



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월22일  
(11) 등록번호 10-1235738  
(24) 등록일자 2013년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 61/12 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)  
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0076625  
(22) 출원일자 2011년08월01일  
심사청구일자 2011년08월01일  
(65) 공개번호 10-2013-0015016  
(43) 공개일자 2013년02월13일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110066614 A  
J.POLYM.SCI., 2009  
KR1020110066629 A

(73) 특허권자  
건국대학교 산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)  
(72) 발명자  
김환기  
충청북도 충주시 금릉로 17, 삼일아파트 101동 1304호 (칠금동)  
서동완  
충청북도 충주시 호암동 현대호반아파트 104동 1002호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 22 항

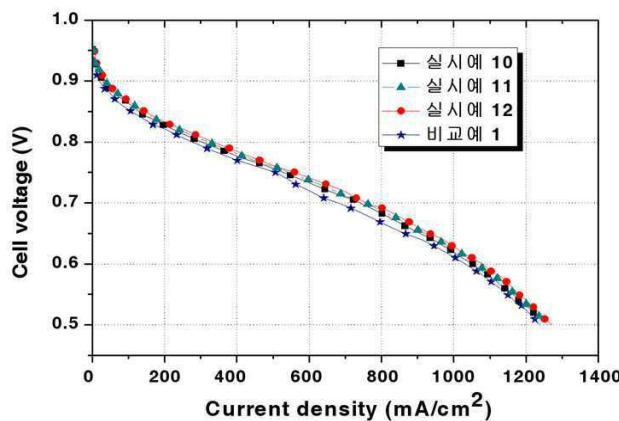
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 양성자 전도성 공중합체, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 양성자 전도성 공중합체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 후술폰화 공정을 통해 4~12개의 술폰산기 도입이 가능하여 술폰산기 도입을 위한 단량체 사용량을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 고분자 전해질 막, 양이온 교환수지 또는 양이온 교환막으로 다양한 응용이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**임영돈**

충청북도 충주시 하단7길 11-1, 105호 (단월동, 유림원룸)

**장호현**

충청북도 충주시 단월동 224번지 14호

**이현철**

경기도 군포시 당정역로76번길 8, 102동 704호 (당정동, 대원칸타빌)

**진현미**

경기도 안산시 단원구 선부광장북로 67, 233동 202호 (선부동, 수정한양아파트)

**이순호**

인천광역시 서구 원당대로302번길 13 (왕길동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-C1AAA001-0093168

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

연구과제명 Channel 구조 제어 나노 cluster 형 양성자 전도성 고분자 전해질 연구

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 00040537

부처명 중소기업청

연구사업명 산학연공동기술 개발사업

연구과제명 고효율 고분자 연료전지용 모노머 디자인 및 제조

주관기관 건국대학교 산학협력단

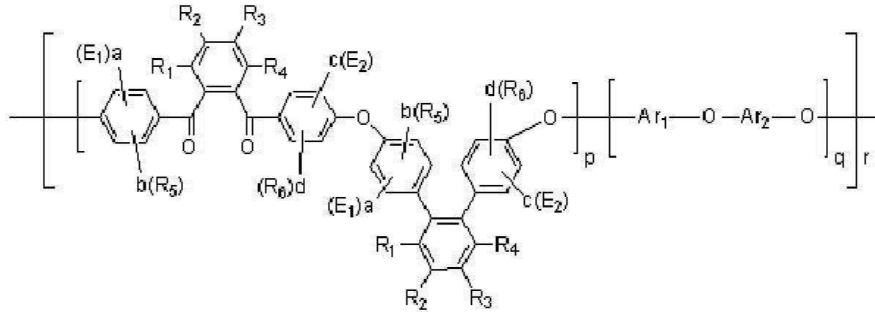
연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 양성자 전도성 공중합체:

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며,

E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 설펜산기, 설펜산염기 또는 인산기이고,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, 설펜산기, 설펜산염기, 인산기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이며,

단, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub> 중 하나 이상은 설펜산기, 설펜산염기, 또는 인산기이거나, 설펜산기, 설펜산염기 또는 인산기로 치환된, C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>2-20</sub> 알케닐기, C<sub>2-20</sub> 알키닐기, C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이고,

a+b=4, c+d=4 이며, a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

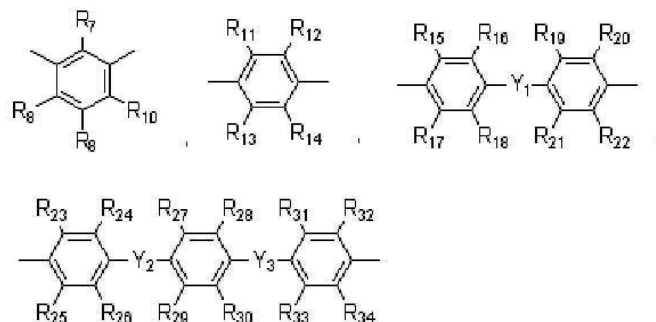
b 및 d는 0 내지 3의 정수이며,

p 및 q는 몰분율이며, p+q=1이며, 0<p<1, 0<q<1이며,

r는 중합도로서 10 내지 10000이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기가 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체:



상기 식에서,

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub> 및 R<sub>34</sub>가 서로 독립적으로 수소, 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 직쇄 또는 분지형 알킬기, C<sub>2-20</sub> 알케닐기, C<sub>2-20</sub> 알키닐기, C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이고,

상기 Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, 및 Y<sub>3</sub>이 단일 결합, O, S, S(=O)<sub>2</sub>, C(=O), P(=O)(R<sub>35</sub>), C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>), Si(R<sub>38</sub>)(R<sub>39</sub>) 또는 C(=O)NH이며, 상기 R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub>, R<sub>38</sub> 및 R<sub>39</sub>는 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기이다.

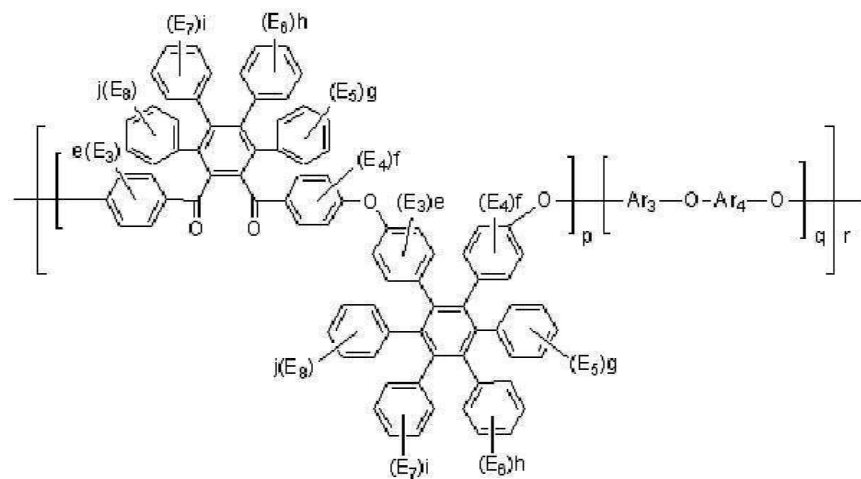
**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub> 및 R<sub>34</sub>가 서로 독립적으로 수소, 또는 C<sub>1-5</sub> 직쇄형 알킬기이고, 상기 Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> 및 Y<sub>3</sub>이 S 또는 S(=O)<sub>2</sub>인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체:

[화학식 2]



상기 식에서,

E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub> 및 E<sub>8</sub>은 설펜산기, 설펜산염기 또는 인산기이고,

e 및 f는 1 내지 4의 정수이고, g, h, i, 및 j는 1 내지 5의 정수이고,

Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

p 및 q는 몰분율로서 p+q=1, 0<p<1, 0<q<1이고,

r이 중합도로서 10 내지 10000이다.

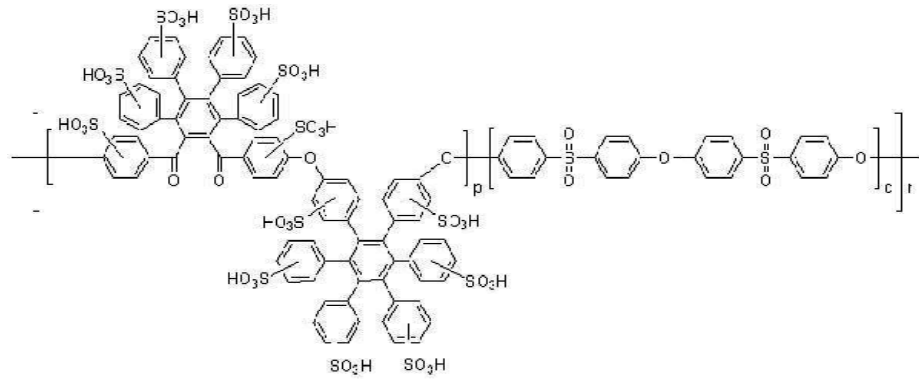
**청구항 5**

제3항에 있어서, 상기 E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub> 및 E<sub>8</sub>은 설펜산기인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체.

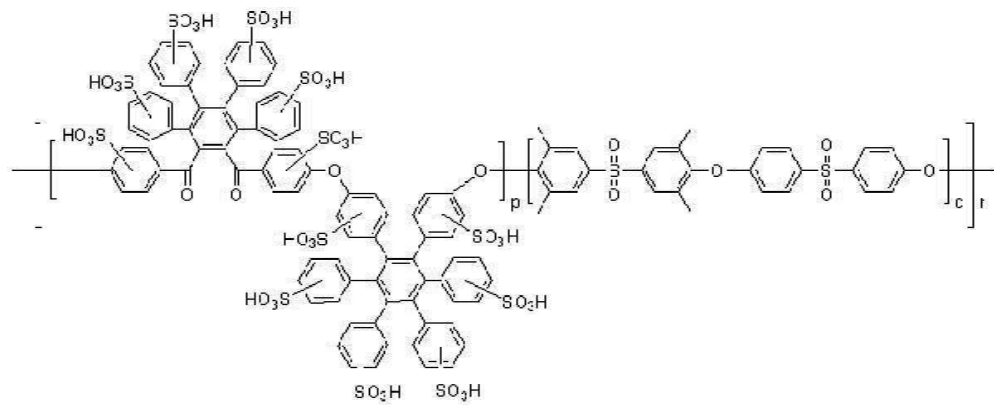
**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 하기 화학식 3a, 3b 및 3c로 표시된 것 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체:

