



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월27일
(11) 등록번호 10-0817691
(24) 등록일자 2008년03월21일

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7000040

(22) 출원일자 2004년01월02일

심사청구일자 2007년04월05일

번역문제출일자 2004년01월02일

(65) 공개번호 10-2004-0013094

(43) 공개일자 2004년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/021346

국제출원일자 2002년07월05일

(87) 국제공개번호 WO 2003/005474

국제공개일자 2003년01월16일

(30) 우선권주장

01113257.4 2001년07월05일 중국(CN)

02111491.9 2002년04월25일 중국(CN)

(73) 특허권자

더블유.엘. 고어 앤드 어소시에이트스, 인코포레이티드

미국, 델라웨어 (우편번호:19714-9206), 뉴와크, 페이퍼 밀 로드 551 피.오.박스 9206

(72) 발명자

시아오, 구유

중국 200240 상하이 캉유안 로드 레인 880 넘버 9 룸 204

선, 구오민

중국 200240 상하이 캉유안 로드 레인 880 넘버 2 룸 602

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 44 항

심사관 : 하승규

(54) 연료 전지에 사용하기 위한 이오노머 및 그의 제조 방법

(57) 요약

프탈라지논과 페놀 기를 포함하는 단량체와 적어도 1종의 술폰화 방향족 화합물의 반응 생성물. 프탈라지논과 페놀 기를 포함하는 단량체가 술폰화 방향족 화합물과 함께 반응에 사용되어 경이적인 고도로 바람직한 성질을 갖는 이오노머를 생성한다. 하나의 구현예에서, 본 발명의 이오노머는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)(이하, sPPEK라 칭함)이다. 또하나의 구현예에서, 본 발명의 이오노머는 술폰화 폴리(프탈라지논 또는 술폰)(이하, SPPEK라 칭함)이다. 또다른 구현예에서, 본 발명의 이오노머는 다른 술폰화 방향족 중합체 화합물이다. 본 발명은 또한 이들 중합체를 막으로 형성하는 것과 그것의 중합체 전해질 막 연료 전지(PEMFC)로서의 용도, 및 특히 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)로의 사용을 포함한다. 본 발명의 중합체는 막 형태로 제조될 수 있고, 용액으로 용해되어 다공성 기질 내로 함침되어 개선된 성질을 갖는 복합 중합체 전해질 막을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

안, 데이유

중국 200233 상하이 쉰즈호우 노쓰 로드 레인 885
넘버 38 룸 502

마틴, 찰스, 더블유.

미국 19311 펜실베이니아주 아본데일 설리반 체이스
드라이브 9

유, 헤이

미국 19711 델라웨어주 뉴악 해리스 서클 25

굴라티, 카린

미국 19061 펜실베이니아주 부쓰윈 하이랜드 드라이브
3705

카발카, 카를로스, 알베르토

미국 19702 델라웨어주 뉴악 올드 발티모어 파이크
1201

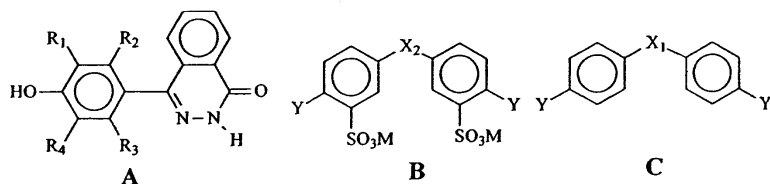
주, 신위안

중국 200233 상하이 쉰즈호우 노쓰 로드 넘버 475
룸 2002

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단량체 A 및 단량체 B와 C의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 단량체 B 및 C의 물수의 합은 A의 물수와 동일한 이오노머.



식 중, R_{1-4} 는 독립적으로 H, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 방향족 또는 할로겐이고; X_1 및 X_2 는 독립적으로 카르보닐 또는 술폰 라디칼 또는 케톤 또는 술폰 결합을 통해 연결된 방향족 화합물이며; Y는 독립적으로 할로겐 기이고, M은 알칼리 금속이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단량체 A가 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논을 포함하는 이오노머.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단량체 B가 디소듐 3,3'-술폰닐(4,4'-디플루오로벤조페논)을 포함하는 이오노머.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단량체 C가 4,4'-디플루오로벤조페논을 포함하는 이오노머.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 단량체 A는 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논을 포함하고, 단량체 B는 디소듐 3,3'-술폰닐(4,4'-디플루오로벤조페논)을 포함하고, 단량체 C는 4,4'-디플루오로벤조페논을 포함하는 이오노머.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 단량체 B가 디소듐 3,3'-술폰닐비스(4-플루오로페닐 술폰)을 포함하는 이오노머.

청구항 7

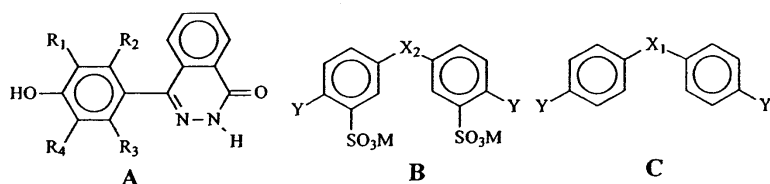
제 1 항에 있어서, 단량체 C가 비스(4-플루오로페닐)술폰을 포함하는 이오노머.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 단량체 A는 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논을 포함하고, 단량체 B는 디소듐 3,3'-술폰닐비스(4-플루오로페닐 술폰)을 포함하고, 단량체 C는 비스(4-플루오로페닐)술폰을 포함하는 이오노머.

청구항 9

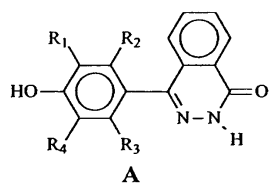
단량체 A 1 몰에 대하여 2 몰 이상의 알칼리 금속 염기를 함유하는 비활성 비양성자성 극성 용매와 함께 혼합된 공비 용매 중 하기 단량체 A와 단량체 B 및 C의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 단량체 B와 C의 물수의 합은 A의 물수와 동일하며, 상기 반응은 물의 존재 하에 공비 용매의 공비점보다 높은 온도에서 물을 공비 제거하면서 완결되도록 진행되는 이오노머.



식 중, R_{1-4} 는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 방향족, 또는 할로겐이고; X_1 및 X_2 는 독립적으로 카르보닐 또는 술폰 라디칼 또는 케톤이나 술폰 결합을 통해 연결된 방향족 화합물이며; Y 는 할로겐 기이고, M 은 알칼리 금속이다.

청구항 10

하기 단량체 A와 이오노머-기여 단량체의 반응 생성물을 포함하는 이오노머.



(식 중, R_{1-4} 는 독립적으로 H, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 방향족 또는 할로겐이다)

청구항 11

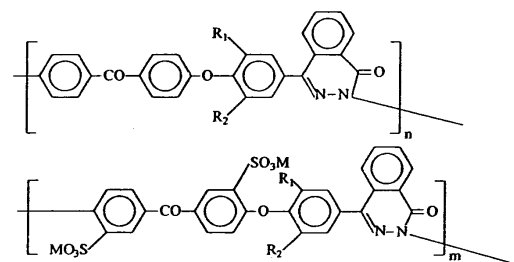
제 10 항에 있어서, 상기 이오노머-기여 단량체가 술폰산을 포함하는 이오노머.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 이오노머-기여 단량체가 카르복실산을 포함하는 이오노머.

청구항 13

하기 화학식으로 나타내는 중합체의 반복 단위를 포함하는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤).



(식 중, R_1 및 R_2 는 수소 원자, 알킬 기, 또는 방향족 기로부터 선택되고, M 은 금속 염기 이온이며, $m + n \geq 20$ 이다)

청구항 14

(a) 벤조페논의 4,4'-디할로(또는 디니트로)-3,3'-디술포네이트 염, 디할로(또는 디니트로) 벤조페논, 및 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를, 금속 염기(또는 그의 염)를 포함하는 촉매의 존재 하에, 극성 용매 또는 극성 용매를 주로 함유하는 반응 매질에서 공중합시켜 생성물을 수득하고;

(b) 상기 생성물을 공비 탈수제를 사용하여 높은 온도에서 탈수시키고;

(c) 상기 생성물을 용매로 회석하고;

(d) 응고제를 이용하여 상기 생성물을 응고시키고;

- (e) 상기 생성물을 분리하고;
- (f) 상기 생성물을 건조시키고;
- (g) (c)부터 (f)의 단계를 2회 더 수행하여 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)을 수득하는 단계를 포함하는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 반응 온도가 150-220℃이고, 반응 시간이 4-32 시간인 제조 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 극성 용매가 디메틸 술폭시드, 테트라메틸렌 술폰, 페닐 술폰, 1-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드인 제조 방법.

청구항 17

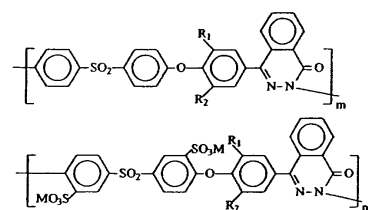
제 14 항에 있어서, 공비 탈수제가 톨루엔, 크실렌 및 클로로포름으로 구성된 군에서 선택된 제조 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 응고제가 물과, 메탄올 및 에탄올의 군에서 선택된 하나인 제조 방법.

청구항 19

하기 화학식으로 나타내는 중합체의 반복 단위를 포함하는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 술폰).



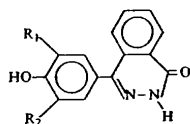
(식 중, R_1 및 R_2 는 수소 원자, C_1 - C_4 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 또는 방향족 기로부터 선택되고, M은 나트륨 또는 칼륨 이온이며, $m + n \geq 20$ 이다)

청구항 20

- (a) 페닐 술폰의 4,4'-디할로(또는 디니트로)-3,3'-디술포네이트 염, 디할로(또는 디니트로) 페닐 술폰, 및 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를, 금속 염기(또는 그의 염)를 포함하는 촉매의 존재 하에, 극성 용매 또는 극성 용매를 주로 함유하는 반응 매질에서 공중합시켜 생성물을 수득하고;
- (b) 상기 생성물을 공비 탈수제를 사용하여 높은 온도에서 탈수시키고;
- (c) 상기 생성물을 용매로 회석하고;
- (d) 응고제를 이용하여 상기 생성물을 응고시키고;
- (e) 상기 생성물을 상기 응고제로부터 분리하고;
- (f) 상기 생성물을 건조시키고;
- (g) (c)부터 (f)의 단계를 2회 더 수행하여 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 술폰)을 수득하는 단계를 포함하는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 술폰)의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체가 하기 화학식의 분자 구조를 갖는 제조 방법.



(식 중, R₁ 및 R₂는 수소 원자, C₁-C₄ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 또는 방향족 기로부터 선택된다.)

청구항 22

제 20 항에 있어서, 반응 온도가 140-220℃이고, 반응 시간이 1-36 시간인 제조 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 극성 용매가 디메틸 술폭시드, 테트라메틸렌 술폰, 페닐 술폰, 1-메틸-2-피롤리디논, 및 N,N-디메틸포름아미드인 제조 방법.

청구항 24

제 20 항에 있어서, 공비 탈수제가 톨루엔, 크실렌 또는 클로로포름인 제조 방법.

청구항 25

제 20 항에 있어서, 응고제가 물 및 메탄올(또는 에탄올)인 제조 방법.

청구항 26

(a) 애노드를 제공하고;

(b) 캐소드를 제공하고;

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 소통하며 제 1 항의 이오노머를 산 형태로 함유하는 중합체 전해질 막을 제공하고;

(d) 연료를 상기 캐소드로 유동시켜 거기에서 상기 연료가 해리되어 양성자 및 전자를 방출하게 하고;

(e) 상기 양성자를 상기 중합체 전해질 막을 가로질러 상기 애노드까지 이송시키고;

(f) 상기 전자를 집전기에서 수집하여 전기를 발생시키는 단계를 포함하는 발전 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 상기 중합체 전해질 막이, 상기 중합체에 의해 실질적으로 차단된 상호연결된 통로 및 경로를 갖는 중합체 지지체를 포함하는 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서, 상기 중합체 지지체가 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 방법.

청구항 29

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연료가 메탄올 또는 수소인 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

제 1 항의 이오노머를 산 형태로 포함하는 중합체 전해질 막.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 상기 이오노머에 의해 실질적으로 차단된 상호연결된 통로 및 경로를 갖는 중합체 지지체를 더 포함하는 중합체 전해질 막.

청구항 37

제 36 항에 있어서, 상기 중합체 지지체가 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 중합체 전해질 막.

청구항 38

(a) 애노드;

(b) 캐소드; 및

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 소통하며 제 1 항의 이오노머를 산 형태로 함유하는 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 어셈블리.

청구항 39

제 38 항에 있어서, 상기 중합체 전해질 막이 상기 이오노머에 의해 실질적으로 차단된 상호접속된 통로 및 경로를 갖는 중합체 지지체를 포함하는 막 전극 어셈블리.

청구항 40

(a) 애노드;

(b) 캐소드; 및

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 소통하며 상기 애노드 및 상기 캐소드의 적어도 하나가 제 1 항의 이오노머를 함유하는 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 어셈블리.

청구항 41

(a) 애노드;

(b) 캐소드; 및

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 소통하며 제 1 항의 이오노머를 산 형태로 함유하는 중합체 전해질 막을 포함하고;

(d) 상기 중합체 전해질 막이 1.0 보다 큰 상대적 선택성 팩터를 갖는 막 전극 어셈블리.

청구항 42

제 41 항에 있어서, 상기 상대적 선택성 팩터가 약 1.3인 막 전극 어셈블리.

청구항 43

(a) 애노드;

(b) 캐소드; 및

(c) 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에, 상기 애노드 및 상기 캐소드와 소통하며 제 5 항의 이오노머를 산 형태로 함유하는 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 어셈블리.

청구항 44

첫번째 기체 확산 매질 및 두번째 기체 확산 매질 사이에 끼어 있고, 전류 수집기와 전자적으로 소통하는 제 38 항의 막 전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지.

청구항 45

제 44 항에 있어서, 상기 중합체 전해질 막이 상기 이오노머에 의해 실질적으로 차단된 상호연결된 통로 및 경로를 갖는 중합체 지지체를 포함하는 연료 전지.

청구항 46

제 45 항에 있어서, 상기 중합체 지지체가 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 연료 전지.

청구항 47

제 44 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연료 전지가 직접 메탄올 연료 전지이거나, 또는 연료로서 수소를 사용하는 연료 전지.

