(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0026132
(43) 공개일자 2019년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1025 (2016.01) *C08G 65/40* (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/083 (2016.01) *H01M 8/103* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1025 (2013.01)
C08G 65/4012 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0112475
(22) 출원일자 2017년09월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302호(엘아이지 사천리가)
이별님
경상남도 진주시 소호로 39, 114동 2203호(충무공동, 한림 풀에버)
손태양
경상남도 진주시 도동로189번길 3-1, 2층(하대동)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 14 항

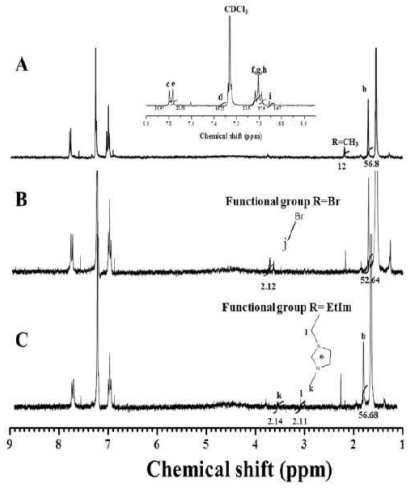
(54) 발명의 명칭 **폴리에테르에테르케톤 계열의 공중합체를 포함하는 연료전지용 음이온교환막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다양한 용매에 대하여 용해도가 우수하고, 기계적 강도 및 수치 안정성이 향상된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체, 이를 포함하는 연료전지용 음이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 폴리에테르에테르케톤 계열의 공중합체 내에 이미다졸륨기를 도입하여, 용해성 뿐만 아니라 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성을 높인 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 제공함으로써, 종래의 공중합체를 이용한 음이온교환막의 단점이였던 용해성, 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성을 개선할 수 있었다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 65/48 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)
H01M 8/103 (2013.01)
H01M 8/1072 (2013.01)
H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016-0961
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응 기술개발사업
연구과제명 이온전도도가 향상된 고내구성 강화복합막의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경상대학교
연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

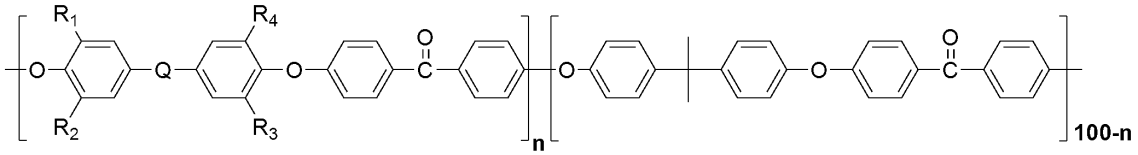
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체.

<화학식 Ⅰ>



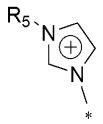
상기 화학식에서,

상기 R_1, R_2, R_3, R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 하기 구조식 1로 표시되는 이온성 액체의 양이온기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 n은 1 내지 99의 정수이다.

<구조식 1>



상기 구조식 1에서,

상기 R_5는 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 2

제1항에 따른 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 포함하는 연료전지의 음이온 교환막.

청구항 3

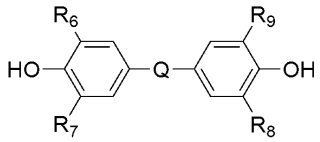
A) 하기 <화학식 1>로 표시되는 제1 단량체, 비스페놀 A계열의 제2 단량체 및 디플루오로벤조페논의 제3 단량체 및 제1 촉매를 유기용매에 용해 및 반응시켜 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계;

B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 공중합체를 유기용매 존재하에서, N-브로모숙신이미드 및 테트라클로로알칸을 첨가하여 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계;

C) 상기 B) 단계의 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체에 유기용매와 이미다졸 화합물을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 얻는 단계; 및

D) 상기 C) 단계의 공중합체를 유기용매에 녹인 후, 제막하는 단계;를 포함하는 연료전지의 음이온 교환막의 제조방법.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

상기 R_6, R_7, R_8, R_9는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

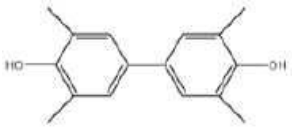
Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 4

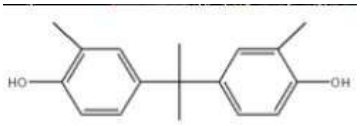
제3항에 있어서,

상기 제1 단량체는 하기 <화학식 2> 내지 <화학식 4>로 표시되는 것 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

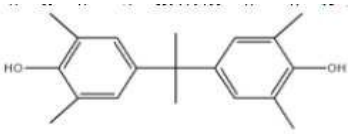
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>

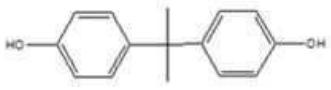


청구항 5

제3항에 있어서,

상기 제2 단량체는 하기 <화학식 5>로 표시되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

<화학식 5>

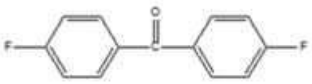


청구항 6

제3항에 있어서,

상기 제3 단량체는 하기 <화학식 6>으로 표시되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

<화학식 6>

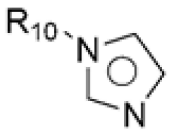


청구항 7

제3항에 있어서,

상기 이미다졸 화합물은 하기 화학식 7로 표시되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온 교환막의 제조방법.

<화학식 7>



상기 화학식 7에서,

상기 R_{10}는 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 촉매는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화마그네슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 B) 단계에는 비페닐옥사이드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체의 총 몰수를 100 몰% 기준으로 하여, 상기 제1 단량체가 5 내지 20 몰%, 상기 제2 단량체가 80 내지 95 몰%로 포함되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 제1 단량체와 제2 단량체의 총 몰수에 대하여 상기 제3 단량체는 1 내지 1.5 배의 몰로 포함되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온교환막의 제조방법.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 B) 단계는 100 내지 200 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 14

제3항에 있어서,

상기 C) 단계는 10 내지 100 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 연료전지의 음이온 교환막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다양한 용매에 대하여 용해도가 우수하고, 기계적 강도 및 수치 안정성이 향상된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체, 이를 포함하는 연료전지용 음이온교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 음이온 교환막(AEM) 연료전지는 비-귀금속 전극촉매의 활용 가능성, 연료의 용이한 산화, 산소의 빠른 환원 속도, 환원된 연료의 크로스오버(crossover), 촉매의 강화된 일산화탄소 내성, 및 비교적 간단한 물 관리 등의 많은 장점으로 인해 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)에 비해 최근에 많은 관심을 받아 왔고, 이에 따라 양성자 교환막(PEM)의 대안으로 음이온 교환막에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이러한 음이온 교환막으로 사용될 수 있는 고분자로는, 높은 수산화물(hydroxide) 전도도, 기계적 강도, 치수 안정성, 용해도 및 화학적 안정성이 필수조건으로 여겨지고 있다.

[0004] 최근까지 상술한 기준을 만족하는 음이온 교환막용 고분자로 무기물과 혼합된 폴리(비닐알콜), 폴리(페닐렌), 및 폴리(아릴렌에테르) 등의 주요 고분자 사슬을 갖는 고분자들이 개발되어 왔다. 상술한 종래 고분자들은 우수한 열 안정성과 같은 특성을 가지고 있음에도 불구하고, 높은 온도에서 낮은 전도도 및 알카리 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 평소 낮은 용해성을 가지고 있기 때문에 음이온 교환막 연료전지에 사용하는데 장기 내구성 등의 실용적인 한계가 있었다.

