



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0041058
(43) 공개일자 2024년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/22 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) C25B 13/08 (2006.01)
C25B 9/19 (2021.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/2262 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0120128

(22) 출원일자 2022년09월22일

심사청구일자 2022년09월22일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김기현

경기 용인시 수지구 풍덕천로22번길 67

남상용

경남 사천시 정동면 반룡1로 52

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

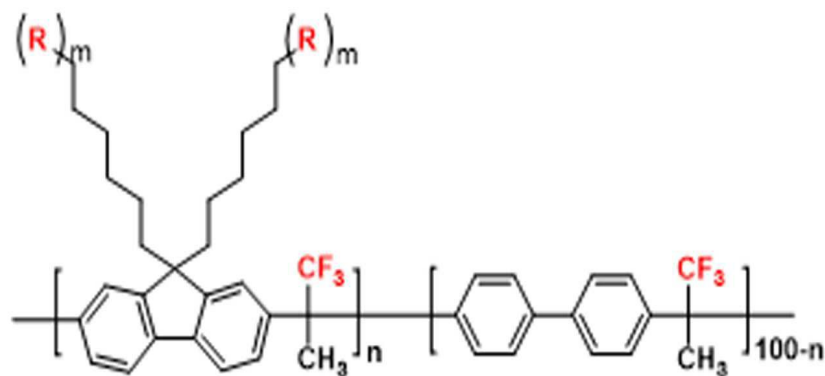
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템

(57) 요약

본 발명은 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템에 관한 것으로, 탄화수소계 기반 양이온 교환 전해질 막의 수소 이온 전도도와 기계적 물성이 우수하며, 산화 안정성 등의 성능을 증가시킬 수 있고, 고온/가압 조건에서 구동되는 고분자 전해질막 수전해용 전해질 막으로의 활용도 가능할 수 있는 랜덤/가지형 공중합체 고분자 기반 전해질 막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



FLBC3-SA-n ($n = 0-1 * 100$) 구조

(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2022.01)
C25B 13/08 (2013.01)
C25B 9/19 (2022.01)
H01M 8/1039 (2013.01)
C08G 2261/145 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/3142 (2013.01)
C08G 2261/75 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

김미정

경남 김해시 평전로94번길 3-10

고한솔

경남 창원시 진해구 석동로 60

황인혁

경남 거제시 아주2로 138

정유경

경남 창원시 성산구 대정로 99

이현경

경남 창원시 마산합포구 월영마을로 52

황선수

경남 김해시 경원로55번길 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345349972
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	20/100
과제수행기관명	경상대학교
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

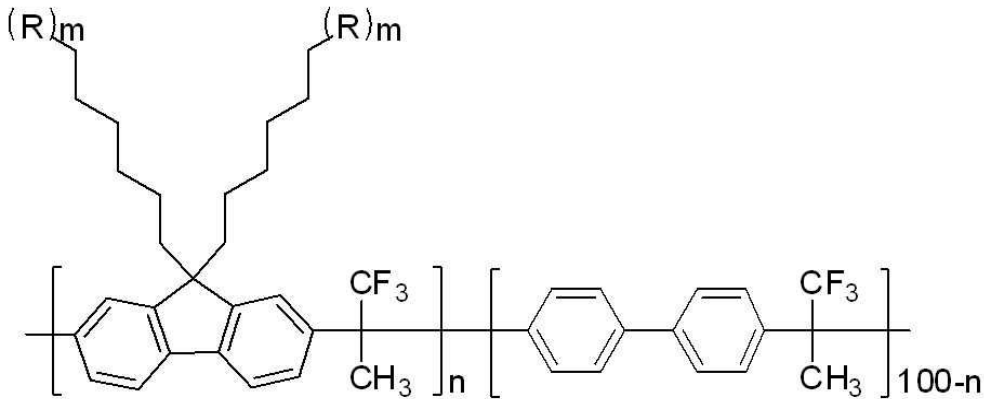
명세서

청구범위

청구항 1

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 :

[화학식 1]



(여기서, n 은 1 내지 100의 정수이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, R 은 SO_3H 또는 $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 임).

청구항 2

제 1항에 있어서,

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

인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 50 % 이상인 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

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

이온전도도가 50 내지 350 mS/cm인 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

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

이온교환용량(IEC)이 2.0 내지 3.0 meq /g 인 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

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

유리전이온도(T_g)가 150 내지 200 °C인 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막.

청구항 6

9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone)을 반응시켜 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제1단계;

상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응시켜 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제2단계;

디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc)에 상기 제2단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 건조하여 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조하는 제3단계;

가열한 포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액에 상기 제3단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 혼합한 후 과산화수소(hydrogen peroxide)을 적하한 후 가열 반응하여 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 제1단계는,

9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone)을 혼합하는 제1-1단계; 및

상기 제1-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제1-2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제1-1단계는,

트라이플루오로메탄선폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)을 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 제1-1단계는,

상기 9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄(Dichloromethane,

Dcm) 15 내지 25 중량부의 용매로 사용하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 제1-1단계는,

상온에서 3 내지 4시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 제2단계는,

상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 혼합하는 제2-1단계; 및

상기 제2-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제2-2단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 제2-1단계는,

상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate) 혼합물 1 중량부에 대하여 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 5 내지 10 중량부를 용매로 사용하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 제2-1단계는,

45 내지 55℃에서 5 내지 7시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 14

제 6항에 있어서,

상기 제3단계는,

50 내지 70℃에서 5 내지 7시간 동안 건조 반응하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 15

제 6항에 있어서,

상기 제4단계는,

포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액을 60 ℃가 될 때까지 가열하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 16

제 6항에 있어서,

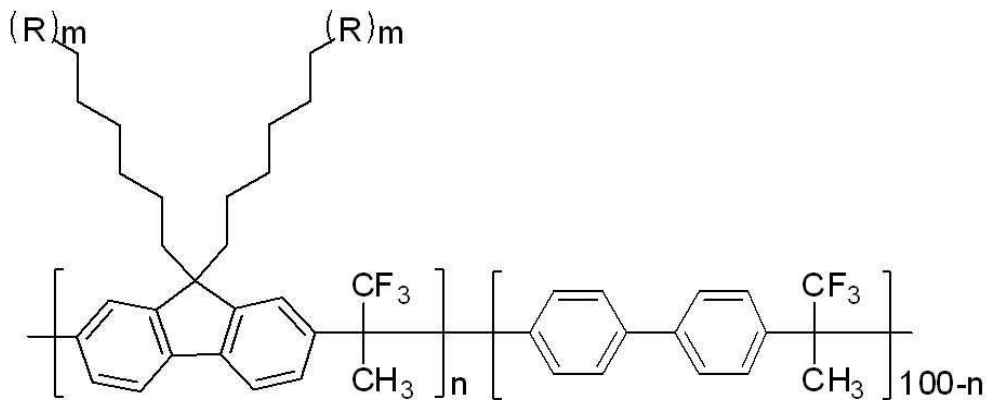
상기 제4단계는,

60 내지 80 ℃에서 5 내지 7시간 동안 가열 반응하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법.

청구항 17

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 수전해 장치 :

[화학식 1]

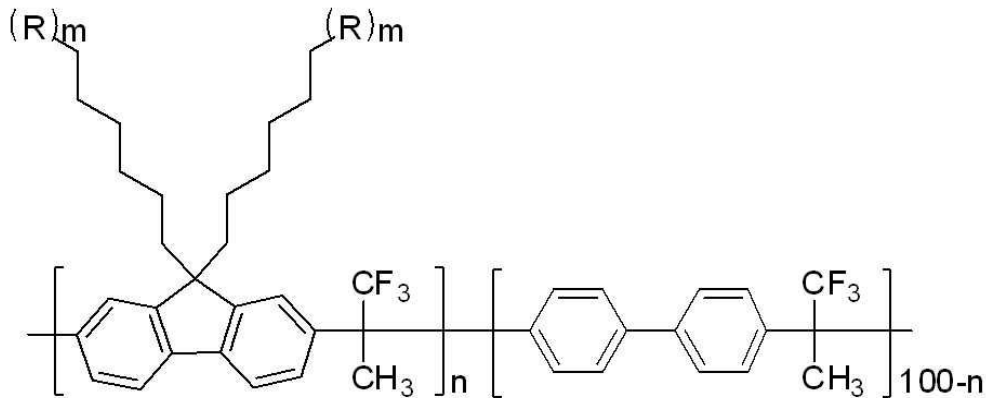


(여기서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO₃H 또는 CH₂-SO₃H 임).

