)
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호(엘아이지 사천리가)
라오, 아닐 하라우다라 나가라자
인도, 카르나타카 스테이트, 다방가르-577004, 뉴 니튜벨리 익스텐션, 니어 모우네쉐라 템플, "안자나드리" 샵 531/129
(74) 대리인
김병주

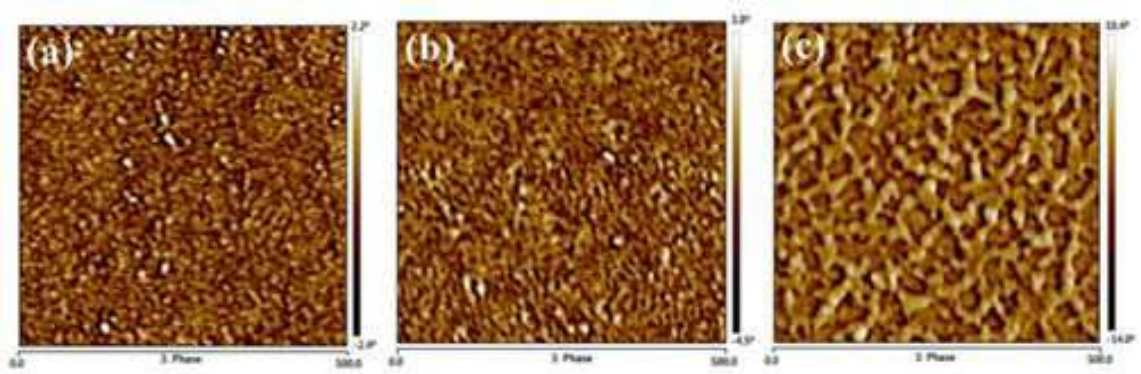
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막**

(57) 요 약

본 발명은 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖고 가교제와 이온 전도체의 기능을 동시에 하는 곁사슬 고분자를 주쇄에 결합하여 코움구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막을 형성함으로써 전도성을 향상시킬 뿐만 아니라, 우수한 화학적, 열적, 기계적 및 치수 안정성을 가지는 음이온 교환막으로 알칼리성 교환막 연료 전지(AEMFC)에 사용하기 적합한, 코움 구조를 갖는 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막에 관한 것이다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C08G 65/4012 (2013.01)
C08G 69/00 (2013.01)
C08G 73/10 (2013.01)
C08G 75/23 (2013.01)
H01M 8/102 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711029732
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교
연구기간 2015.10.19 ~ 2016.10.18

명 세 서

청구범위

청구항 1

주쇄;와 가교제와 이온 전도체의 기능을 동시에 하는 곁사슬 고분자;를 결합하여 제조한 것으로서 코움(comb-shape) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(아릴렌 케톤), 폴리(이미드), 폴리(아마이드) 및 폴리(페닐렌) 중에서 적어도 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 곁사슬 고분자는 알킬 비스이미다졸인 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 곁사슬 고분자의 알킬기는 탄소 개수가 4 내지 10인 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰)으로 이루어지고, 상기 곁사슬 고분자는 탄소 개수 10개를 갖는 비스이미다졸로 이루어진 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 폴리(아릴렌 술폰)은 폴리(아릴렌 에테르 설폰)으로서 OH-말단 올리고머와 F-말단 올리고머를 중합하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 OH-말단 올리고머 및 F-말단 올리고머는 중합도가 12인 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 음이온 교환막의 두께는 40~50㎛인 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음이온 교환막은, 하기 수학식 1에 의해 계산되는 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)이 1.13~1.20meg/g이되,

(수학식 1)

$IEC\ (meq/g) = (V_{0NaOH}C_{NaOH} - V_{xNaOH}C_{NaOH})/W_{dry}$

여기에서, V_{0NaOH} 와 V_{xNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH}는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry}는 건조된 막의 무게인 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음이온 교환막은, 하기 수학식 2에 의해 계산되는 수산화 이온 전도도(σ)가 20℃에서 0.012 S/cm 이상이고, 80℃에서 0.060 S/cm 이상이되,

(수학식 2)

$\sigma = l/RA$

여기에서, l는 기준 전극 사이의 거리이고, A는 막 시료의 단면적이며, R은 저항인 것을 특징으로 하는, 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 높은 전도도와 안정성을 갖는 음이온 교환막으로 알칼리성 교환막 연료 전지(AEMFC)에 사용하기 적합한 코움 구조를 갖는 알킬비스이미다졸을 이온전도기 및 가교제로 사용한 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재, 많이 알려지고 개발되고 있는 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)에 비해 음이온 교환막 알칼리성 연료 전지(AEMFC)는 그의 장점 때문에 관심이 증대되고 있다. AEMFC는 귀금속 전극 촉매를 사용하지 않고, 음극에서의 빠른 환원 동역학과 낮은 부식 및 공정 조건의 높은 pH에 기인한 비교적 저렴한 가격의 금속제 촉매를 사용할 수 있다는 장점을 가진다.

[0003] 폴리(에테르 설폰), 폴리(에테르 케톤), 폴리이미드, 폴리(페닐렌 옥사이드) 및 무기물을 포함하는 혼성 복합체를 포함하는 많은 고분자는 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)용 기본 중합체로 사용되고 있다. 4급 암모늄 염, 구아니디늄 염, 피레라지늄 염, 모폴리니늄 염 및 이미다졸리늄 염 등의 수산화물 전도성 그룹(conducting groups) 등이 이러한 기본 중합체에 도입되어 사용되고 있다. 이들 기본 중합체들은 쉽게 제조되고 그 특성이 쉽게 변경될 수 있다는 장점을 갖고 있지만, 알카리성(높은 pH) 조건에서의 낮은 안정성 때문에 음이온 교환막 알칼리성 연료 전지(AEMFC)에서 실제적인 사용은 제한된다. 또한 물에서 H^+의 이동도에 비해 OH^-이온의 낮은 전기화학적 이동도 때문에 높은 OH^-이온 전도도를 달성할 수 없어 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)은 개발이 어려운 실정이다. AEM에서 OH^-이온 전도도를 최대로 하기 위해 가장 간단하고 직접적인 방법은, 고분자의 그램당 전도성 그룹의 밀리당량(meq)으로 정의되는, 이온 교환 용량(IEC)을 증가시키는 것이다. 그러나, 높은 이온 교환 용량(IEC)은 필연적으로 상응하는 막의 상당한 팽창을 야기하는 과도한 수분 흡수를 동반하고, 기계적 특성을 손상시키며 특히 높은 온도에서는 AEM을 분해시키는 문제를 일으킨다.

[0004] 이러한 막의 안정성은 일반적으로 고분자를 가교화함으로써 증대시킬 수 있지만, 가교는 필연적으로 고분자막의 이온전도도의 감소를 수반하게 된다. 이에 따라 가교를 유도하되 전도도의 감소를 최소화할 수 있는 방법에 대한 개발이 요구된다.

[0005] 이온 교환막은 대체로 전도도에 기여하는 친수성 단위와 막의 기계적 특성을 조절하는 소수성 단위를 모두 갖는 공중합체로부터 제조된다. 이온 클러스터(수화 이온과 주변의 물 분자)는 전형적으로 작은 이온 채널만을 형성하면서 소수성 매트릭스에 분포된다. 그러나 추가적인 코움구조를 갖는 소수성 구조를 도입하면 이온 클러스터를 응집하게 할 수 있고, 그럼으로써 더 큰 이온 클러스터가 생성되며, 상호 연결되고 넓은 이온 채널을 가진 이온 응집 구조가 OH^- 전도도를 향상시킬 것으로 기대되어, 본 발명을 개발하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0023152호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1272661호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 종래의 AEM보다 성능이 우수하고 낮은 이온 교환 능력과 낮은 수분 흡수에서도 높은 전도성을 갖는, 알킬비스이미다졸리움을 이온 전도기와 동시에 가교제로 사용하여 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 분명해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적은, 주쇄와 가교제와 이온 전도체의 기능을 동시에 하는 곁사슬 고분자;를 결합하여 제조한 것으로서 코움(comb-shape) 구조를 갖는 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막에 의해서 달성될 수 있다.

[0010] 바람직하게는, 상기 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(아릴렌 케톤), 폴리(이미드), 폴리(아마이드) 및 폴리(페닐렌) 중에서 적어도 하나로 이루어진 것일 수 있다.

[0011] 바람직하게는, 상기 곁사슬 고분자는 알킬 비스이미다졸일 수 있다.

[0012] 바람직하게는, 상기 곁사슬 고분자의 알킬기는 탄소 개수가 4 내지 10일 수 있다.

[0013] 바람직하게는, 상기 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰)으로 이루어지고, 상기 곁사슬 고분자는 탄소 개수 10개를 갖는 비스이미다졸일 수 있다.

[0014] 바람직하게는, 상기 폴리(아릴렌 술폰)은 폴리(아릴렌 에테르 설폰)으로서 OH-말단 올리고머와 F-말단 올리고머를 중합하여 제조하는 것일 수 있다.

