	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0021717 (43) 공개일자 2011년03월04일
<p>(51) Int. Cl.  <i>H01M 8/04</i> (2006.01) <i>H01M 8/10</i> (2006.01)  <i>C08J 7/14</i> (2006.01) <i>H01M 8/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7020709</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월08일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년09월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/002585</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/124737          국제공개일자 2009년10월15일</p> <p>(30) 우선권주장          08007168.1 2008년04월11일          유럽특허청(EPO)(EP)</p>		<p>(71) 출원인          바스프 에스이          독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자          슈미트, 토마스          독일, 65456 피르펠덴-발도르프, 가이도울스트라          췌 6</p> <p>(74) 대리인          손민</p>

전체 청구항 수 : 총 18 항

#### (54) 연료전지를 작동시키는 방법

##### (57) 요약

본 발명은 연료전지를 작동시키는 방법, 특히 연료전지를 스위칭 오프하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법으로, 연료전지가 보다 양호한 방식으로, 즉 두 전극에 일정한 낮은 화학적 전위를 인가하는 방식으로 보관할 수 있다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (i) 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스,
- (ii) 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스의 양쪽 면에 배열되는, 적어도 하나의 촉매 층,
- (iii) 상기 촉매 층의 양쪽 떨어져 마주하는 면(avertered side)에 배열되는 적어도 하나의 전기 전도성 기체 확산층, 및
- (iv) 상기 기체확산층의 양쪽 떨어져 마주하는 면에 배열되는 적어도 하나의 복극식 판을 포함하는 연료전지를 작동시키는 방법으로,
- a) 상기 복극식 판 내에 존재하는 가스 덕트로 상기 기체확산층을 통하여 음극(anode) 면 상의 촉매 층에 수소-함유 가스를 공급하는 단계,
- b) 상기 복극식 판 내에 존재하는 가스 덕트로 상기 기체확산층을 통하여 양극(cathode) 면 상의 촉매 층에 산소 및 질소를 함유하는 가스 혼합물을 공급하는 단계,
- c) 상기 음극 면 상의 상기 촉매 층에서 양성자를 발생시키는 단계,
- d) 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 상기 고분자 전해질 매트릭스를 통하여 상기 발생된 양성자를 확산시키는 단계,
- e) 상기 양성자를 상기 양극 면으로부터 공급되는 산소-함유 가스와 반응시키는 단계, 및
- f) 상기 형성된 전압 전위를 상기 음극 면과 양극 면 상의 상기 복극식 판으로 탭핑(tapping)하는 단계를 포함하는 방법에 있어서,

상기 연료전지를 스위치 오프하기 위하여, 산소 및 질소를 함유하는 가스 혼합물의 공급을 중지하고 양극에 존재하는 산소를 존재하는 양성자와의 반응에 의하여 소모되도록 반응시키고 연료전지의 양극 면에서의 잔여 산소 함량이 5 부피% 이하, 바람직하기로는 3 부피% 이하, 특히 1 부피% 이하의 농도로 감소시키는 것을 특징으로 하는 연료전지를 작동시키는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 막은, 상기 고분자가 적어도 하나의 공유 결합된 산을 포함하거나 또는 상기 고분자가 산으로 도핑된, 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 매트릭스는 적어도 하나의 알칼리성 고분자 및 적어도 하나의 산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스는 적어도 두 개의 다른 고분자의 블렌드인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연료전지는, 적어도 하나의 알칼리성 고분자 및 적어도 하나의 산을 포함하는 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 양성자-전도성 고분자 전해질 매트릭스를 포함하고, 수소-함유 가스의 추가적인 가습 없이 100 °C 이상의 온도에서 작동되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 연료전지는 120 °C 이상의 온도에서 작동되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소-함유 가스는 순수한 수소, 또는 적어도 20 부피%의 수소를 포함하는 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소-함유 가스는 상류 개질 단계 동안 탄화수소로부터 제조된 개질 휘발유인 것을 특징으로 하는 연료전지를 작동시키는 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소-함유 가스의 공급은 바람직하기로는 적은 압력으로 수행되고 흐름 속도는 2배의 화학량론적인 과량 범위에서 최대인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 수소-함유 가스는 5 부피%까지의 CO를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 및 질소를 함유하는 혼합 가스는 산소 및 질소의 합성 혼합 가스 또는 대기인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 산소 및 질소를 포함하는 혼합 가스가 양극(cathode) 면 상에 공급되는 것은 바람직하기로는 적은 압력으로 수행되고 흐름 속도는 최대 5배인 화학량론적인 과량 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 연료전지를 스위치 오프하기 위하여, 산소 및 질소를 함유하는 혼합 가스의 공급을 중단하고 양극 면 상의 가스 공급을 환경에 의하여 차단하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 연료전지를 스위치 오프하기 위하여, 산소 및 질소를 함유하는 혼합 가스의 공급을 중단하고 수소-함유 가스를 음극(anode) 면 상에 계속 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 전류는, 연료전지 전압이 감소할 때까지, 연료전지의 스위치-오프 동안 소모되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 수소-함유 가스는, 잔여 산소 함량이 원하는 농도에 이를 때까지, 음극 면 상에 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 음극 면 상의 가스 공급이 이후에 환경에 의하여 차단되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 양극 면 상의 잔여 질소가 음극 면을 퍼지시키기 위하여 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지를 작동시키는 방법, 특히 연료전지를 스위칭 오프(switching off)하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법으로, 연료전지는 보다 양호한 방식으로, 즉 두 전극에 일정한 낮은 화학적 전위를 인가하는 방식으로 보관할 수 있다.

## 배경 기술

[0002] 요즘 설폰산-개질 고분자는 고분자 전해질 막 (PEM) 연료전지에서 양성자-전도성 막으로서 거의 독점적으로 사용되고 있다. 이때, 주로 퍼플루오르화된 고분자가 사용된다. 미국 월링톤의 듀폰 드 느무르(DuPont de Nemours) 사의 나피온™(Nafion™)은 이러한 것의 유명한 예이다. 양성자의 전도성을 위하여, 상대적으로 높은 함수율이 막에 필요하며, 이는 전형적으로 설폰산기 1개 당 4-20 개의 물 분자에 해당한다. 산성수와, 반응 가스인 수소 및 산소와 관련하여 필요한 함수율 뿐만 아니라 고분자의 안정성도 PEM 연료전지 스택의 작동 온도를 80-100 °C로 제한한다. 더 높은 작동 온도가 연료전지의 성능을 감소시키지 않고 실행될 수 없다. 주어진 압력 수준에 대한 물의 이슬점보다 더 높은 온도에서, 감지할 수 있을 정도의 전류 흐름이 더 이상 발생하지 않는 그러한 높은 값까지 막의 저항이 증가하기 때문에, 막은 완전히 건조되고 연료전지는 더 이상 전력을 생산하지 못한다.

[0003] 상기에서 설명한 기술에 기초한 막 전극 접합체가 예를 들어 미국특허 제5,464,700호에 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 시스템-특이적 이유로 인하여, 100 °C보다 높은 연료전지의 작동 온도가 바람직하다. 귀금속에 기초한, 막 전극 접합체 (MEA)에 포함되어 있는 촉매의 활성은 높은 작동 온도에서 현저히 상승한다.

[0005] 특히 소위 탄화수소 유래의 개질 처리유(reformate)가 사용될 때, 개질 가스는 상당량의 일산화탄소를 함유하며, 이는 일반적으로 정교한 가스 조절 또는 가스 정제 과정에 의해서 제거되어야 한다. CO 불순물에 대한 촉매의 톨러런스(tolerance)가 높은 작동 온도에서 증가한다.

[0006] 또한, 연료전지가 작동하는 동안 열이 발생하게 된다. 그러나, 이러한 시스템을 80°C 미만으로 냉각시키는 것은 매우 복잡할 수 있다. 전력 출력(power output)에 따라, 냉각장치는 상당히 덜 복잡하게 제작될 수 있다. 이는 100°C 이상의 온도에서 작동되는 연료전지 시스템에서, 폐열(waste heat)이 명백히 더 잘 이용될 수 있고 이에 의하여 연료전지 시스템의 효율이 증가될 수 있다는 것을 의미한다.

[0007] 이러한 온도를 달성하기 위하여, 일반적으로, 새로운 전도성 메커니즘(new conductivity mechanisms)을 가지는 막이 이용된다. 이 때문에 하나의 접근법은 물을 사용하지 않고 이온 전도도를 나타내는 막을 사용하는 것이다. 이러한 방향으로의 첫 번째 가능성이 있는 개발이 국제공보 W096/13872호에 개시되어 있다.

[0008] 또한 고온 연료전지는, 전극 막 접합체의 밀봉 시스템을 구체적으로 조사하고 있는 JP-A-2001-196082 및 DE 10235360에 개시되어 있다.

[0009] 상기에서 언급한 막 전극 접합체는 일반적으로, 판 사이에 만들어지는 가스의 흐름을 위한 채널을 포함하는 평면 복극식 판으로 연결된다. 막 전극 접합체의 일부가 이전에 개시한 가스켓 보다 더 높은 두께를 가지기 때문에, 가스켓은 막 전극 접합체의 가스켓과 일반적으로 PTFE로 제조된 복극식 판 사이에 삽입된다.

[0010] 계속적으로 작동하지 않거나 자주 스위치가 온오프되는 연료전지는 각각 줄어든 수명과 성능을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 성능에 있어 관찰되는 손실은 단지 부분적으로 가역적, 즉 수명이 더 감소하게 되는 이후의 작동에서 단지 부분적으로 가역적으로 보완된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 특히 성능 상의 이러한 손실을 방지하고 수명의 감소를 방지하는 것이다.

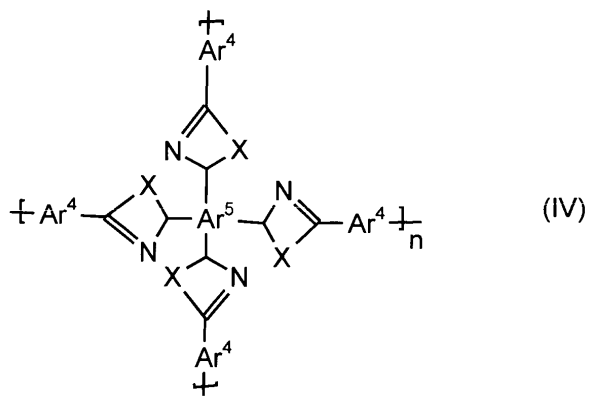
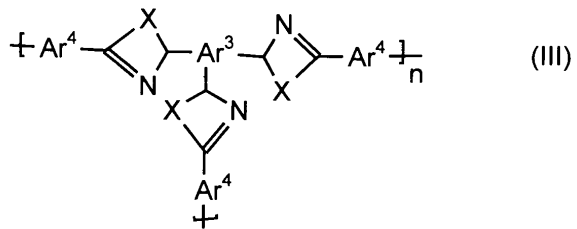
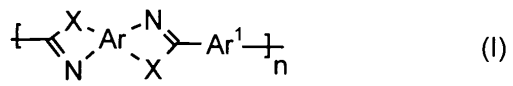
### 과제의 해결 수단

[0012] 이러한 또한 더 나아가서 명시적으로 언급하지 않은 목적들은 청구항 제1항에 따른 방법에 의하여 달성된다.

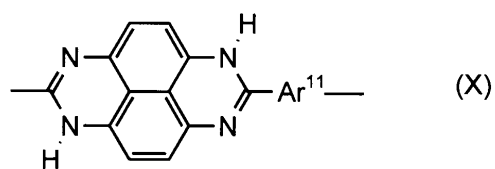
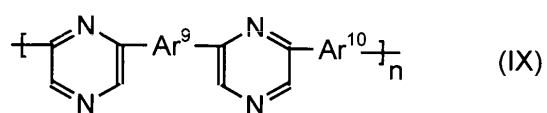
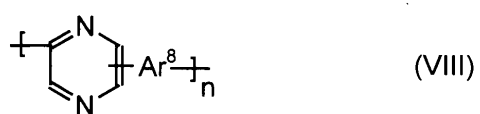
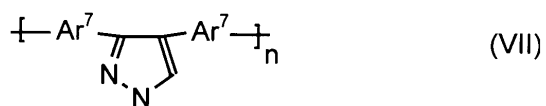
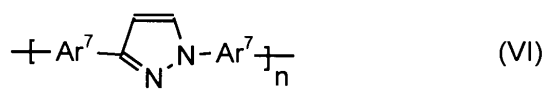
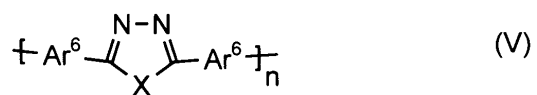
[0013] 따라서, 본 발명의 목적은

