



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0105712  
(43) 공개일자 2016년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 8/10 (2016.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 8/1034 (2013.01)  
H01M 8/1088 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0094470  
(22) 출원일자 2015년07월02일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
1020150028359 2015년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
포항공과대학교 산학협력단  
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)  
(72) 발명자  
박문정  
경북 포항시 남구 지곡로 155 8동 1001호 (지곡동, 교수아파트)  
김성연  
충청남도 천안시 동남구 새말4길 5 101동 105호 (신방동, 신동아아파트)  
정하영  
충청남도 천안시 동남구 풍세면 풍서1길 14  
(74) 대리인  
박상훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

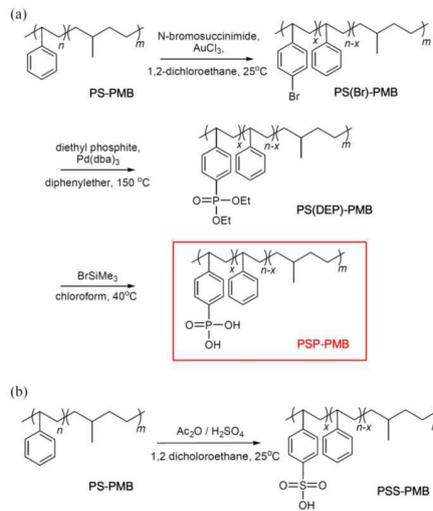
(54) 발명의 명칭 이온전도 특성이 우수한 블록 공중합체 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이온전도 특성이 우수한 새로운 블록 공중합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 적어도 일부가 인산화된 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌 블록을 포함하는 블록 공중합체; 및 이온성 액체를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014044467

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 서울대학교 산학협력단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 이온 및 전하 이동 제어 소재

기여율 1/2

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

적어도 일부가 인산화된 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌 블록을 포함하는 블록 공중합체; 및 이온성 액체를 포함하는 고분자 전해질 막.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 폴리스티렌 블록은 적어도 20 몰%가 인산화되고, 규칙적인 나노 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

**청구항 3**

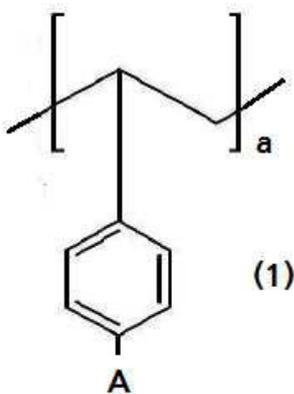
제2항에 있어서, 상기 폴리스티렌 블록은 22~39 몰%가 인산화되고, 라멜라 나노구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

**청구항 4**

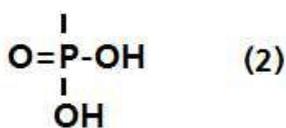
제2항에 있어서, 50 몰% 이상이 인산화되고, 실린더형 나노 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 적어도 일부가 인산화된 폴리스티렌 블록은 하기 화학식(1)으로 표현되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

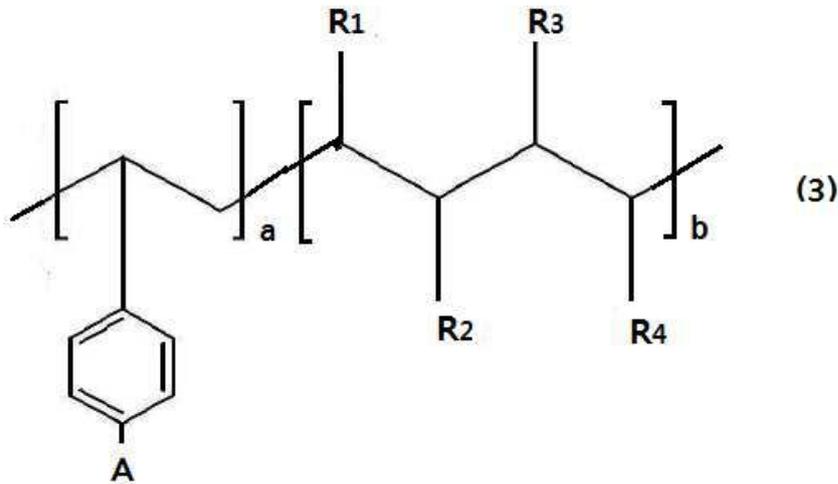


여기서, 상기 a는 폴리스티렌의 반복단위이며, 상기 A는 적어도 일부가 하기 화학식(2)으로 표현되는 관능기이며, 나머지는 수소임.



**청구항 6**

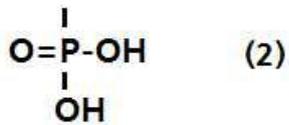
제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌블록으로 이루어진 블록 공중합체로서, 하기 화학식 1로 표시되고,



여기서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬기, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>의 알케닐기,

a는 5 내지 500인 정수이고, b는 5 내지 500인 정수이며;

상기 A는 폴리스티렌 블록에서 20~100 몰%가 하기 화학식 (2)의 관능기



로 표현되는 고분자 막.

#### 청구항 7

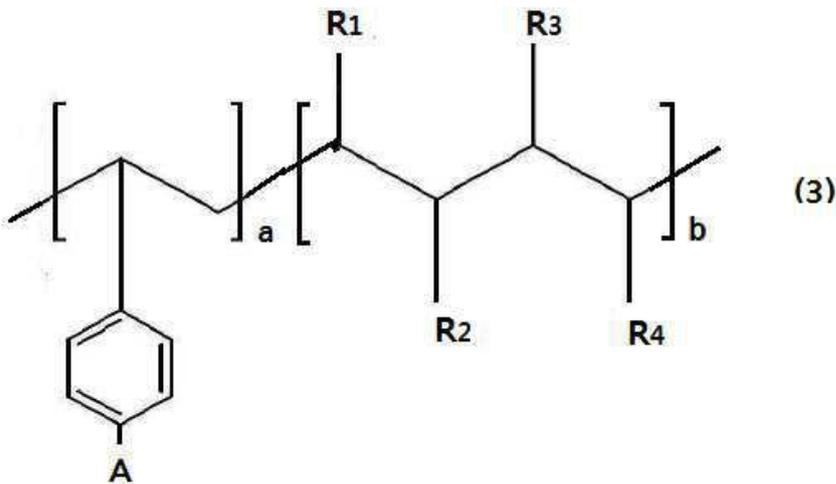
제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 폴리알킬렌블록은 폴리메틸부틸렌 블록인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

#### 청구항 8

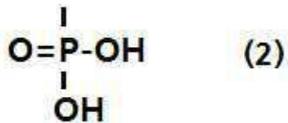
제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 2-메틸이미다졸리움 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

청구항 9

하기 화학식 (3)으로 표현되는 폴리스티렌 블록-폴리아킬렌 블록으로 이루어진 블록 공중합체.



여기서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, C1-C10의 알킬기, C2-C20의 알케닐기,  
a는 5 내지 500인 정수이고, b는 5 내지 500인 정수이며고;  
상기 A는 폴리스티렌 블록에서 20~100 몰%가 하기 화학식 (2)의 관능기임.

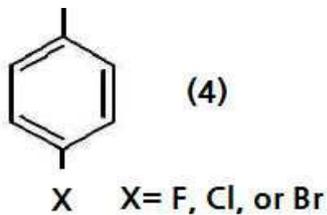


청구항 10

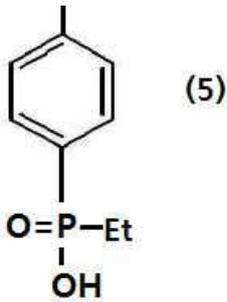
제9항에 있어서, 상기 폴리아킬렌 블록은 폴리메틸부틸렌 블록인 블록 공중합체.

청구항 11

폴리스티렌 블록과 폴리아킬렌 블록으로 이루어진 블록공중합체의 폴리스티렌 블록에서 적어도 일부의 벤젠고리를 하기 화학식(4)같이 할로젠화하는 단계,

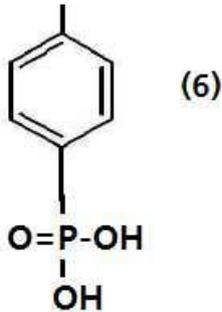


상기 화학식 (4)와 같이 할로젠화된 벤젠 고리를 하기 화학식(5)과 같이 인산화시키는 단계,



; 및

상기 화학식 (5)와 같이 인산화된 벤젠고리를 가수분해하여, 하기 화학식 (6)과 같이 변환시키는 단계,



;

를 포함하는 블록 공중합체 제조 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 할로겐화 블록 공중합체는 브롬화된 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체 제조 방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, Pd 촉매를 이용해서 인산화시키는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체 제조 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서, N-bromosuccinimide와 금 촉매를 이용하여 브롬화되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체 제조 방법.

#### 청구항 15

폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌 블록을 포함하는 블록 공중합체에서 폴리스티렌 블록의 적어도 일부를 할로겐화 하는 단계;

할로겐화된 폴리스티렌 블록을 인산화하는 단계; 및

인산화된 폴리스티렌 블록을 가수 분해하는 단계;를 포함하는 전해질 고분자 제조단계와 및 제조된 전해질 고분자를 이온성 액체와 혼합하는 단계

를 포함하는 고분자 전해질 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 이온성 액체는 2-메틸이미다졸리움 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 제조 방법.

#### 청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 고분자 전해질은 막 형태로 제조되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이온전도 특성이 우수한 새로운 블록 공중합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 현재 수소연료전지에 활용하기 위해 다양한 고분자 전해질 막 (polymer electrolyte membranes, PEMs) 이 연구 되고 있는데, 그 중에서 Nafion은 화학적/기계적 안정성이 좋을 뿐만 아니라 높은 수소 전도도를 보여 고분자 전해질 막 관련 연구 분야에서 수소 전도도의 기준점 역할을 하고 있다. 최근에는 고분자 전해질 막의 성능 향상을 위한 노력의 일환으로 고온 및 무가습 환경하에서 높은 수소 전도도를 가지는 고분자 물질을 개발하고 있는데, 높은 작동온도에서는 70 내지 80℃ 정도의 낮은 작동온도에서 발생하는 백금전극 일산화탄소 피독현상, 열과 물 관리 시스템의 복잡함과 같은 문제를 해결할 수 있기 때문이다. 전극에서의 효과적인 산화환원 반응을 유도하기 위해서는 120℃ 이상의 작동온도가 필수적이라고 여겨지고 있으며, 120℃ 이상의 작동온도는 물의 끓는점보다 높으므로 무가습 조건 또한 반드시 필요하다. 이를 실현하기 위해서 비휘발성이고 높은 열적 안정성을 가지는 이온성 액체로 물을 대체하였고, 이온성 액체를 함유한 술폰화된 블록 공중합체는 165℃의 고온에서 0.045 S/cm 의 높은 수소 전도도를 보였다.

[0003] 최근에는 무가습환경에서 더 높은 전도도를 얻기 위한 방안으로 수소 공여 작용기 (protogenic group) 를 술폰산이 아닌 다른 산으로 대체하는 연구가 진행되고 있다. 인산기는 수소결합의 받개 (acceptor) 로 작용함과 동시에 주개 (donor) 로도 작용하는 양쪽성 (amphoteric) 산이며, 술폰산에 비해 높은 자체 이온화도 (self-dissociation) 를 가진다. 이와 같은 특성은 무수의 환경에서 술폰산에 비해 강하고 넓은 범위의 수소 결합 네트워크를 가지게 하며, 수소 결합을 통한 수소 이온의 구조적 확산 (structure diffusion) 을 용이하게 한다. 이는 곧 무수의 환경에서 더 높은 수소 전도도를 가질 수 있는 가능성을 의미한다. 이 외에도 인산기는 탄소와 인 사이의 결합이 강하기 때문에 술폰기보다 높은 가수분해 안정성과 열적 안정성을 보인다는 장점도 있다. 이런 독특한 특징으로 인해 인산기는 고온 무수의 환경에서 술폰기를 대체할 가장 강력한 대안으로 제시되고 있다.

[0004] 인산기의 여러 가능성에도 불구하고, 수화된 환경에서는 인산의 pKa 값 ( $pK_{a1}=1.8$ ,  $pK_{a2}=7.1$ ; 페닐포스포산 (phenylphosphonic acid) 이 낮아 술폰화된 고분자 보다 낮은 전도도를 보이기 때문에, 높은 전도도를 얻기 위해서는 새롭게 디자인된 인산화된 고분자가 필요하다.

[0005] 이를 극복하기 위해, 하나의 단량체 단위에 인산기를 여러 개 도입하여 이온 교환 용량 (ion exchange capacity) 을 증가시킨 인산화된 고분자를 합성한 연구가 있었고, 인산화된 고분자가 나노구조를 가지게 하여 수소 전도를 용이하게 하려는 노력도 있지만, 그 필요성은 여전히 커지고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 이온전도 특성이 우수한 새로운 인산화된 고분자 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 이온전도 특성이 우수한 새로운 인산화된 고분자를 포함하는 전해질 막을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 적어도 일부가 인산화된 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌 블록을 포함하는 블록 공중합체; 및 이온성 액체를 포함하는 고분자 전해질막으로 이루어진다.

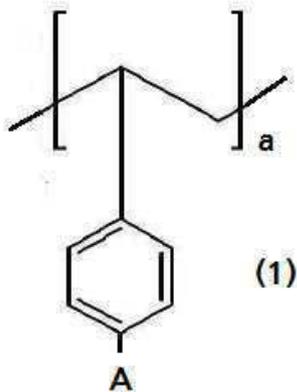
[0009] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 전해질은 폴리스티렌 블록의 인산화도에 따라서 무정형에서 규칙적인 나노 구조를 가지는 형태로 변하게 된다.

[0010] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 전해질은 적어도 폴리스티렌 블록의 20 몰%가 인산화되어 규칙적인 나노 구조를 가지는 형태로 변하게 된다.

[0011] 본 발명의 실시에 있어서, 상기 폴리스티렌 블록은 22~39 몰%가 인산화되고, 이때 고분자 전해질은 라멜라 형태의 나노구조를 가지게 된다.

[0012] 본 발명의 다른 실시에 있어서, 상기 폴리스티렌 블록은 50 몰% 이상이 인산화되고, 이에 따라 고분자 전해질은 실린더형태의 나노 구조를 가지게 된다.

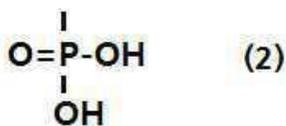
[0013] 본 발명에 있어서, 상기 적어도 일부가 인산화된 폴리스티렌 블록은 하기 화학식(1)으로 표현될 수 있다.



