



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월03일
(11) 등록번호 10-0910117
(24) 등록일자 2009년07월24일

(51) Int. Cl.

C08G 73/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7013172

(22) 출원일자 2002년04월09일

심사청구일자 2007년04월09일

(85) 번역문제출일자 2003년10월08일

(65) 공개번호 10-2004-0087856

(43) 공개일자 2004년10월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/003900

(87) 국제공개번호 WO 2002/088219

국제공개일자 2002년11월07일

(30) 우선권주장

10117686.4 2001년04월09일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP12273214 A

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 이수형

(54) 양성자 전도성 막 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은, 우수한 화학적 및 열적 특성으로 인하여 각종 방식으로 사용될 수 있으며, 특히 중합체 전해질 막 (PEM) 연료 전지의 막-전극 유닛의 제조시 PEM으로서 사용될 수 있는, 신규한 폴리아졸계 양성자 전도성 막에 관한 것이다.

(72) 발명자
우엔잘오에머
독일55128마인쯔트링387

키퍼요아힘
독일65510이트스타인괴테슈트라쎄34아

특허청구의 범위

청구항 1

폴리인산 속에서, 하나 이상의 방향족 테트라아미노 화합물을 카복실산 단량체당 산 그룹을 2개 이상 함유하는 디카복실산, 트리카복실산 및 테트라카복실산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 방향족 카복실산 또는 이의 에스테르나 헥테로방향족 카복실산 또는 이의 에스테르와 혼합하거나, 하나 이상의 방향족 또는 헥테로방향족 디아미노카복실산을 혼합하여 용액, 분산액 또는 이들 둘 다를 형성하는 단계(A),

단계(A)로부터의 혼합물을 사용하여 지지체에 층을 도포하는 단계(B),

단계(B)에서 기재된 바와 같이 수득 가능한 편평한 구조물/층을 불활성 가스하에서 350℃ 이하의 온도로 가열하여 폴리아졸 중합체를 형성하는 단계(C) 및

단계(C)에서 형성된 막을 수분, 물, 수증기 또는 인산을 85% 이하의 농도로 함유하는 물의 존재하에 0℃ 초과 150℃ 미만의 온도에서 처리하는 단계(D)를 포함하는 방법으로 수득 가능한, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 2

제1항에 있어서, 사용되는 방향족 테트라아미노 화합물이 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 1,2,4,5-테트라아미노벤젠, 비스(3,4-디아미노페닐)설펜, 비스(3,4-디아미노페닐)에테르, 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐메탄 및 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐디메틸메탄인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 3

제1항에 있어서, 사용되는 방향족 디카복실산이 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 5-하이드록시이소프탈산, 4-하이드록시이소프탈산, 2-하이드록시테레프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-N,N-디메틸아미노이소프탈산, 5-N,N-디에틸아미노이소프탈산, 2,5-디하이드록시테레프탈산, 2,5-디하이드록시이소프탈산, 2,3-디하이드록시이소프탈산, 2,3-디하이드록시프탈산, 2,4-디하이드록시프탈산, 3,4-디하이드록시프탈산, 3-플루오로프탈산, 5-플루오로이소프탈산, 2-플루오로테레프탈산, 테트라플루오로프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 1,5-나프탈렌디카복실산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 디펜산, 1,8-디하이드록시나프탈렌-3,6-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)에테르, 벤조페논-4,4'-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)설펜, 비페닐-4,4'-디카복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 2,2-비스(4-카복시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-스틸벤디카복실산, 4-카복시신남산 또는 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 4

제1항에 있어서, 사용되는 방향족 카복실산이 트리카복실산, 테트라카복실산 또는 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 5

제1항에 있어서, 사용되는 방향족 카복실산 또는 이의 에스테르가 테트라카복실산, 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 6

제1항에 있어서, 사용된 디카복실산을 기준으로 하여, 트리카복실산 또는 테트라카복실산의 함량이 0 내지 30%인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 7

제1항에 있어서, 사용되는 헥테로방향족 카복실산 또는 이의 에스테르가, 방향족 내에 질소, 산소, 황 또는 인 원자를 하나 이상 갖는 헥테로방향족 디카복실산, 트리카복실산 및 테트라카복실산, 및 이의 C1-C20-알킬 에

테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 8

제1항에 있어서, 83mol% 이상의 P₂O₅(산정량)으로서 산출된 분석치를 갖는 폴리인산이 단계(A)에서 사용되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

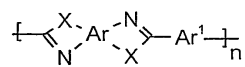
청구항 9

삭제

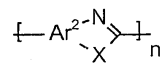
청구항 10

제1항에 있어서, 단계(C)에서 형성된 중합체가 다음 화학식의 벤즈이미다졸 반복 단위를 포함하는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

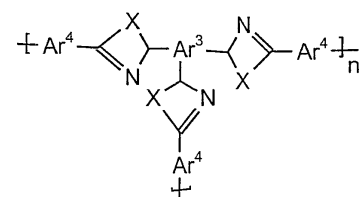
화학식 I



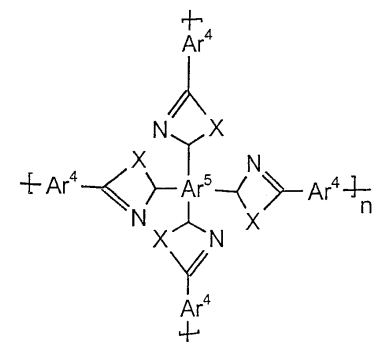
화학식 II



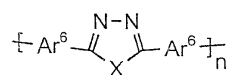
화학식 III



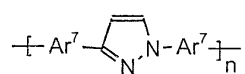
화학식 IV



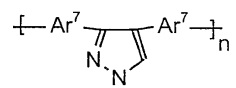
화학식 V



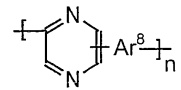
화학식 VI



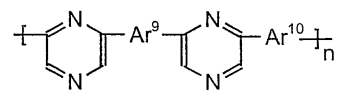
화학식 VII



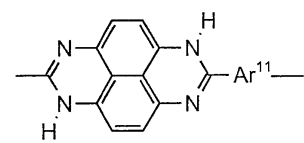
화학식 VIII



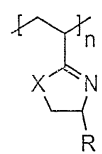
화학식 IX



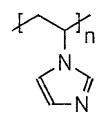
화학식 X



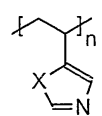
화학식 XI



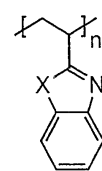
화학식 XII



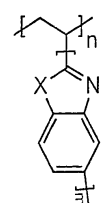
화학식 XIII



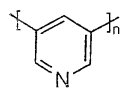
화학식 XIV



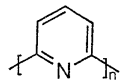
화학식 XV



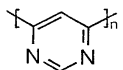
화학식 XVI



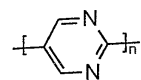
화학식 XVII



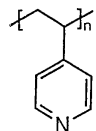
화학식 XVIII



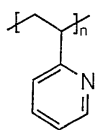
화학식 XIX



화학식 XXI



화학식 XXII



위의 화학식 I 내지 XXII에서,

Ar은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 4가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar¹은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar²는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar³은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar⁴는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar⁵는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 4가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar⁶은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar⁷은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar⁸은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar⁹는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가, 3가 또는 4가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

Ar¹⁰은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹

이고,

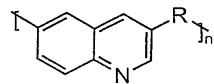
Ar^{11} 은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

X는 동일하거나 상이하며, 각각 산소, 황 또는 수소원자를 함유하는 아미노 그룹, 탄소수 1 내지 20의 그룹 또는 추가의 라디칼로서의 아틸 그룹이고,

R은 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬 그룹 또는 방향족 그룹이고,

n 및 m은 각각 10 이상의 정수이다.

화학식 XX



위의 화학식 XX에서,

R은 동일하거나 상이하고, 각각 알킬 그룹 또는 방향족 그룹이고,

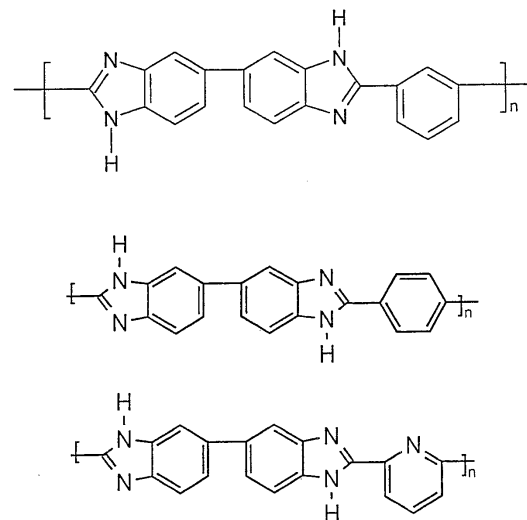
n은 10 이상의 정수이다.

