



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0097707
(43) 공개일자 2016년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08L 65/02 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) H01M 8/083 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2256 (2013.01)
C08L 65/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0019757
(22) 출원일자 2015년02월09일
심사청구일자 2015년02월09일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호 (송도동, 송도자이하버뷰2단지)
하라우 다라 나가라자라 오 아널 라오
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 자연대학5호
관 화학과 (송도동)
(74) 대리인
특허법인 신지

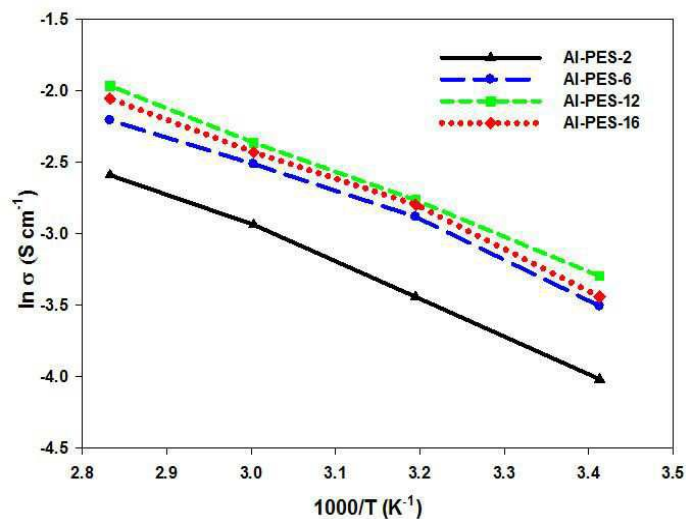
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 코움 구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막

(57) 요약

본 발명은 자체응집형 음이온 교환막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 알칼리성 교환막 연료 전지(AEMFC)에 사용하기 적합한 코움 구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막에 관한 것이다. 이를 위해 주쇄와 OH⁻ 전도체 결사슬을 결합하여 제조한 것으로서 코움 구조(comb-shape)를 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

C08L 79/08 (2013.01)

H01M 8/083 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

주쇄;와 OH^- 전도체 결사슬;을 결합하여 제조한 것으로서 코움 구조(comb-shape)를 갖는 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(아릴렌 케톤), 폴리(이미드) 및 폴리(아마이드) 중에서 적어도 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 OH^- 전도체 결사슬은 알킬 이미다졸, 알킬 구아니듐, 알킬 포스포늄 및 알킬 암모니움 중에서 적어도 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 OH^- 전도체 결사슬의 알킬기는 탄소 개수가 6 내지 16인 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰)으로 이루어지고, 상기 OH^- 전도체 결사슬은 알킬 이미다졸로 이루어진 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 폴리(아릴렌 술폰)은 OH -말단 올리고머와 F -말단 올리고머를 중합하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 OH -말단 올리고머 및 F -말단 올리고머는 중합도가 13인 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 알킬 이미다졸의 알킬기는 탄소 개수가 6 내지 16인 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음이온 교환막의 두께는 $30\sim 50\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 자체응집형 음이온 교환막은, 하기 수학적 식 1에 의해 계산되는 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)이 0.92~1.14meq/g이 되,

(수학적 식 1)

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

여기에서, V_{NaOH} 와 V_{XNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH} 는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry} 는 건조된 막의 무게인 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 자체응집형 음이온 교환막은, 하기 수학적 식 2에 의해 계산되는 수산화 이온 전도도(σ)가 20℃에서 0.03 S/cm 이상이고, 80℃에서 0.14 S/cm 이상이 되,

(수학적 식 2)

$$\sigma = 1/RA$$

여기에서, 1는 기준 전극 사이의 거리이고, A는 막 시료의 단면적이며, R은 저항인 것을 특징으로 하는, 자체응집형 음이온 교환막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 음이온 교환막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 알칼리성 교환막 연료 전지(AEMFC)에 사용하기 적합한 코움 구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

알칼리성 교환막 연료 전지(AEMFC)는 장치의 비용을 크게 감소시킬 수 있도록 높은 효율을 달성하고, 비-귀금속 촉매를 사용할 수 있게 하는 개선된 산소 환원 동역학 및 더 나은 연료 산화 동역학의 상당한 장점 때문에 양자 교환막 연료 전지(PEMFC)에 비해 고정 및 이동 분야의 유망한 에너지 변환 장치로 간주된다.

[0003]

음이온(즉, OH^-) 교환막(AEM)은 AEMFC의 핵심 구성요소 중 하나이고, 높은 이온 전도성, 낮은 팽윤도, 높은 화학적 안정성 등과 같은 몇몇의 특성들을 가지고 있어야 한다. 폴리술폰과 그 유도체(analogues), 폴리이미드 및 폴리 페닐렌 옥사이드와 같은 다양한 고분자 주쇄(backbone)에 기반한 여러 가지 AEM은 OH^- 전도체(conductor)로서 주로 4차 암모늄 양이온을 사용하는 기능기화(post-functionalization) 전략에 의해 제조된다. 그러나, 4차 암모늄 양이온은 일반적으로 높은 pH 수용액에서 불안정하다. 잠재적인 대안 양이온으로서, 구아니듐, 포스포늄, 이미다졸리움, 모폴리늄 및 금속-양이온을 연구하고 있다. 연구 중인 양이온 중에서, 이미다졸리움계 AEM은 입체장애와 II 쿼터게이티드 구조의 존재에 크게 기여하는 상대적으로 높은 화학적 안정성 때문에 최근에 특히 관심을 가지고 있다. 그러나, 이미다졸리움을 포함하는 이러한 양이온의 전도성은 여전히 만족스럽지 않다.

[0004]

일반적으로, AEM을 포함하는 이온 교환막의 이온 전도도는 이온 이동도와 고분자 g당 전도성 그룹의 meq로 정의되는 이온 교환 용량(IEC), 즉 2가지 요소에 의해 결정된다. OH^- 전도도를 향상시키기 위해서는, AEM에서 OH^- 이동을 증가시키는 것보다 이온 교환 용량(IEC)을 증가시키는 것이 용이하다. 그러나, 높은 이온 교환 용량(IEC)은 필연적으로 과도한 수분 흡수를 동반하고, 상응하는 막의 상당한 팽창을 야기한다. 그러므로 AEM의 OH^- 전도도를 높이기 위한 효율적인 전략은 적정 수준(moderate level)에서 이온 교환 용량(IEC)을 유지하면서 OH^- 이동을 증가시키는 것이다. 그런 OH^- 전도 효율의 향상은 음이온 교환막(AEM)에서 이온 채널을 늘리는 것

(reinforcing)에 의해서만 실현될 수 있다.

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

선행기술문헌

특허문헌

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

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1272661호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 적절한 이온 교환 용량(IEC)을 유지하면서 OH⁻ 이동도를 높여 우수한 OH⁻ 전도도를 갖는, 코움 구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막을 제공하는데 있다.

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

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적은, 주쇄와 OH⁻ 전도체 결사슬을 결합하여 제조한 것으로서 코움(comb-shape) 구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막에 의해서 달성될 수 있다.

[0010] 바람직하게, 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(아릴렌 케톤), 폴리(이미드) 및 폴리(아마이드) 중에서 적어도 하나로 이루어질 수 있다.

[0011] 바람직하게, OH⁻ 전도체 결사슬은 알킬 이미다졸, 알킬 구아니듐, 알킬 포스포늄 및 알킬 암모니움 중에서 적어도 하나로 이루어질 수 있다.

[0012] 바람직하게, OH⁻ 전도체 결사슬의 알킬기는 탄소 개수가 6 내지 16일 수 있다.

[0013] 바람직하게, 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰)으로 이루어질 수 있고, OH⁻ 전도체 결사슬은 알킬 이미다졸로 이루어질 수 있다.

[0014] 바람직하게, 폴리(아릴렌 술폰)은 OH-말단 올리고머와 F-말단 올리고머를 중합하여 제조할 수 있다.

[0015] 바람직하게, OH-말단 올리고머 및 F-말단 올리고머는 중합도가 13일 수 있다.

[0016] 바람직하게, 알킬 이미다졸의 알킬기는 탄소 개수가 6 내지 16일 수 있다.

[0017] 바람직하게, 음이온 교환막의 두께는 30~50 μ m일 수 있다.

[0018] 바람직하게, 자체응집형 음이온 교환막은 하기 수학적 식 1에 의해 계산되는 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)이 0.92~1.14meg/g이 되,

[0019] (수학적 식 1)

[0020]
$$IEC \text{ (meq/g)} = (V_{NaOH}C_{NaOH} - V_{XNaOH}C_{NaOH})/W_{dry}$$

[0021] 여기에서, V_{NaOH} 와 V_{XNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH} 는 옥살산 기준 용액에 의해

적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.

[0022] 바람직하게, 자체응집형 음이온 교환막은 하기 수학적 식 2에 의해 계산되는 수산화 이온 전도도(σ)가 20℃에서 0.03 S/cm 이상이고, 80℃에서 0.14 S/cm 이상이되,

[0023] (수학적 식 2)

[0024] $\sigma = 1/RA$

[0025] 여기에서, 1는 기준 전극 사이의 거리이고, A: 막 시료의 단면적이며, R은 저항이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖는 OH^- 전도체 결사슬 고분자를 주쇄에 결합하여 코옴-구조를 갖는 자체응집형 음이온 교환막을 형성함으로써 OH^- 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라, 우수한 화학적, 열적, 기계적 및 치수 안정성을 가질 수 있는 등의 효과를 가진다.

[0027] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 (a)OH-말단 올리고머(2)와 (b)F-말단 올리고머(3)의 1H -NMR 스펙트럼이다(CDCI₃ 용매).

