(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월16일
(11) 등록번호 10-1042474
(24) 등록일자 2011년06월10일

(51) Int. Cl.
C08F 8/22 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7017804
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월21일
심사청구일자 2008년07월21일
(85) 번역문제출일자 2008년07월21일
(65) 공개번호 10-2008-0078733
(43) 공개일자 2008년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/049018
(87) 국제공개번호 WO 2008/054420
국제공개일자 2008년05월08일
(30) 우선권주장
60/753,036 2005년12월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP01243601 A1
US5919583 A
US4743658 A
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
로엘로프스, 마크, 게리트
미국 19707 델라웨어주 호케신 헴로크 드라이브 514
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

심사관 : 원용준

(54) 무기 충전제를 함유하는 화학적으로 안정화된 이오노머

(57) 요 약

본 발명에 따라서 화학적으로 안정화되고 무기 충전제를 함유한 이오노머 중합체가 제조되며 상기 이오노머 중합체는 감소된 열화 현상을 나타낸다. 본 발명의 이오노머는 멤브레인 및 전기화학 전지에 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

무기 충전제가 혼입된 화학적으로 안정화된 플루오르화 이오노머를 포함하며, 상기 무기 충전제가 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 인산염 또는 이들의 혼합물이고, 상기 이오노머가 탄소 원자 1,000,000개당 200개 미만의 불안정한 기들을 함유할 때까지 이오노머를 플루오르화제로 처리함으로써 플루오르화시키고, 상기 플루오르화 이오노머는 총 할로겐 및 수소 원자 수의 90% 이상이 플루오르화된 탄소 골격 및 일반식 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_c-(CFR'_f)_bSO_3M$으로 표시되는 측쇄를 포함하며, 상기 식 중, R_f와 R'_f는 F, Cl 또는 탄소 원자 수가 1 내지 10개인 퍼플루오르화 알킬기로부터 독립적으로 선택되고, a는 0 내지 2이고, b는 0 내지 1이고, c는 0 내지 6이며, M은 수소 원자 또는 하나 이상의 1가 양이온인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 이오노머가 탄소 원자 1,000,000개당 70개 미만의 불안정한 기들을 함유하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 무기 충전제가 혼입 후의 이오노머의 총 중량을 기준으로 하여 1 중량% 내지 40 중량%로 존재하는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 무기 충전제가 혼입 후의 이오노머의 총 중량을 기준으로 하여 3 중량% 내지 20 중량%로 존재하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 금속 인산염 중의 금속이 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄, 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 무기 충전제가 지르코늄 포스페이트인 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항의 조성물을 포함하는 멤브레인.

청구항 9

상호연결된 소공을 갖는 다공성 지지체, 화학적으로 안정화된 플루오르화 이오노머, 및 무기 충전제를 포함하고, 여기서

상기 무기 충전제가 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 인산염 또는 이들의 혼합물이며;

상기 이오노머가 탄소 원자 1,000,000개당 200개 미만의 불안정한 기들을 함유할 때까지 상기 이오노머를 플루오르화제로 처리함으로써 이오노머가 화학적으로 안정화된 것이고;

상기 무기 충전제가 상기 이오노머 전체에 걸쳐서 분포되고, 상기 이오노머와 무기 충전제가 상기 다공성 지지체의 소공 전체에 걸쳐서 분포되는 것인 멤브레인.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 다공성 지지체가 발포된 형태 또는 소섬유 형태의 미소다공성 PTFE인 멤브레인.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 이오노머 및 무기 충전제가 다공성 지지체의 소공을 채우고 있는 멤브레인.

청구항 12

제 1 항의 조성물을 포함하는 전기화학 전지용 전극.

청구항 13

제 1 항의 이오노머를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 14

제 8 항의 멤브레인을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 15

제 9 항의 멤브레인을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 연료 전지인 전기화학 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학 전지 및 연료 전지에 유용한 이오노머 중합체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 인정된 계약 번호 제 DE-FC04-02AL67606호에 따라 정부 지원하에 이루어진 것이다. 미국 정부는 본 발명에 있어서 특정 권한을 갖는다.

배 경 기 술

[0003] 전기화학 전지는 일반적으로 전해질에 의해 분리된 애노드(anode) 전극과 캐소드(cathode) 전극을 포함하며, 양성자 교환 멤브레인(proton exchange membrane, 이하 PEM이라 함)이 전해질로서 사용된다. 금속 촉매와 전해질 혼합물이 애노드와 캐소드 전극을 형성하는데 일반적으로 사용된다. 전기화학 전지의 잘 알려진 용도중 하나는 연료 전지(연료와 산화제를 전기 에너지로 전환하는 전지)용 스택(stack)에 있어서의 용도이다. 이와 같은 전지에서, 반응물 또는 환원 유체, 예컨대 수소가 애노드에 공급되고, 산소 또는 공기와 같은 산화제가 캐소드에 공급된다. 수소는 애노드의 표면에서 전기화학적으로 반응하여 수소 이온과 전자를 생성한다. 이 전자들은 외부 부하 회로로 전달된 다음에 캐소드로 복귀되는 한편, 수소 이온은 전해질을 통해 캐소드로 이동하여 캐소드에서 산화제 및 전자와 반응하여 물을 생성하고 열 에너지를 방출한다. 각각의 연료 전지는 다음과 같은 층상으로 배열된 다수의 기능성 부품들로 이루어진다: 전도판/기체 확산 배킹(backing)/애노드 전극/멤브레인/캐소드 전극/기체 확산 배킹/전도판. PEM 전지의 잘 알려진 또 다른 용도는 물을 가수분해하여 캐소드에서 수소를 형성하고 애노드에서 산소를 형성하는데 사용하는 것이다.

[0004] 양성자 교환 멤브레인의 장기 안정성은 연료 전지와 같은 몇가지 산업상의 용도에 있어서 매우 중요하다. 예를 들면, 고정 상태의 연료 전지 용도에서 수명의 목표치는 가사 시간 40,000 시간이다. 당분야에 널리 사용되고 있는 통상의 멤브레인들은 플루오로중합체의 분해에 수반하는 플루오라이드 이온의 방출과 멤브레인의 박막화를 통해 경시적으로 열화됨으로써, 멤브레인의 수명과 성능이 저하될 것이다. 특정한 이론을 고수하려는 의도는 아니지만, 이와 같은 열화 현상은 멤브레인의 플루오로중합체와 연료 전지 구동시에 발생되는 과산화수소(H_2O_2)의 분해로부터 유래하는 라디칼과의 반응에 의한 결과로 생각된다.

[0005] 따라서, 멤브레인과 과산화수소 라디칼과의 상호작용에 기인한 양성자 교환멤브레인의 열화를 감소시키거나 예방함으로써, 양성자 교환 멤브레인의 성능의 수준을 지속시키는 동시에 보다 긴 시간동안 안정하고 사용가능한 상태를 유지시킴으로써, 연료 전지 비용을 감소시킬 수 있는 방법을 개발할 필요가 있다.

[0006] 영국 특허 제 1,210,794호는 불안정한 말단기 및 기타 불안정한 기들을 플루오르 라디칼과 반응시켜서 보다 화학적으로 안정한 기를 형성함으로써 플루오로중합체의 안정성을 증가시킬 수 있다고 개시하고 있다.

[0007] 무기 충전제를 플루오로중합체내로 혼입시켜서 여러가지 특성들을 개선할 수 있음을 입증한 몇 가지 참고 자료가 있다(문헌 [Alberti et al., Solid State Ionics, 2001, 145:249-255]; 미국 특허 제 5,919,583호).

[0008] 기존의 처리 방법에 의해 달성하였던 것보다 높은 정도로 플루오로중합체 멤브레인의 안정성을 더욱 개선할 필요성이 여전히 존재하고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

[0009] **발명의 개요**

[0010] 본 발명은 화학적으로 안정화된 플루오르화 이오노머 및 이것의 멤브레인에 관한 것이며, 여기서 상기 이오노머는 그 내부에 혼입된 무기 충전제를 함유하고, 상기 이오노머는 탄소 원자 1,000,000개당 200개 미만의 불안정한 기들을 함유할 때까지 그것을 플루오르화제로 처리함으로써 플루오르화된 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상호연결된 소공들을 갖는 다공성 지지체, 화학적으로 안정화된 플루오르화 이오노머 및 무기 충전제를 포함하는 멤브레인에 관한 것이며, 여기서 상기 무기 충전제는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 인산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고; 상기 이오노머는 탄소 원자 1,000,000개당 200개 미만의 불안정한 기들을 함유할 때까지 상기 이오노머를 플루오르화제로 처리함으로써 화학적으로 안정화된 것이며; 상기 무기 충전제는 상기 이오노머 전체에 걸쳐 분포되고, 상기 이오노머와 무기 충전제는 상기 다공성 지지체의 소공 전체에 걸쳐서 분포된다.

[0012] 이외에도, 본 발명은 상기 이오노머 및 멤브레인을 포함하는 전극 및 전기화학 전지에 관한 것이다.