[0014]

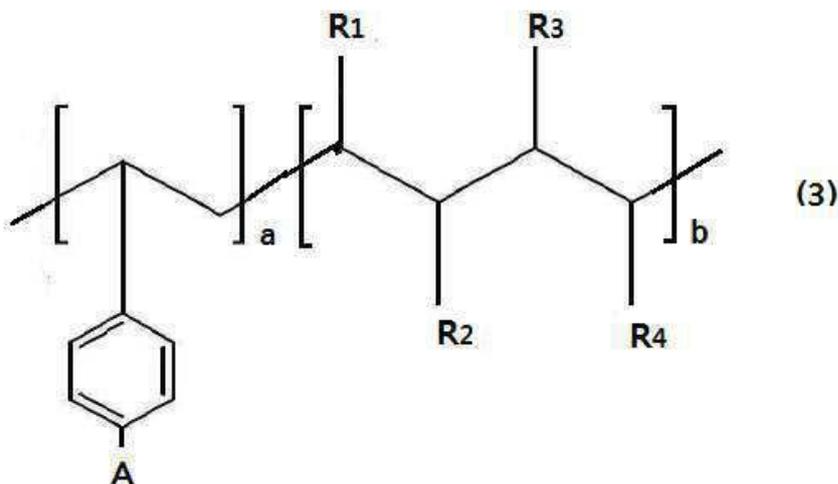
[0015] 여기서, 상기 a는 폴리스티렌의 반복단위이며,

[0016] 상기 A는 적어도 일부가 하기 화학식(2)으로 표현되는 관능기이며, 나머지는 수소이다.



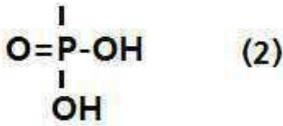
[0017]

[0018] 본 발명의 실시에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌블록으로 이루어진 블록 공중합체로서, 하기 화학식 3으로 표시되고,

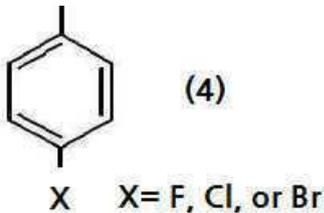


[0019]

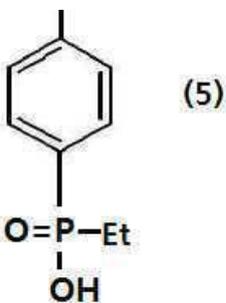
- [0020] 여기서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, C1-C10의 알킬기, C2-C20의 알케닐기,
- [0021] a는 5 내지 500인 정수이고, b는 5 내지 500인 정수이며고;
- [0022] 상기 A는 폴리스티렌 블록에서 20~100 몰%가 하기 화학식 (2)의 관능기로 표현된다.



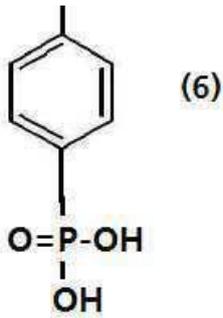
- [0023]
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 전해질 막은 양이온 화합물과 음이온 화합물로 이루어진 이온성 액체를 포함한다.
- [0025] 상기 양이온 화합물은 공지된 이미다졸 화합물을 사용할 수 있다. 상기 이미다졸 화합물은 C1-C8 알킬로 치환된 이미다졸 화합물이나 비치환된 이미다졸 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 종래 술폰산기에 비해서 소수성인 인산기와 상호 작용을 통해 이온 전도성을 높일 수 있는 알킬 치환된 이미다졸 화합물을 사용하는 것이 좋다. 가장 바람직하게는 술폰산기에 비해서 상대적으로 소수성인 인산기와 상호작용을 하면서도, 탄소수에 따라 증가하는 알킬기의 입체장애를 피할 수 있도록 메틸기로 치환된 이미다졸 화합물을 사용하는 것이 조하다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 이온성 액체는 양이온 화합물로 2-methylimidazolium ([2MIm]), 음이온 화합물로 비스(트리플로로메탄)설포네이트를 사용하며, 폴리알킬렌블록은 폴리메틸부틸렌 블록이다.
- [0027] 본 발명은 일 측면에서, 본 발명에 따른 고분자 전해질 막은 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌 블록을 포함하는 블록 공중합체에서 폴리스티렌 블록의 적어도 일부를 할로겐화하는 단계; 할로겐화된 폴리스티렌 블록을 인산화하는 단계; 인산화된 폴리스티렌 블록을 가수 분해하는 단계; 및 이온성 액체와 혼합하는 단계를 포함하여 제조된다.
- [0028] 본 발명에 따른 제조 방법은 구체적으로 폴리스티렌 블록과 폴리알킬렌 블록으로 이루어진 블록공중합체의 폴리스티렌 블록에서 적어도 일부의 벤젠고리를 하기 화학식(4)같이 할로겐화하는 단계,



- [0029] ;
- [0030] 상기 화학식 (4)와 같이 할로겐화된 벤젠 고리를 하기 화학식(5)과 같이 인산화시키는 단계,



- [0031] ; 및
- [0032] 상기 화학식 (5)와 같이 인산화된 벤젠고리를 가수분해하여, 하기 화학식 (6)과 같이 변환시키는 단계,



[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

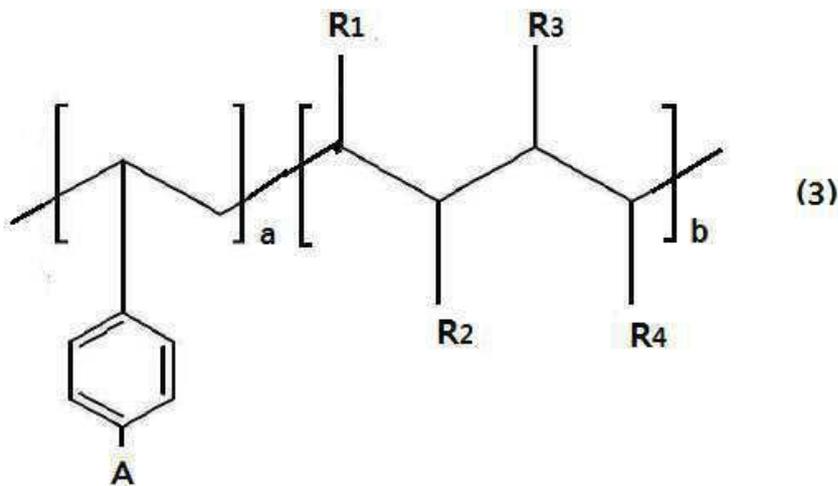
[0037]

를 포함한다.

여기서, 상기 할로젠화 블록 공중합체는 브롬화된 블록 공중합체일 수 있으며, 상기 브롬화는 N-bromosuccinimide와 금 촉매를 이용하여 브롬화될 수 있다.

본 발명의 실시예에 있어서, 상기 인산화는 Pd 촉매를 이용해서 인산화가 이루어질 수 있으며, 가수분해가 이어진다.

본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 하기 화학식 (3)으로 표현되는 폴리스티렌 블록-폴리아킬렌 블록으로 이루어진 블록 공중합체.



[0038]

[0039]

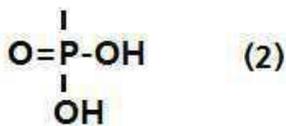
[0040]

[0041]

여기서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, C1-C10의 알킬기, C2-C20의 알케닐기,

a는 5 내지 500인 정수이고, b는 5 내지 500인 정수이며고;

상기 A는 폴리스티렌 블록에서 20~100 몰%가 하기 화학식 (2)의 관능기이다



[0042]

### 발명의 효과

[0044]

본 발명에서는 PS-*b*-PI를 이용하여 수소화 반응, 브롬화 반응, 인산화 반응 그리고 가수분해를 통해 PSP-*b*-PMB를 성공적으로 합성하였으며, 합성 조건을 최적화 시켰다. 인산화된 정도는 브롬화 반응 단계에서 반응시간에 따라 15 mol%부터 86 mol%까지 쉽게 조절할 수 있었다. 다양한 인산화도에 따라 자기 조립 모폴로지를 관찰하였고, 인산화도가 증가하면서 무질서한 상태에서 층상구조, 육각 기둥구조로 전이가 일어나는 것을 밝혀내었

다.

[0045] 또한 본 발명의 블록 공중합체인 PSP-*b*-PMB 시스템을 PSS-*b*-PMB 시스템의 비교예와 대비하였는데, 수소 공여 작용기가 바뀌면서 서로 다른 상 전이 양상을 보이는 것을 확인하였다. 이를 통해 수소 공여 작용기의 차이가 PMB와의 열역학적 상호작용에 영향을 미치고 결과적으로 나노 구조의 변화를 일으킴을 밝혀내었다.

[0046] 본 발명에 따른 블록 공중합체인 PSP-*b*-PMB는 proton hopping을 하는 비율이 더 높았는데, 이는 인산그룹의 강하고 넓은 영역의 수소 결합네트워크에서 기인한다고 볼 수 있다. 이는 수소 이온의 이동 속도, 수소 이온 해리도 등에 영향을 미치며, 무가습 환경에서의 수소 이온 이동을 효과적으로 일어날 수 있도록 하므로 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 높은 온도에서 작동 가능한 수소연료전지의 전해질막으로 활용하기 위해 다양한 이미다졸 기반의 이온성 액체를 도입하여 전도 특성을 분석하였고, 알킬그룹이 치환된 이미다졸을 양이온으로 사용한 경우에 고분자매트릭스와의 상호작용이 증가시킴으로써 150도의 고온, 무수환경에서 4배이상 이온 전도도를 향상시킬 수 있었다

**도면의 간단한 설명**

[0048] 도 1는 (a) PSP-PMB (b) PSS-PMB 블록 공중합체의 합성 과정이다. PSP-PMB는 PS-*b*-PMB 에서 시작하여 차례대로 bromination (P(S-Br)-PMB), phosphonation(P(S-DEP)-PMB), hydrolysis 를 거쳐 PSP-*b*-PMB 를 합성하였다.

도 2는 (a) 다양한 PL에 대한PS(DEP)-PMB (ester 형태) 블록 공중합체의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 ( CDC1<sub>3</sub> 용매사용) (b) PSP-PMB (acid 형태) 의 대표적인 <sup>31</sup>P NMR 스펙트럼 (THF-*d*8 용매사용, PL =44 mol.%.), PS-PMB, PS(Br)-PMB, PS(DEP)-PMB (BL ,PL = 44 mol.%.) (c) GPC 데이터 (d) FT-IR 스펙트럼. 전구체 PS-PMB 분자량은 7.1-7.1 kg/mol 이다.

도 3은 (a) SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> (b) SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체의 PL, SL을 함수로 하는 SAXS 데이터와 도메인 사이즈. ( 25 ℃에서 측정). 산란 데이터는 명확히 보기위해 수직방향으로 이동하였다. Bragg peaks 은 q\*, 2q\* (?) 와 q\*,  $\sqrt{3}$  q\*,  $\sqrt{4}$  q\*,  $\sqrt{7}$  q\* (▼, ↓) 로 도면에 표시하였다. (c) Phase diagrams of SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 와 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체의 PL, SL에 따른 phase diagram. (c)의 TEM 이미지는 높은 PL과 SL (76 mol.%)의 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>, SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체로 HEX을 나타낸다.

도 4는 (a) SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(15) 블록공중합체의 온도에 따른 SAXS 데이터와 최소 제곱법을 이용해 가장 잘 맞는 RPA (C<sub>PSP-PMB</sub> 를 조절가능한 변수로 사용, 빨간색 곡선). SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(16) RPA분석이 삽입되어있다. (b) SP<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>(40), SS<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>(32) 블록 공중합체의 SAXS 데이터 (25 ℃에서 측정), 각각 무질서 구조와 gyroid를 나타낸다.

도 5는 (a) imidazolium, [Im], (b) 2-methylimidazolium, [2MIm], (c) 2-ethyl-4-methylimidazolium, [2E4MIm], 및 (d) bis(trifluoromethane)sulfonimide, [TFSI]의 분자구조. [Im], [2MIm], [2E4MIm] 의(e) [-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HPO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 과 (f) [-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 그룹간의 상호작용이 분자 구조로 묘사되어 있다.

도 6은 이온성 액체를 포함한 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25), SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25) 블록 공중합체의 SAXS 데이터. 이온성 액체의 농도는 고분자에 대해 30 wt% 로 고정되었다. Bragg peak 은 q\*, 2q\* (↓) 과 q\*,  $\sqrt{3}$  q\*,  $\sqrt{4}$  q\*,  $\sqrt{7}$  q\* (▼, ↓) 로 도면에 나타내었다. SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25) 와 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25) 블록 공중합체의 도메인 사이즈 변화도 삽입되어있다

도 7은 이온성 액체를 포함하는 SP<sub>68</sub>MB<sub>101</sub>(22) 와 SS<sub>68</sub>MB<sub>101</sub>(25) 블록 공중합체의 SAXS 데이터와 도메인 사이즈. 이온성 액체의 농도는 고분자에 대해30 wt% 로 고정되었다. Bragg peak 은 q\*, 2q\* (↓) 와 q\*,  $\sqrt{3}$  q\*,  $\sqrt{4}$  q\*,  $\sqrt{7}$  q\* (▼, ↓) 로 도면에 나타내었다. 넣어준 이온성 액체의 종류도 그림에 표기하였다. 도 8은 (a) 이온성 액체를 포함한 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25) 블록 공중합체의 SAXS data. 이온성 액체의 농도는 30 wt%, 25 ℃에서 측정되었다. (b) 이온성 액체를 포함한 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25) 블록 공중합체의 이온성 액체의 종류와

양에 따른 phase diagrams이다.

도 9는 액체를 포함하는 (a) SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(52) (b) SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(57) 블록 공중합체의 온도 의존 through-plane 전도도. 이온성 액체는 30 wt% 가 포함되어있다. T<sub>g</sub>를 이용하여 normalize한 전도도는 오른쪽에 나타내었다. (a)와 (b)의 실선은 VTF equation식의 분석을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0049] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니며, 본원 발명은 예시하기 위한 것임을 유의하여야 한다.

**[0050] 2.1. PS-*b*-PI 합성 및 수소화 반응 (Hydrogenation)**

[0051] PS-*b*-PI는 sec-butyllithium을 개시제로 하여 음이온 중합을 통해 합성하였다. 분자량 (molecular weight)과 분자량 분포 (polydispersity index)는 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography, GPC)를 통해 측정하였고, 각 블록의 비율은 핵자기 공명장치 (Neutron Magnetic Resonance, <sup>1</sup>H-NMR)로 구하였다. 블록 공중합체의 분자량은 3.8(PS)-3.8(PI) kg/mol로 측정되었다.

