



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0144939

(43) 공개일자 2014년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/18 (2006.01) C08L 79/04 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0067180

(22) 출원일자 2013년06월12일

심사청구일자 2013년06월12일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

한학수

서울 송파구 올림픽로4길 42, 7동 209호 (잠실동, 우성아파트)

김광인

서울 서대문구 연희로10가길 23, (연희동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

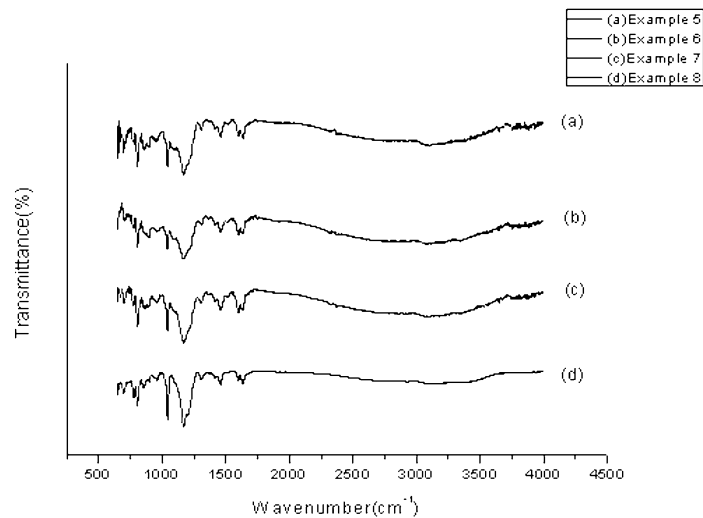
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **술폰산 폴리벤즈 이미다졸 및 이를 포함하는 고온형 연료전지용 고분자 전해질 막**

(57) 요약

본 발명은 술폰산 폴리벤즈 이미다졸 및 이를 포함하는 고분자 전해질 막에 관한 것으로서, 기존의 막보다 열적 안정성이 뛰어나고 이온전도도가 높아서 이를 포함하는 고온형 연료전지는 내구성 및 효율이 더 우수하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이진우

서울 강동구 상암로3길 77, 104동 902호 (암사동,
삼성광나루아파트)

서광원

서울시 서대문구 연세로 50 연세대학교

유태원

서울 서대문구 성산로 367-35, 셀룸하우스 305 (연
희동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0092926

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화 대응기술개발사업

연구과제명 고온 나노복합소재 기반 저/고온 성능증폭형 연료전지 및 수전해 복합 시스템 개발

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2015.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0016750

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업-중견연구자지원사업-핵심연구지원사업

연구과제명 반도체 나노패턴용 초고내열성 및 저온경화용 Polyimide계 신소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

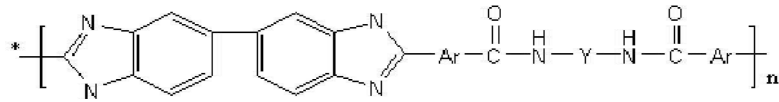
연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에 있어서,

Ar은 탄소수 6-18의 아릴기 또는 탄소수 5-20의 헤테로아릴기이고,

Y는 $^*-Ar_1-L-Ar_2-^*$ 이고,

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6-18의 아릴기이고,

L은 상기 Ar₁ 및 Ar₂를 결합시키는 연결기로서, 단일결합이거나 $^*-SO_2-^*$ 이다.

청구항 2

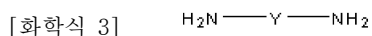
제1항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂는 적어도 하나는 술폰산으로 치환된 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]은 3,3'-다이아미노벤즈다인과 하기 [화학식 2] 및 [화학식 3]로 표시되는 모노머로부터 만들어진 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸:



상기 [화학식 2], [화학식 3]에 있어서,

Ar와 Y는 상기 [화학식 1]의 정의와 동일하다.

