



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월20일
(11) 등록번호 10-2707357
(24) 등록일자 2024년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 13/08 (2006.01) C25B 9/23 (2021.01)
H01B 1/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/2256 (2013.01)
C08J 5/2287 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7024774
(22) 출원일자(국제) 2019년03월25일
심사청구일자 2021년12월24일
(85) 번역문제출일자 2020년08월27일
(65) 공개번호 10-2020-0138179
(43) 공개일자 2020년12월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/012456
(87) 국제공개번호 WO 2019/188960
국제공개일자 2019년10월03일

(30) 우선권주장
JP-P-2018-064031 2018년03월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2010232121 A*
JP2017106056 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시카이가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1

(72) 발명자
미나미바야시 켄타
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 나이
후나츠 요시츠구
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **복합 전해질막**

(57) 요약

본 발명은 내약품성이 우수하고, 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 운전 조건인 고습도, 고압 조건하에서도 충분한 기계 강도를 유지할 수 있는 복합 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 복합 전해질막은 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지며, 이하의 (1) 및 (2)를 충족하는 메시 직물과 고분자 전해질이 복합화되어 이루어지는 복합층을 갖는다.

- (1) 거즈 두께(μm)/섬유 직경(μm)<2.0
- (2) 오프닝(μm)/섬유 직경(μm)>1.0

(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2022.01)
C25B 13/08 (2013.01)
C25B 9/23 (2022.01)
H01B 1/06 (2013.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

(72) 발명자

사키야마 요코

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

오가타 다이스케

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

이즈하라 다이스케

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

명세서

청구범위

청구항 1

전기 화학식 수소 펌프 또는 수전해 장치에 사용되는 복합 전해질막으로서, 상기 복합 전해질막은, 섬유 직경이 10 μm 이상 50 μm 이하인, 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지며, 이하의 (1) 및 (2)를 충족하고, 거즈 두께가 15 μm 이상 50 μm 이하인 메시 직물과, 고분자 전해질이 복합화되어 이루어지는 1층의 복합층을 갖는 복합 전해질막.

(1) 거즈 두께(μm)/섬유 직경(μm)<2.0

(2) 오프닝(μm)/섬유 직경(μm)>1.0

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 액정 폴리에스테르 섬유가 액정 폴리에스테르 단성분으로 이루어지는 복합 전해질막.

청구항 3

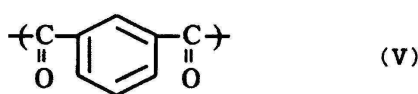
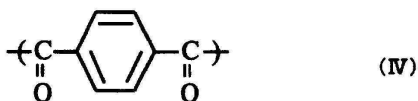
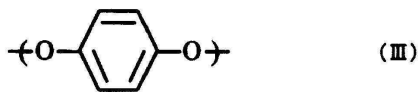
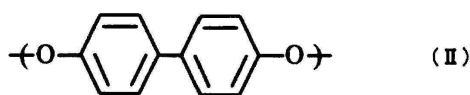
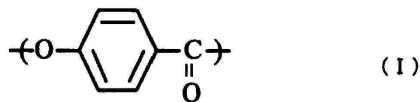
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 액정 폴리에스테르 섬유가 전체 방향족 폴리에스테르로 이루어지는 복합 전해질막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전체 방향족 폴리에스테르가 하기 구조 단위 (I), (II), (III), (IV), 및 (V)로 이루어지는 액정 폴리에스테르인 복합 전해질막.



청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 메시 직물을 구성하는 섬유는 섬유의 직경이 10 μ m 이상 40 μ m 이하인 복합 전해질막.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 메시 직물의 오프닝이 30 μ m 이상인 복합 전해질막.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
메시 직물의 오프닝 에어리어가 30% 이상인 복합 전해질막.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 메시 직물의 투과 체적이 10cc/m² 이상인 복합 전해질막.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 메시 직물의 용해 열량 ΔH_{m1} 이 6.0J/g 이하인 복합 전해질막.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 고분자 전해질이 탄화수소계 고분자 전해질인 복합 전해질막.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 전해질막의 양측에 촉매층을 갖는 촉매층이 부착된 전해질막.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 전해질막을 포함하는 막전극 복합체.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 전해질막을 사용해서 이루어지는 전기 화학식 수소 펌프.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 전해질막을 사용해서 이루어지는 수전해 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 전해질막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 차세대에 있어서의 에너지의 저장·수송 수단으로서 수소 에너지가 주목받고 있다. 수소는 연료 전지의 연료로서 사용함으로써 열기관을 사용한 발전보다 이론적으로 높은 에너지 효율로 전력으로 변환 가능하며, 또한 유해 배출물 리스인 점에서 고효율인 클린 에너지원이 될 수 있다.

[0003] 수소는 2차 에너지이며, 다양한 제작 방법이 있다. 재생 가능 에너지에 의한 잉여 전력을 사용하여 물을 전기

분해하면 이산화탄소를 배출하는 일 없이 전력을 수소 에너지로 변환 가능하다. 물의 전기 분해에 의한 수소 제조 방식은 알칼리 수전해와 고체 고분자 전해질막(PEM)형 수전해가 있다. PEM형 수전해는 고전류 밀도에서의 운전이 가능하며, 재생 가능 에너지의 출력 변동에 유연하게 대응할 수 있다는 특징을 갖는다.

[0004] 또한, 수소는 저장 방식에 따라서는 탱크로리나 탱커로 운반할 수 있기 때문에 수요가 큰 지역에 필요할 때에 공급할 수 있는 점에서 전력 저장에 대해 큰 메리트를 갖는다. 수소의 저장 방식은 압축 수소, 액체 수소, 합금으로의 수소 흡장 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 특히 기체 연료로서 바로 사용할 수 있는 점, 에너지 효율의 점에서 압축 수소로의 수요가 높아지고 있다.

[0005] 압축 수소의 제조 방식으로서 종래 용적식 압축기가 사용되어 왔지만, 최근 전기 화학식 수소 펌프가 주목받고 있다. 전기 화학식 수소 펌프는 촉매층이 부착된 고체 고분자형 전해질막에 전류를 흘림으로써 전기 화학적으로 수소를 압축하는 수소 압축기이다. 용적식 압축기에 비해 에너지 효율이나 정음성이 높고, 또한 콤팩트하며, 또한 수소 정제도 가능하다는 특징을 갖는다.

[0006] 이와 같은 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치에 사용되는 전해질막으로서 비특허문헌 1에는 불소계 고분자 전해질막의 대표인 DuPont de Nemours, Inc.제의 「NAFION(등록상표)」을 사용한 예가 보고되어 있다. 또한, 특허문헌 1에는 탄화수소계 전해질막을 사용한 예가 보고되어 있다. 특허문헌 2에서는 폴리에틸렌 설포나 폴리에테르에테르케톤 설포로 이루어지는 설포 포백을 보강재로서 사용한 전해질막이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2016-216826호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2005-108662호 공보

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 「인터내셔널 저널 오브 하이드로젠 에너지」(International Journal of Hydrogen Energy), 38(2013) 4901-4934

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나 비특허문헌 1이나 특허문헌 1에서 사용되는 보강재를 갖지 않는 불소계 전해질막이나 탄화수소계 전해질막은 함수율의 상승에 따라 기계 강도가 대폭 저하된다. 그 때문에 고습도, 고압 조건하에서 운전하는 전기 화학식 수소 펌프나 열수 조건하에서 운전하는 수전해 장치의 전해질막으로서 기계 강도가 불충분하다.

[0010] 그래서 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치에 사용하는 전해질막으로서 특허문헌 2에서 사용하고 있는 설포 포백을 보강재로 한 복합 전해질막이 후보가 된다. 그러나 종래의 복합 전해질막은 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치에 사용한 경우의 고습도, 고압 조건하에서 충분한 기계 강도를 유지할 수 있는 것은 아니었다.

[0011] 본 발명은 내약품성이 우수하고, 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 운전 조건인 고습도, 고압 조건하에서도 충분한 기계 강도를 유지할 수 있는 복합 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 본 발명의 목적은 이하의 수단에 의해 달성된다.
 [0013] 액정 폴리에스테르 설포 또는 폴리페닐렌술퍼드 설포로 이루어지며, 이하의 (1) 및 (2)를 충족하는 메시 직물과 고분자 전해질이 복합화되어 이루어지는 복합층을 갖는 복합 전해질막.
 [0014] (1) 거즈 두께(μm)/설포 직경(μm)<2.0

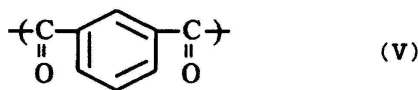
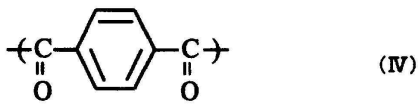
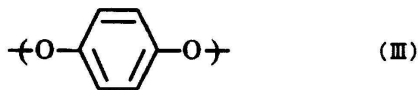
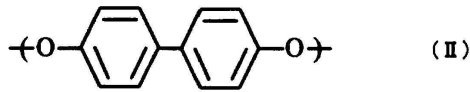
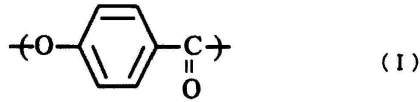
- [0015] (2) 오프닝(μm)/섬유 직경(μm)>1.0
- [0016] (발명의 효과)
- [0017] 본 발명의 복합 전해질막은 내약품성이 우수하고, 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 운전 조건인 고습도, 고압 조건하에서도 충분한 기계 강도를 유지할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 복합 전해질막은 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지며, 이하의 (1) 및 (2)를 충족하는 메시 직물과 고분자 전해질이 복합화되어 이루어지는 복합층을 갖는다.
- [0019] (1) 거즈 두께(μm)/섬유 직경(μm)<2.0
- [0020] (2) 오프닝(μm)/섬유 직경(μm)>1.0
- [0021] 이하, 본 발명의 복합 전해질막에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0022] [고분자 전해질]
- [0023] 본 발명에 있어서 고분자 전해질은 불소계 고분자 전해질이어도, 탄화수소계 고분자 전해질이어도 좋다.
- [0024] 불소계 고분자 전해질이란 퍼플루오로카본을 주구성 단위로 하는 주쇄를 가짐과 아울러, 상기 주쇄 또는 측쇄에 이온성기가 부여된 폴리머이다. 불소계 고분자 전해질로서는 구체적으로는, NAFION(등록상표, DuPont de Nemours, Inc.제), ACIPLEX(등록상표, Asahi Kasei Corporation제), FLEMION(등록상표, Asahi Glass Co., Ltd.제) 등의 퍼플루오로카본술폰산계 폴리머, 폴리트리플루오로스티렌술폰산계 폴리머, 퍼플루오로카본포스폰산계 폴리머, 트리플루오로스티렌술폰산계 폴리머, 에틸렌테트라플루오로에틸렌-g-스티렌술폰산계 폴리머, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로카본술폰산계 폴리머, 에틸렌-4불화에틸렌 공중합체, 트리플루오로스티렌을 베이스 폴리머로 하는 수지 등을 들 수 있다. 화학적 안정성 등의 발전 성능상의 관점으로부터는 퍼플루오로카본술폰산계 폴리머로 구성되는 불소계 고분자 전해질이 특히 바람직하다.
- [0025] 탄화수소계 고분자 전해질이란 이온성기를 갖는 탄화수소계 폴리머이다. 탄화수소계 폴리머란 탄화수소를 주구성 단위로 하는 주쇄를 가짐과 아울러, 상기 주쇄 또는 측쇄에 이온성기가 부여된 폴리머이며, 상기 주쇄 또는 측쇄가 실질적으로 불소화되어 있지 않은 것을 가리키는 것으로 한다. 또한, 실질적으로 불소화되어 있지 않은 것이란 상기 주쇄 또는 측쇄의 극히 일부에 불소화된 부분을 갖는 폴리머를 배제하는 것이 아닌 취지이며, 구체적으로는 불소 원자의 함유율이 폴리머의 수 평균 분자량당 5% 미만의 폴리머도 포함해서 탄화수소계 폴리머라고 부르는 것으로 한다.
- [0026] 본 발명의 복합 전해질막에 있어서는 전해질로서 높은 기계 강도, 높은 가스 배리어성, 높은 프로톤 전도성을 갖고, 또한 본 발명에서 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물과의 상성이 좋은 점에서 상기 고분자 전해질이 탄화수소계 고분자 전해질인 것이 보다 바람직하다. 탄화수소계 고분자 전해질을 사용한 복합 전해질막을 전기 화학식 수소 펌프 또는 수전해 장치에 적용하면 높은 성능 및 내구성을 나타낸다. 또한, 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물과 고분자 전해질의 상성이 좋기 때문에 복합화 시에는 용이하게 균일한 복합 전해질막을 형성 가능하다. 여기에서 상기 복합화란 메시 직물에 포함되는 공공(空孔)에 고분자 전해질이 충전된 상태를 의미하고 있으며, 상기 복합층이란 메시 직물의 공공에 고분자 전해질이 충전된 구조를 갖는 고분자 전해질막층을 의미한다.
- [0027] 탄화수소계 고분자 전해질을 구성하는 탄화수소계 폴리머로서는, 특히 방향족 탄화수소계 폴리머가 바람직하다. 방향족 탄화수소계 폴리머란 주쇄에 방향환을 갖는 탄화수소 골격으로 이루어지는 폴리머이며, 구체적으로는 폴리스올, 폴리에테르솔, 폴리페닐렌옥시드, 폴리아릴렌에테르계 폴리머, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리페닐렌술퍼드술폰, 폴리파라페닐렌, 폴리아릴렌계 폴리머, 폴리아릴렌케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴렌포스핀옥시드, 폴리에테르포스핀옥시드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드술폰으로부터 선택되는 구조를 방향환과 함께 주쇄에 갖는 폴리머를 들 수 있다. 또한, 여기에서 말하는 폴리스올, 폴리에테르솔, 폴리에테르케톤 등은 그 분자쇄에 솔론 결합, 에테르 결합, 케톤 결합을 갖고 있는 구조의 총칭이며, 폴리에테르케톤케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤케톤, 폴리에테르케톤에테르케톤케톤, 폴리에테르케톤술폰 등을 포함한다. 탄화수소 골격은 이들 구조 중 복수의 구조를 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서도 특히 폴리에테르케톤 구조를 주쇄에 갖는 폴리머가 가장 바람직하다.