[0052] PS-*b*-PI의 polyisoprene을 선택적으로 수소화(hydrogenation)하면 PS-*b*-PMB를 합성할 수 있다. 수소화 반응은 아르곤 조건하에서 *o*-xylene을 용매로 하여 *p*-toluenesulfonylhydrazide (TSH, Aldrich)를 이용해 진행하였다 [참고 문헌1].

[0053] 1 g의 PS-*b*-PI를 100 mL *o*-xylene에 이중결합의 4 당량에 해당하는 TSH와 함께 넣어준다. 반응은 아르곤 조건하에서 135 °C, 8시간 동안 진행된다. 수소화 반응은 NMR 스펙트럼을 통해 이중결합이 완전히 없어진 것을 확인할 때까지 2~3번 반복하여 진행한다. 반응 종료 후, 메탄올에 침전을 잡아 정제를 한다. 정제를 완료한 후에는 상온진공 7일, 80 °C 진공 7일 동안 건조를 진행하여 남아있는 용매를 완전히 제거해 준다.

**[0055] 2.2. PS-*b*-PMB의 브롬화 반응 (Bromination)**

[0056] PS-*b*-PMB의 polystyrene의 일부만 브롬으로 치환을 할 수 있다[참고 문헌 2]. 1g의 PS-*b*-PMB를 50 mL의 1,2-dichloroethane에 넣고 질소 charging을 해준다. 반응은 *N*-bromosuccinimide (NBS, 1 g, Aldrich)에 의해서 진행되며 촉매로 AuCl<sub>3</sub> (Gold(III) chloride trihydrate, 0.04 g, Aldrich)를 사용하였다. 반응은 질소 조건하에서 상온으로 진행되며 증류수를 넣어주면 반응이 종결된다. 얻은 생성물은 methanol에 침전을 잡아 정제를 한다. 정제를 완료한 후에는 상온진공 7일, 80 °C 진공 7일 동안 건조를 진행하여 남아있는 용매를 완전히 제거해 준다. 브롬화 진행 정도(bromination level, BL)은 반응시간에 따라 조절할 수 있고, 시간에 따른 BL을 도 3에 나타내었다. 브롬화 반응 후의 블록 공중합체는 P(S-Br)-*b*-PMB라 명명하였다.

**[0058] 2.3. P(S-Br)-*b*-PMB의 인산화 반응 (Phosphonation)**

[0059] P(S-Br)-*b*-PMB의 인산화 반응은 Diethyl phosphite (DEP, Aldrich)로 브롬을 치환하여 진행한다. 1g의 P(S-Br)-*b*-PMB를 30 mL Diphenylether (DPE, Aldrich)에 녹인다. DEP 6 mL와 Pd<sub>2</sub>(dbac)<sub>3</sub>CHCl<sub>3</sub> 0.03 g, triethylamine (TEA, TCI) 0.5 mL를 섞은 후 고분자 용액에 넣어준다. 반응은 질소 조건하에서 150 °C, 72시간 진행된다. 생성물은 methanol:water = 95:5 (v/v)에 대해 dialysis로 정제해준다. Dialysis membrane은 3.5 kg/mol을 사용하였고, 10일 동안 진행해준다. Dialysis로는 DEP와 DPE, TEA가 제거되며, 촉매는 여과를 통해 제거한다. 정제를 완료한 후에는 25°C에서 7일 동안 건조를 해준다. 인산화 반응 후의 블록 공중합체는 P(S-DEP)-*b*-PMB라 명명하였다.

**[0061] 2.4. P(S-Br)-*b*-PMB의 가수분해 반응 (Hydrolysis)**

[0062] 가수분해 반응은 1 g의 P(S-DEP)-*b*-PMB를 50 mL Chloroform (JT Baker)에 녹인다. 모든 반응 진행과정은 아르곤 조건을 유지하여 진행한다. 5mL의 trimethylsilyl bromide (Aldrich)를 0°C 고분자 용액에 한 방울씩 떨

어뜨려 넣어준다. 그 후 반응은 40℃에서 24시간 동안 진행한다. 24시간 후에 용매를 모두 날리고 methanol을 넣어 준 뒤 상온에서 6시간 동안 반응을 다시 진행한다. 얻은 생성물은 물에 대하여 dialysis로 정제해준다. Dialysis membrane은 3.5kg/mol을 사용하였고, 10일 동안 진행해준다. 정제를 완료한 후에는 25℃에서 7일 동안 건조를 해준다. 반응을 모두 완료한 후 최종 생성물인 인산화된 블록 공중합체는 PSP-*b*-PMB라 명명하였다.

[0064] **2.5 PSP-PMB(실시예)와 PSS-PMB(비교실시예)의 대비를 위한 공중합체 합성**

[0065] 먼저, 1.8-1.8, 3.2-3.1 and 7.1-7.1 (kg/mol) 의 다양한 분자량을 가지는 Poly(styrene-methylbutylene)(PS-PMB) 블록 공중합체는 순차적인 음이온 중합 후, polyisoprene 의 선택적인 수소화에 의해 합성하였다. 모든 고분자는 약 45 vol.% 의 PS를 포함하며 다분산지수 (polydispersity index)는 1.05 미만이다. 같은 PS-PMB를 전구체로 사용하여 상기 2.1~2.4의 과정을 통해서, 다양한 인산화도 (phosphonation level, PL)과 술폰화도 (sulfonation level, SL) 을 가지는 PSP-PMB와 PSS-PMB를 합성하였다. 합성 과정은 도 1에 묘사되어 있다. PSP-PMB 블록 공중합체는 (1) PS-PMB 블록 공중합체의 PS 블록만 부분으로 브롬화 반응(bromination)을 한 후 (2) 팔라듐 (palladium)을 촉매로 하여 phosphonation을 진행한다.; (1) 1g의 PS-PMB를 50 mL의 1,2-dichloroethane와 함께 reflux와 condensor를 부착한 100 mL three-neck-flask에 넣고 완전히 섞일 때까지 질소 charging을 해준다. 반응은 1g의 *N*-bromosuccinimide 에 의해서 진행되며 촉매로 0.04g 의 AuCl<sub>3</sub> 를 사용하였다. 반응은 질소 조건하에서 상온으로 진행되며, 브롬화 진행정도 (bromination level, BL)은 반응시간에 따라 조절할 수 있다. BL (mol.%) = 15 ± 2 는 5 분, 25 ± 3 는 10 분, 52 ± 3 는 15 분, 76 ± 3 는 30 분 반응으로 얻을 수 있었다. 반응은 증류수로 중결하고, 얻은 생성물은 methanol에 3번 정도 침전을 잡아 정제를 한다. 정제를 완료한 후에는 80 °C 에서 7일 동안 진공으로 건조를 진행하여 남아있는 용매를 완전히 제거해 준다. 브롬화 반응 후의 블록 공중합체는 PS(Br)-PMB 라 명명하였다. (2) 1g의 PS(Br)-PMB를 30 mL diphenylether 에 녹여 condenser를 장착한 100mL three-neck-flask에 넣고 질소 charging을 해준다. Diethyl phosphite 6 mL와 Pd<sub>2</sub>(dbac)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> 0.03 g, triethylamine 0.5 mL 혼합액을 고분자 용액에 넣고, 질소 조건하에서 150 °C, 72시간 동안 반응을 진행한다. 생성물은 3.5kg/mol molecular weight cut-off (VWR) 가지는 membrane 으로 methanol 에 대해 dialysis하여 10일 동안 정제해준다. 촉매는 여과를 통해 제거한다. 인산화 반응 후의 블록 공중합체는 PS(DEP)-PMB라 명명하였다. PS(DEP)-PMB 블록 공중합체의 분자량과 분자량 분포는 핵자기 공명장치 (Neutron Magnetic Resonance, <sup>1</sup>H-NMR, AV300) 장치와 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography, GPC, Waters Breeze 2 HPLC)를 이용하여 분석하였고, 다분산 지수는 (polydispersity index)는 1.10보다 값으로 측정되었다. PS(DEP)-PMB는 인산 형태인 PSP-PMB 로 바꾸기 위해 CHCl<sub>3</sub> 용매하에서 trimethylsilyl bromide를 이용하여 가수분해 반응을 진행하였다. 가수분해는 부반응 없이 진행되었으며 이는 <sup>1</sup>H-NMR 과 <sup>31</sup>P-NMR 장치로 증명하였다. 완성된 PSP-PMB 블록 공중합체는 물에 대해 다시 dialysis하여 정제를 하였고, <sup>1</sup>H-NMR 로 남아있는 불순물이 모두 제거된 것을 확인하였다. 정제 후 80 °C 에서 7일 동안 진공으로 건조를 진행하여 남아있는 용매를 완전히 제거해 주었다. 이온 교환 용량 (Ion exchange capacity , IEC)는 0.02M 의 NaOH 수용액을 이용해 적정하여 결정하였다.

[0066] 다양한 SL을 가지는 PSS-PMB 블록 공중합체는 PS-PMB 블록 공중합체의 PS 블록을 부분적으로 술폰화 반응 (sulfonation)을 하여 합성하였고, 방법은 문헌에 묘사되어있다. [3,23]

[0068] **2.5. 이온성 액체 (Ionic liquids, ILs)**

[0069] Imidazole ([Im], ≥ 99.5%), 2-methylimidazole ([2MIm], ≥ 99.0%), 2-ethyl-4-methylimidazole ([2E4MIm], ≥ 95.0%), 그리고 bis(trifluoromethane) sulfonimide ([TFSI], ≥ 95%) 은 Sigma Aldrich에서 구매하여 사용하였다. 이미다졸륨 양이온과 TFSI 음이온의 비를 1:1로 하여 180도 에서 세 종류의 이온성 액체를 합성하였으며, 이는 푸리에 변환 적외선 분광 (Fourier Transform InfraRed , FT-IR) 실험으로 분석하였다.

[0071] **2.6. 이온성 액체가 함유된 블록 공중합체 막의 제조**

[0072] Inhibitor-free anhydrous tetrahydrofuran (THF, ≥ 99.9%)은 정제를 하지 않고 사용하였고, methanol 은 3

번의 가스제거(degassing) 후 사용하였다. 미리 합성하는 이온성 액체를 PSP-PMB와 PSS-PMB 블록 공중합체에 50/50 vol%의 THF : methanol 혼합용매를 사용하여 섞어준다. 이 혼합액은 상온에서 하루 동안 교반해준다. 막은 아르곤 대기 하에서 2일 동안의 solvent casting을 통하여 얻고, 그 후 일주일 동안 70 °C 진공상태로 건조를 시킨다. 물의 흡수를 방지하기 위해 모든 과정은 산소와 수분 농도가 0.1ppm 이하인 아르곤 대기 상태의 글러브 박스 내에서 진행하였다.

**2.7. 엑스선 소각 산란법 (Small angle x-ray scattering, SAXS)**

500 μm 두께의 PSP-*b*-PMB, PSS-*b*-PMB 샘플을 아르곤 대기하에서 THF를 용매로 사용하여 solvent casting을 하여 준비한다. 막은 3일 동안 50 °C, 진공상태로 건조한다. 건조가 완료된 막을 밀폐된 샘플 셀(알루미늄 스페이서, 두 장의 캡톤 window, O-rings, 알루미늄 커버로 구성) 안에 넣는다. SAXS 실험은 포항가속기 연구소 (Pohang Light Source, PLS) 9A beam line에서 수행되었다. 샘플의 온도는 PLS에서 제공한 샘플 스테이지에 의해 조절할 수 있다. 입사 x-ray 빔의 파장길이는 0.0621 nm ( $\Delta\lambda/\lambda = 210^{-4}$ ), 샘플과 탐지기 간의 거리는 4.5 m로 하여 얻어지는 scattering wave vector  $q$  ( $q = 4\pi\sin(q/2)/\lambda$ ,  $q$  = 산란각도)의 범위를 0.06-2.23 nm<sup>-1</sup>로 하였다. 산란된 데이터는 2D CCD 탐지기 (Rayonix SX165, USA)로 감지되고, 평균화되어  $q$ 에 대한 산란의 세기로 얻어진다.

**2.8. 투사 전자 현미경 (Transmission electron microscopy , TEM )**

PSP-*b*-PMB, PSS-*b*-PMB 샘플을 RMC Boeckeler PT XL Ultramicrotome 기계를 이용하여 -120 °C에서 냉동 박편절단(cryo-microtome)하면 80-120 nm 두께의 얇은 막을 얻을 수 있다. 샘플 내의 전자 대비(electron contrast)를 크게 하기 위하여 ruthenium tetroxide (RuO<sub>4</sub>) vapor 하에 30분간 노출시킨다. 염색한 샘플은 80 kV에서 작동하는 Hitach H-800 현미경을 이용해 이미지를 관찰하였다. 모든 데이터의 이미지는 Digital Micrograph (Gatan, Inc.) software를 사용하여 얻었다.

**2.9. 자기 확산 계수 (Self-diffusion coefficient) 측정**

이온성 액체가 함유된 PSP-*b*-PMB, PSS-*b*-PMB 샘플을 아르곤 대기하의 글러브박스 안에서 NMR tube에 4 mm 높이로 준비하고 외부공기 유입을 막기 위해 파라필름으로 밀봉해준다. 자기 확산 계수는 1H 와 19F Pulsed gradient spin echo (PGSE) NMR을 이용하여 측정하였다. z축으로 gradient를 주었으며 자기장 세기는 각각 7 T, 1.5 T 이다. Gradient를 주는 시간과 두 gradient사이의 지속시간은 각각 1-10 ms, 0.1-0.3 s 이다. NMR의 온도조절 가능 범위는 25-90 °C 이며, ethylene glycol 기준물질을 사용해 검정하였다. 각 온도마다 1시간동안 기다려 샘플이 온도평형을 이루도록 하였다.

**2.10 전도도 측정**

이온성 액체가 함유된 PSP-PMB, PSS-PMB 블록 공중합체 막의 전도도는 글러브 박스 안에서 AC impedance spectroscopy를 사용하여 측정하였다. Through-plane 전도도를 측정하였고, 이는 실험실에서 만든 전극 셀(1.25 cm x 1.25 cm 스테인레스 스틸 blocking electrodes, Kapton spacer, and 1 cm x 1 cm platinum plates로 구성되어 있다.)을 이용하여 측정하였다. 데이터는 1~100,000 Hz의 진동수 범위에서 작동하는 VersaStat 3 (Princeton Applied Research) 로 수집되었다.

