



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월21일
(11) 등록번호 10-0786604
(24) 등록일자 2007년12월11일

(51) Int. Cl.
H01M 8/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0070999
(22) 출원일자 2005년08월03일
심사청구일자 2005년08월03일
(65) 공개번호 10-2006-0049069
(43) 공개일자 2006년05월18일
(30) 우선권주장
10/910529 2004년08월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6130357A

(73) 특허권자
에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해
밀턴 블라바야드 7201
(72) 발명자
세르게이 블라디미로비치 이바노프
미국 펜실베니아 18078, 쉬넥스빌 호프만 드라이
브 5215
윌리엄 잭 캐스틸 주니어
미국 펜실베니아 18049 앵트 엘 엠하우스 콜드 스
트립 씨클 1080
귀도 피터 페즈
미국 펜실베니아 18103 알렌타운 베일 뷰 드라이
브 3705
(74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 19 항

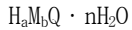
심사관 : 김경민

(54) 전기화학 장치용 양성자 전도성 매질 및 이를 포함하는전기화학 장치

(57) 요약

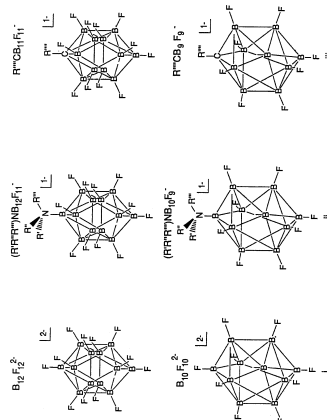
전기화학 장치, 및 하기 화학식 1의 화합물을 함유한 양성자 전도성 전해질을 포함하는, 전기화학 장치에 사용하
기 위한 양성자 전도성 매질이 개시된다:

화학식 1



상기 식에서, H는 양성자이고, M은 양이온이며, Q는 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트 음이온이고,
n은 0.01 내지 1000이며, a는 0.01 내지 2이고, b는 0 내지 2이며, a 및 b는 상기 식의 화합물이 전기적으로 중
성이 되도록 선택되고, b가 0 보다 큰 경우, b 대 a의 비는 100 대 1 미만이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

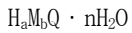
청구항 1

하기를 포함하는, 전기화학 장치에 사용하기 위한 양성자 전도성 매질:

(i) 하기 화학식 1의 화합물을 함유한 양성자 전도성 전해질, 및

(ii) 퍼플루오로설포산, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리이미드 및 폴리설포스로 구성된 그룹 중에서 선택되는 폴리머:

[화학식 1]



상기 식에서, H는 양성자이고, M은 양이온이며, Q는 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트 음이온이고, n은 0.01 내지 1000이며, a는 0.01 내지 2이고, b는 0 내지 2이며, a 및 b는 상기 식의 화합물이 전기적으로 중성이 되도록 선택되고, b가 0 보다 큰 경우, b 대 a의 비는 100 대 1 미만이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로 b가 0이고, a가 1 또는 2인 양성자 전도성 매질.

청구항 3

제1항에 있어서, $H_bQ \cdot nH_2O$ 와 $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ 의 혼합물을 추가로 포함하는 양성자 전도성 매질.

청구항 4

제1항에 있어서, 1:10 내지 100:1 몰비율의 $H_bQ \cdot nH_2O$ 와 $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ 의 혼합물을 추가로 포함하는 양성자 전도성 매질.

청구항 5

제1항에 있어서, M이 1족, 2족, 3족, 13족 및 란탄족 계열 원소, 및 코발트, 지르코늄, 하프늄, 니켈 및 암모늄과 유기 치환된 암모늄 양이온으로 구성된 그룹중에서 선택되는 양성자 전도성 매질.

청구항 6

제1항에 있어서, M이 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리에틸암모늄, 모노메틸암모늄, 디메틸암모늄, 트리메틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 이미다졸륨 및 n-알킬 이미다졸륨으로 구성된 그룹중에서 선택되는 양성자 전도성 매질.

청구항 7

제1항에 있어서, M이 Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Al, Zr 또는 이들 원소의 혼합물로 구성된 그룹중에서 선택되는 양성자 전도성 매질.

청구항 8

제1항에 있어서, 무수 인산, 알칸 설포산, 플루오로알칸설포산 또는 황산으로 구성된 그룹중에서 선택된 제2 양성자 전도성 전해질을 추가로 포함하는 양성자 전도성 매질.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

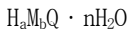
제1항에 있어서, 폴리머가 폴리비닐피리딘, 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리벤족사졸로 구성된 그룹 중에서 선택되는 양성자 전도성 매질.

청구항 12

하기를 포함하는, 전기화학 장치에 사용하기 위한 양성자 전도성 매질:

- (i) 하기 화학식 1의 화합물을 함유한 양성자 전도성 전해질, 및
- (ii) 다공성 매트릭스:

[화학식 1]



상기 식에서, H는 양성자이고, M은 양이온이며, Q는 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트 음이온이고, n은 0.01 내지 1000이며, a는 0.01 내지 2이고, b는 0 내지 2이며, a 및 b는 상기 식의 화합물이 전기적으로 중성이 되도록 선택되고, b가 0 보다 큰 경우, b 대 a의 비는 100 대 1 미만이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 다공성 매트릭스가 마이크로 유리섬유, 탄화규소, 질화붕소 또는 다공성 탄소 물질을 포함하는 양성자 전도성 매질.

청구항 14

제1항에 있어서, Q가

(i) $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 또는 $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ (여기에서, Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 3 내지 12 또는 2 내지 10이다) 조성의 *closo*-보레이트 음이온;

(ii) 식 $((R'R''R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 또는 $((R'R''R''')NB_{10}F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ (여기에서, N은 B에 결합하고, R', R'' 및 R'''는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 폴리머기로 구성된 그룹중에서 선택되며; Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 0 내지 11 또는 0 내지 9이다) 조성의 *closo*-암모니오플루오로보레이트 음이온; 및

(iii) 식 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 또는 $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ (여기에서, R''''는 C에 결합하고, 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 폴리머기로 구성된 그룹중에서 선택되며; Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 0 내지 11 또는 0 내지 9이다) 조성의 *closo*-모노카보레이트 음이온으로 구성된 그룹중에서 선택되는 양성자 전도성 매질.

청구항 15

제1항에 있어서, Q가 $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 또는 $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ (여기에서, Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 3 내지 12 또는 2 내지 10이다) 조성의 *closo*-보레이트 음이온인 양성자 전도성 매질.

청구항 16

제1항에 있어서, Q가 $B_{12}F_{12}^{2-}$; 또는 $B_{12}F_xH_{12-x}^{2-}$ (여기에서, x는 평균에 기초하여 3 내지 12이다); $B_{12}(OR)_xH_{12-x}^{2-}$ 또는 $B_{12}F_x(OR)_{12-x}^{2-}$ (여기에서, R은 알킬 또는 플루오로알킬이고 x는 평균에 기초하여 3 내지 12이다); $B_{12}F_{11}N(R'R''R''')^{1-}$ (여기에서, R', R'' 및 R'''는 독립적으로 알킬중에서 선택된다); 또는

$B_{12}F_xCl_{12-x}^{2-}$ (여기에서, x는 평균에 기초하여 3 내지 12이다)로 구성된 그룹중에서 선택되는 양성자 전도성 매질.

청구항 17

제1항에 있어서, $Hb_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 를 포함하는 양성자 전도성 매질.

청구항 18

제1항 내지 제8항 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 양성자 전도성 매질을 포함하는 전기화학 장치.

청구항 19

연료전지, 전해조 또는 수소 센서로 구성된 그룹 중에서 선택되는, 제1항에 따른 양성자 전도성 매질을 포함하는 전기화학 장치.

청구항 20

수소 애노드 및 산소 캐소드를 추가로 포함하는, 제1항에 따른 양성자 전도성 매질을 포함하는 전기화학 장치.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 연료전지가 액체 양성자 전도성 전해질을 포함하는 양성자 전도성 매질을 포함하는 전기화학 장치.

명세서

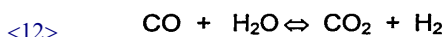
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <9> 폴리머 전해질막 연료전지를 포함한 양성자 교환 연료전지는 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시켜 에너지를 발전용으로 청정하고 효율적으로 전환시킨다. 전기화학적 전환은 산소-함유 산화제 가스를 가스 확산 캐소드(cathode)를 통해 도입하고 수소-함유 연료가스를 가스 확산 애노드(anode)를 통해 도입함으로써 이루어진다. 양성자는 양성자 전도체를 함유한 양성자 전도성 전해질 매질로 이동하고 환원 산소와 반응하여 물을 형성한다. 화학 전환을 용이하게 하기 위하여, 백금을 함유하는 전극이 통상 사용된다.
- <10> 사용된 연료의 형태, 예를 들어 수소, 천연 가스, 가솔린 및 알콜; 이들의 작동 조건, 예를 들어 저온 또는 고온; 및 연료전지에 사용된 양성자 전도성 전해질의 형태를 기초로 여러 형태의 연료전지가 개발되었다. 연료전지의 예에는 알칼리 연료전지, 폴리머-전해질-막(PEM) 연료전지, 인산 연료전지, 용융 탄산염 연료전지 및 고체-산화물 연료전지가 포함된다.
- <11> 연료전지의 저온(100 °C 미만) 작동은 전형적으로 수소 공급원으로 매우 순수한 수소를 사용할 것을 요한다. 그러나, 이러한 공급원은 비교적 고가이고 복잡한 수소 저장 장치를 필요로 한다. 탄소 기초 연료로부터의 수소, 예컨대 하기 반응식 1의 물-가스-이동 반응으로부터 발생하는 수소는 보다 저렴하고 저장이 용이하다.

반응식 1



<13> 그러나, 이러한 연료원은 다양한 양의 일산화탄소를 포함하고, 100 °C 미만에서 10ppm 수준의 일산화탄소는 흡착을 통해 애노드 및 캐소드에서 백금 촉매에 독이 될 수 있다. 양성자막 교환 연료전지의 고온 작동(적어도 100 내지 250 °C)은 일산화탄소 흡착의 효과를 상당히 줄일 수 있다. 고온은 또한 반응 키네틱 및 연료전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

<14> 연료전지의 고온 작동은 연료전지 디자인에 상당한 난제를 부과한다. 이러한 난제중 하나는 양성자 전도성 전해질의 선택이다. 고온에서 작동하는 연료전지에 사용되는 양성자 전도성 매질은 하나 이상의 하기 조건을 만족하

여야 한다: 높은 전도성, 양호한 화학적, 전기화학적 및 형태학적 안정성, 내산화성, 우수한 수소 및 산소 용해도 및 전극 촉매 물질(들)와의 최적의 상호작용.

