



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월02일
(11) 등록번호 10-2619769
(24) 등록일자 2023년12월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/03 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/04 (2021.01) C25B 9/23 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
C25B 11/031 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7036673
- (22) 출원일자(국제) 2016년05월04일
심사청구일자 2021년04월30일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월20일
- (65) 공개번호 10-2018-0011791
- (43) 공개일자 2018년02월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/030727
- (87) 국제공개번호 WO 2016/191057
국제공개일자 2016년12월01일
- (30) 우선권주장
62/166,471 2015년05월26일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP5728452 B2
JP2015501374 A*
JP2001520446 A
KR1020020080429 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
레빈스키 크시슈토프 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
루오파 손 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 9 항

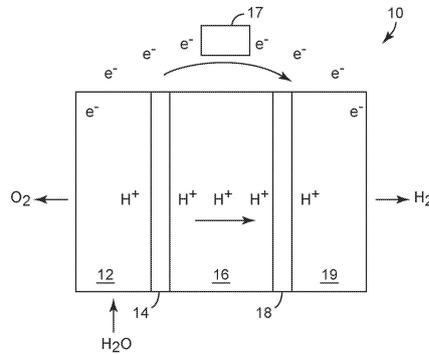
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 산소 발생 촉매 전극을 갖는 전극막 조립체, 이의 제조 방법 및 사용 방법

(57) 요약

금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커들을 포함하는 산소 발생 반응 전극을 포함하는 전극막 조립체. 이러한 산소 발생 반응 전극은, 적절한 수소 발생 전극과 짝지어질 때, 예를 들어 물로부터 H₂ 및 O₂를 발생시키는 데 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/097 (2021.01)

C25B 9/23 (2022.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산소 발생 반응 전극을 갖는 전극막 조립체로서,

상기 전극막 조립체는 순서대로,

대향하는 제1 주 표면(major surface) 및 제2 주 표면을 갖는 이온 전도성 막(ion conducting membrane);

산소 발생 반응 전극촉매(electrocatalyst)를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커(nanostructured whisker)들 - 상기 전극촉매는 두 개 이상의 연속적인 층들을 포함하고, 상기 두 개 이상의 연속적인 층들의 각 층은 각 층의 총 집합적 양이온 및 원소 금속 함량을 기준으로 95 원자 퍼센트 이상의 Ir, 및 5 원자 퍼센트 이하의 Pt를 포함함 -; 및

전기 전도성이고 내부식성이며 다공성인 금속을 포함하는 제1 유체 수송 층을 포함하며,

상기 나노구조화된 위스커들은 상기 이온 전도성 막의 제1 주 표면에 인접하고, 상기 이온 전도성 막, 상기 산소 발생 반응 전극촉매를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커들, 및 상기 제1 유체 수송 층은 집합적으로 전기 전도도가 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상인, 전극막 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서, Ir은 적어도 부분적으로 Ir 산화물로서 존재하는, 전극막 조립체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산소 발생 반응 촉매는 각각의 층의 총 집합적 양이온 및 원소 금속 함량을 기준으로 0.001 원자 퍼센트 이하의 Pt를 포함하는, 전극막 조립체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 나노구조화된 위스커들은 유기 안료 페릴렌 레드를 포함하는, 전극막 조립체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 이온 전도성 막은 1200 g/eq 이하의 당량 중량(equivalent weight; EW)을 갖는 중합체를 포함하는, 전극막 조립체.

청구항 6

제1항 또는 제2항의 전극막 조립체를 포함하는 전기화학 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 물 전해 장치(water electrolyzer)인 전기화학 장치.

청구항 8

제6항에 있어서, CO_2 전해 장치인 전기화학 장치.

청구항 9

물로부터 수소 및 산소를 발생시키는 방법으로서, 상기 방법은

애노드(anode) 및 캐소드(cathode) 촉매를 포함하는 제1항 또는 제2항의 전극막 조립체를 제공하는 단계로서, 상기 애노드는 상기 산소 발생 반응 전극이고, 상기 캐소드 촉매는 상기 이온 전도성 막의 제2 주 표면에 인접한, 단계;

상기 애노드와 접촉하는 물을 제공하는 단계; 및

상기 물의 적어도 일부분을 각각 상기 캐소드 및 애노드 상에서 수소 및 산소로 전환시키기 위하여 충분한 전류를 갖는 전위를 상기 전극막 조립체를 가로질러 제공하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호참조

[0002] 본 출원은 2015년 5월 26일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/166471호의 이익을 주장하며, 이의 개시내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 물 전해 장치(water electrolyzer)는 순수한 물로부터 초고순도 (예를 들어, 전형적으로, 99.9% 이상의 순도) 수소를 생성하는 일반적인 전기화학 장치이다. 양성자 교환 막(Proton Exchange Membrane; PEM) 기반 물 전해 장치의 경우에, 그러한 수소는 고압으로 얻어질 수 있다. 이러한 전해 장치는 종종 연료 전지용 양성자 교환 막과 유사한 막 전극 조립체를 포함한다. 그러나, 양성자 교환 막 기반 물 전해 장치는, (수소 발생 반응을 통해) 캐소드(cathode)에서 수소를 생성하고 (산소 발생 반응을 통해) 애노드(anode)에서 산소를 생성한다. 여기서 전기화학 장치에서의 애노드 또는 캐소드로서의 전극의 지정은, 애노드는 주된 반응이 산화인 전극 (예를 들어, 연료 전지의 경우 H₂ 산화 전극, 또는 물 또는 CO₂ 전해 장치의 경우 물 산화/O₂ 발생 반응 전극)이라는 UPAC 협약에 따른다. 양성자 교환 막 연료 전지에서, 캐소드에서의 산소 환원 반응은 부진한 반응이며, 애노드에서의 수소 산화 반응으로부터의 영향은 거의 없이, 연료 전지의 전위에 대한 거의 모든 반응 속도(kinetic)의 원인이 된다. 마찬가지로, 전해 장치에서, 산소 발생 반응은 부진한 반응이며 수소 발생 반응은 수월한 반응이다. 연료 전지와 전해 장치 사이의 중요한 차이는, 연료 전지는 1.0 볼트 미만의 전지 전압을 생성하는 반면, 전해 장치는 물 전해로부터 유용한 수소 생성물을 산출하기 위해 약 1.5 볼트 초과인 인가된 전지 전압 (애노드-캐소드)을 필요로 한다는 점이다. 이는 전해 장치의 산소 발생 전극에서 높은 양전위 (+1.23 V 초과)를 필요로 하며, 이는 연료 전지 전극에 사용되는 탄소 또는 흑연과 같은 재료의 부식으로 이어진다.

[0004] 애노드 상에 2.0 mg/cm² 이상 (그러나 더욱 일반적으로 4.0 mg/cm² 이상)의 백금족 금속 촉매 (예를 들어, 고 표면적 금속 미분(fine)으로서의 금속 Ir, 고 표면적 금속 미분으로서의 PtIr, Ir 산화물, PtIr 산화물, 및 PtRu 산화물)를 갖는 전형적인 최첨단 양성자 교환 막 전해 장치는 1.85 내지 2.0 볼트의 인가된 바이어스 전위로 대략 2.0 A/cm²를 생성한다. 그러한 비교적 높은 전압을 견디기 위해서, 촉매의 오직 고체 금속 입자 (소위 블랙 또는 고 표면적 금속 미분)가 전통적으로 사용되는데, 탄소 지지 촉매는 신속하게 분해될 것이기 때문이다. 관례상, 캐소드 전위가 가역적 수소 전위에 가깝게 남아 있다고 하더라도, 전해 장치 제조자는, 캐소드 촉매가 높

은 전위를 겪게 되는 캐소드 전지 역전과 같은 어떠한 문제가 일어날 경우, 치명적인 고장을 피하기 위해 캐소드 상에 블랙을 또한 사용하였다. 전해 장치에서의 이러한 엄격한 작동 조건은, 수십 년 전에 전해 장치 촉매로서의 백금족 금속 블랙의 도입 이후로, 새로운 촉매 기술이 본 분야에 도입되는 것을 방해한다.

[0005] 추가로, 충분한 산소 발생 반응 활성 및 백금족 금속 블랙의 안정성의 결여는 비교적 높은 촉매 로딩을 필요로 하며, 이는 자본 비용을 매우 높게 유지한다. 예를 들어, 통상적인 백금족 금속 블랙과 동일한 전위 (효율)로 그러나 매우 감소된 백금족 금속 로딩으로 작동할 수 있는 더 효과적인 양성자 교환 막 전해 장치 촉매가 필요하다.

