

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0034487 (43) 공개일자 2014년03월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 5/22 (2006.01) C08G 75/23 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)		(71) 출원인 인천대학교 산학협력단 인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)
(21) 출원번호	10-2012-0100844	(72) 발명자 김태현 인천 연수구 아카데미로 119, 화학과 (송도동, 인천대학교)
(22) 출원일자	2012년09월12일	로스니릴리 당카모니 카라코남, 티루바난타푸람, 케랄라, 인도 (뒷면에 계속)
심사청구일자	2012년09월12일	(74) 대리인 김순웅

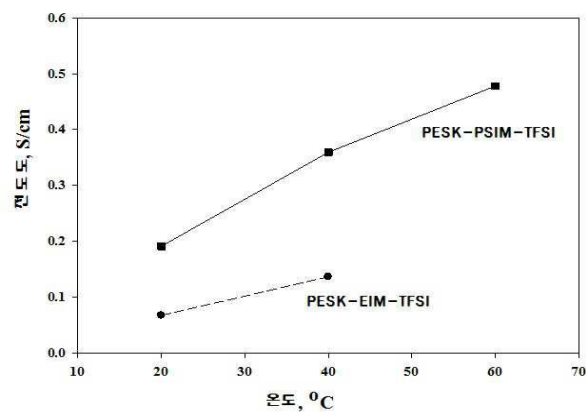
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 함유된 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 함유된 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 술폰산 기를 갖는 이온성 액체를 고분자에 도입하여 고온, 저온, 고습 및 저습 등 모든 조건 하에서, 높은 수소이온 전도도 및 우수한 물성을 가진다. 이온성 액체 및 술폰산 기의 물리적 가교로 인해 고분자의 물성이 우수하며, 또한 이온성 액체와 술폰산 기가 상호 보완적으로 수소 이온을 전달해 주어 수소 이온 전도도가 높은 효과가 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이샤드 캄마카캄

파지라만질, 차케리카드파람브, 아라키나, 켈리컷,
케랄라, 인도

원미희

인천 연수구 원인재로 315, 201동 108호 (연수동,
주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0022859

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자 지원사업

연구과제명 이온성 액체계 말단가교 고분자를 이용한 고온 연료전지용 고분자 전해질 막의 개발

기 여 율 1/1

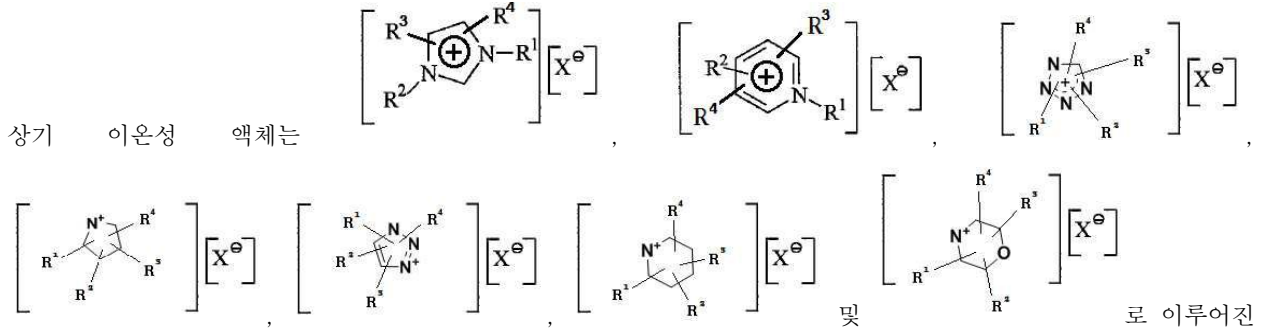
주관기관 인천대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2014.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 도입된 하나 이상의 단량체 및 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 도입되지 않은 하나 이상의 단량체를 함유하는 공중합체를 포함하며, 상기 공중합체 내의 하나 이상의 단량체는 사슬 내에 방향족 고리를 가지며,



군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 여기서 R_1 내지 R_4 중 하나는 상기 공중합체의 방향족 고리에 연결되는 직쇄 또는 분지형 C_1 - C_{30} 의 알킬이며, 다른 하나는 술폰산 기에 연결되며 F로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지형 C_1 - C_{30} 의 알킬이며, 나머지 2개는 H; 하이드록시, 할로젠, C_1 - C_{30} 의 알콕시, C_5 - C_{30} 의 아릴로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지형 C_1 - C_{30} 의 알킬; 및 C_5 - C_{30} 의 아릴;로 이루어진 군으로부터 선택되며, X는 $TFSI^-$, Br^- , PF_6^- , BF_4^- , OH^- , CH_3COO^- , $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$ 또는 토실레이트 음이온인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

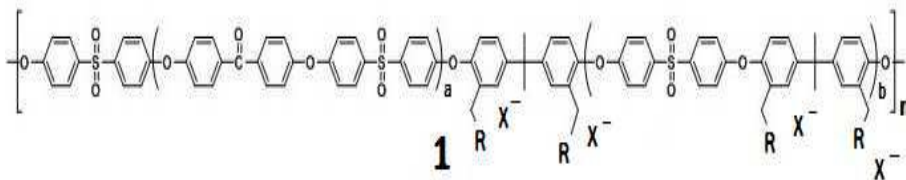
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 교차 공중합체, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그래프트 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, a는 0 내지 99의 정수이고, b는 1 내지 99의 정수이며,

n은 1000 내지 50000의 정수이며,

X는 $TFSI^-$, Br^- , PF_6^- , BF_4^- , OH^- , CH_3COO^- , $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$ 또는 토실레이트 음이온이며,

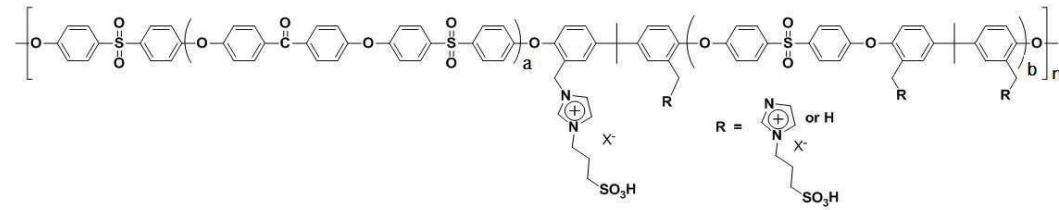
R은 H, $[C_5-C_{30}$ 의 질소-함유 헤테로고리 화합물]- $(CH_2)_p$ - SO_3H 또는 $[C_5-C_{30}$ 의 질소-함유 헤테로고리 화합물]- $(CF_2)_q$ - SO_3H 이며, 여기서 p 및 q는 각각 1 내지 30의 정수이며,

상기 C₅-C₃₀의 질소-함유 헤테로고리 화합물은 이미다졸, 피롤리딘, 트리아졸, 테트라졸, 모폴린 및 피페리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이다.

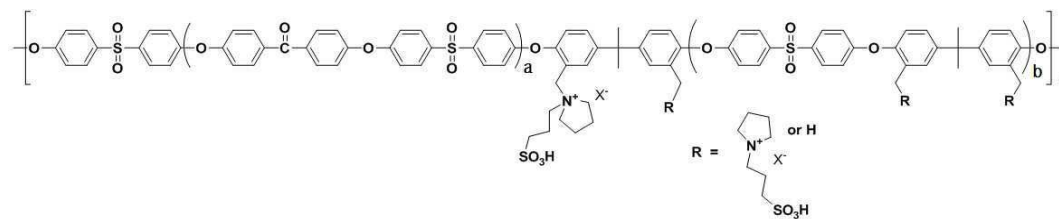
청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막:

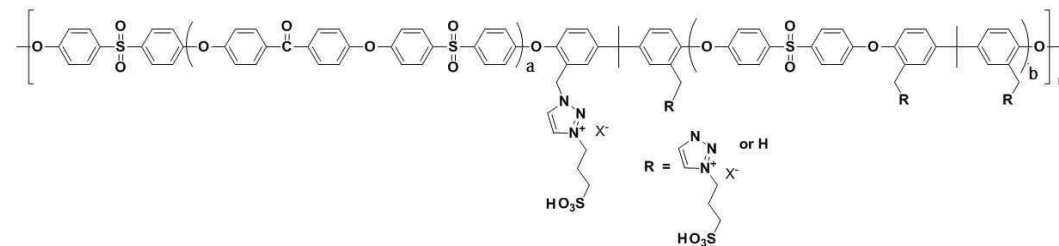
[화학식 1-1]



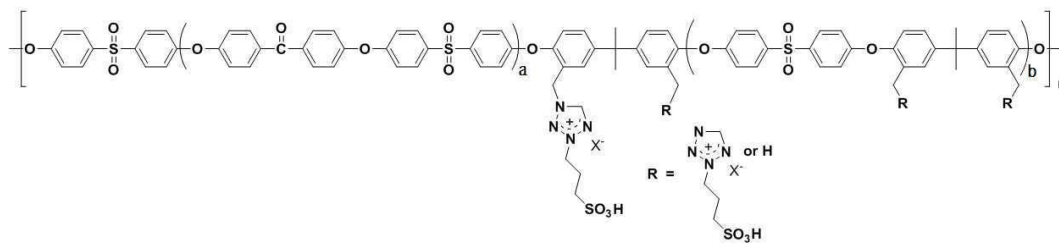
[화학식 1-2]



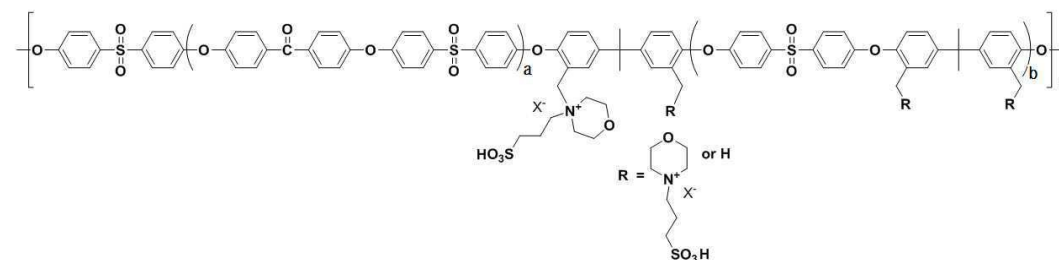
[화학식 1-3]



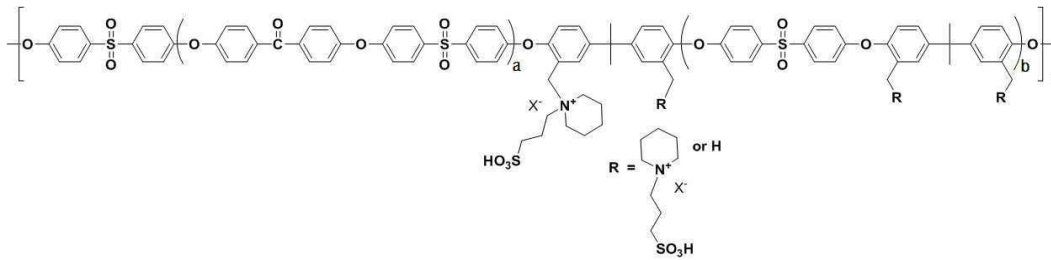
[화학식 1-4]



