



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년09월02일  
 (11) 등록번호 10-1436011  
 (24) 등록일자 2014년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 39/205 (2006.01) C08G 75/23 (2006.01)  
 H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0103477  
 (22) 출원일자 2012년09월18일  
 심사청구일자 2012년09월18일  
 (65) 공개번호 10-2014-0036847  
 (43) 공개일자 2014년03월26일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 논문1 : Solid State Ionics\*  
 논문2: Polymer\*  
 논문3 : Green Chem.  
 KR1020100026237 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 건국대학교 산학협력단  
 서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)  
 (72) 발명자  
 김환기  
 충북 충주시 금릉로 17, 101동 1304호 (철금동, 삼일무지개아파트)  
 임영돈  
 충북 충주시 하단7길 11-1, (단월동) (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이은철

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이재석

**(54) 발명의 명칭 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설폰화 폴리(에테르설폰) 고분자 전해질막 및 그 제조방법**

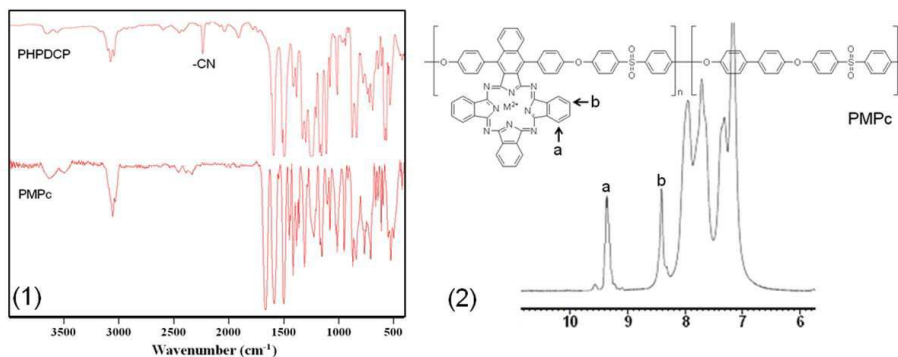
**(57) 요약**

본 발명은 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설폰화 폴리(에테르설폰) 고분자 전해질막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 막 내구성이 우수하며 수용액에서 낮은 수분 흡수 및 높은 양성자 전도성을 갖는 고분자와 그의 제조방법, 상기 고분자를 기반으로 하는 전해질막 및 이를 채용한 고분자 전해질막 연료전지에 관한 것이다.

본 발명의 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설폰화 폴리(에테르 설폰)으로 제조한 하이브리드막은 상대적으로 낮은 이온 교환능(IEC)에도 불구하고 수분 흡수율 및 양성자 전도성이 우수하다.

또한, 상기 하이브리드막은 막 내구성이 우수할 뿐만 아니라 항산화제 및 양성자 전도성 촉진제로서 중요한 역할을 하기 때문에 연료전지의 전해질막으로 유용하게 이용될 수 있다.

**대표도 - 도3**



(72) 발명자

**서동완**

충북 충주시 신촌2길 29, 104동 1002호 (호암동,  
현대호반아파트)

**이순호**

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012A4190025

부처명 교육과학기술부

연구사업명 거대과학기술개발사업

연구과제명 Channel 구조 제어 나노 cluster형 양성자 전도성 고분자 전해질 연구

기여율 1/1

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

---

**특허청구의 범위**

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

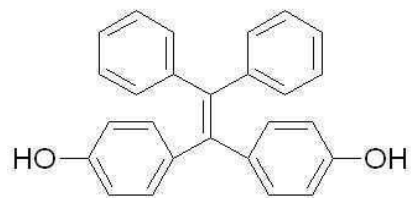
청구항 8

삭제

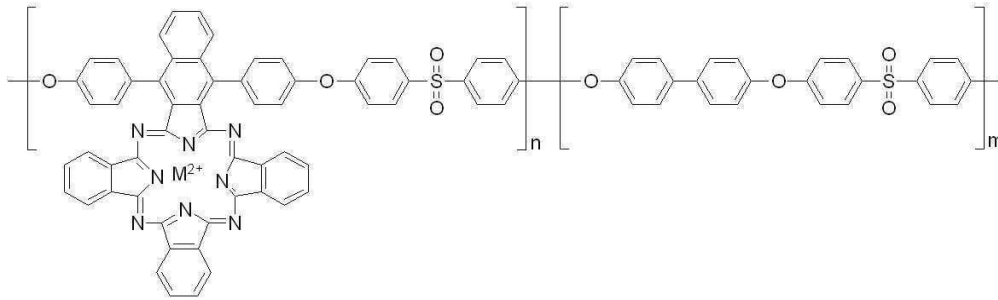
청구항 9

하기 화학식 1로 표시되는 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴) 디페놀(4,4'-(2,2-diphenylethenylidene, DHTPE)을 함유하는 설포화 폴리(에테르설포)(sulfonated poly(ether sulfone)s containing DHTPE, SPDHTPE) 및 금속 프탈로시아닌(metallophthalocyanine, MPc)을 함유하는 하기 화학식 6으로 표시되는 폴리(아릴렌 에테르 설포)[(poly(arylene ether sulfone), PMPc]으로 제조한 하이브리드 공중합체.

[화학식 1]



[화학식 6]



상기 화학식 6에서, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 SPDHTPE 및 PMPc는 각각 80 내지 99중량% 및 1 내지 20중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 하이브리드 공중합체.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 DHTPE는 디페닐메탄(dimethylmethane) 및 4,4-디메톡시벤조페논(4,4-dimethoxybenzophenone)을 출발물질로 하여 맥머리 탄소-탄소 이중결합 커플링 반응(McMurry Carbon-carbon double bond coupling reaction) 및 삼브롬화붕소(BBr<sub>3</sub>)를 이용한 디메틸화(demethylation)를 통해 제조한 것을 특징으로 하는 하이브리드 공중합체.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

상기 SPDHTPE는 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴) 디페놀(4,4'-(2,2-diphenylethenylidene, DHTPE), 4,4-플루오로페닐설포(4,4-fluorophenylsulfone) 및 설포닐디페놀(sulfonyldiphenol)을 출발물질로 하여 공중합체(PDHTPE)를 제조한 후 설포화반응(sulfonation)을 통해 제조한 것을 특징으로 하는 하이브리드 공중합체.

**청구항 13**

제 9 항에 있어서,

상기 PMPc는 1,4-비스(4-하이드록시페닐)-2,3-디시아노나프탈렌(1,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dicyanonaphthalene, HPDCP), 4,4-바이페놀(4,4-biphenol) 및 비스(4-플루오로페닐)설포(bis(4-fluorophenyl)sulfone)을 출발물질로 하여 상기 HPDCP를 함유하는 고분자 중합체 HPDCP를 제조한 후, 1,2-디시아노벤젠(1,2-dicyanobenzene)과 퀴놀린(quinoline) 중의 금속(II) 염화물과의 반응을 통해 제조한 것을 특징으로 하는 하이브리드 공중합체.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

상기 HPDCP는 환원된 페놀프탈레인(reduced phenolphthalein)을 진한 황산과 반응시켜 이소벤조푸란

(isobenzofuran)을 제조한 후 푸마로니트릴(fumaronitrile)과 디스-알더(diels-alder) 반응을 통해 제조하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 공중합체.

**청구항 15**

제9항의 SPDHTPE 및 PMPc로 제조한 하이브리드 공중합체를 기반으로 하는 연료전지용 전해질막.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제15항의 전해질막을 채용한 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC).

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설펜화 폴리(에틸르설펜) 고분자 전해질막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 막 내구성이 우수하며 수용액에서 낮은 수분 흡수 및 높은 양성자 전도성을 갖는 고분자와 그의 제조방법, 상기 고분자를 기반으로 하는 전해질막 및 이를 채용한 고분자 전해질막 연료전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)는, 고효율, 고에너지 밀도, 조용한 작동 및 환경친화성과 같은 이점으로 인해 유망한 미래 전력 원으로 여겨진다.

[0003] PEMFC의 주요 재료 중 하나가 양성자 교환막(proton exchange membrane, PEM)인데, 이는 양극(anode)로부터 음극(cathode)으로의 양성자 수송을 가능하게 한다.

