



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0010420
(43) 공개일자 2012년02월03일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01) C08F 8/40 (2006.01)
C08F 30/02 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0071947

(22) 출원일자 2010년07월26일

심사청구일자 2010년07월26일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

이희우

서울특별시 마포구 상암산로1길 92, 상암월드컵파크아파트 710동 1101호 (상암동)

김이진

경기도 고양시 일산서구 대산로 99, 603동 1001호 (주엽동, 강선마을)

박나리

서울특별시 동작구 신대방1동 현대아파트 101동 1508동

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

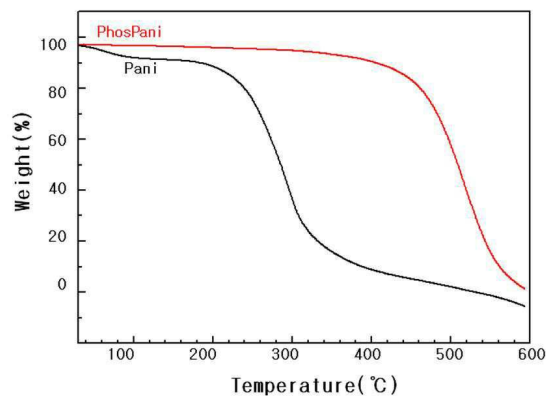
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 화학적으로 결합된 인산기를 가지는 고분자 전해질, 그의 제조 방법, 및 그를 이용한 막?전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본원은, 화학적으로 결합된 인산기를 가지는 고분자 전해질, 그의 제조 방법, 상기 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자막, 및 그를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지에 관한 것으로서, 본원에 의하여 인산기가 화학적으로 결합된 양성자 전도성 고분자를 포함하는 고분자 전해질 및 양성자 전도성 고분자막을 제조하는 경우, 종래 인산이 도핑된 전도성 고분자막에 비하여 장기 안정성에서 우수하고 화학적 내구성 및 기계적 강도가 모두 향상되어, 상기 전도성 고분자막을 이용하여 제조된 연료전지는 작동 동안 고안정성 및 높은 전지 성능을 확보할 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093879

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 기후변화대응기술개발사업-기초원천기술개발사업

연구과제명 인공광합성 구현과 실용화를 위한 기초과학 확보 및 원천기술 개발

기여율

주관기관 한국연구재단

연구기간 2009년 09월 30일 ~ 2019년 09월 29일

특허청구의 범위

청구항 1

화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기(pendant chain)를 가지는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 포함하는, 고분자 전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 측기는 상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자의 주쇄에 결합된 링커(linker) 및 상기 링커에 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 것인, 고분자 전해질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 링커는 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬렌기, $-(CH_2)_n-NR-$ (상기 식 중, n 은 1 이상의 정수이고, R 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기임)로 표시되는 알킬아민기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르기, 탄소수 1 내지 20의 케톤기, 탄소수 1 내지 20의 아미드기, 또는 실록산기를 포함하는 것인, 고분자 전해질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

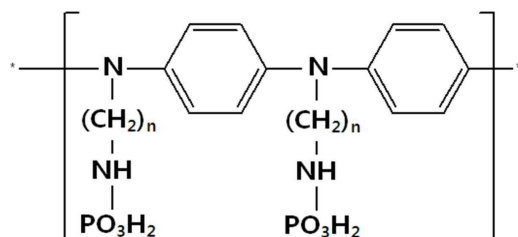
상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리아센, 폴리티오펜, 폴리알킬티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리페닐렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리퓨란, 폴리아세틸렌, 폴리세레노펜, 폴리이소티아나프렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리페리나프탈렌, 폴리아트라센, 폴리나프탈렌, 폴리프로필렌, 폴리아줄렌, 이들의 유도체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 고분자 전해질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체를 포함하는 것인, 고분자 전해질:

[화학식 1]



상기 식 중, n 은 1이상의 정수임.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자는 가교(crosslinking)되어 있는 것인, 고분자 전해질.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 고분자 전해질을 포함하는, 양성자 전도성 고분자막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 양성자 전도성 고분자막의 두께는 1 μm 내지 150 μm 인, 양성자 전도성 고분자막.

청구항 9

탄화수소계 양성자 전도성 고분자, 링커 화합물, 인산기 소스 화합물 및 전이금속-함유 촉매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 마이크로파 반응기 내에서 반응시킴으로써, 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기(pendant chain)를 가지는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 수득하는 단계;

를 포함하는, 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 링커 화합물은 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬렌기, $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_1-$ (상기 식 중, n 은 1 이상의 정수이고, R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기임)로 표시되는 알킬아민기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르기, 탄소수 1 내지 20의 케톤기, 탄소수 1 내지 20의 아미드기, 또는 실록산기를 포함하는 화합물인, 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 전이금속-함유 촉매는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 백금(Au), 팔라듐(Pd) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 반응 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 인, 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 고분자 전해질을 포함하는, 연료 전지.

청구항 14

제 7 항에 따른 양성자 전도성 고분자막을 포함하는 막-전극 어셈블리.

청구항 15

제 14 항에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는, 연료 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본원은, 화학적으로 결합된 인산기를 가지는 고분자 전해질, 그의 제조 방법, 상기 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자막, 및 그를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 발생하는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전 시스템이다. 최근 환경문제, 에너지원의 고갈, 연료전지 자동차의 실용화와 더불어, 높은 에너지 효율을 가지며 고온에서 작동이 가능하면서도 신뢰성이 있는 고성능 연료전지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와 함께 상기와 같은 연료전지의 효율을 증가시키기 위하여 고온에서 사용 가능한 고분자막의 개발도 함께 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 연료전지는 크게 고온(500 내지 700℃)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200℃ 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100℃ 에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지 및 고분자 전해질형 연료전지 등으로 구분된다.

[0004] 상기와 같은 연료전지 중에서 고분자 전해질형 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 미래의 청정 에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한, 상온에서 작동가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용가능하다.

[0005] 이와 같은 고분자 전해질형 연료전지는 크게 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)와 액상의 메탄올을 직접 연료로 애노드에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 등으로 구분할 수 있다.