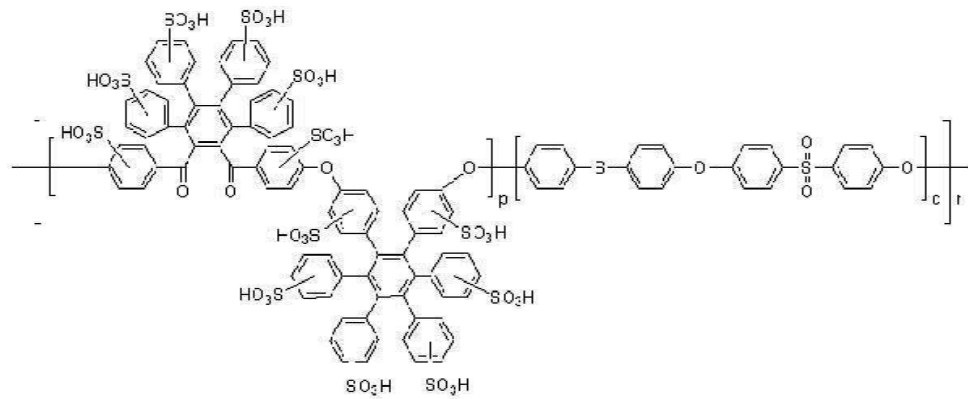
[화학식 3a]



[화학식 3b]



[화학식 3c]



상기 식에서,

$p$  및  $q$ 는 몰분율로서,  $p+q=1$ ,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ 이고,

$r$ 이 중합도로서 10 내지 10000이다.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공중합체의 중량평균 분자량이 10,000 내지 1,000,000인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양성자 전도성 공중합체를 포함하는 양이온 교환 수지.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양성자 전도성 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 고분자 전해질막이 폴리아미드, 폴리에테르케톤, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르설폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리스티렌, 폴리트리플루오로스티렌 설폰산, 폴리스티렌 설폰산, 폴리우레탄 및 분지형 설폰화 폴리설폰케톤 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

**청구항 12**

제10항에 있어서, 상기 고분자 전해질막이 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ ), 티타늄 산화물( $\text{TiO}_2$ ), 무기인산, 설폰화된 실리콘 산화물(Sulfonated  $\text{SiO}_2$ ), 설폰화된 지르코늄 산화물(sulfonated  $\text{ZrO}$ ) 및 설폰화된 지르코늄 인산염(sulfonated  $\text{ZrP}$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 무기물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 상기 전해질막이 다공성 지지체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

**청구항 14**

제10항의 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체.

**청구항 15**

제14항의 막-전극 접합체를 채용한 연료전지.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 연료전지가 직접 메탄올 연료전지인 연료전지.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 상기 연료전지가 차량용 연료전지인 연료전지.

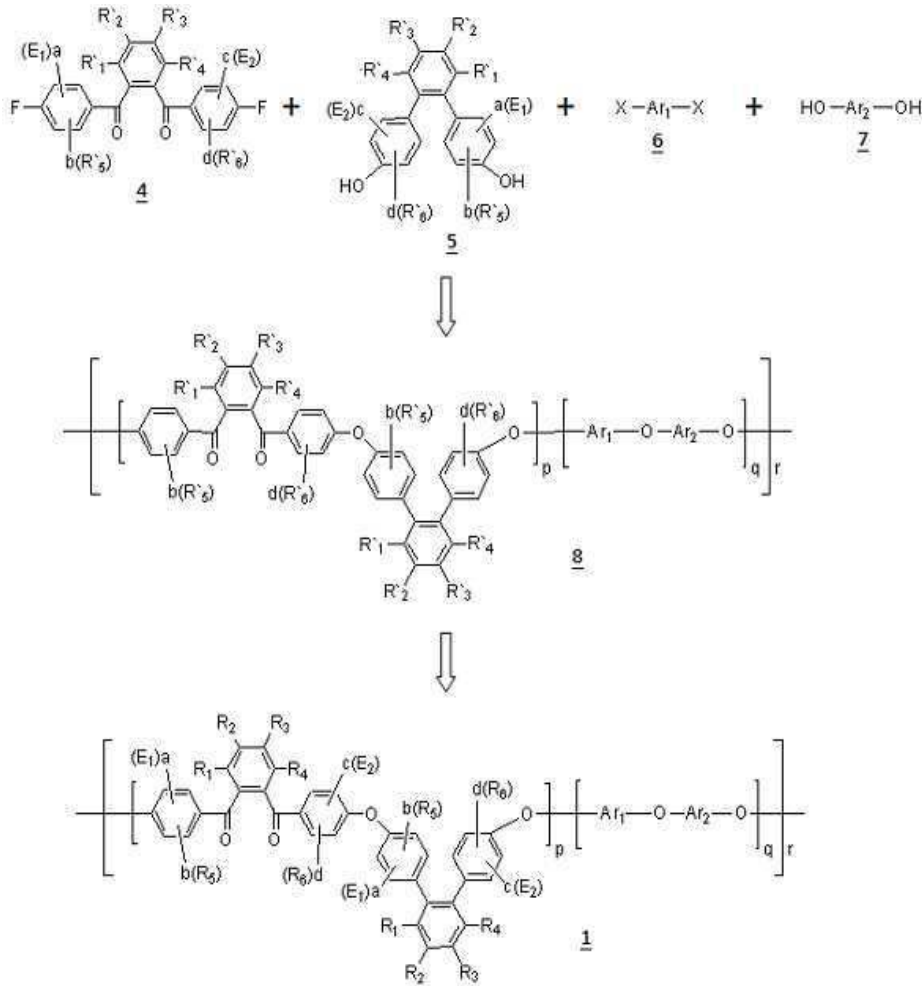
**청구항 18**

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

(S1) 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 반응시켜 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

(S2) 하기 화학식 8로 표시되는 화합물에 양이온 교환기를 도입하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법:

[반응식 1]



상기 식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이며,

E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, a, b, c, d, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, p, q 및 r은 상기 정의한 바와 같고,

X는 Cl, Br, I, 또는 F이다.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 S1) 단계는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨 및 수산화칼슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 알칼리 금속 염기하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법.

**청구항 20**

제18항에 있어서, 상기 S1) 단계는 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 및 이들의 함물로 이루어진 군에서 선택된 1종의 유기용매하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법.

**청구항 21**

제18항에 있어서, 상기 S2) 단계는 화학식 8의 공중합체와 클로로술폰산, 발연황산, 발연황산 트리에틸포스페이

트럼 및 진한황산으로 이루어진 균에서 선택된 1종의 술폰산 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법.

**청구항 22**

제18항에 있어서, 상기 S1) 단계 이후 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>가 설페인(sulfane) 관능기를 포함하는 경우 하기 반응식 2와 같이 추가의 산화 반응을 통해 설페(sulfone) 관능기로 산화시키는 산화반응을 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법:

[반응식 2]



상기 반응식에서, Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 직쇄 또는 분지형 C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>2-20</sub> 알케닐기, C<sub>2-20</sub> 알키닐기, C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이다.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 후공정을 통해 양이온 교환기를 도입함으로써 양이온 교환기를 갖는 단량체의 사용량을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 가공성 및 물리적 특성이 우수한 양성자 전도성 공중합체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 현대사회의 산업 발전에 따라 산업용수, 하천수의 오염을 방지하고, 유가금속 자원의 확보를 위해 많은 관심이 집중되고 있다. 이를 위한 물리적 또는 화학적 방법이 다수 알려져 있으며, 이 중 화학적 방법으로는 이온교환 방법이 가장 많이 사용되고 있다.

[0003] 이온교환 방법은 용액 중에서 추출하고자 하는 이온을 수지의 관능기와 교환하여 용액 내 이온을 회수하는 방법으로서, 목적하는 이온을 용액으로부터 고체 수지로 분리시키는 흡착단계, 흡착된 이온을 수지로부터 산이나 알칼리 용액으로 회수하는 세출단계 및 수지를 재사용하기 위한 재생단계로 설명할 수 있다.

[0004] 이온교환수지는 기재 수지에 도입되는 이온교환기의 종류, 이온교환수지의 형태에 의해 분류될 수 있다. 이온교환수지의 형태에 따르면, 입상형 이온교환체와 섬유형 이온교환체로 나눌 수 있다. 또한, 이온교환기의 종류에 따르면, 용액 중의 양이온을 자신의 양이온과 치환시켜 용액 중의 양이온을 제거하는 양이온교환수지와 용액 중의 음이온을 자신의 음이온과 치환시켜 용액 중의 음이온을 제거하는 음이온교환수지로 분류할 수 있다.

[0005] 현재 양이온교환수지로 상용되고 있는 것은 스티렌에 디비닐벤젠을 가교제로 사용하여 제조된 3차원의 망상구조를 갖는 수지에 이온 교환기를 도입한 스티렌계 수지이다. 이는 화학적으로 강산, 강염기에 안정하고, 술폰산기가 교환기로 되어 있어 전 pH 범위에서 이온교환이 가능하다는 장점이 있지만, 150℃ 이상으로 가열하면 분해되어 교환용량, 밀도, 수분 흡착이 저하하고, 186℃에서 24시간 가열하면 교환용량이 15~40% 저하되어 사용할 수 없는 단점이 있다. 이러한 이온교환수지는 유가금속의 회수, 공기정화, 촉매, 수처리, 의약품 및 단백질 분리 등에 다양하게 용도로 사용되고 있다. 그러나, 현재 사용되고 있는 이온교환수지는 이온교환 용량에 한계가 있고, 대부분 가교되어 있어 가공성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 이러한 단점을 개선한 신규한 이온교환수지의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 또한, 이온교환수지는 이온 교환능으로 인해 연료전지의 고분자 전해질 막으로 응용될 수 있다. 고분자 전해질 막의 종류는 크게 불소계(fluorinated PEM)와 탄화수소계(Hydrocarbon-based PEM)로 구분되는데, 그 중 탄화수소계 전해질 막은 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리아릴렌에테르술폰(PAES) 등의 고분자를 사용하여 제조되며, 일반적으로 불소계 전해질 막에 비해 제조원가가 낮고, 열 안정성이 우수한 장점이 있다.



[0007] 하지만, 탄화수소계 전해질 막에는 불소계 막 수준의 수소이온 전도도를 부여하기 위하여 술폰산기 등 친수성 이온기가 도입되는데, 그에 따라 수분에 의한 과도한 팽윤으로 기계적 물성이 저하되어 막의 안정성이 떨어지고, 술폰화된 수지의 일부가 용출되는 문제점이 있다. 상기 문제점을 보완하기 위하여 원료 수지에 공유 결합에 의한 가교 구조를 도입하여 전해질 막의 수용성을 낮추어 수지의 용출을 억제하거나, 고분자의 주쇄가 아닌 측쇄에 술폰산기를 도입하여 고분자 사슬의 유동성을 증가시킴으로써 수소 이온의 전도도를 향상시키는 방법이 제안되었다. 그러나, 수소이온 전도도가 여전히 낮고, 가교에 의한 거대 고분자는 합성과정 및 이를 이용한 막 제조과정에 어려움이 있으며, 유리전이온도( $T_g$ )의 상승으로 고분자의 유동성이 떨어져 막의 기계적 물성이 충분치 못한 문제점이 있다.

