



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0036282
(43) 공개일자 2010년04월07일

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7027637

(22) 출원일자 2008년05월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년12월31일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/060061

(87) 국제공개번호 WO 2008/149815

국제공개일자 2008년12월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-147641 2007년06월04일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시키가이샤 구라레

일본국 오카야마현 구라시키키 사카즈1621

고쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸

일본국 도쿄 메구로구 오오카야마 2-12-1

(72) 발명자

오기 히로유키

일본 이바라키현 츠쿠바시 미유키가오카 41반치

가부시키가이샤 구라레 나이

오노 도모히로

일본 이바라키현 츠쿠바시 미유키가오카 41반치

가부시키가이샤 구라레 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

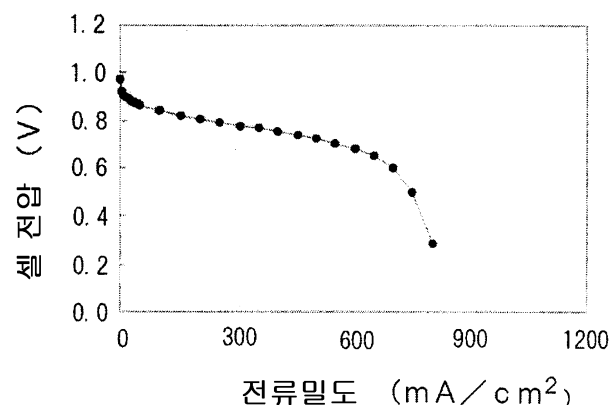
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 고분자 전해질, 고분자 전해질 막, 막-전극 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지

(57) 요약

서로 상분리되는 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 를 구성성분으로서 포함하는 블록/그래프트 공중합체로서, 중합체 블록 (A) 는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 이온 전도성기를 가지고, 중합체 블록 (B) 는 유연상 (flexible phase) 을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 유연상을 형성하고, 중합체 블록 (C) 는 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기를 갖는 스티렌 유도체 단위를 주요 반복단위로서 가지며 구속상 (restraining phase) 을 형성하는, 상기 블록/그래프트 공중합체를 주성분으로서 포함하는 고분자 전해질; 막; 막-전극 집합체; 및 고체 고분자형 연료 전지를 제공한다. 고분자 전해질은, 내구성 및 내열성이 우수하고; 건조시와 습윤시 사이의 치수 변화, 역학 특성 변화, 및 메탄올 용액 침지 처리 전후의 메탄올 투과성과 같은 특성의 변화가 작고; 고체 고분자형 연료 전지의 장시간 운전시에 안정적으로 사용할 수 있고, 전지의 시동 특성이 우수한 등의 이점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나카이 신지

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41만치 가
부시키가이샤 구라레 나이

나카노 다케시

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41만치 가
부시키가이샤 구라레 나이

이시조네 다카시

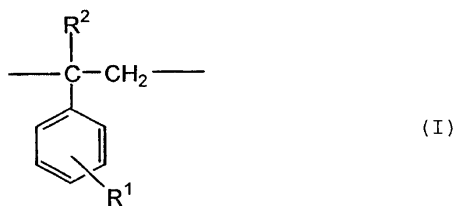
일본 도쿄도 메구로구 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠
다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 나이

특허청구의 범위

청구항 1

서로 상분리되는 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 를 구성성분으로서 포함하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 주성분으로서 포함하는 고분자 전해질로서,

상기 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 있어서 상기 중합체 블록 (A) 는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 이온 전도성기를 가지고, 상기 중합체 블록 (B) 는 유연상 (flexible phase) 을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 유연상을 형성하고, 상기 중합체 블록 (C) 는 하기 일반식 (I) 로 나타내지는 스티렌 유도체 단위를 주요 반복단위로서 가지며 구속상 (restraining phase) 을 형성하는, 고분자 전해질.



(여기서, R^1 은 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기를 나타내고, R^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 에 있어서의 상기 R^1 은 가교된 지환식 탄화수소기인, 고분자 전해질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 R^1 은 아다만틸기 또는 비아다만틸기인, 고분자 전해질.

청구항 4

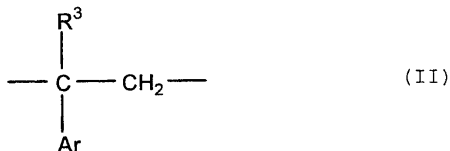
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비닐 화합물 단위는 방향족 비닐 화합물 단위인, 고분자 전해질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물 단위는 하기 일반식 (II) 로 나타내지는 단위인, 고분자 전해질.



(여기서, Ar 은 1 내지 3 개의 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 14 의 아릴기를 나타내고, R^3 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4 의 알킬기 또는 1 내지 3 개의 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 14 의 아릴기를 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 에 있어서의 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위는, 탄소수 2 내지 8 의 알켄 단위, 탄소수 5 내지 8 의 시클로알켄 단위, 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위 및 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔 단위; 그리고 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소 첨가된, 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위 및 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종인, 고분자 전해질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위는, 탄소수 2 내지 8 의 알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위, 및 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위로부터 선택되는 적어도 1 종인, 고분자 전해질.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 에 대한 상기 중합체 블록 (A) 와 상기 중합체 블록 (C) 의 합계의 질량비는 90:10 내지 10:90 인, 고분자 전해질.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 에 대한 상기 중합체 블록 (C) 의 질량비는 95:5 내지 5:95 인, 고분자 전해질.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 전도성기는 $-SO_3M$ 또는 $-PO_3HM$ (여기서, M 은 수소 원자, 암모늄 이온 또는 알칼리 금속 이온을 나타낸다) 으로 나타내지는 기인, 고분자 전해질.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

이온 교환 용량이 0.30 meq/g 이상인, 고분자 전해질.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 전해질을 포함하는, 막 (membrane).

청구항 13

제 12 항에 기재된 고분자 전해질 막을 사용한, 막-전극 집합체 (membrane-electrode assembly).

청구항 14

제 13 항에 기재된 막-전극 집합체를 사용한, 고체 고분자형 연료 전지 (polymer electrolyte fuel cell).

명세서

기술분야

본 발명은 내구성 및 내열성이 우수한 고분자 전해질, 이 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 막, 그리고 이 고분자 전해질 막을 사용한 막-전극 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 최근, 에너지 및/또는 환경 문제의 근본적인 해결책으로서, 나아가서는 미래의 수소 에너지 시대의 중심적 에너지 변환 시스템으로서, 연료 전지 기술이 주목받고 있다. 특히, 고체 고분자형 연료 전지 (PEFC; Polymer Electrolyte Fuel Cell) 는, 소형 경량화가 가능한 이유로, 전기 자동차용 전원이나 휴대기기용 전원으로서의 적용, 나아가서는 전기와 열을 동시에 이용하는 가정 거치용 전원장치 등으로의 적용이 시도되고 있다.
- [0003] 고체 고분자형 연료 전지는 일반적으로 다음과 같이 구성된다. 먼저, 이온 전도성을 갖는 고분자 전해질 막의 양측에, 카본 분말에 담지된 백금족의 금속 촉매와, 고분자 전해질을 포함하는 이온 전도성 바인더를 포함하는 촉매층들이 각각 형성된다. 각 촉매층의 외측에는, 연료 가스 및 산화제 가스를 통기할 수 있는 다공성 재료인 가스 확산층이 각각 형성된다. 가스 확산층으로는 카본 페이퍼, 카본 클로스 등이 사용된다. 촉매층과 가스 확산층의 일체 조합은 가스 확산 전극이라 불리고, 1 쌍의 가스 확산 전극을 각각 촉매층이 전해질 막에 대향할 수 있도록 전해질 막에 접합한 구조체는 막-전극 접합체 (MEA; Membrane-Electrode Assembly) 라 불린다. 이 막-전극 접합체의 양측에는, 도전성과 기밀성을 갖는 세퍼레이터들이 배치된다. 전극면에 연료 가스 또는 산화제 가스 (예컨대, 공기) 를 공급하는 가스 유로가, 막-전극 접합체와 세퍼레이터의 접촉 부분 또는 세퍼레이터 내부에 각각 형성되어 있다. 일방의 전극 (연료 전극) 에 수소 또는 메탄올과 같은 연료 가스를 공급하고, 타방의 전극 (산소 전극) 에 공기와 같은 산소를 함유하는 산화제 가스를 공급함으로써 발전이 개시된다. 즉, 연료 전극에서는 연료 가스가 이온화되어 프로톤과 전자를 형성하고, 프로톤은 전해질 막을 통과하여 산소 전극으로 이송되고, 전자는 두 전극을 연결함으로써 형성되는 외부 회로를 통해 산소 전극으로 이송되고, 프로톤과 전자는 산화제 가스와 반응함으로써 물을 형성한다. 그리하여, 연료 가스의 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환하여 취출할 수 있다.
- [0004] 고체 고분자형 연료 전지의 실용화 및 보급을 위해, 성능면에서, 높은 발전 성능 이외에도, 장시간 안정적으로 운전할 수 있는 것이 중요하다. 일반적으로, 고체 고분자형 연료 전지는 계속해서 운전하고 있는 것이 아니고, 시동, 운전 및 정지가 반복된다. 운전시에, 고분자 전해질 막은 습윤 상태 하에 있지만, 정지시에 습도 저하가 일어나기 쉽다. 그리하여, 저습도 하 (건조시) 와 습윤 상태 하 사이에서 치수 변화 및 역학 특성 변화가 작은 전해질 막이 요망되고 있다. 또한, 운전 환경이 변화된 후에 즉시 일정한 특성이 발현될 수 있는 (예컨대, 시동 후 즉시 안정된 운전이 가능한) 바와 같은 시동 특성이 우수한 전해질 막이 요망되고 있다.
- [0005] 연료로서 메탄올을 사용하는 고체 고분자형 연료 전지에서는, 전해질 막의 구조, 특히 이온 전도성기인 술포산기의 응집에 의해 형성되는 이온 채널의 구조가 변화되기 쉽고, 그리하여 발전 특성도 변화되기 쉽다. 따라서, 발전 전후 (전해질 막에 있어서는, 메탄올 용액 침지 전후에 상당) 의 특성, 특히 메탄올 투과성과 이온 전도도와 같은 특성의 변화가 작은 전해질 막이 요망되고 있다.
- [0006] 또한, 전극 활성의 향상 등의 관점에서, 운전 온도는 높은 것이 바람직하기 때문에, 내열성이 우수한 전해질 막이 요망되고 있다. 부가적으로, 막-전극 접합체의 제조시에, 핫 프레스에 의한 압착 공정이 자주 채용되고 있는 이유로부터 또한, 그 공정 동안 성능이 변화되지 않는 바와 같은 내열성이 우수한 전해질 막이 요망되고 있다.
- [0007] 고체 고분자형 연료 전지용 고분자 전해질 막으로서, 화학적으로 안정하다는 이유에 의해 퍼플루오로카본술포산 고분자인 Nafion (Dupont Co. 의 등록 상표, 이하 동일함) 이 사용되고 있다. 그러나, Nafion 은 건조 상태 동안과 습윤 상태 동안 사이의 역학 특성 (인장 특성 등) 의 변화가 큰 특징을 가지기 때문에, 장시간 발전 시험 중에 성능이 저하되는 경향이 있다. 부가적으로, Nafion 은 불소폴리머이기 때문에, 합성 및 폐기시에 환경에 대한 배려가 필요하고, 또한 불소폴리머는 고가이다. 그 때문에, 신규한 전해질 막의 개발이 요망되고 있다.
- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 퍼플루오로카본술포산 고분자 전해질 막을 대신하여, 비-불소폴리머계 고분자 전해질 막이 다수 제안되어 있다. 예컨대, 내열성 방향족 폴리머인 폴리(에테르에테르케톤) (PEEK) 을 술포화함으로써 획득된 고분자 전해질로부터 유도된 것 (특허문헌 1), 내열성 방향족 폴리머인 폴리(에테르술포) (PES) 을 술포화함으로써 획득된 고분자 전해질로부터 유도된 것 (비특허문헌 1) 등을 들 수 있다. 그러나, 일반적으로, 술포화 방향족 폴리머에서는 이온 전도도를 높이기 위해 술포산기의 도입량을 증대시키고 있지만, 그 결과, 고분자 전해질 막은 팽윤되기 쉬워지고, 건조 상태 동안과 습윤 상태 동안 사이의 역학 특성 (인장 특성) 의 변화가 커지고 있는 실정이다.
- [0009] 한편, 스티렌과 고무 성분으로 이루어지는 블록 공중합체의 폴리스티렌 블록을 술포화하여 폴리스티렌 블록이 이온 전도성 채널로서 기능하도록 한 전해질 막도 제안되어 있다. 예컨대, 특허문헌 2 에 있어서, 저가이고 기계적 및 화학적으로 안정한 고분자 전해질 막으로서, 술포화 SEBS (SEBS 는 폴리스티렌-폴리(에틸렌-부틸렌)-

폴리스티렌 트리블록 공중합체의 약어)를 포함하는 고분자 전해질 막이 제안되어 있다. 그러나, 본 발명자들이 실제로 시험한 결과, 이들 고분자 전해질 막에 있어서도, 건조 상태 동안과 습윤 상태 동안 사이의 역학 특성 (인장 특성 등)의 변화가 크고, 또한 메탄올 용액 침지 처리 전후의, 메탄올 투과성 및 이온 전도도와 같은 특성이 크게 변화되는 것이 밝혀졌다. 이들 특성의 변화가 크다는 것은, 이러한 막을 고체 고분자형 연료 전지에 사용할 경우, 안정한 운전이 가능한 시간이 제한된다는 것을 나타낸다.

[0010] 이와 같이, 고체 고분자형 연료 전지에 있어서, 장시간 운전시에 안정적으로 동작할 수 있고, 내구성 및 내열성이 우수한 고체 고분자형 연료 전지용 고분자 전해질 막은 아직 제안되어 있지 않은 것이 실정이다.

