	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0072967 (43) 공개일자 2010년07월01일
<hr/>		
(51) Int. Cl. C08L 27/12 (2006.01) C08K 5/22 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0131539 (22) 출원일자 2008년12월22일 심사청구일자 2008년12월22일	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교 (72) 발명자 김종학 서울특별시 도봉구 쌍문3동 한양아파트 6동 1106호 박정태 서울특별시 강남구 도곡동 역삼럭키아파트 101-1101 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인다나	

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 가지형 공중합체 전해질 막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체; 및 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하고, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물을 포함하는 조성물과, 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 주쇄 및 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되는 측쇄를 포함하되, 상기 단량체의 기능기와 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물이 반응하여, 상기 측쇄가 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되어 있는 가지형 공중합체 전해질 막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 간단한 공정에 의하여 높은 수소이온 전도도 및 우수한 기계적, 화학적 물성을 가지는 가지형 공중합체 전해질 막을 저렴한 비용으로 제조할 수 있다.

(72) 발명자

고주환

서울특별시 서초구 서초1동 1614-23

노동규

서울특별시 서대문구 연희3동 315-5 404

서진아

청주시 흥덕구 봉명동 봉명아이파크 107동 1102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-8-0094

부처명 교육과학기술부

연구사업명 우수연구센터(SRCERC)

연구과제명 ERC/패턴집적형능동폴리머소재센터/4-3세부

주관기관 한국과학재단

연구기간 2008년 03월 01일 ~ 2009년 02월 28 일

특허청구의 범위

청구항 1

기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체; 및

이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하고, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

불소계 고분자 중합체는 폴리 비닐리덴 플루오라이드, 폴리 비닐 플루오라이드, 폴리 클로로 트리플루오로 에틸렌, 폴리 테트라플루오로 에틸렌, 폴리-1,2-디플루오로 에틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

불소계 고분자 중합체는 30 내지 70 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

기능기를 가지는 단량체의 기능기는 -COOH, -CHO, -NH₂, -SH, -CONH₂, -PO₃H, -PO₄H, -SO₃H, -SO₄H, -OH, -숙신 이미딜기, -말레이미드기, 또는 -알킬기인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

기능기를 가지는 단량체는 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 메타크릴레이트, 히드록시 아크릴레이트, 히드록시 메타크릴아미드, 히드록시 아크릴아미드, 비닐페놀, 폴리옥시에틸렌 메타크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

기능기를 가지는 단량체는 불소계 고분자 중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 1]

P-Q-R

상기 화학식 1에서,

P 및 R은 각각 -COOH, -SH, -에폭시기, -COH, -NCO, -NCS, -COR, -CON₃를 나타내고 여기서 R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내며,

Q는 이미다졸 그룹 또는 트리아졸 그룹을 나타내고,

[화학식 2]

X-Y

상기 화학식 2에서,

X는 -COOH, -SH, -에폭시기, -COH, -NCO, -NCS, -COR, -CON₃를 나타내고 여기서 R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내며,

Y는 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 나타낸다.

청구항 8

제 1항에 있어서,

단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물은 이미다졸 디카르복실릭산, 트리아졸 디카르복실릭산, 테트라졸 디카르복실릭산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물은 10 내지 30 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

인산을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 주쇄 및

상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되는 측쇄를 포함하되,

상기 단량체의 기능기와 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물이 반응하여, 상기 측쇄가 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되어 있는 가지형 공중합체 전해질 막.

청구항 12

제 11항에 있어서,

기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 주쇄를 포함하되,

상기 단량체의 기능기와 이미다졸 그룹 또는 트리아졸 그룹을 함유하는 화합물이 반응하여, 상기 불소계 고분자 주쇄가 상호 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 가지형 공중합체 전해질 막.

청구항 13

제 11항에 있어서, 두께가 30 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 가지형 공중합체 전해질 막.

청구항 14

제 11항에 따른 가지형 공중합체 전해질 막을 포함하는 연료전지.

청구항 15

제 14항에 있어서,

고분자 전해질 막 연료전지 또는 직접메탄올연료전지인 것을 특징으로 하는 연료전지.

청구항 16

제 11항에 따른 가지형 공중합체 전해질 막을 포함하는 전기화학적 장치.

청구항 17

- A) 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅되고, 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 불소계 고분자 중합체 및 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물을 혼합하는 단계; 및
- B) 상기 단계 A)에서 얻어진 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체는,

상기 불소계 고분자 중합체와 기능기를 가지는 단량체를 포함하는 혼합물의 제어된 자유 라디칼 중합 반응에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법.