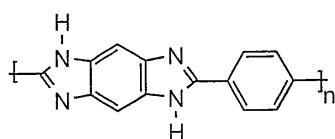
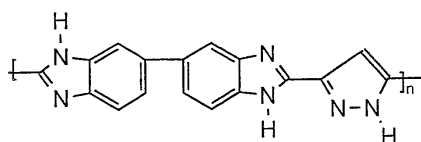
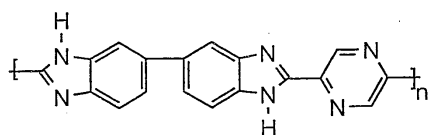
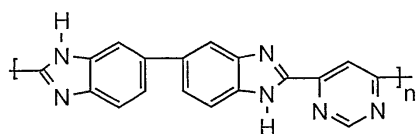
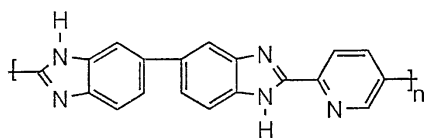
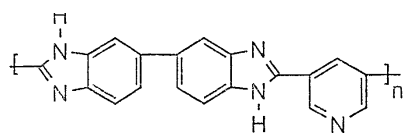
청구항 11

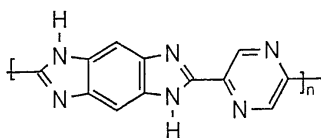
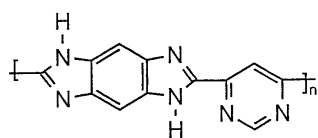
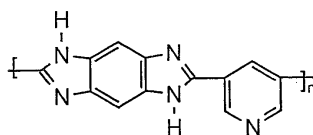
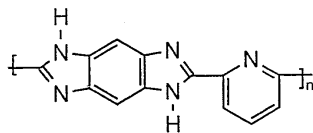
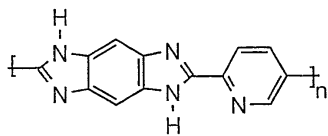
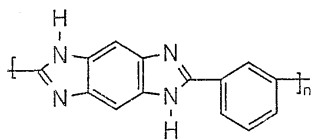
제1항에 있어서, 폴리벤즈이미다졸, 폴리(피리딘), 폴리(피리미딘), 폴리이미다졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴녹살린, 폴리티아디아졸 및 폴리(테트라자피렌)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체가 단계(C)에서 형성되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

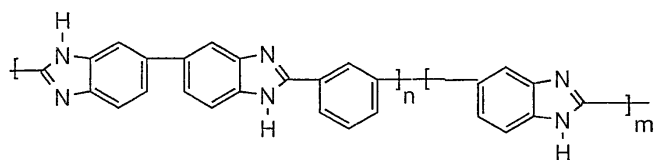
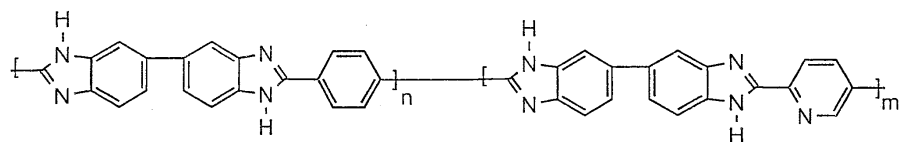
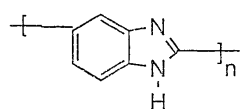
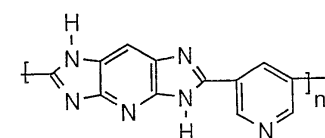
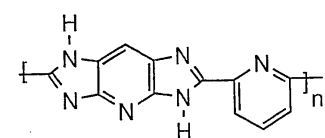
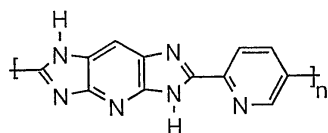
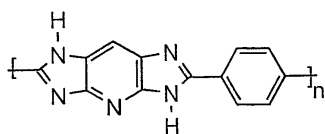
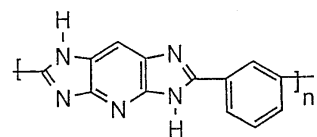
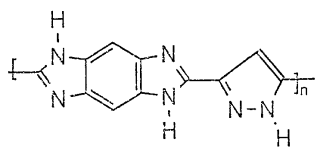
청구항 12

제1항에 있어서, 단계(C)에서 형성된 중합체가 다음 화학식의 벤즈이미다졸 반복 단위를 포함하는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.









위의 화학식에서,

n 및 m은 각각 10 이상의 정수이다.

청구항 13

제1항에 있어서, 점도가 단계(A) 이후와 단계(B) 이전에 인산의 첨가에 의해 조절되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 14

제1항에 있어서, 단계(C)에서 생성된 막이 자체-지지성이고 손상없이 지지체로부터 분리될 수 있을 때까지 수분의 존재하에 일정 온도에서 일정 시간 동안 처리되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 15

제1항에 있어서, 단계(D)의 막이 수분 또는 물, 수증기 또는 이들 둘 다의 존재하에 0℃ 내지 150℃의 온도에서 처리되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 16

제1항에 있어서, 단계(D)의 막이 10초 내지 300시간 동안 처리되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 17

제1항에 있어서, 전극이 단계(B)에서 지지체로서 선택되고, 단계(D)에서의 처리가, 형성된 막이 더 이상 자체-지지성이 아니도록 하는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 18

제1항에 있어서, 두께가 20 내지 4000 μm 인 층이 단계(B)에서 생성되는, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 19

제1항에 있어서, 단계(D) 이후에 형성된 막의 두께가 15 내지 3000 μm 인, 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막.

청구항 20

폴리인산 속에서, 하나 이상의 방향족 테트라아미노 화합물을, 카복실산 단량체당 산 그룹을 2개 이상 함유하는 디카복실산, 트리카복실산 및 테트라카복실산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 방향족 카복실산 또는 이의 에스테르나 헤테로방향족 카복실산 또는 이의 에스테르와 혼합하거나, 하나 이상의 방향족 또는 헤테로방향족 디아미노카복실산을 혼합하여 용액, 분산액 또는 이들 둘 다를 형성하는 단계(A),

단계(A)로부터의 혼합물을 사용하여 전극에 층을 도포하는 단계(B),

단계(B)에서 기재된 바와 같이 수득 가능한 편평한 구조물/층을 불활성 가스하에서 350℃ 이하의 온도로 가열하여 폴리아졸 중합체를 형성하는 단계(C) 및

단계(C)에서 형성된 막을 수분, 물, 수증기 또는 농도 85% 이하의 인산 함유 물의 존재하에 0℃ 초과 150℃ 미만의 온도에서 처리하는 단계(D)를 포함하는 방법으로 수득 가능한 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 피막이 제공된 전극.

청구항 21

제20항에 있어서, 피막의 두께가 2 내지 3000 μm 인, 전극.

청구항 22

하나 이상의 전극과 제1항 내지 제8항 및 제10항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 따르는 하나 이상의 막을 포함하는 막-전극 유닛(membrane-electrode unit).

청구항 23

제20항에 따르는 하나 이상의 전극과 제1항 내지 제8항 및 제10항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 따르는 하나 이상의 막을 포함하는 막-전극 유닛.

청구항 24

제22항에 따르는 막-전극 유닛을 하나 이상 포함하는 연료 전지.

청구항 25

제23항에 따르는 막-전극 유닛을 하나 이상 포함하는 연료 전지.