도 2는 블록 (a)블록 공중합체(4)와 (b)이의 브롬 치환된 형태(5)의 1H -NMR 스펙트럼이다(CDCI₃ 용매).

도 3은 실시예 및 비교예의 1H -NMR 스펙트럼으로, (a)비교예(AI-PES-2), (b)실시예1(AI-PES-6), (c)실시예2(AI-PES-12), (d)실시예3(AI-PES-16)이다.

도 4는 실시예 및 비교예 막의 사진이다.

도 5는 코옴 구조를 가지는 실시예 및 비교예의 SAXS 프로파일로, (a)비교예(AI-PES-2), (b)실시예1(AI-PES-6), (c)실시예2(AI-PES-12), (d)실시예3(AI-PES-16)이다.

도 6은 코옴 구조를 가지는 실시예 및 비교예의 AFM 사진으로, (a)비교예(AI-PES-2), (b)실시예1(AI-PES-6), (c)실시예2(AI-PES-12), (d)실시예3(AI-PES-16)이다.

도 7은 상대습도 100%에서 실시예 및 비교예의 온도에 따른 전도도의 아레니우스 플롯을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 및 비교예의 온도에 따른 수분 흡수를 나타낸 그래프이다.

도 9는 20℃에서 실시예, 비교예 및 몇몇 블록 공중합체계 AEM의 λ 값에 따른 전도도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 및 비교예의 TGA 온도 기록도이다.

도 11은 건조상태에서 실시예 및 비교예의 OH^- 형태 스트레스-스트레인 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 12는 실시예 및 비교예를 2M NaOH에 침지한 후, 60℃에서 500시간 동안 전도도를 기록한 그래프이다.

도 13은 60℃에서 2M NaOH에 500시간 동안 침지하기 전과 후의 FT-IR 스펙트럼으로서, (a) 실시예 1의 침지 전, (a')은 실시예 1의 침지 후, (b)는 실시예 2의 침지 전, (b')은 실시예 2의 침지 후, (c)는 실시예 3의 침지 전, (c')은 실시예 3의 침지 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0030] 달리 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가

우선할 것이다.

- [0031] 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.
- [0032] 소정의 중합체를 설명함에 있어서, 때로는 출원인은 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체 또는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 양에 의해 중합체를 언급하고 있음을 이해하여야 한다. 그러한 설명은 최종 중합체를 설명하기 위해 사용되는 특정 명명법을 포함하지 않을 수 있거나 또는 공정에 의한 생성물(product-by process) 용어를 포함하지 않을 수 있지만, 단량체 및 양에 대한 임의의 그러한 언급은 중합체가 이들 단량체(즉, 이들 단량체의 공중합된 단위) 또는 단량체의 그 양, 및 상응하는 중합체와 그 조성을 포함하는 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0033] 본 발명을 설명하고/하거나 청구함에 있어서, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 단량체의 공중합에 의해 형성된 중합체를 언급하기 위해 사용된다. 그러한 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 더 고차의 공중합체를 포함한다.
- [0034] 본 발명의 구성요소로서 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(poly(arylene ether sulfone))은 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(에테르 술폰)으로 부를 수 있고, 모두 같은 화합물을 의미한다.
- [0035] 본 발명의 일 양상에 따른 자체응집형 음이온 교환막은 주쇄와 OH^- 전도체 결사슬을 결합하여 제조한 것으로서 코옴-구조(comb-shape)를 갖는다. 본 발명에서 코옴 구조(comb-shape)란, 주쇄에 긴 결사슬을 갖는 고분자 구조를 의미한다.
- [0036] 일 실시예에 있어서, 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰), 폴리(아릴렌 케톤), 폴리(이미드) 및 폴리(아마이드) 중에서 적어도 하나로 이루어질 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 있어서, OH^- 전도체 결사슬은 알킬 이미다졸, 알킬 구아니듐, 알킬 포스포늄 및 알킬 암모니움 중에서 적어도 하나로 이루어질 수 있고, OH^- 전도체 결사슬의 알킬기는 탄소 개수가 6 내지 16인 것이 바람직하다. 탄소 개수가 6 미만인 경우 적절한 이온 교환 용량(IEC) 값을 유지하면서 OH^- 이동도를 높이지 못해 바람직한 이온 전도도를 달성할 수 없고, 탄소 개수가 16을 초과할 경우, 긴 사슬에 의한 엉킴구조의 형성으로 인해 이온 전도도 및 고분자 막의 특성이 감소하게 된다.
- [0038] 일 실시예에 있어서, 주쇄는 폴리(아릴렌 술폰)으로 이루어지고, OH^- 전도체 결사슬은 알킬 이미다졸로 이루어진다. 폴리(아릴렌 술폰)은 OH^- -말단 올리고머와 F-말단 올리고머를 중합하여 제조할 수 있고, 각 올리고머의 중합도는 13인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니고, 그 용도 및 적용 분야에 따라 적절한 중합도를 가질 수 있다. 알킬 이미다졸 결사슬의 알킬 사슬은 탄소의 개수가 6 내지 16인 것이 바람직하다. 탄소 개수가 6 미만인 경우 적절한 이온 교환 용량(IEC) 값을 유지하면서 OH^- 이동도를 높이지 못해 바람직한 이온 전도도를 달성할 수 없고, 탄소 개수가 16을 초과할 경우, 긴 사슬에 의한 엉킴구조의 형성으로 인해 이온 전도도 및 고분자 막의 특성이 감소하게 된다.
- [0039] 일 실시예에 있어서, 음이온 교환막의 두께는 30~50 μm 인 것이 바람직한데, 50 μm 초과시에는 막 두께 증대로 인한 이온전도도의 감소가 수반되기 때문이다.
- [0040] 일 실시예에 있어서, 자체응집형 음이온 교환막은 하기 수학적 1에 의해 계산되는 자체응집형 음이온 교환막의 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)은 0.92~1.14meq/g이되,
- [0041] (수학적 1)
- [0042]
$$\text{IEC (meq/g)} = (V_{\text{NaOH}}C_{\text{NaOH}} - V_{\text{XNaOH}}C_{\text{NaOH}})/W_{\text{dry}}$$
- [0043] 여기에서, V_{NaOH} 와 V_{XNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH} 는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.
- [0044] 일 실시예에 있어서, 자체응집형 음이온 교환막은 하기 수학적 2에 의해 계산되는 자체응집형 음이온 교환막의

수산화 이온 전도도(σ)는 20℃에서 0.03 S/cm 이상이고, 80℃에서 0.14 S/cm 이상이며,

[0045] (수학식 2)

[0046] $\sigma = 1/RA$

[0047] 여기에서, l는 기준 전극 사이의 거리이고, A: 막 시료의 단면적이며, R은 저항이다.

[0048] 본 발명은 긴 결가지(pendant) 소수성 알킬기를 도입한 OH^- 전도체 결사슬을 도입하고, 이를 주쇄와 결합함으로써 코옴 구조(comb-shape)를 가질 수 있게 한다. 코옴 구조의 장점은 이온 교환 용량(IEC)과 고분자막의 형태(morphology)를 동시에 컨트롤할 수 있는 것이다. 또한, 이미다졸리움 그룹을 포함한 OH^- 전도체의 높은 화학적 안정성과 코옴 구조에 의한 큰 이온 클러스터 형태의 장점을 조합함으로써, 매우 높은 OH^- 전도도와 우수한 화학적, 기계적 안정성을 가진 음이온 교환막을 제조할 수 있다.

[0049] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 사용된 물질은 다음과 같다.

[0051] 비스-(4-플루오로페닐)-설펜(FPS)은 Aldrich Chemical Co. 제품을 구입하였다. 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(6-FPA) 및 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)프로판(HDPP)는 TCI로부터 구매해서 사용하였다. 포타슘 카보네이트, FPS, 6-FPA 및 HDPP는 중합하기 전에 60℃ 진공에서 24시간 동안 건조되었다.

[0052] 1-에틸-1H-이미다졸(99%)은 Sigma Aldrich 제품을 구입하였다. 1-헥실-1H-이미다졸, 1-도데실-1H-이미다졸 및 1-헥사데실-1H-이미다졸은 DMF 용매(Aldrich, 99%)에서 소듐 하이드라이드(60wt%) 존재하에 이미다졸(TCI, 99%)을 아이오도헥산, 아이오도도데칸 및 아이오도헥사데칸과 각각 공지된 방법에 의해 반응시켜서 제조한다. 언급되지 않은 다른 모든 화학물질은 상업적인 루트로 구입하였고, 그대로 사용하였다. 또한, 증류수가 사용되었다.

[0053] [제조예 1] 중합도 13인 OH^- -말단 올리고머(2)의 합성

[0054] 딘-스타크(Dean-Stark) 장치와 질소 주입구가 구비된 둥근 바닥 2구(two-necked) 플라스크 250cm³ 안에, 비스-(4-플루오로페닐)-설펜(5.0g, 19.66mmol), 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-메틸페닐)-프로판(5.35g, 20.87mmol) 및 포타슘 카보네이트(6.05g, 4.8mmol)가 DMAc(25cm³)와 톨루엔(30cm³) 혼합물에 충전(charged)되었다. 톨루엔이 제거(distilled out)되기 전에 반응 온도는 150℃로 4시간 동안 유지되었다. 그 후 온도를 170℃로 올리고, 이어서 그 온도에서 16시간 동안 질소 분위기하에서 교반하였다. 반응 종결시에, 말단기(end-capping)을 도입(ensure)하기 위해 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)-프로판의 작은 양이 더해졌다. 170℃에서 한 시간 동안 혼합물을 교반한 후, 반응 혼합물은 상온으로 냉각되었다. 그리고 DMF(15cm³)에 용해되었고, 이어서 과량의 메탄올(600cm³)을 첨가하였다. 생성물을 여과하여 모았고, 80℃ 진공에서 적어도 48시간 동안 건조하기 전에 탈염수로 두 번 씻었다. 건조된 원래의 올리고머(crude oligomer)는 하이드록시-말단 올리고머(2) 하얀색 가루(8.8g, 85.0%)를 얻기 위해 재석출 방법에 의해 정제되었다. OH^- -말단 올리고머(2)의 ¹H-NMR, FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다; δ_{H} (400 MHz, CDCl₃) 7.83 (27H, d, $J=8.0\text{Hz}$, ArH_b), 7.13 (14H, s, ArH), 7.07-7.04 (14H, br signal ArH), 6.92-6.90 (26H, m, ArH), 6.84 (14H, d, $J=8.0\text{Hz}$, ArH), 6.71-6.99 (2H, br signal ArH_a), 2.11 (41H, s, CH₃) 및 1.68 (43H, s, CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 3425, 3050, 2970, 2917, 1595, 1480, 1317, 1243, 1150, 874 및 838.