- [0014] (i) 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스,
- [0015] (ii) 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스의 양쪽 면에 배열되는, 적어도 하나의 촉매 층,
- [0016] (iii) 상기 촉매 층의 양쪽 떨어져 마주하는 면(averterd side)에 배열되는 적어도 하나의 전기 전도성 기체 확산층, 및
- [0017] (iv) 상기 기체확산층의 양쪽 떨어져 마주하는 면에 배열되는 적어도 하나의 복극식 판을 포함하는 연료전지를 작동시키는 방법으로,
- [0018] a) 상기 복극식 판 내에 존재하는 가스 덕트로 상기 기체확산층을 통하여 음극(anode) 면 상의 촉매 층에 수소-함유 가스를 공급하는 단계,
- [0019] b) 상기 복극식 판 내에 존재하는 가스 덕트로 상기 기체확산층을 통하여 양극(cathode) 면 상의 촉매 층에 산소 및 질소를 함유하는 가스 혼합물을 공급하는 단계,
- [0020] c) 상기 음극 면 상의 상기 촉매 층에서 양성자를 발생시키는 단계,
- [0021] d) 상기 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 상기 고분자 전해질 매트릭스를 통하여 상기 발생된 양성자를 확산시키는 단계,
- [0022] e) 상기 양성자를 상기 양극 면으로부터 공급되는 산소-함유 가스와 반응시키는 단계, 및
- [0023] f) 상기 형성된 전압 전위를 상기 음극 면과 양극 면 상의 상기 복극식 판으로 탭핑(tapping)하는 단계를 포함하는 방법에 있어서,
- [0024] 상기 연료전지를 스위치 오프하기 위하여, 산소 및 질소를 함유하는 가스 혼합물의 공급을 중지하고 양극에 존재하는 산소를 존재하는 양성자와의 반응에 의하여 소모되도록 반응시키고 연료전지의 양극 면에서의 잔여 산소 함량이 5 부피% 이하, 바람직하기로는 3 부피% 이하, 특히 1 부피% 이하의 농도로 감소시키는 것을 특징으로 하는 연료전지를 작동시키는 방법을 제공하는 것이다.
- [0025] 양성자-전도성 고분자 전해질 막 및 매트릭스
- [0026] 본 발명의 목적에 적합한, 각각의 고분자 전해질 막 및 고분자 전해질 매트릭스는 본질적으로 공지된 것이다.
- [0027] 일반적으로, 이를 위하여 사용되는 막은 산을 포함하며, 상기 산은 고분자에 공유결합될 수 있다. 더 나아가, 편평한 재료가 적합한 막을 형성하기 위하여 산으로 도핑될 수 있다.
- [0028] 이러한 도핑된 막은 특히, 편평한 재료, 예를 들어 고분자 필름을 산성 화합물을 포함하는 액체로 팽윤시키거나, 또는 고분자와 산성 화합물의 혼합물을 제조하고 이어서 막을 형성하기 위하여 편평한 구조를 형성하고 이후의 고형화에 의하여 막을 형성시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0029] 이러한 목적에 적합한 고분자로는 그 중에서도 특히 폴리(클로로프로펜), 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리(*p*-자일일렌), 폴리아릴메틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 에테르, 폴리비닐 아민, 폴리(N-비닐 아세트아미드), 폴리비닐 이미다졸, 폴리비닐 카바졸, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 피리딘, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 헥사플루오로프로필렌과 PTFE의 공중합체, 퍼플루오로프로필비닐 에테르와 PTFE의 공중합체, 트리플루오로에틸렌과 PTFE의 공중합체, 카브알콕시퍼플루오로알콕시비닐 에테르와 PTFE의 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크로레인, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리시아노아크릴레이트, 폴리메타크릴이미드, 특히 노르보넨(norbornenes)과 같은 시클로올레핀계 공중합체 등의 폴리올레핀류;
- [0030] 예를 들어 폴리아세탈, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에피클로로히드린, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리에테르 케톤, 특히 폴리하이드록시아세트산, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리하이드록시벤조에이트, 폴리하이드록시프로피온산, 폴리피발로락톤, 폴리카프로락톤, 폴리말론산, 폴리카르보네이트와 같은 폴리에스테르 등의 골격(backbone)에 C-O 결합을 가진 고분자;

- [0031] 예를 들어 폴리설파이드 에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리설펜, 폴리에테르설펜 등의 골격에 C-S 결합을 가진 고분자;
- [0032] 예를 들어 폴리이민, 폴리이소시아나이드, 폴리에테르이민, 폴리에테르이미드, 폴리아닐린, 폴리아라마이드, 폴리아마이드, 폴리히드라자이드, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리아졸, 폴리아졸 에테르 케톤, 폴리아진 등의 골격에 C-N 결합을 가진 고분자;
- [0033] 특별히 벡트라(Vectra)와 같은 액정 고분자(liquid-crystalline polymers), 및
- [0034] 예를 들어 폴리실란, 폴리카보실란, 폴리실록산, 폴리규산, 폴리실리케이트, 실리콘, 폴리포스파젠 및 폴리티아질 등의 무기 고분자가 있다.
- [0035] 여기에서 특별히 산으로 도핑된 막에 사용하는, 알칼리성 고분자가 바람직하다. 양성자를 전달할 수 있는, 거의 모든 공지의 고분자 막이 산으로 도핑된 알칼리성 고분자 막으로서 고려되어진다. 이때, 산(acid)은 예를 들어 소위 그로투스 메카니즘(Grotthus mechanism)에 의하여 부가적인 물 없이 양성자를 전달할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명에서 알칼리성 고분자로서, 바람직하기로는 반복 단위에서 적어도 하나의 질소 원자를 가진 알칼리성 고분자가 사용된다.
- [0037] 바람직한 구현예에 따라, 알칼리성 고분자 내의 반복 단위는 적어도 하나의 질소 원자를 가진 방향족 고리를 포함한다. 상기 방향족 고리는 또 다른 고리, 특히 또 다른 방향족 고리에 융합될 수 있는, 하나 내지 세 개의 질소 원자를 가진 5- 또는 6-원 고리가 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 특별한 일 양태에 따르면, 하나의 반복 단위 또는 다른 반복 단위들에 적어도 하나의 질소, 산소 및/또는 황 원자를 포함하는 고온 안정성 고분자가 사용된다.
- [0039] 본 발명에 있어, 고온 안정성은 120℃ 이상의 온도에서 고분자 전해질로서 연료전지 내에서 장기간에 걸쳐 작동될 수 있는 고분자를 의미한다. 장기간에 걸쳐서는 본 발명에 따른 막이 적어도 100 시간, 바람직하기로는 적어도 500 시간 동안, 적어도 80℃, 바람직하기로는 적어도 120℃, 특히 바람직하기로는 적어도 160℃의 온도에서, WO 01/18894 A2에 기재된 방법에 따라 측정될 수 있는, 최초 성능의 50% 보다 더 성능이 감소하지 않고 작동될 수 있는 것을 의미한다. 더 나아가, 고온에서 안정한 고분자 전해질 막 또는 고온에서 안정한 고분자 전해질 매트릭스는 120℃의 온도에서, 적어도 1 mS/cm, 바람직하기로는 적어도 2 mS/cm, 특히 적어도 5 mS/cm의 양성자 전도성을 갖는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이때, 이들 값은 수분을 포함하지 않은 상태에서 얻어진다.
- [0040] 상기에서 언급한 고분자들은 개별적으로 또는 혼합물(블렌드)로서 사용될 수 있다. 이때, 특히 폴리아졸 및/또는 폴리설펜을 포함하는 블렌드가 바람직하다. 본 명세서에서, 바람직한 블렌드 성분들은 국제공보 WO 02/36249호에 개시된 바와 같은, 폴리에테르설펜, 폴리에테르 케톤 및 설펜산기로 개질된 고분자이다. 블렌드를 사용함으로써, 기계적 특성이 향상될 수 있고 재료 비용을 줄일 수 있다.
- [0041] 알칼리성 고분자 중 특히 바람직한 그룹은 폴리아졸이다. 폴리아졸 기본의 알칼리성 고분자는 하기 일반식 (I) 및/또는 (II) 및/또는 (III) 및/또는 (IV) 및/또는 (V) 및/또는 (VI) 및/또는 (VII) 및/또는 (VIII) 및/또는 (IX) 및/또는 (X) 및/또는 (XI) 및/또는 (XII) 및/또는 (XIII) 및/또는 (XIV) 및/또는 (XV) 및/또는 (XVI) 및/또는 (XVII) 및/또는 (XVIII) 및/또는 (XIX) 및/또는 (XX) 및/또는 (XXI) 및/또는 (XXII)의 반복되는 아졸 단위를 포함한다:

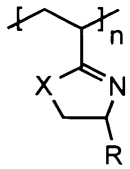


[0042]

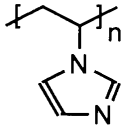


[0043]

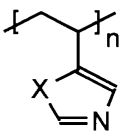




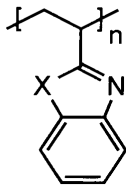
(XI)



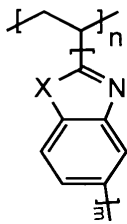
(XII)



(XIII)

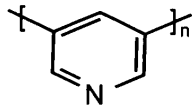


(XIV)

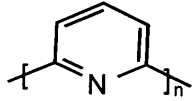


(XV)

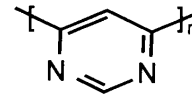
[0044]



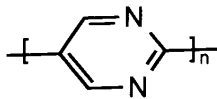
(XVI)



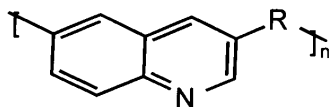
(XVII)



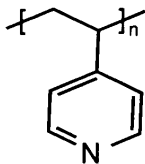
(XVIII)



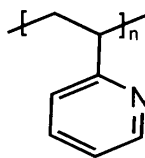
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

[0045]

[0046]

상기 식에서,

[0047]

Ar은 동일하거나 상이하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 4가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,

[0048]

Ar<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,

[0049]

Ar<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,

[0050]

Ar<sup>3</sup>은 동일하거나 상이하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,

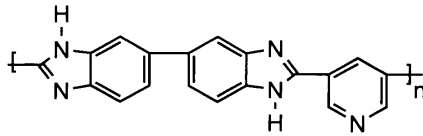
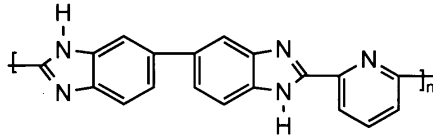
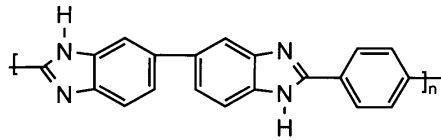
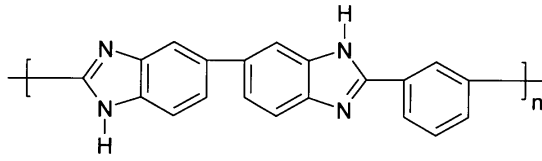
[0051]

Ar<sup>4</sup>는 동일하거나 상이하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,

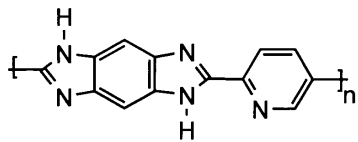
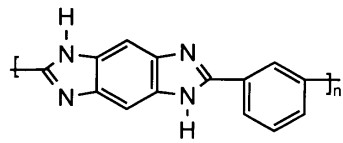
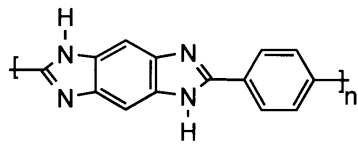
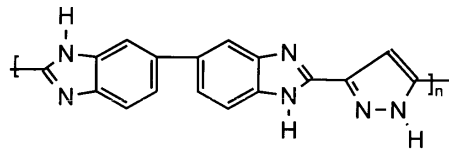
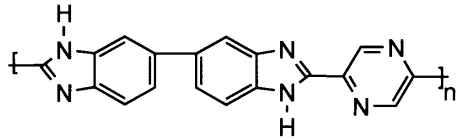
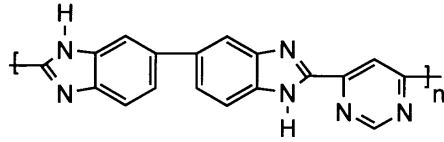
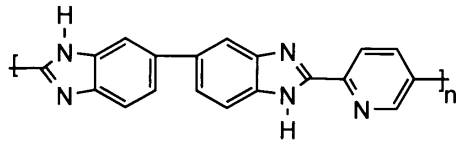
- [0052]  $Ar^5$ 는 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 4가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0053]  $Ar^6$ 은 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0054]  $Ar^7$ 은 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0055]  $Ar^8$ 은 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 3가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0056]  $Ar^9$ 는 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가 공유결합 또는 4가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0057]  $Ar^{10}$ 은 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 또는 3가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0058]  $Ar^{11}$ 은 동일하거나 상이하하며, 단핵 또는 다핵일 수 있는 2가 공유결합 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고,
- [0059] X는 동일하거나 상이하하며, 산소, 황 또는 아미노기를 나타내며, 이는 추가 라디칼로서 수소 원자, 바람직하기로는 분지 또는 비분지 알킬 또는 알콕시기인 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 기, 또는 아릴기를 가지고,
- [0060] R은 동일하거나 상이하하며, 수소, 알킬기 또는 방향족기를 나타내며, 단, 식 XX에서의 R은 수소가 아니고,
- [0061] n, m은 각각 10 또는 그 이상, 바람직하게는 100 또는 그 이상의 정수이다.
- [0062] 바람직한 방향족 또는 헤테로방향족기는 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 디페닐 에테르, 디페닐메탄, 디페닐디메틸메탄, 비스페논, 디페닐설폰, 퀴놀린, 피리딘, 바이피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 테트라진, 피롤, 피라졸, 안트라센, 벤조피롤, 벤조트리아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조피리딘, 벤조피라진, 벤조피라지딘, 벤조피리미딘, 벤조트리아진, 인돌리진, 퀴놀리진, 피리도피리딘, 이미다조피리미딘, 피라지노피리미딘, 카바졸, 아지리딘, 페나진, 벤조퀴놀린, 페녹사진, 페노티아진, 아크리디진, 벤조프테리딘, 페난트롤린 및 페난트렌으로부터 유래되며, 또한 이들은 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0063] 이러한 경우에,  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$ 은 임의의 치환 형태를 가질 수 있으며, 예를 들어  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$ 이 페닐렌인 경우에 오르쏘-페닐렌, 메타-페닐렌 및 파라-페닐렌일 수 있다. 특히 바람직한 기(groups)는 벤젠 및 바이페닐렌으로부터 유래하며, 이들은 또한 치환될 수 있다.
- [0064] 바람직한 알킬기는 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 및 t-부틸기와 같은 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 단쇄 알킬기이다.
- [0065] 바람직한 방향족기는 페닐 또는 나프틸기이다. 상기 알킬기와 방향족기는 치환될 수 있다.
- [0066] 바람직한 치환기는 예를 들어 플루오르와 같은 할로젠 원자, 아미노기, 히드록시기, 또는 예를 들어 메틸이나 에틸기와 같은 단쇄 알킬기이다.
- [0067] 반복 단위 내의 라디칼 X가 동일한 식 (I)의 반복 단위를 가지는 폴리머가 바람직하다.
- [0068] 폴리머는 또한 원칙적으로 이를 태면 그들의 라디칼 X가 다른, 다른 반복 단위를 가질 수 있다. 그러나, 바람직하기로는 반복 단위에서 라디칼 X가 동일한 것이 좋다.
- [0069] 또한, 바람직한 폴리머 고분자는 폴리이미다졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴놀살린, 폴리티아디아졸, 폴리(피리딘), 폴리(피리미딘) 및 폴리(테트라자피렌)이다.
- [0070] 본 발명의 다른 양태에서, 반복하는 아졸 단위를 함유하는 고분자는 서로 다른, 적어도 두 개의 식 (I) 내지 (XXII)의 단위를 함유하는 공중합체 또는 블렌드이다. 상기 고분자는 블록 공중합체(디블록, 트리블록), 랜덤 공중합체, 주기 공중합체(periodic copolymers) 및/또는 교호 공중합체(alternating polymers)의 형태일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 특히 바람직한 양태에서, 아졸 반복 단위를 함유하는 고분자는 식 (I) 및/또는 (II)의 단위만을 함유하는 폴리머이다.
- [0072] 고분자내 아졸 반복 단위의 수는 바람직하기로는 10 또는 그 이상의 정수이다. 특히 바람직한 고분자는 적어도

100개의 아졸 반복 단위를 함유한다.

