



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0121125
(43) 공개일자 2020년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1041 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 8/1048 (2016.01) H01M 8/106 (2016.01)
H01M 8/1062 (2016.01) H01M 8/1065 (2016.01)
H01M 8/1067 (2016.01) H01M 8/1081 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1041 (2013.01)
H01M 8/1048 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0043777

(22) 출원일자 2019년04월15일

심사청구일자 2019년04월15일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

홍창섭

서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호

강동원

서울특별시 동작구 양녕로 274-11, 201호

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 14 항

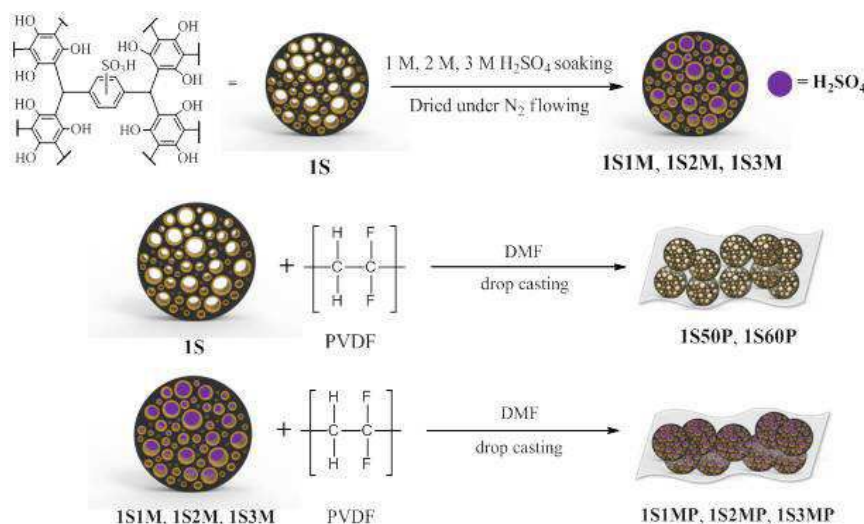
(54) 발명의 명칭 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자를 포함하는 고체 전해질막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자를 포함하는 고체 전해질막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에서 전극 전해질 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)의 고체 전해질로 활용 가능한, 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자, 이를 포함하는 고체 전해질막 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자를 포함하는 고체 전해질용 조성물, 이를 포함하는 고체 전해질막 및 이들의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 황산이 첨가된 다공성 유기 고분자 및 이를 포함하는 고체 전해질막은 합성이 용이할 뿐만 아니라, 현저하게 높은 수소 이온 전도성과 낮은 활성화 에너지를 가지며, 양성자 교환막 연료전지에 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/106 (2013.01)
H01M 8/1062 (2013.01)
H01M 8/1065 (2013.01)
H01M 8/1067 (2013.01)
H01M 8/1081 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018R1A2A1A05079297
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	혁신적인 유해물질 탐지/제거를 위한 다공성 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

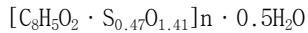
청구범위

청구항 1

황산; 및

하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체:를 포함하는 고체 전해질용 조성물:

[화학식 1]



상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 황산을 포함하는 소정 농도의 황산 용액에 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체가 분산된 것을 특징으로 하는 고체 전해질용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체의 기공 내에 황산이 함침된 것을 특징으로 하는 고체 전해질용 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 황산 용액의 몰농도는 1 내지 5M인 것을 특징으로 하는 고체 전해질용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질용 조성물은 90% 상대습도 하에서 30 ℃ 내지 70 ℃ 온도범위에서 수소 이온 전도도가 1.92×10^{-2} S/cm 내지 2.35×10^{-2} S/cm인 것을 특징으로 하는 고체 전해질용 조성물.

청구항 6

제1항에 따른 고체 전해질용 조성물; 및

상기 고체 전해질용 조성물이 분산된 고분자 필름;을 포함하는 고체 전해질막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 필름은 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), 셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 고체 전해질막은 80 °C 온도 및 90% 상대습도하에서 수소 이온 전도도가 4.48×10^{-3} S/cm 내지 2.13×10^{-2} S/cm인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 9

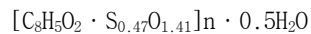
제6항에 있어서,

상기 고체 전해질막의 활성화 에너지는 0.039 eV 내지 0.082 eV인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 10

소정 농도의 황산 용액에 하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 분산시키는 단계;를 포함하는 고체 전해질용 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 황산 용액에 분산된 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 건조시켜 기공 내에 황산이 함침된 다공성 유기 고분자 골격체 분말을 수득하는 단계;를 포함하는 고체 전해질용 조성물의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 황산 용액의 물농도는 1 내지 5M인 것을 특징으로 하는 고체 전해질용 조성물의 제조방법.

청구항 13

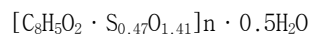
소정 농도의 황산 용액에 하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 분산시키는 단계;

상기 황산 용액에 분산된 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 건조시켜 기공 내에 황산이 함침된 다공성 유기 고분자 골격체 분말을 수득하는 단계;

상기 수득한 다공성 유기 고분자 골격체 분말을 고분자 용액에 분산시키는 단계; 및

상기 다공성 유기 고분자 골격체 분말이 분산된 고분자 용액을 캐스팅하여 막을 형성하는 단계;를 포함하는 고체 전해질막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 고분자 용액은 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), 셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자를 포함하는 고체 전해질막 및 이의 제조방법에 관한

