(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016724
(43) 공개일자 2025년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 16/00 (2006.01) *C08G 10/00* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01M 8/103 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08G 16/00 (2013.01)
C08G 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0096686
(22) 출원일자 2023년07월25일
심사청구일자 2023년07월25일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호
정인수
인천광역시 연수구 인천타워대로 257, A동 729호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차준용

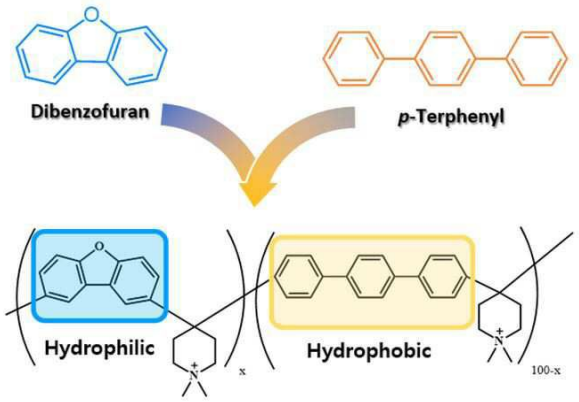
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **폴리(다이벤조퓨란-파라 터페닐 피페리디늄) 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 음이온 교환막**

(57) 요 약

본 발명은 폴리(다이벤조퓨란-파라 터페닐 피페리디늄) 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 음이온 교환막, 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지 및 상기 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 4차 암모늄 양이온기 및 파라-터페닐기를 갖는 파라-터페닐계 화합물을 포함하는 및 상기 주쇄에 말단에 결합되고, 4차 암모늄 양이온기 및 디벤조퓨란기를 갖는 디벤조퓨란계 화합물을 포함하는 측쇄를 포함하는 공중합체 및 상기 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 5/2256 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 13/08 (2013.01)
H01M 8/103 (2013.01)
H01M 8/1067 (2013.01)
C08J 2361/00 (2024.08)
H01M 2008/1095 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)
(72) 발명자
민경환
인천광역시 연수구 인천타워대로132번길 9, A동 716호

김하영
인천광역시 연수구 랜드마크로 19, 110동 601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366162
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2026.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

4차 암모늄 양이온기 및 파라-터페닐기를 갖는 파라-터페닐계 화합물을 포함하는; 및

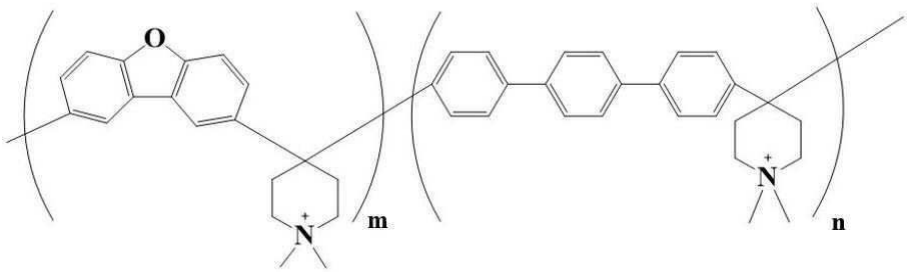
상기 주쇄에 말단에 결합되고, 4차 암모늄 양이온기 및 디벤조퓨란기를 갖는 디벤조퓨란계 화합물을 포함하는 측쇄를 포함하는 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 [화학식 1]로 표시되는 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리디늄) 공중합체인 것인 공중합체;

[화학식 1]



,

여기서, m 및 n은 각 반복단위의 몰비로서 1:1 내지 1:99 몰비이고, m + n은 1이다.).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 공중합체를 포함하는 고분자막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 증가하는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 고분자막의 수분 흡수율,팽윤율 및 밀도가 증가하는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 인장 강도가 증가하고, 디벤조퓨란기 및 *p*-터페닐렌의 몰비가 1:9 이상인 경우 인장 강도가 감소하는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 파단 신율 및 최대 질량 감소 온도(maximum weight loss temperature)이 증가하는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 이온 전도도가 증가하는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 9

제3항의 고분자막을 포함하는 연료전지용 음이온 교환막.

청구항 10

제9항의 음이온 교환막을 포함하는 연료전지.

청구항 11

유기용매에 피페리돈 단량체, *p*-터페닐계 화합물 및 디벤조퓨란계 화합물을 투입하고, 중합하여 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체를 제조하는 단계; 및

상기 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체에 알킬화제를 투입하고, 메틸화 반응시켜 피페리딘기가 메틸피페리디늄기로 치환된 공중합체를 제조하는 단계;

를 포함하는 공중합체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 피페리돈 단량체는 N-메틸-4-피페리돈, 4-피페리돈, 4-피페리돈 히드로플루오라이드, 4-피페리돈 히드로클로라이드, 4-피페리돈 히드로브로마이드, 4-피페리돈 히드로요오다이드, 4-피페리돈 트리플루오로아세테이트, 4-피페리돈 테트라플루오로보레이트, 4-피페리돈 헥사플루오로포스페이트, 4-피페리돈 아세테이트, 4-피페리돈 트리플레이트, 4-피페리돈 메탄설포네이트, 4-피페리돈 포르메이트, 4-피페리돈 벤젠설포네이트, 4-피페리돈 톨루에이트, 4-피페리돈 설페이트, 4-피페리돈 니트레이트, 4-피페리돈 퍼클로레이트, 4-피페리돈 벤조에이트, N-메틸-4-피페리돈 히드로플루오라이드, N-메틸-4-피페리돈 히드로클로라이드, N-메틸-4-피페리돈 히드로브로마이드, N-메틸-4-피페리돈 히드로요오다이드, N-메틸-4-피페리돈 트리플루오로아세테이트, N-메틸-4-피페리돈 테트라플루오로보레이트, N-메틸-4-피페리돈 헥사플루오로포스페이트, N-메틸-4-피페리돈 아세테이트, N-메틸-4-피페리돈 트리플레이트, N-메틸-4-피페리돈 메탄설포네이트, N-메틸-4-피페리돈 포르메이트, N-메틸-4-피페리돈 벤젠설포네이트, N-메틸-4-피페리돈 톨루에이트, N-메틸-4-피페리돈 설페이트, N-메틸-4-피페리돈 니트레이트, N-메틸-4-피페리돈 퍼클로레이트 및 N-메틸-4-피페리돈 벤조에이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인

공중합체의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체를 제조하는 단계는 유기용매에 피페리돈 단량체 1 몰에 대하여 파라-터페닐계 화합물 및 디벤조퓨란계계 화합물을 1:1 내지 1:99 몰비로 혼합하는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체를 제조하는 단계는 프리델-크래프트 중합 반응에 의해 결합시키는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 알킬화제는 요오드메탄, 요오드에탄, 1-요오드프로판, 1-요오드부탄, 1-요오드펜탄, 1-요오드헥산, 메틸브로마이드, 브로모에탄, 1-브로모프로판, 1-브로모부탄, 1-브로모펜탄, 1-브로모헥산, 메틸 클로라이드, 클로로에탄, 1-클로로프로판, 1-클로로부탄, 1-클로로펜탄, 1-클로로헥산, 메틸 트리플루오로메탄설포네이트, 메틸메탄설포네이트, 메틸 플루오로설포네이트, 1,2-디메틸히드라진, 트리메틸 포스페이트 및 디메틸 설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

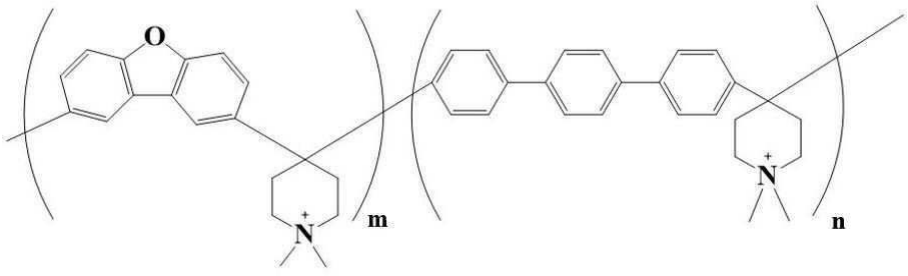
상기 공중합체를 제조하는 단계에서 메틸화 반응은 20 내지 600 ℃에서 20 내지 30 시간 동안 수행하는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 [화학식 1]로 표시되는 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리디늄) 공중합체인 것인 공중합체의 제조방법;

[화학식 1]



,

여기서, m 및 n은 각 반복단위의 몰비로서 1:1 내지 1:99 몰비이고, m + n은 1이다.).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리(다이벤조퓨란-파라 터페닐 피페리디늄) 공중합체, 이를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막을 포함하는 음이온 교환막, 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지 및 상기 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 4차 암모늄 양이온기 및 파라-터페닐기를 갖는 파라-터페닐계 화합물을 포함하는 및 상기 주쇄에 말단에 결합되고, 4차 암모늄 양이온기 및 디벤조퓨란기를 갖는 디벤조퓨란계 화합물을 포함하는 측쇄를 포함하는 공중합체 및 상기 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석 연료의 무분별한 사용으로 인한 환경 문제가 심각한 사회문제로 떠오르면서, 화석 연료를 대체할 친환경 에너지의 필요성이 지속적으로 커지고 있다. 특히, 수소는 높은 에너지 밀도로 인해 에너지 효율이 준수하며, 저장성이 용이할 뿐만 아니라 부산물로 H_2O만 발생한다는 점에서 차세대 에너지원으로서 주목을 받아왔다. 하지만, 현재 대부분의 수소 생산 방식은 천연가스의 주성분인 메탄(methane)에서 추출을 하는 방식으로 생산이 되고 있으며, 이때 다량의 이산화탄소가 발생한다는 한계를 가지고 있다. 그에 반해, 물을 전기 분해하여 수소를 얻는 수전해(water electrolysis)는 에너지원인 수소를 만드는 과정에서 탄소 배출이 전혀 없어 친환경적이며, 고순도의 수소를 만들 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다.

[0003] 여러 수전해 방법 중 전해질(electrolyte)로서 고분자 분리막(polymer membrane)을 이용하는 수전해는 낮은 온도와 압력에서 작동을 하며 소형화가 가능하다는 점에서 효율적인 그린 수소 생산법으로 많은 연구가 진행되었다.

[0004] 특히, AEM(anion exchange membrane)을 기반으로 하는 수전해는 기존에 널리 사용되어 오던 PEM(proton exchange membrane)을 전해질로 사용하는 PEMWE(proton exchange membrane water electolysis)이 갖는 단점을 극복할 수 있는 기술로 최근 주목받아 왔다. 보다 구체적으로, PEMWE는 proton(H^+)의 전도를 통해서 WE 셀이 구동하게 되므로 높은 이온 전도도 및 셀 성능을 가지고 있다. 그러나, 낮은 pH (즉 산성) 조건 하에서 구동하기 때문에 전극촉매(electrocatalyst)나 bipolar plate와 같은 PEMWE의 구성품(component)은 산성 조건에서 안정한 귀금속의 사용이 필수적이다. 또한, 산화극(anode)에서 진행되는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)의 높은 전위차(1.23V)로 인해 활성이 큰 촉매를 사용해야 하며, 산성환경에서도 높은 화학적 안정성을 보여야 하기 때문에 Pt나 Ir, Ru과 같은 PGM(platinum group metal)계 귀금속 촉매를 사용해야 한다. 하지만, 이러한 귀금속 촉매의 높은 가격으로 인해 PEMWE 시스템의 생산 비용이 높아진다는 큰 단점을 가지고 있다.

