



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102290
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/1023 (2016.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1039 (2016.01)
H01M 8/1067 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/1023 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0193798

(22) 출원일자 2023년12월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

최원재
서울특별시 영등포구 당산로 95, 101동 402호(당
산동2가, 현대아파트)
오송이
경기도 수원시 권선구 입북로77번길 61, 207동
1803호(입북동, 서수원 레이크 푸르지오 2단지)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

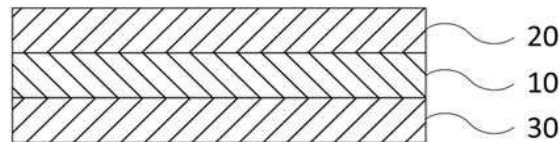
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 신규한 구조의 고분자 전해질을 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막

(57) 요약

본 발명은 신규한 구조의 고분자 전해질을 포함하는 전해질막 및 이를 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1039 (2013.01)

H01M 8/1067 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자

박아현

경기도 수원시 장안구 화산로213번길 29-18, 405호(율전동)

신성희

인천광역시 계양구 효서로370번길 11(코쿠닝78) 204호

박현명

인천광역시 연수구 원인재로 56, 111동 403호(동춘동, 현대아파트)

곽다희

경기도 수원시 영통구 영통로 232, 814동 604호(영통동, 두산.우성.한신아파트)

김기현

경기도 용인시 수지구 풍덕천로22번길 67, 201동 1402호 (풍덕천동, 정자뜰마을태영데시앙2차아파트)

이현경

경상남도 창원시 마산합포구 월영마을로 52, 507동 401호 (월영동, 월영2차현대아파트)

정유경

경상남도 창원시 성산구 대정로 99, 204동 503호 (남양동, 성원2차아파트)

황인혁

경상남도 거제시 아주2로 138, 105동 903호 (아주동, 아주e편한세상1단지)

최찬희

경기도 평택시 고덕면 방축4길 54

황순식

경상남도 거제시 제산로 51, 105동 501호 (양정동, 거제 수월 힐스테이트)

김유은

경상남도 진주시 개양로6번길 6 3층

명세서

청구범위

청구항 1

수소이온 전도성이 있는 고분자 전해질을 포함하고,

상기 고분자 전해질은 플루오렌(Fluorene) 및 바이페닐(Biphenyl) 중 적어도 하나를 포함하는 주쇄; 및 질소 함유 작용기 및 상기 질소 함유 작용기에 연결된 수소이온 전도성 작용기를 포함하는 측쇄;를 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주쇄는 탄소-탄소 결합 이외의 다른 결합은 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수소이온 전도성 작용기는 다이하이드로젠 포스페이트(Dihydrogen phosphate) 음이온(H_2PO_4^-)을 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 질소 함유 작용기는 4차 암모늄 양이온을 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 5

제1항에 있어서,

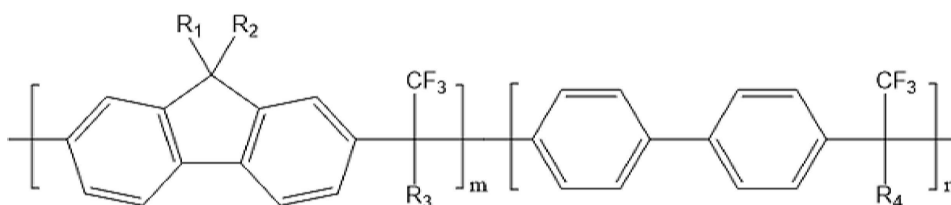
상기 질소 함유 작용기와 수소이온 전도성 작용기는 정전기적 인력으로 연결된 것인 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 하기 화학식1로 표현되는 것인 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

[화학식1]



상기 화학식1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 $-(\text{CH}_2)_x - \text{R}_5 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함하고,

상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_x-R_5 \cdot H_2PO_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함하며,

상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고,

상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하고,

$0 < m < 100$ 및 $m+n=100$ 을 만족함.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식1에서

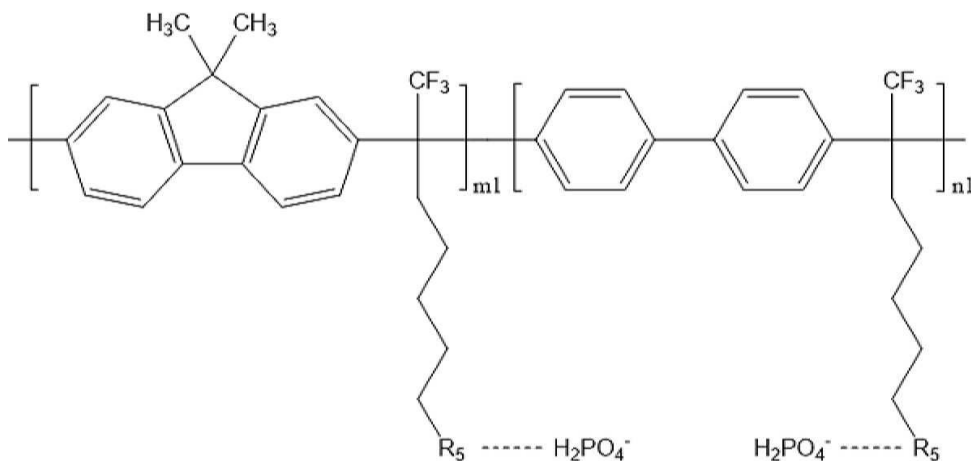
상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 2 이상이 $-(CH_2)_x-R_5 \cdot H_2PO_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 하기 화학식2로 표현되는 것인 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

[화학식2]



상기 화학식2에서 상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고,

상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하고,

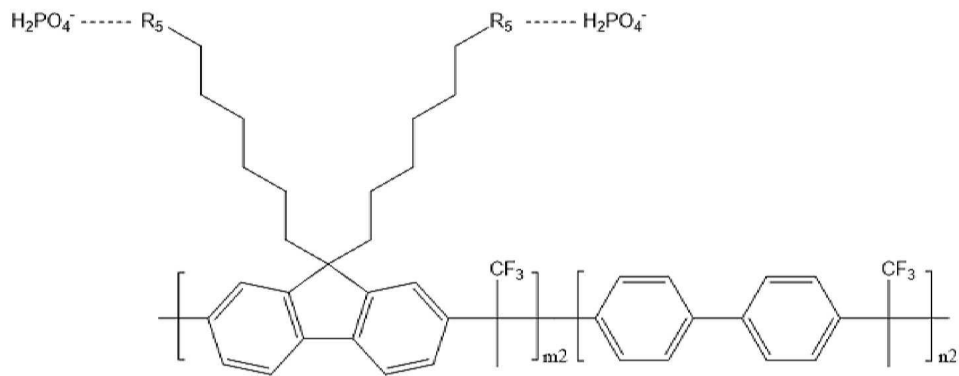
$0 < m1 < 100$ 및 $m1+n1=100$ 을 만족함.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 하기 화학식3으로 표현되는 것인 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

[화학식3]



상기 화학식3에서 상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고,

상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하고,

$0 < m2 < 100$ 및 $m2+n2=100$ 을 만족함.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)에서 200℃ 잔량이 90중량% 이상인 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막은 180℃에서 수소이온 전도도가 200mS/cm 이상인 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 전해질막;

상기 전해질막의 일면에 위치하는 애노드; 및

상기 전해질막의 타면에 위치하는 캐소드를 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 120℃ 내지 200℃에서 운전하는 것인 고온형 고분자 전해질막 연료전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 상대습도 50% 이하에서 운전하는 것인 고온형 고분자 전해질막 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 구조의 고분자 전해질을 포함하는 전해질막 및 이를 포함하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 전해질막 연료전지는 작동온도에 따라 60℃ 내지 80℃에서 구동하는 저온형 고분자 전해질막 연료전지와 120℃ 내지 200℃에서 구동하는 고온형 고분자 전해질막 연료전지로 구분할 수 있다.