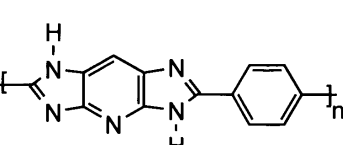
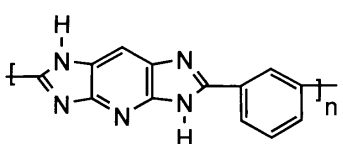
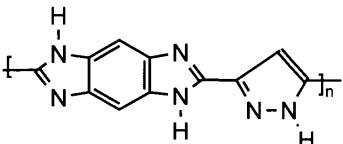
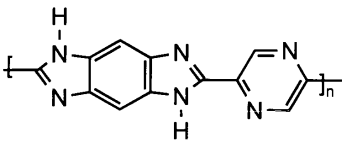
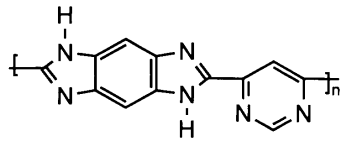
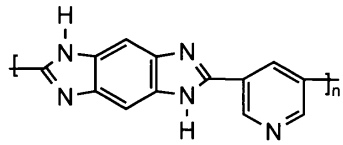
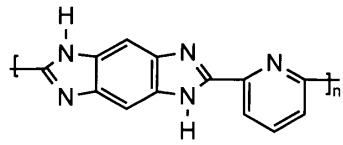
[0073] 본 발명에 있어서, 벤지미다졸 반복 단위를 함유하는 고분자가 바람직하다. 벤지미다졸 반복 단위를 함유하는 가장 적절한 고분자의 몇몇 예는 하기 식에 의해 나타내어진다:



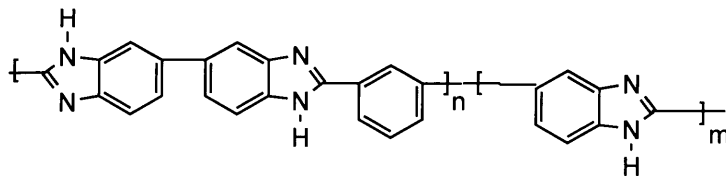
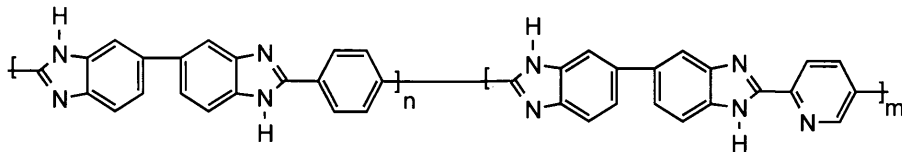
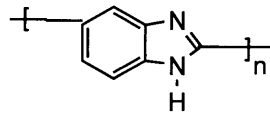
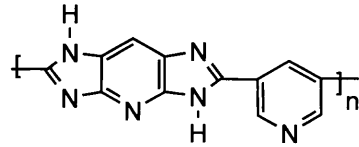
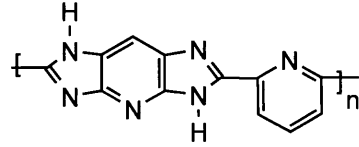
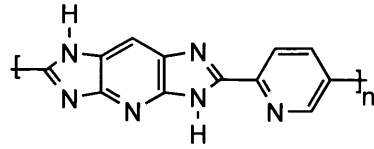
[0074]



[0075]



[0076]



[0077]

[0078]

상기 식에서,

[0079]

n 및 m은 각각 10 또는 그 이상, 바람직하기로는 100 또는 그 이상의 정수이다.

[0080]

그러나, 사용되는 폴리아졸, 특히 폴리벤지미다졸은 고분자량을 특징으로 한다. 고유 점도로서 측정되었을 때, 이는 바람직하기로는 적어도 0.2 dl/g, 더욱 바람직하기로는 0.8 내지 10 dl/g, 특히 1 내지 10 dl/g이다.

[0081]

이러한 폴리아졸의 제조는 공지되어 있는데, 하나 이상의 방향족 테트라-아미노 화합물이, 용융 하에, 카르복실산 단량체 당 적어도 두 개의 산기를 함유하는 하나 이상의 방향족 카르복실산 또는 이의 에스테르와 반응하여 전중합체를 형성한다. 수득된 전중합체는 반응기 내에서 고화시킨 다음 기계적으로 분쇄한다. 상기 분말화된 전중합체는 일반적으로 400℃까지의 온도에서 고체상 중합으로 최종적으로 중합된다.

[0082]

바람직한 방향족 카르복실산은 그 중에서도 특히 디카르복실산 및 트리카르복실산 및 테트라카르복실산 또는 이들의 에스테르 또는 이들의 무수물 또는 이들의 산 염화물이다. 용어 "방향족 카르복실산"은 또한 헤테로방향족 카르복실산을 포함한다.

[0083]

방향족 디카르복실산으로는 바람직하기로는 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 5-히드록시이소프탈산, 4-히드록시이소프탈산, 2-히드록시테레프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-N,N-디메틸아미노이소프탈산, 5-N,N-디에틸아미노이소프탈산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-디히드록시이소프탈산, 4,6-디히드록시이소프탈산, 2,3-디히드록시프탈산, 2,4-디히드록시프탈산, 3,4-디히드록시프탈산, 3-플루오로프탈산, 5-플루오로이소프탈산, 2-플루오로테

레프탈산, 테트라플루오로프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오로테레프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디페닉산(diphenic acid), 1,8-디히드록시나프탈렌-3,6-디카르복실산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산, 벤조페논-4,4'-디카르복실산, 디페닐 설펜-4,4'-디카르복실산, 바이페닐-4,4'-디카르복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 2,2-비스-(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-스티벤디카르복실산, 4-카르복시신남산 또는 이들의 C1-C20 알킬 에스테르 또는 C5-C12 아릴 에스테르, 또는 이들의 산 무수물 또는 이들의 산 염화물이 있다.

[0084] 방향족 트리카르복실산, 테트라카르복실산 또는 이들의 C1-C20 알킬 에스테르 또는 C5-C12 아릴 에스테르 또는 이들의 산 무수물 또는 이들의 산 염화물로는 바람직하기로는 1,3,5-벤젠트리카르복실산(트리메식산), 1,2,4-벤젠트리카르복실산(트리멜리틱산), (2-카르복시페닐)이미노디아세트산, 3,5,3'-바이페닐트리카르복실산 또는 3,5,4'-바이페닐트리카르복실산이 있다.

[0085] 방향족 테트라카르복실산 또는 이들의 C1-C20 알킬 에스테르 또는 C5-C12 아릴 에스테르 또는 이들의 산 무수물 또는 이들의 산 염화물로는 바람직하기로는 3,5,3',5'-바이페닐테트라카르복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산, 벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-바이페닐테트라카르복실산, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 또는 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산이 있다.

[0086] 사용되는 헤테로방향족 카르복실산으로는 바람직하기로는 헤테로방향족 디카르복실산, 트리카르복실산 및 테트라카르복실산 또는 이들의 에스테르 또는 이들의 무수물이 있다. 헤테로방향족 카르복실산은 방향족기 내에 적어도 하나의 질소, 산소, 황 또는 인 원자를 포함하는 방향족 계를 의미하는 것으로 이해된다. 이들로는 바람직하기로는 피리딘-2,5-디카르복실산, 피리딘-3,5-디카르복실산, 피리딘-2,6-디카르복실산, 피리딘-2,4-디카르복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카르복실산, 3,5-피라졸디카르복실산, 2,6-피리미딘디카르복실산, 2,5-피라진디카르복실산, 2,4,6-피리딘트리카르복실산 또는 벤지미다졸-5,6-디카르복실산 및 이들의 C1-C20 알킬 에스테르 또는 C5-C12 아릴 에스테르, 또는 이들의 산 무수물 또는 이들의 산 염화물이다.

[0087] 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산의 함량(사용된 디카르복실산 기준)은 0 내지 30 몰%, 바람직하기로는 0.1 내지 20 몰%, 특히 0.5 내지 10 몰%이다.

[0088] 사용되는 방향족 및 헤테로방향족 디아미노카르복실산으로는 바람직하기로는 디아미노벤조산 및 이의 모노히드로클로라이드 또는 디히드로클로라이드 유도체가 있다.

[0089] 바람직하기로는, 적어도 2개의 다른 방향족 카르복실산의 혼합물이 사용된다. 특히 바람직하기로는 방향족 카르복실산에 더하여 헤테로방향족 카르복실산을 또한 포함하는 혼합물이 사용된다. 헤테로방향족 카르복실산에 대한 방향족 카르복실산의 혼합 비율은 1:99 내지 99:1, 바람직하기로는 1:50 내지 50:1이다.

[0090] 이러한 혼합물로는 특히 N-헤테로방향족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산의 혼합물이 있다. 이들의 비제한적인 예로는 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-디히드록시이소프탈산, 4,6-디히드록시이소프탈산, 2,3-디히드록시프탈산, 2,4-디히드록시프탈산, 3,4-디히드록시프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 디페닉산, 1,8-디히드록시나프탈렌-3,6-디카르복실산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산, 벤조페논-4,4'-디카르복실산, 디페닐설펜-4,4'-디카르복실산, 바이페닐-4,4'-디카르복실산, 4-트리플루오로메틸프탈산, 피리딘-2,5-디카르복실산, 피리딘-3,5-디카르복실산, 피리딘-2,6-디카르복실산, 피리딘-2,4-디카르복실산, 4-페닐-2,5-피리딘디카르복실산, 3,5-피라졸디카르복실산, 2,6-피리미딘디카르복실산, 2,5-피라진디카르복실산이 있다.

[0091] 바람직한 방향족 테트라아미노 화합물로는 그 중에서도 특히 3,3',4,4'-테트라아미노바이페닐, 2,3,5,6-테트라아미노피리딘, 1,2,4,5-테트라아미노벤젠, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐 설펜, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐 에테르, 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논, 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐메탄 및 3,3',4,4'-테트라아미노디페닐 디메틸메탄 뿐만 아니라 이들의 염, 특히 이들의 모노히드로클로라이드, 디히드로클로라이드, 트리히드로클로라이드 및 테트라히드로클로라이드 유도체가 포함된다.

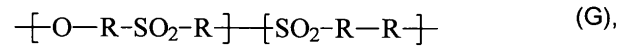
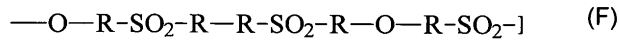
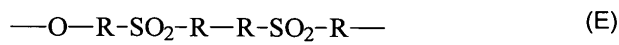
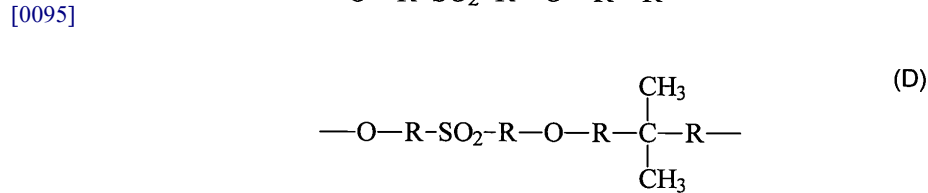
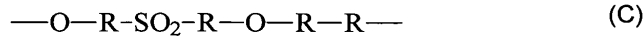
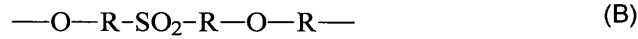
[0092] 바람직한 폴리벤지미다졸은 상품명 <sup>®</sup> 셀라졸(<sup>®</sup>Celazole)으로서 상업적으로 입수 가능하다.

[0093] 바람직한 고분자로는 폴리설펜, 특히 골격에 방향족기 및/또는 헤테로방향족기를 가지는 폴리설펜을 포함한다. 본 발명의 특별한 양태에 따라, 바람직한 폴리설펜 및 폴리에테르설펜은 ISO 1133에 따라 측정되었을 때, 40 cm<sup>3</sup>/10 min 또는 그 미만, 바람직하기로는 30 cm<sup>3</sup>/10 min 또는 그 미만, 특히 바람직하기로는 20 cm<sup>3</sup>/10 min 또는 그 미만의 용융 부피 속도(melt volume rate) MVR 300/21.6을 가진다. 여기에서, 180℃ 내지 230℃의 비кат 연화온



도(Vicat softening temperature) VST/A/50을 가지는 폴리설펜이 바람직하다. 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 폴리설펜의 수평균분자량은 30,000 g/mol 이상이다.

