(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월29일
(11) 등록번호 10-1435607
(24) 등록일자 2014년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 61/00* (2006.01) *C08G 75/20* (2006.01)
*C08J 5/22* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0063110
(22) 출원일자 2013년05월31일
심사청구일자 2013년05월31일
(56) 선행기술조사문헌
US20130108944 A1
US8110636 B1
LUND UNIVERSITY,2010

(73) 특허권자
**한국화학연구원**
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
**홍영택**
대전 유성구 용산2로 30, 107동 303호 (용산동, 경남아너스빌1단지)
**이장용**
대전 동구 대전로 872, 504호 (삼성동, 맑은미소아파트)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**손민**

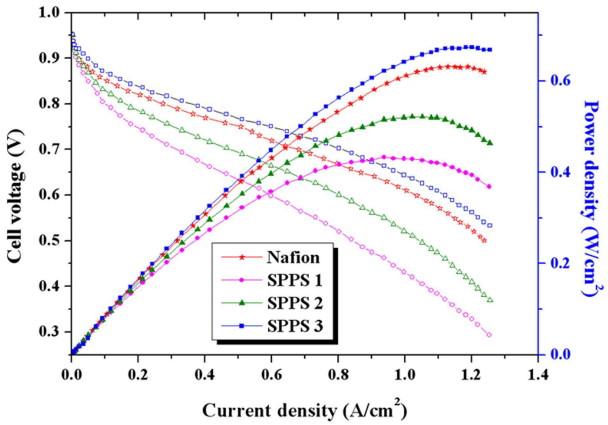
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **술폰산기가 치환된 에테르 결합이 없는 폴리페닐렌술폰 구조를 포함하는 이온전도성 고분자 및 이의 용도**

## (57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 친수성 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 소수성 반복단위를 포함하는 교차 공중합체; 상기 교차 공중합체의 제조방법; 상기 교차 공중합체를 포함하는 이온전도성 고분자; 상기 이온전도성 고분자를 포함하는 이온전도체; 상기 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로부터 성형된 전해질막 또는 분리막을 구비한 전지에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도10



(72) 발명자

**김태호**

대전광역시 유성구 노은2동 열매마을아파트 308동 1201호

**김환기**

충북 충주시 금릉로 17, 101동 1304호 (칠금동, 삼일무지개아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

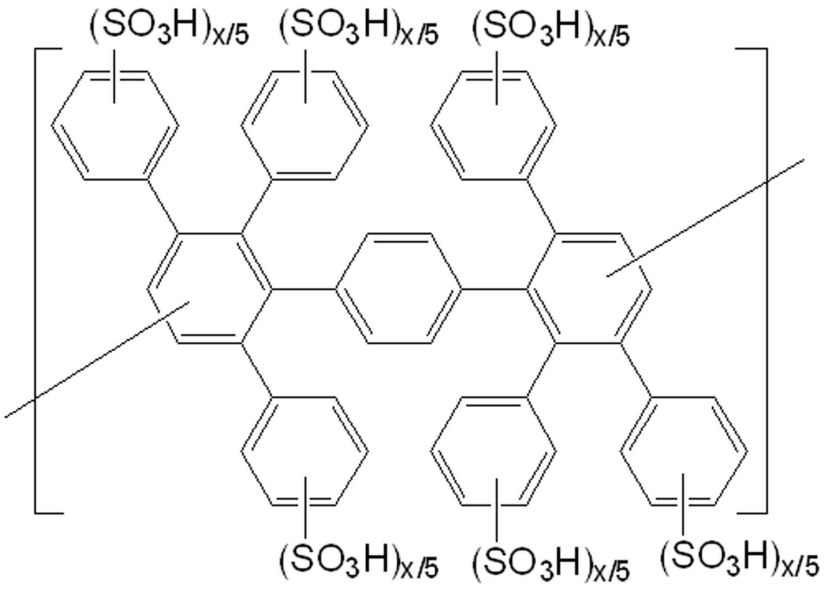
| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | KK-130 2-A0 |
| 부처명 | 산업기술연구회 |
| 연구사업명 | 기관고유사업 |
| 연구과제명 | 고효율 고내구성 연료전지 핵심 화학 소재 및 기반기술 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2013.01.01 ~ 2013.12.31 |

## *특허청구의 범위*

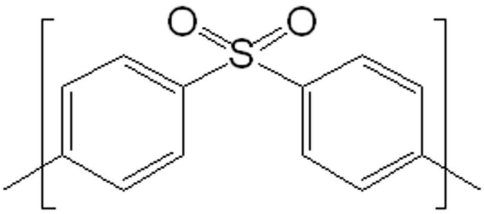
**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 친수성 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 소수성 반복단위를 포함하는 교차 공중합체:

[화학식 1]




[화학식 2]




상기 화학식 1에서 x는 0 내지 5의 정수임.

**청구항 2**

제1항에 기재된 교차 공중합체의 제조방법으로서,

2개 이상의 페닐기가 치환된 사이클로펜타디에논 2분자가 서로 파라위치에 결합된 벤젠 화합물을 준비하는 제1단계;

양 말단에 알킨기를 포함하고 술포닐기로 연결된 2개 이상의 벤젠고리를 포함하는 화합물을 준비하는 제2단계;

상기 제1단계 및 제2단계에서 준비된 화합물을 혼합하여 Diels-Alder 반응에 의해 교차 공중합체를 형성하는 제3단계; 및

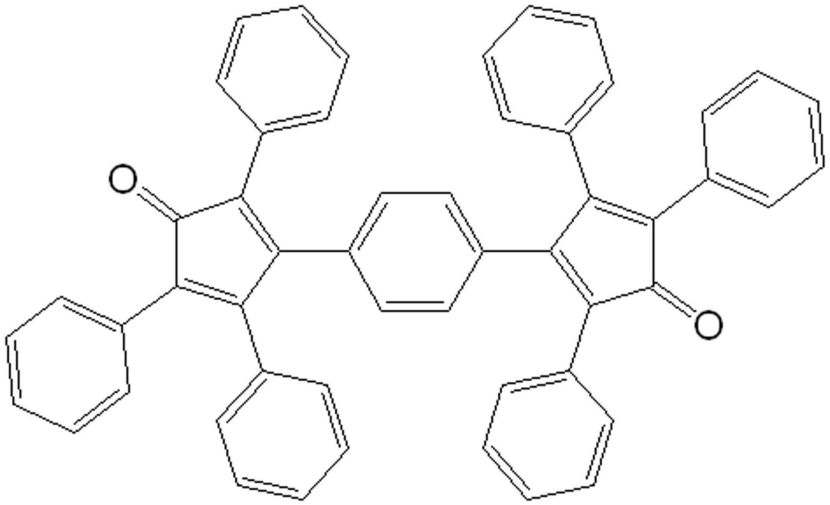
상기 제3단계의 교차 공중합체를 후술폰화하는 제4단계를 포함하는 교차 공중합체의 제조방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 제1단계의 벤젠화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 제조방법.

[화학식 3]

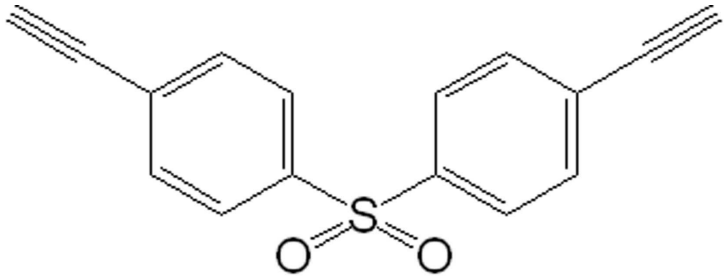


**청구항 4**

제2항에 있어서,

상기 제2단계의 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것인 제조방법.

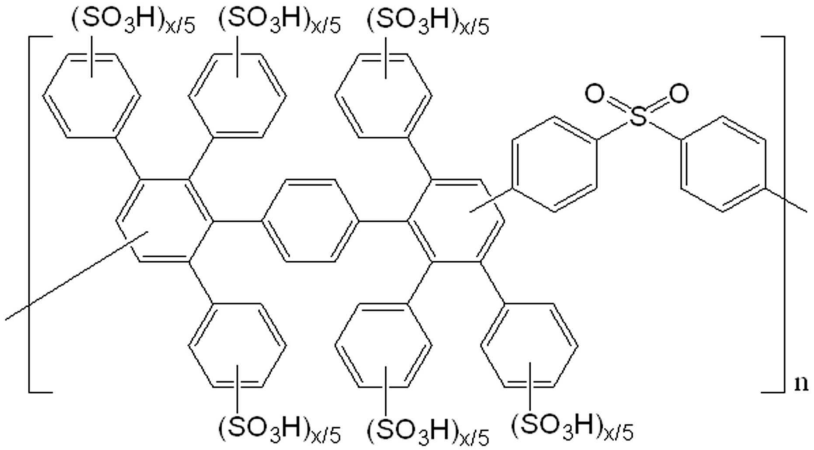
[화학식 4]



**청구항 5**

제1항에 기재된 교차 공중합체 또는 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 교차 공중합체를 포함하는 하기 화학식 5로 표시되는 이온전도성 고분자.

[화학식 5]




상기 화학식 5에서 x는 0 내지 5의 정수임.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 술폰산기의 함량은 20 내지 40%인 것인 이온전도성 고분자.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 고분자는 50,000 내지 300,000의 분자량을 갖는 것인 이온전도성 고분자.

**청구항 8**

제5항에 기재된 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로 형성된 성형체인 이온전도체.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 성형체는 전해질막, 분리막 또는 수처리막인 것인 이온전도체.

**청구항 10**

제5항에 기재된 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로부터 성형된 전해질막 또는 분리막을 구비한 전지.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

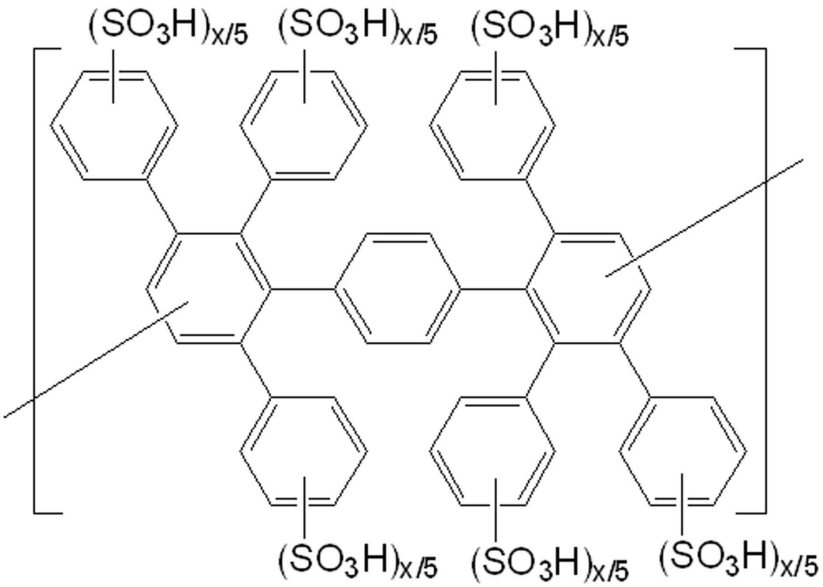
상기 전지는 양성자 교환막 연료전지, 직접 메탄올 연료전지 또는 산화환원 흐름 전지인 것인 전지.