- [0028] 고분자 전해질의 이온성기는 프로톤 교환능을 갖는 이온성기이면 좋다. 이와 같은 이온성기로서는 술폰산기, 술폰이미드기, 황산기, 포스폰산기, 인산기, 카르복실산기가 바람직하게 사용된다. 이온성기는 폴리머 중에 2종류 이상 포함할 수 있다. 그 중에서도 고프로톤 전도도의 점으로부터 폴리머는 적어도 술폰산기, 술폰이미드기, 황산기를 갖는 것이 보다 바람직하고, 원료 비용의 점으로부터 술폰산기를 갖는 것이 가장 바람직하다.
- [0029] [메시 직물]
- [0030] 본 발명에 있어서 보강재로서 사용되는 메시 직물은 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술폰피드 섬유로 이루어진다. 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술폰피드 섬유로 이루어지는 메시 직물을 사용함으로써 내약품성 및 기계 강도가 우수한 복합 전해질막이 얻어진다. 그 중에서도 더 우수한 기계 강도를 갖는 복합 전해질막이 얻어지기 쉬운 점에서 상기 메시 직물이 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 명세서에 있어서 액정 폴리에스테르 섬유란 섬유 단면의 면적비에서 50% 이상이 액정 폴리에스테르인 섬유를 가리키는 것으로 한다. 섬유 단면의 50% 이상이 액정 폴리에스테르임으로써 섬유 전체적으로 액정 폴리에스테르가 갖는 역학 특성, 내약품 특성이 발현된다.
- [0032] 본 발명에 사용되는 액정 폴리에스테르 섬유는 섬유 단면의 50% 이상이 액정 폴리에스테르이면 타성분과의 복합 섬유이어도 상관없지만 액정 폴리에스테르의 특성을 강하게 발현시키기 위해서는 섬유 단면에서의 액정 폴리에스테르의 비율이 높을수록 바람직하다. 구체적으로는 섬유 단면의 60% 이상이 액정 폴리에스테르인 것이 바람직하고, 70% 이상이 액정 폴리에스테르인 것이 보다 바람직하고, 액정 폴리에스테르 단성분으로 이루어지는 것이 더 바람직하다. 액정 폴리에스테르 섬유가 액정 폴리에스테르 단성분으로 이루어짐으로써 높은 내약품성을 쉽게 발현할 수 있다.
- [0033] 또한, 타성분과의 복합 섬유로 할 경우에는 심초 복합 섬유나 해도 복합 섬유로 함으로써 달성할 수 있다. 이와 같은 섬유의 구체적인 제품명으로는 KURARAY CO., LTD. 제 "VECRY"(등록상표)를 들 수 있다.
- [0034] 액정 폴리에스테르란 용융 시에 이방성 용융상(액정성)을 형성할 수 있는 폴리에스테르이다. 이 특성은, 예를 들면 액정 폴리에스테르로 이루어지는 시료를 핫 스테이지에 얹어 질소 분위기하에서 승온 가열하고, 시료의 투과광을 편광하에서 관찰함으로써 확인할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서 메시 직물을 구성하는 액정 폴리에스테르 섬유에 사용되는 액정 폴리에스테르로서는, 예를 들면
- [0036] a. 방향족 옥시카르복실산의 중합물,
- [0037] b. 방향족 디카르복실산과 방향족 디올 또는 지방족 디올의 중합물,
- [0038] c. a와 b의 공중합물
- [0039] 등을 들 수 있다. 그 중에서도 고강도, 고탄성률, 고내열을 위해서는 상기 액정 폴리에스테르 섬유가 전체 방향족 폴리에스테르로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서 전체 방향족 폴리에스테르란 지방족 디올, 지방족 디카르복실산 중 어느 것도 사용하지 않는 폴리에스테르를 말한다.
- [0040] 여기에서 방향족 옥시카르복실산으로서 히드록시벤조산, 히드록시나프토에산 등 또는 상기 방향족 옥시카르복실산의 알킬, 알콕시, 할로젠 치환체 등을 들 수 있다.
- [0041] 방향족 디카르복실산으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 디페닐에탄디카르복실산 등 또는 상기 방향족 디카르복실산의 알킬, 알콕시, 할로젠 치환체 등을 들 수 있다.
- [0042] 방향족 디올로서는 하이드로퀴논, 레조르신, 디옥시디페닐, 나프탈렌디올 등 또는 상기 방향족 디올의 알킬, 알콕시, 할로젠 치환체 등을 들 수 있다.
- [0043] 지방족 디올로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜 등을 들 수 있다.
- [0044] 본 발명에 사용되는 액정 폴리에스테르로서는 p-히드록시벤조산 성분과, 4,4'-디히드록시비페닐 성분과, 하이드로퀴논 성분과, 테레프탈산 성분, 및/또는 이소프탈산 성분이 공중합된 것, p-히드록시벤조산 성분과 6-히드록시2-나프토에산 성분이 공중합된 것, p-히드록시벤조산 성분과, 6-히드록시2-나프토에산 성분과, 하이드로퀴논 성분과, 테레프탈산 성분이 공중합된 것 등이 고강도, 고탄성률, 내약품성이 우수하여 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0045] 본 발명에서는, 특히 상기 전체 방향족 폴리에스테르가 하기 구조 단위 (I), (II), (III), (IV), 및 (V)로 이루어지는 액정 폴리에스테르인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 구조 단위란 폴리머의 주쇄에 있어서의 반복 구조를 구성할 수 있는 단위를 가리킨다.



[0046]

[0047] 이 조합에 의해 분자쇄는 적절한 결정성과 비직선성을 갖기 때문에 섬유 강도, 탄성률을 높일 수 있는 점에서 섬유 직경을 작게 해도 높은 역학 특성이 얻어지기 쉬워진다. 또한, 내마모성을 향상시킬 수 있기 때문에 투과 체적이 큰 메시 직물에 적합하다. 또한, 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉽기 때문에 거즈 두께를 작게 하기 쉬워진다.

[0048] 또한, 상기 구조 단위 (I), (II), (III), (IV), 및 (V)로 이루어지는 액정 폴리에스테르가 구조 단위 (II), (III)와 같은 벌키하지 않고, 직선성이 높은 디올로 이루어지는 성분을 포함함으로써 섬유 중에서 분자쇄가 질서정연했던 흐트러짐이 적은 구조를 취함과 아울러, 결정성이 과도하게 높아지지 않고, 섬유축 수직 방향의 상호 작용도 쉽게 유지할 수 있다. 이에 따라 높은 강도, 탄성률이 얻어지는 것에 추가하여 고상 중합 후에 고온 열처리를 실시함으로써, 특히 우수한 내마모성도 얻어지기 쉬워진다.

[0049] 또한, 상술한 구조 단위 (I)은 구조 단위 (I), (II), 및 (III)의 합계에 대해서 40~85mol%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 65~80mol%, 더 바람직하게는 68~75mol%이다. 이와 같은 범위로 함으로써 결정성을 적절한 범위로 할 수 있어 높은 강도, 탄성률이 얻어지기 쉬워진다.

[0050] 구조 단위 (II)는 구조 단위 (II) 및 (III)의 합계에 대해서 60~90mol%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60~80mol%, 더 바람직하게는 65~75mol%이다. 이와 같은 범위로 함으로써 결정성이 과도하게 높아지지 않고, 섬유축 수직 방향의 상호 작용도 유지할 수 있는 점에서 내마모성을 향상시킬 수 있기 때문에 투과 체적이 큰 메시 직물에 적합하며, 또한 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉽기 때문에 거즈 두께를 작게 할 수 있다.

[0051] 구조 단위 (IV)는 구조 단위 (IV) 및 (V)의 합계에 대해서 40~95mol%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~90mol%, 더 바람직하게는 60~85mol%이다. 이와 같은 범위로 함으로써 폴리머의 직선성이 적당히 흐트러지는 점에서 내마모성을 향상시킬 수 있기 때문에 투과 체적이 큰 메시 직물에 적합하며, 또한 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉽기 때문에 거즈 두께를 작게 할 수 있다.

[0052] 본 발명에 사용되는 액정 폴리에스테르의 각 구조 단위의 바람직한 범위는 이하와 같다. 이 범위 중에서 상술한 조건을 충족하도록 조성을 조정함으로써 본 발명에 사용되는 액정 폴리에스테르 섬유가 적합하게 얻어진다.

[0053] 구조 단위 (I) 45~65mol%

[0054] 구조 단위 (II) 12~18mol%

[0055] 구조 단위 (III) 3~10mol%

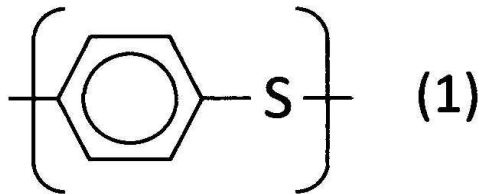
[0056] 구조 단위 (IV) 5~20mol%

[0057] 구조 단위 (V) 2~15mol%

[0058] 또한, 본 발명에서 사용되는 액정 폴리에스테르에는 상기 구조 단위 이외에 3,3'-디페닐디카르복실산, 2,2'-디페닐디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디온산 등의 지방족 디카르복실산, 헥사히드로테레프탈산(1,4-시클로헥산디카르복실산) 등의 지환식 디카르복실산, 클로로하이드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시디페닐술퍼드, 4,4'-디히드록시벤조페논 등의 방향족 디올 및 p-아미노페놀 등을 본 발명의 효과를 손상하지 않는 5mol% 정도 이하의 범위로 공중합시켜도 좋다.

[0059] 또한, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 5중량% 정도 이하의 범위에서 폴리에스테르, 폴리올레핀이나 폴리스티렌 등의 비닐계 중합체, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리페닐렌옥시드, 폴리술폰, 방향족 폴리케톤, 지방족 폴리케톤, 반방향족 폴리에스테르아미드, 폴리에테르에테르케톤, 불소 수지 등의 폴리머를 첨가해도 좋고, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리에테르에테르케톤, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 46, 나일론 6T, 나일론 9T, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리시클로헥산디메탄올테레프탈레이트, 폴리에스테르 99M 등이 적합한 예로서 들 수 있다.

[0060] 본 발명에 있어서 메시 직물을 구성하는 폴리페닐렌술퍼드 섬유에 사용되는 폴리페닐렌술퍼드는 주된 반복 단위로 하여 하기 구조식 (1)로 나타내어지는 p-페닐렌술퍼드 단위나 m-페닐렌술퍼드 단위 등의 페닐렌술퍼드 단위에 의해 구성되는 폴리머이다. 본 발명에서 사용하는 폴리페닐렌술퍼드에는 내열성의 관점으로부터 하기 구조식 (1)로 나타내어지는 반복 단위를 70mol% 이상, 또한 90mol% 이상 포함하는 중합체가 바람직하다.



[0061]

[0062] 본 발명에 사용하는 폴리페닐렌술퍼드의 용점(Tm1)은 300℃ 이하가 바람직하고, 290℃ 이하가 보다 바람직하다. 이와 같은 용점을 가짐으로써 용융 방사나, 특히 열 신장에 의해 과도하게 고온으로 하는 일 없이 제사가 가능해지기 때문에 온도의 균일성을 높일 수 있고, 제사 안정성이 높아지기 때문에 섬유 직경이 작은 섬유를 얻을 수 있다. 용점의 하한은 240℃ 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 용점이란 실시예 제 (6) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.

[0063] 본 발명에서 사용하는 액정 폴리에스테르 또는 폴리페닐렌술퍼드에는 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위 내에서 각종 금속 산화물, 카올린, 실리카 등의 무기물이나, 착색제, 무광택제, 난연제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 결정핵제, 형광 증백제, 말단기 밀봉제, 상용화제 등의 각종 첨가제를 소량 함유해도 좋다.

[0064] 본 발명에서는 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물을 보강재로서 사용한다. 메시 직물이란 경사, 위사로 이루어지는 직물이다. 직물 조직으로서는 평직, 능직 등이 있지만 메시의 두께(거즈 두께)를 작게 할 수 있는 관점으로부터 평직이 바람직하다. 또한, 경사, 위사에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유는 모노필라멘트인 것이 바람직하다. 모노필라멘트임으로써 멀티필라멘트에 비해서 섬유의 폭을 작게 할 수 있는 점에서 실질적으로 섬유 직경을 작게 할 수 있고, 또한 메시 직물의 눈크기(오프닝)를 균일하게 할 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서 메시 직물을 구성하는 섬유의 섬유 직경이 50μm 이하인 것이 바람직하다. 메시 직물을 구성하는 섬유의 섬유 직경을 50μm 이하로 함으로써 메시 직물 전체를 차지하는 섬유의 체적을 작게 할 수 있으며, 전해질막의 보강재로서 사용했을 때에 프로톤 전도를 유지하면서 기계 강도를 높일 수 있다. 이 관점으로부터 섬유 직경은 작을수록 바람직하고, 40μm 이하가 보다 바람직하고, 30μm 이하가 더 바람직하다. 섬유 직경의 하한으로서는 10μm 정도이다. 또한, 명세서에 있어서의 섬유 직경이란 실시예 제 (4) 항에 기재된 방법에 의해 구해

진 값으로 한다.