**발명의 내용**

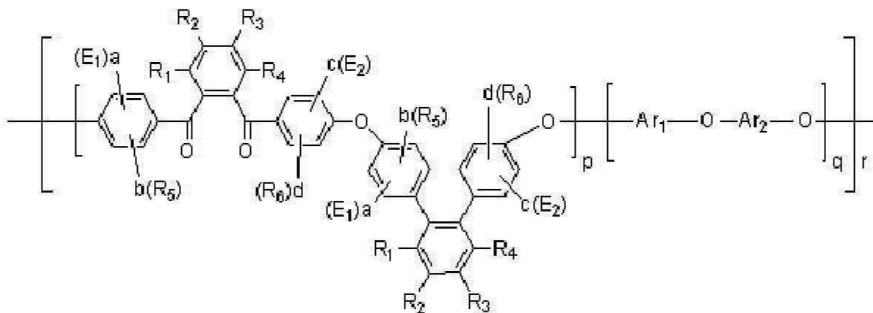
**해결하려는 과제**

- [0008] 본 발명의 한 측면은 가공성 및 물리적 특성이 우수한 새로운 구조를 가지는 양성자 전도성 공중합체를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 한 측면은 상기 양성자 전도성 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 공중합체를 포함하는 양이온 교환수지를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 양성자 전도성 공중합체를 제공한다.

[0015] [화학식 1]



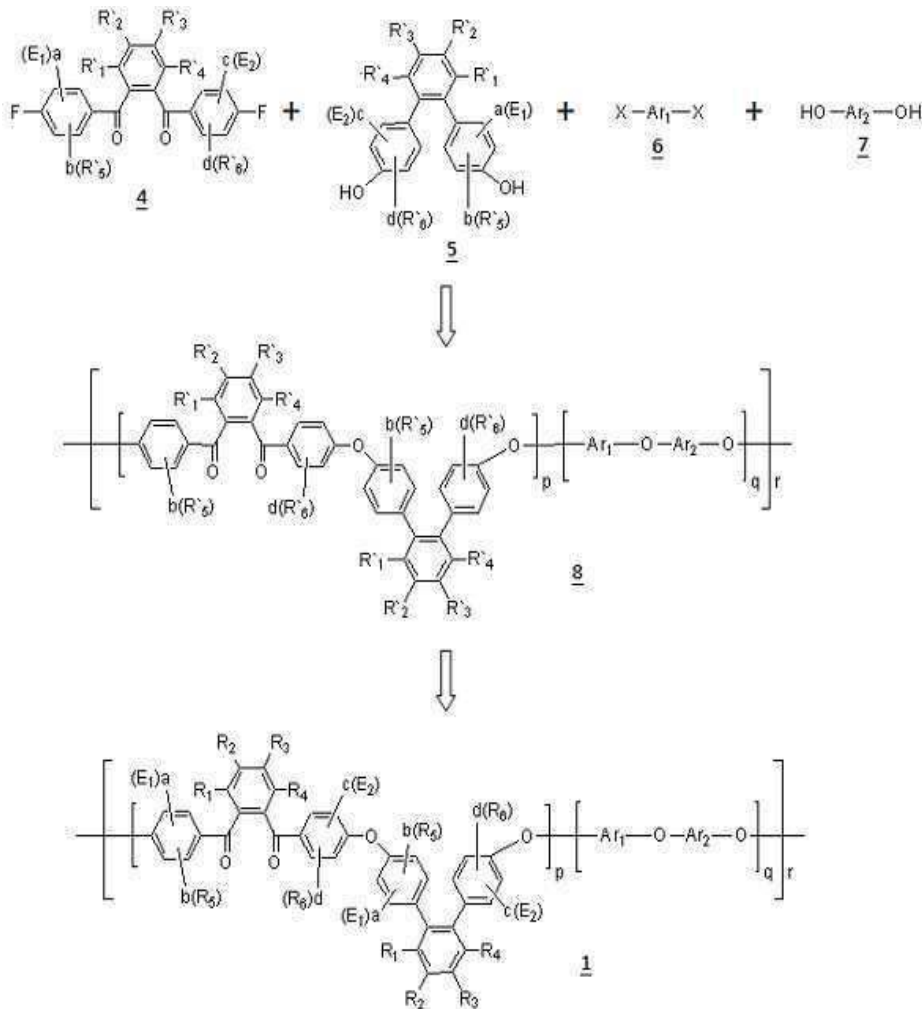
- [0016] 상기 식에서,
- [0017]  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며,
- [0018]  $E_1$  및  $E_2$ 는 서로 독립적으로 수소, 술폰산기, 설폰산염기 또는 인산기이고,
- [0019]  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$ 는 서로 독립적으로 수소, 설폰산기, 설폰산염기, 인산기, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{5-20}$  시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,
- [0020] 단,  $E_1, E_2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$  중 하나 이상은 설폰산기, 설폰산염기, 또는 인산기이거나, 설폰산기, 설폰산염기 또는 인산기로 치환된,  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{2-20}$  알케닐기,  $C_{2-20}$  알키닐기,  $C_{5-20}$  시클로알킬기,  $C_{6-20}$  아릴기,  $C_{2-20}$  헤테로아릴기,  $C_{7-20}$  알킬아릴기 또는  $C_{1-20}$  알콕시기이고,

- [0022]  $a+b=4$ ,  $c+d=4$ 이며,  $a$  및  $c$ 는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,
- [0023]  $b$  및  $d$ 는 0 내지 3의 정수이며,
- [0024]  $p$  및  $q$ 는 몰분율이며,  $p+q=1$ 이며,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ 이며,
- [0025]  $r$ 는 중합도로서 10 내지 10000이다.

[0026] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0027] (S1) 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (S2) 하기 화학식 8로 표시되는 화합물에 양이온 교환기를 도입하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[0028] [반응식 1]



- [0029] 상기 식에서,
- [0030]  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$ 은 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{5-20}$  시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,
- [0032]  $E_1, E_2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, a, b, c, d, Ar_1, Ar_2, p, q$  및  $r$ 은 상기 정의한 바와 같고,
- [0033]  $X$ 는 Cl, Br, I 또는 F이다.

- [0034] 또한, 본 발명은 상기 양성자 전도성 공중합체를 포함하는 양이온 교환수지를 제공한다.
- [0035] 또한, 본 발명은 상기 양성자 전도성 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.
- [0036] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 집합체를 제공한다.
- [0037] 또한, 본 발명은 상기 막-전극 집합체를 채용한 연료전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0038] 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체는 후공정을 통해 바람직하게는 4개 이상, 가장 바람직하게는 8개 이상, 최대 12개의 양이온 교환기의 도입이 가능하므로, 상기 양이온 교환기의 도입을 위한 단량체의 사용량을 저감할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 양성자 전도성 공중합체는 물리적 특성, 수소이온 전도도 이온교환능 및 금속이온 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 가공이 용이하여 다양한 형태로 성형되어, 고분자 전해질막, 양이온 교환수지 등의 광범위한 용도에 응용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

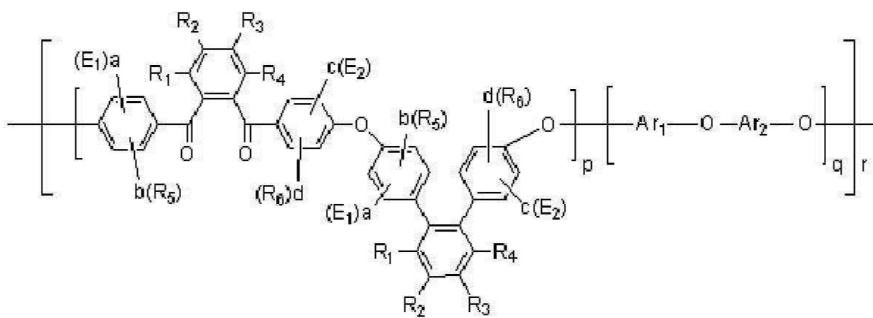
- [0040] 도 1은 본 발명의 실시예 10 내지 12 및 비교예 3에서 제조한 단위전지에 대해 전류밀도에 따른 셀 전압을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0042] 종래의 일반적인 양성자 전도성 공중합체는 양이온 교환기가 주쇄에 직접 연결됨에 의하여 공중합체 내에서 양이온 교환기의 함량이 높아지면 공중합체 자체가 물에 녹게 되어 전해질막의 기능이 상실될 수 있어 양이온 교환기의 함량에 한계가 있다. 그러므로, 양이온 교환기가 주쇄에만 연결된 종래의 일반적인 양성자 전도성 공중합체는 높은 수소이온 전도도를 가지기 어려우며 메탄올의 주쇄를 통한 투과가 용이하였다.

[0043] 본 발명의 양성자 전도성 공중합체는 하기 화학식 1로 표시된다:

[0044] [화학식 1]



- [0045] 상기 식에서,
- [0046] Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며,
- [0047] E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 설펜산기, 설펜산염기 또는 인산기이고,
- [0048] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, 설펜산기, 설펜산염기, 인산기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이며,

[0050] 단, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub> 중 하나 이상은 설펜산기, 설펜산염기, 또는 인산기이거나, 설펜산기, 설펜산염기 또는 인산기로 치환된, C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>2-20</sub> 알케닐기, C<sub>2-20</sub> 알키닐기, C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이고,

[0051] a+b=4, c+d=4이며, a 및 c는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

[0052] b 및 d는 0 내지 3의 정수이며,

[0053] p 및 q는 몰분율이며, p+q=1이며, 0<p<1, 0<q<1이며,

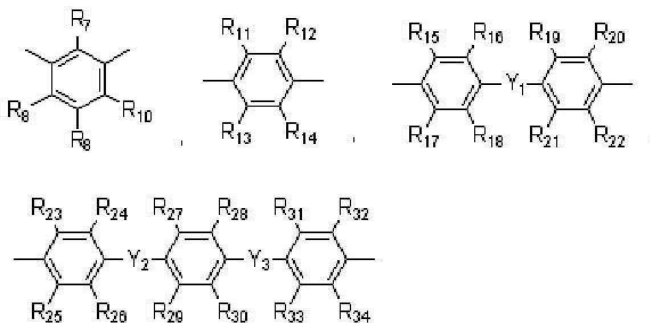
[0054] r는 중합도로서 10 내지 10000이다.

