

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0070893

(43) 공개일자 2024년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/02 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/02 (2013.01)

C08J 5/2262 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0152354

(22) 출원일자 2022년11월15일

심사청구일자 2022년11월15일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김기현

경기 용인시 수지구 풍덕천로22번길 67

고한솔

경남 창원시 진해구 석동로 60

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

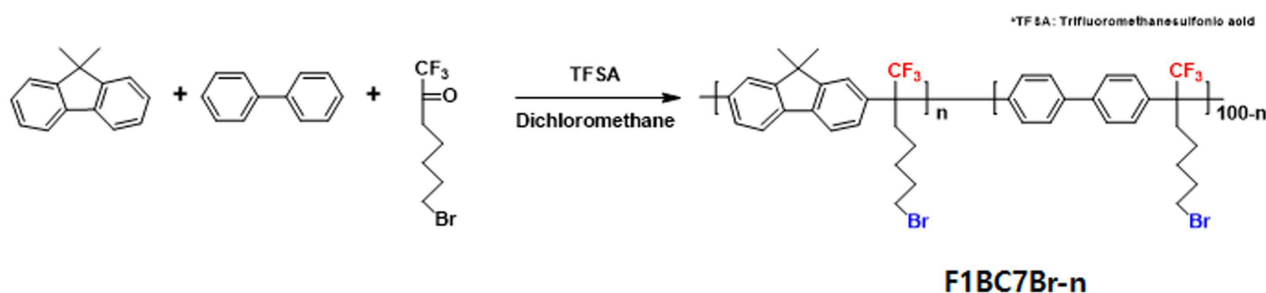
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막

## (57) 요약

본 발명은 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템에 관한 것으로, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되고 고분자 주쇄 전체가 오직 C-C 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류  
C08G 2261/146 (2013.01)  
C08J 2365/00 (2013.01)

(72) 발명자  
**황선수**  
경남 김해시 경원로55번길 9

**황인혁**  
경남 거제시 아주2로 138

**정유경**  
경남 창원시 성산구 대정로 99

**이현경**

경남 창원시 마산합포구 월영마을로 52

**최찬희**

경기 평택시 고덕면 방축4길 54

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345349972              |
| 과제번호        | 2020R1A6A1A03038697     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축             |
| 연구과제명       | 그린에너지융합연구소              |
| 기 여 율       | 20/100                  |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교                 |
| 연구기간        | 2022.03.01 ~ 2023.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711156162                      |
| 과제번호        | 2019M3E6A1064797                |
| 부처명         | 기획재정부                           |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                          |
| 연구사업명       | 수소에너지혁신기술개발                     |
| 연구과제명       | 나노 상분리기반 고성능 랜덤/가지형 고분자 전해질막 개발 |
| 기 여 율       | 40/100                          |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교                         |
| 연구기간        | 2022.01.01 ~ 2022.12.31         |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                                |
|-------------|------------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711172081                                     |
| 과제번호        | 2022R1F1A1072548                               |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                      |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                         |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)                                  |
| 연구과제명       | 고분자 전해질 막 연료전지 전극층 적용이 가능한 플루오렌 기반의 신규 이오노머 개발 |
| 기 여 율       | 40/100                                         |
| 과제수행기관명     | 경상국립대학교                                        |
| 연구기간        | 2022.06.01 ~ 2023.02.28                        |

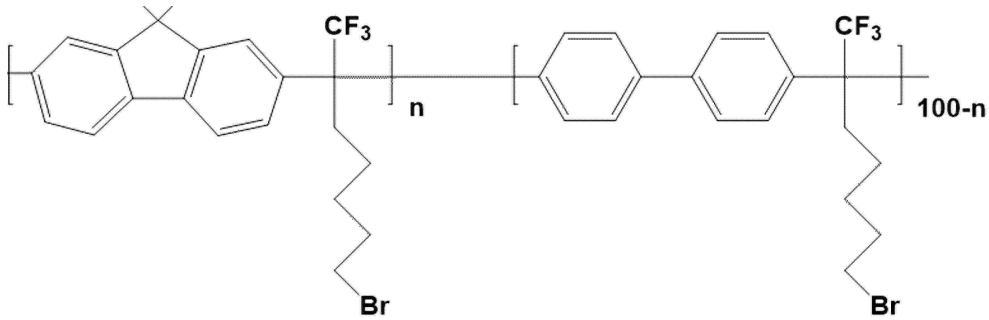
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 :

[화학식 1]



(여기서, n은 1 내지 100의 정수임).

#### 청구항 2

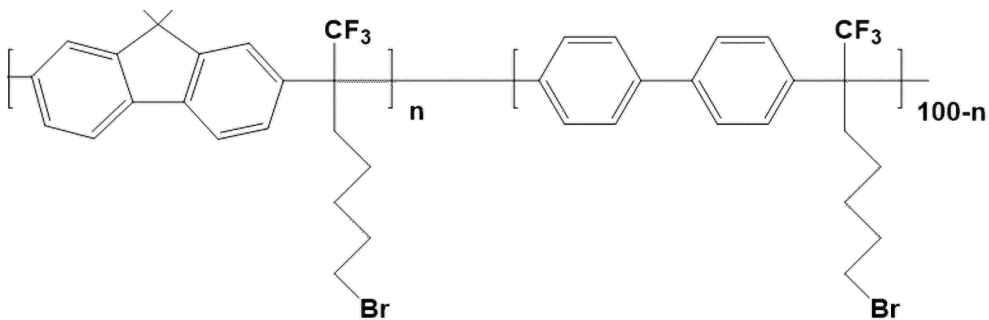
제 1항에 있어서,

상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체의 다분산성 지수가 2 내지 4 인 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체.

#### 청구항 3

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 :

[화학식 1]



(여기서, n은 1 내지 100의 정수임).

#### 청구항 4

제 3항에 있어서,

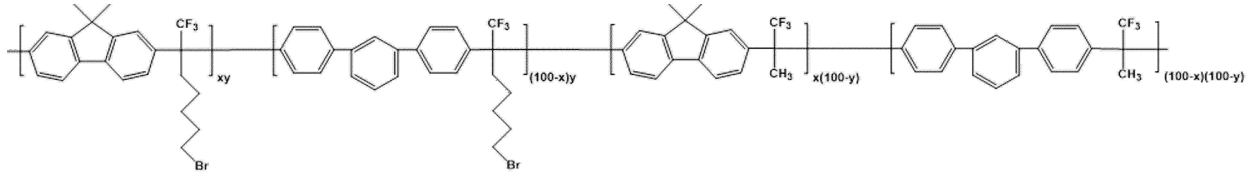
상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은,

인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 45 % 이상인 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막.

#### 청구항 5

아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 :

[화학식 2]



(여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

#### 청구항 6

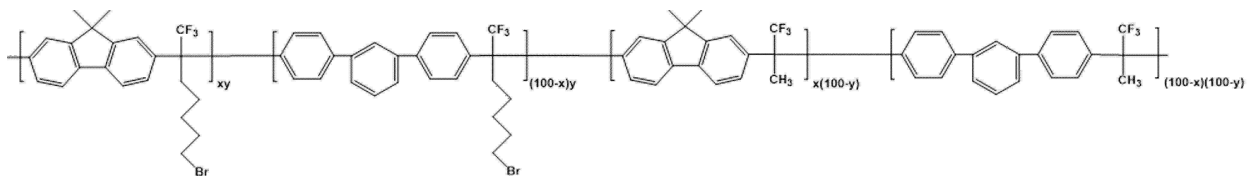
제 5항에 있어서,

상기 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체의 다분산성 지수가 2 내지 4 인 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체.

