



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0112227
(43) 공개일자 2024년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C25B 13/08 (2006.01)
C25B 9/23 (2021.01) H01M 8/083 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/2262 (2013.01)
C25B 13/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0004320
(22) 출원일자 2024년01월10일
심사청구일자 2024년01월10일
(30) 우선권주장
1020230004028 2023년01월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위트)
정하늘
경상남도 진주시 가좌길60번길 8, 아이파크빌 402호(가좌동)
(74) 대리인
특허법인충현

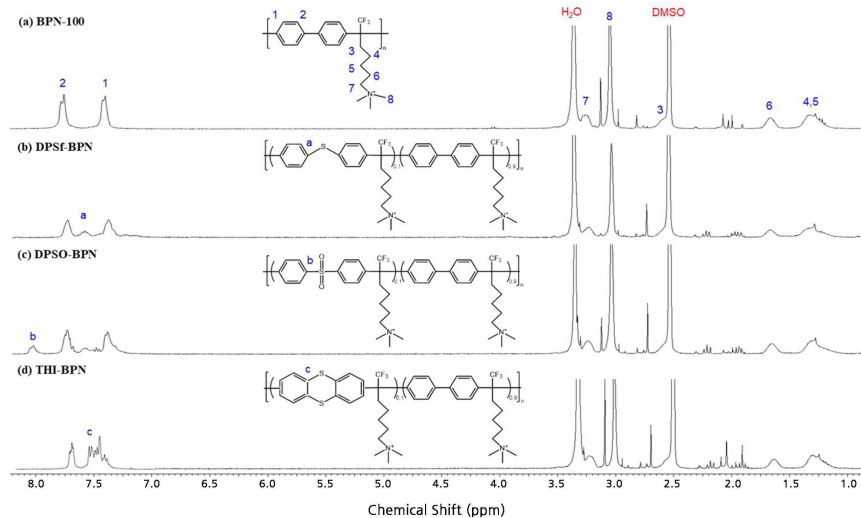
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 황 기반 공중합체를 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 황 기반 공중합체를 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는, 황 구조를 도입하여 알칼리 내성을 가지면서, 음이온 교환능력, 기계적 물성, 화학적 물성 및 수소이온전도도가 우수한 공중합체를 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C25B 9/23 (2022.01)
H01M 8/083 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

김성현

경상남도 창원시 마산합포구 합포동1길 34, 408호
 (산호동, 용호아파트)

(72) 발명자

임광섭

전라남도 여수시 무선2길 39, 201동 606호(화장동,
 무선주공아파트)

한성민

경상남도 거제시 옥포대첩로 104 (옥포동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179721
과제번호	20015599
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	그린수소 생산을 위한 음이온교환막을 활용한 5kW급 수전해장치용 막전극 집합체 개

발

과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.04.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332009
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린에너지융합연구소
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2029.05.31

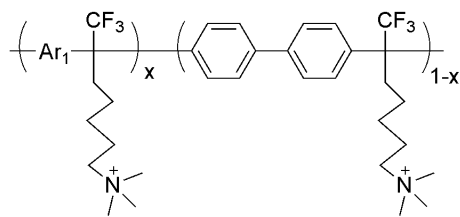
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는, 비페닐 공중합체를 포함하는 음이온 교환막.

[화학식 1]



상기 Ar₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

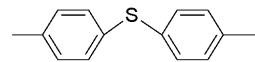
상기 x는 반복단위 내 물분율로서, 0<x<1이다.

청구항 2

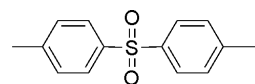
제1항에 있어서,

상기 Ar₁은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막.

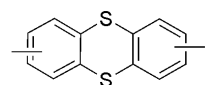
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 x는 0.1 내지 0.3인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체인 음이온 교환막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 알칼리 연료전지.

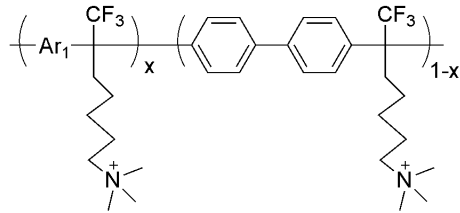
청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 수전해 전지.

청구항 7

- (a) 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위를 갖는 비페닐 공중합체를 유기용매에 녹여 고분자용액을 얻는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계의 고분자용액을 캐스팅 및 건조하여 막을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 형성된 막을 수산화물 용액에 침지한 후 다시 건조시키는 단계를 포함하는 음이온 교환막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 Ar₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

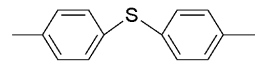
상기 x는 반복단위 내 몰분율로서, 0<x<1이다.

청구항 8

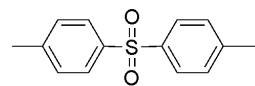
제7항에 있어서,

상기 Ar₁은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

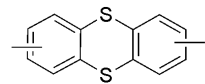
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 9

제7항에 있어서,

상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아미드(DMAc)로 이루어진 군 으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계에 침지 과정은 상온에서 12 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 음이온 교환막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황 기반 공중합체를 포함하는 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계적으로 에너지 구조를 최적화하고 인류의 지속 가능한 성장을 구현하기 위해 연료전지, 광생산, 수전해 등의 다양한 분야에서 녹색 수소 에너지의 개발이 진행되고 있다. 그 중 저온 수전해(water electrolyzers)는 재생 에너지, 전기 및 화학 에너지 간의 지속 가능한 에너지 변환을 실현하기 위해 고순도 수소 생산에 대한 효율적이고 장기적인 해결책으로 간주되고 있다.

[0003] 수전해 기술은 막의 종류에 따라 분류되는데, 고체 고분자 전해질을 사용하는 양이온 교환막(Proton Exchange Membrane) 수전해는 산성 조건에서 고전류 밀도와 전지 내구성을 제공할 수 있으나, 산성 매체에서 작동할 경우 백금족 금속(PGM) 전극의 높은 로딩과 값비싼 내산성 하드웨어 의존하기에 불가피한 비용 문제가 존재한다.

[0004] 알칼리 수전해(AWE)는 비귀금속 및 다공성 막을 사용하기 때문에 고체 고분자 전해질을 사용하는 양이온 교환막 수전해보다는 저렴하나, 주변 공기의 이산화탄소 노출에 매우 민감한 고농도 알칼리 용액(30-40 중량% KOH 또는 NaOH)을 기반으로 하여 다루기 힘든 탄산화 문제가 있다.

[0005] 음이온 교환막 수전해의 문제를 해결하기 위하여, 이미다졸륨(imidazolium) 또는 벤질 트리메틸암모늄(BTMA) 기반 아릴 에테르 중합체, 알킬암모늄 폴리페닐렌(alkylammonium polyphenylenes) 및 알킬암모늄 폴리(카르바졸)(alkylammonium poly(carbazole)s)와 같은 많은 음이온 교환막이 음이온 교환막 수전해에 사용되었지만 알칼리성 조건에서 낮은 내구성과 낮은 전류밀도를 가지는 단점이 있는 바, 매우 효율적이고 내구성이 있는 음이온 교환막에 대한 기술 개발이 절실히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0066932호

발명의 내용

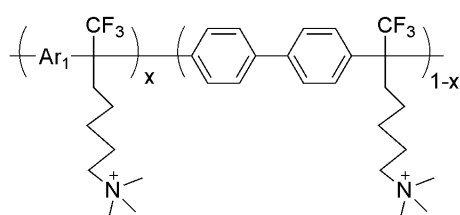
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 알칼리 내성을 가지면서, 음이온 교환능력, 기계적 물성, 화학적 물성 및 소수이온전도도가 우수한 음이온 교환막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는, 비페닐 공중합체를 포함하는 음이온 교환막을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

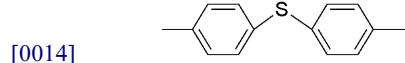


[0010]

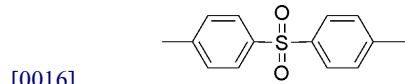
[0011] 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 x 는 반복단위 내 물분율로서, $0 < x < 1$ 이다.

[0012] 상기 Ar_1 은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

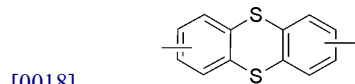
[0013] [화학식 2]



[0015] [화학식 3]



[0017] [화학식 4]



[0019] 상기 x 는 0.1 내지 0.3일 수 있다.

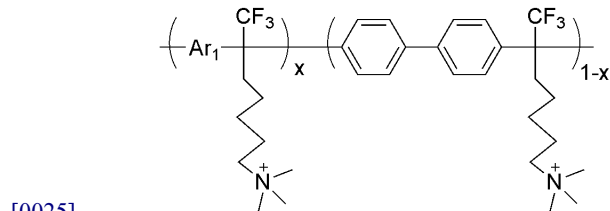
[0020] 상기 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[0021] 본 발명은 또한, 상기 음이온 교환막을 포함하는 알칼리 연료전지를 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한, 상기 음이온 교환막을 포함하는 수전해 전지를 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한, (a) 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위를 갖는 비페닐 공중합체를 유기용매에 녹여 고분자용액을 얻는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 고분자용액을 캐스팅 및 건조하여 막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 형성된 막을 수산화물 용액에 침지한 후 다시 건조시키는 단계를 포함하는 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

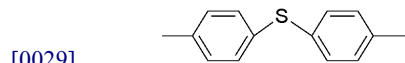
[0024] [화학식 1]



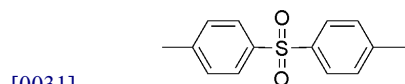
[0026] 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 x 는 반복단위 내 물분율로서, $0 < x < 1$ 이다.

[0027] 상기 Ar_1 은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

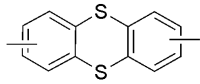
[0028] [화학식 2]



[0030] [화학식 3]



[0032] [화학식 4]



[0033]

[0034] 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아미드(DMAc)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0035] 상기 (c) 단계는 상온에서 12 내지 48 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 황 구조를 도입하여 알칼리 내성을 가지면서, 음이온 교환능력, 기계적 물성, 화학적 물성 및 수소이온전도도가 우수한 공중합체를 제공할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은 상기 공중합체를 이용하여 화학적 안정성과 성능이 우수한 음이온 교환막을 제공함으로써 연료 전지 뿐만 아니라 수전해 전지으로도 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 (a) 비교예 1로부터 합성된 BPN-100 및 (b) 실시예 1로부터 합성된 DPSf-BPN, (c) 실시예 2로부터 합성된 DPSO-BPN 및 (d) 실시예 3으로부터 제조된 THI-BPN의 ¹H NMR(핵자기공명)이고, 도 2는 본 발명의 BPN-100, DPSf-BPN, DPSO-BPN 및 THI-BPN의 FTIR(푸리에 변환 적외분광) 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온교환막을 촬영한 사진이고, 도 4는 본 발명의 (a) 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막(BPN-100) 및 (b) 실시예 4로부터 제조된 음이온 교환막(DPSf-BPN), (c) 실시예 5로부터 제조된 음이온 교환막(DPSO-BPN) 및 (d) 실시예 3로부터 제조된 음이온 교환막(THI-BPN)의 AFM 이미지이다.

도 5a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 TGA 그래프이고, 도 5b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 물리적 특성 분석결과 그래프이다.

도 6a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 수분흡수(water uptake) 그래프이고, 도 6b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 이온교환용량(IEC) 그래프이다.

도 7은 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 온도별 수소이온전도도 그래프이다.

도 8a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 온도별 팽창비(swelling ratio) 그래프이고, 도 8b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 1050 시간 후 1 M KOH에서 알칼리 안정성을 측정한 그래프이다.