[0055] 본 발명의 공중합체에 포함되는 양이온 교환기는 측쇄의 일 말단에 연결된다. 상기 양이온 교환기가 공중합체 측쇄의 일 말단에 연결됨에 의하여 주쇄로부터 이격되어 비교적 자유롭게 움직일 수 있다. 상기 측쇄에 연결된 양이온 교환기는 공중합체 내에서 계면활성제와 같은 역할을 수행할 수 있다. 그러므로 상기 측쇄 말단의 양이온 교환기는 마이셀(micelle)과 같은 이온 채널을 형성하기가 용이하고, 상기 양이온 교환기가 측쇄에 연결된 위치를 조절함에 의하여 이온 채널의 크기도 조절할 수 있다. 결과적으로, 상기 양성자 전도성 공중합체는 상기 이온 채널에 포함되는 물의 양을 용이하게 조절할 수 있으며 높은 수소이온 전도도를 가질 수 있다. 또한, 상기 공중합체에서 양이온 교환기가 주쇄로부터 이격되어 존재함에 의하여 상기 공중합체에서 친수부와 소수부가 분리되므로, 소수부인 주쇄를 경유하는 메탄올의 투과가 더욱 억제될 수 있다. 또한, 양이온 교환기가 주쇄에 존재하지 않고 측쇄에 존재함에 의하여 양성자 전도성 중합체 자체의 유연성이 향상되고, 열안정성, 산화/환원반응에 대한 안정성도 향상될 수 있다.

[0056] 본 발명의 공중합체에 포함되는 양이온 교환기로는 술펜산기(-SO<sub>3</sub>H) 또는 술펜산염기(-SO<sub>3</sub>M, 여기서 M은 리튬, 나트륨, 또는 칼륨임), -OPO<sub>3</sub>H로 표시되는 인산기 등이 가능하다. 술펜산기 또는 술펜산염기는 C-S 결합이 산화 조건에 강한 저항성을 갖고 있어 특히 유리하다.

[0057] 진술한 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0058] 본 발명의 양성자 전도성 공중합체에서, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기는 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 것이 바람직하다:



[0059]

[0060] 상기 식에서,

[0061] R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub> 및 R<sub>34</sub>가 서로 독립적으로 수소, 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 직쇄 또는 분지형 알킬기, C<sub>2-20</sub> 알케닐기, C<sub>2-20</sub> 알키닐기, C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이고,

[0062] Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, 및 Y<sub>3</sub>은 단일 결합, O, S, S(=O)<sub>2</sub>, C(=O), P(=O)(R<sub>35</sub>), C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>), Si(R<sub>38</sub>)(R<sub>39</sub>) 또는 C(=O)NH이며, 상기 R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub>, R<sub>38</sub> 및 R<sub>39</sub>는 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기이다.

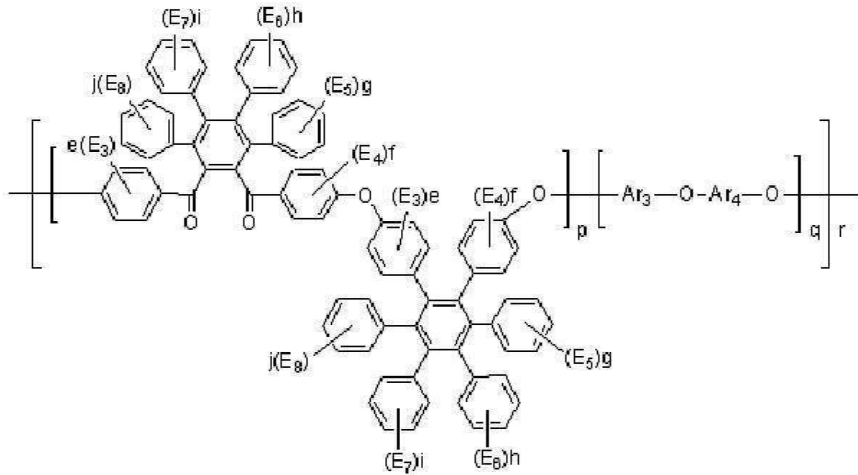
- [0063] 또한, 상기 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>, 및 R<sub>34</sub> 는 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄형 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등)이고, 상기 Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, 및 Y<sub>3</sub>이 S 또는 S(=O)<sub>2</sub>일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식으로 표시되는 아릴렌기는 치환기로서 설폰산기, 설폰산염기 또는 인산기를 추가적으로 포함할 수 있다. 즉, 일반적으로 상기 아릴렌기에는 설포네이트기가 포함되지 않으나, 용도에 따라 필요한 경우에는 상기 아릴렌기에 상기 설포네이트기가 1 이상 치환될 수 있다.
- [0065] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기는 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에서 다르게 정의하지 않는 이상, 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R'')), 이때, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C<sub>1-20</sub> 알킬기, 할로겐화된 C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>1-20</sub> 알케닐기, C<sub>1-20</sub> 알키닐기, C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>6-20</sub>의 아릴알킬기, C<sub>6-20</sub>의 헤테로아릴기, 또는 C<sub>6-20</sub>의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0066] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알케닐기는 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐기의 예로서 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 펜테닐, 5-헥세닐, 도데세닐 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0067] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알키닐은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 대표적인 직쇄 및 분지형 알키닐기로는 아세틸레닐, 프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 1-펜티닐, 2-펜티닐, 3-메틸-1-부티닐, 4-펜티닐, 1-헥시닐, 2-헥시닐, 5-헥시닐, 1-헵티닐, 2-헵티닐, 6-헵티닐, 1-옥티닐, 2-옥티닐, 7-옥티닐, 1-노니닐, 2-노니닐, 8-노니닐, 1-데시닐, 2-데시닐, 9-데시닐 등이 있다.
- [0068] 본 발명에서 사용되는 치환기인 아릴기는 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 20개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 아릴기의 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐 및 플루오레닐을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0069] 본 발명에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0070] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬아릴기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소 원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.
- [0071] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0072] 본 발명에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 3 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10개, 보다 바람직하게는 3 내지 6개의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

[0073] 본 발명에서 사용되는 아릴렌기는 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미한다. 아릴렌기의 예로는 페닐렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 나프탈렌 등을 들 수 있으며, 마찬가지로 상기 아릴렌기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0074] 본 발명에서 사용되는 할로젠은 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 아스타틴이며, 이들 중에서 불소가 특히 바람직하다.

[0075] 바람직하게는, 본 발명의 양성자 전도성 공중합체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0076] [화학식 2]



[0077]

[0078] 상기 식에서,

[0079] E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub> 및 E<sub>8</sub>은 설포산기, 설포산염기 또는 인산기이고, 바람직하게는 설포산기이고,

[0080] e 및 f는 1 내지 4의 정수이고, g, h, i, 및 j는 1 내지 5의 정수이고,

[0081] Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고,

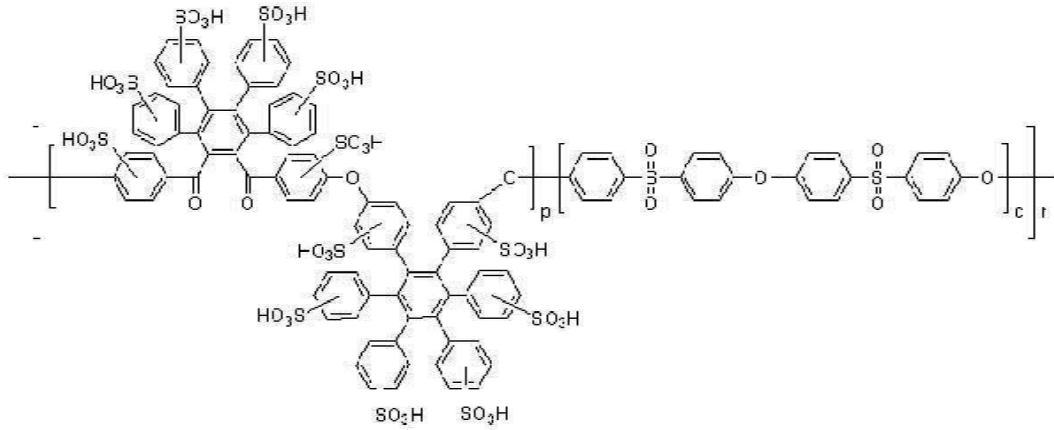
[0082] p 및 q는 몰분율로서 p+q=1, 0<p<1, 0<q<1이고,

[0083] r이 중합도로서 10 내지 10000, 바람직하게는 15 내지 500, 가장 바람직하게는 20 내지 100이다. 상기 중합도 r이 10 미만이면 전해질막 필름 형성 능력이 저하할 수 있고, 10,000 초과이면 전해질 막의 용해도에 문제가 발생할 수 있다.

[0084] 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체는 하기 화학식 3a, 3b 및 3c 중 하나로 표시될 수 있다:

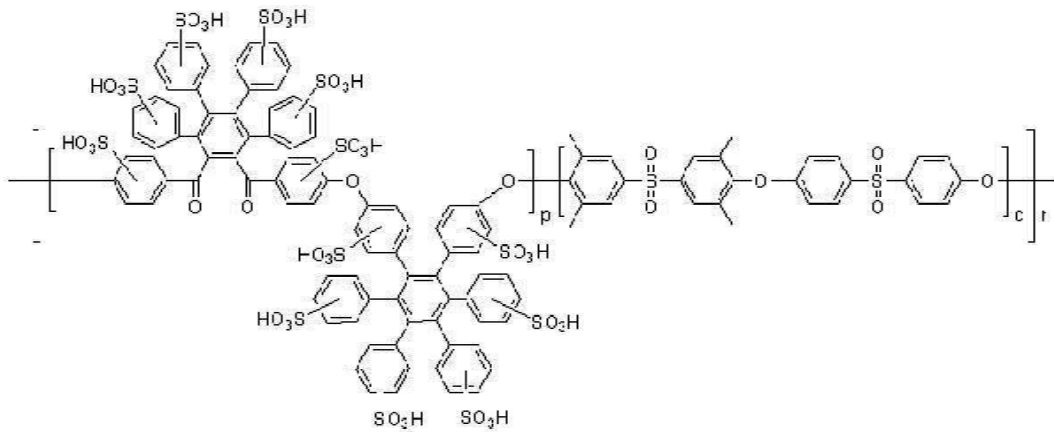


[0085] [화학식 3a]



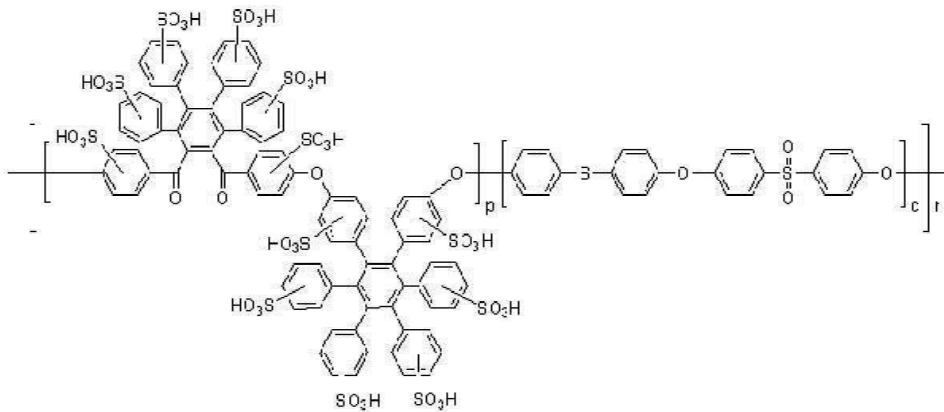
[0086]

[0087] [화학식 3b]



[0088]

[0089] [화학식 3c]



[0090]

[0091] 상기 식에서,

[0092] p 및 q는 몰분율이며, p+q=1이며, 0<p<1, 0<q<1이며,

[0093] r이 중합도로서 10 내지 10000이다.