- <15> 수화된 과불소화 설폰산 폴리머, 예를 들어 Nafion™ (듀퐁(DuPont)사 상표) 및 또한 시판되고 있는 유사 물질이 저온 연료전지 작동을 위해 양성자 전도성 전해질로 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, Nafion™ 타입의 막에서 양성자 전도성 메카니즘은 수화된 양성자의 이동에 기초하기 때문에, Nafion™ 형태의 막을 사용한 연료전지는 복잡한 물 관리 시스템 및 100 °C를 초과한 가압 작동을 필요로 한다. 인산 전지는 연료전지가 고온에서 작동할 기회를 부여하나, 인산염 음이온이 백금 촉매상에 강력히 흡착된다. 백금 촉매에 강력한 흡착성을 가지는 양성자 전도성 전해질은 산소 환원 활성 부위를 상실하며 이에 상응하여 저 전류밀도를 야기하고 연료전지의 전력 밀도를 저하시킨다.
- <16> 현재 연료전지 및 전기화학 장치에 사용되는 양성자 전도성 막에 관한 기술 동향을 대표적으로 기술하고 있는 특허 및 문헌은 다음과 같다.
- <17> 미국 특허 제6,468,684호는 양성자 전도성 물질로 사용하기 위한 일반식 $M_aH_b(XO_t)_c$ (여기에서, H는 양성자이고, M은 Li, Be, Na 및 Mg와 같은 금속이며, X는 Si, P, S, As이고, a, b, c 및 t는 유리수이다)의 고체산(solid acid) 전해질을 개시하고 있다. 이들 전해질은 수화를 필요로 하지 않아 100 °C 보다 높은 온도에서 작동할 수 있다. 이러한 계통으로 대표적인 고체산, $CsHSO_4$ 로부터 제조된 복합막은 습윤 공기중에 146 °C에서 8 mS cm^{-1} 정도로 높은 전도성을 나타낸다($p_{20} = 3.13 \times 10^{-2} \text{ atm}$).
- <18> 미국 특허 제5,344,722호는 전해질이 인산 및 불소화 화합물, 예컨대 노나플루오로부탄설폰네이트염 또는 폴리알킬실록산, 예를 들어 폴리메틸실록산과 같은 실리콘 화합물을 포함하는 인산 연료전지를 개시하였다.
- <19> 문헌 [*Surface Electrochemistry* J.O.M. Bockris and S.U.M. Khan, Plenum Press, p 887]에서는 트리플루오로메탄설폰산 수용액이 추측컨대 전해질에서의 산소 용해도 증가 및 Pt 촉매 표면에서 산의 흡착성 감소로 인해 인산 용액보다 백금 촉매상에서 산소 환원 비율이 더 높다고 보고하고 있다.
- <20> 알버티(Alberti) 등은 논문 [*Solid State Protonic Conductors, Present Main Application and Future Prospects*, Solid State Ionics, 145 (2001) 3-16]에서 각종 연료전지용 양성자 전도성 막을 기술하였다. 양성자 전도성 물질의 예는 친수성 첨가제, 예를 들어 헤테로폴리산, 인산지르콘, 황산화 지르코니아; 설폰화 폴리 에테르 케톤; 및 고체산 전해질이 함침된 양성자-전도성 폴리머, 예컨대 과불소화 설폰산 폴리머를 포함한다.
- <21> 양(Yang) 등은 논문 [*Approaches And Technical Challenges To High Temperature Operation Of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Power Sources, 103, (2001), 1-9]에서 백금 애노드 촉매를 사용한 연료전지를 개시하였다. 과불소화 설폰산(Nafion™) 및 인산수소지르콘 뿐 아니라 이미다졸/Nafion 막에 기초한 복합막이 언급되었다.
- <22> 미국 특허 제6,059,943호는 전기화학 장치에 이온성 전도성 막으로 유용한 무기-유기 고체상 복합막을 기술하였다. 이들의 예는 무기 산화물 입자가 충전된 내산화성 폴리머 매트릭스를 기본으로 한다. 유기 폴리머에는 폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로설폰산, 폴리설폰 등이 포함되며, 무기 산화물은 헤테로폴리팅스테이트, 헤테로폴리몰리브데이트, 탄탈륨 및 니오븀 음이온 등을 기본으로 한다.
- <23> 루피치(Rupich) 등은 논문 [*Characterization of Chloroclosoborane Acids as Electrolytes for Acid Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 119]에 중간 온도 연료전지에 대한 대체 액체 전해질로서 수화된 클로로클로소보란산, $H_2B_{10}Cl_{10}$ 및 $H_2B_{12}Cl_{12}$ 를 기재하였다. 이 논문에 기재된 바와 같이, 이들 산의 수용액은 또한 산화 안정성이 좋지 않으며, 자체가 Pt 캐소드상에 강력히 흡착하는 황산 수용액보다 더 Pt 촉매상에 강력히 흡착된다.
- <24> 상기 인용된 모든 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <25> 본 발명은 하기 화학식 1의 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트를 포함하는 전기화학 장치(예: 연료전지)용의 양성자 전도성 전해질을 구비한 양성자 전도성 매질을 제공한다

- <26> [화학식 1]
- <27> $H_aM_bQ \cdot nH_2O$
- <28> 상기 식에서, H는 양성자이고, M은 양이온이며, Q는 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트 음이온이고, n은 수화된 물분자(H_2O)로서, 임의의 수, 또는 0.01 내지 1000일 수 있으며, a는 0.01 내지 2이고, b는 0 내지 2이며, b 대 a의 비는 100 대 1 미만이다.
- <29> 삭제
- <30> 삭제
- <31> 삭제
- <32> 삭제
- <33> 삭제
- <34> 삭제
- <35> 삭제
- <36> 음이온은 1가 또는 2가일 수 있으며, 양이온은 +1 내지 +4 범위의 산화 상태를 가질 수 있고; 이로부터(그리고 유리 또는 용매화에 상관없이 양성자상의 +1 전하를 고려하여 볼 때), 아래첨자 a 및 b는 또한 식이 전기적으로 중성이 되도록 선택된다. 나타낸 바와 같이, 식은 b가 0 보다 큰 경우 산염을 나타내나, 본 발명은 식에 양이온이 없는(즉, b=0) 경우도 포함한다. 구체예로, b가 0이고, a가 각각 1 또는 2(즉, Q는 1가 또는 2가 음이온이다)인 경우; 식의 조성은 수화산, $H_aQ \cdot nH_2O$ 이다. b가 0 보다 큰 경우, 양성자 전도성 전해질은 산염, $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ 이다. 본 발명의 양성자 전도성 전해질은 또한 산 $H_aQ \cdot nH_2O$, 및 산염, $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ 의 혼합물(이때 Q는 동일하거나 상이할 수 있다), 또는 동일하거나 상이한 산염, $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ 의 혼합물(M 및/또는 Q는 동일하거나 상이할 수 있다), 또는 이들의 임의 조합물을 포함한다. 본 발명의 수화산의 혼합물에 있어서, a의 평균값은 1 내지 2일 것이다.
- <37> 양성자는 유리(H^+ 로서) 상태일 수 있거나, 또는 예를 들어 하이드록소늄 이온, H_3O^+ 로서 하나 이상의 물 분자와 용매화될 수 있다. M은 연료전지의 전기화학 창에 대해 안정한 임의의 양이온이다. 따라서, M은 연료전지의 애노드에서 수소에 의한 환원 및 연료전지의 캐소드에서 산소에 의한 산화에 내성이어야 한다.
- <38> 안정한 양이온은 알칼리 금속(주기율표의 1족), 예컨대, Li, Na, K, Rb, Cs 및 알칼리토금속(주기율표의 2족), 예컨대, Be, Mg, Ca, Ba, Sr, 주기율표의 3족의 양이온 및 주기율표의 란타넘 계열 원소, 예컨대, Al, Sc, Y, La, Ce의 것이다. 또한, 비교적 내산화성 및 내환원성인 암모늄 및 유기 치환된 암모늄 양이온이 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 유기 암모늄 양이온의 예에는 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리에틸암모늄, 모노메틸암모늄, 디메틸암모늄, 트리메틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 이미다졸륨 및 n-알킬 이미다졸륨이 포함된다.
- <39> 양이온으로만 (수화) 양성자를 가지는 수화산, $H_aQ \cdot nH_2O$ 가 가장 높은 전도도를 제공할 것으로 예상된다. 그러나, 다른 산 양이온의 도입으로 시스템의 물리적 성질(및 어느 정도까지는 전도도), 특히 그의 용점을 광범위한 정도로 조절할 수 있으며, 이에 따라 연료전지의 작동 조건에서 양성자 전도성 전해질의 물리적 상태를 광

범위하게 조절할 수 있다.

<40> 음이온 Q는 다면체 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트일 수 있으며, 이들의 예로 도 1에 도시된 화합물이 있다. 도 1은 본 발명의 양성자 전도성 매질의 양성자 전도성 전해질로 유용한 12개 및 10개의 꼭지점을 가지는 다면체 클러스터의 예를 보여준다. 대안으로, 양성자 전도성 전해질은 붕소 단독 또는 하나의 탄소원자와 함께 붕소 원자를 클러스터의 케이지-형(cage-like) 화학 구조로 포함하는 10, 11 또는 12 원자의 다면체 클러스터일 수 있다. 다면체 붕소 클러스터는 불소, 수소, 염소, 브롬 원자 및/또는 -OR(여기에서, R은 H, 또는 클러스터의 붕소 원자에 결합된 알킬 또는 플루오로알킬 그룹이다)을 가질 수 있다. 이들에는 다음과 같은 세 부류의 음이온이 포함된다:

<41> (i) $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 또는 $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ (여기에서, Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 3 내지 12 및 2 내지 10이다) 조성의 *closo*-보레이트 음이온;

<42> (ii) 식 $((R'R''R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 또는 $((R'R''R''')NB_{10}F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ (여기에서, N은 B에 결합하고, R', R'' 및 R'''는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 폴리머기로 구성된 그룹중에서 선택되며; Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 0 내지 11 또는 0 내지 9이다) 조성의 *closo*-암모니오보레이트 음이온;

<43> (iii) 식 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 또는 $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ (여기에서, R''''는 C에 결합하고, 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 폴리머기로 구성된 그룹중에서 선택되며; Z는 H, Cl, Br 또는 OR이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 0 내지 11 또는 0 내지 9이다) 조성의 *closo*-모노카보레이트 음이온.

<44> 하나의 구체예에서, 본 발명은 수소 애노드, 산소 캐소드 및 상술된 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트를 포함하는 양성자 전도성 전해질을 보유한 양성자 전도성 매질을 포함하고 있는 연료전지이다.

<45> $H_2M_0Q \cdot nH_2O$ 조성을 가지는 다면체 플루오로보레이트산 및 산염의 화학 안정성은 이를 임의 온도 또는 80 내지 300 °C 또는 120 내지 250 °C의 온도에서 전기화학 장치의 양성자 전도성 전해질로 유용하게끔 만든다. 본 발명의 양성자 전도성 매질은 전기화학 장치, 예컨대, 연료전지, 수소 및 산소 생산용 물 또는 스팀 전해조 - 분질적으로 역으로 작동하는 연료전지 및 H_2 (가스)/ H^+ (고체 또는 액체) 전기화학 전위를 측정하여 구동하는 전기화학 H_2 센서에 유용하다. 플루오로보레이트산 및 산염 및/또는 플루오로헤테로보레이트산 및 산염을 포함하는 본 발명의 양성자 전도성 매질은 물리적, 전기적 및 화학적 성질의 유용한 조합을 제공한다. 조성물은 일정 범위의 습도 수준 및 약 실온 내지 약 250 °C의 중간 온도까지의 저온 및 고온을 포함한 온도 범위에서 고체 또는 액체 양성자 전도성 전해질로 작용할 수 있다. 이들은 80 내지 250 °C의 온도 범위 또는 150 내지 250 °C 범위의 보다 고온에서 작동하는 (H_2/O_2) 연료전지를 위한 양성자 전도성 전해질로 적합하며, 이때 O_2 전극이 보다 효율적이고, 전지는 CO 독작용(CO poisoning)에 덜 민감하다. 본 발명의 양성자 전도성 전해질의 일부 구체예는 높은 전도도, 수친화성, 내환원성(H_2 에 의한) 및 내산화성(O_2 에 의한)을 가진다. 이들 결과는 양성자 전도성 전해질이 액체 또는 고체인 경우의 구체예로부터 확인할 수 있다. 본 발명의 양성자 전도성 전해질의 일부 구체예는 현재 사용되고 있는 연료전지 액체 전해질(H_3PO_4)보다 산소에 대한 보다 좋은 용제이며, H_3PO_4 보다 전기화학 성질이 뛰어나서 고 전류밀도 및 고 전력밀도 연료전지를 제공할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

<46> 본 출원의 양수인에 양도된 관련 출원은 그의 전체 내용이 본원에 참고로 인용되는 U.S.S.N. 60/561,193호; 10/655,476호 및 10/427,341호를 포함한다.

