



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023822
(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08F 8/30 (2006.01)
H01M 8/1023 (2016.01) H01M 8/1081 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2243 (2013.01)
C08F 8/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0100233
(22) 출원일자 2018년08월27일
심사청구일자 2018년08월27일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)
남상용
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89, 101동 1302
호(엘라이지 사천리가)
엠디 자파 알 몬술
Rood No. 2, House No. 11, Hutgari, Panitala
Hat, Shibgonj, Boga, Dhaka, Bangladesh
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 음이온 교환막 및 이의 제조방법

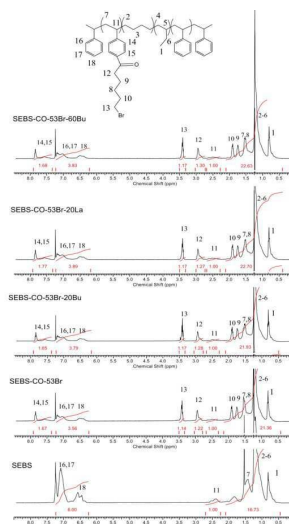
(57) 요약

본 발명은 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온 전도성과 알칼리 안정성을 동시에 확보할 수 있는 음이온 교환막 및 이를 이용한 연료전지 기술에 관한 것이다.

본 발명의 여러 구현예에 따르면, 주쇄 고분자에 긴 사슬의 알킬기와 이온 전도기 역할을 하는 4차 암모늄기를 포함하는 고분자를 합성하고, 이를 이용하여 높은 이온 전도도와 화학적 안정성을 동시에 확보할 수 있는 음이온 교환막(고분자막)을 제공할 수 있다.

또한, 상기 음이온 교환막을 이용한 알칼리 연료전지는 수명 특성을 현저히 향상시키는데 효과적이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1023 (2013.01)

H01M 8/1081 (2013.01)

H01M 2250/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2058013

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2017.10.19 ~ 2018.08.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711060170

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 이온전도도가 향상된 고내구성 강화복합막의 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.10.19 ~ 2018.08.18

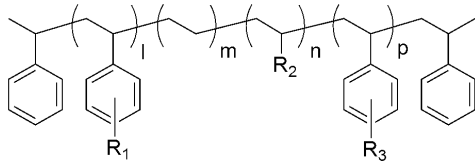
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 음이온 교환막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 R_1 은 $-R_4-N^+(R_5)_3$ 이고,

상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 1 내지 19의 알킬기이고,

상기 R_4 는 직접결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

상기 R_5 는 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

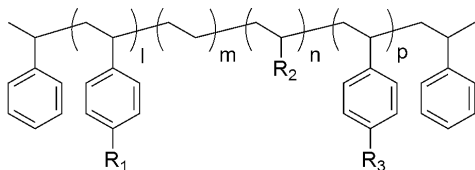
상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자는 하기 화학식 1a로 표시되는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

상기 R_1 은 $-R_4-N^+(R_5)_3$ 이고,

상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 1 내지 19의 알킬기이고,

상기 R_4 는 직접결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

상기 R_5 는 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R_1 은 $-(CH)_x-N^+(CH_3)_3$ 이고,

상기 R_2 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 2 내지 12의 알킬기이고,

상기 $x = 3$ 내지 6의 정수인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 연료전지.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 전기화학장치.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 운송수단.

청구항 7

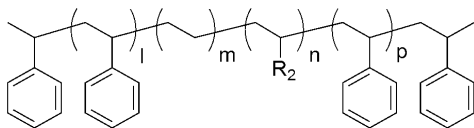
(A) 하기 화학식 2로 표시되는 고분자를 아실화하는 단계;

(B) 상기 아실화된 고분자를 환원시키는 단계;

(C) 상기 환원된 고분자 용액을 고분자막으로 제조하는 단계; 및

(D) 상기 고분자막에 4차 암모늄을 도입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (A) 단계는 상기 화학식 2로 표시되는 고분자 용액에 아실클로라이드 및 촉매를 첨가하고 20 내지 30 °C의

온도에서 1 내지 10 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (B) 단계는

(B1) 상기 아실화된 고분자, 트리플루오로아세트산 및 트리에틸실란을 혼합하고 50 내지 70 °C의 온도에서 30 내지 60 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시키는 단계; 및

(B2) 상기 냉각된 반응물을 탄산수소나트륨 및 수산화나트륨으로 담금질한 후 추출하여 침전된 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (D) 단계는 상기 고분자 막을 30 내지 50 °C의 온도에서 30 내지 60 시간 동안 4차 암모늄 전구체 용액에 담가 4차 암모늄을 도입하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 4차 암모늄 전구체는 트리메틸아민, 알킬 이미다졸리움, 알킬 모폴로니움, 알킬 피페라디니움, 알킬 구아니디움, 알킬 포스포니움 및 알킬 설포니움 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온 전도성과 알칼리 안정성을 동시에 확보할 수 있는 음이온 교환막 및 이를 이용한 연료전지 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신재생 에너지 연구를 위한 음이온 교환막 연료전지(anion exchange membrane fuel cells, AEMFCs)의 개발에 대한 관심이 급증하고 있다. 온실 가스 배출의 돌이킬 수 없는 환경적 영향으로 인하여 지속 가능한 에너지원에 대한 수요 증가와 에너지 안보의 필요성은 탄화수소를 기반의 화석 연료에서 재생이 가능하고 환경 친화적인 에너지 원으로의 이동이 불가피하도록 하였다. 연료 전지는 거의 무한의 풍부한 연료를 활용하도록 설계될 수 있는 매력적인 효율을 갖고, 저탄소 배출 및 가연성 운전을 제공한다. 양성자 교환막 연료 전지(proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)의 한계를 극복하기 위해 음이온 교환막이 개발되어 다양한 그룹에 의해 광범위하게 연구되었다. 현재, 음이온 교환막을 전해질로 이용하는 알칼리 연료 전지에 대한 관심이 높아지고 있는데, 기존의 음이온 교환막(AEM)은 이온 전도성이 없고 양성자 교환막(PEM) 만큼 안정하지 않기 때문에, 보다 우수한 AEM 재료를 개발하려는 노력이 이루어지고 있다.

[0003] 최근 들어 에너지 응용을 위한 AEM을 개발하기 위한 집중적인 노력이 이루어졌는데, 가장 보편적으로는 poly(aryl ether), poly(ether ether ketone), poly(arylene ether sulfone), polysulfones, poly(phthalazinone ether sulfone ketone), polybenzimidazole, polyethylene, SEBS, poly-(vinylbenzyl chloride), poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride), methyl methacrylate 및 ethyl acrylate와 vinylbenzyl chloride의 공중중합체, radiation-grafted 공중합체, poly phenyl oxide(PPO) 및 fluorinated 고분자를 기본

결격으로 다양한 연구들이 진행되어 왔다.

[0004] 특히, Zhen Li 등이 이미다졸륨(imidazolium)이 달린 PEK (poly(ether ketone))고분자에 설펜(sulfone)기를 단 PEK 고분자를 가교제로 사용하여 두 작용기(imidazolium-sulfone)간의 이온결합을 통한 물리적 가교를 도입하였다. 그 결과 가교제의 함량이 증가할수록 막의 치수 안정성(dimensional stability)과 알칼리 안정성 등이 증가한 반면, OH^- 이온의 전도도는 감소하는 결과를 얻었다. 또한, Qing Lin Liu 등은 PES(poly(ether sulfone))고분자에 니트릴(nitrile)기를 이용하여 쌍극자-쌍극자(dipole-dipole) 상호작용을 통한 물리적 가교 시스템을 도입하여 높은 함수율 대비 우수한 치수 안정성을 확보하였다. 그러나, 여전히 이온 전도성이 감소되고 알칼리에 대한 안정성을 확보하는데 한계적인 문제점을 갖고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2017-0112456호

발명의 내용

해결하려는 과제

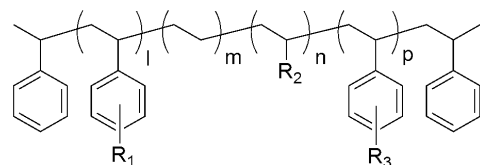
[0006] 따라서, 종래의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 주쇄 고분자에 긴 사슬의 알킬기와 이온 전도기 역할을 하는 4차 암모늄기를 포함하는 고분자를 합성한 후, 이를 이용하여 높은 이온 전도도와 화학적 안정성을 동시에 확보할 수 있는 음이온 교환막(고분자막)을 제공하고자 하는 것이다.

[0007] 또한, 상기 음이온 교환막을 이용하여 수명 특성이 현저히 향상된 알칼리 연료전지를 제공하고자 하는 것이며, 나아가 상기 음이온 교환막을 이용한 전기화학적 장치, 운송 수단 등을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 음이온 교환막에 관한 것이다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] 상기 R_1 은 $-\text{R}_4-\text{N}^+(\text{R}_5)_3$ 이고,

[0013] 상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

[0014] 상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 1 내지 19의 알킬기이고,

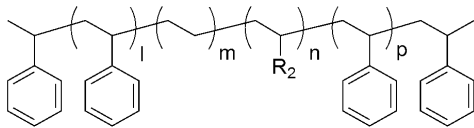
[0015] 상기 R_4 는 직접결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

[0016] 상기 R_5 는 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

[0017] 상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

- [0018] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 음이온 교환막을 포함하는 전기화학장치에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 음이온 교환막을 포함하는 운송수단에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면,
- [0022] (A) 하기 화학식 2로 표시되는 고분자를 아실화하는 단계;
- [0023] (B) 상기 아실화된 고분자를 환원시키는 단계;
- [0024] (C) 상기 환원된 고분자 용액을 고분자막으로 제조하는 단계; 및
- [0025] (D) 상기 고분자막에 4차 암모늄을 도입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] [화학식 2]