[0006] 상기한 PEMFC는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산하는 전력생성 시스템으로서 도 1에 상기 PEMFC의 기본적인 구조를 도시하였다(참고: 대한민국 특허 등록번호 제 10-0524819 호).

[0007] 즉, PEMFC는 애노드와 캐소드 사이에 양성자 전도성 고분자막(11)이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다. 이를 구체적으로 설명하면, PEMFC는 두께가 50 내지 200 μm 이며 고체 고분자 전해질로 되어 있는 양성자 전도성 고분자막(11), 반응기체의 공급을 위한 각각의 지지층(14, 15)과 반응기체의 산화/환원반응이 일어나는 각각의 촉매층(12, 13)으로 이루어진 애노드 및 캐소드(이하, 캐소드와 애노드를 통칭하여 "가스 확산 전극"이라고 함), 가스 주입용 홈을 갖고 있으며 집전체 기능을 수행하는 카본 플레이트(16)로 구성되어 있다. PEMFC의 가스 확산 전극에서 촉매층(12, 13)은 지지층(14, 15) 상부에 각각 형성되어 있으며, 이 때 지지층(14, 15)은 탄소천 또는 탄소종이로 이루어져 있고, 반응기체와 양성자 전도성 고분자막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리 되어 있다.

[0008] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 PEMFC는 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환되며, 이 때 전환된 수소 이온은 상기 양성자 전도성 고분자막(11)을 거쳐 캐소드로 전달된다.

[0009] 상기 캐소드에서는 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되는 환원반응이 일어나며, 이 때 생성된 산소

이온은 애노드로부터의 전달된 수소 이온과 반응하여 물 분자로 전환된다. 연료전지용 양성자 전도성 고분자막은 전기적으로는 절연체이나, 전지 작동 중에 음극으로부터 양극으로 수소 이온을 전달하는 매개체로 작용하며, 연료 기체 또는 액체와 산화제 기체를 분리하는 역할을 동시에 수행한다.

[0010] 따라서, 연료전지용 양성자 전도성 고분자막은 기계적 성질 및 전기화학적 안정성이 우수해야 하고, 전도막으로서의 기계적 물성과 작동 온도에서의 열적안정성, 저항을 줄이기 위한 얇은 막으로서의 제조 가능성 및 액체 함유시 팽창 효과가 적을 것 등의 요건을 충족해야 한다.

[0011] 이와 같은 고분자 전해질 연료전지는 전기 자동차, 휴대용 전자기기 및 주거용 전력 생성과 같은 다양한 응용 분야에서 고출력(high power density) 및 효율을 제공하면서 배출(emission)은 거의 제로(zero)이기 때문에 실용적인 관심이 상당하다.

[0012] 현재 가장 일반적으로 사용되는 PEMFC는 기계적 및 화학적 좋은 안정성과 우수한 양자 전도성을 가지고 있는 Nafion[®]와 같이 과불화된 공중합체이다. 상기 Nafion[®]와 같은 고분자 전해질 막은 물을 요구하고, 그들의 양자 전도성을 유지한다. 상기 물의 흡수, 확산 계수 및 전자-삼투 드래그와 막의 양자 전도성은 상호 관련되고, 강하게 셀의 작동 조건에 의해 영향을 받는다. 그러나, 상기 Nafion[®] 막은 큰 단점을 가지고 있는데, 막 안의 물이 막과 접한 유동 가스에 의해 끊임없이 제거되어, 그들의 미래 잠재적 응용을 위한 고온에서 작동 시 매우 높은 비용과 전도성의 손실이 발생한다는 점이다. 따라서 PEMFC의 고온 작동은 더 높은 시스템 효율, 더 좋은 물(water) 관리 및 일산화탄소에 의한 촉매 피독 현상(catalyst poisoning)의 방지와 같은 다양한 중요 장점이 있음에도 불구하고, Nafion[®] 막의 충분한 수화를 유지하기 위하여 PEMFC는 보통 100℃ 아래의 온도에서 유지된다. 상기 Nafion[®] 막의 양성자 전도성은 물 안에서 이온 교환 그룹으로부터 양성자의 해리에 의지되기 때문에 최적 성능을 획득하기 위해 잘 수화되어야 한다. 그러나, 물의 끓는점(100℃) 이상의 온도에서는 Nafion[®] 막의 탈수가 PEMFC의 내부 저항의 증가를 초래하여 급격하게 전지의 성능을 감소시킨다.

[0013] 최근 PEMFC는 90℃ 위에서 작동하는 PEMFC를 개발하기 위해 초점이 맞춰져 있다. 더 높은 온도에서 작동하는 것은 여러 중요 이유가 있다: (1) 양쪽 전극 반응을 위한 전기화학적 운동은 개선되고, (2) 물 관리는 단지 물의 단일 상이 고려되기 때문에 간소화될 수 있고, (3) 상기 냉각 시스템은 연료 전지 스택(fuel cell stack)과 상기 냉각제 사이에 상승된 온도 기울기 때문에 간소화 되고, (4) 폐열은 실용적인 에너지원으로 재생될 수 있고, 또한 (5) CO 내성(tolerance)이 상당히 증가된다. 따라서 연료 전지에 저품질 개질 수소의 사용이 가능하다.

