



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월07일  
(11) 등록번호 10-0968398  
(24) 등록일자 2010년06월30일

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

H01B 5/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7021298

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월18일

심사청구일자 2008년01월24일

(85) 번역문제출일자 2004년12월27일

(65) 공개번호 10-2005-0013162

(43) 공개일자 2005년02월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/007704

(87) 국제공개번호 WO 2004/004037

국제공개일자 2004년01월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00189447 2002년06월28일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US04851100 A1\*

US20010041279 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 주오구 신가와 2쵸메 27-1

(72) 발명자

요시무라겐

일본 이바라키케 츠쿠바시 아마쿠보 2-13-10-205

시노다히로시

일본 이바라키케 츠쿠바시 가스가 2-40-1-315

이와사키가쓰히코

일본 이바라키케 츠쿠바시 사쿠라 2-5-1-비103

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김영민

(54) 고분자 적층막, 그 제조 방법 및 그 용도

(57) 요 약

초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I) 과 퍼플루오로알킬슬픈산 고분자 전해질 및 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종으로 이루어지는 막 (II)로 이루어지는 적층막, 및 퍼플루오로알킬슬픈산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (III)과 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (IV)로 이루어지는 적층막에 관한 것이다. 본 발명의 적층막은, 발전 성능이 우수하고, 또한 기계적 강도면에서도 뛰어난 전해질막이 된다.

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00220867 2002년07월30일 일본(JP)

JP-P-2003-00094089 2003년03월31일 일본(JP)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I) 과, 퍼플루오로알킬슬론산 고분자 전해질 및 비(非)초강산 고분자 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종으로 이루어지는 막 (II)로 이루어지는 적층막.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 하기 일반식 (1)

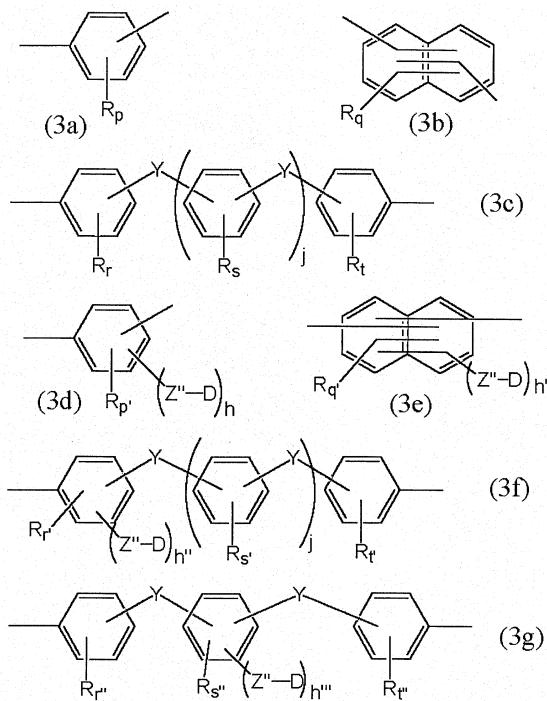
$$-(A-Z)_m-(A'-Z')_n- \quad (1)$$

(식 중, A 는 2 가의 방향족기를, A' 는 초강산기가 치환되어 있는 2 가의 방향족기를 나타낸다. Z, Z' 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타낸다. m, n 은 반복 단위의 수를 나타내고, n 은 10~100000 의 범위이고, n 개씩 있는 반복 단위는 같을 수도 다를 수도 있고, m 은 0~100000 의 범위이고 m 개씩 있는 반복 단위는 같을 수도 다를 수도 있다.)

로 나타내는 적층막.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, A 가 하기 일반식 (3a)~(3c) 에서 선택되는 2 가의 방향족기, A' 가 (3d)~(3g) 에서 선택되는 2 가의 방향족기인 적층막.



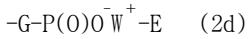
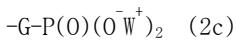
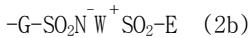
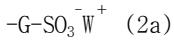
(식 중, R 은 수산기, 탄소수 1~6 의 알킬기, 탄소수 1~6 의 알콕시기, 탄소수 7~12 의 아르알킬기, 아릴기, 할로겐을 나타낸다. p, r, s, t 는 각각 독립적으로 0~4 의 수를, q 는 0~6 의 수를 나타내고, R 이 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. j 는 0 또는 1 의 수를 나타낸다. Y 는 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Y 가 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. Z'' 및 Y 는 서로 독립적으로 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Z'' 가 복수 있는 경우는, 그것들은 동일할 수도 다를 수도 있고, D 는 초강산기를 나타내고, D 가 복수 있는 경우는, 그것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. h, h'', h''' 는 각각 독립적으로 1~4 의 수를, h' 는 1~6 의 수를, (p'+h), (r'+h''), (s'''+h''') 는 각각 독립적으로 1~4 의 수를, s', t', r'', t'' 는 각각 독립적으로 0~4 의 수를, (q'+h') 는 1~6 의 수를 나타내고, j 는 0 또는 1 의 수를 나타낸다.)

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, Z, Z' 및 Y 가 서로 독립적으로 직접 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ , 탄소수 1~20 의 알킬렌기, 탄소수 1~20 의 알킬렌디옥시기에서 선택되는 기이고, Z'' 가 직접 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ , 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~20 의 알킬렌기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~20 의 알킬렌디옥시기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~12 의 아릴렌기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~12 의 아릴렌옥시기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~20 의 알킬렌옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 적층막.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 초강산기가 하기 일반식 (2a)~(2d)



(식 중, G 는 수소의 일부 또는 전부가 불소 치환된 알킬렌기, 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아르알킬렌기, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아릴렌기를 나타내고,  $W^+$  는 양이온을 나타내고, E 는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 알킬기, 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아르알킬기, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아릴기를 나타낸다.)

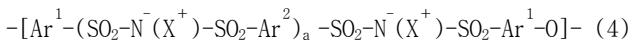
로 나타내는 기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 적층막.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, W 가 수소 이온인 적층막.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 하기 식 (4)

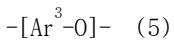


(식 중,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 나타내고, a 는 0~3 의 정수를,  $X^+$  는 수소 이온, 알칼리 금속 이온 및 암모늄에서 선택되는 이온을 나타낸다.)

로 나타내는 중합 단위를 갖는 고분자인 적층막.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 그 주체에, 추가로 하기 식 (5)

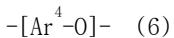


(식 중,  $Ar^3$  은 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 나타낸다.)

로 나타내는 반복 단위를 갖는 고분자인 적층막.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 그 주체에, 추가로 하기 식 (6)

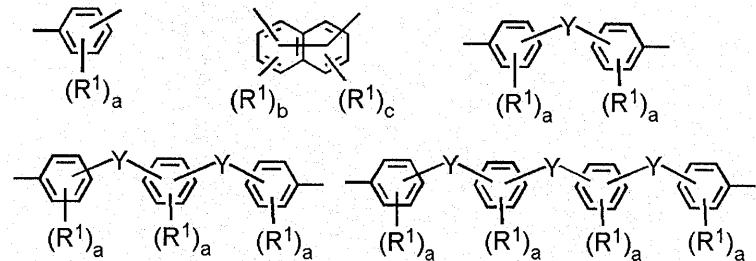


(식 중,  $\text{Ar}^4$  는 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 나타낸다.)

로 나타내는 반복 단위를 갖는 고분자인 적층막.

### 청구항 10

제 7 항에 있어서, 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기가 하기 방향족기에서 선택되는 1 종 이상의 기인 적층막.



(식 중,  $\text{R}^1$  은 탄소수 1~10 의 탄화수소기, 탄소수 1~10 의 탄화수소옥시기, 아세틸기, 벤조일기, 니트릴기, 술폰산기, 카르복시산기, 포스폰산기 또는 할로겐원자를 나타내고, a 는 0~4 의 정수이고, b, c 는 0~4 의 수이고, b 와 c 의 합계는 0~6 이 되는 수이다.  $\text{R}^1$  이 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. Y 는 직접 결합,  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$  또는  $-C(\text{R}^3)_2-$  를 나타낸다.  $\text{R}^3$  은 수소원자, 탄소수 1~10 의 탄화수소기 또는 탄소수 1~10 의 할로겐화 탄화수소기를 나타내고, 2 개의  $\text{R}^3$  은 동일할 수도 다를 수도 있고, 고리를 형성하고 있을 수도 있다. Y 가 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다.)

### 청구항 11

제 7 항에 있어서,  $\text{Ar}^1$  이 테트라플루오로페닐렌인 적층막.

### 청구항 12

제 7 항에 있어서, a 가 0 또는 1 인 적층막.

### 청구항 13

제 7 항에 있어서, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 식 (4) 로 나타내는 반복 단위와 식 (5) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 블록을 적어도 1 개 이상 함유하는 블록 공중합체인 적층막.

### 청구항 14

제 7 항에 있어서,  $\text{X}^+$  가 수소 이온인 적층막.

### 청구항 15

제 1 항에 있어서, 비초강산 고분자 전해질이 방향족 고분자 전해질인 적층막.

### 청구항 16

제 1 항에 있어서, 막 (II) 가 적어도 한면의 표층인 적층막.

### 청구항 17

제 1 항에 있어서, 적층막 중의 막 (II) 의 비율이 0.1wt%~50wt% 인 적층막.

### 청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

제 1 항에 기재된 적층막으로 이루어지는 연료 전지.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 집전체로서, 촉매가 담지된 카본과 퍼플루오로알킬슬론산 수지의 혼합물을 전극 재료에 고정한 것을 사용하는 연료 전지.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 전해질막에 관한 것으로, 상세하게는 고분자 전해질의 적층막에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

전해질막은 일차 전지, 이차 전지, 또는 고체 고분자형 연료 전지 등의 전기 화학 디바이스의 격막으로 사용되고 있다. 예를 들어, 측쇄에 초강산으로서 퍼플루오로알킬슬론산을 갖고, 주쇄가 퍼플루오로알킬인 지방족 고분자 전해질막이, 연료 전지로서의 특성이 우수하다는 점에서 종래부터 주로 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 고분자막은 연료 전지 중에서 셀 면이 받는 압력에 의해 변형된다는 문제가 있어, 기계적 강도의 향상이 요구되고 있었다.

[0003]

최근, 상기 전해질막을 대신할 수 있는 저렴한 전해질막의 개발이 활발해지고 있다. 그 중에서도, 내열성이 우수하고 필름 강도가 높은 방향족 폴리에테르에 슬론산기를 도입한 고분자 전해질막, 즉 슬론산기를 갖고 주쇄가 방향족인 방향족 고분자 전해질막이 유망시되고 있고, 예를 들어, 슬론화 폴리에테르케톤 (일본 특허공표공보 평11-502249호), 슬론화 폴리에테르슬론 (일본 공개특허공보 평10-45913호, 일본 공개특허공보 평10-21943호) 등의 고분자 전해질막이 제안되어 있다.

[0004]

그러나, 이들 전해질막을 사용한 연료 전지는 모두 발전 특성 등의 점에서 충분히 만족할 만한 것은 아니어서, 전해질막의 개선이 요구되고 있었다.