- [0027]
- [0028] 상기 화학식 2에서,
- [0029] 상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,
- [0030] 상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 주쇄 고분자에 긴 사슬의 알킬기와 이온 전도기 역할을 하는 4차 암모늄기를 포함하는 고분자를 합성하고, 이를 이용하여 높은 이온 전도도와 화학적 안정성을 동시에 확보할 수 있는 음이온 교환막(고분자막)을 제공할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 음이온 교환막을 이용한 알칼리 연료전지는 수명 특성을 현저히 향상시키는데 효과적이다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 $CDCl_3$ 용매 중의 SEBS-CO-53Br, SEBS-CO-53Br-20Bu, SEBS-CO-53Br-20La 및 SEBS-CO-53Br-60Bu 고분자에 대한 1H NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 $CDCl_3$ 용매 중의 SEBS-53Br, SEBS-53Br-20Bu, SEBS-53Br-20La 및 SEBS-53Br-60Bu 고분자에 대한 1H NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 고분자막의 FT-IR 스펙트럼 결과를 나타낸 것으로, (A)는 SEBS-CO-53Br 및 SEBS-53Br 고분자막, (B)는 SEBS-53Br 및 SEBS-53QA 고분자막을 나타낸 것이다.
- 도 4는 SEBS-53Br, SEBS-53Br-20Bu, SEBS-53QA-20La 및 SEBS-53Br-60Bu 고분자막에 대한 DSC, TGA thermographs 및 UTM curves 결과를 나타낸 것으로, (A)는 DSC, (B)는 TGA thermographs, (C)는 UTM curves 결과를 나타낸다.
- 도 5는 SEBS-53QA, SEBS-53QA-20Bu, SEBS-53QA-20La 및 SEBS-53QA-60Bu 고분자막의 AFM(Atomic Force Microscope) 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 6은 SEBS-53QA, SEBS-53QA-20Bu, SEBS-53QA-20La, 및 SEBS-53QA-60Bu 고분자막의 SAXS diagram을 나타낸 것이다.

도 7은 다른 소수성 측쇄를 갖는 4차 암모늄 SEBS 막의 온도 함수로서 수산화물 전도도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1 내지 4의 고분자막에 대한 알칼리 안정성을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 제조예 2-1 내지 2-4의 고분자에 대한 케토 그룹의 환원 여부를 비교하기 위하여 FT-IR로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

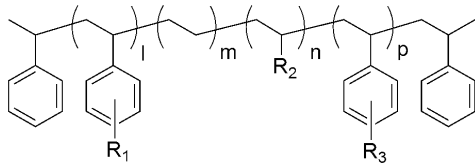
도 10은 실시예 1 내지 4의 4차화 반응 전과 후의 고분자막을 FT-IR로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 음이온 교환막을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 R_1 은 $-R_4-N^+(R_5)_3$ 이고,

상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 1 내지 19의 알킬기이고,

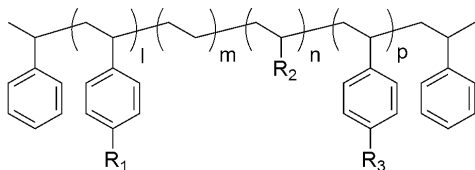
상기 R_4 는 직접결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

상기 R_5 는 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

상기 고분자는 하기 화학식 1a로 표시되는 것이 더욱 바람직하다.

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

상기 R_1 은 $-R_4-N^+(R_5)_3$ 이고,

상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 1 내지 19의 알킬기이고,

상기 R_4 는 직접결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

상기 R_5 는 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

상기 $l = 1.5$ 내지 550의 실수, $m = 5$ 내지 1,000의 실수, $n = 5$ 내지 1,000의 실수, $p = 1$ 내지 600의 실수이다.

[0055] 더욱 더 바람직하게는 상기 고분자는 상기 R_1 은 $-(CH)_x-N^+(CH_3)_3$ 이고, 상기 R_2 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, 상기 R_3 는 수소 또는 탄소수 2 내지 12의 알킬기이고, 상기 $x=3$ 내지 6의 정수인 것인데, 이러한 구조를 갖는 고분자는 다른 고분자와는 달리 알칼리에 대한 안정성이 2배 이상 급격히 향상된 것을 확인하였다.

[0056] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제공할 수 있다.

[0057] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 음이온 교환막을 포함하는 전기화학장치, 운송 수단 등을 제공할 수 있다.

[0058] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면,

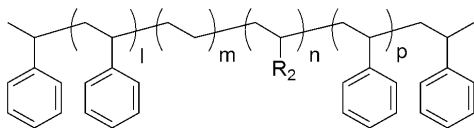
[0059] (A) 하기 화학식 2로 표시되는 고분자를 아실화하는 단계;

[0060] (B) 상기 아실화된 고분자를 환원시키는 단계;

[0061] (C) 상기 환원된 고분자 용액을 고분자막으로 제조하는 단계; 및

[0062] (D) 상기 고분자막에 4차 암모늄을 도입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0063] [화학식 2]



[0064]

[0065] 상기 화학식 2에서,

[0066] 상기 R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

[0067] 상기 $l=1.5$ 내지 550의 실수, $m=5$ 내지 1,000의 실수, $n=5$ 내지 1,000의 실수, $p=1$ 내지 600의 실수이다.

[0068] 상기 (A) 단계는 상기 화학식 2로 표시되는 고분자를 아실화하는 단계이다.

[0069] 보다 상세하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 고분자 용액에 아실클로라이드 및 촉매를 첨가하고 20 내지 30 °C의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다. 만일 상기 온도 및 시간의 범위를 벗어나는 경우에는 아실화 수율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0070] 상기 아실 클로라이드는 치환 또는 비치환된 아실 클로라이드인 것으로, 상기 치환은 할로젠과 같은 치환기로 치환된 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 아실클로라이드는 6-Bromohexanoyl chloride, 3-bromopropionyl chloride, 4-bromobutyryl chloride, 5-bromovaleryl chloride, 3-chloropropionyl chloride, 4-chlorobutyryl chloride 및 5-chlorovaleryl chloride 중에서 선택되는 것이다.

[0071] 상기 촉매는 $AlCl_3$, $TiCl_4$ 및 $SnCl_4$ 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0072] 필요에 따라 상기 (A) 단계를 통해 아실화된 고분자는 후술하는 (B) 단계를 수행하기에 앞서 고분자에 알킬기를 추가로 도입하는 단계(A')를 수행할 수 있다.

[0073] 상기 (A') 단계는 아실화된 고분자 용액에 알킬 클로라이드 및 앞서 사용한 촉매를 첨가하고 20 내지 30 °C의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 반응시켜 알킬기를 도입하는 것이 바람직하다. 이때, 알킬 클로라이드는 탄소수 1 내지 19의 알킬클로라이드인 것이 바람직한데, 이외에 탄소수를 갖는 알킬 클로라이드는 물성을 저하시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0074] 상기 (B) 단계는 아실화된 고분자를 환원시키는 단계이다.

[0075] 상기 아실화된 고분자는 케토(Keto) 그룹을 포함하게 되는데, 이러한 케토 그룹은 음이온 교환막의 알칼리 안정성에 악영향을 미치기 때문에 환원시키는 것이 바람직하다.

[0076] 보다 상세하게는, (B1) 상기 아실화된 고분자, 트리플루오로아세트산 및 트리에틸실란을 혼합하고 50 내지 70

℃의 온도에서 30 내지 60 시간 동안 환류시킨 후 20 내지 30 ℃의 온도로 냉각시키는 단계; 및 (B2) 상기 냉각된 반응물을 담금질한 후 추출하여 침전된 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

[0077] 상기 (B1) 단계에서 온도 및 시간 범위를 벗어나는 경우에는 수율이 급격히 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0078] 또한, 상기 (B2) 단계는 상기 냉각된 반응물을 탄산수소나트륨과 수산화나트륨에 차례로 담금질한 후, 수산화나트륨 용액에 붓고 유기층을 추출하여 추출된 추출물을 메탄올에 부어 침전시킨 후, 침전물을 수득하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 상기 침전물은 여과하고 진공 분위기에서 10 내지 30 시간 동안 실온에서 건조시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0079] 상기 (C) 단계는 상기 환원된 고분자 용액을 고분자막으로 제조하는 단계이다.

[0080] 보다 상세하게는, 상기 환원된 고분자를 용매에 용해시켜 용액으로 제조한 후, 상기 용액을 유리판과 같은 플레이트에 붓고 용매를 증발시켜 고분자막을 형성하는 것이 바람직하다. 이때 용매는 클로로포름 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 용매를 증발시키기 위한 적절한 시간으로는 예를 들면 30 내지 60 시간 동안 천천히 증발시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0081] 상기 (D) 단계는 상기 고분자막에 4차 암모늄을 도입하는 단계이다.

[0082] 보다 상세하게는, 상기 고분자막을 4차 암모늄 전구체에 30 내지 50 ℃의 온도에서 30 내지 60 시간 동안 담가 두어 4차화 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 만일 상기 온도 및 시간 범위를 벗어나는 경우에는 반응 수율이 급격히 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0083] 이때, 상기 4차 암모늄 전구체는 트리메틸아민, 알킬 이미다졸리움, 알킬 모폴로니움, 알킬 피페라디니움, 알킬 구아니디움, 알킬 포스포니움 및 알킬 설포니움 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 트리메틸아민인 것이다.

[0084] 상술한 제조방법에 있어서, (i) 상기 촉매는 염화알루미늄을 사용하고, (ii) 상기 (B1) 단계는 상기 아실화된 고분자, 트리플루오로아세트산 및 트리에틸실란을 혼합하고 55 내지 65 ℃의 온도에서 43 내지 53 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시키며, (iii) 상기 (B2) 단계는 실온으로 냉각된 반응물을 0.3 내지 0.7 M의 탄산수소나트륨과 수산화나트륨에 차례로 담금질한 후, 수산화나트륨 용액에 붓고 유기층을 추출하여 추출된 추출물을 메탄올에 부어 침전시킨 후, 침전물은 여과하고 진공 분위기에서 22 내지 26 시간 동안 실온에서 건조시키고, (iv) 상기 4차 암모늄 전구체는 트리메틸아민을 사용하는 것이 가장 바람직한데, 상기 (i) 내지 (iv) 조건을 모두 충족시키는 경우에는 인장 강도 및 연신율이 2배 이상 급격히 향상되었으며, 고분자막의 구조가 소수성으로 변형된 후에도 완전성을 유지하는 것을 확인하였다. 그러나, 만일 상기 (i) 내지 (iv) 조건을 하나라도 충족시키지 못하는 경우에는 소수성으로 변형시켰을 때 구조적으로 불완전하게 되는 현상이 발생하였으며, 고분자막의 기계적 물성도 1/2로 급격히 저하되는 것을 확인하였다.