청구항 18

아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 연료 전지 :

[화학식 1]



(여기서, n 은 1 내지 100의 정수이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, R 은 SO_3H 또는 $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 임).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템에 관한 것으로, 탄화수소계 기반 양이온 교환 전해질 막의 수소 이온 전도도와 기계적 물성이 우수하며, 산화 안정성 등의 성능을 증가시킬 수 있고, 고온/가압 조건에서 구동되는 고분자 전해질 막 수전해용 전해질 막으로의 활용도 가능할 수 있는 랜덤/가지형 공중합체 고분자 기반 전해질 막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 수전해 시스템을 비롯한 다양한 에너지 변환 및 저장장치에 사용되는 핵심소재인 양이온 교환 막 (Proton Exchange Membrane, 이하 PEM)은 전해질 및 분리 막으로써 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 PEM으로는 케머스사의 과불소계 전해질인 나피온(Nafion®) 및 고어사의 과불소계 다공 충전 구조막인 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 활용되지만 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 작용한다.

[0005] 이온 전도도와 기계적 강도가 우수하며 고분자 전해질막 수전해용 막 전극 접합체로의 활용이 용이한 비과불화 탄소계 가지형 고분자 전해질 막 개발이 요구된다.

[0006] 상기 기술한 수소이온 교환 막에 대한 첨가제 제조에 대한 요구특성을 모두 만족하며 수전해 시스템에서 응용이 가능한 전해질 막을 개발하기 위해서는 1) 이온교환 작용기 도입이 용이하며, 2) 화학적 안정성이 우수한 탄소-탄소 결합으로 구성된 가지형 측쇄를 갖고 있으며, 3) 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 인해 고분자 사슬간 자유 부피(free volume)가 증가하여 결정성이 낮아지고 용해도가 증가하며, 4) 고온 고압에도 잘 견딜 수 있는 우수한 물리적 안정성이 요구된다.

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 수소이온 전도도와 기계적 물성이 우수하고, 고온 및 가압 조건에서 구동되는 수전해용 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 과불소계 수전해용 전해질막의 문제점인 산소라디칼 분해 문제 및 불산 소각에 따른 환경오염 발생을 해결할 수 있는 수전해용 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 이온교환 작용기 도입이 용이하고, 화학적 안정성이 우수한 탄소 단일결합으로 구성된 가지형 측쇄를 갖고 있는 수전해용 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

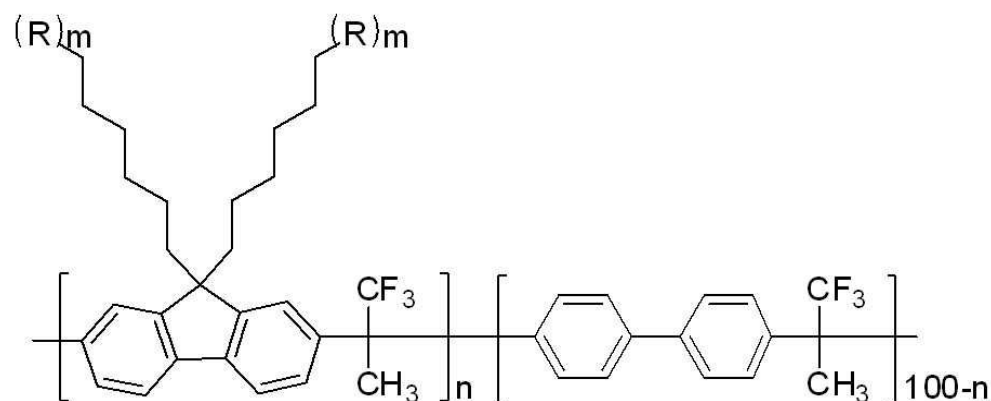
[0012] 또한, 본 발명은 라디칼에 안정적이고 고분자 사슬간 자유 부피(free volume)가 증가하여 결정성이 낮고 용해도가 증가된 수전해용 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

[0013] 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**<고분자 전해질 막>**

[0016] 본 발명인 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] [화학식 1]



[0020] (여기서, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R은 SO₃H 또는 CH₂-SO₃H 임).

[0022] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 50 % 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 물속 구동조건에서 이온전도도가 50

내지 350 mS/cm인 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 이온교환용량(IEC)이 2.0 내지 3.0 meq /g 인 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 유리전이온도(T_g)가 150 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0028] <고분자 전해질 막 제조방법>

[0029] 본 발명인 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법은,

[0030] 9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone)을 반응시켜 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제1단계;

[0031] 상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응시켜 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제2단계;

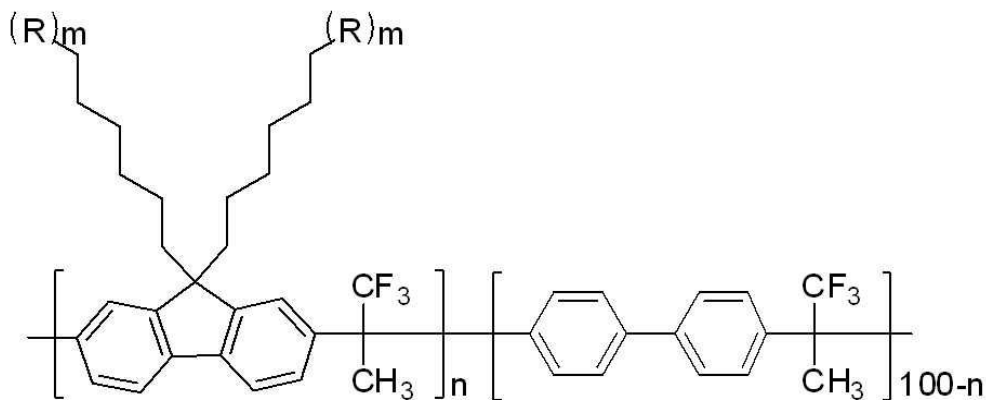
[0032] 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc)에 상기 제2단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 건조하여 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조하는 제3단계;

[0033] 가열한 포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액에 상기 제3단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 혼합한 후 과산화수소(hydrogen peroxide)을 적하한 후 가열 반응하여 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] <수전해 장치>

[0036] 본 발명인 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 수전해 장치는 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함한 고분자 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

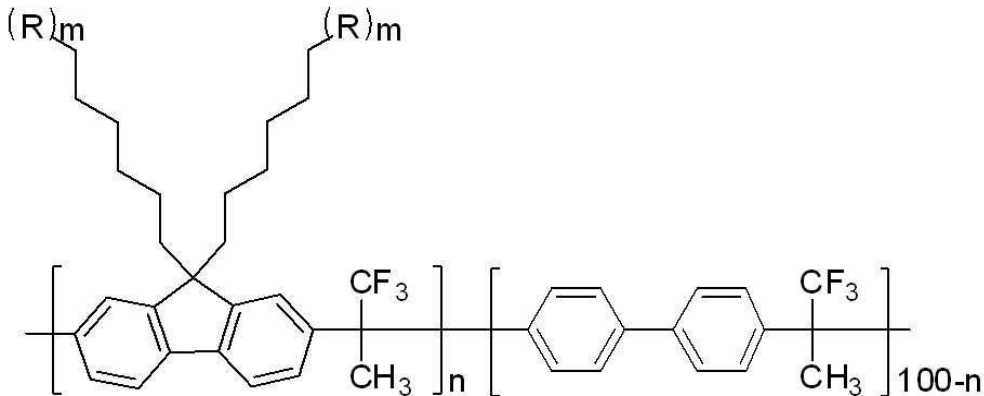
[0040] (여기서, n 은 1 내지 100의 정수이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, R 은 SO_3H 또는 $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 임).

[0042] <연료 전지>

[0043] 본 발명인 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 연료 전지는 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함한 고분자 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

다.

[화학식 1]



(여기서, n 은 1 내지 100의 정수이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, R 은 SO_3H 또는 $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 임).

