(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월13일
(11) 등록번호 10-1372039
(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 10-2012-0090907
(22) 출원일자 2012년08월20일
심사청구일자 2012년08월20일
(65) 공개번호 10-2014-0026664
(43) 공개일자 2014년03월06일
(56) 선행기술조사문헌
논문1: I N T E R N A T I O N A L JOURNAL O F HYDROGEN ENERGY
논문2: SOLID STATE IONICS
논문3: POLYMER
논문4: I N T E RNA T I ONAL J O U R N A L O F HYDROGEN ENERGY
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

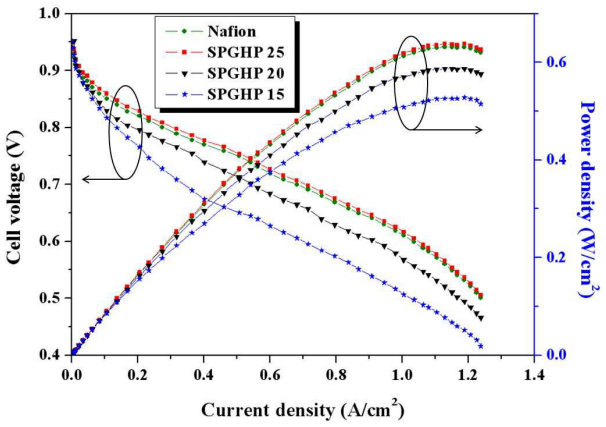
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **폴리에테르 설폰 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고분자 전해질 막**

(57) 요 약

본 발명은 설폰화된 헥사벤조코로넨을 포함하는 폴리에테르 설폰 공중합체 및 상기 공중합체로 제조된 고분자 전해질 막에 관한 것이다. 이러한 본 발명의 고분자 전해질 막은 우수한 이온 교환 능력에 의해 높은 수소이온 전도도를 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

이순호

충북 충주시 충원대로 268, 자연대학 202호 (단월동, 건국대학교GLOCAL캠퍼스)

조영길

경기 용인시 기흥구 새천년로16번길 16, 302동 507호 (신갈동, 녹원마을새천년그린빌3단지아파트)

최성영

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

전영태

경기도 이천시 장호원읍 장호원4리 71-17번지

서동완

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

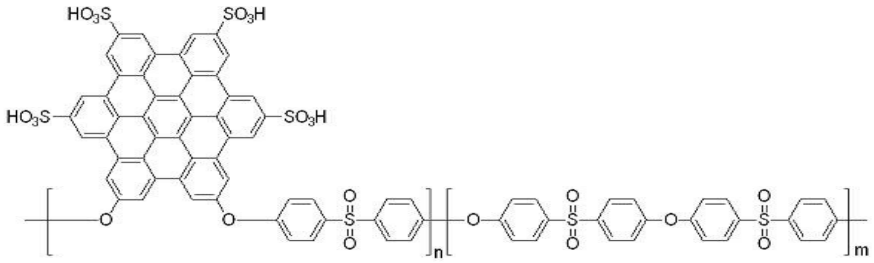
과제고유번호	NRF-2009-0093168
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발사업
연구과제명	융합기반 프로톤 익스체인저 연구
기 여 율	1/1
주관기관	건국대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2015.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

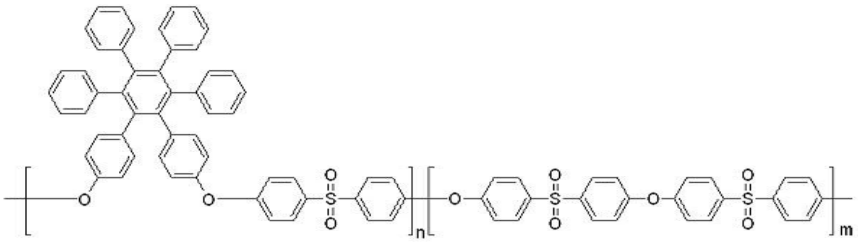
청구항 2

a) 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠을 4,4′-디플루오르디페닐 설폰 및 비스(4-하이드록시페닐) 설폰과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계;

b) 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 프리델-크래프트(friedel-crafts) 반응으로 고리화시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및

c) 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체를 설폰화시켜 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체의 제조방법.

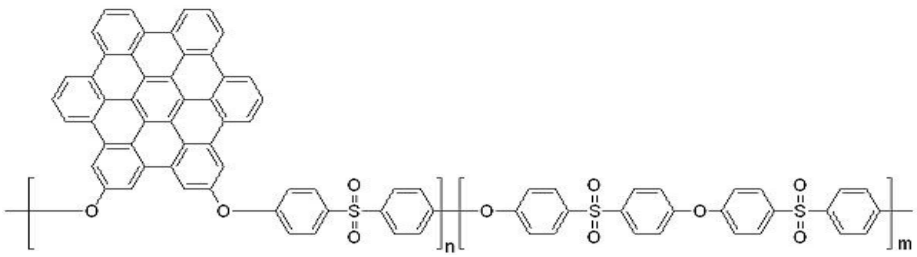
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

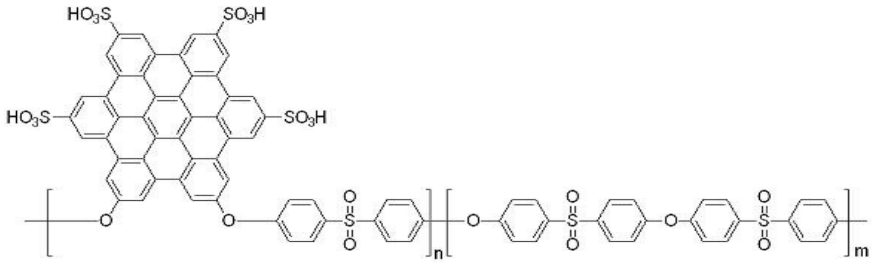
[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 a) 단계의 화학식 2로 표시되는 공중합체는 탄산칼륨(K_2CO_3)을 촉매로 한 방향족 친핵성 치환반응(aromatic nucleophilic substitution reaction)으로 합성된 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 b) 단계의 프리델-크래프트(friedel-crafts) 반응은 염화제이철($FeCl_3$) 촉매 존재 하에 이루어지는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 기재된 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체를 포함하는 고분자 전해질 막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체에 포함되는 헥사벤조코로넨의 함유율은 10~90mol%인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 7

제5항에 있어서,

이온 교환 능력이 1.09~1.61meq./g인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 8

제5항에 있어서,

수분흡수율(water uptake, %)이 18.27~42.38%인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 9

제5항에 있어서,

수소이온 전도도가 90% 상대습도 하에 80℃에서 78.3~105.7mS/㎝인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 전해질 막을 포함하는 연료전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연료전지(Fuel Cell)에 포함되는 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지란 탄화수소계 혹은 수소연료의 화학에너지를 전기에너지로 전환시켜 전기를 생산하는 장치이다. 이러한 연료전지는 운전온도와 전해질의 종류에 따라 알칼리 연료전지(Alkaline Fuel Cell; AFC), 인산염 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC), 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC), 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC), 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 등으로 분류된다.

