



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0106985
 (43) 공개일자 2010년10월04일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>H01M 8/02</i> (2006.01) <i>H01M 8/10</i> (2006.01)
 <i>C08J 5/22</i> (2006.01) <i>C08F 12/26</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7013797</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월24일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년06월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/073408</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/081931
 국제공개일자 2009년07월02일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2007-332793 2007년12월25일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 가부시끼가이샤 도꾸야마
 일본 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1</p> <p>(72) 발명자
 이소무라 다케노리
 일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼
 가이샤 도꾸야마 내
 후쿠타 겐지
 일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼
 가이샤 도꾸야마 내
 야나기 히로유키
 일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼
 가이샤 도꾸야마 내</p> <p>(74) 대리인
 문두현, 문기상</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막 및 그 제조 방법

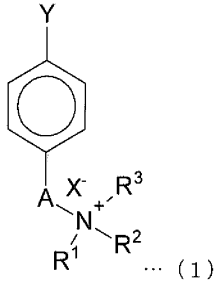
(57) 요약

할로알킬기를 갖는 스티렌과, 가교성 중합성 단량체, 에폭시기를 갖는 화합물, 및, 유효량의 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물을, 다공질 필름과 접촉시켜, 그 중합성 조성물을 다공질 필름이 갖는 공극부에 충전시킨 후 중합시키고, 이어서 상기 브로모알킬기에 4급 암모늄기를 도입한 후, 4급 암모늄기의 반대 이온(counter ion)을 수산화물 이온으로 이온 교환한 4급 암모늄형 음이온 교환막으로 이루어지는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막, 및, 그 4급 암모늄형 음이온 교환막의 제조 방법.

특허청구의 범위

청구항 1

다공질 필름을 모재로 하고, 그 공극부에, 가교된 음이온 교환 수지가 충전된 음이온 교환막으로서, 상기 가교된 음이온 교환 수지는, 주쇄 또는 측쇄에, 하기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기가 결합하여 이루어지는 음이온 교환 수지를 함유하는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막 :



단, A는, 탄소수 2~10의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 탄소수 5~7의 알콕시메틸렌기이며, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 탄소수가 1~8의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬기이며, R¹, R² 및 R³ 중의 둘은 서로 공동(共同)하여 지방족 탄화수소환을 형성하여 있어도 좋고, X⁻는, 수산화물 이온, 탄산 이온 및 중탄산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 음이온이며, Y는, 상기 음이온 교환 수지에의 결합수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,
 하기에 의해 정의되는 상기 음이온 교환막의 균일성 지표가 30% 이하인 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막.
 [1] 상기 음이온 교환막을 절건(絶乾)한다.
 [2] 절건막의 중심부 영역으로부터 5cm×5cm의 정방형 시료를 잘라내고, 그 중량(W0)을 측정한다.
 [3] 그 정방형 시료를 5mm×5mm로 소편으로 더 분할한다.
 [4] 각 소편의 중량을 측정하여, 최대 중량과 최소 중량을 구하고 그 차(W1)를 산출한다.
 [5] 각 소편의 평균 중량(W0/100)에 대한, 최대 중량과 최소 중량의 차(W1)의 비율(백분율)[W1/(W0/100)]×100을 막의 균일성 지표로 한다.

청구항 3

제1항에 있어서,
 40℃ 습윤 상태에서의 교류 임피던스법에 의해 측정된 막저항이 0.005~1.2Ω·cm²이며, 또한 25℃에 있어서의 메탄올 투과율이 30~800g·m⁻²·hr⁻¹인 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막.

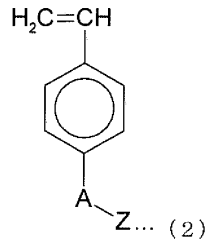
청구항 4

제1항에 있어서,
 40℃ 습윤 상태에서의 교류 임피던스법에 의해 측정된 막저항이 0.01~0.2Ω·cm²이며, 또한 25℃에 있어서의 메탄올 투과율이 200~750g·m⁻²·hr⁻¹인 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막.

청구항 5

하기식(2)으로 표시되는 할로젠화탄화수소기 함유 스티렌, 가교성 중합성 단량체, 산 트랩제 및 유효량의 중합

개시제를 함유하는 중합성 조성물을, 다공질 필름과 접촉시켜, 그 중합성 조성물을 다공질 필름이 갖는 공극부에 충전시킨 후 중합시키고, 이어서 상기 할로겐화탄화수소기에 4급 암모늄기를 도입한 후, 4급 암모늄기의 반대 이온(counter ion)을 수산화물 이온으로 이온 교환하는 것을 특징으로 하는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 제조 방법 :



단, A는, 탄소수 2~10의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 탄소수 5~7의 알콕시메틸렌기이며, Z는, 할로겐 원자를 나타낸다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산 트랩제가, 에폭시기를 갖는 화합물인 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 중합을 80℃ 이하에서 행하는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막 및 그 제조 방법, 상세하게는 음이온 교환막으로 이루어지는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고체 고분자형 연료 전지는, 이온 교환 수지 등의 고체 고분자를 전해질로서 사용한 연료 전지이며, 동작 온도가 비교적 낮다는 특징을 갖는다. 그 고체 고분자형 연료 전지는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 각각 외부와 연통하는 연료 유통공(2) 및 산화제 가스 유통공(3)을 갖는 전지 격벽(1) 내의 공간을, 고체 고분자 전해질막(6)의 양면에 각각 연료실측 확산 전극(4) 및 산화제실측 가스 확산 전극(5)이 접합한 접합체로 구획하여, 연료 유통공(2)을 통하여 외부와 연통하는 연료실(7), 및 산화제 가스 유통공(3)을 통하여 외부와 연통하는 산화제실(8)이 형성된 기본 구조를 갖고 있다. 그리고, 이와 같은 기본 구조의 고체 고분자형 연료 전지에서는, 상기 연료실(7)에 연료 유통공(2)을 통하여 수소 가스 혹은 메탄올 등으로 이루어지는 연료를 공급함과 함께 산화제실(8)에 산화제 가스 유통공(3)을 통하여 산화제가 되는 산소나 공기 등의 산소 함유 가스를 공급하고, 또한 양방의 확산 전극간에 외부 부하 회로를 접속함으로써 다음과 같은 기구에 의해 전기 에너지를 발생시키고 있다.

[0003] 고체 전해질막(6)으로서 양이온 교환형 전해질막을 사용한 경우에는, 연료실측 확산 전극(4)에 있어서 그 전극 내에 함유되는 촉매와 연료가 접촉함으로써 생성한 프로톤(수소 이온)이 고체 고분자 전해질막(6) 내를 전도하여 산화제실(8)로 이동하고, 산화제실측 가스 확산 전극(5)에서 산화제 가스 중의 산소와 반응하여 물을 생성한다. 한편, 연료실측 확산 전극(4)에 있어서 프로톤과 동시에 생성한 전자는 외부 부하 회로를 통하여 산화제실측 가스 확산 전극(5)으로 이동하므로 상기 반응의 에너지를 전기 에너지로서 이용할 수 있다.

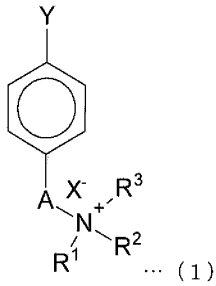
[0004] 이와 같은 고체 전해질막으로서 양이온 교환형 전해질막을 사용한 고체 고분자형 연료 전지에 있어서, 그 양이온 교환형 전해질막으로서, 퍼플루오로카본설폰산 수지막이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 이와 같은 퍼플루오로카본설폰산 수지막을 사용한 양이온 교환형 연료 전지에서는, 다음과 같은 문제가 지적되어 있다.

[0005] (i) 반응장이 강산성이기 때문에, 귀금속 촉매밖에 사용할 수 없고, 또한, 퍼플루오로카본설폰산 수지막도 고가

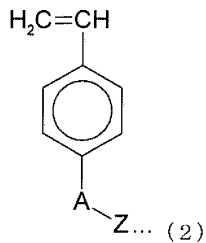
이어서, 코스트 다운에 한계가 있다.