- [0066] 본 발명에 있어서 메시 직물의 오프닝이 30 μ m 이상인 것이 바람직하다. 오프닝이란 메시 직물의 섬유와 섬유 사이의 거리, 즉 개구부의 변의 길이를 나타내고 있다. 오프닝은 메시 직물 1인치(2.54cm) 폭당 섬유 개수인 메시 수와 섬유 직경으로부터 이하의 식으로 산출할 수 있다.
- [0067] 오프닝(μ m)=(25400/메시 수)-섬유 직경(μ m)
- [0068] 오프닝을 30 μ m 이상으로 함으로써 메시 직물의 개구부를 크게 할 수 있고, 전해질막의 보강재로서 사용했을 때에 프로톤 전도를 유지하면서 기계 강도를 높일 수 있다. 이 관점으로부터 오프닝은 클수록 바람직하고, 40 μ m 이상이 보다 바람직하고, 50 μ m 이상이 더 바람직하다. 오프닝의 상한으로서는 200 μ m 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 오프닝이란 실시예 제 (4) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.
- [0069] 본 발명에 있어서 메시 직물의 오프닝 에어리어(OPA)가 30% 이상인 것이 바람직하다. OPA란 메시의 개구부의 면적 비율을 나타내는 지표이며, 이하의 식에 의해 구해진다.
- [0070] $OPA(\%) = \{ \text{오프닝}(\mu\text{m})^2 / (\text{오프닝}(\mu\text{m}) + \text{섬유 직경}(\mu\text{m}))^2 \} \times 100$
- [0071] OPA를 30% 이상으로 함으로써 메시 직물의 개구부의 면적 비율을 크게 할 수 있고, 전해질막의 보강재로서 사용했을 때에 프로톤 전도를 유지하면서 기계 강도를 높일 수 있다. 이 관점으로부터 OPA는 클수록 바람직하고, 40% 이상이 보다 바람직하다. OPA의 상한으로서는 90% 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 OPA란 실시예 제 (4) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.
- [0072] 본 발명에 있어서 메시 직물의 투과 체적이 10cc/m² 이상인 것이 바람직하다. 투과 체적이란 메시 직물 1m²에 있어서의 개구부(투과부)의 체적을 나타내는 지표이며, cc/m²의 단위로 나타내어진다. 이 투과 체적은 이하의 식에 의해 구할 수 있다.
- [0073] 투과 체적(cc/m²)=(OPA(%)/100)×거즈 두께(μ m)
- [0074] 투과 체적을 10cc/m² 이상으로 함으로써 메시 직물의 개구부의 체적을 크게 할 수 있으며, 전해질막의 보강재로서 사용했을 때에 프로톤 전도를 유지하면서 기계 강도를 쉽게 높일 수 있다. 이 관점으로부터 투과 체적은 클수록 바람직하고, 15cc/m² 이상이 보다 바람직하다. 투과 체적의 상한으로서는 40cc/m² 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 투과 체적이란 실시예 제 (4) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.
- [0075] 본 발명에 있어서 메시 직물의 거즈 두께가 50 μ m 이하인 것이 바람직하다. 거즈 두께를 50 μ m 이하로 함으로써 전해질막 전체의 두께를 작게 할 수 있으며, 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 전해질막으로 사용했을 때에 막 저항이 작아지기 때문에 성능이 향상된다. 이 관점으로부터 거즈 두께는 작을수록 바람직하고, 50 μ m 미만이 보다 바람직하고, 45 μ m 이하가 더 바람직하고, 40 μ m 이하가 가장 바람직하다. 거즈 두께의 하한으로서는 15 μ m 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 거즈 두께란 실시예 제 (5) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.
- [0076] 본 발명에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물은 거즈 두께와 섬유 직경의 관계가 이하의 식을 충족한다.
- [0077] 거즈 두께(μ m)/섬유 직경(μ m)<2.0
- [0078] 거즈 두께는 직물의 가장 두꺼운 부분인 섬유끼리의 교점의 높이가 되고, 예를 들면 스테인리스로 이루어지는 메시 직물일 경우 일반적으로는 거즈 두께는 섬유 직경의 2배분 이상으로 이루어진다. 본 발명에 사용하는 메시 직물에 있어서 거즈 두께/섬유 직경이 2.0 미만이라는 것은 직물의 섬유 교점 부분에서 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러져 있는 것을 나타내고 있다. 이와 같은 메시 직물을 사용함으로써 섬유 직경에 대해서 거즈 두께를 작게 할 수 있고, 보강재로서 필요해지는 메시의 역학 특성을 저하시키는 일 없이 거즈 두께를 작게 할 수 있고, 높은 보강 성능과 우수한 막 특성을 양립할 수 있는 것이다. 이 관점으로부터 거즈 두께/섬유 직경은 작은 편이 바람직하고, 1.7 이하가 보다 바람직하고, 1.4 이하가 더 바람직하다.
- [0079] 또한, 본 발명에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물은 오프닝과 섬유 직경의 관계가 이하의 식을 충족한다.
- [0080] 오프닝(μ m)/섬유 직경(μ m)>1.0
- [0081] 오프닝/섬유 직경이 1.0을 초과한다는 것은 메시 직물에 있어서는 섬유끼리의 간격이 섬유 직경 이상인 것을 나

타내고 있으며, 개구부가 큰 상태이다. 이와 같은 메시 직물을 보강재로서 사용했을 경우 프로톤 전도를 유지하면서 기계 강도를 높일 수 있지만 섬유 개수가 적어지기 때문에 보강재로서 필요해지는 역학 특성이 저하되어 버린다. 본 발명에 있어서는, 특히 섬유의 강도가 매우 높은 액정 폴리에스테르 섬유를 사용할 경우에는 섬유 개수가 적을 경우에도 메시의 역학 특성을 높은 상태로 유지할 수 있기 때문에 오프닝/섬유 직경이 1.0을 초과할 경우에도 높은 보강 성능과 우수한 막 특성을 양립할 수 있는 것이다. 이 관점으로부터 오프닝/섬유 직경은 큰 편이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하고, 2.0 이상이 더 바람직하다.

[0082] 본 발명에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물은 시차 열량 측정에 있어서 50℃부터 20℃/분의 승온 조건에서 측정했을 때에 관측되는 흡열 피크(Tm1)에 있어서의 피크 반값폭이 15℃ 이상인 것이 바람직하다. 이 측정법에 있어서의 Tm1은 섬유의 용점을 나타내고, 피크형상은 그 면적이 넓을수록, 즉 용해 열량 ΔHm1이 클수록 결정화도가 높고, 또한 그 반값폭이 좁을수록 결정의 완전성은 높다고 말할 수 있다. 따라서, 피크 반값폭이 15℃ 이상으로 높은 것은 결정성이 낮아 피브릴 구조가 흐트러져 있으며, 섬유 전체가 유연화되어 있는 것을 나타내고 있으며, 액정 폴리에스테르 섬유 중에서도 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉬운 것이다. Tm1에 있어서의 피크 반값폭이 높은 편이 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉽기 때문에 보다 바람직하게는 20℃ 이상이다. 피크 반값폭의 상한은 80℃ 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 피크 반값폭이란 실시예 제 (6) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다. 본 발명에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물에 있어서는 흡열 피크는 1개이지만 섬유 구조에 따라서는 2개 이상의 피크가 관측되는 경우가 있다. 이 경우의 피크 반값폭은 각각 피크의 반값폭을 합계한 값으로 한다. 피크 반값폭을 15℃ 이상으로 하기 위해서는, 예를 들면 고상 중합한 액정 폴리에스테르 섬유를 용점 이상의 고온에서 가열 처리하는 방법을 들 수 있다.

[0083] 본 발명에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물의 용점(Tm1)은 290℃ 이상이 바람직하고, 300℃ 이상이 보다 바람직하고, 310℃ 이상이 더 바람직하다. 이와 같은 높은 용점을 가짐으로써 메시로서의 내열성이 우수하다. 용점의 상한은 400℃ 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 용점이란 실시예 제 (6) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.

[0084] 본 발명에 있어서 메시 직물의 용해 열량 ΔHm1이 6.0J/g 이하인 것이 바람직하다. ΔHm1이 6.0J/g 이하로 저하되어 있음으로써 결정성이 낮아 피브릴 구조가 흐트러져 있으며, 섬유 전체가 유연화되어 있어 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉬운 것을 나타내고 있다. ΔHm1은 낮을수록 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉽기 때문에 5.0J/g 이하가 보다 바람직하다. ΔHm1의 하한은 0.1J/g 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 ΔHm1이란 실시예 제 (6) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다. 메시 직물의 용해 열량 ΔHm1을 6.0J/g 이하로 하기 위해서는, 예를 들면 고상 중합한 액정 폴리에스테르 섬유를 용점 이상의 고온에서 가열 처리하는 방법을 들 수 있다.

[0085] 본 발명에 사용하는 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술피드 섬유로 이루어지는 메시 직물의 인장 강도는 200N/5cm 이상이 바람직하다. 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술피드 섬유로 이루어지는 메시 직물에서 인장 강도가 200N/5cm 이상이면 강도가 충분히 높아 보강 특성이 우수하다. 이 관점으로부터 인장 강도는 높은 편이 좋고, 300N/5cm 이상이 보다 바람직하다. 인장 강도의 상한은 1000N/5cm 정도이다. 또한, 본 발명에서 말하는 인장 강도란 실시예 제 (7) 항에 기재된 방법에 의해 구해진 값으로 한다.

[0086] 여기에서 본 발명에 사용하는 메시 직물의 효과를 메시 특성의 관점으로부터 설명한다. 본 발명에 있어서 메시 직물은 주로 보강재로서 기능하는 것으로 생각된다. 보강재로서 이상적인 모습은 얇고, 개구부가 크며, 또한 역학 특성, 열 특성, 내약품성이 우수한 것이다. 본 발명에 있어서는, 우선 메시 직물을 사용함으로써 섬유가 경사, 위사 방향으로 이어져 있으며, 사용하는 섬유의 양에 대해서 높은 역학 특성을 발현시킬 수 있다. 이어서, 메시 특성으로서 거즈 두께/섬유 직경이 2.0 미만임으로써 섬유 직경에 대해서 거즈 두께가 얇고, 오프닝/섬유 직경이 1.0을 초과함으로써 개구부가 크기 때문에 전해질막의 보강재로서 사용했을 때에 프로톤 전도를 유지하면서 기계 강도를 높일 수 있다.

[0087] 본 발명에 있어서는 메시 직물을 구성하는 섬유로서 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술피드 섬유를 사용한다.

[0088] 액정 폴리에스테르 섬유를 사용할 경우의 특징으로서는 이상적인 보강재에 필요한 열 특성, 내약품성을 갖고, 또한 높은 강도, 탄성률을 갖기 때문에 거즈 두께가 얇아 개구부가 클 경우에도 우수한 보강 성능을 얻을 수 있다. 또한, 상승적인 효과로서 발명자들이 발견한 것은 액정 폴리에스테르 섬유가 횡 방향(섬유축 수직 방향)으로 찌그러지기 쉬운 것이며, 섬유 구조를 제어함으로써 그 성능을 높이는 점이다. 이 특징을 활용함으로써 메시

직물을 의해 얇게 할 수 있고, 전해질막의 보강재로서 사용했을 때에 막의 프로톤 전도를 손상하지 않고, 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치에 전해질막으로서 필요한 기계 강도가 얻어지기 쉬워진다. 이와 같이 우수한 내열성, 내약품성과 높은 강도를 양립할 수 있고, 또한 거즈 두께 50 μm 이하, 특히 거즈 두께 40 μm 이하라는 얇은 메시 직물도 얻을 수 있다는 점으로 액정 폴리에스테르 섬유를 사용할 경우의 특징이 있는 것으로 생각된다.

[0089] 또한, 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 사용할 경우의 특징으로서는 우수한 열 특성, 내약품성에 추가하여 섬유 직경이 작은 섬유가 얻어지기 쉬운 점을 들 수 있다. 이것에는 이하의 이유가 생각된다. 즉, 폴리페닐렌술퍼드의 용점이 과도하게 높지 않기 때문에 용융 방사나, 특히 열 신장에 의해 과도하게 고온 프로세스를 필요로 하는 일 없이 제사가 가능하다. 그 때문에 온도의 균일성을 높일 수 있고, 제사 안정성이 높아진다. 그렇게 하면 섬유 직경이 작은 섬유가 얻어지기 쉬워지는 것으로 생각된다. 이와 같이 섬유 직경이 작은 섬유가 얻어지기 쉽기 때문에 메시 직물을 보다 얇게 할 수 있다는 점으로 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 사용할 경우의 특징이 있는 것으로 생각된다.

[0090] [복합층]

[0091] 본 발명의 복합 전해질막은 상술한 고분자 전해질을 상술한 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물과 복합화한 복합층을 갖는 것이다. 복합화에 의해 메시 직물의 공극에 고분자 전해질이 충전된다. 복합층에 있어서의 고분자 전해질의 충전율은 40% 이상인 것이 바람직하고, 50% 이상인 것이 보다 바람직하다. 복합층의 충전율이 저하되면 프로톤의 전도 패스가 손실됨으로써 발전 성능이 저하된다. 또한, 본 발명에 있어서의 복합층의 충전율은 IEC에 의해 계산한 값이며, 구체적으로는 실시예 제 (8) 항에 기재된 방법으로 행하는 것으로 한다.

[0092] 복합 전해질막은 복합층 1층으로 이루어지는 것이어도 좋고, 복합층을 2층 이상 적층한 것이어도 좋다. 적층할 경우 상이한 충전율을 갖는 복수의 복합층을 적층한 것이어도 좋다. 또한, 복합층의 양측 또는 편측에 접하고, 고분자 전해질 재료만으로 이루어지는 층을 갖고 있어도 좋다. 이와 같은 층을 가짐으로써 복합 전해질막과 전극의 접착성을 향상시켜 계면 박리를 억제할 수 있다.

