



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0131030  
(43) 공개일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 309/68 (2006.01) C07C 309/69 (2006.01)  
C08J 5/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07C 309/68 (2013.01)  
C07C 309/69 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0062151

(22) 출원일자 2016년05월20일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

유윤아

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한중진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

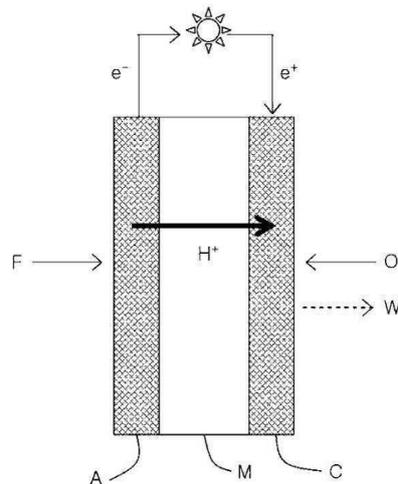
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 불소계 화합물 및 이를 이용한 고분자 전해질막

(57) 요약

본 명세서는 불소계 화합물 및 이를 이용한 고분자 전해질막, 이를 포함하는 막-전극 접합체 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 75/0209* (2013.01)  
*C08G 75/0218* (2013.01)  
*C08G 75/0222* (2013.01)  
*C08J 5/2225* (2013.01)  
*H01M 8/1004* (2013.01)  
*H01M 8/1039* (2013.01)  
*H01M 8/188* (2013.01)  
*Y02E 60/521* (2013.01)  
*Y02E 60/528* (2013.01)

**김유진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(72) 발명자

**장용진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김영제**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10043787
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명	에너지 저장 레독스 플로우 전지(RFB)용 선택적 이온전달 소재 개발
기여율	1/1
주관기관	(주)LG화학
연구기간	2012.11.01 ~ 2016.05.19

---

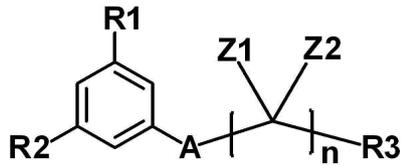
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

R1 및 R2는 각각 독립적으로 할로젠기이고,

A는 O 또는 NR4이고,

Z1 및 Z2는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

R3는  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^-M^+$ ,  $-COOH$ ,  $-COO^-M^+$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-PO_3H^-M^+$ ,  $-PO_3^{2-}2M^+$ ,  $-O(CF_2)_qSO_3H$ ,  $-O(CF_2)_qSO_3^-M^+$ ,  $-O(CF_2)_qCOOH$ ,  $-O(CF_2)_qCOO^-M^+$ ,  $-O(CF_2)_qPO_3H_2$ ,  $-O(CF_2)_qPO_3H^-M^+$ ,  $-O(CF_2)_qPO_3^{2-}2M^+$  또는 하기 화학식 2로 표시되고,

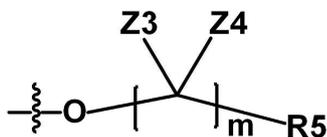
q는 1 내지 6의 정수이고,

M은 1족 원소이며,

R4는 H,  $CH_3$ ,  $(CF_2)_oSO_3H$  또는  $(CF_2)_pCO_2H$ 이고,

n, o 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

Z3 및 Z4는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

R5는  $SO_3H$  또는  $CO_2H$ 이고,

m은 1 내지 10의 정수이다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 R1 및 R2는 F인 것을 특징으로 하는 불소계 화합물.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

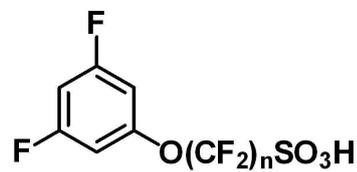
상기 Z1 내지 Z4는 각각 독립적으로, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 불소계 화합물.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-4 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소계 화합물:

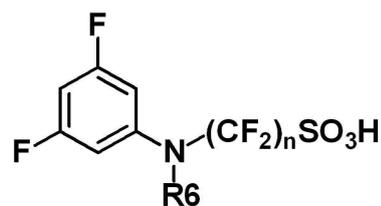
[화학식 1-1]



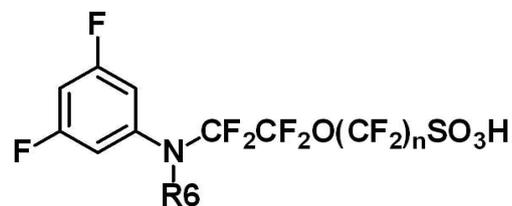
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-4에 있어서,

R6은 H, CH<sub>3</sub>, (CF<sub>2</sub>)<sub>o</sub>SO<sub>3</sub>H 또는 (CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>H이고,

n, o 및 p는 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

**청구항 5**

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 불소계 화합물로부터 유래된 단위를 포함하는 중합체.

**청구항 6**

청구항 5에 있어서,

상기 중합체는 상기 불소계 화합물로부터 유래된 단위를 1 몰% 내지 50 몰%를 포함하는 것인 중합체.

**청구항 7**

청구항 5에 있어서,

상기 중합체의 중량평균분자량은 500 g/mol 내지 5,000,000 g/mol 인 것인 중합체.

**청구항 8**

청구항 5에 있어서,

상기 중합체는 브랜처를 더 포함하는 것인 중합체.

**청구항 9**

청구항 5에 있어서,

상기 중합체는 랜덤 중합체 또는 블록 중합체인 것인 중합체.

**청구항 10**

청구항 5의 중합체를 포함하는 고분자 전해질막.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

상기 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.01 S/cm 내지 0.5 S/cm 인 것인 고분자 전해질막.

**청구항 12**

청구항 10에 있어서,

상기 고분자 전해질막의 이온교환용량(IEC) 값은 0.01 mmol/g 내지 5 mmol/g 인 것인 고분자 전해질막.

**청구항 13**

청구항 10에 있어서,

상기 고분자 전해질막의 두께는 1  $\mu$ m 내지 500  $\mu$ m 인 것인 고분자 전해질막.

**청구항 14**

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 구비된 청구항 9의 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체.

**청구항 15**

2 이상의 청구항 14에 따른 막-전극 접합체;

상기 막-전극 접합체들 사이에 구비되는 바이폴라 플레이트를 포함하는 스택;

상기 스택으로 연료를 공급하는 연료공급부; 및

상기 스택으로 산화제를 공급하는 산화제공급부를 포함하는 고분자 전해질형 연료전지.

**청구항 16**

양극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀;

음극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀; 및

상기 양극 셀과 상기 음극 셀 사이에 구비되는 청구항 10의 고분자 전해질막을 포함하는 레독스 플로우 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 명세서는 불소계 화합물 및 이를 이용한 고분자 전해질막에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고체 고분자형 연료전지(이하, 경우에 따라 「연료전지」라고 한다)는 연료 가스(예컨대, 수소를 들 수 있다)와 산소의 화학적 반응에 의해 발전시키는 발전 장치로, 차세대 에너지의 하나로서 전기 기기 산업이나 자동차 산업 등의 분야에서 크게 기대되고 있다. 연료 전지는 2개의 촉매층과, 이들 2개의 촉매층에 끼워진 고분자 전해질막을 기본 단위로 하여 구성되어 있다.

