



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월22일
(11) 등록번호 10-1022689
(24) 등록일자 2011년03월09일

(51) Int. Cl.
H01M 8/02 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7014283
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월12일
 심사청구일자 2007년12월14일
 (85) 번역문제출일자 2004년09월10일
 (65) 공개번호 10-2004-0091724
 (43) 공개일자 2004년10월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/002550
 (87) 국제공개번호 WO 2003/077340
 국제공개일자 2003년09월18일
 (30) 우선권주장
 PG2002A000013 2002년03월13일 이탈리아(IT)
 (56) 선행기술조사문헌
 US05919583 A1*
 W01996029752 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 푸마-테크 게젤샤프트 워르 폰크치오넬레 멤브란
 넨 운트 안라겐테크놀로지 엠베하
 독일 66386 샹트 잉베르트/자르 암 그루벤슈틀렌
 11
 (72) 발명자
 바우어 베른트
 독일 71665 파이히엔 안 데르 엔즈 힐덴슈트라쎄
 10
 로지에르 자끄
 프랑스 에프-34380 쉐 마르맹 드 룡드르 마 드 부
 이 아브뉴 뒤 백 쉐 루 67
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 양경식

(54) 중합체성 매트릭스에 분산되고, 선택적으로 개질된지르코늄 포스페이트를 함유하는 이온 전도성 복합체 막 물질, 상기 막 물질의 제조방법 및 그 용도

(57) 요약

본 발명은 지르코늄 포스페이트, 바람직하게는 α -지르코늄 포스페이트 또는 지르코늄 포스페이트 술포아릴렌포스포네이트 입자로 균일하게 충전된 최고 수준의 중합체를 포함하는 복합체 막 물질을 제공한다. 상기 복합체 막 물질은 바람직하게는, 최고 수준의 중합체 용액 및 α -지르코늄 포스페이트 또는 지르코늄 포스페이트 술포아릴렌포스포네이트의 콜로이드 분산액으로부터 출발하여 제조된다. 상기 콜로이드 입자는 바람직하게는, 분산액을 용액과 혼합하거나 상 이동의 수단을 통해 중합체 용액으로 이동한다. 상기 막 물질은 바람직하게는 증발 또는 적당한 비용매로 용매를 제거함으로써 수득된다. 복합체 막 물질 및 그 제조 방법외에, 고온 특히, 수소 및 간접 메탄을 연료전지 모두에서 고성능을 가지고, 직접 메탄을 연료전지에서의 메탄을 교차(crossover)가 감소된 이오노머성 막으로서의 상기 막 물질의 용도가 청구된다.

(72) 발명자

존 드보라

프랑스 에프-34380 쉐 마르탱 드 롱드르 마 드 부
이 아브뉴 뒤 백 쉐 루 67

알베르티 기우리오

이탈리아 이-06123 페루기아 비아 토렐리 67

카스치올라 마리오

이탈리아 이-06123 페루기아 비아 코르토네세 74/
아

피카 모니카

이탈리아 이-06123 구알다 타디노 프라. 모라노 마
돈누치아3 7/아

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계에 기초하고, 입자가 5 nm 내지 100 nm의 두께로 박리되는 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법 :

- a) 알킬 아민의 삽입-탈리에 의해 수용액 중에 포스페이트를 박리하여, 작은 다이 및 큰 다이의 혼합물의 형태로 일반식 $Zr(O_3POH)_2$ 의 지르코늄 포스페이트 또는 지르코늄 포스페이트 술폰아릴렌 포스포네이트의 층상 입자의 제조,
- b) 유기 용매 또는 유기 용매 혼합물 중의 층상 입자의 콜로이드 분산액의 제조,
- c) 혼합에 의한 층상 입자의 상기 콜로이드 분산액으로부터 중합체 용액으로의 이동,
- d) 수득한 혼합물을 사용하고 용매를 제거함으로써 인한 배향된 입자를 가진 막 물질의 형성.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 용액이 이오노머 용액인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 용액이 막 물질의 이오노머 용액인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 퍼플루오로술폰산 중합체, 술폰화 폴리비닐리덴플루오리드, 술폰화 폴리에테르케톤, 술폰화 폴리벤즈이미다졸, 술폰화 폴리페닐술폰, 술폰화 폴리술폰 및 술폰화 폴리에테르술폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 합성 이오노머 용액이 사용되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 용액 및 상기 층상 입자를 함유하는 혼합물이, 이오노머 용액을 상기 층상 입자의 콜로이드 분산액과 혼합하여 수득되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 층상 입자의 콜로이드 분산액이, N, N'-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 술폭시드, 아세토니트릴 및 알칸올 또는 그들의 혼합물 또는 물 또는 물과 유기 용매의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 사용하여 수득되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 이오노머 용액 및 상기 콜로이드 분산액이, 상기 이오노머 용액과 분산액의 혼합이 콜로이드 응집 또는 이오노머 침전을 일으키지 않는다면, 동일 용매 또는 상이한 용매 내에서 제조되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 이오노머 용액 및 상기 층상 입자를 함유하는 혼합물이 상 이동(phase transfer)에 의해 수득되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 용매가 증발을 통해 중합체-콜로이드 혼합물로부터 제거되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 용매가 비용매의 사용을 통해 중합체-콜로이드 혼합물로부터 제거되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 비용매가 물인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 12

하기 단계에 기초하고, 입자가 5 nm 내지 100 nm의 두께로 박리되는 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법 :