[0005] 따라서, 높은 용해도와 함께 기계적 안정성 및 치수 안정성이 향상된 음이온 교환막에 대한 개발의 필요성이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0052973호

발명의 내용

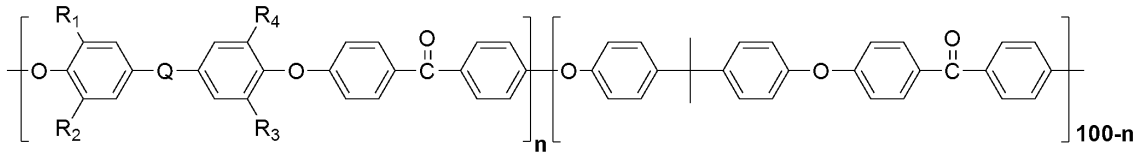
해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 높은 용해도와 기계적 안정성 및 치수 안정성이 모두 높은 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체 및 이를 포함하는 연료전지용 음이온교환막과 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 하기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 제공한다.

[0009] <화학식 I>

[0010] 

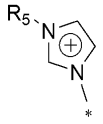
[0011] 상기 화학식에서,

[0012] 상기 R_1, R_2, R_3, R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 하기 구조식 1로 표시되는 이온성 액체의 양이온기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0013] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0014] 상기 n은 1 내지 99의 정수이다.

[0015] <구조식 1>

[0016] 

[0017] 상기 구조식 1에서,

[0018] 상기 R_5는 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0019] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 포함하는 연료전지의 음이온 교환막을 제공한다.

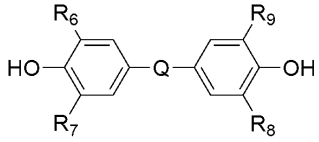
[0020] 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여, A) 하기 <화학식 1>로 표시되는 제1 단량체, 비스페놀 A계열의 제2 단량체 및 디플루오로벤조페논의 제3 단량체 및 제1 촉매를 유기용매에 용해 및 반응시켜 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계;

[0021] B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 공중합체를 유기용매 존재하에서, N-브로모숙신이미드 및 테트라클로로알칸을 첨가하여 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계;

[0022] C) 상기 B) 단계의 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체에 유기용매와 이미다졸 화합물을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 얻는 단계; 및

[0023] D) 상기 C) 단계의 공중합체를 유기용매에 녹인 후, 제막하는 단계;를 포함하는 연료전지의 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0024] <화학식 1>

[0025] 

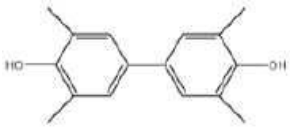
[0026] 상기 화학식 1에서,

[0027] 상기 R_6, R_7, R_8, R_9는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

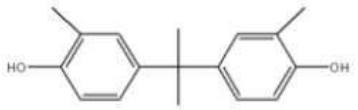
[0028] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0029] 상기 제1 단량체는 하기 <화학식 2> 내지 <화학식 4>로 표시되는 것 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

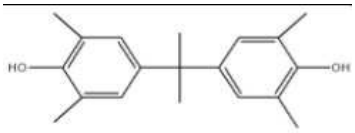
[0030] <화학식 2>

[0031] 

[0032] <화학식 3>

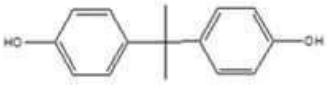
[0033] 

[0034] <화학식 4>

[0035] 

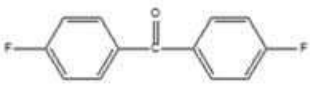
[0036] 상기 제2 단량체는 하기 <화학식 5>로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0037] <화학식 5>

[0038] 

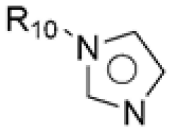
[0039] 상기 제3 단량체는 하기 <화학식 6>으로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0040] <화학식 6>

[0041] 

[0042] 상기 이미다졸 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0043] <화학식 7>

[0044] 

[0045] 상기 화학식 7에서,

[0046] 상기 R_{10}는 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0047] 상기 촉매는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화마그네슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[0048] 상기 유기용매는 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[0049] 상기 B) 단계에는 비페닐퍼옥사이드를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체의 총 몰수를 100 몰% 기준으로 하여, 상기 제1 단량체가 5 내지 20 몰%, 상기 제2 단량체가 80 내지 95 몰%로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0051] 상기 제1 단량체와 제2 단량체의 총 몰수에 대하여 상기 제3 단량체는 1 내지 1.5 배의 몰로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0052] 상기 B) 단계는 100 내지 200 ℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0053] 상기 C) 단계는 10 내지 100 ℃에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0054] 본 발명에 따르면, 폴리에테르에테르케톤 계열의 공중합체 내에 이미다졸륨기를 도입하여, 용해성 뿐만 아니라 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성을 높인 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 제공함으로써, 종래의 공중합체를 이용한 음이온교환막의 단점이였던 용해성, 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성을 개선할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 합성예 1로부터 제조된 QMBP-PEEK의 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다.

도 2는 합성예 2로부터 제조된 DMBPA-PEEK의 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다.

도 3은 합성예 3으로부터 제조된 QMBPA-PEEK의 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다.

도 4는 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 실제 모습을 촬영한 사진이다.

도 5는 합성예 1, 실시예 1, 4로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 함수율(%) 결과 그래프이다.

도 6은 합성예 2, 실시예 2, 5로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 함수율(%) 결과 그래프이다.

도 7는 합성예 3, 실시예 3, 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 함수율(%) 결과 그래프이다.

도 8은 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 이온교환용량(meq/g)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

도 9는 합성예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 이온전도도(S/cm)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

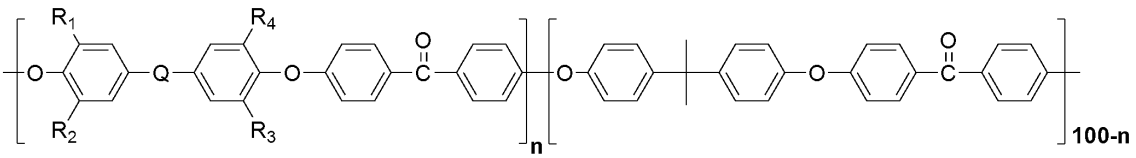
도 10은 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 이온전도도(S/cm)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0057] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체에 관한 것이다.

[0058] <화학식 Ⅰ>

[0059] 

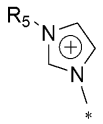
[0060] 상기 화학식 Ⅰ에서,

[0061] 상기 R_1, R_2, R_3, R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 하기 구조식 1로 표시되는 이온성 액체의 양이온기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0062] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0063] 상기 n은 1 내지 99의 정수이다.

[0064] <구조식 1>

[0065] 

[0066] 상기 구조식 1에서,

[0067] 상기 R_5는 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0068] 이때, 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체의 평균분자량은 1000 내지 2500인 것이 바람직하다.

[0069] 상기 공중합체는 이미다졸륨기를 갖는 단량체를 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체 주쇄 내에 도입한 것을 특징으로 하는데, 상기 이미다졸륨기를 갖는 단량체는, 음이온교환기인 이미다졸륨기를 부여함으로써, 상기 공중합체에서 이온교환능력뿐만 아니라, 이온전도도 및 용해도를 향상시킬 수 있다.

[0070] 상기 본 발명의 화학식 Ⅰ로 표시되는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체는 이온교환용량이 우수하고, 고강도의 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 주쇄 즉, 지지체로 사용함으로써 기계적 물성이 향상될 뿐만 아니라, 상술한 구조가 아닌 다른 공중합체에 비해, 높은 온도에서 적정량의 함수율을 가짐으로써 취성이 크게 낮아져 강도가 개선되고, 낮은 막면적 저항을 가짐으로써 우수한 이온전도도를 가지며, 막의 유연성이 증가하여 전체적인 막의 이온분포도가 향상되며, 용매에 대해 우수한 용해도를 가지기 때문에 막 형성에 있어서 용이성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0071] 따라서, 본 발명의 공중합체는 용매에 대해 우수한 용해성을 가지면서, 전기저항이 낮아 이온전도도가 개선되고, 이온교환능력, 기계적물성, 화학적 물성, 가공성 및 내열성이 향상된 연료전지용 음이온교환막을 형성하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0072] 본 발명의 다른 측면은 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 포함하는 연료전지용 음이온교환막에 관한 것이다.