도 9는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 MD 시뮬레이션 결과이다. 도 9a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 시간별 MSD(Mean square displacement)이고, 도 9b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 60 °C에서 DC(Diffusion coefficients)와 수소이온전도도(ion conductivity of OH-)이며, 도 9c는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2으로부터 제조된 음이온 교환막의 작용기에서 OH-의 O와 N 사이의 RDF(Radial distribution function)를 측정한 것이며, 도 9d는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막의 고분자 백본에서 OH-의 H와 S 사이의 RDF(Radial distribution function)를 측정한 것이다.

도 10은 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막을 적용한 연료전지에 대한 성능 분석 결과 그래프이고, 이를 표 5에 정리하여 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

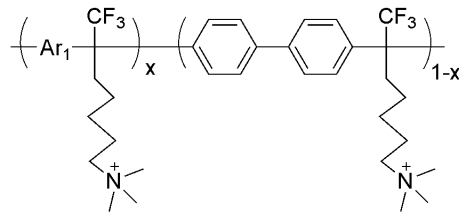
[0040] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0041] 이하에서는 본 발명에 따른 음이온 교환막 및 이의 제조방법에 관하여 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로

한다.

[0042] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는, 비페닐 공중합체를 포함하는 음이온 교환막에 관한 것이다.

[0043] [화학식 1]



[0044]

[0045] 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 x 는 반복단위 내 몰분율로서, $0 < x < 1$ 이다.

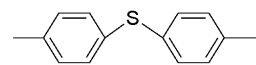
[0046] 본 발명에 따른 황 함유 공중합체는 고분자 백본에 황을 포함하고, 측쇄 사슬에 4차 암모늄기를 포함함으로써 고분자의 작용기와 수소 이온의 상호작용 형성을 감소시켜 음이온 전달 능력을 향상시켰다. 또한, 높은 상대습도 조건에서 안정적인 운전을 가능하게 하며, 수소이온과의 흡착능을 감소시켜 전극의 활성화에 따른 연료전지 뿐만 아니라 알칼리 수전해 전지의 성능 향상에 기여하고 전반적인 시스템의 안정성을 높인다.

[0047] 또한, 본 발명에 따른 황 함유 공중합체는 기본적으로 고분자 골격 내에 아릴 에테르기를 포함하지 않고, 안정한 4차 암모늄기를 사용함으로써 화학적 안정성이 뛰어날 뿐만 아니라, 내구성 및 우수한 기계적 물성을 갖는다.

[0048] 상기 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기는 하나 또는 둘 이상의 벤젠고리를 포함하는 방향족 그룹이며, 상기 둘 이상의 벤젠고리는 각각 직접 연결되거나 또는 하나 또는 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-S(O_2)-$, $-(C(O))-$, $-(CF_2)_n-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 이미드결합, 에테르 이미드 결합, 포스핀, 이미다졸, 또는 $-(CH_2)_n-$ (여기서, n 은 1 내지 10이다.)로 연결되며, 상기 각각의 벤젠고리는 비치환되거나 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기로 치환된 것일 수 있다.

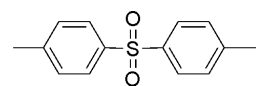
[0049] 상기 Ar_1 은 바람직하게는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다. 상기 Ar_1 이 화학식 2인 경우, 높은 이온전도도를 가지면서, 기계적 물성이 향상된 우수한 음이온 교환막을 제공할 수 있다.

[0050] [화학식 2]



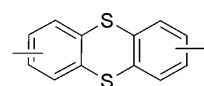
[0051]

[0052] [화학식 3]



[0053]

[0054] [화학식 4]



[0055]

[0056] 상기 화학식 1에서 x 가 0.1 내지 0.3인 것이 바람직하데($0.1 \leq x \leq 0.3$ 으로 표시될 수 있다), 0.1 미만이면 고분자 사슬의 황과 OH^- 의 0의 상호작용에 의해 알칼리 안정성, 수산화이온 전도도와 막의 기계적 물성이 저하될 수 있다. 반대로 0.3을 초과하면 지나치게 형성된 황 작용기에 의해 결합 에너지가 낮아져 알칼리 환경에서 안정성이 급격히 저하될 수 있다.

[0057] 상기 공중합체는, 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000일 수 있고, 바람직하게는 100,000 내지 150,000일

수 있는데, 상기 중량평균분자량의 범위 내에 포함되면, 우수한 기계적 물성 및 장기 안정성을 확보할 수 있다.

[0058] 상기 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있으며, 바람직하게는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 음이온 교환막은 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체를 유기용매에 용해한 후 캐스팅하여 막 형태로 제조된 것일 수 있다.

[0060] 상기 음이온 교환막은 높은 온도에서 적정량의 흡수율을 가짐으로써 취성이 크게 낮아져 강도가 개선되고, 우수한 이온전도도를 가지며, 막의 유연성이 증가하여 전체적인 막의 이온분포도가 향상되며, 알칼리에 대한 우수한 안정성을 가지기 때문에 연료전지나 수전해 시스템에 적용할 경우 수명 특성이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[0061] 상기 음이온 교환막은 이온전도도가 개선되고, 이온교환능력, 기계적물성, 화학적 물성, 내열성 및 알칼리 안정성이 향상된 바, 연료전지 및 수전해 전지에 유용하게 사용될 수 있다.

[0062] 상기 음이온 교환막의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 10 내지 200 μm 일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 100 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 30 내지 100 μm 일 수 있다.

[0063] 상기 음이온 교환막은 열 중량 분석 결과, 290 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 공중합체의 주쇄 사슬(backbone chain)의 열화가 시작되는, 매우 우수한 열적 안정성을 갖고 있는 것을 확인하였다.

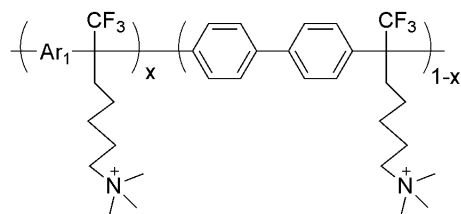
[0064] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음이온 교환막을 포함하는 알칼리 연료전지에 관한 것이다.

[0065] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음이온 교환막을 포함하는 수전해 전지에 관한 것이다.

[0066] 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지는 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC) 또는 붕소화물연료전지(borohydride fuel cell, BFC)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지는, 알칼리 안정성이 우수하므로 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC)에 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0067] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위를 갖는 비페닐 공중합체를 유기용매에 녹여 고분자용액을 얻는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 고분자용액을 캐스팅 및 건조하여 막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 형성된 막을 수산화물 용액에 침지한 후 다시 건조시키는 단계를 포함하는 음이온 교환막의 제조방법을 제공한다.

[0068] [화학식 1]

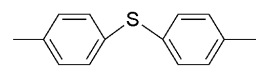


[0069]

[0070] 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 x 는 반복단위 내 몰분율로서, $0 < x < 1$ 이다.

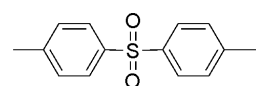
[0071] 상기 Ar_1 은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0072] [화학식 2]



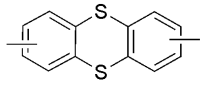
[0073]

[0074] [화학식 3]



[0075]

[0076] [화학식 4]



[0077]

[0078] 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아미드(DMAc)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 상기 캐스팅 막을 건조하는 b 단계는 구체적으로는 30 내지 150 °C, 보다 구체적으로는 40 내지 100 °C, 더욱 구체적으로는 50 내지 70 °C의 온도에서, 구체적으로는 1 내지 48 시간, 보다 구체적으로는 5 내지 40 시간, 더욱 구체적으로는 10 내지 30 시간 동안 수행될 수 있고, 진공 건조하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 상기 수산화물 용액은 구체적으로는 0.1 내지 5 M 농도, 보다 구체적으로는 0.5 내지 3 M 농도, 더욱 구체적으로는 0.8 내지 1.2 M 농도의 수산화칼륨일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 또한, 상기 (c) 단계에 침지 과정은 상온에서 1 내지 50 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 10 내지 30 시간, 더욱 구체적으로는 22 내지 26 시간일 수 있고, 상기 침지 후의 건조 시간은 구체적으로는 1 내지 50 시간, 보다 구체적으로는 10 내지 30 시간, 더욱 구체적으로 22 내지 26 시간일 수 있다.

[0082] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표현되는 반복단위를 갖는 비페닐 공중합체는 (1) 비페닐 화합물, 황 함유 비페닐 화합물, 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-원 및 TFSA를 1 : 1-10 : 1-10 : 50-100의 몰비로 혼합한 후, -10 내지 10 °C, 보다 구체적으로는 0 내지 5 °C에서 반응시켜 브롬화된 비페닐 공중합체를 수득하는 단계; (2) 상기 브롬화된 비페닐 공중합체에 트리메틸암모늄(TMA) 용액을 혼합하여 구체적으로는 30 내지 200 °C, 보다 구체적으로는 40 내지 150 °C, 더욱 구체적으로는 50 내지 70 °C에서 반응시켜 4차 암모늄화된 비페닐 공중합체 (화학식 1)를 생성하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[0083] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재 하지는 않았지만, 본 발명의 음이온 교환막을 제조하는 과정에 있어서, 다양한 물분율을 갖는 화학식 1로 표시되는 비페닐 공중합체 및 용매, (c) 단계 수행 조건을 달리하여 제조된 음이온 교환막에 대하여 비틀림 강도를 측정하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 외부 표면의 거칠기를 확인하였다.

[0084] 그 결과, 다른 물분율의 화학식 1로 표시되는 비페닐 공중합체 용매와 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 300 회 비틀림 강도 측정 후에도 전혀 파괴되지 않았고, 초기 외부 표면의 거칠기가 상당히 매끄러웠을 뿐만 아니라, 300 회 비틀림 강도 측정 후에도 외부 표면의 거칠기의 변화 및 결점이 관찰되지 않았다.

[0085] (i) 화학식 1에서의 상기 x가 0.1 내지 0.3, (ii) 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아미드(DMAc)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, (iii) 상기 (b) 단계는 기판 상에 캐스팅한 후 캐스팅된 막을 건조시켜 수행, (iv) 상기 캐스팅 막의 건조 온도는 50 내지 70 °C, (v) 수산화물 용액은 0.8 내지 1.2 M의 수산화칼륨 용액, (vi) (c) 단계의 침지 과정은 상온에서 12 내지 48 시간, (vii) (c) 단계의 침지 후의 건조 시간은 22 내지 26 시간을 만족하는 것이 가장 바람직하다.