**3. 결과**

**PSP-PMB 와 PSS-PMB 블록 공중합체의 합성**

서로 다른 분자량을 가지는 PS-PMB 블록 공중합체는 styrene과 isoprene의 순차적인 음이온 중합으로 합성한 PS-PI에서 선택적으로 PI 블록을 수소화반응 하여 얻을 수 있다. [3,23]. 다양한 PL을 가지는 PSP-PMB 블록 공중합체들은 먼저PS-PMB의 PS 블록을 선택적으로 브롬화 반응을 한다음 팔라듐 (palladium) 촉매를 이용한 인산

화 반응을 진행해준다. 이렇게 얻은 poly(styrene diethyl phosphonate-methylbutylene) 블록 공중합체는 phosphonate ester 형태를 가지고 있으며 (PS(DEP)-PMB) 가수분해를 통해 phosphonic acid 형태로 바뀌어 준다. 각 단계의 생성물의 화학적 구조는 도 1a에 나타내었다.

[0089] 대조군으로 같은 전구체인 PS-PMB의 sulfonation을 통해 다양한 SL을 가지는 PSS-PMB 블록 공중합체를 합성하였다. 자세한 합성 과정과 분석 방법은 문헌에 보고 되어있다. [3,23]. PSS-PMB 블록 공중합체의 화학적 구조는 도 1b에 나타내었다. PSP와 PSS의 몰질량이 같이 때문에, PSP-PMB와 PSS-PMB의 비교는 수소 공여 작용기가 블록 공중합체의 구조 (morphology)와 이온 전도 특성에 미치는 직접적인 영향을 관찰하는 것을 가능하게 한다.

[0090] PS-PMB 블록 공중합체의 분자량과 PL은 <sup>1</sup>H-NMR로 구하였다. 대표적인 <sup>1</sup>H-NMR로 PS-PMB (7.1-7.1 kg/mol)로부터 합성한 PL= 22, 44 mol.% 인 PS(DEP)-PMB 블록 공중합체의 데이터를 도 2a에 나타내었다. 7.5 ppm과 4.1ppm에서 새로운 peak이 나타났으며 방향족 고리의 6.5 ppm의 peak이 높은 영역으로 shift된 것을 통해 PS에 DEP가 성공적으로 치환되었음을 알 수 있다. PS(DEP)-PMB 의 가수분해로 PSP-PMB 가 얻어진 것은 4.1 ppm의 peak이 완전히 사라진 것으로 판별하였다. P-OH 그룹의 self-condensation 반응의 여부는 <sup>31</sup>P-NMR로 확인 하였으며 도 2b에 나타내었다. PSP-PMB 블록 공중합체의 최종 PL은 적정을 이용하여 결정하였다.

[0091] 가교하는 부반응이 없이 다양한 PL의 고분자를 얻었다는 것은 GPC를 통해서도 입증 되었다. 얻은 생성물들의 다분산 지수 (polydispersity index)는 모두 1.10 미만이었다. PS-PMB, PS(Br)-PMB 그리고 PS(DEP)-PMB 블록 공중합체 (BL ,PL = 44 mol.%) 에 대한 대표적인 GPC 데이터는 도 2c에 나와있다. 전구체 PS-PMB의 분자량은 7.1-7.1 kg/mol이다. 도 2d의 FT-IR 스펙트럼은 브롬화 반응과 인산화 반응이 원하는 위치에 잘 진행되었다는 또 다른 증거가 된다. PS(Br)-PMB 블록 공중합체에서 관찰되는 1010과 1073 그리고 820 cm<sup>-1</sup> 의 샤프한 peak은 styren의 para 위치에 브롬이 치환되었다는 것을 나타낸다. 인산화 반응후에 1250, 1020, 1052, 그리고 960 cm<sup>-1</sup> 의 새로운 peak이 나타나는데, 이는 P=O 결합, C-P-O-C 결합 그리고 O-C-C 결합이 형성되었음을 의미한다.

[0092] 이 연구에 사용된 다양한 PL과 SL (0-76 mol.%) 의 PSP-PMB와 PSS-PMB 블록 공중합체의 특성은 표 1에 정리되어있다. 이후 PSP-PMB와 PSS-PMB 블록 공중합체는 degree of polymerization 과 수소 공여 작용기의 종류, PL/SL에 따라 레이블하여 명명하였다. 예를 들어 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25)는 30개의 styrene과 44개의 methylbutylene으로 이루어진 PSP-PMB 블록 공중합체이며 PL은 25 mol.% 이고, SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(25) 는PSS-PMB를 의미한다. PSP와 PSS의 부피 분율, ζ<sub>PSP</sub> 과 ζ<sub>PSS</sub>, 은 혼합의 부피변화를 무시하고 순수 구성물질의 밀도로 계산하였다.; ρ<sub>PS</sub> = 1.05 g/cm<sup>3</sup>, ρ<sub>PSS</sub> = 1.44 g/cm<sup>3</sup>, ρ<sub>PMB</sub> = 0.86 g/cm<sup>3</sup> [40]. ρ<sub>PSP</sub> 와 ρ<sub>PSS</sub> 는 ChemAxon?s Calculator Plugins로 계산한 *p*-styrenesulfonic acid 와 *p*-styrenephosphonic acid 의 van der Waals volume (153Å<sup>3</sup>) 과 몰 질량(184 g/mol)이 같기 때문에 같다고 가정하였다.

표 1

[0093]

Sample code	MW (kg/mol)	PL / SL (mol.%)	IEC (mmol/g)	f <sub>PSP</sub> / f <sub>PSS</sub> (vol.%)	Morphology	d spacing (nm)
<b>S<sub>17</sub>MB<sub>26</sub></b>	<b>1.8-1.8</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.446</b>	<b>disorder</b>	<b>5.8</b>
SP <sub>17</sub> MB <sub>26</sub> (20)	2.0-1.8	20	0.895	0.460	disorder	6.0
SP <sub>17</sub> MB <sub>26</sub> (40)	2.3-1.8	40	1.659	0.473	disorder	6.2
SS <sub>17</sub> MB <sub>26</sub> (18)	2.0-1.8	18	0.805	0.459	disorder	5.9
SS <sub>17</sub> MB <sub>26</sub> (32)	2.2-1.8	32	1.360	0.468	gyroid	6.4
<b>S<sub>30</sub>MB<sub>44</sub></b>	<b>3.2-3.1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.452</b>	<b>disorder</b>	<b>8.0</b>
SP <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (15)	3.5-3.1	15	0.682	0.463	disorder	8.6
SP <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (25)	3.7-3.1	25	1.103	0.470	LAM	8.7
SP <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (52)	4.4-3.1	52	2.080	0.487	HEX	9.7
SP <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (76)	4.9-3.1	76	2.850	0.502	HEX	9.8
SS <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (16)	3.5-3.1	16	0.722	0.463	disorder	8.6

SS <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (18)	3.6-3.1	18	0.806	0.465	LAM	8.8
SS <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (25)	3.7-3.1	25	1.103	0.470	LAM	8.9
SS <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (44)	4.2-3.1	44	1.808	0.482	HEX	9.5
SS <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (57)	4.5-3.1	57	2.250	0.490	HEX	9.6
SS <sub>30</sub> MB <sub>44</sub> (76)	4.9-3.1	76	2.850	0.502	HEX	9.9
<b>S<sub>68</sub>MB<sub>101</sub></b>	<b>7.1-7.1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.450</b>	<b>LAM</b>	<b>13.8</b>
SP <sub>68</sub> MB <sub>101</sub> (22)	8.4-7.1	22	0.965	0.465	LAM	14.4
SP <sub>68</sub> MB <sub>101</sub> (36)	9.1-7.1	36	1.511	0.474	HEX	15.4
SP <sub>68</sub> MB <sub>101</sub> (44)	9.5-7.1	44	1.802	0.479	HEX	16.3
SS <sub>68</sub> MB <sub>101</sub> (25)	8.5-7.1	25	1.090	0.467	LAM	14.5
SS <sub>68</sub> MB <sub>101</sub> (35)	9.0-7.1	35	1.478	0.474	HEX	15.4
SS <sub>68</sub> MB <sub>101</sub> (41)	9.3-7.1	41	1.700	0.478	HEX	15.7

[0095] **PSP-PMB 와 PSS-PMB 블록 공중합체의 상 전이 거동**

[0096] PSP-PMB와 PSS-PMB 블록 공중합체의 구조 (morphology) 는 소각 엑스선 산란 (small-angle X-ray scattering, SAXS)로 관찰하였다. 도 3a와 도 3b는 각각 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 와 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체로부터 얻은 대표적인 SAXS데이터로 25 °C 에서 측정되었다. 16 ± 1 mol.% 정도의 낮은 PL과 SL에서 샘플은 S<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>전구체 블록 공중합체와 같은 무질서한 구조를 보였다. PL과 SL이 25 mol.% 로 증가하면  $q^* = 2\pi / d_{100}$  에 대해  $1q^*$ ,  $2q^*$  인 Bragg peak들을 보이므로 정렬된 층상구조 (lamellar, LAM) 를 가지는 것을 알 수 있다. 이것은 PS-PMB에 수소 공여 작용기를 도입함으로써 이온성과 비이온성 도메인 간의 segregation strength 를 증가시켜 정렬된 구조를 안정화 시킨다는 것을 암시한다. LAM는 PL과 SL이 더 증가하면 HEX 로 전이하여  $q^* = 2\pi / d_{100}$ 에 대해  $q^*$ ,  $\sqrt{3}q^*$ ,  $\sqrt{4}q^*$ , 그리고  $\sqrt{7}q^*$  인 Bragg peak들을 보였다. HEX 는 PL과 SL이 76 mol.% 가 될 때까지 도 3에 삽입된 그림에서 나타내듯 도메인 사이즈만 점차적으로 증가하고 상 전이 없이 구조가 유지되었다.

[0097] 여러 PL과 SL을 가지는 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 와 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체의 상 전이 거동은 25 - 180 °C 범위에서 온도를 변화시키면서도 관찰 되었다. 그 결과로 얻은 phase diagram은 도 3c에 나타내었으며, 상전이의 경계는 점선으로 표시하였다. 본 연구에서 사용한 phosphonation과 sulfonation 으로 얻은 샘플의 PL과 SL이 제한적 이기 때문에 LAM 와 HEX사이에 gyroid 나 perforated lamellae 같은 구조가 존재 할 가능성이 있다. 본 연구에서 구조를 관찰한 샘플들 중 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(18) 의 97 ± 2 °C부근에서 보이는 LAM 에서 무질서한 구조로의 전이를 제외하면 모두 온도에 무관하게 구조를 유지하였다. 전체적으로 PL과 SL이 증가하면서 무질서한 구조에서 LAM, HEX로 상 전이를 보이는 것은 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 와 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체에 대해 매우 유사한 양상을 보였다. 하지만 두 블록 공중합체는 같은 산 그룹의 농도에 대해 인산화된 고분자가 술폰화된 고분자에 대해 상대적으로 약한 Bragg peak들을 보인다는 점에서 차이가 있었고 우리는 여기에 주목했다. 이것은 산을 포함한 블록 공중합체가 수소 공여 작용기의 종류에 따라 열역학적인 상호작용에서 차이가 발생한다는 것을 암시하고 이것은 후에 자세히 다루도록 하겠다.

[0098] 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 실험으로 HEX 구조를 보이는 높은 PL 과 SL의 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>, SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체에 대해 PMB 실린더가 PSP와 PSS (루테늄 테트라옥사이드, RuO<sub>4</sub> 로 염색) 상에 분산되어 있는 것을 관찰하였고, 이는 도 3c에 삽입된 이미지에서 확인 할 수 있다. 따라서 LAM에서 HEX로 전이가 일어날 때 산의 농도가 증가하면서 PSP와 PSS 상의 부피도 같이 증가하여 도메인 사이즈가 증가한다는 것을 유추할 수 있다. (도 3a, 3b). 이것은 표1의  $\zeta_{PSP}$  와  $\zeta_{PSS}$  값으로부터도 예상할 수 있는 사실이다. 전하를 가지고 있는 대칭적인 블록 공중합체에서 LAM뿐만 아니라 다른 다양한 구조 (morphology) 들을 관찰한 것은 이미 문헌에 보고된 바 있다. [23,41].

[0099] 전구체인 PS-PMB 블록 공중합체의 분자량을 증가시킨 S<sub>68</sub>MB<sub>101</sub> 같은 샘플에 대해서도 LAM에서 HEX 로의 상 전이를 관찰하였으며 PL과 SL에 대해 증가한 도메인 사이즈를 보였다. 이는 표1에 요약되어있다.

[0100] 본 연구에서 주목할만한 것은 지금까지 인산화된 고분자에 대해 명확한 구조 (morphology)를 보이거나 단계적으로 구조가 전이되는 과정을 보고한 문헌이 없다는 점이다. 이와 관련하여 최근 가장 근접한 연구로 원자력 현미경 (atomic force microscopy, AFM) 을 이용하여 poly(styrene-vinylphosphonic acid) 블록 공중합체 [28], poly(vinylphosphonic acid) 와 graft구조를 가지는 multiblock 공중 합체의 구조를 본 것과 [27], TEM을 이용하여 phosphonated poly(pentafluorostyrene)을 결 사슬로 가지고 있는 polysulfones을 관찰 한 논문 [42] 그리고 광각 엑스선 산란 (wide-angle X-ray scattering)과 TEM을 이용하여 alkyl phosphonic acid을 결 사슬로 치환한 polyacrylate 를 관찰한 문헌 [20] 이 있고, 이 들은 microphase separation이 일어 났다는 것을 나타 내지만, 넓은 범위에서의 정렬된 구조는 보여주지 못했다. 이런 점에서 우리는 PSP-PMB블록 공중합체의 구조 (morphology) 를 단계적으로 조절할 수 있다는 점에서 중요하다고 볼 수 있다.