- a) 알킬 아민의 삽입-탈리에 의해 수용액 중에 직접 박리하여, 작은 입자 및 큰 입자의 혼합물의 형태로 층상 지르코늄 포스페이트 술포아릴렌 포스포네이트의 제조,
- b) 유기 용매 또는 유기 용매 혼합물 중의 층상 입자의 콜로이드 분산액의 제조,
- c) 혼합에 의한 층상 입자의 상기 콜로이드 분산액으로부터 중합체 용액으로의 이동,
- d) 수득한 혼합물을 사용하고 용매를 제거함으로써 인한 배향된 입자를 가진 막 물질의 형성.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 중합체 용액이 이오노머 용액인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 상기 중합체 용액이 막 물질의 이오노머 용액인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 퍼플루오로술포산 중합체, 술포화 폴리비닐리덴플루오리드, 술포화 폴리에테르케톤, 술포화 폴리벤즈이미다졸, 술포화 폴리페닐술포, 술포화 폴리술포 및 술포화 폴리에테르술포으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 합성 이오노머 용액이 사용되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서, 상기 중합체 용액 및 상기 층상 입자를 함유하는 혼합물이, 이오노머 용액을 상기 층상 입자의 콜로이드 분산액과 혼합하여 수득되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서, 상기 층상 입자의 콜로이드 분산액이, N, N'-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 술포시드, 아세토니트릴 및 알칸올 또는 그들의 혼합물 또는 물 또는 물과 유기 용매의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 사용하여 수득되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 이오노머 용액 및 상기 콜로이드 분산액이, 상기 이오노머 용액과 분산액의 혼합이 콜로이드 응집 또는 이오노머 침전을 일으키지 않는다면, 동일 용매 또는 상이한 용매 내에서 제조되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 이오노머 용액 및 상기 층상 입자를 함유하는 혼합물이 상 이동(phase transfer)에 의해 수득되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 20

제 12 항에 있어서, 상기 용매가 증발을 통해 중합체-콜로이드 혼합물로부터 제거되는, 양성자 전도성 복합체

막 물질의 제조 방법.

청구항 21

제 12 항에 있어서, 상기 용매가 비용매의 사용을 통해 중합체-콜로이드 혼합물로부터 제거되는, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 비용매가 물인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 용액이 막 물질의 양성자 전도성 이오노머 용액인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 24

제 12 항에 있어서, 상기 중합체 용액이 막 물질의 양성자 전도성 이오노머 용액인, 양성자 전도성 복합체 막 물질의 제조 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

명세서

기술분야

[0001] 양성자 전도성 중합체성 막을 고체 전해질로 사용하는 연료전지(FC)는 오늘날 전기 자동차와 휴대용 전기 기구에 보다 적합하다. 잘 알려진 바와 같이, 주요한 세가지 유형의 연료전지(일반적으로 사용하는 연료의 이름을 갖고 있음)가 현재 심화 연구의 목적이 되고 있다: 순수한 수소가 공급된 연료전지(수소 FC), 개질 가스에 함유된 수소가 공급된 연료전지("간접" 메탄올 FC), 순수한 메탄올 가스 또는 메탄올 수용액이 공급된 연료전지("직접" 메탄올 FC). 양성자 전도성 막은 매우 중요한 역할을 하므로, 우수한 성능을 위해서는 막의 구체적인 특징이 상기 전지의 각 유형에 대해 요구된다. 저온에서의 높은 양성자성 전도율 및 우수한 화학적 안정성을 위해, 나피온(Nafion) 과 같은 퍼플루오로카르복시술폰 막이 오늘날 수소 FC 에 가장 적합하다. 그러나, 나피온막은 매우 고가이고, 나아가 >70-80℃ 온도에서 그 효율이 감소하는데, 이는 보다 높은 온도에서 전체 막을 수화된 상태로 유지하는 것이 어렵기 때문이다.

[0002] 작동온도에서의 상기의 제한은 스택의 냉각을 복잡하게 한다; 나아가, 나피온막이 "간접 메탄올 FC" 에 사용되는 경우, 개질 가스는 일산화탄소의 존재하에 정확하게 정제되어야 한다. 이는, 특히 저온에서 CO 가 애노드 촉매의 활성을 저해시키기 때문이다. 이러한 것은 Pt-CO 부가물의 형성 때문에, 10 ppm 과 같은 낮은 수준에서도 발생한다. 그러나 이 부가물은 열에 불안정하기 때문에, 120-140℃ 근처의 작동온도는 그것의 생성을 억제하기에 충분할만큼의 고온이어야 하고, 따라서 알칸올 또는 탄화수소의 개질에 의해 생성되는 수소가 연료로 사용되게 된다. 최종적으로, 나피온막은 메탄올에 대한 높은 투과율을 나타내며, 따라서 그것은 "직접" 메탄올 FC 에 사용될 수 없다.

[0003] 70-80 ℃ 초과에서 높은 양성자 전도율 및/또는 낮은 메탄올 투과율과 우수한 기계적 성질을 결합한 중합체성

양성자 전도성 막을 획득하기 위한 문제는 적어도 두 가지의 다른 방법에 의해 극복될 수 있다: 1) 의도하는 성질을 갖는 신규의 이오노머 (ionomer) 를 합성하는 것, 2) 그 형상과 크기로 인하여 메탄올에 대한 막 투과율을 감소시킬 수 있고/있거나, 그 친수성 때문에 80°C 초과에서 이오노머의 수화를 촉진(또는 증가)시킬 수 있는 무기 입자를 첨가함으로써 최고수준의 이오노머의 성질을 향상시키는 것.

[0004] 두번째 방법에 관한 한, 미국특허 US 5, 523, 181 에 따르면, 퍼플루오로카르복시술폴론 막의 습윤화의 향상은 상기 막에 실리카 겔 입자를 분산시킴으로써 얻을 수 있다. 이러한 변형은 연료 전지가 비록 100°C 미만의 온도일지라도, 감소된 상대 습도에서 작동될 수 있도록 한다. 보다 높은 작동온도는 유럽특허 EP 0 926 754 에 따른 실리카 개질 막의 적당한 열처리에 의해 달성될 수 있다.

[0005] 더욱이, 국제특허 W096/29752 에 따르면, 메탄올에 대한 투과율은 무기 입자, 그 중에서 특히 지르코늄 포스페이트를 첨가함으로써 실제로 감소된다. 과도한 메탄올 투과율 문제에 비해, 친유기성 점토로 충전된 나노폴리머의 제조에 있어서의 최근 산업적 성공은 라멜라 입자의 존재가 중합체성 매트릭스의 가스 투과율을 현저한 정도까지 감소시킬 수 있다는 것을 명확히 나타낸다. 이는 압출 공정 중에, 라멜라 입자가 스스로 막 표면에 평행하게 배향하는 경향의 결과이다.