[0093] 본 발명의 복합 전해질막은 복합층을 가짐으로써 면 방향의 치수 변화율을 쉽게 저하시킬 수 있다. 면 방향의 치수 변화율의 저하에 의해 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 전해질막으로서 사용했을 때에 팽윤에 의한 막의 변형이 억제됨으로써 내구성을 향상시킬 수 있다. 복합 전해질막의 면 방향의 치수 변화율 λ_{xy} 는 10% 이하인 것이 바람직하고, 8% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0094] 또한, 복합 전해질막에 있어서의 면 방향의 치수 변화율은 MD, TD 방향의 이방성이 작은 것이 바람직하다. 이방성이 클 경우 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 전해질막의 셀 디자인을 제약하거나, 막 변형의 불균일성으로부터 막에 가해지는 응력의 치우침이 발생하여 그 부분으로부터 전해질막의 파단이 시작되거나 하는 경우가 있다. 구체적으로는 복합 전해질막의 면 방향에 있어서의 TD 방향의 치수 변화율 λ_{TD} 에 대한 MD 방향의 치수 변화율 λ_{MD} 의 비 $\lambda_{MD}/\lambda_{TD}$ 가 $0.25 < \lambda_{MD}/\lambda_{TD} < 4.0$ 을 충족하는 것이 바람직하다. 여기에서 MD란 제막 방향이며, TD란 MD와 직행하는 방향이다.

[0095] 여기에서 치수 변화율 λ 란 건조 상태에 있어서의 복합 전해질막의 치수와 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 열수 침지 후에 있어서의 복합 전해질막의 치수의 변화를 나타내는 지표이며, 구체적인 측정은 실시예 제 (9) 항에 기재된 방법으로 행한다.

[0096] 본 발명의 복합 전해질막은 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 열수 중에 있어서도 고강도인 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술퍼드 섬유로 이루어지는 메시 직물을 사용하고 있기 때문에 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 전해질막으로서 사용했을 때에 높은 기계 강도를 가짐으로써 내구성을 향상시킬 수 있다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 열수 중에 있어서의 복합 전해질막의 인장 강도는 50MPa 이상인 것이 바람직하고, 70MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 열수 중에 있어서의 탄성률은 100MPa 이상이 바람직하고, 300MPa 이상이 보다 바람직하고, 500MPa 이상인 것이 더 바람직하다. 여기에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 열수 중에서의 복합 전해질막의 인장 강도와 탄성률의 구체적인 측정은 실시예 제 (10) 항에 기재된 방법으로 행한다.

[0097] 본 발명의 복합 전해질막은 높은 내산성을 갖는 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물을 사용함으로써 제작되는 복합 전해질막도 높은 내산성을 갖는다. 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 운전 조건하에서 전해질막은 산성 조건하에 노출되기 때문에 높은 내산성을 갖는 본 발명의 복합 전해질막을 사용했을 때에 내구성을 향상시킬 수 있다. 복합 전해질막의 내산성도 S는 60% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90% 이상인 것이 더 바람직하다. 여기에서 내산성도 S란 복합 전해질막을 산성 조건하에 노출하기 전

후에 있어서의 전해질막의 산화 열화를 나타내는 지표이며, 구체적인 측정은 실시예 제 (11) 항에 기재된 방법으로 행한다.

- [0098] 본 발명의 복합 전해질막에 있어서의 복합층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만 5 μm 이상 100 μm 이하가 바람직하고, 10 μm 이상 50 μm 이하가 보다 바람직하다. 복합층이 두꺼울 경우 전해질막의 물리적 내구성이 향상되는 한편, 막 저항이 증대되는 경향이 있다. 반대로 복합층이 얇을 경우 전기 화학식 수소 펌프 성능이나 수전해 성능이 향상되는 한편, 물리적 내구성에 과제가 발생하여 전기 단락이나 연료 투과 등의 문제가 발생하기 쉬운 경향이 있다.
- [0099] <복합 전해질막의 제조 방법>
- [0100] 본 발명의 복합 전해질막은 일례로서 고분자 전해질에 포함되는 이온성기가 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 양이온과 염을 형성하고 있는 상태이며, 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물과 고분자 전해질을 복합화하는 공정과, 이온성기와 염을 형성하고 있는 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 양이온을 프로톤과 교환하는 공정을 이 순서로 갖는 것을 특징으로 하는 복합 전해질막의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 이하, 이 제조 방법에 대해서 설명한다. 또한, 이온성기가 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 양이온과 염을 형성하고 있는 상태에 있는 고분자 전해질을 본 명세서에 있어서의 이하 「염형의 고분자 전해질」이라고 표기한다.
- [0101] 메시 직물과 염형의 고분자 전해질을 복합화하는 방법으로서는 메시 직물에 염형의 고분자 전해질 용액을 함침하고, 그 후 용매를 건조해서 복합 전해질막을 제조하는 방법이 바람직하다. 메시 직물에 염형의 고분자 전해질의 용액을 함침하는 방법으로서는 (1) 염형의 고분자 전해질 용액에 침지한 메시 직물을 끌어 올리면서 잉여의 용액을 제거하여 막 두께를 제어하는 방법이나, (2) 메시 직물에 염형의 고분자 전해질 용액을 유연 도포하는 방법, (3) 염형의 고분자 전해질 용액을 유연 도포한 지지 기재 상에 메시 직물을 접합해서 함침시키는 방법을 들 수 있다.
- [0102] 용매의 건조는 (3)의 방법으로 함침을 행했을 경우에는 그대로의 상태로 행할 수 있다. 또한, (1) 또는 (2)의 방법으로 함침을 행했을 경우 별도 준비한 지지 기재에 메시 직물을 부착한 상태로 고분자 전해질 재료의 용매를 건조하는 방법이 복합 전해질막의 주름이나 두께 얼룩 등을 저감할 수 있어 막 품질을 향상시키는 점으로부터는 바람직하다. 메시 직물 건조 시간이나 온도는 적당히 실험적으로 정할 수 있지만 적어도 기재로부터 박리해도 자립막이 될 정도로 건조하는 것이 바람직하다. 건조의 방법은 기재의 가열, 열풍, 적외선 히터 등의 공지의 방법을 선택할 수 있다. 건조 온도는 고분자 전해질의 분해를 고려해서 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하고, 130 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 보다 바람직하다.
- [0103] 염형의 고분자 전해질 용액에 사용하는 용매는 폴리머중에 의해 적당히 선택할 수 있다. 용매로서는, 예를 들면 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸술폰, 술폴란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온, 헥사메틸포스포트리아미드 등의 비프로톤성 극성 용매, γ -부티로락톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르계 용매, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트계 용매, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 알킬렌글리콜모노알킬에테르가 적합하게 사용된다. 또한, 이들 용매를 2종 이상 혼합한 혼합 용매를 사용해도 좋다.
- [0104] 또한, 점도 조절을 위해서 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로필알코올 등의 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸 등의 에스테르계 용매, 헥산, 시클로헥산 등의 탄화수소계 용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 퍼클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 헥사플루오로이소프로필알코올 등의 할로겐화 탄화수소계 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매, 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매, 니트로메탄, 니트로에탄 등의 니트로탄화수소계 용매, 물 등의 각종 저비점 용제를 용매에 혼합할 수도 있다.
- [0105] 사용하는 염형의 고분자 전해질 용액의 농도는 5~40중량%가 바람직하고, 10~30중량%가 보다 바람직하다. 이 범위의 농도이면 메시 직물의 공극에 고분자 전해질을 충분히 충전할 수 있으며, 또한 표면 평활성이 우수한 복합층을 얻을 수 있다. 염형의 고분자 전해질 용액의 농도가 지나치게 낮으면 메시 직물의 공극으로의 고분자 전해질의 충전 효율이 저하되고, 복수회의 침지 처리가 필요해질 경우가 있다. 한편, 고분자 전해질 용액의 농도가 지나치게 높으면 용액 점도가 지나치게 높아 메시 직물의 공극에 대해 폴리머를 충분히 충전할 수 없어 복합층의 충전율이 내려가거나, 복합화 전해질막의 표면 평활성이 악화되거나 할 경우가 있다.

- [0106] 또한, 염형의 고분자 전해질 용액의 용액 점도는 바람직하게는 100~50,000mPa·s, 보다 바람직하게는 500~10,000mPa·s이다. 용액 점도가 지나치게 낮으면 용액의 체류성이 나빠 메시 직물로부터 흘러나와 버릴 경우가 있다. 한편, 용액 점도가 지나치게 높을 경우에는 상기와 같은 문제가 발생할 경우가 있다.
- [0107] 염형의 고분자 전해질 용액을 유연 도포하는 방법으로서는 나이프 코팅, 다이렉트 롤 코팅, 메이어 바 코팅, 그라비아 코팅, 리버스 코팅, 에어 나이프 코팅, 스프레이 코팅, 솔 도포, 딥 코팅, 다이 코팅, 배큐엄 다이 코팅, 커튼 코팅, 플로우 코팅, 스핀 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 코팅 등의 방법을 적용할 수 있다.
- [0108] 본 제조 방법에 있어서는 염형의 고분자 전해질과 메시 직물을 복합화한 후에 이온성기와 염을 형성하고 있는 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 양이온을 프로톤과 교환하는 공정을 갖는다. 이 공정은 메시 직물과 염형의 고분자 전해질 재료의 복합층을 산성 수용액과 접촉시키는 공정인 것이 바람직하다. 또한, 상기 접촉은 복합층을 산성 수용액에 침지하는 공정인 것이 보다 바람직하다. 이 공정에 있어서는 산성 수용액 중의 프로톤이 이온성기와 이온 결합하고 있는 양이온으로 치환됨과 아울러, 잔류하고 있는 수용성의 불순물이나, 잔존 모노머, 용매, 잔존 염 등이 동시에 제거된다. 산성 수용액은 특별히 한정되지 않지만 황산, 염산, 질산, 아세트산, 트리플루오로메탄술폰산, 메탄술폰산, 인산, 시트르산 등을 사용하는 것이 바람직하다. 산성 수용액의 온도나 농도 등도 적당히 결정해야 하지만 생산성의 관점으로부터 0℃ 이상 80℃ 이하의 온도에서 3중량% 이상, 30중량% 이하의 황산 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 복합 전해질막 중에는 기계적 강도의 향상 및 이온성기의 열안정성 향상, 내수성 향상, 내염성 향상, 내라디칼성 향상, 도포액의 도공성의 향상, 보존 안정성 향상 등의 목적을 위해서 가교제나 통상의 고분자 화합물에 사용되는 결정화 핵제, 가소제, 안정제, 이형제, 산화 방지제, 라디칼 보충제, 무기 미립자 등의 첨가제를 본 발명의 목적에 반하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 복합 전해질막은 상술한 바와 같이 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 운전 조건인 고습도, 고압 조건하에서도 충분한 기계 강도를 유지할 수 있다. 본 명세서에 있어서 충분한 기계 강도를 유지할 수 있다란 인장 강도 및 탄성률 중 적어도 한쪽이 양호한 것을 말한다. 인장 강도 및 탄성률은 양쪽이 양호한 것이 바람직하다.
- [0111] 인장 강도 및 탄성률 중 적어도 한쪽, 바람직하게는 양쪽이 양호함으로써 면 방향의 치수 변화율 λ_{xy} 를 작게 하기 쉬워진다.
- [0112] 또한, 메시 직물을 구성하는 섬유인 액정 폴리에스테르 섬유 또는 폴리페닐렌술폰피드 섬유는 내약품성이 높은 섬유이기 때문에 본 발명의 복합 전해질막을 사용한 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치 등을 장시간 운전을 계속해도 기계 특성이 저하되기 어려워진다. 또한, 본 발명에 있어서 내약품성은 실시예 제 (11) 항에 기재된 내산성 시험에 의해 평가한다.
- [0113] 본 발명의 복합 전해질막은 다양한 용도에 적용 가능하다. 예를 들면, 인공 피부 등의 의료 용도, 여과 용도, 내염소성 역침투막 등의 이온 교환 수지 용도, 각종 구조재 용도, 전기 화학 용도, 가슴막, 방담막, 대전 방지막, 탈산소막, 태양 전지용막, 가스 배리어막에 적용 가능하다. 그 중에서도 다양한 전기 화학 용도에 보다 바람직하게 이용할 수 있다. 전기 화학 용도로서는, 예를 들면 고체 고분자형 연료 전지, 레독스 플로우 전지, 전기 화학식 수소 펌프, 수전해 장치, 수소 정제기, 클로로알칼리 전해 장치를 들 수 있다. 본 발명의 전해질막은 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치의 운전 조건인 고습도, 고압 조건하에서도 충분한 기계 강도를 달성하면서 높은 수소 압축 성능 또는 수전해 성능을 실현할 수 있기 때문에, 특히 전기 화학식 수소 펌프 및 수전해 장치에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0114] <촉매층이 부착된 전해질막, 막전극 복합체 및 전기 화학식 수소 펌프, 수전해 장치>
- [0115] 본 발명의 전기 화학식 수소 펌프 및 본 발명의 수전해 장치는 본 발명의 복합 전해질막을 사용하여 이루어진다. 즉, 본 발명의 전기 화학식 수소 펌프, 수전해 장치에 사용되는 셀은 본 발명의 복합 전해질막의 양면에 촉매층, 전극 기재, 및 세퍼레이터가 순차 적층된 구조이다.
- [0116] 상기 구조 중 본 발명의 촉매층이 부착된 전해질막은 본 발명의 복합 전해질막의 양측에 촉매층을 갖는다. 즉, 본 발명의 촉매층이 부착된 전해질막(이하, CCM)은 복합 전해질막의 양면에 촉매층을 적층시킨 것(즉, 촉매층/복합 전해질막/촉매층의 층 구성인 것)이다.
- [0117] 또한, 상기 구조 중 본 발명의 막전극 복합체는 본 발명의 복합 전해질을 포함한다. 즉, 본 발명의 막전극 복합체(이하, MEA)는 복합 전해질막의 양면에 촉매층 및 가스 확산 기재를 순차 적층시킨 것(즉, 가스 확산 기재/촉

매층/복합 전해질막/촉매층/가스 확산 기재의 층 구성인 것)이다.