[0004] 수십 년 동안, 퍼플루오르화 설펜산 막(Nafina<sup>®</sup> 및 Acoplex<sup>®</sup>)이 이의 우수한 화학적, 물리적 및 전기적 특성으로 인해 사용되어 왔다. 그러나, Nafion은 100℃ 이상에서의 사용에는 적절하지 않다. 이에 따라, 연료전지에 대한 새로운 고분자막이 연구되고 있다. 화학적 개질에 의해 개발되었다.

[0005] 이러한 유형의 단점을 극복하기 위해, 설펜화 방향족 탄화수소 중합체를 기반으로 하는 대안적인 양성자 전도성 막을 개발하기 위해 예의 노력이 이루어져 왔다(Matsumoto, K., T. Higashihara, and M. Ueda. 2009. Locally and Densely Sulfonated Poly(ether sulfone)s as Proton Exchange Membrane. *Macromolecules* 42:1161-1166; Mauritz, K. A. and R. B. Moore. State of understanding of Nafion. 2004. *Chem. Rev.* 104:4535-4585; Savadogo, O. Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems. 1998. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 1:47-66).

[0006] 그러나, 이들은 80℃ 이상의 온도에서 불량한 성능, 퍼플루오르화 재료의 높은 생산 가공 비용 및 환경 비친화성과 같은 단점이 있다.

[0007] 최근, 다수의 연구 그룹이 Nafion 막의 단점을 극복하기 위해 시도하여 왔다(Li, Q., R. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100℃. 2003. *Chemistry of Materials* 15:4896-4915; Hickner, M. A., H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). 2004. *Chem. Rev.* 104:4587-4611; Hickner, M. A. and B. S. Pivovar. The chemical and structural nature of proton exchange membrane fuel cell properties. 2005. *Fuel Cells* 5:213-229; Lufrano, F., O.

Squadrito, A. Patti and B. Passalacqua. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. 2000. *J. Appl. Polym. Sci.* 77:1250-1257).

[0008] 특히, 열안정성 방향족 탄화수소 중합체가 100℃를 초과하는 고온에서 사용하기 위한 후보 막으로서 부상되고 있다.

[0009] 폴리(에테르설폰) 및 폴리(에테르케톤)이 우선적으로 선택되는데, 왜냐하면 이들은 열안정성, 높은 열변형 온도, 화학적 불활성, 전기적 성능 및 난연성과 같은 우수한 특성으로 인해 열가소성 중합체 중에서 우수한 위치를 달성하였기 때문이다(Bailly, C., D. J. Williams, F. E. Karasz and W. J. MacKnight. The sodium salts of sulfonated poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): preparation and characterization. 1987. *Polymer* 28:1009-1016; Zaidi, S. M. J., S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver and S. Kaliaguine. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. 2000. *J. Membr. Sci.* 173:17-34; Liu, B., G. P. Robertson, D. S. Kim, M. D. Guiver, W. Hu and Z. Jiang. Aromatic Poly(ether ketone)s with Pendant Sulfonic Acid Phenyl Groups Prepared by a Mild Sulfonation Method for Proton Exchange Membranes. 2007. *Macromolecules* 40:1934-1944; Harrison, W. L., M. A. Hickner, Y. S. Kim and J. E. McGrath. Poly(arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer building blocks: synthesis, characterization, and performance - a topical review. 2005. *Fuel Cells* 5:201-212; Miyatake, K., Y. Chikashige, E. Higuchi and M. Watanabe. Tuned Polymer Electrolyte Membranes Based on Aromatic Polyethers for Fuel Cell Applications. 2007. *J. Am. Chem. Soc.* 129:3879-3887; Asensio, J. A., S. Borr s and P. G mez-Romero. Sulfonated poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) impregnated with phosphoric acid as proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells. 2004. *Electrochimica Acta* 49:4461-4466; Mikhailenk, S. D., O. K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G. P. Robertson and M. D. Guiver. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). 2004. *J. Membr. Sci.* 233:93-99).

[0010] 요즘, 탄화수소막의 연구가 상당히 진전을 이루고 있다. 이것은 양성자 전도성 및 전력 밀도 등과 같은 성능이 퍼플루오르화 막과 유사하고 비용은 그보다 낮다. 그러나, 이의 내구성은 이들 재료에 미치지 못한다.

[0011] 막의 화학적 안정성은 연료전지 작동 하에서 막 내구성과 직접 관련되어 있다. 작동 중인 PEMFC에서 막의 화학적 분해를 가장 가능하게 하는 개시제는 막-전극 계면에서 생성된 하이드록시(OH·) 및 하이드로퍼옥시(HOO·) 라디칼이라는 것이 널리 인정되었다. 상기 라디칼들은 모두 중합체와의 반응성이 커서 분해에 기여한다(Lei, Z., and M. Sanjeev. Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application. 2006. *Journal of The Electrochemical Society*, 153:A1062-A1072).

[0012] 본 발명자들은 이점에 주목하고, 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 산화 촉진제로서의 금속 프탈로시아닌(metallophthalocyanine, MPc)에 중점을 두었다. 프탈로시아닌(phthalocyanine, Pc)은 π-시스템(원자 오비탈이 평행하게 중합되어 핵간 축 상하에 전자 밀도 구름을 형성하는 결합)이 컨쥬게이트 탄소 및 질소 원자의 배열 위에 편재화되어 이의 독특한 화학적 및 물리적 특성을 제공하는 대환식 착체(Macrocyclic complex)이다(Amaral, G. P., G. O. Puntel, C. L. D. Corte, F. Dobrachinski, R. P. Barcelos, L. L. Bastos, D. S. Avila, J. B. T. Rocha, E. O. Silva, R. L. Puntel and F. A. A. Soares. The antioxidant properties of different phthalocyanines. 2012. *Toxicology in Vitro* 26:125-132; Leznoff, C. C. and A. B. P. Lever. 2004. *Phthalocyanines: properties and applications*. New York:VHC).

[0013] 중심 공동(central cavity)에 수소 원자를 치환하여 생성된 금속 착체로서의 MPc(M: Co, Ni, Fe, Cu)는 특성 제어에 중요한 역할을 한다(Hanack, M., T. Schneider, M. Barthel, J. S. Shirk, S. R. Flom and R. G. S. Pong. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting. 2001. *Coord. Chem. Rev.* 219:235-258).

[0014] MPc는 과산화수소의 용액상 전기화학 산화 및 환원에 대한 촉매로서 작용한다. Trogler는 CoPc이 운동 및 포화 레짐(regim) 모두에서 일정한 습도의 존재 또는 부재 하에서 전류를 손실시키면서 각각의 과산화수소 용량에 반

응한다고 보고하였다. 역으로, NiPc, CuPc 및 H2Pc는 일정한 습도의 존재 또는 부재 하에 전류를 획득하면서 과산화수소에 반응한다(Forest I. Bohrer, Corneliu N. Colesniuc, Jeongwon Park, Ivan K. Schuller, Andrew C. Kummel, and William C. Trogler Selective Detection of Vapor Phase Hydrogen Peroxide with Phthalocyanine Chemiresistors *J. AM. CHEM. SOC.* **2008**, 130, 3712-3713).

[0015] 또한, MPc 화합물은  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{2+} + H_2O_2$ , 및  $H_2O_2$  용액을 사용시 전지의 산화에서 상당한 보호 효과를 발휘한다 (Amaral, G. P. , G. O. Puntel, C. L. D. Corte , F. Dobrachinski , R. P. Barcelos, L. L. Bastos, D. S. Avila, J. B. T. Rocha, E. O. Silva, R. L. Puntel and F. A. A. Soares. The antioxidant properties of different phthalocyanines. 2012. *Toxicology in Vitro* 26:125-132).

[0016] 이에 본 발명자들은 MPc 함유 폴리(에테르설폰) 공중합체(PMPc) 및 보통의 설폰화 공중합체를 합성한 후, 상기 PMPc 및 설폰화 공중합체의 혼합물로부터 하이브리드막을 제조하여 PMPc의 금속 및 함량 변화에 따른 산화 안정성을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0017] 결국, 본 발명의 주된 목적은 막 내구성이 우수하며 수용액에서 낮은 수분 흡수 및 높은 양성자 전도성을 갖는 고분자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자를 기반으로 하는 전해질막을 제공하는데 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전해질막을 채용한 고분자 전해질막 연료전지를 제공하는데 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 막 내구성이 우수하며 수용액에서 낮은 수분 흡수 및 높은 양성자 전도성을 갖는 고분자로서 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설폰화 폴리(에테르설폰) 및 그 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설폰화 폴리(에테르설폰)을 기반으로 하는 전해질막을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 전해질막을 채용한 고분자 전해질막 연료전지를 제공한다.

