



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0170922
(43) 공개일자 2024년12월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) C08G 61/10 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/8668 (2013.01)
C08G 61/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7034007
(22) 출원일자(국제) 2023년02월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/004243
(87) 국제공개번호 WO 2023/188848
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-058315 2022년03월31일 일본(JP)
JP-P-2022-126985 2022년08월09일 일본(JP)
- (71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1고
- (72) 발명자
겐미자키 유타
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 가부시키가이샤 재료과학 연구소 내
나카자와 다이치
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 가부시키가이샤 재료과학 연구소 내
- (74) 대리인
(유)한양특허법인

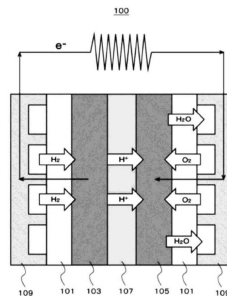
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 설폰산기를 갖는 고분자 화합물, 당해 화합물을 포함하는 촉매 조성물 및 고체 고분자형 연료 전지

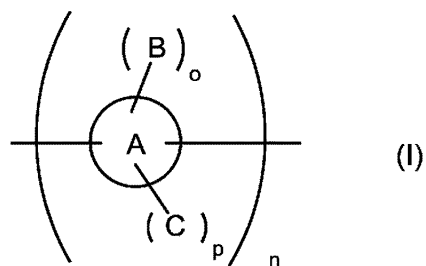
(57) 요약

하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과, 촉매와, 촉매 담체를 포함하는, 촉매 조성물 및 하기 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물.



(상기 일반식 (I)에 있어서, n 은 1~2이며, o 는 1~3이며, p 는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고, B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고, 환 A에 있어서의 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.)

(52) CPC특허분류

H01M 4/8807 (2013.01)

H01M 4/881 (2013.01)

H01M 4/8828 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

H01M 8/1018 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

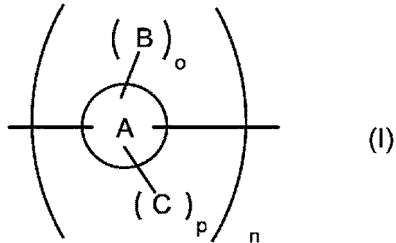
Y02E 60/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과, 촉매와, 촉매 담체를 포함하는, 촉매 조성물.



(상기 일반식 (I)에 있어서, n은 1~2이며, o는 1~3이며, p는 0~3이며, o+p≤4이고,

환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,

B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,

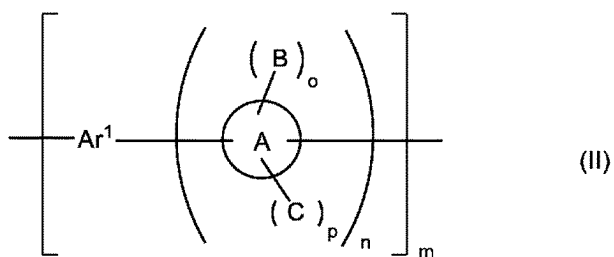
B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,

환 A에 있어서의, 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물이, 일반식 (II)로 표시되는 화합물인, 촉매 조성물.

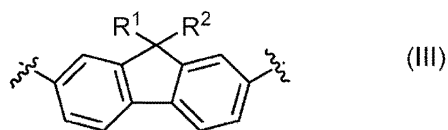


(상기 일반식 (II)에 있어서, Ar¹은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소 원자수 6~40의 방향족기이며, m은 3 이상이다. 또한, 환 A, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.)

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 일반식 (II)에 있어서, Ar^1 이 하기 일반식 (III)으로 표시되는 구조인, 촉매 조성물.

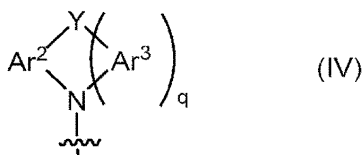


(상기 일반식 (III)에 있어서, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이며, R^1 및 R^2 는, 서로 합쳐져 환을 형성하고 있어도 된다.)

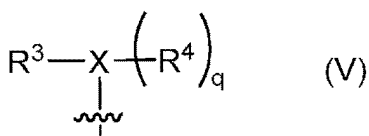
청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (I)에 있어서, B 및 C로 표시되는 구조가, 각각 독립적으로, 하기 일반식 (IV) 또는 (V)로 표시되며, 일반식 (IV) 또는 (V)에 포함되는 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 또한 일반식 (IV) 또는 (V)가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조인, 촉매 조성물.



(상기 일반식 (IV) 중, Ar^2 및 Ar^3 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, Y는 단결합, $-CH_2-$ 또는 카르보닐이며, q는 0 또는 1이며, q가 0일 때, Y와 N의 편말단은 연결되어 있다.)



(상기 일반식 (V) 중, q는 0 또는 1이며, X는 헤테로 원자, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 된다.)

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 중의, B 및 C의 환 및 기가 치환기를 갖는 경우, 그 치환기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인, 촉매 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (I)에 있어서, 헤테로 원자가 황 원자 또는 질소 원자인, 촉매 조성물.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 일반식 (I)에 있어서의 B가, 상기 일반식 (IV)로 표시되는 구조이거나, 또는 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R^3 이 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 혹은 나프틸기이며, R^4 가 치환기를 갖고 있어도 되는, 알

킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 혹은 나프틸기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조이며, B가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조이고,

상기 일반식 (I)에 있어서 p가 0이 아니며, 상기 일반식 (I)에 있어서의 C가, 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조인, 촉매 조성물.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

고체 고분자형 연료 전지용인, 촉매 조성물.

청구항 9

청구항 8에 기재된 촉매 조성물을 포함하는, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층.

청구항 10

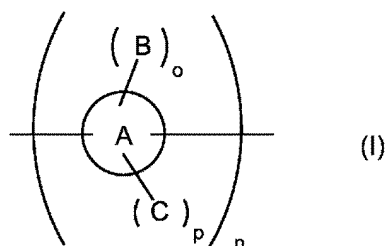
고체 전해질막, 가스 확산층 및 청구항 9의 촉매층을 갖는, 막전극 접합체.

청구항 11

청구항 10에 기재된 막전극 접합체를 갖는, 고체 고분자형 연료 전지.

청구항 12

하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는, 고분자 화합물.



(상기 일반식 (I)에 있어서, n은 1~2이며, o는 1~3이며, p는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고,

환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,

B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,

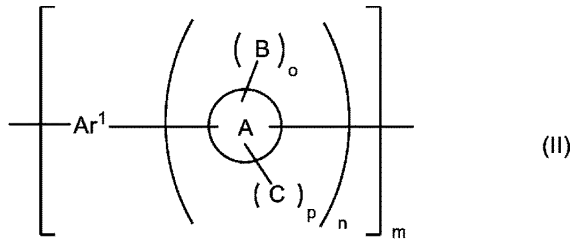
B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,

환 A에 있어서의, 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.)

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물이, 일반식 (II)로 표시되는 화합물인, 고분자 화합물.

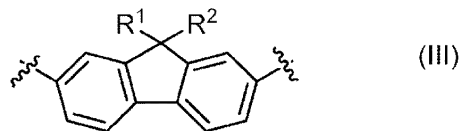


(상기 일반식 (II)에 있어서, Ar¹은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소 원자수 6~40의 방향족기이며, m는 3 이상이다. 또한, 환 A, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.)

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 일반식 (II)에 있어서, Ar¹이 하기 일반식 (III)으로 표시되는 구조인, 고분자 화합물.



(상기 일반식 (III)에 있어서, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이며, R¹ 및 R²는, 서로 합쳐져 환을 형성하고 있어도 된다.)

청구항 15

청구항 12에 있어서,

고체 고분자형 연료 전지의 애노드 촉매층 및/또는 캐소드 촉매층의 전해질로서 이용되는, 고분자 화합물.

청구항 16

청구항 14 또는 청구항 15에 기재된 화합물을 포함하는, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 설폰산기를 갖는 고분자 화합물, 당해 화합물을 포함하는 촉매 조성물 및 당해 화합물을 이용한 고체 고분자형 연료 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 고분자형 연료 전지(PEFC)는, 애노드 촉매층, 캐소드 촉매층 및 양 촉매층 사이에 끼인 고체 전해질막을 갖는다.

[0003] 고체 전해질막에 이용되는 전해질에는, 프로톤 전도성, 가스 배리어성, 전자 절연성 및 내구성이 요구된다. 이와 같은 특성을 충족시키는 전해질로서 불소계 이오노머가 이용되고 있다.

[0004] 고체 전해질막 및 촉매층에 이용되는 전해질로서, 방향족을 골격에 갖고, 골격에 설폰산기를 도입한 탄화수소계 이오노머가 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조).

[0005] 고체 전해질막에 이용되는 조성물로서, 설폰산기를 갖는 불소화 폴리머 및 이 불소화 폴리머의 설폰산기와 반응

가능한 관능기를 갖는 불소화 방향족 화합물을 포함하는 조성물이 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 미국 특허 공보 7301002호
(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2015-95424호 공보
(특허문헌 0003) 일본국 특허공표 2014-522437호 공보

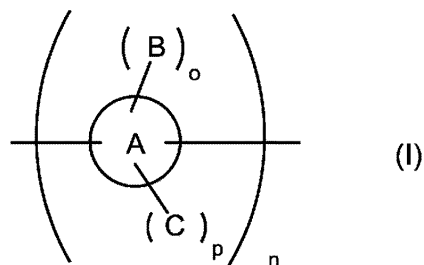
발명의 내용

해결하려는 과제

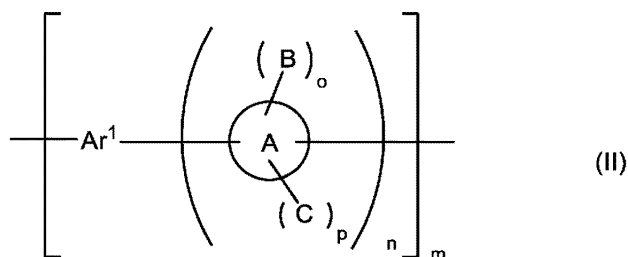
- [0007] 이와 같은 상황 하, 종래의 불소계 이오노머보다 발전(發電) 특성이 뛰어난, 설폰산기를 도입한 탄화수소계 이오노머의 개발이 요망되고 있다.
- [0008] 본 발명의 제1 양태는, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층에 이용된 경우에 고체 고분자형 연료 전지가 양호한 발전 특성을 발휘하는 촉매 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0009] 본 발명의 제2 양태는, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층에 있어서의 전해질로서 이용된 경우에 고체 고분자형 연료 전지가 양호한 발전 특성을 발휘하는 화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은, 예를 들면 이하의 [1]~[12]이다.
- [0011] [1] 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과, 촉매와, 촉매 담체를 포함하는, 촉매 조성물.



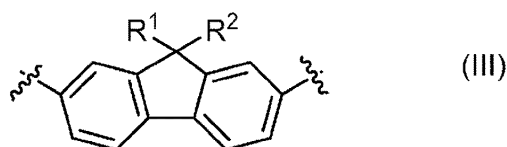
- [0012]
- [0013] (상기 일반식 (I)에 있어서, n 은 1~2이며, o 는 1~3이며, p 는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고,
- [0014] 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,
- [0015] B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,
- [0016] B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,
- [0017] 환 A에 있어서의 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)
- [0018] [2] 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물이, 일반식 (II)로 표시되는 화합물인, [1]의 촉매 조성물.