- [0118] CCM의 제조 방법으로서서는 복합 전해질막 표면에 촉매층을 형성하기 위한 촉매층 페이스트 조성물을 도포 및 건조시킨다는 도포 방식이나 촉매층만을 기재 상에 제작하고, 이 촉매층을 전사함으로써 촉매층을 복합 전해질막 상에 적층시키는 방법(전사법)이 일반적으로 행해진다.
- [0119] 프레스에 의해 MEA를 제작할 경우에는 공지의 방법(예를 들면, 전기 화학, 1985, 53, p.269. 기재된 화학 도금법, 전기 화학 협회편(J. Electrochem. Soc.), 일렉트로케미칼 사이언스 앤드 테크놀로지(Electrochemical Science and Technology), 1988, 135, 9, p.2209. 기재된 가스 확산 전극의 열 프레스 접합법 등)을 적용하는 것이 가능하다. 프레스 시의 온도나 압력은 복합 전해질막의 두께, 수분율, 촉매층이나 전극 기재에 의해 적당히 선택하면 좋다. 또한, 본 발명에서는 전해질막이 건조한 상태 또는 흡수한 상태에서도 프레스에 의한 복합화가 가능하다. 구체적인 프레스 방법으로서서는 압력이나 클리어런스를 규정한 롤 프레스나, 압력을 규정한 평판 프레스 등을 들 수 있다. 공업적 생산성이나 이온성기를 갖는 고분자 재료의 열분해 억제 등의 관점으로부터 프레스는 0℃~250℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 가압은 복합 전해질막이나 전극 보호의 관점으로부터 복합 전해질막과 촉매층의 밀착성이 유지되는 범위에서 가능한 한 약한 편이 바람직하다. 평판 프레스의 경우 10 MPa 이하의 압력이 바람직하다. 프레스 공정에 의한 복합화를 실시하지 않고, 전극과 전해질막을 중합하여 전기 화학식 수소 펌프 및 수전해 장치용에 셀화하는 것도 애노드, 캐소드 전극의 단락 방지의 관점으로부터 바람직한 선택지 중 하나이다. 이 방법의 경우 전기 화학식 수소 펌프 및 수전해 장치로서 운전될 경우 단락 개소가 원인으로 추측되는 전해질막의 열화가 억제되는 경향이 있으며, 전기 화학식 수소 펌프나 수전해 장치로서의 내구성이 양호해진다. 또한, 프레스 조건의 제어에 있어서는 가압 후에 온도를 상승시켜 소정의 압력, 온도로 유지한 후 압력을 유지한 채 온도를 강하시키고, 그 후 압력을 개방하는 것이 주름이나 박리가 없는 균일한 촉매층이 부착된 전해질막이 얻어지는 점에 있어서 바람직하다. 가압하면서 온도를 상승시키거나 온도를 강하시키기 전에 압력을 개방하거나 하면 복합 전해질막과 촉매층의 계면이 고정되어 있지 않은 상태로 3차원의 열 수축이 일어나 주름이나 밀착 불량에 의한 박리가 발생하는 경우가 있다.
- [0120] (실시예)
- [0121] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하지만 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 각 물성의 측정 조건은 다음과 같다.
- [0123] (1) 폴리머의 분자량
- [0124] 폴리머 용액의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 GPC에 의해 측정했다. 자외 검출기와 시차 굴절계의 일체형 장치로서 Tosoh Corporation제 HLC-8022GPC를, 또한 GPC 칼럼으로서 Tosoh Corporation제 TSK gel Super HM-H(내경 6.0mm, 길이 15cm) 2개를 사용하여 N-메틸-2-피롤리돈 용매(브롬화리튬을 10mmol/L 함유하는 N-메틸-2-피롤리돈 용매)에 의해 유량 0.2mL/min으로 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 구했다.
- [0125] (2) 이온 교환 용량(IEC)
- [0126] 중화 적정법에 의해 측정했다. 측정은 3회 실시해서 그 평균값을 취했다.
- [0127] 1. 프로톤 치환하고, 순수로 충분히 세정한 복합 전해질막의 막 표면의 수분을 닦아낸 후 100℃에서 12h 이상 진공 건조하고, 건조 중량을 구했다.
- [0128] 2. 전해질에 5wt% 황산 나트륨 수용액을 50mL 첨가하고, 12h 정치해서 이온교환했다.
- [0129] 3. 0.01mol/L 수산화나트륨 수용액을 사용해서 발생한 황산을 적정했다. 지시약으로서 시판된 적정용 페놀프탈레인 용액 0.1w/v%를 첨가하고, 열은 적자색이 된 점을 종점으로 했다.
- [0130] 4. IEC는 하기 식에 의해 구했다.
- [0131] $IEC(\text{meq/g}) = [\text{수산화나트륨 수용액의 농도}(\text{mmol/ml}) \times \text{적하량}(\text{ml})] / \text{시료의 건조 중량}(\text{g})$
- [0132] (3) 막 두께
- [0133] Mitutoyo Corporation제 GRANITE COMPARATOR STAND BSG-20으로 세팅한 Mitutoyo Corporation제 ID-C112형을 사용하여 측정했다.
- [0134] 막 두께는 전해질막 또는 보강재를 10cm×10cm로 커팅하여 MD 방향으로 단으로부터 5cm, TD 방향으로 단으로부터

터 1cm, 3cm, 5cm, 7cm, 9cm의 개소와, TD 방향으로 단으로부터 5cm, MD 방향으로 단으로부터 1cm, 3cm, 5cm, 7cm, 9cm의 개소를 각각 측정하고, 그들 9점의 평균값을 구한다. 그 평균값을 전해질막의 막 두께로 정의한다.

- [0135] (4) 메시 직물의 섬유 직경, 오프닝, OPA, 투과 체적
- [0136] 메시 직물을 100mm×100mm로 잘라내고, KEYENCE CORPORATION제 마이크로스코프 VHX-2000을 사용해서 섬유 직경, 오프닝을 측정했다. 측정 위치는 메시를 구성하는 섬유의 교점 사이의 거의 중간점으로 했다. 섬유 직경, 오프닝을 메시 직물 중 상이한 10개소에서 측정하고, 이것을 평균화한 것을 섬유 직경(μm), 오프닝(μm)으로 했다. 메시 수에 대해서는 이하의 식에 의해 산출했다.
- [0137] 메시 수(개/인치)=25400/(오프닝(μm)+섬유 직경(μm))
- [0138] OPA에 대해서는 이하의 식에 의해 산출했다.
- [0139]
$$\text{OPA}(\%) = \left\{ \frac{\text{오프닝}(\mu\text{m})^2}{(\text{오프닝} + \text{섬유 직경}(\mu\text{m}))^2} \right\} \times 100$$
- [0140] 투과 체적은 (5) 항에서 얻어지는 거즈 두께(μm)를 사용하여 이하의 식에 의해 산출했다.
- [0141] 투과 체적(cc/m³)=(OPA(%)/100)×거즈 두께(μm)
- [0142] (5) 메시 직물의 거즈 두께
- [0143] 메시 직물을 100mm×100mm로 잘라내고, Mitutoyo Corporation제 디지털 인디케이터를 사용하여 측정했다. 메시 직물 중 상이한 9개소의 측정을 행하고, 이것을 평균화한 것을 거즈 두께(μm)로 했다.
- [0144] (6) 폴리머 및 메시 직물의 열 특성
- [0145] TA instruments Japan, Inc.제 DSC2920에 의해 시차 열량 측정을 행했다. 50℃로부터 20℃/분의 승온 조건에서 측정했을 때에 관측되는 흡열 피크의 온도를 Tm1(℃)으로 하고, Tm1에 있어서의 피크 반값폭(℃), Tm1에서의 용해 열량 ΔH_{m1} (J/g)을 측정했다. 또한, Tm1의 관측 후 Tm1+20℃의 온도에서 5분간 유지한 후 20℃/분의 강온 조건에서 50℃까지 일단 냉각하고, 다시 20℃/분의 승온 조건에서 측정했을 때에 관측되는 흡열 피크의 온도를 Tm2로 했다. 참고예의 수치에서는 Tm2를 융점으로 했다.
- [0146] (7) 메시 직물의 인장 강도
- [0147] JIS L1913(2010년)의 6.3.1에 준하여 샘플 사이즈 5cm×30cm, 그립 간격 20cm, 인장 속도 10cm/분의 조건에서 n=3의 인장 시험을 행했다. 샘플이 파단되었을 때의 강도를 인장 강도(N/5cm)로 하고, 평균값을 산출하여 소수점 이하 둘째 자리를 사사오입한 것을 인장 강도(N/5cm)로 했다.
- [0148] (8) 복합층에 있어서의 고분자 전해질의 충전율
- [0149] 광학 현미경 또는 주사형 전자 현미경(SEM)으로 복합 전해질막의 단면을 관찰했다. 고분자 전해질과 메시 직물로 이루어지는 복합층의 두께를 T1, 복합층의 외측에 다른 층이 있을 경우에는 그들의 두께를 T2, T3로 했다. 복합층을 형성하는 폴리머의 비중을 D1, 복합층의 외측의 다른 층을 형성하는 폴리머의 비중을 각각 D2, D3, 복합 전해질막의 비중을 D라고 했다. 각각 층을 형성하는 폴리머의 IEC를 I1, I2, I3, 복합 전해질막의 IEC를 I로 하고, 복합화층 중 고분자 전해질의 함유율 Y(체적%)를 하기 식에 의해 구했다.
- [0150]
$$Y = \frac{(T1+T2+T3) \times D \times I - (T2 \times D2 \times I2 + T3 \times D3 \times I3)}{(T1 \times D1 \times I1)} \times 100$$
- [0151] (9) 열수 시험에 의한 치수 변화율(λ_{xy}) 측정
- [0152] 복합 전해질막을 약 5cm×약 5cm의 정방형으로 잘라내고, 온도 23℃±5℃, 습도 50%±5%의 조온 조습 분위기하에 24시간 정치 후 캘리퍼로 MD 방향의 길이와 TD 방향의 길이(MD1과 TD1)를 측정했다. 상기 전해질막을 80℃의 열수 중에 8시간 침지 후 다시 캘리퍼로 MD 방향의 길이와 TD 방향의 길이(MD2와 TD2)를 측정하고, 면 방향에 있어서의 MD 방향과 TD 방향의 치수 변화율(λ_{MD} 와 λ_{TD}) 및 면 방향의 치수 변화율(λ_{xy})(%)을 하기 식에 의해 산출했다.
- [0153]
$$\lambda_{MD} = (MD2 - MD1) / MD1 \times 100$$
- [0154]
$$\lambda_{TD} = (TD2 - TD1) / TD1 \times 100$$
- [0155]
$$\lambda_{xy} = (\lambda_{MD} + \lambda_{TD}) / 2$$

- [0156] (10) 열수 중에서의 기계 강도 측정
- [0157] 검체가 되는 전해질막을 80℃의 초순수 중에 24시간 방치한 후 장치에 세팅하고, 이하의 조건에서 인장 측정을 행했다. 인장 강도 및 인장 신도의 값은 시험 중에 최대점 응력을 나타낸 순간의 값으로 한다. 탄성률은 변형의 차가 1%가 되는 임의의 2점을 사용하여 산출되는 값이 최대가 되도록 한 값으로 한다. 최대점 응력, 탄성률은 시험 횟수 5회의 평균값에 의해 산출했다.
- [0158] 측정 장치: AUTOGRAPH AG-IS(SHIMADZU CORPORATION제)
- [0159] 하중: 100N
- [0160] 인장 속도: 10mm/min
- [0161] 시험편: 폭 5mm×길이 50mm
- [0162] 샘플 사이 거리: 20mm
- [0163] 시험 온도: 80℃, 순수 중
- [0164] 시험 수: n=5
- [0165] (11) 내산성 시험
- [0166] 80℃의 10wt% 황산에 30일 침지한 검체와 침지하고 있지 않은 복합 전해질막을 (10)에 기재된 방법으로 인장 측정을 행했다. 침지하고 있지 않은 검체의 인장 강도를 A, 침지 후의 검체의 인장 강도를 B로 하여 하기 식에 의해 내산성도 S를 산출했다.
- [0167] $S=(A-B) \times 100$
- [0168] (12) 촉매층이 부착된 전해질막(CCM)의 제작
- [0169] TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.제 백금 촉매 TEC10E50E와 DuPont de Nemours, Inc.(Du Pont)제 NAFION(등록상표)"을 2:1의 중량비가 되도록 조정 한 촉매 잉크를 시판된 "TEFLON(등록상표)" 필름에 백금량이 0.3mg/cm²가 되도록 도포하여 촉매층 전사 필름 A100을 제작했다. 이 촉매층 전사 필름을 5cm×5cm로 커팅한 것을 1쌍 준비하고, 평가하는 고분자 전해질막을 사이에 두도록 대향해서 중합하여 가압한 상태에서부터 승온시켜서 150℃, 5MPa로 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태로 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여 전기 화학식 수소 펌프용 촉매층이 부착된 전해질막을 얻었다.
- [0170] 또한, Umicore S.A.제 이리듐 산화물 촉매와 DuPont de Nemours, Inc.(DuPont)제 "NAFION(등록상표)"을 2:1의 중량비가 되도록 조정 한 촉매 잉크를 시판된 TEFLON 필름에 이리듐량이 2.5mg/cm²가 되도록 도포하여 촉매층 전사 필름 A200을 제작했다. 이 촉매층 전사 필름과 상기 A100을 각각 5cm×5cm로 커팅한 것을 1쌍 준비하고, 평가하는 고분자 전해질막을 사이에 두도록 대향해서 중합하여 가압한 상태에서부터 승온시켜서 150℃, 5MPa로 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태로 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여 A200을 애노드, A100을 캐소드로 하는 수전해 장치용 촉매층이 부착된 전해질막을 얻었다.
- [0171] (13) 막전극 접합체(MEA)의 제작
- [0172] 시판된 SGL Carbon SE제 가스 확산 전극 24BCH를 5cm×5cm로 커팅한 것을 1쌍 준비하고, 상기 전기 화학식 수소 펌프용 촉매층이 부착된 전해질막을 사이에 두도록 대향해서 중합하여 전기 화학식 수소 펌프용 막전극 접합체를 얻었다.
- [0173] 또한, 시판된 다공질 티탄 소결체 플레이트 2장으로 상기 수전해 장치용 촉매층이 부착된 전해질막을 사이에 두어 수전해 장치용 막전극 접합체를 얻었다.
- [0174] (14) 수소 압축 평가
- [0175] 상기 전기 화학식 수소 펌프용 막전극 접합체를 EIWA CORPORATION제 JARI 표준 셀 "Ex-1"(전극 면적 25cm²)으로 세팅하여 셀 온도 40℃로 하고, 한쪽의 전극(수소 공급극: 캐소드)에 100%RH로 가습한 수소를 대기압에서 1L/min의 유속으로 공급했다.
- [0176] 다른 한쪽의 전극(수소 압축극: 애노드)은 배압 밸브에 의해 압력을 제어 가능한 구조로 하고, 평가 전에는 대기압이 되도록 100%RH의 질소 가스로 퍼지했다.

