



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0028845
(43) 공개일자 2019년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1027 (2016.01) H01M 8/083 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01) H01M 8/103 (2016.01)
H01M 8/1081 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1027 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0115633

(22) 출원일자 2017년09월11일

심사청구일자 2017년09월11일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

임해량

인천광역시 남동구 인주대로623번길 55, 1302호(구월동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

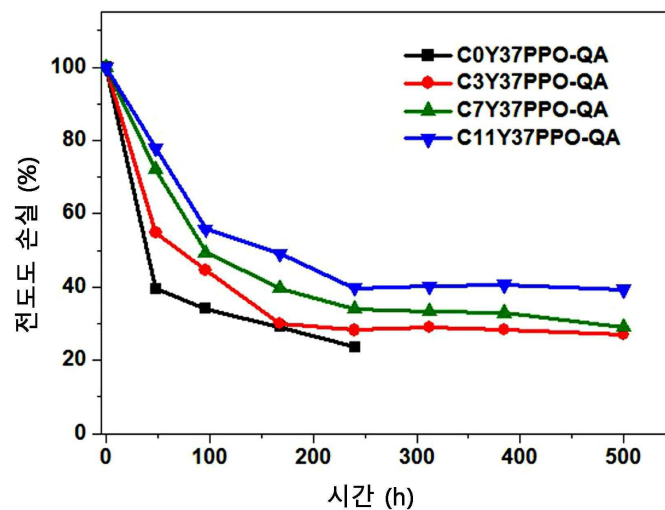
(54) 발명의 명칭 코움 구조를 갖는 폴리페닐렌 옥사이드 고분자를 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 코움 구조를 갖는 폴리페닐렌옥사이드계 고분자, 이를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 함수율을 증가시키기 위하여 소수성 부분에 코움 구조가 도입된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자로 박막을 제조하여 연료전지용 음이온 교환막에 응용하는 기술에 관한 것이다.

본 발명은, 고분자의 친수성 전도기(친수성 부분)가 아닌 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 주쇄 내에서 소수성 부분에 코움 구조(comb)의 긴 알킬기를 도입함으로써, IEC의 증가없이 고온과 저온에서 우수한 이온 전도도를 나타내며, 함수율 대비 치수 변화가 낮아 기계적 물성이 안정적이며, 알칼리 안정성 또한 현저히 개선한 것으로, 연료전지용 음이온 교환막으로 상용화할 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 8/103 (2013.01)

H01M 8/1081 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015M1A2A2058013

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

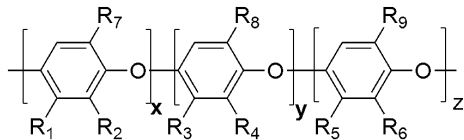
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막.

<화학식 I>



상기 화학식 I에서,

상기 R₁은 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 R₃은 $-(R_{10})N^+(R_{11}R_{12}R_{13})$ 의 4급 암모늄기이고,

상기 R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉는 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃은 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 x, y, z는 각각 임의의 반복단위이고, x, y, z는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.01 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $x+y+z=1$ 이며, x, y 또는 z가 0인 경우는 없다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서, R₁은 직쇄형 탄소수 10 내지 15의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉는 서로 동일하며, 직쇄형 탄소수 1 내지 4의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 I에서, 상기 R₅는 수소이고, 상기 R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃은 직쇄형 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 I에서, x는 0.03 내지 0.11이고, y는 0.3 내지 0.4인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, x 는 0.11이고, y 는 0.37인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 연료전지용 음이온 교환막은 95~100% 상대습도 및 20~100 °C에서 수산화이온 전도도가 39 내지 110 mS/cm 인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막.

청구항 7

제1항에 따른 연료전지용 음이온 교환막을 포함하는 전지용 분리막.

청구항 8

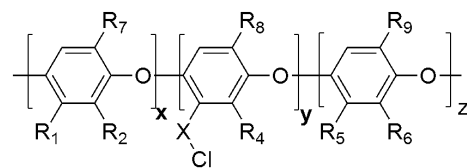
제7항에 따른 전지용 분리막을 포함하는 연료전지.

청구항 9

I) 하기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 유기용매에 녹인 고분자 용액에 음이온 교환기를 갖는 화합물을 첨가하고 반응시켜 제1항 기재의 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 얻는 단계; 및

II) 상기 I) 단계에서 얻은 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막의 제조방법.

<화학식 II>



(상기 화학식 II에서 $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 및 x, y, z 는 상기 화학식 I에서 정의한 바와 같고,

상기 화학식 II에서 X 는 단일결합이거나, $(CH_2)_q$ ($1 \leq q \leq 4$)이다.)

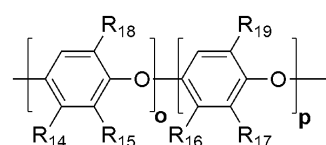
청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는,

- 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 알루미늄 클로라이드와 라우릴로 클로라이드와 반응시켜 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성하는 단계;
- 상기 a) 단계의 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 환원시켜, 하기 화학식 III으로 표시되는 반복단위를 갖는, 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성하는 단계; 및
- 상기 b) 단계의 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 징크 클로라이드와 클로로메틸메틸에테르와 반응시키는 단계;를 통해 제조된 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막의 제조방법.

<화학식 III>



(상기 화학식 III에서 R_{14} 는 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉는 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 o, p는 각각 임의의 반복단위이고, o, p는 각각 반복단위 내 물분율로서 $0.0 \leq o \leq 0.9$, $0.1 \leq p \leq 0.9$, $o+p=1$ 이다.)

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 음이온 교환기를 갖는 화합물은 4급 암모늄인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 I) 단계에서 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자와 음이온 교환기를 갖는 화합물의 혼합 중량비는 1 : 0.1 내지 1인 것을 특징으로 하는 연료전지용 음이온 교환막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코움 구조를 갖는 폴리페닐렌옥사이드계 고분자, 이를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 함수율을 증가시키기 위하여 소수성 부분에 코움 구조가 도입된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자로 박막을 제조하여 연료전지용 음이온 교환막에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음이온 교환막(anion exchange membrane)은 양이온 교환막(proton exchange membrane)에 비해 상대적으로 이온 전도도가 낮고, 고온의 알칼리 조건하에서 화학적 안정성이 떨어진다는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 다양한 연구들이 진행되어 오고 있다.

[0003] 음이온 교환막은 grotthuss mechanism와 vehicle mechanism의 이온 전도 메커니즘에 의해 작동된다고 알려져 있으며, 이 과정에서 물은 수산화이온(OH⁻)전도의 중요한 매개체이다. 즉, 음이온 교환막의 함수율이 증가하면, 전도기와 수산화이온간의 해리가 용이하게 이루어지게 된다. 이로 인해 궁극적으로 확산되는 수산화이온의 양이 증가하게 되므로, 이온전도도가 향상하게 되며 알칼리에 대한 안정성도 개선되는 것이다.

[0004] 음이온 교환막에서 함수율을 높이기 위한 일반적인 방법으로는 고분자 무게(g)당 이온 전도기(meq)의 단위인 IEC를 향상시키는 것이다. 그러나 극도(매우 높은 온도)의 IEC 증가는 막의 물성을 감소시키게 되고, 심한 경우에는 막의 형태조차 유지할 수 없을 정도로 나빠지게 되기 때문에 연료전지 작동에 큰 문제를 일으킬 소지가 있다.

[0005] 따라서 상술한 문제점을 인지하여 본 발명자는 IEC의 증가 없이 함수율만을 증가시키고자 예의 노력하였고, 그 결과 소수성 고분자 주쇄에 코움 형태(comb)의 긴 사슬기가 도입된 새로운 구조의 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0032876호

발명의 내용

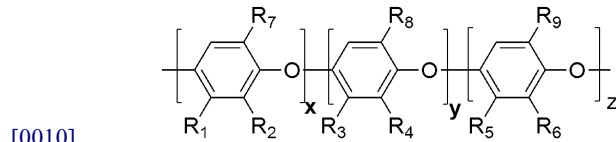
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이온 교환 능력의 증가없이 함수율, 수산화이온 전도도를 향상시키고, 우수한 알칼리 안정성을 갖는, 소수성 부분에 코움 구조를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 박막을 기반으로 하는 연료전지용 음이온 교환막 및 이의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막을 제공한다.

[0009] <화학식 I>



[0011] 상기 화학식 I에서,

[0012] 상기 R₁은 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0013] 상기 R₃은 $-(R_{10})N^+(R_{11}R_{12}R_{13})$ 의 4급 암모늄기이고,

[0014] 상기 R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉는 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0015] 상기 R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃은 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0016] 상기 x, y, z는 각각 임의의 반복단위이고, x, y, z는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.01 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $x+y+z=1$ 이며, x, y 또는 z가 0인 경우는 없다.

[0017] 상기 화학식 I에서, R₁은 직쇄형 탄소수 10 내지 15의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉는 서로 동일하며, 직쇄형 탄소수 1 내지 4의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0018] 상기 화학식 I에서, 상기 R₅는 수소이고, 상기 R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃은 직쇄형 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것일 수 있다.

[0019] 상기 화학식 I에서, x는 0.03 내지 0.11이고, y는 0.3 내지 0.4인 것일 수 있다.

[0020] 상기 화학식 I에서, x는 0.11이고, y는 0.37인 것일 수 있다.

[0021] 상기 연료전지용 음이온 교환막은 95~100% 상대습도 및 20~100 °C에서 수산화이온 전도도가 39 내지 110 mS/cm 인 것일 수 있다.

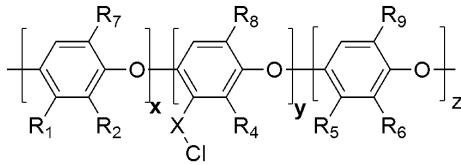
[0022] 본 발명은 상기 연료전지용 음이온 교환막을 포함하는 전지용 분리막을 제공한다.

[0023] 본 발명은 상기 전지용 분리막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0024] 본 발명은 I) 하기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 유기용매에 녹인 고분자 용액에 음이온 교환기를 갖는 화합물을 첨가하고 반응시켜 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 얻는 단계; 및

[0025] II) 상기 I) 단계에서 얻은 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0026] <화학식 II>



[0027]

[0028] (상기 화학식 II에서 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 x, y, z는 제1항의 화학식 I에서 정의한 바와 같고,

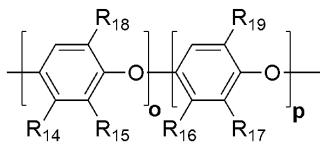
[0029] 상기 화학식 II에서 X는 단일 결합, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이다.)

[0030] 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는, a) 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 알루미늄 클로라이드와 라우릴로 클로라이드와 반응시켜 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성하는 단계;

[0031] b) 상기 a) 단계의 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 환원시켜, 하기 화학식 III으로 표시되는 반복단위를 갖는, 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성하는 단계; 및

[0032] c) 상기 b) 단계의 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 징크 클로라이드와 클로로메틸메틸에테르와 반응시키는 단계;를 통해 제조된 것일 수 있다.

[0033] <화학식 III>



[0034]

[0035] (상기 화학식 III에서 R₁₄는 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉는 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며, 상기 o, p는 각각 임의의 반복단위이고, o, p는 각각 반복단위 내 몰분율로서 0.0 ≤ o ≤ 0.9, 0.1 ≤ p ≤ 0.9, o + p = 1 이다.)

[0036] 상기 음이온 교환기를 갖는 화합물은 4급 암모늄인 것일 수 있다.

[0037] 상기 I) 단계에서 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자와 음이온 교환기를 갖는 화합물의 혼합 중량비는 1 : 0.1 내지 1인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명은, 고분자의 친수성 전도기(친수성 부분)가 아닌 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 주쇄 내에서 소수성 부분에 코움 구조(comb)의 긴 알킬기를 도입함으로써, IEC의 증가없이 고온과 저온에서 우수한 이온 전도도를 나타내며, 함수율 대비 치수 변화가 낮아 기계적 물성이 안정적이며, 알칼리 안정성 또한 현저히 개선한 것으로, 연료전지용 음이온 교환막으로 상용화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 합성에 2 내지 5에 따른 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 ¹H-NMR 그래프이다. 구체적으로 도 1a는 화학식 2의 acyl-PPO 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼이고, 도 1b는 화학식 3의 Racyl-PPO 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼이며, 도 1c는 화학식 4의 C₁₁Y₃₇PPO-Cl 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼이며, 도 1d는 화학식 5의 C₁₁Y₃₇PPO-QA 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(PPO), 화학식 2의 acyl-PPO 고분자, 화학식 3의 Racyl-PPO 고분자 및 화학식 4의 C₁₁Y₃₇PPO-Cl 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 3a는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(PPO), 화학식 2의 acyl-PPO 고분자, 화학식 3의 Racyl-PPO 고분자 및 화

항식 4의 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ 고분자 각각을 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 3b는 비교예 1의 $C_0Y_{37}PPO-Cl$ 고분자, 합성에 7의 $C_3Y_{37}PPO-Cl$ 고분자, 합성에 8의 $C_7Y_{37}PPO-Cl$ 고분자 및 합성에 9의 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ 고분자 각각을 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에 따른 연료전지용 음이온 교환막의 20℃, 40℃, 60℃ 및 80℃에서, 100% 상대습도(RH) 조건에서 수산화이온 전도도(hydroxide conductivity) 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 합성에 7 내지 9 및 비교예 1에 따라 제조된 $C_nY_{37}PPO-Cl$ 의 가열 조건에 따른 DSC 특성을 나타낸 DSC 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에 따라 제조된 연료전지용 음이온 교환막의 신장율(%)에 따른 스트레스(MPa) 변화를 관찰하여 나타낸 그래프이다.