[0003] 저온형 고분자 전해질막 연료전지는 전해질막이 고가이고, 촉매 피독을 방지하기 위한 일산화탄소 저감 장치, 전해질막의 수분량을 정밀하게 유지하기 위한 수분제어 장치 등을 필요로 한다.

[0004] 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 높은 온도에서 구동하기 때문에 물이 없는 건조한 환경에서 작동한다. 따라서 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 전극의 물 범람(Flooding) 문제, 복잡한 가습 시스템 문제를 해결할 수 있다.

[0005] 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 주로 인산 도핑된 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole, PBI)계 고분자를 전해질막으로 사용한다. 폴리벤즈이미다졸계 고분자는 유리전이 온도가 높아 열적 안정성과 물리화학적 안정성이 우수하다. 그러나 폴리벤즈이미다졸계 고분자는 용해도가 낮아 가공하기 어렵고, 인산 함량이 높아지면 기계적 물성이 크게 떨어진다는 한계가 있다. 또한, 고온에서 인산기가 유출되어 전극의 피독 문제, 시스템 부식 문제 등을 일으킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 열적, 화학적 안정성이 우수한 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명은 용해성이 우수하여 가공하기 쉬운 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 대량 생산이 용이한 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 수소이온 전도성기의 유출이 감소한 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막은 수소이온 전도성이 있는 고분자 전해질을 포함하고, 상기 고분자 전해질은 플루오렌(Fluorene) 및 바이페닐(Biphenyl) 중 적어도 하나를 포함하는 주쇄; 및 질소 함유 작용기 및 상기 질소 함유 작용기에 연결된 수소이온 전도성 작용기를 포함하는 측쇄;를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 주쇄는 탄소-탄소 결합 이외의 다른 결합은 포함하지 않는 것일 수 있다.

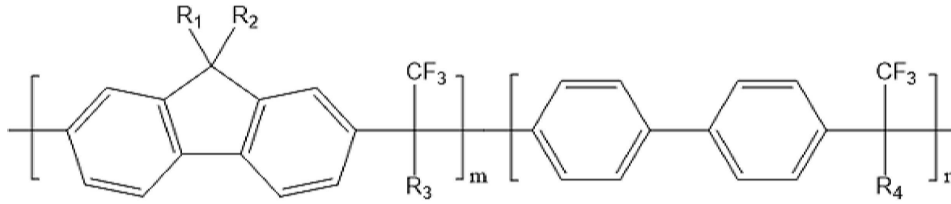
[0013] 상기 수소이온 전도성 작용기는 다이하이드로젠 포스페이트(Dihydrogen phosphate) 음이온(H_2PO_4^-)을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 질소 함유 작용기는 4차 암모늄 양이온을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 질소 함유 작용기와 수소이온 전도성 작용기는 정전기적 인력으로 연결된 것일 수 있다.

[0016] 상기 고분자 전해질은 하기 화학식1로 표현되는 것일 수 있다.

[0017] [화학식1]



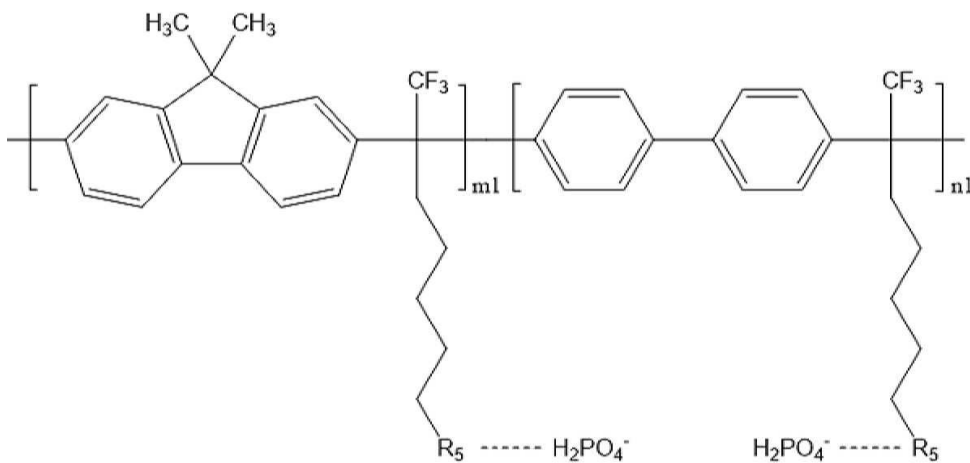
[0018]

[0019] 상기 화학식1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 $-(CH_2)_x-R_5 \cdot H_2PO_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함하고, 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_x-R_5 \cdot H_2PO_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함하며, 상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고, 상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하고, $0 < m < 100$ 및 $m+n=100$ 을 만족할 수 있다.

[0020] 상기 화학식1에서 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 2 이상이 $-(CH_2)_x-NH_3^+ \cdot H_2PO_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 고분자 전해질은 하기 화학식2로 표현되는 것일 수 있다.

[0022] [화학식2]

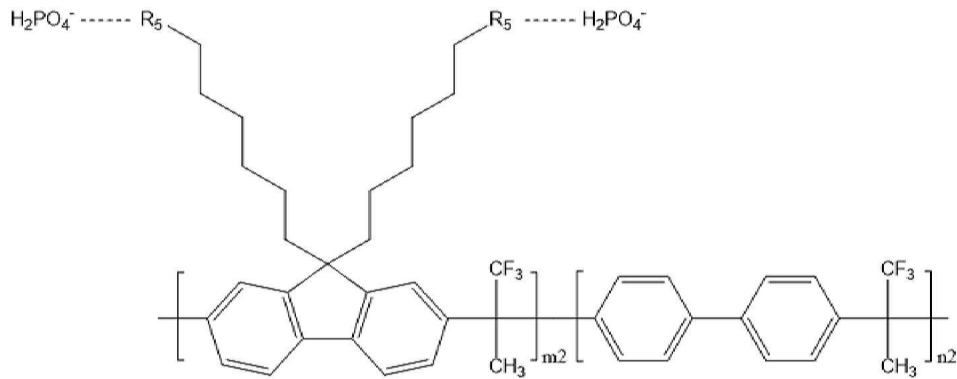


[0023]

[0024] 상기 화학식2에서 상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고, 상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하고, $0 < m_1 < 100$ 및 $m_1+n_1=100$ 을 만족할 수 있다.

[0025] 상기 고분자 전해질은 하기 화학식3으로 표현되는 것일 수 있다.

[0026] [화학식3]



[0027]

[0028] 상기 화학식3에서 상기 R₅는 -NR₆R₇R₈⁺를 포함하고, 상기 R₆, R₇ 및 R₈은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하고, 0 < m₂ < 100 및 m₂+n₂=100을 만족할 수 있다.