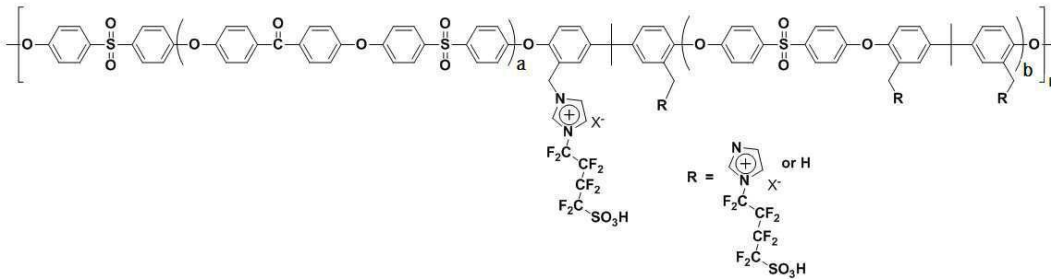
[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



[화학식 1-7]

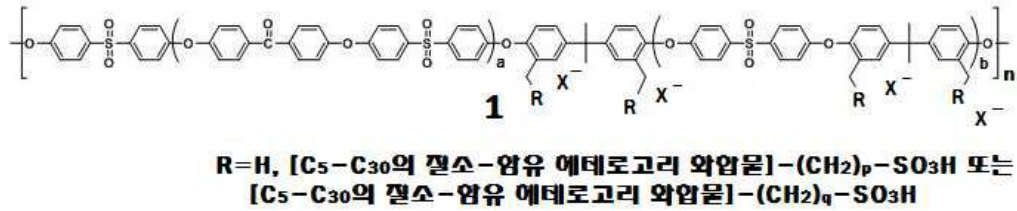


상기 화학식 1-1 내지 1-7에서, X는 TFSI^- , Br^- , PF_6^- , BF_4^- , OH^- , CH_3COO^- , $(\text{CN})_3\text{C}^-$, $(\text{CN})_4\text{B}^-$, $(\text{CN})_2\text{N}^-$, CF_3COO^- , CF_3SO_3^- 또는 토실레이트 음이온이며, a는 0 내지 99의 정수이며, b는 1 내지 99의 정수이며, n은 1 내지 1000000의 정수이다.

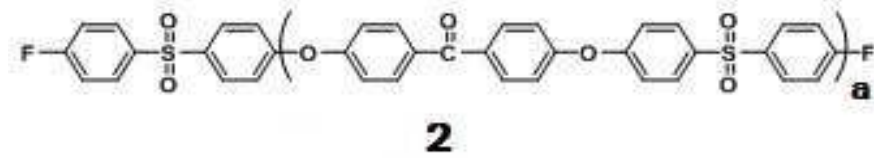
청구항 5

- 1) 4,4'-디히드록시벤조페논과 비스-(4-플루오로페닐)-술포를 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 2의 화합물을 얻는 단계;
 - 2) 비스-(4-플루오로페닐)-술포와 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐 프로판)을 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 3의 화합물을 얻는 단계;
 - 3) 상기 화학식 2의 화합물과 상기 화학식 3의 화합물을 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 4의 화합물을 얻는 단계;
 - 4) 상기 화학식 4의 화합물 및 벤조일 퍼옥사이드를 N-브로모숙신이미드와 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 5의 화합물을 얻는 단계;
 - 5) 상기 화학식 5의 화합물을 질소-함유 헤테로고리 화합물과 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 6의 화합물을 얻는 단계;
 - 6) 상기 화학식 6의 화합물을 할로젠이 치환된 소듐술포네이트 화합물과 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 7의 화합물을 얻는 단계; 및
 - 7) 상기 화학식 7의 화합물을 캐스팅하여 고분자 전해질 막으로 제조한 뒤, 상기 고분자 전해질 막을 리튬비스(트리플루오로 메탄 술포닐이미드)염과 반응시켜 음이온을 교환하고, 이를 산 화합물과 반응시켜 양성자를 부가하여 화학식 1의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막을 얻는 단계;
- 를 포함하는 고분자 전해질 막의 제조방법:

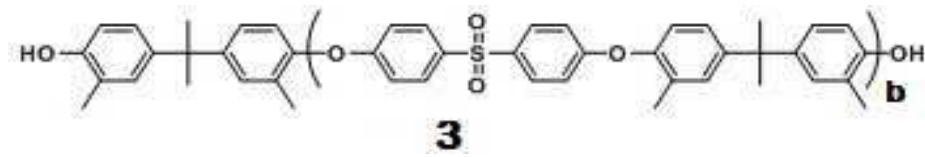
[화학식 1]



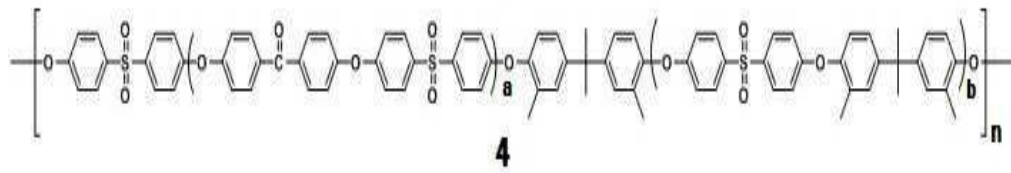
[화학식 2]



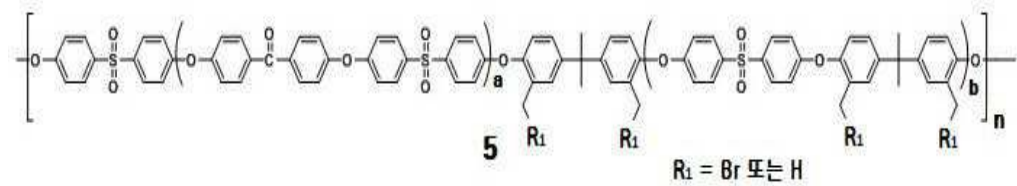
[화학식 3]



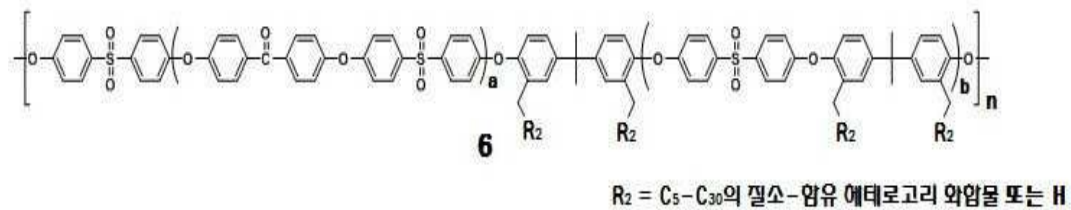
[화학식 4]



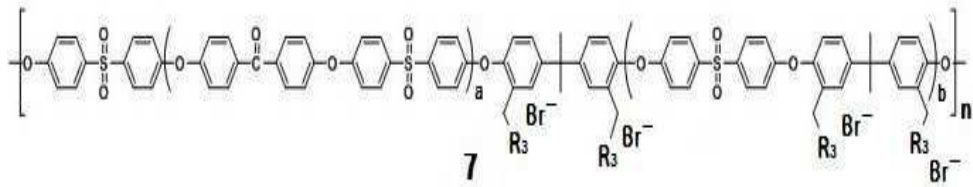
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



$R_3 = H, [C_5-C_{30} \text{의 질소-함유 헤테로고리 화합물}]-(CH_2)_p-SO_3Na$ 또는 $[C_5-C_{30} \text{의 질소-함유 헤테로고리 화합물}]-(CH_2)_q-SO_3Na$

상기 화학식 1 내지 7에서, a는 0 내지 99의 정수이며, b는 1 내지 99의 정수이며, n은 1 내지 1000000의 정수이며,

X는 $TFSI^-$, Br^- , PF_6^- , BF_4^- , OH^- , CH_3COO^- , $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$ 또는 토실레이트 음이온이며,

상기 C_5-C_{30} 의 질소-함유 헤테로고리 화합물은 이미다졸, 피롤리딘, 트리아졸, 테트라졸, 모폴린 및 피페리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이며,

p 및 q는 각각 1 내지 30의 정수이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 5)단계에서 질소-함유 헤테로고리 화합물은 이미다졸, 피롤리딘, 트리아졸, 테트라졸, 모폴린 및 피페리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 6)단계에서 할로젠이 치환된 소듐술포네이트 화합물은 $X-(CH_2)_p-SO_3Na$ 또는 $X-(CF_2)_q-SO_3Na$ 이며, 여기서 X는 F, Cl, Br 또는 I이며, p 및 q는 각각 1 내지 30의 정수인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 유기용매는 테트라클로로에탄, 디메틸아세트아마이드, 트리에틸아민, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트, 메탄올, 헥산, 아세토니트릴, 톨루엔, 벤젠, 사염화탄소, 펜탄, 아세톤, 디메틸 설폭시드, 테트라하이드로퓨란 또는 디메틸포름알데히드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

청구항 9

제1항의 고분자 전해질 막을 포함하는 연료 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 술포산 기를 갖는 이온성 액체가 함유된 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에너지 고갈과 자원의 편재로 인한 화석연료의 문제점은 오래전부터 전 세계적인 이슈이며, 최근 들어 가속화되고 있는 국제 원유가격의 상승은 100% 원유수입국인 우리나라의 경제에 매우 심각한 마이너스 요인이 되고

있다. 하지만, 무엇보다 원유의 연소에 의한 온실가스의 배출은 지구의 온난화 및 기후변화를 야기하여 인류의 생존조차 위협하고 있는 실정이다. 이에 각국은 기후협약(1997년 교토협약 및 2007년 발리협약)을 맺어 온실가스 감축을 위한 노력을 함과 동시에 지속가능한 신재생에너지를 찾고 그것을 활용하기 위해 많은 연구를 하고 있다. 우리나라도 국가기술지도(NTRM)에서 에너지 진흥분야의 미래 핵심기술을 선정해 국제 기후협약에 대비하며 미래성장 동력원으로서, 또한 국가에너지 자원의 확보차원에서, 그리고 삶의 질 향상을 위해 신재생에너지원에 많은 지원과 투자를 하고 있다.

[0003] 다양한 신재생에너지원 중 수소 연료전지는 화석연료에 비해 몇 가지 장점을 갖고 있는데, 우선 높은 효율을 들 수 있다. 기존 디젤 기관에서의 효율은 최대 20%인데 비해, 수소 연료전지는 약 60 내지 80%의 높은 에너지 변환효율을 보이며 미래 에너지 경제구도에서 풍력, 태양에너지와 같은 자연에너지 수급 상의 불균형을 가장 경제적으로 조절, 보완할 수 있는 전력 산업용 에너지 기술로 인식되어 왔다. 무엇보다 수소 연료전지의 가장 큰 장점은 작동 후 남는 잔류물이 오직 물뿐이므로 환경오염이 거의 없다는 점이다.

[0004] 하지만, 수송용 수소 연료전지의 대표적인 모델인 연료전지 자동차가 실용화 될 수 있는 “수소 에너지 시대”가 오는 시점이 2030년으로 전망되고 있다는 사실에서 알 수 있듯이 연료전지가 실용화되기 위해서는 해결해야 할 문제가 아직 많이 남아있다. 이는 연료전지를 구성하는 각 요소들의 성능과 효율이 아직까지는 기대되는 수준에 미치지 못하고 있어 경제성이 떨어지기 때문이다.