[0005] 그에 비해 AEM을 전해질 막(electrolyte membrane)으로 사용하는 AEMWE는 알칼리 조건에서 작동하기 때문에 전극의 촉매나 bipolar plate와 같은 금속 재료의 부식을 피할 수 있으며, 또한, AEMWE는 PEMWE의 산소 환원반응의 전위(1.23V at anode)보다 낮은 산소 환원 반응 전위(0.40V at anode)를 가지고 있기 때문에 촉매로서 Ni, Co, Fe등 비귀금속계 촉매를 사용할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 이는 상대적으로PEMWE보다 AEMWE 시스템의 생산 비용이 더 저렴하다는 장점을 갖게 된다.

[0006] 이러한 AEMWE를 구성하는 요소에서 가장 중요한 것 중 하나는 음이온 교환막으로 이는 cell의 성능과 내구성에 큰 영향을 미치게 된다. 음이온 교환 막은 크게 분리막의 물성을 지배하는 고분자 주쇄(polymer backbone)와 hydroxide이온(OH^-)을 전도하는 역할을 하는 ion conducting head group으로 구성이 되어있다. 언급한 바와 같이, 고분자 주쇄 구조에 따라서 얻어진 AEM의 물리적/기계적인 성질이 크게 달라지게 되며 PEK(polyetherketone), PES(polyethersulfone), PPO(polyphenyleneoxide) 등 PEM소재로도 많이 활용되어 온 전통적인 엔지니어링 플라스틱 고분자들이 AEM소재로도 개발 초창기에는 주로 활용되었다. 그러나 이와 같이 고분자 주쇄에 aryl-ether group를 포함하는 구조의 경우, 높은 반응성을 갖는 수산화 이온에 의해 (conducting head group의 분해는 물론이고) 고분자 주쇄의 degradation 및 이에 따른 AEM의 기계적 성질 및 전도도의 감소 등 장기 내구성에 심각한 문제를 갖는 것으로 알려져 있다.

[0007] 이에 따라, 최근에는 polystyrene, polynorbornene, poly(arylene alkylene), polyethylene 등과 같은 aryl

ether-free type의 고분자 주쇄가 많은 주목을 받아왔다. 특히, super-acid catalyst를 활용하여 arylene 계열의 monomer 와 전도기 유닛을 포함하는 carbonyl compound간의 Friedel-Craft polymerization을 통한 polyarylene-type 음이온 교환막이 개발되어 큰 주목을 받고 있다. 구체적으로, polyterphenylene, polybiphenylene, polyfluorene 등이 여기에 해당하며, 이러한 polyarylene-type 기반의 AEM의 경우 높은 열적 안정도, 기계적 성질과 더불어 높은 pH에서도 화학적 안정도가 우수하며 높은 이온 전도도와 함께 그에 따른 우수한 cell performance를 보인다는 장점을 갖는 것으로 보고되었다. 실제로 PEMWE에 준하거나 또는 그 보다 우수한 성능을 갖는 다수의 예들이 보고되고 있다.

[0008] 하지만, 이러한 polyarylene-type AEM의 경우 구조에 따라서 열악한(poor) 상분리 특성을 갖는 것으로 보고되고 있으며, 게다가 높은 IEC로 인해 해당 AEM의 과한(excessive) 함수율(water uptake, WU)를 유발하게 되며, 이는 다시 swelling ratio(SR)의 증가와 함께 고분자 분리막의 기계적 물성의 약화를 초래하게 된다.

[0009] 따라서, 과도한 함수율을 억제하면서 높은 이온 전도도를 달성하기 위해 polyarylene-type AEM의 경우 물리적 가교제의 첨가, 화학적 가교의 도입, spacer type의 multi cation의 전도기를 도입 및 hyperbranching과 grafting 등 구조적인 변화를 유도하는 전략의 도입 등이 필요하였다.

[0010] 한편, 친수성 segment를 포함하는 fluorene unit과 소수성 segment를 포함하는 biphenyl unit간의 block-type polyarylene copolymer-based AEM이 최근 개발되었으며, block형 구조에 기인한 잘 발달된 상분리 특성을 바탕으로 해당 AEM의 경우 물을 효율적으로 활용하여 동일한 IEC를 가진 호모폴리머보다 낮은 함수율에서도 향상된 이온 전도도 및 우수한 화학적 안정도와 셀 성능을 보였다. 하지만, polyarylene 기반의 공중합체의 경우 중합 과정에서 comonomer로 사용하는 방향족 화합물들 간의 큰 반응성 차이로 인해 각 unit polymer의 길이를 조절이 어려워 이와 같이 block copolymerization을 통한 상분리를 유도하는 것이 일반적으로 쉽지 않다.

[0011] 보다 간단한 방법으로 polyarylene 구조 내에 불소(F) 기(group)의 도입을 통해 소수성을 강화하거나, 고분자의 곁가지(side chain) 에ether linker와 같은 친수성 기를 도입함으로써 친수성과 소수성 간의 상분리를 극대화하는 방법 역시 개발되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2022-0145751호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-2509388호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 산소를 분자 내에 가지고 있는 융합 아릴렌(fused arylene) 형태인 디벤조퓨란(dibenzofuran, DBF)을 친수성 단량체(Hydrophilic monomer)로 사용하여 이를 소수성 단량체(hydrophobic monomer)로서 파라-터페닐(*para*-terphenyl, *p*-TP)과 함께 혼합하여 *N*-메틸 피페리돈과 Friedel-Crafts 반응을 통해 중합함으로써 랜덤-형(random-type) 친수성-소수성 공중합체(hydrophilic-hydrophobic copolymer), 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-피페리디늄 얻고자 하였다(도 1). 이를 통해 블록-공중합체(block-copolymer)의 합성이나, 가교와 같은 추가적인 방법의 도입 없이도 친수성과 소수성 두 공단량체(comonomer)의 사용을 통해 미세상분리가 우수한 폴리아릴렌-형(polyarylene-type) AEM을 개발하고자 하였다. 이러한 모폴로지의 개선을 통해 얻어진 랜덤-형(random-type) 친수성-소수성 공중합체-기반 AEM의 경우 기존 *p*-터페닐 동종중합체(homopolymer) 기반 AEM 보다 높은 이온 전도도와 우수한 셀 특성은 물론 폴리아릴렌 구조에 기인한 화학적 안정성도 가질 것으로 기대하였다.

[0014] 서로 다른 디벤조퓨란의 함량을 갖는 랜덤-형(random-type) 친수성-소수성 공중합체-기반 AEM, 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-피페리디늄을 제조하여 디벤조퓨란의 조성에 따른 AEM의 이온 전도도와 물리, 화학적 성질은 물론 수전해 단위 전지 성능(single cell performance) 등 전기화학적 분석을 진행하였다.

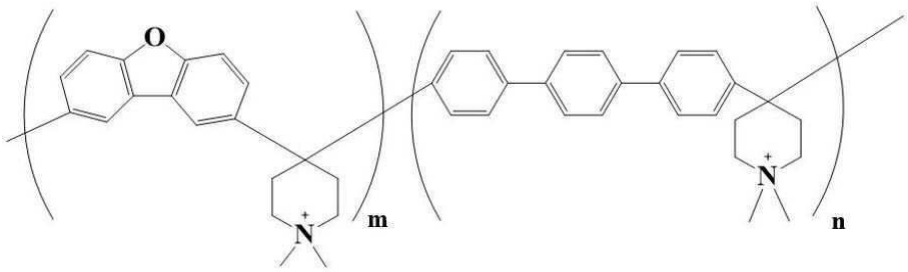
과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 4차 암모늄 양이온기 및 파라-터페닐기를 갖는 파라-터페닐계 화합물을 포함하는 및 상기 주쇄에 말

단에 결합되고, 4차 암모늄 양이온기 및 디벤조퓨란기를 갖는 디벤조퓨란계 화합물을 포함하는 측쇄를 포함하는 공중합체를 제공한다.

[0016] 상기 공중합체는 하기 [화학식 1]로 표시되는 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리디늄) 공중합체이다;

[0017] [화학식 1]

[0018] 

,

[0019] 여기서, m 및 n은 각 반복단위의 몰비로서 1:1 내지 1:99 몰비이고, m + n은 1이다.).

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 공중합체를 포함하는 고분자막을 제공한다.

[0021] 상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 고분자막의 수분 흡수율,팽윤율 및 밀도가 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 인장 강도가 증가하고, 디벤조퓨란기 및 *p*-터페닐렌의 몰비가 1:9 이상인 경우 인장 강도가 감소하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 파단 신율 및 최대 질량 감소 온도(maximum weight loss temperature)이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 고분자막은 디벤조퓨란기의 함량이 증가할수록 이온 전도도가 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자막을 포함하는 연료전지용 음이온 교환막을 제공한다.

[0027] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 음이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0028] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 유기용매에 피페리돈 단량체, *p*-터페닐계 화합물 및 디벤조퓨란계 화합물을 투입하고, 중합하여 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체를 제조하는 단계; 및

[0029] 상기 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체에 알킬화제를 투입하고, 메틸화 반응시켜 피페리딘기가 메틸피페리디늄기로 치환된 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0030] 상기 피페리돈 단량체는 N-메틸-4-피페리돈, 4-피페리돈, 4-피페리돈 히드로플루오라이드, 4-피페리돈 히드로클로라이드, 4-피페리돈 히드로브로마이드, 4-피페리돈 히드로요오다이드, 4-피페리돈 트리플루오로아세테이트, 4-피페리돈 테트라플루오로보레이트, 4-피페리돈 헥사플루오로포스페이트, 4-피페리돈 아세테이트, 4-피페리돈 트리플레이트, 4-피페리돈 메탄설포네이트, 4-피페리돈 포르메이트, 4-피페리돈 벤젠설포네이트, 4-피페리돈 톨루에이트, 4-피페리돈 설페이트, 4-피페리돈 니트레이트, 4-피페리돈 퍼클로레이트, 4-피페리돈 벤조에이트, N-메틸-4-피페리돈 히드로플루오라이드, N-메틸-4-피페리돈 히드로클로라이드, N-메틸-4-피페리돈 히드로브로마이드, N-메틸-4-피페리돈 히드로요오다이드, N-메틸-4-피페리돈 트리플루오로아세테이트, N-메틸-4-피페리돈 테트라플루오로보레이트, N-메틸-4-피페리돈 헥사플루오로포스페이트, N-메틸-4-피페리돈 아세테이트, N-메틸-4-피페리돈 트리플레이트, N-메틸-4-피페리돈 메탄설포네이트, N-메틸-4-피페리돈 포르메이트, N-메틸-4-피페리돈 벤젠설포네이트, N-메틸-4-피페리돈 톨루에이트, N-메틸-4-피페리돈 설페이트, N-메틸-4-피페리돈 니트레이트, N-메틸-4-피페리돈 퍼클로레이트 및 N-메틸-4-피페리돈 벤조에이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0031] 상기 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체를 제조하는 단계는 유기용매에 피페리돈 단량체 1 몰에 대하여 파라-터페닐계 화합물 및 디벤조퓨란계계 화합물을 1:1 내지 1:99 몰비로 혼합할 수 있다.