청구항 4

제3항에 있어서,

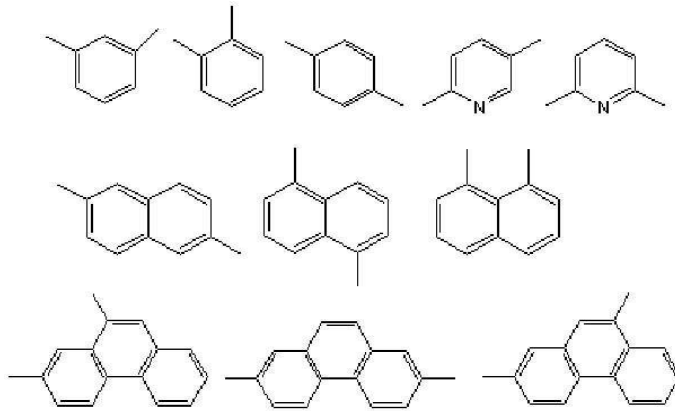
상기 3,3'-다이아미노벤즈다인과 [화학식 2]로 표시되는 모노머의 몰비가 0.6 : 0.4 내지 0.4 : 0.6 이며, 상기 3,3'-다이아미노벤즈다인과 상기 [화학식 3]로 표시되는 모노머의 몰비는 0.9 : 0.1 내지 0.6 : 0.4 인 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 Ar은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.

[구조식 1]

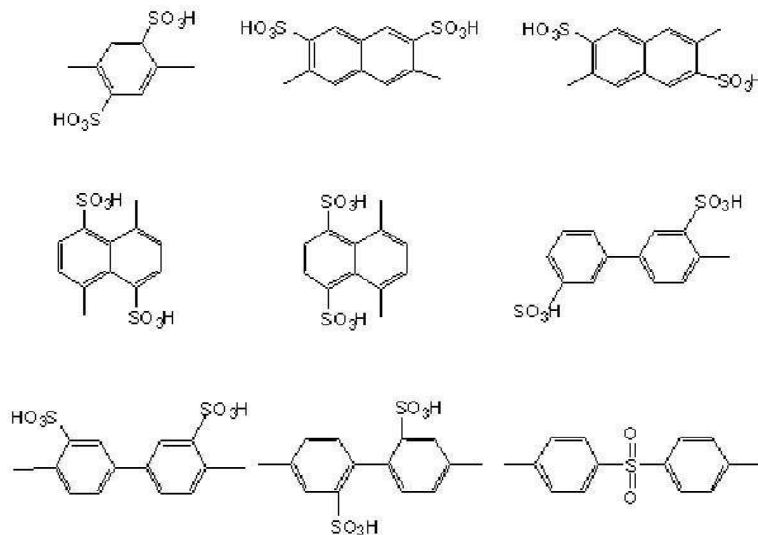


청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 Y는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.

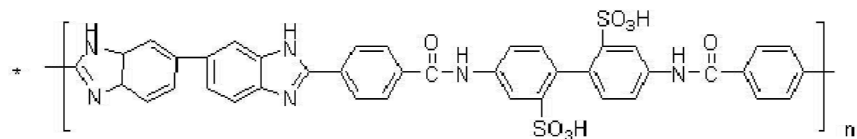
[구조식 2]



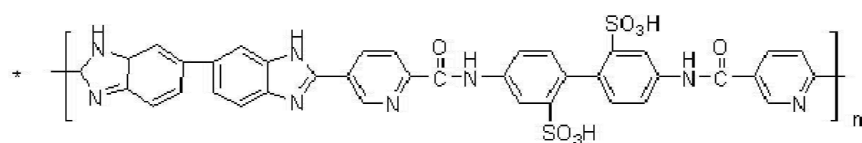
청구항 7

하기 [화학식 4] 내지 [화학식 9]로 표시되는 것 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리벤즈 이미다졸.

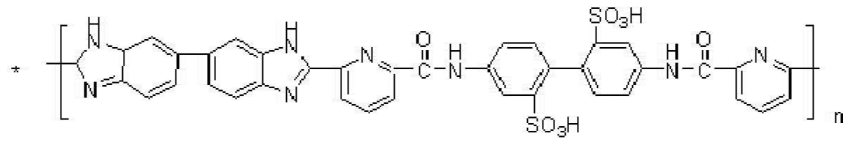
[화학식 4]



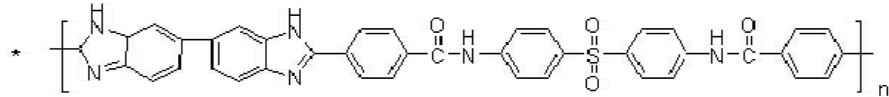
[화학식 5]



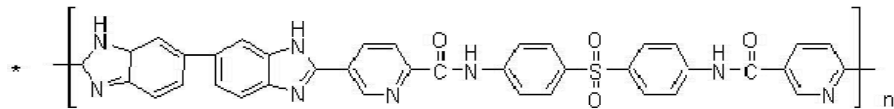
[화학식 6]