발명의 내용

[0006] 일 태양에서, 본 명세서는, 순서대로,

[0007] 대체로 반대편의 제1 주 표면(major surface) 및 제2 주 표면을 갖는 이온 전도성 막(ion conducting membrane);

[0008] 산소 발생 반응 전극촉매를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커(whisker)들 - 전극촉매는 적어도 하나의 층을 포함하고, 산소 발생 반응 전극촉매의 임의의 층은 각각의 층의 총 집합적 양이온 및 원소 금속 함량을 기준으로 집합적으로 95 원자 퍼센트 이상 (일부 실시 형태에서, 96, 97, 98, 99, 99.5, 또는 심지어 99.9 원자 퍼센트 이상)의 Ir (이는 금속 Ir, Ir 산화물 (즉, 적어도 하나의 Ir 산화물), 또는 이들의 조합으로 존재할 수 있음), 및 5 원자 퍼센트 이하 (일부 실시 형태에서, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.005, 또는 심지어 0.001 원자 퍼센트 이하)의 Pt를 포함함 -; 및

[0009] 전기 전도성이고 내부식성이며 다공성인 금속을 포함하는 제1 유체 수송 층을 포함하며,

[0010] 나노구조화된 위스커들은 이온 전도성 막의 제1 주 표면에 인접하고, 제1 유체 수송 층은 나노구조화된 위스커들과 전기 접촉하는 금속 전극으로서 역할을 하고, 이온 전도성 막, 산소 발생 반응 전극촉매를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커들, 및 제1 유체 수송 층은 집합적으로 전기 전도도가 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ (즉, 0.1 지멘스/제곱센티미터) 이상 (일부 실시 형태에서, $0.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $20 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상, 또는 심지어 $25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상)인, 산소 발생 반응 전극을 갖는 전극막 조립체를 기재한다.

[0011] 본 명세서에 기재된 산소 발생 반응 전극을 갖는 전극막 조립체는, 예를 들어, 전기화학 장치 (예를 들어, 물 전해 장치 또는 이산화탄소 전해 장치)에 유용하다.

[0012] 놀랍게도, 이리듬계 산소 발생 반응 전극촉매 내의 백금의 양을 상당히 감소시키는 것이, 비견되는 장치보다 주어진 전지 전압에 대해 더 높은 전류 밀도에서 작동할 수 있고, 최대 적어도 $19 \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도 (비견되는 장치보다 거의 10배 더 큼)에서 작동할 수 있고, 5000 시간 이상 동안 신뢰성 있게 작동할 수 있는 전해 장치 애노드 구조를 제공하는 것으로 관찰되었다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 예시적인 물 전해 장치의 개략도.

도 2는 다양한 이리듬 대 백금 비를 포함하는 NSTF계 산소 발생 반응 전극촉매를 사용하는 전지에 대한, 필요한 물 전해 장치 전지 전압 대 전류 밀도의 플롯(plot).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 나노구조화된 위스커는 미국 특허 제4,812,352호 (데브(Debe)), 제5,039,561호 (데브), 제5,338,430호 (파스니지(Parsonage) 등), 제6,136,412호 (스파이웁(Spiewak) 등), 및 제7,419,741호 (번스트롬(Vernstrom) 등)에 기재된 것들을 포함하는, 당업계에 공지된 기법들에 의해 제공될 수 있으며, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 일반적으로, 나노구조화된 위스커는, 예를 들어, 기재(substrate) (예를 들어, 미세구조화된 촉매 전사 중합체) 상에 페틸렌 레드와 같은 유기 또는 무기 재료의 층을 진공 침착하고 (예를 들어, 승화시키고), 이어서 열적 어닐링에 의해 페틸렌 레드 안료를 나노구조화된 위스커로 전환시킴으로써 제공될 수 있다. 전형적으로 진공 침착 단계는 약 10^{-3} 토르 또는 0.1 파스칼 이하의 총 압력에서 수행된다. 예시적인 미세구조는 유기 염료 씨.아이. 피그먼트 레드(C.I. Pigment Red) 149 (즉, N,N'-다이(3,5-자일릴)페틸렌-

3,4:9,10-비스(다이카르복시이미드)의 열 승화 및 진공 어닐링에 의해 제조된다. 유기 나노구조화 층을 만들기 위한 방법은, 예를 들어, 문헌[Materials Science and Engineering, A158 (1992), pp. 1-6]; 문헌[J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (4), July/August, 1987, pp. 1914-16]; 문헌[J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), May/August, 1988, pp. 1907-11]; 문헌[Thin Solid Films, 186, 1990, pp. 327-47]; 문헌[J. Mat. Sci., 25, 1990, pp. 5257-68]; 문헌[Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep. 3-7, 1984), S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), pp. 1117-24]; 문헌[Photo. Sci. and Eng., 24, (4), July/August, 1980, pp. 211-16]; 및 미국 특허 제4,340,276호 (매피트(Maffitt) 등) 및 제4,568,598호 (빌카디(Bilkadi) 등)에 개시되어 있으며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 탄소 나노튜브 어레이를 사용하는 촉매 층의 특성이 논문["High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays," Carbon 42 (2004) 191-197]에 개시되어 있다. 유리질 또는 강모(bristled) 규소를 사용하는 촉매 층의 특성이 미국 특허 출원 공개 제2004/0048466 A1호 (고어(Gore) 등)에 개시되어 있다.

[0015] 진공 침착은 임의의 적합한 장치에서 수행될 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제5,338,430호 (파스니지 등), 제5,879,827호 (테브 등), 제5,879,828호 (테브 등), 제6,040,077호 (테브 등), 및 제6,319,293호 (테브 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2002/0004453 A1호 (호겐(Haugen) 등)를 참조하며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다). 한 가지 예시적인 장치가 미국 특허 제5,338,430호 (파스니지 등)의 도 4a에 개략적으로 도시되고, 첨부된 본문에 논의되어 있는데, 기재를 드럼 상에 장착하고, 이어서 유기 전구체 (예를 들어, 페틸렌 레드 안료)를 침착하기 위한 승화 또는 증발 공급원 위에서 드럼을 회전시켜, 나노구조화된 위스커를 형성한다.

[0016] 전형적으로, 침착되는 페틸렌 레드 안료의 공칭 두께는 약 50 nm 내지 500 nm의 범위이다. 전형적으로, 위스커는 평균 단면 치수가 20 nm 내지 60 nm의 범위이고 평균 길이가 0.3 마이크로미터 내지 3 마이크로미터의 범위이다.

[0017] 일부 실시 형태에서, 위스커는 배킹(backing)에 부착된다. 예시적인 배킹은 최대 300°C의 열적 어닐링 온도를 견딜 수 있는 폴리이미드, 나일론, 금속 포일, 또는 다른 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 배킹은 평균 두께가 25 마이크로미터 내지 125 마이크로미터의 범위이다.

[0018] 일부 실시 형태에서, 배킹은 그의 표면들 중 적어도 하나 상에 미세구조를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 미세구조는 나노구조화된 위스커의 평균 크기의 3배 이상 (일부 실시 형태에서, 적어도 4, 5, 10배 이상)인 실질적으로 균일하게 형성화되고 크기 설정된 특징부로 구성된다. 미세구조의 형상은, 예를 들어, V형 홈 및 피크 (예를 들어, 미국 특허 제6,136,412호 (스파이웍 등)를 참조하며, 이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함됨) 또는 피라미드 (예를 들어, 미국 특허 제7,901,829호 (테브 등)를 참조하며, 이의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함됨)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미세구조의 특징부들의 일부 분율은 미세구조화된 피크들의 평균 또는 대다수 위로 주기적인 방식으로 연장되며, 예를 들어 매 31번째 V-홈 피크는 그의 양측에 있는 것들보다 25% 또는 50% 또는 심지어 100% 더 높다. 일부 실시 형태에서, 미세구조화된 피크들의 대다수 위로 연장되는 특징부들의 이러한 분율은 최대 10% (일부 실시 형태에서 최대 3%, 2%, 또는 심지어 최대 1%)일 수 있다. 가끔의 더 큰 미세구조 특징부들의 사용은 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅 작동에서 코팅된 기제가 롤러의 표면 위로 이동할 때 균일하게 더 작은 미세구조 피크들을 보호하는 것을 용이하게 할 수 있다. 더 작은 미세구조의 피크가 아니라 가끔의 더 큰 특징부가 롤러의 표면에 닿으므로, 기제가 코팅 공정을 통해 이동함에 따라 굽히거나 또는 달리 방해받기 쉬운 나노구조화된 재료 또는 위스커가 훨씬 더 적다. 일부 실시 형태에서, 나노구조화된 위스커는 이온 전도성 막 내에 적어도 부분적으로 매립된다. 일부 실시 형태에서, 미세구조 특징부는 막 전극 조립체 (membrane electrode assembly, MEA)를 제조하는 데 있어서 촉매가 전사될 막의 두께의 절반보다 실질적으로 더 작다. 이는 촉매 전사 공정 동안, 더 큰 미세구조 특징부가 막을 통과하여 막의 반대측 면 상의 전극과 중첩되지 않도록 하기 위한 것이다. 일부 실시 형태에서, 가장 큰 미세구조 특징부는 막 두께의 1/3 또는 1/4 미만이다. 가장 얇은 이온 교환 막 (예를 들어, 두께가 약 10 내지 15 마이크로미터)의 경우, 높이가 약 3 내지 4.5 마이크로미터보다 크지 않은 미세구조화된 특징부를 갖는 기제를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서 V형 또는 다른 미세구조화된 특징부의 측면의 경사도(steeptness) 또는 인접한 특징부들 사이의 끼임각은, 라미네이션-전사 공정 동안 촉매 전사의 용이성을 위하여, 그리고 기제 배킹의 평면 기하학적 표면에 비하여 미세구조화된 층의 2의 제곱근(1.414)의 표면적으로부터 비롯되는 전극 표면적의 증가를 갖기 위하여, 대략 90° 인 것이 바람직할 수 있다.