[0006] 도 1 에서 보는 바와 같이, 적당히 배향된 입자 (A) 의 존재는 확산 입자 (B) 의 경로를 변경한다: 입자 표면이 더 클수록, 경로는 더 길어진다. 따라서, 상기 국제특허에서 지르코늄 포스페이트에 대해 실험적으로 발견된 효과와 일치하게, 메탄올에 대한 이오노머 투과율은 라멜라 입자로 충전된 경우에 감소될 것으로 기대할 수 있다. 그러나, 상기 특허에서, 라멜라 입자의 크기와 배향의 중요성이 잘 이해된 것으로 보이지는 않는다. 게다가, 지르코늄 포스페이트는 공지의 용매에 완전한 불용성이기 때문에, 이를 첨가하면 제자리 (in situ) 침전이 이루어진다. 이것은 라멜라 입자의 배향, 크기 및 박리 (exfoliation) 의 조절을 허용하지 않는다.

[0007] 따라서, 널리 막 면에 평행하게 배향되고, 의도된 크기를 갖는 라멜라 입자의 균일한 분산액을 얻는 것을 가능하게 하는 완전히 다른 방법을 사용하여 이오노머성 매트릭스에 지르코늄 포스페이트를 삽입할 필요가 인정되었다. 그러나, 지르코늄 포스페이트는 상대적으로 낮은 양성자 전도율을 갖기 때문에, 높은 양성자 전도성을 갖는 이오노머에 그것을 분산시키는 것은 특히 다량의 무기 입자의 적재로 인하여, 전체 전도율의 감소와 관련될 수 있다.

[0008] 이오노머의 전도율을 감소시키지 않고 가능한 한 증가시키기 위해서는, 라멜라 친수성 성분들이 분산되어야 하는 이오노머의 전도율에 필적하거나 그보다 더 높은 양성자 전도율을 나타내는 라멜라 친수성 성분을 중합체성 매트릭스 내에 분산시킴으로써, 최고수준의 양성자 전도성 막을 개질시킬 필요가 있다. 높은 양성자 전도율을 갖는 라멜라 화합물은 매우 불용성이기 때문에, 이런 경우에도 중합체성 매트릭스 내에서 올바른 배향의 라멜라 입자를 갖고, 제자리 침전과는 다르게, 균일하게 분산하기에 적당한 방법을 발견할 필요가 인정되었다.

[0009] 일부 α- 또는 γ-층상의 지르코늄 포스페이트 술폴아릴렌포스포네이트는 약 0.1 S cm⁻¹ 이상의 양성자 전도율을 나타낸다는 것은 문헌으로부터 알 수 있다(G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, E. Montoneri, Solid State Ionics 50 (1992) 315; G. Alberti, L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, E. Montoneri, Solid State Ionics 84 (1996) 97). 상기 화합물은 일반식 Zr(O₃POH)_{2-x}(O₃P-Ar)_x.nH₂O (식 중, 0<x≤2 (α-형 화합물)) 또는 Zr(PO₄)(O₂P(OH)₂)_{1-x}(HO₃P-Ar)_x.nH₂O (식 중, 0<x≤1 (γ-형 화합물)), (식 중, Ar 은 아릴렌술폴화기) 으로 표현된다. 발명자들은 술폴산기의 강한 산성 때문에, 상기 화합물이 실리카보다 더욱 친수성이라고 여겨졌음이 틀림없다고 인정하였다.

[0010] 술폴화 폴리-에테르-에테르-케톤에 의해 지지된, 조성물 Zr(O₃POH)_{2-x}(O₃P-Ar)_x.nH₂O (식 중, x= 1 및 1.5) 의 비결정성의 지르코늄 포스페이트 메타술폴페닐렌포스포네이트 분말은, 이오노머 전도율의 어떠한 손실 없이 40 % 양성자 전도체를 함유하는 복합체 막의 제조에 이미 사용되고 있다 (E. Bonnet, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio, E. Ramunni, J. New Mat. Electrochem. Systems, 3 (2000) 87). α-티타늄 포스페이트 메타술폴페닐렌포스포네이트 분말이 20 % 까지 적재된 나피온 1100 막에 대해서도 유사한 결과가 얻어진다 (G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli, P. Staiti, Solid State Ionics 145 (2001) 249).

[0011] 놀랍게도, 지르코늄 포스페이트 메타술폴아릴렌포스포네이트 뿐만 아니라, 비결정성 및 α- 또는 γ- 층상의 지르코늄 포스페이트 모두가 일부 유기 용매 (예를 들어, N, N'-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸술폴사이드, 아세토니트릴, 알칸올) 또는 물과 그것들의 혼합물에 안정한 콜로이드 분산액을 형성한다는 것

이 발견되었다.

[0012] 또한, 놀랍게도 프로필아민의 적당한 삽입-탈리 (intercalation-deintercalation) 공정 후에, α-지르코늄 포스페이트 $Zr(O_3POH)_2$ 가 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈에 분산될 수 있음이 발견되었다. 더욱이, 출발 물질의 결정화도 및 탈리 공정에 사용된 조건에 따라, ca. 5 내지 ca. 100 nm, 바람직하게는 5-10 nm의 두께와, ca. 0.1 내지 ca. $10 \mu m^2$, 특히 $0.2-1 \mu m^2$ 의 표면적을 갖는 라멜라 입자의 분산액을 수득하는 것이 가능하게 되었다.

[0013] 상기 콜로이드 분산액의 유용성은 α-지르코늄 포스페이트 또는 지르코늄 포스페이트술폴아릴렌포스포네이트를 중합체성 매트릭스로 균일하게 분산시키는데 우수한 출발점이다. 게다가, 상기 분산액 내에서의 라멜라 입자의 크기는 출발물질의 입자 크기에 현저한 정도로 의존하기 때문에, 중합체성 매트릭스를 조절된 크기와 형상을 갖는 라멜라 입자로 충전하는 것이 가능하다. 상술한 바와 같이, 이것은 이미 인용된 국제특허 W096/29752에서 보고된 α-지르코늄 포스페이트의 제위치 형성과 비교하여 명백한 이점이며, 연료 특히 메탄올에 대한 막 투과율의 감소를 조절하는데 특히 중요한 것으로 보인다.

