

관인생략

## 출원번호통지서

출원일자 2020.07.21  
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(9402)  
출원번호 10-2020-0090386 (접수번호 1-1-2020-0760504-08)  
(DAS접근코드 7700)  
출원인명칭 인천대학교 산학협력단(2-2004-021729-6)  
대리인성명 특허법인 총현(9-2010-100021-9)  
발명자성명 김태현 엠디 아부 자파 알 몬술 최욱 구분혁  
발명의명칭 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체, 이를 포함하는 이온 교환막용 복합막, 상기 복합막을 포함하는 이온 교환막, 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 이온 교환막용 복합막의 제조방법

## 특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.  
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.  
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.  
※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr-특허마당-PCT/마드리드>

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【참조번호】</b>	9402
<b>【출원구분】</b>	특허출원
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	인천대학교 산학협력단
<b>【특허고객번호】</b>	2-2004-021729-6
<b>【대리인】</b>	
<b>【명칭】</b>	특허법인 총현
<b>【대리인번호】</b>	9-2010-100021-9
<b>【지정된변리사】</b>	김성수, 양진, 손성철, 손세일
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2017-033729-5
<b>【발명의 국문명칭】</b>	술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체, 이를 포함하는 이온 교환막용 복합막, 상기 복합막을 포함하는 이온 교환막, 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 이온 교환막용 복합막의 제조방법
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Sulfonated polyethersulfone copolymer, composite membranes for ion exchange membrane comprising the same, ion exchange membrane comprising the composite membrane, fuel cell comprising the ion exchange membrane, method for manufacturing the copolymer and method for manufacturing composite membrane for the ion exchange membrane

**【발명자】**

**【성명】** 김태현  
**【성명의 영문표기】** Ki m, Tae-Hyun  
**【주민등록번호】** 700407-1XXXXXX  
**【우편번호】** 22003  
**【주소】** 인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호  
 (송도동, 송도자이하버류2단지아파트)

**【발명자】**

**【성명】** 엠디 아부 자파 알 몬술  
**【성명의 영문표기】** MD Abu Zafar Al Munsur  
**【주소】** 인천광역시 연수구 아카데미로 119(송도동)

**【발명자】**

**【성명】** 최욱  
**【성명의 영문표기】** Choi , Ook  
**【주민등록번호】** 830701-1XXXXXX  
**【우편번호】** 21562  
**【주소】** 인천광역시 남동구 호구포로 803, 2202동 201호(구월동, 롯데캐슬골드2단지아파트)

**【발명자】**

**【성명】** 구본혁  
**【성명의 영문표기】** Goo, Bon Hyuk  
**【주민등록번호】** 920126-1XXXXXX

**【우편번호】** 21596

**【주소】** 인천광역시 남동구 당방로21번길 23, 101동 1002호(만수동, 한국아파트)

**【출원언어】** 국어

**【심사청구】** 청구

**【취지】** 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 충현 (서명 또는 인)

**【수수료】**

<b>【출원료】</b>	0 면	46,000 원
<b>【가산출원료】</b>	83 면	0 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	23 항	1,155,000 원
<b>【합계】</b>		1,201,000 원
<b>【감면사유】</b>	전담조직(50%감면)[1]	
<b>【감면후 수수료】</b>		600,500 원

## 【발명의 설명】

### 【발명의 명칭】

술포화된 폴리에테르술포 공중합체, 이를 포함하는 이온 교환막용 복합막, 상기 복합막을 포함하는 이온 교환막, 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 이온 교환막용 복합막의 제조방법 {Sulfonated polyethersulfone copolymer, composite membranes for ion exchange membrane comprising the same, ion exchange membrane comprising the composite membrane, fuel cell comprising the ion exchange membrane, method for manufacturing the copolymer and method for manufacturing composite membrane for the ion exchange membrane}

### 【기술분야】

【0001】 본 발명은 술포화된 폴리에테르술포 공중합체, 이를 포함하는 이온 교환막용 복합막, 상기 복합막을 포함하는 이온 교환막, 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 이온 교환막용 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

### 【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 수소이온교환막 연료전지(Proton exchange membrane-based fuel cell, PEMFC)는 작동 온도가 낮고 기존의 내연기관에 비해 효율이 높은 친환경적인 에너지 전환 장치로서 지속적인 관심과 투자가 증가하고 있으며, 운송산업에서 활

용되는 디젤과 휘발유와 같은 화석 연료를 대체할 수 있으며, 휴대장치나 고정식 전력 장치 등 여러 분야에 응용될 수 있다.

【0003】 수소이온교환막(proton exchange membrane, PEM)은 이러한 PEMFC에서 중요한 요소 중 하나로써 음극과 양극 사이의 분리막 역할을 하면서 동시에 수소 양이온을 전도하게 된다. PEM은 전반적인 연료전지의 성능에 큰 역할을 하기 때문에 연료전지의 효율을 높이기 위해서는 PEMs의 높은 이온 전도도와 낮은 연료 투과도(fuel crossover) 특성이 요구되는 동시에 높은 물리, 화학적, 기계적 안정성도 요구된다.

【0004】 PEMFC는 다양한 형태의 연료전지 중에서도 특히 전해질로서 얇은 막을 사용하기 때문에 휴대성이나 소형화(compactness)면에서는 큰 장점을 갖지만, 반면 얇은 막으로 인해 연료(즉, 수소) 기체의 크로스오버가 용이한 문제를 안고 있다. 멤브레인에서 확산을 통한 수소기체의 크로스오버에 관한 메커니즘에 따르면 이러한 크로스오버는 특히 연료전지 구동조건인 가습 상태에서 두드러지는데, 이는 막에 흡수된 물이 가소제 역할을 하여 분리막을 구성하는 이온전도성 고분자의 유리전이온도( $T_g$ )를 감소시켜 고분자의 모폴로지(morphology) 변화를 일으키기 때문인 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 수소기체는 물이 함유된 이온 클러스터 영역을 잘 투과하는 것으로 알려져 있다. 이러한 수소기체의 크로스오버는 증가된 옴 포텐셜(enhanced Ohmic potential)과 함께 낮은 전류 밀도를 수반하며 연료전지 효율의 직접적인 손실을 야기할 뿐만 아니라, 과산화수소, 하이드로퍼옥시라디칼(hydroperoxyl radical) 등을 생성하여 이로 인해 PEM의 장기 내구성에 좋지 않은

영향을 끼치게 된다.

【0005】 대표적인 PEM으로 사용되고 있는 나피온(Nafion)은 퍼플루오로설폰산(perfluoro sulfonic acid, PFSA) 계열 중 하나로서 과불소계의 알킬사슬과 술폰산기의 결합 구조로 이루어져 있으며, 친수성과 소수성 도메인(domain) 간에 상분리가 잘 되어 있다. 이러한 나피온 고분자로 만든 막은 연료전지 구동 조건에서 수화되면 프린지 로드(fringed rod) 형태의 특이한 모폴로지를 형성하게 되고 이로 인해서 높은 수소이온 전도도를 초래하게 된다. 이러한 우수한 기계적 성질과 전기화학적 안정성은 PFSA계열 고분자의 또 다른 장점이다.

【0006】 하지만 나피온과 같은 PFSA계 고분자막의 수소이온전도성은 상대습도(relative humidity, RH)에 크게 의존하는 경향을 가지고 있어 전도도 확보를 위해서는 높은 수화 조건이 필수적이다. 또한 이러한 고분자의 경우 낮은  $T_g$ 로 인해 80 °C 이상의 높은 온도에서 기계적 강도와 치수 안정성이 크게 감소하는 단점을 갖고 있다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 연료전지가 실제 작동하는 고온 및 높은 RH조건 하에서 높은 수소 기체의 크로스오버가 발생하여 전체 전지(overall cell)의 효율을 감소시키는 문제를 갖고 있다.

【0007】 이러한 나피온 고분자의 문제점을 개선하기 위해 낮은 연료 투과도를 갖도록 보완하면서도 나피온이 가진 높은 수소이온 전도도와 같은 특성들을 유지 또는 향상시키기 위한 다양한 시도들이 진행되어 왔다. 대표적으로 기공충전 기술(pore-filling techniques), 전자빔 그래프팅(electron beam grafting) 및 전기방사 나노섬유 필름(electrospun nanofiber film)은 고분자 전해질막을 통한 연료

의 크로스오버 현상을 감소시키기 위해 적용되었다. 이 밖에도 나피온에  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  및  $SiO_2$ 와 같은 무기물질을 첨가제로 도입한 복합막 제조 또는 술폰화된 무기 산화물 입자, 제올라이트, 카본 나노튜브, 산화 그래핀 등도 나피온 첨가제로 사용되어 나피온 복합막 제조에 활용되었다. 이러한 복합막들은 대부분 DMFC(direct methanol fuel cell)용으로 활용되기 위해서 수소이온 전도도는 확보하면서도 연료(즉, 메탄올)의 크로스오버를 낮추는데 주안점을 두었다.

【0008】 반면에 연료로서 수소의 크로스오버를 낮출 수 있는 나피온 복합막에 대한 연구는 매우 제한적으로 이루어졌으며, 아민기로 기능화된(amine-functionalized) 산화 세륨 및 탄소나노튜브를 도입한 나피온 복합막, 술폰화된 실리카(sulfonated silica)를 도입한 나피온 복합막, 산화철 나노 파티클(iron oxide( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles)을 술폰화된 산화 그래핀(sulfonated graphene oxide)을 도입한 나피온 복합막 등과 같은 연구들이 있었다. 이러한 나피온 복합막들은 나피온 분산액을 주로 무기 물질과 혼합한 후 제막과정을 통해서 제조되었다.

【0009】 또한 나피온막 상에 딥코팅(dip-coating), 스펀코팅(spin-coating), 층별증착(layer-by-layer, LBL) 등의 방식으로 키토산 및 실리코-텅스텐산(silicotungstic acid) 또는 산화 그래핀(oxidized GO) 등 다양한 소재를 이용해 코팅막을 제조하여 나피온의 메탄올 크로스오버를 제어하고자 하는 시도들도 연구되었다. 이와 같이 코팅된 나피온막(coated Nafion membrane)은 앞서 언급한 혼합 나피온막(blended Nafion membrane)에 비해서 연료(즉, 메탄올)의 크로스오버를 더욱 효과적으로 막는 장점을 갖고 있지만 대부분의 연구에서는 수소이온 전도도의 감소가



동반되었다.

【0010】 최근에는 PFSA의 단점을 극복하기 위해 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자(sulfonated aromatic hydrocarbon)를 나피온 용액에 혼합하여 나피온의 단점을 개선하려는 노력들이 진행되어 왔다. 술폰화 방향족 탄화수소계 PEMS는 나피온에 비해 저렴하고 비교적 쉬운 합성 방법을 가지며 또한 높은 기계적 특성과 매우 낮은 기체 투과도를 가져 많은 주목을 받아왔다. 예를 들어 sPEEK(sulfonated poly(ether ether ketone)), SPAEK(sulfonated poly(arylene ether ketone))와 같은 술폰화된 랜덤 및 블록 공중합체 고분자들이 집중적으로 연구되어 왔다. SPAEK 고분자의 경우 나피온과 블렌딩막을 형성하여 메탄올 크로스 오버를 줄이면서 막의 수소이온 전도도를 향상시켰다. 또한 sPEEK 고분자의 경우 나피온과 혼합하여 열적 안정성을 높이는 반면 메탄올 투과도를 감소하는 효과를 보이는 연구도 있다.

【0011】 그러나 이러한 접근법들의 경우 나피온 고분자 대비 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자의 함량이 증가할수록 나피온과의 상분리 현상이 발생하면서 막의 성능이 저하되는 현상이 발생하는 문제가 있었다. 또한 아직까지 이러한 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자를 나피온막에 도입하여 수소 투과도를 저감시킨 연구는 보고되지 않았다.

**【선행기술문헌】**

**【특허문헌】**

【0012】 (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1127567호

**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

【0013】 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 부분 불소화 페놀계 고분자와 비스-(4-플루오로페닐)-설포를 중합하여 랜덤형 폴리에테르설포(PES)을 합성한 후 이를 설포화하여 공중합된 설포화된 폴리에테르설포 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0014】 또한, 본 발명은 상기 설포화된 폴리에테르설포 공중합체를 포함하는 이온 교환막용 복합막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

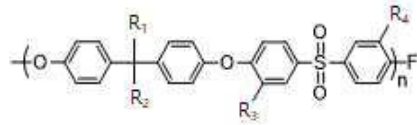
【0015】 또한, 본 발명은 상기 설포화된 폴리에테르설포 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0016】 또한, 본 발명은 상기 설포화된 폴리에테르설포 공중합체를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

**【과제의 해결 수단】**

【0017】 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 설포화된 폴리에테르설포 공중합체를 제공한다.

【0018】 [화학식 1]



【0019】

【0020】 (상기 화학식 1에서,

【0021】 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 F<sub>3</sub> 또는 SO<sub>3</sub>H이고,

【0022】 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며,

【0023】 상기 n은 50 내지 600의 정수이다.)

【0024】 또한, 본 발명은 나피온막; 및 상기 나피온막의 일면 또는 양면에 코팅된 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 고분자막;을 포함하는 이온 교환막용 복합막을 제공한다.

【0025】 또한, 본 발명은 나피온막; 및 상기 나피온막에 함침된 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체;를 포함하는 이온 교환막용 복합막을 제공한다.

【0026】 또한, 본 발명은 상기 복합막을 포함하는 연료전지용 이온 교환막을 제공한다.

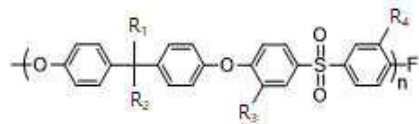
【0027】 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

【0028】 또한, 본 발명은 상기 연료전지를 포함하는 운송장치를 제공한다.

【0029】 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 포함하는 전기화학장치를 제공한다.

【0030】 또한, 본 발명은 부분 불소화 페놀계 고분자 및 비스-(4-플루오로페닐)-설펜을 중합시켜 폴리에테르설펜을 제조하는 단계; 및 상기 폴리에테르설펜 및 설펜산 고분자를 중합시켜 하기 화학식 1로 표시되는 설펜화된 폴리에테르설펜 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 설펜화된 폴리에테르설펜 공중합체의 제조방법을 제공한다.

【0031】 [화학식 1]



【0032】

【0033】 (상기 화학식 1에서,

【0034】 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 F<sub>3</sub> 또는 SO<sub>3</sub>H이고,

【0035】 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며,

【0036】 상기 n은 50 내지 600의 정수이다.)

【0037】 또한, 본 발명은 상기 설펜화된 폴리에테르설펜 공중합체를 포함하는 캐스팅 용액을 제조하는 단계; 나피온막의 일면 또는 양면에 상기 캐스팅 용액을 코팅하여 고분자막이 형성된 복합막을 제조하는 단계; 및 상기 복합막을 건조하는 단계;를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법을 제공한다.

【0038】 또한, 본 발명은 나피온 고분자 및 상기 설펜화된 폴리에테르설펜 공중합체를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 복합막으로 제조

하는 단계;를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법을 제공한다.

### 【발명의 효과】

【0039】 본 발명에 따른 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 부분 불소화 페놀계 고분자와 비스-(4-플루오로페닐)-설폰을 중합하여 랜덤형 폴리에테르술폰 (PES)을 합성한 후 이를 술폰화하여 공중합체를 합성함으로써 불소 원자를 부분적으로 도입하여 나피온(Nafion)과의 친화력을 극대화하고, 술폰화 반응을 통해 향상된 수소이온 전도도를 부여하면서도 술폰화도를 최소화하여 함수율 및 산화 안정성을 향상시킬 수 있다.

【0040】 또한 본 발명에 따른 이온 교환막용 복합막은 상기 공중합체와 나피온을 이용하여 복합막을 형성함으로써 나피온 대비 낮은 수소 투과도를 가지면서도 우수한 수소이온 전도도 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 나피온과 공중합체 간의 친화력을 증대시켜 상분리 또는 스웰링 현상 없이 균일한 복합막을 형성할 수 있다. 나아가 이를 연료전지에 적용 시 전지의 성능 및 수명특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

【0041】 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

### 【도면의 간단한 설명】

【0042】 도 1은 본 발명에 따른 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 이용하여 코팅법에 의해 형성된 코팅형 복합막과 혼합법에 의해 형성된 블렌딩형 복합막을 제조하는 방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PES(a) 및 sPES(b)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PES의  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafions막의 막 형태를 나타낸 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막의 수소이온전도도 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 비교예 2의 (a) Nafion-212, 상기 실시예 2의 (b) sPES-c1-Nafion 및 (c) sPES-c2-Nafion, 상기 비교예 3의 (d) re-Nafion, 상기 실시예 3의 (e) sPES-b3-Nafion 및 (f) sPES-b9-Nafion, 상기 비교예 1의 (g) sPES

membranes에 대한 물에 대한 표면 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 (a) 상기 비교예 2(Nafion-212), 상기 실시예 2의 (b) sPES-c1-Nafion 및 (c) sPES-c2-Nafion의 표면 SEM 이미지와 (d) 상기 비교예 2(Nafion-212), 상기 실시예 2의 (e) sPES-c1-Nafion 및 (f) sPES-c2-Nafion의 단면 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 비교예 4(sPES-c4-Nafions)에 대하여 sPES막이 Nafions막으로부터 탈리된 사진을 나타낸 것이다.

도 10은 20 kV의 가속 전압값 조건 하에 전자빔(electron beam)에 의해 손상된 상기 비교예 2(Nafion-212)의 SEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예 2의 (a) sPES-c1-Nafion 및 (b) sPES-c2-Nafion에 대한 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 비교예 2의 (a) Nafion-212, (b) C, (c) O, (d) F 및 (e) S 원자에 대한 SEM-EDX 원소 맵핑 이미지와 상기 실시예 2의 (f) sPES-c2-Nafion, (g) C, (h) O, (i) F 및 (j) S 원자에 대한 SEM-EDX 원소 맵핑 이미지이다.

도 13은 본 발명의 비교예 3(re-Nafion)과 상기 실시예 3의 (a) sPES-b3-Nafion 및 (b) sPES-b9-Nafion의 SEM 표면 이미지이다.

도 14는 본 발명의 실시예 3의 sPES-b9-Nafion의 응집영역에 대한 (a) 어두운 영역과 (b) 주변 영역의 SEM-EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 (a) 비교예 2(Nafion-212), (b) 실시예 2(sPES-c1-Nafion), (c) 비

교예 3(re-Nafion), (d) 실시예 2(sPES-c1-Nafion) 및 (f) 비교예 1(sPES)에 대한 AFM 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 (a), (b) WXR D 분석과 (c) SAXS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 17은 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 TGA 분석 결과(a, b), TGA 분석 결과로부터의 물 상태 분석(c) 및 막대 그래프를 이용한 상이한 물 함량 비교(d)를 나타낸 것이다.