[0005] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 전해질로서 고체 고분자 막을 사용하는 것으로, 수소이온 교환특성을 갖는 양성자 교환막을 전해질로 사용하며 이것을 사이에 두고 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)으로 구성되어 있다. 산화전극(연료극)에서는 연료(수소, 메탄올)의 산화반응이 환원전극(공기극)에서는 산소의 환원이 이루어진다. 연료로서 수소 대신 메탄올을 사용하는 것을 직접 메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)라고 하며 연료개질(수소 추출) 과정을 거치지 않고 메탄올로부터 직접 전기를 생산하는 것을 제외하고는 그 작동원리는 수소 연료전지와 같다

[0006] 양 전극을 고분자 전해질 막에 고온 가압(hot-pressing) 등의 방법으로 부착시킨 것을 고분자 전해질 막 전극 집합체(MEA: Membrane Electrode Assembly)라고 하며 이러한 MEA의 구성과 성능이 고분자 전해질 연료전지의 핵심이라고 할 수 있다. 특히, 고분자 전해질 막은 연료전지의 다른 기술에 비해 가격대비 성능 면에서 개선의 여지가 큰 부분으로 미국을 비롯한 여러 선진국을 중심으로 새로운 고분자 전해질 막의 개발에 많은 연구비와 인력을 투자하고 있다 .

[0007] 연료전지용 전해질로서 고분자 전해질이 사용된 것은 퍼플루오로 술폰산(perfluorosulfonic acid(PFSA) 계열 고분자의 구조를 이루고 있는 나피온(Nafion) 막의 개발로부터 시작되었다고 할 수 있다. 그러나 Nafion 막으로 대표되는 이러한 PFSA 계열 고분자 전해질 막은 높은 수소이온 전도도, 물리적 화학적 안정성 등의 장점에도 불구하고 저습, 고온(>80℃) 공정에서의 수소이온 전도도의 감소, 높은 메탄올 투과도 및 생산비용 등의 문제점으로 인해 조기 상용화를 어렵게 만들고 있다. 탄화수소계 고분자를 비롯해 많은 재료들이 개발되고 있으나 연료 전지용 전해질로서 요구되는 사항들(높은 수소이온 전도도와 우수한 물성)을 모두 만족시킬 수 있는, 다시 말해 Nafion을 넘어서는 재료는 아직 개발되어 있지 못한 실정이다. 또한, 최근에는 촉매반응의 효율을 높이고 연료극에 공급된 수소가스에 포함되어있는 CO의 백금 촉매 피복현상을 감소시키기 위해, 또한 DMFC의 경우 연료로 공급된 메탄올의 느린 산화속도를 개선시키기 위해 100℃ 이상의 고온 작동 연료전지에 대한 필요성이 강조됨에 따라 새로운 형태의 고분자 전해질에 관한 연구가 더욱 더 필요해지고 있다. 특히 전극에서 발생하는 CO₂ 오염 문제 뿐만 아니라 전기 생산 효율을 높이기 위해 작동 온도를 100℃ 이상으로 올리는 것이 필수적인데 이렇게 될 경우 물의 끓는점보다 작동온도가 높아지기 때문에 고분자막 내부의 수분이 증발하게 되고 연료전지의 출력이 많이 떨어지게 되는 근원적인 문제점에 봉착하게 된다. 실제로 Nafion의 경우 이러한 물관리 시스템에 큰 문제를 보인다는 것이 잘 알려진 사실이기 때문에 100℃ 이상의 고온에서 사용할 수 있는 고분자 막을 개발하는 것은 필수적으로 인식되어 오고 있다.

[0008] 이러한 추세에 발 맞추어 2006년 미국 DOE는 “선택과 집중”의 개념을 바탕으로 기존에 해오던 연구과제들을 재평가하여 향후 4년간 10억불의 연구비를 7개 연료전지 분야에 집중적으로 투자할 계획을 발표하였으며, 그 중 하나로서 고온(> 120℃) 저습(RH < 25%) 상태에서 0.1 S/cm 이상의 전도도를 보이는 연료전지 전해질의 개발을 목표로 제시하였다. 이 경우 고분자 막 내부에 존재하는 수분의 양이 급격히 줄어들기 때문에 물 관리에서 나타나는 근원적인 부담을 상당히 해소시킬 수 있으며 시스템을 획기적으로 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 하지만 현존하는 고분자 전해질 물질 중에는 이러한 목표치를 만족시키는 물질이 극히 드물며 따라서 새로운 고분자 전해질 시스템을 개발하는 것이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명자들은 수소 이온 전도성 및 기계적 물성이 우수한 전해질막에 대해 탐색하던 중, 고분자에 술폰산 기를 갖는 이온성 액체를 도입하면 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도성 및 기계적 물성이 동시에 상승한다는 사실을 확인하였으며, 또한 이러한 고분자 전해질 막이 고온, 저온, 고습 및 저습 하에서도 이러한 성질을 유지할 수 있다는 사실을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 따라서, 본 발명은 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 함유된 고분자 전해질 막을 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질 막의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 함유된 고분자 전해질 막을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질 막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

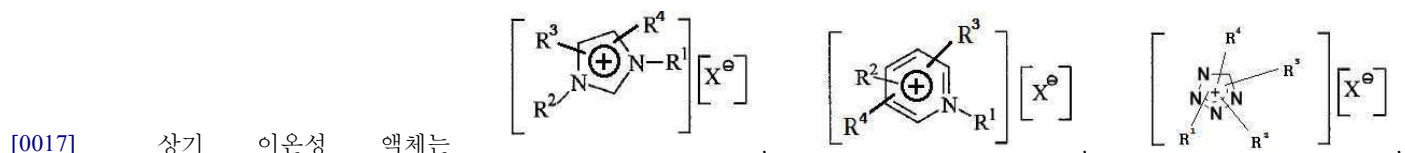
- [0014] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 술폰산 기를 갖는 이온성 액체를 고분자에 도입하여 고온, 저온, 고습 및 저습 등 모든 조건 하에서, 높은 수소이온 전도도 및 우수한 물성을 가진다. 이온성 액체 및 술폰산 기의 물리적 가교로 인해 고분자의 물성이 우수하며, 또한 이온성 액체와 술폰산 기가 상호 보완적으로 수소 이온을 전달해 주어 수소 이온 전도도가 높은 효과가 있다.

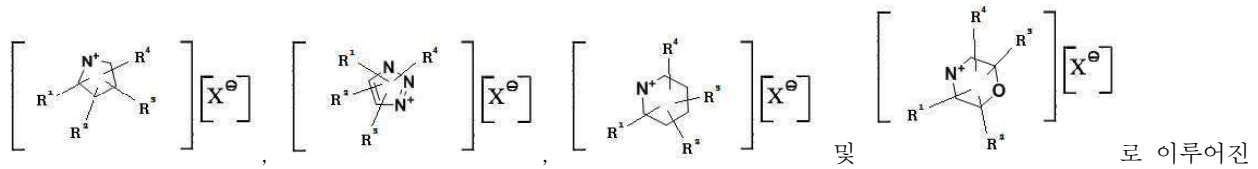
도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막) 및 PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막) 전해질 막의 표면을 전자 주사 현미경(SEM)을 사용하여 관찰한 도이다.
- ((a) : PESK-PSIM-TFSI{poly(ether sulfone ketone)block copolymer with an ethyl imidazolium bis(trifluoro methane sulfonilimide)-anion},
- (b) : PESK-EIM-TFSI{poly(ether sulfone ketone)block copolymer with an propyl sulfonic acid tethered with imidazolium salt on the side chain bis(trifluoro methane sulfonilimide)-anion})
- 도 2는 PESK-PSIM-TFSI 및 PESK-EIM-TFSI 전해질 막의 열중량 분석법(TGA) 측정 결과를 나타낸 도이다.
- 도 3은 PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 영률(Young's modulus) 측정 결과를 나타낸 도이다.
- 도 4는 PESK-PSIM-TFSI 및 PESK-EIM-TFSI 전해질 막의 수소 이온 전도도의 측정 결과를 나타낸 도이다.
- 도 5는 PESK 전해질 막 내의 이미다졸리움 트리플루오로메탄 술폰닐이미드 및 술폰산 기 사이의 상호작용을 나타낸 도이다.
- 도 6은 PESK-PSIM-TFSI 및 Nafion-117 전해질 막의 수소 이온 전도도의 측정 결과를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 도입된 하나 이상의 단량체 및 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 도입되지 않은 하나 이상의 단량체를 함유하는 공중합체를 포함하며, 상기 공중합체 내의 하나 이상의 단량체는 사슬 내에 방향족 고리를 가지며,



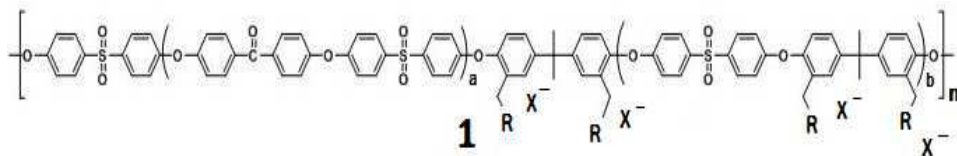


군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 여기서 R_1 내지 R_4 중 하나는 상기 공중합체의 방향족 고리에 연결되는 직쇄 또는 분지형 C_1 - C_{30} 의 알킬이며, 다른 하나는 술폰산 기에 연결되며 F로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지형 C_1 - C_{30} 의 알킬이며, 나머지 2개는 H; 하이드록시, 할로젠, C_1 - C_{30} 의 알콕시, C_5 - C_{30} 의 아릴로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지형 C_1 - C_{30} 의 알킬; 및 C_5 - C_{30} 의 아릴;로 이루어진 군으로부터 선택되며, X는 $TFSI^-$, Br^- , PF_6^- , BF_4^- , OH^- , CH_3COO^- , $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$ 또는 토실레이트 음이온인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막을 제공한다.

[0018] 상기 공중합체는 교차 공중합체, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그래프트 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0019] 상기 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 화학식 1에서, a는 0 내지 99의 정수이고, b는 1 내지 99의 정수이며,

[0023] n은 1 내지 1000000의 정수이며,

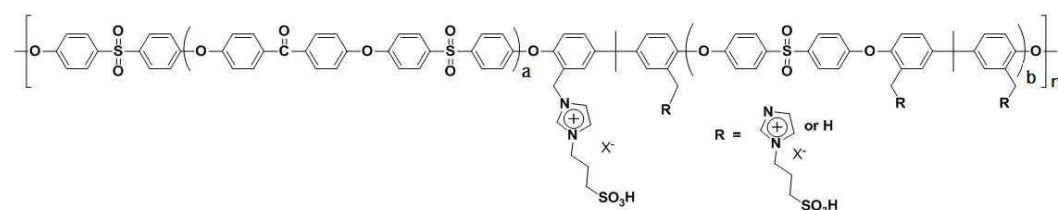
[0024] X는 $TFSI^-$, Br^- , PF_6^- , BF_4^- , OH^- , CH_3COO^- , $(CN)_3C^-$, $(CN)_4B^-$, $(CN)_2N^-$, CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$ 또는 토실레이트 음이온이며,

[0025] R은 H, $[C_5$ - C_{30} 의 질소-함유 헤테로고리 화합물] $-(CH_2)_p$ - SO_3H 또는 $[C_5$ - C_{30} 의 질소-함유 헤테로고리 화합물] $-(CF_2)_q$ - SO_3H 이며, 여기서 p 및 q는 각각 1 내지 30의 정수이며,

[0026] 상기 C_5 - C_{30} 의 질소-함유 헤테로고리 화합물은 이미다졸, 피롤리딘, 트리아졸, 테트라졸, 모폴린 및 피페리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이다.