#### 청구항 7

아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 :

[화학식 2]



(여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은,

인장강도가 50 MPa 이상이고, 연신율이 70 % 이상인 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막.

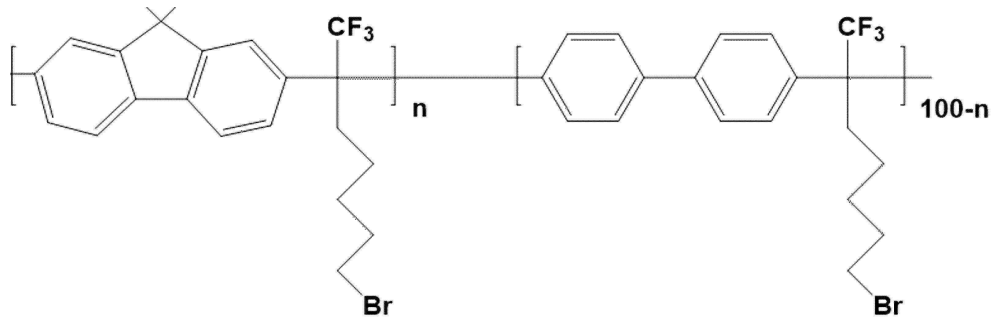
#### 청구항 9

9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응하는 제1-1단계; 및

상기 제1-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제1-2단계;

에 의해 아래 [화학식 1]을 제조하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법 :

[화학식 1]



(여기서,  $n$ 은 1 내지 100의 정수임).

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 제1-1단계는,

상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 20 내지 25 중량부의 용매를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법.

#### 청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 제1-1단계는,

4 내지 6  $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 내지 40 분 동안 유지한 후, 상온에서 3 내지 4 시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법.

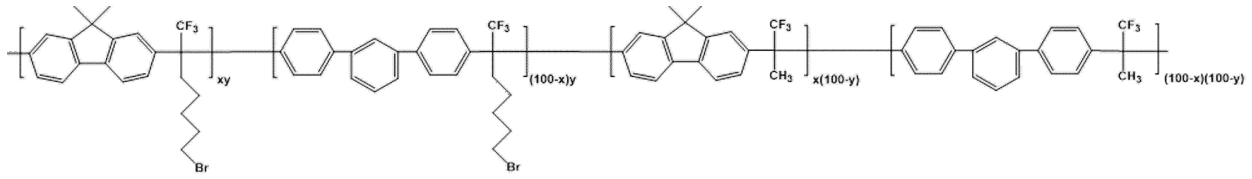
#### 청구항 12

9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 터페닐(Terphenyl), 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 및 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온(1,1,1-trifluoropropan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응하는 제2-1단계; 및

상기 제2-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제2-2단계;

에 의해 아래 [화학식 2]을 제조하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법 :

[화학식 2]



(여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

### 청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 제2-1단계는,

상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 터페닐(Terphenyl), 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 및 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온(1,1,1-trifluoropropan-2-one) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 15 내지 20 중량부의 용매를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법.

### 청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 제2-1단계는,

4 내지 6 °C에서 20 내지 40 분 동안 유지한 후, 상온에서 2 내지 3 시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는, 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막에 관한 것으로, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되고 고분자 주쇄 전체가 오직 C-C 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 효과가 있다.

### 배경 기술

[0003] 연료전지 및 수전해 시스템을 비롯한 다양한 에너지 변환 및 저장장치에 사용되는 핵심소재인 양이온 교환 막(Proton Exchange Membrane, 이하 PEM)의 경우 전해질 및 분리막으로써 양이온만을 선택적으로 전달해주는 역할을 수행한다. 따라서 PEM은 1) 높은 이온 전도성(high ion conductivity), 2) 우수한 물리화학적 안정성(outstanding physicochemical stability), 3) 대량 생산의 용이성(easy to scalable) 및 4) 저가의 생산비용(low cost for production) 등의 특성이 요구된다.

[0004] 현재 가장 널리 사용되고 있는 PEM 으로는 케머스사의 과불소계 전해질인 나피온(Nafion®) 및 고어사의 과불소계 다공 충전 구조 막인 고어-셀렉트(Gore-Select®)이며, 이들 모두 높은 이온 전도도 및 화학적 안정성으로 인해 대부분의 상업용 혹은 시운전용 연료전지, 산화/환원 흐름전지 및 전기화학적 수소 응축 시스템(electrochemical hydrogen compressor system) 등에 활용된다. 그러나 기존의 과불소계 PEM 모두 1) 산소라디칼에 의한 분해 문제, 2) 소각 과정에서 불산 및 오염 물질로 인한 환경오염 발생 문제 및 3) 복잡한 제조 공정으로 인한 높은 단가로 친환경 및 고효율의 저가형 에너지 변환 및 저장 시스템의 확산에 걸림돌로 작용된다.

[0005] 따라서 이온 전도도와 셀 성능이 우수하며 고분자 전해질막 연료전지 및 수전해용 막 전극 접합체로의 활용이 용이한 비과불화탄소계 가지형 고분자 전해질 막 개발이 요구된다. 전해질 막의 전도도 향상 및 이를 체결한 막

-전극 접합체의 셀 성능을 향상하기 위해서는 가지형 고분자의 이온 전도 특성을 부여할 수 있는 물리 화학적으로 안정적인 고분자 전구체 개발이 요구된다.

[0006] 따라서 상기 기술한 수소이온 교환 막에 대한 요구특성을 모두 만족하며 연료전지 및 수전해 시스템에서 응용이 가능한 전해질 막을 개발하기 위해서 1) 이온교환 작용기 도입이 용이하며 2) 화학적 안정성이 우수한 탄소-탄소 결합으로 구성된 가지형 측쇄를 갖고 있는 고분자 소재 개발되어야한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 10-1461417호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 이온 교환 작용기 도입이 용이한 전해질 막을 제조하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 화학적 안정성이 우수한 탄소-탄소 결합으로 구성된 가지형 측쇄를 갖고 있는 고분자 소재를 제공하는 것이다.