명세서

- <1> 본 발명은, 우수한 화학적 및 열적 특성으로 인하여 각종 방식으로 사용될 수 있으며, 특히 중합체 전해질 막(PEM) 연료 전지의 PEM으로서 유용한, 신규한 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막에 관한 것이다.
- <2> 폴리벤즈이미다졸[셀라졸(^RCelazole)]과 같은 폴리아졸이 오랫동안 공지되어 왔다. 이러한 폴리벤즈이미다졸(PBI)의 제조는, 일반적으로 용융물 중에서 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐을 이소프탈산 또는 디페닐이소프탈산 또는 이들의 에스테르와 반응시킴으로써 수행된다. 형성된 예비 중합체는 반응기에서 고화되고, 차후에 기계적으로 분쇄된다. 미분된 예비 중합체는 후속적으로, 목적하는 폴리벤즈이미다졸을 제공하기 위해 400℃ 이하의 온도에서 고상 중합 반응에서 충분히 중합된다.
- <3> 중합체 막을 생성하기 위해, PBI는 추가의 단계에서, 디메틸아세트아미드(DMAc)와 같은 극성 비양성자성 용매에 용해되고, 통상의 방법으로 막이 생성된다.
- <4> PEM 연료 전지에 사용하기 위한 양성자 전도성, 즉 산이 도핑된 폴리아졸 막이 이미 공지되어 있다. 염기성 폴리아졸 막은 진한 인산 또는 진한 황산으로 도핑된 후, 중합체 전해질 막 연료 전지(PEM 연료 전지)에서 양성자 전도체 및 분리기로서 작용한다.
- <5> 폴리아졸 중합체의 우수한 특성으로 인하여, 이러한 중합체 전해질 막은 막-전극 유닛(membrane-electrode unit)(MEEs)으로 전환되는 경우, 100℃ 이상, 특히 120℃ 이상의 연속 작동 온도에서 연료 전지에 사용될 수 있다. 당해 높은 연속 작동 온도는 막-전극 유닛(MEE)에 존재하는 신규한 금속에 기초한 촉매의 활성을 증가시킨다. 특히 탄화수소로부터의 개질 생성물을 사용하는 경우, 상당량의 일산화탄소가 개질 가스 중에 존재하며, 이들은 일반적으로 복잡한 가스 후처리 또는 가스 정화에 의해 제거되어야 한다. 작동 온도를 증가시키는 능력은 장기간 작동시 상당히 높은 농도의 CO 불순물에 견딜 수 있게 한다.
- <6> 폴리아졸 중합체계 중합체 전해질 막의 사용은, 우선 적어도 부분적으로, 복잡한 가스 후처리 또는 가스 정화를 생략시키고, 다음으로 막-전극 유닛의 촉매 하중을 감소시킨다. 두 가지 모두, PEM 연료 전지 시스템의 비용이 매우 높기 때문에 PEM 연료 전지의 광범위한 용도로 필수 불가결한 요건이다.
- <7> 이미 공지되어 있는, 산 도핑된 폴리아졸계 중합체 막은 유리한 특성 프로필을 나타낸다. 그러나, 의도된 용도, 특히 자동차 부문 및 분산 전원 및 열 생성(고정 용도)의 PEM 연료 전지를 사용할 수 있도록 이들 특성의 전반적인 개선이 이루어져야 한다. 또한, 지금까지 공지되어 온 중합체 막은, 공지된 건조법에 의해 완전하게 제거될 수 없는 디메틸아세트아미드(DMAc)의 함량이 높다. 독일 특허원 제10109829.4호에는 DMAc 오염물이 제거된 경우의 폴리아졸계 중합체 막이 기술되어 있다. 이러한 중합체 막이 개선된 기계적 특성을 나타내더라도, 비전도도는 (140℃에서) 0.1S/cm를 초과하지 않는다.
- <8> 본 발명의 목적은, 우선 폴리아졸계 중합체 막의 용도 이점을 갖고, 다음으로 특히 100℃ 이상의 작동 온도에서 증가된 비전도도를 나타내고, 추가로 연료 가스의 습윤화없이 행하는, 산 함유 폴리아졸계 중합체 막을 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명에 이르러, 모단량체가 폴리인산에 현탁되거나 용해되고, 퍼져서 박층을 제공하고, 폴리인산에 중합되는 경우, 폴리아졸계 양성자 전도성 막이 수득 가능한 것으로 밝혀졌다. 이러한 신규한 막의 경우, 독일 특허원 제10109829.4호에 기술된 특정 후처리, 중합체 용액의 추가의 제조 및 막의 후속 도핑이 불필요해질 수 있다. 도핑된 중합체 막은 현저하게 향상된 양성자 전도도를 나타낸다.
- <10> 본 발명은, 폴리인산 속에서 하나 이상의 방향족 테트라아미노 화합물을 카복실산 단량체당 산 그룹을 2개 이상 함유하는 하나 이상의 방향족 카복실산 또는 이의 에스테르와 혼합하거나, 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로 방향족 디아미노카복실산을 혼합하여 용액 및/또는 분산액을 형성시키는 단계(A), 단계(A)로부터의 혼합물을 사용하여 지지체 또는 전극에 층을 도포하는 단계(B), 단계(B)에서 기재된 바와 같이 수득 가능한 편평한 구조물/층을 불활성 가스하에서 350℃ 이하, 바람직하게는 280℃ 이하의 온도로 가열하여 폴리아졸 중합체를 형성시키는 단계(C) 및 단계(C)에서 형성된 막을 [자체-지지성(self-supporting)으로 될 때까지] 처리하는 단계(D)를 포

합하는 방법으로 수득 가능한 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 막을 제공한다.

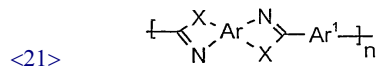
- <11> 본 발명에 따라 사용되는 방향족 및 헤테로방향족 테트라아미노 화합물은, 바람직하게는 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 1,2,4,5-테트라아미노벤젠, 비스(3,4-디아미노페닐)설폰, 비스(3,4-디아미노페닐)에테르, 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐메탄 및 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐디메틸메탄 및 또한 이의 염, 특히 이의 모노-, 디-, 트리- 및 테트라하이드로클로라이드 유도체이다.
- <12> 본 발명에 따라 사용되는 방향족 카복실산은, 디카복실산, 트리카복실산 및 테트라카복실산 또는 이의 에스테르 또는 무수물 또는 산 염화물이다. 방향족 카복실산이라는 용어는 또한 헤테로방향족 카복실산을 포함한다. 방향족 디카복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 5-하이드록시이소프탈산, 4-하이드록시이소프탈산, 2-하이드록시테레프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-N,N-디메틸아미노이소프탈산, 5-N,N-디에틸아미노이소프탈산, 2,5-디하이드록시테레프탈산, 2,6-디하이드록시이소프탈산, 4,6-디하이드록시이소프탈산, 2,3-디하이드록시프탈산, 2,4-디하이드록시프탈산, 3,4-디하이드록시프탈산, 3-플루오로프탈산, 5-플루오로이소프탈산, 2-플루오로테레프탈산, 테트라플루오로프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 1,5-나프탈렌디카복실산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 디벤산, 1,8-디하이드록시나프탈렌-3,6-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)에테르, 벤조페논-4,4'-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)설폰, 비페닐-4,4'-디카복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 2,2-비스(4-카복시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-스틸벤디카복실산, 4-카복시신남산 또는 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물이 바람직하다. 방향족 트리카복실산 또는 테트라카복실산 및 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물은 1,3,5-벤젠트리카복실산(트리메산), 1,2,4-벤젠트리카복실산(트리멜리트산), (2-카복시페닐)이미노디아세트산, 3,5,3'-비페닐트리카복실산, 3,5,4'-비페닐트리카복실산이 바람직하다. 방향족 테트라카복실산 또는 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물은 3,5,3',5'-비페닐테트라카복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산, 벤조페논테트라카복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카복실산, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산이 바람직하다.
- <13> 본 발명에 따라 사용된 헤테로방향족 카복실산은 헤테로방향족 디카복실산, 트리카복실산 및 테트라카복실산 또는 이의 에스테르 또는 이의 무수물이다. 본 발명의 목적상, 헤테로방향족 카복실산은 하나 이상의 질소, 산소, 황 또는 인 원자가 방향족 내에 존재하는 방향족 시스템이다. 피리딘-2,5-디카복실산, 피리딘-3,5-디카복실산, 피리딘-2,6-디카복실산, 피리딘-2,4-디카복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카복실산, 3,5-피라졸디카복실산, 2,6-피리미딘디카복실산, 2,5-피라진디카복실산, 2,4,6-피리딘트리카복실산, 벤즈이미다졸-5,6-디카복실산, 및 또한 이의 C1-C20-알킬 에스테르 또는 C5-C12-아릴 에스테르 또는 이의 산 무수물 또는 산 염화물이 바람직하다.
- <14> (사용된 디카복실산을 기준으로 한) 트리카복실산 또는 테트라카복실산의 함량은 0 내지 30몰%, 바람직하게는 0.1 내지 20몰%, 특히 0.5 내지 10몰%이다.
- <15> 본 발명에 따라 사용된 방향족 및 헤테로방향족 디아미노카복실산은 디아미노벤조산 및 이의 모노하이드로클로라이드 및 디하이드로클로라이드 유도체가 바람직하다.
- <16> 단계(A)에서는, 2개 이상의 상이한 방향족 카복실산의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 헤테로방향족 카복실산과 함께 방향족 카복실산을 포함하는 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 방향족 카복실산 대 헤테로방향족 카복실산의 혼합비는 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 1:50 내지 50:1의 범위에 있다.
- <17> 특히, 이들 혼합물은 N-헤테로방향족 디카복실산과 방향족 디카복실산의 혼합물이다. 비제한적인 예로, 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 2,5-디하이드록시테레프탈산, 2,6-디하이드록시이소프탈산, 4,6-디하이드록시이소프탈산, 2,3-디하이드록시프탈산, 2,4-디하이드록시프탈산, 3,4-디하이드록시프탈산, 1,4-나프탈렌디카복실산, 1,5-나프탈렌디카복실산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 2,7-나프탈렌디카복실산, 디벤산, 1,8-디하이드록시나프탈렌-3,6-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)에테르, 벤조페논-4,4'-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)설폰, 비페닐-4,4'-디카복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 피리딘-2,5-디카복실산, 피리딘-3,5-디카복실산, 피리딘-2,6-디카복실산, 피리딘-2,4-디카복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카복실산, 3,5-피라졸디카복실산, 2,6-피리미딘디카복실산, 2,5-피라진디카복실산이 있다.
- <18> 단계(A)에서 사용되는 폴리인산은, 예를 들면 리델-데 하엔(Riedel-de Haen)으로부터 구입가능한 공업용 폴리인

산이다. 폴리인산 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n \geq 1$)은 일반적으로 83% 이상의 P_2O_5 (산정량)으로서 산출된 분석치를 갖는다. 단량체의 용액 대신에, 분산액/현탁액을 생성하는 것이 또한 가능하다. 단계(A)에서 생성된 혼합물의 폴리인산 대 단량체 전체의 합계의 중량비는 1:10000 내지 10000:1, 바람직하게는 1:1000 내지 1000:1, 특히 1:100 내지 100:1이다.