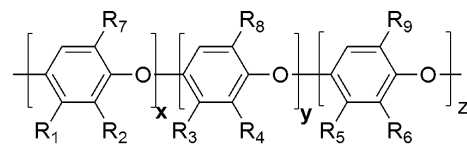
도 7은 80℃ 조건 하에서, 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막을 1M KOH 용액에 침지시킨 후, 수산화이온 전도도의 손실정도(conductivity loss, %)를 시간별로 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서는 본 발명에 따른 연료전지용 음이온 교환막 및 그 제조방법에 관하여 실시예 및 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다.

본 발명에서는 하기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막을 제공한다.

<화학식 I>



상기 화학식 I에서,

상기 R_1 은 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 R_3 은 $-(R_{10})N^+(R_{11}R_{12}R_{13})$ 의 4급 암모늄기이고,

상기 R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 는 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 은 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 x , y , z 는 각각 임의의 반복단위이고, x , y , z 는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.01 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $x+y+z=1$ 이며, x , y 또는 z 가 0인 경우는 없다.

또한 상기 화학식 I에서, 상기 아래 첨자 x , y , z 를 가지는 각각의 페닐렌 성분의 배열은 임의로 되거나 하나의 블록으로 정해진 것일 수 있다.

상기 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는, 폴리(페닐렌 옥사이드) 반복단위를 골격(backbone)으로 하고, 그 측쇄에 적어도 하나의 전도성 작용기(바람직하게는 음이온 교환성 작용기)를 갖고, 나머지 일부의 측쇄에 긴 알킬기를 갖는 것으로, 상기 화학식 I에서 정의한 반복단위의 구조를 가지며 화학적·열적 안정성이 우수하다.

특히 상기 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는, 상기 화학식 I에서 R_1 은 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, R_3 은 $-(R_{10})N^+(R_{11}R_{12}R_{13})$ 의 4급 암모늄기인 것이 바람직한데, 이는 폴리(페

닐렌 옥사이드)에 기초한 폴리머에 긴 알킬기 사슬로 이루어진 코움 구조가 친수성 부분(음이온 교환기)이 아닌, 음이온 교환기가 없는 소수성 부분에 도입된 것이다. 이의 고분자 형태와 특성을 비롯하여 음이온 교환막에 대한 특성들을 광범위하게 조사한 결과로부터 상기 코움 구조의 긴 알킬기가 친수성 부분(음이온 교환기)에 도입되거나, 긴 알킬기없이 음이온 교환기만 도입된 경우, IEC는 증가할지 모르나 고온에서 알칼리 안정성 및 기계적 안정성과 수산화이온 전도도 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0053] 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 10,000 내지 1000,000의 수평균 분자량(M_n) 또는 10,000 내지 10,000,000의 중량평균 분자량(M_w)을 갖는 것일 수 있다. 상기 수평균 분자량 혹은 중량평균분자량이 10,000 미만일 경우, 제조된 음이온 교환막이 끈적이기 쉬우며, 수평균 분자량 혹은 중량평균 분자량이 각각 1,000,000 혹은 10,000,000을 초과할 경우 용매 내에서 상기 고분자의 용해성이 감소하게 된다. 경우에 따라서는 상기 고분자를 제막하여 형성된 음이온 교환막의 유리전이온도가 감소하거나, 용매 내에서 용해성이 악화되는 문제가 발생할 수 있다.

[0054] 구체적으로 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 상기 화학식 I에서, R_1 은 직쇄형 탄소수 10 내지 15의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 는 서로 동일하며, 직쇄형 탄소수 1 내지 4의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, 나아가 상기 화학식 I에서, 상기 R_5 는 수소이고, 상기 R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 은 직쇄형 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것이 보다 더 바람직하다.

[0055] 본 발명의 연료전지용 음이온 교환막에서 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 보다 향상된 수산화이온 전도도, 함수율 및 알칼리 안정성과 더불어 안정된 기계적 물성을 갖도록 하기 위해서, 상기 화학식 I에서, 상기 x 는 0.03 내지 0.11이고, y 는 0.3 내지 0.4인 것을 사용함으로써, 측쇄에 결합한 적정량의 비율로 긴 알킬기가 도입되어 고분자 주쇄 간의 상호작용을 약하게 만들어 추가적인 자유부피(free-volume)을 가지게 되므로, 상대적으로 수분을 더 많이 함유할 수 있도록 할 뿐만 아니라, 고온과 저온에서 우수한 수산화이온 전도도를 얻을 수 있으며, 증가된 함수율에 반해 치수 변화가 낮고, 알칼리 안정성이 현저히 개선된 것을 알 수 있다. 가장 바람직하게는 x 는 0.11이고, y 는 0.37일 경우, IEC의 증가없이, 음이온 교환기가 도입된 종래 폴리(에틸렌 옥사이드) 고분자 보다 수산화이온 전도도, 함수율 및 알칼리 안정성을 유의미한 범위 이상으로 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0056] 본 발명의 상기 화학식 I로 표시되는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는, 고분자 골격을 가교시킴으로써, 기계적 물성의 향상 및 화학적 안정성을 도모하여 연료전지의 음이온 교환막에 사용할 수 있고, 이의 두께는 40 내지 50 μm 인 것이 보다 바람직하다.

[0057] 그러므로 본 발명에서는 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(이때, n 은 0.03~0.11, m 은 0.37, z 는 0.52~0.6)로 얻어지는 연료전지용 음이온 교환막의 두께가 40 내지 50 μm 로 매우 얇은 것을 사용함으로써, 연료전지 적용시 최적으로 음이온 교환막이 형성될 수 있으므로, 구조 안정성이 매우 높아지기 때문에 보다 더 바람직하다 할 것이다. 이때, 상기 음이온 교환막의 두께가 40 μm 미만이면 높은 작동압력에 견디기 어렵고, 그 두께가 50 μm 를 초과하면 수산화 이온 전달에 대한 저항성에 문제가 생길 수 있다. 나아가 고분자 사슬 간에 밀집되는 정도를 조절함과 동시에 이온 교환 용량을 최대한 확보할 수 있으므로, 화학적·열적 안정성이 우수한 특성에 더하여 연료전지용 음이온 교환막에 적용할 수 있는 것이다.

[0058] 따라서 상술한 구성요소의 조합으로 제조된 상기 연료전지용 음이온 교환막은, 종래 음이온 교환기만 도입된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자보다, 하기 식 1에 의해 계산되는 이온 교환 용량이 0.28 meq/g 더 낮음에도 불구하고, 함수율은 10~12% 더 높고, 수산화이온 전도도는 8~17 mS/cm 더 높은 39~110 mS/cm인 것을 특징으로 하며, 나아가 알칼리 화합물에 대한 화학적·열적 안정성이 우수하고, 음이온 교환 성능이 뛰어날 뿐만 아니라, 특히 간단하고 친환경적인 열처리 공정에 의하여 저비용, 고효율로 박막의 형성이 가능하다는 장점을 갖는다. 이러한 특성들을 동시에 만족하기 위해서는 앞서 서술한 조건을 모두 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0059] [식 1]

$$IEC_{exp} \text{ (meq/g)} = \frac{V_{0NaOH} C_{NaOH} - V_{xNaOH} C_{NaOH}}{W_{dry}}$$

[0060]

[0061] 상기 식에서, 상기 V_{0NaOH} 와 V_{xNaOH} 는 각각의 박막 혹은 박막이 존재하지 않는 조건에서 적정시 소비된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH} 는 표준 옥살릭 산 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰 농도이며, W_{dry} 는 건조된 박막의 무게이다. 구체적인 내용은 후술하는 실험예(도 4 및 표 1)에 서술되어 있으므로, 생략하기로 한다.

[0062]

다시 말해 본 발명에 따른 음이온 교환막은, 전도도 및 함수율을 증가시키기 위해 IEC를 증가시키거나 알킬기를 전도기에 도입하여 모폴로지를 개선하는 것이 대부분인데 반해, 본 발명은 이와는 전혀 다르게 긴 알킬사슬로 이루어진 코움구조를 암모늄 등의 이온 전도기를 갖는 친수성 영역이 아니라, 전도기가 없는 소수성 영역에 도입함으로써, IEC의 증가없이 함수율 및 전도도, 알칼리 안정성만을 개선하였으며, 이를 통해 IEC 증가에 의한 부정적인 효과 혹은 부작용의 발생을 현저히 감소시켰다.

[0063]

또한, 본 발명은 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 구조는, 폴리(페닐렌 옥사이드)의 주쇄 내에 friedel-crafts 아크릴화로 탄소수 6 이상(바람직하게 탄소수 12)의 알킬 결사슬을 도입함으로써, 선택적으로 벤질 위치가 아크릴기로 치환된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 얻고, 트리에틸실란과 트리플루오로아세트산을 사용하여 케톤기를 수소로 환원한 다음, 음이온 교환기를 도입하기 위하여 촉매($ZnCl_2$)와 단량체(CMME)를 첨가하여 클로로메틸화 시킴으로써, 다른 벤질 위치에 선택적으로 클로로메틸기를 도입하였고, 여기에 음이온 교환기를 갖는 화합물과 반응시킴으로써, 제조되는 것을 기본으로 한다.

[0064]

또한, 폴리(에틸렌 옥사이드) 고분자의 벤질 위치가 아크릴기로 치환됨으로써, 합성된 아크릴화된 폴리(에틸렌 옥사이드) 중간체를 형성하고, 환원한 다음, 이를 다시 클로로메틸화한 후, 음이온 교환기를 갖는 화합물을 첨가하여 반응시킴으로써 합성되는 것인바, 본 발명에서는 하기와 같은 단계를 포함하는 연료전지용 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0065]

I) 하기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 유기용매에 녹인 고분자 용액에 음이온 교환기를 갖는 화합물을 첨가하고 반응시켜 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 얻는 단계; 및

[0066]

II) 상기 I) 단계에서 얻은 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 박막을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0067]

본 발명에 따른 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 통상 알칼리성(높은 pH) 조건에서의 낮은 안정성 때문에 음이온 교환막 알칼리성 연료 전지(AEMFC)에서 실제적인 사용은 제한되며, 또한 물에서 H^+ 의 이동도에 비해 OH^- 이온의 낮은 전기화학적 이동도 때문에 높은 OH^- 이온 전도도를 달성할 수 없다는 단점을 가지고 있었다. 종래에는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 단순히 음이온 교환기를 도입하거나, 음이온 교환기에 친수성 작용기를 치환하는 등, IEC를 개선하기 위한 방향만을 제안해왔다. 상술한 바와 같이 IEC를 향상시킬 경우 이온전도도가 개선되긴 하지만, 막의 물성이 연료전지 구동에 악영향을 줄 정도로 현저히 나빠지거나 막의 형태를 유지할 수 없게 될 뿐만 아니라, 고온에서 사용이 제한적이라는 등의 문제가 발생하였다.

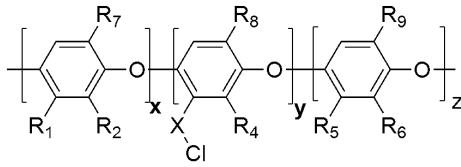
[0068]

따라서 본 발명에서는 종래 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자가 가지고 있던 문제점을 해결함과 동시에 IEC 증가없이 함수율, 수산화이온 전도도 및 알칼리 안정성을 동시에 가지는, 음이온 교환막으로 활용할 수 있는 폴리(페닐렌 옥사이드) 기반 고분자를 제조하고자 한다.

[0069]

우선, I) 하기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 유기용매에 녹인 고분자 용액에 음이온 교환기를 갖는 화합물을 첨가하고 반응시켜 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 얻는다.

[0070] <화학식 II>



[0071]

[0072] (상기 화학식 II에서 $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 및 x, y, z 는 상기 화학식 I에서 정의한 바와 같고, 상기 화학식 II에서 X는 단일결합이거나, $(CH_2)_q$ ($1 \leq q \leq 4$)이다.)