[0073] 구체적으로 상기 연료전지의 음이온교환막용 공중합체를 포함하는 조성물을 테플론 등과 같은 기판상에 도포하고, 처리함으로써, 단일막 구조를 갖는 연료전지용 음이온교환막을 나타내는 것이다.

[0074] 상기 음이온교환막은 이온교환능력, 내열성을 비롯하여, 가공성 즉 제조의 용이성을 동시에 만족하여야 하기 때문에, 상기 음이온교환막의 두께가 90 내지 110 ㎛인 것이 바람직하다.

[0075] 보다 바람직하게, 상기 <화학식 Ⅰ>로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르에테르케톤계 공중합체는, 상기 n은 몰 분율을 의미하는 것으로 상기 n이 5 내지 10 몰분율(%)인 것일 수 있는데, 왜냐하면 상기 몰분율을 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체로 음이온교환막을 제조할 경우, 높은 온도 조건에서도 이온전도도, 이온교환능력 모두가 우수하면서, 동시에 물리적 강도 및 내열성 특성도 우수한 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[0076] 만약 상기 <화학식 Ⅰ>로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르에테르케톤계 공중합체에서, 상기 n이 10 몰분율%를 초과하는 것일 경우, 음이온교환막이 형성됨에 있어서, 물리적 강도가 현저히 낮아, 막으로 형성되지 못하거나 손상이 발생하므로, 저항이 증가하게되고 이온전도도가 2 배 이상 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 구체적으로 상기 음이온교환막은 질소 기류 하에서 열 중량 분석으로 분석한 결과, 500 ℃ 이상에서 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체의 주쇄 사슬(backbone chain)의 열화가 시작되는, 매우 우수한 열적 안정성을 갖고 있는 것을 확인하였다.

[0078] 또한 상기 음이온교환막은 고온(60 내지 90 ℃)에서 24 시간이 지날 경우에 대한 함수율을 측정하였고, 이의 결

과 함수율이 10 내지 30% 미만으로 증가되었음을 확인하였다. 구체적으로 상기 <화학식 I>로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르에테르케톤계 공중합체는, 이미다졸륨기로의 치환율이 높아짐에 따라 함수율도 증가하는 경향을 보였으나, 고온에서 30% 이상으로 함수율이 증가하지 않는 것으로 보아, 본 발명에 따른 구조를 갖는 <화학식 I>로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르에테르케톤계 공중합체의 함수율 증가폭은 최대 15%에 불과하며, 고온에서도 30% 미만의 낮은 함수율을 유지하는 것을 확인하였다. 이에 본 발명에 따른 <화학식 I>로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 포함하는 음이온 교환막은 종래 이미다졸륨기를 갖는 다른 공중합체를 포함하는 음이온 교환막에 비하여 유의미한 범위로 개선된 수치 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0079] 또한 본원 발명의 음이온교환막의 음이온교환용량을 측정한 결과, 이미다졸륨기를 도입하지 않은 경우에 비해 0.1 내지 0.4 meq/g의 매우 우수한 음이온교환용량을 가지고 있음을 확인하였다.

[0080] 나아가 온도에 따른 이온전도도 역시 0.005 내지 0.030 S/cm으로, 아무런 이미다졸륨기가 도입되지 않은 실시예 1의 음이온 교환막에 비해 2 배, 4 배 이상 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명은 상기 음이온교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0082] 상기 음이온교환막을 포함하는 연료전지는 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC) 또는 붕소화물연료전지(borohydride fuel cell, BFC)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지는, 열적 안정성으로 인해 교환막 사이의 pH 값의 차이로 인한 열역학적 전압 손실을 감소시키는 효과가 있다.

[0083] 본 발명의 또 다른 측면은 아래 단계들을 포함하는 연료전지용 음이온교환막의 제조방법에 관한 것이다.

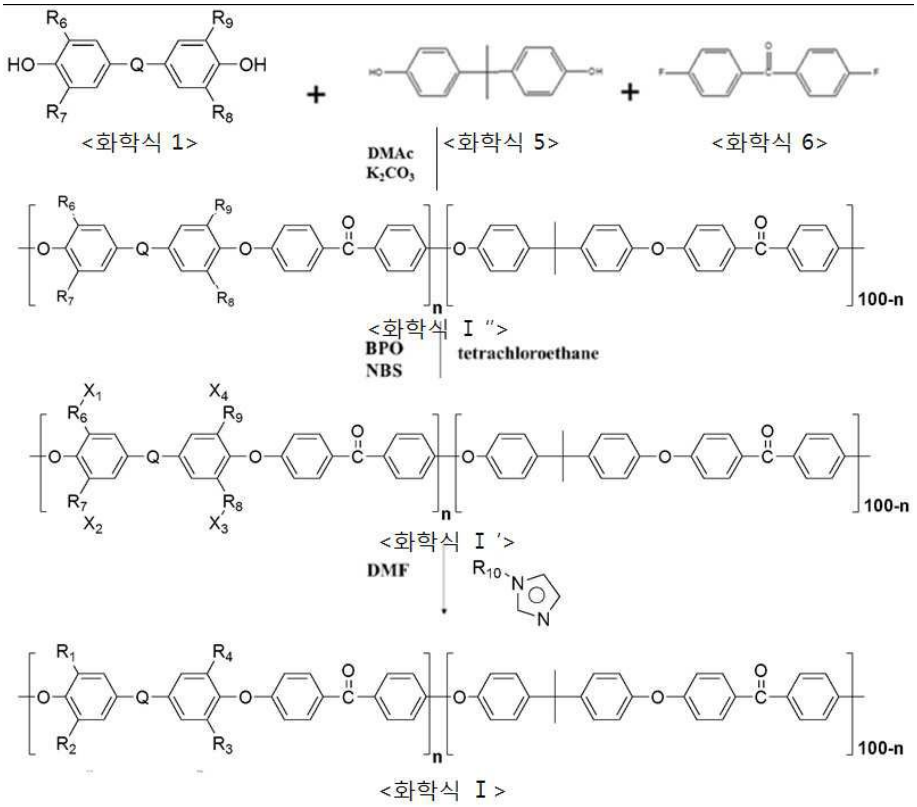
[0084] A) 하기 <화학식 1>의 제1 단량체, 비스페놀 A계열의 제2 단량체 및 디플루오로벤조페논의 제3 단량체 및 제1 촉매를 유기용매에 용해 및 반응시켜 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계;

[0085] B) 상기 A) 단계를 통해 얻은 공중합체를 유기용매 존재하에서, N-브로모숙신이미드 및 테트라클로로알칸을 첨가하여 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계;

[0086] C) 상기 B) 단계의 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체에 제3 용매와 이미다졸 화합물을 첨가하여 제1항의 기재의 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 얻는 단계; 및

[0087] D) 상기 C) 단계의 공중합체를 유기용매에 녹인 후, 제막하는 단계;를 포함하는데, 이는 구체적으로 하기 반응식 1로 표시되는 나타낼 수 있다.

[0088] <반응식 1>



[0089]

[0090] 상기 반응식 1에서,

[0091] 상기 R_1, R_2, R_3, R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 하기 구조식 1로 표시되는 작용기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

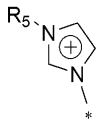
[0092] 상기 R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0093] 상기 X_1, X_2, X_3, X_4는 각각 독립적으로 수소 또는 브롬(Br)이며,

[0094] 상기 Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0095] 상기 n은 1 내지 99의 정수이다.

[0096] <구조식 1>



[0097]

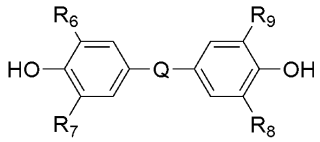
[0098] 상기 구조식 1에서,

[0099] 상기 R_5는 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0100] 상기 반응식 1에서 사용된 약호 DMAc는 디메틸아세트아마이드를 의미하고, BPO는 비페닐퍼옥사이드이며, NBS는 N-브로모숙신이미드이며, DMF는 디메틸포름아미드이다.