[0014] 종래 대부분의 인산(phosphoric acid) 기반의 시스템 막은 인산에 의해 도핑되었다. 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole; PBI)-Nafion[®] 복합막은 또한 인산 기반의 시스템 막 중 하나였다. 상기 막은 300℃까지 좋은 산화 안정성과 동일 온도에서의 높은 양자 전도성을 가지고 있었다. 그러나, 상기 양자 전도성은 인산이 PBI의 밖에 있기 때문에 점차로 감소하는 것을 보여줬다. 또 다른 경우인 Nafion[®]/헥테로폴리산(HPA) 복합막은 성공적인 높은 양자 전도성을 나타내는 반면, HPA가 PEMFC로부터 침출되었다. 종래의 인산 가제막들은 고온에서 PEMFC를 작동하는 것에 실패했고, 이는 장시간 작동할 때 인산 또는 가용성 다중산에 의한 도핑 시스템이기 때문이다. 즉, 종래 인산을 도핑한 고분자 전해질 막들은 화학적 내구성 및 기계적 강도를 모두 확보하는데 실패하였다. 고온(100 내지 200℃)용 PEMFC 전해질막으로 현재 많이 쓰이는 PBI/H₃PO₄ 도핑 막은 인산기를 화학적으로 결합시킨 형태가 아닌, 도핑을 한 막이기 때문에 장기 작동시 인산기가 누수되어 주변 부식 및 성능 저하의 문제를 가지고 있으며 가습 조건에서는 물에 인산기가 씻겨나가 성능 저하의 문제를 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명자들은, 인산기가 화학적으로 결합된 전도성 고분자 전해질을 이용하여 전도성 고분자막을 제조하는 경우, 종래 인산이 도핑된 전도성 고분자막에 비하여 장기 안정성에서 우수하고, 화학적 내구성 및 기계적 강도가 모두 향상되고, 상기 전도성 고분자막을 이용하여 제조된 연료전지를 작동하는 동안 고안정성 및 높은 전지 성능을 확보할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0016] 이에, 본원은, 화학적으로 결합된 인산기를 가지는 고분자 전해질, 그의 제조 방법, 상기 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자막, 및 그를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지를 제공하고자 한다.

[0017] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제

들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기(pendant chain)를 가지는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 포함하는, 고분자 전해질을 제공한다.
- [0019] 본원의 다른 측면은, 상기 고분자 전해질을 포함하는, 양성자 전도성 고분자막을 제공한다.
- [0020] 본원의 또 다른 측면은, 상기 고분자 전해질의 제조방법으로서, 탄화수소계 양성자 전도성 고분자, 링커 화합물, 인산기 소스 화합물 및 전이금속-함유 촉매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 마이크로파 반응기 내에서 반응시킴으로써, 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기(pendant chain)를 가지는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 수득하는 단계:를 포함하는, 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본원의 또 다른 측면은, 상기 고분자 전해질을 포함하는, 연료 전지를 제공한다.
- [0022] 본원의 또 다른 측면은, 상기 양성자 전도성 고분자막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 제공한다.
- [0023] 본원의 또 다른 측면은, 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는, 연료 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본원에 의하여, 인산기가 화학적으로 결합된 양성자 전도성 고분자를 포함하는 고분자 전해질을 이용하여 양성자 전도성 고분자막을 제조하는 경우, 종래 인산이 도핑된 전도성 고분자막에 비하여, 장기 안정성에서 우수하고 화학적 내구성 및 기계적 강도가 모두 향상되어, 상기 전도성 고분자막을 이용하여 제조된 연료전지가 작동하는 동안 고안정성 및 높은 전지 성능을 확보할 수 있다. 본원에 의한 상기 양성자 전도성 고분자막은 고온 범위(100℃ 이상, 예를 들어, 100 내지 200℃, 또는 120 내지 180℃)에서 높고 안정적인 전도성을 보여주어, 고온 전해질 막을 이용한 PEMFC 개발 및 제작 비용을 감소시키므로 유용하다. 고온에서 PEMFC가 작동 할 경우, 적은 양의 촉매로도 전지의 작동이 가능하므로 고가의 촉매 사용량을 줄일 수 있고, 작동하는 동안 생성되는 여열을 감소시켜 경제적이며, 제조 공정이 단순하여 쉽게 양산할 수 있기 때문에 실제 산업에 적용할 수 있는 가능성이 매우 높다. 또한, 본원에 의한 상기 양성자 전도성 고분자막은 가습 상태에서도 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 양성자 전도성 고분자막 연료전지(PEMFC)의 일반적인 구조를 간단하게 나타낸 그림이다.
- 도 2는 본원의 일 구현예에 있어서 인산의 양성자 전도성 매커니즘을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 양성자 전도성 고분자막의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 있어서 양성자 전도성 고분자막의 ³¹P-NMR 스펙트럼이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 있어서 양성자 전도성 고분자막의 열적 안정성(TGA)을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 있어서 양성자 전도성 고분자막의 온도에 대한 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0027] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또

다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~의 단계” 는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

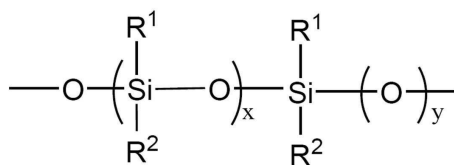
[0031] 본원의 일 측면은, 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기(pendant chain)를 가지는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 포함하는, 고분자 전해질을 제공한다.

[0032] 상기 인산(H_3PO_4)은 거의 이상적 양성자 전도체로서 녹는점(T_m)은 $42^{\circ}C$ 이고, 순수한 인산은 확장된 분자 간 수소 결합을 가진 높은 점성액이다. 물과 대조적으로, 전도성이 수화 정도에 따른 영향을 받지 않는다. 순수한 인산의 경우, 첨가물의 양성자 전도성이 구조의 확산에 의해 용이하게 이동되도록 하고, 예를 들어, 양성자는 인산염의 종류 사이 및 인산염의 재방향설정 사이에서 이동한다. 즉, 인산은 매우 높은 자가-해리도를 보여주고, 양성자는 $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , $H_4PO_4^+$ 와 같은 다양한 인산염의 종류 사이에 이동한다. 상기 인산의 양자 전도성 매커니즘을 도 2에 나타내었다.