[0029] 상기 고분자 전해질은 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)에서 200℃ 잔량이 90중량% 이상인 것일 수 있다.

[0030] 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막은 180℃에서 수소이온 전도도가 200mS/cm 이상인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 상기 전해질막; 상기 전해질막의 일면에 위치하는 애노드; 및 상기 전해질막의 타면에 위치하는 캐소드를 포함할 수 있다.

[0032] 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 120℃ 내지 200℃에서 운전하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 상대습도 50% 이하에서 운전하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면 열적, 화학적 안정성이 우수한 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 얻을 수 있다.

[0035] 본 발명에 따르면 용해성이 우수하여 가공하기 쉬운 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 얻을 수 있다.

[0036] 본 발명에 따르면 대량 생산이 용이한 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 얻을 수 있다.

[0037] 본 발명에 따르면 수소이온 전도성기의 유출이 감소한 고온형 고분자 전해질막 연료전지용 전해질막을 얻을 수 있다.

[0038] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명에 따른 고온형 고분자 전해질막 연료전지를 도시한 것이다.

도 2는 화학식4-1로 표현되는 출발물질에 대한 H¹ NMR 결과이다.

도 3은 화학식4-2로 표현되는 중간물질에 대한 H¹ NMR 결과이다.

도 4는 화학식4-3으로 표현되는 고분자 전해질을 포함하는 전해질막을 육안으로 관찰한 것이다.

도 5는 화학식5-1로 표현되는 출발물질에 대한 H¹ NMR 결과이다.

도 6은 화학식5-2로 표현되는 중간물질에 대한 H¹ NMR 결과이다.

도 7은 화학식5-3으로 표현되는 고분자 전해질을 포함하는 전해질막을 육안으로 관찰한 것이다.

도 8은 실시예1 및 실시예2에 따른 고분자 전해질에 대한 열중량 분석 결과이다.

도 9는 실시예1에 따른 시편의 strain-stress 곡선이다.

도 10은 실시예2에 따른 시편의 strain-stress 곡선이다.

도 11은 실시예1 및 실시예2에 따른 전해질막의 수소이온 전도도를 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0041] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0042] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0043] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0045] 도 1은 본 발명에 따른 고온형 고분자 전해질막 연료전지를 도시한 것이다.
- [0046] 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 약 120℃ 내지 200℃의 고온에서 작동 또는 운전하는 고분자 전해질막 연료전지를 의미할 수 있다. 또는 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 상대습도가 약 50% 이하에서 작동 또는 운전하는 고분자 전해질막 연료전지를 의미할 수 있다.
- [0047] 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 기존의 저온형 고분자 전해질막 연료전지와 구조 또는 원리는 동일하지만 애노드의 물 범람 현상이 없고, 가습 시스템을 필요로 하지 않는 등의 장점이 있다.
- [0048] 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지는 전해질막(10), 상기 전해질막(10)의 일면에 위치하는 애노드(20) 및 상기 전해질막(10)의 타면에 위치하는 캐소드(30)를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 전해질막(10), 애노드(20) 및 캐소드(30)는 그 형태, 두께, 면적 등이 제한되지 않고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 채용하는 것들이라면 어떠한 것도 적용할 수 있다.
- [0050] 상기 전해질막(10)은 수소이온 전도성이 있는 고분자 전해질을 포함할 수 있다. 상기 수소이온 전도성은 수소이온(Proton, H⁺)이 상기 애노드(20)와 캐소드(30) 사이를 이동하도록 전도 또는 교환할 수 있는 능력을 의미할

수 있다.

[0051] 상기 고분자 전해질은 주쇄 및 상기 주쇄에 연결된 측쇄를 포함할 수 있다. 상기 주쇄는 플루오렌(Fluorene) 및 바이페닐(Biphenyl) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 측쇄는 질소 함유 작용기 및 질소 함유 작용기에 연결된 수소이온 전도성 작용기를 포함할 수 있다.

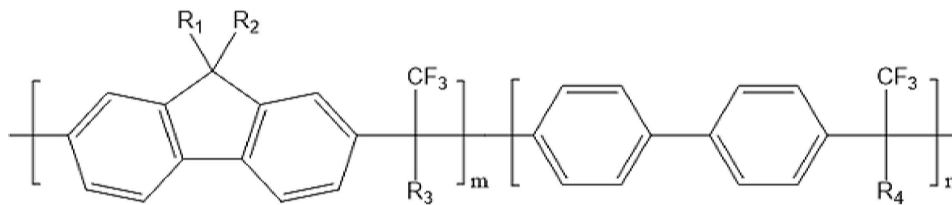
[0052] 상기 질소 함유 작용기는 4차 암모늄 양이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 4차 암모늄 양이온은 암모늄 양이온(NH_4^+)에서 어느 하나의 수소가 연결 부위일 때, 나머지 수소가 모두 메틸기($-\text{CH}_3$)로 치환된 것일 수 있다.

[0053] 상기 측쇄는 상기 질소 함유 작용기와 상기 주쇄를 연결하는 링커를 더 포함할 수 있다. 상기 링커는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 포함할 수 있다.

[0054] 상기 수소이온 전도성 작용기는 다이하이드로젠 포스페이트(Dihydrogen phosphate) 음이온(H_2PO_4^-)을 포함할 수 있다.

[0055] 상기 고분자 전해질은 하기 화학식1로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

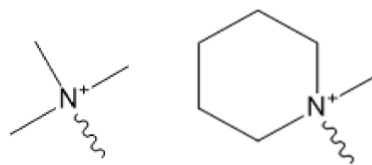
[0056] [화학식1]

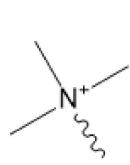
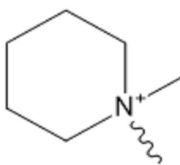


[0057]

[0058] 상기 화학식1에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 $-(\text{CH}_2)_x-\text{R}_5 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함하되, 그 중 적어도 하나는 $-(\text{CH}_2)_x-\text{R}_5 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함할 수 있다. 상기 " $\cdot$ "는 R_5 와 다이하이드로젠 포스페이트(Dihydrogen phosphate) 음이온(H_2PO_4^-) 간 작용하는 정전기적 인력을 의미할 수 있다.

[0059] 상기 R_5 는 $-\text{NR}_6\text{R}_7\text{R}_8^+$ 를 포함하고, 상기 R_6 , R_7 및 R_8 는 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함할 수 있다.