[0094] 폴리설펜 기본 고분자로는 특히 하기 일반식 A, B, C, D, E, F 및/또는 G에 따른 연결 설펜기를 가지는 반복 단위를 포함하는 고분자를 포함한다:

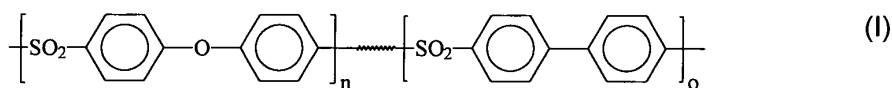


[0096]

[0097] 상기 식에서,

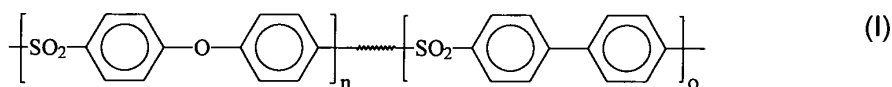
[0098] 라디칼 R은 각각 독립적으로, 동일하거나 상이하며, 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, 상기 라디칼은 상기에서 상세하게 개시된 바와 같다. 이들은 특히 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 4,4'-바이페닐, 피리딘, 퀴놀린, 나프탈렌, 페난트렌을 포함한다.

[0099] 본 발명의 범위 내에서 바람직한 폴리설펜은 단일고분자(homopolymers) 및 공중합체, 예컨대 랜덤 공중합체를 포함한다. 특별히 바람직한 폴리설펜은 하기 식 H 내지 N의 반복 단위를 포함한다:

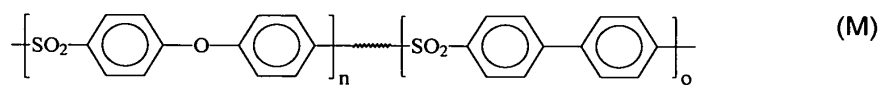


[0100]

[0101] 상기 식에서,  $n > 0$ 임,

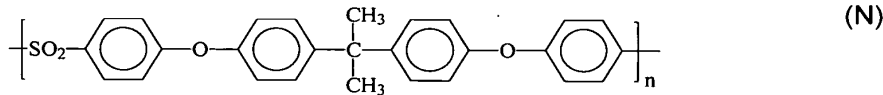


[0102]



[0103]

[0104] 상기 식에서,  $n < 0$ 임,



[0105]

[0106]

전술한 폴리설폰은 상품명  $\text{\textcircled{R}}$  빅트렉스 200 피( $\text{\textcircled{R}}$ Victrex 200 P),  $\text{\textcircled{R}}$  빅트렉스 720 피( $\text{\textcircled{R}}$ Victrex 720 P),  $\text{\textcircled{R}}$  울트라스온 이( $\text{\textcircled{R}}$ Ultrason E),  $\text{\textcircled{R}}$  민텔( $\text{\textcircled{R}}$ Mindel),  $\text{\textcircled{R}}$  라텔 에이( $\text{\textcircled{R}}$ Radel A),  $\text{\textcircled{R}}$  라텔 알( $\text{\textcircled{R}}$ Radel R),  $\text{\textcircled{R}}$  빅트렉스 에이치티에이( $\text{\textcircled{R}}$ Victrex HTA),  $\text{\textcircled{R}}$  아스트렐( $\text{\textcircled{R}}$ Astrel) 및  $\text{\textcircled{R}}$  우델( $\text{\textcircled{R}}$ Udel)으로 상업적으로 입수할 수 있다.

[0107]

또한, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤 케톤 및 폴리아릴 케톤이 특히 바람직하다. 이러한 고성능의 고분자는 공지되어 있으며 상품명 빅트렉스 $\text{\textcircled{R}}$ (Victrex $\text{\textcircled{R}}$ ), 피이케이 $\text{\textsuperscript{TM}}$ (PEEK $\text{\textsuperscript{TM}}$ ),  $\text{\textcircled{R}}$  호스타텍( $\text{\textcircled{R}}$ Hostatec),  $\text{\textcircled{R}}$  카델( $\text{\textcircled{R}}$ Kadel)로 상업적으로 입수할 수 있다.

[0108]

상기에서 언급된 폴리설폰과, 언급된 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤 케톤 및 폴리아릴 케톤은, 앞서 기술한 바와 같이, 알칼리성 고분자와 함께 블렌드 성분으로서 존재할 수 있다. 또한, 상기에서 언급된 폴리설폰과, 언급된 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤 케톤 및 폴리아릴 케톤은 고분자 전해질로서 설폰화된 형태로 사용될 수 있으며, 상기 설폰화된 재료는 또한 블렌드 재료로서 알칼리성 고분자, 특히 폴리아졸의 특징을 가질 수 있다. 알칼리성 고분자 또는 폴리아졸과 관련하여 나타낸 바람직한 구현예가 이러한 구현예에 또한 적용된다.

[0109]

고분자 필름을 제조하기 위하여, 고분자, 바람직하기로는 알칼리성 고분자, 특히 폴리아졸이 추가적인 단계에서, 디메틸아세트아미드 (DMAc)와 같은 극성의 비양성자성 용매 내에 용해될 수 있고 또한 필름은 전형적인 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0110]

잔여 용매를 제거하기 위하여, 이와 같이 얻어진 필름은 WO 02/071518에 기재된 바와 같이 세척액으로 처리될 수 있다. 상기 독일 특허 출원에 개시된 잔여 용매를 제거하기 위한 폴리아졸 필름의 세척으로 인하여, 필름의 기계적 특성이 매우 향상된다. 이러한 특성들로는 특히 필름의 탄성계수(E-modulus), 인열강도(tear strength) 및 파단강도(break strength)를 포함한다.

[0111]

부가적으로, 고분자 필름은 예를 들면 WO 02/070592 또는 WO 00/44816에 개시된 바와 같이 가교를 통하여 추가적인 개질이 가능하다. 바람직한 구현예에서, 알칼리성 고분자 및 적어도 하나의 블렌드 성분으로 이루어지는 고분자 필름은 WO 03/016384에 개시된 바와 같이 가교제를 추가로 포함한다.

[0112]

폴리아졸 필름의 두께는 넓은 범위 내로 존재할 수 있다. 바람직하기로는, 산으로 도핑하기 전의 폴리아졸 필름의 두께는 일반적으로 5  $\mu\text{m}$  내지 2000  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하기로는 10  $\mu\text{m}$  내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 범위이나, 이에 제한되어서는 않된다.

[0113]

양성자 전도성을 달성하기 위하여, 이러한 필름은 산으로 도핑한다. 이와 관련하여, 산으로는 모든 알려진 루이스 및 브뢴스테드 산(Lewis and Bronsted acids), 바람직하기로는 무기 루이스 및 브뢴스테드 산이 포함된다.

[0114]

또한, 폴리산의 적용이 또한 가능하며, 특히 이소폴리산 및 헤테로폴리산은 물론 다른 산과의 혼합물도 가능하다. 본 발명에 있어서, 헤테로폴리산은 적어도 두 개의 다른 중심 원자를 가진 무기 폴리산으로 정의되며, 각각은 부분적인 무수 혼합물(partial mixed anhydrides)로서 금속(바람직하기로는 Cr, Mo, V, W) 및 비금속(바람직하기로는 As, I, P, Se, Si, Te)의 약, 다염기성 산소산으로 형성된다. 이들은 그 중에서도 특히 12-포스포몰리브딘산 및 12-포스포텅스텐산을 포함한다.

[0115]

도핑 정도는 폴리아졸 필름의 전도성에 영향을 미칠 수 있다. 전도성은 최대값에 다다를 때까지 도핑 물질의 증가하는 농도에 따라 증가한다. 본 발명에 따르면, 도핑 정도는 고분자의 반복 단위 몰 당 산의 몰로서 주어진다. 본 발명의 범위 내에서, 도핑 정도는 3 내지 50, 특히 5 내지 40이 바람직하다.

[0116]

특히 바람직한 도핑 물질은 황산 및 인산 또는 예를 들어 가수분해 도중 또는 온도에 의존하여 이들 산을 방출하는 화합물이다. 매우 특히 바람직한 도핑 물질은 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )이다. 여기서, 고농도의 산이 일반적으로 사용된다. 본 발명의 특별한 양태에 따르면, 인산의 농도는 도핑 물질의 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 특히 적어

도 80 중량%이다.

[0117] 또한, 양성자-전도성 막은 하기 단계를 포함하는 방법에 의하여 얻을 수 있다:

[0118] I) 인산에 고분자, 특히 폴리아졸을 용해시키는 단계;

[0119] II) 단계 I)에 따라 얻을 수 있는 용액을 불활성 기체 하에서 400℃의 온도까지 가열시키는 단계;

[0120] III) 지지체 상에 단계 II)에 따른 고분자 용액을 이용하여 막을 형성시키는 단계; 및

[0121] IV) 단계 III)에서 형성된 막을 자기-지지(self-supporting)될 때까지 처리하는 단계.

[0122] 또한, 도핑된 폴리아졸 필름은 하기 단계를 포함하는 방법에 의하여 얻을 수 있다:

[0123] A) 하나 이상의 방향족 테트라아미노 화합물을, 카르복실산 단량체 당 적어도 두 개의 산기(acid groups)를 포함하는 하나 이상의 방향족 카르복실산 또는 이의 에스테르와 혼합하거나, 또는 폴리인산 내에서 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로방향족 디아미노카르복실산을 혼합하여 용액 및/또는 분산액을 형성시키는 단계;

[0124] B) 지지체 또는 전극 상에 단계 A)에 따른 혼합물을 이용하여 층을 형성시키는 단계;

[0125] C) 단계 B)에 따라 얻을 수 있는 편평한 구조물/층을 불활성 기체 하에서 350℃까지, 바람직하기로는 280℃까지의 온도로 가열하여 폴리아졸 고분자를 형성시키는 단계; 및

[0126] D) 단계 C)에서 형성된 막을 (자기-지지될 때까지) 처리하는 단계.

[0127] 단계 A)에서 사용되는 방향족 또는 헤테로방향족 카르복실산 및 테트라아미노 화합물은 상기에서 기재된 바와 같다.

[0128] 단계 A)에서 사용되는 폴리인산은 예를 들어 리델-드-하엔(Riedel-de-Haen)에서 입수할 수 있는 것과 같은 통상적인 폴리인산이다. 폴리인산  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n>1$ )은 일반적으로  $P_2O_5$  (산정량법적으로)로서 계산하면, 적어도 83%의 농도를 갖는다. 단량체의 용액 대신에, 분산액/현탁액을 제조하는 것도 가능하다.

[0129] 단계 A)에서 제조된 혼합물은 1:10,000 내지 10,000:1, 바람직하기로는 1:1000 내지 1000:1, 특히 1:100 내지 100:1의, 모든 단량체의 함에 대한 폴리인산의 중량비를 가진다.

[0130] 단계 B)에 따른 층의 형성은 고분자 필름 제조의 종래 기술로서 알려진 방법(주입(pouring), 분무, 닥터 블레이드에 의한 도포)으로 수행된다. 상기 조건 하에서 불활성인 것으로 여겨지는 모든 지지체가 지지체로서 적합하다. 점성을 조정하기 위하여, 인산(농축 인산, 85%)이, 필요에 따라, 상기 용액에 첨가될 수 있다. 이에 따라, 점성은 바람직한 값으로 조절할 수 있으며 막의 형성이 촉진된다.

[0131] 단계 B)에 따라 제조된 층은 20 내지 4000  $\mu m$ , 바람직하기로는 30 내지 3500  $\mu m$ , 특히 50 내지 3000  $\mu m$ 의 두께를 가진다.

[0132] 단계 A)에 따른 혼합물이 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산을 함유하는 경우에, 형성되는 고분자의 분자/가교가 그것과 함께 일어나게 된다. 이는 기계적 특성을 향상시키는데 도움이 된다. 단계 C)에 따라 제조된 고분자 층의 처리는 상기 층이 연료전지에서 사용하기에 충분한 강도를 나타낼 때까지 수분 존재 하에서 충분한 온도 및 기간 동안 수행한다. 상기 처리는 막이 자기-지지되어서 어떠한 손상도 없이 지지체로부터 분리될 수 있는 정도로 이루어질 수 있다.

[0133] 단계 C)에 따라, 단계 B)에서 얻은 편평한 구조물은 350℃까지, 바람직하기로는 280℃까지, 특히 바람직하기로는 200℃ 내지 250℃ 범위의 온도로 가열한다. 단계 C)에서 사용하기 위한 불활성 기체는 당업자에게 공지된 것이다. 이들로는 특히 질소 뿐만 아니라, 네온, 아르곤, 헬륨과 같은 희가스(noble gases)가 포함된다.

[0134] 상기 방법의 일 변형예에서, 올리고머 및/또는 고분자의 생성은 단계 A)의 혼합물을 350℃까지, 바람직하기로는 280℃까지의 온도로 가열함으로써 이미 이루어질 수 있다. 선택된 온도와 기간에 따라, 이후에 단계 C)의 가열은 부분적으로 또는 완전히 생략하는 것이 가능하다. 이러한 변형은 또한 본 발명의 목적이다.

[0135] 단계 D)에서 막의 처리는 0℃ 이상 150℃ 이하, 바람직하기로는 10℃ 내지 120℃, 특히 실온(20℃) 내지 90℃의 온도에서, 수분 또는 물 및/또는 수증기 및/또는 85%까지 인산을 함유한 수용액의 존재하에 수행된다. 상기 처리는 바람직하기로는 정상 기압에서 수행되나, 가압하에서도 수행될 수 있다. 중요한 점은 상기 처리가 충분한 수분 존재하에 수행되어 그 결과로 존재하는 폴리인산이, 저분자량의 폴리인산 및/또는 인산을 생성하면서 부분

가수분해(partial hydrolysis)를 함으로써 막이 고형화되도록 하는 것이다.