발명의 효과

상기 과제 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 안정하고 고분자 사슬간 자유 부피(free volume)가 증가하여 결정성이 낮아지고 용해도가 증가한 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

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

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

또한, 본 발명은 친수성 또는 소수성의 미세 상분리 구조를 촉진하기 위해 친수성 작용기가 최소 2개 이상 도입 가능한 가지형 고분자의 가지 부분을 유연하고 긴 알킬 구조로 구성하며, 플루오렌 단량체 내에 두 곳의 개질 가능한 사이트가 있어, 친수성 및 소수성의 미세 상분리를 더욱 촉진하여 이온 전도 채널을 넓게 형성할 수 있다.

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

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-n의 모식도로, n은 1 내지 100의 정수이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50의 합성 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-50, FLBC3-TA-50 및 FLBC3-SA-50의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-50, FLBC3-TA-50 및 FLBC3-SA-50의 FT-IR 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-50 및 FLBC3-SA-50의 TGA 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-50 및 FLBC3-SA-50의 DMA 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50 전해질 막이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50 전해질 막의 30 ℃ 및 80 ℃에서 수분 흡수도 및 치수 변화 실험 결과이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50 전해질 막의 화학적 내구성을 확인하기 위한 펜톤 반응(Fenton Test) 방법을 나타낸 모식도이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50 전해질 막의 화학적 내구성을 확인한 실험 결과이다.

도 11은 도 10의 화학적 내구성 실험에서 비교예 및 실시예로 사용된 전해질 막의 기본 중합체 구조이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50 전해질 막의 기계적물성(strain-stress) 평가 결과이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 FLBC3-SA-50 전해질 막의 수소이온전도도 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

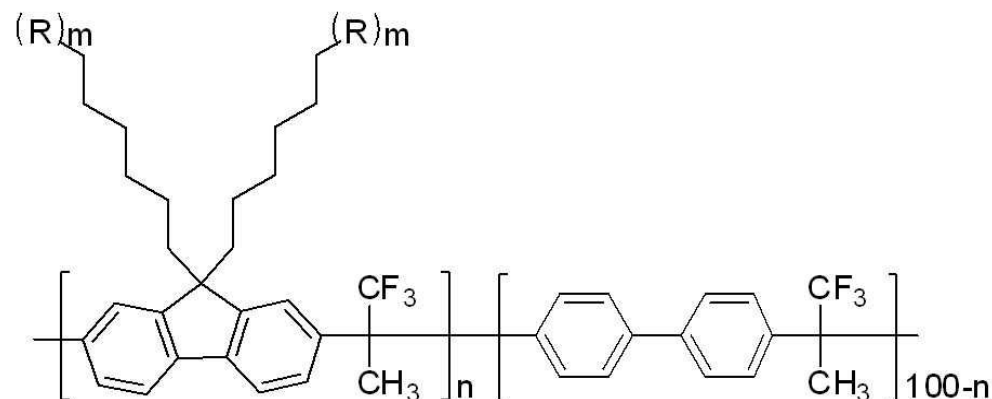
[0061] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0062] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0063] <고분자 전해질 막>

[0064] 본 발명인 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은 도 1 및 아래 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체(FLBC3-SA-n)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



[0066]

[0067] (여기서, n 은 1 내지 100의 정수이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, R 은 SO_3H 또는 $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 임).

[0069] 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 종래의 염기성 촉매하에서 축합중합을 통한 양이온 교환 소재 개발이 아닌, 강산 조건하에서 친전자성 치환반응을 이용하여 에테르 결합과 같은 화학적으로 약한 결합이 고분자 주쇄에 없도록 설계한다. 또한, 다양한 이온교환 작용기가 고분자의 측쇄 말단에만 도입 가능한 가지형 구조의 고분자 전구체를 합성하여 미세 상분리 구조가 촉진된 양이온 교환 막을 개발하고 이를 수전해 시스템에 응용하였다. 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 전해질 막을 이용하여 PEM이 개발될 경우 친수성/소수성의 상분리 효과가 극대화됨과 동시에 응용분야에 맞춰 이온 전도 채널 구조 제어가 가능하다.

[0070] 본 발명에 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 라디칼에 안정적인 플루오렌으로 구성되어 화학적으로 안정하다. 고분자 주쇄에 플루오렌 함량이 증가할수록 사슬간 자유 부피(free volume)가 증가하여 결정성이 낮아지고 용해도가 증가한다. 즉, 플루오렌의 비율이 0.5 이상일 경우 막이 깨지기 쉬워 적절한 비율로 합성이 요구된다.

[0071] 또한, 본 발명에 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수하다. 최근 다양한 연구결과에서 PEM에 사용되는 고분자에 아릴 에테르(aryl ether) 결합($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$) 혹은 결합에너지가 낮은 결합(benzylic C-H bond 등)이 존재할 경우 PEM이 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.

[0072] 또한, 본 발명에 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 향상시키고자 하였다.

[0073] 또한, 본 발명에 일실시예에 따른 고분자 전해질 막은 대량생산이 용이한 단량체의 사용과 합성법 통해 개발하였다. 실제 합성의 대량화 및 산업화가 가능한 단량체를 이용하여 가지형 고분자를 개발하였다. 기존의 양이온 교환 막에 사용되는 탄화수소계 고분자의 경우 염기 촉매 하에서 고온 및 장시간 축합 중합을 통해 수득이 가능하였으나, 본 발명을 통해 개발된 고분자 전해질 막의 경우 산 촉매하에서 상온 및 2 내지 3 시간의 축합 중합을 통해 수득이 가능하다.

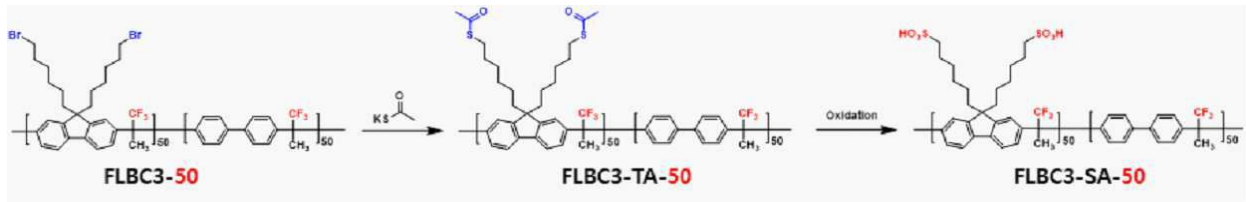
[0075] 이와 같은 본 발명의 고분자 전해질 막은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 이므로 높은 인장강도 및 연신율, 이온전도도 및 이온교환용량(IEC)을 나타낼 수 있다. 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 인장강도가 40 MPa 이상이고, 연신율이 50 % 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 물속 구동조건에서 이온전도도가 50 내지 350 mS/cm인 것을 특징으로 한다. 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 이온교환용량(IEC)이 2.0 내지 3.0 meq /g 인 것을 특징으로 한다. 상기 [화학식 1]의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 유리전이온도(T_g)가 150 내지 200 °C 인 것을 특징으로 한다.

[0076] <고분자 전해질 막 제조방법>

[0077] 본 발명인 밀집된 지방족 술폰산기를 가지는 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막 제조방법은, 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제1단계, 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조하는 제2단계, 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조하는 제3단계 및 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0079] 아래 합성 모식도(화학식 2 및 도 2)에 나타난 바와 같이, 상기 각 단계를 상세히 설명하면 다음과 같다.

화학식 2



[0081]

[0083] 제1단계 : 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 제조(FLBC3-n)

[0084] 상기 제1단계(S10)는 9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone)을 반응시켜 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조한다.

[0085] 보다 구체적으로, 9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone)을 혼합하는 제1-1단계(S11) 및 상기 제1-1단계(S11)에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제1-2단계(S12)로 구성된다.

[0086] 상기 제1-1단계(S11)는 9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone)을 혼합할 때, 트라이플루오로메탄설폰산(Trifluoromethanesulfonic acid, TFSA)을 촉매로 사용하고, 상기 9,9-비스(6-브로모헥실)-9H-플루오렌(9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene), 바이페닐(Biphenyl) 및 1,1,1-트리플루오르아세톤(1,1,1-Trifluoroacetone) 혼합물 1 중량부에 대하여 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 15 내지 25 중량부의 용매로 사용한다.

[0087] 상기 제1-1단계(S11)는 상기 혼합물, 용매 및 촉매를 혼합 후 4 내지 6 °C에서 20 내지 40 분 동안 유지 후, 상온에서 20 내지 40 분 동안 반응하여 합성한다. 보다 바람직하게는 5 °C에서 30 분 동안 유지 후, 상온에서 30 분 동안 반응하여 합성한다.