[0102] **상 전이 거동의 열역학적 이해**

[0103] PSP-PMB 블록공중합체의 상 전이와 열역학적인 상호작용의 근본적인 이해와 PSS-PMB와의 상대적인 비교를 위해, PSP-PMB, PSS-PMB에 대해 effective Flory-Huggins interaction parameters ( $\chi_{PSP-PMB}$  와  $\chi_{PSS-PMB}$ ) 를 예측하는 이론적인 접근을 수행하였다. 먼저 무질서한 구조를 보이는 낮은 PL와 SL에 대해 Random Phase Approximation (RPA)를 기반으로한 Leibler 이론을 이용하여 아래와 같이 structure factor를 분석하였다 [43].

$$S(q) = \frac{N}{F(f, x) - 2\chi N} \quad (1)$$

where  $F(f, x) = \frac{g_1(1, x)}{g_1(f, x)g_1(1-f, x) - 0.25[g_1(1, x) - g_1(f, x) - g_1(1-f, x)]^2}$

$$g_1(f, x) = \frac{2[f x + \exp(-fx) - 1]}{x^2} \quad \text{with } x = q^2 R_g^2$$

[0104]

[0105] 아래첨자 1은 PSP (또는 PSS)를 나타내며  $g_1(f, x)$  은 PSP (또는 PSS) 의 부피 분율 ( $f$ ) 과 이상적인 사슬의 radius of gyration ( $R_g$ ) 으로 이루어진 Debye function으로 나타내어진다. N은 기준 부피 (reference volume,  $v_0$ ) 를  $0.1 \text{ nm}^3$ , PS 부분의 부피를 ( $v_{PS}$ )  $0.179 \text{ nm}^3$  그리고 PMB 부분의 부피를 ( $v_{PMB}$ )  $0.147 \text{ nm}^3$ 로 하여

$$N = (v_{PS} / v_0)N_{PS} + (v_{PMB} / v_0)N_{PMB}$$

로 계산하였다. 계산을 간략하

게 위해 PSS ( $v_{PSS}$ ), PSP ( $v_{PSP}$ ) 는  $v_{PS}$  와 같다고 가정하였다.

[0106] 도 4 는 여러 온도에서 측정된 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(15) 의 SAXS 데이터를 보여준다. 여기서SAXS peak의 세기와 d-spacing ( $2\pi/q_{max}$ ) 이 온도가 낮아질수록 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있고, 이것은 전형적인 upper critical solution temperature (UCST) 양상이다. 도 4a의 빨간색 곡선은  $R_g$  와  $c$  를 조절가능한 변수로 하여 최소 제곱 법으로 가장 잘 맞는 RPA fits (식1)을 나타낸다. PL of 15 mol.% 에서 계산된  $\chi_{PSP-PMB}$  는 70 °C 에서 0.141이며 온도가 170 °C로 증가하면 0.132로 감소하여

$$\chi_{PSP-PMB} = 0.101 + \frac{13.823}{T}$$

[0107] 으로 온도에 약하게 의존한다. 수소 공여 작용기가 비슷한 산 농도를 가지는 술폰산(SL=16 mol.%) 으로 바뀌면 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록공중합체가 비슷한 segregation 정도를 가지기 때문에  $\chi_{PSS-PMB}$  값이 70 °C에서 0.142로 비슷한 온도 의존성을 보인다. SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(16) 에 대해 온도별로 가장 잘 맞는 RPA fit curve는 도 4a에 삽입되었다.

[0108] 높은 PL, SL을 가지는 블록 공중합체에 대해서도  $\chi_{PSP-PMB}$ 와  $\chi_{PSS-PMB}$  값을 계산하기 위해 노력하였으나, SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>, SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 블록 공중합체는 산 농도가 17 mol.% 를 넘으면 정렬된 구조를 가진 다는 어려움에 있어 무질서한 구조의 분석에 제한이 있었다. 이러한 이유로 분자량을 낮춘 S<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>을 전구체 블록 공중합체로 사용하여 PSP-PMB와 PSS-PMB 샘플을 합성하였다. 흥미롭게도, 도 4b에서 볼 수 있듯이, SP<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>(40) 와 SS<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>(32) 에 대해 각각 무질서한 구조와 gyroid로 매우 다른 SAXS 데이터를 얻었다. 이것은 PSS-PMB 가 술폰산의 농도가 증가하면서 segregation strength가 강하게 증가하는 반면 PSP-PMB는 비슷한 산 농도의 증가에도 열역학적으로 micro-separation으로 인한 구조를 크게 안정화 시켜주지 못한다는 것을 의미한다. 이는 도 3으로부터 추측한 내용과 부합하는 결과이다.

[0109] SP<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>(20) and SS<sub>17</sub>MB<sub>26</sub>(18), 에 대해 70 °C 에서  $\chi_{PSP-PMB}$  와  $\chi_{PSS-PMB}$  값은 각각 0.142, 0.141로 계산되었다. 이것은 SP<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(15) 와 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(16) 블록 공중합체와 거의 비슷한 결과로 (도 4a), 계산된 결과가 타당함을 증명한다. 또한 Fredrickson-Helfand 이론을 이용한 order-disorder transition 측정으로 얻은 값과 RPA 분석으로 얻은 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub>(16) 의  $\chi_{PSS-PMB}$  값이 상응한다는 점에서도 결과의 신뢰성을 입증할 수 있다. [44]

$$\chi = \frac{10.495 + 41.0N^{-1/3}}{N}$$

[0110] (2)

[0111] SL이 18 mol.%로 약간 높은 SS<sub>30</sub>MB<sub>44</sub> 에 대해 97 ± 2°C 부근의 LAM-무질서 구조의 전이를 식2를 이용하여 계산한  $\chi_{PSS-PMB}$  값은 0.160이다.

[0113] **이온성 액체를 포함한PSP-PMB 와 PSS-PMB 블록 공중합체의 구조**

[0114] 이제 PSP-PMB와 PSS-PMB에 이온성 액체를 넣어 구조 (morphology)와 열역학을 관찰하고자 한다. 이온성 액체로는 imidazolium ([Im]), 2-methylimidazolium ([2MIm]), 그리고 2-ethyl-4-methylimidazolium ([2E4MIm]) 이렇게 세 종류의 양이온이 사용되었고, 음이온은 bis(trifluoromethane) sulfonimide ([TFSI])로 고정하여 [Im][TFSI], [2MIm][TFSI], [2E4MIm][TFSI] 세 가지의 이온성 액체를 합성하였다. 도 5a-d는 사용한 이온성 액체들의 화학적 구조를 나타내었다. 세 종류의 이온성 액체 모두 양이온에 두 개의 protic site를 가지는 Brønsted acid-base 이다.

[0115] PSP와 PSS 상에서 서로 다른 이온성 액체가 존재할 때 발생하는 이온 상호작용의 힘과 형태는 B3LYP exchange-correlation functional에 기초하여 density functional theory 을 이용한 순이론적 계산법 (Ab Initio calculation)을 사용하여 추측하였다. 표 2는 0 K 에서 고분자의 수소 공여 작용기와 이온성 액체의 양이온들 사이에 작용하는 상호작용 에너지를 나타내었고, 이온성 액체의 양이온과 음이온 사이의 에너지와 비교하였다. 이온성 액체의 양이온들은 음이온 보다 고분자 매트릭스와 더 강하게 상호작용하는 것으로 나타났으며, 특히, PSP 상과 더 강하게 상호작용하였다. 또한 [Im]에 알킬 그룹이 치환 될수록 -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 그룹 모두에 대해 상호작용이 감소했으며, 이 현상은 치환된 알킬 그룹이 길어질수록 두드러지게 보였다.

[0116] 산 그룹이 달리지면서 이온성 액체의 양이온과 상호작용하는 형태가 다르다는 것은 주목할 만한 점이다. 도 5e와 5f는 각각  $-C_6H_5HPO_3^-$  와  $-C_6H_5SO_3^-$  산 그룹 존재하에 [Im], [2MIm], [2E4MIm]이 형성하는 이온성 결합의 가장 안정한 분자구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이  $-C_6H_5SO_3^-$  그룹의 경우에는 이온성 결합에 관여하는 proton이 이온성 액체의 양이온 쪽에 있지만  $-C_6H_5HPO_3^-$  그룹은 이온성 액체의 양이온에 잡혀있지 않다. 이것은 고분자 매트릭스의 수소 공여 작용기의 영향으로 이온성 액체를 포함한 고분자가 이온을 전도하는 메커니즘에 있어 본질적인 차이가 발생한다는 것을 암시한다. 하기 표 2는 OK, 진공 조건에서의 고리구조가 서로 다른 헥테로고리형 다이아졸과 음이온 (술폰산, 인산 또는 HTFSI 상대이온)과의 순이론적(*Ab Initio*) 상호작용에너지이다.

표 2

Cation in IL	van der Waals Volume ( $\text{\AA}^3$ )	pKa	Binding Energy (kJ/mol) [a]		
			w/ $-C_6H_5SO_3^-$	w/ $-C_6H_5HPO_3^-$	w/ TFSI-
[Im]	58.6	7.0	459.3	492.9	378.4
[2MIm]	75.6	7.9	430.4	488.4	375.4
[2E4MIm]	109.2	8.7	419.3	462.7	361.3

[0118] [a] All calculations were performed using a DFT Exchange-Correlation Functional, B3LYP.

[0120] 이온성 액체를 포함한 PSP-PMB와 PSS-PMB 블록 공중합체의 구조 (morphology)들도 SAXS 실험으로 관찰하였다. PL (또는 SL) 그리고 블록 공중합체의 분자량에 상관없이 이온성 액체를 첨가하면 도메인 사이즈가 증가하였다.  $SP_{30}MB_{44}(25)$ ,  $SS_{30}MB_{44}(25)$  c블록 공중합체에 30 wt% 의 이온성 액체를 포함한 대표적인 SAXS 데이터를 도 6에 나타내었다. 사용한 이온성 액체의 종류는 그림에 나타내었고, 모든 구조 (morphology)는 온도에 무관하게 관찰되었다.  $SP_{30}MB_{44}(25)$ ,  $SS_{30}MB_{44}(25)$  블록 공중합체 모두 [Im][TFSI] 를 함유한 경우 LAM에서 HEX로 상 전이가 일

어났으며, 이는  $q^* = 2\pi/d_{100}$  에 대해  $1q^*$ ,  $\sqrt{3}q^*$ ,  $\sqrt{4}q^*$ 로 나타나는 Bragg peak ( $\blacktriangledown$ ) 들로 알 수 있다.  $SS_{30}MB_{44}(25)$  가  $SP_{30}MB_{44}(25)$  보다 상당한 도메인 사이즈의 증가를 보였는데 이는 PSP 상보다 PSS상에서 [Im][TFSI]가 더 효과적으로 섞인 다는 것을 의미한다. [Im][TFSI]를 포함한 PSS-PMB에서 더 좁은 full width half maximum (FWHM) 과 샤프한 Bragg peak이 관찰되는 것도 PSP-PMB보다 PSS-PMB에서 이온성 액체의 영향으로 segregation이 더 향상 되었다는 것을 알 수 있다.

[0121] 인산화된 고분자와 술폰화된 고분자의 주요한 차이는 이온성 액체로 [2MIm][TFSI]를 사용했을 때 나타난다.  $SS_{30}MB_{44}(25)$ 에 [2MIm][TFSI]를 첨가하면 LAM구조가 유지되고 도메인 사이즈가 매우 작게 변하며 이는 swelling 적게 일어나는 것을 나타낸다. [2MIm][TFSI]는 [Im][TFSI]에 비해 PSS 블록에 대해 선택성이 적어서 계면을 줄이기 위한 사슬의 stretching이 덜 하다는 것을 예측할 수 있다. 반면  $SP_{30}MB_{44}(25)$ 는 [2MIm][TFSI]를 첨가한 경우 [Im][TFSI]와 비슷한 정도의 큰 도메인 사이즈 증가를 보인다. 결과적으로 [2MIm][TFSI]를 포함한  $SP_{30}MB_{44}(25)$ 는 HEX 구조를 가진다. 이는 고분자의 수소 공여 작용기가 첨가되는 이온성 액체와의 열역학적인 상호작용에 영향을 미친다는 것으로 의심할 여지 없이 결론을 내릴 수 있다.

[0122]  $SP_{30}MB_{44}(25)$  와  $SS_{30}MB_{44}(25)$  블록 공중합체에 [2E4MIm][TFSI] 를 넣으면 두 경우 모두 도메인 사이즈가 크게 증가하여 HEX 구조를 보였으며 이는 [2MIm][TFSI]과는 대조되는 결과이다. 이는 [Im][TFSI]를 함유 시켰을 때의 도메인 사이즈 증가와 비슷한 값을 보였다. 이것은 이온성 액체의 양이온에 치환된 알킬 그룹의 수와 길이 또한 고분자의 수소 공여 작용기와의 상호작용에 상당한 영향을 미친다는 것을 의미한다. 높은 PL, SL에 대해서도 이온성 액체를 포함한 경우에 도 6과 같은 도메인 사이즈의 경향을 관찰하였다. 넓은 각도의 범위 ( $6\text{ nm}^{-1}$ ) 에서 산란실험을 한 결과 모든 샘플에 대해 ionic aggregate는 관찰되지 않았다.

[0123] 높은 분자량의  $SP_{68}MB_{101}$ ,  $SS_{68}MB_{101}$  블록 공중합체에 대해서도 이온성 액체를 함유시켜 구조 (morphology)를 관찰하였다. 도 7에서 볼 수 있듯이  $SP_{68}MB_{101}(22)$  에 이온성 액체를 포함한 경우 모든 이온성 액체에 대하여 거의 비

스한 swelling을 하여 LAM에서 HEX로 상 전이가 일어나는 결과를 얻었으며, 이는  $SP_{30}MB_{44}(25)$  와 같은 결과이다. 흥미롭게도, [Im][TFSI]를 포함한 샘플은 Bragg peak이  $1q^*$ ,  $\sqrt{3}q^*$ ,  $\sqrt{4}q^*$ ,  $\sqrt{7}q^*$ ,  $\sqrt{9}q^*$  (?) 그리고  $1q^*$ ,  $2q^*$ ,  $3q^*$  (?)로 LAM와 HEX의 coexist 구조를 보였다. HEX의 도메인 사이는 LAM의 도메인 사이보다 약 15%정도 더 크게 측정이 되었다. LAM와 HEX의 coexist 구조는 25-180 °C의 온도 범위에서 계속되었으나 온도가 증가하면서 HEX peak이 점차적으로 감소하였다. 이것은 분자량이 증가하면서  $\gamma N$  값이 증가하기 때문에 LAM 구조가 접근 가능한 T-f<sub>PSP</sub> 범위에서 상당한 부분을 차지 하는 것으로 추측할 수 있다.