[0136] 가수분해 액체는 용액일 수 있으며, 상기 액체는 또한 현탁된 및/또는 분산된 성분들을 함유할 수 있다. 가수분해 액체의 점도는 광범위할 수 있으며, 용매를 첨가하거나 온도를 증가시킴으로써 점도를 조절하는 것이 가능하다. 동적점도는 바람직하기로는 0.1 내지 10,000 mPa<sup>\*</sup>S, 특히 0.2 내지 2000 mPa<sup>\*</sup>S 범위이며, 여기서 이들 값은 예를 들어 DIN 53015에 따라 측정할 수 있다.

[0137] 단계 D)에 따른 처리는 어떠한 공지의 방법으로 수행할 수 있다. 단계 C)에서 얻은 막은 예를 들어, 액체 배스 내에 침지할 수 있다. 또한, 가수분해 액체는 막 위로 분무할 수 있다. 또한, 가수분해 액체는 막 위로 쏟아 부어질 수 있다. 후자의 방법은 가수분해 액체 중 산의 농도가 가수분해 도중 일정하게 유지되는 장점을 가진다. 그러나, 첫 번째 방법이 가격면에서 종종 더 싸다.

[0138] 인 및/또는 황의 옥소산은 특히 포스핀산, 포스폰산, 인산, 하이포디포스폰산, 하이포디인산, 올리고인산, 아황산, 디아황산 및/또는 황산을 포함한다. 이들 산은 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

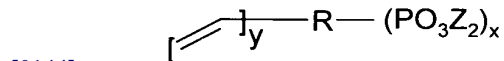
[0139] 또한, 인 및/또는 황의 옥소산은 자유라디칼 중합에 의해 처리할 수 있는 단량체를 포함하며 또한 포스폰산 및/또는 황산기를 포함한다.

[0140] 포스폰산기를 포함하는 단량체는 당업계에 공지된 것이다. 이들은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합과 적어도 하나의 포스폰산기를 가지는 화합물이다. 바람직하게, 탄소-탄소 이중 결합을 형성하는 두 개의 탄소 원자는 상기 이중결합의 최소한의 입체장애를 유도하는 기(groups)에 적어도 두 개, 바람직하기로는 3개의 결합을 가진다. 이러한 기(groups)로는 그 중에서도 특히 수소 원자 및 할로젠 원자, 특히 플루오르 원자를 포함한다. 본 발명의 범위 내에서, 포스폰산기를 포함하는 고분자는, 포스폰산기를 포함하는 단량체를 단독으로, 또는 다른 단량체 및/또는 가교제와 함께 중합시킴으로써 얻어지는 중합 산물로부터 생성된다.

[0141] 포스폰산기를 포함하는 단량체는 한 개, 두 개, 세 개 또는 그 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함할 수 있다. 또한, 포스폰산기를 포함하는 단량체는 한 개, 두 개, 세 개 또는 그 이상의 포스폰산기를 포함할 수 있다.

[0142] 일반적으로, 포스폰산기를 포함하는 단량체는 2 내지 20개, 바람직하기로는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 포함한다.

[0143] 포스폰산기를 포함하는 단량체는 바람직하기로는 하기 식의 화합물:



[0145] 상기 식에서,

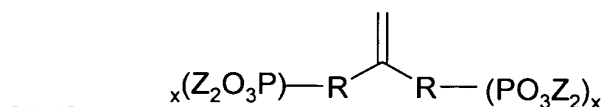
[0146] R은 결합, 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌옥시기와 같은 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌옥시기, 또는 2가 공유결합의 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼 자체는 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있으며,

[0147] Z는 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

[0148] x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이고,

[0149] y는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다;

[0150] 및/또는 하기 식의 화합물:



[0152] 상기 식에서,

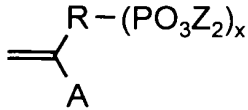
[0153] R은 결합, 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌옥시기와 같은 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌옥시기, 또는 2가 공유결합의 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼 자체는 할로젠, -OH,

COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0154] Z는 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

[0155] x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다;

[0156] 및/또는 하기 식의 화합물이다:



[0157]

[0158] 상기 식에서,

[0159] A는 식 COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> 및/또는 R<sup>2</sup>의 기이고,

[0160] R<sup>2</sup>는 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0161] R은 결합, 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌옥시기와 같은 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌옥시기, 또는 2가 공유결합의 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0162] Z는 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬렌기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

[0163] x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다.

[0164] 포스폰산기를 포함하는 바람직한 단량체는 그 중에서도 특히 에텐포스폰산, 프로펜포스폰산, 부텐포스폰산과 같은 포스폰산기를 함유하는 알켄; 예를 들어 2-포스포노메틸아크릴산, 2-포스포노메틸메타크릴산, 2-포스포노메틸아크릴아마이드 및 2-포스포노메틸메타크릴아마이드와 같은 포스폰산기를 함유하는 아크릴산 화합물 및/또는 메타크릴산 화합물을 포함한다.

[0165] 예를 들어, 알드리치(Aldrich) 또는 클라리안트 게엠베하(Clariant GmbH) 사로부터 입수할 수 있는 것과 같은, 상업적으로 입수 가능한 비닐포스폰산(에텐포스폰산)이 특히 바람직하게 사용된다. 바람직한 비닐포스폰산은 70% 이상, 특히 90% 이상, 특히 바람직하기로는 97% 이상의 순도를 가진다.

[0166] 또한, 포스폰산기를 포함하는 단량체는 이후에 산(acid)으로 전환될 수 있는 유도체의 형태로 사용될 수도 있으며, 여기서 상기 산으로의 전환은 중합되는 상태(polymerised state)에서도 수행할 수 있다. 이들 유도체에는 특히 포스폰산기를 포함하는 단량체의 염, 에스테르, 아마이드 및 할라이드가 포함된다.

[0167] 또한, 포스폰산기를 포함하는 단량체는 가수분해 후 막 상으로 및 막 내로 도입할 수도 있다. 이는 종래 기술로부터 알려진 공지의 수단(예를 들어, 분무, 침지 등)에 의하여 수행될 수 있다.

[0168] 본 발명의 하나의 특별한 양태에 따르면, 자유 라디칼 중합에 의해 처리할 수 있는 단량체, 예를 들어 포스폰산기를 포함하는 단량체의 중량에 대한 인산, 폴리인산 및 폴리인산의 가수분해 산물의 총중량의 비율은 바람직하기로는 1:2보다 크거나 또는 동일, 특히 1:1보다 크거나 또는 동일, 특히 바람직하기로는 2:1보다 크거나 또는 동일하다.

[0169] 바람직하기로는, 자유 라디칼 중합에 의해 처리할 수 있는 단량체의 중량에 대한 인산, 폴리인산 및 폴리인산의 가수분해 산물의 총중량의 비율은 1000:1 내지 3:1, 특히 100:1 내지 5:1, 특히 바람직하기로는 50:1 내지 10:1의 범위이다.

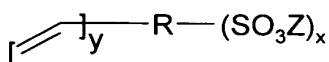
[0170] 이러한 비율은 종래 방법으로 쉽게 결정할 수 있으며, 많은 경우에, 인산, 폴리인산 및 이의 가수분해 산물을 막으로부터 세척해낼 수 있다. 이를 통해, 폴리인산 및 이의 가수분해 산물의 중량은 인산으로 완전 가수분해 후 얻어질 수 있다. 일반적으로, 이는 자유 라디칼 중합에 의해 처리될 수 있는 단량체에도 또한 적용된다.

[0171] 설폰산기를 포함하는 단량체는 당업계에 알려져 있다. 이들은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합 및 적어도 하나의 설폰산기를 가지는 화합물이다. 바람직하기로는, 탄소-탄소 이중결합을 형성하는 두 개의 탄소 원자는, 상기 이중결합의 최소한의 입체장애를 유도하는 기(groups)에 적어도 두 개, 바람직하기로는 3 개의 결합을 가진다. 이러한 기(groups)로는 그 중에서도 특히 수소 원자 및 할로젠 원자, 특히 플루오르 원자가 포함된다. 본 발명의 범위 내에서, 설폰산기를 포함하는 고분자는, 설폰산기를 포함하는 단량체를 단독으로, 또는 추가의 단량체 및/또는 가교제와 함께 중합시킴으로써 얻어지는 중합 산물로부터 생성된다.

[0172] 설폰산기를 포함하는 단량체는 한 개, 두 개, 세 개 또는 그 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함할 수 있다. 또한, 설폰산기를 포함하는 단량체는 한 개, 두 개, 세 개 또는 그 이상의 설폰산기를 포함할 수 있다.

[0173] 일반적으로, 설폰산기를 포함하는 단량체는 2 내지 20개, 바람직하기로는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 포함한다.

[0174] 설폰산기를 포함하는 단량체는 바람직하기로는 하기 식의 화합물:



[0175]

[0176] 상기 식에서,

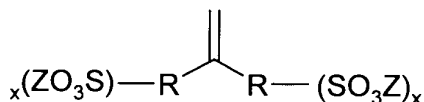
[0177] R은 결합, 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌옥시기와 같은 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌옥시기, 또는 2가 공유결합의 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0178] Z는 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

[0179] x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이고,

[0180] y는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다;

[0181] 및/또는 하기 식의 화합물:



[0182]

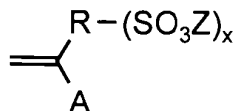
[0183] 상기 식에서,

[0184] R은 결합, 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌옥시기와 같은 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌옥시기, 또는 2가 공유결합의 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0185] Z는 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

[0186] x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다;

[0187] 및/또는 하기 식의 화합물이다:



[0188]

[0189] 상기 식에서,

[0190] A는 식 COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> 및/또는 R<sup>2</sup>의 기이고,

[0191] R<sup>2</sup>는 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서



상술한 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0192] R은 결합, 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌기, 예를 들어 에틸렌옥시기와 같은 2가 공유결합의 C1-C15 알킬렌옥시기, 또는 2가 공유결합의 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub>로 치환될 수 있고,

[0193] Z는 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, 에틸렌옥시기 또는 C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 여기서 상술한 라디칼은 할로젠, -OH, -CN으로 치환될 수 있고,

[0194] x는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다.

[0195] 설포산기를 포함하는 바람직한 단량체는 그 중에서도 특히 에텐설포산, 프로펜설포산, 부텐설포산과 같은 설포산기를 함유하는 알켄; 예를 들어 2-설포노메틸아크릴산, 2-설포노메틸메타크릴산, 2-설포노메틸아크릴아마이드 및 2-설포노메틸메타크릴아마이드와 같은 설포산기를 함유하는 아크릴산 화합물 및/또는 메타크릴산 화합물을 포함한다.

[0196] 예를 들어 알드리치(Aldrich) 또는 클라리안트 게엠베하(Clariant GmbH) 사로부터 입수할 수 있는 것과 같은, 상업적으로 입수 가능한 비닐설포산(에텐설포산)이 특히 바람직하게 사용된다. 바람직한 비닐설포산은 70% 이상, 특히 90% 이상, 특히 바람직하기로는 97% 이상의 순도를 가진다.

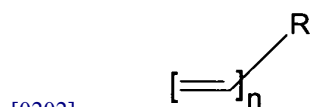
[0197] 또한, 설포산기를 포함하는 단량체는 이후에 산(acid)으로 전환될 수 있는 유도체의 형태로도 사용될 수 있으며, 상기 산으로의 전환은 중합되는 상태(polymerised state)에서도 수행될 수 있다. 이러한 유도체에는 특히 설포산기를 포함하는 단량체의 염, 에스테르, 아마이드 및 할라이드가 포함된다.

[0198] 또한, 설포산기를 포함하는 단량체는 가수분해 후 막 상으로 및 막 내로 도입될 수도 있다. 이는 종래 기술로부터 알려진 공지의 수단(예를 들어, 분무, 침지 등)에 의하여 수행될 수 있다.

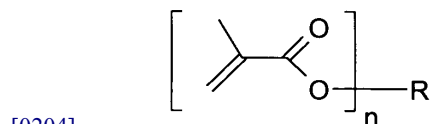
[0199] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 가교결합 가능한 단량체가 사용될 수 있다. 이러한 단량체는 가수분해 액체에 첨가될 수 있다. 또한 가교가능한 단량체는 가수분해 후 얻어진 막에 또한 적용될 수 있다.

[0200] 가교 가능한 단량체는 특별히 적어도 2개의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 화합물이다. 바람직한 단량체로는 디엔, 트리엔, 테트라엔, 디메틸아크릴레이트, 트리메틸아크릴레이트, 테트라메틸아크릴레이트, 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트, 테트라아크릴레이트가 있다.