[0088] 상기 제1-2단계(S12)는 상기 제1-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전시킨 후, 메탄올로 수회 세척한 다음 35 내지 45 °C의 진공 오븐에서 건조한다.

[0090] 제2단계 : 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 제조(FLBC3-TA-n)

[0091] 상기 제2단계는 상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 반응시켜 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 제조한다.

[0092] 보다 구체적으로, 상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate)를 혼합하는 제2-1단계 및 상기 제2-1단계에서 생성된 고분자 용액을 메탄올에 침전하는 제2-2단계로 구성된다.

[0093] 상기 제2-1단계는 상기 제1단계에서 제조한 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자와 포타슘 싸이오아세테이트(Potassium thioacetate) 혼합물 1 중량부에 대하여 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 5 내지 10 중량부를 용매로 혼합한다. 보다 바람직하게는 상기 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 6 중량부를 용매로 혼합한다.

[0094] 상기 혼합물, 용매 및 촉매를 혼합 후 45 내지 55°C에서 5 내지 7 시간 동안 반응한다. 보다 바람직하게는 50 °C, 6 시간 동안 반응하여 합성한다.

[0095] 상기 제2-2단계는 상기 제2-1단계에서 생성된 고분자용액을 메탄올에 침전시킨 후, 증류수로 수회 세척한 다음 35 내지 45 °C의 진공 오븐에서 건조한다.

[0097] **제3단계 : 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막 제조(FLBC3-TA-n 막)**

[0098] 상기 제3단계는 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc)에 상기 제2단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 건조하여 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조한다.

[0099] 보다 구체적으로, 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc)에 상기 제2단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자를 녹인 후, 페트리디쉬(petri dish)에 캐스팅 후 건조 오븐에 50 내지 70 °C에서 5 내지 7시간 동안 건조 반응한다. 보다 바람직하게는 60 °C에서 6 시간 동안 건조 반응한다.

[0101] **제4단계 : 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막 제조(FLBC3-SA-n)**

[0102] 상기 제4단계는 가열한 포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액에 상기 제3단계에서 제조한 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 혼합한 후 과산화수소(hydrogen peroxide)을 적하한 후 가열 반응하여 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막을 제조한다.

[0103] 상기 제4단계는 포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액에 상기 FLBC3-TA-n를 혼합 후, 과산화수소(hydrogen peroxide)을 천천히 추가하여 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막 제조(FLBC3-SA-n)를 제조한다. 보다 구체적으로, 상기 포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액은 55 내지 65 °C의 온도로 하여 상기 FLBC3-TA-n를 혼합 후, 상기 과산화수소(hydrogen peroxide)을 천천히 추가하고 60 내지 80 °C에서 5 내지 7 시간 동안 합성한다. 합성 후, 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 FLBC3-SA-n를 제조한다. 보다 바람직하게는 상기 포름산(Formic acid) 및 증류수 혼합 용액은 60 °C의 온도가 될 때까지 가열하고, 상기 과산화수소(hydrogen peroxide)을 천천히 추가하고 70 °C에서 6 시간 동안 합성한다.

[0105] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막은, 그 용도에 있어서 이온 교환성을 위해 사용되는 것이면 본 발명에 포함한다. 바람직하게는 물의 전기분해(수전해)나 연료전지 등의 이온 교환막(전해질 막)으로 유용하게 적용될 수 있다.

[0106] 따라서 본 발명은 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 수전해 장치 및 연료전지를 제공할 수 있다. 또한 상기 연료전지를 포함하는 연료전지 시스템을 제공할 수 있다.

[0107] 한편, 본 발명에 따른 수전해 장치 및 연료 전지는 통상과 같은 구조를 가질 수 있으며, 전해질로서 상기 본 발명에 따른 고분자 전해질 막을 사용하는 것이면 본 발명에 포함한다.

[0108] 본 발명에 따른 수전해 장치는, 예를 들어 통상과 같이 전해질 막, 상기 전해질 막의 양 표면에 형성된 양극 및 음극 촉매층을 가지는 막-전극 접합체(MEA)를 적어도 포함하되, 전자와 반응물 및 생성물의 공급과 배출이 가능한 형태로 배열된 프레임, 세퍼레이터(분리판), MEA 지지체 및 가스켓(패킹) 등을 포함하여 구성될 수 있다.

[0109] 이때, 상기 막-전극 접합체(MEA)를 구성하는 전해질 막은 상기 본 발명에 따른 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막으로 구성된다.

[0110] 또한, 본 발명에 따른 연료 전지는, 예를 들어 통상과 같은 구조의 고체 고분자형 연료 전지(PEFC)로서, 전해질 막, 상기 전해질 막의 양쪽에 접합된 촉매층, 상기 촉매층의 외측에 접합된 가스 확산층을 포함하는 막-전극 접합체(MEA)를 가질 수 있다. 그리고 상기 막-전극 접합체(MEA)에는 세퍼레이터가 배치되고, 연료 가스 또는 산화제 가스를 공급하는 가스 유로가 막-전극 접합체(MEA)와 세퍼레이터의 접촉 부분 또는 세퍼레이터 내에 형성될 수 있다. 아울러, 수소나 메탄올 등의 연료 가스가 공급되는 연료극과, 공기나 산소 등의 산화제 가스가 공급되는 산소극을 갖는다. 이때, 상기 막-전극 접합체(MEA)를 구성하는 전해질 막은 상기 본 발명에 따른 고분자 전해질 막으로 구성된다.

[0111] 또한, 본 발명에 따른 연료 전지 시스템은 통상과 같은 구조를 가질 수 있으며, 이를 구성하는 연료 전지로서 상기 본 발명에 따른 연료 전지를 사용하는 것이면 본 발명에 포함한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 연료 전지 시스템은 연료 전지, 원료 가스로부터 수소를 생성하여 상기 연료 전지의 연료극에 수소를 공급하는 수소 생성 장치, 상기 연료 전지의 산소극에 산화제 가스(공기, 산소 등)를 공급하는 산화제 가스 공급 장치, 상기 연료극의 출입구를 개폐하는 연료 가스 개폐 수단, 상기 산소극의 출입구를 개폐하는 산화제 가스 개폐 수단, 상기 수

소 생성 장치의 출입구를 개폐하는 수소 개폐 수단, 상기 연료 가스 개폐 수단, 산화제 가스 개폐 수단 및 수소 개폐 수단의 개폐 동작을 제어하는 제어 장치 등을 포함할 수 있다. 이때, 상기 연료 전지는 상기 본 발명에 따른 플루오렌 및 바이페닐 기반 가지형 공중합체 고분자 전해질 막을 포함하는 연료 전지로 구성된다. 또한, 상기 본 발명에 따른 연료 전지 시스템을 구성하는 수소 생성 장치로는 상기 본 발명에 따른 수전해 장치가 적용될 수 있다.

[0113] 실시예를 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.

[0115] **실시예 1 : 브로모 알킬-플루오렌-바이페닐 기반 고분자(FLBC3-50)의 제조**

[0116] FLBC3-50은 9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene (3 g, 6.09 mmol), Biphenyl (0.94 g, 6.09 mmol) 및 1,1,1-Trifluoroacetone (1.50 g, 13.41 mmol)를 단량체로, Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (18.29 g, 13.41 mmol)를 촉매로, 단량체 무게 대비 20 wt% Dichloromethane (DCM)을 반응 용매로 5 °C, 1 h 30 m 유지 후 RT, 30 m 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성된 고분자 용액을 메탄올 (700 ml)에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척한 다음 40 °C 진공 오븐에서 건조했다.

[0118] **실시예 2 : 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자(FLBC3-TA-50) 제조**

[0119] FLBC3-TA-50은 앞서 합성한 FLBC3-50 (5 g, 11.98 mmol) 및 Potassium thioacetate (4.11 g, 35.94 mmol)를 반응 물질로, 반응 물질 무게 대비 6 wt% Tetrahydrofuran (THF)를 반응 용매로 50 °C, 6 h 반응하여 합성되었다. 반응 후, 생성된 고분자 용액을 메탄올 (1000 ml)에 침전시킨 후 증류수로 수회 세척한 다음 40 °C 진공 오븐에서 건조했다.

