



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월21일
 (11) 등록번호 10-0806416
 (24) 등록일자 2008년02월15일

(51) Int. Cl.

C08F 8/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2002-7007596
 (22) 출원일자 2002년06월14일
 심사청구일자 2005년12월02일
 번역문제출일자 2002년06월14일
 (65) 공개번호 10-2002-0063223
 (43) 공개일자 2002년08월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2000/032879
 국제출원일자 2000년12월04일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/44314
 국제공개일자 2001년06월21일
 (30) 우선권주장
 09/464,337 1999년12월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05395886 A1

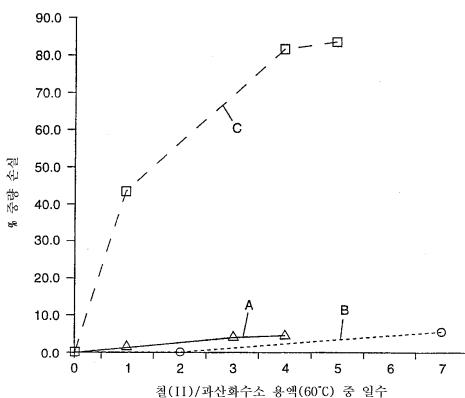
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박종일

(54) 산 관능성 플루오로 중합체 막 및 그의 제조 방법**(57) 요 약**

- 본 발명은 a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화제로 탈불화수소화하여 불포화 플루오로 중합체를 형성하는 단계,
 b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하는 단계, 및
 c) 부가된 산성화 가능한 관능기를 산성화하는 단계

를 포함하는 산 관능성 플루오로 중합체의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 화학식 -X-Ar-A_n(여기서, X는 O, S 또는 NR(여기서, R은 H 및 임의로 치환되는 C₁-C₃₀ 알킬 또는 아릴로부터 선택됨)에서 선택되고, Ar은 임의로 치환되는 C₆-C₃₀ 방향족기이고, A는 산성 관능기 또는 그의 염이고, n은 독립적으로 1, 2 또는 3으로 선택될 수 있음)에 따른 펜던트기를 갖는 산 관능성 플루오로 중합체를 포함하여 산 관능성 플루오로 중합체 및 그의 이온 전도막을 제공한다.

대표도 - 도1

(72) 발명자

마오, 셰인에스.

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박스33427

하디, 엘.찰스

미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박스33427

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아(실용신안포함), 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코(실용신안포함), 독일(실용신안포함), 덴마크(실용신안포함), 도미니카, 에스토니아(실용신안포함), 스페인, 핀란드(실용신안포함), 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 캐냐, 키르키즈스탄, 북한, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아(실용신안포함), 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 안티구와바부다, 알제리, 모잠비크, 아랍에미리트, 벨리즈, 대한민국, 카자흐스탄

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 캐냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 모잠비크

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화제로 탈불화수소화하여 불포화 플루오로 중합체를 형성하는 단계,
- b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하여 산성화 가능한 관능기를 갖는 플루오로 중합체를 형성하는 단계, 및
- c) 상기 산성화 가능한 관능기를 산성화하는 단계

를 포함하며, 이 때 산 관능성 플루오로 중합체를 a) 중합체의 당량 중량이 5000 이하인 조건, 및 b) 25°C에서의 중합체의 양성자 전도도가 0.01 Siemens/cm(S/cm) 이상인 조건으로부터 선택되는 조건을 충족시키도록 충분히 산성화하는, 산 관능성 플루오로 중합체의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 산성화 가능한 친핵성 관능화제가 술포닐 할라이드 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

a) 산성화 가능한 관능기를 플루오로 중합체에 부가하여 산성화 가능한 관능기를 갖는 플루오로 중합체를 형성하는 단계, 및

c) 상기 산성화 가능한 관능기를 산성화하는 단계

를 포함하며, 이 때 산 관능성 플루오로 중합체를 a) 중합체의 당량 중량이 5000 이하인 조건, 및 b) 25°C에서의 중합체의 양성자 전도도가 0.01 Siemens/cm(S/cm) 이상인 조건으로부터 선택되는 조건을 충족시키도록 충분히 산성화하는, 산 관능성 플루오로 중합체의 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 산성화 가능한 관능기가 아릴옥시드(-O-Ar)인 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화제로 탈불화수소화하여 불포화 플루오로 중합체를 형성하는 단계,

b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하여 산성화 가능한 관능기를 갖는 플루오로 중합체를 형성하는 단계,