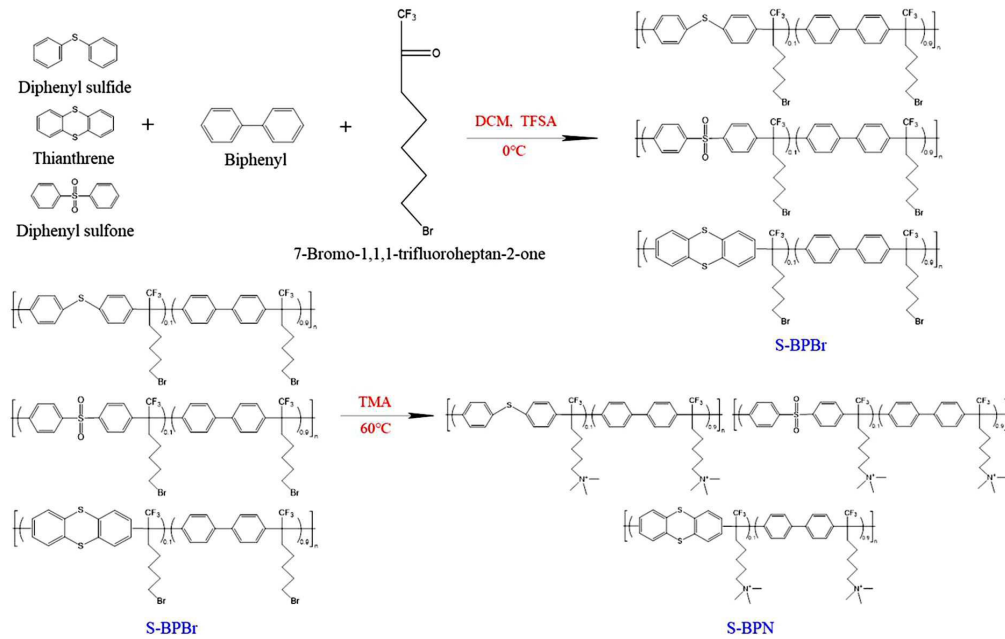
[0086] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 상세히 설명한다.

[0087] <재료 및 시약>

[0088] 비페닐(Biphenyl), 티안트렌(thianthrene), 트리메틸아민(TMA, trimethylamine) 용액, NaOH(sodium hydroxide), KOH(potassium hydroxide)는 Sigma Aldrich로부터 구입한 것을 사용하였다. DCM(Diphenyl sulfide), 디클로로메탄(dichloromethane), THF(tetrahydrofuran) 및 TFSA(trifluoromethanesulfonic acid)는 Tokyo chemical industry로부터 구입한 것을 사용하였다. 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-원(7-bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one)은 Fuyang Zhuorun New Material Technology로부터 구입한 것을 사용하였다. DMAc(N,N-dimethylacetamide), 클로로포름(chlorofoem), DMSO(dimethyl sulfoxide), EtOH(ethanol), IPA(2-propanol), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), MeOH(methyl alcohol), EA(ethyl acetate)는 Daejung Chemical Corp로부터 구입한 것을 사용하였다.

[0089] <실시예 1 내지 3> 황 기반 공중합체의 합성

[0090] [반응식 1]



[0091]

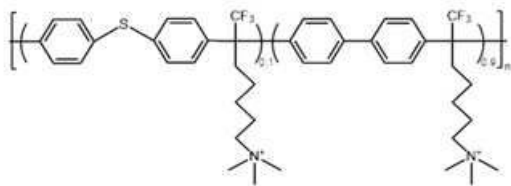
[0092] 상기 반응식 1에 따라 황 기반 공중합체를 합성하였다.

[0093] i) DPSf-BPN(실시예 1) 합성

[0094] 우선, DCM(Diphenyl sulfide)(0.05 g, 0.000292 mol), 비페닐(0.45 g, 0.002918 mol), 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-원(0.79 g, 0.002918 mol) 및 디클로로메탄(5 mL)의 혼합물을 제조한 후, 얼음을 사용해 30분 동안 냉각하였다. 상기 혼합물에 TFSA(trifluoromethanesulfonic acid)(2.59 mL, 0.029181 mol)을 첨가하고 질소 분위기에서 14시간 동안 교반하여 반응혼합물을 제조하였다. 상기 반응혼합물을 메탄올에 점진적으로 떨어뜨리면서 혼합하였다. 염화메틸을 사용하여 다시 반응혼합물을 용해한 다음 메탄올을 첨가하여 침전시켰다. 침전물을 분리한 후, 진공 오븐에서 60 °C, 24시간 동안 건조하여 디페닐 술파이드 공중합체(DPSf-BPBr)를 수득하였다.

[0095] 다음 디페닐 술파이드 공중합체(DPSf-BPBr) 2 g과 DMAc(N,N,dimethylacetamide) 38 g를 혼합하고, 60 °C에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 반응물에 트리메틸아민 용액(2.2 mL)을 첨가하고 60 °C에서 24시간 동안 반응시킨 후, 이를 EA(ethyl acetate)를 점진적으로 혼합하여 세척하였다. 세척한 반응물을 진공 오븐에서 60 °C에서 24시간 동안 건조하여 하기 화학식 5로 표시되는 황 기반 공중합체(DPSf-BPN)를 수득하였다(수율 91%).

[0096] [화학식 5]

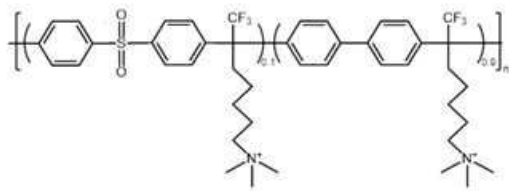


[0097]

[0098] ii) DPSO-BPN(실시예 2) 합성

[0099] DCM(Diphenyl sulfide) 대신에 디페닐설폰(diphenyl sulfone)(0.06 g, 0.000292 mol)을 사용한 것을 제외하고 모두 i) DPSf-BPN(실시예 1)과 동일하게 하여 합성하였으며, 이를 통해 하기 화학식 6으로 표시되는 황 기반 공중합체(DPSO-BPN)(실시예 2)를 수득하였다(수율 95%).

[0100] [화학식 6]

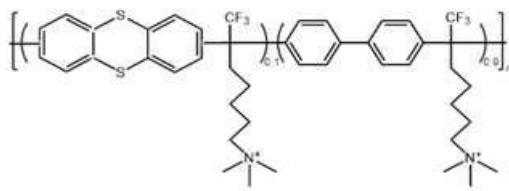


[0101]

[0102] iii) THI-BPN(실시예 3) 합성

[0103] DCM(Diphenyl sulfide) 대신에 티안트렌(0.06 g, 0.000292 mol)을 사용한 것을 제외하고 모두 i) DPSf-BPN(실시예 1)과 동일하게 하여 합성하였으며, 이를 통해 하기 화학식 7로 표시되는 황 기반 공중합체(THI-BPN)(실시예 3)를 수득하였다(수율 92%).

[0104] [화학식 7]



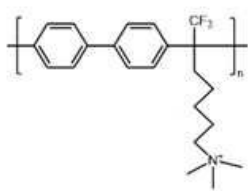
[0105]

[0106] <비교예 1> 비페닐계 공중합체의 제조

[0107] 7-브로모-1,1,1-트리플루오로헵탄-2-올(1.76 g, 0.00357 mol), 비페닐(1.00 g, 0.00324 mol) 및 디클로로메탄(6.0 mL)을 자석 교반 막대가 있는 3목 플라스크에 넣고 혼합하였다. 이때 얼음을 이용해 온도를 낮추었다. 30 분 후 질소 분위기에서 8시간 동안 실온에서 반응시켰다. 반응 혼합물에 메탄올을 첨가하여 교반시킨 후, 여과하여 침전된 BPBr-100을 회수하였다. 회수한 BPBr-100은 메탄올을 이용해 세척하였다. 세척한 BPBr-100을 진공 오븐에서 60 °C에서 24시간 동안 건조하여 연한 분홍색 섬유 폴리머인 BPBr-100 2.12 g을 얻었다(수율 76.8%).

[0108] 상기 BPBr-100 2 g과 DMAc 38 g를 혼합하고, 60 °C에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 반응물에 트리메틸아민 용액(2.2 mL)을 첨가하고 60 °C에서 24시간 동안 반응시킨 후, 이를 에틸 아세테이트(EA)를 점진적으로 혼합하여 세척하였다. 세척한 반응물을 진공 오븐에서 60 °C에서 24시간 동안 건조하여 하기 화학식 8로 표시되는 비페닐계 공중합체(BPN-100)를 제조하였다.

[0109] [화학식 8]



[0110]

[0111] <실시예 4 내지 6 및 비교예 2> 음이온 교환막 제조

[0112] 비교예 1로부터 제조된 공중합체(BPN-100) 또는 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 황 기반 공중합체(DPSf-BPN, DPSO-BPN 및 THI-BPN)를 준비하였다. 상기 공중합체를 DMAc 용매를 혼합하여 용해하였다(1 : 9의 혼합중량비). 상기 혼합물 5 g을 페트리디쉬 상에 캐스팅한 다음, 60 °C에서 24시간 동안 진공 하에 건조시켜 막을 형성하였다. 상기 형성한 막을 상온에서 1 M 수산화칼륨(KOH) 용액에 24 시간 동안 담근 후, 다시 상온에서 24 시간 동안 건조시킴으로써 S-BPN 음이온 교환막을 제조하였다. 공중합체 별로 음이온 교환막을 제조하였고, 각각 DPSf-BPN, DPSO-BPN 및 THI-BPN로 명명하였다.

[0113] <실험예 1> 분자량

[0114] 비교예 1로부터 제조된 공중합체(BPN-100)와 실시예 1 내지 3로부터 제조된 황 기반 공중합체(DPSf-BPN, DPSO-BPN 및 THI-BPN)의 분자량을 분석하기 위해 GPC(Gel permeation chromatography)를 사용하였다. GPC는 Waters

Breeze Gel 투과 크로마토그래피를 사용하였고, 컬럼의 용리액은 THF(Tetrahydrofuran)을 사용하였으며, 주입 용량은 50.00 μ l, 분석 시간은 30분으로 하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다. Mn은 수평균분자량이고, Mw는 중량평균분자량이며, PDI는 다분산지수(polydispersity)이다.

표 1

[0115]

구분	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
실시예 1	56745	115043	2.02
실시예 2	52191	106254	2.03
실시예 3	51241	101652	1.98
비교예 1	43734	77151	1.94

[0116]

표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 황 기반 공중합체가 비교예 1의 공중합체보다 Mn, Mw이 더 높았으며, PDI도 2.0에 근접하는 것을 확인하였다. 이는 중축합(polycondensation) 결합에 사용되는 공중합체 다변성 모델과 일치한다.

[0117]

<실험예 2> ¹H NMR, FT-IR 분석

[0118]

비교예 1로부터 제조된 공중합체(BPN-100)와 실시예 1 내지 3로부터 제조된 황 기반 공중합체(DPSf-BPN, DPSO-BPN 및 THI-BPN)에 대해 ¹H NMR(핵자기공명) 및 FTIR(푸리에 변환 적외분광) 스펙트럼 분석을 수행하였다.

[0119]

FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy)은 4000 내지 600 cm⁻¹의 범위에서 분석하였고, ¹H NMR(핵자기공명)은 DRX300 spectrometer(300MHz)을 사용하여 분석하였다. 클로로포름과 DMSO(dimethyl sulfoxide)를 사용하여 NMR 용액을 제조하였다.

[0120]

도 1은 본 발명의 (a) 비교예 1로부터 합성된 BPN-100 및 (b) 실시예 1로부터 합성된 DPSf-BPN, (c) 실시예 2로부터 합성된 DPSO-BPN 및 (d) 실시예 3으로부터 제조된 THI-BPN의 ¹H NMR(핵자기공명)이고, 도 2는 본 발명의 BPN-100, DPSf-BPN, DPSO-BPN 및 THI-BPN의 FTIR(푸리에 변환 적외분광) 스펙트럼이다.

[0121]

도 1에 따르면, 디페닐(biphenyl)기를 나타내는 7.76 및 7.40 ppm이 확인되었고, 측쇄 알킬 사슬이 2.79, 1.63, 1.29 ppm에서 확인되었으며, 4기 암모늄(quaternary ammonium)은 3.21 및 3.02 ppm에서 확인되었다. 7.35 ppm에서 관찰된 피크를 통하여 본 발명의 실시예 1의 DPSf-BPN이 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다(도 1b). 또한 diphenyl sulfide groups에 해당하는 피크가 관찰되었으나, sulfoxide group의 전자 끌어내림(electron withdrawing)에 의해 하향 이동하여 나타났다(도 1c). 7.58 ppm에서 관찰된 피크를 통하여 본 발명의 실시예 3의 THI-BPN 역시 성공적으로 형성되었음을 확인하였다(도 1d).