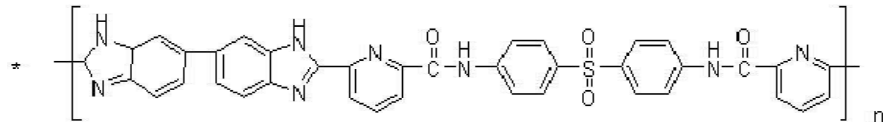
[화학식 7]



[화학식 8]



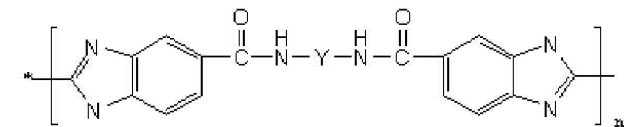
[화학식 9]



청구항 8

하기 [화학식 10]으로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸:

[화학식 10]



상기 [화학식 10]에 있어서,

Y는 $* - \text{Ar}_1 - \text{L} - \text{Ar}_2 - *$ 이고,

Ar_1 및 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 술폰산으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6-18의 아릴기이고,

L은 상기 Ar_1 및 Ar_2 를 결합시키는 연결기로서, 단일결합이거나 $* - \text{SO}_2 - *$ 이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Ar_1 및 Ar_2 는 적어도 하나는 술폰산으로 치환된 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 [화학식 10]은 3,4-다이아미노벤조산과 하기 [화학식 3]으로 표시되는 모노머로부터 만들어지는 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸:

[화학식 3] $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$

Y는 상기 [화학식 10]의 정의와 동일하다.

청구항 11

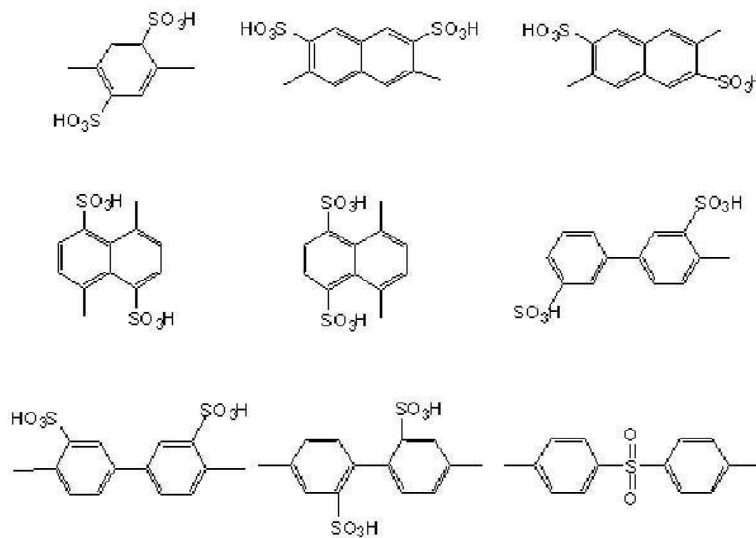
제10항에 있어서,

상기 3,4-디아미노벤조산과 상기 [화학식 3]로 표시되는 모노머의 몰비는 0.9 : 0.1 내지 0.6 : 0.4 인 것을 특징으로 하는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.

청구항 12

제8항 또는 제10항에 있어서,

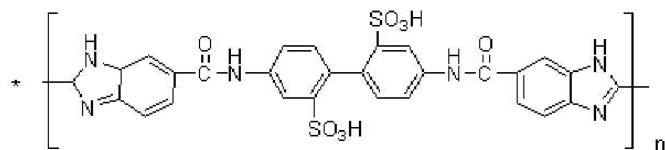
상기 Y는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 것인 술폰산 폴리벤즈 이미다졸.



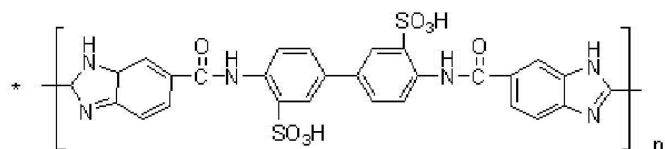
청구항 13

하기 [화학식 11] 내지 [화학식 14]로 표시되는 것 중에서 선택되는 것인 폴리벤즈 이미다졸.