### 발명의 상세한 설명

- [0005] 본 발명자들은 종래의 전해질막의 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 특정한 고분자 전해질로 이루어지는 막과 다른 고분자 전해질로 이루어지는 막을 적층하여 이루어지는 적층막이 그 목적을 달성할 수 있고, 연료 전지의 프로톤 전도막 등으로서 뛰어난 특성을 나타내는 것을 발견한 동시에, 추가로 여러 가지 검토를 더하여 본 발명을 완성하였다.
- [0006] 즉, 본 발명은 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I) 과 페플루오로알킬술폰산 고분자 전해질 및 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종으로 이루어지는 막 (II)로 이루어지는 적층막, 및 페플루오로알킬술폰산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (III) 과 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (IV)로 이루어지는 적층막을 제공한다.
- [0007] 그리고, 본 발명은 상기 양 적층막의 제조 방법 및 그 용도를 제공하는 것이다.
- [0008] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0009] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0010] 본 발명의 적층막 중 하나는, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I) 과, 페플루오로알킬술폰산 고분자 전해질 및 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종으로 이루어지는 막 (II)로 이루어지는 적층막이다.
- [0011] 본 발명에서의 비초강산 고분자 전해질 또는 페플루오로알킬술폰산 고분자 전해질이란, 이온 교환기를 가지면서 초강산기를 함유하지 않은 고분자 전해질로서, 그 전해질의 이온 교환기로서, 예를 들어,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{POH}(\text{OH})$ ,  $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2^-$ ,  $-\text{Ph}(\text{OH})$  ( $\text{Ph}$  는 페닐기를 나타낸다) 등의 양이온 교환기,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NRR}'$ ,  $-\text{NRR}'\text{R}''^+$ ,  $-\text{NH}_3^+$  등 ( $\text{R}$ : 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 등을 나타낸다) 등의 음이온 교환기 등이다. 이온 교환기는 그 일부 또는 전부가 쌍이온과의 염을 형성하고 있을 수도 있다.
- [0012] 비초강산 고분자 전해질의 예로는, 예를 들어 (A) 주쇄가 지방족 탄화수소로 이루어지는 고분자이고, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질; (B) 주쇄의 수소원자의 일부가 불소로 치환된 지방족 탄화수소로 이루어지는 고분자이고, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질; (C) 주쇄가 방향고리를 갖는 고분자이고, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질; (D) 주쇄에 실질적으로 탄소원자를 함유하지 않은 폴리실록산, 폴리포스파젠 등의 고분자이고, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질; (E) (A)~(D)의 술폰산기 및/또는 포스폰산기 도입전의 고분자를 구성하는 반복 단위에서 선택되는 임의의 2 종 이상의 반복 단위로 이루어지는 공중합체이고, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질; (F) 주쇄 또는 측쇄에 질소원자를 함유하고, 황산이나 인산 등의 산성 화합물이 이온 결합에 의해 도입된 형태의 고분자 전해질 등을 들 수 있다.
- [0013] 상기 (A)의 고분자 전해질로는, 예를 들어, 폴리비닐술폰산, 폴리스티렌술폰산, 폴리( $\alpha$ -메틸스티렌)술폰산 등을 들 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 (B)의 고분자 전해질로는, 탄화불소비닐 모노머와 탄화수소비닐 모노머의 공중합에 의해 만들어진 주쇄와, 술폰산기를 갖는 탄화수소 측쇄로 구성되는 술폰산형 폴리스티렌-그래프트-에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE, 예를 들어 일본 공개특허공보 평9-102322호)를 들 수 있다. 또한, 상기 (B)의 고분자 전해질막으로서, 탄화불소비닐 모노머와 탄화수소비닐 모노머의 공중합체에 의해 만들어진 막에,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -트리플루오로스티렌을 그래프트 중합시키고, 여기에 술폰산기를 도입하여 고체 고분자 전해질막으로 한, 술폰산형 폴리(트리플루오로스티렌)-그래프트-ETFE 막 (예를 들어, 미국 특허 제 4,012,303 호 및 미국 특허 제 4,605,685 호) 등을 들 수 있다.
- [0015] 상기 (C)의 고분자 전해질로는, 주쇄가 산소원자 등의 헤테로원자로 중단되어 있는 것일 수도 있고, 예를 들어, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리(아릴렌에테르), 폴리이미드, 폴리((4-페녹시벤조일)-1,4-페닐렌), 폴리페닐렌술피드, 폴리페닐퀴녹살렌 등의 단독 중합체의 각각에 술폰산기가 도입된 것, 술포아릴화 폴리벤즈이미다졸, 술포알킬화 폴리벤즈이미다졸, 포스포알킬화 폴리벤즈이미다졸 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평9-110982), 포스폰화 폴리(페닐렌에테르) (예를 들어, J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974)) 등을 들 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 (D)의 고분자 전해질로는 예를 들어, 폴리포스파젠에 술폰산기가 도입된 것, Polymer Prep., 41, No.1, 70 (2000)에 기재된, 포스폰산기를 갖는 폴리실록산 등을 들 수 있다.

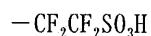
- [0017] 상기 (E) 의 고분자 전해질로는, 랜덤 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 것이라도, 교호 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 것이라도, 블록 공중합체에 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 것이라도 좋다. 랜덤 공중합체에 술폰산기가 도입된 것으로는, 예를 들어 술폰화 폴리에테르술폰-디히드록시비페닐 공중합체를 들 수 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평11-116679호).
- [0018] 또한, 상기 (F) 의 고분자 전해질로는 예를 들어, 일본 특허공표공보 평11-503262호에 기재된, 인산을 함유시킨 폴리벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0019] 상기 (E) 의 고분자 전해질에 함유되는 블록 공중합체에 있어서, 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 갖는 블록의 구체예로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-250567호에 기재된 술폰산기 및/또는 포스폰산기를 갖는 블록을 들 수 있다.
- [0020] 한편, 폐플루오로알킬술폰산 고분자 전해질의 예로는, (B') 주체의 수소원자가 전부 불소로 치환된 지방족 탄화수소로 이루어지는 고분자로서, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질을 들 수 있고, 예를 들어 Nafion (듀퐁사의 등록 상표, 이하 동일) 으로 대표되는 측쇄에 폐플루오로알킬술폰산을 갖고, 주체가 폐플루오로알킬인 고분자가 그 예이다.
- [0021] 본 발명에 사용되는 폐플루오로알킬술폰산 고분자 전해질 또는 비초강산 고분자 전해질 (이하, 고분자 전해질이라고 하는 경우가 있다) 의 중량평균 분자량은 통상 1000~1000000 정도이고, 이온 교환기 당량 중량은 통상 500~5000g/몰 정도이다.
- [0022] 상기 (A)~(F) 의 비초강산 고분자 전해질 중에서는 (C) 의 주체가 방향 고리를 갖는 고분자이고, 술폰산기 및/또는 포스폰산기가 도입된 형태의 고분자 전해질이 바람직하게 사용된다.
- [0023] 본 발명에서 사용되는 폐플루오로알킬술폰산 고분자 전해질로 이루어지는 막 또는 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (이하, 고분자 전해질막이라고 하는 경우가 있다) 은 상기한 바와 같은 고분자 전해질로 이루어지는 것이고, 그 제조법으로는, 예를 들어 용매 캐스트법 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상기한 바와 같은 고분자 전해질의 용액을 기재에 도포하여 막을 형성한 후, 용매를 제거함으로써 고분자 전해질막을 제조할 수 있다.
- [0024] 여기서, 기재로는, 용매에 대한 내성이 있고, 막형성 후에 막이 박리될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 통상 유리판, PET (폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름, 스테인리스판, 스테인리스 벨트, 규소 웨이퍼 등이 사용된다. 이를 기재는, 필요에 따라 표면이 이형 처리, 엠보싱 가공, 광택 제거 가공되어 있을 수도 있다. 고분자 전해질막의 두께는 특별히 제한은 없지만 10~300 $\mu$ m 가 바람직하다. 실제 사용에 견딜 수 있는 막의 강도를 얻기 위해서는 10 $\mu$ m 보다 두꺼운 쪽이 바람직하고, 막 저항의 저감 요컨대 발전 성능의 향상을 위해서는 300 $\mu$ m 보다 얇은 쪽이 바람직하다. 이러한 막두께는 용액 농도 또는 기판 상으로의 도포 두께에 의해 제어 할 수 있다.
- [0025] 고분자 전해질의 용액은, 통상, 상기 고분자 전해질을 용해 가능하고, 그 후에 제거할 수 있는 용매를 사용하여 조제된다. 이러한 용매로는, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸술포시드 등의 비프로톤성 극성 용매, 디클로로메탄, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 염소 용매, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 알킬렌글리콜모노알킬에테르가 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있지만, 필요에 따라 2 종 이상의 용매를 혼합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 디메틸아세트아미드, 염화메틸렌·메탄올 혼합용매, 디메틸포름아미드, 디메틸술포시드가 그 용해성이 높아 바람직하다.
- [0026] 도포하는 방법으로는 스프레이법을 사용해도 되고, 바 코터법이나 스펀 코터법을 사용하면 균일한 층이 형성되 기 때문에 이를 방법이 바람직하며, 특히 스펀 코터를 사용하면 균일한 박층을 형성할 수 있기 때문에 더욱 바람직하다.
- [0027] 본 발명에서 사용되는 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이란, 초강산기를 갖는 방향족 고분자로 이루어지는 전해질이고, 초강산기는 방향족 고분자의 측쇄에 있을 수도 있고 주쇄에 있을 수도 있다.
- [0028] 여기서 방향족 고분자란, 주체가 주로 방향족 고리, 예를 들어 벤젠 등의 단환식 방향족 고리, 나프탈렌, 비페닐 등의 다환식 방향족 고리, 퍼리딘기 등의 복소환식 방향족 고리, 벤즈이미다졸 등의 다환 복소환식 방향족 고리 등으로 구성되어 있는 고분자를 의미한다.