[0122]

도 2에 따르면, FTIR 분석에서 1627 cm⁻¹은 황-수소 결합(sulfur-hydrogen bond)에 해당하며, 1294 cm⁻¹에서의 피크는 디페닐술폰(diphenyl sulfone)의 S-O에 해당하는 것으로 확인되었다. 또한 1200 cm⁻¹에서의 피크는 C-N인 것으로 확인되었다. 즉 NMR과 FTIR을 통해 4차 암모늄기를 갖는 황 기반 공중합체가 성공적으로 형성되었음을 확인하였다.

[0123]

<실험예 3> 용해도 분석

[0124]

비교예 1 및 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 공중합체를 준비하고, 각각에 서로 다른 용매(NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMAc(dimethylacetamide), 클로로폼(chloroform), THF(tetrahydrofuran), DMSO(dimethyl sulfoxide), MeOH(methanol), EtOH(ethanol), IPA(2-propanol) 및 아세톤(acetone))를 2 g당 10 ml가 되도록 첨가한 후, 24 시간 후에 용해된 정도를 ++, +, -로 분석하여 표 2에 나타내었다. '++'는 용해된 것을 의미하고, '+'는 일부분만 용해된 것, '-'는 용해되지 않은 것을 의미한다.

표 2

[0125]

용매	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
NMP	++	++	++	++
DMAc	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++
Chloroform	++	-	-	-
THF	++	-	-	-

MeOH	++	-	-	-
EtOH	-	-	-	-
IPA	+	-	-	-
Acetone	++	-	-	-

[0126] 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1로부터 제조된 공중합체는 EtOH를 제외한 모든 용매에서 용이하게 용해되는 것으로 확인되었으나, 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 황 기반 공중합체는 NMP, DMAc, DMSO에서 용해되는 것으로 확인되었다.

[0127] <실험예 4> 음이온 교환막의 투명도 및 모폴로지

[0128] 실시예 1 내지 3의 황 기반 공중합체를 이용하여 음이온교환막(실시예 4 내지 6)을 제조하고, 이들에 대한 특성을 분석하고자 하였다. 대조군으로 비교예 1의 공중합체를 이용하여 제조된 음이온교환막을 사용하였다. 투명도를 확인하기 위하여 음이온교환막을 글자가 새겨진 시트지에 부착한 후 육안으로 확인하였다.

[0129] 원자힘현미경(AFM, Oxford, MFP-3D) 측정은 2×2 cm 크기의 음이온 교환막을 세라믹 판 상에 놓고, 막의 거칠기(roughness)를 측정하기 위해 5 m의 폭과 길이를 사용하여 측정하였다. 음이온 교환막의 표면 거칠기는 Ra 및 Rq를 통해 확인하였다.

[0130] 도 3은 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온교환막을 촬영한 사진이고, 도 4는 본 발명의 (a) 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막(BPN-100) 및 (b) 실시예 4로부터 제조된 음이온 교환막(DPSf-BPN), (c) 실시예 5로부터 제조된 음이온 교환막(DPSO-BPN) 및 (d) 실시예 3로부터 제조된 음이온 교환막(THI-BPN)의 AFM 이미지이다.

[0131] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 약간 살색을 띠었으나, 투명도는 상당히 우수하였다. 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막의 두께는 60 내지 62 μm 인 것으로 확인하였다.

[0132] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 Ra(Average Roughness)와 Rq(Root Mean Square Roughness)가 각각 4 내지 7 nm, 6 내지 11 nm인 것으로 확인되었다. 이는 음이온 교환막으로 일반적인 수준의 평평하고 낮은 거칠기(roughness) 특성인 것으로 확인되었다.

[0133] <실험예 5> 음이온 교환막의 열적 및 기계적 물성

[0134] 열 중량분석(TGA, Thermogravimetric Analysis)은 질소 분위기하에서, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 수행하였다. 인장 강도와 인장 변형률은 ASTM D635 6 표준에 따른 범용 시험기(Universal Testing Machine)를 사용하여 측정하였다.

[0135] 도 5a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 TGA 그래프이고, 도 5b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 물리적 특성 분석결과 그래프이다.

[0136] 음이온 교환막이 일반적으로 적용되는 알칼리 환경은 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 또는 그 이상인 경우가 많다. 따라서 열적 안정성이 필요하다. 도 5a에 따르면, 비교예 2의 음이온 교환막은 255 $^{\circ}\text{C}$ 에서 중량감소가 발생하였으나, 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 258~296 $^{\circ}\text{C}$ 에서 첫 번째 중량감소가 나타났으며, 두 번째는 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났다.

[0137] 도 5b에 따르면, 비교예 2의 음이온 교환막은 29.3 MPa, 실시예 4의 음이온 교환막은 37.5 MPa, 실시예 5의 음이온 교환막은 31.8 MPa, 실시예 6의 음이온 교환막은 31.6 MPa인 것으로 확인되었다.

[0138] 비교예 2의 음이온 교환막에 비해 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막이 열 및 기계적 물성이 우수한 것으로 확인되었고, 이들 중에서도 실시예 4의 음이온 교환막이 가장 우수한 열적 안정성(TGA:296 $^{\circ}\text{C}$, 350 $^{\circ}\text{C}$)과 기계적 물성(37.5 MPa)을 갖는 것으로 확인되었다.

[0139] <실험예 6> 음이온 교환막의 흡수율, 이온교환용량 및 수소이온전도도

[0140] 흡수율(water uptake)은 완전히 건조된 1×2 cm 크기의 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막의 무게를 측정하였다(G_{dry}). 다음 24 ml 탈이온수에 각각 24 시간동안 담근 후, 변화된 무게를 측정(G_{wet})하여 다음 식에 따라 계산하였다. 이를 각 온도(20 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$, 80 $^{\circ}\text{C}$)별로 측정하였다.

[0141] [식 1]

[0142]
$$\text{흡수율}(\%) = (G_{\text{wet}} - G_{\text{dry}}) / G_{\text{dry}} \times 100$$

[0143] 이온교환용량(IEC)은 역 적정법을 사용하여 측정하였다. 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막을 1 M KOH 용액에 24 시간 담근 후, 0.01 M HCl 용액에 넣고 24 시간 동안 처리하였다. 다음 0.01 M NaOH 용액으로 적정하여 하기 식 2를 통해 IEC 값을 측정하였다. 이를 각 온도(25℃, 40℃, 60℃, 80℃)별로 측정하였다.

[0144] [식 2]

[0145]
$$IEC (meq/g) = \frac{[(V_{o,HCl} - V_{E,NaOH}) \times C_{HCl}]}{W_{dry\ memb.}}$$

[0146] 상기 식 2에서, $V_{o,HCl}$ 은 초기에 사용된 0.01 M HCl 적정 용액의 양이고, $V_{E,NaOH}$ 은 0.01 M NaOH 적정 용액의 양이며, C_{HCl} 은 HCl 용액의 농도를 나타내며, $W_{dry\ memb.}$ 는 적정전 막의 무게이다.

[0147] 수소이온전도도(Hydroxide ion conductivity)는 다음과 같이 측정하였다. 완전히 건조된 1×4 cm 크기의 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막을 준비하고, 이를 2차 탈이온수에 담근 후, 수소이온전도도(hydroxide ion conductivity)를 측정하였다. OH⁻ 전도도는 전기화학 분석법(electrochemical spectroscopy)을 사용한 임피던스 방법으로 상대습도 100%, 25~80 ℃ 조건에서 측정하였다. 그 결과는 식 3을 통해 계산하였다.

[0148] [식 3]

[0149]
$$\sigma = \frac{L}{R} \times A$$

[0150] 상기 식 3에서, σ 는 수소이온전도도이고, R은 막의 전기 저항이며, L과 A는 각각 막의 두께(thickness)와 면적(area)이다.

[0151] 도 6a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 수분흡수(water uptake) 그래프이고, 도 6b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 이온교환용량(IEC) 그래프이다.

[0152] 도 6a에 따르면, 비교예 2의 음이온 교환막에 비해 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막이 높은 수분흡수율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 수분흡수도 증가하는 경향을 갖는다는 것을 확인하였다.

[0153] 도 6b에 따르면, 비교예 2의 음이온 교환막에 비해 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막이 유의적으로 더 높은 이온 교환 용량 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0154] 도 7은 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 온도별 수소이온전도도 그래프이고, 이를 표 3에 정리하였다.

표 3

[0155]

구분	수소이온전도도(Hydroxide conductivity)			
	(mS/cm)			
	25 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃
비교예 2 (BPN-100)	31.56	35.25	46.28	53.62
실시예 4 (DPSf-BPN)	52.63	59.44	67.97	71.12
실시예 5 (DPSO-BPN)	40.57	51.2	56.43	63.29
실시예 6 (THI-BPN)	27.75	40.12	49.71	58.86

[0156] 도 7 및 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막은 모두 온도가 증가함에 따라 수소이온전도도가 증가하는 것을 확인하였다. 그중에서도 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막이 비교예 2의 음이온 교환막보다 유의적으로 현저히 우수하다는 것을 확인하였다.

[0157] <실험예 7> 음이온 교환막의 팽창 및 알칼리 안정성

[0158] 팽창(swelling) 실험은 다음과 같이 수행하였다. 완전히 건조된 1×4 cm 크기의 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막을 준비하고, 이를 20 ml 1 M KOH 용액에 담근 후, 25 °C, 40 °C, 60 °C 및 80 °C 에서 24시간동안 길이 및 두께의 변화를 측정하였다. 그 결과는 식 4를 통해 계산하였다.

[0159] [식 4]

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{N_{\text{wet}} - N_{\text{dry}}}{N_{\text{dry}}} \times 100$$

[0160]

[0161] 식 4에서, N_{wet} 은 각 온도(25 °C, 40 °C, 60 °C 및 80 °C)에서 24시간 동안 1M KOH에 담근 후 측정된 막의 두께와 길이이고, N_{dry} 는 초기 막의 두께와 길이이다.

[0162] 알칼리 안정성은 다음과 같이 측정하였다. 완전히 건조된 1×4 cm 크기의 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막을 준비하고, 이를 80 °C 조건에서 1 M KOH에 담근 후, 1050 시간동안 수소이온전도도를 측정하였다. 수소이온전도도의 손실정도(%)를 식 5를 통해 계산하여 분석하였다.

[0163] [식 5]

$$\text{OH}^- \text{ conductivity remained (\%)} = \frac{L_r}{L_c} \times 100$$

[0164]

[0165] 상기 식 5에서, L_r 은 시간별 측정된 막의 수소이온전도도이며, L_c 는 초기 막의 수소이온전도도이다.

[0166] 도 8a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 온도별 팽창비(swelling ratio) 그래프이고, 도 8b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 1050 시간 후 1 M KOH에서 알칼리 안정성을 측정한 그래프이다. 이때, 양성 대조군으로 FAA-3-50을 사용하였으며, 이는 Fumasep FAA-3-50 제품이다.

[0167] 도 8a에 따르면, 온도가 증가함에 따라 비교예 2의 음이온 교환막의 팽창비는 크게 증가하였으나 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 팽창비 변화가 크지 않다는 것을 확인하였다. 특히 실시예 4 및 6의 음이온 교환막이 낮은 면에서도 안정적인 팽창비를 유지한다는 것을 확인하였다.