[0011] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

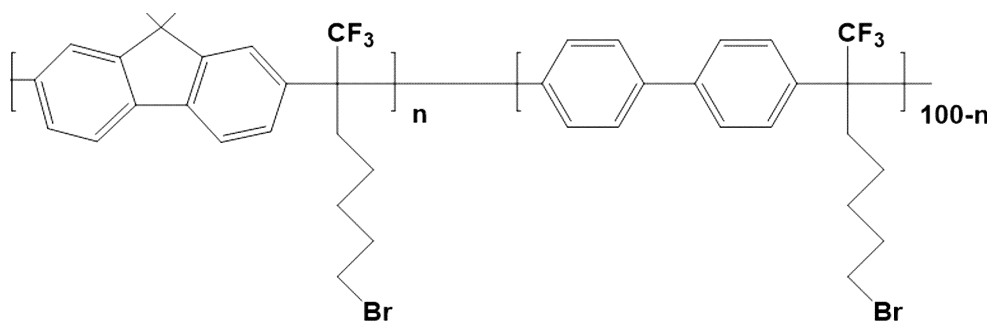
### 과제의 해결 수단

[0013] <플루오렌 기반의 가지형 공중합체>

[0014] 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체는,

[0015] 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

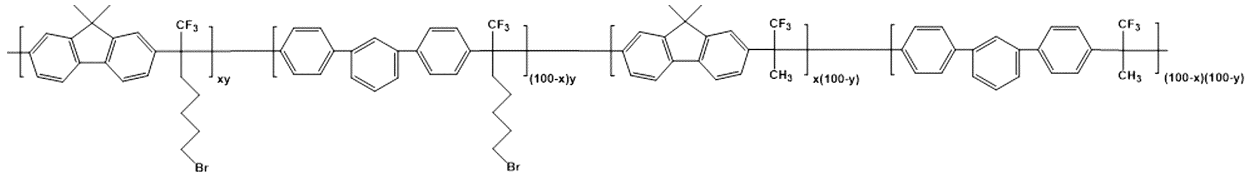
[0018] (여기서, n은 1 내지 100의 정수임).

[0020] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체의 다분산성 지수는 2 내지 4 인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체는,

[0023] 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] (여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

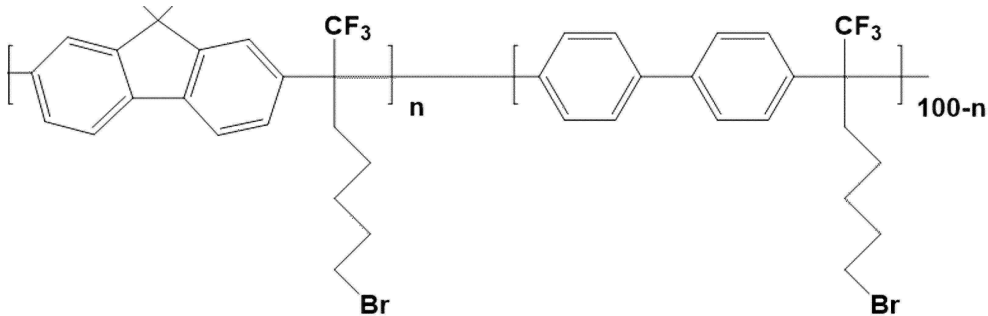
[0027] 상기 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체의 다분산성 지수는 2 내지 4 인 것을 특징으로 한다.

### [0029] <고분자 전해질 막>

[0030] 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은,

[0031] 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] (여기서,  $n$ 은 1 내지 100의 정수임).

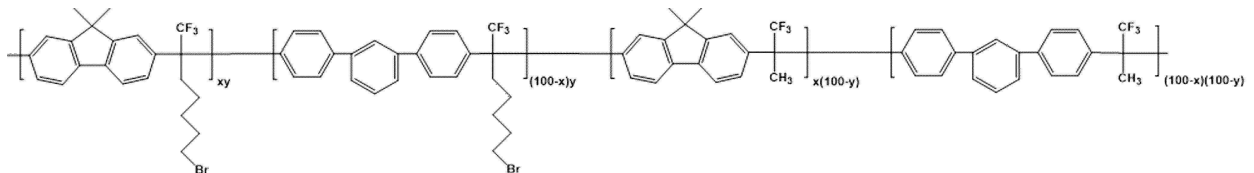
[0035] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은,

[0036] 인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 45 % 이상인 것을 특징으로 한다.

[0038] 또한, 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은,

[0039] 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0040] [화학식 2]



[0041]

[0042] (여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

[0043] 상기 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은,

[0044] 인장강도가 50 MPa 이상이고, 연신율이 70 % 이상인 것을 특징으로 한다.

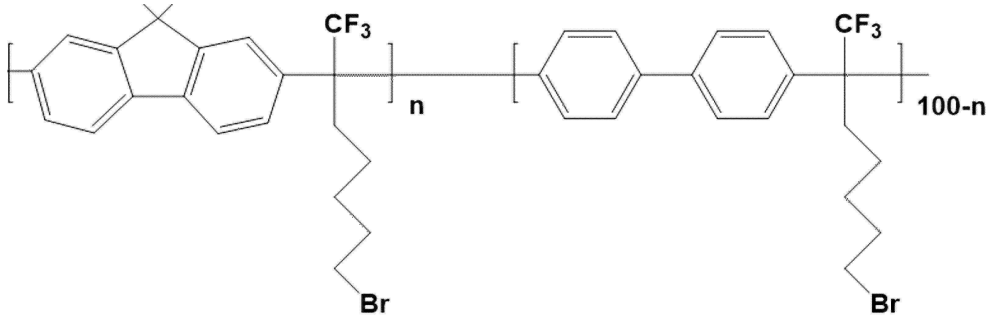
### [0046] <플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법>

[0047] 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법은,

[0048] 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응하는 제1-1단계; 및

[0049] 상기 제1-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제1-2단계;에 의해 아래 [화학식 1]을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0050] [화학식 1]



[0051]

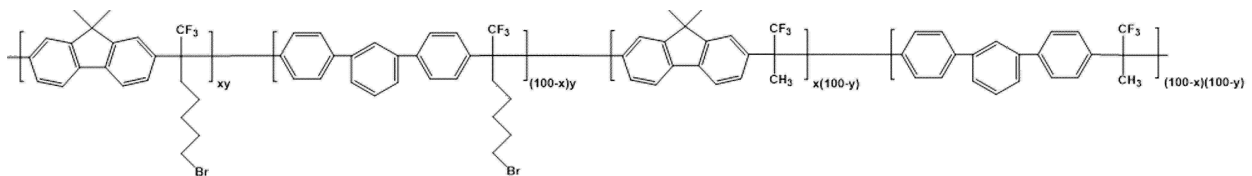
[0052] (여기서,  $n$ 은 1 내지 100의 정수임).

[0054] 또한, 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법은,

[0055] 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 터페닐(Terphenyl), 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 및 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온(1,1,1-trifluoropropan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응하는 제2-1단계; 및

[0056] 상기 제2-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제2-2단계;에 의해 아래 [화학식 2]을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0057] [화학식 2]



[0058]

[0059] (여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

### 발명의 효과

[0061] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 종래의 염기성 촉매하에서 축합 중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건에서의 친전자성 치환반응을 이용하여 고분자 주쇄에 화학적으로 약한 결합이 없어 화학적으로 안정한 효과가 있다.

[0062] 또한, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명은 양이온 교환 작용기가 결사를 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자로, 뚜렷한 친수성 또는 소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시킨 고분자 전해질 막과 이를

이용한 연료전지 및 수전해와 시스템을 제조할 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명은 산 촉매하의 상온에서 축합 중합을 통해 수득되므로, 대량생산이 용이한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0067] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 종래의 염기성 촉매하에서 축합 중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건에서의 친전자성 치환반응을 이용하여 고분자 주쇄에 화학적으로 약한 결합이 없어 화학적으로 안정한 효과가 있다.

또한, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 양이온 교환 작용기가 결사슬 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자로, 뚜렷한 친수성 또는 소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시킨 고분자 전해질 막과 이를 이용한 연료전지 및 수전해와 시스템을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 산 촉매하의 상온에서 축합 중합을 통해 수득되므로, 대량생산이 용이한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.