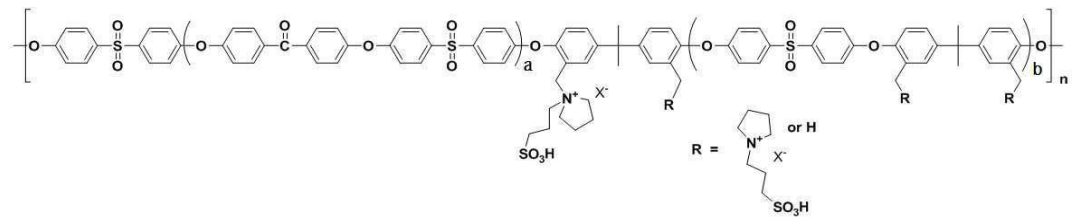
[0027] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는 공중합체 중에서 선택된 것을 포함하는 것이 바람직하다.

[0028] [화학식 1-1]



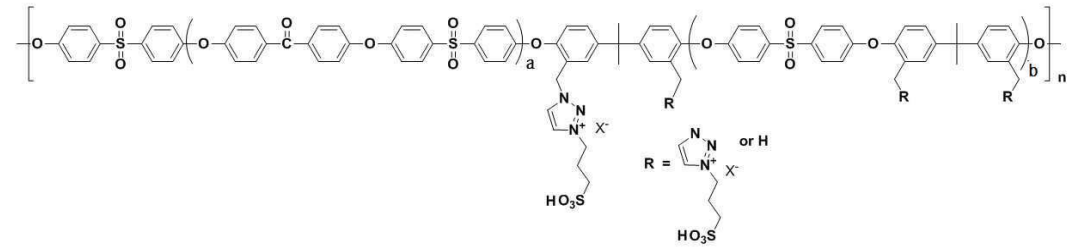
[0029]

[0030] [화학식 1-2]



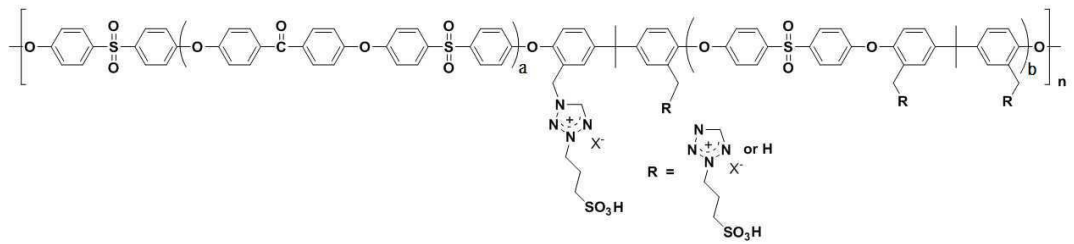
[0031]

[0032] [화학식 1-3]



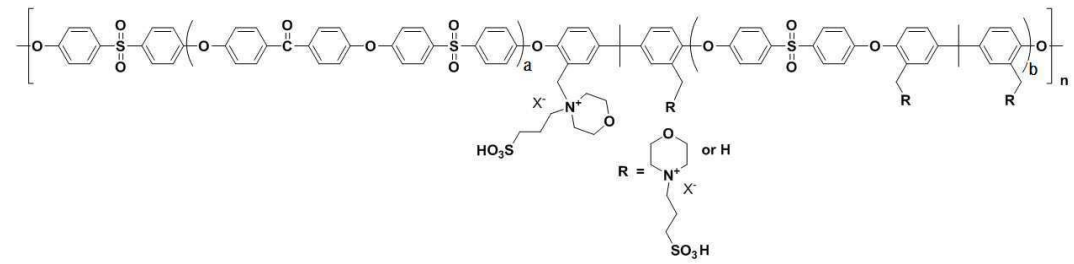
[0033]

[0034] [화학식 1-4]



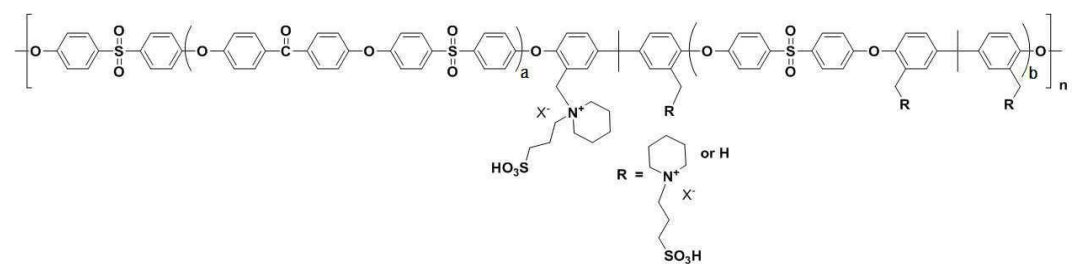
[0035]

[0036] [화학식 1-5]



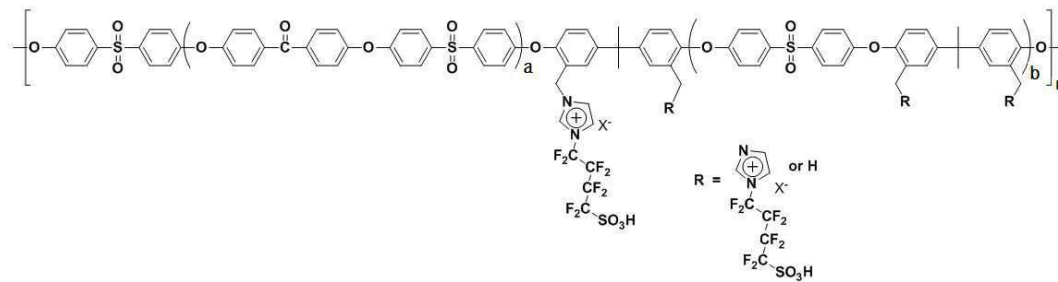
[0037]

[0038] [화학식 1-6]



[0039]

[0040] [화학식 1-7]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1-1 내지 1-7에서, X는 TFSI⁻, Br⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, OH⁻, CH₃COO⁻, (CN)₃C⁻, (CN)₄B⁻, (CN)₂N⁻, CF₃COO⁻, CF₃SO₃⁻ 또는 토실레이트 음이온이며, a는 0 내지 99의 정수이며, b는 1 내지 99의 정수이며, n은 1 내지 1000000의 정수이다.

[0043] 또한, 본 발명은

[0044] 1) 4,4'-디히드록시벤조페논과 비스-(4-플루오로페닐)-술포를 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 2의 화합물을 얻는 단계;

[0045] 2) 비스-(4-플루오로페닐)-술포와 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐 프로판)을 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 3의 화합물을 얻는 단계;

[0046] 3) 상기 화학식 2의 화합물과 상기 화학식 3의 화합물을 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 4의 화합물을 얻는 단계;

[0047] 4) 상기 화학식 4의 화합물 및 벤조일 피옥사이드를 N-브로모숙신이미드와 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 5의 화합물을 얻는 단계;

[0048] 5) 상기 화학식 5의 화합물을 질소-함유 헤테로고리 화합물과 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 6의 화합물을 얻는 단계;

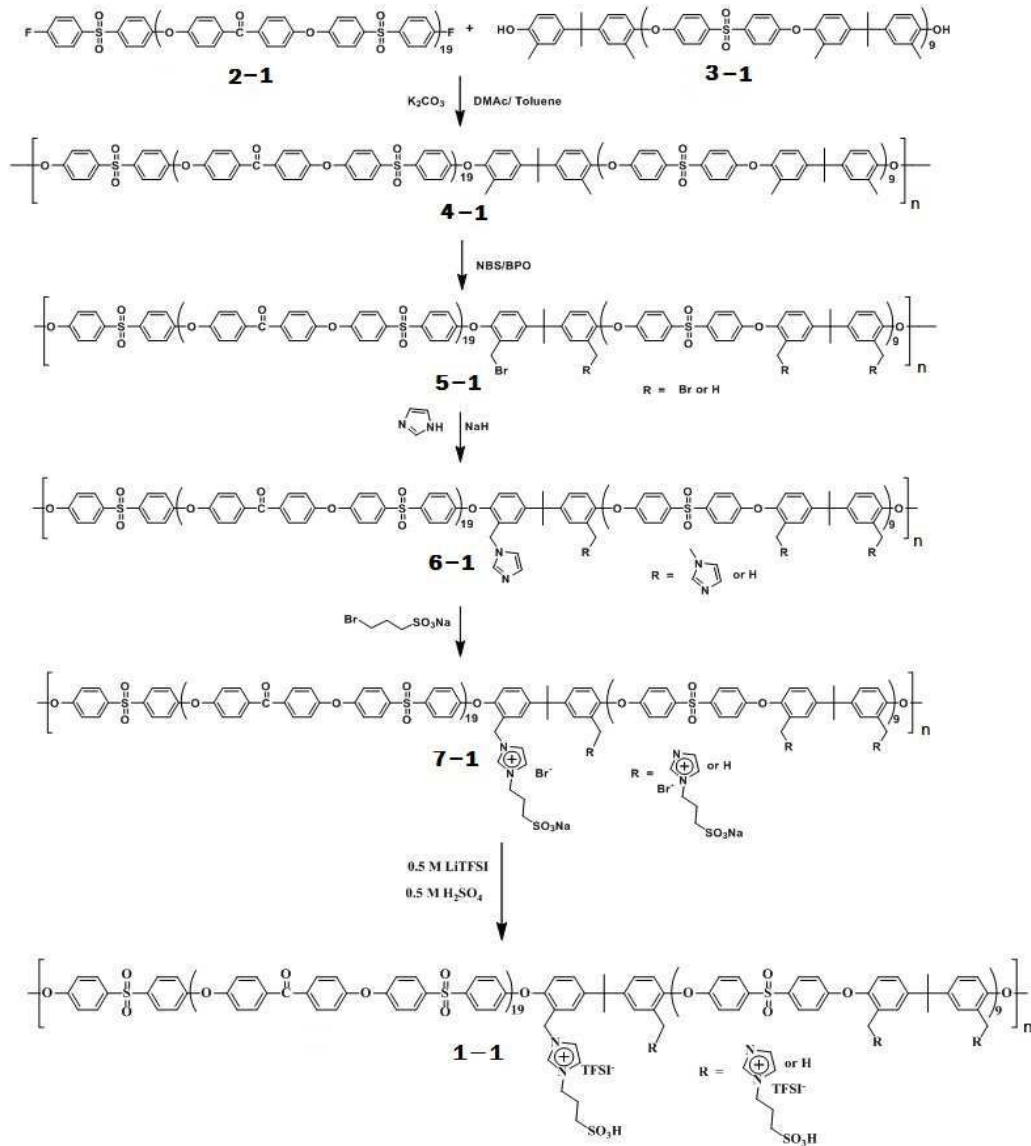
[0049] 6) 상기 화학식 6의 화합물을 할로젠이 치환된 소듐술포네이트 화합물과 유기용매 하에서 반응시켜 화학식 7의 화합물을 얻는 단계; 및

[0050] 7) 상기 화학식 7의 화합물을 캐스팅하여 고분자 전해질 막으로 제조한 뒤, 상기 고분자 전해질 막을 리튬비스(트리플루오로 메탄 술포닐이미드)염과 반응시켜 음이온을 교환하고, 이를 산 화합물과 반응시켜 양성자를 부가하여 화학식 1의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막을 얻는 단계;

[0051] 를 포함하는 고분자 전해질 막의 제조방법을 제공한다:

[0052] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막의 대표적인 제조방법(화학식 1-1의 화합물)을 하기 반응식 1로 나타낸다.