[0019]

[0020] (상기 일반식 (II)에 있어서, Ar^1 은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소 원자수 6~40의 방향족기이며, m 은 3 이상이다. 또한, 환 A, B, C, n , o 및 p 는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.)

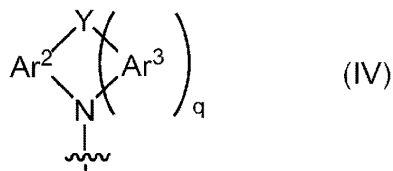
[0021] [3] 상기 일반식 (II)에 있어서, Ar^1 이 하기 일반식 (III)으로 표시되는 구조인, [2]의 촉매 조성물.



[0022]

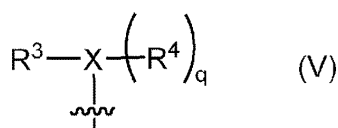
[0023] (상기 일반식 (III)에 있어서, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이며, R^1 및 R^2 는, 서로 합쳐져 환을 형성하고 있어도 된다.)

[0024] [4] 상기 일반식 (I)에 있어서, B 및 C로 표시되는 구조가, 각각 독립적으로, 하기 일반식 (IV) 또는 (V)로 표시되며, 일반식 (IV) 또는 (V)에 포함되는 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 또한 일반식 (IV) 또는 (V)가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 촉매 조성물.



[0025]

[0026] (상기 일반식 (IV) 중, Ar^2 및 Ar^3 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, Y는 단결합, $-\text{CH}_2-$ 또는 카르보닐이며, q 는 0 또는 1이며, q 가 0일 때, Y와 N의 편말단은 연결되어 있다.)



[0027]

[0028] (상기 일반식 (V) 중, q 는 0 또는 1이며, X는 헤테로 원자, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 된다.)

[0029] [5] 상기 일반식 (I) 중의, B 및 C의 환 및 기가 치환기를 갖는 경우, 그 치환기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나의 촉매 조성물.

[0030] [6] 상기 일반식 (I)에 있어서, 헤테로 원자가 황 원자 또는 질소 원자인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나의 촉매 조성물.

[0031] [7] 상기 일반식 (I)에 있어서의 B가 상기 일반식 (IV)로 표시되는 구조이거나, 또는 상기 일반식 (V)로 표시되

는 구조 중에서, R^3 이 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 혹은 나프틸기이며, R^4 가 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 혹은 나프틸기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조이며, B가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조이고,

[0032] 상기 일반식 (I)에 있어서 p가 0이 아니며, 상기 일반식 (I)에 있어서의 C가 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조인, [4] 내지 [6] 중 어느 하나의 측매 조성물.

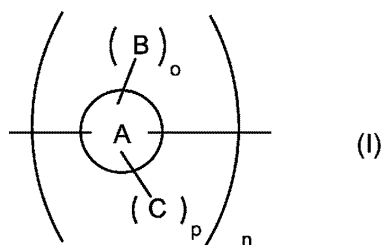
[0033] [8] 고체 고분자형 연료 전지용인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나의 측매 조성물.

[0034] [9] [8]의 측매 조성물을 포함하는, 고체 고분자형 연료 전지의 측매층.

[0035] [10] 고체 전해질막, 가스 확산층 및 [9]의 측매층을 갖는, 막전극 접합체.

[0036] [11] [10]의 막전극 접합체를 갖는, 고체 고분자형 연료 전지.

[0037] [12] 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는, 고분자 화합물.



[0038]

(상기 일반식 (I)에 있어서, n은 1~2이며, o는 1~3이며, p는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고,

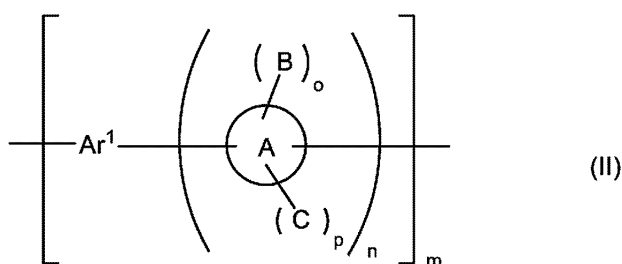
[0040] 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,

[0041] B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,

[0042] B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,

[0043] 환 A에 있어서의 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.)

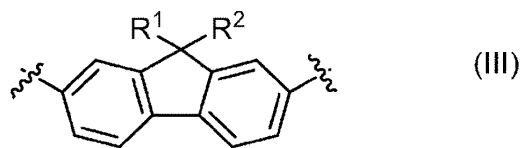
[0044] [13] 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물이, 일반식 (II)로 표시되는 화합물인, [12]의 고분자 화합물.



[0045]

[0046] (상기 일반식 (II)에 있어서, Ar^1 은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소 원자수 6~40의 방향족기이며, m은 3 이상이다. 또한, 환 A, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.)

[0047] [14] 상기 일반식 (II)에 있어서, Ar^1 이 하기 일반식 (III)으로 표시되는 구조인, [13]의 고분자 화합물.



[0048]

[0049] (상기 일반식 (III)에 있어서, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이며, R^1 및 R^2 는, 서로 합쳐져 환을 형성하고 있어도 된다.)

[0050] [15] 고체 고분자형 연료 전지의 애노드 촉매층 및/또는 캐소드 촉매층의 전해질로서 이용되는, [14]의 고분자 화합물.

[0051] [16] [14] 또는 [15]의 화합물을 포함하는, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 제1 양태의 촉매 조성물은, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층에 이용된 경우에 고체 고분자형 연료 전지가 양호한 발전 특성을 발휘한다.

[0053] 본 발명의 제2 양태의 화합물은, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층에 있어서의 전해질로서 이용된 경우에 고체 고분자형 연료 전지가 양호한 발전 특성을 발휘한다.

도면의 간단한 설명

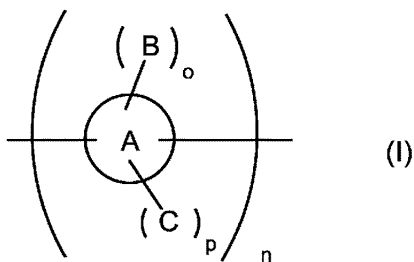
[0054] 도 1은, 고체 고분자형 연료 전지의 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 본 명세서에 있어서, 이오노머란, 프로톤 전도 기능을 갖는 폴리머 재료를 말한다.

[0056] <<본 발명의 제1 양태>>

[0057] 본 발명의 제1 양태는, 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과, 촉매와, 촉매 담체를 포함하는 촉매 조성물이다.



[0058]

[0059] (상기 일반식 (I)에 있어서, n 은 1~2이며, o 는 1~3이며, p 는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고,

[0060] 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,

[0061] B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,

[0062] B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,

[0063] 환 A에 있어서의 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)

[0064] 제1 양태의 촉매 조성물은, 고체 고분자형 연료 전지 촉매층에 적합하게 사용된다.

[0065] [고체 고분자형 연료 전지]

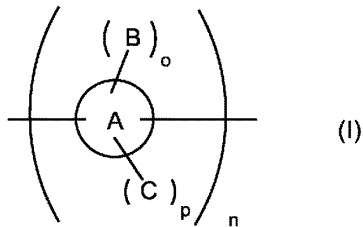
[0066] 도 1은, 고체 고분자형 연료 전지(이하, 「연료 전지」라고도 한다)의 구성을 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0067] 고체 고분자형 연료 전지(100)는, 애노드 촉매층(103), 캐소드 촉매층(105) 및 양 촉매층 사이에 끼인 고체 전해질막(107)을 가지며, 각 촉매층은 외측에 가스 확산층(Gas Diffusion Layer, 이하 「GDL」이라고도 한다.)(101)을 갖는다. 이 구성을 막전극 집합체(Membrane Electrode Assembly, 이하 「MEA」라고도 한다)라고 한다. 고체 고분자형 연료 전지는, 통상, 이 막전극 집합체(MEA)가 세퍼레이터(109) 사이에 끼어 있다.

[0068] 촉매 담체에 담지된 촉매를 전극 촉매라고 한다. 본 명세서에서는, 애노드 촉매층(103) 및/또는 캐소드 촉매층(105)을, 촉매층으로 줄여서 부르는 경우가 있다.

[0069] 연료 전지의 애노드 촉매층(103) 및 캐소드 촉매층(105) 중 적어도 한쪽은, 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과, 촉매와, 촉매 담체를 포함하는 촉매 조성물을 포함하며, 고전류 구동 시에 있어서의 산소 가스 확산성의 저하에 기인하는 과전압 상승 억제의 관점에서 적어도 캐소드 촉매층(105)은, 제1 양태의 촉매 조성물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0070] 촉매 조성물은, 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물을 포함한다. 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 전해질로서 사용된다.



[0071]

[0072] (상기 일반식 (I)에 있어서, n 은 1~2이며, o 는 1~3이며, p 는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고,

[0073] 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,

[0074] B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,

[0075] B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,

[0076] 환 A에 있어서의, 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.)

[0077] 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 실시예에 기재된 겔 퍼미에이션 크로마토그래피의 방법으로 측정한 중량 평균 분자량이 8,000~500,000인 것이 바람직하고, 20,000~200,000인 것이 보다 바람직하고, 20,000~120,000인 것이 더욱 바람직하다.

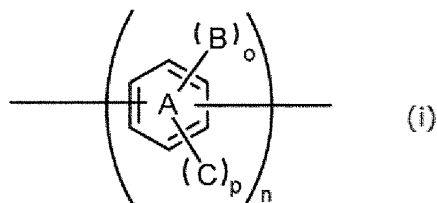
[0078] 일반식 (I)에 있어서, n 은 1~2이며, 2가 바람직하다.

[0079] 일반식 (I)에 있어서, o 는 1~3이며, p 는 0~3이다. 또, $o+p \leq 4$ 이며, $o+p=4$ 가 보다 바람직하다.

[0080] 또한, 고분자 화합물은, 중합도가 특정의 범위에 있는 고분자 화합물의 혼합물인 점에서, n , o , p 는, 중합도가 상이한 혼합물인 고분자 화합물의 평균값이다.

[0081] 일반식 (I)에 있어서, 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, 바람직하게는 벤젠환이다.

[0082] 환 A가 벤젠환인 경우, 일반식 (I)은, 하기 일반식 (i)로 표시된다.



[0083]

[0084] (상기 일반식 (i)에 있어서, 환 A의 탄소, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.)

[0085] 일반식 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과 동일하다.

[0086] 일반식 (I) 및 (i)에 있어서, B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이, 단독의 헤테로 원자를 개재하며, 바람직하게는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 개재하고, 보다 바람직하게는 -O-, -S- 및 -N-으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 개재하여, 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이다. 「단독의 헤테로 원자를 개재하며」란, 1개의 헤테로 원자로 이루어지는 링커를 개재한다는 의미이며, -SO₂-와 같은 2개 이상의 헤테로 원자로 이루어지는 링커를 개재하는 경우를 포함하지 않는다.

[0087] 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종은, 직접, 헤테로 원자에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 여기서, 직접이란, 예를 들면 방향족기와 원자 사이에 탄화수소쇄 등을 포함하지 않는 것을 의미한다.

[0088] B 및 C는, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 알킬기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 탄소수 1~16의 시클로알킬기, 페닐기 및 나프틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하며, 벤젠환, 나프탈렌환 및 에테르 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 복소환인 것이 바람직하다.