발명의 상세한 설명

[0014] 본 발명의 목적은, 순수한 이오노머성 막 물질의 전도율에 필적하거나 가능한 한 더 높은 양성자 전도율을 나타내는 층상 지르코늄 포스페이트 술폴아릴렌포스포네이트 및 최고수준의 이오노머로 제조된 복합체 막 물질을 제공하는 것이다. 막 물질을 함유하는 지르코늄 포스페이트의 전도율은 0°C 내지 200°C 온도에서 $>5 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ 이다. 막 물질을 함유하는 개질된 지르코늄 포스페이트, 특히 지르코늄 포스페이트 술폴아릴렌포스포네이트의 전도율의 하나의 구현예는 70°C 및 95%의 상대습도 하에서 $>10^{-2} S cm^{-1}$ 이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 조절된 두께와 표면의 α-지르코늄 포스페이트의 잘 분산된 라멜라 입자로 채워진 최고수준의 이오노머로 만들어진 복합체 막 물질을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 이오노머 용액으로부터 및 α-지르코늄 포스페이트 또는 상기 지르코늄 포스페이트 술폴아릴렌포스포네이트의 콜로이드 분산액으로부터 출발하는, 상기 이오노머 및 지르코늄 포스페이트 바람직하게는 층상 지르코늄 포스페이트, 특히 α-지르코늄 포스페이트 또는 지르코늄 포스페이트 술폴아릴렌포스포네이트로 만들어진 복합체 막 물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 한 면에서, 본 발명은 적당한 용매 또는 용매 혼합물 내에 α-지르코늄 포스페이트 또는 양성자 전도성 지르코늄 포스페이트 술폴아릴렌포스포네이트의 콜로이드 분산액의 제조에 관한 것이고, 그 다음으로 콜로이드 입자를 중합체, 특히 최고수준의 이오노머 용액내로 이동시키는 것에 관련된다. 이에 수득된 혼합물을 부드러운 평면 지지체의 표면에 캐스트하고, 용매를 가열 또는 적당한 비용매를 사용하여 제거한다. 중합체, 특히 이오노머 용액으로의 콜로이드 입자의 이동은 (1) 중합체 특히 이오노머 용액을 콜로이드 분산액과 혼합함으로써, 또는 (2) "상 이동"을 이용하여 수행할 수 있다. 지르코늄 포스페이트가 전도율에 기여하는 만큼 비전하 중합체를 사용하는 것이 가능하다. 바람직하게는 이오노머, 특히 저온 (<100°C)에서의 그 전도율 때문에 술폰화 중합체가 사용된다. 퍼플루오로술폰산 중합체, 특히 나피온, 히플론(Hyflon), 스테리온(Sterion), 술폰화 폴리비닐리덴플루오리드, 술폰화 폴리테트라에틸렌, 특히 sPEK, sPEEK, sPEKK, sPPEK, sPPEKK 또는 sPEKEKK, 술폰화 폴리벤즈이미다졸, 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리페닐술폰 및 술폰화 폴리테트라에틸술폰이 사용될 수 있다. (1)의 경우, 동일 용매가 용액 및 분산액에 사용될 수 있다. 이와는 달리, 상이한 용매가 용액 및 분산액에 사용된다면, 중합체의 용매가 콜로이드 응집을 유발할 수 있고, 콜로이드 분산액의 용매가 중합체 침전을 일으킬 수 있는 것이 회피될 수 있음에 틀림없다.

[0018] 막 물질에서의 지르코늄 포스페이트의 전체 함량은 중량비로 0.5%-70%, 바람직하게는 5%-40%, 특히 10%-25%이다. 직접 메탄올 연료 전지로의 사용을 위한 지르코늄 포스페이트의 함량은 약 10중량%-20중량%, 특히 12중량%-15중량%이고, 고온 연료전지, 특히 수소 연료전지를 위해서는 30중량% 까지, 바람직하게는 25중량%까지의 지르코늄 포스페이트가 사용된다.

[0019] 직접 메탄올 연료전지를 위해서는, 크고 작은 다이(die)가 사용되는데, 큰 다이는 메탄올이 막을 침투하는 것을 막아주고, 작은 다이는 큰 다이가 다시 뭉치는 것을 막아준다. 고온 연료전지, 특히 수소 연료전지를 위해서는 오직 작은 다이가 사용된다.

- [0020] 큰 다이의 지름은 0.1 내지 1 μm 이고, 작은 다이의 지름은 약 10-50 nm 이다.
- [0021] 분산된 중간 온도 연료전지를 위해, 반-결정성 뿐만 아니라 비결정성의 지르코늄 포스페이트가 사용된다. 그 지름은 10-50 nm 이다.
- [0022] 반-결정성 지르코늄 포스페이트 물질은 기계적 안정성을 향상시키고, x- 및 y- 평면에서의 팽윤(swelling)을 제한한다. 지름은 100-500 nm 에 이를 수 있다.
- [0023] 결정성 지르코늄 포스페이트 물질은 1-10 μm 의 지름을 갖는 직접 메탄올 연료전지에 적합하다.
- [0024] 상기 지르코늄 포스페이트 및 지르코늄 포스페이트 술포아릴렌포스포네이트 다이의 두께는 단독 분자층의 규모에서 범위가 정해진다. 복합체 막의 전체 두께는 10 μm 및 100 μm 사이, 바람직하게는 30-60 μm 이다.
- [0025] 본 발명의 목적은 바람직하게는 또한 연료전지를 위한 또는 연료전지 내에서의 복합체 막 물질을 포함하는 막이다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 복합체 막 물질을 포함하는 연료 전지이다.