[0019] 일반적으로, 그 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제5,879,827호 (테브 등), 제6,040,077호 (테브 등), 및 제7,419,741호 (번스트롬 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2014/0246304 A1호 (테브 등)에 상세

하게 기재된 바와 같이 다양한 금속 또는 재료가 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터링될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 스퍼터링은 적어도 부분적으로는, 120 sccm 이상 (즉, 분당 표준 입방 센티미터)의 유량으로 스퍼터링 챔버 내로 유동하는 아르곤을 포함하는 분위기 중에서 수행된다.

- [0020] 전극층은 적어도 하나의 층을 포함하며, 산소 발생 반응 전극층의 임의의 층은 각각의 층의 총 집합적 양이온 및 원소 금속 함량을 기준으로 집합적으로 95 원자 퍼센트 이상 (일부 실시 형태에서, 96, 97, 98, 99, 99.5, 또는 심지어 99.9 원자 퍼센트 이상)의 Ir (이는 금속 Ir, Ir 산화물 (즉, 적어도 하나의 Ir 산화물), 또는 이들의 조합으로 존재할 수 있음)을 포함한다. 추가로, 전극층은 바람직하게는 Pt를 함유하지 않지만, 일부 실시 형태에서 각각의 층의 총 집합적 양이온 및 원소 금속 함량을 기준으로 5 원자 퍼센트 이하 (일부 실시 형태에서, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.005, 또는 심지어 0.001 원자 퍼센트 이하)의 Pt를 포함할 수 있다.
- [0021] 전형적으로, 전극층의 층의 평면 등가 두께(planar equivalent thickness)는 0.5 nm 내지 5 nm의 범위이다. "평면 등가 두께"는, 고르지 않게 분포될 수 있으며 고르지 않은 표면을 가질 수 있는, 표면 상에 분포된 층 (예를 들어 지표 전역에 분포된 눈의 층, 또는 진공 침착 공정 중에 분포되는 원자의 층)과 관련하여, 층의 총 질량이 표면과 동일한 투영 면적에 해당되는 평면 전반에 고르게 퍼져 있다는 가정 하에 계산되는 두께를 의미한다 (일단 고르지 않은 특징부 및 컨볼루션이 무시되면, 표면에 해당되는 투영 면적은 표면의 총 표면적보다 작거나 같음에 유의한다).
- [0022] 일부 실시 형태에서, 전극층은 1.0 mg/cm² 이하 (일부 실시 형태에서, 0.25 mg/cm² 이하, 또는 심지어 0.025 mg/cm² 이하)의 Ir을 포함하는데, 이는 금속 Ir 및/또는 Ir 산화물의 형태일 수 있다. 전형적으로, 전극층은 각각의 위스커 상의 연속적인 층이며, 인접한 위스커들에 브릿지를 형성할 수 있다.
- [0023] 일부 실시 형태에서, 층은 미세구조화된 기재 상의 나노구조화된 위스커 성장 단계 직후에 진공에서 인-라인 (in-line)으로 코팅된다. 이는 나노구조화된 위스커 코팅된 기체가 다른 시간 또는 장소에서의 층 코팅을 위해 진공 내로 재삽입될 필요가 없도록 하는 더 비용 효과적인 공정일 수 있다. Ir 층 코팅이 단일 타겟으로 수행되는 경우, 층 코팅의 층함량이 Ir, 0 등의 원자 및 기재 표면을 충분히 가열하여, 원자들이 잘 혼합되어 열역학적으로 안정한 도메인을 형성하는 충분한 표면 이동성을 제공하도록, 코팅 층은 나노구조화된 위스커 상에 단일 단계로 적용되는 것이 바람직할 수 있다. 대안적으로, 나노구조화된 위스커 코팅된 기체가 층 스퍼터링 침착 단계 직전에 페릴렌 레드 어닐링 오븐에서 빠져나오게 함으로써, 기체를 또한 뜨겁거나 가열된 채로 제공하여 이러한 원자 이동성을 촉진할 수 있다.
- [0024] 합금의 존재, 부재 또는 크기, 비결정질 구역, 하나 또는 다양한 구조 유형의 결정질 구역 등을 포함하는, 본 명세서에 기재된 층의 결정 구조 및 형태학적 구조는 공정 및 제조 조건들에 의해 크게 좌우될 수 있으며, 3 종 이상의 원소가 조합되는 경우에 특히 그러하다는 것이 당업자에게 이해될 것이다.
- [0025] 추가로, 본 명세서에 기재된 층은 막 전극 조립체를 제공하기에 유용하다. "막 전극 조립체"는 전해질, 전형적으로 고체 중합체 전해질을 포함하는 막, 및 막에 접해 있는 적어도 하나의 그러나 더욱 전형적으로 2개 이상의 전극을 포함하는 구조체를 지칭한다.
- [0026] 본 명세서에 기재된 층은, 추가적인 층 전극 (예를 들어, 캐소드)을 제공하는 것을 포함하는, 그 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제5,879,827호 (데브 등), 및 제5,879,828호 (데브 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2014/0246304 A1호 (데브 등)에 기재된 것들과 같은, 연료 전지에 포함된 것들과 유사한 전해 장치 층 코팅된 막 (catalyst coated membrane, CCM) 또는 막 전극 조립체 (MEA)를 제조하는 데 사용될 수 있다. 추가적인 층 전극은 Pt, Ir, Ir 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는, 그러한 용도에 대해 당업계에 공지된 재료를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 기재된 전극층은, 예를 들어, 물로부터 H₂ 및 O₂를 발생시키는 데 유용하다. 예를 들어,
- [0028] 애노드 및 캐소드를 포함하는 산소 발생 반응 막 전극 조립체를 제공하는 단계 - 애노드는 본 명세서에 기재된 산소 발생 반응 전극이고 캐소드는 이온 전도성 막의 제2 주 표면에 인접함 -;
- [0029] 애노드와 접촉하여 물을 제공하는 단계; 및
- [0030] 물의 적어도 일부분을 수소 및 산소로 전환시키기에 충분한 이온 전류를 갖는 전위차를 막 전극 조립체를 가로질러 제공하는 단계를 포함하는 방법에 의해, 물로부터 수소 및 산소가 발생된다.
- [0031] 예시적인 전해 장치 전지가 도 1에 도시되어 있다. 도 1에 나타나 있는 전지(10)는 애노드(14)에 인접한 제1

유체 수송 층 (FTL)(12)을 포함한다. 애노드(14)는 전해질 막(16)에 인접한다. 캐소드(18)가 전해질 막(16)에 인접하여 위치되며, 제2 유체 수송 층(19)이 캐소드(18)에 인접하여 위치된다. FTL(12, 19)은 확산기/집전 장치(diffuser/current collector; DCC) 또는 가스 확산 층(gas diffusion layer, GDL)으로 지칭될 수 있다. 작동 시에, 물이 제1 유체 수송 층(12)을 통과하여 애노드(14)로 전달되어, 전지(10)의 애노드 부분으로 도입된다. 전원(17)은 전지(10)에 전류원을 적용한다.

[0032] 양성자 교환 막 (PEM) 물 전해 장치에서, 전해질 막(16)은 오직 수소 이온 또는 양성자만 전해질 막(16)을 통과하여 전지(10)의 캐소드 부분으로 가도록 허용한다. 전자는 전해질 막(16)을 통과할 수 없고, 대신에, 전류의 형태로 외부 전기 회로를 통해 흐른다.

[0033] 수소 이온 (H^+)은 캐소드(18)에서 전자와 결합하고, 캐소드(18)에 인접하여 위치한 제2 유체 수송 층(19)을 통해 수소 가스가 수집된다. 애노드(14)에 인접하여 위치한 제1 유체 수송 층(12)을 통해 전지(10)의 애노드에서 산소 가스가 수집된다.