[0101] 우선, 상기 A) 단계는, 하기 <화학식 1>로 표시되는 제1 단량체, 비스페놀 A계열의 제2 단량체 및 디플루오로벤조페논의 제3 단량체 및 제1 촉매를 유기용매에 용해 및 반응시켜 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계이다.

[0102] <화학식 1>

[0103] 

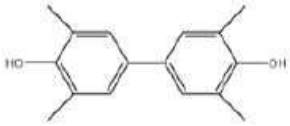
[0104] 상기 화학식 1에서,

[0105] 상기 R_6, R_7, R_8, R_9는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

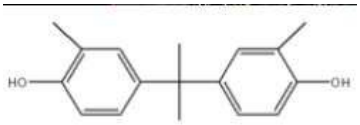
[0106] Q는 단일결합이거나; O, S, CO, SO_2, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p(1\leq P\leq 10)$, $(CF_2)_q(1\leq q\leq 10)$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, CO-NH 및 $C(CH_3)(CF_3)$ 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0107] 이때 상기 제1 단량체는 하기 <화학식 2> 내지 <화학식 4>로 표시되는 것 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

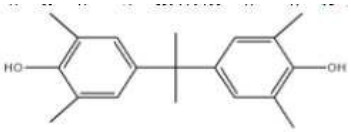
[0108] <화학식 2>

[0109] 

[0110] <화학식 3>

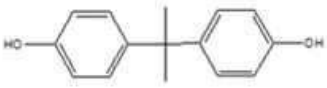
[0111] 

[0112] <화학식 4>

[0113] 

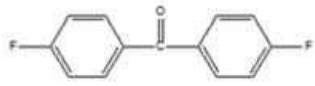
[0114] 또한, 상기 제2 단량체는 하기 <화학식 5>로 표시되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0115] <화학식 5>

[0116] 

[0117] 상기 제3 단량체는 하기 <화학식 6>으로 표시되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0118] <화학식 6>

[0119] 

[0120] 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체의 총 몰수를 100 몰% 기준으로 하여, 상기 제1 단량체가 5 내지 20 몰%, 상기 제2 단량체가 80 내지 95 몰%로 포함되는 것이 바람직하다. 그러나 후술하는 실험예에서 확인된 바와 같이 다방면의 이온전도도, 기계적물성, 이온교환용량, 용해성 등의 효과를 따져보았을 때 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체의 총 몰수를 100 몰% 기준으로 하여, 상기 제1 단량체가 5 내지 10 몰%, 상기 제2 단량체가 90 내지 95 몰%로 포함되는 것이 가장 바람직하다.

[0121] 상기 A) 단계의 반응은, 상기 제1 단량체와 제2 단량체에 존재하는 ??OH 기와 제3 단량체에 존재하는 ??F기가 반응하여 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체로 중합되는 매커니즘이기 때문에, 상기 제1 단량체와 제2 단량체의 총 몰수에 대하여 상기 제3 단량체는 1 내지 1.5 배의 몰로 포함되어야 하며, 바람직하게 상기 제1 단량체와 제2 단량체의 총 몰수에 대하여 상기 제3 단량체는 1 배의 몰로 포함되는 것이 원하는 몰분율의 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 제조하는데 용이하다. 상기 A) 단계 반응을 통해 제조된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체 중간체는 상기 반응식 1에서 화학식 I''의 구조로 표시되는 것일 수 있다.

[0122] 또한 상기 A) 단계에서 사용되는 촉매는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화마그네슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있고, 탄산칼슘을 사용하는 것이 가장 높은 수율로, 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 제조할 수 있기 때문에, 가장 바람직하다.

[0123] 상기 촉매는 상기 제1 단량체, 제2 단량체의 전체 혼합물 1몰을 기준으로 2몰 이상으로 혼합될 수 있다. 상기 촉매가 상기 제1 단량체, 제2 단량체의 전체 혼합물 1몰을 기준으로 2몰 미만이면 촉매의 함량이 낮아 불완전한 반응을 형성하고 또한 총 반응 시간이 길어지는 단점을 갖게 되므로 2몰이상으로 혼합시키는 것이 바람직하다.

[0124] 상기 A) 단계는 촉매의 존재 하에서, 40 내지 80 ℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0125] 상기 A) 단계를 통해 A) 단계의 출발물질들의 축합 반응으로 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체가 합성되고, 이는 반응식 1의 화학식 I''로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체 중간체이다.

[0126] 본 발명의 B) 단계는, 상기 A) 단계를 통해 얻은 공중합체를 유기용매 존재하에서, N-브로모숙신이미드 및 테트라클로로알칸을 첨가하여 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체를 합성하는 단계이다.

[0127] 상기 B) 단계에서 사용되는 유기용매는 B) 단계에서 수행되는 반응에 사용되는 용매면 특별히 이에 제한되지 않으나, 본 발명의 출발물질, 중간물질 및 생성물질과 반응하지 않으면서 용해성이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대, 헥산(hexane), 헵탄(heptane)을 포함하는 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아니솔(anisol), 메시틸렌 (mesitylene), 자일렌(xylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether)을 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)을 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)을 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매 (silicon-based solvent); 및 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하고, 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하며, 이 중에서도 디메틸아세트아미드 또는 메틸벤젠인 것이 가장 바람직하다.

[0128] 상기 B) 단계에는 비페닐퍼옥사이드를 더 포함하는 것이, 상기 B) 단계의 브롬화 반응 시간을 감소시키는데 있어서 도움이 되므로, 바람직하다.

[0129] 상기 B) 단계는 100 내지 200 ℃에서 수행하는 것이 바람직하고, 130 내지 140 ℃의 온도에서 수행하는 것이 수율 면에서 가장 바람직하다.

[0130] 상기 B) 단계를 통해 상기 반응식 1에서 화학식 I'로 표시되는 반복단위를 갖는, 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 수득한다. 즉 브롬화 중간체를 얻게 되는 것이다.

[0131] 상기 C) 단계는, 상기 B) 단계의 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계 공중합체에 유기용매와 이미다졸 화합물을 첨가하여 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 얻는 단계이다. 즉, 상기 C) 단계는 상기 B) 단계에서 얻은 상기 반응식 1에서 화학식 I'로 표시되는 반복단위를 갖는, 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체의 브롬기를 이미다졸 화합물로 치환하는 과정이다.

[0132] 상기 C) 단계에서 사용되는 유기용매는 상기 반응에 사용되는 용매면 특별히 이에 제한되지 않으나, 본 발명의

출발물질, 중간물질 및 생성물질과 반응하지 않으면서 용해성이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대, 헥산(hexane), 헵탄(heptane)을 포함하는 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아니솔(anisol), 메시틸렌 (mesitylene), 자일렌(xylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether)을 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)을 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)을 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매 (silicon-based solvent); 및 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하고, 메틸벤젠, 디메틸아세트아마이드, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴 및 시클로헥산 이소프로필 알코올, n-헵탄, n-헥산, 톨루엔 및 이들의 혼합물인 것이 더욱 바람직하며, 상기 C) 단계에서 반응 시간을 감소시키는데 있어서, 에테르와 에탄올의 혼합용매인 것이 가장 바람직하다.

[0133] 상기 C) 단계는 10 내지 100 ℃에서 수행되는 것이 바람직하고, 50 내지 70 ℃인 것이 가장 바람직하다.

[0134] 다음, 상기 D) 단계는, 상기 C) 단계의 공중합체를 유기용매에 녹인 후, 제막하는 단계이다.

[0135] 구체적으로, 상기 C) 단계로부터 얻은 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체을 유기용매에 용해하여 코팅용액을 제조하고, 이를 기판상에 도포하여 건조하는 방법으로 수행할 수 있는데, 당해 기술분야의 통상의 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0136] 상기 막은 스핀 코팅, 딥 코팅, 캐스팅 코팅 또는 스프레이 코팅에 의하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0137] 상기 기판은 유리판(Glass plate)일 수 있다.