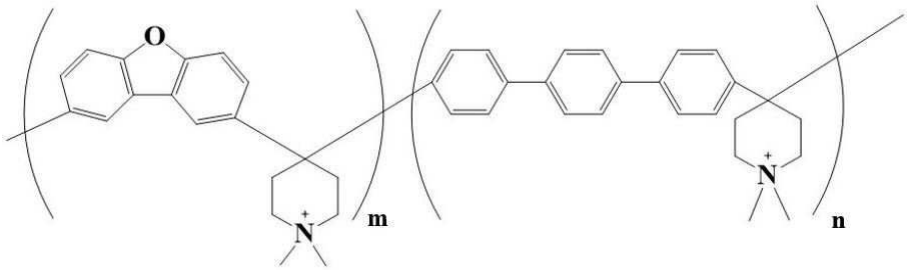
[0032] 상기 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리딘) 공중합체를 제조하는 단계는 프리델-크래프트 중합 반응에 의해 결합시키는 것을 특징으로 한다.

[0033] 상기 알킬화제는 요오드메탄, 요오드에탄, 1-요오드프로판, 1-요오드부탄, 1-요오드펜탄, 1-요오드헥산, 메틸브로마이드, 브로모에탄, 1-브로모프로판, 1-브로모부탄, 1-브로모펜탄, 1-브로모헥산, 메틸 클로라이드, 클로로에탄, 1-클로로프로판, 1-클로로부탄, 1-클로로펜탄, 1-클로로헥산, 메틸 트리플루오로메탄설포네이트, 메틸메탄설포네이트, 메틸 플루오로설포네이트, 1,2-디메틸히드라진, 트리메틸 포스페이트 및 디메틸 설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0034] 상기 공중합체를 제조하는 단계에서 메틸화 반응은 20 내지 600℃에서 20 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다.

[0035] 상기 공중합체는 하기 [화학식 1]로 표시되는 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐렌-메틸피페리디늄) 공중합체이다;

[0036] [화학식 1]

[0037] 

,

[0038] 여기서, m 및 n은 각 반복단위의 몰비로서 1:1 내지 1:99 몰비이고, m + n은 1이다.).

발명의 효과

[0039] 비아릴 에테르 타입(non-aryl ether-type)의 폴리(아릴 피페리디늄) 기반의 AEM) Anion Exchange Membrane)은 높은 IEC와 우수한 화학적 안정성 및 높은 이온 전도도로 인해 고성능 AEM 소재로 최근 많은 주목을 받고 있다. 하지만, 이러한 폴리(아릴 피페리디늄)은 일반적으로 단량체의 종류에 따른 큰 반응성의 차이 및 매우 빠른 중합 반응 속도 등의 한계로 인해 제어가 가능한 모폴로지를 갖는 AEM을 개발하는 것이 어렵다.

[0040] 본 발명에서는 친수성과 소수성을 가진 단량체를 사용하여 랜덤 공중합체(random copolymer)임에도 불구하고 잘 제어된 모폴로지를 갖는 AEMs을 개발하였다. 즉, 친수성인 디벤조퓨란과 소수성인 *p*-터페닐을 이용해 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐 -피페리디늄)-기반의 공중합체, p(BF-TP)-Pip-x를 새로운 AEM 소재로 개발하였다. *p*-터페닐 대비 디벤조퓨란의 조성을 각각 5%, 10%, 30%로 조절하여 3 종류의 p(BF-TP)-Pip-x 기반의 막을 제조하였으며, 이를 *p*-터페닐만으로 이루어진 호모폴리머인 폴리(*p*-터페닐 -피페리디늄)(pTP-Pip) 기반의 AEM과 비교하였다. 디벤조퓨란이 10%가 들어간 p(BF-TP)-Pip-10 막은 친수성과 소수성 간에 well-developed phase separated 모폴로지로 인해 높은 기계적 성질(42 MPa의 인장 강도 및 9.7%의 elongation of break)과 함께 높은 이온 전도도(144 mS cm^{-1} at 80℃)를 나타내었다. 또한, 960시간 동안 80℃에서 2M KOH에서 93% conductivity remaining의 알칼리 안정도를 보이는 등 기존 폴리(아릴 피페리디늄) 기반의 AEM에 비해서 IEC 대비 매우 우수한 알칼리 안정도를 보였다. p(BF-TP)-Pip-10 막의 경우 열적 및 산화 안정성 역시 매우 우수하였으며, AEM Water Electrolysis test에서 1309 mA cm^{-2} (at 1.8 V)의 우수한 전류밀도를 보였으며 이는 pTP-Pip 대비 120% 향상된 결과를 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 친수성-소수성 랜덤 공중합체인 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐 피페리디늄)의 도식으로 표현한 도면이다.

도 2는 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-피페리디늄), p(BF-TP)-Pip-x(x= 5,10,30)의 합성 방법을 도시한다.

도 3은 공용매(cosolvent)로서 10% TFA를 사용한 DMSO-d_6에서 (a) pTP-mp, (b) p(BF-TP)mp-5, (c) p(BF-TP)mp-10 및 (d) p(BF-TP)mp-30의 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

도 4는 H2O 효과를 제거하기 위한 공용매로서 10% TFA를 포함하느 DMSO-d_6에서 (a) pTP-Pip, (b) p(BF-TP)-Pip-

5, (c) p(BF-TP)-Pip-10 및 (d) p(BF-TP)-Pip-30의 1H NMR 스펙트럼이다.

도 5는 (a) pTP-Pip, (b) p(BF-TP)-Pip-5, (c) p(BF-TP)-Pip-10 및 (d) p(BF-TP)-Pip-30의 IR 스펙트럼이다.

도 6은 디벤조퓨란 함량이 다른 단독 중합체 및 랜덤 공중합체 막의 사진이다.

도 7은 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x, x= 5,10,30의 물 접촉각(WCA) 그래프이다.

도 8은 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x의 (a) 응력-변형 곡선 및 (b) 파생 열중량 분석 그래프(DTG)와 함께 열중량 분석(TGA) 그래프이다.

도 9는 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip -x 막의 시차 주사 열량계(DSC) 곡선을 도시한다.

도 10은 (a) pTP-Pip, (b) p(BF-TP)-Pip-5, (c) p(BF-TP)-Pip-10 및 (d) p(BF-TP)-Pip-30 막의 원자력 현미경(AFM) 이미지이다. 모든 AFM 이미지는 (e) pTP-Pip, (f) p(BF-TP)-Pip-5, (g) p(BF-TP)-Pip-10 및 (h) p(BF-TP)-Pip-30 막의 상부 표면의 500 nm 및 전이 전자 현미경(TEM) 현미경 사진으로 기록되었습니다.

도 11은 멤브레인의 XRD 패턴이다.

도 12는 p(BF-TP)-Pip-X 멤브레인의 (a) 이온 전도도 및 (b) 정규화된 전도도 그래프이다.

도 13은 p(BF-TP)-Pip-x 멤브레인의 (a) 20℃에서 측정된 이온 전도도 유지 및 (b) 80℃에서 2M KOH 처리 후 IEC 리텐션 그래프, (c) 최근 보고된 폴리아릴렌 기반 AEM을 포함하는 p(BF-TP)-Pip-10의 알칼리 안정성 대 전도성(80℃에서 OH-형) 및 IEC의 비교 그래프이다.

도 14는 960시간 동안 80℃에서 2M KOH에서, 알칼리 테스트 후 공용매로서 10% TFA를 포함하는 DMSO-d_6에서 (a) pTP-Pip, (b) p(BF-TP)-Pip-5 및 (c) p(BF-TP)-Pip-10 막의 1H NMR 스펙트럼이다.

도 15는 60℃에서 96시간 동안 Fenton's 시약에 담근 후 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x 멤브레인의 산화 안정성 그래프이다.

도 16은 (a) 1M KOH 용액을 사용하여 70℃ 세포 온도에서 p(BF-TP)-Pip-10 및 pTP-Pip 막의 AEMWE 단일 전지 성능 및 (b) 전류 밀도 200mA cm^{-2}에서 70℃에서 AEMWE의 전지 내구성 그래프이다.

도 17은 문헌에 보고된 p(BF-TP)-Pip-10과 강성형 AEM 간의 AEMWE 단일 전지 성능 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 본 발명의 실시예를 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 후술 되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0044] **<실시예>**

[0045] **1. 다양한 함량의 디벤조퓨란 단위를 갖는 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-메틸피페리딘) 공중합체의 합성**

[0046] 전구체 중합체인 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-메틸피페리딘)의 일반적인 합성 절차는 다음과 같다: 디벤조퓨란(0.16g, 0.69mmol, 0.05 eq), p-터페닐(3.00g, 13.03mmol, 0.95 eq) 및 N-메틸-4-피페리돈(1.86g, 16.45mmol, 1.2 eq)을 자기 교반기가 장착된 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 취하고 20mL의 증류된 DCM에 용해시켰다.

[0047] TFA(4.69g, 41.13mmol, 3 eq) 및 TFSA(20.58g, 137.11mmol, 10 eq)를 빙욕 하에서 이 혼합 용액에 천천히 첨가하였다. 부산물 제거를 방지하기 위해 중합 동안 반응 온도를 이 얼음 상태로 유지하였다. 8시간 후, 점성 용액을 1M KOH 용액(1000mL)에 부어 백색 섬유질 고체를 얻었다. 침전된 중합체를 여과하고 탈이온수로 여러 번 세척하였다.

[0048] 마지막으로, 생성물 중합체를 여과지 상에서 여과하고 80℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 백색 고체로서 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-메틸 피페리딘)(4.10g, 92.5%)를 수득하였다; δ_H (400 MHz, DMSO-d_6/TFA) 8.3-7.3 ppm

(12H, m, $H_{a,b,c,d,e,f}$), 3.5 ppm (2H, br signal, H_1), 3.2 ppm (2H, br signal, $H_{1'}$), 2.9 ppm (2H, br signal, H_2), 2.7ppm (3H, br signal, H_3), 2.3ppm (2H, br signal, $H_{2'}$).

[0049] 각각 0:1, 0.1:0.9, 0.3:0.7의 디벤조퓨란:파라-터페닐 공단량체의 몰비를 사용하여, 동일한 절차를 수행하여 폴리(p-터페닐-메틸피페리딘) 단일 중합체 및 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-메틸피페리딘) 공중합체를 합성했다.