청구항 19

제 18항에 있어서,

제어된 자유 라디칼 중합은 전이금속 화합물 촉매 및 배위 리간드의 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

전이금속 화합물 촉매는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법:

[화학식 3]

$Mp-Yq$

상기 식에서,

M은 전이금속이고,

Y는 할로젠, 탄소수 1 내지 20개의 알콕시, SO_4 , PO_4 , HPO_4 , H_2PO_4 , 트리플레이트, 티오시아네이트(SCN), 헥사플루오로포스페이트, 알킬술포네이트, 벤젠술포네이트 및 톨루엔술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 전이금속에 대한 음이온이고,

p와 q는 각각 전이금속 이온의 수와 배위수를 나타낸다.

청구항 21

제 19항에 있어서,

배위 리간드는 질소, 산소, 인 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 리간드 또는 적어도 둘 이상의 탄소 원자를 포함하는 리간드인 것을 특징으로 하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법.

명세서**발명의 상세한 설명****기술분야**

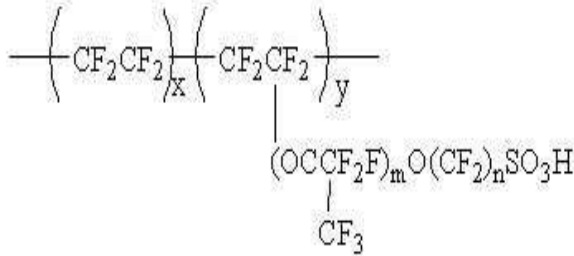
[0001]

본 발명은 불소계 고분자 중합체 및 특정한 그룹을 함유하는 화합물을 포함하는 조성물과, 상기 화합물이 주쇄에 측쇄로 결합되어 있는 가지형 공중합체 전해질 막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재까지 통상적으로 사용되고 있는 고분자 전해질 막은 술폰산기(-SO₃H)를 가진 퍼플루오로술폰산계의 이온교환막이며, 이 막의 화학구조는 하기 화학식 X와 같다.

[0003] [화학식 X]



[0004]

[0005] 상기 식에서,

[0006] x와 y의 비율은 20:1 내지 2:1이며, m = 0, 1, 또는 2, n = 1 내지 12의 정수이다.

[0007] 구체적인 예를 들면, 현재 주로 사용되고 있는 고분자 전해질 막은 듀폰(Du Pont)사의 나피온(Nafion)막, 다우 케미컬(Dow Chemical)사의 다우 케미컬막, 아사히글라스(Asahi Glass)사의 플레미온(Flemion)막, 아사히케미컬(Asahi Chemical)사의 아씨플렉스(Aciplex)막, 발라드(Ballard)사의 밤(Bam)막, 또는 고어(Gore)사의 프리미어(Primea)막 등이다.

[0008] 종래 사용되어 오던 퍼플루오로술폰산 계열의 고분자 전해질 막은 높은 이온 전도도 및 우수한 기계적, 화학적 안정성으로 인해 좋은 평가를 받아 왔지만, 가격이 비싸고, 100 °C 이상의 온도에서 급격하게 수소이온 전도도가 감소하며, 높은 메탄올 크로스 오버 현상이 발생한다는 문제점이 있었다.

[0009] 따라서 합성공정을 간소화하여 비용을 절감하고, 높은 수소이온 전도도를 유지함과 동시에, 기계적 및 화학적 특성도 우수한 고분자 전해질 막을 합성하기 위한 많은 연구가 현재까지도 계속 진행되고 있다.

[0010] 종래 일반적인 고분자 전해질 막을 제조하는 방법의 일 예로서, 벤젠 그룹을 포함하고 있는 고분자에 술폰화 반응에 의해 술폰산 그룹을 도입하는 방법이 있다.

[0011] 이러한 종래 방법에 따라 제조된 고분자 전해질 막은 술폰산 그룹의 산도가 듀폰 사의 나피온 막에 함유된 플루오로술폰산기보다 크게 낮아 이온 전도도에 문제가 있으며, 이온 전도도를 향상시키기 위하여 술폰화도를 높이는 경우, 고분자 막의 기계적 강도 및 용해도가 저하된다는 문제점이 있었다.

[0012] 따라서 고분자 전해질 막의 기계적 강도를 유지함과 동시에 높은 이온 전도도를 얻기 위한 방법으로서, 블록 공중합체 전해질 (WO 2004/042839)과 가교형 공중합체 전해질 막(대한민국 특허 제 10-0453680호) 등이 개발되고 있다.