c) 산성화 가능한 관능기를 갖는 플루오로 중합체를 막으로 형성하는 단계, 및

d) 상기 산성화 가능한 관능기를 산성화하여 이온 전도막(ICM)을 형성하는 단계

를 포함하는 이온 전도막(ICM)의 제조 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

화학식 $-X-Ar-A_n$ (여기서, X는 O, S 또는 NR(여기서, R은 H 및 임의로 치환되는 C_1-C_{30} 알킬 또는 아릴로부터 선택됨)에서 선택되고, Ar은 임의로 치환되는 C_6-C_{30} 방향족기이고, A는 산성 관능기 또는 그의 염이고, n은 독립적으로 1, 2 또는 3으로 선택될 수 있음)에 따른 펜던트기를 가지며, a) 중합체의 당량 중량이 5000 이하인 조건, 및 b) 25°C에서의 중합체의 양성자 전도도가 0.01 Siemens/cm(S/cm) 이상인 조건으로부터 선택되는 조건을 충족시키도록 충분히 산성화되는 산 관능성 플루오로 중합체.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

명세서**기술 분야**

<1>

본 발명은 탈불화수소화 및 산성화 가능한 기의 친핵성 부가 반응에 이어서 산 관능기를 얻기 위한 산성화 가능한 기의 산성화에 의한 산 관능성 플루오로 중합체의 신규한 합성 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되거나 변형된 중합체 및 막, 특히 이온 전도막으로서 사용하기 위한 중합체 및 막에 관한 것이다.

배경기술

<2>

양성자 교환 막 연료 전지, 전해장치, 클로르-알칼리 분리막 등을 포함하는 전기화학 장치는 통상적으로 막 전극 조립체(MEA)로서 일컬어지는 유닛으로부터 제조된다. 그러한 MEA는 이온 전도막과 접촉하는 Pt 또는 Pd와 같은 촉매적 전극 물질을 포함하는 1개 이상의 전극부를 포함한다. 이온 전도막(ICM)은 전기화학 전지에서 고체 전해질로서 사용된다. 통상의 전기화학 전지에서, ICM은 양극 및 음극과 접촉하고 음극에서 형성된 양성자와 같은 이온을 양극으로 운반하여 전자의 전류를 전극에 접속된 외부 회로에 흐르게 한다.

<3>

통상적인 수소/산소 연료 전지에서, 막에 의해 전도되는 이온은 양성자이다. 중요하게는, ICM은 전자/전기를 전도하지 않는 데 이는 연료 전지를 쓸모없게 만들기 때문이며, ICM은 수소 및 산소와 같은 연료 가스에 본질적으로 불투과성이어야 한다. MEA를 가로질러 반응에 사용되는 가스의 임의의 누출은 반응물의 낭비 및 전지의

비효율을 초래한다. 이러한 이유로, 이온 교환 막은 반응에 사용되는 가스에 대한 투과성이 낮거나 없어야 한다.