[0033] 상기 고분자 전해질은 화학적으로 결합된 무기 인산기를 포함하는 측기를 가지는 유기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 예시적 구현예에 있어서, 상기 측기는 상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자의 주쇄에 결합된 링커(linker) 및 상기 링커에 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 예시적 구현예에 있어서, 상기 링커는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, $-(CH_2)_n-NR-$ (상기 식 중, n 은 1 이상의 정수이고, R 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기임)로 표시되는 알킬아민기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르기, 탄소수 1 내지 20의 케톤기, 탄소수 1 내지 20의 아미드기, 실록산기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 링커들에 있어서 탄소수는 1 이상, 예를 들어, 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 1 내지 10일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실록산기는 하기 식으로 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:



[0036]

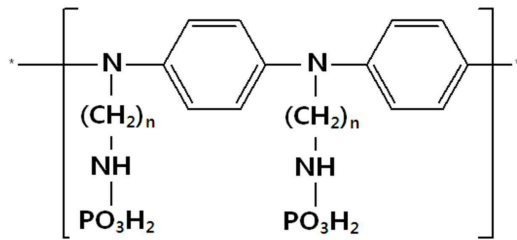
[0037] 상기 식 중 R^1 및 R^2 각각은 독립적으로, 수소, OH, 할로젠, 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20을 가지는 알콕시기이고, x 는 0 내지 20의 정수이고, y 는 0 또는 1임.

[0038] 예시적 구현예에 있어서, 상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자는, 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기를 가지는, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리아센, 폴리티오펜, 폴리알킬티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리페닐렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리퓨란, 폴리아세틸렌, 폴리세레노펜, 폴리이소티아나프텐, 폴리티오펜비닐렌, 폴리페리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리나프탈렌, 폴리프로필렌, 폴리아줄렌, 이들의 유도체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리아닐린(Pani)은 화학적/기계적 안정성, 상대적으로 저렴한 단량체(monomer)로 부터 용이한 합성 및 가격 경쟁력 등과 같은 많은 장점을 가지고 있다. 이와 관련해서, 폴리아닐린은 배터리 전극, 전기적 및 광학적 장치 그리고 전자크롬의 디스플레이를 위한 유망한 재료로서 많은 관심을 끌고 있다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체를 포함하는 것

일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[화학식 1]



상기 식 중, n 은 1 이상의 정수, 예를 들어, n 은 1 내지 20, 또는 n 은 1 내지 15, 또는 n 은 1 내지 10, 또는 n 은 1 내지 6 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

예시적 구현예에 있어서, 상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자는 가교(crosslinking)되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 양성자 전도성 고분자는 그에 포함된 측기를 통한 가교에 의하여 서로 가교되어 상기 고분자 전해질로서 고온 안정성 및 화학적 내구성 등이 더욱 향상되며, 이를 이용하여 전도성 고분자막을 제조하는 경우 화학적 내구성 및 기계적 강도를 모두 더욱 향상시킬 수 있다.

본원의 다른 측면은, 상기 고분자 전해질을 포함하는, 양성자 전도성 고분자막을 제공한다. 상기 고분자막의 성능은 화학적으로 결합된 인산의 함량을 증가시킴으로써 향상될 수 있고, 이에 따라 고온에서의 연료전지 응용에 사용될 수 있다. 상기 양성자 전도성 고분자막은 화학적으로 결합된 무기 인산기를 포함하는 측기를 가지는 유기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 포함하는 막일 수 있다.

예시적 구현예에 있어서, 상기 양성자 전도성 고분자막의 두께는 1 μm 내지 150 μm 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기를 가지는 폴리아닐린일 수 있으며, 이러한 폴리아닐린은 연료 전지의 고분자 전해질막으로서 고온 및 안정적인 탄력성에 우수한 성능을 제공할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 폴리아닐린은 고온에서 마이크로파를 이용하여 Buchwald 반응을 통하여 양성자 전도체로서 인산기가 측기에 화학적으로 결합하여 도입될 수 있다. 상기 폴리아닐린 고분자막은 결코 인산기를 손실하지 않고, 고온에서 인산기를 이용하여 높은 양성자 전도성과 전지 성능을 유지할 수 있다. 상기 고분자막은 우수한 성능, 우수한 열적/기계적 안정성, 저비용 등을 포함하여 많은 장점을 가진다. 상기 폴리아닐린의 측기에 아민 링커와 인산기를 화학적으로 결합하여 양성자 전도성을 부여하여 고온에서 사용할 수 있다. 종래 폴리아닐린 용액은 5 내지 6 wt% 상의 농도에서 젤화가 빠르게 일어나 상기 폴리아닐린 용액의 도포는 저농도로 제한되어 왔다. 또한, 종래 폴리아닐린 기계적 강도, 얇은 분리막 및 화학적 안정성의 보유가 요구된다. 종래 폴리아닐린이 물에서 안정적일지라도, 그것은 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)과 같은 많은 유기 용액 안에서 용해되거나 부분적으로 용해되었다. 이에, 어떤 방법으로 처리되지 않는다면, 종래 폴리아닐린 막은 이러한 유기 용액들의 여과에서 사용되지 못한다. 그 결과, 폴리아닐린을 기반으로 한 전도성 고분자막의 도포 또는 캐스팅(casting)은 많은 연구에서 어려웠다. 그러나 상기 문제점은 다음에 의해 극복 될 수 있다: (1) 폴리아닐린 막을 가교결합하여 화학적 안정성을 유도하고, (2) 폴리아닐린 막의 기계적인 안정성은 높은 분자량의 폴리아닐린으로 부터 제조함으로써 개선될 수 있다. 이에, 본원의 일 구현예에 있어서, 측기에 아민 링커와 인산기가 화학적으로 결합된 폴리아닐린을 이용하여 양성자 전도성 고분자막을 형성하는 경우, 상기 전도성 고분자막 내에서 상기 측기에 포함된 인산기들 간의 가교결합에 의하여 상기 폴리아닐린이 가교되어 더욱 안정된 전도성 고분자막을 형성하게 되어 고온(100 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 예를 들어, 100 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 또는 120 내지 180 $^{\circ}\text{C}$)에서 높고 안정적인 전도성 및 고온 안정성을 보유할 수 있다.