- [0006] (ii) 보수력이 충분하지 않기 때문에 물의 보급이 필요하게 된다.
- [0007] (iii) 물리적인 강도가 낮기 때문에 박막화에 의한 전기 저항의 저감이 곤란하다.
- [0008] (iv) 연료에 메탄올 등의 액체 연료를 사용한 경우에, 액체 연료의 투과성이 높아, 산화제실측 가스 확산 전극에 도달한 액체 연료가 그 표면에서 산소 또는 공기와 반응하기 때문에 과전압이 증대하고, 출력 전압이 저하한다.
- [0009] 그래서, 이와 같은 문제, 특히 상기 (i)의 문제를 해결하기 위해서 퍼플루오로카본설폰산 수지막 대신에 탄화수소계 음이온 교환막을 사용하는 것이 검토되어 있고, 몇몇 제안되어 있다(특허문헌 1~3). 이 경우, 고체 고분자형 연료 전지에 있어서, 전기 에너지가 발생하기 위한 기구는, 다음과 같은 고체 고분자 전해질막(6) 내를 이동하는 이온종이 다른 것이 된다. 즉, 연료실측에 수소 혹은 메탄올 등의 액체 연료를 공급하고, 산화제실측에 산소 및 물을 공급함으로써, 산화제실측 가스 확산 전극(5)에 있어서 그 전극 내에 함유되는 촉매와 그 산소 및 물이 접촉하여 수산화물 이온이 생성한다. 이 수산화물 이온은, 상기 탄화수소계 음이온 교환막으로 이루어지는 고체 고분자 전해질막(6) 내를 전도하여 연료실(7)로 이동하여, 연료실측 확산 전극(4)에서 연료와 반응하여 물을 생성하게 되지만, 이에 수반하여 그 연료실측 확산 전극(4)에서 생성한 전자를 외부 부하 회로를 통하여 산화제실측 가스 확산 전극(5)으로 이동시키고, 이 반응의 에너지를 전기 에너지로서 이용하는 것이다.
- [0010] 그리하여, 이와 같은 탄화수소계 음이온 교환막을 사용하면, 얻어지는 직접 액체 연료형 연료 전지는, 상기 (i)의 문제 뿐만 아니라, 통상, (ii)~(iii)의 문제에 대해서도 크게 개선할 수 있는 것이 되고, 또한 (iv)의 문제도, 통전시에는 산화제실측으로부터 연료실측에, 직경이 큰 수산화물 이온이 이동하게 되기 때문에, 상당히 저감시키는 것이 가능하게 되는 것이 아닌가 기대되고 있다.
- [0011] 이와 같은 이점을 갖는 탄화수소계 음이온 교환막으로 이루어지는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막에 있어서, 그 음이온 교환막에 사용되고 있는 음이온 교환기로서는, 그 뛰어난 이온 전도성이나 그 음이온 교환막을 제조하기 위한 원료의 입수의 용이성 등에서, 4급 암모늄기가 사용되는 것이 매우 유리하다(상기 특허문헌 1~3). 여기서, 이러한 4급 암모늄기를 음이온 교환기로 하는 음이온 교환막은, 통상, 클로로메틸스티렌 등의 할로게노알킬기를 갖는 중합성 단량체와 가교성 중합성 단량체로 이루어지는 중합성 조성물을, 다공질 필름과 접촉시켜, 그 중합성 조성물을 다공질막이 갖는 공극부에 충전시킨 후, 할로게노알킬기를 갖는 가교된 탄화수소계 수지에 중합 경화시키고, 이어서 상기 할로게노알킬기에 4급 암모늄기를 도입한 후, 4급 암모늄기의 반대 이온(counter ion)을 수산화물 이온으로 이온 교환함으로써 제조시키는 것이 일반적이다. 상기한 할로게노알킬기를 갖는 중합성 단량체로서는, 입수의 용이성 등에서 클로로메틸스티렌이 전용으로 사용된다.
- [0012] 직접 액체 연료형 연료 전지에 있어서, 발전 성능의 고출력화를 달성하기 위해서는, 격막의 전기 전도성이 높은 것이나, 상술한 (iv) 연료 투과율이 낮은 것에 더하여, 내열성이 높은 것이 요구된다. 연료 전지에서 사용하는 전극 촉매는, 연료 전지의 작동 온도가 높을수록 고활성이 되고, 격막의 내열성이 높을수록, 연료 전지를 고온에서 운전할 수 있기 때문에, 큰 전지 출력을 얻을 수 있다. 그 때문에, 격막에는 높은 내열성이 요구된다. 그러나, 상술한 클로로메틸스티렌을 중합성 단량체에 사용한 격막을 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막으로서 사용한 경우, 그 내열성은 불충분한 것밖에 없었다. 이 내열성 향상을 위해서, 가교도를 증대하는 것 등을 개선 방법으로서 들 수 있지만, 격막의 전기 저항의 증대가 현저하고, 실용적인 것은 아니었다.
- [0013] 또, 음이온 교환 수지에 있어서, 내열성의 향상이라는 요구에 대해, 중합성 단량체로서, 탄소수가 2 이상의 브로모알킬기가 결합하는 브로모알킬스티렌을 사용하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 4, 5 참조). 이 방법을 사용하면, 클로로메틸스티렌에서는 4급 암모늄염기가 방향환에 짧은 메틸렌기밖에 개재(介在)하지 않고 결합하여 있기 때문에 4급 암모늄염기가 탈리하기 쉬운 것에 대해, 이 브로모알킬스티렌에서는 4급 암모늄염과 방향환 사이에, 탄소수 2 이상의 긴 알킬렌쇄가 도입되어 있기 때문에, 4급 암모늄염기가 탈리하기 어려워진다. 또한, 클로로메틸스티렌과는 달리, 반응성이 높은 브롬기가 도입되어 있으므로, 쇠길이의 증대에 의한 반응성의 저하가 회피되고, 4급 암모늄염기의 도입시에는 클로로메틸스티렌을 사용한 경우와 같이, 주지의 방법에 의해 행할 수 있다. 그러나, 이 브로모 장쇄 알킬스티렌을 사용하는 종래 기술에 있어서는, 그 음이온 교환 수지를 사용하여 음이온 교환막을 제조하는 것까지는 행해져 있지 않고, 이에 의해 얻어진 음이온 교환막의 용도에 대해서도 무엇도 언급되어 있지 않다.
- [0014] 특허문헌 1 : 일본 특개평11-135137호 공보

- [0015] 특허문헌 2 : 일본 특개평11-273695호 공보
- [0016] 특허문헌 3 : 일본 특개2000-331693호 공보
- [0017] 특허문헌 4 : 일본 특개평9-208625호 공보
- [0018] 특허문헌 5 : 일본 특개2002-35607호 공보
- [0019] [발명의 개시]
- [0020] [발명이 해결하고자 하는 과제]
- [0021] 이상에서, 음이온 교환막을 사용한 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막에 있어서, 내열성을 향상시켜, 높은 온도에서 발전 가능한 고효율의 것으로 하는 것이 큰 과제이었다.
- [0022] 또한, 본 발명자들은, 상술한 바와 같이 브로모 장쇄 알킬스티렌을 사용하여 제조한 음이온 교환 수지는, 4급 암모늄기의 탈리가 억제되는 것이기 때문에, 이 음이온 교환 수지에 의해 음이온 교환막을 제조하여 연료 전지용 격막으로서 사용하면, 그 격막은, 상기 과제에 대해 유효한 것이 아닌가 생각하고 검토해보았다. 상기와 같은 브로모 장쇄 알킬스티렌을 사용하여, 다공질 필름을 모재로 하는 음이온 교환막을 작성할 때에는, 브로모 장쇄 알킬스티렌, 가교성 중합성 단량체 및 유효량의 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물을, 다공질 필름과 접촉시켜, 그 중합성 조성물을 다공질 필름이 갖는 공극부에 충전시킨 후 중합시키고, 이어서 상기 브로모알킬기에 4급 암모늄기를 도입한다. 그 결과는, 이 음이온 교환막은, 내열성의 점에서는 상기 연료 전지용 격막에 요구되는 성능을 만족할 수 있는 가능성이 기대되는 유용한 것이었지만, 그 격막은 이 연료 전지 용도에 사용하기 위해서는 다음의 점에서, 또한 개량의 여지가 있는 것이었다. 즉, 이 격막은 치밀성이 떨어지고, 상기한 (iv) 액체 연료의 투과성이 예상한 만큼 저감할 수 없어, 결과로서 만족할 수 있을 만큼의 높은 전지 출력을 얻기 어려운 것이었다. 이 때문에 그 음이온 교환막에 충분한 액체 연료의 비투과성을 부여하고자 하면, 막두께를 꽤 두껍게 하거나, 혹은 그 가교도를 꽤 증대시키거나 하지 않으면 안되었다. 이들의 경우, 상기 물성의 개선에 상반하여 막저항이 크게 증가하는 것을 피할 수 없어, 역시 높은 전지 출력을 얻는 것을 곤란하게 하여 있었다.
- [0023] 이와 같은 막의 치밀성의 저하의 현상은, 종래의 클로로메틸스티렌 및 가교성 중합성 단량체를 함유하는 중합성 조성물을 중합시켜 제조한 음이온 교환막을 직접 액체 연료형 연료 전지 격막으로서 사용한 경우에도 유의하게 발생하는 지견을, 본 발명자들은 갖고 있지만(특원 2007-272576호), 클로로메틸스티렌 대신에, 상기 브로모알킬스티렌을 사용한 본 발명의 경우에는, 그 저하는 한층 격렬하여 심각하였다.
- [0024] 이 원인은, 충분하게는 명백하지 않지만, 브로모 장쇄 알킬기를 갖는 중합성 단량체는, 중합시에, 중합열이나 생성한 라디칼에 의해 상기 브로모 장쇄 알킬기의 일부가 분해하는 것으로 생각되고(이 분해가, 클로로메틸스티렌에 있어서의 클로로메틸기의 분해보다도 보다 격렬하다), 이에 의해 부생한 브롬 가스나 브롬화수소 가스가, 생성하는 이온 교환 수지 중에서 발포하여, 막의 치밀성을 크게 저하시키는 것은 아닌가 예측된다. 이와 같이 발포한 막은, 표면의 요철차가 현저하고, 표면에 전극을 형성하는 것이 곤란할 뿐만 아니라, 어떻게든 전극을 형성할 수 있었던 경우이어도, 모재의 구멍에 충전되는 수지량이 산포(散布)되는 것에 기인하여, 물에 의해 습윤하면 컬(curl)하거나 주름이 생기거나 하여(큰 변형이 일어남) 전극이 박리해버리기 때문에, 결국 연료 전지용 격막으로서 사용할 수는 없다.
- [0025] 따라서, 상기 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 내열성을 향상시키고 함께, 그 막의 치밀성도 양호한 것으로 하여, 액체 연료의 투과율이 충분하게 낮고, 또한 막저항도 작은 것으로 하는 것이, 상기 높은 전지 출력을 얻기 위해서는 바람직하고, 이들의 성능도 양립시키는 것이, 더욱 과제이었다.
- [0026] [과제를 해결하기 위한 수단]
- [0027] 본 발명자들은, 상기 과제를 감안하여 예의 연구를 행하여 왔다. 그 결과, 이들의 과제를 양호하게 해결 가능한 상기 연료 전지용의 4급 암모늄형 탄화수소계 음이온 교환막의 개발에 성공하여, 본 발명을 제안하기에 이르렀다.
- [0028] 즉, 본 발명은, 하기 사항을 요지로서 포함한다.
- [0029] (1) 다공질 필름을 모재로 하고, 그 공극부에, 가교된 음이온 교환 수지가 충전된 음이온 교환막으로서, 상기 가교된 음이온 교환 수지는, 주쇄 또는 측쇄에, 하기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기가 결합하여 이루어지는 음이온 교환 수지를 함유하는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막 :