- <4> 또한, ICM은 염수 혼합물이 분리되어 염소 가스와 수산화나트륨을 형성하는 클로르-알칼리 전지에 용도를 갖는다. 막은 선택적으로 염화 이온을 배제하면서 나트륨 이온을 운반한다. 또한, 그러한 막은 배터리 및 전기화학 축전지, 특히 리튬 이온을 운반하는 막에 유용할 수 있다. 또한, ICM은 화산 투석, 전기투석 및 반투과막 증류(pervaporation) 및 증기 투과 분리와 같은 용도에 유용할 수 있다. 대부분의 ICM은 양이온 또는 양성자를 운반하지만, OH⁻와 같은 음이온을 운반하는 막이 공지되어 있고 상업적으로 시판된다.
- <5> 상업적으로 시판되는 ICM은 연료 전지의 성능 요구를 충족시키는데 있어 완전히 만족스럽지는 않다. 예를 들어, 펜던트 술포네이트기를 갖는 퍼플루오로카본 물질인 나피온(Nafion)(상표명) 막(DuPont Chemicals, Inc.)(미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)은 값이 비싸고 습윤되는 경우 구조적으로 약한 것으로 생각된다. 나피온 막은 일반적으로 50 μm 미만의 두께로 시판되지 않는다. 당량 중량이 낮은 나피온 막이 낮은 이온 저항을 얻는데 사용될 수 있지만, 낮은 당량 중량의 막은 구조적으로 약하고 따라서 강화재를 요구한다.
- <6> 새로운 산 관능성 플루오로 중합체에 대한 연구는 산 관능성 플루오로 단량체와 테트라플루오로에틸렌 또는 다른 적합한 퍼플루오로 공단량체를 공중합하는데 있어 고유적인 어려움에 의해 방해받아 왔다.
- <7> US 4,894,410호 및 US 4,956,419호(3M)는 티오 연결을 통해 부착되는 다양한 관능기를 갖는 플루오로 중합체 막의 제조를 개시하고 있다.
- <8> US 5,395,886호(Dow Corning)는 부분적으로 플루오르화된 탄화수소 중합체를 변형하여 잠재적 반응성 치환체 및 그러한 치환체에 의해 가교 결합된 중합체를 제공하는 방법을 개시하고 있다. 잠재적 반응성 치환체는 중합체의 탈불화수소화에 이어서 또는 그와 동시에 수반되는 친핵성 부가 반응에 의해 부착된다. 이 문헌은 이온 전도 막으로서 기능하도록 산 관능기로 충분히 치환된 중합체 막을 개시하고 있지 않다.
- <9> US 5,656,386호(Paul Scherrer Institut)는 방사선 그래프팅 방법에 의해 부착되는 다양한 관능기를 갖는 플루오로 중합체 막을 개시하고 있다.
- <10> <발명의 요약>
- <11> 간략히, 본 발명은
- <12> a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화제로 탈불화수소화하여 불포화 플루오로 중합체를 형성하는 단계,
 - <13> b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하는 단계, 및
 - <14> c) 부가된 산성화 가능한 관능기를 산성화하는 단계
- <15> 를 포함하는 산 관능성 플루오로 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- <16> 또다른 측면에서, 본 발명은 전기화학 전지에서 이온 전도막으로서 사용하기 위한 산 관능성 플루오로카본 막을 제공한다.
- <17> 또다른 측면에서, 본 발명은
- <18> a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화제로 탈불화수소화하여 불포화 플루오로 중합체를 형성하는 단계,
 - <19> b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하여 산성화 가능한 관능기를 갖는 플루오로 중합체를 형성하는 단계,
 - <20> c) 산성화 가능한 관능기를 갖는 플루오로 중합체를 막으로 형성하는 단계, 및
 - <21> d) 상기 산성화 가능한 관능기를 산성화하여 ICM을 형성하는 단계
- <22> 를 포함하는 이온 전도막(ICM)의 제조 방법을 제공한다.
- <23> 또다른 측면에서, 본 발명은 화학식 -X-Ar-A_n(여기서, X는 O, S 또는 NR(여기서, R은 H 및 임의로 치환되는 C₁-C₃₀ 알킬 또는 아릴로부터 선택됨)에서 선택되고, Ar은 임의로 치환되는 C₆-C₃₀ 방향족기이고, A는 산성 관능기 또는 그의 염이고, n은 독립적으로 1, 2 또는 3으로 선택될 수 있음)에 따른 펜던트기를 갖는 산 관능성 플루오로 중합체를 제공하고, 이 산 관능성 플루오로 중합체는 a) 중합체의 당량 중량이 5000 이하인 조건, 및 b) 25

℃에서의 중합체의 양성자 전도도가 0.01 Siemens/cm(S/cm) 이상인 조건으로부터 선택되는 조건을 충족시키도록 충분히 산성화된다. 이외에, 그러한 산 관능성 플루오로 중합체의 이온 전도막이 제공된다.

<24> 당업계의 문헌에 기재되어 있지 않으며 본 발명에 의해 제공되는 것은 이온 전도막으로서 사용가능한, 예를 들어 전해 전지에 사용되는 산 관능화된 플루오로 중합체 물질의 제공 방법이다.

<25> 본 출원에서,

<26> "산성화 가능한"기, 관능기 또는 제제는 a) 산 관능기로 용이하게 치환될 수 있는 산 수용기, 바람직하게는 황산을 사용한 처리에 의해 산성화될 수 있는 방향족기와 같은, 산에 노출시킴으로써 산 관능기로 용이하게 치환될 수 있는 산 수용기, 또는 b) 산으로 용이하게 전환될 수 있는 프로토-산(proto-acid) 관능기, 바람직하게는 가수분해에 의해 산으로 용이하게 전환될 수 있는 프로토-산 관능기, 예를 들어 술포닐 할라이드를 의미하나, 바람직하게는 a)를 의미하고,

<27> "당량 중량"은 산 관능기 1 몰을 함유하는 산성 물질의 질량을 의미하고,

<28> 특정한 치환체를 언급하지 않고서 사용되는 경우, "치환된"은 목적하는 생성물 또는 공정을 방해하지 않는 통상의 치환체로 치환된 화학종을 의미하고, 예를 들어 치환체는 알킬, 알콕시, 아릴, 페닐, 할로(F, Cl, Br, I), 시아노, 니트로 등일 수 있다.

<29> 본 발명의 이점은 전해 전지에 사용하기 위한 플루오로 중합체 이온 전도막을 제공하는 것이다. 또 다른 이점은 그러한 막으로의 간단한 합성 경로를 제공하는 것이다.