[0073] 상기 음이온 교환기를 갖는 화합물은 4급 암모늄(quaternary ammonium)을 사용하였고, 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자와 음이온 교환기를 갖는 화합물의 혼합 중량비는 1 : 0.1 내지 1인 것이 바람직하다.

[0074] 상기 I) 단계는 10 내지 100 °C에서 10 내지 50 시간 동안 교반하면서 수행되는 것일 수 있다.

[0075] 이어서, II) 상기 I) 단계에서 얻은 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 박막을 형성함으로써, 본 발명의 목적물인 연료전지용 음이온 교환막을 제조한다.

[0076] 이때, 상기 II) 단계는 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 용매를 사용하여 50~70 °C에서 10~30 시간동안 1차 열처리하고, 60~100 °C에서 1~5 시간동안 2차 열처리함으로써 박막을 형성한다.

[0077] 상기 본 발명에 따른 제법은 일반적으로 통용되는 비용매 유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS) 또는 열 유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)에 비하여 사용되는 고분자의 양이 적고, 제막공정 자체가 간단하면서도 짧기 때문에 그 제조단가에 있어서도 장점이 있다.

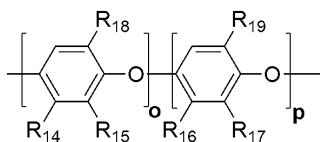
[0078] 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 하기 단계를 통해 제조된 것일 수 있다.

[0079] a) 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 알루미늄 클로라이드와 라우릴로 클로라이드와 반응시켜 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성하는 단계;

[0080] b) 상기 a) 단계의 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 환원시켜, 하기 화학식 III으로 표시되는 반복단위를 갖는, 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성하는 단계; 및

[0081] c) 상기 b) 단계의 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 징크 클로라이드와 클로로메틸메틸에테르와 반응시키는 단계;

[0082] <화학식 III>



[0083]

[0084] (상기 화학식 III에서 R_{14} 는 직쇄 또는 분지형 탄소수 6 내지 20의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0085] 상기 $R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}$ 는 서로 동일하거나 각각 독립적으로, 수소, 직쇄 또는 분지형 탄소수 1 내지 6의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0086] 상기 o, p는 각각 임의의 반복단위이고, o, p는 각각 반복단위 내 몰분율로서 $0.0 \leq o \leq 0.9$, $0.1 \leq p \leq 0.9$, $o+p=1$ 이다.)

[0087] 즉, 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 제조하기 위하여, 가장 먼저 a) 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 알루미늄 클로라이드와 라우릴로 클로라이드와 반응시켜 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성한다.

- [0088] 이때, 상기 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자, 알루미늄 클로라이드 및 라우릴로 클로라이드는 몰비가 5~10 : 1 : 1로 혼합된 것일 수 있고, 바람직하게는 8~9 : 1 : 1일 수 있다. 상술한 몰비로 혼합되고, 반응되어 제조된 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 아크릴화 비율이 1 내지 15%가 된다.
- [0089] 상기 a) 단계는 상온에서 1 내지 10 시간동안 교반하여 수행될 수 있다.
- [0090] 이후, b) 상기 a) 단계의 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 환원시켜, 상기 화학식 III으로 표시되는 반복단위를 갖는, 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성한다.
- [0091] 이때, 상기 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자에 트리에틸실란 및 트리플루오로아세트산을 첨가하여 수행되며, 상기 단계는 50 내지 150 ℃에서 10 내지 40 시간동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0092] 상기 b) 단계와 c) 단계 사이에, 상기 b) 단계로부터 얻어진 반응액을 KOH 용액을 이용하여 중성 pH가 될 때까지 적정하는 과정이 더 포함될 수 있다.
- [0093] 최종적으로 c) 상기 b) 단계의 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 징크 클로라이드와 클로로메틸메틸에테르와 반응시킴으로써, 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 제조한다.
- [0094] 이때, b) 단계의 환원된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자, 징크 클로라이드, 클로로메틸메틸에테르의 혼합 중량비는 0.5~1.5 : 0.05 : 0.75인 것이 바람직하다. 왜냐하면 상술한 중량비로 혼합되고, 반응되어 제조될 경우, 상기 화학식 II로 표시되는 반복단위를 갖는 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 클로로메틸화 비율이 10 내지 50%가 된다.
- [0095] 상기 화학식 I로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자는 상술한 일련의 과정에 따르며, 그 구체적인 합성방법 및 분석결과는 후술하는 실시예에 자세히 개시되어 있으므로 생략한다.
- [0096] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

- [0097] 본 발명에 따른 합성에 및 실시예에서 사용된 물질들은 다음과 같다.
- [0098] 21,000 g/mol의 분자량을 갖는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드)(poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide;PPO)와 PDI 2.37, 징크 클로라이드(zinc chloride;ZnCl₂, 98%), 라우로릴 클로라이드(lauroyl chloride, >98%), 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid, >99%), 트리에틸실란(triethylsilane, >98%)은 TCI로부터 구입하여 사용하였다.
- [0099] 클로로메틸메틸에테르(Chloromethyl methyl ether)(CMME, technical grade), 6-브로모헥사노일 클로라이드(6-bromohexanoyl chloride, 97%), 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, 99.99%), 클로로벤젠(chlorobenzene, 99.5%), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane)(DCE, anhydrous), 트리메틸아민(trimethyl amine;NMP, 99%)는 시그마 알드리치(sigma-Aldrich)로부터 구입하여 사용하였다. N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone;NMP, 99%)는 Daejung으로부터 구입하여 사용하였다. 모든 화합물은, 특별한 언급이 없는 이상, 일반적으로 판매되고 있는 것(commercial sources)을 사용하였다. 모든 실험은 증류수를 사용하여 수행하였다.

- [0100] [합성예 1 내지 3] 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드(poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)의 아크릴화(acylation)(acyl-PPO: 화학식 2)

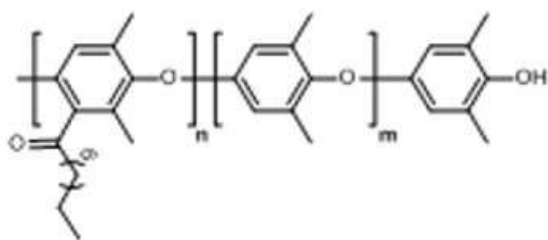
- [0101] <반응식 1>



- [0102]
- [0103] 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌) 옥사이드(이하, PPO라고도 한다)를 탄소수 11의 알킬기로 아크릴화하는 과정은

다음과 같다. 우선 자석 교반기(magnetic stirrer), 응축기(condenser) 및 질소 주입구(nitrogen inlet)가 구비되어 있는 500 ml 2구 플라스크를 준비하였다. 상기 준비된 플라스크에 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane) 100 ml에 용해된 PPO(폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌) 옥사이드) 6.0 g(50 mmol)을 투입하여 40 °C에서 완전히 용해시킨 후, 상온에서 식혀주었다. 다음 알루미늄 클로라이드(AlCl_3)(0.80 g, 6 mmol)와 라우릴 클로라이드(1.31 g, 6 mmol)을 첨가하여 혼합액을 제조하였다. 상기 혼합액을 상온에서 4 시간동안 교반하여 반응시킨 후, 메탄올(1000 ml)을 가해 침전시켰다. 상기 침전물을 세 차례 세척하고 여과하여 부산물을 제거한 다음 24 시간동안 진공하에서 80°C로 건조하는 일련의 과정을 거쳐 하얀색 고체 섬유(white fiber)의 화학식 2로 표시되는 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성 및 회수하였다(수득율: 90%). 또한 합성에 1, 2, 3의 아크릴화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 아크릴화비율은 순서대로 각각 3%, 7%, 11%이었고, 이를 acyl-PPO라 명명하였다.

[0104] <화학식 2>



[0105]

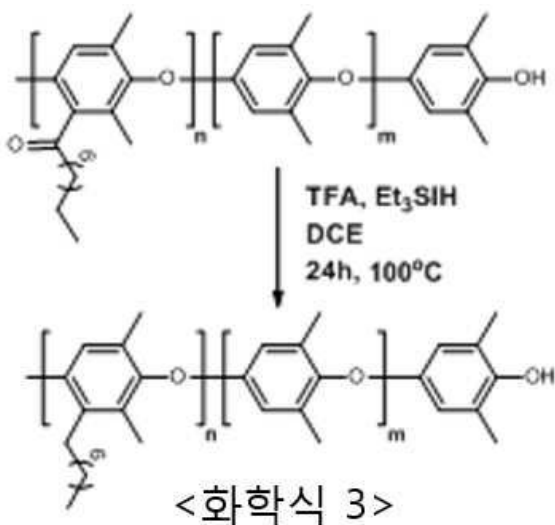
[0106] (이때, 합성에 1로부터 제조된 상기 화학식 2는 $n=0.03$, $m=0.97$, 합성에 2로부터 제조된 상기 화학식 2는 $n=0.07$, $m=0.93$, 합성에 3으로부터 제조된 상기 화학식 3은 $n=0.11$, $m=0.89$)

[0107] 상기 합성에 1 내지 3으로부터 화학식 2로 표시되는 아크릴화 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자가 합성되었음을 다음과 같이 $^1\text{H-NMR}$ 데이터로 확인하였다.

[0108] δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 6.50-6.32(18H, br signal, ArH_1), 6.04-5.96 (1H, br signal ArH_2), 2.95-2.82 (2H, br signal, Ar-COH-CH_2), 2.24-1.89 (58H, br signal, ArCH_3), 1.75-1.60 (3H, br signal, $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40-1.09 (15H, br signal, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 0.90-0.72(3H, br signal, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

[0109] [합성에 4 내지 6] 아크릴화 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 환원(Racyl-PPO)

[0110] <반응식 2>

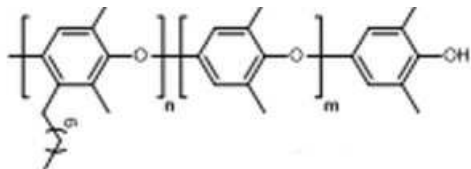


[0111]

[0112] Racyl-PPO를 제조하기 위한 과정은 다음과 같다. 합성에 1 내지 3으로부터 제조된 Acyl-PPO(DS=3%, 7%, 11%)(5 g)을 200 ml의 1,2-디클로로에탄(DCE)에 용해시켰다. 여기에 트리플루오로아세트산(TFA) 150 ml, 트리에틸실란

18 ml를 첨가하고, 100 °C에서 24 시간 가열 교반하여 반응시켰다. 반응이 완료된 상기 반응액을 1M KOH 용액으로 중성 pH가 될 때까지 적정하였고, 메탄올(1000 ml)을 가해 침전시켰다. 상기 침전물을 세 차례 세척하고 여과하여 부산물을 제거한 다음 24 시간동안 진공하에서 80 °C로 건조하는 일련의 과정을 거쳐 하얀색 고체 섬유(white fiber)의 화학식 3로 표시되는 환원된 아크릴기가 도입된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 합성 및 회수하였다(수득율: 82%, 환원율은 87%). 이를 Racyl-PP0라 명명하였다.

<화학식 3>



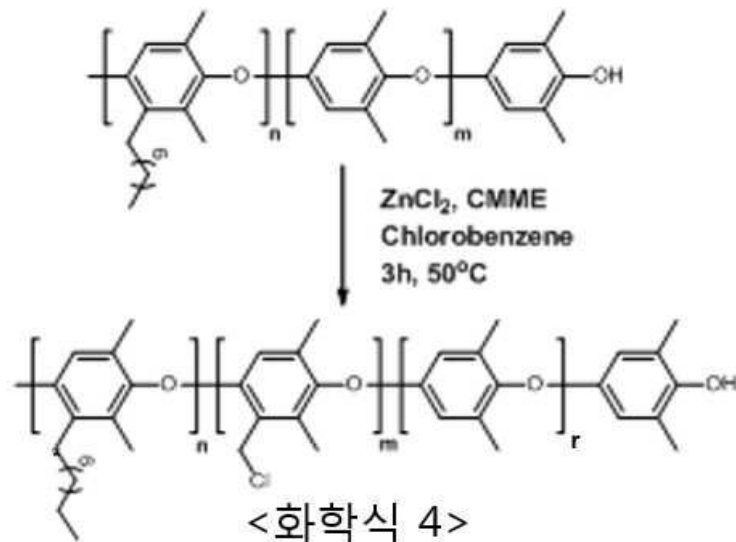
(이때, 합성에 4로부터 제조된 상기 화학식 3은 $n=0.03$, $m=0.97$, 합성에 5로부터 제조된 상기 화학식 3은 $n=0.07$, $m=0.93$, 합성에 6으로부터 제조된 상기 화학식 3은 $n=0.11$, $m=0.89$)

상기 합성에 4 내지 6으로부터 화학식 3으로 표시되는 환원된 아크릴기가 도입된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자가 합성되었음을 다음과 같이 $^1\text{H-NMR}$ 데이터로 확인하였다.