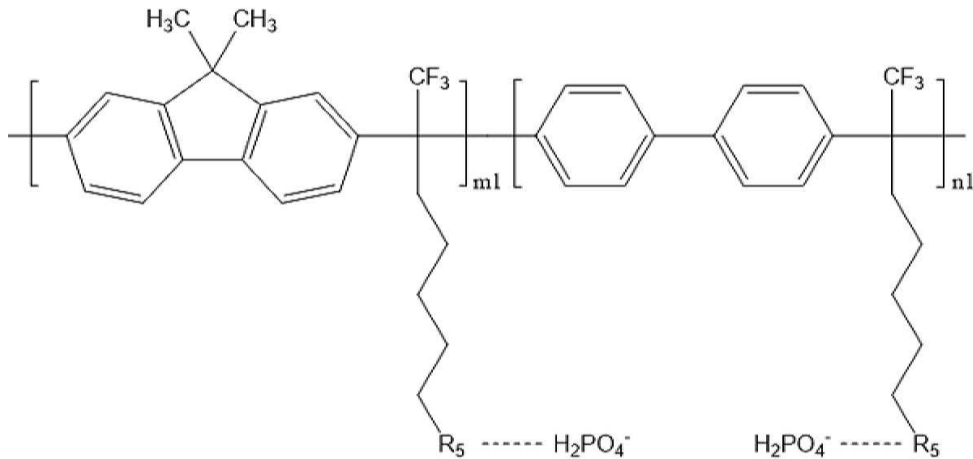
[0060] 예를 들어, 상기 R_5 는 ,  등을 포함할 수 있다. 여기서, 는 연결 부위를 의미할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 화학식1은 $0 < m < 100$ 및 $m+n=100$ 을 만족할 수 있다.

[0062] 상기 고분자 전해질의 바람직한 예는 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 2 이상이 $-(\text{CH}_2)_x-\text{R}_5 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (x 는 1 내지 6에 속하는 수)를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 고분자 전해질의 어느 한 실시형태는 하기 화학식2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] [화학식2]

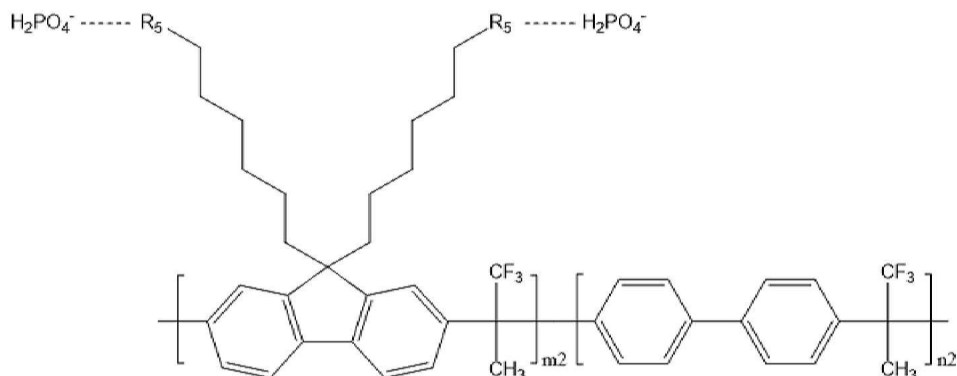


[0065]

[0066] 상기 화학식2에서 상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고, 상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함할 수 있고, $0 < m1 < 100$ 및 $m1+n1=100$ 을 만족할 수 있다. 상기 화학식2에서 "-----"은 R_5 와 다이하이드로젠 포스페이트(Dihydrogen phosphate) 음이온($H_2PO_4^-$) 간 작용하는 정전기적 인력을 의미할 수 있다.

[0067] 상기 고분자 전해질의 다른 한 실시형태는 하기 화학식3으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0068] [화학식3]



[0069]

[0070] 상기 화학식3에서 상기 R_5 는 $-NR_6R_7R_8^+$ 를 포함하고, 상기 R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함하거나; 그 중 두 개가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 6의 고리를 형성하고 나머지 하나가 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 포함할 수 있고, $0 < m2 < 100$ 및 $m2+n2=100$ 을 만족할 수 있다. 상기 화학식3에서 "-----"은 R_5 와 다이하이드로젠 포스페이트(Dihydrogen phosphate) 음이온($H_2PO_4^-$) 간 작용하는 정전기적 인력을 의미할 수 있다.

[0071] 상기 고분자 전해질은 주쇄가 탄소-탄소 결합 이외의 다른 결합을 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 상기 주쇄는 강산의 축합 중합을 통해 합성되어 탄소-탄소 결합만으로 이루어진 것일 수 있다. 상기 주쇄가 결합 에너지가 낮은 아릴 에터(Aryl ether) 결합(Csp2-O), 벤질릭 탄소-수소 결합(Benzylic C-H bond) 등을 포함하면 고온 환경에서 분해될 수 있다. 본 발명에 따른 고분자 전해질은 위와 같은 결합들을 포함하지 않으므로 열적, 화학적 안정성이 우수하다.

[0072] 또한, 상기 고분자 전해질은 플루오렌(Fluorene)을 기반으로 하는 휘어진(Tilt) 주쇄와 가지형 구조를 합성한 것으로서, 원자들 사이의 공간인 자유 부피(Free volume)가 커서 비양성자성 용매(Aprotic solvent)에 대한 용해도가 높은 것을 특징으로 한다. 기존의 인산-도핑 폴리벤즈이미다졸계 고분자는 용해도가 낮아 가공이 어렵다는 문제가 있다. 본 발명에 따른 고분자 전해질은 용해도가 높아 가공성이 우수하다.

[0073] 또한, 상기 고분자 전해질은 산 촉매의 존재 하에서 상온 및 3시간 내외의 조건에서 단량체를 축합 중합하여 합성할 수 있는바 대량 생산에 유리하다.

[0074] 또한, 상기 고분자 전해질은 질소 함유 작용기에 수소이온 전도성 작용기를 연결한 이온쌍(Ion-pair) 구조를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 이온쌍 구조의 상호 작용은 기존의 인산-도핑 폴리벤즈이미다졸계 고분자의 상호 인력보다 더 높은 인력을 유지할 수 있으므로 고온에서 인산이 유출되는 문제를 해결할 수 있다.

[0075] 상기 애노드(20)와 캐소드(30)는 각각 촉매 및 이오노머를 포함할 수 있다.

[0076] 상기 촉매는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 소재라면 어떠한 것도 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 백금(Pt) 등의 귀금속 촉매, 비귀금속 촉매, 이들의 합금 촉매 등을 포함할 수 있다.

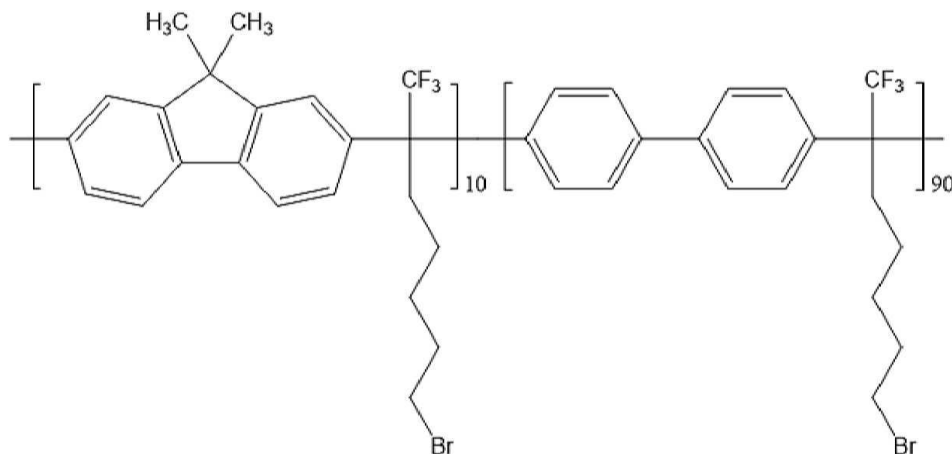
[0077] 상기 이오노머는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 소재라면 어떠한 것도 포함할 수 있다. 예를 들어, 인산-도핑 폴리벤즈이미다졸계 고분자 또는 전술한 전해질막(10)과 동일한 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