[0013] 그러나 종래 나피온과 같은 퍼플루오로술폰산 고분자 전해질이 가지고 있던 높은 비용 및 메탄올 크로스 오버 문제 등을 해결하고, 보다 간단한 공정을 통하여 기존의 복잡한 합성공정을 개선함으로써, 우수한 이온 전도도 및 기계적, 화학적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막에 대한 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0014] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 창출된 것으로서, 본 발명의 목적은 결합 반응에 의하여 높은 수소이온 전도도 및 우수한 기계적, 화학적 물성을 가지는 가지형 공중합체 전해질 막을 제조하기 위한 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은 제조공정이 간단하며, 무가습 조건 하에서도 우수한 특성을 유지하여 건조하거나 팽창되었을 때도 쉽게 부서지지 않는 가지형 공중합체 전해질 막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0016] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기와 같은 가지형 공중합체 전해질 막을 포함하는 연료전지 및 전기화학적 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0017] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체; 및 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하고, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 주쇄 및 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되는 측쇄를 포함하되, 상기 단량체의 기능기와 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물이 반응하여, 상기 측쇄가 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되어 있는 가지형 공중합체 전해질 막을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 상기 가지형 공중합체 전해질 막을 포함하는 연료전지 및 전기화학적 장치를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, A) 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅되고, 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 불소계 고분자 중합체 및 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물을 혼합하는 단계; 및 B) 상기 단계 A)에서 얻어진 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법을 제공한다.

효과

[0021] 본 발명에 의하면, 간단한 공정으로 높은 이온 전도도 및 우수한 열적, 기계적, 화학적 특성을 가지며, 무가습 조건 하에서도 이와 같은 우수한 특성을 유지할 수 있는 조성물 및 이를 이용하여 높은 이온 전도성, 낮은 연료 투과도, 낮은 탈수 효과 및 낮은 기체 투과도 등을 가지는 우수한 전해질 막을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법에 의하면, 제조비용 및 시간이 단축되므로 생산성이 우수하다는 장점이 있으며, 이에 따라 제조된 가지형 공중합체 전해질 막은 고분자 전해질 연료전지 및 직접 메탄올연료전지뿐만 아니라 다양한 전기화학적 장치들에까지 폭넓게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 조성물을 보다 구체적으로 설명한다.

[0024] 상술한 바와 같이, 본 발명은 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체; 및 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하고, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0025] 상기 불소계 고분자 중합체는 원자 전달 라디칼 중합의 개시제로 사용되는 불소원자에 의해 가지형 사슬이 결합될 수 있는 고분자 중합체로서, 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(poly vinylidene fluoride), 폴리 비닐 플루오라이드(poly vinyl fluoride), 폴리 클로로 트리플루오로 에틸렌(poly chloro trifluoro ethylene), 폴리 테트라플루오로 에틸렌(poly tetrafluoro ethylene), 폴리-1,2-디플루오로 에틸렌(poly-1,2-difluoro ethylene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0026] 다만, 상기 불소계 고분자 중합체가 상기 예시된 것에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 목적에 따라 불소원자를 포함하는 고분자 중합체는 모두 포함할 수 있다.

[0027] 불소계 고분자 중합체는 열적, 물리적, 화학적 특성이 우수할 뿐만 아니라 가격이 저렴하다는 장점이 있으며, 상기한 바와 같이, 결사슬로 기능기를 가지는 단량체를 그래프팅하는 경우, 안정된 미세 상분리 구조를 가질 수 있다.

[0028] 또한, 불소계 고분자 중합체는 30 내지 70 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 수치범위를 벗어나는 경우, 가교 가지형 공중합체 전해질 막의 열적, 기계적, 화학적 안정성 및 이온 전도성이 저하될 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 불소계 고분자 중합체의 함량이 30 중량부 미만인 경우, 열적, 기계적, 화학적 안정성이 떨어질 수 있고, 70 중량부를 초과하는 경우, 수소 이온 전도성이 감소될 우려가 있다.

[0029] 또한, 기능기를 가지는 단량체는 상기 불소계 고분자 중합체와 그래프팅 반응을 통하여 상기 고분자 중합체의 주사슬에 가지형 골격을 형성하는 단량체로서, 탄소-탄소 이중결합뿐 아니라 히드록실 그룹(-OH)과 같은 기능기를 가지는 단량체를 모두 포함할 수 있다.

[0030] 여기서, 상기 단량체의 기능기는 -COOH, -CHO, -NH₂, -SH, -CONH₂, -PO₃H, -PO₄H, -SO₃H, -SO₄H, -OH, -숙신이미딜기, -말레이미드기, 또는 -알킬기일 수 있다.