# 명 세 서

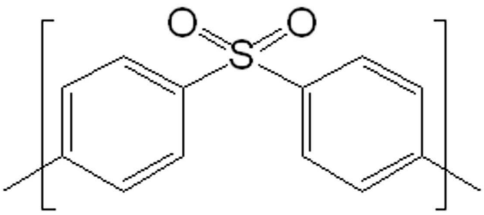
## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 친수성 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 소수성 반복단위를 포함하는 교차 공중합체; 상기 교차 공중합체의 제조방법; 상기 교차 공중합체를 포함하는 이온전도성 고분자; 상기 이온전도성 고분자를 포함하는 이온전도체; 상기 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로부터 성형된 전해질막 또는 분리막을 구비한 전지에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]

[0003] 


[0004] [화학식 2]

[0005] 


## 배 경 기 술

[0006] 연료전지는 연료의 화학적 에너지를 직접 전기적 에너지로 변환시키는 에너지 전환 장치로써 높은 에너지 효율성과 오염물 배출이 적은 친환경적인 특징으로 차세대 에너지원으로 연구 개발되어져 왔다. 고분자 전해질막을 포함하는 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell a.k.a. polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC)은 낮은 작동온도, 고체 전해질 사용으로 인한 누수문제 배제, 빠른 구동 등의 장점으로 휴대용, 차량용 및 가정용 전원장치로 각광받고 있다.

[0007] 일반적으로 고분자 전해질 연료전지에서 사용되는 전해질막은 불소화된(perfluorinated) 고분자 전해질과 탄화수소계(hydrocarbon) 고분자 전해질로 나눌 수 있다. 상기 불소화된 고분자 전해질은 탄소-불소(C-F) 간의 강한 결합력과 불소원자의 특징인 가림(shielding) 효과로 화학적으로 안정하며, 기계적인 물성도 우수하고, 특히 수소이온 교환막으로써 전도성이 우수하여 현재 고분자 전해질형 연료전지의 고분자막으로 상용화되고 있다. 미국 듀퐁사(DuPont)로부터 상용화되고 있는 상품인 나피온(Nafion, 퍼플루오르화 술폰산 중합체)은 수소이온 교환막의 대표적인 예로서, 이온전도도, 화학적 안정성 및 이온 선택성 등이 우수하여 현재 가장 널리 사용되고 있다. 예컨대, 나피온은 일반적으로 높은 상대습도(relative humidity; RH) 및 낮은 온도에서 우수한 화학안정성 및 양성자전도도를 나타낸다. 그러나, 나피온으로 대표되는 불소화된 고분자 전해질막은 상기한 우수한 성능에 반

하여 80℃ 이상의 온도에서 고분자막의 효율이 감소하므로 구동온도(0 내지 80℃)가 제한되며, 높은 비용으로 인해 산업적 이용도가 낮으며, 메탄올과 같은 연료가 고분자막을 통과하는 연료 투과도(즉, 메탄올 투과성(methanol crossover))가 높다는 단점을 갖는다. 이는 저비용 고성능의 비불소화 고분자(예컨대 탄화수소 고분자) 양성자전도성 물질의 개발을 자극하였다.

[0008] 이러한 노력의 일환으로 폴리포스파진(polyphosphazenes), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르술폰(poly(ether sulfone)) 및 폴리에테르케톤(poly(ether ketone))과 같은 고분자 패밀리를 이용하여 연료전지에 적용하기 위한 막을 제조하였다. 상기 고분자들은 연료전지의 구동환경에서 높은 열적, 산화 및 화학적 안정성을 나타냄으로 연료전지에 활용될 수 있는 가능성을 갖는다. 그러나, 대부분의 탄화수소 고분자는 나피온의 성능에 가까운 우수한 열적 안정성을 가지기는 하나, 주쇄에 결합된 산성 작용기를 갖는 구조와 친핵체에 의해 공격받기 쉬운 에테르결합을 포함함으로 인해 상용화되고 있는 나피온에 가까운 화학적 안정성은 확보하기 어렵다. 따라서, 연료전지에 사용되는 고분자 전해질막은 연료전지 구동시 요구되는 조건에서 안정해야 하므로 이들 중 사용가능한 고분자는 방향족 폴리에테르(aromatic polyether; APE) 등으로 매우 제한된다.

[0009] 또한 연료전지 구동 시 가수분해, 산화, 환원반응 등이 고분자막의 분해를 야기하여 연료전지의 성능을 저하시킨다. 따라서, 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 계열의 폴리아릴렌에테르(polyaryleneether) 고분자는 우수한 화학적 안정성과 기계적 물성으로 인해 이를 연료전지에 적용하기 위해 연구되어 왔다.

[0010] 이온전도성을 향상시키기 위한 방법으로 친수성 작용기를 도입한 고분자를 제조하는 방법이 이용되고 있다. 미국특허 제4,625,000호는 고분자 전해질막으로 폴리에테르술폰(polyethersufone)의 후처리 술폰화(post-sulfonation) 공정에 대하여 개시하고 있다. 상기 문헌에 개시된 후처리 술폰화 방법은 황산(sulfuric acid)과 같은 강산을 술폰화제로 사용하고, 술폰산기(sulfonic acid group, $-SO_3H$)가 고분자 골격에 무작위로 도입되므로 술폰산기의 분포, 위치, 수 등의 제어가 어렵다.

[0011] 또한, 유럽특허 제1,113,517 A2호는 술폰산기를 가진 블록, 술폰산기를 가지지 않는 블록으로 구성된 블록 공중합체 고분자 전해질막에 대하여 개시하고 있다. 지방족(aliphatic) 블록과 방향족(aromatic) 블록으로 구성되어진 블록 공중합체를 강산인 황산을 사용하여 후처리 술폰화하므로, 술폰화 과정에서 지방족 고분자의 화학결합이 분해되는 등의 문제점이 있고, 방향족 블록을 구성하는 환에 술폰산기가 무작위로 도입되어 고분자 골격 내 술폰산기의 위치, 수 등의 제어가 어려웠다.

[0012] 한편, 일본공개특허공보 제2003-147074호는 플루오렌(fluorene) 화합물이 포함되어 있는 공중합체를 클로로황산(chlorosulfonic acid, $HSO_3Cl$), 또는 황산을 사용하여 술폰산기를 고분자의 플루오렌에 도입하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 상기 방법에서는 플루오렌(fluorene) 화합물을 구성하는 환에 술폰기가 무작위로 도입된다.

[0013] 전술한 종래기술에서 제시한 고분자 술폰화 방법들은, 상용화된 나피온(Nafion, Dupont)과 유사한 수소이온 전도도를 구현하고자 술폰산기 함량(술폰화도; DS, Degree of sulfonation)을 증가시킬 경우, 전해질막의 물 함량 및 메탄올 함량이 지나치게 증가해 전해질막이 메탄올에 용해되는 등 전해질막의 기계적 집적도를 현저히 떨어뜨려 연료전지 구동시 요구되는 전해질막의 물성을 충족시키지 못했다.

[0014] 한편, Fujimoto 등은 Macromolecules에 개재한 논문(Macromolecules, 2005, 38: 5010-5016)을 통해 종래의 열가소성 플라스틱(thermoplastic)을 술폰화하는 경우 비용을 낮추고 열안정성을 향상시킬 수 있으나, 이온전도성 및 화학적 안정성이 나피온 보다 낮은 점을 개선하기 위하여 온전한 방향족 고분자 제조하고 이를 후술폰화하여 이온전도성 고분자를 생산하였다. 그러나 상기 고분자는 열화학적 안정성은 향상된 반면, 강직한 화학구조로 인해 막으로 성형이 용이하지 못하였다.

## 발명의 내용

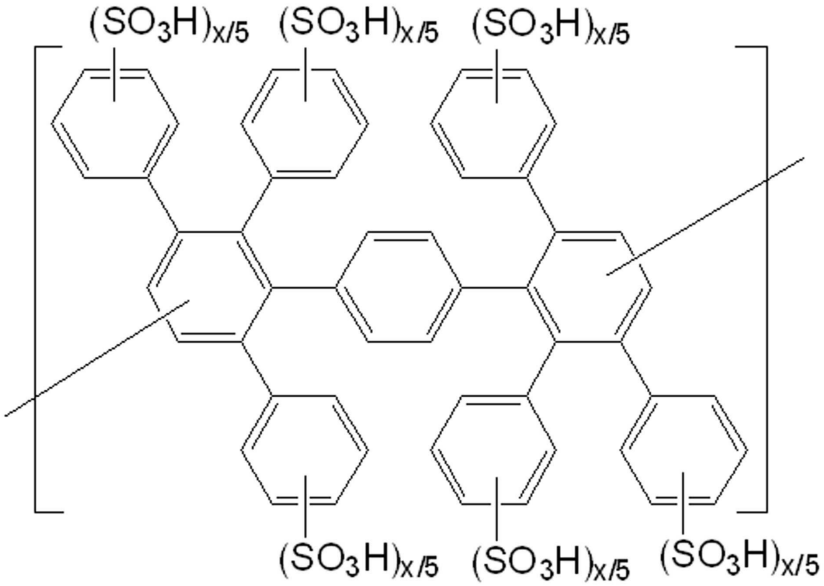
### 해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 종래 온전한 방향족 고분자를 후술폰화여 제조한 이온전도성 고분자가 오직 탄소-탄소 결합으로만 구성되어 골격강도가 강직하고 이로 인해 막으로 성형시 부스러지는 단점을 나타내며, 술폰화 위치 및 정도를 조절하기 어려운 점을 해결하고자 하는 것이다.

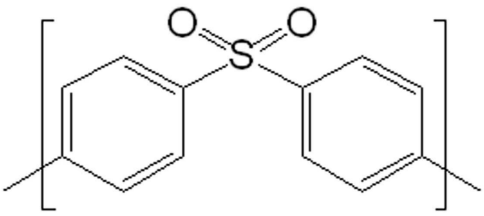
## *과제의 해결 수단*

[0016] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 친수성 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 소수성 반복단위를 포함하는 교차 공중합체를 제공한다:

[0017] [화학식 1]

[0018] 


[0019] [화학식 2]

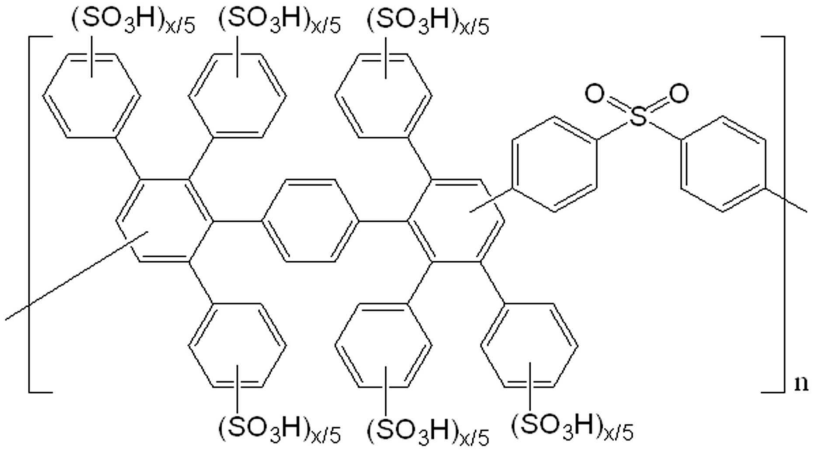
[0020] 


[0021] 상기 화학식 1에서 x는 0 내지 5의 정수임.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 교차 공중합체의 제조방법으로서, 2개 이상의 페닐기가 치환된 사이클로펜타디에논 2분자가 서로 파라위치에 결합된 벤젠 화합물을 준비하는 제1단계; 양 말단에 알킨기를 포함하고 술포닐기로 연결된 2개 이상의 벤젠고리를 포함하는 화합물을 준비하는 제2단계; 상기 제1단계 및 제2단계에서 준비된 화합물을 혼합하여 Diels-Alder 반응에 의해 교차 공중합체를 형성하는 제3단계; 및 상기 제3단계의 교차 공중합체를 후술 폰화하는 제4단계를 포함하는 교차 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0023] 나아가, 본 발명은 상기 교차 공중합체를 포함하는 하기 화학식 5로 표시되는 이온전도성 고분자를 제공한다:

[0024] [화학식 5]



[0025]

[0026] 상기 화학식 5에서 x는 0 내지 5의 정수임.

