

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104543

(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/22 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/2237 (2013.01)

C08F 212/18 (2020.02)

(21) 출원번호 10-2022-0186886

(22) 출원일자 2022년12월28일

심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호

이정화

경기도 광명시 성채로 36, 311동 404호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

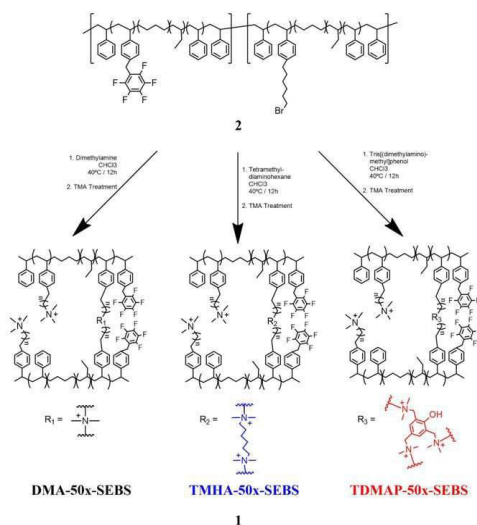
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 펜타플로오로벤질(pentafluorobenzyl) 기(group)가 도입된 SEBS에 가교기로서 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP)을 사용하여 가교형 음이온 교환막을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 212/20 (2020.02)

C08F 212/21 (2020.02)

C08K 5/0025 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08K 5/18 (2013.01)

(72) 발명자

민정환

인천광역시 연수구 인천타워대로132번길 9, A동
716호

전수민

인천광역시 연수구 송도문화로84번길 84, 108동
1702호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415179721

과제번호 20015599

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품개발사업(소재부품이종기술융합형)

연구과제명 그린수소 생산을 위한 음이온교환막을 활용한 5kW급 수전해장치용 막전극 집합체 개

발

기 여 율 0.9/1

과제수행기관명 인천대학교

연구기간 2021.12.27 ~ 2024.02.26

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345349732

과제번호 2017R1A6A1A06015181

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축

기 여 율 0.1/1

과제수행기관명 인천대학교

연구기간 2022.03.02 ~ 2023.02.28

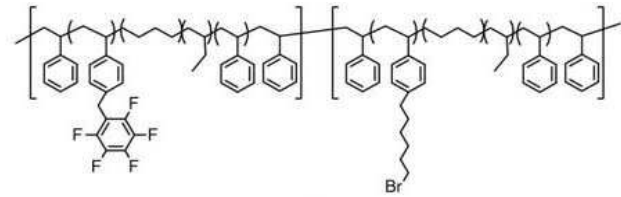
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 가지는 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막,

(화학식 1)



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가교제는 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP) 가교제는 수산화기(OH group)를 가진 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 밀도는 DMA-SEBS < TMHA-SEBS < TDMAP-SEBS 의 순으로 커지는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 이온 전도도는 TMHA-SEBS < DMA-SEBS < TDMAP-SEBS 의 순으로 커지는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막 중 DMA-

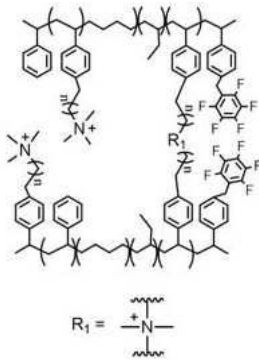
SEBS 막이 TMHA-SEBS 막 및 TMAP-SEBS 막보다 높은 함수율(Water Uptake, WU)을 갖는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막.

청구항 7

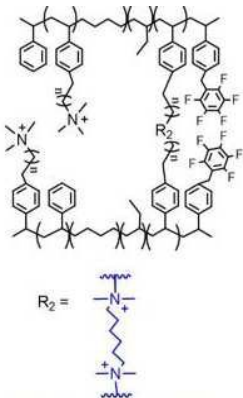
제1항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막은 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막,

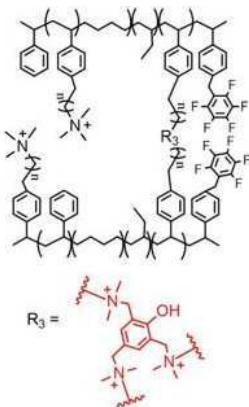
(화학식 2)



(화학식 3)



(화학식 4)



청구항 8

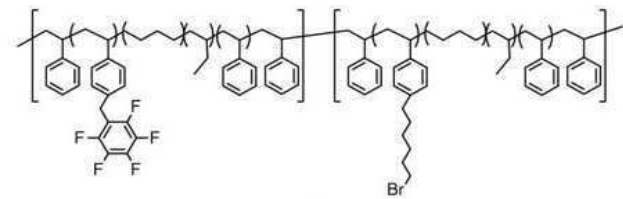
SEBS 고분자와 6-브로모헥사노일 염화물(6-bromohexanoyl chloride)를 이용한 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Craft acylation) 반응을 통해 SEBS 고분자에 브로모헥사노일 (bromohexanoyl) 기(group)가 도입된 Br-Hex-CO-SEBS 화합물을 마련하는 단계;

상기 Br-Hex-CO-SEBS 화합물에 펜타플루오로벤조일 염화물(pentafluorobenzoyl chloride, PFBC)를 이용한 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Craft acylation) 반응을 통해 Br-Hex-F5-CO-SEBS 화합물을 마련하는 단계; 및

상기 Br-Hex-F5-CO-SEBS 화합물에 트리에틸실레인(triethylsilane)과 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid)을 이용하여 환원(reduction)하여 하기 화학식 1의 구조를 가지는 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)을 제조하는 단계;를 포함하며,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막의 제조방법,

(화학식 1)



청구항 9

제8항에 있어서,

상기 가교제는 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP) 가교제는 수산화기(OH group)를 가진 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 밀도는 DMA-SEBS < TMHA-SEBS < TDMAP-SEBS 의 순으로 커지는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 이온 전도도는 TMHA-SEBS < DMA-SEBS < TDMAP-SEBS 의 순으로 커지는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

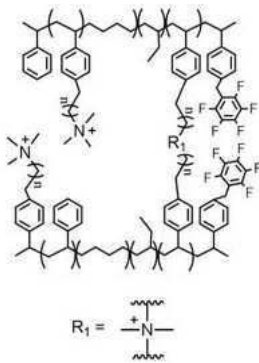
상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막 중 DMA-SEBS 막이 TMHA-SEBS 막 및 TDMAP-SEBS 막보다 높은 흡수율(Water Uptake, WU)을 갖는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 제조방법.

청구항 14

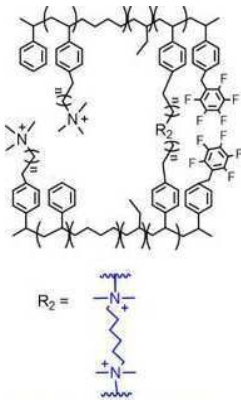
제8항에 있어서,

상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막은 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 제조방법,

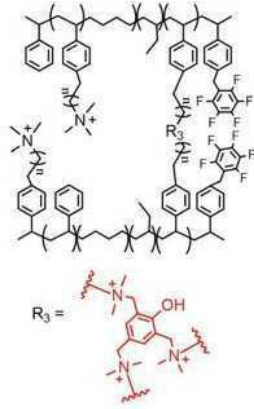
(화학식 2)



(화학식 3)



(화학식 4)



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소는 청정 에너지 자원으로서 화석 연료를 대체할 수 있는 신재생 에너지원으로 주목받고 있다. 또한 태양광, 풍력 등의 친환경 에너지원과 비교하여 수소는 보다 높은 에너지 밀도를 가지기 때문에 대규모 에너지 저장 시스템 적용에 매우 용이하다. 이러한 수소 생산 기술 중 수전해(water electrolysis: WE)는 고효율 및 친환경적인 방법으로 특히 주목받고 있다.

[0003] 수전해는 전해질에 따라 알칼리 액체 전해질 수전해(alkaline liquid electrolyte water electrolysis: AWE)과 양이온 교환막 수전해(proton exchange membrane water electrolysis: PEMWE)의 두가지가 대표적으로 사용되어 왔다.

[0004] 알칼리 액체 전해질 수전해(AWE)는 수산화 칼륨 또는 수산화 나트륨 용액(KOH or NaOH solution)과 같은 알칼리 용액을 전해질로 사용한다. 높은 pH 즉, 염기성 조건 하에서는 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)이 산성 조건에 비해서 보다 빠르게 일어나게 되며, 또한 촉매로 사용하는 금속의 부식 문제도 없으므로 양이온 교환막 수전해(PEMWE)에서와 달리 값싼 비귀금속 촉매의 사용이 가능하다. 이로 인해 알칼리성 액체 전해질 수전해는 가장 비용이 적게 드는 수전해 기술 중 하나로 대규모 수소 생산에 수십 년 동안 널리 사용되어왔다.

[0005] 그러나, 고농도 알칼리 전해질 용액 (30-40 wt% KOH)을 기반으로 하기 때문에 주변 공기로부터 이산화탄소(CO_2)를 흡착하여 불용성 탄산염을 형성할 뿐만 아니라, PEMWE에 비해 낮은 이온 전도도 및 화학적 안정성에서 야기되는 저하된 셀 성능 및 생산된 수소의 낮은 순도 등의 문제점을 안고 있다.

[0006] 한편, 양이온 교환막 수전해(PEMWE)는 높은 이온 전도도 및 고 내구성에서 기인된 높은 셀 성능으로 인해 알칼리성 액체 전해질 수전해에 비해 고효율 및 고순도 수소 생산이 가능하며, 또한 액체가 아닌 고체 전해질막(polymer electrolyte membrane)을 전해질로 사용하므로 전해액으로 인한 장치 부식 문제가 없고 작동 압력을 수 백 기압까지 설계가 가능하다. 이러한 장점으로 인해 지난 20년간 양이온 교환막 수전해(PEMWE)에 많은 연구 및 개발이 이루어져 왔다.

[0007] 그러나 전해질로 사용하는 양이온 교환막(proton exchange membrane)이 매우 고가이고, 수전해의 반응 조건이 가혹한 산성 조건에서 구동되기 때문에 이를 견딜 수 있는 platinum (Pt), iridium (Ir), ruthenium (Ru) 등과 같은 고가의 귀금속 촉매로 제한되기 때문에 수소 생산 비용이 높다는 약점을 가진다.

[0008] 이에 따라 알칼리성 액체 전해질 수전해와 양이온 교환막 수전해(PEMWE)의 약점을 극복하기 위한 방법으로 음이온 교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolysis: AEMWE)에 대한 연구가 꾸준히 증가하고 있는 추세이다.

[0009] 전해질로서 액체가 아닌 음이온 교환막(AEM)을 사용하기 때문에 알칼리성 액체 전해질 수전해보다 수소 생성 효

율과 순도가 높고, 비귀금속 촉매의 사용이 가능하기 때문에 양이온 교환막 수전해와 비교하여 보다 낮은 비용으로 수소 생산이 가능하다.

- [0010] 이러한 음이온 교환막 수전해(AEMWE)에서 음이온 교환막(anion exchange membrane: AEM)은 핵심 구성 요소로서 높은 이온 전도도 및 기계적 특성, 알칼리 조건에서의 안정성을 가져야 한다. 하지만 음이온 교환막 수전해(AEMWE)는 음이온 교환막 연료 전지(AEMFC)에 사용되었던 소재들을 바탕으로 사용되어왔기 때문에 사용된 음이온 교환막(AEM)의 성능과 내구성이 여전히 양이온 교환막 수전해(PEMWE)에 비해 낮은 것으로 보고되어 있다. 따라서, 높은 이온 전도도와 내구성 및 셀 성능을 갖는 음이온 교환막(AEM)의 개발이 필수적이다.
- [0011] 한편, 양이온 교환막(PEM)으로서 퍼플루오로알킬 기반(perfluoroalkyl-based) 주쇄(polymer backbone)와 술폰산(sulfonic acid)를 포함하는 측쇄(side chain)로 구성되어 있는 Nafion은 이미 상용화되어 널리 사용되고 있는 반면에, 음이온 교환막은 아직 압도적인 성능을 보이는 소재가 개발되지 않았으며, 탄화수소(hydrocarbon) 계열의 고분자 주쇄에 4차 암모늄(quaternary ammonium, QA)이 이온 전도기(ion-conducting head group)로서 도입된 소재를 주로 사용하고 있다. 이러한 소재들의 경우 주로 음이온 교환막 기반 알칼리 연료전지(anion exchange membrane-based alkaline fuel cell, AEMFC)에서 음이온 교환막(AEM)으로 사용되어 왔던 것들로서 고분자 주쇄(polymer backbone)로는 방향족 계열의 PES(poly(arylene ether sulfone)), PEK(poly(etherketone)), 및 PPO(poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) 등의 고분자들이 주로 사용되어 왔다.
- [0012] 그러나, 이러한 구조들은 고분자 주쇄 내 aryl-ether 구조를 포함하고 있기 때문에 수산화 이온(OH-)에 의한 친핵성 공격(nucleophilic attack)에 의해서 고분자 주쇄의 분해(degradation)가 초래되어 화학적 안정성이 감소하는 것으로 알려졌으며, 이에 따라 최근 많은 연구들에서는 poly(terphenyl), poly(carbazole), poly(dibenzyl), poly(fluorene), poly(fluorenyl-co-terphenyl), poly(dibenzyl-co-terphenyl), poly(biphenyl), poly(benzimidazole)과 같은 non aryl-ether type의 방향족 계열 고분자 주쇄를 주로 사용하고 있다. 또한 PS(polystyrene), NB(poly(norbornene)), SEBS(poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene)), PE(polyethylene), PVA(poly(vinyl alcohol)) 등과 같은 non aryl-ether type의 지방족 계열의 고분자들 또한 AEM의 고분자 주쇄로 이용되고 있다.
- [0013] 한편, 이온 전도기(conducting head group)로는 quaternary ammonium (QA), piperidinium(PI), triazole quaternary ammonium(TQA), 6-azonia-spiro[5.5]undecane(ASU), imidazolium(IM), morpholinium(MO), carbazolium, azepanium(Aze), pyrrolidinium(Pyr), pyrroline(Pyl), quinuclidinium(Qui), Isoindolinium 등이 활용되고 있으며 전도기의 종류와 구조에 따라서 해당하는 AEM의 이온 전도도나 화학적 안정성 등에 차이가 있다.
- [0014] 특히, 고분자 주쇄로서 SEBS의 경우 상용화된(commercialized) 고무상(rubbery) 고분자이며, triblock 구조에 의한 상 분리(phase separation) 특성과 함께 non aryl-ether type의 고분자로 우수한 알칼리 내구성(alkaline stability)을 갖는 것으로 알려져 있어 AEM 소재로 많이 활용되어 왔으나, 고분자 주쇄(polymer backbone)가 지방족 사슬(aliphatic chain)으로 이루어져 상대적으로 낮은 인장 강도(tensile strength)와 함께 끈적한(sticky) 특성 때문에 단일 막으로 제조하기가 매우 어려운 약점을 갖고 있다.
- [0015] 또한 QA-functionalized SEBS의 경우 매우 높은 함수율(water uptake, WU)로 인해서 얻어진 분리막(membrane)의 지나친 팽윤(swelling, SW) 현상이 발생하는 등 낮은 물리적 특성을 갖게 된다. 이에 친수성-소수성 빗살형 SEBS(hydrophilic-hydrophobic comb-type SEBS) 전략(strategy) 및 가교(crosslinking) 전략(strategy) 등을 도입하여 이러한 문제점을 해결해 왔다.
- [0016] 고분자 사슬과 사슬을 물리적 또는 화학적으로(physically or chemically) 연결하는 가교(crosslinking)는 이로부터 얻어진 가교형 고분자 전해질 막의 물리적 성질의 개선은 물론 열적, 기계적 안정성과 함께 화학적 안정성(chemical stability), 또는 알칼리 안정성(alkaline stability), 또한 크게 향상시키게 된다.
- [0017] 특히 AEMWE의 경우 고온(60-80 ℃)의 알칼리 조건(alkaline condition) 하에서 작동하므로 AEM이 이러한 조건 하에서 안정성 즉, 알칼리 안정성을 갖는 것이 매우 중요하다. 이러한 관점에서 가교형 SEBS 고분자를 이용한 음이온 교환막(AEMs based on crosslinked SEBS)은 주목을 받아왔다.
- [0018] 그러나 일반적으로 가교의 경우 고분자 사슬간의 네트워크(network) 형성을 통해서 고분자의 유동성(mobility)을 제한함으로써 이온 전도도(ion conductivity)를 낮추게 되는 단점을 안고 있다. AEM이 갖는 이온 전도도는 이 막으로부터 제조된 수전해(water electrolysis, WE) 셀(cell)의 출력 특성에 직접적으로 영향을 주게 되므로 가교에 의한 전도도의 감소는 가교형 고분자 막의 장점에도 불구하고 가교의 적용을 제한하게 된다.