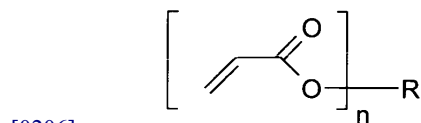
[0201] 특히 바람직한 단량체로는 하기 식의 디엔, 트리엔, 테트라엔:



[0203] 하기 식의 디메틸아크릴레이트, 트리메틸아크릴레이트, 테트라메틸아크릴레이트:



[0205] 하기 식의 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트, 테트라아크릴레이트를 들 수 있다:



[0207] 상기 식에서,

[0208] R은 C1-C15 알킬기, C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기, NR', -SO<sub>2</sub>, PR', Si(R')<sub>2</sub>이며, 여기서 상술한 라디칼은 치환될 수 있고,

- [0209] R'은 서로 독립적으로, 수소, C1-C15 알킬기, C1-C15 알콕시기, C5-C20 아릴 또는 헤테로아릴기이고,
- [0210] n은 적어도 2이다.
- [0211] 상기에서 언급된 라디칼 R의 치환기는 바람직하기로는 할로젠, 히드록실, 카르복시, 카르복실, 카르복실 에스테르, 나이트릴, 아민, 실릴, 실록산 라디칼이다.
- [0212] 특히 바람직한 가교제는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 디우레탄 디메타크릴레이트, 트리메틸프로판 트리메타크릴레이트, 에바크릴(ebacryl)과 같은 에폭시 아크릴레이트, N',N'-메틸렌비스아크릴아마이드, 카르비놀, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 디비닐벤젠 및/또는 비스페놀 A 디메틸아크릴레이트이다. 이러한 화합물은 예를 들면 펜실베니아의 사르토머 컴퍼니 엑스톤(Sartomer Company Exton) 사로부터 CN-120, CN104 및 CN-980이라는 상품명으로 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0213] 가교제는 선택적으로 사용되며, 이때 이러한 화합물은 전형적으로 막의 중량에 대하여 0.05 내지 30 중량%, 바람직하기로는 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하기로는 1 내지 10 중량%의 범위로 사용할 수 있다.
- [0214] 가교 단량체는 가수분해 후 막의 상부로 및 막 내로 도입할 수 있다. 이는 종래 기술로부터 알려진 공지의 수단(예를 들어, 분무, 침지 등)에 의하여 수행할 수 있다.
- [0215] 본 발명의 하나의 특별한 양태에 따르면, 포스포산기 및/또는 설포산기를 포함하는 단량체 또는 가교 단량체가 결합할 수 있으며, 여기서 상기 중합은 바람직하기로는 자유 라디칼 중합이다. 라디칼의 형성은 열로, 광화학적으로, 화학적으로 및/또는 전기화학적으로 이루어질 수 있다.
- [0216] 예를 들어, 라디칼을 형성할 수 있는 적어도 하나의 물질을 함유하는 개시 용액을 가수분해 액체에 첨가할 수 있다. 또한, 개시 용액은 가수분해 후 막에 적용할 수 있다. 이는 종래 기술로부터 알려져 있는 공지 수단(예를 들어 분무, 침지 등)에 의하여 수행할 수 있다.
- [0217] 적합한 라디칼 형성제는 그 중에서도 특히 아조 화합물, 퍼옥시 화합물, 퍼설파이트(persulphate) 화합물 또는 아조아미딘(azoamidines)이다. 비제한적인 예로는 디벤조일 퍼옥사이드, 디쿠멘 퍼옥사이드(dicumene peroxide), 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 비스(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트, 디포타슘 퍼설파이트, 암모늄 퍼옥시디설파이트, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나이트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(이소부티르산 아미딘)하이드로클로라이드, 벤조피나콜(benzopinacol), 디벤질 유도체, 메틸 에틸렌 케톤 퍼옥사이드, 1,1-아조비스시클로헥산카르보나이트릴, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 아세틸아세톤 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드(didecanoyl peroxide), tert-부틸퍼-2-에틸 헥사노에이트(tert-butylper-2-ethyl hexanoate), 케톤 퍼옥사이드, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 시클로헥산 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, tert-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시이소부티레이트, tert-부틸퍼옥시아세테이트, 디쿠멘 퍼옥사이드, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 쿠밀 하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide), tert-부틸 하이드로퍼옥사이드, 비스(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트가 있으며, 상기 라디칼 형성제는 예를 들어 ®Vazo V50 및 ®Vazo WS와 같은 ®Vazo의 상품명으로 두퐁(DuPont) 사로부터 입수 가능하다.
- [0218] 또한, 빛에 노출되었을 때 자유 라디칼을 형성하는 자유 라디칼 형성제가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 화합물로는 그 중에서도 특히 디에톡시아세토페논(DEAP, Upjon Corp), n-부틸 벤조인 에테르(®Trigonal-14, AKZO) 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(®Ilgacure 651) 및 1-벤조일시클로헥사놀(®Ilgacure 184), 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드(®Ilgacure 819) 및 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-페닐프로판-1-온(®Ilgacure 2959)이 있으며, 이들 각각은 시바 가이키 코포레이션(Ciba Geigy Corp.)으로부터 상업적으로 입수 가능하다.
- [0219] 전형적으로, 0.0001 내지 5 중량%, 특별히 0.01 내지 3 중량%(자유 라디칼 중합에 의해 처리할 수 있는 단량체의 중량을 기준으로; 각각 포스포산기 및/또는 설포산기를 포함하는 단량체 또는 가교 단량체)의 라디칼 형성제



를 첨가한다. 라디칼 형성제의 양은 원하는 중합도에 따라 변화할 수 있다.

- [0220] 중합 반응은 또한 각각 IR 또는 NIR(IR= 적외선, 즉 700 nm 이상의 파장을 가지는 광선; NIR=근적외선, 즉 약 700 내지 2000 nm 범위의 파장 및 약 0.6 내지 1.75 eV 범위의 에너지를 가지는 광선)의 작용으로 수행할 수 있다.
- [0221] 중합 반응은 또한 400 nm 미만의 파장을 가지는 UV 광선의 작용으로 수행할 수 있다. 이러한 중합 방법은 공지되어 있으며, 예를 들면 Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 5th edition, volume 1, pp. 492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M Jacobs, P. de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry - An Introduction, Academic Press, New York and M. K. Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22 (1982-1983) 409에 개시되어 있다.
- [0222] 중합 반응은 또한  $\beta$  선,  $\gamma$  선 및/또는 전자선에 노출시킴으로써 수행할 수도 있다. 본 발명의 특별한 구현예에 따르면, 막은 1 내지 300 kGy, 바람직하기로는 3 내지 200 kGy, 매우 특히 바람직하기로는 20 내지 100 kGy 범위의 방사선량(radiation dose)으로 조사한다.
- [0223] 포스폰산기 및/또는 설폰산기를 포함하는 단량체 또는 가교 단량체의 중합 반응은 각각 바람직하기로는 상온(20℃) 이상 및 200℃ 미만의 온도, 특히 40℃ 내지 150℃의 온도, 특히 바람직하기로는 50℃ 내지 120℃의 온도에서 수행한다. 중합 반응은 바람직하기로는 정상압력(normal pressure)에서 수행하지만, 가압하에서 수행할 수 있다. 중합 반응은 편평 구조의 고화를 유도하며, 여기서 상기 고화는 미소경도의 측정을 통해 관찰할 수 있다. 바람직하기로는, 중합 반응에 의해 야기되는 경도의 증가량은 단량체의 중합이 일어나지 않은 상응하는 가수분해 막의 경도를 기준으로 적어도 20%이다.
- [0224] 본 발명의 하나의 특별한 양태에 따르면, 포스폰산기를 포함하는 단량체 및/또는 설폰산기를 포함하는 단량체를 중합시킴으로써 얻어질 수 있는 고분자 내에서, 포스폰산기 및/또는 설폰산기의 몰수에 대한, 인산, 폴리인산 및 폴리인산의 가수분해 산물의 총 몰수의 몰 비는, 바람직하기로는 1:2보다 크거나 또는 동일하고, 특히 1:1보다 크거나 또는 동일하며, 특별히 바람직하기로는 2:1보다 크거나 또는 동일하다.
- [0225] 바람직하기로는, 포스폰산기를 포함하는 단량체 및/또는 설폰산기를 포함하는 단량체를 중합시킴으로써 얻어질 수 있는 고분자 내에서, 포스폰산기 및/또는 설폰산기의 몰수에 대한, 인산, 폴리인산 및 폴리인산의 가수분해 산물의 총 몰수의 몰 비는, 1000:1 내지 3:1, 특히 100:1 내지 5:1, 및 특히 바람직하기로는 50:1 내지 10:1의 범위이다.
- [0226] 상기 몰비는 통상적인 방법에 의하여 측정할 수 있다. 이 때문에, 특히 분광학적 방법, 예를 들어 NMR 분광법을 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 포스폰산기는 의례적인 산화수(oxidation stage) 3으로 존재하고, 각각 인산, 폴리인산 또는 이의 가수분해 산물에서의 인(phosphorus)은 산화수 5로 존재한다는 점을 고려해야만 한다.
- [0227] 원하는 중합도에 따라서, 중합 반응 후 얻어진 편평한 구조물은 자기-지지되는 막이다. 바람직하기로는, 중합도는 적어도 2, 특히 적어도 5, 특히 바람직하기로는 적어도 30의 반복 단위, 특히 적어도 50의 반복 단위, 매우 특히 바람직하기로는 적어도 100의 반복 단위이다. 이러한 중합도는 GPC 법에 의해 측정될 수 있는, 수평균분자량  $M_n$ 으로부터 측정한다. 분해되지 않고 막 내에 함유되어 있는 포스폰산기를 포함하는 고분자가 분리되는 문제로 인하여, 이 값은 고분자의 첨가 없이 포스폰산기를 포함하는 단량체를 중합함으로써 얻어지는 시료에 의하여 측정된다. 이와 관련하여, 포스폰산기를 포함하는 단량체 및 라디칼 개시제의 중량 비율은 막의 제조 비율과 비교해 볼 때 일정하게 유지된다. 비교 중합 반응에서 달성된 전환율은, 사용된 포스폰산기를 포함하는 단량체를 기준으로 바람직하기로는 20%보다 크거나 또는 동일하고, 특히 40%보다 크거나 또는 동일하며, 특히 바람직하기로는 75%보다 크거나 또는 동일하다.
- [0228] 가수분해 액체는 물을 포함하며, 여기서 상기 물의 농도는 일반적으로 특별히 임계적이지 않다. 본 발명의 하나의 특별한 양태에 따르면, 가수분해 액체는 5 내지 80 중량%, 바람직하기로는 8 내지 70 중량%, 특히 바람직하기로는 10 내지 50 중량%의 물을 포함한다. 옥소산 내에 의례적으로 포함되어 있는 물의 양은 가수분해 액체의 물 함량에서 고려하지 않는다.
- [0229] 상술한 산 중에서, 인산 및/또는 황산이 특히 바람직하며, 이들 산은 특히 5 내지 70 중량%, 바람직하기로는 10 내지 60 중량%, 및 특히 바람직하기로는 15 내지 50 중량%의 물을 포함한다.
- [0230] 단계 D)에서 폴리인산의 부분가수분해는 졸-겔 변환으로 인한 막의 고형화를 유도한다. 이는 또한 층 두께가 15

내지 3000  $\mu\text{m}$ , 바람직하기로는 20 내지 2000  $\mu\text{m}$ , 특히 20 내지 1500  $\mu\text{m}$ 로 감소하는 것과 관련되며; 막은 자기 지지된다.

- [0231] 단계 B)에 따른 폴리인산 층 내에 존재하는 분자내 및 분자간 구조[상호침투성 망상구조, IPN])는 단계 C)의 배열된(ordered) 막 형성을 유도하는데 이는 형성된 막의 특징적인 특성 때문이다.
- [0232] 단계 D)에 따른 처리 온도의 상한은 전형적으로 150°C이다. 예를 들어 과열된 증기로부터의, 극히 짧은 수분의 작용으로, 이러한 증기는 150°C 이상 뜨거울 수 있다. 처리 시간은 온도 상한에 중요한 인자이다.
- [0233] 부분가수분해(단계 D)는, 또한 상기 가수분해가 정해진 수분 작용으로 특별히 제어될 수 있는 환경 챔버(climatic chambers) 내에서 수행할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 수분은 그와 접하고 있는 주변 환경, 예를 들어 대기, 질소, 이산화탄소 또는 다른 적합한 가스와 같은 기체 또는 수증기의 온도 및 포화도를 통해 구체적으로 설정할 수 있다. 처리 시간은 상기에서 선택된 파라미터들에 따라 달라진다.
- [0234] 또한, 처리 시간은 막의 두께에 따라 달라진다.
- [0235] 전형적으로, 처리 시간은 예를 들어 과열된 증기의 작용으로는 수초 내지 수분, 예를 들어 실온 및 낮은 상대습도의 대기 하에서는 수일(whole days)까지이다. 바람직하기로는, 처리 시간은 10 초 내지 300 시간, 특히 1 분 내지 200 시간이다.
- [0236] 부분가수분해가 40-80%의 상대습도를 가지는 대기하의 실온(20°C)에서 수행되는 경우, 처리 시간은 1 내지 200 시간이다.
- [0237] 단계 D)에 따라 얻어진 막은 자기지지 되도록 즉, 어떠한 손상도 없이 지지체로부터 분리된 다음, 필요에 따라 추가로 직접 처리할 수 있는 방식으로 형성할 수 있다.
- [0238] 인산의 농도와 이에 따른 고분자 막의 전도성은 가수분해 정도 즉, 처리 시간, 온도 및 대기 습도에 의해 설정할 수 있다. 인산의 농도는 고분자 반복 단위의 몰 당 산의 몰수로서 주어진다. 특별히 높은 인산 농도를 가진 막은 단계 A) 내지 D)를 포함하는 방법으로 제조할 수 있다. 10 내지 50의 농도(예를 들어 폴리벤지미다졸과 같은 일반식 (I)의 반복 단위를 기준으로 인산의 몰수), 특히 12 내지 40의 농도가 바람직하다. 상업적으로 입수 가능한 오르쏘인산으로 폴리아졸을 도핑함으로써 이러한 높은 도핑 정도(농도)를 얻는 것은 매우 어렵게 가능하거나 달성될 수 없다.
- [0239] 본 발명에 따른 방법의 변형예에서, 도핑된 폴리아졸 필름의 제조는 또한 하기 단계 1) 내지 5)를 포함하는 방법에 의하여 수행할 수 있다:
- [0240] 1) 하나 이상의 방향족 테트라아미노 화합물을, 카르복실산 단량체 당 적어도 두 개의 산기를 포함하는 하나 이상의 방향족 카르복실산 또는 이의 에스테르, 또는 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로방향족 디아미노카르복실산과 350°C까지, 바람직하기로는 300°C까지의 온도로 용융시켜 반응시키는 단계;
- [0241] 2) 폴리인산에 상기 단계 1)에 따라 얻은 고형 전중합체를 용해시키는 단계;
- [0242] 3) 상기 단계 2)에 따라 얻을 수 있는 용액을 불활성 기체 하에서 300°C까지, 바람직하기로는 280°C까지의 온도로 가열하여 용해된 폴리아졸 고분자를 형성시키는 단계;
- [0243] 4) 지지체 상에 단계 3)에 따른 폴리아졸 고분자의 용액을 이용하여 막을 형성시키는 단계; 및
- [0244] 5) 단계 4)에서 형성된 막을 자기 지지될 때까지 처리하는 단계.
- [0245] 상기 1) 내지 5)에서 기술된 방법의 단계들은 이전에 단계 A) 내지 D)에서 상세히 설명된 바와 같고, 특별히 바람직한 양태와 관련하여 이를 참조한다.
- [0246] 막, 특히 폴리아졸-기반의 막은 대기의 산소 존재하에 열의 작용으로 표면에서 추가로 가교될 수 있다. 막 표면의 이러한 경화는 막의 특성을 더욱 향상시킨다. 이 때문에 막은 적어도 150°C, 바람직하기로는 적어도 200°C, 및 특히 바람직하기로는 적어도 250°C의 온도로 가열할 수 있다. 상기 방법의 이러한 단계에서, 산소 농도는 일반적으로 5 내지 50부피%, 바람직하기로는 10 내지 40부피%의 범위이나, 이에 제한되어서는 않된다.
- [0247] 가교는 또한 각각 IR 또는 NIR(IR=적외선, 즉 700 nm 이상의 파장을 가진 빛; NIR=근적외선, 즉 약 700 내지 2000 nm 범위의 파장을 가지고 약 0.6 내지 1.75 eV 범위의 에너지를 가진 빛)의 작용으로 수행할 수도 있다. 또 다른 방법은  $\beta$ -선 조사이다. 이와 관련하여, 방사선량은 5 내지 200 kGy이다.