상기 양성자 전도성 고분자막은 상기 본원에 따른 고분자 전해질을 적절한 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 후 적절한 기재에 도포하여 제조될 수 있다. 상기 기재는 테플론을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기 용매는, 예를 들어, *N*-메틸-2-피롤리돈(*N*-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 4-메틸 피페리딘(4-methyl piperidine, 4MP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 디메틸 아세트아마이드(dimethyl acetamide; DMA), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO), 아세톤, 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone; MEK), 테트라메틸우레아(tetramethylurea), 트리메틸포스페이트

(trimethyl phosphate), 부티로락톤(butyrolactone), 이소포론(isophorone), 카르비톨 아세테이트(carbitol acetate), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), N-부틸 아세테이트(N-butyl acetate), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 디아세톤 알코올(diacetone alcohol), 디이소부틸 케톤(diisobutyl ketone), 에틸아세토아세테이트(ethyl acetoacetate), 글리콜 에테르(glycol ether), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate) 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 또 다른 측면은, 탄화수소계 양성자 전도성 고분자, 링커 화합물, 인산기 소스 화합물 및 전이금속-함유 촉매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 마이크로파 반응기 내에서 반응시킴으로써, 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기(pendant chain)를 가지는 탄화수소계 양성자 전도성 고분자를 수득하는 단계:를 포함하는, 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0049] 상기 인산기 소스 화합물은 인산기 또는 인-함유기를 함유하는 화합물을 의미하며, 상기 반응에 의하여 제조되는 상기 탄화수소계 양성자 전도성 고분자의 측기에 화학적으로 결합되는 인산기를 제공할 수 있는 화합물을 의미한다.

[0050] 상기 인산기 소스 화합물은, 예를 들어, 1,1'-비스(디페닐포스피노)-페로센(1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocene), 인산수소암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), 인산이수소암모늄($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$), 인산암모늄($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), 오산화이인(P_2O_5), 인산(H_3PO_4), 인산리튬(Li_3PO_4), 인산수소리튬(Li_2HPO_4), 인산이수소리튬(LiH_2PO_4), 인산암모늄리튬($\text{Li}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$), 인산이암모늄리튬($\text{Li}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 예시적 구현예에 있어서, 상기 링커 화합물은 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬렌기, $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_1-$ (상기 식 중, n 은 1 이상의 정수이고, R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기임)로 표시되는 알킬아민기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르, 탄소수 1 내지 20의 케톤기, 탄소수 1 내지 20의 아미드기, 또는 실록산기를 포함하는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 링커를 나타내는 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_1-$ 에 있어서 n 은 1 이상의 정수, 예를 들어, n 은 1 내지 20, 또는 n 은 1 내지 15, 또는 n 은 1 내지 10, 또는 n 은 1 내지 6 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 식 중 $-(\text{CH}_2)_n-$ 부분은 알킬렌 및 그의 이성질체를 포함한다.

[0052] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전이금속-함유 촉매는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 백금(Au), 팔라듐(Pd) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 예시적 구현예에 있어서, 상기 반응 온도는 100°C 이상, 예를 들어 100 내지 200°C 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본원의 또 다른 측면은, 상기 고분자 전해질을 포함하는, 연료 전지를 제공한다.

[0055] 본원의 또 다른 측면은, 상기 유기/무기 양성자 전도성 고분자막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 제공한다.

[0056] 본원의 또 다른 측면은, 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는, 연료 전지를 제공한다.

[0057] 상기 연료 전지는 연료의 화학 에너지를 직접적으로 전기 에너지로 변환하는 전기화학적 장치이고, 전기 에너지, 잠재적으로 전기적 차량 동력의 깨끗하고 매우 효율적인 원천을 제공한다. 배터리와 같이, 연료 전지는 얇은 고분자 막으로 만들어진 전해질에 의해 분리된 2 개 전극으로 구성된다. 그러나 배터리와는 달리, 그것은 계속 연료가 그것을 통해 흐르는 한 장시간 전기를 생성한다. 결과적으로, 연료 전지는 종종 미래의 발전된 에너지 기술 중 하나로 간주되었다. 연료전지 작동 원칙의 개략적 표현은 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 PEMFC는 옥시던트(공기 또는 산소)로부터 상기 연료(수소)를 분리한 고분자 전해질 막으로 작동한다.

[0058] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원에 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 시약들

[0060] 완전환원형 폴리아닐린(leucoemeraldine) 파우더, 1,1'-비스(디페닐포스피노)-페로센 (1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocene), 소듐 t-부톡사이드 (sodium t-butoxide), 비스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(0)((bis(dibenzylideneacetone) dipalladium(0)) 및 3-브로모프로필아민(3-bromopropylamine)은 Aldrich사로부터 구입하였고, 추가 정제 없이 사용하였다. N-메틸-2-피롤리딘온(N-methyl-2-pyrrolidinon; NMP), 4-메틸피페리딘(4-methyl piperidine; 4MP) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF)는 최고급품을 사용하였고 추가 정제 없이 사용하였다.

실시예 1

[0061] PhosPani 고분자 전해질의 제조

[0062] 상기 "PhosPani 고분자 전해질"은 화학적으로 결합된 인산기를 포함하는 측기를 가지는 폴리아닐린을 의미한다. 완전환원형 폴리아닐린(leucoemeraldine) 0.86 g, 1,1'-비스(디페닐포스피노)-페로센 0.17 g, 3-브로모프로필아민 0.51 g, 소듐 t-부톡사이드 0.1 g 및 비스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐 0.17 g을 마이크로파 바이알(vial) 안에 첨가하였다. 상기 마이크로파 바이알을 밀봉하고 무수 DMF 3 mL를 첨가하였다. 상기 마이크로파 바이알을 2 시간 동안 170°C에서 마이크로파 반응기 내에서 반응시켜 PhosPani 고분자 전해질을 합성하였다.

[0063] 상기 실시예에 대한 합리적 메커니즘은 상기 변형의 촉매적 순환과정(catalytic cycle)이다. Pd(0) 종은 활성 촉매이고, 상기 촉매적 순환과정은 상기 아릴 할로젠화물(aryl halide)의 산화적 첨가, 상기 아민의 배위 및 탈양성자화, 및 N-아릴 생성물의 환원적 제거 반응을 수반하는 것으로 보인다.