[0019] 이전 연구에서는 펜타플로오로벤질(pentafluorobenzyl) 기(group)을 SEBS에 도입하여 새로운 음이온 교환막 소재를 개발하였다. 이와 같이 소수성이 강화된 SEBS 고분자(SEBS with enhanced hydrophobicity)로부터 얻어진 음이온 교환막의 경우 우수한 상분리(phase separation) 특성을 초래하였으며 높은 물리, 화학적 안정성과 함께 이온 전도도와 셀 성능의 증대를 유도하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0021] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2184530호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 높은 이온 전도도와 내구성 및 셀 성능을 갖는 음이온 교환막(AEM) 개발이 필요하다. 본 발명은 높은 이온 전도도와 내구성 및 셀 성능을 갖는 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

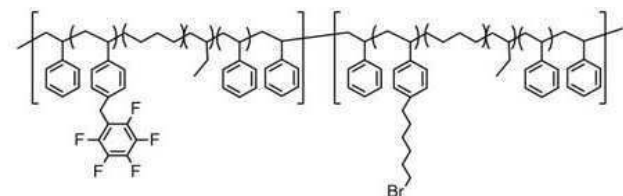
[0023] 본 발명에서는 이러한 펜타플로오로벤질(pentafluorobenzyl) 기(group)가 도입된 SEBS에 가교제로서 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TMAP)을 사용하여 가교형 음이온 교환막을 개발하고자 하였다 (도 1). 이때 해당하는 가교제들은 SEBS 고분자와 반응에 의해 해당하는(corresponding) 4차 암모늄(QA)으로 전환하게 된다.

[0024] 다시 말해서 DMA, TMHA 및 TMAP는 가교제의 역할 뿐만 아니라 전도기로서의 역할을 동시에 수행하게 된다. 이를 통해서 가교에 의해 해당하는 음이온 교환막의 이온 전도도가 감소하는 효과를 전도기의 생성을 통해서 보상하게 되어 전도도의 감소를 최소화할 것으로 기대하였다.

[0025] 특히 TMAP 가교제의 경우 분자 내에 OH기(hydroxy group)를 갖고 있으며 이는 물 또는 수산화 이온(OH⁻)과의 수소결합을 통해서 추가적으로 물리적 가교를 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 해당하는 음이온 교환막의 친수성 또한 증대시켜서 이온 전도도와 셀 성능 또한 증대시킬 수 있을 것으로 기대하였다 (도 1).

[0026] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 하기 화학식 1의 구조를 가지는 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막,

[0027] (화학식 1)



[0028]

[0029] 상기 가교제는 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TMAP)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0030] 상기 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TMAP) 가교제는 수산화기(OH group)를 가질 수 있다.

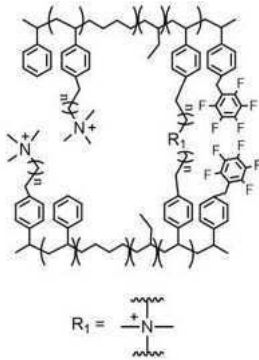
[0031] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 밀도는 DMA-SEBS < TMHA-SEBS < TMAP-SEBS의 순으로 커지는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 이온 전도도는 TMHA-SEBS < DMA-SEBS < TDMAP-SEBS의 순으로 커지는 것을 특징으로 한다.

[0033] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막 중 DMA-SEBS 막이 TMHA-SEBS 막 및 TDMAP-SEBS 막보다 높은 흡수율(Water Uptake, WU)을 가질 수 있다.

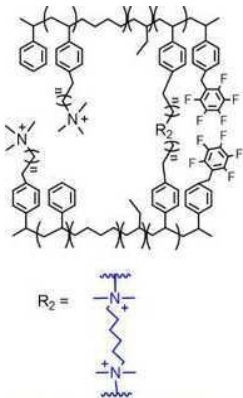
[0034] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막은 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다,

[0035] (화학식 2)



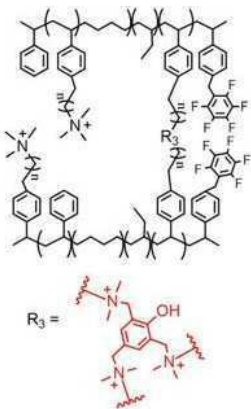
[0036]

[0037] (화학식 3)



[0038]

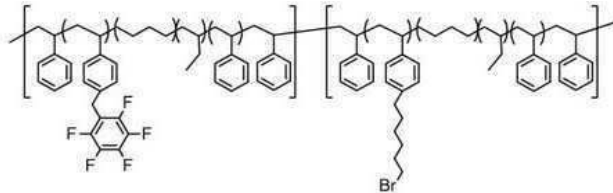
[0039] (화학식 4)



[0040]

[0042] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, SEBS 고분자와 6-브로모헥사노일 염화물(6-bromohexanoyl chloride)를 이용한 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Craft acylation) 반응을 통해 SEBS 고분자에 브로모헥사노일(bromohexanoyl) 기(group)가 도입된 Br-Hex-CO-SEBS 화합물을 마련하는 단계;

- [0043] 상기 Br-Hex-CO-SEBS 화합물에 펜타플루오로벤조일 염화물(pentafluorobenzoyl chloride, PFBC)를 이용한 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Craft acylation) 반응을 통해 Br-Hex-F5-CO-SEBS 화합물을 마련하는 단계; 및
- [0044] 상기 Br-Hex-F5-CO-SEBS 화합물에 트리에틸실레인(triethylsilane)과 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid)을 이용하여 환원(reduction)하여 하기 화학식 1의 구조를 가지는 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)을 제조하는 단계;를 포함하며,
- [0045] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다,
- [0046] (화학식 1)



[0047]

발명의 효과

- [0049] 본 발명에서는 펜타플루오로벤질(pentafluorobenzyl) 기(group)가 도입된 SEBS에 가교제로서 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP)을 사용하여 가교형 음이온 교환막을 제공한다.
- [0050] 상기 DMA, TMHA 및 TDMAP는 가교제의 역할 뿐만 아니라 전도기로서의 역할을 동시에 수행하게 된다. 이를 통해서 가교에 의해 해당하는 음이온 교환막의 이온 전도도가 감소하는 효과를 전도기의 생성을 통해서 보상하게 되어 전도도의 감소를 최소화할 수 있다.
- [0051] 특히, TDMAP 가교제의 경우 분자 내에 OH기(hydroxy group)를 갖고 있으며 이는 물 또는 수산화 이온(OH^-)과의 수소결합을 통해서 추가적으로 물리적 가교를 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 해당하는 음이온 교환막의 친수성 또한 증대시켜서 이온 전도도와 셀 성능 또한 증대시킬 수 있다.
- [0052] 본 발명에서 개발된 TMHA-50x-SEBS과 TDMAP-50x-SEBS의 경우 낮은 촉매량을 사용함에도 불구하고 문헌에 보고된 상용화된 AEM에 비해 낮지 않은 단일 셀 성능을 보였다. 이를 통해 본 발명에서 개발된 소수성이 강화된 SEBS에 TMHA와 TDMAP으로 가교한 분리막의 경우 AEMWE용 소재로서 가능성을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1은 가교된 Br-Hex-F5-SEBS 2 고분자 막 1(50x-SEBS)의 구조를 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 (a) Br-Hex-CO-SEBS 4, (b) Br-Hex-F5-CO-SEBS 3의 ^1H NMR 스펙트럼, (c) Br-Hex-F5-CO-SEBS 3의 ^{19}F NMR 스펙트럼 및 (d) Br-Hex-F5-SEBS 2의 ^1H NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 Br-Hex-CO-SEBS 4, Br-Hex-F5-CO-SEBS 3 및 그 환원된 형태인, Br-Hex-F5-SEBS 2의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 4는 서로 다른 가교제로 가교된 50x-SEBS 막 1의 사진이다.
- 도 5는 50x-SEBS 막들의 IR 스펙트럼이다.
- 도 6은 DMA-50x-SEBS(a), TMHA-50x-SEBS(b) 및 TDMAP-50x-SEBS(c) 가교 후 50x-SEBS 막에 대한 Br_{3d} 의 고해상도 XPS 광전자 분광법 그래프이다.
- 도 7은 DMA-50x-SEBS(검정), TMHA-50x-SEBS(파랑) 및 TDMAP-50x-SEBS(빨강)의 IR 스펙트럼이다.
- 도 8은 50x-SEBS 막의 (a) H_2O 를 갖는 양이온 기, (b) OH^- 를 갖는 양이온 기의 방사형 분포 함수(RDF) 그래프이

다.

도 9는 50x-SEBS 막의 (a) TGA 그래프 및 (b) DSC 그래프이다.

도 10은 (a) 50% RH 조건에서 50x-SEBS 막의 응력-변형 곡선, (b) 강화된 소수성의 다양한 SEBS AEM 및 SEBS 기반 가교 AEM[참조예]과 비교한 50x-SEBS 막의 영 계수를 나타내는 그래프이다.

도 11은 건조 조건 하 상온에서 50x-SEBS 막의 수소 투과도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 (a-c) 50% RH 조건에서의 AFM 표면 이미지 및 (d-f) 20° C에서 24시간 동안 물에서 막을 처리한 후 50% RH 조건에서 건조된 AFM 표면 이미지 및 (g-i) TEM 표면 이미지이다: (a,d,g) DMA-50x-SEBS; (b,e,h) TMHA-50x-SEBS; (c,f,i) TDMAP-50x-SEBS.

도 13은 다른 가교제로 가교된 50x-SEBS 막의 SAXS 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 14는 (a) 물 속 50x-SEBS 막의 정규화된 전도도 대 온도, (b) 50x-SEBS 막과 비교 문헌의 대표적인 막의 IEC 대 정규화된 전도도 비교 그래프이다.

도 15는 50x-SEBS 막의 20°C~80°C에서의 수화수(λ) 대 수산화 이온 전도도 그래프이다.

도 16은 (a) 20 °C에서 측정된 50x-SEBS 막의 수산화 이온 전도도 유지율 및 (b) 80 °C에서 2M KOH로 처리한 후 50x-SEBS 막의 IEC 유지율 그래프이다.

도 17은 864시간 동안 80°C에서 2M KOH 용액 처리(즉, 알칼리성 안정성 시험) 전(미세선) 및 후(굵은선) 3개의 서로 다른 막 세트에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 18은 (a) 60 °C에서 120시간 동안 펜톤의 시약으로 처리한 후 50x-SEBS 막의 중량 유지율 그래프 및 (b-e) DMA-50x-SEBS, (c-f) TMHA-50x-SEBS, (d-g) TDMAP-50x-SEBS의 사진이다.

도 19는 1M KOH 용액으로 70°C 셀 온도에서 FAA-3-50, TMHA-50x-SEBS 막 및 TDMAP-50x-SEBS 막의 AEMWE 단일 셀 성능을 나타내는 그래프이다.