[0094] 본 발명의 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 바람직하게는 블록 공중합체이다.

[0095] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 양성자 전도성 공중합체에서 상기 p 및 q의 비가 0.5:9.5 내지 9:1인 것이 바람직하다. 상기 p 및 q의 비율이 0.5:9.5 내지 9:1를 만족하는 경우, 전도도가 낮아 물성이

저하되거나 물에 용해되는 문제가 개선될 수 있다.

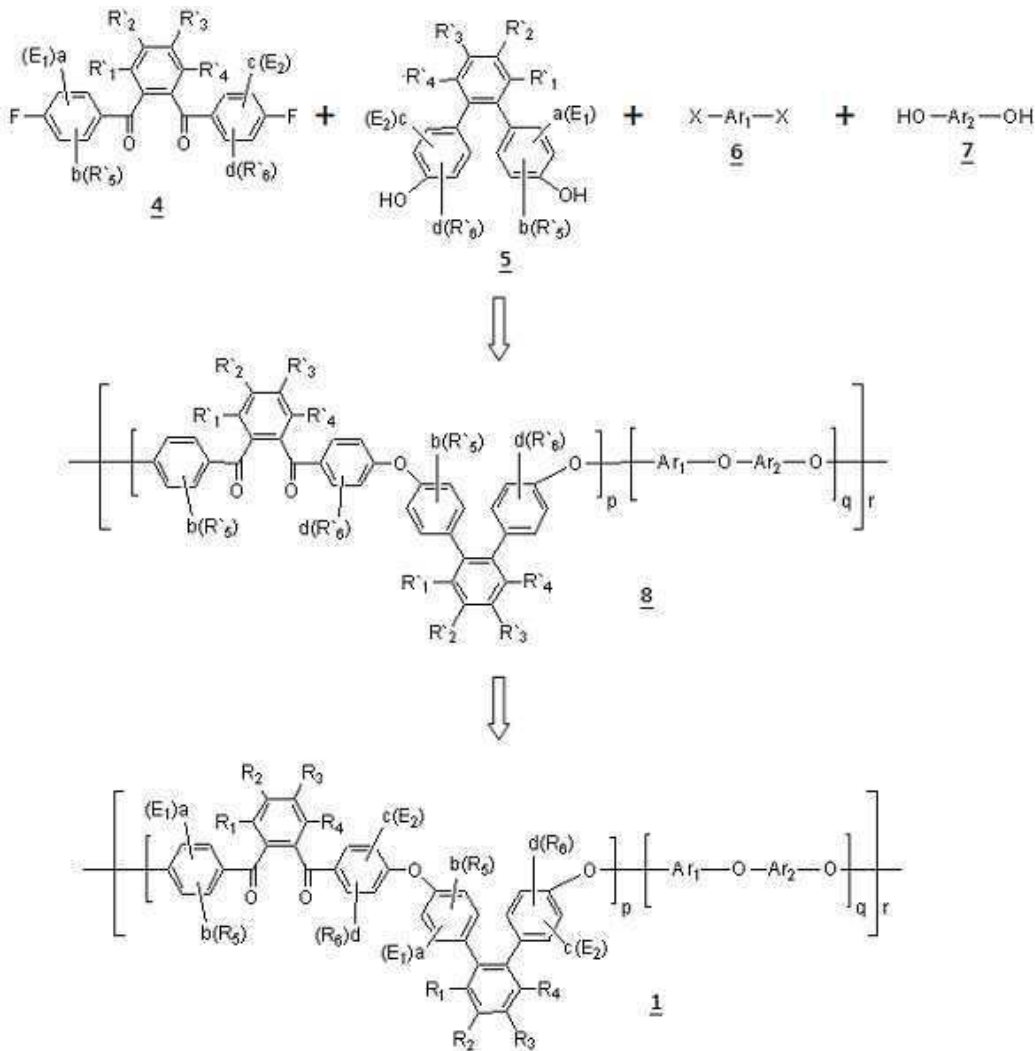
[0096] 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체의 중량평균분자량은 10,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 50,000 내지 500,000, 가장 바람직하게는 10,000 내지 100,000이다. 상기 중량평균분자량 범위를 만족하는 경우, 공중합체의 기계적 물성 및 화학적 안정성이 개선되고, 점도가 적절하게 제어되어 취급이 용이할 수 있다.

[0097] 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체는 하나의 방향족기 내에 2개의 양이온 교환기의 도입이 가능함에 따라 상기 화학식 1 또는 2의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>에 적어도 4개 이상, 바람직하기로 8개 이상, 최대 12개의 양이온 교환기의 도입이 가능하다. 예를 들어, 양이온 교환기가 설펜산기인 경우 설펜화도가 약 20 내지 50%가 될 수 있다. 즉, 설펜산기를 갖는 단량체를 과도하게 사용하지 않고도 설펜산기의 도입을 위한 화합물의 물비 제어를 통해 상기 설펜화도를 달성할 수 있다.

[0098] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0099] (S1) 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (S2) 하기 화학식 8로 표시되는 화합물에 양이온 교환기를 도입하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 양성자 전도성 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[0100] [반응식 1]



[0101]



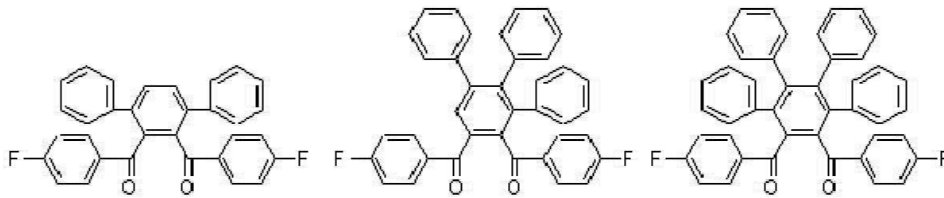
- [0102] 상기 식에서,
- [0103]  $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5$  및  $R'_6$ 은 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_{5-20}$  시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_{7-20}$  알킬아릴기, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알콕시기이며,
- [0104]  $E_1, E_2, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, a, b, c, d, Ar_1, Ar_2, p, q$  및  $r$ 은 상기 정의한 바와 같고,
- [0105]  $X$ 는 Cl, Br, I, 또는 F이다.
- [0106] 바람직하게는,  $X$ 는 F이고,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 서로 독립적으로 H 또는 페닐기이고, 가장 바람직하게는  $X$ 는 F이고,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 모두 페닐기이다.
- [0107] 본 발명에 따른 제조방법은 제조가 간단하고, 정제가 용이하고 수율이 높으므로 상기 고분자를 저렴하게 대량으로 제조할 수 있어, 경제성이 매우 높다. 또한, 설존화도의 조절이 용이하다.

[0108] 이하 제조방법을 각 단계별로 더욱 상세히 설명한다.

[0109] 먼저, S1 단계에서, 화학식 4과 5의 단량체를 축중합 반응시키고, 화학식 6과 7의 단량체를 반응시킨 용액과 다시 축중합 반응을 수행하여, 화학식 8로 표시되는 공중합체를 합성한다. 이러한 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.

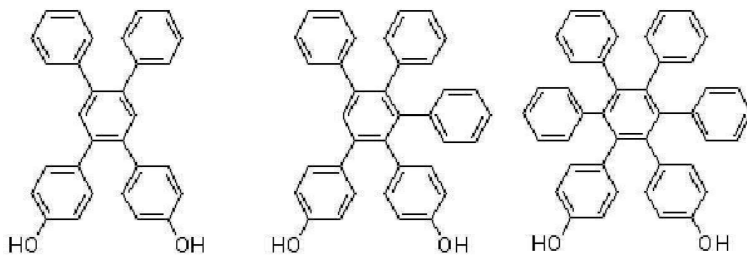
[0110] 이때 화학식 6의 디할라이드 단량체와 7의 디하이드록시 단량체 혼합물 0.925 몰에 대하여, 화학식 4의 디할라이드 단량체와 화학식 5의 디하이드록시 단량체 혼합물을 0.075몰, 화학식 6의 디할라이드 단량체와 화학식 7의 디하이드록시 단량체 혼합물 0.90 몰에 대하여, 화학식 4의 디할라이드 단량체와 화학식 5의 디하이드록시 단량체 혼합물을 0.10 몰, 화학식 6의 디할라이드 단량체와 화학식 7의 디하이드록시 단량체 혼합물 0.87 몰에 대하여, 화학식 4의 디할라이드 단량체와 5의 디하이드록시 단량체 혼합물 0.13몰의 몰비로 반응할 수 있다. 이러한 반응 단량체의 몰비를 만족하는 경우 적정 수준의 수화 정도를 유지할 수 있다.