<47> 용어 "알킬"은 본원에서 식으로부터 하나의 수소를 제거하여 알칸으로부터 유도될 수 있는 파라핀성 탄화수소 그룹을 의미하기 위하여 사용될 것이다. 이러한 예로 메틸(CH_3-), 에틸(C_2H_5-), 프로필($CH_3CH_2CH_2-$), 이소프로필($(CH_3)_2CH-$) 및 삼급 부틸($(CH_3)_3C--$)이 있다. 알킬 그룹은 임의의 탄소수, 또는 1 내지 10개의 탄소를 가질 수 있다. 알킬 그룹은 분지쇄 또는 직쇄일 수 있거나, 환 구조를 포함한다. 용어 "사이클로알킬"은 본원에서 구조에 적어도 하나의 환을 가지는 알킬을 의미하기 위하여 사용될 것이나, 사이클로알킬은 알킬이 분지쇄 또는 직쇄로만 기술되어 있지 않으면 용어 "알킬"에 포함된다. 사이클로알킬 그룹은 임의의 탄소수, 또는 4 내지 10개

또는 4 내지 7개의 탄소를 가질 수 있다.

- <48> 용어 "아릴"은 본원에서 페닐, 벤질, 나프틸, 사이클로펜틸, 플루오레닐 또는 톨릴을 의미하기 위해 사용될 것이다.
- <49> 용어 "플루오로알킬"은 본원에서 적어도 하나의 H가 불소로 치환된 상기 언급된 알킬 그룹을 의미하기 위해 사용될 것이다. 고불소화 플루오로알킬 그룹은 수소의 60% 이상에서 최대 100%(완전 불소화)가 불소로 치환된 알킬 그룹이다.
- <50> 용어 "폴리머기"는 본 발명의 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트산 또는 산염의 치환체 그룹을 나타내기 위해 사용되는 경우, 폴리올레핀, 폴리에테르, 또는 폴리아미드, 또는 아릴- 또는 알킬-치환된 폴리올레핀, 폴리에테르 또는 폴리아미드를 의미한다.
- <51> 용어 "양성자 전도성 막" 또는 "양성자 전도성 매질"은 상호호환적으로 사용될 수 있으나; 용어 양성자 전도성 막의 사용이 제한적인 것으로 해석되어서는 안되며, 양성자 전도성 매질은 막 형태일 수 있거나, 액체, 젤, 고체, 고체와 액체의 혼합물일 수 있거나, 또는 임의의 형태를 취할 수 있다. 용어 "양성자 전도체" 또는 "양성자 전도성 전해질"은 상호호환적으로 사용될 수 있다.
- <52> 본 발명은 전기화학 장치, 예컨대 연료전지의 양성자 전도성 매질에 유용한 양성자 전도성 전해질에 관한 것이다. 본 발명의 양성자 전도성 매질 이외에, 본 발명의 전기화학 장치는 전형적으로 애노드, 예를 들어 수소 애노드, 캐소드, 예를 들어 산소 캐소드 및 고체 또는 액체 양성자 전도성 전해질을 포함한다. 양성자 전도성 전해질은 하기 화학식 1의 수화된 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트산 또는 산염을 포함한다:
- <53> [화학식 1]
- <54> $H_aM_bQ \cdot nH_2O$
- <55> 상기 식에서, H는 수화된 물(H_2O)의 n개 분자에 수반된 양성자이고, M은 양이온이며, Q는 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트 음이온이다.
- <56> 삭제
- <57> 삭제
- <58> 삭제
- <59> 음이온은 1가 또는 2가일 수 있으며, 양이온은 +1 내지 +4 범위의 산화 상태를 가질 수 있고; 이로부터(그리고 유리 또는 용매화에 상관없이 양성자상의 +1 전하를 고려하여 볼 때), 아래첨자 a 및 b는 또한 식이 전기적으로 중성이 되도록 선택되며; 따라서, a는 0.01 내지 2의 실수일 수 있고, b는 0 내지 2의 실수일 수 있으며, b가 0보다 큰 경우 b 대 a의 비는 100 대 1 미만이다. 일례로, 식에 양이온이 없는(즉, b=0) 경우도 포함하며(이 경우 a는 1 또는 2(Q가 각각 1가 또는 2가 음이온인 경우)), 따라서 식은 플루오로보레이트 또는 플루오로헤테로보레이트산, $H_aQ \cdot nH_2O$ 에 대한 것이다. 또한, 일례로 양성자 전도성 전해질은 산, $H_aQ \cdot nH_2O$ 와 산염, $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ 의 혼합물을 포함한다. 산 및 산염의 몰비율은 산 대 산염이 1:10 내지 100:1 또는 1:1 내지 10:1일 수 있다.
- <60> 양성자는 유리(H^+ 로서) 상태일 수 있거나, 또는 예를 들어 하이드록소늄 이온, H_3O^+ 로서 하나 이상의 물 분자와 용매화될 수 있다.
- <61> M은 전기화학 장치의 전체 전기화학 창에 대해 안정한 임의의 양이온이다. 따라서, 대부분의 구체예에서, M은 전기화학 장치(예: 연료전지)의 애노드에서 수소에 의한 환원 및 전기화학 장치(예: 연료전지)의 캐소드에서 산소에 의한 산화에 내성이어야 한다. CRC Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide (Ed) 74th Ed. pages 8-21 - 8-31에서와 같이 테이블화된 전기화학 환원 전위(E^0)가 적절한 양이온을 선정하는데 대략적인 지침(결정적인 판단 근거는 아님)으로 이용될 수 있다. 따라서, 안정한 양이온은 다음 조건을 만족하는 것일 수 있다:

(a) 낮은 산화상태로의 환원이 표준 수소 전극의 것보다 낮은(보다 음의 값) E° 를 가지며: $2H^+ + 2e^- = H_2$ 에 대한 E° 는 0V, (b) 산소로 양이온을 더 높은 원자가 상태로 산화시키는 것은 대응하는 고 원자가 상태에 대한 E° 가 산 매질에서 산소의 환원에 대한 E° 보다 높은(보다 양의 값) 양이온으로는 진행되지 않는다: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ 에 대해 $E = 1.229V$. 이러한 예로는 각각 주기율표 1족 및 2족의 1가 및 2가 양이온, 예를 들어 Li^+ , Na^+ ($Na^+ + e^- = Na$ 에 대해 E° 는 $-2.71V$ 이다), Mg , Ca ($Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ 에 대해 E° 는 $-2.87V$ 이다), 13족의 3가 양이온, Al^{3+} ($Al^{3+} + 3e^- = Al$ 에 대해 E° 는 $-1.67V$ 이다), 및 Ga^{3+} 등이 있다.

<62> 1족 및 2족의 고 원자가 양이온은 공지되지 않았으며, 보다 음의 E° 값을 가져 조건 (b)를 만족할 것으로 여겨진다. 상기 두 조건 모두를 만족하는 것으로 주기율표의 다른 족중에서 선택되는 양이온은 세륨(+3) 이온($Ce^{3+} + 3e^- = Ce$ 에 대해 E° 는 $-2.34V$ 이고, $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ 에 대해 E° 는 $1.72V$); 코발트(+2)($Co^{2+} + 2e^- = Co$ 에 대해 E° 는 $-0.28V$ 이고, $Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$ 에 대해 E° 는 $1.92V$ 이다); 지르코늄(+4) 이온($Zr^{4+} + 4e^- = Zr$ 에 대해 E° 는 $-1.45V$ 이다); 하프늄(+4) 이온($Hf^{4+} + 4e^- = Hf$ 에 대해 E° 는 $-1.55V$ 이다); 니켈(+2) 이온($Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ 에 대해 E° 는 $-0.257V$ 이고, $Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$ 에 대해 E° 는 $1.678V$ 이다); 란타넘(+3) 이온($La^{3+} + 3e^- = La$ 에 대해 E° 는 $-2.379V$ 이다)이다. 그러나, 상기 조건을 둘 다 만족하지 않는 양이온이 양성자 전도성 전해질에서 양이온 M으로 유용할 수 있다.

<63> 삼급 및 사급 알킬 또는 혼합 알킬, 각각 식 $R_3^*NH^+$ 및 $R_4^*N^+$ 의 아릴 암모늄 이온이 비교적 환원 및 산화에 내성을 나타내며, 따라서 또한 양성자 전도성 전해질의 (1가) 양이온으로 유용할 수 있다. R^* 는 임의의 알킬, 페닐 또는 알킬 치환된 페닐 그룹이다.

<64> 대안으로, 두개 또는 다수 개의 상이한 양이온의 조합물, 예를 들어 Li^+K^+ , $Ca^{2+}Li^+$ 등이 양성자 전도체에 대한 양이온 M으로 사용될 수 있다. 양이온의 존재가 양성자성 전도에 필수적인 것은 아니나, 본 발명의 전기화학 장치에 사용되는 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트 산업의 수화 제어 수단을 제공하며, 이는 특히 물과 단단한 배위를 이룰 수 있는 보다 소형의(보다 루이스 산성인) 양이온, 즉 Li^+ 에 해당한다. 수화는 일부 구체예에서 유동성(필요한 경우)을 유지하기 위하여 유용하며, 양성자 전도성 전해질에 양성자 전도 경로를 제공함으로써 양성자 전달을 도울 수 있다. 덜 친수성인 보다 큰(반경 대 전하비가 더 크다) 양이온(예: Cs^+)은 산업의 용점을 올려 비-정지 연료전지, 예컨대 자동차 연료전지와 같은 다른 구체예에 특히 유용할 수 있는, 유동성이 감소된 고체상 양성자 전도체인 조성물을 제공할 것이다.

<65> 그룹 Q는 도 1에 도시된 플루오로보레이트 (i) 및 헥테로플루오로보레이트 (ii) 및 (iii) 음이온 또는 도 1에 도시된 것과 유사한 플루오로보레이트 및 헥테로플루오로보레이트 음이온으로부터 선택될 수 있다. Q는 하기 부류중에서 선택될 수 있다:

<66> (i) 각각 $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 또는 $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ (여기에서, Z는 H, Cl, Br 또는 (OR)이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 3 내지 12 또는 2 내지 10이다) 조성의 *closso*-보레이트 음이온. 상기 식의 조성은 각 붕소가 언급된 바와 같이 수소, 할로젠 원자, 하이드록실 그룹 또는 알콕실 그룹에 부착된 10개 또는 12개의 붕소 원자로 구성된 다면체 클러스터이다. 특정염, M_bQ 및 상응하는 산(H_aM_bQ)의 성분으로서의 이러한 플루오로보레이트 음이온의 예 및 그의 제조방법이 전체내용이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제3,551,120호; Solntsev, K.A., Mebel; A.M.; Votnova, N.A.; Kuznetsov, N.J.; Charkin, D.P.; *Koord. Khim.* 1992, 18, 340; 미국 특허 제6,448,447 B1호; 및 미국 특허출원 제10/427,341호에 기술되어 있다.