도 20은 TMHA-50x-SEBS 및 TDMAP-50x-SEBS 막과 다른 상업적 음이온 교환막의 AEMWE 단일 셀 성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

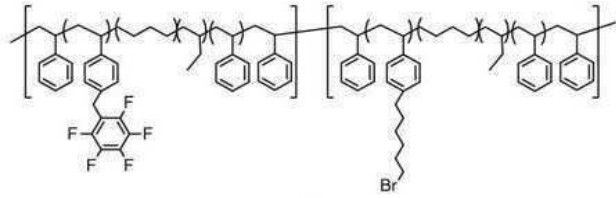
[0054] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0055] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0056] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0058] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 하기 화학식 1의 구조를 가지는 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막을 포함하는 음이온 교환막,

[0059] (화학식 1)



[0060]

[0061] 상기 가교제는 디메틸아민(dimethyl amine, DMA), 테트라메틸-1,6-헥세인디아민(tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHA) 및 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0062] 상기 트리스(디메틸아미노메틸)페놀(tris(dimethyl aminomethyl)phenol, TDMAP) 가교제는 수산화기(OH group)를 가질 수 있다.

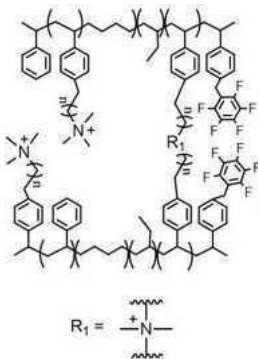
[0063] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 밀도는 DMA-SEBS < TMHA-SEBS < TDMAP-SEBS의 순으로 커지는 것을 특징으로 한다.

[0064] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막의 이온 전도도는 TMHA-SEBS < DMA-SEBS < TDMAP-SEBS의 순으로 커지는 것을 특징으로 한다.

[0065] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막 중 DMA-SEBS 막이 TMHA-SEBS 막 및 TDMAP-SEBS 막보다 높은 흡수율(Water Uptake, WU)을 가질 수 있다.

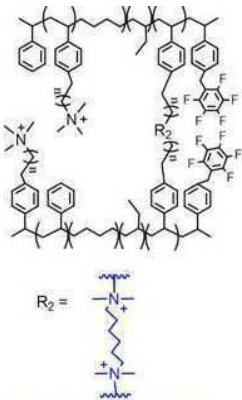
[0066] 상기 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS)와 가교제를 결합한 가교 SEBS 막은 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다,

[0067] (화학식 2)



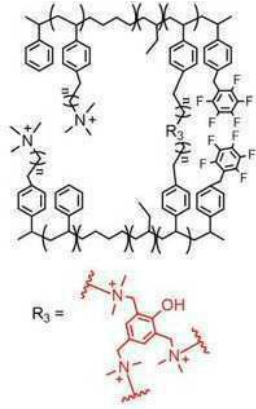
[0068]

[0069] (화학식 3)



[0070]

[0071] (화학식 4)



[0072]

[0074] 브로모헥실-펜타플루오로-SEBS, (Br-Hex-F5-SEBS 2)의 합성 및 특성

[0075] 강화된 소수성을 갖는 가교형 고분자 막의 개발을 위해 우선 브로모헥실(bromohexyl) 기와 펜타-플루오로벤질(penta-fluorobenzyl) 기를 함께 갖는 SEBS 고분자 (Br-Hex-F5-SEBS 2)를 다음과 같은 방법으로 합성하였다 (모식도 1).

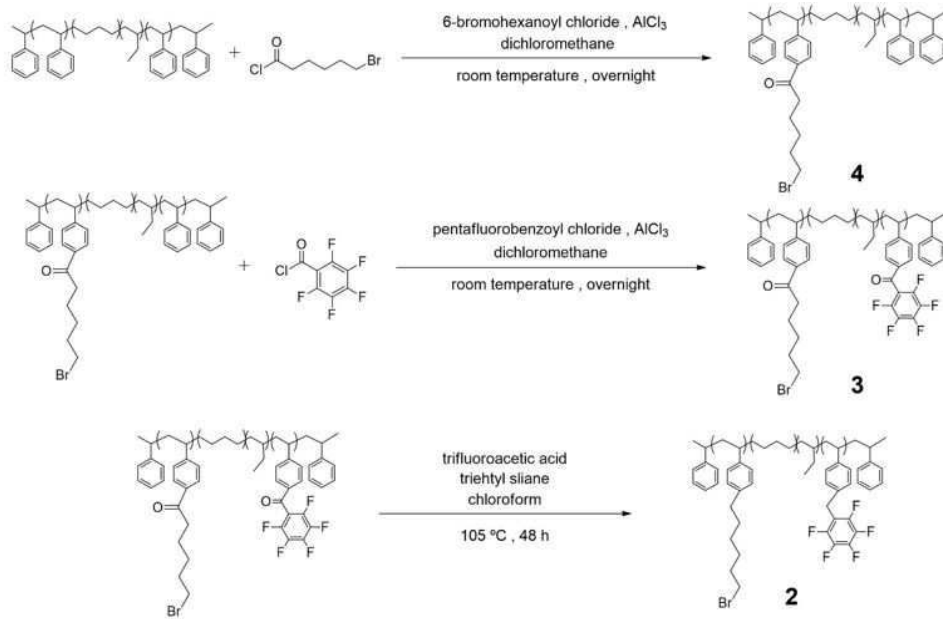
[0076] 즉, 상업적으로 구입 가능한(commercial) SEBS에 $AlCl_3$ 촉매와 6-브로모헥사노일 염화물(6-bromohexanoyl chloride)를 이용한 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Craft acylation)반응을 통해 SEBS 고분자에 브로모헥사노일 (bromohexanoyl) 기(group)가 도입된 Br-Hex-CO-SEBS (4)을 합성하였다.

[0077] 이어서 소수성 곁가지(hydrophobic side chain)의 도입을 위해 화합물 4에 펜타플루오로벤조일 염화물(pentafluorobenzoyl chloride, PFBC)를 이용한 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Craft acylation) 반응을 통해 Br-Hex-F5-CO-SEBS (3)를 얻었다.

[0078] 이후, 브로모헥사노일 (bromohexanoyl) 기와 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl) 기에 있는 두 carbonyl($-C=O$) 기를 트리에틸실레인(triethylsilane)과 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid)을 이용하여 환원(reduction)하여 브로모헥실 펜타플루오로-SEBS(bromohexyl pentafluoro-SEBS), (Br-Hex-F5-SEBS 2)를 합성하였다.

[0079] 이때, 브로모헥사노일 (bromohexanoyl) 기와 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl) 기를 환원하는 이유는 음이온 교환막 고분자의 구조에 카보닐(carbonyl) 기(group)가 있게 될 경우 알칼리 조건 하에서 수산화 이온(hydroxide ion) (OH^-)의 친핵성 공격(nucleophilic attack)에 의해서 이온 전도기(ion-conducting group) 또는 고분자 주쇄(polymer backbone)의 분해(degradation) 등의 부반응(side reaction)을 초래할 수 있기 때문이다.

[0080] (모식도 1)



[0081]

[0082] 각 합성 단계에서의 고분자에 대한 구조 분석은 ^1H NMR 분광학적 분석(spectroscopic analysis)을 이용하여 확인하였다 (도 2). 즉, 프리델-크라프트 아실화(Friedel-Crafts acylation) 반응 후, Br-Hex-CO-SEBS (4)에 도입된 브로모헥사노일(bromohexanoyl) 기에 의해 생성된 방향족 피크(aromatic peak) (H_{6-7})과 벤질 자리(benzylic position) 양성자 피크(proton peak)(H_{12})이 각각 7.89 - 7.47 ppm 과 2.48 ppm에서 새롭게 생기는 것을 확인하였다.

[0083] 또한 브로모헥사노일 (bromohexanoyl) 기에서 기인된 브로민(bromine) 옆 자리 탄소의 proton peak (H_1)과 카보닐(carbonyl) 옆자리 탄소의 proton peak (H_5) 이 각각 3.43 ppm, 2.96 ppm에서 새로이 나타나는 것을 통해서 Br-Hex-CO-SEBS (4)이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0084] 추가적으로, 브로모헥사노일(bromohexanoyl) 기의 카보닐(carbonyl) 옆자리 탄소의 proton peak (H_5)과 브로민(bromine) 옆자리 탄소의 proton peak (H_1) 간의 상대적인 적분 비 계산을 통해 SEBS의 전체 스티렌 영역(styrene unit)의 약 80 mol%가 브로모헥사노일 (bromohexanoyl) 기로 기능화(functionalization) 되었음을 확인하였다.

[0085] 앞서 언급한 바와 같이 SEBS에 도입된 브로모헥사노일(bromohexanoyl) 기의 기능화율(functionalization degree)이 낮을 경우 이로부터 얻어진 최종 이온교환 고분자(ion-conducting polymer)의 IEC가 감소하여 높은 이온 전도도의 확보가 어렵게 된다. 따라서 본 발명에서는 높은 IEC를 통한 우수한 이온 전도도 및 셀 성능(cell performance) 확보를 위해 약 80 mol% 로 기능화(functionalization) 하였다.

[0086] 다음으로 Br-Hex-CO-SEBS (4) 합성 이후, 브로모헥사노일(bromohexanoyl) 기가 도입되지 않은 SEBS의 aromatic 에 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl) 기를 소수성 영역(as a hydrophobic unit)으로서 도입하였다. 생성된 불화 방향족 양성자 피크(fluorinated aromatic proton peak) (H_{16-17})는 7.89 - 7.47 ppm에서 나타나게 되는데, 이는 Br-Hex-CO-SEBS (4)의 아실화 방향족 양성자 피크(acylated aromatic proton peak)($\text{H}_{6,7}$)과 중첩(overlap) 되어 나타나게 된다.

[0087] 또한 불화 방향족 영역(fluorinated aromatic unit)의 benzylic proton(H_{19}) peak가 Br-Hex-CO-SEBS (4)의 benzylic position proton peak (H_{12} , 2.48 ppm)에 비해서 더 낮은 장(down field)인 2.96 ppm에서 새로이 나타나는 것을 통해서 Br-Hex-F5-CO-SEBS (3) 가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

[0088] 이 때, 불화 방향족 벤질 양성자(fluorinated aromatic benzylic proton) (H_{19}) peak는 Br-Hex-CO-SEBS (4)의

카보닐(carbonyl)기 옆자리 탄소의 H₅ peak와 중첩(overlap)되어 나타나게 된다.

- [0089] 따라서, 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl) 기의 기능화율(functionalization degree)은 Br-Hex-F5-CO-SEBS (3)의 H₁ 피크(peak)과 브로모헥사노일(bromohexanoyl) 기와 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl) 기가 모두 포함된 H_{5,19} peak의 상대적인 적분 비를 계산한 값에서 Br-Hex-CO-SEBS (4)의 H₁ peak와 H₅ peak의 상대적인 적분 비를 뺀 값으로 계산되었으며, 이를 토대로 SEBS의 전체 스티렌 영역(styrene unit)의 약 10 mol%가 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl) 기로 기능화(functionalization)되었음을 확인하였다.
- [0090] 또한, Br-Hex-F5-CO-SEBS (3)는 ¹⁹F NMR 스펙트럼(spectrum)에서 약 -140, -152, 그리고 -160 ppm에서 3개의 아릴-F 피크(Aryl-F peak)가 나타나는 것을 통해서 그 구조를 추가적으로 확인하였다(도 2c).
- [0091] 마지막으로 환원(reduction) 반응 후, H₅ 피크(peak)가 카보닐(carbonyl)기의 환원(reduction)에 의해 높은 자기장(up-field)인 약 2.5 ppm으로 이동하게 되고, 이에 따라 기존 카보닐(carbonyl)기 자리에 벤질 H_{5'} 신호(benzylic H_{5'} signal)이 새롭게 생성되었다.
- [0092] 마찬가지로, 불화 방향족(fluorinated-aromatic)의 벤질 영역 양성자 피크(benzylic position proton peak)(H₁₉) 또한 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl)기가 도입된 방향족(aromatic)과 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl)기 사이의 카보닐(carbonyl)기가 환원(reduction)됨에 따라 새로운 benzylic proton peak(H_{19'})가 생성되면서, 기존 benzylic position proton peak(H₁₉)는 높은 자기장(up-field) 쪽인 약 2.5 ppm으로 이동하게 된다.
- [0093] 즉, Br-Hex-F5-CO-SEBS (3)의 2.96 ppm에서 나타난 카보닐(carbonyl) 옆자리 탄소에 있는 proton peak(H₅)와 불화 방향족 벤질 영역 양성자 피크(fluorinated aromatic benzylic position proton peak)(H₁₉)가 ¹H NMR 스펙트럼(spectra)에서 완전히 사라진 것을 통해 브로모헥실-펜타플루오로-SEBS(bromohexyl-pentafluoro-SEBS), (Br-Hex-F5-SEBS 2)가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다(도 2d).
- [0094] FT-IR 비교분광법(comparative spectroscopic methods)을 이용해서 각 합성 단계에서의 구조를 추가적으로 확인하였다(도 3). 즉, Br-Hex-CO-SEBS (4), Br-Hex-F5-CO-SEBS (3)에서는 카보닐기(carbonyl group)(-C=O)에 의한 강한 흡수 peak(1680 cm⁻¹ - 1600 cm⁻¹)가 나타난 반면, Br-Hex-F5-SEBS (2)에서 완전히 사라진 것을 통해 환원 반응이 정량적으로 진행되었음을 확인하였다. 또한 펜타플루오로벤조일(pentafluorobenzoyl)기가 도입된 Br-Hex-F5-CO-SEBS (3)와 Br-Hex-F5-SEBS (2)의 경우 1480 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹, 그리고 1110 cm⁻¹에서 Aryl-F peak가 나타나는 것을 통해 해당 구조를 확인하였다.
- [0096] 서로 다른 가교제로 가교된 50x-SEBS 막의 제조 및 특성
- [0097] Br-Hex-F5-SEBS 2 고분자와 서로 다른 가교제 [DMA(dimethyl amine), TMHA(tetramethyl-1,6-hexanediamine) 및 TDMAP(tris(dimethylaminomethyl)phenol)]를 사용하여 in-situ 제막(membrane-casting) 및 가교(crosslinking)을 동시에 진행하여 세 종류의 가교 막(50x-SEBSs)을 제작하였다(도 1)
- [0098] Br-Hex-F5-SEBS 2의 Br group에 대한 세 종류의 가교제의 몰비율(molar ratio)은 모두 50 mol%로 동일하게 조절하였다. 즉 가교율은 세 종류의 막들 모두 50%로 조절하였다. 이러한 세 종류의 가교제가 고분자 2와 반응 후 해당하는 4차 암모늄(their corresponding quaternary ammonium)으로 전환된다. 다시 말해서 세 종류의 서로 다른 가교제가 곧 해당하는 서로 다른 전도기의 역할을 하게 된다.
- [0099] 이후 얻어진 가교막들을 TMA(trimethyl amine) 용액으로 처리하여 가교제와 반응하지 않고 남아있는 Br-Hex-F5-SEBS 2의 Br 기(group)를 tetramethyl quaternary ammonium (TQA)으로 전환한 이후 최종적으로 KOH 용액으로 처리하여 하이드록시(OH-)기 형태의 가교막을 얻었다. 서로 다른 가교제 즉, DMA, TMHA, 및 TDMAP으로 50% 가교된 세 종류의 SEBS 가교막을 각각 DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS 및 TDMAP-50x-SEBS으로 명명하였으며, 얻어진 세 종류의 가교막은 모두 35 - 40 μm 두께의 flexible한 형태로 제막되었다(도 4).
- [0100] 얻어진 세 종류의 가교 막(50x-SEBSs)의 구조 분석은 gel fraction, FT-IR 분광법 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 이루어졌다. 우선, 가교를 간접적으로 확인하기 위해 gel fraction을 측정하였으며,

그 결과 각각 98.54%(DMA-50x-SEBS), 98.26%(TMHA-50x-SEBS) 및 98.08%(TDMAP-50x-SEBS)의 높은 값을 갖는 것을 확인하였다 (표 1).