[0051] **2. 다양한 함량의 디벤조퓨란 단위를 갖는 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-피페리디늄) 공중합체의 4차화 (Quaternization)**

[0052] 이것은 DMSO에서 K_2CO_3 및 메틸 요오다이드를 사용하여 메틸화를 위해 추가로 기능화되었다. 즉 공중합체인 poly(dibenzofuran-p-terphenyl-methyl piperidine)(3.00g, 9.307mmol, 1 eq) 및 K_2CO_3(3.21g, 23.3mmol, 2.5 eq)를 N_2 분위기 하에서 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 DMSO(25mL)에 첨가하였다. 이어서, 메틸 아이오다이드(2.64g, 18.6mmol, 2eq)를 혼합 용액에 첨가하고 40℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 에틸 아세테이트(1000mL)에 붓고, 고체 침전물을 탈이온수로 여러 번 세척하여 미반응 반응물을 제거하였다. 얻어진 침전물 중합체를 여과한 다음 진공 오븐에서 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 생성된 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-피페리디늄)-5, 황색 분말(2.82g, 89%); δ_H (400 MHz, DMSO-*d6*/TFA) 8.3-7.3 ppm (12H, m, $H_{a,b,c,d,e,f}$), 3.4 ppm (4H, br signal, H_1), 3.1 ppm (6H, br signal, H_3), 2.9 ppm (4H, br signal, H_2).

[0054] **3. 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐 피페리디늄)-x (x=5,10,30) 공중합체 및 폴리(*p*-터페닐-피페리디늄) 단독 중합체의 제조**

[0055] 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐 피페리디늄) 공중합체 및 폴리(*p*-터페닐-피페리디늄) 호모중합체(homopolymer)를 기반으로 하는 모든 멤브레인은 DMSO를 용매로 사용하여 용액 주조 방법(solution-casting method)으로 제조되었다. 해당 균질 폴리머 용액을 유리 바이알의 DMSO(~3% w/v, g mL-1)에 용해하고 실온에서 교반했다. 각 용액을 5시간 동안 교반한 후, 폴리머 용액을 면 필터로 여과한 다음 평평한 유리 페트리 접시에 조심스럽게 부었다. 용액은 60℃에서 24시간 동안 진공 상태의 오븐에서 느린 용매 증발을 거쳤습니다. 완전히 건조시킨 후 유리 페트리 접시에서 멤브레인을 벗겨내고 잔류 용매를 제거하기 위해 DI water에 담갔다. 마지막으로 막은 I^-이온을 OH^-이온으로 교환하기 위해 RT에서 밀폐된 바이알에서 24시간 동안 1M 수성 KOH에 담가 두었고 측정 전에 탈이온수로 여러 번 철저히 세척했다.

[0057] **<실험결과>**

[0058] **1. 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-피페리디늄) 공중합체, p(BF-TP)-Pip-x의 합성 및 특성화**

[0059] 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-피페리디늄) 1은 폴리(디벤조퓨란-p-터페닐-피페리딘) 2에 메틸 요오드(methyl iodide)를 이용한 메틸레이션 반응을 통해 얻어졌으며, 전구체 폴리머 2는 디벤조퓨란 3 과 *p*-터페닐 4, *N*-메틸 피페리돈 5을 TFSA(trifluoromethanesulfonic acid) 촉매 하에서 축합중합(condensation polymerization)을 통하여 얻어졌으며, 이때 *p*-터페닐 대비 디벤조퓨란의 몰비(molar ratio)는 각각 5%, 10%, 30%로 조절하여 총 3종류의 공중합체(copolymer), 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-피페리딘) 2를 얻었다. 해당 공중합체들을 각 각 메틸레이션한 후에 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-피페리디늄) 1이 얻어졌으며, 이러한 공중합체를 p(BF-TP)-Pip-x(x=5,10,30)이라 명명하였다(도 2). 또한, 친수성 디벤조퓨란 유닛이 없이 *p*-터페닐로만 구성된 폴리(*p*-터페닐-피페리디늄) (pTP-Pip)을 동일한 방법으로 합성하여 대조군으로 사용하였다(도 2).

[0060] 합성된 각 고분자들의 구조는 ^{1}H NMR을 이용한 비교 분광법(comparative spectroscopic methods)을 이용해 확인되었다. 그 결과 4가지 전구체 고분자 2 즉, poly(*p*-terphenyl-methylpiperidine) 및 poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl-methylpiperidine)-5, poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl-methylpiperidine)-10, 및 poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl-methylpiperidine)-30) 들의 ^{1}H NMR spectra를 10% trifluoroacetic acid(TFA) in DMSO-d_6 용매를 사용하여 분석하였다(도 3).

[0061] 그 결과, 4가지 고분자 모두 7.7~7.3 ppm에서 aromatic proton 피크(H_{b-f})가 나타나는 것을 확인하였다. 또한, TFA에 의해 피페리딘이 프로톤화(protonation)됨으로써 피페리딘의 메틸렌 프로톤(methylene proton)들이 splitting 되어 3.5, 3.2, 2.9 및 2.6 ppm에서 피페리딘의 methylene($H_{1,1',2,2'}$)에 해당하는 피크 들이 관찰되었으며, 추가적으로 methyl(H_3) 피크가 2.7 ppm에서 나타났다.

[0062] 특히, poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl-methylpiperidine)-x의 경우 poly(*p*-terphenyl-methylpiperidine)에서는 나오지 않는 디벤조퓨란의 산소 옆 aromatic proton(H_a) 피크가 8.3 ppm에서 새로이 나타났으며, 이 피크와 피페리딘의 methylene 피크(H_1)의 적분비를 통해서 각 공중합체의 디벤조퓨란의 함량을 확인하였다. 그 결과, 디벤조퓨란 유닛 함량이 각각 5, 10, 30% 으로 중합과정에서 넣어준 feed ratio와 일치하였으며, 이를 통해 성공적으로 전구체 공중합체 **2**가 합성되었음을 확인하였다.

[0063] 다음으로 전구체 공중합체 2에 메틸화 반응 (또는 quaternization)을 진행한 뒤 얻어진 4가지 고분자(pTP-Pip, p(BF-TP)-Pip-5, p(BF-TP)-Pip-510 및 p(BF-TP)-Pip-30) 1의 구조를 ^{1}H NMR spectra을 통해 확인하였다(도 4).

[0064] 그 결과 고분자들 모두에서 방향족 수소 피크(H_{b-f})(at 7.7~7.4 ppm) 및 피페리디늄의 methylene proton 피크($H_{1,2}$)(at 3.4 ppm, 2.9 ppm)가 관찰되었으며, 이는 메틸레이션 이전과 동일하였다. 하지만, 4차화(quaternization) 이후 고분자 모두에서 피페리디늄 기(piperidinium group)의 메틸 프로톤(methyl proton)으로 인해 3.1 ppm에서 새로운 피크(H_3)가 생기는 것을 통해 피페리딘 기가 성공적으로 피페리디늄 기로 전환된 것을 확인하였다.

[0065] 합성된 고분자 p(BF-TP)-Pip-x의 구조를 ATR-IR spectra을 통해 추가적으로 분석하였으며, 이를 pTP-Pip와 비교하였다(도 5). 그 결과 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x에서 공통적으로 3400 cm^{-1}에서 관찰되는 OH stretching 피크 를 비롯하여, C-H stretching(at 3028 cm^{-1}), C=C stretching(at 1610 cm^{-1}) 및 C-N stretching(at 1140 cm^{-1})에 해당하는 피크 들을 관찰하였으며, 특히, 디벤조퓨란을 포함하고 있는 고분자인 p(BF-TP)-Pip-x 에서는 디벤조퓨란에서 기인하는 C-O stretching 피크(at 1208cm^{-1})가 추가적으로 나타나며, 이 피크는 디벤조퓨란의 함량이 많아질수록 강도(intensity)가 증가하는 것을 통해 서로 다른 조성을 갖는 p(BF-TP)Pip-x 고분자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0067] **2. 폴리(디벤조퓨란-*p*-터페닐-피페리디늄) 공중합체, p(BF-TP)-Pip-x 및 폴리(p-터페닐-피페리디늄) 동종중합체, pTP-Pip, 멤브레인의 제조**

[0068] 서로 다른 디벤조퓨란 조성을 지닌 p(BF-TP)-Pip-x (x= 5, 10, 30%) 및 대조군으로서 pTP-Pip 를 이용한 제막(membrane casting)은 solvent casting 방법으로 이루어 졌으며 30~40 μm의 두께의 균일하고 유연한 형태의 막으로 얻어졌다(도 6).

[0069] 얻어진 고분자 막은 DMF, NMP, DMSO등에 용해되는 것을 확인하였으며, 모든 고분자 막은 1M KOH에 담금(immersion)시켜 피페리디늄의 짝 이온을 수산화 이온(OH^-)으로 교환하였다.

[0071] **3. IEC, 수분 흡수, 팽윤비, 접촉각 및 멤브레인의 밀도 측정**

[0072] 음이온 교환막을 비롯한 이온 전도성 고분자 막(ion conducting polymer membrane)의 중요한 특성 중 하나는 단위 질량 당 전도기(conducting head group)의 개수를 mili-equivalent로 정의하는 이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC)이다. 일반적으로 IEC가 높을수록 해당 이온 전도성 막의 이온 전도도(ion conductivity)와 함수율(water uptake, WU)가 증가하는 경향이 있다. 하지만, 너무 높은 IEC는 해당 막(membrane)의 낮은 치수 안정성(dimensional stability)을 초래할 뿐만 아니라, 높은 함수율과 함께 물에 의한 '희석 효과(dilution effect)'를 유발하여 전도도의 감소를 수반하게 된다.

[0073] 제조된 4가지 음이온 교환막(AEM)들의 이론적인 IEC(theoretical IEC)의 값은 고분자 구조로부터 계산이 되었다. 즉, 고분자 한 개의 반복단위(repeating unit) 당 한 개의 전도기를 포함하고 있으므로, 반복단위의 분

자량을 통해 단위 g당 전도기의 수를 계산할 수 있다. 그 결과, 이론적인 IEC는 2.80 ~ 2.95 meq g^{-1}의 범위를 가지며, *p*-터페닐보다 분자량이 작은 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 이론적인 IEC가 증가하는 것을 확인할 수 있다(표 1).

표 1

[0074] 다이벤조퓨란 함량이 다른 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x 멤브레인의 IEC 및 물리적 특성

Membrane Name	IEC (meq g^{-1})		Water uptake (%)		Swelling ratio(%)				Density (g cm^{-3})	Contact angle (°)
	The[a]	Exp[b]	20℃	80℃	20℃ (l)	80℃ (l)	20℃ (t)	80℃ (t)		
pTP-Pip	2.80	2.77±0.03	35.9	99.8	18.2	27.2	17.9	24.2	1.337	72.2
p(BF-TP)-Pip-5	2.82	2.81±0.06	54.7	151.3	22.7	40.1	20.0	27.5	1.350	69.6
p(BF-TP)-Pip-10	2.85	2.82±0.04	66.0	169.9	26.4	58.3	22.2	30.3	1.354	60.9
p(BF-TP)-Pip-30	2.95	2.93±0.07	86.2	420.5	36.4	N/A	26.8	N/A	1.377	55.3

[a]OH- 형태의 폴리머 구조로부터 계산된 이론적 IEC 값

[b]역적정으로 측정한 실험 IEC 값

[0075] 또한, 역적정법(back-titration method)을 통해 각 분리막의 실험적인 IEC(experimental IEC)를 측정하였다. 그 결과 4개의 고분자 막의 IEC는 각각 2.77 ~ 2.93 meq g^{-1} 의 범위를 가지며 이론적인 IEC와 거의 유사한 값을 보였다(표 1).