[0034] 가스 확산 층 (GDL)은 애노드 및 캐소드 전극 재료로의 그리고 그로부터의 가스 수송을 촉진하며 전류를 전도한다. GDL은 다공성이면서 전기 전도성이며, 캐소드 측에서 전형적으로 탄소 섬유로 구성된다. 그러나, 애노드의 고전위에서의 탄소의 분해를 피하기 위해, 애노드 상에서 GDL로서 더 내부식성인 재료, 예를 들어 다공성 티타늄을 사용하는 것이 바람직하다. GDL은 또한 유체 수송 층(FTL) 또는 확산기/집전 장치(DCC)라 불릴 수 있다. 일부 실시 형태에서, 애노드 및 캐소드 전극 층들이 GDL에 적용되고, 생성되는 촉매-코팅된 GDL 또는 CCB (촉매 코팅 배킹)에 PEM과 같은 중합체 전해질이 개재되어 5층 MEA를 형성한다. 그러한 5층 MEA의 5개의 층은, 순서대로: 애노드 GDL, 애노드 전극 층, 이온 전도성 막, 캐소드 전극 층, 및 캐소드 GDL이다. 애노드 전극 층 및 캐소드 전극 층은 전형적으로 각각 애노드 촉매 및 캐소드 촉매를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 애노드 및 캐소드 전극 층이 이온 전도성 막의 양측에 적용되고, 생성되는 촉매-코팅된 막 (CCM)이 2개의 GDL들 (또는 FTL들) 사이에 개재되어 5층 MEA를 형성한다.

[0035] 본 명세서에 기재된 CCM 또는 MEA에 사용되는 이온 전도성 막은 임의의 적합한 중합체 전해질을 포함할 수 있다. 예시적인 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 공통의 골격에 결합된 음이온성 작용기들을 가지며, 이는 전형적으로 설폰산 기이지만, 카르복실산 기, 이미드 기, 아미드 기, 또는 다른 산성 작용기를 또한 포함할 수 있다. 공통의 골격에 결합된 양이온성 작용기들을 포함하는 음이온 전도성 막이 또한 가능하지만 덜 일반적으로 사용된다. 예시적인 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 고도로 플루오르화된 것이며 가장 전형적으로 퍼플루오르화된 것이다. 예시적인 유용한 전해질에는 테트라플루오로에틸렌과 적어도 하나의 플루오르화된 산-작용성 공단량체의 공중합체가 포함된다. 전형적인 중합체 전해질에는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 케미칼스(DuPont Chemicals)로부터 상표명 "나피온"(Nafion)으로, 그리고 일본 도쿄 소재의 아사히 글래스 컴퍼니 리미티드(Asahi Glass Co. Ltd.)로부터 상표명 "플레미온"(Flemion)으로 입수가 가능한 것들이 포함된다. 중합체 전해질은, 그 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제6,624,328호 (게라(Guerra)), 및 제7,348,088호 (햄록(Hamrock) 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2004/0116742호 (게라)에 기재된, 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 $FSO_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 의 공중합체일 수 있다. 중합체는 전형적으로 1200 이하 (일부 실시 형태에서, 1100, 1000, 900, 825, 800, 725, 또는 심지어 625 이하)의 당량 (EW)을 갖는다.

[0036] 중합체는 임의의 적합한 방법에 의해서 막으로 형성될 수 있다. 중합체는 전형적으로 현탁액으로부터 캐스팅된다. 바(bar) 코팅, 분무 코팅, 슬릿 코팅, 및 브러시 코팅을 포함하는 임의의 적합한 캐스팅 방법이 사용될 수 있다. 대안적으로, 막은 압출과 같은 용융 공정에서 니트(neat) 중합체로부터 형성될 수 있다. 형성 후에, 막은, 전형적으로 120°C 이상 (일부 실시 형태에서, 적어도 130°C, 150°C 이상)에서 어닐링될 수 있다. 막은 전형적으로 두께가 50 마이크로미터 이하 (일부 실시 형태에서, 40 마이크로미터, 30 마이크로미터, 또는 심지어 25 마이크로미터 이하)이다.

[0037] 중합체 막은 상호연결된 섬유들의 다공성 네트워크로 이루어진 지지 매트릭스를 또한 포함할 수 있는데, 이는 수소 발생 동안의 캐소드 측의 고압으로 인한, 막을 가로지르는 때때로의 큰 압력차를 견디도록 이온 교환 중합체 (이오노머)에 추가적인 기계적 강도를 제공할 것이다. 지지 매트릭스는 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌 (예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 케미칼스로부터 상표명 "테플론"(TEFLON)으로 입수가 가능함), 또는 이오노머의 산성 환경에서 안정한, 부분적으로 플루오르화된 섬유질 매트릭스로 제조될 수 있다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 막은 나노섬유 매트릭스로 보강된 제1 양성자 전도성 중합체를 갖고; 나노섬유 매트릭스는 중합체 및 중합체 블렌드로부터 선택되는 섬유 재료를 포함하는 나노섬유로 제조되고; 섬유 재료는 섬유 재료 양성자

전도율을 갖고; 제1 양성자 전도성 중합체는 제1 양성자 전도성 중합체 전도율을 갖고; 섬유 재료 양성자 전도율은 제1 양성자 전도성 중합체 전도율보다 작다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 막 내의 섬유 재료는 고도로 플루오르화된 중합체, 퍼플루오르화된 중합체, 탄화수소 중합체, 이들의 블렌드 및 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 막 내의 섬유 재료는 PVDF, PES, PEI, PBI, PPO, PEEK, PPES, PEK, 이들의 블렌드 및 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전기방사에 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 막 내의 섬유 재료는 전기방사된 나노섬유일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전해질 막 내의 섬유 재료는, Mn 또는 Ce로부터 선택되는 원소를 포함할 수 있는 안정화 첨가제를 포함할 수 있다.

[0040] 예시적인 막에 대한 추가적인 상세 내용은, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2008/0113242호, 제2002/0100725호, 및 제2011/036935호에서 찾아 볼 수 있으며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0041] 선택적으로, 막은 나노구조화된 위스커의 침착 전에 양이온 불순물을 제거하기 위해 산으로 세척된다 (예를 들어, 임의의 금속 양이온 불순물을 제거하기 위해 1.0 몰 질산으로 세척되거나, 또는 유기 불순물을 제거하기 위해 질산 + 과산화수소로 세척된 후에, 탈이온수로 헹궈진다). 세척조를 (예를 들어, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 또는 심지어 80°C로) 가열하면 세정이 더 빨라질 수 있다. 막의 산 세척의 이점은 특정 막에 따라 좌우될 수 있다.

[0042] MEA를 제조하는 데 있어서, GDL이 CCM의 양측에 적용될 수 있다. GDL은 임의의 적합한 수단에 의해 적용될 수 있다. 적합한 GDL에는 사용되는 전극 전위에서 안정한 것들이 포함된다. 예를 들어, 캐소드 GDL은 적절한 수소 발생을 위해 충분한 낮은 전위에서 작동되기 때문에 유리된 카본 블랙 또는 탄소 섬유를 함유할 수 있는 반면, 애노드 GDL은 전형적으로 Ti 또는 산소 발생의 고전위 특성에서 안정한 일부 다른 재료로 제조된다. 전형적으로, 캐소드 GDL은 직조 또는 부직 탄소 섬유의 탄소 섬유 구조물이다. 예시적인 탄소 섬유 구조물에는, 예를 들어, 일본 소재의 토레이(Toray)로부터의 상표명 "토레이"(TORAY) (카본지); 미국 매사추세츠주 로렌스 소재의 스펙트라카브(Spectracarb)로부터의 "스펙트라카브"(SPECTRACARB) (카본지); 및 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 졸텍(Zoltek)으로부터의 "졸텍"(탄소 천(carbon cloth))뿐만 아니라, 일본 소재의 미츠비시 레이온 컴퍼니(Mitsubishi Rayon Co.) 및 독일 소재의 프로이텐베르크(Freudenberg)로부터 입수가 가능한 것들이 포함된다. GDL은 탄소 입자 코팅, 친수화 처리, 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)에 의한 코팅과 같은 소수화 처리를 비롯하여, 각종 재료로 코팅될 수 있거나 함침될 수 있다.

[0043] 전형적으로, 전해 장치 애노드 GDL은, 예를 들어, Pt, Au, Ti, Ta, Nb, Zr, Hf, 또는 부식되지 않을 금속 합금 (예를 들어, Ti-10V-5Zr)으로 구성된, 금속 폼(foam) 또는 다공성 금속 스크린 또는 메시이지만, 1.23 V의 물 산화를 위한 열역학적 전위를 초과하는 사용 전위에서의 전해 장치 작동을 위해 (예를 들어, Ti GDL의 경우에 표면 상에 Pt 또는 Au의 층을 스퍼터 침착 또는 전기 도금함으로써) 적절한 전기 전도율을 가질 것이다.