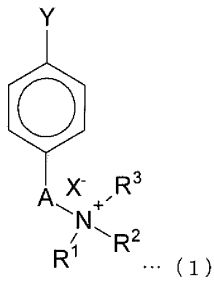
- [0030]
- [0031] 단, A는, 탄소수 2~10의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 탄소수 5~7의 알콕시메틸렌기이며,
- [0032] R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 탄소수가 1~8의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬기이며, R¹, R² 및 R³ 중의 둘은 서로 공동(共同)하여 지방족 탄화수소환을 형성하여 있어도 좋고,
- [0033] X⁻는, 수산화물 이온, 탄산 이온 및 중탄산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 음이온이며,
- [0034] Y는, 상기 음이온 교환 수지에의 결합수를 나타낸다.
- [0035] (2) 하기에 의해 정의되는 상기 음이온 교환막의 균일성 지표가 30% 이하인 (1)에 기재된 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막.
- [0036] [1] 상기 음이온 교환막을 절건(絶乾)한다.
- [0037] [2] 절건막의 중심부 영역으로부터 5cm×5cm의 정방형 시료를 잘라내고, 그 중량(W0)을 측정한다.
- [0038] [3] 그 정방형 시료를 5mm×5mm로 소편으로 더 분할한다.
- [0039] [4] 각 소편의 중량을 측정하여, 최대 중량과 최소 중량을 구하고 그 차(W1)를 산출한다.
- [0040] [5] 각 소편의 평균 중량(W0/100)에 대한, 최대 중량과 최소 중량의 차(W1)의 비율(백분율)[W1/(W0/100)]×100을 막의 균일성 지표로 한다.
- [0041] (3) 40℃ 습윤 상태에서의 교류 임피던스법에 의해 측정된 막저항이 0.005~1.2Ω·cm²이며, 또한 25℃에 있어서의 메탄올 투과율이 30~800g·m⁻²·hr⁻¹인 (1)에 기재된 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막.
- [0042] (4) 40℃ 습윤 상태에서의 교류 임피던스법에 의해 측정된 막저항이 0.01~0.2Ω·cm²이며, 또한 25℃에 있어서의 메탄올 투과율이 200~750g·m⁻²·hr⁻¹인 (1)에 기재된 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막.
- [0043] (5) 하기식(2)으로 표시되는 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌, 가교성 중합성 단량체, 산 트랩제 및 유효량의 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물을, 다공질 필름과 접촉시켜, 그 중합성 조성물을 다공질 필름이 갖는 공극부에 충전시킨 후 중합시키고, 이어서 상기 할로겐화탄화수소기에 4급 암모늄기를 도입한 후, 4급 암모늄기의 반대 이온을 수산화물 이온으로 이온 교환하는 것을 특징으로 하는 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 제조 방법 :



- [0044]
- [0045] 단, A는, 탄소수 2~10의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 탄소수 5~7의 알콕시메틸렌기이며, Z는, 할로겐 원자를 나타낸다.
- [0046] (6) 상기 산 트랩제가, 예폭시기를 갖는 화합물인 (5)에 기재된 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 제조 방법.

- [0047] (7) 상기 중합을 80℃ 이하에서 행하는 (5) 또는 (6)에 기재된 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막의 제조 방법.
- [0048] [발명의 효과]
- [0049] 본 발명의 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막은, 4급 암모늄기를 음이온 교환기로 하는, 4급 암모니아형 음이온 교환막이면서, 높은 내열성을 갖고 있다. 따라서, 80℃ 이상의 고온에서도 안정적으로 발전하는 것이 가능하며, 전극 촉매의 활성이 향상하여, 종래보다도 높은 전지 출력을 얻을 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 의하면, 다공질 필름에 접촉시키는 중합성 조성물에 산 트랩제를 함유시킴으로써, 중합시의 막의 발포가 억제되어, 치밀하며, 메탄올 투과율이 낮고 또한 막저항에 대해서도 작은 4급 암모늄형 음이온 교환막도 제공 가능하다. 또한, 상기 4급 암모늄형 음이온 교환막은, 표면의 요철이 적어 두께가 균일할 뿐만 아니라, 모재의 모든 구멍이 음이온 교환 수지로 전색(填充)되어 있기 때문에 물에 의해 습윤해도 쪼라거나 주름이 생기거나 하는 경우가 없다. 그리하여, 이 4급 암모늄형 음이온 교환막에 전극을 용이하게 형성할 수 있고, 형성된 전극의 박리도 일어나기 어렵다. 또한, 이 4급 암모늄형 음이온 교환막을 격막으로서 사용한 직접 액체 연료형 연료 전지는, 연료인 알코올의 크로스오버를 낮은 값으로 억제할 수 있고, 또한 전지의 내부 저항도 낮기 때문에, 높은 전지 출력이 얻어진다.
- [0051] 이와 같이 하여 높은 전지 출력이 얻어지는 본 발명의 격막에 의하면, 예를 들면, 5~60 μ m(더욱 바람직하게는 7~30 μ m)의 얇은 막두께에 있어서도 실용적인 높은 출력을 얻을 수 있고, 연료 전지의 컴팩트화를 가능하게 할 수 있어, 휴대 기기에의 탑재나 복수의 연료 전지셀을 적층하여 사용하는 태양 등에 있어서 극히 유리하게 된다.
- [0052] [도면의 간단한 설명]
- [0053] [도 1] 고체 고분자형 연료 전지의 기본 구조를 나타내는 개념도.
- [0054] [도 2] 메탄올 투과율 측정셀의 단면도.
- [0055] [도 3] 메탄올 투과율 측정셀의 평면도.
- [0056] 도면 중의 각 부호는, 이하를 나타낸다.
- [0057] 1...전지 격벽
- [0058] 2...연료 유통공
- [0059] 3...산화제 가스 유통공
- [0060] 4...연료실측 확산 전극
- [0061] 5...산화제실측 가스 확산 전극
- [0062] 6...고체 고분자 전해질(음이온 교환막)
- [0063] 7...연료실
- [0064] 8...산화제실
- [0065] 9...세퍼레이터
- [0066] 10...가스 유로
- [0067] 10a...유통 가스의 입구
- [0068] 10b...유통 가스의 출구
- [0069] 11...액체 유로
- [0070] 12...실리콘 고무제 개스킷
- [0071] 13...격막
- [0072] [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]
- [0073] 본 발명의 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막에 있어서 사용하는 음이온 교환막은, 다공질 필름을 모재로

하고, 그 공극부에, 하기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체 단위를 주(主)중합 단위로 하는, 가교된 음이온 교환 수지가 충전되어 이루어진다.



[0074]

[0075]

단, A는, 탄소수 2~10의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 탄소수 5~7의 알콕시메틸렌기이며, 바람직하게는 탄소수 2~6의 직쇄 알킬렌기($-(CH_2)_m-$, m은 2~6의 정수)이며,

[0076]

R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 탄소수가 1~8의 직쇄상, 환상 또는 분기상 알킬기이며, R^1 , R^2 및 R^3 중의 둘은 서로 공동하여 지방족 탄화수소환을 형성하여 있어도 좋고, 바람직하게는 각각 독립적으로 탄소수가 1~3의 알킬기이며, X^- 는, 수산화물 이온, 탄산 이온 및 중탄산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 음이온이며,

[0077]

Y는, 상기 음이온 교환 수지에의 결합수를 나타낸다.

[0078]

이 음이온 교환 수지는, 4급 암모늄기와 방향환 사이에 쇠길이가 긴 알킬렌기 또는 알콕시메틸렌기(상기식의 「A」)가 개재하기 때문에, 4급 암모늄기가 방향환에 짧은 메틸렌기밖에 개재하지 않고 결합하여 있는 음이온 교환 수지보다도, 그 4급 암모늄기의 결합 상태가 안정하며, 그 내열성이 크게 뛰어나다. 그리고, 또한, 이 탄화수소계 음이온 교환 수지는, 모재인 다공질 필름의 공극부에 충전되어 있기 때문에 열의 영향이 완화되어, 그 내열성의 양호함은 한층 높아져 있다. 이리 하여, 상기 구성의 본 발명의 연료 전지용 격막에 의하면, 80℃ 이상의 고온에서도 안정적으로 발전하는 것이 가능하게 된다. 한편, 「A」의 쇠길이가 길어짐에 따라, 단위 중량당의 이온 교환 용량이 감소하여, 음이온(X^-)의 전도성이 저하하는 경우가 있다. 따라서, 내열성의 향상 효과와 이온 교환 용량의 저감에 의한 음이온(X^-)의 전도성 저하를 감안하면, A는 바람직하게는 탄소수 2~6의 직쇄 알킬렌기($-(CH_2)_m-$, m은 2~6의 정수)이며, 또한 바람직하게는 탄소수 3~5의 직쇄 알킬렌기이다.