것으로, 보다 구체적으로는 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에서 전극 전해질 집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)의 고체 전해질로 활용 가능한, 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자, 이를 포함하는 고체 전해질막 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 1960년대에 듀폰사에서 개발한 나피온(Nafion)은 지금까지 양성자 교환막 연료전지 분야에서 기준 물질로 활용되고 있으며, 최근에도 연구되고 있는 대표적인 물질이다. 나피온은 수분 조건에서 0.1 S/cm라는 높은 수소 이온 전도성 값을 보이지만 고온에서 성능 저하가 발생하는 등의 단점으로 인하여 이를 대체할 수 있는 소재에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 한편, 다공성 유기 고분자는 최근 활발히 연구되고 있는 소재로 합성에 이용된 유기 단위체에 따라 넓은 비표면적을 지닌 다양한 구조가 가능하여 많은 분야에서 주목을 받고 있다. 특히 해당 소재와 여러 상용 고분자를 혼합한 막 제조 연구는 다양한 분야에 활용 가능성이 높아 활발히 연구되고 있으나 아직은 기초적인 단계에 머무르고 있는 실정이다.
- [0004] 최근에는 다공성 유기 고분자를 연료전지용 전해질 물질로 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있으나, 아직까지 분말 형태의 시료들에 대해서만 연구가 진행되었고, 막 형태로 활용하여 전해질 막으로서의 가능성을 보고한 예는 거의 없다. 실제 연료전지 구동을 위해선 막 형태의 전해질이 훨씬 활용성이 높기 때문에, 다공성 유기 고분자의 분말 형태를 전해질 막 형태로 변환하는 것은 연료전지의 적용 관점에서 매우 중요하다.
- [0005] 따라서, 다공성 유기 고분자를 이용하여 높은 수소 이온 전도성을 지니면서도 수분과 온도에 안정한 새로운 전해질막 제조 기술이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명에서는 황산이 첨가되어 높은 수소 이온 전도성과 낮은 활성화 에너지를 지니는 다공성 유기 고분자, 상기 다공성 유기 고분자 기반의 고체 전해질막 및 이들의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 황산; 및 하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체:를 포함하는 고체 전해질용 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다:
- [0008] [화학식 1]
- [0009] $[C_8H_5O_2 \cdot S_{0.47}O_{1.41}]_n \cdot 0.5H_2O$
- [0010] 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 고체 전해질용 조성물; 및 상기 고체 전해질용 조성물이 분산된 고분자 필름;을 포함하는 고체 전해질막 및 이의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명은 수소 이온 전도성이 향상된 다공성 유기 고분자를 포함하는 고체 전해질용 조성물, 이를 포함하는 고체 전해질막 및 이들의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 황산이 첨가된 다공성 유기 고분자 및 이를 포함하는 고체 전해질막은 합성이 용이할 뿐만 아니라, 현저하게 높은 수소 이온 전도성과 낮은 활성화 에너지를 가지며, 양성자 교환막 연료전지에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명에 따라 기공 내에 황산이 함침된 다공성 유기 고분자 골격체를 포함하는 고체 전해질용 조성물(1S1M, 1S2M, 및 1S3M), 다공성 유기 고분자 골격체가 분산된 고분자(PVDF) 필름을 포함하는 고체 전해질막(1S50P, 1S60P), 및 기공 내에 황산이 함침된 다공성 유기 고분자 골격체를 포함하는 고체 전해질용 조성물이

분산된 고분자(PVDF) 필름을 포함하는 고체 전해질막(1S1MP, 1S2MP 및 1S3MP)의 제조 과정을 도식화한 것이다.

도 2의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 1S, 1S1M, 1S2M, 및 1S3M의 수증기 등온선(Water vapor isotherms)이고, (b)는 1S1M의 90% RH 및 다양한 온도 범위에서의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)이며, (c)는 1S1M의 활성화 에너지(Activation energy)를 나타낸 것이고, (d)는 종래 보고된 고체 전해질의 활성화 에너지들과 비교 결과를 나타낸 다이어그램이다($> 0.01 \text{ S cm}^{-1}$ & $< 0.35 \text{ eV}$). (1S1M: red, BUT-8(Cr)_a: black, 1ES: green, PCMOF2_{1/2}(Pz): blue, TfoH@MIL-101: magenta, PCMOF2_{1/2}(tz): yellow, UiO-66(SO₃H)₂: dark yellow, 1S: navy, HOF-GS-11: purple, H⁺@Ni₂(dobdc)(H₂O)₂ (pH = 2.4): wine, H⁺@Ni₂(dobdc)(H₂O)₂ (pH = 1.8): olive, PCMOF2_{1/2}: dark cyan, Nafion: royal, BUT-8(Cr): orange, MIL-101-SO₃H: violet, Fe-CAT-5: pink, H₃PO₄@MIL-101: gray

도 3의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 1S60P의 광학 이미지이고, (b)는 1S50P, 1S60P의 수증기 등온선(Water vapor isotherms)이며, (c)는 1S60P의 90% RH 및 다양한 온도 범위에서의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)이고, (d)는 1S50P, 1S60P의 활성화 에너지(Activation energy)를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 1S3MP의 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따라 제조된 1S1MP, 1S2MP, 1S3MP의 90% RH 및 다양한 온도 범위에서의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots) 및 이들의 활성화 에너지를 측정한 결과를 나타낸 것이다(30 °C:black, 40 °C:red, 50 °C:blue, 60 °C:magenta, 70 °C:navy, 및 80 °C:purple).

도 6은 본 발명에 따라 제조된 1S3MP에 대해 80 °C 및 90% RH에서 10일 동안의 수소 이온 전도도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따라 제조된 1S1M, 1S2M, 및 1S3M의 IR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 화합물 1S, 본 발명에 따라 제조된 1S1M 및 1S2M에 대한 Solid-state ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따라 제조된 1S1M, 1S2M, 및 1S3M의 SEM 이미지이다(x 5,000, x 10,000, 및 x 25,000).

도 10은 화합물 1S, PVDF 및 본 발명에 따라 제조된 1S50P와 1S60P의 IR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따라 제조된 1S50P와 1S60P의 XPS 분석 결과이다.

도 12는 본 발명에 따라 제조된 1S50P(a)와 1S60P(b)의 EDX 스펙트럼 분석 결과이다.

도 13은 본 발명에 따라 제조된 1S50P의 SEM 이미지이다.

도 14는 본 발명에 따라 제조된 1S60P의 SEM 이미지이다.

도 15는 본 발명에 따라 제조된 1S1MP, 1S2MP, 1S3MP의 IR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명에 따라 제조된 1S1MP, 1S2MP, 1S3MP의 XPS 분석 결과이다.

도 17은 본 발명에 따라 제조된 1S1MP(a), 1S2MP(b), 1S3MP(c)의 EDX 스펙트럼 분석 결과이다.

도 18은 본 발명에 따라 제조된 1S1MP(a), 1S2MP(b), 1S3MP(c)의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0016]

본 발명에서는 황산; 및 하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체:를 포함하는 고체 전해질용 조성물을 제공한다.