실시예 2

[0064] PhosPani 고분자 전해질 막의 제조

[0065] 상기 실시예 1에서 합성된 PhosPani 고분자 전해질을 NMP와 4MP이 혼합된 용액에 첨가하여 24 시간 동안 교반하면서 용해시켰다. 상기 용액을 24 시간 동안 150°C 진공 오븐 내에서 테프론 기판(teflon plate) 위에 캐스팅하여 PhosPani 고분자 전해질 막을 제조하였다. 상기 제조된 PhosPani 고분자 전해질 막을 탈이온수(D.I. Water)에 담궈두어 잔여물을 제거하고, NMP를 사용하여 수 차례 세척하여 남아있는 폴리아닐린을 제거하였다.

[0066] <PhosPani 고분자 전해질 막의 특성분석>

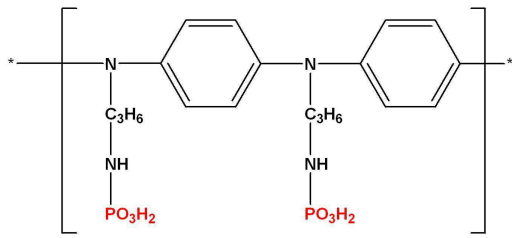
[0067] 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 화학적 구조 분석 및 열적 안정성을 관찰하기 위해 FT-IR, ³¹P-NMR 및 TGA를 사용하였다. 상기 막은 양성자 전도성을 통하여 고온에서 좋은 성능을 나타내었다.

[0068] 1. 화학적 구조 분석

[0069] FT-IR 분광분석

[0070] 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 FT-IR 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 PhosPani 고분자 전해질 막은 P-N-H 결합 때문에 3400 cm⁻¹에서 봉우리(hump)를 포함하였고, C-H 스트레칭(stretching) 때문에 2852 cm⁻¹에서 낮은 피크가 관찰되었다. 이는 C-H 스트레칭은 변하지 않고 잔존하는 벤조이드(benzoid) 구조 때문이었다. 또한, 1600 내지 1450 cm⁻¹ 영역에서의 피크는 방향족 고리 브리딩(breathing), N-H 변형(deformation) 및 C-N 스트레칭 때문이었으며, 1320 내지 1260 cm⁻¹ 영역에서의 강한 밴드는 P-N-C 결합에 기인한 결과였다. 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 IR 피크는 인산화된 아민기에 해당하는 1260 내지 1195 cm⁻¹에 있었다. 이러한 사실들은 상기 화학 반응이 상기 기본 골격(back bone)과 상기 작용기와 마찬가지로 상기 인산기와 상기 아민기 사이에서 달성되었음을 나타낸다.

[0071] 상기 FT-IR 스펙트럼에 기초하여, 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 화학적 구조를 도 3(오른 쪽) 및 하기 식에 나타내었다:



[0072]

[0073] 상기 PhosPani 고분자 전해질 막에서 폴리아닐린(Pani)의 아민기의 존재가 3-브로모프로필아민 및 아민기 사이에서 이온성 가교 결합을 유도할 수 있다는 것은 상기 관찰된 결과들을 통해 설명할 수 있다.

[0074] ³¹P-NMR 분광분석

[0075] 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 ³¹P-NMR 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. 상기 ³¹P-NMR 스펙트럼은 85% H₃PO₄ ($\delta = 0$)을 기준으로 하였다. 도 4에 나타난 바와 같이, $\delta = 0.402$ ppm에서의 피크는 활성화된 인산화된 아민기로부터 기인된 것으로서 이는 인산기가 아민기와 화학적으로 결합되었을 뿐만 아니라 양성자 전도 메커니즘이 매우 활성화되었음을 보여준다. 또한 $\delta = -10.656$ ppm에서의 피크는 아미노 포스페이크의 사슬 말단에 기인된 것이고, $\delta = -22.920$ ppm에서의 피크는 벤젠 고리로부터 영향을 받은 인산화된 아민기로부터 기인된 것이다.

[0076] 2. 열적 안정성

[0077] 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 TGA 그래프 및 탄화수소 주쇄 분해에 의한 중량 손실을 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 폴리아닐린(Pani) 막의 탄화수소 주쇄는 230℃ 미만의 온도에서는 분해가 되지 않는 반면, 상기 PhosPani 고분자 전해질 막은 450℃까지 그의 구조를 유지할 수 있었다. 따라서, 상기 PhosPani 고분자 전해질 막은 400℃ 초과 온도에서 견딜 수 있어 고온에 안전하게 사용할 수 있다. 상기 결과는, 순수 폴리아닐린(Pani) 막과 달리, 상기 PhosPani 고분자 전해질 막은 가교결합을 하였기 때문이다.

[0078] 3. 양성자 전도성

[0079] 상기 PhosPani 고분자 전해질 막의 40℃ 내지 180℃의 영역에서 20℃ 간격으로 온도에 따른 양성자 전도도를 측정하였다. 상대 습도는 측정 장치를 이용하여 정확하게 측정하였고, 상기 온도에 따른 이온 전도도 그래프를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이, 40℃에서 상대적으로 낮은 전도도를 나타내는데, 이것은 상기 화학 반응에 대한 활성화 에너지가 너무 컸기 때문이었다. 그러나, 온도가 상승하면서, 상기 활성화 에너지는 그보다 감소하게 되었다. 따라서, 상기 전도도는 천천히 증가하다가 180℃까지는 매우 안정적인 상태를 유지하였다. 상기 결과는 상기 PhosPani 고분자 전해질 막이 더 이상 물 분자가 필요하지 않고 고온에서 인산기가 양성자를 잘 전도시킨다는 것을 의미한다.

