



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월10일
 (11) 등록번호 10-1371796
 (24) 등록일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 75/23 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
 H01M 8/10 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0090904
 (22) 출원일자 2012년08월20일
 심사청구일자 2012년08월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0025008
 (43) 공개일자 2014년03월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 논문1: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY
 논문2: ELECTROCHIMICA ACTA
 논문3: PROGRESS IN POLYMER SCIENCE
 논문4: JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE

(73) 특허권자
 건국대학교 산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
 (72) 발명자
 김환기
 충북 충주시 금릉로 17, 101동 1304호 (칠금동, 삼일무지개아파트)
 정인석
 경기 과천시 별양로 110, 609동 103호 (별양동, 주공아파트)
 (74) 대리인
 특허법인한벗

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 박범용

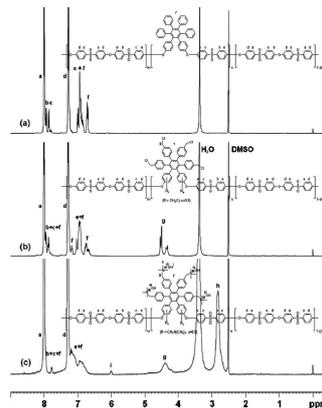
(54) 발명의 명칭 4급 수산화암모늄기가 도입된 폴리테트라페닐에테르 설펜 고분자 전해질막 및 이를 포함하는 알칼리 연료전지

(57) 요약

본 발명은 반복 단위체 내에 복수 개의 4급 수산화암모늄기가 도입된 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체 및 이의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 알칼리형 연료전지용 고분자 전해질막에 관한 것이다.

본 발명에서는 공중합체 측쇄에 위치하는 방향족 환에 2~6개의 수산화암모늄기를 도입함으로써, 높은 이온 전도도, 열적 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 구조적 특이성에 의한 친수성 모이어티 간의 클러스터링 효과로 인해 수산기 이온의 전도도를 높일 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임영돈

충북 충주시 하단7길 11-1, (단월동)

최성영

경기 성남시 수정구 공원로 340, 102동 704호 (신
홍동, 청구아파트)

이현철

경기 군포시 당정역로76번길 8, 102동 704호 (당정
동, 대원칸타빌)

장호현

충북 충주시 모시래3길 7, (단월동)

이순호

충북 충주시 충원대로 268, 자연대학 202호 (단월
동, 건국대학교GLOCAL캠퍼스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0006535
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기본연구지원사업
연구과제명	채널 구조제어 고효율 알카리 고분자 전해질 및 MEA 연구
기 여 율	1/2
주관기관	건국대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

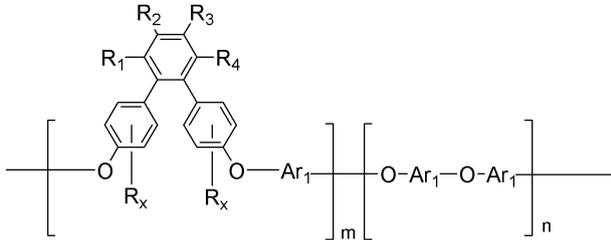
과제고유번호	NRF-2009-0093168
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발사업
연구과제명	융합기반 프로톤 익스체인저 연구
기 여 율	1/2
주관기관	건국대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2015.09.29

특허청구의 범위

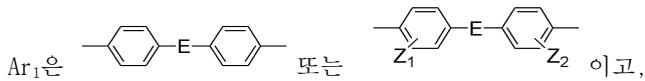
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위체 내에 4급 수산화암모늄기가 포함되는 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체:

[화학식 1]



상기 식에서,



E는 단일결합, O, S, C(=O), S(=O), S(=O)₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, Si(CH₃)₂, P(=O)CH₃ 또는 C(=O)NH이고,

Z₁과 Z₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁~C₆의 알킬기이고, 상기 C₁~C₆ 알킬기는 할로젠, 시아노기 또는 설포기로 치환될 수 있으며,

R은 C₁~C₆의 알킬아미노기이며,

R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족기로서, 이들 중 2개 이상은 방향족기이고, 상기 R₁ 내지 R₄는 2개 이상의 4급 수산화암모늄기로 치환되고,

x는 0.01 내지 1이고,

m은 0.1 내지 0.9이고, n은 0.9 내지 0.1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₄는 4개 이상의 4급 수산화암모늄기로 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체.

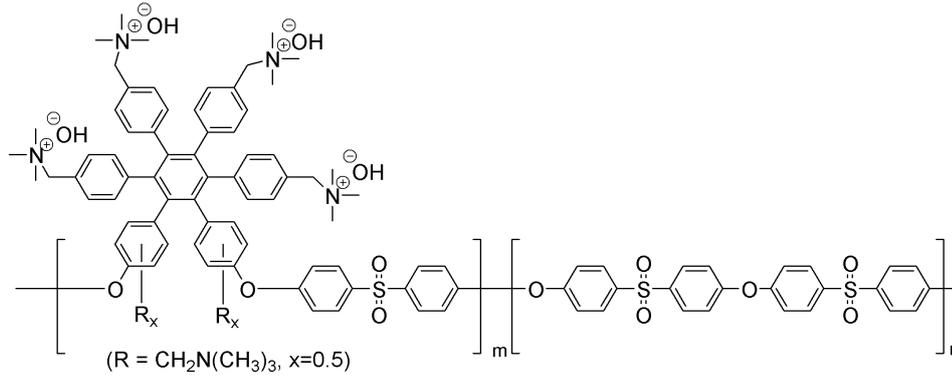
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 E는 S(=O)₂이고, Z₁ 및 Z₂는 수소 원자이고, R은 CH₂N(CH₃)₃이고, R₁ 내지 R₄는 4~8 개의 4급 수산화암모늄기로 치환된 페닐기이고, x는 0.5이며, m은 0.1~0.9이고, n은 0.9~0.1인 것을 특징으로 하는 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체.

[화학식 2]



상기 식에서,

m은 0.1 내지 0.9이며, n은 0.9 내지 0.1이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 폴리(테트라페닐에테르)설포늄 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막.

청구항 6

제5항에 있어서, 수산기(OH⁻) 이온을 전도하는 음이온 교환 전해질 막인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 전해질막은 폴리술포늄, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 및 폴리벤즈이미다졸계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 전해질막은 실리카(SiO₂), 티타니아(TiO₂), 무기인산, 설포화된 실리카, 설포화된 지르코늄 산화물(ZrO), 및 설포화된 지르코늄인산염(ZrP)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 무기물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 전해질막은 다공성 지지체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 10

제5항의 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체(MEA).

청구항 11

제5항의 고분자 전해질막을 구비하는 연료전지.

청구항 12

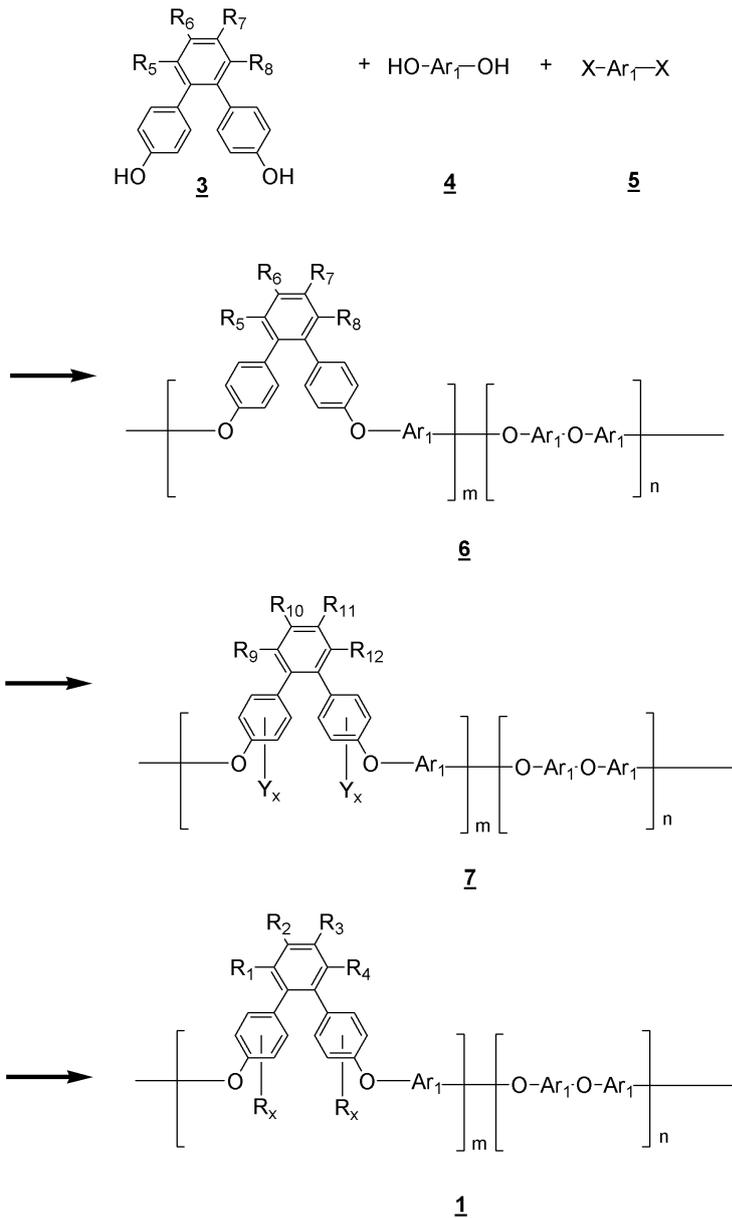
제11항에 있어서, 상기 연료전지는 알칼리형 연료전지인 것을 특징으로 하는 연료전지.

청구항 13

- (i) 화학식 3로 표시되는 멀티 페닐 단량체, 화학식 4의 디하이드록시 단량체, 화학식 5의 디할라이드 단량체를 중합하여 화학식 6으로 표시되는 중합체를 합성하는 단계;
- (ii) 화학식 6의 중합체를 클로로메틸화 반응하여 화학식 7의 중합체를 합성하는 단계; 및
- (iii) 화학식 7의 중합체를 4급 암모늄화(quarternization) 반응하고, 알칼리 용액으로 처리하는 단계

를 포함하는 화학식 1로 표시되는 폴리(테트라페닐에테르)설포 공중합체의 제조방법:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

X는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

R₅ 내지 R₈은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족 기로서, 이들 중 적어도 2개는 방향족기이고,

R₉ 내지 R₁₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족 기로서, 이들 중 적어도 2개는 방향족기이며, 상기 R₉ 내지 R₁₂는 2개 이상의 클로로메틸기로 치환되고,

Y는 클로로메틸기(CH₂Cl)이고,

Ar₁, R₁ 내지 R₄, R, x, m, n은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 R₅ 내지 R₈은 모두 페닐기인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 단계 (ii)는 $ZnCl_2$ 및 $SOCl_2$ 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 루이스산 촉매 존재 하에서, 화학식 6의 화합물과 클로로메틸화제를 30 내지 $90^{\circ}C$ 에서 클로로메틸화 반응하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, $ZnCl_2$: $SOCl_2$ 의 몰 비율은 1 : 3.6~4.0 범위이며, 클로로메틸화제 : 화학식 6의 화합물의 몰 비율은 38~42 : 1 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반복단위체 내에 복수 개의 4급 수산화암모늄기가 도입되는 구조적 특이성으로 인해, 높은 이온전도도, 열적 안정성 뿐만 아니라 친수성 모이어티 간의 클러스터링 효과로 인해 수산기(OH^-) 이온의 전도도를 향상시킬 수 있는 신규 폴리(테트라페닐에테르)설포 공중합체 및 이의 제조방법, 상기 공중합체의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료전지는 화석 연료를 대체해줄 효율적이고 청정 에너지원 중 하나이다. 이들 중에서, 알칼리 폴리머 전해질 연료전지(alkaline polymer electrolyte fuel cells, APEFCs)는 고효율, 고에너지밀도, 방음작동 및 환경 친화성 등의 많은 이점을 제공한다. 상기 알칼리 전해질 연료전지는 음이온-교환막(anion-exchange membranes, AEMs)을 고분자 전해질막으로 이용하고 있다. 그러나 현재 전형적으로 가교화된 폴리스티렌 백본을 갖는 상업적인 APEFCs는 높은 pH 환경에서 안정적이지 않다. 따라서 높은 pH와 고온 환경에서 안정적이면서, 높은 이온 전도도와 이온 선택성을 유지하는 새로운 음이온 교환막을 개발하는데 관심을 가지고 있다. 현재 Nafion®과 Flemion®과 같은 과불화설포산(perfluorinated) 계열 고분자 전해질 막은 우수한 화학적 안정성, 물리적 안정성, 높은 프로톤 전도성 등으로 인해 고분자 전해질막의 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나 이들은 제한된 작동 온도 ($0\sim 80^{\circ}C$), 고비용, 부족한 내구성, 및 높은 메탄올 투과성 등의 문제점이 있을 뿐만 아니라 백금 촉매의 의존성을 가져 고비용의 문제를 해결하기 어려웠다.