도 18은 본 발명의 실시예 2의 sPES-c1/c2-Nafions와 상기 비교예 2(Nafion-212)에 대한 DSC 분석으로부터 물 상태 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 19는 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 응력-변형(stress-strain) 곡선 그래프를 나타낸 것이다.

도 20은 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 (a) 80 °C에서 펜톤 시약(FeSO<sub>4</sub> 4 ppm 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 중량%)에 대한 각 복합막의 산화 안정성과 (b) 펜톤 테스트 전후 각 복합막 사진이다.

도 21은 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1-Nafions 및 sPES-b3-Nafions과



상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 수소 투과도에 대한 습도 의존성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 22는 본 발명의 실시예 2 및 3의 sPES-c1-Nafions 및 sPES-b3-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막을 이용한 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFC의 편광 곡선을 나타낸 것이다.

도 23은 본 발명의 실시예 2의 sPES-c1-Nafions, 실시예 3의 sPES-b3-Nafions, 비교예 2의 상용 Nafion-212막, 비교예 3의 re-Nafion막과 기존의 Nafion을 이용한 복합막들을 이용한 PEMFC의 전류밀도 및 출력밀도 특성을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

도 24는 본 발명의 실시예 2의 sPES-c1-Nafions, 실시예 3의 sPES-b3-Nafions, 비교예 2의 상용 Nafion-212막, 비교예 3의 re-Nafion막을 이용한 PEMEA의 선형 스위프 볼타모그램(Linear sweep voltammograms) 그래프를 나타낸 것이다.

#### **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

**【0043】** 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

**【0044】** 본 발명은 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체, 이를 포함하는 이온 교환막용 복합막, 상기 복합막을 포함하는 이온 교환막, 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 이온 교환막용 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

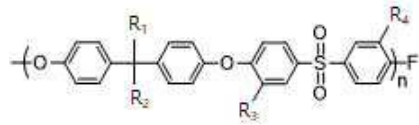
【0045】 앞서 설명한 바와 같이, 기존에는 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자를 나피온 용액에 혼합하여 나피온이 가진 문제점을 개선하려는 노력들이 진행되어 왔다. 그러나 나피온 고분자 대비 술폰화된 방향족 탄화수소 고분자의 함량이 증가할수록 나피온과의 상분리 현상이 발생하고 막의 성능이 저하되는 문제가 있었다.

【0046】 이에 본 발명에서는 이를 개선하기 위해서 부분 불소화 페놀계 고분자와 비스-(4-플루오로페닐)-설포를 중합하여 랜덤형 폴리에테르술폰(PES)을 합성한 후 이를 술폰화(sulfonation)하여 얻은 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 합성하였다. 이로써 본 발명의 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 불소 원자를 부분적으로 도입하여 나피온(Nafion)과의 친화력을 극대화하고, 술폰화 반응을 통해 향상된 수소이온 전도도를 부여하면서도 술폰화도를 최소화하여 함수율 및 산화 안정성을 향상시킬 수 있다.

【0047】 또한 본 발명은 상기 공중합체와 나피온을 이용하여 코팅법 또는 블렌딩법에 의해 코팅형 복합막 또는 블렌딩형 복합막을 형성함으로써 나피온 대비 낮은 수소 투과도를 가지면서도 우수한 수소이온 전도도 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 나피온과 공중합체 간의 친화력을 증대시켜 상분리 또는 스웰링 현상을 방지할 수 있다. 나아가 이를 연료전지에 적용 시 전지의 성능 및 수명특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

【0048】 구체적으로 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 제공한다.

【0049】 [화학식 1]



【0050】

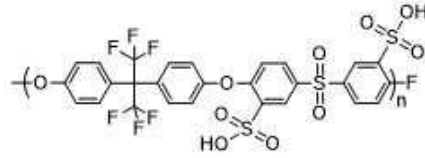
【0051】 (상기 화학식 1에서, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 F<sub>3</sub> 또는 SO<sub>3</sub>H이고, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며, 상기 n은 50 내지 600의 정수이다.)

【0052】 상기 술폰화된 폴리에테르술폰(sulfonated poly(ether sulfone), sPES) 공중합체는 전자끌개 작용기(electron-withdrawing group)인 불소 원자를 부분적으로 도입하여 나피온(Nafion)과의 친화력을 극대화하고, 술폰화 반응을 통해 향상된 수소이온 전도도를 부여하면서도 술폰화도(degree of sulfonation, DS)를 최소화하여 함수율 및 산화 안정성을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 중합 과정의 편리성을 가지며, 우수한 열적 및 기계적 물성과 낮은 연료 투과도 특성으로 인하여 이온 교환막 등의 고성능 엔지니어링 고분자 소재로 적용 가능한 이점이 있다.

【0053】 바람직하게는 상기 화학식 1에서, 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 F<sub>3</sub>이며, 상기 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며, 상기 n은 280 내지 420의 정수일 수 있다.

【0054】 더욱 바람직하게는 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0055】 [화학식 1a]



【0056】

【0057】 (상기 화학식 1a에서, 상기 n은 320 내지 380의 정수이다.)

【0058】 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 술폰화도가 5 내지 25%, 바람직하게는 8 내지 22%, 더욱 바람직하게는 12 내지 16%, 가장 바람직하게는 14.3%일 수 있다. 이때, 상기 공중합체의 술폰화도가 5% 미만이면, 수소이온 전도도가 낮아져 이를 이온 교환막으로 적용 시 연료전지의 성능이 저하될 수 있다. 반대로 술폰화도가 25% 초과이면 수소이온 전도도는 향상될 수 있으나, 막의 지나친 스웰링 현상으로 치수 안정성이 현저하게 저하될 수 있다.

【0059】 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 수평균분자량(Mn)이 150,000 내지 230,000 g/mol 이고, 분자량 분포도(polydispersity, PD)가 1.1 내지 2.3일 수 있다. 바람직하게는 수평균분자량이 195,000 g/mol 이고, 분자량 분포도가 1.81일 수 있다.

【0060】 한편, 본 발명은 나피온막; 및 상기 나피온막의 일면 또는 양면에 코팅된 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 고분자막;을 포함하는 이온 교환막용 복합막을 제공한다.

【0061】 상기 고분자막은 상기 나피온막의 일면 또는 양면에 형성될 수 있는데 바람직하게는 상기 나피온막의 양면에 고분자막이 코팅된 고분자막/나피온막/고

분자막의 3층 구조일 수 있다. 이때, 상기 고분자막은 코팅 두께가 10 내지 500 nm, 바람직하게는 30 내지 350 nm, 더욱 바람직하게는 90 내지 230 nm, 가장 바람직하게는 95 내지 110 nm일 수 있다. 상기 고분자막의 두께가 10 nm 미만이면 나피온막에 비해 고분자막의 두께가 너무 얇아 수소이온 전도도를 향상시키는 효과가 충분히 발휘되지 못할 수 있고, 반대로 막 두께가 500 nm 초과이면 두께가 지나치게 두꺼워져 상기 나피온막의 표면에서 상기 고분자막이 탈리되는 현상이 발생할 수 있다.

【0062】 상기 고분자막의 코팅량은 상기 복합막 100 중량%에 대하여 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량%, 가장 바람직하게는 1 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 코팅량이 0.1 중량% 미만이면 상기 나피온막 상에 고분자막이 너무 얇게 형성되어 수소이온 전도도가 저하될 수 있고, 반대로 코팅량이 2 중량% 초과이면 고분자막의 두께가 너무 두꺼워지고, 상기 나피온막과의 상 분리 현상에 의해 고분자막이 탈리될 수 있다. 상 분리가 일어나면서 막의 스웰링 현상으로 치수 안정성이 저하될 수 있다.

【0063】 또한, 본 발명은 나피온막; 및 상기 나피온막에 함침된 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체;를 포함하는 이온 교환막용 복합막을 제공한다.

【0064】 상기 이온 교환막은 상기 나피온막 100 중량%에 대하여 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체 1 내지 9 중량%, 바람직하게는 2 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 2.8 내지 3.2 중량%, 가장 바람직하게는 3 중량%를 포함할 수 있다. 상기 공중합체의 함량이 1 중량% 미만이면 기계적 물성 및 수소이온 전도도가 현저

히 감소하여 이온 교환막에 적용하는 것이 어려울 수 있다. 반대로 상기 공중합체의 함량이 9 중량%를 초과하면 상기 나피온 고분자와의 효과적인 이온 클러스터 도메인을 형성하지 못하고 상기 나피온막 및 공중합체간의 응집영역을 형성하여 결과적으로 상분리 현상이 발생할 수 있다. 또한 제막한 막이 균일하고 얇은 두께로 형성되지 않을 수 있고, 막의 형태 및 구조가 불안정할 수 있다.

【0065】 또한, 본 발명은 상기 복합막을 포함하는 연료전지용 이온 교환막을 제공한다.

【0066】 상기 이온 교환막은 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 0.85 내지 0.96 meq/g이고, 20 내지 40 °C에서 수소이온 전도도가 80.7 내지 131.7 mS/cm이며, 60 내지 80 °C에서 수산화이온 전도도가 158.1 내지 226.8 mS/cm일 수 있다. 바람직하게는 상기 이온 교환막은 이온교환용량이 0.94 내지 0.96 meq/g이고, 20 내지 40 °C에서 수소이온 전도도가 97.4 내지 131.7 mS/cm이며, 60 내지 80 °C에서 수산화이온 전도도가 180.6 내지 226.8 mS/cm일 수 있다.

【0067】 상기 이온 교환막은 나피온에 비해 친수성을 갖는 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하고 있어 물에 대한 표면 접촉각이 74.96 내지 83.64 °, 바람직하게는 74.96 내지 77.53 ° 일 수 있다.

【0068】 상기 이온 교환막은 우수한 기계적 물성을 가지는데, 구체적으로 50% 상대습도에서 영률이 0.14 내지 0.15 GPa이고, 인장강도가 19.6 내지 19.8 MPa이며, 파단신율이 296.6 내지 316.8%일 수 있다.

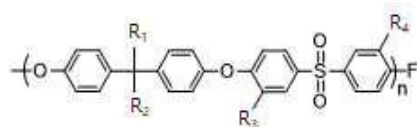
【0069】 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

【0070】 또한, 본 발명은 상기 연료전지를 포함하는 운송장치를 제공한다.

【0071】 또한, 본 발명은 상기 이온 교환막을 포함하는 전기화학장치를 제공한다.

【0072】 또한, 본 발명은 부분 불소화 페놀계 고분자 및 비스-(4-플루오로페닐)-설포를 중합시켜 폴리에테르술포를 제조하는 단계; 및 상기 폴리에테르술포 및 술포산 고분자를 중합시켜 하기 화학식 1로 표시되는 술포화된 폴리에테르술포 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 술포화된 폴리에테르술포 공중합체의 제조방법을 제공한다.

【0073】 [화학식 1]



【0074】

【0075】 (상기 화학식 1에서, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 F<sub>3</sub> 또는 SO<sub>3</sub>H이고, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며, 상기 n은 50 내지 600의 정수이다.)

【0076】 상기 부분 불소화 페놀계 고분자는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀일 수 있다.

【0077】 상기 술폰산 고분자는 염화술폰산, 플루오로술폰산, 툴루엔술폰산 및 벤젠술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 염화술폰산일 수 있다.

【0078】 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 제조하는 단계에서 술폰화 반응은 상기 폴리에테르술폰의 방향족 화합물 중에서 전자 밀도가 가장 높은 자리인 에테르기(ether group) 바로 옆 자리에서 일어나 술폰화도를 최소화할 수 있다. 이로 인해 기존의 높은 술폰화도에 의한 지나친 스웰링 현상을 방지할 수 있다.

【0079】 도 1은 본 발명에 따른 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 이용하여 코팅법에 의해 형성된 코팅형 복합막과 혼합법에 의해 형성된 블렌딩형 복합막을 제조하는 방법을 도식화한 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 본 발명은 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체와 나피온을 이용하여 코팅법 또는 혼합법의 두 가지 방법을 이용하여 복합막을 제작한 것을 보여준다.

【0080】 구체적으로 본 발명의 일 구현예로 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 캐스팅 용액을 제조하는 단계; 나피온막의 일면 또는 양면에 상기 캐스팅 용액을 코팅하여 고분자막이 형성된 복합막을 제조하는 단계; 및 상기 복합막을 건조하는 단계;를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법을 제공한다.



【0081】 상기 캐스팅 용액은 유기용매에 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 혼합한 것일 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈, 테트라클로로에탄, 디메틸아세트아마이드, 트리에틸아민, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트, 메탄올, 헥산, 아세토니트릴, 톨루엔, 벤젠, 사염화탄소, 펜탄, 아세톤, 디메틸 설펝사이드, 테트라하이드로퓨란 및 디메틸포름알데히드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 N-메틸피롤리돈일 수 있다.

【0082】 상기 고분자막을 형성하는 단계는 상기 나피온막의 일면 또는 양면에 상기 캐스팅 용액을 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량%, 가장 바람직하게는 1 중량%의 함량으로 코팅할 수 있다. 특히, 상기 캐스팅 용액의 코팅량이 2 중량%를 초과할 경우 상기 고분자막이 쉽게 탈리될 수 있다. 이는 단단한 방향족 계열인 상기 공중합체와 과불소계 지방족 고분자인 나피온이 구조적으로 다른 차이로 인해 상기 캐스팅 용액이 일정 함량을 초과하게 되면 상분리 현상이 발생하기 때문이다.

【0083】 상기 고분자막을 형성하는 단계는 상기 나피온막의 일면 또는 양면에 상기 캐스팅 용액을 스핀코팅법, 딥코팅법 및 증착법 중에서 선택된 어느 하나의 방법에 의해 고분자막을 형성할 수 있으며, 바람직하게는 스핀코팅법을 사용하는 것이 좋다. 상기 스핀코팅법은 제조과정이 빠르고 간편하며, 상기 딥코팅법 또는 증착법에 비해서 매우 얇고 균일한 두께의 고분자막을 형성할 수 있으며, 이로 인해서 수소이온 전도도의 감소를 최소화할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 이온 교

환용 복합막은 수소이온 전도도를 높게 유지하면서도 수소 투과도는 크게 감소시켜 나피온 대비 큰 수소 선택도를 확보할 수 있다. 특히, 상기 스펀코팅법에 의해 제조된 이온 교환막용 분리막은 수소이온 전도도를 높게 유지하면서도 후술하는 혼합법에 의해 제조된 복합막에 비해 매우 얇고 균일한 두께를 형성하여 수소의 크로스 오버(cross over)를 더욱 효과적으로 막을 수 있다.

【0084】 상기 복합막을 건조하는 단계에서 건조는 60 내지 90 °C의 온도에서 10분 내지 2시간 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 75 내지 85 °C에서 30분 내지 1시간 동안 수행할 수 있다.

【0085】 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 이온 교환막용 복합막의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 복합막을 연료전지용 이온 교환막에 적용한 후 80 °C, 95%RH 하에서 수소와 산소를 연료로 주입하면서 500 회 충전 및 방전을 실시하여 전지의 수명과 기계적 안정성을 평가하였다.

【0086】 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 500회 충방전 후에도 수소 투과도는 낮으면서 높은 수소이온 전도도로 인해 전지의 성능 및 수명이 우수한 수준으로 높게 유지됨을 확인하였다. 또한 이온 교환막의 우수한 기계적 물성으로 인해 막의 형태 및 구조가 그대로 유지되어 막의 내구성 및 수명성 또한 향상된 것을 확인하였다.

【0087】 ① 상기 복합막을 제조하는 단계는 나피온막의 양면에 상기 캐스팅 용액을 코팅하여 고분자막을 형성하고, ② 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 술폰화도가 12 내지 16%이고, ③ 상기 고분자막은 코팅 두께가 95 내지 110 nm 이고, ④ 상기 고분자막의 코팅량은 상기 복합막 100 중량%에 대하여 0.8 내지 1.2 중량%일 수 있다.

【0088】 다만, 상기 4가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 전지의 수명이 300 회 미만으로 급격하게 저하되었고, 수소 투과도 및 수소이온 전도도의 특성이 적절하게 유지되지 않아 막의 내구성 및 수명성이 좋지 않았다.

【0089】 이상과 같이, 상기 코팅법에 의해 제조된 이온 교환막용 복합막은 상기 나피온막 일면 또는 양면에 고분자막을 형성하되, 상기 고분자막은 불소가 부분적으로 도입되고, 술폰화도가 낮은 sPES 공중합체를 포함하며, 나노미터 단위의 코팅 두께로 얇게 형성하는 조건을 모두 만족할 때, 수소 투과도는 낮추면서도 수소이온 전도도 및 기계적 물성은 현저히 향상시킬 수 있다.

【0090】 또한, 본 발명의 다른 구현예로 나피온 고분자 및 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 복합막으로 제조하는 단계;를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법을 제공한다.

【0091】 상기 혼합물을 제조하는 단계에서는 유기용매에 나피온 고분자를 용매치환 공정에 의해 분산시킨 나피온 분산액을 제조하고, 상기 나피온 분산액에 상

기 공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조할 수 있다. 상기 유기용매는 N-메틸피롤리돈일 수 있다.

【0092】 이때, 상기 혼합물은 상기 나피온 고분자 100 중량%에 대하여 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체 1 내지 9 중량%, 바람직하게는 2 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 2.8 내지 3.2 중량%, 가장 바람직하게는 3 중량%를 포함할 수 있다.

【0093】 상기 복합막으로 제조하는 단계는 상기 혼합물을 기재 상에 코팅하여 복합막을 형성하고 건조를 거쳐 상기 기재로부터 복합막을 분리하여 수득할 수 있다.

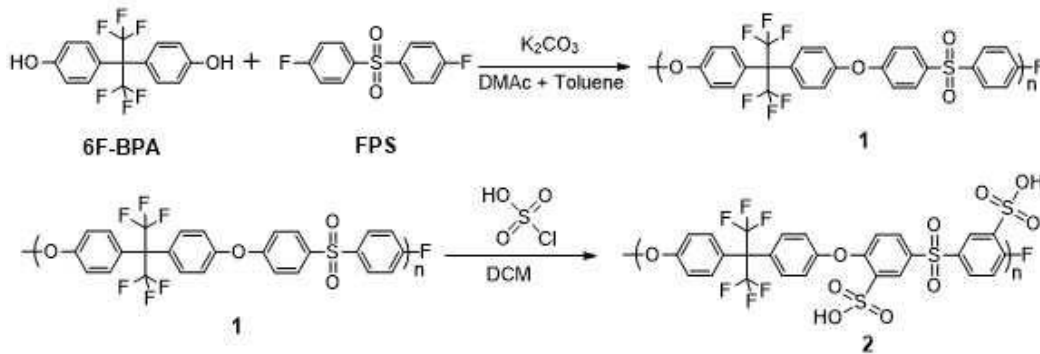
【0094】 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 이러한 혼합법에 의해 제조된 이온 교환막용 복합막은 ① 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 술폰화도가 12 내지 16%이고, ② 상기 복합막은 나피온막에 함침된 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체가 함침된 구조로 이루어지고, ③ 상기 복합막은 상기 나피온막 100 중량%에 대하여 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체 2.8 내지 3.2 중량%를 포함하는 조건을 모두 만족할 때, 이를 이용한 이온 교환막의 내구성, 수소이온 전도도 및 전기화학적 특성을 우수하게 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

【0095】 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

【0096】 실시예 1: sPES 공중합체 합성

【0097】 [반응식 1]

【0098】



【0099】 (상기 반응식 1에서, n는 354이다.)