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

제 44 항에 있어서, 개방 회로 전위가 0.704 V인 연료 전지.

청구항 54

제 44 항에 있어서, 평균 메탄올 교차 측정치가 약 0.124인 연료 전지.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 이오노머, 및 연료 전지의 전해질 또는 전극 성분으로서의 그의 용도, 및 특히 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)에서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 고형 중합체 전해질 또는 필름은 다년간에 걸쳐 당 분야에 공지되어 왔다. 상기 중합체는 전형적으로 높은 이

온 전도성, 여기에서는 1×10^{-6} S/cm보다 큰 것으로 정의되는 이온 전도성으로 특징된다. 이렇게 높은 전도성 값은 이온성 화학종, 예를 들면 양성자의 신속한 이송이 유용한, 예를 들면 연료 전지의 경우 그들을 가지있게 만든다. 뿐만 아니라, 이렇게 이온 전도성인 중합체는 막(membrane) 또는 얇은 필름의 형태로 만들어지는 것이 바람직하다. 이렇게 하는 경우, 필름 두께의 함수인 이온성 이송에 대한 저항이 감소될 수 있다. 상기 물질은, 응용에 따라 실온 미만의 온도에서부터 중합체의 많은 부분이 용융되는 온도에 이르기까지 변할 수 있는 관심의 온도 범위 내에서도 기능을 해야 한다. 뿐만 아니라, 중합체는 연료 전지 내에서 설치 도중 또는 사용 도중 균열되지 않도록 기계적으로 튼튼해야 한다.

<3> 이오노머의 연료 전지 중 고형 중합체 전해질로서의 사용은 미국 제미니(Gemini) 스페이스 프로그램을 위해 1960년 대에 개발되어 공지되어 있다. 역사적으로, 산업은 조악한 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 페놀 술폰계 물질로부터, 향상된 기계적 안정성을 갖지만 여전히 화학적 붕괴의 문제를 안고 있는 폴리스티렌 술폰산 중합체로; 및 개선된 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 과플루오르화 술폰산 물질(NAFION^(R) 막으로 시판됨)로 옮겨져 왔다[예를 들면 A.J. Appleby and F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989; Table 10-1, pg. 268 참조].

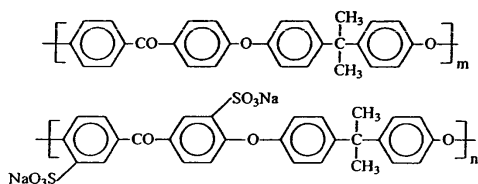
<4> 예를 들면 미국 특허 제 3,282,875 호, 미국 특허 제 4,358,545 호 및 미국 특허 제 4,940,525 호에 개시된 것과 같은 과플루오르화 술폰산 물질은 이상적인 이오노머로부터 여전히 거리가 있다. 이들 물질은 수용할만한 속도로 양성자를 전도하기 위해서 수화되어야 한다. 그 결과, 건조 상태 또는 100℃를 넘는 온도에서, 이들은 수소-산소 또는 수소-공기 연료 전지 내에서 조악하게 작동한다. 더욱이, 이들 플루오르중합체 이오노머는 그 제조에 필요한 플루오르화 단량체의 고유하게 높은 가격 때문에 생산하기에 비용이 많이 든다. 마지막으로, 이하에 더욱 상세히 기술하는 바와 같이, 그들은 메탄올에 대하여 높은 투과성을 갖는 경향이 있고 따라서 직접 메탄올 연료 전지에 사용하기에는 비효율적인 전해질이다.

<5> 이러한 한계가 실질적으로 플루오르화되지 않았으나 방향족 또는 직쇄 중합체에 기초한 여러 부류의 이오노머의 개발을 선도하였다. 미국 특허 제 4,083,768 호에서, 폴리전해질 막은 불용성의 가교된 방향족 중합체를 함유하는 미리 팽윤된 막으로부터 제조된다. 이들 막은 낮은 이온 저항을 갖지만, 제조 도중 작용기의 침투가 억제되어 제조를 어렵게 할 수 있다. 미국 특허 제 5,525,436 호, 미국 특허 제 6,025,085 호 및 미국 특허 제 6,099,988 호에는, 폴리벤즈이미디졸 막의 제조 및 이오노머로서의 용도가 개시되어 있다. 이들 중합체는 100℃를 넘는 온도에서 사용하기 특히 적절한 것으로 기재되어 있다. 미국 특허 제 6,087,031 호는 연료 전지에 사용하기 적절한 술폰화 폴리에테르술폰을 포함하는 이오노머를 개시한다. 코노(Kono) 등은 미국 특허 제 6,399,254 호에서 활성 방사선 및/또는 열에 노출을 통해 신속히 경화될 수 있고 높은 전도성을 갖는 비-가교된 단량체의 감소된 양을 갖는 고형 전해질을 개시한다. 마지막으로, 왕(Wang) 등은 WO 0225764에서 술폰화 폴리술폰 또는 폴리이미드 중합체의 직접 중합에 의해 만들어진 이오노머를 개시하였다.

<6> 기타 실질적으로 비-플루오르화된 이오노머는 술폰화 폴리(아릴 에테르 케톤)의 부류에 속한 것들이다. 후-술폰화(post-sulfonation)에 의해 술폰화 폴리(아릴 에테르 케톤)을 제조하는 것이 편리하다. 그러나, 후-술폰화는, 술폰산 기를 활성화된 방향족 에테르 결합에 대하여, 술폰산 기가 비교적 가수분해되기 쉬운 오르토로 배치하는 결과를 가져온다. 더욱이, 반복 단위 당 단 하나 만의 술폰산이 얻어질 수 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해, 디할라이드 단량체를 술폰화하는 것으로부터 유도된 술폰네이트 기를 함유하는 단량체를 갖는 술폰화 폴리(아릴 에테르 술폰)을 제조하기 위해 새로운 경로가 개발되었다. 디할라이드 단량체, 4,4'-디할로벤조페논 및 4,4'-디할로디페닐술폰의 술폰화가 할로젠 잔기에 대하여 두 개의 비활성화된 페닐 고리 모두를 오르토로 술폰산 작용기화하는 결과를 가져와서, 이것이 그들에게 탈술폰화에 대한 더 큰 화학적 안정성을 제공하고, 수득되는 중합체의 반복 단위 당 두 개의 술폰산 기를 허용하는 결과를 가져온다. 상기 접근은 임의의 붕괴 및 가교가 없는 것, 및 디할라이드 단량체 대 술폰화된 디할라이드 단량체의 비율을 조절함으로써 술폰네이트 기의 함량을 쉽게 제어할 수 있는 능력을 포함하는 여타 장점들을 나타낸다.

<7> 물리화학적 성질이 탁월하게 조합되고 낮은 가격을 갖는 중합체 전해질 연료 전지(PEMFC)을 위한 이온 교환막을 제조하기 위해, 술폰화 폴리(방향족 에테르 술폰) 및 술폰화 폴리(방향족 에테르 케톤)을 이용하는 것이 시도되었다. 상기 막들은 두 가지 방법으로 제조될 수 있다. 하나는 문헌[Polym. V28, P1009(1987)]에 보고된 것과 같은 중합체의 직접 술폰화로서, 여기에서는 폴리(방향족 에테르 케톤)의 직접 술폰화에 의해 술폰화 폴리(방향족 에테르 케톤)을 제조하는 것이 보고되어 있다. 상기 방법은 직접적이거나, 분해 및 가교가 또한 일어난다. 또한 술폰화 정도를 조절하기가 어렵다. 뿐만 아니라, 고온에서의 지속된 사용 후 비스페놀-A에 직접 부착된 술폰화된 기가, 술폰화된 기가 가수분해되어 중합체 구조로부터 이탈되는 원인이 되게 할 수 있다. 또하나의

방법은 먼저 술폰화된 단량체를 제조한 다음, 그 후에 중합을 시키는 방법이다. 문헌[Macrom. Chem. Phys., (1997), P1421 (1998)]이 상기 방법을 보고하였다. 먼저, 디플루오로벤조페논의 술폰화에 의해 술폰화 디플루오로-벤조페논을 수득하고, 이어서 이를 일부의 디플루오로-벤조페논 및 비스페놀-A와 혼합한 다음, 술폰화 폴리(방향족 에테르 케톤)으로 공중합시켰다. 중합체 구조는 다음 화학식의 구조에 의해 특징된다.



<8>

<9>

중합 공정은 분해 또는 가교 부반응을 유도하지 않으며, 술폰화의 정도를 조절할 수 있었다. 벤조페논으로부터 유래된 방향족 고리 구조 상에 위치한 술폰산기들은 비스페놀-A 고리 상의 것보다 훨씬 더 안정하다. 그러나, 중합체 구조 중 메틸 기의 존재 때문에, 그 항-산화 성질이 감소된다. 또한, 술폰화된 기의 함량이 증가함에 따라 물에서의 팽윤이 매우 심해진다.

<10>

최근, 비스페놀 A-기재된, 및 페놀프탈레인-기재된, 및 4,4'-티오디페놀-기재된 술폰화 폴리(아릴 에테르 케톤)들이 또다른 방법에 의해 제조되었다. 일반적으로, 대부분의 균질 이오노머는 그들이 합리적인 전도성을 갖는 조성물에서 팽윤 정도가 큰 문제점을 갖는다. 따라서 보다 낮은 팽윤을 갖는 이오노머 막을 수득하기 위해 다른 성분들이 상기 중합체와 배합된다.

<11>

이들 중합체의 많은 것들이 갖는 하나의 문제는 이온 전도성이 원하는 정도로 높지 않다는 것이다. 이오노머의 높은 이온 전도성은 이온 전도성이 높을 수록 중합체가 연료 전지 중 전해질로 사용될 경우 전지 저항이 더 낮기 때문에 바람직하다. 보다 낮은 전지 저항은 보다 높은 연료 전지 효율을 가져오기 때문에, 저항이 낮을수록 (또는 높은 전도성) 더 좋다. 이들 이오노머의 저항을 감소시키기 위한 하나의 접근은, 저항이 두께에 정비례하기 때문에, 그 두께를 감소시키는 것이다. 불행하게도, 이들 이오노머는 얇아질 수록 전지 조립 또는 전지 작동 도중 물리적 또는 화학적 손상의 우려가 더 커지므로, 너무 얇게 만들어질 수는 없다. 상기 문제점을 다루는 하나의 접근이 RE 37,707, RE 37,756 및 RE 37,701에 개시되어 있는 바, 거기에서는 발포 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 복합 초-박막 및 그 막을 통해 함침된 이온 교환 물질이 개시되어 있다. 복합 이오노머 막은 미국 특허 제 6,258,861 호에도 개시되어 있다.

<12>

이오노머를 연료 전지의 고정 중합체 전해질로서 사용하는 것의 또하나의 문제는 전해질이 연료에 대한 불투과 장벽으로 작용해야 할 필요에 있다. 연료가 전해질을 통하여 투과될 경우, 이는 전해질을 투과하는 연료가 배출 기류 내로 끌려 나가거나 산화제 측 상에서 화학적으로 반응하여 혼합된 전위 전극을 발생시키므로 전지 효율을 감소시킨다. 두 경우 모두에서, 연료는 전기를 생성하기 위해 사용되지 않는다. 더욱이, 전해질을 투과하는 연료는 산화하는 측 상의 촉매를 활성억제하여 전지 효율을 더 감소시킬 수 있다. 연료 교차라고 불리는 이러한 문제점은 메탄올이 연료일 경우 특별히 문제가 된다.

<13>

많은 고정 중합체 전해질에서 메탄올 교차율이 높은 경향이 있는데, 그 이유는 메탄올이 물 분자가 하는 것과 다분히 같은 방식으로 중합체 중에 흡수 및 투과되기 때문이다. 많은 고정 중합체 전해질이 물을 쉽게 이송하므로, 이들은 또한 메탄올도 쉽게 이송하는 경향이 있다. 메탄올 교차를 감소시키는 하나의 접근은 메탄올 이송 저항(이하에 정의함)이 두께의 증가와 함께 증가하므로 더 두꺼운 막을 단순히 사용하는 것이다. 그럼에도 불구하고, 두께가 증가하면 막의 이온 저항도 증가하기 때문에 상기 해결책은 사용에 제한을 갖는다. 막 중 더 높은 이온 저항은 더 높은 내부 저항의 결과를 가져오고 따라서 더 높은 (iR) 전력 손실을 가져오기 때문에, 이는 연료 전지 효율에 불리하다. 그러므로, 직접 메탄올 연료 전지를 위한 이상적인 막은 매우 높은 메탄올 이송 저항과 동시에 낮은 이온 저항을 갖는 것이어야 한다. 상기 두 특징의 조합은 보다 얇은 막의 사용을 허용하여, 막 저항으로 인한 낮은 iR 전력 손실을 선도하는 한편, 동시에 메탄올 교차의 효과를 최소화할 것이다.

<14>

상기 메탄올 교차 문제를 극복하기 위해 다양한 중합체의 사용이 제시되었다. WO 96/13872에는 직접 메탄올 연료 전지를 위한 폴리벤즈이미다졸의 사용이 제시되었다. WO 98/22989에는 폴리스티렌 술폰산(PSSA) 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF)로 구성된 중합체 전해질 막이 낮은 메탄올 교차를 갖는 것으로 보고되어 있다. WO 00/77874 및 미국 특허 제 6,365,294 호에는 직접 메탄올 연료 전지에 적절한 이오노머로서 술폰화 폴리포스파젠-기재 중합체가 제안되었다. 마지막으로, 폴리(아릴렌 에테르 술폰)은 낮은 메탄올 투과성을 갖는 것으로 보고되었다[Y.S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T.A. Zawodinski, and J.E. McGrath, Abstract No. 182, The

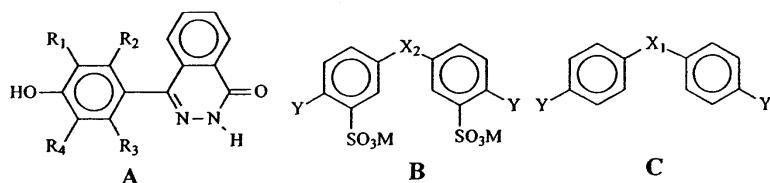
Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol. 2002-1, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2002]. 이러한 시도에도 불구하고, 더 낮은 메탄올 교차율 및 수용할 만큼 높은 이온 전도성을 갖는 이오노머에 대한 요구가 여전히 존재한다.