[0003] 한편, 알칼리 연료전지는 양극의 반응속도와 옴 편극(ohmic polarization) 면에서 프로톤 교환 전해질막 연료전지(proton exchange membrane fuel cells) 보다 수많은 장점을 가지고 있다. 일례로, 알칼리 연료전지에서는 양(兩) 전극의 분위기가 염기성이므로, 막을 투과한 연료에 대하여 불활성 캐소드 촉매를 선택하여 전압 향상을 기대할 수 있으며, 고가의 귀금속 이외의 촉매도 사용 가능하여 촉매종류의 선택 범위가 넓어지게 된다. 또한 알칼리형 연료전지는 전기화학적 반응을 하는 동안 전해질막 내부를 수산기 이온(OH^-)이 이동 및 전달하도록 디자인되었으므로, 음이온 교환 전해질막을 이용하게 된다. 따라서 높은 이온 교환 용량을 가지며 고전도성을 갖는 음이온 교환 전해질막의 연구는 중요하며, 이러한 이온 전도성 전해질막 타입들의 구조와 물성 간의 주요 연관성을 개발하는 것도 중요하다. 대체 프로톤 교환 전해질막으로서, 수산화암모늄 방향족 폴리머를 합성하기도 하였으나, 현재까지 높은 이온 전도도와 낮은 수분 흡수(water uptake) 사이에서 이상적인 밸런스를 얻기가 어려웠다. 또한 암모늄 양이온의 고밀도(ammonium cation density)는 전해질막을 물에 더 팽윤하기 쉽게 만들고, 이로 인해 연료전지의 성능을 저하시키게 된다. 따라서 물에서 낮은 용해도, 높은 이온 교환 용량과 고전도성을 갖는 음이온 교환 전해질막에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 고분자 공중합체를 구성하는 단량체의 화학적 구조가 매우 중요하다는 것을 인식하여, 고분자의 측쇄에 암모늄 이온이 많이 치환되도록 구성하여, 친수성과 소수성 고분자 사슬이 서로 상 분리가 잘되어 이온전도도를 높일 수 있는 단량체의 신규 화학적 구조를 개발한 것이다.

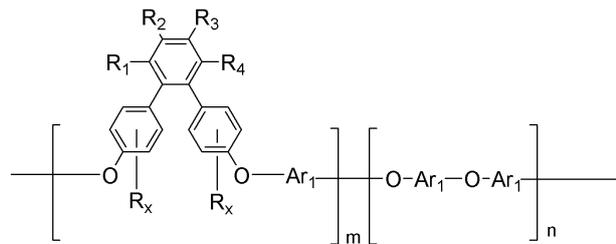
[0005] 이에, 본 발명은 중합체의 반복단위체 내에 복수 개의 4급 암모늄기를 도입함으로써, 고분자 하이드록사이드 교환막 물질로 사용될 수 있는 신규 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한 본 발명은 상기 신규 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체를 포함하여 물에서 낮은 용해도, 낮은 수분 흡수, 및 높은 전도도 특성을 가진 고분자 전해질 막 및 이를 구비하는 알칼리 연료전지를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

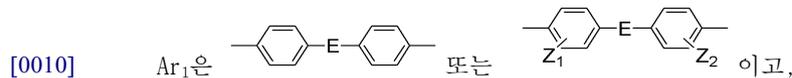
[0007] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위체 내에 4급 수산화암모늄염기가 포함되는 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체를 제공한다.

화학식 1



[0008]

[0009] 상기 식에서,



[0011] E는 단일결합, O, S, C(=O), S(=O), S(=O)₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, Si(CH₃)₂, P(=O)CH₃ 또는 C(=O)NH이고,

[0012] Z₁과 Z₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁~C₆의 알킬기이고, 상기 C₁~C₆ 알킬기는 할로젠, 시아노기, 또는 설펜기로 치환될 수 있으며,

[0013] R은 C₁~C₆의 알킬아미노기이며,

[0014] R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족기로서, 이들 중 2개 이상은 방향족기이고, 상기 R₁ 내지 R₄는 2개 이상의 암모늄기로 치환되고,

[0015] x는 0.01 내지 1이고,

[0016] m은 0.1 내지 0.9이고, n은 0.9 내지 0.1이다.

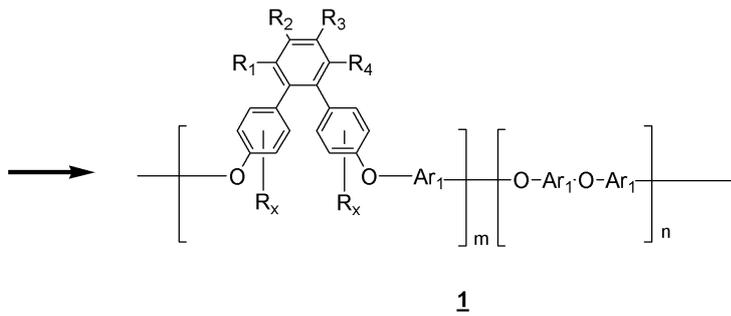
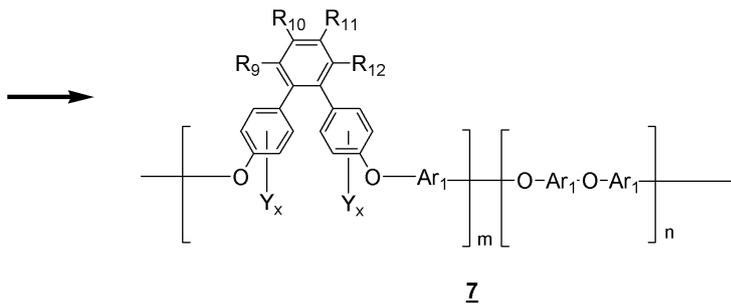
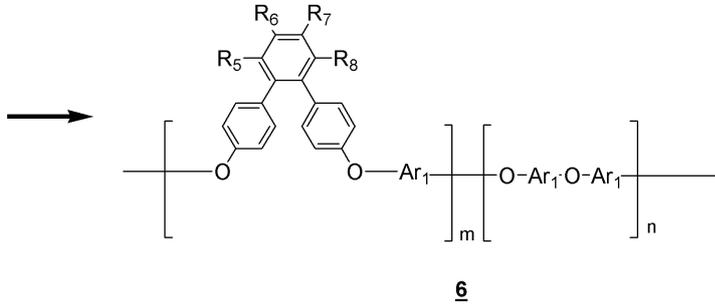
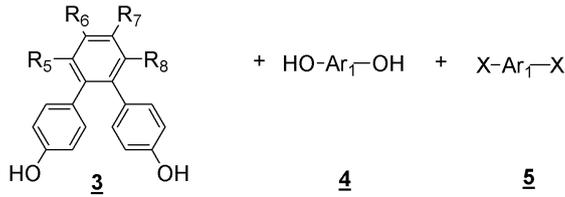
[0017] 또한 본 발명에서는 전술한 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막(membrane)을 제공한다. 이때 상기 전해질막은 수산기(OH⁻) 이온을 전도하는 음이온 교환 전해질 막인 것이 바람직하다.

[0018] 아울러, 본 발명은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 접합체(MEA), 및 이를 포함하는 연료전지를 제공한다. 이때 상기 연료전지는 알칼리형 연료전지(alkaline fuel cell, AFC)인 것이 바람직하다.

[0019] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 제조방법은 하기 반응식 1에 도시된 바와 같이, (i) 화학식 3로 표시되는 멀티 페닐 단량체, 화학식 4의 디하이드록시 단량체, 화학식 5의 디할라이드 단량체를 중합하여 화학식 6으로 표시되는 중합체를 합성하는 단계; (ii) 화학식 6의 중합체에 클로로메틸기를 도입하여 화학식 7의 중합체를 합성하는 단계; 및 (iii) 화학식 7의 중합체를 4급암모늄화(quarternization) 반응하고, 알칼리 용액으로 처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[0021] [반응식 1]



[0022]

[0023] 상기 반응식 1에서, X는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

[0024] R₅ 내지 R₈은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족 기로서, 이들 중 적어도 2개는 방향족기이고,

[0025] R₉ 내지 R₁₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족 기로서, 이들 중 적어도 2개는 방향족기이며, 상기 R₉ 내지 R₁₂는 2개 이상의 클로로메틸기로 치환되고,

[0026] Y는 클로로메틸기(CH₂Cl)이고,

[0027] Ar₁, R₁ 내지 R₄, R, x, m, n은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 신규 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막은 물에서 낮은 용해도, 낮은 수분 흡수, 높은 전도도, 열적 안정성을 나타낼 뿐만 아니라, 공중합체 측쇄에 위치하는 방향족 환에 도입된 복수 개의 4급 수산화암모늄염기로 인해 친수성 모이어티 간의 클러스터링 효과로 인해 높은 수산기 이온의 전도도 및 이온 교환능을 발휘할 수 있다.

[0029] 따라서 수산기 이온이 전도되는 음이온 교환 전해질막 분야 및 이를 채용하는 연료전지 등의 응용분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 합성예 2에서 제조된 PTPES(a), 합성예 3에서 제조된 CH₂Cl-PTPES(b), 실시예 1에서 제조된 PTPES-QAH(c)의 ¹H NMR 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 합성예 2에서 제조된 PTPES(a), 합성예 3에서 제조된 CH₂Cl-PTPES(b), 실시예 1에서 제조된 PTPES-QAH(c)의 FT-IR 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 대기 조건하에서, PTPES, CH₂Cl-PTPES, 및 PTPES-QAH의 TGA 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 대기 조건하에서의 PTPES-QAHs의 TGA 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 PTPES-QAHs의 이온 교환 능력(IEC) 및 수분 흡수(30℃) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 100% RH (습도)하에서, 40℃, 60℃, 80℃ 에서의 PTPES-QAH의 이온 전도도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명에서는 알칼리 연료전지에서 요구되는 제반 물성을 보유할 뿐만 아니라, 수산기 이온(예, OH⁻) 전도성이 높은 고분자 전해질막을 제공하고자 한다.

[0033] 이를 위해, 본 발명에서는 폴리머 백본(backbone)에 멀티 페닐기를 함유하는 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체(PTPES)를 합성하고, 이러한 공중합체의 멀티-페닐 유니트(multi-phenyl pendant unit)가 존재하는 측쇄에 4급 수산화암모늄염기를 2개 이상, 바람직하게는 4개 이상, 최대 6개까지 4급 수산화암모늄염기를 도입하는 것을 특징으로 한다.