[0055] [제조예 2] 중합도 13인 F-말단 올리고머(3)의 합성

[0056] 기계식 교반기, 질소 주입구 및 딥-스타크(Dean-Stark) 장치가 구비된 둥근 바닥 2구(two-necked) 플라스크 250cm³ 안에, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판(5.0g, 14.87mmol), 비스-(4-플루오로페닐)-술폰(3.96g, 15.60mmol) 및 포타슘 카보네이트(4.33g, 31.35mmol)가 DMAc(25cm³)와 톨루엔(30cm³) 혼합물에 첨가되었다. 반응 혼합물은 150℃에서 4시간 동안 가열되었고, 공비 증류(azeotropic distillation) 후에 톨루엔은 제거되었다. 그 후 온도를 170℃로 올리고, 이어서 질소 분위기 하에서 이 온도로 16시간 동안 교반하였다. 반응 시간의 종결시에, 말단기(end-capping)를 도입(ensure)하기 위해 작은 양의 비스-(4-플루오로페닐)-술폰이 첨가되었다. 170℃에서 1시간 동안 혼합물을 교반한 후에, 반응 혼합물은 상온으로 냉각되었고, DMF(15cm³)에 용해되었으며, 이어서 과량의 메탄올(600cm³)을 첨가하였다. 생성물을 여과하여 모았고, 잔량의 무기 물질은 탈염수로 두 서너번 처리되어 제거되었다. 이를 두 번 반복하였고, 고체는 진공 하 80℃에서 적어도 48시간 동안 건조되었다. 건조된 올리고머는 DMF에 용해됨으로써 재석출 방법에 의해 정제되었고, F-말단 올리고머(3) 하얀가루(7.8g, 86.6%)를 얻기 위해 메탄올에 침전시켰다(precipitated). F-말단 올리고머(3)의 ¹H-NMR, FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다; δ_H (400 MHz, CDCl₃) 7.92 (54H, d, $J=8.0$ Hz, ArH_d), 7.41 (52H, d, $J=8.0$ Hz, ArH), 7.21-7.16 (4H, m, ArH_c), 7.10 (50H, d, $J=8.0$ Hz, ArH) 및 7.03 (53H, d, $J=8.0$ Hz, ArH); (KBr)/cm⁻¹ 3025, 1585, 1510, 1490, 1275, 1245, 1140, 1110, 870 및 830.

[0057] [제조예 3] 폴리(에테르 술폰)(PES) 블록 공중합체(4)의 합성

[0058] PES-X13Y13(여기에서, X와 Y 뒤의 숫자들은 각각 친수성 및 소수성 세그먼트의 반복 단위 수를 나타낸다.)의 전형적인 중합 절차는 다음과 같다. OH-말단 올리고머(2)(6.0g, 0.94mmol)와 F-말단 올리고머(3)(6.9g, 0.94mmol)는 딥-스타크(Dean-Stark) 장치 및 질소 주입구가 구비된 둥근 바닥 2구 플라스크 250cm³ 안에서 포타슘 카보네이트(0.28g, 1.97mmol)와 혼합되었다. DMAc(70cm³)와 톨루엔(30cm³)이 첨가되었고, 톨루엔이 제거되기 전에 반응 혼합물은 환류하기 위해 4시간 동안 가열되었다. 4시간 후에, 반응 혼합물의 온도를 170℃로 올렸다. 질소 분위기 하에서 18시간 동안 이 온도에서 교반하기 위해 남겨졌다. 이 후에, 혼합물을 상온으로 냉각시켰고, DMF(20cm³)에 용해시켰다. 블록 공중합체는 과량의 메탄올(700cm³)에 침전(precipitating)시킴으로써 분리하였다. 구슬 형태(beads type)의 블록 공중합체는 잔량의 무기물을 제거하기 위해 탈염수로 두서너 번 씻었다. 고분자는 멀티 블록 공중합체(4) 흰색 비드(beads)(6.8g, 91.8%)를 제공하기 위해 80℃ 진공 하에서 48시간 동안 건조되었다. 폴리(에테르 술폰)(4)의 ¹H-NMR, FT-IR, GPC 스펙트럼은 다음과 같다; δ_H (400 MHz, CDCl₃) 7.93-7.82 (8H, br signal, ArH), 7.42-7.40 (4H, br signal, ArH), 7.13-7.02 (12H, m, ArH), 6.92-6.83 (6H, br signal, ArH), 2.11 (6H, s, 2×CH₃) and 1.68 (6H, s, 2×CH₃); (KBr)/cm⁻¹ 3072, 2970, 2917, 1597, 1490, 1320, 1250, 1146, 1115, 868 및 826; GPC (DMF, RI)/Da M_n 1.34×10⁵, M_w 4.71×10⁵ and M_w/M_n 3.50.

[0059] [제조예 4] 브롬 치환된 PES 공중합체(5)의 합성

[0060] 브로모메틸레이티드 블록 공중합체를 준비하는 전형적인 절차는 다음과 같다. 마그네틱 스틸러, 질소 주입구 및 응축기가 구비된 2구(two-necked) 플라스크 500mL 안에서, 블록 공중합체(4)(12.0g, 0.87mmol)를 1,1,2,2-테트라클로로에탄(200cm³)에 완전하게 용해시켰다. 브롬 공급원(brominating agent)인 NBS(4.04g, 22.7mmol)와 개시제인 벤조일 퍼옥사이드(BPO) 촉매량이 첨가되었다. 반응 혼합물은 85℃까지 8시간 동안 가열되었다. 그 후 상온으로 냉각하고, 용액을 메탄올(750cm³)에 침전시켰고, 고체는 여과하여 수집하였다. 마지막으로 고분자는 아세톤 및 물로 씻었고, 브롬 치환된 PES 공중합체(5) 노란색 고체(10.2g, 85%)를 얻기 위해 80℃, 진공에서 적어도 24시간 동안 건조되었다. 브롬 치환된 PES 공중합체(5)의 ¹H-NMR, FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다; δ_H (400 MHz,

CDCl_3) 7.93-7.87 (8H, br signal, ArH), 7.42-7.39 (6H, m, ArH), 7.14-7.02 (12H, br signal, ArH), 6.93-6.81 (4H, br signal, ArH), 4.44 (3.5H, br signal, $0.73 \times 2 \times \text{ArCH}_2\text{Br}$), 2.11 (1.93H, s, $0.27 \times 2 \times \text{ArCH}_3$) and 1.7 (6H, s, $2 \times \text{CH}_3$); (KBr)/ cm^{-1} 3260, 2965, 2923, 1600, 1495, 1323, 1237, 1146, 1106, 830 및 629.

[0061] [제조예 5] 알킬 이미다졸리움계 PES 공중합체(AI-PES)(1)의 합성

[0062] AI-PES를 제조하는 전형적인 절차는 다음과 같다. 브롬 치환된 멀티 블록 공중합체(5)(4.0g, 0.26mmol)를 드라이(dry) DMF에 용해시키고, 상응하는(corresponding) 알킬 이미다졸(1.1g, 7.5mmol)을 DMF 안에 드롭 방식으로(dropwise) 첨가하였다. 반응 혼합물은 질소 하에서 85°C까지 24시간 동안 가열되었다. 그 후에, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트(500cm^3)에 넣었다. 생성된 고분자는 여과에 의해 수집되었고, 바람직한 알킬 이미다졸리움계 PES 공중합체(AI-PES)(1)의 갈색 고체를 얻기 위해 고분자는 80°C 진공 하에서 건조되었다.

[0063] [제조예 6] 음이온 교환막의 제조

[0064] 모든 막은 용해 주조 방법을 사용해서 상응하는 고분자의 DMF 용액에서 제조된다. 상응하는 알킬 이미다졸리움계 PES(AI-PES) 고분자(1)(0.5g)는 무수(anhydrous) DMF 10.0cm^3 에 용해되었고, 상온에서 1~2시간동안 교반하였다. 그 후 용액은 솜뭉치(plug of cotton)를 통해 여과되었고, 생성되는 용액을 전 세정(pre cleaned) 유리 플레이트 위에 캐스팅하고, 80°C 오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 막 두께는 닥터 블레이드를 이용하여 조절하였다. 막은 탈염수에 침지하여 벗겨내었고, OH^- 형태(form) 막을 얻기 위해 생성된 막은 상온의 밀폐된 컨테이너 안에서 1M NaOH에 넣었다(placed). 마지막으로, 얻어진 막을 씻었고, 어떤 측정도 하기 전에 탈염수에 48시간 동안 침지하였다.

[0065] [실시예 1 내지 3]

[0066] 제조예 1 내지 5의 방법을 사용하되, 제조예 5에서 알킬 이미다졸의 알킬 사슬의 탄소 개수를 달리하여 알킬 이미다졸리움계 PES 공중합체(AI-PES)를 합성한 후, 제조예 6에 따라 음이온 교환막을 제조하였다. 알킬 사슬의 탄소 개수가 각각 6개, 12개, 16개인 경우를 실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)으로 하였다. 실시예 1~3의 $^1\text{H-NMR}$ 및 FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다.