<15> 따라서 본 발명의 목적은 연료 전지에서 중합체 전해질 막으로서 및 전극 성분으로서 사용될 개선된 이오노머를 위한 오랜 요구를 만족시키는 것이다. 또한 본 발명의 목적은 본 발명의 중합체를 이용하는 연료 전지를 형성하는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 목적은 본 발명의 중합체 및 지지체를 포함하는 개선된 성질을 갖는 복합 고형 중합체 전해질을 형성하는 것이다. 또한 본 발명의 목적은 본 발명의 중합체를 포함하는 직접 메탄올 연료 전지의 성능을 개선하는 것이다. 마지막으로, 전극이 본 발명의 중합체를 포함하는 연료 전지를 제공하는 것도 본 신규 발명의 목적이다.

<16> 발명의 요약

<17> 본 발명은 프탈라지논 및 페놀 기를 포함하는 단량체, 및 1종 이상의 술폰화 방향족 화합물의 반응 생성물을 수반한다. 프탈라지논 및 페놀 기를 포함하는 단량체가 술폰화 방향족 화합물과의 반응에 사용되어 경이적이고도 고도로 바람직한 성질을 갖는 이오노머를 생성한다. 한 구현예에서, 본 발명의 이오노머는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)이며, 이하 sPPEK라 칭한다. 또다른 구현예에서, 본 발명의 이오노머는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 술폰)이며, 이하 sPPES라 칭한다. 또다른 구현예에서, 본 발명의 이오노머는 다른 술폰화 방향족 중합체 화합물이다. 본 발명은 또한 상기 중합체들의 막으로서의 형성 및 그들의 PEMFC 및 특히 DMFC로서의 용도를 포함한다. 본 발명의 중합체는 막 형태로 제조될 수 있고, 용액으로 용해되어 다공성 기질 내로 함침되어 개선된 성질을 갖는 복합 고형 중합체 전해질을 형성할 수 있다.

<18> 한 국면에서, 본 발명은 단량체 A(후술함) 및 단량체 B 및 C(역시 후술함)의 반응 생성물을 포함하는 이오노머를 제공하며, 여기에서 단량체 B 및 C의 몰수의 합은 A의 몰수와 동일하고, R_{1-4} 는 독립적으로 H, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 방향족 또는 할로겐이고; X_1 및 X_2 는 독립적으로 카르보닐 또는 술폰 기 또는 케톤 또는 술폰 결합을 통해 연결된 방향족 화합물이며; Y는 독립적으로 할로젠 기이고, M은 알칼리 금속이다.



<19>

<20> 또하나의 국면에서, 본 발명은 단량체 A와 단량체 B 및 C의 반응 생성물을, 단량체 A 1 몰에 대하여 2 몰 이상의 알칼리 금속 염기를 함유하는 비활성 양성자성 극성 용매와 함께 혼합된 공비 용매 중에서 포함하는 이오노머를 제공하며, 여기에서 단량체 B와 C의 몰수의 합은 A의 몰수와 동일하며, 상기 반응은 물의 존재 하에 공비 용매의 공비점보다 높은 온도에서 물을 공비 제거하면서 완결되도록 진행되고, R_{1-4} 는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 방향족, 또는 할로겐이고; X_1 및 X_2 는 독립적으로 카르보닐 또는 술폰 기 또는 케톤이나 술폰 결합을 통해 연결된 방향족 화합물이며; Y는 할로젠 기이다.

<21> 또하나의 국면에서, 본 발명은 단량체 A와 이오노머-기여 단량체의 반응 생성물을 포함하는 이오노머를 제공한다.

<22> 또하나의 국면에서, 본 발명은

<23> (a) 벤조페논의 4,4'-디할로(또는 디니트로)-3,3'-디술포네이트 염, 디할로(또는 디니트로) 벤조페논, 및 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를, 금속 염기(또는 그의 염)를 포함하는 촉매의 존재 하에, 극성 용매 또는 극성 용매를 주로 함유하는 반응 매질에서 공중합시켜 생성물을 수득하고;

<24> (b) 상기 생성물을 공비 탈수제를 사용하여 높은 온도에서 탈수시키고;

<25> (c) 상기 생성물을 용매로 희석하고;

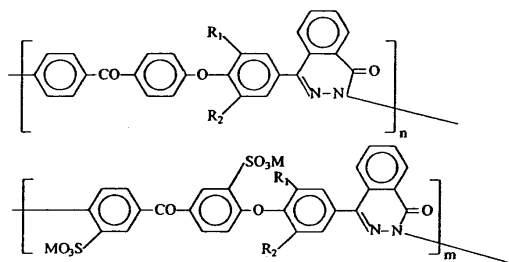
<26> (d) 응고제를 이용하여 상기 생성물을 응고시키고;

<27> (e) 상기 생성물을 분리하고;

- <28> (f) 상기 생성물을 건조시키고;
- <29> (g) (c)부터 (f)의 단계를 2회 더 수행하여 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)을 수득하는 단계를 포함하는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)의 제조 방법을 제공한다.
- <30> 또다른 국면에서, 본 발명은
- <31> (a) 페닐 술폰의 4,4'-디할로(또는 디니트로)-3,3-디술포네이트 염, 디할로(또는 디니트로) 페닐 술폰, 및 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를, 금속 염기(또는 그의 염)를 포함하는 촉매의 존재 하에, 극성 용매 또는 극성 용매를 주로 함유하는 반응 매질에서 공중합시켜 생성물을 수득하고;
- <32> (b) 상기 생성물을 공비 탈수제를 사용하여 높은 온도에서 탈수시키고;
- <33> (c) 상기 생성물을 용매로 회석하고;
- <34> (d) 응고제를 이용하여 상기 생성물을 응고시키고;
- <35> (e) 상기 생성물을 분리하고;
- <36> (f) 상기 생성물을 건조시키고;
- <37> (g) (c)부터 (f)의 단계를 2회 더 수행하여 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 술폰)을 수득하는 단계를 포함하는 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 술폰)의 제조 방법을 제공한다.
- <38> 또다른 국면에서, 본 발명은
- <39> (a) 애노드를 제공하고;
- <40> (b) 캐소드를 제공하고;
- <41> (c) 상기 애노드와 캐소드 사이에서 애노드 및 캐소드와 소통하는 제 1 항의 이오노머를 산 형태로 함유하는 중합체 전해질 막을 제공하고;
- <42> (d) 연료를 캐소드로 유동시켜 거기에서 연료가 해리되어 양성자 및 전자를 방출하게 하고;
- <43> (e) 양성자를 중합체 전해질 막을 가로질러 애노드까지 이송시키고;
- <44> (f) 전자를 집전기에서 수집하여 전기를 발생시키는 단계를 포함하는 발전 방법을 제공한다.
- <45> 다른 국면에서, 본 발명은 본 발명의 이오노머, 본 발명의 이오노머를 포함하는 막 전극 어셈블리, 및 연료 전지, 특히 본 발명의 이오노머를 포함하는 직접 메탄올 연료 전지를 제공한다.

발명의 상세한 설명

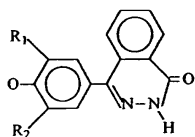
- <56> 본 발명은 하나의 바람직한 구현예에서 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)의 제조를 선도하는 유용한 분자 구조로 출발한다. 상기 구현예에서, 본 발명은 중합체 내에 프탈라지논 구조의 도입을 선도하는 술폰화 벤조페논 및 단량체 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논을 이용한다. 이론에 구애되지 않고, 프탈라지논 기는 종래 기술의 비스페놀-A 물질보다 더 나은 고온 항산화 성질을 가지며, 또한 전자가 풍부한 공역 헤테로-고리형 질소 기가 술폰산 기와 수소-결합을 형성하여, 이것이 막 물질의 가교 밀도를 증가시키고, 따라서 물에서의 팽윤을 감소시켜 PEMFC 응용을 위한 전체적인 조합된 성질의 개선의 결과를 가져 오는 것으로 생각된다.
- <57> 더욱 상세하게는, 본 발명의 상기 구현예는 술폰화 디할로(또는 디니트로) 벤조페논, 디할로(또는 디니트로) 벤조페논, 및 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를 사용하여 하기 화학식의 구조로 특징되는 신규의 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)의 공중합체를 제조한다.



<58>

<59>

식 중, R_1 및 R_2 는 수소 원자, 알킬 기, 또는 방향족 기에서 선택되고, M은 금속 염기 이온이다. 본 발명의 상기 구현예에서 사용되는 벤조페논은 4,4'-디할로(또는 디니트로) 벤조페논이다. 본 발명의 상기 구현예에서 사용되는 술폰화 벤조페논은 벤조페논의 4,4'-디할로(또는 디니트로)-3,3'-디술폰화 염이다. 본 발명의 상기 구현예에서 사용되는 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체는 하기 화학식의 분자 구조를 갖는다.



<60>

<61>

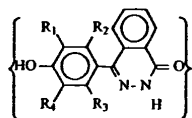
식 중, R_1 및 R_2 는 수소 원자, 알킬 기, 또는 방향족 기에서 선택된다.

<62>

프탈라지논 및 페놀 기를 함유하는 단량체는 헤이(Hay)에게 부여된 미국 특허 제 5,237,062 호 및 5,254,663 호에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 그러나, 이들 특허는 프탈라지논 단량체의 술폰화 방향족 화합물과의 반응에서의 사용, 또는 그러한 생성물의 연료 전지에서 이오노머 또는 중합체 전해질 막으로서의 사용에 대해서는 가르치거나 제시하는 바가 없다.

<63>

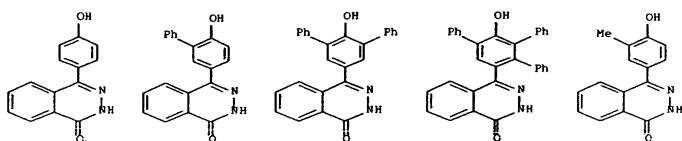
더욱 광범위하게는, 본 발명에 유용한 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체는 하기 화학식을 포함한다:



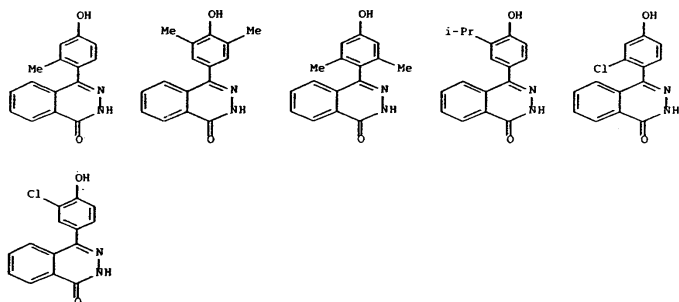
<64>

<65>

식 중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 수소, C_1 - C_4 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 또는 방향족 기로 구성된 군에서 독립적으로 선택된다. 비제한적인 예로서 다음 화학식의 화합물을 들 수 있다.



<66>



<67>

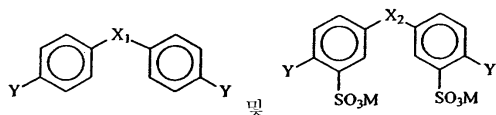
<68>

상기 식에서, Me는 CH_3 기이고 Ph는 페닐 기이다.

<69>

상기 단량체와 반응하기 위한 본 발명에 유용한 비술폰화 및 술폰화 방향족 단량체는 각각 하기 화학식의 구조

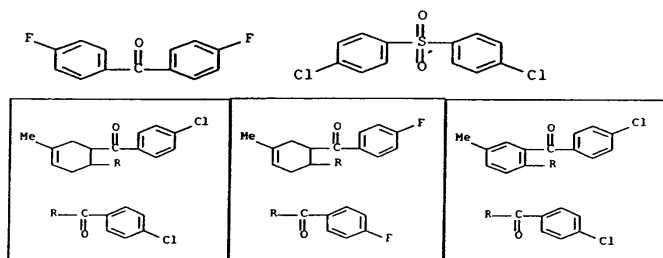
를 갖는 화합물을 포함한다.



<70>

<71>

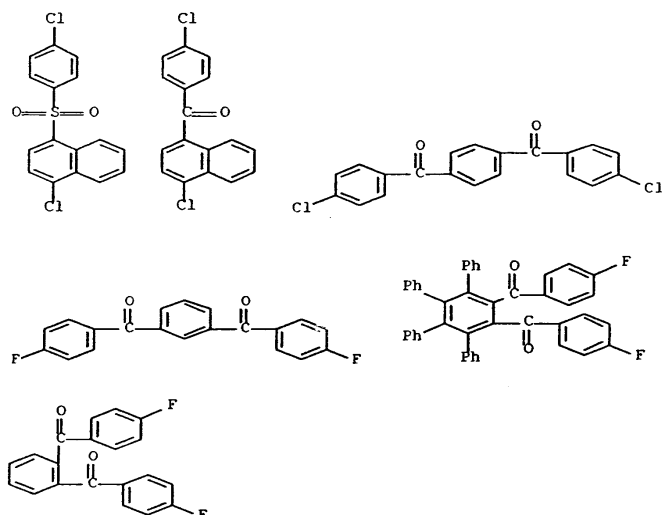
식 중, X_1 및 X_2 는 케톤; 술폰; 또는 케톤 또는 술폰 결합을 통하여 연결된 방향족 화합물로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고; Y는 할로젠 기이며, M은 알칼리 금속이다. 비술폰화 방향족 단량체의 비제한적인 예로서 다음 화학식의 화합물들을 들 수 있다.



<72>

<73>

나중 세 가지의 구조 중 (표 안의 세 가지) 아래 및 위에 있는 화합물은 -R 결합에서 연결되어 있고; 즉, C=O가 두 개의 고리를 직접 연결하며, Me는 CH_3 이다;



<74>

<75>

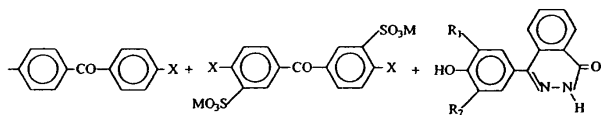
식 중, Ph는 페닐 기이다. 술폰화 방향족 화합물의 예는 구조 내 각 할로젠에 인접한 SO_3M 기를 갖는(M은 알칼리 금속임) 상기 나타난 것들 중 임의의 것일 수 있다. 비술폰화 방향족 화합물의 양은 반응 도중 최종 생성물의 EW를 변화시키도록 변화될 수 있으며 0 내지 약 95%의 범위일 수 있다. 총체적으로, 비술폰화 및 술폰화 방향족 화합물의 합한 몰수는 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체의 몰수와 동일하여야 한다. 본 발명자들은 본 발명이 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를 임의의 이오노머-기여 단량체와 함께 중합시킴으로써 형성된 임의의 이오노머를 포함하도록 의도하고 있음이 인지되어야 한다. 이오노머-기여 단량체는 바람직하게는 술폰산 또는 카르복실산을 포함한다.