#### 발명의 효과

[0023] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명의 금속 프탈로시아닌을 포함하는 설폰화 폴리(에테르 설폰)으로 제조한 하이브리드막은 상대적으로 낮은 이온 교환능(IEC)에도 불구하고 수분 흡수율 및 양성자 전도성이 우수하다.

[0024] 또한, 상기 하이브리드막은 막 내구성이 우수할 뿐만 아니라 항산화제 및 양성자 전도성 촉진제로서 중요한 역할을 하기 때문에 연료전지의 전해질막으로 유용하게 이용될 수 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 DHTPE 및 HPDCP의  $^1H$  NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명에 따른 PDHTPE 및 PHPDCP의  $^1H$  NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 PMPc의 FT-IR 및  $^1H$  NMR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명에 따른 PMPc 및 SPDHTPE 40의 TGA 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 PMPc 및 SPDHTPE 40의 이온 교환능(IEC) 및 수분 흡수(Wateruptake) 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 막(membrane)의 4 ppm  $Fe^{2+}$  Fenton 시약에서의 화학적 분해 가속 시험 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 H-Ni 하이브리드막의 양성자 전도성을 나타낸 것이다(1: 80% RH, 40-90℃; 2: 30-90% RH, 80℃).

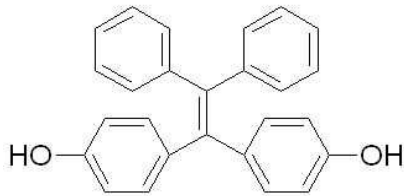
도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 막의 양성자 전도성을 나타낸 것이다(1: 80% RH, 40-90℃; 2: 30-90% RH, 80℃).

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴) 디페놀(4,4'-(2,2-diphenylethenylidene) diphenol, DHTPE)을 제공한다.

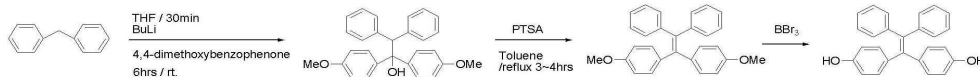
[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 본 발명의 상기 DHTPE는, 하기 반응식 1에 따라, 디페닐메탄(diphenylmethane) 및 4,4-디메톡시벤조페논(4,4-dimethoxybenzophenone)을 출발물질로 하여, 맥머리 탄소-탄소 이중결합 커플링 반응 및 삼브롬화붕소(BBr<sub>3</sub>)를 이용한 디메틸화(demethylation)를 통해 제조할 수 있다.

[0031] [반응식 1]

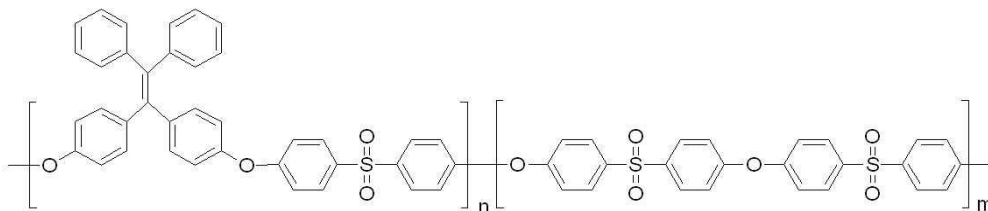


[0032]

[0033] 또한, 본 발명은, 상기 DHTPE를 함유하는 설포화 폴리(에테르설포)(SPDHTPE)를 제공한다.

[0034] 본 발명의 SPDHTPE는 하기 화학식 3으로 표시되며, 하기 반응식 2에 따라 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴) 디페놀(4,4'-(2,2-diphenylethenylidene, DHTPE), 4,4-플루오로페닐설포(4,4-fluorophenylsulfone) 및 설포닐디페놀(sulfonyldiphenol)을 출발물질로 하여 공중합체(PDHTPE, 화학식 2)를 제조한 후 설포화반응(sulfonation)을 통해 제조가 가능하다. 이때, 상기 DHTPE는 40%mol로 함유되는 것이 바람직하다.

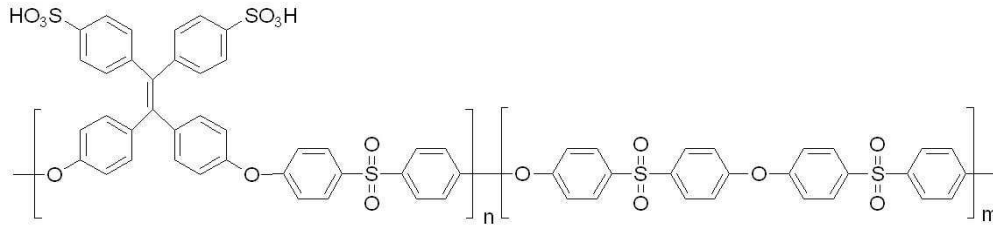
[0035] [화학식 2]



[0036]



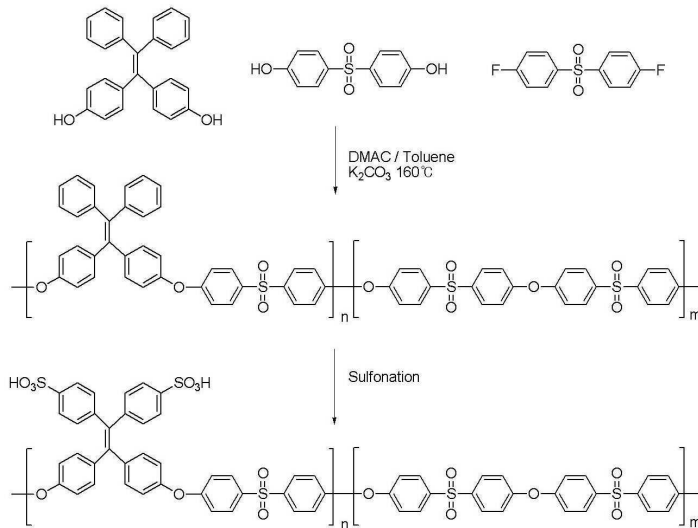
[0037] [화학식 3]



[0038]

[0039] 상기 화학식 2 및 3에서, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

[0040] [반응식 2]



[0041]

[0042] 여기에서, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

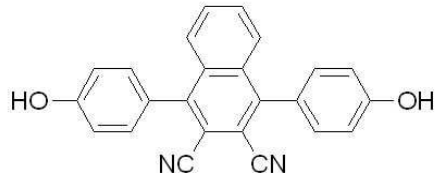
[0043] 또한, 본 발명은 하기 화학식 6으로 표시되는 금속 프탈로시아닌(MPc)을 함유하는 폴리(아릴렌 에테르설폰)(PMPc)를 제공한다.

[0044] 본 발명의 PMPc는 하기 화학식 4로 표시되는 1,4-비스(4-하이드록시페닐)-2,3-디시아노나프탈렌(1,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dicyanonaphthalene, HPDCP)를 출발물질로 하여 상기 HPDCP를 함유하는 고분자 중합체 (polymer HPDCP, PHPDCP; 화학식 5)를 합성한 후, 1,2-디시아노벤젠(1,2-dicyanobenzene)과 퀴놀린(quinoline) 중의 금속(II) 염화물과 반응시켜 제조할 수 있다(반응식 4).

[0045] 이때, 상기 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 철(Fe)에서 선택되는 것이 바람직하며, 또한 상기 금속은 1 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

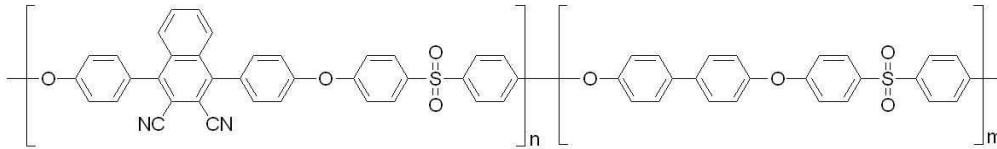
[0046] 한편, 상기 HPHCP는 하기 반응식 3과 같이, 환원된 페놀프탈레인(reduced phenolphthalein)을 진한 황산과 반응시켜 이소벤조푸란(isobenzofuran)을 제조한 후 푸마로니트릴(fumaronitrile)과 딜스-알더(Diels-Alder)반응을 통해 제조 가능하다.