[0124]  $SS_{68}MB_{101}(25)$  블록 공중합체에 [Im][TFSI]를 넣은 것도 LAM와 HEX의 coexist구조를 보였다. [2MIm][TFSI]의 경우는 앞서 나온 낮은 분자량의 결과와 상응하게 swelling이 덜 되어 LAM 구조를 가지는 것을 관찰하였다. 흥미롭게도, [2E4MIm][TFSI]를 포함한  $SS_{68}MB_{101}(25)$  는 도메인 사이즈가 14.5 nm에서 17.5nm로  $SP_{68}MB_{101}(25)$ 에 [2E4MIm][TFSI] 경우와 비슷하게 상당히 큰 도메인 사이즈 증가를 보였음에도 불구하고 상 전이가 일어나지 않았다. 이것은 PSP-PMB와 PSS-PMB에 이온성 액체를 포함한 경우 두 복합막의 c 값이 매우 다르다는 것을 의미한다. 이는 이온성 액체를 포함하지 않은 고분자에서 매우 c 값을 얻은 것과 상반되는 결과이며, PSP, PSS 상과 이온성 액체와의 열역학 상호작용의 차이에서 기인하는 것으로 예측할 수 있다.

[0125] 이를 좀 더 명확히 하고자 PSP-PMB, PSS-PMB에 이온성 액체를 포함하는 경우의 c 값에 대해 실험적으로 관찰을 하였다. 이온성 액체를 포함하지 않은 상태에서 무질서한 구조를 가지기 위해 낮은 PL, SL을 가지는  $SP_{30}MB_{44}(15)$  와  $SS_{30}MB_{44}(16)$  사용하였다. 먼저  $SP_{30}MB_{44}(15)$  블록 공중합체에 이온성 액체를 포함시켜 SAXS 실험을 한 결과 phase separation의 양상을 보였고, segregation strength는 이온성 액체의 종류에 따라 그 정도가 달라졌다. 대표적인 데이터를 도 8a에 나타내었고, 이를 보면 이온성 액체를 30 wt% 넣은 경우에 c 값이 [2E4MIm][TFSI] > [2MIm][TFSI] > [Im][TFSI] 경향을 가지는 것을 알 수 있다.

[0126] 이러한 추론은  $SP_{30}MB_{44}(15)$  블록 공중합체에 서로 다른 양의 이온성 액체를 넣어서 확실하게 입증 가능하다. 도 8b의 phase diagram에서 볼 수 있듯이 [Im][TFSI]를 포함한  $SP_{30}MB_{44}(15)$  샘플은 구조 (morphology) 가 0-50 wt%의 넓은 이온성 액체의 농도 범위에서 명확하게 보이지 않은 반면, [2MIm][TFSI]와 [2E4MIm][TFSI]는 disorder-order 상 경계가 발생하였고 이는 c 값이 [Im][TFSI] 를 포함한 경우에 가장 낮다는 것을 나타낸다. 또한 disorder 영역이 [2E4MIm][TFSI]의 phase diagram에서 가장 작은 부분을 차지 하고 있는 것으로 보아 [2E4MIm][TFSI] 블록 공중합체에서 PSP와 PMB의 segregation strength가 가장 큰 것을 알 수 있다.

[0127] 흥미롭게도,  $SS_{30}MB_{44}(16)$ 에 이온성 액체를 포함하여 얻은 phase diagram 은  $SP_{30}MB_{44}(15)$  의 경우와 상당한 차이를 보였다. 첫번째로 무질서한 구조의  $SS_{30}MB_{44}(16)$ 에 세 종류의 이온성 액체를 10 wt% 정도의 적은 양만 넣어도 이온성 액체의 종류와 상관없이 LAM 상으로의 전이를 보였고, 이온성 액체의 양을 증가시키면서 다양한 나노구조로 전이가 되었다. 이것은 이온성 액체를 포함한 경우 PSP-PMB보다 PSS-PMB에서 더 큰 segregation strength를 가진다는 것을 나타낸다.

[0128] 더 나아가, 앞서 언급한 이온성 액체를 포함한 PSS-PMB 블록 공중합체에 대해 구한 c 값은 [Im][TFSI] > [2E4MIm][TFSI] > [2MIm][TFSI] 와 같은 경향을 보인다. 이것은 PSP와 PSS가 이온성 액체와 서로 다른 열역학적 상호작용을 한다는 것을 의미한다. 이온성 액체를 포함하는 블록 공중합체에 대해 c 값을 좀 더 정량적으로 구하는 것은 향후 과제로 남아있다.

[0130] **이온성 액체를 포함한 PSP-PMB 와 PSS-PMB 블록 공중합체의 이온 전달 특성**

[0131] 이온성 액체를 포함한 고분자에 대해서 고분자 매트릭스와 이온성 액체간의 열역학적 상호작용의 영향에 초점을 맞추어 이온 전도 특성을 설명하고자 한다. 도 9a와 9b는 이온성 액체를 50 wt% 함유한  $SP_{30}MB_{44}(52)$  와  $SS_{30}MB_{44}(57)$  블록 공중합체의 온도에 따른 전도도를 나타내었다. 전체적으로 PL, SL에 상관없이 이온성 액체를 포함하는 인산화된 고분자의 경우가 슬폰화된 경우 보다 낮은 전도도 값을 보였다. 이것은 인산 그룹들 간의 강한 상호작용으로 묘사하여 설명한 일반적으로 보고된 문헌들과 일치하는 결과이다. [refs]. 이런 경향은 이온성 액체를 포함하는 PSP-PMB가 PSS-PMB에 비해 상대적으로 약한 segregation strength를 가지므로 생성된 이온 전도 경로가 tortuous하여 이온 전도의 효율이 떨어지는 것으로 부분적인 설명이 가능하다.

[0132] 도 9a에서 볼 수 있듯이, 알킬 그룹으로 치환된 이온성 액체를 사용하는 경우 PSP-PMB 블록 공중합체에서 향상된 전도도를 보였다. 이온성 액체의 종류에 따라 사슬의 유동성이 달라져 발생하는 차이를 없애기 위해 유리 전이 온도 (Glass transition temperature,  $T_g$ ) 로 normalize하여 전도도를 나타내었고, 이렇게 얻은 전도도는  $[2MIm][TFSI] > [2E4MIm][TFSI] > [Im][TFSI]$  순으로 감소하였다.  $[2MIm][TFSI]$ 을 포함한  $SP_{30}MB_{44}(52)$  블록 공중합체에서 높은 normalized 전도도를 보이는 것은 주목할 만 하다.

[0133] 이온성 액체를 포함한  $SS_{30}MB_{44}(57)$  블록 공중합체의 결과는  $SP_{30}MB_{44}(52)$  일치하지 않았다. 도 9b를 보면,  $SS_{30}MB_{44}(57)$ 는  $[2MIm][TFSI]$  을 포함하는 경우 가장 낮은 전도도를 보였다.  $T_g$  효과를 무시한 normalized 전도도에 대해서는  $[2E4MIm][TFSI]$ 가 가장 낮게 나왔고, 이는 hydrophilic한 PSS상과 long range 이온 연계에 큰 입체 장애를 유발하기 때문이라고 여겨진다. 결과적으로, 이온성 액체를 포함하는 고분자의 이온 전도 특성은 고분자 매트릭스와 이온성 액체간의 이온성 상호작용이 아닌 hydrophobic 상호작용이 더 큰 영향을 미친다고 결론을 내릴 수 있다. 다시 말해 좀 더 hydrophobic한 PSP 고분자가 hydrophobic 상호작용을 더 효과적으로 할 수 있으므로 알킬 그룹이 치환된 이온성 액체에 대해서 더 향상된 전도도를 보인다는 장점이 있다.  $[2MIm][TFSI]$ 를 사용하는 경우에 PSP-PMB와 PSS-PMB가 가장 큰 차이를 보이고, 더 긴 알킬 그룹으로 치환한  $[2E4MIm][TFSI]$ 는 이온 전도의 포텐셜 장벽이 증가하기 때문에 그 효과가 상쇄된다고 추정할 수 있다.

[0134] 도 9a와 9b의 실선은 아래의 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 식으로 분석한 것을 나타낸다.

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right)$$

[0135]

[0136]  $\sigma_{\infty}$  는 infinite 온도의 전도도이며 B 는 이온 전도의 포텐셜 장벽과 관련이 있는 fitting 변수이다.  $T_0$  는 고분자의 infinite relaxation time에서의 온도를 의미하며,  $T_g$  보다 50 K 낮은 온도로 정하였다. 얻은 B값은 표 3에 나타내었다. B 값은 고분자의 수소 공여 작용기와 이온성 액체의 종류에 따라 크게 영향을 받았다. 표 3은 온도 의존 이온 전도도의 VTF Fitting Parameters이다.

**표 3**

[0137]

IL Cation Used	$SP_{30}MB_{44}(52)$		$SS_{30}MB_{44}(57)$	
	B (K)	$T_0$ (K) [a]	B (K)	$T_0$ (K) [a]
[Im]	118	302	201	305
[2MIm]	230	312	111	320
[2E4MIm]	281	268	259	283

[0138]

[a] measured by DSC at a heating/cooling rate of 5 °C/min.

[0139]

본 발명자들은 이 연구의 중요성을 다시 한번 강조하면서 결론을 내리고자 한다. 가장 두드러지는 성과는 구조 (morphology)-열역학-이온 전도 간의 상관관계에 대한 실험적인 결과를 처음으로 제시하였고 이를 기반으로 하여 무가습환경에서의 전도도를 조절할 수 있는 이온성 액체를 포함한 인산화된 고분자를 만들기 위한 새로운 방법을 제시했다는 점이다. 현재까지 인산화된 고분자에 대해 이온성 액체를 포함한 경우와 그렇지 않을 경우 모두 구조 (morphology)와 이온 전도 특성의 상관관계에 대해 문헌이 보고된 바 없고 따라서 본 연구는 고분자 전해질의 영역에서 시사하는 바가 크다고 여겨진다. 인산화된 고분자 세트를 성공적으로 합성하고 자가 조립으로 인한 명확한 구조를 얻은 것도 주요한 성과의 한 부분이다.

[0141]

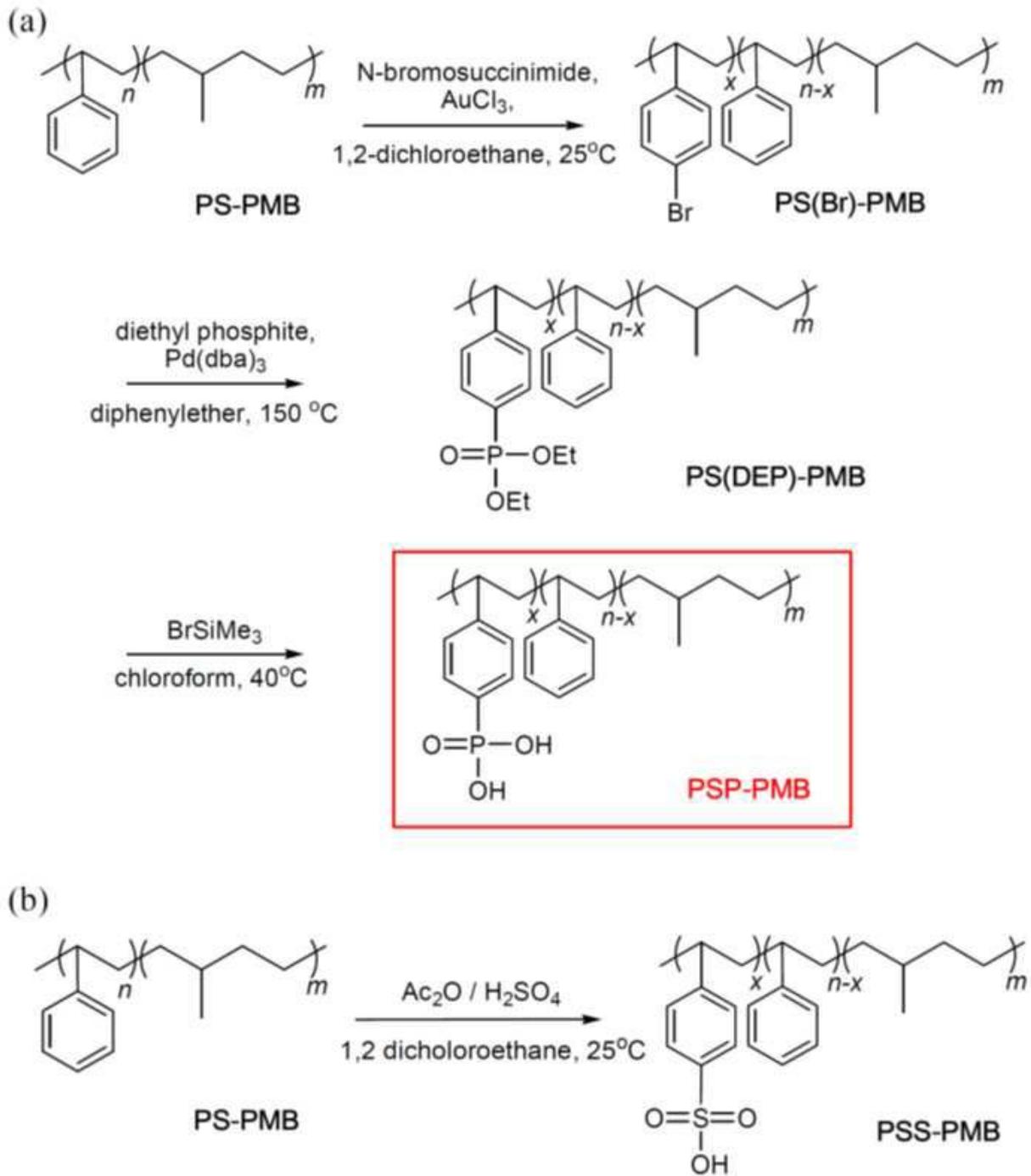
#### 4. 결론

[0142]