[0067] 실시예1(AI-PES-6) (3.5 g, 87%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.3 (2H, br signal, ArH), 7.95-6.95 (34H, br signal, ArH), 5.42-5.39 (4H, br signal, ArCH_2N), 4.02 (4H, br signal, NCH_2CH_3), 1.70-1.62 (10H, br signal CH_3 및 CH_2), 1.18-1.11 (8H, br signal, CH_2) 및 0.8 (5H, br signal, CH_3); (KBr)/ cm^{-1} 3400, 2963, 2860, 1585, 1492, 1294, 1235, 1146, 870 및 826.

[0068] 실시예2(AI-PES-12) (3.7 g, 92%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.3 (2H, br signal, ArH), 7.95-6.95 (34H, br signal, ArH), 5.43 (4H, br signal, ArCH_2N), 4.02 (4H, br signal, NCH_2CH_3), 1.70-1.62 (10H, br signal CH_3 및 CH_2), 1.18-1.11 (26H, br signal, CH_2) 및 0.8 (6H, br signal, CH_3); (KBr)/ cm^{-1} 3405, 2930, 2854, 1580, 1489, 1290, 1237, 1140, 880 및 831.

[0069] 실시예3(AI-PES-16) (3.7 g, 92%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.3 (2H, br signal, ArH), 7.96-6.91 (34H, br signal, ArH), 5.42 (4H, br signal, ArCH_2N), 4.02 (4H, br signal, NCH_2CH_3), 1.69-1.54 (10H, br signal CH_3 및 CH_2), 1.18-1.10 (36H, br signal, CH_2) 및 0.8 (6H, br signal, CH_3); (KBr)/ cm^{-1} 3386, 2925, 2850, 1585, 1477, 1294, 1243, 1141, 882 및 837.

- [0070] [비교예]
- [0071] 알킬 사슬의 탄소 개수를 2개로 한 것만 제외하고, 실시예와 같은 방법으로 음이온 교환막을 제조하였고, 이를 비교예(AI-PES-2)로 하였다. 비교예의 $^1\text{H-NMR}$ 및 FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다.
- [0072] 비교예(AI-PES-2) (3.6 g, 90%); δ_{H} (400 MHz, d_6 -DMSO) 9.3 (2H, br signal, ArH), 7.95-6.97 (34H, br signal, ArH), 5.41 (4H, br signal, ArCH_2N), 4.03 (4H, br signal, NCH_2CH_3), 1.71-1.68 (6H, br signal CH_3) 및 1.17 (5H, br signal, CH_3); (KBr)/ cm^{-1} 3380, 2970, 1580, 1490, 1317, 1288, 1238, 1140, 868 및 837.
- [0073] [실험예 1: 화합물 분석]
- [0074] $^1\text{H-NMR}$
- [0075] 기준 또는 내부 중수소 락(reference or internal deuterium lock)으로 d_6 -DMSO 또는 CDCl_3 을 사용하여 Agilent 400-MR(400MHz) 장치로 측정하였다.
- [0076] FT-IR
- [0077] Nicolet MAGNA 560-FTIR 분광계를 이용하여 측정하였다.
- [0078] 물질량
- [0079] ^1H NMR을 이용한 비교분광법(comparative spectroscopic method) 또는 30°C DMF에서 작동되는(running) $30\text{cm} \times 5\mu\text{m}$ 혼합 C 컬럼의 두 PL Gel을 이용한 젤투과 크로마토그래피(GPC)로 결정되었고, Knauer 굴절률 검출기를 이용하여 폴리스티렌($M_n = 600-10^6$ g/mol)을 기준으로 보정하였다.
- [0080] X선 회절 패턴
- [0081] 건조된 막의 X-선 회절 패턴은 2θ 범위가 $0^\circ \sim 1.5^\circ$ 에서, $0.1^\circ/\text{min}$ 주사율을 적용한 Rigaku HR-XRD smartlab 회절계를 사용하여 기록하였고(Cu-K α X-ray ($\lambda=1.54\text{\AA}$)), 건조된 막은 측정 전에 80°C 진공하에서 24시간 동안 두었다.
- [0082] 열적 안정성
- [0083] 하이드록사이드 형태(form) 막의 열적 안정성은 질소의 가열 속도 10°Cmin^{-1} 에서 Shimadzu TGA-2950 장치를 통한 열무게 분석 측정에 의해 분석되었다.
- [0084] 탭핑 모드(Tapping mode) 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)
- [0085] 탭핑 모드 AFM은 Bruker MultiMode을 사용하여 수행되었다. 상온에서 샘플을 이미지하기 위해(to image the samples at ambient temperature) 끝반경이 10nm 미만인 실리콘 캔틸레버와 40N/m의 힘상수(NCHR, 나노센서, f=300kHz)가 사용되었다. 샘플은 이미징 전에(prior to imaging) 50% RH와 적어도 24시간 평형을 유지하였다. 일관성(consistency)을 유지하기 위해 각각의 샘플에 대한 측정은 동일한 조건에서 수행되었다.
- [0086] 인장 특성

- [0087] 인장 특성은 50% 상대 습도 및 25℃ 하에서 1mm/min의 크로스헤드 스피드를 사용한 Shimadzu EZ-TEST E2-L instrument benchtop 인장 테스터로 측정되었다. 막 두께는 30~50 μm 이다.
- [0088] 엔지니어링 스트레스(engineering stress) 및 영률(E)
- [0089] 엔지니어링 스트레스(engineering stress)는 샘플의 초기 단면적에서 계산하였고, 영률(E)은 스트레스-스트레인 곡선의 초기 기울기로부터 결정된다. 막 샘플은 80 mm $\times$ 8 mm (전체) 및 80 mm $\times$ 3 mm (테스트 면적)의 사각 단면으로 잘랐다.
- [0090] [실험예 2: 이온 교환 용량(IEC) 측정]
- [0091] 음이온 교환막(AEM)의 이온 교환 용량(IEC)은 역적정법으로 측정한다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 각각의 막 샘플 0.03g은 0.01M HCl 기준용액 35cm³와 48시간 동안 평형을 유지하고, 이어서 지시약으로서 페놀프탈레인과 함께 0.01M NaOH 기준 용액으로 역적정한다. 실험적 IEC 값은 하기 수학식 1을 이용하여 계산한다.
- [0092] (수학식 1)
- [0093]
$$\text{IEC (meq/g)} = (V_{\text{NaOH}}C_{\text{NaOH}} - V_{\text{XNaOH}}C_{\text{NaOH}})/W_{\text{dry}}$$
- [0094] 여기에서, V_{NaOH} 와 V_{XNaOH} 는 각각 적정 전과 적정에 소모된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH} 는 옥살산 기준 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰농도이며, W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다. 각 샘플마다 세 번씩 수행하였고, 세 측정 값의 평균 값을 산출하였다. 이론적 IEC는 하나의 블록 공중합체의 전체 물질량과 작용기화(functionalization) 정도의 곱으로 계산하였다.
- [0095] [실험예 3: OH^- 전도도 측정]
- [0096] 실시예 1 내지 3 및 비교예 각각의 막의 면(크기: 1cm $\times$ 4cm in liquid water) 방향에서 하이드록사이드 이온 전도도(σ)는 하기 수학식 2를 이용하여 계산한다.
- [0097] (수학식 2)
- [0098]
$$\sigma = 1/RA$$
- [0099] 여기에서, l은 기준 전극 사이의 거리, A는 막 시료의 단면적, R은 저항을 의미한다. 옴 저항(R)은 10~200kHz 주파수 범위에서 임피던스/게인-페이스 분석기(SI-1260) 및 전기화학적 인터페이스(SI-1287)와 연결된 전극 시스템을 사용하는 4침법 교류(ac) 임피던스 분광학에 의해 측정된다. 물에서 전도도는 20~80℃의 온도 범위에서 측정된다. 원하지 않는 카보네이트의 형성을 최소화하기 위해, 전지는 가스가 제거된 탈염수에 완전히 담그고 임피던스 스펙트럼은 빠르게 수집한다. 전도도 값은 같은 시간 간격으로 최소한 3번 측정하여 평균값으로 구한다.
- [0100] [실험예 4: 전체 수분 흡수(WU, %) 측정]
- [0101] 음이온 교환막(AEM)의 WU는 막을 탈염수에 24시간 이상 담근 후, 필터 페이퍼로 닦고 즉시 무게를 측정한다(W_{wet}). 그 후 막의 일정한 무게(W_{dry})를 얻기 전까지 진공 상태에서 건조한다. 막의 수분 흡수는 하기 수학식 3을 이용하여 계산하고, 세 번 측정하여 그 평균값을 산출하였다.
- [0102] (수학식 3)
- [0103]
$$\text{WU (\%)} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{dry}}] \times 100$$
- [0104] 여기에서, W_{wet} 과 W_{dry} 는 각각 젖은 막과 건조한 막의 무게이다.

[0105] [실험예 5: 치수 변화 측정]

[0106] 막의 치수 변화는 등근-형태의 막을 각각 상온 및 80℃에서 물에 침지함으로써 조사된 막의 팽창 비율(swelling ratio) 측정으로부터 평가되고, 다음의 수학적 4를 이용하여 막의 두께(through-plane) 방향의 변화를 계산하며, 세 번 측정 후, 그 평균값을 산출하였다.

[0107] (수학적 4)

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

[0109] 여기에서, t_{dry} 는 건조된 막의 두께이고, t 는 24시간 동안 물에 침지된 막의 두께이다. 건조된 막은 측정 전에 60℃ 진공에서 24시간 동안 놓아둠으로써 준비했다.