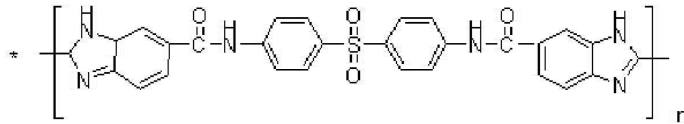
[화학식 11]



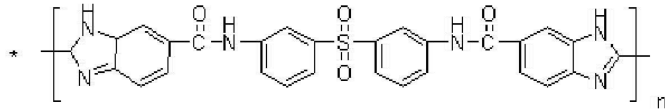
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



청구항 14

제1항 또는 제8항에 따른 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 고분자 전해질 막.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 술폰산 폴리벤즈 이미다졸 및 이를 포함하는 고온형 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리벤즈 이미다졸에 술폰산을 도입하여 이온전도도, 내열성 등을 개선시킨 고온형 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

연료전지는 연료 내에 저장된 화학에너지를 전기에너지로 효과적으로 전환시키는 에너지 변환 장치의 일종으로 수소 또는 메탄올 등을 산소와 결합하여 전력을 발생시킨다. 특히, 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC)는 화석연료를 대체할 수 있는 청정 에너지원으로서 출력밀도 및 에너지 변환 효율이 우수하다. 연료전지의 구성요소로는 전해질 막, 전극, 스택을 구성하기 위한 분리판(separator) 등이 있다. 연료전지용 고분자 전해질 막은 전기적으로는 절연체이나, 전지 작동 중 음극으로부터 양극으로 수소이온을 전달하는 매개체로 작용하며, 연료 기체 또는 액체와 산화제 기체를 분리하는 역할을 동시에 수행한다. 따라서, 연료전지용 이온교환막은 기계적 성질 및 전기화학적 안정성이 우수해야 하고 고전류 밀도에 서 저항 손실이 적어야 한다.

[0003]

기존의 연료전지에 사용되는 전해질 막은 높은 이온전도도, 화학적 안정성, 우수한 기계적 강도를 지닌 반면 100 ℃ 이하의 가습조건 하에서 운행되기 때문에 낮은 열효율 및 추가적인 가습장치 유지의 문제점이 있었다.

[0004]

최근에는 물을 전해질로 사용하는 저온형 연료전지로부터 다른 전해질을 사용하여 고온에서도 작동시킬 수 있는 고온형 연료전지의 개발이 활발히 진행되고 있다. 이에 따라 보다 높은 온도에서 개선된 열효율을 가진 연료전지를 생산할 수 있게 되었다. 그러나, 작동 조건이 고온이고 새로운 물질을 전해질로 사용하는 만큼 열적 내구성과 전해질과의 친화력이 주목받게 되었다. 이러한 문제는 새로운 계통의 PBI 전해질 막을 합성하면서 어느 정도 해결되었으나 보다 높은 에너지 효율을 위해서는 전해질 막의 개선이 계속 이루어져야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 신규의 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 제공하는 것이다.

[0006]

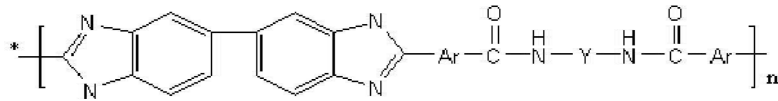
본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 열적 안정성, 수소이온전도도 및 기계적 특성이 우수한 상기 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007]

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 제공한다.

[화학식 1]

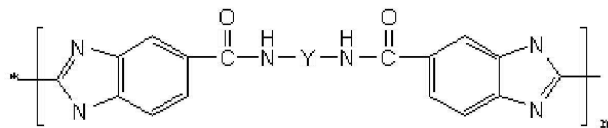


상기 [화학식 1]에 있어서,

Ar은 탄소수 6-18의 아릴기 또는 탄소수 5-20의 헤테로아릴기이고, Y는 $-\text{Ar}_1-\text{L}-\text{Ar}_2-$ 이고, Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6-18의 아릴기이고, L은 상기 Ar₁ 및 Ar₂를 결합시키는 연결기로서, 단일결합이거나 $-\text{SO}_2-$ 이다.

또한, 본 발명은 하기 [화학식 10]로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 제공한다.

[화학식 10]



Y는 상기 [화학식 1]에서의 정의와 동일하다.

또한, 본 발명은 상기 술폰산 폴리벤즈 이미다졸 전해질을 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막을 제공한다.

발명의 효과

본 발명의 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 포함하는 전해질 막은 기존의 막보다 열적 안정성이 뛰어나고 이온전도도가 높아서 이를 포함하는 고온형 연료전지는 내구성 및 효율이 더 우수하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 5 내지 8에 따라 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 FT-IR 측정값을 나타낸 그래프이다.