<76>

반응에서, 단량체는 공비 용매, 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체 1 몰 당 및 2 몰 이상의 알칼리 금속 염기를 함유하는 비활성 비양성자성 극성 용매와 혼합되고, 반응은 물의 존재 하에 공비 용매의 공비점을 초과하는 온도에서 물을 공비 제거하면서 완결될 때까지 진행된다. 알칼리 금속 염기는 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 탄산염이다.

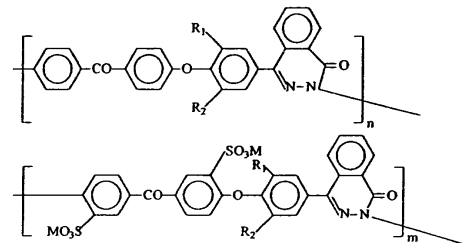
<77>

본 발명은 150-200°C 사이의 중합 반응 온도, 4-32 시간의 반응 시간을 사용한다. 중합 반응은 다음 반응식에 의해 특징될 수 있다:



<78>

<79> 용매/촉매/탈수제 →



<80>

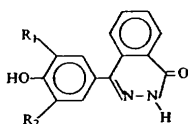
<81> 식 중, R_1 및 R_2 는 수소 원자, 알킬 기, 또는 방향족 기에서 선택되고, M은 금속 염기 이온이다. 상기 나타낸 결과적인 구조는 반응 생성물의 대표적인 것이고, 이에 한정되는 것으로 여겨져서는 아니된다는 것이 당업자에게는 이해될 것이다. 생성물은 랜덤의, 교대되는 또는 최종 생성물에서 반응물 단량체 중 임의의 것의 임의의 배열의 불력을 가질 수 있다.

<82> 한 구현예에서, 본 발명은 다음의 중합 과정을 포함한다: 동등한 몰비의 (술폰화 벤조페논 및 벤조페논) 대 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체, 금속 염기 또는 100%를 초과하는 금속 염기 염, 소정 양의 톨루엔(크실렌 또는 클로로포름), 소정 양의 디메틸 술폰, 테트라메틸렌 술폰, 페닐 술폰, 1-메틸-2-피롤리딘 및 N,N-디메틸포름아미드와 같은 극성 용매를 3-구 병에 넣었다. 상기 병은 질소 기체 공급, 냉각 응축기 및 기계적 교반을 구비한다. 다량의 질소 보호 하에, 반응 매질을 탈수를 위해 가열하였다. 150-220℃에 이르는 가열 온도 및 4-32 시간의 중합 시간에서 공비 탈수제와 함께 공비시켜 물을 제거하였다. 자연스런 냉각 후, 다음 정제 과정을 3회 반복함으로써 원하는 반응 생성물을 분리하였다: 약간의 용매로 희석, 응고, 여과 및 건조. 목적한 생성물은 그 점도 및 다른 물성을 측정함으로써 특징화되었다.

<83> 본 발명은 적외선(IR) 스펙트럼 및 중성자 자기 공명(NMR) 스펙트럼에 의해 확인되는 중합체를 제조한다. 술폰화 단량체 비, 반응 온도 및 반응 시간을 조절함으로써, 여러 가지 상이한 원하는 생성물이 다양한 술폰화 함량 및 상이한 점도로 제조될 수 있다.

<84> 본 발명은 PEMFC 응용에 적합한 양호한 성질을 갖는 고분자량의 신규 술폰화 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)을 제조한다. 본 발명의 막 물질은 종래 기술의 여타 폴리(방향족 에테르 케톤)을 기재로 하는 것들보다 고온 산화에 대한 내성의 면에서 우수하며, 이들은 물에서 낮은 팽윤성을 갖는다. 상기 물질은 N,N-디메틸포름아미드 중 용해에 이어, 성형 및 젖은 필름의 건조에 의해 필름으로 가공될 수 있다. 건조된 필름은 매우 양호한 기계적 성질을 갖는다. 양호한 기계적 성질은 미국 특허 제 4,320,224 호의 교훈을 참고하여 특징될 수 있다. 용매 성형 및 건조에 의해 제조된 0.2-밀리미터 두께 필름은 180°의 접는 각으로 5회 이상 접어질 수 있다. 접어진 필름이 파괴되는 성질이 없다면, 수지는 양호한 기계적 성질을 갖는 것으로 간주된다. 본 발명의 수지는 그러한 양호한 기계적 성질을 갖는다. 본 발명은 술폰화 단량체 비율을 편리하게 조절하여 생성물 중 술폰화된 함량을 변화시킬 수 있었고, 이는 생성물의 전자 전도성 및 기타 성질을 조절할 수 있었다.

<85> 상술한 폴리(프탈라지논 에테르 케톤)의 사용 뿐만 아니라, 본 발명의 또다른 구현예는 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체를 함유하는 폴리(프탈라지논 에테르 술폰)을 생성한다. 이 구현예에서, 사용되는 페닐 술폰은 4,4'-디플루오로(클로로, 브로모, 또는 디니트로) 페닐 술폰이다. 술폰화 페닐은 페닐 술폰의 4,4'-디플루오로(클로로, 브로모, 또는 디니트로)-3,3'-디술폰화 염이다. 프탈라지논과 페놀 기를 함유하는 단량체는 하기 화학식의 분자 구조를 갖는다.



<86>

중합체들은 약 300 내지 4000 이상 사이의 EW 범위, 바람직하게는 400 내지 1500 범위의 EW로 제조될 수 있다. 당 분야에 공지된 바와 같이, 반응물의 농도를 변화시킴으로써 상이한 당량 중량의 생성물이 형성될 수 있다. 예를 들면, sPPEK 중합체가 생성되는 예시적 구현예에서, 표 1은 여기에 개시된 방법을 이용하여 다양한 EW의 중합체를 생산하기 위해 사용해야 할 벤조페논의 4,4'-디할로(또는 디니트로)-3,3'-디술포네이트 염[표 1의 단량체 2] 및 디할로(또는 디니트로) 페닐 벤조페논[표 1에서 단량체 1]의 농도를 나타낸다. 표 1에서 10 몰의 프탈라지는 단량체의 고정된 농도가 사용된다.

<97> <표 1>*

<98>

단량체 1	단량체 2	EW	IEC
몰	몰	g/당량	meq/g
0.0	10.0	288	3.472
0.5	9.5	299	3.345
1.0	9.0	311	3.214
1.5	8.5	325	3.080
2.0	8.0	340	2.941
2.5	7.5	357	2.799
3.0	7.0	377	2.652
3.5	6.5	400	2.500
4.0	6.0	427	2.344
4.5	5.5	458	2.183
5.0	5.0	496	2.016
5.5	4.5	542	1.844
6.0	4.0	600	1.667
6.5	3.5	674	1.483
7.0	3.0	773	1.293
7.5	2.5	912	1.096
8.0	2.0	1120	0.893
8.5	1.5	1467	0.682
9.0	1.0	2160	0.463
9.5	0.5	4240	0.236
* 10 몰의 프탈라지는 단량체의 고정 농도			

<99>

여기에 개시된 본 발명의 중합체들은 다양한 성분의 연료 전지 내로 도입되어 고도로 바람직한 생성물을 형성할 수 있음이 본 발명자들에 의해 또한 발견되었다. 예를 들면, 본 발명의 중합체들은 수소-공기 또는 직접 메탄올 연료 전지에서 고품 중합체 전해질로 사용될 수 있다. 더욱이, 이들은 다공성 중합체 기질 물질 내로 도입되어, 기질(20)과 이오노머(21)가 복합 막(22)을 형성하는 도 2의 예시적 구현예에서 보는 바와 같은 얇고 강한 막을 형성할 수 있다. 기질(20)은 비제한적으로, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 다공성 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌은 그 화학적 비활성 및 높은 용융 온도 때문에 특히 바람직한 다공성 기질이다. 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌을 형성하는 다양한 방법이 당 분야에 공지되어 있다. 하나의 특히 바람직한 다공성 중합체 기질은 본 명세서에 그 전체로서 참고문헌으로 도입되는 미국 특허 제 3,953,566 호에 기재된 바와 같은 발포 폴리테트라플루오로에틸렌이다. 바하르(Bahar) 등에 의해 미국 특허 RE 37,707, RE 37,756 및 RE 37,701 호(이들은 모두 그 전체로서 참고문헌으로 도입됨)에 개시된 방법들을 이용하여 고도로 바람직한 성질을 갖는 복합 고품 중합체 전해질이 형성될 수 있다.

<100>

또한, 본 발명의 이오노머를 애노드 및 캐소드 전극 구조 내에 도입하는 것이 바람직하다. 이는 직접 메탄올 연료 전지에서 전력 밀도 및 메탄올 교차 장벽 특성(전압 및 연료 효율을 동시에 향상시키며)이 둘 다 개선된 전지 성능을 위한 잠재성을 제공한다.

<101>

본 발명의 중합체를 포함하는 연료 전지 전극은 전형적으로 적량의 이오노머와 촉매 및 용매를 혼합하여 전형적으로 제조되어 슬러리 또는 잉크를 생성하는 잉크화 기반의(inking based) 것일 수 있었다. 상기 잉크는 그 뒤

막 또는 데칼 기질 상에 직접 적용되어, 표준 고온 압축 기술에 의해 막 위에 촉매 층을 전이시킬 수 있다.

- <102> 상기 이오노머를 함유하는 연료 전지 전극은, 메탄올 이송 저항 이오노머가 PTFE-촉매 구조를 함침하는데(브리싱, 성형, 분무 등) 사용되는 PTFE-결합 촉매된 기체 확산 전극(GDE) 구조를 이용하여 제조될 수도 있다. 상기 이오노머를 이용하여 제조된 애노드 및 캐소드는 전지의 전극 성능 뿐만 아니라 MEA의 메탄올 교차 장벽 특성을 개선시킬 것으로 (NAFION^(R) 함침 전극과 비교할 때) 기대된다.
- <103> 또한, 메탄올 내성/둔감성 캐소드가 상기 이오노머를 가지고 제조될 수도 있다. 그러한 전극은 교차된 메탄올이 공기 전극의 산소 환원 활성화에 역 효과를 주지 않을 것이므로, DMFC 전지에서 전지 성능 및 전압 효율을 증가시킬 수 있다. 상기 중합체의 높은 메탄올 투과 저항은 이를 DMFC 캐소드용 전극 이오노머로 선택적으로 도입되어 메탄올 내성/둔감성 특성을 갖는 공기 전극을 생산하기에 적합하고 유리하게 만든다. 본 특허에 사용되는 이오노머가 Pt 촉매를 효과적으로 차단/차폐하도록 충분히 높은 이오노머/금속 비율로 존재할 경우, 캐소드 전지는 상기 중합체의 높은 메탄올 투과 저항으로 인하여 큰 메탄올 둔감성을 나타낼 것이다.
- <104> 메탄올 내성/둔감성 캐소드는 상기 중합체의 용액으로 전극/잉크 제조 이전에 전자촉매를 전처리함으로써 제조될 수 있다. 전처리는 이오노머 용액 및 촉매 상의 효과적인 혼합 및 접촉, 그리고 용매의 후증발의 결과로 메탄올 투과 저항 이오노머의 "외피(skin)"로 효과적으로 덮인 Pt 촉매 상을 얻는 것으로 구성될 수 있었다. 상기 전처리된 촉매는 잉크화(inking), 기체 확산 전극 등을 포함하는 당 분야에 공지된 방법을 사용하는 다양한 구조의 캐소드 전극을 제조하는 데 사용될 수 있다.
- <105> 메탄올 내성/둔감성 캐소드를 제조하는 또하나의 접근은 상기 이오노머, 용매 및 촉매로 잉크를 제조하지만 높은 이오노머/금속 비율을 이용하는 것으로 구성될 것이다. 수득되는 건조-잉크 전극은 메탄올 투과 저항 이오노머에 의해 효과적으로 "차단된" Pt 상을 가질 것이다.
- <106> 마지막으로 PTFE-결합 촉매된 GDE 구조를 갖는 메탄올 내성/둔감성 캐소드가 GDE를 상기 이오노머의 용액 내에 침지함으로써 제조될 수 있다. 다음, 이오노머는 완전히 함침되어 구조를 포화시키고 따라서 Pt 상을 완전히 효과적으로 덮을 것이다.
- <107> 본 발명의 중합체는 당 분야에 공지된 다양한 접근을 이용하여, 전해질 분리기(32) 및 두 개의 전극(30 및 31)으로부터 막 전극 어셈블리(33)가 형성된 도 3의 예시적 구현예에서 나타낸 바와 같이 막 전극 어셈블리로 형성될 수 있다. 본 발명의 중합체는 본 발명 중합체를 포함하는 하나 이상의 전극; 및/또는 본 발명의 중합체를 포함하는 전해질 분리기 내로 도입될 수 있다. 하나 이상의 전술한 MEAs가, MEA(33)가 두 기체 확산 매질(40 및 41)(그 중의 하나 이상은 본 발명의 중합체를 또한 포함할 수 있음)과 함께 조립된, 도 4의 예시적 구현예에 나타낸 바와 같은 작동하는 연료 전지(43)로 조립될 수 있다. 전기를 발생시키기 위해, 연료 전지는 도선(44 및 45)을 통해 외부 부하에 연결된다. 당 분야에 공지된 바와 같이, 다수의 MEAs는 또한 2극성 플레이트를 갖는 부착된 기체 확산 매질(47)로 다수의 MEAs를 분리시킴으로써 연료 전지 더미 내로 조립될 수도 있다. 수득되는 연료 전지는 다양한 연료 및 산화성 대기와 함께 사용되어 전기를 발생시킬 수 있다. 연료는 수소; 메탄올 또는 에탄올을 포함하는 알코올; 또는 기타 탄화 수소 유체를 포함할 수 있다. 산화성 대기는 산소, 공기, 과산화 수소 또는 수소에 대하여 산화를 일으키는 기타 유체를 포함할 수 있다. 마지막으로, 본 발명의 이오노머는 전기가 사용되어 생성물을 형성하는 전기분해 전지 내 전해질 분리기를 구성할 수 있다.
- <108> 다음 방법들은 위의 기재에 따라 제조된 이오노머를 특정화하기 위해 사용되었다.
- <109> **당량 중량**
- <110> 여기에서 이온-교환 용량은 다음과 같이 당량 중량을 결정함으로써 측정되었다: SO₃H 형태의 중합체 막의 건조 중량 0.5 내지 1.0 g을 50 ml의 포화 NaCl 용액 내에 침지시킨다. 중합체 막을 함유하는 수득되는 산 용액을 0.1 N NaOH 용액으로 적정한다. 당량 중량은 이온 교환 용량으로부터 다음 수학적식에 의해 결정된다:
- <111>
$$EW(g/\text{당량}) = 1000/IEC$$
- <112> 여기에서
- <113>
$$IEC (\text{meq/g}) = [ml \text{ NaOH} \times 0.1N] / [\text{건조된 이오노머 고형 중량}(g)]$$
- <114> **실온 저항**
- <115> 약 2 인치 x 약 3 인치 크기의 막 시료를 먼저 21°C, 55% RH의 실내 조건에서 24 시간 동안 평형시켰다. 다음