δ_{H} (400MHz, CDCl_3) 6.55-6.37 (18H, br signal, ArH_1), 6.03-5.96 (1H, br signal, ArH_2), 2.86-2.73 (2H, br signal, $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.27-1.87 (57H, br signal, Ar-CH_3), 1.68-1.50 (3H, br signal, $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.48-1.17 (15H, br signal, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 0.91-0.78 (3H, br signal, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

[합성에 7 내지 9] Racyl-PP0의 클로로메틸화($\text{C}_n\text{Y}_m\text{PP0-Cl}$)

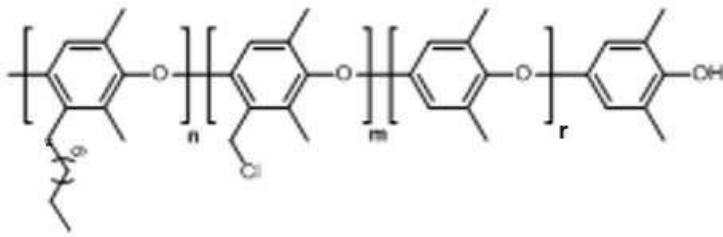
<반응식 3>



$\text{C}_n\text{Y}_m\text{PP0-Cl}$ 을 제조하기 위한 과정은 다음과 같다. 합성에 4 내지 6으로부터 제조된 Racyl-PP0(DS=3%, 7%, 11%)(3 g, 2.16 mmol)을 45 ml 클로로벤젠에 용해시켰다. 여기에 징크 클로라이드(150 mg, 5wt%)와 클로로메틸테트라에틸에테르(CMME, 2.26 g)를 첨가하고, 50 °C에서 3 시간동안 교반하여 반응시켰다. 반응이 완료된 상기 반응액을 메탄올(500 ml)를 가해 침전시켰다. 상기 침전물을 세 차례 세척하고 여과하여 부산물을 제거한 다음 24 시간동안 진공 하에서 80 °C로 건조하는 일련의 과정을 거쳐 하얀색 고체 섬유(white fiber)의 화학식 4로 표시되는 클로로메틸화된 Racyl-PP0 고분자를 합성 및 회수하였다(수득율 96%, 클로로메틸화 정도(m)는 37%). 이를 $\text{C}_n\text{Y}_m\text{PP0-Cl}$ 라고 명명하였다. 각각의 합성으로부터 제조된 고분자의 명명과 해당 화학식의 연관성을 강조하기 위하여, 각 반복단위에서의 첨자를 동일하게 적용하였고, $\text{C}_n\text{Y}_m\text{PP0-Cl}$ 의 표기에서 n, m은 100을 기준으로 표시하였

다. 구체적으로 합성에 7로부터 제조된 고분자는 $C_3Y_{37}PPO-Cl$ 라 표기하고, 합성에 8로부터 제조된 고분자는 $C_7Y_{37}PPO-Cl$ 라 표시하며 합성에 9로부터 제조된 고분자는 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ 로 표기하였다.

<화학식 4>



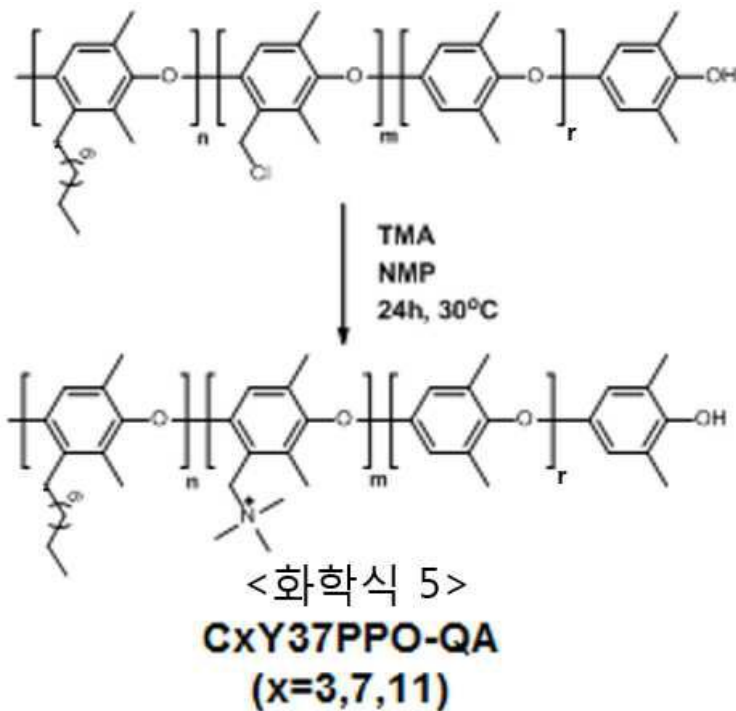
(이때, 합성에 7로부터 제조된 상기 화학식 4는 $n=0.03$, $m=0.37$, $r=0.6$, 합성에 8로부터 제조된 상기 화학식 4는 $n=0.07$, $m=0.37$, $r=0.56$, 합성에 9로부터 제조된 상기 화학식 4는 $n=0.11$, $m=0.37$, $r=0.52$)

상기 합성에 7 내지 9로부터 화학식 4로 표시되는 $C_nY_mPPO-Cl$ 고분자가 합성되었음을 다음과 같이 ^1H-NMR 데이터로 확인하였다.

$\delta_H(400MHz, CDCl_3)$, 6.67-6.37 (10H, br signal, ArH_1), 6.14-5.92 (5H, br signal, ArH_2), 6.59-6.32 (14H, br signal, ArH), 5.06-4.79 (7H, br signal, $Ar-CH_2-Cl$), 2.99-2.68 (3H, br signal, $Ar-CH_2-CH_2$), 2.47-1.85 (52H, br signal, $Ar-CH_3$), 1.67-1.48 (3H, br signal, $Ar-CH_2-CH_2$), 1.48-1.15 (15H, br signal, $CH_2-CH_2-CH_2$), 0.92-0.77 (3H, br signal, CH_2-CH_3)

[합성에 10 내지 12] 기능화된 $C_nY_mPPO-Cl$ 고분자의 합성($C_nY_mPPO-Cl-QA$)

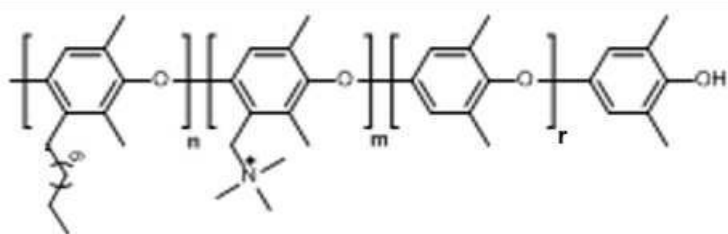
<반응식 4>



기능화된 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ 고분자 합성은 다음 과정을 통해 수행된다. 합성에 3으로부터 제조된 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ (DC=37%) (3 g, 1.91 mmol)를 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP) 15 mL에 용해하였다. 여기에 트리메틸아민(trimethylamine; TMA, 45 wt%) (1.97 g, 15 mmol)을 첨가하여 혼합액을 제조하였다. 상기 혼합액

을 48 시간동안 40 °C에서 교반하여 반응액을 제조하고, 여기에 에틸 아세테이트(250 ml)를 첨가하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 에틸 아세테이트로 세 차례 세척하고 여과하여 부산물을 제거한 다음 24 시간동안 진공하에서 80 °C로 건조하는 일련의 과정을 거쳐 백색 고체 분말의 화학식 5로 표시되는 기능화된 C₁₁Y₃₇PPO-Cl 고분자를 합성 및 회수하였다(수득율: 91%). 이를 C₁₁Y₃₇PPO-QA라 명명하였다.

<화학식 5>



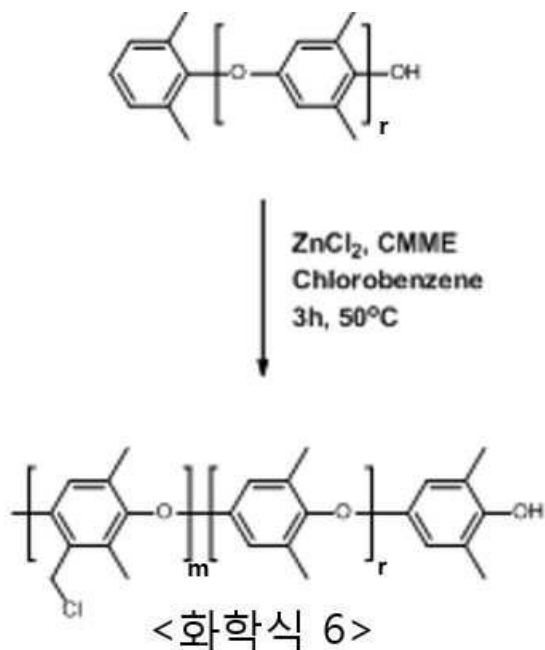
(이때, 상기 합성에 4로부터 제조된 화학식 5는, n이 0.11, m이 0.37, r이 1-(n+m)이다)

상기 합성에 4로부터 화학식 2로 표시되는 C₁₁Y₃₇PPO-QA 고분자가 합성되었음을 다음과 같이 ¹H-NMR 데이터로 확인하였다.

δ_H (400MHz,DMSO-d₆), 6.66-6.38 (12H, br signal, ArH₁), 6.34-6.11 (4H, br signal, ArH₂), 5.04-4.60 (7H, br signal, ArCH₂), 3.31-3.04 (21H, br signal, NCH₂-), 2.38-1.75(50H, br signal, ArCH₃), 1.66-1.45 (3H, br signal, Ar-CH₂-CH₂), 1.40-1.08 (15H, br signal, CH₂-CH₂-CH₂), 0.85-0.69(3H, br signal, CH₂-CH₃)

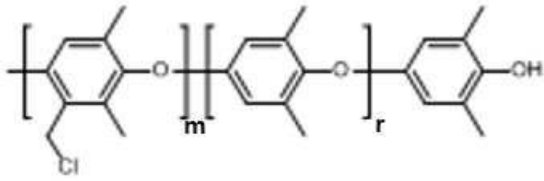
[비교예 1] 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(C₀Y₃₇PPO-Cl)의 합성

<반응식 5>



상기 합성에 1 내지 3의 Acyl-PPO 고분자 대신에 상기 화학식 1로 표시되는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 합성에 7과 모두 동일하게 합성하였으며, 이를 통해 클로로메틸화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(C₀Y₃₇PPO-Cl)를 제조하였다(긴 알킬체인이 도입되지 않은 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자).

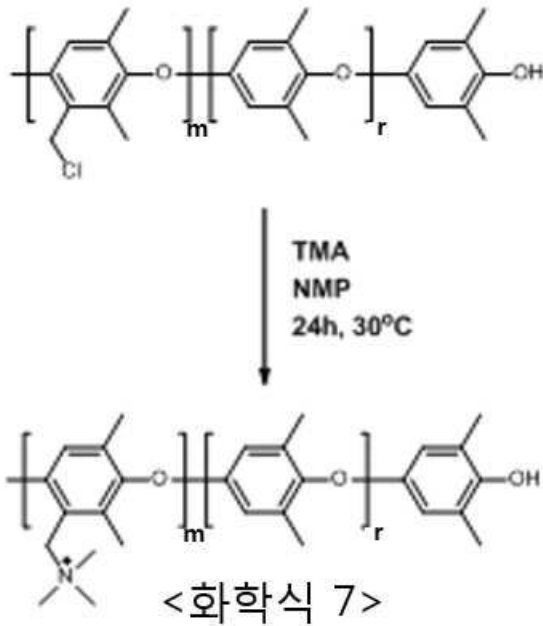
[0140] <화학식 6>



[0141]
 [0142] (이때, 상기 비교예 1로부터 제조된 화학식 6은, m이 0.37, r이 0.63이다)

[0143] [비교예 2] 기능화된 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(C₀Y₃₇PPO-QA)의 합성

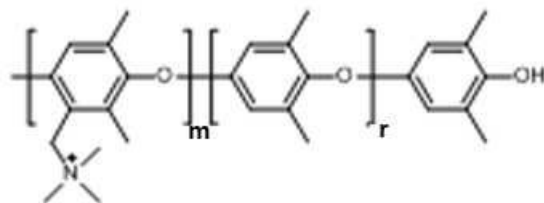
[0144] <반응식 6>



C0Y37PPO-QA

[0145]
 [0146] 상기 비교예 1의 C₀Y₃₇PPO-Cl 고분자를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 합성에 10과 모두 동일한 과정을 통해 C₀Y₃₇PPO-QA를 제조하였다.