[0168] 도 8b에 따르면, 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 1050 시간이 지난 후에도 수소이온이 90% 이상 남아있었으나, 비교예 2의 음이온 교환막은 80%이하로 급격하게 감소하였음을 확인하였다. 즉 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 탄소수소 결합이 적어 종래 음이온 교환막에 비해 자유 라디칼 반응이 쉽게 일어나지 않아 알칼리 안정성이 유의적으로 우수하다는 것을 확인하였다.

[0169] <실험예 8> 음이온 교환막의 분자동역학 시뮬레이션

[0170] 분자동역학(molecular dynamics, MD) 분석은 다음과 같이 수행하였다. 고분자 3D 모델은 Material Studio 2023 프로그램(BIOVIA, USA)를 이용하여 작성하였다. 3D 구조의 최적화는 COMPASSIII(Condensed-phase optimized molecular potentials for atomic simulation studies)를 사용하였고, 입자-입자-입자 메쉬(particle-particle-particle mesh, PPPM)을 합산 방법으로, 원자기반의 Van der Waals를 이용해 Forcite 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 먼저, 3D 구조의 기하 최적화를 수행한 후, NPT ensemble(isobaric-isothermal) 시뮬레이션(총 50 ns, 333K, 1 atm)을 수행하였다. 3D 구조내 물분자의 조직을 조사하기 위해 물 채널을 분석하였다. OH-의 행동은 최종 2 ns 동안의 MSD(mean square displacement)를 분석하여 확인하였고, OH-의 확산도 계수를 계산하여 분석하였다. MSD 및 확산계수는 하기 식 6을 통해 계산하였다.

[0171] [식 6]

$$\text{MSD} = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N |r_i^c(t) - r_i^c(0)|^2 \rangle = \Delta |r(t)|^2$$

[0172]

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i^c(t) - r_i^c(0)|^2 \rangle$$

[0173]

[0174] RDF(radial distribution function)은 작용기, 황(sulfur group), OH- 사이의 상호작용을 확인하기 위해 분석하였다. 상기 작용기와 OH- 이온 사이의 배위수(coordination number)를 RDF 결과를 기반으로 식 7에 따라 계산하였다.

[0175] [식 7]

[0176]
$$n(r') = 4\pi\rho \int_0^{r'} g(r)r^2 dr$$

[0177] 상기 식 7에서, ρ 는 밀도, $g(r)$ 은 RDF이고, r 은 거리이다.

[0178] 황 기반 단량체와 OH⁻ 이온 사이의 흡착 행동을 분석하기 위하여 Dmol³ 소프트웨어를 사용한 DFT(density functional theory) 계산을 수행하였다. 상기 결합에너지(E_b)를 폴리이미드 구조체에서 흡착 행동을 분석하기 위해 계산하였다. E_b 는 하기 식 8에 따라 계산하였다.

[0179] [식 8]

[0180]
$$E_b = E_t - (E_m + E_i)$$

[0181] 식 8에서, E_t 는 시스템의 총 에너지이고, E_m 은 황 기반 단량체의 총 에너지이고, E_i 는 OH⁻ 이온의 총 에너지이다.

[0182] 도 9는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 MD 시뮬레이션 결과이다. 도 9a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 시간별 MSD(Mean square displacement)이고, 도 9b는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막에 대한 60 °C에서 DC(Diffusion coefficients)와 수소이온전도도(ion conductivity of OH⁻)이며, 도 9c는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2으로부터 제조된 음이온 교환막의 작용기에서 OH⁻의 O와 N 사이의 RDF(Radial distribution function)를 측정한 것이며, 도 9d는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2로부터 제조된 음이온 교환막의 고분자 백본에서 OH⁻의 H와 S 사이의 RDF(Radial distribution function)를 측정한 것이다.

[0183] 3D 구조에서 물 채널을 형성 및 분석한 결과, 주로 중합체의 작용기 주변에 형성된다는 것을 확인하였다(미도시). 이를 통해 본 발명에 따른 음이온 교환막은 막 내에서 OH⁻ 이온의 이동을 촉진하는 데 우 수할 것임을 확인하였다.

[0184] 최종 2ns 동안의 NPT 시뮬레이션 결과인 도 9에 따르면, OH⁻ 이온의 MSD 및 DC는 실시예 4의 음이온 교환막 (DPSf-BPN)이 가장 높은 값을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 도 9c는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이 온 교환막에 대한 RDF 결과를 나타내는 것으로, 이에 따르면 비교예 2의 음이온 교환막(BPN-100)은 4.59Å에서 가장 높은 피크를 나타내었고, 반면 실시예 6의 음이온 교환막(THI-BPN)은 5.19Å에서 가장 낮은 피크를 나타내 었다. 이 결과를 통해 비교예 2의 음이온 교환막(BPN-100)은 OH⁻ 이온에 대한 상호작용이 강하게 형성되나, 실 시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 상호작용이 낮은 바 용이하게 확산 및 전달되는 것을 알 수 있다.

[0185] 도 9d는 OH⁻ 및 황 기반 고분자 간의 결합을 나타내는 RDF에 대한 것으로, 이에 따르면 실시예 4의 음이온 교환 막(DPSf-BPN)은 5.37 Å에서 OH⁻ 이온과 상호 작용하는 것이 확인되었으며, 실시예 5의 음이온 교환막(DPSO-BPN)은 5.91 Å에서 OH⁻ 이온과 상호작용을 형성하였고, 실시예 6의 음이온 교환막(THI-BPN)은 6.64 Å에서 상 호작용을 형성하는 것으로 확인되었다. 즉 실시예 4의 음이온 교환막에 사용된 DPSf-BPN 공중합체가 다른 황 기 반 공중합체보다 OH⁻ 이온에 더 많은 영향을 받는 것으로 확인되었다.

[0186] 각 황 기반 공중합체의 작용기와 OH⁻ 이온 간의 결합 에너지를 DFT를 사용하여 계산하여 표 4에 나타내었다.

표 4

[0187]

구분	Binding energy (eV)
비교예 2 BPN-100	-0.3065
실시예 4 DPSf-BPN	-0.2912
실시예 5 DPSO-BPN	-0.2804
실시예 6 THI-BPN	-0.2580

[0188] 표 4에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 음이온 교환막에 사용되는 BPN-100 공중합체는 -0.3065 eV 결합 에너지를 나타내었다. 실시예 6의 음이온 교환막에 사용되는 THI-BPN 공중합체는 -0.2580 eV 결합 에너지를 나타내었다.

[0189] 상술한 결과를 통해 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막은 비교예 2의 음이온 교환막(BPN-100)에 비해 알칼리 환경에서 더 높은 안정성을 가질 것임을 확인할 수 있다.

[0190] <실험예 9> 연료전지 성능

[0191] 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막을 60 μm 두께로 하여 알칼리 연료전지 성능 평가에 사용하였다. 이때, MEA(membrane electrode assembly)은 5 layer로 제조하였으며, 양극과 음극은 모두 Pt/C 촉매(Tanaka, 46.2 wt%)를 로딩하였고, 전극의 크기는 9 cm^2 , 전해질 막의 크기는 10 cm^2 이었다. 또한 응집이 없이 잘 분산된 촉매 슬러리를 만들기 위해 IPA 및 물을 적당량(촉매 잉크의 10 중량%) 혼합하여 잘 분산된 혼합용매를 제조한 후, 촉매와 섞어 교반한 다음, 5분동안 초음파 분쇄과정을 거치고, 불 밀링을 실시하여 촉매 크리스터를 분쇄하여 더 작은 입자로 제조하였다.

[0192] 상기 촉매 슬러리는 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 양극 및 음극 부분에 0.4 mg Pt/ cm^2 의 농도로 분사하여 제조하였다. 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막을 전해질 막으로 사용하여 MEA를 제조하였다. 비교를 위해 이오노머 용액(Fumion FAA-3, NMP에서 10 wt%)을 사용하여 MEA를 제작하였다.

[0193] 상기와 같이 제조된 MEA를 단일 셀(single cell)에 조립하여 단위 전지온도 60 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 100% 상대습도에서 H_2 , O_2 및 N_2 가스 유량이 각각 0.4 cc/min, 0.2 cc/min 조건에서 연료전지 성능을 평가하였다.

[0194] 도 10은 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막을 적용한 연료전지에 대한 성능 분석 결과 그래프이고, 이를 표 5에 정리하여 나타내었다.

표 5

구분	Voltage (V)	Current density (mA/cm^2)	Power density (mW/cm^2)
실시예 4 DPSf-BPN	0.419	479	218
실시예 5 DPSO-BPN	0.402	458.9	204
실시예 6 THI-BPN	0.371	289.2	179
비교예 2 BPN-100	0.477	294.2	166
비교예 3 FAA-3-50	0.490	299	147

[0196] 도 10 및 표 5에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 BPN-100은 다른 음이온 교환막에 비해 유의적으로 현저히 낮은 전력 밀도 값을 갖는 것으로 확인되었다. 반면 실시예 4 내지 6의 음이온 교환막이 적용된 연료전지는 비교예 2의 BPN-100과 종래 음이온 교환막인 FAA-3-50보다 유의적으로 현저히 높은 전력 밀도를 갖는 것을 확인하였다.

[0197] 특히 실시예 4의 DPSf-BPN가 가장 높은 전력 밀도를 나타낸 바, 0.4 V에서 479 mA/cm^2 의 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0198] <실험예 10> 수전해 성능

[0199] 수전해 셀을 제조하기 위한 양극과 음극 촉매로 IrO_2 (Alfa Aesar, MA, USA) 및 46.6% Pt/C(TANAKA Co., 일본)이 사용되었다. 촉매 잉크는 각각 IrO_2 촉매 (84.5%, Alfa aesar), 이오노머 용액 (Fumion FAA-3, NMP에서 10wt%) 및 2-프로판올 (IPA)를 현탁하여 음극 촉매를 제조하였고, Pt/C 촉매 (Tanaka, 46.2wt%), 이오노머 용액 (Fumion FAA-3, NMP에서 10wt%) 및 2-프로판올 (IPA)을 현탁하여 양극 촉매를 제조하였다.

[0200] 앞서 제조한 잉크를 1 시간 동안 초음파 처리하고, 실시예 4-6 또는 비교예 2의 음이온 교환막의 양면에 분무하여 핸드 스프레이 시스템을 이용하여 코팅하였다. 실온에서 24 시간 동안 건조한 후, 티타늄 펠트(Bakaert, Belgium)와 카본 페이퍼(Sigracet 39 BC, SGL carbon, Germany)를 양극과 음극 가스확산층(GDL)으로 사용하고

60 in-lb의 토크로 금도금 티타늄(A)과 흑연 바이폴라(C) 플레이트 사이에 앞서 제조한 촉매 코팅된 음이온 교환막과 2개의 GDL을 배치하여 단일 음이온 교환막 수전해 셀을 조립하였으며, 셀의 활성 전극 면적은 9 cm^2 ($3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)였다.

[0201] 이때, 종래 음이온 교환막과의 비교를 위해 FAA-3-50을 채용한 수전해 셀을 상술한 바와 동일하게 제조하여 비교예 3으로 사용하였다.