[0121] **실시예 3 : 싸이오아세테이트-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막(FLBC3-TA-50 막) 제조**

[0122] FLBC3-SA-50을 사용한 양이온 교환막은 다음 과정에 의해 제조되었다. FLBC3-TA-50 0.5g을 DMAc 9.5 g에 녹인 후 지름 10 cm petri dish에 캐스팅 후 건조오븐에 60 °C, 6시간 건조하여 FLBC3-TA-50 막을 제조하였다.

[0124] **실시예 4 : 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막(FLBC3-SA-50) 제조**

[0125] 100 ml 비색관에 Formic acid 15 ml, distilled water 45 ml 용액을 부은 후 60 °C가 될 때까지 가열을 한다. 이후 비색관에 8x8 cm², 50μm의 FLBC3-TA-50 막을 넣고 10 m 유지 후 hydrogen peroxide 30ml를 천천히 추가하고 70 °C, 6h 동안 반응시켰다. 반응 후 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 FLBC3-SA-50 막을 제조하였다.

[0127] 실시예 4에 의해 제조된 술폰산기-플루오렌-바이페닐 기반 고분자 막(FLBC3-SA-50)을 사용한 양이온 교환막을 제조하여, 도 7에 나타내었다.

[0129] 상기 실시예를 이용하여 아래와 같이 ¹H NMR 분석, FT-IR 분석, TGA 분석, DMA 분석, 이온교환용량 측정, 수분 흡수도 및 치수 변화, 화학적 내구성, 기계적물성 평가 및 수소이온전도도를 실시하였다.

[0131] **실험예 1 : FLBC3-50, FLBC3-TA-50, FLBC3-SA-50 의 ¹H NMR 분석 결과**

[0132] FLBC3-50, FLBC3-TA-50, FLBC3-SA-50의 ¹H-NMR 확인 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, FLBC3-50 가지 말단의 개

질 가능한 위치(-Br) 옆의 CH₂ (12)의 NMR 피크의 위치 이동 (12')과 개질 후 새롭게 도입된 작용기로 인해 생긴 피크 (13')를 통해 FLBC3-TA-50으로의 반응 진행여부를 파악하였다.

[0133] FLBC3-TA-50 데이터에서, 반응 전 물질인 FLBC3-50의 12번 피크의 완전한 이동(12') 을 통해 100 % 전환율로 합성되었음을 확인하였다.

[0134] FLBC3-SA-30 데이터에서, 측쇄 말단의 작용기의 변화에 의한 피크의 이동 (12'')과 피크의 제거 (13')를 통해 반응의 진행여부 및 전환율을 확인하였다.

[0136] **실험예 2 : FLBC3-50, FLBC3-TA-50, FLBC3-SA-50 의 FT-IR 분석결과**

[0137] FLBC3-50, FLBC3-TA-50, FLBC3-SA-50의 FT-IR을 확인 한 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 3000-2840 cm⁻¹ 부근의 C-H stretching (alkane) 피크와 1400-1000 cm⁻¹ 부근의 C-F stretching (fluoro compound)피크를 확인할 수 있었으며, 1070-1030 cm⁻¹ 부근의 S=O stretching 피크 및 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O 피크를 확인하였다.

[0139] **실험예 3 : FLBC3-50, FLBC3-SA-50의 TGA 분석결과**

[0140] 전해질 막의 TGA는 다음과 같은 방법으로 측정되었다. 상온에서 120 ℃까지 20 ℃ min⁻¹으로 올린 후 10 min 동안 유지하여 잔여 수분 제거 및 안정화를 실시. 이후 60 ℃까지 20 ℃ min⁻¹으로 냉각한 뒤 60 ℃에서 800 ℃까지 10 ℃ min⁻¹으로 질소 분위기에서 고분자 시료의 무게 변화를 측정하였다.

[0141] 도 5에 나타난 바와 같이, FLBC3-50과 FLBC3-SA-50은 말단의 작용기의 변화에 따라 열분해 온도가 더욱 낮은 술폰산기가 포함되어 있는 FLBC3-SA-50이 상대적으로 열적 안정성이 감소하는 것을 확인하였다.

[0142] FLBC3-SA-50의 5 wt.% 및 10 wt.%의 분해 온도를 측정해 본 결과 각각 305 ℃, 339 ℃를 나타내는 것을 확인하였다.

표 1

[0144]

Sample	5% T _d (℃)	10% T _d (℃)
FLBC3-50	351	366
FLBC3-SA-50	305	339

[0146] **실험예 4 : FLBC3-50, FLBC3-SA-50 의 DMA 분석결과**

[0148] 전해질 막의 유리전이온도 (T_g)는 다음과 같은 DMA 분석 법을 통해 측정되었다. 샘플은 25 mm x 5 mm 크기로 제작하였으며, frequency는 1 Hz, amplitude는 15 um로 설정하고 30 ℃에서 120 ℃까지 3 ℃ min⁻¹ 으로 승온 시키며, 고분자 전해질막 샘플의 tan delta를 측정하였다.

[0149] 도 6에 나타난 바와 같이, FLBC3-50과 FLBC3-SA-50의 T_g는 각각 125 ℃ 및 180 ℃인 것을 확인하였다.

표 2

[0151]

Sample	T _g (℃)
FLBC3-50	125

FLBC3-SA-50	180
-------------	-----

[0153] **실험예 5 : FLBC3-SA-50 양이온 교환막 제조**

[0154] FLBC3-SA-50을 사용한 양이온 교환막은 다음 과정에 의해 제조되었다. FLBC3-TA-50 0.5g을 DMAc 9.5 g에 녹인 후 지름 10 cm petri dish에 캐스팅 후 건조오븐에 60 ℃, 6시간 건조하여 FLBC3-TA-50 막을 제조한 후 100 ml 비색관에 Formic acid 15 ml, distilled water 45 ml 용액을 부은 후 60 ℃가 될 때까지 가열을 한다. 이후 비색관에 8x8 cm², 50 μ m의 FLBC3-TA-50 막을 넣고 10 m 유지 후 hydrogen peroxide 30ml를 천천히 추가하고 70 ℃, 6h 동안 반응시켰다. 반응 후 증류수로 수회 세척 한 다음 건조하여, 도 7에 나타난 바와 같이, FLBC3-SA-50 막을 제조하였다.

[0156] **실험예 6 : FLBC3-SA-50 전해질막의 이온교환용량 측정**

[0157] 이온교환용량을 측정하기 위해 건조된 고분자 전해질 막의 무게 측정 후 30 ml 바이알에 넣고 1M NaCl 용액 15 ml 추가 및 60℃, 6h 이상 교반을 시켜 샘플을 준비하였다. 0.01M NaOH 용액을 자동 전위차 적정기 [Potentiometric titrator (TITRANDO 888)]를 이용하여 고분자 전해질 막이 담겨있는 용액이 pH= 7.0 이 될 때까지 들어간 NaOH의 부피를 확인한 후 다음의 공식을 통해 계산하였다.

[0159]
$$IEC_w = (C_{NaOH} * \Delta V_{NaOH} / W_s) * 1000 \text{ [meq/g]}$$

[0160] (여기서, C_{NaOH}는 NaOH 농도 (0.01M), ΔV_{NaOH} 는 NaOH 부피, W_s는 건조된 막의 무게임)

표 3

[0162]

Sample	Theoretical IEC (meq /g)	Experimental IEC (meq /g)	Conversion (%)
FLBC3-SA-50	2.39	2.08 ± 0.05	87.03

[0164] 표 3에 나타난 바와 같이, FLBC3-SA-50의 이론적 IEC는 2.39 meq g⁻¹이고, 실험적 IEC는 2.08 meq g⁻¹으로, 반응률 87% 이다.

[0166] **실험예 7 : FLBC3-SA-50 전해질막의 수분 흡수도 및 치수 변화**

[0167] 수분 흡수도 및 치수 변화는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 데시케이터를 통해 건조 된 막을 1 cm × 4 cm 크기로 자른 다음 두께와 건조 된 막의 무게를 측정하였다. 그 후 건조 상태에서 면적, 두께, 무게가 측정 된 막을 바이알에 넣고 증류수를 채운 뒤 30 ℃와 80 ℃ 건조 오븐에 각각 넣었다. 12 h 뒤 오븐에서 팽윤된 막을 꺼내 면적, 두께 및 무게를 측정하여 아래와 같은 공식을 사용해 치수 변화를 측정하였다. 각 샘플 당 3회 씩 측정하였다.