[0079] 이하 실시예를 통해 본 발명의 다른 형태를 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 실시예1

[0082] 하기 화학식4-1로 표현되는 출발물질을 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 단량체로 9,9-Dimethylfluorene (1 g, 5.15 mmol), Biphenyl (7.14 g, 46.33 mmol) 및 7-Bromo-1,1,1-trifluoroheptan-2-one (13.99 g, 56.62 mmol)을 준비하였다. 촉매로 Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (77.25 g, 514.75 mmol)를 준비하였다. 반응 용매인 Dichloromethane (DCM)을 단량체 100중량부를 기준으로 23중량부 준비하고, 상기 반응 용매에 상기 단량체 100중량부 및 촉매를 투입하여 반응물을 준비하였다. 상기 반응물을 약 5℃로 약 30분 유지한 뒤, 실온(약 20℃ 내지 25℃)에서 약 3시간 30분 반응하여 상기 출발물질을 합성하였다. 반응 결과물을 1,300ml의 메탄올에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척하고 약 40℃의 진공 오븐에서 건조하여 상기 출발물질을 얻었다.

[0083] [화학식4-1]

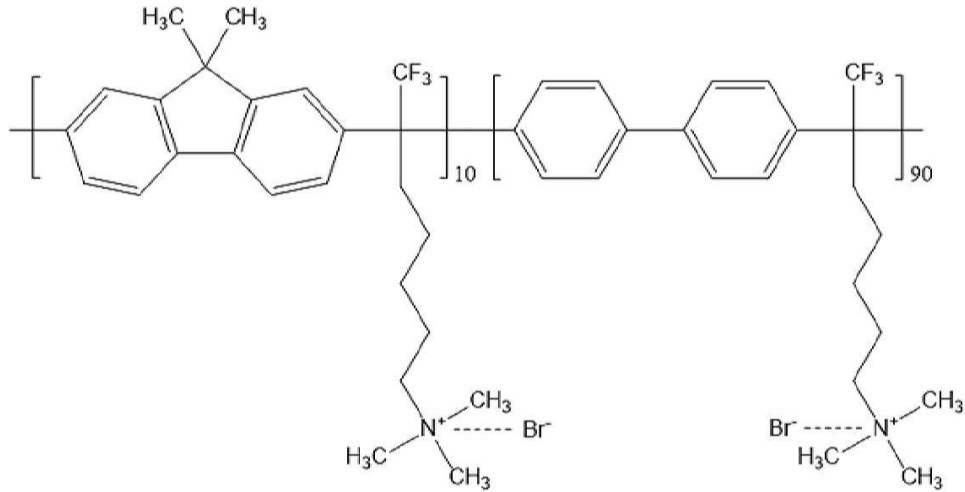


[0084]

[0085] 상기 출발물질을 이용하여 하기 화학식4-2로 표현되는 중간물질을 다음과 같은 방법으로 합성하였다.

[0086] 상기 출발물질 (3g, 7.75 mmol) 100중량부를 Dimethylacetamide (DMAc) 10중량부에 녹인 뒤, Trimethylamine (2.14 ml, 27.11 mmol)을 투입하여 반응물을 준비하였다. 상기 반응물을 실온(약 20℃ 내지 25℃)에서 약 24시간 반응하여 상기 중간물질을 합성하였다. 반응 결과물을 500ml의 Tetrahydrofuran (THF)에 침전시킨 후 아세톤으로 수회 세척하고 약 60℃의 진공 오븐에서 건조하여 상기 중간물질을 얻었다.

[0087] [화학식4-2]



[0088]

[0089] 도 2는 화학식4-1로 표현되는 출발물질에 대한 H^1 NMR 결과이다. 도 3은 화학식4-2로 표현되는 중간물질에 대한 H^1 NMR 결과이다.

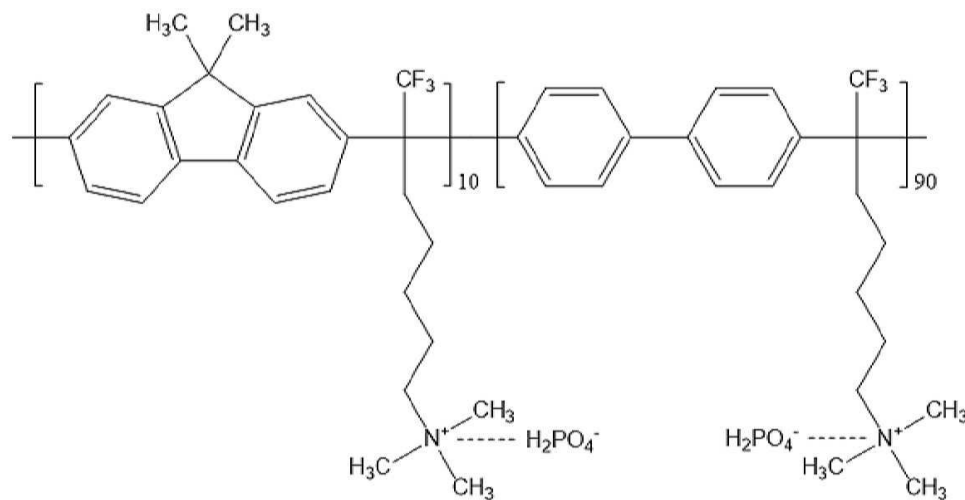
[0090] 도 2를 참조하면, 7.0ppm 내지 8.0ppm에서 고분자 주쇄의 페닐(Phenyl) 피크를 확인할 수 있고, 1.0ppm 내지 3.5ppm에서 측쇄의 알킬기 피크를 확인할 수 있다.

[0091] 도 3을 참조하면, 측쇄 말단의 개질 가능한 위치 옆의 $CH_2(11')$ 피크와 새롭게 도입된 작용기로 인해 생긴 피크(12)의 적분비(2:9)를 통해 전환율이 100%라는 것을 알 수 있다.

[0092] 상기 중간물질을 이용하여 하기 화학식4-3으로 표현되는 고분자 전해질을 포함하는 전해질막을 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

[0093] 상기 중간물질 0.4g을 Dimethylsulfoxide (DMSO)에 녹인 후 $8 \times 8cm^2$ 의 유리판에 캐스팅(Casting)하고 약 $60^\circ C$ 의 건조 오븐에서 약 8시간 건조하여 막을 제조하였다. 상기 막을 농도가 약 85중량%인 인산 용액에 넣고 약 $60^\circ C$ 의 오븐에서 약 75시간 휴지하였다. 막 표면의 인산을 폴리테트라플루오로에틸렌 필름으로 제거하여 약 $40\mu m$ 의 전해질막을 얻었다.

