



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0103451
(43) 공개일자 2007년10월23일

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7018587

(22) 출원일자 2007년08월14일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년08월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/005766

국제출원일자 2006년02월16일

(87) 국제공개번호 WO 2006/089180

국제공개일자 2006년08월24일

(30) 우선권주장

60/653,359 2005년02월16일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

아타나소스키, 라도슬라브

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

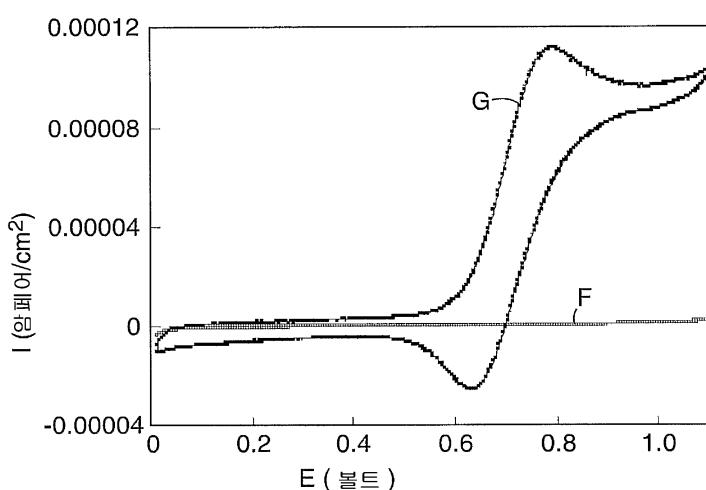
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 연료 전지 촉매

(57) 요 약

나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휀스커(whisker)를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매를 제조하는 방법으로서, a) 질소의 존재 하에 적어도 제1 탄소 타겟으로부터의 물질을 진공 증착시키는 단계와, b) 1종 이상의 전이 금속을 포함하고 귀금속을 포함하지 않는 제2 타겟으로부터의 물질을 진공 증착시키는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 일 실시 형태에서, 단계 a)는 단계 b) 이전에 수행된다. 다른 실시 형태에서, 단계 a) 및 b)는 동시에 수행된다. 전형적으로, 증착 단계는 산소의 부재 하에 수행된다. 전형적으로, 전이 금속은 철 또는 코발트이며, 가장 전형적으로는 철이다. 본 발명의 개시는 본 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휀스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매를 또한 제공한다. 또한, 본 발명의 개시는 본 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체를 제공한다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

a) 질소의 존재 하에 적어도 제1 탄소 타겟으로부터의 물질을 진공 증착시키는 단계, 및 b) 1종 이상의 전이 금 속을 포함하고 귀금속을 포함하지 않는 제2 타겟으로부터의 물질을 진공 증착시키는 단계를 포함하는, 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커(whisker)를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)가 단계 b) 전에 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 a) 및 b)가 동시에 수행되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 전이 금속이 철 또는 코발트인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 전이 금속이 철 또는 코발트인 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 전이 금속이 철 또는 코발트인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 전이 금속이 철인 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 전이 금속이 철인 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 전이 금속이 철인 방법.

청구항 10

제1항의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매.

청구항 11

제10항에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체.

청구항 12

제2항의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매.

청구항 13

제12항에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체.

청구항 14

제3항의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매.

함하는 지지 촉매.

청구항 15

제14항에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체.

청구항 16

제7항의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매.

청구항 17

제16항에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체.

청구항 18

제8항의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매.

청구항 19

제18항에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체.

청구항 20

제9항의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매.

청구항 21

제20항에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체.

명세서

<1> 관련 출원과의 상호 참조

<2> 본 출원은 2005년 2월 16일자로 출원된 미국 특허 출원 제60/653359호의 이익을 청구한다.

<3> 본 발명은 DOE에 의해 수여된 협력 협정 DE-FC36-03GO13106 하의 정부 지원에 의해 이루어졌다. 정부는 본 발명에서 소정의 권리를 갖는다.

기술 분야

<4> 본 발명은 연료 전지에서 유용할 수 있는 비귀금속(non-precious metal) 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

<5> 문헌[M. K. Debe, "Novel catalysts, catalyst support and catalyst coated membrane methods," in *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, John Wiley and Sons, p. 576 et seq.]은 연료 전지 촉매로서 유용할 수 있는 나노구조 박막 촉매를 기술하고 있다.