[0017]

[화학식 1]

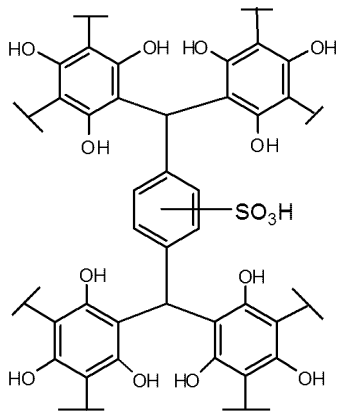
[0018]

[C₈H₅O₂ · S_{0.47}O_{1.41}]_n · 0.5H₂O

[0019] 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[0020] 이때, 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체는 하기 [화학식 1S]로도 표시될 수 있다:

[0021] [화학식 1S]



[0022]

[0023] 본 발명에 따른 고체 전해질용 조성물은 상기 황산을 포함하는 소정 농도의 황산 용액에 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체가 분산된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질용 조성물은 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체의 기공 내에 황산이 함침된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 이때, 상기 황산 용액의 몰농도는 1 내지 5M인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에 따른 고체 전해질용 조성물 시료는 90% 상대습도 하에서 30 °C 내지 70 °C 온도범위에서 1.92×10^{-2} S/cm 내지 2.35×10^{-2} S/cm의 수소 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에서는 상기 고체 전해질용 조성물; 및 상기 고체 전해질용 조성물이 분산된 고분자 필름;을 포함하는 고체 전해질막을 제공한다.

[0029] 이때, 상기 고분자 필름은 예를 들어 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), 셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)일 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 고체 전해질막은 80 °C 온도 및 90% 상대습도하에서 4.48×10^{-3} S/cm 내지 2.13×10^{-2} S/cm의 수소 이온 전도도를 나타낼 수 있으며, 0.039 eV 내지 0.082 eV의 활성화 에너지를 나타낼 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명에서는 소정 농도의 황산 용액에 하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 분산시키는 단계;를 포함하는 고체 전해질용 조성물의 제조방법을 제공한다:

[0033] [화학식 1]

[0034] $[C_8H_5O_2 \cdot S_{0.47}O_{1.41}]_n \cdot 0.5H_2O$

[0035] 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[0036] 본 발명에 따르면, 상기 황산 용액에 분산된 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 건조시켜 기공 내에 황산이 함침된 다공성 유기 고분자 골격체 분말을 수득하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 황산 용액의 몰농도는 1 내지 5M일 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에서는 소정 농도의 황산 용액에 하기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 분산시키는 단계; 상기 황산 용액에 분산된 상기 [화학식 1]로 표시되는 다공성 유기 고분자 골격체를 건조시켜 기

공 내에 황산이 함침된 다공성 유기 고분자 골격체 분말을 수득하는 단계; 상기 수득한 다공성 유기 고분자 골격체 분말을 고분자 용액에 분산시키는 단계; 및 상기 다공성 유기 고분자 골격체 분말이 분산된 고분자 용액을 캐스팅하여 막을 형성하는 단계;를 포함하는 고체 전해질막의 제조방법을 제공한다:

[0040] [화학식 1]

[0041] $[C_8H_5O_2 \cdot S_{0.47}O_{1.41}]_n \cdot 0.5H_2O$

[0042] 상기 n은 1 내지 100의 정수이다.

[0043] 이때, 상기 고분자 용액은 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), 셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)일 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명의 이해를 위하여 구체적인 실시예를 통하여 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기의 실시예에 의해서 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0047] <실시예>

[0048] 화합물, 고체 전해질용 조성물 및 고체 전해질막 제조

[0049] **제조예 1.** 화합물 1($[C_8H_5O_2]_n \cdot 0.45H_2O$)과 화합물 1S($[C_8H_5O_2 \cdot S_{0.47}O_{1.41}]_n \cdot 0.5H_2O$)의 합성

[0050] 화합물 1과 화합물 1S는 종래 문헌(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16123)에 기재된 방법에 따라 하기와 같이 합성하였다.

[0051] 먼저, 15 mL의 1,4-디옥산에 0.5 g의 플로로글루시놀(3.96 mmol)과 0.4 g의 테레프탈데하이드(terephthaldehyde)(2.98 mmol)를 넣고 초음파분쇄기로 녹여 투명한 용액을 만들었다. 이 용액을 35 mL 마이크로과용 파이렉스 셀(pyrex cell)에 옮겨 담은 뒤, 35% HCl 1 mL를 첨가한 후 PTFE 캡으로 입구를 막았다. 이어서, 220 °C에서 2시간 동안 마이크로파 반응기(CEM Discover)로 반응시킨 후, 생성물을 THF 150 mL에 1시간 동안 교반시키고 여과하였다. 이어서, THF와 메탄올로 세척하였고, 100 °C 오븐에 건조시킨 후, 120 °C에서 진공 펌프를 이용해 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매분자들을 제거하여 화합물 1을 합성하였으며, 최종적인 수율은 약 94%였다. 다음으로, 100 mL 둥근바닥 플라스크에 메틸렌 클로라이드 12 mL와 100 mg의 상기 화합물 1을 넣고 1시간 동안 교반하였다. 얼음물 통에 플라스크를 위치시키고 클로로설폰산 1.2 mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 4일간 반응시켰다. 이어서, 얼음과 물이 담긴 1000 mL 비이커에 생성물을 붓고 6시간 동안 교반시키고 여과한 후에, pH 7이 될 때까지 물과 메탄올로 세척하고 100 °C 오븐에서 밤새 건조시켰다. 그 다음, 120 °C에서 10시간 동안 내부 공동에 존재하는 용매 분자들을 제거하여 화합물 1S를 합성하였다.

[0053] **제조예 2.** 고체 전해질용 조성물(1S1M, 1S2M, 1S3M)의 제조

[0054] 다공성 유기 고분자 화합물 1S 200 mg을 70 mL 바이알에 담겨있는 50 mL의 1M, 2M, 3M 황산 수용액에 각각 넣고 6시간 동안 초음파분쇄 및 교반을 통해 해당 고분자를 분산시켰다. 원심 분리를 통해 고체를 모은 후 질소 하에서 건조시킨 다음 100 °C 오븐에서 12시간 건조시켜, 고체 전해질용 조성물 1S1M(사용된 황산 수용액의 농도 1M), 1S2M(사용된 황산 수용액의 농도 2M), 1S3M(사용된 황산 수용액의 농도 3M)을 제조하였다.

[0056] **제조예 3.** 고체 전해질막의 제조

[0057] (1) 1S50P, 1S60P(50, 60은 고체 전해질막에서 화합물 1S의 질량 백분율을 의미)

[0058] 다공성 유기 고분자 화합물 1S 250 mg(1S50P의 경우) 또는 300 mg(1S60P의 경우)을 PVDF 250 mg(1S50P의 경우) 또는 200 mg(1S60P의 경우)이 녹아있는 DMF 5 mL에 넣고 교반을 통해 균일하게 분산되도록 하였다. 직경 8 cm의 원형 유리 판에 분산 용액을 붓고 40 °C에서 48시간 동안 DMF가 최대한 증발 되도록 한 후 형성된 막을 떼어내어 고체 전해질막 1S50P, 1S60P를 제조하였다.