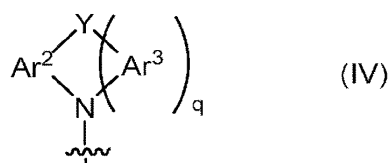
[0089] B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는다.

[0090] B 및 C에 있어서의 헤테로 원자는, 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자인 것이 바람직하고, 황 원자 또는 질소 원자인 것이 보다 바람직하고, 질소 원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0091] B 및 C에 있어서의 바람직한 양태의 -O-, -S- 및 -N-으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종은, -S-, -N-이 바람직하고, -S-가 보다 바람직하다.

[0092] B 및 C의 환 및 기가 치환기를 갖는 경우, 그 치환기는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.

[0093] 일반식 (I) 및 (i)에 있어서, B 및 C로 표시되는 구조는, 각각 독립적으로, 하기 일반식 (IV) 또는 (V)로 표시되며, 일반식 (IV) 또는 (V)에 포함되는 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 또한 일반식 (IV) 또는 (V)가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조인 것이 바람직하다.

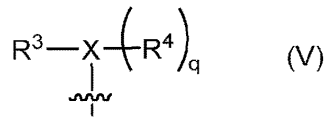


[0094]

[0095] 상기 일반식 (IV) 중, Ar² 및 Ar³은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, Y는 단결합, -CH₂- 또는 카르보닐이며, q는 0 또는 1이며, q가 0일 때, Y와 N(질소 원자)의 편 말단은 연결되어 있다.

[0096] 치환기는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수

1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.



[0097]

[0098]

상기 일반식 (V) 중, q는 0 또는 1이다.

[0099]

X는 헤테로 원자, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이며, 바람직하게는, 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~16의 알킬기, 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~16의 에테르 결합을 갖는 알킬기, 탄소수 1~16의 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이다.

[0100]

R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 된다.

[0101]

치환기는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.

[0102]

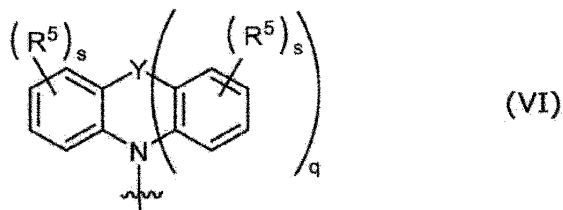
상기 일반식 (IV)에 있어서, Y는 단결합인 것이 바람직하다.

[0103]

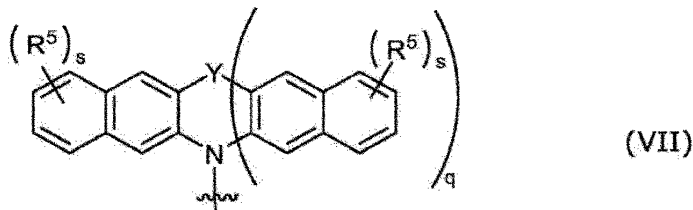
상기 일반식 (V)에 있어서, X는 황 원자 또는 질소 원자인 것이 바람직하다.

[0104]

일반식 (IV)로 표시되는 구조로서는, 하기 일반식 (VI) 또는 (VII)로 표시되는 구조이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설포산기를 갖는 구조를 들 수 있다.



[0105]



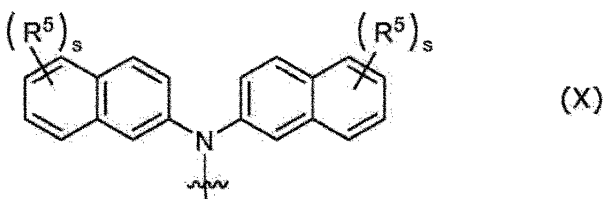
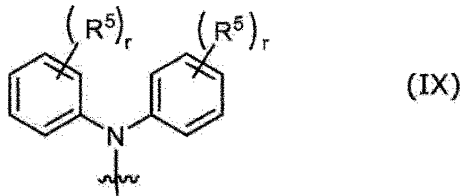
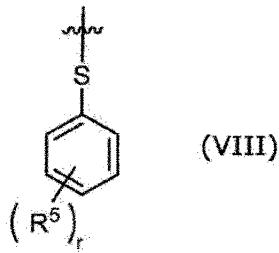
[0106]

[0107]

일반식 (VI) 및 (VII) 중, Y는 단결합, $-\text{CH}_2-$ 또는 카르보닐이며, q는 0 또는 1이며, q가 0일 때, Y와 N(질소 원자)의 편말단은 연결되어 있으며, s는 1~6의 정수이며, R^5 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다. Y는 단결합인 것이 바람직하다.

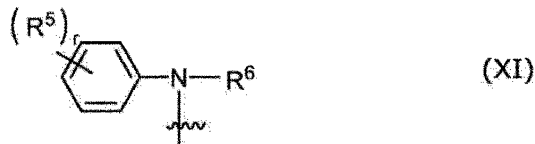
[0108]

일반식 (V)로 표시되는 구조이며, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 페닐기 또는 나프틸기인 구조로서는, 하기 일반식 (VIII)~(X)으로 표시되는 구조이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설포산기를 갖는 구조를 들 수 있다. 일반식 (VIII)은, X가 황 원자이며, q=0의 예이다. 일반식 (IX) 및 (X)은, X가 질소 원자이며, q=1의 예이다.



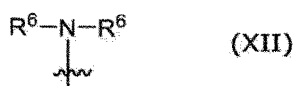
일반식 (VIII)~(X) 중, r 은 1~5의 정수, s 는 1~6의 정수이며, R^5 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다.

일반식 (V)로 표시되는 구조이며, R^3 이 치환기를 갖고 있어도 되는, 페닐기 또는 나프틸기이며, R^4 가 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기인 구조로서는, 하기 일반식 (XI)로 표시되는 구조이며, 그 방향환이 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조를 들 수 있다.

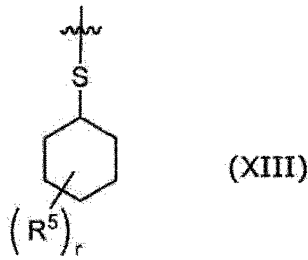


일반식 (XI) 중, r 은 1~5의 정수, R^5 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이며, R^6 은, 치환기 R^5 를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 알킬기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 탄소수 1~16의 시클로알킬기이다.

일반식 (V)로 표시되는 구조이며, R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조로서는, 하기 일반식 (XII)~(XIV)로 표시되는 구조를 들 수 있다. 하기 일반식 (XIV)는, 일반식 (V)에 있어서의 R^3 및 R^4 가 에테르 결합을 갖는 알킬기이며, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있는 구조이다.



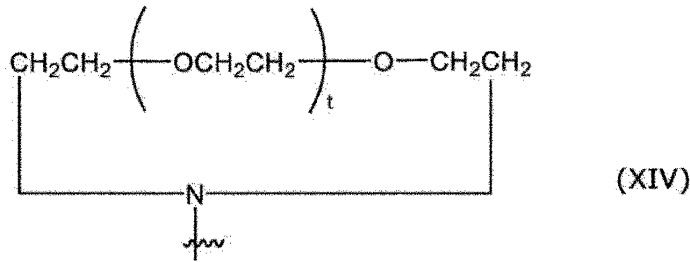
일반식 (XII) 중, R^6 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 및 탄소수 1~3의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~12의 알킬기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~12의 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 탄소수 1~12의 시클로알킬기이다.



[0119]

[0120]

일반식 (XIII) 중, r 은 1~5의 정수, R^5 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다.



[0121]

[0122]

일반식 (XIV) 중, t 는 1~6의 정수이다.

[0123]

B와 C는 동일해도 되지만, 상이한 것이 바람직하다.

[0124]

B와 C가 동일한 경우는, 상기 일반식 (VI), (VIII) 및 (IX)의 구조이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조가 바람직하다.

[0125]

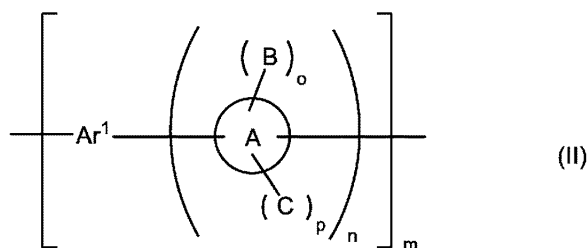
또, B와 C가 상이해도, 상기 일반식 (VI)~(XIV)의 구조는 동일하며, 설폰산기 이외의 치환기만이 상이한 조합이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조도 바람직하다.

[0126]

B와 C가 상이한 경우는, 일반식 (I) 및 (i)에 있어서, p 는 0이 아니며, B는, 상기 일반식 (IV)로 표시되는 구조이거나, 또는 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R^3 이 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 혹은 나프틸기이며, R^4 가 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 혹은 나프틸기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조이며, B가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조이고, 또한 C는, 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조인 것이 바람직하고, B는, 상기 일반식 (VI)~(XI)로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조이고, 또한 C는, 상기 일반식 (XII)~(XIV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 구조로 함으로써, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물에 도입되는 설폰산기의 양을 조정할 수 있다.

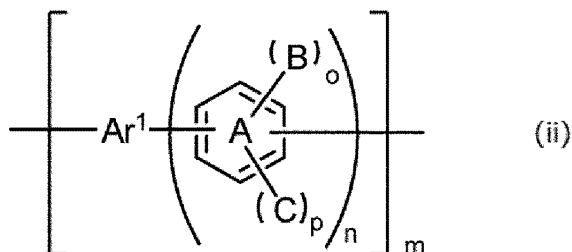
[0127]

일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 일반식 (II)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0128]

[0129] 일반식 (II)로 표시되는 화합물은, 이하의 일반식 (ii)로 표시되는 화합물인 것이 보다 바람직하다.



[0130]

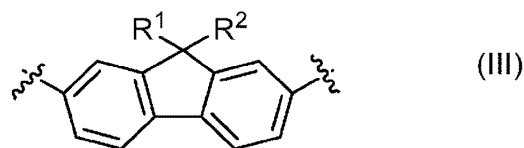
[0131] 일반식 (II)에 있어서, 환 A, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다. 일반식 (ii)에 있어서, 환 A의 탄소, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.

[0132] 일반식 (II) 및 (ii)에 있어서, m은 3 이상이며, 3~100이 바람직하고, 15~60이 보다 바람직하다.

[0133] 일반식 (II) 및 (ii)에 있어서, Ar¹은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소 원자수 6~40의 방향족기이다. 또한, 탄소 원자수에는, 치환기의 탄소 원자수도 포함한다. 방향족기로서는, 벤젠, 나프탈렌, 아세틸렌, 비페닐, 인다센, 비페닐렌, 아세나프틸렌, 아세나프텐, 플루오렌, 페날렌, 페난트렌, 테트라린 및 안트라센 등이 2개가 된 기를 들 수 있다. 치환기로서는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 하기 일반식 (III)에 있어서의 R¹, R²와 동일한 것을 들 수 있다.

[0134] Ar¹은, 일반식 (I)로 표시되는 구조와는 상이하다.

[0135] 일반식 (II) 및 (ii)에 있어서, Ar¹이 하기 일반식 (III)으로 표시되는 구조인 것이 바람직하다.



[0136]

[0137] 일반식 (III)에 있어서, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이며, 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 4~12의 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이고, 보다 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 5~11의 알킬기, 탄소수 4~6의 시클로알킬기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 5~9의 알킬기이다. R¹ 및 R²는, 서로 합쳐져 환을 형성하고 있어도 된다.

[0138] 치환기로서는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 및/또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.