[0011] 특허문헌 1: 일본 공개특허 공보 평6-93114호

[0012] 특허문헌 2: 일본 공개특허 공보 평10-503788호

[0013] 비특허문헌 1: J.Membrane Science 197 (2002) 231

발명의 상세한 설명

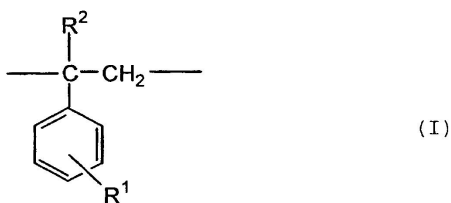
[0014] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0015] 본 발명의 목적은, 경제적이고, 환경-친화적이고, 성형성, 내구성 및 내열성이 우수한 고분자 전해질로서, 특히 고체 고분자형 연료 전지에 있어서 장시간 운전시에 안정적으로 사용 가능하고, 건조 상태 동안과 습윤 상태 동안 사이의 치수 변화 및 역학 특성 (인장 특성 등) 변화가 아주 작고, 메탄올 용액 침지 전후의 메탄올 투과성과 같은 특성의 변화가 아주 작고, 또한 시동 특성도 우수한 고분자 전해질; 이 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 막; 그리고 이 고분자 전해질 막을 사용한 막-전극 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지를 제공하는 것이다.

[0016] 과제를 해결하기 위한 수단

[0017] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 서로 상분리되고, 각각 이온 전도성 기능, 유연성 (flexibility) 기능, 그리고 내열성 및 구조 유지성 (구속성 (restraining)) 기능을 갖는 3 종의 특정 중합체 블록을 구성성분으로서 포함하는 블록 공중합체를 주성분으로서 포함하는 고분자 전해질이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0018] 그리하여, 본 발명은 서로 상분리되는 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C)를 구성성분으로서 포함하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체로서, 중합체 블록 (A)는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 이온 전도성기를 가지고, 중합체 블록 (B)는 유연상 (flexible phase)을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 유연상을 형성하고, 중합체 블록 (C)는 하기 일반식 (I)로 나타내지는 스티렌 유도체 단위를 주요 반복단위로서 가지며 구속상 (restraining phase)을 형성하는, 상기 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 주성분으로서 포함하는 고분자 전해질에 관한 것이다.



[0019]

[0020] 여기서, R^1 은 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기를 나타내고, R^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0021] 상기 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 있어서, 중합체 블록 (A)가 극성기를 가지며, 중합체 블록 (B)와 중합체 블록 (C)가 각각 동일하거나 또는 유사한 구조를 갖는 것으로서, 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C)는 서로 상분리되고, 중합체 블록 (A)끼리, 중합체 블록 (B)끼리, 및 중합체 블록 (C)끼리가 각각 집합되는 성질이 있다.

[0022] 중합체 블록 (A)는 이온 전도성기를 가지기 때문에, 중합체 블록 (A)끼리의 집합에 의해 이온 채널이 형성되어, 이온의 통로가 된다. 중합체 블록 (B)는 실질적으로 이온 전도성기를 갖지 않는 유연상으로서 기능하기 때문에, 막-전극 집합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 제조시에, 성형성 (조립성, 집합성, 고착성 등)이

개선된다. 중합체 블록 (C) 는 실질적으로 이온 전도성기를 갖지 않는 구속상으로서 기능하기 때문에, 치수 안정성, 형태 안정성, 내구성, 내열성, 습윤 상태에서의 역학 특성 등이 개선된다.

[0023] 이온 전도성기는 술폰산기 및 인산기 그리고 그들의 염을 포함한다.

[0024] 본 발명은 또한 이 고분자 전해질로부터 획득되는 막, 그리고 이 막을 사용한 막-전극 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지에 관한 것이다.

[0025] 발명의 효과

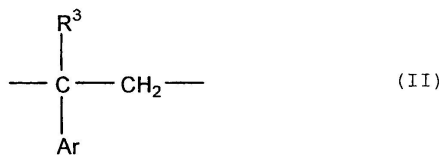
[0026] 본 발명의 고분자 전해질은, 경제적이고, 환경-친화적이고, 성형성이 우수하고; 또한 내구성 및 내열성이 우수하다는 특징을 가지며, 건조 상태와 습윤 상태 사이의 치수 변화 및 역학 특성 (인장 특성 등) 변화가 작고, 메탄올 용액 침지 처리 전후의 메탄올 투과성과 같은 특성의 변화가 작다는 특징을 가지기 때문에, 장시간 안정된 성능을 발휘할 수 있다. 게다가, 고분자 전해질은 건조 및 습윤이라는 동작 환경이 변화된 후에 즉시 일정한 성능을 발휘할 수 있다는 특징을 가지기 때문에 시동 특성도 우수하다. 따라서, 이 고분자 전해질로부터 획득되는 막, 그리고 이 막을 사용한 막-전극 접합체는 고체 고분자형 연료 전지에 있어서 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

실시예

[0027] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0028] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는, 비닐 화합물 단위를 주요 반복 단위로서 가지며 이온 전도성기를 갖는 중합체 블록 (A) 를 구성성분 중 하나로서 포함한다.

[0029] 비닐 화합물 단위로서는 방향족 비닐 화합물 단위가 바람직하고, 방향족 비닐 화합물 단위로서는 하기 일반식 (II) 로 나타내지는 단위가 바람직하다:



[0030]

[0031] 여기서, Ar 은 1 내지 3 개의 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 14 의 아릴기를 나타내고, R³ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4 의 알킬기 또는 1 내지 3 개의 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 14 의 아릴기를 나타낸다. 주요 반복단위는 일반식 (II) 로 나타내지는 단위로부터 선택되는 1 종으로 구성될 수 있고 또는 2 종 이상으로 구성될 수 있다.

[0032] Ar 의 정의에 있어서의 탄소수 6 내지 14 의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 인데닐기, 비페닐기 등을 들 수 있다. 이 아릴기가 1 내지 3 개의 치환기를 갖는 경우의 치환기로서는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄형 또는 분지형 알킬기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등), 탄소수 1 내지 4 의 할로젠화 알킬기 (클로로메틸기, 2-클로로에틸기, 3-클로로프로필기 등) 등을 들 수 있다.

[0033] R³ 의 정의에 있어서의 탄소수 1 내지 4 의 알킬기는, 직쇄형 또는 분지형일 수 있고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. R³ 의 정의에 있어서의 탄소수 6 내지 14 의 아릴기로서는, Ar 의 정의에 있어서의 1 내지 3 개의 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 14 의 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0034] R³ 이 탄소수 1 내지 4 의 알킬기인 경우, Ar 은 치환기를 갖지 않는 것이 가장 바람직하지만, Ar 이 치환기(들)를 갖는 경우에는, 치환기(들)의 수가 1 또는 2 개인 것이 바람직하고, 1 개인 것이 보다 바람직하다. R³ 이 탄소수 6 내지 14 의 아릴기인 경우, 이 아릴기 및 Ar 의 양방 또는 일방이 치환기를 갖지 않는 것이 가장 바람직하지만, 양방이 치환기(들)를 갖는 경우에는, 치환기(들)의 수가 1 또는 2 개인 것이 바람직하고, 1 개인 것이 보다 바람직하다.

[0035] 일반식 (II) 로 나타내지는 방향족 비닐 화합물 단위를 제공하는 방향족 비닐 화합물의 구체예로는, 스티렌, 비

닐나프탈렌, 비닐안트라센, 비닐페난트렌, 비닐비페닐, α -메틸스티렌, 1-메틸-1-나프틸에틸렌, 1-메틸-1-비페닐에틸렌 등을 들 수 있고, 스티렌 및 α -메틸스티렌이 특히 바람직하다.

[0036] 방향족 비닐 화합물 단위를 제공하는 방향족 비닐 화합물은 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 중 2 종 이상을 공중합하는 경우의 공중합 형태는 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 또는 테이퍼드 공중합 (tapered copolymerization) 일 수 있다.

[0037] 중합체 블록 (A) 는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 방향족 비닐 화합물 단위 이외에, 1 종 또는 복수의 다른 단량체 단위를 포함할 수 있다. 이러한 다른 단량체 단위를 제공하는 단량체로서는, 예컨대, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 (구체예는 후술하는 중합체 블록 (B) 의 설명에서와 동일); 탄소수 2 내지 8 의 알켄 (구체예는 후술하는 중합체 블록 (B) 의 설명에서와 동일); (메타)아크릴산에스테르 ((메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸 등); 비닐에스테르 (아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐 등); 비닐에테르 (메틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르 등) 등을 들 수 있다. 방향족 비닐 화합물과 상기 다른 단량체(들)의 공중합 형태는 랜덤 공중합일 필요가 있다.

[0038] 중합체 블록 (A) 에 있어서의 일반식 (II) 로 나타내지는 방향족 비닐 화합물 단위의 비율은, 충분한 이온 전도성을 부여하는 관점에서, 50 몰% 이상인 것이 바람직하고, 60 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 보다 더 바람직하다.

[0039] 중합체 블록 (A) 의 이온 전도성기가 도입되지 않은 상태에서의 분자량은, 고분자 전해질의 성상, 요구 성능, 다른 중합체 성분 등에 의해 적절히 선택되지만, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량으로서, 통상 100 내지 1,000,000 사이에서 선택되는 것이 바람직하고, 500 내지 100,000 사이에서 선택되는 것이 보다 바람직하다.

[0040] 또한, 중합체 블록 (A) 는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 공지된 방법에 의해 가교될 수 있다. 가교를 도입함으로써, 중합체 블록 (A) 에 의해 형성되는 이온 채널상이 팽윤하기 어렵게 되고, 건조 상태와 습윤 상태 사이의 역학 특성 (인장 특성 등) 의 변화, 그리고 메탄올 용액 침지 처리 전후의 메탄올 투과성 및/또는 이온 전도도와 같은 특성의 변화가 더욱 작아지는 경향이 있다.

[0041] 본 발명의 고분자 전해질에 사용하는 블록 공중합체는, 중합체 블록 (A) 이외에, 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위를 주요 반복단위로서 가지며 유연상을 형성하는 중합체 블록 (B) 를 가지며, 중합체 블록 (B) 를 가짐으로써 블록 공중합체가 전체적으로 탄력성을 띄고 또한 유연하게 되고, 막-전극 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 제조시에, 성형성 (조립성, 접합성, 고착성 등) 이 개선된다. 여기서 말하는 중합체 블록 (B) 는 유리전이점 또는 연화점이 50 °C 이하, 바람직하게는 20 °C 이하, 보다 바람직하게는 10 °C 이하인 소위 고무형 중합체 블록 (rubber-like polymer block) 이다.

[0042] 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위로서는, 탄소수 2 내지 8 의 알켄 단위, 탄소수 5 내지 8 의 시클로알켄 단위, 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위 및 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔 단위; 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄 단위, 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위, 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔 단위, 아크릴산에스테르 단위, 비닐에스테르 단위, 비닐에테르 단위 등을 들 수 있다. 이들 단위를 제공하는 비닐 화합물은 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 중 2 종 이상을 공중합하는 경우의 공중합 형태는 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 또는 테이퍼드 공중합일 수 있다. (공)중합에 사용되는 단량체가 탄소-탄소 이중결합을 2 개 갖는 경우에는, 그들 모두가 중합에 이용될 수 있고, 공액 알카디엔의 경우에는 1,2-결합 및 1,4-결합이 중합에 이용될 수 있고, 또한 유리전이점 또는 연화점이 50 °C 이하이라면, 1,2-결합과 1,4-결합의 비율은 특별히 제한되지 않는다.

[0043] 획득되는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에, 유연성, 탄력성, 나아가서는 막-전극 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 제조시의 양호한 성형성을 부여하는 관점에서, 중합체 블록 (B) 는 탄소수 2 내지 8 의 알켄 단위, 탄소수 5 내지 8 의 시클로알켄 단위, 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위, 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔 단위, 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄 단위, 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위, 그리고 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔 단위로부터 선택되는 적어도 1 종을 주요 반복단위로서 포함하는 중합체 블록인 것이 바람직하다. 상기 관점에서, 중합체 블록 (B) 는 탄소수 2 내지 8 의 알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액

알카디엔 단위, 및 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위로부터 선택되는 적어도 하나의 단위를 포함하는 중합체 블록인 것이 보다 바람직하다. 상기 관점에서, 중합체 블록 (B) 는 탄소수 2 내지 6 의 알켄 단위, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위, 및 탄소-탄소 이중결합의 일부 또는 전부가 수소첨가된 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 단위로부터 선택되는 적어도 하나의 단위를 포함하는 중합체 블록인 것이 보다 더 바람직하다. 상기 관점에서, 알켄 단위로서 가장 바람직한 것은 이소부텐 단위이고, 공액 알카디엔 단위로서 가장 바람직한 것은 1,3-부타디엔 단위 및/또는 이소프렌 단위이다.

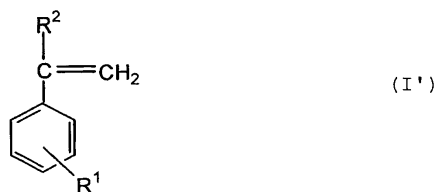
[0044] 중합체 블록 (B) 의 주요 반복단위가, 비닐시클로알켄 단위, 공액 알카디엔 단위 또는 공액 시클로알카디엔 단위에서와 같이 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있는 경우에는, 본 발명의 고분자 전해질 막을 사용한 막-전극 집합체의 발전 성능, 내열열화성의 향상 등의 관점에서, 이러한 탄소-탄소 이중결합은 그 30 몰% 이상이 수소첨가되어 있는 것이 바람직하고, 그 50 몰% 이상이 수소첨가되어 있는 것이 보다 바람직하고, 그 80 몰% 이상이 수소첨가되어 있는 것이 보다 더 바람직하다. 탄소-탄소 이중결합의 수소첨가 비율은, 일반적으로 사용되고 있는 방법, 예컨대, 요오드가 측정법, $^1\text{H-NMR}$ 측정 등에 의해 계산될 수 있다.

