



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년12월08일
C08G 73/18 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0656019
C08J 5/22 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년12월04일
C08G 73/02 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2005-0099207	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년10월20일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년10월20일	

(73) 특허권자                   현대자동차주식회사  
  서울 서초구 양재동 231

(72) 발명자                     이근제  
  경기 수원시 장안구 율전동 399-14 302호

박정기  
대전 유성구 전민동 세종아파트 111-803

조기윤  
대전 유성구 구성동 한국과학기술원 생명화학공학과

(74) 대리인                   백남훈  
  이학수

(56) 선행기술조사문헌	
JP08113643 A	US 06323301
US 04313870	US 05703199
US 03943107	US 05089568
US 06025439	US 06248480
US 05151489	

\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 신귀임

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체와, 이를이용한 고분자 전해질 막

(57) 요약

본 발명은 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체와, 이를 이용한 고분자 전해질 막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸이 일정비로 중합하여 우수한 전기화학적 안정성 및 종래 폴리벤지이미다졸에 비해 용해성이 향상된 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체와, 상기 신규의 공중합체를 산 용액에 침지시켜 고온의 무수 상태에서 수소 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수하여 특히, 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)의 전해질 막으로 사용 가능한 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체 전해질 막에 관한 것이다.

대표도

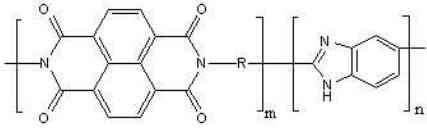
도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체.

[화학식 1]

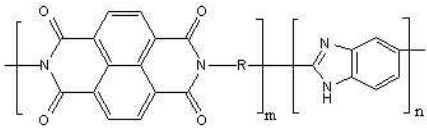


상기 화학식 1에서, R은 다이아민기를 갖는 화합물이고, n은 5 내지 80의 정수이며, n+ m은 100이다.

청구항 2.

다음 화학식 1로 표시되는 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체를 함유하여 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 다이아민기를 갖는 화합물이고, n은 5 내지 80의 정수이며, n+ m은 100이다.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 n : m은 20 : 80인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

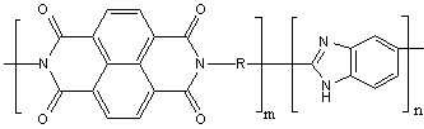
청구항 4.

다음 화학식 1의 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체를 유기용매에 용해시켜 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체 용액을 제조하는 1단계,

상기 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체 용액을 기재에 도포하여 고분자 막을 제조하는 2단계, 및

상기 고분자 막을 산 용액에 침지시키는 고분자 전해질막을 제조하는 3단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 다이아민기를 갖는 화합물이고, n은 5 내지 80의 정수이며, n+ m은 100이다.

**청구항 5.**

제 4항에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸-피롤리돈(NMP), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 디메틸 아세트아미드(DMAC), 크레졸 및 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 6.**

제 4 항에 있어서, 상기 산은 공중합체 100 중량부에 대하여 50 ~ 400 중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체와, 이를 이용한 고분자 전해질 막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸이 일정비로 중합하여 우수한 전기화학적 안정성 및 종래 폴리벤지이미다졸에 비해 용해성이 향상된 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체와, 상기 신규의 공중합체를 산 용액에 침지시켜 고온의 무수 상태에서 수소 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수하여 특히, 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 전해질 막으로 사용 가능한 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체 전해질 막에 관한 것이다.

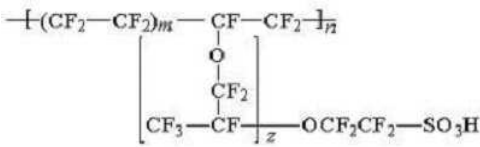
최근 유가의 급등, 기후변화협약 규제 대응 등 대체에너지의 중요성이 재인식되고 있으며 연료전지는 차세대 동력 에너지원으로 각광받고 있다. 이러한 연료전지의 종류로는 전해질 및 작동 온도에 따라 알칼리 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고분자 전해질 연료전지(PEMFC), 고체 산화물 연료전지(SOFC) 등으로 나눌 수 있다.

이중, 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 작동온도가 낮아 스타트-업(start-up)이 빠르고, 고체 전해질을 사용하여 제작이 용이하며, 고출력을 얻을 수 있기 때문에 자동차용 또는 가정용 분산 전원용 에너지원으로 각광 받고 있다.

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 기본 원리는 도 1에 나타낸 바와 같이, 전해질을 사이에 두고 양극(anode)에서 수소가 산화되면서 발생한 수소 이온이 음극(cathode)에서 산소와 반응하여 물을 생성하면서 전기를 생성하게 된다.