[0085] 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.

[0086] 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.

[0087] 요약 및 기기

[0088] Poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene)(SEBS, A1536HU,)은 Kraton 사(USA) 42%의 스티렌 함량을 갖는 비-분말을 사용하였다. 6-Bromohexanoyl chloride(BHC, 97%), anhydrous Aluminum chloride(AlCl₃) 및 trimethylamine solution ~45 wt%는 증류수에 용해된 것을 Sigma-Aldrich 사로부터 구매하여 별도의 정제없이 그대로 사용하였다. Trifluoroacetic acid(TFA, 99%)는 Tokyo Chemical Industry 사로부터 구매하였고, Triethylsilane(TES, 98%)은 Alfa Aesar(Korea) 사로부터 구매하여 사용하였다. 그 외에 모든 시료는 Deajung

Chemicals 사로부터 구매한 것을 별도의 처리 없이 그대로 사용하였다.

[0089] ^1H NMR 스펙트럼은 참조 또는 내부 중수소 잠금 장치로 CDCl_3 을 사용하는 Agilent 400-MR(400 MHz) 기기에서 얻었고, FT-IR(Fourier-transform infrared spectrometer) 스펙트럼을 PerkinElmer FT-IR Spectrum Two spectrometer로 기록하였다.

[0090] 건조막의 X-선 회절 패턴은 Rigaku HR-XRD smartlab 회절계를 사용하여 Cu-K α X-레이 ($\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$)로 0° 에서 2° 까지 2θ 범위에서 $0.1^\circ/\text{min}$ 의 스캐닝 속도를 사용하여 기록되었다. 단, 건조된 막은 측정하기 전에 24 시간 동안 실온에서 진공하에 두었다.

[0091] 막의 열적 안정성은 Shimadzu TGA-2950 장비의 열 중량 분석 측정으로 질소 흐름에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 분석되었다.

[0092] 유리 전이 온도(T_g)는 perkinElmer DSC 4000에서 시차 주사 열량계 (DSC)로 측정되었다. 샘플을 알루미늄 팬으로 준비하고 $25\text{--}250^\circ\text{C}$ 에서 2 회 측정했으며, 가열 및 냉각 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다. 두 번째 가열 플롯은 유리 전이 온도(T_g)로 결정하였다.

[0093] 태핑 모드 AFM은 Bruker Multi Mode 장비를 사용하여 수행되었고, 주변 온도에서 샘플을 이미지화하기 위해 끝 반경이 $<10 \text{ nm}$ 이고 힘 상수가 40 N/m 인 실리콘 캔틸레버(NCHR, 나노 센서, $f = 300 \text{ kHz}$)를 사용하였으며, 이미징 전 최소 24 시간 동안 샘플을 50 % RH로 평형화시켰다. 일관성을 유지하기 위해 각 샘플에 대해 동일한 조건에서 측정을 수행하였다.

[0094] 인장 특성은 Shimadzu EZ-TEST E2-L 장비 벤치 탑 인장 시험기로 상대 습도 50 %에서 25°C 에서 $5 \text{ mm}/\text{min}$ 의 크로스 헤드 속도를 사용하여 측정되었고, 막의 두께는 $50\text{--}60 \mu\text{m}$ 이며, 공학 응력(Engineering stress)은 샘플의 초기 단면적으로부터 계산되었고 영 계수(Young's modulus, E)는 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)의 초기 기울기로부터 결정되었다. 막 샘플을 $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (전체) 및 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (테스트 영역)의 직사각형 모양으로 절단하였다.

[0095] 수산화물 형태 막의 이온 교환 용량(IEC)을 역 적정법으로 측정하였다. 산 염기 적정법에서 약 20 mg 인 수산화(OH^-) 형태의 수화된 막은 OH^- 이온을 완전히 중화시키기 위해 0.01 M HCl 표준 용액에 일정하게 저어 주면서 48 시간 동안 침지시켰다. 미반응 HCl 을 페놀프탈레인을 지표로하여 0.01 M NaOH 표준 용액으로 적정하였다. 측정된 (또는 실험적) IEC 값, IEC_w , IEC_{expt} 는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{IEC}_{w,\text{exp}} (\text{meq/g}) = \frac{V_{0\text{NaOH}}C_{\text{NaOH}} - V_{x\text{NaOH}}C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (\text{식 1})$$

[0097] 여기서 $V_{0\text{NaOH}}$ 및 $V_{x\text{NaOH}}$ 는 각각 막이 없는 적정에서 소비된 NaOH 의 부피이고, C_{NaOH} 는 표준 옥살산 용액으로 적정된 NaOH 의 몰 농도이고, W_{dry} 는 건조된 막의 중량이다.

[0098] Mohr의 적정법에서 브롬화물(Br^-) 형태의 quarteniazied된 막을 대략 20 mg 막 샘플을 10 M 의 0.2 M NaNO_3 에 48 시간 동안 일정하게 교반하면서 담가 놓았고, 미반응 NaNO_3 용액을 K_2CrO_4 를 비색계로 사용하여 0.1 M AgNO_3 로 적정하였다. 적정 후 막을 진공하에 24 시간 동안 실온에서 건조시키고, 막의 실험적 $\text{IEC}(\text{meq/g})$ 는 막 건조 질량과 적정에서 소모된 AgNO_3 의 양으로부터 계산되었다.

$$SR = \frac{(t_{\text{wet}} \times l_{\text{wet}})^{1/2} - (t_{\text{dry}} \times l_{\text{dry}})^{1/2}}{(t_{\text{dry}} \times l_{\text{dry}})^{1/2}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

[0100] 여기서 t_{dry} 와 l_{dry} 는 각각 건조된 막의 두께와 직경이며, t 와 l 은 24 시간 동안 물에 담겨진 막의 두께와 직경을 나타내며, 측정하기 전에 막을 24 시간 동안 80°C 에서 진공하에 두어 건조된 막을 제조하였다.

[0101] 각 막(size: $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ in liquid water)의 면 방향에서의 하이드록사이드 이온 전도도(σ)는 $\sigma = l / R \cdot A$ (l : distance between electrodes (1 cm), A : cross-sectional area of a membrane coupon)으로 얻어진다. 여기에서 임피던스/게인 상(impedance/gain-phase) 분석기(SI-1260)로 연결된 전극 시스템과 전기 화학적 인터페이스(SI-1287)를 사용하여 two-point 프로브 교류(AC) 임피던스 분광법으로 $10 \sim 200 \text{ kHz}$ 의 주파수 범위에서 음

저항(R)을 측정하였다.

[0102] 물 액체에서의 전도도 측정은 20 ℃에서 80 ℃의 서로 다른 온도 범위에서 수행되었다. 원치 않는 탄산염 형성을 최소화하기 위해 셀을 완전히 탈기 및 탈 이온수에 담그고 임피던스 스펙트럼을 신속하게 측정하였으며, 전도도 값은 동일한 시간 간격을 갖는 적어도 3회 수행하여 평균에 의해 얻어졌다.

[0103] 총 수분 섭취량(%)은 다음과 같이 측정하였다 : 막을 증류수에 24 시간 이상 담근 후, 여과지로 닦아내고 바로 무게를 재었다(W_{wet}). 이어서, 막을 일정한 중량이 얻어질 때까지 진공 조건 하에서 건조시켰다(W_{dry}). 수분 함유율(%)은 건조된 막에 대한 수화된 막의 비율이다. 값은 다음 식을 사용하여 계산되었다.

$$WU(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

[0105] 이온성 그룹(λ) 당 물 분자의 수는 다음 식을 사용하여 결정되었다 :

$$\lambda = \frac{(W_{wet} - W_{dry})/W_{dry}}{18 \times IEC} \quad (\text{식 } 4)$$

[0107] 여기서, W_{wet} 및 W_{dry} 는 각각 습윤 및 건조된 상태의 막의 무게이다.

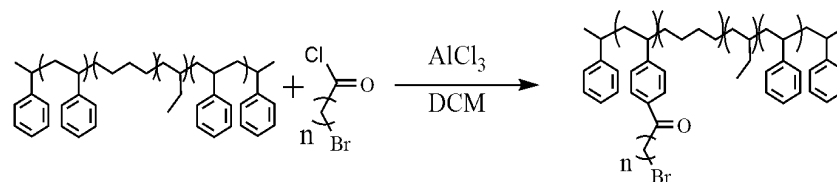
[0108] 막의 알칼리 안정성은 이온 전도도 및 기계적 성질의 변화를 조사하기 위해 OH 형태 막을 1M NaOH 용액에 80 ℃에서 최대 500 시간 동안 담가 평가하였다. 측정하기 전에 각 막을 초순수로 여러번 세척 한 다음 막 내부의 유리 NaOH를 제거하기 위해 실온에서 24 시간 이상 초순수에 담근다. 각 막의 이온 전도도를 20 ℃의 초순수에서 측정하였다.

[0109] 제조예 1: SEBS-CO-53Br 합성

[0110] SEBS-co-53Br은 Hibbs MR. Alkaline stability of poly(phenylene)-based anion exchange membranes with various cations. J Polym Sci Part B Polym Phys 2013;51:1736-42.에 기술된 방법을 약간 수정하여 Friedel-Craft 아실레이션을 이용하여 합성하였다.