[0031] 또한, 상기 기능기를 가지는 단량체는 히드록시 에틸 아크릴레이트(hydroxyl ethyl acrylate), 히드록시 메타크릴레이트(hydroxy methacrylate), 히드록시 아크릴레이트(hydroxy acrylate), 히드록시 메타크릴아미드(hydroxy methacrylamide), 히드록시 아크릴아미드(hydroxy acrylamide), 비닐페놀(vinyl phenol), 폴리옥시에틸렌 메타크릴레이트(polyoxyethylene methacrylate), 폴리옥시에틸렌 아크릴레이트(polyoxyethylene acrylate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0032] 한편, 상기 기능기를 가지는 단량체는 불소계 고분자 중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부로 결합되어 있는 것이 바람직하다. 상기 수치범위를 벗어나는 경우, 가지형 공중합체 전해질 막의 열적, 기계적, 화학적 안정성이 저하될 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 기능기를 가지는 단량체의 함량이 10 중량부 미만인 경우, 수소 이온 전도성이 감소할 우려가 있고, 40 중량부를 초과하는 경우, 기계적 및 열적 특성이 감소할 우려가 있다.

[0033] 한편, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물은, 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체에 측쇄로 결합되는 것으로서, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능하고 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 포함하는 화합물이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 1

[0034] P-Q-R

[0035] 상기 화학식 1에서,

[0036] P 및 R은 각각 -COOH, -SH, -에폭시기, -COH, -NCO, -NCS, -COR, -CON₃를 나타내고 여기서 R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내며,

[0037] Q는 이미다졸 그룹 또는 트리아졸 그룹을 나타내고,

화학식 2

[0038] X-Y

[0039] 상기 화학식 2에서,

[0040] X는 -COOH, -SH, -에폭시기, -COH, -NCO, -NCS, -COR, -CON₃를 나타내고 여기서 R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내며,

[0041] Y는 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 나타낸다.

[0042] 또한, 바람직하게는 이미다졸 디카르복실릭산(imidazole dicarboxylic acid), 트리아졸 디카르복실릭산(triazole dicarboxylic acid), 테트라졸 디카르복실릭산(tetrazole dicarboxylic acid) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0043] 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물은 10 내지 30 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 수치범위를 벗어나는 경우, 가교 가지형 공중합체 전해질 막의 열적, 기계적, 화학적 안정성이 저하될 수 있으며, 상기 가교제의 함량이 10 중량부 미만인 경우, 화학적, 열적 특성이 저하될 우려가 있고, 30 중량부를 초과하는 경우, 전해질 막이 깨지기 쉬울 수 있다(brittle)는 문제점이 있다.