[0015] 바람직하게는, 상기 OH-말단 올리고머 및 F-말단 올리고머는 중합도가 12일 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 음이온 교환막의 두께는 40~50㎛일 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 음이온 교환막은, 하기 수학식 1에 의해 계산되는 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)이 1.13~1.20meg/g이되,

[0018] (수학식 1)

[0019] $$IEC\ (meq/g) = (V_{0NaOH}C_{NaOH} - V_{XNaOH}C_{NaOH})/W_{dry}$$

[0020] 여기에서, V_{0NaOH} 와 V_{xNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH}는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry}는 건조된 막의 무게이다.

[0021] 바람직하게는, 상기 음이온 교환막은, 하기 수학식 2에 의해 계산되는 수산화 이온 전도도(σ)가 20℃에서

0.012 S/cm 이상이고, 80℃에서 0.060 S/cm 이상이되,

[0022] (수학식 2)

[0023] $\sigma = l/RA$

[0024] 여기에서, l는 기준 전극 사이의 거리이고, A는 막 시료의 단면적이며, R은 저항이다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖고 가교제와 이온 전도체의 기능을 동시에 하는 곁사슬 고분자를 주쇄에 결합하여 코움구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막을 형성함으로써 전도성을 향상시킬 뿐만 아니라, 우수한 화학적, 열적, 기계적 및 치수 안정성을 가질 수 있는 등의 효과를 가진다.

[0026] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 실시예 1 내지 3에 따른 3개의 다른 알킬 사슬을 갖는 비스이미다졸리움계 가교형 PES 분리막의 사진이다.

도 2는 (a)OH-말단 올리고머(3)와 (b)F-말단 올리고머(4)의 ^{1}H-NMR스펙트럼이다($CDCl_3$용매).

도 3은 (a)PES 블록 공중합체(5)와 (b)이의 브롬 치환된 형태(2)의 ^{1}H-NMR스펙트럼이다($CDCl_3$용매).

도 4는 (a)Br-PES(2)의 FT-IR 스펙트럼이고, (b)BI-cPES-4, (c)BI-cPES-6 및 (d)BI-cPES-10의 가교형 분리막에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 코움 구조를 가지는 실시예들의 AFM 사진으로, (a)실시예1(BI-cPES-4), (b)실시예2(BI-cPES-6), (c)실시예3(BI-cPES-10)이다.

도 6은 코움 구조를 가지는 실시예 및 비교예의 SAXS 프로필로, (a)실시예 1(BI-cPES-4), (b)실시예2(BI-cPES-6), (c)실시예3(BI-cPES-10)이다.

도 7은 상대습도 100%에서 실시예들에 따른 분리막의 온도에 따른 전도도의 아레니우스 플롯을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 및 비교예의 가교형 BI-cPES 분리막에 대한 TGA 온도 기록도이다.

도 9는 건조상태에서 실시예들의 가교형 BI-cPES 분리막에 대한 스트레스-스트레인 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예들에 따른 가교형 BI-cPES 분리막을 2M NaOH에 침지한 후, 60℃에서 350시간 동안 전도도를 기록한 그래프이다.

도 11은 60℃에서 2M NaOH에 350시간 동안 침지하기 전과 후의 FT-IR 스펙트럼으로서, (a) 실시예 1의 침지 전, (a')은 실시예 1의 침지 후, (b)는 실시예 2의 침지 전, (b')은 실시예 2의 침지 후, (c)는 실시예 3의 침지 전, (c')은 실시예 3의 침지 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0029] 달리 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.

[0030] 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.

[0031] 소정의 중합체를 설명함에 있어서, 때로는 출원인은 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체 또는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 양에 의해 중합체를 언급하고 있음을 이해하여야 한다. 그러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나 또는 공정에 의한 생성물(product-by process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 그러한 언급은 중합체가 이들 단량체(즉, 이들 단량체의 공중합된 단위) 또는 단량체의 그 양, 및 상응하는 중합체와 그 조성을 포함하는 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0032] 본 발명을 설명하고/하거나 청구함에 있어서, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 단량체의 공중합에 의해 형성된 중합체를 언급하기 위해 사용된다. 그러한 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 더 고차의 공중합체를 포함한다.

[0033] 본 발명의 구성요소로서 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(poly(arylene ether sulfone))은 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(에테르 술폰)으로 부를 수 있고, 모두 같은 화합물을 의미한다.

[0034] 본 발명의 일 양상에 따른 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 음이온 교환막은 주쇄와 가교제와 이온 전도체의 기능을 동시에 하는 곁사슬 고분자를 결합하여 제조한 것으로서 코움-구조(comb-shape)를 갖는다. 본 발명에서 코움 구조(comb-shape)란, 주쇄에 긴 곁사슬을 갖는 고분자 구조를 의미한다.

[0035] 일 실시예에 있어서, 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(아릴렌 케톤), 폴리(이미드), 폴리(아마이드) 및 폴리(페닐렌) 중에서 적어도 하나로 이루어질 수 있다.

[0036] 이중에서 폴리(아릴렌 에테르 설폰) 계열은 이미다졸리움 양이온에 길이가 긴 펜던트 소수성 측쇄가 도입되어 코움 형상의 수산화기 전도성 폴리머를 제조하기 때문에 관심을 가지고 있다. 이러한 코움 형상의 시스템에 기초한 AEM은 이온 응집을 일으키고 IEC 뿐만 아니라 고분자막의 형태(morphology)를 성공적으로 제어한다는 것을 확인하였다. 큰 이온 클러스트를 형성함으로써 알킬 이미다졸리움 작용기를 가진 코움 형상의 막을 통해 매우 높은 수산화물 전도성이 나타났다.

[0037] 또한 가교는 물 팽윤현상에 대해 특히 높은 이온 교환 용량을 가진 PEM 또는 AEM을 안정화시키는 효과적인 방법이다. 이들 고분자는 가교를 하지 않을 경우 매우 높은 수준의 팽윤현상을 일으켜 수용 불가능한 물 흡수와 큰 치수 변형을 일으키고 이로 인한 불충분한 기계적 특성을 일으킨다. 그러나 대부분의 경우에서 가교의 도입으로 인해 이온 전도성의 감소가 불가피하게 동반되고 단지 몇몇 보고서만이 고전도성 및 치수/기계적 안정성을 갖는 가교형 고분자막을 실질적으로 제시하고 있을 뿐이다.

[0038] 따라서 본 발명의 목적은 가교제로서 폴리머 측쇄에 펜던트 알킬 비스이미다졸리움기를 갖는 신규한 폴리(아릴렌 에테르 설폰)을 개발함으로써 코움 형상 고분자의 가교 특성과 이온 응집 특성의 장점을 결합하는데 있다. 가교결합은 가교 단위(crosslinking unit) 및 이온 전도체 두 가지 모두로 작용하는 펜던트 비스이미다졸리움기로 가교형 고분자막의 3차원 구조를 제공할 수 있다. 가교된 코움 형상 고분자막은 우수한 물리화학적인 안정성과 심지어 낮은 이온 교환 능력에서도 높은 전도성을 나타내었다.

[0039] 비스이미다졸리움기가 도입된 가교형 PES 고분자막(BI-cPESs, 1)은 전구체 폴리머(브로모벤질레이트화된 PES, BI-cPES)와 3개의 다른 알킬 사슬을 갖는 알킬 비스이미다졸과의 친핵 치환반응을 통해 간단하고 효율적으로 제조할 수 있다. 코움 형상의 폴리머에 기초한 몇몇 고분자막이 보고되어 있지만, 알킬 비스이미다졸리움 양이온을 가진 가교형 코움 형상의 고분자에 대한 예를 본 발명에서 처음으로 개시한다. 폴리머의 형태와 특성 뿐만 아니라 상응하는 음이온 교환막의 특성에 대한 비스이미다졸리움기에 있는 알킬 사슬의 영향에 대해 광범위하게 조사하였다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 곁사슬 고분자는 알킬 비스이미다졸로 이루어질 수 있고, 곁사슬 고분자의 알킬기는 탄소 개수가 4 내지 10인 것이 바람직하고 특히 10인 것이 가장 바람직하다. 탄소 개수가 4개 미만인 경우 적정한 이온 교환 용량(IEC) 값을 유지하면서 OH^- 이동도를 높이지 못해 바람직한 이온 전도도를 달성할 수 없고, 탄소 개수가 10을 초과할 경우, 긴 사슬에 의한 엉킴구조의 형성으로 인해 이온 전도도 및 고분자 막의 특성이 감소하게 된다.

[0041] 일 실시예에 있어서, 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰)으로 이루어지고, 곁사슬 고분자는 탄소 개수 10개를 갖는 비스이미다졸로 이루어진다. 폴리(아릴린 술폰)은 OH-말단 올리고머와 F-말단 올리고머를 중합하여 제조할 수 있고, 각 올리고머의 중합도는 12인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니고, 그 용도 및 적용 분야에 따라 적절한 중합도를 가질 수 있다.