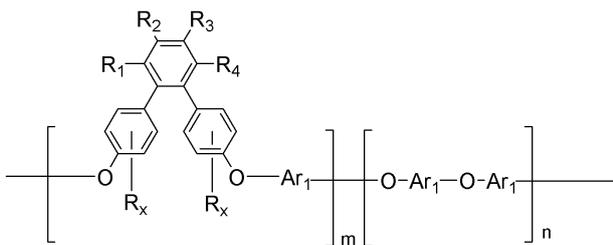
[0034] 여기서, 본원 공중합체의 측쇄에 위치하는 4급 수산화암모늄염기는 음이온 전도성이 뛰어난 강염기성기이다. 본 발명에서는 전술한 4급 수산화암모늄염기를 2개 이상, 바람직하게는 4~6개 정도 포함하므로, 친수성 모이어티들 간의 클러스터링(clustering) 효과 및 친수성/소수성 분리로 인해, 보다 더 우수한 수산기(OH⁻) 이온 전도도를 발휘할 수 있다. 따라서 음이온 교환 전해질막의 효율 및 이를 구비하는 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0035] 또한 고분자 전해질 막의 강성 구조(rigid structure)로 인해 물에서 낮은 용해도, 낮은 수분 흡수, 높은 전도도 특성, 및 열적 안정성을 나타낼 수 있다.

<폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체>

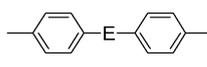
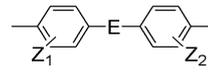
[0037] 보다 구체적으로, 본 발명의 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] 상기 식에서,

[0041] Ar₁은  또는  이고,

[0042] E는 단일결합, O, S, C(=O), S(=O), S(=O)₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, Si(CH₃)₂, P(=O)CH₃ 또는 C(=O)NH이고,

[0043] Z₁과 Z₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁~C₆의 알킬기이고, 상기 C₁~C₆ 알킬기는 할로젠, 시아노기, 또는 설펜기로 치환될 수 있으며,

[0044] R은 C₁~C₆의 알킬아미노기이며,

[0045] R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족기이며, 이들 중 2개 이상은 방향족기이고, 이때 2개 이상의 방향족기는 2개 이상의 4급 암모늄기로 치환되고,

[0046] x는 0.01 내지 1이고,

[0047] m은 0.1 내지 0.9이고, n은 0.9 내지 0.1이다.

[0048] 여기서, 상기 방향족기는 C₁~C₆의 알킬기로 치환 또는 비치환된 페닐기, C₁~C₆의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아릴기, C₁~C₆의 알킬기로 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 C₁~C₆의 알킬기로 치환 또는 비치환된 나프틸기가 가능하며, 바람직하기로 페닐기일 수 있다.

[0049] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 내지 R₄는 음이온 교환기로서, 4개 모두가 방향족기이며, 이러한 4개의 방향족기가 4개 이상의 4급 암모늄기로 치환되는 것이 바람직하다. 특히, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 4개 이상의 4급 수산화암모늄기로 치환된 페닐기인 것이 더욱 바람직하다.

[0050] 가장 바람직하게는, E가 S(=O)₂이고, Z₁ 및 Z₂는 수소 원자이고, R은 CH₂N(CH₃)₃이고, R₁ 내지 R₄는 4~8 개의 4급 수산화암모늄기로 치환된 페닐기이고, x는 0.5이며, m은 0.5이고, n은 0.5이다.

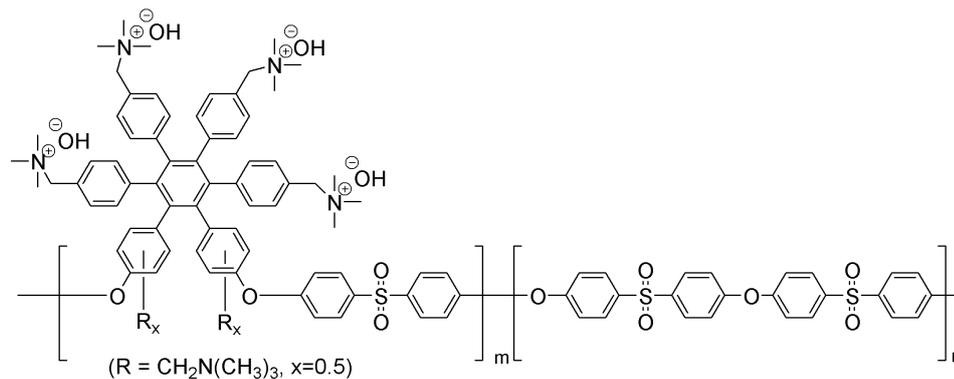
[0051] 또한, 4급 암모늄염기가 도입된 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체는 측쇄에 4~6개까지 도입될 수 있어, 4급 암모늄염기 도입을 위한 단량체를 과도하게 사용하지 않고도 단량체의 물비 제어를 통해 달성할 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체는 랜덤(random) 또는 블록(block) 공중합체일 수 있다.

[0053] 상기 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체는 제조단계에서 적절한 분자량을 갖도록 설계하며, 바람직하게는 중량평균 분자량(Mw)이 10,000~1,000,000 범위일 수 있다. 만약 상기 범위 미만이면 기계적 물성 및 화학적 안정성이 불충분하고 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 점도가 너무 높아져 취급이 곤란한 문제점이 있다.

[0054] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 하기 화학식으로만 한정되는 것은 아니다.

화학식 2



[0055]

[0056] 상기 식에서,

[0057] m은 0.1 내지 0.9이고, n은 0.9 내지 0.1이다.

[0058] <폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체의 제조방법>

[0059] 본 발명에 따른 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체(PTPES)는 상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 폴리머 백본(backbone)에 멀티-페닐기를 함유하는 PTPES를 중축합 중합한 후, 클로로메틸화제와 루이스산 촉매를 사용하여 클로로메틸레이션 반응을 수행하여 테트라-클로로메틸화된(tetra-chloromethylated) PTPES를 제조하고, 4급 암모늄화(quaternization) 반응 및 알칼리 용액 처리에 의해 제조될 수 있다. 그러나 이에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 공정의 단계가 변형되거나 선택적으로 혼용되어 수행될 수 있다.

[0060] 상기 제조방법의 바람직한 일 실시예를 들면, (i) 화학식 3로 표시되는 멀티 페닐 단량체, 화학식 4의 디하이드록시 단량체, 화학식 5의 디할라이드 단량체를 중합하여 화학식 6으로 표시되는 중합체를 합성하는 단계; (ii) 화학식 6의 중합체에 클로로메틸기를 도입하여 화학식 7의 중합체를 합성하는 단계; 및 (iii) 화학식 7의 중합체를 4급 암모늄화(quaternization) 반응하고, 알칼리 용액으로 처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[0061] 상기 반응식 1을 참조하여, 본 발명의 폴리(테트라페닐에테르)설펜 공중합체 제조방법을 각 단계별로 나누어 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0062] (i) 폴리(테트라페닐에테르 설펜) [poly(tetra phenyl ether sulfone)s, PTPES]의 제조단계

[0063] 상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 본 단계는 화학식 3로 표시되는 멀티 페닐 단량체, 화학식 4의 디하이드록시 단량체, 화학식 5의 디할라이드 단량체를 화학양론비를 고려하여 혼합한 후, 축중합 반응을 수행하여 화학식 6으로 표시되는 중합체를 합성하는 것이다.

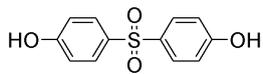
[0064] 상기 축중합 반응은 활성화 단계와 중합단계를 거치는 친핵성 치환반응을 통해 진행된다. 이러한 반응은 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적으로 알려진 반응조건으로 수행될 수 있으므로, 본 발명에서는 특별히 제한하지는 않는다.

[0065] 상기 화학식 3의 멀티 페닐 단량체는 멀티 페닐기를 포함하는 구조를 가진 화합물이라면 특별히 제한되지 않으나, 1,2-비스(4-히드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠 (BHPTPB)이 바람직하다.

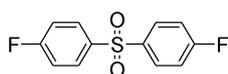
[0066] 상기 1,2-비스(4-히드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠 (BHPTPB)의 합성 과정은 하기 반응식 2에 도시된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0067] 일례로, 맥머리 커플링 반응(McMurry coupling reaction)에 의해 합성된 1,2-비스(4-메톡시벤젠)-에틸렌을 브롬화 반응하여 1,2-비스(4-메톡시벤젠)-1,2-디브로모에틸렌을 얻은 후, 이를 아세톤에서 트리에틸아민과의 처리에 의해 고수율의 1,2-비스(4-메톡시벤젠)-아세틸렌이 얻어질 수 있다. 이후 환류 온도에서 설포란에서 1,2-비스(4-메톡시벤젠)-아세틸렌과 테트라페닐시클로펜타디에논과의 딜스-알더(Diels-Alder) 반응을 통해 1,2-비스(4-메톡시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(수율: 95%)을 수득한 후 이를 실온 디클로로메탄에서의 BBr₃와의 히드록실화 반응을 수행함으로써, 1,2-비스(4-히드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라-페닐벤젠을 얻을 수 있다. 그러나 상기 제조방법에 한정되지 않으며, 그 외 당 업계에 알려진 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0068] 또한 상기 화학식 4의 디하이드록시 단량체는 하기 예시된 화합물이 바람직하나, 이에 의해서만 한정되는 것은 아니다.



[0070] 또한 상기 화학식 5의 디할라이드 단량체는 하기 예시된 화합물이 바람직하나, 이에 의해서만 한정되는 것은 아니다.



[0071] 이때 화학식 3의 멀티페닐 단량체 1몰에 대하여 화학식 4의 디하이드록시 단량체 및 화학식 5의 디할라이드 단

[0072]

량체는 각각 0~1 몰 및 1~2몰로 반응할 수 있다.

- [0073] 상기 중합반응은 유기 용매 내에서 수행되는데, 반응물과 생성물을 잘 용해시킬 수 있는 것이라면 본 발명에서 특별히 제한하지 않는다. 일례로, 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 자이렌, 벤젠, n-부틸아세테이트, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 및 이들의 혼합 용매가 가능하다.
- [0074] 이때 축중합 반응을 용이하게 하기 위해 알칼리금속 염기하에서 반응이 진행될 수 있다. 상기 알칼리금속 염기로는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 또는 수산화칼슘이 바람직하다.
- [0075] (ii) 클로로메틸화(chloromethylation) 반응단계
- [0076] 본 단계에서 중합체를 클로로메틸화시키는 이유는, 모노아민 또는 디아민에 의한 4급 암모늄화가 고분자 주쇄에 직접 일어나지 않고 클로로메틸 그룹과 모노아민과 디아민이 반응하여 음이온을 이동시킬 수 있는 4급 암모늄 그룹을 생성시키기 위해서이다. 이때 클로로메틸레이션 반응을 수행하면, 테트라-클로로메틸화된 PTPES 공중합체(tetra-chloromethylated PTPES)가 형성되는데, PTPES의 측쇄에 위치하는 테트라페닐 환들은 선택적으로 클로로메틸화되는 반면, 주쇄에서 설펀기들에 인접하는 페닐기들은 강한 전자끄는기(electron-withdrawing group)에 의해서 클로로메틸화 반응에 비활성화된다.
- [0077] 상기 단계에서는 전 단계에서 얻어진 PTPES 중합체가 함유된 고분자 용액에 클로로메틸화제를 첨가하여 프리델-크래프트 클로로메틸화 반응(Friedel-Crafts chloromethylation reaction)을 실시한다. 이때 클로로메틸화제 이외에 루이스산 촉매를 추가로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 용매는 본 발명에서 합성된 고분자를 용해시킬 수 있으며, 이러한 고분자의 클로로메틸화 반응을 저해하지 않는 것을 사용할 수 있다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는, 1,1,2,2-테트라클로로에탄(TCE), 1,2-디클로로에탄(DCE), 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0079] 진술한 클로로메틸화 반응은 루이스산 촉매 존재 하에서, PTPES 화합물과 클로로메틸화제를 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0080] 사용 가능한 클로로메틸화제의 비제한적인 예로는 클로로메틸메틸에테르, 클로로메틸에테르, 클로로메틸옥틸에트로 또는 이들의 1종 이상 혼합물 등이 있다.
- [0081] 또한 사용 가능한 루이스산 촉매로는 $ZnCl_2$ 및 $SOCl_2$ 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 반응속도 및 클로로메틸화 반응의 수율을 고려하여 이들 모두를 혼용하는 것이 바람직하다.
- [0082] 고분자들의 프리델-크래프트 클로로메틸레이션 반응은 고분자의 농도, 클로로메틸메틸에테르, 루이스산 촉매의 종류 및 함량, 반응 시간 및 온도 등의 다양한 변수들에 의존한다. 본 발명에서는 반응 온도, 클로로메틸화제의 사용 비율 및 PTPES에 대한 루이스산 촉매의 양이 중요한 것이라는 것을 인식하였다. 이에 따라, 본 발명에서 $ZnCl_2 : SOCl_2$ 의 몰 비율은 1 : 3.6~4.0 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 : 3.6 이다. 또한 클로로메틸화제 : 화학식 6의 화합물의 몰 비율은 38~42 : 1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 40 : 1 이다.
- [0083] 또한 반응 온도는 30 내지 90℃ 범위인 것이 바람직하다. 반응 온도가 30℃ 미만인 경우 반응이 일어나지 않으며 90℃를 초과하는 경우 고분자의 자체 가교현상이 발생하여 반응이 불가능해진다. 또한 클로로메틸화 반응 시간은 1~6시간이 바람직하다. 1시간 이내에서는 클로로메틸화 반응이 미미하게 일어나며 6시간을 초과하는 경우 고분자의 자체 가교 현상이 현저해지기 때문이다.
- [0084] 한편 상기에서 클로로메틸화 반응이 종료되면 클로로메틸화된 PTPES (CH_2Cl -PTPES)를 탄소수 1~10개인 알코올 용매에 침지시켜 1회 이상의 수회로 세척한 다음 진공 하에서 건조하여 클로로메틸화된-PTPES (CH_2Cl -PTPES)를 얻을 수 있다. 상기에서 탄소수 1 내지 10개인 알코올 용매의 일례로는 메탄올을 사용할 수 있다.
- [0085] 진술한 클로로메틸화 반응을 통해 제조된 클로로메틸화된 PTPES 공중합체는 상기 반응식 1에 도시된 화학식 7로 표시될 수 있다.
- [0086] 상기 화학식 7에서, R_9 내지 R_{12} 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 방향족기이며, 이들 중 적어도 2개는 방향족기이며, 적어도 2개의 방향족기는 2개 이상의 클로로메틸기로 치환된다. 바람직하게는 4개 모두가 방향족기이며, 이러한 4개의 방향족기(예컨대, 페닐기)가 4개 이상의 클로로메틸기로 치환되는 것이