- [0029] 이러한 고분자로는 주쇄가 주로 방향족 고리로 구성되어 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리페닐렌에테르, 폴리나프틸렌, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸, 폴리이미드 등의 고분자를 들 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르술폰, 폴리에테르술폰 등의 고분자를 들 수 있다.
- [0030] 이들 고분자에서의 방향족 고리는, 초강산기 외에 치환기를 가질 수도 있고, 그러한 치환기로는, 예를 들어 수산기, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~6의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 벤질기 등의 탄소수 7~12의 아르알킬기, 폐닐기, 나프틸기 등의 아릴기, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 등의 할로겐 등을 들 수 있다. 치환기를 복수 가질 수도 있고, 그 경우, 이 치환기들은 달라도 상관없다. 그 중에서도 불소원자로 치환된 것이 바람직하다.
- [0031] 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 측쇄에 초강산기를 갖는 방향족 고분자인 경우는, 주쇄가 상기한 바와 같은 방향족 고분자이고, 측쇄에 초강산기를 갖는 것이다. 여기서 초강산기란, 100% 황산보다도 실질적으로 강한 산을 의미한다.
- [0032] 이러한 초강산기로는, 예를 들어 하기 일반식 (2a)~(2d)로 나타내는 기를 들 수 있다.
- [0033]  $-G-SO_3^- W^+ \quad (2a)$
- [0034]  $-G-SO_2N^- W^+ SO_2-E \quad (2b)$
- [0035]  $-G-P(O)(O^- W^+)_2 \quad (2c)$
- [0036]  $-G-P(O)O^- W^+ -E \quad (2d)$
- [0037] (식 중, G는 수소의 일부 또는 전부가 불소 치환된 알킬렌기, 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아르알킬렌기, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아릴렌기를 나타내고,  $W^+$ 는 양이온을 나타내고, E는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 알킬기, 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아르알킬기, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 아릴기를 나타낸다.)
- [0038] 여기서,  $W^+$ 의 대표예로는, 예를 들어 수소 이온, 나트륨 이온, 리튬 이온 등의 알칼리 금속 이온 등을 들 수 있다. 연료 전지용으로 사용하는 경우에는 수소 이온인 것이 바람직하다.
- [0039] 또한, G에서의 알킬렌기는 통상 탄소수 1~6 정도, 아르알킬렌기는 통상 탄소수 7~12 정도, 아릴렌기는 통상 탄소수 6~10 정도이다. 그 중에서도 G는, 수소의 전부가 불소로 치환된 알킬렌기, 수소의 전부가 불소 치환된 아르알킬렌기, 또는 수소의 전부가 불소 치환된 아릴렌기인 것이 바람직하다. G의 바람직한 예로는, 예를 들어 디플루오로메틸렌기, 테트라플루오로에틸렌기, 헥사플루오로프로필렌기, 헥사플루오로벤질렌기, 테트라플루오로페닐렌기, 헥사플루오로나프틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0040] E에서의 알킬기는 통상 탄소수 1~6 정도, 아르알킬기는 통상 탄소수 7~12 정도, 아릴기는 통상 탄소수 6~10 정도이다. 그 중에서도 E는, 수소의 전부가 불소로 치환된 알킬기, 수소의 전부가 불소 치환된 아르알킬기, 또는 수소의 전부가 불소 치환된 아릴기인 것이 바람직하다. E의 바람직한 예로는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 헵타플루오로벤질기, 펜타플루오로페닐기, 헵타플루오로나프틸기 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 (2a)의 초강산기의 바람직한 예로는, 예를 들어 하기 L-1~L-5로 나타내는 기를 들 수 있다.



L-1



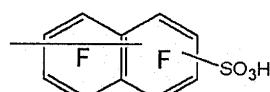
L-2



L-3



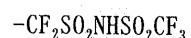
L-4



L-5

[0042]

[0043] 또한, 상기 (2b)의 초강산기의 바람직한 예로는, 예를 들어 하기 L-6~L-30으로 나타내는 기를 들 수 있다.



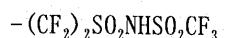
L-6



L-7



L-8



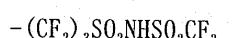
L-9



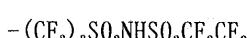
L-10



L-11



L-12

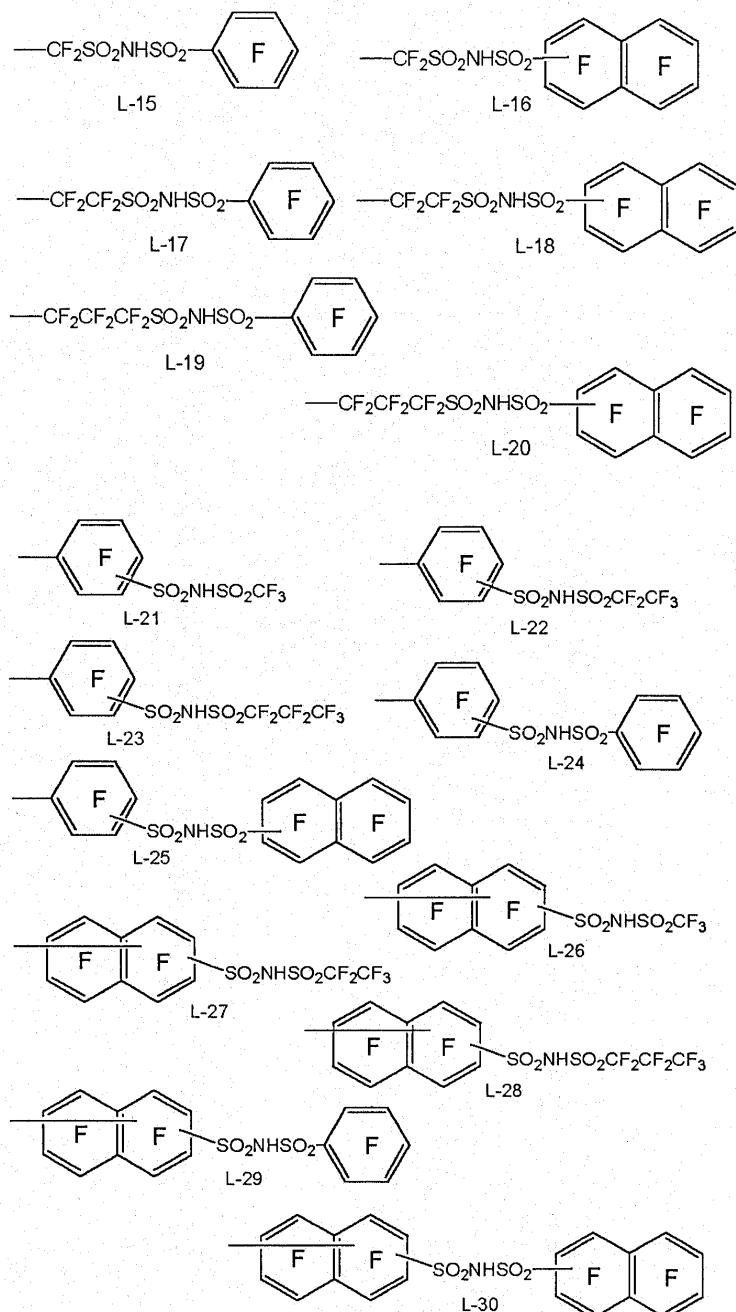


L-13



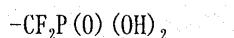
L-14

[0044]

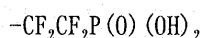


[0045]

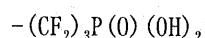
또한, 상기 (2c) 의 초강산기의 바람직한 예로는, 예를 들어 하기 L-31~L-35로 나타내는 기를 들 수 있다.



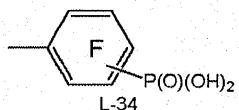
L-31



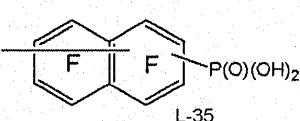
L-32



L-33



L-34

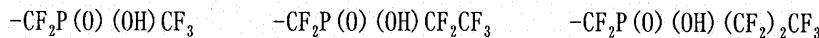


L-35

[0047]

[0048]

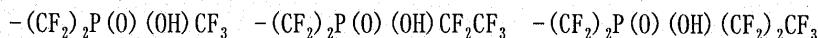
또한, 상기 (2d) 의 초강산기의 바람직한 예로는, 예를 들어 하기 L-36~L60 으로 나타내는 기를 들 수 있다.



L-36

L-37

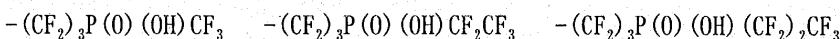
L-38



L-39

L-40

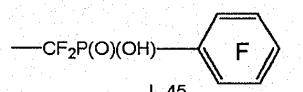
L-41



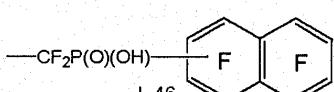
L-42

L-43

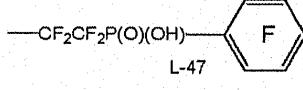
L-44



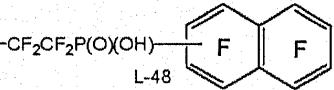
L-45



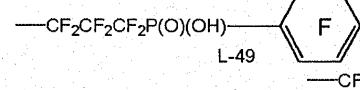
L-46



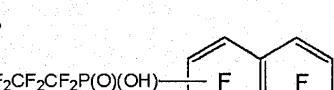
L-47



L-48

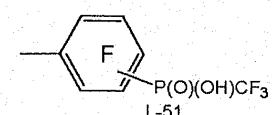


L-49

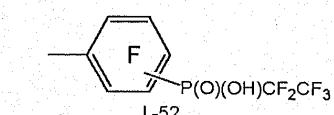


L-50

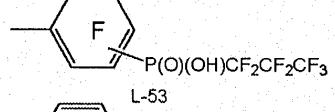
[0049]



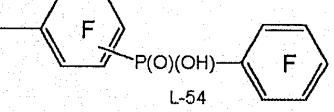
L-51



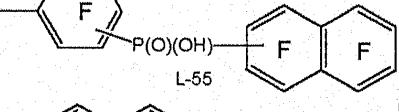
L-52



L-53



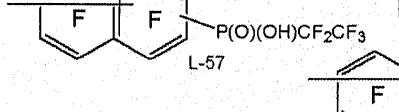
L-54



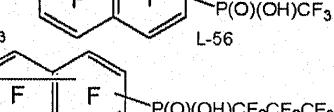
L-55



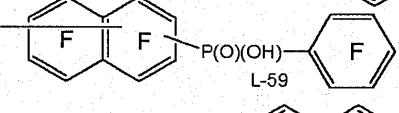
L-56



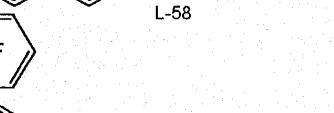
L-57



L-58



L-59



L-60

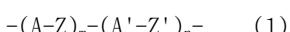
[0050]

상기한 바와 같은 L-1~L-60 중에서는, L-1~L-30 이 바람직하게 사용된다.

[0051]

즉 쇄에 상기한 바와 같은 초강산기를 갖는 방향족 고분자의 예로는, 예를 들어 하기 일반식 (1)로 나타내는 구조를 포함하는 고분자를 들 수 있다.

[0052]

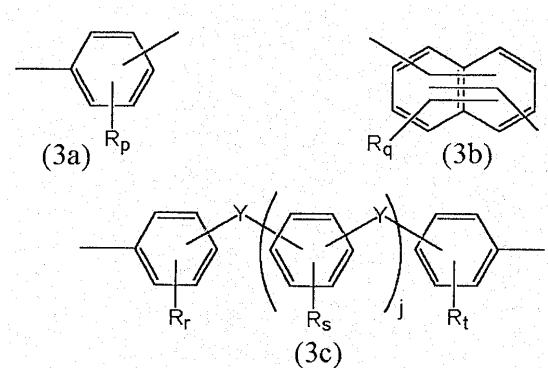


(1)

(식 중, A 는 2 가의 방향족기를, A' 는 초강산기가 치환되어 있는 2 가의 방향족기를 나타낸다. Z, Z' 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타낸다. m, n 은 반복 단위의 수를 나타내고, n 은 10~100000 의 범위이고, n 개씩 있는 반복 단위는 같을 수도 다를 수도 있고, m 은 0~100000 의 범위이고 m 개씩

있는 반복 단위는 같을 수도 다를 수도 있다.)