<6> 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,879,827호는 침상(acicular) 나노 촉매 입자를 담지하는 침상 미세구조 지지 휘스커(whisker)를 구비하는 나노구조 소자를 개시하고 있다. 촉매 입자는 조성에서, 합금화도(degree of alloying)에서, 또는 결정화도(degree of crystallinity)에서 상이할 수 있는 상이한 촉매 물질들의 교호 층들을 포함할 수 있다.

<7> 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/0004453 A1호는 교호 백금-함유층 및 CO 산화의 조기 개시를 나타내는 제2 금속의 아산화물(suboxide)을 함유하는 층을 포함하는 연료 전지 전극 촉매를 개시하고 있다.

- <8> 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,338,430호, 제5,879,828호, 제6,040,077호 및 제6,319,293호도 나노구조 박막 촉매에 관한 것이다.
- <9> 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,812,352호, 제5,039,561호, 제5,176,786호, 및 제5,336,558호는 미세구조체에 관한 것이다.
- <10> 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 제10/674,594호는 백금의 교호 층들과 제2 층을 미세구조 지지체 상에 증착시킴으로써 형성된 나노구조체를 포함하는 연료 전지 캐쓰드(cathode) 촉매를 개시하고 있는데, 이는 3원 촉매를 형성할 수 있다.
- <11> 미국 특허 제5,079,107호는 3원 합금인 Pt-Ni-Co, Pt-Cr-C 또는 Pt-Cr-Ce를 포함하는 인산 전해질 연료 전지용 촉매를 개시하고 있다.
- <12> 미국 특허 제4,985,386호는 탄소 지지체 상의 촉매를 개시하고 있는데, 이 촉매는 Pt의 탄화물, Ni, Co, Cr 및 Fe로부터 선택된 제2 금속의 탄화물, 및 선택적으로 Mn의 탄화물을 포함한다. 이 참고 문헌은 금속 이온을 탄소 지지체 상에 환원 증착시킨 후에, 열 및 탄소-함유 가스의 인가에 의해 금속을 합금화하고 적어도 부분적으로 침탄시킴으로써 탄소 지지 촉매를 제조하는 방법을 또한 개시하고 있다.
- <13> 미국 특허 제5,593,934호는 탄소 지지체 상의 촉매를 개시하고 있는데, 이 촉매는 40-90 원자%의 Pt, 30-5 원자%의 Mn 및 30-5 원자%의 Fe을 포함한다. 이 참고 문헌은 50 원자%의 Pt, 25 원자%의 Ni 및 25 원자%의 Co; 50 원자%의 Pt 및 50 원자%의 Mn; 및 Pt 단독을 함유하는 탄소-지지 촉매들을의도적으로 예시하는 비교예들을 포함한다.
- <14> 미국 특허 제5,872,074호는 100 nm 이하의 그레인(grain) 크기를 갖는 결정자(crystallite)를 포함하는 준안정 복합물 또는 합금을 먼저 준비한 후에, 그 합금의 원소들 중 하나를 침출시켜 제조된 촉매를 개시하고 있다.
- <15> 문헌[Markovic et al., Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review, Fuel Cells, 2001, Vol. 1, No. 2 (pp. 105-116)]에서는 미달전위 석출법(underpotential deposition method), 고전적인 야금법 및 가정(假晶; pseudomorphic) 금속 필름의 증착에 의해 제조된 2원 금속 Pt-Ni 및 Pt-Co 촉매들의 결정 표면에서의 반응이 검토된다.
- <16> 문헌[Paulus et al., Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts, J. Phys. Chem. B, 2002, No. 106 (pp. 4181-4191)]에서는 Pt-Ni 및 Pt-Co 합금을 포함하는 상업적으로 입수 가능한 탄소-지지 촉매가 검토된다.
- <17> 2005년 10월 12일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/248,441호는 연료 전지 촉매로서 유용할 수 있는 3종 이상의 금속 원소들을 포함하는 특정 나노구조 박막 촉매를 개시하고 있다.
- <18> 문헌[M. Lefevre, J. P. Dodelet, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 11238] 및 문헌[F. Jaouen, S. Marcotte, J. P. Dodelet, G. Lindbergh, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 1376]은 촉매 활성을 위한 $Fe-N_2-C_x$ 활성 중심을 의도적으로 기술하고 있으며, 높은 활성을 위해서는 3가지 원소 모두가 존재해야 하고 높은 질소 농도가 탄소 지지체의 표면에서 달성되어야 한다고 주장하고 있는데, 여기서 질소는 바람직하게는 피리딘 형태로 존재한다.
- <19> 발명의 개요
- <20> 간단히 말하면, 본 발명의 개시는 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매(supported catalyst)의 제조 방법을 제공하는데, 본 방법은 a) 질소의 존재 하에 적어도 제1 탄소 타겟으로부터의 물질을 진공 증착시키는 단계와, b) 1종 이상의 전이 금속을 포함하고 귀금속을 포함하지 않는 제2 타겟으로부터의 물질을 진공 증착시키는 단계를 포함한다. 일 실시 형태에서, 단계 a)는 단계 b) 이전에 수행된다. 다른 실시 형태에서, 단계 a) 및 b)는 동시에 수행된다. 전형적으로, 증착 단계는 산소의 부재 하에 수행된다. 전형적으로, 전이 금속은 철 또는 코발트이며, 가장 전형적으로는 철이다. 본 발명의 개시는 본 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매를 또한 제공한다. 또한, 본 발명의 개시는 본 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체(membrane electrode assembly)를 제공한다.
- <21> 본 출원에서:
- <22> "막 전극 조립체"는 전해질, 전형적으로는 중합체 전해질을 포함하는 막과, 막에 인접하는 하나 이상, 보다 전