[0047] [화학식 4]



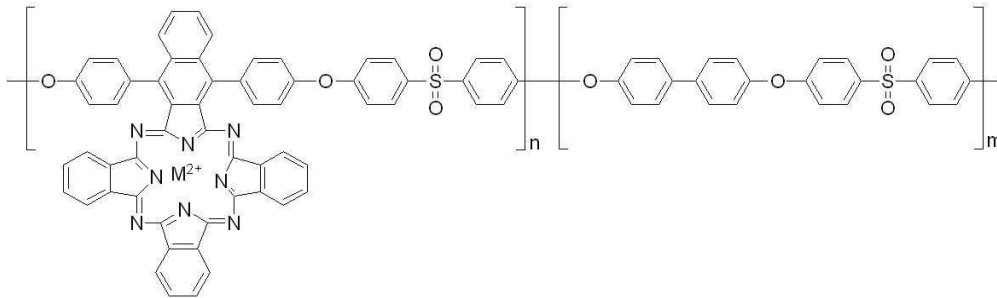
[0048]

[0049] [화학식 5]



[0050]

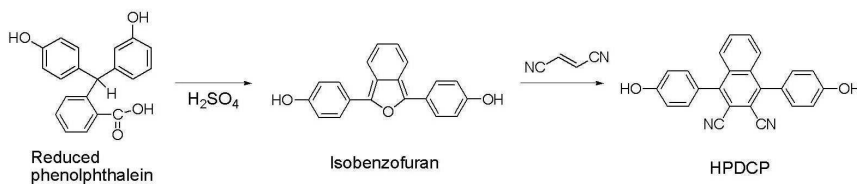
[0051] [화학식 6]



[0052]

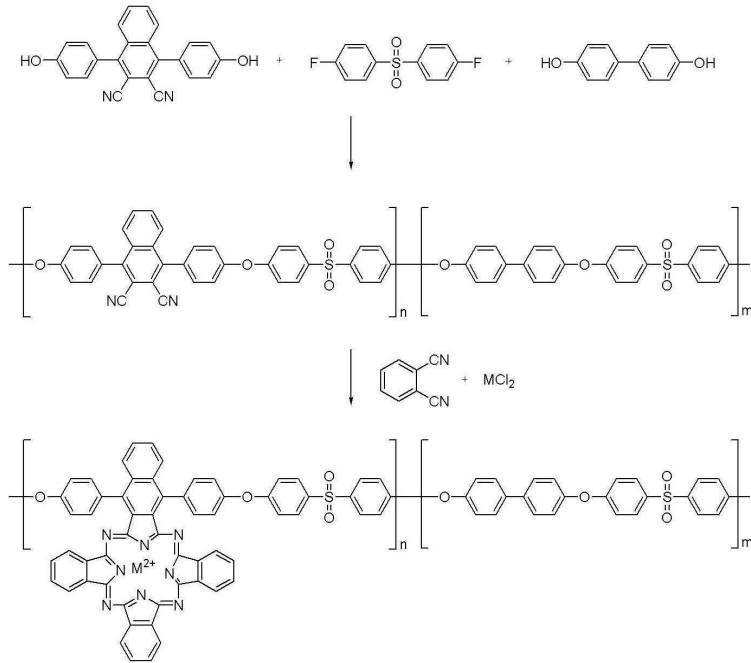
[0053] 상기 화학식 5 및 6에서, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

[0054] [반응식 3]



[0055]

[0056] [반응식 4]



[0057]

[0058] 여기에서, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

[0059]

[0060] 또한, 본 발명은 상기 DHTPE를 함유하는 설폰화 폴리(에테르설폰)(SPDHTPE) 및 금속 프탈로시아닌(MPc)를 함유하는 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PMPc)으로 제조한 하이브리드 공중합체를 제공한다.

[0061] 이때, 상기 SPDHTPE 및 PMPc는 각각 80 내지 99중량% 및 1 내지 20중량%로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명은 또한 상기 금속 프탈로시아닌(MPc)를 함유하는 폴리(아릴렌 에테르 설폰)(PMPc)을 기반으로 하는 연료전지용 전해질막을 제공한다.

[0063] 본 발명에서, 상기 연료전지용 전해질막은 상기 DHTPE를 함유하는 설폰화 폴리(에테르설폰)(SPDHTPE)과 금속 프탈로시아닌(MPc)을 함유하는 폴리(아릴렌 에테르설폰)(PMPc)으로 제조한 하이브리드 공중합체가 바람직하다.

[0064] 또한, 본 발명의 연료전지는 당 분야에서 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 상기 연료전지는 당 업계에서 연료전지로 분류되는 모든 연료전지를 포함하는데, 특히 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)인 것이 바람직하다.

[0065] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0066] **실시예 1. 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴)디페놀(DHTPE) 합성**

[0067] DHTPE 모노머는 하기 반응식 1에 도시된 바와 같이 합성하였다.

[0068] 구체적으로, 질소 분위기 하 0℃에서 무수 테트라하이드로푸란(80.0 ml) 중 디페닐메탄(10.1 g, 60.0 mmol)의 용액에 hexan 중 n-부틸 리튬(60.0 mmol)의 2.5 M 용액 24 ml를 첨가하였다. 생성된 적외렌지색 용액은 그 온도에서 30분간 교반하였다.

[0069] 이 용액에 4,4'-디메톡시벤조페논(10.9 g, 45.0 mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 6시간 동안 교반하면서 실온으로 승온시켰다. 염화암모늄의 수용액을 첨가하여 반응을 억제하고, 유기층을 디클로로메탄으로 추출한 후, 합

한 유기층을 포함 염수로 세척하고, 무수 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>) 상에서 건조시켰다.

[0070] 용매를 증발시키고, 생성된 조 알코올(crude alcohol)(과량의 디페닐메탄 함유)을 하기와 같이 산 촉매화 탈수시켰다.

[0071] 조 알코올은 딥 스타크 트랩이 구비된 500 ml 둥근 바닥 플라스크에서 약 300.0 ml의 톨루엔에 용해시켰다.

[0072] 촉매량의 p-톨루엔설포산(1.71 g, 9.0 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 3-4시간 동안 환류 시킨 후, 실온으로 냉각시켰다. 톨루엔층은 10% 중탄산나트륨 수용액으로 세척하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켜 증발시킨 후 조 디메톡시테트라페닐 에틸렌 유도체를 얻었다.

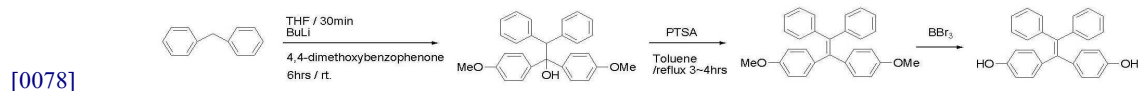
[0073] 조 생성물은 디클로메탄과 메탄올의 혼합물로부터 간단한 재결정에 의해 정제하였다(Banerjee, M., S. J. Emond, S. V. Lindeman and R. Rathore. Practical Synthesis of Unsymmetrical Tetraarylethylenes and Their Application for the Preparation of [Triphenylethylene-Spacer-Triphenylethylene] Triads. 2007. *J. Org. Chem.* 72:8054-8061).

[0074] 이어서, 질소 분위기 하 0°C에서 디클로로메탄(150.0 ml) 중의 디메톡시테트라페닐 에틸렌(10.0 g, 25.5 mmol)의 용액에 디클로로메탄 중의 1.0 M 삼브롬화붕소 용액 58.0 ml(60.0 mmol)를 천천히 첨가하고, 반응 혼합물을 24시간 동안 교반하면서 실온으로 승온시켰다.

[0075] 물을 첨가하여 반응을 억제하고, 유기층은 에틸 아세테이트 및 1.0 M HCl 용액으로 추출하여, 합한 유기층을 포함 염수 용액으로 세척한 후, 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 용매를 증발시켰다.

[0076] 생성물은 아세토니트릴과 증류수의 혼합물로부터 간단한 재결정에 의해 정제하였다.

[0077] [반응식 1]



[0079] **실시예 2. 40%mol DHTPE 함유 설포화 폴리(에테르설포)(SPDHTPE 40)의 합성**

[0080] 하기 반응식 2에 도시된 바와 같이 고분자를 합성하였다.