[0003] 이 중 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)는 수소이온 교환특성을 가지며 전해질로 고분자 막을 사용하는 것으로, 다른 연료전지에 비해 작동온도가 낮고, 전지효율이 높아 주목을 받고 있다.

[0004] 현재, 고분자 전해질 막 연료전지는 미국 듀퐁사의 나피온(Nafion®)막 또는 일본의 플레미온(Flemion®)막이 주로 사용되고 있다. 이들은 과불소화 술폰산 고분자로 이루어져 화학적·물리적으로 안정하고, 높은 수소이온 전도도를 나타내는 이점이 있다.

[0005] 그러나, 나피온(Nafion®)막과 플레미온(Flemion®)막은 메탄올 투과도가 만족스러운 수준에 도달하지 못하고, 제조단가가 비싸며, 100℃ 이상의 작동 온도에서 증발에 의한 수분손실로 인하여 이온 교환 능력이 심각하게 저하되어 전해질 막으로써의 기능을 상실하는 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 나피온(Nafion®)막과 플레미온(Flemion®)막을 대체할 수 있는 고분자 전해질 막에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 그 결과로 스티렌 반복단위, 에틸렌-r-부틸렌 반복단위 및 이소부틸렌 반복 단위와 같은 탄화수소계 반복단위를 포함하는 블럭 공중합체를 고분자 전해질 막으로 사용하는 기술이 제안되었다.

[0007] 그러나, 고분자 전해질 막은 어느 정도 이상 수화되어야 수소이온 전도도를 나타내는데, 상기 공중합체를 이용한 고분자 전해질 막은 수화됨에 따라 팽윤(swelling) 현상이 나타나거나 심지어는 물에 용해되는 문제점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

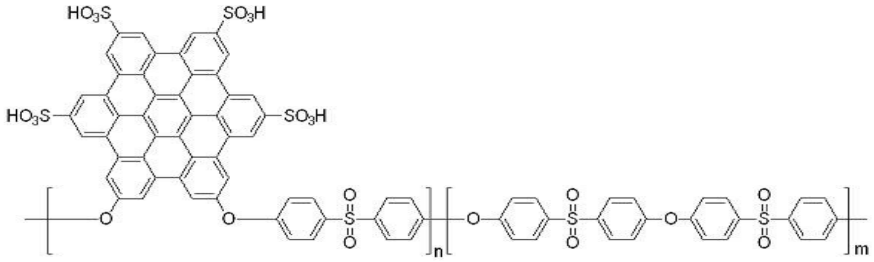
[0008] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 우수한 이온 교환 능력으로 인해 높은 수소이온 전도도를 나타내면서도 수화에 의한 팽윤현상이 최소화된 고분자 전해질 막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질 막을 제조하는데 사용되는 폴리에테르 설폰 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

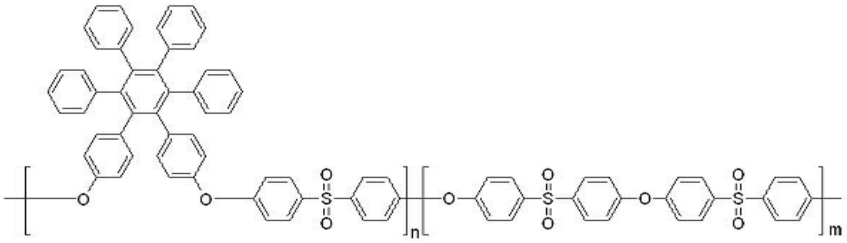


[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서, n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[0014] 또한, 본 발명은 a) 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠을 4,4′-디플루오르디페닐 설폰 및 비스(4-하이드록시페닐) 설폰과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; b) 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 프리델-크래프트(friedel-crafts) 반응으로 고리화시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체를 합성하는 단계; 및 c) 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체를 설폰화시켜 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체의 제조방법을 제공한다.

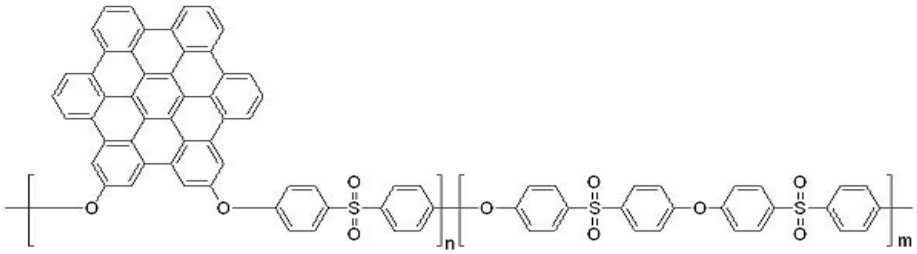
[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 상기 화학식 2에서, n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] 상기 화학식 3에서, n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[0021] 또, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체를 포함하는 고분자 전해질 막을 제공한다.

[0022] 마지막으로, 본 발명은 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 연료전지도 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 고분자 전해질 막은 설폰화된 헥사벤조코로넨 모이어티를 포함하는 폴리에테르 설폰 공중합체를 이용하여 제조되기 때문에 수화과정에서의 팽윤현상이 최소화되고, 우수한 이온 교환 능력으로 인해 높은 수소이온 전도도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 합성예 2 및 3에서 합성된 공중합체의 구조를 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 합성예 2, 3 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 공중합체의 열산화 안정성(Thermooxidative

stabilities)을 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3 및 4는 본 발명의 고분자 전해질 막의 수소이온 전도도의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

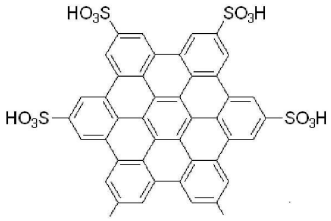
도 5는 본 발명의 연료 전지에 대한 성능 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 설명한다.