[0053] [반응식 1]



[0054]

[0055] 본 발명의 고분자 전해질 막의 제조방법의 단계 중,

[0056] 상기 5)단계에서 질소-함유 헤테로고리 화합물은 이미다졸, 피롤리딘, 트리아졸, 테트라졸, 모폴린 또는 피페리딘 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0057] 상기 6)단계에서 할로젠이 치환된 소듐술포네이트 화합물은 $X-(CH_2)_p-SO_3Na$ 또는 $X-(CF_2)_q-SO_3Na$ 이며, 여기서 X는 F, Cl, Br 또는 I이며, p 및 q는 각각 1 내지 30의 정수이다.

[0058] 상기 각 단계에서 사용된 유기용매는, 테트라클로로에탄, 디메틸아세트아마이드, 트리에틸아민, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트, 메탄올, 헥산, 아세트니트릴, 톨루엔, 벤젠, 사염화탄소, 펜탄, 아세톤, 디메틸 설펝사이드, 테트라하이드로퓨란 또는 디메틸포름알데히드 등을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0059] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 술포산 기를 갖는 이온성 액체를 고분자에 도입하여 고온, 저온, 고습 및 저습 등 모든 조건 하에서, 높은 수소이온 전도도 및 우수한 물성을 가진다. 이온성 액체 및 술포산 기의 물리적 가교로 인해 고분자의 물성이 우수하며, 또한 이온성 액체와 술포산 기가 상호 보완적으로 수소 이온을 전달해 주어 수소 이온 전도도가 높은 효과가 있다.

[0060] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

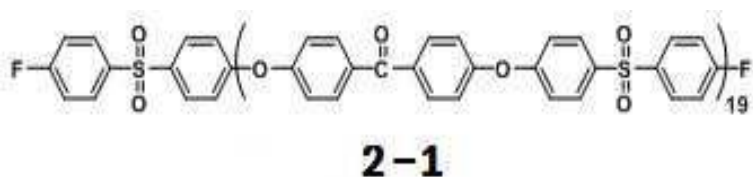
[0061] 상기 연료전지는 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법으로 제조될 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0063] 실시예 1. 화학식 1-1의 화합물(PESK-PSIM-TFSI)을 포함하는 고분자 전해질 막의 제조

[0064] 비스-(4-플루오로페닐)-술폰(FPS), 이미다졸, 톨루엔, DMAc, NBS, 브로모프로피오닐 소듐설포네이트 및 리튬 비스(리트리플루오메탄 설포닐이미드)는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판(BHDP) 및 4,4'-디히드록시벤조페논(DHP)은 TCI에서 구입하였다. 포타슘 카보네이트, FPS, BHDP 및 DHP는 중합에 앞서 60℃에서 건조하였다. 모든 화학물질들은 시약등급으로 사용하였으며, 사용된 시료들은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 물은 증류수가 사용되었다.

[0065] 1-1. 화학식 2-1의 화합물의 제조



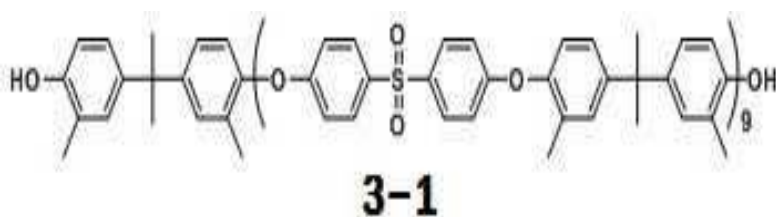
[0066]

[0067] 질소 주입구가 장착된 250cm³의 둥근바닥 플라스크에 4,4'-디히드록시벤조페논(10.00 g, 46.68 mmol), 비스-(4-플루오로페닐)-술폰(12.4 g, 48.78 mmol) 및 포타슘 카보네이트(12.97 g, 93.83 mmol)를 가하고 DMAc(70cm³) 및 톨루엔(30cm³)의 혼합용매를 가하였다. 반응 혼합물을 물이 공비증류에 의해 모두 증류되고, 톨루엔이 증류될 때까지 150℃에서 4시간 동안 가열하였다. 질소 하에서 반응 혼합물의 온도를 180℃까지 승온시킨 뒤, 180℃에서 교반하며 24시간 동안 유지하였다. 이후, 반응 혼합물을 실온까지 감온하고 DMF(15mL)에 용해한 뒤, 메탄올(500mL)에 가하였다. 생성물을 여과하여 모으고, 탈이온수로 몇 차례 세척하여 잔여 무기물질을 제거하였다. 진공하에서 60℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 흰색 비드 형태의 화학식 2-1의 화합물(21.5g)을 제조하였다(수득율 : 95.9%) .

[0068] 화학식 2-1의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0069] δ_{H} (400 MHz, $\text{d}_5\text{-CDCl}_3$), 7.85-7.87 (76H, br signal, Ar H_b), 7.75-7.77 (76H, br signal, ArH), 7.22-7.30 (4H, br signal, ArH_a) 및 7.02-7.06 (152 H, br signal, ArH).

[0070] 1-2. 화학식 3-1의 화합물의 제조



[0071]

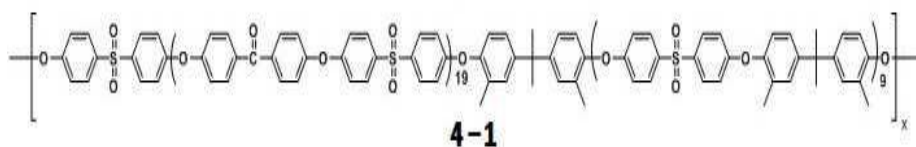
[0072] 질소 주입구가 장착된 250cm³의 둥근바닥 플라스크에 비스-(4-플루오로페닐)-술폰 (10.0g, 39.33mmol), 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐 프로판)(10.58 g, 41.27 mmol) 및 포타슘 카보네이트(11.47 g, 82.95 mmol)를 가하-

고 DMAc(60cm³) 및 톨루엔(30cm³)의 혼합용매를 가하였다. 반응 혼합물을 물이 공비증류에 의해 모두 증류되고, 톨루엔이 증류될 때까지 150℃에서 4시간 동안 가열하였다. 질소 하에서 반응 혼합물의 온도를 180℃까지 승온시킨 뒤, 180℃에서 교반하며 24시간 동안 유지하였다. 이후, 반응 혼합물을 실온까지 감온하고 DMF(15mL)에 용해한 뒤, 메탄올(500mL)에 가하였다. 생성물을 여과하여 모으고, 탈이온수로 몇 차례 세척하여 잔여 무기물질을 제거하였다. 진공하에서 60℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 재(ash) 비드 형태의 화학식 3-1의 화합물(19.6g)을 제조하였다(수득율 : 95.2%).

[0073] 화학식 3-1의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0074] δ_H (400 MHz, CDCl₃), 7.84-7.86 (36H, br signal, ArHd), 7.15-7.15 (18H, br signal, ArH), 7.07-7.09 (18H, br signal, ArH), 6.92-6.94(36H, br signal, ArH), 6.85-6.87(18H, br signal, ArH), 6.72-6.74(2H, br signal, ArHc), 2.12 (54H, s, CH₃) 및 1.70 (54H, 1.65(6H, s, ArH), s, CH₃).

[0075] 1-3. 화학식 4-1의 화합물의 제조



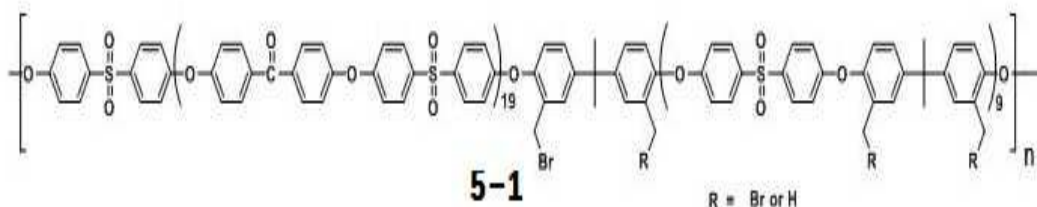
[0076]

[0077] 질소 주입구가 장착된 250cm³의 둥근바닥 플라스크에 상기 화학식 2-1의 화합물(12 g, 1.43 mmol), 상기 화학식 3-1의 화합물(6.38 g, 1.43 mmol) 및 포타슘 카보네이트(0.397 g, 2.87 mmol)를 가하고 혼합하였다. 반응 혼합물을 물이 공비증류에 의해 모두 증류되고, 톨루엔이 증류될 때까지 150℃에서 4시간 동안 가열하였다. 질소 하에서 반응 혼합물의 온도를 180℃까지 승온시킨 뒤, 180℃에서 교반하며 24시간 동안 유지하였다. 이후, 반응 혼합물을 실온까지 감온하고 DMF(15mL)에 용해한 뒤, 메탄올(500mL)에 가하였다. 생성물을 여과하여 모으고, 탈이온수로 몇 차례 세척하여 잔여 무기물질을 제거하였다. 진공하에서 60℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 흰색 섬유 형태의 화학식 4-1의 화합물(13.8g)을 제조하였다(수득율 : 96.8%).

[0078] 화학식 4-1의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0079] δ_H (400 MHz, CDCl₃), 7.82-7.77 (10 H, br signal, Ar H), 7.94-7.96 (4H, m, Ar H), 7.81-7.86 (8H, br signal, ArH), 7.10-7.15 (10H, br signal, ArH), 7.04-7.06 (2H, br signal, ArH), 6.89-6.90 (4H, br signal, ArH), 6.82-6.84 (2H, br signal, ArH), 2.10 (6H, s, CH₃) 및 1.67 (6H, s, CH₃).

[0080] 1-4. 화학식 5-1의 화합물의 제조



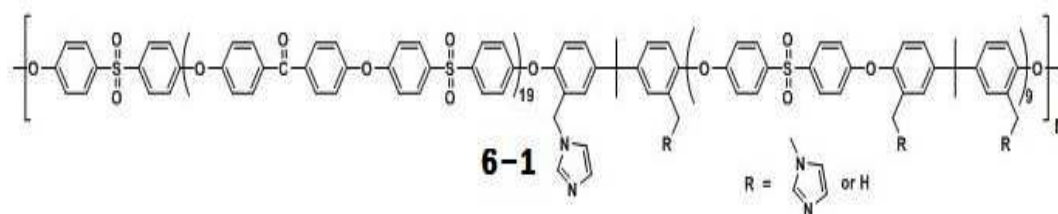
[0081]

[0082] 자석교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 500mL의 이구 플라스크(two-necked flask)에 상기 화학식 4-1의 화합물(15 g, 1.17 mmol), 촉매량의 벤조일 퍼옥사이드(BPO) 및 테트라클로로에탄(80 mL)을 가한 뒤, 85℃까지 승온하여 테트라클로로에탄에 상기 고분자를 완전히 용해시켰다. 이후, N-브로모숙신이미드(6.23 g, 35.09 mmol)를 일정 비율씩(portion wise) 가하고 12시간 동안 교반하였다. 생성된 붉은 색의 혼합물을 메탄올(1000mL)에 가하였다. 생성물을 여과하여 모으고, 탈이온수로 몇 차례 세척하여 잔여 무기물질을 제거하였다. 진공하에서 80℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 노란색 비드 형태의 화학식 5-1의 화합물(13.6g)을 제조하였다(수득율 : 90.7%, 브롬화도 : 82.5%).