[0045] 중합체 블록 (B) 에 있어서 상기 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위를 제공하는 비닐 화합물에 대해 기술한다. 탄소수 2 내지 8 의 알켄으로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 2-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 1-옥텐, 2-옥텐 등을 들 수 있고; 탄소수 5 내지 8 의 시클로알켄으로는 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐 및 시클로옥텐을 들 수 있고; 탄소수 7 내지 10 의 비닐시클로알켄으로는 비닐시클로펜텐, 비닐시클로헥센, 비닐시클로헵텐, 비닐시클로옥텐 등을 들 수 있고; 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔으로는 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌, 1,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-헵타디엔, 1,4-헵타디엔, 3,5-헵타디엔 등을 들 수 있고; 탄소수 5 내지 8 의 공액 시클로알카디엔으로는 시클로펜타디엔, 1,3-시클로헥사디엔 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴산에스테르로는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸 등을 들 수 있고; 비닐에스테르로는 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐 등을 들 수 있고; 비닐에테르로는 메틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0046] 또한, 중합체 블록 (B) 는, 상기 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물 단위 이외에, 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 유연성 및/또는 탄력성을 부여하는 중합체 블록 (B) 의 목적을 손상시키지 않는 한, 다른 단량체 단위(들), 예컨대, 중합체 블록 (A) 의 설명에서 언급한 방향족 비닐 화합물 단위(들), 또는 염화비닐 단위와 같은 할로젠 함유 비닐 화합물 단위(들)를 포함할 수 있다. 이 경우, 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물과 다른 단량체(들)의 공중합 형태는 랜덤 공중합일 필요가 있다. 이러한 다른 단량체(들)의 사용량은, 유연상을 형성할 수 있는 비닐 화합물과 상기 다른 단량체(들)의 합계에 대하여, 50 질량% 미만인 것이 바람직하고, 30 질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 미만인 것이 보다 더 바람직하다.

[0047] 본 발명의 고분자 전해질에 사용되는 블록 공중합체는, 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 이외에, 상기 일반식 (I) 로 나타내지는 스티렌 유도체 단위를 주요 반복단위로서 갖는 중합체 블록으로서, 구속상 (블록 공중합체의 상분리 구조를 유지하도록 기능하는 상) 을 형성하는 중합체 블록 (C) 를 갖는다. 배경기술의 항목에서 기술한 바와 같이, 고체 고분자형 연료 전지는 운전 동안과 정지 동안 사이에서 습도 변화가 생기기 쉬우므로, 그 사이에 치수 변화 및/또는 역학 특성 (인장 강도 등) 의 변화가 작은 고분자 전해질 막이 요구되고 있으며, 또한, 발전 전후 (직접 메탄올 고체 고분자형 연료 전지에서는 메탄올 용액 침지 처리 전후에 상당) 의 특성, 특히 메탄올 투과성 및 이온 전도도와 같은 특성의 변화가 작은 고분자 전해질 막이 요구되고 있지만, 이들 특성은 일반적으로 장시간 운전 동안 저하된다. 본 발명에서는, 특히 내열성이 우수한 구속상을 형성하는 중합체 블록 (C) 를 이용함으로써 이들 특성을 유지하고자 한다.

[0048] 중합체 블록 (C) 의 주요 반복단위인 상기 일반식 (I) 로 나타내지는 스티렌 유도체 단위를 제공하는 화합물은, 하기 일반식 (I') 로 나타내지는 스티렌 유도체이다.



[0049]

[0050]

여기서, R^1 및 R^2 는 상기 일반식 (I) 에서와 동일한 의미를 가지며, 즉, R^1 은 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소를 나타내고, R^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0051]

상기 R^1 의 정의에 있어서의 "다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기" 란, 2 개 이상의 지방족 고리 (지환식 고리) 을 갖는 탄화수소기를 의미한다. 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기 (이하 때때로 "다지환식 (polyalicyclic) 탄화수소기" 라고 함) R^1 은, 가교된 지환식 탄화수소기, 즉, 인접한 2 개의 지환식 고리가 2 개 이상의 탄소 원자를 서로 공유하고 있는 탄화수소기인 것이, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 내열성이 양호해지는 점에서 바람직하다. 다지환식 탄화수소기 R^1 은, 경우에 따라, R^1 을 구성하는 2 개 이상의 지환식 고리 중 1 개 또는 2 개 이상이 지방족 불포화 결합(들)을 가지도록 할 수 있다. 그러나, 지환식 고리 중에 존재하는 지방족 불포화 결합(들)은, 중합에 관여하지 않거나 또는 스티렌 유도체 (I') 중의 비닐 결합보다 중합성이 더 낮을 필요가 있다. 그렇지 않으면, 이 스티렌 유도체의 원활한 중합이 방해되기 쉽다.

[0052]

다지환식 탄화수소기 R^1 의 구체예로는, 아다만틸기 (트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데실기), 비아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 비시클로노닐기, 비시클로[2.1.0]펜틸기, 비시클로[3.2.1]옥틸기, 트리시클로[2.2.1.0^{2,6}]헵틸기 등을 들 수 있다. 이들 다지환식 탄화수소기는, 필요에 따라, 알킬기(들), 할로젠(들), 알콕시기(들) 등에 의해 치환될 수 있다.

[0053]

다지환식 탄화수소기 R^1 의 벤젠 고리에서의 결합 위치는, 비닐결합[$-C(R^2)=CH_2$] 의 결합 위치의 오르토 위치, 메타 위치 및 파라 위치 중 어느 것일 수 있지만, 그 중에서도, 스티렌 유도체의 중합 반응성 관점에서, 파라 위치인 것이 바람직하다.

[0054]

일반식 (I) 또는 일반식 (I') 에 있어서, R^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기 또는 아릴기 중 어느 것일 수 있다. R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기인 경우, 직쇄형 또는 분지형 중 어느 것일 수 있고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 및 데실기와 같은 직쇄형 알킬기, 그리고 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기 및 1-메틸헵틸기와 같은 분지형 알킬기를 들 수 있다.

[0055]

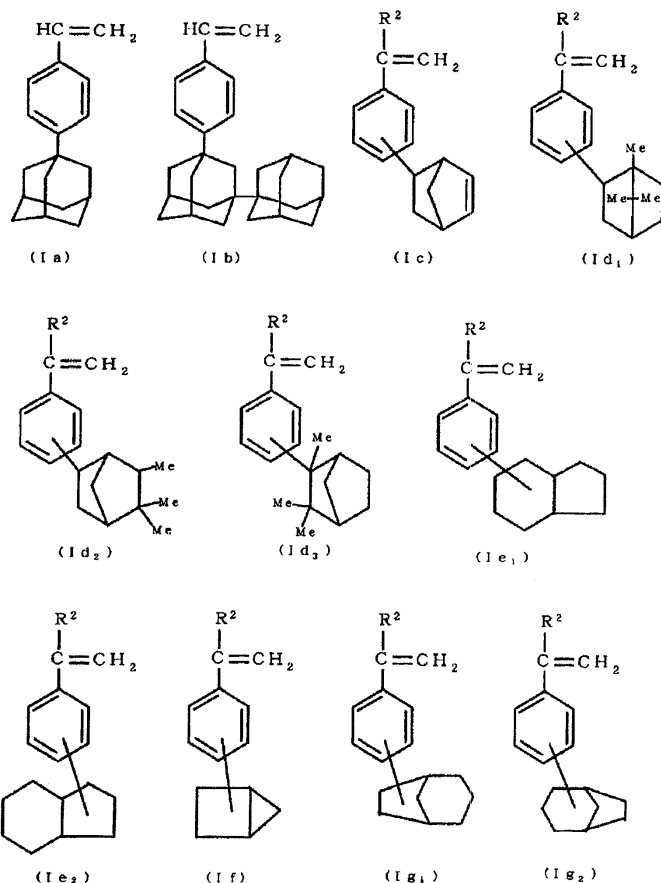
또한, R^2 가 아릴기인 경우의 구체예로는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있고, 이들 아릴기는, 탄소수 1 내지 4 의 알킬기 (메틸기, 에틸기 등), 할로젠 원자, 또는 탄소수 1 내지 4 의 알콕실기 (메톡시기, 에톡시기 등) 와 같은 치환기를 1 개 또는 2 개 가질 수 있다.

[0056]

상술한 것 중에서도, R^2 가 수소 원자, 탄소수 1 내지 4 의 알킬기 또는 아릴기인 것이, 스티렌 유도체 (I') 의 제조 용이성, 중합 반응성 등의 관점에서 바람직하다. 또한, 본 발명의 블록 공중합체/그래프트 공중합체를, 막-전극 접합체 및 나아가서는 고체 고분자형 연료 전지에 있어서의 고분자 전해질 막으로서 사용하는 경우, 화학적 안정성, 특히 라디칼 내성이 때때로 요구되는데, 이러한 경우에, R^2 는 탄소수 1 내지 4 의 알킬기 또는 아릴기인 것이 보다 바람직하고, 제조 용이성 및 중합 반응성의 부가적인 관점에서 R^2 가 메틸기인 것이 보다 더 바람직하다.

[0057]

스티렌 유도체 (I') 의 구체예로는, 하기 화학식으로 나타내지는 스티렌 유도체를 들 수 있다. 하기 식에 있어서, R^2 는 일반식 (I') 에 있어서와 동일한 의미를 가진다.



[0058]

[0059]

R^1 이 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기, 특히 가교된 지환식 탄화수소기인 상기 일반식 (I) 로 나타내지는 스티렌 유도체 단위를 주요 반복단위로서 포함하는 중합체 블록 (C) 를 구성성분으로서 포함하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는 내열성이 우수하고, 그 중에서도 R^1 이 아다만틸기 또는 비아다만틸기인 상기 일반식 (I) 로 나타내지는 스티렌 유도체 단위를 주요 반복단위로서 포함하는 중합체 블록 (C) 를 구성성분으로서 포함하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는 내열성이 특히 우수하고, 또한, 상기 화학식 (Ia) 로 나타내지는 1-(4-비닐페닐)아다만탄 [별칭: 4-(1-아다만틸)스티렌] 또는 상기 화학식 (Ib) 로 나타내지는 3-(4-비닐페닐)-1,1'-비아다만탄, 특히 1-(4-비닐페닐)아다만탄으로부터 유래되는 구조 단위를 주요 반복단위로서 포함하는 중합체 블록 (C) 를 구성성분으로서 포함하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는, 내열성이 특히 우수함과 동시에 단량체의 제조가 용이하다는 이점을 가진다.

[0060]

일반식 (I') 로 나타내지는 스티렌 유도체는 각각 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 2 종 이상을 공중합하는 경우의 공중합 형태는 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 또는 테이퍼드 공중합일 수 있다.

[0061]

중합체 블록 (C) 는 일반식 (I) 로 나타내지는 스티렌 유도체 단위 이외의 다른 단량체 단위(들)를 구속상으로서의 기능을 방해하지 않는 범위 내에서 포함할 수 있다. 이러한 다른 단량체 단위(들)를 제공하는 단량체로는, 예컨대, 탄소수 4 내지 8 의 공액 알카디엔 (구체예는 이미 서술된 중합체 블록 (B) 의 설명에 있어서와 동일함); (메타)아크릴산에스테르 ((메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸 등); 비닐에스테르 (아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 팔발산비닐 등); 비닐에테르 (메틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르 등); 등을 들 수 있다. 스티렌 유도체 (I') 와 상기 다른 단량체(들)의 공중합 형태는 랜덤 공중합일 필요가 있다.

[0062]

구속상으로서의 기능을 유지하는 관점에서, 중합체 블록 (C) 에 있어서의 스티렌 유도체 단위 (I) 의 비율은, 50 질량% 이상이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 더 바람직하다.

[0063]

중합체 블록 (C) 를 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 로부터 미세 (micro) 상분리시키고, 또한 구속상으로서 기능시키는 관점에서, 중합체 블록 (C) 의 특히 바람직한 예로는, 폴리-1-(4-비닐페닐)아다만탄 블록, 폴리-

3-(4-비닐페닐)-1,1'-비아다만탄 블록, 임의의 상호 비율의 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 폴리-3-(4-비닐페닐)-1,1'-비아다만탄을 포함하는 공중합체 블록 등을 들 수 있다.

[0064] 중합체 블록 (C) 는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 공지된 방법에 의해 가교될 수 있다. 가교를 도입함으로써, 구속 세기가 더욱 높아지고, 내구성 및 내열성이 더욱 향상되고, 또한 건조 상태 동안과 습윤 상태 동안 사이의 역학 특성 (인장 특성) 변화 및 메탄올 용액 처리 전후의 메탄올 투과성과 같은 특성 변화가 더욱 작아지는 경향이 있다.

[0065] 중합체 블록 (C) 의 분자량은, 고분자 전해질의 성상, 요구 성능, 다른 중합체 성분 등에 의해 적절히 선택된다. 분자량이 큰 경우, 고분자 전해질의 역학 특성이 높아지는 경향이 있지만, 분자량이 지나치게 크면 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 성형이 곤란해지고, 분자량이 작은 경우, 역학 특성이 낮아지는 경향이 있고, 필요 성능에 따라 분자량을 적절히 선택하는 것이 중요하다. 통상, 중합체 블록 (C) 의 분자량은, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량으로서, 100 내지 1,000,000 사이에서 선택되는 것이 바람직하고, 1,000 내지 100,000 사이에서 선택되는 것이 보다 바람직하다.