[0138] 상기 유기용매는 C) 단계에서 수행되는 반응에 사용되는 용매면 특별히 이에 제한되지 않으나, 본 발명의 출발물질, 중간물질 및 생성물질과 반응하지 않으면서 용해성이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대, 헥산(hexane), 헵탄(heptane)을 포함하는 지방족 탄화수소 용매(aliphatic hydrocarbon solvent); 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아니솔(anisol), 메시틸렌 (mesitylene), 자일렌(xylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필 에테르(isopropyl ether)을 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)을 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)을 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매 (silicon-based solvent); 및 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것이 바람직하고, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아마이드인 것이 가장 바람직하다.

[0139] 상기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 유기용매에 용해할 경우, 상기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체의 농도가 0.5 내지 20 중량% 및 상기 유기용매의 농도가 80 내지 99.5 중량% 함유하는 것이 바람직하며, 상기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체의 농도가 0.5 중량% 미만이면 이온교환막으로서의 기능을 수행하는 코팅층이 균일하게 형성되기 어렵고, 상기 화학식 Ⅰ로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체의 농도가 20 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 연료전지의 성능 저하를 야기한다.

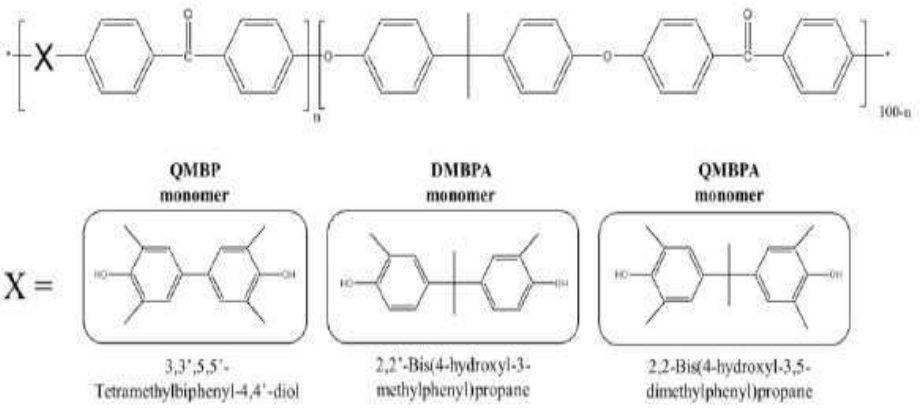
[0140] 본 발명에 따른 상기 제조방법을 통해 제조된 연료전지용 음이온교환막은, 음이온 교환기로 이미다졸륨기를 다량 도입하였음에도 불구하고, 우수한 기계적 강도, 화학적 안정성, 내구성 및 내열성을 가짐과 동시에 높은 용해성과 이온교환용량 및 이온전도도 향상효과를 갖는 것을 확인하였다.

[0141] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0142] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0143] **합성예 1 내지 3. QMBP-PEEM, DMBPA-PEEK, QMBPA-PEEK 공중합체의 제조.**

[0144] <반응식 3>



[0145]

[0146] <화학식 2>, <화학식 3>, <화학식 4>로 표시되는 제1 단량체(QMBP, DMBPA, QMBPA)와 비스페놀-A(제2 단량체)(bisphenol-A; BPA), 디플루오로벤조페논(제3 단량체)(difluorobenzophenone; DFB)를 혼합하여 제조하는데, 상기 반응식 3의 화학식에 기재된 n은 제1 단량체(QMBP, DMBPA, QMBPA)의 몰분율을 의미하는 것이다.

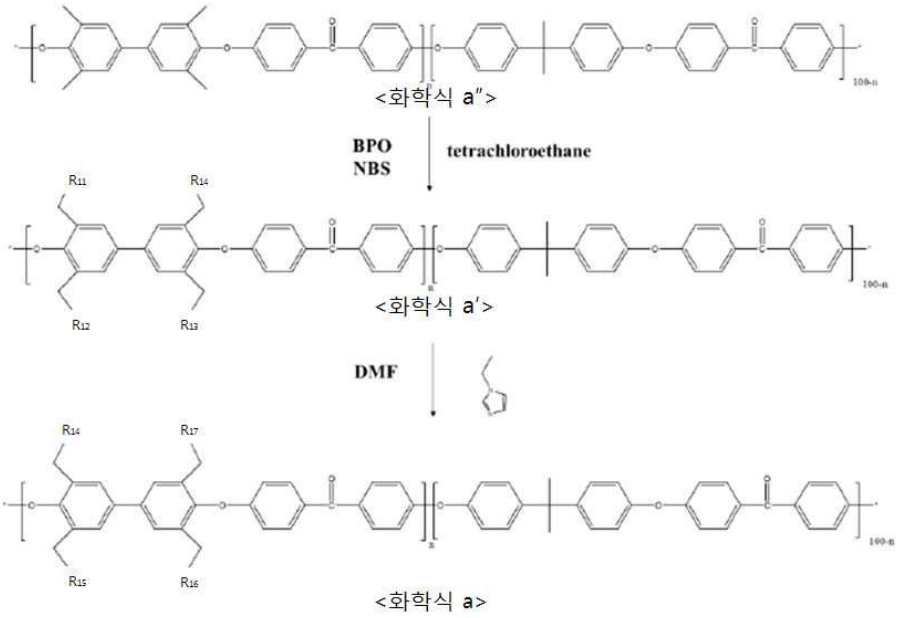
[0147] 우선, <화학식 2>(QMBP), <화학식 3>(DMBPA), <화학식 4>(QMBPA)로 표시되는 제1 단량체(QMBP)와 비스페놀-A(제2 단량체)(bisphenol-A; BPA), 디플루오로벤조페논(제3 단량체)(difluorobenzophenone; DFB)를 적정량의 함량으로 혼합하고, 여기에 K_2CO_3 촉매를 첨가하였다. 반응을 통해 상기와 같은 각각의 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(QMBP-PEEK)를 제조하였다.

[0148] 상기 과정을 통해 수득된 각각의 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체는 ^{1}H NMR로 확인할 수 있었다(도 1 내지 3). 도 1 내지 3에서 보이는 피크의 적분 비율은 각 성분의 몰 비율로 확인된다.

[0149] **실시예 1 및 4. 화학식 a로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(QMBP-PEEM-1Im)의 음이온 교환막 제조.**

[0150] <화학식 a>로 표시되는 반복단위를 갖는, 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체 제조방법은 다음 반응식 2와 같다.

[0151] <반응식 2>



[0152]

[0153] 상기 반응식 2에서 R_{11} 내지 R_{14}는 각각 독립적으로 수소 또는 브롬일 수 있고, R14 내지 R17은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬이미다졸륨기일 수 있다.

[0154] 우선, 합성예 1로부터 제조된 화학식 a''로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(QMBP-PEEK)를 자석교반기, 질소 주입구 및 콘덴서가 장착되고 두 개의 목을 가진 250 mL 플라스크에 넣은 후, 비페닐퍼옥사이드의 촉매 함량 및 테크라클로로에탄 30 mL을 첨가한 다음 완전히 용해시키기 위해 85℃로 가열하였다. 상기 혼합 용액에 N-브로모석시니미드 2.77g(15.57 mmol)을 포션와이즈로 첨가하여 12시간 동안 교반하였다. 그 결과 생긴 혼합물을 메탄올 400mL에 부었다. 다음으로 여과에 의해 얻어지는 분말을 탈이온수로 여러 번 세척하여 48시간 동안 80℃의 진공에서 건조시켜 화학식 a'로 표시되는 반복단위를 갖는, 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 얻었다.

[0155] 화학식 a'로 표시되는 반복단위를 갖는, 브롬화된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 DMF에 용해시키고, 1-에틸이미다졸을 한방울씩 첨가하고 90℃에서 24시간 동안 가열하면서 결렬하게 교반하였다. 그 결과 생긴 분말에 에틸아세테이트를 붓고, 여과한 후, 48 시간 동안 80 ℃에서 건조함으로써, 화학식 a로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(QMBP-PEEM-1Im(실시예 1), QMBP-PEEM-2Im(실시예 2))를 수득하였다.