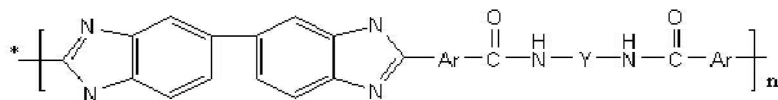
도 2는 실시예 5 내지 8에 따라 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 열적 안정성 측정값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 제공한다:

[화학식 1]



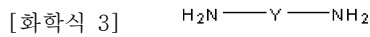
상기 [화학식 1]에 있어서,

Ar은 탄소수 6-18의 아릴기 또는 탄소수 5-20의 헤테로아릴기이고, Y는 $-\text{Ar}_1-\text{L}-\text{Ar}_2-$ 이고, Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6-18의 아릴기이고, L은 상기 Ar₁ 및 Ar₂를 결합시키는 연결기로서, 단일결합이거나 $-\text{SO}_2-$ 이다. 구체적으로 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 적어도 하나는 술폰산으로 치환될 수 있다.

상기와 같이 폴리벤즈 이미다졸에 술폰기를 첨가하면 양이온 교환막으로서 수소이온 전도성과 동시에 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가질 수 있다.

상기 [화학식 1]로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸은 3,3'-다이아미노벤즈다인과 하기 [화학식 2] 및 [화

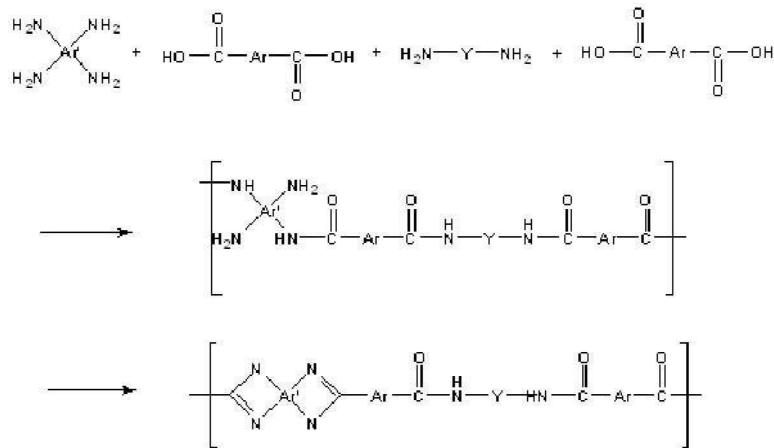
화학식 3]로 표시되는 모노머로부터 만들어질 수 있다.



상기 [화학식 2], [화학식 3]에 있어서, Ar과 Y는 상기 [화학식 1]에서의 정의와 동일하다.

상기 [화학식 1]로 표시되는 폴리벤즈 이미다졸은 [반응식 1]로 합성된다.

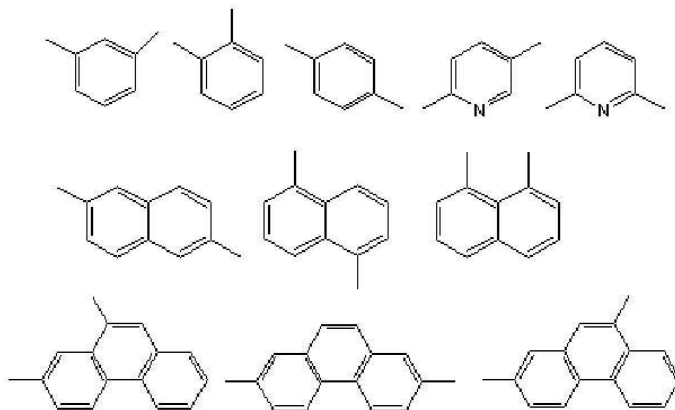
[반응식 1]



상기 3,3'-다이아미노벤즈다인과 [화학식 2]로 표시되는 모노머의 몰비는 0.6 : 0.4 내지 0.4 : 0.6 이며 바람직하게는 1 : 1 이고, 상기 3,3'-다이아미노벤즈다인과 상기 [화학식 3]로 표시되는 모노머의 몰비는 0.9 : 0.1 내지 0.6 : 0.4 이다.