[0066] 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 로 구성되는 블록 공중합체의 구조는 특별히 제한되지 않지만, 예로서, A-B-C 트리블록 공중합체, A-B-C-A 테트라블록 공중합체, A-B-A-C 테트라블록 공중합체, B-A-B-C 테트라블록 공중합체, A-B-C-B 테트라블록 공중합체, C-B-C-A 테트라블록 공중합체, C-A-B-A-C 펜타블록 공중합체, C-B-A-B-C 펜타블록 공중합체, A-C-B-C-A 펜타블록 공중합체, A-C-B-A-C 펜타블록 공중합체, A-B-C-A-B 펜타블록 공중합체, A-B-C-A-C 펜타블록 공중합체, A-B-C-B-C 펜타블록 공중합체, A-B-A-B-C 펜타블록 공중합체, A-B-A-C-B 펜타블록 공중합체, B-A-B-A-C 펜타블록 공중합체, B-A-B-C-A 펜타블록 공중합체, B-A-B-C-B 펜타블록 공중합체, C-A-C-B-C 펜타블록 공중합체 등을 들 수 있다.

[0067] 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 로 구성되는 그래프트 공중합체의 구조는, 블록 공중합체와 마찬가지로 특별히 제한되지 않는다. 그래프트 공중합체의 구조로는, 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 중 하나가 줄기 (stem) 이고 다른 2 개가 가지 (branch) 인 구조, 하나의 줄기에 대해 다른 하나가 그래프트되어 제 1 가지를 형성하고, 제 1 가지에 대해 나머지 하나가 그래프트되어 제 2 가지를 형성하고 있는 구조 등을 들 수 있다.

[0068] 블록 공중합체와 그래프트 공중합체의 조합의 경우에는, 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 중에서 2 개가 블록 공중합체이고, 줄기로서의 그 블록 공중합체에 대해 나머지 하나가 그래프트되어 가지를 형성하는 구조 등을 들 수 있다.

[0069] 이들 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체는 각각 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체가 2 개 이상의 중합체 블록 (A) 를 갖는 경우, 이들 블록은 구조, 분자량 등이 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 또한, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체가 2 개 이상의 중합체 블록 (B) 를 갖는 경우, 이들 블록은 구조, 분자량 등이 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 또한, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체가 2 개 이상의 중합체 블록 (C) 를 갖는 경우, 이들 블록은 구조, 분자량 등이 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0071] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 있어서, 중합체 블록 (B) 에 대한 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (C) 의 합계의 질량비는, 유연성 또는 탄력성 그리고 나아가서는 막-전극 접합체 및 고체 고분자형 연료 전지의 제조시에 양호한 성형성을 부여하는 관점에서, 90:10 내지 10:90 인 것이 바람직하고, 85:15 내지 15:85 인 것이 보다 바람직하고, 80:20 내지 20:80 인 것이 보다 더 바람직하다.

[0072] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 있어서, 중합체 블록 (B) 에 대한 중합체 블록 (C) 의 질량비는, 치수 안정성, 형태 안정성, 내구성 및/또는 내열성의 관점에서, 95:5 내지 5:95 인 것이 바람직하고, 90:10 내지 10:90 인 것이 보다 바람직하고, 85:15 내지 15:85 인 것이 보다 더 바람직하다.

[0073] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 이온 전도성기가 도입되어 있지 않은 상태에서의 수평균 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량으로서, 통상 10,000 내지 2,000,000 이 바람직하고, 15,000 내지 1,000,000 이 보다 바람직하고, 20,000 내지 500,000 이 보다 더 바람직하다.

[0074] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는 중합체 블록 (A) 중에 이온 전도

성기를 가질 필요가 있다. 본 발명에서 이온 전도도가 언급되는 경우에, 이온은 프로톤 등을 포함한다. 이온 전도성기는, 이 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 막을 사용하여 제조되는 막-전극 접합체가 충분한 이온 전도도를 발현할 수 있는 기이라면 특별히 제한되지 않지만, 그 중에서도, $-SO_3M$ 또는 $-PO_3HM$ (여기서, M은 수소 원자, 암모늄 이온 또는 알칼리 금속 이온을 나타낸다) 으로 나타내지는 술폰산기, 인산기 또는 그들의 염이 바람직하게 사용될 수 있다. 이온 전도성기로는, 카르복실기 또는 그 염이 또한 사용될 수 있다. 이온 전도성기의 도입 부위로서 중합체 블록 (A)가 선택되는 이유는, 이온 전도성기의 도입이 용이하고 이온 채널의 형성이 용이해지는 점 때문이다.

[0075] 중합체 블록 (A) 중으로의 이온 전도성기의 도입 위치에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 주요 반복단위인 방향족 비닐 화합물 단위에 도입되거나 또는 상기 서술된 다른 단량체 단위에 도입될 수 있지만, 이온 채널의 형성을 용이하게 하는 관점 및 직접 메탄올 고체 고분자형 연료 전지에 있어서의 메탄올 크로스오버 (methanol crossover) (연료인 메탄올이 일방의 전극측으로부터 타방의 전극측으로 전해질 막을 투과하는 현상)를 방지하는 관점에서, 방향족 비닐 화합물 단위의 방향족 고리에 이온 전도성기를 도입하는 것이 바람직하다.

[0076] 본 발명에 있어서, 이온 전도성기는 실질적으로 중합체 블록 (A)에만 존재한다. 이것은 부분적으로 이온 채널의 형성을 용이하게 하기 위해서이고, 또한 부분적으로 이온 채널의 형성의 부위를 중합체 블록 (A)에 실질적으로 한정하고 중합체 블록 (C)를 구속상으로서 실질적으로 기능시킴으로써, 장시간 발전 후의 이온 채널의 구조 변화를 대폭적으로 억제하기 위해서이다. 구조 변화에 의해 이온 채널이 커지면, 메탄올이 투과하기 쉬워지고 발전 효율도 저하되는 경향이 있다. 본 발명에 있어서, 이온 전도성기가 실질적으로 중합체 블록 (A)에만 존재한다는 것은, 블록 공중합체 중에 존재하는 이온 전도성기의 75 몰% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상이 중합체 블록 (A)에 존재함을 의미하는 것으로 가정된다.

[0077] 이온 전도성기의 도입량은, 고분자 전해질의 성능을 결정하는데 있어서 중요하다. 본 발명의 고분자 전해질을 고체 고분자형 연료 전지용 고분자 전해질 막로서 사용하도록 충분한 이온 전도성을 발현하기 위해서는, 본 발명의 고분자 전해질의 이온 교환 용량이 0.30 meq/g 이상인 것이 바람직하고, 0.35 meq/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 이온 교환 용량의 상한에 대해서는, 이온 교환 용량이 지나치게 커지면 친수성이 높아지고 고분자 전해질이 팽윤하기 쉬운 경향이 있으므로, 그 이온 교환 용량은 3.0 meq/g 이하인 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명에서 사용되는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체는 주로 이하의 제조 공정에 따라 획득될 수 있다. 즉, 이 공정은 이온 전도성기를 갖지 않는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 제조한 후 이온 전도성기를 결합시키는 단계를 포함하는 공정이다.

[0079] 우선, 이온 전도성기를 갖지 않는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 제조 공정에 대해 설명된다.

[0080] 중합체 블록 (A), (B) 또는 (C)를 구성하는 단량체(들)의 종류, 분자량 등에 따라, 중합체 블록 (A), (B) 또는 (C)의 제조 공정은, 라디칼 중합법, 음이온 중합법, 양이온 중합법, 배위 중합법 등으로부터 적절히 선택되지만, 공업적 용이함으로부터, 라디칼 중합법, 음이온 중합법 또는 양이온 중합법이 바람직하게 선택된다. 특히, 분자량, 분자량 분포, 중합체의 구조, 중합체 블록 (A), (B) 및 (C) 사이의 결합의 용이함 등으로부터, 소위 리빙 중합법 (living polymerization method)이 바람직하고, 구체적으로 리빙 라디칼 중합법, 리빙 음이온 중합법 또는 리빙 양이온 중합법이 바람직하다.

[0081] 이하, 제조 공정의 구체예로서, 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위와 같은 스티렌 유도체 단위를 주요 반복 단위로서 갖는 중합체 블록 (C), 스티렌 단위 또는 α -메틸 스티렌 단위를 포함하는 중합체 블록 (A) 및 공액 알카디엔 단위를 포함하는 중합체 블록 (B)를 구성성분으로서 갖는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 제조 공정에 대해 설명된다. 이 경우, 공업적 용이함, 분자량, 분자량 분포, 중합체 블록 (A), (B) 및 (C) 사이의 결합의 용이함 등으로부터, 이러한 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 리빙 음이온 중합법 또는 리빙 양이온 중합법에 따라 제조하는 것이 바람직하고, 다음과 같은 구체적인 합성예가 나타난다.

[0082] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 음이온 중합에 따라 제조시에,

[0083] (1) 시클로헥산 용매 중에서, 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 중합 개시제를 이용하여, 10 내지 100 °C의 온도 조건하에서, 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체를 중합한 후, 공액 알카디엔과 스티렌을 순차적으로 중합하거나; 또는 스티렌, 공액 알카디엔 및 스티렌 유도체를 이 순서대로 순차적으로 중합함으로써 A-B-C 블록 공중합체를 획득하는 공정,

[0084] (2) 시클로헥산 용매 중에서, 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 중합 개시제를 이용하여, 10 내지 100 °C의 온도

도 조건하에서, 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체를 중합한 후, 스티렌과 공액 알카디엔을 순차적으로 중합하고, 벤조산페닐과 같은 커플링제를 첨가함으로써 C-A-B-A-C 블록 공중합체를 획득하는 공정,

[0085] (3) 시클로헥산 용매 중에서, 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 중합 개시제를 이용하여, 10 내지 100 °C 의 온도 조건하에서, 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체, 공액 알카디엔, 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체를 순차적으로 중합하여 C-B-C 블록 공중합체를 제조하고, 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 중합 개시제 및 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 첨가하여 공액 알카디엔 단위를 음이온화하고, 스티렌을 중합함으로써, C-B(-g-A)-C 블록 및 그래프트 공중합체를 획득하는 공정,

[0086] (4) 비극성 용매 중에서, 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 중합 개시제를 이용하여, 0.1 내지 10 질량% 의 농도의 극성 화합물의 존재하에서, -30 내지 30 °C 의 온도에서, 5 내지 50 질량% 의 농도의 α -메틸스티렌을 중합하고, 얻어지는 리빙 중합체에 공액 알카디엔 및 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체를 순차적으로 중합함으로써 A-B-C 블록 공중합체를 획득하는 공정,

[0087] (5) 비극성 용매 중에서, 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 중합 개시제를 이용하여, 0.1 내지 10 질량% 의 농도의 극성 화합물의 존재하에서, -30 내지 30 °C 의 온도에서, 5 내지 50 질량% 의 농도의 α -메틸스티렌을 중합하고, 얻어지는 리빙 중합체에 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체 및 공액 알카디엔을 순차적으로 중합한 후, 벤조산페닐과 같은 커플링제를 첨가함으로써 A-C-B-C-A 블록 공중합체를 획득하는 공정

[0088] 등을 채용/응용할 수 있다.

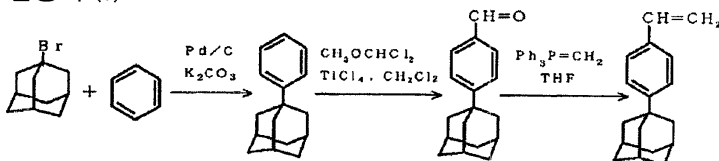
[0089] 본 발명의 고분자 전해질을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 양이온 중합에 의해 제조시에,

[0090] (6) 할로젠화 탄화수소와 탄화수소의 혼합 용매 중에서, -78°C 의 온도에서, 2관능성 할로젠화 개시제를 이용하여, 루이스산 존재하에서, 이소브텐을 양이온 중합시킨 후, 스티렌 및 1-(4-비닐페닐)아다만탄과 같은 스티렌 유도체를 순차적으로 중합함으로써 C-A-B-A-C 블록 공중합체를 획득하는 공정

[0091] 을 채용/응용할 수 있다.

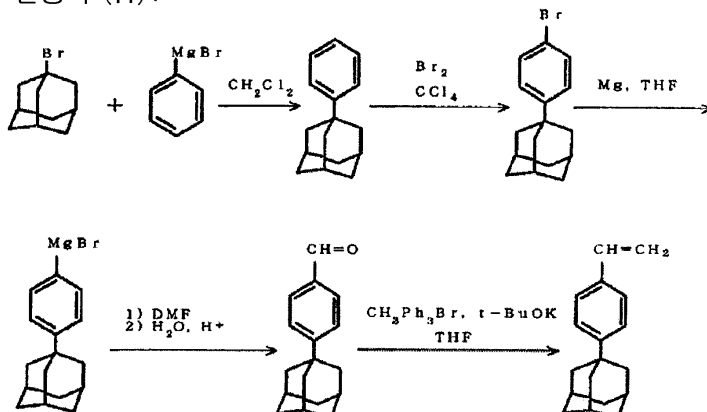
[0092] 본 발명의 블록 공중합체의 제조시에 사용되는 스티렌 유도체 (I') 는, 공지된 방법, 또는 그에 준한 방법에 따라 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 서술된 화학식 (Ia) 로 나타내지는 1-(4-비닐페닐)아다만탄은, 이하의 반응식 (I) 또는 (II) 에 나타내는, "Synthesis", 1998년, 제2호, 148-152 페이지 또는 일본 공개특허 공보 제 2006-96988호에 기재되어 있는 공정에 의해 제조될 수 있고, 상기 서술된 화학식 (Ib) 로 나타내지는 3-(4-비닐페닐)-1,1'-비아다만탄은, 이하의 반응식 (III) 에 나타내는, 일본 공개특허 공보 제 2006-96988호에 기재되어 있는 방법에 의해 제조될 수 있다.