[0156] 이때, QMBP-PEEM-1Im(실시예 1)은 상기 화학식 a에서 상기 R14 내지 17 중에서 어느 하나만 알킬이미다졸륨기인 것이고, QMBP-PEEM-2Im(실시예 2)는 상기 화학식 a에서 상기 R14 내지 17 중에서 2개가 알킬이미다졸륨기인 것이다.

[0157] 다음으로, 상술한 과정을 통해 수득한 화학식 a로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체를 디메틸포름알데히드(dimethylforamide; DMF) 용매에 3 wt%의 농도로 용해시킨 후 glass dish 에 도포하고, 상기 도포된 용액을 진공오븐에서 용매를 휘발시키며 건조하여 필름을 형성하였다.

[0158] **실시예 2 및 5. 이미다졸륨기가 도입된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(DMBPA-PEEK-1Im, DMBPA-PEEK-2Im)의 음이온 교환막 제조.**

[0159] 합성예 1의 QMBP-PEEK 공중합체 대신에 <화학식 3>으로 표시되는 제1 단량체(DMBPA)를 이용하여 제조된 DMBPA-PEEK를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 모두 동일하게 수행하여 음이온 교환막을 제조하였다.

[0160] **실시예 3 및 6. 이미다졸륨기가 도입된 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(QMBPA-PEEK-1Im, QMBPA-PEEK-**

2Im)의 음이온 교환막 제조.

[0161] 합성예 1의 QMBP-PEEK 공중합체 대신에 <화학식 4>로 표시되는 제1 단량체(QMBPA)를 이용하여 제조된 QMBPA-PEEK를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 모두 동일하게 수행하여 음이온 교환막을 제조하였다.

[0162] 상기 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6로부터 제조된 공중합체를 다양한 용매에 용해한 결과를 분석하여, 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0163]

구분	NMP	DMAc	DMF	THF	DMSO	아세톤	EA	MC	MeOH	EtOH
합성예 1	○	○	○	○	X	X	X	X	X	X
합성예 2	○	○	○	○	X	X	X	X	X	X
합성예 3	○	○	○	○	X	X	X	X	X	X
실시예 1	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X
실시예 2	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X
실시예 3	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X
실시예 4	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X
실시예 5	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X
실시예 6	○	○	○	X	X	X	X	X	X	X

[0164] 표 1에 나타난 바와 같이, 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6로부터 제조된 공중합체는 NMP, DMAc, DMF, THF의 유기용매에 대하여 우수한 용해성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0165] 도 4는 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 실제 모습을 촬영한 사진이다.

[0166] 도 4에 나타난 바와 같이, 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막은 투명도가 모두 우수한 것을 확인할 수 있고, 그 중에서도 이미다졸륨기가 도입된 공중합체(실시예 1 내지 6)로 제조된 음이온교환막은 노란색을 띄는 필름이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이들 모두 우수한 투명도를 갖고 있음을 확인하였다.

[0167] 상기 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6로부터 제조된 공중합체의 기계적 강도(파단시 인장강도, 파단시 연신율 및 영률)을 측정하였고, 이의 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0168]

구분	파단시 인장강도[b](Mpa)	파단시 연신율(%)	영률(Gpa)
합성예 1	51.29	8.30	0.70
실시예 1	53.82	11.31	0.72
실시예 2	53.37	8.26	0.71
합성예 2	41.30	6.52	0.66
실시예 3	43.75	8.70	0.62
실시예 4	44.35	9.85	0.60
합성예 3	53.45	8.41	0.64
실시예 5	57.88	11.88	0.61
실시예 6	46.41	8.50	0.59

[0169] 표 2에 나타난 바와 같이, 이미다졸륨기가 도입되지 않은 합성예 1 내지 3의 공중합체 역시, 기계적 강도가 현저히 개선되었음을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명에 따라 제조된 미세 조정된 공중합체의 주쇄로 인해 최대 인장력과 영율을 가질 수 있음을 의미하며, 나아가 상기 주쇄에, 이미다졸륨기가 도입되더라도 음이온교환막과 같은 산업분야에 응용할 수 있을 정도의 충분한 기계적인 강도를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0170] 도 5는 합성예 1, 실시예 1, 4로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 함수율(%) 결과 그래프이고, 도 6은 합성예 2, 실시예 2, 5로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 함수율(%) 결과 그래프이며, 도 7는 합성예 3, 실시예 3, 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 함수율(%) 결과 그래프이다.

[0171] 이는 시료(음이온교환막)을 상기 각기 다른 온도(25 ℃, 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃)의 증류수에 담근 후, 24 시간 뒤에 꺼내어 함수율을 측정하여 나타낸 것이다.

[0172] 도 5 내지 7에 나타난 바와 같이, 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막의 온도에 따른 함수율을 분석한 결과, 공중합체 내에 도입된 이미다졸륨기가 증가함에 따라 함수율도 증가하는 것을 알 수 있다. 최대 함수율이 30% 이상으로는 증가하지 않는 것을 확인하였다.

[0173] 즉, 친수성 작용기인 이미다졸륨기가 도입되었음에도 불구하고, 함수율이 30%를 초과하지 않으므로, 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막은 수치 안정성이 매우 우수한 것으로 확인되었다.

[0174] 본 발명에 따른 연료전지용 음이온교환막은 취성이 크게 낮아져 강도가 개선되고, 낮은 막면적 저항을 가짐으로써 우수한 이온전도도를 가지며, 막의 유연성이 증가하여 전체적인 막의 이온분포도가 향상되며, 용매에 대해 우수한 용해도를 가지기 때문에 막 형성에 있어서 용이성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0175] 구체적으로 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막은 온도에 따른 함수율 변화량이 최대 20%에 불과하며, 고온에서도 30% 이하의 낮은 함수율을 가지고 있으며, 온도에 따른 함수율 변화량 역시 최대 15%에 불과하다는 것을 확인하였다.

[0176] 도 8은 합성예 1 내지 3, 실시예 1 내지 6로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 이온교환용량(meq/g)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다. 순서대로 합성예 1, 2, 3, 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6이다.

[0177] 도 8에 나타난 바와 같이, 이미다졸륨기를 도입하지 않은 경우(합서예 1 내지 3)에 비해 실시예 1 내지 6의 음이온교환막은 0.1 내지 0.4 meq/g의 매우 우수한 음이온교환용량을 가지고 있음을 확인하였다.

[0178] 즉, 이미다졸륨기의 도입 함량이 증가함에 따라 이온교환용량 역시 증가되는 것을 확이할 수 있고, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막은 각각 이온교환용량에 있어서 큰 차이가 없지만, 가장 높은 것은 실시예 5 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막(0.3~0.4 meq/g)이였다.

[0179] 도 9는 합성예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 이온전도도(S/cm)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이고, 도 10은 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막 각각의 이온전도도(S/cm)을 측정하여 나타낸 결과 그래프이다.