형적으로는 2개 이상의 전극을 포함하는 구조체를 의미하고;

- <23> "나노구조 소자"는 그 표면의 적어도 일부에 촉매 물질을 포함하는 침상의 별개의 미세 구조체를 의미하고;
- <24> "나노 촉매 입자"는 표준 2-세타 x-선 회절 스캔의 회절 피크 절반 폭으로부터 측정할 때 적어도 하나의 치수가 약 15 nm 이하이거나, 결정자 크기가 약 15 nm 이하인 촉매 물질의 입자를 의미하고;
- <25> "침상"은 길이 대 평균 단면 폭의 비가 3 이상인 것을 의미하고;
- <26> "별개의"는 개별적인 식별성을 갖는 구별적인 소자를 의미하지만, 소자들이 서로 접촉하여 있는 것을 배제하지는 않으며;
- <27> "미세"는 적어도 하나의 치수가 약 1 마이크로미터 이하인 것을 의미하고;
- <28> "비귀금속"은 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 또는 은 이외의 금속을 의미하고;
- <29> 기호 "Å"은 임의의 인쇄 또는 컴퓨터 오류에도 불구하고 옹스트롬(Angstrom)을 의미한다.
- <30> 본 발명의 이점은 연료 전지에 사용하기 위한 캐쏘드 촉매를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- <32> 본 발명은 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매의 제조 방법을 제공하는데, 본 방법은 탄소, 질소, 및 1종 이상의 비귀금속성 전이 금속, 전형적으로는 철 또는 코발트를 포함하는 촉매 물질을 중착시키는 단계를 포함한다. 전형적으로 산소는 제외된다. 또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 제조된 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 지지 촉매를 제공한다.
- <33> 본 발명은 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 포함하는 촉매의 제조 방법을 제공한다. 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,812,352호, 제5,039,561호, 제5,176,786호, 및 제5,336,558호는 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 미세구조체에 관한 것이다. 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,338,430호, 제5,879,827호, 제6,040,077호 및 제6,319,293호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/0004453 A1호는 나노 촉매 입자를 담지하는 미세구조 지지 휘스커를 구비하는 나노구조 소자를 기술하고 있다. 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,879,827호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/0004453 A1호는 교호 층들을 포함하는 나노 촉매 입자를 기술하고 있다.
- <34> 본 발명에 유용한 촉매 물질은 1종 이상의 비귀금속성 전이 금속, 즉, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 또는 은 이외의 전이 금속을 포함한다. 전형적으로, 전이 금속은 철 또는 코발트이며, 가장 전형적으로는 철이다.
- <35> 전형적으로, 본 발명에 따른 방법은 진공 증착을 포함한다. 전형적으로 진공 증착 단계는 산소의 부재 하에 또는 실질적으로 산소의 부재 하에 수행된다. 전형적으로, 스퍼터 증착이 이용된다. 유기 또는 무기 미세구조체를 비롯한 임의의 적합한 미세구조체가 사용될 수 있다. 전형적인 미세구조체는 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,812,352호, 제5,039,561호, 제5,176,786호, 제5,336,558호, 제5,338,430호, 제5,879,827호, 제6,040,077호 및 제6,319,293호, 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/0004453 A1호에 기술되어 있다. 전형적인 미세구조체는 유기 안료 C.I. 안료 레드(Red) 149, 즉, N,N'-다이(3,5-자일릴)페릴렌-3,4:9,10-비스(다이카르복시미드)의 열 승화 및 진공 어닐링에 의해 제조된다. 유기 나노구조 층을 제조하는 방법은 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 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,568,598호, 제4,340,276호에 개시되어 있다. 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. 풀 또는 강모 형태의 규소 (grassy or bristled silicon)를 사용하는 촉매 층의 특성이 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0048466 A1호에 개시되어 있다.