[0059] (2) 1S1MP, 1S2MP, 1S3MP(이때, 1S1M, 1S2M 및 1S3M의 고체 전해질막에 대한 질량 백분율은 60%로 설정)

[0060] 황산이 혼합된 다공성 유기 고분자(본 발명에 따른 고체 전해질용 조성물) 1S1M, 1S2M 또는 1S3M 300 mg을 PVDF 200 mg이 녹아있는 DMF 5 mL에 넣고 교반을 통해 균일하게 분산되도록 하였다. 직경 8 cm의 원형 유리 판에 분산 용액을 붓고 40 °C에서 48시간 동안 DMF가 최대한 증발 되도록 한 후 형성된 막을 떼어내어 고체 전해질막 1S1MP, 1S2MP, 1S3MP를 제조하였다.

[0062] 시험예

[0063] 시험예 1. 고체 전해질용 조성물, 고체 전해질막의 구조 및 특성 확인

[0064] (1) 화합물 1S를 비휘발성 무기산(1M, 2M, 3M H₂SO₄ 수용액)으로 처리하여 H₂SO₄가 함침된 고체 전해질용 조성물 1S1M, 1S2M 및 1S3M을 제조하였다. 이들의 황산의 함침을 확인하기 위해, 해당 시료의 원소 분석(element analysis, EA)을 수행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

Compounds	C(%) Expt.	H(%) Expt.	S(%) Expt.	N(%) Expt.
1S	53.43	3.19	8.35	0
1S1M	28.37	4.40	10.76	0
1S2M	19.38	5.00	14.73	0
1S3M	20.73	4.72	18.60	0
1S50P	44.93	4.08	7.39	1.96
1S60P	46.58	4.31	8.08	2.42
1S1MP	48.18	4.10	5.57	2.53
1S2MP	44.32	4.58	8.41	2.64
1S3MP	39.30	4.83	14.01	3.41

[0065]

[0066] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, H₂SO₄의 농도가 증가함에 따라 시료 내의 황 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 적외선 (IR) 데이터에서 H₂SO₄가 함침된 샘플은 3300-2800 cm⁻¹의 범위에서 화합물 1S보다 더 넓은 피크를 보였는데, 이것은 골격 내의 양성자 소스와 물 분자 사이의 추가 수소 결합으로 인한 것이다(도 7). 황산이 첨가된 시료 (1S2M과 1S3M)에서는 S=O 비대칭 및 대칭 스트레칭 피크가 1121 및 1020 cm⁻¹에서 관찰되었으며, S-O 스트레칭 피크가 875 cm⁻¹에서 관찰되었다. 함침 후 구조적 완전성은 고상 ¹³C NMR로 확인하였다 (도 8). 화합물 1S의 스펙트럼에서 관찰된 모든 피크는 황산이 함침된 샘플에서 그대로 유지되었다. 또한, H₂SO₄ 함침 전후에 시료 간의 형태학적 차이는 거의 무시할 수 있을 정도였다(도 9).

[0067] 샘플의 친수성을 조사하기 위해 25 °C에서 수분 흡착 등온선을 측정하여 그 결과를 도 2a에 나타내었다. 측정 결과, 1S(P/P₀=0.87에서 468 cm³ g⁻¹)에서 1S3M (P/P₀=0.87에서 1125 cm³ g⁻¹)로 갈수록 물 흡수가 점차 증가하였다. 특히, 1S3M은 낮은 압력에서 가장 높은 초기 수분 흡착을 나타내어 가장 강한 친수성을 나타내었으며, 수분 흡착 능력의 이러한 경향은 골격체 상에 존재하는 술폰산기의 양과 일치하였다. 높은 양성자 전도도는 전도 채널에서 많은 수분 분자의 존재에 의해 달성될 수 있는바, 이러한 수분 흡착 능력으로 인해 높은 양성자 전도도를 가질 것으로 기대된다.

[0068] (2) 화합물 1S와 PVDF 폴리머 매트릭스를 혼합하여 고체 전해질막을 제조하였으며(도 1), 그 이미지를 도 3a에 나타내었다. 1S의 질량 비율은 1S50P의 경우 50% 였고 1S60P의 경우 60%였다. 두 가지 성분의 성공적인 혼합을 확인하기 위해 IR 분광학 데이터를 수집하였으며(도 10), 이를 통해 화합물 1S와 PVDF에 상응하는 IR 피크가 명확하게 관찰되어 이들 성분이 고체 전해질막에 공존하고 있음을 확인하였다. 또한, X-ray 광전자 분광법 (XPS) 과 에너지 분산 X-ray 분광법 (EDX)을 수행하여 막 표면의 원소 함량을 확인한 결과, 고체 전해질막의 표면상에

술폰산과 황산의 황 및 PVDF 매트릭스의 F가 존재함을 확인하였으며(도 11, 12), SEM 이미지를 통해 화합물 1S의 입자 형태가 고체 전해질막에서 유지되고 있음을 확인하였다(도 13, 도 14). 물 흡수 등온선에서 1S50P와 1S60P의 물 흡수 용량은 각각 $P/P_0 = 0.87$ 에서 208과 $330 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 에 해당하였는데, 이를 통해 화합물 1S와 PVDF의 혼합으로 인해 고체 전해질막의 친수성이 감소된 것을 확인하였다(도 3b).

[0069]

(3) 고체 전해질용 조성물 화합물 1S1M, 1S2M 및 1S3M을 각각 PVDF 폴리머 매트릭스와 혼합하여 고체 전해질막 1S1MP, 1S2MP 및 1S3MP를 제조하였으며, 그 중 1S3MP 이미지를 도 4에 나타내었다. 또한, IR 스펙트럼(도 15), XPS(도 16) 및 EDX(도 17) 분석을 통해 혼합된 성분들의 존재를 확인하였으며, SEM 이미지(도 18)를 통해 1S1M, 1S2M, 1S3M의 입자 형태가 고체 전해질막에 유지되고 있음을 확인하였다.

[0071]

시험예 2. 임피던스 장비를 이용한 온도 증가에 따른 수소 이온 전도도 및 활성화 에너지 평가

[0072]

(1) 분말화된 1S1M 시료를 압축기를 이용하여 펠렛의 형태로 변형하였다. 이어서, 자체 제작한 백금 전극에 상기 펠렛을 놓고, 상대습도가 90%로 고정된 항온습습기에서 온도를 변화시키면서 임피던스 장비(Solartron SI 1260) 장비를 이용해 수소 이온 전도성 및 활성화 에너지 값을 평가하였다.