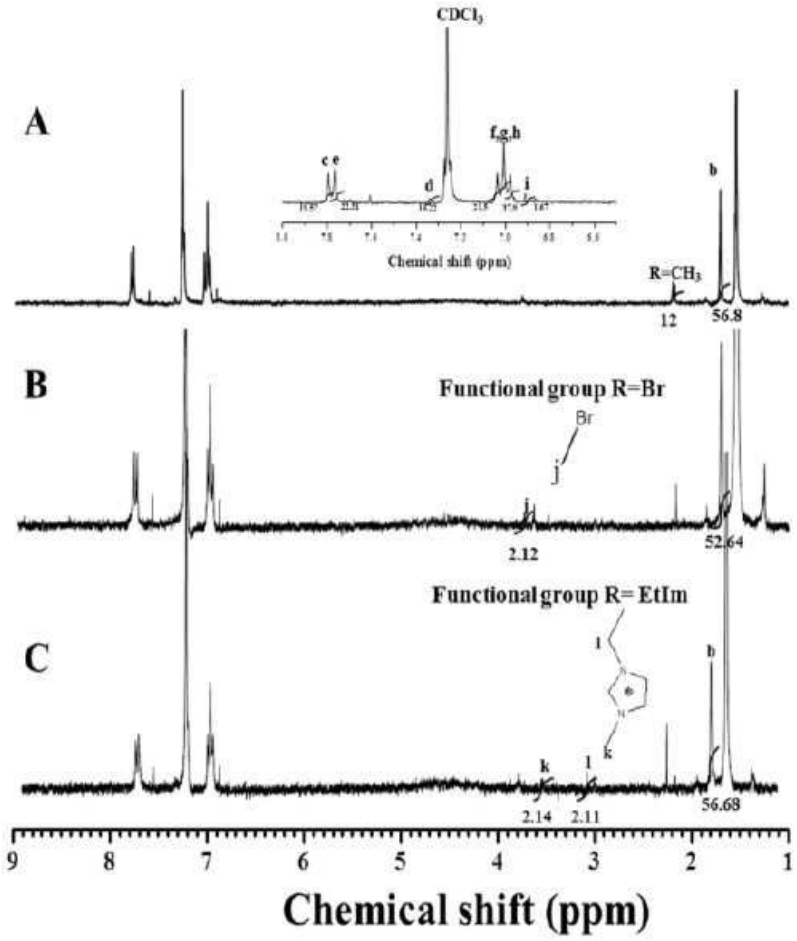
[0180] 도 9 및 10에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막은 저온과 고온에서 모두 현저히 우수한 이온전도도를 가지고 있으며, 이는 이미다졸륨기가 도입되지 않은 합성예 1 내지 3으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막에 비해 기본 2 배 이상, 최대 4 배 이상 높은 수치를 가지고 있다.

[0181] 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 연료전지용 음이온교환막의 이온전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 이들 연료전지용 음이온교환막의 이온전도도 성향은 유사하나, 이 중에서도 실시예 1 내지 2의 음이온교환막이 다른 음이온교환막에 비해 이온전도도가 2 배 이상 현저히 높은 것을 확인할 수 있다.

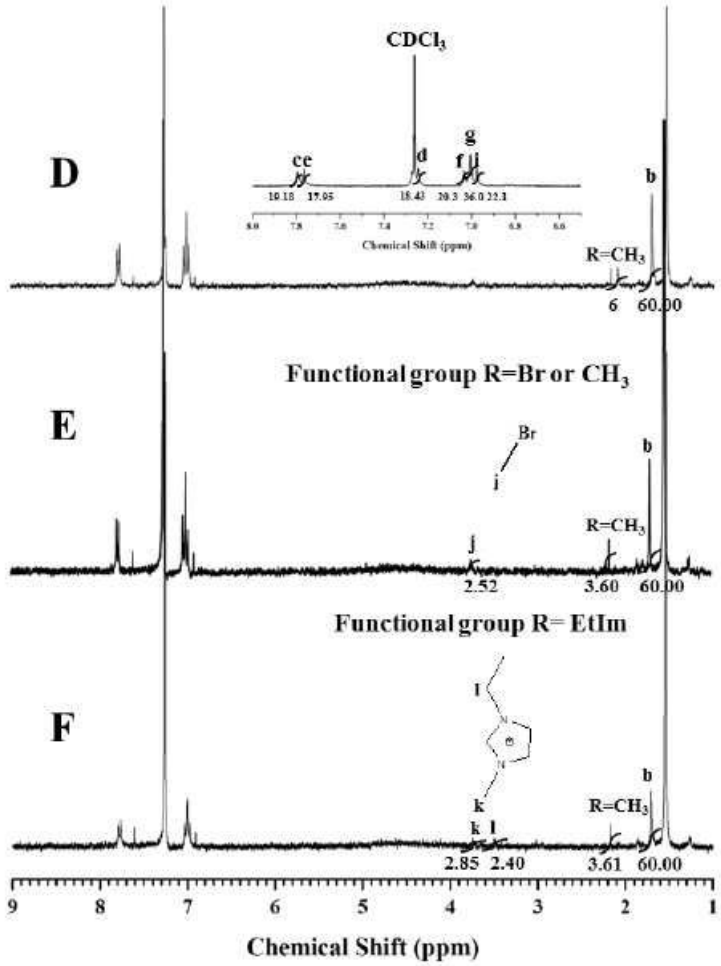
[0182] 상술한 실험결과를 종합하면, 본 발명에 따른 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체는 서로 다른 단량체를 이용하여 미세하게 조절된 주쇄구조를 갖는 폴리에테르에테르케톤계열의 공중합체(화학식 Ⅰ)를 합성할 수 있음을 확인함과 동시에, 용해성 뿐만 아니라 이온전도도, 화학적 안정성 및 내열성이 우수하다는 것을 실험적으로 입증하였는 바, 음이온교환 연료전지와 같은 산업분야에 적용이 가능함을 확인하였다.

도면

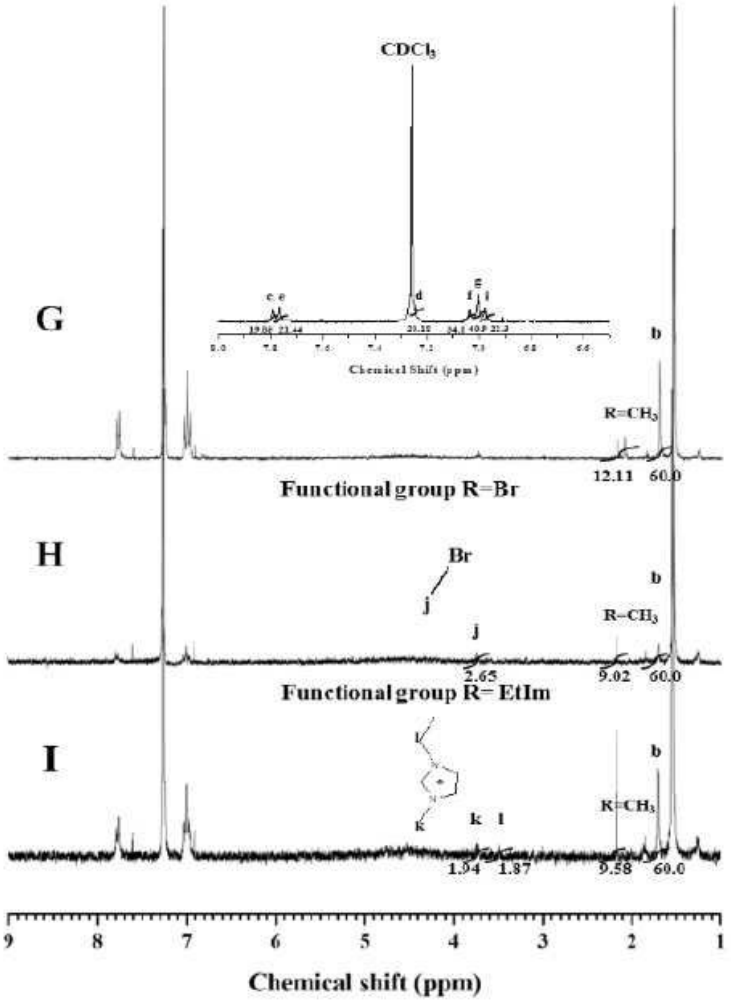
도면1


A
B
C
CDCl3
c e
d
f,g,h
i
b
Chemical shift (ppm)
R=CH3
12
56.8
Functional group R=Br
Br
j
2.12
52.64
Functional group R= EtIm
l
k
2.14
2.11
56.68
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Chemical shift (ppm)