[0069] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0070] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0071] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

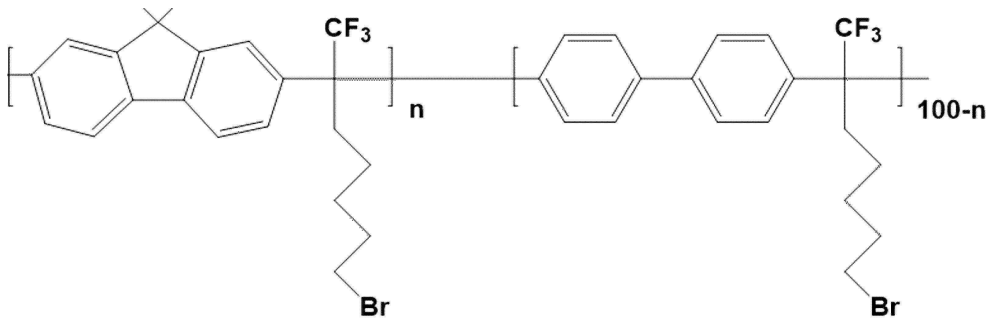
[0072] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0073] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

### [0075] <플루오렌 기반의 가지형 공중합체>

[0076] 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체는, 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

## 화학식 1

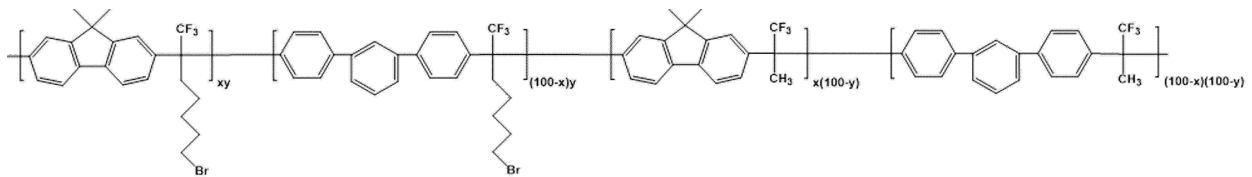


(여기서,  $n$ 은 1 내지 100의 정수임).

상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체의 다분산성 지수는 2 내지 4 인 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체는 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

## 화학식 2



(여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

상기 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체의 다분산성 지수는 2 내지 4 인 것을 특징으로 한다.

이하, [화학식 1]에 나타난 플루오렌 기반의 가지형 공중합체는 F1BC7Br- $n$ 이고, [화학식 2]에 나타난 플루오렌 기반의 가지형 공중합체는 FTP- $(x+y)$ -C7Br- $(x+z)$ 이라 한다.

### <플루오렌 기반의 가지형 공중합체 합성방법>

본 발명인 [화학식 1]에 나타난 플루오렌 기반의 가지형 공중합체(이하, F1BC7Br- $n$ )의 합성방법은, 도 1에 나타난 바와 같이, 아래 제1-1단계(S11) 및 1-2단계(S12)에 의해 수행된다.

먼저, 제1-1단계(S11)는 상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응한다.

상기 제1-1단계(S11)는 상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄

(Dichloromethane, DCM) 20 내지 25 중량부의 용매를 혼합한다. 또한, 상기 제1-1단계(S11)는 4 내지 6 ℃에서 20 내지 40 분 동안 유지한 후, 상온에서 3 내지 4 시간 동안 반응한다.

[0096] 다음으로, 상기 제1-2단계(S12)는 상기 제1-1단계(S11)에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전시킨 후, 메탄올로 수회 세척 한 다음 35 내지 45 ℃의 진공 오븐에서 건조한다.

[0098] 또한, 본 발명인 [화학식 2]에 나타난 플루오렌 기반의 가지형 공중합체(이하, FTP-(x+y)-C7Br-(x+z))의 합성방법은, 도 2에 나타난 바와 같이, 아래 제2-1단계(S21) 및 2-2단계(S22)에 의해 수행된다.

[0099] 먼저, 제2-1단계(S21)는 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 터페닐(Terphenyl), 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 및 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온(1,1,1-trifluoropropan-2-one)을 단량체로, 트라이플루오로메탄설포산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)를 촉매로, 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 혼합하여 반응한다.

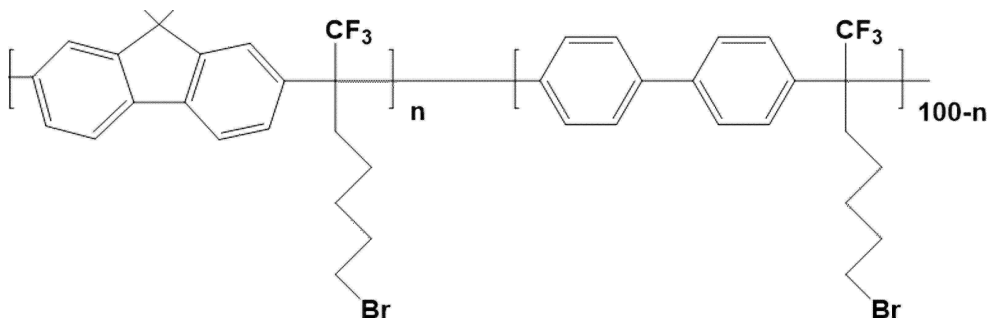
[0100] 상기 제2-1단계(S21)는 상기 9,9-디메틸플루오렌(9,9-Dimethylfluorene), 터페닐(Terphenyl), 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-온(7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one) 및 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온(1,1,1-trifluoropropan-2-one) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 15 내지 20 중량부의 용매를 혼합한다. 또한, 상기 제2-1단계(S21)는 4 내지 6 ℃에서 20 내지 40 분 동안 유지한 후, 상온에서 2 내지 3 시간 동안 반응한다.

[0101] 다음으로, 상기 제2-2단계(S22)는 상기 제2-1단계(S21)에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전시킨 후, 메탄올로 수회 세척 한 다음 35 내지 45 ℃의 진공 오븐에서 건조한다.

#### [0103] <고분자 전해질 막>

[0104] 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은, 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0106] [화학식 1]



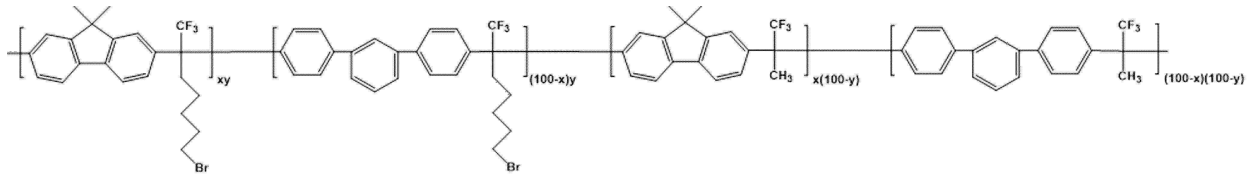
[0107]

[0108] (여기서, n은 1 내지 100의 정수임).

[0110] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 45 % 이상인 것을 특징으로 한다.

[0112] 또한, 본 발명인 플루오렌 기반의 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은 아래 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0114] [화학식 2]



[0115]

[0116] (여기서,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 0 내지 100의 정수 임).

[0118] 상기 [화학식 2]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 인장강도가 50 MPa 이상이고, 연신율이 70 % 이상인 것을 특징으로 한다.