[0073]

구체적으로, 하기 도 2의 (b)는 1S1M의 90% RH 및 다양한 온도 범위에서의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)이며, (c)는 1S1M의 활성화 에너지(Activation energy)를 나타낸 것이고, (d)는 종래 보고된 고체 전해질의 활성화 에너지들과 비교 결과를 나타낸 다이어그램이다($> 0.01 \text{ S cm}^{-1}$ & $< 0.35 \text{ eV}$). (1S1M: red, BUT-8(Cr)_a: black, 1ES: green, PCMOF_{21/2}(Pz): blue, TfOH@MIL-101: magenta, PCMOF_{21/2}(tz): yellow, UiO-66(SO₃H)₂: dark yellow, 1S: navy, HOF-GS-11: purple, H⁺@Ni₂(dobdc)(H₂O)₂ (pH = 2.4): wine, H⁺@Ni₂(dobdc)(H₂O)₂ (pH = 1.8): olive, PCMOF_{21/2}: dark cyan, Nafion: royal, BUT-8(Cr): orange, MIL-101-SO₃H: violet, Fe-CAT-5: pink, H₃PO₄@MIL-10141: gray

[0074]

(종래 문헌 목록: (1) BUT-8(Cr)_a, BUT-8(Cr), MIL-101-SO₃H: F. Yang, G. Xu, Y. Dou, B. Wang, H. Zhang, H. Wu, W. Zhou, J.-R. Li and B. Chen, Nat. Energy, 2017, 2, 877-883., (2) 1ES: D. W. Kang, J. H. Song, K. J. Lee, H. G. Lee, J. E. Kim, H. Y. Lee, J. Y. Kim and C. S. Hong, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 17492-17498., (3) PCMOF_{21/2}(Pz), PCMOF_{21/2}(tz): S. Kim, B. Joarder, J. A. Hurd, J. Zhang, K. W. Dawson, B. S. Gelfand, N. E. Wong and G. K. H. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 1077-1082., (4) TfOH@MIL-101: D. N. Dybtsev, V. G. Ponomareva, S. B. Aliev, A. P. Chupakhin, M. R. Gallyamov, N. K. Moroz, B. A. Kolesov, K. A. Kovalenko, E. S. Shutova and V. P. Fedin, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 5161-5167., (5) UiO-66(SO₃H)₂: W. J. Phang, H. Jo, W. R. Lee, J. H. Song, K. Yoo, B. Kim and C. S. Hong, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 5142-5146., (6) 1S: D. W. Kang, K. S. Lim, K. J. Lee, J. H. Lee, W. R. Lee, J. H. Song, K. H. Yeom, J. Y. Kim and C. S. Hong, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 16123-16126., (7) HOF-GS-11: A. Karmakar, R. Illathvalappil, B. Anothumakkool, A. Sen, P. Samanta, A. V. Desai, S. Kurungot and S. K. Ghosh, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 10667-10671., (8) H⁺@Ni₂(dobdc)(H₂O)₂, H⁺@Ni₂(dobdc)(H₂O)₂: A. Karmakar, R. Illathvalappil, B. Anothumakkool, A. Sen, P. Samanta, A. V. Desai, S. Kurungot and S. K. Ghosh, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 10667-10671., (9) PCMOF_{21/2}: S. Kim, K. W. Dawson, B. S. Gelfand, J. M. Taylor and G. K. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 963-966., (10) Nafion: R. C. T. Slade, A. Hardwick and P. G. Dickens, Solid State Ionics, 1983, 9, 1093-1098., (11) Fe-CAT-5: N. T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gandara, C. A. Trickett, H. M. Jeong, K. E. Cordova and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 15394-15397., (12) H₃PO₄@MIL-101: V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, D. N. Dybtsev, E. S. Shutova and V. P. Fedin, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 15640-15643.

[0075]

측정 결과, 본 발명에 따른 1S1M은 30 °C에서 $1.92 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 보였으며 70 °C에서는 $2.35 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 보였다. 이 값은 현재까지 개발된 다공성 유기물질 중 최상위 값이며 다공성 물질 전반에 관하여도 매우 상위의 값으로 확인되었다. 또한, 종래 양성자 전도성 물질에 대해 보고된 값 중 가장 낮은 활성화 에너지

값(0.075 eV)을 가지는 것으로 확인되었다. 이러한 예외적으로 낮은 활성화 에너지는 온도에 따른 최소 전도도 변화를 제공하며 이를 통해 연료 전지 애플리케이션에 이상적인 성능을 제공할 수 있다. 이처럼, 높은 양성자 전도도와 낮은 활성화 에너지를 얻기 위해서는 양성자 공여자가 중요한 역할을 하게 되는데, 본 발명에 따라 제조된 고체 전해질용 조성물 1S1M 내지 1S3M은 골격에 공유 결합된 술폰산기 뿐만 아니라, 기공에 함침된 황산기가 양성자 공여체로 역할을 수행하여 효과적인 수-중재(water-mediated) 전도 경로를 구성하여 낮은 활성화 에너지를 유도할 수 있다.

[0076] (2) 고체 전해질막 1S50P, 1S60P를 자체 제작한 백금 전극에 놓고, 상대습도가 90%로 고정된 항온항습기에서 온도를 변화시키면서 임피던스 장비(Solartron SI 1260) 장비를 이용해 수소 이온 전도성 및 활성화 에너지 값을 평가하였으며, 그 결과를 하기 도 3의 (c) 및 (d)에 나타내었다. 측정 결과, 1S50P 및 1S60P는 각각 30 °C 및 90% RH의 조건하에서 1.82×10^{-3} 및 $5.54 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도 값을 나타내었으며, 80 °C 및 90% RH의 조건하에서 4.06×10^{-3} 및 $8.83 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 증가하는 것으로 나타났는바, 화합물 1S의 질량 백분율이 증가할수록 전도도가 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해, 1S50P와 1S60P의 성능이 전도성 화합물 1S에 의해 생성된 고체 전해질막의 퍼콜레이션 경로(percolation pathway)와 관련되어 있음을 확인하였다.

[0077] (3) 고체 전해질막 1S1MP, 1S2MP, 1S3MP를 자체 제작한 백금 전극에 놓고, 상대습도가 90%로 고정된 항온항습기에서 온도를 변화시키면서 임피던스 장비(Solartron SI 1260) 장비를 이용해 수소 이온 전도성 및 활성화 에너지 값을 평가하였으며, 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다. 측정 결과, 1S1MP는 80 °C에서 $4.48 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 보였으며, 1S2MP는 $6.26 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 보였으며, 1S3MP는 $2.13 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 보였는바, 양성자 전도도가 매우 높은 것으로 나타났다. 또한, 각각의 활성화 에너지는 각각 0.082, 0.047, 0.039 eV로 매우 낮은 것으로 확인되었다.