반응식 (I):



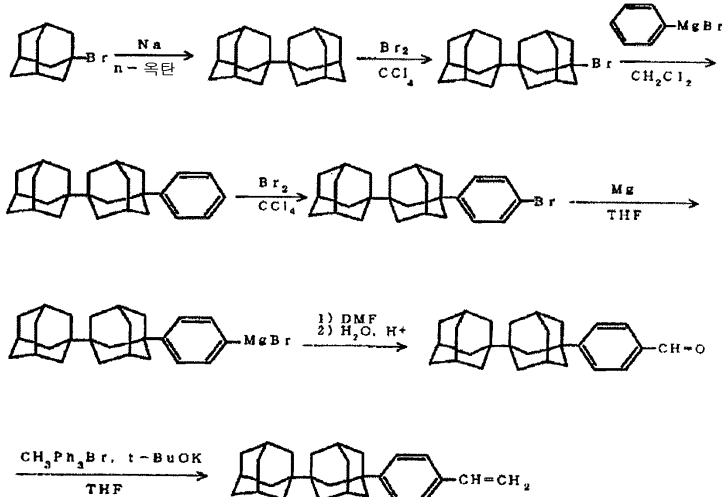
[0093]

반응식 (II):



[0094]

반응식 (III):



[0095]

[0096]

1-(4-비닐페닐)아다만탄 및 3-(4-비닐페닐)-1,1'-비아다만탄 이외의 스티렌 유도체(1') 도, 상기 반응식 (I) 내 지 (III) 에 준한 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0097]

이하, 얻어지는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 이온 전도성기를 결합시키는 공정에 대해 설명된다.

[0098]

우선, 얻어지는 블록 공중합체에 술폰산기를 도입하는 공정에 대해 설명된다. 술폰화는, 공지된 술폰화 방법에 의해 실시될 수 있다. 이러한 방법으로서, 유기 용매 중의 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 용액 또는 현탁액을 제조한 후, 술폰화제를 첨가하고 그 혼합물을 혼합하는 공정, 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 직접 가스상 술폰화제를 첨가하는 공정 등을 예시할 수 있다.

[0099]

사용되는 술폰화제로서는, 황산, 황산과 지방족 산무수물과의 혼합물계, 클로로술폰산, 클로로술폰산과 염화트리메틸실릴의 혼합물계, 삼산화황, 삼산화황과 트리에틸포스페이트의 혼합물계, 게다가 2,4,6-트리메틸벤젠술폰산으로 대표되는 방향족 유기 술폰산 등을 예시할 수 있다. 또한, 사용되는 유기 용매로서는, 염화메틸렌과 같은 할로겐화 탄화수소, 헥산과 같은 직쇄형 지방족 탄화수소, 시클로헥산과 같은 고리형 지방족 탄화수소 등을 예시할 수 있고, 또 필요에 따라, 그들의 복수의 조합으로부터 적절히 선택하여 사용될 수 있다.

[0100]

다음으로, 얻어지는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 포스폰산기를 도입하는 공정에 대해 설명된다. 포스폰화는, 공지된 포스폰화 방법에 의해 실시될 수 있다. 구체적으로, 예컨대, 유기 용매 중의 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 용액 또는 현탁액을 제조하고, 무수 염화알루미늄의 존재하에서, 이 공중합체를 클로로메틸에테르 등과 반응시켜 방향족 고리에 할로메틸기를 도입하고, 얻어지는 공중합체에 삼염화인과 무수 염화알루미늄을 첨가하여 반응시키고, 그후 가수분해 반응을 실시하여 포스폰산기를 도입하는 공정 등을 들 수 있다. 또한, 이 공중합체에 삼염화인과 무수 염화알루미늄을 첨가하고, 그들을 반응시켜 방향족 고리에 포스핀산기를 도입한 후, 질산에 의해 포스핀산기를 산화하여 포스폰산기로 하는 공정 등을 예시할 수 있다.

[0101]

술폰화 또는 포스폰화의 정도에 대해서는, 이미 기술한 바와 같이, 본 발명의 고분자 전해질의 이온 교환 용량이 0.30 meq/g 이상, 특히 0.35 meq/g 이상이고, 하지만 3.0 meq/g 이하이도록, 술폰화 또는 포스폰화하는 것이 바람직하다. 이로써, 실용적인 이온 전도도가 획득된다. 최종적으로 획득되는 고분자 전해질의 이온 교환 용량, 술폰화 또는 포스폰화 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 이온 교환 용량, 그리고 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 중의 술폰화율 또는 포스폰화율은, 산가 적정법, 적외선 분광법, 핵자기 공명 스펙트럼 ($^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼)의 측정 등과 같은 분석 방법(들)을 이용해 계산될 수가 있다.

[0102]

이온 전도성기는, 적절한 금속 이온 (예컨대, 알칼리 금속 이온) 또는 카운터 이온 (예컨대, 암모늄 이온)에 의해 중화된 염의 형태로 도입될 수 있다. 예컨대, 적당한 방법을 이용하여 이온 교환에 의해, 술폰산기가 염 형태로 변환된 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체가 획득될 수 있다. 구체적으로, 술폰산기가 도입된 블록 공중합체 등을 염수 (salt water) 등에 침지함으로써, 술폰산기가 나트륨염 형태로 변환된 블록 공중합체 등이 획득될 수 있다.

- [0103] 본 발명의 고분자 전해질은, 본 발명에 사용되는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체 이외에, 필요에 따라, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 연화제를 포함할 수 있다. 연화제로서는, 파라핀계, 나프텐계 또는 아로마계의 프로세스 오일과 같은 석유계 연화제; 파라핀; 식물유계 연화제; 가소제; 등이 있으며, 이들은 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0104] 본 발명의 고분자 전해질은, 또한, 필요에 따라, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 각종 첨가제, 예컨대, 페놀계 안정제, 황계 안정제, 인계 안정제, 광안정제, 대전 방지제, 이형제, 난연제, 발포제, 안료, 염료, 증백제, 탄소 섬유 등을 단독으로 또는 2 종 이상의 조합으로 포함할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 고분자 전해질은, 또한, 필요에 따라서, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 무기 필러 (filler) 를 포함할 수 있다. 이러한 무기 필러의 구체예로는, 탭크, 탄산칼슘, 실리카, 유리 섬유, 운모, 카울린, 산화 티탄, 몬모틸로나이트, 알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0106] 본 발명의 고분자 전해질에 있어서의 상기 서술된 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 함량은, 이온 전도도의 관점에서, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0107] 본 발명은 또한, 본 발명의 고분자 전해질로부터 제조된 고분자 전해질 막에 관한 것이다. 본 발명의 고분자 전해질 막의 제조 공정에 대해서는, 이러한 제조를 위한 통상의 공정이라면 임의의 공정이 채용될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 고분자 전해질 막을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체, 및, 필요에 따라, 상기 서술된 바와 같은 첨가제(들)를 적당한 용매와 혼합하여 이 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체를 용해 또는 현탁시키고, 얻어진 용액 또는 현탁액을 PET 또는 유리 와 같은 시트 재료 (sheet material) 상에 캐스팅하거나 또는 코터, 어플리케이터 (applicator) 등을 이용하여 이러한 재료 상에 도포한 후, 적절한 조건하에서 용매를 제거하여 원하는 두께를 갖는 전해질 막을 획득하는 단계를 포함하는 공정; 핫 프레스 성형, 롤 열성형 또는 압출 성형과 같은 공지된 방법을 이용하여 전해질 막을 획득하는 공정 등이 이용될 수 있다. 또한, 획득된 전해질 막 층 상에, 동일 또는 상이한 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 용액을 도포한 후 건조함으로써, 그 상부에 새로운 층을 적층하는 것도 가능하다. 게다가, 상기 서술된 바와 동일한 방식으로 획득된 동일 또는 상이한 전해질 막들을 롤 열성형 등에 의해 압착함으로써 적층체를 형성하는 것도 가능하다.
- [0108] 상기에서 사용되는 용매는, 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 구조를 파괴하지 않고 그것의 캐스팅 또는 도포가 가능하도록 하는 점도의 용액을 제조할 수 있다면, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 염화메틸렌과 같은 할로젠화 탄화수소; 톨루엔, 크실렌 및 벤젠과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 헵탄과 같은 직쇄형 지방족 탄화수소; 시클로헥산과 같은 고리형 지방족 탄화수소; 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 및 이소부틸 알콜과 같은 알콜; 그리고 그들의 혼합 용매 등을 예시할 수 있다. 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 구성, 분자량, 이온 교환 용량 등에 따라, 상기 예시된 용매 중에서, 1 종 또는 2 종 이상의 조합을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0109] 사용된 용매의 제거 조건은, 본 발명의 고분자 전해질 막을 구성하는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체 내의 술폰산기와 같은 이온 전도성기가 탈락하는 온도보다 더 낮은 온도에서 용매를 완전히 제거할 수 있는 조건이라면, 임의로 선택될 수 있다. 원하는 물리적 특성을 발현하기 위해, 복수의 온도를 임의로 조합하거나 및/또는 통풍하에서와 진공하에서의 조건 등을 임의로 조합할 수 있다. 구체적으로, 실온 내지 60 °C 정도의 진공 조건하에서 몇 시간 동안 예비 건조한 후, 100 °C 이상의 진공 조건하에서, 바람직하게는 100 내지 120 °C 에서 12 시간 동안 건조하여 용매를 제거하는 공정; 60 내지 140 °C 의 통풍하의 건조 조건 하에서 몇 분 내지 몇 시간 정도 동안 용매를 제거하는 공정 등을 예시할 수 있지만, 용매의 제거 공정은 이들에 한정되지 않는다.
- [0110] 본 발명의 고분자 전해질을 포함하는 막의 두께는 용도에 따라 적절히 선택된다. 예컨대, 이 막이 고체 고분자형 연료 전지용 전해질 막으로서 사용되는 경우, 필요 성능, 막 강도, 핸들링성 등의 관점에서, 막 두께가 5 내지 500 μm 정도가 바람직하다. 막 두께가 5 μm 미만이면, 막의 기계적 강도 및 가스 또는 메탄올과 같은 연료에 대한 막의 배리어 특성이 불충분해지는 경향이 있다. 반대로, 막 두께가 500 μm 를 초과하여 너무 두꺼우면, 막의 전기 저항이 커지고 충분한 이온 전도도가 발현되지 못하며, 그 결과로서, 전지의 발전 특성이 낮아지는 경향이 있다. 이 막 두께는 10 내지 300 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 이하, 본 발명의 고분자 전해질 막을 사용하는 막-전극 접합체에 대해 설명된다. 막-전극 접합체의 제조에 대해서는, 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방법이 이용될 수 있다. 예컨대, 이온 전도성 바인더를 포함한

촉매 페이스트를 인쇄법 또는 분무법에 의해 가스 확산층 상에 도포하고 그 페이스트를 건조하여 촉매층과 가스 확산층의 접합된 생성물을 형성하고, 그 다음에 1 쌍의 접합된 생성물을, 각각의 촉매층이 내측이 되도록 하여, 고분자 전해질 막의 양측에 핫 프레스 등에 의해 접합시키는 공정; 또는 상기 촉매 페이스트를 인쇄법 또는 분무법에 의해 고분자 전해질 막의 양측 상에 도포하고 그 페이스트를 건조하여 촉매층을 형성하고, 그 다음에 각각의 촉매층 상에 핫 프레스 등에 의해 가스 확산층을 압착하는 공정을 들 수 있다. 또 다른 제조 공정으로서는, 이온 전도성 바인더를 포함한 용액 또는 현탁액을, 고분자 전해질 막의 양측 및/또는 1 쌍의 가스 확산 전극에서의 촉매층의 표면 상에 도포하고, 전해질 막과 촉매층의 표면을 함께 부착한 후, 열압착 등에 의해 그들을 접합시키는 공정이 있다. 이 경우, 이 용액 또는 현탁액은 전해질 막 및 촉매층의 표면의 어느 일방 또는 양방 상에 도포될 수 있다. 또 다른 제조 공정으로서, 상기 촉매 페이스트를, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 으로 이루어진 것과 같은 필름 기재 상에 도포하고, 그 페이스트를 건조하여 촉매층을 형성하고, 필름 기재 상의 1 쌍의 촉매층을 고분자 전해질 막의 양측 상으로 열압착에 의해 전사하고, 필름 기재를 박리하여 전해질 막과 촉매층의 접합된 생성물을 획득한 후, 핫 프레스에 의해 각 촉매층 상에 가스 확산층을 압착하는 공정이 있다. 이들 공정에 있어서, 이온 전도성기가 Na 과 같은 금속과의 염으로 된 상태로 상기 동작을 실시하고, 접합 후의 산 처리에 의해 프로톤 타입을 되돌릴 수 있다.

[0112] 상기 막-전극 접합체를 구성하는 이온 전도성 바인더에 대해, 예컨대, "Nafion" (등록상표, Dupont Co. 제조) 또는 "Gore-select" (등록상표, Gore Co. 제조) 와 같은 기존의 퍼플루오로카본술폰산계 중합체를 포함하는 이온 전도성 바인더; 술폰화 폴리에테르 술폰 또는 술폰화 폴리에테르 케톤을 포함하는 이온 전도성 바인더; 인산 또는 황산을 함유한 폴리벤즈이미다졸을 포함하는 이온 전도성 바인더; 등이 이용될 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 전해질 막의 주성분인 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체로부터 이온 전도성 바인더를 제작하는 것도 가능하다. 전해질 막과 가스 확산 전극의 밀착성을 더욱 높이기 위해, 가스 확산 전극과 접촉하는 고분자 전해질 막과 동일 또는 유사한 구조를 갖는 이온 전도성 바인더를 사용하는 것이 바람직하다.