[0042] 일 실시예에 있어서, 음이온 교환막의 두께는 40~50㎛인 것이 바람직한데, 50㎛ 초과 시에는 막 두께 증대로 인한 이온전도도의 감소가 수반되기 때문이다.

[0043] 일 실시예에 있어서, 하기 수학식 1에 의해 계산되는 자체응집형 음이온 교환막의 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)은 1.13~1.20meg/g이다.

[0044] (수학식 1)

[0045] $IEC\ (meq/g) = (V_{0NaOH}C_{NaOH} - V_{XNaOH}C_{NaOH})/W_{dry}$

[0046] 여기에서, V_{0NaOH} 와 V_{xNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH}는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry}는 건조된 막의 무게이다.

[0047] 일 실시예에 있어서, 하기 수학식 2에 의해 계산되는 자체응집형 음이온 교환막의 수산화 이온 전도도(σ)는 0.012 S/cm 이상이고, 80℃에서 0.060 S/cm 이상이다.

[0048] (수학식 2)

[0049] $\sigma = l/RA$

[0050] 여기에서, l는 기준 전극 사이의 거리이고, A: 막 시료의 단면적이며, R은 저항이다.

[0051] 본 명세서에서, 신규한 음이온 교환막으로서 C_4~C_{10}의 다른 알킬 체인을 가진 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 블록 공중합체를 합성하였다. 또한 본 명세서에 사용된 알킬 비스이미다졸리움기는 최초로 가교제 뿐만 아니라 코움구조를 만들 수 있는 이온 전도체로서 기능을 동시에 한다는 점에 그 특징이 있다. 비스이미다졸리움계 가교형 BI-cPES 분리막은 종래의 AEM보다 성능이 매우 우수함을 알 수 있고, 또한 높은 전도도와 우수한 치수 안정성을 가진 몇 안 되는 가교형 분리막에 속함을 알 수 있다. 특히 본 발명의 실시예 3(BI-cPES-10)에 따른 분리막은 긴 펜던트 소수성 곁사슬을 도입함으로써 자체-응집 구조를 형성하고, 이로 인해 코움-구조로 이루어져 있다. 가교형 코움-구조 시스템은 심지어 낮은 IEC 값과 낮은 수분 흡수에서도 높은 전도성을 달성한다. 또한 가교 네트워크와 함께 코움 구조의 길 사슬의 결합은 특히 본 발명의 실시예 3(BI-cPES-10)에 따른 분리막이AEM 연료 전지의 전극으로서 유망한 막이라는 것을 나타낸다.

[0052] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 먼저, 본 실시예에 사용된 화학물질을 살펴보면 다음과 같다.

[0054] 비스-(4-플루오르페닐)-설폰(FPS)은 알드리찌사로부터 구입하였다. 2,2-비스(4-하이드로페닐)-헥사플루오로프로판(6-FBPA)은 TCI로부터 구입하였다. 탄산칼륨(Potassium carbonate), FPS 및 6-FBPA을 중합하기 전에 60℃의 진공 하에서 24시간 동안 건조시켰다. 페놀프탈레인(PP), 1,4-디브로모부탄, 1,6-디브로모헥산, 1,10-디브로모데칸 및 3,5-디메틸아닐린(DMA)은 알드리찌사로부터 구입하였다. 비스이미다졸 유도체는 NaH가 있는 상태에서 이미다졸과 상응하는 디브로모알칸을 반응시킴으로써 문헌[M. Yang, K. Stappert and A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 458-473.]에 나와 있는 절차에 따라 합성하였다. 2-(3,5-디메틸페닐)-3,3-비스(4-하이드록시페닐)이소인돌린-1-온은 3,5-디메틸아닐린(DMA)을 산 형태의 페놀프탈레인(PP)과 반응시킴으로써 문헌[G. Chen, X. Zhang, S. Zhang, T. Chen and Y. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106, 2808-2816.]에 따라 합성하였다. 그 외 다른 화학물질은 상업회사로부터 구입하였고 정제 작업 없이 그대로 사용하였다. 증류수는 본 실험 전체를 통해 사용되었다.

[0055] [제조예 1] 중합도 12인 OH-말단 올리고머(3)의 합성

[0056] 2-(3,5-디메틸페닐)-3,3-비스(4-하이드록시페닐)이소인돌린-1-온(7.2 g, 17.09 mmol), FPS(4.0 g, 15.73 mmol) 및 포타슘 카보네이트(4.74 g, 34.35 mmol)를 딘-스타크(Dean-Stark) 장치와 질소 주입구가 구비된 250cm^3의 둥근 바닥 2구(two-necked) 플라스크 내에 있는 DMAc(25cm^3)와 톨루엔(30cm^3)혼합물에 첨가시켰다. 반응 혼합물을 150℃에서 4시간 동안 가열하였다. 공비증류(azeotropic distillation) 후에 톨루엔이 제거되었다. 그 후 온도를 170℃로 올리고, 이어서 그 온도에서 16시간 동안 질소 분위기하에서 교반하였다. 반응 종결 시에, 말단기(end-capping)을 도입(ensure)하기 위해 작은 양의 2-(3,5-디메틸페닐)-3,3-비스(4-하이드록시페닐)이소인돌린-

1-온을 첨가하였다. 그 후 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 DMF(15cm^3)에 용해시키고, 이어서 1:1의 에탄올과 HCl의 혼합물(500cm^3)에 첨가하였다. 생성물을 여과하여 모아 탈염수로 여러번 씻었다. 이후 80℃ 진공에서 적어도 48시간 동안 건조시켜 하얀색 가루로 된 하이드록시-말단 올리고머(3)(9.4 g, 83.0%)를 얻었다.

[0057] [제조예 2] 중합도 12인 F-말단 올리고머(4)의 합성

[0058] 6-FBPA(5.0 g, 14.87 mmol), FPS(3.96 g, 15.60 mmol) 및 포타슘 카보네이트(4.33 g, 31.35 mmol)를 질소 주입구 및 딘-스타크(Dean-Stark) 장치가 구비된 250cm^3의 둥근 바닥 2구(two-necked) 플라스크 내에 있는 DMAc(25cm^3)와 톨루엔(30cm^3) 혼합물에 첨가시켰다. 반응 혼합물은 150℃에서 4시간 동안 가열되었고, 공비 증류 후에 톨루엔이 제거되었다. 그 후 온도를 170℃로 올리고, 이어서 질소 분위기 하에서 이 온도로 16시간 동안 교반하였다. 반응시간의 종결 시에, 말단기(end-capping)를 도입(ensure)하기 위해 작은 양의 FPS를 첨가하였다. 반응 혼합물은 상온으로 냉각되었고, DMF(10cm^3)에 용해되었으며, 이어서 메탄올(500cm^3)을 첨가하였다. 생성물을 여과하여 모았고, 잔량의 무기 물질은 탈염수로 여러번 세척하여 제거되었다. 이를 두 번 반복하였고, 고체는 진공 하 80℃에서 적어도 48시간 동안 건조되었다. 하얀 가루로 된 F-말단 올리고머(4)(7.8g, 86.6%)를 얻었다.

[0059] [제조예 3] 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PES) 블록 공중합체(5)의 합성

[0060] OH-말단 올리고머(3)(4.0 g, 0.49 mmol)와 F-말단 올리고머(4)(3.40 g, 0.49 mmol)를 딘-스타크(Dean-Stark) 장치 및 질소 주입구가 구비된 250cm^3의 둥근 바닥 2구 플라스크 안에 있는 포타슘 카보네이트(0.15 g, 1.04 mmol)와 혼합시켰다. DMAc(350cm^3)와 톨루엔(30cm^3)이 첨가되었고, 공비증류에 의해 물을 필수적으로 제거하기 위해 반응 혼합물을 150℃에서 가열하였다. 4시간 후에, 톨루엔이 제거되었고, 반응 혼합물의 온도를 170℃로 올렸다. 이후 질소 분위기 하에서 18시간 동안 이 온도에서 교반하였다. 이 후에, 혼합물을 상온으로 냉각시켰고, DMF(20cm^3)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 메탄올(700cm^3)에 부어 침전(precipitating)시킴으로써 분리하였다. 제품(블록 공중합체)은 잔량의 무기물을 제거하기 위해 탈염수로 여러번 세척하였다. 얻어진 고체를 80℃ 진공 하에서 48시간 동안 건조시켜 흰색 비드로 된 멀티 블록 공중합체(5)(6.8g, 91.8%)를 얻었다.