[0013] **상세한 설명**

[0014] 연료 전지는 수소 가스와 같은 연료 및 산화제의 화학 에너지를 전기 에너지로 전환하는 전기화학 장치이다. 일반적으로, 연료 전지는 전해질에 의해 분리된 애노드(음으로 하전된 전극) 및 캐소드(양으로 하전된 전극)를 포함하고, 이들은 멤브레인 전극 어셈블리(membrane electrode assembly)의 스택 또는 조립체로서 형성된다. 연료 전지는 일반적으로 촉매 코팅된 멤브레인(catalyst coated membrane, CCM)과 기체 확산 배킹(gas diffusion backing, GDB)를 포함하여 통합되지 않은 멤브레인 전극 어셈블리(MEA)를 형성한다. 상기 촉매 코팅된 멤브레인은 이온 교환 중합체 멤브레인 및 전극촉매 코팅 조성물로부터 형성된 촉매 층들 또는 전극들을 포함한다.

[0015] 본 발명의 이오노머 조성물로부터 제조된 멤브레인들은 양성자 교환 멤브레인(proton exchange membrane, PEM으로도 알려져 있음)을 이용하는 연료 전지와 함께 사용될 수 있다. 그 예로서는, 수소 연료 전지, 개질된 수소 연료 전지, 직접 메탄올 연료 전지 또는 기타 유기/공기 연료 전지(예: 에탄올, 프로판올, 디메틸에테르 또는 디에틸 에테르, 포름산, 아세트산과 같은 카르복실산 시스템 등을 이용하는 연료 전지)를 들 수 있다.

[0016] 본 발명은 이오노머, 및 화학적으로 안정화된 플루오르화 이오노머를 포함하는 증가된 안정성을 나타내는 상기 이오노머의 멤브레인에 관한 것이며, 본 발명의 멤브레인은 그 내부에 분산된 무기 충전제를 함유한다. 화학적 안정화와 무기 충전제의 존재가 조합되어 멤브레인의 열화를 감소시키는 상승 작용을 제공한다.

[0017] 이오노머

[0018] 당분야에 잘 알려진 바와 같이, 본 명세서에서 용어 "이오노머"는 하나 이상의 이온성 기를 갖는 측쇄(pendant) 기를 함유하는 중합체 물질을 언급하고자 사용한 것이다. 이오노머는 일반적으로 양성자를 전달할 수 있는 양이온 교환 기를 갖는다. 상기 양이온 교환기는 설폰산, 포스폰산, 메타이드(methide), 설폰이미드(예: $-SO_2N(H)SO_2R$, 식 중, R은 임의로 치환된 히드로카르빌 기임) 및 설폰아미드기, 및 이들의 염으로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있는 산이다. 일반적으로, 상기 이오노머는 설폰산 기를 갖는다. 양이온 교환기가 도입된 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 알파, 베타, 베타-트리플루오로스티렌 등의 이오노머 유도체를 비롯한 여러가지 알려진 이오노머들을 사용할 수 있다. 적합한 알파, 베타, 베타-트리플루오로스티렌 중합체가 미국 특허 제 5,422,411호에 개시되어 있다.

[0019] "플루오르화 이오노머"는 총 할로겐 및 수소 원자 수의 30% 이상이 플루오르 원자인 이오노머를 의미한다. 단량체 형태이든 중합체 형태이든, 플루오르화 이오노머의 전구체는 일반적으로 설포닐 플루오라이드 말단기를 포

함하며, 이 말단기는 당분야에 잘 알려진 방법에 의해서 알칼리 조건하에 가수분해할 때 설포네이트 염으로 전환되고 산 교환되어 설폰산으로 전환된다. 다른 예로서, 설포닐 플루오라이드 말단기를 설폰이미드와 같은 다른 양이온 교환기로 전환시킬 수 있다.

[0020] 그밖의 당분야에 알려진 적절한 플루오르화 이오노머 멤브레인이 국제 특허 공개 WO 0024709호 및 미국 특허 제 6,025,092호에 개시되어 있다.

[0021] 한 실시양태에서, 상기 플루오르화 이오노머는 고도로 플루오르화된 중합체이다. "고도로 플루오르화된"이란 용어는 총 할로겐 및 수소 원자 수의 90% 이상이 플루오르 원자임을 뜻한다. 다른 실시양태에서, 상기 중합체는 퍼플루오르화되고, 이는 골격상의 총 할로겐 및 수소 원자수의 100%가 플루오르 원자임을 의미한다.

[0022] 다른 실시양태에서, 상기 고도로 플루오르화된 이오노머는 퍼플루오르화된 에테르 측쇄를 함유하고, 상기 측쇄는 펜던트(pendant) 설폰산 또는 설폰이미드기를 함유한다. 이러한 이오노머에 대한 적당한 전구체의 예들은 제 1 플루오르화 비닐 단량체 및 설포닐 플루오라이드기를 갖는 제 2 플루오르화 비닐 단량체의 공중합체를 사용한다. 사용할 수 있는 제 1 단량체의 예로서는, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 사용할 수 있는 제 2 단량체의 예로서는 설포닐 플루오라이드 기를 갖는 여러가지 플루오르화 비닐 에테르를 들 수 있다. 보편적인 상업 용도로 사용되는 이러한 유형의 잘 알려진 플루오르화 이오노머는 델라웨어, 윌밍턴 소재의 E. I. 듀퐁 드 네무아즈 앤드 컴패니(E. I. DuPont de Nemours and Company)에서 시판하는 나피온(Nafion®) 퍼플루오로이오노머이다. 나피온의 한 가지 유형은, 미국 특허 제 3,282,875호에 개시된 바와 같이 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐설포닐 플루오라이드)를 공중합시킴으로써 제조된다. 기타 플루오르화 이오노머는 미국 특허 제 4,358,545호 및 제 4,940,525호에 개시된 바와 같은 TFE와 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐 설포닐 플루오라이드)의 공중합체, 및 미국 특허 출원 제 2004/0121210호에 개시된 바와 같은 TFE와 $CF_2=CFO(CF_2)_4SO_2F$의 공중합체이다. 이러한 공중합체들은 모두 가수분해에 의해서, 일반적으로는 미국 특허 제 3,282,875호에 개시된 바와 같은 적절한 수성 염기에 노출시킴으로써 이오노머 형태로 전환될 수 있다.

[0023] 사용하기에 적합한 설폰이미드 기를 갖는 플루오르화 이오노머가 문헌 [B. H. Thomas, et al., Journal of Fluorine Chemistry (2004), 125(8), 1231-1240] 및 미국 특허 제 5,463,005호에 개시되어 있다.

[0024] 또 다른 실시양태로는, 고도로 플루오르화된 탄소 골격 및 일반식 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_c-(CFR'_f)_bSO_3M$으로 표시되는 전구체 측쇄를 갖는 고도로 플루오르화된 중합체이며, 상기 식 중, R_f와 R'_f는 F, Cl 또는 탄소 원자 수가 1 내지 10개인 퍼플루오르화 알킬기로부터 독립적으로 선택되고, a는 0 내지 2이며, b는 0 내지 1이고, c는 0 내지 6이며, M은 수소 원자 또는 하나 이상의 1가 양이온이다. 또한, 상기 중합체는 퍼플루오로카본 골격을 포함할 수 있고, 상기 측쇄는 일반식 $-OCF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$로 표시된다. 이러한 유형의 중합체가 미국 특허 제 3,282,875호에 개시되어 있다.

[0025] 이오노머의 당량(equivalent weight, EW)은 특정 용도에 따라 요구되는 대로 달라질 수 있다. 본 발명에 있어서, 당량은 1 당량의 NaOH를 중화시키는데 필요한 설폰산 형태의 중합체의 중량으로서 정의된다. 상기 중합체가 퍼플루오로카본 골격을 포함하고 측쇄가 설폰산의 염인 경우에, 당량은 일반적으로 500-1500, 더욱 일반적으로는 800-1200이다. 미국 특허 제 4,358,545호 및 제 4,940,525호에 개시된 중합체의 당량은 일반적으로 다소 낮으며, 예를 들면 600-1300이다.

[0026] 화학적 안정화

[0027] "화학적으로 안정화된"이란 용어는 중합체가 적은 수의 불안정한 기들, 일반적으로는 중합체내의 탄소 원자 10^6개당 약 200개 미만, 더욱 일반적으로는 70개 미만의 불안정한 기들을 함유하도록 화학적으로 처리된 중합체를 의미한다. 화학적으로 안정화된 플루오르화 중합체가 본 명세서에 참고 인용한 영국 특허 제1,210,794호 및 미국 특허 제 5,000,875호에 개시되어 있다. "화학적 안정화"는 중합체를 전술한 바와 같이 처리함을 의미한다.