[0120] 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 종래의 염기성 촉매하에서 축합중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건하에서의 친전자성 치환반응을 이용한 탄소-탄소 결합으로만 구성된 측쇄 말단이 개질이 가능한 가지형 구조의 고분자 전구체(comb-shaped precursor copolymer)를 합성하였다. 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 화학적으로 안정한 결합으로 구성된 측쇄 말단에 술폰산기를 도입하여 미세상분리 (친수성/소수성) 촉진형 양이온 교환 막 (Proton Exchange Membrane)을 개발할 수 있다. 본 발명을 통해 개발된 전해질 막을 채용하여 연료전지 및 수전해 시스템에 응용할 수 있다.

[0121] 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정하다. 기존의 양이온 교환 막에 사용되는 탄화수소계 고분자의 경우 염기 촉매 하에서 고온, 장시간 축합중합을 통해 수득이 가능하였으나 본 발명을 통해 개발된 고분자 막의 경우 산 촉매 하에서 상온, 2-3시간의 축합중합을 통해 수득이 가능하다.

[0122] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수하다. 최근 다양한 연구결과에서 CEM에 사용되는 고분자에 아릴 에테르 (aryl ether) 결합 ( $C_{sp^2}-O$ ) 혹은 결합에너지가 낮은 결합 (benzylic C-H bond 등)이 존재할 경우 CEM이 활용되는 다양한 구동조건에서 고분자가 분해되는 문제들이 보고되고 있다. 따라서 본 발명에서는 궁극적으로 분해가 가능한 약한 결합이 존재하지 않는 카본-카본 결합으로만 구성된 고분자를 합성하여 최종적으로 개발될 가지형 고분자의 전구체 물질로 활용하고자 하였다.

[0123] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 양이온 교환 작용기가 결사슬 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자이다. PEM의 이온 전도에 중요한 역할을 하는 수분/전해액의 경우 대부분 이온교환 작용기 주위에 분포한다. 따라서 본 발명은 친수성/소수성의 미세 상분리 구조를 촉진할 수 있는 가지형태의 고분자 전구체를 합성함으로써 뚜렷한 친수성/소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시키려 하였다.

[0125] 이하, 기존의 방법으로 제조된 비교예와 실시예를 비교하고 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0127] **실시예 1 : 화학식 1(F1BC7Br-10, F1BC7Br-30 및 F1BC7Br-50)의 제조**

[0128] F1BC7Br-10은 9,9-Dimethylfluorene (1 g, 5.15 mmol), Biphenyl (7.14 g, 46.33 mmol) 및 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (13.99 g, 56.62 mmol)를 단량체로, Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (77.25 g, 514.75 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 23 wt% Dichloromethane (DCM)를 반응 용매로 5 °C, 30 m 유지 후 RT, 3 h 30 m 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성된 고분자용액을 메탄올 (1300 mL)에 침전시킨 후 메탄올로

수회 세척 한 다음 40 ℃ 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0129] F1BC7Br-30은 9,9-Dimethylfluorene (2 g, 10.29 mmol), Biphenyl (3.70 g, 24.02 mmol) 및 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (9.33 g, 37.75 mmol)를 단량체로, TFSA (51.50 g, 343.17 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 23 wt% DCM을 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 3 h 반응하여 합성되었으며, 침전 및 수득방법은 위와 동일하다.

[0130] F1BC7Br-50은 9,9-Dimethylfluorene (2 g, 10.29 mmol), Biphenyl (1.58 g, 1.59 mmol) 및 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (5.59 g, 22.65 mmol)를 단량체로, TFSA (18.22 g, 205.90 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 23 wt% DCM을 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 3 h 반응하여 합성되었으며, 침전 및 수득방법은 위와 동일하다.

## [0132] 실시예 2 : 화학식 2(FTP-10-C7Br-25, FTP-10-C7Br-50 및 FTP-10-C7Br-70)의 제조

[0133] FTP-10-C7Br-25은 9,9-Dimethylfluorene (1 g, 5.15 mmol), Terphenyl (10.67 g, 46.32 mmol), 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (4.45 g, 18.02 mmol) 및 1,1,1-trifluoropropan-2-one (4.04 g, 36.03 mmol)를 단량체로, Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (77.25 g, 514.75 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 20 wt% Dichloromethane (DCM)를 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 2 h 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성된 고분자용액을 메탄올 (1300 mL)에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척 한 다음 40 ℃ 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0134] FTP-10-C7Br-50은 9,9-Dimethylfluorene (1 g, 5.14 mmol), Terphenyl (10.67 g, 46.33 mmol), 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (7.63 g, 30.88 mmol) 및 1,1,1-trifluoropropan-2-one (2.88 g, 25.74 mmol)를 단량체로, Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (77.25 g, 514.75 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 15 wt% Dichloromethane (DCM)를 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 3 h 15 m 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성된 고분자용액을 메탄올 (1300 mL)에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척 한 다음 40 ℃ 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0135] FTP-10-C7Br-70은 9,9-Dimethylfluorene (1 g, 5.15 mmol), Terphenyl (10.67 g, 46.32 mmol), 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (9.53 g, 38.60 mmol) 및 1,1,1-trifluoropropan-2-one (1.73 g, 15.44 mmol)를 단량체로, Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (77.25 g, 514.75 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 15 wt% Dichloromethane (DCM)를 반응 용매로 5 ℃, 30 m 유지 후 RT, 3 h 30 m 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성된 고분자용액을 메탄올 (1300 mL)에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척 한 다음 40 ℃ 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0137] 상기 실시예를 이용하여 아래와 같이 중량 평균 분자량, 다분산성지수(PDI),  $^1\text{H}$  NMR 분석, TGA 분석 및 기계적 물성 평가를 실시하였다.

## [0139] 실험예 1 : F1BC7Br-n 및 FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의 PDI 분석 결과

[0140] 상기 F1BC7Br-n 및 FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의 분자량 및 PDI를 측정하였다. Gel permeation chromatography 분석을 하였고, 용매로 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 표준물질로 폴리스티렌을 사용하였다. 그 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

| 샘플    | F1BC7Br-10 | F1BC7Br-30 | F1BC7Br-50 | FTP-10-C7Br-25 | FTP-10-C7Br-50 | FTP-10-C7Br-70 |
|-------|------------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| $M_w$ | 259,000    | 248,000    | 285,000    | 245,000        | 321,000        | 240,000        |
| PDI   | 3.87       | 3.26       | 2.67       | 2.62           | 3.35           | 3.25           |

[0144] 표 1를 참조하면 F1BC7Br-n 및 FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의 중량평균 분자량은 200,000 이상의 높은 값을 가지면서 2 내지 4의 PDI 값을 가지며 연료전지용 고분자 전해질 막으로서 안정적인 수치를 나타낸다.

[0146] **실험예 2 : F1BC7Br-n 및 FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의  $^1\text{H}$  NMR 분석 결과**

[0147] F1BC7Br-n 및 FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의 화학 구조를  $^1\text{H}$  NMR (용매:CDCl<sub>3</sub>)에 의해 분석하였다. F1BC7Br-n의  $^1\text{H}$ -NMR 확인 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, F1BC7Br-n 내에 존재하는 플루오렌, 바이페닐, 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헥산-2-온의 NMR 피크의 존재 및 적분비로 합성되었음을 확인하였다.