표 1

Membrane Code	DMA-50x-SEBS	TMHA-50x-SEBS	TDMAP-50x-SEBS
Gel fraction(%)	98.54	98.26	98.08

[0101]

[0102]

다음으로 FT-IR spectra에서 탄화수소에 기인하는 강한 C-H stretching peak ($2920-2850\text{cm}^{-1}$ 에서) 및 SEBS의 방향족(aromatic)에 기인하는 C-H bending peak (1738cm^{-1} 에서), 그리고 펜타플루오로기(pentafluoro group)에 의한 피크(peak) ($1480-1460\text{cm}^{-1}$ 에서) 외에 가교에 의한 C-N stretching peak (1625cm^{-1} 에서)가 세 종류의 가교막 모두에서 새로이 생성되었음을 확인하였다 (도 5).

[0103]

마지막으로 세 종류의 가교 막(50x-SEBSs)의 가교도(crosslinking degree)를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해 다음과 같이 확인하였다 (도 6).

[0104]

즉, Br-Hex-F5-SEBS 2이 갖고 있는 bromohexanoyl group의 Br(C-Br 형태, 66.8 eV의 결합에너지(binding energy)를 가짐)과, 각 가교제와 반응에 의해 4차 암모늄(quaternary ammonium)으로 전환된 이후 짝이온으로 존재하는 $\text{Br}(\text{N}^+\text{Br}^-)$ 형태, 66.28 eV의 결합 에너지 가짐)에 해당되는 peak의 면적비(area ratio)를 계산하였다. 그 결과, DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS, 그리고 TDMAP-50x-SEBS 세 가지 가교막의 Br(C-Br 및 N^+Br^-) 비는 백분율로 약 47:53, 51:49, 52:48의 면적비를 갖는 것으로 나타났으며, 이는 3가지 모든 막이 당초 목표하였던 50 mol%의 가교율로 거의 이루어졌음을 의미한다.

[0106]

수소 결합의 분석

[0107]

세 종류의 50x-SEBS membranes 중 TDMAP 가교제의 경우 다른 두 가교제와는 달리 hydroxy (OH) group이 존재하며 이는 고분자 사슬간의 가교(crosslinking) 외에 추가적으로 수소결합이 가능한 자리(site)가 존재함을 의미한다. 이를 확인하기 위해 세 종류의 가교 막(50x-SEBSs)을 deionized water에 담구어 둔 후 50% RH (room humidity) 조건 하에서 건조한 후 FT-IR을 측정하였다 (도 7). 그 결과, DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS 막이 흡수한 물에 의한 O-H stretching vibration peak이 3404cm^{-1} 부근에서 관측된 반면, TDMAP-50x-SEBS의 경우 해당 피크는 3346cm^{-1} 부근으로 이동(shift)된 것을 확인하였다. 이를 통해 TDMAP-50x-SEBS 막의 경우 TDMAP 가교제와 물 사이에 추가적인 수소 결합(hydrogen bonding)이 형성되었음을 확인하였다.

[0108]

추가적으로 dry 및 wet condition에서 50x-SEBSs의 밀도(density)를 측정하였다 (표 2). 그 결과, DMA-50x-SEBS < TMHA-50x-SEBS < TDMAP-50x-SEBS 순으로 dry 및 wet 조건(condition) 모두에서 밀도가 증가하는 경향을 보였다. TDMAP-50x-SEBS의 경우 위에서 설명한 바와 같이 물과 상호작용을 할 뿐만 아니라 추가적으로 수소결합을 통한 고분자 간의 상호작용을 유도할 수 있기 때문에 다른 두 가지 막(DMA-50x-SEBS and TMHA-50x-SEBS) 대비 더 높은 밀도를 보이게 된다.

표 2

Membrane Code	Density (g cm ⁻³)	
	Dry	Wet
DMA-50x-SEBS	1.063 ± 0.003	0.977 ± 0.005
TMHA-50x-SEBS	1.094 ± 0.005	1.022 ± 0.007
TDMAP-50x-SEBS	1.107 ± 0.004	1.037 ± 0.005

[0109]

[0110]

다음으로 물(water) 및 수산화 이온(hydroxide ions) 과 각 전도기(conducting group) 간의 상호작용을 분자동역학(MD: molecular dynamics) 시뮬레이션(simulation)을 이용한 RDF(Radial Distribution Functions) 계산을 통해서 확인하였다(도 8). 그 결과 전도기(conducting group) 과 물 사이의 상호작용의 경우 TMHA-50x-SEBS 및 DMA-50x-SEBS는 두 개의 peak(4.6 Å 및 6.0 Å) 만을 나타낸 반면, TDMAP-50x-SEBS은 세 개의 RDF peak(1.7 Å, 4.6 Å 및 6.0 Å)가 나타났다(도 8a). RDF 계산에서 수소결합(hydrogen bonding) 과 같은 비공유 결합 상호작용(non-covalent bonding interaction) 은 1.6 ~ 2.9 Å 사이에 나타나는 반면, 정전기적 상호작용(electrostatic interaction) 은 4.0 Å 이상에서 나타나는 것으로 알려져 있다.

[0111]

이러한 경향성은, 전도기와 hydroxide ions 사이의 상호작용에 대한 RDF 결과에서도 동일하게 관측되었다(도 8b). 즉, 수산화기(OH group)이 존재하는 TDMAP-50x-SEBS는 수소 결합 반응(hydrogen bonding interaction)(1.3~3.2 Å에서), 이온 반응(ionic interaction) (4.6 Å에서), 그리고 정전기 반응(electrostatic interaction) (5.7 Å에서)에 해당하는 총 3 개의 RDF peak를 나타낸 반면, TMHA-50x-SEBS 과 DMA-50x-SEBS는 오직 정전기 반응(electrostatic interaction) (5.7 Å에서)에 해당하는 RDF peak 만을 나타내었다. 이를 통해 유일하게 수산화기(OH group)이 존재하는 TDMAP 가교제 (또는 전도기)가 DMA 및 TMHA에 비해서 물 뿐만 아니라 수산화 이온(water and hydroxide ions) 간의 더 강한 수소결합을 형성한다는 것을 추가적으로 확인하였다.

[0112]

이와 같이 '전도기와 수산화 이온' 및 '전도기와 물'과의 강한 상호 작용의 존재를 통해서 수산화 이온들이 수소 결합 네트워크(hydrogen bonding network) 및 이온 반응(ionic interaction)에 의한 친수성 영역(developed hydrophilic area) 또는 이온 전도성 채널(ion-conducting channel)을 형성할 수 있을 것으로 기대하며, 이를 통해 보다 TDMAP-50x-SEBS의 경우 보다 향상된 모폴로지 및 이온 전도도를 가질 것으로 기대할 수 있다.

[0114]

IEC, 흡수율(water uptake), 및 팽윤율(swelling ratio)

[0115]

IEC (Ion Exchange Capacity)는 고분자의 무게 당(per weight) 이온 전도기(io-conducting head group)의 갯수를 milli-equivalent로 나타낸 것을 의미한다. IEC는 water uptake (WU), 이온 전도도와 같이 음이온 교환막의 물리·화학적 및 전기화학적 특성 전반에 영향을 미치는 주요 인자(factor)이다.

[0116]

제조된 세 종류의 가교 막(50x-SEBSs)의 이론적 IEC(theoretical IEC)는 전구체 고분자(precursor polymer)인 Br-Hex-F5-SEBS 2 고분자의 ¹H NMR spectra에서 H₅ signal과 H₁₂ signal의 상대적인 적분 비를 통해 계산한 bromine기의 몰수와, 사용한 고분자와 가교제(Br-Hex-F5-SEBS 2 및 DMA, TMHA, TDMAP)의 총 질량으로부터 계산하였다. 그 결과, DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS, 그리고 TDMAP-50x-SEBS의 theoretical IEC는 각각 2.29, 2.14, 그리고 2.13 meq · g⁻¹으로 계산되었다.

[0117]

다음으로 얻어진 세 종류의 50x-SEBS membranes 1의 실험적 IEC(experimental IEC)를 역적정(back-titration) 방법을 이용하여 측정하였다. 그 결과, DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS, TDMAP-50x-SEBS는 각각 2.25, 2.12 및 2.11 meq · g⁻¹의 수치를 나타내었다(표 3). 즉, 세 종류의 50x-SEBS 막 1 모두 이론상 IEC(theoretical IEC)와 거의 유사한 실험 IEC(experimental IEC) 값을 가지는 것을 토대로, 앞서 언급한 XPS 데이터 외에 추가적으로 세 종류의 SEBS 가교막 모두 약 50 mol%의 가교도를 가지는 것을 간접적으로 확인하였다.

- [0118] 일반적으로 수전해(water electrolysis)에서 물은 hydroxide ion을 전도해주는 매개체(medium)로 작용하기 때문에, AEM의 IEC가 증가할수록 해당 membrane의 함수율(water uptake, WU) 또한 증가하게 되어 높은 이온전도도를 확보할 수 있다. 그러나 너무 높은 WU를 가지는 경우 막의 과도한 팽윤(over-swelling)을 유도하며, 이로 인해 발생하는 막(membrane)의 기계적, 물리적 특성의 저하와 함께 추가적으로 소위 '희석효과'('dillution effect')에 의해 이온 전도도 또한 감소하게 된다. 따라서 AEM이 적당한 양의 WU를 함유하여 높은 이온 전도도를 가지는 동시에 우수한 기계적 특성을 유지할 수 있도록 IEC를 조절하는 것이 중요하다.
- [0119] SEBS는 일반적으로 aliphatic chain의 elastic한 특성 때문에 방향족(aromaic) 고분자 주쇄(polymer backbone) 기반의 AEM보다 상대적으로 WU와 팽윤율(swelling ratio: SW)가 매우 높다. 본 발명에서는 세 종류의 가교제를 이용한 가교형 고분자 막 제조를 통해 elastic한 SEBS 고분자가 가진 과도한 WU를 억제하고, 추가적으로 기계적 물성 또한 향상될 것으로 기대하였다.
- [0120] 얻어진 세 종류의 50x-SEBS membranes 1의 WU와 SW를 20 ℃와 80 ℃에서 측정하였다 (표 3). 그 결과 DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS 그리고 TDMAP-50x-SEBS막은 20 ℃에서 각각 133.7%, 36.0%, 54.3%를, 80 ℃에서 각각 186.4%, 61.8%, 71.3%의 WU를 가지는 것을 확인하였다. 이를 통해 DMA를 가교제로 사용한 DMA-50x-SEBS의 경우, 다른 두 가지 가교막과 비교하였을 때 매우 높은 수준의 WU를 갖는 것을 확인하였다. 또한, DMA-50x-SEBS는 20 ℃와 80 ℃에서 TMHA-50x-SEBS와 TDMAP-50x-SEBS 막 대비 약 3배 이상 높은 SW를 나타내었다. 반면, TDMAP-50x-SEBS 막의 경우 phenolic 구조의 가교제로 인해 지방족 사슬(aliphatic chain) 형태의 가교제에 비해서 상대적으로 유연성(flexibility)이 적고, 또한 OH group에 의한 수소결합으로 인해 WU 및 SR가 효과적으로 감소하게 된 것으로 판단된다.
- [0121] 이에 비해 TMHA-50x-SEBS는 가교제 내 존재하는 aliphatic chain(hexyl, C₆)에 의해 소수성이 크게 증가하게 되어 세 종류의 50x-SEBS membranes 중 가장 작은 WU를 갖는 것으로 판단된다.