[0139] 일반식 (I) 및 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 이온 교환 용량(IEC (mmol/g))은 0.1~6이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하고, 1.5~4가 더욱 바람직하다. 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 설포산기의 수는, 이온 교환 용량이 상기 범위가 되는 수인 것이 바람직하다.

[0140] 일반식 (I) 및 (i)의 환 A에 있어서는, 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. 여기서, 주쇄란, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 주쇄이다.

[0141] 할로젠 원자로서는, 불소 원자가 바람직하다.

[0142] 환 A에 있어서의 할로젠 원자의 치환수는, 1개의 환 A당 0~5가 바람직하고, 0~3이 보다 바람직하다.

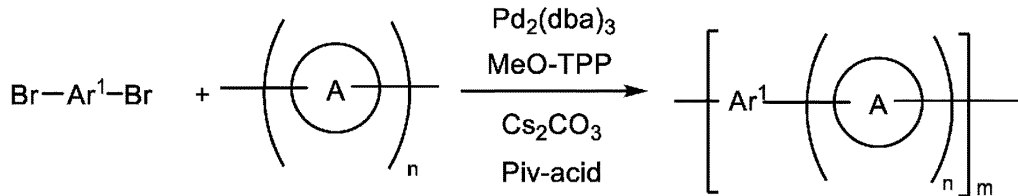
[0143] [일반식 (I) 및 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 제조 방법]

[0144] 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 예를 들면, 비특허문헌 Macromolecules 2013, 46, 370-

374를 참조하여, 이하의 제조 방법으로 제조할 수 있다.

[0145] 또한, 하기 (식 1) 및 (식 2)에 있어서, 환 A는, 일반식 (I)의 정의와 동일하고, n, o, p는, 일반식 (I)의 정의와 동일하고, Ar¹ 및 m은, 일반식 (II)의 정의와 동일하고, B' 및 C'는 설폰산기를 갖지 않는 점 이외에는, 일반식 (I)의 B 및 C의 정의와 동일하다.

(식 1)



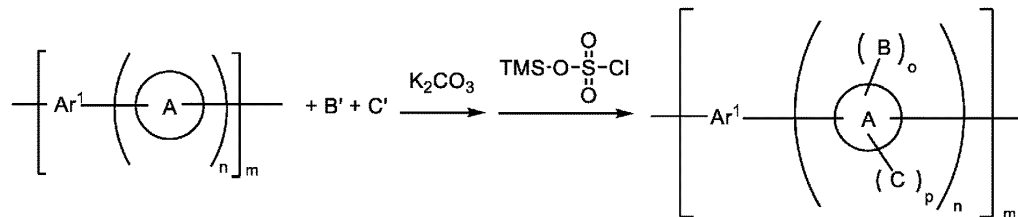
[0146]

[0147] 먼저 (식 1)로 표시되는 바와 같이, Ar¹의 브로모화물과 환 A가 되는 화합물을, 예를 들면 시클로펜틸메틸에테르와 같은 용매 하에서, 예를 들면 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)과 같은 금속 촉매, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀, 탄산세슘 및 피발산의 존재 하 반응시킨다.

[0148]

반응 온도는, 통상 100~110℃이다. 본 반응에 이용하는 용매는, 원료를 용해할 수 있으면 되며, 시클로펜틸메틸에테르 이외에, 디메틸아세트아미드, 톨루엔 등을 이용할 수 있다. 금속 촉매로서는, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 이외에, 팔라듐(II)아세트산, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(클로로포름 부가물), 클로로[(트리-tert-부틸포스핀)-2-(2-아미노비페닐)]팔라듐(II), trans-디(μ-아세타토)비스[o-디-o-톨릴포스피노벤질디팔라듐(II)]을 이용할 수 있다.

(식 2)



[0149]

[0150] 다음으로, 예를 들면, 비특허문헌 Macromolecules 2021, 54, 725-735를 참조하여, (식 2)로 표시되는 바와 같이, (식 1)에서 얻어진 화합물과 B' 및 C'를, N,N-디메틸포름아미드 용매 하, 탄산칼륨 등의 염기 존재 하에서 반응시키고, (식 1)에서 얻어진 화합물의 환 A에 B' 및 C'를 도입한다. 여기서, B' 및 C'의 도입 비율은, B' 및 C'의 첨가량으로 제어할 수 있다. 반응 온도는, 통상 110~130℃이다. 염기는, 탄산칼륨 이외에, 수소화나트륨, tert-부톡시드칼륨이나, 디아자비시클로운데센을 이용할 수 있다.

[0151]

마지막으로 이와 같이 하여 얻어진 화합물에 디클로로메탄 용매 하에서, 설폰화제를 반응시켜, B' 및 C'가 갖는 방향환 중 적어도 하나에 적어도 하나의 설폰산기를 도입하여, B 및 C로 한다. 주쇄를 구성하는 Ar¹(상기의 플루오렌 골격을 갖는 유닛)보다 입체 장애가 작은 B' 및 C'가 갖는 방향환 중 어느 하나의 위치에 설폰산기가 선택적으로 도입된다. 반응 온도는, 통상 25~35℃이다. 설폰화제로서는, 트리메틸실릴클로로설포네이트, 염화설폰산, 발연 황산, 황산 등을 들 수 있다.

[0152]

[촉매]

[0153]

애노드 촉매층(103) 및 캐소드 촉매층(105)에 이용되는 촉매로서는, 특별히 제한없이 공지의 금속 촉매 및 공지의 비금속 촉매를 사용할 수 있다. 금속 촉매로서는, 예를 들면, 백금, 금, 은, 루테튬, 이리듐, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 텅스텐, 납, 철, 크롬, 코발트, 니켈, 망간, 바나듐, 몰리브덴, 갈륨, 알루미늄 등의 금속, 이들의 합금, 및 이들의 코어 셸 등을 들 수 있다. 비금속 촉매로서는, 예를 들면 카본 알로이 촉매 등을 들 수 있다.

[0154]

카본 알로이 촉매는 유기 재료와 금속을 포함하는 원료를 가열하여, 탄소화함으로써 얻어지는 탄소 재료이며, 촉매 활성을 나타내는 것이 알려져 있다. 유기 재료로서는, 특별히 제한없이 탄소화가 가능하면 되는데, 예를

들면 멜라민 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다. 금속으로서는, 특별히 제한없이 공지의 금속을 사용할 수 있는데, 예를 들면 철, 코발트, 티탄 등을 들 수 있다.

[0155]

[촉매 담체]

[0156]

촉매 담체로서는, 예를 들면 채널 블랙, 파네스 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 다양한 탄소 원자를 포함하는 재료를 탄화하고 부활(賦活) 처리한 활성탄, 코크스, 천연 흑연, 인조 흑연, 그래파이트화 카본 등의 탄소 재료를 들 수 있으며, 비표면적이 높고 전자 전도성이 뛰어난 점에서, 카본 블랙이 바람직하다.

[0157]

전해질로서는, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물이 이용된다. 전해질은, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물을 단독으로 이용해도 되고, 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물에, 임의로, 다른 전해질, 예를 들면, Nafion(등록상표, DuPont 주식회사 제조), Aquivion(등록상표, Solvay 주식회사 제조), FLEMION(등록상표, AGC Inc. 제조), Aciplex(등록상표, Asahi Kasei Corp. 제조) 등의 불소계 설폰산 폴리머, 탄화수소계 설폰산 폴리머, 및 부분 불소 도입형 탄화수소계 설폰산 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 조합해도 된다.

[0158]

애노드 촉매층(103) 및 캐소드 촉매층(105)의 제작 방법에 대하여 설명한다. 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물, 촉매 및 촉매 담체를 포함하는 촉매 조성물을 촉매 잉크로서 조제한 후, 그 촉매 잉크를 목적의 기재 상에 도포하고 건조시켜 촉매층을 제작한다. 촉매 조성물은, 전해질로서, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물 외에, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물 이외의 전해질을 포함하고 있어도 된다.

[0159]

목적의 기재로서는, 예를 들면, 고분자 전해질막, GDL, 불소 수지로 이루어지는 시트 등을 들 수 있으며, 공지의 제조 방법에 의해 촉매층을 제작할 수 있다. 불소 수지로 이루어지는 시트에 촉매 잉크를 도포한 경우에는, 도포한 촉매층을 고분자 전해질막에 전사한다. 불소 수지로 이루어지는 시트로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 이루어지는 시트가 일반적이다.

[0160]

상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 촉매 담체에 담지된 촉매를 적절한 두께로 피복할 수 있기 때문에, 촉매의 기능을 유지하면서, 기체의 확산성 및 프로톤 전도성이 양호하다. 촉매에 대한 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 사용량은, 0.1~10배가 바람직하다.

[0161]

촉매 잉크로서 이용되는 촉매 조성물은, 결합제 및 용제를 포함하고 있어도 된다.

[0162]

결합제는, 전극 촉매에 있어서의 전자 전도성의 저하를 억제하기 위하여 촉매 담체들을 결합시키는 성분으로서 이용할 수 있다. 결합제로서는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM), Nafion(등록상표, DuPont 주식회사 제조), Aquivion(등록상표, Solvay 주식회사 제조), FLEMION(등록상표, AGC Inc. 제조), Aciplex(등록상표, Asahi Kasei Corp. 제조) 등의 불소계 설폰산 폴리머 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0163]

용제로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 펜탄올, 디메틸설폭시드, N,N-디메틸포름아미드 등의 극성 용매를 들 수 있다. 상기 용제로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올 및 이소부틸알코올이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0164]

촉매 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 목적에 따라 적절히 조정되지만, 촉매 조성물에서, 용제의 중량을 제외한 고형분의 100질량% 중, 촉매는, 10~60질량%가 바람직하고, 30~50질량%가 보다 바람직하며, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물을 포함하는 전해질은, 5~50질량%가 바람직하고, 10~30질량%가 보다 바람직하며, 촉매 담체는, 20~75질량%가 바람직하고, 30~50질량%가 보다 바람직하며, 결합제는, 0~5질량%가 바람직하고, 0~3질량%가 보다 바람직하다. 전해질로서도, 결합제로서도 예로 들고 있는 성분은, 상기 배합량에서는, 전해질에 포함한다.

[0165]

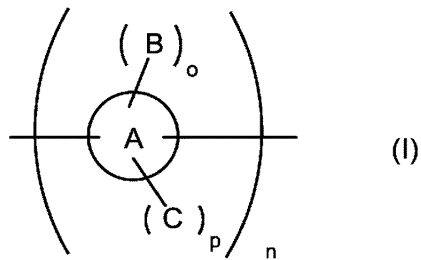
촉매 조성물에서 사용하는 용제는, 촉매 조성물의 100질량%당, 50~99질량%가 바람직하고, 80~99질량%가 보다 바람직하다.

[0166]

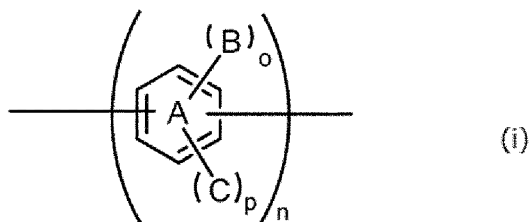
고체 전해질막(107)의 재료로서는, 상기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물, Nafion(등록상표, DuPont 주식회사 제조), Aquivion(등록상표, Solvay 주식회사 제조), FLEMION(등록상표, AGC Inc. 제조), Aciplex(등록상표, Asahi Kasei Corp. 제조) 등의 불소계 설폰산 폴리머, 탄화수소계 설폰산 폴리머, 부분 불소 도입형 탄화수소계 설폰산 폴리머 등을 들 수 있으며, 프로톤 전도성의 관점에서는, 상기 일반식 (I)로 표시되

는 화합물을 들 수 있다.