[0110] [실험예 6: 화학적 안정성 평가]

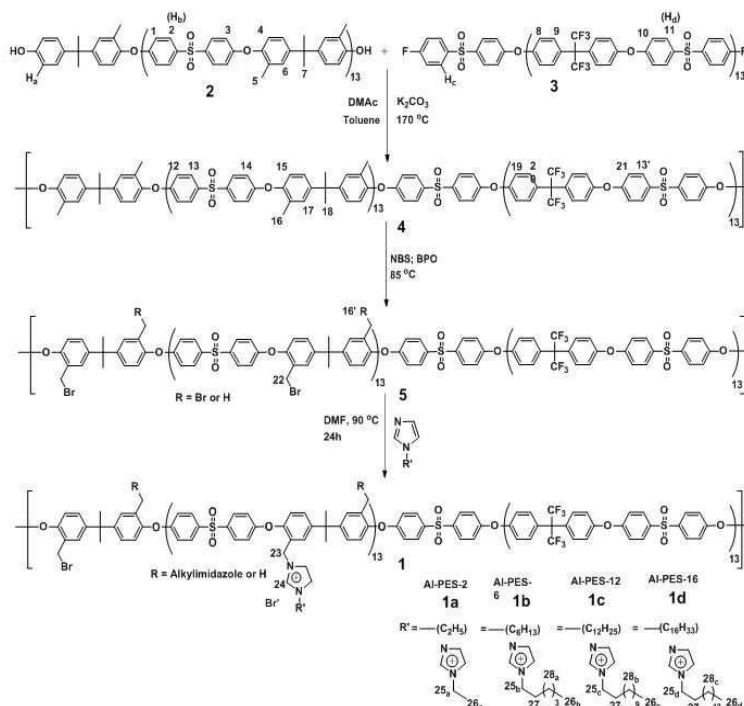
[0111] 막의 화학적 안정성은 외관상, 이온 전도도 및 IR 스펙트럼 변화를 측정하기 위해 OH⁻ 형태(form) 막을 교반된 2M NaOH 용액에 60℃에서 500시간 이상 침지함으로써 평가한다. 측정 전에, 각 막을 탈염수로 두 서너번 씻고, 막 안의 자유 NaOH를 제거하기 위해 상온에서 적어도 48시간 동안 탈염수에 담근다. 각 막의 이온 전도도는 20℃ 탈염수 안에서 결정된다.

[0112] 상술한 실험예들에 의해 측정된 값을 바탕으로 본 발명의 일 실시예에 따른 알킬 이미다졸리움계 자체응집형 폴리술포산계 음이온 교환막의 특성에 대해 설명한다.

[0113] 코옴 구조를 갖는 알킬 이미다졸리움계 폴리(아릴렌 에테르 설펜) 블록 공중합체의 합성

[0114] 코옴 구조를 갖는 알킬 이미다졸리움계 폴리(아릴렌 에테르 설펜)(Alkyl imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone)s, AI-PESs)(1)은 OH-말단 올리고머(2)와 F-말단 올리고머(3) 사이의 친핵성 아로마틱 치환 반응이 일어나고, 벤질 자리에 브로미네이션이 일어난 후, 알킬 이미다졸과 결합한다. 반응 과정은 하기 반응식 1과 같다.

[0115] (반응식 1)



- [0117] OH-말단 및 F-말단 텔레킬릭 올리고머(2,3)는 문헌의 방법(literature procedure)에 의해 준비되고, 각 올리고머의 중합 정도(Degree of Polymerization, D.P)는 13으로 조절했다. 올리고머의 길이는 반복 단위 안의 말단 페닐 그룹의 프로톤 적분비 계산에 의한 ^1H NMR 스펙트럼으로부터 결정된다(도 1 참조). 또한 이 올리고머들의 반응은 높은 물질량($M_n > 134$ kDa, GPC에 의해 확인)을 가진 폴리(아릴렌 에테르 술폰)공중합체(PES)(4)를 생산했고, 이는 멀티블록 구조가 생겼음을 나타낸다.
- [0118] 고분자(4)의 벤질 그룹의 선택적인 브로미네이션은 85°C의 테트라클로로에탄에서 NBS(ArCH_3 에 대해 1.0 당량)와 함께 진행된다. 브로미네이션의 정도는 ^1H NMR 스펙트럼의 적분비에 의해 계산된다(도 2 참조). 고분자(4)에서 2.10ppm의 벤질 프로톤(H_{16})은 감소되고, 고분자(5)에서 4.50 ppm의 브로모벤질 프로톤(H_{22})에 대응되는 새로운 피크가 나타났다. 이 두 피크의 상대적인 적분비로부터, 브로미네이션의 정도는 계산되고 약 74%임을 알 수 있다.
- [0119] 알킬 이미다졸리움 작용기화(functionalization)는 알킬 이미다졸에 대응되는 브롬 치환된 고분자(5)의 DMF 용액에서 수행된다. 모든 알킬 이미다졸리움계 PES(AI-PES, 1)의 ^1H NMR 스펙트럼은 9.3ppm에서 이미다졸리움 프로톤(H_{24})의 특징적인 피크를 나타내고, 5.4ppm에서 알킬 이미다졸의 벤질 프로톤(H_{23})을 나타내며, 이는 이미다졸 그룹의 성공적인 결합을 의미한다(도 3 참조). 이미다졸리움 작용기화(functionalization)의 정도는 고분자(1)의 H_{23} 프로톤에 대한 고분자(5)의 H_{22} 프로톤의 적분비를 기반으로 계산되고, 거의 100%임을 알 수 있다.
- [0120] 코움 구조를 갖는 AI-PES 고분자(1) 막의 형성
- [0121] 각 고분자는 유리 플레이트에 캐스팅하여 필름을 제조하였고, 서로 다른 사슬 길이를 가진 펜던트 알킬 이미다졸리움계 폴리 술폰산을 생산하기 위해 80°C 진공에서 12시간 동안 건조하여 4개의 막을 제조하였다. 각각 비교예(AI-PES-2), 실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)에 해당된다(반응식 1 참고). 소듐 하이드록사이드 용액으로의 이어진 침지는 하이드록사이드 카운터 음이온을 가진 펜던트 알킬 이미다졸리움계 멀티블록 PES(AI-PES)막을 제공한다. 제조된 막은 투명하고, 유연하며, DMF, DMAc 및 DMSO와 같은 유기용매에 녹는다(도 4 참조). 두께는 40 μm 로 조절하였다.
- [0122] 코움 구조를 갖는 AI-PES 막의 형태
- [0123] 알킬 이미다졸리움계 폴리(아릴렌 에테르 술폰)(1)의 형태(morphological) 분석은 X선 작은각 산란(SAXS)에 의해 수행되었고, 산란 벡터 q 의 함수로서 세기를 플로팅하여 나타내었다(도 5 참조). 0.02 $\text{\AA}^{-1}$ 에서 상대적으로 긴 알킬 체인(실시예 1 내지 3, AI-PES-6, AI-PES-12 및 AI-PES-16)에 대한 분명한 이오노머 피크가 SAXS 프로파일에서 관찰되었고, 이는 이온 도메인과 함께 나노상 분리의 형성을 의미한다. 반대로, 높은 q 값에서의 훨씬 브로드한 피크는 매우 짧은 알킬 체인을 갖는 비교예(AI-PES-2)를 나타내고, 이는 이 고분자에서 상-분리가 덜 분명하다는 것을 의미한다. 도메인 사이의 간격(interdomain spacings)인 d 값은 하기 수학적 5로 계산한다.
- [0124] (수학적 5)
- [0125] $d=2\pi/q_{\text{max}}$
- [0126] 여기에서, q_{max} 는 피크 위치(peak position)이다. d 값은 비교예(AI-PES-2)보다 실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)에서 훨씬 크고, 26과 33nm 사이의 범위에 있다(표 1 참조). 이것은 다른 전형적인 음이온 교환막(AEM)들보다 훨씬 크고, 이러한 고분자들의 독특한 코움-구조로부터 기인하는 것이라 생각된다. 반대로, 비교예(AI-PES-2)는 훨씬 작은 값인 19nm로 계산되었다.

[0127] [표 1] AI-PES 막의 SAXS 및 AFM 데이터

Membrane	q value (Å ⁻¹)	Ionic domain spacing (nm)	Ionic cluster size from AFM (nm)
AI-PES-2	0.033	19	8
AI-PES-6	0.024	26	14
AI-PES-12	0.019	33	18
AI-PES-16	0.022	29	15

[0128]

[0129] 태핑 모드 AFM 이미지(Tapping mode AFM images)를 AI-PES 막의 형태 분석(morphological analysis)을 위해 얻었고, 모든 막에서 분명한 친수성-소수성 상분리가 관찰되었다. 하지만 비교예(AI-PES-2)보다 실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16) 막에서 더욱 분명했다(도 6 참조). 측정된 세 코옴-구조 고분자의 이온 클러스터(ionic cluster) 크기도 비교예(AI-PES-2)의 크기보다 큰 것으로 확인되었다(표 1 참조).

[0130] 펜던트 알킬 이미다졸리움 그룹의 사슬 길이를 증가시킴으로써, 겔사슬의 소수성과 친수성-소수성 분리가 강화(enhanced)되고, 이온 클러스터의 형성과 상분리를 촉진시키는 것으로 기대된다. 그러나, 가장 큰 이온 클러스터의 크기는 가장 긴 알킬 사슬을 갖는 실시예3(AI-PES-16)이 아닌 실시예2(AI-PES-12)에서 관찰되고, 이는 가장 큰 이온 클러스터를 얻기 위해서는 최적의 사슬 길이가 있다는 것을 의미한다. SAXS와 AFM 분석은 이온 클러스터를 형성하기 위한 친수성 및 소수성 응집물(aggregates) 사이의 상분리가 겔가지(펜던트) 긴 알킬 사슬의 결합에 의해 촉진된 것으로 판단된다. 아래에서 볼 수 있듯이, 긴 알킬 사슬(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))을 가진 AI-PES의 코옴-구조에 의한 자체응집형은 전도도와 치수 안정성에 강한 영향을 준다.