표 3

Membrane Code	IEC (meq·g ⁻¹)		Water uptake (%)		Swelling ratio(%)			
	The ^a	Exp ^b	20°C	80°C	20°C	80°C	20°C	80°C
					(ΔI)	(ΔI)	(Δt)	(Δt)
DMA-50x-SEBS	2.29	2.25 ± 0.02	133.7	186.4	28.9	30.3	18.6	27.9
TMHA-50x-SEBS	2.14	2.12 ± 0.02	36.0	61.8	5.3	12.7	5.8	9.7
TDMAP-50x-SEBS	2.13	2.11 ± 0.02	54.3	71.3	9.0	16.7	6.7	13.0

^atheoretical values that calculated by ¹H NMR spectra

^bexperimental values that obtained by back titration

[0122]

[0124] 기계적 및 열적 특성

- [0125] TGA(thermogravimetric analysis)와 DSC(differential scanning calorimeter) 측정을 통해서 50x-SEBS membranes의 열적안정성(thermal stability)을 확인해보았다 (도 9). 먼저 TGA graph에서는 크게 세 단계의 thermal degradation을 통한 질량 감소를 확인할 수 있다 (도 9a). 즉, 100 ℃ 전에서 발생하는 첫 번째 질량 감소는 분리막에 남아 있던 용매 혹은 물의 증발로 인해 나타나는 질량감소(weight loss)이다. 해당 질량 감소는 20 ℃에서 측정된 각 막들이 갖는 WU가 클수록 (즉, TMHA-50x-SEBS < TDMAP-50x-SEBS < DMA-50x-SEBS) 큰 질량 감소가 나타남을 알 수 있다.

- [0126] 두 번째 질량 감소는 가교제가 반응 후 전도기(conducting head group)로 전환된 부분인 quaternary ammonium(QA)의 분해로 인해 발생하게 된다. 이때 사용된 각 가교제의 종류에 따라 그 분해 온도가 조금씩 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. DTG(derivative thermo gravimetry) curve를 통해 보다 정확하게 전도기의 분해 온도를 분석해 본 결과, DMA, TMHA, 그리고 TDMAP 가교제를 사용한 가교막의 전도기의 분해 온도는 각각 249 °C, 260 °C, 그리고 257 °C에서 분해가 일어나는 것을 확인하였다. 마지막으로, 450 - 500 °C에서 발생하는 질량 감소는 50x-SEBSs의 고분자 주쇄의 분해에 기인한다.
- [0127] 추가적으로 0 - 140 °C의 온도 범위에서 DSC를 측정하였으며, 그 결과 세 종류의 50x-SEBS membranes 모두 해당 범위 내에서 특별한 T_g (glass transition temperature) peak이 관측되지 않았다 (도 9b). 일반적으로 SEBS triblock copolymer는 두 개의 서로 다른 열전이(thermal transition) (약 -50 °C에서 amorphous한 segment인 폴리에틸렌 기반SEBS 주쇄(polyethylene-based SEBS backbone)에 기인하는 T_g 와 약 60 °C에서 hard한 polystyrene segment에 기인하는 T_g)을 가진다. 이에 반해, 50x-SEBSs의 경우, 폴리스티렌 세그먼트(polystyrene segment)에 기인하는 T_g 이상의 온도 범위에서도 T_g 가 나타나지 않았으며, 이는 SEBS에 불소기(fluorine기)의 도입을 통한 강화된 소수성 및 가교 구조 도입으로 인해 열적 안정도가 향상되었음을 의미하며, 또한 수전해(water electrolysis)가 구동 되는 온도 조건인 60 - 80 °C 범위에서 열적으로 안정함을 의미한다.
- [0128] AEM 은 수전해(water electrolysis)에서 수산화 이온(hydroxide ion)을 잘 전도해주는 전해질의 역할과 함께 음극(anode)과 양극(cathode)을 분리시켜 주는 분리막(separator)의 역할도 하여야 하며 이에 따라 물의 전기분해 반응을 통해 양극(cathode)에서 생성된 수소(hydrogen)이 음극(anode)쪽으로, 그리고 음극(anode)에서 생성된 산소(oxygen)이 양극(cathode)쪽으로 넘어가는 크로스오버(cross-over)의 억제력 또한 중요하다. 이는 AEMWE가 고전압으로 인가됨에 따라 양극(cathode)에서 발생하는 H_2 가 음극(anode)쪽으로 넘어가는 '수소 크로스오버(hydrogen crossover)' 현상이 발생할 수 있으며, 이는 AEMWE 셀(cell) 성능의 열화(degradation)을 초래할 수 있다. 따라서 분리막(separator)로서 AEM은 높은 열적 안정성 외에도 우수한 기계적인 안정성 및 낮은 수소 투과도(hydrogen permeability)를 확보하는 것 또한 중요하다.
- [0129] 이에 따라 세 종류의 50x-SEBS membranes의 기계적 물성을 50% RH(relative humidity) 조건 하에서 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)를 측정하여 비교하였다. 그 결과, TDMAP-50x-SEBS의 경우 elastic한 SEBS 기반의 고분자막임에도 불구하고 약 18 Mpa의 상대적으로 높은 응력(stress) 값을 가지는 것을 확인할 수 있다 (도 10a). 이는 TDMAP-50x-SEBS 막이 phenolic 구조의 가교제를 갖고 있어, 앞선 50 % RH 조건 하에서 IR spectra를 통해서 확인한 바와 같이 추가적인 수소결합에 의한 물리적인 가교(physical crosslinking) 효과에 의해 다른 두 가지 막 대비 향상된 응력(stress)를 보이게 되는 것으로 판단된다. 반면, DMA-50x-SEBS는 12.3 MPa의 낮은 인장 응력(tensile stress) 값(value)를 갖는데 이는 DMA-50x-SEBS 이 갖는 높은 WU에 의한 가소화 효과 때문으로 판단된다.
- [0130] 한편, 세 종류의 50x-SEBS membranes의 변형률(strain) 값은 인장 응력(tensile stress)과는 반대의 경향을 보여주었다. 즉, TDMAP-50x-SEBS(56%) < TMHA-50x-SEBS(89%) < DMA-50x-SEBS (115%) 순으로 나타났으며, 이는 물에 의한 가소화 효과에 의한 것으로 판단된다.
- [0131] 추가적으로 50x-SEBS membranes의 Young's modulus 값을 문헌에 보고된 강화된 소수성의 SEBS 계열의 분리막(SEBS membranes with enhanced hydrophobicity) 및 SEBS를 기반으로 한 가교 막(SEBS-based crosslinked membranes) 들과 비교하였다 (도 11). 그 결과, 세 종류의 50x-SEBS membranes 모두 기존 강화된 소수성의 SEBS 계열의 분리막(red dotted box) 및 SEBS를 기반으로 한 가교막(blue dotted box)들에 비해서 월등히 높은 Young's modulus 값을 갖는 것을 확인하였다.
- [0132] 특히 TDMAP-50x-SEBS의 경우, 기존의 SEBS 계열의 분리막 및 가교형 AEMs에 비해서 약 3배 이상의 높은 인장 강도(tensile strength)와 Young's modulus를 갖는 등 우수한 기계적 물성을 나타내었다.
- [0133] 50x-SEBS membranes의 우수한 기계적 특성을 바탕으로 세 종류의 50x-SEBS membranes의 수소 투과도를 추가적으로 측정하였으며, 그 결과 DMA-50x-SEBS (30.3 barrer) > TMHA-50x-SEBS (21.6 barrer) > TDMAP-50x-SEBS(10.4 barrer)의 순으로 수소 투과도가 크게 감소하였다 (도 11). TMHA-50x-SEBS의 경우 가교제 내 존재하는 지방족 사슬(aliphatic chain) (hexyl, C_6)의 얽힘(entanglement)로 인해 DMA-50x-SEBS 막 대비 약 2배 정도 낮은 수소 투과도(hydrogen permeability)를 나타내며, TDMAP-50x-SEBS의 경우 OH-group의 존재로 인한 수소결합에 의해 고분자 사슬(polymer chain) 간 패킹(packing)이 잘 되어 있기 때문에 가장 낮은 투과도를 보

는 것으로 판단된다.

[0134] 이러한 결과들을 바탕으로 강화된 소수성을 갖는 SEBS에 3 종류의 가교제를 도입해 가교한 50x-SEBS membranes은 높은 열적, 기계적인 안정성 및 낮은 수소 투과도(hydrogen permeability)를 나타내었으며, 특히 TDMAP-50x-SEBS의 경우 추가적인 수소 결합의 존재로 인해 가장 우수한 특성을 나타내었다.

[0136] 형태학 분석

[0137] 세 종류의 50x-SEBS membranes의 형태학(morphology)를 AFM (Atomic Force Microscopy), TEM (Transmission electron microscope) 그리고 XRD (X-ray diffraction)을 이용해 비교 및 분석하였다.

[0138] 먼저 50x-SEBS membranes의 AFM 표면 이미지(surface image)를 50% RH 조건 하에서 비교하여 각 membrane의 이온 채널(ion channel)의 형성 및 분포를 비교하였다 (도 12a-12c). 그 결과, 모든 50x-SEBS membranes에서 어둡게 관찰되는 친수성 (hydrophilic) 영역과 밝게 관찰되는 소수성(hydrophobic) 영역 간의 상분리가 나타났음을 알 수 있다.

[0139] DMA-50x-SEBS의 경우, 높은 WU으로 인해서 소수성(hydrophobic) 대비 친수성(hydrophilic) 영역(area)가 더 많이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있지만, 전반적으로 이온 채널(ion channel)의 형성은 확인하기 어렵다. 또한 TMHA-50x-SEBS의 경우에도, DMA-50x-SEBS 막에 비해서 이온 채널(ion channel)이 더 연결되어 있는 것을 확인할 수 있지만, 이 두 가지 막 모두 뛰어난 상 분리를 보이는 것은 아니다. 이에 반해 TDMAP-50x-SEBS 막의 경우, 낮은 WU에도 불구하고 전반적으로 잘 발달된(well-developed) 이온 채널(ion channel)을 형성하며 보다 뚜렷한 상 분리를 보이는 것을 관측할 수 있다. 이러한 결과는 가교제(또는 전도기)의 구조에 기인한 결과로 판단되며, DMA, TMHA와 달리, TDMAP의 경우 추가적인 hydroxy group을 가지고 있어 수소 결합을 통한 물과 막 사이의 상호작용이 향상되기 때문이다.

[0140] 한편, AEMWE에서 AEM의 모폴로지는 50% RH가 아닌, 물 조건('in water condition')에서의 모폴로지에 더욱 영향을 받을 것으로 판단된다. 그러나, 물 조건에서 측정할 수 없는 AFM 기기의 한계로 인해 최대한 물을 머금은 상태에서의 50x-SEBS membranes의 AFM surface images를 분석하였다. 이를 위해 20 ℃ 물에 막을 담구어 둔 후 다시 상온에서 건조시켜 실제 수전해(water electrolysis) 구동 조건과 유사한 상태에서의 모폴로지를 분석하였다. 그 결과, 물 처리 없이 측정한 AFM images (도 12a-12c)와 비교하여 세 종류의 50x-SEBS membranes 모두 모폴로지가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로는, TMHA-50x-SEBS막의 경우 약간의 물을 머금은 상태(도 12e)에서의 이온 채널(ion channel)이 더 연결되어 있는 것을 확인할 수 있었지만 이온 채널(ion channel)의 크기는 물 처리하지 않은 조건 (도 12b)에서와 전반적으로 비슷하다. 반면 DMA-50x-SEBS막의 경우, 약간의 물을 머금은 상태에서 더욱 증가된 친수성 영역(hydrophilic area) 분포(distribution)를 보이는 것을 확인할 수 있다 (도 12e). 이는, 20 ℃에서 DMA-50x-SEBS의 WU가 TMHA-50x-SEBS 막 대비 약 3.7배 더 높기 때문에 보다 많은 양의 물과의 상호작용에 기인하는 것으로 판단된다. 주목할 것은, 물 처리 없이 측정한 것에 비해서 약간의 물을 머금은 상태에서의 surface morphology가 가장 많이 변한 것은 TDMAP-50x-SEBS으로, 해당 막의 경우 다른 두 가교제를 가진 membranes (DMA-50x-SEBS and TMHA-50x-SEBS)에 비해서 발달된 이온 채널(well-developed ion channel)을 형성하며 이로 인해 뚜렷한 상 분리를 가지는 것을 확인할 수 있다 (도 12f). 이러한 결과를 통해, 'in water condition'에서 구동되는 수전해 성능 (cell performance of water electrolysis)는 TDMAP-50x-SEBS막이 가장 높은 성능을 보일 것으로 예상된다.

[0141] TEM surface image분석을 통해 50x-SEBS membranes의 morphology를 추가적으로 분석하였다. 우선, 모든 50x-SEBS membranes에서 결함(defect)이 관측되지 않았으며, 균일한(uniform) 표면을 나타내었다. 또한 DMA-50x-SEBS < TMHA-50x-SEBS < TDMAP-50x-SEBS의 순으로 더 높은 밀집도의 이온 클러스터(ion cluster)를 형성하고 있음을 관측할 수 있었다. 이는 앞서 AFM에서의 경향성과 일치하였다 (도 12g-12i).

[0142] 다음으로 XRD를 통해 측정한 SAXS(small-angle X-ray scattering) 데이터를 통해 50x-SEBS membranes의 이온 클러스터의 크기와 배열을 비교하였다 (도 13 및 표 4). 그 결과 DMA-50x-SEBS와 TMHA-50x-SEBS은, $0.1459 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 하나의 q value를 가지고, 이를 Bragg's law을 통해 계산하면 약, 4.31 nm의 d -spacing 값을 갖는 이온 클러스터를 형성하는 것을 확인하였다. 반면, 앞서 AFM과 TEM에서 가장 상 분리가 우수한 TDMAP-50x-SEBS의 경우, 4.29 nm 외에 각각 7.01 nm와 13.17 nm에서 2 개의 피크(peak)가 추가적으로 나타나게 된다. 즉, 가장 낮은 q value 값을 기준으로 $1q$, $1.89q$, $3.07q$ 이렇게 총 3개의 이온 클러스터 피크(ion cluster peak)가 나타

나는 것을 통해 TDMAP-50x-SEBS가 가장 정렬된(aligned) 상 분리를 가진다는 것을 확인하였다. 이는 phenolic 가교제 구조에 의한 수소결합(hydrogen-bonding)에 의해 해당 막의 친수성이 증가하게 되어 보다 발달된 이온 채널(well-developed ionic channel)을 형성하고, 주변 물과의 상호작용에 의해 더욱 극대화된 상 분리를 보이는 것으로 판단된다.