[0111] SEBS(12 g)를 질소분위기 하에 Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 550 mL의 Dichloromethane(HPLC)에 용해시켰다. 상기 SEBS를 완전히 용해시킨 후, 5.56g(25.3mmol)의 BHC(6-Bromohexanoyl chloride) 및 3.4g(25.3mmol)의 Anhydrous $AlCl_3$ (루이스 산 촉매)를 첨가하고, 혼합물을 실온(RT)에서 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 과량의 메탄올에 부어 생성물을 침전시켰다. 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 실온에서 24 시간 동안 진공 하에 건조시켜 백색 고체 생성물(SEBS-CO-53Br)을 수득하였다.

[0112] [반응식 1]



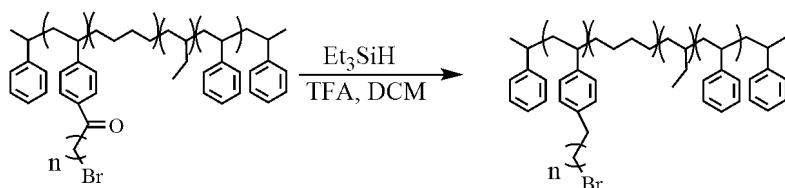
[0113]

[0114] 제조예 2-1: SEBS-53Br 합성

[0115] 질소분위기 하에서 상기 제조예 1의 SEBS-CO-53Br(10.5 mmol keto-group) 4.0 g, Anhydrous CH_2Cl_2 (150 mL) 및 마그네틱 바를 환류 응축기가 장착된 250 mL Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 주사기를 사용하여 Trifluoroacetic acid(TFA, 60 mL, 782.3 mmol, ~ 75 당량) 및 Triethylsilane(12 mL, 73.6 mmol, 7 당량)을 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 60 ℃로 가열하고 48 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 0.5 M $NaHCO_3$ (20 mL)과 0.5 M NaOH(10 mL)로 차례로 천천히 담금질(quenched)한 다음, 0.01 M NaOH 용액에 붓고 유기층을 추출하였다. 생성된 유기층을 증류수로 세정한 다음, 메탄올에 부어 중합체를 침전시켰다.

그리고 고체 침전물을 여과하고 진공하에 24 시간 동안 실온에서 건조시켜 SEBS-53Br을 합성하였다.

[반응식 2a]

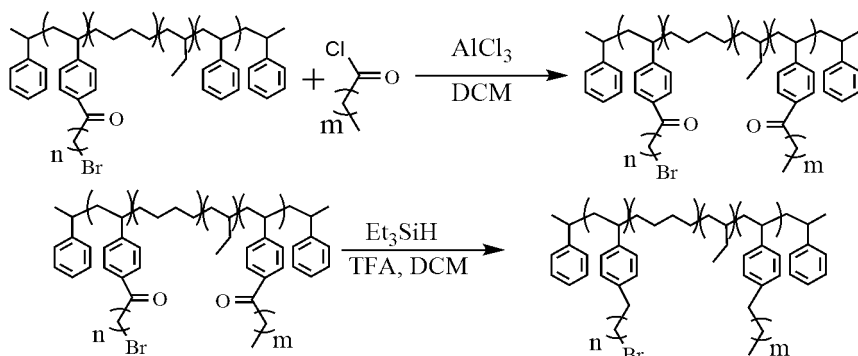


제조예 2-2: SEBS-53Br-20Bu 합성

제조예 1의 SEBS-CO-53Br 4 g을 질소분위기 하에 Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 125 mL의 Dichloromethane(HPLC)에 용해시켰다. 상기 SEBS-CO-53Br를 완전히 용해시킨 후, 0.47 g(4.3 mmol)의 Butyryl chloride 및 0.59 g(4.4 mmol)의 Anhydrous $AlCl_3$ (Lewis acid catalyst)를 첨가하고 혼합물을 상온에서(RT) 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 과량의 메탄올에 부어 생성물을 침전시켰다. 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 실온에서 24 시간 동안 진공 하에 건조시켜 백색 고체 생성물(SEBS-CO-53Br-20Bu)을 수득하였다.

질소분위기 하에서 4.1 g의 상기 SEBS-CO-53Br-20Bu(14.8 mmol keto-group), anhydrous CH_2Cl_2 (120 mL) 및 마그네틱 바를 환류 응축기가 장착된 250 mL Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 주사기를 사용하여 Trifluoroacetic acid(TFA, 85 mL, 1108.3 mmol, ~ 75 당량) 및 Triethylsilane(16.9 mL, 105.9 mmol, 7 당량)을 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 60 °C로 가열하고 48 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 0.5 M $NaHCO_3$ (20 mL)과 0.5 M $NaOH$ (10 mL)로 차례로 천천히 담금질(quenched)한 다음, 0.01 M $NaOH$ 용액에 붓고 유기층을 추출하였다. 생성된 유기층을 증류수로 세정한 다음, 메탄올에 부어 중합체를 침전시켰다. 그리고 고체 침전물을 여과하고 진공하에 24 시간 동안 실온에서 건조시켜 SEBS-53Br-20Bu를 합성하였다.

[반응식 2b]



(m=2)

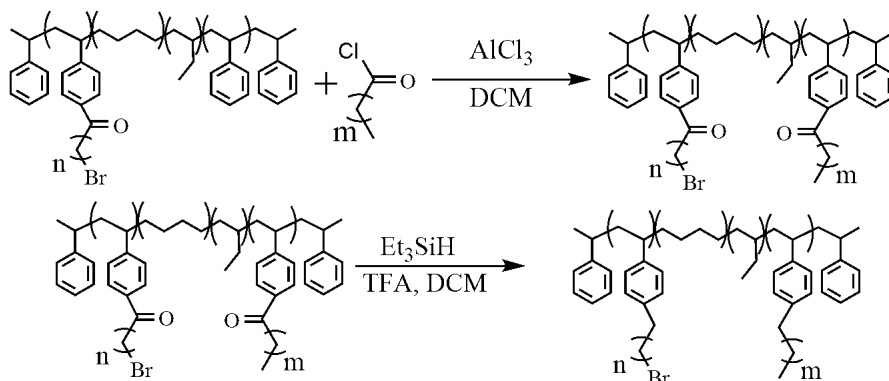
제조예 2-3: SEBS-53Br-20La 합성

제조예 1의 SEBS-CO-53Br 4 g을 질소분위기 하에 Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 125 mL의 Dichloromethane(HPLC)에 용해시켰다. 상기 SEBS-CO-53Br를 완전히 용해시킨 후, 0.96 g(4.4 mmol)의 Lauroyl chloride 및 0.59 g(4.4 mmol)의 Anhydrous $AlCl_3$ (Lewis acid catalyst)를 첨가하고 혼합물을 상온에서(RT) 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 과량의 메탄올에 부어 생성물을 침전시켰다. 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 실온에서 24 시간 동안 진공 하에 건조시켜 백색 고체 생성물(SEBS-CO-53Br-20La)을 수득하였다.

질소분위기 하에서 4.6 g의 상기 SEBS-CO-53Br-20La(14.8 mmol keto-group), Anhydrous CH_2Cl_2 (125 mL) 및 마그네틱 바를 환류 응축기가 장착된 250 mL Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 주사기를 사용하여

Trifluoroacetic acid(TFA, 85 mL, 1108.3 mmol, ~ 75 당량) 및 Triethylsilane(16.9 mL, 105.9 mmol, 7 당량)을 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 60 °C로 가열하고 48 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 0.5 M NaHCO₃(20 mL)과 0.5 M NaOH(10 mL)로 차례로 천천히 담금질(quenched)한 다음, 0.01 M NaOH 용액에 붓고 유기층을 추출하였다. 생성된 유기층을 증류수로 세정한 다음, 메탄올에 부어 중합체를 침전시켰다. 그리고 고체 침전물을 여과하고 진공하에 24 시간 동안 실온에서 건조시켜 SEBS-53Br-20La를 합성하였다.

[0127] [반응식 2c]



[0128]

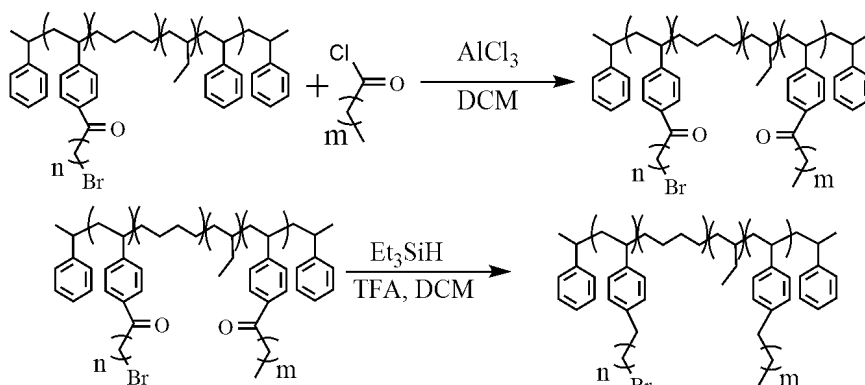
[0129] (m=10)

[0130] 제조예 2-4: SEBS-53Br-60Bu 합성

[0131] 제조예 1의 SEBS-CO-53Br 4 g을 질소분위기 하에 two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 150 mL의 Dichloromethane(HPLC)에 용해시켰다. 상기 SEBS-CO-53Br를 완전히 용해시킨 후, 1.41 g(12.9 mmol)의 Butyryl chloride 및 1.77 g(13.2 mmol)의 anhydrous AlCl₃(Lewis acid catalyst)를 첨가하고 혼합물을 상온에서(RT) 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 과량의 메탄올에 부어 생성물을 침전시켰다. 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 실온에서 24 시간 동안 진공 하에 건조시켜 백색 고체 생성물(SEBS-CO-53Br-60Bu)을 수득하였다.