- <36> 본 발명의 개시의 방법의 일 실시 형태에서, 촉매는 질소의 존재 하에 탄소 및 전이 금속의 동시 증착에 의해서 단일 단계로 제조될 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 개시에 따른 촉매는 질소의 존재 하에 탄소를 증착하고 질소-함유 탄소를 생성한 후, 전이 금속의 증착을 순차적으로 행하는 것에 의해 2단계 공정으로 제조될 수 있다. 전형적으로, 2단계 공정 중의 제2 단계는 산소와의 임의의 접촉 이전에 수행된다. 어느 경우에나, 탄소-단독의 촉매 지지 물질과는 구별되는 질소-함유 탄소가 형성된다.
- <37> 진공 증착은, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,338,430호, 제5,879,827호, 제5,879,828호, 제6,040,077호 및 제6,319,293호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2002/0004453 A1호에 기술된 바와 같은 임의의 적합한 장치에서 수행될 수 있다. 하나의 그러한 장치가 미국 특허 제5,338,430호의 도 4A에 개략적으로 도시되어 있으며 첨부된 텍스트에서 논의되어 있는데, 여기서 기판이 드럼 상에 장착되고 나서 드럼이 DC 마그네트론 스퍼터링 소스(source) 아래에서 회전된다.
- <38> 합금의 존재, 부재 또는 크기와, 하나 또는 다양한 구조 유형의 비결정질 영역, 결정질 영역 등을 포함하는, 본 발명에 따른 것과 같은 촉매의 결정 구조 및/또는 형태적 구조가 공정 및 제조 조건에 매우 의존적일 수 있으며, 3종 이상의 원소가 조합되는 경우 특히 그러하다는 것을 당업자는 이해할 것이다.
- <39> 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 지지 촉매를 포함하는 연료 전지 막 전극 조립체를 제공한다. 본 발명의 촉매는 교시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,879,827호 및 제5,879,828호에 기술된 바와 같은 연료 전지에 도입되는 촉매 코팅 막(catalyst coated membrane; CCM) 또는 막 전극 조립체(MEA)를 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 지지 촉매는 애노드(anode) 촉매로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 지지 촉매는 캐쏘드 촉매로서 사용될 수 있다.
- <40> 본 발명에 따른 막 전극 조립체(MEA)는 연료 전지에서 사용될 수 있다. MEA는 수소 연료 전지와 같은 양자(proton) 교환 막 연료 전지의 중심 요소이다. 연료 전지는 수소 등의 연료와 산소 등의 산화제의 촉매화 조합(catalyzed combination)에 의해 사용 가능한 전기를 생성하는 전기화학 전지이다. 전형적인 MEA는 고체 전해질로서 기능하는 중합체 전해질 막(polymer electrolyte membrane; PEM)(이온 전도성 막(ion conductive membrane; ICM)으로도 알려짐)을 포함한다. PEM의 일 면은 애노드 전극 층과 접촉하며, 반대면은 캐쏘드 전극 층과 접촉한다. 전형적인 사용시, 수소 산화를 통하여 양자가 애노드에서 형성되고 PEM을 가로질러 캐쏘드로 수송되어 산소와 반응하여서, 전극들과 접속된 외부 회로로 전류가 흐르게 한다. 각 전극 층은 전형적으로 백금 금속을 포함하는 전기화학 촉매를 포함한다. PEM은 내구적이고 비다공성이며 전기적으로 비전도성인 기계적 장벽을 반응 가스들 사이에 형성하지만, H^+ 이온을 또한 용이하게 통과시킨다. 가스 확산 층(gas diffusion layer; GDL)은 애노드 및 캐쏘드 전극 물질들로 그리고 이로부터 가스 수송을 촉진하고 전류를 전도시킨다. GDL은 다공성이고 전기 전도성이며, 전형적으로 탄소 섬유로 이루어진다. GDL은 또한 유체 수송층(fluid transport layer; FTL) 또는 확산체/집전체(diffuser/current collector; DCC)라고 불릴 수 있다. 일부 실시 형태에서, 애노드 및 양극 캐쏘드 층이 GDL들에 적용되고, 결과적인 촉매-코팅된 GDL들 사이에 PEM이 개재되어 5층 MEA를 형성한다. 5층 MEA의 5개 층은 순서대로 애노드 GDL, 애노드 전극 층, PEM, 캐쏘드 전극 층 및 캐쏘드 GDL이다. 다른 실시 형태에서, 애노드 및 캐쏘드 전극 층이 PEM의 각면에 적용되고, 결과적인 촉매-코팅 막(CCM)이 2개의 GDL들 사이에 개재되어 5층 MEA를 형성한다.
- <41> 본 발명에 따른 CCM 또는 MEA에 사용된 PEM은 임의의 적합한 중합체 전해질을 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 공통의 골격에 결합된 음이온성 관능기를 함유하는데, 음이온성 관능기 전형적으로 세포산기이지만 카르복실산기, 이미드기, 아미드기, 또는 기타 산 관능기를 또한 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 고도로 플루오르화되며, 가장 전형적으로는 퍼플루오르화된다. 본 발명에 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 테트라플루오로에틸렌과 1종 이상의 플루오르화 산-관능성 공단량체의 공중합체이다. 전형적인 중합체 전해질은 나피온(Nafion(등록상표))(미국 엘라웨어주 월밍톤 소재의 듀퐁 케미컬즈(DuPont Chemicals)) 및 플레미온(Flemon; 상표명)(일본 도쿄 소재의 아사히 글라스 컴퍼니 리미티드(Asahi Glass Co. Ltd.))을 포함한다. 중합체 전해질은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 제10/322,254호, 제10/322,226호 및 제10/325,278호에 기술된, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 $FSO_2-CF_2CF_2CF_2O-CF=CF_2$ 의 공중합체일 수 있다. 중합체는 전형적으로 당량(EW)이 1200 이하, 더 전형적으로는 1100 이하, 더 전형적으로는 1000 이하이며, 당량이 900 이하 또는 800 이하일 수 있다.
- <42> 중합체는 임의의 적합한 방법에 의해서 막으로 형성될 수 있다. 중합체는 전형적으로 혼탁액으로부터 주조된다. 바(bar) 코팅, 스프레이 코팅, 슬릿 코팅, 브러시 코팅 등을 비롯한 임의의 적합한 주조 방법이 사