[0202] 고순도 수소를 생산하기 위해 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 상대습도 100%RH, 0.7cc/min 질소 유량의 조건에서 1 M KOH 용액을 350 cc/min로 양극에 공급하여 음이온 교환막 수전해 셀을 작동시켰다. 음이온 교환막 수전해의 IV 곡선은 potentiostat(EC-lab 소프트웨어가 있는 Bio-Logic HCP-803(Knoxville, TN, 미국))를 이용하여 10 mV/s 스캔속도로 셀 전압을 스캔하여 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 기록되었다. EIS 분석(EC-lab 소프트웨어가 있는 Bio-Logic HCP-803(Knoxville, TN, USA))은 50mHz ~ 50kHz의 주파수 범위에서 16 mV의 진폭으로 1.8 V에서 모니터링되었다.

[0203] 도 11은 본 발명의 실시예 4 내지 6 및 비교예 2의 음이온 교환막을 채용한 막 전극 집합체를 이용한 수전해 셀의 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 I-V 그래프이고, 이를 표 6에 정리하였다.

표 6

Voltage (V)	Current density (mA/cm ²)				
	BPN-100	DPSf-BPN	DPSO-BPN	THI-BPN	FAA-3-50
1.8 V	253	461	408	318	394

[0205] 도 11 및 표 6에 나타난 바와 같이, 실시예 4의 음이온 교환막을 채용한 수전해 셀은 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.8 V에서 상기 비교예 2의 음이온 교환막(BPN-100)(253 mA/cm²)과 종래 음이온 교환막(FAA-3-50)(394 mA/cm²)에 비하여 뛰어난 전류밀도(461 mA/cm²)를 나타내는 것을 확인하였다.

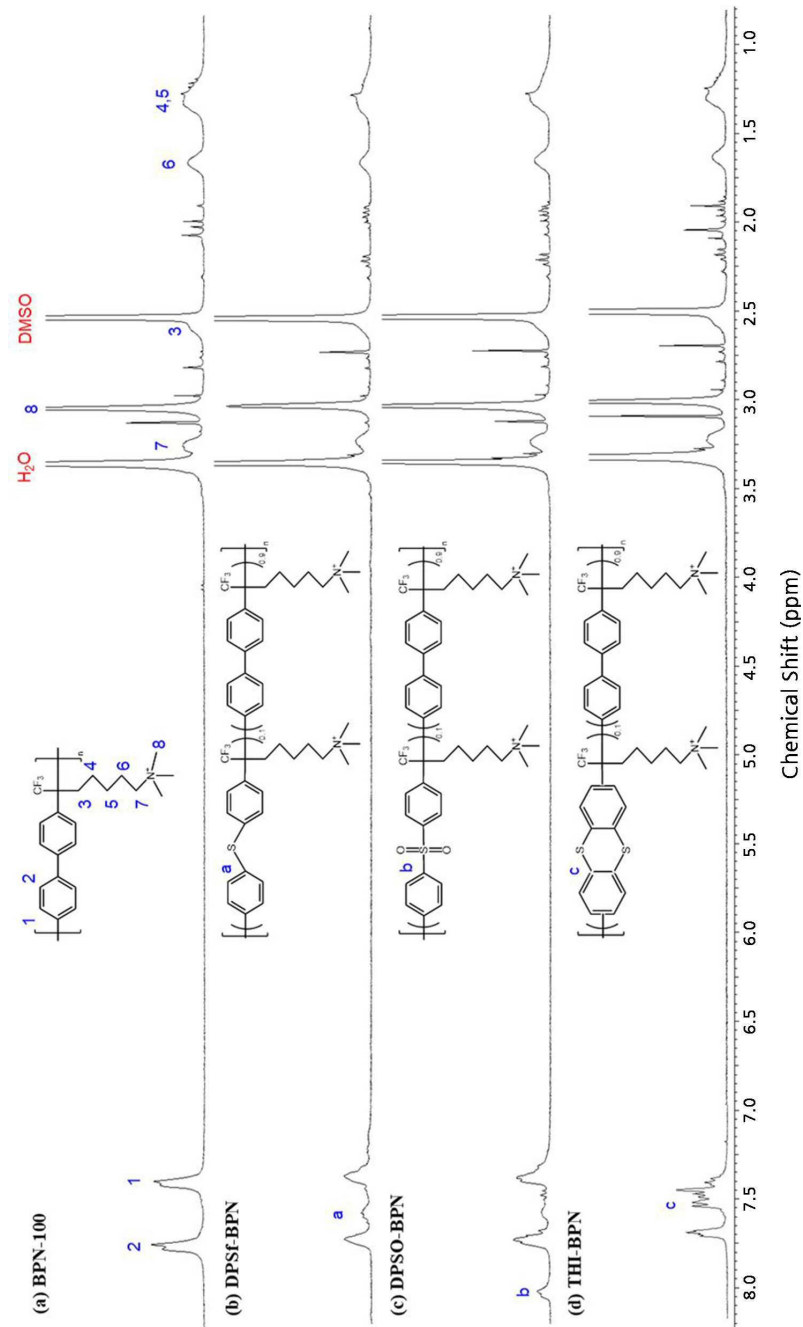
[0206] 본 발명의 따른 실시예 4-6의 음이온 교환막은 비교예 2의 음이온 교환막 수전해와 비교하여 성능이 훨씬 높을 뿐만 아니라, 이 중에서 실시예 4의 음이온 교환막 수전해는 종래의 교환막 수전해(FAA-3-50)를 초과하는 것으로, 본 발명의 수전해용 막 전극 집합체가 매우 우수하다는 것을 확인하였다.

[0207] 위에서 기재한 구현예 외에도, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자라면 본 발명의 출원 당시의 기술 상식 및 본 명세서의 기재 내용에 기초하여, 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 점은 자명하다.

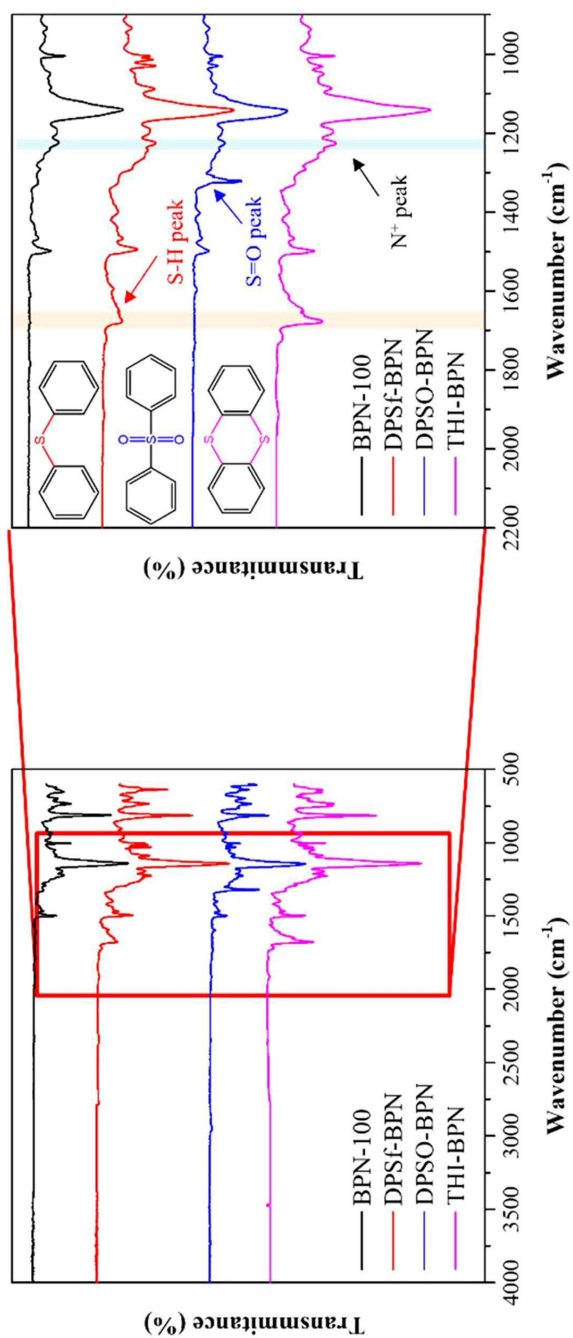
[0208] 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술할 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