[0061] [제조예 4] 브롬 치환된 PES 공중합체(Br-PES, 2)의 합성

[0062] 마그네틱 교반기, 질소 주입구 및 응축기가 구비된 500cm^3 의 2구(two-necked) 플라스크에서 블록 공중합체(5)(6.5 g, 0.43 mmol)를 1,1,2,2-테트라클로로에탄에 완전히 용해시키기 위해 가열하면서 용해시켰다. 부반응을 피하기 위해 작은 양의 브롬 공급원(brominating agent)인 N-브로모석씨니미드(NBS, 3.03 g, 17.06 mmol)와 개시제인 벤조일 퍼옥사이드(BPO) 촉매량이 첨가되었다. 반응 혼합물은 85℃에서 8시간 동안 더 가열되었다. 그 후 상온으로 냉각하고, 용액을 메탄올(750cm^3)에 침전시킨 다음 고체를 여과하여 수집하였다. 마지막으로 고체를 물로 씻었고, 80℃의 진공에서 적어도 24시간 동안 건조시켜 노란색 고체로 된 브롬 치환된 PES 공중합체(2)(6.0 g, 82%)를 얻었다.

[0063] [제조예 5] 비스이미다졸리움계 가교형 PES(BI-cPES) 분리막(1)의 합성

[0064] 4차화 반응(quaternization)과 가교가 동시에 이루어진 AEM의 제조방법은 아래와 같다. 건조 DMF 8.0cm^3에 용해된 브롬 치환된 PES 공중합체(Br-PES, 2)(4.0g)의 용액에 비스이미다졸 유도체(0.41 mmol)를 첨가한 후 균질한 용액을 제조하기 위해 상온에서 15분 동안 교반하였다. 그 후 용액은 솜뭉치(plug of cotton)를 통해 여과시켰고, 여과된 용액을 유리 플레이트 위에 붓고 80℃ 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 다음으로 남아 있는 용매를 증발시키기 위해 막을 80℃ 오븐에서 8시간 동안 건조시켰다. 막 두께는 닥터 블레이드를 이용하여 조절하였다. 막을 탈염수에 침지하여 벗겨내었고, OH^-형태(form) 막을 얻기 위해 생성된 막은 상온의 밀폐된 컨테이너 안에 있는 1M NaOH에 48시간 동안 침지시켰다. 마지막으로, 얻어진 막을 탈염수에 48시간 동안 침지시킨 후 물성을 측정하는데 사용하였다.

[0065] **[실시예 1 내지 3]**

[0066] 제조예 1 내지 5의 방법을 사용하되, DMF 용액에서 제조예 4에 따른 Br-PES(2)과 3개의 다른 알킬 사슬의 비스이미다졸, 즉 부틸, 헥실 및 데실기를 갖는 비스이미다졸(각각 BI-4, BI-6 및 BI-10)의 2.0 당량을 반응시킨 후

막 캐스팅과 12시간 동안 막을 건조시킴으로써 제조예 5에 따른 비스이미다졸리움계 가교형 PES 분리막(BI-cPESs, 1)를 제조하였다. 건조 공정 동안 폴리머(2)에 있는 반응성의 벤질 브로마이드기는 BI-4, BI-6 및 BI-10를 갖는 비스이미다졸기와 반응하여 3개의 다른 알킬 사슬을 갖는 비스이미다졸리움계 가교형 PES 분리막(BI-cPESs)을 생성하였다. 이를 각각 실시예 1(BI-cPES-4), 실시예 2(BI-cPES-6), 실시예 3(BI-cPES-10)으로 하였다(도 1). 이후 이들 분리막을 수산화나트륨으로 침지시킴으로써 하이드록사이드 카운터 음이온을 가진 투명하고 유연한 분리막인 비스이미다졸리움계 가교형 분리막(BI-cPESs)을 제조하였다. 분리막의 두께는 40 ㎛로 조절하였다. 비스이미다졸리움기는 가교제와 이온 전도체로서의 기능을 동시에 하는 것이다.

[0067] 상기 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 고분자막을 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 물성을 측정하고 그 특성을 아래에 설명하였다.

[0068] **[실험예 1: 화합물 분석]**

[0069] ^{1}H-NMR 스페트럼

[0070] d_6-DMSO 또는 $CDCl_3$을 참조 (reference) 혹은 내부 중수소 록(lock)으로 사용하는 Agilent 400-MR (400 MHz) 장치를 통해 얻었다.

[0071] FT-IR 스펙트럼

[0072] Nicolet MAGNA 560-FTIR 분광계에 기록하였다.

[0073] 몰 질량

[0074] ^{1}H NMR를 사용하여 비교 분광 방법에 의해 측정하거나, 또는 DFM에서 운용되는 30℃에서 PL Gel 30 cm x 5 ㎛의 혼합 C 칼럼 두 개를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)에 의해 측정한 후, Knauer 굴절률 검출기를 사용하여, 폴리스티렌(M_n = 600-10^6 g/mol) 표준에 대하여 조정하였다.

[0075] 건조된 막의 x-선 회절 패턴

[0076] Rigaku HR-XRD 스마트랩 회절장치를 사용하여, Cu-Kα X-ray(λ = 1.54Å)을 사용하여 0°에서 1.5°의 2Θ 범위 내에서 분당 0.1°(0.1°/min) 스캔속도로 이루어졌다. 건조된 막은 진공하 80℃에서 24시간 동안 방치한 후 측정하였다.

[0077] 탭핑 모드(Tapping mode) 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)

[0078] 탭핑 모드 AFM은 Bruker MultiMode 기기를 사용하여 실시하였다. 10 nm를 초과하는 단부 반경과 40 N/m 의 힘 상수((NCHR, 나노센서, f=300 kHz)를 갖는 실리콘 캔틸리버를 사용하여 상온에서의 시료를 이미지화하였다. 이미지화 작업 이전에 시료들은 최소한 24시간 동안 50% 상대습도로 평형화되었다. 측정은 일관성을 유지하기 위해 각 시료에 대해 동일한 조건 하에서 수행하였다.

[0079] 하이드록시 형태 막의 열 안정성

[0080] 질소 플로우에서 10℃ min^{-1} 의 가열 속도로 Shimadzu TGA-2950장치에서 열 중량 분석 측정을 통해 분석하였다.

[0081] 인장 특성

[0082] 상대 습도 50 %, 25℃에서 1mm/min의 크로스 헤드 속도로 시마즈 EZ-TEST E2-L 기기 벤치 탑 인장 시험기로 측정하였다. 막은 40 내지 50㎛의 두께를 갖는다.

[0083] 공칭응력(engineering stress) 및 영률(E)

[0084] 공칭응력은 시료의 초기 단면적으로부터 계산하였고, Young률 (신장 탄성률)(E)은 응력-변형 곡선의 초기 기울기로부터 측정하였다. 막 시료는 80 mm x 8 mm (총) 및 80 mm x 3 mm (테스트 영역)의 사각형 형태로 잘랐다.

[0085] [실험예 2: 이온 교환 용량(IEC) 측정]

[0086] 음이온 교환막(AEM)의 이온 교환 용량(IEC)은 역적정법으로 측정한다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 각각의 막 샘플 0.03g은 0.01M HCl 기준용액 35cm^3와 48시간 동안 평형을 유지하고, 이어서 지시약으로서 페놀프탈레인과 함

께 0.01M NaOH 기준 용액으로 역적정한다. 실험적 IEC 값은 하기 수학식 1을 이용하여 계산한다.

[0087] (수학식 1)

[0088] $IEC\ (meq/g) = (V_{0NaOH}C_{NaOH} - V_{XNaOH}C_{NaOH})/W_{dry}$

[0089] 여기에서, V_{0NaOH}와 V_{xNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH}는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry}는 건조된 막의 무게이다. 각 샘플마다 세 번씩 수행하였고, 세 측정 값의 평균값에 의해 IEC를 산출하였다. 이론적 IEC는 하나의 블록 공중합체의 전체 몰질량과 작용기화(functionalization) 정도의 곱으로 계산하였다.

[0090] [실험예 3: 전체 수분 흡수(WU, %) 측정]

[0091] 음이온 교환막(AEM)의 WU는 막을 탈염수에 24시간 이상 담근 후, 필터 페이퍼로 닦고 즉시 무게를 측정한다(W_{wet}).그 후 막의 일정한 무게(W_{dry})를 얻기 전까지 진공 상태에서 건조한다. 막의 수분 흡수는 하기 수학식 2를 이용하여 계산하고, 세 번 측정하여 그 평균값을 산출하였다.

[0092] (수학식 2)

[0093] $WU\ (\%) = [(W_{wet} - W_{dry})/W_{dry}] \times 100$

[0094] 여기에서, W_{wet}과 W_{dry} 는 각각 젖은 막과 건조한 막의 무게이다.

[0095] [실험예 4: 치수 변화 측정]

[0096] 막의 치수 변화는 둥근-형태의 막을 각각 상온 및 80℃에서 물에 침지함으로써 조사된 막의 팽창 비율(swelling ratio) 측정으로부터 평가되고, 다음의 수학식 3을 이용하여 막의 두께(through-plane) 방향의 변화를 계산하며, 세 번 측정 후, 그 평균값을 산출하였다.