- [0167] 고체 전해질막(107)의 막두께로서는, 도전성, 내구성, 가스의 크로스 리크의 관점에서 10~100 μm 가 바람직하고, 20~60 μm 가 보다 바람직하다.
- [0168] 가스 확산층(101)으로서, 특별히 제한은 없지만, 도전성을 갖는 다공질 재료가 적합하게 이용되고 있으며, 이와 같은 재료로서는, 예를 들면 탄소성의 종이 및 부직포, 펄트, 부직포 등을 들 수 있다.
- [0169] <<본 발명의 제2 양태>>
- [0170] 본 발명의 제2 양태는, 하기 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물이다.



- [0171]
- [0172] (상기 일반식 (I)에 있어서, n은 1~2이며, o는 1~3이며, p는 0~3이며, $o+p \leq 4$ 이고,
- [0173] 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이고,
- [0174] B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이며, B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고,
- [0175] B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖고,
- [0176] 환 A에 있어서의, 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)
- [0177] 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 실시예에 기재된 겔 퍼미에이션 크로마토그래피의 방법으로 측정된 중량 평균 분자량이 8,000~500,000인 것이 바람직하고, 20,000~200,000인 것이 보다 바람직하고, 20,000~120,000인 것이 더욱 바람직하다.
- [0178] 일반식 (I)에 있어서, n은 1~2이며, 2가 바람직하다.
- [0179] 일반식 (I)에 있어서, o는 1~3이며, p는 0~3이다. 또, $o+p \leq 4$ 이며, $o+p=4$ 가 보다 바람직하다.
- [0180] 또한, 고분자 화합물은, 중합도가 특정의 범위에 있는 고분자 화합물의 혼합물인 점에서, n, o, p는, 중합도가 상이한 혼합물인 고분자 화합물의 평균값이다.
- [0181] 일반식 (I)에 있어서, 환 A는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, 바람직하게는 벤젠환이다.
- [0182] 환 A가 벤젠환인 경우, 일반식 (I)은, 하기 일반식 (i)로 표시된다.



- [0183]
- [0184] (상기 일반식 (i)에 있어서, 환 A의 탄소, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다.)
- [0185] 일반식 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물과 동일하다.

[0186] 일반식 (I) 및 (i)에 있어서, B 및 C는, 각각 독립적으로, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이, 단독의 헤테로 원자를 개재하며, 바람직하게는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 개재하고, 보다 바람직하게는 -O-, -S- 및 -N-으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 개재하여, 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하는 복소환이다. 「단독의 헤테로 원자를 개재하며」란, 1개의 헤테로 원자로 이루어지는 링커를 개재한다는 의미이며, -SO₂-와 같은 2개 이상의 헤테로 원자로 이루어지는 링커를 개재하는 경우를 포함하지 않는다.

[0187] 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종은, 직접, 헤테로 원자에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 여기서, 직접이란, 예를 들면 방향족기와 원자 사이에 탄화수소쇄 등을 포함하지 않는 것을 의미한다.

[0188] B 및 C는, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 알킬기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 탄소수 1~16의 시클로알킬기, 페닐기 및 나프틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 단독의 헤테로 원자를 개재하여 환 A에 결합하는 기, 또는, 환 중의 헤테로 원자가 환 A에 결합하며, 벤젠환, 나프탈렌환 및 에테르 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 복소환인 것이 바람직하다.

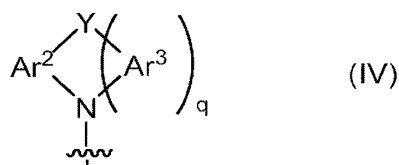
[0189] B 및 C의 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. B와 C는 동일해도 되고, 상이해도 되며, 적어도 한쪽이 방향환을 가지며, B 및 C가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는다.

[0190] B 및 C에 있어서의 헤테로 원자는, 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자인 것이 바람직하고, 황 원자 또는 질소 원자인 것이 보다 바람직하고, 질소 원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0191] B 및 C에 있어서의 바람직한 양태의 -O-, -S- 및 -N-으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종은, -S-, -N-이 바람직하고, -S-가 보다 바람직하다.

[0192] B 및 C의 환 및 기가 치환기를 갖는 경우, 그 치환기는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.

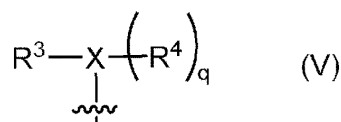
[0193] 일반식 (I) 및 (i)에 있어서, B 및 C로 표시되는 구조는, 각각 독립적으로, 하기 일반식 (IV) 또는 (V)로 표시되며, 일반식 (IV) 또는 (V)에 포함되는 환 및 기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 또한 일반식 (IV) 또는 (V)가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조인 것이 바람직하다.



[0194]

[0195] 상기 일반식 (IV) 중, Ar² 및 Ar³은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, Y는 단결합, -CH₂- 또는 카르보닐이며, q는 0 또는 1이며, q가 0일 때, Y와 N(질소 원자)의 편 말단은 연결되어 있다.

[0196] 치환기는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.



[0197]

[0198] 상기 일반식 (V) 중, q는 0 또는 1이다.

[0199] X는 헤테로 원자, R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이며, 바람직하게는, 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~16의 알킬기, 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~16의 에테르 결합을 갖는 알킬기, 탄소수 1~16의 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프

틸기이다.

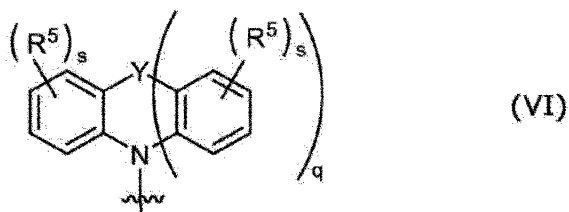
[0200] R^3 및 R^4 는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 된다.

[0201] 치환기는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.

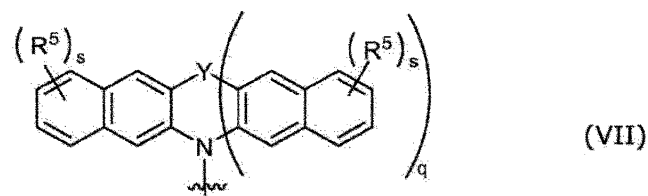
[0202] 상기 일반식 (IV)에 있어서, Y는 단결합인 것이 바람직하다.

[0203] 상기 일반식 (V)에 있어서, X는 황 원자 또는 질소 원자인 것이 바람직하다.

[0204] 일반식 (IV)로 표시되는 구조로서는, 하기 일반식 (VI) 또는 (VII)로 표시되는 구조이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설포산기를 갖는 구조를 들 수 있다.



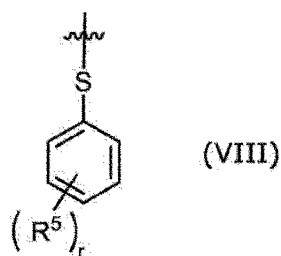
[0205]



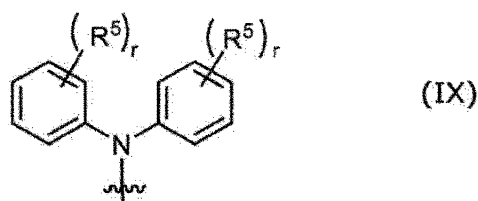
[0206]

[0207] 일반식 (VI) 및 (VII) 중, Y는 단결합, $-CH_2-$ 또는 카르보닐이며, q는 0 또는 1이며, q가 0일 때, Y와 N(질소 원자)의 편말단은 연결되어 있으며, s는 1~6의 정수이며, R^5 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다. Y는 단결합인 것이 바람직하다.

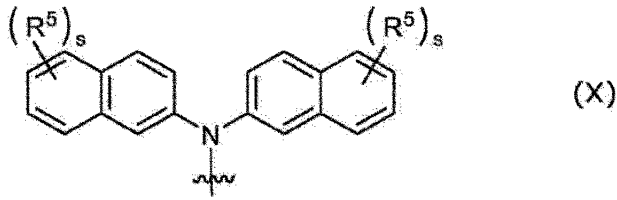
[0208] 일반식 (V)로 표시되는 구조이며, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 페닐기 또는 나프틸기인 구조로서는, 하기 일반식 (VIII)~(X)으로 표시되는 구조이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설포산기를 갖는 구조를 들 수 있다. 일반식 (VIII)은, X가 황 원자이며, q=0의 예이다. 일반식 (IX) 및 (X)은, X가 질소 원자이며, q=1의 예이다.



[0209]



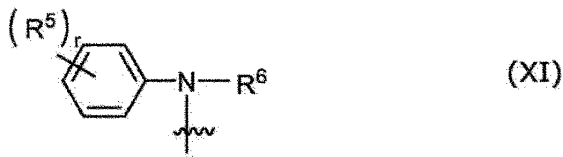
[0210]



[0211]

[0212] 일반식 (VIII)~(X) 중, r은 1~5의 정수, s는 1~6의 정수이며, R⁵는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다.

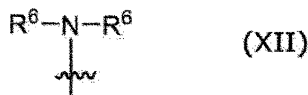
[0213] 일반식 (V)로 표시되는 구조이며, R³이 치환기를 갖고 있어도 되는, 페닐기 또는 나프틸기이며, R⁴가 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기인 구조로서는, 하기 일반식 (XI)로 표시되는 구조이며, 그 방향환이 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조를 들 수 있다.



[0214]

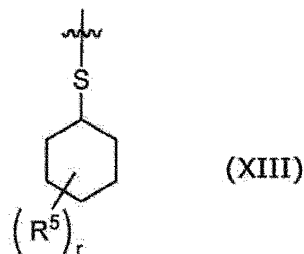
[0215] 일반식 (XI) 중, r은 1~5의 정수, R⁵는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이며, R⁶은, 치환기 R⁵를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 알킬기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~16의 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 탄소수 1~16의 시클로알킬기이다.

[0216] 일반식 (V)로 표시되는 구조이며, R³ 및 R⁴가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, R³ 및 R⁴는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조로서는, 하기 일반식 (XII)~(XIV)로 표시되는 구조를 들 수 있다. 하기 일반식 (XIV)는, 일반식 (V)에 있어서의 R³ 및 R⁴가 에테르 결합을 갖는 알킬기이며, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있는 구조이다.



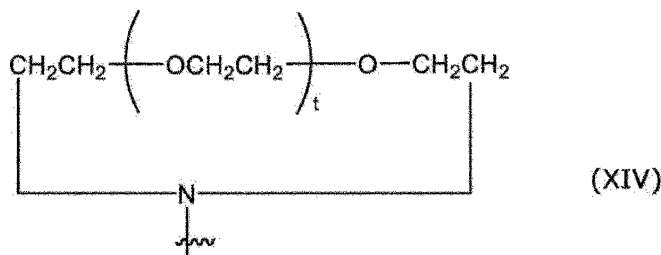
[0217]

[0218] 일반식 (XII) 중, R⁶은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 및 탄소수 1~3의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~12의 알킬기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~12의 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 탄소수 1~12의 시클로알킬기이다.



[0219]

[0220] 일반식 (XIII) 중, r은 1~5의 정수, R⁵는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다.