실시예

<63> 달리 언급이 없는 한, 모든 화학물질 및 시약은 알드리히 케미칼 컴파니(Aldrich Chemical Co.)(미국 위스콘신주 밀워키 소재)에서 구입하거나 시판되는 것이었다.

<64> <실시예 1>

<65> 하기 표 1 및 본문에 기재되는 바와 같이, 술폰화 페녹시 치환체를 갖는 본 발명에 따른 관능화된 플루오로 중합체 필름을 제조하였고 비교 필름과 함께 시험하였다.

<66> 하기 표 1에 나타나 있는 막 번호 22C 및 23C는 2개의 상업적으로 시판되는 비교 막, 즉 나피온(상표명) 117(DuPont Chemicals(미국 텔라웨어주 월밍تون 소재), ElectroChem, Inc.(미국 매사추세츠주 우번 소재) 및 Aldrich Chemical Co., Inc.(미국 위스콘신주 밀워키 소재)에서 시판됨) 및 바이오-렉스(Bio-Rex)(상표명) 이온 교환 막 AG 50W-18(미국 캘리포니아주 헤클레스 바이오-래드 소재)이다.

<67> RT는 실온, 즉 약 25℃를 가리킨다.

표 1

번호	FP	FP/페녹시드 중량비	제2 FP와 블렌 딩 함	가교결합제	H ₂ SO ₄ 시간/온도	당량 중량 (g/mol)	전도도(mS/cm)
1	FC2145	68.7/31.3	없음	없음	1일/RT		17.4(25℃)
2	FC2145	68.7/31.3	없음	없음	2일/RT	2154	26.8(25℃)
3	FC2145	68.7/31.3	없음	없음	4일/RT		
4	FC2145	84.8/15.2	없음	없음	3일/RT	2800	1.0(25℃)/1.2(80℃)
5	FC2145	84.8/15.2	없음	없음	7일/RT		
6	FC2145	84.8/15.2	없음	9.8%	7일/RT		17(25℃)/28(80℃)
7	FC2145	68.7/31.3	없음	없음	5일/RT	656	
8	FC2145	68.7/31.3	10% FC2145	없음	5일/RT		
9	FC2145	68.7/31.3	없음	2%	5일/RT		
10	FC2145	68.7/31.3	없음	4%	5일/RT		
11	FC2145	68.7/31.3	없음	10%	5일/RT		
12	FC2145	68.7/31.3	10% FC2178	10%	3일/RT	850	
13	FC2145	68.7/31.3	20% FC2145	10%	3일/RT	1100	

14	FC2145	68.7/31.3	없음	없음	1일/50°C	843	
15	FC2145	68.7/31.3	20% FC2178	10%	3일/50°C	1070	65(25°C)/94(82°C)
16	FC2145	68.7/31.3	20% THV-200	10%	1일/50°C	1545	
17	FC2145	68.7/31.3	20% THV-200	없음	1일/50°C		
18	FC2145	68.7/31.3	25% THV-200	2%	1일/50°C		
19	FC2178	68.7/31.3	없음	2%	1일/50°C	710	
20	FC2178	68.7/31.3	10% FC2178	2%	1일/50°C	748	
21	FC2178	68.7/31.3	10% THV-200	2%	1일/50°C	1000	
22C			나피온 117			1100	83(25°C)
23C			바이오-렉스 Ag50W-18			300	4(25°C)/8(80°C)

<69> 페녹시 치환된 플루오로 중합체

<70> 2종의 플루오로 중합체 수지 플루오렐(Fluorel) FC2145 및 플루오렐 FC2178을 사용하였다. 표 1에서 각각의 막에 대해, 나타낸 플루오로 중합체 수지(FP)의 청량된 양을 대략 15 중량%의 농도에서 메틸 에틸 케톤(MEK)중에 용해시켰다. THF중 1 M 리튬 페녹시드 용액(알드리히 케미칼 캄파니, 미국 위스콘신주 밀워키 소재)의 일정 부피를 가하여 플루오로 중합체 대 페녹시드의 나타낸 중량비를 제공하였다. 2 당량(Li 페녹시드 기준)의 Li₂CO₃를 가하였다. 용액을 가열하여 환류시키고 기계적 교반기에 의해 3 내지 5일 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 밤새 실온에서 방치하여 Li₂CO₃를 침전시켰다. 생성된 황색/갈색 용액을 가만히 기울여 따르고 용매를 흡인기 및 그 후 진공 펌프하에 제거하여 갈색 수지를 얻었다. 제2 플루오로 중합체와 블렌딩하는 것을 표 1에 기재한 경우, 수지를 MEK중에 재용해시키고, 나타낸 양(원래 중합체의 중량%로서)의 나타낸 제2 플루오로 중합체와 교반시켜 블렌딩한 후, 용매를 다시 흡인기 및 그 후 진공 펌프하에 제거하였다. 제2 플루오로 중합체를 플루오렐 FC2145, 플루오렐 FC2178 및 THV-200으로부터 선택하였다. 가교결합이 표 1에 표시되어 있는 경우, 수지를 MEK중에 재용해시키고 나타낸 양(원래 중합체의 중량%로서)의 비스페놀 AF를 가하고(일본 도쿄 소재의 Asahi Glass에서 구입함), 용매를 다시 흡인기 및 그 후 진공 펌프하에 제거하였다. 중합체를 막으로 주조한 후 열에 의해 가교결합제를 활성화시켰다.