용될 수 있다. 대안적으로, 막은 순수한 중합체로부터 압출 성형과 같은 용융물 공정으로 형성될 수 있다. 형성 후에, 막은 전형적으로 120°C 이상, 더 전형적으로는 130°C 이상, 가장 전형적으로는 150°C 이상의 온도에서 어닐링될 수 있다. PEM은 두께가 전형적으로는 50 미크론 미만, 더 전형적으로는 40 미크론 미만, 더 전형적으로는 30 미크론 미만 및 일부 실시 형태에서는 약 25 미크론이다.

<43> 본 발명의 일 실시 형태에서, MnO₂ 또는 Mn₂O₃와 같은 1종 이상의 망간 산화물이 막 형성 이전에 중합체 전해질에 첨가된다. 전형적으로, 산화물은 실질적으로 균일한 분포를 달성하도록 중합체 전해질과 잘 혼합된다. 혼합은 밀링(milling), 혼련(kneading) 등을 비롯한 임의의 적합한 방법에 의해서 달성되며, 용제의 혼입 또는 혼입 없이 일어날 수 있다. 첨가되는 산화물의 양은 최종 중합체 전해질 또는 PEM의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 내지 5 중량%이며, 더 전형적으로는 0.1 내지 2 중량%이며, 더 전형적으로는 0.2 내지 0.3 중량%이다. 0.25 중량% 초과의 산화물에서 유의한 인자가 될 수 있는 과도한 망간 산화물의 혼입을 억제시키는 요인은 양자 전도성의 감소를 포함한다.