<67> (ii) 식 $((R'R''R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 또는 $((R'R''R''')NB_{10}F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ (여기에서, N은 B에 결합하고, R', R'' 및 R'''는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 폴리머기중에서 선택되며; Z는 H, Cl, Br 또는 (OR)이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 0 내지 11 또는 0 내지 9이다) 조성의 *closso*-암모니오플루오로보레이트 음이온. 이들 음이온 조성은 또한 하나의 붕소가 암모니아 그룹

(NR'R'R'')에 부착되며, F, H, Cl, Br 또는 OH 그룹은 나머지 붕소에 부착된 붕소 원자 10 또는 12개의 다면체 붕소 클러스터이다. 이들 조성 및 그의 실시예에 대한 추가의 설명은 그의 전체내용이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제6,335,466 B1호에서 확인할 수 있다.

- <68> (iii) 식 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 또는 $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ (여기에서, R''''는 C에 결합하고, 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 폴리머기중에서 선택되며; Z는 H, Cl, Br 또는 (OR)이고, R은 H, 알킬 또는 플루오로알킬이며, x는 평균에 기초하여 각각 0 내지 11 또는 0 내지 9이다) 조성의 *closo*-모노카보레이트 음이온. 이들 불소화 *closo*-모노카보레이트 음이온 조성은 또한 11 또는 9개의 붕소 및 하나의 탄소원자로 구성된 다면체 클러스터이다. 상술된 바와 같이, 붕소는 부분 또는 완전 불소화되며, 탄소원자는 단일 유기 치환체 그룹에 연결된다. 이러한 음이온 조성은 그의 전체내용이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제6,130,357호에 기술되어 있다.
- <69> 본 발명의 양전자 전도성 매질에 유용한 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트산 및 산염의 예는 $B_{12}F_{12}^{2-}$; $B_{12}F_xH_{12-x}^{2-}$ (여기에서, x는 평균에 기초하여 3 내지 12 또는 7 내지 12이다); $B_{12}(OR)_xH_{12-x}^{2-}$ (여기에서, R은 알킬 또는 플루오로알킬이고 x는 평균에 기초하여 3 내지 12 또는 7 내지 12이다); $B_{12}F_{11}N(R'R'R'')^{1-}$ (여기에서, R', R'' 및 R'''는 독립적으로 알킬, 또는 각각 에틸이다); 또는 $B_{12}F_xCl_{12-x}^{2-}$ 또는 $B_{12}F_x(OR)_{12-x}^{2-}$ (여기에서, x는 평균에 기초하여 3 내지 12, 또는 7 내지 12이다)를 포함한다.
- <70> 상기 세 부류의 보레이트 음이온중에서, 그룹 (i)의 구조는 2가 음이온이며, a가 1인 그룹 (ii) 및 (iii)의 음이온에 비해 보다 많은 양성자(식에서 a=2)를 제공한다. 따라서, 그룹 (i)의 음이온(다른 모든 것이 동일하다면)은 잠재적으로 그룹 (ii) 및 (iii)의 음이온에 비해 높은 양성자 전도도를 가질 것이다. 그룹 (i)의 음이온은 당업자들에게 의해 공지된 경로로 합성된다. 다면체 하이드리도보레이트(불소화 다면체 보레이트 전구체)의 합성 경로는 "Polyhedral Boranes", E.L. Muetterties and W.H. Knoth, Marcel Dekker, Inc. NY 1968"을 참조하라.
- <71> 상기 그룹 (ii) 및 (iii)의 헥테로보레이트는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,335,466호 및 미국 특허 제 6,130,357호에 기술된 바와 같이 각각 그의 질소 및 탄소 원자 부위에서 용이하게 작용화되는 이점을 갖는다. 세 그룹중에서, 플루오로카보란(iii)이 가장 약한 배위 음이온이며, 이에 따라서 그의 양성자화 형태(HQ·nH₂O)는 가장 강한 산이어서 이동성이 보다 높고 따라서 그의 (단일) 양성자 전도도가 높다.
- <72> 상기 식 H_aM_bQ·nH₂O의 산염은 수화 물분자가 변수(n=1 내지 1000)이다. 연료전지의 애노드 및 캐소드 둘다에서, 산염은 액체물 및 수증기 둘다와 평형을 이룰 것이다. 남아 있는 일부 물은 양성자 운반 메커니즘을 제공하고, 필요에 따라 유동성을 제공하기 위해 필요할 수 있다. 참조: "Proton Conductors", P. Colomon Ed. Cambridge Univ. Press (1992), Chapter 2.
- <73> 양성자 전도성 전해질, H_aM_bQ·nH₂O는 장치의 작동 조건에서 고체 또는 액체일 수 있다. 전기화학 장치 및/또는 양성자 전도성 매질은 추가로 장치의 애노드 및 캐소드를 분리하는 막으로 작용하는 불활성 다공성 지지체를 포함할 수 있다. 불활성 다공성 지지체는 양성자 전도성 전해질이 액체인 경우 전기화학 장치에 사용하기에 보다 적당하다. 액체 양성자 전도성 전해질은 액체 매질에 양성자를 보다 쉽게 전달할 것으로 예상되어 전도도가 더 높을 것으로 기대되기 때문에 유리한 것으로 여겨진다. 액체 형태를 구현하기 위해, 수화물 수준(n)은 액체를 형성하기에 충분한 수준으로 증가된다. 전형적으로, 수소만이 양이온인 경우, 즉 b가 0인 경우, n은 적어도 6, 일반적으로 적어도 8 및 바람직하게는 적어도 10, 및 전기화학 장치의 작동 온도 및 압력에 따라 최대 1000일 수 있다. 후술하는 바와 같이, 수소 이외에 양이온의 존재는(b가 0 보단 큰 경우) 용점 및 수화 상태에 영향을 미칠 것이다.
- <74> 고체 상태의 양성자 전도성 전해질은 전기화학 장치의 애노드 및 캐소드 사이를 물리적으로 분리하기 위해 필요한 다른 성분을 필요로 하지 않는 이점을 갖는다. 식 H_aM_bQ·nH₂O의 고체 형태의 양성자 전도성 전해질이 연료전지에 사용될 수 있다. 고체 형태는 일반적으로 n이 6 보다 작은 경우에 존재한다. 고체 양성자 전도성 전해질은 본 발명의 액체 형태의 양성자 전도성 전해질, 예를 들어 플루오로도데카보레이트산(여기에서, b는 0이다)을 무기 양이온(예: M = K⁺, Ba²⁺ 및/또는 다른 양이온은 상기 언급된 바와 같다)으로 도핑하여 획득할 수 있다. 무기 양이온은 H_aM_bQ·nH₂O(여기에서, b는 0 보다 크다)의 산염, 음이온 Q의 순수염 또는 다른 공지된 양이온 공급원

을 첨가하여 고점도 또는 고융점의 고체 양성자 전도성 전해질 조성을 형성하여 제공할 수 있다.

- <75> 다면체 플루오로보레이트, $H_nM_nQ \cdot nH_2O$ 양성자 전도성 전해질은 상응하는 클러스터 보레이트, 예를 들어 다면체 하이드리도보레이트를 액체 매질에서 직접 불소화하여 생성시킬 수 있다. 대안으로, 중성염, M_nQ 의 하이드리도보레이트 전구체를 액체 매질에서 불소화한 후, 산 치환반응을 수행할 수 있다. 양성자로 양이온을 치환하는 것은 이후 실시예 3 내지 5에 기술되어 있다. 이러한 염, $M_nQ \cdot nH_2O$ 의 양성자에 의한 부분 치환은 $H_nM_nQ \cdot nH_2O$ 구조의 산염을 야기한다. 다른 할로젠, Cl 및 Br이 후자를 이들 원소와 직접 반응시킴으로써 플루오로보레이트에 도입된다.
- <76> 본 발명의 양성자 전도성 전해질을 제조하기 위한 직접 불소화에서, 불소를 불활성 기체, 예를 들어 질소로 충기체에 대해 10 내지 40 부피%의 농도로 희석한다. 하이드리도보레이트염의 액체 매질 또는 담체는 불소와 실질적으로 반응하지 않는 것이다. 통상적인 매질중 하나는 액체 불화수소, HF이다. 다른 액체 매질이 공정에 사용될 수 있으며, 물, 유기 산, 예컨대 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산 등을 포함한다. 액체 매질, 특히 하이드리도보레이트의 불소화에 사용되는 액체 매질의 산도는 전구체 하이드리도보레이트 및 불소화 하이드리도보레이트염의 용해도에 영향을 미칠 수 있으며, 산도 변화에 영향을 줄 수 있다. 매질중에 용액으로 하이드리도보레이트 및 불소화 하이드리도보레이트염 둘 다를 유지하도록 매질을 디자인하는 것이 바람직하다.
- <77> 불소화 공정에 래디칼 스캐빈저(radical scavenger)를 사용하여 부산물의 형성을 줄이고 반응 효율을 높일 수 있다. 수용액에서, 래디칼 스캐빈저는 불소와 함께 생성될 수 있는 HOF 또는 과산화수소의 형성을 제한하는 것으로 나타났다. 유기산, 예를 들어 포름산이 사용되는 경우 래디칼 스캐빈저가 이용된다. 래디칼 스캐빈저는 용매와 불소의 부반응을 억제하며, 따라서 불소 효율을 향상시킨다. 래디칼 스캐빈저의 예로 산소 및 니트로방향족이 포함된다. 소량의 공기를 액체 매질에 도입하여 하이드리도보레이트염의 직접 불소화에서 발생하는 자유 래디칼을 제거한다.
- <78> 다면체 하이드리도보레이트 음이온의 불소화는 액상 조건을 유지하기에 충분한 온도 범위에서 수행될 수 있다. 다면체 보레이트 음이온의 불소화를 수행하는데 있어서, 온도는 -30 내지 100 °C, 전형적으로 0 내지 20 °C이다. 불소화동안 압력은 액상 조건을 유지하는 정도, 전형적으로 대기압이다.
- <79> 다면체 하이드리도보레이트 및 보레이트염의 불소화 정도는 반응 조건 및 시약의 화학양론을 변화시켜 조절할 수 있다. 혼합 할로젠 플루오로보레이트(Q는 Cl 또는 Br; 또는 Cl 또는 Br 및 H이다)를 제조하는 경우, 부분 불소화 생성물을 Cl_2 또는 Br_2 와 반응시킨다. 추가의 설명 및 실시예는 미국 특허 제3,551,120호로부터 확인할 수 있다. OH 치환체 그룹을 포함하는 *closo*-보레이트는 본원에 참고로 인용되는 문헌 [Peymann, T.; Knobler, C.B.; Hawthorne, M.F. Inorg. Chem. 2000, 39, 1163]에 기술된 바와 같이, 다면체 하이드로-*closo*-보레이트를 40% 황산으로 처리하여 제조할 수 있다.
- <80> 수화 플루오로보레이트 산 $H_nQ \cdot nH_2O$ (여기에서, n은 적어도 1, 바람직하게는 적어도 5, 보다 바람직하게는 적어도 8 내지 1000이다)는 플루오로보레이트염으로부터 형성될 수 있다. 일 방법은 바륨염 BaQ 또는 BaQ_2 의 수용액 또는 칼슘염, CaQ 또는 CaQ_2 의 수용액을 황산 또는 수성 HF로 처리하고, 불용성 염, $BaSO_4$ 및 CaF_2 를 여과하여 제거하는 단계를 포함한다. 수화 플루오로보레이트의 수용액으로부터 목적하는 산/물 비가 달성될 때까지 물을 증류 제거한다.
- <81> 전기화학 장치에 사용하기 위한 양성자 전도성 전해질로서, 식 $H_nM_nQ \cdot nH_2O$ 의 본 발명의 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트산 또는 산염은 단독으로, 또는 용액, 현탁액으로, 또는 하나 이상의 다른 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트산 또는 산염(M 및/또는 Q가 상이)과의 혼합물로 사용될 수 있고/있거나, 다른 (타입의) 양성자 전도성 전해질과 용액, 현탁액 또는 혼합물을 형성하도록 혼합될 수 있다. 본 발명의 양성자 전도성 전해질과 배합될 수 있는 양성자 전도성 전해질의 예에는 소정의 양성자 전도성 전해질을 제공하는, 무수 인산, 알칸 설폰산, 플루오로알칸설폰산 또는 황산 또는 상기 언급된 산의 혼합물이 포함된다. 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트산 또는 산염 및 인산 혼합물 또는 다른 양성자 전도성 전해질 혼합물은 플루오로보레이트가 액체 형태이거나 또는 고체 형태이거나에 상관없이 광범위 조성으로 사용될 수 있다. 양성자 전도성 매질에서 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트 양성자 전도성 전해질 중량부 대 인산 또는 다른 양성자 전도성 전해질 중량부의 전형적인 비는 0.01:1 내지 10:1이다. 고체 형태의 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트 양성자 전도성 전해질은 필요에 따라 혼합물의 융점을 변화시키기 위해 첨가제로 사용