[0076] 추가적으로, pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x 막의 water uptake(WU)와 swelling ratio(SW)를 각각 20℃와 80℃에서 측정을 하였다. 그 결과 친수성인 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 WU와 SR이 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이때, 디벤조퓨란이 각 각 5, 10% 함유된 p(BF-TP)-Pip-5 및 p(BF-TP)-Pip-10의 경우 높은 WU를 가짐에도 불구하고 비교적 안정적인 SR을 나타내었다. 하지만, 이보다 높은 디벤조퓨란이 함유된 p(BF-TP)-Pip-30의 경우 80℃에서 WU 함량이 420%로 매우 높은 값을 보였으며, 이로 인해 막이 과하게 팽창하여 막이 쉽게 찢어지는 등 정확한 SR값을 측정할 수 없었다(표 1).

[0077] 다음으로 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x 막들의 밀도(density)를 측정하였다. 그 결과 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 밀도 역시 증가하는 경향이 나타났다(표 1). 이는 디벤조퓨란은 *p*-terphenyl과는 달리 평면에 가까운 분자이므로 방향족 간의 강한 π-π 상호작용에 의해서 디벤조퓨란의 함량이 증가함에 따라 고분자 주쇄 간 packing이 보다 잘 일어나게 되어 밀도가 증가하게 된 것으로 판단된다. 뿐만 아니라, 디벤조퓨란의 산소 원자와 전도기간의 ion-dipole interaction 역시 더 많은 디벤조퓨란을 포함하는 해당 분리막의 밀도 증가에 기여한 것으로 판단된다.

[0078] 다음으로, contact angle measurement을 통해서 얻어진 4가지 막의 디벤조퓨란의 함량에 따른 막의 친수성을 추가적으로 확인하였다. 그 결과 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 contact angle 수치가 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 앞선 WU에서 확인한 바와 같이 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 해당 막의 친수성이 증가함을 의미한다(표 1 및 도 7).

[0080] **4. 기계적 및 열적 특성**

[0081] AEMWE에서 음이온 교환 막(AEM)은 수산화 이온(OH^-)을 전달하는 전해질(electrolyte)의 역할을 할 뿐만 아니라, 양극(cathode)와 음극(anode)를 분리해 주는 분리 막(separator)의 역할도 하게 된다. 특히, 후자의 경우 수전해 반응 후 생성되는 수소 기체와 산소 기체를 섞이지 않도록 분리함으로써 생성되는 기체의 순도를 높여주는 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 역할을 위해서는 cell 구동 중 분리 막의 우수한 기계적 성질이 필수적이다.

[0082] Strain-stress curve를 측정하여 개발된 4개의 분리막의 기계적 성질을 확인하였다. 그 결과 디벤조퓨란이 들어

간 고분자 막들은 모두 pTP-Pip보다 인장 강도 와 파단 신율(elongation at break)이 증가하였다(도 8a 및 표 2). 또한, 인장 강도의 경우 디벤조퓨란이 5% 포함되었을 때는 증가하였지만, 디벤조퓨란의 함량이 10% 이상 포함됨에 따라 인장 강도 가 감소하는 결과를 얻었다. 이는 앞선 밀도(density) 측정 결과에서 설명했듯이, *p*-터페닐 보다 평면에 가까운 분자인 디벤조퓨란이 공중합체(copolymer) 구조 내에 보다 많이 포함됨으로써 고분자 주쇄(backbone) 간의 π-π 스태킹(stacking)에 의한 상호작용의 증가와 함께 산소원자와 전도기간의 상호작용의 증가에 의해서 폴리머의 rigid character가 강화되었기 때문으로 판단된다.

[0083] 한편, 파단 신율(elongation at break)은 각각 pTP-Pip(6%)에서 p(BF-TP)-Pip-5(6.3%), p(BF-TP)-Pip-10(9.74%), p(BF-TP)-Pip-30(13.3%)로 디벤조퓨란의 함량 증가에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 디벤조퓨란이 가지고 있는 친수성 특성 때문에 기계적인 특성의 측정 조건(50% room humidity, RH) 하에서 보다 많은 디벤조퓨란을 함유하고 있는 막(membrane)이 가소제 역할을 하는 물을 보다 많이 함유할 수 있게 되고, 이로 인해 polymer chain의 packing을 억제하여 유연성 즉, elongation이 증가하게 된 것으로 판단된다.

표 2

[0084] p(BF-TP)-Pip-x 및 pTP-Pip의 열적 및 기계적 특성

Membrane Code	Mechanical Properties		Thermal Properties			
	Max. Stress (MPa)	Elongation at Break (%)	T_{d1} (℃)	T_{max1} (℃)	T_{d2} (℃)	T_{max2} (℃)
pTP-Pip	32	6	215	315	332	367
p(BF-TP)-Pip-5	53	6.3	215	315	333	368
p(BF-TP)-Pip-10	42	9.7	215	316	333	369
p(BF-TP)-Pip-30	40	13.3	215	318	334	370

[0085] 다음으로 p(BF-TP)-Pip-x의 열적 특성을 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)를 통해 확인하였으며, 그 결과를 대조군인 pTP-Pip와 비교하였다(도 8b 및 표 3). 그 결과, pTP-Pip와 p(BF-TP)-Pip-x 모두 세 단계의 열 분해 곡선(three-step thermal degradation pattern)을 나타내었다. 먼저, 100℃ 이하에서 발생하는 분해는 4가지 막 [pTP-Pip, 및 p(BF-TP)-Pip-x]이 함유하고 있던 물이 증발되면서 나타나는 피크다. 이후 나타나는 두번째 열 분해(thermal degradation) 피크는 고분자의 전도기의 분해에 의해 나타나는 피크로 분해 시작 온도(the onset thermal decomposition temperature, T_{d1})는 215℃이며, 1차 미분 곡선법(derivative thermo gravimetry, DTG)를 통해 관측된 최대 질량 감소 온도(the maximum weight loss temperature, T_{max1})은 315~318℃로 나타났다. 다음으로 나타나는 열 분해(thermal degradation) 피크는 고분자 주쇄의 분해(decomposition)로 인해 발생하는 질량 감소이며, 고분자 주쇄 분해 시작 온도는(T_{d2}) 는 330℃, 최대 질량 감소 온도 (maximum weight loss temperature, T_{max2})는 367~370℃ 로 나타났다. 특히, T_{max2}는 각각 367℃ (pTP-Pip) 에서 370℃ [p(BF-TP)-Pip-30]로 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 점차 증가하는 것을 확인하였다.

[0086] 다음으로 Differential Scanning Calorimetry(DSC)를 이용해 pTP-Pip와 p(BF-TP)-Pip-x의 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g) 를 측정하였다. 30℃에서 전도기가 분해되지 않는 온도인 180℃의 범위 내에서 측정이 진행되었으며, 4가지 고분자 막 모두 이 범위 내에서 T_g 가 관찰되지 않았다(도 9).

[0087] TGA와 DSC의 결과를 바탕으로 제작된 4가지 AEMs, pTP-Pip 와 p(BF-TP)-Pip-x, 모두 water electrolysis 를 구동하는 온도인 60~90℃에서 사용하기에 충분히 높은 열적 안정도를 갖는 것을 확인하였다.

[0089] **5. 모폴로지 분석**

[0090] 개발된 pTP-Pip 및 p(BF-TP)-Pip-x의 모폴로지를 Atomic Force Microscope(AFM)과 Transmission Electron Microscope(TEM)을 사용하여 분석하였다.

[0091] 우선, AFM을 통한 표면 이미지 분석(surface image analysis)에서 합성된 4가지 고분자막에서 모두 소수성인 *p*-터페닐에서 기인하는 밝은 영역과 친수성인 디벤조퓨란과 전도기에서 기인하는 어두운 영역이 나타나는 것을 확인하였다. 그러나 *p*-터페닐로만 이루어진 pTP-Pip의 경우에는 어두운 영역(ion cluster)이 뚜렷하지 않고, 고립

되어 있는 것을 알 수 있다. 그에 비해, p(BF-TP)-5 copolymer 막에서는 친수성 분자인 디벤조퓨란 때문에 어두운 영역이 보다 강화되었다. 게다가, p(BF-TP)-Pip-10의 경우에는 이러한 이온 클러스터(ion cluster)의 크기가 더욱 증가했으며 cluster끼리 연결되어 이온 채널(ion channel)을 형성하는 것을 관찰하였다. 즉, 랜덤 공중합체임에도 불구하고 뚜렷한 상분리가 관찰되었다. 하지만, 이 보다 더 많은 30%의 molar ratio의 디벤조퓨란을 가진 p(BF-TP)-Pip-30의 경우에는 친수성 영역이 과하게 커지면서 대부분이 친수성 영역(hydrophilic region)으로 나타나는 것을 확인하였다. 이는 앞선 함수율(WU)에 대한 결과에서 확인한 바와 같이, p(BF-TP)-Pip-30의 경우 친수성이 크게 증가하여 함수율(WU)이 지나치게 크게 증가하였다(도 10).

[0092] 다음으로, TEM을 이용해 추가적으로 모폴로지분석을 진행하였다. AFM 결과와 마찬가지로 pTP-Pip에서는 뚜렷한 상분리가 관찰되지 않았지만, p(BF-TP)-Pip-5에서는 어둡게 나타나는 이온 클러스터가 관찰되기 시작했다. 특히, AFM 결과에서 가장 뚜렷한 상 분리(phase separation)를 보인 p(BF-TP)-Pip-10의 경우 이온 클러스터(ion cluster)의 크기가 커진 것을 확인 할 수 있다. 반면 p(BF-TP)-Pip-30에서는 친수성이 강해져 전반적으로 어두운 영역들이 많아짐으로써 p(BF-TP)-Pip-10만큼의 상분리를 보이지 않았다(도 10e-h).

[0093] 마지막으로, small angle X-ray scattering(SAXS)를 통해서 4가지 고분자막의 *d*-spacing을 추가적으로 분석하였으며, 이를 위해 *q* value를 측정하여 각 고분자 막의 ion cluster의 크기를 비교하였다

[0094] 그 결과 p(BF-TP)-Pip-10가 가장 큰 *d*-spacing의 값을 나타내었으며, 그 강도 역시 가장 컸다. 이를 통해 p(BF-TP)-Pip-10이 가장 큰 이온 클러스터를 가지며 표면의 마이크로 상분리(microphase separation) 역시 가장 뛰어난 것을 확인하였다(도 11). 이는 AFM과 TEM의 결과와 동일한 결과이며, 앞서 설명했듯이 디벤조퓨란의 높은 친수성 외에 디벤조퓨란의 산소와 전도기 사이의 쿨롱 interaction으로 인해 전도기가 응집되어 큰 cluster를 형성하는데 도움을 주었기 때문으로 판단된다

[0095] 종합적으로, 모폴로지 분석 결과, 친수성의 디벤조퓨란이 10%가 들어간 p(BF-TP)-Pip-10 고분자 막은 마이크로 상분리(microphase separation)가 개선되면서 전도기가 응집되는 이온 클러스터의 사이즈가 증가하게 된다. 이를 통해 고분자막의 이온 전도성 및 전지 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

[0097] **6. 이온 전도성(Ion conductivity)**

[0098] AEMWE에서 AEM은 양극과 음극을 분리해주는 분리막(separator)으로 쓰일 뿐만 아니라 양극에서 음극으로 수산화 이온을 전도하여 양쪽 전극에서 각 각 수소(H_2)와 산소(O_2)를 생산한다. 따라서 고분자 전해질막의 높은 이온 전도도(ion conductivity)는 우수한 WE cell performance 확보를 위해 필수적인 조건 중 하나이다.