[0221]

[0222]

[0223]

[0224]

[0225]

[0226]

일반식 (XIV) 중, t는 1~6의 정수이다.

B와 C는 동일해도 되지만, 상이한 것이 바람직하다.

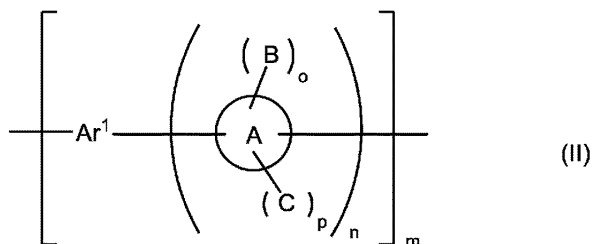
B와 C가 동일한 경우는, 상기 일반식 (VI), (VIII) 및 (IX)의 구조이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조가 바람직하다.

또, B와 C가 상이해도, 상기 일반식 (VI)~(XIV)의 구조는 동일하며, 설폰산기 이외의 치환기만이 상이한 조합이며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조도 바람직하다.

B와 C가 상이한 경우는, 일반식 (I) 및 (i)에 있어서, p는 0이 아니며, B는, 상기 일반식 (IV)로 표시되는 구조이거나, 또는 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R³이 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 혹은 나프틸기이며, R⁴가 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기 혹은 나프틸기이며, R³ 및 R⁴는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조이며, B가 갖는 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조이고, 또한 C는, 상기 일반식 (V)로 표시되는 구조 중에서, R³ 및 R⁴가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 에테르 결합을 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, R³ 및 R⁴는, 서로 합쳐져, X를 포함하는 환을 형성하고 있어도 되는 구조인 것이 바람직하고, B는, 상기 일반식 (VI)~(XI)로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 그 방향환 중 적어도 하나가 적어도 하나의 설폰산기를 갖는 구조이고, 또한 C는, 상기 일반식 (XII)~(XIV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 구조로 함으로써, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물에 도입되는 설폰산기의 양을 조정할 수 있다.

[0227]

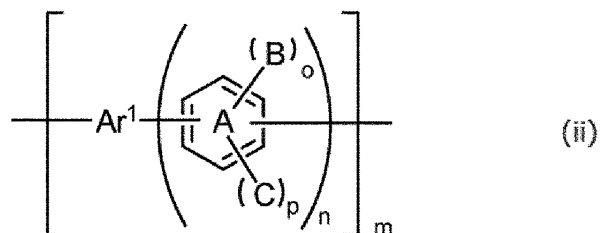
일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 일반식 (II)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



[0228]

[0229]

일반식 (II)로 표시되는 화합물은, 이하의 일반식 (ii)로 표시되는 화합물인 것이 보다 바람직하다.



[0230]

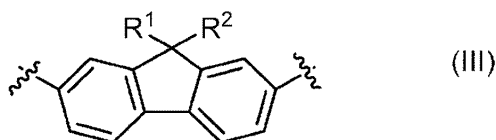
[0231]

일반식 (II)에 있어서, 환 A, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다. 일반식 (ii)에 있어서, 환 A의 탄소, B, C, n, o 및 p는 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다. 일반식 (II) 및 (ii)에 있어서, m은 3 이상이며, 3~100이 바람직하고, 15~60이 보다 바람직하다.

[0232] 일반식 (II) 및 (ii)에 있어서, Ar^1 은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소 원자수 6~40의 방향족기이다. 또한, 탄소 원자수에는, 치환기의 탄소 원자수도 포함한다. 방향족기로서는, 벤젠, 나프탈렌, 아세틸렌, 비페닐, 인다센, 비페닐렌, 아세나프틸렌, 아세나프텐, 플루오렌, 페달렌, 페난트렌, 테트라린 및 안트라센 등이 2가가 된 것을 들 수 있다. 치환기로서는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 하기 일반식 (III)에 있어서의 R^1 , R^2 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0233] Ar^1 은, 일반식 (I)로 표시되는 구조와는 상이하다.

[0234] 일반식 (II) 및 (ii)에 있어서, Ar^1 이 하기 일반식 (III)으로 표시되는 구조인 것이 바람직하다.



[0235]

[0236] 일반식 (III)에 있어서, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이며, 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 4~12의 시클로알킬기, 페닐기 또는 나프틸기이고, 보다 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 5~11의 알킬기, 탄소수 4~6의 시클로알킬기, 페닐기이고, 더욱 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 5~9의 알킬기이다. R^1 및 R^2 는, 서로 합쳐져 환을 형성하고 있어도 된다.

[0237] 치환기로서는, 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 할로알킬기 및/또는 탄소수 1~3의 알콕시기인 것이 바람직하다.

[0238] 일반식 (I) 및 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 이온 교환 용량(IEC (mmol/g))은 0.1~6이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하고, 1.5~4가 더욱 바람직하다. 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 설포산기의 수는, 이온 교환 용량이 상기 범위가 되는 수인 것이 바람직하다.

[0239] 일반식 (I) 및 (i)의 환 A에 있어서는, 주쇄에 결합하고 있는 탄소 그리고 B 및 C가 결합하고 있는 탄소 이외의 탄소는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. 여기서, 주쇄란, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 주쇄이다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자가 바람직하다.

[0240] 환 A에 있어서의 할로젠 원자의 치환수는, 1개의 환 A당 0~5가 바람직하고, 0~3이 보다 바람직하다.

[0241] 일반식 (I) 및 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물의 제조 방법은, 본 발명의 제1 양태에 기재한 바와 같다.

[0242] 일반식 (I) 및 (i)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 고체 고분자형 연료 전지의 애노드 촉매층 및/또는 캐소드 촉매층의 전해질로서 적합하게 이용된다. 따라서, 일반식 (I)로 표시되는 구조를 갖는 고분자 화합물은, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층에 적합하게 포함된다. 고체 고분자형 연료 전지에 대해서는, 본 발명의 제1 양태에 기재한 바와 같다.

[0243] 실시예

[0244] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0245] 실시예에 기재된 값은, 이하의 방법으로 측정 또는 산출했다.

[0246] [수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법]

[0247] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC로 약칭한다)에 의한 측정 결과이다. 측정에는 Tosoh Corporation 제 조 GPC 장치를 이용하고, 측정 조건 등은 다음과 같다.

[0248] GPC 칼럼: TSKgel SuperHBM-N; TSKgel, SuperHBM-M; TSKgel, SuperHBM-L; TSKgel guardcolumn(Tosoh Corporation)

[0249] 칼럼 온도: 40℃

[0250] 용매: 테트라히드로푸란(THF)

[0251] 유량: 0.3ml/min

[0252] 표준 시료: 폴리스티렌(Tosoh Corporation)

[0253] [전해질의 이온 교환 용량(IEC)의 측정 방법]

[0254] 건조한 전해질을 2M의 염화나트륨 수용액에 담그고, 실온에서 수일간 교반한 후, 물로 희석했다. 이어서 0.02M 수산화나트륨 수용액(팩터 f=1.003)으로 중화 적정했다. 전해질의 중량을 E(mg), 중화에 필요한 0.02M 수산화나트륨 수용액의 용량을 L(ml)로 하여 하기 식에 의해 IEC를 구했다.

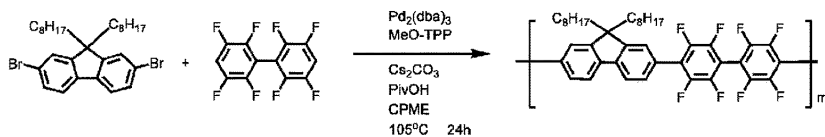
[0255] $IEC\text{ (mmol/g)} = (L/E) \times 0.02 \times 1.003 \times 1000$

[0256] [중합도 m의 산출 방법]

[0257] 폴리머의 중합도 m은, 반복 단위당 식량(式量)과, GPC 측정으로 얻어진 수 평균 분자량(Mn)을 이용하여 하기 식으로 산출했다.

[0258] $중합도\ m = (수\ 평균\ 분자량(Mn)) / (반복\ 단위당\ 분자량)$

[0259] [합성예 1: P-1의 합성]



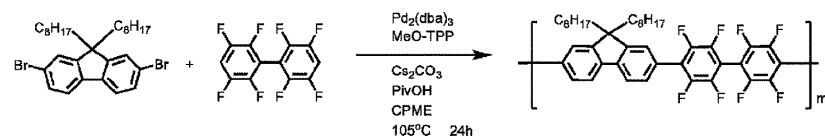
P-1

[0260]

[0261] 질소 분위기 하, 반응 용기에 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌(Sigma-Aldrich 제조)을 2.00g, 4H,4'H-옥타플루오로비페닐(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조)을 1.09g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라뉼(0)(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.034g, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.051g, 탄산세슘(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 3.56g, 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 28mL를 넣고, 피발산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.37g을 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 0.5mL에 용해시킨 용액을 더했다. 반응액을 105℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 메탄올-이온 교환수-35% HCl 혼합액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바미산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.38% 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-1을 2.2g(수율 90%) 얻었다.

[0262] P-1은, Mw 104200, Mn 41500, m 61이었다.

[0263] [합성예 2: P-2의 합성]



P-2

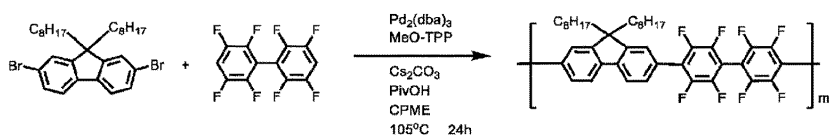
[0264]

[0265] 질소 분위기 하, 반응 용기에 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌(Sigma-Aldrich 제조)을 3.00g, 4H,4'H-옥타플루오로비페닐(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조)을 1.63g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라뉼(0)(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.050g, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.077g, 탄산세슘(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 5.35g, 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 42mL를 넣고, 피발산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.56g을 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 0.5mL에 용해시킨 용액을 더했다. 반응액을 105℃로 가열하고, 24시

간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 메탄올-이온 교환수-35% HCl 혼합액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.38%가 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-2를 3.5g(수율 93%) 얻었다.

[0266] P-2는, Mw 73200, Mn 31300, m 46이었다.

[0267] [합성예 3: P-3의 합성]



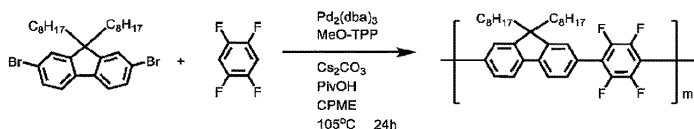
P-3

[0268]

[0269] 질소 분위기 하, 반응 용기에 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌(Sigma-Aldrich 제조)을 6.00g, 4H,4'-옥타플루오로비페닐(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조)을 3.26g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.10g, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.15g, 탄산세슘(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 10.7g, 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 82.5mL를 넣고, 피발산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 1.12g을 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 1.5mL에 용해시킨 용액을 더했다. 반응액을 105°C로 가열하고, 24시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 메탄올-이온 교환수-35% HCl 혼합액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.32%가 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 다시 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.10%가 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-3을 6.6g(수율 88%) 얻었다.

[0270] P-3은, Mw 95300, Mn 38900, m 57이었다.