[0132] 질소분위기 하에서 5.3 g의 상기 SEBS-CO-53Br-60Bu(23.4 mmol keto-group), Anhydrous CH₂Cl₂(150 mL) 및 마그네틱 바를 환류 응축기가 장착된 250 mL Two-neck 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 주사기를 사용하여 Trifluoroacetic acid(TFA, 135 mL, 1751.8 mmol, ~ 75 당량) 및 Triethylsilane(26.7 mL, 167.2 mmol, 7 당량)을 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 60 °C로 가열하고 48 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 0.5 M NaHCO₃(20 mL)과 0.5 M NaOH(10 mL)로 차례로 천천히 담금질(quenched)한 다음, 0.01 M NaOH 용액에 붓고 유기층을 추출하였다. 생성된 유기층을 증류수로 세정한 다음, 메탄올에 부어 중합체를 침전시켰다. 그리고 고체 침전물을 여과하고 진공하에 24 시간 동안 실온에서 건조시켜 SEBS-53Br-60Bu를 합성하였다.

[0133] [반응식 2d]



[0134]

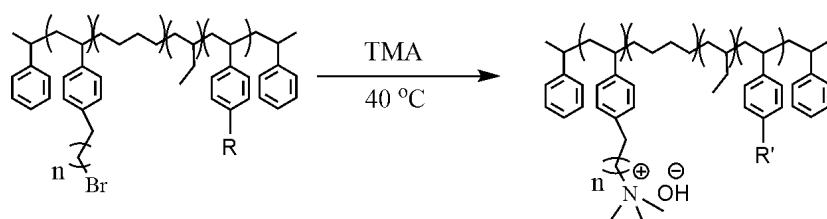
[0135] (m=2)

[0136] 실시예 1 내지 4: 고분자막의 제조 및 4차화 반응

[0137] 제조예 2-1 내지 2-4의 SEBS-53Br, SEBS-53Br-20Bu, SEBS-53Br-20La 및 SEBS-53Br-60Bu 고분자를 각각 클로로포름에 용해시켜 각 용액(5 wt%)으로 제조하였다(용액-캐스팅법). 상기 각 용액을 여과한 후 깨끗한 유리판에 붓고 용매를 48 시간에 걸쳐 천천히 증발시켰다. 두께가 50~70 μm 로 형성된 막은 유리판으로부터 벗겨 내고 트리메틸아민 용액(45 wt%)에 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 48 시간 동안 담가 4차화된(4차 암모늄) 막을 만들었다. 막을 증류수로 수차례 세척하여 과량의 트리메틸아민을 제거하고 1 M KOH 수용액에 48 시간 동안 담가 OH형 고분자막(SEBS-53QA, SEBS-53QA-20Bu, SEBS-53QA-20La, SEBS-53QA60Bu)을 제조하였다.

[0138] 단, 막은 후술하는 분석에 앞서 초순수로 세척하여 잔류 KOH를 제거하고 측정하기 전에 24 시간 동안 초 순수에 침지시켜 사용하였다.

[0139] [반응식 3]



[0140]

[0141] (R=R'= H 또는, $-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$)

[0142] 실험예 1: 구조 분석

[0143] 도 1을 참조하면, ^1H NMR 스펙트럼은 방향족 고리의 성공적인 아실화를 나타낸다. ^1H NMR 스펙트럼에서 아실화된 SEBS의 방향족 영역은 6.25-7.90 ppm에서 4개의 넓은 공명으로 분할되었다. 3.30-3.50 ppm에서 삼중 피크로서 브롬 인접 메틸렌($\text{Br}-\text{CH}_2-$)기와 2.75-3.00 ppm의 카르보닐 인접($-\text{CO}-\text{CH}_2-$) 메틸렌 그룹 피크에 대한 두 개의 새로운 양성자 공명 피크가 나타났다. 다른 메틸렌 그룹은 SEBS 골격(backbone)의 메틸렌 공명과 중복된다. 따라서, ^1H NMR 스펙트럼의 공진 특성의 적분에 기초하여 SEBS 삼중블록 공중합체의 작용기도(DF)를 결정하였으며, SEBS의 원래 42 중량% 스티렌 고리 중에서 53 %가 아실화되었음을 확인할 수 있다.

[0144] 음이온 교환막의 알칼리 안정성에 악영향을 끼치는 측쇄에 속하는 케토 그룹(Keto-group)은 성공적으로 감소된 것을 통해 더 나은 알칼리성 안정적인 고분자 전해질막을 얻을 수 있음을 확인하였다. 도 2는 케토 그룹이 감소된 고분자의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 7.60 및 7.85ppm에서 두 개의 넓은 피크(H14, H15)로서 발생하는 양성자 공명의 소멸을 보여준다; 카보닐 인접한($-\text{CO}-\text{CH}_2-$) 메틸렌 그룹 피크는 2.75-3.00 ppm에서 2.57 ppm으로 이동되어 케토 그룹(keto-group)이 성공적으로 감소되었음을 알 수 있다.

[0145] 또한, FT-IR(Fourier-transform infrared spectrometer) 분석 결과를 통해 측쇄에 속하는 케토 그룹의 완전한 환원을 확인할 수 있는데, 그 결과를 도 3의 (a) 및 9에 나타내었다.

[0146] 도 3의 (a) 및 9를 참조하면, 1680 cm^{-1} 에서 강한 신축 진동 및 케토 그룹에 인접한 $-\text{CH}_2-$ 의 흔들림 진동이 감소 후에 완전히 사라짐을 발견하였다. 이는 케토 그룹이 감소하였을 보여주는 결과이다.

[0147] 실험예 2: 고분자막의 구조 분석

[0148] 실시예 1 내지 4의 고분자막에 대하여, 4차화 반응 전과 후 사이의 FT-IR 스펙트럼을 비교하였으며, 그 결과를 도 3의 (b) 및 도 10에 나타내었다.

[0149] 도 3의 (b) 및 도 10을 참조하면, 648 cm^{-1} 에서 Br-C와 상응하는 진동대가 완전히 사라지고 C-N과 O-H의 스트레칭 진동으로 인해 각각 1635 cm^{-1} 및 3420 cm^{-1} 에서 진화된 두 개의 새로운 피크가 있음을 확인하였다. 모든 특성 피크에서 $-\text{CH}_2\text{-Br}$ 그룹에 대한 투과율은 모두 유사하며 이는 성공적으로 4차화되었음을 의미하는 결과이다.

[0150] 실험예 3: 고분자막의 물성 분석

[0151] 고분자막의 IEC 값은 막에 존재하는 이온 전도체 수에 따라 달라지며, 이는 막을 통한 하이드록사이드 전도성의 원인이 된다. 또한, IEC 값은 물 분자의 수(Hydration number, λ), 수분 흡수율(Water uptake, WU), 팽창율(Swelling ratio, SR) 및 이온 전도도와 같은 음이온 교환막의 물성이 어느정도 반영된다. 높은 수분 흡수율을 갖는 막은 이온을 전도할 수 있는 더 많은 기회를 제공하여 보다 높은 이온 전도도를 유도한다.

[0152] 따라서, 실시예 1 내지 4의 고분자막에 대한 IEC, 물 분자 수(Hydration number), 수분 흡수율, 팽창율, 밀도와 같은 모든 특성을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0153]

Membrane Code	IEC(mmol/g)			Hydration number(λ)	Water Uptake (%)	Swelling Ratio (%)	Density measurement	
	Theo.	Exp.					(g/cm ³)	
	NMR	Acid-Base Tit.	Mohr's					
실시예1 (SEBS-53QA)	1.59	1.40±0.01	1.44	20 ℃	20 ℃	20 ℃	Dry	Wet
실시예2 (SEBS-53QA-20Bu)	1.55	1.37±0.01	1.41	47.8	117.8	22.2	1.03	1.01
실시예3 (SEBS-53QA-20La)	1.48	1.31±0.02	1.34	54.9	129.4	33.7	1.02	1.02
실시예4 (SEBS-53QA60Bu)	1.48	1.32±0.01	1.35	56.1	133.2	25.5	1.02	1.01

[0154] 상기 표 1을 참조하면, IEC가 증가함에 따라 물 분자 수분 흡수율 및 팽창율 값도 증가해야 하는 것이지만, 오히려 측정 결과 데이터 값은 그 반대인 것으로 알려져 있다. 즉, 본 발명에서 소수성 지방족 측쇄의 길이를 증가시키면 대응하는 IEC는 감소하지만($1.40 > 1.37 > 1.31$), 물 분자 수(Hydration number), 수분 흡수율(Water Uptake), 팽창율(Swelling ratio)도 증가한다. 전반적인 역방향 거동은 이러한 막 매트릭스 사이에서 자유 체적 생성의 원인이 될 수 있다. 밀도(density)는 소수성 지방족 측쇄의 양 또는 길이가 증가함에 따라 감소되고, 막 매트릭스 내부의 자유 체적인 증가하는 것으로 나타났다.

[0155] 또한, 실시예 1 내지 4 고분자막의 열적 특성은 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0156] 도 4의 (a)를 참조하면, 개질 후의 Tg 값은 $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 약간 감소하였다. Tg 값의 감소는 측쇄로서 도입된 알킬기의 특성일 수 있는데, 도 4의 (b)는 막의 TGA 온도 기록을 보여준다. 모든 막은 휘발성 용매와 물의 증발을 유발하여 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서 무게가 감소하며, 이는 3가지 주요 저하를 나타낸다. 첫 번째 저하는 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 양이온의 헤드 그룹(cationic head groups)의 손실, 두 번째 저하는 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 친수성 지방족(aliphatic) 측쇄의 손실을 초래하고, 세 번째 저하는 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 고분자 메인 골격의 분해로 인해 열화를 유발한다.

표 2

[0157]

Membrane Code	Tensile Strength(MPa)	Break at Elogation(%)	Young's Modulus(MPa)
실시예1 (SEBS-53QA)	13.9	481.3	0.18
실시예2 (SEBS-53QA-20Bu)	19.8	434.9	0.18

실시예3 (SEBS-53QA-20La)	12.8	398.9	0.19
실시예4 (SEBS-53QA-60Bu)	13.0	445.2	0.20

[0158] 제조된 막의 기계적 성질은 실온의 50 % RH 조건에서 측정되었으며, 그 결과를 도 4 (c)와 상기 표 2에 나타내었다.