<71> 출발 중합체로서 FC2178을 사용하여 제조된 막의 경우, 중합체는 용액으로 잔류하지 않으며 페녹시드와 반응시 침전한다는 것을 발견하였다. MEK를 MEK 1 (중량)부, THF 1 부, 톨루엔 0.1 부 및 메탄올 0.25 부로 이루어진 용매 혼합물로 대체하는 경우 생성물은 용액으로 잔류한다는 것을 발견하였다. 표 1에서 막 번호 19 내지 21은 이 용매 혼합물을 사용하여 제조하여 취급하였다.

<72> 페녹시 치환된 플루오로 중합체 필름

<73> 생성된 수지를 100°C 이상의 온도에서 카버(Carver) 프레스의 2개의 플레이트 사이에서 필름으로 압착시켰다. 생성된 필름을 약 30 내지 60 cm²의 조각으로 절단하였다.

<74> 술폰화 페녹시 치환된 플루오로 중합체 필름

<75> 생성된 필름 조각을 표 1에 나타낸 시간 및 온도에서 진한 H₂SO₄/발연 H₂SO₄의 80/20 혼합물중에 침지시켜 술폰화한 후, pH가 안정화될 때까지 세정하였다.

<76> 이온 전도도 측정

<77> 전도도 측정을 문헌(T.Zawodzinski 등, J. Phys. Chem., vol. 95, p.6040 이하(1991))에 기초한 하기 과정에 따라 수행하였다. 시험전에, 막 시료를 탈이온수에서 2시간 동안 비등시켰다. 폭 1 cm 및 길이 2 cm 이상의 막 시료를 막 표면에 접촉하는 2 cm 떨어진 2개의 Pt 전극에 의해 각각의 말단부에서 클램프로 고정하였다. 전지를 물중에 침지시키고 막 임피던스의 오음 및 커패시턴스를 솔라트론 (Solartron) 주파수 분석기(영국 Solartron)를 사용하여 65 kHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위에서 임피던스 분광법으로 측정하였다. 달리 언급이 없는 한, 자료를 25°C에서 수집하였다. 가상 대 실제 임피던스의 플롯인 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 각각의 전지에 대해 생성하였다. 생성된 곡선을 순수한 오음 저항을 나타내는 점인 0 커패시턴스까지 외삽하였다. 전도도(S/cm)를 순수한 오음 저항 및 전지 상수의 계산치로부터 계산하였다: 전도도=2/((저항)×(막 두께)).

<78> 당량 중량 측정

<79> 막 시료를 칭량한 후, 물 약 60 ml중에 혼탁시키고 0.1 N NaOH로 적정하여 막 시료중 산 기(슬페이트)의 몰 량을 측정하였다. 중량(g)을 산기의 몰 량으로 나눔으로써 당량 중량(EW)을 결정하였다.

산화적 안정성 측정

<81> 산화적 안정성을 문헌(LaConti, Electrochem. Soc. Proc., Vol.77-6, p.354(1977))에 기초하여 하기 과정에 따라 수행하였다. 막 시료를 흡인기 및 그 후 진공 펌프하에 건조시키고 칭량하였다. 그 후, 시료를 4 ppm 황산철을 함유하는 3% 과산화수소 용액중에 넣고 68°C로 가열하였다. 측정된 시간 간격으로, 시료를 제거하고, 물로 세척하고, 흡인기 및 그 후 진공 펌프하에 건조시키고 재칭량하였다. 도 1은 본 발명의 막 번호 4(케적 A) 및 비교 막 22C(나피온)(케적 B) 및 23C(바이오-렉스)(케적 C)에 대한 중량 손실을 나타낸다. 바이오-렉스 막(번호 23C)이 산화적 분해로 인해 그의 원래 중량의 80% 손실되었지만, 본 발명의 막 번호 4는 중량 손실이 거의 없다는 것을 나타내고 나피온 막(번호 22C)와 충분히 비교할만 하였다.