- [0044] 본 발명에 따른 조성물은 가지형 공중합체 전해질 막을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0045] 즉, 본 발명에 따른 조성물은 기능기를 가지는 단량체가 불소계 고분자 중합체에 그래프팅되어 안정된 미세 상 분리 구조를 가지며, 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 그룹을 함유하는 화합물을 포함하므로 상기 결합 반응에 의하여 상기 그룹이 불소계 고분자 중합체에 측쇄로 결합되는 경우, 무가습 조건하에서도 높은 기계적, 화학적, 열적 특성 및 이온 전도도를 나타냄으로써 건조하거나 팽창되었을 때도 쉽게 부서지지 않는 가지형 공중합체 전해질 막을 제조할 수 있다.
- [0046] 한편, 본 발명은 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 주쇄 및 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되는 측쇄를 포함하되, 상기 단량체의 기능기와 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물이 반응하여, 상기 측쇄가 상기 불소계 고분자 주쇄에 결합되어 있는 가지형 공중합체 전해질 막에 관한 것이다.
- [0047] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 무가습의 가지형 공중합체 전해질 막은 무가습 조건하에서도 우수한 이온 전도도를 나타내는 동시에, 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수하여 건조하거나 팽창되었을 때도 쉽게 부서지지 않을 수 있다는 장점이 있다.
- [0048] 나아가, 본 발명에 따른 가지형 공중합체 전해질 막은 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 주쇄를 포함하되, 상기 단량체의 기능기와 이미다졸 그룹 또는 트리아졸 그룹을 함유하는 화합물이 반응하여, 상기 불소계 고분자 주쇄가 상호 가교되어 있는 것일 수 있다.
- [0049] 상기 가지형 공중합체 전해질 막의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 30 내지 200 μm 인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 공중합체 전해질 막의 두께가 30 μm 미만인 경우, 전해질 막의 강도가 크게 저하될 우려가 있으며, 200 μm 을 초과하는 경우, 연료전지 등에 사용되었을 때, 내부저항을 과도하게 증가시킬 수 있다는 문제점이 있다.
- [0051] 한편, 본 발명은 이와 같은 가지형 공중합체 전해질 막을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.
- [0052] 상기 연료전지는 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC) 또는 직접메탄올연료전지(direct methanol fuel cell; DMFC)일 수 있다.
- [0053] 즉, 상기와 같은 가지형 공중합체 전해질 막은 일반적인 고분자 전해질 막 연료전지에 적용되어 수소를 포함하는 가스를 애노드에 공급할 뿐 아니라 직접메탄올연료전지에 적용되어 메탄올과 물의 혼합증기 또는 메탄올수용액을 애노드에 공급할 수 있다.
- [0054] 일반적으로 연료전지는 전해질 막을 중심으로 양면에 캐소드 및 애노드가 구비된다.
- [0055] 캐소드는 산소의 환원반응을 촉진시키는 촉매층 및 가스 확산층을 포함하며, 애노드는 수소, 메탄올, 에탄올 또는 극성유기연료와 물을 혼합한 메탄올수용액과 같은 액상연료의 산화반응을 촉진시키는 촉매층 및 가스 확산층을 포함한다.
- [0056] 여기서, 상기 촉매층은 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0057] 캐소드에 사용되는 촉매는 백금(Pt) 또는 백금이 담지된 카본(Pt/C) 등일 수 있고, 애노드에 사용되는 촉매는 백금, 백금-루테튬, 백금이 담지된 카본 또는 백금-루테튬이 담지된 카본 등일 수 있으며, 바람직하게는 이 중에서도 수소 이외의 유기 연료를 애노드에 직접 공급하는 경우에 유용한 백금-루테튬 또는 백금-루테튬이 담지된 카본을 사용할 수 있다.
- [0058] 다만, 상기 촉매는 예시된 것에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 목적에 따라 연료전지의 캐소드 및 애노드에 사용되어 산소의 환원반응 또는 연료의 산화반응을 촉진하는 다양한 촉매물질을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 캐소드와 애노드의 촉매층은 상기 전해질 막과 접촉하며, 상기 캐소드와 애노드에 사용되는 촉매는 촉매금속입자 그 자체이거나 촉매금속입자와 촉매담체를 포함하는 담지촉매일 수 있다.
- [0060] 상기 촉매담체는 탄소 분말과 같이 전도성을 가지며 촉매금속입자를 담지할 수 있도록 미세기공을 갖는 고체입자일 수 있으며, 상기 탄소 분말은 카본블랙, 아세틸렌블랙, 활성탄소분말, 탄소나노섬유분말 또는 이들의 혼합

물일 수 있다.