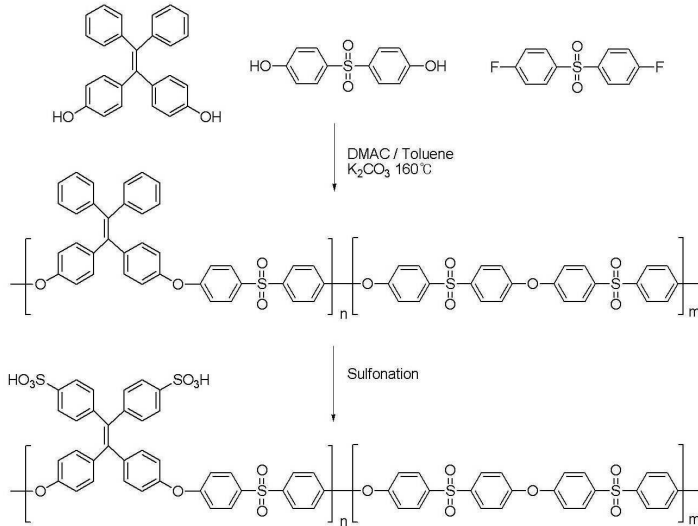
[0081] 구체적으로, 딥 스타크 트랩, 응축기(condenser), 질소 출입구 및 자석 교반기가 구비된 100 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에, 상기 실시예 1에서 합성한 모노머 DHTPE(0.5734 g, 1.57 mmol), 4,4-플루오로페닐설포(1.0000 g, 3.93 mmol), 설포닐페놀(0.5906 g, 2.36 mmol), 탄산칼륨(0.6523 g, 4.72 mmol), DMAc(디메틸아세트아미드) 10 ml, 및 톨루엔 10 ml를 채웠다. 혼합물은 130°C에서 3시간 동안 환류시켰다.

[0082] 생성된 물은 톨루엔으로 공비시킨 후, 혼합물을 고점성 용액이 얻어질 때까지 약 1-2시간 동안 160-180°C에서 가열하였다.

[0083] 생성된 혼합물은 냉각시킨 후 메탄올(100 ml)/물(100 ml)/HCl(10 ml)의 혼합물에 부어 백색 섬유질 고분자를 침전시킨 다음, 여과하여 수집하고, 물로 세척하였다. 여과에 의해 수집된 고분자(PDHTPE)는 24시간 동안 80°C의 진공에서 건조시켰다.

[0084] 50 ml 플라스크에, 0.5 g의 PDHTPE 공중합체 및 6 ml의 진한 황산(95-98%)을 첨가하고, 혼합물을 12시간 동안 45°C에서 교반하였다. 혼합물을 냉수에 부었다. 그런 다음, 고분자를 물로 3회 철저히 세척하고, 24시간 동안 80°C의 진공에서 건조하였다.

[0085] [반응식 2]



[0086]

[0087] 이때, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

[0088] **실시예 3. 금속 프탈로시아닌(MPc)을 함유하는 폴리(아릴렌 에테르설폰)(PMPc-40)의 합성**

[0089] 하기 반응식 3에 도시된 바와 같이, 1,4-비스(4-하이드록시페닐)-2,3-디시아노나프탈렌(1,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dicyanonaphthalene, HPDCP) 모노머를 합성하였다.

[0090] 먼저, 기계적 교반기가 구비된 건조 25 ml 둥근 바닥 플라스크에, 2 g(6.24 mmol)의 건조, 미세 분말화된 환원된 페놀프탈레인을 첨가하였다. 플라스크를 10분 동안 아세톤 냉조(ice-acetone bath)에 침지시킨 후, 진한 황산(6.5 ml, 또한 0°C로 냉각됨)을 플라스크에 부었다. 혼합물은 2-3분 동안 격렬하게 교반하여 고체를 용해시켰다. 그런 다음, 혼합물을 상기 온도에서 추가로 7-8분 동안 교반하였다.

[0091] 생성된 황갈색 슬러리(이소벤조푸란)를 120 ml의 얼음물을 담긴 500 ml 비이커에 재빨리 부었다. 여과하여 고체를 분리하고, 20 ml의 냉수(0°C)로 세척한 다음, 디스-알더 반응(Diels-Alder reaction)에서 직접 사용하기 전에 5-15분 동안 여과지 위에서 건조시켰다. 13 ml의 아세트산 중 2.0 g(20.41 mmol) 푸마로니트릴을 담은 50 ml 둥근 바닥 플라스크에, 이소벤조푸란을 첨가하였다. 혼합물을 완료 유도도 빠르게 가열하였다. 15-20분 후, 황색 생성물, 1,4-비스-(4-하이드록시-페닐)-나프타-2,3-디카르보니트릴렌이 반응 혼합물로부터 침전되었다. 반응은 상기 온도에서 2시간을 더 계속하여 반응을 완료시켰다.

[0092] 생성물을 여과에 의해 분리하고 최소량의 아세트산으로 2회 세척하였다.

[0093] HPDCP를 함유하는 고분자(PHPDCP)는 반응식 4에 도시된 바와 같이 합성하였다.

[0094] 딘 스타크 트랩, 콘덴서, 질소 출입구 및 자기 교반기가 구비된 100 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에, 모노머 HPDCP(0.5701 g, 1.57 mmol), 4,4-바이페놀(0.4394 g, 2.36 mmol), 비스(4-플루오로페닐)설폰(1.0000 g, 3.93 mmol), 탄산칼륨(0.6523 g, 4.72 mmol), DMAc(10 ml) 및 톨루엔(10 ml)을 채워 130°C에서 3시간 동안 환류시켰다. 생성된 물은 톨루엔으로 공비시킨 후, 혼합물을 고점성 용액이 얻어질 때까지 약 1-2시간 동안 160-180°C에서 가열하였다. 반응 혼합물의 점도가 너무 높아지면, 반응기에 5 ml의 DAMc를 첨가하였다. 반응 혼합물은 DMAc로 3회 이상 희석시킨 후, 점성의 용액을 천천히 소량의 염산이 포함된 메탄올에 천천히 부어 격렬하게 교반하였다.

[0095] 공중합체가 긴 섬유(lengthy fiber)로서 침전되었고, 상기 재료를 클로로포름에 용해시킨 후, 셀라이트의 박층을 통해 여과하였다. 여과액(filtrate)은 교반하면서 메탄올에 천천히 부은 다음 고분자를 여과하여 분리하였다.

[0096] 콘덴서 및 질소 가스 입구가 구비된 100 ml 3구 플라스크에, PHPDCP 공중합체(0.5 g), 1,2-디시아노벤젠(0.5 g,

3.9 mmol), 니켈(Ni), 철(Fe) 및 코발트(Co)의 금속 염화물(0.3 g) 및 50 ml의 퀴놀린을 첨가하였다. 질소 분위기 하에서 혼합물을 4-6시간 동안 220-240°C로 가열하였다. 반응 혼합물은 청흑색이 되었다.

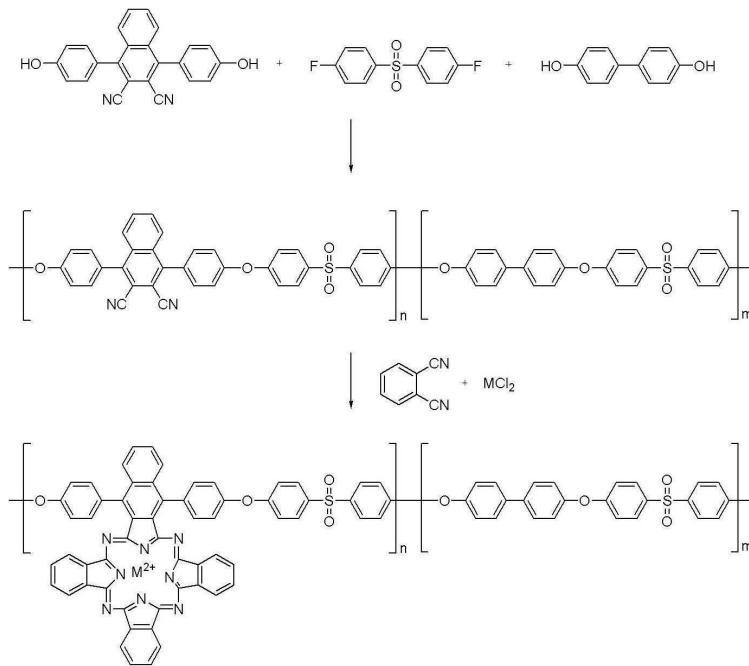
[0097] 혼합물을 격렬하게 교반하면서 메탄올과 몇 방울의 염산(36%)의 액상 혼합물에 부었다. 진한 녹색에서 청색이 된 침전 입자를 아세톤, 물, 묽은 염산으로 세척하고, 마지막으로 물과 에탄올로 세척하였다. 침전물은 여과하여 수집하고 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름 용액을 농축시키고 메탄올에 침전시켰다.