【0100】 상기 반응식 1을 참조하면, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)di phenol, 6F-BPA)과 비스-(4-플루오로페닐)-설펜(Bis-(4-fluorophenyl)-sulfone, FPS)간의 축합반응을 통해 폴리에틸렌설펜(PES)(반응물 1)을 합성하였다. 이때, 단량체로서 부분불소가 도입된 6F-BPA를 사용하였는데 이는 과불소계(perfluorinated) 고분자인 나피온과의 친화력을 높이기 위함이다.

【0101】 그 다음 PES의 해당 방향족 대비 15 mol%의 술폰산을 혼합하여 술폰화 반응을 통해서 술폰화된 폴리에틸렌설펜(sPES)(반응물 2) 공중합체를 합성하였다. 술폰화는 PES의 방향족 중에서 전자 밀도가 가장 높은 자리인 에테르기(-ether group) 바로 옆자리에서 일어남으로써 높은 술폰화도에 의한 지나친 스웰링 등의 문제를 최소화하였다.

### 【0102】 실시예 2: sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion 제조

【0103】 Nafion 상에 sPES가 코팅된 형성된 이온 교환막용 복합막(코팅막)은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 구체적으로 N-methyl pyrrolidone(NMP) 용매에 상기 실시예 1에서 합성된 sPES를 NMP 대비 1 중량% 및 2 중량%를 녹여 균일한 용액을 만들었다. 각각의 용액을 Nafion-212막의 양면에 스핀 코팅한 후, 80 °C에서 건조하여 Nafion-212막 상에 매우 얇고 균일하며 유연한 두 개의 이온 교환막용 복합막(코팅막)을 얻었으며, 각각 sPES-c1-Nafion과 sPES-c2-Nafion으로 명명하였다. 이때, 상기 sPES막은 각각 100 nm 및 230 nm 두께로 형성하였다. 각 복합막은 총 두께는 50~55  $\mu\text{m}$ 였다.

### 【0104】 실시예 3: sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion 제조

【0105】 Nafion 및 sPES를 혼합하여 형성된 이온 교환막용 복합막(블렌딩형)은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 구체적으로 알코올에 20 중량%가 분산된 Nafion-212을 NMP 용매로 용매치환(solvent exchange) 과정을 거친 후, NMP에 상기 실시예 1의 sPES를 Nafion 100 중량%에 대하여 각각 3 중량% 및 9 중량%로 혼합한 후 제막과 건조과정을 거쳐서 균일하고 유연한 이온 교환막용 복합막(블렌딩형)을 제조하였으며, 각각을 sPES-b3-Nafion과 sPES-b9-Nafion으로 명명하였다. 이때, 각 복합막은 총 두께는 50~55  $\mu\text{m}$ 였다.

### 【0106】 비교예 1: sPES막의 제조

【0107】 Nafion-212막을 전혀 사용하지 않고, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의해 순수 sPES 고분자로만 이루어진 50~55  $\mu\text{m}$  두께의 sPES막을 제조하였다.

**【0108】 비교예 2: Nafion-212막**

【0109】 시중에서 시판되는 50~55  $\mu\text{m}$  두께의 상용 Nafion-212를 준비하였다.

**【0110】 비교예 3: re-Nafion막**

【0111】 Nafion 2 중량%가 분산된 Nafion 분산액을 NMP 용매에 혼합한 후 제막한 50~55  $\mu\text{m}$  두께의 recast Nafion(re-Nafion)막을 준비하였다.

**【0112】 비교예 4: sPES-c4-Nafions 제조**

【0113】 N-methyl pyrrolidone(NMP) 용매에 상기 실시예 1에서 합성된 sPES를 NMP 대비 4 중량%를 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하여 이온 교환막용 복합막(코팅막)을 제조하였다.

**【0114】 실험예 1: PES 및 sPES의  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{19}\text{F NMR}$  스펙트럼 분석**

【0115】 상기 실시예 1에서 제조된 PES 및 sPES에 대하여  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{19}\text{F NMR}$  스펙트럼을 이용하여 화합물 구조를 분석하였다. 그 결과는 도 2 및 3에 나타내었다.

【0116】 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 PES(a) 및 sPES(b)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

【0117】 도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 PES의  $^{19}\text{F NMR}$  스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

【0118】 상기 도 2 및 3을 참조하면, 상기 PES의 화학적 구조는  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼의 7.0 내지 7.9 ppm 범위에서 방향족 수소에 해당하는 피크들이 나타났고,  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼에서 C-F 결합의 지방족(aliphatic) 피크를 확인하였으며, 이를 통해 PES 고분자가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다. 추가로 상기 PES 고분자의 분자량(molecular weight, M.W.)은 GPC(Gel permeation chromatography)를 통해 확인한 결과, 수평균분자량( $M_n$ )이 195,000 g/mol였으며, 분자량 분포도(polydispersity, PD)가 1.81였다. 이는 전형적인 축합중합 반응계 고분자(polycondensation-type polymer)의 분자량(M.W) 경향과 유사하게 나타내었다.

【0119】 반면에, 상기 sPES 고분자의 경우  $^1\text{H}$ -NMR스펙트럼을 이용하여 화학적 구조를 분석하였으며, 보다 정확한 분석을 위해 합성된 sPES 고분자를 탄산칼륨 과포화 용액을 이용하여 술폰산기의 수소 자리를 K atom으로 치환하였고, 이후 부분적으로 K으로 치환된 술폰산기 수소를 확인하기 위해, 'H<sub>b</sub>' 피크를 추적하였다. 그 결과 'H<sub>b</sub>'의 술폰산염 자리의 적분비율 값이 상당히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 7.8 에서 7.9 ppm으로의 H<sub>a</sub> 피크가 이동하였고, 7.0 (H<sub>c</sub>)과 7.0 (H<sub>d</sub>) ppm 에서 모두 7.2 ppm으로 피크들이 낮은 영역(down-field)쪽으로 이동된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub> 및 H<sub>d</sub> 는 피크들이 분리되지 않고 병합(merge)되어 나타났다.

【0120】 추가로 술폰화도(degree of sulfonation, DS)는 'H<sub>aa</sub>'와 나머지 수소들 (H<sub>b</sub>, H<sub>cd</sub> 및 H<sub>cd</sub>) 간의 상대적인 적분비율을 통해서 계산하였으며, 그 결과 반복 단위의 방향족 수소들 중에서 H<sub>b</sub>, H<sub>cd</sub> 및 H<sub>cd</sub>의 적분값 합이 12인 것과 대비하여, 술폰



술폰화 후 해당 방향족 수소들의 적분값 합이 10.2로 감소하였으며, 술폰화도가 약 14.3%인 것을 확인하였다. 또한 상기 sPES 고분자는 수평균분자량이 195,000 g/mol 이고, 분자량 분포도가 1.81 인 것을 확인하였다.

### 【0121】 실험예 2: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 막 형태 분석

【0122】 상기 실시예 2, 3에서 제조된 이온 교환용 복합막인 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 막 형태를 육안으로 비교하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다. 모든 실험은 동일한 산 처리를 거친 후 진행되었다. 특히 상기 실시예 2의 sPES-c1/c2-Nafions(coated membrane)는 상기 비교예 2의 Nafion-212와 비교하였으며, 상기 실시예 3의 sPES-b3/b9-Nafions(blended membrane)는 상기 비교예 3의 re-Nafion과 비교하였다.

【0123】 도 4는 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafions막의 막 형태를 나타낸 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafions 및 sPES-c2-Nafions은 상기 비교예 2의 상용 Nafion-212막과 비교하여 얇고 균일한 두께로 잘 형성된 것을 확인하였다. 다만, 추가로 sPES의 함량이 2 중량% 보다 높은 경우 코팅층이 두꺼워지면서 Nafion 막의 표면으로부터 코팅층이 탈리(delamination)되는 현상이 발생하였다. 이를 통해 나피온막의 특성을 유지할 수 있는 최적의 코팅 함량으로 1 중량% 및 2 중량% 조성의 코팅형 복합막을 제조하는

것이 바람직함을 알 수 있었다.

【0124】 또한 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafions 및 sPES-b9-Nafions를 살펴 보면, 상기 비교예 3의 re-Nafion막과 비교하여 막이 매끄럽고 균일하게 잘 형성되었으며, 추가로 sPES의 함량이 9 중량% 보다 높은 경우 제막한 막의 상태가 좋지 않은 것을 확인하였다. 이를 통해 나피온막의 특성을 유지할 수 있는 최적의 혼합 함량으로 3 중량% 및 9 중량% 조성의 블렌딩형 복합막을 제조하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

### 【0125】 실험예 3: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 FT-IR 분석

【0126】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 FT-IR을 이용하여 구조 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

【0127】 도 5는 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 5를 참조하면, 모든 막들은 Nafion 또는 Nafion 기반의 복합막이기 때문에  $1205\text{ cm}^{-1}$ 과  $1150\text{ cm}^{-1}$ 에서 Nafion의 특징적인  $-\text{CF}_2$ 와  $-\text{SO}_3^-$ 의 비대칭 신축진동모드(asymmetric stretching) 피크를 확인하였다. 또한 sPES 고분자가 첨가된 sPES-c1/c2-Nafions와 sPES-b3/b9-Nafions에서는  $1247$ ,  $1576$  및  $1487\text{ cm}^{-1}$ 에서 아릴 에테르(aryl ether) 및 방향족의 이중결합(aromatic double bonds)의 신축 진동으로 인한 피크를 확인하였다. 반면, Nafion-212막 및 re-Nafion막은  $1450$  내지  $1600\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 이러한 피크들을 보이지 않았으며, 이

를 통해 sPES가 Nafion에 적용되었음을 알 수 있었다.

**【0128】 실험예 4: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 이온교환용량(ICE), 함수율(WU) 및 팽윤율(SR) 평가**

【0129】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 이온교환용량(ion exchange capacity, ICE), 함수율(Water uptake, WU) 및 팽윤율(swelling ratio: SR)을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

【0130】 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)은 고분자 질량(mass) 대비 전도기의 밀리 당량(milli equivalent)을 나타내는 지표로서 IEC는 막의 이온전도도(ion conductivity)와 함수율(WU)에 밀접한 영향을 미치는 인자(factor)로서 일반적으로 IEC가 높게 되면 높은 이온전도도가 수반된다. 실험적 IEC(experimental IEC)는 산-염기 적정 실험을 통해 측정하였다.

## 【0131】 【표 1】

구분	IEC (meq/g)	흡수율(%) (Water Uptake)		팽윤율(%) (swelling ratio)			
		20 ℃	80 ℃	20 ℃ ( $\Delta t$ )	80℃ ( $\Delta t$ )	20 ℃ ( $\Delta l$ )	80℃ ( $\Delta l$ )
비교예 1 (sPES)	0.95	3.8	5	7.1	10.7	7.9	11.4
비교예 2 (Nafion-212)	0.92	14.1	32.9	9.8	19.4	10	21.1
실시예 2 (sPES-c1-Nafion)	0.94	16.1	32.3	7.5	15	10.3	21.2
실시예 2 (sPES-c2-Nafion)	0.96	16.4	33.2	7.6	15.8	10.5	21.5
비교예 3 (re-Nafion)	0.81	12.1	23.4	15.5	25.2	9.1	18.2
실시예 3 (sPES-b3-Nafion)	0.85	14.2	24.7	20.8	36.9	9.0	16.6
실시예 3 (sPES-b9-Nafion)	0.90	17.1	47.2	30.3	50.4	8.5	13.6

【0132】 상기 표 1의 이온교환용량(IEC) 결과를 참조하면, 상기 비교예 2의 Nafion-212막은 0.92 meq/g, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion은 각각 0.94 meq/g, 0.96 meq/g을 나타내었다. 또한 상기 비교예 3의 re-Nafion은 0.81 meq/g, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion은 각각 0.87 meq/g 및 0.90 meq/g의 값을 나타내었다.

【0133】 우선, 상기 실시예 2(sPES-c-Nafions)의 경우 상기 비교예 2(Nafion-212)와 유사한 IEC 값을 가지는데, 이는 매우 적은 양의 sPES 고분자가 포함되어 매우 얇은 두께(0.01 내지 0.23  $\mu\text{m}$ )의 코팅막(coated membrane)이 형성되어 Nafion-212의 IEC에 큰 영향을 주지 않았기 때문임을 알 수 있었다. 또한 첨가된 sPES의 양이 증가할수록 IEC 값이 다소 증가하는 것을 확인하였다.

【0134】 또한, 상기 비교예 3(re-Nafion)의 경우 Nafion 2 중량%가 분산된

Nafion 분산액을 이용하여 제막(membrane-casting)함으로 인해 상기 비교예 2(Nafion-212)와 비교하여 더 낮은 IEC 값을 나타내었다. 이처럼 일반적으로 Nafion 용액을 제막할 경우, 사용하는 용매에 따라 다른 IEC 값을 나타나게 되는데 이는 Nafion 분산액 내의 Nafion 고분자가 용매치환 과정에서 고분자의 재배열이 발생하기 때문이다.

【0135】 상기 표 1의 함수율(WU) 결과를 참조하면, 자체 sPEC로 제조한 상기 비교예 1(sPES)의 경우 상기 비교예 2(Nafion-212)와 비교했을 때, 비슷한 IEC 값을 갖으면서도 현저하게 낮은 함수율 값을 나타냈다. 이는 sPES가 나피온과는 다른 벤젠구조를 갖는 탄화수소계(hydrocarbon) 계열의 고분자이며, 술폰화도가 14.3%로 매우 낮았기 때문이다.

【0136】 반면에 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion은 코팅 두께에 상관없이 상기 비교예 2(Nafion-212)와 비슷한 값을 나타냈다. 낮은 함수율을 갖는 sPES 고분자를 도입한 코팅막 임에도 불구하고, 나피온과 비슷한 물의 함량을 갖는 이유는 함수율이 단지 막의 표면이 아니라 막 전체에 걸친 무게변화를 측정할 수치이고, sPES 고분자가 Nafion막의 양쪽면에 매우 얇게 코팅되었기 때문이다.

【0137】 한편, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion의 경우 첨가된 sPES고분자의 함량이 증가함에 따라 상기 비교예 3(re-Nafion)에 비해서 함수율 값이 증가하였으며, 이러한 경향은 고온(80 °C)에서 특히 두드러졌다. 일반적으로, 이온전도성 고분자막(ion-conducting polymer membrane), 예컨대, 이오노머

막(ionomeric membrane)의 함수율은 온도 증가에 따라 증가하게 되며, 그 정도는 이오노머의 모폴로지 (morphology)에 의존하게 된다. 특히 블렌딩형 복합막의 경우 이러한 온도에 따른 함수율 증가폭이 큰 것은 탄화수소계(hydrocarbon) 고분자인 sPES와 과불소계 고분자인 Nafion간의 상분리에 의해서 불균일한 모폴로지 (morphology)가 형성되었기 때문이며, 이러한 상분리는 sPES 함량 증가에 따라 더욱 두드러지게 된다(sPES-b3-Nafion < sPES-b9-Nafion). 또한 이러한 결과는 후술하는 SEM, AFM 및 SAXS의 실험 데이터에 의해 추가로 확인하였다.

【0138】 상기 표 1의 팽윤율(SR) 결과를 참조하면, 팽윤율은 각 막의 치수 안정성(dimensional stability)을 확인하기 위한 것으로, 각 막들의 길이 방향(in-plane)과 두께 방향(through-plane)으로의 팽윤율(SW)을 20 °C 및 80 °C에서 측정하였다.

【0139】 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion의 경우에는, 매우 적은 양의 sPES 고분자가 첨가됨으로 인해 길이 변화(in plane direction:  $\Delta l$ )에 대한 팽윤율은 상기 비교예 2(Nafion-212)와 거의 유사한 값을 나타내었다. 그러나 코팅 후에 두께 변화(through plane direction:  $\Delta t$ )에 대한 팽윤율은 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해 다소 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Nafion에 비해서 상대적으로 낮은 함수율(WU)과 두께 팽윤율을 보이는 sPES 고분자가 Nafion의 양쪽(both sides) 표면(surface)에 효과적으로 코팅되어 Nafion membrane 내부에서 물에 의한 수축현상이 억제되기 때문임을 알 수 있었다.

【0140】 상기 비교예 2(Nafion-212) 대비 상기 실시예 2의 코팅형 복합막의 낮은 스웰링(swelling) 현상 또는 높은 치수 안정성은 실제 셀(cell) 구동 조건 하에서 습도 조건이 변하는 동안에 분리막이 신장(elongation)과 수축(contraction)을 반복하는 과정에서 발생하게 되는 상당한 습열응력(hygrothermal stress)를 억제할 수 있고, 이로 인해 분리막이 탈리되거나 또는 스택 내에서 코팅층이 크래킹(cracking)되는 현상 역시 억제할 수 있음을 알 수 있었다.

【0141】 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion의 경우 이와는 매우 다른 경향성을 나타내었다. 즉, 블렌드형 복합막은 상기 비교예 3(re-Nafion)에 비해서 저온(20 °C) 및 고온(80 °C) 하에서 길이 방향 팽창율은 감소하는 반면에 두께 방향 팽창율은 크게 증가하였으며, 이러한 경향은 sPES의 함량이 증가할수록 더욱 두드러졌다(sPES-b3-Nafion < sPES-b9-Nafion). 이는 sPES 고분자를 Nafion membrane 위에 코팅한 상기 실시예 2의 코팅형 복합막에 비해서 Nafion에 sPES를 혼합하여 얻은 실시예 3의 블렌드형 복합막의 경우 두께에 대한 swelling을 억제할 수 없음을 의미한다. 이러한 비등방성 팽창(anisotropic swelling) 현상은 많은 블렌딩 기반의 PEM(proton exchange membrane)들에서 흔히 관찰되며, 특히 상 분리가 심한 모폴로지를 보이는 막의 경우에 이와 같은 두께 방향의 팽윤율이 큰 경향이 있다. 80 °C에서 두께 방향의 팽윤율인 상기 비교예 3(re-Nafion)(25.2%)과 상기 실시예 3의 sPES-b9-Nafion(50.4%)를 비교해보면, 두 배 가까이 증가한 것을 볼 수 있다.