[0149] FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의  $^1\text{H}$ -NMR 확인 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, FTP-(x+y)-C7Br-(x+z) 내에 존재하는 플루오렌, 바이페닐, 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헥산-2-온, 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온의 NMR 피크의 존재 및 적분 비로 합성되었음을 확인하였다. FTP-(x+y)-C7Br-(x+z) 가지 말단의 개질 가능한 위치(-Br) 옆의 CH<sub>2</sub>(5)와 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온에 존재하는 CH<sub>3</sub>(7)의 적분비를 통해 x+z 값을 계산하였다.

[0151] **실험예 3 : 고분자 전해질막의 TGA 분석 결과**

[0152] F1BC7Br-n 및 FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)의 열적 안정성은 열중량분석법(TGA)를 통해 확인하였으며 제조된 전해질 막의 TGA는 다음과 같은 방법으로 측정 되었다.

[0153] 상온에서 120 °C 까지 20 °C min<sup>-1</sup> 으로 올린 후 10 min 동안 유지하여 잔여수분 제거 및 안정화를 실시하였다. 이후 60 °C 까지 20 °C min<sup>-1</sup> 으로 냉각한 뒤 60 °C 에서 700 °C 까지 10 °C min<sup>-1</sup> 으로 질소 분위기에서 고분자 시료의 무게 변화를 측정하여 실시하였다.

[0155] 전해질 막의 분해온도(T<sub>d</sub>)는 아래 표 2와 같다.

**표 2**

[0157]

| Sample                  | F1BC7Br-10 | F1BC7Br-30 | F1BC7Br-50 | FTP-10-C7Br-25 | FTP-10-C7Br-50 | FTP-10-C7Br-70 |
|-------------------------|------------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% T <sub>d</sub> (°C)  | 346        | 368        | 367        | 389            | 389            | 377            |
| 10% T <sub>d</sub> (°C) | 390        | 382        | 383        | 494            | 409            | 390            |

[0159] 도 5에 나타난 바와 같이, F1BC7Br-n을 이용하여 제조된 고분자 막은 연료전지용 고분자 전해질 막으로 응용되기에 적합한 열적 안정성을 나타냄을 확인하였다. 도 5 및 표 2에 나타난 바와 같이, 5 wt%의 분해온도를 측정해 본 결과 각 고분자 막은 340 °C 이상의 높은 분해 온도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0160] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)을 이용하여 제조된 고 F1BC7Br-n 고분자 막보다도 높은 분해 온도를 보였으며 연료전지용 고분자 전해질 막으로 응용되기에 적합한 열적 안정성을 나타냄을 확인하였다. 도 6 및 표 2에 나타난 바와 같이, 5 wt%의 분해온도를 측정해 본 결과 각 고분자 막은 370 °C 이상의 높은 분해온도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0162] **실험예 4 : 고분자 전해질막의 전해질막의 기계적물성 평가**

[0163] 각 고분자 전해질막의 기계적 물성은 인장강도, 탄성계수 및 연신율을 통해 확인하였다. LLOYD UTM LS1 기기에 250 N의 Load cell 결합 후 ASTM D 638 type V로 준비한 시편을 체결하였다. Extension rate는 5 mm/min으로

전해질 막 종류별 7개 이상의 시편을 측정하여 strain-stress 곡선 및 영률, 연신율의 평균과 표준편차를 구하였으며 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3

| Sample         | Tensile Strength (MPa) | Young' s Modulus (MPa) | Elongation at Break (%) |
|----------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| F1BC7Br-10     | 44.4 ± 1.9             | 1600.4 ± 23.6          | 48.2 ± 2.3              |
| F1BC7Br-30     | 45.9 ± 0.8             | 1880.7 ± 70.1          | 45.6 ± 4.0              |
| F1BC7Br-50     | 51.0 ± 1.0             | 1861.8 ± 68.5          | 6.1 ± 2.2               |
| FTP-10-C7Br-25 | 56.4 ± 2.2             | 1873.9 ± 35.3          | 72.9 ± 2.7              |
| FTP-10-C7Br-50 | 53.3 ± 3.0             | 2056.2 ± 74.5          | 96.8 ± 2.2              |
| FTP-10-C7Br-70 | 51.0 ± 5.6             | 1646.6 ± 70.5          | 5.3 ± 1.0               |

표 3 및 도 7에 나타난 바와 같이, n이 30 이하일 때 인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 45 % 이상을 나타내었다. 다만, n이 증가할수록 인장강도는 증가하였으나, 연신율은 감소하는 것을 나타내었다.

또한, 표 3 및 도 8에 나타난 바와 같이, x+y가 10일 때 x+z가 50 이하일 때 인장강도가 50 MPa 이상이고, 연신율이 70 % 이상을 나타내었다. 다만, y가 증가할수록 인장강도와 연신율이 감소하는 것을 나타내었다.

FTP-(x+y)-C7Br-(x+z)는 F1BC7Br-n보다 인장강도가 상승하였으며, 특정비율에서는 연신율이 크게 증가하였지만, 결사슬 도입비율이 50보다 클 경우 감소가 시작되어 80의 비율에서는 연신율이 큰 폭으로 감소하였다.

상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 종래의 염기성 촉매하에서 축합 중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건에서의 친전자성 치환반응을 이용하여 고분자 주쇄에 화학적으로 약한 결합이 없어 화학적으로 안정한 효과가 있다.

또한, 본 발명은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 고분자 전해질 막 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 양이온 교환 작용기가 결사슬 말단에 도입된 가지형 공중합체 고분자로, 뚜렷한 친수성 또는 소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시킨 분자 전해질 막과 연료전지 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

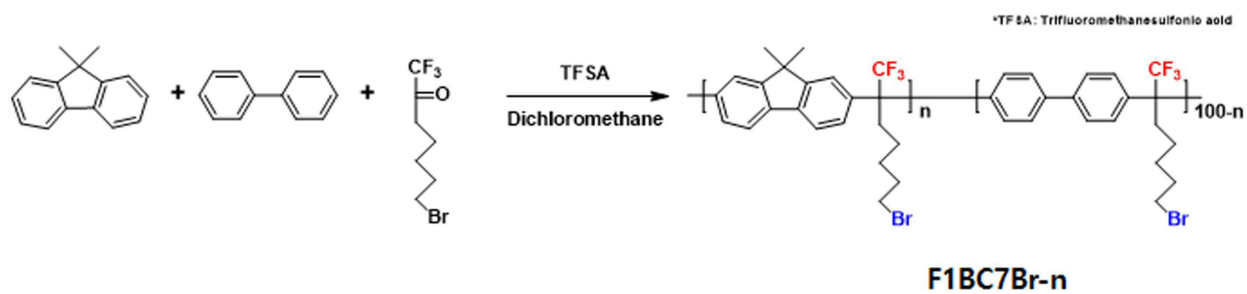
또한, 본 발명은 산 촉매하의 상온에서 축합 중합을 통해 수득되므로, 대량생산이 용이한 분자 전해질 막과 이 용한 연료전지 및 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