될 수 있다.

<82> 플루오로보레이트 및 플루오로헥테로보레이트산 및 산염은 혼합물로서 또는 단독으로(다른 양성자 전도성 전해질의 존재 또는 부재하에), 극성 작용기를 가지는 다양한 폴리머와 혼화되어 전기화학 장치에 양성자 전도성 매질로 사용될 수 있는 복합막을 형성할 수 있다. 혼화는 폴리머에 용매, 예를 들어 극성 유기용매, 이를테면 N-메틸피롤리돈 또는 아세토니트릴중의 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트산 및/또는 산염 용액을 흡수시킨 후, 생성된 복합 물질로부터 용매를 적어도 부분 제거하여 행할 수 있다. 또한, 공용매중에 하나 이상의 플루오로보레이트 또는 플루오로헥테로보레이트산 또는 산염(다른 양성자 전도성 전해질 존재 또는 부재) 및 폴리머를 둘 다 함유하는 용액으로부터 폴리머 필름 양성자 전도성 전해질을 캐스팅(cast)할 수 있다. 복합막을 형성하기에 적합한 폴리머는 중합 퍼플루오로설폰산, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리설폰을 포함할 수 있다. 일반적으로, 전해질의 금속 양이온 또는 양성자와 상호작용할 것으로 예상되는 카보닐, 아민, 에테르, 설폰 또는 설폭사이드 극성 작용기를 포함하는 폴리머가 사용될 수 있다. 양성자 전도체와 염기성 질소 또는 산소의 상호작용으로 두 성분의 적당한 혼합물(blend) 형성을 도모하는 질소 또는 산소 원자-함유 폴리머, 예를 들어 폴리비닐피리딘, 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈사졸 등이 바람직하다. 유용한 폴리머의 추가의 예가 미국 특허 제5,525,436호에 기술되어 있다.

<83> 본 발명의 액체 양성자 전도성 전해질을 다공성 매트릭스, 예를 들어 마이크로 유리섬유, 탄화규소, 질화붕소 또는 다공성 탄소 소재를 포함하는 다공성 매트릭스에 함침시켜 분리막을 추가로 포함하는 양성자 전도성 매질을 제공할 수 있다. 본 발명의 고체 양성자 전도성 전해질과 다공성 매트릭스, 예컨대 마이크로 유리섬유, 탄화규소, 질화붕소 또는 다공성 탄소 소재의 물리적 혼화물이 또한 전기화학 장치에 사용될 수 있다.

<84> 전기화학 장치를 작동시키기 위한 온도 범위는 임의 범위, 또는 120 내지 220 °C 또는 150 내지 200 °C 일 수 있다.

<85> 본 발명의 양성자 전도체는 H₂(가스)가 양성자 공급원과 전기화학적으로 평형인 임의의 장치에 사용될 수 있다. 이것은 연료전지의 기본 공정중의 하나이다. 양성자 전도성 전해질은 또한 H₂ 분압이 양성자 전도성 전해질과 접촉하여 전극의 측정 전위 함수로 작용하는 수소 가스 센서 장치에 사용될 수 있다. 추가로, 양성자 전도체는 선택적으로 고온에서 스팀의 존재하에 물을 전기분해하여 H₂ 및 O₂를 생산하는데 유용하고, 이때 높은 전기화학 효율이 실현될 수 있으며; 이들 장치는 본질적으로 역 연료전지이다. 참조문헌: "Proton Conductors" *ibid* Chapter 32. 연료전지 및 이들의 성분에 대한 보다 많은 정보는 Fuel cell handbook. By: A J Appleby; F R Foulkes. Publisher: New York : Van Nostrand Reinhold, ©1989를 참조하라.

<86> 이하, 실시예로 본 발명의 다양한 구체예를 설명할 것이나, 이들 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석하여서는 안된다.

<87> **실시예 1**

<88> [Et₃NH]₂B₁₂F_xH_{12-x} (x = 10, 11 또는 12)의 제조

<89> 빙초산 10 g 중의 K₂B₁₂H₁₂ · CH₃OH 2.01 g의 슬러리를 20 °C에서 10% F₂/10% O₂/80% N₂(%는 부피 기준이다)의 가스 혼합물로 불소화하였다. 총 116 밀리몰의 F₂를 첨가하였다(22% 과량). 불소화중에 슬러리는 무색으로 남아 있었으며, 그의 점도는 감소된 반면 고체의 완전 용해는 결코 관찰되지 않았다. 불소화 완료후에, 생성물 슬러리는 산화제를 위한 음성 요오드화물 테스트를 나타내었다. 그후 용매를 배출하고, 조 생성물을 물에 용해시켰다. 용액의 pH를 5 이하로 제공하기에 충분한 트리에틸아민과 함께 트리에틸암모늄 하이드로클로라이드(240 밀리몰)를 첨가하였다. 생성물을 여과하여 물로 세척하고, 건조시켰다. 플루오로보레이트염 3.2 g(수율 65%)을 분리하였다. ¹⁹F NMR 분석하여 단지 미량의 하이드록시-치환된 불소물만을 가진 B₁₂F₁₀H₂²⁻ (7%), B₁₂F₁₁H²⁻ (18%) 및 B₁₂F₁₂²⁻ (75%)를 확인하였다. 조 반응 생성물을 물에 용해시키고, 용액의 pH를 트리에틸아민 및 트리에틸아민 하이드로클로라이드로 4 내지 6으로 조정하였다. 침전 생성물을 재결정하여 여과하고, 100 °C에서 진공하에 건조시켰다.

<90> **실시예 2**

<91> 포름산중의 불소로 K₂B₁₂H₁₂의 불소화(15% 로딩; O₂ 첨가)

<92> 본 실시예에서, 포름산 10 ml중에 $K_2B_{12}H_{12} \cdot CH_3OH$ 1.8 g(7.2 밀리몰)을 함유하는 무색 슬러리를 0 내지 10 °C에서 실시예 1에 기재된 바와 같이 불소화하였다. 총 108 밀리몰의 F_2 (25% 과량)를 10% F_2 /10% O_2 /80% N_2 로서 첨가하였다. 불소화 과정중에, 고체는 완전히 용해하여 불소화 종료시에 균질한 무색 용액을 제공하였다. ^{19}F NMR에 의해 조 생성물 용액을 분석하여 주로 $B_{12}F_{11}H^{2-}$ (35%) 및 $B_{12}F_{12}^{2-}$ (60%)와 대략 5%의 모노하이드록시 불순물 $B_{12}F_{11}OH$ 를 확인하였다. 다이머 불순물은 관찰되지 않았다. 상술된 바와 같이 트리에틸암모늄염을 통해 생성물을 분리하여 불순물을 제거하고, 상기 언급된 불소화 보레이트 클러스터 생성물을 80% 수율로 수득하였다.

<93> **실시예 3**

<94> $H_2B_{12}H_{12} \cdot nH_2O$ 의 직접 불소화에 의한 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 의 제조

<95> 약 -15 °C에서 N_2 중의 20% F_2 로 HF중의 $H_2B_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$ 2 중량% 용액을 불소화하여 다른 음이온(부산물)의 함량이 매우 낮은 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 를 수득하였다. 조 반응 혼합물의 ^{19}F NMR 스펙트럼에 기초한 음이온 몰비는 다음과 같다: $B_{12}F_{12}^{2-}$ (1), $B_{24}F_{22}^{4-}$ (0.01), $B_{12}F_{11}(OH)^{2-}$ (0.05) 및 BF_4^- (0.36). 반응동안 약 3 몰%의 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 가 분해하여 BF_4^- 대 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 의 몰비를 0.36으로 제공하였다. 따라서, 상기 반응에서 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 의 수율은 거의 90%에 이르렀다.

<96> 삭제

<97> **실시예 4**

<98> 고 불소화 하이드록시-치환된 보레이트 클러스터 염의 제조

<99> 표준 문헌 방법에 의해 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제3,551,120호에 기술된 바와 같이 제조된 약 4.0 g(17 밀리몰)의 $K_2B_{12}H_{11}(OH)$ 를 함유하는 무색 슬러리를 포름산 15 ml에 용해시키고, -10 내지 -5 °C에서 10% F_2 /10% O_2 /80% N_2 (총 F_2 240 밀리몰, 27% 과량)로 처리하였다. 조 생성물을 ^{19}F NMR로 분석하여 주로 $B_{12}F_{11}(OH)^{2-}$ (55%) 및 $B_{12}F_{10}H(OH)^{2-}$ (35%)와 약 5%의 디하이드록시 불순물을 확인하였다.

<100> **실시예 5**

<101> 고 불소화 하이드록시-치환된 보레이트 클러스터 염의 제조

<102> 미국 특허 제3,551,120호에 기술된 바와 같이 제조된 2.2g(8.7밀리몰)의 $K_2B_{12}H_{10}(OH)_2$ 를 함유하는 무색 슬러리를 포름산 8 ml에 용해시키고, -10 내지 -5 °C에서 10% F_2 /10% O_2 /80% N_2 (총 F_2 114 밀리몰, 30% 과량)로 처리하였다. 조 생성물을 ^{19}F NMR로 분석하여 주로 $B_{12}F_{10}(OH)_2^{2-}$ (30%) 및 $B_{12}F_9H(OH)_2^{2-}$ (60%)와 약 10%의 트리하이드록시 불순물을 확인하였다.