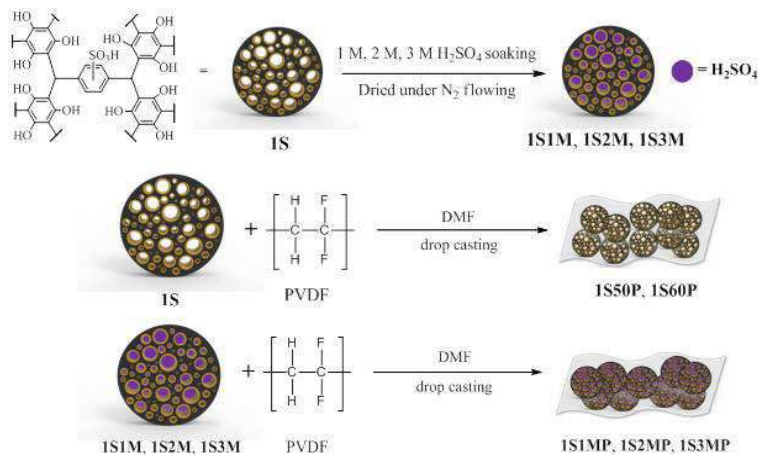
[0079] **시험예 3.** 장시간 수소 이온 전도도 유지 평가

[0080] 고체 전해질막 1S3MP의 장기간의 안정적인 성능 유지가 가능한지를 평가하기 위해, 80 °C, 상대습도 90%의 조건에 노출시킨 후 일주일 이 될 때마다 수소 이온 전도성을 평가하였다.

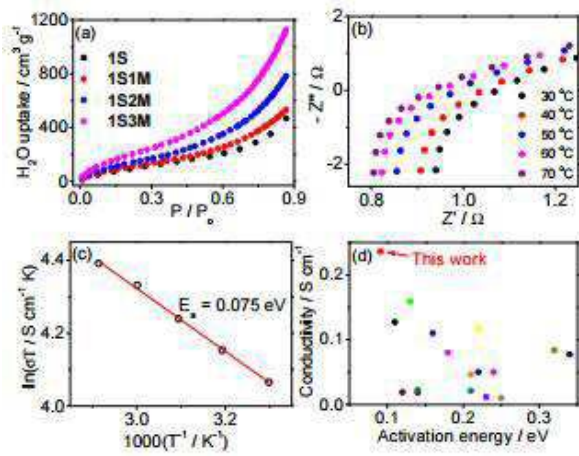
[0081] 측정 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이, 최초의 성능을 최소 10일 이상 유지하였으며, 이를 통해 본 발명에 따른 고체 전해질막의 성능 안정성으로 인해 연료전지에 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