[0028] 일반적으로, 화학적 처리는 플루오르화제와 접촉시키는 것으로 이루어진다. 플루오르 라디칼은 중합체 주쇄의 불안정한 기들과 반응하여 불안정한 기들을 보다 안정한 형태로 전환시킨다. 일반적으로, 불안정한 기들은 중합체 연쇄의 말단에 위치한다. 그러나, 상기 반응은 말단기에 제한되지 않는데, 그 이유는 중합체가 중합체 연쇄내에 또는 중합체 연쇄상의 측쇄에 불안정한 기들(예를 들면 불포화 기)을 함유할 수 있으며, 이 경우에는 플

루오르 라디칼이 이러한 불안정한 기들을 포화시키거나 전환시키도록 반응하기 때문이다. 상기 방법에 의해 안정화될 수 있는 불안정한 기들로서는, $-CF_2CH_2OH$, $-CF_2H$, $-CONH_2$, 산 할라이드, 예컨대 -COF, $-CO_2H$로서 존재하거나 이의 염 또는 에스테르 형태로 존재하는 카르복실레이트, 미국 특허 제 3,085,083호에 개시된 바와 같은 비닐 말단기 또는 보다 안정한 형태로 전환될 수 있는 기타 불안정한 기들을 들 수 있다. 이러한 불안정한 기들은, 존재하는 불안정한 기들의 수가 너무 작아서 검출할 수 없을 정도로 중합체의 분자량이 크지 않을 경우에는, 중합체의 적외선 스펙트럼에서 검출할 수 있다. 중합체의 분자량이 너무 높을 경우, 불안정한 기들의 존재는 적외선 분석을 적용할 수 있는 저분자량의 플루오로카본 중합체내의 불안정한 기들의 형성을 유도하는 화학적 유추법에 의해서 추측된다. 적외선으로 검출가능한 불안정한 기들의 전환은 원래 존재하던 특정한 불안정한 기들로부터 형성되는 흡수 강도의 감소 또는 소멸(반응의 완결도에 따라 좌우됨)에 의해서 확인된다.

[0029] 소량의 불안정한 기들을 함유하는, 즉, 화학적으로 안정화된 이오노머 및 멤브레인은 일반적으로 LC(low carboxyl, 저 카르복실)로서 언급된다. 고 카르복실(HC)는 전술한 바와 같이 화학적으로 안정화되지 않은 멤브레인을 가리킨다. 이러한 용어들의 사용은 불안정한 기를 카르복실에만 한정하는 것은 아니다.

[0030] 상기 불안정한 기들은 중합체내의 대다수의 기들보다 열 분해 속도가 더 빠르거나, 산화성 또는 자유 라디칼 공격하에서 화학적 분해로부터 보다 빠른 속도로 열화된다. 화학적 안정성을 평가하는 한 가지 전형적인 방법은 중합체를 과산화수소와 철 함유 촉매로 이루어진 펜톤(Fenton) 시약에 노출시키는 것이다.

[0031] 불안정한 기들과 플루오르 라디칼과의 반응에 의해서 생성된 안정한 기들은 포화 플루오로카본 기, 특히 $-CF_3$ 또는 $-CF_2CF_3$로 생각되는 화학적으로 안정한, 즉, 비반응성인 기들이다. 이러한 안정화의 증거는 상기 방법에 의해 처리한 후에, 플루오로카본 중합체의 적외선 스펙트럼에 $-CF_3$ 및 $-CF_2CF_3$ 기와는 구별되는 흡수 피이크(새로운 말단기에 상응하는 피이크)가 존재하지 않는다는 것이다. 플루오르 라디칼과의 반응에 의해서 생성된 말단기에 의해 제공되는 화학적 안정성의 또 다른 증거는, 안정화된 중합체에서 펜톤 시약에 의한 화학적 분해에 대한 내성이 증가된다는 것이다.

[0032] 플루오르 라디칼의 공급원은 사용된 조건, 주로 가열 조건하에 플루오르 라디칼을 생성하는 임의의 화합물일 수 있다. 이와 같은 화합물들이 당분야에 잘 알려져 있으며, 그 예로는 플루오르, CoF_3, AgF_2, UF_6, OF_2, N_2F_2, CF_3OF 및 할로겐간 플루오라이드, 예컨대 IF_5 및 ClF_3를 들 수 있다.

[0033] 불안정한 기들의 수를 감소시키기 위한 플루오르화 절차가 본 명세서에 참고 인용한 영국 특허 제 1,210,794호 및 미국 특허 제 4,743,658호에 개시되어 있다. 불안정한 기들의 수를 측정하기 위한 테스트가 미국 특허 제 4,743,658호에 개시되어 있다.

[0034] 상기 플루오르화 반응은 다양한 플루오르 라디칼 발생 화합물을 사용해서 수행할 수 있지만, 일반적으로는 상기 중합체를 플루오르 기체와 접촉시킨다. 플루오르와의 반응은 고도의 발열 반응이기 때문에, 플루오르를 질소와 같은 비활성 기체로 희석하는 것이 바람직하다. 반응 조건은 상호 관련이 있다. 어느 한 조건도 임계적인 것은 없지만, 조건들간의 관계가 중요하다. 고온을 사용할 경우에는 더 짧은 반응 시간을 사용할 수 있으며, 그 반대 경우도 마찬가지이다. 유사하게, 고압을 사용할 경우에는 반응 온도와 시간을 줄일 수 있다. 이러한 사실을 고려하면, 플루오르/비활성 기체 혼합물 중의 플루오르 농도는 약 1 내지 약 100 부피%일 수 있지만, 일반적으로는 약 10 내지 약 25 부피%인데, 순수한 플루오르를 사용하여 작업하는 것이 더욱 위험하기 때문이다. 온도는 약 150℃ 내지 약 250℃이거나, 약 200℃ 내지 약 250℃일 수 있고, 플루오르화 반응 시간은 약 4 시간 내지 약 16 시간, 또는 약 8 시간 내지 약 12 시간일 수 있다. 중합체를 교반하여 계속해서 새로운 표면을 노출시킬 수 있다. 플루오르화 반응중에 기체 압력은 절대 압력 약 1 기압 내지 약 10 기압 범위일 수 있지만, 대기압도 사용할 수 있다. 반응기를 대기압하에 사용할 경우, 플루오르/비활성 기체 혼합물을 연속적으로 반응기에 통과시키는 것이 편리하다.

[0035] 플루오르화 단계에 사용되는 플루오르 농도와 반응 시간의 조합을 표현하는 또 다른 수단은 중합체 1 파운드당 첨가되는 플루오르의 양을 정의하는 것이다. 사용가능한 값의 범위는 중합체 1 킬로그램당 플루오르 약 1.8 내지 약 5.1 그램이며, 바람직한 범위는 약 2.4 내지 약 3.3 g/kg이다. 이러한 바람직한 값에는 반응 개시점에서 반응기를 0.1 기압에서 1 기압으로 상승시키기 위한 플루오르의 양이 포함된다.

[0036] 플루오르화 처리되는 중합체는 적당히 높은 표면적/부피 비율을 갖는 임의의 형태, 예컨대 분말, 플레이크, 펠릿, 입방체, 섬유, 비이드 또는 박막일 수 있다. 편의상, 입자 크기 또는 횡단면적은 5 ㎜를 넘지 않아야 한다.

[0037] 중합체를 소정의 시간동안 플루오르화 반응에 노출시킨 후에, 중합체를 비활성 기체, 즉, 공중합체에 대해 비활성인 질소와 같은 기체 흐름으로, 추출가능한 플루오라이드 농도가 3 중량 ppm 이하가 될 때까지 처리한다. 일반적으로, 이러한 살포(sparging) 단계에서, 비활성 살포 기체를 첨가하기 전에 반응 용기를 0.1 기압으로 배기시킨다. 살포 단계를 완료하는데 소요되는 최소 시간은 유출하는 살포 기체를 전분/요오다이드 용액과 접촉, 대개는 버블링시키거나 상기 기체를 전분/요오다이드 페이퍼에 통과시킴으로써 정의된다. 표시기에 발색이 없다는 것은 퍼지에 플루오르가 없다는 것을 시사한다. 일반적으로, 1-4시간의 살포 기간이 적합하다.

[0038] 플루오르화 및 살포 조건은, 처리후에 중합체가 후술하는 바와 같은 적외선 말단기 분석법에 의해 측정하였을 때 중합체 연쇄에 탄소 원자 10^6개당 200개 미만의 불안정한 말단기들을 함유할 수 있을 정도의 조건이다. 더욱 일반적으로, 중합체는 탄소 원자 10^6개당 70개 미만의 불안정한 말단기들을 함유할 것이다.