[0003] 전형적인 연료전지로서, 수소를 연료 가스로서 이용하는 연료전지의 발전 메커니즘을 간단히 설명하면, 한쪽의 촉매층에서 수소가 이온화되어 수소 이온이 생성되고, 생성된 수소 이온이 고분자 전해질막을 통해 다른 쪽의 촉매층에 전도(이온전도)되며, 여기서 산소와 반응하여 물을 형성한다. 이때, 2개의 촉매층을 외부 회로에 접속하고 있으면, 전류가 흘러 외부 회로에 전력이 공급된다. 고분자 전해질막의 이온 전도는, 고분자 전해질막 중에 있는 친수성 채널을 통해 물의 이동과 함께 이온이 이동함으로써 발생되기 때문에, 효율적으로 이온 전도를 발생시키기 위해서는 고분자 전해질막을 습윤 상태로 하는 것이 필요하게 된다. 이러한 발전 메커니즘에 의해, 연료 전지를 구성하는 고분자 전해질막은 상기 연료 전지의 기동·정지에 따라 그의 습윤 상태가 변화되게 된다. 이와 같이 고분자 전해질막의 습윤 상태가 변화되면, 고분자 전해질막은 흡수·건조에 의해 팽윤과 수축이 교대로 생기게 되어 고분자 전해질막과 촉매층의 계면이 미시적으로 파괴되는 불량량이 생기는 경우가 있다. 또한, 심한 경우에는 연료전지의 고장으로 이어진다.

[0004] 따라서, 연료 전지에 사용되는 고분자 전해질막으로서는, 흡수 건조에 따르는 팽윤 수축(흡수 치수 변화)을 보다 저감할 수 있을 정도의 적은 흡수율로 효율적으로 이온 전도성을 발휘할 수 있는 것이 요구되고 있다.

[0005] 이와 관련하여, 불소계 모노머를 이용하여 이온 전도성을 효율적으로 발휘하는 기술이 개발되었으나, 이는 중합 과정에서 반응성이 현저히 떨어진다는 문제가 있다. 따라서, 중합과정에서 반응성을 높이면서 적은 흡수율로 효율적인 이온 전도성을 발휘할 수 있는 기술 개발이 시급한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허문헌 제10-2014-0145997호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

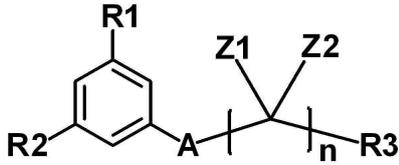
[0007] 본 명세서는 불소계 화합물 및 이를 이용한 고분자 전해질막을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 명세서는 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물을 제공한다.

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물:

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

상기 화학식 1에 있어서,

R1 및 R2는 각각 독립적으로 할로젠기이고,

A는 O 또는 NR<sub>4</sub>이고,

Z1 및 Z2는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

R3는  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}\text{2M}^+$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{COOH}$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{PO}_3\text{H}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{O}(\text{CF}_2)_q\text{PO}_3^{2-}\text{2M}^+$  또는 하기 화학식 2로 표시되고,

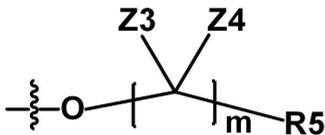
q는 1 내지 6의 정수이고,

M은 1족 원소이며,

R4는 H, CH<sub>3</sub>, (CF<sub>2</sub>)<sub>o</sub>SO<sub>3</sub>H 또는 (CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>H이고,

n, o 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

[화학식 2]



[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

상기 화학식 2에 있어서,

Z3 및 Z4는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

R5는 SO<sub>3</sub>H 또는 CO<sub>2</sub>H이고,

m은 1 내지 10의 정수이다.

본 명세서는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 불소계 화합물로부터 유래된 단위를 포함하는 중합체를 제공한다.

또한, 본 명세서는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.

또한, 본 명세서는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 구비된 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체를 제공한다.

또한, 본 명세서는 양극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀; 음극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀; 및 상기 양극 셀과 상기 음극 셀 사이에 구비되는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 레독

스 플로우 전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0031] 본 명세서의 불소계 화합물은 중합과정에서 반응성이 높아, 공정 효율을 높일 수 있다.
- [0032] 또한, 본 명세서의 불소계 화합물을 이용하여 제조된 고분자 전해질막은 친수성-소수성 상분리 구조를 용이하게 형성한다.
- [0033] 또한, 본 명세서의 불소계 화합물을 포함하는 고분자 전해질막은 상분리 구조를 제어함으로써 친수성 채널을 효율적으로 고분자 전해질막 중에 형성한다.
- [0034] 또한, 본 명세서의 불소계 화합물을 포함하는 고분자 전해질막은 이온 전도도가 우수하다.
- [0035] 또한, 본 명세서의 불소계 화합물을 포함하는 고분자 전해질막은 탄화수소계 화합물을 포함하는 고분자 전해질막에 비해 낮은 IEC에서 동등한 이온 전도도를 가질 수 있어 적은 흡수율을 가지면서 우수한 이온 전도도를 유지할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 고분자 전해질막을 포함하는 연료전지는 내구성 및 효율이 우수하다.
- [0037] 또한, 본 명세서의 불소계 화합물은 열적 및 화학적으로 안정하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 나타내는 개략적인 도면이다.
- 도 2는 연료전지용 막전극 집합체의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 3은 연료전지의 일 실시예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

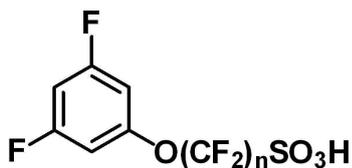
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0040] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0041] 본 명세서에서, 상기 "유래"란 화합물의 결합이 끊기거나, 치환기가 떨어져 나가면서 새로운 결합이 발생하는 것을 의미하며, 상기 화합물로부터 유래되는 단위는 중합체의 주쇄에 연결되는 단위를 의미할 수 있다. 상기 단위는 중합체 내 주쇄에 포함되어 중합체를 구성할 수 있다.
- [0042] 본 명세서에 있어서 '단위'란 단량체가 중합체에 포함되는 반복되는 구조로서, 단량체가 중합에 의하여 중합체 내에 결합된 구조를 의미한다.
- [0043] 본 명세서에 있어서 '단위를 포함'의 의미는 중합체 내의 주쇄에 포함된다는 의미이다.
- [0044] 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물을 제공한다.
- [0045] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 상기 R1 및 R2는 F, Cl, Br 또는 I일 수 있다.
- [0046] 또한, 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 R1 및 R2는 F 또는 Cl일 수 있다.
- [0047] 또한, 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 R1 및 R2는 F일 수 있다.
- [0048] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 A는 O 또는 NR4일 수 있다.
- [0049] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 R3는  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^+M^-$ ,  $-CO_2H$  또는 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0050] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R3는  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^+M^-$  또는 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0051] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R3는  $-SO_3H$  또는 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0052] 상기와 같이, 화학식 1 중 R3가  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^+M^-$  또는 상기 화학식 2로 표시되는 경우, 화학적으로 안정한 중합

체를 형성할 수 있다.