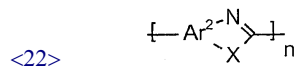
<19> 단계(B)에서의 층 형성은 중합체 막 제조에 대하여 선행 기술로부터 공지되어 있는 측정법(캐스팅, 분무, 닥터 블레이드 피복)에 의해 수행된다. 지지체로서, 사용된 조건하에서 불활성인 모든 지지체를 사용하는 것이 가능하다. 점도를 조절하기 위해, 용액은, 필요에 따라서, 인산(진한 인산, 85%)과 혼합될 수 있다. 이런 식으로, 점도가 목적하는 값으로 설정될 수 있고, 막이 보다 용이하게 형성될 수 있다. 단계(B)에서 생성된 층의 두께는, 20 내지 4000 μm , 바람직하게는 30 내지 3500 μm , 특히 50 내지 3000 μm 이다.

<20> 단계(C)에서 형성된 폴리아졸계 중합체는 화학식 I 및/또는 II 및/또는 III 및/또는 IV 및/또는 V 및/또는 VI 및/또는 VII 및/또는 VIII 및/또는 IX 및/또는 X 및/또는 XI 및/또는 XII 및/또는 XIII 및/또는 XIV 및/또는 XV 및/또는 XVI 및/또는 XVII 및/또는 XVIII 및/또는 XIX 및/또는 XX 및/또는 XXI 및/또는 XXII의 아졸 반복 단위를 포함한다.

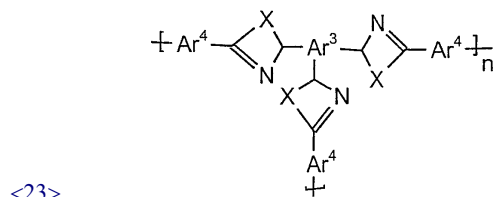
화학식 I



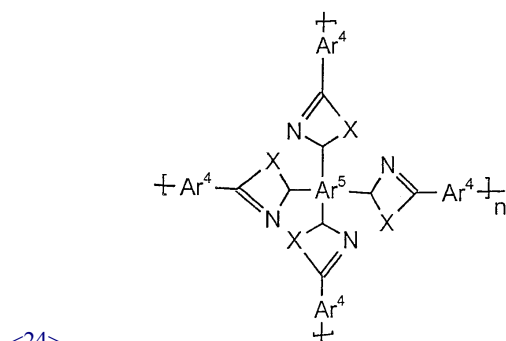
화학식 II



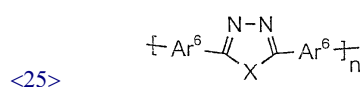
화학식 III



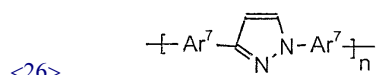
화학식 IV



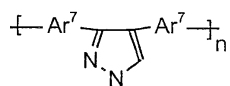
화학식 V



화학식 VI

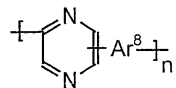


화학식 VII



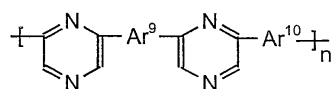
<27>

화학식 VIII



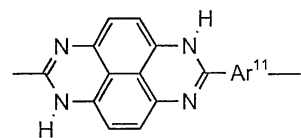
<28>

화학식 IX



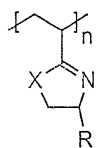
<29>

화학식 X



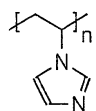
<30>

화학식 XI



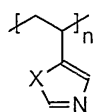
<31>

화학식 XII



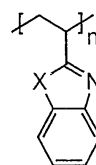
<32>

화학식 XIII



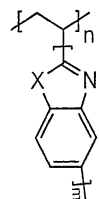
<33>

화학식 XIV



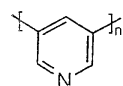
<34>

화학식 XV



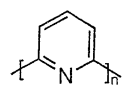
<35>

화학식 XVI



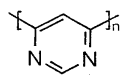
<36>

화학식 XVII



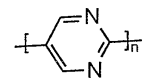
<37>

화학식 XVIII



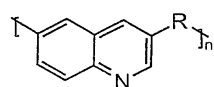
<38>

화학식 XIX



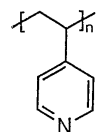
<39>

화학식 XX



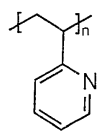
<40>

화학식 XXI



<41>

화학식 XXII



<42>

<43> 위의 화학식 I 내지 XXII에서,

<44> Ar은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 4가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

<45> Ar¹은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

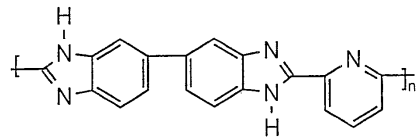
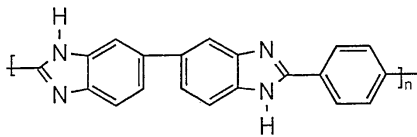
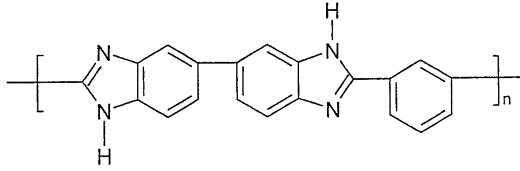
<46> Ar²은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

- <47> Ar³은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <48> Ar⁴는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <49> Ar⁵는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 4가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <50> Ar⁶은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <51> Ar⁷은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <52> Ar⁸은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <53> Ar⁹는 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가, 3가 또는 4가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <54> Ar¹⁰은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 또는 3가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <55> Ar¹¹은 동일하거나 상이하며, 각각 하나 이상의 환을 가질 수 있는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,
- <56> X는 동일하거나 상이하며, 각각 산소, 황 또는 수소 원자를 함유하는 아미노 그룹, 탄소수 1 내지 20의 그룹, 바람직하게는 분지되거나 분지되지 않은 알킬 또는 알콕시 그룹, 또는 추가의 라디칼로서의 아릴 그룹이고,
- <57> R은 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬 그룹 또는 방향족 그룹이고,
- <58> n 및 m은 각각 10 이상, 바람직하게는 100 이상의 정수이다.
- <59> 바람직한 방향족 또는 헤테로방향족 그룹은, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐 에테르, 디페닐메탄, 디페닐디메틸메탄, 비스페논, 디페닐 설펜, 퀴놀린, 피리딘, 비피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 테트라진, 피롤, 피라졸, 안트라센, 벤조피롤, 벤조트리아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조피리딘, 벤조피라진, 벤조피라지딘, 벤조피리미딘, 벤조피라진, 벤조트리아진, 인돌리진, 퀴놀리진, 피리도피리딘, 이미다조피리미딘, 피라지노피리미딘, 카바졸, 아시리딘, 페나진, 벤조퀴놀린, 페녹사진, 페노티아진, 아크리디진, 벤조프테리딘, 페난트롤린 및 페난트렌(이들은 치환될 수도 있다)으로부터 유도된다.
- <60> Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹은 일종의 치환 패턴을 가질 수 있으며, 예를 들면 페닐렌인 경우, Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹은 각각 오르토-, 메타- 또는 파라-페닐렌일 수 있다. 특히 바람직한 그룹은 벤젠 및 비페닐(이들은 치환될 수도 있다)로부터 유도된다.
- <61> 바람직한 알킬 그룹은 탄소수 1 내지 4의 단쇄 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 및 t-부틸 그룹이다.
- <62> 바람직한 방향족 그룹은 페닐 또는 나프틸 그룹이다. 알킬 그룹 및 방향족 그룹은 치환될 수 있다.
- <63> 바람직한 치환체는 불소와 같은 할로젠 원자, 아미노 그룹, 하이드록시 그룹 또는 메틸 또는 에틸 그룹과 같은 단쇄 알킬 그룹이다.
- <64> 라디칼 X가 반복 단위 내에서 동일한 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 폴리아졸이 바람직하다.
- <65> 폴리아졸은 원칙적으로 또한, 예를 들면, 이들의 라디칼 X가 다른, 상이한 반복 단위를 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 반복 단위에서 동일한 라디칼 X 만을 갖는다.
- <66> 또한, 바람직한 폴리아졸 중합체는 폴리이미다졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴놀살린, 폴리티아디아졸, 폴리(피리딘), 폴리(피리미딘) 및 폴리(테트라자피렌)이다.
- <67> 본 발명의 추가의 양태에 있어서, 아졸 반복 단위를 포함하는 중합체는 서로 상이한 화학식 I 내지 XXII의 단위를 2개 이상 포함하는 공중합체 또는 블렌드이다. 중합체는 블록 공중합체(2블록, 3블록), 랜덤 공중합체, 주기 공중합체 및/또는 교호 중합체로서 존재할 수 있다.
- <68> 본 발명의 특히 바람직한 양태에 있어서, 아졸 반복 단위를 포함하는 중합체는 화학식 I 및/또는 II의 단위만을

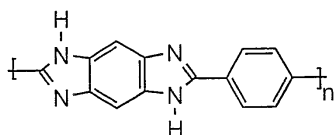
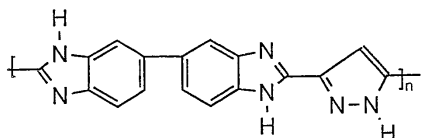
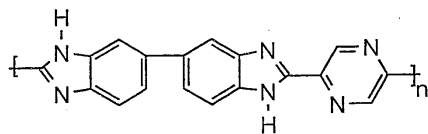
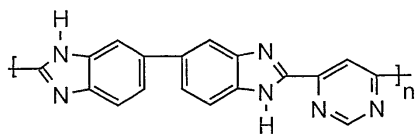
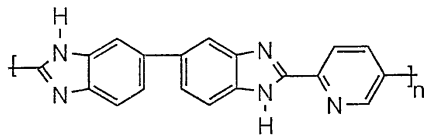
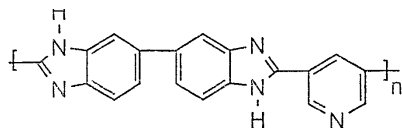
함유하는 폴리아졸이다.