[0039] 무기 충전제

[0040] 여러가지 무기 충전제를 이오노머에 분산시킬 수 있다. 일반적으로, 무기 충전제는 금속 염 또는 복합체, 또는 이들의 혼합물이다. "금속"이라는 용어는 전이 금속, 희토류 금속 및 메탈로이드, 예컨대 As, Sb, Se, Te 및 Si를 의미한다. "염 또는 복합체"라는 용어는 1종 이상의 금속이 양이온 형태로 존재하는 화합물을 의미한다. 염의 예로서는 1종 이상의 알루미네이트, 안티모네이트, 아르세네이트, 벤조에이트, 보레이트, 브로메이트, 브로마이드, 카보네이트, 카르복실레이트, 클로레이트, 클로라이드, 크로메이트, 시아네이트, 디카르복실레이트, 할라이드, 폴리몰리브데이트, 폴리텅스테이트, 하이드로겐 포스페이트, 히드록사이드, 요오데이트, 요오다이드, 몰리브데이트, 나이트레이트, 나이트라이트, 옥살레이트, 옥사이드, 포스페이트, 폴리포스페이트, 피로포스페이트, 실리케이트, 실란, 설페이트, 설파이드, 설파이트, 티오시아네이트, 티오설페이트, 텅스테이트 및 바나데이트를 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 또한, 무기 충전제는 무기 입자상의 코팅일 수 있으며, 그 예로서는 금속 산화물, 인산염 또는 수산화물 및 이들의 수화물, 예컨대 제올라이트로서 통상 알려져 있는 금속 산화물 수화물 부류를 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 한 실시양태에서, 금속은 전이 금속이고, 상기 염은 산화물, 수산화물 또는 인산염, 및 이들의 수화물 및 혼합물이다. 다른 실시양태에서, 상기 금속은 Zr, Hf 또는 Ti이다. 이온 전도성 무기 충전제의 예로서는 헤테로폴리산, 예컨대 포스포텅스텐산, 및 금속 하이드로겐 포스페이트, 예컨대 지르코늄 하이드로겐 포스페이트를 들 수 있다. 무기 충전제는 지르코늄 포스페이트, 예컨대 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Zr_3(PO_4)_4 \cdot nH_2O$ 또는 개질된 포스페이트, 예컨대 일반식 $Zr(O_3POH)_{2-x}(O_3P\text{-}Ar)_{x-1} \cdot nH_2O$(식 중, $0<n\leq 8$이고, $0<x\leq 2$이며, Ar은 $-C_6H_4SO_3H$와 같은 설폰화 아릴렌기임)로 표시되는 α-층상 또는 γ-층상 지르코늄 포스페이트 설포아릴렌포스포네이트일 수 있다. 이와 같은 개질된 인산염의 제조 방법이 국제 특허 공보 WO03/077340(A2)호에 개시되어 있다.

[0043] 무기 충전제는 일반적으로 시판되는 것이거나, 공지의 기법에 의해 합성할 수 있거나, 동일계상에서 제조할 수 있다. 무기 충전제의 용해도는 다양하다. 본 발명에 따라서 사용하기 위해서, 적당히 낮은 용해도를 갖는 무기 충전제를 선택하여 무기 충전제가 사용중에 성능을 저해할 정도의 속도로 중합체를 용출하지 않도록 목적하는 용도에 부합하도록 할 수 있다. 무기 충전제는 이오노머에 의해 제공되는 산성 환경에 대해, 그리고 이오노머의 용도에 필요한 온도에 대해 안정하도록 선택되어야 한다.

[0044] 전술한 바와 같은 이오노머에 사용되는 무기 충전제의 양은 혼입 후의 이오노머의 총 중량을 기준으로 하여, 약 1 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 20 중량% 범위일 수 있다.

[0045] 이오노머내로의 무기 충전제의 혼입

[0046] 무기 충전제를 함유하는 이오노머는 여러가지 기법에 의해서 제조될 수 있다. 통상의 기법을 사용해서 무기 충전제를 이오노머 또는 이오노머 전구체와 용융 혼합시킬 수 있다. 무기 충전제를 이온 형태의 이오노머 전구체 또는 이오노머를 함유하는 적당한 용매중의 용액/분산액과 혼합시킬 수 있다. 무기 충전제가 펠릿, 소섬유, 필름 또는 막과 같은 임의의 고체 형태로 존재할 경우, 적당한 용매중의 무기 충전제의 용액/분산액을 사용하여 무기 충전제를 이오노머내로 함침시킬 수도 있다.

[0047] 다른 예로서, 무기 충전제를 단량체를 함유하는 용매에 용해 또는 분산시킨 후에, 단량체를 중합하여 충전제가 분산된 이오노머를 제조할 수도 있다. 무기 충전제를 형성되는 중합체에 적절하게 혼입시키기 위해서, 무기 충전제는 용매에 적당히 가용성이거나 용매에 충분히 분산되어야 하며, 중합반응 또는 생성물에 악영향을 미치지

않도록 시약과 용매에 대해 충분히 비활성이어야 한다.

[0048] 무기 충전제를 적당한 용매중의 이오노머 전구체의 용액/분산액과, 또는 이온 형태의 이오노머와 혼합할 때, 형성되는 용액 또는 분산액을 사용하여 지지체에 코팅을 도포함으로써 멤브레인을 제조할 수도 있다. 상기 무기 충전제, 또는 이에 대한 전구체를 안정화된 이오노머 분산액에 혼입시키고 촉매와 혼합하여 안정화된 이오노머, 무기 충전제 및 촉매를 포함하는 전극을 제조할 수 있다. 열가소성 중합체 또는 열가소성 형태로 존재할 수 있는 중합체, 예를 들면 퍼플루오르화 설폰산 중합체의 설포닐 플루오라이드 형태를 무기 충전제와 용융 혼합시키고, 용융된 혼합물로부터 필름을 압출할 수 있다. 퍼플루오르화 설폰산 중합체의 경우, 필름을 이온 형태로 전환시키기 위한 가수분해를 전술한 바와 같이 수행할 수 있지만, 일부의 무기 충전제를 사용할 경우에는 가수분해 과정에서 재료가 제거되거나 화학적으로 변질되는 것을 방지하도록 주의가 필요할 수 있다.

[0049] 또한, 이오노머를 무기 충전제와 혼합하기 전 또는 후에 용매와 혼합할 수 있다. 여기서, 혼합은 용액 형태 또는 분산액 형태에서의 혼합을 의미한다.

[0050] 무기 충전제가 충분히 낮은 수용성을 갖는 경우에, 무기 충전제는 특히 이오노머가 멤브레인 형태로 또는 전극 내에 존재할 때 동일계상에서 이오노머에 침전되거나 형성될 수 있다. 이러한 방법은 필름 압출, 용액 필름 캐스팅에 의해 제조된 멤브레인의 경우에, 또는 다공성 지지체를 코팅함으로써 제조된 멤브레인의 경우에 사용될 수 있다. 전극의 경우에는, 촉매의 존재가 충전제를 도입하거나 전구체를 최종 무기 충전제로 전환시키는데 사용되는 후속 화학 처리에 추가의 제한 요건을 도입할 수 있다. 일반적으로, 통상 열가소성 형태, 즉, 설포닐 플루오라이드 형태의 필름으로 형성되는 퍼플루오르화 설폰산 중합체와 같은 중합체에 있어서는, 동일계상에서 침전시키기에 앞서 멤브레인을 그것의 이온 (설포네이트) 형태로 가수분해시키는데, 그 이유는 이온 형태가 물을 흡수하는 용량이 더 크기 때문이다. 연료 전지 용도에서, 멤브레인은 일반적으로 알칼리 금속 염 형태로부터 동일계상 침전에 사용될 수 있는 산(수소 이온) 형태로 전환될 것이다.

[0051] 동일계상 침전은 멤브레인을 이온 또는 무기 충전제를 형성하는 다른 반응물질들을 함유하는 1종 이상의 용액과 순차적으로 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 이러한 절차를 사용하면, 무기 충전제가 멤브레인의 중합체에 침전된다. 이러한 방법의 한 실시양태에서, 지르코늄 하이드로겐 포스페이트($Zr(HPO_4)_2$)는 멤브레인 용액을 투과하는데 충분한 시간과 온도 조건하에 퍼플루오르화 설폰산 중합체(바람직하게는 산 형태)의 멤브레인을 지르코늄 이온, 예컨대 1-5M 지르코닐 클로라이드를 함유하는 수용액에 침지시킴으로써 상기 막에 침전시킬 수 있다. 이어서, 멤브레인을 멤브레인 내부에 지르코늄 하이드로겐 포스페이트를 형성하는데 충분한 시간과 온도 조건하에 $(PO_4)_3^-$ 이온, 예를 들면 20 내지 90 중량%의 인산을 함유하는 수용액에 침지시킨다. 상기 방법을 수행하기 위해 필요한 특수 조건은 없으며 매회 침지 단계마다 실온에서 2-20 시간이면 적당하다. 멤브레인을 지르코늄 용액에 침지시킨 후에 물로 헹구어서 멤브레인 표면상에 충전제가 침전되는 것을 방지할 수 있다. TiO_2도 동일계상 침전에 의해서 멤브레인의 중합체 내에 혼입시킬 수 있다. 일반적으로는 산(수소 이온) 형태인 멤브레인을 출발 물질로 하여, 한 방법은 멤브레인을 화학식 $(RO)_4Ti$ (식 중, R은 탄소 원자 수가 1 내지 4개인 알킬기임)로 표시되는 1종 이상의 티타늄 알콕사이드의 알코올 용액에 침지시키는 단계를 포함한다. 상기 알콕시기는 직쇄 기, 예컨대 1급 알콕시기(예: 프로폭시), 또는 2급 알콕시기, 예컨대 이소프로폭시기이며, 한 분자당 4개의 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 티타늄 알콕사이드 용액중의 알코올 용매는 탄소 원자 수가 1 내지 4개인 지방족 알코올, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올이다. 상기 침지 단계는 멤브레인을 팽윤 및 팽창시키는데 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 지속된다. 상기 온도는 약 1 내지 약 30분과 같은 충분한 시간 동안 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위일 수 있다. 약 10분 동안 약 75℃의 온도가 효과적인 것으로 밝혀졌다. 침지시킨 후에, 멤브레인의 표면을 세정하여 표면의 티타늄 알콕사이드를 세척 제거할 수 있다. 침지 단계의 티타늄 알콕사이드 용액을 제조하는데 사용된 것과 같은 알코올을 헹굼 단계에서도 사용할 수 있다. 상기 방법의 다음 단계는 멤브레인내의 티타늄 알콕사이드를 물로 가수분해하는 것이다. 이와 같이 멤브레인내의 동일계상에서 티타늄 알콕사이드를 가수분해하는 단계는 용이하게 수행된다. 가수분해의 용이성 때문에 특수한 조건이 전혀 필요하지 않다. 실온에서 10분의 접촉 시간이 적당한 것으로 밝혀졌다.