- [0248] 원하는 가교도에 따라서, 가교 반응 시간은 광범위할 수 있다. 일반적으로, 이러한 반응 시간은 1 초 내지 10 시간, 바람직하기로는 1 분 내지 1 시간의 범위이나, 이에 제한되어서는 않된다.
- [0249] 특히 바람직한 고분자 막은 고성능을 나타낸다. 이는 특별히 향상된 양성자 전도성 때문이다. 이는 120℃의 온도에서 적어도 1 mS/cm, 바람직하기로는 적어도 2 mS/cm, 특히 적어도 5 mS/cm이다. 이때, 이들 값은 수분 없이 얻어진다.
- [0250] 비전도율(specific conductivity)은 정전위 모드에서 4-극 배열의 임피던스 분광법에 의해 백금 전극(와이어, 직경 0.25 mm)을 이용하여 측정된다. 집전 (current-collecting) 전극 사이의 거리는 2 cm이다. 얻어진 스펙트럼은, 용저항 및 커패시터의 병렬 배열로 이루어진 단순 모델을 이용하여 측정한다. 인산으로 도핑된 막 샘플(sample)의 횡단면을 샘플 장착 직전에 측정한다. 온도 의존성을 측정하기 위해, 측정 전지를 오븐에서 목적하는 온도에 이르게 한 후, 샘플의 바로 근처에 배열된 Pt-100 열전대(thermocouple)를 이용하여 온도를 조절한다. 일단 온도에 도달하면, 측정을 개시하기 전에 샘플을 상기 온도에서 10 분간 유지한다.
- [0251] 기체확산층
- [0252] 본 발명에 따른 막 전극 접합체는 고분자 전해질 막에 의해 분리되는 두 개의 기체확산층을 갖는다. 편평하고, 전기적으로 전도성이 있고 산-저항성 구조물이 보통 이를 위해 사용된다. 이들로는 예를 들어 흑연 섬유지(graphite-fibre paper), 탄소 섬유지, 흑연포 및/또는 카본 블랙의 첨가로 인해 전도성을 가지도록 만들어진 종이 포함된다. 이러한 층을 통해, 기체 및/또는 액체 흐름(flows)의 미세한 분포가 이루어진다. 적합한 재료는 당업계에 일반적으로 공지되어 있다.
- [0253] 일반적으로, 이러한 층은 80  $\mu\text{m}$  내지 2000  $\mu\text{m}$ , 바람직하기로는 100  $\mu\text{m}$  내지 1000  $\mu\text{m}$ , 및 특히 바람직하기로는 150  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 의 범위의 두께를 가진다.
- [0254] 특별한 구현예에 따르면, 적어도 하나의 기체확산층이 압축성의 재료로 이루어질 수 있다. 본 발명의 범위에 있어서, 압축성 재료는 기체확산층이 그의 고유 성질을 상실하지 않고 원래 두께의 절반, 특히 삼분의 일까지 압축될 수 있는 특성을 나타낸다.
- [0255] 이러한 특성은 일반적으로 카본 블랙의 첨가에 의해 전도성을 가지도록 만들어진 흑연포 및/또는 흑연지로 제조된 기체확산층에서 나타난다. 기체확산층은 또한 추가의 첨가제를 첨가하여 이들의 소수성 및 물질이동특성을 최적화한다. 이와 관련하여, 기체확산층은 플루오로화된 또는 부분적으로 플루오로화된 재료, 예를 들어 PTFE를 구비한다.
- [0256] 촉매층
- [0257] 촉매층 또는 촉매층들은 촉매적으로 활성이 있는 물질을 포함한다. 이들로는 그 중에서도 특히 백금족의 귀금속, 즉 Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru은 물론, Au 및 Ag 등의 귀금속도 포함된다. 더욱이, 상기에서 언급한 금속의 합금도 사용될 수 있다. 추가로, 적어도 하나의 촉매층은 예를 들면 Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga, V 등과 같은 비귀금속과 상기 백금족 원소와의 합금을 포함할 수 있다. 또한, 상기에서 언급한 귀금속 및/또는 비귀금속의 산화물도 사용될 수 있다.
- [0258] 상기에서 언급한 물질을 포함하는, 촉매적으로 활성인 입자가 소위 블랙 귀금속, 특히 백금 및/또는 백금 합금의 금속 분말로서 사용될 수 있다. 이러한 입자는 일반적으로 5 nm 내지 200 nm, 바람직하기로는 7 nm 내지 100 nm 범위의 크기를 가진다. 소위 나노입자도 또한 사용된다.
- [0259] 또한, 상기 금속은 또한 지지체 재료에 사용될 수도 있다. 바람직하기로는, 이 지지체는 특히 카본 블랙, 흑연 또는 그래파이트화된 카본 블랙의 형태로 사용될 수 있는 카본을 포함한다. 또한, 예를 들면  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ 와 같은 전기전도성 금속 산화물, 또는 예를 들면  $\text{FePO}_x$ ,  $\text{NbPO}_x$ ,  $\text{Zr}_y(\text{PO}_x)_z$ 와 같은 인산염이 지지체 재료로서 사용될 수 있다. 이와 관련하여, x, y 및 z의 표시는, 전이금속이 다른 산화상태에 있을 수 있다고 알려진 범위 내에서의 각 화합물이 가지는 산소 또는 금속 함량을 나타낸다.
- [0260] 금속과 지지체 결합의 전체 중량을 기준으로, 지지체 상의 이러한 금속 입자의 함량은, 일반적으로 1 내지 80 중량%, 바람직하기로는 5 내지 60 중량%, 더욱 바람직하기로는 10 내지 50 중량%의 범위에 있으나; 이에 제한되

어서는 않된다. 지지체의 입자 크기, 특히 카본 입자의 크기는 바람직하기로는 20 내지 1000 nm, 더욱 바람직하기로는 30 내지 100 nm의 범위이다. 그 위에 존재하는 금속 입자의 크기는 바람직하기로는 1 내지 20 nm, 더욱 바람직하기로는 1 내지 10 nm, 가장 바람직하기로는 2 내지 6 nm의 범위이다.

[0261] 다른 입자의 크기는 평균값을 나타내며, 투과전자현미경(transmission electron microscopy) 또는 X-선 분말 회절분석기(X-ray powder diffractometry)를 통해 측정할 수 있다.

[0262] 상기에서 언급한 촉매 활성 입자는 일반적으로 상업적으로 입수할 수 있다.

[0263] 이전의 상업적으로 입수가 가능한 촉매 또는 촉매 입자 이외에, 백금-함유 합금, 특히 각각 Pt, Co 및 Cu 또는 Pt, Ni 및 Cu로 제조된 촉매 나노 입자가 또한 사용될 수 있으며, 외부 쉘(outer shell)의 상기 입자가 코어보다 더 높은 Pt 함량을 가진다. 이러한 입자는 P. Strasser 등에 의해 Angewandte Chemie 2007에 개시되어 있다.

[0264] 또한, 촉매 활성층은 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다. 이들로는 그 중에서도 특히 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 플루오로고분자, 양성자-전도성 이오노머 및 계면활성 물질이 포함된다.

[0265] 본 발명의 특별한 구현예에 따르면, 적어도 하나의 귀금속 및 선택적으로 하나 이상의 지지체 재료를 포함하는 촉매 물질에 대한 플루오로고분자의 중량비는 0.1 이상이고, 이러한 비율은 바람직하기로는 0.2 내지 0.6의 범위 내이다.

[0266] 본 발명의 특별한 구현예에 따르면, 촉매층은 1 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 바람직하기로는 5 내지 500  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하기로는 10 내지 300  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는다. 이 값은 주사전자현미경(SEM)으로 얻어질 수 있는 사진으로부터 층 두께를 측정하여 평균값으로써 측정될 수 있는 평균값을 나타낸다.

[0267] 본 발명의 특별한 구현예에 따르면, 촉매층의 귀금속의 함량은 0.1 내지 10.0 mg/cm<sup>2</sup>, 바람직하기로는 0.3 내지 6.0 mg/cm<sup>2</sup>, 더욱 바람직하기로는 0.3 내지 3.0 mg/cm<sup>2</sup>이다. 이러한 값은 편평한 샘플의 원소분석에 의해 측정할 수 있다.

[0268] 촉매층은 일반적으로 자립하기 보다는 기체확산층 및/또는 막에 도포된다. 이와 관련하여, 촉매층 일부는 예를 들어 기체확산층 및/또는 막으로 확산되어져 전이층(transition layers)을 형성할 수 있다. 이는 또한 기체확산층의 일부로 간주되는 촉매층을 생기게 한다. 촉매층의 두께는 예를 들어 기체확산층이나 막과 같은 촉매층이 적용되는 층의 두께를 측정함으로써, 예를 들어 기체확산층과 촉매층의 합과 같은 촉매층과 상응하는 층의 합을 제공하는 측정에 의한다. 촉매층은 바람직하기로는 구배적 특징, 즉 소수성 물질의 함량이 이에 반하는 거동을 나타내는 동안, 귀금속의 함량이 막의 방향으로 증가하는 특징을 가진다.

[0269] 막 전극 접합체에 관한 추가적인 정보는 기술 문헌, 특히 특허출원 WO 01/18894 A2, DE 195 09 748, DE 195 09 749, WO 00/26982, WO 92/15121 및 DE 197 57 492에 개시되어 있다. 막 전극 접합체의 구조와 제조방법은 물론 선택되는 전극, 기체확산층 및 촉매에 관한 상기에서 언급된 참조문헌에 포함된 개시 내용은 또한 본 발명의 일부로 포함된다.

[0270] 가스켓

[0271] 보다 나은 취급 특성을 제공하고, 기체확산층/전극과, 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 매트릭스 사이의 누출을 막기 위하여, 가스켓이 사용될 수 있다.

[0272] 이러한 가스켓은 바람직하기로는 예를 들어 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-헥사플루오로프로필렌)FEP, 폴리비닐리덴플루오라이드 PVDF, 퍼플루오로알콕시 고분자 PFA, 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-퍼플루오로(메틸비닐에테르)) MFA와 같은, 플루오로고분자류에 속하는 용융가능한 고분자로부터 형성된다.

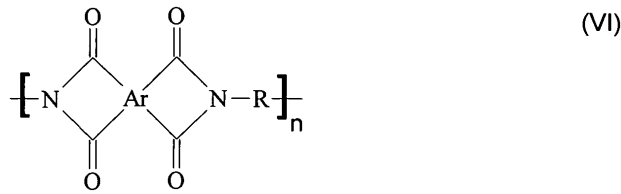
[0273] 또한, 가스켓 재료는 또한 폴리페닐렌, 페놀 수지, 페녹시 수지, 폴리설파이드 에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르설폰, 폴리이민, 폴리에테르이민, 폴리아졸, 폴리벤지미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤즈옥사디아졸, 폴리벤조트리아졸, 폴리포스파젠, 폴리에테르 케톤, 폴리케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리페닐렌 아마이드, 폴리페닐렌 옥사이드 및 이들 고분자의 두 개 이상의 혼합물로 제조될 수 있다.

[0274] 상기에서 언급한 재료 이외에, 폴리이미드 기반의 가스켓 재료가 또한 사용될 수 있다. 폴리이미드 기초의 고분자류는 또한, 이미드기 이외에, 골격의 성분으로서 아마이드기(폴리아미드이미드), 에스테르기(폴리에스테르이미



드) 및 에테르기(폴리에테리미드)를 함유하는 고분자를 포함한다.

[0275] 바람직한 폴리이미드는 하기 일반식 (VI)의 반복 단위를 갖는다:



[0276]

[0277] 상기 식에서, 라디칼 Ar은 상기에서 설명한 의미를 가지고, 라디칼 R은 1 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기 또는 2가 공유결합의 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타낸다.

[0278] 바람직하기로는, 라디칼 R은 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐 에테르, 디페닐 케톤, 디페닐메탄, 디페닐디메틸메탄, 비스페논, 디페닐설펜, 퀴놀린, 피리딘, 바이피리딘, 안트라센, 티아디아졸 및 페난트렌으로부터 유래된 2가 공유결합의 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고, 이는 선택적으로 또한 치환될 수 있다. n 표시는 반복 단위가 고분자의 일부를 나타내는 것임을 암시한다.