【0142】 이를 통해 상기 실시예 3의 블렌딩형 복합막이 비등방성 팽창의 거동을 보임을 알 수 있으며, 그 원인으로는 많은 플루오린화 탄화수소 구조 (fluorinated hydrocarbon)를 갖는 Nafion에 비해서 sPES는 벤젠고리를 갖는 단단한(rigid) 탄화수소(hydrocarbon)계열의 고분자이므로 이 두 고분자 사이에서 상분리 및 이에 따른 불균일한 모폴로지(morphology)를 갖는 현상에 따른 것임을 알 수 있었다. 또한 이러한 비등방성 팽창 경향은 sPES의 함량이 증가할수록 크게 관찰되었다.

**【0143】 실험예 5: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 수소이온전도도 및 물에 대한 표면 접촉각 평가**

【0144】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 수소이온전도도(proton conductivity) 및 물에 대한 표면 접촉각을 측정하였다. 상기 표면 접촉각은 물의 온도가 20 내지 80 °C인 조건에서 실시하였으며, 접촉각(contact angle) 측정을 통해서 각 막 표면의 친수성 및 소수성의 성질을 확인하였다. 그 결과는 하기 표 2 및 도 6 및 7에 나타내었다.

【0145】 도 6은 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막의 수소이온전도도 평가 결과를 나타낸 그래프이다.



## 【0146】 【표 2】

구분	IEC (meg/g)	수소이온전도도(mS/cm)			
		20 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃
비교예 1 (sPES)	0.95	4.1	6.9	11.9	22
비교예 2 (Nafion-212)	0.92	93.9	127.8	173.9	217.7
실시예 2 (sPES-c1-Nafion)	0.94	97.4	131.7	180.6	226.8
실시예 2 (sPES-c2-Nafion)	0.96	80.7	116	158.1	198.3
비교예 3 (re-Nafion)	0.81	102.7	135.3	175.1	203.7
실시예 3 (sPES-b3-Nafion)	0.85	89.8	127.2	167.3	195.2
실시예 3 (sPES-b9-Nafion)	0.90	66.1	90.2	123.8	143

【0147】 상기 표 2 및 도 6의 결과에 의하면, 모든 막들이 온도의 증가에 따라 수소이온전도도가 증가하는 경향을 보임을 확인하였다. 상기 비교예 1(sPES)의 경우 상기 비교예 2 및 3(Nafion-212 and re-Nafion)에 비해서 현저히 낮은 수소이온전도도를 나타내었으며, 이는 sPES의 낮은 술폰화도(DS)에 기인한 것임을 알 수 있었다.

【0148】 한편 sPES 고분자로 매우 얇게 코팅한 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion는 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해 다소 높은 수소이온전도도를 나타내었다. 이는 sPES-c1-Nafion이 Nafion-212에 비해 물의 함량이 20 ℃와 80 ℃에서 모두 다소 증가한 것과 연관이 있으며, sPES-c1-Nafion에서 코팅에 의해서 물 저장 능력이 증가하였기 때문이다. 이러한 결과는 후술하는 TGA, DSC와 morphology 결과

를 통해서 추가로 확인되었다.

【0149】 반면에, 코팅 두께가 조금 더 두꺼운 상기 실시예 2의 sPES-c2-Nafion은 모든 측정 온도 범위에서 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해서 수소이온 전도도가 다소 감소하였다. 이러한 결과는 sPES막의 두께 증가에 의한 막 저항 증가로 판단되며, sPES-c1-Nafion(100 nm 두께)에 비해서 sPES-c2-Nafion(230 nm 두께)의 경우 두께가 단지 130 nm만 증가하였음에도 이러한 막 저항이 크게 나타났음을 알 수 있었다.

【0150】 또한 sPES와 Nafion간의 블렌드형 복합막인 상기 실시예 3(sPES-b3/b9-Nafions)의 경우에는 대조군인 상기 비교예 3(re-Nafion)에 비해서 모든 측정 온도 범위에서 수소이온 전도도가 감소하였으며, 이러한 경향은 첨가된 sPES의 함량이 증가할수록 커졌다. 이는 첨가제로 사용된 sPES의 함량이 증가함으로써 이들 고분자간의 응집(agglomeration)에 의한 상분리에 기인한 것임을 알 수 있으며, 이는 후술하는 AFM와 SAX 결과에서 확인되었다.

【0151】 도 7은 상기 비교예 2의 (a) Nafion-212, 상기 실시예 2의 (b) sPES-c1-Nafion 및 (c) sPES-c2-Nafion, 상기 비교예 3의 (d) re-Nafion, 상기 실시예 3의 (e) sPES-b3-Nafion 및 (f) sPES-b9-Nafion, 상기 비교예 1의 (g) sPES membranes에 대한 물에 대한 표면 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 Nafion막의 접촉각은 술폰화 탄화수소계열의 고분자막에 비해 크게 나타나게 되는데 이는 기본적으로 Nafion에는 불소 원자의 비율이 높아 물에 대해 큰 저항성을 갖기 때문이다. 본 발명에서 사용한 sPES는 비록 낮은 술폰화도(low DS)를 갖는

탄화수소 계열의 비교적 소수성을 띠는 고분자임에도 불구하고 Nafion과 비교하여서는 보다 더 작은 접촉각을 갖는다. 즉, 상기 sPES는 더 친수성을 띠게 된다.

【0152】 상기 도 7을 참조하면, 상기 비교예 2(Nafion-212)와 비교예 3(re-Nafion)의 접촉각은 각각  $88.18^\circ$  및  $88.49^\circ$ 로 유사하게 측정되었다. 반면, 상기 실시예 2(sPES-c-Nafions) 및 실시예 3(sPES-b-Nafions)의 경우 모두 Nafion에 비해서 낮은 접촉각 수치가 관찰되었고, sPES의 함량이 증가함에 따라 이러한 경향은 커짐을 알 수 있었다. 즉, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion은  $77.53^\circ$ 이고, sPES-c2-Nafion은  $74.96^\circ$ 로 감소하였고, 이를 통해 Nafion막 상에 sPES 고분자가 잘 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

【0153】 또한, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은  $83.64^\circ$ 로 상기 비교예 3(re-Nafion)에 비해 조금 낮은 수치를 나타내었으나, sPES의 함량이 높은 sPES-b9-Nafion은  $76.53^\circ$ 로 크게 낮아졌다. 이는 sPES고분자의 증가에 따라서 Nafion 보다는 sPES( $66.13^\circ$ )의 표면 성질을 따라간다는 것을 알 수 있었다.

#### **【0154】 실험예 6-1: sPES-c1/c2-Nafions의 SEM 및 EDX 분석**

【0155】 상기 실시예 2의 sPES-c1/c2-Nafions과 상기 비교예 2 및 4의 상용 Nafion-212, sPES-c4-Nafions에 대하여 표면 및 단면을 SEM(scanning electron microscopy)을 통해 측정하였으며, 이를 통해 코팅형 복합막의 코팅 여부와 블렌딩형 복합막의 미세구조를 확인하였다. 또한 EDX(Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통해 각 복합막의 표면 모폴로지와 각 복합막을 구성하는 원소분석을 통해 검출된 원소들간의 정량적 비교를 진행하였다. 그 결과는 하기 표 3

및 도 8 및 12에 나타내었다.

【0156】 도 8은 (a) 상기 비교예 2(Nafion-212), 상기 실시예 2의 (b) sPES-c1-Nafion 및 (c) sPES-c2-Nafion의 표면 SEM 이미지와 (d) 상기 비교예 2(Nafion-212), 상기 실시예 2의 (e) sPES-c1-Nafion 및 (f) sPES-c2-Nafion의 단면 SEM 이미지이다. 상기 도 8의 (a) 내지 (c)를 살펴보면, 상기 비교예 2(Nafion-212)는 매끈한(smooth) 표면을 보이는 반면에 상기 실시예 2는 Nafion막 상에 sPES 코팅 후 매우 거친(rough) 형태의 표면을 나타내었다. 또한 (d) 내지 (f)를 살펴보면, (e) sPES-c1-Nafion는 sPES막이 약 0.1  $\mu\text{m}$ 의 두께를 나타내며, (f) sPES-c2-Nafion는 약 0.23  $\mu\text{m}$  두께의 균일한 sPES막이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

【0157】 도 9는 상기 비교예 4(sPES-c4-Nafions)에 대하여 sPES막이 Nafions막으로부터 탈리된 사진을 나타낸 것이다. 상기 도 9를 참조하면, sPES막이 쉽게 탈리(delamination)되는 것을 확인하였다 (Figure S9). 이러한 현상은 sPES가 일정 함량 이상에서는 단단(rigid)한 방향족 계열의 sPES이 과불소화 지방족 고분자(perfluorinated aliphatic polymer)인 Nafion과 구조적으로 다르기 때문에 이로 인한 상 분리 현상이 커짐에 기인한 것을 알 수 있었다. 반면, 상기 실시예 1(sPES-c1-Nafion)의 경우 오랜 시간 보관 및 다양한 실험들을 진행한 후에도 애초에 보였던 물성 변형이나 sPES막의 탈리 현상은 발생하지 않았다.

【0158】 이를 통해, sPES 고분자에 부분적으로 불소 유닛(partially fluorinated unit)을 도입하고, 술폰화도를 14.3%로 상대적으로 낮춘 것이 이러한 성공적인 코팅층에 기여한 것을 알 수 있었다. 실제로 술폰화도가 보다 높은 sPES

으로 Nafion 막을 코팅하였을 때는 이러한 코팅 막의 큰 스웰링(swelling) 현상이 발생하여 균일한 막을 얻는 것이 어려웠다. 또한 sPES 고분자의 함량을 조절하여 Nafion 막 위에 나노 스케일 단위로 코팅 두께를 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

【0159】 도 10은 20 kV의 가속 전압값 조건 하에 전자빔(electron beam)에 의해 손상된 상기 비교예 2(Nafion-212)의 SEM 이미지다. 상기 도 10을 참조하면, 20 kV의 가속 전압값에서 전자빔에 노출되면 막이 손상을 입게 되어 분해(degrade) 현상이 발생하는 것을 확인하였다.

【0160】 도 11은 상기 실시예 2의 (a) sPES-c1-Nafion 및 (b) sPES-c2-Nafion에 대한 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

【0161】 도 12는 상기 비교예 2의 (a) Nafion-212, (b) C, (c) O, (d) F 및 (e) S 원자에 대한 SEM-EDX 원소 맵핑 이미지와 상기 실시예 2의 (f) sPES-c2-Nafion, (g) C, (h) O, (i) F 및 (j) S 원자에 대한 SEM-EDX 원소 맵핑 이미지이다.

【0162】 【표 3】

Element	Nafion-212 (atomic %)	sPES-c2-Nafion (atomic%)
C K	34.1	48.1
O K	5.1	8.2
F K	59.5	41.3
S K	1.3	2.4

【0163】 상기 표 3, 도 11 및 도 12를 참조하면, 상기 실시예 2의 두 복합막은 막의 변형이 일어나지 않았으며, EDX 분석 결과에서도 상기 비교예 2(Nafion-212)의 F-원자의 비율이 59.5% 대비 코팅 후 sPES-c2-Nafion의 F-원자의 비율이 43.1%로 감소하였다. 반면, 상기 비교예 2(Nafion-212)의 C 원자 비율은 34.1%에서 코팅 후 sPES-c2-Nafion에서 48.1%로 증가한 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 스피어 코팅 방식을 사용하여 탄화수소 계열의 sPES 고분자가 Nafion-212 membrane 위에 성공적으로 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

#### **【0164】 실험예 6-2: sPES-b3/b9-Nafions의 SEM 및 EDX 분석**

【0165】 상기 실시예 3의 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 3의 re-Nafion에 대하여 SEM과 EDX 분석을 통해 각 복합막의 표면 모폴로지와 각 복합막을 구성하는 원소분석을 통해 검출된 원소들간의 정량적 비교를 진행하였다. 그 결과는 하기 표 4 및 도 13 및 14에 나타내었다.

【0166】 도 13은 상기 비교예 3(re-Nafion)과 상기 실시예 3의 (a) sPES-b3-Nafion 및 (b) sPES-b9-Nafion의 SEM 표면 이미지이다. 상기 도 13을 참조하면, 상기 비교예 3(re-Nafion)은 상기 비교예 2(Nafion-212)와 마찬가지로 깨끗한 표면을 나타내었다. 또한 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion도 비슷한 경향을 보임을 확인할 수 있으며, 이는 기본적으로 매우 소량의 sPES(3 중량%)를 Nafion 용액에 첨가함으로써 인해 sPES-b3-Nafions 표면의 대부분은 Nafion membrane과 크게 다르지 않기 때문이다. 다만, 막 전체에 걸쳐 일반적인 Nafion-212과는 확연히 구분되는 응집영역을 나타내었다. 또한, sPES의 함량이 높은 sPES-b9-Nafion의 표면은 거칠어

졌으며, 더 많은 sPES 고분자 간의 응집영역이 관찰되었다.

【0167】 추가로 sPES-b9-Nafion의 이러한 응집영역을 확대한 SEM 이미지에서 검은 구멍처럼 보이는 지점과 그 주변 지점에 대해 EDX를 이용한 비교 분석 연구 (comparative spectroscopic analysis using EDX)를 진행하였다. 도 14는 상기 실시예 3의 sPES-b9-Nafion의 응집영역에 대한 (a) 어두운 영역과 (b) 주변 영역의 SEM-EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

【0168】 【표 4】

Element	sPES-b9-Nafion; dark area (atomic %)	sPES-b9-Nafion; perimetric area (atomic%)
C K	82.4	79.3
O K	5.2	9.6
F K	4.5	6.9
S K	7.9	4.3

【0169】 상기 표 4 및 도 14를 참조하면, 확대된 지점의 EDX 분석 결과에서 C-원자의 비율은 79.3 및 82.4%, F-원자의 비율은 5.2 및 9.6%로 앞서 분석한 상기 비교예 2(Nafion-212) 표면에서의 EDX 결과와 매우 다른 것을 알 수 있었다. 이는 상기 실시예 3의 sPES-b9-Nafion는 확대된 응집영역에 Nafion 고분자가 아닌 sPES 고분자들이 몰려 있다는 것을 의미한다. 또한 구멍처럼 보이는 어두운 영역(dark area)에서 탄소원자 비율이 82.4%와 황(S) 원자의 비율이 7.9%로서 주변 영역의 탄소원자 비율(79.3%)과 황원자 비율(4.3%)보다 높았다. 이러한 분석 결과로부터 어

두운 영역에서는 술폰화 그룹(sulfonated group)이 모여 있는 것을 알 수 있었다.

### **【0170】 실험예 7: sPES-b3/b9-Nafions의 AFM 분석**

【0171】 상기 비교예 1 내지 3의 sPES, Nafion-212 및 re-Nafion과 상기 실시예 2(sPES-c1-Nafion) 및 실시예 3(sPES-b3-Nafion)에 대하여 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 이오노머 막의 모폴로지(morphology)를 추가로 분석하였다. 그 결과는 도 15에 나타내었다.

【0172】 도 15는 (a) 비교예 2(Nafion-212), (b) 실시예 2(sPES-c1-Nafion), (c) 비교예 3(re-Nafion), (d) 실시예 2(sPES-c1-Nafion) 및 (f) 비교예 1(sPES)에 대한 AFM 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 15의 상기 비교예 2(Nafion-212)와 비교하였을 때, sPES 코팅 후 막의 지형(topography) 변화를 살펴보면 기본적으로 상기 실시예 2(sPES-c1-Nafion)의 경우 어둡게 관찰되는 소수성 영역(dark hydrophobic region)과 밝게 관찰되는 친수성 영역(bright hydrophilic region) 간의 나노 상 분리 형태가 나타남을 확인할 수 있다. 다만, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion은 상기 비교예 1(sPES)와 같이 막 전체에 걸쳐 노란 부분(yellowish part)이 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통해 Nafion-212막 표면에 sPES막이 적절하게 형성된 것을 알 수 있었다. 또한 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion은 이러한 노란 부분에서 좀 더 각진 형태의 상 분리가 나타나는 유사 육사각형 형태(pseudo hexagonal morphology)를 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 후술하는 SAX 데이터에서도 추가로 확인되었다.

【0173】 한편, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은 상기 비교예 3(re-Nafion-



212)에 비해 크고 어둡게 나타나는 친수성 영역인 이온 클러스터(large dark hydrophilic ion cluster) 영역이 나타났으며, 이는 SEM 표면 이미지와 후술하는 SAX data에서 분석한 바와 같이 sPES와 Nafion용액의 블렌딩과 캐스팅 과정에서 Nafion막에 sPES 고분자가 분산되면서 sPES 고분자끼리 응집영역을 형성된 것임을 알 수 있었다.

### 【0174】 실험예 8: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 WXR드 및 SAXS 분석

【0175】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 WAXD(wide angle X-Ray diffraction)과 SAXS(small angle X-ray scattering) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 16에 나타내었다.

【0176】 도 16은 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 (a), (b) WXR드 분석과 (c) SAXS 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 16에서 WXR드 분석 결과인 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 비교예 2(Nafion-212)의 경우 두 개의 broad peaks를 보이는데,  $17.3^{\circ}$  ( $2\theta$ )에서의 특징적인 피크는 Nafion-212의 결정성(crystalline) 영역에 기인하며  $39.1^{\circ}$  ( $2\theta$ )에서의 피크는 동일한 막의 무정형(amorphous) 영역에 기인한다. 또한, 상기 비교예 1(sPES)에서도 또한  $17.3^{\circ}$  ( $2\theta$ )과  $23.5^{\circ}$  ( $2\theta$ )에서 두 개의 특징적인 amorphous shoulder peaks를 확인할 수 있었다.

【0177】 한편, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion의 경우 상기 비교예 2(Nafion-212)의 결정성 영역과 비결정성 영역이 거의 동일하게 나타났으며 이는 sPES 고분자가 매우 소량 코팅되었기 때문에 나피온의 XRD 패턴과 유사하게 나타난 것임을 알 수 있었다. 또한 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion에서도 상기 비교예 3(re-Nafion)과 동일한 XRD 패턴을 보였으며, 이러한 결과도 상기한 바와 마찬가지로 Nafion 고분자에 sPES 고분자가 소량 첨가되어 나피온의 XRD 패턴과 유사하게 나타난 것을 알 수 있었다.