[0099] pTP-Pip와 p(BF-TP)-Pip-X 4가지 멤브레인의 이온 전도도를 20 - 80℃ 온도 범위에서 측정하였다. 그 결과, 해당 온도 범위에서 pTP-Pip는 45.47 - 123.3 mS cm^{-1}의 전도도를, p(BF-TP)-Pip-5는 43.6 - 138.8 mS cm^{-1}, p(BF-TP)-Pip-10는 50.7 - 144.7 mS cm^{-1}, p(BF-TP)-Pip-30는 55.2 - 140.5 mS cm^{-1}의 전도도를 나타내었다(도 12a). 다시 말해 디벤조퓨란이 포함된 모든 AEM들은 *p*-터페닐로만 이루어진 pTP-Pip보다 전 범위에서 높은 이온 전도도를 나타내었다. 또한, 디벤조퓨란의 함량이 증가할수록 전도도 역시 증가하는 것을 확인하였다.

[0100] 특히, p(BF-TP)-Pip-10의 경우에는 p(BF-TP)-Pip-5와 비슷한 IEC를 보이지만 더 높은 전도도를 보이게 되는데, 그 이유는 p(BF-TP)-Pip-5보다 더 높은 WU와 함께 모폴로지 분석에서 확인했듯이 p(BF-TP)-Pip-10에서 이온 채널이 보다 잘 연결되어 있고, 이온 클러스터의 크기가 더 크기 때문에 수산화 이온이 더 쉽게 전도될 수 있기 때문으로 판단된다.

[0101] 하지만, 전체적으로 20℃ 에서 60℃ 구간에서는 p(BF-TP)-Pip-30의 전도도가 가장 높았는데, 이는 p(BF-TP)-Pip-30이 가장 높은 IEC와 WU를 보유하고 있기 때문이다. 반면, 80℃ 에서는 오히려 p(BF-TP)-Pip-10보다 낮은 전도도를 보인 것을 확인하였는데, 이는 WU 결과에서 확인했듯이, 80℃에서 p(BF-TP)-Pip-30 막이 과한 물을 흡수하기 때문에 오히려 흡수된 물이 수산화 이온의 이동을 방해하여서 전도도의 감소가 나타났다. 즉, 'dilution effect' 덕분에 전도도가 감소한 것으로 판단된다.

[0102] 따라서, IEC에 대한 효과를 제거하고자 전도기당 전도도, 즉 평준화된 전도도(normalized conductivity)를 계산하였다. 이 결과 또한 디벤조퓨란의 함량이 높아질수록 이온 전도도가 향상하였다. 특히, p(BF-TP)-Pip-10은 80℃에서 가장 높은 이온 전도도와 함께 가장 높은 평준화된 전도도(normalized conductivity)를 보였다(도

12b).

[0104] **7. 알칼리성 및 산화 안정성**

[0105] AEMWE에서 수산화 이온(OH^-)은 큰 반응성으로 인해서 AEM의 전도기를 분해하여 결국에는 성능을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 cell을 장기적으로 구동하기 위해선 AEM의 알칼리 안정성을 확보하는 것이 필요하다.

[0106] p(BF-TP)-Pip-x의 알칼리 안정성을 확인하기 위해 80℃, 2 M KOH 조건에서 시간이 지남에 따라 이온 전도도와 IEC의 변화를 960 시간 동안 측정하였다(도 13a). 그 결과, 960 h이 지난 후 p(BF-TP)-Pip-10의 remaining conductivity는 92.4%로 약 7%의 감소율을 보인 반면, p(BF-TP)-Pip-5는 12%, pTP-Pip는 13%의 감소율을 보였다. 하지만 디벤조퓨란이 30%가 들어간 p(BF-TP)-Pip-30같은 경우에는 80℃에서, 앞선 SW의 측정에서와 같이, 해당막이 너무나 많이 팽창을 하여 알칼라인 테스트 후에 전도도를 측정하지 못하였다.

[0107] p(BF-TP)-Pip-30을 제외한 나머지 세 막에서는 pTP-Pip < p(BF-TP)-Pip-5 < p(BF-TP)-Pip-10순으로 디벤조퓨란이 증가할수록 화학적 안정도가 증가하였다. 이러한 경향성은 앞서 언급한 모폴로지의 경향성과 일치하며, 일반적으로 모폴로지가 좋을수록 알칼리 안정도가 좋아진다고 알려져 있다. 다시 말해서 디벤조퓨란이 증가할수록 뚜렷한 상 분리(phase separation)가 나타나고 있기 때문에 수산화 이온에 의한 AEM의 열화를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 알칼라인 테스트 전과 후의 3가지 AEM의 IEC를 측정하여 해당막들의 알칼리 안정도를 추가적으로 확인하였다(도 13b). 그 결과, pTP-Pip는 약 4% 감소율을 보인 반면 p(BF-TP)-Pip-10은 2.5%의 가장 낮은 IEC 감소율을 보였다 이는 전도도의 감소 경향성과 일치하였다.

[0108] 추가적으로, p(BF-TP)-Pip-10 AEM의 IEC 대비 알칼리 안정도 와 이온전도도를 문헌에 보고된 poly(arylene)-based AEMs와 비교를 하였다(도 13c). 그 결과 p(BF-TP)-Pip-10은 높은 전도도와 함께 비교적 높은 IEC를 가지고 있음에도 불구하고 기존 poly(arylene) AEM보다 매우 우수한 화학적 안정도를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 친수성을 가진 디벤조퓨란 유닛과 소수성을 가진 *p*-터페닐 유닛 간의 우수한 상분리에 기인한다.

[0109] 다음으로, 알칼리 안정성 측정 후 세가지 막(pTP-Pip, p(BF-TP)-Pip-5, 및 p(BF-TP)-Pip-5)의 구조 변화를 ^1H NMR spectra를 이용해 확인하였다(도 14). 그 결과 모든 고분자 막에서 이중결합에 해당하는 새로운 피크가 6.5 ppm, 5.3 ppm, 4.9 ppm에서 생겼다. 이는 전도기인 피페리디늄이 OH^-에 의해서 Hofmann elimination 발생하였기 때문이다. 하지만 이러한 전도기의 분해에 기인하는 피크들이 pTP-Pip에서 뚜렷히 나타나는 것에 비해서 p(BF-TP)-Pip-5나 p(BF-TP)-Pip-10에서는 해당 피크들이 다소 약하게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 디벤조퓨란이 함유된 p(BF-TP)-Pip-x 멤브레인의 경우 전도기의 분해가 pTP-Pip에 비해서 크지 않다는 것을 의미하며, 이는 앞서 설명한 알칼리 안정도의 경향과 일치한다.

[0110] AEM에서 산화 안정성은 cell을 장기 안정성에 영향을 줄 수 있는 중요한 요인 중에 하나이다. Cell을 구동하는 조건에서 양극의 촉매에서는 hydroxide radical, peroxide radical, H_2O_2 radical 등의 다양한 자유 라디칼이 발생한다. 이러한 자유 라디칼은 전해질 막을 부식시켜 성능을 감소시킬 수 있다. 따라서 고분자 전해질 막의 높은 산화 저항성을 확보하는 것이 필요하다.

[0111] 자유 라디칼에 의한 고분자 막의 산화 안정성을 측정하기 위해 60℃에서 96시간동안 Fenton's test를 진행하였다(도 15). 그 결과 96시간 후에 4가지 막 pTP-Pip, p(BF-TP)-Pip-5, p(BF-TP)-Pip-10, p(BF-TP)-Pip-30은 각각 63%, 69%, 96%, 88% 로 pTP-Pip가 가장 큰 질량 감소를 보였다. 그 뒤로 p(BF-TP)-Pip-5, p(BF-TP)-Pip-30 순으로 질량 감소를 보였고, p(BF-TP)-Pip-10이 가장 좋은 산화 안정성을 갖는 것을 확인하였다.

[0112] 일반적으로 상분리가 뚜렷한 막의 산화 안정성이 더 높다고 알려져 있다. 그러므로, pTP-Pip나 p(BF-TP)-Pip-5의 낮은 산화 안정성은 이전 TEM이나 AFM에서 확인한 것과 같이 해당막들의 뚜렷하지 않은 상분리에 기인한다고 판단된다. 하지만 p(BF-TP)-Pip-10이나 p(BF-TP)-Pip-30은 다른 두 고분자 막 [pTP-Pip나 p(BF-TP)-Pip-5]에 비해서 보다 개선된 상분리를 보이고 있기 때문에 산화 안정성이 증가한 것으로 판단된다. 하지만, p(BF-TP)-Pip-30 같은 경우에는 우수한 상분리 특성을 갖고 있음에도 불구하고 지나치게 높은 함수율로 인해서 동일한 조건 하에서 다른 막들에 비해서 fenton's reagent를 상대적으로 더 많이 흡수할 수 있기 때문에 라디칼의 공격에 더욱 취약하여 p(BF-TP)-Pip-10 보다 오히려 낮은 산화 안정성을 보인 것으로 판단된다.

[0114] **8. 수전해 단전지 성능**

[0115] 개발된 고분자 막의 WE single-cell test를 진행하였다. 단일 셀 측정을 위해 양쪽 전극에 각각 1 M KOH 용액을 순환시키면서, 70℃의 cell 온도에서 1.35 V에서 2 V까지 voltage를 변화시키면서 측정하였다. 앞선 결과에서 가장 성능이 좋았던 p(BF-TP)-Pip-10과 대조군인 pTP-Pip를 비교하였다. 그 결과, 앞선 모폴로지와 전도도의 경향과 유사하게 p(BF-TP)-Pip-10이 pTP-Pip보다 더 좋은 셀 성능을 보였다(도 16a).

[0116] 보다 구체적으로, pTP-Pip는 1.8 V와 2.0 V에서 각 각 1089 mA cm^{-2}와 2194 mA cm^{-2}의 전류밀도를 보였으며, p(BF-TP)-Pip-10은 1.8 V에서 1309 mA cm^{-2}, 2.0 V에서 2454 mA cm^{-2}으로 디벤조퓨란이 함유된 전해질막이 1.8V에서 120%, 2.0V에서 112% 향상된 셀 성능을 보였다.

[0117] 또한, p(BF-TP)-Pip-10 membrane에 대한 single-cell long-term stability를 측정하기 위해 일정한 current를 흘려주면서 voltage의 변화를 관찰하였다. 실험은 70℃ 조건에서 200 mA cm^{-2}의 일정한 current를 흘려주며 voltage의 변화를 관찰하면서 진행하였다. 그 결과, 50 h까지 약 3 mV h^{-1}의 voltage상승 변화를 보이면서 우수한 안정성을 보였다(도 16b).

[0118] 마지막으로 p(BF-TP)-Pip-10의 수전해 성능을 문헌에 보고된 rigid-type의 non-aryl ether backbone을 가진 AEMs 및 상용화된 음이온 교환막(FAA-3-50 및 PiperION)의 수전해 셀 성능과 비교하였다(도 17 및 표 3).