[0055] 여기서, A 는 2 가의 방향족기를 나타내고, 그 예로는, 예를 들어 하기 식 (3a)~(3c) 에서 선택되는 2 가의 방향족기를 들 수 있다.



[0056]

[0057] (식 중, R 은, 수산기, 탄소수 1~6 의 알킬기, 탄소수 1~6 의 알콕시기, 탄소수 7~12 의 아르알킬기, 아릴기, 할로겐을 나타낸다. p, r, s, t 는 각각 독립적으로 0~4 의 수를, q 는 0~6 의 수를 나타내고, R 이 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. j 는 0 또는 1 의 수를 나타낸다. Y 는 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Y 가 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다.)

[0058]

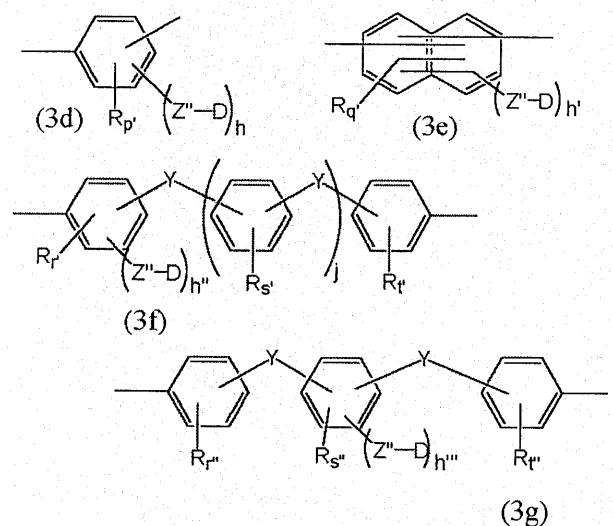
R 에서의 탄소수 1~6 의 알킬기로는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을, 탄소수 1~6 의 알콕시기로는 예를 들어 메톡시기, 에톡시기 등을, 탄소수 7~12 의 아르알킬기로는 예를 들어, 벤질기, 툴루일기 등을, 아릴기로는 예를 들어, 폐닐기, 나프틸기 등을, 할로겐으로는 예를 들어 불소원자, 염소원자, 브롬원자 등을 들 수 있다.

[0059]

또한, Y 는 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Y 로서 구체적으로는, 예를 들어 직접 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ , 탄소수 1~20 의 알킬렌기, 탄소수 1~20 의 알킬렌디옥시기 등을 들 수 있다. 마람직하게는, 직접 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ , 탄소수 1~10 의 알킬렌기, 탄소수 1~10 의 알킬렌디옥시기 등이다. Y 가 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. 여기서, 탄소수 1~20 의 알킬렌기로는 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~20 의 알킬렌디옥시기로는 예를 들어 메틸렌디옥시기, 에틸렌디옥시기 등을 들 수 있다.

[0060]

또한, 식 (1) 에서의 A' 는 초강산기가 치환되어 있는 2 가의 방향족기를 나타내고, 그 대표예로는, 예를 들어 하기 식 (3d)~(3g) 에서 선택되는 2 가의 방향족기를 들 수 있다.



[0061]

[0062] (식 중, R 은, 수산기, 탄소수 1~6 의 알킬기, 탄소수 1~6 의 알콕시기, 탄소수 7~12 의 아르알킬기, 아릴기, 할로겐을 나타낸다. Z'' 및 Y 는 서로 독립적으로 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Z'' 가 복수 있는 경우는, 그것들은 동일할 수도 다를 수도 있고, Y 가 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를

수도 있다. D 는 초강산기를 나타내고, D 가 복수 있는 경우는, 그것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. h, h'', h''' 는 각각 독립적으로 1~4 의 수를, h' 는 1~6 의 수를, (p'+h), (r'+h''), (s''+h''') 는 각각 독립적으로 1~4 의 수를, s', t', r'', t'' 는 각각 독립적으로 0~4 의 수를, (q'+h') 는 1~6 의 수를 나타내고, R 이 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. j 는 0 또는 1 의 수를 나타낸다.)

[0063] 여기서, R, Y 는 상기 A 에서 기재한 것과 동일하다. D 는, 초강산기를 나타내고, 이러한 초강산기로는, 예를 들어 상기 (2a)~(2d) 에서 선택되는 초강산기를 들 수 있다. 또한 Z'' 는 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Z'' 로서 구체적으로는, 예를 들어 직접 결합, -0-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, 탄소수 1~20 정도의 알킬렌기, 또는 탄소수 1~20 정도의 알킬렌디옥시기 등의 Y 와 같은 2 가의 기 외에, 불소로 치환되어 있는 탄소수 1~20 정도의 알킬렌기, 불소로 치환되어 있는 탄소수 1~20 정도의 알킬렌디옥시기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~12 정도의 아릴렌기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~12 정도의 아릴렌옥시기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~20 정도의 알킬렌옥시기 등을 들 수 있다.

[0064] 바람직하게는, 직접 결합, -0-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, 탄소수 1~10 의 알킬렌기, 탄소수 1~10 의 알킬렌디옥시기, 불소로 치환되어 있는 탄소수 1~10 의 알킬렌기, 불소로 치환되어 있는 탄소수 1~10 의 알킬렌디옥시기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌옥시기, 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~10 의 알킬렌옥시기를 들 수 있다.

[0065] 여기서, 탄소수 1~20 의 알킬렌기로는 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~20 의 알킬렌디옥시기로는 예를 들어 메틸렌디옥시기, 에틸렌디옥시기 등을 들 수 있다. 불소로 치환되어 있는 탄소수 1~20 정도의 알킬렌기로는 예를 들어, 디플루오로메틸렌기, 테트라플루오로에틸렌기, 헥사플루오로프로필렌기, 옥타플루오로부틸렌기를 들 수 있다. 불소로 치환되어 있는 탄소수 1~20 의 알킬렌디옥시기로는 2,2,3,3-테트라플루오로부틸렌디옥시기, 2,2-비스(트리플루오로메틸)프로필렌디옥시기 등을 들 수 있다. 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~12 정도의 아릴렌기로는 예를 들어 폐닐렌기, 테트라플루오로페닐렌기 등을 들 수 있다. 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 6~12 정도의 아릴렌옥시기로는 예를 들어 폐닐렌옥시기, 테트라플루오로페닐렌옥시기 등을 들 수 있다. 불소로 치환되어 있을 수도 있는 탄소수 1~20 정도의 알킬렌옥시기로는, 예를 들어, 메틸렌옥시기, 디플루오로메틸렌옥시기, 에틸렌옥시기, 테트라플루오로에틸렌옥시기 등을 들 수 있다.

[0066] 또한, 식 (1) 에서의 Z, Z' 는, 각각 독립적으로 직접 결합 또는 2 가의 기를 나타내고, Z, Z' 로는, 예를 들어 상기 Y 와 동일한 2 가의 기를 들 수 있다. m, n 은 반복 단위의 수를 나타내고, n 은 통상 10~100000 의 범위이고, n 개씩 있는 반복 단위는 같을 수도 다를 수도 있다. m 은 통상 0~100000 의 범위이고, m 개씩 있는 반복 단위는 같을 수도 다를 수도 있다. 바람직하게는 n 이 15 이상, 보다 바람직하게는 20 이상이다.

또한 n 은 50000 이하가 바람직하고, 10000 이하가 보다 바람직하다. m 은 50000 이하가 바람직하고, 특히 바람직하게는 10000 이하이다. n 개씩 있는 반복 단위와 m 개씩 있는 반복 단위는, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 멀티블록 공중합체, 또는 그래프트 공중합체 중 어떠한 결합 양식이라도 좋다.

[0067] 측쇄에 초강산기를 갖는 방향족 고분자의 분자량은, 수평균 분자량으로 통상 5000~500000, 바람직하게는 10000~300000 의 범위, 특히 바람직하게는 15000~100000 이다.

[0068] 상기한 바와 같은 측쇄에 초강산기를 갖는 방향족 고분자는, 예를 들어 하기 일반식 (7) 로 나타내는 방향족 고분자와

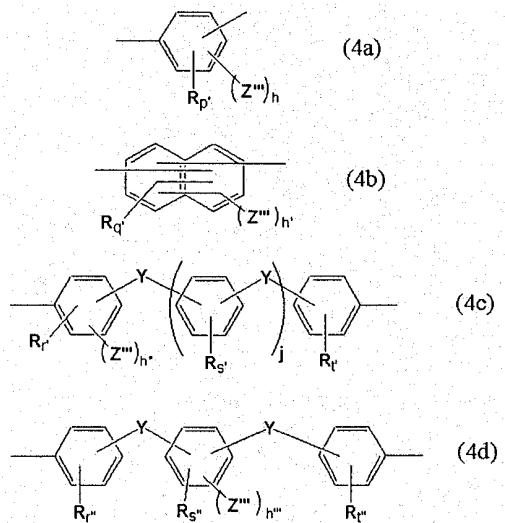
[0069] -(A-Z)<sub>m</sub>-(A''-Z')<sub>n</sub>- (7)

[0070] 하기 일반식 (8)

[0071] E-D (8)

[0072] 을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0073] 또, 식 (7) 중, A, Z, Z', m, n 은 상기와 동일한 의미를 갖고, A'' 는 상기 A' 에 치환되어 있는 초강산기를 수소원자로 치환한 2 가의 방향족기를 나타낸다. A'' 의 예로는 하기 일반식 (4a)~(4d) 에서 선택되는 기를 예시할 수 있다.



[0074]

[0075] (상기 식 중, R, Y, p', q', r', s', t', r'', s'', t'', h, h', h'', h''', j 는 전술한 것과 동일한 의미를 나타내고, Z''' 는 관능기를 나타낸다.)

[0076]

여기서, 관능기로는 할로겐, 수산기, 니트로기, 아미노기, 카르복시산기, 카르복시산할라이드기, 술품산기, 술품산할라이드기, 알킬렌할라이드기, 히드록실알킬렌, 알릴기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 할로겐, 수산기이고, 특히 바람직하게는 할로겐이다. 할로겐으로는 클로로, 브로모, 요오드가 바람직하다.

[0077]

식 (8) 중, D 는 상기와 동일한 의미를 갖고, E 는 반응에 의해 방향 고리와 초강산기를 결합하는 직접 결합 또는 2 가의 기가 될 수 있는 기를 나타낸다.

[0078]

상기의 방법으로는 특별히 제한받지 않지만, 예를 들어 E 가 할로겐, Z''' 가 할로겐인 조합을 금속 존재하에서 반응시켜 직접 결합을 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 할로겐으로는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있고, 바람직하게는 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 이 반응은 통상, 용매를 사용하지 않은 상태에서도 실시할 수는 있지만, 적당한 용매 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 용매로는, 탄화수소 용매, 에테르 용매, 케톤 용매, 아미드 용매, 술품 용매, 술품시드 용매 등을 사용할 수 있다. 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르, 디메틸су폴시드, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸이미다졸리디논 등이 바람직하게 사용된다. 금속으로는 구리, 나트륨, 리튬, 칼륨, 아연, 철, 크롬, 니켈, 마그네슘 등을 들 수 있고, 바람직하게는 구리, 아연 또는 나트륨이다. 사용하는 금속의 양은 할로겐화 알킬 및/또는 할로겐화 아릴의 1/2 당량 이상이 사용된다. 반응 온도는 약 -10°C ~ 약 250°C 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 0°C ~ 약 200°C 이다.