- [0053] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 M은 1족 원소이다.
- [0054] 본 명세서에서 1족 원소는 Li, Na 또는 K일 수 있다.
- [0055] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 R4는 H, CH<sub>3</sub>, (CF<sub>2</sub>)<sub>o</sub>SO<sub>3</sub>H 또는 (CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>H일 수 있다.
- [0056] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 및 화학식 2의 상기 Z1 내지 Z4는 각각 독립적으로, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0057] 또한, 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 및 화학식 2의 상기 Z1 내지 Z4는 각각 독립적으로 F일 수 있다.
- [0058] 본 명세서의 상기 불소계 화합물은 고분자 전해질막에 포함되는 경우, 상기 불소계 화합물의 상기 Z1 내지 Z4가 각각 독립적으로 할로젠 원소(F, Cl, Br, I)이면, 전자를 잘 끌어 수소이온의 이동을 용이하게 할 수 있으며, 고분자 전해질막의 구조를 강화할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 Z1 내지 Z4가 F인 경우, 상기 장점이 극대화될 수 있다.
- [0059] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 n은 0 이상 5 이하의 정수일 수 있다.
- [0060] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 o는 0 이상 5 이하의 정수일 수 있다.
- [0061] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 p는 0 이상 5 이하의 정수일 수 있다.
- [0062] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 n이 2 이상의 정수인 경우, 2 이상의 괄호 내의 구조는 서로 동일하거나 상이하다.
- [0063] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2의 m은 0 이상 5 이하의 정수일 수 있다.
- [0064] 본 명세서의 일 구현예에 따르면 상기 화학식 2의 m이 2 이상의 정수인 경우, 2 이상의 괄호 내의 구조는 서로 동일하거나 상이하다.
- [0065] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2의 탄소와 산소로 이루어진 체인(chain)은 고분자 전해질막의 상분리 현상을 용이하게 할 수 있는 역할을 할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2의 탄소와 산소로 이루어진 체인은 고분자 전해질막의 수소이온의 이동을 용이하게 하는 역할을 할 수 있다.
- [0067] 본 명세서에서 상기 화학식 1 중  $-\text{[CZ1Z2]}_n\text{-R3}$  구조와 벤젠고리의 링커로서 0 또는 NR<sub>4</sub>를 사용하는 경우, 상대적으로 0 또는 NR<sub>4</sub>의 경우 전자주개성질(electron donating character)을 가지나, 0 또는 NR<sub>4</sub>에 연결된  $-\text{[CZ1Z2]}_n\text{-R3}$ 에 의하여, 전자끌개 성질(electron withdrawing character)을 가지게 된다. 따라서, 벤젠 고리에서 0 또는 NR<sub>4</sub>를 기준으로 1, 3으로 중합체 내에 연결되는 위치가 구비되는 경우에는 중합성이 향상되어, 높은 분자량의 중합체의 형성이 용이하고, 안정한 중합체를 제공할 수 있는 이점이 있다.
- [0068] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0069] [화학식 1-1]



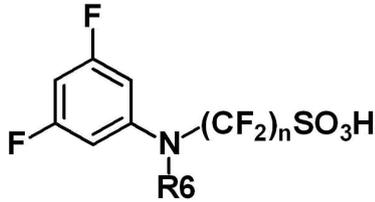
[0070]

[0071] [화학식 1-2]



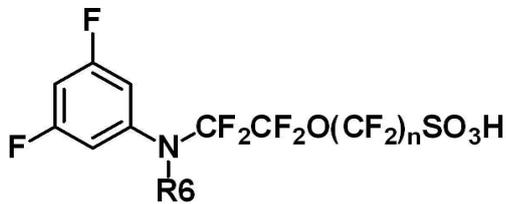
[0072]

[0073] [화학식 1-3]



[0074]

[0075] [화학식 1-4]

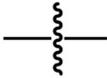


[0076]

[0077] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-4에 있어서,

[0078] R6은 H, CH3, (CF2)oSO3H 또는 (CF2)pCO2H이고,

[0079] n, o 및 p는 상기에서 정의한 바와 같다.

[0080] 본 명세서에 있어서,  는 인접한 치환기 또는 중합체의 주쇄와 결합함을 의미한다.

[0081] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래되는 단위를 1 몰% 내지 50 몰%를 포함한다. 구체적으로 본 명세서의 하나의 실시상태에 있어서, 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 단위만을 포함한다.

[0082] 또 다른 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래되는 단위 외에 다른 제2 단위를 더 포함할 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체가 제2 단위를 더 포함하는 경우에는 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래되는 단위의 함량은 5 몰% 내지 65 몰%인 것이 바람직하다.

[0083] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래되는 단위는 분리막의 이온 전도도를 조절하는 역할을 한다.

[0084] 또 다른 실시상태에 따른 상기 제2 단위는 중합체의 기계적 강도를 향상시키는 단위 중에서 선택될 수 있으며, 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 단위라면 그의 종류를 한정하지 않는다.

[0085] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체의 중량평균분자량은 500 g/mol 내지 5,000,000 g/mol 이다. 상기 중합체의 중량평균 분자량이 상기의 범위인 경우에는 상기 중합체를 포함하는 전해질막의 기계적인 물성이 저하되지 않으며, 적절한 고분자의 용해도를 유지하여, 전해질막의 제조가 용이할 수 있다. 더욱 구체적으로는 500 g/mol 내지 2,000,000 g/mol 이다.

[0086] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 불소계 화합물로부터 유래된 단위를 포함하는 중합체는 랜덤 중합체 또는 블록 중합체이다.

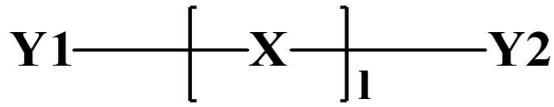
[0087] 본 명세서의 하나의 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래되는 단위와 상기

제2 단위는 랜덤 중합체를 구성할 수 있다.

