



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0041394
(43) 공개일자 2009년04월28일

(51) Int. Cl.

C01G 45/00 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)

B01J 27/20 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7002552

(22) 출원일자 2009년02월06일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년02월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/072996

국제출원일자 2007년07월06일

(87) 국제공개번호 WO 2008/082691

국제공개일자 2008년07월10일

(30) 우선권주장

11/482,290 2006년07월07일 미국(US)

(71) 출원인

퀀텀스피어, 인크.

미합중국, 캘리포니아 92705, 산타 아나, 테크 센터 드라이브 2905

(72) 발명자

도프, 로버트, 브라이언

미국, 조지아 30068, 마리에타, 필즈 폰드 그린 1925

맥그래트, 김벌리

미국, 캘리포니아 92705, 산타 아나, 테크 센터 드라이브 2905

카펜터, 알., 더글라스

미국, 캘리포니아 92705, 산타 아나, 테크 센터 드라이브 2905

(74) 대리인

김영철, 김 순 영, 이준서

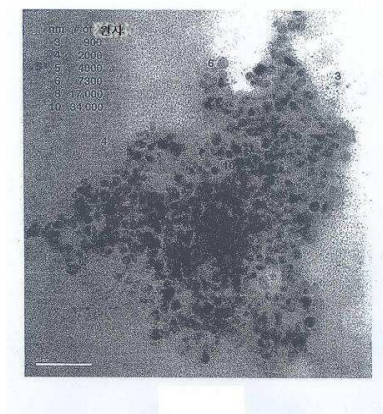
전체 청구항 수 : 총 50 항

(54) 전기화학 촉매

(57) 요약

전극에서 유용한 조성물은 그 속에서 나노입자 촉매들을 이용하여 높은 전력을 제공한다. 전이 금속들의 나노입자들은 망간, 니켈, 코발트, 철, 팔라듐, 루테튬, 금, 은 및 납과 이들의 합금, 각각의 산화물 같은 것들이 선호된다. 이러한 나노입자 촉매는 어떤 전기화학 반응에 있어서 촉매로써 백금을 실질적으로 대신하거나 없앨 수 있다. 양극, 음극 혹은 양자 모두로 사용되는 전극들은 몇몇 액체 확산 전극뿐 아니라 메탈-에어 배터리, 수소 연료 전지(PEMFCs), 직접 메탄올 연료 전지(DOFCs), 직접 산화 연료 전지(DOFCs) 및 다른 에어(air) 또는 산소 브리딩(breathing) 전기화학 시스템과 관련된 애플리케이션을 갖는 촉매로 사용된다. 도 1은 니켈 나노입자 촉매의 입자들 크기와 균일성을 나타낸 투과 전자 현미경 사진이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 위한 조성물로서,
 상기 조성물은, 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며,
 상기 기질 표면의 적어도 일부는 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고,
 반응성 금속 입자의 적어도 일부는 내부 표면의 일부에 근접한 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 중 적어도 일부에 대한 조절된 산화를 허용하는 실질적으로 안정적인 환경 내에서 유지될 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 기질은 반응성 금속 입자들에 대한 친화력을 가지는 물질을 포함하여,
 상기 반응성 입자들이 기질과 접촉할 때 입자들은 기질과 결합하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기질은 반응성 금속 입자들 상당 수의 반응성에 의미 있는 영향을 미치지 않으면서

복수 개의 반응성 금속 입자들의 적어도 의미 있는 부분을 실질적으로 구조적으로 밀착하는 덩어리에 부착시킬 수 있는 결합제로 필수적으로 구성된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기질은 높은 다공성을 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 기질은 복수 개의 높은 다공성 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기질은 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 복수 개의 높은 다공성 입자들의 적어도 실질적인 부분에 부착시키기 위한 결합제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제는 고분자 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자 물질은 플루오르화 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복수 개의 반응성 금속 입자들의 적어도 실질적인 부분

은 약 1 마이크로미터 이하의 직경을 갖는 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 나노입자들은 약 25nm 이하의 직경을 갖는 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 나노입자들은 약 10nm 이하의 직경을 갖는 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노입자의 적어도 일부는 산화물 셸(shell)을 갖는 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복수 개의 반응성 금속입자들은 3-16족의 금속, 란타넘 계열 원소들, 이들의 조합 및 이들의 합금으로 구성된 그룹에서부터 선택된 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 상기 조성물의 촉매적 활성을 강화시키는 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 전기화학 부품.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 부품은 상기 부품과 두 번째 부품 간 전류를 전달하기 위한 전기적 접촉을 허용하도록 제조된 회로의 일부를 제공하기 위한 집전 장치에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 구성 요소.

청구항 19

제 18 항의 회로부를 포함하는 전극으로서, 상기 전극은 조절된 방법으로 에너지가 제공될 수 있게 하는 전기 에너지 발생 장치에의 사용을 위한 것임을 특징으로 하는 회로부를 포함하는 전극.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 전극의 표면에 있는 소수성 막을 더 포함하고, 상기 막은 장치에서 양자와 산소의 전기화학 반응에 의해 발생하는 물의 통과를 막도록 제조되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 전극은 기체 확산 전극인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 22

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 연료 전지로서, 상기 연료 전지는 연료를 소모하도록 제조되어 전기를 생산하는 것을 특징으로 하는 연료 전지.

청구항 23

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 수소 발생기로서, 상기 수소 발생기는 물을 전기 분해하도록 제조되어 산소와 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 수소 발생기.

청구항 24

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 센서로서, 상기 센서는 가스의 존재를 탐지하도록 제조된 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 센서는 센서에서 전기화학 반응을 수행할 수 있는 분석물을 탐지하도록 제조되는 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 전기화학 센서는 바이오 센서(biosensor)인 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 27

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 조성물을 생산하는 방법으로서, 실질적으로 산소 결핍 유체 내에서 복수 개의 반응성 금속 입자들과 기질을 접촉시키는 것을 포함하는 조성물 제조 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 상기 유체는 반응성 금속 입자들과 기질에 친화력이 있는 것을 특징으로 하는 조성물 제조 방법.

청구항 29

제 27 항 혹은 청구항 28에 있어서, 상기 기질은 복수 개의 높은 다공성 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물 제조 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 유체는 최적의 혼합을 위해 반응성 금속 입자들과 높은 다공성의 입자들의 실질적으로 균일한 분산을 제공하는 것을 특징으로 하는 조성물 제조 방법.

청구항 31

제 27 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 유체는 저급의 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물 제조 방법.

청구항 32

제 27 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 실질적인 부분의 조절된 산화를 가능하게 하는 산화 환경에 반응성 금속 입자들의 적어도 실질적인 부분을 노출시키는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물 제조 방법.

청구항 33

제 27 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 금속 입자들과 기질들로부터 유체를 분리하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물 제조 방법.

청구항 34

전기화학 애플리케이션에서 사용하기 위한 조성물로서, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자들과 하나 이상의 전기화학적 애플리케이션 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하고,

상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 상당 부분의 표면적 중 상당한 부분을 남기기에 충분한 방식으로 결합 물질에 의해 함께 결합되어,

상기 노출된 표면적은 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매시키기 위해 이용될 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 35

제 34 항에 있어서, 상기 나노입자들은 약 25nm 이하의 유효한 크기를 갖는 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 36

제 34 항에 있어서, 상기 나노입자들은 약 10nm 이하의 유효한 크기를 갖는 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 37

제 34 항에 있어서, 상기 나노입자들의 적어도 일부는 산화물 셸을 갖는 나노입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 38

제 34 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복수 개의 나노입자들은 3-16족의 금속, 란타넘 계열 원소들, 이들의 조합 및 이들의 합금으로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 39

제 34 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합물질은 고분자 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 40

제 39 항에 있어서, 상기 고분자 물질은 플루오르화 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 41

제 34 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 상기 조성물의 촉매적 활성을 강화하는 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 42

제 34 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 전기화학 부품.

청구항 43

제 42 항에 있어서, 상기 부품은 상기 부품 및 두 번째 부품 간 전류를 전달하기 위한 전기적 연결을 허용하도록 제조된 회로의 일부를 제공하기 위한 집전 장치와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 부품.

청구항 44

제 43 항의 회로부를 포함하는 전극으로서, 조절된 방식으로 에너지를 제공하는 전기 에너지 발생 장치에의 사용을 위한 것을 특징으로 하는 회로부를 포함하는 전극.

청구항 45

제 44 항에 있어서, 상기 전극의 표면에 있는 소수성 막을 더 포함하고, 상기 막은 상기 장치에서 양자와 산소의 전기화학 반응에 의해 발생하는 물의 통과를 막도록 제조되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 46

제 45 항에 있어서, 상기 전극은 확산 전극인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 47

제 34 항 내지 제 41 항 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 연료 전지로서, 상기 연료 전지는 연료를 소모하

도록 제조되어 전기를 생산하는 것을 특징으로 하는 연료 전지.

청구항 48

제 34 항 내지 제 41 항 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 수소 발생기로서, 상기 수소 발생기는 물을 전기 분해하도록 제조되어 산소와 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 수소 발생기.

청구항 49

제 34 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 센서로서, 상기 센서는 기체의 존재를 탐지하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 50