표 4

Membrane code	Scattering vector ($\text{\AA}^{-1}$)	<i>d</i> -spacing (nm)
DMA-50x-SEBS	0.1459(1 <i>q</i>)	4.31
TMHA-50x-SEBS	0.1459(1 <i>q</i>)	4.31
TDMAP-50x-SEBS	0.0477(1 <i>q</i>)	13.17
	0.0897(1.89 <i>q</i>)	7.01
	0.1467(3.07 <i>q</i>)	4.29

[0143]

[0145] 수산화이온 전도도

[0146]

수전해는 cathode에서 생성된 OH⁻ (hydroxide ion)이 anode 로 이동하면서 cathode에서 H₂를 생성하기 때문에, 이온 전도도는 AEMWE의 셀 성능과 직결되는 중요한 요소 중 하나이다. 이에 따라, 세 종류의 50x-SEBS membranes의 수산화 이온 전도도(hydroxide ion conductivity)를 20 °C - 80 °C 온도 범위의 물(in water)에서 측정하여 가교제(또는 전도기)의 종류에 따른 해당 막의 이온 전도 특성을 관찰하였다 (표 5).

[0147]

측정 결과, TMHA-50x-SEBS < DMA-50x-SEBS < TDMAP-50x-SEBS 순으로 전도도가 증가하였으며 TDMAP-50x-SEBS가 31.8 - 109.9 mS · cm⁻¹ 범위의 가장 높은 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었고, TMHA-50x-SEBS 가 31.0 - 92.1 mS · cm⁻¹ 의 범위의 가장 낮은 전도도를 나타내는 것을 확인하였다 (표 5). 그러나 세 종류의 AEMs간의 IEC 차이가 있기 때문에 IEC에 대한 효과를 배제한 표준 전도도(normalized conductivity)를 계산하여 비교해보았다 (도 14a). 그 결과 이온 전도도의 절대적인 수치와 표준 전도도(normalized conductivity) 모두 IEC가 가장 낮은 TDMAP-50x-SEBS 막이 가장 높은 결과를 보였다. 즉, 가장 높은 전도 효율을 갖는 것으로 관찰되었다. 이는 해당 막이 AFM 및 TEM image에서 확인한 바와 같이, 물(water)과의 큰 상호작용으로 인해 가장 뛰어난 모폴로지(morphology)를 갖기 때문이다.

표 5

	OH ⁻ Conductivity (mS·cm ⁻¹)			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
DMA-50x-SEBS	31.0±0.24	49.8±0.13	70.0±0.47	93.6±0.52
TMHA-50x-SEBS	27.1±0.16	49.1±1.08	69.8±0.16	92.1±0.24
TDMAP-50x-SEBS	31.8±0.17	52.0±0.57	70.2±0.57	109.9±0.80

[0148]

[0149]

추가적으로 50x-SEBS membranes의 IEC 대비 표준 전도도를 SEBS 계열의 분리막(membrane)과 SEBS를 기반으로 한 가교 막(SEBS-based crosslinked membranes), 및 상용 고분자막인 Tokuyama: A201와 Fumatech: FAA-3 등과

비교하였다 (도 14b). 그 결과 세 가지 50x-SEBSs 모두 기존 SEBS 계열의 막(blue dotted box)과 SEBS를 기반으로 한 가교막(red dotted box), 그리고 상용화된 막(black dotted box)에 비해 더 높은 표준 전도도를 갖는 것을 확인하였다. 특히, TDMAP-50x-SEBS는 세 가지 50x-SEBSs 중 가장 낮은 IEC ($2.11 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$)를 가짐에도 불구하고 매우 우수한 표준 전도도를 갖는 것을 알 수 있다.

[0150] 다음으로 50x-SEBS membranes의 $20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ 범위에서의 이온 전도도를 수화율(hydration number: λ value)에 대해 나타내었다 (도 15). 앞서 언급한 바와 같이 물(water)은 이온 전도의 매개체(medium)로 작용하므로 AEM에서 전도기 당 취할 수 있는 물의 갯수, 즉, 수화율(hydration number: λ value)가 높을수록 일반적으로 향상된 이온 전도 효율을 갖는 것을 의미한다.

[0151] 그 결과 TDMAP-50x-SEBS의 경우 DMA-50x-SEBS에 비해서 더 낮은 수화율을 갖지만 고온(80°C)에서 가장 높은 전도도를 나타내었다. 즉, 가장 높은 이온 전도 효율을 나타내었다. 반면, DMA-50x-SEBS는 가장 높은 λ value를 가짐에도 불구하고 TDMAP-50x-SEBS대비 모든 온도에서 오히려 낮은 전도도를 나타내었다. 이는 DMA-50x-SEBS의 과도한 수화 상태(over-hydration state)에 의해 유발된 '희석효과'('dilution effect')에 의해 오히려 이온 전도 효율이 감소하게 되었기 때문이다.

[0153] 화학적 안정성

[0154] 세 종류의 50x-SEBS membranes의 알칼리 안정성(alkaline stability)을 확인하기 위해 2M KOH solution at 80°C 조건 하에서 864시간 동안 각 막들을 보관한 후, 이온 전도도와 IEC 값(value)의 경우 일정 시간마다 그 변화를 확인하였으며 (도 16), FT-IR spectrum을 통해 864시간 전, 후를 비교하였다 (도 17).

[0155] 먼저 이온 전도도의 변화를 살펴보면 초기 전도도 대비 864시간 이후 전도도 유지율이 세 가지 막 모두 93.3 - 96.1% 범위를 나타내었고 그 중 TMHA-50x-SEBS가 96.1%의 가장 높은 유지율을 나타내었다 (도 16a). 864시간 이후의 IEC 또한 94.7 - 98.4%의 IEC 유지율을 갖는 것을 확인할 수 있었고, 특히 TMHA-50x-SEBS막이 98.4%의 가장 높은 비율로 IEC를 유지하는 것을 확인할 수 있었다 (도 16b). 즉, 이온 전도도 유지율 및 IEC 유지율 측정을 통해 TMHA-50x-SEBS > TDMAP-50x-SEBS > DMA-50x-SEBS의 순으로 높은 알칼리 안정성(alkaline stability)을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 경향성을 가지는 이유로는 앞서 진행한 모폴로지를 이용해 설명될 수 있다. 즉, 서로 다른 가교제(또는 전도기)에서 기인된 잘 형성된 모폴로지(well-developed morphology)의 경향성에 따라 알칼리 조건(alkaline condition) 하에서 OH^- 에 의한 화학적 분해(chemical degradation)을 보다 효과적으로 억제해줄 수 있는 것으로 판단된다. 특히, TDMAP-50x-SEBS 막의 경우, OH^- 에 의한 분해(degradation)에 가장 취약한 것으로 알려진 벤질 자리 위치(benzylic position)를 가지고 있음에도 불구하고 알칼리 안정도가 가장 높은 TMHA-50x-SEBS막과 비교하여 0.6 % 차이로 거의 비슷한 안정도를 가진다고 볼 수 있다 (TMHA-50x-SEBS와 TDMAP-50x-SEBS는 864시간 이후 각각 96.1% 및 95.5%의 유지율을 나타냄). IEC 유지율 또한 마찬가지로 TMHA-50x-SEBS 막과 비교하여 0.5%의 차이로 거의 비슷한 IEC 유지율을 가진다. 이는 가교 구조 도입으로 인해 TDMAP-50x-SEBS의 알칼리 안정도가 향상된 것 뿐만 아니라, TDMAP 가교제의 추가적인 수소결합 효과로 인해 가장 뚜렷한 상 분리를 보이기 때문에 해당 membrane의 화학적 내성(chemical resistance)을 향상시키는데 기인한 것으로 판단된다.

[0156] 추가적으로 알칼리 안정도 테스트(alkaline stability test) 이후 FT-IR 스펙트럼의 분석을 통해 고분자의 구조 변화를 확인하였다 (도 17). FT-IR에서 TMHA-50x-SEBS와 TDMAP-50x-SEBS 두 가지 막은 안정도 테스트 이후에도 큰 변화가 없이 거의 동일했으며, 이를 통해 구조적인 변화는 없는 것으로 판단된다. 그러나, 가장 알칼리 안정도가 낮은 DMA-50x-SEBS 막의 경우, C-N stretching에 해당하는 peak(at 1630 cm^{-1})의 강도가 테스트 이후 약간 감소하였다. 이를 통해 OH^- 에 의해 전도기(conducting head group)의 분해가 일부 진행되었음을 확인할 수 있다.

[0157] 정리하면, 세 종류의 50x-SEBS membranes는 2 M KOH solution at 80°C 의 알칼리 조건(alkaline condition)에서도 모두 초기의 막에 비해 전도도나 IEC 등의 변화가 거의 없었으며, 이러한 우수한 알칼리 안정성(alkaline stability)은 비아릴 에테르 주쇄(non-aryl ether backbone) 구조를 갖는 SEBS에 추가적으로 불소기(fluorine unit)의 도입을 통한 소수성의 강화 및 가교(crosslinking)의 도입을 통해 고분자 주쇄 및 전도기(conducting head group)의 알칼리 안정성이 증가된 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 50x-SEBS membranes의 상 분리(phase

separation) 또한 화학적 안정성(chemical stability)을 향상시키는데 기인하였다.

[0158] 다음으로, 세 가지 50x-SEBS membranes의 산화안정성(oxidative stability)을 측정하기 위해 60 °C에서 120 시간 동안 펜톤 실험(Fenton test)를 수행하였다 (도 18a). 그 결과, DMA-50x-SEBS, TMHA-50x-SEBS, TDMAP-50x-SEBS는 해당 시간 이후 각각 83.3%, 92.1%, 90%의 질량 유지율을 나타내었다. DMA-50x-SEBS의 경우 다른 두 막들(TMHA-50x-SEBS, TDMAP-50x-SEBS)에 비해서 비교적 큰 질량 감소(weight loss)를 보였다. 이러한 경향은 120 시간 동안의 산화 안정도 테스트(oxidative stability test) 이후 각 membrane의 색 변화를 통해서도 확인할 수 있었다 (도 18b-18g). 즉, DMA-50x-SEBS 막이 가장 눈에 띄게 색 변화를 나타내었다. 이를 통해서 DMA-50x-SEBS막은 산화 안정도 테스트 조건(oxidative stability test condition)에서 생성된 라디칼(radical)에 의해 가장 많이 분해가 되었다고 볼 수 있으며, 다른 두 종류의 가교막은 동일한 조건 하에서 비교적 안정한 산화 안정성을 갖는 것으로 판단할 수 있다.

[0159] 일반적으로 산화 안정도(oxidative stability)는 membrane의 상 분리가 뚜렷할수록 향상되는 것으로 알려져있다. 따라서 DMA-50x-SEBS 가 가장 낮은 산화 안정도를 보이는 것은 앞서 진행한 TEM surface 분석결과에서와 같이 해당 막이 가지는 낮은 상 분리 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

[0161] 단일 셀 수행 테스트

[0162] 마지막으로, 개발된 AEMs을 이용해 AEMWE 단위전지 테스트(single cell test)를 진행하였다 (도 19). 셀 성능(cell performance)은 50x-SEBS membranes를 사용하여 1 M KOH solution 및 70 °C에서 측정하였다.

[0163] DMA-50x-SEBS 막의 경우 과도한 팽윤(swelling)으로 인해 안정한 막 전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA)의 제작에 매우 어려움이 있었다. 이에 따라 TMHA-50x-SEBS 와 TDMAP-50x-SEBS 두 가지 막으로 MEA를 제작하여 AEMWE 단위전지 테스트를 진행하였다. 그 결과, TDMAP-50x-SEBS막이 1.8 V에서 $740 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 가장 높은 성능을 보였고, TMHA-50x-SEBS막의 경우 1.8 V에서 이 보다 조금 낮은 $706 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 성능을 나타내었다 (도 19 및 표 6). 이는 앞선 모폴로지 및 이온 전도도 경향과 일치하는 결과로서 상 분리 및 이온 전도도가 가장 우수한 TDMAP-50x-SEBS막이 가장 높은 셀 성능(cell performance)을 나타내었다.

[0164] 50x-SEBS membranes의 수전해 성능을 상용화된 AEM소재인 FAA-3-50을 이용한 동일 조건 하에서의 single cell 결과와 비교하였으며, 그 결과, TMHA-50x-SEBS 과 TDMAP-50x-SEBS 막 모두 FAA-3-50 (1.8 V에서 $701 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 보다 높은 셀 성능을 보였다.

표 6

Membrane Code	TMHA-50x-SEBS	TDMAP-50x-SEBS	FAA-3-50
Performance	706 (1.8V)	740 (1.8V)	701 (1.8V)
[mA·cm ⁻²]	1,107 (2.0V)	1,190 (2.0V)	946 (2.0V)

[0165]

[0166] 마지막으로 TMHA-50x-SEBS 과 TDMAP-50x-SEBS 분리막의 두 membrane을 이용한 수전해 성능을 여러 상용화된 음이온 교환막을 이용해 기존 문헌들에 보고된 수전해 성능 결과와 비교해 보았다 (도 20). AEMWE의 셀 성능은 촉매량(catalyst loading), 이오노머(ionomer), 온도, 유량(flow rate) 등 다양한 변수(parameters)들에 의존하므로 절대적인 성능의 비교는 어렵다.