[0098] [반응식 3] HPDCP의 합성



[0099]

[0100] [반응식 4] PMPc의 합성



[0101]

[0102] 이때, n : m의 비율은 0.4 : 0.6이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000이다.

[0103] **실시예 4. 하이브리드 공중합체의 제조**

[0104] DMSO에 상기 실시예 2에서 합성한 SPDHTPE 40과 함께 각각 5, 10 및 15중량%의 상기 실시예 3의 PMPc를 용해시켜 하이브리드 공중합체를 제조하였다.

[0105] H-Ni 5의 하이브리드막은 95중량%의 SPDHTPE 40과 5중량%의 Ni-PMPc의 혼합물이고, H-Ni 10의 하이브리드막은 90중량%의 SPDHTPE 40과 10중량%의 Ni-PMPc의 혼합물이다.

[0106] 이때, 하이브리드막의 나머지는 중량%를 바꾸면서 제조하였다.

[0107] **실험예 1. 화학적 막 분해 촉진**

[0108] 75°C에서 Fenton 시약(4 ppm Fe, 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에 침지하여 막 분해를 관찰하였다.

[0109] 시료는 SPDHTPE 40와 상기 실시예 4에서 제조한 하이브리드막, 및 Nafion 211이었다.

[0110] 초기 시료 중량을 측정하고, 시료를 MilliQ water(45 ml) 중 황산철(II) 철수화물 용액에 넣고, 75°C로 가열하고, 5 ml의 이 용액에 첨가하였다.

[0111] 막 시료는 칭량을 위해 실험 동안 정기적으로 꺼냈다. 증류수로 시료를 세척하여 분해반응을 억제하고, 최종 중량을 결정하기 전에 노출된 막을 건조시켰다(Lei, Z., and M. Sanjeev. Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application. 2006. Journal of The Electrochemical Society, 153:A1062-A1072; Gode, P., J. Ihonen, A. Strandroth, H. Ericson, G. Lindbergh, M. Paronen, F. Sundholm, G. Sundholm and N. Walsby. Membrane Durability in a PEM Fuel Cell Studied Using PVDF Based Radiation Grafted Membranes. 2003. *Fuel Cells* 3:21-27).

[0112] **실험예 2. 막 제조 및 특성화**

[0113] DMSO에 고분자를 재용해하여 얻은 20중량%의 투명용액을 60, 80, 100 및 120°C의 고온에서 용액을 주조하여 막(25 μm)을 제조하였다. 고분자 구조를 FT-IR 분광법으로 확인하였다. 측정은 얇은 균질 캐스트 필름(thin homogeneous cast film)은 MIDAC FT-IR 분광계(M-2000, MIDAC, 미국)를 이용하여 기록하였다.

[0114] 용매로서 DMSO-d<sub>6</sub>를, 그리고 내부 표준물질로서 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여 Bruker DRX(400 Mhz) 분광계 상에서 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 기록하고, Perkin-Elmer TGA-7 분석기로 열중량 분석(TGA)을 수행하였다.

[0115] 고분자의 분자량은 Perkin Elmer 시리즈 200 고압액체크로마토그래피(high-pressure-liquid chromatography) 및 RI 검출기 상에서 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub> 중에서 겔 투과크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스틸렌 표준물질과 대비하여 결정하였다.

[0116] 막을 24시간 동안 100°C에서 진공 건조하여 칭량하고, 24시간 동안 30°C 및 80°C에서 탈이온수에 침지하였다. 습윤막을 건조를 위해 닦아내고, 재차 빠르게 칭량하였다. 막의 수분흡수(WU)는 다음이 식에 따라 중량%로 나타내었다.

[0117] 수분흡수(WU) =  $\{(w_{wet} - w_{dry})/w_{dry}\} \times 100$

[0118] 여기에서  $w_{wet}$  및  $w_{dry}$ 는 각각 젖은 막 및 건조 막의 무게이다.

[0119] 막의 이온 교환능(IEC)은 적정법을 사용하여 결정하였다. 24시간 동안 1.0 M NaCl 용액에 막을 침지하여 산 형태(H<sup>+</sup>)의 막을 나트륨염 형태로 전환시켜 H<sup>+</sup> 이온을 Na<sup>+</sup> 이온으로 교환시켰다. 그런 다음, 용액 내 교환된 H<sup>+</sup> 이온을 0.02 N NaOH 용액으로 적정하였다. 이론적 IEC는 설폰화도(sulfonated degree)를 계산하여 다음 식으로부터 얻었다.

[0120] IEC(meq./g) = 이온 mmol 농도 / 25°C에서의 건조 막 중량

[0121] 막의 평면 방향으로부터의 양성자 전도성(proton conductivity)은 Newtons4th Ltd(N4L)을 구비한 스크라이브너 막 시험 시스템(Membrane test system; MTS-740, Scribner, 미국)을 이용하여 80% 습도 하 40-80°C 및 30-90% 습도 하 80°C에서 측정하였다.

[0122] EIS(electrochemical impedance spectroscopy)는 낮은 교류 전압(10 mV)을 인가하고 교류 전압의 주파수를 1부터 1×10<sup>5</sup> Hz까지 변화시켜 개방 회로 조건에서 유도하였다.

[0123] **실시예 5. 결과**

[0124] **5-1. 모노머 및 고분자 합성**

[0125] 모노머 4,4'-(2,2-디페닐에테닐리덴) 디페놀(DHTPE)는, 맥머리 탄소-탄소 이중결합 커플링 반응(McMurry

carbon-carbon double bond coupling reaction; Banerjee, M., S. J. Emond, S. V. Lindeman and R. Rathore. Practical Synthesis of Unsymmetrical Tetraarylethylenes and Their Application for the Preparation of [Triphenylethylene-Spacer-Triphenylethylene] Triads. 2007. *J. Org. Chem.* 72:8054-8061) 및 BBr<sub>3</sub>를 이용한 디메틸화에 의해 62% 수율로 합성하였다.

[0126] DHTPE의 화학적 구조는 도 1-(1)에 도시된 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 확인하였다.

[0127] 도 1-(1)에서, 페닐 고리의 오쏘(ortho) 및 파라(para) 위치의 6개의 양성자 피크(H<sub>c</sub> 및 H<sub>e</sub>)가 7.02-7.15 ppm에서 관찰되었고, 페닐 고리의 메타(meta) 위치의 4개의 양성자 피크(H<sub>d</sub>)가 6.94 ppm에 할당되었다. 페놀기의 바로 옆의 에틸렌의 4개의 양성자 피크(H<sub>b</sub>) 및 페놀기의 바로 옆의 OH의 4개의 양성자 피크(H<sub>a</sub>)는 각각 6.76 ppm 및 6.49 ppm에서 관찰되었다. 또한, OH 피크가 9.35 ppm에서 나타났다.

[0128] 또한, 다른 모노머인 1,4-비스(4-하이드록시페닐)-2,3-디시아노나프탈렌(HPDCP)은 딜스-알더 반응에 의해 67%의 수율로 합성하였다(Wana, W., Y. Z. Menga, Q. Zhu, S. C. Tjong and A. S. Hay. Synthesis of a series of metallophthalocyanine end-capped poly(aryl ether sulfone)s from a dicyanoarylene group containing biphenol. 2003. *Polymer* 44:575-582). HPDCP의 화학적 구조는 도 1-(2)에 도시된 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 확인하였다. 나프탈렌 고리의 4개의 양성자 피크(H<sub>c</sub> 및 H<sub>d</sub>)가 7.65-7.93 ppm에서 관찰되었고, 페놀기의 오쏘 위치의 4개의 양성자 피크(H<sub>a</sub>)가 6.79 ppm에 할당되었다. 페놀기의 메타 위치의 4개의 양성자 피크(H<sub>b</sub>)가 7.11 ppm에 할당되었다. 또한, OH 피크가 9.71 ppm에서 나타났다.