제 49 항에 있어서, 상기 센서는 센서에서 전기화학 반응을 수행할 수 있는 분석물을 탐지하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 센서.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 일반적으로 금속, 합금 및/또는 이것의 산화물 나노입자들을 갖는 촉매 조성물에 관한 것이며 더욱 상세하게는 전기화학 장치, 예를 들어, 메탈-에어 배터리, 직접 메탄올 연료 전지(DMFCs), 양자 교환막 연료 전지(PEMFCs), 알카라인 연료 전지, 감지장치에서 고성능 확산 전극으로써 유용한 나노입자들을 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 백금은 연료 전지와 메탈-에어 배터리의 기체 확산(Gas Diffusion) 전극들에서 산소 환원을 위한 고성능 촉매이다. 그러나 백금은 고가이고 그 공급이 제한적이다. 벌크 백금층의 시세는 그램당 75.00달러(\$75.00/gram)이다. 백금 촉매 전극의 소요비용은 연료 전지, 메탈-에어 배터리, 혹은 다른 실용적인 동력 발전기에서 표면적의 2-8mg/cm² 속도로 정형적으로 로드(load)되므로 이러한 장치를 널리 상업화하는데 장애가 될 수 있다. 휴대용 장치, 기구들에 필요한 연료 전지 및 에어 배터리와 같은 동력원에 대한 수요가 증가하는 현실에 비추어 상기 장치에서 백금을 대체할 수 있는 효과적인 촉매가 매우 필요하다고 하겠다. 결론적으로 가격이 낮으면서도 백금의 성능과 동일하거나 혹은 뛰어나 이를 대체할 수 있는 촉매를 찾는 일에 상당한 노력을 기울여 왔다고 할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <3> 본 명세서에 개시된 일부 실시예들은, 전극에서의 촉매로서 저가의 물질, 예를 들어, 망간, 니켈, 코발트, 은, 이들의 합금 및 이들 각각의 산화물, 사용을 가능하게 하며, 에어 브리딩(air breathing) 시스템에서의 산소 환원, 수소 혹은 탄화 수소 전지의 산화를 위한 것이다. 다른 금속들 중 크롬, 루테튬, 팔라듐, 납, 철, 금 및 이들의 합금 및 산화물들 역시 몇몇 실시예에서 유용하다.
- <4> 일실시예에서, 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들과 기질을 제공한다. 바람직하게, 기질은 넓은 내부 및 외부 표면적을 가진 다공성 입자 복수 개를 포함하며 더 바람직하게는 넓은 내부 및 외부 표면적을 가진 다공성 탄소이다. 상기 조성물은 석탄 혹은 활성탄으로부터 유래된 탄소와 같은 탄소를 역시 포함할 수 있고, 또는 상기 탄소는 다공성 탄소의 단단한 덩어리거나 다공성 탄소의 시트일 수도 있다.
- <5> 어떤 실시예들에서, 금속 입자들과 탄소의 조성물은 비활성 환경에서 유지되고, 바람직하게는 아르곤과 같은 비활성 가스 환경에서 유지되어 이러한 반응의 속도는 공기와 반응 없이 시약에 의해 특이적으로 조절될 수 있다. 그러나 어떤 실시예에서는 반응성이 낮은 금속 조성물이 사용되어, 주위 대기(예를 들어 공기)에서 조성물을 유지하는 것이 허용되거나 더 이상적일 수 있다. 게다가, 기질은 반응성 금속 입자에 친화력을 가져서 이런 금속 입자는 기질의 내부 및 외부 양쪽 표면에 흡수되는 것이 바람직하다. 또한 이 기질 물질은 반응성 금속 입자 내부 및 외부 표면에 흡착할 수 있고 높은 반응성을 유지하는 흡착 덩어리를 형성할 수 있다. 어떤 환경에서는, 기질 외부 표면 위 금속 입자의 유일한 흡착이 허용될 수 있다(예를 들어 비 다공성 기질).
- <6> 반응성 금속 입자와 기질의 조성물은 높은 다공성 입자들의 실질적인 부분에 결합할 수 있는 중합 물질을

더 포함할 수 있다. 매우 바람직하게, 이 물질은 플루오르화 탄소(fluorocarbon)이다.

- <7> 다른 실시예에서, 반응성 금속 입자, 높은 다공성 기질 및 결합재를 포함하는 상기 조성물은, 전기적 부품으로 이용될 수 있다(예를 들어 전극). 반응성 금속 입자들의 사용은 다양한 배터리 및 연료 전지와 같은 전기화학 전지의 성능을 증가시키는데 이는 마지막 사용자가 입수 가능한 에너지의 증가된 양에 상당한다. 게다가 이러한 전극들은 액체 확산(Liquid Diffusion) 시스템에서도 전극으로 사용될 수 있고, 이는 전기화학 전지의 전력 및/또는 수명을 연장시킬 수 있다.
- <8> 바람직하게, 나노입자를 포함하는 반응성 금속 또는 금속들은 전이 금속이고, 더욱 바람직하게는 3-16족의 금속 그룹, 란타넘계열 원소들, 이들의 혼합물 및 이들의 합금으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는 망간, 코발트, 니켈, 은 혹은 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속 혹은 금속들이다.
- <9> 바람직한 실시예들에서, 반응성 금속 입자들은 금속의 산화물 혹은 합금을 포함한다. 상기 나노입자들은 산화물 셸(shell)을 가질 수 있고, 예를 들어 입자 총 중량의 70wt% 이하를 포함하는 산화물 셸이다. 다른 실시예들에서, 상기 입자들은 산화될 수 있고 금속 산화물 혹은 합금을 전체적으로나 부분적으로 구성한다.
- <10> 상기 반응성 금속 입자들의 직경은 1000nm 이하이다. 이러한 입자들은 일반적으로 "나노입자"이라고 언급된다. 바람직하게 나노입자들의 직경은 약 100nm 이하이고 더 바람직하게는 약 25nm 이하, 혹은 매우 바람직하게 약 10nm 이하이다.
- <11> 전극은 바람직한 실시예들의 조성물로부터 만들어질 수 있다. 일 실시예에서, 상기 전극은 플루오르화 탄소, 탄소, 나노입자들의 압축된 혼합물이다. 나아가, 상기 전극은 첫 번째와 두 번째 면을 가질 수 있고 전극의 첫 번째 면에 결합되어 있는 소수성 층을 더 포함할 수 있다. 상기 전극은 집전 장치를 더 포함할 수 있으며, 이는 상기 전극에 적층될 수 있다.
- <12> 다른 실시예는 전극을 만드는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 유체 환경에서(예를 들어 물, 메탄올 같은) 탄소를 혼합하여 혼합물을 만드는 것; 혼합물에 플루오르화 탄소를 첨가하는 것; 플루오르화 탄소-포함 혼합물로부터 유체를 제거하는 것; 상기 나노입자와 건조 플루오르화 탄소-포함 혼합물을 블렌드 하는 것, 선택적으로 저급 알코올, 바람직하게 메탄올, 존재 하에서 블렌드된 혼합물을 형성하는 것; 및 블렌드 된 혼합물을 압축하여 전극을 형성하는 것을 포함한다. 상기 방법은 집전 장치로 전극을 적층시키는 것을 더 포함할 수 있다. 바람직한 전극은 활성탄 입자들의 압축된 혼합물; 금속, 합금 및/혹은 금속 또는 합금의 산화물을 포함하는 나노입자들; 소섬유화(fibrillated) 된 플루오르화 탄소; 및 내부 집전 장치를 포함하는 기체 확산 에어 음극이다.
- <13> 또 다른 실시예에서 이러한 전극이 포함된 연료 전지가 제공된다.
- <14> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 많은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 한 부분은 상기 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자들의 적어도 한 부분은 내부 표면의 일부분에 가까이 있다.
- <15> 몇몇 실시예들에 있어서, 상기 조성물은 충분히 안정적인 환경에서 유지될 수 있어 복수 개의 반응성 금속 입자들 중 적어도 한 부분의 조절된 산화를 허용한다.
- <16> 몇몇 실시예들에 있어서, 상기 기질은 상기 반응성 금속 입자들에 친화력을 가지는 물질을 포함함으로써 반응성 입자들이 기질과 접촉할 때 상기 입자들은 상기 기질과 관계를 맺게 될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 상기 기질은, 상당 수 반응성 금속 입자들의 반응성에 의미 있는 영향을 미치지 않으면서 복수 개의 반응성 금속 입자 중 적어도 의미 있는 부분이 실질적으로 구조적으로 밀착하는 덩어리에 접촉할 수 있게 하는 결합재로 필수적으로 구성되어 있다. 상기 기질은 매우 다공성이다. 몇몇 실시예들에서, 상기 기질은 복수 개의 높은 다공성 입자를 포함한다. 상기 기질은 탄소를 포함한다.
- <17> 몇몇 실시예들은 복수 개의 높은 다공성 입자들의 적어도 실질적인 부분에 접촉하는 결합재를 더 포함한다. 몇몇 실시예에서, 상기 결합재는 고분자 물질을 포함한다. 몇몇 실시예에서, 상기 고분자 물질은 플루오르화 탄소를 포함한다.
- <18> 몇몇 실시예들에서, 복수 개의 반응성 금속 중 적어도 하나의 실질적인 부분은 약 1 마이크로미터 이하의 직경을 갖는 나노입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 나노입자들은 약 100nm 이하의 직경을 갖는 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서 나노입자는 약 50nm 이하의 직경의 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서 나노입자는

약 25nm 이하의 직경의 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서 나노입자는 약 10nm 이하의 직경을 갖는 입자들을 포함한다.

- <19> 몇몇 실시예들에서, 나노입자의 적어도 일부분은 산화물 셸을 갖는 나노입자를 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 복수 개의 반응성 금속 입자들은 3-16족의 금속, 란탄 계열 원소들, 이들의 조합 및 이들의 합금으로 구성된 그룹에서부터 선택된 금속을 포함한다.
- <20> 몇몇 실시예들은 상기 조성물의 촉매적 활성을 강화하는 촉매를 더 포함한다.
- <21> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 전기화학 부품을 제공하고 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일 부분은 상기 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자의 적어도 일부분은 상기 내부 표면의 일부분에 근접해 있다. 몇몇 실시예들에서, 상기 부품과 두 번째 부품 간 전류를 전달하는 전기적 연결을 허용하도록 제조된 회로의 일부를 제공하기 위한 집전 장치와 상기 부품은 결합 되어 있다.
- <22> 몇몇 실시예들은 전기적 에너지를 발생시키는 장치에서 사용하기 적합한 상기 회로부를 포함하는 전극을 제공함으로써, 에너지가 조절된 방식으로 제공될 수 있다. 몇몇 실시예들은 이들의 표면에 있는 소수성 막을 더 포함하고, 상기 막은 장치에서 양자와 산소의 전기화학 반응에 의해 발생하는 물의 통과를 막기 위한 형태로 제조된다. 몇몇 실시예들에서, 상기 전극은 기체 확산 전극이다.
- <23> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 연료 전지를 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 상기 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일부분은 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자의 적어도 일부분은 상기 내부 표면의 일부분에 근접해 있으며, 상기 연료 전지는 그것에 의해 전기를 생산하는 연료를 소모하도록 제조된다.
- <24> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 수소 발생기를 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 상기 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일부분은 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자의 적어도 일부분은 상기 내부 표면의 일부분에 근접해 있으며, 상기 수소 발생기는 산소와 수소를 생산하기 위해 물을 전기분해하도록 제조된다.
- <25> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 센서를 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 상기 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일부분은 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자의 적어도 일부분은 상기 내부 표면의 일부분에 근접해 있으며, 상기 센서는 기체의 존재를 탐지하도록 제조된다.
- <26> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 전기화학 센서를 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 상기 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일부분은 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자의 적어도 일부분은 상기 내부 표면의 일부분에 근접해 있으며, 상기 센서는 센서에서 전기화학 반응을 수행할 수 있는 분석물을 탐지하도록 제조된다. 몇몇 실시예들에서, 상기 전기화학 센서는 바이오센서(biosensor)이다.
- <27> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 생산하는 방법을 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 상기 반응성 금속 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일부분은 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 금속 입자의 적어도 일부분은 상기 내부 표면 부분의 일부분에 근접해 있다. 상기 방법은 실질적으로 산소 결핍인 유체 내에서 복수 개의 반응성 금속 입자들 및 기질을 접촉시키는 것을 포함한다.
- <28> 몇몇 실시예들에서, 상기 유체는 상기 반응성 금속 입자들 및 상기 기질에 친화력이 있다. 몇몇 실시예들에서, 상기 기질은 복수 개의 높은 다공성의 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 유체는 상기 반응성 금속 입자들과 상기 높은 다공성의 입자들의 실질적으로 균일한 분산을 제공함으로써 혼합을 최적화한다. 몇몇 실시

예들에서, 상기 유체는 저급의 알코올을 포함한다.