도면2


CDCl3
D
ce
d
g
f
j
b
R=CH3
6
60.00
Functional group R=Br or CH3
E
Br
i
b
R=CH3
j
2.52
3.60
60.00
Functional group R= EtIm
F
l
k
b
R=CH3
k l
2.85 2.40
3.61
60.00
9 8 7 6 5 4 3 2 1
Chemical Shift (ppm)

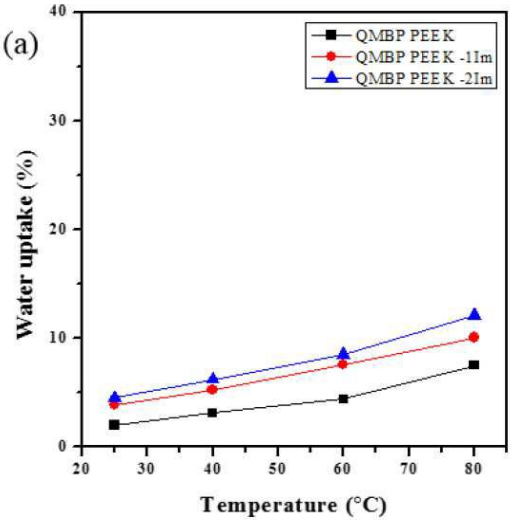
도면3


G
CDCl3
Chemical Shift (ppm)
R=CH3
12.11
60.0
Functional group R=Br
H
Br
j
b
R-CH3
j
2.65
9.02
60.0
Functional group R= EtIm
I
k l
b
K=CH3
1.94
1.87
9.58
60.0
9 8 7 6 5 4 3 2 1
Chemical shift (ppm)

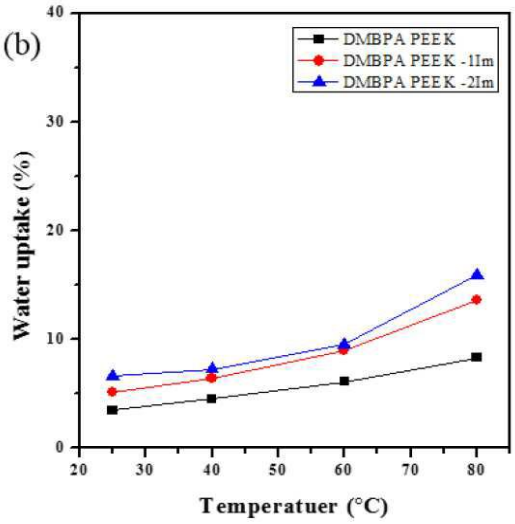
도면4


QMBP PEEK
DMBPA PEEK
QMBPA PEEK
QMBP PEEK-1Im
DMBPA PEEK-1Im
QMBPA PEEK-1Im
QMBP PEEK-2Im
DMBPA PEEK-2Im
QMBPA PEEK-2Im

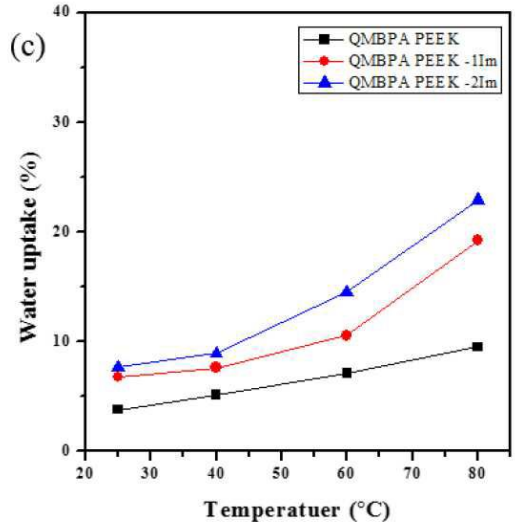
도면5


(a)
QMBP PEEK
QMBP PEEK -1Im
QMBP PEEK -2Im
Water uptake (%)
Temperature (°C)
0
10
20
30
40
20
30
40
50
60
70
80

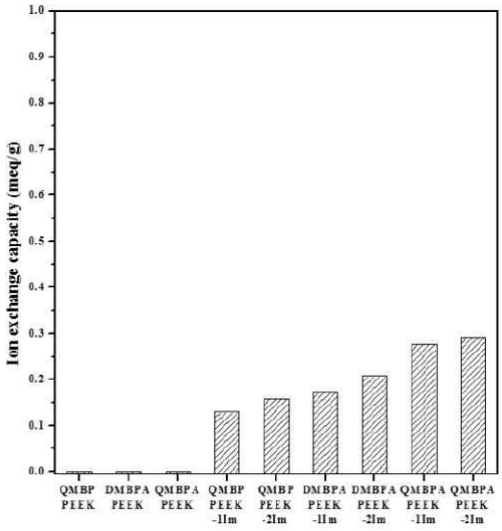
도면6


(b)
DMBPA PEEK
DMBPA PEEK -1Im
DMBPA PEEK -2Im
Water uptake (%)
Temperatuer (°C)
0
10
20
30
40
20
30
40
50
60
70
80

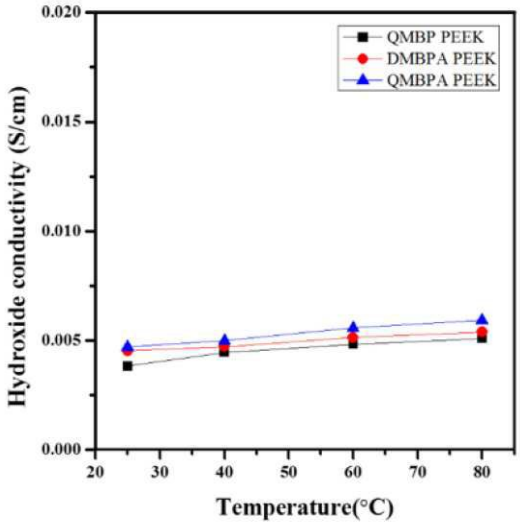
도면7


(c)
QMBPA PEEK
QMBPA PEEK -1Im
QMBPA PEEK -2Im
Water uptake (%)
Temperatuer (°C)
0
10
20
30
40
20
30
40
50
60
70
80

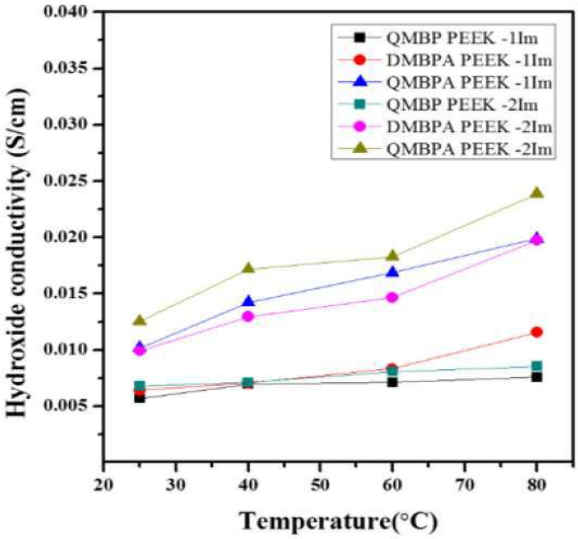
도면8


Ion exchange capacity (meq/g)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
QMBP PEEK
DMBPA PEEK
QMBPA PEEK
QMBP PEEK -1Im
QMBP PEEK -2Im
DMBPA PEEK -1Im
DMBPA PEEK -2Im
QMBPA PEEK -1Im
QMBPA PEEK -2Im

도면9


Hydroxide conductivity (S/cm)
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
20
30
40
50
60
70
80
Temperature(°C)
QMBP PEEK
DMBPA PEEK
QMBPA PEEK

도면10


QMBP PEEK -1Im
DMBPA PEEK -1Im
QMBPA PEEK -1Im
QMBP PEEK -2Im
DMBPA PEEK -2Im
QMBPA PEEK -2Im
Hydroxide conductivity (S/cm)
0.040
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
20
30
40
50
60
70
80
Temperature(°C)