[0094] [화학식4-3]



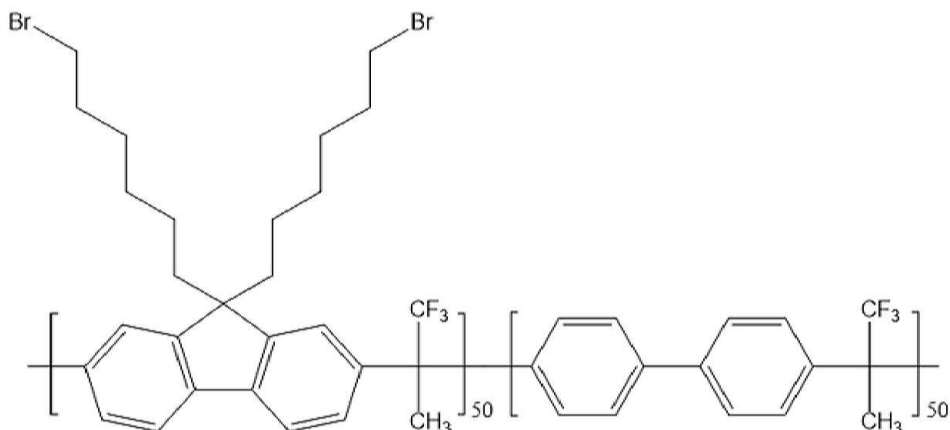
[0095]

[0096] 도 4는 화학식4-3으로 표현되는 고분자 전해질을 포함하는 전해질막을 육안으로 관찰한 것이다.

[0098] 실시예2

[0099] 단량체로 9,9-Bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene (3 g, 6.09 mmol), Biphenyl (0.94 g, 6.09 mmol) 및 1,1,1-Trifluoroacetone (1.50 g, 13.41 mmol)을 준비하였다. 촉매로 Trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) (18.29 g, 13.41 mmol)를 준비하였다. 반응 용매인 Dichloromethane (DCM)을 단량체 100중량부를 기준으로 20중량부 준비하고, 상기 반응 용매에 상기 단량체 100중량부 및 촉매를 투입하여 반응물을 준비하였다. 상기 반응물을 약 5℃로 약 1시간 30분 유지한 뒤, 실온(약 20℃ 내지 25℃)에서 약 30분 반응하여 상기 출발물질을 합성하였다. 반응 결과물을 700ml의 메탄올에 침전시킨 후 메탄올로 수회 세척하고 약 40℃의 진공 오븐에서 건조하여 상기 출발물질을 얻었다.

[0100] [화학식5-1]

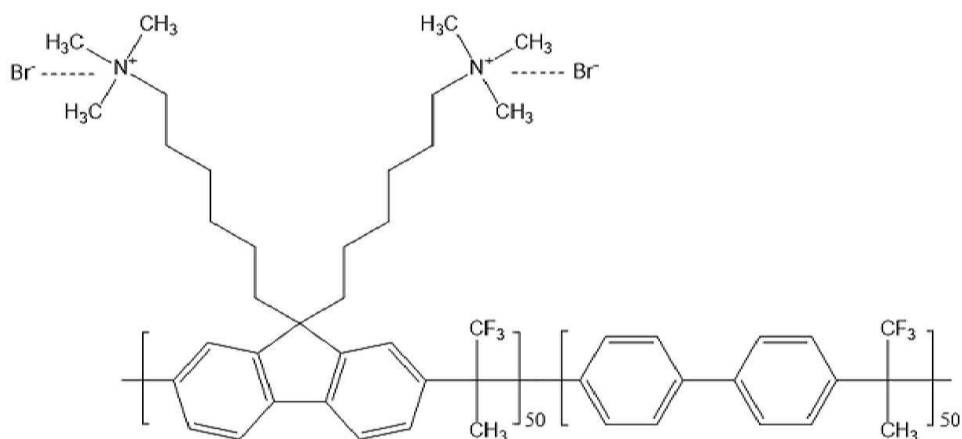


[0101]

[0102] 상기 출발물질을 이용하여 하기 화학식5-2로 표현되는 중간물질을 다음과 같은 방법으로 합성하였다.

[0103] 상기 출발물질 (3 g, 6.74 mmol) 100중량부를 Dimethylacetamide (DMAc) 10중량부에 녹인 뒤, (1.85 ml, 23.58 mmol)을 투입하여 반응물을 준비하였다. 상기 반응물을 실온(약 20℃ 내지 25℃)에서 약 24시간 반응하여 상기 중간물질을 합성하였다. 반응 결과물을 500ml의 Tetrahydrofuran (THF)에 침전시킨 후 아세톤으로 수회 세척하고 약 60℃의 진공 오븐에서 건조하여 상기 중간물질을 얻었다.

[0104] [화학식5-2]



[0105]

[0106] 도 5는 화학식5-1로 표현되는 출발물질에 대한 ^1H NMR 결과이다. 도 6은 화학식5-2로 표현되는 중간물질에 대한 ^1H NMR 결과이다.

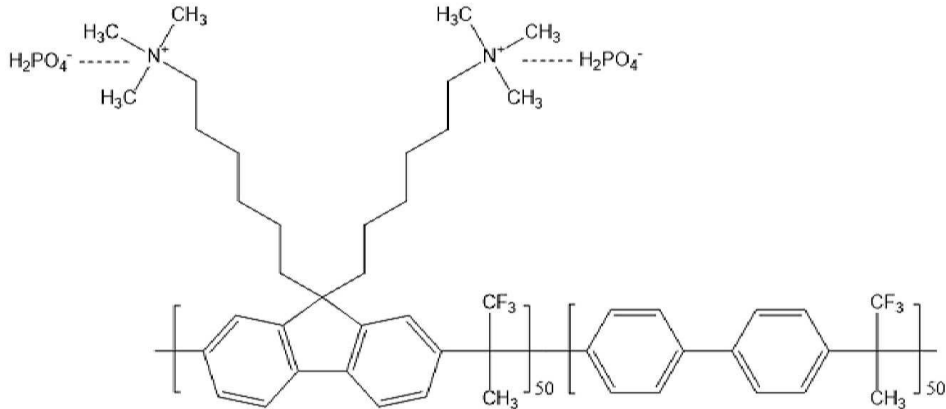
[0107] 도 5를 참조하면, 7.0ppm 내지 8.0ppm에서 고분자 주쇄의 페닐(Phenyl) 피크를 확인할 수 있고, 1.0ppm 내지 3.5ppm에서 측쇄의 알킬기 피크를 확인할 수 있다.

[0108] 도 6을 참조하면, 측쇄 말단의 개질 가능한 위치 옆의 $\text{CH}_2(12')$ 피크와 새롭게 도입된 작용기로 인해 생긴 피크 (13)의 적분비(2:9)를 통해 전환율이 100%라는 것을 알 수 있다.

[0109] 상기 중간물질을 이용하여 하기 화학식5-3으로 표현되는 고분자 전해질을 포함하는 전해질막을 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

[0110] 상기 중간물질 0.4g을 Dimethylsulfoxide (DMSO)에 녹인 후 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 의 유리판에 캐스팅(Casting)하고 약 60℃의 건조 오븐에서 약 8시간 건조하여 막을 제조하였다. 상기 막을 농도가 약 85중량%인 인산 용액에 넣고 약 60℃의 오븐에서 약 75시간 휴지하였다. 막 표면의 인산을 폴리테트라플루오로에틸렌 필름으로 제거하여 약 40 μm 의 전해질막을 얻었다.

[0111] [화학식5-3]



[0112]

[0113] 도 7은 화학식5-3으로 표현되는 고분자 전해질을 포함하는 전해질막을 육안으로 관찰한 것이다.