- <29> 몇몇 실시예들은 산화 환경에 상기 반응성 금속 입자들의 적어도 실질적인 부분을 노출시키는 것을 더 포함함으로써 상기 실질적인 부분의 조절된 산화를 허용한다.
- <30> 몇몇 실시예들은 상기 반응성 금속 입자들 및 상기 기질로부터 상기 유체를 분리시키는 것을 더 포함한다.
- <31> 몇몇 실시예들은 전기화학 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자들 및 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하며, 상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 실질적인 부분의 표면적 중 실질적인 부분을 남기기에 충분한 방식으로 결합 물질에 의해 함께 결합되며, 이로써 이러한 노출된 표면적은 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매 시키기 위해 이용될 수 있다.
- <32> 몇몇 실시예들에서, 상기 나노입자들은 약 100nm 이하의 유효한 크기를 갖는 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 나노입자들은 약 50nm 이하의 유효한 크기를 갖는 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 나노입자들은 약 25nm 이하의 유효한 크기를 갖는 입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서 나노입자들은 약 10nm 이하의 유효한 크기를 갖는 입자들을 포함한다.
- <33> 몇몇 실시예들에서, 상기 나노입자들의 적어도 일부는 산화물 셸을 갖는 나노입자들을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 복수 개의 나노입자들은 3-16족의 금속, 탄탄 계열 원소들, 이들의 조합 및 이들의 합금으로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속을 포함한다.
- <34> 몇몇 실시예들에서, 상기 결합 물질은 고분자 물질을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 고분자 물질은 플루오르화 탄소를 포함한다.
- <35> 몇몇 실시예들은 상기 조성물의 촉매적 활성을 강화하는 촉매를 더 포함한다.
- <36> 몇몇 실시예들은 전기화학 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 전기화학 부품을 제공하는데, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자 및 하나 이상의 전기화학 애플리케이션의 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하며, 상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 상당 부분의 표면적 중 상당한 부분을 남기기에 충분한 방식으로 결합 물질에 의해 함께 결합되며, 이러한 노출된 표면적은 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매 시키기 위해 이용될 수 있다. 몇몇 실시예들의 경우 상기 부품과 두 번째 부품 간 전류를 전달하기 위한 전기적 연결을 허용하도록 제조된 회로의 일부를 제공하기 위한 집전 장치와 상기 부품은 결합되어 있다.
- <37> 몇몇 실시예들은 조절된 방식으로 에너지가 제공될 수 있는 전기 에너지를 발생시키는 장치에서 사용하기 적합한 상기 회로부를 포함하는 전극을 제공한다. 전극의 몇몇 실시예들은 이들의 표면에 놓여진 소수성 막을 더 포함하고, 상기 막은 장치에서 양자와 산소의 전기화학 반응에 의해 발생된 물의 통과를 막기 위해 제조된다. 몇몇 실시예들에서, 상기 전극은 확산 전극이다.
- <38> 몇몇 실시예들은 전기화학 애플리케이션에서 사용하기 적절한 조성물을 포함하는 연료 전지를 제공하는데, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자 및 하나 이상의 전기화학 애플리케이션의 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하며, 여기서 상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 상당 부분의 표면적 중 상당한 부분을 남기기에 충분한 방법으로 결합 물질에 의해 함께 결합되고, 이로써 이러한 노출된 표면적은 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매시키기 위해 이용될 수 있으며, 상기 연료 전지는 그것에 의해 전기를 생산하는 연료를 소모하도록 제조된다.
- <39> 몇몇 실시예들은 전기화학 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 수소 발생기를 제공하는데, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자 및 하나 이상의 전기화학 애플리케이션의 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하며, 여기서 상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 상당 부분의 표면적 중 상당한 부분을 남기기에 충분한 방법으로 결합 물질에 의해 함께 결합되고, 이로써 이러한 노출된 표면적은 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매시키기 위해 이용될 수 있으며, 상기 수소 발생기는 산소와 수소를 생산하기 위해 물을 전기분해하도록 제조된다.
- <40> 몇몇 실시예들은 전기화학 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 센서를 제공하는데, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자 및 하나 이상의 전기화학 애플리케이션의 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하며, 여기서 상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 상당 부분의 표면적 중 상당한 부분을 남기기에 충분한 방법으로 결합 물질에 의해 함께 결합되고, 이로써 이러한 노출된 표면은 하나 이상의

전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매시키기 위해 이용될 수 있으며, 상기 센서는 가스의 존재를 탐지하도록 제조된다.

<41> 몇몇 실시예들은 전기화학 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 포함하는 전기화학 센서를 제공하는데, 상기 조성물은 복수 개의 금속 나노입자 및 하나 이상의 전기화학 애플리케이션의 조건 하에서 실질적으로 비활성인 결합물질의 합성물을 포함하며, 여기서 상기 금속 나노입자는 노출된 나노입자들 상당 부분의 표면적 중 상당한 부분을 남기기에 충분한 방법으로 결합 물질에 의해 함께 결합되고, 이로써 이러한 노출된 표면은 하나 이상의 전기화학 애플리케이션 내 반응을 촉매 시키기 위해 이용될 수 있으며, 상기 센서는 상기 센서에서 전기화학 반응을 수행할 수 있는 분석물을 탐지하도록 제조된다.

<42> 몇몇 실시예들은 하나 이상의 전기화학 혹은 촉매 애플리케이션에서 사용하기 적합한 조성물을 제공하는데, 상기 조성물은 복수 개의 반응성 입자들 및 반응성 입자보다 반응성이 작고 부피에 비해 실질적으로 넓은 표면적을 가지는 하나 이상의 기질을 포함하며, 상기 기질 표면의 적어도 일부는 상기 기질의 외부 치수 이내의 내부 표면을 포함하고, 상기 반응성 입자의 적어도 일부는 내부 표면 일부에 가까이 있으며, 상기 반응성 입자는 금속 산화물을 포함한다.

<43> 몇몇 실시예들은 나노입자들을 지지하기 위한 수단 상에 놓여지는 나노입자들을 제공하는데, 상기 나노입자는 하나 이상의 금속, 금속의 합금, 혹은 금속의 산화물을 포함한다. 상기 나노입자들은 약 4nm 혹은 약 2nm 이하의 표준편차를 갖는 약 100nm 이하, 약 50nm 이하, 약 25nm 이하, 혹은 약 10nm 이하의 유효한 크기를 갖는다. 몇몇 실시예들에서, 상기 금속은 3-16족 및 란타넘계열 원소들로부터 선택된 것이다. 몇몇 실시예들에서, 상기 지지체는 넓은 표면적 지지체, 예를 들어 탄소를 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 지지체는 플루오르화 된 고분자 물질을 포함한다.

<44> 바람직한 실시예의 조성물들은 지지된 나노입자들을 포함할 수 있다. 하기 자세하게 논의한 바와 같이 몇몇 실시예에서, 상기 나노입자들은 금속, 금속 합금, 이들의 산화물 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 지지체는 하나 이상의 결합재, 넓은 표면적의 기질 및 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 결합재는 아래 자세하게 논의된다. 상기 바람직한 실시예들의 조성물은 전극의 제조에 유용하며, 상기 전극은 예를 들어 전기화학적 전지, 배터리, 연료 전지, 센서 및 이와 같은 것들에 통합된다. 여기에 사용된 "반응성"이라는 용어는 화학양론적 시약이나 촉매로써 화학 반응에 참여하는 종들을 나타낸다.

<45> 바람직한 실시예들의 조성물은 결합재, 예를 들어 플루오르화 탄소,에 의해 지지되는 나노입자들을 포함할 수 있고, 조성물 중량의 약 1 중량% 내지 약 98 중량%의 나노입자와 약 4 중량% 내지 약 20 중량%의 결합재, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 95 중량%의 나노입자와 약 5 중량% 내지 약 8 중량%의 결합재의 상대적 비율을 가진다.

<46> 바람직한 실시예들의 다른 조성물은 넓은 표면적 기질 상에 지지되는 지지되는 나노입자들을 포함한다. 몇몇 실시예에서, 상기 기질은 전기적으로 전도성이 있고 예를 들어 탄소, 흑연, 탄소 나노튜브, 이들의 조합들, 및 이와 같은 것들을 포함한다. 상기 조성물은 결합재, 선택적으로 염기 촉매를 더 포함할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 조성물은 조성물 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 나노입자, 약 4 중량% 내지 약 20 중량%의 결합재, 약 20 중량%에서 약 90 중량%의 기질 및 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 염기 촉매의 상대적 비율을 갖는 나노입자, 결합재, 기질 및 염기 촉매를 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 조성물은 상기 조성물 총 중량 대비 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 나노입자, 약 5 중량% 내지 약 8중량%의 결합재, 약 87 중량% 내지 약 94 중량%의 기질, 그리고 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 염기 촉매를 포함한다.

<47> 역사적으로 백금은 매우 다양한 연료 전지와 배터리에서 가장 우수한 성능을 나타내는 촉매였고 지금까지 백금은 높은 전력의 수소 및 직접 메탄올 연료 전지 음극을 위한 유일하게 실용적인 촉매였다. 연료 전지, 수소 전기 분해 및 다른 비-석유 기초 에너지 공급원에 대한 수요는 전세계 백금 생산을 끝까지 고갈시켜버릴 수 있었다. 증가된 표면이라는 장점 때문에 바람직한 실시예에서 니켈, 코발트 및 다른 전이 원소들, 이에 더하여 이들의 합금 및 이에 상응하는 이들의 산화물과 같은 나노입자들의 증가된 촉매 활성이 있고 다양한 배터리 및 연료 전지 장치들에 있어 백금을 대신할만한 유망한 후보자이다.

<48> 나노입자들은 예를 들어 연료 전지나 배터리 음극과 같은 전극에서 백금 또는 다른 촉매를 대체 및/혹은 보충할 수 있다. 몇몇 바람직한 실시예들에서, 상기 나노입자들은 금속, 금속 합금, 이들의 산화물 혹은 이들의 조합을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 상기 금속은 3-16족의 전이 금속, 란타넘 계열 원소들, 혼합물 조합 및/혹은 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 금속은 7, 8, 9, 10, 11족과 상기 란타넘 계열

열 원소들로부터 선택된다. 바람직한 실시예들은 상업적 또는 다른 중요한(예를 들어 리서치) 하나 이상의 전기 분해 환경에서 산소 환원을 위해 적어도 거의 백금만큼이나 활성 있는 금속, 금속 합금 및 이들 산화물의 나노 입자들, 예를 들어 망간, 니켈, 코발트 및/혹은 은과 같은 것들을 포함한다. 망간 및 이들의 산화물을 포함한 망간 합금 나노입자들의 실시예는 백금에 비해 현저한 성능을 보인다.