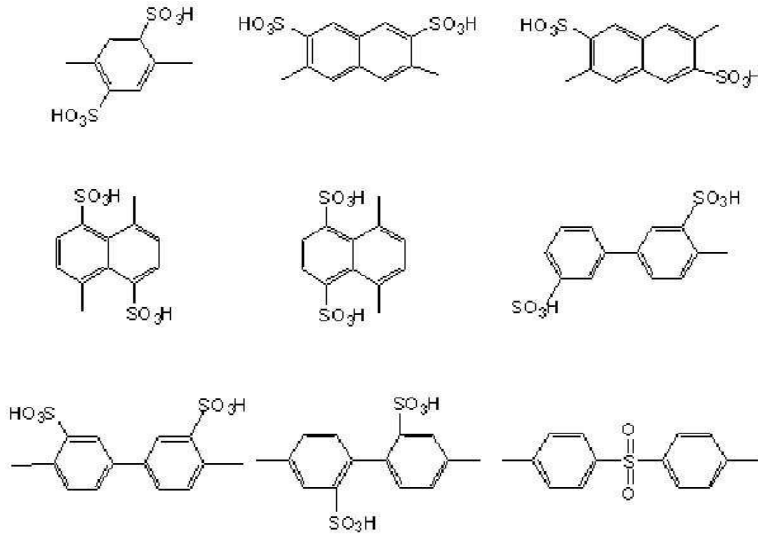
구체적으로 상기 Ar은 하기 [구조식 1] 중에서 선택될 수 있다.

[구조식 1]



또한, 상기 Y는 하기 [구조식 2] 중에서 선택될 수 있다.

[구조식 2]



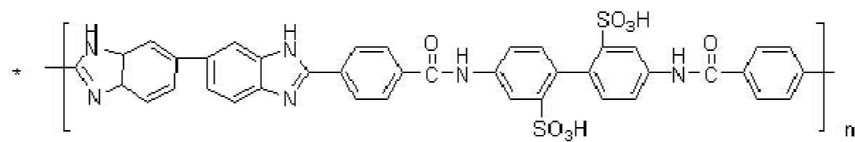
[0039]

[0040]

본 발명의 술폰산 폴리벤즈 이미다졸은 하기 [화학식 4] 내지 [화학식 9]로 표시되는 것 중에서 선택될 수 있다.

[0041]

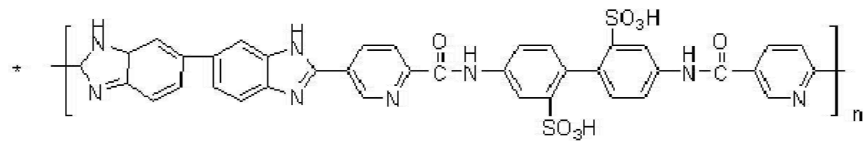
[화학식 4]



[0042]

[0043]

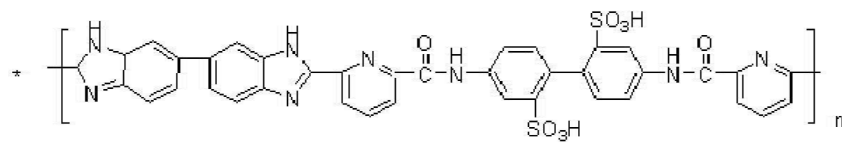
[화학식 5]



[0044]

[0045]

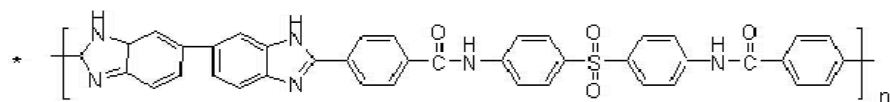
[화학식 6]



[0046]

[0047]

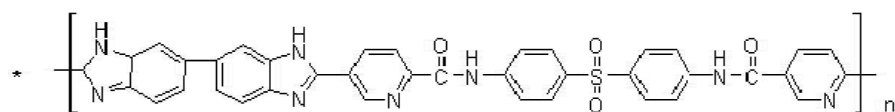
[화학식 7]



[0048]

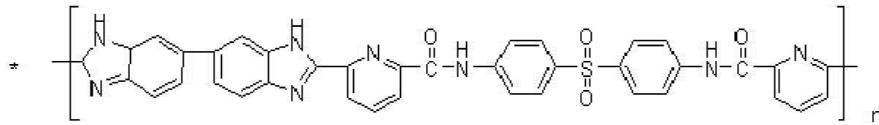
[0049]

[화학식 8]



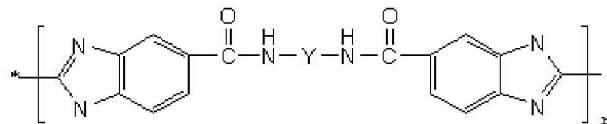
[0050]

[화학식 9]



또한, 본 발명은 하기 [화학식 10]으로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸인 것을 특징으로 한다.