<103> **실시예 6**

<104> $(H_3O)_2B_{12}F_xH_{12-x}$ (x= 10, 11 또는 12)의 제조

<105> 고체 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (2.53 g, 8.0 밀리몰)를 물 50ml중의 $[Et_3NH]_2[B_{12}F_{12}]$ (4.50g, 8.0밀리몰) 현탁액에 첨가하고, 트리에틸아민을 감압하에 증류시켰다. 트리에틸아민을 제거함에 따라 $BaB_{12}F_{12}$ 를 함유하는 수용액이 형성되었다. 이 $BaB_{12}F_{12}$ 수용액을 수성 H_2SO_4 로 처리하고, $BaSO_4$ 침전을 여과하여 제거하였다. 여액으로부터 물을 증류 제거하고, 잔류 고체를 190 °C에서 진공하에 2 시간동안 건조시켰다.

<106> 고체를 중량측정 분석법으로 분석하였다. 고체(0.211 g)를 물 10 ml에 용해시키고, Ph_4PCl 로 처리하였다. 형성된 백색 침전을 물로 세척하고, 120 °C에서 2 시간동안 건조시켜 $[Ph_4P]_2[B_{12}F_{12}]$ 545.2 mg($H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ 에 대해 $[Ph_4P]_2[B_{12}F_{12}]$ 의 수거량은 550.5 mg이고, $H_2B_{12}F_{12} \cdot 4H_2O$ 에 대해 $[Ph_4P]_2[B_{12}F_{12}]$ 의 수거량은 504.6 mg이다)을 수거

하였다. 중량측정 분석법에 따르면, 고체산의 조성은 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ 이었다. 고체산의 플루오로루브 물 (fluorolube mull)의 IR 스펙트럼은 3084 cm^{-1} 에서 넓고 강한 OH 스트레치, 3269 cm^{-1} 에서 낮은 세기의 OH 스트레치 및 1610 cm^{-1} 에서 HOH 밴드를 가지며, 이는 모두 $(H_3O)^+$ 양이온에 기인한다.

<107> 황산으로 바뀔 또는 칼슘 플루오로헥테로보레이트염을 유사하게 처리하는 것이 헥테로보레이트의 수화산, 예를 들어 $H(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)}) \cdot nH_2O$ 및 $H((R'R'' R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)}) \cdot nH_2O$ 를 형성시키기 위해 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

<108> 상술된 산은 또한 음이온 염을 이온-교환 칼럼을 통해 H^+ 형태로 용출시키고, 감압하에 물을 제거하는 단계를 포함하여, 다면체 보레이트 음이온으로 산을 제조하는 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예의 방법에 비해, 이 방법은 시간-소모적이고, 다량의 물을 증발시키는 것을 필요로 할 수 있다. 또한 유기 불순물로 생성물 산을 오염시키는 결과를 초래할 수 있다.

발명의 효과

<109> **실시예 7**

<110> 습윤 공기하에 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ 의 안정성 측정

<111> 본 실시예는 산, $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ 이 불활성 분위기하에 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 습윤 공기에 안정하고, 전기화학 장치, 예를 들어 연료전지의 중요한 일면으로, 산이 저 수증기압(이 경우 단지 24 토르(torr))하에 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 물을 흡착한다는 사실을 예시한다. 상술된 바와 같이 제조된 고체산을 공기에 18 시간동안 노출하였다. 산의 열중량 분석(TGA)을 건조 공기하에 수행하였다. 이 조건에서 수분 흡착을 조사하기 위하여, 기류를 건조 공기에서 습윤 공기로 전환하였다(약 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 물을 통해 공기를 버블링하였다). 시험 결과를 도 2 내지 4에 나타내었다.

<112> 도 2에 도시된 바와 같이, 건조 공기 분위기하에 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하여 얻은 결과는 고체의 중량이 20.75% 손실되었고, 이는 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 8H_2O$ 에서 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ 로 변환되었음을 나타낸다. 이 조성은 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 불활성 분위기하에 안정하였으나, 그의 조성은 24 토르의 수증기압(약 0.1% 상대습도)에서 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 3.1H_2O$ 로 변화하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 산은 또한 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 안정하였으며, 이 온도에서 훨씬 적은 물을 흡착하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 120 내지 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 및 24 토르의 수증기압에서, 고체산의 조성은 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 4H_2O$ 이었다. 이 고체 조성은 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 습윤 공기하에 10 시간동안 가열하였을 때 어떠한 중량 손실도 나타내지 않았다.

<113> 요약하여 나타내면, 시험 조건하에서 조성의 중량 손실은 실질적으로 없었으며, 따라서 이는 산의 이례적인 수분 보유 능력을 의미한다. 추가로, 시험동안 산 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 는 가수분해 또는 분해 현상을 나타내지 않았다.

<114> **실시예 8**

<115> 고온에서 수소에 대한 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 의 안정성 측정

<116> 산 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ 및 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ (n은 100 미만)와 탄소상 5% Pt(약 5/1 몰비)의 혼합물을 50 psig($25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서)의 100% H_2 및 225 psig의 수증기압에서 14 일간 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 산 용액의 ^{19}F 및 ^{11}B NMR에 따르면, 플루오로보레이트 음이온은 안정하였다. 요약하면, $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 와 같은 산은 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 수소에 안정한 것으로 나타났다. $CsHSO_4$ 에 기초한 고체산 양성자 전도체는 미국 특허 제6,468,684호에 기술된 바와 같이, 이 온도에서 수소 분위기하에 분해된다.

<117> **실시예 9**

<118> 수증 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 의 전도성 측정

<119> 본 실시예는 250 토르를 초과한 수증기압하에 20 내지 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 액체 양성자 전도체로서의 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 의 전

도성을 보여준다. 가열 튜브를 통해 물 저장고에 연결된 유리셀에 산을 도입하였다. 시스템을 진공하에 놓고 물 저장고 온도를 바꿔 시스템내 수증기압을 변화시켰다(진공 게이지로도 또한 측정). 산은 20 내지 200 °C의 온도 및 250 토르보다 높은 수증기압에서 액체(n은 8)이었다. Radiometer™ CDM210 전도계 및 이극(two-pole) CDC741T 전도셀을 이용하여 액체산의 전도도를 측정하였다. KCl 용액을 사용하여 전도셀을 보정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<120> 200 토르 수증기압에서 액체 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 조성의 전도도

온도(°C)	상대습도(%)	전도도(mS/cm)
120	14	355
152	5	307
163	4	283

<121> 표 1의 결과로부터 조성은 전도도의 감소가 거의 없이 낮은 습도에서 물을 보유함을 알 수 있다. 이 시험은 전기화학 장치, 예를 들어 연료전지에서 전극간의 양성자 이동과 관련이 있다. 적어도 최소 100-150 mS/cm인 베이스가 요망되며, 이들 조성은 상기 전도도 수준을 현저히 초과한다.

<122> 산 $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 는 겨우 250 토르의 수증기압하에 200 °C 까지 액상을 유지하기에 충분한 물을 보유한다. 이러한 성질은 145 °C 보다 높은 온도 및 600 토르의 수증기압에서 고형화되는 유사한 클로로보레이트산 $H_2B_{12}Cl_{12} \cdot nH_2O$ 의 거동과 현저히 상이한 것이다. 산, $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ 는 또한 낮은 습도 수준(200 토르의 수증기압)에서 $H_2B_{12}Cl_{12} \cdot nH_2O$ 의 전도도(600 토르 수증기압에서 239 mS/cm) 보다 더 높은 전도도(350 mS/cm)를 나타낸다.

실시예 10

<124> 플루오로보레이트산과 무수 인산의 혼합물

<125> 본 실시예의 목적은 플루오로보레이트산과 무수 인산의 혼합물이 불활성 분위기하에서 조차 높은 양성자 전도도를 가지는 용융물을 형성하는 것을 예시하는데 있다. 고체 혼합물 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}/2H_3PO_4$ (약 67 중량%의 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$), $(H_3O)_2B_{12}F_{12}/4H_3PO_4$ (약 50 중량%의 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$) 및 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}/12H_3PO_4$ (약 25 중량%의 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$)을 불활성 분위기하에서 제조하였다. 혼합물을 불활성 분위기하에 60 내지 140 °C의 온도에서 가열하였는데, 이들은 모두 100 °C 보다 높은 온도에서 맑은 용액을 형성하였다. 1:2 혼합물 용융물은 약 100 °C에서 결정화하였다. 불활성 분위기하에 혼합물(용융물)의 전도도를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

<126> 불활성 분위기하에 100 °C에서 인산/플루오로보레이트산 혼합물의 전도도

조성(몰비)	전도도(mS/cm)
1 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ / 12 H_3PO_4	190
1 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ / 4 H_3PO_4	96
1 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 6H_2O$ / 4 H_3PO_4	179

<127> 혼합물(용융물)의 전도도는 소량의 물을 첨가함으로써 현저히 증가한다.

실시예 11

<129> 인산/플루오로보레이트산 혼합물의 고열 안정성

<130> 본 실시예의 목적은 인산/플루오로보레이트산 혼합물(용융물)의 열 안정성을 입증하는데 있다. $(H_3O)_2B_{12}F_{12}/2H_3PO_4$ (약 67 중량%의 $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$)의 혼합물을 200 °C에서 20 시간동안 불활성 분위기하에 가열하였

다. 겨우 0.2% 미만의 중량만이 손실된 것으로 나타났으며, 산 용액의¹⁹F NMR에 따르면 음이온은 안정하였다.

<131> **실시예 12**

<132> 인산과 플루오로보레이트산 혼합물 수용액의 산소 환원 키네틱

<133> 본 실시예의 목적은 플루오로보레이트산 수용액, 및 인산과 플루오로보레이트산 혼합물의 수용액에 대한 산소 환원 키네틱을 측정하는데 있다.

<134> 산 수용액의 선형 스위프 볼타모그램을 1400 rpm에서 CH Instruments Electrochemical Workstation potentiostat를 갖는 BAS 회전 디스크 전극 장치에 기록하였다. 전위를 변경시키기 전에 산 용액을 1 atm의 순수한 O₂로 적어도 15 분간 포화시키고, 측정동안 O₂ 퍼징은 지속적으로 행하였다. 선형 스위프 데이터를 모으기 전에 다수의 순환 전압전류 스캔을 1.0 내지 -0.2 V로 또한 증가하여 시스템내 미량의 전기-활성 불순물을 제거 하였다. 작업 전극은 Pt 회전 디스크 전극이었고, 이는 각각의 새로운 산 용액을 측정하기 전에 폴리싱되고 증류수로 세척후 건조된다. 기준은 Ag/AgCl 전극이며, Pt 와이어 카운터 전극이 사용되었다.

<135> 도 5의 그래프는 수화된 플루오로도데카보레이트산, 및 그와 인산의 혼합물이 순수한(neat) 인산 수용액보다 산소 환원 키네틱이 뛰어난 사실을 나타내고 있다. 본 발명의 양성자 전도성 전해질은 또한 동일한 전위에서 높은 전류를 제공한다. 산소 환원시에 음 전위로 점점 더 이동하는 것으로 강력한 음이온-흡착이 있음을 보여준다. 이러한 초과전위는 전극에서 반응물 흡착을 방해하고 보다 두꺼운 흡착층 계면을 통해 전자를 이동시키는데 더 먼 거리가 요구되는 것과 관련이 있다.