도면

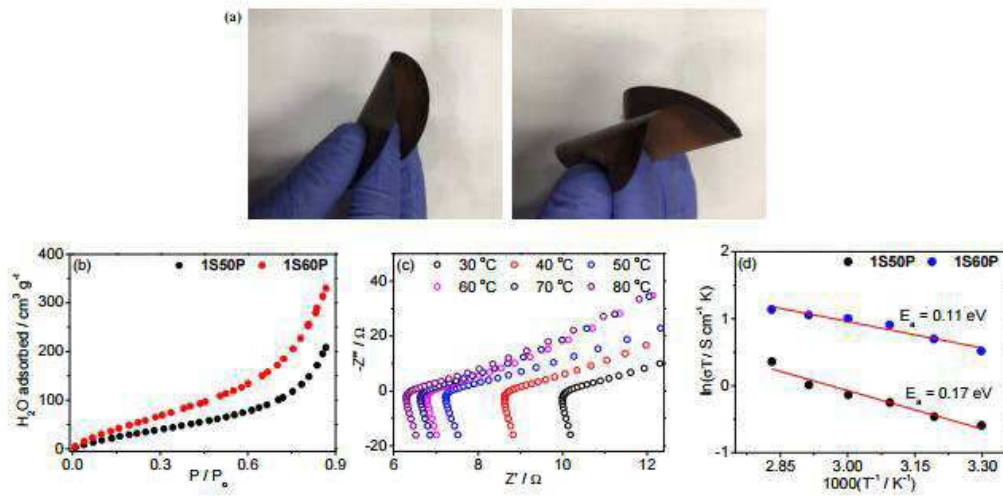
도면1



도면2



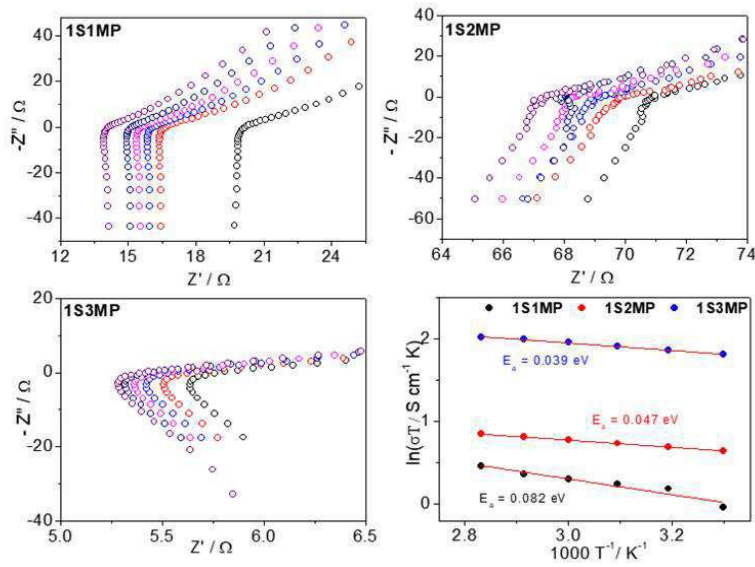
도면3



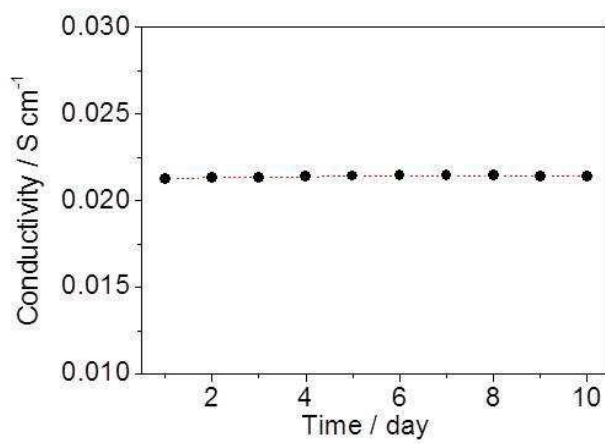
도면4



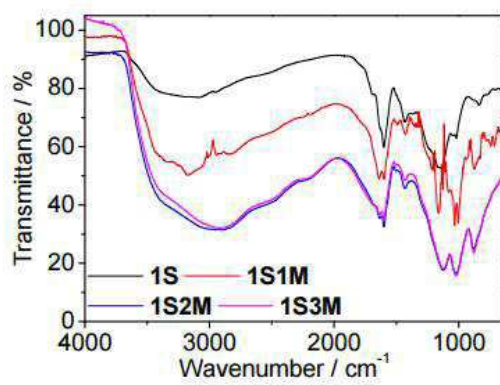
도면5



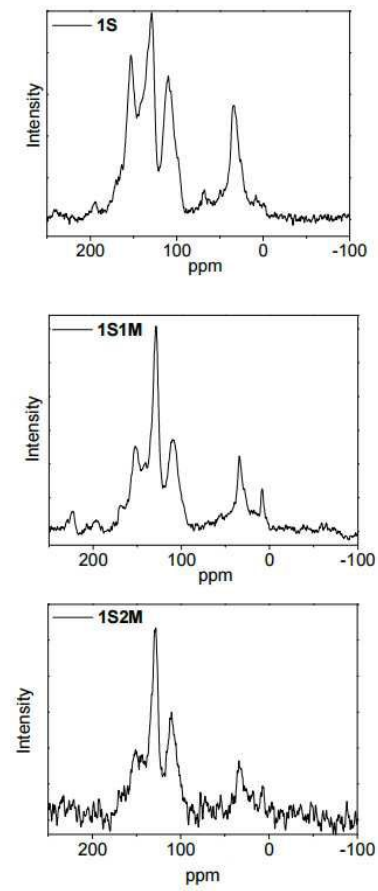
도면6



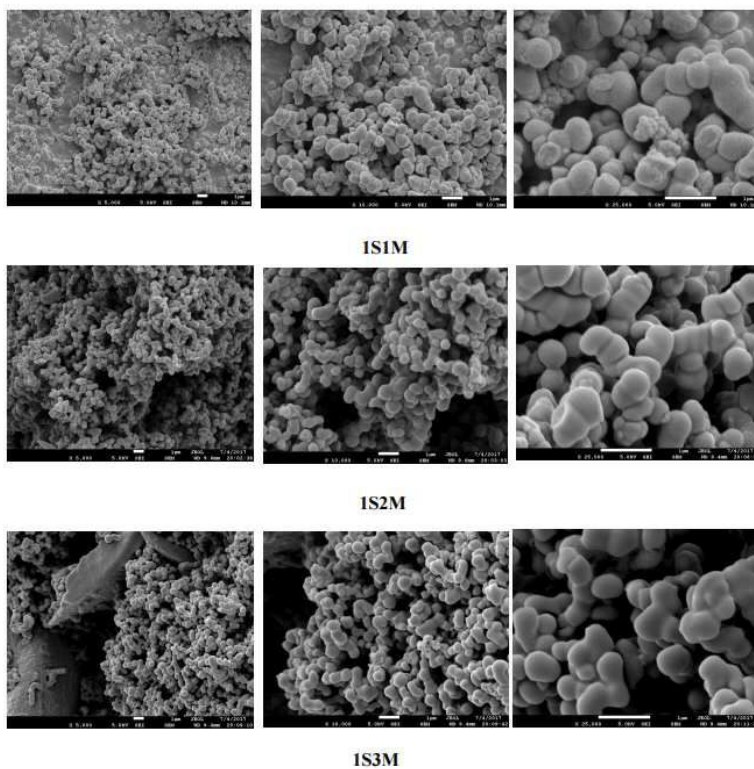
도면7



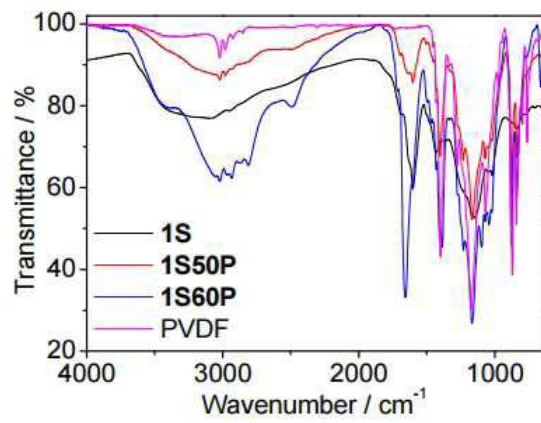
도면8



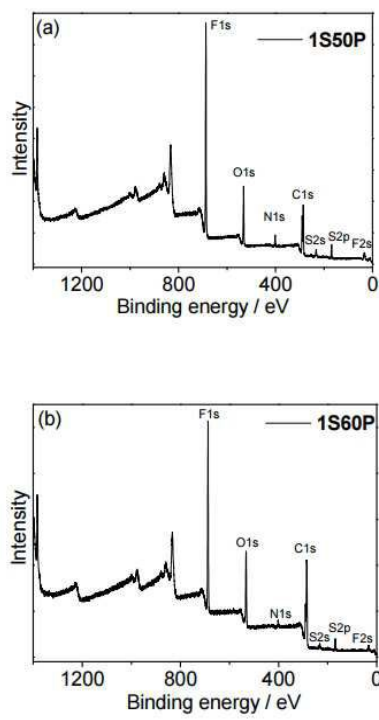
도면9



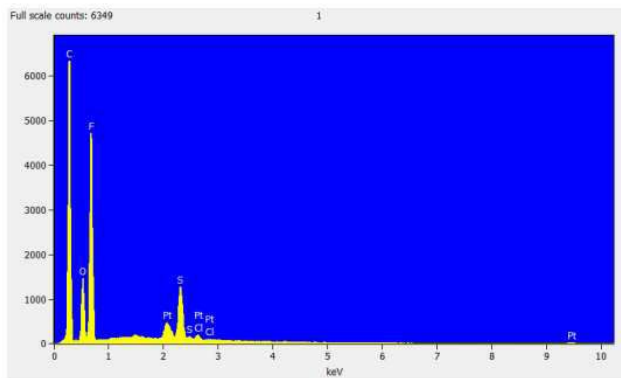
도면10



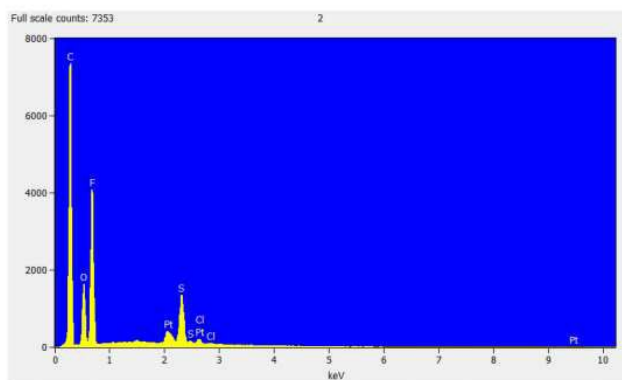
도면11



도면12

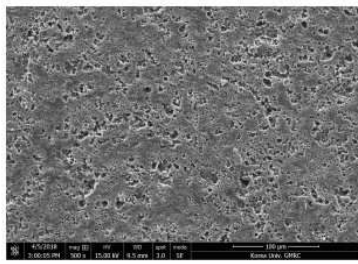