[0111] 이때, 화학식 4의 디할라이드 단량체로서는 하기 화학식으로 표시되는 화합물들이 가능하나, 여기에 제한되지는 않는다:



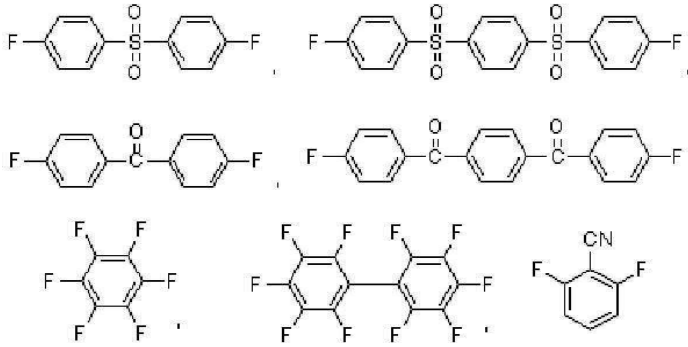
[0112]

[0113] 또한, 화학식 5의 디하이드록시 단량체로서는 하기 화학식으로 표시되는 화합물들이 가능하나, 여기에 제한되지는 않는다:



[0114]

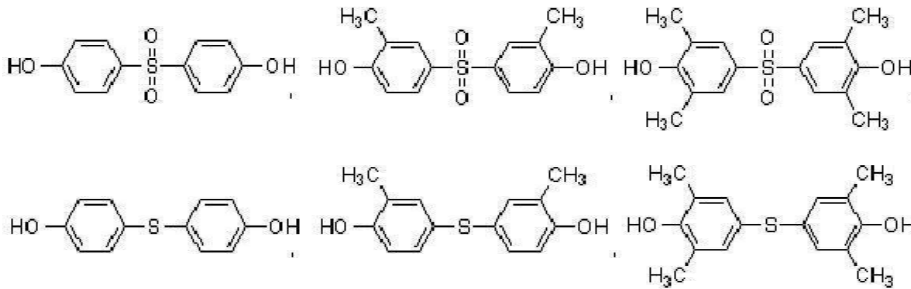
[0115] 또한, 화학식 6의 디할라이드 단량체로서는 하기 화학식으로 표시되는 화합물들이 가능하나, 여기에 제한되지는 않는다:



[0116]

[0117]

또한, 화학식 7의 디히드록시 단량체로는 하기 화학식으로 표시되는 화합물이 가능하나, 여기에 제한되지는 않는다:



[0118]

[0119]

상기 중합반응은 유기 용매 내에서 수행되는데, 반응물과 생성물을 잘 용해시킬 수 있는 것이라면 본 발명에서 특별히 제한하지 않는다. 구체적인 예로서, 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드, 자이렌, 벤젠, n-부틸아세테이트, 메틸시클로hex산, 디메틸시클로hex산 및 이들의 혼합 용매가 가능하다. 이때 축 중합 반응을 용이하게 하기 위해 알칼리 금속 염기 하에서 반응이 진행될 수 있다. 상기 알칼리 금속 염기로는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 또는 수산화칼슘 등이 사용될 수 있다.

[0120]

S2 단계에서는, 화학식 8로 표시되는 화합물의 측쇄에 양이온 교환기를 도입한다.

[0121]

상기 양이온 교환기 도입을 위한 화합물로는 진한황산(Conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 클로로설포산(ClSO<sub>3</sub>H), 발연황산(Fuming SO<sub>3</sub>), 발연황산 트리에틸포스페이트 염(SO<sub>3</sub>.TEP) 및 인산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용 가능하다. 이러한 양이온 교환기 도입을 위한 화합물의 함량은 화학식 8로 표시되는 화합물 1몰에 대해 4 내지 6 몰로 첨가한다. 상기 양이온 교환기 도입을 위한 화합물의 사용량이 4몰 미만이면 양이온 교환기의 도입 비율이 저조하고, 이와 반대로 6몰 초과하면 최종 수득되는 생성물이 가교되거나 분해되는 문제점이 있다.

[0122]

상기 양이온 교환기 도입 반응(양이온 교환기가 설포산인 경우는 설포화 반응이 됨)은 화학식 8로 표시되는 화합물과 양이온 교환기 도입을 위한 화합물을 예를 들면 0 내지 100℃, 또는 25 내지 50℃에서 0.1~2시간 동안 반응시켜 수행한다. 이때, 상기 반응온도가 0℃ 미만이면 충분히 양이온 교환기가 도입된 고분자를 얻을 수 없고, 이와 반대로 100℃를 초과하면 더 이상 도입 비율이 높아지지 않을 뿐만 아니라 경우에 따라 고분자의 주쇄가 분해될 수 있다.

[0123]

이때 필요한 경우, 상기 축중합 단계 및 양이온 교환기 도입 반응 단계 사이에 추가의 반응을 더욱 수행할 수 있다.

[0124]

일 예로, 상기 화학식 8의 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub> 중 하나 이상이 설포(sulfone) 관능기를 가지는 경우, 이때 상기 설포 관능기는 하기 반응식 2와 같은 설파인(sulfane) 관능기의 산화 반응의 결과로 얻어질 수 있다.

[0125]

[반응식 2]



[0126]

[0127]

상기 반응식에서, Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 직쇄 또는 분지형 C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>2-20</sub> 알케닐기, C<sub>2-20</sub>

알킬닐기, C<sub>5-20</sub> 시클로알킬기, C<sub>6-20</sub> 아릴기, C<sub>2-20</sub> 헤테로아릴기, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴기, 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이다.

- [0128] 상기 산화 반응은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 방법이 가능하다. 예를 들면, 용매 존재 하에 설페인 관능기를 포함하는 화합물과 산화제를 일정 당량비로 혼합하여 산화 반응을 수행한다. 상기 산화제로는 메타클로로퍼 옥시벤조산, 과산화수소, 포타슘 퍼옥시모노설페이트(OXONE®), 또는 마그네슘 모노퍼옥시프탈산 등을 사용할 수 있다. 용매로는 디클로로메탄, 톨루엔, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸숏폭사이드, 크실렌, 벤젠, n-부틸아세테이트, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로 헥산 및 이들의 혼합 용매가 가능하다. 상기 반응은 25 내지 50℃에서 30분 내지 10시간 동안 수행한다.
- [0129] 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체는 물리적 특성, 이온교환능 및 금속이온 흡착능이 우수하여 다양한 분야에 적용이 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체를 포함하는 양이온 교환수지, 고분자 전해질 막이 제공된다.
- [0130] 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체는 상온에서 다양한 용매에 대한 용해도가 우수하기 때문에 다양한 형태로 성형이 가능하다. 일 예로 양이온 교환수지로 적용하기 위해 겔, 다공성의 구형비드, 입상 등의 형태로 제조할 수 있다. 이와 같이 성형된 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온 교환수지는 양이온 교환수지를 포함하는 크로마토그래피 칼럼, 양이온 교환수지를 포함하는 복합재료, 양이온 교환수지를 포함하는 여과부재 등으로 적용될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양성자 전도성 공중합체를 포함하는 양이온 교환막이 제공된다. 상기 양성자 전도성 공중합체를 이용하여 성막하는 방법은 당 업계에서 널리 알려진 공지 기술이므로, 본 명세서에서 더욱 자세한 설명은 생략하기로 한다. 일 예로, 유기 용매에 양성자 전도성 공중합체를 용해시킨 후 유리 기판 위에 캐스팅한 후 용매를 제거하여 막으로 제조할 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 양성자 전도성 공중합체는 가공성이 우수하므로 성막하기 편리하다. 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온 교환막은, 용도에 따라 탈염용막, 농축용막, 특수선택 투과성막, 전해질막으로 적용되어 전기투석, 확산투석, 역삼투공정, 전해투석, 연료전지 등의 분야에서 널리 사용될 수 있다. 또한, 포지티브 및 네가티브 포토레지스트 제조에서, 금속 이온 오염물 제거에도 사용될 수 있다.
- [0132] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양성자 전도성 중합체를 포함하는 고분자 전해질막이 제공된다. 상기 고분자 전해질막은 전술한 양성자 전도성 중합체를 포함함에 의하여 메탄올 투과도가 낮으면서도 수소이온 전도도가 높으며, 함수율 특성도 우수하다.
- [0133] 또한, 상기 중합체를 포함하는 고분자 전해질 막은 일반적으로 폴리(아릴렌 에테르)계 중합체가 가지는 열적 안정성, 화학적 안정성을 가질 수 있으며 가공이 쉽고 흡습율 또한 적어 열가소성 고분자, 막 탄성체등으로 이용될 수 있으며, 설산산기 함유로 낮은 수분함량에서도 높은 수소이온 전도도를 가질 수 있고, 수분에 장시간 노출되어도 전해질 막의 특성의 변화가 없어 높은 치수안정성을 나타낼 수 있으므로, 고분자 전해질 막으로서의 성능의 우수하여 연료전지 또는 2차 전지등에 사용하기에 적합하다.
- [0134] 상기 고분자 전해질막은 본 발명에 따른 상기 양성자 전도성 공중합체를 이용하는 것을 제외하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 양성자 전도성 공중합체를 디메틸아크릴릭에시드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF) 등의 유기용매에 용해시킨 후, 유리판에 캐스팅하고 80 내지 160℃에서 건조하는 방법으로 제조할 수 있다. 이때, 고분자 전해질막 제조시 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체 이외에, 본 발명이 속하는 기술분야에서 고분자 전해질막 제조시 사용 가능한 성분을 더 첨가할 수 있다.
- [0135] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 양성자 전도성 공중합체 이외에 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르설폰, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리스티렌, 폴리트리플루오로스티렌 설폰산, 폴리스티렌 설폰산, 폴리우레탄 및 분지형 설폰화 폴리설폰케톤 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 더욱 포함할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 실리콘 산화물(SiO<sub>2</sub>), 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 무기인산, 설폰화된 실리콘 산화물(Sulfonated SiO<sub>2</sub>), 설폰화된 지르코늄 산화물(sufonated ZrO) 및 설폰화된 지르

코늄 인산염(sulfonated ZrP)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 무기물을 더욱 포함할 수 있다. 이러한 무기물을 포함함에 의하여 상기 무기물이 수소이온 및 메탄올이 투과되는 채널의 장벽 역할을 하여 상기 고분자 전해질막의 연료투과도가 감소될 수 있다.