[0044] 사용 중에, 본 명세서에 기재된 MEA는 전형적으로, 분배판(distribution plate)으로 알려져 있으며 종판(end plate) (또는 멀티셀 스택(multicell stack)의 경우에, 분리판(bipolar plate; BPP))으로도 알려져 있는 2개의 강성(rigid) 판들 사이에 개재된다. GDL과 마찬가지로, 분배판은 전기 전도성이어야 하며, 맞닿아 배치된 전극 GDL의 전위에서 안정하여야 한다. 분배판은 전형적으로 탄소 복합재, 금속, 코팅되거나 도금된 금속과 같은 재료로 제조된다. GDL에 대하여, 전해 장치의 캐소드 판은 연료 전지에 사용하기에 일반적인 임의의 재료일 수 있지만, 전해 장치의 애노드 판은 가역적 수소 전극 (reversible hydrogen electrode, RHE)의 전위에 비해 1.23 볼트 또는 최대 1.5 볼트, 2.5 볼트 이상의 전위 초과에서 부식되지 않을 재료로 제작되어야 한다. 애노드 판을 위한 예시적인 코팅은 Ti-10V-5Zr을 포함한다. 분배판은, 전형적으로는 MEA(들)을 대면하는 표면(들)에 각인되거나 밀링되거나 성형되거나 스탬핑된 적어도 하나의 유체-전도성 채널을 통하여, MEA 전극 표면으로 그리고 MEA 전극 표면으로부터 반응물이나 생성물 유체를 분배한다. 이들 채널은 때때로 유동장(flow field)이라 불린다. 분배판은 한 스택 내의 2개의 연속된 MEA로 그리고 그로부터 유체를 분배할 수 있는데, 하나의 면은 제1 MEA의 애노드로 물을 안내하고 그로부터 산소를 안내하는 반면, 다른 면은 (막을 가로지르는) 발생된 산소 및 물을 다음 MEA의 캐소드로부터 멀리 안내하며, 따라서, 용어 "분리판"으로 지칭된다. 대안적으로, 분배판은 오직 하나의 면 상에 채널을 가져서, 오직 그 면 상에서 MEA로 또는 MEA로부터 유체를 분배할 수 있으며, 이 경우에, 분배판은 "종판"으로 지칭될 수 있다. 당업계에서 사용되는 바와 같이, 분리판이란 용어는 전형적으로 종판을 또한 포함한다.

[0045] 예시적인 실시 형태

- [0046] 1. 순서대로,
- [0047] 대체로 대향하는 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 갖는 이온 전도성 막;
- [0048] 산소 발생 반응 전극촉매를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커들 - 전극촉매는 적어도 하나의 층을 포함하고, 산소 발생 반응 전극촉매의 임의의 층은 각각의 층의 총 집합적 양이온 및 원소 금속 함량을 기준으로 집합적으로 95 원자 퍼센트 이상 (일부 실시 형태에서, 96, 97, 98, 99, 99.5, 또는 심지어 99.9 원자 퍼센트 이상)의 Ir (이는 금속 Ir, Ir 산화물 (즉, 적어도 하나의 Ir 산화물), 또는 이들의 조합 중 하나로 존재할 수 있음), 및 5 원자 퍼센트 이하 (일부 실시 형태에서, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.005, 또는 심지어 0.001 원자 퍼센트 이하)의 Pt를 포함함 -; 및
- [0049] 전기 전도성, 내부식성, 다공성 금속을 포함하는 제1 유체 수송 층을 포함하며,
- [0050] 나노구조화된 위스커들은 이온 전도성 막의 제1 주 표면에 인접하고, 제1 유체 수송 층은 또한 나노구조화된 위스커들과 전기 접촉하는 금속 전극의 일부분이고, 이온 전도성 막, 산소 발생 반응 전극촉매를 상부에 갖는 나노구조화된 위스커들, 및 제1 유체 수송 층은 집합적으로 전기 전도도가 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상 (일부 실시 형태에서, $0.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, $20 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상, 또는 심지어 $25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상)인 산소 발생 반응 전극을 갖는 전극막 조립체.
- [0051] 2. 임의의 전술한 예시적인 실시 형태의 전극막 조립체로서, 제1 유체 수송 층은 Ti를 포함하는, 전극막 조립체.
- [0052] 3. 임의의 전술한 예시적인 실시 형태의 전극막 조립체로서, 이온 전도성 막은 양성자 교환 막을 포함하는, 전극막 조립체.
- [0053] 4. 임의의 전술한 예시적인 실시 형태의 전극막 조립체로서, 나노구조화된 위스커들은 유기 안료 페틸렌 레드를 포함하는, 전극막 조립체.
- [0054] 5. 임의의 전술한 예시적인 실시 형태의 전극막 조립체로서, 나노구조화된 위스커들은 이온 전도성 막 내에 적어도 부분적으로 매립되는, 전극막 조립체.
- [0055] 6. 임의의 전술한 예시적인 실시 형태의 전극막 조립체로서, 전극촉매는 나노구조화된 위스커들 상의 연속적인 층인, 전극막 조립체.
- [0056] 7. 임의의 전술한 예시적인 실시 형태의 전극막 조립체를 포함하는 전기화학 장치.
- [0057] 8. 예시적인 실시 형태 7의 전기화학 장치로서, 이온 전도성 막의 제2 주 표면에 인접한 수소 발생 반응 촉매 및 수소 발생 반응 촉매와 전기 접촉하는 전기 전도성 제2 유체 수송 층을 추가로 포함하는 전기화학 장치.
- [0058] 9. 예시적인 실시 형태 8의 전기화학 장치로서, 수소 발생 반응 촉매는 Pt를 포함하는 수소 발생 반응 전극촉매를 상부에 갖는 주 표면을 구비하는 나노구조화된 위스커들을 포함하는, 전기화학 장치.
- [0059] 10. 예시적인 실시 형태 7, 실시 형태 8, 또는 실시 형태 9의 전기화학 장치로서, 물 전해 장치인 전기화학 장치.
- [0060] 11. 물로부터 수소 및 산소를 발생시키는 방법으로서,
- [0061] 애노드 및 캐소드를 포함하는 예시적인 실시 형태 1 내지 6 중 어느 한 실시 형태의 전극막 조립체를 제공하는 단계 - 애노드는 산소 발생 반응 전극이고 캐소드 촉매는 이온 전도성 막의 제2 주 표면에 인접함 -;
- [0062] 애노드와 접촉하여 물을 제공하는 단계; 및
- [0063] 물의 적어도 일부분을 각각 캐소드 및 애노드 상에서 수소 및 산소로 전환시키기에 충분한 전류를 갖는 전위를 막 전극 조립체를 가로질러 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0064] 본 발명의 이점 및 실시 형태가 하기 실시예들에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 모든 부 및 백분율은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0065] 실시예