[0052] 이오노머 및 이것의 멤브레인, 및 이를 포함하는 전극 어셈블리와 연료 전지의 한 형태에서, 이오노머 및 멤브레인 용적내의 중합체에는 금속 촉매가 거의 존재하지 않는다. 백금, 금, 팔라듐 등과 같은 금속 촉매를, 수소-산소 연료 전지에 사용할 때 멤브레인의 내부 가습을 위해서, SiO_2 및 TiO_2와 같은 금속 산화물과 함께 공지의 멤브레인내로 혼입시키고 있다. 후술하는 바와 같이, 금속 촉매는 일반적으로 멤브레인 및 멤브레인 표면상에 전극이 형성된 전극 어셈블리에 존재한다. 전극 촉매가 거의 없는 중합체의 용적은 멤브레인 내부의 중합체에

금속 촉매가 거의 없다는 것을 의미한다. 그러나, 이러한 용어는 멤브레인 표면에 또는 표면상에 존재하는 촉매까지도 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0053] 본 발명의 이오노머를 후술하는 바와 같은 전기화학 전지의 전극 촉매용 중합체 결합제로서 사용할 경우에, 무기 충전제를 다양한 방법들중 한 가지에 의해서 이오노머내로 혼입시킬 수 있다. 한 방법은 충전제를 멤브레인에 직접 도포되어 MEA의 촉매 코팅 멤브레인을 형성하거나 차후에 멤브레인에 도포되는 "전사층(decal)"을 형성하는데 사용될 수 있는 전극 잉크 제제내로 혼입시키는 것이다. 적당한 무기 충전제를 MEA의 결합제 중합체내로 혼입시키기 위한 전형적인 방법은 동일계상 침전법에 의한 것이다. 전술한 바와 같이 이오노머내로 충전제를 혼입시키는데 사용된 것과 동일한 처리 단계들을 사용하여, 무기 충전제를 MEA의 전극의 결합제 중합체에, 또한 동시에 멤브레인의 중합체에 혼입시킬 수 있다. 유사하게, 동일계상 침전 방법을 사용하여 전극 "전사층"의 결합제 중합체에 무기 충전제를 혼입시킬 수 있다. 무기 충전제를 전극 층에 혼입시키는데 사용된 방법과 무관하게, 전극층의 다공도가 소정의 수준으로 유지될 수 있도록 충전제의 하중량과 분포를 조정하는데 주의를 기울여야 한다.

[0054] 멤브레인

[0055] 통상의 방법을 사용하여 본 발명의 이오노머를 멤브레인으로 제조할 수 있다.

[0056] 고도로 플루오르화된 중합체 골격과 설포네이트 이온 교환기를 갖는 이오노머를 사용해서 멤브레인을 제조함에 있어서, 멤브레인은 일반적으로 설포닐 플루오라이드 형태의 이오노머로부터 제조되는데, 그 이유는 상기 형태일 때 멤브레인이 열가소성이 있고 열가소성 중합체로부터 필름을 제조하기 위한 통상의 기법들을 사용할 수 있기 때문이다. 다른 예로서, 상기 이오노머는 $-SO_3X$(식 중, X는 4급 아민기임)로 표시되는 것과 같은 또 다른 열가소성 형태일 수 있다. 필요에 따라 특정 중합체에 대한 적당한 용매를 사용하는 용액 필름 캐스팅 기법을 사용할 수도 있다.

[0057] 설포닐 플루오라이드 형태의 이오노머 필름을 당분야에 공지된 가수분해 방법에 의해서 설포네이트 형태(이온 형태로도 언급함)로 전환시킬 수 있다. 예를 들면, 멤브레인을 약 16 시간 동안 약 90℃의 온도에서 25 중량%의 NaOH에 침지시킨 후에 필름을 탈이온 처리된 90℃의 물을 사용해서 1회 세정 단계당 약 30 내지 60분의 시간하에 2회 세정함으로써 가수분해하여, 상기 멤브레인을 나트륨 설포네이트 형태로 전환시킬 수 있다. 또 다른 사용가능한 방법에서는, 50-100℃의 온도에서 5분 이상의 접촉 시간으로 6-20%의 알칼리 금속 수산화물 및 5-40%의 극성 유기 용매, 예컨대 디메틸 설폭사이드의 수용액을 사용한 후에 10분 동안 세정한다. 가수분해 이후에, 필요에 따라 멤브레인을 소정의 양이온을 함유하는 1% 염 용액을 함유하는 처리조에서 접촉시킴으로써 또 다른 이온 형태로 전환시키거나, 산과 접촉시킨 후에 세정함으로써 산 형태로 전환시킬 수 있다. 연료 전지 용도에서, 상기 멤브레인은 대개 설폰산 형태이다.

[0058] 다른 예로서, 상기 가수분해 및/또는 산성화 단계는 멤브레인을 제조하기 전에 이오노머상에서 수행할 수도 있다.

[0059] 필요에 따라서, 멤브레인은 상이한 이온 교환 용량을 갖는 2종의 고도로 플루오르화된 중합체와 같은 2종의 중합체의 적층체일 수 있다. 이와 같은 필름은 2개의 멤브레인을 적층시키거나, 2개의 중합체 층을 갖는 필름을 공압출함으로써 제조될 수 있다. 다른 예로서, 적층체 성분 중 하나 또는 둘다를 용액 또는 분산액으로부터 캐스팅할 수 있다. 멤브레인이 적층체인 경우에, 추가의 이온 교환 중합체내의 단량체 단위의 화학적 종류는 제1 이오노머의 유사한 단량체 단위들의 종류와 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0060] 멤브레인의 두께는 특정한 전기화학 전지 용도에 요구되는 바에 따라서 달라질 수 있다. 일반적으로, 멤브레인의 두께는 약 350 ㎛ 미만, 더욱 일반적으로는 약 25㎛ 내지 약 175 ㎛ 범위이다.

[0061] 멤브레인은 기계적 특성을 개선할 목적으로, 비용을 줄이기 위해, 및/또는 다른 이유로 임의로 다공성 지지체를 포함할 수 있다. 멤브레인의 다공성 지지체는 다양한 성분들로부터 제조될 수 있으며, 그 예로는 탄화수소, 예를 들면 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 퍼할로겐화 중합체, 예를 들면 폴리클로로트리플루오로에틸렌도 사용할 수 있다.

[0062] 열분해 및 화학적 분해에 대한 내성을 갖도록, 상기 지지체는 고도로 플루오르화된 중합체로 제조하는 것이 바람직하고, 퍼플루오르화 중합체로 제조하는 것이 가장 바람직하다. 예를 들면, 다공성 지지체용 중합체는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 테트라플루오로에틸렌과 $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$ (n= 1 내지 5) 또는 ($CF_2=CFO-$

$(CF_2C(CF_3)FO)_mC_nF_{2n+1}$ (m= 0 내지 15, n= 1 내지 15)와의 공중합체로 된 미소다공성 필름일 수 있다. 상기 다공성 지지체는 발포된 형태 또는 소섬유 형태로 존재할 수 있다.

[0063] 미소다공성 PTFE 필름 및 시트가 지지체 층으로 사용하는데 적합한 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 3,664,915호는 공극률이 40% 이상인 일축 연신된 필름을 개시하고 있다. 미국 특허 제 3,953,566호, 3,962,153호 및 4,187,390호는 공극률이 70% 이상인 다공성 PTFE 필름을 개시하고 있다.

[0064] 다른 예로서, 다공성 지지체는 평직, 바구니직, 얽음직(leno weave) 등과 같은 다양한 직조법을 사용해서 직조한 전술한 바와 같은 중합체들의 섬유로부터 제조된 직물일 수 있다.

[0065] 코팅이 외면에 존재할 뿐만 아니라 지지체의 내부 소공을 통해서도 분포하도록 지지체상에 이오노머를 코팅함으로써, 다공성 지지체를 사용하여 필름을 제조할 수 있다. 이와 같은 코팅 단계는, 다공성 지지체 용액을, 함침 조건하에 지지체의 중합체에 유해한 영향을 미치지 않고 지지체상에 이오노머의 얇고 균일한 코팅을 형성할 수 있는 용매를 사용하여 설포닐 플루오라이드 형태의 이오노머로 함침시킴으로써 수행할 수 있다. 상기 이오노머는 이온 형태의 이오노머의 용액 또는 분산액으로부터 다공성 지지체에 코팅할 수 있다. 다른 방법으로, 또는 함침 방법에 추가하여, 이오노머의 박막을 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 적층시킬 수 있다. 다공성 지지체의 함침을 통해서 제조한 필름의 경우에, 박막을 적층하는 것이 필름에 거대 소공들이 남아 있을 경우에 발생할 수 있는 멤브레인을 통한 체적 유동을 방지하는데 유리하다.