[0113] 상기 막-전극 접합체에서의 촉매층의 구성 재료에 대해, 도전성 재료/촉매 담체로서는 특별히 제한은 없고, 예컨대 탄소 재료를 들 수 있다. 탄소 재료로서는, 예컨대, 퍼니스 블랙 (furnace black), 채널 블랙 및 아세틸렌 블랙과 같은 카본 블랙; 활성탄; 흑연 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 촉매 금속으로서, 수소 또는 메탄올과 같은 연료의 산화 반응 및 산소의 환원 반응을 촉진하는 금속이라면 임의의 금속이 사용될 수 있고, 이들은 예컨대, 백금, 금, 은, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테튬, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 텅스텐, 망간 등, 및 그들의 합금 (예: 백금-루테튬 합금) 을 들 수 있다. 이 중에서도, 백금 또는 백금 합금 (예컨대, Pt-Ru 합금) 이 여러 경우에 사용된다. 촉매로서의 금속의 입자 크기는, 통상 10 내지 300 Å 이다. 이러한 촉매를 탄소와 같은 도전성 재료/촉매 담체에 담지시키는 것이 촉매 사용량을 줄이기 때문에 비용면에서 유리하다. 필요에 따라, 촉매층에 발수제 (water repellent) 를 포함시킬 수 있다. 발수제로서는, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 폴리(에테르에테르케톤) 과 같은 각종 열가소성 수지를 들 수 있다.

[0114] 상기 막-전극 접합체의 가스 확산층은, 도전성 및 가스 투과성을 갖는 재료를 포함하고, 이러한 재료로서는, 예컨대 카본 페이퍼 또는 카본 클로스와 같은 탄소 섬유로 구성되는 다공성 재료를 들 수 있다. 이러한 재료는, 발수성을 향상시키기 위해 발수 처리될 수 있다.

[0115] 상기 서술된 공정에 의해 획득되는 막-전극 접합체를, 전극 챔버의 분리와 전극에 대한 가스 공급 유로(들)로서의 역할을 모두 갖는 도전성 세퍼레이터 재료를 사이에서 삽입함으로써, 고체 고분자형 연료 전지가 획득될 수 있다. 본 발명의 막-전극 접합체는, 연료 가스로서 수소를 사용한 순수한 수소형, 메탄올을 개질함으로써 획득되는 수소를 사용한 메탄올 개질형, 천연 가스를 개질함으로써 획득되는 수소를 사용한 천연가스 개질형, 가솔린을 개질함으로써 획득되는 수소를 사용한 가솔린 개질형, 메탄올을 직접 사용하는 직접 메탄올형과 같은 고체 고분자형 연료 전지용 막-전극 접합체로서 사용될 수 있다.

[0116] 본 발명의 고분자 전해질 막을 사용한 연료 전지는, 내구성 및 내열성이 우수하고, 장시간 운전시에 안정적으로 동작할 수 있다. 또한, 본 발명의 연료 전지는, 건조 상태와 습윤 상태 사이에서 운전 환경이 변화한 후에 즉시 일정한 특성을 발현할 수 있는 특징을 가지며, 그리하여, 시동 특성도 우수하다.

[0117] 실시예

[0118] 이하, 참고예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 참고예, 실시예 및 비교예에 사용된 화학물질 (화학물 등) 은 획득될 수 있는 최고의 순도의 것을 이용하였으며, 용제로서는, 충분히 탈기된 것을 사용했다.

- [0119] 참고예에서 획득되는 생성물 (중간 화합물, 최종 화합물) 의 구조의 확인, 실시예 및 비교예에서 획득되는 중합체의 수평균 분자량의 측정, 그리고 실시예 및 비교예에서 획득되는 고분자 전해질 또는 고분자 전해질 막의 이온 교환 용량, 막 강도, 이온 전도도, 선펡창률 및 메탄올 투과 속도의 측정과 고분자 전해질 막에 대한 동적 기계적 시험은 다음과 같이 수행되었다.
- [0120] (1) 생성물의 구조의 확인
- [0121] 이하의 참고예 1 에서 형성된 생성물 (중간 화합물, 최종 화합물) 을 중클로로포름에 용해하고, 핵 자기 공명 장치 (BRUCKER Co. 제조의 "BRUCKER DPX300") 를 이용하여 27 ℃ 에서 프로톤 핵 (^1H) 및 탄소 핵 (^{13}C) 의 핵 자기 공명 스펙트럼을 측정하였고, 이로써 그 구조를 확인하였다. 참고예 1 에서 형성된 생성물의 일부에 대해, 구조의 확인시에, Nihon Bunko Co., Ltd. 제조의 적외선 분석 장치 "FT/IR-460" 을 사용하여 KBr 법에 의해 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.
- [0122] (2) 수평균 분자량 (Mn) 및 분자량 분포 (Mw/Mn) 의 측정
- [0123] 피크 분자량이 알려져 있는 표준 폴리스티렌을 사용하고 그 표준 폴리스티렌으로 교정된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) (TOSOH CORPORATION 제조의 "HLC-8220") 를 사용하여, 중합체의 수평균 분자량 (Mn) 및 중량평균 분자량 (Mw) 을 측정하였다 (전개 용매: 테트라히드로푸란, 온도: 40℃). 분자량 분포는 수평균 분자량 (Mn) 에 대한 중량평균 분자량 (Mw) 의 비 (Mw/Mn) 로서 구하였다.
- [0124] (3) 이온 교환 용량의 측정
- [0125] 실시예 또는 비교예에서 획득된 막을 샘플로서 사용하였다. 밀폐할 수 있는 유리 용기 중에 샘플을 칭량 (a(g)) 하고, 거기에 과잉량의 염화나트륨 포화 수용액을 첨가하고, 그 혼합물을 하룻밤 교반하였다. 계 내에 형성된 염화수소를, 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 사용하여, 0.01 N 의 NaOH 표준 수용액 (역가 f) 에서 적정 (b (ml)) 하였다. 샘플의 이온 교환 용량은 다음 식에 의해 계산되었다.
- [0126] 이온 교환 용량 (meq/g) = $(0.01 \times b \times f) / a$
- [0127] (4) 막 강도의 측정
- [0128] 실시예 또는 비교예에서 획득된 막 중 하나를 덤벨 (dumbbell) 형상으로 성형하였다. 덤벨 형상 성형을, 23 ℃, 상대습도 50% 하에서 24 시간 이상 유지하여 샘플 (드라이 샘플) 을 획득하거나, 또는 수중에서 24 시간 이상 유지하여 샘플 (웨트 샘플) 을 획득하였다. 양방의 샘플에 대해, 인장 속도 500 mm/min 의 조건하에서 파단 강도를 측정하였다.
- [0129] (5) 막의 이온 전도도의 측정
- [0130] 실시예 또는 비교예에서 획득된 막을 샘플로서 사용하였다. 1 cm × 4 cm 의 샘플을 1 쌍의 백금 전극들 사이에 두고, 그 복합체를 개방계 셀 (open-air cell) 에 설치하였다. 얻어지는 개방계 셀을 온도 40 ℃ 의 수중에 배치하고, 교류 임피던스법에 의해 막의 이온 전도도를 측정하였다.
- [0131] (6) 막의 이온 전도도의 안정성 시험
- [0132] 실시예 또는 비교예에서 획득된 막을 샘플로서 사용하였다. 1 cm × 4 cm 의 샘플을 1 쌍의 백금 전극들 사이에 두고, 그 복합체를 개방계 셀에 설치하였다. 얻어지는 개방계 셀을 온도 40 ℃ 및 상대 습도 50% 로 조절된 항온항습 챔버 내에 배치하고, 샘플의 이온 전도도를 측정하였다. 이어서, 개방계 셀을 온도 40 ℃ 의 수중에 배치하고, 시간의 경과에 따라 샘플의 이온 전도도를 측정하고, 1 분간의 이온 전도도의 변화율이 1 % 이하가 되기 전까지의 경과 시간을 안정화 시간이라고 가정하였다.
- [0133] (7) 선펡창률의 측정
- [0134] 실시예 또는 비교예에서 획득된 막을 샘플로서 사용하였다. 샘플을 23 ℃, 상대습도 50% 하에서 12 시간 이상 유지하고, 샘플을 1 cm × 4 cm 조각으로 자르고, 10M-MeOH 수용액중에 4시간 동안 침지하였다. 그후, 시험조각의 장변 방향의 길이 (b (cm)) 를 측정하고, 그 선펡창률을 다음 식에 따라 계산하였다.
- [0135] 선펡창률 (%) = $(b-4) / 4 \times 100$
- [0136] (8) 메탄올 투과 속도의 측정
- [0137] 메탄올 투과 속도는, 실시예 또는 비교예 중 하나에서 획득된 막을 H-형 셀의 중앙에 설치하고, 얻어지는 2 개

의 공간들 중 하나에 55 ml 의 3M (몰/l) 의 메탄올 수용액을 넣고, 다른 하나의 공간에 55 ml 의 순수를 넣고, 25 °C 에서 양방의 액체를 교반하고, 전해질 막을 통해 순수 중에 확산하는 메탄올량을 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정함으로써 계산되었다 (막의 면적: 4.5 cm²).

[0138] (9) 동적 기계적 시험:

[0139] 실시예 및 비교예에서 획득된 막 중 하나를 사용하고 레오미터 (rheometer) (Rheology Co. 제조의 "DVE-V4FT Rheospectrer") 를 사용하여, 인장 모드 (주파수: 11 Hz) 하에서 온도 상승 속도 3°C/min 에서 저장 탄성률 E', 손실 탄성률 E'' 및 손실 탄젠트 tan δ 을 측정하고, 손실 탄젠트의 피크 온도를 T_α (°C) 라고 가정하였다. T_α 는 중합체의 내열성을 나타내며 유리 전이 온도에 준하는 특성값이다.

[0140] (10) 연료 전지용 단일 셀의 발전 성능의 평가

[0141] 실시예 1 의 (d) 에서 제조된 고체 고분자형 연료 전지용 단일 셀에 대해, 발전 성능을 평가하였다. 애노드에서는 수소를 이용하여 공급량 250 ml/min, 버블러 수온 80 °C 및 대기 개방의 조건하에서 시험하였고, 캐소드에서는 공기를 이용하여 공급량 800 ml/min, 버블러 수온 80 °C 및 대기 개방의 조건하에서 시험하였다.

[0142] 참고예 1

[0143] 1-(4-비닐페닐)아다만탄의 제조

[0144] 일본 공개특허 공보 제2006-96988호에 기재된 공정에서와 동일 방식으로 1-(4-비닐페닐)아다만탄 (20 g) 을 합성하였다.

[0145] 실시예 1

[0146] (a) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리[1-(4-비닐페닐)아다만탄] (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 합성

[0147] 1,400 ml 오토클레이브에 탈수된 시클로헥산 526 ml 및 sec-부틸리튬 (1.3M-시클로헥산 용액) 2.89 ml 를 넣은 후, 1-(4-비닐페닐)아다만탄의 시클로헥산 용액 (1-(4-비닐페닐)아다만탄 27g, 시클로헥산 200 ml), 스티렌 27.5 ml 및 이소프렌 70.4 ml 를 순차적으로 첨가하고, 그들 각각을 45 °C 에서 중합하고, 이어서 시클로헥산 중의 벤조산페닐 3 질량% 의 용액 35.3 ml 를 첨가하여 커플링 반응시킴으로써, 폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄)-b-폴리스티렌-b-폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄) (이하, AdSSISAdS 라 약기함) 을 합성하였다. 획득된 AdSSISAdS 의 수평균 분자량 (GPC 측정, 폴리스티렌 환산) 은 136,400 이고, ¹H-NMR 측정에 의해 구한 폴리이소프렌의 1,4-결합량, 스티렌 단위의 함량, 및 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위의 함량은 각각 94.0%, 24.7 질량%, 26.8 질량% 이었다.

[0148] 시클로헥산 중의 합성된 AdSSISAdS 의 용액을 제조하고, 이 용액을 내부 분위기가 충분히 질소 치환된 내압 용기에 넣은 후, Ni/Al Ziegler 수소첨가 촉매를 사용하여 수소 분위기에서 50 °C 에서 12 시간 동안 수소첨가 반응을 행하여, 폴리 (1-(4-비닐페닐)아다만탄)-b-폴리스티렌-b-수소첨가된 폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄) (이하, AdSSEPSAdS 라 약기함) 을 획득하였다. AdSSEPSAdS 의 수소첨가 비율은 ¹H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 계산하였더니 99.9% 이었다.

[0149] (b) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리[1-(4-비닐페닐)아다만탄] (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 술폰화물의 합성

[0150] (a) 에서 획득된 블록 공중합체 (AdSSEPSAdS) 45 g 을, 5ℓ 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 481 ml 를 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 염화메틸렌 120 ml 중에서, 0 °C 에서 무수 아세트산 59.8 ml 와 황산 26.8 ml 를 반응시켜 제조된 술폰화 시약 179 ml 를 상기 AdSSEPSAdS 용액에 5 분에 걸쳐 서서히 적하하였다. 실온에서 72 시간 동안 교반한 후, 1ℓ 의 증류수를 반응계에 첨가하여 반응을 정지시켰다. 이어서, 반응 용기에 냉각관과 냉각드럼을 설치하고, 40 내지 70 °C 의 온도에서 교반하면서, 염화메틸렌을 증류하여 술폰화물을 응고 석출시켰다. 석출된 고형분을 메탄올로 60분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 5 회 반복하여 잔류 산을 완전히 제거하였다. 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 AdSSEPSAdS 를 획득하였다. 획득된 술폰화 AdSSEPSAdS 의 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위는 술폰화하지 않고, 스티렌 단위만 술폰화시켰다. 스티렌 단위 중의 벤젠 고리의 술폰화율은 ¹H-NMR 분석

으로부터 100 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 1.98 meq/g 이었다.

[0151] (c) 연료 전지용 전해질 막의 제조

[0152] (b) 에서 획득된 술폰화 AdSSEPSAdS 의 11 질량% 톨루엔/이소부틸알콜 (질량비 8/2) 용액을 제조하고, 이 용액을 이형 처리된 PET 필름 (Toyobo Co. 제조의 "Toyobo Ester Film") 상에 약 650 μm 의 두께로 도포하고, 실온에서 충분히 건조시킨 후, 충분히 진공 건조하여 두께 30 μm 의 막을 획득하였다.