[0079]

또한, 4급 암모늄기를 구성하는 R^1 , R^2 및 R^3 은 특히 연료 전지용 격막으로서 사용했을 때에 중요하게 되는 수산화물 이온의 전도성이 뛰어나고, 수지를 제조할 때의 원료 단량체의 입수가 용이한 점 등에서, R^1 , R^2 및 R^3 으로는, 상기 중에서도 특히 탄소수가 1~3의 알킬기가 바람직하다. 탄소수가 1~3의 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있고, 이 중 상기 효과가 가장 현저하게 발휘할 수 있으므로 메틸기가 바람직하다. 이들의 탄소수가 1~3의 알킬기는, 1개의 4급 암모늄기를 구성하는 R^1 , R^2 , 및 R^3 에 있어서, 각각 동일해도 달라도 좋지만, 통상은 동일하다.

[0080]

또한, 음이온(X^-)은, 4급화 후에 수산화물 이온형으로 이온 교환한 직후는 주로 수산화물 이온이지만, 경시적으로 대기 중의 탄산 가스에 의해, 탄산 이온 및 중탄산 이온으로 교환되는 경우가 있다. 그러나, 연료 전지의 작동을 개시하면, 탄산 이온 및 중탄산 이온은, 수산화물 이온으로 이온 교환되기 때문에, 작동의 초기 단계를 제외하면 실용상의 문제는 없다.

[0081]

본 발명에서 사용되는 다공질 필름은, 그 다공질 필름의 세공의 적어도 일부가 표리를 연통하여 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 통상 이온 교환막의 기재로서 사용되고 있는 소재 및 형태로 이루어지는 공지의 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 통상은, 공극부에 충전되는 탄화수소계 음이온 교환 수지와 친화성의 양호함에서, 탄화수소계로 이루어지는 것이 사용된다. 여기서, 탄화수소계란, 중합체가, 실질적으로 탄소-불소 결합을 포함하지 않고, 중합체를 구성하는 주쇄 및 측쇄의 결합의 대부분이, 탄소-탄소 결합으로 구성되어 있는 의미이며, 상세는 후술하는 음이온 교환 수지로의 탄화수소계의 설명과 같다.

[0082]

이러한 다공질 필름으로서, 구체적으로는, 예를 들면, 폴리올레핀계 다공질 필름으로서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 5-메틸-1-헵텐 등의 α -올레핀의 단독 중합체 또는 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지에 의해 제조된 것을 들 수 있고, 또한, 엔지니어링 플라스틱계 다공질 필름으로

서, 폴리카보네이트류, 폴리아미드류, 폴리아릴레이트류, 폴리이미드류, 폴리아미드이미드류, 폴리에테르이미드류, 폴리에테르설폰류, 폴리에테르케톤류, 폴리에테르에테르케톤류, 폴리설폰류, 폴리페닐렌설파이드류 등의 엔지니어링 플라스틱 수지에 의해 제조한 것이 예시된다. 이들 중에서도 특히, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 수지제의 것이 바람직하고, 폴리에틸렌 수지제의 것이 가장 바람직하다.

[0083] 이와 같은 다공질 필름은, 예를 들면 일본 특개평9-216964호 공보, 일본 특개2002-338721호 공보 등에 기재된 방법에 의해 얻을 수도 있고, 혹은, 시판품(예를 들면, 아사히가세이「하이포어」, 우베교산「유포어」·「유필렉스」, 도넨타피루스「세테라」, 닛토덴코「엑세폴」, 미쓰이가가쿠「하일렛트」 등)으로서 입수하는 것도 가능하다.

[0084] 다공질 필름의 평균 공경은, 얻어지는 음이온 교환막의 막저항의 작음이나 기계적 강도를 감안하면, 일반적으로는 0.005~5.0 μm 이며, 0.01~1.0 μm 인 것이 보다 바람직하고, 0.015~0.4 μm 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 폴리올레핀계 다공질막의 공극률은, 상기 평균 공경과 같은 이유에 의해, 일반적으로는 20~95%이며, 30~80%인 것이 보다 바람직하고, 30~50%인 것이 가장 바람직하다.

[0085] 또한, 다공질 필름의 막두께는, 일반적으로는 5~200 μm 의 범위에서 채택되고, 막저항이 보다 작은 막을 얻는 관점 등에서 5~60 μm 인 것이 바람직하고, 또한, 메탄올 투과성의 낮음의 밸런스나 필요한 기계적 강도를 부여한다는 것도 가미하면 7~30 μm 인 것이 가장 바람직하다.

[0086] 또, 본 발명에 있어서, 다공질 필름의 평균 공경은, ASTM-F316-86에 준거하여, 하프드라이법으로 측정된 값을 말한다. 또한, 다공질막의 공극률은, 다공질막의 체적(V_{cm}^3)과 질량(U_{g})을 측정하여, 다공질막의 재질의 밀도를 $X(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 로서, 하기의 식에 의해 산출한 값을 말한다.

[0087] 공극률= $[(V-U/X)/V] \times 100[\%]$

[0088] 본 발명에서 사용하는 음이온 교환 수지는, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체 단위를 주중합 단위로 함과 함께, 가교되어 있다. 이와 같이 가교되어 있기 때문에, 수지의 기계적 강도가 향상하여, 다공질 필름의 공극부에의 확실한 충전 유지가 가능하게 된다. 또한, 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막으로서 사용했을 때의 메탄올 등의 액체 연료의 투과성이 저감되는 효과가 발휘된다. 이 음이온 교환 수지의 가교는, 그 수지의 제조에, 중합성기를 2개 이상 갖는 가교성 중합성 단량체를 사용하여 이것을 중합시켜 행하는 것이 보통이다.

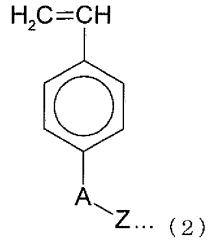
[0089] 상기 음이온 교환 수지에 있어서, 주중합 단위인, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체 단위의 함유 비율은, 통상, 50질량% 이상이며, 65질량% 이상인 것이, 수지의 이온 교환 용량을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 또한, 가교성 중합성 단량체에 의거한 단위의 함유 비율은, 너무 높은 경우, 주중합 단위에 함유되는 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기의 함유 비율이 저하하기 때문에, 이온 교환 용량의 감소를 초래하고, 또한 너무 낮은 경우에 있어서는, 그 음이온 교환 수지가 모재의 공극부에 안정적으로 유지되지 않기 때문에, 0.1~15질량%인 것이 바람직하고, 0.5~5질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0090] 또, 상기 음이온 교환 수지는, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체 단위를 주중합 단위로 하고, 가교성 중합성 단량체 등에 의거하여 가교되어 있으면, 본 발명의 효과를 크게 실시시키지 않는 범위, 구체적으로는, 49.9질량% 이하의 범위, 효과적으로는 34.5질량% 이하의 범위에서, 다른 단위를 함유하고 있어도 좋다. 이와 같은 다른 단위는, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체 단위를 도입시키기 위해서 사용하는 중합성 단량체, 및 가교성 중합성 단량체의 각각과 공중합 가능한 다른 중합성 단량체의 사용에 유래하여 도입된다. 단, 이와 같이 다른 단위를 도입하는 경우이어도, 음이온 교환 수지가 탄화수소계의 것으로 유지되도록 하는 것이 바람직하다.

[0091] 여기서, 음이온 교환 수지가 탄화수소계라 함은, 상기한 바와 같이 중합체가, 실질적으로 탄소-불소 결합을 포함하지 않고, 중합체를 구성하는 주쇄 및 측쇄의 결합의 대부분(단, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기에 있어서의 4급 암모늄염기의 부분은 제외한다)이, 탄소-탄소 결합으로 구성되는 것을 의미한다. 이 경우, 음이온 교환 수지의 주쇄 및 측쇄를 구성하는 결합의 사이에 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 실록산 결합 등에 의해 산소, 질소, 규소, 황, 붕소, 인 등의 다른 원자가 극소량이면 개재하여 있어도 좋다. 또한, 상기 주쇄 및 측쇄에 결합하는 원자는, 그 모두가 수소 원자일 필요는 없고 극소량이면 염소, 브롬, 요오드 등의 다른 원자, 또는 다른 원자를 함유하는 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋다. 이들, 탄소와 수소 이외의 원소의 양은, 수지를 구성하는 전 원소(단, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기에 있어서의 4급

암모늄염기의 부분의 원소는 제외한다) 중 10몰% 이하, 보다 호적하게는 5몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0092] 상기 본 발명에서 사용하는 음이온 교환막은, 이상 설명한 각 요건이 만족되는 한에 있어서 여하의 방법에 의해 제조해도 좋지만, 통상은 다음의 방법으로 제조된다. 즉, 하기식(2)으로 표시되는 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌, 가교성 중합성 단량체, 산 트랩제 및 유효량의 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물을, 다공질 필름과 접촉시켜, 그 중합성 조성물을 다공질 필름이 갖는 공극부에 충전시킨 후 중합시키고, 이어서 상기 할로겐화탄화수소기에 4급 암모늄기를 도입한 후, 4급 암모늄기의 반대 이온을 수산화물 이온으로 이온 교환하는 방법이다.