[0131] 이온 교환 용량(IEC)과 전도도

[0132] 이온 교환 용량(IEC)은 이온 전도도와 밀접하게 관련있고, 높은 IEC 값은 일반적으로 강화된 전도도를 야기한다. 모든 AI-PES 막의 IEC 값은 역적정법을 사용하여 측정되고, 그 값의 범위가 0.92~1.2 meq/g임을 밝혀냈다(표 2 참조). IEC 이론값(^cIEC)은 작용기화(functionalization)의 정도를 사용해서 계산되고, 실험값(^bIEC)과 상당히 일치한다. 이미다졸리움 양이온의 더 긴 알킬 사슬 길이로 인해 강화된 소수성 때문에 IEC 값은 감소하였다. 실시예3(AI-PES-16)이 가장 낮은 IEC 값을 가졌다(0.92 meq/g).

[0133] [표 2] AI-PES 막의 전도도, 겔보기 활성화 에너지, IEC

Membrane	Conductivity (mS/cm)				^a E _a	IEC	
	20°C	40°C	60°C	80°C		^b IEC	^c IEC
AI-PES-2	18	32	53	75	21	1.20	1.25
AI-PES-6	30	56	81	110	18	1.14	1.20
AI-PES-12	37	63	94	140	18	1.02	1.08
AI-PES-16	32	61	88	120	20	0.92	0.95

[0134]

[0135] ^aE_a: KJ/mol, ^bIEC: IEC 실험값 ^cIEC: IEC 이론값

[0136] AI-PES 막의 하이드록사이드 전도도는 20~80°C의 100% 상대습도에서 측정된다(표 2 참조). 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖는 AI-PES 막(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))은 20°C에서 0.03 S/cm 이상의 높은 전도도를 보여준다(도 7 참조). 코옴 구조를 갖는 친수성 및 소수성 응집물(aggregates) 사이의 상분리는 효율적인 이온 수송(transport) 나노채널 통로를 제공하고, 막의 높은 전도도와 1.1 meq/g에 근접한 낮은 IEC에 기여하는 것으로 생각된다.

[0137] SEM과 AFM에서 모두 확인할 수 있는 것처럼, 가장 큰 이온 채널을 가진 실시예2(AI-PES-12)는 측정된 모든 온도에서 가장 높은 전도도를 보여준다. 특히, 실시예2(AI-PES-12)는 1.02 meq/g의 IEC를 가지면서도 0.037 S/cm의 높은 전도도를 가졌다. 아레니우스 플롯의 기울기로부터 평가된 하이드록사이드 전도의 겔보기(apparent) 활성화 에너지(^aE_a)는 실시예1(AI-PES-C₆)(18 kJ/mol) 및 실시예2(AI-PES-C₁₂)(18 kJ/mol)의 활성화 에너지가 비교예

(AI-PES-C₂)(21 kJ/mol) 및 실시예3(AI-PES-C₁₆)(20 kJ/mol)의 활성화 에너지보다 상당히 낮다는 것을 보여주었다.

[0138] 수분 흡수, 치수 안정성 및 λ 값

[0139] AI-PES 막의 수분 흡수는 20~80℃의 온도에서 측정되었다(도 8 및 표 3 참조). 비교예(AI-PES-2)가 온도 상승에 따라 급격한 수분 흡수를 보인 반면, 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖는 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))는 수분 흡수의 상당한 상승을 보이지 않았다. 게다가, 수분 흡수를 억제하는 자체-응집 구조 때문에 비교예(AI-PES-2)보다 코옴 구조를 갖는 실시예 막들은 훨씬 낮은 수분 흡수 값을 가졌다. 연료 전지 분야에서, 수분 흡수(WU)와 전도도(σ)는 특히 중요하다. 상당히 낮은 수분 흡수와 함께 매우 높은 전도도를 갖는, 코옴 구조의 긴 알킬 이미다졸리움계 AI-PES 막은 AEMFC 분야에서 이상적인 막일 것으로 생각된다.

[0140] [표 3] AI-PES 막의 수분 흡수, 치수 안정성 및 λ 값

Membrane	Water uptake (%)				Swelling ratio (Δt)		λ^a
	20°C	40°C	60°C	80°C	20°C C	80°C	
AI-PES-2	13.3	20.1	25.7	30.4	9.6	24.3	6.1
AI-PES-6	8.6	9.3	10.8	11.8	4.4	13.1	4.2
AI-PES-12	8.2	8.9	10.2	11.5	3.8	12.6	4.4
AI-PES-16	8.0	8.7	10.1	11.2	3.8	12.5	4.8

[0141]

[0142] λ^a 는 상온(20℃)에서 측정

[0143] 80℃에서도 긴 알킬 사슬을 갖는 AI-PES 막(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))은 막 두께 방향(through-plane direction)에서 매우 낮은 치수 팽윤거동(dimensional swelling behaviors)(Δt) (표 3 참조)을 보였고, 이는 실시예가 매우 높은 치수 안정성을 갖는다는 것을 의미한다.

[0144] λ 로 표시되는, AI-PES 막의 알킬 이미다졸리움 그룹당 흡수된 물 분자의 수를 계산했고, 전형적인 블록 공중합체와 비교하였다. 도 9에서 볼 수 있는 것처럼, 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖는 코옴-구조의 AI-PES 막(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))은 낮은 λ 값을 보였지만, 전형적인 블록 공중합체-기반 AEM보다 훨씬 높은 OH⁻ 전도도를 보였다. 이 결과는 코옴-구조를 갖는 막에서 OH⁻를 수송하는 물의 효율이 높다는 것을 의미한다. 즉, 코옴-구조 AI-PES 막은 잘 발달된 마이크로상 분리 때문에 물의 OH⁻ 수송을 효율적으로 가능하게 한다.

[0145] 상분리된 PEM(proton exchange membrane)에서는 이미 알려져 있는 것처럼, 전도도, IEC 및 λ 값은 음이온 교환 막(AEM)에서 이온 교환 용량(IEC)을 보존하면서 이온 전도도를 개선시키는데, 긴 알킬 사슬을 갖는 코옴-구조를 갖는 음이온 교환막을 적용하는 것이 효율적이라는 것을 암시한다.

[0146] 열적 안정성 및 기계적 안정성

[0147] 하이드록사이드 형태에서 AI-PES 막의 열적 안정성은 TGA에 의해 조사되었다(도 10 참조). 7% 미만인 막의 초기 무게 손실은 수화수와 잔량의 용매의 증발에 상응한다. 긴 알킬 사슬을 갖는 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))가 세-단계 무게 손실을 보여주는 반면, 비교예(AI-PES-2) 막은 두-단계 무게 손실 거동을 보여준다.

[0148] 260~380℃ 사이에서 비교예(AI-PES-2)의 1단계 무게 손실은 이미다졸리움 그룹의 분해(degradation) 때문인 것으로 보인다. 그에 반해서, 260℃에서 발생하는 이미다졸리움염의 열분해 외에 알킬 사슬의 분해(degradation)에 의한 긴 알킬 사슬을 갖는 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))의 2단계 무게 손실은 340℃에서 관찰되었다. 모든 AI-PES 막은 410℃에서 고분자 주쇄(backbone)의 분해(degradation)가 일어났다. TGA 결과는 긴 알킬 사슬과 코옴-구조를 가진 고분자의 자체-응집 구조를 지지한다(실시예1(AI-PES-

6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)).

[0149] 기계적 특성은 AEMFC 막 전극 어셈블리를 제조하는데 필수적인 파라미터이다. AI-PES 막의 기계적 특성은 50% 상대습도에서 측정되었다(표 4 및 도 11 참조). 긴 알킬 사슬을 갖는 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))의 영률은 비교예(AI-PES-2)보다 높았고, 이는 자체-응집 구조때문에 강화된 기계적 특성을 나타낸다. 모든 AI-PES 막은 38.0 MPa~52.1 MPa의 인장강도를 보였고, 스트레인은 6.8%~15.6%의 범위였으며, 이는 음이온 교환막(AEM)으로 사용되기엔 충분히 강하고 튼튼하다는 것을 나타낸다.

[0150] [표 4] AI-PES 막의 인장 특성

Membrane	Maximum tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)
AI-PES-2	38.0	15.6	1.0
AI-PES-6	52.1	10.2	1.4
AI-PES-12	44.4	7.3	1.3
AI-PES-16	41.3	6.8	1.2

[0151]

[0152] 알칼리 안정성

[0153] 우수한 열적, 기계적 및 치수 안정성 이 외에, 60℃에서 2M NaOH에 500 시간 막을 담근 후의 전도도와 IEC를 비교함으로써 알칼리 용액에서 코움-구조를 가진 AI-PES 막의 장기안정성(long-term tolerance)을 조사하였다. 전도도의 변화는 20℃에서 매 48시간마다 측정되었다(도 12 참조). 비교예(AI-PES-2) 막이 전도도의 빠른 감소를 겪고, 280시간 정도 후에는 조각으로 부서진 반면, 긴 알킬 체인을 갖는 코움-구조의 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)) 막은 500시간 후에도 원래의 외관과 유연성을 유지하였다. 또한, 300시간 후에는 전도도에서 약간의 변화가 관찰되었지만, 300시간이 될 때까지는 IEC와 전도도의 상당한 변화는 관찰되지 않았다(도 12 및 표 5 참조). 이러한 알칼리 안정성은 정말로 높은 것이다. 왜냐하면 전형적인 AEM은 일반적으로 고온의 진한 염기성 용액(concentrated basic solution)에서 불안정하고, 같은 조건에서 80시간 후에는 조각으로 부서지기 때문이다.