<44> 본 발명의 일 실시 형태에서, 망간염이 막 형성 이전에 산 형태의 중합체 전해질에 첨가된다. 전형적으로, 망간염은 실질적으로 균일한 분포를 달성하기 위해 중합체 전해질과 잘 혼합되거나 중합체 전해질 내에 용해된다. 망간염은 염소 이온, 브롬 이온, 질산 이온, 탄산 이온 등을 비롯한 임의의 적합한 음이온을 포함할 수 있다. 일단 전이 금속 염과 산 형태의 중합체 사이에서 양이온 교환이 일어나면, 본래의 염 음이온과 자유 양자의 조합에 의하여 형성된 산이 제거되는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 예를 들어 염소 이온 또는 질산 이온과 같은 휘발성 또는 가용성 산을 생성하는 음이온을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 망간 양이온은 Mn²⁺, Mn³⁺ 및 Mn⁴⁺를 비롯한 임의의 적합한 산화 상태일 수 있지만, 가장 전형적으로는 Mn²⁺이다. 이론에 의해 얹매일 의도는 없지만, 망간 양이온이 중합체 전해질의 음이온 기로부터의 H⁺ 이온과 교환되어 이를 음이온 기와 결합되기 때문에, 망간 양이온이 중합체 전해질 내에 존속하는 것으로 여겨진다. 또한, 다가 망간 양이온이 중합체 전해질의 음이온 기들 사이에서 가교 결합을 형성하여 중합체의 안정성을 추가로 증가시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 부가된 염의 양은 중합체 전해질 내에 존재하는 산 관능기의 몰량(molar amount)을 기준으로 전형적으로 0.001 내지 0.5 전하 당량이며, 더 전형적으로는 0.005 내지 0.2이고, 더 전형적으로는 0.01 내지 0.1이며, 더 전형적으로는 0.02 내지 0.05이다.

<45> MEA의 제조시, GDL이 CCM의 각면에 적용될 수 있다. GDL은 임의의 적합한 수단에 의해 적용될 수 있다. 임의의 적합한 GDL이 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 전형적으로 GDL은 탄소 섬유를 포함하는 시트(sheet) 재료로 이루어진다. 전형적으로, GDL은 직조 및 부직 탄소 섬유 구조체들로부터 선택된 탄소 섬유 구조체이다. 본 발명의 실시에 유용할 수 있는 탄소 섬유 구조체는 도레이(Toray; 상표명) 탄소 종이, 스펙트라카브(SpectraCarb; 상표명) 탄소 종이, 에이에프엔(AFN; 상표명) 부직 탄소천(carbon cloth), 콜텍(Zoltek; 상표명) 탄소천 등을 포함할 수 있다. GDL은 탄소 입자 코팅, 친수화 처리, 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 의한 코팅과 같은 소수화 처리를 비롯하여, 각종 물질로 코팅되거나 함침될 수 있다.

<46> 사용시, 본 발명에 따른 MEA는 전형적으로 분배판으로서 알려지고 쌍극판(BPP) 또는 단극판으로도 알려진 2개의 강성 판들 사이에 개재된다. GDL과 같이, 분배판은 전기 전도성이어야 한다. 분배판은 전형적으로 탄소 복합물, 금속, 또는 도금된 금속 재료로 제조된다. 분배판은, 전형적으로는 MEA(들)을 대면하는 표면(들)에 새겨지거나 밀링되거나 성형되거나 스템프 가공된 하나 이상의 유체-전도 채널을 통하여, MEA 전극 표면들로 그리고 이로부터 반응물이나 생성물 유체를 분배한다. 이를 채널은 때때로 유동장(flow field)이라 불린다. 분배판은, 하나의 면이 연료를 제1 MEA의 애노드로 안내하고 다른 면이 산화제를 다음 MEA의 캐쓰드로 안내하는 (그리고 생성된 물을 제거하는) 상태로, 한 스택내 2개의 연속적인 MEA들로 그리고 이로부터 유체를 분배할 수 있으며, 따라서 "쌍극판"이란 용어를 사용한다. 대안적으로, 분배판은 일면에만 채널을 가진 단지 상기 면의 MEA로 그리고 이로부터 유체를 분배할 수 있으며, 따라서 이는 "단극판"이라 불릴 수 있다. 당해 기술분야에서 사용되는 바와 같이, 쌍극판이란 용어는 전형적으로 단극판을 또한 포함한다. 전형적인 연료 전지 스택은 쌍극판과 더불어 교호로 적층된 복수개의 MEA를 포함한다.