- [0061] 한편, 상기 캐소드와 애노드에 구비된 가스 확산층은 집전체로서 반응물과 생성물의 출입통로 역할을 하며, 전기 전도성을 갖는 다공성 재료를 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 가스 확산층은 카본페이퍼일 수 있고, 바람직하게는 발수 처리된 카본페이퍼일 수 있으며, 보다 바람직하게는 발수 처리된 카본블랙층이 도포된 발수 처리된 카본페이퍼일 수 있다.
- [0063] 여기서, 상기 발수 처리된 카본페이퍼는 폴리 테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE)과 같은 소수성 고분자를 포함할 수 있으며, 상기 소수성 고분자는 소결(sintering)된 것일 수 있다. 즉, 상기 가스 확산층은 발수 처리됨으로써 극성액체 반응물과 기체 반응물에 대한 출입통로를 동시에 확보할 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 발수 처리된 카본블랙층을 갖는 발수 처리된 카본페이퍼에 있어서, 상기 발수 처리된 카본블랙층은 상기 발수 처리된 카본페이퍼의 일측에 부착되며, 카본블랙 및 폴리 테트라플루오로에틸렌과 같은 소수성 바인더를 포함할 수 있고, 나아가 상기 소수성 바인더는 소결된 것일 수 있다.
- [0065] 그러나 상기한 바와 같은 캐소드와 애노드는 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 본 발명에 따른 연료전지에 포함되는 캐소드 및 애노드가 상기 예시된 것에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명에 따른 연료전지는 상기와 같은 가지형 공중합체 전해질 막에 의하여 극성 유기연료의 크로스 오버 현상이 억제되므로 고농도의 메탄올 수용액을 사용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0067] 또한, 저농도의 메탄올 수용액을 사용하는 경우에도 상기 전해질 막에 의하여 극성 유기연료의 크로스 오버 현상을 억제할 수 있을 뿐 아니라 우수한 수소이온 전도도를 가지므로 실질적으로 향상된 수명과 효율을 갖는다.
- [0068] 한편, 본 발명은 상기와 같은 가지형 공중합체 전해질 막을 포함하는 전기화학적 장치에 관한 것이다.
- [0069] 상기 전기화학적 장치는 전기분해, 전기투석, 확산투석, 압투석, 클로로-알칼리 분리막 또는 배터리 등일 수 있다.
- [0070] 이와 같이 상기 가지형 공중합체 전해질 막은 연료전지뿐만 아니라 무가습 조건하에서 우수한 이온 전도도 및 열적, 화학적, 기계적 안정성을 가지는 막으로써, 다양한 전기화학적 장치에 활용될 수 있다.
- [0071] 뿐만 아니라, 본 발명은 A) 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅되고, 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 불소계 고분자 중합체 및 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물을 혼합하는 단계; 및 B) 상기 단계 A)에서 얻어진 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 가지형 공중합체 전해질 막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0072] 상기 불소계 고분자 중합체 및 기능기를 가지는 단량체를 포함하는 혼합물은 불소계 고분자 중합체를 용매 하에서 용해시킨 후, 상기 불소계 고분자 중합체가 용해된 용액에 기능기를 가지는 단량체를 첨가하여 준비될 수 있다.
- [0073] 다만, 상기 혼합물이 상기 예시된 방법을 통하여 제조된 것으로 한정되는 것은 아니며, 불소계 고분자 중합체 및 기능기를 가지는 단량체 각각을 용매에 용해시킨 후 서로 혼합하거나 기능기를 가지는 단량체를 먼저 용매에 용해시킨 후에 불소계 고분자 중합체가 용해된 용액을 혼합한 것 등과 같이 다양한 방법에 의하여 준비된 것일 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 혼합물의 혼합 방식이 특별히 제한되는 것은 아니나, 20 내지 80 ℃의 온도에서 6 내지 48 시간 동안 200 내지 400 rpm으로 교반하여 혼합하는 것이 바람직하며, 상기 불소계 고분자 중합체를 용해시키는 용매는 노말메틸 피롤리돈, 디메틸 포름아미드 또는 디메틸 설폭사이드 등일 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 혼합물은 전이금속 할로겐화물을 함유하는 촉매 및 배위 리간드를 추가로 포함할 수 있으며, 이를 통하여 상기 불소계 고분자 중합체 및 기능기를 가지는 단량체 간의 그래프팅 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0076] 상기와 같이 혼합물이 준비되면, 상기 혼합물에 질소 등과 같은 무반응 가스를 주입하여 그래프팅 반응을 수행하여 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체를 제조할 수 있으며, 이 경우에 상기 그래프팅 반응은 제어된 자유 라디칼 중합 반응(controlled free radical polymerization)에 의하여 수행되는 것이

바람직하다.

- [0077] 즉, 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체는, 상기 불소계 고분자 중합체와 기능기를 가지는 단량체를 포함하는 혼합물의 제어된 자유 라디칼 중합 반응에 의하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0078] 이와 같이 제어된 자유 라디칼 중합 반응을 이용하여 기능기를 가지는 단량체를 불소계 고분자 중합체에 그래프팅시키는 경우, 간단한 공정으로 원하지 않는 단일 중합체 및 사슬 분해 생성물과 같은 물질을 제거하면서 하나의 합성 단계에서 그래프팅 반응을 수행할 수 있다.
- [0079] 나아가, 상기 제어된 자유 라디칼 중합 반응은 원자 전달 라디칼 중합 반응인 것이 바람직하다.
- [0080] 상기 제어된 자유 라디칼 중합 반응 중에서도 원자 전달 라디칼 중합 반응(atomic transfer radical polymerization; ATRP)을 이용하는 경우, 자유 라디칼 농도를 낮게 유지하고 라디칼 중합 반응을 고분자 주사슬 상에 집중시킴으로써 원하지 않는 반응이 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0081] 여기서, 상기 제어된 자유 라디칼 중합 반응은 20 내지 120 °C의 온도에서 6 내지 48시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 제어된 자유 라디칼 중합 반응이 상기 조건을 벗어나는 경우, 중합 반응이 진행되지 않거나 원하지 않는 2차 반응이 일어날 우려가 있다.
- [0083] 나아가, 제어된 자유 라디칼 중합은 전이금속 화합물 촉매 및 배위 리간드의 존재 하에 수행되는 것이 바람직하다.
- [0084] 또한, 전이금속 화합물 촉매는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