[0153] (d) 고체 고분자형 연료 전지용 단일 셀의 제조

[0154] 고체 고분자형 연료 전지용 단일 셀을 이하의 절차에 따라 제조하였다. Pt 촉매 담지 카본 (Tanaka Noble Metal Co. 제조의 TEC10E50E) 과 Nafion 분산액 (DuPont Co. 제조의 DE2021) 을 Pt 와 Nafion 의 질량비가 1:1 이 되도록 혼합하고, 촉매를 볼밀로 균일하게 분산시켜 페이스트를 제조하였다. 그 후, PTFE (DAIKIN INDUSTRIES, LTD. 제조의 D-1, 60 질량% 분산액) 의 비율이 20 질량% 이도록 PTFE 로 처리된 카본 페이퍼 (Toray Industries, Inc. 제조의 HGP-H-060) 상에, 코터를 사용하여 이 페이스트를 도포하고 (카본 페이퍼 상의 Pt 도포량: 0.57 mg/ cm^2), 얻어진 카본 페이퍼를 5cm $\times$ 5cm 로 잘라내어 전극을 제조하였다. (c) 에서 제조된 연료 전지용 전해질 막을 9cm $\times$ 9cm 로 잘라내고, 잘라낸 막을 상기에서 제조된 2 장의 전극들 사이에 두고, 핫 프레스 (115 $^{\circ}\text{C}$, 8분, 1MPa) 에 의해 접합하여 막-전극 접합체를 제조하였다. 그 후, 세퍼레이터로서 단일 홈 서펜타인 (serpentine) 유로를 갖는 그래파이트 카본을 사용하고 175 μm 두께의 실리콘제 가스킷을 사용하여, 단일 셀을 제조하였다.

[0155] 실시예 2

[0156] (a) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리[1-(4-비닐페닐)아다만탄] (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 제조

[0157] 3방 콕 (three way cock) 장착의 200 ml 에그-플랜트 타입 플라스크 (egg-plant type flask) 에 탈수된 시클로헥산 29 ml 및 sec-부틸리튬 (1.3M-시클로헥산 용액) 0.17 ml 를 넣은 후, 1-(4-비닐페닐)아다만탄의 시클로헥산 용액 (1-(4-비닐페닐)아다만탄 2.34g, 시클로헥산 40 ml), 스티렌 0.86 ml 및 이소프렌 4.24 ml 를 순차적으로 첨가하고, 그들 각각을 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 중합하고, 이어서 시클로헥산 중의 벤조산페닐 3 질량% 의 용액 0.8 ml 를 첨가하여 커플링 반응시킴으로써, 폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄)-b-폴리스티렌-b-폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄) (AdSSISAdS) 을 합성하였다. 획득된 AdSSISAdS 의 수평균 분자량 (GPC 측정, 폴리스티렌 환산) 은 81,410 이고, $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해 구한 폴리이소프렌의 1,4-결합량, 스티렌 단위의 함량, 및 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위의 함량은 각각 94.0%, 12.7 질량%, 40.8 질량% 이었다.

[0158] 시클로헥산 중의 합성된 AdSSISAdS 의 용액을 제조하고, 이 용액을 내부 분위기가 충분히 질소 치환된 내압 용기에 넣은 후, Ni/Al Ziegler 수소첨가 촉매를 사용하여 수소 분위기에서 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 동안 수소첨가 반응을 행하여, 폴리 (1-(4-비닐페닐)아다만탄)-b-폴리스티렌-b-수소첨가된 폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄) (이하, AdSSEPSAdS 라 약기함) 을 획득하였다. AdSSEPSAdS 의 수소첨가 비율은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 측정에 의해 계산하였더니 99.9% 이었다.

[0159] (b) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리[1-(4-비닐페닐)아다만탄] (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 술폰화물의 합성

[0160] (a) 에서 획득된 블록 공중합체 (AdSSEPSAdS) 5.47 g 을, 500 ml 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 52.6 ml 를 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 염화메틸렌 16.8 ml 중에서, 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 무수 아세트산 8.40 ml 와 황산 3.76 ml 를 반응시켜 제조된 술폰화 시약 8.7 ml 를 상기 AdSSEPSAdS 용액에 서서히 적하하였다. 실온에서 72 시간 동안 교반한 후, 200 ml 의 증류수를 반응계에 첨가하여 반응을 정지시켰다.

이어서, 반응 용기에 냉각관과 냉각드림을 설치하고, 40 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 교반하면서, 염화메틸렌을 증류하여 술폰화물을 응고 석출시켰다. 석출된 고형분을 메탄올로 60분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 5 회 반복하여 잔류 산을 완전히 제거하였다. 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 AdSSEPSAdS 를 획득하였다. 획득된 술폰화 AdSSEPSAdS 의 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위는 술폰화하지 않고, 스티렌 단위만 술폰화시켰다. 스티렌 단위 중의 벤젠 고리의 술폰화율은 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로부터 100 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 1.14 meq/g 이었다.

- [0161] (c) 연료 전지용 전해질 막의 제조
- [0162] (b) 에서 획득된 술폰화 AdSSEPSAdS 의 18 질량% 톨루엔/이소부틸알콜 (질량비 8/2) 용액을 제조하고, 이 용액을 이형 처리된 PET 필름 (Toyobo Co. 제조의 "Toyobo Ester Film K1504") 상에 약 350 μm 의 두께로 도포하고, 실온에서 충분히 건조시킨 후, 충분히 진공 건조하여 두께 30 μm 의 막을 획득하였다.
- [0163] 실시예 3
- [0164] (a) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리[1-(4-비닐페닐)아다만탄] (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 제조
- [0165] 3방 콧 장착의 500 ml 에그-플랜트 타입 플라스크에 탈수된 시클로헥산 48 ml 및 sec-부틸리튬 (1.3M-시클로헥산 용액) 0.16 ml 를 넣은 후, 1-(4-비닐페닐)아다만탄의 시클로헥산 용액 (1-(4-비닐페닐)아다만탄 3.0g, 시클로헥산 21 ml), 스티렌 1.32 ml 및 이소프렌 2.65 ml 를 순차적으로 첨가하여, 그들 각각을 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 중합하고, 이어서 시클로헥산 중의 벤조산페닐 3 질량% 의 용액 0.94 ml 를 첨가하여 커플링 반응시킴으로써, 폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄)-b-폴리스티렌-b-폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄) (AdSSISAdS) 을 합성하였다. 획득된 AdSSISAdS 의 수평균 분자량 (GPC 측정, 폴리스티렌 환산) 은 87,140 이고, $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해 구한 폴리이소프렌의 1,4-결합량, 스티렌 단위의 함량, 및 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위의 함량은 각각 94.0%, 19.4 질량%, 50.0 질량% 이었다.
- [0166] 시클로헥산 중의 합성된 AdSSISAdS 의 용액을 제조하고, 이 용액을 내부 분위기가 충분히 질소 치환된 내압 용기에 넣은 후, Ni/Al Ziegler 수소첨가 촉매를 사용하여 수소 분위기에서 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 동안 수소첨가 반응을 행하여, 폴리 (1-(4-비닐페닐)아다만탄)-b-폴리스티렌-b-수소첨가된 폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(1-(4-비닐페닐)아다만탄) (AdSSEPSAdS) 을 획득하였다. AdSSEPSAdS 의 수소첨가 비율은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 측정에 의해 계산하였더니 99.9% 이었다.
- [0167] (b) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리[1-(4-비닐페닐)아다만탄] (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 술폰화물의 합성
- [0168] (a) 에서 획득된 블록 공중합체 (AdSSEPSAdS) 5.1 g 을, 1ℓ 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 125 ml 를 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 염화메틸렌 15 ml 중에서, 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 무수 아세트산 7.50 ml 와 황산 3.35 ml 를 반응시켜 제조된 술폰화 시약 15.9 ml 를 상기 AdSSEPSAdS 용액에 서서히 적하하였다. 실온에서 72 시간 동안 교반한 후, 300 ml 의 증류수를 반응계에 첨가하여 반응을 정지시켰다. 이어서, 반응 용기에 냉각관과 냉각드럼을 설치하고, 40 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 교반하면서, 염화메틸렌을 증류하여 술폰화물을 응고 석출시켰다. 석출된 고형분을 메탄올로 60분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 5 회 반복하여 잔류 산을 완전히 제거하였다. 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 AdSSEPSAdS 를 획득하였다. 획득된 술폰화 AdSSEPSAdS 의 1-(4-비닐페닐)아다만탄 단위는 술폰화하지 않고, 스티렌 단위만 술폰화시켰다. 스티렌 단위 중의 벤젠 고리의 술폰화율은 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로부터 94.5 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 1.53 meq/g 이었다.
- [0169] (c) 연료 전지용 전해질 막의 제조
- [0170] (b) 에서 획득된 술폰화 AdSSEPSAdS 의 20 질량% 톨루엔/이소부틸알콜 (질량비 8/2) 용액을 제조하고, 이 용액을 이형 처리된 PET 필름 (Toyobo Co. 제조의 "Toyobo Ester Film K1504") 상에 약 250 μm 의 두께로 도포하고, 실온에서 충분히 건조시킨 후, 충분히 진공 건조하여 두께 40 μm 의 막을 획득하였다.
- [0171] 비교예 1
- [0172] (a) 술폰화 SEBS 의 합성
- [0173] 염화 메틸렌 34.9 ml 중, 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 무수 아세트산 17.5 ml 와 황산 7.6 ml 를 반응시켜 술폰화 시약을 제조하였다. 이와 별도로, SEBS (스티렌-(에틸렌-부틸렌)-스티렌) 블록 공중합체 (KURARAY Co., Ltd. 제조의 "Septon 8007") 100g 을, 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 1,000 ml 를 첨가하고, 그 혼합물을 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 용해 후, 술폰화 시약을 5 분에 걸쳐 서서히 적하하였다. 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4.5 시간 동안 교반한 후, 2ℓ 의 증류수 중에 교반하면서 이 중합체 용액을 넣어 중합체를 응고 석출시켰다. 석

출된 고형분을 90 °C 의 증류수로 30 분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 세정수의 pH 가 변화하지 않을 때까지 반복하고, 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 SEBS 를 획득하였다.

이 술폰화 SEBS 에서의 스티렌 단위의 벤젠 고리의 술폰화율은 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로부터 26.1 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 0.68 meq/g 이었다.

[0174] (b) 연료 전지용 전해질 막의 제조

[0175] (a) 에서 획득된 술폰화 SEBS 의 5 질량% THF 용액을 제조하고, 이 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌 시트 상에 약 1,000 μm 의 두께로 캐스팅하고, 실온에서 충분히 건조시킨 후, 충분히 진공 건조하여 두께 50 μm 의 막을 획득하였다.

[0176] 비교예 2

[0177] (a) 술폰화 SEPS 의 합성

[0178] SEPS (SEPS: 스티렌-(에틸렌-프로필렌)-스티렌) (KURARAY Co., Ltd. 제조의 "Septon 2002") 를 사용하고 반응 시간을 6 시간으로 한 것 이외에는, 비교예 1 의 (a) 과 동일한 방식으로 술폰화 SEPS 블록 공중합체를 획득하였다. 이 술폰화 SEPS 에서의 스티렌 단위의 벤젠 고리의 술폰화율은 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로부터 32.5 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 0.84 meq/g 이었다.

[0179] (b) 연료 전지용 전해질 막의 제조

[0180] (a) 에서 획득된 술폰화 SEPS 의 22 질량% 톨루엔/이소부틸알콜 (질량비 8/2) 용액을 제조하고, 이 용액을 이형 처리된 PET 필름 (Toyobo Co. 제조의 "Toyobo Ester Film K1504") 상에 약 450 μm 의 두께로 도포하고, 실온에서 충분히 건조시킨 후, 충분히 진공 건조하여 두께 50 μm 의 막을 획득하였다.

[0181] 비교예 3

[0182] (a) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)) 과 수소첨가된 폴리부타디엔 (중합체 블록 (B)) 을 포함하는 블록 공중합체 (SEBS) 의 합성

[0183] 중합체 블록 (A) 를 획득할 때 방향족 비닐계 화합물로서 스티렌을 사용하고, 중합체 블록 (B) 를 획득할 때 부타디엔을 사용하여, 이미 알려진 공정 (일본 공개특허 공보 제2005-281373호) 과 동일한 방식으로, 폴리스티렌-b-폴리부타디엔-b-폴리스티렌 (이하 SBS 라고 약기함) 을 합성하였다. 얻어진 SBS 의 수평균 분자량은 69,700 이고, $^1\text{H-NMR}$ 측정으로부터 구한 1,4-결합량 및 스티렌 단위의 함량은 60.4 % 및 39.6 질량% 이었다.

[0184] 합성된 SBS 를 사용하고 수소첨가 반응을 50 °C 에서 7 시간 동안 행한 것 이외에는 실시예 1 (a) 에서의 수소첨가 반응과 동일한 방식으로 수소첨가 비율 99.7% 의 폴리스티렌-b-수소첨가된 폴리부타디엔-b-폴리스티렌 (이하, SEBS 라고 약기함) 을 획득하였다.

[0185] (b) 술폰화 SEBS 의 합성

[0186] (a) 에서 획득된 SEBS 30g 을, 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 300 ml 를 첨가하고, 이 혼합물을 35 °C 에서 4 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 염화메틸렌 13.4 ml 중에서, 0 °C 에서 무수 아세트산 6.7 ml 와 황산 2.9 ml 를 반응시켜 제조된 술폰화 시약을 상기 SEBS 용액에 5 분에 걸쳐 서서히 적하하였다. 35 °C 에서 5 시간 동안 교반한 후, 2 l 의 증류수 중에 교반하면서 이 중합체 용액을 넣어 중합체를 응고 석출시켰다. 석출된 고형분을 90 °C 의 증류수로 30 분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 세정수의 pH 가 변화하지 않을 때까지 반복하고, 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 SEBS 를 획득하였다. 이 술폰화 SEBS 에서의 스티렌 단위의 벤젠 고리의 술폰화율은 $^1\text{H-NMR}$ 분석으로부터 27.4 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 0.94 meq/g 이었다.