<69> 중합체 중의 아졸 반복 단위의 수는, 바람직하게는 10 이상이다. 특히 바람직한 중합체는 100개 이상의 아졸 반복 단위를 갖는다.

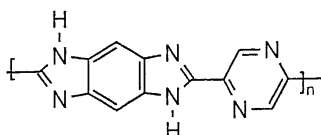
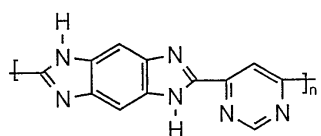
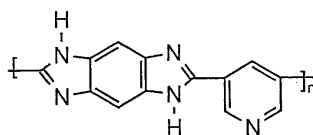
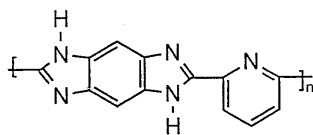
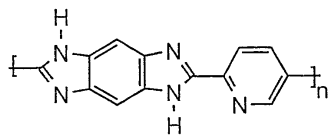
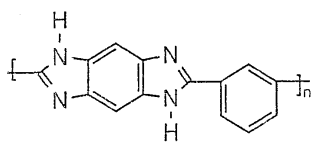
<70> 본 발명의 목적상, 벤즈이미다졸 반복 단위를 포함하는 중합체가 바람직하다. 벤즈이미다졸 반복 단위를 포함하는 매우 유리한 중합체의 예로 다음 화학식들을 들 수 있다.



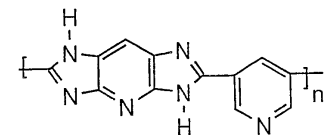
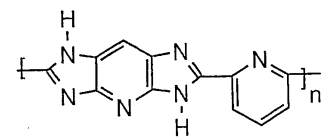
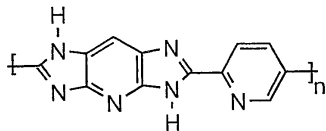
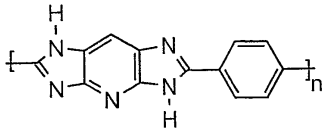
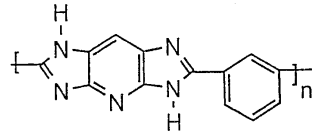
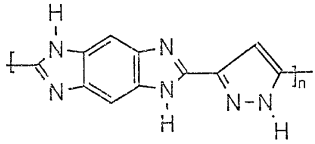
<71>



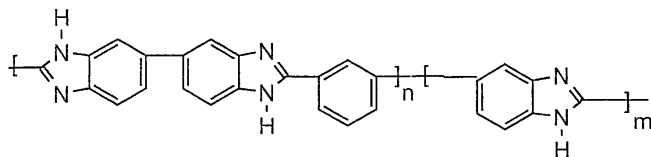
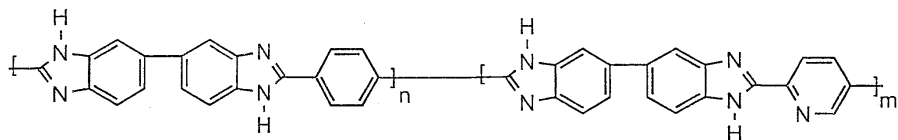
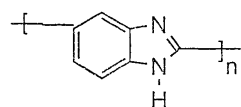
<72>



<73>



<74>



<75>

<76>

위의 화학식에서,

<77>

n 및 m은 각각 10 이상, 바람직하게는 100 이상의 정수이다.

<78>

기술된 방법에 의해 수득 가능한 폴리아졸, 특히 폴리벤즈이미다졸은 고분자량을 갖는다. 고유 점도를 측정한 결과, 1.4dl/g 이상이며, 따라서 시판되는 폴리벤즈이미다졸의 고유 점도보다 상당히 높다(화학식 IV의 화합물

은 1.1dl/g 미만임).

- <79> 단계(A)에서 수득된 혼합물이 트리카복실산 또는 테트라카복실산을 포함하는 경우, 형성된 중합체의 분지/가교 결합이 이러한 방식으로 달성된다. 이는 기계적 특성의 개선에 기여한다.
- <80> 단계(C)에서 생성된 중합체 층은, 당해 층이 연료 전지에 사용하기에 충분히 강해지기에 충분한 시간 동안 수분의 존재하에 습윤에서 처리된다. 막이 손상없이 지지체로부터 분리될 수 있도록, 자체-지지성으로 될 때까지 처리를 수행할 수 있다.
- <81> 당해 방법의 하나의 변형에 있어서, 단계(A)로부터의 혼합물을 350℃ 이하, 바람직하게는 280℃ 이하의 온도로 가열하여 올리고머 및/또는 중합체를 형성할 수 있다. 선택된 온도 및 시간에 따라서, 단계(C)에서의 가열 처리는 후속적으로 부분적으로 또는 전적으로 필요없게 될 수 있다. 이러한 변형은 또한 본 발명의 주 대상물이다.
- <82> 더욱이, 방향족 디카복실산(또는 헤테로방향족 디카복실산), 예를 들면, 이소프탈산, 테레프탈산, 2,5-디하이드록시테레프탈산, 4,6-디하이드록시이소프탈산, 2,6-디하이드록시이소프탈산, 디펜산, 1,8-디하이드록시나프탈렌-3,6-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)에테르, 벤조페논-4,4'-디카복실산, 비스(4-카복시페닐)설폰, 비페닐-4,4'-디카복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 피리딘-2,5-디카복실산, 피리딘-3,5-디카복실산, 피리딘-2,6-디카복실산, 피리딘-2,4-디카복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카복실산, 3,5-피라졸디카복실산, 2,6-피리미딘디카복실산 또는 2,5-피라진디카복실산이 사용되는 경우, 단계(C) 또는 단계(A)의 온도는, 당해 단계에서 올리고머 및/또는 중합체의 형성을 목적으로 하는 경우, 300℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 내지 250℃의 범위에 있는 것이 유리함을 발견하였다.
- <83> 단계(D)의 막은 농도가 85% 이하인, 수분 또는 물 및/또는 수증기 및/또는 물 함유 인산의 존재하에 0℃ 초과 150℃ 미만, 바람직하게는 10℃ 내지 120℃, 특히 실온(20℃) 내지 90℃의 온도에서 처리된다. 바람직하게는, 대기압에서 처리되지만, 초대기압에서 처리될 수도 있다. 인산의 존재가 저분자량 폴리인산 및/또는 인산을 생성하기 위해 부분 가수분해된 후 막의 강화에 기여하도록 충분한 수분의 존재하에 처리하는 것이 중요하다.
- <84> 단계(D)에서 폴리인산의 부분 가수분해에 의해 막이 강화되고, 두께가 감소되며, 두께가 15 내지 3,000μm, 바람직하게는 20 내지 2,000μm, 특히 20 내지 1,500μm인, 자체-지지성 막이 형성된다.
- <85> 단계(B)에서 수득된 폴리인산 층에 존재하는 분자내 및 분자간 구조(침투성 망상조직, IPNs)는, 단계(C)에서, 형성된 막의 특성이 되는 규칙적 막 형성을 유도한다.
- <86> 단계(D)에서의 처리를 위한 온도 상한은 일반적으로 150℃이다. 수분이, 예를 들면 과열된 스팀인 경우에 매우 단시간 동안 존재하는 경우, 이러한 스팀은 또한 150℃보다 고온일 수도 있다. 온도 상한 결정시 중요한 인자는 처리 시간이다.
- <87> 부분 가수분해(단계 D)는, 가수분해가 소정량의 수분의 존재하에 목적하는 방식으로 조절될 수 있도록 온도 및 습도 제어실에서 수행될 수도 있다. 수분의 양은, 이러한 경우, 예를 들면 가스(예: 공기, 질소, 이산화탄소 또는 기타 적합한 가스) 또는 스팀과 같은, 막과 접촉되어 있는 환경의 온도 또는 포화도에 의해 목적하는 방식으로 설정될 수 있다. 처리 시간은 위에서 선택된 변수에 좌우된다.
- <88> 또한, 처리 시간은 막 두께에 좌우된다.
- <89> 처리 시간은 일반적으로, 예를 들면 과열된 스팀의 작용하에 수 초 내지 수 분, 또는 예를 들면, 실온 및 낮은 상대 대기 습도에서 공기 중에서 수 일 이하이다. 처리 시간은 바람직하게는 10초 내지 300시간, 특히 1분 내지 200시간이다.
- <90> 부분 가수분해가, 상대 대기 습도가 40 내지 80%인 주위 공기를 사용하여 실온(20℃)에서 수행되는 경우, 처리 시간은 1 내지 200시간이다.
- <91> 단계(D)에서 수득된 막은 자체-지지성으로 될 수 있으며, 즉 이는 손상 없이 지지체로부터 분리될 수 있으며, 후속적으로, 경우에 따라, 추가로 즉시 처리될 수 있다.
- <92> 본 발명에 따르는 인산의 농도 및 중합체 막의 전도도는 가수분해도, 즉 시간, 온도 및 주위 수분의 수준에 의해 설정될 수 있다. 본 발명에 따르면, 인산의 농도는 중합체의 반복 단위 1몰당 산 1몰로서 보고된다. 본 발명의 목적상, 10 내지 50, 특히 12 내지 40의 농도(화학식 III, 즉 폴리벤즈이미다졸의 반복 단위 1개당 인산 1몰)가 바람직하다. 이러한 높은 도핑 수준(농도)은 시판되는 오르토-인산으로 폴리아졸을 도핑시킴으로써 달성