현재 연료전지 고분자 전해질 막으로 가장 널리 사용되고 있는 것은 다음 화학식의 과불화술폰산 계열인 나피온(Nafion)이다.

[화학식]



그러나 나피온은 단가가 높아 연료전지의 상용화에 걸림돌이 될 뿐만 아니라 80 °C 이상이 되면 막의 탈수로 인해 수소 이온 전도도가 감소되어 셀 성능이 현저히 저하된다. 따라서, 현재 가습 시스템을 이용하는 PEMFC의 경우 낮은 작동 온도로 인하여 전극의 활성이 저하되고 일산화탄소(CO)에 의한 피독성도 심각하다. 또한, 막을 가습하기 위하여 물 처리(water management)를 위한 부가적인 시설이 필요하며 이러한 시설로 인해 연료전지의 효율이 저하되고, 단가가 높아지기 때문에 연료전지의 상용화에 장애 요인이 되고 있다.

저가습 및 고온에서 전해질 막의 전도성을 유지하기 위하여 수분과의 결합력이 우수한 유기-무기 친수성 첨가제를 사용하는 방법이 시도되었다. 포스포팅스틱 산(PTA)와 같은 헤테로폴리산(heteropolyacid) 화합물의 이온 또는 쌍극자는 수소이온과 강하게 결합하며 고온에서의 수분 증발을 억제한다는 사실을 이용하여 문제를 해결하려는 시도가 있었다. 그러나, PTA는 수용성 물질로서 전지 작동 중에 발생하는 수분의 물질 전달(mass transport)에 의하여 전지 밖으로 추출되어 나오는 문제점이 있었다.

그 후에, 휘발성이 낮은 유기 용매를 사용하여 전해질 막 내의 양성자 수용체로서 물을 대체하기 위한 방안이 강구되었다. 그러나 물은 브뢴스테드 로우리의 염기(base)로서 유전상수가 크기 때문에 술폰기(-SO<sub>3</sub>H)를 쉽게 해리할 수 있는 특징이 있고 연료전지 반응의 부산물이므로 양이온 교환막을 사용하기 위하여 물이 필수적인 것이어서 문제가 있다.

이러한 관점에서 작동온도가 100 °C(물의 끓는점)보다 높아 가습 장치가 필요 없고, 전극의 활성 및 일산화탄소에 의한 피독성을 저하시킬 수 있는 새로운 형태의 고분자 전해질이 필요한 실정이다.

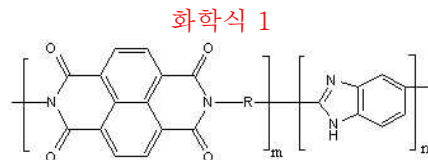
### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 이러한 종래의 문제점을 해결하기 위하여 연구, 노력한 결과, 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸이 일정 비로 중합하여 제조된 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체를 산 용액에 침지시켜 고온의 무수 상태에서도 수소 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 등의 물성이 우수하다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체와 고온의 무수 상태에서도 수소 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성 등의 물성이 우수한 신규의 고분자 전해질 막을 제공하는 데 그 목적이 있다.

### 발명의 구성

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체에 그 특징이 있다.



상기 화학식 1에서, R은 다이아민기를 갖는 화합물이고, n은 5 내지 80의 정수이며, n + m은 100이다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체를 함유하여 이루어진 고분자 전해질 막에 또 다른 특징이 있다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체를 유기용매에 용해시켜 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체 용액을 제조하는 1단계, 상기 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체 용액을 기재에 도포하여 고분자 막을 제조하는 2단계, 및 상기 고분자 막을 산 용액에 침지시키는 고분자 전해질막을 제조하는 3단계를 포함하여 이루어진 고분자 전해질 막의 제조방법에 또 다른 특징이 있다.