[0154] [표 5] 60℃에서 2M NaOH에 500시간 동안 침지하긴 전과 후의 AI-PES 막의 전도도 및 IEC

Membrane	Conductivity at 20 °C (mS/cm)		IEC values (meq/g)	
	Before stability test	After stability test	Before stability test	After stability test
AI-PES-2	18	- ^a	1.20	- ^a
AI-PES-6	30	25	1.14	1.03 (±0.03)
AI-PES-12	37	31	1.02	0.88 (±0.03)
AI-PES-16	32	25	0.92	0.78 (±0.03)

[0155]

[0156] a: 막이 조각으로 부서짐

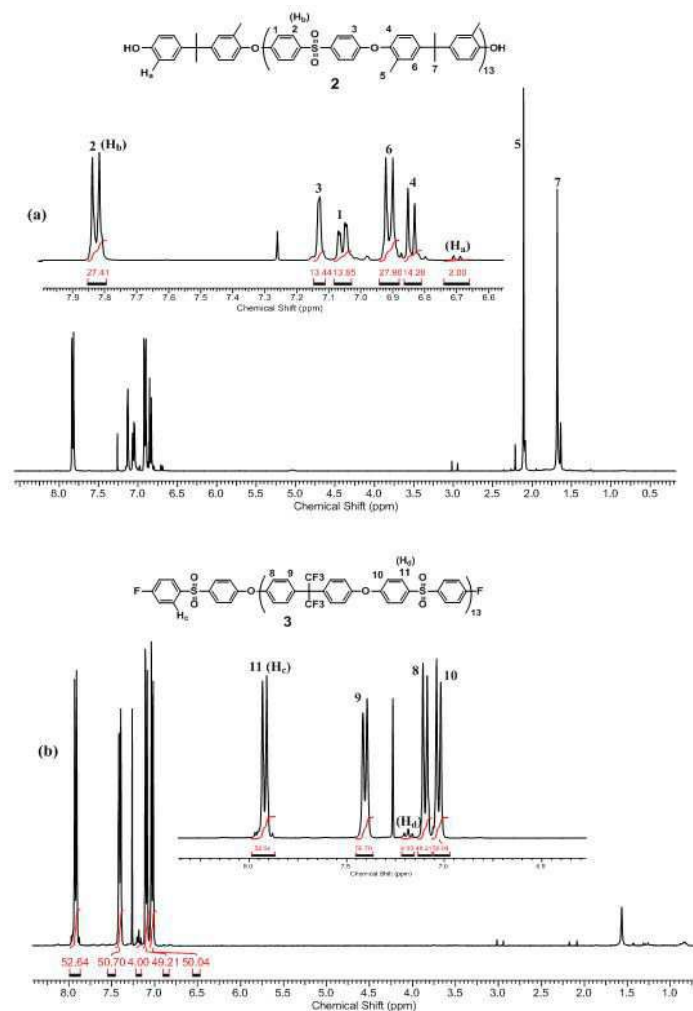
[0157] 또한, 이미다졸 그룹 및 고분자 주쇄의 분해를 조사하기 위해 높은 pH 조건에서 막을 처리하기 전과 후의 IR 스펙트럼을 비교함으로써 코움-구조를 가진 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)) 막을 구조적으로 분석하였다. 도 13에서 볼 수 있는 것처럼(도 13 참조), IR 스펙트럼에서 막의 상당한 변화는 관찰되지 않았다. 이미다졸 그룹에 대응되는 1586 cm⁻¹의 특징적인 피크와 술폰 고분자 주쇄에 대응되는 1319 및 1151 cm⁻¹의 특징적인 피크는 알칼리 용액에 노출된 후 강도가 약간 감소되었지만, 동일하게 유지되었다. 이는 막이 구조적으로 보존되었음을 의미한다. 코움-구조에 의한 자체-응집 특성과 이미다졸 그룹의 컨쥬게이트드 π 결합의 존재는 긴 알킬 이미다졸리움계 막(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16))에 우수한 화학적 안정성을 가져다 준 것으로 생각된다.

[0158] 본 명세서에서, 신규한 음이온 교환막으로서 $C_2 \sim C_{16}$ 의 다른 알킬 체인을 가진 알킬 이미다졸리움계 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 블록 공중합체를 합성하였다. 상대적으로 긴 알킬 사슬을 가진 알킬 이미다졸리움계 AI-PES(실시예1(AI-PES-6), 실시예2(AI-PES-12) 및 실시예3(AI-PES-16)) 막은 긴 펜던트 소수성 결사슬을 도입함으로써 자체-응집 구조를 형성했고, 결과적으로 코움-구조를 가졌다. 코움-구조 시스템의 장점은 IEC 및 치수 안정성을 유지하면서 높은 이온 전도성을 달성할 수 있는 것이다. 이미다졸리움의 화학적 안정성은 AI-PES 막의 알칼리 안정성 또한 강화시켰다. 이미다졸리움 그룹과 코움-구조의 긴 알킬 사슬의 결합은 AI-PES 막이 AEM 연료 전지의 전극으로서 유망한 막이라는 것을 나타낸다.

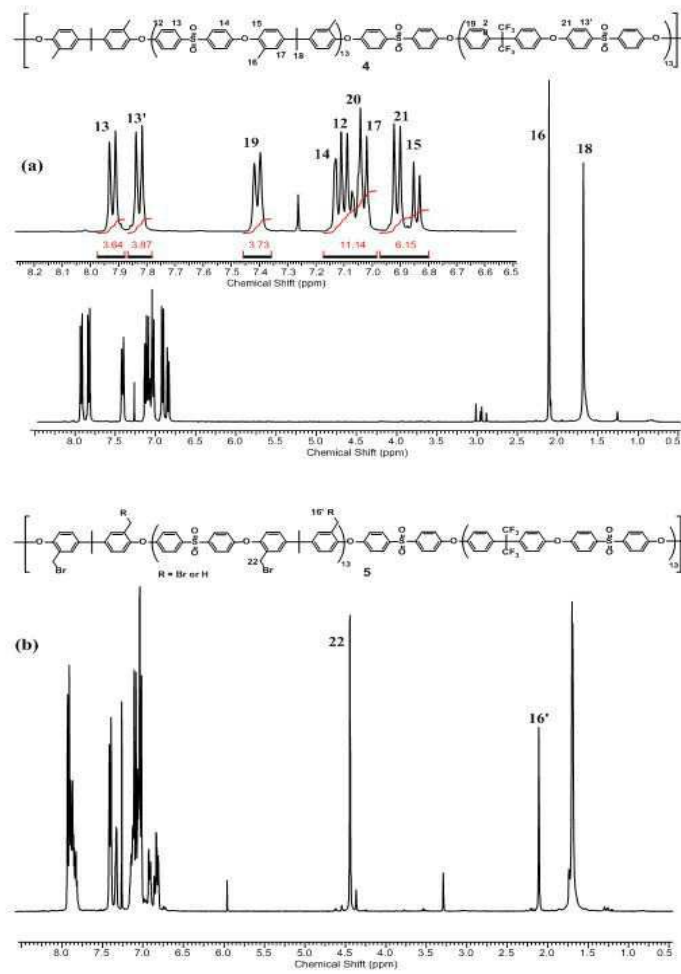
[0159] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