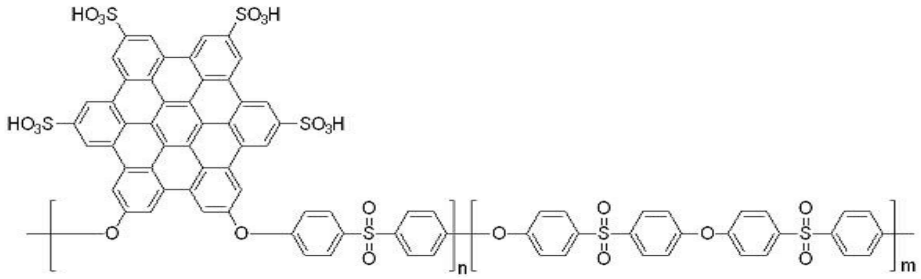
[0026] **1. 신규 공중합체 및 이의 제조방법**

[0027] 본 발명은 설폰화된 헥사벤조코로넨을 포함하는 폴리에테르 설폰 공중합체를 제공한다. 이러한 본 발명의 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되며, 설폰화된 헥사벤조코로넨 (hexabenzocorene) 부분인



가 폴리에테르 설폰 사슬에 부분적으로 결합되어 있는 것이 특징이다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

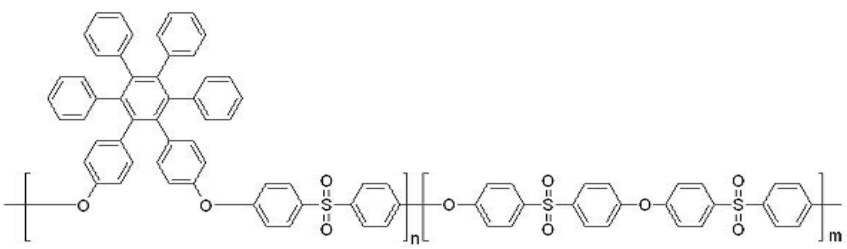
[0030] 상기 화학식 1에서, n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[0031] 상기 화학식 1에서 헥사벤조코로넨 부분은 벌집 모양의 2차원 평면구조로, 고분자 사슬간의 인력을 증가시키기 때문에 본 발명의 화학식 1로 표시되는 공중합체는 높은 결합력을 나타낸다. 또한, 설폰화에 의해 헥사벤조코로넨 부분에 결합된 설폰기는 단량체 간의 축합 반응을 위한 작용기 역할을 수행한다.

[0032] 이러한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 공중합체는 하기 과정으로 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 먼저, 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-hydroxybenzene)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene)을 4,4′-디플루오르디페닐 설폰(4,4′-difluorodiphenyl sulfone) 및 비스(4-하이드록시페닐) 설폰(bis(4-hydroxyphenyl) sulfone)과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체(헥사페닐벤젠(hexaphenylbenzene)을 부분적으로 포함하는 공중합체)를 합성한다.

[0034] [화학식 2]



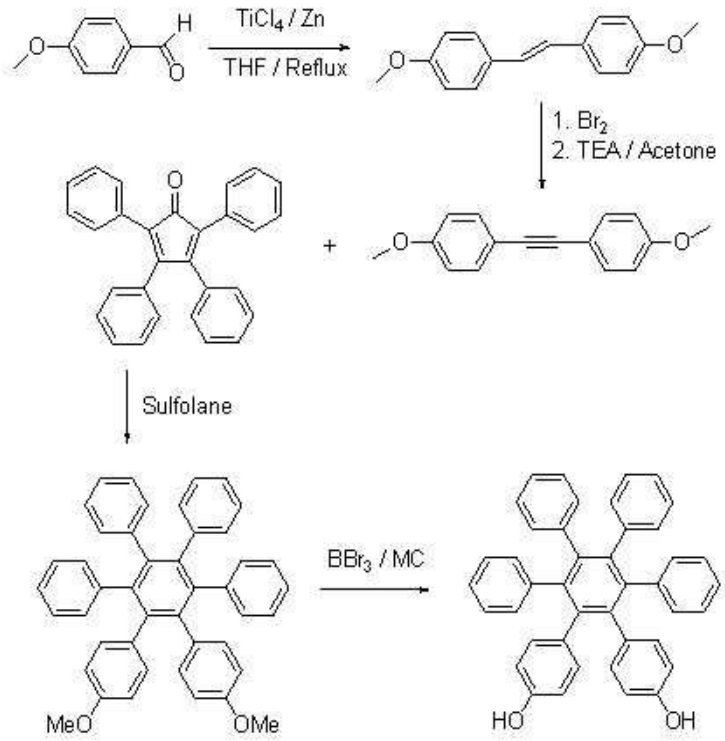
[0035]

[0036] 상기 화학식 2에서, n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[0037] 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 합성하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 합성효율을 고려할 때 탄산칼륨(K_2CO_3)을 촉매로 한 방향족 친핵성 치환반응(aromatic nucleophilic substitution reaction)으로 합성하는 것이 바람직하다. 여기서, 치환반응에 사용되는 용매는 특별히 한정되지 않으나, 디메틸아세트아미드(DMAC) 및 톨루엔(toluene)이 혼합된 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 한편, 치환반응시 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠의 공급 몰 분율(feed mole ratio)을 조절할 경우 헥사벤조코로넨의 함유율(설폰화 정도(sulfonation degree))이 다른 공중합체들을 제조할 수 있다. 또한, 사용되는 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠는 다양한 합성방법으로 합성할 수 있으며, 그 예로 하기 반응식과 같은 합성방법을 들 수 있다.

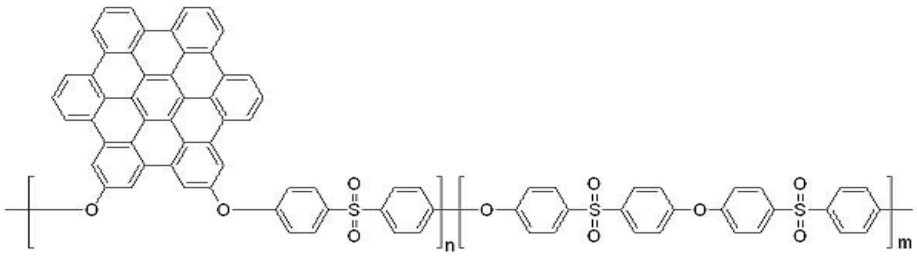
[0039] [반응식]



[0040]

[0041] 다음으로, 상기 화학식 2로 표시된 공중합체를 프리델-크래프트(friedel-crafts) 반응으로 고리화시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체(헥사벤조코로넨(hexabenzocorene)을 부분적으로 포함하는 공중합체)를 합성한다. 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시된 공중합체에서 헥사페닐벤젠(hexaphenylbenzene)의 페닐기들을 서로 결합시키는(conjugated) 고리화(intra-cyclization) 반응을 통해 헥사벤조코로넨을 포함하는 하기 화학식 3의 공중합체를 합성하는 것이다.