[0093] 단, A는, 상기와 같으며, Z는, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐 원자를 나타내고, 바람직하게는 브롬이다.

[0095] 이러한 제조 방법에 있어서, 상기식(2)으로 표시되는 할로겐화탄화수소기(A-Z) 함유 스티렌은, 구체적으로는, 브로모에틸스티렌, 브로모프로필스티렌, 브로모부틸스티렌, 브로모펜틸스티렌, 브로모헥실스티렌을 들 수 있고, 이 중 브로모프로필스티렌, 브로모부틸스티렌, 브로모펜틸스티렌이 특히 효과가 높고, 입수의 용이성에서 브로모부틸스티렌을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0096] 또한, 가교성 중합성 단량체로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 디비닐벤젠류, 디비닐설폰, 부타디엔, 클로로프렌, 디비닐비페닐, 트리비닐벤젠류, 디비닐나프탈렌, 디알릴아민, 디비닐피리딘류 등의 디비닐 화합물이 사용된다.

[0097] 상기식(2)으로 표시되는 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌 및 가교성 중합성 단량체를 함유하는 중합성 조성물에는, 필요에 따라 그 밖에, 이들 중합성 단량체와 공중합 가능한 다른 중합성 단량체를 배합시켜도 좋다. 이러한 다른 단량체로서는, 예를 들면, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸스티렌, 아크롤레인, 메틸비닐케톤, 비닐비페닐 등이 사용된다. 또한, 상기 중합성 조성물에는, 가소제류를 배합해도 좋다. 이러한 가소제류로서는, 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디메틸이소프탈레이트, 디부틸아디페이트, 트리에틸시트레이트, 아세틸트리부틸시트레이트, 디부틸세바케이트 등이 사용된다.

[0098] 그런데, 이 식(2)으로 표시되는 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌 및 가교성 중합성 단량체를 함유하는 중합성 조성물을, 이대로 사용하여 중합시켜 제조한 음이온 교환막에서는, 상기한 바와 같이 막의 치밀성이 떨어지고, 이것을 직접 액체 연료형 연료 전지 격막으로서 사용해도 액체 연료의 투과성이 기대한 만큼 저감할 수 없어, 전지 출력을 충분하게 높일 수 없는 문제가 발생한다.

[0099] 이것에 대해, 상기 중합성 조성물에, 산 트랩제를 배합하면, 얻어지는 음이온 교환막은, 막저항을 크게 소실시키지 않을 정도로, 막의 치밀성이 양호하게 개선되어, 상기한 메탄올의 비투과성과 막저항이 고도로 밸런스된 것이 된다.

[0100] 이와 같이 산 트랩제를 배합함으로써 막의 치밀성이 향상하는 원인은, 충분하게는 명백하지 않지만, 할로겐화장쇄 탄화수소기를 갖는 중합성 단량체는, 중합시에, 중합열이나 생성한 라디칼에 의해 상기 할로겐화장쇄 탄화수소기의 일부가 분해하는 것으로 생각된다(이 분해가, 클로로메틸스티렌에 있어서의 클로로메틸기의 분해보다도 보다 격렬하다). 이에 의해 부생한 할로겐 가스나 할로겐화수소 가스, 예를 들면 브롬 가스나 브롬화수소 가스가, 중합에 의해 생성하는 수지 중에서 발포하여, 생성하는 이온 교환 수지의 치밀성을 크게 저하시키는 것은 아닌가 예측된다. 그리고, 상기와 같이, 상기 중합성 조성물에 산 트랩제를 배합시킨 경우, 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌의 중합시에, 상기 브롬 가스나 브롬화수소 가스가 부생해도, 이들은 바로 상기 산 트랩제에 포착되어 버려, 막의 치밀성을 저하시키는 발포 등의 악영향을 일으키지 않게 된다고 추찰된다.

[0101] 이와 같은 산 트랩제는, 브롬 가스 등의 할로겐 가스나, 브롬화수소 가스 등의 할로겐화수소 가스를 화학적 내지 물리적으로 흡수하는 성질을 갖고, 중합성 조성물 중의 할로게노알킬기에 대해 불활성인 한 특별히 한정은 되지 않지만, 상기 중합성 조성물을 구성하는 다른 성분, 구체적으로는 주성분인 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌과 상용성을 갖고, 할로겐 등을 흡수한 후에도 액상 상태를 유지하는 화합물이 바람직하게 사용된다. 혹은

산 트랩제가 고체이어도 중합 조성물 중에 존재하는 산과 반응함으로써 가용화하는 화합물에 대해서도, 바람직하게 사용할 수 있다. 중합성 조성물과 상용성의 산 트랩제이면, 중합성 조성물 중에 균일하게 분산하기 때문에, 할로겐의 흡수를 확실하게 행할 수 있다. 또한, 할로겐 등을 흡수한 후에도 단독으로 액상 상태이면, 간단한 세정에 의해, 중합 후의 음이온 교환막으로부터 할로겐 등을 흡수한 산 트랩제를 제거할 수 있다.

[0102] 이와 같은 산 트랩제로서는, 예를 들면 에폭시기를 갖는 화합물, 2급 아민 화합물, 1급 아민 화합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 에폭시기를 갖는 화합물이 사용된다.

[0103] 에폭시기를 갖는 화합물(에폭시 화합물)로서는, 에폭시기를 분자 내에 1개 또는 복수개 갖는 공지의 화합물을 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로는, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 트리글리시딜-트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 레조르신디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 알틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 페놀(에틸렌옥사이드)글리시딜에테르, p-t-부틸페닐글리시딜에테르, 라우릴알코올(에틸렌옥사이드)글리시딜에테르, 아디프산디글리시딜에스테르, o-프탈산디글리시딜에스테르, 하이드로퀴논디글리시딜에테르, 비스페놀A디글리시딜에테르, 비스페놀S디글리시딜에테르, 테레프탈산디글리시딜에스테르, 글리시딜프탈이미드, 디브로모페닐글리시딜에테르, 디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 에폭시화-대두유나 에폭시화-아마인유 등의 에폭시화-식물유나 이들의 유도체, 테르펜옥사이드, 스티렌옥사이드나 이들의 유도체, 에폭시화 α -올레핀, 에폭시화폴리머 등을 들 수 있다. 이 중, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 등의 포화 다가 알코올의 글리시딜에테르화물이 특히 바람직하다. 이와 같은 에폭시 화합물은, 예를 들면 일본 특개평11-158486호 공보 기재의 방법에 의해 얻을 수도 있고, 시판품(예를 들면, ADEKA 「아데카사이저」, 가오 「카복스」, 고에이사야가쿠 「에포라이트」, 다이셀가카쿠 「사이크로머」 「다이맥」, 나가세켄텍스 「테나콜」)으로서 입수하는 것도 가능하다.

[0104] 또한, 상기 중합성 조성물에 배합시키는 중합 개시제로서는, 종래 공지의 것이 특별히 제한없이 사용된다. 상기한 중합시의 막의 치밀성의 저하를 보다 방지하기 위해서는, 중합 온도는 80℃ 이하, 보다 호적하게는 75℃ 이하의 저온인 것이 바람직하고, 그 위해서는, 상기 중합 개시제로서는, 10시간 반감기 온도가 10~100℃의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 20~80℃의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 중합 개시제로서는, 옥타노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소부티레이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-헥실퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0105] 본 발명에 있어서, 중합성 조성물을 구성하는 각 성분의 배합 비율은, 특별히 제한되는 것이 아니라 넓은 범위에서 채택 가능하지만, 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌의 비율이 낮은 경우, 본 발명의 효과를 충분하게 발휘할 수 없을 우려가 있고, 또한, 가교성 중합성 단량체나 중합 개시제의 양이 충분하지 않는 경우, 중합이 충분하게 진행하지 않거나, 모재 중에 중합물인 직접 결합형 음이온 교환 수지가 안정적으로 충전되지 않거나 할 가능성이 있기 때문에, 이하의 비율이 바람직하다.

[0106] 즉, 중합성 조성물 중에 있어서의, 중합성 단량체의 함계량 중에 있어서, 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌이 85~99.9질량%, 보다 바람직하게는 95~99.5질량%이며, 가교성 중합성 단량체가 0.1~15질량%이며, 보다 바람직하게는 0.5~5질량%인 것이 바람직하다. 이들 중합성 단량체와 공중합 가능한 다른 중합성 단량체를 함유시키는 경우, 그 배합 비율은, 중합성 조성물 중에 있어서, 49.9질량% 이하, 호적하게는 34.5질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0107] 또한, 상기 중합성 조성물 중에 있어서의 산 트랩제의 배합 비율은, 할로겐화탄화수소기 함유 스티렌 100질량부에 대해 1~12질량부, 보다 호적하게는 3~8질량부인 것이 바람직하다. 여기서, 산 트랩제의 배합 비율이 1질량부보다 많으면, 막의 치밀성이 충분하게 높아져, 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막으로서 메탄올의 비투과성이 충분하게 높은 막이 된다. 다른 한편, 산 트랩제의 배합 비율이 12질량부보다 적으면, 과잉의 산 트랩제가 음이온 교환 수지로부터 블리드-아웃하는 경우가 거의 없고, 이 블리드-아웃에 의해 다공질막의 그 음이온 교환 수지의 충전성이 불충분하게 되어, 역시 메탄올의 비투과성이 크게 저하하는 것을 억제할 수 있다.