[0159] 상기 표 2를 참조하면, 인장 강도가 12.8 ~ 19.8 MPa, 영률이 0.18 ~ 0.20 GPa, 연신율이 398.9 %에서 481.3 %로 파단된 막의 응력-변형(stress-strain) 곡선을 보여준다. 기계적으로 모든 막은 소수성 지방족 측쇄 사이에서 반데르발스(Van Der Waals) 상호 작용이 거의 없을 정도로 소수성으로 변형된 후에도 구조적 완전성을 유지한다.

[0160] 실험예 4: 고분자막의 형상 분석

[0161] 실시예 1 내지 4의 고분자막에 대한 형상을 분석하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope)를 통해 위상 이미지를 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0162] 친수성 기능성 스티렌 블록 및 소수성 에틸렌/부틸렌 블록은 명확한 상 분리를 형성하는 경향이있다. 도 5 (a-d)에 도시된 바와 같이, 4 개의 막 모두에서 완전한 상 분리가 관찰되었다. 밝은 연속 상을 에틸렌/부틸렌 블록에 할당하고, 어두운 분리된 도메인은 부수적인 4차 암모늄 그룹을 갖는 스티렌 블록을 나타내었다. 스티렌 블록에 소수성 지방족 측쇄를 붙임으로써 소수성 측쇄가 강화되어야하지만, 본 발명에서는 반대의 결과를 나타냈다. 소수성 지방족 측쇄의 사슬 길이가 증가함에 따라(도 5의 b 및 d) 친수성 도메인 크기가 커진다. 소수성 지방족 측쇄의 양이 증가하는 동안(도 5b) 친수성 도메인 크기도 커지고 더 많은 비대칭 층상 도메인이 연결된다. 소수성 지방족 측쇄로서 사용된 라우릴(lauroyl)의 경우, 원하지 않는 겔화로 인해 측쇄의 양이 더 이상 증가하지 않는다는 것이 공지되었다.

[0163] 또한, 실시예 1 내지 4의 고분자막을 SAXS(Small angle X-ray scattering) 분석으로 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0164] 도 6을 참조하면, 소수성 측쇄 유형의 다양한 막에 대한 SAXS 프로파일을 보여준다. 이온 클러스터 도메인 간의 도메인 간 간격은 브래그의 법칙($d = 2\pi/q_m$)을 사용하여 이오노머 피크의 $q_m(\text{\AA}^{-1})$ 피크 위치로부터 계산할 수 있다. AEM의 모든 q 값과 해당 d - 간격은 하기 표 3에 나타내었다.

[0165] SEBS-53QA-20Bu 고분자막과는 달리 모든 다른 이온 클러스터 크기를 보여주는데, SEBS-53QA-20Bu 고분자막은 더 작은 이온 도메인 크기와 더 짧은 d - 간격을 의미하는 높은 1차 q_m 값을 가지고 있다. 모든 고분자막 중에서 SEBS-53QA-60Bu는 전형적인 이중 연속 중합체 구조를 부인하는 중요한 날카로운 2차 피크를 나타낸다. 이러한 결과는 도 5의 AFM 이미지와 잘 연관되어 있다.

[0166] 실험예 5: 고분자막의 이온 전도도 및 알칼리 안정성

[0167] 수산화물 전도성은 연료 전지에서 음이온 교환막을 적용하기 위한 중요한 특성 중 하나로, 실시예 1 내지 4의 고분자막에 대한 이온 전도도를 다양한 온도의 초순수에서 두 가지 다른 형태(Br^- & OH^-)로 측정을 수행하였으며, 그 결과를 도 6과 하기 표 3에 나타내었다.

[0168] 도 6과 하기 표 3을 참조하면, 두 가지 형태(Br^- & OH^-)의 막은 모두 아레니우스 거동(Arrhenius behavior)을 나타낸다. 반대로, 소수성으로 개질된 막은 IEC 값이 더 적지만 개질되지 않은 막보다 전도성이 높다. 모든 소수성 변형 지방족 측쇄형 고분자막 중에서, SEBS-53QA-60Bu 고분자막은 실온에서 50.4 mScm^{-1} 을 나타내었으며, 증가한 온도는 80°C 에서 최대 값 107.3 mScm^{-1} 에 이른다. 이는 서로 다른 형태학적 구조에 기인한 것일 수 있다. AFM 이미지(도 5c)에서 보는 바와 같이, 잘 연결된 친수성 도메인을 만들어 이중으로 연속된(bi-continuous) 상 분리가 발생하는 것을 통해 알 수 있다. 상 분리 형상은 막 매트릭스 사이에 두 개의 반대되는

상호작용을 가질 수 있다. 이는 친수성 이온-전도체와 소수성 지방족 측쇄 사이의 반발력 사이의 인력이다. 전도도 데이터 값은 형상과 다른 물성에 의해 결정된다.

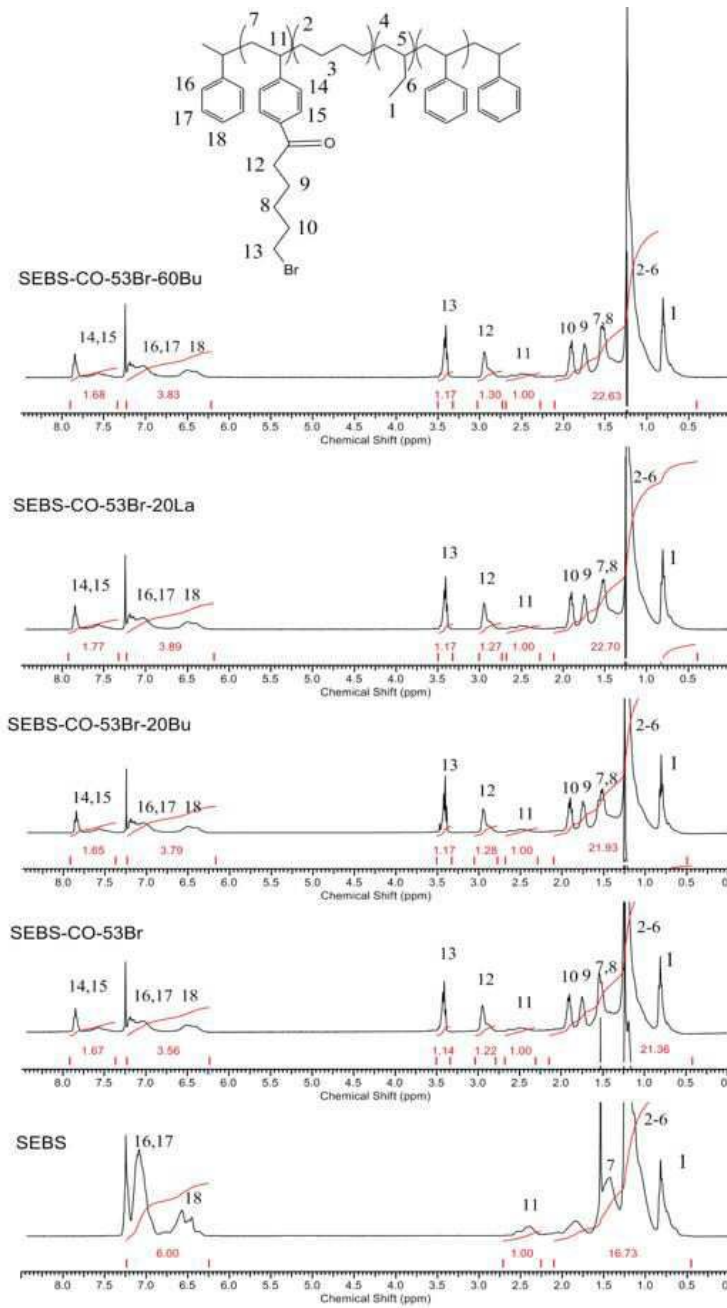
[0169] 또한, 실시예 1 내지 4의 고분자막에 대한 알칼리 안정성을 분석하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 단, 알칼리 안정성 분석을 위하여 막을 60 °C에서 1 M KOH에 담가 평가하여 연료 전지의 실제 작동 환경을 시뮬레이션하였다.

[0170] 도 8을 참조하면, 전도도 값은 500 hrs 이내에 급격히 감소하지 않는 것을 알 수 있다. 그 중에서도 SEBS-53QA-60Bu 고분자막은 알칼리성 안정성이 비교적 우수하여 수분 함유율이 더 커질 수 있다. 물 분자가 이온 전도체의 차폐막 역할을 하는 4차 암모늄기와 수산기 이온 주변에서 수화 범위를 형성하기 때문에, 고도의 수화된 막이 더 우수한 안정성을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. 본 발명에서는 80 °C에서 1M KOH 용액에 담그기 전과 후 4개의 서로 다른 고분자막의 기계적 성질을 연구한 결과, 막의 다른 세트의 기계적 특성을 비교하면 백본 분해가 발생하지 않는다고 결론을 내릴 수 있다.