[0042] [화학식 3]



[0043]

[0044] 상기 화학식 3에서, n은 10~500의 정수이고, m은 10~500의 정수이다.

[0045] 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체를 합성하기 위한 프리델-크래프트(friedel-crafts) 반응은, 합성효율을

고려할 때, 염화제이철($FeCl_3$) 촉매 존재 하에 이루어지는 것이 바람직하다.

[0046] 마지막으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체를 설폰화시켜 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체를 형성한다. 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체와 진한 황산을 반응시켜 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체의 헥사벤조코로넨에 설폰기(-SO_3H)를 도입하는 것이다.

[0047] **2. 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법**

[0048] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체를 포함하는 고분자 전해질 막을 제공한다. 이러한 본 발명의 고분자 전해질 막은 상기에서 설명한 벌집모양의 2차원 평면구조인 헥사벤조코로넨을 포함하는 폴리에테르 설폰 공중합체를 이용하여 제조되기 때문에 우수한 이온 교환 능력을 가지며, 이로 인해 높은 수소이온 전도도를 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 전해질 막은 수화과정에서 팽윤현상이 최소화되어 우수한 내구성 및 치수안정성을 가질 수 있다. 이러한 내구성 및 치수안정성은 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체의 헥사벤조코로넨이 2차원 평면구조를 가짐과 동시에 고분자 사슬간의 인력을 높이기 때문에 얻을 수 있는 것이다.

[0049] 구체적으로, 본 발명의 고분자 전해질 막의 이온 교환 능력(ion exchange capacities)은 1.09~1.61meq./g이며, 수소이온 전도도(proton conductivity)는 90% 상대습도 하에 80℃에서 78.3~105.7mS/㎝를 나타낼 수 있다. 또한, 수화과정에서 막의 팽윤정도는 수분흡수율(water uptake, %)에 의해 예측할 수 있는데, 본 발명의 고분자 전해질 막의 수분흡수율은 18.27~42.38%로 비교적 낮은 수분흡수율을 나타낸다.

[0050] 이러한 본 발명의 고분자 전해질 막은 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체를 이용하여 제조됨에 있어, 헥사벤조코로넨의 함유율이 10~90mol%(구체적으로는 10~40 mol%)인 공중합체로 제조되는 것이 바람직하다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체에서 헥사벤조코로넨이 차지하는 비율이 10~90mol%인 공중합체를 사용하는 것이 바람직한 것이다. 헥사벤조코로넨의 비율이 10mol% 미만인 공중합체로 고분자 전해질 막을 제조하면 원하는 내구성 및 치수안정성을 얻기 어려울 수 있으며, 90mol%를 초과하는 공중합체는 용매에 잘 용해되지 않아(고분자 전해질 막을 제조하기 위해서 공중합체를 용매에 용해시킴) 고분자 전해질 막 제조가 어려울 수 있기 때문이다. 한편, 헥사벤조코로넨의 함유율은 상기에서 설명한 바와 같이 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠의 공급 몰 분율(feed mole ratio)을 조절함으로써 다르게 할 수 있다.

[0051] 이러한 본 발명의 고분자 전해질 막을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않느나, 극성 용매에 상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 설폰 공중합체를 용해시킨 후 지지체에 캐스팅(casting)하여 제조할 수 있다. 여기서, 사용 가능한 극성 용매는 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0052] **3. 연료전지**

[0053] 본 발명은 상기에서 설명한 고분자 전해질 막을 포함하는 연료전지를 제공한다. 이러한 본 발명의 연료전지는 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 것을 제외하고는 당업계에 공지된 구조 및 재질로 이루어질 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 연료전지는 전극인 캐소드(cathode) 및 애노드(anode)와, 전극 사이에 개재되는 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 구조로 이루어진다. 이때, 전극인 캐소드 및 애노드는 각각 가스 확산층과 촉매층을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 촉매층은 수소의 산화 및 산소의 환원이 원활이 이루어지도록 지원하는 역할을 수행하는 것으로, 금속성분을 포함한다. 여기서, 금속성분은 특별히 한정되지 않으나, 백금, 루테늄, 오스뮴, 백금-오스뮴 합금 또는 백금-팔라듐 합금으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 가스 확산층은 캐소드 또는 애노드를 지지하면서 촉매층으로 반응 가스를 확산시켜 촉매층으로 반응 기체가 쉽게 접근할 수 있도록 지원하는 역할을 수행한다. 이러한 가스 확산층으로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 탄소 페이퍼나 탄소 천(cloth) 등이 사용될 수 있다.

[0056] 이와 같은 본 발명의 연료전지는 특히, 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)인 것이 바람직하다.

[0057] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] **[재료]**

[0059] 징크파우더(Zinc powder), 사염화티탄($TiCl_4$), 피리딘(pyridine), 4-메톡시 벤즈알데히드(4-methoxy benzaldehyde), 브롬(bromine), 트리에틸아민(triethyl amine), 탄산칼륨(potassium carbonate), 테트라페닐시클로펜타디에논(tetraphenyl cyclopentadienone), 트리브롬화 붕소산(boron tribromide), 4,4′-디플루오르디페닐 설폰(4,4′-difluorodiphenyl sulfone), 비스(4-하이드록시페닐) 설폰(bis(4-hydroxyphenyl) sulfone), 염화제이철(FeCl3), 니트로메탄(nitromethane), 소듐클로라이트(sodium chloride), 소듐 설파이트(sodium sulfate), 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide), 염산(hydrochloric acid), 진한 황산(concentrated sulfuric acid)을 알드리치 케미컬(Aldrich Chemical Co.)에서 구입하여 사용하였다. 상용 등급(commercial grade) 설포란(sulfolane) 및 글로로벤젠(chlorobenzene)을 수소화칼슘(calcium hydride)으로 하루밤 건조하였으며, 사용 전에 증류하였다. 또한, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디클로로메탄(dichloromethane), 헥산(hexane), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 에틸아세테이트(ethylacetate), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 물 등의 다른 상용 용매는 추가적인 정제없이 사용하였다.

[0060] **[합성예 1] 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(BHPTPB) 합성**

[0061] 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠은 상기에 도시된 반응식과 같이 맥머리 커플링(McMurry coupling), 브롬화(bromination), 딜스-알더 반응(Diels-Alder reaction) 및 탈메틸화(demethylation)를 거쳐 합성하였다.