<실시예 2>

Li 단독 이온 전도막의 제조 및 시험

<84> 실시예 1로부터의 필름 번호 12의 시료를 공기중에서 건조시킨 후 실온에서 30분 동안 0.08 M LiOH중에 침지시켰다. 그 후, 세척수의 pH가 안정한 상태로 남을 때까지 시료를 탈이온수로 3회 세척하였다. 그 후, 필름을 17시간 동안 진공하에 건조하고 클로브 상자에 두었다. 필름을 2개의 조각으로 절단하고, 시료 A(0.0759 g)를 50:50 에틸렌 카르보네이트/디메틸 카르보네이트(EC/DMC)중 1 M BETI(비스-페플루오로에틸 술포닐이미드, 리튬 염) 용액중에 침지시키고, 시료 B(0.1524 g)를 50:50 EC/DMC중에 침지시켰다. 3일 후, 필름 시료를 제거하였다. 시료 A는 0.1680 g(121% 증가)로 칭량되었고 시료 B는 0.3683 g(119% 증가)로 칭량되었다. 양쪽 시료의 두께는 0.005 mm이었다. 전도도를 하기 방법에 따라 측정하였다: Li 이온 전도막의 경우, 전도도를 건조 상자에서 측정하였다. 이 필름을 2개의 원형 스테인레스 강철 전극(5.06 cm^2) 사이에 두고, 전도도를 쉴럼버거(Schlumberger) 모델 1260 주파수 응답 분석기와 함께 프린세톤 어플라이드 리서치(Princeton Applied Research)(PAR) 정전위전해장치/검류계 모델 273을 사용하여 측정하였다. 전지의 임피던스 응답을 100,000 내지 1 Hz의 주파수 범위에 대해 측정하였다. 전도도를 수학식 $1/\text{s}(\text{전도도 } \text{S}/\text{cm}) = l(\text{필름 두께 } \text{cm})/a(\text{필름 면적 } \text{cm}^2) \times R(\text{ohm})$ 을 사용하여 오옴 저항으로부터 계산하였다. 시료 A에 대해 측정된 Li^+ 전도도는 $3 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$ 이고 시료 B의 경우 $4 \times 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ 이었다.

<85> 본 발명의 범위 및 원리로부터 벗어나지 않으면서 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당업계의 숙련자에게 명백할 것이며, 본 발명이 상기 기재된 예시적인 실시 양태에 과도하게 제한되지 않는다는 것이 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

<30> 도 1은 본 발명의 1종의 막(케적 A) 및 비교를 위한 2종의 막(케적 B 및 C)에 대한 산화 조건하의 중량 손실 대시간의 차트이다.

<바람직한 실시 양태의 상세한 설명>

<32> 본 발명은 a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화제로 탈불화수소화하여 불포화 플루오로 중합체를 형성하는 단계,

<33> b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하는 단계, 및

<34> c) 부가된 산성화 가능한 관능기를 산성화하는 단계

<35> 를 포함하는 산 관능성 플루오로 중합체의 제조 방법을 제공한다.

출발 플루오로 중합체

<37> 출발 중합체는 인접하는 탄소상에 수소 및 불소 치환체를 갖는 임의의 플루오로 중합체일 수 있고, 여기서 수소 및 불소는 제거되어 이중 결합을 형성할 수 있다. 이를 >CH-CF< 잔기는 바람직하게는 중합체 골격에서 발생하나 또한 펜던트기 또는 분지쇄에서 발생할 수 있다. 바람직하게는, 출발 플루오로 중합체는 50% 내지 95% 플루오르화되며, 즉 C-H 결합의 50% 내지 95%가 C-F 결합으로 대체된다. 더욱 바람직하게는, 출발 플루오로 중합체는 50% 내지 80% 플루오르화되고, 가장 바람직하게는 65% 내지 75% 플루오르화된다. 출발 플루오로 중합체는 추가적으로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 추가적으로 치환되지 않는다.

<38> 바람직하게는, 출발 중합체는 비닐리덴 플루오라이드(1,1-디플루오로에텐)의 중합체 또는 공중합체이다. 더욱 바람직하게는, 출발 중합체는 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로펜의 공중합체, 예를 들어 플루오렐(Fluorel)(상표명) (Dyneon Corp., 미국 미네소타주 오크데일 소재), THV(상표명)(Dyneon Corp., 미국 미네소타주 오크데일 소재) 또는 비톤(Viton)(상표명)(DuPont de Nemours and Co., 미국 델라웨어주 월밍تون 소재)이다.

<39> 출발 중합체는 바람직하게는 가스 흐름, 특히 전기화학 전지에 사용되는 반응성 가스, 예를 들어 공기, 산소, 수소, 염소 등에 유리하게는 불투과성 또는 실질적으로 불투과성인 막 형태이다. 막의 두께는 바람직하게는 200 μm 이하, 더욱 바람직하게는 50 μm 이하, 가장 바람직하게는 25 μm 이하이다.