[0108] 또한, 중합 개시제의 배합 비율은, 중합성 조성물의 중합 반응이 진행하기 위해 충분한 양이면 제한되지 않지만, 일반적으로는, 사용하는 중합성 단량체의 총량 100질량부에 대해 1~10질량부, 보다 바람직하게는 2~5질량부가 호적하다.

- [0109] 모재인 다공질 필름의 공극부에의 상기 중합성 조성물의 충전 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 중합성 조성물을 다공질 필름에 도포나 스프레이하거나, 혹은, 그 다공질 필름을 중합성 조성물 중에 침지하거나 하는 방법 등이 예시된다.
- [0110] 이와 같이 하여 다공질 필름의 공극부에 충전한 중합성 조성물을 중합하는 방법으로서, 일반적으로 막을 폴리 에스테르 등의 필름에 협지하여 가압 하에서 상온으로부터 승온하는 방법이 바람직하다. 이러한 중합 조건은, 관여하는 중합 개시제의 종류, 중합성 조성물의 조성 등에 의해 좌우되는 것이며, 특별히 한정되는 것이 아니라 적절히 선택하면 좋다. 상기한 중합시의 막의 치밀성의 저하를 보다 방지하기 위해서는, 중합 온도는 80℃ 이하, 보다 호적하게는 40~75℃ 이하의 저온인 것이 바람직하다.
- [0111] 중합 후 얻어지는 막상물(膜狀物)은, 상기 할로젠화탄화수소기 함유 스티렌에 유래하여 수지 중에 함유되는 할로젠화탄화수소기에 4급 암모늄기를 도입한다. 그 4급화 방법은, 정법(定法)에 따르면 좋지만, 상술하면, 중합 후 얻어지는 막상물을, 4급 암모늄기의 원료가 되는 $NR^1R^2R^3$ {식 중, 각각 질소 원자에 결합하는 R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 상기식(1)에 있어서의 R^1 , R^2 및 R^3 과 동일 의미이다. }으로 표시되는 3급 아민, 바람직하게는 트리메틸아민이나 트리에틸아민, 디메틸아미노에탄올 등의 3급 아민을 함유하는 용액에, 10시간 이상 함침하는 방법을 들 수 있다. 또, 탄소수 4~8의 알킬기를 갖는 4급 암모늄기를 도입하는 경우에는, 원료가 되는 3급 아민의 반응성이 낮기 때문에, 용액의 용매로서 아세토니트릴 등의 극성 용매를 사용하고, 당해 3급 아민의 몰수를 반응시키는 막 중에 함유되는 할로게노알킬기의 몰량에 대해 2배 이상이 되는 조건 하, 60~90℃에서 함침하는 것이 바람직하다.
- [0112] 이와 같이 하여 얻어진 음이온 교환막은, 통상, 할로게노 이온을 반대 이온으로 하는 4급 암모늄기를 갖지만, 당해 음이온 교환막은 수산화물 이온 전도형의 연료 전지용 격막으로서 사용하므로, 연료 전지의 고출력을 얻기 쉽다는 점에서 4급 암모늄기의 반대 이온을 수산화물 이온으로 이온 교환하는 것이 바람직하다.
- [0113] 4급 암모늄기의 반대 이온을 수산화물 이온으로 이온 교환하는 방법으로서, 정법에 따르면 좋다. 통상은, 상기 음이온 교환막을, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 등의 수산화알칼리 수용액에 침지함으로써 행해진다. 수산화알칼리 수용액의 농도는, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로는 $0.1\sim 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 정도이며, 또한 침지 온도는 5~60℃, 침지 시간은 0.5~24시간 정도이다. 4급화 후에 수산화물 이온형으로 이온 교환한 직후는, 4급 암모늄기의 반대 이온은 주로 수산화물 이온이지만, 경시적으로 대기 중의 탄산 가스에 의해, 탄산 이온 및 중탄산 이온으로 교환되는 것이 있다. 그러나, 연료 전지의 작동을 개시하면, 탄산 이온 및 중탄산 이온은, 수산화물 이온으로 이온 교환되기 때문에, 작동의 초기 단계를 제외하면 실용상의 문제는 없다.
- [0114] 이상의 제조 방법에 의해, 다공질 필름을 모재로 하고, 그 공극부에, 상기식(1)으로 표시되는 음이온 교환기 함유기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체 단위를 주중합 단위로 하는, 가교된 음이온 교환 수지가 충전된 음이온 교환막으로 이루어지는, 내열성이 뛰어난 본 발명의 직접 액체 연료형 연료 전지용 격막이 얻어진다. 즉, 상기한 식(2)으로 표시되는 할로젠화탄화수소기 함유 스티렌, 가교성 중합성 단량체, 및 유효량의 중합 개시제에 더하여, 산 트랩제를 함유하는 중합성 조성물을 원료로서 얻어지는 음이온 교환막은, 막의 균일성, 치밀성이 향상하여, 메탄올의 비투과성과 막저항이 고도로 밸런스된 것이 된다.
- [0115] 구체적으로는, 하기에 의해 정의되는 상기 음이온 교환막의 균일성 지표는, 바람직하게는 30% 이하, 또한 바람직하게는 20% 이하, 특히 바람직하게는 10~1%의 범위에 있다. 균일성 지표가 낮을수록, 다공질 필름에 있어서의 음이온 교환 수지의 충전이 균일하게 행해진 것을 의미하고, 물에 의해 습윤해도 쉼거나 주름이 생기거나 하는 경우가 없다.
- [0116] 균일성 지표는 하기의 방법에 의해 결정된다.
- [0117] [1] 상기 음이온 교환막을 절건한다. 막의 건조는, 수분이 실질적으로 함유되지 않는 정도로까지 행해진다. 막의 건조 조건은, 10Pa 이하의 감압 하, 30~70℃에서 6~24시간 정도이다.
- [0118] [2] 절건막의 중심부 영역으로부터 5cm×5cm의 정방형 시료를 잘라내고, 그 중량(W0)을 측정한다. 막은, 통상은 정방 형상 또는 장방 형상이며, 중심부 영역이란, 대각선의 교점을 나타낸다.
- [0119] [3] 그 정방형 시료를 5mm×5mm로 소편으로 더 분할한다.
- [0120] [4] 각 소편의 중량을 측정하여, 최대 중량과 최소 중량을 구하고 그 차(W1)를 산출한다.
- [0121] [5] 각 소편의 평균 중량(W0/100)에 대한, 최대 중량과 최소 중량의 차(W1)의 비율(백분율)[W1/(W0/100)]×100

을 막의 균일성 지표로 한다.

- [0122] 또한, 상기 음이온 교환막을 사용한 연료 전지용 격막은, 바람직하게는, 40℃ 습윤 상태에서의 교류 임피던스법에 의해 측정된 막저항이 $0.005\sim 1.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이며, 또한 25℃에 있어서의 메탄올 투과율이 $30\sim 800\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이다. 이 경우, 중합 온도는, 상기한 80℃ 이하의 저온으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 사용하는 다공질 필름으로서, 평균 공경이 $0.001\sim 1.0\mu\text{m}$ 이며, 공극률이 30~70%이며, 막두께가 $3\sim 200\mu\text{m}$ 의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 또한, 평균 공경이 $0.015\sim 0.2\mu\text{m}$ 이며, 공극률이 30~50%이며, 막두께가 $5\sim 60\mu\text{m}$ 의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 중합성 조성물도, 각 성분이 상기 바람직한 배합 비율인 것을 사용하여 실시하는 것이, 상기 메탄올의 비투과성과 막저항이 고도로 밸런스된 것으로 하는 데에, 보다 효과적이다.
- [0123] 이들의 호적 조건의 채택의 결과, 제조되는 음이온 교환막은, 40℃ 습윤 상태에서의 교류 임피던스법에 의해 측정된 막저항이, $0.005\sim 0.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 것으로 할 수도 있어 보다 바람직하고, 또한 $0.01\sim 0.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 것으로 할 수도 있어 가장 바람직하다. 다른 한편, 25℃에 있어서의 메탄올 투과율은, $200\sim 750\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ 의 범위의 낮은 값으로 할 수도 있어 보다 바람직하다.
- [0124] 또, 상기 제조 방법 등에 의해 얻어지는, 본 발명에서 사용하는 음이온 교환막은, $0.2\sim 3\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 호적하게는 $0.5\sim 2.5\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 음이온 교환 용량인 것이 일반적이다. 또한, 건조에 의한 수산화물 이온의 전도성의 저하가 생기기 어렵도록 함수율은, 25℃에 있어서 7% 이상, 호적하게는 10~90% 정도로 유지되어 있어, 건조에 의한 수산화물 이온의 전도성의 저하가 생기기 어려운 것이 일반적이다.
- [0125] 상기 제조된 음이온 교환막은, 필요에 따라 세정, 재단 등이 행해지고, 정법에 따라 직접 액체 연료형 연료 전지용의 격막으로서 사용된다.
- [0126] 본 발명의 격막이 채용되는 직접 액체 연료형 연료 전지로서는, 상기한 도 1의 기본 구조를 갖는 것이 일반적이지만, 그 밖의 공지의 구조를 갖는 직접 액체 연료형 연료 전지에도 물론 적용할 수 있다. 연료의 액체로서는, 메탄올이 가장 일반적이며, 본 발명의 효과가 가장 현저하게 발휘되는 것이지만, 기타, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 히드라진 등에 있어서도 같은 뛰어난 효과가 발휘된다.
- [0127] [실시예]
- [0128] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위해서 실시예를 들지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 또, 실시예, 비교예에 있어서 연료 전지 격막의 특성 평가에 사용한, 음이온 교환 용량, 함수율, 막저항, 음이온 교환기의 내구성, 메탄올 투과율, 연료 전지 출력 전압의 각 측정 방법을 이하에 설명한다.
- [0130] 1) 음이온 교환 용량 및 함수율
- [0131] 음이온 교환막을, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -NaCl 수용액에 10시간 이상 침지하여, 염화물 이온형으로 한 후, $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -NaNO₃ 수용액에서 질산 이온형으로 치환시켜 유리(遊離)한 염화물 이온을, 질산은 수용액을 사용하여 전위차 측정 장치(COMTITE-900, 히라누마산교가부시키가이샤제)에서 정량했다(Amol). 다음으로, 동일한 이온 교환막을 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -NaCl 수용액에 25℃ 하에서 4시간 이상 침지하고, 이온 교환수로 충분히 수세한 후 막을 취출하여 티슈페이퍼 등으로 표면의 수분을 닦아내어 습윤시의 무게(Wg)를 측정했다. 또한 막을 60℃에서 5시간 감압 건조시키고 그 중량을 측정했다(Dg). 상기 측정값에 의거하여, 이온 교환 용량 및 함수율을 다음식에 의해 구했다.
- [0132] 음이온 교환 용량=A×1000/D[mmol · g⁻¹-건조 중량]
- [0133] 함수율=100×(W-D)/D[%]
- [0134] 2) 다공질막의 평균 공경
- [0135] ASTM-F316-86에 준거하여, 하프드라이법으로 측정했다.
- [0136] 3) 다공질막의 공극률
- [0137] 다공질막의 체적(Vcm³)과 질량(Ug)을 측정하여, 다공질막의 재질인 폴리에틸렌의 수지 밀도를 $0.9(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 로서,