실시예

- [0036] 하기의 예는 본 발명의 이해를 촉진하기 위한 목적이며, 어떠한 방식으로든 그 범위를 제한하고자 함이 아니며, 그것은 청구항에 의해 독자적으로 정해진다.
- [0037] 실시예 1
- [0038] NMP 내의 이오노머 용액과 DMF 내의 α -지르코늄 포스페이트의 콜로이드 분산액의 혼합에 의한 술폰화 폴리에테르케톤/ α -지르코늄 포스페이트로 이루어진 복합체 막 물질의 제조
- [0039] a) 수증에서 프로필아민으로 삽입된 α -지르코늄 포스페이트 ($\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$) 의 콜로이드 분산액을 G. Alberti, M. Casciola 및 U. Costantino, J. Colloid and Interface Science 107 (1985) 256 에 따라 제조한다. 상기 분산액을 1M HCL 로 처리하여 pH 가 <2 되도록한다. 상기 고체를 용액에서 분리하여 강한 교반하에 디메틸포름아미드로 세척한다. 4% 무수 α -지르코늄 포스페이트를 함유하는 아교질의 침전물을 3000 rpm 의 원심분리로 침전시킨다. 콜로이드 이온이 제거될 때까지 세척을 반복한다.
- [0040] b) 무수 이오노머 9 g 에 상응하는, 이온 교환 능력 1.3 meq/g 의 술폰화 폴리에테르케톤 (s-PEK1.3) 일정량을 130 $^{\circ}\text{C}$, 질소 대기하에서 NMP 에 용해시킨다. 상기 α -지르코늄 포스페이트의 아교질 침전 25 g 을 중합체 용액 내에 분산시킨다. 상기 혼합물을 에릭슨 반/자동 필름 캐스트 프로세서 (Ericksen semi/automatic film casting processor)를 이용하여 막 물질을 제조하는데 사용한다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 및 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 가열하여 상기 용매를 제거한다. 이에 수득한 막 물질(두께 0.035 mm, 10% 무기 입자)을 수증에 보관한다.
- [0041] 실시예 2
- [0042] DMP 내의 이오노머 용액과 동일 용매 내의 지르코늄 포스페이트 술포페닐렌포스포네이트의 콜로이드 분산액을 혼합에 의한 s-PEK/지르코늄 포스페이트 술포페닐렌포스포네이트로 이루어진 복합체 막 물질의 제조
- [0043] a) $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$ 의 제조
- [0044] 1 M H_3PO_4 7.5ml 및 1M 메타술포페닐렌포스포산 15 ml 를 혼합하여, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 밤새 가열하여 농축시킨다. 이에 수득한 고밀도 용액을 50 ml 의 아세트니트릴과 혼합하고, 맑은 용액을 얻을 때까지 물을 첨가한다. 0.75 M ZrOCl_2 의 수용액 13.6ml 를 아세트니트릴 용액에 적가한다. 이에 형성된 백색 침전물을 강한 교반하에 반 시간 동안 두고, 2M HCL (2 \times 50ml) 로 두 번 및 아세트니트릴 (2 \times 50ml) 로 두 번 세척한다. 3000 rpm 으로 원심분리한 후에 수득한 슬러리를 DMF 내의 콜로이드 분산액 제조에 사용한다.
- [0045] b) DMF 내의 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$ 의 콜로이드 분산액의 제조
- [0046] 상기 슬러리의 일정량을 동량의 DMF 와 혼합하고 밤새 교반한다. 상기 혼합물을 고체의 침강을 위해 하루 동안 놓아둔다. 상청액의 콜로이드 분산액은 9% $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$, 50% 의 DMF 및 41%의 아세트니트릴을 함유한다.

- [0047] c) 막 물질의 제조
- [0048] (1.2g 의 무수 이오노머에 상응하는) 일정양의 s-PEK 1.3 을 130 °C 강한 교반하에서 NMP 8g 에 용해시킨다. 그 후에, b)에 기재된 콜로이드 분산액 3.37 g 을 9.05g 의 s-PEK 1.3 용액과 혼합한다. 상기 혼합물을 반 시간 동안 교반하고, 후에 유리 접시에 캐스트한다. 상기 용매를 실시예 1 에서 지적한 바와 같이 증발시킨다. 이에 수득된 막 물질(두께 0.05 mm, 20% 무기 물질)을 수중에 보관한다.
- [0049] 100°C에서의 상기 막 물질 전도율은 80% 및 100% 의 상대 습도에서 각각, $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 및 $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 이다.
- [0050] 비교예 2
- [0051] 실시예 1에 사용된 중합체 용액을 유리 접시에 캐스트한다. 이에 수득한 필름을 80°C에서 한 시간 그리고 120°C에서 반시간 동안 가열한다. 결과로 생성된 막 물질을 유리 접시를 물 속에 담그어 떼어낸다. 100°C에서의 상기 막 물질 전도율은 80% 및 100% 의 상대 습도에서 각각, $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 및 $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 이다.
- [0052] 실시예 3
- [0053] 술폰화 폴리에테르케톤 내에 분산된 비결정성 지르코늄 포스페이트 술포페닐렌포스포네이트의 막물질의 상 이동에 의한 제조
- [0054] 실시예 1a 의 아교질의 침전물을 먼저 80°C에서 가열하고, 120°C에서 가열하여 아세토니트릴을 제거한다. 20% 무수 지르코늄 포스페이트 술포페닐렌포스포네이트의 수성 분산액을 1 시간 동안 교반하고, 가장 큰 입자가 침강하도록 2 시간 동안 놓아둔다. 상기 액체상을 따라 낸다. 상기 상은 $15\% \text{ Zr}(\text{O}_3\text{POH})_{0.6}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.4}$ 을 함유한다. 1.05g 의 s-PEK 1.3 을 130°C 강한 교반하에서 8g 의 적당한 용매, 예를 들어, NMP, DMF 또는 디메틸술폰에 용해시킨다. 상기 수성 분산액을 중합체 용액과 혼합하여, 건조 막 물질에서의 무기 물질의 중량 백분율이 1-40%, 바람직하게는 5-30% 가 되도록 한다. 더 낮은 끓는점의 용매를 증발로 제거하고, 무기물질은 수상에서 유기상으로 이동한다. 수득된 단일상의 제품을 유리 지지체에 캐스트하고, 실시예 1에 기재된 대로 생성 필름을 건조한다.
- [0055] 10% 의 무기물질을 함유하는 막 물질의 전도율은 100°C 및 80% 의 상대 습도에서 $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이다.
- [0056] 실시예 4
- [0057] 3 중량%의 비결정성 α -지르코늄 포스페이트 (ZrP) 를 함유하는 중간 온도 연료전지용 퍼플루오로술폰산 (PFSA) 하이브리드 막의 제조
- [0058] N-메틸-2 피롤리돈 (NMP) 중의 Li-형태의 퍼플루오로술폰산 중합체 PFSA (Nafion??, EW 1150) 의 10 중량 % 용액 29.12 g 및 NMP/H₂O 중의 비결정성의 박리된 ZrP 의 10 중량% 겔 1.2g 을 강한 교반하에서 소량의 박리된 ZrP 의 콜로이드 분산액을 PFS-Li 용액에 조심스럽게 첨가하여 혼합한다. 상기 혼합물을 10 μm 필터를 통해 여과한 후, 닥터 블레이드를 사용하여 유리 접시상에 필름을 제조한다(간격: 600 μm , 주입속도: 10mm/s).
- [0059] 하기의 건조 프로토콜 및 유리 접시로부터의 층간 분리를 적용한 후에, 두께 50-60 μm 의 필름을 수득한다.
- [0060] 건조 프로토콜: 50°C에 30분, 이후 60°C에서 30분, 이후 80°C에서 30분, 이후 120°C에서 30분
- [0061] 추가적인 특징 부여 전에, 상기 필름을 조심스럽게 1M H₂SO₄ 중에서 컨디셔닝하고, 이후에 탈염수로 pH 가 중성이 될 때까지 반복하여 세척한다.
- [0062] 포화 습도하에서 온도가 조절된 계량 셀에서 하기의 전도율 거동 (도 2) 을 얻는다.
- [0063] 실시예 5
- [0064] 20 중량%의 반결정성 α -지르코늄 포스페이트 (ZrP) 를 함유하는 직접 메탄올 연료전지용 코폴리에테르케톤 하이브리드 막의 제조
- [0065] NMP 중의 폴리프탈라진에테르케톤 중합체 (PPEK)(EW900) 의 15 중량% 용액 19.45 g 및 DMF/H₂O 중의 반결정성의 박리된 ZrP의 14 중량% 겔 5.72g 을 강한 교반하에서 소량의 ZrP-겔을 PPEK 용액에 조심스럽게 첨가하여 혼합한다. 상기 혼합물을 40 μm 필터를 통해 여과한 후, 닥터 블레이드를 사용하여 유리 접시에 필름을 제조한다.