[0066] 멤브레인 및 전극 어셈블리와 전기화학 전지

[0067] 전술한 바와 같은 이오노머를 함유하는 멤브레인은 다양한 형태의 전기화학 전지에 사용될 수 있다. 적절한 한 가지 실시양태는 연료 전지이다. 연료 전지는 당분야에 잘 알려져 있으며, 적당한 실시양태의 일례는 다음과 같다. 이오노머 중합체 전해질 멤브레인을 사용하여, 그 멤브레인을 촉매, 예를 들면 탄소 입자상에 지지되거나 지지되지 않은 백금, 나피온과 같은 결합제 및 기체 확산 배킹을 포함하는 촉매층과 결합시킴으로써 멤브레인 전극 어셈블리를 형성한다. 상기 이오노머 중합체 전해질 멤브레인과 촉매층은 촉매 코팅 멤브레인(CCM)을 형성한다. 상기 기체 확산 배킹은 탄소지를 포함할 수 있으며, 이것은 플루오로중합체로 처리되고/되거나 탄소 입자와 중합체 결합제를 포함하는 기체 확산층으로 코팅되어 멤브레인 전극 어셈블리(MEA)를 형성할 수 있다. 연료 전지는 액상 또는 기체상 알코올(예: 메탄올 및 에탄올), 또는 에테르(예: 디에틸 에테르) 등과 같은 연료에 대한 연료 주입구, 애노드 배출구, 캐소드 기체 주입구, 캐소드 기체 배출구, 결합대(도시 생략)에 의해 함께 고정된 알루미늄 말단 블록, 밀폐용 가스킷, 전기 절연 층, 및 기체 분포용 유동 영역을 갖는 흑연 집전체 블록, 및 금 도금된 전류 집전체를 더 구비한다.

[0068] 이러한 연료 전지는 액체상 또는 기체상으로 존재하고 알코올 또는 에테르를 포함할 수 있는 연료원을 사용할 수 있다. 일반적으로, 메탄올/물 용액을 애노드 구역으로 공급하고, 공기 또는 산소를 캐소드 구역으로 공급한다. 이오노머 중합체 전해질 멤브레인은 양성자 교환을 위한 전해질로서 작용하며, 애노드 구역과 캐소드 구역을 분리시킨다. 다공성 애노드 집전체 및 다공성 캐소드 집전체를 제공하여 전지로부터 전류를 전도시킨다. 캐소드로서 작용하는 촉매층은 멤브레인의 캐소드 대향 표면과 캐소드 집전체 사이에서 이들과 접촉한다. 애노드로서 작용하는 촉매층은 멤브레인의 애노드 대향 표면과 애노드 집전체 사이에서 이들과 접촉한다. 상기 캐소드 집전체는 양극 단자에 접속되고 애노드 집전체는 음극 단자에 접속된다.

[0069] 상기 촉매층들은 공지의 전기 전도성, 촉매활성 입자들 또는 재료들로부터 제조될 수 있으며, 당분야에 잘 알려진 방법에 의해서 제조될 수 있다. 상기 촉매층은 촉매 입자들에 대한 결합제로서 작용하는 중합체의 필름으로서 형성될 수 있다. 상기 중합체 결합제는 소수성 중합체, 친수성 중합체 또는 이와 같은 중합체들의 혼합물일 수 있다. 상기 결합제 중합체는 일반적으로 이오노머이며, 멤브레인에 사용된 것과 동일한 이오노머일 수 있다.

[0070] 예를 들면, 퍼플루오르화 설폰산 중합체 멤브레인과 백금 촉매를 사용한 촉매층에 있어서, 결합제 중합체도 퍼플루오르화 설폰산 중합체일 수 있고, 상기 촉매는 탄소 입자상에 지지된 백금 촉매일 수 있다. 촉매층에 있어서, 상기 입자들은 일반적으로 중합체내에 균일하게 분산되어, 바람직하게는 높은 부피 밀도하에, 촉매의 균일하고 제어된 깊이가 유지되도록 한다. 입자들은 인접한 입자들과 접촉하여 촉매층을 통해 저항이 낮은 전도성 경로를 형성하는 것이 일반적이다. 촉매 입자들의 결합성은 전자 전도를 위한 경로를 제공하며, 결합제 이오노머에 의해 형성된 네트워크는 양성자 전도를 위한 경로를 제공한다.

[0071] 본 발명의 이오노머는 전극촉매에 사용하기 위한 중합체 결합제로서도 적합하다.

[0072] 멤브레인상에 형성된 촉매층들은 전지에서 소모되거나 생성되는 기체/액체에 대해 용이한 투과성을 갖도록 다공성으로 만들어질 수 있다. 이러한 경우에, 평균 소공 직경은 약 0.01 내지 약 50 ㎛인 것이 바람직하고, 약 0.1 내지 약 30 ㎛인 것이 가장 바람직하다. 다공성은 일반적으로 약 10 내지 99% 범위, 바람직하게는 약 10 내지 약 60% 범위이다.

[0073] 촉매층들은 "잉크", 즉, 멤브레인에 코팅을 도포하는데 사용되는 중합체 결합제와 촉매 입자들의 용액을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 결합제 중합체는 이오노머(양성자) 형태로, 또는 설포닐 플루오라이드(전구체) 형태로 존재할 수 있다. 결합제가 전술한 바와 같은 이오노머를 포함할 경우에, 무기 충전제 또는 이의 전구체를 잉크 제제에 도입시킬 수 있다. 결합제 중합체가 양성자 형태로 존재할 경우에, 바람직한 용매는 물과 알코올의 혼합물이다. 결합제 중합체가 전구체 형태로 존재할 경우에, 바람직한 용매는 퍼플루오르화 용매(예: 3M에서 제조하는 FC-40)이다.

[0074] 잉크의 점도(결합제가 양성자 형태로 존재할 경우)는 인쇄 단계 이전에 1 내지 102 포이즈 범위, 특히 약 102 포이즈로 조절된다. 점도는 다음과 같은 방법에 의해서 조절될 수 있다:

[0075] (i) 입자 크기 선별;

[0076] (ii) 촉매활성 입자와 결합제의 조성;

[0077] (iii) 함수율(존재할 경우)의 조정; 또는

[0078] (iv) 바람직하게는, 점도 조절제, 예를 들면 카르복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스 및 셀룰로오스와 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 나트륨 폴리아크릴레이트 및 폴리메틸 비닐 에테르를 혼입시키는 방법.

[0079] 잉크로 코팅하고자 하는 멤브레인의 면적은 멤브레인의 전체 면적 또는 멤브레인 표면의 선택된 일부분만일 수 있다. 촉매 잉크는 나이프 또는 블레이드로 잉크를 전착시키는 방법, 브러쉬, 주입, 계량 바아, 분무법 등을 비롯한 임의의 적당한 기법에 의해서 멤브레인의 표면상에 부착시킬 수 있다. 촉매층은 전사층의 전사, 스크린 인쇄, 패드 인쇄에 의해서 도포되거나, 또는 플렉소그래피 인쇄판과 같은 인쇄판으로부터 도포될 수 있다.

[0080] 필요에 따라서, 코팅은 반복 도포에 의해서 소정의 두께까지 형성한다. 멤브레인상의 촉매의 바람직한 하중량을 미리 정할 수 있으며, 정해진 양의 촉매 물질을 과량의 촉매가 도포되는 일이 없도록 멤브레인의 표면상에 부착시킬 수 있다. 촉매 입자들은 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 20 mg/cm^2의 범위로 멤브레인의 표면상에 부착시키는 것이 바람직하다.

[0081] 일반적으로, 스크린 인쇄 방법을 사용하여 멤브레인에 촉매층을 도포하며, 여기서 스크린은 메쉬 크기가 약 10 내지 약 2400이고, 더욱 일반적으로는 메쉬 크기가 약 50 내지 약 1000이며, 두께는 약 1 내지 약 500 마이크로미터 범위이다. 스크린의 메쉬 및 두께, 잉크의 점도를 선택하여 전극 두께를 약 1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터, 더욱 구체적으로는 약 5 마이크로미터 내지 약 15 마이크로미터 범위로 할 수 있다. 스크린 인쇄 방법을 필요에 따라 반복하여 소정의 두께로 도포할 수 있다. 2회 내지 4회, 일반적으로는 3회 반복하는 것이 최적의 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 매회 잉크를 도포한 후에, 전극층을 약 50℃ 내지 약 140℃, 바람직하게는 약 75℃의 온도로 가온함으로써 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 스크린 마스크를 사용하여 이온 교환 멤브레인의 표면상에 소정의 크기와 형상을 갖는 전극층을 형성할 수 있다. 전극층의 형상은 전극의 형상에 부합하는 인쇄 패턴인 것이 바람직하다. 스크린과 스크린 마스크에 사용된 물질은 충분한 강도를 갖는 임의의 재료일 수 있으며, 예를 들면 스크린의 경우에는 스테인레스 스틸, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 나일론을, 그리고 스크린 마스크의 경우에는 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0082] 촉매 코팅을 형성한 후에, 전극층과 양이온 교환 멤브레인이 강하게 결합된 구조물을 얻을 수 있도록 잉크를 멤브레인의 표면상에 고착시키는 것이 바람직하다. 상기 잉크는 압력, 열, 접착제, 결합제, 용매, 정전기력 등 중 어느 하나 또는 이들의 조합된 방법에 의해서 멤브레인의 표면상에 고착시킬 수 있다. 일반적으로, 잉크는 압력 또는 열을 사용하거나 압력과 열을 조합하여 멤브레인의 표면상에 고착시킨다. 전극층은 약 100℃ 내지 약 300℃, 가장 일반적으로는 약 150℃ 내지약 280℃에서 약 510 내지 약 51,000 KPa(약 5 내지 약 500 ATM), 가장 일반적으로는 약 1,015 내지 약 10,500 kPa(약 10 내지 약 100 ATM)의 압력하에 멤브레인의 표면상에 압착시키는 것이 바람직하다.