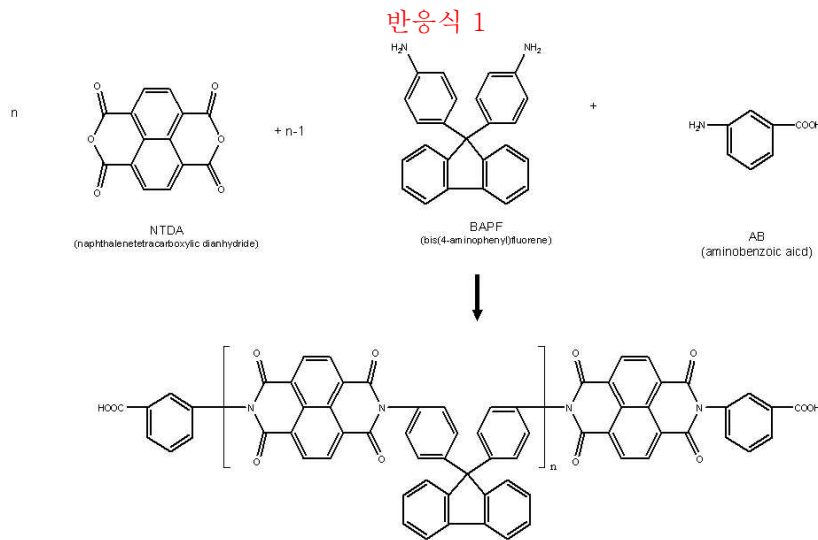
이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸이 일정비로 중합시켜 된 신규의 폴리이미드-폴리벤지이미다졸의 공중합체의 용액을 산 용액에 침지시켜 제조된 신규의 고분자 전해질 막으로, 상기 공중합체가 우수한 열적, 전기화학적 및 기계적 안정성을 가지고 있고, 산에 의해 무수상에서도 수소이온을 발생시켜, 이를 연료전지의 고분자 전해질 막으로 적용하면, 연료전지의 작동온도인 100 °C 이상의 고온과 무수하에서도 수소 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성 등이 우수한 물성을 갖는 고분자 전해질 막에 관한 것이다.

본 발명에 따른 고분자 전해질막을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

먼저, 본 발명의 공중합체는 상기 화학식 1에 나타낸 바와 같이 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸이 일정비를 유지하는 것으로, 상기 폴리이미드의 수 즉, n은 5 ~ 80 범위의 정수, 바람직하기로는 5 ~ 30 범위의 정수를 유지하는 것이 좋다. 상기 n이 5미만이면 산을 함유하고 있을 때 막의 기계적 안정성이 저하되고, 80 를 초과하는 경우에는 산을 업테이크(uptake)할 수 있는 양이 감소하여 수소 이온 전도도가 감소하는 문제가 발생한다.

먼저, 이미드 전구체를 제조한다. 다음 반응식 1은 이미드 전구체를 제조하는 일례로, R화합물로 비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAPF)을 사용하여 제조한 것이다. R 화합물은 이미드의 반응성을 향상시키기 위하여 당 분야에서 일반적으로 사용되는 다이아민기를 갖는 화합물로 특별히 한정하지는 않으며, 통상적으로 에테르 그룹과 같이 유연하거나, 불소계, 알리파틱기 등과 같은 벌키한 그룹을 갖는 다이아민화합물을 사용하는 것이 좋다. 구체적으로 옥시디아닐린, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-헥사플루오로프로판, 비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAPF), 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판 및 1,4 페닐렌 디아민을 사용할 수 있다.

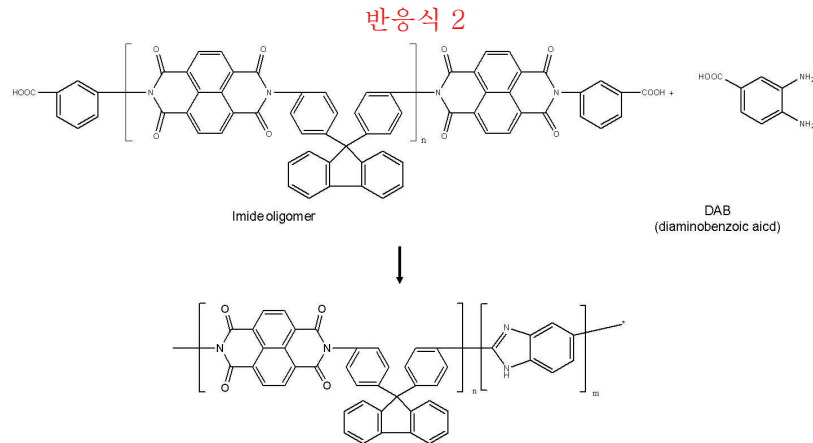


상기 이미드 전구체(imide oligomer)는 당 분야에서 일반적으로 수행되는 방법으로, 디안하이드라이드(dianhydride)와 디아민(diamine) 및 아미노벤조산(aminobenzoic acid)을 일정 몰비로 중합하여 다양한 분자량을 갖는 이미드 전구체를 제조한다. 일례로 본 발명에서는 3 구 반응기를 질소 분위기로 만들고 용매인 크레졸에 디아민인 BAPF와 AB를 첨가하여 완전히 용해시킨 후, NTDA와 촉매 역할을 하는 벤조산(benzoic acid)을 같이 첨가한 후 60 ~ 100 °C에서 6 시간 정도, 160 ~ 200 °C에서 18 시간 정도 반응시킨 후 중결한다.