[0177] 수소 압축 평가 전에 수소 압축극의 질소 퍼지 밸브를 잠그고, 수소 압축극의 배압이 게이지압으로 10MPa가 될 때까지 TAKASAGO LTD.제 소형 직류 전원 KX-100L을 사용하여 부하 전류 10A로 출력했다. 10MPa로 10시간 유지했다. 평가 후의 막전극 집합체를 수중에 침지한 버블 리크 테스트용 지그에 세팅하고, 막전극 집합체의 편면으로부터 질소를 유입하여 다른 편면으로 빠지는 질소의 유무를 봄으로써 막 찢어짐의 유무를 확인했다.

[0178] (15) 수전해 평가

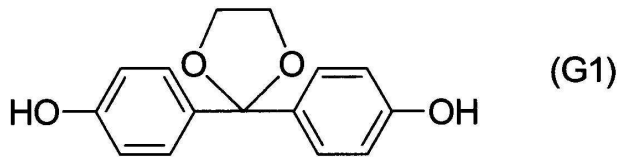
[0179] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체를 EIWA CORPORATION제 JARI 표준 셀 "Ex-1"(전극 면적 25cm²)으로 세팅하여 셀 온도 80℃로 하고, 한쪽의 전극(산소 발생극: 애노드)에 전도도 1μScm⁻¹ 이하의 순수를 대기압에서 0.2L/min의 유속으로 공급했다.

[0180] 다른 한쪽의 전극(수소 발생극: 캐소드)은 배압 밸브에 의해 압력을 제어 가능한 구조로 하고, 평가 전에는 대기압이 되도록 100%RH의 질소 가스로 퍼지했다.

[0181] Solartron Metrology Ltd.제 Multistat 1480 및 Power booster Model PBi500L-5U를 사용하여 부하 전류 50A(전류 밀도 2A/cm²)로 출력했다. 대기압에서 전류를 10시간 유지한 후 그 때의 셀 전압을 측정했다. 셀 전압이 낮을수록 수전해 효율이 우수하다.

[0182] [합성예 1] 블록 코폴리머 b1의 합성

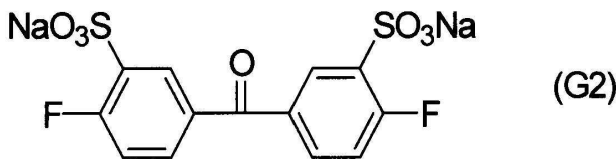
[0183] (하기 식 (G1))으로 나타내어지는 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란(K-DHBP)의 합성)



[0184]

[0185] 교반기, 온도계, 및 유출관을 구비한 500mL 플라스크에 4,4'-디히드록시벤조페논 49.5g, 에틸렌글리콜 134g, 오쏘포름산 트리메틸 96.9g, 및 p-톨루엔술포산 1수화물 0.50g을 주입하여 용해했다. 그 후 78~82℃에서 2시간 보온 교반했다. 또한, 내부 온도를 120℃까지 서서히 승온, 포름산 메틸, 메탄올, 오쏘포름산 트리메틸의 유출이 완전히 멈출 때까지 가열했다. 이 반응액을 실온까지 냉각 후 반응액을 아세트산 에틸로 희석하고, 유기층을 5% 탄산 칼륨 수용액 100mL로 세정하여 분액 후 용매를 증류 제거했다. 잔류물에 디클로로메탄 80mL를 첨가하여 결정을 석출시켜 여과하고, 건조해서 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란 52.0g을 얻었다.

[0186] (하기 식 (G2))로 나타내어지는 디소듐3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논의 합성)



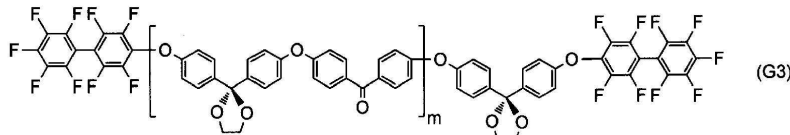
[0187]

[0188] 4,4'-디플루오로벤조페논 109.1g(Aldrich 시약)을 발연 황산(50% SO₃) 150mL(Wako Pure Chemical 시약) 중 100℃에서 10h 반응시켰다. 그 후 다량의 수 중에 조금씩 투입하여 NaOH로 중화한 후 식염 200g을 첨가하여 합성물을 침전시켰다. 얻어진 침전을 여과 분별하여 에탄올 수용액으로 재결정하고, 상기 일반식 (G2)로 나타내어지는 디소듐3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논을 얻었다.

[0189] (하기 식 (G3))로 나타내어지는 이온성기를 함유하지 않는 올리고머 a1'의 합성)

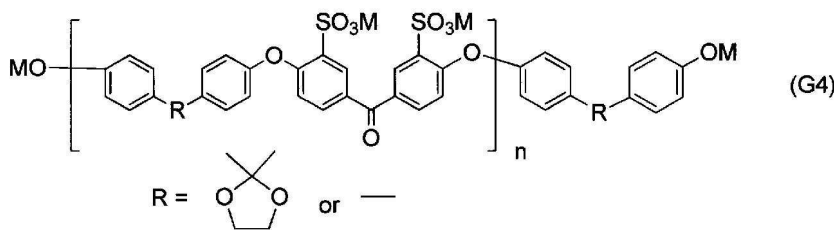
[0190] 스테러, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 1000mL 3구 플라스크에 탄산 칼륨 16.59g(Aldrich 시약, 120mmol), K-DHBP 25.8g(100mmol), 및 4,4'-디플루오로벤조페논 20.3g(Aldrich 시약, 93mmol)을 넣고, 질소 치환 후 N-메틸피롤리돈(NMP) 300mL, 톨루엔 100mL 중에서, 160℃에서 탈수 후 승온해서 톨루엔 제거, 180℃에서 1시간 중합을 행했다. 다량의 메탄올로 재침전함으로써 정제를 행하여 이온성기를 함유하지 않는 올리고머 a1(말단 히드록실기)을 얻었다. 수 평균 분자량은 10000이었다.

[0191] 스테러, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 500mL 3구 플라스크에 탄산 칼륨 1.1g(Aldrich 시약, 8mmol), 이온성기를 함유하지 않는 상기 올리고머 a1(말단 히드록실기)을 20.0g(2mmol)을 넣었다. 질소 치환 후 NMP 100mL, 시클로헥산 30mL 중에서, 100℃에서 탈수 후 승온해서 시클로헥산 제거했다. 테카플루오로비페닐 4.0g(Aldrich 시약, 12mmol)을 넣어 105℃에서 1시간 반응을 행했다. 다량의 이소프로필알코올로 재침전함으로써 정제를 행하여 하기 식 (G3)로 나타내어지는 이온성기를 함유하지 않는 올리고머 a1'(말단 플루오로기)를 얻었다. 수 평균 분자량은 11000이며, 이온성기를 함유하지 않는 올리고머 a1'의 수 평균 분자량은 링커 부위(분자량 630)를 뺀 값 10400으로 구해진다.



[0192]
[0193] (하기 식 (G4)로 나타내어지는 이온성기를 함유하는 올리고머 a2의 합성)

[0194] 스테러, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 1000mL 3구 플라스크에 탄산 칼륨 27.6g(Aldrich 시약, 200mmol), K-DHBP 12.9g(50mmol), 4,4'-비페놀 9.3g(Aldrich 시약, 50mmol), 디소듐3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논 39.3g(93mmol), 및 18-크라운-6 17.9g(Wako Pure Chemical 82mmol)을 넣었다. 질소 치환 후 NMP 300mL, 톨루엔 100mL 중에서, 170℃에서 탈수 후 승온해서 톨루엔 제거, 180℃에서 1시간 중합을 행했다. 다량의 이소프로필알코올로 재침전함으로써 정제를 행하고, 하기 식 (G4)로 나타내어지는 이온성기를 함유하는 올리고머 a2(말단 히드록실기)를 얻었다. 수 평균 분자량은 16000이었다.



[0195]
[0196] (식 (G4)에 있어서 M은 Na 또는 K를 나타낸다)
[0197] (이온성기를 함유하는 세그먼트(A1)로서 올리고머 a2, 이온성기를 함유하지 않는 세그먼트(A2)로서 올리고머 a1, 링커 부위로서 옥타플루오로비페닐렌을 함유하는 블록 폴리머 b1의 합성)

[0198] 스테러, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 500mL 3구 플라스크에 탄산 칼륨 0.56g(Aldrich 시약, 4mmol), 이온성기를 함유하는 올리고머 a2(말단 히드록실기) 16g(1mmol)을 넣고, 질소 치환 후 NMP 100mL, 시클로헥산 30mL 중에서, 100℃에서 탈수 후 승온해서 시클로헥산 제거하고, 이온성기를 함유하지 않는 올리고머 a1'(말단 플루오로기) 11g(1mmol)을 넣어 105℃에서 24시간 반응을 행했다. 다량의 이소프로필알코올에서 재침전함으로써 정제를 행하여 블록 코폴리머 b1을 얻었다. 중량 평균 분자량은 34만이었다.

[0199] 블록 코폴리머 b1 그 자체를 고분자 전해질막으로 하고, 10중량% 황산 수용액에 80℃에서 24시간 침지하여 프로톤 치환, 탈보호 반응한 후에 대과잉량의 순수에 24시간 침지하여 충분 세정했을 때의 중화 적정으로부터 구한 이온 교환 용량은 2.12meq/g이었다.

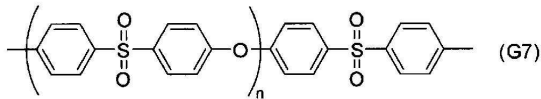
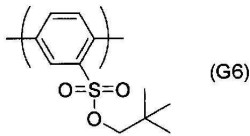
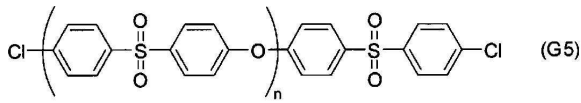
[0200] [합성에 2] 블록 코폴리머 b2의 합성

[0201] (하기 식 (G6)로 나타내어지는 세그먼트와 하기 식 (G7)으로 나타내어지는 세그먼트로 이루어지는 폴리에테르술폰(PES)계 블록 코폴리머 전구체 b2'의 합성)

[0202] 무수염화니켈 1.78g과 디메틸술폰 15mL를 혼합하여 70℃로 조정했다. 이것에 2,2'-비피리딜 2.37g을 첨가하고, 동 온도에서 10분 교반하여 니켈 함유 용액을 조제했다.

[0203] 여기에 2,5-디클로로벤젠술폰산(2,2-디메틸프로필) 1.64g과 하기 식 (G5)로 나타내어지는 폴리에테르술폰(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED제 SUMIKA EXCEL PES5200P, Mn=40,000, Mw=94,000) 0.55g을 디메틸술폰 5mL에 용해시켜서 얻어진 용액에 아연 분말 1.35g을 첨가하여 70℃로 조정했다. 이것에 상기 니켈 함유 용

액을 주입하여 70℃에서 4시간 중합 반응을 행했다. 반응 혼합물을 메탄올 60mL 중에 첨가하고, 이어서 6mol/L 염산 60mL를 첨가하여 1시간 교반했다. 석출한 고체를 여과에 의해 분리해서 건조하여 회백색의 하기 식 (G6)와 하기 식 (G7)으로 나타내어지는 세그먼트를 포함하는 블록 코폴리머 전구체 b2'(폴리아릴렌 전구체) 1.75g을 수율 97%로 얻었다. 중량 평균 분자량은 21만이었다.