<49> 여기에 사용된 "나노입자"라는 용어는 약 1에서부터 $999\text{nm}(10^{-9}\text{미터})$ 의 최대 치수를 갖는 입자를 의미한다. 상기 입자는 비록 다른 모양도 관찰되지만 몇몇 실시예들에서 일반적으로 원형이기 때문에 여기서 이 치수도 입자의 "유효한 직경"을 의미한다. 나노입자를 포함하는 원자 수는 나노입자의 크기가 1에서부터 수백 나노미터까지 늘어남에 따라 빠르게 증가한다. 대략적으로 원자수는 입자의 유효한 직경의 세제곱의 함수로써 증가한다. 예를 들어 니켈 나노입자는 1nm 입자에서는 약 34개의 원자를 가지고 100nm 입자인 경우에는 3천4백만개 입자를 가지며 $1\mu\text{m}$ 입자에서는 3백4십억개의 원자를 갖는다.

<50> 바람직한 실시예들에서, 상기 나노입자들은 금속 나노입자, 금속 합금 나노입자, 산화물 셸을 포함한 금속 및/혹은 금속 합금 나노입자, 금속 및/혹은 금속 합금 또는 이들 혼합의 실질적으로 혹은 완전하게 산화물인 나노입자들을 포함한다. 바람직하게 상기 나노입자들은 약 $1\mu\text{m}$ 이하, 약 100nm 이하의 직경을 가지며, 더 바람직하게는 약 50nm 이하의 직경을 갖고 더욱 바람직하게는 약 25nm 이하, 가장 바람직하게는 약 10nm 이하의 직경을 갖는다. 몇몇 실시예들에서, 상기 나노입자 직경 분포의 표준편차는 약 4nm 이하이고 바람직하게는 약 2nm 이하이다. 물질 앞에 접두사 "n" 혹은 "나노"를 쓰는 경우 그 물질은 나노입자임을 나타낸다.

<51> 부피에 비해 넓은 면적을 가졌다는 장점에 의해 비교될 수 있는 물질 조성물이 갖는 큰 입자에 비해 나노입자들은 상대적으로 향상된 촉매 활성을 나타낸다. 그 결과 금속, 금속합금, 및/혹은 산화물 입자 지름이 나노 크기일 때, 몇몇 실시예들에서 관련 촉매적 특징을 현저하게 강화시킨다. 이러한 나노입자 촉매 조제에 대해서는 예를 들어 2004년 5월 6일 출원한 미국 특허 출원 No. 10/840,409와 2004년 11월 8일 출원한 미국 특허 출원 No. 10/983,993에 설명되어 있다. 도 1은 위에서 설명한 바와 같이 니켈 나노입자 촉매의 투과 전자현미경 사진으로 나노입자 크기 균일성을 나타낸다. 상기 도시된 나노입자들 몇몇은 일반적으로 단지 수백 개의 원자 직경을 가진 원형을 띤다.

<52> 몇몇 실시예들에 있어, 나노입자들은 합금을 포함하고, 상기 합금은 바람직하게는 둘 이상의 금속을 포함하고, 여기서 바람직하게 위에서 논의된 금속 중 적어도 하나를 포함한다. 합금의 몇몇 실시예는 2, 3, 4 혹은 그 이상의 금속을 포함할 수 있다. 합금에서 금속의 비율은 특정한 용도에 따라 조정될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 합금 중 하나의 금속은 합금 중량의 약 5 중량% 내지 약 95 중량%를 차지한다. 몇몇 실시예들에서, 하나의 금속은 합금 중량의 약 10 중량% 이상 혹은 약 25 중량% 이상을 차지한다. 몇몇 실시예들에서 하나의 금속은 합금 중량의 약 90% 이상까지 차지한다.

<53> 나노입자들의 바람직한 실시예들은 산화물 셸 및/혹은 층을 포함한다. 이 산화물 셸은 나노입자 총중량의 약 70% 이하를 바람직하게 포함할 수 있고 입자 크기에 따라 상기 층은 약 0.1nm 내지 약 25nm 의 두께를 가질 수 있으며 바람직하게 약 0.1 내지 약 10nm 의 두께를 갖는다. 산화물 셸은 촉매 작용 원조, 안정성 부여, 및/혹은 입자의 응집 작용 감소와 같은 하나 이상의 작용을 제공할 수 있다. 복수 개의 산화물 셸 층들은 예를 들어 다른 산화수, 동소체, 결정형, 용매화합물(solvate), 조합 및 이와 같은 것의 산화물들이 사용될 수 있다. 상기 나노입자의 산화물 셸의 양은 용도에 따라 조정될 수 있다. 예를 들어 상기 산화물 셸은 나노입자 중량 대비 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 10 중량% 이하 혹은 약 5 중량% 이하를 차지할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 나노입자들은 진공 챔버에서 증기 압축에 의해 생산된다; 그러나 당업계에서 알려진 나노입자를 형성하는 다른 방법들도 사용될 수 있다. 상기 산화물 두께는 입자를 형성할 때 챔버 안으로의 공기 혹은 산소의 도입으로 조절될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 마지막 장치, 예를 들어 전극에서의 나노입자들은 실질적으로 혹은 전적으로 산화된다; 즉, 금속 혹은 금속 합금의 실질적으로 전부는 대응하는 산화물로 변환된다. 다른 실시예들에서, 상기 합금은 산화되기 쉬운 첫 번째 금속과 산화에 저항적인 두 번째 금속을 포함한다. 이러한 입자의 부분적 혹은 전체적 산화는 두 번째 금속의 비산화된 또는 부분적으로 산화된 영역이 첫 번째 금속의 산화물 속에 분산되는 결과를 가져온다.

<54> 몇몇 바람직한 실시예들에서 상기 나노입자들은 금속 및/혹은 금속 합금 코어를 포함한다, 예를 들어 망간은 적어도 부분적으로 외부 산화물층이나 셸에 의해 덮인다. 몇몇 실시예들에서, 상기 금속이 공기에 노출되어 산화된 결과로 나노입자들이 금속 및/혹은 금속 합금 산화물을 포함하게 된다. 당업계에 알려진 다른 산화제들, 예를 들어 O_2 , O_3 및 질소 산화물(예, N_xO_y , x 는 1-2, y 는 1-5)도 유용하다. 다른 산화제는 다른 산화 결과물을 만든다. 예를 들어 할로젠(halogen)은 금속 산화물보다는 금속 할로젠화물을 만들고 할로젠 산화물은 금속 할로

겐산화물 및/혹은 금속 산화물과 금속 할로겐화물의 혼합을 만든다. 산화제의 조합도 유용하다.

<55> 산화의 몇몇 실시예들은 완전한 산화에 이르기까지 다양한 두께의 산화물 셸을 제공하는 것을 조절할 수 있다. 몇몇 바람직한 실시예들에서, 산화물 셸을 포함하는 나노입자는 넓은 표면적 기질(혹은 치수가 있는 금속 합금 코어 및/혹은 금속)상에 흡착된 다음, 상기 나노입자들은 인 시츄(in-situ) 산화된다. 이러한 산화 과정의 실시예는 흡착 전 나노입자가 산화되는 조성물과 비교했을 때 향상된 전극 성능을 보이는 조성물을 제공할 수 있다. 몇몇 바람직한 실시예들에서, 비록 다른 금속 혹은 금속 합금 나노입자가 인 시츄 산화과정에 사용되어 금속 혹은 금속 합금 산화물의 나노입자를 제공할 수 있지만 나노입자는 망간을 포함한다. 예를 들어, 염기 조건 하에서 망간 및/혹은 은을 포함하는 나노입자들이 사용될 수 있다. 코발트를 포함하는 나노입자들은 예를 들어 산성 조건 하에서 사용될 수 있다. 작은 크기의 나노입자들은, 입자들의 매우 넓은 표면적은 반응 사이트의 밀도 증가뿐만 아니라 반응 표면을 증가시키기 때문에, 적어도 몇 가지 장점을 가진다고 여겨진다. 이론에 구애받지 않고 산화물 셸을 포함하는 나노입자들은 실질적으로 모든 금속 산화물을 포함하는 나노입자들에 비해 탄소에 더 쉽게 분포된다고 여겨진다.

<56> 게다가 몇몇 실시예들에서 인 시츄 산화는 금속 산화물의 의도한 결정형이나 동소체의 조절된 합성이 허용한다. 예를 들어, 아래 설명한 바와 같이 지지된 망간 나노입자들의 조절된 산화는 주로 γ -산화망간(II)보다는 β -산화망간(II)을 제공한다고 여겨지고 이는 MnO_4^- 환원의 주요 생산물이다. β -산화망간(II)는 최고의 전극 촉매이다.

<57> 만일 사용되면 상기 결합재는 당업계에서 알려진 어떤 적절한 물질을, 예를 들어 유기물질, 단량체, 중합체, 공중합체, 블렌드, 조합 및 이와 같은 것들을 포함할 수 있다. 몇몇 바람직한 실시예에서 결합재는 플루오르화 탄소를 포함한다. 바람직한 실시예에서, 상기 플루오르화 탄소는 결합재로 기능을 할 수 있는 탄소와 불소(fluorine)를 포함하는 적절한 단량체 및/혹은 고분자 화합물을 포함할 수 있다. 바람직한 실시예들에서, 플루오르화 탄소는 입자 및/혹은 섬유 유사 구조("소섬유화된")를 포함한다. 몇몇 실시예에서, 상기 결합재는 적합한 유체에서 현탁물질로 제공된다. 바람직하게, 상기 결합재는 나노 입자, 기질 및 결합재의 혼합물 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%를 차지한다. 몇몇 실시예에서 상기 플루오르화 탄소의 입자 크기는 약 $0.3\mu\text{m}$ 에서 약 $10\mu\text{m}$ 이다; 그러나 어떤 실시예에서, 더 큰 및/혹은 더 작은 입자 사이즈는 허용될 수 있거나 더 의도될 수도 있다. 적합한 플루오르화 탄소 고분자나 플루오르화된 고분자는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, Teflon®, DuPont), 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(vinylidene fluoride), 치환된 공중합체, 조합 및 이와 같은 것들을 포함한다. 상업적으로 입수 가능한 적합한 플루오르화 탄소 현탁액의 예는 Teflon® 30b, Teflon® 30N 및 Teflon® TE-3857을 포함하며 이들은 모두 Dupont(Wilmington, DE)에서 나온 것들이다. 적절히 분말화된 플루오르화 탄소 결합재는 Teflon® 6c와 Teflon® 7a(Dupont, Wilmington, DE)를 포함한다. 적합하게 치환된 공중합체는 술폰화된 테트라플루오르에틸렌 공중합체, 예를 들어 Nafion®(Dupont, Wilmington, DE)를 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 위에서 설명된 상기 플루오르화 탄소는 비록 다른 실시예에서는 특정한 조제물로, 예를 들어 설명을 위해, 사용되지만 호환성 있게 사용될 수 있다.