[0169]
$$\text{Water uptake [\%]} = [(W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}] \times 100$$

[0170]
$$\text{Change in dimension [\%]} = [((A_{wet} \times T_{wet}) - (A_{dry} \times T_{dry})) / (A_{dry} \times T_{dry})] \times 100$$

[0171] (여기서, W_{dry}와 W_{wet}는 건조 된 막과 팽윤 된 막의 무게, A_{dry}와 A_{wet}는 건조 된 막과 팽윤 된 막의 면적, T_{dry}와

T_{wet} 는 건조된 막과 팽윤된 막의 두께임)

표 4

Sample	Theo. IEC (meq/g)	Exp. IEC (meq/g)	WU (%)		ΔV (%)	
			30 °C	80 °C	30 °C	80 °C
FLBC3-SA-50	2.39	2.08 ± 0.05	61.8	66.9	44.5	48.5
Nafion 212		0.95	13.3	27.7	14.6	28.0

표 4 및 도 8에 나타난 바와 같이, FLBC3-SA-50 전해질막은 Nafion 212에 비해 2배 이상의 높은 이온교환용량을 가지기 때문에 수분흡수율 및 체적변화율이 큼을 알 수 있다.

실험예 7 : FLBC3-SA-50 전해질막의 화학적 내구성

전해질 막의 화학적 내구성은, 도 9 및 아래와 같은 방법으로 측정되었다. 2% Hydrogen peroxide 수용액에 3 ppm Fe^{2+} 를 넣어 Fenton's reagent를 제조한다. 건조된 전해질 막을 1 cm × 1 cm 크기로 자른 다음 제조된 Fenton's reagent와 함께 vial에 넣은 뒤 80 °C 오븐에 넣고 30분 간격으로 막의 상태를 관찰하여 막의 분해 여부를 통해 화학적 내구성을 측정하였다. τ_1 의 경우 막이 분해가 되기 시작하는 시간을 의미하며 τ_2 의 경우 막이 완전히 분해되어 욕안에서 사라지는 시간을 의미한다.

표 5

sample	SPAES-50	F1B-SA-10	FLBC3-SA-50
τ_1	210 ± 0	338 ± 34	358 ± 34
τ_2	240 ± 0	805 ± 46	-

표 5 및 도 10에 나타난 바와 같이, 유사한 이온교환용량을 가지는 탄화수소계 기반 전해질 막 (SPAES-50, F1B-SA-10)과 비교 시, 보고된 전해질막보다 우수한 화학적 안정성을 가졌음을 확인하였다. 실험예 7에서 사용된 비교예 및 실시예의 전해질막 구조는 도 11에 나타내었다.

실험예 8 : FLBC3-SA-50 전해질막의 기계적물성 평가

기계적 물성을 측정하기 위해 LLOYD UTM LS1 기기에 250 N의 Load cell 결합 후 ASTM D 638 type V로 자른 시편을 체결하였다. Extension rate는 5 mm/min으로 전해질 막 종류별 7개 이상을 측정하여 strain-stress 곡선 및 영률, 연신율의 평균과 표준편차를 구하였다.

표 6

Sample	Theo. IEC (meq/g)	Exp. IEC (meq/g)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at Break (%)
FLBC3-SA-50	2.39	2.08 ± 0.05	42.8 ± 1.8	1261.4 ± 49.1	51.3 ± 1.6

Nafion 212		0.95	26.4 ± 1.3	270.4 ± 9.7	231.1 ± 6.0
------------	--	------	----------------	-----------------	-----------------

[0190] 표 6 및 도 12에 나타난 바와 같이, FLBC3-SA-50 전해질막의 인장강도와 연신율은 각각 43 MPa, 51 %으로 매우 우수한 물리적 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0193] **실험예 9 : FLBC3-SA-50 전해질막의 수소이온전도도**

[0194] 수소이온 전도도 측정을 위해 $0.5 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 샘플을 제조하여 4-probe cell에 체결한 후 electrochemical spectroscopy(SP-240, Bio Logic Science Instrument, France) 장비를 이용하여 측정하였다. 측정조건은 2차 증류수에 cell을 넣은 100% RH 조건으로, 30 °C부터 90 °C까지 온도변화에 따른 저항 값을 측정하여 다음의 공식을 통해 계산하였다.

[0196] Proton conductivity (σ) [mS cm^{-1}] = d/RS

[0197] (여기서, D는 전극사이의 거리, R은 저항 값, S은 샘플의 두께*폭임)

[0199] Cell이 담겨있는 증류수에 30 °C부터 10 °C간격으로 90 °C까지의 각 온도에 도달 시 저항 값을 측정하였으며, 각 온도마다 저항 값 6회 측정 및 기록하였다.

표 7

[0201]

Temp.	FLBC3-SA-50	Nafion 212
30	137.7 ± 1.8	76.3 ± 0.5
40	155.3 ± 2.9	91.5 ± 1.7
50	176.0 ± 3.2	105.3 ± 2.0
60	199.5 ± 3.2	125.4 ± 1.8
70	216.4 ± 2.7	139.2 ± 1.4
80	236.3 ± 2.6	161.4 ± 3.1
90	259.8 ± 3.6	185.8 ± 3.5

[0203] 표 7 및 도 13에 나타난 바와 같이, FLBC3-SA-50 전해질막의 수소이온 전도도는 모든 온도 조건에서 Nafion 212 보다 높았다.

[0205] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 종래의 염기성 촉매하에서 촉합 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 안정하고 고분자 사슬간 자유 부피(free volume)가 증가하여 결정성이 낮아지고 용해도가 증가한 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 고분자 주쇄 전체가 오직 탄소 단일 결합으로만 구성되어 화학적 안정성이 우수한 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 양이온 교환 작용기가 결사슬 말단에 도입된 플루오렌 가지형 공중합체 고분자로, 뚜렷한 친수성 또는 소수성 상분리 효과로 인해 이온전도 거동 및 물리화학적 안정성을 동시에 향상시킨 분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 친수성 또는 소수성의 미세 상분리 구조를 촉진하기 위해 친수성 작용기가 최소 2개 이상 도입 가능한 가지형 고분자의 가지 부분을 유연하고 긴 알킬 구조로 구성하며,

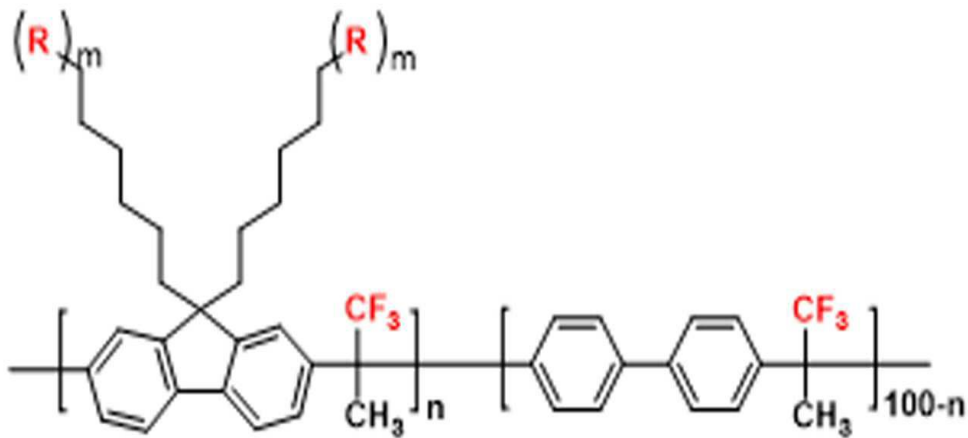
플루오렌 단량체 내에 두 곳의 개질 가능한 사이트가 있어, 친수성 및 소수성의 미세 상분리를 더욱 촉진하여 이온 전도 채널을 넓게 형성할 수 있다. 또한, 본 발명은 산 촉매하의 상온에서 축합 중합을 통해 수득되므로, 대량생산이 용이한 분자 전해질 막 및 이를 이용한 수전해 시스템을 제조할 수 있다.

[0207] 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.

[0208] 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.