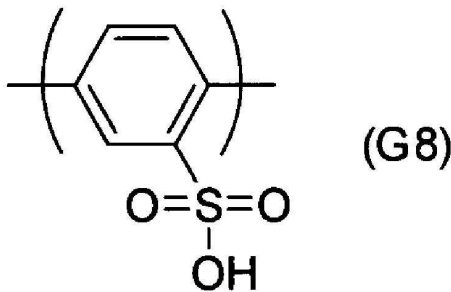


[0204]

[0205] (상기 식 (G7)으로 나타내어지는 세그먼트와 하기 식 (G8)으로 나타내어지는 세그먼트로 이루어지는 폴리에테르 술폰(PES)계 블록 코폴리머 b2의 합성)

[0206] 블록 코폴리머 전구체 b2' 0.25g을 브롬화리튬1수화물 0.18g과 N-메틸-2-피롤리돈 8mL의 혼합 용액에 첨가하여 120℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 6mol/L 염산 80mL 중에 주입하여 1시간 교반했다. 석출한 고체를 여과에 의해 분리했다. 분리한 고체를 건조하여 회백색의 식 (G7)으로 나타내어지는 세그먼트와 하기 식 (G8)으로 나타내어지는 세그먼트로 이루어지는 블록 코폴리머 b2를 얻었다. 얻어진 폴리아릴렌의 중량 평균 분자량은 19만이었다.

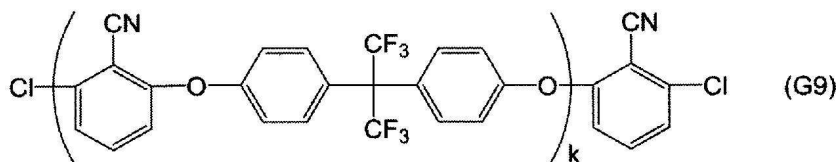
[0207] 블록 코폴리머 b2 그 자체를 고분자 전해질막으로 하고, 10중량% 황산 수용액에 80℃에서 24시간 침지하여 프로톤 치환한 후에 대과잉량의 순수에 24시간 침지하여 충분 세정했을 때의 중화 적정으로부터 구한 이온 교환 용량은 2.02meq/g이었다.



[0208]

[0209] [합성예 3] 블록 코폴리머 b3의 합성

[0210] (하기 식 (G9)으로 나타내어지는 소수성 올리고머 a3의 합성)



[0211]

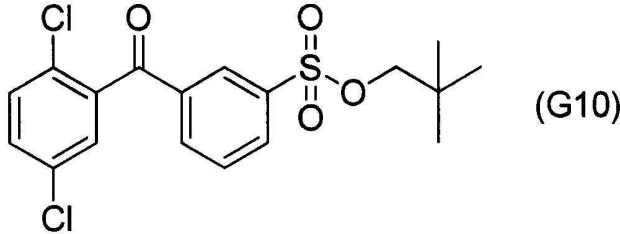
[0212] 교반기, 온도계, 냉각관, Dean-Stark관, 질소 도입의 3방 콕을 부착한 1L의 3구 플라스크에 2,6-디클로로벤조니트릴 51.9g(0.30mol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 92.8g(0.27mol), 탄산 칼륨 49.7g(0.36mol)을 칭량했다.

[0213] 질소 치환 후 술포란 363mL, 톨루엔 181mL를 첨가하여 교반했다. 플라스크를 오일 배스에 담구고, 150℃로 가열 환류시켰다. 반응에 의해 생성하는 물을 톨루엔과 공비시켜 Dean-Stark관에서 계 외로 제거하면서 반응시키면 약 3시간 만에 물의 생성이 거의 확인되지 않게 되었다. 반응 온도를 서서히 올리면서 대부분의 톨루엔을 제거

한 후 200℃에서 3시간 반응을 계속했다. 이어서, 2,6-디클로로벤조니트릴 12.9g(0.076mol)을 첨가하여 5시간 더 반응했다.

[0214] 얻어진 반응액을 냉각 후 톨루엔 100mL를 첨가하여 희석했다. 부생한 무기 화합물의 침전물을 여과 제거하고, 여액을 2L의 메탄올 중에 투입했다. 침전한 생성물을 여과 분별, 회수하여 건조 후 테트라히드로푸란 250mL에 용해했다. 이것을 메탄올 2L에 재침전하여 목적의 올리고머 109g을 얻었다. 상기 올리고머의 수 평균 분자량은 8,000이었다.

[0215] (하기 식 (G10))으로 나타내어지는 친수성 모노머의 합성)

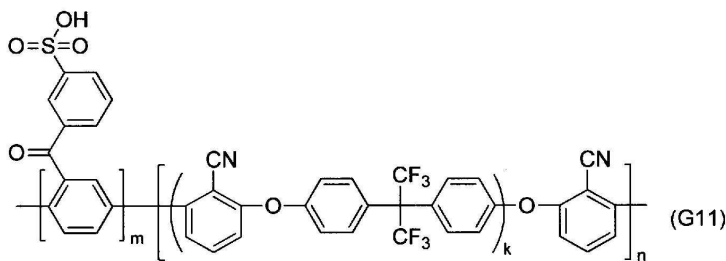


[0216]

[0217] 교반기, 냉각관을 구비한 3L의 3구 플라스크에 클로로술폰산 245g(2.1mol)을 첨가하고, 계속해서 2,5-디클로로벤조페논 105g(420mmol)을 첨가하여 100℃의 오일 배스에서 8시간 반응시켰다. 소정 시간 후 반응액을 쉐빙 1000g에 천천히 부어 아세트산 에틸로 추출했다. 유기층을 식염수로 세정, 황산 마그네슘으로 건조 후 아세트산 에틸을 증류 제거하여 담황색의 조결정 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산 클로라이드를 얻었다. 조결정은 정제하지 않고, 그대로 다음 공정에 사용했다.

[0218] 2,2-디메틸-1-프로판올(네오펜틸알코올) 41.1g(462mmol)을 피리딘 300mL에 첨가하여 약 10℃로 냉각했다. 여기에 상기에서 얻어진 조결정을 약 30분에 걸쳐서 서서히 첨가했다. 전량 첨가 후 추가로 30분 교반하여 반응시켰다. 반응 후 반응액을 염산수 1000mL 중에 부어 석출한 고체를 회수했다. 얻어진 고체를 아세트산 에틸에 용해시키고, 탄산 수소나트륨 수용액, 식염수로 세정 후 황산 마그네슘으로 건조 후 아세트산 에틸을 증류 제거하여 조결정을 얻었다. 이것을 메탄올로 재결정하여 상기 구조식으로 나타내어지는 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산 네오펜틸의 백색 결정을 얻었다.

[0219] (하기 식 (G11))으로 나타내어지는 폴리아릴렌계 블록 코폴리머 b3의 합성)



[0220]

[0221] 교반기, 온도계, 질소 도입관을 접속한 1L의 3구 플라스크에 건조한 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 166mL를 상술한 소수성 올리고머 a3를 15.1g(1.89mmol), 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산 네오펜틸 39.5g(98.4mmol), 비스(트리페닐포스핀)니켈디클로라이드 2.75g(4.2mmol), 트리페닐포스핀 11.0g(42.1mmol), 요오드화나트륨 0.47g(3.15mmol), 아연 16.5g(253mmol)의 혼합물 중에 질소하에서 첨가했다.

[0222] 반응계를 교반하에 가열하여(최종적으로는 82℃까지 가온) 3시간 반응시켰다. 반응 도중에 계 중의 점도 상승이 관찰되었다. 중합 반응 용액을 DMAc 180mL로 희석하여 30분 교반하고, 셀라이트를 여과 조제로 사용하여 여과했다. 교반기를 부착한 1L의 3개구로 이 여액에 브롬화리튬 25.6g(295mmol)을 1/3씩 3회에 나누어 1시간 간격으로 첨가하고, 120℃에서 5시간, 질소 분위기하에서 반응시켰다. 반응 후 실온까지 냉각하고, 아세톤 4L에 부어 응고했다. 응고물을 여과 수집, 풍건 후 믹서로 분쇄해서 1N 황산 1500mL로 교반하면서 세정을 행했다. 여과 후 생성물은 세정액의 pH가 5 이상이 될 때까지 이온 교환수로 세정 후 80℃에서 하룻밤 건조하여 목적의 블록 코폴리머 b3를 얻었다. 이 블록 코폴리머의 중량 평균 분자량은 20만이었다.

[0223] 블록 코폴리머 b3 그 자체를 고분자 전해질막으로 하고, 10중량% 황산 수용액에 80℃에서 24시간 침지하여 프로톤 치환한 후에 대과잉량의 순수에 24시간 침지하여 충분 세정했을 때의 중화 적정으로부터 구한 이온 교환 용

량은 2.38meq/g이었다.

- [0224] [합성에 4] 랜덤 코폴리머 r1의 합성
- [0225] (식 (G1)으로 나타내어지는 모노머와 4,4'-디플루오로벤조페논과 식 (G2)로 나타내어지는 모노머로 이루어지는 폴리케탈케톤 랜덤 코폴리머 r1의 합성)
- [0226] 스티리, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 500mL 3구 플라스크에 탄산 칼륨 13.82g(Aldrich 시약, 100mmol), 상기 합성에 1의 중간 생성물로서 얻은 K-DHBP 20.66g(80mmol), 4,4'-디플루오로벤조페논 10.5g(Aldrich 시약, 48mmol), 및 상기 합성에 1의 중간 생성물로서 얻은 디소듐3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논 13.5g(32mmol)을 넣고, 질소 치환 후 N-메틸피롤리돈(NMP) 100mL, 톨루엔 50mL 중에서, 180°C에서 탈수 후 승온해서 톨루엔 제거, 230°C에서 6시간 중합을 행했다. 다량의 물로 재침전함으로써 정제를 행하여 폴리케탈케톤 랜덤 공중합체를 얻었다. 중량 평균 분자량은 25만이었다.
- [0227] 랜덤 코폴리머 r1 그 자체를 고분자 전해질막으로 하고, 10중량% 황산 수용액에 80°C에서 24시간 침지하여 프로톤 치환, 탈보호 반응한 후에 대과잉량의 순수에 24시간 침지하여 충분 세정했을 때의 중화 적정으로부터 구한 이온 교환 용량은 1.51meq/g이었다.
- [0228] [제조예 1] 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물의 제조
- [0229] 교반 날개, 유출(留出)관을 구비한 5L의 반응 용기에 p-히드록시벤조산 870중량부, 4,4'-디히드록시비페닐 327중량부, 히드로퀴논 89중량부, 테레프탈산 292중량부, 이소프탈산 157중량부, 및 무수 아세트산 1460중량부(폐놀성 수산기 합계의 1.10 당량)를 주입하고, 질소 가스 분위기하에서 교반하면서 실온으로부터 145°C까지 30분 만에 승온한 후 145°C에서 2시간 반응시켰다. 그 후 335°C까지 4시간 만에 승온했다.
- [0230] 중합 온도를 335°C로 유지해서 1.5시간 만에 133Pa로 감압하고, 추가로 40분간 반응을 계속하여 토크가 28kgcm에 도달했을 때에 중축합을 완료시켰다. 이어서, 반응 용기 내를 0.1MPa로 가압하고, 직경 10mm의 원형 토출구를 1개 갖는 구금을 경유해서 폴리머를 스트랜드형상물로 토출하여 커터에 의해 펠레타이징했다.
- [0231] 얻어진 액정 폴리에스테르의 조성, 용점은 표 1에 기재된 바와 같다.

표 1

		제조예 1	
p-히드록시벤조산 단위	mol%	54	
4,4'-디히드록시비페닐 단위	mol%	16	
히드로퀴논 단위	mol%	7	
테레프탈산 단위	mol%	15	
이소프탈산 단위	mol%	8	
액정 폴리에스테르 특성	용점	°C	320

- [0232]
- [0233] 이 액정 폴리에스테르를 사용하여 160°C, 12시간의 진공 건조를 행한 후 Osaka Seiki Kosaku K.K.제 φ15mm 단축 익스트루더에 의해 용융 압출하고, 기어 펌프로 계량하면서 방사팩에 폴리머를 공급했다. 방사팩에서는 금속 부직포 필터를 사용하여 폴리머를 여과하고, 표 2에 기재된 조건에서 폴리머를 토출했다. 또한, 구금 구멍의 바로 위에 위치하는 도입 구멍은 스트레이트 구멍으로 하고, 도입 구멍과 구금 구멍의 접속 부분은 테이퍼로 한 것을 사용했다. 토출된 폴리머는 40mm의 보온 영역을 통과시킨 후 25°C 공기류의 환형상 냉각풍에 의해 사조의 외측으로부터 냉각하여 고화시키고, 그 후 지방산 에스테르 화합물을 주성분으로 하는 방사유체를 부여하여 전체 필라멘트를 표 2에 기재된 방사 속도로 제 1 고데 롤에 인취했다. 이것을 동일한 속도인 제 2 고데 롤을 개재한 후 전체 필라멘트 중 1개 이외에는 석션 건에 의해 흡인하고, 나머지 필라멘트 수 1의 섬유는 댄서 암을 개재하여 편 와인더(Kozu Seisakusho Co., Ltd.제 EFT형 테이크 업 와인더, 권취 패키지에 접촉하는 콘택트 롤 없음)에 의해 편 의 형상으로 권취했다.