이를 실온의 탈이온 수가 담긴 플라스틱 비커 내에 담그었다. 2 시간의 간격에 걸쳐 두 번의 측정을 실시하였다: 첫번째는 30 분 후, 두번째는 2 시간 후. 측정을 행하기 위해 막 시료를 물에서 건져내어 종이 티슈로 두드려 물기를 제거하였다. 다음, Heidenhain ND281B 디지털 디스플레이에 부착된 MT60M Heidenhain (Schaumburg, Illinois) 두께 게이지를 이용하여 즉시 두께를 측정하였다. 게이지는 편평한 판 위에 수직으로 놓여졌고, 측정은 시료의 구석 및 중앙을 포함하는 시료의 8 군데 다른 위치에서 행해졌다. 각 측정의 경우 스프링-부하된 게이지의 탐침을 필름 상에 조용히 내려 압축을 최소화하였다. 8 개 값의 평균을 시료의 두께로 사용하였다. 이어서 도 5에 나타난 4-점 탐침 전도성 전지를 이용하여 막(10)의 이온 저항을 측정하였다. 전도성 전지(50)의 감지 탐침(55)은 약 1 인치 길이이고 대략 1 인치 정도 떨어져 있다. 플렉시유리(plexiglass) 스페이서(51)가 전류 탐침(54)과 감지 탐침(55) 사이의 절연을 제공한다. 전지는 나일론 나사(52)로 한데 고정되고, 구멍(53)을 통하여 탐침에 전기적으로 접촉된다. 측정 도중, 900 g의 중량(도시되지 않음)이 전지 상에 부하되어 양호한 접촉을 보장하였다. 저항 값은 전도성 전지(50) 상에서의 추가의 압력과는 무관하다는 것이 발견되었다. 저항은 Scribner Associates에 의해 저작된 ZPlot 소프트웨어에 의해 제어되는 Solartron SI 1280B에 적용된 1000 Hz 진동수에서 10 mV AC 진폭을 이용하여 구멍(53)을 통해 도선(도시하지 않음)에 의해 연결함으로써 측정되었다. 측정은 정전위 방식으로 수행되었다. 이러한 조건 하에, 상의 각은 측정에 있어서 중요하지 않음이 밝혀졌다. 각 측정에 대하여 S/cm로 나타난 실온 이온 전도성은 다음 수학식으로부터 계산되었다.

<116>
$$\sigma = L_2 / (R * L_1 * D)$$

<117> 식 중, σ 는 실온 이온 전도성이고, L_2 는 감지 탐침 사이의 거리로 여기에서는 2.5654 cm이며, L_1 은 감지 탐침의 길이로 여기서는 2.5603 cm이고, D 는 cm로 측정된 막의 두께이며, R 은 ohm으로 측정된 저항이다. ohm-cm²으로 나타난 막 이온 저항은 다음 수학식에 의해 전도성으로부터 계산된다:

<118>
$$\rho = D / \sigma$$

<119> 상기 결과는 모든 시험 시료에 대하여 실온 이온 전도성이 30 분 내지 2 시간 사이의 침지 시간에는 무관함을 보여주었다. 보고된 값은 2 회 측정으로부터 계산된 평균이다.

<120> **메탄올 이송 저항**

<121> 메탄올 투과 장치가 상기 고형 중합체 전해질의 메탄올 이송 저항 특성을 평가하기 위해 사용되었다.

<122> 시험할 막 시료를 시험 전 탈이온수에 최소 10 분 동안 담그었다. 담그는 단계는 막이 수중에서 평형을 이루도록 및 시험 고정물에서 조립되기 전에 미리-팽윤되도록 하였다. 다음, 5-cm x 7-cm 막 조각을 도 6에 도시된 바와 같은 시험 고정물에 맞도록 절단하였다. 막 시료(61)를 두 개의 미리-절단한 1-mil 폴리에틸렌나프탈렌 (PEN) 개스켓(62) 사이에 올려놓았다. 시험 면적 10.5 cm²에 상응하는 개방된 3-cm x 3.5-cm의 창을 남기도록 개스켓을 절단하였다. Mitutoyo 스냅 게이지(모델 #7301)로 시험 면적의 습윤 막 두께를 즉시 측정하였다. 6 군데의 상이한 위치에서 측정을 행하여 여섯 개의 값의 평균을 시료의 습윤 두께로 사용하였다.

<123> 다음, 막-개스켓 어셈블리를 전지의 출구 말단을 향하여 개방된 창을 갖는 시험 고정물(67) 내에 두었다. 탈이온수를 5 ml/min의 유량으로 입구 채널(65)에서 시험 고정물 내로 도입하면서, 2M 메탄올 공급 용액을 입구 채널(63)에서 5 ml/분의 유량으로 상기 시험 고정물 내로 도입하였다. 시험 고정물을 몇 차례 기울여 공기 버블이 유동 채널 내로 포획되지 않도록 한 다음, 60℃로 고정된 수욕 중에서 출구 말단이 위로 가도록 기울여 놓았다. 메탄올 공급 용액 및 다량의 물을 시험 고정물을 통하여 최소 1 시간 동안 둘 다 공급하여 평형을 이루게 하고, 시험되는 시료를 통하여 메탄올의 고정 상태 투과율에 도달하게 하였다. 상기 1 시간의 평형 시간 동안, 메탄올 용액은 출구 채널(64)을 통해 시험 고정물을 빠져나가는 한편, 다량의 물은 출구 채널(66)을 통해 시험 고정물을 빠져나갔다. 메탄올 및 물 배출액 모두는 평형 시간 도중 폐기되었다.

<124> 1 시간 후, 물 배출액 또는 물 투과액(66)을 5 분 간격으로 4 회 시료채취하였다. 각 시료를 5 ml 들이 바이얼 내에 수집하고 Perkin Elmer 자동 시스템 XL 기체 크로마토그래프로 메탄올 농도를 분석하였다.

<125> 4 개의 표준을 제조하였다: 80, 800, 4000 및 8000 PPM의 물 중 메탄올. 모든 표준을 기체 크로마토그래프(GC)에 의해 두 번 시료채취하여 메탄올 피크 면적 대 메탄올 PPM의 보정 곡선을 수득하였다. 각각의 물 투과 시료도 2회 채취하여, 측정된 메탄올 피크 면적을 상기 보정 곡선을 이용하여 메탄올의 PPM으로 변환하였다. 메탄올 공급 농도도 40-배 희석 후 GC에 의해 확인되었다.

<126> 총 메탄올 투과율은 다음 수학식에 따라 계산되었다:

$$<127> P_{\text{total}} (\text{cm}^2/\text{sec}) = \{(C_{\text{perm}} * V_{\text{perm}}) / A\} * \{t / (C_{\text{feed}} - C_{\text{perm}})\}$$

<128> 식 중,

<129> C_{perm} = 투과하는 물의 농도 (GC로부터의 PPM을 mol/cm^3 으로 변환)

<130> C_{feed} = 메탄올 공급물의 농도 (mol/cm^3)

<131> V_{perm} = 물 유량 (cm^3/sec)

<132> t = 습윤 두께 (cm)

<133> A = 시험 면적 (cm^2)

<134> 다음, 총 저항은 다음 수학식에 의해 계산되었다:

$$<135> R_{\text{total}} (\text{sec}/\text{cm}) = t/P_{\text{total}}$$

<136> 다음, 시료 메탄올 이송 저항은 총 저항에서 시험 고정물 저항을 제하여 계산하였다. 즉,

$$<137> R_{\text{sample}} = R_{\text{total}} - R_{\text{cell}}$$

<138> 시험 고정물은 적당한 흐름 및 시험 면적에 걸쳐 일정한 농도를 보장하도록 노이즈를 최소화하도록 고안되었으나, 메탄올 이송 저항의 일부는 시험 고정물 공현에 이유가 될 수 있고 측정된 총 저항으로부터 제해져야 할 필요가 있다. 시험 고정물 저항, R_{cell} 은 세 가지 상이한 두께의 시험용 NAFION^(R) 퍼플루오로술폰산 막(1100 EW)으로부터 결정되었다. 상기 세 가지 시료의 총 저항을 막 두께에 대하여 플롯하고, 고정물 저항을 데이터의 직선 커브 피트(fit)와 y-축(제로 두께의 경우)의 교점으로부터 외삽법으로 추정하였다.

<139> **상대적 선택성 팩터**

<140> 전술한 바와 같이, 직접 메탄올 연료 전지에서 고형 중합체 전해질용 막의 두 가지 상이한 중요한 특징이 있다: 이온 저항 및 메탄올 이송에 대한 저항. 이들 둘의 조합을 평가하기 위해, 상대적 선택성 팩터(RSF)가 다음과 같이 정의된다:

$$<141> RSF = \frac{\left(\frac{\rho_{\text{NAFION117}}}{R_{\text{total}}^{\text{NAFION117}}} \right)}{\left(\frac{\rho_{\text{test}}}{R_{\text{total}}^{\text{test}}} \right)}$$

<142> 식 중, $\rho_{\text{NAFION117}}$ 및 ρ_{test} 는 각각 NAFION^(R) 117과 시험 시료의, 각각 적어도 3 개 및 적어도 2 개의 시료에 대하여 평균한 이온 저항이며; $R_{\text{total}}^{\text{NAFION117}}$ 및 $R_{\text{total}}^{\text{test}}$ 는 각각 NAFION^(R) 117과 시험 시료의 각각 적어도 3 개 및 적어도 2 개의 시료에 대하여 평균한 메탄올 이송 저항이다.

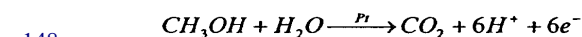
<143> 여기에서 참고용으로 사용되는 NAFION^(R) 117 물질은 ZnSe 결정을 갖는 수평으로 감소하는 총 반사율(HATR) 모드에서 DigiLab FTS 4000 Excaliber를 이용하여 수행된 IR 측정을 이용하여 특징화되었다. 4 및 20 스캔의 해상도를 이용한 측정이 함께 가해졌다. 상기 측정의 결과를 도 10에 나타낸다.

<144> 표준 NAFION^(R) 117 막에 대한 RSF는 임의의 정의에 의해 1과 같다. NAFION^(R) 117 막보다 더 낮은 이온 저항 대 메탄올 이송 저항 비율을 갖는 물질이 직접 메탄올 연료 전지용으로 우수한 물질이 되어야 한다. 따라서 이러한 물질은 1 보다 큰 RSF를 가질 것이다.

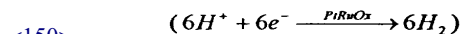
<145> 전기화학적 메탄올 교차 측정

<146> 본 측정은 문헌[X. Ren, T. Zawodzinski Jr., F. Uribe, H. Dai and S. Gottesfeld *Electrochem. Soc. Proc. Vol 95-23 p.284 First Intl. Symp. on Proton Conducting Membrane Fuel Cells I* The Electrochemical Society (1995)]에 기재된 바와 같이 메탄올 유속(flux)의 전기산화에 기원한 전기화학적 한계 전류를 평가함으로써 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)에서 수행되었다.

<147> 간단히 말하면, 전기화학적 교차에 대하여 DMFC 극성화 성능에 사용된 것과 같은 MEA를 사용한다. 공기 전극 또는 캐소드를 N₂ 전극으로 변환시킨다. 애노드는 변화되지 않은 유동 메탄올 용액이다. 다음, 2극성 모드에서 외부 전력 공급 또는 고정전위를 사용하여(작동 전극 = N₂ 전극, 반대/참고 전극 = 메탄올 (연료) 전극) 전지를 외부적으로 치우치게 한다. 교차된 메탄올의 전기산화가 N₂ 전극(작동 전극)에서 다음 반응식의 산화환원 반응을 따라 일어나며:



<149> 다음과 같은 양성자 유속(flux)의 H₂로의 전기환원이 메탄올 전극(반대/참고)에서 일어난다.



<151> 다음, 안정된-상태의 메탄올 전기산화 전류를 부과된 전지 전위(전형적으로 1 내지 1 V)에 대하여 측정한다: 이는 전지 전위와 함께 증가하며 전형적으로 한계 값 또는 평탄역(plateau)에 도달할 것이다. 상기 한계 전류가 메탄올 교차율의 척도가 되며, 그 유속(flux)은 다음 수학적식의 관계로부터 계산될 수 있다:

<152>
$$F_{crossover} = (i_{lim} * 1000) / 6F$$

<153> 상기 식에서 i_{lim} 은 mA/cm² 단위로 측정된 한계 전류 밀도이고, F는 패러데이 상수로 96487 A-s/mol과 같고, $F_{crossover}$ 는 마이크로몰/cm²-s로 나타낸 것이다.