- [0088] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 블록 중합체일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 블록 중합체는 친수성 블록 및 소수성 블록을 포함하고, 상기 친수성 블록은 상기 불소계 화합물로부터 유래된 단위를 포함할 수 있다.
- [0089] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 블록 중합체 내에서 상기 친수성 블록과 소수성 블록은 1:0.1 내지 1:10의 몰비율로 포함된다. 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 블록 중합체 내에서 상기 친수성 블록과 소수성 블록은 1:0.1 내지 1:2의 몰비율로 포함된다. 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 블록 중합체 내에서 상기 친수성 블록과 소수성 블록은 1:0.8 내지 1:1.2의 몰비율로 포함된다. 이 경우, 블록 중합체의 이온 전달 능력을 상승시킬 수 있다.
- [0090] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 친수성 블록 내에서 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래된 단위는 상기 친수성 블록을 기준으로 0.01 몰% 내지 100몰% 포함된다.
- [0091] 본 명세서의 하나의 실시상태에 있어서, 상기 친수성 블록의 수평균 분자량은 1,000 g/mol 내지 300,000 g/mol 이다. 구체적인 실시상태에 있어서, 2,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 이다. 또 다른 실시상태에 있어서, 2,500 g/mol 내지 50,000 g/mol 이다.
- [0092] 본 명세서의 하나의 실시상태에 있어서, 상기 소수성 블록의 수평균 분자량은 1,000 g/mol 내지 300,000 g/mol 이다. 구체적인 실시상태에 있어서, 2,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 이다. 또 다른 실시상태에 있어서, 2,500 g/mol 내지 50,000 g/mol 이다.
- [0093] 본 명세서의 실시상태에 따라, 블록 중합체인 경우에는 친수성 블록과 소수성 블록의 구획, 구분이 명확하여 상 분리(phase separation)가 용이하여, 이온 전달이 용이할 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 불소계 화합물로부터 유래된 단위를 포함하는 경우에는 친수성 블록과 소수성 블록의 구분이 더욱 명확하게 되어, 종래의 고분자보다 이온 전달 효과가 우수할 수 있다.
- [0094] 상기 블록 중합체란 하나의 블록과 상기 블록과 상이한 1 또는 2 이상의 블록이 서로 고분자의 주쇄로 연결되어 구성된 고분자를 의미한다.
- [0095] 본 명세서의 "친수성 블록"은 작용기로 이온 교환기를 갖는 블록을 의미한다. 여기서, 상기 작용기는  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^-M^+$ ,  $-COOH$ ,  $-COO^-M^+$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-PO_3H^-M^+$ ,  $-PO_3^{2-}2M^+$ ,  $-O(CF_2)_mSO_3H$ ,  $-O(CF_2)_mSO_3^-M^+$ ,  $-O(CF_2)_mCOOH$ ,  $-O(CF_2)_mCOO^-M^+$ ,  $-O(CF_2)_mPO_3H_2$ ,  $-O(CF_2)_mPO_3H^-M^+$  및  $-O(CF_2)_mPO_3^{2-}2M^+$ 로 이루어지는 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다. 여기서, M은 금속성 원소일 수 있다. 즉, 작용기는 친수성일 수 있다.
- [0096] 본 명세서의 상기 "이온 교환기를 갖는 블록"이란, 해당 블록을 구성하는 구조 단량체 1개당 있는 이온 교환기 수로 나타내어 평균 0.5개 이상 포함되어 있는 블록인 것을 의미하고, 구조 단량체 1개당 평균 1.0개 이상의 이온 교환기를 갖고 있으면 더 바람직하다.
- [0097] 본 명세서의 "소수성 블록"은 이온 교환기를 실질적으로 갖지 않는 상기 고분자 블록을 의미한다.
- [0098] 본 명세서의 상기 "이온 교환기를 실질적으로 갖지 않는 블록"이란, 해당 블록을 구성하는 구조 단량체 1개당 있는 이온 교환기수로 나타내어 평균 0.1개 미만인 블록인 것을 의미하고, 평균 0.05개 이하이면 보다 바람직하며, 이온 교환기를 전혀 갖지 않는 블록이면 더 바람직하다.
- [0099] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 브랜처를 더 포함한다.
- [0100] 본 명세서에서 브랜처란 중합체 사슬을 연결 또는 가교하는 역할을 한다.
- [0101] 본 명세서에서 상기 브랜처를 더 포함하는 중합체의 경우에는 브랜처가 직접 중합체의 주쇄를 구성할 수 있으며, 박막의 기계적 집적도를 향상시킬 수 있다. 예컨대, 본 발명의 브랜치된 중합체는 산 치환체(acid substituents)를 포함하지 않는 브랜치된 소수성 블록(branched hydrophobic block)과 산 치환체를 포함하는 브랜치된 친수 블록(branched hydrophilic block)을 중합함으로써 후처리 술폰화 반응(post-sulfonation)이나 술폰화된 중합체(sulfonated polymer)의 가교반응(cross-linking)을 실시하지 않고 브랜처(brancher)가 중합체의 주사슬을 직접 구성하며, 박막의 기계적 집적도를 유지시켜주는 소수 블록과 박막에 이온전도성을 부여하는 친수 블록이 교대로 화학적 결합으로 이어질 수 있다.

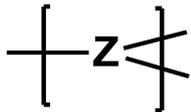
[0102] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 3의 화합물로부터 유래되는 브랜치 또는 하기 화학식 4로 표시되는 브랜치를 더 포함한다.

[0103] [화학식 3]



[0104]

[0105] [화학식 4]



[0106]

[0107] 화학식 3 및 4에 있어서,

[0108] X는 S; O; CO; SO; SO<sub>2</sub>; NR; 탄화수소계 또는 불소계 결합체이며,

[0109] R은 할로젠기로 치환된 방향족고리; 또는 할로젠기로 치환된 지방족 고리이고,

[0110] 1은 0 내지 100의 정수이며,

[0111] 1이 2 이상인 경우, 2 이상의 X는 서로 동일하거나 상이하고,

[0112] Y1 및 Y2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 히드록시기 및 할로젠기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 1 또는 2 이상 치환된 방향족고리; 또는 히드록시기 및 할로젠기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 1 또는 2 이상 치환된 지방족 고리이며,

[0113] Z는 3가의 유기기이다.

[0114] 본 명세서에서 상기 화학식 2의 화합물로부터 유래되는 브랜치는 상기 Y1 및 Y2 각각의 할로젠기로 치환된 방향족 고리; 또는 할로젠기로 치환된 지방족 고리 중 할로젠기가 방향족 고리 또는 지방족 고리에서 떨어져 나가면서, 브랜치로서 작용할 수 있다.

[0115] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 1은 3이상이다.

[0116] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X는 S이다.

[0117] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 X는 할로알킬기이다.

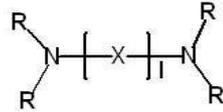
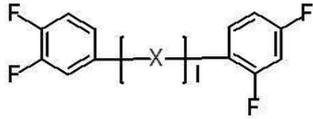
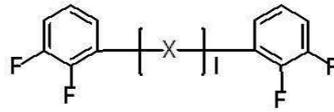
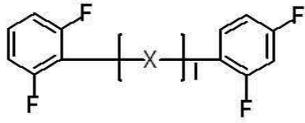
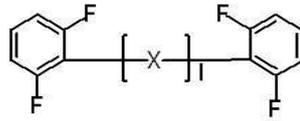
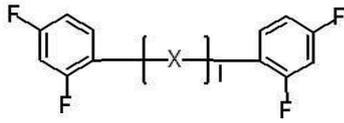
[0118] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 X는 NR이다.

[0119] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y1 및 Y2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠 치환 방향족 고리이다.

[0120] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y1 및 Y2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 불소 치환된 방향족 탄화수소고리이다.

[0121] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 Y1 및 Y2는 각각 불소 치환된 페닐기이다. 구체적으로 2,4-페닐, 2,6-페닐, 2,3-페닐, 3,4-페닐 등이 있으며 이를 한정하지 않는다.