(a)

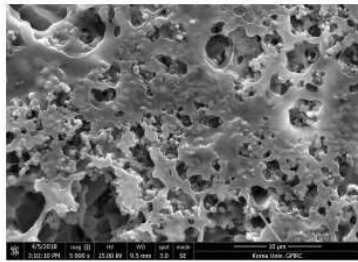


(b)

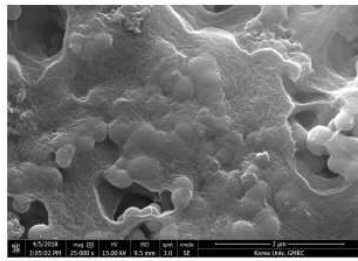
도면14



(a) x 500

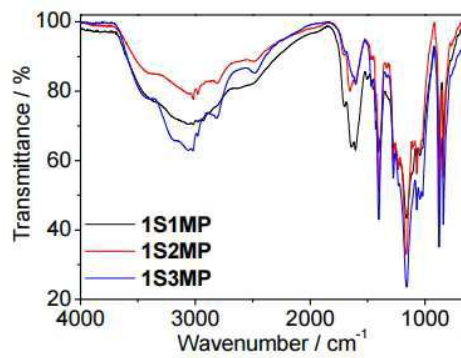


(b) x 5,000

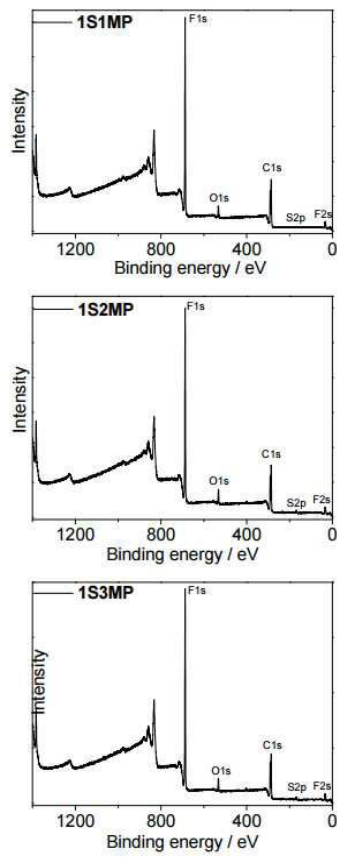


(c) x 25,000

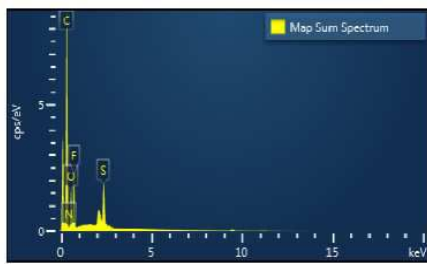
도면15



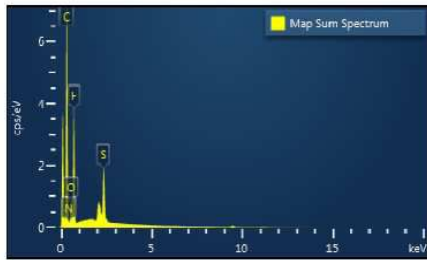
도면16



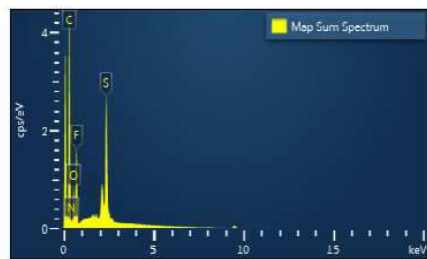
도면17



(a)

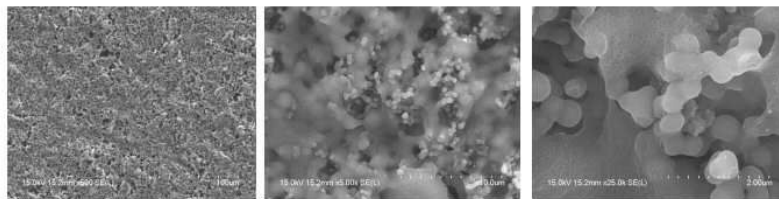


(b)

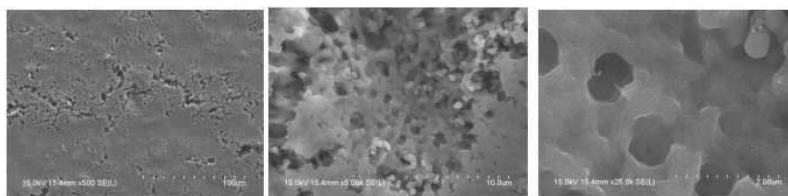


(c)

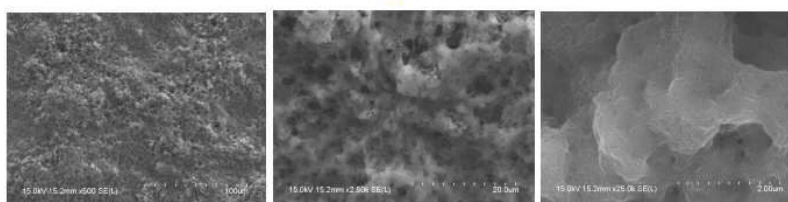
도면18



(a)



(b)



(c)