하기의 식에 의해 산출했다.

[0138] $공극률 = [(V-U/0.9)/V] \times 100[\%]$

[0139] 4)막의 균일성 지표

[0140] 음이온 교환막을 2Pa의 감압 하, 50℃에서 12시간 건조했다. 절건막의 중심부 영역으로부터 5cm×5cm의 정방형 시료를 잘라내고, 그 중량(W0)을 측정했다. 이어서, 정방형 시료를 5mm×5mm로 소편으로 더 분할했다. 각 소편의 중량을 측정하여, 최대 중량과 최소 중량을 구하고 그 차(W1)를 산출했다. 각 소편의 평균 중량(W0/100)에 대한, 최대 중량과 최소 중량의 차(W1)의 비율(백분율)[W1/(W0/100)]×100으로부터 막의 균일성 지표를 구했다.

[0141] 5)막저항

[0142] 실시예 또는 비교예에 기재한 방법에 의해 제조한 음이온 교환막을 대기 중, 건조 상태에서 24시간 이상 방치한 것을 40℃의 이온 교환수로 습윤시킨 후에 절단하여, 횡 약 6cm, 종 2.0cm의 단책상(短冊狀)의 음이온 교환막을 준비했다. 이어서, 선폭 0.3mm의 백금선 5개를, 횡 방향(음이온 교환막의 횡 방향과 동일한 방향)으로 0.5cm간격으로, 어느 것도 서로 평행하고 또한 종 방향(음이온 교환막의 종 방향과 동일한 방향)에 대해 평행하게 되는 직선상으로 배치한 절연 기판을 준비하여, 그 절연 기판의 상기 백금선을 상기 음이온 교환막에 눌러 닿게 함으로써 측정용 시료를 작성했다.

[0143] 상기 측정용 시료에 대해, 1개재와 2개재의 백금선간(백금선 간격=0.5cm), 1개재와 3개재의 백금선간(백금선 간격=1.0cm), 1개재와 4개재의 백금선간(백금선 간격=1.5cm) 및 1개재와 5개재의 백금선간(백금선 간격=2.0cm)에 대해 각각 교류 임피던스를 측정했다. x축으로 백금선간 거리를 잡고 y축으로 교류 임피던스를 잡아 각 측정값을 플로팅했을 때에 얻어지는 그래프로부터 저항 극간 구배(S)를 구함과 함께, 하기식에 의거하여 막저항(R)을 구했다. 이 때, 교류 임피던스는, 측정용 시료를 40℃, 90%RH의 항온항습조 중에서 음이온 교환막 표면에 이온 교환수의 물방울이 존재하는 상태로 유지하여, 백금선간에 1kHz의 교류를 인가했을 때의 교류 임피던스로서 측정했다. 또한, 막두께(L)는 음이온 교환막을 이온 교환수로 습윤시켜 측정했다.

[0144] $R = 2.0 \times L^2 \times S$

[0145] R : 막저항[Ω · cm²]

[0146] L : 막두께[cm]

[0147] S : 저항 극간 구배[Ω · cm⁻¹]

[0148] 또, 상기 그래프에 있어서, 백금선간 거리와 교류 임피던스 사이에는 직선 관계(비례 관계)가 성립하고, 측정 시료에 있어서의 백금선과 음이온 교환막 사이의 접촉에 의한 저항(접촉 저항)은 y절편으로서 평가되어, 그래프의 기울기로부터 막의 비저항을 의미하는 저항 극간 구배(S)를 산출할 수 있다. 본 측정에서는, 막저항(R)은 저항 극간 구배(S)에 의거하여 구해지고 있으므로, 상기 접촉 저항의 영향은 배제되어 있다.

[0149] 6)음이온 교환기의 내구성

[0150] 반대 이온을 수산화물 이온형으로 한 음이온 교환막을 5cm각(角)의 치수로 잘라내어, 폴리테트라플루오로에틸렌제 용기에 넣고, 90℃의 오븐 중, 500시간 유지하여, 음이온 교환 용량을 측정했다. 가열 전의 막의 음이온 교환 용량에 대한 가열 후의 막의 음이온 교환 용량의 비율로 이루어지는 음이온 교환 용량 유지율을 구하여, 음이온 교환기의 내구성으로서 평가했다.

[0151] 7)메탄올 투과율

[0152] 음이온 교환막을 개재하여 서로 인접하는 두 유로에, 각각 메탄올 수용액 및 아르곤 가스를 유통시켜, 유로 출구에서의 아르곤 가스에 함유되는 메탄올 농도로부터 메탄올 투과율을 구했다. 이 때, 상기 농도의 측정은, 도 2 및 도 3에 나타내는 구조의 메탄올 투과율 측정셀을 사용하여 행했다.

[0153] 이 측정셀은, 도 2에 나타내는 바와 같이, 격막(13)을 한쌍의 세퍼레이터(9)로 각각 개스킷(12)을 개재하여 협지한 구조를 갖고 있다. 각 세퍼레이터(9)는 도 3에 나타내는 바와 같이 정방형의 판상체이며, 그 한변이 10cm이다. 그리고, 각 세퍼레이터의 이측에는, 단면 정방형의 오목부가 마련되어 있고, 그 오목부의 깊이는 1mm이며, 정방형의 한변이 2.3mm이다. 이 세퍼레이터를 사용함으로써, 셀을 조립했을 때에 오목부와 격막으로 구획

된 공간에 의해 직방체 형상의 유로가 형성되도록 되어 있다. 즉, 한쪽의 세퍼레이터의 오목부와 격막으로 구획된 공간에 의해 가스 유로(10)가 형성되고, 다른 쪽의 세퍼레이터의 오목부와 격막으로 구획된 공간에서 액 유로(11)가 형성된다. 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 각각의 유로 양단, 구체적으로는 각 세퍼레이터에 있어서의 상기 오목부의 양단부에는 정방형의 대각선상에 직경 1mm의 단면 원형의 구멍이 마련되어 있고, 또한 도 3에 나타내는 바와 같이, 가스 유로(10)에 있어서는, 한쪽의 구멍이 유통 가스 입구(10a)가 되고, 다른 쪽의 구멍이 유통 가스 출구(10b)가 되어 있다. 마찬가지로, 도 3과 동일한 구조인, 다른 한쪽의 세퍼레이터에 있어서는 액 유로(11)의 양단의 두 구멍이 각각 유통액 입구 및 유통액 출구를 형성하여 있다. 또한, 개스킷(12)은, 실리콘 고무제이며, 셀을 조립했을 때에 상기 오목홈을 막지 않고 게다가 유로로부터 가스나 액이 새지 않도록 설치되어 있다.

[0154] 상기 측정셀을 사용하여, 다음과 같은 수순으로 측정을 행했다. 즉, 우선, 격막을 커터로 1번의 길이가 4cm의 정방형이 되도록 재단하고, 그 격막을, 개스킷을 개재하여 세퍼레이터로 협지함으로써 측정셀을 조립했다. 이 셀에 있어서의 음이온 교환막의 접액부의 면적(=접가스부의 면적)은 5cm^2 이다.