하기가 매우 어렵거나 불가능하다.

- <93> 단계(D)에 기재된 바와 같이 처리한 후, 막은 대기 산소의 존재하에 열의 작용에 의해 표면에 가교결합될 수 있다. 막 표면의 이러한 경화는 막 특성의 추가의 개선에 영향을 미친다.
- <94> 가교결합은 또한 IR 또는 NIR(IR=적외선, 즉 파장이 700nm 이상인 광; NIR=근적외선, 즉 파장이 약 700 내지 2,000nm이거나 에너지가 약 0.6 내지 1.75eV인 광)의 작용에 의해 달성될 수 있다. 추가의 방법은 β 선으로 조사하는 것이다. 선량은, 이러한 경우 5 내지 200kGy이다.
- <95> 본 발명의 중합체 막은 지금까지 공지된 도핑된 중합체 막에 비하여 개선된 물질 특성을 갖는다. 특히, 이는 공지의 도핑된 중합체 막에 비하여 개선된 특성을 나타낸다. 이는, 특히 개선된 양성자 전도성 때문이다. 이는 120℃의 온도에서 0.1S/cm 이상, 바람직하게는 0.11S/cm 이상, 특히 0.12S/cm 이상이다.
- <96> 용도 특성에서 추가의 개선을 달성하기 위해, 충전재, 특히 양성자 전도성 충전재, 및 또한 추가의 산이 당해 막에 추가로 첨가될 수 있다. 단계(A) 도중에 또는 중합 반응 후에 첨가될 수 있다.
- <97> 양성자 전도성 충전재의 비제한적인 예로는,
- <98> 설페이트, 예를 들면, CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,
- <99> 포스페이트, 예를 들면 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,
- <100> 폴리산, 예를 들면 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNB_3O_3 , HTiNbO_5 , HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4 ,
- <101> 셀레나이트 및 아르제나이드, 예를 들면 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,
- <102> 옥사이드, 예를 들면 Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3 ,
- <103> 실리케이트, 예를 들면 제올라이트, 제올라이트(NH_4^+), 시트 실리케이트, 망상 실리케이트, H-나트콜라이트, H-모르데나이트, NH_4 -아날신, NH_4 -소달라이트, NH_4 -갈레이트, H-몬모릴로나이트,
- <104> 산, 예를 들면 HClO_4 , SbF_5 ,
- <105> 충전재, 예를 들면 카바이드, 특히 SiC , Si_3N_4 , 섬유, 특히 유리 섬유, 유리 분말 및/또는 중합체 섬유, 바람직하게는 폴리아졸계 중합체 섬유를 들 수 있다.
- <106> 이러한 막은 또한 퍼플루오르화 설폰산 첨가제(0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.2 내지 15중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.2 내지 10중량%)를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 산소 용해도 및 산소 확산도를 증가시키고 백음에 대한 인산 및 포스페이트의 흡수를 감소시키기 위해 캐소드 근처에서 성능이 개선된다[참조: Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cell. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J., Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc.(1993), 140(4), 896-902, 및 perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90].
- <107> 퍼설포화된 첨가제의 비제한적인 예로는, 트리플루오로메탄설폰산, 칼륨 트리플루오로메탄설포네이트, 나트륨 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 칼륨 퍼플루오로헥산설포네이트, 나트륨 퍼플루오로헥산설포네이트, 리튬 퍼플루오로헥산설포네이트, 암모늄 퍼플루오로헥산설포네이트, 퍼플루오로헥산설폰산, 칼륨 노나플루오로부탄설포네이트, 나트륨 노나플루오로부탄설포네이트, 리튬 노나플루오로부탄설포네이트, 암모늄 노나플루오로부탄설포네이트, 세슘 노나플루오로부탄설포네이트, 트리에틸암모늄 퍼플루오로헥산설포네이트, 퍼플루오로설폰이미드 및 나피온(Nafion)을 들 수 있다.
- <108> 또한, 막은 작용시 산소를 환원시켜 생성된 퍼옥사이드 라디칼을 제거하거나(1급 산화방지제) 파괴하는(2급 산화방지제) 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 이로써 일본 공개특허공보 제2001-118591호에 기재된 바와 같은

막 및 막-전극 유닛의 수명 및 안정성을 증가시킬 수 있다. 이러한 첨가제의 분자 구조 및 첨가제의 작용 방법은 문헌[참조: F. Gugumus in *Plastics Additives*, Hanser Verlag, 1990; N. S. Allen, M. Edge *Fundamentals of Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 1992; H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, 1998]에 기재되어 있다.

- <109> 이러한 첨가제의 비제한적인 예로는, 비스(트리플루오로메틸) 니트로옥사이드, 2,2-디페닐-1-피크리닐하이드라질, 페놀, 알킬페놀, 입체 장애 알킬페놀, 예를 들면, 이르가녹스(Irganox), 방향족 아민, 입체 장애 아민, 예를 들면, 치마조브(Chimassorb); 입체 장애 하이드록실아민, 입체 장애 알킬아민, 입체 장애 하이드록실아민, 입체 장애 하이드록실아민 에테르, 포스파이트, 예를 들면 이르가포스(Irgafos), 니트로소벤젠, 메틸-2-니트로소프로판, 벤조페논, 벤즈알데히드 3급-부틸니트론, 시스테아민, 멜라민, 납 옥사이드, 망간 옥사이드, 니켈 옥사이드, 코발트 옥사이드를 들 수 있다.
- <110> 본 발명에 따르는 도핑된 중합체 막의 가능한 사용 분야는, 특히 연료 전지, 전기분해, 커패시터 및 배터리 시스템에서의 용도를 포함한다. 이의 적합한 면 때문에, 도핑된 중합체 막은 바람직하게는 연료 전지에서 사용된다.
- <111> 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 하나 이상의 중합체 막을 포함하는 막-전극 유닛에 관한 것이다. 막-전극 유닛에 대한 추가의 정보를 위해, 특별 문헌, 특히 미국 특허 제4,191,618호, 미국 특허 제4,212,714호 및 미국 특허 제4,333,805호를 참조한다. 막-전극 유닛의 구조와 제조 및 선택하고자 하는 전극, 가스 확산층 및 촉매에 대하여 위에서 언급한 문헌[미국 특허 제4,191,618호, 미국 특허 제4,212,714호 및 미국 특허 제4,333,805호]의 기재는 본원에 참고로 인용된다.
- <112> 본 발명의 한 가지 양태에 있어서, 막은 지지체보다는 전극에 직접 형성될 수 있다. 단계(D)에서의 처리 시간은 이러한 방식으로 단축될 수 있는데, 이는 막이 더 이상 자체-지지성이 아니기 때문이다. 이러한 막은 또한 본 발명의 주 대상물이다.
- <113> 본 발명은, 폴리인산 속에서 하나 이상의 방향족 테트라아미노 화합물을 카복실산 단량체당 산 그룹을 2개 이상 함유하는 하나 이상의 방향족 카복실산 또는 이의 에스테르와 혼합하거나, 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로 방향족 디아미노카복실산을 혼합하여 용액 및/또는 분산액을 형성시키는 단계(A), 단계(A)로부터의 혼합물을 사용하여 전극에 층을 도포하는 단계(B), 단계(B)에서 기재된 바와 같이 수득 가능한 편평한 구조물/층을 불활성 가스하에서 350℃ 이하, 바람직하게는 280℃ 이하의 온도로 가열하여 폴리아졸 중합체를 형성시키는 단계(C) 및 단계(C)에서 형성된 막을 처리하는 단계(D)를 포함하는 방법으로 수득 가능한 폴리아졸계 양성자 전도성 중합체 피막이 제공된 전극을 추가로 제공한다.
- <114> 올리고머의 중합/형성이 또한 단계(A)에서 일어날 수 있고, 용액이 블레이드 피복에 의해 전극에 도포될 수 있다. 단계(C)는 이후 부분적으로 또는 전적으로 필요없게 될 수 있다.
- <115> 상술한 변형 및 바람직한 양태가 또한 당해 주 대상물에 적용되어, 당해 시점에서 이들의 반복이 필요없게 될 것이다.
- <116> 단계(D) 이후의 피막의 두께는 2 내지 3,000 μm , 바람직하게는 3 내지 2,000 μm , 특히 5 내지 1,500 μm 이다.
- <117> 이러한 방식으로 피복되어 있는 전극은, 경우에 따라 본 발명에 따르는 중합체 막을 하나 이상 포함할 수 있는 막-전극 유닛에 혼입될 수 있다.
- <118> 일반적인 측정 방법:
- <119> IEC의 측정 방법
- <120> 막의 전도도는 이온 교환 용량(IEC)으로 표시된 산 그룹 함량에 크게 의존한다. 이온 교환 용량을 측정하기 위해, 직경이 3cm인 시험편을 스탬핑하고, 물 100mL가 충전된 유리 비이커에 놓는다. 유리된 산을 0.1M NaOH로 적정한다. 시험편을 후속적으로 용해시키고, 과량의 물을 대빙(dabbing)하고, 시험편을 160℃에서 4시간 동안 건조시킨다. 이후, 무수 중량(m_0)을 0.1mg의 정밀도로 중량 측정한다. 이후, 이온 교환 용량을 이하의 수학적식에 따라 제1 적정 말단점(V_1)(mL)에 대한 0.1M NaOH의 소비량, 및 무수 중량(m_0)(mg)으로부터 측정한다.
- <121> 수학적식