[0147] <화학식 7>



[0148]
 [0149] (이때, 상기 비교예 2로부터 제조된 화학식 7은, m이 0.37, r이 0.63이다)

[0150] [실시예 1 내지 3] 연료전지용 음이온 교환막의 제조

[0151] 합성예 10 내지 12로부터 얻어진 서로 다른 알킬기를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자를 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 5 wt% 농도가 되도록 용해하여 고분자용액을 제조하고, 이를 cotton plug를 사용해 여과한 다음, 11 cm

직경의 페트리 접시 위에 도포하여 박막을 형성하였다. 상기 박막을 60 °C에서 24 시간동안 1차 열처리하고, 진공하에서 80 °C, 4 시간동안 2차 열처리하여 가교구조를 갖도록 함으로서, 가교구조의 다양한 작용기 함유 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 박막을 제조하였다. 상기 제조된 박막을 탈이온수에 담가 페트리 접시로부터 분리하였다. 상기 분리된 박막은 기계적 물성 등의 특성을 분석하기 전에 24 시간동안 탈이온수에 보관하였다.

[0152] [비교예 3] 연료전지용 음이온 교환막의 제조

[0153] 합성예 10으로부터 얻어진 $C_{37}Y_{37}PPO-QA$ 대신에 비교예 2로부터 제조된 $C_0Y_{37}PPO-QA$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 모두 동일하게하여 음이온 교환막을 제조하였다.

[0154] 도 1a는 화학식 2의 acyl-PP0 고분자의 1H NMR 스펙트럼이고, 도 1b는 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자의 1H NMR 스펙트럼이며, 도 1c는 화학식 4의 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ 고분자의 1H NMR 스펙트럼이며, 도 1d는 화학식 5의 $C_{11}Y_{37}PPO-QA$ 고분자의 1H NMR 스펙트럼이다. 레퍼런스로 d_6 -DMSO 또는 $CDCl_3$ 를 사용하는 Agilent 400-MR (400 MHz) 장비를 이용하여 1H NMR 스펙트럼을 얻었다.

[0155] 도 1에 나타난 바와 같이 서로 다른 알킬기를 갖는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자의 구조를 분석한 것이다. 도 1a를 살펴보면 합성예 1로부터 제조된 acyl-PP0 고분자는 폴리(페닐렌 옥사이드)에서 소수성 부분(hydrophobic part)에 탄소수 12개의 탄소길이를 갖는 아크릴 단량체를 friedel-crafts 아크릴화 반응을 통해 도입한 것이다. 1H NMR로 구조 분석을 한 결과, 상기 아크릴 단량체의 영향으로 인해, 폴리(페닐렌 옥사이드)(화학식 1)의 벤질 자리의 수소를 나타내는 6.46 ppm 피크가 acyl-PP0 고분자(화학식 2)에서 6.07 ppm으로 이동하였음을 확인하였다. 또한 도 1a에서 아크릴 단량체의 케톤기의 수소를 나타내는 2.94 ppm 부근에서 피크가 관찰되었고, 0.9 내지 1.7 ppm 사이에 알킬기를 나타내는 특징적인 피크들이 관찰되었다. 이를 통해, 화학식 1의 PPO 고분자로부터 합성예 1 내지 3을 통해 화학식 2의 acyl-PP0 고분자가 합성되었음을 알 수 있다.

[0156] 나아가, acyl-PP0(화학식 2)의 아크릴화 비율은 벤질 자리의 수소 H_7 (6.46 ppm)와 아크릴기로 치환된 벤질 자리의 수소인 H_6 (6.07 ppm)의 적분비 혹은 아크릴기로 도입되기 전의 수소 H_4 (2.08 ppm)와 아크릴기의 수소인 H_5 (2.94 ppm)의 적분비로 전환율이 각각 3, 7, 11%임을 확인할 수 있었다.

[0157] 이렇게 합성된 고분자의 주쇄에 도입된 아크릴기를 트리에틸실란과 트리플루오로아세트산을 사용하여 수소로 환원하여, 각각 합성예 4 내지 6을 통해 Racyl-PP0 고분자를 제조하였다. 구체적으로 도 1b에서 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자가 아크릴기로 치환된 벤질 자리의 수소인 H_6 (6.07 ppm)이 사라지고, 5.99 ppm으로 이동하였으며, 아크릴기의 수소 H_5 (2.94 ppm)가 사라지고, 새로운 벤질자리의 수소인 H_5 (2.80 ppm)가 나타난 것으로 보아, acyl-PP0 고분자의 환원이 일어났음을 확인할 수 있다. 다만 알킬 자리의 적분비의 변화 및 자리이동은 관찰되지 않았다.

[0158] 또한, 도 1c에서 합성예 7 내지 9를 통해 제조된 $C_nY_mPPO-Cl$ 는 클로로메틸화시킨 것으로, 6.46 ppm 부근의 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 내의 벤젠 수소 H_7 자리 피크가 6.07 ppm 부근의 벤젠 수소 H_8 자리로 이동하였고, 4.92 ppm 부근에 클로로메틸기를 나타내는 수소 H_6 자리 피크가 뚜렷하게 관찰되었다. 이를 통해 합성과정에서 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 내의 벤젠 수소 자리 일부가 클로로메틸기로 치환되었음을 알 수 있다.

[0159] 도 1d는 합성예 10 내지 12로부터 제조된 $C_nY_mPPO-Cl-QA$ (화학식 5)에 관한 것으로, OH^- 의 전도를 가능하게 해주는 암모늄 작용기를 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자 주쇄 내에 도입하기 위해, 각각의 $C_nY_mPPO-Cl$ 고분자를 TMA와

반응시킨 것이다. 4.92 ppm 부근에 클로로메틸기를 나타내는 수소 H₆ 자리 피크가 사라지고, 3.18 ppm 부근에서 벤질 트리메틸암모늄의 수소 H₅ 자리 피크가 나타났으므로, 클로로메틸기가 4급 암모늄기로 완전히 전환되었음을 알 수 있다.

[0160] 도 2는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(PP0), 화학식 2의 acyl-PP0 고분자, 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자 및 화학식 4의 C₁₁Y₃₇PP0-Cl 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 화학식 2의 acyl-PP0 고분자에서 1700 cm⁻¹에서 케톤기의 C=O에 의한 진동 모드(vibration mode)에 해당하는 피크가 관찰되었으나, 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자에서는 관찰되지 않았다.

[0161] 이를 통해, 합성에 4-6을 통해 화학식 2의 acyl-PP0 고분자에서 3, 7, 11% 아크릴기가 모두 환원되었음을 알 수 있다.

[0162] 도 3a는 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(PP0), 화학식 2의 acyl-PP0 고분자, 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자 및 화학식 4의 C₁₁Y₃₇PP0-Cl 고분자 각각을 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0163] 도 3a에 나타난 바와 같이 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자(PP0)에 비해 화학식 2의 acyl-PP0 고분자의 M_n과 M_w가 모두 증가하였음을 확인하였다. 그러나 추가적인 가교(crosslink)와 분해(degradation)은 관찰되지 않았다.

[0164] 마찬가지로 화학식 2의 acyl-PP0 고분자에 비해 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자의 M_n과 M_w가 모두 약간 감소하였는 바, 이는 아크릴기에서 산소가 환원되었기 때문으로 여겨진다.

[0165] 최종적으로 화학식 3의 Racyl-PP0 고분자 및 화학식 4의 C₁₁Y₃₇PP0-Cl 고분자의 분자량(M_n과 M_w)을 비교한 결과 M_n, M_w 및 PDI 가 급격하게 증가하였음을 확인하였다. 이는 클로로메틸화 반응 과정에서 발생하는 부반응(side reaction)에 기인한 것으로, 벤질 클로라이드 자리의 라디칼 생성으로 인한 가교 때문이라 여겨진다.

[0166] 도 3b는 비교예 1의 C₀Y₃₇PP0-Cl 고분자, 합성예 7의 C₃Y₃₇PP0-Cl 고분자, 합성예 8의 C₇Y₃₇PP0-Cl 고분자 및 합성예 9의 C₁₁Y₃₇PP0-Cl 고분자 각각을 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0167] 도 3b에 나타난 바와 같이, 클로로메틸화 전환율은 37%임을 확인하였고, 오차율은 0.5% 전후였다. 고분자의 분자량은 고분자 막의 모폴로지, 물성 및 전도도에 영향을 미치는 중요한 요소로, 분자량을 측정한 결과, 비교예 1의 C₀Y₃₇PP0-Cl 고분자, 합성예 7의 C₃Y₃₇PP0-Cl 고분자, 합성예 8의 C₇Y₃₇PP0-Cl 고분자 및 합성예 9의 C₁₁Y₃₇PP0-Cl 고분자의 M_n, M_w가 모두 약간 증가하는 경향을 보였을 뿐이고, 이러한 경향은 고분자에 도입된 아크릴 단량체의 비율이 다르기 때문에 발생한 것이라 여겨진다.

[0168] 도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에 따른 연료전지용 음이온 교환막을 제조하되, 건조하기 전과 후 박막의 이온 교환 용량(IEC) 변화와, 온도별(20℃, 40℃, 60℃, 80℃) 수산화이온 전도도(mS/cm)를 관찰하여 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	IEC(meq/g)		흡수율(%)		이온 전도도(mS/cm), 100% RH			
	The	Exp	20℃	80℃	20℃	40℃	60℃	80℃
비교예 1 C ₀ Y ₃₇ PP0-QA	2.51	2.13	33.7	62.2	37.6	54.9	72.3	84.9
실시예 1 C ₃ Y ₃₇ PP0-QA	2.43	2.02	35.2	63.9	39.1	56.2	77.5	87.5

실시예 2 C ₇ Y ₃₇ PPO-QA	2.32	1.95	40.0	69.6	44.8	65.1	84.1	94.0
실시예 3 C ₁₁ Y ₃₇ PPO-QA	2.23	1.92	42.2	74.8	46.0	70.11	88.9	101.9

[0170] 이때, 이온 교환 능력(IEC)은 역 적정(back titration) 방법에 의해 결정되었다. 먼저, 20 mg 히드록시(OH⁻)의 막을 0.01 M HCl 표준용액에 48시간동안 담그었다. 그 후, 산성용액은 용액이 중성 pH에 도달할 때까지 0.01 M NaOH 용액을 사용하여 적정하였다. 지시약으로는 페놀프탈레인(phenolphthalein)을 사용하였고, 이온 교환 용량(IEC)은 적정기록으로부터 하기 계산식을 통해 계산하였다.

[0171] [식 1]

$$IEC_{exp} \text{ (meq/g)} = \frac{V_{0NaOH} C_{NaOH} - V_{xNaOH} C_{NaOH}}{W_{dry}}$$

[0172]

[0173] 상기 식에서,

[0174] 상기 V_{0NaOH} 와 V_{xNaOH} 는 각각의 박막 혹은 박막이 존재하지 않는 조건에서 적정시 소비된 NaOH의 부피이고, C_{NaOH} 는 표준 옥살산(oxalic acid) 용액에 의해 적정된 NaOH의 몰 농도이며, W_{dry} 는 건조된 박막의 무게이며, 상기 부피 측정치 IEC(IEC_v)는 다음계산식을 통해 계산할 수 있다.

[0175] [식 2]

$$IEC_{v(dry)} = IEC_w \times \rho_m$$

[0176]

[0177] [식 3]

$$IEC_{v(wet)} = \frac{IEC_{v(dry)}}{1 + 0.01WU_v}$$

[0178]

[0179] 또한 총 수분 흡수(water uptake)(%) 및 치수 변화(swelling ratios)는 하기와 같이 20℃ 또는 80℃하에서 각각 측정하였다. 박막을 24시간 동안 증류수에 담그고, 여과지로 닦은 후 즉시 중량을 측정하였다(W_{wet} , t_{wet}). 그 후, 막을 일정한 중량을 얻을 때까지 진공 하에 80℃에서 건조시켰다(W_{dry} , t_{dry}). 박막의 수분 흡수 및 치수 변화는 다음 식으로 결정하였다.

[0180] 수분 흡수(WU_w)(wt%)= $[(W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}] \times 100\%$

[0181] 치수 변화(Δt)= $[(t_{wet} - t_{dry}) / t_{dry}] \times 100$

[0182] 여기서, W_{wet} 및 W_{dry} 는 각각 젖은 막의 중량 및 건조된 막의 중량이고, t_{wet} 및 t_{dry} 는 각각 젖은 막의 두께와 건조된 막의 두께이다.

[0183] 또한 부피에 기인하는 수분 흡수(WU_v)는 다음 식으로 결정하였다.