다.

- [0087] (iii) 4급 암모늄화(quarternization) 반응단계
- [0088] 본 단계에서는 전 단계에서 클로로메틸화된 PTPES 공중합체를 용매에 용해시킨 후 아민을 첨가하여 아민화 반응을 실시한다.
- [0089] 상기 단계에서 클로로메틸화된 PTPES 공중합체에 아민화 반응을 하는 이유는 고분자의 클로로메틸 그룹과 모노아민 또는 디아민이 반응하여 음이온을 이동시킬 수 있는 4급 암모늄기를 생성시키기 위해서이다.
- [0090] 전 단계에서 클로로메틸화된 PTPES 공중합체는 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP) 중에서 선택된 어느 하나의 용매에 첨가하여 클로로메틸화된 고분자가 1~40 wt%의 농도가 되도록 용해시킨다.
- [0091] 상기에서 클로로메틸화된 PTPES 공중합체의 아민화 반응은 클로로메틸화된 고분자가 용해된 용액에 디아민, 3급 모노아민 또는 디아민과 3급 모노아민의 혼합물을 첨가하여 아민화 반응을 실시할 수 있다.
- [0092] 사용 가능한 디아민의 비제한적인 예로는, 테트라메틸메탄디아민(N,N,N',N'-tetramethyl metanediamine), 테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine), 테트라메틸-1,3-프로판디아민(N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-propanediamine), 테트라메틸-1,4-부탄디아민(N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-butanediamine), 테트라메틸-1,6-헥산디아민(N,N,N',N'- tetramethyl-1,6-hexanediamine) 또는 이들의 1종 이상 혼합물 등이 있다.
- [0093] 또한 사용 가능한 3급 모노아민의 비제한적인 예로는 트리메틸아민(Trimethylamine, TMA), 트리에틸아민(Triethylamine, TEA), 디에틸페닐아민(Diethylphenylamine), 또는 이들의 1종 이상의 혼합물 등이 있다.
- [0094] 상기 단계 (iii)의 아민화 반응의 바람직한 일례를 들면, 클로로메틸화된 PTPES 공중합체가 용해된 용액에 클로로메틸화된 고분자 1몰에 대하여 디아민, 3급 모노아민 또는 디아민과 3급 모노아민의 혼합물 1~4몰을 첨가하고 35℃~90℃에서 1~100시간 동안 교반하거나 또는 침지하여 아민화 반응을 실시할 수 있다.
- [0095] (iv) 알칼리 용액 처리단계
- [0096] 본 단계에서는 상기 4급 암모늄화 반응된 PTPES 공중합체(PTPES-QAC)를 증류수로 세척한 후 알칼리 용액으로 처리하여 Cl⁻ 음이온을 OH⁻로 이온 교환한 후 건조한다.
- [0097] 상기 단계에서 알칼리 용액으로 처리하는 이유는 아민화된 고분자 내의 4급 암모늄 그룹의 말단기를 수산기 이온으로 치환하여 향후 수산화 이온 전도도를 향상시키기 위해서이다.
- [0098] 사용 가능한 알칼리 용액의 비제한적인 예로는, 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH) 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다. 이때 알칼리 용액의 양은 특별히 제한되지 아니하나, 일례로 고분자 100 중량부에 대하여 0.1~1몰 알칼리 용액 5000~10000 중량부 범위일 수 있다.
- [0099] 상기 단계의 바람직한 일례를 들면, 전 단계에서 4급 암모늄화 반응된 PTPES 공중합체(PTPES-QAC)를 증류수에 침지시켜 1회 이상의 수회 동안 세척한 다음 진공 하에서 건조하고, 이후 알칼리 용액에서 20~70℃에서 0.1~200 시간 동안 침지 처리한 후 건조하여 상기 화학식 1로 표시되는 PTPES-QAH가 얻어지는 것이다.
- [0100] 필요에 따라, 전술한 PTPES-QAC를 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 글래스 기재 상에 성막한 후 이를 알칼리 용액에 침지처리할 수 있다. 이때 4급 암모늄염기가 막 내부로 도입하기 위해서, 성막된 막의 두께는 50 μm 이하로 조절하는 것이 바람직하다.

[0101] <고분자 전해질막>

[0102] 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조된 4급 수산화암모늄염기가 포함되는 폴리(테트라페닐에테르)설포 공중합체(PEPES-QAH)를 포함하는 고분자 전해질막을 포함한다. 여기서 상기 고분자 전해질막은 수산기(OH⁻) 이온을 선택적으로 투과시키는 역할을 하면서, 알칼리 수용액 또는 -OH기를 가져 OH⁻ 이온을 이동 및 전달할 수 있는 음

이온 교환 전해질 막인 것을 특징으로 한다.

- [0103] 상기 고분자 전해질 막은 본 발명에 따른 상기 4급 수산화암모늄염기가 포함되는 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체(PTPES-QAH)를 이용하는 것을 제외하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 알려진 통상적인 방법으로 제조할 수 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 고분자 전해질 막의 바람직한 제조방법의 일례를 들면, 상기 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체(PTPES-QAH)를 디메틸아크릴릭에시드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF) 등의 유기 용매에 용해시킨 후, 유리판에 캐스팅하고 80~160℃에서 12~36 시간 동안 건조하여 제조될 수 있다.
- [0105] 이때 본 발명에서는 전술한 폴리(테트라페닐에테르)설폰 공중합체(PTPES-QAH) 이외에, 본 발명이 속하는 기술분야에서 고분자 전해질 막 제조시 사용 가능한 통상적인 성분, 일례로 고분자, 무기물 또는 그 외 첨가제 등을 더욱 첨가할 수 있다.
- [0106] 사용 가능한 고분자의 비제한적인 예로는, 폴리술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸계 폴리머 또는 이들의 1종 이상 혼합 형태 등이 있다.
- [0107] 또한 사용 가능한 무기물의 비제한적인 예로는, 실리카(SiO₂), 티타니아(TiO₂), 무기인산, 설폰화된 실리카, 설폰화된 지르코늄 산화물(ZrO), 설폰화된 지르코늄인산염(ZrP) 또는 이들이 1종 이상 혼용된 형태일 수 있다.
- [0108] 본 발명에서, 상기 고분자 전해질막은 다공성 지지체를 추가로 포함할 수 있으며, 이들의 성분은 당 분야에 알려진 통상적인 고분자 성분을 제한없이 사용할 수 있다. 일례로, 수지체의 직포, 부직포, 다공질 필름 등이 사용될 수 있으며, 보다 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐 등의 폴리올레핀수지, 폴리테트라플루오르에틸렌, 폴리(테트라플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌), 폴리불화비닐리텐 등의 불소계 수지 등의 열가소성 수지계 다공질 필름으로 이루어진 것을 사용할 수 있다. 필요에 따라, 상기 고분자 전해질막은 당업계에 알려진 음이온 교환기, 일례로 1~3급 아미노기, 피리딘기, 이미다졸기, 4급 피리디늄염기, 4급 이미다졸리움염기 등을 더 포함할 수도 있다.
- [0109] 이때 전기 저항을 낮게 억제할 수 있고 지지막으로서 필요한 기계적 강도를 부여하는 관점에서, 상기 고분자 전해질막의 두께는 통상 5~200 μm의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~50 μm 범위이다.
- [0110] 본 발명에 따른 고분자 전해질막은 1.31 ~ 2.00 meq./g 범위의 높은 이온 교환 능력(IEC), 실온에서 25.3~87.82%의 수분함량(WU) 범위와 높은 열적 안정성을 보여주었다. 프로톤 전도도는 종래 전형적인 하이드로카본 전해질막과 유사한 양상을 보여주었다. 이는 프로톤 전도도와 전해질막 함침이 모노머와 폴리머 매트릭스의 화학 구조에 현저히 의존한다는 것을 보여주는 것으로서, 본 발명에서는 우수한 음이온 전도성 용도로서 멀티-페닐 부착된 유니트(multi-phenyl pendant unit)를 함유하는 고분자 전해질막의 가능성을 검증한 것이다.
- [0111] 한편, 본 발명에서는 전술한 고분자 전해질막을 알칼리형 연료전지의 음이온 고분자 전해질막으로 사용하는 것을 주로 설명하고 있으나, 그 외 당 업계에 알려진 통상적인 음이온 교환 수지, 음이온 교환막 등으로 제한없이 사용될 수 있다.
- [0112] <막전극 집합체 (MEA)>
- [0113] 본 발명은 애노드 전극(anode, 연료극), 캐소드 전극(cathode, 산소극), 및 양(兩) 전극 사이에 배치되며, 전술한 PTPES-QAH를 포함하는 고분자 전해질막을 포함하는 막전극 집합체(Membrane-Electrode Assembly)을 제공한다.
- [0114] 상기 막전극 집합체는 고분자 전해질막 및 상기 고분자 전해질막의 양면에 각각 배치되는 양(兩) 전극을 포함하는데, 이때 양(兩) 전극은 각각 전극기재 및 상기 전극기재 표면에 형성된 촉매층을 포함한다.
- [0115] 캐소드 전극은 전극기재를 지나 캐소드 촉매층으로 전달된 산화제 및 애노드 전극으로부터 전달되는 전자를 수용하여 수산화(OH⁻) 이온을 생성시키는 환원반응을 일으키며, 애노드 전극은 전극기재를 통해 전달되는 연료와 음이온 고분자 전해질막을 통해 전달되는 수산화(OH⁻) 이온과 산화반응을 통해 전자를 방출하는 과정을 통해 전기 에너지가 발생한다.
- [0116] 상기 촉매층은 일반적으로 연료 전지에서 애노드 촉매나 캐소드 촉매로 사용될 수 있는 전극 또는 금속 촉매를

제한없이 사용할 수 있다. 일례로, 상기 애노드 전극은 은(Ag), 은 합금, 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금 또는 백금-M 합금 (M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매를 포함할 수 있다.