<58> 바람직한 넓은 표면적의 기질들은 탄소 입자, 예를 들어 석탄 및/혹은 활성탄 입자들로부터 유래된 입자를 포함한다. 몇몇 바람직한 실시예들에서, 상기 탄소 입자들은 약 5nm 내지 약 $1\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는다; 그러나 어떤 실시예에서 다른 치수들 역시 사용될 수 있다. 몇몇 바람직한 실시예들은 예를 들어 약 $500\text{--}2000\text{m}^2/\text{g}$ 의 넓은 내부 표면적을 갖는 넓은 표면적의 탄소 입자들이 사용된다. 이러한 입자들은 여러 개의 구멍을 포함하고, 상업적으로 입수 가능한 예는 Darco® G-60(American Norit Corp.)를 포함하며, 이는 활성탄 입자들을 포함하고, 여기서 상기 입자의 90% 이상은 약 $5.5\mu\text{m}$ 내지 약 $125\mu\text{m}$ 의 직경을 가지며 상기 내부 표면적은 약 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 아래에서 상세하게 논의할 바와 같이, 몇몇 실시예에서, 적어도 일부의 나노입자는 기질의 구멍에 흡착된다. 몇몇 실시예들에서, 상기 기질은 상기 나노입자들보다 덜 촉매적으로 활성이 있다.

<59> 적합한 염기 촉매는 망간 산화물과 백금을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 염기 촉매의 적어도 일부는 예를 들어, 활성탄에 의한 MnO_4^- 의 인 시츄 환원에 의해 제조된, 예를 들어 활성탄에서의 망간 산화물은 다공성 기질의 구멍 내에 놓여진다. 몇몇 실시예들에서, 염기 촉매의 적어도 일부는 조성물의 혼합물 내의 별개의 입자로, 예를 들어 마이크로 크기의 백금입자들로 존재한다. 석탄에 기반한 탄소 화합물을, 예를 들어 기질로서 포함한 몇몇 실시예는 탄소 화합물 그 자체가 염기 촉매로써 작용한다. 석탄에 킬레이트된, 유기 전구체에서 유래된 철 및/혹은 다른 전이 금속들이 구멍에 존재하고, 이들은 천연 염기 촉매이다.

<60> 몇몇 실시예들에서 지지된 나노입자 조성물은 기질(예를 들어 활성탄, 알루미늄, 실리카겔, 벤토나이트, 진

흙, 규조토, 합성 및 천연 제올라이트, 마그네시아, 티타니아, 세라믹, 졸-겔, 고분자 물질 및 이들의 조합), 플루오르화 탄소(예를 들어 Teflon®) 및 적절한 유동매(예를 들어 메탄올과 같은 저급 알코올) 속의 나노입자의 처리를 포함하는 방법을 사용하여 제조된다. 선택적으로 상기 논의한 바와 같이, 상기 나노입자들은 그 다음에, 예를 들어 유동매를 제거하고 적절한 산화제에 나노입자를 접촉시키는 것에 의해 산화된다.

<61> 이러한 방법은 예를 들어, 처리되지 않은 음극 촉매에 비해 향상된 성능을 가진 음극을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 향상된 성능은 향상된 촉매의 분포 및 활성탄의 지지체의 보다 효과적인 촉매의 결합의 결과라고 여겨진다. 상기 논의한 바와 같이 몇몇 실시예에서, 나노입자와 기질, 예를 들어 활성탄은, 무산소 환경에서 접촉하는데 이 환경은, 예를 들어 나노입자가 산소분자와 반응하는 0가의 금속(산화물 쉘을 가지거나 가지지 않거나)을 포함하는 실시예에서 나노입자의 산화 상태가 안정적이다. 나노입자의 조절된 인 시츄 산화가, 예를 들어 적합한 산화제, 예를 들어 상기 논의한 바와 같이 산소 분자와 상기 지지된 나노입자들을 접촉시킴에 의해 수행된다. 몇몇 실시예들에서, 상기 나노입자와 탄소는 산소를 제거한 유동매, 예를 들어 메탄올과 같은 저급 알코올에서 현탁된다. 상기 방법은 나노입자들이 기질을 지지하는 활성탄 내부로의 흡착을 가능하게 한다고 여겨진다. 흡착은 나노입자들이 탄소에 흡착될 때, 유동매의 탁도가 감소되는 것에 의해 표시되는 것과 같이 섞이는 동안 정성적으로 관찰된다. 게다가 몇몇 실시예에서 바람직한 실시예의 조성물을 포함하는 음극이 전기분해에 노출될 때 전기분해의 나노입자들의 손실이 관찰되지 않는다. 반대로 나노입자들이 탄소에 충분히 흡착되지 않은 경우에는, 예를 들어 어떤 다른 침전 방법을 사용한 때에는 기질로부터 나노입자들이 유리되는 것을 가리키는, 전해질이 뿌옇게 되는 현상이 나타난다. 그러므로 활성탄과 나노입자들을 포함하는 음극이 선호되는데, 여기서 상기 나노입자들은 위에서 설명한 바처럼 활성탄으로 흡착됨으로써 이러한 나노입자들은 전해질에 노출시 음극에 보유된다.

<62> 상기 지지된 조성물의 기질을 포함하지 않는 실시예에서, 상기 조성물은 결합재, 선택적인 염기 촉매 및 선택적인 윤활제(예를 들어 원활하게 하는 탄소)를 나노입자와 혼합한 다음 그 결과물을 밀링(milling)함으로써 제조된다. 선택적으로, 상기 나노입자들은 상기 논의한 바와 같이 밀링 후에 산화된다.

<63> 바람직한 실시예의 나노입자 조성물을 사용하여 제조된 몇몇 전극은 집전장치에 적층된 나노입자 조성물의 층을 포함한다. 상기 집전장치는 전도성 물질, 예를 들어 탄소 및/혹은 금속, 을 포함하고 이로써 나노입자 조성물이 전기적 로드로 연결된다. 몇몇 실시예들에서, 상기 집전 장치는 전이금속, 바람직하게 니켈, 니켈 도금한 철 및/혹은 금 도금한 니켈 그리고 가장 바람직하게 니켈과 같은 금속을 포함한다. 바람직하게 상기 집전장치는 넓은 외부 표면적을 가지고, 금속 및/혹은 우븐 와이어 스크린(woven wire screen)의 형태의 모으는 장치(collector)를 예로 들 수 있다.

<64> 바람직한 실시예들의 전극은 음극, 양극 혹은 양자 모두로써 사용될 수 있다. 하나의 실시예에서 상기 전극은 전기화학 전지를 제공하기 위해 카운터 전극과 함께 쌍을 이룬다. 상기 카운터 전극은 예를 들어 금속 전극 혹은 전선의 적절한 타입이 있으며, 예를 들어 아연/에어 배터리에서 양극은 아연 금속이고, 상기 전극은 공기 또는 산소 브리딩(Breathing) 음극이다. 그러나 수소 혹은 메탄올 연료 전지와 같은 장치에서 상기 전극은 수소나 메탄올이 소모되는 경우엔 양극으로, 공기나 산소가 소모되는 경우에는 음극으로 유용하고 양자 모두로써 유용하다.

<65> 바람직한 실시예의 전극은 역시 산소의 전기화학 환원을 통해 전력을 생산하는 확산음극에서와 같이 백금 전극 대안으로 유용하다. 이러한 산소를 소모하는 음극은 높은 전류 출력, 높은 방전 전압, 및/혹은 높은 전류 밀도를 포함한 많은 장점이 있다. 전극은 여기서 알카라인 연료전지(AFC) 시스템의 연급과 함께 설명된다; 그러나 당업자는 여기에 개시된 전극은 백금이 촉매로 알려진 다른 응용예에서도 유용하다는 것을 이해할 것이다. 이런 응용예는 직접 메탄올 연료 전지(DMFCs), 수소 연료 전지 혹은 양자 교환 막 연료 전지(PEMFCs) 및 메탈-에어 배터리 및 다른 연료 전지를 포함한다. 수소는 수소 연료 전지 양극에서 산화되고 메탄올은 메탄올 연료 전지 양극에서 산화된다.

<66> 몇몇 실시예들에서, 상기 전극은 예를 들어 전기화학 수소 센서에서 센서로 유용하다. 전극에 대한 어떤 실시예의 우수한 촉매적 활성은 훌륭한 민감도를 제공한다. 전극은 의도된 응용예에 적절한 나노입자 촉매를, 예를 들어 수소 센서를 위한 니켈, 팔라듐, 로듐 혹은 백금을 포함한다. 당업자는 전극의 다른 실시예들이 다른 전기화학 활성 종들, 예를 들어 환원 환경에서 산소를 위한 센서에서 유용하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 게다가 몇몇 실시예들은 물 테스트에서와 같은 액상에서 전기화학적으로 활성 종들을 탐지하는데 유용하다.

<67> 몇몇 실시예들에서 음극과 같은 전극은 지지된 나노입자 조성물의 압축 혼합물, 예를 들어 나노입자, 플루오르화 탄소 및 탄소를 포함하는 혼합물로부터 형성된다. 상기 조성물은 어떤 적절한 방법, 예를 들어 약 10-

500lb/in² (약 70-3500 kPa)압력 하의 롤러밀상에서, 바람직하게는 약 200lb/in² (약 1400 kPa)압력 하에서 사용하여 압축된다. 몇몇 바람직한 실시예들에서 상기 조성물은 약 1500lb-force(약 6,600 N) 하에서 약 50mm 롤러밀에서 압축된다. 다른 실시예에서 롤러밀의 롤러는 서로 간격이 없이 딱 접촉한 상태(예를 들어 "키싱")로 조정되고 시트를 그 사이에 형성한다. 다른 실시예들에서 롤러들 사이의 작은 간격, 예를 들어 약 0.13mm,이 있다. 여기서 사용된대로 "압축된 혼합물"이라는 용어는 빈틈 없음이 필수적이지 않은, 스스로 흡착하고, 모양을 유지하는 구조를 의미한다.

<68> 몇몇 실시예들에서 압축된 혼합물은 시트나 리본의 형태이고, 이는 당업자에게 잘 알려진 다른 과정을 통해 니켈 집전 장치나 PEMFC 혹은 DMFC 음극으로 가압 적층에 의한 알카라인 연료 전지 건조에도 유용하게 사용될 수 있다. 몇몇 실시예들에서 프리-스탠딩(free-standing) 시트는 롤러밀에서 혼합물을 밀링(milling)하거나 롤러밀에서 롤러립(nip)으로 혼합물을 도포하는 것에 의해 만들어질 수 있다.