- [0137] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 고분자 전해질막은 다공성 지지체를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 다공성 지지체를 포함함에 의하여 고분자 전해질막의 인장강도를 향상시킬 수 있다. 상기 다공성 지지체는 예를 들어, 다공성 폴리에틸렌과 같은 다공성 폴리올레핀, 다공성 테프론, 다공성 폴리이미드 등이다.
- [0138] 상기 고분자 전해질막은 본 발명에 따른 양성자 전도성 공중합체를 이용하여 제조됨에 따라 열적 및 화학적 안정성, 가공성이 우수하며, 치환된 설폰산기에 의해 높은 수소이온 전도도를 가질 뿐 아니라, 수분에 장시간 노출되어도 전해질막 특성의 변화가 적어 높은 치수안정성을 나타내는 등 고분자 전해질막으로 성능이 우수하여 연료전지 또는 2차 전지 등의 전지화학분야에서 그 효과가 기대된다.
- [0139] 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체 및 연료전지를 제공한다.
- [0140] 막-전극 접합체는 애노드(연료극, anode), 캐소드(산소극, cathode) 및 두 전극 사이에 배치되는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막(electrolyte membrane)을 포함한다. 상기 애노드 및 캐소드는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것을 사용할 수 있으므로 이를 특별히 제한하지 않는다.
- [0141] 또한, 연료전지는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체의 양면에 각각 부착된 분리판을 추가적으로 포함한다. 상기 분리판에 개질기, 연료탱크, 연료펌프 등이 필요에 따라 선택적으로 부가될 수 있다. 또한, 상기 연료전지는 상기 막전극 접합체를 복수개 포함할 수 있다.
- [0142] 상기 캐소드 및 애노드는 가스확산층과 촉매층으로 구성된다. 상기 촉매층은 수소의 산화 및 산소의 환원 반응을 촉진시키는 금속 촉매를 포함한다. 상기 촉매층은 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 및 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 또는 Zn)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 백금-코발트 합금, 백금-니켈 합금 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0143] 상기 금속 촉매는 일반적으로 담체에 지지된 상태로 사용된다. 상기 담체는 아세틸렌 블랙, 흑연과 같은 탄소계 재료; 또는 알루미늄, 실리카와 같은 무기 미립자;를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매를 담지하는 담체는 다공성을 가지며 표면적인 150 m<sup>2</sup>/g 이상, 특히 500 내지 1200 m<sup>2</sup>/g이고, 평균 입경이 10 내지 300 nm, 특히 20 내지 100 nm일 수 있다.
- [0144] 상기 가스확산층은 탄소 페이퍼 또는 탄소천(cloth)가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 가스확산층은 연료전지용 전극을 지지하는 역할을 하며 촉매층으로 반응가스를 확산시켜 촉매층으로 반응기체가 쉽게 접근할 수 있게 하는 역할을 한다. 상기 가스확산층은 탄소 페이퍼나 탄소 천을 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 불소계 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 발수처리된 탄소페이퍼 또는 탄소천은 연료 전지의 구동시 발생하는 물에 의하여 가스 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0145] 상기 전극은 상기 가스 확산층과 상기 촉매 층 사이에 가스 확산 효과를 더욱 증진시키기 위하여 미세다공층(microporous layer)를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 미세다공층은 탄소 분말, 카본 블랙, 활성 탄소, 아세틸렌 블랙 등의 전도성 물질, 폴리테트라플루로에틸렌과 같은 바인더 및 필요에 따라 이오노머를 포함하는 조성물을 도포하여 제조될 수 있다.
- [0146] 상기 캐소드 및/또는 애노드는 예를 들어 다음과 같이 제조될 수 있다. 먼저, 촉매 분말, 바인더 및 혼합용매를 혼합하여 촉매 슬러리를 제조한다. 상기 촉매 분말은 상술한 바와 같으며, 탄소계 지지체에 담지된 금속 입자, 또는 탄소계 지지체에 담지되지 않은 상태의 금속 입자 상태일 수 있으며, 백금이 특히 바람직하다. 상기 혼합용매 및 바인더는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 다음으로, 상기 촉매 슬러리를 코터를 사용하여 가스확산층 상에 코팅하고 건조시켜 촉매층 및 가스확산층으로 이루어진 캐소드 및/또는 애노드를 제조한다.
- [0147] 상기 캐소드 및 애노드 사이에 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막이 삽입하고 열간압착 방법으로 압착하면 막-전극 접합체가 얻어진다. 상기 열간압착 방법에서 사용되는 조건은 예를 들어 가해지는 압력 500 내지 2000 psi, 온도 50 내지 300℃, 가압 시간 1 내지 60분이다.

[0148] 상기 막/전극 접합체에 분리판이 부가되어 발전부가 얻어진다. 상기 분리판은 막/전극 접합체의 양면에 각각 부착되며 애노드에 부착되는 분리판이 애노드 분리판 및 캐소드에 부착되는 분리판이 캐소드 분리판이다. 애노드 분리판은 애노드에 연료를 공급하기 위한 유로를 구비하고 있으며, 애노드에서 발생한 전자를 외부 회로 또는 인접하는 단위전지로 전달하기 위한 전자전도체의 역할을 한다. 캐소드 분리판은 캐소드에 산화제를 공급하기 위한 유로를 구비하고 있으며, 외부회로 또는 인접하는 단위전지로부터 공급된 전자를 캐소드로 전달하기 위한 전자전도체의 역할을 한다. 다음으로, 상기 발전부에 적어도 하나의 개질기, 연료탱크, 연료펌프 등을 선택적으로 부가하여 연료전지가 완성된다.

[0149] 본 발명에 따른 연료전지는 직접 메탄올 연료전지일 수 있다. 그러나, 상기 본 발명의 일실시에에 따른 중합체를 포함하는 고분자 전해질막은 다른 모든 형태의 연료전지에도 사용될 수 있음은 자명하다.

[0150] 본 발명의 또 다른 일실시에에 따르면 상기 연료전지는 차량용(vehicle) 연료전지일 수 있다. 따라서, 상기 차량은 자동차, 트럭 등의 운반용 차량, 굴삭기, 지게차 등의 기타 다른 용도의 차량 등 모든 용도의 차량을 포함한다. 상기 연료전지의 구성 및 출력 등은 용도에 따라 적절히 수정될 수 있다. 예를 들어, 자동차의 시동, 급발진 등에는 단시간에 많은 양의 전류가 요구되므로, 출력밀도가 높은 연료전지가 적합하다.

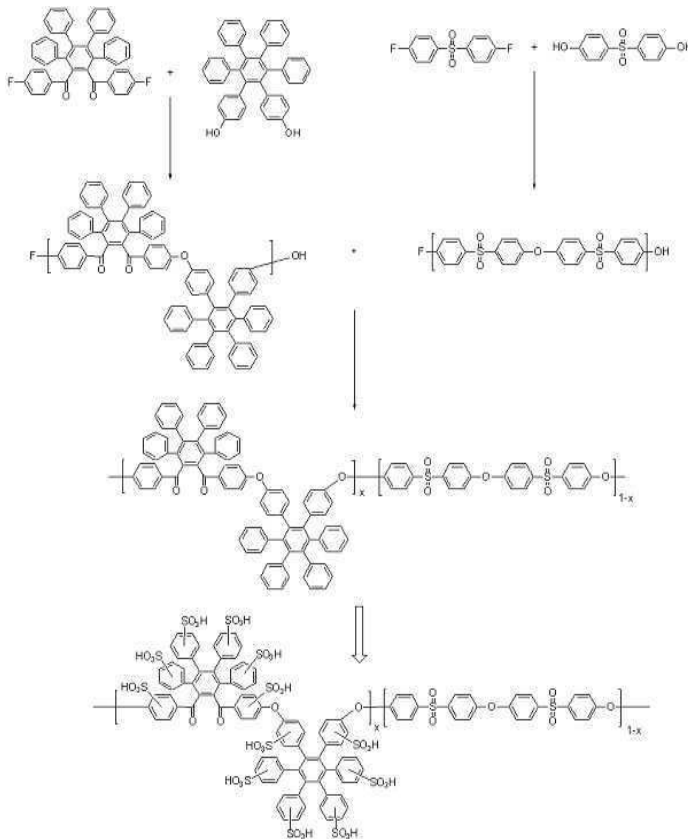
[0151] 본 발명의 또 다른 일실시에에 따른 중합체는 다양한 기술 분야에 사용될 수 있으며 그 분야가 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 공중합체는 태양전지, 2차 전지, 수퍼커패시터 등과 같은 모든 에너지 저장 및 생산 장치에 사용될 수 있다. 또한, 유기전계발광소자에도 사용될 수 있다. 또한 상기 공중합체의 프로톤 전도성을 이용하는 모든 기술 분야에 사용될 수 있다.

[0152] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 실험예를 기재한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0153] **실시예 1: 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조(x=0.75)**

[0154] 하기 반응식 3로 표시되는 반응을 거쳐 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 제조하였다.

[0155] [반응식 3]



[0156]



- [0157] (단계 1) 축중합 단계
- [0158] 콘텐서, 디스탁 트랩 및 마그네틱 스테라가 장착된 장치에 질소분위기 상태에서 3구 둥근바닥 플라스크 2개 중 1개의 3구 둥근바닥 플라스크에 2개의 단량체 4,4'-디히드록시페닐설폰(4,4-Dihydroxyphenylsulfone) 9.25 mmol과 4,4'-디플루오로디페닐설폰(4,4'-difluorodiphenylsulfone) 9.25 mmol을 넣고, 탄산칼륨 10.8 mmol을 첨가하였다. 이때 반응 용매로는 디메틸아세트아마이드 18 mL와 톨루엔 18 mL을 사용하였다.
- [0159] 나머지 3구 둥근바닥 플라스크에 2개의 단량체 1,2-비스(4-하이드록시페닐)-3,4,5,6-테트라페닐 벤젠(1,2-bis(4-hydroxyphenyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 0.75 mmol과 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐 벤젠 (1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 0.75 mmol을 넣고, 탄산칼륨 0.9 mmol을 첨가하였다. 이때, 반응 용매로는 디메틸아세트아마이드 4.7 mL와 톨루엔 5 mL을 사용하였다.
- [0160] 각각의 반응기의 온도를 140℃로 올려 4시간 동안 중합을 위한 활성화 단계를 수행하였고, 이어 반응온도를 165℃까지 점진적으로 올려 2시간 동안 축중합 반응을 수행하였다. 각각의 플라스크 내 반응을 종료한 후, 두번째 플라스크의 용액을 첫번째 플라스크 용액에 옮긴 후, 두 용액을 165℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 이때 반응 중 발생하는 부산물을 제거하였으며, 반응 종료 후 얻어진 반응물을 메탄올/물(1:1 v/v)을 사용하여 여러 번 세척하였다. 이어 60℃에서 1일간 진공 건조하여 흰색 고체의 공중합체를 제조하였으며, <sup>1</sup>H-NMR을 통해 구조를 확인하였다.
- [0161] (단계 2) 양이온 교환기 도입 단계(후설폰화 단계)
- [0162] 상기 단계 1에서 얻은 산화 반응된 공중합체 5 g을 100 mL의 플라스크에 주입하였다. 이때 플라스크는 콘텐서 마그네틱바가 장착된 것을 사용하였으며, 여기에 디클로로메탄 140 mL를 사용하여 고분자 용액을 만들었다. 이 고분자 용액에 클로로설폰산 6.42 mL를 디클로로메탄 40 mL에 희석시킨 용액을 0℃에서 천천히 적가하였다. 그 후 실온에서 30분 동안 반응시킨 후, 석출된 고체를 헥산을 사용하여 여러 번 세척하였다. 세척한 고체의 용매를 제거한 후, 진한황산 75 mL를 주입하여 45℃에서 12시간 동안 교반시켜 설폰화 반응을 진행하였다. 얻은 반응액을 증류수에 부어 침전물을 얻고, 이를 증류수로 수회 세척하여 잔류황산을 제거하였다. 이어 여과 후 얻어진 침전물을 120℃에서 진공 건조하여 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체를 얻었다. 수율은 94%로 높았다.
- [0163] <sup>1</sup>H-NMR을 사용한 구조분석을 통해 최종생성물이 합성이 되었음을 확인하였다. 설폰화 후 <sup>1</sup>H-NMR의 7.3 ppm부근에 설폰산기의 알파수소가 생성된 것을 확인하였고 설폰산기 알파수소와 그 외의 벤젠의 수소의 면적비교를 통하여 원하는 설폰화도의 합성이 이루어졌음을 확인하였다.
- [0164] 실시예 2: 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조 (x=0.10)
- [0165] 4,4'-디히드록시페닐설폰 9.0 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰 9.0 mmol, 1,2-비스(4-하이드록시페닐)-3,4,5,6-테트라페닐 벤젠 1.0 mmol, 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐 벤젠 1.0 mmol을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 반응을 수행하였다. 이때, 수율은 93%였다.
- [0166] 실시예 3: 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 제조 (x=0.13)
- [0167] 4,4'-디히드록시페닐설폰 8.7 mmol, 4,4'-디플루오로디페닐설폰 8.7 mmol, 1,2-비스(4-하이드록시페닐)-3,4,5,6-테트라페닐 벤젠 1.3 mmol, 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐 벤젠 1.3 mmol을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 반응을 수행하였다. 이때, 수율은 94%였다.
- [0168] 실험예 1: 설폰화도, 분자량 및 다분산지수 측정
- [0169] 설폰화도는 수소이온 적정을 통해 예측하였다
- [0170] 크로마토그래피를 사용하여 실시예 1 내지 3에서 제조한 설폰화된 블록 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 중량평균분자량 및 다분산지수(PolyDispersity Index: PDI)를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 측정예