- [0066] - 나노구조화된 위스커를 제조하는 일반 방법
- [0067] 나노구조화된 위스커는, 그 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,812,352호(테브)에 기재된 바와 같이, 미세구조화된 촉매 전사 중합체 기재 (microstructured catalyst transfer polymer substrate, MCTS) 상에 200 nm의 공칭 두께로 승화 진공 코팅된, 페릴렌 레드 안료 (미국 노스캐롤라이나주 샬로트 소재의 클라리언트(Clarient)로부터 입수한, "PR149"로도 알려져 있는, 씨.아이. 피그먼트 레드 149)의 층을 열적 어닐링함으로써 제조하였다.
- [0068] (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아(E.I. du Pont de Nemours)로부터 상표명 "카프톤"(KAPTON)으로 입수한 폴리이미드 필름 상에 제조된 MCTS의 롤-굿(roll-good) 웨브를 기재로서 사용하여, 그 위에 PR149를 침착하였다. MCTS 기재 표면은, 6 마이크로미터 간격으로 이격된, 약 3 마이크로미터 높이의 피크들을 갖는 V-형상 특징부들을 가졌다. 이어서, DC 마그네트론 평면 스퍼터링 타겟 및 Ar의 전형적인 배경 압력(background pressure), 그리고 원하는 웨브 속도로 타겟 아래에서 MCTS 웨브를 1회 통과시켜 Cr을 침착하기에 충분한, 당업자에게 공지된 타겟 출력을 사용하여, 공칭으로 100 nm 두께의 Cr 층을 MCTS 표면 상에 스퍼터 침착하였다. 이어서, Cr 코팅된 MCTS 웨브는 PR149 안료 재료를 함유하는 승화 공급원 위에서 계속되었다. PR149를 500°C 근처의 제어된 온도로 가열하여, 승화 공급원 위에서 웨브를 1회 통과시켜 0.022 mg/cm², 또는 대략 220 nm 두께의 PR149 층을 침착하기에 충분한 증기압 플릭스를 발생시켰다. 승화의 질량 또는 두께 침착물은, 필름 두께에 민감한 광학적 방법, 또는 질량에 민감한 수정 발진기 장치를 포함하는, 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방식으로 측정할 수 있다. 이어서, PR149 코팅된 웨브를, PR149가 침착된 그대로의 층을 배향된 결정질 위스커의 층으로 전환시키기에 충분한 온도 분포를 갖는 진공을 통해 원하는 웨브 속도로 통과시켜, 위스커 층이 0.6 마이크로미터의 평균 길이로, SEM 이미지로부터 결정되는, 제곱마이크로미터당 68개의 위스커의 평균 위스커 면적 개수 밀도를 갖게 함으로써, 그 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제 5,039,561호 (테브)에 상세하게 기재된 바와 같이, 열적 어닐링에 의해 PR149 코팅을 위스커상(whisker phase)으로 전환시켰다.
- [0069] - 나노구조화된 박막 (nanostructured thin film, NSTF) 촉매를 제조하는 일반 방법
- [0070] Ir 촉매 필름을 (상기에 기재된 바와 같이 제조한) 나노구조화된 위스커의 층 상에 스퍼터 코팅하여, 나노구조화된 박막 (NSTF) 촉매 Ir계 산소 발생 반응 촉매를 제조하였다.
- [0071] 더욱 구체적으로, 약 5 mTorr (0.66 Pa)의 전형적인 Ar 스퍼터 가스 압력, 및 2 인치 × 10 인치 (5 센티미터 × 25.4 센티미터) 직사각형 스퍼터 타겟 (미국 펜실베이니아주 버틀러 소재의 소피스티케이티드 얼로이즈, 인크.(Sophisticated Alloys, Inc.)로부터 입수함)을 사용하여, Ir을 상기에서 제조한 나노구조화된 PR149 위스커 코팅된 기재 상에 마그네트론 스퍼터 침착하였다. 실시예 2의 경우, 120 sccm의 유량의 Ar을 사용하여 합금 침착을 위한 비-산화 환경을 제공하였다. 사용한 진공 챔버는, 그 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,879,827호 (테브 등)의 도 4a에 개략적으로 도시되어 있으며, 여기서, PR149 코팅된 MCTS 기재를 드럼 상에 장착하고, 이어서 드럼을 회전시켜, 순차적인 DC 마그네트론 스퍼터링 타겟 위로 기재를 통과시키는 데, 각각의 타겟은 상이한 원소 조성을 갖는다. 드럼의 각각의 회전 및 그에 따른 평면 타겟 위의 기재의 각각의 통과에 대해, 원하는 두께의 조합된 이중층이 2개의 타겟에 대해 위스커 상에 침착되었다. Pt-NSTF 및 Ir-NSTF 침착을 위해서는 단일 타겟을 사용하였고 (도 2에서) 비교예로서 사용한 Ir_xPt_y-NSTF의 이중층 조성을 위해서는 2개의 타겟을 사용하였다. 당업자에게 공지된 표준 방법에 의해 DC 마그네트론 스퍼터링 타겟 침착물을 측정하였다. 이어서, 각각의 마그네트론 스퍼터링 타겟 출력을 제어하여, 드럼의 각각의 회전에 대해 원하는 단일층 또는 이중층 두께의 촉매를 위스커 코팅된 기재 상에 제공하기에 충분한 작동 드럼 속도에서 그러한 원소의 원하는 침착물을 제공하였다. 단일 두께 또는 이중 두께는, 코팅이 표면 전반에 고르게 퍼져 있다고 가정하면, 동일한 침착물 및 시간을 사용하여 완벽하게 평탄한 표면 상에 필름을 침착한 경우에 측정된 대로, 침착된 재료의 평면 등가 두께를 지칭한다. 본 발명의 촉매에서는, 단일 Ir 타겟을 사용하였지만, 일부 비교예에서는, Ir 타겟 및 Pt 타겟 둘 모두를 사용하였다.
- [0072] 전형적인 단일층 두께 또는 이중층 두께 (제1 층과 다음에 나타나는 제2 층의 총 평면 등가 두께)는 약 16 옹스트롬이었다. 예를 들어, 위스커 상에 침착된 Ir_xPt_y 합금 필름의 경우, Pt₅₀Ir₅₀ 원자 조성 합금은 각각 대략 8 옹스트롬의 Pt 및 Ir의 하위 층들을 가져서 16 옹스트롬의 이중층을 이룰 것이다. 기재 위스커 상의 합금의 총 타겟 로딩을 얻기 위해, 드럼 회전수를 제어하였다. 예를 들어, 16 옹스트롬 이중층으로, 0.25 mg/cm²의 Ir을 함유하는 Ir₅₀ Pt₅₀ 필름 코팅을 얻기 위해서는, 22.56 mg/cm²의 Ir 필름 밀도를 가정하면, 드럼의 대략 138회의

회전이 필요할 것이다.

[0073]

- 촉매-코팅된 막 (CCM)을 제조하는 일반 방법

[0074]

미국 특허 제5,879,827호 (데브 등)에 상세하게 기재된 바와 같은 공정을 사용하여, 상기에 기재된 촉매 코팅된 위스커를 양성자 교환 막 (PEM)의 양측 표면 (완전(full) CCM) 상에 전사함으로써 촉매-코팅된-막 (CCM)을 제조하였다. 825의 공칭 당량 및 50 μm 의 두께를 갖는, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수한 퍼플루오르화된 실론산 막 (제조된 그대로 사용함)에 고온 물 라미네이션에 의해 촉매 전사를 달성하였다. CCM은 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니로부터 입수함)으로 제조하였고, 고온 물 온도는 350°F (177°C)였고 님(nip)에서 라미네이터 롤들을 함께 가압하기 위해 공급되는 가스 라인 압력은 150 psi 내지 180 psi (1.03 MPa 내지 1.24 MPa)의 범위였다. 촉매 코팅된 MCTS를 13.5 cm \times 13.5 cm 정사각형 형상으로 미리 절단하고 PEM의 더 큰 정사각형의 한쪽 또는 양쪽 면(들) 상에 합쳤다. 적층된 조립체를 고온 물 라미네이터의 님에 1.2 ft/분 (37 cm/분)의 속도로 통과시기 전에, 한쪽 또는 양쪽 면(들) 상에 촉매 코팅된 MCTS를 갖는 PEM을 2 밀 (50 마이크로미터) 두께 폴리이미드 필름과 외측의 코팅된 종이 사이에 배치하였다. 님에 통과시킨 직후에, 조립체가 여전히 따뜻한 채로, 폴리이미드 및 종이의 층을 신속히 제거하였고, 촉매 코팅된 위스커가 PEM 표면(들)에 붙어 있는 채로, Cr-코팅된 MCTS 기재를 손으로 CCM에서 박리하였다.

[0075]

- 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법

[0076]

이어서, 상기에 기재된 바와 같이 제작된 완전한 CCM을 H₂/O₂ 전해 장치 단일 전지에서 시험하였다. 사중 사형 유동장(quad serpentine flow field)을 갖는 50 cm² 시험 전지 (미국 뉴멕시코주 앨버커키 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지(Fuel Cell Technologies)로부터 상표명 "50SCH"로 입수함) 내에 완전한 CCM을 적절한 가스 확산 층과 함께 직접 설치하였다. 전해 장치 작동 동안 높은 애노드 전위를 견디도록, 애노드 측의 보통의 흑연 유동장 블록을 동일한 치수 및 유동장 설계의 Pt-도금된 Ti 유동장 블록 (미국 매사추세츠주 오번데일 소재의 가이너, 인크.(Giner, Inc.)로부터 입수함)으로 대체하였다. 18 M Ω 의 저항률을 갖는 정제수를 75 mL/min으로 애노드에 공급하였다. 800 A/10 kW 전원 공급기 (미국 뉴저지주 벵툼 소재의 티디케이-람다(TDK-Lambda)로부터 상표명 "ESS", 모델 ESS 12.5-800-7-D-LB-RSTL로 입수함)를 전지에 연결하고, 인가되는 전지 전압 또는 전류 밀도를 제어하는 데 사용하였다.

[0077]

비교예 A

[0078]

상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm²의 로딩으로 침착하였다. 상기에 기재된 고온 물 라미네이션 공정에 의해 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니)을 사용하여, 생성된 Pt-NSTF 촉매 층으로 완전한 CCM을 제조하였다. 동일한 촉매를 애노드 및 캐소드 둘 모두에 사용하였다. 완전한 CCM을 50 cm² 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여, 도 2에 나타나 있는 분극 곡선(201)을 생성하였다.

[0079]

비교예 B

[0080]

비교예 B 캐소드 촉매 (Pt-NSTF)는 비교예 A와 동일한 방식으로 제조하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm²의 로딩으로 침착하였다. 비교예 B 애노드 촉매 (Ir_xPt_y-NSTF)를 다음과 같이 제조하였다: PtIr 합금 코팅을 순수한 Ar 중에서 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터 침착하였다. IrPt-NSTF 합금은 Ir₅₀Pt₅₀이었으며 0.50 mg/cm²의 총 로딩으로 침착하였다. 촉매 코팅은 0.25 mg/cm²의 총 Ir 로딩 및 0.25 mg/cm²의 총 Pt 로딩을 함유하였다. CCM을 제조하는 일반 방법에 따라, 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 생성된 Ir₅₀Pt₅₀-NSTF-촉매 층을 사용하여 CCM을 제조하였다. 완전한 CCM을 50 cm² 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여, 도 2에 나타나 있는 분극 곡선(202)을 생성하였다.