[0122] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 구조 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

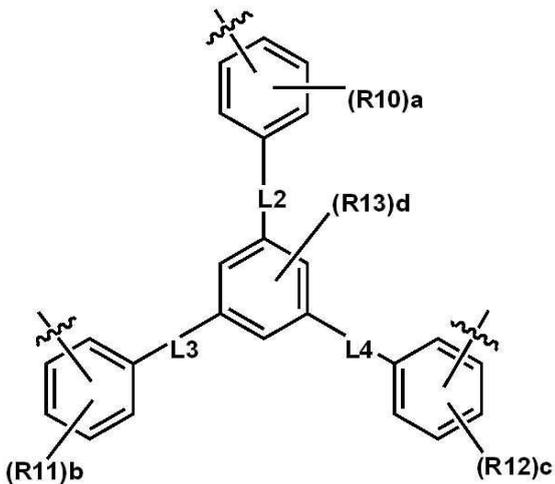


[0123]

[0124] 상기 구조에 있어서, X, 1 및 R은 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

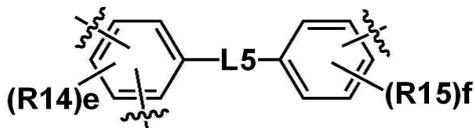
[0125] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 4의 Z는 하기 화학식 4-1 내지 4-4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0126] [화학식 4-1]



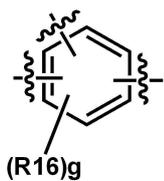
[0127]

[0128] [화학식 4-2]



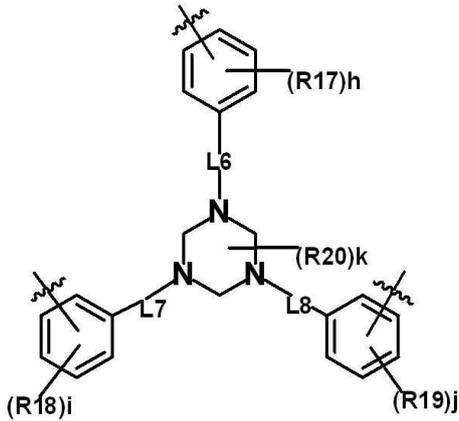
[0129]

[0130] [화학식 4-3]



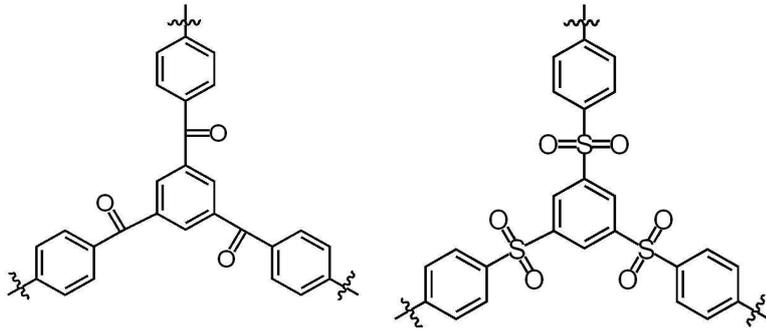
[0131]

[0132] [화학식 4-4]

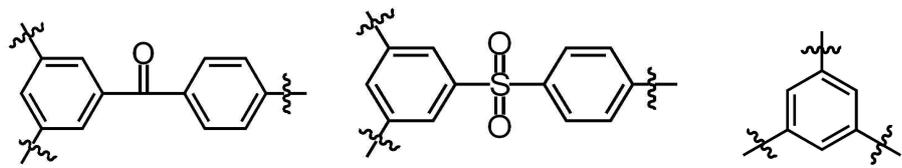


- [0133]
- [0134] 상기 화학식 4-1 내지 4-4에 있어서,
- [0135] L2 내지 L8은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; -S-; -O-; -CO-; 또는 -SO<sub>2</sub>-이고,
- [0136] R10 내지 R20은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,
- [0137] a, b, c, f, h, i 및 j는 각각 1 내지 4의 정수이며,
- [0138] d, e, g 및 k는 각각 1 내지 3의 정수이고,
- [0139] a, b, c, d, e, f, g, h, i, j 및 k가 각각 2 이상의 정수인 경우, 2 이상의 괄호내의 구조는 서로 동일하거나 상이하다.
- [0140] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 CO이다.
- [0141] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 L1은 SO<sub>2</sub>이다.
- [0142] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 L1은 S이다.
- [0143] 또 다른 실시상태에 있어서, 상기 L2는 CO이다.
- [0144] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 L2는 SO<sub>2</sub>이다.
- [0145] 또 다른 실시상태에 있어서, 상기 L2는 S이다.
- [0146] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L3는 CO이다.
- [0147] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 L3는 SO<sub>2</sub>이다.
- [0148] 또 다른 실시상태에 있어서, 상기 L3는 S이다.
- [0149] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L4는 CO이다.
- [0150] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 L4는 SO<sub>2</sub>이다.
- [0151] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L5는 직접결합이다.
- [0152] 또 하나의 실시상태에 있어서, L6는 직접결합이다.
- [0153] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L7은 직접결합이다.
- [0154] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R10 내지 R20은 수소이다.
- [0155] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R16은 할로젠기이다.
- [0156] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 R16은 불소이다.

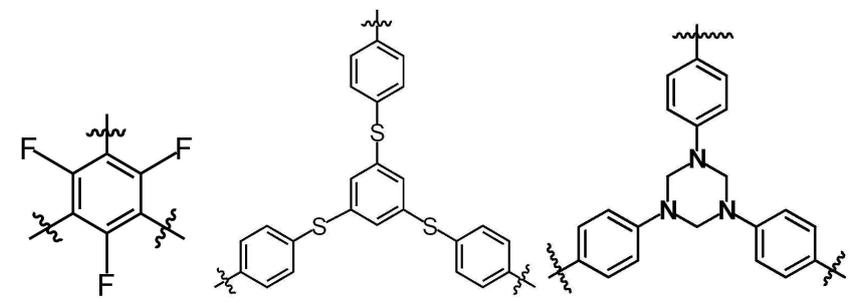
[0157] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 3 또는 4로 표시되는 브랜치는 하기 구조 중 어느 하나로 표시될 수 있다.



[0158]



[0159]



[0160]

[0161] 본 명세서의 상기 치환기들의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0162] 본 명세서에서 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0163] 본 명세서에서 탄화수소계는 탄소와 수소로만 이루어진 유기 화합물을 의미하며, 직쇄, 분지쇄, 환형 탄화수소 등이 있으며, 이를 한정하지 않는다. 또한, 단일 결합, 이중결합 또는 삼중결합을 포함할 수 있으며 이를 한정하지 않는다.

[0164] 본 명세서에서 불소계 결합체는 상기 탄화수소계에서 탄소-수소 결합이 일부 또는 전부가 불소로 치환된 것을 의미한다.

[0165] 본 명세서에서 상기 방향족 고리는 방향족 탄화수소고리 또는 방향족 헤테로고리일 수 있으며, 단환 또는 다환일 수 있다.