[0083] 촉매층을 멤브레인상에 직접 부착시키는 다른 방법은 소위 "전사" 방법이다. 이 방법에서는, 촉매 잉크를 기재상에 코팅, 페인팅, 분무 또는 스크린 인쇄하고 용매를 제거한다. 이어서, 형성된 "전사층"을 기재로부터 멤브

레인 표면으로 전사시키고 일반적으로는 열과 압력을 가하여 결합시킨다.

[0084] 잉크내의 결합제 중합체가 전구체(설포닐 플루오라이드) 형태로 존재할 경우에는, 촉매 코팅을 직접 코팅 또는 전사층 전사 방법에 의해서 멤브레인에 고정시킨 후에, 화학적으로 처리하여 (가수분해 및 산 교환), 결합제를 양성자 (또는 산) 형태로 전환시킨다.

[0085] MEA를 제조하는 다른 방법은 GDB상에 촉매를 포함하는 기체 확산 전극(GDE)을 제조하는 단계로 시작해서, 이어서 GDE를 멤브레인과 접촉시키거나, GDE의 표면상에서 멤브레인을 제조한다. GDE는 일반적으로 탄소포 또는 탄소지 GDB를 소수성 PTFE로 코팅한 후에 멤브레인의 활성 표면상에 카본 블랙과 PTFE의 미소다공성 층을 형성시킴으로써 제조된다. 이어서, 촉매 입자들, 대개는 탄소상의 Pt가 이오노머의 분산액에 현탁된 잉크를 제조하고, 상기 촉매 잉크를 상기 미소다공성 층의 표면상에 코팅한다. 상기 미소다공성 층은, GDB의 거대 소공을 충전하는 역할도 하는 전기전도성 및 기체 투과성 층을 제공하며, 활성 촉매층이 부착되는 보다 편평한 표면을 제공하여, 다량의 촉매 입자들을 멤브레인과 우수한 이온 접촉 관계로 존재하도록 유지시킨다. GDE의 제조 방법은 미국 특허 제 6,017,650호에 개시되어 있다. 촉매를 도입하는 다른 방법은 문헌 [A. F. Gulla, et al. Electrochemical and Solid-State Letters, 8, A504(2005)]에 개시된 바와 같은 진공 증착 방법을 사용하는 것이다. GDE(들)을 멤브레인과 접촉시켜서 최종 MEA를 제조하거나, 멤브레인을 한 GDE의 표면상에서 제조한 후에 제 2의 GDE를 멤브레인의 남아있는 자유 표면과 접촉시킬 수 있다. GDE들의 표면을 이오노머 분산액으로 더 코팅하고 멤브레인에 열 압착시켜서 MEA를 제조할 수 있다.

[0086] 국제 특허 공개 WO 2004/102714호 및 문헌 [A. LaConti, et. al, (Mechanisms of Membrane Degradation, in Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm] 및 [H. Gasteiger, Editors, Vol. 3, 2003, John Wiley and Sons. p. 647-662]에는, 멤브레인을 펜톤 시약으로 처리하는 것이 화학적 안정성과 내분해성을 테스트하는 빠르고 신뢰할만한 방법인 것으로 제시되어 있다.

[0087] 본 발명의 멤브레인은 전기화학 전지, 구체적으로 직접 공급 유기 연료, 예컨대 메탄올을 사용하는 연료 전지용 MEA에 유리하게 이용된다. 또한, 본 발명의 멤브레인은 물을 전기분해하여 수소와 산소를 생성하기 위한 전지에 사용하는데도 적합하다. 플루오르화 중합체의 분해를 측정하는 테스트에서, 무기 충전제가 내부에 혼입된 화학적으로 안정화된 멤브레인은 예외적으로 개선된 결과를 나타낸다.

[0088] 방법

[0089] IR 말단기 분석

[0090] 말단기 분석에 사용되는 일반적인 방법을 이하에 설명하였다. 가열된 압반 프레스를 사용하여 350℃에서 박막(0.25-0.30 mm)을 성형한다. 이 필름을 적외선 분광분석기상에서 스캐닝한다. 유사하게, 분석하고자 하는 말단기를 전혀 함유하지 않는 것으로 알려진 대조용 필름을 성형하여 스캐닝한다. 소프트웨어의 쌍방향 차감 모드를 사용해서, 대조 필름의 흡광도 스펙트럼을 샘플 흡광도로부터 차감한다. 4.25 마이크로미터에서의 $-CF_2$ 오버톤(overtone)을 사용해서 쌍방향 차감 과정중에 샘플과 대조 필름 사이의 두께 차이를 보상한다. 2가지 범위, 즉, 5.13 내지 5.88 마이크로미터(파수 1950 내지 1700) 및 2.70 내지 3.45 마이크로미터(파수 3700 내지 2900)에서의 스펙트럼 차이는 반응성 말단기에 기인한 흡광도를 나타낸다.

[0091] 성능 저하에 대해 특히 주목되는 것은 카르보닐 말단기를 함유하는 말단기 (-COF 및 카르비놀 말단기 포함)들이며, 이들은 쉽게 산화되어 HF 및 산 플루오라이드 말단기를 생성한다. 모델 화합물의 흡광도로부터 탄소 원자 백만개당 말단기를 계산할 수 있도록 하는 검정 계수를 결정한다. 하기 표는 방정식: 말단기/10^6 탄소 원자 = 흡광도 X CF/필름 두께(mm)를 통해 말단기를 측정하기 위한 파장과 계수를 나타낸 것이다.

[0092]

말단기	파장	검정 계수(CF)
-COF	5.31 마이크로미터	440
$-CH_2OH$	2.75 마이크로미터	2300
$-CONH_2$	2.91 마이크로미터	460

[0093] 이오노머가 이온 형태, 특히 산 형태로 존재하는 경우에는, 소수성이 더 큰 설포닐 플루오라이드 전구체 형태로 존재하는 경우보다 더 많은 물이 이오노머에 흡수된다. 이 물은 1640 cm^{-1} 부근에서 IR 흡수 피이크를 유발하여, IR에 의한 카르보닐기 흡광도 측정을 간섭한다. 이러한 문제점은 이오노머를 세슘 이온으로, 예를

들면 산 형태에 비해서 물과 덜 단단하게 결합하는 $-CF_2SO_3Cs$로 이온 교환시킴으로써 완화시킬 수 있다. 이어서, Cs 형태의 이오노머를 진공하에 110 내지 120℃에서 건조시키며, 이 온도에서는 카르복실레이트기의 1686 cm^{-1} 흡광도가 분해될 수 있다.

실 시 예

[0094] 실시예 1

[0095] 저 카르복실(LC) 멤브레인 제조: 1050 당량의 나피온 수지를 미국 특허 제 3,282,875호에 개시된 바와 같이 합성하고 플루오르화하여 영국 특허 제 1,210,794호의 방법을 사용해서 LC 수지를 제조하였다. 이하에서, 기재된 물은 모두 탈이온수를 사용하였다. 미국 특허 제 4,433,092호의 방법을 사용해서 LC 수지를 칼륨 염 이오노머 형태로 가수분해하고, 산 형태로 이온 교환한 후에, 알코올/물 혼합물에 분산시켰다. 분산액을 캐스팅하고 가열하에 액체를 증발시켜서 두께 35 mm인 멤브레인을 제조하였다. 멤브레인을 150℃에서 건조시킨 후에, 진공 오븐에서 120℃하에 더 건조시키고, 평량하였다.

[0096] ZrP 혼입: 멤브레인을 추가의 취급을 최소화시키도록 플라스틱 프레임에 장착시켰다. 멤브레인을 5분 동안 1% 과산화수소 중에서 비등시킴으로써 정제하고 팽윤시켰다. 멤브레인을 1M $ZrOCl_2$ 및 1M HCl을 함유하는 과량의 용액에 22℃에서 15 분 동안 침지시킨 다음, 15분 동안 22℃에서 과량의 53% 인산에 침지시켰다. 멤브레인을 물로 세정한 후에, 대류 오븐에서 1 시간 동안 120℃하에 가열하였다. 이어서, 멤브레인을 30 분 동안 80℃에서 53% 인산에 침지시킨 후에, 15분 동안 수 중에서 3회 비등시켰으며, 이때 매회 15분 기간이 지난후마다 새로운 물로 교체하였다. 멤브레인을 15분 동안 120℃하에 대류 오븐에서 건조시키고 프레임으로부터 제거한 다음 평량하였다. 형성된 LC/ZrP 멤브레인은 출발 멤브레인에 비해서 11%만큼 중량이 증가하였다.