[0027] 더 나아가, 본 발명은 상기 본 발명의 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로 형성된 성형체인 이온전도체를 제공한다. 상기 성형체는 전해질막, 분리막 또는 수처리막일 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로부터 성형된 전해질막 또는 분리막을 구비한 전지를 제공한다.

[0029] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0030] 본 발명은 종래 온전한 방향족 고분자를 후술폰화여 제조한 이온전도성 고분자가 오직 탄소-탄소 결합으로만 구성되어 골격강도가 강직하고 이로 인해 막으로 성형시 부스러지는 단점을 나타내며, 술폰화 위치 및 정도를 조절하기 어려운 점을 해결하기 위해, 소수성 부분에 술폰산기를 도입하여 유연성을 부여하면서도 술폰산기에 인접하지 않은 벤젠고리에 선택적으로 술폰산기가 도입되도록 함으로써, 친수성 및 소수성 부분이 교차하는 상분리능이 향상된 이온전도성 고분자를 제공하며, 상기 고분자는 반응성이 높은 에테르기 등을 배제함으로써 열적 및 화학적 안정성을 향상시켰으며, 대신 주쇄에 술포닐기를 도입하여 유연성을 부여한 것이 특징이다.

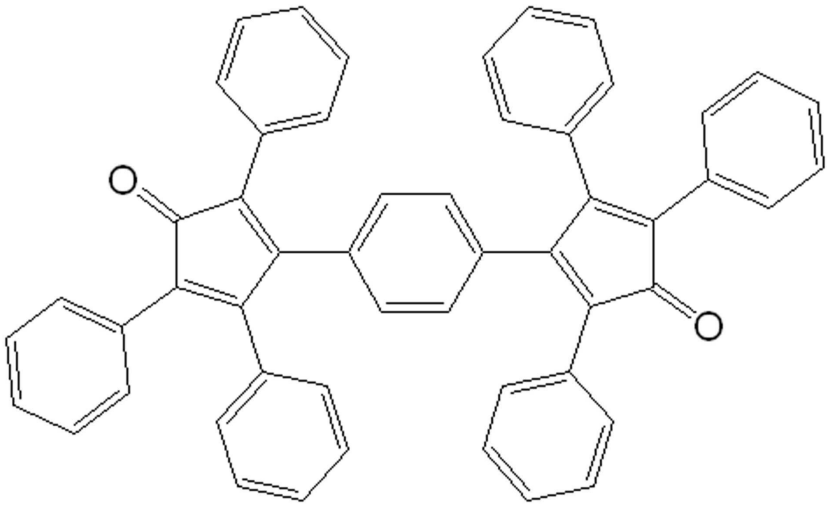
[0031] 또한 상기 본 발명에 따른 이온전도성 고분자는 소수성 부분과 친수성 부분이 교차하도록 제조되며, 이는 탄소-탄소 결합으로 직접 연결된 벤젠고리를 포함하는 주쇄에 상기 각 벤젠고리는 복수개 치환된 페닐기를 포함하며, 소수성 부분은 유연성을 부여하기 위하여 도입된 술포닐기로 연결된 벤젠고리를 포함함으로써 중합반응 이후 술폰화를 진행하는 경우 상기 술포닐기에 인접한 벤젠고리와 주쇄를 구성하는 내부 벤젠고리를 제외한 펜던트 페닐기에 선택적으로 술폰산기가 도입되는 후술폰화에 의해 달성되는 것이 특징이다. 나아가 상기 후술폰화시 사용되는 클로로술폰산의 양에 의해 술폰산기의 함량이 달라지는 것이 특징이다.

[0032] 본 발명에 따른 교차 공중합체의 제조방법은 2개 이상의 페닐기가 치환된 사이클로펜타디에논 2분자가 서로 파라위치에 결합된 벤젠 화합물을 준비하는 제1단계; 양 말단에 알킨기를 포함하고 술포닐기로 연결된 2개 이상의 벤젠고리를 포함하는 화합물을 준비하는 제2단계; 상기 제1단계 및 제2단계에서 준비된 화합물을 혼합하여 Diels-Alder 반응에 의해 교차 공중합체를 형성하는 제3단계; 및 상기 제3단계의 교차 공중합체를 후술폰화하는 제4단계를 포함한다.

[0033] 바람직하게 상기 제1단계의 벤젠화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있으며, 상기 제2단계의 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다. 그러나 상기 화합물에 제한되는 것은 아니며, 각각 디엔

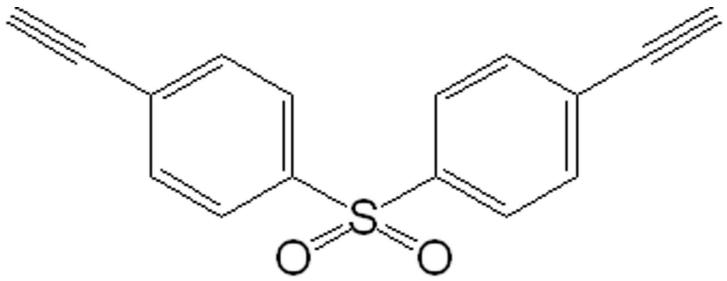
(diene) 또는 디에노파일(dienophile)을 포함하여 Diels-Alder 반응에 의해 주쇄에 탄소-탄소 결합으로 연결되고 복수개의 페닐기가 치환된 벤젠고리를 포함하는 부분과 술포닐기로 결합된 벤젠고리를 포함하는 부분을 반복단위로 포함하는 교차 공중합체를 형성할 수 있는 화합물이면 제3단계 Diels-Alder 반응을 위한 반응물로서 사용될 수 있다.

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] 상기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물은 각각 상용화된 것을 구입하거나, 당업계에 공지된 방법으로 합성하여 준비할 수 있다.

[0039] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 1,4-디아이오도벤젠과 페닐아세틸렌의 소노가시라 커플링 반응, 산화반응 및 수산화칼륨을 촉매로 하는 1,3-디페닐아세톤과의 축합반응을 차례로 수행하여 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 1,4'-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논)벤젠(BTPCPB)을 합성하였다. 또한 페닐설파이드와 아세틸클로라이드의 프리델-크래프트 아실화 반응, $POCl_3$과의 반응에 의한 비스-클로로알데하이드의 형성, NaOH를 이용한 알킨화 및 mCPBA와의 산화반응을 차례로 수행하여 상기 화학식 4로 표시되는 화합물, 비스(4-에티닐페닐)술폰(BEPS)을 합성하였다. 이후, 상기 합성된 두 가지 화합물을 반응물로 Diels-Alder 반응을 수행하여 교차 공중합체를 형성하고 클로로황산으로 후술폰화하여 측쇄에 치환된 펜던트 페닐기에 선택적으로 술폰산기를 도입하여 친수성을 부여함으로써 이온전도성을 갖는 공중합체를 제조하였다.

[0040] 본 발명의 용어 "Diels-Alder 반응"은 고리형 화합물(cyclic compounds)를 합성하는 방법의 하나로, 단일 단계의 일관된 경로(one-step, concerted pathway)에 의해 하나 이상의 불포화 화합물의 고리화를 의미한다. 상기 Diels-Alder 반응은 이온성 또는 자유라디컬의 특성이 없거나 매우 적은 불포화 화합물의 고리화에 이용될 수 있다. Diels-Alder 반응의 두 반응물은 각각 디엔(4개 파이 전자의 공액계(conjugated system)) 및 디에노파일(2개 파이 전자의 공액계)로서, 상기한 바와 같이 불포화 결합을 포함하며, 상기 불포화 결합은 탄소-탄소 또는 탄소-이외 원자의 이중 또는 삼중 결합일 수 있다.

[0041] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 1,4'-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논)벤젠과 비스(4-에티닐페닐)술폰 간의 Diels-Alder 반응을 통해 중합체를 형성하였으며, 이때 1,4'-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논)벤젠의 사이클로펜타디에논 부분이 디엔(diene)으로 비스(4-에티닐페닐)술폰의 에티닐 부분이 디에노파일(dienophile)로 작용하여 반응이 수행될 수 있다. 따라서, 각각의 화합물은 분자의 양말단에 디엔 및 디에노파

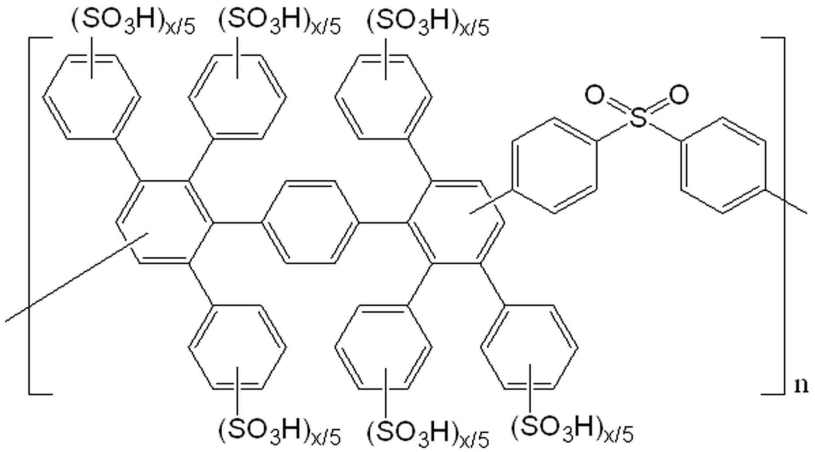
일을 포함하므로, 연쇄적인 반응에 의해 상기 두 가지 분자가 교차결합된 교차 공중합체를 획득할 수 있다.

[0042] 마지막으로 제4단계의 후술폰화는 선택적으로 주쇄가 아닌 측쇄에 치환된 페닐기에 선택적으로 술폰산기를 도입하여 친수성을 부여함으로써 상기 제3단계에서 제조된 교차 공중합체가 부분적으로 친수성을 갖도록 함으로써 상분리능 및 이온전도성을 향상시킬 수 있다. 이때, 사용되는 클로로술폰산의 양을 조절함으로써 도입되는 술폰산기의 함량을 조절할 수 있다.