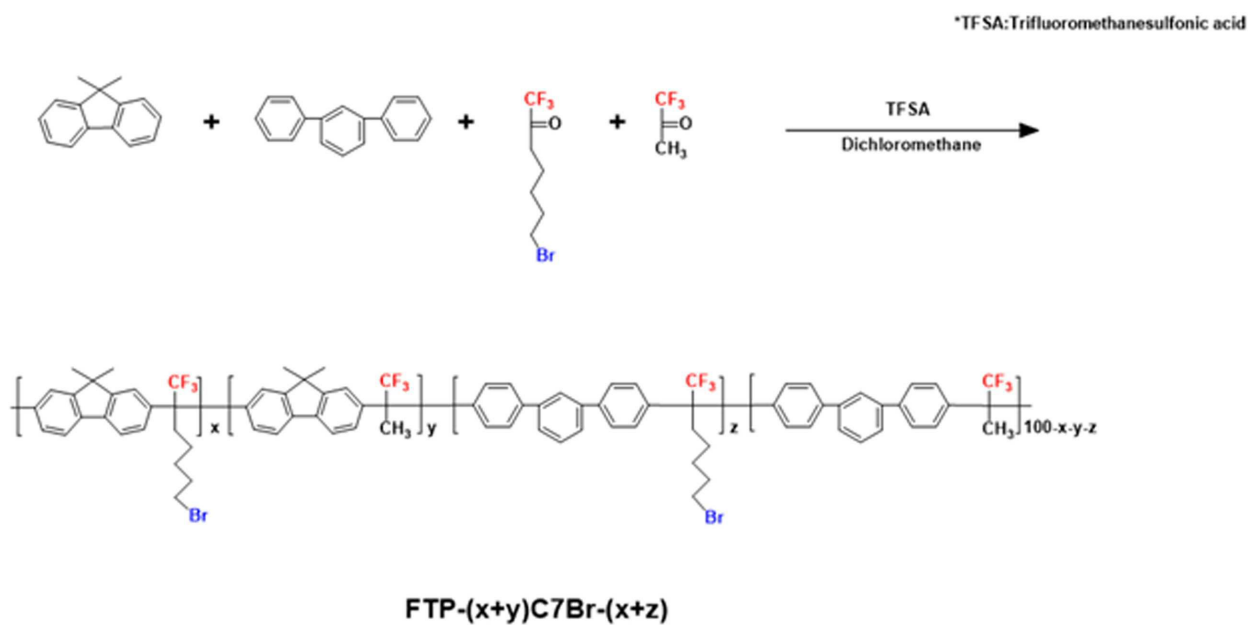
그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