도면

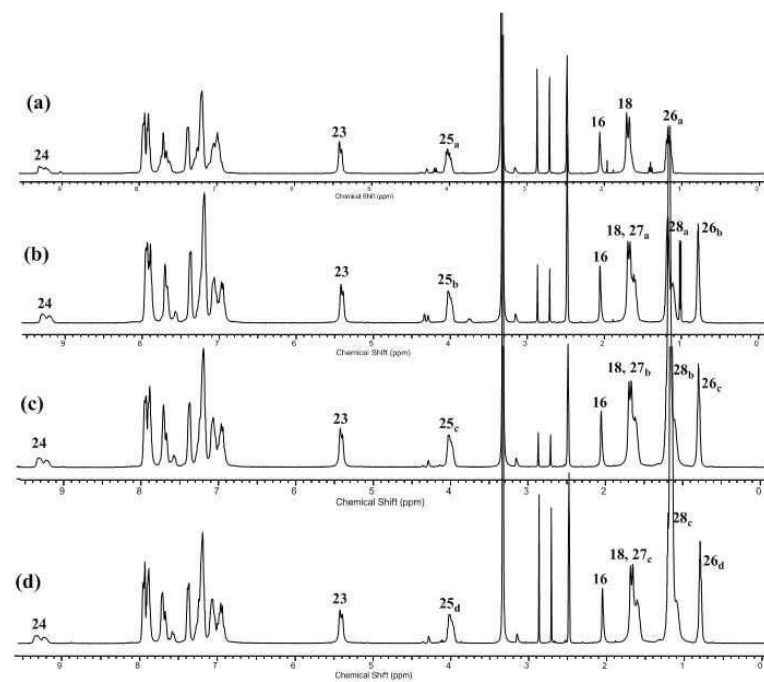
도면1



도면2



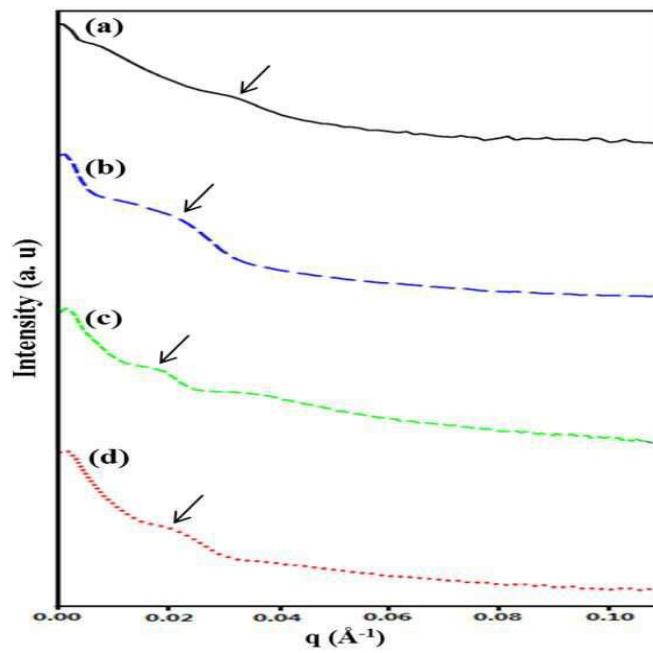
도면3



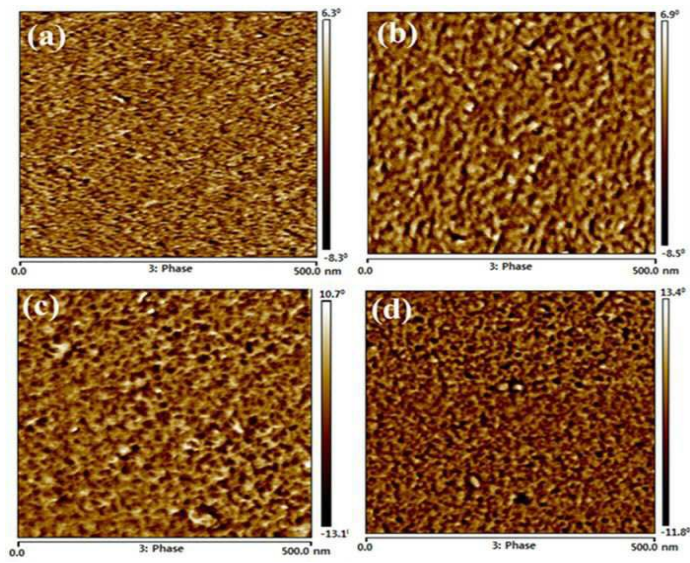
도면4



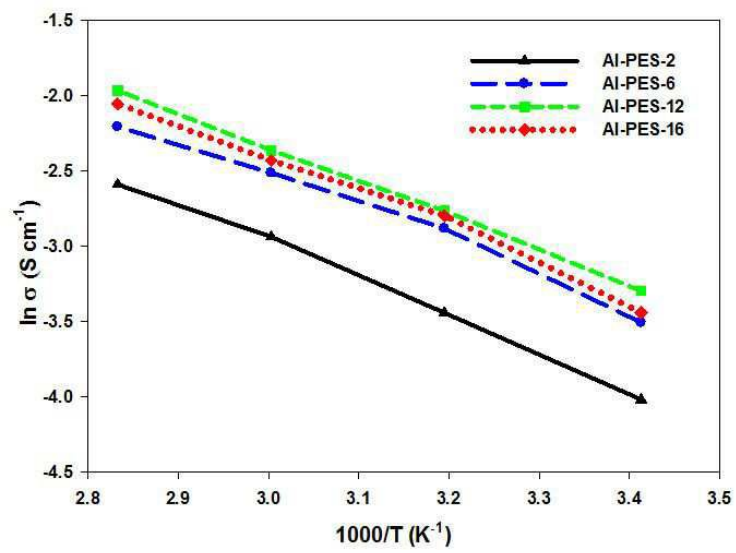
도면5



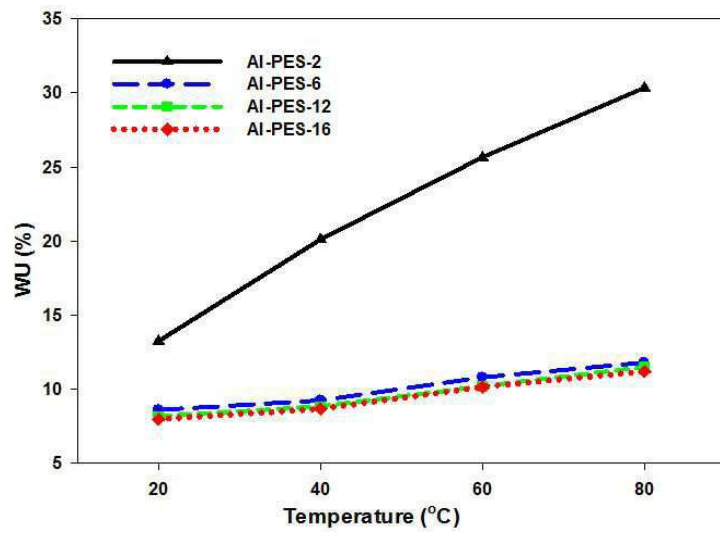
도면6



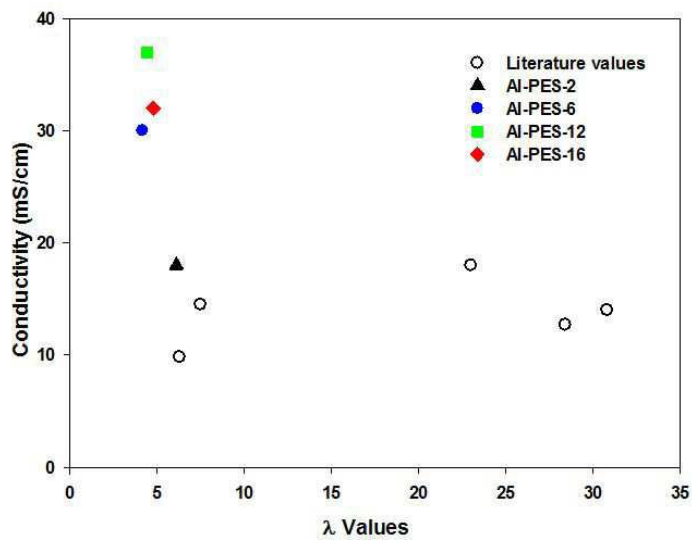
도면7



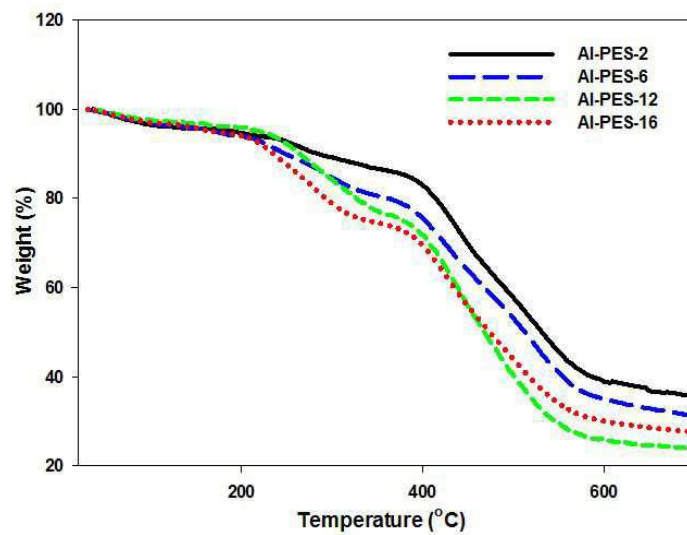
도면8



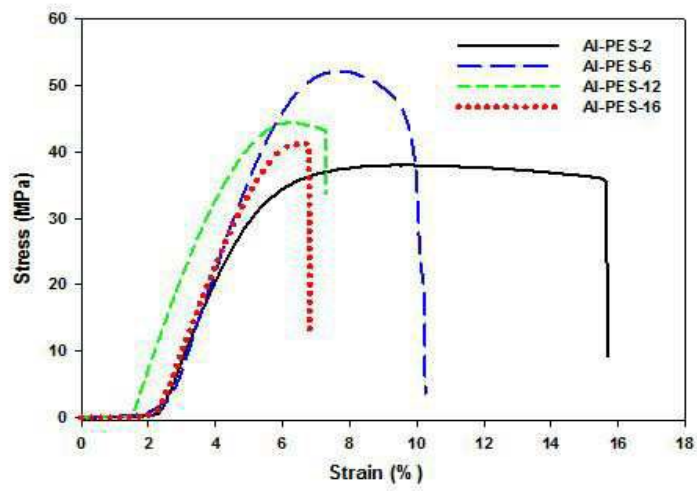
도면9



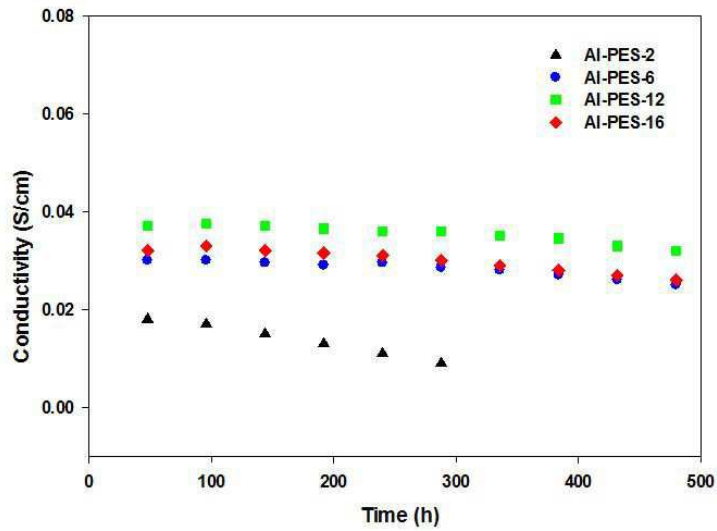
도면10



도면11



도면12



도면13