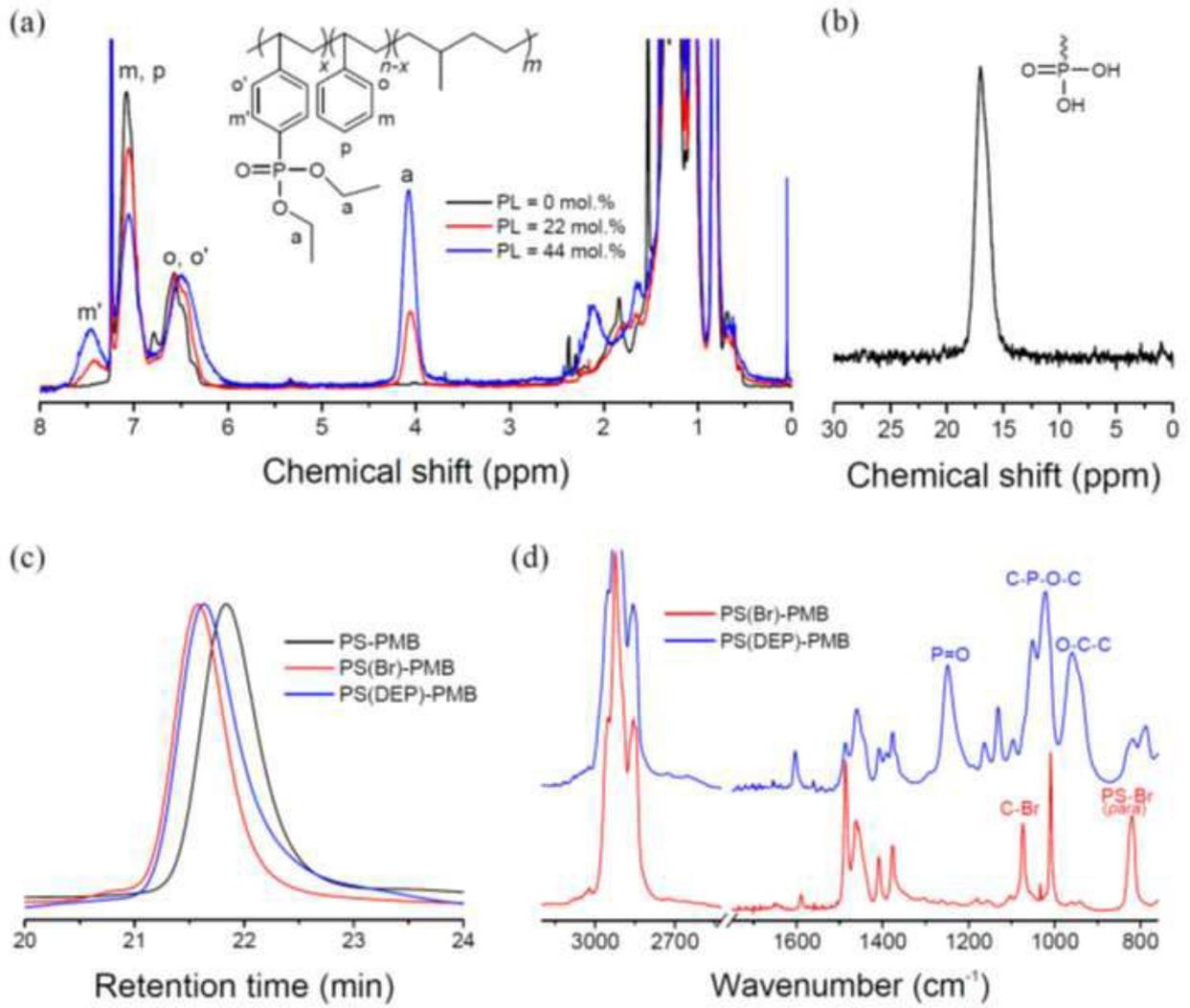
서로 다른 분자량과 PL에 대해 PSP-PMB 블록 공중합체의 phase diagram을 온도와 PL의 함수로 나타내었다. 인산화된 고분자와 술폰화된 고분자를 random phase approximation 같은 이론을 통해 열역학적 특성을 비교함으로써, 수소 공여 작용기가 산을 포함한 블록 공중합체의 상 전이 거동에 미치는 영향을 알아내었다. 이 연구로 c 값을 예측함과 동시에 산을 포함한 블록 공중합체에서 microphase-separation을 체계적으로 조절 할 수 있는 방법을 제공하였다. 높은 온도에서 작동하는 연료전지에 사용하기 위한 새로운 고분자 전해질 막으로 본 연구진은 이미다졸륨(imidazoleium) 이온성 액체를 soft protic 첨가제로 사용하여 높은 온도에서 이온 전도도를 향상시키는데 초점을 두었다. 이온성 액체와 고분자 매트릭스간의 열역학적 상호작용을 이온성 액체 양이온의 종류를 달리하여 미세하게 조절함으로써 이온 전도 특성이 증가한 고분자 전해질 막을 얻을 수 있었다. 특히, 알킬 그룹으로 치환된 이온성 액체 양이온은 인산화된 고분자에서 microphase separation과 이온 전도 효율 모두를 향상시키는 것을 증명했으며, 이것은 인산화된 결과와 일치하지 않는 결과였다. 본 연구는 최초로 이온성 액체를 포함한 경우와 그렇지 않은 경우의 인산화된 고분자에 대해 명확한 나노구조와, 열역학, 그리고 전도 특성을 연구하였다는 점에서 그 의의가 크다.

도면

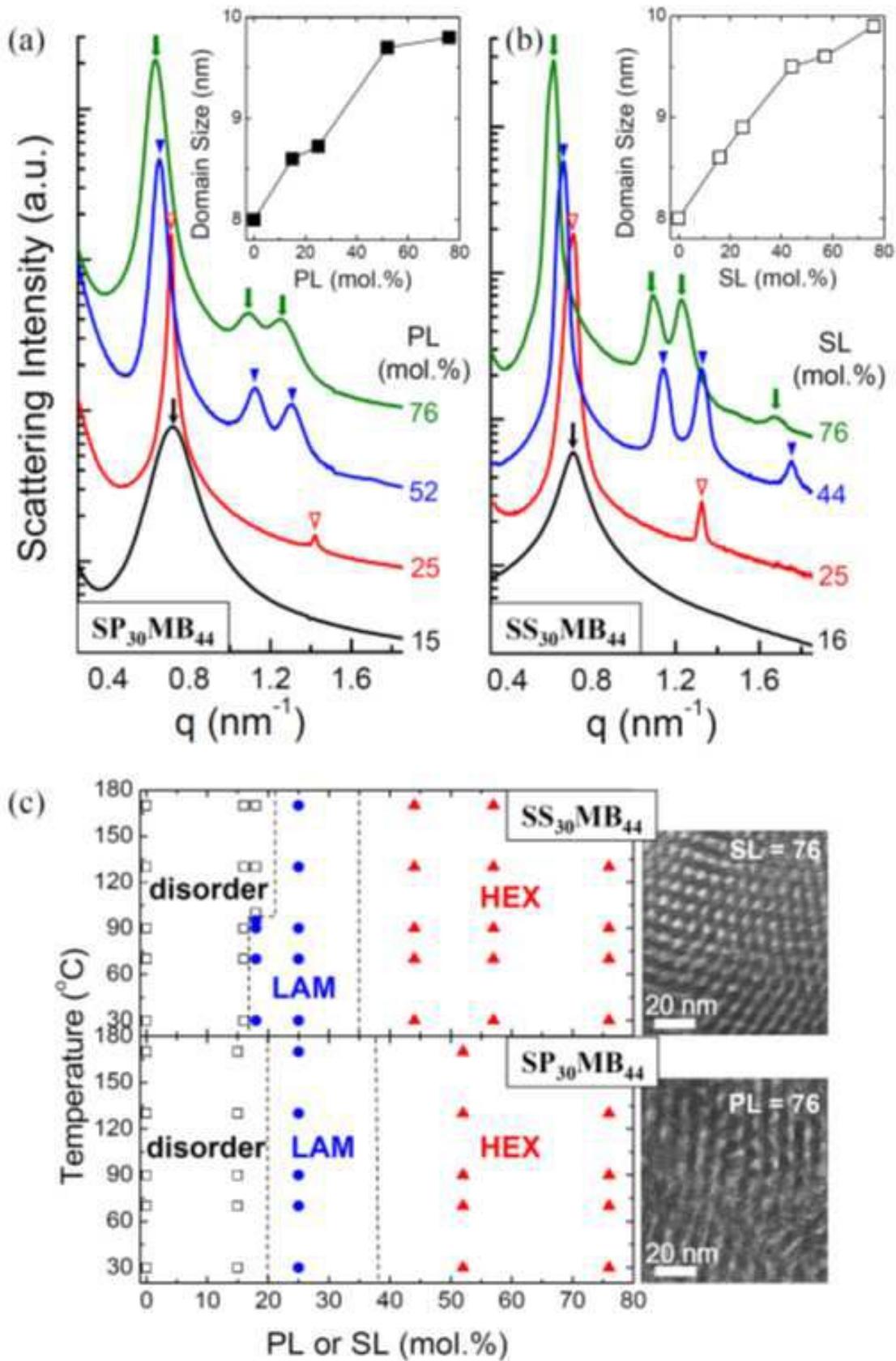
도면1



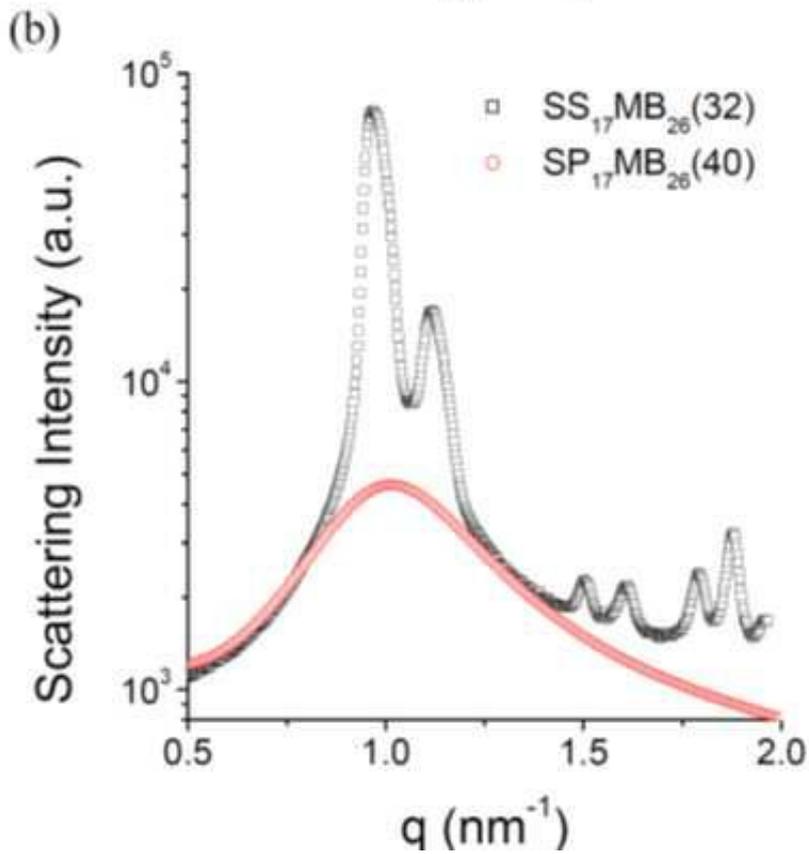
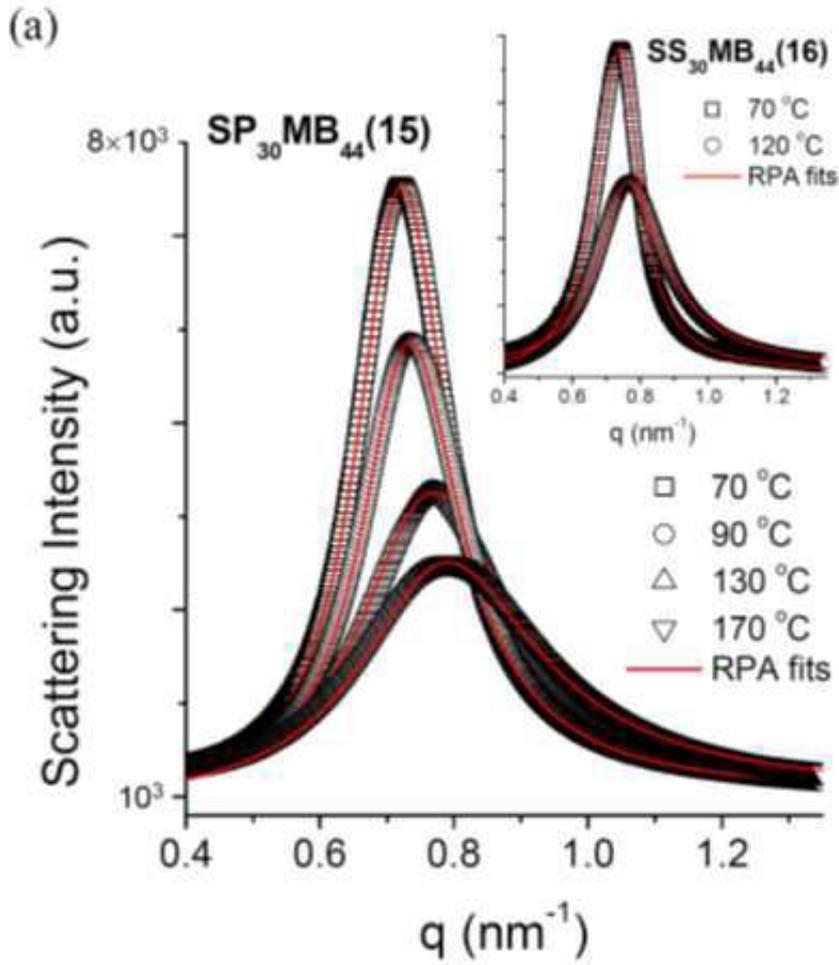
도면2