<154> 구체적으로, 전기화학적 메탄올 교차 측정은 Amel Programmable Function Generator (모델 568)와 연결된 외부적으로 치우친 Amel Instruments 2055 High Power Galvanostat/Potentiostat를 이용하여 전지 상에서 수행되었다. 전지는 아래의 실시예 및 비교예의 특징화에서 후술하는 연료 전지 극성화 시험에 사용된 것과 같은 Globetech 기체 단위에 연결을 유지하였다. 이 시험의 과정은 다음과 같다: 전지를 2극성 모드에서 2 mV/초에서 서서히 스캐닝하면서 0 → 900 mV 범위의 전지 전위(작동 대 참고)로 정전위로 기울어지게 하였다(작동 전극 = N₂ 전극, 반대/참고 전극 = 메탄올 전극). 느린 스캔 속도를 사용하여 안정한-상태의 전류 측정을 보장하였다. 전지는 1.0 M CH₃OH 용액의 2.5 ml/분 애노드 흐름 및 65℃에서 N₂ 포화된 50 sccm 캐소드 흐름과 함께 60℃에서 유지되었다. 전지에 대한 열 추적 선은 애노드 및 캐소드 각각에 대하여 75/70℃로 유지되었다. 특징적인 메탄올 교차 한계 전류를 평균하기 위해 적어도 3 회의 스캔이 수행되었고, 각각의 스캔은 매 측정에 앞서 전지의 안정화를 보장하기 위해 약 15 분 정도 간격을 두고 수행되었다. 메탄올 교차는 상술한 바와 같이 계산되었다.

<155> 다음 실시예들은 본 발명의 이오노머 및 그들의 제조 방법을 제한함이 없이 보여주려는 것이다. 달리 특정하여 언급하지 않는 한, 실시예에 사용된 화합물의 원천은 다음과 같다: 4,4'-디플루오로벤조페논은 Aldrich Chemical Co.로부터 판매되는 것으로 더 정제하지 않고 사용되었다. 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논(Dalian University of Technology에 의해 공급)은 받은 대로 사용하였다. 5,5'-카르보닐비스(2-플루오로-벤젠 술폰에이트)는 왕[F. Wang, T. Chen, J. Xu, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1421]에 의해 보고된 일반적 방법에 따라 4,4'-디플루오로벤조페논의 술폰화에 의해 합성되었다. 디메틸 술폭시드(DMSO) 및 톨루엔은 증류에 의해 정제하여 4A 분자체 상에서 보관하였다. 다른 시약 및 용매들은 상업적으로 입수되어 더 이상의 정제 없이 사용되었다.

실시예

<156> 실시예 1: sPPEK 중합체의 제조

- <157> 2.5338 g(6 밀리몰)의 디소듐 3,3'-술포닐(4,4'-디플루오로벤조페논), 5.2368 g(24 밀리몰)의 4,4'-디플루오로벤조페논, 7.1474 g(30 밀리몰)의 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논 및 3.1796 g(30 밀리몰)의 탄산 나트륨, 40 ml의 톨루엔, 60 ml의 디메틸 술포시드를 질소 정화 공급, 냉각 응축기 및 기계적 교반기가 장치된 3-구 병에 넣었다. 다량의 질소로 보호 하에, 병을 190℃로 가열하여 8 시간 동안 중합시켰다. 중합 도중, 물이 생성되었고, 이는 톨루엔과의 공비에 의해 제거되었다. 냉각 후, 반응 생성물을 디메틸 술포시드로 희석하고 1:1 중량의 에탄올/물 혼합물로 응고시켰다. 응고물을 3 회 여과한 다음 80℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 수득된 생성물은 1.08 dl/g의 감소된 점도, 252℃의 유리 전이 온도, 및 532℃에서 10%의 열 중량 손실을 가졌다.
- <158> **실시예 2: sPPEK 중합체의 제조**
- <159> 5.0675 g(12 밀리몰)의 디소듐 3,3'-술포닐(4,4'-디플루오로벤조페논), 3.9276 g(18 밀리몰)의 4,4'-디플루오로벤조페논, 7.1474 g(30 밀리몰)의 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논 및 3.1796 g(30 밀리몰)의 탄산 나트륨, 40 ml의 톨루엔, 60 ml의 디메틸 술포시드를 질소 정화 공급, 냉각 응축기 및 기계적 교반기가 장치된 3-구 병에 넣었다. 다량의 질소로 보호 하에, 병을 190℃로 가열하여 8 시간 동안 중합시켰다. 중합 도중, 물이 생성되었고, 이는 톨루엔과의 공비에 의해 제거되었다. 냉각 후, 반응 생성물을 디메틸 술포시드로 희석하고 1:1 중량의 에탄올/물 혼합물로 응고시켰다. 응고물을 3 회 세척한 다음 80℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 수득된 생성물은 3.38 dl/g의 감소된 점도, 308℃의 유리 전이 온도, 및 497℃에서 10%의 열 중량 손실을 갖는다.
- <160> **실시예 3: sPPEK 중합체 및 막의 제조**
- <161> sPPEK 고형 중합체 전해질을 다음과 같이 제조하였다:
- <162> 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap), 응축기, 질소 송입구가 장치된 150 ml들이 3-구 둥근 플라스크에서, 20 mmol 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논, 5,5'-카르보닐비스(2-플루오로벤젠 술포네이트) 및 4,4'-디플루오로벤조페논(20 mmol)의 혼합물, 및 적량의 알칼리를 40 ml DMSO 및 45 ml 톨루엔의 혼합물 내에 가하였다. 혼합물을 150℃에서 3 시간 동안 환류시킨 다음, 과량의 톨루엔을 증류제거하였다. 혼합물을 175℃에서 20 시간 동안 가열하였다. 다음, 반응 혼합물을 실온까지 식히고 물에 부어 공중합체를 침전시켰다. 그 후, 조 생성물을 열수로 6 회 세척하여 무기 염을 제거하였다. 정제된 중합체를 여과하고 100℃에서 진공 하에 48 시간 동안 건조시켰다. 수득되는 중합체는 R₁ 및 R₂가 수소이고 M이 Na인 상기 나타난 sPPEK 중합체였다.
- <163> 먼지-없는 환경에서 유리 판 상에 DMSO 중 3% 용액을 성형함으로써 막을 제조하였다. 막을 85℃에서 10 시간 동안 건조시키고, 이어서 100℃의 진공 오븐에서 48 시간 동안 건조시켰다. 다음, 수득되는 막을 산 형태로 이온 교환하였다. 성분들로부터 계산된 중합체의 EW는 621인 한편, 전술한 방법을 이용하여 실험적으로 측정된 값은 633이었으며, 이는 실험적 오차 내에서 일치한다. 이와 같은 일치는 부속 술포네이트 기가 중합체 사슬에 성공적으로 부착되었음을 나타낸다.
- <164> 전술한 바와 같은 상대적 선택성 팩터가 수득된 고형 중합체 전해질 막에 대하여 계산되었다. 계산된 RSF는 1.28로, 이는 직접 메탄올 연료 전지에서 고형 중합체 전해질로 사용될 경우 표준 NAFION^(R) 117 막에 비하여 개선된 직접 메탄올 연료 전지 성능을 나타낼 것으로 기대됨을 의미한다.
- <165> **실시예 4 및 비교예 A 및 B: MEAs의 제조**
- <166> 연료 전지 조건 하에 본 발명의 고형 중합체 전해질을 평가하기 위해, 막 전극 어셈블리(MEAs)를 실시예 3의 산 형태인 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 두 개의 비교예, 즉 이.아이. 듀폰 사(E.I. Du Pont de Nemours Corporation)로부터 시판되는 산 형태의 NAFION^(R) 막 117(비교예 A) 및 산 형태의 NAFION^(R) 막 112 (비교예 B) 모두에 대하여 제조하였다. 두 비교예는 당량 중량이 1100인 퍼플루오로술포산 고형 중합체 전해질의 시판 물질이다. 두 물질은 두께만이 상이하여 NAFION^(R) 막 117은 7 mils 또는 175 마이크론의 명목 두께(Heidenhain ND281B 디지털 디스플레이에 부착된 MT60M Heidenhain (Schaumburg, Illinois) 두께 게이지를 이용하여 측정 시, 실제 두께 179 마이크론)를 가지며, NAFION^(R) 막 112는 2 mils 또는 50 마이크론의 명목 두께(실제 두께 46 마이크론)를 갖는다. 본 발명의 중합체는 건조 시 Heidenhain ND281B 디지털 디스플레이에 부착된 MT60M Heidenhain (Schaumburg, Illinois) 두께 게이지를 이용하여 측정할 때 36 마이크론의 측정된 두께를 갖는다.
- <167> 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 비교예로부터 MEAs를 제조하기 위해, 전극을 먼저 제조하였다. 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 비교예의 경우 모두에서 같은 애노드 및 캐소드를 사용하였다. NAFION^(R) 1100 EW 이온도

며 용액으로 함침된 표준 시판 전극들이 사용되었다. 전극 제조의 과정은 다음과 같다. 애노드는 E-Tek Inc.로부터 판매되는 시판 기체 확산 전극(GDE)이었다. GDE는 4.0 mg/cm^2 의 지지되지 않은 PtRuOx(Pt:Ru=1:1) 및 촉매 층 중 10% PTFE를 함유하였고 방습처리되지 않은 탄소지 기체 확산 매질(EFCG/TGPH-060) 상에 적용되었다. 캐소드는 E-Tek Inc.로부터 판매되는 시판 기체 확산 전극(GDE)이었다. GDE는 4.0 mg/cm^2 의 Pt 블랙 및 촉매 층 중 20% PTFE를 함유하였고 단면의 ELAT 기체 확산 매질 상에 적용되었다.

<168> 전극을 5 cm^2 평방(MEA 활성 표면적에 해당하는)으로 다이-절단하고, MEA 제조 이전에 개별적으로 Nafion 용액(1100 EW)으로 함침시켰다. 애노드 및 캐소드 이오노머 함침 수준은 애노드와 캐소드 각각의 경우 약 0.7 mg 건조 이오노머/ cm^2 및 0.3 mg 건조 이오노머/ cm^2 으로, 애노드 및 캐소드에서 금속 촉매 대 이오노머의 비 5.7 및 13.3을 따라 선택되었다. 함침 이오노머 용액은 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 1:4의 비율로 희석된 매스터 Nafion(1100 EW) 용액 22% 고형분(E.I. Du Pont de Nemours Corporation)으로부터 제조되었다. 다음 희석된 Nafion 용액을 GDE의 표면 상에 균일하게 귀얄로 칠하고, 가열 층을 이용하여 건조시키고, 칭량하였다. 원하는 목적 이오노머 부하가 얻어질 때까지 상기 과정을 반복하였다. 과정은 목적 이오노머 부하를 얻기 위해서 일반적으로 2 내지 3 회가 걸렸다.

<169> 이와 같이 제조된 전극을 이용하여, 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 두 비교예에 대하여 이오노머-함침된 GDE를 전해질 막으로 표준 고온 압축함으로써 MEA를 제조하였다. 압축 조건은 고형 중합체 전해질에 양호한 접착을 이루도록 조절되었다. 전극/막/전극 요소를 두 조각의 Kapton 테이프 사이에 놓고 수동 압력(PHI, 모델 Q230H, 가열된 압반 이용)으로 고온 압축하였다. 비교예의 경우, 압축 조건은 12 톤 부하, 320°F (두 압반 모두 가열) 및 3 분의 압축 시간이었다. 본 발명의 경우, 12 톤 부하, 200°F (두 압반 모두 가열) 및 3 분의 압축 시간이 사용되었다.

<170> **실시예 4A: 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 비교예 고형 중합체 전해질을 이용한 연료 전지의 제조**

<171> 고형 중합체 전해질로 비교예를 갖는 두 개의 MEAs를 이용하는 연료 전지, 및 본 발명의 고형 중합체 전해질을 사용하는 하나의 MEA를 다음 방법을 이용하여 조립하였다. 실시예 4의 MEA(5 cm^2 활성 표면적)를 표준 연료 전지 시험 고정물(5 cm^2 , 단일 채널 구불구불한 유동 필드, Fuel Cell Technologies, Albuquerque NM)에 의해 제조된 8 개 볼트)에 부하하였다. 볼트는 조립에 앞서 Krytox lube(Du Pont)로 윤활되었다. MEA는 애노드의 경우 시판되는 7 mils 실리콘-함침 유리 천(Tate Engineering, Aston, MI) 개스켓을 이용하여, 및 캐소드에 대하여는 10 mils 개스켓을 이용하여 조립되었다. 모든 개스켓은 5 cm^2 창을 가졌고 연료 전지 고정물의 전체 혹은 연 판 및 전형적으로 $3 \text{ in} \times 3 \text{ in}$ 인 MEA의 막 경계를 덮었다. 어셈블리는 판 사이 기체 누설을 방지하기 위해 정렬 핀 없이 수행되었다. 추가의 기체 확산 매질은 첨가되지 않았다. 요소들을 정렬한 후, 고정물의 어셈블리를 45 lb-in/볼트 압축에 이어 8 개 볼트의 별모양 배열로 5 lb-in 증가로 비틀어 내렸다. 전지를 원하는 부하로 비틀기 위해 토크-렌치(최대 토크 75 lb-in)를 사용하였다. 마지막으로, 연료 전지 스테이션에서 부하를 적용하기 전에 전류 수집기 및 압축 판 사이에서 전기 쇼트에 대하여도 전지를 점검하였다.

<172> **실시예 5: 본 발명의 이오노머를 함유하는 전극**

<173> 같은 시판 염기(이오노머가 없는) 전극 및 실시예 4에 기재된 Nafion 기재 기체 확산 전극(GDEs)을 "차폐"하기 위해 사용된 같은 이오노머 함침 방법을 사용하여 원형(prototype) DMFC 애노드 및 캐소드를 제조하였다.

<174> 실시예 3의 고형 중합체 전해질 막을 사용하는 3% 고형분 디메틸 술폭시드 용액을 제조하였다. 막을 적절한 용매에 용해시켜 중합체의 이오노머 용액을 제조하였다. 용액 제조를 위해 디메틸 술폭시드(DMSO)가 좋은 용매임이 밝혀졌다. 먼저 실시예 3의 이오노머 막을 0.5 N 수산화 나트륨 용액으로 중화시켜 나트륨 형태로 이온 교환하였다. 막을 실온에서 최소 4 시간 동안 건조되도록 방지하였다. 8.9 g의 메틸 술폭시드를 플라스크 내에 부었다. 용매를 자석 교반기로 교반하고, 플라스크를 건조 질소 하에 두었다. 다음 0.3 g의 막을 상기 플라스크에 가하여 DMSO 중 3% 고형분 용액을 제조하였다. 플라스크의 내용물을 약 30 분 동안 90°C 로 가열하여 막이 완전히 용해되도록 하였다. 수득되는 이오노머 용액은 3% 고형분을 함유하였다.