[0155] 이어서 튜브 펌프를 사용하여, 유통액 입구로부터 30질량% 농도의 메탄올 수용액을 공급하여 $2\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 액 유로(11)를 유통시킴과 함께, 유통 가스 입구(10a)로부터 압력 0.1MPa의 G3그레이드의 아르곤 가스를 공급하여 $300\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 가스 유로(10)를 유통시켰다. 메탄올 수용액 및 아르곤 가스의 유통 개시로부터 1시간 후에, 유통 가스 출구(10b) 배출되는 아르곤 가스를 가스 크로마토그래프 장치에 도입하고, 분석함으로써, 투과한 메탄올의 양을 정량했다.

[0156] 이 때, 가스 크로마토그래프 장치에 도입하는 가스의 체적은 5ml의 계량관을 사용하여 행하여, 매 측정마다에 일정량의 가스량을 분석할 수 있도록 했다. 또한, 측정은 모두 25℃, 대기압 하에서 행했다.

[0157] 아르곤 가스의 유량이 $A\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 인 경우, 분석하는 5ml의 아르곤 가스 중에 함유되는 메탄올량은 (5/A)min의 시간에 막을 투과한 메탄올량이 된다. 따라서, 검출된 메탄올량이 Xg이며, 셀에 있어서의 음이온 교환막의 접액부(접가스부)의 면적을 $B\text{cm}^2$ 으로 하면 메탄올 투과율 [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}$]은 하기식에 의해 산출할 수 있다.

[0158] 메탄올 투과율 = $X / [(5/A/60) \times B / 10000]$

[0159] 8)연료 전지 출력 전압

[0160] 분자량 3만, 스티렌 함량 60중량%로 이루어지는 클로로메틸스티렌-스티렌 공중합체를 트리메틸아민으로 4급화한 후, 대과잉의 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -NaOH 수용액 중에 현탁하여 수산화물 이온으로 이온 교환한 음이온 교환 수지의 테트라히드로푸란 용액(수지 농도 5중량%)과 백금과 루테튬 합금 촉매(루테튬 50mol%) 50중량% 담지의 카본 블랙을 혼합한 것을, 폴리테트라플루오로에틸렌으로 발수화(撥水化) 처리한 두께 $100\mu\text{m}$, 공공률(空孔率) 80%의 카본페이퍼 위에, 촉매가 $2\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 가 되도록 도포하고, 80℃에서 4시간 감압 건조하여, 연료실측 확산 전극 및 산화제실측 가스 확산 전극을 각각 제조했다.

[0161] 다음으로, 측정하는 연료 전지 격막의 양면에 상기 연료실측 확산 전극 및 산화제실측 가스 확산 전극을 각각 셋팅하고, 100℃, 압력 5MPa의 가압 하에서 100초간 열프레스한 후, 실온에서 2분간 방치했다. 이것을 도 1에 나타내는 구조의 연료 전지셀에 짜넣어 연료 전지셀 온도 50℃로 설정하고, 연료극측에 10중량% 메탄올 수용액을, 산화극측에 대기압의 산소를 $200\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 공급하여 발전 시험을 행하여, 전류 밀도 $0\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에 있어서의 셀의 단자 전압을 측정했다.

[0162] (실시예1~7)

[0163] 표 1에 나타낸 조성표에 따라, 각종 단량체 등을 혼합하여 중합성 조성물을 얻었다. 얻어진 중합성 조성물 400g를 500ml의 유리 용기에 넣고, 표 1에 나타낸 다공질 필름을 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 로 커트하여 침지했다.

[0164] 계속해서, 이들의 다공질막을 중합성 조성물 중으로부터 취출하여, $100\mu\text{m}$ 의 폴리에스테르 필름을 박리재로서 다공질막의 양측을 피복한 후, 0.3MPa의 질소 가압 하, 표 1에 나타낸 온도에서 5시간 가열 중합했다.

[0165] 얻어진 막상물을 6중량%의 트리메틸아민과 25중량%의 아세톤을 함유하는 수용액 중에 실온에서 16시간 침지하고, 이어서 대과잉의 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -NaOH 수용액 중에 현탁하여 반대 이온을 브롬화물 이온으로부터 수산화

물 이온으로 이온 교환한 후, 이온 교환수로 세정하여 연료 전지 격막을 얻었다.

[0166] 이들 연료 전지 격막의, 음이온 교환 용량, 함수율, 막의 균일성 지표, 막저항, 음이온 교환기의 내구성, 메탄올 투과율, 연료 전지 출력 전압을 각 측정했다. 결과를 표 2에 각각 나타냈다.

[0167] (비교예1)

[0168] 실시예1에 있어서 브로모부틸스티렌을 클로로메틸스티렌으로 치환한 이외는 실시예1과 동일한 조작을 행하여, 연료 전지 격막을 얻었다.

[0169] 이 연료 전지 격막의, 음이온 교환 용량, 함수율, 막의 균일성 지표, 막저항, 음이온 교환기의 내구성, 메탄올 투과율, 연료 전지 출력 전압을 각 측정했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0170] (비교예2)

[0171] 실시예1에 있어서 에폭시 화합물(에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 고에이샤가가쿠제 에포라이트40E)을 첨가하지 않았던 이외는 실시예1과 동일한 조작을 행하여, 음이온 교환막을 얻었다.

[0172] 얻어진 음이온 교환막에 대해, 음이온 교환 용량, 함수율, 막의 균일성 지표, 막저항, 음이온 교환기의 내구성, 및 메탄올 투과율을 측정했다. 또, 연료 전지 출력 전압 측정에 대해서는, 음이온 교환막이 불균일하기 때문에 전극을 접촉할 수 없어, 측정할 수 없었다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0173] [표 1]

[0174]

실시예	다공질 필름	중합 온도 /°C	조작(질량부)						
			BBS ¹⁾	BPS ²⁾	CMS ³⁾	DVB ⁴⁾	EP ⁵⁾	PO ⁶⁾	DBPO ⁷⁾
1	A	70	99.5	0	0	0.5	5	5	0
2	A	70	98	0	0	2	5	0	5
3	A	70	96	0	0	4	5	5	0
4	B	70	99	0	0	1	5	5	0
5	B	70	98	0	0	2	5	5	0
6	A	45	98	0	0	2	5	5	0
7	A	45	0	98	0	2	5	5	0
비교예 1	A	45	0	0	98	2	5	5	0
2	A	70	99.5	0	0	0.5	0	5	0

다공질막 A) 폴리에틸렌제 다공질 필름 - 평균 공경 0.03 μ m, 두께 25 μ m, 공극률 36%
 다공질막 B) 폴리에틸렌제 다공질 필름 - 평균 공경 0.03 μ m, 두께 12 μ m, 공극률 38%

- 1) BBS : 4-브로모부틸스티렌
- 2) BPS : 4-브로모프로필스티렌
- 3) CMS : 4-클로로메틸스티렌
- 4) DVB : 디비닐벤젠
- 5) EP : 에폭시 화합물(에틸렌글리콜디글리시딜에테르) - 고에이샤가가쿠제 에포라이트40E
- 6) PO : t-부틸퍼옥시에틸헥사노에이드
- 7) DBPO : 디-t-부틸퍼옥시이드

[0175]

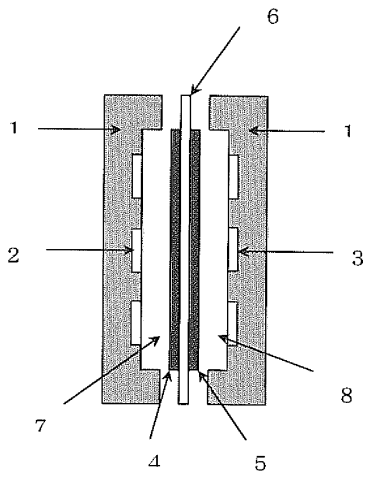
[표 2]

실시예	음이온 교환 용량 [mmol/g -건조막]	함수율 [%]	막저항 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	막두께 [μm]	막의 균일성 지표	음이온 교환 용량 유지율 [%]	메탄올 투과율 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$]	연료 전지 출력 전압[V]	
								0 A/cm ²	0.1 A/cm ²
1	1.6	30	0.02	35	7	99	430	0.72	0.27
2	1.5	17	0.07	27	5	99	330	0.80	0.28
3	1.4	13	0.14	25	5	98	260	0.81	0.18
4	1.8	17	0.01	15	8	98	720	0.68	0.33
5	1.6	18	0.04	13	9	99	440	0.75	0.28
6	1.5	18	0.08	26	5	99	320	0.79	0.29
7	1.6	19	0.08	28	5	98	350	0.79	0.22
비교예 1	1.7	19	0.06	26	7	89	380	0.78	0.20
2	0.4	2	0.73	25	32	99	1850	전극이 박리하여 측정불능	

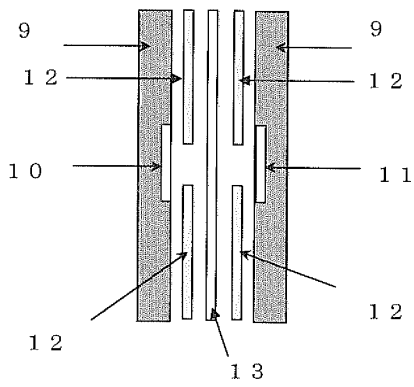
[0176]

도면

도면1



도면2



도면3