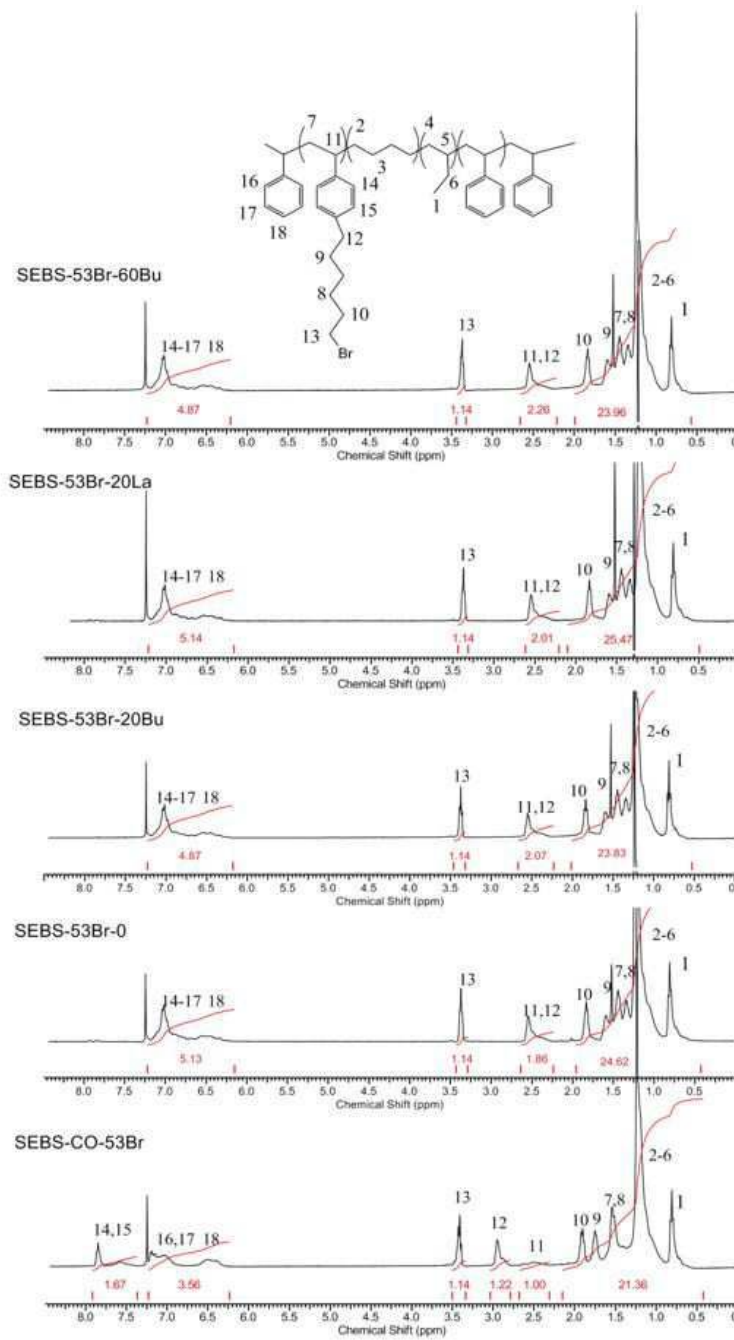
[0171] 결론적으로, 본 발명에서는 소수성으로 변형된 일련의 상이한 지방족 측쇄형 음이온 교환막을 연료 전지 용도로 제조하였으며, 미시적 관점에서, 모든 막은 균일한 표면을 가지며 막에서 눈에 띄는 결함은 관찰되지 않았다. 소수성으로 변형된 중합체는 FT-IR, NMR, 열 분석 및 전기 화학적 방법으로 분석한 결과, 소수성으로 변형된 지방족 측쇄를 갖는 막이 음이온 교환막 연료 전지에서 이온 전도도 및 열 안정성이 우수하기 때문에 잠재적으로 응용에 유용하다는 것을 보여주었다.