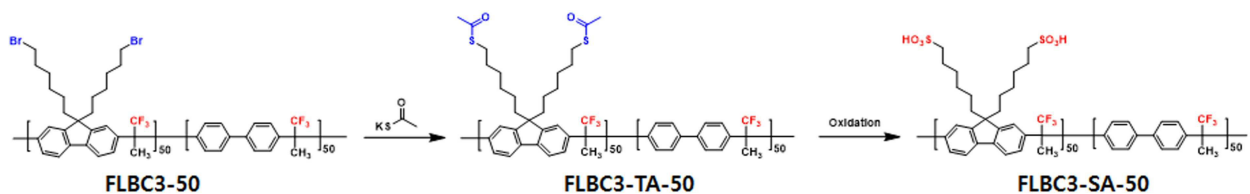
도면

도면1

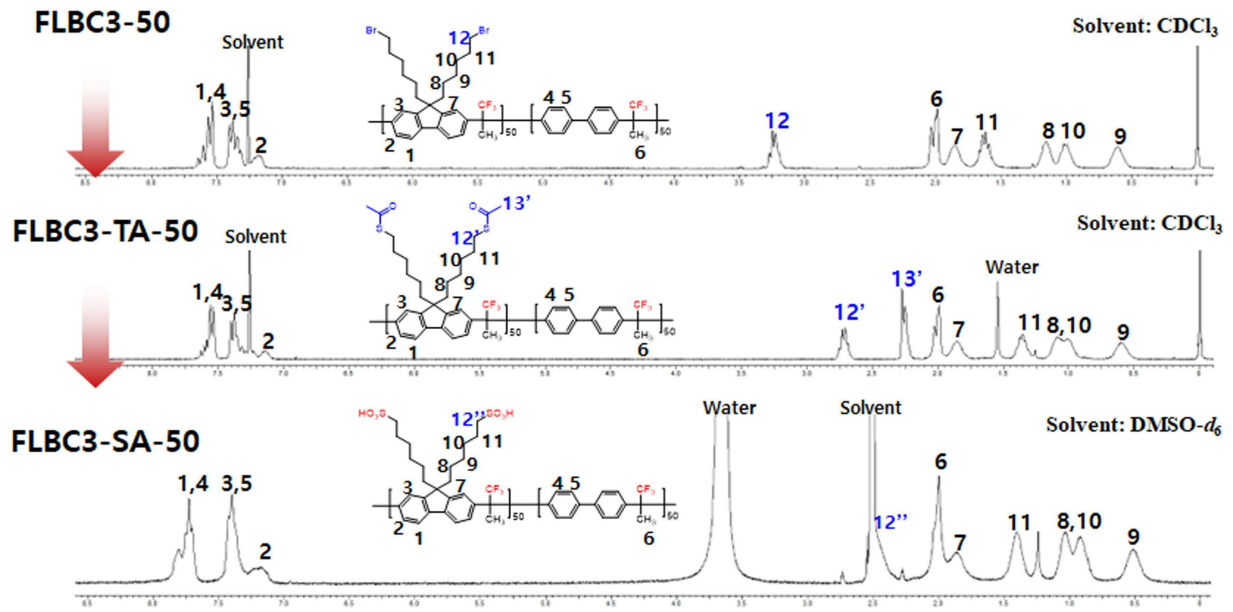


FLBC3-SA-n (n = 0-1 *100) 구조

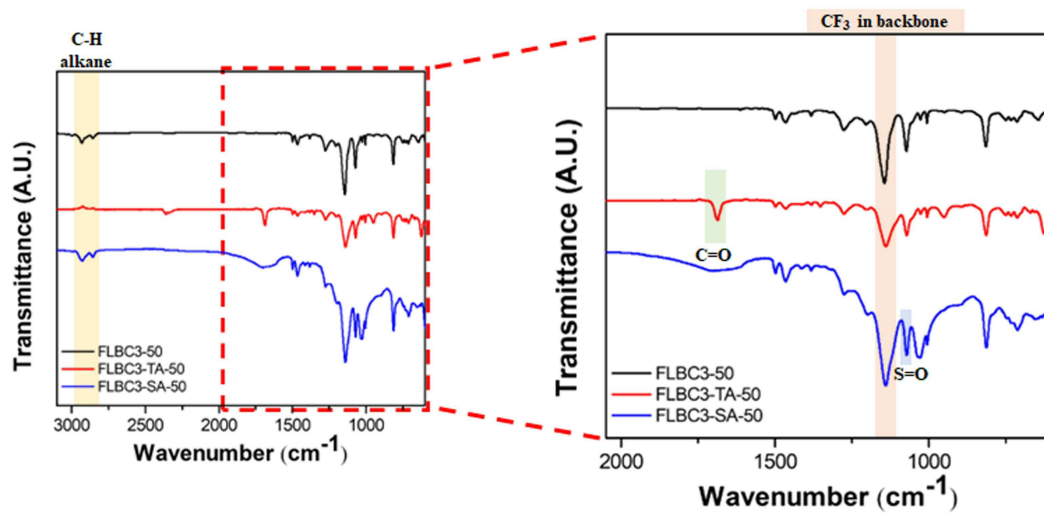
도면2



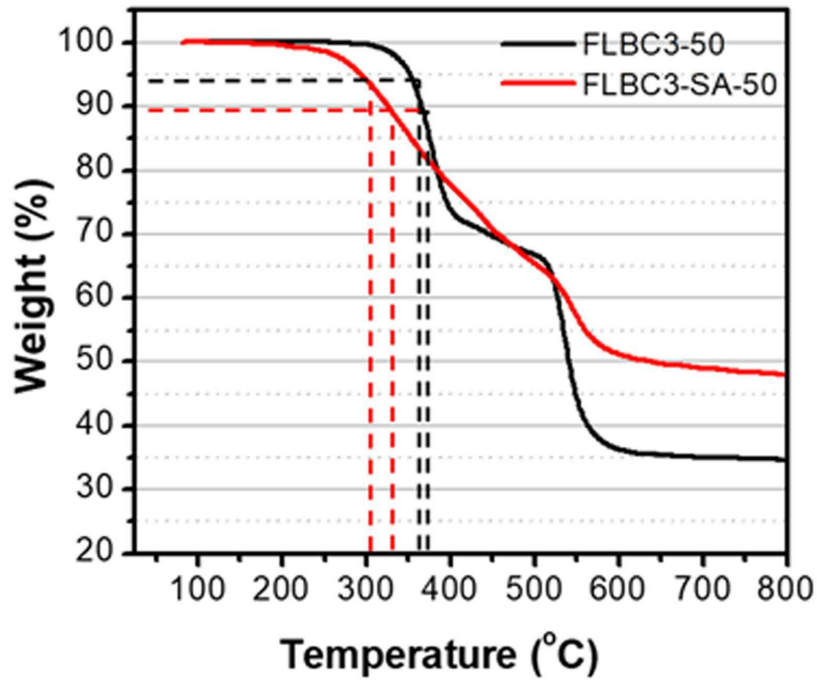
도면3



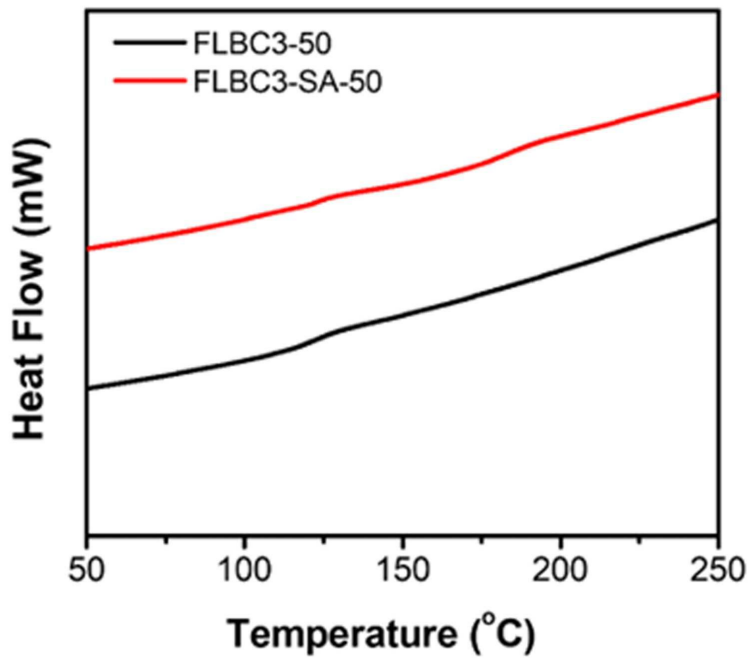
도면4



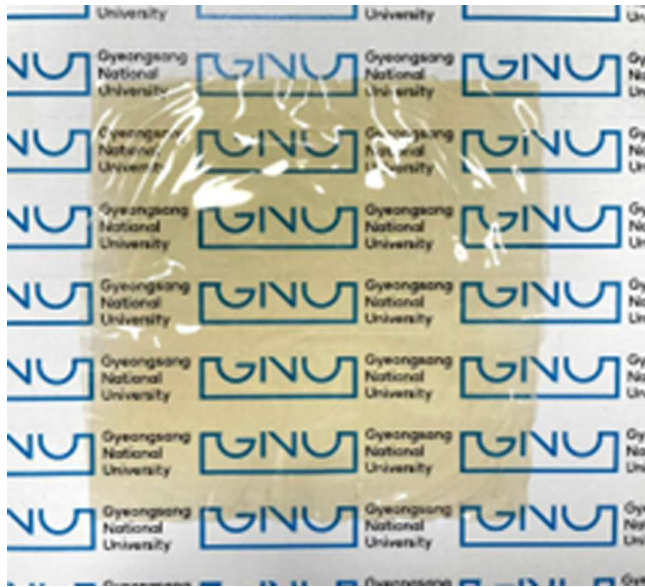
도면5