탈불화수소화 및 관능화제

<41> 탈불화수소화제는 강 염기를 포함하여 출발 플루오로 중합체로부터 수소를 제거할 수 있는 임의의 화학종일 수 있다. 친핵성 관능화제는 본 발명의 방법에 따라 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가될 수 있는 임의의 화학종일 수 있다. 바람직하게는, 탈불화수소화제 및 친핵성 관능화제는 하나이며 동일하다.

<42> 바람직하게는, 관능화제는 음이온성 질소-, 산소- 및(또는) 황-함유 기, 바람직하게는 옥시드 또는 술퍼드기, 가장 바람직하게는 옥시드와 같은 친핵성 기를 포함한다. 임의의 적합한 상대 이온이 사용될 수 있다.

<43> 관능화제는 산 관능기로 용이하게 치환될 수 있는 산 수용기, 또는 산으로 용이하게 전환될 수 있는 프로토-산 관능기일 수 있는 산성화 가능한 기를 포함하나, 바람직하게는 산 수용기이다. 산성화 가능한 기는 헤테로방향족 기, 바람직하게는 C₆-C₃₀ 방향족 기, 가장 바람직하게는 폐닐을 포함하여 방향족 기를 함유하는 것을 포함한다. 산성화 가능한 방향족 기는 나중에 산 기의 부가를 돋는 전자 공여 치환체를 가질 수 있다. 프로토-산 기는 용이하게 가수분해되어 산 관능기를 형성할 수 있는 기, 예를 들어 에스테르, 무수물 또는 산 할로겐화물, 바람직하게는 술포닐할라이드, 특히 술포닐 클로라이드를 포함한다. 산성화 가능한 기는 플루오르화될 수 있다.

<44> 바람직한 산 수용 관능화제는 화학식 -X-Ar(여기서, X는 O, S 또는 NR(여기서, R은 H 및 임의로 치환되는 C₁-C₃₀ 알킬 또는 아릴로부터 선택됨)에서 선택되고, Ar은 임의로 치환되는 C₆-C₃₀ 방향족기임)을 갖는다. 이 관능화제는 유리하게는 전자 공여기로 치환될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 친핵성 관능화제는 아릴옥시드(ArO⁻)이다. 가장 바람직하게는, 친핵성 관능화제는 폐녹시드(PhO⁻)이다.

관능화 조건

<46> 출발 플루오로 중합체 및 관능화제는 임의의 적합한 수단에 의해 반응될 수 있다. 반응물은 용액으로 합쳐질 수 있다. 탈불화수소화 동안 형성되는 HF를 흡수하는 염기, 예를 들어 Li₂CO₃가 유리하게 사용될 수 있다. 생성된 생성물 용액은 가만히 기울여 따를 수 있고 용매를 제거하여 생성물 수지를 얻을 수 있다.

<47> a) 출발 플루오로 중합체를 탈불화수소화하는 단계 및 b) 산성화 가능한 친핵성 관능화제를 불포화 플루오로 중합체의 이중 결합에 부가하는 단계는 순차적으로 또는 동시에 수행될 수 있다.

<48> 산 수용기로 관능화된 플루오로 중합체는 산성화 가능한 기에 공유적으로 결합될 수 있는 황산, 인산 또는 다른 산에 노출시키는 것을 포함하는 임의의 적합한 수단에 의해 산성화될 수 있다. 바람직하게는, 관능화된 중합체

는 25°C 또는 그 이상의 온도에서 진한 황산 및(또는) 발연 황산중에 24시간 이상 침지된다.

<49> 산성 물질의 당량 종량은 산성 수소 1 몰을 함유하는 질량이다. 이온 전도막의 당량 종량은 종합체 막에서 산성 기 동등물의 수로 나누어진 종합체의 중량이다. 당량 종량의 낮은 수치는 일반적으로 증가된 이온 전도도에 상응한다. 유리하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 이하, 더욱 바람직하게는 1600 이하, 가장 바람직하게는 1250 이하를 가지면서 ICM으로서 사용하기에 충분한 기계적 강도 및 치수 안정성을 유지하는 본 발명에 따른 물질이 제조될 수 있다.