【0178】 상기 도 16에서 SAXS 분석 결과인 (c)를 참조하면, 상기 비교예 2(Nafion-212) 및 비교예 3(re-Nafion)의 특징적인 이오노머 피크는 각각  $q_{\max}=1.34 \text{ \AA}^{-1}$ 와  $1.46 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 나타났다. 반면, 상기 실시예 2(sPES-c1/c2-Nafion)와 실시예 3(sPES-b3/b9-Nafion)의 경우 이와는 다른 모폴로지를 확인할 수 있었다. 구체적으로 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion에서  $q_0=0.8545 \text{ \AA}^{-1}$  일 때,  $q$ -squared ratios  $(q/q_0)^2 = 1:3:7$ 의 비율을 보이는 pseudo hexagonal morphological 피크 패턴을 확인할 수 있었다. 이것은 상기 도 15의 AFM 분석의 모폴로지와 일치하는 결과이다. 이러한 결과는 Nafion의 경우 친수성인 설펜산기가 곁사슬 측쇄(side chain) 형태로 존재하기 때문에 고분자 주쇄(polymer backbone) 가까이에 설펜산기가 도입된 sPES와 같은 구조의 고분자에 비해 상대적으로 전도기의 이동성(mobility)가 더 좋다. 이에 따라 Nafion 표면 위에 매우 적은 양의 sPES를 스핀 코팅하는 과정에서 상기 비교예 2(Nafion-212)의 표면 모폴로지가 변하여 생긴 것으로 이로 인해서 독특한 pseudo hexagonal structure를 형성하게 된다. 반면 sPES-c2-Nafion의 경우

동일한 q value 영역에서 어떠한 이오노머 피크들도 관찰되지 않는데 이는 sPES 고분자가 상대적으로 두꺼운 코팅층을 이루고 있어서 Nafion의 특징적인 피크들이 나타나지 않은 것임을 알 수 있었다.

【0179】 앞선 데이터인 상기 표 2에서는 상기 실시예 2(sPES-c1/c2-Nafions)에서 Nafion-212 대비 sPES 함량이 많을수록 IEC값이 증가하는 반면, 이온 전도도는 sPES-c1-Nafion에서 가장 좋은 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 막의 이온 전도도는 IEC 뿐만 아니라 마이크로 구조의 변화에 영향을 받는 것을 알 수 있으며, sPES-c1-Nafion의 pseudo hexagonal structure에서 효과적인 이온 도메인(ionic domains)를 형성한 것임을 알 수 있었다.

【0180】 한편, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion는 상기 비교예 3(re-Nafion) ( $q_{\max}=1.4498$ )에 비해서 더 적은 q value ( $q_{\max}=1.2184$ )를 나타내었다. 이는 Nafion에 sPES가 첨가된 후에 더 큰 이온 클러스터를 형성한 것임을 의미한다. 이러한 결과는 앞선 SEM 및 AFM 결과에서 관찰된 바와 같이 블랜딩형 복합막이 응집구간을 형성함을 나타내는 추가적인 입증자료이다. 그러나 sPES가 보다 많이 첨가된 sPES-b9-Nafion에서는 특별한 이오노머 피크가 관찰되지 않았다. 이는 sPES 고분자가 일정 함량 이상 첨가되었을 때 Nafion과 효과적인 이온 클러스터 도메인을 형성하지 못하고, 오히려 상 분리가 발생하기 때문이며 이로 인해 sPES-c2-Nafion에서와 같이 Nafion의 이오노머 피크가 사라지게 된 것임을 알 수 있었다.

【0181】 이러한 형태 분석 결과를 이온 전도도 결과와 연관시켜 살펴보면, 우선 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion은 모두 상기 비교예

3(re-Nafion)에 비해서 감소된 이온 전도도를 나타내었다(표 2). 이러한 전도도의 감소는 앞선 SEM, AFM 및 SAXS 분석 결과에서 나타난 것처럼 Nafion 고분자와 sPES 고분자간의 응집구간이 형성되었으며, 이에 따라서 sPES 고분자의 함량이 증가할수록 효과적인 전도 채널을 형성하지 못하고 상 분리가 일어나기 때문인 것을 알 수 있었다. 특히 sPES 고분자의 함량이 9 중량%를 초과하게 되면 이온 전도도의 큰 감소를 초래하였으며, sPES의 함량이 증가함에 따라서 함수율(WU)이 증가한 것도 이러한 응집영역이 생성되는 형태에 의한 것임을 알 수 있었다.

#### **【0182】 실험예 9: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 TGA 및 DSC**

##### **분석**

【0183】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 TGA(thermal gravimetric analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 각 복합막의 열적분해특성(thermal degradation behavior)을 확인하였으며. 그 결과는 표 5 내지 7 및 도 17 및 18에 나타내었다.

【0184】 도 17은 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 TGA 분석 결과(a, b), TGA 분석 결과로부터의 물 상태 분석(c) 및 막대 그래프를 이용한 상이한 물 함량 비교(d)를 나타낸 것이다.

【0185】 하기 표 5는 상기 실시예 3의 sPES-b3/b9-Nafions과 비교예 3(re-Nafion)의 분해 종결온도(°C) 및 물 손실율(%)을 나타낸 것이다.

【0186】 【표 5】

Membranes	분해 종결 온도 (°C)	Weight loss percentage (%)
re-Nafion	387.55	14.6
sPES-b3-Nafion	384.69	16.0
sPES-b9-Nafion	368.83	17.3

【0187】 상기 표 5 및 도 17의 (a)를 살펴보면, 상기 비교예 2(Nafion-212)의 경우 280 °C까지의 온도범위에서 막 내부에 포함된 물과 용매 증발에 의한 무게 감소(weight loss)가 관찰되었으며, 이후 280 내지 400 °C 구간에서는 겔가지에 달린 술폰산기의 분해, 400 내지 500 °C의 구간에서는 나피온의 겔사슬 측쇄 분해 및 500 °C 이상에서는 PTFE backbone의 분해에 의한 무게 감소가 일어났다.

【0188】 한편, 상기 실시예 2(sPES-c1/c2-Nafion)의 경우에도 상기 비교예 2(Nafion-212)의 열분해 패턴과 전체적으로 비슷한 양상을 나타내었다. 그러나 280 내지 400 °C에서 술폰산기의 분해가 일어날 때까지 막 내부의 물에 의한 무게 감소는 상기 비교예 2(Nafion-212)와 실시예 2(sPES-c1/c2-Nafions)간에 큰 차이를 보였다.

【0189】 또한 상기 실시예 3(sPES-b3/b9-Nafion)에서도 마찬가지로 4 단계의 열 분해 패턴을 볼 수 있었다. 이때, 280 내지 400 °C의 범위에서 나타나는 탈황

(desulfonation)에 의한 분해를 미분곡선으로 분석하여 무게 감소의 비율을 상기 비교예 3(re-Nafion)과 비교했을 때, re-Nafion에서 sPES-b3-Nafion, sPES-b9-Nafion로 갈수록 즉, sPES의 함량이 증가할수록 탈황의 무게 손실 감소비율이 증가한 것을 볼 수 있고, 이는 첨가된 sPES의 무게 함량이 증가했기 때문에 더 많은 설폰산기가 분해되었다는 사실과 일치함을 확인할 수 있었다. 특이한 점은, 280 내지 400 °C에서 관찰되는 두 번째 탈황 단계의 미분곡선을 통해서 설폰산기 분해가 끝나는 온도를 분석해보면, 상기 비교예 3(re-Nafion)의 경우에는 388 °C에서 분해가 끝났으며, 소량의 sPES가 첨가된 sPES-b3-Nafion의 경우 상기 비교예 3(re-Nafion)과 거의 비슷한 384 °C에서 분해가 종결된 것을 알 수 있었다. 반면에, 보다 많은 양의 sPES가 첨가된 sPES-b9-Nafion의 경우 이보다 낮은 369 °C에서 열분해가 끝난 것을 확인하였다.

**【0190】** 이러한 결과는 설폰산기를 가진 탄화수소 계열의 고분자인 sPES 고분자가 Nafion과 함께 섞였을 때, 적은 함량에서는 re-Nafion과 유사하게 설폰산기의 분해가 일어난 반면, 일정 비율 이상 첨가가 되면 오히려 두 고분자 사이에서 상 분리가 발생하면서 전도기의 안정성이 감소하기 때문에 더 빠른 설폰산기의 분해가 발생된 것임을 알 수 있었다. 결과적으로 sPES 고분자가 일정 함량 이상 첨가되었을 때 상분리가 발생하여 효과적인 이온 클러스터 도메인을 형성하지 못하게 됨을 의미하며, 이는 앞선 SEM와 SAXS 분석에서 관찰된 결과와도 일치한다.

**【0191】** 한편, 상기 실시예 2의 sPES-c1/c2-Nafions의 경우 상기 실시예 3의 sPES-b3/b9-Nafions에서와 같은 상분리 현상이 일어나지 않았으며, 앞선 TGA 그래

프에서도 상기 비교예 2(Nafion-212)와 거의 일치하는 술폰산기의 열적 분해 경향을 나타내었다.

【0192】 하기 표 6은 비교예 2(Nafion-212) 및 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion에 대하여 물 보유 용량(water-holding capacity)을 확인하기 위해 TGA를 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다.

【0193】 【표 6】

Membranes	Water content in dry membrane (%)			Water ratio (%)	
	Total	Free	Bound	Free/ Total	Bound/ Total
Nafion	5.0	3.2	1.8	64	36
sPES-c1-Nafion	5.7	3.4	2.3	59.6	40.4
sPES-c2-Nafion	5.4	3.0	2.4	55.6	44.4

【0194】 고분자 전해질막(polymer electrolyte membrane)에서 물의 상태는 이온 전도도나 치수 안정성에 큰 영향을 끼치게 되며, 일반적으로 PEM이 흡수하게 되는 물은 이온교환기(ion-conducting group)와의 상호작용 능력에 따라 'free water'와 'bound water'로 구분할 수 있다. Bound water는 이온 교환기와 강한 상호작용을 수반하며 반면 free water는 이온 교환기와 상호작용을 하지 않는 물을 말한다. 연료전지가 실제 구동되는 90-95% RH(room humidity) 조건 하에서 효과적인 이온전도를 확보하기 위해서는 이러한 bound water의 확보가 매우 중요하다.

【0195】 상기 도 17의 (c) 및 (d)와 표 6을 참조하면, TGA 분석 결과 100 °C 이하의 범위에서 나타나는 무게 감소는 free water의 증발에 의한 무게 손실을 의미한다. 그러나 100 °C 이상의 온도부터 220 °C 구간에 도달하기까지의 범위는 bound water에 의한 무게 감소를 나타낸다. 이에 따라 고분자 전해질막에서의 bound water 함량은 220 °C까지의 전체 무게감소 대비 100 °C까지의 무게 감소만큼의 차이라고 할 수 있다. 다만, 이와 같이 TGA를 이용하여 측정된 물의 양은 절대적인 값이 아니기 때문에 전체 물의 함량 대비 bound water의 비율을 계산한 결과를 비교한 결과, 상기 비교예 2(Nafion-212)는 36%의 bound water 비율을 가졌고, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion은 40.4%, sPES-c2-Nafion은 44.4%의 bound water의 비율을 보였다. 이는 sPES 고분자에 의한 코팅으로 인해서 Nafion 표면에서 발생하는 물의 증발이 효과적으로 억제되었음을 의미한다.

【0196】 도 18은 상기 실시예 2의 sPES-c1/c2-Nafions와 상기 비교예 2(Nafion-212)에 대한 DSC 분석으로부터 물 상태 분석 결과를 나타낸 것이다.

【0197】 하기 표 7은 비교예 2(Nafion-212) 및 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion에 대하여 물 보유 용량을 확인하기 위해 DSC를 이용하여 bound water의 계산을 통해 측정된 물 함량 분석 결과를 나타낸 것이다. 이러한 실험은 모든 막을 물에 완전히 수화시킨 후 측정하였으며, bound water는 다시 '얼지 않는 물' ('non-freezing water')과 '어는 물' ('freezing water')로 구분 할 수 있다. 이때, 얼지 않는 물은 DSC에서 상전이 피크를 관찰할 수 없는 반면 free water와 어는 물은 0°C 근처에서 흡열성(endothermic) 녹는점 피크(melting peak)을 확



인할 수 있다. 하지만 두 흡열성 녹는점 피크는 겹쳐서 나오기 때문에 보통 두 상태의 물을 합쳐 freezing water로 간주한다. 따라서 피크의 melting enthalpy,  $\Delta H_m$ ,를 통해 freezing water의 함량을 계산하고, total water content를 통해 bound water의 함량을 계산하여 도 18에 도시하였으며, DSC의 녹는점 피크로부터 계산된 전체 물의 함량 대비 bound water의 비율은 표 7에 나타내었다.

【0198】 【표 7】

Membranes	Water content in dry membrane (%)			Water ratio (%)	
	Total	Free	Bound	Free/Total	Bound/Total
Nafion	14.1	2.7	11.4	19.1	80.9
sPES-c1-Nafion	17.1	1.5	15.6	8.8	91.2
sPES-c2-Nafion	16.2	2.4	13.8	14.8	85.2

【0199】 상기 표 7 및 도 18을 참조하면, 상기 비교예 2(Nafion-212)의 80.9%과 비교했을 때, sPES으로 코팅 이후에 보다 많은 양(85.2 및 91.2%)의 bound water를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 TGA와 DSC를 이용한 용수능력(water-holding capacity)의 분석을 통해서 sPES코팅에 의해서 pristine Nafion-212의 용수능력이 증가하게 됨을 확인하였다.

### 【0200】 실험예 10: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 기계적 물성 평가

【0201】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 응력

-변형(stress-strain)를 측정하여 그 기계적인 특성을 확인하였으며, 그 결과는 표 8 및 도 19에 나타내었다.

【0202】 도 19는 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 응력-변형(stress-strain) 곡선 그래프를 나타낸 것이다.

【0203】 하기 표 8은 50 % RH 조건에서 각 복합막의 영률(GPa), 인장강도(MPa) 및 파단신율(%)의 기계적 물성 특성 결과를 나타낸 것이다.

【0204】 【표 8】

Membrane Code	Young's Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Break at Elongation (%)
sPES	1.11	52.6	11.9
Nafion-212	0.10	15.5	268.4
sPES-c1-Nafion	0.15	19.8	316.8
sPES-c2-Nafion	0.14	19.6	296.6
re-Nafion	0.18	11.9	51.3
sPES-b3-Nafion	0.16	11.4	48.4
sPES-b9-Nafion	0.13	14.0	12.1

【0205】 상기 표 8 및 도 19를 참조하면, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafion의 경우 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해 파단신율(1.1~1.2배) 및 인장강도(1.3배)가 모두 증가하였으며, 영률값은 상기 비교예 2(Nafion-212) 대비 약 1.5배(sPES-c1-Nafion) 및 1.4 배(sPES-c2-Nafion) 증가하였다. 이러한 결과는 sPES-c1-Nafion과 sPES-c2-Nafion이 나피온의 기계적 성질을 기본적으로 유지하

면서도 단단한 구조를 갖는 sPES 고분자(52.6 MPa) 코팅에 의해 기계적인 특성이 전반적으로 크게 향상되었음을 의미한다. 반면에, 상기 비교예 3(re-Nafion)의 경우 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해서 물성이 크게 감소하였음을 알 수 있으며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 용매 치환 과정에서 일어나는 고분자의 재배열에 의한 현상임을 알 수 있었다.

【0206】 한편, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은 상기 비교예 3(re-Nafion)과 거의 유사한 기계적인 특성을 나타내었다. 그러나 sPES의 함량이 보다 많은 sPES-b9-Nafion의 경우 상기 비교예 3(re-Nafion) 대비 영률 및 파단신율이 모두 크게 감소하였다. 이는 sPES 고분자의 첨가량이 일정 이상이 되었을 때, Nafion과의 블렌딩 과정에서 발생하는 상 분리에 의해 오히려 막의 물성이 감소되기 때문이며, 이는 앞선 SEM 및 SAXS 결과에서 블렌딩형 복합막이 응집 영역을 형성하는 결과로 설명될 수 있다. 즉, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion 및 sPES-b9-Nafion에서 모두 상기 비교예 3(re-Nafion)에 비하여 응집영역을 크게 형성함으로써 상 분리가 심한 모폴로지를 갖게 되었고, 이러한 현상은 블렌딩형 복합막에서 높은 팽윤율과 함께 비등방성 팽창의 거동 결과를 초래한 것임을 알 수 있었다. 따라서 이러한 상분리 현상으로 인해서 sPES-b3/b9-Nafions의 술폰산 전도기의 열적 안정성 감소와 함께 기계적인 안정성의 감소가 초래된 것임을 알 수 있었다.

#### 【0207】 실험예 11: sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions의 막 분해성

##### 능 평가

【0208】 기계적인 안정성과 함께 분리막(membrane)의 산화안정성은 실제 연료전지 구동 조건 하에서 셀의 성능과 내구성에 밀접한 영향을 주는 중요한 특성 중 하나이다. 이는 연료전지 구동 중 발생하는 과산화물 자유 라디칼(peroxide free radical)에 의해 고분자 백본(polymer backbone)이 공격을 받게 되고 이로 인해서 막 분해를 초래하기 때문이다. 이에 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 막 분해 현상을 확인하였으며, 그 결과는 표 9 및 도 20에 나타내었다. 실험은 각 복합막을 펜톤 시약(Fenton's reagent)(3 중량% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4ppm FeSO<sub>4</sub>)에 담근 후에 80 °C에서 6 시간 보관한 후, 펜톤 테스트 전후의 막 무게를 측정하여 비교하였다.

【0209】 도 20은 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대하여 (a) 80 °C에서 펜톤 시약(FeSO<sub>4</sub> 4 ppm 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 중량%)에 대한 각 복합막의 산화 안정성과 (b) 펜톤 테스트 전후 각 복합막 사진이다.

【0210】 하기 도 9는 각 복합막의 펜톤 시험 중 무게 감소율을 나타낸 것이다.

## 【0211】 【표 9】

Membrane Code	Weight loss(%)
SPES	61.3
Nafion-212	1.1
sPES-c1-Nafion	1.5
sPES-c2-Nafion	2.5
re-Nafion	3.4
sPES-b3-Nafion	3.9
sPES-b9-Nafion	27.1

【0212】 상기 표 9 및 도 20의 결과에 의하면, 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해서 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion 및 sPES-c2-Nafions는 코팅 두께가 증가할수록 (또는 SPES의 함량이 증가할수록) 해당 복합막의 무게 감소가 조금씩 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, 그 증가 폭이 1.5에서 2.5%로 그리 크지는 않았으며, 펜톤 시험 이후에도 막의 유연성은 여전히 유지되는 것을 확인하였다.

