

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 8/10
C08J 5/22

(11) 공개번호 10-2005-0092713
(43) 공개일자 2005년09월22일

(21) 출원번호 10-2005-7011215

(22) 출원일자 2005년06월17일

번역문 제출일자 2005년06월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/036477

(87) 국제공개번호 WO 2004/062019

국제출원일자 2003년11월17일

국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장 10/325,278 2002년12월19일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 함록, 스티븐, 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
리바드, 린다, 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
무어, 조지, 지., 아이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
프리마이어, 에이치. 토드
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 장수길
김영

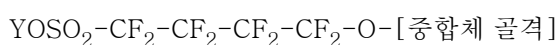
심사청구 : 없음

(54) 고도로 플루오르화된 골격 중합체 전해질 막

요약

고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 I에 따른 반복적인 펜던트 기를 포함하는 중합체를 포함하며, 두께가 90 미크론 이하인 중합체 전해질 막이 제공된다. 전형적으로 막은 주조 막이다. 전형적으로 중합체는 수화 생성량이 22,000 초과이다. 전형적으로 중합체는 당량이 800 내지 1200이다.

<화학식 I>



식 중, Y는 H⁺ 또는 1가 양이온, 예컨대 알칼리 금속 양이온이다.

색인어

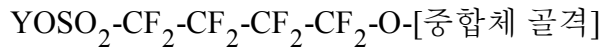
전해질 막, 플루오르화된 골격, 펜던트 기, 구조, 수화 생성량, 당량

명세서

기술분야

본 발명은 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 I에 따른 반복적인 펜던(pendant)트 기를 갖는 중합체를 포함하는, 연료 전지와 같은 전해 전지에서 사용하기 위한 중합체 전해질 박막에 관한 것으로, 상기 중합체는 증가된 당량(equivalent weight)에서 높은 수화 생성량(hydration product)을 달성한다.

화학식 I



식 중, Y는 H⁺ 또는 1가 양이온, 예컨대 알칼리 금속 양이온이다.

배경기술

테트라플루오로에틸렌(TFE)과 화학식 FSO₂-CF₂-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF=CF₂에 따른 공단량체와의 공중합체는 공지되어 있으며, 술폰산 형태, 즉 HSO₃-로 가수분해되는 FSO₂- 말단기를 갖는 형태로 상표명 나피온(Nafion, 등록상표)(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰 케미칼 컴파니(DuPont Chemical Company))으로 시판된다. 나피온(등록상표)은 연료 전지에서 사용하기 위한 중합체 전해질 막을 제조하는데 자주 사용된다.

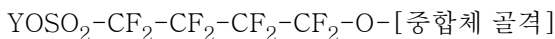
미국 특허 제4,358,545호 및 제4,417,969호는 수화 생성량이 약 22,000 미만이고 당량이 800 내지 1500인 중합체 및 그의 이온 교환 막을 개시하고 있으며, 상기 중합체는 실질적으로 플루오르화된 골격 및 화학식 YSO₃-(CFR_f)_a(CFR'_f)_b-O-골격(여기서, Y는 수소 또는 알칼리 금속이고, R_f 및 R'_f는 할로젠 또는 실질적으로 플루오르화된 알킬기이고, a는 0 내지 3이고, b는 0 내지 3이고, a+b는 1 이상임)에 따른 펜던트 기를 갖는다.

일본 공개 특허 출원 소58-93728호는 실시예 3에서 TFE와 FSO₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O-CF=CF₂의 공중합을 개시하고 있다. 생성된 중합체는 압출 성형되어, 두께가 150 마이크로미터이고 가수분해된 필름을 생성하며, 생성된 막은 당량이 990이다. 상기 필름은 막의 한쪽 표면의 박층에서 술폰산기가 카르복실산기로 전환되도록 추가로 처리된다.

<발명의 개요>

간략하게, 본 발명은 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 I에 따른 반복적인 펜던트 기를 갖는 중합체를 포함하며, 두께가 90 마이크로미터 이하인 중합체 전해질 막을 제공한다.

<화학식 I>



식 중, Y는 H⁺ 또는 1가 양이온, 예컨대 알칼리 금속 양이온이다. 전형적으로, 막은 구조 막이다. 전형적으로, 중합체는 수화 생성량이 22,000 초과이다. 전형적으로, 중합체는 당량이 800 내지 1200이다.