<122> $IEC = V_1 \times 300 / m_0$

<123> 비전도도 측정방법

<124> 비전도도는 백금 전극(와이어, 직경: 0.25mm)을 사용하여 정전위법으로 4극 배열의 임피던스 분광법으로 측정한다. 전류 수집 전극 사이의 거리는 2cm이다. 취득된 스펙트럼은 음 저항 및 커패시터의 병렬 배열로 이루어진 단순 모델을 사용하여 평가한다. 인산이 도핑된 막의 시험편 횡단면은 당해 시험편의 설치 직전에 측정한다. 온도 의존성을 측정하기 위해, 측정 셀을 오븐에서 목적하는 온도로 되도록 하고, 온도를 시험편의 바로 인근에 위치한 Pt-100 저항 온도계로 조절한다. 목적하는 온도에 도달한 후, 시험편을 측정 개시 전 10분 동안 당해 온도에서 유지한다.

실시예

<125> 실시예 1

<126> 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막

<127> PPA 525.95g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크의 이소프탈산(0.195mol) 32.338g과 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐(0.195mol) 41.687g의 혼합물에 가한다. 당해 혼합물을 우선 2시간 동안 120℃에서, 이후 3시간 동안 150℃에서, 이후 2시간 동안 180℃에서, 후속적으로 16시간 동안 220℃에서 교반하면서 가열한다. 85% 농도의 인산 200g을 이후 220℃에서 당해 용액에 가한다. 생성된 용액을 2시간 동안 220℃에서 교반하고, 온도를 최종적으로 1시간 동안 240℃로 증가시킨다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 유리 판에 도포한다. 투명한 암갈색의 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막이 수득된다. 막을 후속적으로 1시간 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.

<128> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 PBI 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 1.8dl/g이다.

<129> 실시예 2

<130> 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막

<131> PPA 525.95g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크의 이소프탈산(0.195mol) 32.338g과 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐(0.195mol) 41.687g의 혼합물에 가한다. 당해 혼합물을 우선 2시간 동안 120℃에서, 이후 3시간 동안 150℃에서, 이후 2시간 동안 180℃에서, 후속적으로 16시간 동안 220℃에서 교반하면서 가열한다. 85% 농도의 인산 200g을 이후 220℃에서 당해 용액에 가한다. 생성된 용액을 2시간 동안 220℃에서 교반하고, 온도를 최종적으로 6시간 동안 240℃로 증가시킨다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 유리 판에 도포한다. 투명한 암갈색의 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막이 수득된다. 막을 후속적으로 1시간 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.

<132> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 PBI 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 2.2dl/g이다.

<133> 실시예 3

<134> 폴리((6,6'-비벤즈이미다졸-2,2'-디일)-2,5-피리딘) 막

<135> 2,5-피리딘디카복실산 3.34g(20mmol), 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 4.26g(20mmol) 및 폴리인산 60g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크에 넣는다. 반응 용액을 20시간 동안 180℃에서 교반한다. 온도를 후속적으로 240℃로 증가시키고, 혼합물을 추가로 4시간 동안 교반시킨다. 반응 용액을 이후 240℃에서 H₃PO₄ 10ml로 희석하고, 1시간 동안 교반한다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 예열된 유리 판에 도포한다. 투명한 오렌지색의 2,5-피리딘-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 1일

동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.

<136> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 중합체 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 2.9dl/g이다.

<137> **실시예 4**

<138> **폴리(2,2'-(1H-피라졸)-5,5'-비벤즈이미다졸 막**

<139> 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 2.104g($9.82 \cdot 10^{-3}$ mol), 1H-피라졸-3,5-디카복실산 1.7094g($9.82 \cdot 10^{-3}$ mol) 및 폴리인산 41.4g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크에 넣는다. 반응 용액을 1시간 동안 100℃에서, 1시간 동안 150℃에서, 6시간 동안 180℃에서, 8시간 동안 220℃에서 교반한다. 온도를 후속적으로 200℃로 감소시킨다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 예열된 유리 판에 도포한다. 투명한 오렌지색의 2,5-피리딘-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 3일 동안 실온에서 정치시킨다.

<140> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 PBI 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 1.9dl/g이다.

<141> **실시예 5**

<142> **폴리(2,2'-(p-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸-코-폴리((6,6'-비벤즈이미다졸-2,2'-디일)-2,5-피리딘) 막**

<143> 2,5-피리딘디카복실산(125mmol) 5.283g, 테레프탈산(375mmol) 15.575g, TAB(0.5mol) 26.785g 및 PPA 468g을 500ml의 3구 플라스크에 넣는다. 반응 혼합액을 2시간 동안 150℃에서, 이후 4시간 동안 190℃에서, 이후 16시간 동안 220℃에서 가열한다. 반응 용액을 이후 220℃에서 85% 농도의 H₃PO₄ 600g으로 희석하고, 후속적으로 240℃에서 6시간 동안 교반한다.

<144> 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 유리 판에 도포한다. 투명한 암갈색의 2,5-피리딘-PBI-코-파라-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 1일 동안 실온에서 정치시킨다.

<145> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 중합체 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 2.6dl/g이다.

<146> **실시예 6**

<147> **AB-코-AABB-PBI 막**

<148> PPA 802g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크의 이소프탈산(0.195mol) 32.338g, 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐(0.195mol) 41.687g 및 디아미노벤조산(0.0195mol) 29.669g의 혼합물에 가한다. 당해 혼합물을 우선 2시간 동안 120℃에서, 이후 3시간 동안 150℃에서, 이후 2시간 동안 180℃에서, 후속적으로 16시간 동안 220℃에서 교반하면서 가열한다. 85% 농도의 인산 200g을 이후 220℃에서 당해 용액에 가한다. 생성된 용액을 4시간 동안 220℃에서 교반하고, 온도를 최종적으로 6시간 동안 240℃로 증가시킨다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 유리 판에 도포한다. 투명한 암갈색의 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸-코-폴리벤즈이미다졸 막이 수득된다. 막을 후속적으로 5시간 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.

<149> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 중합체 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 2.1dl/g이다.