[0184] [식 4]

$$WU_v(\text{vol}\%) = \frac{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/\rho_w}{W_{\text{dry}}/\rho_m} \times 100\%$$

[0185]

[0186] 상기 식에서, ρ_w 및 ρ_m 은 각각 건조된 박막과 물의 밀도이다. 각 박막으로부터 세 번의 반복 측정을 수행하였고, 상기 IEC, 수분흡수 및 치수 변화는 세 번의 측정을 통한 평균값을 표기하였다.

[0187] 수분 흡수는 음이온 교환막에 매우 중요한 하나의 특성으로, 수분 흡수가 높으면서 치수 변화가 낮다면 온도변화에 의한 박막의 손상이 최소화된다는 것을 나타내는 것이라 할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 연료전지용 음이온 교환막의 수분 흡수 변화(흡수율(%))를 분석하여 상기 표 1에 나타내었다.

[0188] 표 1를 기반으로 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막의 이론적인 IEC와 수산화이온 전도도를 비교한 결과, 비교예 3의 음이온 교환막이 가장 높은 IEC를 가졌고, 알킬 함량이 높은 실시예 3의 음이온 교환막이 가장 낮은 IEC 값을 가지고 있음을 확인하였다.

[0189] 상기 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막에 사용된 고분자는, 고분자 주쇄 내에 도입된 전도기(4급 암모늄기)의 몰 분율이 37 mol%로, 모두 동일하다. 즉, 전도기의 함량이 동일함에도 불구하고, 알킬의 함량이 증가함에 따라 고분자 전체의 질량이 증가하기 때문에, 각각의 IEC 수치가 상이하게 됨을 알 수 있다.

[0190] 일반적으로 고분자 질량(g)을 기준으로 전도기 수(meq)의 지표인 IEC가 증가할수록 흡수율이 증가하게 되고, 흡수율이 증가할수록 수산화이온의 전도가 용이하게 되어, 전도도가 증가하게 된다. 이를 기준으로 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막의 흡수율을 20 °C 및 80 °C에서 측정하여 나타내었다(표 1). 비교예 3의 음이온 교환막은 20 °C에서 33.7%, 80°C에서 62.2%의 흡수율을 나타내었고, 실시예 3의 음이온 교환막은 20°C에서 42.2%, 80°C에서 74.8%로 관찰되었다. 즉, 알킬 함량이 증가할수록 흡수율이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 알킬이 고분자에 도입됨에 따라 고분자들 주쇄 간의 상호작용을 간섭하여 약하게 만들고, 그로 인해 추가적인 자유 부피(free-volume)를 가지게 되어 상대적으로 수분을 더 많이 함유할 수 있게 된 것이다.

[0191] 또한 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막의 수산화이온 전도도(Hydroxide conductivity)를, 100% RH 조건 하에서 온도별(20°C, 40°C, 60°C, 80°C)로 측정한 결과(도 4 및 표 1), 비교예 3의 음이온 교환막은 20°C와 80 °C에서 각각 37.6 mS/cm, 101.9 mS/cm를 나타내었다.

[0192] 일반적으로는 IEC가 높을수록 전도도가 증가한다. 그러나 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 알킬기의 함량이 증가함에 따라 IEC는 감소하는데 반해 전도도와 흡수율이 증가하였다. 이는 수산화이온 전도도와 흡수율 간의 관계를 통해 설명되어질 수 있는데, 우선 수산화이온 전도도는 기본적으로 이온의 확산에 영향을 받으며, 온도가 증가함에 따라 수산화이온(OH⁻)의 확산이 증가되기 때문에, 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막에서의 수산화이온 전도도가 향상될 수 있는 것이라 여겨진다.

[0193] 게다가 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 온도별 흡수율이 상대적으로 우수하므로, 전도기와 이온간의 해리가 용이하게 이루어지게 되고, 해리되는 수산화이온이 많아져, 확산되는 이온의 숫자가 많아지게 되기 때문에, 비록 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막의 IEC가 낮음에도 불구하고, 비교예 3의 음이온 교환막보다 유의미한 정도로 향상된 전도도를 갖게 되는 것이다.

[0194] 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막 중에서도 실시예 3의 음이온 교환막이 비교예 3의 음이온 교환막에 비해 IEC가 0.28 meq/g 더 낮음에도 불구하고 흡수율은 10~12% 더 높고, 수산화이온 전도도는 8~17 mS/cm 더 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0195] 도 5는 합성에 7 내지 9 및 비교예 1에 따라 제조된 C_nY_mPPO-Cl를 사용하여, 막을 제조하고, 이들 각각의 가열 조건에 따른 DSC 특성을 나타낸 DSC 그래프로, 알킬기의 함량에 따른 고분자 주쇄의 추가적인 free-volume을 확인하고자 측정하였다.

[0196] 고온에서 전도기의 분해 효과를 배제하기 위하여 DSC는 4급 암모늄 전도기가 도입되지 않은 합성에 7 내지 9 및

비교예 1에 따라 제조된 $C_nY_mPPO-Cl$ 고분자를 막 형태로 제작한 후, 측정하였다.

[0197] 도 5에 나타난 바와 같이 상기 합성에 7 내지 9 및 비교예 1에 따라 제조된 $C_nY_mPPO-Cl$ 고분자 각각의 유리전이 온도(T_g)와 상 거동을 조사한 바, 비교예 1의 $C_0Y_{37}PPO-Cl$ 고분자로 제조된 막은 214 °C 부근에서 T_{gr} 가 관찰되었으며, 알킬기의 함량이 증가하는 합성에 7 내지 합성에 9의 $C_nY_mPPO-Cl$ 고분자로 제조된 각각의 막은 점차 T_g 가 감소하는 것을 확인하였다. 구체적으로 합성에 9의 $C_{11}Y_{37}PPO-Cl$ 고분자로 제조된 막은, 비교예 1의 $C_0Y_{37}PPO-Cl$ 고분자로 제조된 막보다 대략 40 °C 더 낮은 174 °C에서 T_g 가 관찰되었다.

[0198] 이는 고분자 주쇄에 있어서, 알킬 사슬이 측쇄에 도입될수록 가소제와 같은 역할을 하여 추가적인 고분자 주쇄 간의 상호작용을 약하게 하므로, free-volume이 다량 생성될 수 있기 때문인 것으로 여겨진다.

[0199] 또한, 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막의 밀도는 OH^- 형태(hydroxide form)를 완전히 건조하였을 때 및 수화되었을 때를 측정하여 계산되었다. 이때 계산은 아레니우스 측정법을 사용하며, heptane(밀도=0.679 g/cm³)을 통해 계산하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0200]

구분	Density(g/cm ³)	
	Dry	Wet
비교예 3 $C_0Y_{37}PPO-QA$	1.17	1.12
실시예 1 $C_3Y_{37}PPO-QA$	1.15	1.11
실시예 2 $C_7Y_{37}PPO-QA$	1.10	1.07
실시예 3 $C_{11}Y_{37}PPO-QA$	1.08	1.03

[0201] 표 2에 나타난 바와 같이 비교예 3에 따라 제조된 음이온 교환막에 대하여 건조상태에서의 밀도와 수화상태의 밀도를 측정하였다. 비교예 3의 음이온 교환막은 건조상태일 때 밀도가 1.17 g/cm³이고, 수화상태일 때 밀도가 1.12 g/cm³로 확인되었다. 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 알킬기의 도입 정도가 증가할수록 밀도가 감소하였으며, 구체적으로 실시예 3의 음이온 교환막은 건조상태일 때 밀도가 1.08 g/cm³이고, 수화상태일 때 밀도가 1.03 g/cm³으로 확인되었다. 이의 경향은 도 2의 DSC 결과와 동일한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

[0202] 도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에 따라 제조된 연료전지용 음이온 교환막의 신장율(strain;elongation %)에 따른 인장강도(tensile strength;MPa) 변화를 관찰하여 나타낸 그래프이다(50% RH 하에서, OH^- 형태(hydroxide form)으로, 20 °C와 80 °C 조건으로 각각 측정함). 상기 도 6의 결과를 표 3에 정리하였다.

표 3

[0203]

구분	함수율(%)		팽윤율(%)		λ 수치(#)	
	Water uptake		Swelling ratio(%)			
	20 °C	80 °C	20 °C(Δt)	80 °C(Δt)	20 °C	80 °C
비교예 3 $C_0Y_{37}PPO-QA$	33.7	62.2	21.0	28.9	8.8	16.3
실시예 1 $C_3Y_{37}PPO-QA$	35.2	63.9	21.2	29.5	9.7	17.6
실시예 2 $C_7Y_{37}PPO-QA$	40.0	69.6	25.2	35.5	11.4	19.8

실시예 3 C ₁₁ Y ₃₇ PPO-QA	42.2	74.8	26.6	36.2	12.2	21.3
---	------	------	------	------	------	------

- [0204] 연료전지의 구동을 위해서, 음이온 교환막은 강한 기계적 강도(mechanical stability)를 가져야 하고, 높은 함수율(water uptake)에 의한 팽윤현상(swellin)이 적어야 한다. 이를 기반으로 도 6을 살펴보면 비교예 3의 음이온 교환막은 인장강도 및 인장률이 각각 51.7 Mpa, 99.1%로, 높은 물성을 보이고 있다.
- [0205] 이에 반해 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 연료전지용 음이온 교환막은 알킬의 함량이 증가할수록 인장강도 및 인장률이 지속적으로 감소하며 최종적으로 실시예 3의 음이온 교환막은 인장강도 및 인장률이 각각 40.6 Mpa, 46.0%로 현저히 감소하였다.
- [0206] 기본적으로 고분자막의 물성은 고분자 주쇄간의 인력에 따른 결정성 및 비결정성에 기인하는 것으로, 고분자 주쇄에 알킬 결사슬(side-chain)이 도입되면 될수록 주쇄 사이에 free-volume이 형성되어, 상호작용을 약하게 만들기 때문에, 고분자의 물성이 약해지게 되는 것이다. 그러나 실시예 1 내지 3에 따른 음이온 교환막이 비교예 3의 음이온 교환막에 비해 상대적으로 물성이 약한 것일뿐, 그 정도가 유의미한 정도를 벗어나는 것이거나, 연료전지에 적용시 수명이나 구동을 현저히 감소시키는 범위의 물성이 아니며, 연료전지 구동에 있어서 충분한 기계적 물성(인장강도 및 인장률)을 갖고 있다 할 것이다.
- [0207] 게다가 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 팽윤율(%)의 증가가 최대 10%를 넘지않는 것으로, 낮아진 기계적 물성 및 높은 함수율 대비 팽윤율의 증가가 크지 않다는 것을 확인하였다.
- [0208] 따라서, 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 최소한의 기계적 물성을 가져, 연료전지에 해가 되거나, 연료전지 구동에 전혀 문제가 되지 않는 물성을 유지하면서, 오히려 IEC를 증가시키지 않고, 함수율 및 수산화이온 전도도만을 현저히 향상시키고 있다는 점에서, 단점을 최소화하고 장점을 현저히 개선하였다는 효과를 갖는다. 만약 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막에서 함수율을 높이기 위해 추가적인 이온 전도기를 도입하였다면 IEC를 향상시켜 수산화이온 전도도를 개선할 수 있었을지도 모르나, 이러한 경우 앞서 배경기술에서 언급한 바와 같이 IEC 증가로 인해 막의 물성이 연료전지 구동에 악영향을 줄 정도로 현저히 나빠지거나 막의 형태를 유지할 수 없게 되거나, 고온에서는 사용이 불가능한 등의 문제가 나타날 수 있다.
- [0209] 본 발명은 이러한 문제점들을 인지하고, 이를 개선하고자 노력한 바, IEC 증가 없이 함수율 및 수산화이온 전도도를 현저히 향상시킬 수 있는 방법을 발견한 것으로, 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 종래 혹은 기존의 폴리(페닐렌 옥사이드) 고분자와는 현저한 혹은 이질적인 효과를 갖는다 할 것이다.
- [0210] 도 7은 80 ℃ 조건 하에서, 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막을 1M KOH 용액에 침지시킨 후, 수산화이온 전도도의 손실정도를 나타내는 전도도 손실(conductivity loss, %)을 시간별로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0211] 음이온 교환막은 알칼리 연료전지에 주로 사용되며, 전도 매개체는 친핵성이 강한 수산화이온(OH⁻)이기 때문에, 연료전지 구동시 고분자 주쇄 뿐만 아니라, 주쇄 내에 도입되어 있는 알킬기 및 4급 암모늄기의 분해를 촉진하게 된다. 따라서 음이온 교환막은 연료전지가 작동하는 고온의 알칼리 조건 하에서 안정성을 가져야한다. 이러한 알칼리 안정성을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막을 80 ℃, 1M KOH 존재하에서, 500 시간동안 담가놓고, 시간별로 수산화이온 전도도를 측정하였다.
- [0212] 도 7에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 3 및 비교예 3의 음이온 교환막은 100 시간동안 전도도가 급격하게 감소하였으며, 500 시간까지 지속적으로 조금씩 감소하였다. 이 중에서도 비교예 3의 음이온 교환막은 250 시간이 지난 후에는 막이 깨져버렸다. 하지만 실시예 1 내지 3의 음이온 교환막은 수산화이온 전도도는 30~40%까지 감소하였으나, 막이 깨지지 않고 온전한 상태로 500 시간까지 유지되었음을 확인하였다.
- [0213] 특히 실시예 3의 음이온 교환막은 500 시간이 지난 후에도 60%의 전도도 손실만이 발생하였을 뿐, 40% 수산화이온 전도도 성능이 유지되는 것을 확인하였는 바, 실시예 3의 음이온 교환막이, 이들 중에서 유의미한 범주에서 가장 알칼리 안정성이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0214] 상술한 실험결과를 종합하면, 본 발명에 있어서 음이온 교환막에 주로 사용되는 고분자인 폴리(페닐렌