[0097] (수학식 3)

[0098] $\Delta t\ (\%) = [(t - t_{dry})/t_{dry}] \times 100$

[0099] 여기에서, t_{dry}는 건조된 막의 두께이고, t 는 24시간 동안 물에 침지된 막의 두께이다. 건조된 막은 측정 전에 60℃ 진공에서 24시간 동안 놓아둠으로써 준비했다.

[0100] [실험예 5: OH^- 전도도 측정]

[0101] 실시예 1 내지 3 및 비교예 각각의 막(수용액에서의 크기: 1cm x 4cm)의 면 방향에서 하이드록사이드 이온 전도도(σ)는 하기 수학식 4를 이용하여 계산한다.

[0102] (수학식 4)

[0103] $\sigma = l/RA$

[0104] 여기에서, l은 기준 전극 사이의 거리, A는 막 시료의 단면적, R은 저항을 의미한다. 옴 저항(R)은 10~200kHz 주파수 범위에서 임피던스/게인-페이스 분석기(SI-1260) 및 전기화학적 인터페이스(SI-1287)와 연결된 전극 시스템을 사용하는 2침법 교류(two-point probe alternating current) 임피던스 분광학에 의해 측정된다. 수용액에서 전도도는 20~80℃의 온도 범위에서 측정된다. 원하지 않는 카보네이트의 형성을 최소화하기 위해, 전지는 가스가 제거된 탈염수에 완전히 담그고 임피던스 스펙트럼은 빠르게 수집한다. 전도도 값은 같은 시간 간격으로 최소한 3번 측정하여 평균값으로 구한다.

[0105] [실험예 6: 화학적 안정성 평가]

[0106] 막의 화학적 안정성은 이온 전도도, IEC 및 IR 스펙트럼 변화를 측정하기 위해 OH^- 형태(form) 막을 교반된 2M NaOH 용액에 60℃에서 500시간 이상 침지함으로써 평가한다. 측정 전에, 각 막을 탈염수로 두 서너번 씻고, 막 안의 자유 NaOH를 제거하기 위해 상온에서 적어도 48시간 동안 탈염수에 담근다. 각 막의 이온 전도도는 20℃ 탈염수 안에서 결정된다.

[0107] 상술한 실험예들에 의해 측정된 값을 바탕으로 본 발명의 일 실시예에 따른 코움 구조를 갖는 알킬 비스이미다

졸리움계 가교형 음이온 교환막의 특성에 대해 설명한다.

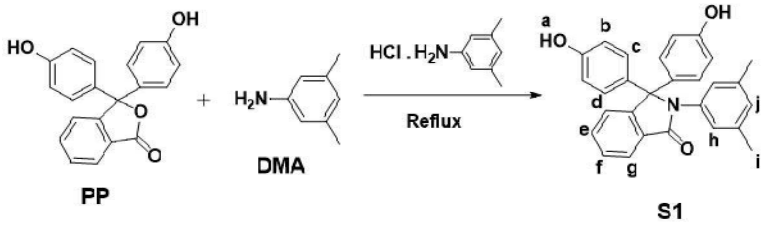
[0108] 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PES) 블록 공중합체(5)와 브롬 치환된 PES 공중합체(Br-PES, 2)(전구체 폴리머)의 합성

[0109] 페놀프탈레인(PP)을 3,5-디메틸아닐린(DMA)과 반응시킴으로써 디벤질 기능기를 가진 카도계 비페놀 모노머(아래 반응식 1의 S1)을 제조하였다. 이 카도계 모노머는 이온 전도체가 도입될 반응성의 벤질 사이트를 폴리머 주쇄로부터 분리시키고 비스이미다졸리움기를 위한 2개의 반응성 사이트를 제공한다. 반응식 2에서와 같이, OH-말단 올리고머(3)와 F-말단 올리고머(4)는 각각의 중합도를 12로 고정하여 문헌[A. H. N. Rao, H.-J. Kim, S. Nam and T.-H. Kim, *Polymer*, 2013, 54, 6918-6928]에 따라 제조하였다. 이들 매크로모노머를 중합시켜 높은 분자량(M_n > 124 kDa)을 갖는 멀티블록 구조인 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PES) 블록 공중합체(5)를 제조하였다.

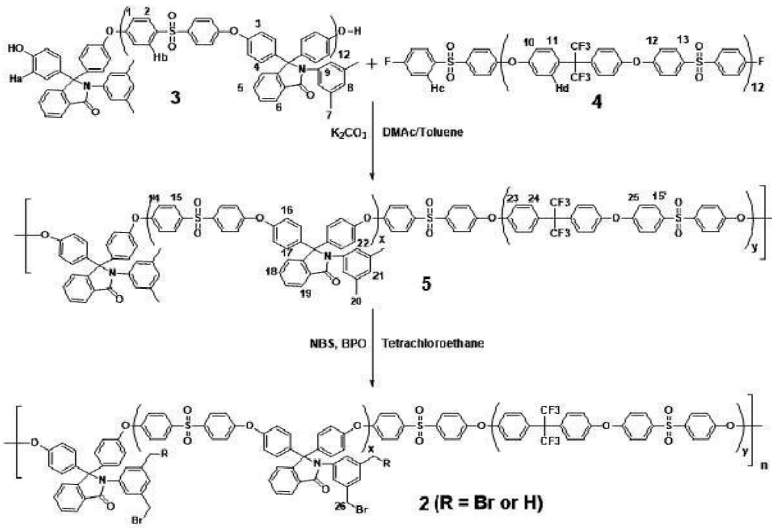
[0110] PES 블록 공중합체(5)의 화학적인 구조는 2개의 출발 올리고머(3 및 4)의 스펙트럼(도 2)을 참조로 하여 ^{1}H NMR 스펙트럼(도 3)에 의해 특정되었다.

[0111] $ArCH_3$(NBS의 1.5 당량 사용)의 브로미네이션은 브로모벤질화된 PES(Br-PES, 2)를 제조하기 위해 폴리머(5)의 테트라클로로에탄에서 수행되었다. 폴리머(5와 2)의 ^{1}H NMR을 이용한 비교분광법(comparative spectroscopic method)에 의하면, 폴리머(2)에 브롬화된 정도는 74%임을 보여주었다(도 3). 이는 폴리머(2)의 벤질 프로톤(H_{20})에 대한 폴리머(5)의 브로모벤질 프로톤(H_{26})의 적분비로부터 측정된 결과이다(도 3).

[0112] (반응식 1)

[0113] 

[0114] (반응식 2)

[0115] 

[0116] 코움 구조를 갖는 비스이미다졸리움계 가교형 분리막(BI-cPESs, 1)의 형성

[0117] 가교형 분리막은 DMF, NMP, DMAc 및 DMSO와 같은 유기용매에 녹지 않으며, 이러한 성질을 이용하여 가교형 네트워크가 성공적으로 형성됨을 알 수 있다. 가교밀도의 간접 측정법인 겔분율(gel fraction)은 3개의 모든 가교형 BI-cPES-10, BI-cPES-6, BI-cPES-4 분리막에서 92%로 매우 높았다(표 1 참조).

[0118] Br-PES(2) 및 가교형 BI-cPES 분리막(1)의 FT-IR 스펙트럼을 비교함으로써 가교형 분리막의 구조를 추가적으로 확인하였다(도 4). Br-PES(2)의 C-Br 스트레칭 바이브레이션에 상응하는 653 cm^{-1}에서의 피크는 사라지고, 1590

cm^{-1} 및 758 cm^{-1}에서 특징적인 피크가 나타나는데, 이는 이미다졸리움 양이온의 진동 모드에 기인하며, 이미다졸리움기의 성공적인 결합을 나타낸다.

[0119] [표 1] Br-PES(2)와 가교형 BI-cPES 분리막(1)의 용해도 및 겔분율

Membrane	Gel fraction (%)	Solubility			
		DMF	DMSO	DMAc	NMP
Br-PES	NA[b]	+	+	+	+
BI-cPES-4	92.2	−	−	−	−
BI-cPES-6	92.4	−	−	−	−
BI-cPES-10	92.1	−	−	−	−

[0120] [a] +: soluble and −: insoluble [b]: Not applicable

[0121] 코움 구조를 갖는 비스이미다졸리움계 가교형 분리막(BI-cPESs, 1)의 형태

[0122] 비스이미다졸리움계 가교형 분리막(1)의 형태(morphological) 분석은 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)과 X선 작은각 산란(SAXS)에 의해 수행되었다. 탭핑 모드 AFM 이미지는 3개의 모든 가교형 BI-cPES-10, BI-cPES-6, BI-cPES-4 분리막 모두 친수성 및 소수성 블록 사이에 상분리가 일어남을 보여 주었다. 그러나 상분리는 BI-cPES-4, BI-cPES-6 분리막에 비해 긴 알킬 사슬을 가진 BI-cPES-10 분리막에서 현저하게 일어났다. BI-cPES-10의 AFM 이미지에서 보다 넓은 소수성 채널을 가진 반면 BI-cPES-4와 BI-cPES-6 의 AFM 이미지에서는 더 좁은 채널을 보였다(도 5와 표 2)