[화학식 10]

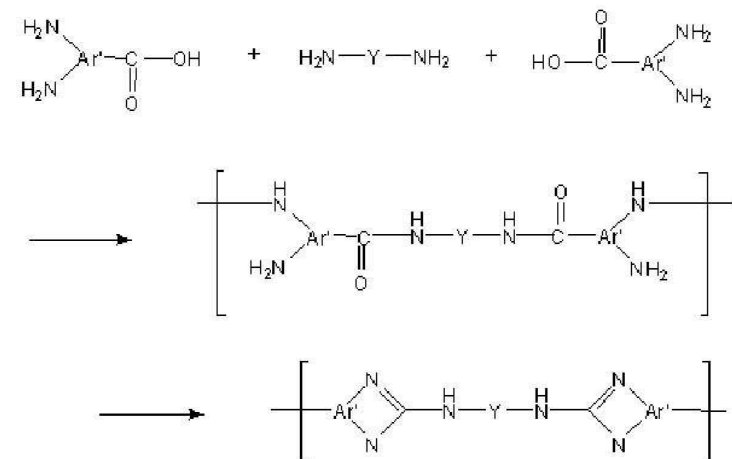


상기 [화학식 10]에 있어서, Y는 상기 [화학식 1]에서의 정의와 동일하다.

상기 [화학식 10]으로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸은 3,4-다이아미노벤조산과 상기 [화학식 3]으로 표시되는 모노머로부터 만들어지는 것을 특징으로 한다.

상기 [화학식 10]으로 표시되는 술폰산 폴리벤즈 이미다졸은 [반응식 2]로 합성된다.

[반응식 2]



상기 3,4-다이아미노벤조산과 상기 [화학식 3]으로 표시되는 모노머의 몰비는 0.9 : 0.1 내지 0.6 : 0.4 일 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 포함하는 연료전지용 고분자 전해질 막에 관한 것이다.

상기 술폰산 폴리벤즈 이미다졸을 이용하여 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하기 위해서는 먼저 고분자 필름을 제조하여야 하는데 이러한 고분자 필름 제조 방법으로는 중합공정 및 필름제조공정에 따라서 다음의 방법이 사용될 수 있다.

이미다졸 전구체를 제조한 후, 그 용액을 캐스팅하고 젖은 필름 상태에서 200 ℃ 이상의 열을 가하여 탈수반응을 통해 이미드 고리를 형성, 건조 후 10-500 μm 두께를 갖는 필름을 제조하는 방법이다.

상기의 방법으로 제조된 고분자 필름에 수소 이온, 즉 프로톤 전도성을 부여하기 위해서는 인산 등과 같은 산의 함침을 필요로 한다. 이와 같은 전해질 막의 형성 작업을 반복하여 단면 또는 양면 복합막을 제조할 수 있다. 최종 제조된 전해질 복합막의 코팅막 두께는 이온전도성 면에서는 가능한 얇을수록 좋으며 바람직하게는 0.1-1000 μm, 더 바람직하게는 10-500 μm 가 유지되도록 한다.