[0043] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 2.5 g의 교차 공중합체 PPS을 각각 0.69 g, 0.92 g 및 1.16 g의 클로로술폰산과 반응시켜 각각 23%, 29% 및 38%의 함량으로 술폰산기를 포함하는 이온전도성 교차 공중합체를 제조하였다.

[0044] 또한 본 발명은 상기 교차 공중합체 또는 상기 방법으로 제조된 교차 공중합체를 포함하는 하기 화학식 5로 표시되는 이온전도성 고분자를 제공한다.

[0045] [화학식 5]

[0046] 


[0047] 상기 화학식 5에서 x는 0 내지 5의 정수임.

[0048] 상기 본 발명에 따른 이온전도성 고분자는 친수성 부분에 치환된 술폰산기를 10 내지 50 몰%(또는 질량%, 단위 펜던트 페닐기 당 치환수 등)의 함량으로 포함하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 화학식 5에서 x는 1 내지 5인 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 술폰산기의 함량이 10% 미만인 경우에는 이온전도도가 거의 없으며, 50%를 초과하는 경우에는 고분자가 물에 녹아 실제 분리막으로서 작용할 수 없게 된다. 보다 바람직하게 상기 술폰산기의 함량은 20 내지 50%, 보다 바람직하게는 20 내지 40%일 수 있다.

[0049] 바람직하게 본 발명에 따른 교차 공중합체의 분자량은 10,000 내지 1,000,000의 Mn(수평균 분자량; number-average molecular weight) 또는 10,000 내지 10,000,000의 Mw(중량평균 분자량; weight-average molecular weight)의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 10,000 내지 300,000의 Mn 또는 10,000 내지 2,000,000의 Mw를 갖는 것일 수 있다. 분자량이 낮은 경우 예컨대, 10,000 이하인 경우, 필름 형성이 어려우며, 수분 함유량이 증대되고 라디칼의 공격에 쉽게 분해되어 전도도 및 내구성이 감소할 수 있다. 반면, 분자량이 높은 경우 예컨대, 1,000,000 이상인 경우, 급격히 증대된 점도로 인해 고분자 용액의 제조 및 필름으로의 성형이 어려워져 막 제조 공정이 불가능해질 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 이온전도성 고분자는 술폰산기 또는 이의 알칼리 금속염을 포함하는 이온전도체를 제공한다.

[0051] 본 발명에 따른 이온전도성 고분자 또는 블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물로부터 성형체를 형성할 수 있다. 상기 성형체의 비제한적인 예로는 전해질막, 분리막 또는 수처리막이 있다.

[0052] 상기 본 발명의 수지 조성물은 필요에 따라 산화방지제, 열안정제, 윤활제, 점착부여제, 가소제, 가교제, 소포제, 분산제 등 각종 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물은 이를 압출하고 방사, 압연 또는 캐스트 등의 임의의 방법으로 섬유 또는 필름 등의 형태로 성형체로 제조할 수 있다.

[0054] 예를 들어, 본 발명의 이온전도성 고분자 또는 블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 성형하여 전해질막을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 블록 공중합체를 N-메틸피롤리돈(Nmethylpyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드 또는 디메틸아세트아미드 등과 같은 용매에 용해시키고, 상기 용액을 유리판 등의 플레이트에 부어 부착된 고분자를 건조시켜 수 내지 수백 ㎛, 바람직하게 10 내지 120 ㎛, 보다 바람직하게 50 내지 100 ㎛ 두께의 필름을 얻은 다음 플레이트로부터 탈착하여 제조할 수 있다. 상기 제시한 용매는 예시일 뿐 본 발명의 범위가 이에 제한되지 않으며, 고분자를 용해시키고 건조조건에서 증발될 수 있는 것이면 통상의 유기용매를 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 고분자 제조시 사용된 유기용매와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명의 구체적인 실시예에 의하면, 상기 제조된 고분자를 DMAc 및/또는 DMSO에 녹여 유리판 위에 부어 주고 60 내지 100℃, 바람직하게 70 내지 90℃에서 12 내지 36시간, 바람직하게 18 내지 30시간 동안 건조하여 막을 얻을 수 있다. 상기 건조는 질소분위기 하에서 할로겐램프를 사용하여 수행될 수 있다. 수득한 막은 황산용액과 증류수로 차례로 세척하여 프로톤 형태의 고분자 막으로 전환시킬 수 있다.

[0056] 따라서, 본 발명에 따른 고분자 막 제조방법은 반응물로서 술폰산기 또는 이의 알칼리염이 치환된 고분자를 이용할 수 있고, 이후 황산으로의 추가적인 세척과정에 의해 간편하게 프로톤 형태로 전환시킬 수 있다. 반면, 종래의 고분자 막 제조방법은 중합도를 높이기 위하여 친수성 단량체에 치환된 나트륨 염 형태의 술폰산기를 2단계에 걸쳐 알킬 또는 알콕시기로 보호하는 단량체를 사용하였다. 따라서, 이와 같은 추가적인 공정을 필요로 하였다. 그러나, 본 발명의 제조방법에 따르면 이러한 치환기 보호를 위한 과정을 필요로 하지 않으므로 합성 단계를 간소화할 수 있으며, 더불어 이에 따른 현저한 비용 절감 효과를 얻을 수 있다.

[0057] 상기 본 발명에 따른 성형체 즉, 본 발명에 따른 이온전도성 고분자 또는 블록 공중합체를 포함하는 고분자 막은 전지용 전해질막 또는 분리막으로 사용될 수 있다.

[0058] 본 발명은 상기 이온전도성 고분자를 포함하는 수지 조성물로부터 성형된 전해질막을 구비한 전지를 제공한다.

[0059] 본 발명에 따른 이온전도성 고분자 또는 블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물로부터 성형된 전해질막은 높은 수소이온 전도도와 기계적 강도 및 우수한 화학적 안정성을 가지므로 수소이온 전해질막으로 사용될 수 있으며, 특히 고온에서도 안정하여 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell a.k.a. polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC), 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell; DMFC) 또는 산화환원 흐름 전지(redox flow battery)에 이온교환막으로 사용될 수 있다.

## *발명의 효과*

[0060] 본 발명의 교차 공중합체는 탄소-탄소 결합으로 연결된 벤젠으로 구성되는 주쇄 및 상기 주쇄를 구성하는 벤젠고리 상에 술폰산기를 포함하는 페닐기가 치환된 친수성 부분을 포함함으로써 열적 및 화학적 강도를 부여하되 유연성이 결여되어 막 제조시 부스러지는 것을 방지하기 위하여 소수성 부분에 술포닐기로 연결된 벤젠고리를 포함한다. 한편, 상기 교차 공중합체로부터 제조된 고분자막은 상용화되고 있는 나피온과 유사한 양성자 전도도, 이온교환능 및 물 흡수율을 나타내면서 우수한 열화학적 안정성을 가지므로 연료전지용 전해질막으로 이용할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0061] 도 1은 본 발명에 따른 BTPCPB 및 BEPS 단량체의 합성과정을 개략적으로 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명에 따른 PPS 및 SPPS 고분자의 합성과정을 개략적으로 나타낸 도이다. 구체적으로 Diels-Alder 반응에 의해 BTPCPB 및 BEPS 단량체로부터 PPS 고분자를 합성한 후 클로로황산으로 술폰화하여 SPPS를 제조하였다. 이때, 반응시키는 클로로황산의 양을 조절하여 술폰산기의 함량이 조절된 일련의 SPPS를 제조하였다(SPPS 1 내지 SPPS 3).

도 3은 본 발명에 따른 (a) BTPCPB 및 (b) BEPS 단량체의 $^{1}H$ NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명에 따른 (a) PPS 및 (b) SPPS 고분자의 $^{1}H$ NMR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명에 따른 고분자들의 열중량분석 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 본 발명에 따른 고분자들의 80℃에서 IEC 및 물흡수율을 나피온 211과 비교하여 나타낸 도이다.

도 7은 본 발명에 따른 고분자들의 80℃에서 상대습도(relative humidity; RH)에 따른 양성자전도도를 나피온 211과 비교하여 나타낸 도이다.

도 8은 본 발명에 따른 고분자들의 80% RH에서 온도에 따른 양성자전도도를 나피온 211과 비교하여 나타낸 도이다.

도 9는 본 발명에 따른 고분자들의 막분해율을 나타낸 도이다. 4 ppm Fe2+ 펜톤 시약을 이용하여 가속화된 화학적 분해테스트를 수행하였으며, 대조군으로는 나피온 211을 사용하였다.

도 10은 본 발명에 따른 고분자 막을 구비한 전지의 성능을 나타낸 도이다. 분극과 전력밀도를 전류밀도의 함수를 나타내었다. 대조군으로는 나피온 211을 사용하였다. 본 발명에 따른 SPPS 3 고분자 막을 구비한 전지는 전체 전류밀도 구간에 있어서 나피온 211을 구비한 전지에 비해 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0062] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 효과를 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0063] **실시예 1: 물질**

[0064] 1,4-디아이오도벤젠(1,4-diiodobenzene), 페닐아세틸렌(phenylacetylene), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐 디클로라이드(bis(triphenylphosphine)palladium dichloride), 요오드화 구리(copper iodide), 오르소-과요오드산(ortho-periodic acid), 1,3-디페닐아세톤(1,3-diphenylacetone), 아세틸클로라이드(aetylchloride), 염화알루미늄(aluminium chloride), m-클로로퍼벤조산(m-chloroperbenzoic acid), 트리데틸아민(triethylamine), 페닐설파이드(phenyl sulfide), 빙초산(glacial acetic acid), 클로로황산(chlorosulfuric acid), m-클로로퍼록시벤조산(m-chloroperoxybenzoic acid; mCPBA), 수산화나트륨(sodium hydroxide) 및 수산화칼륨(potassium hydroxide)은 시그마-알드리치와 TCI로부터 구입하여 그대로 사용하였다. 다른 상업적으로 구입가능한 용매들 예컨대, 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 이황화탄소(carbon disulfide), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디클로로메탄(dichloromethane; MC), 에틸에테르(ethyl ether), 디페닐에테르(diphenyl ether), 에틸아세테이트(ethyl acetate), n-헥산(n-hexane), 클로로포름(chloroform), 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 물은 별도의 정제없이 사용하였다.

[0065] **실시예 2: 1,4'-비스(2-페닐에티닐)벤젠의 합성**

[0066] 질소하에서 자석교반기를 구비한 3구 플라스크에 1,4-디아이오도벤젠(10 g, 0.03 mol), 페닐아세틸렌(8.10 g, 0.08 mol), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐 디클로라이드(1.066 g, 1.52 mmol) 및 요오드화구리(0.576 g, 3.04 mmol)를 실온에서 THF(40 ml)에 혼합하였다. 상기 혼합용액에 트리에틸아민 80 ml을 한방울씩 첨가하였다. 이후, 반응물을 실온에서 20시간 동안 교반하였다. TLC로 반응이 종료되었음을 확인하고, 혼합물을 200 ml MC에 붓고 20분간 교반하였다. 유기층을 물(100 ml×3)로 세척하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조하고 증발시켜 생성물을 수득하였다. 조생성물을 MC와 메탄올 혼합물로부터 단순 재결정으로 정제하였다. 생성물을 여과하고 진공으로 60℃에서 24시간 동안 건조시켰다(수율 75%).