화학식 3

$Mp-Yq$

- [0085] 상기 식에서, M은 전이금속이고, Y는 할로젠, 탄소수 1 내지 20개의 알콕시, SO_4 , PO_4 , HPO_4 , H_2PO_4 , 트리플레이트, 티오시아네이트(SCN), 헥사플루오로포스페이트, 알킬술포네이트, 벤젠술포네이트 및 톨루엔술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 전이금속에 대한 음이온이고, p와 q는 각각 전이금속 이온의 수와 배위수를 나타낸다.
- [0087] 상기 촉매는 전이금속 할로겐화물을 함유하는 촉매로서, 상기 전이금속은 Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mo^0 , Mo^{1+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , W^{2+} , W^{3+} , Rh^{3+} , Rh^{4+} , Co^{1+} , Co^{2+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Ni^0 , Ni^{1+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , Zn^{1+} , Zn^{2+} , Au^{1+} , Au^{2+} , Ag^{1+} 또는 Ag^{2+} 등일 수 있으며, 바람직하게는 Cu^{1+} 또는 Fe^{2+} 일 수 있다.
- [0088] 또한, 상기 촉매와 함께 상기 불소계 고분자 중합체와 기능기를 가지는 단량체의 그래프팅 반응을 활성화시키는 역할을 하는 배위 리간드는 σ -결합을 통하여 전이금속에 배위될 수 있는 질소, 산소, 인 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 리간드 또는 π -결합을 통해 상기 전이금속에 배위될 수 있는 적어도 둘 이상의 탄소 원자를 포함하는 리간드인 것이 바람직하다.
- [0089] 구체적인 예를 들면, 상기 배위 리간드는 2,2-비피리딘, 트리페닐포스판, 알킬-2,2-비피리딘, 4,4-디-(5-노닐)-2,2-비피리딘, 4,4-디-(5-헵틸)-2,2-비피리딘, 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN), N,N,N',N',N"-펜타메틸디에틸렌트리아민, 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민, 테트라메틸에틸렌디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0090] 아울러, 본 발명에 따른 가지형 공중합체 전해질 막은 인산을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0091] 상기 인산은 상기 가교 가지형 공중합체 전해질 막의 이온 전도도를 높이기 위해 첨가될 수 있으며, 5 내지 50 중량부로 포함될 수 있다.
- [0092] 상기한 바와 같이 그래프팅 반응을 수행하여 얻어진 반응물은 비용매에 침전시킨 후, 건조시킴으로써 정제하는 것이 바람직하다.
- [0093] 이를 통하여, 상기 반응물로부터 이물질을 제거함으로써 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자

중합체를 정제할 수 있다.

- [0094] 여기서, 상기 비용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 물 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하고, 건조는 20 내지 50 °C 의 온도에서 24 내지 48시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0095] 이와 같이 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅된 불소계 고분자 중합체를 하나 이상의 할로젠 원자로 치환한 후, 다시 용매에 용해시키고, 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹 또는 테트라졸 그룹을 함유하는 화합물을 혼합한다.
- [0096] 그 다음, 상기 기능기를 가지는 단량체가 그래프팅되고, 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 불소계 고분자 중합체와 상기 단량체의 기능기와 결합 가능한 화합물이 혼합된 혼합물을 이용하여 고분자 막을 제조할 수 있다.
- [0097] 이와 같은 고분자 막은 닥터 블레이드(Dr. Blade), 방사기기(spinning apparatus) 또는 페트릭 접시(petrick dish) 등과 같은 기기를 이용하여 제조할 수 있다.
- [0098] 상기 고분자 막을 열처리하여 결합 반응을 수행함으로써 본 발명에 따른 무가습의 가지형 공중합체 전해질 막을 제조할 수 있다.
- [0099] 여기서, 상기 열처리는 120 °C 이상의 온도에서 1 내지 24시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 열처리 조건 하에서 열처리하는 경우에 반응이 보다 원활하게 일어날 수 있다.