[0079]

또, 일반식 (7)로 나타내는 고분자로서, 예를 들어 Z''' 를 갖는 방향족 고분자는, 예를 들어 방향족 고분자에 고분자 반응에 의해 Z''' 를 도입하는 방법 등으로 얻을 수 있다.

[0080]

이 방법으로는 예를 들어, N-브로모숙신이미드를 작용시켜 브롬을 도입하는 방법, 염소 가스, 브롬, 요오드 등을 직접 작용시켜 할로겐을 도입하는 방법, 3 브롬화 인을 사용하여 수산기를 브롬으로 변환하는 방법, 염화티오닐을 사용하여 수산기를 염소로 변환하는 방법 등을 들 수 있다 (마쿠마리 유기화학 (상), 291~296페이지, 동경화학동인, 1992년).

[0081]

여기서, 고분자 반응에 의해, Z''' 가 도입되는 방향족 고분자로는, 전술한 바와 같이 주쇄가 주로 방향족 고리로 구성되어 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리페닐렌에테르, 폴리나프틸렌, 폴리페닐렌, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리벤즈이미다졸 등의 고분자를 들 수 있다. 이 중에서도 특히 폴리페닐렌에테르, 폴리나프틸렌, 폴리페닐렌, 폴리에테르술폰 고분자가 바람직하게 사용된다. 이들 고분자는 임의의 2 종류 이상의 고분자로 이루어지는, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 멀티블록 공중합체, 또는 그래프트 공중합체 등의 공중합체여도 된다.

[0082]

이들 고분자는 Aldrich 사, 스미토모화학공업 주식회사 등의 메이커 등에서 입수할 수 있다. 예를 들어, 스미토모화학공업 주식회사에서는 스미카에크셀 PES3600P, PES4100P, PES4800P, PES5200P, PES5003P (모두 스미토모화학공업 주식회사의 등록 상표, 이하 동일) 의 상품명으로 시판되고 있는 폴리에테르술폰류를 입수할 수

있다.

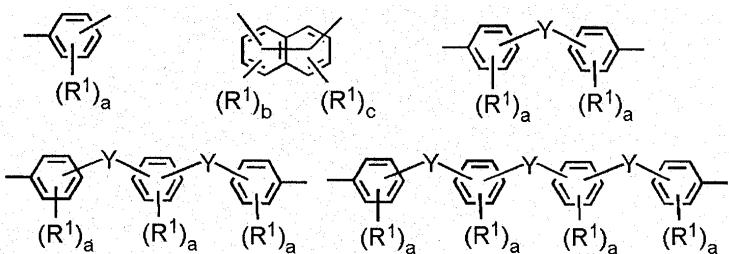
[0083] 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질이 주체에 초강산기를 갖는 방향족 고분자인 경우는, 주체가 상기한 바와 같은 방향족 고분자이고, 추가로 주체에 초강산기를 갖는 것이다. 주체 중에 초강산기를 갖는 방향족 고분자로는 하기 식 (4)

[0084]  $-\left[Ar^1-\left(SO_2-N^-(X^+)-SO_2-Ar^2\right)_a-SO_2-N^-(X^+)-SO_2-Ar^1-O\right]-$  (4)

[0085] (식 중,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  는, 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 나타내고, a 는 0~3 의 정수를,  $X^+$  는, 수소 이온, 알칼리 금속 이온 및 암모늄에서 선택되는 이온을 나타낸다.)

[0086] 로 나타내는 중합 단위를 갖는 고분자를 예시할 수 있다.

[0087] 식 (4)에서의  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  는, 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 나타내고, 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기로는, 예를 들어 다음의 기를 들 수 있다.



[0088]

[0089] (식 중,  $R^1$  은, 탄소수 1~10 의 탄화수소기, 탄소수 1~10 의 탄화수소옥시기, 아세틸기, 벤조일기, 니트릴기, 술폰산기, 카르복시산기, 포스폰산기 또는 할로겐원자를 나타내고, a 는 0~4 의 정수이고, b, c 는 0~4 의 정수이고, b 와 c 의 합계는 0~6 이 되는 정수이다.  $R^1$  이 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다. Y 는, 직접 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ , 또는  $-C(R^3)_2-$  를 나타낸다.  $R^3$  은 수소원자, 탄소수 1~10 의 탄화수소기 또는 탄소수 1~10 의 할로겐화 탄화수소기를 나타내고, 2 개의  $R^3$  은 동일할 수도 다를 수도 있고, 고리를 형성하고 있을 수도 있다. Y 가 복수 있는 경우는, 이것들은 동일할 수도 다를 수도 있다.)

[0090]

여기서, 탄소수 1~10 의 탄화수소기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~10 의 탄화수소옥시기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 폐녹시기 등을 들 수 있다. 할로겐원자로는, 불소, 염소, 브롬을 들 수 있다.

[0091]

또한,  $R^3$  의 탄소수 1~10 의 할로겐화 탄화수소기로는 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다. 2 개의  $R^3$  으로 고리를 형성하고 있는 것으로서, 예를 들어 시클로헥산 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다.

[0092]

디술포닐이미드기의 이온 해리도는 인접하는 방향족기,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  의 치환기에 의해 변화하여, 치환기의 전자 흡인성이 높을수록 이온 해리도가 높아진다. 따라서,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  로는 전자 흡인성이 높은 치환기로 치환되어 있는 것, 예를 들어 할로겐원자가 치환되어 있는 것이 바람직하고, 불소원자가 치환되어 있는 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  가 테트라플루오로페닐렌인 경우에는, 디술포닐이미드기의 이온 해리도가 높기 때문에 특히 바람직하다.

[0093]

또한,  $X^+$  로는, 수소 이온, 알칼리 금속 이온 및 암모늄 이온을 들 수 있고, 적층막을 연료 전지에 사용하는 경우,  $X^+$  는 수소 이온인 것이 바람직하다.

[0094]

주체에 초강산기를 갖는 방향족 고분자는, 통상, 식 (4)로 나타내는 중합 단위와 이것 이외의 중합 단위를 갖는 것으로서, 교호 공중합체이거나, 랜덤 공중합체이거나, 블록 공중합체이거나 모두 좋다.

[0095]

여기서, 식 (4)로 나타내는 중합 단위 이외의 바람직한 중합 단위로는, 예를 들어 하기 식 (5)로 나타내는 중

합 단위 등을 들 수 있다. 그리고 식 (5) 의 중합 단위 외에 이것과는 다른 중합 단위를 가지고 있어도 되고, 그러한 중합 단위로는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 하기 식 (6) 으로 나타내는 중합 단위 등을 들 수 있다.

[0096]  $-\text{[Ar}^3-\text{O}]-$  (5)

[0097]  $-\text{[Ar}^4-\text{O}]-$  (6)

[0098] (식 중,  $\text{Ar}^3$ ,  $\text{Ar}^4$  는, 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 나타낸다.)

[0099] 여기서, 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기로는, 예를 들어 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0100] 상기 식 (4) 및 (5) 로 나타내는 중합 단위를 갖는 고분자는, 예를 들어 하기 식 (9) 로 나타내는 화합물, (10) 으로 나타내는 방향족 디올 등을 원료로 하여, 이들을 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

[0101]  $\text{Z}-\text{Ar}^1-(\text{SO}_2-\text{N}^-(\text{X}^+)-\text{SO}_2-\text{Ar}^2)_a-\text{SO}_2-\text{N}^-(\text{X}^+)-\text{SO}_2-\text{Ar}^1-\text{Z}$  (9)

[0102]  $\text{HO}-\text{Ar}^3-\text{OH}$  (10)

[0103] (식 중,  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ ,  $a$  및  $\text{X}^+$  는 상기와 동일한 의미를 나타내고,  $\text{Z}$  는 할로겐원자 또는 니트로기를 나타낸다.)

[0104] 여기서, 할로겐원자로는, 불소, 염소, 브롬 등을 들 수 있다. 바람직하게는 불소, 염소를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 불소이다.

[0105] 또한, 방향족 디올 (10) 의 대표예로는, 예를 들어 하이드로퀴논, 레졸시놀, 카테콜, 2-메틸하이드로퀴논, 2-메톡시하이드로퀴논, 2-페닐하이드로퀴논, 2,6-디페닐하이드로퀴논, 2-술포하이드로퀴논, 2,6-디술포하이드로퀴논, 2-메틸레졸시놀, 2,4-디메틸레졸시놀, 2-페닐레졸시놀, 2,4-디페닐레졸시놀, 1,2-디히드록시나프탈렌, 1,4-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 6,7-디히드록시-2-나프탈렌술폰산, 2,7-디히드록시나프탈렌-3,6-디술폰산, 4,5-디히드록시나프탈렌-2,7-디술폰산, 4,4'-디히드록시비페닐, 4,4'-디히드록시-3,3'-디술포비페닐, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐비페닐, 2,4'-디히드록시비페닐, 2,2'-디히드록시비페닐, 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 비스(4-히드록시페닐)술피드, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술피드, 4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시-3,3'-디술포디페닐술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 이들의 알칼리 금속염 (나트륨염, 칼륨염) 등을 들 수 있다. 이들은 2 종 이상 사용할 수도 있다.

[0106] 그 중에서도, 하이드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐비페닐, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 이들의 알칼리 금속염 등이 반응성이 높아 바람직하게 사용된다.

[0107] 또 하나의 원료인 식 (9) 로 나타내는 화합물은, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0108]  $a=0$  인 것은, 예를 들어, 대응하는 술포닐클로리드 화합물인  $\text{Z}-\text{Ar}^1-\text{SO}_2\text{Cl}$  과, 술폰아미드 화합물인  $\text{Z}-\text{Ar}^1-\text{SO}_2\text{NH}_2$  를 반응시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다. 통상, 계 내의 pH 값을 7~8 로 조정하면서 2 배 당량 이상의 염기를 첨가하여, 용매 중에서 반응시킨다.

[0109] 용매로는, 예를 들어, 아세톤, 2-부타논, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 아세토니트릴, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술포시드, 이들의 2 종 이상의 혼합물 등이 사용된다. 염기로는, 수소화나트륨, 수소화리튬, 트리에틸아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘 등이 사용된다. 반응 온도는 약 0°C~약 150°C 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 20°C~약 80°C 정도이다. 반응 시간은, 통상 약 1 시간~약 20 시간 정도이다.