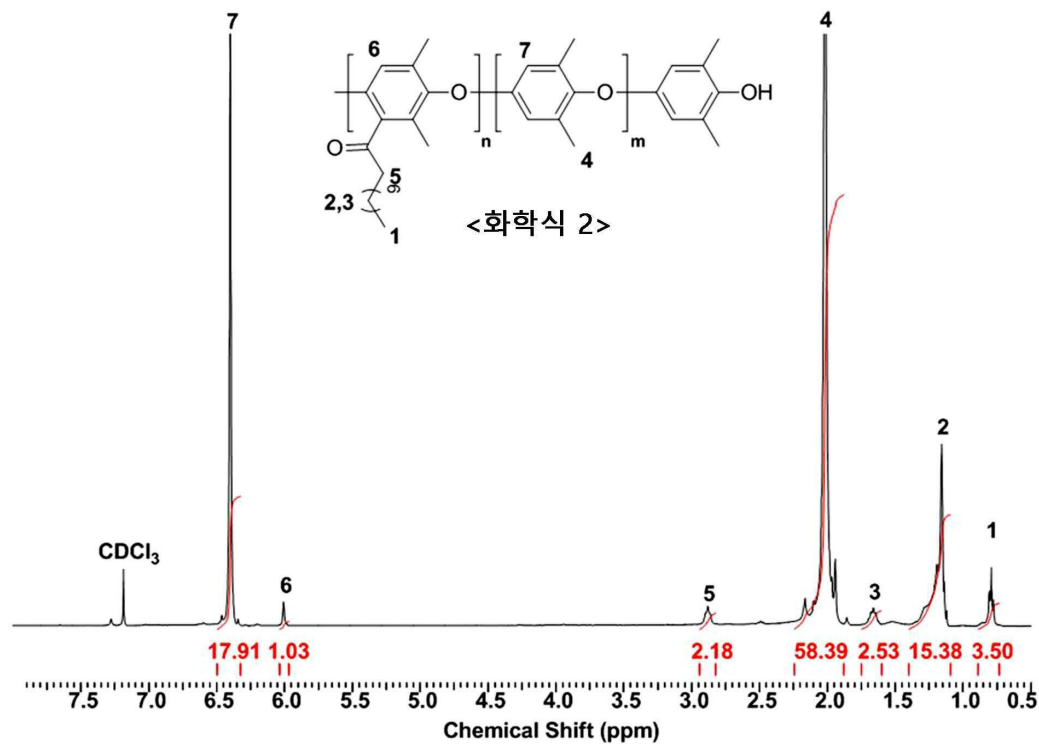
옥사이드)(Poly(1,4-dimethyl-2,6-phenylene oxide))의 주쇄 내에 friedel-crafts 아크릴화로 탄소수 12의 알킬 결사슬을 도입한 후, 알킬의 조성만 변화시키고 전도기의 조성은 동일하게 하여, 서로 다른 알킬기를 갖는 고분자를 제조하고, 이의 다양한 특성을 분석하였다. 그 결과 알킬기가 전혀 도입되지 않은 비교예 2의 C₀Y₃₇PPO-QA 고분자에 비해, 합성에 10 내지 12의 C_nY_mPPO-Cl-QA 고분자가 고분자 주쇄 간 상호작용이 약하기 때문에, free-volume이 더 많이 형성됨을 확인하였다. 상기 free-volume의 형성으로 인해 합성에 10 내지 12의 C_nY_mPPO-Cl-QA 고분자는 IEC가 비교예 2의 C₀Y₃₇PPO-QA 고분자보다 낮음에도 불구하고, 함수율 및 수산화이온 전도도 및 알칼리 안정도가 현저히 향상되었음을 확인하였다. 나아가 함수율 대비 팽윤율이 크게 증가하지 않으므로 물성 또한 연료전지를 구동하기 충분한 성능임을 확인하였다.

[0215]

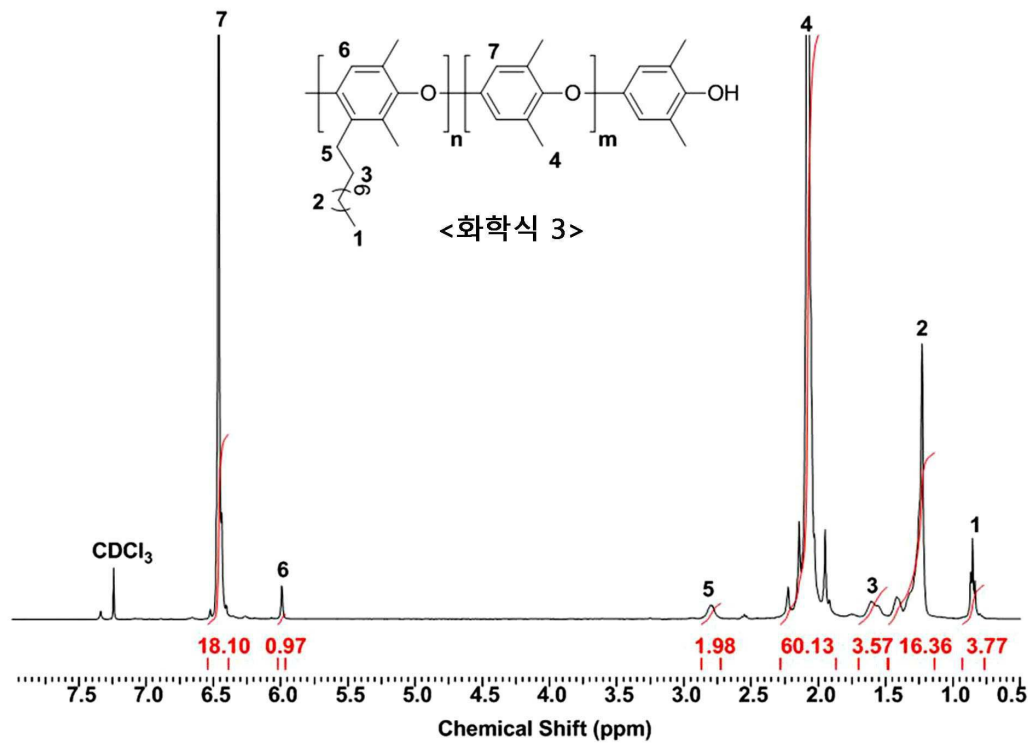
다시 말해 본 발명에 따른 음이온 교환막은, 전도도 및 함수율을 증가시키기 위해 IEC를 증가시키거나 알킬기를 전도기에 도입하여 모폴로지를 개선하는 것이 대부분인데 반해, 본 발명은 이와는 전혀 다르게 소수성인 고분자 주쇄에 알킬 결사슬을 도입함으로써, IEC의 증가없이 함수율 및 전도도, 알칼리 안정성만을 개선하였으며, 이를 통해 IEC 증가에 의한 부정적인 효과 혹은 부작용의 발생을 현저히 감소시켰다.