다(간격: 600 μ m, 주입속도: 10mm/s).

- [0066] 하기의 건조 프로토콜 및 유리 접시로부터의 층간 분리를 적용한 후에, 두께 50-60 μ m의 필름을 수득한다.
- [0067] 건조 프로토콜: 80 $^{\circ}$ C에 30분, 이후 120 $^{\circ}$ C에서 60분
- [0068] 추가적인 특징 부여 전에, 상기 필름을 탈염수에서 층간분리한다.
- [0069] 하기 전도율 (도 3) 을 0.5 Mol NaCl 중의 전도율 셀 내에서 측정하고, 50 $^{\circ}$ C에서 주입농도 5Mol/l 의 CH₃OH 대 탈염수를 적용하여 확산 셀 내에서 메탄올의 유속 (flux) 을 측정한다.
- [0070] 실시예 6
- [0071] 20 중량%의 결정성 α -지르코늄 포스페이트 (ZrP) 를 함유하는 직접 메탄올 연료전지용 폴리에테르에테르케톤 (PEEK) 하이브리드 막의 제조
- [0072] 술폰화 Victrex PEEK 중합체 (EW 735) 의 H-형태의 DMSO 용액 중의 10 중량% 29.12 g 및 DMF/H₂O 중의 결정성의 ZrP 의 10 중량% 겔 7.3g 을 강한 교반하에서 소량의 ZrP-겔을 s-PEEK 용액에 조심스럽게 첨가하여 혼합한다. 상기 혼합물을 40 μ m 필터를 통해 여과한 후, 닥터 블레이드를 사용하여 유리 접시에 필름을 제조한다(간격: 600 μ m, 주입속도: 10mm/s).
- [0073] 하기의 건조 프로토콜 및 유리 접시로부터의 층간 분리를 적용한 후에, 두께 50-60 μ m의 필름을 수득한다.
- [0074] 건조 프로토콜: 60 $^{\circ}$ C에 30분, 이후 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 120 $^{\circ}$ C에서 30분
- [0075] 추가적인 특징 부여 전에, 상기 필름을 조심스럽게 1M H₂SO₄ 중에서 컨디션화하고, 이후에 탈염수로 pH 가 중성이 될 때까지 반복하여 세척한다
- [0076] DMFC (직접 메탄올 연료전지)-조건 하, 80 $^{\circ}$ C에서의 단일 셀(20 cm²) 내에서, 듀폰사의 나피온 117 필름에 비교된 하기의 편극 곡선 (도 4)를 수득한다: 애노드 수종의 메탄올 1Mol/l . 캐소드 O₂. 전극: 애노드: 2.4 mg/cm² Pt/Ru; 캐소드: 3mg/cm² Pt.
- [0077] 실시예 7
- [0078] 10 중량%의 지르코늄 포스페이트 술폰페닐렌포스포네이트 (ZrSPP) 를 함유하는 중간 온도 연료전지용 퍼플루오로술폰산 (PFSA) 하이브리드 막의 제조
- [0079] 1g 의 ZrSPP 를 10 ml H₂O 에 용해시킨다. 20 ml NMP 를 첨가하고, 혼합물을 80 $^{\circ}$ C에서 부피를 61%까지 감소시킨다. 맑은 용액을 수득한다. 퍼플루오로술폰산 중합체 PFSA (NafionTM, EW 1150) 의 Li-형태의 NMP 용액 중의 10 중량 % 25 g 및 상기의 ZrSPP 용액 6g 을 강한 교반하에서 소량의 ZrSPP 용액을 조심스럽게 첨가하여 혼합한다. 상기 혼합물을 40 μ m 필터를 통해 여과한 후, 닥터 블레이드를 사용하여 유리 접시에 필름을 제조한다(간격: 600 μ m, 주입속도: 10mm/s).
- [0080] 하기의 건조 프로토콜 및 유리 접시로부터의 층간 분리를 적용한 후에, 두께 50-60 μ m의 필름을 수득한다.
- [0081] 건조 프로토콜: 50 $^{\circ}$ C에 30분, 이후 60 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 120 $^{\circ}$ C에서 30분
- [0082] 추가적인 특징 부여 전에, 상기 필름을 조심스럽게 1M H₂SO₄ 중에서 컨디션화하고, 이후에 탈염수로 pH 가 중성이 될 때까지 반복하여 세척한다.
- [0083] 포화 습도하에서 온도가 조절된 계량 셀에서 하기의 전도율 거동 (도 5) 을 얻는다.
- [0084] 실시예 8
- [0085] 10 중량%의 지르코늄 포스페이트 술폰페닐렌포스포네이트 (ZrSPP) 를 함유하는 중간 온도 연료전지용 폴리에테르케톤 (PEK) 하이브리드 막의 제조
- [0086] 1g 의 ZrSPP 를 10 ml H₂O 에 용해시킨다. 20 ml NMP 를 첨가하고, 혼합물을 80 $^{\circ}$ C에서 부피를 61%까지 감소시킨다. 5 중량%의 맑은 용액을 수득한다. 술폰화 PEK 중합체 (당량: 735 g/당량) 의 H-형태의 NMP 용액 중의 10 중량%의 29.12 g 및 상기 ZrSPP 용액 14.6g 을 강한 교반하에 소량의 ZrSPP 용액을 s-PEKK 용액에 조