[0129] PDHTPE 및 SPDHTPE 40의 화학적 구조는 도 2에 도시된 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 확인하였다. PDHTPE의 DHTPE 단위의 파라 위치의 양성자 피크가 7.24 ppm에서 나타났고, 설포화 반응 후 소실되었다. 새로운 피크가 7.43 ppm에서 나타났는데, 이는 바로 옆의 설포산의 양성자 피크와 일치한다.

[0130] 한편, PHDPCP 및 PMPc의 화학적 구조는 도 3에 도시된 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 확인하였다. 도 3-(1)의 PHDPCP의 스펙트럼에서, -CN의 신장 피크가 2229 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. PMPc의 스펙트럼으로부터, 2229 cm<sup>-1</sup>에서의 피크가 사라진 것은 이 위치에서의 완결 반응을 시사함이 명백하다. PMPc의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 도 3-(2)에 도시하였다. 양성자 H<sub>a</sub> 및 H<sub>b</sub>의 신호가 각각 9.41 및 8.45 ppm에서 나타났다.

[0131] 5-2. 고분자 및 하이브리드막의 성질

[0132] 도 4는, SPDHTPE 40 및 PMPc의 열안정성을 열중량 분석(TGA)을 이용하여 확인한 것이다. 대부분의 고분자는 공기 분위기 하의 고온에서 양호한 열안정성을 나타내었다. SPDHTPE 40에서, 100-250℃ 부근에서의 초기 중량 손실은 SPDHTPE 40으로부터 잔류용매(DMAc) 및 물 방출로 인한 것이었으며, 250℃ 이상에서의 제2 중량 손실은 설포산기의 분해로 인한 것이었다. 또한, 510℃ 부근에서의 제3 중량 손실은 고분자 주쇄의 분해로 인한 것이었다.

[0133] PMPc에서, 100-250℃ 부근에서의 초기 중량 손실은 PMPc로부터 잔류 용매(DMAc) 및 물 방출로 인한 것이었으며, 500℃ 이상에서의 제2 중량 손실은 고분자 주쇄의 분해로 인한 것이었다.

[0134] 고분자의 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였는데, 합성된 공중합체의 평균 분자량(M<sub>w</sub>) 및 다



중 분산도( $M_w/M_n$ )은 각각 68,000-83,000 및 2.12-2.43 범위였다.

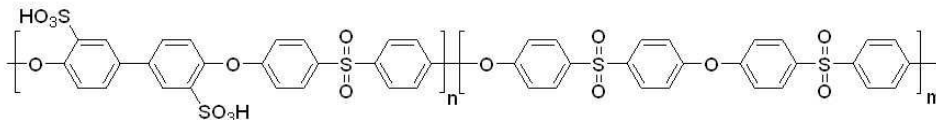
[0135] SPDHTPE 40 및 PMPc는 DMSO(디메틸설폭사이드), DMAc(디메틸아세트아미드) 및 NMP(N-메틸피롤리디논) 등과 같은 비양자성 극성용매에 가용성인 것으로 확인되었다.

[0136] 설포화 공중합체(95, 90, 85중량%)와 PMPc-Ni(5, 10, 15중량%)의 혼합물로부터 일련의 하이브리드막(H-Ni, 5, 10, 15)을 제조하고, 이를 DMAc 용액 중에서 주조하여 맑은 황색 투명 필름을 형성시켰다. 설포화도(DS)를 이온 교환능(IEC; meq./g)의 형태로 표시하였다. 고분자에 증가된 수의 설포산기를 도입하는 것은 이의 이온 전도성을 개선시킬 뿐만 아니라, 고분자를 더욱 친수성으로 만들기로 한다.

[0137] 기계적 완결성을 유지하면서 적절한 양성자 전도성을 제공하기 위한 충분한 설포기를 함유하는 PEMFC에 적절한 막을 얻기 위해 SPDHTPE 40을 선택하였다. 도 5에 도시된 바와 같이, SPDHTPE 40, H-Ni 5, 10 및 15의 IEC는 1.40, 1.31, 1.27 및 1.19 meq./g인 반면, Nafion<sup>®</sup> 211의 IEC는 0.91 meq./g였다. 하이브리드막의 IEC는 PMPc-Ni의 중량%가 증가할수록 감소하였다. 또한 도 5에는 80°C에서의 막의 수분 흡수율을 도시하였다. 하이브리드막은 SPDHTPE 40의 낮은 함량으로 인해 SPDHTPE 40의 45% 보다 낮은 40% 부근을 나타내었다.

[0138] 제외(Ex situ) 과산화수소 시험을 모든 막, SPDHTPE 40, Nafion 211 및 SPES 40(4,4-바이페놀 40mol%)를 함유하는 설포화 폴리(에테르설포), 화학식 7)에 대해 동일한 온도에서 실시하였다.

[0139] [화학식 7]



[0140] [0141] 여기에서, n : m의 비율은 0.4 : 0.6 이며, 고분자의 Mw는 10,000~150,000 이다.

[0142] 시험은 막의 화학적 분해 가속 시험으로서 5시간 동안 고온 Fenton 시약 중에서 평가하였다. 시험 후 막의 중량 및 IEC의 손실을 시간에 따른 막의 나머지 질량의 함수로서 나타내었다(도 6 및 표 1 참조).

[0143] H-Ni 5, 10 및 15의 중량 손실을 도 6-(1)에 도시하였다. H-Ni 10 및 15는 큰 차이를 나타내지 않았지만, 낮은 중량%의 PMPc를 함유하는 H-Ni 5는 빠른 분해를 빠른 분해를 보였다. 도 6-(2)는 Nafion 211이 화학적으로 분해되지 않았고, Ni 및 Co 함유 H-Ni 10 및 H-Co 10 막이 93중량%를 유지하였음을 보여주었다. 그러나, Fe 함유 H-Fe 10막은 PMPc가 없는 SPDHTPE 40 및 H-Ni 10 및 H-Co 10 막보다 훨씬 빠른 분해를 보여주었다.

[0144] 안정성은, PMPc-Fe가 산화 촉진제로서 작용하는 반면, PMPc-Co 및 Ni는 항산화제의 역할을 함을 설명해주었다. 측쇄 설포화막(SPDHTPE 40)은 주쇄 설포화막(SPES 40)보다 산화에 더 안정적이다.

[0145] 하기 표 1은 중량 손실과 양호하게 일치하는 필적하는 IEC 값을 보여준다.

**표 1**

막의 중량 및 IEC 손실

고분자	H-Ni 5	H-Ni 10	H-Ni 15	H-Co 10	H-Fe 10	SPDHTPE 40	SPES 40
IEC <sup>a</sup> (meq./g)	1.32	1.27	1.19	1.27	1.28	1.40	1.61
IEC <sup>a</sup> (meq./g)	1.15	1.18	1.12	1.16	-	1.13	-

[0147] 여기에서, a는 제1 초기 IEC; b는 Fenton 시약 중에서 5시간 후의 IEC; 중량 손실은 Fenton 시약 중에서 5시간 후의 손실 중량%이다.

[0148] 하이브리드막의 양성자 전도성을 80% RH, 40-90°C에서, 그리고 30-90% RH 범위, 80°C에서 특정하고 도 7에 도시하였다.

[0149] 상이한 온도 및 상대 습도에서의 H-Ni 5, 10 및 15막의 양성자 전도성은 거동이 유사하였고, 90% RH, 80°C에서 72.2, 72.4 및 68.5 mS/cm로 측정되었다. 이들 결과에서, 낮은 IEC값을 가지는 높은 중량%의 PMPc를 함유하는 H-Ni 15는 H-Ni 5와 매우 유사한 값을 나타내었는데, 이는 PMPc-Ni가 항산화제 및 양성자 전도성 촉진제로서 중요한 역할을 함을 시사한다.