<50> 높은 양성자 전도도를 갖는 종합체가 ICM에 사용하기에 바람직하다. 낮은 저항 손실을 갖는 높은 양성자 전도도가 연료 전지 용도에서 높은 전류 수준을 지지하는데 유리하다. 이온 전도도가 실온(25°C)에서 0.01 Siemens/cm(S/cm) 이상, 더욱 바람직하게는 0.05 S/cm 이상, 가장 바람직하게는 0.10 S/cm 이상인 본 발명에 따른 물질이 제조될 수 있다. 리튬 이온 전도막의 경우, 이온 전도도는 바람직하게는 실온에서 0.04 mS/cm 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 mS/cm 이상이다. 이온 전도도는 바람직하게는 ICM이 사용되는 전기화학 장치의 작업 온도 범위와 동일하거나 더 높다.

<51> 플루오로 종합체는 관능화제와의 반응후, 바람직하게는 임의의 산성화 단계 전에 제2 종합체와 블렌딩될 수 있다. 임의의 적합한 제2 종합체가 사용될 수 있으나, 상기 기재된 바와 같은 출발 플루오로 종합체로서 적합한 플루오로 종합체가 바람직하다. 블렌딩은 임의의 적합한 방법에 의해 수행될 수 있다.

<52> 플루오로 종합체는 유리 라디칼 및 친핵성 공정을 포함하는 임의의 적합한 가교결합제 또는 방법을 사용하여 가교 결합될 수 있다. 바람직한 가교 결합제는 비스페놀 AF를 포함한다. 가교 결합은 관능화 공정의 임의의 단계에서 수행될 수 있다. 플루오로 종합체는 바람직하게는 관능화제를 통해 가교 결합되지 않는다. 플루오로 종합체는 바람직하게는 본 발명의 방법에 따라 부가된 산 기를 통해 가교 결합되지 않는다.

<53> 각각의 단계는 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.

이온 전도막

<55> 본 발명의 방법은 이온 전도막(ICM)의 제조에 특히 유용하다. ICM은 본 발명에 따라 카르복실, 술포닐 및(또는) 포스포닐기, 바람직하게는 술포닐기를 포함하는 산 관능기를 사용한 플루오로 종합체의 산성화에 의해 제조될 수 있다. 가장 바람직하게는, 적합한 플루오로 종합체는 상기 기재되며 하기 실시예에서 기재된 바와 같이 아릴옥시드, 가장 바람직하게는 폐녹시드로 관능화된 후 술폰화된다.

<56> 출발 플루오로 종합체는 주조, 코팅, 압착, 압출 등을 포함하는 임의의 적합한 수단에 의해 막으로 형성될 수 있으나, 가장 바람직하게는 코팅에 의해 형성된다. 막 형성은 산성화 가능한 기의 부가 전, 산성화 가능한 기의 부가 후 및 산성화 전, 또는 산성화 후에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 종합체는 관능화 후 및 산성화 전에 막으로 형성된다. 가장 바람직하게는, 산성화 가능한 기는 용액중 종합체에 부가되고, 그 후 종합체는 주조 또는 코팅되어 막을 형성한 후, 막이 산성화된다. 그러한 막은 수화되거나 액체로 포화되어 이온 전도성이 된다.

<57> 생성된 관능화된 종합체 막은 가스 흐름, 특히 전기화학 전지에 사용되는 반응성 가스, 예를 들어 공기, 산소, 수소, 염소 등에 유리하게는 불투과성 또는 실질적으로 불투과성이다. 막의 두께는 바람직하게는 200 μm 이하, 더욱 바람직하게는 50 μm 이하, 가장 바람직하게는 25 μm 이하이다. 유리하게는, 막은 본질적으로 전기에 비전도성이다.

<58> ICM은 유리하게는 낮은 당량 종량, 고 이온 전도도, 산화 조건하의 고 안정성, 충분한 기계적 강도 및 고온 조건하의 안정성을 갖는다.

<59> 양성자 전도막은 막으로 도입하려는 양이온의 수산화물 용액중에 침지시키는 것과 같은 이온 교환의 임의의 적합한 방법에 의해 다른 양이온을 전도하도록 전환될 수 있다.

<60> 본 발명의 ICM은 바람직하게는 높은 산화적 안정성, 바람직하게는 수일동안 68°C에서 4 ppm 황산철을 함유하는 3% 과산화수소 용액에 노출후 그의 원래 중량의 90% 이상을 보유하는, 더욱 바람직하게는 그의 원래 중량의 95% 이상을 보유하는 산화적 안정성을 나타낸다.

<61> 본 발명은 관능화된 플루오로 종합체, 특히 수소 연료 전지 또는 리튬 이온 배터리와 같은 전기화학 전지에서 이온 전도막으로서 사용하기 위한 산 관능성 플루오로 종합체 막을 합성하는데 유용하다.

<62> 본 발명의 목적 및 이점은 하기 실시예에 의해 더욱 나타내어지나, 본 실시예에 기재된 특정 물질 및 그의 양

뿐만 아니라 다른 조건 및 상세한 사항은 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

도면

도면1