[0115] 실시예1 및 실시예2에 따른 고분자 전해질에 대한 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 하였다. 구체적으로 실시예1 및 실시예2에서 얻은 중간물질에 대한 열중량 분석을 하였다. 상기 중간물질과 고분자 전해질은 수소이온 전도성 작용기의 유무 차이밖에 없기 때문에 상기 중간물질에 대한 결과는 고분자 전해질에 대한 결과와 실질적으로 동일하다.

[0116] 각 시료를 상온에서 약 120℃까지 약 20℃/min의 속도로 가열하고 약 10분 유지 잔여 수분을 제거하였다. 이후 약 60℃까지 약 20℃/min의 속도로 냉각한 뒤, 질소 분위기 하에서 약 800℃까지 약 10℃/min의 속도로 가열하며 시료의 무게 변화를 측정하였다. 그 결과는 도 8과 같다.

[0117] 도 8은 실시예1 및 실시예2에 따른 고분자 전해질에 대한 열중량 분석 결과이다. 이를 참조하면, 실시예1은 약 208.5℃에서 잔량이 약 95%였고, 약 246.4℃에서 잔량이 약 90%였다. 실시예2는 239.3℃에서 잔량이 약 95%였고, 약 258.9℃에서 잔량이 약 90%였다. 실시예1 및 실시예2 모두 열중량 분석 결과 200℃에서 잔량이 90중량% 이상으로 열 안정성이 매우 우수함을 알 수 있다. 여기서, "잔량"은 시료의 초기 질량과 해당 온도에서의 질량의 비율을 의미할 수 있다.

[0119] 실시예1에 따른 출발물질과 중간물질을 막 형태의 시편으로 제조한 뒤, 각 시편의 기계적 물성을 측정하였다. LLOYD UTM LS1 기기에 250 N의 Load cell을 결합한 후, ASTM D 638 type V로 자른 각 시편을 체결하였다. Extension rate는 5 mm/min으로 설정하였다. 각 시편 별로 3개를 측정하여 strain-stress 곡선, 영률, 연신율의 평균과 표준편차를 구하였다.

[0120] 도 9는 실시예1에 따른 시편의 strain-stress 곡선이다. 각 시편의 기계적 물성을 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

구분	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [Pa]	Elongation at break [%]
출발물질(화학식4-1)	46.85 $\pm$ 2.23	2239.22 $\pm$ 666.63	12.01 $\pm$ 7.48
중간물질(화학식4-2)	55.57 $\pm$ 1.10	2094.92 $\pm$ 198.87	19.41 $\pm$ 3.11

[0122] 실시예2에 따른 출발물질과 중간물질을 막 형태의 시편으로 제조한 뒤, 각 시편의 기계적 물성을 측정하였다. LLOYD UTM LS1 기기에 250 N의 Load cell을 결합한 후, ASTM D 638 type V로 자른 각 시편을 체결하였다. Extension rate는 5 mm/min으로 설정하였다. 각 시편 별로 3개를 측정하여 strain-stress 곡선, 영률, 연신율의 평균과 표준편차를 구하였다.

[0123] 도 10은 실시예2에 따른 시편의 strain-stress 곡선이다. 각 시편의 기계적 물성을 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

구분	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [Pa]	Elongation at break [%]
출발물질(화학식5-1)	48.63±1.83	1936.07±197.46	4.06±0.23
중간물질(화학식5-2)	60.19±1.97	2237.73±185.19	6.74±1.00

[0125] 위 결과들을 참조하면, 4차 암모늄 양이온으로 개질한 중간물질이 인장 강도 및 연신율이 높다는 것을 알 수 있다.

[0127] 실시예1 및 실시예2에 따른 전해질막의 수소이온 전도도를 측정하였다. 각 전해질막을 $0.5 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 시편으로 만들고, 4-probe cell에 체결한 후 electrochemical spectroscopy(SP-240, Bio Logic Science Instrument, France) 장비를 이용하여 저항을 측정하였다. 2차 증류수에 cell을 넣은 100% 상대습도 조건으로, 약 30℃부터 90℃까지 온도 변화에 따른 저항 값을 측정하여 다음의 공식을 통해 수소이온 전도도를 계산하였다.

[0128] 수소이온 전도도(σ) [mS/cm] = $d/R \cdot S$

[0129] 여기서 d는 전극 사이의 거리, R은 저항 값, S는 시편의 두께에 폭을 곱한 값이다.

[0130] Cell이 담겨있는 증류수에 180℃까지 각 온도에 도달 시 저항 값을 측정하였으며, 각 온도마다 저항 값을 6회 측정 및 기록하였다.

[0131] 도 11은 실시예1 및 실시예2에 따른 전해질막의 수소이온 전도도를 측정한 것이다. 이를 참조하면, 실시예1 및 실시예2 모두 180℃에서 수소이온 전도도가 200mS/cm 이상임을 알 수 있다.

[0133] 실시예1에 따른 전해질막의 양면에 백금 촉매를 포함하는 전극을 부착하여 고온형 고분자 전해질막 연료전지를 제조하였다. 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지를 160℃와 180℃에서 운전하며 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

작동 온도	Pt loading [mg/cm^2]	OCV [V]	Cell Voltage [V] @ 0.2 A/cm^2	Peak power density [W/cm^2]	HFR [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]
160℃	애노드 0.970	0.594	0.553	0.527	80.84
180℃	캐소드 1.003	0.587	0.552	0.529	83.85

[0135] 실시예2에 따른 전해질막의 양면에 백금 촉매를 포함하는 전극을 부착하여 고온형 고분자 전해질막 연료전지를 제조하였다. 상기 고온형 고분자 전해질막 연료전지를 160℃와 180℃에서 운전하며 그 성능을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3과 같다.

표 4

작동 온도	Pt loading [mg/cm^2]	OCV [V]	Cell Voltage [V] @ 0.2 A/cm^2	Peak power density [W/cm^2]	HFR [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]
160℃	애노드 0.922	1.000	0.698	0.701	118.6
180℃	캐소드 0.998	1.007	0.707	0.747	115.9

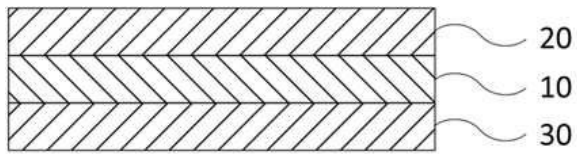
[0137] 이상으로 본 발명의 실험예 및 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실험예 및 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태도 본 발명의 권리범위에 포함된다.