[0083] 화학식 5-1의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0084] δ_H (400 MHz, $CDCl_3$), 7.76-7.88 (20 H, br signal, Ar H), 7.20-7.25 (2H, br signal, Ar H), 6.97-7.07 (20H, br signal, Ar H), 6.65-6.85 (4H, br signal, Ar H), 4.36 (4H, s, Benz H'), 2.03 (0.83H, s, Benz CH_3) and 1.62-1.70 (6H, m, CH_3).

[0085] **1-5. 화학식 6-1의 화합물의 제조**



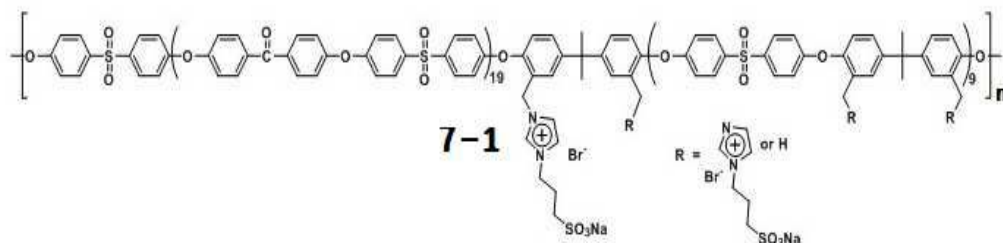
[0086]

[0087] 자석교반기, 질소 주입구 및 투입 깔때기가 장착된 500mL의 이구 플라스크에 DMF(20mL)를 가하고 이미다졸 (2.15g, 31.59 mmol)을 가하여 용해시켰다. 상기 용액에 NaH(1.25 g 31.59 mmol)를 0℃에서 일정 비율씩 가하고, 실온에서 한시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 혼합물에 DMF(50 mL) 내의 상기 화학식 5-1의 화합물(15 g, 1.053 mmol)을 방울방울 가하고 밤새도록 교반하면서 반응을 진행하였다. 이후 상기 반응 혼합물을 아세톤 (1000cm³)에 가하고 여과한 뒤, 물로 몇 차례 세척하였다. 결과로 나온 고분자를 여과하여 모은 뒤, 진공하에서 80℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 노란색 분말 형태의 화학식 6-1의 화합물(13.2g)을 제조하였다(수득율 : 88%).

[0088] 화학식 6-1의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0089] δ_H (400 MHz, $CDCl_3$), 7.77-7.88 (20H, br signal, Ar H), 7.33-7.58 (3H, br signal, Ar H), 7.19-7.25 (2H, br signal, Ar H), 7.03-7.08 (16H, br signal, ArH), 6.73-6.89 (8H, br signal, Ar H), 4.97 (4H, s, CH_2-N), 2.03 (0.83H, br signal, CH_3) and 1.48-1.57 (6H, m, CH_3).

[0090] **1-6. 화학식 7-1의 화합물(PESK-PSIM-Br)의 제조**



[0091]

[0092] 자석교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 250mL의 이구 플라스크에 상기 화학식 6-1의 화합물(8g, 0.571 mmol) 및 DMF(50mL)를 가하고, 85℃로 가열하였다. 3-브로모프로피오닐소듐술포네이트(3.86 g, 17.13mmol)를 일정 비율씩 가하고 85℃에서 48시간 동안 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 아세톤(1000cm³)에 가하여 반응을 촉진시킨 뒤, 여과하고 물로 몇 차례 세척하여 잉여의 염을 제거하였다. 결과로 나온 고분자를 여과하여 모은 뒤, 진공하에서 80℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 노란색 분말 형태의 화학식 7-1의 화합물(7.6g)을 제조하였다(수득율 : 95%).

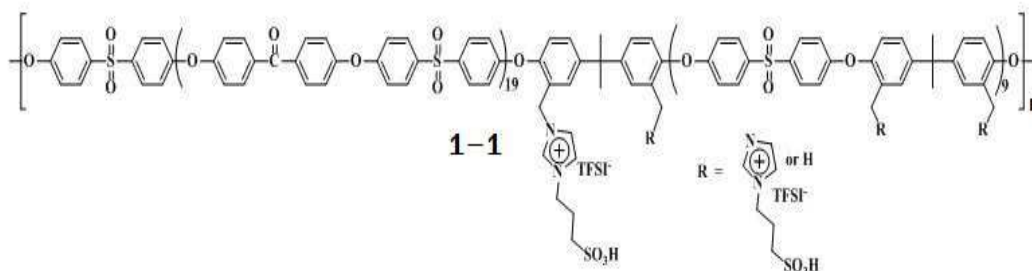
[0093] 화학식 7-1의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0094] δ_H (400 MHz, d_6 -DMSO), 9.12-9.15 (2H, m, ArH), 7.91-7.99 (12H, br signal, Ar H), 7.78-7.80 (8H, br signal, Ar H), 7.54-7.62 (2H, br signal, Ar H), 7.39-7.47 (2H, br signal, Ar H), 7.24-7.26 (16H, br

signal, Ar H), 6.97-7.07 (8H, br signal, Ar H), 5.24-5.38 (4H, br signal, CH₂), 4.06-4.26 (4H, br signal, 2 x CH₂-N), 2.28-2.44 (4H, br signal, 2 x CH₂-SO₃Na), 2.03-2.03 (0.83H, br signal, CH₃), 1.91-2.04 (4H, m, CH₂) and 1.61-1.67 (6H, m, CH₃).

[0095]

1-7. 화학식 1-1의 화합물(PESK-PSIM-TFSI)을 포함하는 고분자 전해질 막의 제조



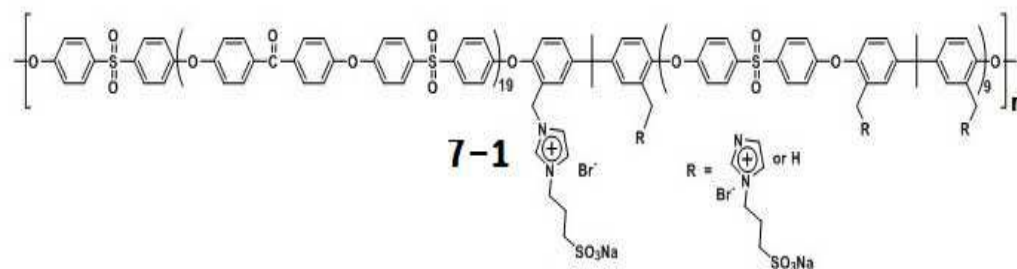
[0096]

[0097]

상기 화학식 7-1의 화합물을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해한 뒤, 여과하고 판유리(glass plate)에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅된 필름을 80℃에서 12시간 동안 건조한 뒤, 진공 하의 120℃에서 6시간 동안 건조하였다. 이후, 유리 위의 전해질 막을 실온에서 물에 잠기게 하여 잔여 용매를 제거하고, 탈이온수에 잠기게 하여 전해질 막을 유리로부터 떼어내었다. 제조된 전해질 막을 음이온 교환을 위해 리튬비스(트리플루오로메탄 술폰일이미드)염(0.5M)에 80℃에서 4시간 동안 잠기게한 뒤, 다량의 증류수로 세척하였다. 상기 펜던트 술폰산 기를 포함하는 전해질 막을 술폰산 기의 양성자 부가를 위해 H₂SO₄로 80℃에서 4시간 동안 더 처리하고, 물에 12시간 동안 잠기게 하였다. 이후, 전해질 막을 탈이온수로 반복하여 세척하고 화학식 1-1의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막을 제조하였다.

[0098]

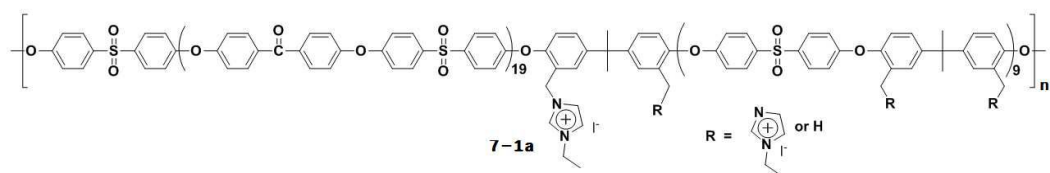
비교예 1. 화학식 7-1의 화합물(PESK-PSIM-Br)을 포함하는 전해질 막의 제조



[0099]

상기 화학식 7-1의 화합물을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해한 뒤, 여과하고 판유리(glass plate)에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅된 필름을 80℃에서 12시간 동안 건조한 뒤, 진공 하의 120℃에서 6시간 동안 건조하였다. 이후, 유리 위의 전해질 막을 실온에서 물에 잠기게 하여 잔여 용매를 제거하고, 탈이온수에 잠기게 하여 전해질 막을 유리로부터 떼어내어 상기 화학식 7-1의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막을 제조하였다.

비교예 2. 화학식 7-1a의 화합물(PESK-EIM-I)을 포함하는 전해질 막의 제조

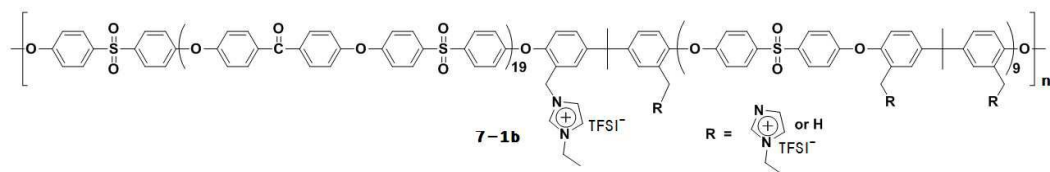


자석교반기, 질소 주입구 및 응축기가 장착된 100mL의 이구 플라스크에 상기 화학식 6-1의 화합물(3g, 0.214 mmol) 및 DMF(20mL)를 가하여 용해시키고, 85℃로 가열하였다. 에틸아이오다이드(0.51mL, 6.42mmol)를 방울방울 가하고 85℃에서 48시간 동안 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 아세톤(1000cm³)에 가한 뒤, 여과하고 물로 몇 차례 세척하였다. 결과로 나온 고분자를 여과하여 모은 뒤, 진공하에서 80℃에서 적어도 48시간 동안 건조하여 보라색 분말 형태의 화학식 7-1a의 화합물(2.82g)을 제조하였다(수득율 : 94%). 이후, 상기 화학식 7-1a의 화합물을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해한 뒤, 여과하고 판유리(glass plate)에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅된 필름을 80℃에서 12시간 동안 건조한 뒤, 진공 하의 120℃에서 6시간 동안 건조하였다. 이후, 유리 위의 전해질 막을 실온에서 물에 잠기게 하여 잔여 용매를 제거하고, 탈이온수에 잠기게 하여 전해질 막을 유리로부터 떼어내어 상기 화학식 7-1a의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막을 제조하였다.