[0279] 이러한 고분자는 듀폰 사의 상품명 <sup>®</sup>카프톤(<sup>®</sup>Kapton), <sup>®</sup>베스펠(<sup>®</sup>Vespel), <sup>®</sup>토레이(<sup>®</sup>Toray) 및 <sup>®</sup>피라린(<sup>®</sup>Pyralin) 뿐만 아니라 지이 플라스틱 사의 <sup>®</sup>울템(<sup>®</sup>Ultem) 및 우베 인더스트리스 사의 <sup>®</sup>우피렉스(<sup>®</sup>Upilex)로 상업적으로 입수 가능하다.

[0280] 가스켓의 두께는 바람직하기로는 5 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 특히 10  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하기로는 25  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0281] 가스켓은 또한 수 개의 층으로 제작할 수 있다. 이러한 구현예에서, 다른 층들은 충분한 연결이 가능하도록 잘 맞는 적합한 고분자, 특히 플루오로고분자를 사용하여 서로 연결된다. 적합한 플루오로고분자는 당업계에 공지된 것이다. 이들로는, 그중에서도 특히, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-헥사플루오로프로필렌(FEP))이 포함된다. 상기에서 기술한 가스켓 층 상에 존재하는 플루오로고분자로 제조된 층은 일반적으로 적어도 0.5  $\mu\text{m}$ , 특히 적어도 2.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 이러한 층은 고분자 전해질 막과 폴리이미드 층의 사이에 제공될 수 있다. 더욱이, 상기 층은 또한 고분자 전해질 막으로부터 떨어져 면하는 면에 적용될 수 있다. 또한, 폴리이미드 층의 두 표면은 플루오로고분자로 제조된 층을 가질 수 있다. 이를 통하여, MEAs의 장기간의 안정성을 향상시키는 것이 가능하다.

[0282] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 플루오로고분자를 가지는 폴리이미드 필름은 듀폰 사로부터 상품명 <sup>®</sup>카프톤 에프엔(<sup>®</sup>Kapton FN)으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0283] 상기에서 기술한 가스켓 및 가스켓 재료는 또한 기체확산층과 복극식 판 사이에 도입되어서 적어도 하나의 가스켓 프레임이 전기 전도성의 격리판이나 복극식 판과 인접하게 될 수 있다.

[0284] 복극식 판

[0285] 복극식 판(bipolar plate) 또는 격리판도 전형적으로 반응 유체의 분배를 가능하게 하기 위하여 기체확산층과 면한 면 상에 흐름장 채널을 가진다. 격리판 또는 복극식 판은 일반적으로 흑연 또는 전도성의 열안정성 플라스틱으로 제조된다. 또한, 탄소 복합체, 전도성 세라믹 또는 금속성 재료가 일반적으로 사용된다. 이러한 목록은 단지 예를 보여주는 것이고 이로 제한되는 것은 아니다.

[0286] 복극식 판의 두께는 바람직하기로는 0.2 내지 10 mm의 범위, 특히 0.2 내지 5 mm의 범위, 특히 바람직하기로는 0.2 내지 3 mm의 범위이다. 복극식 판의 고유저항은 전형적으로 1000  $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$  보다 더 낮다.

[0287] 본 발명에 따른 막 전극 접합체의 제조는 당업자에게 명백한 것이다. 일반적으로, 막 전극 접합체의 다른 구성 요소는 압력과 온도에 의하여 서로 겹쳐지고 연결된다. 일반적으로, 라미네이션은 10 내지 300  $^{\circ}\text{C}$ , 특히 20 내지 200  $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서, 1 내지 1000 bar, 특히 3 내지 300 bar 범위의 압력으로 수행된다. 이와 관련하여, 일반적으로 내부 영역에서 막에 손상이 가는 것을 방지하는 대비책이 필요하다. 이를 위하여, shim, 즉 스페이서가 예를 들어 사용될 수 있다.

- [0288] 본 발명의 특별한 양태에 따르면, MEAs의 제조는 이와 관련하여 바람직하기로는 연속적으로 수행할 수 있다.
- [0289] 냉각 후에, 완성된 막 전극 접합체(MEA)는 사용이 가능하고, - 복극식 판을 갖는 - 연료전지 내에서 사용될 수 있다.
- [0290] 연료전지를 작동시키기 위하여, 가스상 연료가 - 복극식 판 내에 존재하는 가스 덕트를 통하여 공급된다.
- [0291] 수소-함유 가스가 음극(anode)에 공급된다. 수소-함유 가스는 순수한 수소 또는 수소를 함유하는 가스, 특히 소위 개질 휘발유, 즉 상류 개질 단계에서 탄화수소로부터 제조된 가스일 수 있다. 수소-함유 가스는 전형적으로 적어도 20 부피%의 수소를 함유한다.
- [0292] 음극 면에 수소-함유 가스를 공급하는 것은 이상적으로, 최대 2배인 화학량론적인 과량 범위의 흐름 속도로 적은 압력으로 수행된다. 그러나, 또한 4 bar의 양압까지 수소-함유 가스의 공급을 수행하는 것도 가능하다.
- [0293] 그로터스 메커니즘(Grotthus mechanism)에 기초하여 양성자를 전도하는 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스가 사용되는 한, 연료전지는 또한 100 °C 이상의 온도에서 특별히 연소기 가스의 가습 없이 작동할 수 있다.
- [0294] 더 높은 작동 온도, 특히 120 °C 이상의 온도는, 일산화탄소에 대한 높은 톨러런스를 보이는, 순수한 백금 촉매, 즉 임의의 추가적인 합금 성분이 없는 촉매를 사용하여 가능하다. 이러한 방식으로, 개질 휘발유를 이용한 작동이 가능하다. 예를 들어 160 °C의 온도에서, 1 부피% 이상의 CO가 연료전지의 성능을 뚜렷이 감소시키지 않고 연료 내에 함유할 수 있다.
- [0295] 그러나, 특히 알칼리성 고분자, 특별히 바람직하기로는 산 또는 산성 화합물을 함유하는 폴리아올에 기초한 알칼리성 고분자를 사용할 때 그로터스 메커니즘에 기초하여 양성자를 전도하는 양성자-전도성 고분자 전해질 막 또는 고분자 전해질 매트릭스가 사용되는 한에 있어서, 수소-함유 가스는 5 부피%까지의 CO를 포함할 수 있다.
- [0296] 적어도 산소 또는 질소를 함유하는 혼합 가스가 양극(cathode) 면 상에 공급된다. 이러한 혼합 가스는 산화제로서 작용한다. 산소 및 질소의 비-자연적으로 발생하는 혼합 가스 즉, 합성 혼합 가스 이외에, 대기가 혼합 가스로서 바람직하다.
- [0297] 양극 면으로 적어도 산소와 질소를 포함하는 혼합 가스를 공급하는 것은 이상적으로, 최대 5배인 화학량론적인 과량 범위의 흐름 속도로 적은 압력으로 수행된다. 그러나, 또한 4 bar의 양압까지 적어도 산소와 질소를 포함하는 혼합 가스의 공급을 수행하는 것도 가능하다.
- [0298] 본 발명에 따른 방법에 따라 연료전지의 스위치-오프를 제어하는 것은 양극 면에 가스 공급을 중단함으로써 실행된다. 양극 면 상의 가스 공급은 바람직하기로는 환경에 의하여 차단된다. 양극 면 상의 가스 공급이 중단될 때, 수소-함유 가스는 여전히 음극 면 상에 공급되고 낮은 전류가 짧은 시간 동안 소모되어 양극 면에 존재하는 산소가 연료전지의 양극 면 상의 산소 농도가 5 부피% 이하, 바람직하기로는 3 부피% 이하, 특히 1 부피% 이하의 농도까지 감소될 때까지 소비된다.
- [0299] 연료전지의 양극 면 상의 산소 농도가 5 부피% 이하, 바람직하기로는 3 부피% 이하, 특히 1 부피% 이하 아래로 감소하게 되는 경우에, 연료전지는 스위치오프될 수 있고 음극 면 상의 수소-함유 가스의 공급이 중단될 수 있다. 음극 면 상의 가스 공급은 바람직하기로는 환경에 의하여 차단된다. 양극 면 상의 잔여 질소는 또한 음극 면을 퍼지시키기 위하여 사용될 수 있다.
- [0300] 이후에 연료전지는 어떠한 문제도 없이 실온 이하로 냉각된다. 이를 다시 개시한 후, 놀랍게도 연료전지가 성능상의 손실을 입지 않거나 단지 매우 작은 회복 불가능한 손실만을 입은 것으로 밝혀졌다. 따라서, 연료전지의 수명은 현저하게 연장된다.

### 발명의 효과

- [0301] 본 발명에 따른 방법에 의하여 작동되는 연료전지는, 특히 비연속적인 작동 시에, 매우 높은 장기간의 안정성을 보인다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0302] 실시예 1:

[0303] 본 실시예는 기준으로서 작용한다.

[0304] 50 cm<sup>2</sup> 연료전지가 T=180 °C 및 p=1 bar<sub>a</sub>에서 작동된다. 70% H<sub>2</sub>, 2% CO 및 28% CO<sub>2</sub>의 조성을 가진 합성 개질 휘발유가 음극 가스로서 제공된다. 대기는 양극 가스로서 제공된다. 연료전지는 막 전극 집합체 및 흐름장 플레이트(flow field plate)로 이루어진다. 막 전극 집합체는 폴리벤지미다졸과 인산으로 제조된 막, 및 상기 막의 양측(opposing sides) 상에 적층된 두 개의 Pt 촉매-함유 전극의 복합체로 이루어진다. 두 전극은 또한 기체확산층을 포함한다. 막 전극 집합체는 두 개의 흐름장 플레이트 사이에서 연료전지 내에서 작동되고, 흐름장 플레이트 내의 가스 분배는 밀링된 덕트를 통해 수행된다.

[0305] 연료전지는 하기 사이클을 가지고 작동된다:

- [0306] · 180 °C에서 0.2 W/cm<sup>2</sup>로 6 시간.
- [0307] · 전지 작동이 중단됨, 즉 전류가 0 A로 됨.
- [0308] · 가스 공급이 중단됨, 즉 다이 음극(anode) 및 양극(cathode) 흐름이 영(zero)으로 됨.
- [0309] · 전지를 대략 60 °C로 냉각함.
- [0310] · 전지를 재가열함: 120 °C부터 가스 공급을 시작함.
- [0311] · 전지를 재가열함: 160 °C부터 0.2 W/cm<sup>2</sup>로 부하를 세팅함.
- [0312] · 180 °C 및 0.2 W/cm<sup>2</sup>에서 6 시간 동안 전지를 작동시킴.

## [0313] 실시예 2:

[0314] 본 실시예는 본 발명에 따라 연료전지를 작동시키는 것을 설명한다.

[0315] 50 cm<sup>2</sup> 연료전지가 T=180 °C 및 1 bar<sub>a</sub>에서 작동된다. 70% H<sub>2</sub>, 2% CO 및 28% CO<sub>2</sub>의 조성을 가진 합성 개질 휘발유가 음극 가스로서 제공된다. 대기는 양극 가스로서 제공된다. 연료전지는 막 전극 집합체 및 흐름장 플레이트로 이루어진다. 밸브 1을 양극의 가스 입구의 앞에 구비한다. 밸브 2를 양극의 가스 출구 뒤에 구비한다. 두 밸브는 필요에 따라 개방되고 폐쇄될 수 있다.

[0316] 막 전극 집합체는 폴리벤지미다졸과 인산으로 제조된 막, 및 상기 막의 양측(opposing sides) 상에 적층된 두 개의 Pt 촉매-함유 전극의 복합체로 이루어진다. 두 전극은 또한 기체확산층을 포함한다. 막 전극 집합체는 두 개의 흐름장 플레이트 사이에서 연료전지 내에서 작동되고, 흐름장 플레이트 내의 가스 분배는 밀링된 덕트를 통해 수행된다. 폐쇄된 밸브 1과 폐쇄된 밸브 2 사이의 가스 부피는 12.1 NmL이다.

[0317] 연료전지는 하기 사이클을 가지고 작동된다:

- [0318] · 180 °C에서 0.2 W/cm<sup>2</sup>로 6 시간.
- [0319] · 전지 전류가 10 mA/cm<sup>2</sup>로 세팅되고, 밸브 1 및 이어서 밸브 2가 폐쇄됨. 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 85 초 동안 유지됨. 패러데이의 법칙을 고려하여, 존재하는 양극 산소의 99.4 %를 소비시킴.
- [0320] · 전류를 0으로 세팅하고 음극(anode) 가스 흐름을 중단함.
- [0321] · 전지를 대략 60 °C로 냉각함.
- [0322] · 전지를 재가열함: 120 °C부터 음극 면 상에 가스 공급을 시작함.
- [0323] · 밸브 2 및 밸브 1을 공기 공급 시작 시 개방함.
- [0324] · 전지를 재가열함: 160 °C부터 0.2 W/cm<sup>2</sup>로 부하를 세팅함.
- [0325] · 180 °C 및 0.2 W/cm<sup>2</sup>에서 6 시간 동안 전지를 작동시킴.

[0326] 도면은 시작/중단 사이클 수의 함수로서,  $0.2 \text{ W/cm}^2$ 에서 전지 1과 2의 전지 전압의 비교를 보여준다. 전지의 성능 저하 속도는 데이터 점들을 통과하는 선형의 회귀직선 기울기의 경사도로부터 측정되었다. 성능 저하 속도는 따라서 시작/중단 사이클 당 전압의 손실로서 주어진다. 두 실시예의 결과를 하기 표 1에 요약하였다. 이로부터 스위치 오프 시 양극 면 상에서 부분 산소 압력을 0.6 부피%까지 감소시킴으로써 본 발명에 따라 작동시킨 전지 2가 기준 전지 1 보다 3 배 더 낮은 성능 저하 속도를 나타냄을 명백히 확인할 수 있었다.

표 1

실시예	설명	성능 저하 속도 [V/사이클] (선형 회귀직선 기울기의 경사도)
전지 1	기준	-0.9
전지 2	본 발명에 따라 작동 (실시예 2 참조)	-0.3

## 도면

### 도면1