[0117] 또한 음이온 교환막을 이용하기 때문에, 종래의 강산성의 양이온 교환막에서는 사용될 수 없었던 각종 금속 산화물을 전극촉매로서 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 산화 활성이 뛰어난 ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트형 산화물 등도 바람직하게 사용될 수 있다. 일례로, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCrO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ 등 혹은 상기 A 위치의 일부를 Sr, Ca, Ba, Ce, Ag 등으로 부분 치환한 것, 또한, B 위치의 일부를 Pd, Pt, Ru, Ag 등으로 부분 치환한 페로브스카이트형 산화물 등도 전해 촉매로서 바람직하게 사용될 수 있다. 이때 전술한 금속 촉매들은 당 업계에 알려진 통상적인 담체에 담지된 형태로 사용될 수도 있다.

[0118] 전극 기체는 연료 전지용 전극을 지지하는 역할을 하면서 촉매층으로 반응 가스를 확산시켜 촉매층으로 반응 기체가 쉽게 접근할 수 있는 역할을 함과 더불어, 반응에 필요하거나, 반응 중 생성된 전자를 도전하는 기능을 한다. 상기 전극기체의 비제한적인 예로는, 탄소 페이퍼, 탄소 천(cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속 천 등이 있다. 또한 상기 전극 기체는 탄소 페이퍼나 탄소 천을 불소 계열 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 연료 전지의 구동시 발생하는 물에 의하여 기체 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0119] 또한, 상기 애노드, 캐소드 전극은 전극 기재와 촉매층 사이에 기체 확산 효과를 더욱 증진시키기 위하여, 미세 기공층을 더욱 포함할 수도 있다. 상기 미세 기공층은 도전성 분말 물질, 바인더 및 필요에 따라 이온 전도성 물질을 도포하여 형성된다.

[0120] <알칼리형 연료전지>

[0121] 본 발명에서는 전술한 막전극 집합체를 포함하는 연료전지, 바람직하게는 알칼리형 연료전지를 제공한다.

[0122] 여기서, 상기 연료전지는 당 업계에 알려진 통상적인 구성을 가질 수 있으며, 일례로 연료와 산화제의 전기 화학적인 반응을 통하여 전기를 발생시키는 적어도 하나의 전기 발생부; 상기 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부; 상기 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부 및 세퍼레이터를 포함할 수 있다.

[0123] 또한 상기 알칼리형 연료전지에 이용되는 각종 재료나 당해 집합체나 연료전지의 제조방법에는 제한이 없고, 종래 알칼리형 연료 전지에서 채택되고 있는 재료나 제조 방법이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[0124] 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명하겠는바, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게서 자명할 것이다.

[0125] <재료>

[0126] 본 발명의 합성에 및 실시예에서 사용되는 화학물질, 일례로 아연 분말, $TiCl_4$, 피리딘, 4-메톡시벤즈알데히드, 브롬, 트리에틸아민(TEA), 탄산칼륨, 테트라페닐 시클로페닐디에논, 4,4'-디플루오로페닐설폰, 염화아연, 삼브롬화붕소, 비스(4-히드록시페닐)설폰[Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone], 티오닐 클로라이드(thionyl chloride), 수산화칼륨, 30% 트리에틸아민 용액(TMA), 1,1'2,2'-테트라클로로에탄, 소듐 설페이트, 페놀프탈레인, 클로로메틸 메틸에테르, 염화나트륨, 설폴란(sulfolane), 수산화칼륨, 수산화나트륨, 염산, 및 진한 황산은 알드리치 케미컬社(Aldrich Chemical)에서 구매하여 사용하였다.

[0127] 상용 등급의 NMP와 톨루엔은 칼슘하이드라이드 하에서 건조하였으며, 사용 전에 증류하였다.

[0128] 또한 테트라하이드로퓨란(THF), 디클로로메탄, 헥산, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 톨루엔, 에틸아세테이트, 디메틸 설폭사이드, 물 등의 다른 상용 용매는 추가적인 정제 없이 사용하였다.

[0129] <합성에 1. 1,2-비스(4-히드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠 [1,2-bis(4-hydroxybenzene)-3,4,5,6-

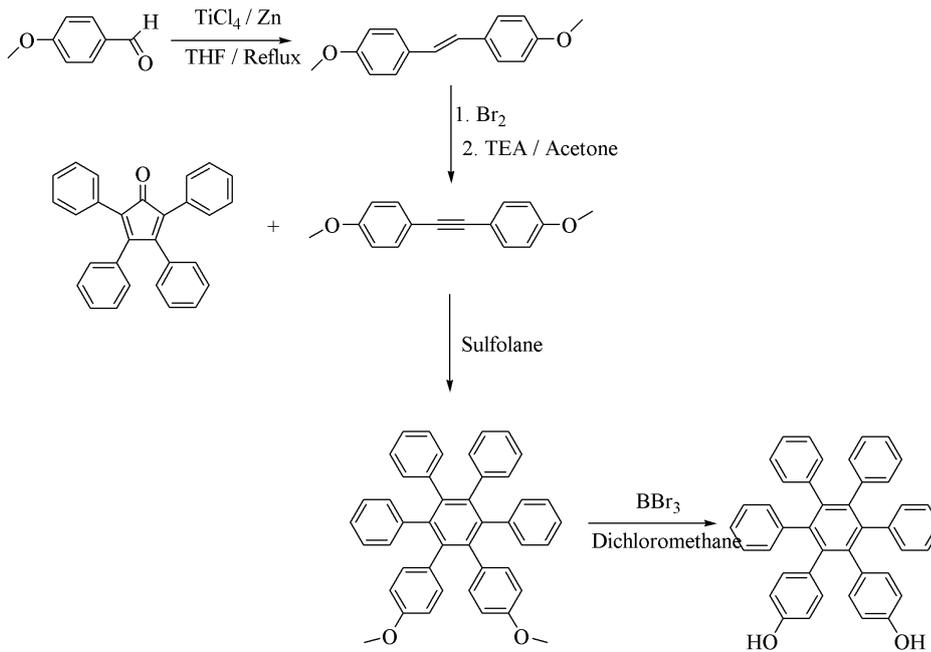
tetraphenylbenzene, BHPTPB]의 합성

[0130] BHPTPB의 합성과정은 하기 반응식 2와 같다.

[0131] 질소 분위기 하에서, 자석 교반기가 준비된 삼구 플라스크에 디클로로메탄 50mL에 함유된 1,2-비스(4-디메톡시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠 (18.6 mmol, 11.06.g)을 투입하였다. 여기에 BBr₃ (44.64 mmol, 4.23mL)이 함유된 디클로로메탄 10 mL을 0℃에서 첨가하였다. 상기 용액을 아이스배스에서 냉각시키고 물로 quenching하였다. 그리고 에틸아세테이트와 1M 염산을 사용하여 층 분리하였으며, 수층은 에틸아세테이트로 추출하였다. 복합 유기 추출물은 소금물(brine)로 세척하였으며, Na₂SO₄를 이용하여 건조하고 농축하였다.

[0132] 이때 필요에 따라, 일반적인 워크업 작업이 진행될 수 있다. quenched 반응은 디클로로메탄으로 희석되었으며 1N NaOH로 2회 추출되었다. 수층은 진한 염산으로 산성화되었으며, 에틸아세테이트로 2회 추출되었다. 복합 유기층은 소금물로 세척되었으며, Na₂SO₄를 이용하여 건조된 후 농축되었다.

[0133] [반응식 2]



[0134]

<합성예 2. 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜) [poly(tetra phenyl ether sulfone)s, PTPEs]의 합성>

[0135] 전형적인 중축합 과정은 반응식 3과 같다.

[0137] 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap), 응축기, 질소 주입구/출구 및 자석 교반기가 장착된 100mL의 삼구 플라스크에, 상기 합성예 1에서 제조된 모노머 1,2-비스(4-히드록시페닐)-3,4,5,6-테트라페닐-벤젠(BHPTPB) (0.73g, 1.28 mmol), 4,4'-디플루오로페닐설펜 (1.63g, 6.40 mmol), 비스(4-히드록시페닐)설펜 (1.28g, 5.12 mmol), K₂CO₃ (1.06g, 7.68 mmol), NMP (11mL)과 톨루엔 (6 mL)을 투입하였다. 상기 혼합물을 160-180℃에서 3시간 동안 환류시켰다. 얻어진 물이 클로로벤젠과 함께 공비혼합물이 된 후 상기 혼합물은 고점성 용액이 얻어질 때까지 210℃에서 약 1시간 동안 가열하였다. 이후 결과 혼합물을 냉각한 후 메탄올(100 mL)/물(100mL)/HCl(10mL) 혼합물에 부어 흰색 섬유상 고분자(white fibrous polymer)를 침전시켰다. 그 이후 필터링하여 고분자를 수집한 후 물로 세척하였다. 필터링에 의해 수집된 폴리머는 80℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조되었다.

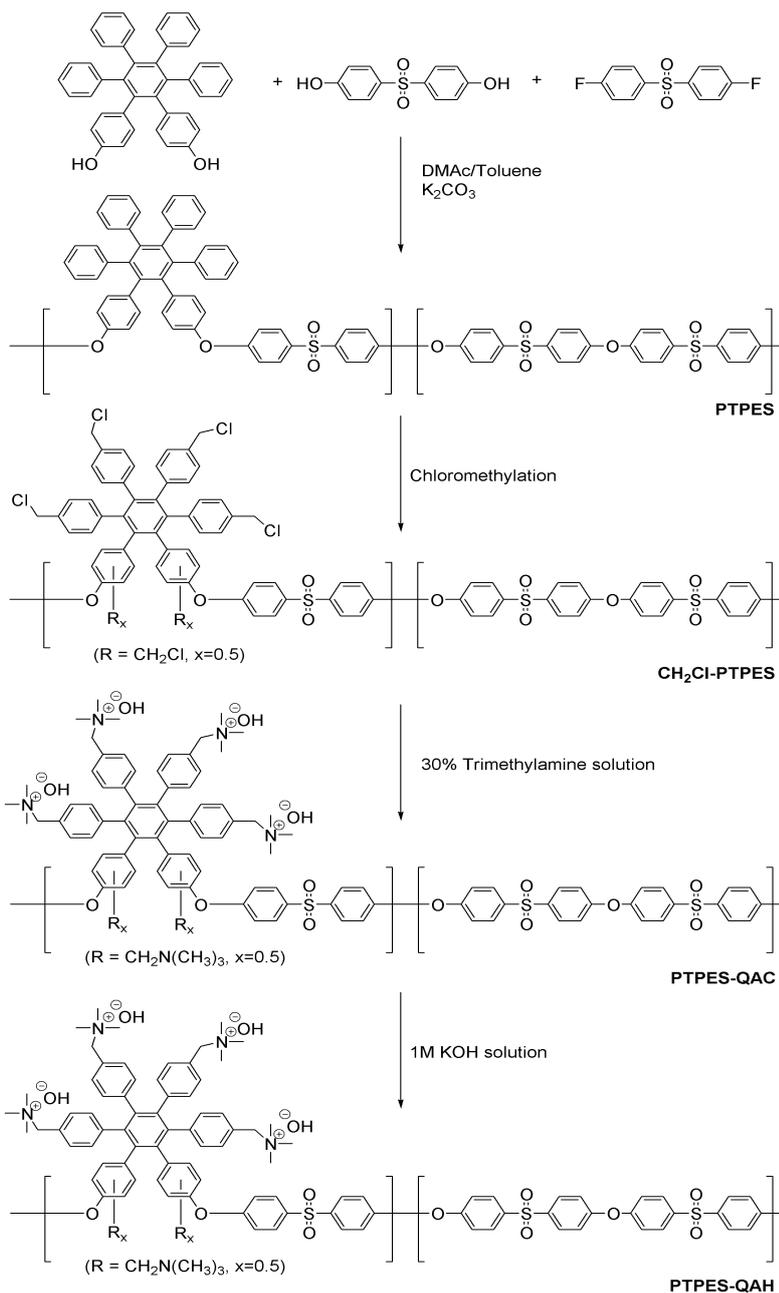
[0138] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ =ppm: 7.79-8.09 (d, 12 H, 3 ortho C₆H₂SO₂C₆H₂), 7.17-7.31, 6.80-7.00 (d, 12 H, 3 meta C₆H₂SO₂C₆H₂), 6.66-7.00 (m, 28 H, 4 C₆H₅ and 2 C₆H₄O), FT-IR : 1249 cm⁻¹, 1026 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ (stretching (O-S-O)).