<136> 비교적 묽은 H₂B₁₂F₁₂ 및 H₃PO₄ 수용액의 선형 스위프 볼타메트리 스캔은 H₃PO₄ 에 비하여 전자의 O₂ 환원 전위에 +0.1V 이동이 있음을 나타내며, 이는 B₁₂F₁₂²⁻음이온이 비교적 묽은 용액에서조차 인산보다 백금 촉매상에 덜 흡착됨을 암시한다. 이러한 효과는 60% H₃PO_{4(aq)} 및 60% H₂SO_{4(aq)} 모두에 대한 O₂ 환원 개시가 1:1(중량%) H₂B₁₂F₁₂ 및 H₃PO₄ 혼합물의 60% 수용액에서보다 거의 0.2V 낮은, 보다 진한 용액에서 훨씬 크다. 한계전류는 1:1(중량%) H₂B₁₂F₁₂ 및 H₃PO₄ 혼합물의 60% 수용액이 60% H₃PO_{4(aq)}의 한계전류에 비해 동일 전위에서 거의 세배 높았으며, 이는 플루오로보레이트산을 함유하는 용액에서 산소 용해도가 더 크다는 사실을 보여준다.

<137> 요약하면, 플루오로보레이트산 양성자 전도체 용액은 순수한 인산 용액보다 백금 촉매상에서 산소 환원 키네틱이 더 뛰어나다. 이러한 키네틱은 고 전력 밀도의 전기화학 장치, 예를 들어 연료전지를 제공한다. 또한, 생성된 혼합물은 양성자 전도성 전해질로 사용되는 경우 순수한 인산보다 백금 전극상에 훨씬 덜 흡착하는 것으로 나타난다.

<138> **실시예 13**

<139> 플루오로보레이트산으로부터 양성자 전도성 고체막의 제조

<140> 본 실시예의 목적은 양성자 전도성 전해질로서 플루오로보레이트산으로부터 양성자 전도성 고체막을 제조하는 방법을 예시하는데 있다.

<141> 유리섬유 페이퍼 디스크(두께 약 125 μm, 직경 약 10 mm, 5.5 mg)를 30% (H₃O)₂B₁₂F₁₂ 용액에 15 분간 침지시켰다. 디스크를 오븐에 넣어 120 °C에서 2 시간동안 건조시켜 두께가 550 μm이고 중량이 49 mg인 막(고체 산 약 90 중량%)을 수득하였다. 유리섬유 디스크를 약 10% (H₃O)₂B₁₂F₁₂ 용액에 침지시킨 후, 디스크를 120 °C에서 2 시간동안 건조시켜 두께가 225 μm이고 중량이 18 mg인 막을 수득하였다. 전도도를 측정하기 위하여, 120 °C에서 2 시간동안 건조시킨 막을 두개의 금 디스크 사이에서 압축시키고, 교류 전압(진폭 10 mV)을 0.1 Hz 내지 0.1 MHz의 주파수 범위로 막에 인가한 후, 복소 임피던스(complex impedance)를 측정하였고, 결과를 도 6에 기록하였다. 임피던스 분광학을 [X. Qian; N. Gu; Z. Cheng; X. Yang; E. Wang; S. Dong. *J. Solid State Electrochemistry*, 2001, 6, p. 8-15]에 따라 측정하였다.

<142> 고 주파수 영역에서 실측에 대해 임피던스 데이터를 외삽하여 막 저항을 구하였다. 550 μm 막의 저항은 27 °C에서 30000 Ω(전도도는 약 1.2 μS/cm)이나, 182 °C에서의 저항은 10³배 낮은 23 Ω(전도도는 약 1.6 mS/cm)이었다.

<143> **실시예 14**

- <144> 본 실시예는 불소화 *closo*-헤테로보레이트산으로부터 양성자 전도성 고체막을 제조하는 방법을 예시한다. 화합물 Cs(CB₁₁F₁₁H)(0.3 g)과 [N(C₄H₅)₄][CB₁₁F₁₁H] (0.5 g)의 혼합물을 메탄올과 아세트니트릴의 1:1 혼합물(30 ml)에 용해시켰다. 배합 혼합물을 Amberlyst-15 양이온 교환 수지로 충전된 칼럼을 통해 용출시키고, 산성 형태의 액체 분획을 모았다. 증류수 10 ml를 칼럼 분획에 가하고, 용출물로부터 용매를 진공하에 제거하였다. 나머지 산을 물 5.0 ml에 용해시켰다. 유리섬유 페이퍼 디스크(두께 약 125 μm, 직경 약 20 mm 및 중량 약 20 mg)를 불소화 *closo*-헤테로보레이트산 용액에 침지시켰다. 120 °C에서 2 시간동안 건조시킨 후, 약 50 중량%의 산 및 약 50 중량%의 유리섬유를 함유하는 고체 디스크를 수득하였다. 유리섬유 페이퍼 디스크를 더 진한 산 용액에 침지시키고, 120 °C에서 2 시간동안 건조시켜 약 90 중량%의 산을 함유하는 고체 디스크를 수득하였다.
- <145> 불소화 헤테로보레이트산 HCB₁₁F₁₁H · nH₂O를 함유하는 유리섬유 디스크를 두개의 15 × 0.5 mm 스테인레스강 디스크 사이에서 살짝 압축하고, 120 °C에서 24 시간동안 건조시켰다. 불소화 헤테로보레이트산을 함유하는 고체막의 두께는 0.37 mm 이었다. 막 어셈블리를 버튼 셀에 실링하였다. 셀을 다양한 온도로 가열하고, 임피던스 분광학 방법으로 막 저항을 측정하였다. 복소 임피던스 데이터를 고 주파수 영역에서 실축에 대해 외삽하고, 결과를 도 7 및 8에 나타내었다. 약 50/50 중량%의 유리섬유 및 불소화 *closo*-헤테로보레이트산으로 구성된 막의 전도도는 22 °C에서 0.5 μS/cm, 100 °C에서 0.02 mS/cm, 112 °C에서 0.04 mS/cm 및 140 °C에서 0.1 mS/cm 이었다. 약 10/90 중량%의 유리섬유 및 불소화 *closo*-헤테로보레이트산으로 구성된 막의 전도도는 실온에서 거의 동일하였으나, 승온시에 훨씬 높았다: 22 °C에서 0.7 μS/cm, 120 °C에서 0.47 mS/cm 및 145 °C에서 3.5 mS/cm.
- <146> 본 실시예는 연료전지를 포함한 전기화학 장치에 양성자 전도성 전해질로서 HaMbQ · nH₂O 다면체 플루오로보레이트 및 플루오로헤테로보레이트 조성을 사용하는 경우 얻을 수 있는 이점에 대해 예시한다. 본 발명의 양성자 전도성 막의 일부 구체에는 비교적 낮은 휘발성 및 낮은 점도를 가지는 액체이며; 다른 구체에는 낮은 휘발성 및 높은 점도를 가지는 고체이며, 고체는 필요에 따라. 전기화학 장치의 캐소드와 애노드 사이의 분리체로 작용할 수 있다. 일부 구체에는 임의 온도, 예를 들어 0 내지 250 °C, 80 내지 250 °C, 120 내지 220 °C 또는 150 내지 200 °C에서 수산화성을 가지며, 애노드에 빈번히 사용되는 백금 촉매가 CO 독에 덜 민감한 150 내지 250 °C를 포함한 임의 온도에서 전기화학 장치가 작동하도록 할 수 있다. 본 발명의 대부분의 양성자 전도성 전해질은 작동 온도에서 내산화성(O₂에 의한) 및 내환원성(H₂에 의한)을 제공하고/하거나; 일부 전기화학 장치에서는 백금 애노드에 대한 미약한 흡착으로 고 전류밀도를 얻는 것을 가능하게 한다. 본 발명의 양성자 전도성 전해질의 다른 추가의 구체예들은 전형적으로 고 전류밀도를 제공하는 우수한 산소 용체이다.
- <147> 본 발명이 특정 구체예를 참조로 하여 설명되었으나, 이를 제한적인 의미로 해석하여서는 안된다. 당업자들은 본 발명을 벗어나지 않는 범위내에서 기술된 구체예가 변경될 수 있음을 이해할 것이다. 이러한 등가적인 변경은 본 발명의 범위내에 포함된다. 본원에 인용된 임의의 모든 참조문헌, 특허 및 특허출원은 이들 또는 유사 표현이 개별적으로 인용되었든 그렇지 않았든 간에 그의 전체 내용이 본원에 참고로 포함된다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 칼럼 (i), 칼럼 (ii) 및 칼럼 (iii)에 각각 본 발명의 전기화학 장치/양성자 전도성 매질에 유용한 불소화 *closo*-보레이트 구조, *closo*-암모니오보레이트 구조 및 *closo*-모노카보레이트 구조의 화학 구조를 나타낸다. 도식된 불소 원자(F)는 하이드라이드, 다른 할로젠, 하이드록실, 알콕시 그룹 및 본원에 예시된 다른 그룹을 포함하는 다른 그룹 (Z)에 의해 치환될 수 있다.
- <2> 도 2는 건조 및 흡윤 기류하에 220 °C에서 H₂B₁₂F₁₂ · nH₂O 의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸다.
- <3> 도 3은 건조 및 흡윤 기류하에 200 °C에서 H₂B₁₂F₁₂ · nH₂O 의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸다.
- <4> 도 4는 건조 및 흡윤 기류하에 250 °C에서 H₂B₁₂F₁₂ · nH₂O 의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸다.
- <5> 도 5는 하기 수성산 a) 내지 e)의 1400 RPM에서의 회전 디스크 전극(RDE) 선형 스위프 볼타모그램(linear sweep voltammogram)을 나타낸다: a) H₂B₁₂F₁₂의 18 중량% (0.5M) 용액; b) H₃PO₄의 5 중량% (0.5M) 용액; c) H₃PO₄와 H₂B₁₂F₁₂의 1/1(중량비) 혼합물의 60 중량% 용액; d) H₂SO₄의 60 중량% 용액; 및 e) H₃PO₄의 60 중량% 용액.
- <6> 도 6은 182 °C에서 전기화학 장치내 유리섬유/플루오로보레이트산 양성자 전도성 막의 임피던스 플롯