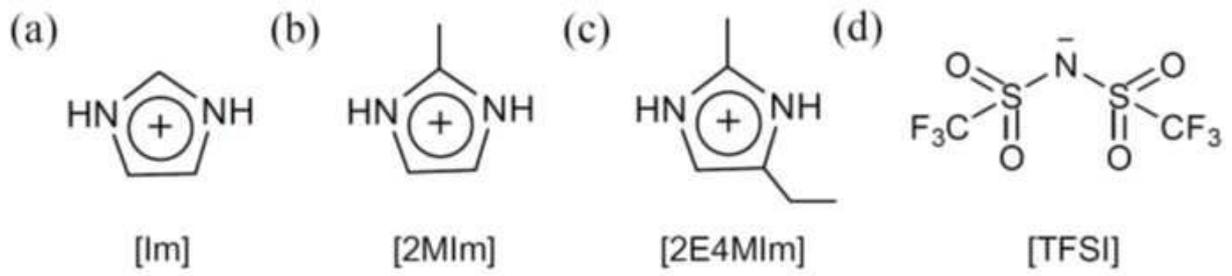
도면3



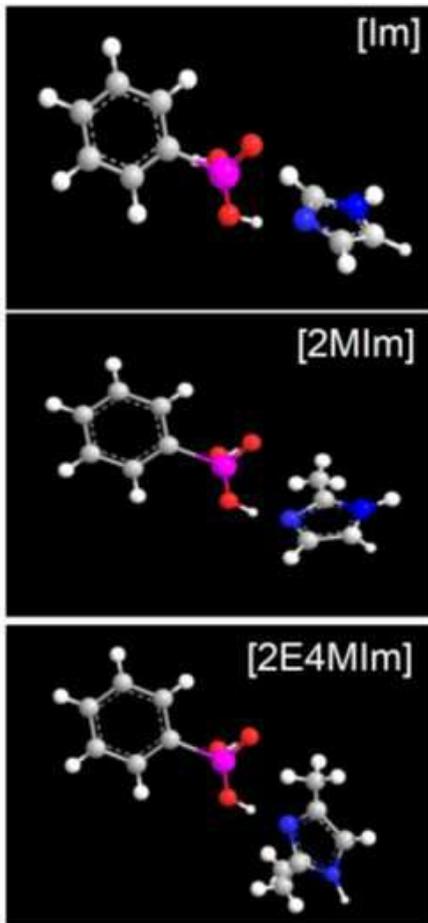
도면4



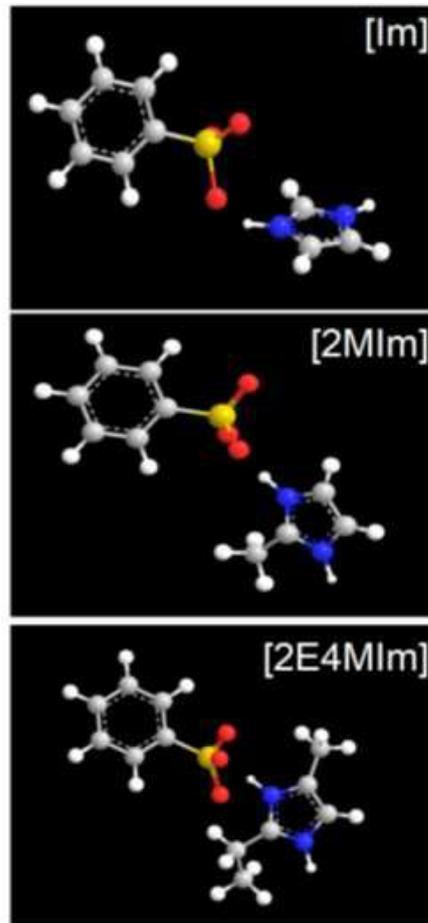
도면5



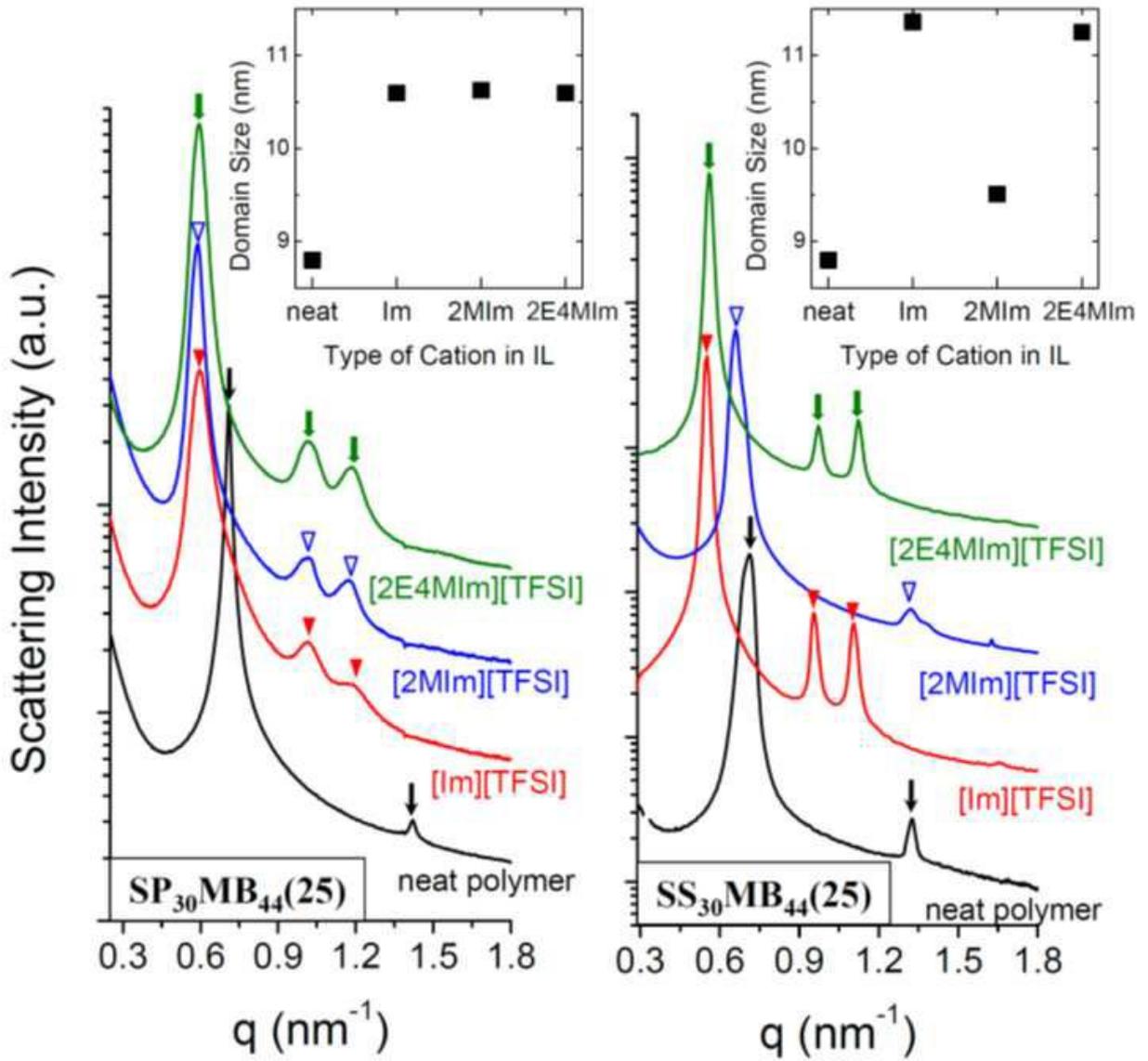
(e) w/  $C_6H_5HPO_3^-$



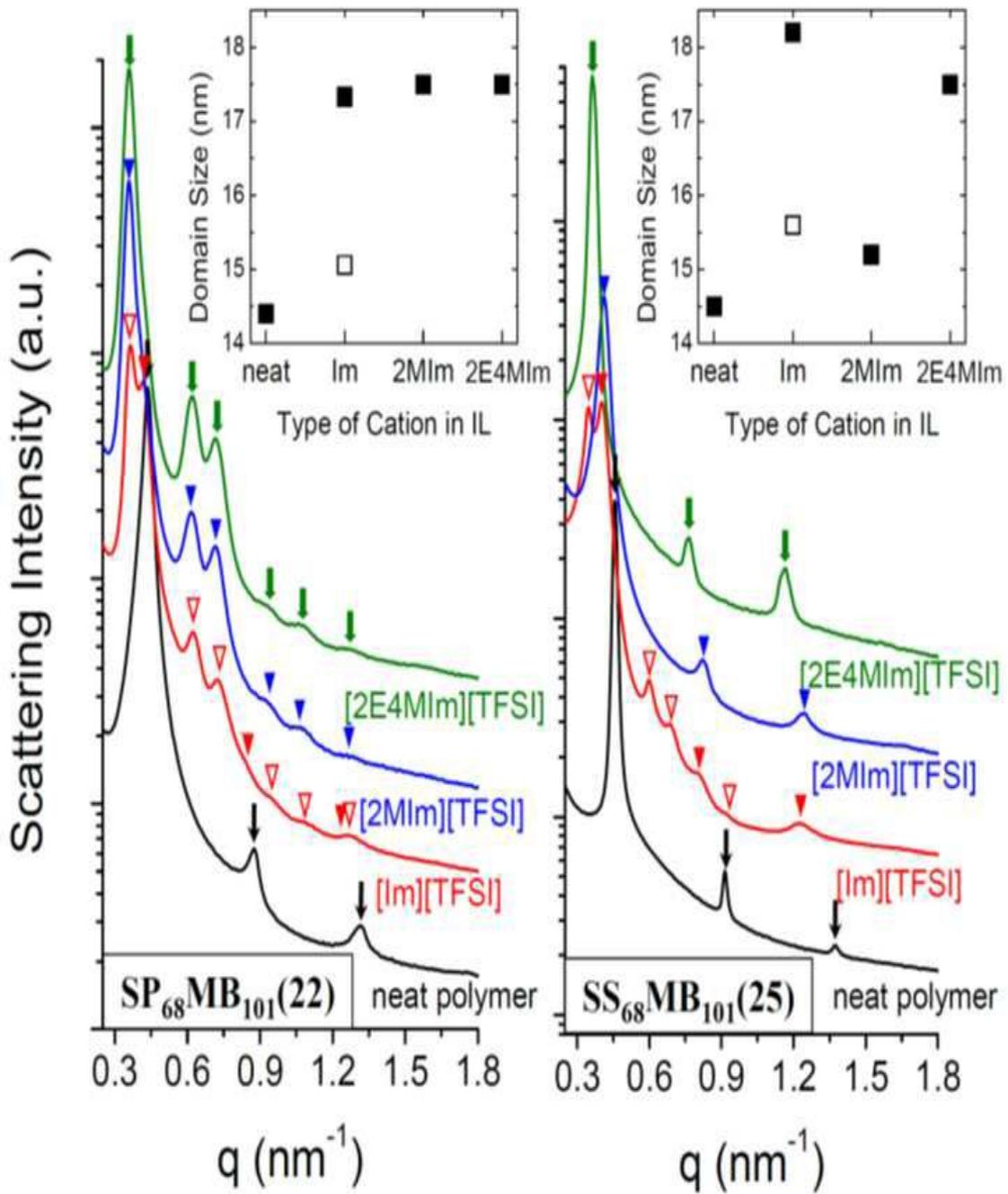
(f) w/  $C_6H_5SO_3^-$



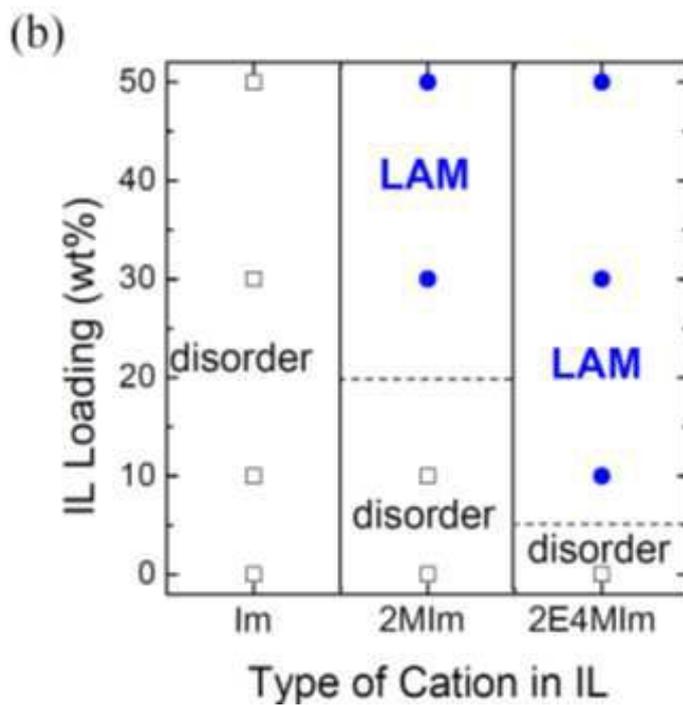
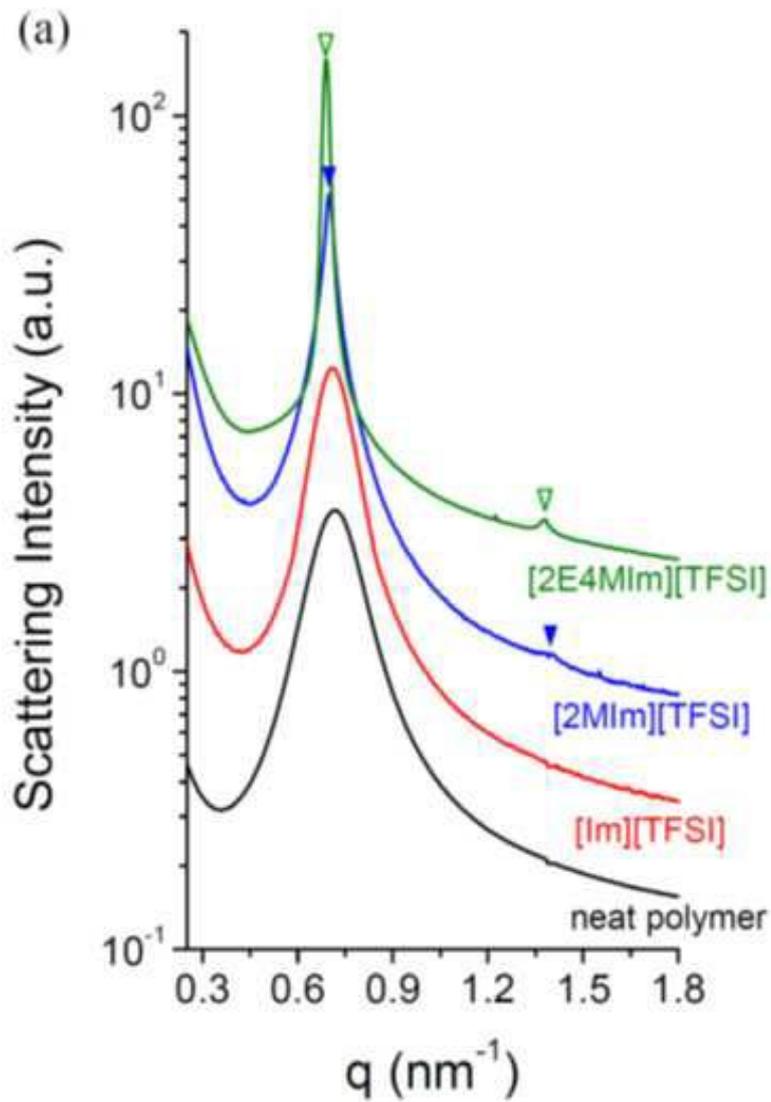
도면6



도면7



도면8



도면9