<69> 몇몇 실시예들에서 당업계에 알려진바 대로 PTFE를 포함하는 것과 같은 반투과성 소수성 층 혹은 막은, 전극의 한쪽 혹은 양쪽 면, 바람직하게는 나노입자 조성물이 적층된 면에 결합된다. 소수성층은 물 전해질의 누출 없이 산소가 전극에 들어올 수 있게 한다.

<70> 도 2는 한 실시예에 따라 밀링 전에 음극을 형성하는데 사용되는 물질 혼합물의 개략도이다. 뒤따르는 예시 과정은 도 2에서 음극 혼합물 25의 실시예 생산을 설명한다.

<71> 일실시예에서 기체 확산 음극과 같은 전극은 넓은 표면적, 바람직하게는 Darco® G-60(American Norit Corp.)과 같이 매우 큰 내부 표면적을 갖고 약 5nm 내지 약 1μm의 직경을 갖는 탄소 입자들을 포함한다. 상기 탄소 입자들은 소섬유화된 플루오르화 탄소 입자들, 예를 들어 결합제, 지지체 및 나노입자들을 포함하는 혼합물 총 중량의 약 1 중량% 내지 25 중량%의 Teflon® 30b, Teflon® 30N, Teflon® TE-3857(Dupont, Wilmington, DE) 혹은 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(vinylidene fluoride)와 결합된다. 상기 플루오르화 탄소 입자의 입자 크기는 몇몇 실시예들에서 약 0.3μm 내지 약 10μm이다. 상기 혼합물은 위에서 설명한 것처럼 촉매적 나노입자들과 더 섞일 수 있다. 상기 블렌드된 혼합물은 예를 들어 밀링된 시트의 형태로, 금속 집전 장치로 압축되는데, 이는 상기 설명한 바와 같이 일반적으로 확장된 금속 혹은 우븐 와이어 스크린(woven wire screen)과 같은 넓은 빈 공간 부피를 가진 니켈이나 값비싼 금속이다.

<72> 도 2를 언급하자면 활성탄 입자 21은 많은 깊은 포켓 22와 함께 불규칙한 알 모양으로 보여진다. 이러한 탄소입자들은 미니어처 스펀지 라기보다는 거대한 내부 구멍을 가질 수 있다. 대략적인 크기 비율로 나타내자면 Teflon®-30b 에멀전 23으로부터 PTFE의 하프-마이크론(half-micron) 입자들이다. 작은 검은 점 24는 2nm 내지 10nm의 나노입자들을 나타낸다. 이러한 나노입자들은 활성탄 입자들에 흡착하고 그 속으로 침투하거나, 활성탄 입자들의 구멍 속으로 당겨진다고 여겨진다. 혼합물 25는 상기 논의한 바와 같이 밀링되어 프리-스탠딩(free-standing) 시트를 형성한다.

<73> 도 3을 언급하자면 프리-스탠딩(free-standing)시트로 롤링한 후에, 상기 활성탄 입자들 31은 Teflon®-30b 에멀전 33의 지금 소섬유화된 PTFE 입자들에 의해 함께 결합된다. 작고 검은 점 34는 역시 소섬유화된 결합제에 의해 결합된 2nm 내지 10nm의 촉매적으로 활성화된 입자들을 나타낸다. 이 매트릭스 35는 프리-스탠딩이어서 집전 장치로 적층 될 준비가 되어 있다. 이 나노입자 조성물의 매트릭스 시트는 음극의 활성 구성요소를 형성한다. 게다가 적당한 금속 집전장치나 전도성 탄소 시트는 당업자에게 잘 알려진 바와 같이 최종 산물에 따라 선택적으로 포함될 수 있다.

<74> 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 음극 구조의 개략도이다. 니켈 집전 장치 41은 연속적이고 탄소/나노입자 촉매/PTFE 매트릭스 42와 35 내에 끼워 넣어진다. 알카라인 연료 전지에서는 PTFE 소수성 막 43은 활성체 44로 가압 적층되어 물의 이동을 막을 수 있다. 설명된 실시예는 촉매적으로 활성이고 알카라인 연료 전지 산소 환원 전극으로써 기능할 수 있다. PTFE 표면으로부터 반대면의 격리판의 적층으로 음극은 메탈-에어 배터리에서 유용하다.

<75> 다음의 예들은 여기에 개시된 조성물, 음극 및 장치의 특정 실시예의 제조를 설명한다. 이러한 설명을 이해할 수 있는 당업자에게는 예시가 되는 것이고 비율과 규모 면에서 변형이 가능하다.

실시예

<84> [실시예1]

<85> <음극 혼합물의 제조>

- <86> 약 400g에서 1500g의 증류수를 물 부피 3배 정도 부피의 큰 비커에 놓았다. 물 중량의 약 1/3의 활성탄 Darco® G-60(American Norit Corp.) 혹은 이와 동등한 것을 물에 넣었다. 탄소 약 1/3 중량의 과망간산 칼륨 (KMnO_4)을 휘저으면서 천천히 혼합물에 가하였다. KMnO_4 의 양은 제로에서부터 탄소의 중량과 같게 하는 범위까지 가능하고, 최종 음극에서의 망간(Mn) 함량이 약 0에서 15 중량%의 결과가 된다. KMnO_4 는 건조 결정으로 더해지거나 약 20%의 KMnO_4 수용액으로 첨가될 수 있다. 상기 성분들을 활성탄에 의해 인 시츄로 KMnO_4 를 Mn(+2)으로 환원시키기 위해 적어도 20분간 섞었다. 만일 혼합물이 너무 점성이면 용이하게 교반될 수 있을 때까지 물을 가한다. 탄소 g당 약 0.07g 내지 약 0.44g의 PTFE 현탁물질(Teflon® 30b, DuPont)은 혼합물을 젓는 동안 가하여, 그 결과 혼합물 총 중량당 약 3% w/w 내지 약 25% w/w의 건조 PTFE 함량이 되었다. 약 50% w/w 이하의 PTFE를 포함하는 전극은 몇몇 응용예에서 유용하다. 이 혼합물은 적어도 30분 동안 혼합되었고 이를 통해 모든 PTFE 입자들이 탄소 입자들로 스스로 부착되도록 하였다. 이 혼합물을 큰 부호너(Buhner) 깔때기에서 여과하고 비-부식성 팬으로 옮겼다. 바람직하게 축축한 혼합물의 두께는 약 5.1cm(2인치)를 넘지 않았다.
- <87> 혼합물을 덮개 없는 용기에 담귀 적어도 24시간 동안 75℃의 예열된 환기 오븐에서 건조하고 덮개 없는 용기에서 12시간 동안 120℃의 예열된 오븐에서 더 건조하였다. 본 실시예에서 이 온도(120℃)를 넘지 않는다. 뚜껑을 건조 팬 위에 놓고 100℃ 이하로 식힌 후에 용기를 비닐 봉투로 밀봉하였다. 이 물질은 아래에서 "테플론화한 탄소"라고 언급된다.
- <88> 상기 혼합물 총 중량 대비 약 0.01% 내지 약 20% w/w의 촉매적으로 활성인 나노입자들이 테플론화한 탄소에 더해졌다. 만일 하나 이상의 혼합물이 제조되었다면 각각을 설명한다. 위에서 논의한 바와 같이 나노입자의 바람직한 평균 직경은 약 10nm 미만이지만 몇몇 실시예들에서 예를 들어 니켈, 코발트, 은의 금속과 합금은 약 50nm 미만인 및 약 100nm 미만의 평균 직경을 갖는 입자들 역시 촉매적으로 활성인 것으로 나타났다. 건조 혼합물은 매우 날카로운 믹서에서 약 30초 내지 약 5분 동안 섞었다.
- <89> [실시예 2]
- <90> <전극 활성층의 제조>
- <91> 다음의 제조 방법은 전극 활성층 42의 예시적인 조성물을 제조하기 위해 사용되었다(예를 들어 아래 표 1의 9번 참조). 양은 단지 예시적이고 양과 비율은 다양해질 수 있다.
- <92> 증류수(500g)을 커다란(적어도 약 1.5리터) 비이커에 놓았다. 활성탄 분말(150g Darco® G-60, American Norit) 혹은 이와 동등한 것을 증류수에 천천히 더했고 축축한 혼합물 되도록 천천히 섞었다. 프로펠러 타입 믹서를 사용해서 유체 중에 공기를 끌어들이지 않고 안정적인 소용돌이를 만들고(즉, 소용돌이는 믹서 칼날에 닿지 않는다) 20분 동안 섞었다. 천천히(약 30초 넘게) 20% KMnO_4 용액 250g을 혼합물에 더하고 30분 동안 혼합물을 휘저었다. 매우 천천히(약 1분 넘게) 25cc의 PTFE 현탁액(Teflon® 30b DuPont)을 더했다. 30분 동안 계속 휘젓고 그동안 유체 내에 공기가 들어가지 않도록 소용돌이를 유지했다. 혼합물이 처음에는 매우 점성이지만 약 해져서 PTFE 입자들이 혼합물 속에서 탄소입자에 흡착하게 되었다. 혼합물을 큰 부호너(Buhner) 깔때기에 여과하고 비-부식성 팬으로 옮겼다. 혼합물을 덮개 없는 용기에 담귀 적어도 24시간 동안 75℃의 예열된 환기 오븐에서 건조했고 덮개 없는 용기에서 12시간 동안 120℃의 예열된 오븐에서 더 건조했다. 뚜껑을 건조 팬 위에 두고 100℃ 이하로 식힌 후에 용기를 비닐 봉투로 밀봉했다.
- <93> 완전하게 식힌 후에 총 혼합물 중량 중 촉매적 나노입자 약 10%를 더했다. 매우 날카로운 블렌더에서 혼합물을 약 30초 내지 약 5분 동안 건조하게 섞었다.
- <94> [실시예3]
- <95> <전극 활성층의 메탄올 제조 방법>
- <96> 다음의 메탄올 제조 방법은 예시적인 바람직한 전극 활성층 42의 조성물을 만든다(도 7 참조). 양은 단지 예시적이고 양과 비율은 다양해 질 수 있다.
- <97> 약 500g의 증류수를 큰(적어도 약 1.5리터) 비이커에 놓았다. 활성탄 분말(150g Darco® G-60, American Norit) 혹은 이와 동등한 것을 증류수에 천천히 더했고 축축한 혼합물 되도록 천천히 섞었다. 프로펠러 타입 믹서를 사용해서 유체 중에 공기를 끌어들이지 않고 안정적인 소용돌이를 만들고(즉, 소용돌이는 믹서 칼날에 닿지 않는다) 20분 동안 섞었다. PTFE 현탁액(25cc)(Teflon® 30b DuPont)를 매우 천천히(약 1분 넘게) 가했다. 약 30분간 계속 휘젓고 이 때 유체 내에 공기가 들어가지 않게 소용돌이를 유지했다. 상기 혼합물이 처음에는

점성이지만 약해져서 Teflon 입자들이 혼합물 속의 탄소입자에 흡착하게 되었다. 상기 혼합물을 큰 부호너(Buhner) 깔때기에 여과하고 비-부식성 팬으로 옮겼다. 혼합물을 덮개 없는 용기에 담겨 24시간 동안 110℃의 예열된 환기 오븐에서 건조했다. 뚜껑을 건조 팬 위에 두고 100℃ 이하로 식힌 후에 용기를 비닐 봉투로 밀봉하고, 예를 들어 질소 및/혹은 아르곤으로 채워진 챔버(chamber)와 같은 비활성 환경에 놓아두었다. 이 물질은 아래에서 '테플론화된 탄소 분말'이라고 언급된다.