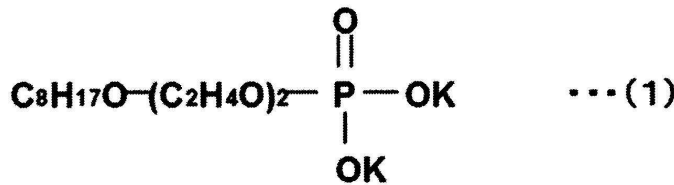
표 2

		제조예 1	제조예 3	
용 용 방 사 조 건	방사 온도	°C	345	345
	토출량	g/분	2.4	1.9
	구멍 구멍 지름	mm	0.13	0.13
	랜드 길이	mm	0.26	0.26
	L/D	—	2.0	2.0
	구멍 수	개	4	4
	방사 속도	m/분	1000	1200

[0234]

[0235]

이 방사 섬유 패키지로부터 Kozu Seisakusho Co., Ltd.제 SSP-MV형 리와인더(접촉 길이 200mm, 와인드 수 8.7, 테이퍼 각 45°)를 사용하여 리와인딩을 행했다. 방사 섬유의 해석(解紮)는 종 방향(섬유 주회 방향에 대해서 수직 방향)으로 행하고, 조속 풀리는 사용하지 않고, 오일링 풀러(새틴 마감한 스테인리스 롤)를 사용하여 고상 중합용 유제의 급유를 행했다. 고상 중합용 유제에는 하기 화학식 (1)로 나타내어지는 인산계 화합물을 6.0중량% 함유하는 수용액에 텔크 SG-2000(NIPPON TALC Co., Ltd.제)을 1.0중량% 분산시켰다.



[0236]

[0237]

리와인딩의 심재에는 스테인리스제의 구멍이 난 보빈에 케블라 펠트(단위 중량 280g/m², 두께 1.5mm)를 감은 것을 사용하고, 면압은 100gf로 했다. 리와인딩 후의 섬유로의 고상 중합 유제의 유분 부착률 및 리와인딩 조건을 표 3에 나타낸다.

[0238]

이어서, 리와인딩한 패키지로부터 스테인리스의 구멍이 난 보빈을 분리하고, 케블라 펠트로 섬유를 권취한 패키지의 상태로 해서 고상 중합을 행했다. 고상 중합은 밀폐형 오븐을 사용해서 실온으로부터 240°C까지는 약 30분 만에 승온해서 240°C에서 3시간 유지한 후 4°C/시간으로 표 3에 나타내는 최고 도달 온도까지 승온해서 표 3에 나타내는 유지 시간 동안 유지하여 고상 중합을 행했다. 또한, 분위기는 제습 질소를 유량 20NL/분으로 공급하여 오븐 안이 과도하게 가압되지 않도록 배기구에 의해 배기시켰다.

표 3

		제조예 1	제조예 3	
리 와 인 딩	리와인딩 속도	m/분	400	400
	권취 장력	cN/dtex	0.16	0.30
	권취 밀도	g/cc	0.5	0.6
	권취량	만m	50.0	10.0
고 상 중 합	최고 도달 온도	°C	290	290
	최고 도달 온도에서의 유지 시간	hr	20	20

[0239]

[0240]

이어서, 고상 중합 후의 패키지로부터 섬유를 해석하고, 연속해서 고온 비접촉 열처리를 행했다. 고상 중합 후의 패키지를 프리 롤 크릴(축 및 베어링을 갖고, 외층부는 자유롭게 회전할 수 있다. 브레이크 및 구동원 없음)에 끼우고, 여기에서 실을 횡 방향(섬유 주회 방향)으로 인출하고, 연속해서 섬유를 양단에 슬릿을 형성한 배스 길이 150cm(접촉 길이 150cm)의 배스(내부에 섬유와 접촉하는 가이드 없음) 내를 통과시켜 유제를 세정 제거했다. 세정액은 비이온·음이온계의 계면활성제(Sanyo Chemical Industries, Ltd.제 GRAN UP US-30)를 0.2wt% 함유한 50°C의 온수로 하고, 외부 탱크에 의해 이것을 온도 조절하여 펌프에 의해 수조로 공급했다. 수

조로의 공급에 있어서는 수조 내에 5cm 간격으로 구멍을 뚫은 파이프를 통과시키고, 이 파이프에 공급함으로써 수조 내에 액류를 부여하도록 했다. 또한, 슬릿 및 액면 조정용의 구멍으로부터 넘친 세정액은 회수하여 외부 탱크로 되돌리는 기구를 설치하고 있다.

[0241] 세정 후의 섬유는 계속해서 양단에 슬릿을 형성한 배스 길이 23cm(접촉 길이 23cm)의 배스(내부에 섬유와 접촉하는 가이드 없음) 내를 통과시켜 50℃의 온수에서 행했다. 행균 후의 섬유는 베어링 롤러 가이드를 통과시키고, 공기류를 접촉해서 물을 날려 제거한 후에 세퍼릿 롤러가 부착된 제 1 롤러에 통과시켰다. 또한, 크릴은 프리 롤이기 때문에 이 롤러에 의해 섬유에 장력을 부여함으로써 고상 중합 패키지로부터의 해서를 행하여 섬유를 주행시키게 된다.

[0242] 롤러를 통과한 섬유를 가열한 슬릿 히터 사이를 주행시키고, 표 4에 나타낸 조건에서 고온 비접촉 열처리를 행했다. 슬릿 히터 내에는 가이드류를 설치하지 않고, 또한 히터와 섬유도 비접촉으로 하고 있다. 히터 통과 후의 섬유는 세퍼릿 롤러가 부착된 제 2 롤러에 통과시켰다. 또한, 열처리 전의 실 속도는 제 1 롤러의 표면 속도, 열처리 후의 실 속도는 제 2 롤러의 표면 속도를 나타내고 있다. 제 2 롤러를 통과한 섬유는 세라믹제의 오일링 롤러에 의해 지방산 에스테르 화합물을 주체로 하는 마감 유제를 부여하고, EFT형 보빈 트레이버스 와인더(Kozu Seisakusho Co., Ltd.제)에 의해 편의 형상으로 권취했다.

표 4

		제조예 1	제조예 3	
구인 열처리	히터 온도	°C	480	460
	히터 길이	mm	1000	1000
	열처리 전의 실 속도	m/분	198	198
	열처리 후의 실 속도	m/분	200	200
	스트레치율	%	1.0	1.0
	처리 시간	초	0.30	0.30
	주행 장력	gf	0.5	0.4
	주행 응력	cN/dtex	0.08	0.03

[0243]

[0244] 얻어진 액정 폴리에스테르 섬유를 사용하여 경사용의 정경을 행하고, 래피어 직기를 사용하여 메시 수가 330개/인치가 되도록 제직을 행하여 메시 직물 A를 얻었다. 이 메시 직물의 특성을 표 5에 나타낸다.

표 5

		제조예 1	제조예 2	제조예 3	
메시 직물	Tm1	°C	323	323	322
	ΔHm1	J/g	0.8	0.8	0.7
	Tm1에서의 피크 반값폭	°C	25	25	26
	메시 인장 강도	N/5cm	463	208	348

[0245]

[제조예 2~3] 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물의 제조

[0247] 제조예 1에서 얻은 액정 폴리에스테르 섬유를 사용하여 메시 수가 150개/인치가 되도록 제직을 행하는 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 제직을 행하여 제조예 2의 메시 직물 D를 얻었다. 이 메시 직물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0248] 또한, 제조예 1에서 얻은 액정 폴리에스테르를 사용하여 방사 조건을 표 2, 리와인딩 조건을 표 3, 고온 열처리 조건을 표 4에 기재한 조건으로 하는 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 제사를 행하여 액정 폴리에스테르 섬유를 얻었다. 이 섬유를 사용하여 메시 수가 380개/인치가 되도록 제직을 행하는 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 제직을 행하여 제조예 3의 메시 직물 E를 얻었다. 이 메시 직물의 특성을 표 5에 나타낸다.

- [0249] [제조예 4] 폴리페닐렌술폰피드로 이루어지는 메시 직물의 제조
- [0250] 용점(Tm1)이 278℃인 폴리페닐렌술폰피드 폴리머를 사용하고, 1축 익스트루더를 갖는 용융 방사기를 사용하여 방사 온도를 330℃로 하고, 단공 토출량=2.6g/분으로 용융 압출하여 인취 속도 850m/분으로 미연신사(모노필라멘트)를 인취했다. 이 미연신사를 핫 롤러형 연신기를 사용하여 연신 배율 3.4, 연신 온도 98℃에서 연신하고, 150℃에서 열 세팅을 행하여 섬도 8.8dtex의 폴리페닐렌술폰피드 섬유를 얻었다. 이 섬유를 사용해서 메시 수가 150개/인치가 되도록 제직을 행하는 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 제직을 행하여 메시 직물 F를 얻었다. 이 메시 직물의 인장 강도는 79N/5cm이었다.
- [0251] [실시예 1]
- [0252] 합성예 1에서 얻은 20g의 블록 코폴리머 b1을 80g의 NMP에 용해, 교반기로 20,000rpm, 1시간 교반하여 폴리머 농도 20질량%의 투명한 고분자 전해질 용액 b1을 조정했다.
- [0253] 얻어진 고분자 전해질 용액 b1을 유리 섬유 필터를 사용하여 가압 여과 후 애플리케이터를 사용하여 고분자 전해질 용액 b1을 PET 기판 상에 유연 도포하고, 액정 폴리에스테르 섬유로 이루어지는 메시 직물 A를 접합했다. 실온에서 10min 유지하고, 고분자 전해질 용액 b1을 충분히 함침시킨 후 100℃에서 4h 건조했다. 건조 후의 막의 상면에 다시 고분자 전해질 용액 b1을 유연 도포하고, 실온에서 1h 유지한 후 100℃에서 4h 건조하여 필름형상의 중합체를 얻었다. 10중량% 황산 수용액에 80℃에서 24시간 침지하여 프로톤 치환, 탈보호 반응한 후에 대과잉량의 순수에 24시간 침지해서 충분히 세정하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0254] [실시예 2]
- [0255] 고분자 전해질 용액 b1 대신에 DuPont de Nemours, Inc.제 20% "NAFION(등록상표)" 용액(D2021)을 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0256] [실시예 3]
- [0257] 블록 코폴리머 b1 대신에 합성예 2에서 얻은 블록 코폴리머 b2를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0258] [실시예 4]
- [0259] 블록 코폴리머 b1 대신에 합성예 3에서 얻은 블록 코폴리머 b3를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0260] [실시예 5]
- [0261] 블록 코폴리머 b1 대신에 합성예 4에서 얻은 랜덤 코폴리머 r1을 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0262] [실시예 6]
- [0263] 메시 직물 A 대신에 액정 폴리에스테르와 타성분의 심초 복합 섬유인 NBC Meshtec Inc.제 "V-SCREEN V330"(메시 직물 B)으로 해서 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0264] [비교예 1]
- [0265] 메시 직물 A를 부착하지 않고, 2회제의 고분자 전해질 용액 A의 유연 도포 및 건조를 실시하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 고분자 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0266] [비교예 2]
- [0267] 메시 직물 A 대신에 폴리에테르에테르케톤 섬유로 이루어지는 메시 직물(메시 직물 C)을 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 100μm)을 얻었다.
- [0268] [실시예 7~8]
- [0269] 메시 직물 A 대신에 실시예 7에서는 메시 직물 D를, 실시예 8에서는 메시 직물 E를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 50μm)을 얻었다.
- [0270] [실시예 9]

- [0271] 메시 직물 A 대신에 메시 직물 F를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막(막 두께 60 μ m)을 얻었다.
- [0272] [실시예 10]
- [0273] 막 두께를 80 μ m로 하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합 전해질막을 얻었다.
- [0274] 각 실시예, 비교예에서 사용한 고분자 전해질막의 구성 및 물성, 수소 압축 평가, 수전해 평가의 결과를 표 6, 표 7에 나타낸다.

표 6

실시예	고분자 전해질	메시 직물									
		종류	섬유 지름 (μ m)	거즈 두께 (μ m)	오포닝 (μ m)	오포닝 에어리어 (%)	투과 체적 (cc/m^2)	거즈 두께 / 섬유 지름	오포닝 / 섬유 지름		
실시예 1	b1	A	25	35	52	45	15.8	1.40	2.08		
실시예 2	NAFION	A	25	35	52	45	15.8	1.40	2.08		
실시예 3	b2	A	25	35	52	45	15.8	1.40	2.08		
실시예 4	b3	A	25	35	52	45	15.8	1.40	2.08		
실시예 5	r1	A	25	35	52	45	15.8	1.40	2.08		
실시예 6	b1	B	23	43	54	49	26.5	1.87	2.35		
비교예 1	b1	-	-	-	-	-	-	-	-		
비교예 2	b1	C	38	50	125	58	28.8	1.32	3.29		
실시예 7	b1	D	24	36	145	74	26.5	1.50	6.04		
실시예 8	b1	E	22	28	45	45	12.6	1.27	2.05		
실시예 9	b1	F	27	49	142	71	34.6	1.81	5.26		
실시예 10	b1	A	25	35	52	45	15.8	1.40	2.08		

[0275]

표 7

복합 전해질막							수소 압축 평가	수전해 평가
막 두께 (μm)	충전율 (%)	λ_{xy} (%)	인장 강도 (MPa)	탄성률 (MPa)	내산성도 (%)	10MPa 수소 압축 시의 막 찢어짐	셀 전압 (V)	
실시예 1	50	61	1	197	1610	99	없음	1.69
실시예 2	50	50	1	180	1350	99	없음	1.71
실시예 3	50	62	1	197	1550	98	없음	1.72
실시예 4	50	61	1	197	1520	99	없음	1.73
실시예 5	50	60	1	197	1720	99	없음	1.76
실시예 6	50	70	1	191	1810	80	없음	1.69
비교예 1	50	-	13	31	35	98	있음	1.67
비교예 2	100	68	1	32	120	97	없음	1.73
실시예 7	50	83	1	122	1350	99	없음	1.68
실시예 8	50	56	1	160	1450	99	없음	1.69
실시예 9	60	80	2	80	550	98	없음	1.71
실시예 10	80	61	2	120	1000	99	없음	1.71