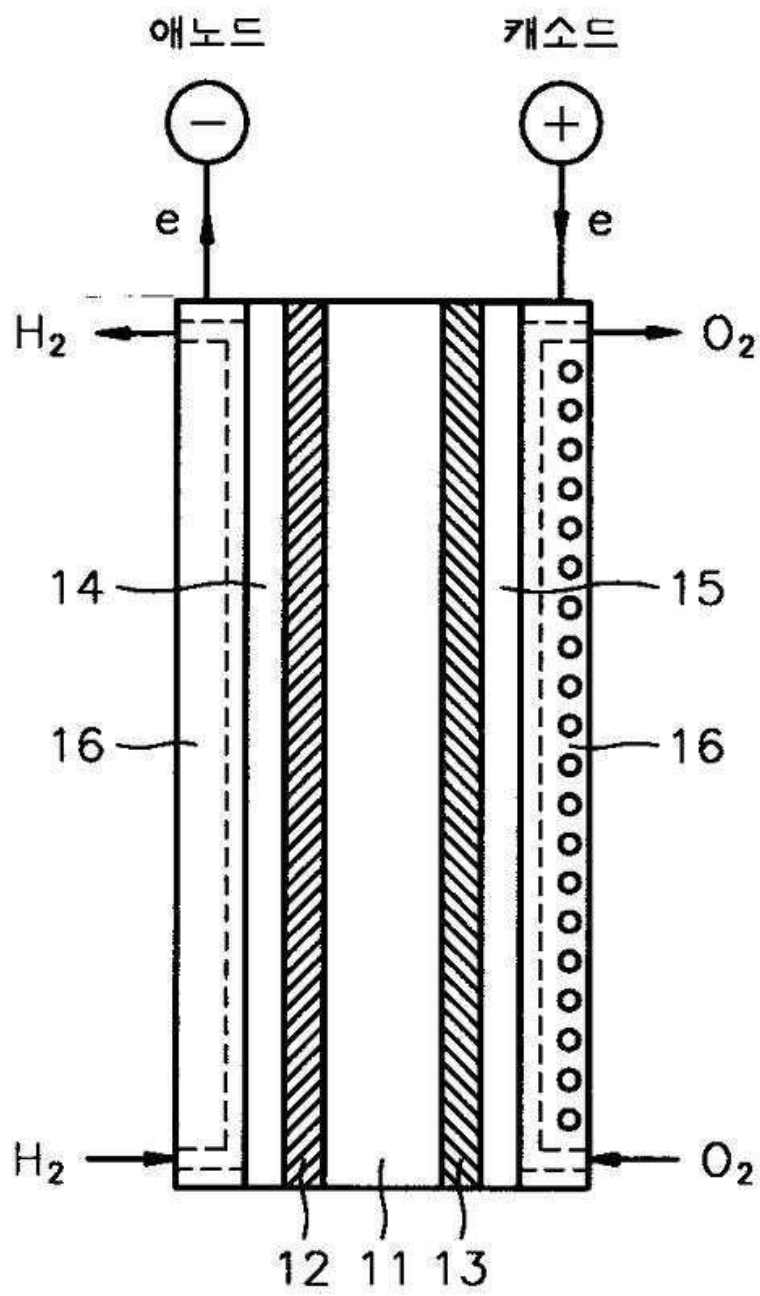
[0080] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

부호의 설명

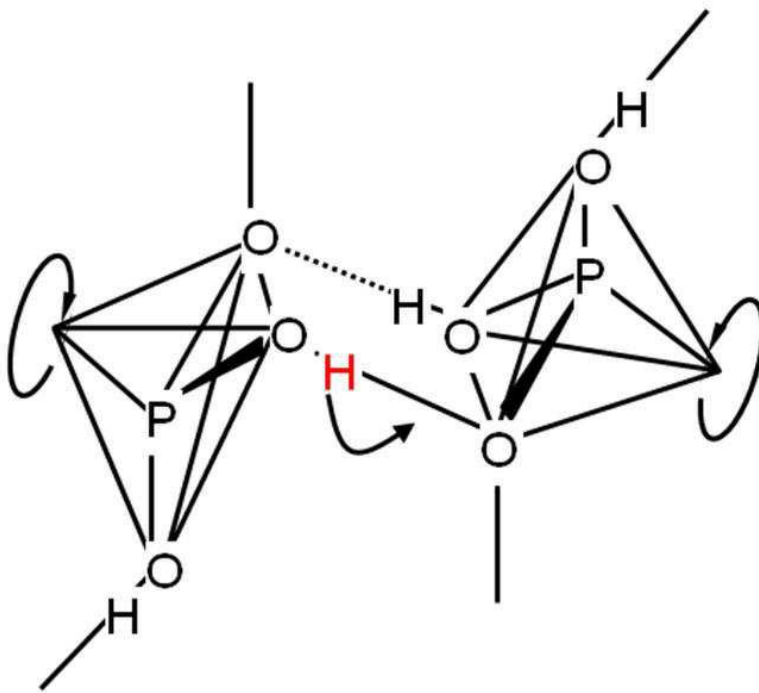
- [0081] 11 : 양성자 전도성 고분자막
12, 13 : 산화/환원 촉매층
14, 15 : 지지층
16 : 카본 플레이트