<175> 다음 상기 용액을 상기 5 cm^2 GDEs를 함침하는 데 사용하여 원형 애노드 및 캐소드를 수득하였다. 수득되는 애노드 GDE는 약 0.7 mg/cm^2 의 건조 이오노머 수준으로 함침된 지지되지 않은 4.0 mg/cm^2 PtRuOx 금속 촉매 부하로 구성되었다. 원형 캐소드 GDE는 약 0.3 mg/cm^2 의 건조 이오노머 수준으로 함침된 지지되지 않은 4.0

mg/cm² Pt 블랙 금속 촉매 부하로 구성되었다. 함침된 전극을 200℃의 진공 오븐에서 밤새 후-건조하여 잔류 용매를 완전히 제거하였다. 건조 단계 후, 모든 전극을 3 N 질산에 담그어 중합체를 산(H⁺) 형태로 이온-교환 하였다. 마지막으로, 전극을 탈이온수로 행구어 임의의 과량의 산을 제거하였다.

<176> 실시예 6: 본 발명의 이오노머를 함유하는 전극

<177> 실시예 4의 같은 시판 염기(이오노머 없는) 전극(PTFE-결합된 Pt 블랙 기재 GDEs)을 이용하여 원형 메탄올 내성 /둔감성 캐소드를 제조하였다. 5 cm² 전극을 실시예 5에 기재된 용액(3% 고형분)에 완전히 침지하고 서서히 교 반하여 중합체가 완전히 포화 및 침투되도록 하였다. 제거 후, 과량의 이오노머를 종이 타월로 닦고, 침지된 전극을 200℃의 진공 오븐에서 밤새 후-건조하여 잔류 용매를 완전히 제거하였다. 건조된 전극을 3 N 질산에 담그어 이오노머를 산(H⁺) 형태로 변환시킨 후, 과량의 탈이온수에서 행구어 과량의 질산을 세척해냈다. 이 때, 원형 캐소드 GDE는 약 0.5 mg/cm²의 건조 이오노머 수준으로 포화된 지지되지 않은 4.0 mg/cm² Pt 블랙 금속 촉매 부하로 구성되었다.

<178> 실시예 7: 복합 고형 중합체 전해질

<179> 복합 막을 다음과 같이 제조하였다: 실시예 5에 기재된 바와 같이 실시예 3의 고형 중합체 전해질을 사용하여 3% 고형분의 디메틸 술포사이드 용액을 제조하였다. 상기 용액을 에탄올로 절반으로 희석하여 50/50 디메틸 술포사이드/에탄올 용액 중 1.5% 고형분으로 제조하였다. 다음 상기 용액을 바하르(Bahar) 등의 미국 특허 제 RE37,307호의 기술에 따라 발포 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)의 22-미크론 두께 지지체 내에 함침시켰다. ePTFE는 4-in 자수용 틀(hoop)에 고정되었다. 이오노머 용액을 ePTFE 지지체의 양쪽 면에 칠한 다음 헤어 드라이어로 건조시켜 용매를 제거하였다. 칠하는 단계와 건조 단계를 4 회 더 반복하였다. 다음 ePTFE 및 자수용 틀을 190℃로 고정된 용매 오븐 내에 10 분 동안 넣어 모든 용매 잔사를 완전히 제거하였다. 다음, 시료를 오븐에서 꺼내어 실온까지 방치 냉각한 다음, 마지막으로 상기 자수용 틀을 벗겼다. ePTFE/ 고형 중합체 전해질 복합 막은 투명하였으며, 고형 중합체 전해질에 의해 지지체의 실질적으로 완전한 함침을 나타낸다.

<180> 도 9의 SEM 현미경 사진은 수득되는 복합 고형 중합체 전해질 막의 단면 이미지이다. 여기에서 이오노머로 작용하는 고형 중합체 전해질은 복합 층(92)에서 나타난 바와 같이 ePTFE 중 세섬유의 다공성 미세구조를 통하여 실질적으로 함침된다.

<181> 실시예 8: sPPES 중합체의 제조

<182> 1.2834 g(2.8 밀리몰)의 디소듐 3,3'-술포닐(4-플루오로페닐술포), 1.0679 g(4.2 밀리몰)의 비스(4-플루오로페닐)술포, 1.6677 g(7 밀리몰)의 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논 및 1.1609 g(8.4 밀리몰)의 탄산 칼륨, 30 ml의 톨루엔, 20 ml의 테트라메틸렌 술포를 질소 정화 공급, 냉각 응축기 및 기계적 교반기가 장치된 3-구 병에 넣었다. 다량의 질소로 보호 하에, 병을 200℃로 가열하여 10 시간 동안 중합시켰다. 중합 도중, 물이 생성되었고, 이는 톨루엔과의 공비에 의해 제거되었다. 냉각 후, 반응 생성물을 테트라메틸렌 술포로 희석하고 물로 응고시켰다. 응고물을 3 회 여과한 다음 100℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 수득된 생성물은 1.74 dl/g의 감소된 점도 및 533℃에서 10%의 열 중량 손실을 가졌다.

<183> 실시예 9: sPPES 중합체의 제조

<184> 0.9625 g(2.1 밀리몰)의 디소듐 3,3'-술포닐비스(4-플루오로페닐술포), 1.2459 g(4.9 밀리몰)의 비스(4-플루오로페닐)술포, 1.6677 g(7 밀리몰)의 4-(4-히드록시페닐)프탈라지논 및 1.1609 g(8.4 밀리몰)의 탄산 칼륨, 30 ml의 톨루엔, 20 ml의 테트라메틸렌 술포를 질소 정화 공급, 냉각 응축기 및 기계적 교반기가 장치된 3-구 병에 넣었다. 다량의 질소로 보호 하에, 병을 200℃로 가열하여 10 시간 동안 중합시켰다. 중합 도중, 물이 생성되었고, 이는 톨루엔과의 공비에 의해 제거되었다. 냉각 후, 반응 생성물을 테트라메틸렌 술포로 희석하고 물로 응고시켰다. 응고물을 3 회 여과한 다음 100℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 수득된 생성물은 1.45 dl/g의 감소된 점도 및 534℃에서 10%의 열 중량 손실을 가졌다.

<185> 실시예 및 비교예의 특징화

<186> 본 발명의 중합체의 고형 중합체 전해질로서 사용될 경우의 효용을 특징화하기 위해, 실시예 4A의 조립된 연료 전지 고정물을 전지 진단을 위한 연료 전지 시험 플랜트에 연결하였다. 연료 전지 시험 플랜트는 전자적 부하, 기체 제어 단위, 메탄올 주입 고정 및 부속 장비(응축기, 기체 선 열 추적 등)로 구성되었다. 전자적 부하는

Scribner & Assoc.(VA) 10A 모델 890B-100이었고, 연료 전지 모드 H₂/공기 및 메탄올/공기 극성화 분석에 대하여 사용되었다. 전자 부하 박스는 또한 전지를 위한 표준 온도 제어기 및 반응물 가습기를 포함하였다. 부하는 데이터 획득 및 분석을 위해 Scribner & Assoc. 연료 전지 소프트웨어(3.1a 버전)를 가동하는 PC와 인터페이스로 접속되었다.

<187> 염기성 기체 단위는 Globetech(TX)에 의해, 및 H₂ 및 공기를 위한 3 리터 반응물 가습기 병으로 구성된 "케이스 내" 수정과 함께 독립적 온도 제어 후 제조되었다. 스테이션은 또한 질량 유동 조절기 및 기체 반응물을 위한 배면-압력 조절기를 가졌다. 기체 공급물은 3-방향 밸브 복합체를 통하여 가습되거나 건조된 상태로 전지로 전달될 수도 있었다. 전지는 그 공급물이 열 추적되고 온도가 제어되며 상기 기체 단위에 연결되어 있다.

<188> 메탄올 주입은 2차적 복합물을 통해 애노드 전지 공급물에 수행되었다. 장치는 다량의 N₂가 연속적으로 버블되는 메탄올 용액 용기(1 리터 3-헤드 Pyrex 플라스크), 유동 조절되는 2-주사기 주입-당김 펌프(Kd Scientific, 모델 210C), 및 전지 바로 앞에서 주입 복합체에 위치한 100 cc 누적 부피(유동 변동을 막기 위해)로 구성된다. 주입 고정은 H₂로부터 메탄올 용액까지 애노드 연료로서 스위칭하도록 허용된 on/off 밸브의 열을 통하여 전지로부터 분리될 수 있었다.

<189> 연료 전지 고정물이 일단 시험 스테이션에 걸리면, 그 때 전지 온도를 60℃로 고정하고, 애노드 및 캐소드 병을 각각 70℃ 및 60℃로 조정하였다. 배면-압력을 양쪽 면 위에서 0 psig로 유지하고, 기체 라인 상의 열-추적을 애노드 및 캐소드 각각에 대하여 75 및 70℃로 조정하였다. 다음 수소 연료를 100 ml/분의 유량으로 애노드에 공급하고, 공기를 200 ml/분의 유량으로 캐소드에서 공급하였다. 일단 전지 온도가 고정 값에 도달하면, 전지를 최소 6 시간 동안 조절되게 두었다. 상기 조절 시간 동안, 전지 전위는 0.2 V 전위 단계 증가에 의해 0.6 V, 0.3 V 및 0.8 V 사이에서 정전위로(potentiostatically) 순환되었다. 당 분야에서 일반적으로 실시되듯이, 전압은 수소 동력 전극, 즉 별도의 참고 전극을 사용하지 않고 애노드에서 유동 수소 기체에 대비한다. 전지는 각 단계에서 5 내지 10 분 동안을 유지하였다. 연료 전지 전위 순환의 마지막에, 애노드 반응물 및 캐소드 반응물의 최소 유량은 각각 20 ml/분 및 40 ml/분으로 하강되어 부하를 따라 유동하도록 하였다(즉, 화학량론적 제어). 다음 전지를 애노드 상에서 1.2 x 화학량론 및 캐소드 상에서 2.5 x 화학량론을 사용하는 일정 화학량론 하에 작동시켰다. 화학량론적 유동은 기체가 연료 전지 반응에서 완전히 소모되도록 하는 임의의 주어진 전류 밀도에서의 기체 유동으로 정의된다. 연료 전지는 화학량론적 제어 모드 하에 안정한 상태에 도달하도록 다시 0.6 V, 0.3 V 및 0.8 V 사이에서 적어도 2 회 순환되었다. 마지막으로, 이어지는 전압을 따르는 5 내지 10 분 후 안정한 상태의 전류를 기록함으로써 극성화 곡선을 획득하였다. 단계 증가는 비교예의 경우 0.1 V였고, 본 발명 실시예의 경우에는 0.05 V였다. 극성화 곡선은 0.6 V에서 시작되고 전위 단계는 먼저 보다 낮은 전압을 향하여 취해진 다음, 전지가 평형을 이루기까지 0.6 V로 되돌려지고, 개방 회로 전압을 향하여 전위 단계가 취해졌다. 개방 회로 전압(OCV)은 OCV의 추적으로부터 획득된 최대 전압 대 전지로부터 부하가 제거된 후의 시간으로 정의된다. 또한, 시스템을 제어하기 위해 사용된 Scribner Version 3.1a(Firmware Version 1.43) 소프트웨어를 통하여 얻을 수 있는 표준 전류 방해 기술을 이용하여 각 전위에서 전지 저항을 측정하였다.

<190> 일단 극성화 곡선이 완성되면, 연료 전지를 밤 동안 정지시키고, 전지, 가습 병 및 열 추적 온도를 실온까지 하강시켰다. 전술한 바와 같은 시작 프로토콜에 따라 다음 날 연료 전지를 재-시작하였다. 연료 전지를 조절하기 위해 전지 전위를 0.6 V, 0.3 V 및 0.8 V 사이에서 다시 순환시켰다. 전지 성능이 첫번째 날의 것에 필적할 만 할 경우에는, 성능을 확인하기 위해 두번째 극성화 곡선을 기록하였다. 전지 성능이 첫번째 날보다 두번째 날에 더 좋은 경우에는, 전지를 최소 4 시간 동안 순환시키고 상기 조절 시간의 끝에 극성화 곡선을 획득하였다. 두번째 날 획득된 극성화 곡선을 MEA 비교용으로 사용하였고, 이를 도 7에 보고한다.

<191> 다음 연료 전지를 수소/공기 모드로부터 메탄올/공기 모드(직접 메탄올 연료 전지 또는 DMFC 모드)로 스위칭하였다. 연료 전지의 애노드 측을 먼저 질소로 정화시킨 다음, Kd Scientific 주입-당김 펌프를 이용하여 애노드 측에 1M-메탄올 용액을 1 ml/분으로 펌프 주입하였다. 캐소드를 건조 공기에 대하여 스위칭하고 100 ml/분의 유량으로 고정하였다. MEA를 조절하기 위해 연료 전지를 0.3 V 전위 단계로 0.3 V, 0.1 V 및 0.6 V의 사이에서 순환시켰다. 연료 전지를 각 전위 단계에서 5 내지 10 분의 시간 동안 유지시켰다. 전지를 DMFC 모드에서 최소 3 시간 동안 순환시킨 후, DMFC 극성화 곡선을 앞에서 보고한 것과 유사한 방식으로 기록하였다. 이 경우에, 극성화 곡선은 0.3 V로부터 시작되고, 전위는 먼저 0.05 V 단계 증가로 0 V까지 낮추어진 다음, 전지를 0.3 V로 되돌리고, 0.05 V 단계 증가로 전위를 개방 회로 전압까지 증가시켰다. OCV는 전술한 바와 같이 측정되었다.

<192> 수소-공기 및 메탄올-공기에 대한 시험의 극성화 결과는 도 6 및 도 7에 각각 나타낸다. 약 0.75 V를 넘는 수소-공기(도 6)에서, 본 발명 중합체는 비교예와 필적할 만한 연료 성능을 가진 한편, 더 낮은 전압에서, 그 연료 성능은 두 비교예의 사이에 있고, 특히 주어진 막의 두께에서 비-플루오르화 중합체의 경우 경이적으로 양호한 결과를 나타내었다. 메탄올-공기(도 7)에서, 본 발명의 고형 중합체 전해질의 성능은 모든 전위에서 두 비교예보다 우수하다. 0.3 V에서, 본 발명의 중합체로 제조된 MEA의 전류 밀도는 80 mA/cm^2 인 한편, NAFION 112 및 NAFION 117 기재 MEAs의 전류 밀도는 각각 50 mA/cm^2 및 61 mA/cm^2 로: 각각 NAFION^(R) 112 및 NAFION^(R) 117 MEAs에 비하여 60% 및 31%의 성능 향상을 나타낸다. 또한, 실시예 3의 본 발명 고형 중합체 전해질의 경우 0.704 V의 측정된 개방 회로 전위는 비교예 A의 0.683 V 또는 비교예 B의 0.645보다 높아서 향상된 성능을 나타낸다.