[0062] **[합성예 2] 화학식 2로 표시되는 공중합체(PHP) 합성**

[0063] 100㎖의 3구 둥근 플라스크, 딘-스타크 트랩(dean-stark trap), 응축기, 질소 주입구/배출구 및 자석 교반기가 마련된 반응기를 준비하였다. 상기 합성예 1에서 합성된 BHPTPB (0.3343 g, 0.59 mmol), 4,4′-디플루오르디페닐 설폰 (1.0000g, 3.93mmol), 비스(4-하이드록시페닐) 설폰 (0.8367g, 3.34mmol), 탄산칼륨 (0.65g, 4.72mmol), 디메틸아세트아미드(DMAC, 10㎖) 및 톨루엔 (10㎖)를 상기 플라스크에 투입하여 혼합한 후 130℃에서 3시간 동안 환류시켰다.

[0064] 생성된 물이 톨루엔과 함께 공비혼합물이 된 후 혼합물이 고점성을 가지도록 160~180도에서 약 1~2시간 동안 가열하였다. 얻어진 혼합물을 냉각하고, 메탄올(100㎖)/물(100㎖)/염산(100㎖)로 혼합된 혼합물에 부어 하얀 섬유상의 공중합체를 침전시켰다. 이후 필터링하여 수집한 후 물로 세척하였다. 그 다음 필터링에 의해 수집된 공중합체를 24시간 동안 80℃의 진공오븐에서 건조시켰다.

[0065] **[합성예 3] 화학식 3로 표시되는 공중합체(PGHP) 합성**

[0066] 250㎖의 3구 둥근 플라스크에 100㎖의 디클로로메탄(MC)을 붓고 상기 합성예 2에서 합성된 공중합체 1.0g을 투입하여 용해시켰다. 질소분위기 하에 용액을 버블링한 후 염화제이철(6.035g, 0.0372mol)이 투입된 36.2㎖의 니트로메탄(CH_3NO_2, 0.6687mol)을 반응용액에 천천히 부가하여 혼합용액을 제조하였다.

[0067] 제조된 혼합용액을 15시간 동안 상온에서 교반한 후 메탄올을 붓고 필터링하여 수집하고, 뜨거운 물과 메탄올로 세척하였다. 필터링에 의해 수집된 공중합체를 24시간 동안 80℃의 진공오븐에서 건조시켰다.

[0068] **[실시예 1] 화학식 1로 표시되는 공중합체(SPGHP 15) 제조**

[0069] 50㎖의 플라스크에 상기 합성예 2에서 합성된 공중합체 0.5g 및 6㎖의 진한 황산(95~98%)을 투입하여 혼합한 후 45℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 이후 혼합물에 차가운 물을 부었다. 그 다음 설폰화된 공중합체(헥사벤조코

로넨 함유율이 15mol%)를 물로 3번 세정한 후 24시간 동안 80℃의 진공오븐에서 건조시켰다.

[0070] **[실시예 2] 화학식 1로 표시되는 공중합체(SPGHP 20) 제조**

[0071] 상기 합성예 1에서 합성된 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠 (0.445g, 0.786mmol)을 사용하여 합성예 2 및 3, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 공중합체(헥사벤조코로넨 함유율이 20mol%)를 제조하였다.

[0072] **[실시예 3] 화학식 1로 표시되는 공중합체(SPGHP 25) 제조**

[0073] 상기 합성예 1에서 합성된 1,2-비스(4-하이드록시벤젠)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠 (0.557g, 0.983mmol)을 사용하여 합성예 2 및 3, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 공중합체(헥사벤조코로넨 함유율이 25mol%)를 제조하였다.

[0074] **[제조예 1 내지 3] 고분자 전해질 막 제조**

[0075] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 공중합체를 디메틸설폭사이드(DMSO)에 용해시켜 공중합체가 20중량% 함유된 투명 용액을 각각 제조하였다. 제조된 용액을 60℃. 80℃. 100℃ 및 120℃로 올리면서 지지체에 캐스팅하여 25㎛ 두께의 전해질 막을 각각 제조하였다.

[0076] **[비교예]**

[0077] 시중에서 판매되는 미국 듀퐁사의 Nafion® 211 전해질 막을 추가적인 처리 없이 적용하였다.

[0078] **[실험예 1] 공중합체의 구조 확인**

[0079] 합성예 2 및 3에서 합성된 PHP 및 PGHP의 구조를 ^{1}H NMR 스펙트라로 확인하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 이때, ^{1}H NMR 스펙트라는 Bruker DRX (400 MHz) 분광기로 기록되었으며, 용매와 내부 표준물질로서 각각 DMSO-d_6와 테트라메틸실란 (tetramethylsilane, TMS)를 사용하였다.

[0080] 도 1의 PHP의 결과를 참조하면, 설폰의 ortho 수소이온의 H_a 피크들은 7.95-8.09ppm에서 나타났으며, hepta 페닐 모이어티에 인접하는 설폰의 ortho 수소이온의 H_d 및 H_e 피크들은 7.82-7.94ppm에서 나타났는데, 이는 페닐환의 전자 공여 효과(electron donating effect)에 의한 것이다. 설폰의 metha 수소이온의 H_b 피크들은 7.21-7.32ppm에서 나타났으며, hepta-페닐 수소이온의 H_c 피크들은 6.66-7.00ppm에서 나타났다. 이러한 소수이온 피크들의 통합 비율(integration ratios)은 공중합체의 각 구성성분의 몰 비율로 검증되었다.

[0081] 도 1의 PGHP의 결과를 참조하면, 설폰의 ortho 수소이온의 $H_{a'}$ 피크들은 7.79-7.94ppm에서 나타났으며, 설폰의 metha 수소이온의 $H_{b'}$ 피크들은 7.09.7.25ppm에서 나타났고, 헥사벤조코로넨 수소이온의 $H_{c'}$ 피크들은 6.52-6.91ppm에서 나타났다. 이것은 헥사페닐벤젠에서 헥사벤조코로넨으로 합성될 때, 멀티페닐링의 ortho 수소이온 C-H 결합이 C-C 결합으로 바뀌었기 때문이다.

[0082] **[실험예 2] 공중합체의 열산화 안정성 확인**

[0083] 합성예 2, 3 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 공중합체의 열산화 안정성(Thermooxidative stabilities)을 열무게측정 분석(thermogravimetric analysis, TGA)으로 평가하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0084] 도 2를 참조하면, 100~200℃ 부근의 초기 무게 손실은 공중합체에서 잔여 용매 및 물이 방출되어 발생한 것이다. 250℃ 이상의 두번째 무게 손실은 설폰기의 분해(decomposition)에 의한 것이며, 500℃ 부근의 세번째 무게 손실은 공중합체 주쇄의 분해(degradation)에 의한 것이다. 결과적으로, 공중합체의 열산화 안정성은 설폰기(sulfonic acid groups) 성분이 증가할수록 감소되는 경향이 있는 것으로 보인다.