<98> 비활성 기체(예를 들어 질소 및/혹은 아르곤) 하 바이알에서 나노입자들은, 바람직하게 산화물 셀을 가진 나노-망간 혹은 나노-망간 합금을, 산소를 제거한 메탄올(MeOH)에서 이들 중량의 약 3배까지 더해지고 혼합되어 잉크(예를 들어 검고 본질적으로 불투명한 액체)를 형성했다. 이 잉크는 선택적으로 초음파적으로 혼합되었다. 이 바이알은 일단 혼합이 끝나면 밀봉되었다.

<99> 건조된 테플론화된 탄소 분말 1부(part)와 메탄올 4부의 혼합물이 비활성 기체 하에서 제조되었다.

<100> 비활성 기체 하에서 테플론화된 탄소/메탄올 혼합물의 분량이 깨끗한 자기 그릇에 놓여지고 나노입자 잉크의 이상적인 양을 가하며 혼합물을 적어도 약 2분 동안 섞었다. 나노입자의 전형적인 로딩은 최종 혼합물에서 nMn의 약 5wt%에서 15wt%정도이다. 혼합물은 약 15분 동안 그대로 둔 후 비활성 기체로부터 제거했다. 나노 촉매는 탄소입자로 흡수된다고 여겨지고 이에 의해 구멍을 코팅한다. 혼합물을 담은 그릇을 혼합물이 105℃에 이를 때까지 잘 환기되고 미리 예열된 105℃ 대류 오븐에 놓았다. 5g의 샘플을 만드는데 약 100분이 걸린다. 몇몇 실시예들에서 나노입자의 산화가 이 단계에서 일어난다. 예를 들어 나노 망간 분말의 경우 망간이 촉매적으로 활성인 MnO_x , x=0에서 2까지 인 시츄 산화된다.

<101> 예시적인 조성물은 테플론화된 탄소 5g, 나노-망간 잉크 0.555g의 혼합물을 포함한다. 이 혼합물을 적어도 약 2분 동안 교반하고 뚜껑을 닫은 채로 100℃에서 100분 동안 건조하여 RT까지 식혔다.

<102> 그 결과 얻어진 분말을 프리-스탠딩(free-standing)시트를 형성하기 위해 롤러 밀의 롤러 nip에 실질적으로 균일하게 도포하였다. 밀(mill)에 의해 혼합물이 압축되는 동안 프리-스탠딩(free-standing)시트를 형성하기 위해 밀링하는 동안 혼합물 내의 PTFE는 소섬유화된다.

<103> 전극은 약 1500lb-force(약 6,600N)하에서 롤러 밀을 사용해서 집전 장치로 적층함에 의해 이 얇은 시트로부터 만들었다. 이 예시에서 집전 장치는 약 40×40 메쉬의 조밀한 메쉬 니켈 스크린이거나 약 0.1mm(0.004인치)의 얇기 니켈 덩어리에서 만들어진 조밀하고 확대된 금속이다. 두께가 약 0.1mm(0.008인치)를 넘지 않는 소수성이고 다공성인 필름을 약 1000 lb-force(약 4,400 N) 이하의 롤러 밀에서 전극의 한 면으로 적층하였다. 그 결과 얻어진 전극은 기체 확산 전극, 예를 들면 메탈-에어 배터리 및/혹은 알카라인 연료 전지로써 유용하였다.

<104> [실시예4]

<105> <음극 성능>

<106> 음극은 33% KOH 전해질에서 Solartron SI-1250 주파수 반응 분석기(Frequency Response Analyzer)와 SI-1287 전기화학 인터페이스 및 컴퓨터를 사용하여 아연 참조 전극에 대해 DSE 반-전지 장치를 사용하여 시험하였다. 모든 시험을 주위 실험실 환경 하에서 행하였다. 도 5는 비교를 위해 하나의 그래프에서 4개의 전지 전압/전류(전류전압곡선) 플롯 한 세트를 나타낸다. 가장 낮은 선 51은 어떤 추가적인 촉매도 더하지 않은 베이스라인의 음극이다.(표 1, 30번) 전압/전류 특성은 활성탄 고유의 촉매성을 보여준다. 가장 높은 선인 52의 음극은 마이크론 단위의 분말 백금 약 8mg/cm² 를 포함하며, 이 음극은 약 45 중량% 백금을 포함하고, 이의 실행은 일반적으로 덩어리 생산에 실용적이지 않지만 참조로써 나타낸 것이다. 선 53은 MnO 혹은 Mn(OH)₂로써 약 5 중량% 망간을 포함하는 음극에 대응하는 것이며, 메탈-에어 배터리에서 사용되는 것과 유사한 음극을 나타낸다(표 1, 14번). 선 54는 선 53으로 표현된 음극과 로딩되는 마그네슘이 같지만 니켈-코발트 합금 촉매(nNiCo)를 포함하는 10 wt.%의 나노입자를 갖는 음극의 실험 결과에 대응하는데, 이는 나노입자 촉매의 향상된 촉매 활성을 나타낸다(표1, 7번).

<107> 10mA/cm² 에서의 미드 타겔 플롯 폐회로 전압(CCVs)은, 이 영역이 거의 임피던스 방해를 받지 않아 전기화학적으로 우수하므로 일반적인 비교를 위한 것으로 선택되었다. 음극은 안정적인 상태를 보장하기 위해 10mA/cm² 에서 30분간 하였다. 실험적으로 이 수치는 거의 하락 없이 5A-시간 동안 안정적이다.

<108> 아래 표 1은 10mA/cm² 테스트에서 CCV에 의해 실험 데이터를 분류한 것의 요약을 나타낸다. 표로 만든 것도 백금 혹은 나노입자 촉매의 로딩이다. 마지막 칸은 백금과 마그네슘 기초 촉매의 증대된 효과뿐 아니라

nNiCo, nNi 및 nAg의 활성을 파괴하는 순수한 백금 촉매에 대한 비율인 CCV를 나타낸다. 나노입자들 모두는 금속 산화물 혹은 금속 합금을 포함한다.

<표 1>

#	디자인	Pt/cm ²	% Pt	nano/cm ²	10 mA CCV	% of Pt CCV
1	Platinum	7.7	100%		1.387	100%
2	Platinum	6.6	86%		1.387	99%
3	Pt & nNiCo	3.8	57%	3.0	1.380	90%
4	Pt & nNiCo	2.1	32%	2.6	1.374	81%
5	nNiCo/Pt	0.5	8%	1.8	1.373	80%
6	Pt & nNiCo	1.3	19%	2.7	1.368	72%
7	nNiCo		0%	4.2	1.368	72%
8	Platinum	3.8	58%		1.368	72%
9	KMnO ₄ +nNiCo		0%	1.8	1.364	67%

#	디자인	Pt/cm ²	% Pt	nano/cm ²	10 mA CCV	% of Pt CCV
10	Pt & nNiCo	0.6	9%	2.4	1.360	60%
11	Pt & nNiCo	0.4	5%	1.5	1.357	56%
12	Pt & nNiCo	0.4	5%	2.7	1.357	56%
13	nNiCo		0%	1.8	1.353	51%
14	KMnO ₄		0%		1.353	51%
15	Platinum	1.9	29%		1.352	50%
16	nNiCo		0%	3.9	1.352	50%
17	nAg		0%	3.7	1.345	39%
18	nNiCo		0%	3.8	1.342	34%
19	Platinum	1.0	15%		1.342	34%
20	nNiCo		0%	3.9	1.341	34%
21	nNi		0%	4.1	1.341	34%
22	Platinum	0.5	7%		1.339	30%
23	Platinum	0.3	5%		1.338	29%
24	Platinum	0.2	4%		1.335	25%
25	Pt & nNiCo	1.0	15%	1.0	1.330	17%
26	nNiCo		0%	2.0	1.326	11%
27	촉매 미첨가		0%		1.324	9%
28	촉매 미첨가		0%		1.320	3%
29	촉매 미첨가		0%		1.318	0%
30	촉매 미첨가		0%		1.318	0%

도 6은 실시예 1의 방법으로 제조되는 음극의 활성을 설명한다. 촉매로써 산화물 셀을 가진 나노-망간을 포함하는 디자인 3과 4의 전극은 우수한 성능을 제공한다; 그러나 산화물 셀을 가진 나노-망간 합금 역시 좋은

성능을 나타내었다. 디자인 3의 CCV 성능은 백금 기초 음극에 비교할 때 가장 좋은 결과를 제공했다.