사용된 기기 및 조건은 다음과 같다:

- [0171] GPC 장치: Waters사, 모델명 2414
- [0172] 사용 컬럼: Waters사, 모델명 HR3,4,5
- [0173] 컬럼 온도: 80℃
- [0174] 용출 용매: 디메틸포름아마이드
- [0175] 용출 속도: 1 ml/min.
- [0176] 기준 물질: 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)

**표 1**

구분	설폰화도(%)	중량평균분자량 ( $\times 10^3$ )	다분산지수(PDI)
실시예 1	7.5	187	2.27
실시예 2	10	198	2.11
실시예 3	13	186	2.04

**실험예 2: 유기용매에 대한 용해도 측정**

[0179] 실시예 1 내지 3에서 제조한 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 상온에서의 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폰사이드(DMSO), 메탄올(MeOH) 및 물에 대한 용해도를 하기 표 2에 정리하였다.

**표 2**

구분	NMP	DMAc	DMF	DMSO	MeOH	물
실시예 1	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 2	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해
실시예 3	용해	용해	용해	용해	불용해	불용해

[0181] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 다양한 종류의 용매에 상온에서의 용해도가 우수하여 여러 가지 용도로 가공 시 매우 큰 장점이 있다.

**실험예 3: 기계적 강도의 측정**

[0183] 실시예 1 내지 3에서 수득한 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 및 듀폰사의 Nafion 211을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해 후 유리판에 캐스팅한 후 120℃에서 건조하여 양이온 교환막을 제조하고, 제조된 막의 인장강도를 ASTM D882에 의거하여 Instron mechanical testing machine(모델명 5540)을 사용하여 측정하고, 그 결과를 아래 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	Nafion 211	실시예1	실시예2	실시예3
인장강도 (Mpa)	20	41	35	28

[0185] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체는 높은 분자량으로 인하여 물리적 기계적 특성이 종래 제품에 비해 매우 우수하다.

**실시예 4: 고분자 전해질막의 제조**

[0187] 실시예 1에서 제조한 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 5 g을 각각 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100 mL에 용해 후 유리판에 캐스팅하고 120℃에서 건조하여 50 μm 두께의 막을 제조하였다.

[0188] **실시예 5: 고분자 전해질막의 제조**

[0189] 실시예 2에서 제조한 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 5 g을 각각 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100 mL에 용해 후 유리판에 캐스팅하고 120°C에서 건조하여 50 μm 두께의 막을 제조하였다.

[0190] **실시예 6: 고분자 전해질막의 제조**

[0191] 실시예 3에서 제조한 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체 5 g을 각각 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100 mL에 용해 후 유리판에 캐스팅하고 120°C에서 건조하여 50 μm 두께의 막을 제조하였다.

[0192] **비교예 1: 고분자 전해질막의 제조**

[0193] 나피온 112(Nafion 112, DuPont)를 고분자 전해질막으로 사용하였다. 나피온 112를 100°C의 1M 농도 황산 용액에 24시간 동안 침전시켜 설포네이트기의 양이온을 소듐에서 수소이온으로 교환시켰다. 이어서, 상기 수소화된 공중합체를 탈이온수로 세척하였다.

[0194] **실험예 4: 수소이온 전도도 측정**

[0195] 임피던스 스펙트로스코피(Impedance Spectroscopy, 제조사: 솔라트론)를 이용하여 실시예 4 내지 6 및 비교예 1에 따른 고분자 전해질막에 대하여 수소이온 전도도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 이때, 임피던스 측정 조건은 주파수를 1 Hz에서 1 MHz까지 설정하여 측정하였고, 인플레인(in-plane) 방식으로 측정하며, 모든 시험은 시료가 완전히 흡습된 상태에서 진행하였다.

[0196] **실험예 5: 메탄올 투과도 측정**

[0197] 두 개의 셀 사이에 실시예 4 내지 6 및 비교예 1에 따른 고분자 전해질막을 각각 개재한 후, 하나의 셀에 1M의 메탄올 수용액 15 mL를 주입하고, 다른 셀에 증류수 15 mL를 주입한 후, 증류수가 들어간 셀에서 10 분당 10 μl 씩 분취한 후, 다시 10 μl의 증류수로 채웠다. 분취한 시료에 대하여 가스크로마토그래피로 메탄올 농도를 측정하였다. 시간에 따른 메탄올 농도의 변화를 그래프로 작성하고 그 기울기로부터 하기 수학식 1에 따라 메탄올 투과도를 계산하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0198] [수학식 1]

$$\text{투과도}[\text{cm}^2/\text{sec}] = \frac{(\text{기울기}[\text{ppm}/\text{s}] \times \text{용액 부피} \times \text{전해질 막 두께})}{(\text{전해질 막 면적} \times \text{메탄올 농도})}$$

[0199]

**표 4**

[0200]

고분자 전해질막	수소이온전도도(x10 <sup>-3</sup> S/cm)	메탄올투과도(x10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /sec)
실시예 4	2.35	0.57
실시예 5	3.78	0.81
실시예 6	4.05	1.10
비교예 1	3.37	2.1

[0201]

상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 양이온 교환기로 설폰산기를 갖는 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체로 이루어진 고분자 전해질막(실시예 4 내지 6)은 설폰화도가 높으면서도 중량평균분자량이 높아 종래의 고분자 전해질막인 Nafion 112를 이용하여 제조된 비교예 1의 고분자 전해질막과 비교하여 동등 이상의 수소이온 전도도 및 낮은 메탄올 투과도를 나타내어 연료전지용 고분자 전해질막으로서의 성능이 우수함을



확인할 수 있었다.

[0202] **실시예 7: 막-전극 접합체 제조**

[0203] 연료극 및 공기극 형성용 조성물을 제조하기 위하여 물, 1-프로판올, 이소프로필알코올(IPA)의 혼합 용매 50 g 에, 나피온 10 wt% 용액(Dupont, Nafion Dispersion) 19 g, 다나카 촉매(45 wt% Pt/C) 5 g을 첨가하고, 초음파 기 및 혼합기를 사용하여 균일하게 분산시켰다. 코터(coater)를 사용하여 백금 촉매 기준으로 0.2mgPt/cm<sup>2</sup>로 전 사지에 상기 제조된 연료극 형성용 조성물, 0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>로 전사지에 상기 제조된 공기극 형성용 조성물을 도포 하여, 제1 및 제2 전사필름을 얻었다. 이어서, 실시예 4에서 제조한 고분자 전해질막의 일면 및 타면 각각에 상 기에서 제조한 제1 및 제2 전사필름을 인접되게 동시에 배치하고 이를 고온 및 고압 조건하에서 전사시켜 막-전 극 접합체를 제조하였다. 전사조건은 130℃, 120 kgf/cm<sup>2</sup>, 5분이었다.

[0204] **실시예 8: 막-전극 접합체 제조**

[0205] 실시예 5에서 제조한 고분자 전해질막을 사용한 점을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 막-전극 접합체를 제조하였다.

[0206] **실시예 9: 막-전극 접합체 제조**

[0207] 실시예 6에서 제조한 고분자 전해질막을 사용한 점을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 막-전극 접합체를 제조하였다.

[0208] **비교예 2: 막-전극 접합체 제조**

[0209] 고분자 전해질 막으로 NRE 211(Dupont, 두께 25 μm)막을 사용한 점을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 막-전극 접합체를 제조하였다.

[0210] **실시예 10 내지 12: 단위전지의 제조**

[0211] 실시예 7 내지 9에서 제조한 막-전극 접합체의 양면 각각에 가스확산층(GDL) (SGL사 10BB)을 인접하게 배치하여 실시예 10 내지 12의 단위전지를 각각 제조하였다.

[0212] **비교예 3: 단위전지의 제조**

[0213] 상기 비교예 2에서 제조한 막전극 접합체의 양면 각각에 가스확산층(GDL) (SGL사 10BB)을 인접하게 배치하여 비 교예 3의 단위전지를 제조하였다.

[0214] **실험예 6: 단위전지 성능 테스트**

[0215] 실시예 10 내지 12 및 비교예 3에서 제조한 단위전지 성능을 시험하기 위하여, 연료극 입구/셀/공기극 입구의 온도를 각각 65/65/65℃, 대기압과 압력차이를 (0 psig)으로 유지하도록 압력을 조절하고 화학 당량 기준으로 수소:공기=1.5:2.0의 비율로 하여 단위전지를 운전하였다.

[0216] 실시예 10 내지 12 및 비교예 3에서 제조한 단위전지를 운전하여, 전류밀도에 따른 셀 전압을 조사하여, 그 결 과를 도 1에 나타내었고, 이때 0.6V의 셀 전압에서의 전류 밀도 값을 표 5에 나타내었다.

표 5

구분	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 3
단위전지 성능 (mA/cm <sup>2</sup> ), 0.6V	992	1021	1050	1004

[0217]

[0218]

도 1을 참조하면, 실시예 10 내지 12에서 제조한 단위전지는 비교예 3에서 제조한 단위전지의 경우에 비해 셀 전압 특성이 개선되었으며, 또한 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체의 설폰화도(DS)가 증가할수록 전압 특성이 개선되는 사실을 알 수 있었다.

도면

도면1