[0110] 또, 여기서 사용되는 술폰아미드 화합물은, 예를 들어 대응하는 술포닐클로리드 화합물인  $\text{Z}-\text{Ar}^1-\text{SO}_2\text{Cl}$  을 용매

중, 2 배 당량 이상의 염기 존재하에 암모니아 또는 염화암모늄 등과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

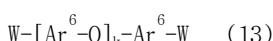
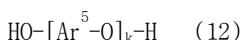
[0111] 또한, 식 (10) 으로 나타내는 화합물 중에  $m=1$  인 것은, 예를 들어, 술폰아미드 화합물인  $Z\text{-Ar}^1\text{-SO}_2\text{NH}_2$  와 대응하는 비스술포닐클로리드 화합물인  $\text{ClSO}_2\text{-Ar}^2\text{-SO}_2\text{Cl}$  과의 반응, 또는 술포닐클로리드 화합물인  $Z\text{-Ar}^1\text{-SO}_2\text{Cl}$  과 대응하는 비스술폰아미드 화합물인  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{-Ar}^2\text{-SO}_2\text{NH}_2$  와의 반응에 의해 용이하게 제조할 수 있다. 반응은, 예를 들어  $m=0$  인 경우와 동일한 조건으로 실시된다. 여기서 사용되는 비스술폰아미드 화합물도 또한, 대응하는 비스술포닐클로리드 화합물을 암모니아 또는 염화암모늄 등과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0112] 또한, 식 (10) 으로 나타내는 화합물 중에서  $a$  가 2 및 3 인 것은, 예를 들어 비스술포닐클로리드 화합물 및 비스술폰아미드 화합물과, 술포닐클로리드 화합물 또는 술폰아미드 화합물과의 3 원계에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 올리고머의 사슬 길이는 이들의 몰 비율에 의해 제어할 수 있지만, 사슬 길이에 분포가 생겨 화합물 (10) 의 단계에서의 정제가 곤란한 경우가 많아 최종적인 폴리머의 분자량을 올리기가 어려운 경우가 있기 때문에,  $a=0$  또는  $a=1$  의 화합물 (3) 을 사용하는 것이 바람직하다.

[0113] 화합물 (10) 의 제조에 사용하는 술포닐클로리드 화합물의 대표예로는, 예를 들어 4-플루오로벤젠술포닐클로리드, 3-플루오로벤젠술포닐클로리드, 2-플루오로벤젠술포닐클로리드, 디플루오로벤젠술포닐클로리드, 트리플루오로벤젠술포닐클로리드, 테트라플루오로벤젠술포닐클로리드, 웬타플루오로벤젠술포닐클로리드, 4-클로로벤젠술포닐클로리드, 3-클로로벤젠술포닐클로리드, 2-클로로벤젠술포닐클로리드, 디클로로벤젠술포닐클로리드, 트리클로로벤젠술포닐클로리드, 4-브로모벤젠술포닐클로리드, 3-브로모벤젠술포닐클로리드, 2-브로모벤젠술포닐클로리드, 디브로모벤젠술포닐클로리드, 4-나트로벤젠술포닐클로리드, 3-나트로벤젠술포닐클로리드 등을 들 수 있다. 이들은 2 종 이상 사용할 수도 있다. 또한, 이들 술포닐클로리드 화합물의 대신에 술포닐플루오라이드 화합물을 사용할 수도 있다.

[0114] 화합물 (10) 의 제조에 사용하는 비스술포닐클로리드 화합물의 대표예로는, 예를 들어 1,4-벤젠디술포닐클로리드, 1,3-벤젠디술포닐클로리드, 1,2-벤젠디술포닐클로리드, 4,4'-비페닐디술포닐클로리드, 나프탈렌디술포닐클로리드 등을 들 수 있다. 이들은 2 종 이상 사용할 수도 있다. 또한, 이들 비스술포닐클로리드 화합물 대신에 비스술포닐플루오라이드 화합물을 사용해도 된다.

[0115] 상기한 바와 같은 식 (9) 로 나타내는 화합물, 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올 등을 원료로 하고, 그들을 중합시키는 방법으로는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 알칼리의 공존하에, ① 상기 식 (9) 로 나타내는 화합물과 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올을 반응시키는 방법, ② 상기 식 (9) 로 나타내는 화합물과 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올과 하기 식 (11) 로 나타내는 화합물을 반응시키는 방법, ③ 상기 식 (9) 로 나타내는 화합물과 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올을 반응시킨 후, 하기 식 (12) 로 나타내는 수산기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법, ④ 상기 식 (9) 로 나타내는 화합물과 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올을 반응시킨 후, 하기 식 (13) 으로 나타내는 화합물을 반응시키는 방법, ⑤ 상기 식 (9) 로 나타내는 화합물과 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올을 반응시킨 후, 하기 식 (11) 로 나타내는 화합물 및 하기 식 (12) 로 나타내는 수산기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법, ⑥ 상기 식 (9) 로 나타내는 화합물과 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올을 반응시킨 후, 상기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 디올 및 하기 식 (13) 으로 나타내는 화합물을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.



[0119] (식 중,  $\text{Ar}^4$  는, 상기와 동일한 의미를 나타내고,  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$  은, 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 2 가지의 방향족기를,  $\text{W}$  는, 할로겐원자 또는 니트로기를,  $k$  는 1~5000 의 수를 나타낸다.)

[0120] 여기서, 할로겐원자로는, 불소, 염소, 브롬 등을 들 수 있다.

[0121] 식 (11) 로 나타내는 화합물의 대표예로는, 예를 들어 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 2,4-디플루오로벤조페논, 4,4'-디브로모벤조페논, 3,4'-디나트로벤조페논, 4,4'-디플루오로디페닐술폰, 4,4'-디플루

오로-3,3'-디술포디페닐술폰, 4,4'-디플루오로-3,3'-디술포디페닐술폰 2 칼륨염, 4,4'-디플루오로-3,3'-디술포디페닐술폰 2 나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐술폰, 4,4'-디클로로-3,3'-디술포디페닐술폰, 4,4'-디클로로-3,3'-디술포디페닐술폰 2 칼륨염, 4,4'-디클로로-3,3'-디술포디페닐술폰 2 나트륨염, 4,4'-디브로모디페닐술폰, 4,4'-디니트로디페닐술폰, 2,6-디플루오로벤조니트릴, 2,6-디클로로벤조니트릴, 헥사플루오로벤젠, 테카플루오로비페닐, 옥타플루오로나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들은 2 종 이상 사용할 수도 있다.

[0122] 그 중에서도, 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디플루오로디페닐술폰, 4,4'-디클로로디페닐술폰, 테카플루오로비페닐 등이 바람직하게 사용된다.

[0123] 식 (12)로 나타내는 수산기를 갖는 화합물에서의  $Ar^5$ 로는, 예를 들어 상기와 동일한 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 들 수 있다.  $Ar^5$ 는,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$  등과 동일할 수도 다를 수도 있다. 이러한 수산기를 갖는 화합물 (12)로는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 말단에 수산기를 갖는 폴리페닐렌에테르, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술피드 등의 방향족 고분자를 들 수 있다. 이들은 2 종 이상 사용할 수도 있다.

[0124] 또한, 식 (13)으로 나타내는 화합물에서의  $Ar^6$ 으로는, 예를 들어 상기와 같은 치환기를 가질 수도 있는 2 가의 방향족기를 들 수 있다.  $Ar^6$ 은,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^5$  등과 동일할 수도 다를 수도 있다. 이러한 화합물 (13)으로는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 말단에 할로겐 또는 니트로기를 갖는 폴리페닐렌에테르, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술피드 등의 방향족 고분자를 들 수 있다. 이들은 2 종 이상 사용할 수도 있다.

[0125] 상기의 화합물 (12) 및 (13)의 수평균 분자량은 2000~500000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000~200000이고, 더욱 바람직하게는 8000~100000 이다. 수평균 분자량이 2000 보다 작으면 블록 공중합체의 필름 강도나 내열성이 저하되는 경우가 있고, 수평균 분자량이 500000 보다 크면 용해성이 저하되는 경우가 있다.

[0126] 중합 반응은, 알칼리의 공존 하에 실시하는 공지의 방법에 준거하여 실시할 수 있다. 알칼리로는, 중합 활성을 갖는 공지의 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 등이 사용된다. 그 중에서도 탄산칼륨이 바람직하게 사용된다.

[0127] 또한, 중합 반응은 용매를 사용하지 않은 용융 상태에서도 실시할 수는 있지만, 용매 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 용매로는, 방향족 탄화수소 용매, 에테르 용매, 케톤 용매, 아미드 용매, 숀폰 용매, 슬醑시드 용매 등을 사용할 수 있고, 디메틸술醑시드, 숀포란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸이미다졸리디논, 디페닐술폰 등이 바람직하게 사용된다.

[0128] 중합 반응의 반응 온도는 통상 약 20°C~약 300°C, 바람직하게는 약 50°C~약 200°C 이다.

[0129] 본 발명의 또 하나의 적층막은, 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (III)과, 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (IV)로 이루어지는 적층막이다. 사용되는 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질 및 비초강산 고분자 전해질은 상기와 동일하다.

[0130] 상기 서술한 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I)을 형성함으로써, 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I)을 제조할 수 있다. 그 제조법으로는, 예를 들어 용매 캐스트법 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 초강산기를 갖는 방향족 고분자의 용액을 기재에 도포하여 막을 형성한 후 용매를 제거하는 방법, 예를 들어 상기 고분자 전해질막에서 나타낸 것과 동일한 방법을 들 수 있다.

[0131] 본 발명의 적층막은, 상기한 바와 같은 초강산기 함유 방향족 고분자 전해질로 이루어지는 막 (I)과 고분자 전해질막 (II)을 적층, 또는 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (III)과 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (IV)을 적층하여 이루어진다.

[0132] 그 방법으로는, 예를 들어 막 (I)과 막 (II)를 접합시키는 방법, 막 (II)에 초강산기를 갖는 방향족 고분자의 용액을 도포하여 건조시키는 방법, 막 (II)에 고분자 전해질의 용액을 도포하여 건조시키는 방법, 막 (II)를 초강산기를 갖는 방향족 고분자의 용액에 침지하여 건조시키는 방법, 막 (I)을 고분자 전해질의 용액에 침지하여 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0133] 이들 중에서는, 막 (II)에 고분자 전해질의 용액을 도포하여 건조시키는 방법이 바람직하게 사용된다. 도포하여 건조시키는 방법으로는, 상기 캐스트법이 바람직하게 사용된다.