당업계에서 개시되지 않고 본 발명에 의해 제공되는 것은 연료 전지와 같은 전해 전지에서 사용하기 위한 상기 화학식에 따른 중합체를 포함하는 중합체 전해질 박막으로, 상기 중합체는 증가된 당량에서 높은 수화 생성량을 달성한다.

본 출원에서:

중합체의 "당량(EW)"은 염기 1 당량을 중화시키는 중합체의 중량을 의미하고;

중합체의 "수화 생성량(HP)"은 막에 존재하는 술포산기 1 당량 당 막에 흡수되는 물의 당량 수 (몰)를 중합체 당량으로 곱한 것을 의미하고;

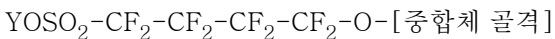
"고도로 플루오르화된"은 불소를 40 중량% 이상, 전형적으로는 50 중량% 이상, 더욱 전형적으로는 60 중량% 이상의 양으로 함유하는 것을 의미한다.

본 발명의 이점은 연료 전지와 같은 전해 전지에서 사용하기 위한 강성이고, 얇으며, 효과적인 중합체 전해질 막을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 중합체 전해질 막은 효과적인 이온 도체이고, 즉 수화 생성량이 높고, 또한 비교적 당량이 높아서 기계적 특성이 우수한 중합체를 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 I에 따른 반복적인 펜던트 기를 갖는 중합체를 포함하며, 두께가 90 미크론 이하인 중합체 전해질 막을 제공한다.

<화학식 I>

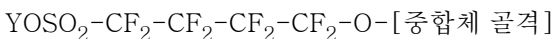


식 중, Y는 H⁺ 또는 다른 1가 양이온, 예컨대 알칼리 금속 양이온이다. 전형적으로, 막은 주조 막이다. 전형적으로, 중합체는 수화 생성량이 22,000 초과이다. 전형적으로, 중합체는 당량이 800 내지 1200이다.

본 발명에 따른 막은 두께가 90 미크론 이하이다. 더욱 전형적으로, 막은 두께가 60 미크론 이하이고, 가장 전형적으로는 30 미크론 이하이다. 얇은 막일수록 이온 통과에 대한 저항이 더 작을 수 있다. 연료 전지 용도에서, 이는 연료 전지를 더욱 낮은 온도에서 작동시키고 사용가능한 에너지의 출력을 더욱 크게한다. 더 얇은 막은 사용중에 막의 구조적 일체성을 유지시키는 물질로 만들어져야 한다.

본 발명에 따른 막은 고도로 플루오르화된 골격, 전형적으로는 퍼플루오르화 골격을 갖는 중합체로 만들어진다. 반복적인 펜던트기는 하기 화학식 I에 따라 골격에 부착된다.

<화학식 I>



식 중, Y는 가장 전형적으로는 H⁺ 이나 다른 1가 양이온, 전형적으로는 알칼리 금속 양이온, 더욱 전형적으로는 Na⁺ 일 수도 있다. 다른 펜던트 기, 예컨대 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 에테르기가 존재할 수 있다. 전형적으로, 실질적으로 모든 펜던트 기가 화학식 I에 따르며, 더욱 전형적으로는 모든 펜던트 기가 화학식 I에 따른다.

중합체는 전형적으로 테트라플루오로에틸렌을 화학식 FSO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂에 따른 공단량체로 공중합시켜 만들어진다. 추가의 공단량체를 첨가하여 최종 중합체에 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬 에테르 펜던트 기를 제공할 수 있다. 비닐리덴 플루오라이드가 또한 단량체로 사용될 수 있다. 중합은 수성 유화 중합을 비롯한 임의의 적합한 방법에 의해 달성될 수 있다. 플루오로술포닐기는 이온 전도 막으로 중합체를 사용하기 전에 술포네이트 또는 술포산기로 가수분해된다.

중합체의 수화 생성량(HP)은 22,000 초과, 더욱 전형적으로는 23,000 초과, 더욱 전형적으로는 24,000 초과, 가장 전형적으로는 25,000 초과이다. 일반적으로 높은 HP는 높은 이온 전도도와 관련이 있다.