이때, 상기 디안하이드라이드는 산에 대한 안정성을 고려하여 6각형 구조인 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTDA)를 사용하는 것이 바람직하나, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴 디프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA), 피로멜리틱 디안하이드라이드(PMDA)등을 사용할 수 있다. 또한 디아민은 용해성을 향상시킬 수 있는 옥시디아닐린(ODA), PDA(1,4 페닐렌 디아민) 등을 사용할 수 있다.

통상적으로 분자량 정도는 합성과정 전에 사용되는 반응원료인 디아민의 AB와 ODA의 몰 비 조절에 의해 결정되며, 이로부터 제조된 이미드 전구체의 분자량은 1000 ~ 5000정도를 유지하는 것이 바람직하며, 상기 5000을 초과하는 범위로 분자량이 너무 높으면 용해성이 감소하여 벤즈이미다졸과의 반응성이 감소할 수가 있다.

상기에서 제조된 이미드 전구체는 다이아미노벤조산(DBA)와 중합하여 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체를 제조한다.



먼저, 3 구 반응기를 질소 분위기로 만들고 용매인 메탄술폰닉 액시드(MSA)에 이미드 전구체를 첨가하여 완전히 용해된 후 DAB를 첨가한 후 120 ~ 160 °C에서 6 시간 정도, 180 ~ 220 °C에서 24 시간 정도에서 반응시켜 공중합체를 제조한다.

상기에서 제조된 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체는 용매에 완전히 용해시킨 후, 기재에 도포하고 10 시간 정도 건조시킨 후 진공 오븐에서 잔존 용매를 제거하기 위하여 건조한다. 이때, 기재는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명에서는 유리를 기재로 사용한다.

상기 용매는 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체에 대한 용해성이 우수한 것으로, N-메틸-피롤리돈(NMP), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 디메틸 아세트아미드(DMAC), 크레졸 및 디메틸포름아미드(DMF) 등이 사용될 수 있고, 바람직하기로는 디메틸포름아미드(DMF) 을 사용하는 것이 좋다.

이후에 산 용액에 함침 및 공침 등의 침지법에 의해 고분자 전해질 막을 제조한다. 상기 산은 물이 없이도 스스로 수소 이온을 만들 수 있다는 특징으로 본 발명에서 도입 사용하는 바, 상기 산은 pH 1 ~ 5 범위인 것으로 구체적으로 인산, 황산, 아세트산, 포름산, 질산 및 염산 등을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 고온에서 자체 해리 특성을 갖는 인산을 사용하는 것이 좋다.

상기 산은 공중합체 100 중량부에 대하여 50 ~ 400 중량부 사용하며, 사용량이 50 중량부 미만이면 수소 이온 전도도가 감소하고 400 중량부를 초과하는 경우에는 막의 기계적 강도가 감소하는 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

**실시예 1: 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체 고분자 전해질 막의 제조**

(1) 이미드 전구체의 합성

이미드 전구체(imide oligomer)는 디안하이드라이드(dianhydride)와 디아민(diamine)와 아미노벤조익산(aminobenzoic acid)의 몰 비를 변화시켜 분자량을 조절하여 제조하였다.

먼저, 3 구 반응기를 질소 분위기로 만들고 용매인 크레졸에 디아민인 BAPF와 AB를 첨가하였다. 완전히 용해된 후 NTDA와 촉매 역할을 하는 벤조익산(benzoic acid)을 같이 첨가한 후 80 °C에서 6 시간 정도, 180 °C에서 18 시간 정도 반응시킨 후 중결하였다. 상기에서 제조된 고분자의 분자량은 3000이었다.

(2) 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체의 합성

상기에서 제조된 이미드 전구체(imide oligomer)를 DAB와 반응시켜 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체를 제조하였다.

먼저, 3 구 반응기를 질소 분위기로 만들고 용매인 메탄술폰닉 액시드(MSA)에 이미드 전구체를 첨가한 후, 이미드 전구체가 완전히 용해된 후 DAB를 첨가한 후 140 °C에서 6 시간 정도, 200 °C에서 24 시간 정도 반응시킨 후 종결하였다.

상기 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체에서 m : n은 90 ~ 20 : 10 ~ 80이 가능하고 m : n이 80 : 20 인 것이 바람직하다.