<150> **실시예 7**

- <151> 폴리(2,2'-(p-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸-코-폴리(2,2'-(1H-피라졸)-5,5'-비벤즈이미다졸 막
- <152> 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 3.037g(0.0142mol), 이소프탈산 2.119g(0.0128mol), 1H-피라졸-3,5-디카복실산 0.2467(1.42·10⁻³ mol) 및 폴리인산 43.8g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크에 넣는다. 반응 용액을 1시간 동안 100℃에서, 1시간 동안 150℃에서, 6시간 동안 180℃에서, 8시간 동안 220℃에서 교반한다. 온도를 후속적으로 200℃로 감소시킨다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 예열된 유리 판에 도포한다. 투명한 오렌지색의 2,5-피리딘-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 3일 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막(254μm)을 수득하도록 한다.
- <153> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 중합체 용액에서 측정하며, η_{int} 의 값은 30℃에서 1.8dl/g이다.
- <154> 실시예 8
- <155> 동일계 내에서의 PBI-Zr(HPO₄)₂ 막
- <156> 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 3.208g(0.015mol), 이소프탈산 2.487g(0.015mol), 인산수소지르코늄 0.462g 및 폴리인산 64.8g을 기계적 교반기 및 N₂ 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크에 넣는다. 반응 용액을 1시간 동안 100℃에서, 1시간 동안 150℃에서, 6시간 동안 180℃에서, 8시간 동안 220℃에서 교반한다. 온도를 후속적으로 200℃로 감소시킨다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 예열된 유리 판에 도포한다. 투명한 오렌지색의 2,5-피리딘-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 3일 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.
- <157> 실시예 9
- <158> 동일계 내에서의 (SiC/PBI(10/10) 막)
- <159> 폴리인산(83.4 ± 0.5%의 P₂O₅) 93.86g을 질소 입구와 출구 및 기계적 교반기가 구비된 100ml 플라스크의 이소프탈산 2.6948g, SiC(~400메쉬) 5g 및 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 3.474g의 혼합물에 가한다. 혼합물을 120℃로 가열하고, 2시간 동안 교반한다. 온도를 3시간 동안 150℃, 이후 2시간 동안 180℃, 최종적으로 18시간 동안 220℃로 증가시킨다. 85% 농도의 인산 11.09g을 30분에 걸쳐서 PPA의 생성된 PBI 용액에 가하고, 당해 용액을 추가로 0.5시간 동안 220℃에서 교반한다. 11% 농도의 PPA 내의 생성된 SiC-PBI(50/50) 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 220℃에서 유리 판에 도포한다(381μm). 막을 실온으로 냉각시키고, 1일 동안 실온에서 정치시킨다.
- <160> SiC/PBI 막을 생성하기 위한 113.6% PPA 내의 5% 농도의 PBI 원액
- <161> 폴리인산(83.4 ± 0.5%의 P₂O₅) 938.6g을 질소 입구와 출구 및 기계적 교반기가 구비된 1.5ℓ 플라스크의 이소프탈산 26.948g 및 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐 34.74g의 혼합물에 가한다. 혼합물을 120℃로 가열하고, 2시간 동안 120℃에서, 3시간 동안 150℃에서 교반한다. 온도를 2시간 동안 180℃로 증가시킨다. 이후 반응 용액을 18시간 동안 220℃에서 교반한다. PPA 내의 생성된 5% 농도의 PBI 용액을 실온으로 냉각시키고, 이하의 SiC/PBI 막을 생성하기 위해 사용한다.
- <162> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 16시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.4% 농도의 PBI 용액에서 측정하며, 그 값은 1.56dl/g이다.
- <163> 실시예 10
- <164> (SiC/PBI(10/10) 막) 중합 반응 후의 SiC의 첨가
- <165> SiC(~400메쉬) 5g을 113.6%의 PPA 중의 5% 농도의 PBI 원액 100g에 가한다. 혼합물을 3시간 동안 220℃에서 교반한다. 85% 농도의 H₃PO₄ 11g을 가한 후, 생성된 혼합물을 추가로 30분 동안 교반한다. 110% 농도의 PPA 중의 SiC/PBI의 10/10 혼합물을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 220℃에서 유리 판에 도포한다. 막을

실온으로 냉각시키고, 1일 동안 실온에서 정치시킨다.

<166> 실시예 11

<167> (α - Si_3N_4 /PBI(30/10) 막) 중합 반응 후의 α - Si_3N_4 의 첨가

<168> α - Si_3N_4 (~325메쉬) 13.75g을 113.6%의 PPA 중의 5% 농도의 PBI 원액 100g에 가한다. 혼합물을 3시간 동안 220℃에서 교반한다. 110% 농도의 PPA 중의 α - Si_3N_4 /PBI의 30/10 혼합물을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 220℃에서 유리 판에 도포한다. 막을 실온으로 냉각시키고, 1일 동안 실온에서 정치시킨다.

<169> 실시예 12

<170> ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ /PBI(3/97) 막) 중합 반응 후의 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 의 첨가

<171> $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 25g을 113.6%의 PPA 중의 5% 농도의 PBI 원액 100g에 가한다. 혼합물을 3시간 동안 220℃에서 교반한다. 110% 농도의 PPA 중의 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ /PBI의 3/97 혼합물을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 220℃에서 유리 판에 도포한다. 막을 실온으로 냉각시키고, 1일 동안 실온에서 정치시킨다.

<172> 실시예 13

<173> 폴리(2,2'-(m -페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막

<174> PPA 525.95g을 기계적 교반기 및 N_2 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크의 이소프탈산(0.39mol) 64.676g과 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐(0.39mol) 83.374g의 혼합물에 가한다. 당해 혼합물을 우선 2시간 동안 120℃에서, 이후 3시간 동안 150℃에서 교반하면서 가열한다. 생성된 혼합물을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 유리 판에 도포한다. 이후 유리 판을 오븐에서 N_2 분위기 하에서, 우선 4시간 동안 180℃에서, 이후 18시간 동안 220℃에서, 이후 240℃에서 가열한다. 이후 이것을 실온으로 냉각시키고, 암갈색의 폴리(2,2'-(m -페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막이 수득된다. 막을 후속적으로 16시간 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.

<175> 실시예 14

<176> 폴리(2,2'-(m -페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막

<177> PPA 525.95g을 기계적 교반기 및 N_2 입구와 출구가 구비된 3구 플라스크의 이소프탈산(0.585mol) 97.014g과 3,3',4,4'-테트라아미노비페닐(0.585mol) 125.061g의 혼합물에 가한다. 당해 혼합물을 실온에서 교반하면서 혼합한다. 생성된 혼합물을 닥터 블레이드에 의해 실온에서 유리 판에 도포한다. 이후 유리 판을 오븐에서 N_2 분위기 하에서, 우선 1시간 동안 120℃에서, 이후 3시간 동안 150℃에서, 이후 4시간 동안 180℃에서, 이후 18시간 동안 220℃에서, 이후 240℃에서 가열한다. 이후 이것을 실온으로 냉각시키고, 암갈색의 폴리(2,2'-(m -페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸(PBI) 막이 수득된다. 막을 후속적으로 20시간 동안 실온에서 정치시켜 자체-지지성 막을 수득하도록 한다.

<178> 실시예 15

<179> 폴리(2,2'-(p -페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸-코-폴리((6,6'-비벤즈이미다졸-2,2'-디일)-2,5-피리딘) 막

<180> 2,5-피리딘디카복실산(125mmol) 5.283g, 테레프탈산(375mmol) 15.575g, TAB(0.5mol) 26.785g 및 PPA 468g을 500ml의 3구 플라스크에 넣는다. 반응 현탁액을 2시간 동안 120℃에서, 이후 4시간 동안 150℃에서, 이후 6시간 동안 190℃에서, 이후 20시간 동안 220℃에서 가열한다. 반응 용액을 이후 220℃에서 85% 농도의 H_3PO_4 600g으로 희석하고, 후속적으로 240℃에서 6시간 동안 교반한다.

<181> 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 물로 가습된 여과지에 도포하고, 이후 막의 표면에 물 분무기로 분무한다. 투명한 암갈색의 2,5-피리딘-PBI-코-파라-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 2시간 동안 실온에서 정치시킨다.

<182> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H_2O 로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H_2O 로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(η_{int})는 96% 농도의

H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 중합체 용액에서 측정하며, n_{int} 의 값은 30℃에서 2.8dl/g이다.

<183> 실시예 16

<184> 폴리(2,2'-(p-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸-코-폴리((6,6'-비벤즈이미다졸-2,2'-디일)-2,5-피리딘) 막

<185> 2,5-피리딘디카복실산(125mmol) 5.283g, 테레프탈산(375mmol) 15.575g, TAB(0.5mol) 26.785g 및 PPA 468g을 500ml의 3구 플라스크에 넣는다. 반응 혼합액을 3시간 동안 120℃에서, 이후 3시간 동안 150℃에서, 이후 4시간 동안 190℃에서, 이후 15시간 동안 220℃에서 가열한다. 반응 용액을 이후 220℃에서 85% 농도의 H₃PO₄ 600g으로 희석하고, 후속적으로 240℃에서 4시간 동안 교반한다. 고점성 용액을 예열된 닥터 블레이드 피복 장치에 의해 당해 온도에서 물로 함침된 유리 섬유 부직포에 도포하고, 이후 막의 표면에 물 분무기로 분무한다. 투명한 암갈색의 2,5-피리딘-PBI-코-파라-PBI 막이 수득된다. 막을 후속적으로 5시간 동안 실온에서 정치시킨다.

<186> 소량의 용액을 물을 사용하여 침전시킨다. 침전된 수지를 여과하고, H₂O로 3회 세척하고, 수산화암모늄으로 중화시킨 다음, H₂O로 세척하고, 100℃, 0.001bar에서 24시간 동안 건조시킨다. 고유 점도(n_{int})는 96% 농도의 H₂SO₄ 100ml 중의 0.2g/dl의 중합체 용액에서 측정하며, n_{int} 의 값은 30℃에서 2.4dl/g이다.

표 1

IEC 및 전도도의 결과

	막의 두께	IEC	120℃에서의 전도도
실시예	[μ m]	[meq/g]	[mS/cm]
1	280	139	120
2	340	166	130
3	156	190	122
4	220	126	117
5	300	340	180
6	250	130	120
7	281	121	116
8	300	178	160
9	247	124	130
10	322	151	121
11	330	79	112
12	314	168	150
13	140	118	110
14	200	131	114
15	500	230	165
16	440	290	160