중합체는 전형적으로 당량(EW)이 800 초과, 더욱 전형적으로는 900 초과, 더욱 전형적으로는 1000 초과이다. 중합체는 전형적으로 당량(EW)이 1200 미만, 더욱 전형적으로는 1100 미만이다. 일반적으로 낮은 EW는 더 낮은 수준의 결정도로

인해, 막을 사용함에 따라 막이 수화되었을 때의 약한 기계적 특성과 관련이 있다. 보통의 또는 비교적 높은 EW에서 높은 HP가 달성된다는 것이 본 발명에 따른 중합체의 이점이다. 또한, 테트라플루오르에틸렌이 일반적으로 관능성 공중합체보다 더 저렴하기 때문에 높은 EW는 저렴한 비용과 관련이 있다.

중합체는 임의의 적합한 방법에 의해 막으로 형성될 수 있다. 중합체는 전형적으로 현탁액으로부터 구조된다. 바 코팅, 분무 코팅, 슬릿 코팅, 브러쉬 코팅 등을 비롯한 임의의 적합한 구조 방법이 사용될 수 있다. 별법으로, 압출과 같은 용융 공정에서의 순수한 중합체로부터 막을 형성할 수 있다. 막 형성 후, 막은 전형적으로 120 °C 이상, 더욱 전형적으로는 130 °C 이상, 가장 전형적으로는 150 °C 이상의 온도에서 어닐링될 수 있다.

본 발명은 중합체 전해질 막 연료 전지와 같은 전해 전지 제작에서 유용하다.

본 발명의 목적 및 이점은 하기 실시예에 의해 더욱 설명될 것이나, 실시예에서 언급되는 특정 물질 및 그의 양 뿐 아니라 다른 조건 및 상세한 사항들에 의해 본 발명이 부당하게 제한되어서는 안된다.

실시예

다른 언급이 없는 한, 모든 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴파니(Aldrich Chemical Co.)로부터 구하였거나 입수할 수 있으며, 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

중합체

테트라플루오르에틸렌(TFE)과 FSO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂ (공단량체 A)를 수성 유화 중합에 의해 다수의 4 리터 시행으로 공중합하였다. 공단량체 A는 동시계류중인 미국 특허 출원 제10/322,254호 (변리사 관리 번호 57659US002) 및 제10/335,558호 (변리사 관리 번호 57660US002)에 기재된 과정에 따라서 제조하였다. 먼저 울트라투락스(Ultraturrax) 교반기를 사용하여 고전단 혼합에 의해 유화제로서 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(APFO)에 의해 공단량체 A의 예비-유체를 물 중에서 제조하여 중합을 수행하였다. 그다음, 개시제를 첨가하여 예비-유체를 TFE와 반응시켰다. 19F SS NMR에서 중합체 샘플을 시험하여 각 시행의 중합 생성물에 대해 당량(EW)을 측정하였다. 이하에서 논의되는 바와 같이, 각 시행의 중합체로부터 만들어진 막에 대해 수화 생성량(HP)를 측정하였다. 하기 표 I은 본 발명에 따른 6 가지 시행에 대한 EW 및 HP를 보고한다.

표 1.

시행	EW	HP
1	858	42,200
2	956	40,700
3	960	27,500
4	975	27,400
5	1032	24,200
6	1189	25,100

시행 1 내지 6 각각의 중합체로부터 중합체 전해질 막을 제조하였다.

막

중합체를 5 당량의 LiOH (술포닐 플루오라이드 농도를 기준으로 함) 및 충분한 물과 혼합하여 20% 중합체 고형 혼합물을 만들었다. 이 혼합물을 4 시간 동안 250 °C로 가열하였다. 중합체 대부분(>95%)이 상기 조건 하에서 분산되었다. 분산액을 여과하여 LiF 및 미분산 중합체를 제거한 다음 미쯔비시 다이온(Mitsubishi Diaion) SKT10L 이온 교환 수지상에서 이온 교환시켜 이오노머의 산 형태를 얻었다. 생성된 혼합물은 18 내지 19% 중합체 고형물에서 산 분산액이었다. 대표 샘플에 대한 ICP 분석에서 Li 농도가 50 ppm 미만인 것으로 나타났다. 이 분산액을 진공에서 약 38% 고형물로 농축한 다음 n-프로판올과 혼합하여 약 40% 물/60% n-프로판올의 물/n-프로판올 용매 혼합물 중 목적하는 20% 고형물 분산액을 얻었다. 상기 염기 분산액을 사용하여 막을 구조하였다.