부호의 설명

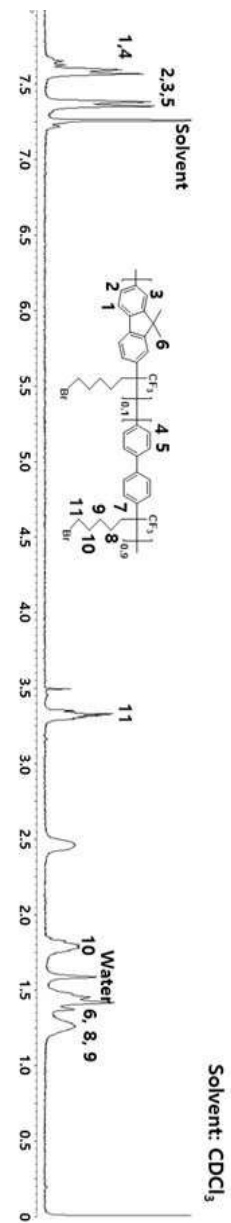
[0138] 10: 전해질막
20: 캐소드
30: 애노드

도면

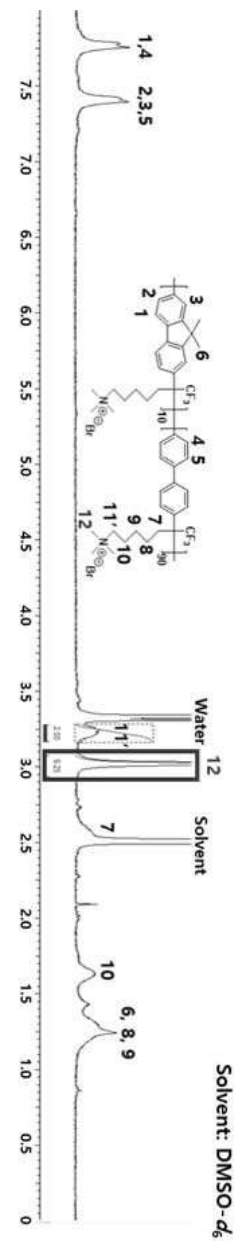
도면1



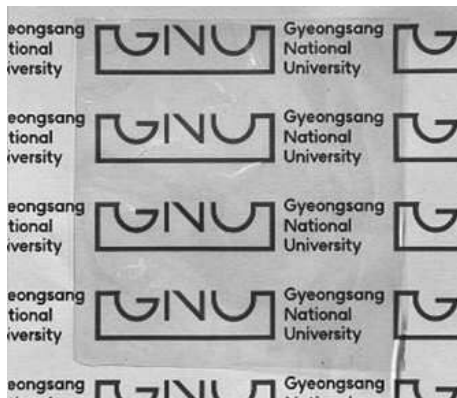
도면2



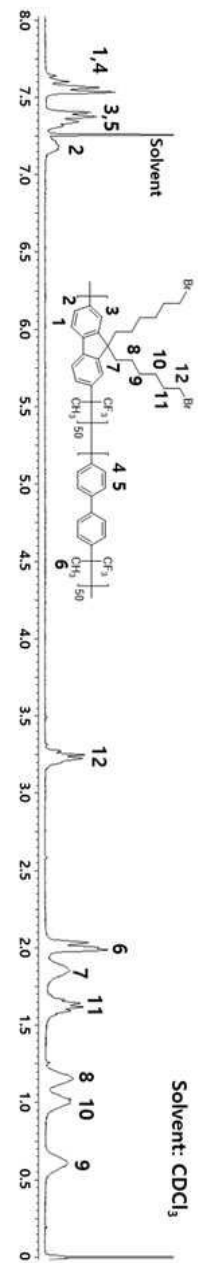
도면3



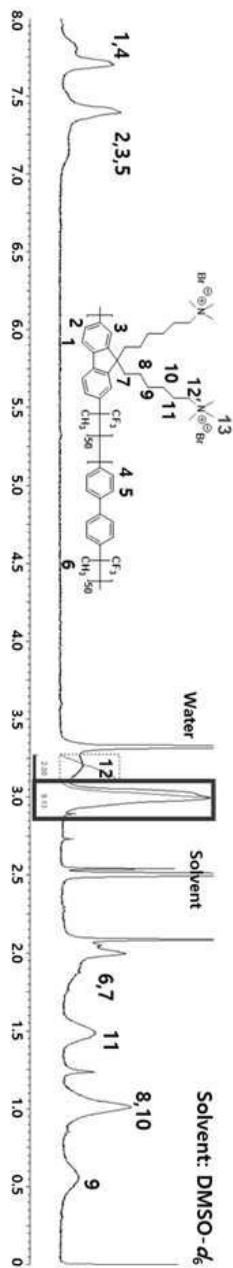
도면4



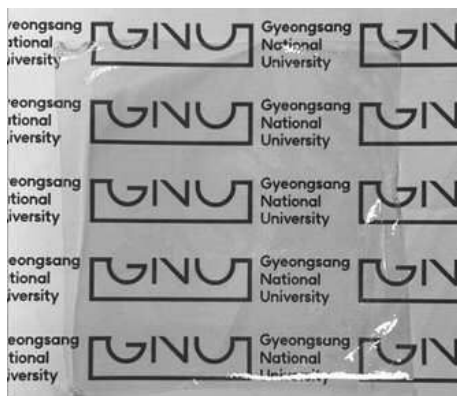
도면5



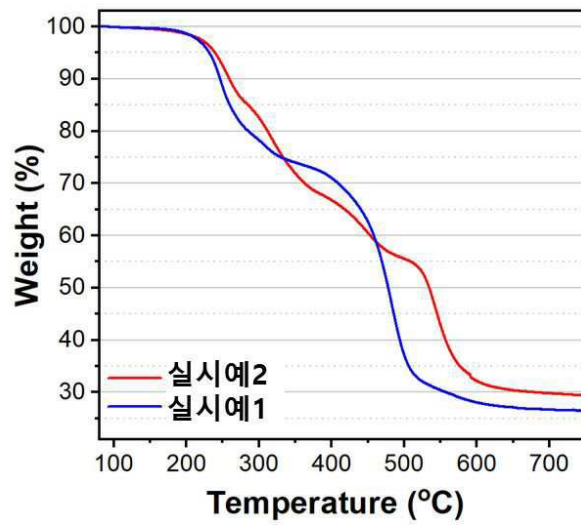
도면6



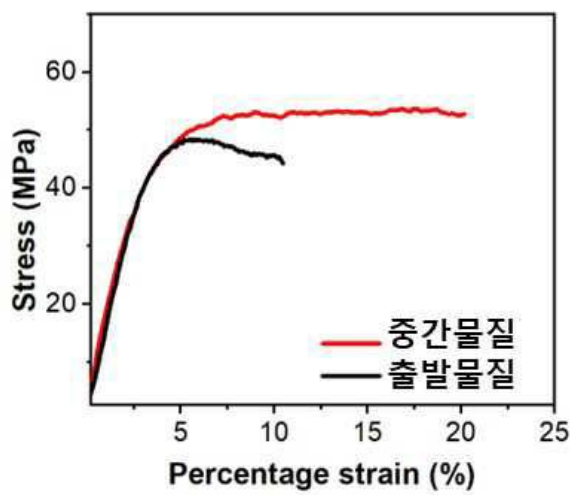
도면7



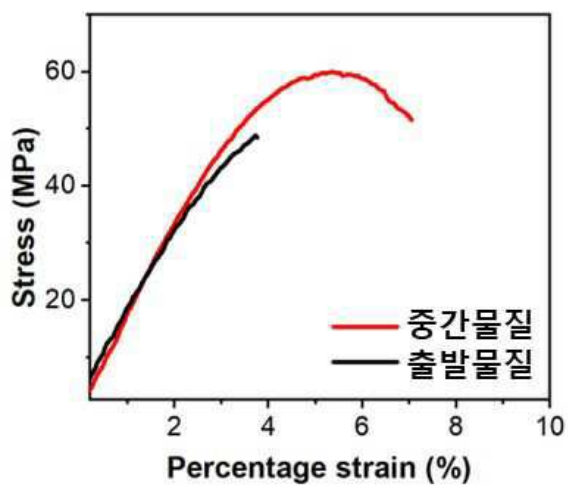
도면8



도면9



도면10



도면11