[0166] 구체적으로 방향족 탄화수소고리로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등의 단환식 방향족 및 나프틸기, 비나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오란텐(fluoranthene)기 등의 다환식 방향족 등이 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0167] 본 명세서에서 방향족 헤테로고리는 상기 방향족 탄화수소고리에서 탄소원자 대신에 헤테로 원자 예컨대, O, S, N, Se 등을 1 이상 포함하는 구조를 의미한다. 구체적으로 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지

닐기 및 디벤조플라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

- [0168] 본 명세서에서 상기 지방족 고리는 지방족 탄화수소고리 또는 지방족 헤테로고리일 수 있으며, 단환 또는 다환일 수 있다. 상기 지방족 고리의 예시로는 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등이 있으며 이를 한정하지 않는다.
- [0169] 본 명세서에서 유기기로는 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴기, 아랄킬기 등을 들 수 있다. 이 유기기는 상기 유기기 중에 헤테로 원자 등의 탄화수소기 이외의 결합이나 치환기를 포함하고 있어도 된다. 또한, 상기 유기기는 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 된다.
- [0170] 본 명세서에서 3가의 유기기란 유기 화합물에 결합 위치가 3개 있는 3가기를 의미한다.
- [0171] 또한, 상기 유기기는 환상구조를 형성할 수도 있으며, 환상 구조를 형성할 수도 있으며, 발명의 효과가 손상되지 않는한 헤테로 원자를 포함하여 결합을 형성할 수 있다.
- [0172] 구체적으로 산소 원자, 질소 원자, 규소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 결합을 들 수 있다. 구체예로는, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 카르보닐 결합, 티오카르보닐 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 우레탄 결합, 이미노 결합( $-N=C(-A)-$ ,  $-C(=NA)-$ : A은 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다), 카보네이트 결합, 설포닐 결합, 설피닐 결합, 아조 결합 등을 들 수 있으며, 이를 한정하지 않는다.
- [0173] 상기 환상 구조로는 전술한 방향족 고리, 지방족고리 등이 있을 수 있으며, 단환 또는 다환일 수 있다.
- [0174] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분기쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 헵틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0175] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분기쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스티베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [0176] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 특히 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등이 있으나, 이를 한정하지 않는다.
- [0177] 또한, 본 명세서는 전술한 중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 제공한다.
- [0178] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 화합물로부터 유래된 단량체를 포함하는 중합체를 포함하는 경우에는 높은 기계적 강도와 높은 이온 전도도를 갖으며, 전해질막의 상분리 현상을 용이하게 할 수 있다.
- [0179] 본 명세서에서 "전해질막"은 이온을 교환할 수 있는 막으로서, 막, 이온교환막, 이온전달막, 이온 전도성 막, 분리막, 이온교환 분리막, 이온전달 분리막, 이온 전도성 분리막, 이온 교환 전해질막, 이온전달 전해질막 또는 이온 전도성 전해질막 등을 포함한다.
- [0180] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막은 상기 불소계 화합물로부터 유래된 단량체를 포함하는 중합체를 포함하는 것을 제외하고, 당 기술분야에 알려진 재료 및/또는 방법을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0181] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.01 S/cm 이상 0.5 S/cm 이하이다. 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.01 S/cm 이상 0.3 S/cm 이하이다.
- [0182] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 전해질막의 이온 전도도는 가습 조건에서 측정될 수 있다. 본 명세서에서 가습 조건이란 상대 습도(RH) 10% 내지 100%를 의미할 수 있다.
- [0183] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 전해질막의 이온교환용량(IEC) 값은 0.01 mmol/g 내지 5.0 mmol/g이다. 상기 이온교환용량값의 범위를 갖는 경우에는 상기 고분자 전해질막에서의 이온 채널이 형성되고, 중합체가 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0184] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 전해질막의 두께는 1  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 범위 두께의 고분자 전해질막은 전기적 쇼트(Electric Short) 및 전해질 물질의 크로스오버(Cross Over)를 저하시키고, 우수한 양이온 전도도 특성을 나타낼 수 있다.
- [0185] 본 명세서는 또한, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 구비된 전술한 고분자 전해질막을 포

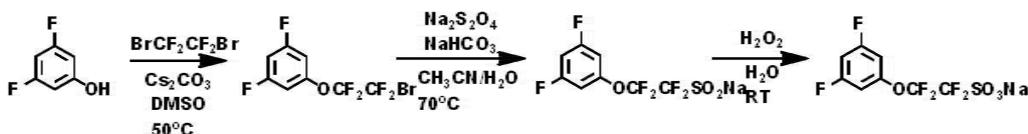
합하는 막-전극 집합체를 제공한다.

- [0186] 막-전극 집합체(MEA)는 연료와 공기의 전기화학 촉매 반응이 일어나는 전극(캐소드와 애노드)과 수소 이온의 전달이 일어나는 고분자 막의 집합체를 의미하는 것으로서, 전극(캐소드와 애노드)과 전해질막이 접착된 단일의 일체형 유니트(unit)이다.
- [0187] 본 명세서의 상기 막-전극 집합체는 애노드의 촉매층과 캐소드의 촉매층이 전해질막에 접촉하도록 하는 형태로서, 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 상기 캐소드; 애노드; 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 밀착시킨 상태에서 100 내지 400℃로 열압착하여 제조될 수 있다.
- [0188] 애노드 전극은 애노드 촉매층과 애노드 기체확산층을 포함할 수 있다. 애노드 기체확산층은 다시 애노드 미세 기공층과 애노드 전극 기재를 포함할 수 있다.
- [0189] 캐소드 전극은 캐소드 촉매층과 캐소드 기체확산층을 포함할 수 있다. 캐소드 기체확산층은 다시 캐소드 미세 기공층과 캐소드 전극 기재를 포함할 수 있다.
- [0190] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지에 있어서, 전기를 발생시키는 가장 기본적인 단위는 막 전극 집합체(MEA)인데, 이는 전해질막(100)과 이 전해질막(100)의 양면에 형성되는 애노드(200a) 및 캐소드(200b) 전극으로 구성된다. 연료전지의 전기 발생 원리를 나타낸 도 1을 참조하면, 애노드(200a)에서는 수소 또는 메탄올, 부탄과 같은 탄화수소 등의 연료의 산화 반응이 일어나 수소 이온(H<sup>+</sup>) 및 전자(e<sup>-</sup>)가 발생하고, 수소 이온은 전해질막(100)을 통해 캐소드(200b)로 이동한다. 캐소드(200b)에서는 전해질막(100)을 통해 전달된 수소 이온과, 산소와 같은 산화제 및 전자가 반응하여 물이 생성된다. 이러한 반응에 의해 외부회로에 전자의 이동이 발생하게 된다.
- [0191] 상기 애노드 전극의 촉매층은 연료의 산화 반응이 일어나는 곳으로, 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금 및 백금-전이금속 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 촉매가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 캐소드 전극의 촉매층은 산화제의 환원 반응이 일어나는 곳으로, 백금 또는 백금-전이금속 합금이 촉매로 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 촉매들은 그 자체로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 탄소계 담체에 담지되어 사용될 수 있다.
- [0192] 촉매층을 도입하는 과정은 당해 기술 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 수행할 수 있는데, 예를 들면 촉매 잉크를 전해질막에 직접적으로 코팅하거나 기체확산층에 코팅하여 촉매층을 형성할 수 있다. 이때 촉매 잉크의 코팅 방법은 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 스프레이 코팅, 테이프 캐스팅, 스크린 프린팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅 또는 스핀 코팅 방법 등을 사용할 수 있다. 촉매 잉크는 대표적으로 촉매, 폴리머 이오노머(polymer ionomer) 및 용매로 이루어질 수 있다.
- [0193] 상기 기체확산층은 전류전도체로서의 역할과 함께 반응 가스와 물의 이동 통로가 되는 것으로, 다공성의 구조를 가진다. 따라서, 상기 기체확산층은 도전성 기재를 포함하여 이루어질 수 있다. 도전성 기재로는 탄소 페이퍼(Carbon paper), 탄소 천(Carbon cloth) 또는 탄소 펠트(Carbon felt)가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 기체확산층은 촉매층 및 도전성 기재 사이에 미세기공층을 더 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 미세기공층은 저가습 조건에서의 연료전지의 성능을 향상시키기 위하여 사용될 수 있으며, 기체확산층 밖으로 빠져나가는 물의 양을 적게 하여 전해질막이 충분한 습윤 상태에 있도록 하는 역할을 한다.
- [0194] 본 명세서의 일 실시상태는 2 이상의 막-전극 집합체; 상기 막-전극 집합체들 사이에 구비되는 바이폴라 플레이트를 포함하는 스택; 상기 스택으로 연료를 공급하는 연료공급부; 및 상기 스택으로 산화제를 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 고분자 전해질형 연료전지를 제공한다.
- [0195] 연료전지는 연료의 화학적 에너지를 직접 전기적 에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 즉 연료전지는 연료가스와 산화제를 사용하고, 이들의 산화환원 반응 중에 발생하는 전자를 이용하여 전력을 생산하는 발전 방식이다.
- [0196] 연료전지는 전술한 막-전극 집합체(MEA)를 사용하여 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기에서 제조된 막전극 집합체(MEA)와 바이폴라 플레이트(bipolar plate)로 구성하여 제조될 수 있다.
- [0197] 본 명세서의 연료전지는 스택, 연료공급부 및 산화제공급부를 포함하여 이루어진다.
- [0198] 도 3은 연료전지의 구조를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지는 스택(60), 산화제 공급부(70) 및 연료 공급부