[0085] **[실험예 3] 고분자 전해질 막의 물성 확인**

[0086] 실시예 1 내지 3 및 비교예의 고분자 전해질 막을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0087] **1. 이온 교환 능력(ion exchange capacities, meq./g)**

[0088] 고분자 전해질 막(in H+ form)을 염화나트륨 용액(1.0 M)에 24시간 동안 담가두었다. 이후 용액을 수산화나트륨 용액(0.02 N)으로 적정하였다. 전해질 막은 세척한 후 탈이온수에 24시간 동안 담가 잔류하는 염화나트륨을 제거하였다. 이후 진공상태에서 25℃, 24시간 동안 건조한 후 무게를 측정하였다. 하기 수학식 1에 따라 전해질 막의 이온 교환 능력을 계산하였다.

[0089] [수학식 1]

[0090] 이온 교환 능력(meq./g) = {(수산화나트륨 농도(N_{NaOH}) × 적정된 양(V_{NaOH}, mL)) / 25℃에서 건조된 전해질 막의 무게} ×100

[0091] **2. 수분 흡수율(water uptake, %)**

[0092] 고분자 전해질 막을 100℃, 24시간 동안 진공 건조시켜 무게(W_{dry})를 측정하고, 30℃의 탈이온수에 담근 후 80℃에서 24 시간 동안 방치하였다. 젖은 전해질 막의 표면에 존재하는 탈이온수를 제거한 후 무게(W_{wet})를 측정하였다. 하기 수학식 2에 따라 전해질 막의 수분 흡수율을 계산하였다.

[0093] [수학식 2]

[0094] 수분 흡수율 (%)= {(W_{wet} × W_{dry}) / W_{dry}} × 100

[0095] **3. 치수변화(Dimensional change)**

[0096] 고분자 전해질 막을 24시간 동안 상온의 물에 담궈 하기 수학식 3 및 4에 따라 전해질 막의 두께(△t) 및 직경(△l)의 변화를 계산하였다.

[0097] [수학식 3]

[0098] $\triangle t = \{(t-t_s)/t_s\} \times 100$

[0099] (t는 물에 담근 후 측정한 전해질 막의 두께, t_s는 건조된 전해질 막의 두께)

[0100] [수학식 4]

[0101] $\triangle l = \{(l-l_s)/l_s\} \times 100$

[0102] (l는 물에 담근 후 측정한 전해질 막의 직경, l_s는 건조된 전해질 막의 직경)

[0103] **4. 수소이온 전도도(proton conductivities, mS/cm)**

[0104] 제조된 전해질 막의 평면을 통한 수소이온 전도도는 80%의 상대습도 하에 40~80℃ 및 30~90%의 상대습도 하에 80℃ 조건에서, Newtons4th Ltd (N4L) impedance analysis interface (PSM 1735)와 함께 Scribner membrane test system (MTS-740)를 사용하여 측정하였다. 전자화학 임피던스 분광기(EIS)는 작은 교류 전압(10Mv)이 적용되는 개회로(open circuit condition)에서 전도되고, 1 내지 1×10^5 Hz의 교류전압의 주파수에서 변화시켰다.

표 1

[0105]

물성	실시예 1 (SPGHP 15)	실시예 2 (SPGHP 20)	실시예 3 (SPGHP 25)	비교예 (Nafion®211)
이론적인 IEC (meq./g)	1.07	1.36	1.61	0.90
적정된 IEC (meq./g)	1.09	1.38	1.61	0.91
수분 흡수율(%) at 30℃	8.84	12.37	15.27	17
수분 흡수율(%) at 80℃	18.27	26.14	42.38	32.13
Δt (%)	10.71	12.18	16.55	14.1
Δl (%)	6.72	9.96	14.18	13.84
수소이온 전도도 (mS/cm)	78.3	99.4	105.7	106.2
수소이온 전도도는 90% 상대습도 하에 80℃에서 측정되었다.				

[0106] 상기 표 1에서, 실시예 1 내지 3 및 비교예의 이온 교환 능력 측정 결과를 살펴보면 실시예 1은 1.09meq./g, 실시예 2는 1.38meq./g, 실시예 3은 1.61 meq./g로 측정되었다. 한편, 비교예는 0.91 meq./g로 본 발명의 실시예들보다 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 고분자 전해질 막이 종래의 고분자 전해질 막(Nafion®)에 비해 우수한 이온 교환 능력을 가진다는 점을 뒷받침하는 것이다. 이외에 실시예 1 내지 3을 기준으로 할 때, 헥사벤조코로넨의 함유율이 높을수록 전해질 막의 이온 교환 능력도 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이론적인 IEC 및 적정된 IEC가 이상적으로 일치하는 형태도 볼 수 있었다.

[0107] 상기 표 1에서, 수분 흡수율 측정 결과를 살펴보면 80℃에서 실시예 1 내지 3의 수분 흡수율은 각각 18.27%, 26.14% 및 42.38%이며, 비교예의 수분 흡수율은 32.13%였다. 이와 같이 본 발명의 고분자 전해질 막은 이온 교환 능력이 높으면서도 수분 흡수율이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0108] 상기 표 1에서, 실시예 1 내지 3의 두께 및 직경 변화율을 살펴보면 비교예보다 작은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 점은 벌집모양의 2차원 평면구조인 헥사벤조코로넨을 부분적으로 포함하는 본 발명의 공중합체로 고분자 전해질 막을 제조할 경우 상기 평면구조로 인해 고분자 전해질 막의 변형이 최소화된다는 점을 뒷받침하는 것이다.

[0109] 한편, 도 3은 80%의 상대습도 하에 40~80℃에서 수소이온 전도도를 측정한 것이고, 도 4는 30~90%의 상대습도 하에 80℃에서 수소이온 전도도를 측정한 결과이다. 이들과 표 1을 참조하여 수소이온 전도도에 대한 측정 결과를 살펴보면 90%의 상대습도 하에 80℃에서의 실시예 1 내지 3의 수소이온 전도도는 78.3~105.7mS/㎝로 측정되었다. 특히, 실시예 3(SPGHP 25)의 수소이온 전도도는 비교예의 수소이온 전도도와 거의 동등하게 측정되었다.

[0110] 이와 같은 점을 종합하면 본 발명의 실시예 1 내지 3은 높은 이온 교환 능력(IEC) 값에 의해 높은 수소이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 비교예와 비교할 때, 수분 흡수율이 낮으면서도 수소이온 전도도가 거의 동등하게 나타나는 것도 확인할 수 있었다.