- [0134] 또한 본 발명의 적층막이, 상기한 바와 같은 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (III) 과 비초강산 고분자 전해질로 이루어지는 막 (IV)로 이루어지는 적층막인 경우, 그 제조 방법으로는, 예를 들어 막 (III) 과 막 (IV)를 접합시키는 방법, 막 (III)에 비초강산 고분자 전해질의 용액을 도포하여 건조시키는 방법, 막 (IV)에 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질의 용액을 도포하여 건조시키는 방법, 막 (III)을 비초강산 고분자 전해질의 용액에 침지하여 건조시키는 방법, 막 (IV)를 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질의 용액에 침지하여 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0135] 이들 중에서는, 막 (IV)에 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질의 용액을 도포하여 건조시키는 방법이 바람직하게 사용된다. 도포하여 건조시키는 방법으로는, 상기 용매 캐스트법이 바람직하게 사용된다.
- [0136] 이 방법에 있어서는 퍼플루오로알킬술폰산 고분자의 용액의 용매로서, 염화메틸렌, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐 용매가 함유되고 있으면 막 (III)과 막 (IV)의 접합성이 높아지기 때문에 바람직하다. 더욱 바람직하게는 염화메틸렌/알코올/물의 혼합 용매이다. 할로겐 용매의 함유량으로는 용매 전체량에 대하여 1wt% 이상인 것이 바람직하다.
- [0137] 또, 상기 서술한 고분자 전해질, 초강산기를 갖는 방향족 고분자, 또는 퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질을 함유하는 용액에는, 필요에 따라 고분자에 사용되는 가소제, 안정제, 이형제, 보수제(保水劑) 등의 첨가제를 첨가하여 사용해도 된다. 또, 상기 막 (I) 내지 (IV)는 그 기계적 강도 향상 등의 목적에서 임의의 다공막과 복합화하여 사용할 수도 있다. 또한, 이들 막의 기계적 강도의 향상 등을 목적으로 하여, 전자선·방사선 등을 조사하여 가교하는 방법이 알려져 있고, 막 (I) 내지 막 (IV), 및 이들의 적층막에 대하여 이 방법을 사용할 수도 있다.
- [0138] 상기의 적층 방법을 임의로 조합함으로써 3 층 이상 적층시킬 수도 있다. 구체적으로는 (I)과 (II)의 층이 교대로 3 층 이상 적층된 막, 2 종류 이상의 (I)를 적층시킨 층과 (II)의 층으로 이루어지는 적층막, 2 종류 이상의 (II)를 적층시킨 층과 (I)의 층으로 이루어지는 적층막, 2 종류 이상의 (I)의 층과 2 종류 이상의 (II)의 층으로 이루어지는 적층막, 및 이들을 조합한 적층막 등을 들 수 있다.
- [0139] 또한, (III)과 (IV)의 층이 교대로 3 층 이상 적층된 막, 2 종류 이상의 (III)을 적층시킨 층과 (IV)의 층으로 이루어지는 적층막, 2 종류 이상의 (IV)를 적층시킨 층과 (III)의 층으로 이루어지는 적층막, 2 종류 이상의 (III)의 층과 2 종류 이상의 (IV)의 층으로 이루어지는 적층막, 및 이들을 조합한 적층막 등을 들 수 있다.
- [0140] 본 발명의 적층막을 연료 전지용 전해질막으로 사용하는 경우에는, 발전 성능을 향상시키는 관점에서 막 (I)의 적어도 한면에서 표층으로 되어 있는 것이 바람직하고, 양면에서 표층으로 되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0141] 본 발명의 적층막에 있어서, 막 (I)의 적층량은, 전체의 적층막 중량에 대하여 통상 0.1 wt% ~ 50 wt%이고, 바람직하게는 0.2 wt% ~ 40 wt%이고, 특히 바람직하게는 0.3 wt% ~ 30 wt%이다.
- [0142] 다음으로, 본 발명의 연료 전지에 대해서 설명한다.
- [0143] 본 발명의 연료 전지는, 적층막의 양면에 집전체로서 촉매가 고정된 전극 재료를 접합함으로써 제조할 수 있다.
- [0144] 전극 재료로는 공지의 재료를 사용할 수 있지만, 다공질성의 카본 직포, 카본 부직포 또는 카본 페이퍼가 원료 가스를 촉매로 효율적으로 수송하기 때문에 바람직하다.
- [0145] 촉매로는, 수소 또는 산소와의 산화 환원 반응을 활성화할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고 공지의 것을 사용할 수 있지만, 백금의 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 백금의 미립자는 종종 활성탄이나 흑연 등의 입자상 또는 섬유상 카본에 담지되어 사용되며, 바람직하게 사용된다. 또, 카본에 담지된 백금을 퍼플루오로알킬술폰산 수지의 알코올 용액과 함께 혼합하여 페이스트화한 것을 전극 재료 및/또는 막 (II)나 막 (III)에 도포하여 건조시킴으로써, 전극 재료, 고분자 전해질, 및 연료 기체의 3 가지가 접촉하는, 소위 3 상 계면이 효율적으로 구축되기 때문에 바람직하게 사용된다. 구체적인 방법으로는 예를 들어, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209에 기재되어 있는 방법 등의 공지 방법을 사용할 수 있다.

### 실시예

- [0146] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위해서 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.

- [0147] 실시예 및 비교예에 나타내는 물성은, 하기의 평가 방법에 의해 측정하였다.
- [0148] [평가 방법]
- [0149] <연료 전지 특성 평가>
- [0150] 카본에 담지된 백금 촉매를 Nafion (듀퐁사의 등록 상표) 의 저급 알코올 용액 (10wt% 함수) (Aldrich 사 제조) 과 혼합하여 페이스트상으로 한 후, 전극 재료로서의 다공질성 카본 직포에 도포하여 건조시켜, 촉매가 고정된 전극 재료로서의 집전체를 얻었다. 이 집전체를 막의 양면에 포개어 집전체-막 접합체를 얻었다. 그 접합체의 일면에 가습 산소 가스, 다른 면에 가습 수소 가스를 흘리고, 그 접합체를 80°C로 유지하여, 그 발전 특성을 측정함으로써 평가하였다.
- [0151] <접합 특성 평가>
- [0152] 연료 전지 특성 평가 후, 집전체-막 접합체를 꺼내고, 카본 직포와 막을 박리시켜 촉매층이 카본 직포에 접합되어 있는지, 막에 접합되어 있는지 조사하였다.
- [0153] <인장 시험>
- [0154] 일본 공업 규격 (JIS K 7127)에 준거하여 23°C, 상대습도 50% 하에서 시험 속도 10mm/min으로 측정하였다.
- [0155] 참고예 1
- [0156] (측쇄에 초강산기를 갖는 방향족 고분자의 합성)
- [0157] 플라스크에, 시판되는 폴리(옥시-4,4'-비페닐렌옥시-4,4'-디페닐술폰) 40g과 염화메틸렌 500ml를 넣고, 여기에 N-브로모숙신이미드 37.4g (210mmol)를 첨가하여, 플라스크를 0°C로 유지하고, 교반하면서 진한 황산 65.4g을 30분에 걸쳐 적하하였다. 실온에서 4시간 교반한 후, 반응액을 얼음물에 붓고, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 7.56g (60mmol)을 첨가하였다. 그 후, NaOH 수용액을 계의 pH가 10이 될 때까지 첨가한 후, 염화메틸렌을 감압 증류 제거, 여과, 건조시키는 것에 의해 중합체 (a) 63.1g을 얻었다. 원소 분석, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 측정한 결과, 얻어진 중합체 (a)의 폐닐 고리에는 브로모기가 도입되어 있는 것을 알았다. 중합체 (a) 중에 브로모기는 27중량% 도입되어 있었다. N,N-디메틸아세트아미드 (이하 DMAc 라고 한다)를 전개 용매로 한 GPC 측정에 의한 분자량 측정 결과, 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 34000이었다.
- [0158] 플라스크에 5-요오드-옥타플루오로펜틸-3-옥사펜탄술포닐플루오리드 15.01g, 물 5ml, 염화메틸렌 5ml, 2,6-루티딘 4.80g, 테트라 n-부틸암모늄플루오리드의 1 MTHF 용액을 0.1ml 넣고, 실온에서 4일간 반응시켰다. 염화메틸렌으로 3회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거한 후, THF 30ml, 탄산칼륨 2.82g을 넣어 실온에서 10h 교반하였다. 고체를 여과 분리하고, 여과액을 농축한 결과 백색 고체가 석출되었다. 백색 고체를 THF/톨루엔 혼합 용매로부터 재결정하여 백색 고체 12.3g을 얻었다. 얻어진 백색 고체는 <sup>19</sup>F-NMR, 원소 분석의 결과로부터 5-요오드-옥타플루오로-3-옥사펜탄술폰산칼륨 (b)인 것이 확인되었다.
- [0159] 내부의 공기를 질소로 치환된 플라스크에 중합체 (a) 0.500g, 구리 분말 0.500g (7.87mmol), 디메틸술포시드 10ml를 넣고, 120°C에서 2시간 교반하였다. 이어서 120°C로 유지한 상태에서 (b) 1.00g (2.16mmol)의 디메틸술포시드 10ml 용액을 첨가하였다. 120°C에서 40시간 반응한 후에 1N-HCl 수용액 100ml에 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 침전한 폴리머를 건조시켜 측쇄에 초강산기를 갖는 방향족 고분자 (c)를 얻었다.
- [0160] 참고예 2
- [0161] (술폰화 방향족 고분자의 합성)
- [0162] 무수염화 제 1 구리 99mg과 2-메틸벤즈옥사졸 266mg을 톨루엔 1ml 중에서 대기하 실온에서 15분 교반하였다. 여기에 2-페닐페놀 8.5g과 톨루엔 30ml를 첨가하여, 산소 분위기하 50°C에서 5시간 교반하였다. 반응 종료 후, 염산을 함유하는 메탄올 중에 부어 폴리머를 석출시키고, 여과, 건조시켜 폴리(2-페닐페닐렌에테르) (이하 PE1이라고 한다)를 얻었다.
- [0163] 공비 증류 장치를 구비한 플라스크에, 스미카에크셀 PES5003P (스미토모화학공업 제조, 수산기 말단 폴리에테르 술폰)를 3.0g, PE1을 0.75g, 탄산칼륨 0.04g, DMAc 15ml 및 톨루엔 3ml를 첨가하고, 가열 교반하여 톨루엔과 물의 공비 조건하에서 탈수 후, 톨루엔을 증류 제거하였다. 여기에 4,4'-디플루오로벤조페논 0.05g을 첨가하여, 160°C에서 5시간 가열 교반하였다. 반응액을 대량의 염산 산성 메탄올에 적하하고, 얻어진 침

전물을 여과 회수하여, 80°C에서 감압 건조시켜 3.8g의 블록 공중합체를 얻었다.

[0164] 얻어진 블록 공중합체 2g을 98% 황산 20mL과 함께 실온하에서 교반하여, 균일 용액으로 한 후 다시 2시간 교반을 계속하였다. 얻어진 용액을 대량의 얼음물 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과 회수하였다. 추가로 세정액이 중성이 될 때까지 이온 교환수에 의한 막서 세정을 반복한 후, 40°C에서 감압 건조시켜 술폰화한 방향족 고분자(d)를 얻었다.

[0165] 참고예 3

[0166] (술폰화한 방향족 고분자와 폴리에틸렌제 다공막을 복합화하여 이루어지는 고분자 전해질막의 제조)

[0167] (d)를 15질량%의 농도로 DMAc에 용해하여, 유리판 상에 고정한 폴리에틸렌제 다공막(막두께 15 $\mu$ m, 공극률 48%, 구멍직경 0.05 $\mu$ m)상에 도포하였다. 상압 하에 용매를 건조시켜, 술폰화한 방향족 고분자와 폴리에틸렌제 다공막의 복합막(e)을 얻었다. 막두께는 27 $\mu$ m였다.