(80)를 포함하여 이루어진다.

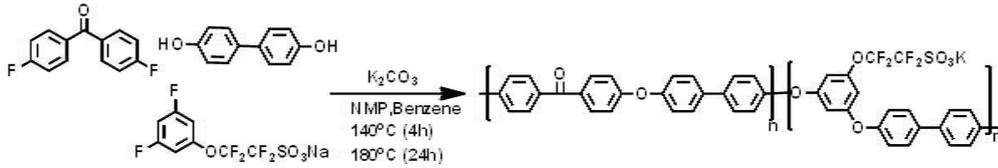
- [0199] 스택(60)은 상술한 막 전극 집합체를 하나 또는 둘 이상 포함하며, 막 전극 집합체가 둘 이상 포함되는 경우에는 이들 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다. 세퍼레이터는 막 전극 집합체들이 전기적으로 연결되는 것을 막고 외부에서 공급된 연료 및 산화제를 막 전극 집합체로 전달하는 역할을 한다.
- [0200] 산화제 공급부(70)는 산화제를 스택(60)으로 공급하는 역할을 한다. 산화제로는 산소가 대표적으로 사용되며, 산소 또는 공기를 펌프(70)로 주입하여 사용할 수 있다.
- [0201] 연료 공급부(80)는 연료를 스택(60)으로 공급하는 역할을 하며, 연료를 저장하는 연료탱크(81) 및 연료 탱크(81)에 저장된 연료를 스택(60)으로 공급하는 펌프(82)로 구성될 수 있다. 연료로는 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소 연료가 사용될 수 있다. 탄화수소 연료의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연가스를 들 수 있다.
- [0202] 상기 연료전지는 고분자 전해질 연료전지, 직접 액체 연료전지, 직접 메탄올 연료전지, 직접 개미산 연료전지, 직접 에탄올 연료전지, 또는 직접 디메틸에테르 연료전지 등이 가능하다.
- [0203] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 전해질막을 연료전지의 이온교환막으로 사용하였을 때 전술한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0204] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 양극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀; 음극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀; 및 상기 양극 셀과 상기 음극 셀 사이에 구비되는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 레독스 플로우 전지를 제공한다.
- [0205] 레독스 플로우 전지(산화-환원 흐름 전지, Redox Flow Battery)는 전해액에 포함되어 있는 활성물질이 산화·환원되어 충전·방전되는 시스템으로 활성물질의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 충전 장치이다. 레독스 플로우 전지는 산화상태가 다른 활성물질을 포함하는 전해액이 이온교환막을 사이에 두고 만날 때 전자를 주고받아 충전과 방전이 되는 원리를 이용한다. 일반적으로 레독스 플로우 전지는 전해액이 담겨 있는 탱크와 충전과 방전이 일어나는 전지 셀, 그리고 전해액을 탱크와 전지 셀 사이에 순환시키기 위한 순환펌프로 구성되고, 전지 셀의 단위셀은 전극, 전해질 및 이온교환막을 포함한다.
- [0206] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 전해질막을 레독스 플로우 전지의 이온교환막으로 사용하였을 때 전술한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0207] 본 명세서의 레독스 플로우 전지는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 전해질막을 포함하는 것을 제외하고는, 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0208] 도 2에 도시한 바와 같이, 레독스 플로우 전지는 전해질막(31)에 의해 양극 셀(32)과 음극 셀(33)로 나뉘어진다. 양극 셀(32)과 음극 셀(33)은 각각 양극과 음극을 포함한다. 양극 셀(32)은 파이프를 통해 양극 전해액(41)을 공급 및 방출하기 위한 양극 탱크(10)에 연결되어 있다. 음극 셀(33) 또한, 파이프를 통해 음극 전해액(42)을 공급 및 방출하기 위한 음극 탱크(20)에 연결되어 있다. 전해액은 펌프(11, 21)를 통해 순환되고, 이온의 산화수가 변화되는 산화/환원 반응(즉, 레독스 반응)이 일어남으로써 양극과 음극에서 충전 및 방전이 일어난다.
- [0209] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0210] 실시예1



[0211]

[0212] 상기 화합물을 이용하여, 본 명세서의 일 구현예에 따른 술포네이트계 화합물을 합성하였다.

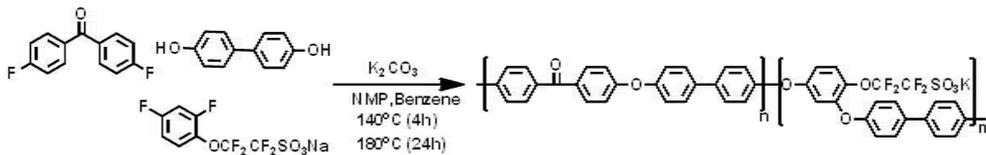


[0213]

[0214] 4,4'-비페놀(4,4'-Biphenol)와 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-Difluorobenzophenone) 그리고 합성된 본 명세서의 일 구현예에 따른 술포네이트계 화합물을 140°C에서 4시간, 180°C에서 24시간 중합하여 N-메틸-2-피페리돈(NMP)를 용매로 이용하여 중합하였고, 이 후 상온에서 충분히 식힌 후 에탄올에 침전하여 고분자 수지를 얻었다.