도면

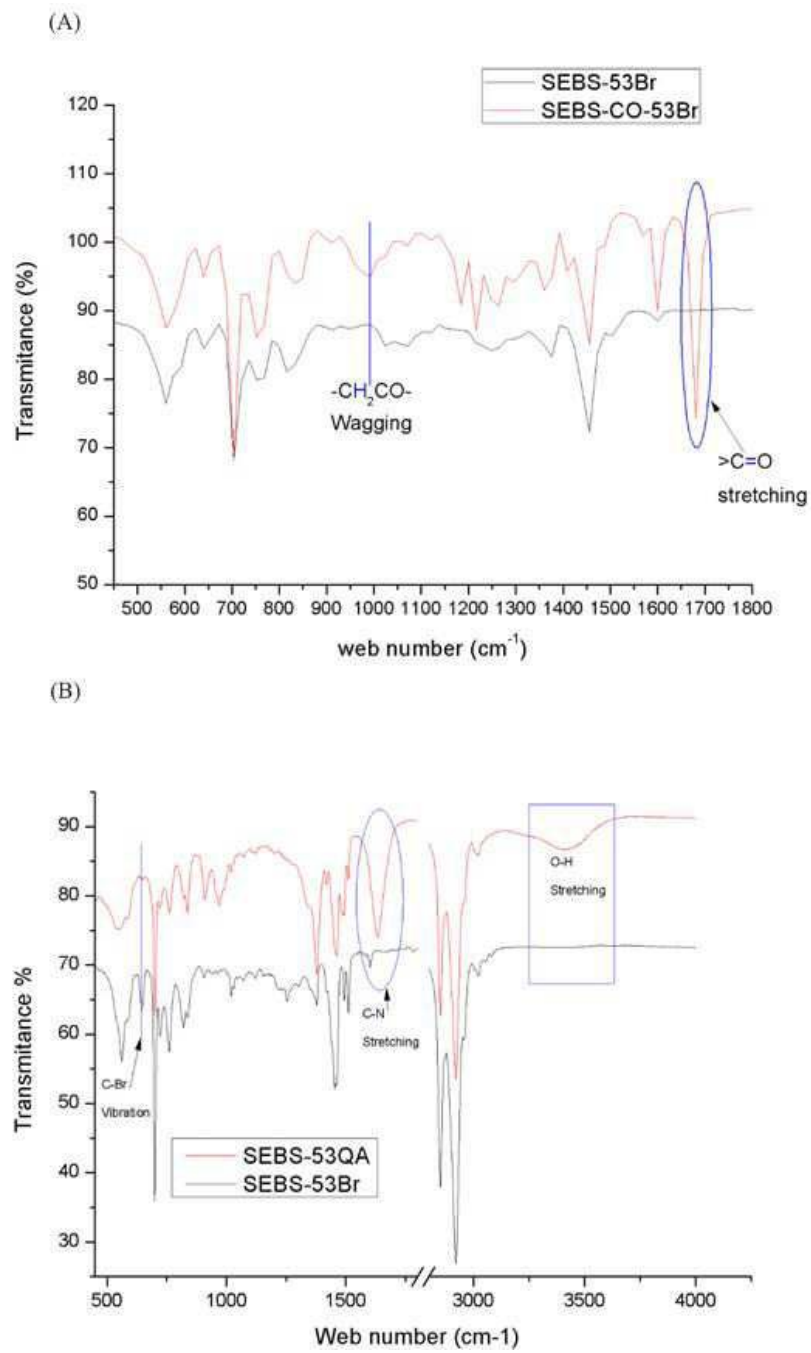
도면1



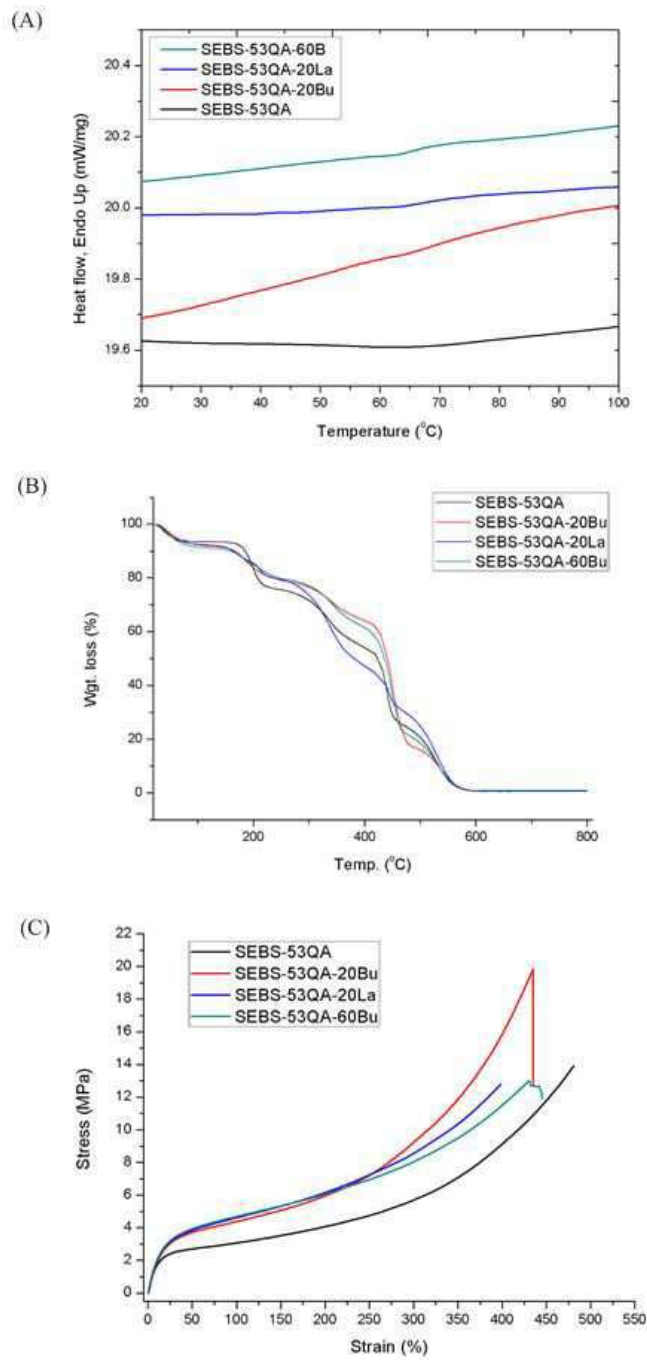
도면2



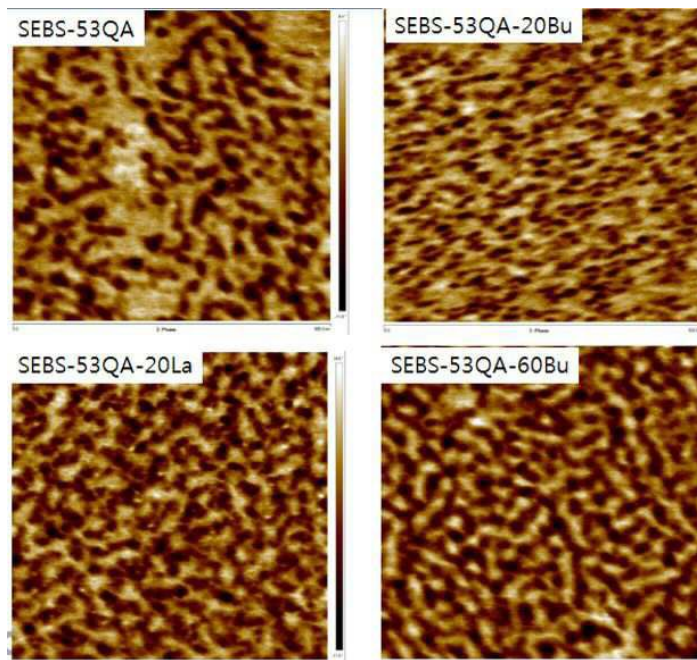
도면3



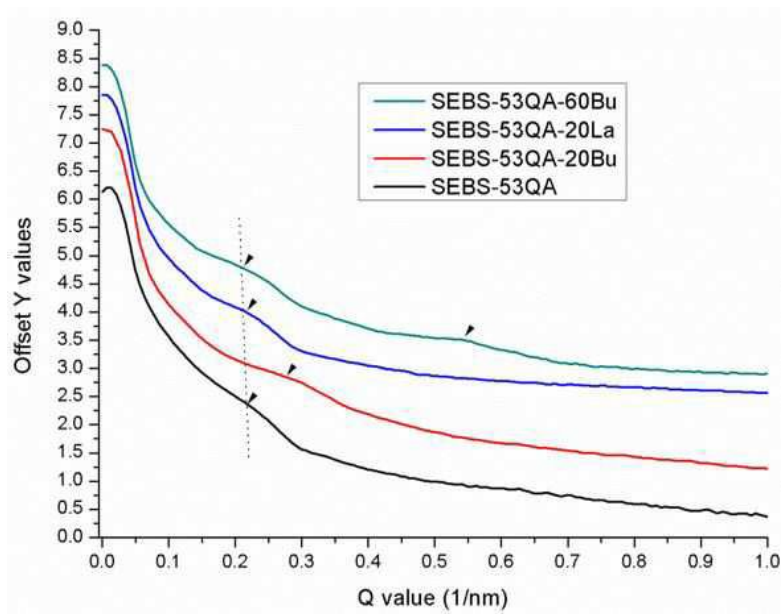
도면4



도면5

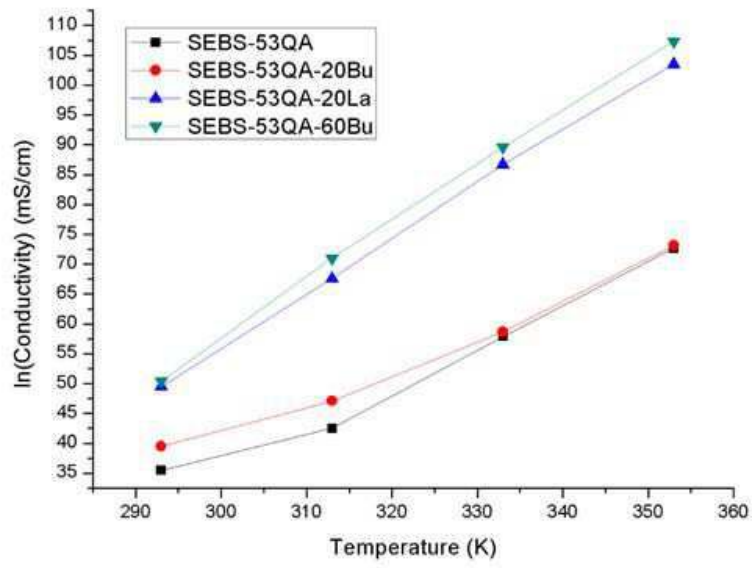


도면6

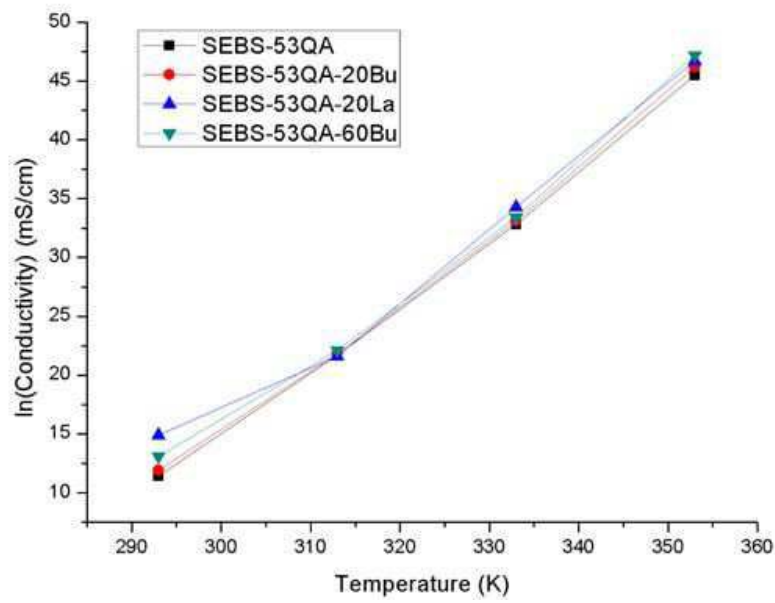


도면7

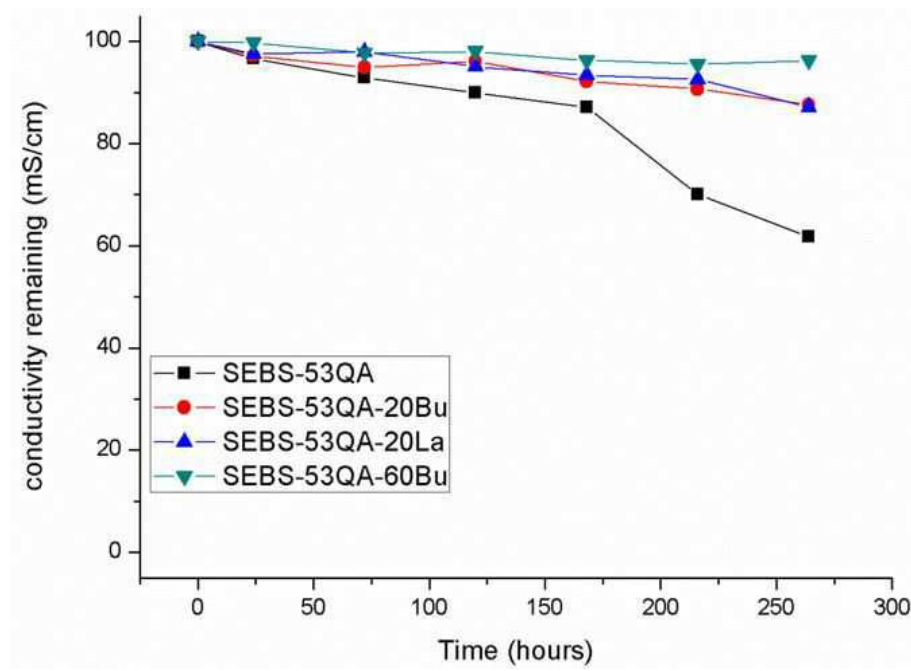
(A)



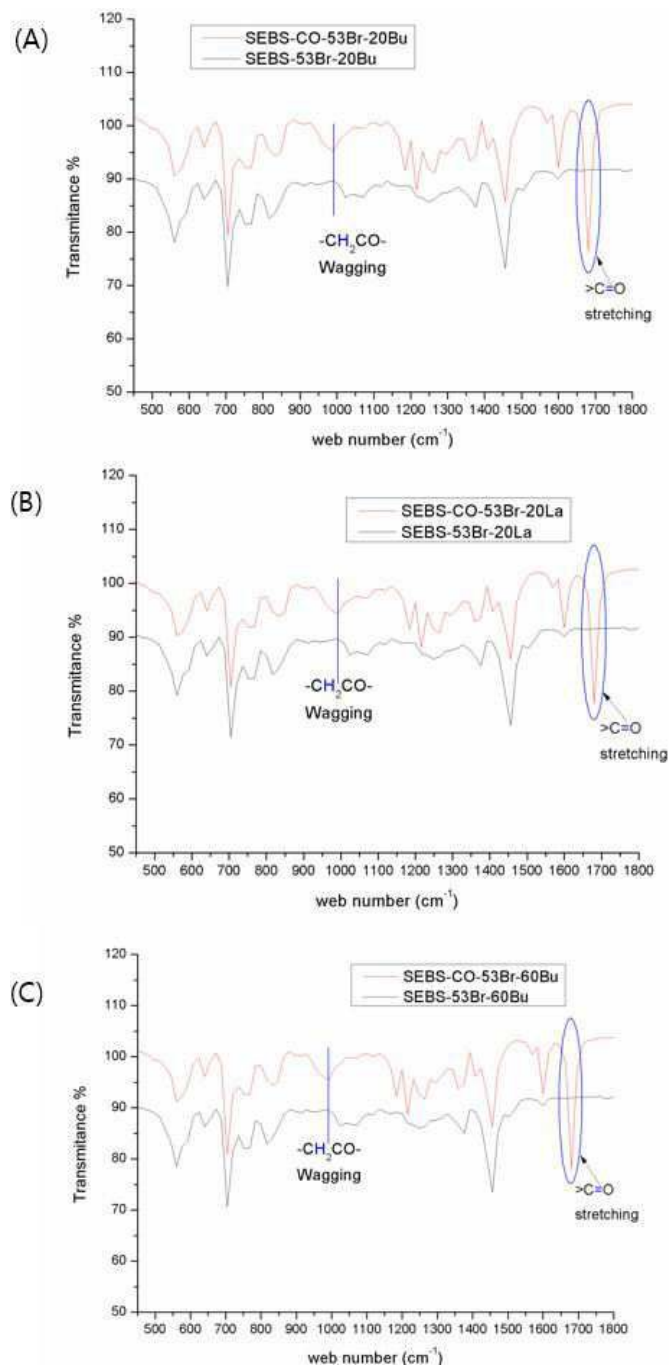
(B)



도면8



도면9



도면10