【0213】 한편, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafions 및 sPES-b9-Nafions의 경우에도 SPES의 함량이 증가할수록 해당 막의 무게 감소가 늘어나는 경향을 확인할 수 있으나, 상기 실시예 2(sPES-c1/c2-Nafion)에 비해서 그 증가 폭이 비교적 크게 나타났다. 특히, sPES-b9-Nafion의 경우 펜톤 시험 후에 막이 찢어지는 현상이 발생하였으며, 이에 따라 감소 비율이 매우 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해서 블렌딩형 복합막은 SPES 고분자가 일정 함량 이상 첨가되었을 때 상 분리에 의

한 기계적 성능의 감소와 함께 산화 안정성 또한 감소하게 됨을 확인할 수 있었다.

【0214】 주목할 것은 sPES-b9-Nafion을 제외하고, 상기 실시예 2(sPES-c1/c2-Nafion)과 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은 펜톤 테스트 후에 무게 감소 비율은 전반적으로 크지 않으며 Nafion과 비슷한 경향을 나타내게 되는데, 일반적으로 sPES과 같은 이종원자연결(heteroatom-linkage)을 갖는 탄화수소 계열의 고분자들이 매우 낮은 산화안정성(oxidative stability)을 갖는 점을 고려하면 이러한 결과는 매우 이례적이다. 특히, 이는 본 발명에서 사용된 sPES 고분자가 부분적으로 불소 구조를 이루고, 상대적으로 낮은 술폰화도를 갖고 있으며, 그 함량을 매우 소량 사용한 점에서 기인한 것임을 알 수 있었다.

#### 【0215】 실험예 12: sPES-c1-Nafions 및 sPES-b3-Nafions의 수소 투과도에 대한 습도 의존성 평가

【0216】 연료전지의 구동에 있어서 수소 기체의 크로스오버(crossover)는 연료전지의 낮은 연료 효율을 야기할 뿐만 아니라 전지 구동 중 산소 라디칼을 형성하여 이로 인해 분리막의 화학적인 분해를 유발하고 결과적으로 셀 성능 저하를 초래할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 일반적으로 Nafion과 같은 PFSA(perfluoro sulfonic acid)은 그 구조적인 특성으로 인해 매우 높은 수소 투과도를 나타내며, 이러한 문제는 고온 및 높은 습도 조건 하에서 극대화되는 것으로 알려져 있다. Nafion에 비해서 상대적으로 낮은 수소 투과도를 갖는 것으로 알려진 탄화수소 계열의 sPES으로 코팅 또는 블렌딩된 복합막에 대한 수소 투과도를 60 °C에서 5%와 95%의 가습(room humidity, RH) 조건 하에서 측정하였으며, 그 결과는 도 21에 나

타내었다.

【0217】 도 21은 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1-Nafions 및 sPES-b3-Nafions 과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막에 대한 수소 투과도에 대한 습도 의존성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 21을 참조하면, 건조 (dry) 상태인 5% RH 조건에서는 모든 복합막이 거의 유사한 수소 투과도를 나타낸 반면, 95% RH조건 하에서는 뚜렷한 차이를 나타내었다. 즉, 95% RH조건에서 상기 비교예 3(re-Nafion)이 가장 높은 수소 투과도를 나타내었으며, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion와 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은 모두 상기 비교예 2(Nafion-212)에 비해서 낮은 수소 투과도를 나타내었다. 이와 같이 sPES을 이용하여 코팅 또는 블렌딩한 복합막의 수소 투과도가 모두 감소한 것은 sPES 고분자가 가진 방향족 탄화 수소 골격에 의한 것임을 알 수 있었다.

【0218】 상기 비교예 3(re-Nafion)은 가장 높은 수소 투과도 수치를 나타내었으며, 이는 Nafion 용액을 recast하는 과정 중에 용매 치환에 의한 Nafion 고분자의 재배열로 발생한 모폴로지 변화에 의한 것임을 알 수 있었다.

【0219】 이러한 결과를 통해 Nafion막 상에 낮은 술폰화도를 갖는 탄화수소 계열의 sPES 고분자를 코팅 또는 블렌딩하는 것은 수소 투과를 낮출 수 있는 좋은 방법임을 알 수 있었다. 또한 모든 시료 중에서 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion이 가장 낮은 수소 투과도를 나타낸 것으로 보아 이는 Nafion 표면에 sPES 고분자를 박막 코팅(thin layer coating)하는 방법이 Nafion과 sPES를 블렌딩(blending)하여 제작하는 방법에 비해서 보다 더 효과적으로 수소 투과를 막을 수 있음을 알 수 있

었다.

**【0220】 실험예 13: sPES-c1-Nafions 및 sPES-b3-Nafions를 이용한 수소이온 교환막 연료전지 성능 평가**

【0221】 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1/c2-Nafions 및 sPES-b3/b9-Nafions과 상기 비교예 1 내지 3의 sPES막, 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막을 이용하여 수소이온교환막 연료전지(PEMFC) 제조를 통한 단일 셀 시험은 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, 80℃ 100% RH 조건 하에서 진행하였다. 분리막의 특성 외에 다른 요인을 배제하기 위해서 모든 막은 비슷한 두께를 갖고, 동일한 방법으로 MEAs의 제조가 이루어졌다. 그 결과는 도 22에 나타내었다.

【0222】 도 22는 상기 실시예 2 및 3의 sPES-c1-Nafions 및 sPES-b3-Nafions과 상기 비교예 2 및 3의 상용 Nafion-212막 및 re-Nafion막을 이용한 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFC의 편광 곡선을 나타낸 것이다. 상기 도 22를 참조하면, 0.6 V potential 에서 상기 비교예 2(Nafion-212)의 경우 0.81 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었고, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion을 이용한 단일 셀은 0.82 mA/cm<sup>2</sup>을 나타내었다. 또한, 상기 비교예 2(Nafion-212)는 1.13 W/cm<sup>2</sup>의 출력밀도(power density)를 나타내었고, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion의 경우 1.11 W/cm<sup>2</sup>의 출력밀도를 나타내어 상기 비교예 2(Nafion-212)와 거의 유사한 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

【0223】 이와 같이, 상기 실시예 2(sPES-c1-Nafion)의 경우 낮은 술폰화도를 갖는 방향족 탄화수소계 고분자를 이용하여 Nafion 막을 코팅하여 Nafion에 준하는 셀 성능을 유지할 수 있는 것은 코팅으로 인해서 보다 향상된 함수율과 bound



water 함량에 따른 높은 전도도에 의한 것임을 알 수 있었다.

【0224】 또한, 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은 0.6 V에서 1.32 mA/cm<sup>2</sup> 와 2.04 W/cm<sup>2</sup> 의 셀 성능을 보였으며, 이는 상기 비교예 3(re-Nafion)의 1.40 mA/cm<sup>2</sup> 와 2.52 W/cm<sup>2</sup> 에 비해 다소 낮은 수치를 보였다.

【0225】 도 23은 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafions, 실시예 3의 sPES-b3-Nafions, 비교예 2의 상용 Nafion-212막, 비교예 3의 re-Nafion막과 기존의 Nafion을 이용한 복합막들을 이용한 PEMFC의 전류밀도 및 출력밀도 특성을 비교한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 연료전지의 셀 성능은 이오노머(ionomer), 온도, 상대 습도, 가스 유량속도(gas flow rate) 및 촉매량(catalyst loading)과 같은 다양한 조건에 의존하므로 절대적인 비교는 어렵다. 그러나 상기 도 23을 참조하면, 다른 나피온 기반의 복합막들의 전지 특성과 비교하여 상기 실시예 2 및 3에서 제조된 복합막은 전류밀도 및 출력밀도가 모두 우수한 수치를 보임을 확인하였다. 특히, 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion은 PEMFC용 PEM 소재로 충분히 가능성을 보이는 것을 알 수 있었다.

【0226】 도 24는 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafions, 실시예 3의 sPES-b3-Nafions, 비교예 2의 상용 Nafion-212막, 비교예 3의 re-Nafion막을 이용한 PEMEA의 선형 스위프 볼타모그램(Linear sweep voltammograms) 그래프를 나타낸 것이다. 상기 실험에서 수소 연료의 크로스 오버 특성은 80 °C 및 100 % RH에서 LSV(Linear sweep voltammetry)를 사용하여 연료 전지의 실제 작동 조건에서 측정되었다. LSV 방법은 기체 수소 및 질소가 양극 및 음극 모두에 공급되고, 수소 크로스 오버에

의해 야기되는 전류 레벨이 측정되는 접근법이다. 구체적으로, 일정한 속도(선형 스윙)로 전압이 증가함에 따라, 캐소드의 백금 촉매 표면에서 투과된 수소가 산화되는 경향이 있어 전자가 방출된다. 멤브레인을 통해 투과된 기체 수소의 양은 이들 전자의 수를 세어 결정될 수 있으며, 시험은 동일한 실험 조건에서 수행되었다. 즉, 스캔 속도는 2 mV/s로 설정되었고, 모든 막은 동일한 두께를 갖도록 제조되었다.

【0227】 상기 도 24의 결과에 의하면, 상기 비교예 2(Nafion-212) 및 실시예 2의 sPES-c1-Nafion은 각각 1.82 mA/cm<sup>2</sup> 및 1.08 mA/cm<sup>2</sup>에서 전체 그래프에 걸쳐 일정하고 낮은 수소 투과 전류를 나타내었다. 이러한 결과는 앞선 수소 투과도 시험 결과와 일치하였다. 이는 연료전지의 실제 작동 조건에서 상기 실시예 2의 sPES-c1-Nafion이 매우 낮은 수준의 수소 교차를 나타냄을 알 수 있었다.

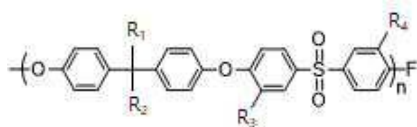
【0228】 반면에, 상기 비교예 3(re-Nafion) 및 실시예 3의 sPES-b3-Nafion은 수소 투과 전류가 전압이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 상기 실시예 3의 sPES-b3-Nafion에서 특히 수소 크로스 오버가 두드러졌으며 산화 전압이 낮은 전압에서도 발생되었다. 이러한 현상은 응집 영역을 형성하는 sPES-b3-Nafion에 함유된 상이한 고분자에 기인한 것으로, 이방성 팽윤 및 결과적인 결함을 초래하는 것을 알 수 있었다.

## 【청구범위】

### 【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 F<sub>3</sub> 또는 SO<sub>3</sub>H이고,

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며,

상기 n은 50 내지 600의 정수이다.)

### 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 F<sub>3</sub>이며,

상기 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며,

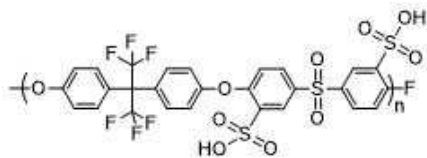
상기 n은 280 내지 420의 정수인 것인 공중합체.

### 【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.

[화학식 1a]



(상기 화학식 1a에서, 상기 n은 320 내지 380의 정수이다.)

### 【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 술폰화도가 5 내지 25%인 것인 공중합체.

### 【청구항 5】

나피온막; 및

상기 나피온막의 일면 또는 양면에 코팅된 제1항에 따른 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 고분자막;

을 포함하는 이온 교환막용 복합막.

**【청구항 6】**

제5항에 있어서,

상기 고분자막은 코팅 두께가 10 내지 500 nm인 것인 이온 교환막용 복합막.

**【청구항 7】**

제5항에 있어서,

상기 고분자막의 코팅량은 상기 복합막 100 중량%에 대하여 0.1 내지 2 중량%를 포함하는 것인 이온 교환막용 복합막.

**【청구항 8】**

나피온막; 및

상기 나피온막에 함침된 제1항의 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체;

를 포함하는 이온 교환막용 복합막.

**【청구항 9】**

제8항에 있어서,

상기 복합막은 상기 나피온막 100 중량%에 대하여 상기 술폰화된 폴리에테르 술폰 공중합체 1 내지 9 중량%를 포함하는 것인 이온 교환막용 복합막.

#### 【청구항 10】

제5항 또는 제8항의 복합막을 포함하는 연료전지용 이온 교환막.

#### 【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 이온 교환막은 이온교환용량(Ion Exchange capacity, IEC)이 0.85 내지 0.96 meq/g이고, 20 내지 40 °C에서 수소이온 전도도가 80.7 내지 131.7 mS/cm이며, 60 내지 80 °C에서 수산화이온 전도도가 158.1 내지 226.8 mS/cm인 것인 연료전지용 이온 교환막.

#### 【청구항 12】

제10항에 있어서,

상기 이온 교환막은 물에 대한 표면 접촉각이 74.96 내지 83.64 ° 인 것인 연료전지용 이온 교환막.

**【청구항 13】**

제10항에 있어서,

상기 이온 교환막은 50% 상대습도에서 영률이 0.14 내지 0.15 GPa이고, 인장 강도가 19.6 내지 19.8 MPa이며, 파단신율이 296.6 내지 316.8%인 것인 연료전지용 이온 교환막.

**【청구항 14】**

제10항의 이온 교환막을 포함하는 연료전지.

**【청구항 15】**

제14항의 연료전지를 포함하는 운송장치.

**【청구항 16】**

제10항의 이온 교환막을 포함하는 전기화학장치.

**【청구항 17】**

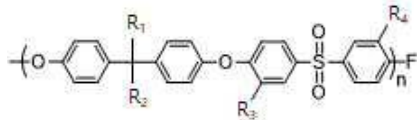
부분 불소화 페놀계 고분자 및 비스-(4-플루오로페닐)-설포를 중합시켜 폴리에테르설포를 제조하는 단계; 및

상기 폴리에테르설포 및 설포산 고분자를 중합시켜 하기 화학식 1로 표시되

는 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 제조하는 단계;

를 포함하는 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 F<sub>3</sub> 또는 SO<sub>3</sub>H이고,

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중에서 적어도 하나 이상은 SO<sub>3</sub>H이며,

상기 n은 50 내지 600의 정수이다.)

### 【청구항 18】

제17항에 있어서,

상기 부분 불소화 페놀계 고분자는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀인 것인 공중합체의 제조방법.

### 【청구항 19】

제17항에 있어서,

상기 술폰산 고분자는 염화술폰산, 플루오로술폰산, 톨루엔술폰산 및 벤젠술폰산



폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 공중합체의 제조방법.

**【청구항 20】**

제1항의 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 캐스팅 용액을 제조하는 단계;

나피온막의 일면 또는 양면에 상기 캐스팅 용액을 코팅하여 고분자막이 형성된 복합막을 제조하는 단계; 및

상기 복합막을 건조하는 단계;

를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법.

**【청구항 21】**

제20항에 있어서,

상기 복합막을 제조하는 단계는 나피온막의 양면에 상기 캐스팅 용액을 코팅하여 고분자막을 형성하고,

상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 술폰화도가 12 내지 16%이고,

상기 고분자막은 코팅 두께가 95 내지 110 nm이고,

상기 고분자막의 코팅량은 상기 복합막 100 중량%에 대하여 0.8 내지 1.2 중량%인 것인 이온 교환막용 복합막의 제조방법.

**【청구항 22】**

나피온 고분자 및 제1항의 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 복합막으로 제조하는 단계;

를 포함하는 이온 교환막용 복합막의 제조방법.

**【청구항 23】**

제22항에 있어서,

상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체는 술폰화도가 12 내지 16%이고,

상기 복합막은 나피온막에 함침된 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체가 함침된 구조로 이루어지고,

상기 복합막은 상기 나피온막 100 중량%에 대하여 상기 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체 2.8 내지 3.2 중량%를 포함하는 것인 이온 교환막용 복합막의 제조방법.

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 술폰화된 폴리에테르술폰 공중합체, 이를 포함하는 이온 교환막용 복합막, 상기 복합막을 포함하는 이온 교환막, 상기 이온 교환막을 포함하는 연료 전지, 상기 공중합체의 제조방법 및 상기 이온 교환막용 복합막의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 공중합체는 부분 불소화 페놀계 고분자와 비스-(4-플루오로페닐)-설포닐을 중합하여 랜덤형 폴리에테르술폰(PES)을 합성한 후 이를 술폰화하여 공중합체를 합성함으로써 불소 원자를 부분적으로 도입하여 나피온(Nafion)과의 친화력을 극대화하고, 술폰화 반응을 통해 향상된 수소이온 전도도를 부여하면서도 술폰화도를 최소화하여 함수율 및 산화 안정성을 향상시킬 수 있다.