도면

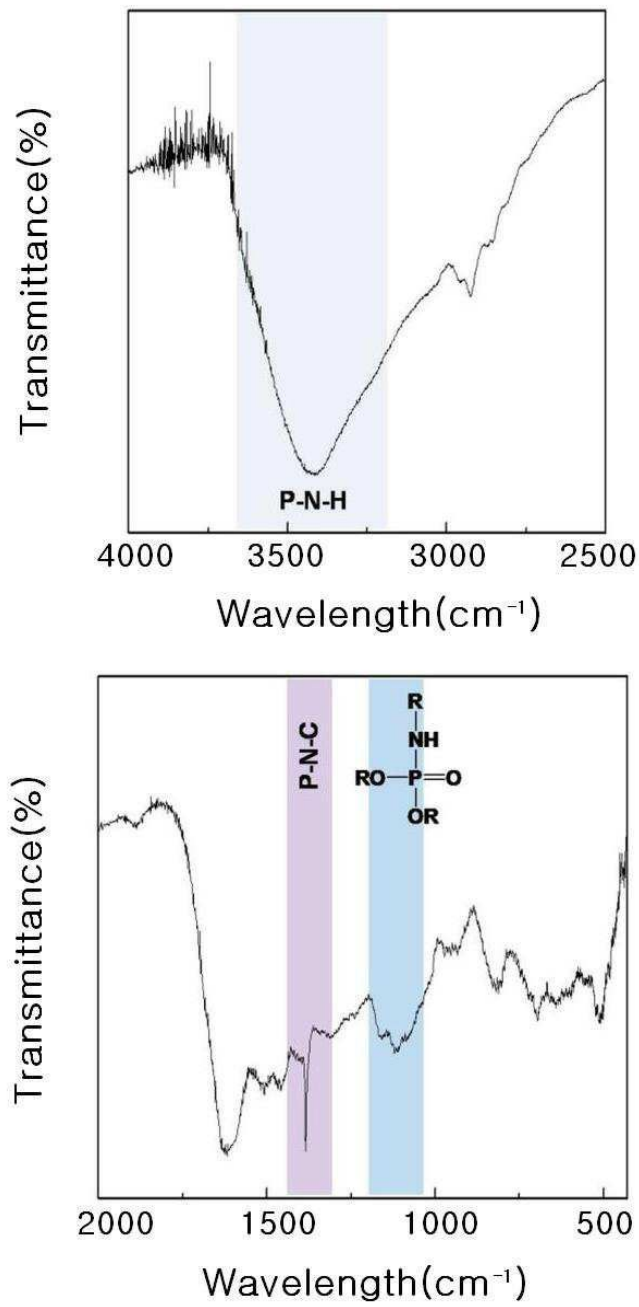
도면1



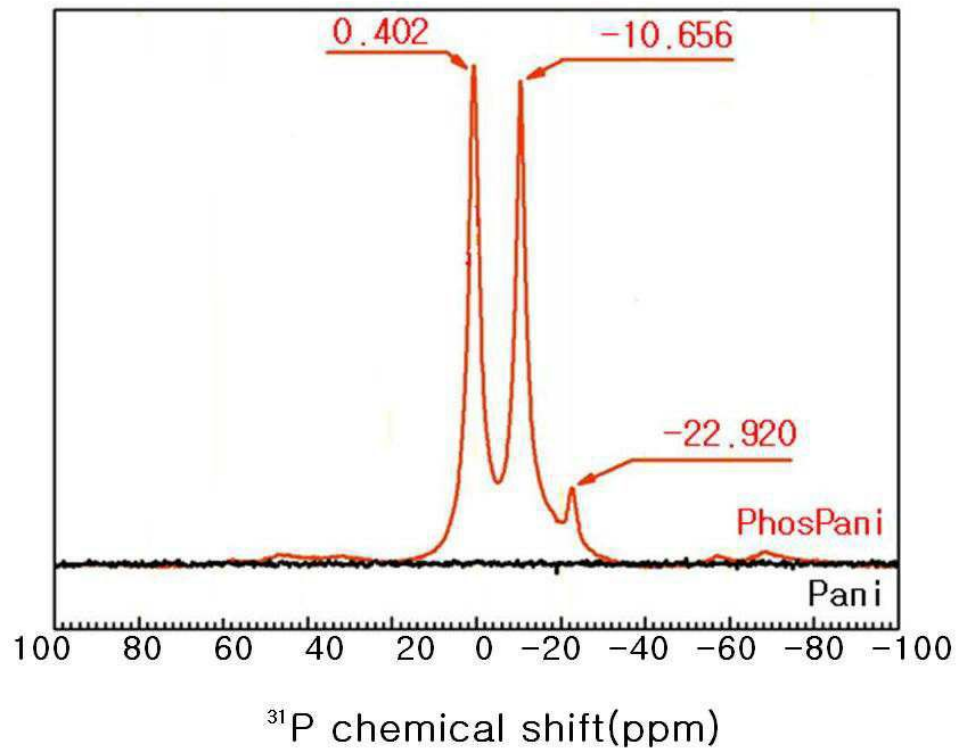
도면2



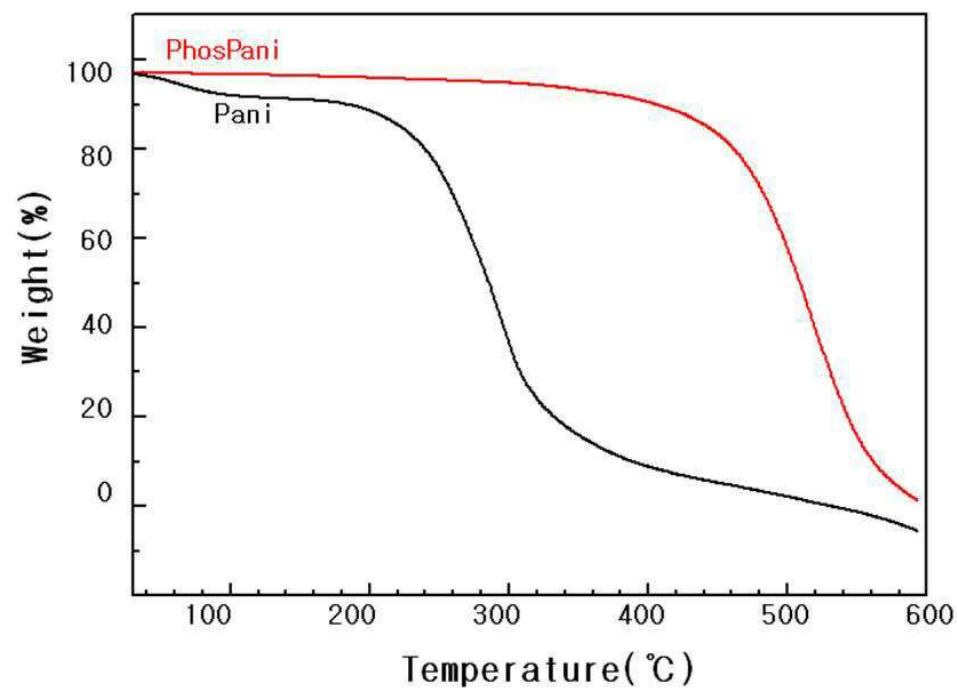
도면3



도면4



도면5



도면6