[0067] **실시예 3: p-디(페닐글리옥살릴)벤젠의 합성**

[0068] 188 ml 빙초산으로 1,4-비스(2-페닐에티닐)벤젠(3.5 g, 0.025 mol)과 오르소-과요오드산(5.7 g, 0.025 mol)을 플라스크에 용해시켰다. 상기 혼합물을 55℃에서 20시간 동안 교반하였다. 반응 후, 혼합물을 물/클로로포름(200 ml/100 ml) 혼합물에 부었다. 유기층을 5 중량% 중탄산나트륨 수용액(100 ml)과 물(100 ml×2)로 세척하였다. 상기 유기층을 분리하여 무수 황산마그네슘 상에서 건조하고 증발시켜 노란색 결정성 고체를 70% 수율로 수득하였다.

[0069] **실시예 4: 1,4'-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논)벤젠(BTPCPB)의 제조**

[0070] 10 ml 톨루엔을 포함하는 100 ml 에탄올로 p-디(페닐글리옥살릴)벤젠(10 g, 0.03 mol)과 1,3'-디페닐아세톤을 플라스크에 용해시켰다. 10 ml 메탄올에 녹인 수산환칼륨(2.1 g, 0.04 mol) 용액을 실온에서 한방울씩 상기 반응용액에 첨가하였다. 첨가 후 혼합물을 130℃에서 1시간 동안 환류시켰다. 상기 혼합물을 0℃로 냉각시키고 결정화하였다. 여과하여 고체를 회수하고 차가운 에탄올로 세척하였다. 여과한 생성물은 진공으로 60℃에서 24시간 동안 건조시켰다(수율 80%).

[0071] **실시예 5: 비스(p-아세틸페닐)설파이드의 제조**

[0072] 0℃에서 250 ml 이황화탄소로 페닐설파이드(25 g, 0.13 mol)와 아세틸클로라이드(31.58 g, 0.40 mol)을 플라스크에 용해시켰다. 0℃에서 상기 용액에 염화알루미늄(62.64 g, 0.47 mol)을 서서히 첨가하였다. 첨가 후, 온도를 실온으로 높이고, 8시간 동안 교반하였다. 500 ml의 쇄빙(crushed ice)에 부어 반응을 종결시키고 클로로포름으로 유기층을 추출하였다. 혼합 유기층을 포화염용액(saturated brine solution)으로 세척하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고 용매를 증발시켰다. 생성물은 MC와 n-헥산 혼합물로부터 단순 재결정으로 정제하였다. 여과한 생성물은 진공으로 60℃에서 24시간 동안 건조시켰다(수율 94%).

[0073] **실시예 6: 3,3'-(티올디-4,1'-페닐렌)-비스[3-클로로-2-프로페날]의 제조**

[0074] 0℃에서 10분 동안 230 ml DMF로 인옥시트리클로라이드(phosphorus oxytrichloride; 91.2 g, 0.59 mol)을 플라스크에 용해시키고, 200 ml DMF에 녹인 비스(p-아세틸페닐)설파이드 용액을 서서히 첨가하였다. 2시간 후 과량의 아세트산나트륨 수용액에 부어 반응을 종결시켰다. MC로 유기층을 추출하고 혼합 유기층을 5 중량% 중탄산나트륨 수용액으로 세척하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고 용매를 증발시켰다. 생성물은 MC와 에틸에테르 혼합물로부터 단순 재결정으로 정제하였다. 여과한 생성물은 진공으로 60℃에서 24시간 동안 건조시켰다(수율 45%).

[0075] **실시예 7: 비스(4-에티닐페닐)설파이드의 제조**

[0076] 80℃에서 80 ml 물로 수산화나트륨(10 g, 0.25 mol)을 플라스크에 용해시켰다. 상기 용액에 100 ml 1,4'-다이옥산에 녹인 3,3'-(티오디-4,1'-페닐렌)-비스[3-클로로-2-프로페날](8 g, 0.02 mol) 용액을 한방울씩 첨가하고 80℃에서 2시간 동안 교반하였다. 반응혼합물을 500 ml 물에 부었다. 에틸에테르로 유기층을 추출하고 혼합 유기층을 포화염용액으로 세척하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고 용매를 증발시켜 점성의 붉은 오일을 수득하였다. 단순 재결정으로 37% 수율로 결정성 고체를 수득하였다.

[0077] **실시예 8: 비스(4-에티닐페닐)술폰(BEPS)의 제조**

[0078] 300 ml MC에 녹인 비스(4-에티닐페닐)설파이드(6 g, 0.03 mol) 용액에 mCPBA(22.1 g, 0.13 mol)을 첨가하고 혼합물을 밤새도록 교반하였다. 반응혼합물을 200 ml 물에 부었다. MC로 유기층을 추출하고 혼합 유기층을 포화염 용액으로 세척하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고 생성물을 MC로 용리하여 실리카겔 크로마토그래피로 분리하였다(수율 80%).

[0079] **실시예 9: Diels-Alder 반응에 의한 폴리페닐렌술폰(PPS)의 제조**

[0080] 50 ml 디페닐에테르에 BTPCPB(5 g, 7.24 mmol)와 BEPS(1.928 g, 7.24 mmol)을 첨가하고 질소분위기 하에서 180℃로 24시간 동안 가열하였다. 점성의 슬러리에 추가로 BEPS(0.02 g, 0.08 mmol)을 첨가하고 혼합물을 180℃에서 12시간 더 교반하였다. 반응플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 고분자를 200 ml 아세톤에 침전시켰다. 생성물인 흰색 고체를 아세톤으로 세척하고 진공오븐으로 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0081] **실시예 10: PPS의 술폰화(SPPS)**

[0082] 전형적인 술폰화에서, PPS(2.5 g)을 질소조건 하에 플라스크에 첨가하고 25 ml MC에 용해시켰다. 용액을 0℃로 냉각시키고, 5.8 ml MC에 희석시킨 클로로술폰산(1.16 g, 9.96 mmol)을 30분 동안 한방울씩 첨가하였다. 첨가 후, 동일한 온도에서 3시간 동안 교반시켰다. 반응 후, 상기 혼합물을 온수에 부었다. 여과된 고분자를 물로 충분히 세척하고 진공으로 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 술폰화 수준은 클로로황산의 양으로 조절하였다(SPPS 1: 0.69 g, 5.92 mmol; SPPS 2: 0.92 g, 7.89 mmol).

[0083] **실험예 1: BTPCPB와 BESP 단량체 및 PPS와 SPPS 고분자의 제조**

[0084] 상기 실시예에 기재된 방법에 따라 BTPCPB 및 BEPS 단량체를 합성하였다. 구체적으로 BTPCPB 단량체는 차례로 소노가시라 커플링 반응(Sonogashira coupling reaction; 실시예 2), 산화(실시예 3) 및 수산화칼륨 촉매에 의한 축합반응(실시예 4)을 통해 합성하였다. BEPS 단량체는 프리델-크래프트 아실화(Friedel-Craft acylation; 실시예 5), $POCl_3$과의 반응에 의한 비스-클로로알데히드 형성(실시예 6), NaOH를 이용한 알킨화(alkynation; 실시예 7) 및 mCPBA와의 산화(실시예 8) 반응을 차례로 수행하여 합성하였다. 상기 과정을 종합하여 도 1에 나타내었다.

[0085] 이후 상기 BTPCPB 단량체와 BEPS 단량체를 반응물로 Diels-Alder 반응을 수행하여 PPS 고분자를 합성하였다. 일련의 SPPS 고분자는 상기 PPS 고분자를 다른 비율의 클로로황산으로 후술폰화하여 수득하였다. 상기 PPS 및 SPPS 고분자의 합성방법은 도 2에 나타내었다.

[0086] 상기 합성한 BTPCPB 및 BEPS 단량체의 화학적 구조는 용매로 DMSO-d6 및 내부표준으로 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여 Bruker DRX(400 MHz) 분광기로 기록한 $^1$H NMR 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다. 도 3a에 나타난 바와 같이, BTPCPB의 중심부에 위치한 페닐렌 양성자에 의한 피크($H_a$)는 6.68 내지 6.97 ppm에서, 주변의 펜던트 페닐고리 상의 다른 양성자에 의한 피크($H_b$)는 사이클로펜타디에논의 전자끌게 효과에 의해 다소 다운필드로 이동하여 7.00 내지 7.32 ppm에서 나타났다. 도 3b에 나타난 BEPS에 대한 $^1$H NMR 스펙트럼에서, 술폰기의 오르소 위치에 존재하는 수소원자에 의한 피크($H_a$)는 7.86 내지 7.97 ppm에서 나타났으며, 메타 위치에 존재하는 수소원자에 의한 피크($H_b$)는 7.62 내지 7.71 ppm에서 나타났다. 한편 말단의 알킨기의 양성자에 대한 피크($H_c$)는 3.31 ppm에서 나타났다.

[0087] 도 4에는 합성된 PPS 및 SPPS 고분자의 화학적 구조를 동정하기 위한 $^{1}H$ NMR 스펙트럼을 나타내었다. 도 4a에 나타난 바와 같이, PPS 고분자의 다중 페닐단위의 중앙에 위치한 페닐고리 양성자에 의한 피크($H_a$)는 6.17 내지 6.30 ppm에서 나타났으며, 술폰의 오르소 위치에 존재하는 수소원자에 의한 피크($H_b$)는 보다 다운필드인 7.65 ppm에서 나타났다. 다른 펜던트 페닐고리 양성자에 의한 피크($H_c$)는 6.53 내지 7.54 ppm에서 나타났다. 도 4b에 나타난 바와 같이, SPPS 고분자의 다중 페닐단위의 중앙에 위치한 페닐고리 양성자에 의한 피크($H_a$)는 6.05 내지 6.40 ppm에서 나타났고, 술폰의 오르소 위치에 존재하는 수소원자에 의한 피크($H_b$)는 변화없이 7.52 내지 7.73 ppm에서 나타났다. 이는 디페닐술폰 단위 상에서는 술폰화반응이 일어나지 않았음을 의미한다. 다른 펜던트 페닐고리 양성자에 의한 피크($H_c$)는 6.54 내지 7.50 ppm에서 나타났다. 종합적으로, 상기 술폰화반응은 선택적으로 측쇄 상의 6개 펜던트 페닐기 상에서만 일어났음을 확인하였다. 양성자 피크의 통합 비(integration ratio)는 공중합체의 각 구성의 몰비로 확인하였다.

[0088] **실험예 2: SPPS 고분자의 특성**

[0089] PPS 및 SPPS 고분자의 열산화안정성은 Perkin-Elmer TGA-7 분석기로 수행한 열중량분석으로 확인하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 고분자의 분자량은 Perkin-Elmer 시리즈 200 HPLC 및 RI 검출기 상에서 용리액(eluent)으로 $CHCl_3$을 사용하여 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 표준에 대해 상대적으로 결정하였다.