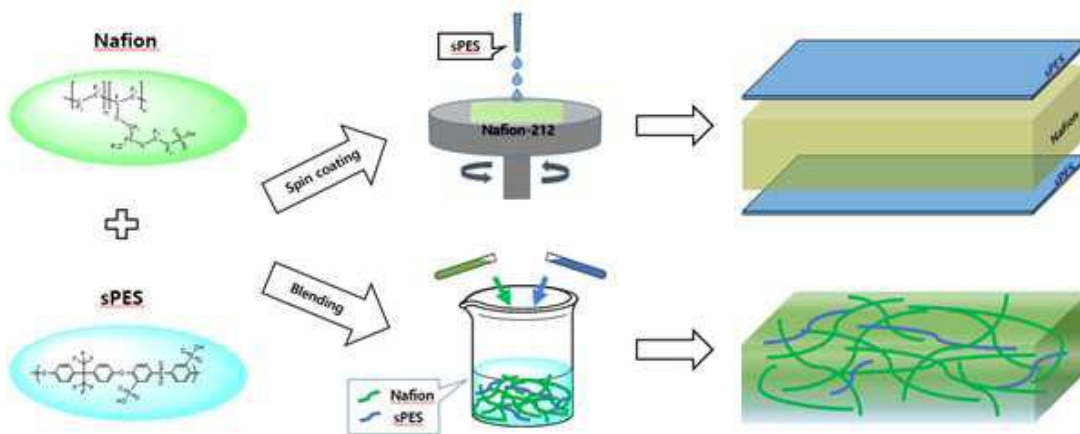
또한 본 발명에 따른 이온 교환막용 복합막은 나피온 대비 낮은 수소 투과도를 가지면서도 우수한 수소이온 전도도 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 나피온과 공중합체 간의 친화력을 증대시켜 상분리 또는 스웰링 현상 없이 균일한 복합막을 형성할 수 있다. 나아가 이를 연료전지에 적용 시 전지의 성능 및 수명특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

### 【대표도】

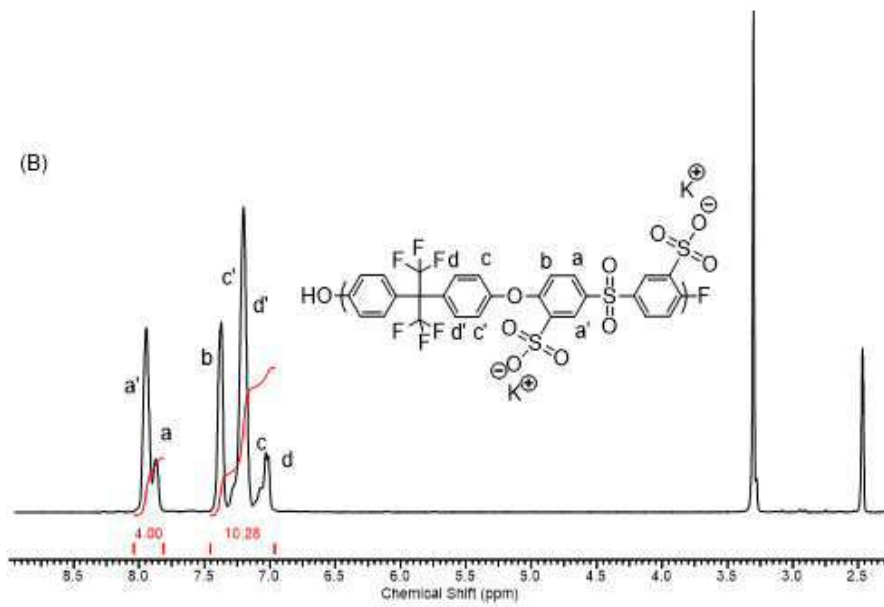
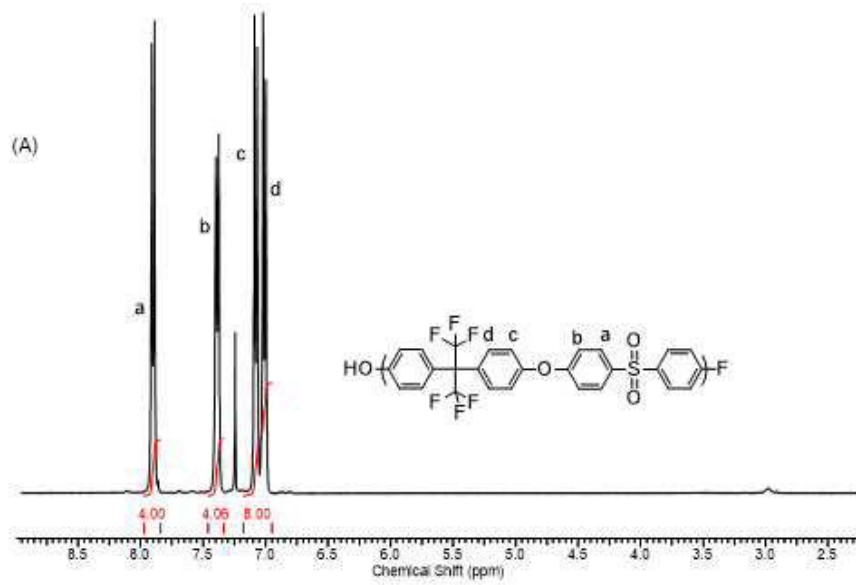
도 1