[0081]

비교예 C

[0082]

비교예 C 캐소드 촉매 (Pt-NSTF)는 비교예 A와 동일한 방식으로 제조하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm²의 로딩으로 침착하였다. 비교예 C 애노드 촉

매 ($\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{-NSTF}$)를 다음과 같이 제조하였다: PtIr 합금 코팅을 순수한 Ar 중에서 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터 침착하였다. IrPt-NSTF 합금은 $\text{Ir}_{55}\text{Pt}_{45}$ 이었으며 0.45 mg/cm^2 의 총 로딩으로 침착하였다. 촉매 코팅은 0.25 mg/cm^2 의 총 Ir 로딩 및 0.20 mg/cm^2 의 총 Pt 로딩을 함유하였다. CCM을 제조하는 일반 방법에 따라, 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상에 라미네이팅된 생성된 $\text{Ir}_{55}\text{Pt}_{45}\text{-NSTF}$ -촉매 층을 사용하여 CCM을 제조하였다. 완전한 CCM을 50 cm^2 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여, 도 2에 나타나 있는 분극 곡선(203)을 생성하였다.

[0083] 비교예 D

[0084] 비교예 D 캐소드 촉매 (Pt-NSTF)는 비교예 A와 동일한 방식으로 제조하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm^2 의 로딩으로 침착하였다. 비교예 D 애노드 촉매 ($\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{-NSTF}$)를 다음과 같이 제조하였다: PtIr 합금 코팅을 순수한 Ar 중에서 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터 침착하였다. IrPt-NSTF 합금은 $\text{Ir}_{62.5}\text{Pt}_{37.5}$ 이었으며 0.40 mg/cm^2 의 총 로딩으로 침착하였다. 촉매 코팅은 0.25 mg/cm^2 의 총 Ir 로딩 및 0.15 mg/cm^2 의 총 Pt 로딩을 함유하였다. CCM을 제조하는 일반 방법에 따라, 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상에 라미네이팅된 생성된 $\text{Ir}_{62.5}\text{Pt}_{37.5}\text{-NSTF}$ -촉매 층을 사용하여 CCM을 제조하였다. 완전한 CCM을 50 cm^2 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여, 도 2에 나타나 있는 분극 곡선(204)을 생성하였다.

[0085] 비교예 E

[0086] 비교예 E 캐소드 촉매 (Pt-NSTF)는 비교예 A와 동일한 방식으로 제조하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm^2 의 로딩으로 침착하였다. 비교예 E 애노드 촉매 ($\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{-NSTF}$)를 다음과 같이 제조하였다: PtIr 합금 코팅을 순수한 Ar 중에서 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터 침착하였다. IrPt-NSTF 합금은 $\text{Ir}_{71.5}\text{Pt}_{28.5}$ 이었으며 0.35 mg/cm^2 의 총 로딩으로 침착하였다. 촉매 코팅은 0.25 mg/cm^2 의 총 Ir 로딩 및 0.10 mg/cm^2 의 총 Pt 로딩을 함유하였다. CCM을 제조하는 일반 방법에 따라, 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상에 라미네이팅된 생성된 $\text{Ir}_{71.5}\text{Pt}_{28.5}\text{-NSTF}$ -촉매 층을 사용하여 CCM을 제조하였다. 완전한 CCM을 50 cm^2 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여, 도 2에 나타나 있는 분극 곡선(205)을 생성하였다.

[0087] 비교예 F

[0088] 비교예 F 캐소드 촉매 (Pt-NSTF)는 비교예 A와 동일한 방식으로 제조하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm^2 의 로딩으로 침착하였다. 비교예 F 애노드 촉매 ($\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{-NSTF}$)를 다음과 같이 제조하였다: PtIr 합금 코팅을 순수한 Ar 중에서 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터 침착하였다. IrPt-NSTF 합금은 $\text{Ir}_{83.3}\text{Pt}_{16.7}$ 이었으며 0.30 mg/cm^2 의 총 로딩으로 침착하였다. 촉매 코팅은 0.25 mg/cm^2 의 총 Ir 로딩 및 0.05 mg/cm^2 의 총 Pt 로딩을 함유하였다. CCM을 제조하는 일반 방법에 따라, 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상에 라미네이팅된 생성된 $\text{Ir}_{83.3}\text{Pt}_{16.7}\text{-NSTF}$ -촉매 층을 사용하여 CCM을 제조하였다. 완전한 CCM을 50 cm^2 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여, 도 2에 나타나 있는 분극 곡선(206)을 생성하였다.

[0089] 실시예 1

[0090] 실시예 1 캐소드 촉매 (Pt-NSTF)는 비교예 A와 동일한 방식으로 제조하였다. 상기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 위스커를, 나노구조화된 박막 (Pt-NSTF) 촉매 층을 제조하는 일반 방법에 따라, 순수한 Ar 중에서 순수한 Pt 코팅으로 스퍼터 코팅하였다. 순수한 Pt는 0.25 mg/cm^2 의 로딩으로 침착하였다. 실시예 1 애노드 촉매는 하기 방식으로 제조하였다: 순수한 Ir 코팅을 순수한 Ar 중에서 나노구조화된 위스커 상에 스퍼터 침착하였다. 순수한 Ir은 0.25 mg/cm^2 의 로딩으로 침착하였다. 상기에 기재된 고온 톨 라미네이션 공정에 의해 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니)을 사용하여, 생성된 Ir-NSTF 촉매 층으로 완전한 CCM을 제조하였다. 완전한 CCM을 50 cm^2 전해 장치 전지 내에 장착하고, 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하여,

도 2에 나타나 있는 분극 곡선(207)을 생성하였다.

[0091] 실시예 2

[0092] 50 마이크로미터 두께, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 0.032 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir을 사용하여 애노드 촉매를 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1 (및 비교예 A)에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 캐소드 촉매는 또한 실시예 1에서와 같이 0.25 mg/cm²의 로딩으로 침착된 순수한 Pt를 사용한 Pt-NSTF이었다. 이어서 완성된 CCM을 상기에 기재된 완전한 CCM을 시험하는 일반 방법에 따라 시험하였다. 물을 75 ml/분으로 유동시키면서 80°C로 가열한 50 cm² 전지를 사용하여 시험을 수행하였다. 일단 그 온도에서, 50 mV 스텝 및 300초로 1.35 V부터 2.0 V까지의 동전위(potentiodynamic) 스캔을 진행하였다. 그 후에, 1시간의 100 Amp 갈바노스태틱(galvanostatic) 시험을 진행하였다. 이어서 사이클을 반복하여, 11번째 동전위 스캔을 사용하여 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대한 데이터를 추출하였으며, 이는 하기 표 1에 나타나 있다.

[0093] [표 1]

실시예 번호	이리듐 로딩 (mg Ir/cm ²)	1.75 V 에서의 전류 밀도 (mA/cm ²)	1.85 V 에서의 전류 밀도 (mA/cm ²)
2	0.032	0.186	0.32
3	0.065	0.203	0.38
4	0.125	2.337	4.147
5	0.25	3.054	5.292
6	0.375	3.148	5.338
7	0.5	3.333	5.58
8	1.0	3.392	5.661

[0094]

[0095] 실시예 3

[0096] 애노드 촉매가 50 마이크로미터, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 0.065 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir인 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 이어서 완성된 CCM을 실시예 2에서의 절차에 따라 시험하였다. 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대해 측정된 값이 상기 표 1에 나타나 있다.

[0097] 실시예 4

[0098] 애노드 촉매가 50 마이크로미터, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 0.125 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir인 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 이어서 완성된 CCM을 실시예 2에서의 절차에 따라 시험하였다. 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대해 측정된 값이 상기 표 1에 나타나 있다.

[0099] 실시예 5

[0100] 애노드 촉매가 50 마이크로미터, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 0.250 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir인 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 이어서 완성된 CCM을 실시예 2에서의 절차에 따라 시험하였다. 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대해 측정된 값이 상기 표 1에 나타나 있다.

[0101] 실시예 6

[0102] 애노드 촉매가 50 마이크로미터, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 0.375 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir인 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 이어서 완성된 CCM을 실시예 2에서의 절차에 따라 시험하였다. 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대해 측정된 값이 상기 표 1에 나타나 있다.

[0103] 실시예 7

[0104] 애노드 촉매가 50 마이크로미터, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 0.500 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir인 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 이

어서 완성된 CCM을 실시예 2에서의 절차에 따라 시험하였다. 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대해 측정된 값이 상기 표 1에 나타나 있다.