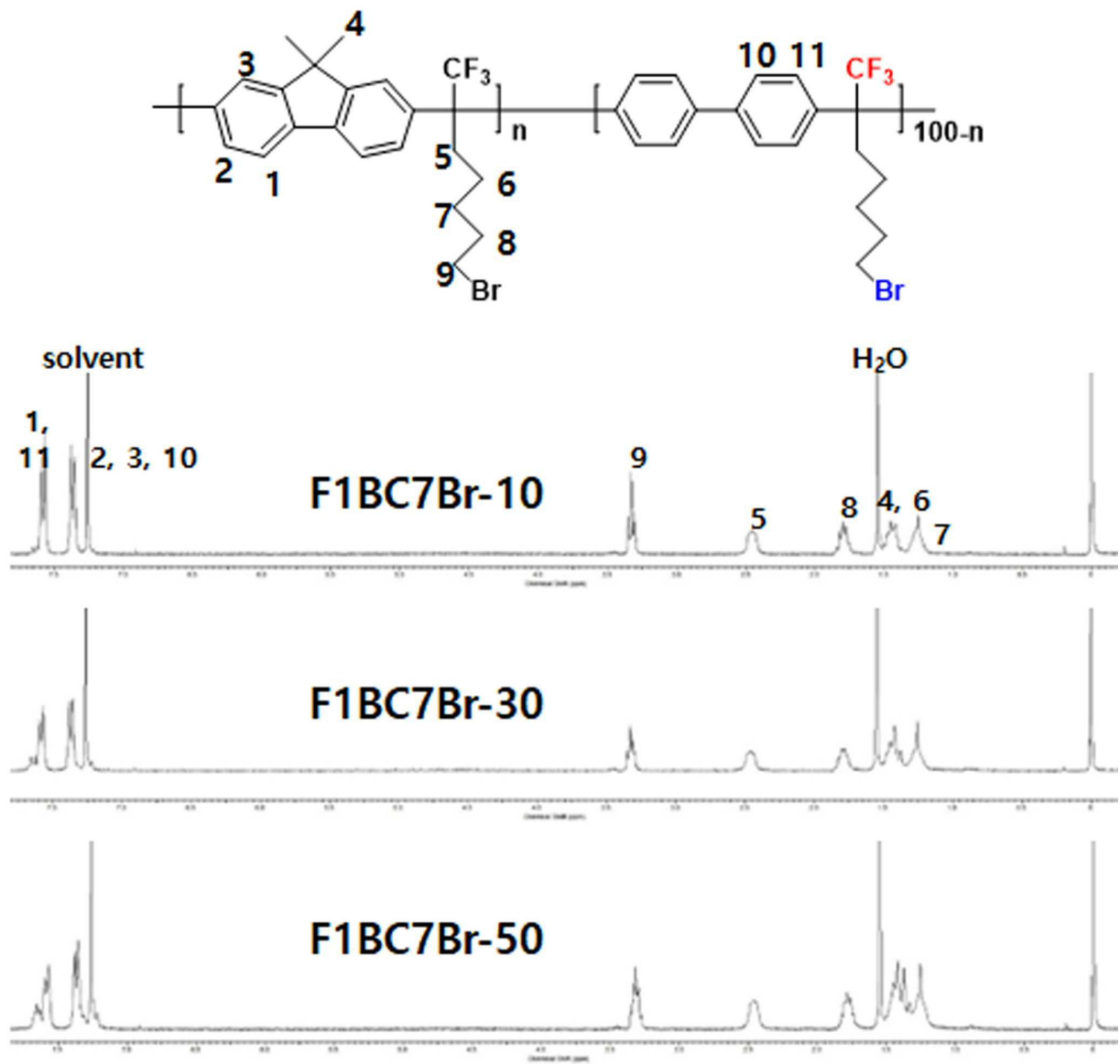
도면1



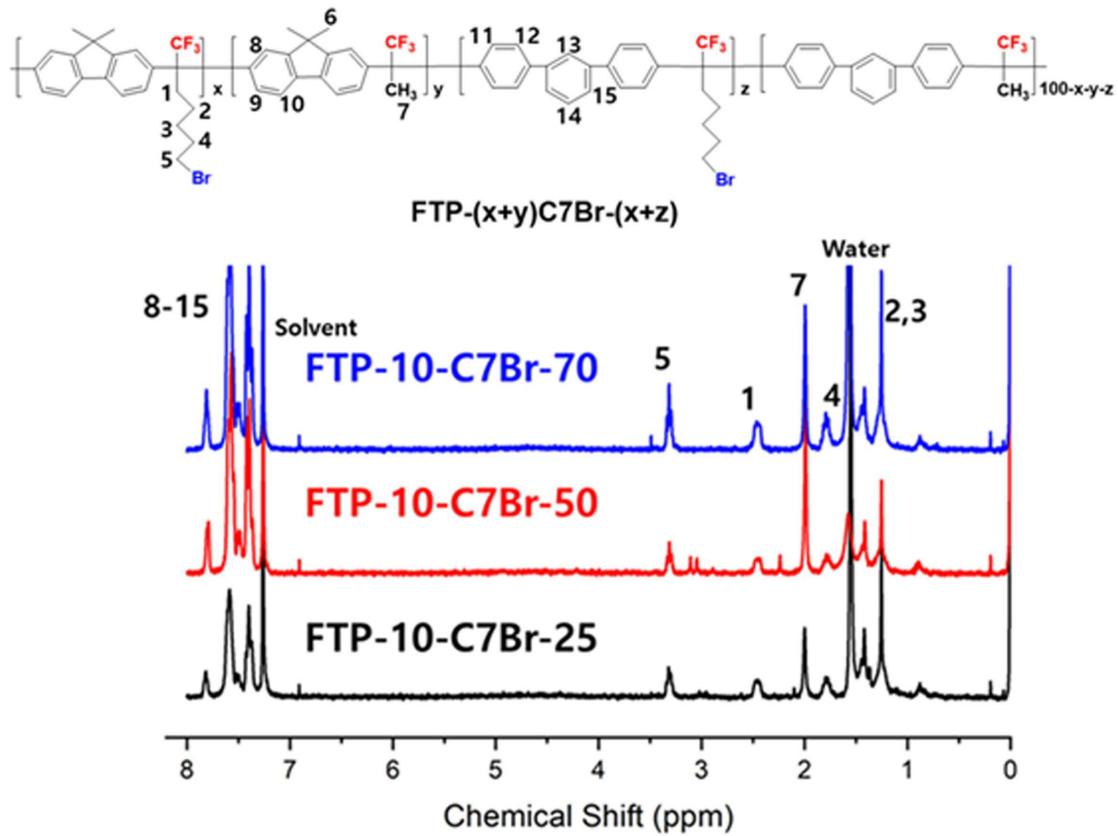
도면2



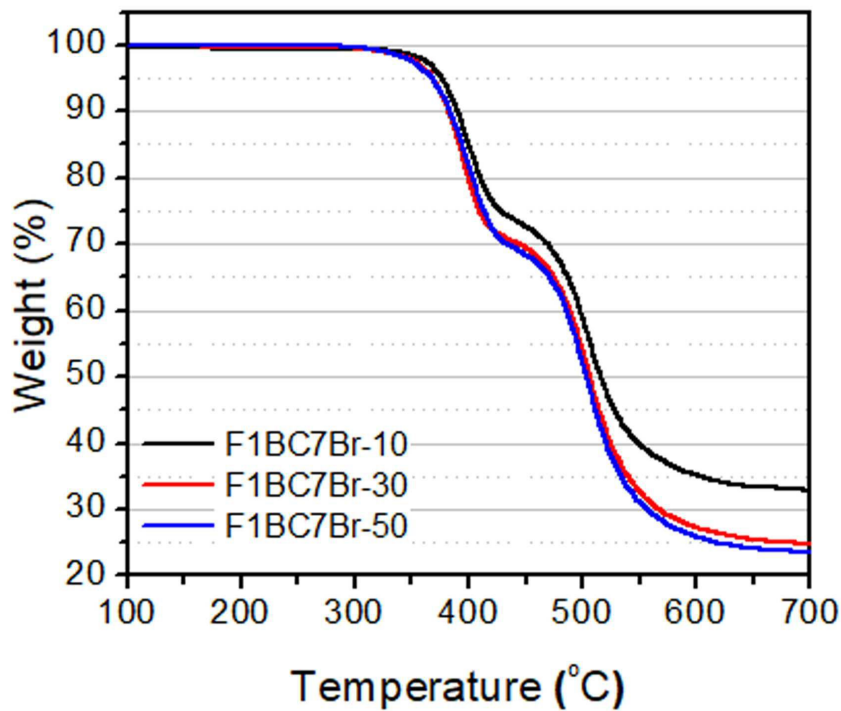
도면3



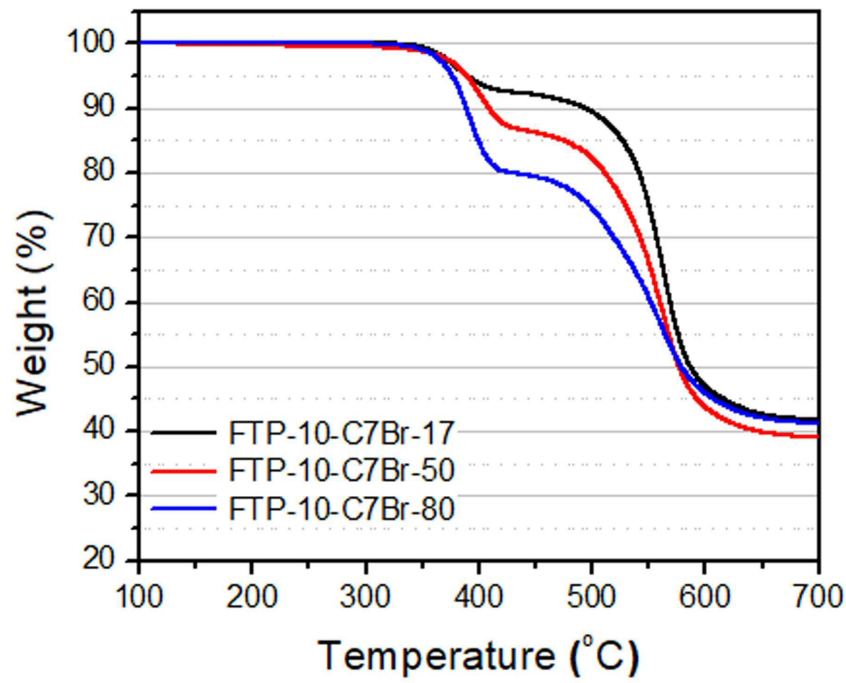
도면4



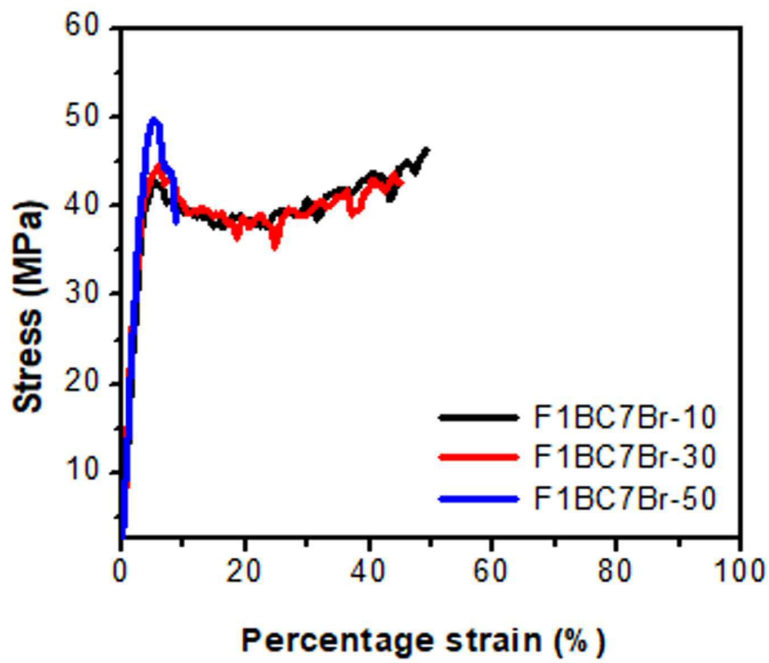
도면5



도면6



도면7



도면8