표 3

[0119]

AEMs	Anode	Cathode	Condition	Performance
p(BF-TP)-Pip-10	IrO2	Pt/C (60wt%)	70℃, 1M KOH	2454 mA cm-2 at 2.0V
PiperIONTM	Ni-foam	Pt/C (40wt%)	60℃, 1M KOH	870 mA cm^{-2} at2.0V
FAA-3-50	IrO2	Pt/C (60wt%)	70℃, 1M KOH	946 mA cm^{-2} at2.0V
PFPB-QA	IrO2	Pt/C (60wt%)	70℃, 1M KOH	1531 mA cm^{-2} at2.0V
PQP-100	IrO2	Pt/C (40wt%)	85℃, 1M NaOH	1544 mA cm^{-2} at2.0V
PTP-90	IrO2	Pt/C(40wt%)	85℃, 1M NaOH	1000 mA cm^{-2} at2.2V
C-IL-100	NiFe2O4	NiFeCO	80℃, 1M KOH	550 mA cm^{-2} at2.0V
PBI	Ni foam	Ni foam	80℃15wt%KOH	500 mA cm^{-2} at2.1V
PcPBI-Nb-C2	IrO2	Pt/C (50wt%)	60℃, 1M KOH	368 mA cm^{-2} at2.1V
PDTP-10	IrO2	Pt/C(40wt%)	85℃, 1M NaOH	2000 mA cm^{-2} at2.1V
PBP-15	Ni foam	Pt/C(40wt%)	60℃, 1M KOH	1250 mA cm^{-2} at2.0V
PFTP-13	IrO2	Pt/C(46.6wt%)	80℃, 1M KOH	7680 mA cm^{-2} at2.0V

[0120] AEMWE 셀 성능은 촉매와 이오노머 들의 종류와 함량, 셀 구동 온도 등 다양한 조건에 의존하므로 절대적인 비교는 어렵지만, 이번 연구에서 만든 p(BF-TP)-Pip-10은 다른 AEM 소재들과 비교해서 2.0 V에서 매우 우수한 전지 성능을 보이는 것을 확인하였다.

[0121] 이를 통해서 개발된 p(BF-TP)-Pip-10 음이온 교환막은 수전해용 AEM 소재로 높은 가능성을 갖는 것을 확인하였다.

[0123] **<결론>**

[0124] 본 발명자는 super acid-catalyst를 사용한 축합 중합을 이용해 다양한 조성의 친수성 디벤조퓨란 유닛을 포함하는 poly(dibenzofuran-*p*-terphenyl-piperidinium) copolymer 기반의 음이온 교환막을 새로이 개발하였다. 보다 구체적으로는 *p*-터페닐 대비 디벤조퓨란의 molar ratio를 각각 5%, 10%, 30%로 조절하여 3가지의 AEM을 얻었으며, 이를 *p*-TP로만 이루어진 호모폴리머와 비교를 통해 친수성 분자인 디벤조퓨란의 역할을 확인하였다.

[0125] p(BF-TP)-Pip-10 막은 높은 WU 와 AFM과 TEM에서 확인된 잘 발달된 상분리로 인해 50.67-144.65 mS cm^{-1}의 매우 높은 이온 전도도를 보였다. 게다가 IEC의 영향을 배제한 normalized conductivity(20~80℃ 온도 조건에서 26-51.3 mS cm^{-1}) 역시 우수한 성능을 보인 것을 확인하였다.

[0126] 또한, 친수성 분자인 디벤조퓨란이 들어간 p(BF-TP)-Pip-x 막은 우수한 알칼리 안정성(2 M KOH, 80℃ 조건에서 960 h동안 92%의 전도도 유지) 및 산화안정성(60℃, 96 h 동안 96%의 막 무게 유지)을 보였으며, 이는 공중합체 내에 친수성 분자의 최적의 조성으로 인해 해당 막이 갖는 우수한 모폴로지때문이다. 이로 인해 poly(arylene) 기반의 AEM 보다 IEC대비 우수한 알칼리 안정도를 보이는 것을 확인하였다.

[0127] 게다가, p(BF-TP)-10 AEM 막을 AEMWE로 사용하여 cell을 평가하였을 때 대조군인 pTP-Pip(1089 mA cm^{-2} at 1.8 V)에 비해 120% 개선된 전력밀도(current density)(1309 mA cm^{-2} at 1.8 V)을 보였으며, 50 h동안 0.1 V의 낮은 전력 상승(voltage increasing)을, 즉 안정한 셀 유지 특성을, 보였다.

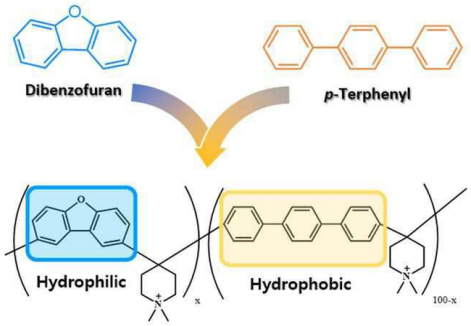
[0128] 결론적으로 친수성인 디벤조퓨란 과 소수성인 *p*-터페닐 분자를 이용해 합성된 신규 non-aryl ether type의 AEMs은 랜덤 공중합체임에도 불구하고 친수성과 소수성 영역 간의 우수한 상분리로 인해 우수한 특성을 갖는 것으로 알려진 *p*-터페닐 호모폴리머보다 개선된 성능(전도도, 알칼리 안정도, 산화 안정도, 수전해 셀 성능)을 확보하였으며, 이를 통해 친수성 디벤조퓨란이 함유된 전해질 막이 기존 AEM을 대체할 신규 소재로서 새로운 가능성을 보였다.

[0130] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

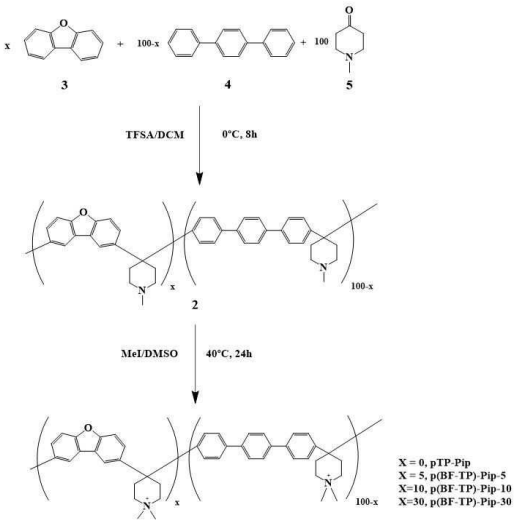
[0131] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

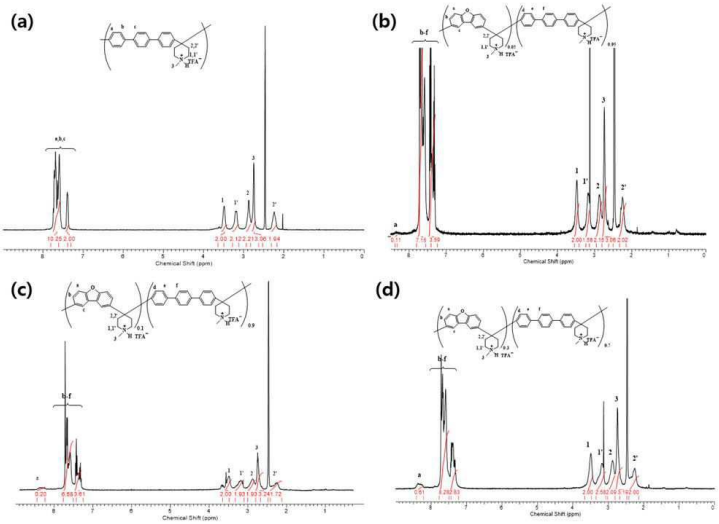
도면1



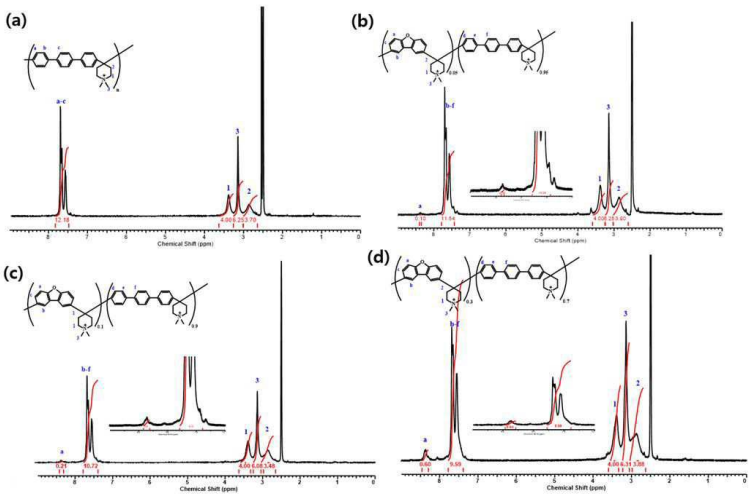
도면2


x
100-x
100
3
4
5
TFSA/DCM
0°C, 8h
2
MeI/DMSO
40°C, 24h
X = 0, pTP-Pip
X = 5, p(BF-TP)-Pip-5
X=10, p(BF-TP)-Pip-10
X=30, p(BF-TP)-Pip-30

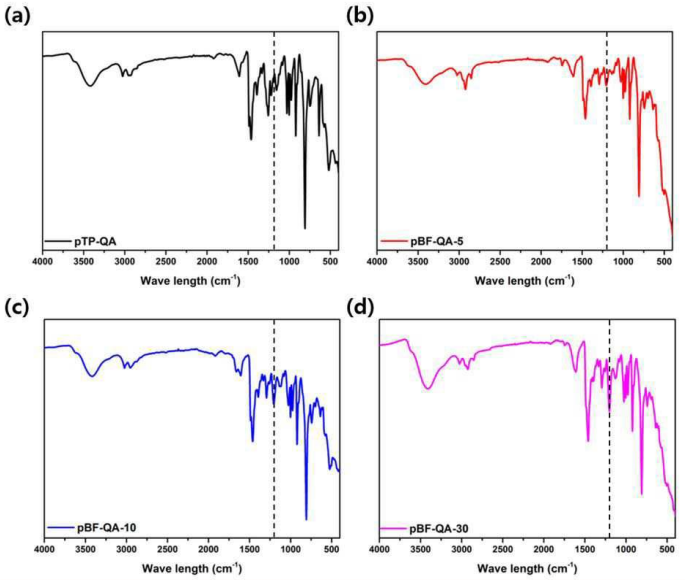
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)

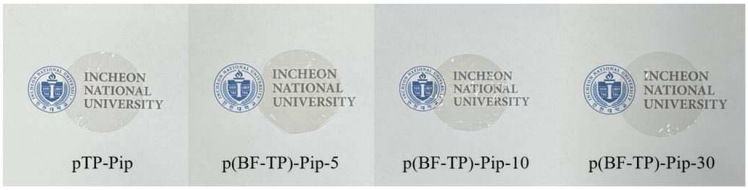
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
Chemical Shift (ppm)