[0139] <합성예 3. 클로로메틸레이티드 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜)의 합성> (CH₂Cl-PTPES)

[0140] PTPES의 클로로메틸레이션(chloromethylation) 과정은 응축기, 질소 주입구/출구 및 자석 교반기가 각각 장착된 100 mL의 삼구 둥근 바닥 플라스크에서 수행되었다. 상기 합성예 2에서 제조된 PTPES (1.00g, 1.89 mmol)이 함유된 1,1',2,2'-테트라클로로에탄 (20mL)에 염화아연 (0.51g, 3.78 mmol) 및 티오닐 클로라이드 (1.00mL, 13.70 mmol)을 실온에서 첨가하였다. 첨가 후, 클로로메틸에테르 (6.00 mL, 78.99 mmol)을 적가하면서 첨가하였으며, 이후 용액을 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 클로로메틸레이티드된 PTPES (CH₂Cl-PTPES)는 메탄올에서 침전되었으며, 탈이온수와 메탄올로 수 회 세척한 후 진공 오븐에서 80℃에서 24시간 동안 건조되었다.

[0141] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ=ppm: 7.79-8.09 (d, 12 H, 3 ortho C₆H₂SO₂C₆H₂), 7.17-7.31, 6.80-7.00 (d, 12 H, 3 meta C₆H₂SO₂C₆H₂), 6.64-7.02 (m, 24 H, 4 C₆H₄ and 2 C₆H₄O), 4.28-4.60 (d, 8 H, 4 -CH₂Cl), FT-IR : 1249 cm⁻¹, 1026 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ (stretching O-S-O).

[0142] [반응식 3]



[0143]

[0144] <실시예 1. 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜)-(4급 암모늄 하이드록사이드) [PTPES-QAH 20]의 제조>

[0145] 상기 합성에 3에서 제조된 CH₂Cl-PTPES를 4차 암모늄화(quaternization) 반응과 Cl⁻를 OH⁻로 이온 교환하여 PTPES-QAH 공중합체를 제조하였다.

[0146] 보다 구체적으로, CH₂Cl-PTPES를 디메틸설폭사이드(DMSO)에 용해하여 10 wt% 용액을 제조하였다. 상기 용액을 유리 플레이트에 약 50 μm 이하의 두께로 캐스트법으로 도포한 후 100℃에서 24시간 동안 건조하였다. 이때 두께가 50 μm를 초과하는 필름은 4급 염화암모늄염기가 막 내부로 침투하지 못한다. 캐스팅된 전해질막은 30 wt% 트리메틸아민 (TMA) 용액에 실온에서 48시간 동안 침지하여 4급 염화암모늄염기가 전해질막 내부로 투입되도록 하였다. 이때 전해질막 두께는 50 μm 이하가 되도록 조절하였다 (< 50 μm). 이러한 고분자 전해질막은 강하고 소량 함침된 형태가 된다. 폴리머 내의 Cl⁻ 음이온을 OH⁻으로 교환하기 위해서, PTPES-QAC 전해질막을 1M KOH 용액에 48 시간 동안 담가둔 후, 잔류하는 물의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 수 회 세척하였다(PTPES-QAH 20).

[0147] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ = ppm: 7.75-8.15 (d, 12 H, 3 ortho C₆H₂SO₂C₆H₂), 6.70-7.31 (b, 12 H, 3 meta C₆H₂SO₂C₆H₂), 6.70-7.31 (b, 24 H, 4 C₆H₄ and 2 C₆H₄O), 5.98-6.08 (b, 4 H, 4 OH⁻), 4.18-4.59 (b, 8 H, 4 -CH₂-N(CH₃)₃), 2.58-3.08 (b, 36 H, 4 -CH₂-N(CH₃)₃), FT-IR : 1249 cm⁻¹, 1026 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ (stretching (O-S-O), (b, -OH near ⁺N(CH₃)₃).

[0148] <실시예 2. 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜)-(4급 암모늄 하이드록사이드) [PTPES-QAH 15]의 제조>

[0149] 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜) (PTPES) 제조시, 합성에 1에서 제조된 모노머 1,2-비스(4-히드록시페닐)-3,4,5,6-테트라페닐-벤젠(BHPTPB) (0.54g, 0.96 mmol), 4,4'-디플루오로페닐설펜 (1.63g, 6.40 mmol), 비스(4-히드록시페닐)설펜 (1.36g, 5.45 mmol), K₂CO₃ (1.06g, 7.68 mmol), NMP (11mL)과 톨루엔 (6 mL)을 투입하고, 상기 혼합물을 160-180℃에서 3시간 동안 환류시켜 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 상기 표제 공중합체(PTPES-QAH 15)를 제조하였다.

[0150] <실시예 3. 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜)-(4급 암모늄 하이드록사이드) [PTPES-QAH 25]의 제조>

[0151] 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜) (PTPES) 제조시, 합성에 1에서 제조된 모노머 1,2-비스(4-히드록시페닐)-3,4,5,6-테트라페닐-벤젠(BHPTPB) (0.90g, 1.60 mmol), 4,4'-디플루오로페닐설펜 (1.63g, 6.40 mmol), 비스(4-히드록시페닐)설펜 (1.20g, 4.80 mmol), K₂CO₃ (1.06g, 7.68 mmol), NMP (11mL)과 톨루엔 (6 mL)을 투입하고, 상기 혼합물을 160-180℃에서 3시간 동안 환류시켜 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 상기 표제 공중합체(PTPES-QAH 25)를 제조하였다.

[0152] <전해질막의 물성 측정방법 및 측정 기기>

[0153] 본 발명에서 합성된 공중합체의 물성은 각각 FT-IR, ¹H-NMR 분광학, 열무게분석(TGA), 프로톤 전도도, 수분 흡수, 및 이온 교환 능력(IEC)으로 평가 및 측정되었다.

[0154] 참고로, 클로로메틸화된 PTPES 및 PTPES-QAH에서 CH₂Cl기의 존재는 ¹H-NMR에 의해 입증되었다. 또한 PTPES-QAH (15, 20, 25 mol% of BHPTPB)에서 다른 함량의 암모늄 유니트는 FT-IR, ¹H-NMR 분광학, 열무게분석(TGA)에 의해 측정되었다. 흡수 실험들은 PTPES-QAH와 물 간의 상호작용을 관찰하였다. 아울러, PTPES-QAH의 이온 교환 능력과 프로톤 전도도는 서로 다른 4급 암모늄화(quaternization) 레벨로 평가되었다.

[0155] 1) 폴리머의 구조는 Fourier Transform infrared (FT-IR) 분광학으로 검증하였다. 측정은 얇은 균일 캐스트 필름(thin homogeneous cast films)을 가진 MIDAC FT-IR 분광기를 사용하여 기록되었다.

[0156] 2) ¹H NMR 스펙트럼은 Bruker DRX (400 MHz) 분광기로 측정되었으며, 용매와 내부 표준물질로서 DMSO-d6 와 테트라메틸실란 (TMS)를 각각 사용하였다.

[0157] 3) 열무게 측정분석(TGA)은 Perkin-Elmer TGA7 분석기로 수행되었다. 전해질막은 100℃, 24시간 동안 진공 건조되었으며, 무게를 측정하고 실온의 탈이온수에 담가두고 80℃에서 24 시간 동안 방치하였다. 함침된 상태의 전해질막을 건조하기 위해 세척한 후 신속히 무게를 다시 측정하였다. 전해질막의 수분 흡수는 다음과 같이 중량 퍼센트(weight percent)로 기록되었다.

[0158] 수분 흡수 (water uptake) = $\{(W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}\} \times 100\%$

[0159] 여기서, W_{wet} and W_{dry} 는 각각 젖은 상태와 마른 상태의 전해질막의 중량을 의미한다.

[0160] 4) 이온 교환 능력(ion exchange capacity, IEC): 폴리전해질(polyelectrolyte)의 IEC는 적정(titration)에 의해서 결정되었다. PTPES-QAH 전해질막 (in OH⁻ form)을 표준 염산 용액 (0.10M, 25 mL)에 48 시간 동안 담가두었으며, 상기 용액을 페놀프탈레인(PP) 지시약이 포함된 수산화칼륨(0.10M) 표준용액으로 적정하였다. 상기 전해질막은 세척되었으며, 탈이온수에 24시간 동안 담가 잔류하는 HCl을 제거하였다. 이후 진공상태에서 50℃, 24 시간 동안 건조한 후 무게를 측정하여 건조질량 (dry mass, in Cl⁻ form)를 결정하였다. 전해질막의 IEC는 하기와 같이 계산되었다:

[0161] $IEC \text{ (meq./g)} = (\text{표준 염산 용액 농도}) - (\text{적정된 KOH 용액 농도}) / \text{건조된 전해질막의 질량}$

[0162] 5) 프로톤 전도도: 전해질막의 프로톤 전도도는 Bekktech membrane & single-cell test systems (BT-512)를 사용하는 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정된 전해질막 저항도로부터 결정되었다. 이때 100% 습도 조건하에서 40℃, 60℃, 80℃에서 진행되었다. EIS는 개방회로 조건에서 작은 교류전압 (10mV)를 인가하여 진행되었으며, 교류전압의 주파수(the frequency of the alternating voltage)를 1×10^5 부터 1Hz까지 변화시켰다.

[0163] <실험예 1. PTPES-QAH 전해질막의 구조 및 물성 평가>

[0164] 1. 구조 검증 (¹H NMR)

[0165] (1) PTPES의 구조 (¹H NMR)

[0166] 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜)의 시리즈인 PTPES 15, 20 및 25는 K₂CO₃-촉매화된 방향족 친핵성 치환반응 (K₂CO₃-catalyzed aromatic nucleophilic substitution reaction)을 통해 성공적으로 합성되었으며, 멀티-페닐 모노머인 BHPTPB와 4,4'-디플루오로페닐설펜 및 비스(4-히드록시페닐)설펜을 NMP/톨루엔에서 145℃에서 6시간 동안 가열하여 물을 제거한 후 200℃에서 2시간 동안 가열하여 고점성의 반응 혼합물을 얻었다. BHPTPB의 feed mole ratio (공급 몰 비율)는 4급 암모늄화(quaternization)가 다른 정도를 가진 폴리머를 제조하기 위해서 다양화되었다. PTPES의 구조는 ¹H NMR에 의해서 결정되었다.

[0167] 도 1(a)에서, 설펜의 ortho protons의 H_a 피크들은 7.95-8.09 ppm에서 나타났으며, hepta 페닐 모이어티에 인접하는 설펜의 ortho protons의 H_b, H_c 피크들은 7.79-7.95ppm 에서 나타났는데, 이는 페닐환의 전자 공여 효과 (electron donating effect) 때문이다. 설펜의 metha protons의 H_d 피크들은 7.17-7.31 ppm에서 나타났으며, 헵타-페닐 모이어티에 인접하는 설펜의 ortho protons의 H_e 피크들은 6.80-7.00 ppm 에서 나타났다. 헵타 페닐 프로톤들의 H_f 피크들은 6.66-7.00 ppm에서 각각 나타났다. H_a, H_b, H_c 및 H_d의 통합 비율(the integration

ratios)들은 공중합체의 각 구성성분의 몰 비율로 검증되었다. FT-IR 연구에서, O-S-O stretching 피크는 1249 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 690 cm^{-1} 에서 관찰되었다 (도 2 참조).