[0123] [표 2] 가교형 BI-cPES 분리막의 SAXS 및 AFM 데이터

Membrane	*q*-value ($Å^{-1}$)	Ionic domain spacing (nm)	Ionic cluster size from AFM (nm)
BI-cPES-4	0.037	17	8
BI-cPES-6	0.024	26	12
BI-cPES-10	0.021	30	23

[0124]

[0125] SAXS 결과는 산란 벡터 *q*의 함수로서 세기를 도 6에 플로팅하여 나타내었다(도 6 참조). 0.02 $Å^{-1}$에서 상대적으로 긴 알킬 체인을 가진 BI-cPES-6 및 BI-cPES-10(실시예 2 및 3)에 대한 분명한 이오노머 피크가 SAXS 프로필에서 관찰되었고, 이는 이온 도메인과 함께 나노상 분리의 형성을 의미한다. 반대로, 더 높은 *q*값에서의 훨씬 브로드한 피크는 매우 짧은 알킬 체인을 갖는 BI-cPES-4(실시예 1)를 나타내고, 이는 이 고분자에서 상-분리가 덜 분명하다는 것을 의미한다. 도메인 사이의 간격(interdomain spacings)인 *d* 값은 실시예 1(BI-cPES-4)보다 실시예 2(BI-cPES-6) 및 실시예 3(BI-cPES-10)에서 훨씬 크고, 26과 30nm 사이의 범위에 있다(표 2 참조). BI-cPES-6의 코움 구조가 덜 분명함에도 불구하고, 이들 가교형 고분자(BI-cPES-6 및 BI-cPES-10)의 코움 구조는 그들의 큰 *d* 값에 기인한 것으로 보인다. 다른 문헌에서 개시된 AEM의 *d* 값은 위 고분자들보다 훨씬 작고 BI-cPES-4(실시예 1)에서 얻어진 값인 17nm에 상응한다.

[0126] SAXS와 AFM 분석은 이온 클러스터를 형성하기 위한 친수성 및 소수성 응집물(aggregates) 사이의 상분리가 비스이마다졸리움 가교제 사이의 긴 알킬 사슬에 의해 촉진된 것으로 판단된다. 아래에서 볼 수 있듯이, 긴 알킬 사슬(즉, BI-cPES-10)을 가진 코움 형상의 BI-cPES 구조에 의한 자체응집형은 전도도와 치수 안정성에 강한 영향을 준다. 또한 SAXS와 AFM 분석에 의해 이온 전도성 경로는 두 개의 이미다졸 가교제 사이의 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라 더 많이 상호연결된다는 것을 보여준다. 그러므로 이온 전도도가 클수록 더 긴 알킬 사슬을 가진 비스이미다졸리움 가교형 PES 분리막(BI-cPES-10 〉 BI-cPES-6 〉 BI-cPES-4)이 기대된다.

[0127] 이온 교환 용량(IEC)과 하이드록사이드 전도도

[0128] meq/g으로 측정되는 이온 교환 용량(IEC)은 AEM의 성능을 결정하는 중요한 파라미터이고 분리막에서 이온 전도성 사이트 밀도에 관한 정보를 제공한다. 비스이미다졸리움계 가교형 BI-cPES 분리막의 IEC은 산-염기 적정법을

사용하여 측정되었고, 그 값의 범위가 1.13~1.20 meq/g이었다(표 3 참조). 비스이미다졸리움 양이온의 더 긴 알킬 사슬 길이로 인한 강화된 소수성 때문에 IEC 값은 감소하였다. 실시예3(BI-cPES-10)이 가장 낮은 IEC 값(1.13 meq/g)을 나타내었다.

[0129] [표 3] BI-cPES 분리막의 IEC, 전도도, 겉보기 활성화 에너지(E_a)

Membrane	IEC (meq/g)	Conductivity (S/cm)				[a]Ea
		20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	
BI-cPES-4	1.20	0.012	0.026	0.040	0.061	23.0
BI-cPES-6	1.18	0.016	0.034	0.054	0.074	21.8
BI-cPES-10	1.13	0.027	0.050	0.070	0.090	17.1

[0130] [a]E_a: in kJ/mol

[0131] BI-cPES 분리막(BI-cPESs)의 하이드록사이드 전도도는 20~80℃의 물에서 측정되었다(표 3 참조). 가장 긴 알킬 사슬을 가진 실시예3(BI-cPES-10)은 1.13 meg/g의 IEC를 가지면서도 20℃에서 0.027 S/cm의 높은 전도도를 나타내었다. 이러한 전도도는 일반적인 AEM 분리막(AEMs) 중에서 측정된 값보다 훨씬 큰 값이고 가교형 AEMs에 대해 측정한 가장 높은 IEC보다 높은 값이다. 전도성기를 희석시키는 소수성 네트워크를 통해 가교가 이루어지는 대부분의 가교형 시스템에서와 달리, 본 명세서에 기재된 가교형 고분자는 이온 전도체로도 작용하는 비스이미다졸리움기에 의해 결합된다. 그러므로 가교결합은 분리막 전도도를 감소시키기 않았다.

[0132] 코움 구조를 갖는 친수성 및 소수성 응집물(aggregates) 사이의 상분리에 의해 형성되는 상호연결된 나노채널 경로는 심지어 낮은 IEC값에서 긴 알킬 사슬로 가교된 분리막에서 전도도를 더 향상시켰다. SAXS와 AFM에서 모두 확인할 수 있는 것처럼, BI-cPES-10이 가장 큰 이온채널을 형성하였고, 이 분리막이 가장 높은 전도도를 가진다는 것을 보여 주었다.

[0133] 또한 가교형 BI-cPES 분리막의 전도도는 높은 온도 의존성을 가진 아레니우스 타입의 거동을 보여주었다(도 7와 표 3). 3개의 모든 가교형 BI-cPES 분리막은 80℃에서 0.06 S/cm를 초과하는 전도도를 나타내었고, 이는 비슷한 IEC을 갖는 일반적인 AEM의 전도도보다 더 크다. 아레니우스 플롯의 기울기로부터 평가된 하이드록사이드 전도의 겉보기(apparent) 활성화 에너지($\triangle E_a$)는 실시예3(BI-cPES-10)의 활성화 에너지(17.1 kJ/mol)가 실시예2(BI-cPES-6)의 활성화 에너지(21.8 kJ/mol) 및 실시예 1(BI-cPES-4)의 활성화 에너지(23.0 kJ/mol)보다 상당히 낮다는 것을 보여주었다. 이러한 결과는 하이드록사이드 이온이 이송될 수 있는 이온 채널의 퍼콜레이션 임계치(percolation threshold)가 전도성 채널을 형성하기 위해 자체 응집되는 긴 알킬 사슬을 가진 코움 구조의 폴리머(BI-cPES-10)에서 달성된다는 것을 나타낸다. 실제로 측정된 모든 온도에서 BI-cPES-4와 BI-cPES-6 사이의 전도도 차이는 BI-cPES-6과 BI-cPES-10 사이의 전도도 차이보다 작다(표 3).

[0134] 수분 흡수 및 치수 안정성

[0135] 대부분의 음이온 교환막(AEM)에서 분리막에 의한 수분 흡수는 물분자가 음이온 수송을 위한 전달자로 작용하기 때문에 하이드록사이드 전도도와 밀접하게 관련된다. 그러나 과량의 수분흡수는 심각한 팽윤현상을 일으켜 음이온 교환막을 적용하는데 분리막을 기계적으로 매우 약하게 만든다. 가교형 BI-cPES 분리막의 수분 흡수는 20℃와 80℃의 온도에서 측정되었다(표 4 참조). 예상한 바와 같이, 가교결합은 팽윤 현상을 효율적으로 억제하였고 심지어 80℃에서 모든 가교형 BI-cPES 분리막의 수분 흡수는 매우 작았다(<12%). 이는 위 분리막이 심지어 높은 온도에서의 물에서도 유연성을 갖고 있다는 것을 나타내는 것이다. 가장 적은 수분 흡수는 수분 흡수를 방해하는 자체 응집 구조를 형성하는 BI-cPES-10 에서 확인되었다.

[0136] 연료 전지 분야에서, 수분 흡수(WU)와 전도도(σ)는 특히 중요하다. 매우 낮은 수분 흡수와 함께 매우 높은 전도도를 갖는, 코움 구조의 비스이미다졸리움계 가교형 BI-cPES-10 분리막(실시예 3)은 AEMFC 분야에서 이상적인 막을 제공한다.

[0137] 가교형 BI-cPES 분리막의 치수 안정성을 살펴 보면, 모든 가교형 BI-cPES 분리막은, 예상한 바와 같이, 매우 낮은 팽윤 현상을 보였다(표 4 참조) 비스이미다졸리움 양이온의 알킬 사슬 길이를 증가시키면 팽윤현상을 줄일 수 있었다. 가교된 삼차원 네트워크와 코움 형상의 폴리머에 의해 형성된 자체 응집 구조의 결합 효과로 인해 BI-cPES-10 분리막(실시예 3)에서 가장 적은 팽윤현상이 일어났다.