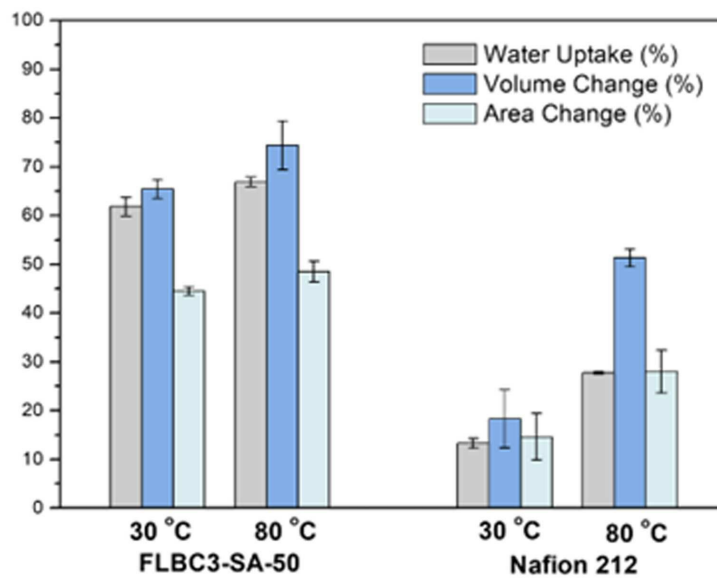
도면6



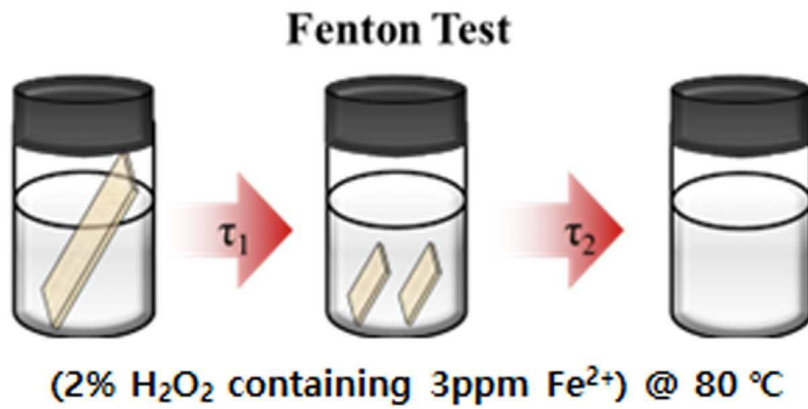
도면7



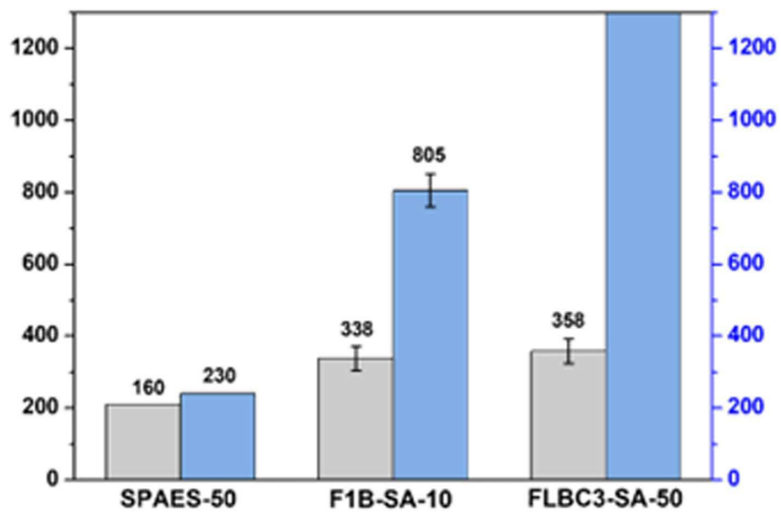
도면8



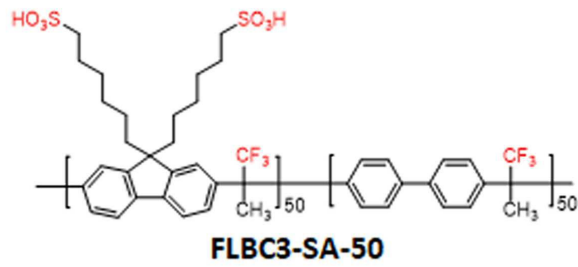
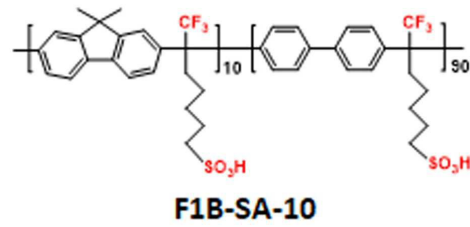
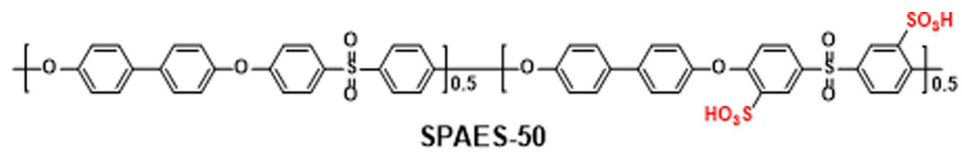
도면9



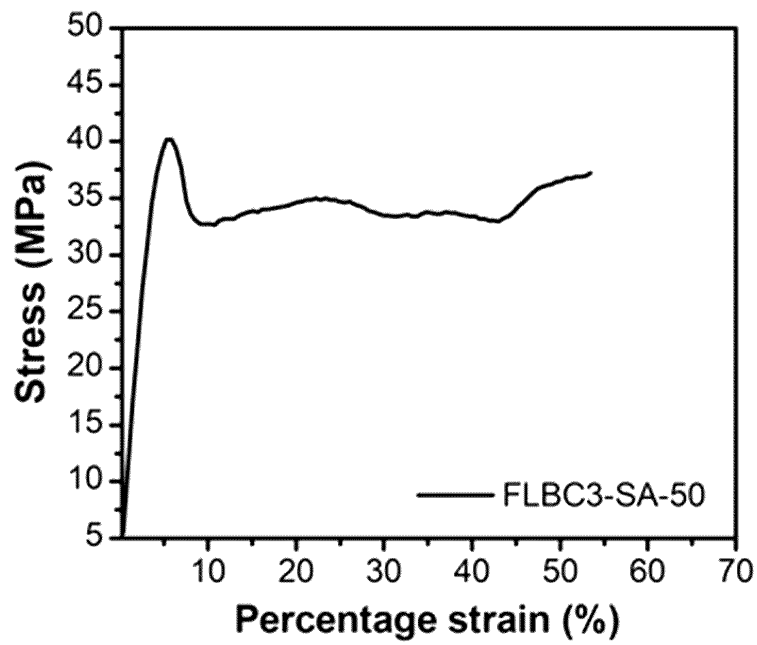
도면10



도면11



도면12



도면13