### (3) 고분자 전해질 막의 제조

상기 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체 0.5 g을 인산 용액 30 mL에 함침시켜 본 발명의 고분자 전해질 막을 제조하였다

#### 실시예 2 : 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체를 이용한 고분자 전해질 막의 제조

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 디아민인 BAPF 대신에 각각 옥시다이아닐린, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판 및 1,4 페닐렌 디아민 등을 사용하여 이미드 전구체를 사용하여 고분자 전해질 막을 제조하였다.

#### 실험예 1 : 합성된 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체의 FT-IR

상기에서 실시예 1에서 제조된 고분자의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR를 분석하여 도 2에 나타내었다.

#### 실험예 2 : 제조된 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 공중합체의 열특성 및 전도도 특성

상기에서 제조된 고분자 전해질막을 인산 용액에 3일동안 함침하였다. 인산이 함침된 고분자 전해질 막을 서스(sus)전극을 이용하여 별도의 가습을 하지 않고, 온도에 따른 전도도를 측정하였다. 상기 제조된 고분자의 경우 150 °C에서 전도도가  $2 \times 10^{-3}$  S/cm로 측정되었고, 이는 나피온( $1 \times 10^{-2}$  S/cm)과 유사한 전도도를 나타내었다. 또한, 제조한 고분자의 열적 특성의 결과는 다음 도 3, 전도도 특성 결과는 다음 도 4에 나타내었다.

### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸이 일정비로 중합된 신규의 공중합체를 특정의 산 용액에 침지시켜 고분자 전해질 막을 제조하면, 고온의 무수 상태에서도 수소 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성 등의 물성이 우수하여 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 전해질 막으로서 매우 유용하리라 기대된다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 구조 및 작동 원리의 개념도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따라 실시예에서 제조된 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 FT-IR 분석을 나타낸 것이다.

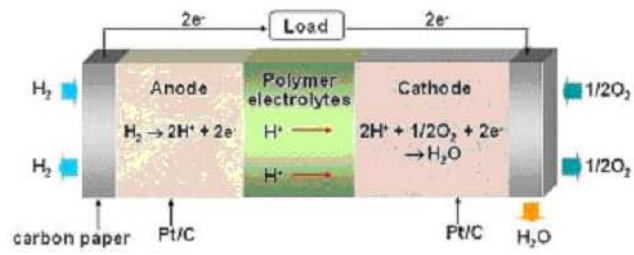
도 3은 본 발명에 따라 실시예에서 제조된 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 열적안정성을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따라 실시예에서 제조된 폴리이미드와 폴리벤지이미다졸의 전도도를 나타낸 것이다.

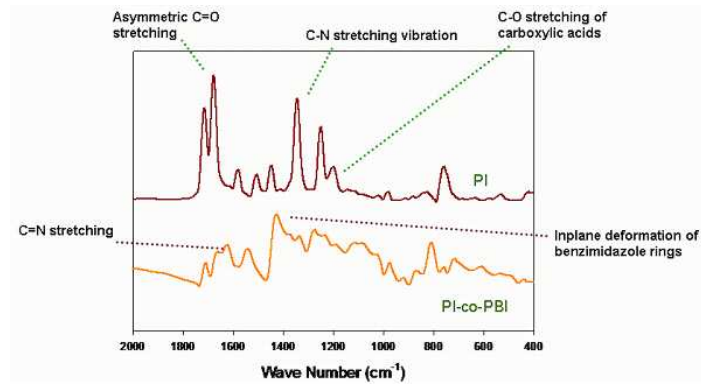
### 도면

도면1

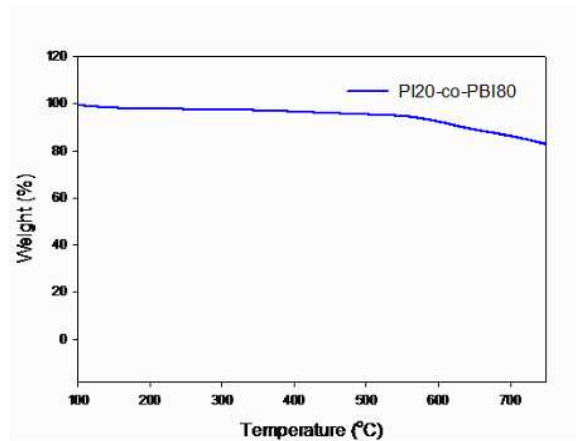
• PEMFC : proton exchange membrane fuel cell



도면2



도면3





도면4