화학식 7-1a의 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

δ_H (400 MHz, d₆-DMSO), 9.04-9.27 (2H, m, ArH), 7.92-7.98 (12H, br signal, Ar H), 7.66-7.99 (8H, br signal, Ar H), 7.57-7.66 (4H, br signal, Ar H), 7.23-7.25 (16H, br signal, Ar H), 6.99-7.08 (8H, br signal, Ar H), 5.26-5.44 (4H, br signal, CH₂), 3.84-4.18 (4H, br signal, 2 x CH₂-N⁺), 2.01-2.01 (0.83H, br signal, CH₃), 1.64-1.71 (6H, m, CH₃) and 1.19-1.29 (4H, br signal, CH₃).

비교예 3. 화학식 7-1b의 화합물(PESK-EIM-TFSI)을 포함하는 전해질 막의 제조



상기 비교예 2에서 제조한 화학식 7-1a의 화합물을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해한 뒤, 여과하고 판유리(glass plate)에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅된 필름을 80℃에서 12시간 동안 건조한 뒤, 진공 하의 120℃에서 6시간 동안 건조하였다. 이후, 유리 위의 전해질 막을 실온에서 물에 잠기게 하여 잔여 용매를 제거하고, 탈이온수에 잠기게 하여 전해질 막을 유리로부터 떼어내었다. 제조된 전해질 막을 음이온 교환을 위해 리튬비스(트리플루오로 메탄 술폰일이미드)염(0.5M)에 80℃에서 4시간 동안 잠기게한 뒤, 다량의 증류수로 세척하였다. 상기 웬던트 술폰산 기를 포함하는 전해질 막을 술폰산 기의 양성자 부가를 위해 H₂SO₄로 80℃에서 4시간 동안 더 처리하고, 물에 12시간 동안 잠기게 하였다. 이후, 전해질 막을 탈이온수로 반복하여 세척하고 화학식 7-1b의 화합물을 포함하는 고분자 전해질 막을 제조하였다.

하기 실험예에서,

PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물) : poly(ether sulfone ketone)block copolymer with an propyl sulfonic acid tethered with imidazolium salt on the side chain bis(trifluoro methane sulfonilimide)-anion

PESK-PSIM-Br(화학식 7-1의 화합물) : poly(ether sulfone ketone)block copolymer with an propyl sulfonic

acid tethered with imidazolium salt on the side chain with Br⁻anion

[0111] PESK-EIM-I(화학식 7-1a의 화합물) : poly(ether sulfone ketone)block copolymer with an ethyl imidazolium iodide

[0112] PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물) : poly(ether sulfone ketone)block copolymer with an ethyl imidazolium bis(trifluoro methane sulfonylimide)-anion 을 지칭한다.

[0113] **실험예 1. 전해질 막의 용해도 분석**

[0114] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 고분자 전해질 막(PESK-EIM-I, PESK-EIM-TFSI, PESK-PSIM-Br 및 PESK-PSIM-TFSI)을 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, THF, DMF, DMSO, NMP 및 CHCl₃에 녹여서 용해도를 측정하였다. 4가지 전해질 막의 여러가지 용매에 대한 용해도를 하기 표 1에 나타내었다(X : 녹지 않음, 0 : 가열시 녹음).

표 1

[0115]

	PESK-EIM-I (화학식 7-1a의 화합물)	PESK-EIM-TFSI (화학식 7-1b의 화합물)	PESK-PSIM-Br (화학식 7-1의 화합물)	PESK-PSIM-TFSI (화학식 1-1의 화합물)
물	X	X	X	X
메탄올	X	X	X	X
에탄올	X	X	X	X
아세톤	X	X	X	X
THF	X	X	X	X
DMF	0	0	0	0
DMSO	0	0	0	0
NMP	0	0	0	0
CHCl ₃	X	X	X	X

[0116] 표 1에 나타난 바와 같이, 합성된 4가지의 전해질 막(PESK-EIM-I, PESK-EIM-TFSI, PESK-PSIM-Br 및 PESK-PSIM-TFSI)의 용해도는 동일하였다. 4가지의 전해질 막은 모두 DMSO, DMF 및 NMP에서 가열시 용해되었으며, 다른 용매에서는 용해되지 않았다.

[0117] **실험예 2. 주사전자현미경(Scanning electron microscopy) 관찰**

[0118] 실시예 1의 PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물) 및 비교예 3의 PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물)를 포함하는 전해질 막의 형태학적인 분석을 위하여, SEM을 이용하여 관찰하였다. 결과는 도 1에 나타내었다.

[0119] 도 1에 나타난 바와 같이, 두 전해질 막의 표면은 균질하고 단일한 표면 구조를 나타내었으며, 표면에 세공(pore)은 발견되지 않았다.

[0120] **실험예 3. 열중량 분석법(thermogravimetric analysis, TGA) 분석**

[0121] PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물) 및 PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물)를 포함하는 전해질 막의 열 안정성을 TGA를 이용하여 측정하였다. 결과는 도 2에 나타내었다.

[0122] 도 2에 나타난 바와 같이, PESK-EIM-TFSI 전해질 막은 두 단계에 걸쳐 열분해가 일어났으며, PESK-PSIM-TFSI 전해질 막은 한 단계의 열분해가 일어났다. PESK-EIM-TFSI 전해질 막에서는 200 내지 280℃에서 첫 번째 중량 감소가 나타났는데, 이는 이미다졸리움이 열분해되었기 때문이다. 두 번째 중량 감소는 고분자 백본(backbone)이 열분해되었기 때문이다. PESK-PSIM-TFSI 전해질 막에서는 약 250℃에서 열분해가 일어났는데, 이를 통해 PESK-EIM-TFSI 전해질 막에 비해 열안정성이 높다는 것을 알 수 있다. 향상된 열안정성의 원인은 PESK 내에 이미다졸리움 양이온 및 펜던트 술폰산(pendant sulfonic acid)이 존재하여, 이미다졸리움 양이온 및 술폰산염 음이온 간의 이온성 상호작용이 고분자 사슬 사이에 물리적인 가교를 형성하게되어, PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 고분

자 사슬에 더욱 밀집된 구조를 형성한다. 즉, PESK-EIM-TFSI 전해질 막은 술포산염 기의 부존재로 인해 이러한 이온성 상호작용이 존재하지 않아, 열 안정성이 비교적 적다는 것을 의미한다.

실험예 4. 산화 안정성 분석

실시에 1의 PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물) 및 비교예 3의 PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물)를 포함하는 전해질 막의 산화 안정성을 Fenton's reagent(2ppm의 FeSO_4 를 포함하는 3%의 H_2O_2)을 이용하여 80℃에서 측정하였다. 48시간 동안의 산화 안정성 분석 후에 두 전해질 막의 표면을 관찰한 결과, 두 전해질 막의 외관에는 변함이 없었다. 산화 안정성 분석 후의 얻어진 중량%를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

전해질 막	중량%
PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물)	96.93
PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물)	95.45

표 2에 나타난 바와 같이, 두 전해질 막의 분석 후의 중량%가 95중량%이상으로 나타났으며, 이는 산화에 대한 저항성이 우수하다는 것을 나타낸다. 같은 조건에서 상기 두 전해질 막을 일주일 더 보관하였으나, 더 이상의 산화성 분해는 일어나지 않았다. PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 산화 안정성이 PESK-EIM-TFSI 전해질 막의 산화 안정성보다 약간 높은 것을 알 수 있다.

실험예 5. 흡수율(Water uptake) 및 치수 안정성 분석(Dimensional stability)

실시에 1의 PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물) 및 비교예 3의 PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물)를 포함하는 전해질 막의 흡수율 및 치수 안정성을 물 팽윤 비율을 이용하여 실온 및 80℃에서 측정하였다. 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

전해질 막	수분 함유량 , %	치수 안정성, %			
		Δt		Δl	
		20℃	80℃	20℃	80℃
PESK-EIM-TFSI	1.65	-	6	1.0	1.0
PESK-PSIM-TFSI	4.2	3.13	6.25	1.36	1.36

표 3에 나타난 바와 같이, 펜던트 술포산 기를 포함하는 PESK-PSIM-TFSI 전해질 막은 평면 내(in plane) 방향보다는 평면 통과(through plane) 방향으로 높은 팽윤을 나타내었는데, 이는 블록 공중합체의 특성이다. 낮은 수분 함유량에 비해, PESK-EIM-TFSI 전해질 막은 80℃에서 평면 통과 방향으로 비교적 높은 팽윤을 나타내었는데, 이는 고온에서 치수 안정성이 높은 것을 나타낸다. PESK-PSIM-TFSI 전해질 막은 80℃에서 평면 통과 방향으로 6.25% 팽윤하였고, 평면 내 방향으로는 1.36% 팽윤하였는데 이를 통해 고온에서 치수 안정성이 높은 것을 알 수 있다. 이러한 PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 낮은 수분 팽윤율은 고분자의 결사슬에 있는 알킬 술포산 기에 기인한다.

실험예 6. 기계적 물성 분석

실시에 1의 PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물)를 포함하는 전해질 막의 응력-변형 거동(stress-strain behavior)을 건조한 조건 및 수화된 조건에서 분석하였다. 결과는 도 3 및 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

전해질 막	최대 인장강도, MPa	과단시 연신율, MPa	연신율, %	영률, GPa
건조 조건	76.25	76.25	3.71	2.24
수화 조건	59.54	57.24	10.4	1.1

도 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, PESK-PSIM-TFSI 전해질 막은 수화된 조건 보다 건조한 조건에서 76.25MPa의 높은 인장 강도를 나타내었다. 연신율은 비교적 낮게 측정되었으나, 일반적인 열가소성 고분자에 비해서는 높은 수치에 해당한다. 또한, 수화된 상태에서 비교적 높은 연신율 및 낮은 인장강도가 얻어졌다. 높은 인장 강도 및 낮은 변형율은 비교적 높은 영률(young's modulus)을 나타낸다. 이러한 PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 우수한 기계적 물성은 이미다졸리움 양이온 및 펜던트 술폰산 음이온의 물리적인 상호작용에 의한 물리적 가교에 기인하는 것으로 생각된다.

실험예 7. 수소 이온 전도도 측정

수소 이온 전도도는 galvanostatic four-point-probe ac electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique을 이용하여 측정하였다. 수소 이온 전도도 측정에 앞서 전해질 막을 물에 24시간 담궜두었으며, 이후 상대습도 100%에서 PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물) 및 PESK-EIM-TFSI(화학식 7-1b의 화합물)를 포함하는 전해질 막의 수소 이온 전도도를 측정하였다. 결과는 도 4에 나타내었다.