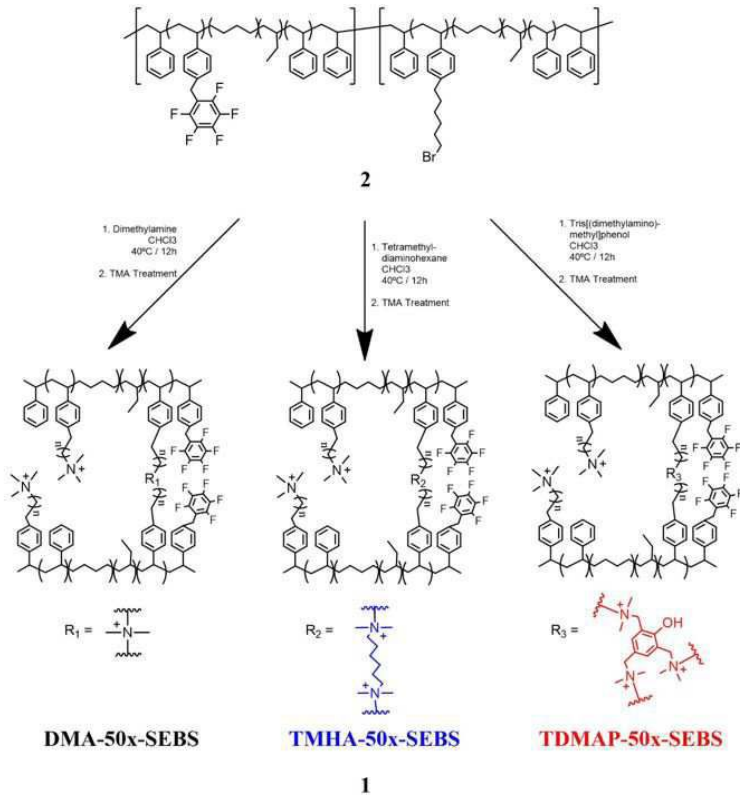
[0167] 그 결과, 본 발명에서 개발된 TMHA-50x-SEBS과 TDMAP-50x-SEBS의 경우 낮은 촉매량을 사용함에도 불구하고 문헌에 보고된 상용화된 AEM에 비해 낮지 않은 단일 셀 성능을 보였다. 이를 통해 본 발명에서 개발된 소수성이 강화된 SEBS에 TMHA와 TDMAP으로 가교한 분리막의 경우 AEMWE용 소재로서 가능성을 나타내었다.

[0169] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술

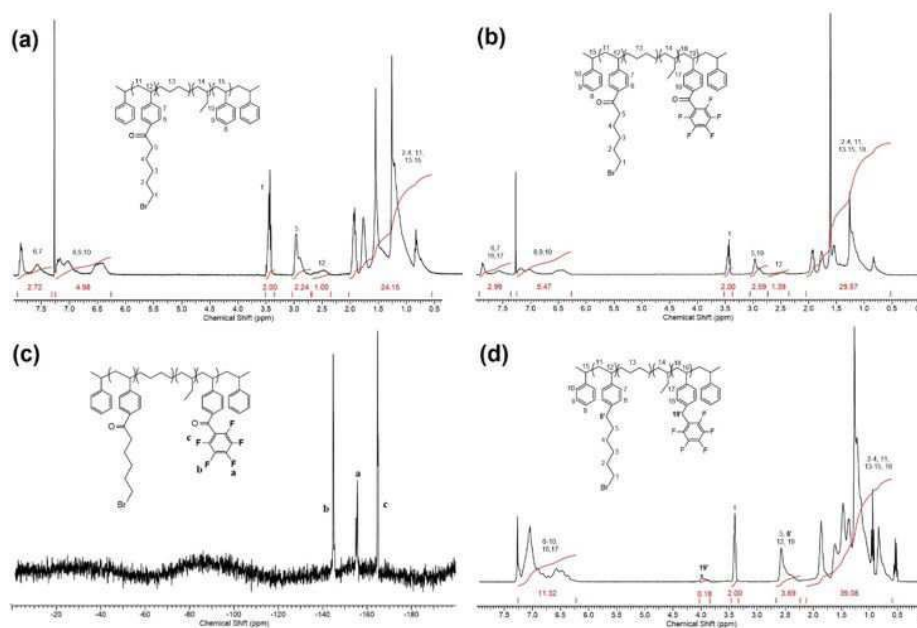
적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