[0168] 실시예 1

[0169] (스핀 코터를 사용한 적층막의 제조 및 연료 전지 특성 시험)

[0170] (e)를 4cm의 정사각형으로 잘라내어, 스핀 코터의 유리판 상에 고정하였다. 유리판을 1000rpm으로 회전시키면서 상기(c)의 염화메틸렌/메탄올(15vol% / 85vol%) 용액(3wt%) 2mL를 2초간에 걸쳐 회전의 중심에 적하하여 스핀 코트하였다. 60°C의 건조기로 10분간 건조시킨 후 나머지 면도 동일하게 스핀 코트하여, 원하는 적층막(f)을 얻었다. 막두께는 28 $\mu$ m였다. 막의 특성 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 연료 전지 특성 시험 결과는 전류 밀도가 0.50 (A/cm<sup>2</sup>) 일 때의 셀 전압을 나타내었다.

[0171] 비교예 1

[0172] (적층하지 않은 막의 연료 전지 특성 시험)

[0173] (e)의 막 특성 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 연료 전지 특성 시험 결과는 전류 밀도가 0.50 (A/cm<sup>2</sup>) 일 때의 셀 전압을 나타내었다.

### 표 1

	막의 특성 평가 결과	
	연료 전지 특성 평가	접합 특성 평가
실시예 1	0.58 V	막과 카본 직포의 양쪽에 접합되어 있었다.
비교예 1	0.48 V	카본 직포에만 접합되어 있었다.

[0175] 층쇄에 초강산기를 갖는 방향족 고분자를 고분자 전해질막의 표층에 코트함으로써 침전체와 전해질막 계면의 접합성이 개선되어, 연료 전지의 발전 특성이 향상된다.

[0176] 참고예 4

[0177] (술폰화한 방향족 고분자막의 제조예)

[0178] (d)를 15질량%의 농도로 DMAc에 용해하고, 유리판 상에 유연 도포한 후, 상압 하에 건조시킴으로써 술폰화한 방향족 고분자의 막(g)을 얻었다. 막두께는 27 $\mu$ m였다.

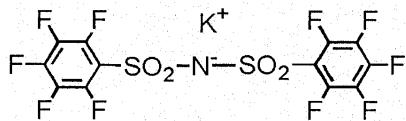
[0179] 참고예 5

[0180] (디솔포닐이미드의 제조예)

[0181] 실온 하, 염화암모늄 수용액에 펜타플루오로벤젠솔포닐클로리드의 아세톤 용액을 적하하고, 그 사이 수산화나트륨 수용액으로 pH=7로 조정하였다. 석출된 생성물을 여과하고, 톨루엔으로부터 재결정함으로써, 펜타플루오로벤젠솔폰아미드를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR 및 IR에 의해 구조를 확인하였다.

[0182] 펜타플루오로벤젠솔폰아미드의 테트라히드로푸란 용액에 2배몰의 NaH를 첨가하고, 이어서 등몰의 펜타플루오로벤젠솔포닐클로리드를 천천히 첨가하여 60°C에서 반응시켰다. 반응 매스를 여과한 후, 여과액을 농축하여, 메탄올에 용해시키고 여기에 KOH 메탄올 용액을 첨가하여, 원하는 디솔포닐이미드의 칼륨염(h)을 얻었다.

아세톤-메탄올 혼합 용매로부터 재결정 정제하였다.  $^{19}\text{F}$ -NMR (ppm) : -130, -142, -154



[0184] 참고예 6

[0185] ((h) 와 히드로퀴논으로 이루어지는 교호 공중합체)

[0186] 플라스크에, 질소 기류하에 (h) 를 2.58g, 히드로퀴논을 0.551g, 탄산칼륨 0.795g, 디메틸су폴시드 12mL 를 첨가하고 80°C 에서 19 시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 10% 염산메탄올 용액 중에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과 회수하여 메탄올로 세정한 후, 60°C 에서 감압 건조시켰다. 디솔포닐이미드 폴리머 (i) 가 갈색의 고체로서 3.00g 얻어졌다.

[0187] 실시예 2

[0188] (스핀 코터를 사용한 적층막의 제조 및 연료 전지 특성 시험)

[0189] 참고예 4 의 (g) 를 4cm 의 정사각형으로 잘라내고, 스핀 코터의 유리판 상에 고정하였다. 유리판을 회전시키면서, 상기 (i) 의 염화메틸렌/메탄올 (15vol%/85vol%) 용액 (3wt%) 2mL 를 2 초간에 걸쳐 회전의 중심에 적하하고 스핀 코트하였다. 60°C 에서 10 분간 건조시킨 후 나머지 면도 동일하게 스핀 코트하여, 원하는 적층막 (j) 를 얻었다. 막두께는 29 $\mu\text{m}$  였다. 막의 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다. 연료 전지 특성 시험 결과는 전류 밀도가 0.50 (A/cm<sup>2</sup>) 일 때의 셀 전압을 나타내었다.

[0190] 비교예 2

[0191] (적층하지 않은 막의 연료 전지 특성 시험)

[0192] (g) 의 막 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다. 연료 전지 특성 시험 결과는 전류 밀도가 0.50 (A/cm<sup>2</sup>) 일 때의 셀 전압을 나타내었다.

## 표 2

[0193]

막의 특성 평가 결과		
	연료 전지 특성 평가	접합 특성 평가
실시예 2	0.67 V	막과 카본 직포의 양쪽에 접합되어 있었다.
비교예 2	0.59 V	카본 직포에만 접합되어 있었다.

[0194] 주쇄 중에 상기 식 (4) 로 나타내는 중합 단위를 갖는 고분자를 고분자 전해질막의 표층에 코트함으로써 침전체 와 전해질막 계면의 접합성이 개선되어, 연료 전지의 발전 특성이 향상된다.

[0195] 참고예 7

[0196] 플라스크에 질소 하에서 4,4'-디하이드록시비페닐 55.9g (300mmol), m-디브로모벤젠 66.1g (280mmol), 벤조페논 200g 을 넣고 100°C 로 가열하였다. 계 내는 균일하였다. 추가로 탄산칼륨 44.2g 과 톨루엔 60mL 를 넣고 교반하여, 발생된 물을 톨루엔의 공비 탈수하에서 제거하고, 또 다시 톨루엔을 중류 제거하였다. 여기에 브롬화구리 (I) 143mg 을 첨가하고, 플라스크를 200°C 로 가열하여 6 시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 메탄올에 투입하여, 석출된 중합물 (k) 를 36g 얻었다. 수율은 48% 였다.

[0197] 이어서, 플라스크에 스미카에크셀 PES5003P (스미토모화학공업 제조, 말단 수산기형 폴리에테르슬론) 를 72.0g, 상기 (k) 를 24.0g 넣고, DMAc 480mL 로 교반 용해시켰다. 그 위에 탄산칼륨 2.52g, 테카플루오로비페닐 4.81g 을 첨가하여 80°C 에서 4 시간, 100°C 에서 2 시간, 110°C 에서 1 시간 반응시켰다. 그 후, 반응액을 대량의 염산 산성 메탄올에 적하하고, 메탄올에 불용인 침전물을 여과 회수하여, 80°C 에서 감압 건조시킴으로써 96g 의 블록 공중합체 (1) 을 얻었다.

[0198] 얻어진 블록 공중합체 (1) 90g 을 진한 황산 450mL 에 용해시키고 60°C 에서 3 일간 반응 후, 반응액을 대량의 얼음물 중에 적하하여, 얻어진 침전물을 여과 회수하였다. 다시 세정액이 중성이 될 때까지 이온 교환수에

의한 세정을 반복한 후, 40°C에서 감압 건조시켜 술폰화한 방향족 고분자 (m)를 얻었다.

[0199] (m)을 DMAc에 용해시켜 15wt% 용액을 조제하였다. 유리 기판 상에 도포하고, 80°C에서 건조시킴으로써 술폰화한 방향족 고분자의 막 (n)을 얻었다. (n)의 막두께는 47 $\mu\text{m}$ 였다. DMAc를 전개 용매로 한 GPC 측정에 의한 분자량의 측정 결과, 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 56000이었다. 또한, 얻어진 고분자의 단위 무게당 술폰산기의 몰수 (이온 교환 용량)는 1.62meq/g이었다.

[0200] 실시예 3

[0201] (n)을 4cm의 정사각형으로 잘라내어, 스판 코터의 유리판 상에 고정하였다. 유리판을 1000rpm으로 회전시키면서, Nafion의 5wt% 알코올/수용액 (알드리치사 제조)을 2초간에 걸쳐 회전의 중심에 적하하고 스판 코트하여, 60°C에서 건조시켰다. 동일한 면에 같은 스판 코트의 조작을 3회 반복하였다. 그 후에 반대측 면도 동일하게 스판 코트하여, 원하는 적층막 (p)을 얻었다. (p)의 막두께는 53 $\mu\text{m}$ 였다. 막의 특성 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0202] 실시예 4

[0203] Nafion의 5wt% 알코올/수용액 3g에 염화메틸렌을 4g첨가하여 조제한 용액을 사용하고, 한쪽에 8회 스판 코트한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 조작하여 적층막 (q)을 얻었다. (q)의 막두께는 55 $\mu\text{m}$ 였다. 막의 특성 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0204] 비교예 3

[0205] (n)의 막 특성 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0206] 비교예 4

[0207] Aldrich사 제조 Nafion 막 (막두께 50 $\mu\text{m}$ )의 특성 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

**표 3**

	연료 전지 특성 평가		접합 특성 평가
	전류 밀도가 0.50 A/cm <sup>2</sup> 일 때의 셀 전압	셀 전압이 0.20 V 일 때의 전류 밀도	
실시예 3	0.68 V	1.96 A/cm <sup>2</sup>	막과 카본 직포의 양쪽에 접합되어 있었다.
실시예 4	0.68 V	1.80 A/cm <sup>2</sup>	막과 카본 직포의 양쪽에 접합되어 있었다.
비교예 3	0.61 V	1.38 A/cm <sup>2</sup>	카본 직포에만 접합되어 있었다.
비교예 4	0.65 V	1.38 A/cm <sup>2</sup>	막과 카본 직포의 양쪽에 접합되어 있었다.

[0209] 실시예 5, 비교예 5

[0210] (q) 및 상기와 동일한 Nafion 막 (막두께 50 $\mu\text{m}$ )에 대하여 인장 시험하였다. 막의 탄성률 및 막의 파단점 응력을 표 4에 나타낸다.

**표 4**

	인장 시험 결과	
	탄성률 (MPa)	파단점 응력 (MPa)
실시예 5	720	26
비교예 5	186	20

[0212] 상기 실시예 및 비교예로부터, 퍼플루오로알킬술폰산 고분자막과 비(非)퍼플루오로알킬술폰산 고분자 전해질막을 갖는 적층막은 집전체와 전해질막 계면의 접합성이 개선되어, 연료 전지의 발전 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 또 그 적층막은 퍼플루오로알킬술폰산 고분자막과 비교하면, 높은 탄성률, 높은 파단점 응력을 나타내는 등 뛰어난 기계적 특성을 갖는 것도 알 수 있다.

### 산업상 이용 가능성

[0213]

본 발명의 적층막은 발전 성능이 우수하고, 또한 기계적 강도면에서도 뛰어난 전해질막이 된다.