실시예

- [0101] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다. 그러나 하기의 실시예는 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 이들 실시예에 의해 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0102] [실시예 1 내지 4] 가지형 공중합체 전해질막의 제조
- [0103] 실온 1기압에서 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-클로로트리플루오로에틸렌) (poly vinylidene fluoride-co-chloro trifluoro ethylene, SOLEF 31508, 솔베이사) 5g을 노말메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone, Aldrich, 미국) 100mL에 용해시키고, 상기 고분자 용액을 90°C에서 6시간 동안 교반하였다.
- [0104] 15g의 히드록시 에틸 아크릴레이트 (hydroxy ethyl acrylate, HEA, Aldrich)를 상기 고분자 용액에 넣고, 상온에서 10시간 동안 300rpm으로 서로 교반하여 균일한 혼합 용액을 제조하였다.
- [0105] 그 다음, 상기 혼합 용액에 구리 클로라이드 (CuCl, Aldrich, 미국) 0.4g과 헥사메틸 트리에틸렌 테트라아민 (hexamethyl triethylene tetramine, Aldrich, 미국) 1.0mL를 첨가하였다.
- [0106] 상기 용액을 교반하면서 30분 동안 질소를 주입한 후 80°C 예열된 오일 욕조에 넣고, 8시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 고분자 용액을 메탄올에 침전시키고 여과하여 고분자 중합체를 회수하였다.
- [0107] 상기 고분자 중합체를 디메틸 설펝사이드에 재 용해시키고, 메탄올에 3회 재 침전시켜 정제하여 고분자 중합체를 회수한 후, 진공으로 실온에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0108] 상기 고분자 중합체를 디메틸 설펝사이드에 5 wt%가 되도록 용해시키고, 이미다졸 디카복실산(4,5-imidazole dicarboxylic acid, IDA, 알드리치, 미국)과 인산(H₃PO₄, 알드리치, 미국)을 하기 표 1에 나타난 바와 같이 4가지 경우의 무게비로 첨가하였다.
- [0109] 이를 통하여 얻어진 4개의 고분자 용액을 각각 유리접시에 붓고, 80°C의 건조오븐에 상기 유리접시를 넣어 이틀 동안 용매를 제거한 후, 120°C의 건조오븐에서 3시간 동안 가교반응을 진행하여 4개의 전해질 막을 제조하였다.
- [0110] 이와 같이 제조된 실시예 1 내지 4에 따른 전해질 막들에 있어서, 기계적 강도 및 이온 전도도를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.
- [0111] [비교예 1]
- [0112] 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전해질 막이 높은 기계적 강도와 함께 고온에서도 높은 이온 전도도를 나타내는지 확인하기 위하여, 상용화된 전해질 막으로서, 듀폰 사의 Nafion 전해질 막을 비교예 1로 준비하였다.

[0113] [실험예 1] 전해질 막의 이온 전도도 측정 실험

[0114] 무가습 조건하에서 4개의 전극장치 (four probe electrode)를 이용하여 실시예 1 내지 4를 통하여 제조된 전해질 막의 이온 전도도를 측정하였다.

[0115] 4개의 전극 사이에 실시예 1 내지 4를 통하여 제조된 전해질 막을 넣고 전극과의 접촉을 극대화시킨 후, 전극의 단자들을 AC 임피던스 측정 분석기[IM6e, 독일] 및 컴퓨터와 연결시켜 전해질 막의 이온 전도도를 측정하였다. 이때 주파수의 범위는 1 Hz 내지 1 MHz이고, 전위는 10 mV로 하였다.

[0116] [실험예 2] 전해질 막의 기계적 특성 측정 실험

[0117] 실시예 1 내지 4를 통하여 제조된 전해질 막의 기계적 특성을 인장 측정기를 이용하여 5mm/min의 속도로 23℃, 상대습도 50%의 조건하에서 평가하였다 (universal testing machine, UTM, LR10KPlus Series).

[0118] 모든 전해질 막은 길이 2 cm × 폭 0.7 cm로 통일하였으며, 필름의 평균 두께는 80μm이었다.

표 1

[0119] 전해질 막의 기계적 물성

	IDA 함량 (wt%)	H ₃ PO ₄ 함량 (wt%)	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)	Young' s modulus (MPa)
실시예 1	15.9	5.1	7.6	8.7	127
실시예 2	30.7	10.1	18.3	10.7	233
실시예 3	36.9	24.4	36.8	21.6	266
실시예 4	44.4	29.1	81.6	26.6	765

표 2

[0120] 전해질 막의 무가습 하에서의 이온 전도도

	측정온도					
	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃	120℃
실시예 1	8.6×10^{-5}	2.3×10^{-4}	3.9×10^{-4}	8.6×10^{-4}	9.2×10^{-4}	0.0013
실시예 2	0.00109	0.00147	0.00167	0.00401	0.00557	0.00677
실시예 3	0.00209	0.00265	0.00554	0.00627	0.00794	0.01073
실시예 4	0.00668	0.00731	0.00861	0.0097	0.01062	0.0146
비교예 1	0.00842	0.00741	0.00674	0.0045	0.0032	0.00146

[0121] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 전해질 막은 우수한 기계적 강도를 가짐과 동시에, 표 2에 나타난 바와 같이, Nafion 전해질 막을 사용한 비교예 1과 비교하여 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 전해질 막은 고온에서의 이온전도도가 우수하게 나타났다.

[0122] 즉, 비교예 1의 전해질 막은 100℃ 이상의 고온에서 이온전도도가 현저하게 감소되었으나, 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전해질 막은 고온에서 우수한 이온 전도도를 나타내었다.