[0090] 도 5에 나타난 바와 같이 PPS 고분자는 550℃에서 5% 중량 손실이 발생하는 매우 우수한 열산화안정성을 나타내었다. 한편 산성형의 SPPS에 대한 열중량분석은 3단계 중량 손실 경향을 나타내었다. 고분자를 100℃에서 24시간 동안 잘 건조시켰음에도 불구하고 SPPS는 물과 용매에 의해 280℃에서 0.5 내지 1.5 중량%의 1차 중량 손실을 나타내었다. SPPS의 2차 중량 손실은 술폰산기의 분해에 해당하는 280 내지 450℃에서 나타났다. 500℃ 초과에서의 3차 중량 손실은 고분자 주쇄의 분해에 기인한다. 이러한 결과는 SPPS의 1차 중량 손실이 술폰산기의 손실인 것으로 분석됨을 의미한다. 술폰화 수준이 증가함에 따라, SPPS 1, 2 및 3은 각각 이론값인 11.23, 15.47 및 19.61%에 가까운 12.25, 14.70 및 17.72%의 질량을 소실하였다. SPPS는 DMSO(dimethyl sulfoxide), DMAc(dimethylacetamide) 및 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 등의 비양성자성 극성 용매에 용해되는 것으로 확인되었으며 DMSO 용액으로 주조하여 옅은 노란색의 투명 필름을 형성하였다. 고분자의 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)로 결정하였다. 합성된 고분자의 중량평균분자량(Mw) 및 다분산도(polydispersity; Mw/Mn)는 각각 75,000 내지 88,000 및 2.3 내지 2.7이었다. 도 6에 나타난 바와 같이, SPPS 1, 2 및 3의 IEC는 1.49, 1.81 및 2.34 meq./g이며 나피온 211은 0.91 meq./g이다. 술폰산기의 비율을 증가시킴에 따라, SPPS 막의 IEC값이 증가하였다. 도 6은 80℃에서 술폰화의 함수로서 SPPS의 물흡수율을 나타낸다. 나피온 211의 32.13%와 비교하여, SPPS 1, 2 및 3 막의 물흡수율은 38.29, 50.19 및 74.52%이다. SPPS 막은 술폰산기를 포함하는 폴리페닐렌 막에 비해 상대적으로 낮은 물흡수율을 나타내었다. 코넬리우스(Cornelius) 막은 고분자 골격 상에 임의로 술폰화한 것이나, 본 발명에 따른 SPPS 막은 6개 펜던트 페닐고리 상에 선택적으로 술폰화한한 것으로, 이는 다른 화학적 구조가 친수 및 소수성 형태에 영향을 줄 수 있음을 나타낸다. 한편 물흡수도는 IEC에 현저하게 의존한다. 따라서, 단위 술폰산기 당 흡수된 물분자의 수는 고분자 구조와 물흡수율의 관계를 평가하기 위해 사용될 수 있다. λ는 하기 수식으로 계산될 수 있다: $\lambda=(10\times WU)/(IEC\times 18)$. SPPS에 대한 λ는 물에서 14 내지 18 범위에 있다. SPPS 막의 치수변화는 막의 through-plane($\Delta t$)와 in-plane($\Delta l$)을 수화상태를 건조상태와 비교하여 평가할 수 있다. SPPS 1, 2 및 3 막의 $\Delta t$ 값은 17.21, 20.42 및 27.54% 및 $\Delta l$ 값은 15.28, 19.83 및 27.17%이다(표 1). 높은 양성자전도도를 가지면서 through-plane에 대해서는 적은 변화를 나타내는 것은 PEMFC 스택을 구동하는 동안 치수안정성 유지를 위한 바람직한 거동이다. 일련의 SPPS의 양성자전도도는 황산기의 몰분율의 함수로 측정하였다. SPPS 막의 양성자전도도는 80% RH 하에 40 내지 80℃에서(도 7)와 30 내지 90% 범위의 RH 하에 80℃에서(도 8) 측정하였다. 결과는 AC 임피던스 분광법 데이터로부터 추산하였고 다른 조건에서의 결과를 나피온 211과 비교하여 도 7과 8에 나타내었다. 측정된 SPPS 막의 양성자전도도는 66.4 내지 110.2 mS/cm 범위에 있었으며, 나피온 211은 90% 습도의 80℃에서 102.7 mS/cm이었다. 80℃ 및 다양한 습도조건 하에서, SPPS 막의 양성자전도도는 습도가 증가함에 따라 증가하였다. 모든 시료의 전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 보다 높은 IEC 값을 갖는 막이 보다 높은 양성자전도도를 나타내었다. SPPS 3 막의 양성자전도도는 80 내지 90%

RH, 80℃에서 나피온 211보다 높은 값을 나타내었다. 모든 막, SPPS, 나피온 211 및 SPES 40(40 몰%의 4,4-바이페놀을 포함하는 술폰산기를 포함하는 선형의 폴리에테르술폰(sulfonated polyether sulfone))에 대하여 동일한 온도에서 현장외(ex situ) 과산화수소 테스트를 수행하였다. 막에 대한 가속화된 화학적 분해 테스트로서 9시간 동안 뜨거운 펜톤시약에서 테스트를 수행하였다. 테스트 후 막의 중량 손실은, 도 9에 나타난 바와 같이, 남아있는 막의 질량을 시간에 대한 함수로서 나타내었다. 이는 나피온 211은 화학적 분해가 전혀 발생하지 않았으며 모든 SPPS 막은 9시간 후 88 중량 % 이상 유지되는 것을 확인하였다. 그러나, S-PES 40은 9시간 후 대부분 분해되었다. 이는 모든 탄소-탄소 결합의 탄화수소막이 극한의 화학-산화 조건에서 비교적 안정하므로 나피온에 대한 대체물질 후보가 될 수 있음을 나타내는 바이다. 도 10은 완전히 적신 입구 조건(fully humidified inlet condition; RHa/RHc=100%/100%)에서 SPPS 1, 2 및 3과 나피온 211에 대해 측정된 분극 및 전력밀도를 비교하여 나타내었다. SPPS 1, 2 및 3과 나피온 211의 최대 전력밀도는 각각 대략 0.41, 0.52, 0.67 및 0.62 $W/cm^2$이었다. 이는 SPPS 3이 전체 범위의 전류밀도에서 나피온 211보다 다소 높은 연료전지 성능을 나타낼 수 있음을 의미한다. 주쇄에 친수성 및 소수성 부분을 포함하는 술폰산기를 포함하는 폴리페닐렌술폰 막은 보다 나은 전지 성능을 효과적으로 달성할 수 있다.

*표 1*

[0091]

| 고분자 | 적정된 IEC (meq./g) | 물흡수율 (%) (@ 30℃) | 물흡수율 (%) (@ 80℃) | Δ*t* (%) | Δ*l* (%) | 양성자정도도 (mS/cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SPPS 1 | 1.49 | 26.43 | 38.29 | 17.21 | 15.28 | 66.4 |
| SPPS 2 | 1.81 | 46.11 | 50.19 | 20.42 | 19.83 | 90.1 |
| SPPS 3 | 2.34 | 68.94 | 74.52 | 27.71 | 26.83 | 110.2 |
| 나피온 211 | 0.91 | - | 32.13 | 14.10 | 13.84 | 102.7 |

[0092] **실험예 3: 고분자 막의 제조 및 특성화**

[0093] DMSO에 고분자를 용해시켜 20 중량%의 투명한 용액을 얻고 이를 60, 80, 100 및 120℃의 상승된 온도에서 주조하여 막(25 μm)을 제조하였다.

[0094] 막은 100℃에서 24시간 동안 진공건조하여 무게를 재고 30℃와 80℃에서 증류수에 24시간 동안 담그었다. 젖은 막을 닦아 건조하고 빠르게 다시 무게를 쟀다. 막의 물흡수율을 하기의 중량 백분율로 기록하였다: 물흡수율 $=\{(W_{wet}-W_{dry})/W_{dry}\}\times 100\%$, $W_{wet}$과 $W_{dry}$는 각각 젖은 막과 건조 막의 중량임. 막을 실온에서 물에 24시간 담그어 수치변화(dimensional change)를 확인하였다. 두께 및 길이 변화는 하기의 식으로 계산하였다: $\Delta t = \{(t-t_s)/t_s\}\times 100\%$, $\Delta l = \{(l-l_s)/l_s\}\times 100\%$, $t_s$ 및 $l_s$는 각각 건조된 막의 두께와 직경이며, t 및 l은 각각 24시간 동안 물에 담그었던 막의 유사변수에 해당. 막의 IEC를 결정하기 위하여 적정법을 사용하였다. 산성형($H^+$)의 막을 1.0 M NaCl 용액에 24시간 동안 담그어 $H^+$ 이온을 $Na^+$ 이온으로 치환하여 나트륨염 형태로 전환시켰다. 용액내의 교환된 $H^+$ 이온은 0.02 N NaOH 용액으로 적정하였다. 술폰화 수준으로부터 계산된 이론적인 IEC는 하기 식으로부터 얻었다: IEC(meq./g)= 이온 mmol 농도/25℃에서 건조막의 질량. 막의 면방향을 통한 양성자전도도는 온도 40 내지 80℃, 습도 80%에서와 온도 80℃, 습도 30 내지 90%에서 Newtons 4th Ltd(N4L) 임피던스 분석 인터페이스(PSM 1735)를 구비한 Scribner 막 테스트 시스템(MTS-740)을 사용하여 결정하였다. EIS는 낮은 교류전압(10 mV)을 가하고, 교류전압의 주파수를 1에서 $1\times10^5$ Hz까지 변화시킴으로써 개방회로조건에서 수행되었다.