[0168] (2) CH_2Cl -PTPES의 구조 검증 (^1H NMR)

[0169] 클로로메틸화된 폴리(테트라 페닐 에테르 설펜) 공중합체(CH_2Cl -PTPES)는 프리델-크래프트 클로로메틸레이션 반응(Friedel-Crafts chloromethylation reaction)에 의해 제조되었다. 고분자들의 프리델-크래프트 클로로메틸레이션 반응은 고분자의 농도, 클로로메틸메틸에테르, 루이스산 촉매(염화아연 및 염화티오닐)의 종류 및 함량, 반응 시간 및 온도 등의 다양한 변수들로부터 주의깊게 검증되어야 한다. 우리는 반응온도와 클로로메틸메틸에테르의 비율 및 PTPES에 대한 루이스산 촉매의 양이 중요한 것이라는 것을 알았다. 30°C, 염화아연과 염화티오닐의 혼합물 (mole ratio of 1 : 3.6), 클로로메틸메틸에테르: PTPES의 40:1 몰 비율이 젤(gelation) 형성이 없는 가장 효과적인 조건이라는 것으로 반응은 종료되었다. 단일 루이스산 촉매 조건하에서, 반응은 느렸으며 클로로메틸레이션이 미흡하였다.

[0170] CH_2Cl -PTPES의 구조는 ^1H NMR에 의해 검증하였다.

[0171] 하기 도 1(b)에서, 설펜의 ortho protons의 H_a 피크들은 7.93-8.09 ppm에 나타났으며, 클로로메틸화된 hepta phenyl 모이어티에 인접하는 설펜의 ortho protons의 H_b , H_c 피크들은 7.75-7.93 ppm에서 나타났는데, 이는 페닐환이 전자 공여효과 때문이다. 설펜의 metha protons의 H_d 피크들은 7.20-7.31 ppm에서 나타났으며, 클로로메틸화된 hepta-phenyl 모이어티에 인접하는 설펜의 ortho protons의 H_e 피크들은 6.60-7.10 ppm에서 나타났다. 클로로메틸화된 hepta-phenyl protons의 H_f 피크들은 7.10-7.20과 6.60-7.10 ppm에서 각각 나타났다. 클로로메틸기의 메틸렌 프로톤의 H_g 피크들은 4.28-4.60 ppm에서 새롭게 나타났다. 클로로메틸레이션 수율은, 최적화된 반응 조건하에서 헵타 페닐기에서의 5-positional 프로톤들로 선정되는, (6.60-8.09 ppm)에서의 전체 페닐의 프로톤 대비 (4.28-4.60 ppm)에서의 클로로메틸기의 메틸렌 프로톤의 전체 비율(integral ratio)로부터 예측되었다. FT-IR 연구에서, O-S-O 스트레칭 피크는 1249 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 690 cm^{-1} 에서 관찰되었다(도 2 참조).

[0172] (3) PTPES-QAH의 구조 검증 (^1H NMR)

[0173] 실시예 1에서 제조된 PTPES-QAH의 구조는 ^1H NMR에서 검증되었다.

[0174] 도 1(c)에서, CH_2Cl -PTPES의 프로톤들의 H_a - H_f 피크들은 같은 위치에서 브로드하게 나타났다. 이때, 피크 (H_h , 2.58-3.08 ppm, 36 H, 4 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$)의 출현은 클로로메틸기가 4급 암모늄기로 변형되었음을 의미한다. 피크 (H_g , 4.18-4.59 ppm, 8 H, 4 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$) 대비 피크 (H_h , 2.58-3.08 ppm, 36 H, 4 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$)의 크기 비 (intensity ratio)는 2 : 9에 가까운 경향을 보였는데, 이러한 수는 최초 메틸렌기에서의 수소 원자와 새롭게 결합된 4급 암모늄기의 수소원자의 비율과 잘 맞는다. 보다 상세하게, 기능기의 손실을 초래하는 Hoffmann degradation reaction을 회피하기 위한 가장 중요한 특징인, 4급 암모니아기 주위에 지방족 beta 수소 원자가 없다는 것이다. 또한 이러한 결과는 클로로메틸기가 4급 암모늄기로 변환이 거의 완료되었음을 의미한다. 그리고 하이 드록사이드 음이온(OH^-)의 H_i 피크들은 5.98-6.08 ppm에서 관찰될 수 있다.

[0175] FT-IR 연구에서, 1249 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 및 690 cm^{-1} 에서의 흡수 특성은 stretching vibration (O-S-O) 인 것으로 보여지며, C=O stretching peak는 1710 cm^{-1} 에서 관찰될 수 있었다. 3500 cm^{-1} 에서 브로드한 피크는 황산과 황산 기를 둘러싼 물 분자의 -OH로 보여진다(하기 도 2 참조). 이러한 결과들은 PTPES-QAH의 구조로 이해된다.

[0176] 2. PTPES-QAH의 열무게 분석 평가

[0177] 합성예 2 및 실시예 1에서 각각 제조된 PTPES 및 PTPES-QAH의 열적-산화 안정성을 열무게 분석(TGA)을 사용하여

평가하였다. 이들의 결과는 하기 도 3 및 도 4에 도시되었다.

[0178] PTPES 공중합체는 450℃ 까지 열적으로 안정하였으며, 결과 알칼리 폴리머들은 대기 조건하에서 우수한 고온 열적 안정성을 보여주었다. 50-160℃ 범위의 초기 중량 손실은 PTPES-QAH로부터 잔류 용매(DMSO) 및 수분 방출로 기인된다. 180℃ 이상에서의 2차 중량 손실은 메틸 4급 암모늄염기와 클로로메틸기의 분해로 기인된다. 450℃에서의 3차 중량 손실은 폴리머 주쇄의 분해로 기인된다.

[0179] **3. PTPES-QAH의 이온 교환 능력(IEC) 평가**

[0180] PTPES-QAH 공중합체는 DMSO, DMAc, 및 NMP 등의 반양성자성 극성 용매에 용해되며, DMSO 용액을 캐스팅하여 연황색 투명 필름을 형성한다. 4급 수산화암모늄염기를 서로 다른 정도로 포함하는 PTPES-QAH는 프로톤 전도도에 영향을 주는 이온 교환 능력(IEC)를 결정하는 주쇄 내에 투입되는 모노머 BHPTPB의 함량으로서 제조되었다. 4급화(Quaternization) 정도는 이온 교환 능력의 형태로 표현된다 (IEC: meq./g).

[0181] 폴리머에 도입되는 4급 수산화암모늄 기의 수적 증가는 그들의 이온 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 폴리머를 보다 친수성으로 만든다. 알칼리 연료전지(AFC)에 적합한 전해질막을 얻기 위해서는, 기계적 형태를 유지하면서 적합한 프로톤 전도도를 제공하기 위해 충분한 4급 암모늄 하이드록사이드기를 가져야 한다.

[0182] 하기 도 5에 도시된 바와 같이, PTPES-QAH의 이온 교환 능력(IEC)은 각각 1.31, 1.57, 2.00 meq./g. 이었다. 또한 4급 수산화암모늄기의 퍼센트를 증가시키기 위해서, PTPES-QAH 전해질막의 IEC는 증가되었다. 이론적 IECs 및 적정된 IECs는 이상적으로 일치하는 형태를 보여주었다 (표 1 참조).

표 1

폴리머	PTPES-QAH 15 (실시예2)	PTPES-QAH 20 (실시예1)	PTPES-QAH 25 (실시예3)
이론 IEC (meq./g)	1.30	1.62	1.91
적정 IEC (meq./g)	1.31	1.57	2.00
수분 함량(WU) at 30℃ (%)	25.30	45.47	87.82
수분 함량 (WU) at 80℃ (%)	38.65	53.90	116.45
Δt (%)	24.25	33.05	62.68
ΔI (%)	28.85	39.25	73.54
이온 전도도 (mS/cm)	9.11	13.30	19.55
※프로톤 전도도는 100% RH, 80℃에서 측정됨.			

[0184] **4. PTPES-QAH의 수분 함량(WU) 평가**

[0185] 도 5는 실온 및 80℃에서 4급 암모늄화(quaternization) 정도를 함수화한 것으로서, PTPES-QAH 전해질막의 수분 흡수(WU)를 보여준다. IEC가 1.31에서 2.00 meq./g으로 증가하는 PTPES-QAH 전해질막에서, 수분 함량은 실온에서 25.3%로부터 87.82%로 증가되었으며, 80℃에서 38.65%에서 116.45%로 증가되었다.

[0186] 수분 함량(WU)은 이온 교환 능력(IEC)에 크게 의존하고 있으며, 따라서 암모늄기 당 흡수된 물 분자들의 수 (the number of sorbed water molecules per ammonium group, λ)는 폴리머 구조 및 WU 사이의 연관관계를 평가할 수 있도록 사용된다. λ 는 하기 수학적 식 1로부터 계산될 수 있다.

[0187] [수학적 식 1]

[0188]
$$\lambda = (10 \times WU)/(IEC \times 18)$$

[0189] PTPES 물에서, λ 는 80℃에서 16.4~32.3 범위이다. 높은 정도의 DH (degree of hydroxide)는 전해질막을 보다 친수성으로 이끌고, 가소제 역할을 하는 물로 수화시킨다. 높은 IEC를 가진 PTPES-QAH 전해질막은 주로 전해질막들의 높은 수분 함량을 야기하며, 나아가 전해질막에서의 큰 치수 변화로 인해 기계적 물성 저하를 초래한다. PTPES-QAH 전해질막들의 치수 변화들은 그들의 수화 상태와 건조 상태를 비교함으로써 평가될 수 있다.

[0190] 80℃의 물에서 전해질막 함침의 through-plane과 in-plane (Δt 및 ΔI , 각각)은 표 1에서 요약될 수 있다. 이

때 주목할 사항은, 모든 PTPES-QAH 전해질막들은 Δt 보다 Δl 이 더 큰 전해질막 함침 형태를 보여준다는 것이다. 높은 프로톤 전도성을 가진 through-plane의 작은 변화는 PEMFC 스택이 작동되는 동안 치수 안정성을 유지하는 데 바람직한 양상이다. 측쇄 설포네이트된 폴리머 전해질막들은 보고되었으며, 이들은 in plane 보다 두께 방향에서 더 큰 치수 변화를 갖는 비등방성 전해질막 함침(anisotropic membrane swelling)을 보여주었다. 이는 그들의 유연한 측쇄와 견고한 주쇄 구조 때문이다. 그리고 또한 주쇄에서 유연한 에테르 결합은 고분자 사슬의 정렬을 방해하기 쉽기 때문에, 견고한 체인 전해질막 보다 더 큰 비등방성 전해질막의 함침도를 나타낸다.