[0105] 실시예 8

[0106] 애노드 촉매가 50 마이크로미터, 825 당량 PEM (쓰리엠 컴퍼니) 상의 나노구조화된 위스커 상에 1.000 mg/cm²의 Ir 로딩을 갖는 NSTF-Ir인 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 완전한 CCM을 제조하였다. 이어서 완성된 CCM을 실시예 2에서의 절차에 따라 시험하였다. 1.75 V 및 1.85 V 전지 분극에 대해 측정된 값이 상기 표 1에 나타나 있다.

[0107] 실시예 9

[0108] 이 실시예에서는 고 전류 밀도 작동을 입증한다. 하기 코팅 절차에 따라, 최종 Ir/Ir 산화물 층에 단일층보다 적은 Au를 추가하여 Ir-NSTF 산소 발생 전극촉매를 추가로 안정화시켰다: e-빔 코팅기 (미국 캘리포니아주 프레몬트 소재의 씨에이치에이 인더스트리즈(CHA Industries)로부터 상표명 "MARK 50"으로 입수함)를 사용하여, 존재하는 0.25 mg/cm² Ir 로딩 Ir-NSTF 촉매 상에 Au를 코팅하였다. 270도 전자 빔으로 Au를 그의 승화점으로 가열하면서, Ir-NSTF 타겟 기체가 장착된 3개의 유성 회전기(planetary rotator)를 진공 하에 시스템 내에서 회전시켰다. 일단 공급원 (Au)이 승화되면, 침착 모니터 (스위스 바드 라가즈 소재의 인피콘(Inficon)으로부터 상표명 "인피콘 IC 6000"으로 입수함)가 실시간 옹스트롬 침착량 및 옹스트롬 침착률을 제공하였다. 작업자는 균일한 코팅을 달성하기 위해 출력을 제어하면서 침착률을 모니터링하였다. 금을 3 내지 5 옹스트롬/초의 침착률로 3개의 샘플에 각각 100 내지 120 옹스트롬, 200 내지 203 옹스트롬, 및 300 내지 301 옹스트롬의 평면 등가 두께로 적용하였다. 일단 침착량이 달성되면, 전자 빔으로의 전력을 중단하고 침착을 종료하였다. 이어서 시스템을 배기시키고 Au-안정화된 Ir-NSTF 기체를 진공 챔버에서 꺼내었다. 이러한 방식으로 Au의 단지 1회 침착을 Ir-NSTF 상에 적용하였다. 평면 등가 두께가 100 내지 120 옹스트롬인 샘플을 이 실시예에 사용하였다.

[0109] Au-안정화된 Ir-NSTF 애노드 촉매 및 50 마이크로미터 두께, 825 당량 퍼플루오로설폰산 막 (쓰리엠 컴퍼니)을 사용하여, 상기 CCM을 제조하는 일반 방법에 따라, 막 전극 조립체를 구성하였다. 막의 다른 쪽 면에 라미네이팅된 캐소드 촉매는 25 mg/cm²의 로딩으로 NSTF 위스커 상에 침착된 순수한 백금이었다. 애노드-측 Ti 유체 분배 층 (미국 코네티컷주 윌링포드 소재의 프로톤 온사이트, 인크.(Proton OnSite, Inc.)로부터 입수함)이 구비되어 있는 25 cm² 전지 (미국 뉴멕시코주 앨버커키 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지스, 인크.로부터 상표명 "25SCH"로 입수함)에 MEA를 장착하였다. 물을 75 ml/분으로 애노드로 유동시키면서 전지를 80°C로 가열하였다. 일단 그 온도에서, 50 mV 스텝 및 5초로 1.35 V부터 2.9 V까지의 동전위 스캔을 진행하였다. 그 후에 2.0 V/전지에서 0.5시간의 정전위(potentiostatic) 분극을 진행한 후, 동전위 스캔을 다시 진행하였다. 이어서 실험 종료까지 사이클을 반복하였다 (전형적으로 100시간 이하). 이 경우에, 초기 결과만을 보고하였는데, 그 이유는 전지는 이후에 2.2 V의 일정한 전위에서, 끌어당겨지는 최대 전류를 제한하기 위해 스캔 깊이가 2.2 V로 또한 감소된 상태에서 내구성 시험을 받았기 때문이다. 1.713 V의 전지 전압에서, 전류 밀도는 대략 2.716 A/cm² (업스캔(upscan))이었다. 그로부터, 전류 밀도는 전지 전압에 대해 대체로 선형으로 상승하여, 2.85 V의 전지 전압에서 대략 19 A/cm²에 도달하였다. 전지의 출력 밀도는 전류 밀도에 대해 대체로 선형이어서, 19 A/cm²의 전류 밀도에서 약 54 W/cm²의 값에 도달하였다.

[0110] 실시예 10

[0111] 이 실시예는 Ir-NSTF 산소 발생 반응 촉매의 내구성에 대한 데이터를 제공한다. 애노드 촉매로서의 0.25 mg/cm² 로딩의 순수한 Ir-NSTF 산소 발생 촉매, 이온 전도성 막으로서의 퍼플루오로설폰산 (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 케미칼로부터 상표명 "나피온 117"로 입수함), 및 0.25 mg/cm² 로딩의 순수한 Pt-NSTF 캐소드 촉매를 사용하여, 상기 CCM을 제조하는 일반 방법에 따라 막 전극 조립체를 구성하였다.

[0112] - 내구성 실험 조건

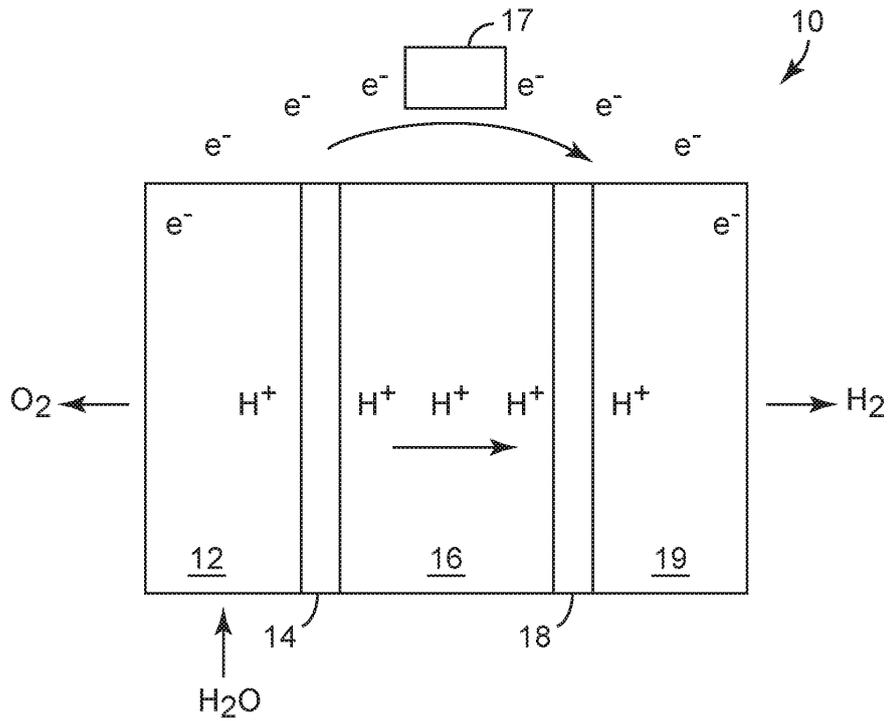
[0113] 애노드 Ti 유체 분배 층 (미국 매사추세츠주 오번데일 소재의 가이너, 인크.로부터 입수함)이 구비된 50 cm² 전지 (미국 뉴멕시코주 앨버커키 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지스, 인크.로부터 상표명 "50SCH"로 입수함)에 상기 막 전극 조립체를 장착하였다. 전지를 주위 압력에서 작동시키고, 물을 75 ml/분으로 애노드로 유동시키면서 80°C로 가열하였다. 일단 그 온도에서, 0부터 100 Amp까지 10 Amp/min 스캔율로 갈바노다이내믹(galvanodynamic) 스캔을 진행하였다. 그 후에, 5 Amp 전류 바이어스 및 500 mA의 진폭을 인가하는 상태에서 10 단위당 20개 지점으로 10,000 Hz부터 0.1 Hz까지 갈바노-제어 방식으로 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 진행하였다. 그 후에 24시간 동안 100 Amp에서 갈바노스태틱 유지를 수행하였다. 이어

서 갈바노다이내믹 스캔을 시작하여 사이클을 반복하였다. 24시간 진행이 종료되었을 때의 전류를 보고하고 내구성 그래프로 그렸다. 2 A/cm²의 전류 밀도에서 4000시간의 시험 후에, Ir-NSIF에 대해 기록된 전반적인 분해율은 -5.5 μ N/h인 것으로 나타났다. 시험은 2015년 5월 말에 여전히 계속되었으며, 5000시간이 지났다.

[0114] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되어서는 안 된다.

도면

도면1



도면2