【도면】

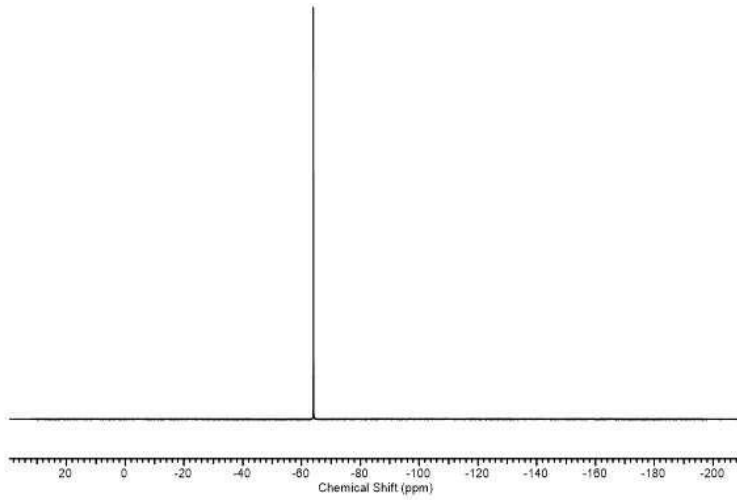
【도 1】



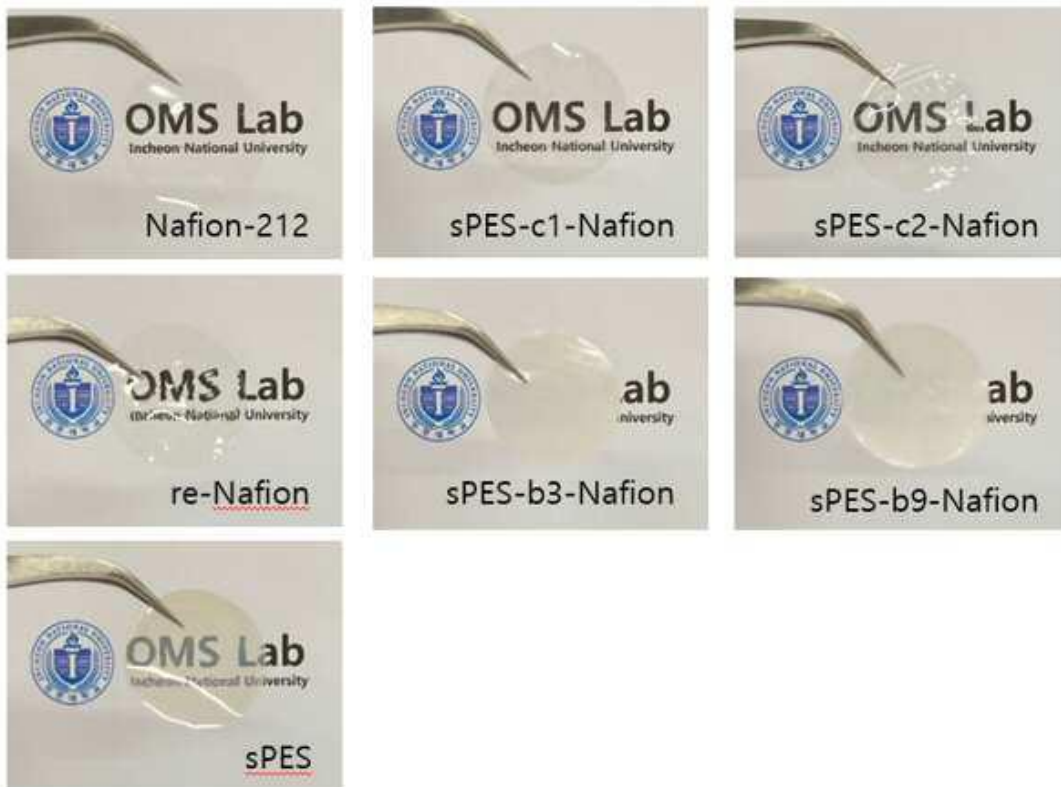
## 【도 2】



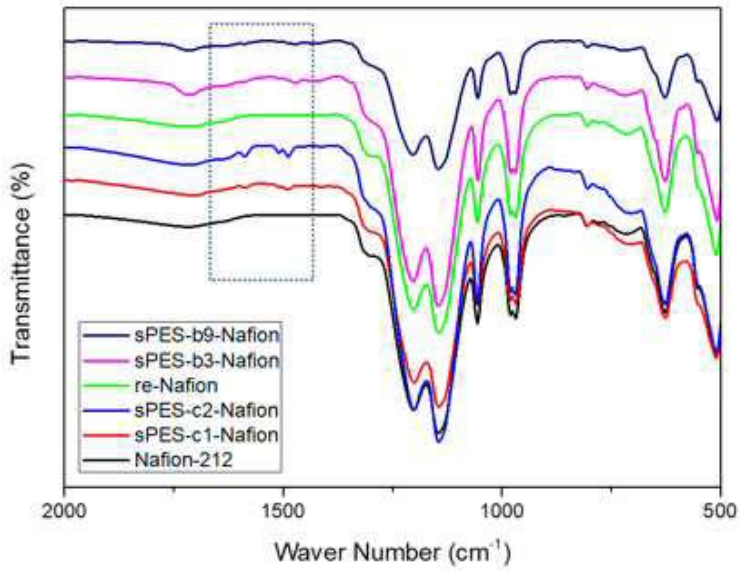
【도 3】



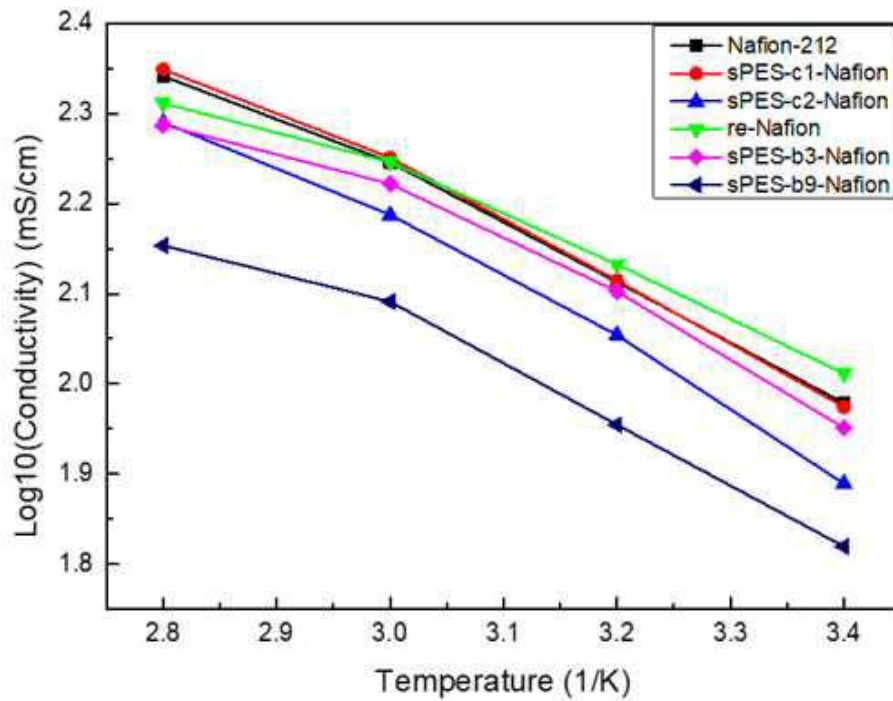
【도 4】



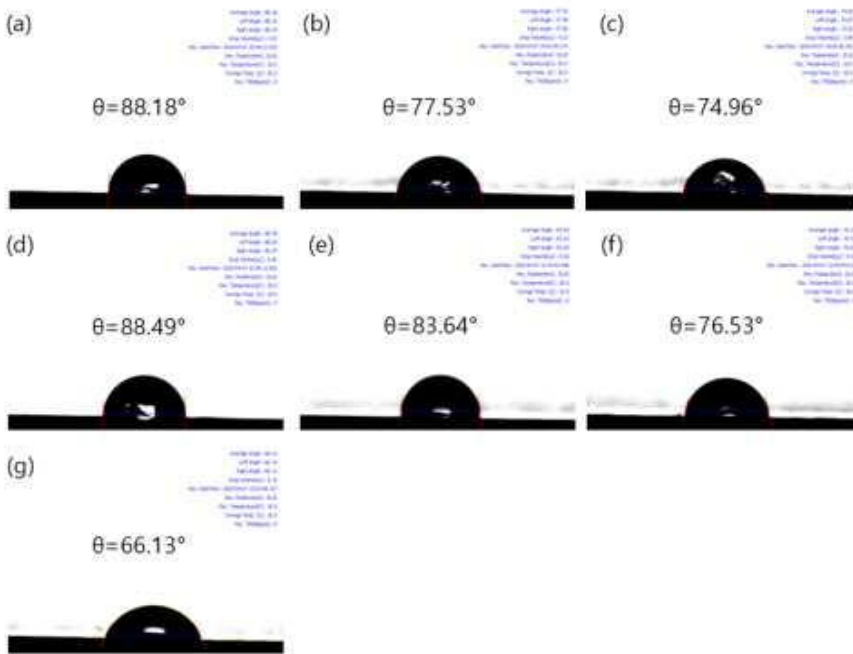
【도 5】



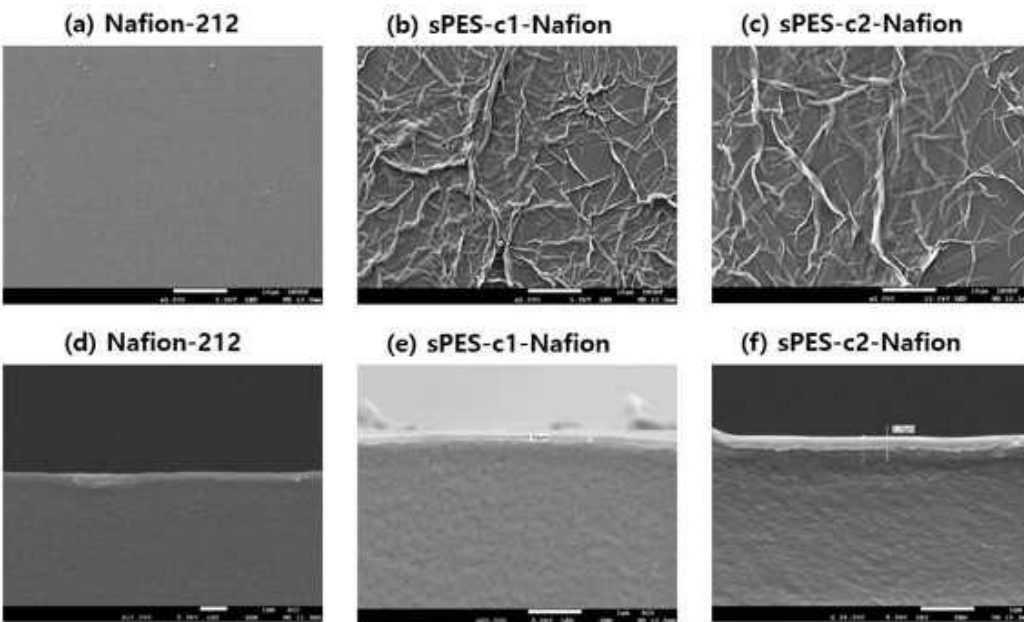
【도 6】



【도 7】

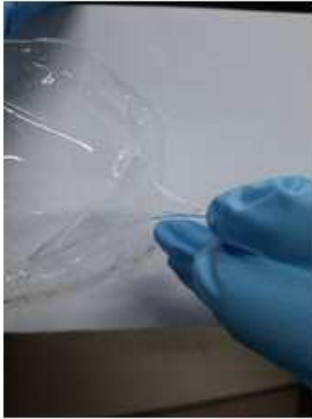


【도 8】

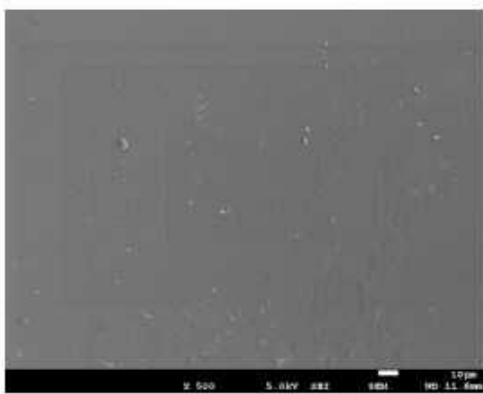




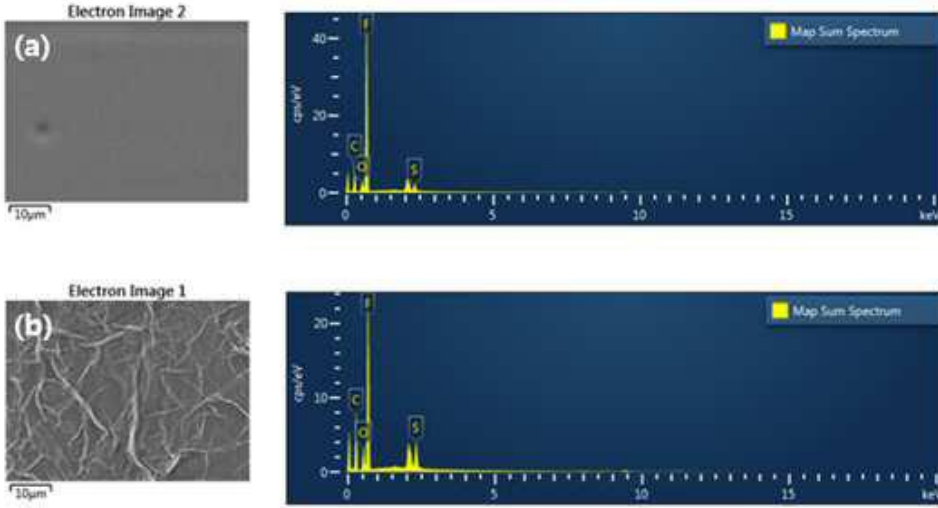
【도 9】



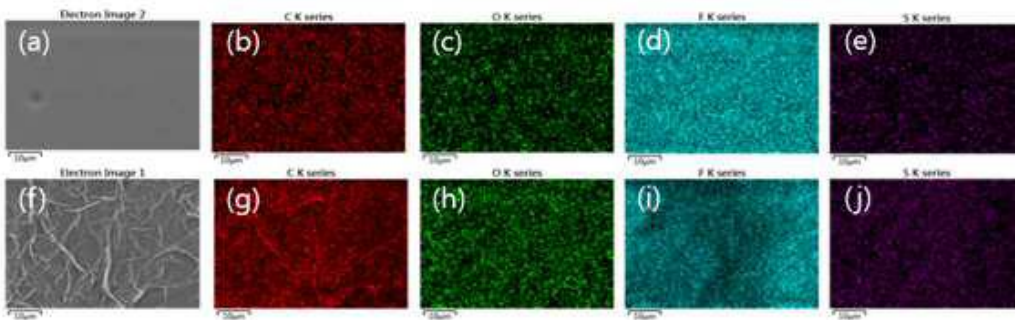
【도 10】



【도 11】



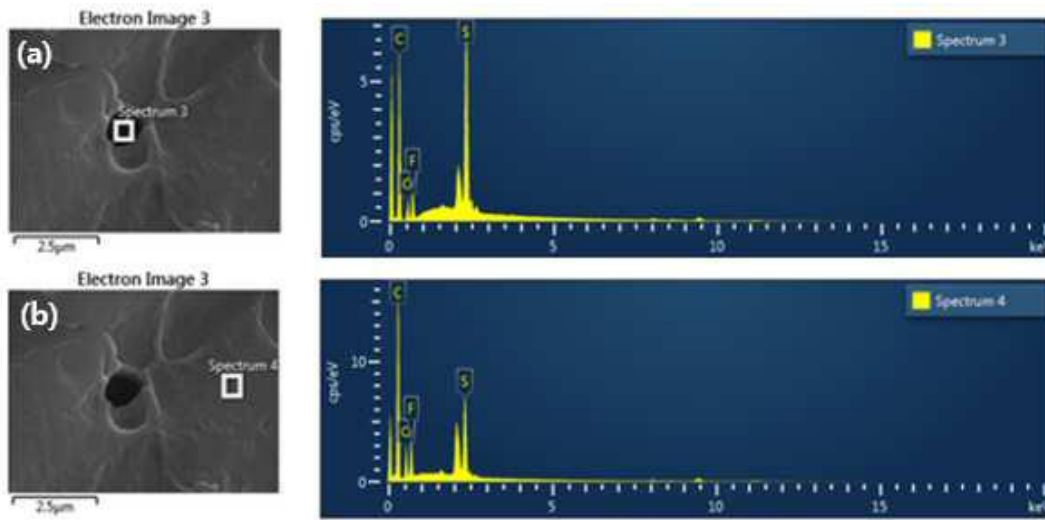
【도 12】



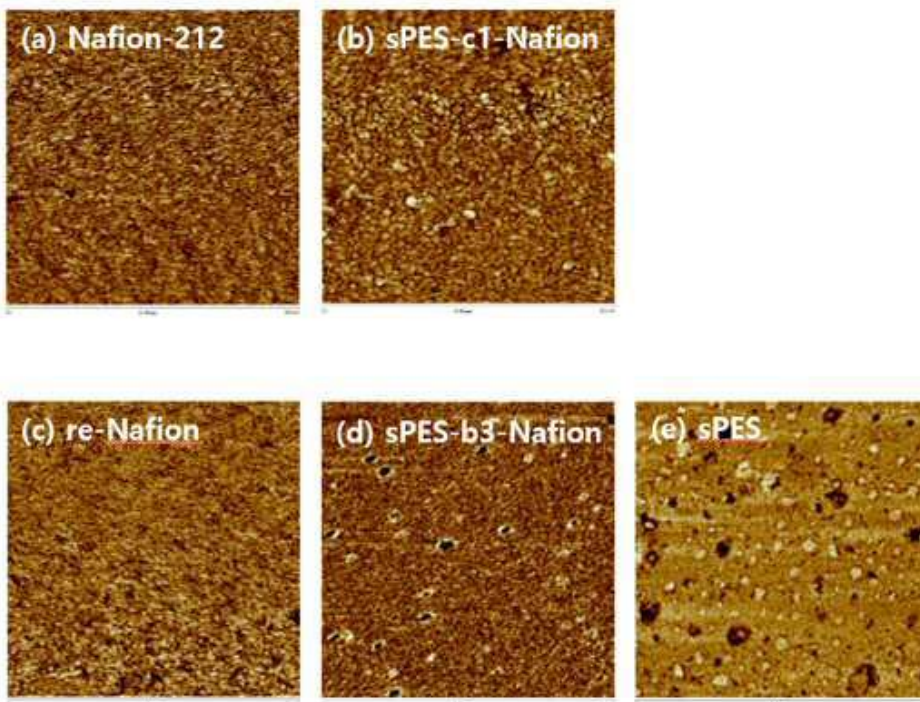
【도 13】



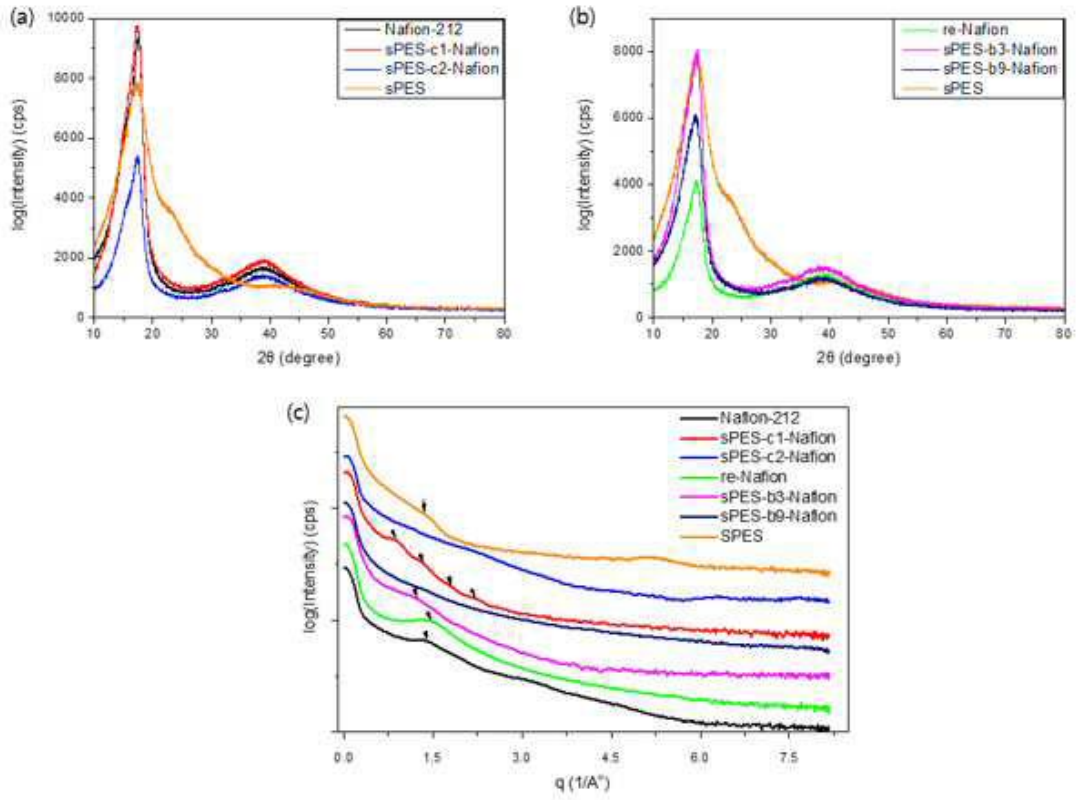
【도 14】



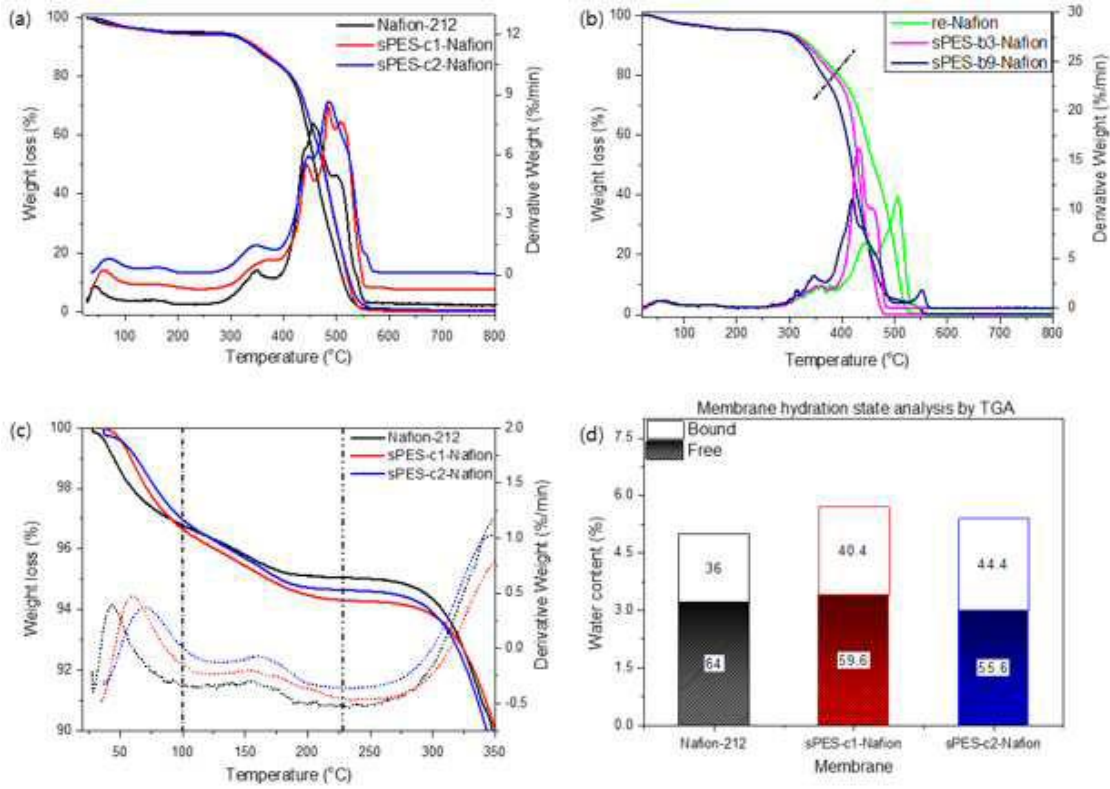
【도 15】



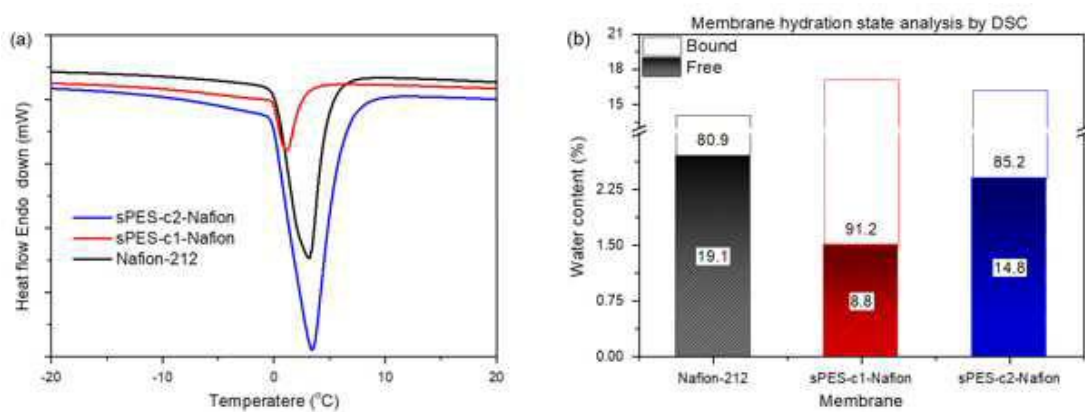
【도 16】



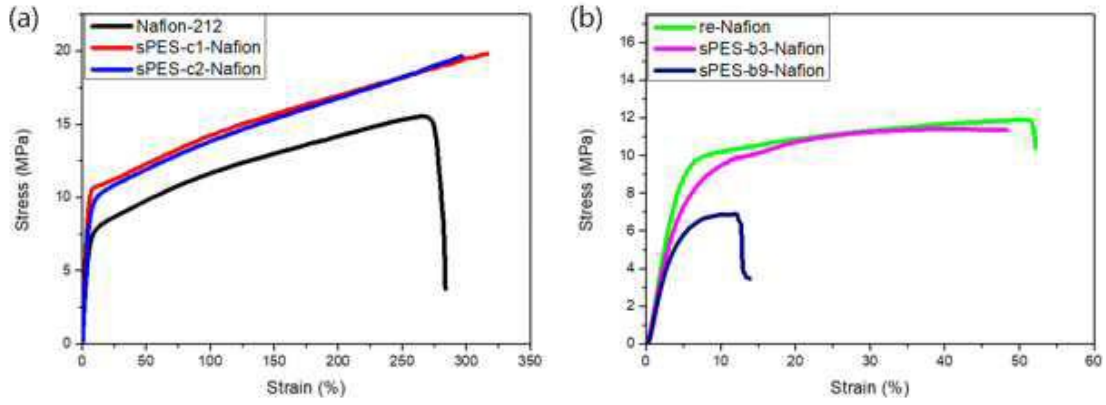
【도 17】



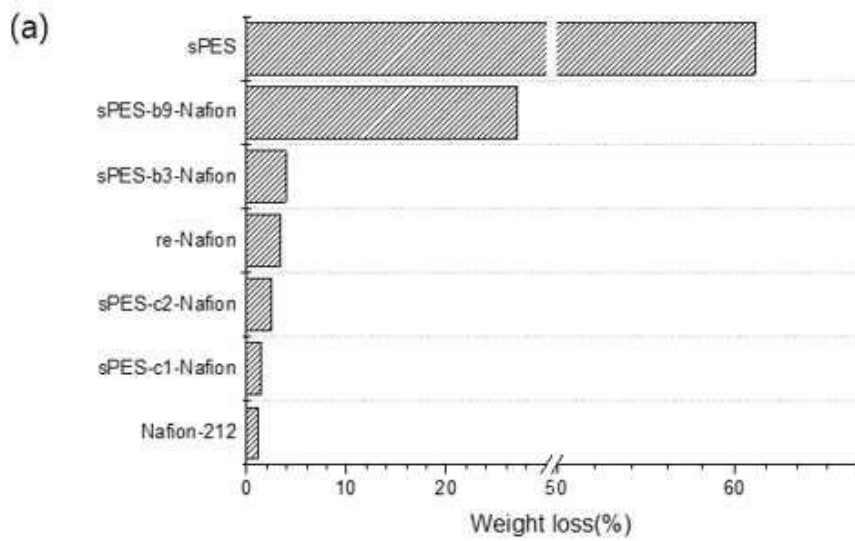
【도 18】



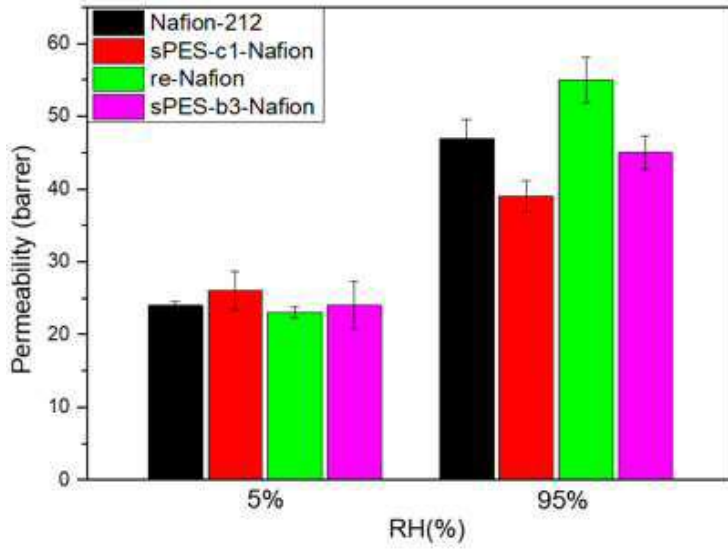
【도 19】



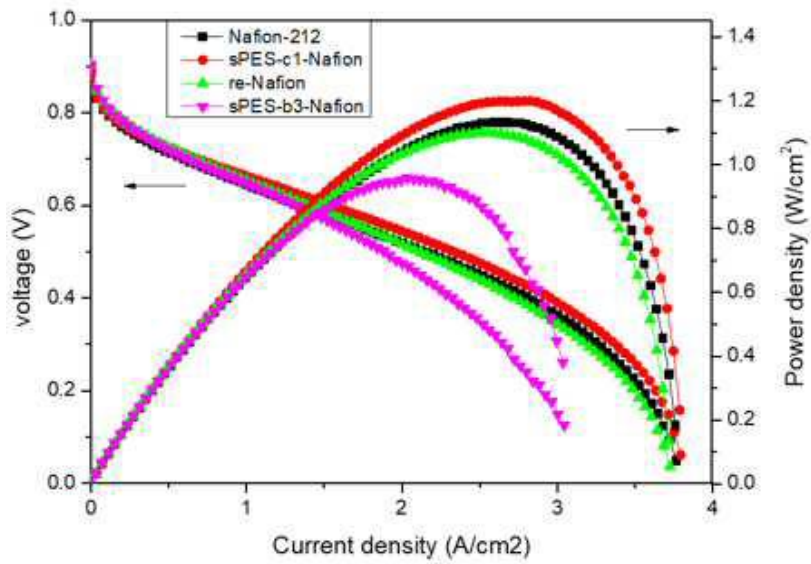
【도 20】



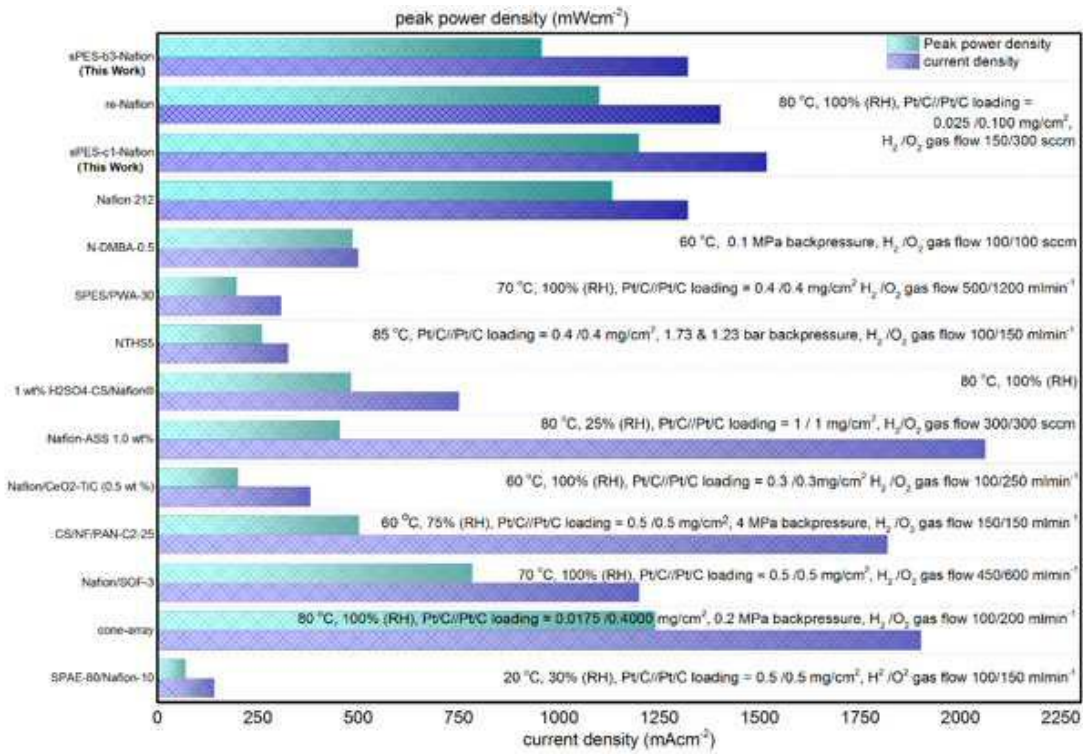
【도 21】



【도 22】



【도 23】



【도 24】