심스럽게 첨가하여 혼합한다. 상기 혼합물을 40 μ m 필터를 통해 여과한 후, 닥터 블레이드를 사용하여 유리 접시에 필름을 제조한다(간격: 600 μ m, 주입속도: 10mm/s).

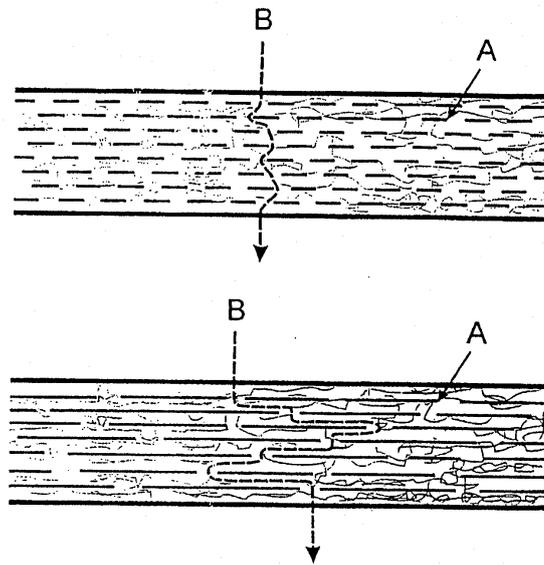
- [0087] 하기의 건조 프로토콜 및 유리 접시로부터의 층간 분리를 적용한 후에, 두께 50-60 μ m의 필름을 수득한다.
- [0088] 건조 프로토콜: 60 $^{\circ}$ C에 30분, 이후 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 120 $^{\circ}$ C에서 30분
- [0089] 추가적인 특징 부여 전에, 상기 필름을 조심스럽게 1M H₂SO₄ 중에서 컨디셔닝하고, 이후에 탈염수로 pH가 중성이 될 때까지 반복하여 세척한다.
- [0090] 감소된 습도(90%)하에서 하기의 전도율 거동 (도 8) 을 얻는다. 참조 측정은 s-PEK 로 주어진다.
- [0091] 실시예 9
- [0092] 20 중량%의 결정성 지르코늄 포스페이트 술포페닐렌포스포네이트 (ZrSPP) 를 함유하는 직접 메탄올 연료전지용 술포화 폴리에테르케톤케톤 (s-PEKK) 하이브리드 막의 제조
- [0093] 폴리에테르케톤케톤 (PEKK) 중합체 (당량: 775g/당량) 의 NMP 용액 중의 10 중량% 의 30.22 g 및 DMF/H₂O 중의 비결정성의 박리된 ZrSPP 의 7 중량% 겔 10.78g 을 강한 교반하에서 소량의 ZrSPP-겔을 PEKK 용액에 조심스럽게 첨가하여 혼합한다. 상기 혼합물을 40 μ m 필터를 통해 여과한 후, 닥터 블레이드를 사용하여 유리 접시에 필름을 제조한다(간격: 600 μ m, 주입속도: 10mm/s).
- [0094] 하기의 건조 프로토콜 및 유리 접시로부터의 층간 분리를 적용한 후에, 두께 50-60 μ m의 필름을 수득한다.
- [0095] 건조 프로토콜: 60 $^{\circ}$ C에 30분, 이후 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이후 120 $^{\circ}$ C에서 60분
- [0096] 하기 전도율 (도 9) 을 0.5 Mol NaCl 중에서 얻고, 50 $^{\circ}$ C에서 주입농도 5Mol/l 의 CH₃OH 대 탈염수를 적용하여 확산 셀 내에서 메탄올의 유속을 측정한다.

도면의 간단한 설명

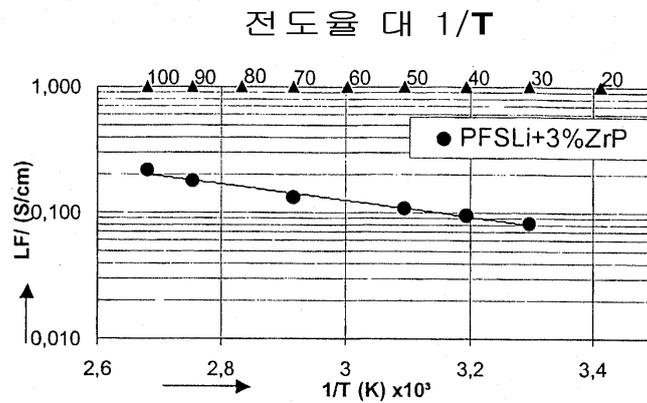
- [0027] 도 1은 복합체 막 물질 내에서의 입자의 배향을 나타낸다.
- [0028] 도 2는 PFSA + 3% ZrP 의 전도율 거동을 나타낸다.
- [0029] 도 3은 PPEK + 20% ZrP 의 전도율을 나타낸다.
- [0030] 도 4는 나피온 117 과 비교된 s-PEEK + 20% ZrP의 편극 곡선(polarization curve)을 나타낸다.
- [0031] 도 5는 PFS-Li + 10% ZrSPP 의 전도율 거동을 나타낸다.
- [0032] 도 6은 s-PEK + 20% Zr(SPP)_{1.3} 의 20,000 \times 확대를 나타낸다.
- [0033] 도 7은 s-PEK + 10% Zr(SPP)_{1.3} 의 10,000 \times 확대를 나타낸다.
- [0034] 도 8은 s-PEK + 20% ZrSPP 의 전도율을 나타낸다.
- [0035] 도 9은 s-PEKK + 20% ZrSPP 의 전도율을 나타낸다.