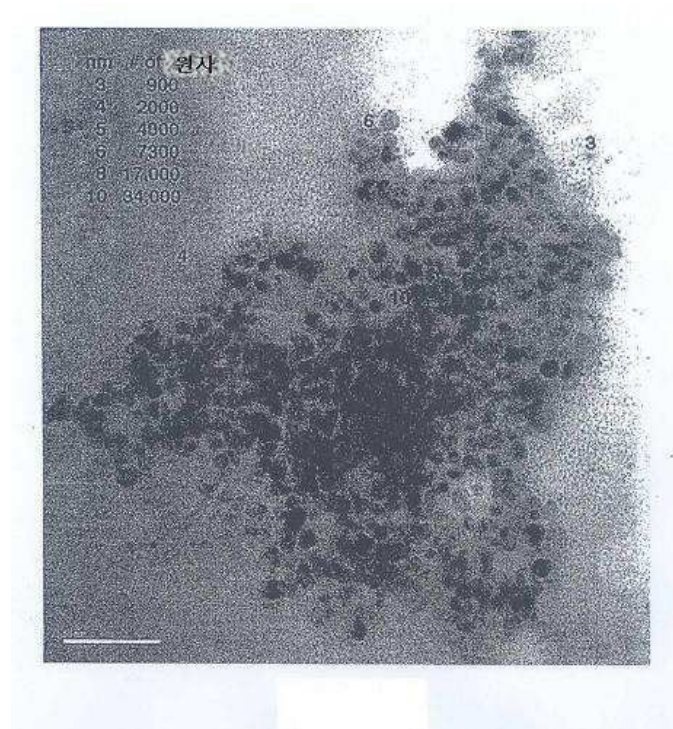
- <113> 도 7은 도 6의 데이터인 참고 퍼센트(백금 촉매) 수치를 나타낸 것이다. 촉매로써 산화물 셀을 갖는 망간을 포함하는 나노입자를 갖는 실시예 1의 방법으로 제조된 디자인 3은 참고 백금 음극 활성의 83%를 나타내었다.
- <114> 도 8은 망간을 포함하는 나노입자들을 사용한 실시예 1의 방법에 의해 제조된 음극의 키네틱(kinetic) 활성을 설명한다. 이러한 음극들은 백금 음극과 같은 성능을 가진다.
- <115> 여기서 언급되는 모든 참고 문헌들은 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에서 명백히 통합된다. 참조로써 통합된 문헌 및 특허 혹은 특허 출원은 명세서에 포함된 기재 내용과 모순되는 경우 본 명세서는 그러한 어떤 모순되는 물질을 대체하고/하거나 보다 우위를 차지한다는 의도이다.
- <116> 여기서 사용된 "포함하는(comprising)"이라는 용어는 "내포하는(including)", "함유하는(containing)", "특징을 갖는(characterized by)"라는 용어와 동의어이고, 포괄적(inclusive)이거나 열린(open-ended) 것이며, 부가적인 기술되지 않은 구성요소 혹은 방법 단계를 배제하지 않는다.
- <117> 명세서와 청구범위에서 사용된 구성 성분의 양, 반응 조건 등등을 표현하는 모든 숫자는 "약"이라는 용어에 의해 모든 예에서 변경될 수 있다고 이해된다. 따라서 반대로 지시하지 않는 한 명세서와 청구범위에 사용된 많은 수치들은 본 발명으로 추구되는 목표하는 특성에 따라 다양할 수 있는 대략치이다. 최소한 청구범위에 대한 균등론의 적용이 제한되도록 시도해서는 안 되며 각각 수치는 중요한 숫자와 일반적으로 주위에서 접근하는 숫자를 고려하여 해석되어야 한다.
- <118> 위의 설명은 본 발명의 몇 가지 방법과 물질을 개시한다. 본 발명은 제조 방법과 장비의 변형뿐 아니라 방법과 물질에서의 변경도 허용될 수 있다. 이러한 변경은 여기에 개시된 것 또는 발명의 실시를 고려할 때 당업자에게 명백할 것이다. 결론적으로 본 발명은 여기에 나타난 특정한 실시예에 제한된다는 의도가 아니라, 이는 청구범위에서 구체화된 것처럼 진정한 범위와 발명의 요지 내에서 모든 변경과 대안을 포함한다.

도면의 간단한 설명

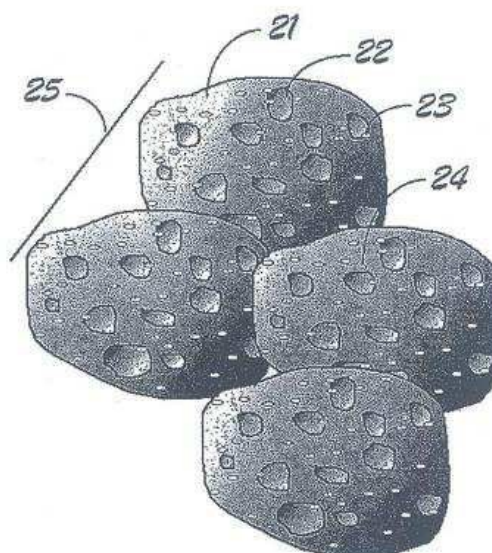
- <76> 도 1은 산화물 셀을 포함하는 니켈 나노입자들의 투과 전자 현미경 사진이다.
- <77> 도 2는 활성 탄소와 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE) 입자들을 포함하는 조성물의 밀링(milling) 전의 개략도이다.
- <78> 도 3은 활성 탄소와 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE) 입자들로 구성된 조성물의 밀링 이후 도식표이다.
- <79> 도 4는 기체 전극의 개략도이다.
- <80> 도 5는 바람직한 실시예들의 조성물을 포함하는 음극의 실시예들의 전지 전압/전류 특징도이다.
- <81> 도 6은 5개의 음극 디자인의 미드 타펠 폐회로 전압(mid Tafel CCV)을 나타낸 막대 그래프이다: 디자인 1은 촉매를 첨가하지 않은 NORIT® Supra 탄소를 포함하며; 디자인 2는 촉매를 첨가하지 않은 Darco® G-60 탄소를 포함하며; 디자인 3은 산화물 셀을 포함하는 10 중량 퍼센트의 망간 나노입자를 갖는 NORIT® Supra 탄소를 포함하며; 디자인 4는 산화물 셀을 포함하는 10 중량 퍼센트의 망간 나노입자를 갖는 Darco® G-60 탄소를 포함하며; 디자인 5는 약 8mg/cm² 로 로드된 백금 가루를 포함한다.
- <82> 도 7은 백금 촉매 음극의 성능의 퍼센트로써 도 6의 데이터를 나타낸 막대 그래프이다.
- <83> 도 8은 도 6에서 도시된 전극의 전체 전류전압곡선(Voltammogram)을 그린 것이다.

도면

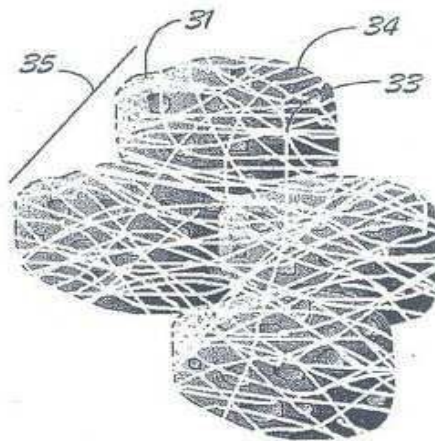
도면1



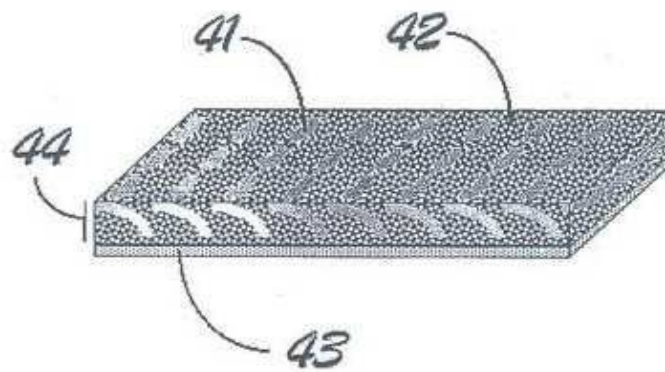
도면2



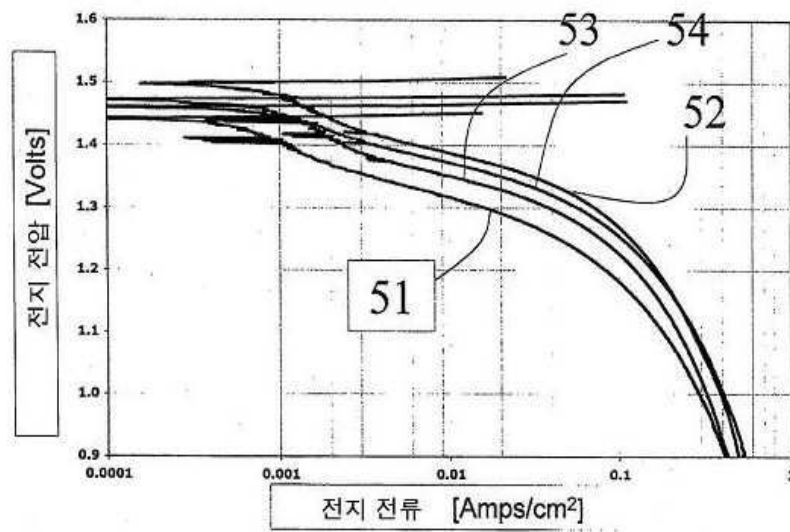
도면3



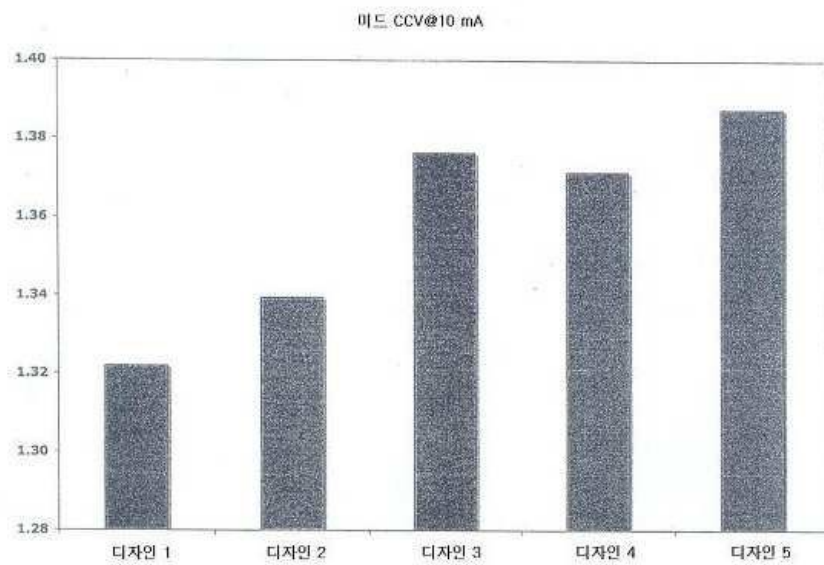
도면4



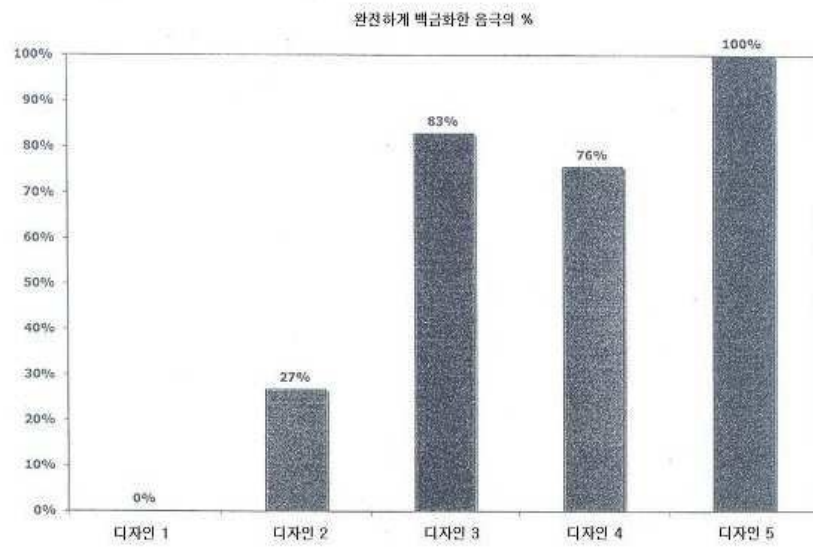
도면5



도면6



도면7



도면8