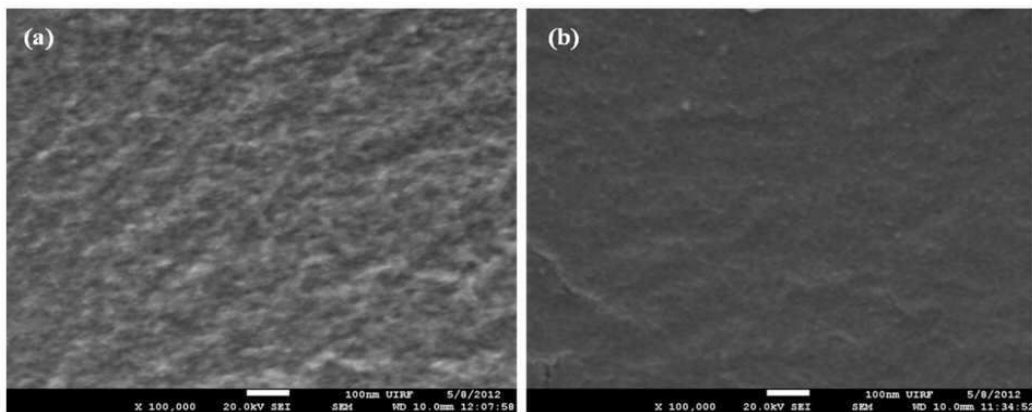
도 4에 나타난 바와 같이, 수소 이온 전도도는 온도에 의존적이었으며 온도가 실온에서 60℃까지 상승함에 따라, 수소 이온 전도도는 PESK-PSIM-TFSI의 경우는 0.19 S cm^{-1} 에서 0.48 S cm^{-1} 로, PESK-EIM-TFSI의 경우는 0.07 S cm^{-1} 에서 0.14 S cm^{-1} 로 상승하였다. 낮은 수분 함유량에도 불구하고, 각각의 전해질 막은 우수한 수소 이온 전도도를 나타내었다. 술폰산 기를 갖지 않는 PESK-EIM-TFSI 전해질 막은 PESK-PSIM-TFSI 전해질 막에 비해 낮은 수소 이온 전도도를 나타내었다.

또한, PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 높은 수소 이온 전도도는 SO_3H 및 이미다졸리움 염의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 기인한다. 이에 대해서는 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 이미다졸리움 양이온 및 TFSI⁻ 음이온은 길고 유연한 알킬 술폰산 기로부터 수소 이온을 착체화하여, 수소 이온 이동성을 증가시킨다.

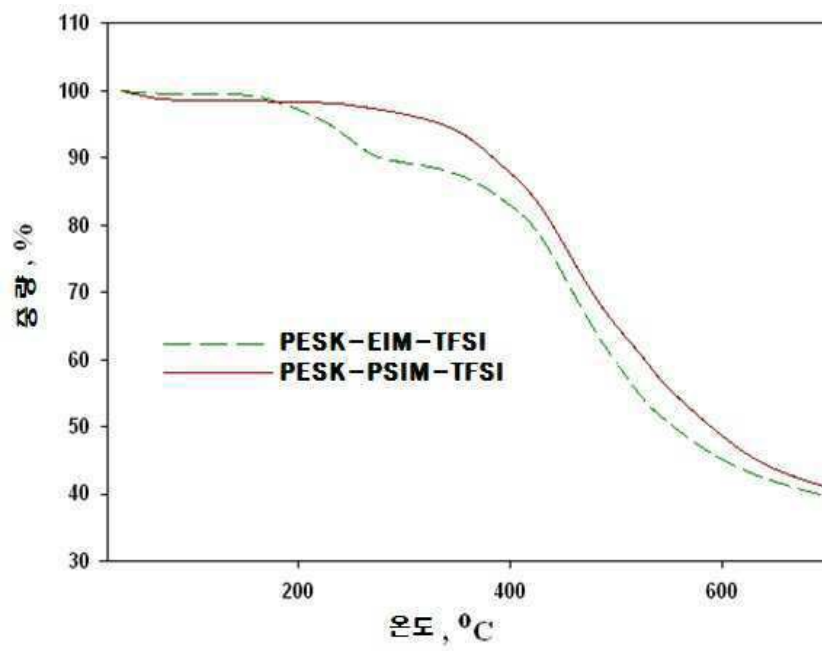
또한, PESK-PSIM-TFSI(화학식 1-1의 화합물)를 포함하는 전해질 막 및 Nafion-117의 수소 이온 전도도를 상대습도 28%에서 측정하였다. 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이, PESK-PSIM-TFSI 전해질 막은 50℃에서 $6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 높은 수소 이온 전도도를 나타내었다. 동시에 Nafion-117은 50℃에서 $3.5460 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 낮은 수소 이온 전도도를 나타내었다. PESK-PSIM-TFSI 전해질 막의 수소 이온 전도도는 Nafion-117에 비해서 10 배 이상 높았다. 낮은 상대습도에서의 높은 수소 이온 전도도는 이미다졸리움 양이온 및 TFSI⁻ 음이온에 의한 높은 수소 이온 전달에 기인한다.

도면

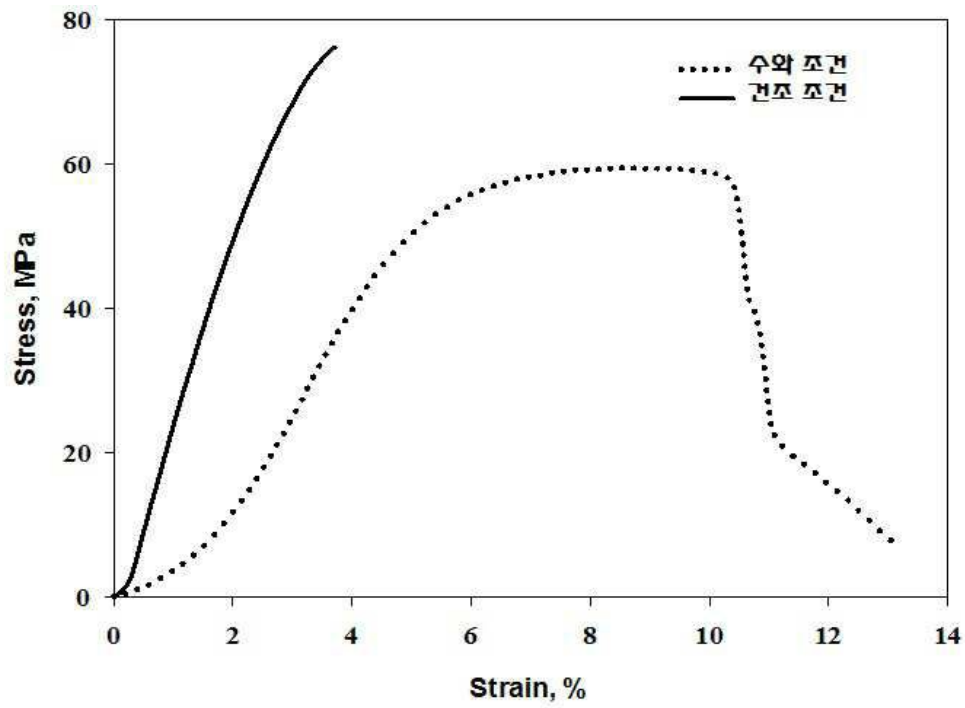
도면1



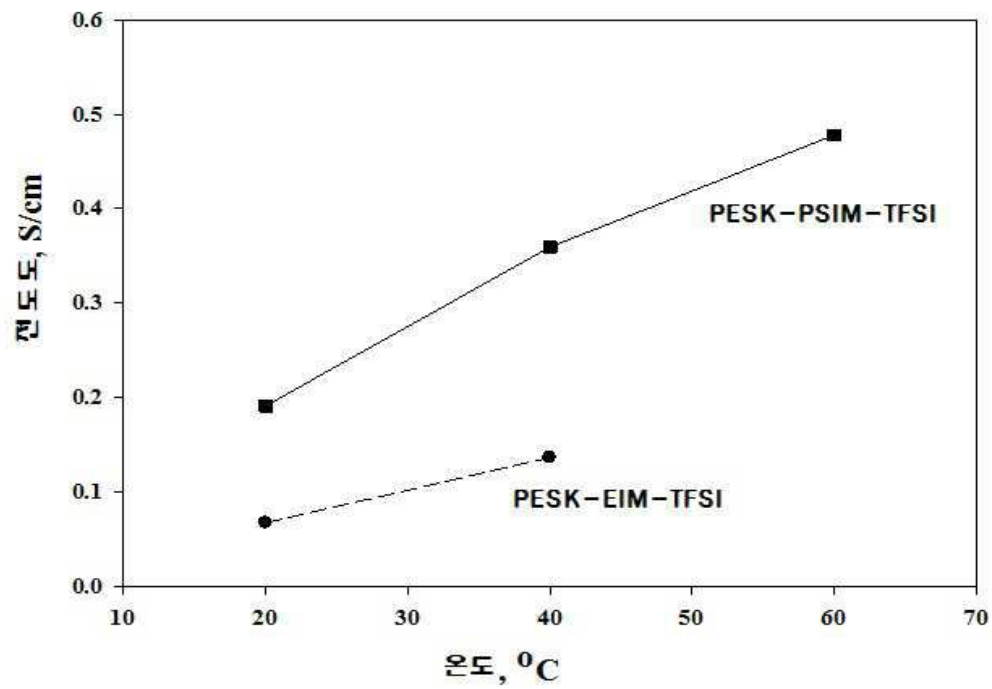
도면2



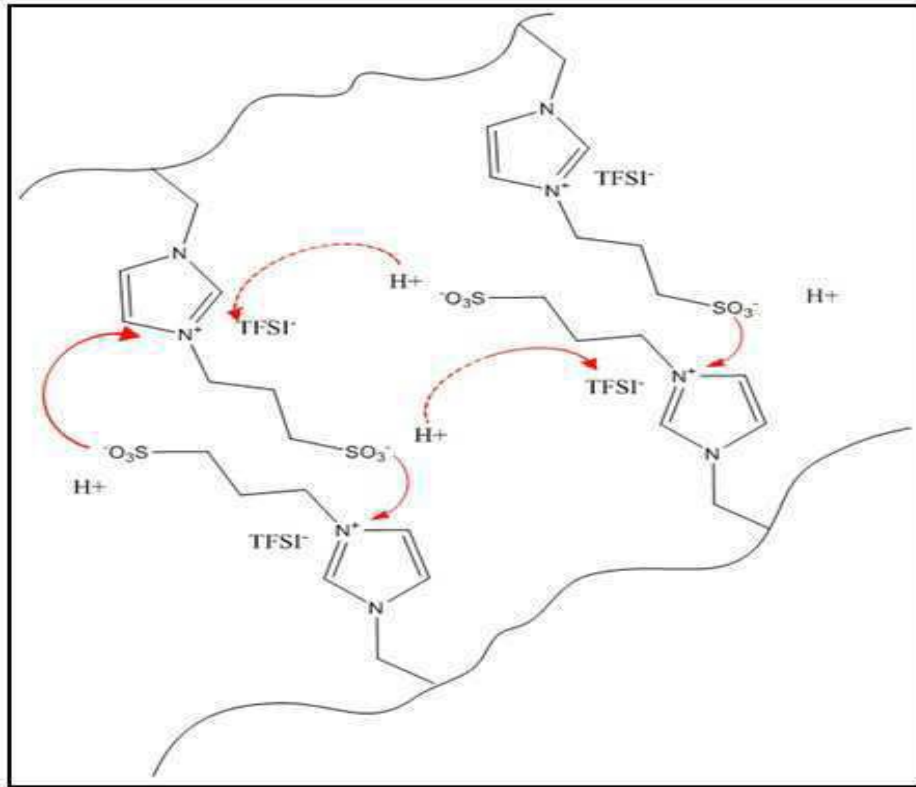
도면3



도면4



도면5



도면6