[0111] **[실험예 4] 연료 전지 성능 평가**

[0112] $9cm^2$의 활성지역을 가지는 연료 전지를 catalyst-coated membrane(CCM)에 기초한 데칼 공정(decal method)을 이용하여 제조하였다. 구체적으로, 애노드의 일면에 190㎛ 두께의 도레이 카본 페이퍼(TGPH-060, Toray Inc.)를, 캐소드의 일면에 235㎛ 두께의 시그라켓 카본 페이퍼(SGL-25BC, Sigracet Inc.)를, 가스 확산층(GDL)으로 각각 적용하였다. 애노드 및 캐소드를 위한 촉매층은 백금(Pt) 성분이 함유된 것을 사용하였다. 이때, 애노드에는 0.2mg Pt/㎠로 촉매층을 적용하였으며, 캐소드에는 0.4mg Pt/㎠로 촉매층을 적용하였다. 데칼 공정으로 전해질 막에 촉매층 형성시 형성조건은 130℃에서 5분 동안 10MPa로 하였다. 이때, 전해질 막은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조된 것을 사용하였다.

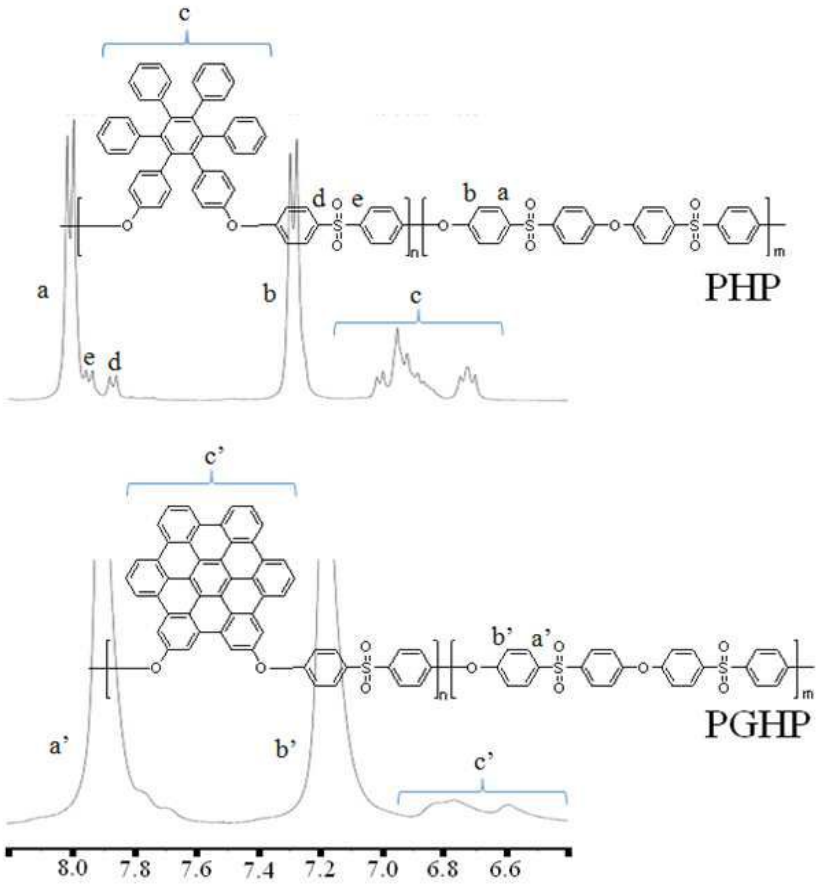
[0113] 제조된 연료 전지에 대한 성능을 당업계에 공지된 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0114] 도 5를 참조하면, 실시예 1 내지 3 및 비교예의 전해질 막을 각각 적용한 연료 전지의 출력 밀도(power densities)는 528, 587, 638 및 631W/㎠로 측정되었다. 여기서, 실시예 3을 적용한 연료 전지는 비교예보다 출력 밀도가 높은 것을 확인할 수 있는데, 이러한 점은 본 발명의 고분자 전해질 막이 종래의 전해질 막을 대체하

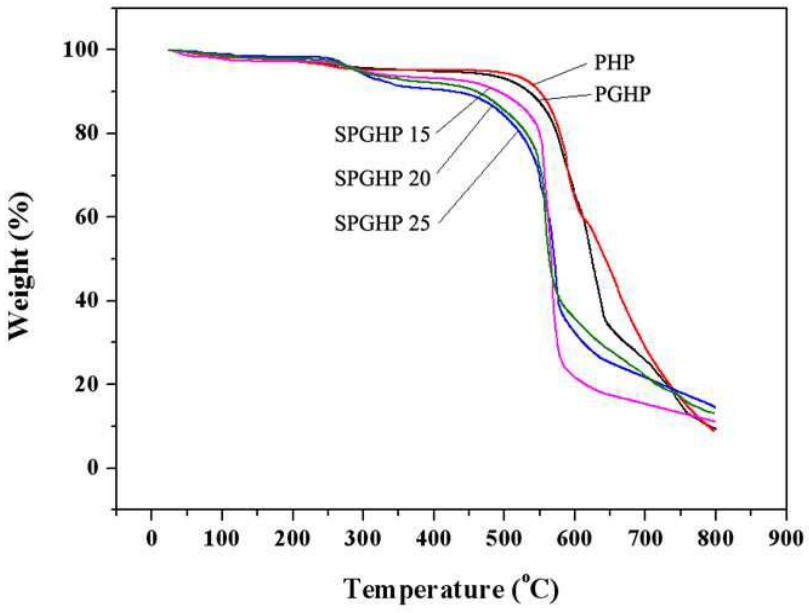
여 사용할 수 있음을 뒷받침하는 것이다.