<193> 전기화학적 메탄올 교차 측정의 결과(표 2)는 본 발명의 고형 중합체 전해질이 비교예 A 또는 B보다 낮은 전기화학적 메탄올 교차를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 결과는 본 발명의 고형 중합체 전해질이 비교예 A보다 약 5 배나 얇으면서도 여전히 더 낮은 교차를 갖는다는 것이 특히 경이적이다.

표 2

<194> 전기화학적 메탄올 교차 측정

	비교예 A: N117	비교예 B: N112	실시예 4A
스캔 1	0.138	0.322	0.129
스캔 2	0.136	0.315	0.127
스캔 3	0.120	0.289	0.116
평균	0.131	0.309	0.124
표준 편차	0.009	0.017	0.007
* 결과는 마이크로몰/ cm^2 -초의 단위로 보고됨.			

<195> 여기에 나타난 실시예 및 특정 구현예는 본 발명을 설명하기 위한 것이고 어떤 식으로든 이를 한정하고자 함이 아니다. 오히려, 본 발명의 범위는 이하의 청구범위에 의해 채택된다.

도면의 간단한 설명

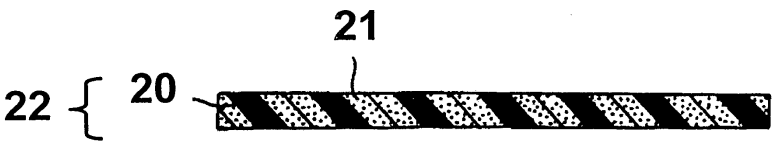
- <46> 도 1은 본 발명의 예시적 구현예에 따른 이오노머로부터 형성된 막의 단면도이다.
- <47> 도 2는 본 발명의 예시적 구현예에 따른 이오노머로부터 형성된 복합 막의 단면도이다.
- <48> 도 3은 본 발명의 예시적 구현예에 따른 고형 중합체 전해질을 이용하여 형성된 막 전극 어셈블리의 단면도이다.
- <49> 도 4는 본 발명의 예시적 구현예에 따른 고형 중합체 전해질을 포함하는 연료 전지의 단면도이다.
- <50> 도 5는 실온 전도성 고정물을 도시한 것이다.
- <51> 도 6은 이오노머의 메탄올 용액으로의 투과를 측정하기 위해 사용된 전지를 도시한 것이다.
- <52> 도 7은 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 두 가지의 상이한 공지 시판 물질을 이용하는 수소-공기 연료 전지의 결과를 비교하는 극성화 곡선이다.
- <53> 도 8은 본 발명의 고형 중합체 전해질 및 두 개의 상이한 공지 시판 물질을 이용하는 메탄올-공기 연료 전지의 결과를 비교하는 극성화 곡선이다.
- <54> 도 9는 실시예 7에서 제조된 복합 고형 중합체 전해질의 주사 전자 현미경 사진이다.
- <55> 도 10은 상대적 선택성 팩터 측정에서 사용된 NAFION^(R) 117 고형 중합체 전해질 막의 적외선 스펙트럼이다.

도면

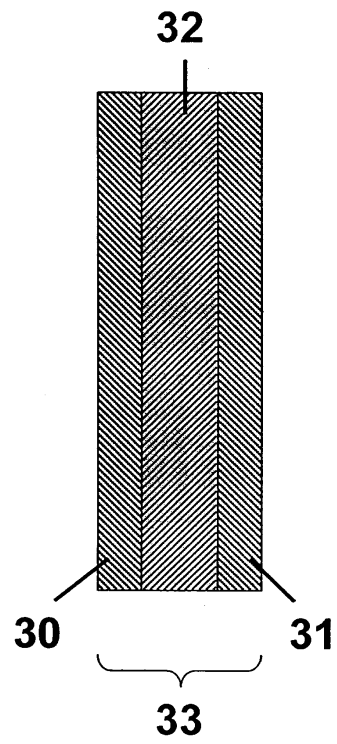
도면1



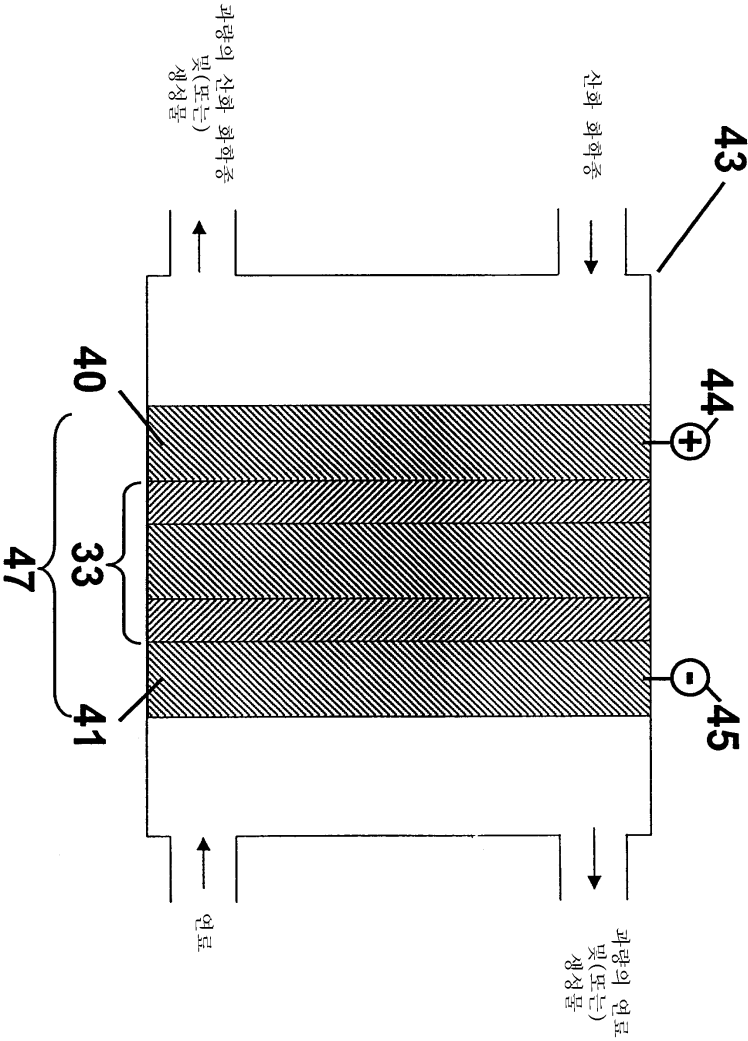
도면2



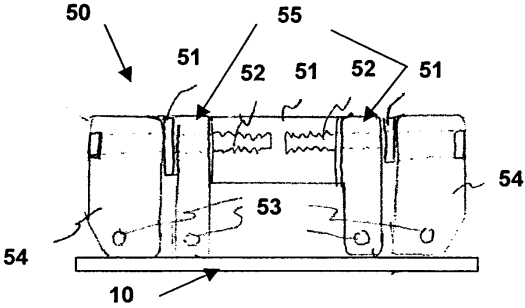
도면3



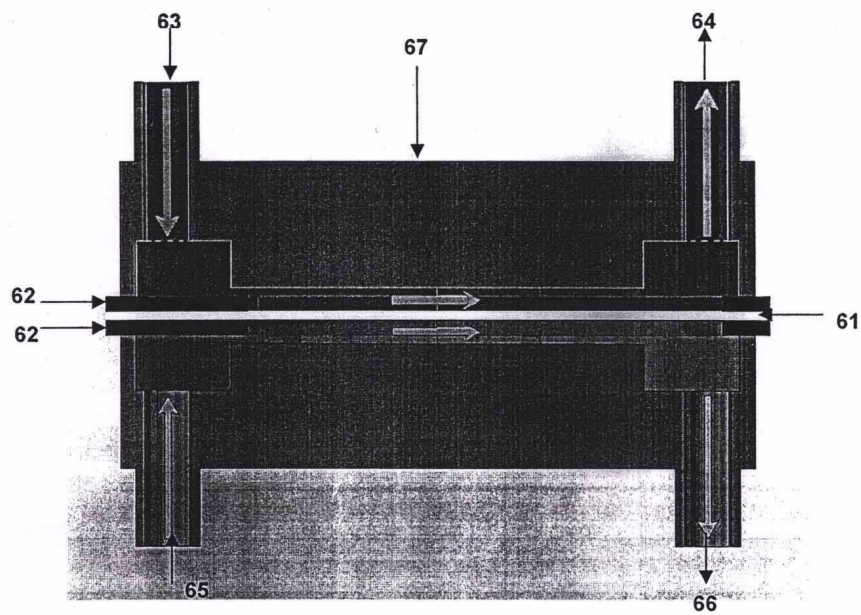
도면4



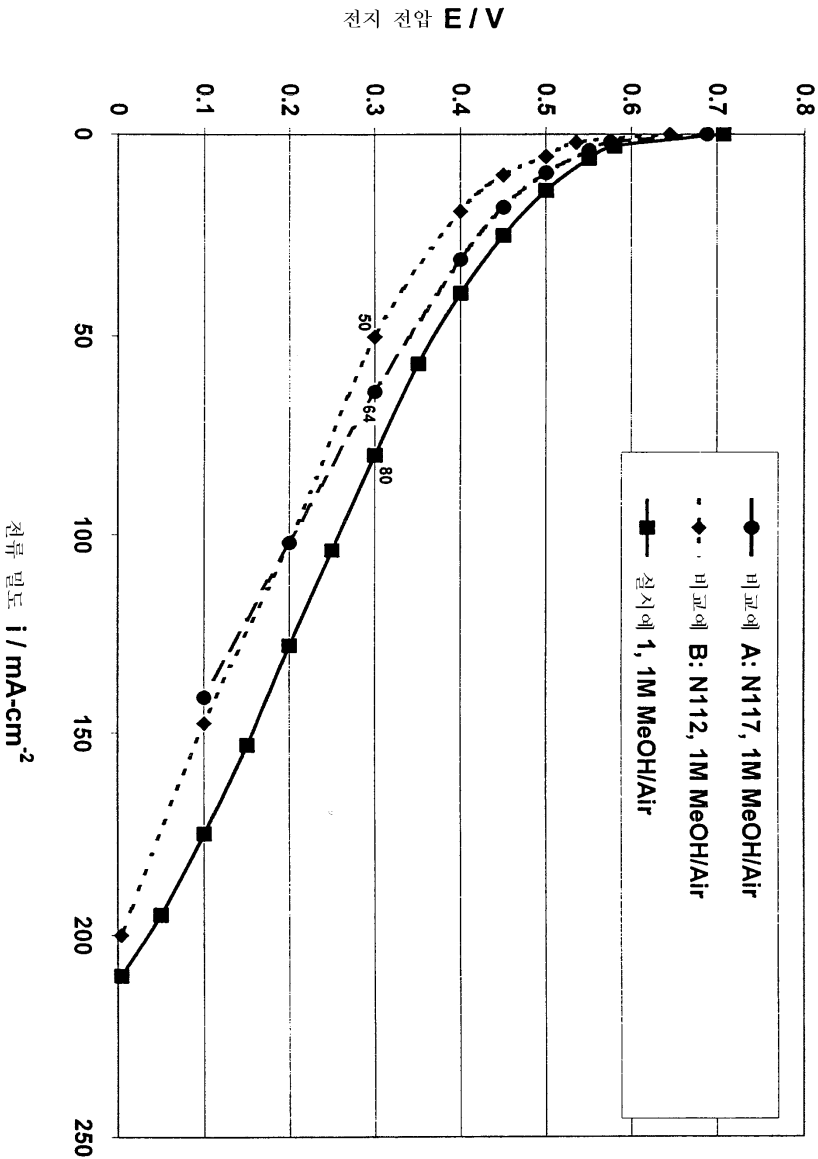
도면5



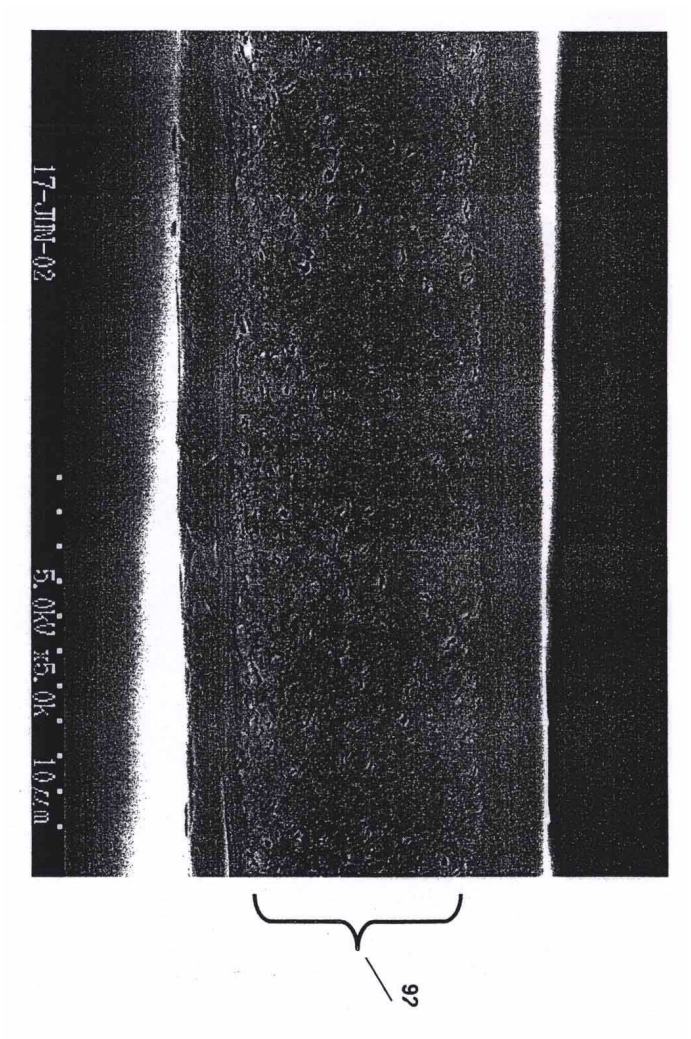
도면6



도면8



도면9



도면10