[0271] [합성예 4: P-4의 합성]



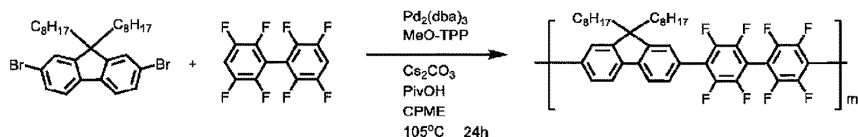
P-4

[0272]

[0273] 질소 분위기 하, 반응 용기에 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌(Sigma-Aldrich 제조)을 3.00g, 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.83g을 0.5ml의 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조)에 용해시킨 용액, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.050g, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.078g, 탄산세슘(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 5.35g, 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 42mL를 넣고, 피발산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.56g을 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 0.5mL에 용해시킨 용액을 더했다. 반응액을 105°C로 가열하고, 24시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 메탄올-이온 교환수-35% HCl 혼합액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.38%가 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-4를 2.4g(수율 81%) 얻었다.

[0274] P-4는, Mw 265800, Mn 83600, m 156이었다.

[0275] [합성예 5: P-5의 합성]



P-5

[0276]

[0277]

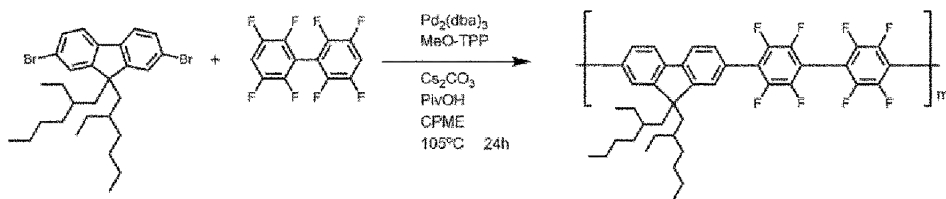
질소 분위기 하, 반응 용기에 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌(Sigma-Aldrich 제조)을 3.00g, 4H,4'-옥타플루오로비페닐(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조)을 1.81g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.0560g, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.0856g, 탄산세슘(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 5.94g, 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 32mL를 넣고, 피발산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.623g을 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 10mL에 용해시킨 용액을 더했다. 반응액을 105℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 메탄올-이온 교환수-35% HCl 혼합액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바미산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.38%가 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-5를 3.3g(수율 78%) 얻었다.

[0278]

P-5는, Mw 27300, Mn 12400, m 18이었다.

[0279]

[합성예 6: P-6의 합성]



P-6

[0280]

[0281]

질소 분위기 하, 반응 용기에 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조)을 2.00g, 4H,4'-옥타플루오로비페닐(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조)을 1.09g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.0336g, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.0514g, 탄산세슘(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 3.57g, 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 28mL를 넣고, 피발산(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.373g을 시클로펜틸메틸에테르(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 0.5mL에 용해시킨 용액을 더했다. 반응액을 105℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 메탄올-이온 교환수-35% HCl 혼합액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조 후, 테트라히드로푸란에 용해시키고, N,N-디에틸디티오카르바미산나트륨 삼수화물(KANTO CHEMICAL CO., INC.)을 0.38%가 되도록 메탄올에 용해시킨 용액 중에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-6을 1.3g(수율 53%) 얻었다.

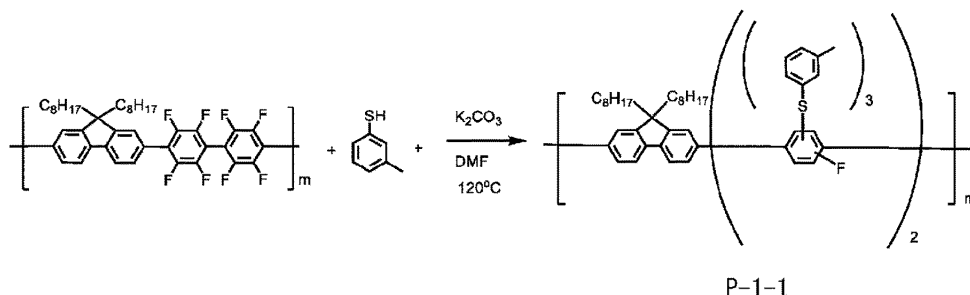
[0282]

P-6은, Mw 9000, Mn 6000, m 8.8이었다.

[0283]

[실시예 1]

[0284] (1) P-1-1의 합성



[0285]

[0286] 반응 용기에, P-1을 0.30g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 12ml 넣고, 탄산칼륨(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조) 1.2g, m-톨루엔티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 1.1g을 더했다. 반응액을 120°C로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-1-1을 0.49g(수율 73%) 얻었다.

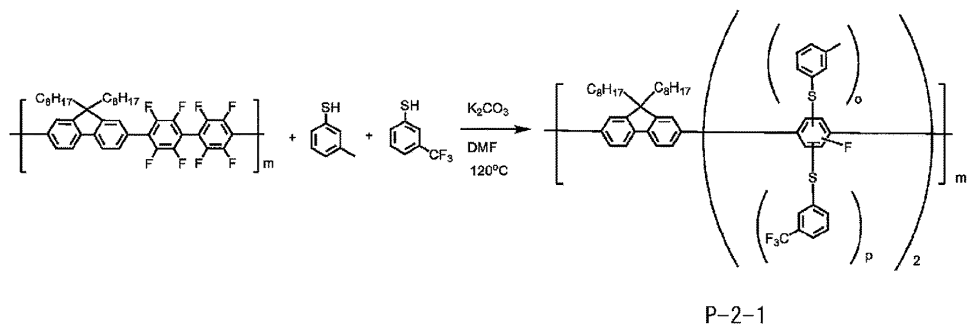
[0287] (2) 전해질 1의 합성

[0288] 반응 용기에, P-1-1을 0.25g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 13mL를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.34g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 디에틸에테르 중에 적하하고, 교반했다. 그 후 석출된 고체를 헥산으로 세정하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-1-1에 설포산기가 도입된 전해질 1을 0.30g 얻었다.

[0289] 얻어진 전해질 1의 설포산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정된 결과, 3.62mmol/g이었다.

[0290] [실시예 2]

[0291] (1) P-2-1의 합성



[0292]

[0293] 반응 용기에, P-2를 0.30g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 12ml 넣고, 탄산칼륨(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조) 1.2g, m-톨루엔티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.55g, 3-(트리플루오로메틸)벤젠티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.78g을 더했다. 반응액을 120°C로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-2-1을 0.42g(수율 59%) 얻었다. NMR 측정에서 o=2.37, p=0.63이었다.

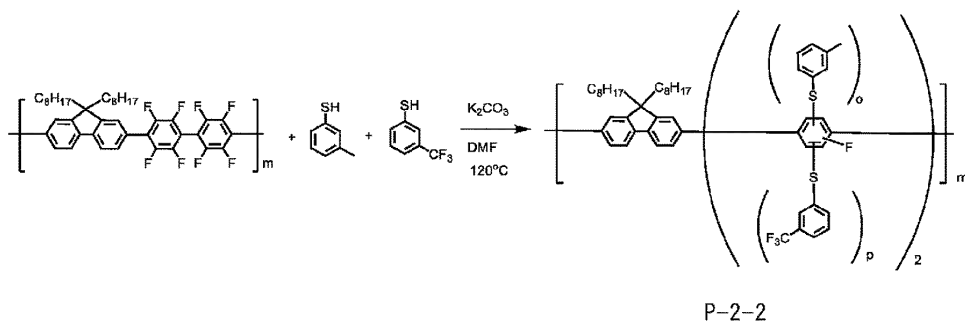
[0294] (2) 전해질 2의 합성

[0295] 반응 용기에, P-2-1을 0.25g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 13mL를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.30g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 디에틸에테르 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물을 건조하여, P-2-1에 설포산기가 도입된 전해질 2를 0.093g 얻었다.

[0296] 얻어진 전해질 2의 설포산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정된 결과, 2.94mmol/g이었다.

[0297] [실시예 3]

[0298] (1) P-2-2의 합성



[0299]

[0300] 반응 용기에, P-2를 0.30g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 12ml 넣고, 탄산칼륨(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조) 0.61g, m-톨루엔티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.16g, 3-(트리플루오로메틸)벤젠티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.55g을 더했다. 반응액을 120℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-2-2를 0.46g(수율 58%) 얻었다. NMR 측정에서 o=1.176, p=1.824였다.

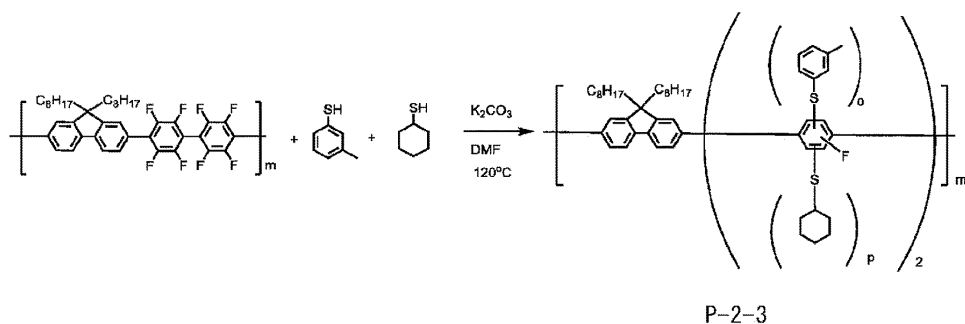
[0301] (2) 전해질 3의 합성

[0302] 반응 용기에, P-2-2를 0.25g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 13mL를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.27g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 헥산 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물을 건조하여, P-2-2에 설포산기가 도입된 전해질 3을 0.30g 얻었다.

[0303] 얻어진 전해질 3의 설포산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정한 결과, 1.79mmol/g이었다.

[0304] [실시예 4]

[0305] (1) P-2-3의 합성



[0306]

[0307] 반응 용기에, P-2를 0.30g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 12ml 넣고, 탄산칼륨(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조) 1.21g, m-톨루엔티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.27g, 시클로헥산티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.26g을 더했다. 반응액을 120℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-2-3을 0.41g(수율 63%) 얻었다. NMR 측정에서 o=1.35, p=1.65였다.

[0308] (2) 전해질 4의 합성

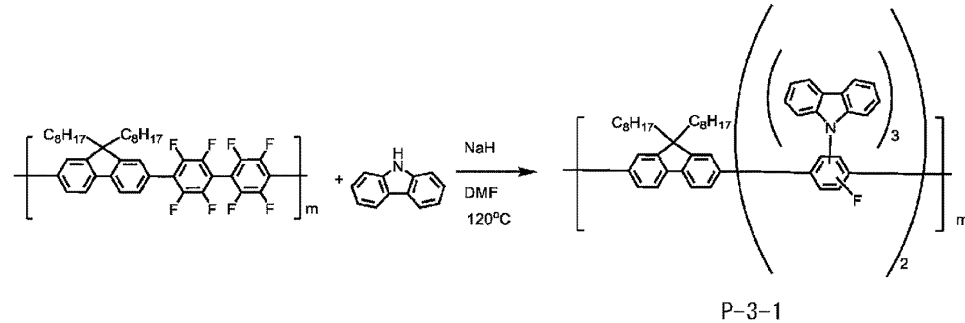
[0309] 반응 용기에, P-2-3을 0.30g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 15mL를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.38g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 헥산 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물을 건조하여, P-2-

3에 설펜산기가 도입된 전해질 4를 0.39g 얻었다.

얻어진 전해질 4의 설펜산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정한 결과, 2.47mmol/g이었다.

[실시예 5]

(1) P-3-1의 합성



반응 용기에, P-3을 0.30g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 12ml 넣고, 카르바졸(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조) 1.5g, 수소화나트륨(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 0.38g을 더했다. 반응액을 120℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-3-1을 0.61g(수율 74%) 얻었다.