도면

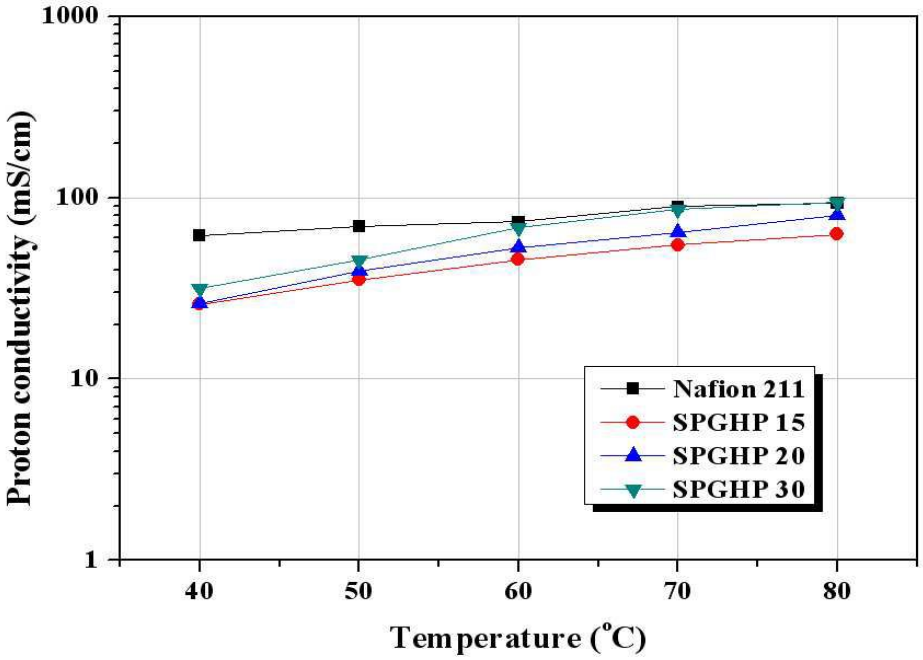
도면1



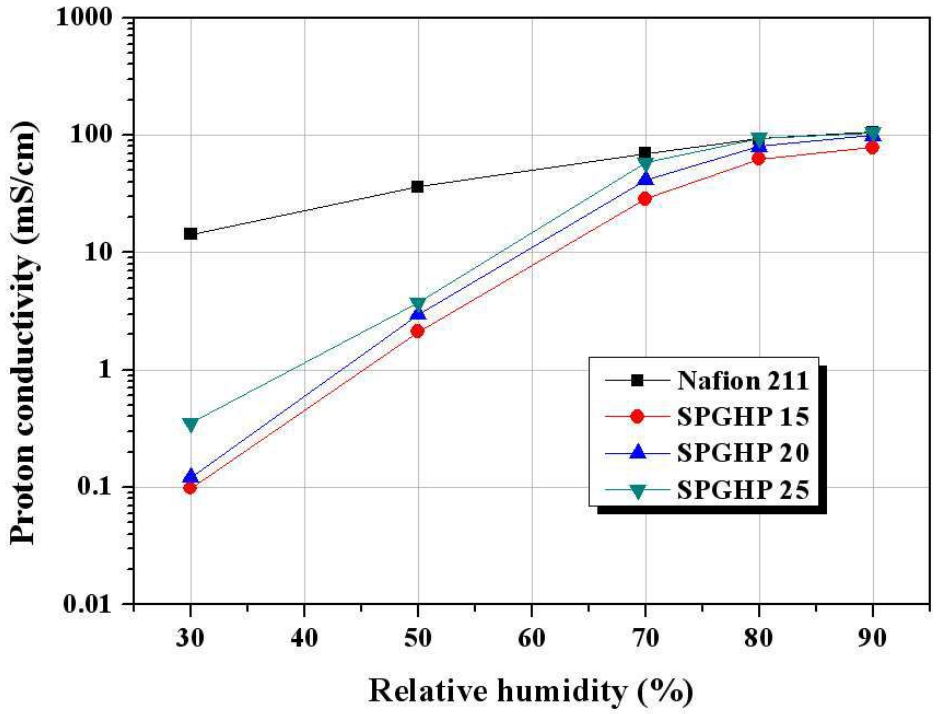
도면2



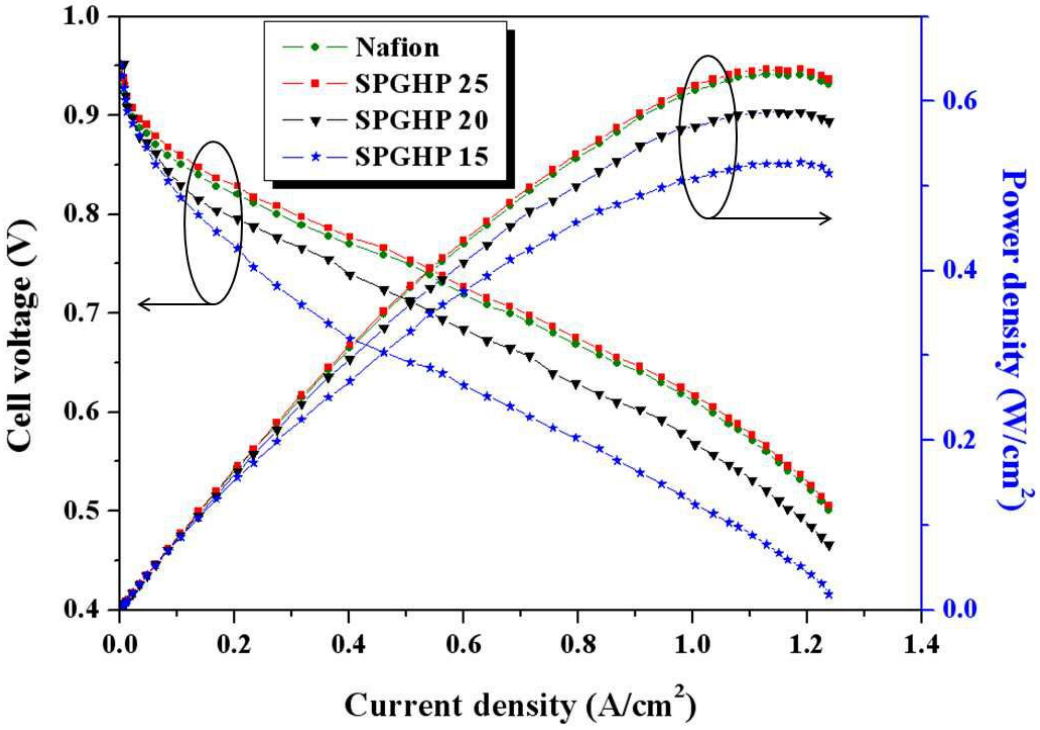
도면3


Proton conductivity (mS/cm)
1000
100
10
1
40
50
60
70
80
Temperature (°C)
Nafion 211
SPGHP 15
SPGHP 20
SPGHP 30

도면4


Proton conductivity (mS/cm)
1000
100
10
1
0.1
0.01
30
40
50
60
70
80
90
Relative humidity (%)
Nafion 211
SPGHP 15
SPGHP 20
SPGHP 25

도면5


Nafion
SPGHP 25
SPGHP 20
SPGHP 15
Cell voltage (V)
Power density (W/cm^2)
Current density (A/cm^2)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.6
0.4
0.2
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4