상기 제조된 분산액을 20 mils (508 마이크론)의 습윤 두께로 유리 플레이트상에 주조하여 막 (핸드스프레드 (handspreads))을 제조하였다. 상기 주조물을 90 °C에서 10 분 동안 건조한 후 200 °C에서 10 분 동안 어닐링하였다. 냉각 후, 유리 플레이트를 물에 위치시켜 유리에서 막을 제거하였다. 건조시 막은 두께가 약 1.2 mils (30 마이크론)이었다.

수화 실험

막 샘플을 칭량하고, 물에서 30분 동안 끓이고, 끓는 물을 치우고, 실온의 물에서 5분 동안 평형화시켰다. 그 다음 막 샘플을 물에서 치우고, 즉시 종이 타월로 가볍게 두드려 건조시켜 재칭량하였다. 숯산기 당량 당 흡수된 물의 당량 수를 중합체의 EW와 곱하여 수화 생성량을 계산하였다.

연료 전지 시험

실질적으로 미국 특허 출원 제10/224,848호 (2002년 8월 21일 출원)에 개시된 방법에 따라 시행 4의 중합체 막을 사용하여 막 전극 어셈블리(MEA)를 제작하였다. 비교를 위해, 유사한 나피온(등록상표)의 막을 사용하여 비교 MEA를 제작하였다. 각 MEA를 시험 전지 스테이션(풀 셀 테크놀로지스, 인크.(Fuel Cell Technologies, Inc.), 미국 뉴멕시코주 알부케르케 소재)에 설치하였다. 시험 스테이션은 가스 유동, 압력 및 습도를 조절하기 위한 별도의 양극 및 음극 가스 취급 시스템을 갖는 다양한 전자 부하를 포함하였다. 전자 부하 및 가스 유동은 컴퓨터로 조절하였다. 다음의 시험 파라미터에 따라 연료 전지 편극 곡선을 얻었다: 전극 면적 50 cm²; 전지 온도 70 °C, 양극 가스 압력 0 psig; 양극 가스 유속 800 표준 cc/분; 음극 가스 압력 0 psig; 음극 유속 1800 표준 cc/분. 스팀 주입 (주입 온도 120 °C)하고 양극 및 음극에서 100% RH로 밤새 평형화시켜 음극 및 양극을 가습하였다. 각 연료 전지는 수소 및 공기 유동하의 70 °C의 조건에서 작동시키고, 시험 프로토콜은 연료 전지 작동 12 시간 후에 개시하였다. 본 발명의 막으로 제조된 MEA의 성능은 대조구 MEA의 성능과 거의 동일하였다.

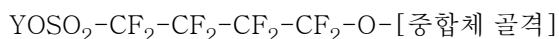
본 발명의 범주 및 정신에서 벗어남 없이 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이며, 본 발명은 상기 예시된 실시양태로 부당하게 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고도로 플루오르화된 골격 및 하기 화학식 I에 따른 펜던트 기를 포함하는 중합체를 포함하며, 두께가 90 마이크론 이하인 중합체 전해질 막.

<화학식 I>



식 중, Y는 H⁺ 또는 1가 양이온이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 주조 막인 중합체 전해질 막.

청구항 3.

제2항에 있어서, 두께가 30 마이크론 이하인 중합체 전해질 막.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 수화 생성량(hydration product)이 22,000 초과인 중합체 전해질 막.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 수화 생성량이 23,000 초과인 중합체 전해질 막.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 수화 생성량이 24,000 초과인 중합체 전해질 막.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 당량(equivalent weight)이 800 내지 1200인 중합체 전해질 막.

청구항 8.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 당량이 900 내지 1100인 중합체 전해질 막.

청구항 9.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 당량이 1000 내지 1100인 중합체 전해질 막.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 어셈블리.