[0215] 합성된 수지를 20wt% 용액(용매 DMAc) 만들어 용액 코팅하여 이온전달 분리막을 제조하였고 110°C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 이온전달 분리막을 10wt/wt% 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 용액에 80°C에서 24시간 동안 담근 후 증류수(DI water)로 여러 번 행균 후 이온 전도도를 측정하였다. 술포산의 짝이온이 K<sup>+</sup>가 아닌 H<sup>+</sup>로 치환되었다.

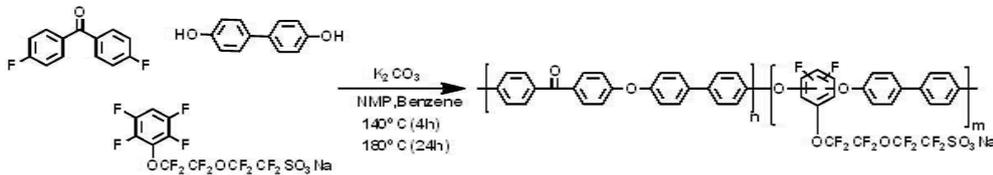
[0216] **비교예1**



[0217]

[0218] 4,4'-비페놀(4,4'-Biphenol)와 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-Difluorobenzophenone) 그리고 2,4 위치의 Fluoro기가 위치한 술포네이트계 화합물을 140°C에서 4시간, 180°C에서 24시간 중합하여 N-메틸-2-피페리돈(NMP)를 용매로 이용하여 중합하였고, 이 후 상온에 충분히 식힌 후 에탄올에 침전하여 고분자 수지를 얻었다.

[0219] **비교예2**



[0220]

[0221] 4,4'-비페놀(4,4'-Biphenol)와 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-Difluorobenzophenone) 그리고 테트라 플로린 모노머를 140°C에서 4시간, 180°C에서 24시간 중합하여 N-메틸-2-피페리돈(NMP)를 용매로 이용하여 중합하였고, 이 후 상온에 충분히 식힌 후 에탄올에 침전하여 고분자 수지를 얻었다.

[0222] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2의 결과물에 대한 분자량을 측정하여 하기 표 1로 나타내었다.

[0223] 분자량 분석은 GPC 장비를 통해 분석하였다. 컬럼은 PL mixed Bx2를 사용하였고 용매로는 DMF/0.05M LiBr (0.45 μm로 필터 하여 사용)를 사용했다. 1.0ml/min의 유속과 1mg/ml의 시료 농도로 측정하였다. 시료는 100ul 주입하였고 컬럼 온도는 65°C로 설정하였다. Detector로는 Waters RI detector를 사용하였고 PS로 기준을 설정하였다. Empower3 프로그램을 통해 Data processing을 수행하였다.

**표 1**

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
분자량 (Mw, g/mol)	7.05x10 <sup>5</sup>	2.73x10 <sup>4</sup>	N/A

[0225] N/A : Gelation으로 인해 GPC 용매에 녹지 않아 측정 불가

[0226] 표 1에서 알 수 있듯이 본 명세서 일 구현예에 다른 술포네이트계 화합물이 상기 위 단위로 고분자 전해질 막에 포함되는 경우에 2,4-위치에 Fluoro기가 위치한 것(비교예 1)과 비교하여 반응성이 좋기 때문에 고분자량의 고

분자 수지를 확보 할 수 있음을 확인 할 수 있다. 또한, 실시예 1과 동일한 IEC를 만들기 위해 테트라 플로린 모노머(비교예 2)를 이용하여 당량수를 맞추게 되면 gelation이 발생하여 DMAc, DMSO, DMF 등에 녹지 않아 이온 전달 분리막으로 활용이 불가능했다.

[0227] 하기 표 2는 제조된 이온 교환막으로 H<sup>+</sup> 이온 전도도를 측정한 결과다. (25도 100% 가습 조건)

[0228] 제조된 이온 교환막의 in-plane 양이온 전도도 (proton conductivity)는 다음과 같이 측정되었다. 측정 전, 24 시간 동안 이온 교환막을 DI water에 충분히 담겼다. 술폰산기를 포함하는 멤브레인 시편을 1 X 5cm<sup>2</sup>로 자른 다음 아래와 같은 cell을 사용하여 막의 저항을 측정하였다. Impedance는 10MHz 에서 7Hz의 범위 내, 물에 담긴 상태에서 Potentioglavano station (SP-240)를 이용하여 측정하였다.

[0229] 이온교환 분리막의 이온 전도도는 측정된 막의 저항을 이용하여 계산할 수 있는데 그 계산식은 아래 식과 같다.

[0230] 이온전도도( $\sigma$ ) = 1/(R x d)

[0231] 여기서 l은 두 electrode 간의 거리 (1cm)이며 R은 SP-240을 통해 측정된 막 저항, 그리고 d는 이온교환막의 두께 (cm)이다. 이온전도도의 단위는 S/cm로 얻어진다.

**표 2**

	실시예 1	나피온 21
H <sup>+</sup> 이온 전도도	0.12	0.10

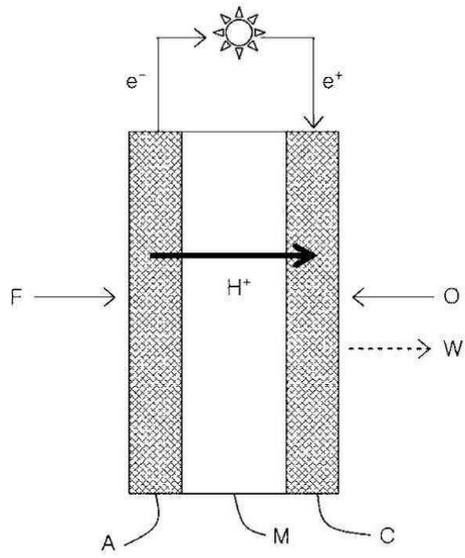
[0233] 상기의 결과로, 본 명세서의 일 구현예에 따른 술폰네이트계 화합물이 연료전지의 H<sup>+</sup> 이온 전달 분리막 적용에 있어서, 우수한 효율을 나타낼 수 있음을 확인 할 수 있다.

**부호의 설명**

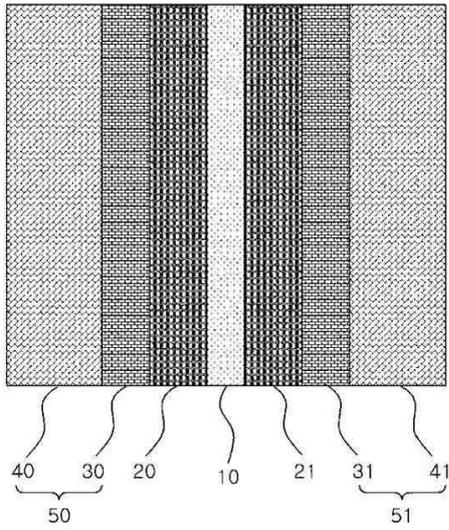
- [0234] 10: 전해질막
- 20, 21: 촉매층
- 30, 31: 미세 기공층
- 40, 41: 전극 기재
- 50, 51: 기체확산층
- 60: 스택
- 70: 산화제 공급부
- 80: 연료 공급부
- 81: 연료 탱크
- 82: 펌프

도면

도면1



도면2



도면3