[0138] [표 4] 가교형 BI-cPES 분리막의 수분 흡수 및 치수 안정성

Membrane	Water uptake (%)		Swelling ratio (Δf)	
	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
BI-CPES-4	9.40	11.3	5.20	7.10
BI-CPES-6	9.10	10.6	5.50	6.98
BI-CPES-10	8.70	9.90	4.90	6.75

[0139]

[0140] 열적 안정성 및 기계적 안정성

[0141] 하이드록사이드 형태에서 가교형 BI-cPES 분리막의 열적 안정성은 TGA에 의해 조사되었다(도 8 참조). 3% 미만인 막의 초기 중량 손실은 수화수와 잔량의 용매의 증발에 상응한다. 3개의 모든 가교형 분리막에 대해 2스텝 중량 손실을 보여준다. 340~450℃ 사이에서의 첫번째 중량 손실은 이미다졸리움기의 손실에 상응한다. 470℃로부터의 중량 손실의 두 번째 단계는 폴리머 측쇄와 주쇄의 분해(degradation)에 상응한다. 비스이미다졸리움계 가교형 BI-cPES 분리막은 일반적인 가교형 4급 암모늄 또는 4급 구아니디늄 양이온에 비해 높은 열적 안정성을 보였다. 높은 열적 안정성은 분리막의 pH 값 차이에 의해 발생하는 열역학적 전압 손실을 줄이기 위해 AEM 연료전지에 바람직한 물성이다. 이들 결과는 가교제로서 알킬 비스이미다졸을 도입하는 것이 열적 안정성을 강화시키고 폴리머 주쇄의 높은 견고성을 유지시킨다는 것을 나타낸다.

[0142] 기계적 특성은 AEMFC 막 전극 어셈블리를 제조하는데 필수적인 파라미터이다. 가교형 BI-cPES 분리막의 기계적 특성은 50% 상대습도에서 측정되었다(표 5 및 도 9 참조). 비스이미다졸리움계 가교형 BI-cPES 분리막은 2.1 - 3.9 GPa 범위의 높은 영률을 나타내었다. 영률은 두 개의 이미다졸리움기 사이의 알킬 사슬 길이와 함께 증가된다. 즉 긴 알킬 사슬을 갖는 BI-cPES-10(실시예3)에서 3.9 GPa로 실시예2(BI-cPES-6)의 2.4 GPa 및 실시예1(BI-cPES-4)의 2.1 GPa 보다 큰 값을 나타내었다. 이는 가교형 코움 구조의 폴리머 분리막(BI-cPES-10)에서 자체 응집 구조 때문에 강화된 기계적 특성을 나타내는 것이다.

[0143] [표 5] 가교형 BI-cPES 분리막의 UTM 데이터

Membrane	Stress (MPa)	Strain (%)	Young's modulus (GPa)
BI-cPES-4	56.49	4.44	2.1
BI-cPES-6	69.96	4.34	2.4
BI-cPES-10	72.18	2.40	3.9

[0144]

[0145] 화학적 안정성

[0146] 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성 이외에, 60℃에서 2M NaOH에 350 시간동안 막을 담그기 전후의 전도도와 IEC를 비교함으로써 알카리 용액에서 가교형 BI-cPES 분리막의 장기안정성(long-term tolerance)을 조사하였다(도 10). 전도도의 변화는 20℃에서 매 48시간마다 측정되었다. 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 BI-cPES 분리막 모두 기본 상태에서 열처리한 후 그들의 최초 전도도에서 약간 전도도가 감소하였다. 200시간 후에는 IEC와 전도도에서 약간의 변화가 관찰되었지만, 200시간이 될 때까지는 전도도의 상당한 변화는 관찰되지 않았다(도 10 및 표 6 참조). 이러한 가교형 BI-cPES 분리막의 알칼리 안정성은 전형적인 AEM에 비해 매우 높은 것이다. 왜냐하면 전형적인 AEM은 일반적으로 본 실험에서 진행한 것과 같은 고온의 진한 염기성 용액(concentrated basic solution)에서 불안정하기 때문이다.

[0147] [표 6] 60℃에서 2M NaOH에 350시간 동안 침지시키기 전과 후의 가교형 BI-cPES 분리막의 전도도 및 IEC

Membrane	Conductivity at 20°C (S/cm)		IEC (meq/g)	
	Before	After	Before	After
BI-cPES-4	0.012	0.008	1.20	1.13±0.02
BI-cPES-6	0.016	0.012	1.18	1.11±0.02
BI-cPES-10	0.027	0.022	1.13	1.05±0.02

[0148]

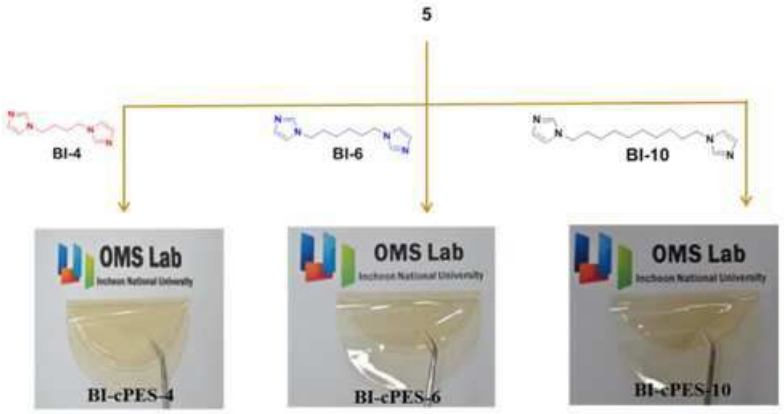
[0149] 또한, 비스이미다졸리움 그룹 및 고분자 주쇄의 분해를 조사하기 위해 기본 조건 하에 열처리에 노출되기 전과 후의 IR 스펙트럼을 비교함으로써 실시예 1 내지 3에 따른 가교형 BI-cPES 분리막(BI-cPES-4, BI-cPEs-6 and BI-cPES-10)을 구조적으로 분석하였다. 도 11에서 볼 수 있는 것처럼, IR 스펙트럼에서 이들 분리막의 상당한 변화는 관찰되지 않았다. 이미다졸리움 그룹에 대응되는 1590 cm^{-1}와 758 cm^{-1}의 특징적인 피크와 술폰 고분자 주쇄에 대응되는 1319 및 1151 cm^{-1}의 특징적인 피크는 동일하게 유지되었다. 그러므로 가교형 BI-cPES 분리막의 구조적인 일체성은 혹독한 알칼리성 조건에서도 유지되는 것을 알 수 있고, 이는 우수한 화학적 안정성이 있다는 의미이다.

[0150] 본 명세서에서, 신규한 음이온 교환막으로서 C_4~C_{10}의 다른 알킬 체인을 가진 알킬 비스이미다졸리움계 가교형 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 블록 공중합체를 합성하였다. 또한 본 명세서에 사용된 알킬 비스이미다졸리움기는 최초로 가교제 뿐만 아니라 이온 전도체로서 기능을 동시에 한다는 점에 그 특징이 있다. 비스이미다졸리움계 가교형 BI-cPES 분리막은 종래의 AEM보다 성능이 매우 우수함을 알 수 있고, 또한 높은 전도도와 우수한 치수 안정성을 가진 몇 안 되는 가교형 분리막에 속함을 알 수 있다. 특히 본 발명의 실시예 3(BI-cPES-10)에 따른 분리막은 긴 펜던트 소수성 곁사슬을 도입함으로써 자체-응집 구조를 형성하였고, 이로 인해 코움-구조로 이루어짐을 알 수 있다. 가교형 코움-구조 시스템은 심지어 낮은 IEC 값과 낮은 수분 흡수에서 높은 전도성을 달성하였다. 또한 가교 네트워크와 함께 코움 구조의 길 사슬의 결합은 특히 본 발명의 실시예 3(BI-cPES-10)에 따른 분리막이AEM 연료 전지의 전극으로서 유망한 막이라는 것을 나타낸다.