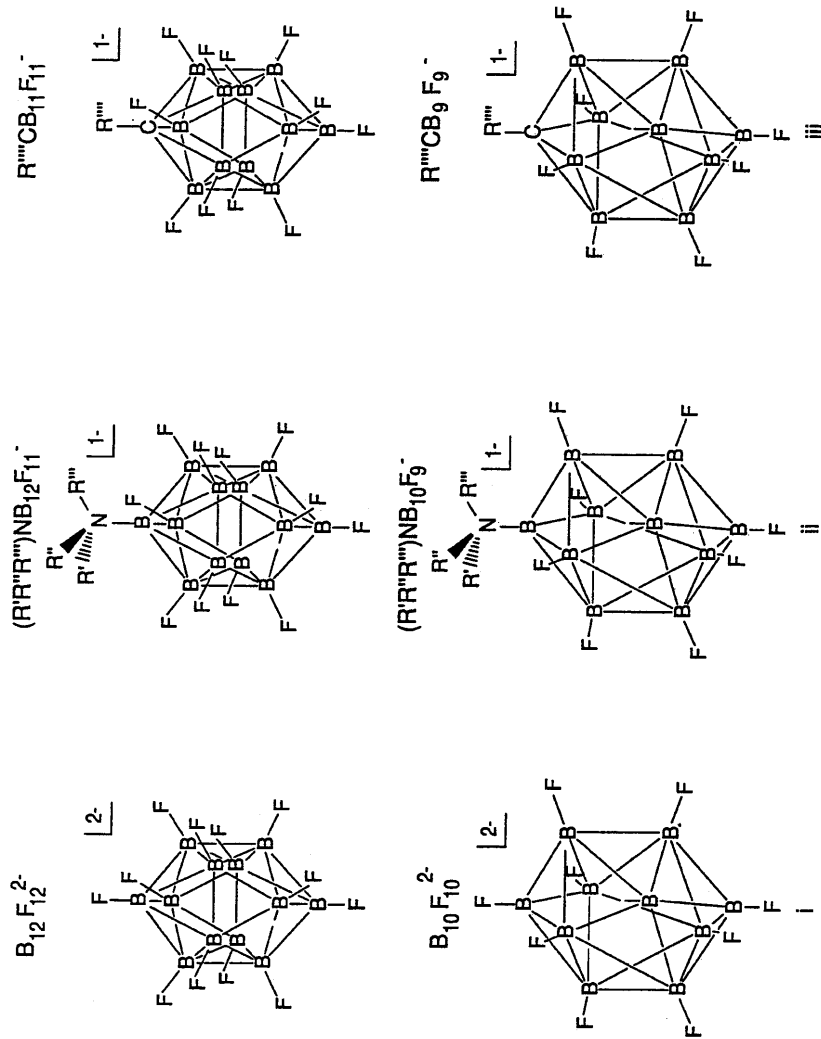
(impedance plot)이다.

<7> 도 7은 약 50 중량% 유리섬유 및 약 50 중량% 불소화 헥테로보레이트산($\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)으로 구성된 양성자 전도성 막을 구비한 전기화학 장치의 임피던스 플롯이다.

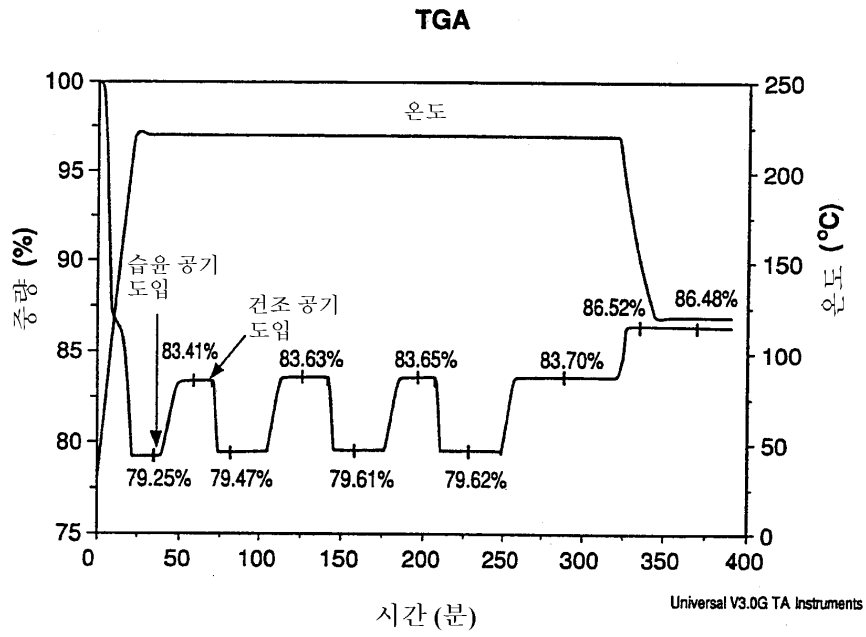
<8> 도 8은 약 10 중량% 유리섬유 및 약 90 중량% 불소화 헥테로보레이트산($\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)으로 구성된 양성자 전도성 막을 구비한 전기화학 장치의 임피던스 플롯이다.

도면

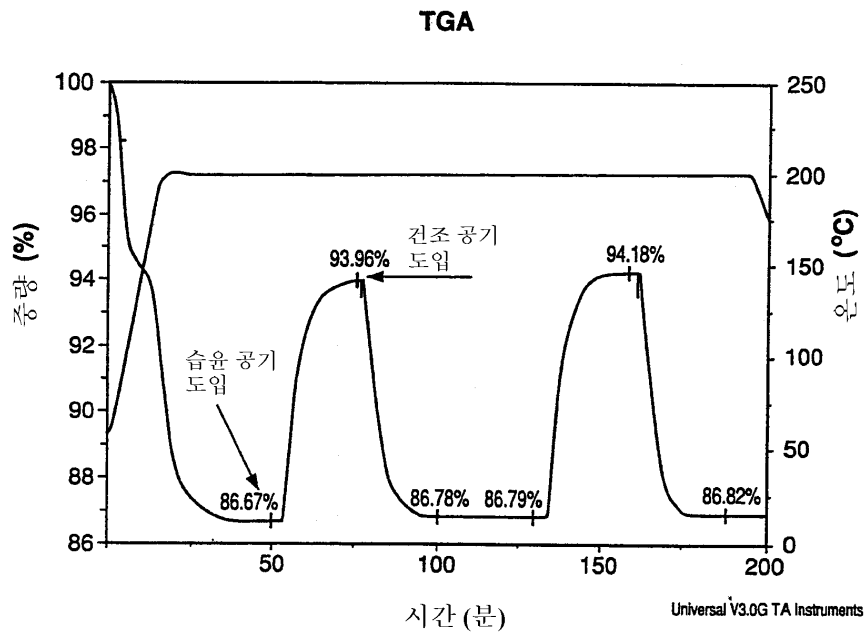
도면1



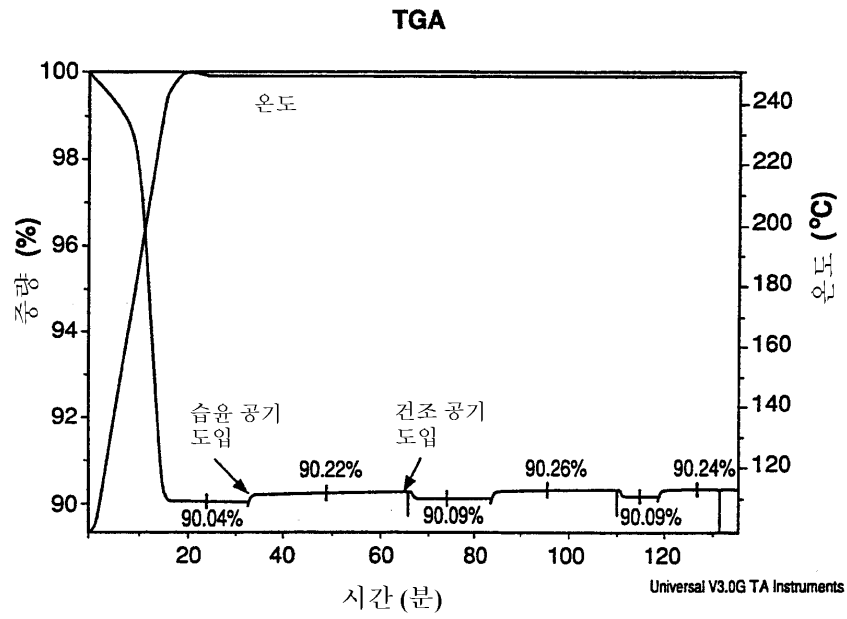
도면2



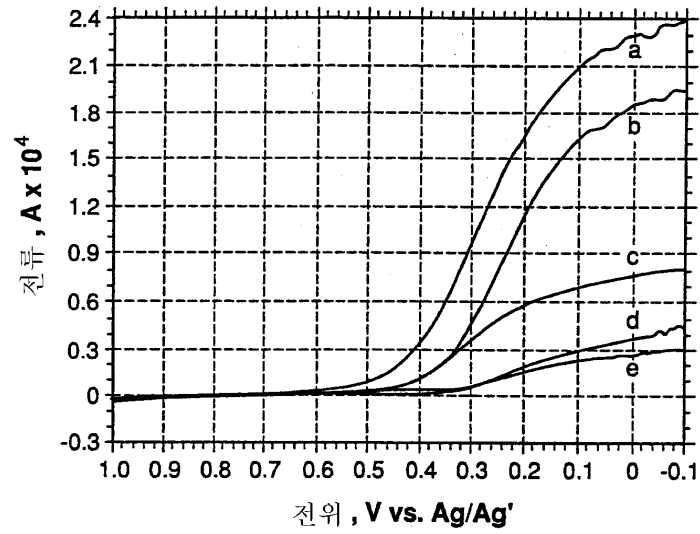
도면3



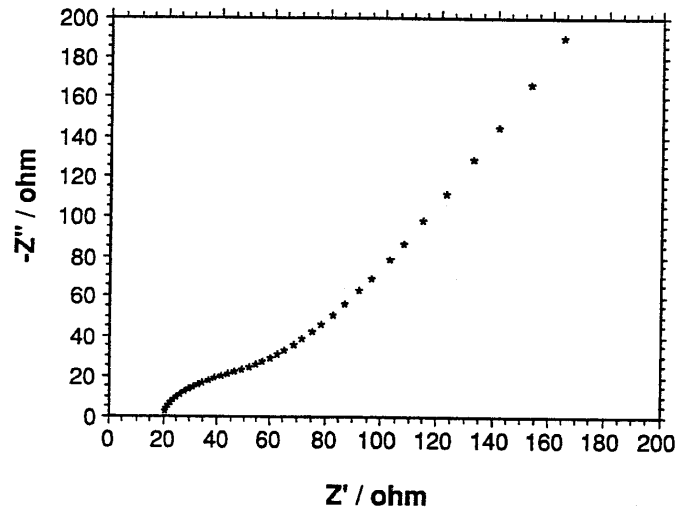
도면4



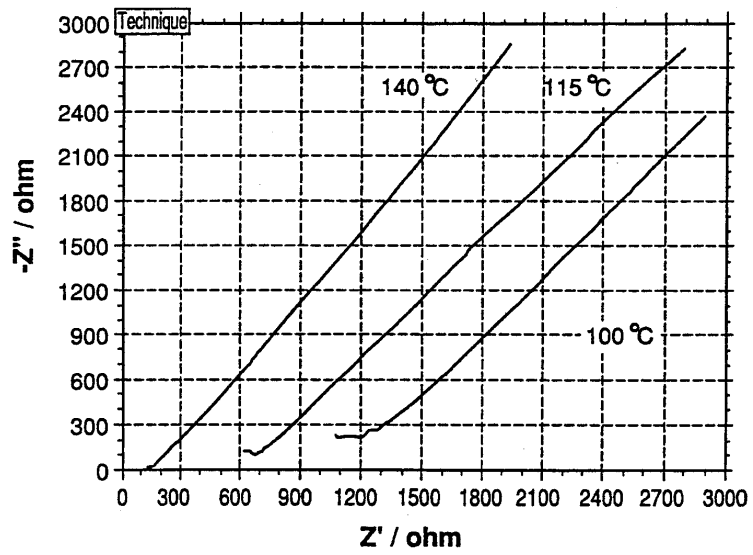
도면5



도면6



도면7



도면8