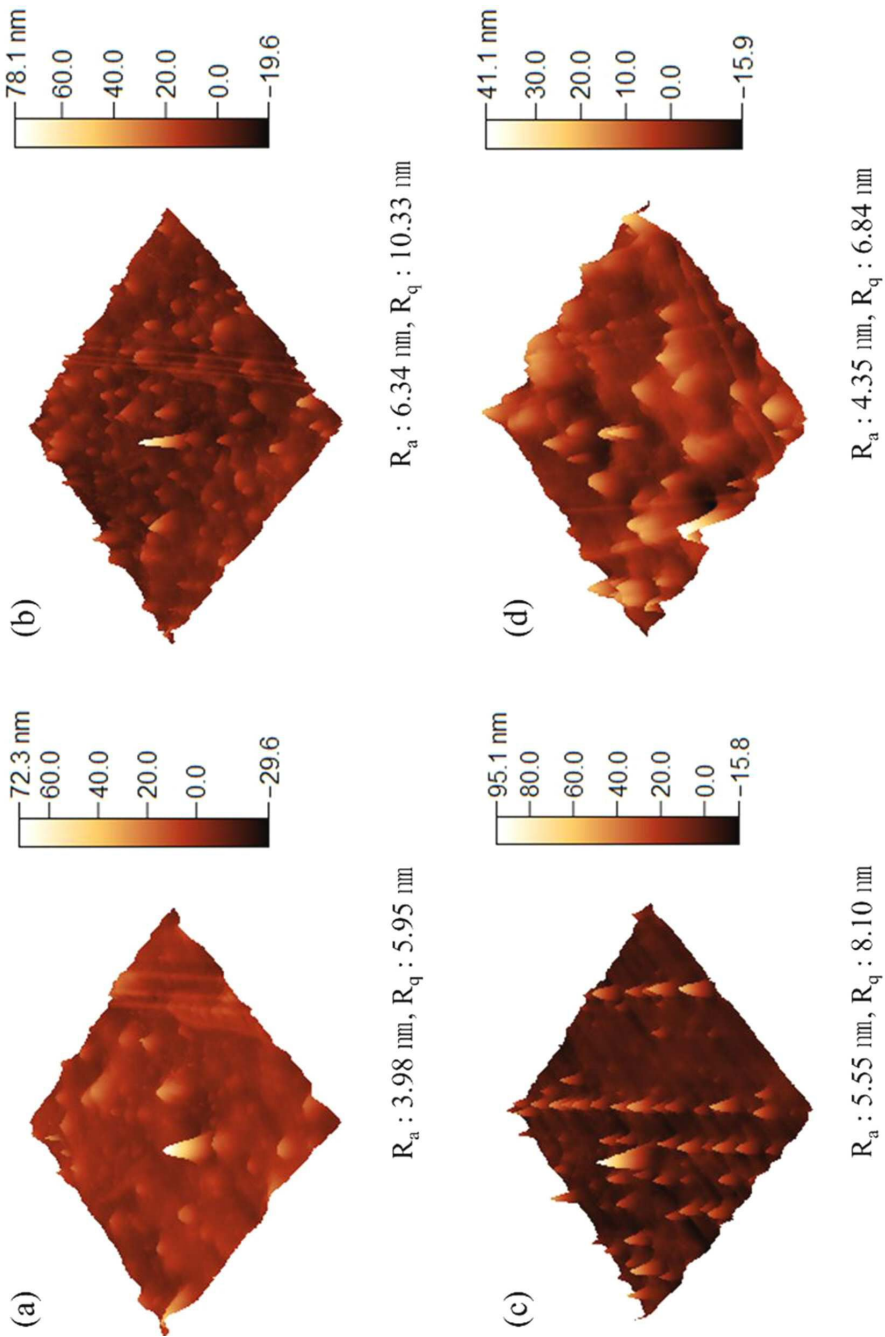
도면2



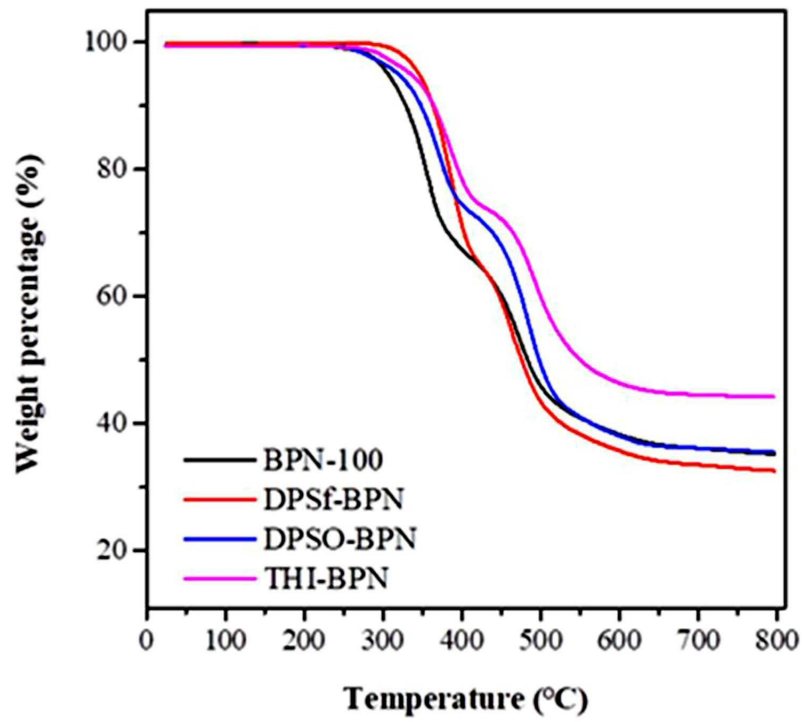
도면3



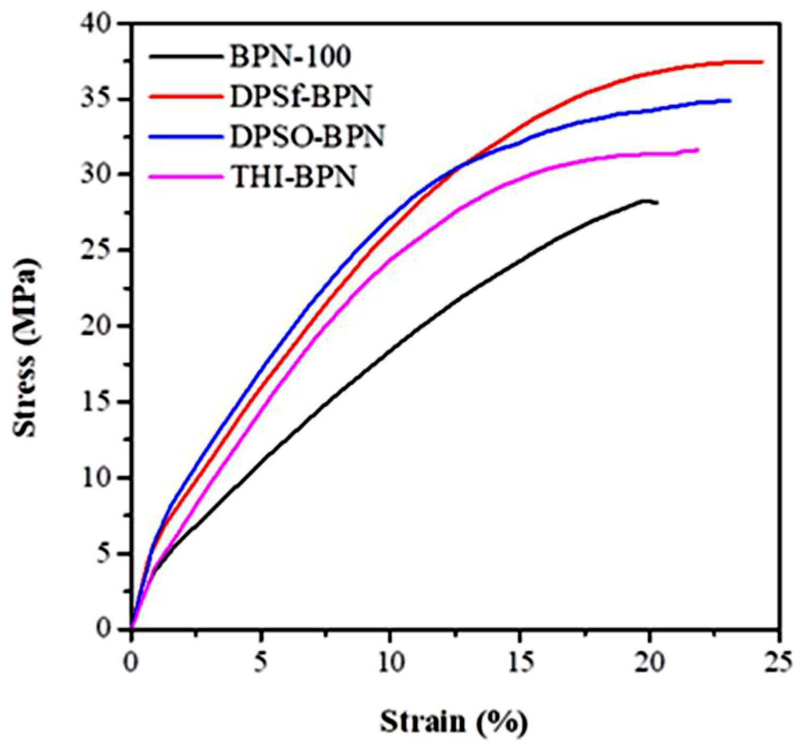
도면4



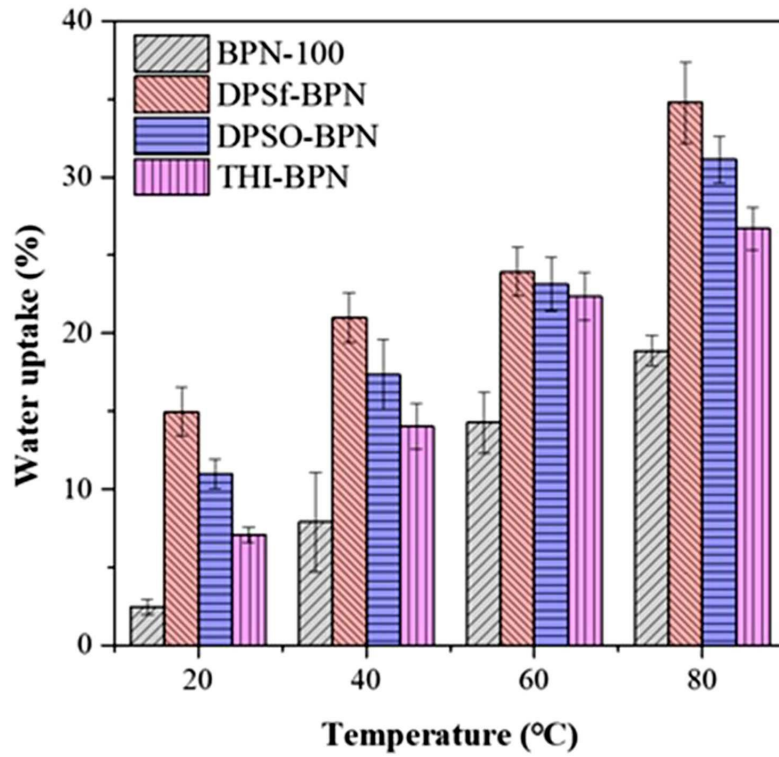
도면5a



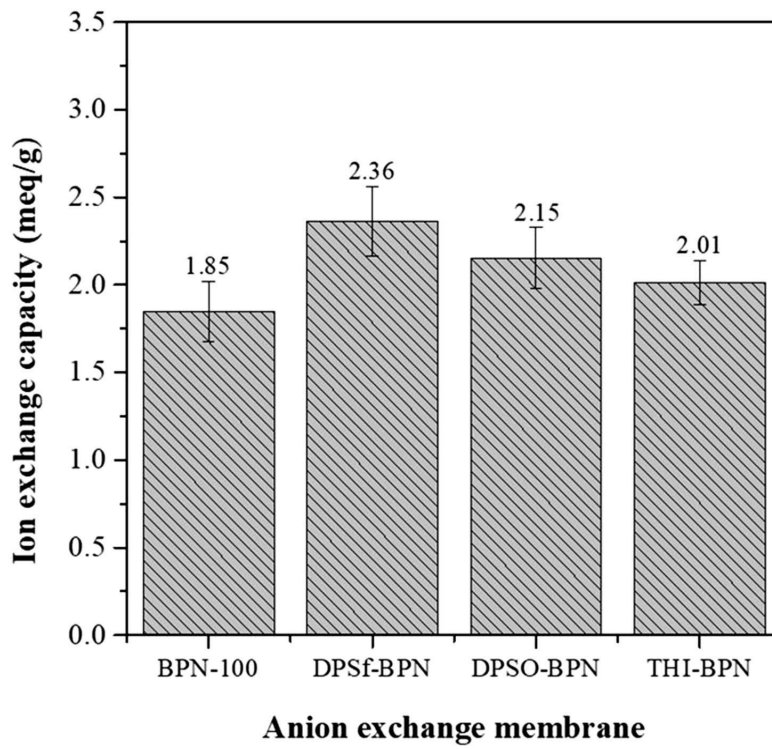
도면5b



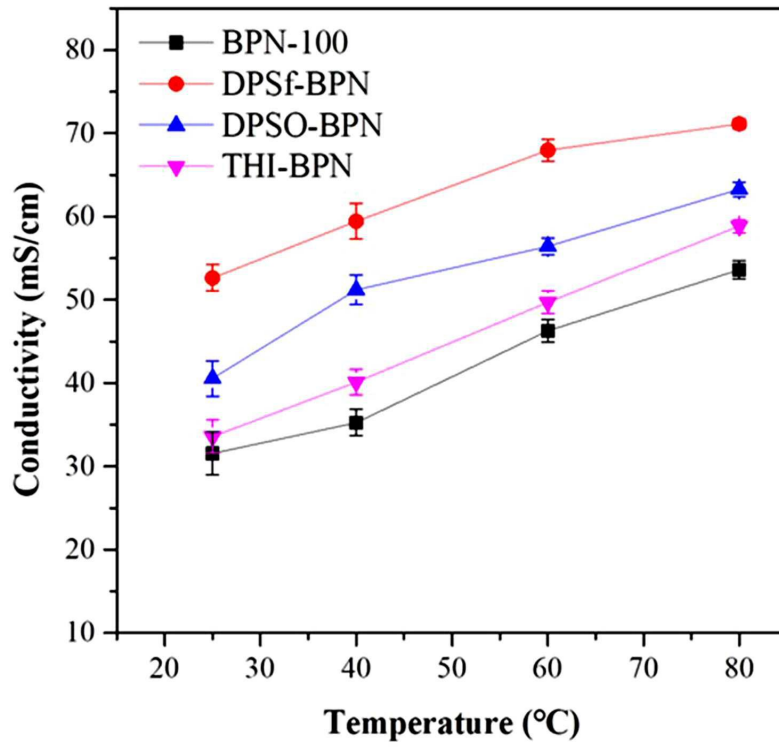
도면6a



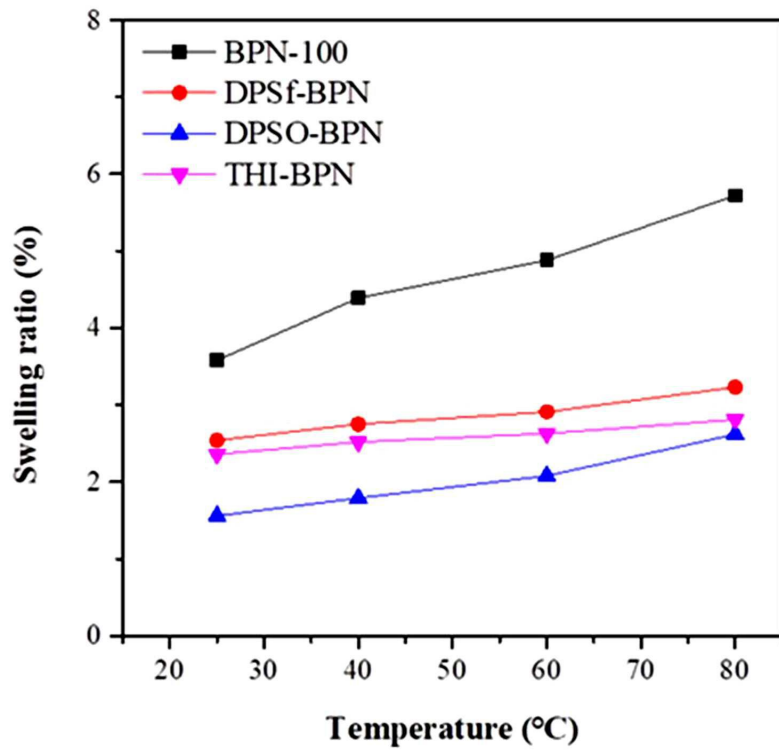