도면

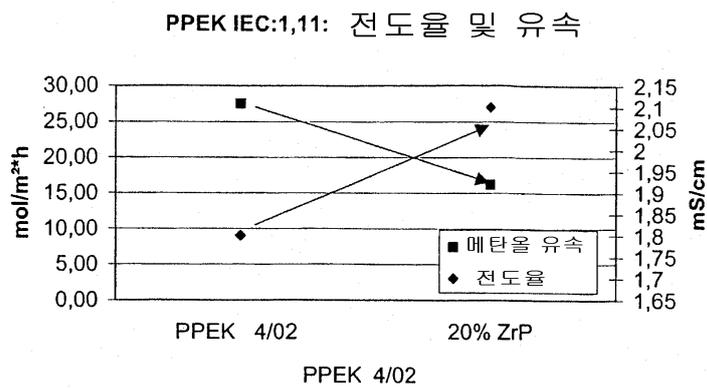
도면1



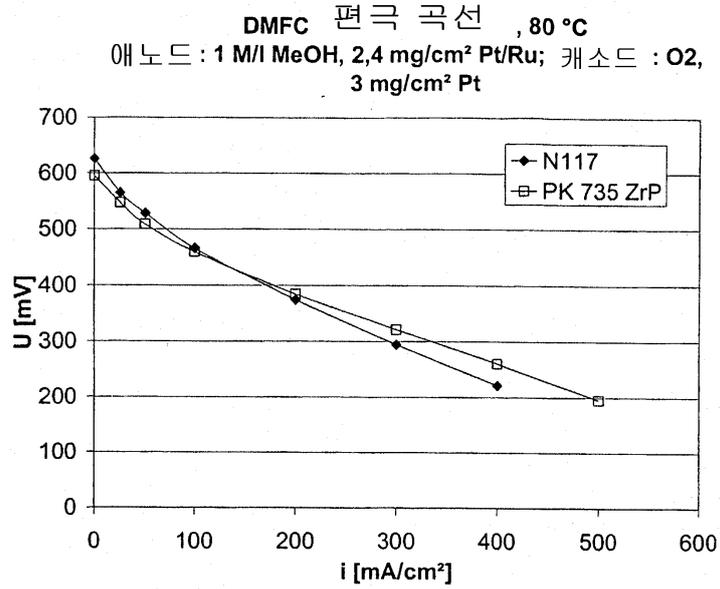
도면2



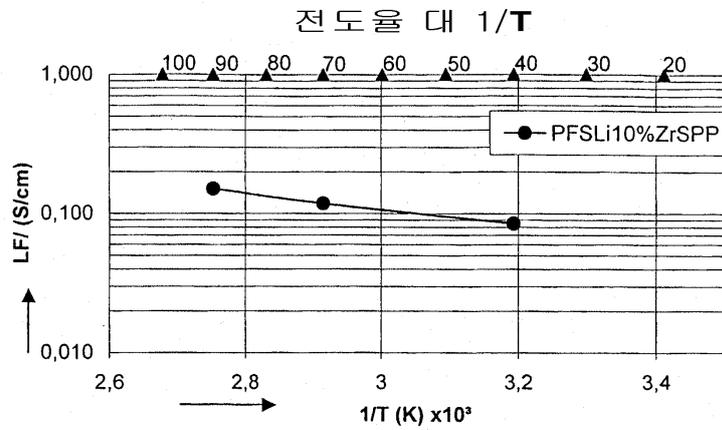
도면3



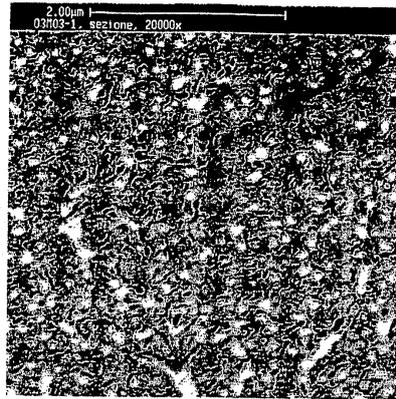
도면4



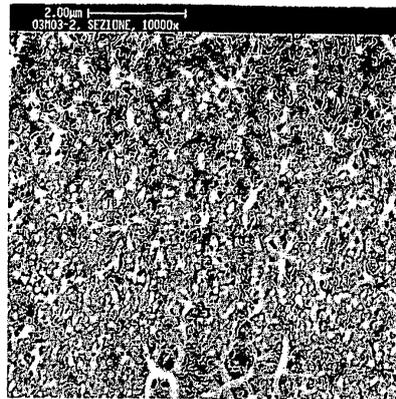
도면5



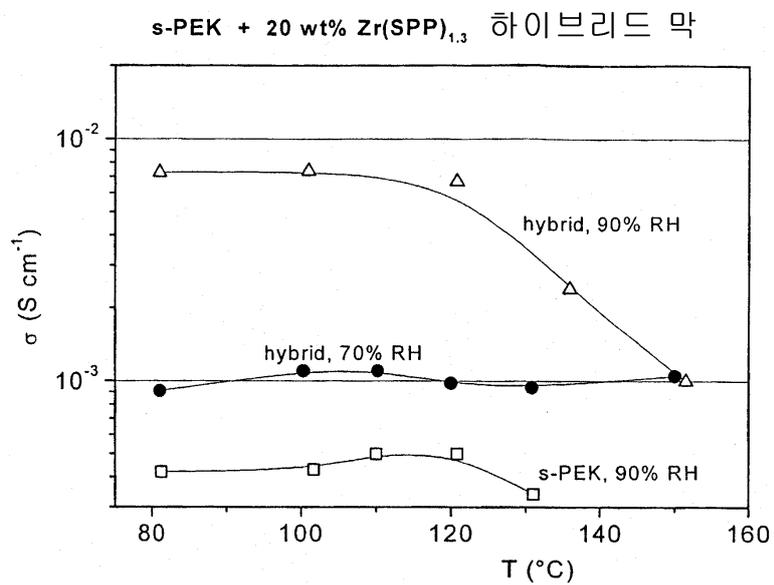
도면6



도면7



도면8



도면9