이하, 도면, 실시예 및 시험예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본

발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

- [0067] 실시예 1. 술폰산 폴리벤즈 이미다졸 분말 제조
- [0068] 기계식 교반기 및 질소 유입관을 장치한 250 mL의 삼구 둥근 플라스크에 3,3'-다이아미노 벤즈다인 0.01 mol과 피리딘-2,5-다이카복실산 0.01 mol 및 2,2'-벤즈다인 다이설포닉산 0.005 mol을 220 ℃, 질소분위기 하에서 폴리포스포릭 산에 16시간 동안 교반하였다. 이후 상온으로 냉각시킨 후 120 rpm으로 교반하고 있는 증류수가 담긴 플라스크에 상기 수득된 전구체를 천천히 부어 침전물을 형성시켰다. 이후 남은 용매를 제거하기 위하여 pH7로 적정하였고 불순물을 제거하기 위하여 물로 여러 번 세척하였다. 최종적으로 감압 하에서 여과하고 건조시켜 수분을 제거한 폴리벤즈 이미다졸 파우더를 제조하였다.
- [0069] 실시예 2.
- [0070] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 하되 2,2'-벤즈다인 다이설포닉산 0.01 mol을 사용하여 폴리벤즈 이미다졸 파우더를 제조하였다.
- [0071] 실시예 3.
- [0072] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 하되 2,2'-벤즈다인 다이설포닉산 대신 비스(4-아미노페닐)설폰 0.01 mol을 사용하여 폴리벤즈 이미다졸 파우더를 제조하였다.
- [0073] 실시예 4.
- [0074] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 하되 피리딘-2,5-다이카복실산 대신 피리딘-2,6-다이카복실산 0.01 mol을 사용하여 폴리벤즈 이미다졸 파우더를 제조하였다.
- [0075] 실시예 5 내지 8. 필름 제조
- [0076] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 폴리벤즈 이미다졸 파우더를 메탄설포닉산에 교반시켜 녹인 후, 기판 위에 스핀코팅 하였다. 그 후 고온의 스텝과정을 주어 용매를 제거하고 열 경화시켜 폴리벤즈 이미다졸 필름을 제조하였다.
- [0077] 실험예 1. FT-IR 측정
- [0078] 상기 실시예 5 내지 8에 의해 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 FT-IR 측정값을 도 1에 나타내었다.
- [0079] 실험예 2. 열적 안정성 측정-TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석
- [0080] 열적 안정성 측정은 질소 분위기에서 승온 속도 20 ℃/분으로 실온에서 800 ℃까지로 하여 측정하였다. 상기 실시예 5 내지 8에 의해 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 열적 안정성 측정값을 도 2에 나타내었다.
- [0081] 실험예 3. 분해개시온도
- [0082] 상기 실시예 5 내지 8에 의해 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 분해개시온도를 Thermo Gravimetric Analyzer(TGA) 측정장치를 이용하여 측정하였다.
- [0083] 실험예 4. 유리전이온도

[0084] 상기 실시예 5 내지 8에 의해 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 유리전이온도를 Differential Scanning Calorimeter(DSC) 측정장치를 이용하여 측정하였다.

[0085] 실험예 5. 이온전도도

[0086] 상기 실시예 5 내지 8에 의해 제조된 폴리벤즈 이미다졸 필름의 이온전도도를 전해질 막을 3일 동안 인산에 도핑한 후 Impedance analyzer 측정장치를 이용하여 측정하였다.

[0087] 상기 실험예 3 내지 5에 의한 결과를 표 1에 나타내었다.

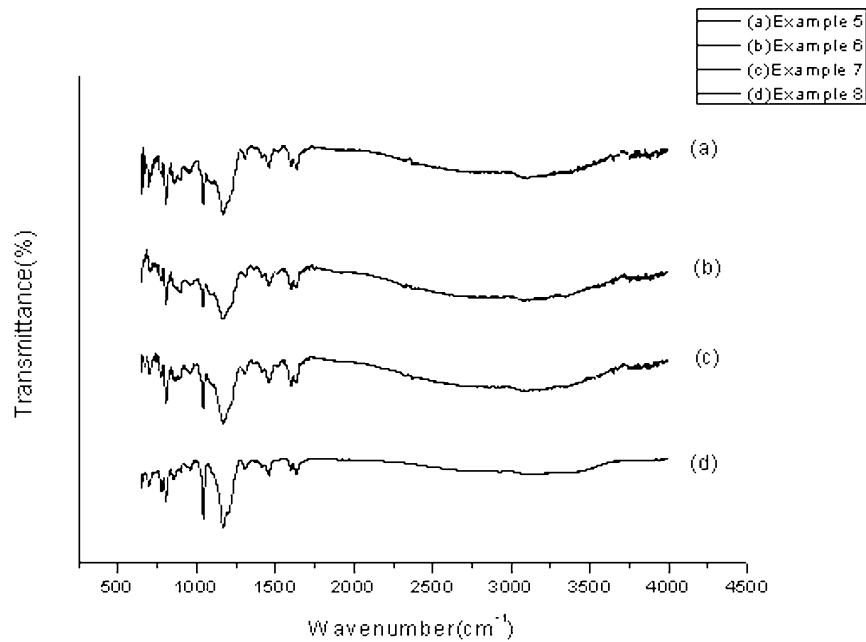
표 1

[0088]

구분	분해개시온도(℃)	유리전이온도(℃)	이온 전도도(S/cm)
실시예5	108.31	90.49	0.263
실시예6	143.33	77.73	0.318
실시예7	256.87	75.03	0.317
실시예8	110.38	92.83	0.275

도면

도면1



도면2