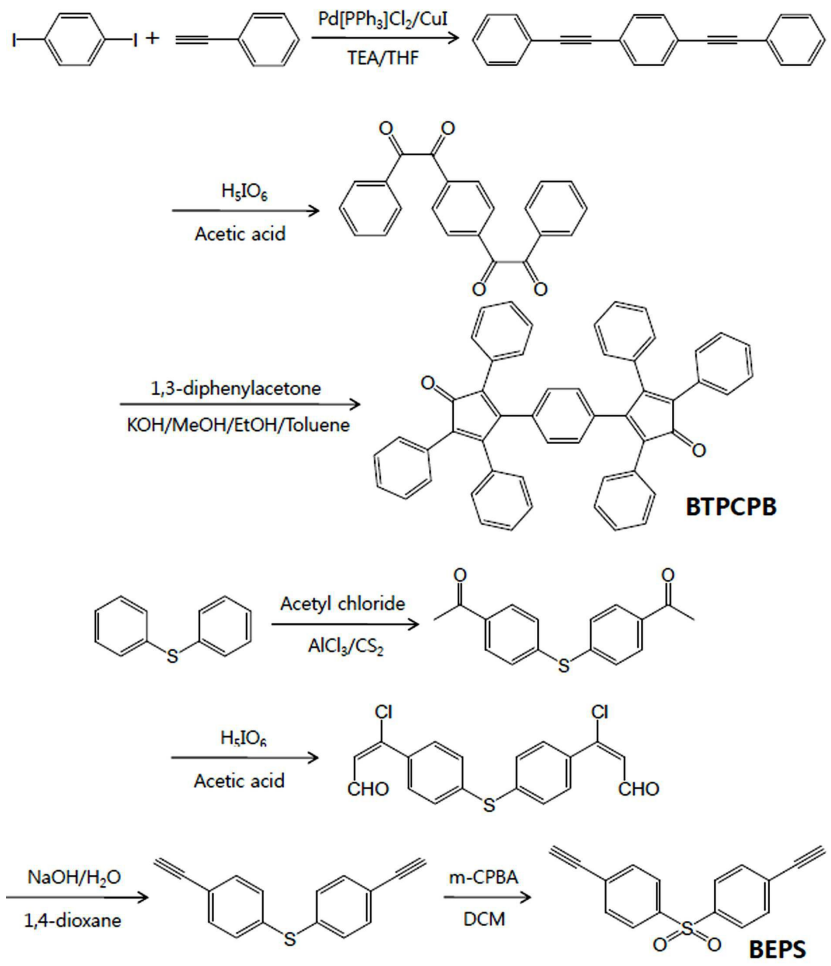
[0095] 촉매가 코팅된 막(catalyst coated membrane; CCM)을 기초로 데칼법을 이용하여 활성면적 9 $cm^2$의 막전극어셈블리(MEA)를 제조하였다. 190 μm 두께의 20 중량% 방습(wet-proofed) Toray 탄소페이퍼(TGPH-060, Toray Inc.)을 양극 및 음극측을 위한 기체확산층(gas diffusion layer; GDL)으로 사용하였다. 탄소지지 백금(Hispec 13100, Johnson Matthey Inc.)을 양극 및 음극 모두에 촉매로써 사용하였다. 본 발명에서 양극 및 음극에 대한 촉매층의 부하는 0.2 $mgPt/cm^2$였다. 이후, 130℃에서 10 MPa로 5분간 데칼법에 의해 촉매층을 막에 옮겨 CCM을 형성하였다. GDL을 음극과 CCM의 양극측에 위치시켜 MEA를 형성하였다. 전지성능은 PEMFC 테스트 스테이션(CNL Energy Co.)로 확인하였다.

[0096] **실험예 2: 가속화된 화학적 막분해**

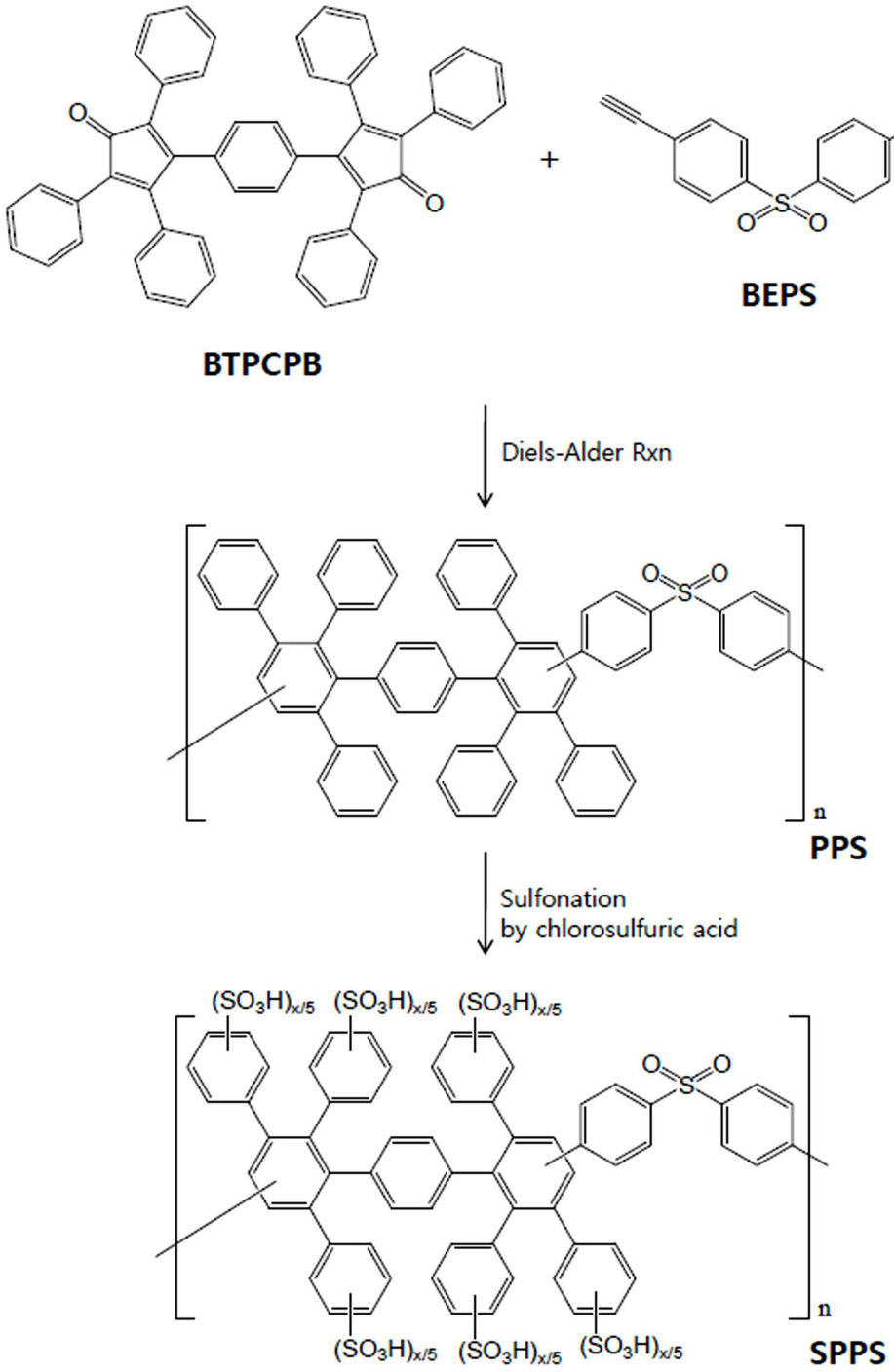
[0097] 75℃에서 펜톤시약(Fenton reagent; 4 ppm $Fe^{2+}$, 3% $H_2O_2$)에 담그어 막분해를 연구하였다. 시료로는 SPPS 막, 일반적인 선형의 술폰산기를 포함하는 폴리에테르술폰(S-PES 40) 및 나피온 211을 사용하였다. 초기 시료 중량을 측정하고 시료를 밀리Q 물(45 ml)에 녹인 황산철 7수화물(iron II sulfate heptahydrate) 용액에 담그고 75℃로 가열하고 상기 용액에 30% 과산화수소 5 ml을 첨가하였다. 실험이 진행되는 동안 중량 측정을 위하여 막시료를 주기적으로 꺼냈다. 증류수로 시료를 세척하여 분해반응을 종결시키고 최종 무게를 측정하기 전에 노출된 막을 건조시켰다.