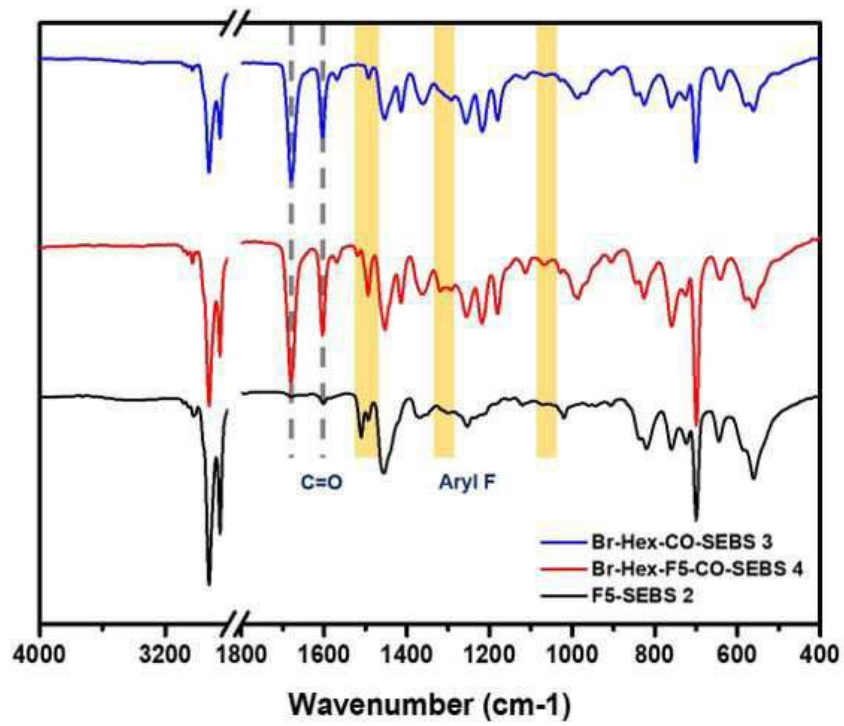
도면1



도면2



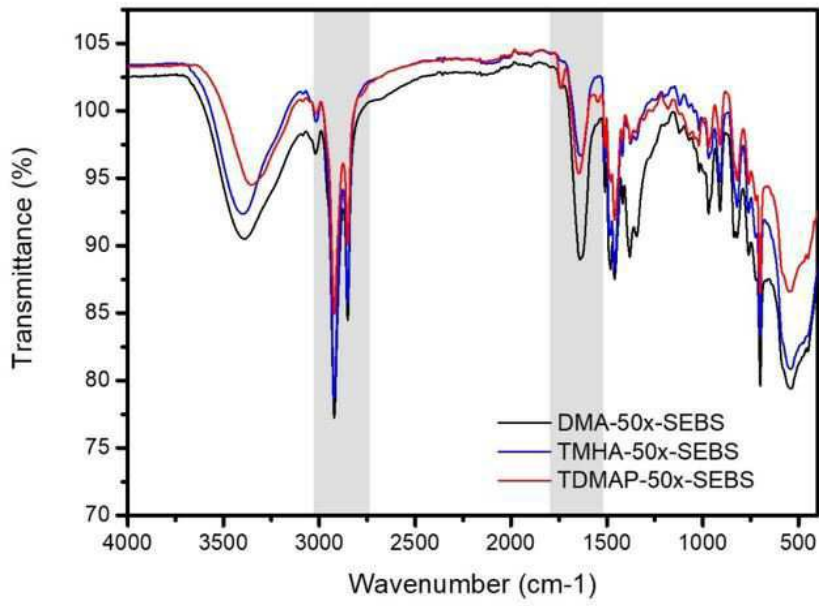
도면3



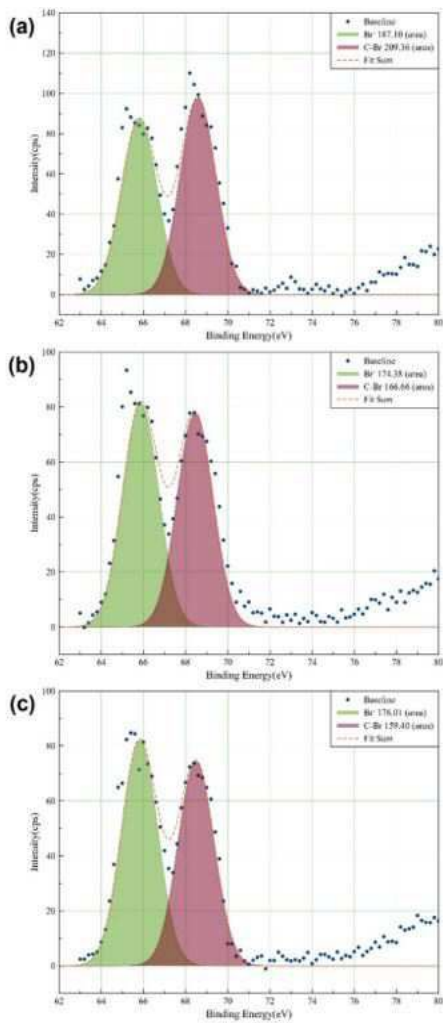
도면4



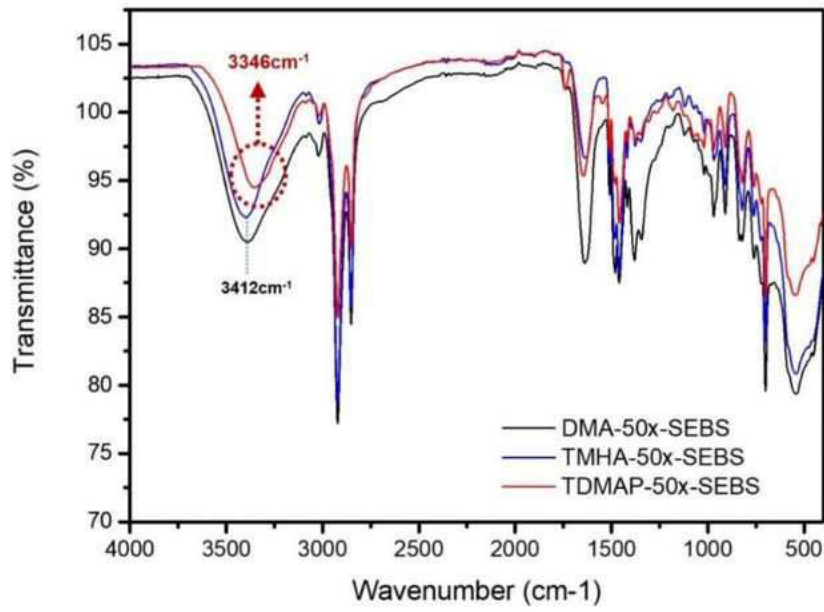
도면5



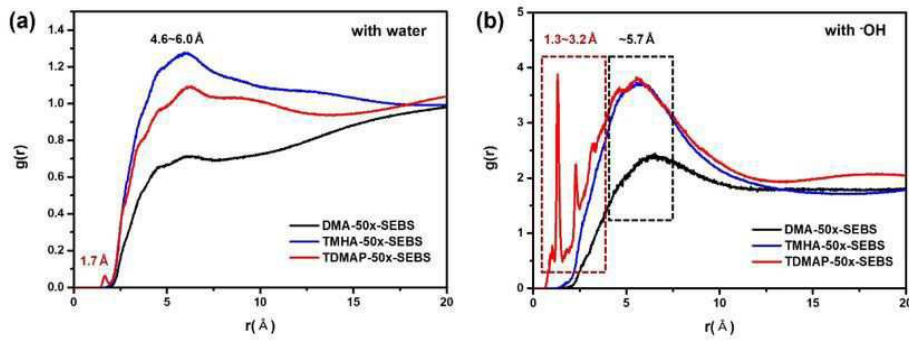
도면6



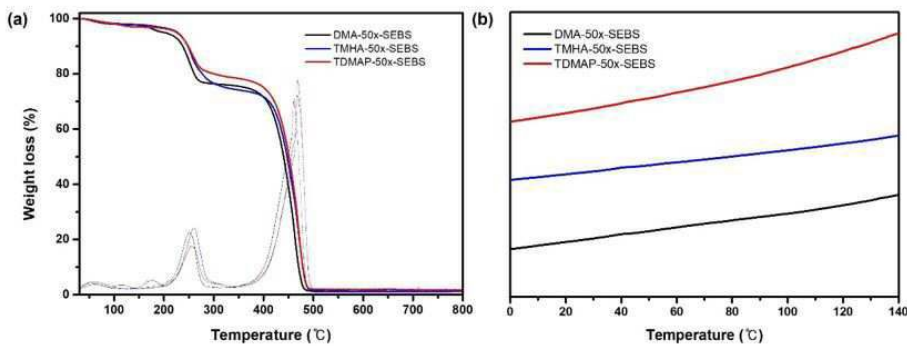
도면7



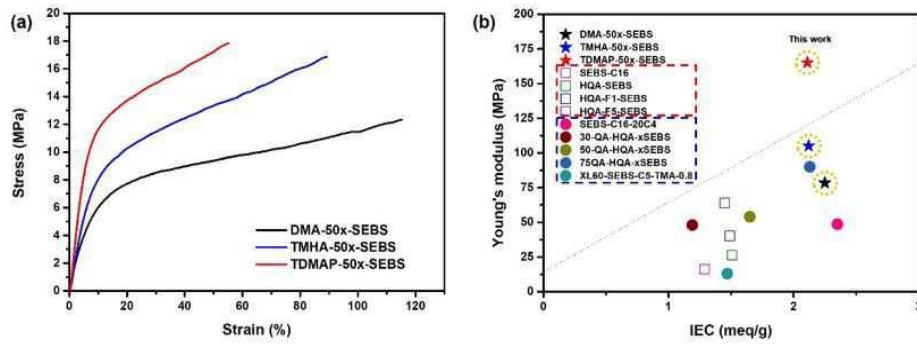
도면8



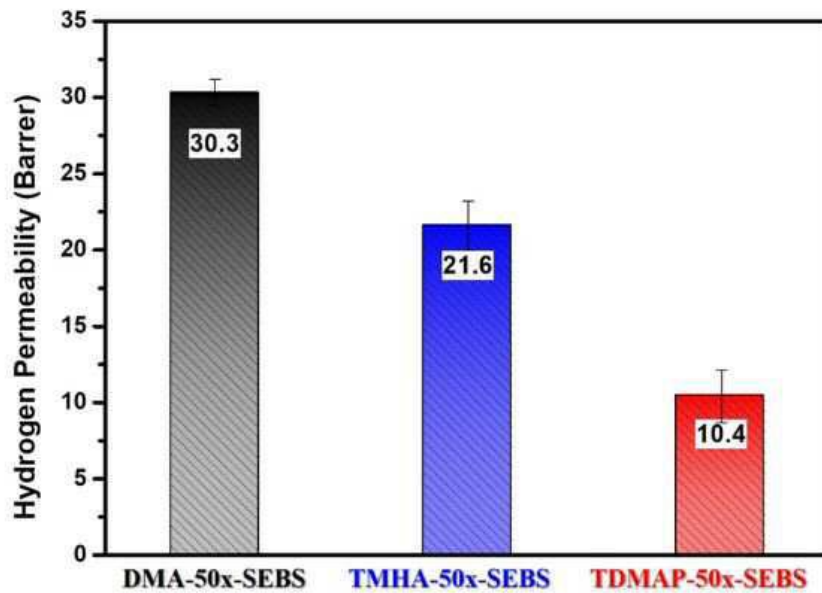
도면9



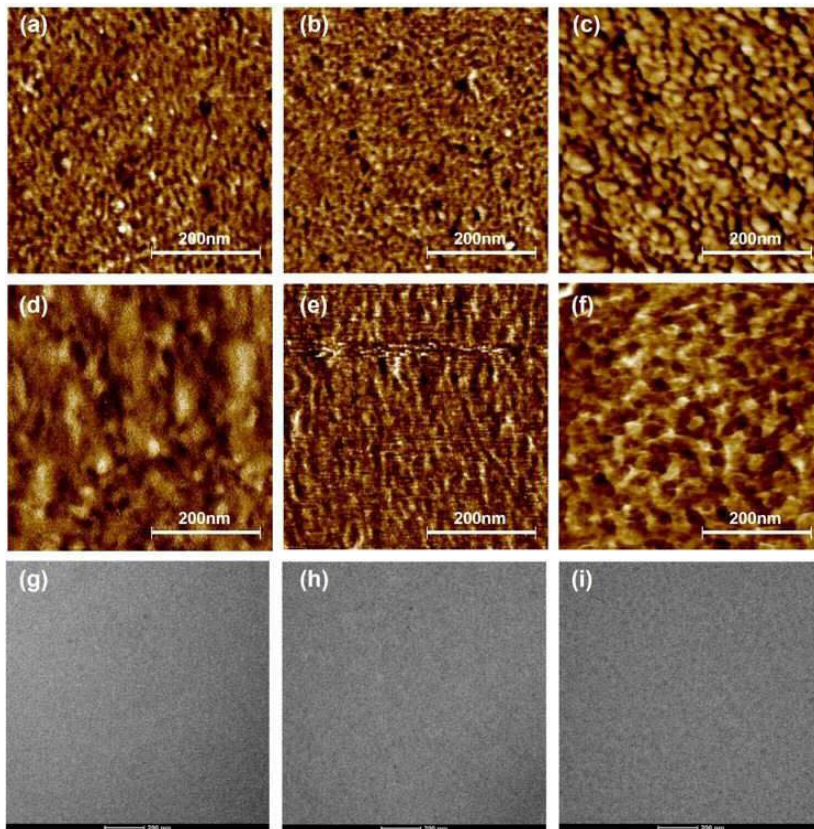
도면10



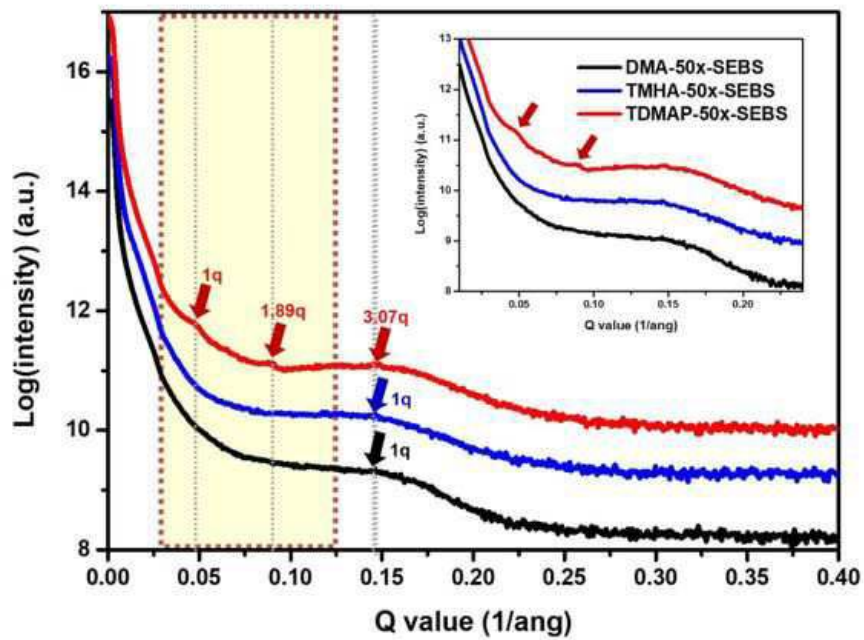
도면11



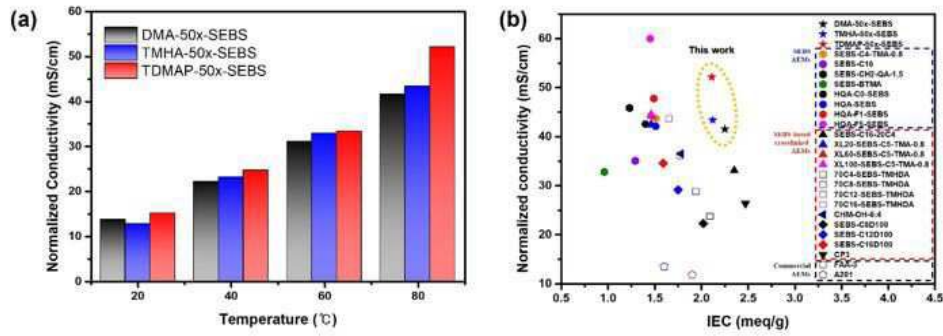
도면12



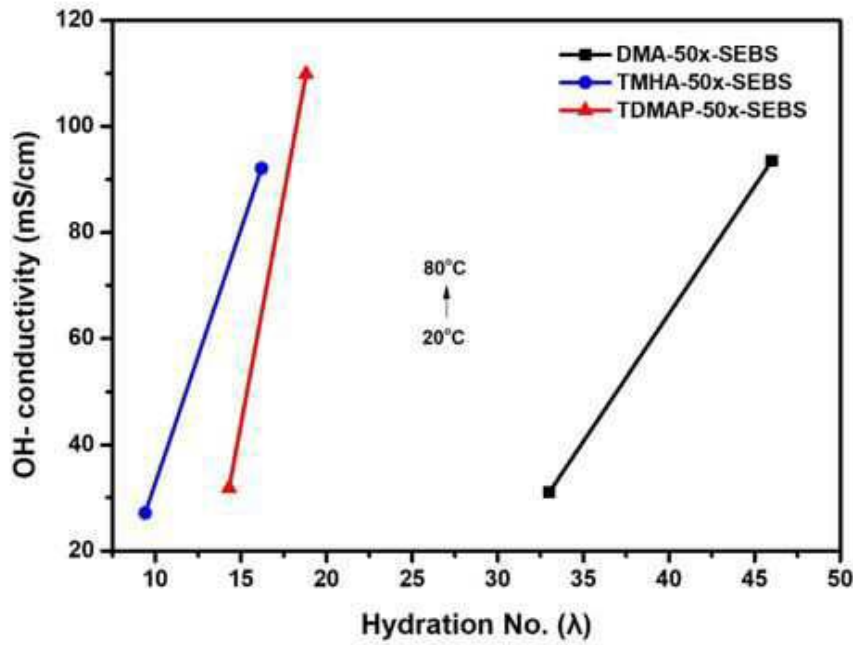
도면13



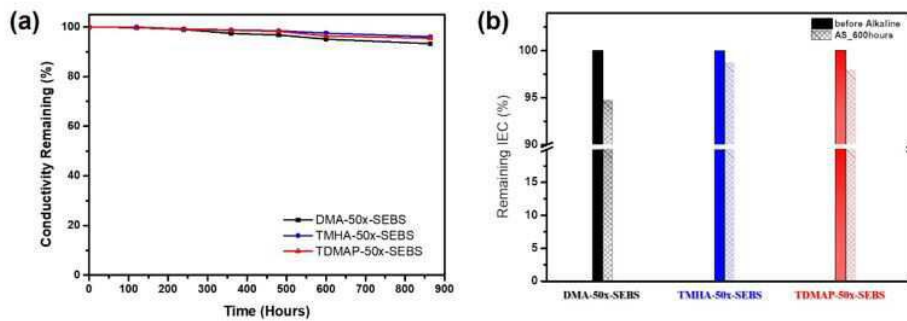
도면14



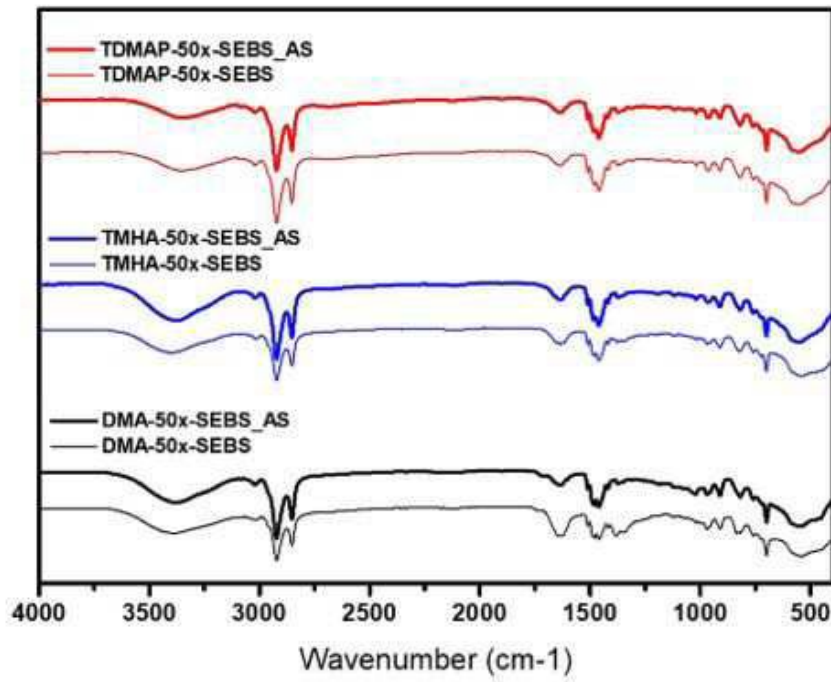
도면15



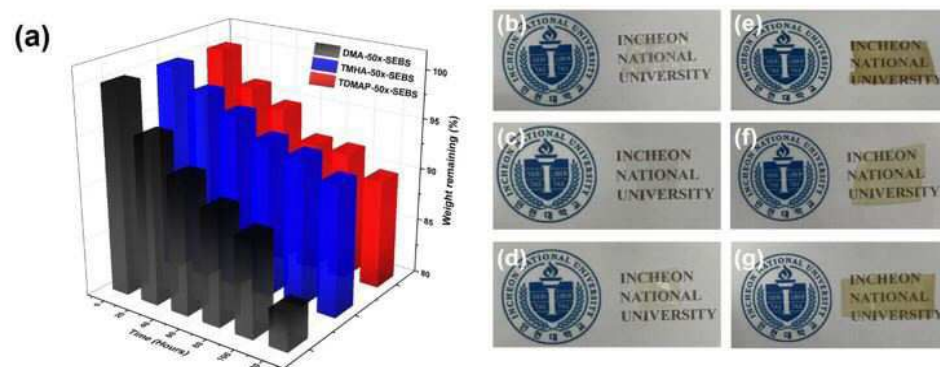
도면16



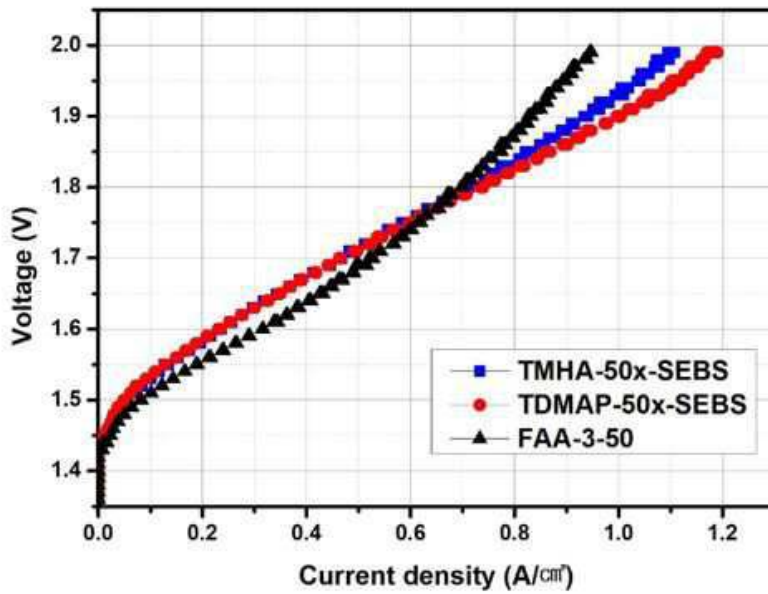
도면17



도면18



도면19



도면20