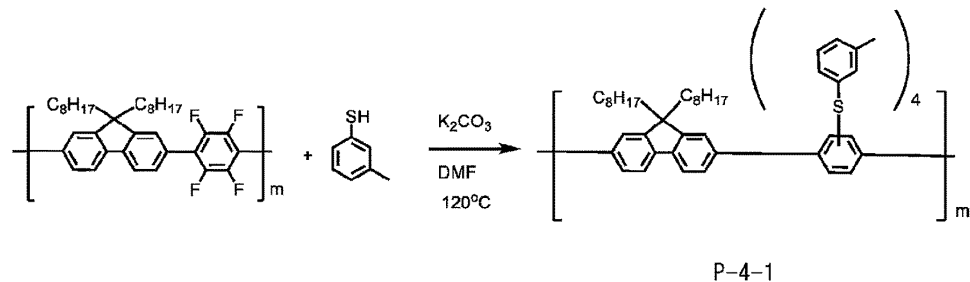
(2) 전해질 5의 합성

반응 용기에, P-3-1을 0.25g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 13ml를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.16g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 디에틸에테르 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물을 건조하여, P-3-1에 설펜산기가 도입된 전해질 5를 0.29g 얻었다.

얻어진 전해질 5의 설펜산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정한 결과, 2.40mmol/g이었다.

[실시예 6]

(1) P-4-1의 합성



반응 용기에, P-4를 0.30g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 12ml 넣고, 탄산칼륨(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조) 0.78g, m-톨루엔티올(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 0.69g을 더했다. 반응액을 120℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조했다. 건조시킨 여과물을 다시 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에 적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여 P-4-1을 0.48g(수율 90%) 얻었다.

(2) 전해질 6의 합성

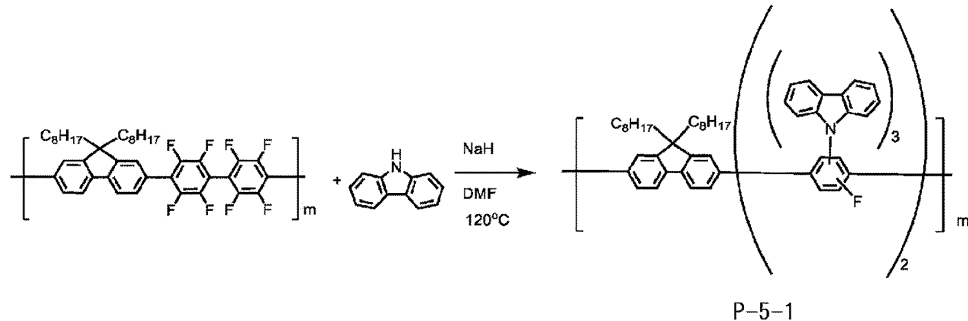
반응 용기에, P-4-1을 0.25g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 13ml를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.25g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을 정지시켰다. 반응액을 디에틸에테르 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물을

건조하여, P-4-1에 설펜산기가 도입된 전해질 6을 0.21g 얻었다.

[0324] 얻어진 전해질 6의 설펜산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정한 결과, 3.34mmol/g이었다.

[0325] [실시예 7]

[0326] (1) P-5-1의 합성



[0327] 반응 용기에, P-5를 1.5g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 60ml 넣고, 카르바
[0328] 졸(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 2.57g, 수소화나트륨(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 0.67g을
더했다. 반응액을 120℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압
여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에
적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-5-1을 2.8g(수율 83%) 얻었다.

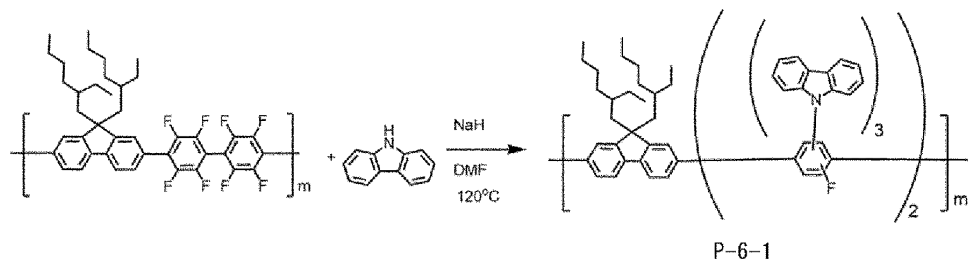
[0329] (2) 전해질 7의 합성

[0330] 반응 용기에, P-5-1을 0.75g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 22.5mL를 넣고, 트리메틸실릴클로로
[0331] 설포네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.46g을 더했다. 반응액을 실온에서 20시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응
을 정지시켰다. 반응액을 tert-부틸메틸에테르 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물
을 건조하여, P-5-1에 설펜산기가 도입된 전해질 7을 0.64g 얻었다.

[0331] 얻어진 전해질 7의 설펜산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정한 결과, 1.96mmol/g이었다.

[0332] [실시예 8]

[0333] (1) P-6-1의 합성



[0334] 반응 용기에, P-6을 0.9g, N,N-디메틸포름아미드(DMF)(JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 제조)를 36ml 넣고, 카르바
[0335] 졸(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제조) 1.54g, 수소화나트륨(KANTO CHEMICAL CO., INC.) 0.40g을
더했다. 반응액을 120℃로 가열하고, 24시간 교반했다. 반응액을 이온 교환수에 적하하고, 교반했다. 감압
여과를 행하고, 메탄올로 케이크 세정을 행한 후, 얻어진 여과물을 건조 후, 클로로포름에 용해시켜, 메탄올에
적하하고, 교반했다. 감압 여과를 행하고, 얻어진 여과물을 건조하여, P-6-1을 1.7g(수율 84%) 얻었다.

[0336] (2) 전해질 8의 합성

[0337] 반응 용기에, P-6-1을 1.0g, 염화메틸렌(KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조) 30mL를 넣고, 트리메틸실릴클로로설포
[0338] 네이트(Sigma-Aldrich 제조) 0.62g을 더했다. 반응액을 실온에서 24시간 교반한 후, 에탄올을 더하고 반응을
정지시켰다. 반응액을 tert-부틸메틸에테르 중에 적하하고, 교반한 후, 감압 여과를 행하고 얻어진 여과물을
건조하여, P-6-1에 설펜산기가 도입된 전해질 8을 1.1g 얻었다.

[0338] 얻어진 전해질 8의 설펜산기량을 확인하기 위하여, IEC를 측정한 결과, 2.49mmol/g이었다.

[0339] [촉매 잉크의 조제]

[0340] 유리 용기에, 백금 담지 카본 촉매(TEC10E50E, TANAKA Kikinzoku Kogyo K.K. 제조), 이온 교환수, 1-프로판올, 실시예 1~5, 7 및 8에서 합성한 전해질의 5% 물/1-프로판올(1질량부/1질량부) 용액을, I/C=0.5, 고형분 농도 3%, 이온 교환수/1-프로판올=1질량부/1질량부가 되도록 더하고, 호모지나이저로 20분 초음파 조사하여, 촉매 잉크를 조제했다. 실시예 6에 관해서는, 상기에 기재된 전해질의 5% 물/1-프로판올(1질량부/1질량부) 용액 대신에 실시예 6에서 합성한 전해질의 1.5% 물/1-프로판올(1질량부/1질량부) 용액을 더한 것 이외에는 동일하게 하여 촉매 잉크를 조제했다. 비교예 1에 관해서는, 상기에 기재된 전해질의 5% 물/1-프로판올(1질량부/1질량부) 용액 대신에 5% Nafion 분산액(DE520 CS type, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조)을 더한 것 이외에는 동일하게 하여 촉매 잉크를 조제했다. I/C는, 카본에 대한 전해질의 질량비이다.

[0341] [가스 확산 전극의 제작]

[0342] 마이크로포러스 레이어가 포함된 가스 확산층(SIGRACET GDL28BC, SGL Carbon사 제조)을 80℃의 핫 플레이트에 배치하고, 마이크로포러스 레이어 측에 상기의 방법으로 제작한 촉매 잉크를 스프레이법으로 도포하여, 마이크로포러스 레이어 상에 촉매층을 형성한 가스 확산 전극을 제작했다. 단위 면적당 백금 촉매량을 표 1에 나타낸다.

[0343] [막전극 집합체의 제작]

[0344] 전해질막(Nafion NR212, 막두께 50 μm , Chemours사 제조)의 양면에 대해, 상기에서 제작한 한 쌍의 가스 확산 전극 사이에 끼우고, 0.47kN, 140℃의 조건 하 10분 핫 프레스 성형을 행하여, 막전극 집합체를 제작했다.

[0345] [발전 평가]

[0346] 상기에서 얻은 막전극 집합체의 전극 부분 이외를 한 쌍의 개스킷으로 덮고, 양측에 가스 유로를 겸하는 세퍼레이터, 집전판, 절연 시트, 조임판을 배치시켜, 고체 고분자형 연료 전지를 제작했다. 이것을 단셀로 하며, 한 쪽을 산소극으로 하여 공기를 공급하고, 한쪽은 연료극으로 하여, 수소를 공급하여 발전시켰다. 발전 조건은, 셀 온도 80℃, 공기 측, 연료 측 상대 습도는 모두 표 1에 기재된 상대 습도, 연료 및 산소 이용률을 5%가 되도록 각각의 가스를 공급하여 발전 성능 평가(출력 전압)를 실시했다. $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 시의 출력 전압을 표 1에 나타낸다.

[0347] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~8은, 전류 밀도 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 에 있어서의 출력 전압이 비교예 1보다 높기 때문에, 종래의 불소계 이오노머인 비교예 1보다 뛰어난 발전 성능이 확인되었다. 본 발명에서는, 측쇄에 부피가 큰 구조를 도입한 고분자 화합물을 이용함으로써 촉매층의 가스 확산성이 향상되고, 양호한 발전 특성을 나타낸 것이라고 추찰된다.

표 1

실시예	전해질	Voltage / V	I/C	Pt / mg/cm^2	상대 습도(80℃)
실시예1	전해질1	0.283	0.5	0.1	50%RH
실시예2	전해질2	0.249	0.5	0.1	50%RH
실시예3	전해질3	0.051	0.5	0.1	50%RH
실시예4	전해질4	0.2	0.5	0.1	50%RH
실시예5	전해질5	0.335	0.5	0.1	50%RH
실시예6	전해질6	0.22	0.5	0.1	50%RH
실시예7	전해질7	0.338	0.5	0.1	50%RH
실시예8	전해질8	0.304	0.5	0.1	50%RH
비교예1	Nafion	0.016	0.5	0.1	50%RH

[0348]

부호의 설명

[0349] 100: 고체 고분자형 연료 전지

- 101: 가스 확산층
- 103: 애노드 촉매층
- 105: 캐소드 촉매층
- 107: 고체 전해질막
- 109: 세퍼레이터

본 출원은, 일본 특허출원 2022-058315호 및 일본 특허출원 2022-126985호에 의거하는 우선권을 주장한다. 일본 특허출원 2022-058315호 및 일본 특허출원 2022-126985호의 전체에 개시된 내용을 참조에 의해 인용한다.

[산업상 이용가능성]

본 발명의 제1 양태의 촉매 조성물 및 제2 양태의 화합물은, 발전 특성이 뛰어나기 때문에, 고체 고분자형 연료 전지의 촉매층에 적합하게 사용된다.

도면

도면1