[0097] 펜톤 테스트: 직경 30 mm X 200 mm 시험관에 약 0.6 g의 상기 LC/ZrP 멤브레인의 단편을 첨가하였다. 멤브레인을 90℃하에 진공 오븐에서 1 시간 동안 더 건조시키고, 다시 평량하여 건조 중량을 얻었다. 30% 과산화수소 50 ml와 황산철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 20 ppm)의 용액을 상기 시험관에 첨가하였다. 교반 막대를 상단에 배치하여 멤브레인을 용액에 침지된 상태로 유지시켰다. 멤브레인을 시험관 래크(rack)에 배치하고 18 시간 동안 85℃에서 가열된 수조에 서서히 침지시켰다. 멤브레인을 제거하고 30분 동안 냉각시켰다. 액체를 시험관으로부터 제거하고 용기의 중량이 계산된 400 ml 비이커에 넣었다. 시험관과 멤브레인을 물로 세척하여 모든 플루오라이드를 제거하고, 모든 세정액을 비이커에 넣었다. 페놀프탈레인 2방울을 비이커에 첨가한 후에, 0.1N NaOH를 용액이 분홍색으로 변할 때까지 용액에 첨가하였다. 비이커를 평량하고 10 ml를 제거해서 25 ml 부피 플라스크에 넣었다. 이어서, 완충 용액 B 10 ml를 플라스크에 첨가한 후에, 물로 표선까지 채웠다. (완충 용액 B는 염화나트륨 5 몰, 아세트산나트륨 3수화물 4 몰, 및 빙초산 15.8 ml를 용해시켜서 용액 1 리터를 만드는 방식으로 제조하였다). 플루오라이드 ppm을 ppm 대비 mV 검정 곡선으로부터 측정하였다. 18 시간의 처리 과정과 플루오라이드 이온 측정 과정을 2회 더, 총 3주기 반복하였다. 3번째 주기에서 플루오라이드 생성을 측정하면 원래 안정하지만 여러 차례 노출된 후에 열화 속도가 증가하는 멤브레인을 확인할 수 있다.

[0098] 실시예 2

[0099] LC 멤브레인을 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 다음과 같이 변화시킨 점을 제외하고는, 지르코늄 하이드로겐 포스페이트를 실시예 1과 유사한 방법에 의해서 멤브레인에 혼입시켰다. 초기 정제/팽윤 단계는 실시예 1에서 사용한 5분 대신에, 15분 동안 1% 과산화수소 중에서 비등시켜 수행하였다. 이 경우에 ZrP 흡수율은 12%이었다. 샘플을 실시예 1에 기재된 바와 같은 펜톤 테스트로 테스트하였다.

[0100] 비교예 3-6

[0101] 실시예 1에 기재된 바와 같이 나피온® 수지를 제조하였다. 플루오르화 단계를 생략하여 고 카르복실 수지를 제조하였다. 가수분해, 분산 및 멤브레인 캐스팅 단계는, 멤브레인을 120℃하에 진공 오븐에서 건조시키는 단계를 생략한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 수행하였다. 비교예 3에는 ZrP를 전혀 혼입시키지 않은 반면에, 비교예 3 및 5에서는 다음과 같은 차이를 제외하고는 실시예 1에 기재된 것과 유사한 ZrP 혼입 단계를 실시하였다: 지르코늄 용액은 2M 농도의 $ZrOCl_2$이고, HCl을 첨가하지 않았으며, ZrP 흡수율은 비교예 3의 경우 18%이고 비교예 5의 경우 17%였다. 비교예 4 및 6에서는 ZrP 혼입 단계를 실시하지 않았다.

[0102] 비교예 7 및 8

[0103] 플루오르화 단계를 생략한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 나피온® 수지를 제조하였다. 멤브레인의 제조 방법은 멤브레인의 두께를 31 ㎜로 한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같다. 비교예 7에 있어서, 90℃에서 15분 동안 2M $ZrOCl_2$에 침지시킨 후에, 90℃에서 15분 동안 53% 인산에 침지시킴으로써 ZrP를 혼입시켰다. 멤브레인을 물로 세정한 후에 120℃하에 1 시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 멤브레인을 15분 동안 80℃에서 14% 질산에 침지시킨 후에, 수 중에서 15분 동안 3회 비등시켰으며, 이때 매회 15분 기간이 지난후마다 새로운 물로 교체하였다.

[0104] 멤브레인을 15분 동안 120℃하에 진공 오븐에서 건조시킨 다음 다시 평량하였다. ZrP 혼입률은 15%였다. 비교예 8의 멤브레인은 ZrP 혼입 단계를 생략한 점을 제외하고는, 비교예 7과 동일하였다.

[0105] 비교예 9 및 10

[0106] 나피온 수지 및 분산액을 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하되, 플루오르화 단계를 생략하고 당량은 920으로 하였다. 상기 분산액을 발포 PTFE 시트상에 캐스팅함으로써 발포 PTFE로 보강된 멤브레인을 제조하여 두께가 20 ㎛인 보강된 멤브레인을 얻었다. 비교예 9에서는, 실시예 1과 유사한 방식으로 ZrP를 혼입시키되, 팽윤/정제 단계를 5 분 동안 3% 과산화수소(1% 대신)중에서 비등시켜 수행하고, 15분 동안 22℃에서 HCl을 첨가하지 않고 2M $ZrOCl_2$ 중에 침지시킴으로써 Zr을 혼입시켰으며, 최초 인산 침지 단계 이후의 가열 단계는 10분 동안 130℃하에(1 시간 동안 120℃ 대신) 대류 오븐에서 수행하였다. ZrP 흡수율은 12%였다. 비교예 10의 멤브레인은 ZrP 혼입 단계를 생략한 점을 제외하고는 동일한 방식으로 제조하였다.

[0107] 하기 표 1은 상기 실시예들에 대한 분해 결과를 나타낸 것이다. 멤브레인의 유형은 당해 멤브레인이 저 카르복실(LC)인지, Zr을 함유한 저 카르복실(LC/Zr)인지, 고 카르복실(HC)인지, 아니면 Zr을 함유한 고 카르복실(HC/Zr)인지를 나타낸다. ZrP의 흡수 중량은 전술한 바와 같이 지르코늄 포스페이트를 혼입시킨 후에 멤브레인 중량의 증가분을 의미한다. 지르코늄 포스페이트의 흡수율(mgF/g 멤브레인)은 퍼옥사이드 테스트의 3번째 주기에서 멤브레인 건조 중량 1그램당 생성되는 플루오라이드 이온의 mg이다. 시간/mgF/g은 퍼옥사이드 테스트의 3번째 주기에서 이오노머 1그램당 플루오라이드 이온 1 mg을 생성시키는데 필요한 시간을 의미한다. 이 시간은 다음과 같이 계산된다: hr/mgF/g 이오노머 = 18 hr/[mgF/g 멤브레인 X (100 + ZrP 흡수 중량)/100]. 이는 멤브레인 1 g당 생성되는 플루오라이드의 mg이 아니라 이오노머 1 g당 생성되는 플루오라이드를 mg 단위 결과로 나타낸 것으로서, 복합 멤브레인은 무기 물질을 함유하지 않은 멤브레인보다 이오노머의 함량이 더 낮다는 것을 시사한다. 플루오라이드 1 mg을 생성하는데 필요한 시간이 길수록, 멤브레인의 열화에 대한 내성은 더욱 크다.

[0108] 하기 표 2는 저 카르복실 및 ZrP 처리 이후에 개선된 성능 저하 특성을 나타낸 것이다. 2가지 처치를 조합함으로써, 열화 속도 면에서 기대한 것 이상의 개선된 효과를 얻을 수 있다는 사실을 알 수 있다.

표 1

[0109] 열화 데이터

멤브레인	유형	ZrP 흡수율(중량%)	mgF/g 멤브레인	시간/mgF/g
실시예 1	LC/Zr	11	0.50	32.6
실시예 2	LC/Zr	12	0.40	40.0
비교예 1	LC	0	0.81	22.1
비교예 2	LC	0	0.79	22.7
비교예 3	HC/Zr	18	2.17	7.0
비교예 5	HC/Zr	17	1.72	9.0
비교예 7	HC/Zr	15	2.06	7.6
비교예 9	HC/Zr	12	15.76	1.0
비교예 4	HC	0	4.21	4.3
비교예 6	HC	0	3.43	5.2
비교예 8	HC	0	8.99	2.0
비교예 10	HC	0	12.70	1.4

표 2

[0110] 처리에 의한 개선된 효과

멤브레인	평균	HC 대비 개선된 효과(시간)
HC	3.2	-
HC/Zr	6.2	3.0
LC	22.4	19.2
LC/Zr	36.3	33.1