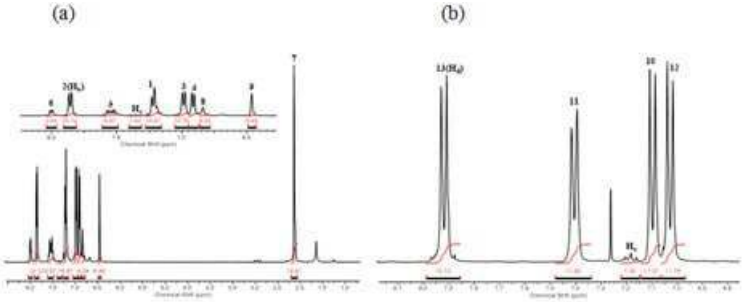
[0151] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

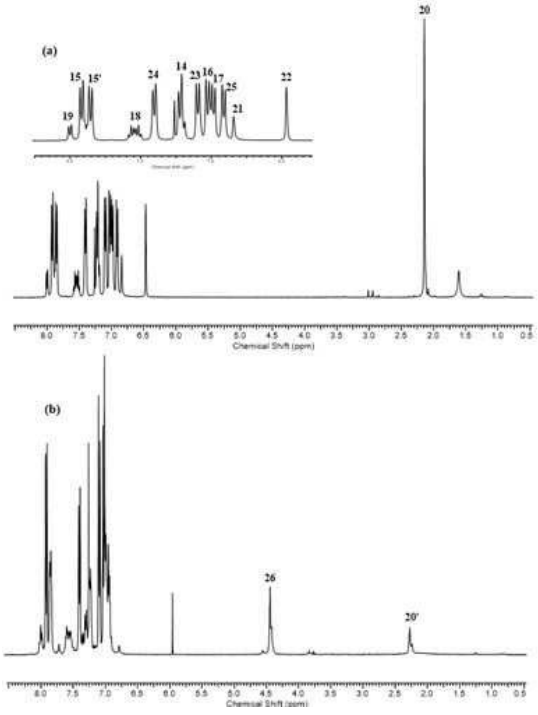
도면1



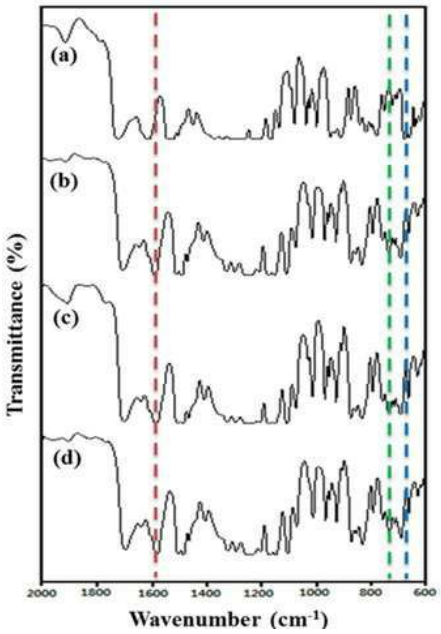
도면2


(a)
(b)

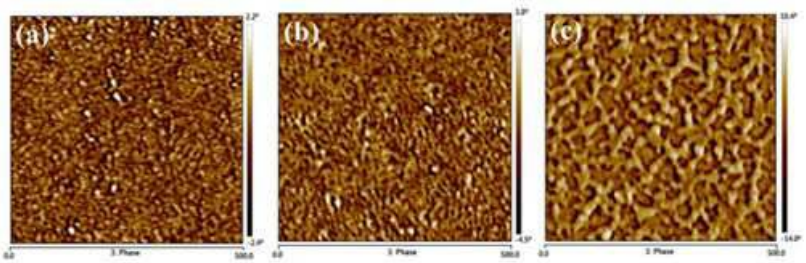
도면3


(a)
15
15'
24
14
23
16
17
25
22
19
18
21
20
(b)
26
20'
Chemical Shift (ppm)

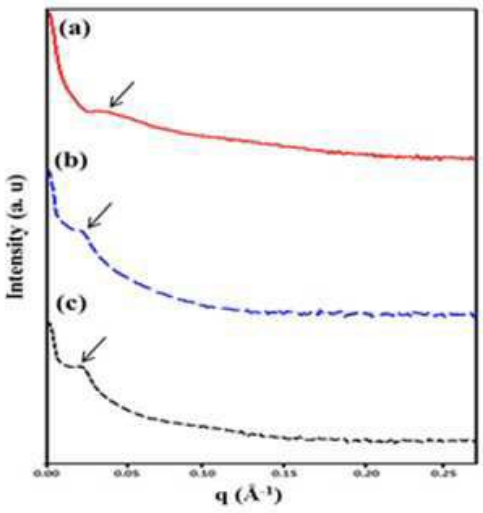
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
Transmittance (%)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber (cm-1)

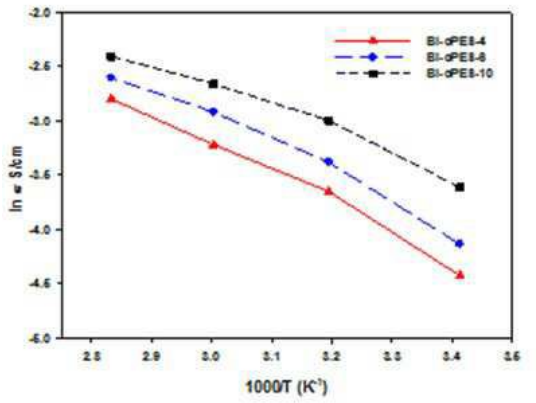
도면5


(a)
(b)
(c)

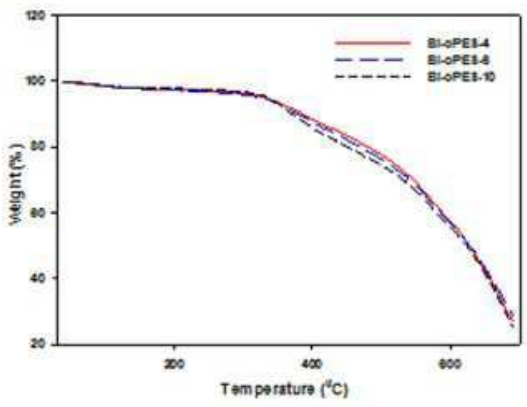
도면6


(a)
(b)
(c)
Intensity (a. u)
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
q (Å-1)

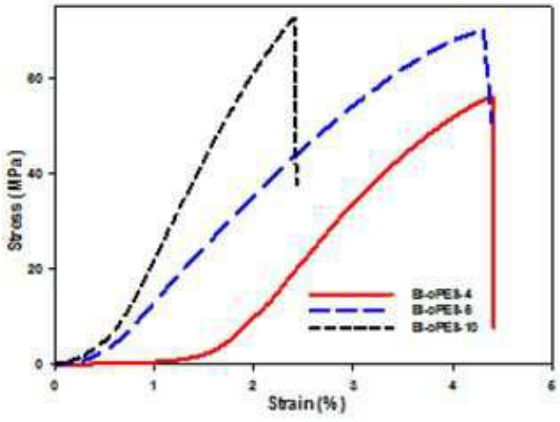
도면7


Bi-oPES-4
Bi-oPES-6
Bi-oPES-10
ln σ S/cm
1000/T (K⁻¹)

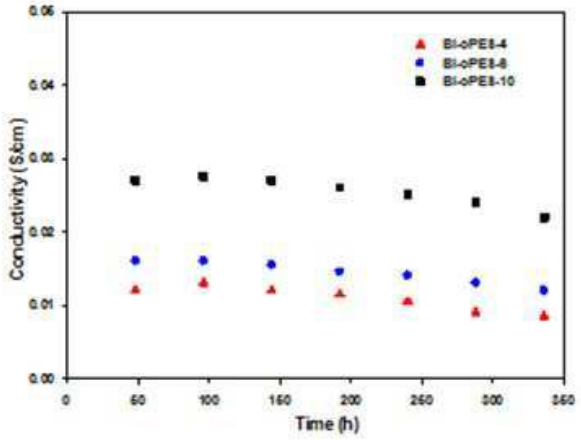
도면8


Bi-oPES-4
Bi-oPES-6
Bi-oPES-10
Weight (%)
Temperature (°C)

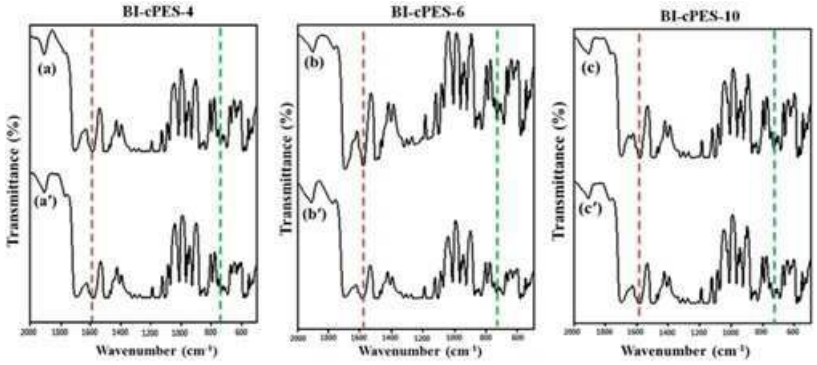
도면9


Bi-oPES-4
Bi-oPES-6
Bi-oPES-10
Stress (MPa)
Strain (%)

도면10


BI-cPES-4
BI-cPES-6
BI-cPES-10
Conductivity (S/cm)
Time (h)

도면11


BI-cPES-4
BI-cPES-6
BI-cPES-10
Transmittance (%)
Wavenumber (cm⁻¹)