## 도면

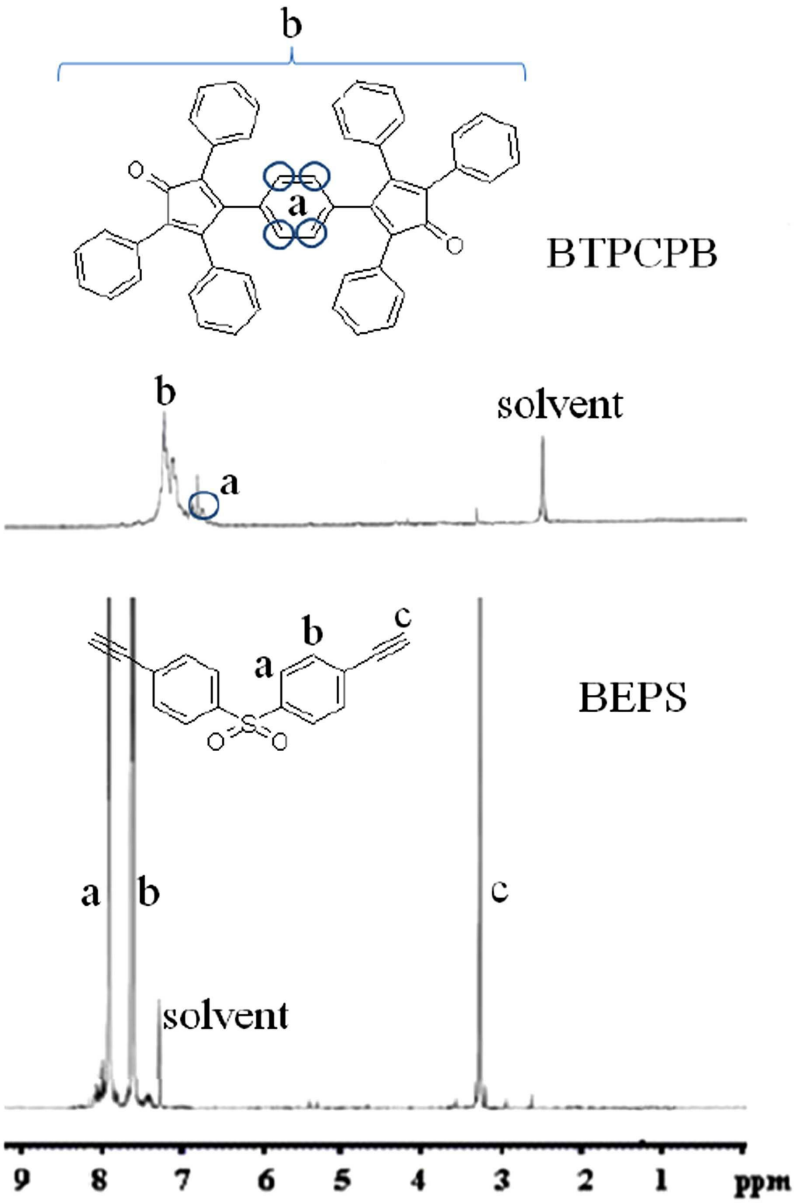
### 도면1



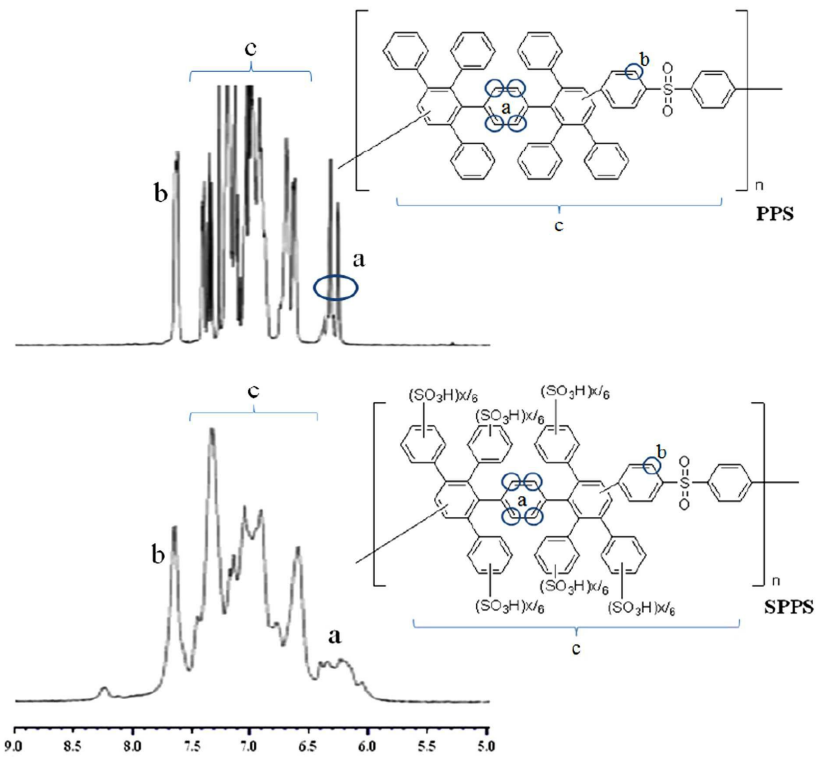
도면2


BTPCPB
BEPS
Diels-Alder Rxn
PPS
Sulfonation
by chlorosulfuric acid
SPPS

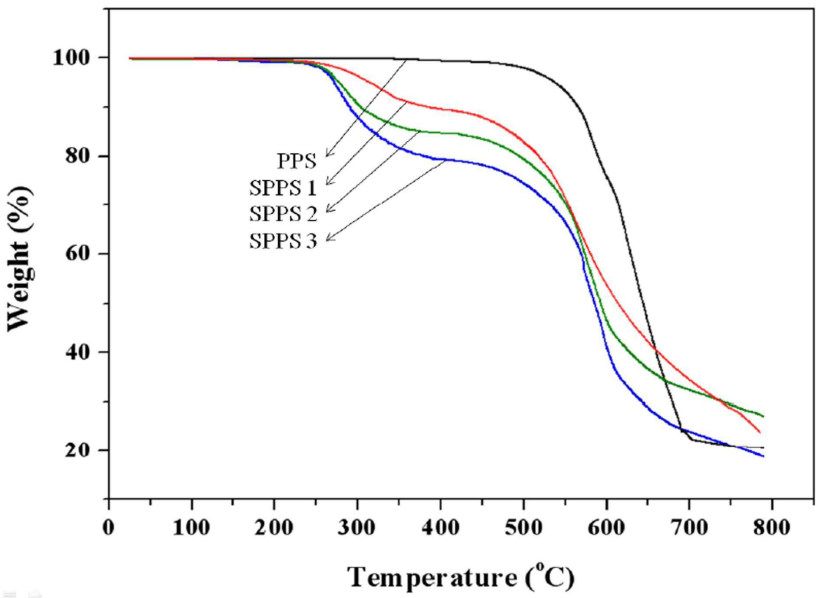
도면3



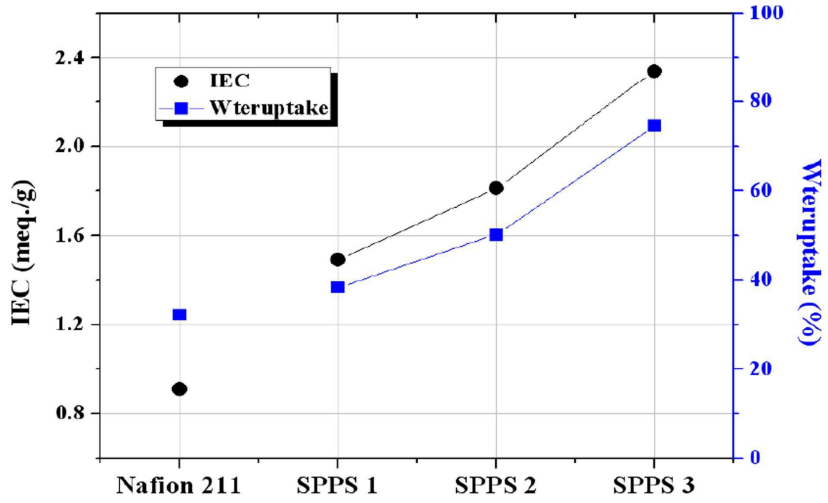
도면4


c
b
a
PPS
SPPS
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0

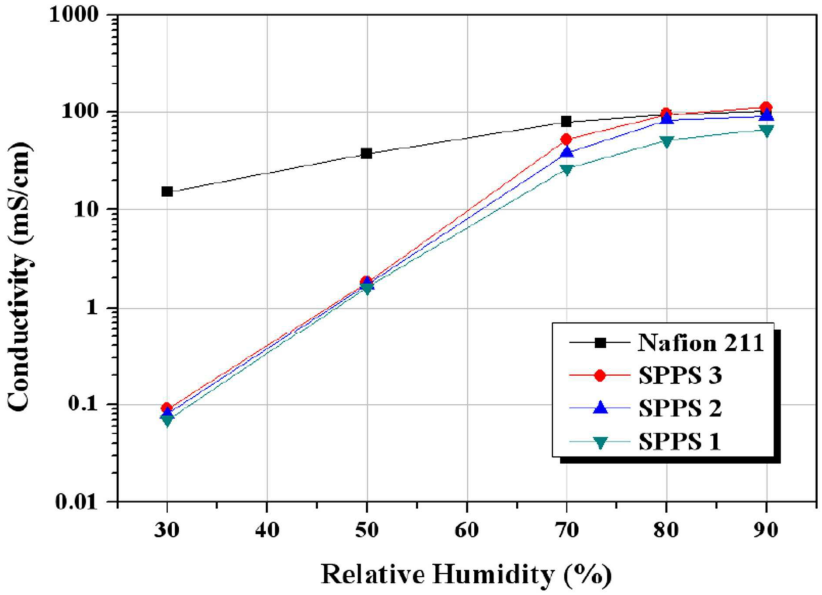
도면5


Weight (%)
Temperature (°C)
PPS
SPPS 1
SPPS 2
SPPS 3
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800

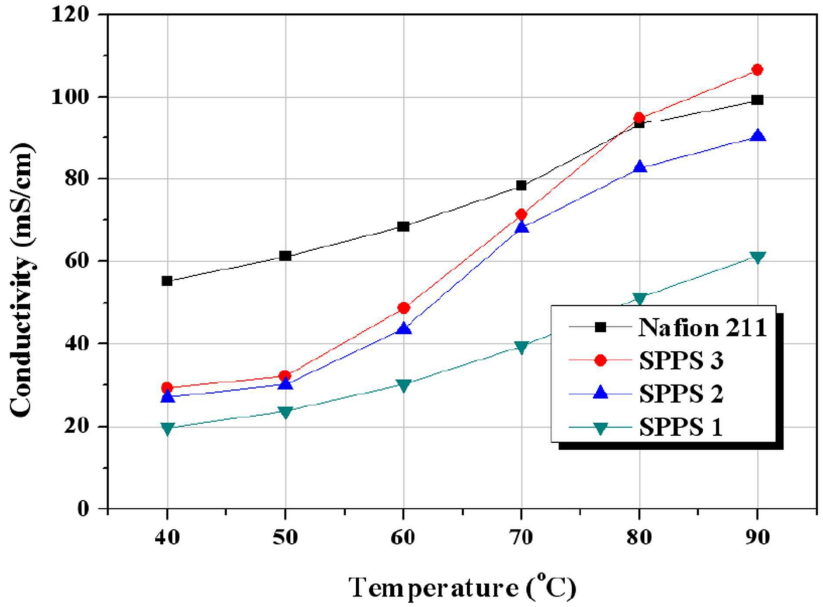
도면6


IEC
Wteruptake
IEC (meq./g)
Wteruptake (%)
2.4
2.0
1.6
1.2
0.8
100
80
60
40
20
0
Nafion 211
SPPS 1
SPPS 2
SPPS 3

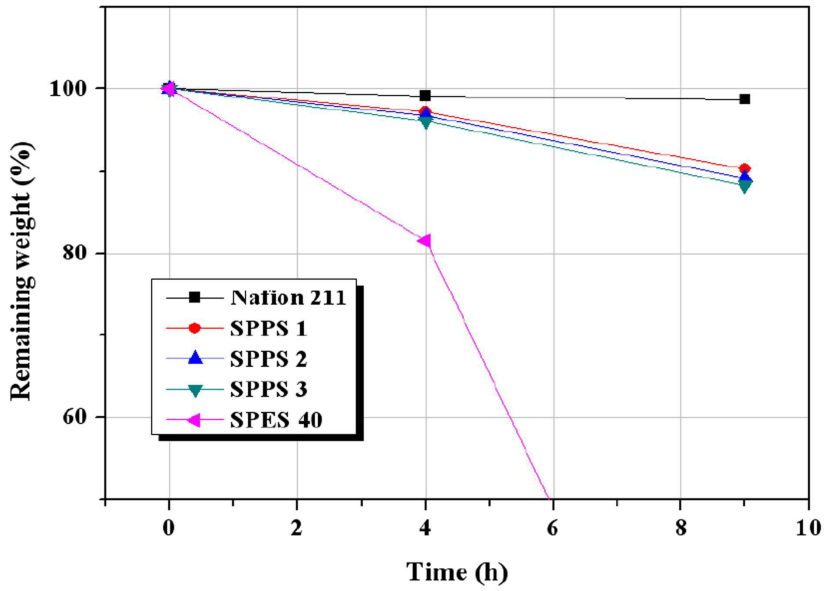
도면7


Conductivity (mS/cm)
Relative Humidity (%)
1000
100
10
1
0.1
0.01
30
40
50
60
70
80
90
Nafion 211
SPPS 3
SPPS 2
SPPS 1

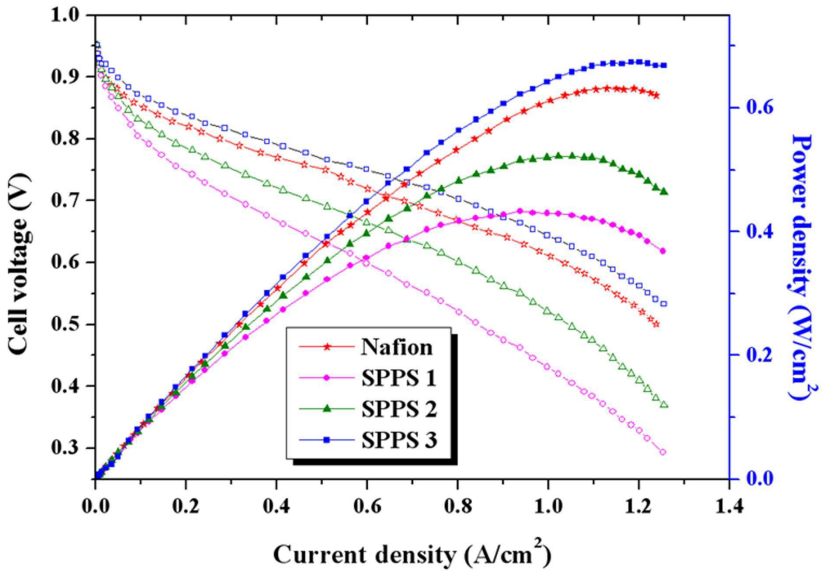
도면8


Conductivity (mS/cm)
Temperature (°C)
Nafion 211
SPPS 3
SPPS 2
SPPS 1

도면9


Remaining weight (%)
Time (h)
Nafion 211
SPPS 1
SPPS 2
SPPS 3
SPES 40

도면10


Cell voltage (V)
Power density (W/cm$^2$)
Current density (A/cm$^2$)
Nafion
SPPS 1
SPPS 2
SPPS 3
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4