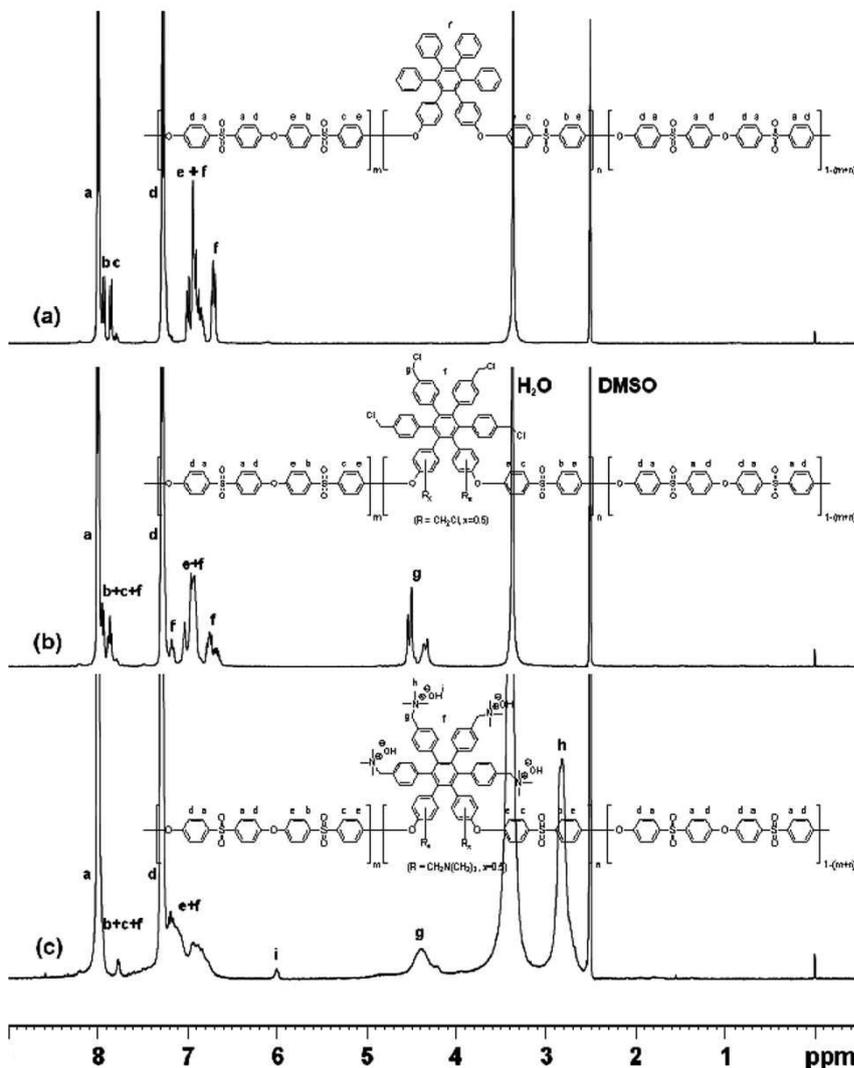
[0191] 5. PTPES-QAH의 이온 전도도 평가

[0192] PTPES-QAH 시리즈의 이온 전도도는 수산화암모늄 유니트의 물 분을 함수로서 측정되었다(도 6 참조).

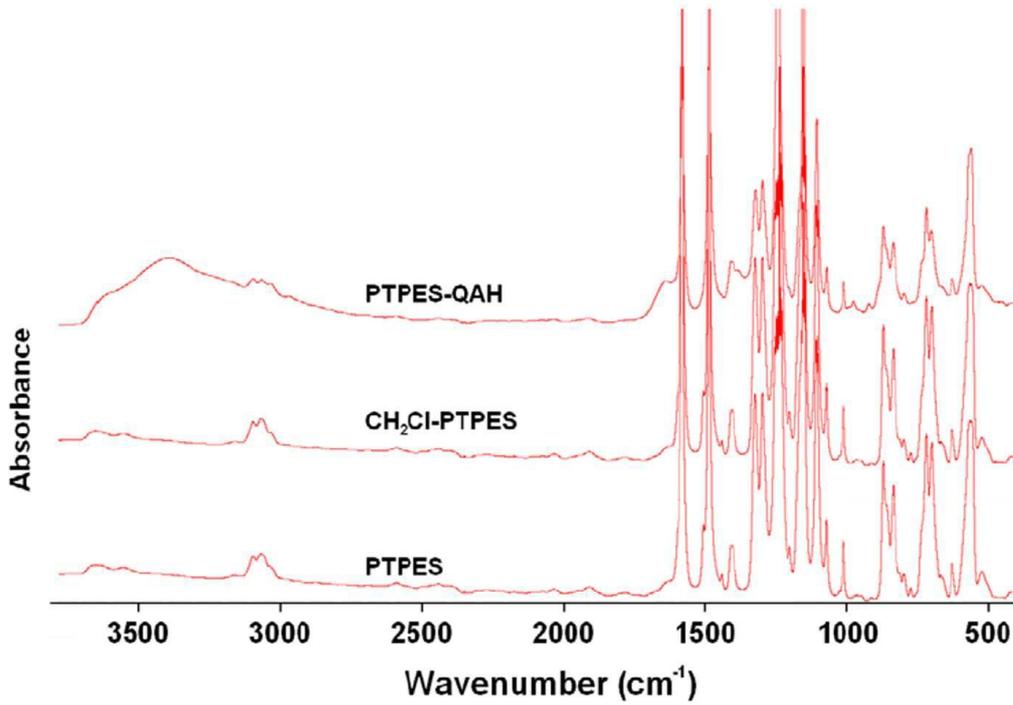
[0193] 예상한 바와 같이, 수산화암모늄의 함량이 15%에서 25%가 증가됨에 따라 폴리머들의 이온 전도도 역시 증가하였다. 결과적으로, PTPES-QAH 전해질막들은 100% 습도 하에서 80°C에서 9.10-19.55 mS/cm 범위를 나타냈으며, 수산화암모늄의 정도가 증가함에 따라 이온 교환 능력(IEC)이 증가하였다. PTPES-QAH의 전도도 값과 다른 물성들은 종래 보고된 APEFCs와 비교하여 볼 때, 연료 전지의 성능면을 고려할 때 유용하게 사용될 것으로 인정된다.

도면

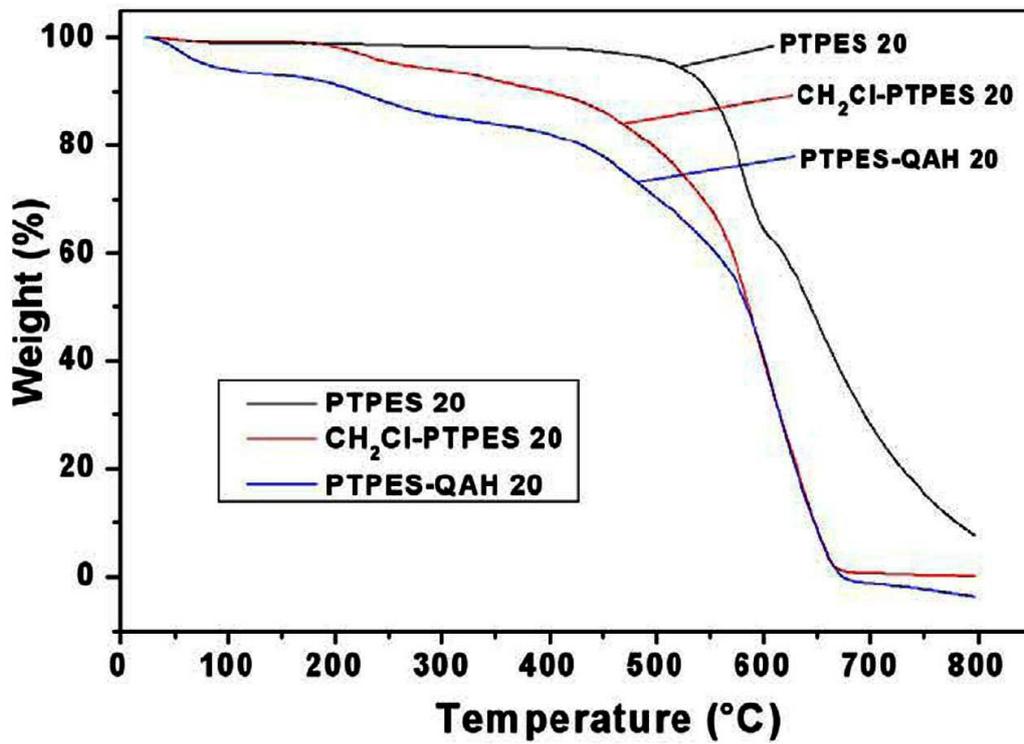
도면1



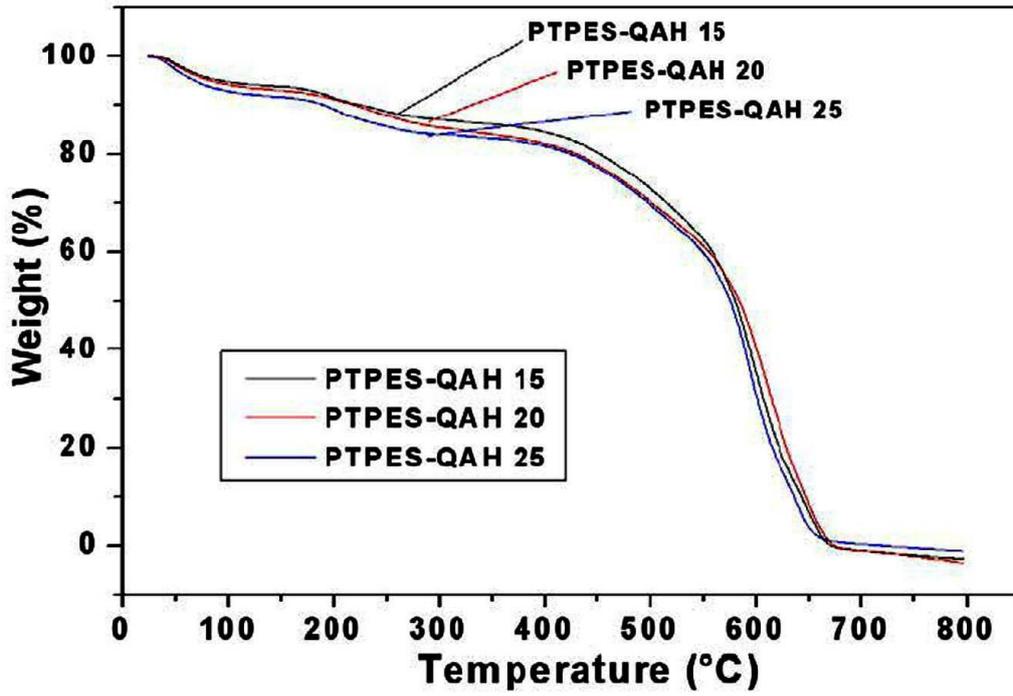
도면2



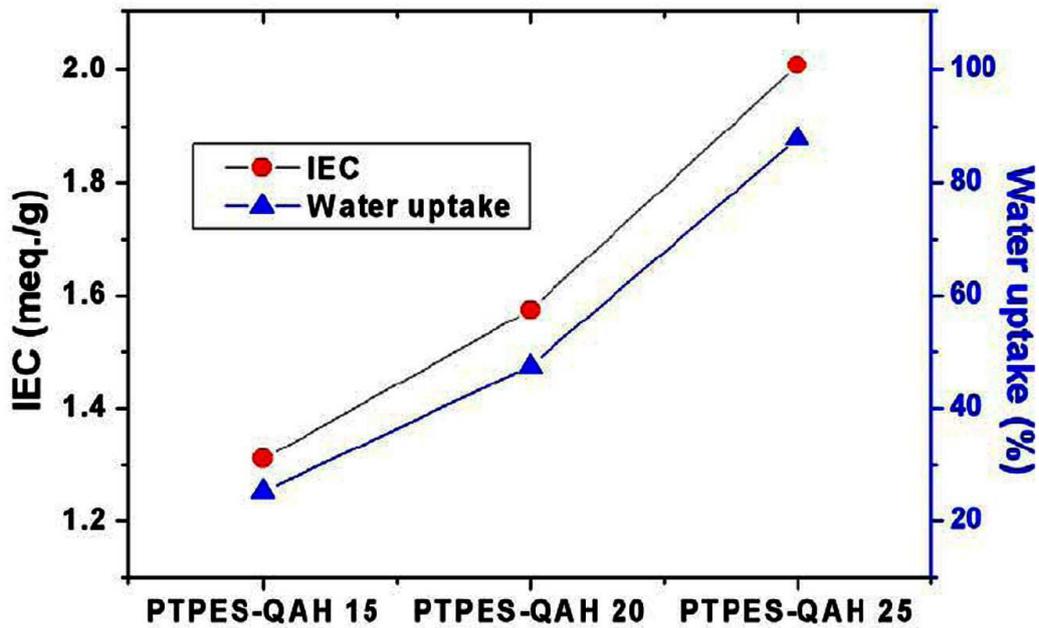
도면3



도면4



도면5



도면6