[0187] (c) 연료 전지용 전해질 막의 제조

[0188] (b) 에서 획득된 술폰화 SEBS 를 사용하는 것 이외에는 비교예 1 (b) 와 동일한 방식으로 두께 50 μm 의 막을 획득하였다.

[0189] 비교예 4

- [0190] (a) 술폰화 SEBS 의 합성
- [0191] 비교예 3 (a) 에서 획득된 SEBS 30g 을, 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 300 ml 를 첨가하고, 이 혼합물을 35 °C 에서 4 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 염화메틸렌 29.1 ml 중에서, 0 °C 에서 무수 아세트산 14.6 ml 와 황산 6.3 ml 를 반응시켜 제조된 술폰화 시약을 상기 SEBS 용액에 5 분에 걸쳐 서서히 적하하였다. 35 °C 에서 5 시간 동안 교반한 후, 2 l 의 증류수 중에 교반하면서 이 중합체 용액을 넣어 중합체를 응고 석출시켰다. 석출된 고형분을 90 °C 의 증류수로 30 분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 세정수의 pH 가 변화하지 않을 때까지 반복하고, 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 SEBS 를 획득하였다. 이 술폰화 SEBS 에서의 스티렌 단위의 벤젠 고리의 술폰화율은 ¹H-NMR 분석으로부터 50.0 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 1.61 meq/g 이었다.
- [0192] (b) 연료 전지용 전해질 막의 제조
- [0193] (a) 에서 획득된 술폰화 SEBS 를 사용하는 것 이외에는 비교예 1 (b) 와 동일한 방식으로 두께 50 μm 의 막을 획득하였다.
- [0194] 비교예 5
- [0195] 퍼플루오로카본술폰산 고분자 전해질 막으로서 DuPont Co. 제조의 Nafion 필름 (Nafion 117) 을 선택하였다.
- [0196] 비교예 6
- [0197] 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리(4-tert-부틸스티렌) (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 술폰화물의 합성
- [0198] (a) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리(4-tert-부틸스티렌) (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 합성
- [0199] 1,400 ml 오토클레이브에 탈수된 시클로헥산 576 ml 및 sec-부틸리튬 (1.15M-시클로헥산 용액) 1.78 ml 를 넣은 후, 4-tert-부틸스티렌 32.2 ml, 스티렌 13.5 ml, 이소프렌 81.6 ml, 스티렌 13.4 ml 및 4-tert-부틸스티렌 31.5 ml 를 순차적으로 첨가하여, 50 °C 에서 순차적으로 중합시킴으로써, 폴리(4-tert-부틸스티렌)-b-폴리스티렌-b-폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(4-tert-부틸스티렌) (이하, tBSSISStBS 라 약기함) 을 합성하였다. 획득된 tBSSISStBS 의 수평균 분자량 (GPC 측정, 폴리스티렌 환산) 은 89,000 이고, ¹H-NMR 측정에 의해 구한 폴리이소프렌의 1,4-결합량, 스티렌 단위의 함량 및 4-tert-부틸스티렌 단위의 함량은 각각 94.1%, 17.7 질량% 및 43.4 질량% 이었다.
- [0200] 시클로헥산 중의 합성된 tBSSISStBS 의 용액을 제조하고, 이 용액을 내부 분위기가 충분히 질소 치환된 내압 용기에 넣은 후, Ni/Al Ziegler 수소첨가 촉매를 사용하여 수소 분위기에서 50 °C 에서 12 시간 동안 수소첨가 반응을 행하여, 폴리(4-tert-부틸스티렌)-b-폴리스티렌-b-수소첨가된 폴리이소프렌-b-폴리스티렌-b-폴리(4-tert-부틸스티렌) (이하, tBSSEPStBS 라고 약기함) 을 획득하였다. 이 tBSSEPStBS 의 수소첨가 비율은 ¹H-NMR 스펙트럼 측정에 의해 계산하였더니 99.9% 이었다.
- [0201] (b) 폴리스티렌 (중합체 블록 (A)), 수소첨가된 폴리이소프렌 (중합체 블록 (B)) 및 폴리(4-tert-부틸스티렌) (중합체 블록 (C)) 을 포함하는 블록 공중합체의 술폰화물의 합성
- [0202] (a) 에서 획득된 블록 공중합체 (tBSSEPStBS) 50 g 을, 교반기 장착 유리제 반응 용기 중에서 1 시간 동안 진공 건조하고, 반응 용기의 내부 분위기를 질소 치환하고, 염화메틸렌 480 ml 를 첨가하고, 그 혼합물을 35 °C 에서 2 시간 동안 교반하여 블록 공중합체를 용해시켰다. 염화메틸렌 84.9 ml 중에서, 0 °C 에서 무수 아세트산 42.5 ml 와 황산 19.0 ml 를 반응시켜 제조된 술폰화 시약을 5 분에 걸쳐 서서히 적하하였다. 실온에서 72 시간 동안 교반하면서 반응시킨 후, 1 l 의 증류수 중에 교반하면서 이 중합체 용액을 넣어 중합체를 응고 석출시켰다. 석출된 고형분을 90 °C 의 증류수로 30분간 세정한 후, 여과하였다. 이런 세정 및 여과의 조작을 세정수의 pH 가 변화하지 않을 때까지 반복하고, 마지막 여과 후의 중합체를 진공 건조하여 술폰화 tBSSEPStBS 를 획득하였다. 이 술폰화 tBSSEPStBS 의 4-tert-부틸스티렌 단위는 술폰화되지 않고, 스티렌 단위만 술폰화되었다. 스티렌 단위 중의 벤젠 고리의 술폰화율은 ¹H-NMR 분석으로부터 100 몰% 이고, 그 이온 교환 용량은 1.48 meq/g 이었다.

[0203]

(c) 연료 전지용 전해질 막의 제조

[0204]

(b) 에서 획득된 술폰화 tBSSEPStBS 의 16 질량% 톨루엔/이소부틸알콜 (질량비 8/2) 용액을 제조하고, 이 용액을 이형 처리된 PET 필름 (Toyobo Co. 제조의 "Toyobo Ester Film K1504") 상에 약 350 μm 의 두께로 도포하고, 열풍 건조기로 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분간 건조하여 두께 30 μm 의 막을 획득하였다.

[0205]

고분자 전해질 막으로서의 성능 시험의 결과

[0206]

실시에 1 내지 3 과 비교예 1 내지 4 및 6 에서 제조된 막, 및 비교예 5 의 Nafion 막의 이온 전도도 및 선펡창물, 그리고 이들 막에 대한 인장 시험의 결과를 표 1 에 나타낸다. 표 1 에서, 파단 강도의 유지율 (%) 은 [웨트 샘플의 파단 강도 (MPa)]/(드라이 샘플의 파단 강도 (MPa)) $\times$ 100 으로서 계산되었다.

표 1

	블록조성 A/B/C (wt/wt/wt)	중합체 블록 (C) 또는 대응 블록을 형성하는 모노머	술폰화율 (몰%/SI)	이온 교환 용량 (meq/g)	이온 전도도 (수중, 40 $^{\circ}\text{C}$) (S/cm)	T α ($^{\circ}\text{C}$)	선펡창물 (%)	파단강도		
								드라이 (MPa)	웨트 (MPa)	유지율 (%)
실시예 1	24/26/50	c1	100	1.98	0.257	>200	19	17.6	10.4	59
실시예 2	13/41/46	c1	100	1.14	0.045	>200	2.5	17.6	16.4	93
실시예 3	19/50/31	c1	95	1.53	0.106	>200	3.6	18.7	12.7	68
비교예 1	29/71/-	-	26	0.68	0.055	150	13	31.7	20.4	64
비교예 2	29/71/-	-	33	0.84	0.090	150	10	26.6	5.30	20
비교예 3	40/60/-	-	27	0.94	0.064	150	16	26.9	12.3	46
비교예 4	40/60/-	-	50	1.61	0.110	150	30	23.0	4.20	18
비교예 5	-	-	-	0.91	0.120	120	20	35.0	24.0	69
비교예 6	18/43/39	c2	100	1.48	0.116	180	8.6	19.0	13.4	70

c1: 1-(4-비닐페닐)아다만탄 c2: 4-tert-부틸스티렌

[0207]

[0208]

실시에 1 내지 3 과 비교예 1 내지 5 의 비교로부터, 이온 전도도 및/또는 이온 교환 용량이 동일한 경우, 구속상을 형성하는 중합체 블록 (C) 가 존재하는 실시예 1 내지 3 의 고분자 전해질 막은, 구속상을 갖지 않는 비교예 1 내지 4 의 블록 공중합체로 제조된 막과 연료 전지용의 전해질 막의 대표예인 Nafion 막에 비해, 건조시에 대한 습윤시의 파단 강도의 유지율이 크게 개선되어 있는 것이 명백하다.

[0209]

유사하게, 치수 변화의 지표일 수 있는 선펡창물도 크게 저감되는 것이 명백하다. 또한, 내열성의 지표일 수 있고 동적 기계적 측정으로부터 획득되는 고온측의 T α 값도 크게 향상된다는 것이 명백하다.

[0210] 이온 전도도 및 이온 교환 용량이 동일한 실시예 3 과 비교예 6 의 비교로부터, 구속상이 다환 구조를 갖는 지환식 탄화수소기를 갖는 스티렌 유도체로부터 유도되는 구조 단위로 형성되기 때문에, 특히 치수 변화의 지표인 선펡창률이 크게 저감될 수 있는 것이 명백하다. 또한, 내열성의 지표일 수 있고 동적 기계적 측정으로부터 획득되는 고온측의 T_g 값도 크게 향상될 수 있는 것이 명백하다.

[0211] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 에서 제조된 막 각각을, 10M (몰/리터) 의 메탄올 수용액 중에 실온에서 68 시간 동안 침지하고 순수로 충분히 세정하였다. 메탄올 처리 전후의 막 모두에 대해, 3M 메탄올 수용액의 메탄올 투과 속도를 측정하였다. 그 결과를 표 2 에 나타낸다. 표 2 에서, 메탄올 투과 속도의 변화율 (배) 은 (10M 메탄올 수용액 처리후의 3M 메탄올 수용액의 메탄올 투과 속도) ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)/(10M 메탄올 수용액 처리전의 3M 메탄올 수용액의 메탄올 투과 속도) ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) 로서 계산되었다.

표 2

	이온 교환 용량 (meq/g)	3M-메탄올 투과속도 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{min}$)		
		10M 메탄올 수용액 처리 전	10M 메탄올 수용액 처리 후	변화율 (배)
실시예 1	1.98	49.9	50.8	1.02
실시예 2	1.14	14.4	15.6	1.08
실시예 3	1.53	23.9	26.3	1.10
비교예 1	0.68	15.0	67.0	4.47

[0212]

[0213] 비교예 1 의 구속상을 갖지 않는 블록 공중합체로 제조된 전해질 막에서는 10M 메탄올 수용액 처리 후의 막의 메탄올 처리 속도의 변화율이 큰 반면에, 실시예 1 내지 3 의 구속상을 갖는 블록 공중합체로 제조된 전해질 막에서는 처리 후의 막의 메탄올 투과 속도의 변화율을 낮게 유지할 수 있음이 명백해졌다.

[0214] 실시예 1 내지 3 및 비교예 3, 4 에서 제조된 막의 환경이 건조 상태 (40 °C, 상대 습도 50%) 로부터 습윤 상태 (40°C, 수증) 로 변화한 경우에, 막의 이온 전도도의 안정화 시간을 측정하였다. 그 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	이온 교환 용량 (meq/g)	이온전도도 (40°C, 수증) (S/cm)	안정화시간 (분)
실시예 1	1.98	0.257	3
실시예 2	1.14	0.045	5
실시예 3	1.53	0.106	4
비교예 3	0.94	0.064	10
비교예 4	1.61	0.110	8

[0215]

[0216] 실시예 1 내지 3 의 구속상을 형성하는 중합체 블록 (C) 를 갖는 블록 공중합체로 제조된 전해질 막은, 비교예 3, 4 의 전해질 막에 비해, 이온 전도도를 안정화하는데 필요한 시간이 상당히 단축될 수 있음이 명백해졌다.

[0217] 실시예 1 의 (d) 에서 제조된 고체 고분자형 연료 전지용 단일 셀의 발전 특성으로서, 전류 밀도에 대한 전압의 변화를 측정하였다. 그 결과를 도 1 에 나타낸다. 단일 셀의 최대 전력 밀도는 $423 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 이고, 이 고분자 전해질 막이 고체 고분자형 연료 전지용 고분자 전해질 막으로서 유용함이 명백해졌다. 또한, 발전 시험 후의 단일 셀을 분해 점검했을 때, 그 막-전극 집합체에는 박리 등이 전혀 관찰되지 않았고, 고분자 전해질 막은 접합성도 우수함이 명백해졌다.

[0218] 이러한 결과로부터, 본 발명의 고분자 전해질로 제조된 막은 내열성 및 내구성이 우수하고, 특히 고체 고분자형 연료 전지에 있어서의 장시간 운전시에 안정적으로 사용 가능하고, 건조 상태 동안과 습윤 상태 동안 사이의 치수 변화 및 역학 특성 (인장 특성 등) 변화가 작고, 메탄올 용액 침지 전후의 메탄올 투과성과 같은 특성의 변화가 작고, 또한 막은 시동 특성도 우수하다는 이점을 가지므로, 이 막은 고체 고분자형 연료 전지용 고분자 전해질 막으로서 매우 유용함이 명백해졌다.

도면의 간단한 설명

[0219] 도 1 은 고체 고분자형 연료 전지용 단일 셀의 전류 밀도-출력 전압을 나타내는 도면이다 (실시예 1(d)).

도면

도면1