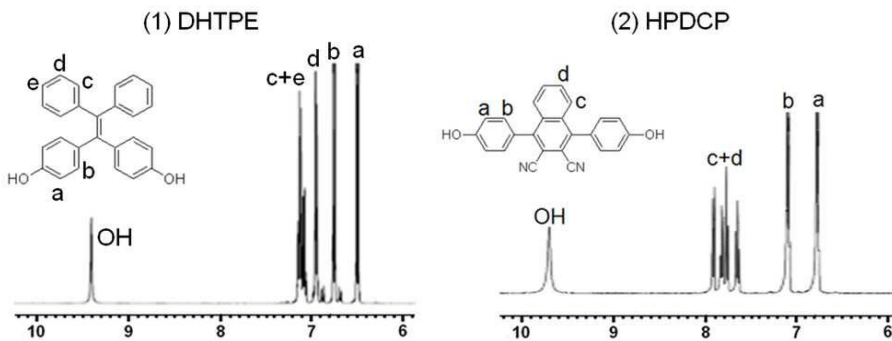
[0150] 한편, 도 8에는 10중량%의 PMPc를 함유한 하이브리드막의 양성자 전도성을 SPDHTPE 40 및 Nafion 211과 비교하여 도시하였다. H-Ni 10, H-Co 10 및 SPDHTPE 40의 양성자 전도성은 Nafion 211의 93.1 mS/cm과 비교할 때, 90% RH, 80°C에서 72.4, 71.6 및 72.3 mS/cm이었다. 흥미롭게도, 하이브리드막의 IEC는 낮았지만, H-Ni 10, H-Co 10의 IEC는 PMPc가 없는 SPDHTPE 40의 수분 흡수율 및 양성자 전도성에 필적하였다 이 거동은 고분자의 프탈로시아닌 내의 금속 이온에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 고분자는 비교적 낮은 수분 흡수율 및 낮은 IEC를 가지면서 우수한 양성자 전도성을 제공할 수 있다.

[0151]

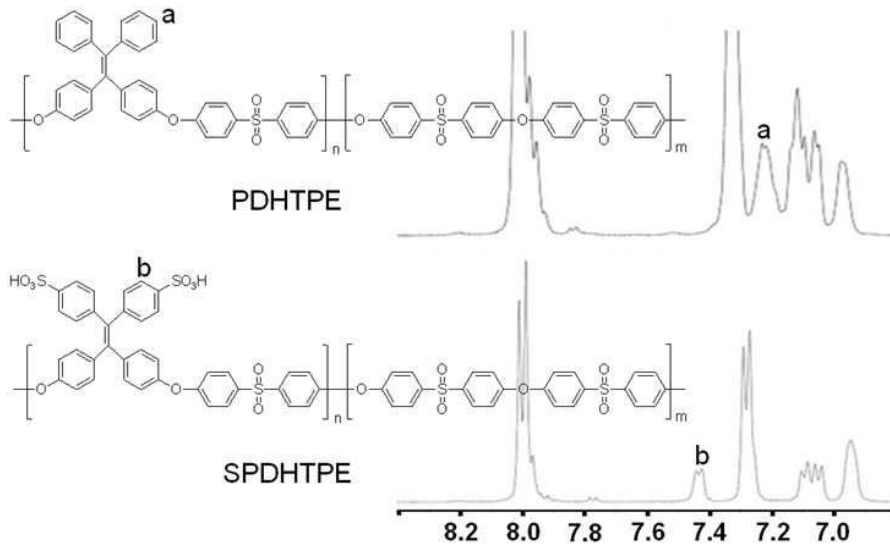
[0152] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

**도면**

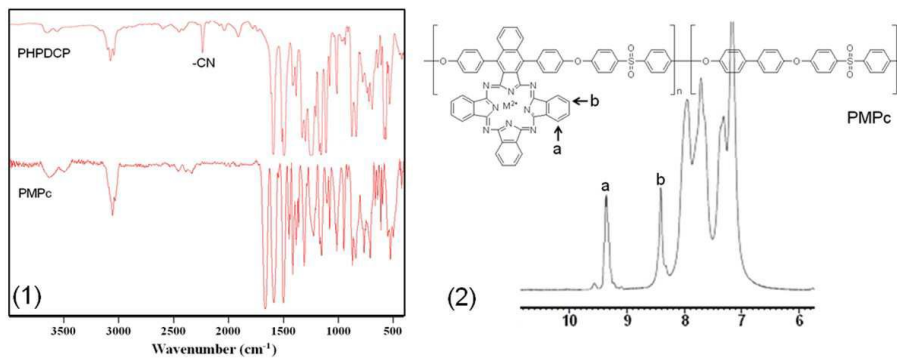
**도면1**



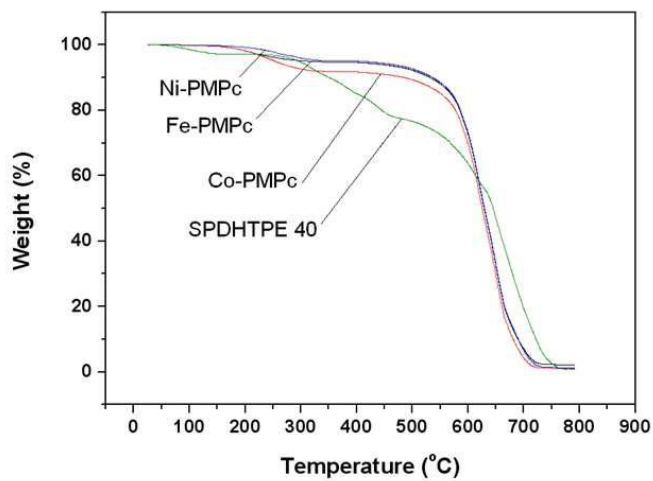
도면2



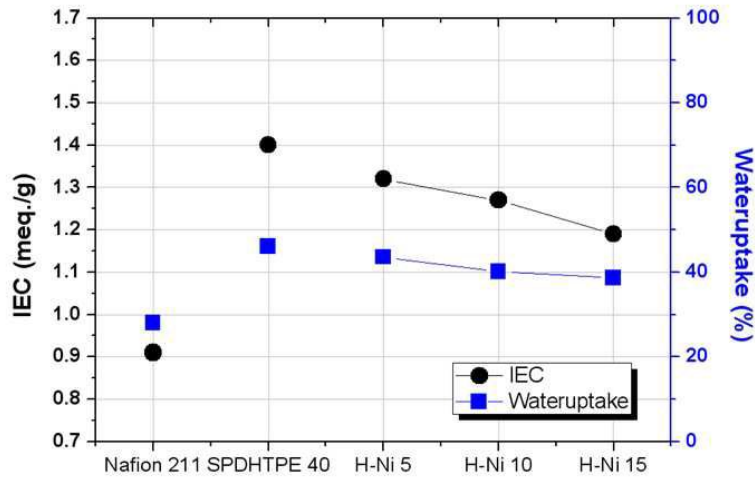
도면3



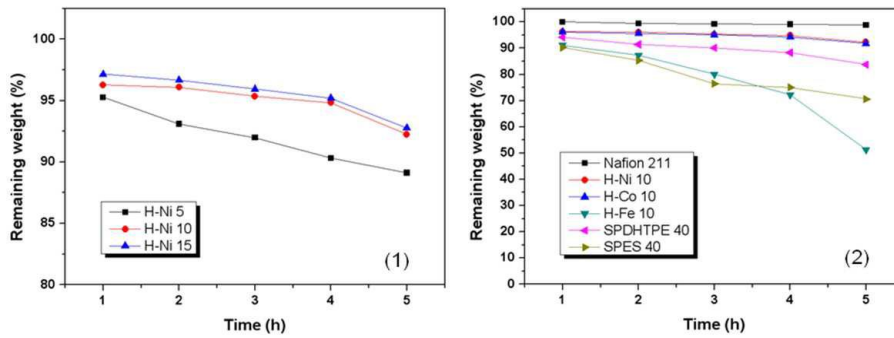
도면4



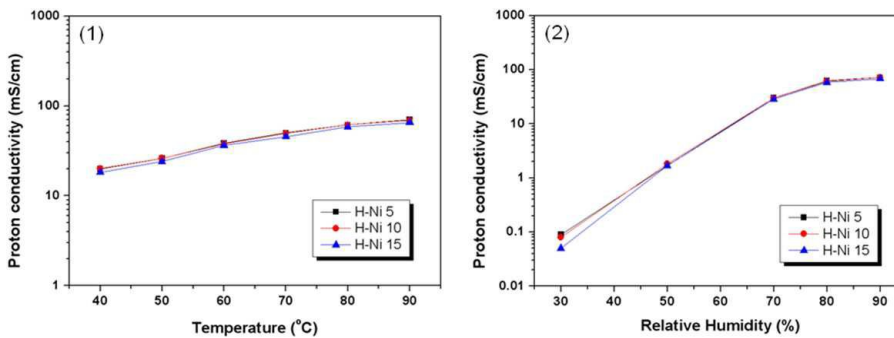
도면5



도면6



도면7



도면8