도면6b



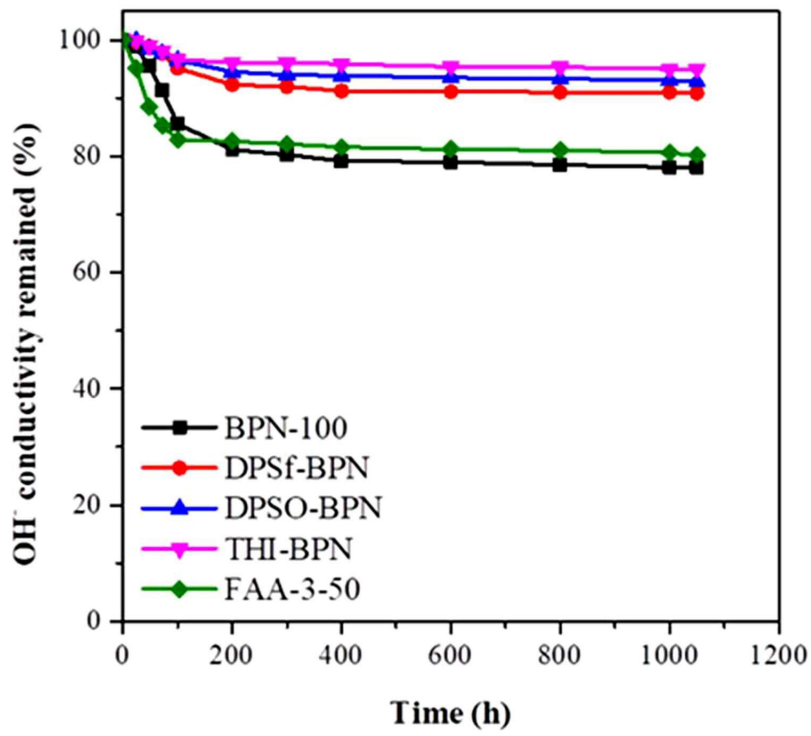
도면7



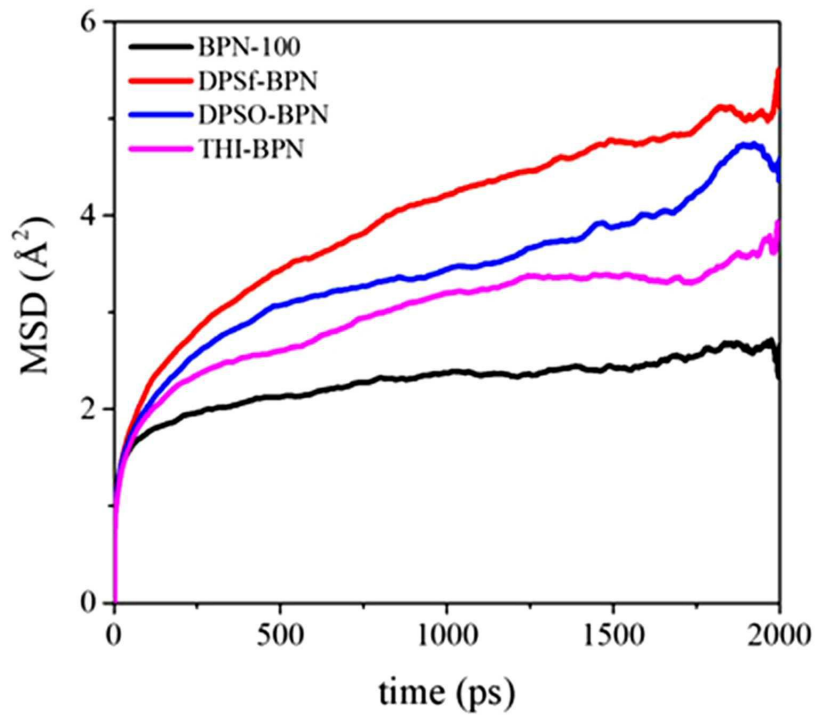
도면8a



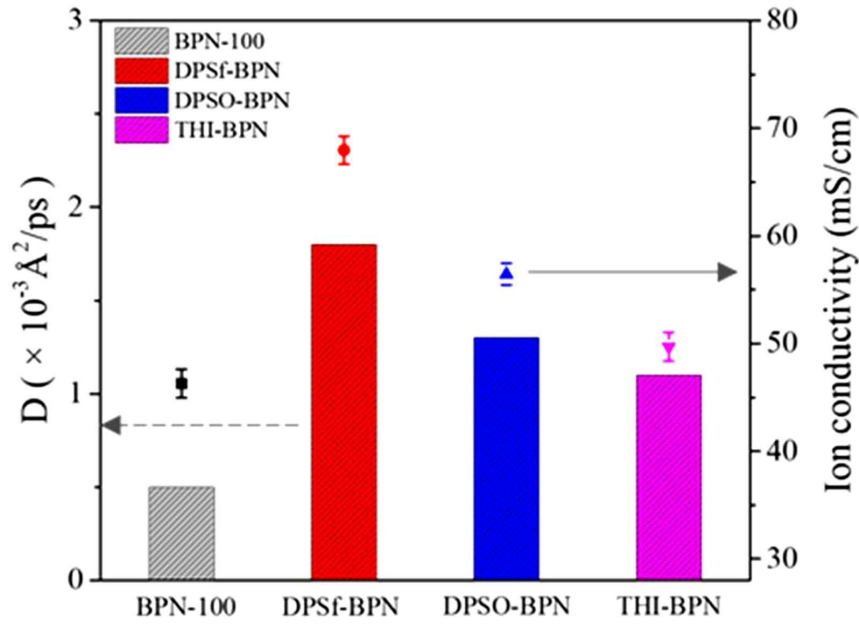
도면8b



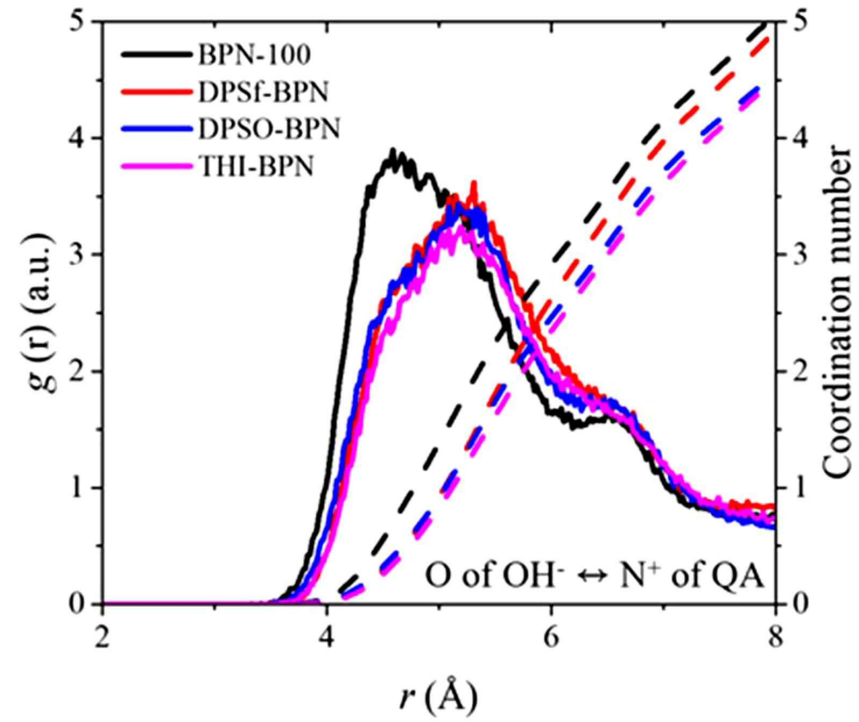
도면9a



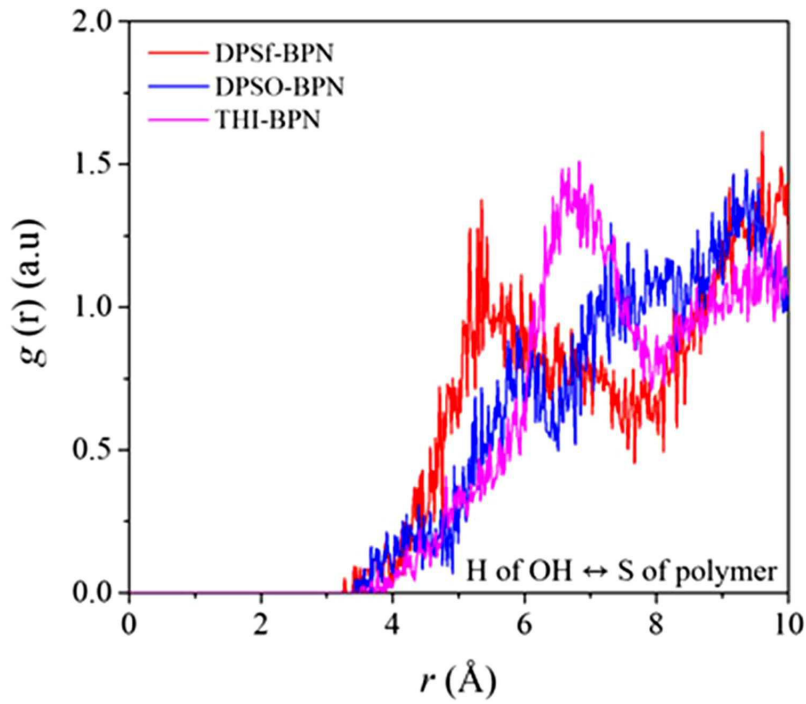
도면9b



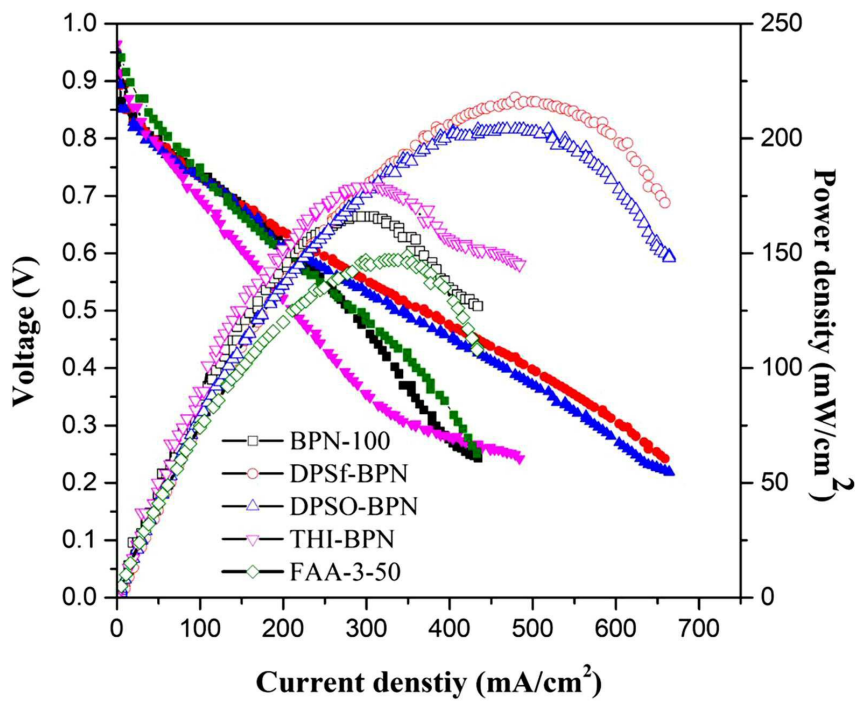
도면9c



도면9d



도면10



도면11