도면

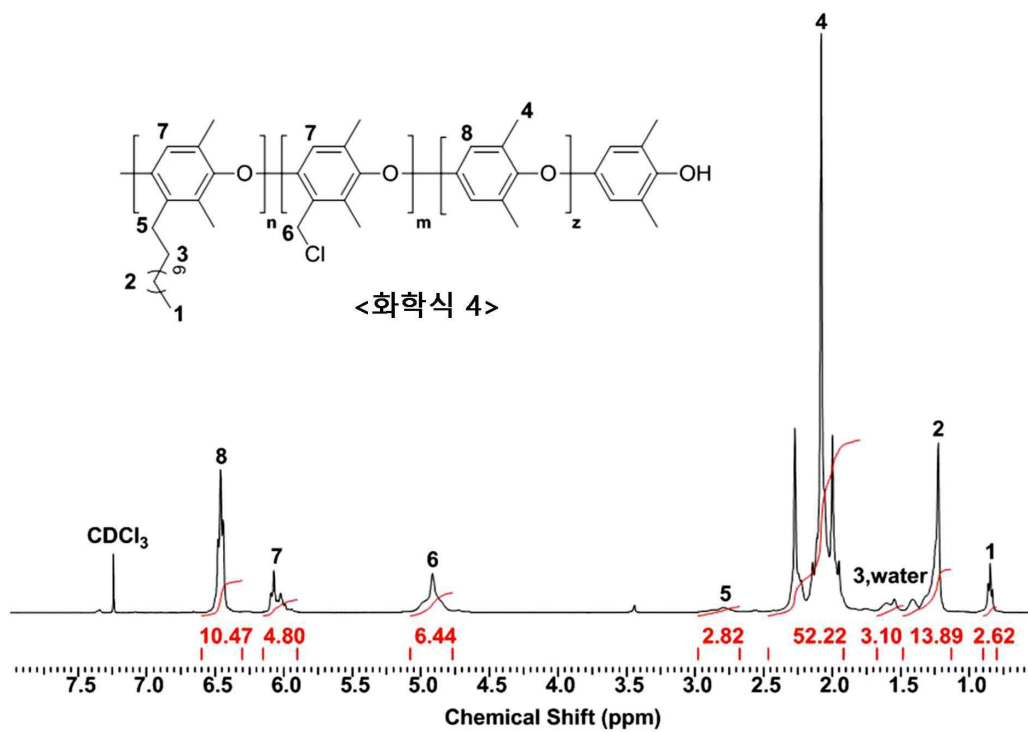
도면1a



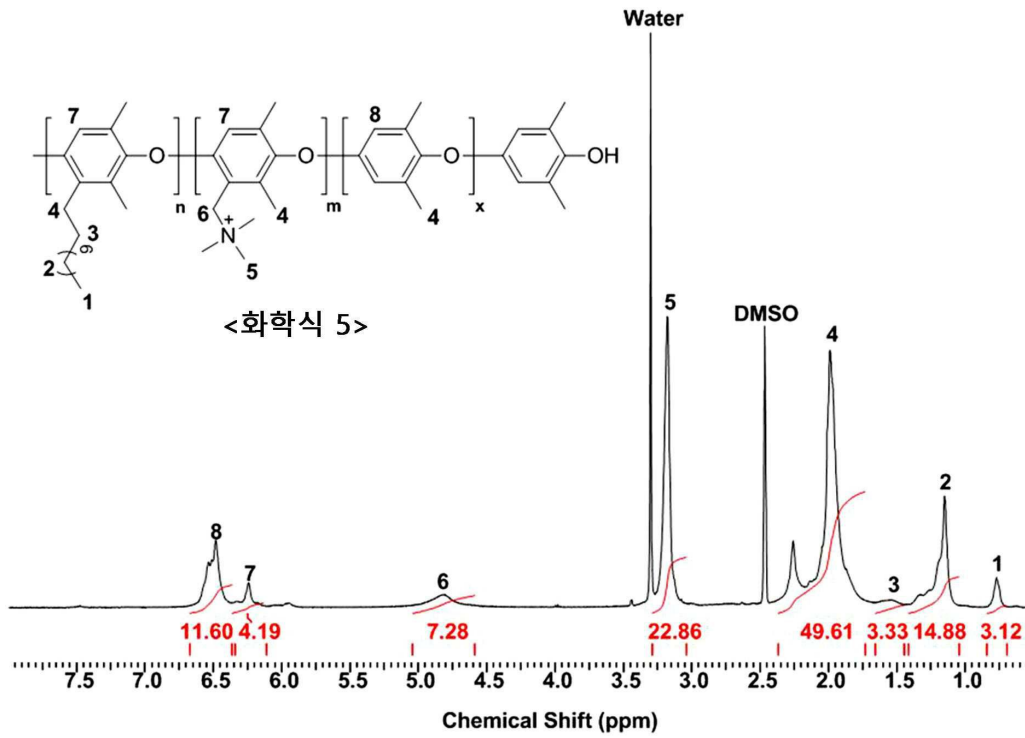
도면1b



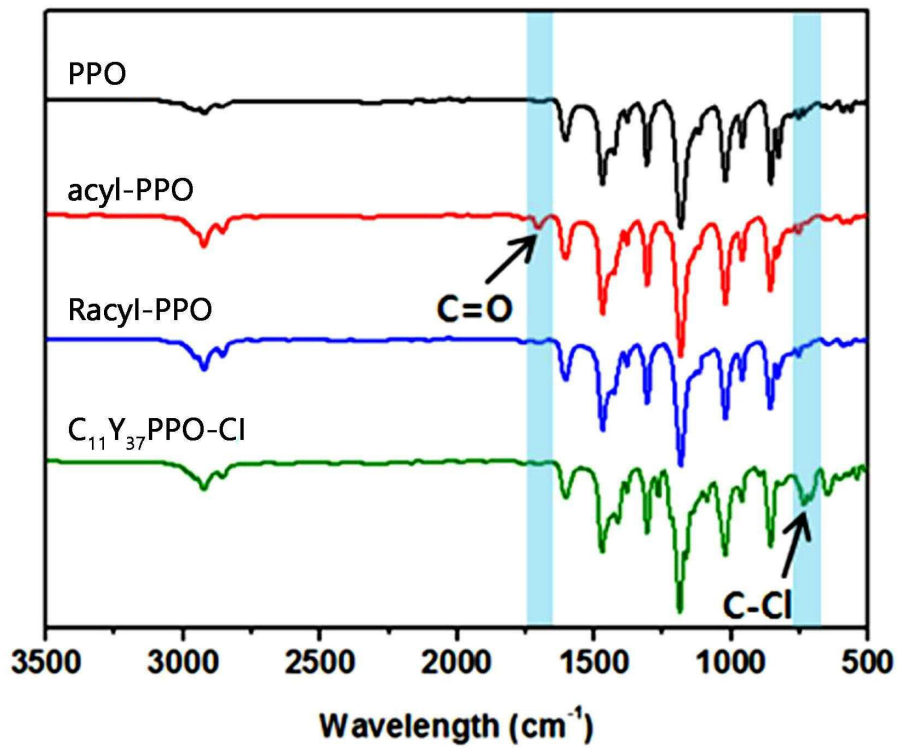
도면1c



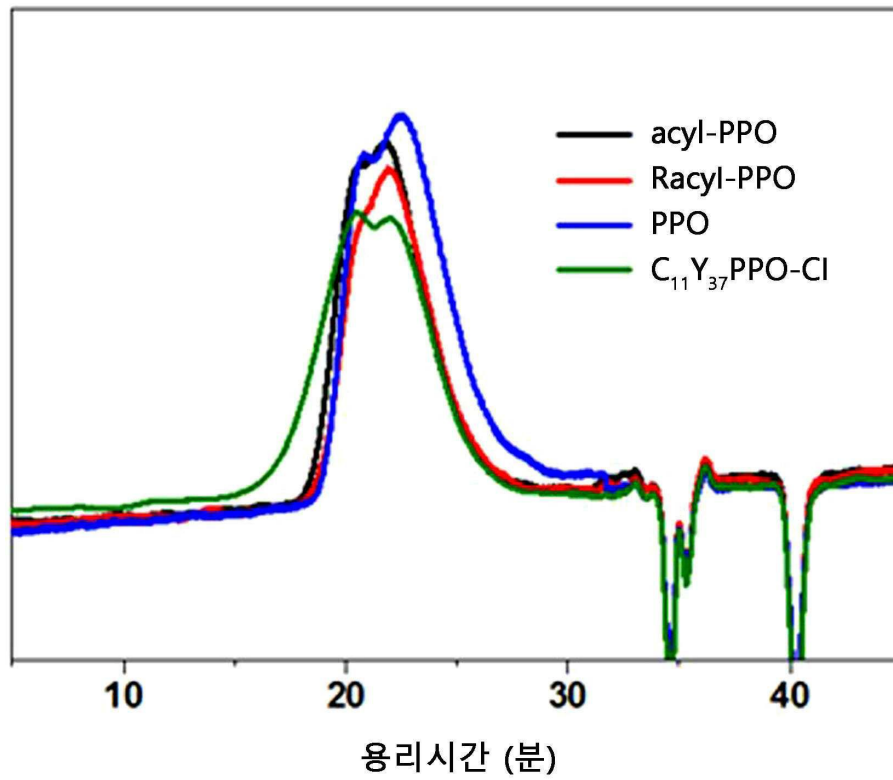
도면1d



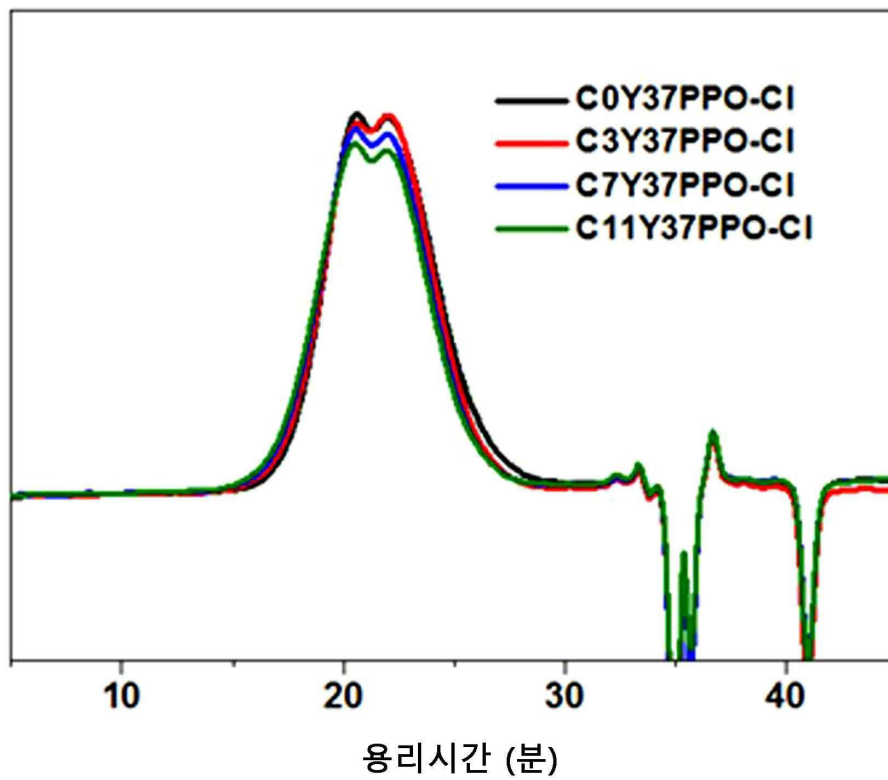
도면2



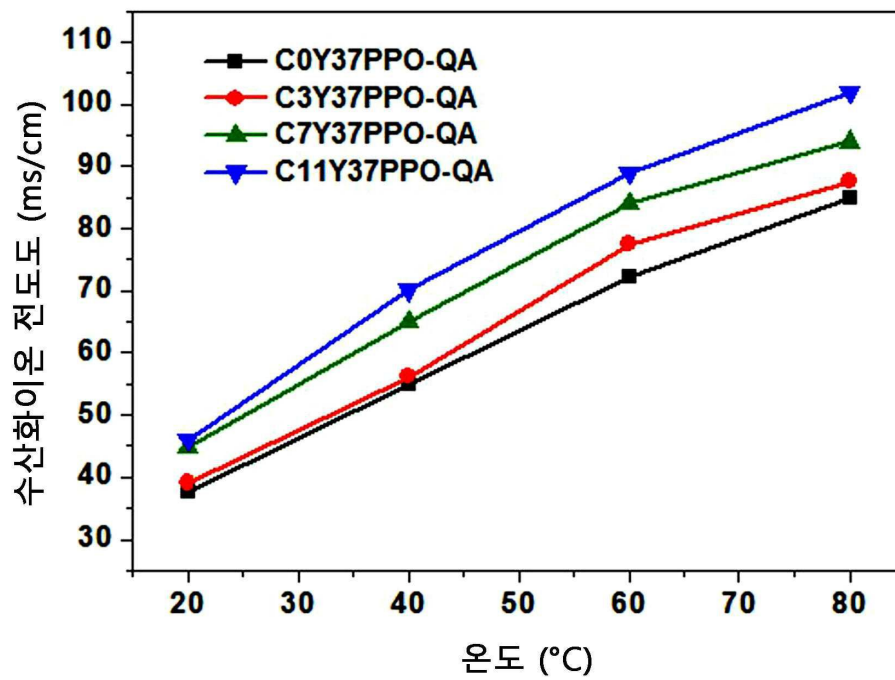
도면3a



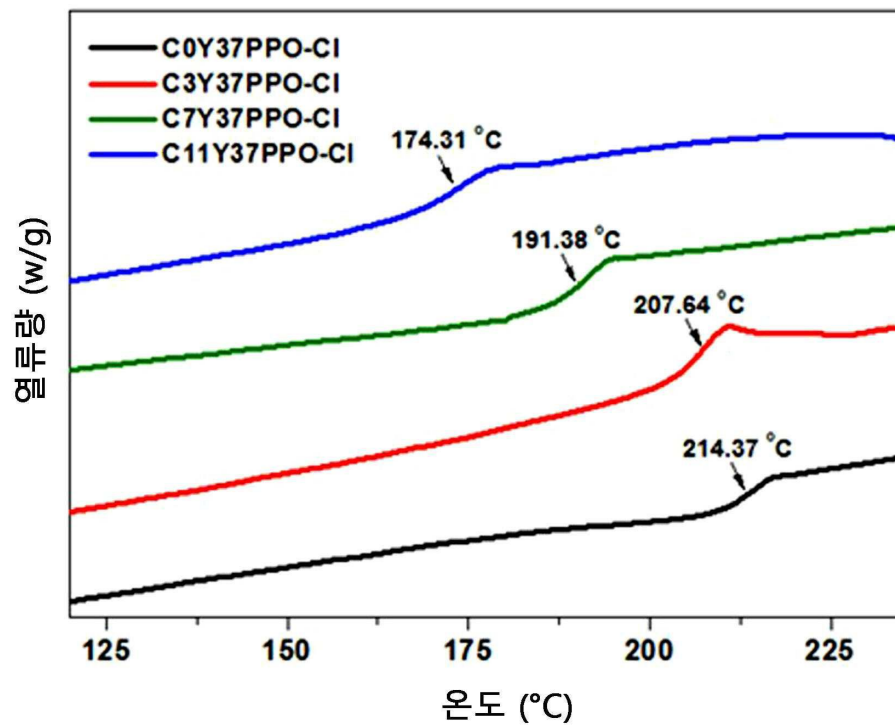
도면3b



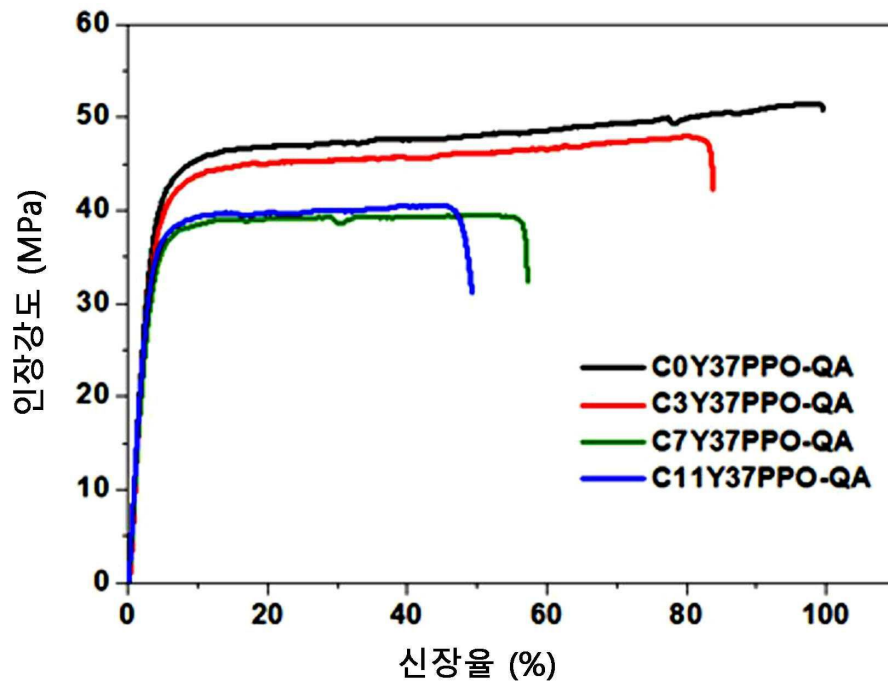
도면4



도면5



도면6



도면7