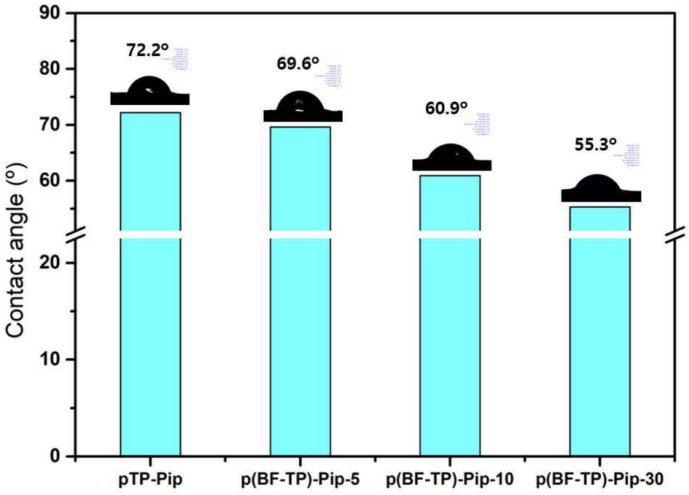
도면5


(a)
pTP-QA
(b)
pBF-QA-5
(c)
pBF-QA-10
(d)
pBF-QA-30
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wave length (cm-1)

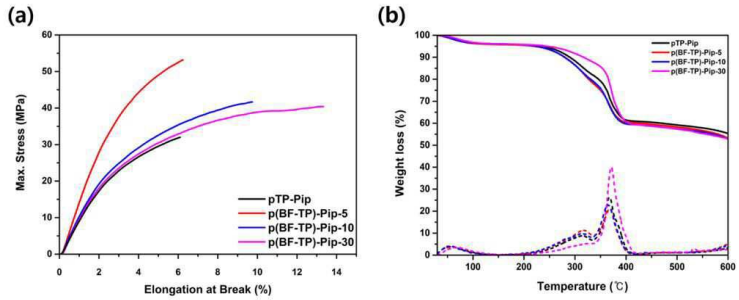
도면6


INCHEON NATIONAL UNIVERSITY
pTP-Pip
p(BF-TP)-Pip-5
p(BF-TP)-Pip-10
p(BF-TP)-Pip-30

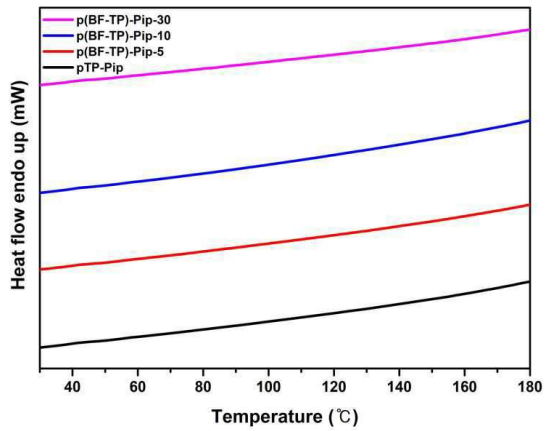
도면7


Contact angle (°)
72.2°
69.6°
60.9°
55.3°
pTP-Pip
p(BF-TP)-Pip-5
p(BF-TP)-Pip-10
p(BF-TP)-Pip-30

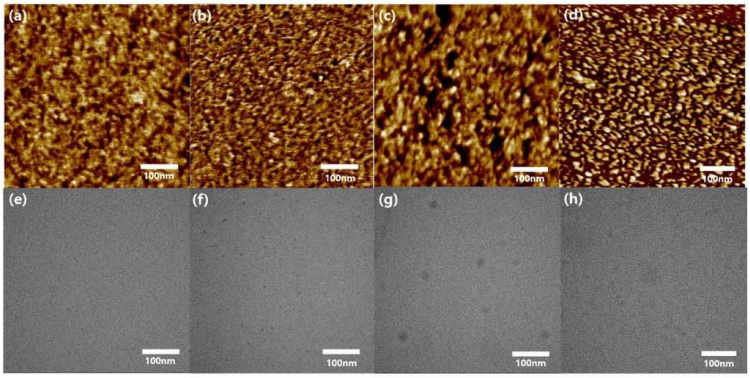
도면8


(a)
Max. Stress (MPa)
Elongation at Break (%)
pTP-Pip
p(BF-TP)-Pip-5
p(BF-TP)-Pip-10
p(BF-TP)-Pip-30
(b)
Weight loss (%)
Temperature (℃)

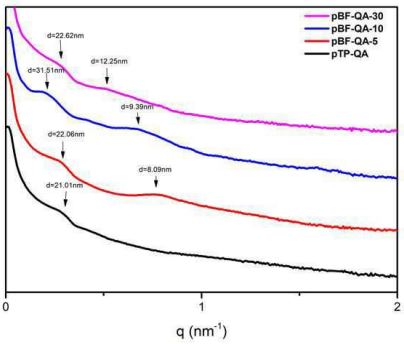
도면9


p(BF-TP)-Pip-30
p(BF-TP)-Pip-10
p(BF-TP)-Pip-5
pTP-Pip
Heat flow endo up (mW)
Temperature (℃)

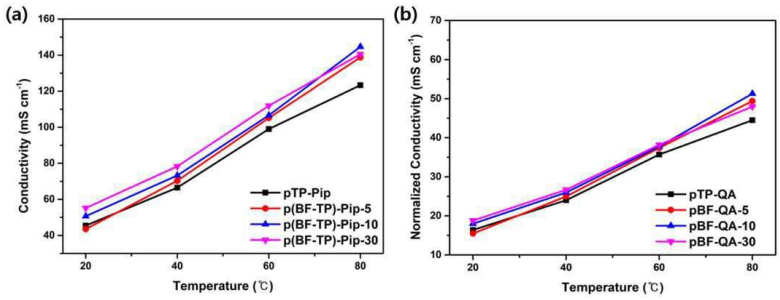
도면10



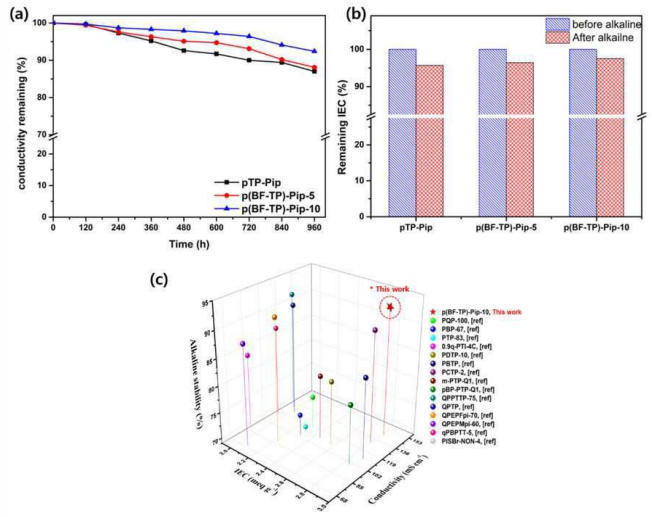
도면11



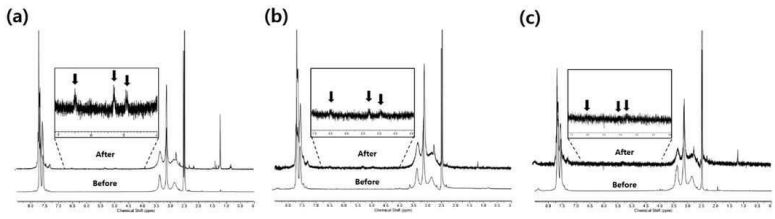
도면12



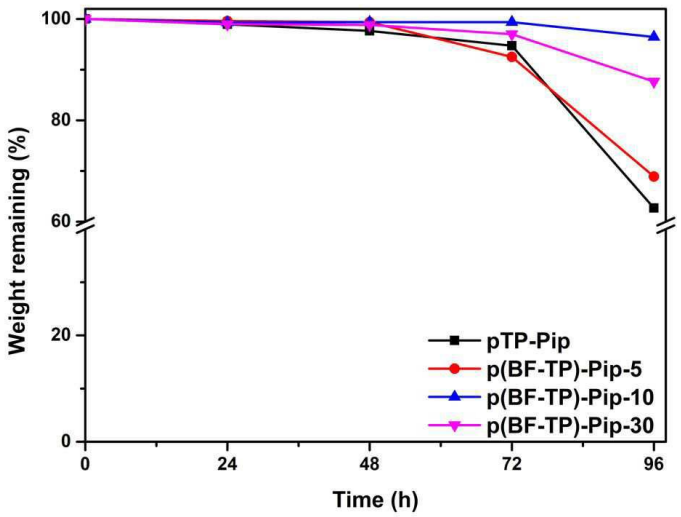
도면13



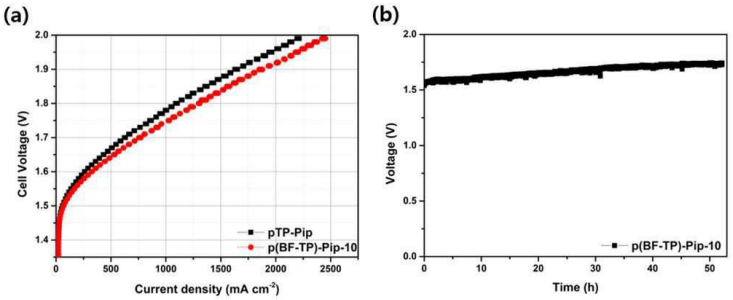
도면14



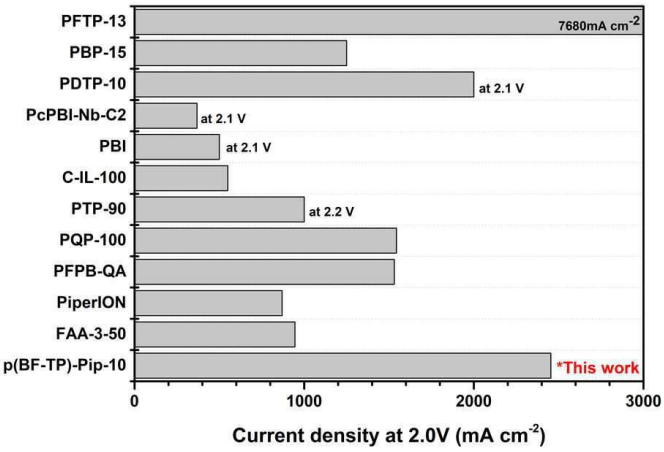
도면15



도면16


(a)
Cell Voltage (V)
Current density (mA cm-2)
pTP-Pip
p(BF-TP)-Pip-10
(b)
Voltage (V)
Time (h)
p(BF-TP)-Pip-10

도면17


PFTP-13
PBP-15
PDTP-10
PcPBI-Nb-C2
PBI
C-IL-100
PTP-90
PQP-100
PFPB-QA
PiperION
FAA-3-50
p(BF-TP)-Pip-10
7680mA cm-2
at 2.1 V
at 2.1 V
at 2.1 V
at 2.2 V
*This work
0
1000
2000
3000
Current density at 2.0V (mA cm-2)