<47> 본 발명은 연료 전지의 제조 및 작동에 유용하다.

<48> 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실 시 예

- <49> 달리 언급하지 않은 한, 모든 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 얻어졌거나 입수될 수 있거나, 공지의 방법에 의해 합성될 수 있다.
- <50> DC 마그네트론 스퍼터 시스템 공정
- <51> 촉매를 제조하는 데 사용된 방법은 미국 특허 제6,040,077호 "막 전극 조립체용 촉매 및 제조 방법(Catalyst for Membrane Electrode Assembly and Method of Making)"에 기술된 시스템과 본질적으로 유사하였다. 챔버는 회전 드럼 DC 및 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 포함하였다. 중착 시스템은 기판이 각각의 스퍼터링 소스 아래에서 순차적으로 회전되어 총상 구조체가 제조될 수 있게 하거나, 물질의 안정적인 중착을 위하여 하나의 소스 아래에 배치될 수 있는 다중 소스 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 구성되었다. 시스템에는 305 cm(12 인치) 직경의 드럼이 구비되었다. 시스템은 가열된 필터를 갖는 단일단 초기배기 펌프(single stage roughing pump)에 이어서 CTI-8 저온 펌프(CTI 컴퍼니)를 사용하여 펌핑되어 0.0009 MPa (9.2×10^{-3} 기압(7×10^{-6} Torr)) 미만의 기저 압력(base pressure)을 얻었다. 그러한 낮은 압력이 저 산화물 함유량 및 고 순도의 촉매 물질을 제조하는 데 도움이 된다는 것을 알았다. 99.99 퍼센트 순도의 Ar 및 N₂의 가스 유동을 제어하기 위해 2개의 MKS 유량계를 사용하였다.
- <52> 12.7 cm(5 인치) 폭의 웹(web)에 걸쳐 균일한 중착 영역을 생성할 수 있는 소형 마그네트론을 시에라 어플라이드 사이언시스(Sierra Applied Sciences)로부터 구입하였다. 이들의 데이터를 사용하여, 7.6 cm(3 인치) 직경의 스퍼터 타겟을 선택하였다. 마그네트론은 $3E-7 \text{ MPa}$ (3×10^{-6} 기압(2.5 mTorr))의 아르곤 중에서 작동되었다. 10 SCCM의 Ar이 MDX-10K AE 전원으로부터의 DC 전력을 사용하여 안정한 작동 조건을 제공한다는 것을 알았다.
- <53> 소스 물질들이 촉매 중착 동안에 혼합되지 않도록, 마그네트론에는 10.2 cm(4 인치) 길이의 스테인레스강 측면 실드(shield)가 구비되었다. 작동 동안에 타겟 상에 떨어지는 물질의 부스러기에 의해 야기되는 타겟 오염의 가능성을 낮추기 위해 실드를 자주 세척하였다.
- <54> 처리 조건은 실시예 2 및 실시예 3에 대한 표 2에 열거되어 있다.
- <55> 탄소 펄스식 캐쏘드 아크 공정(Carbon Pulsed Cathodic Arc Process)
- <56> 질소 가스의 공급원과 함께 펄스식 캐쏘드 아크 플라즈마 발생 장비를 사용하여 C-N_x-Fe_y의 반응성 플라즈마 중착을 행하였다. 펄스식 캐쏘드 아크 시스템은 미국 특허 제5,643,343호 및 미국 특허 제5,711,773호에 기술되어 있으며, 탄소 및 질소의 반응성 중착을 위한 그러한 장비의 사용이 문헌[Andrei Stanishevsky, "Quaziamorphous Carbon and Carbon Nitride Films Deposited from the Plasma of Pulsed Cathodic Arc Discharge" in Chaos, Solitons and Fractals, Vol. 10, pp. 2045-2066 (1999)]에 기술되어 있다. "질화탄소" 공정을 변형시켜 하기에서 개발되는 절차에 따라 철(Fe)을 중착된 박막/코팅 내로 혼입하였다.
- <57> 철 와이어(1.2 mm 직경 및 1 cm 길이, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파-애사(Alpha-Aesar))를 흑연 봉(rod) (횡단) 표면 내로 천공된 구멍 내로 삽입함으로써 33 mm 흑연 캐쏘드(미국 텍사스주 디케이터 소재의 포코 그래파이트(Poco Graphite)의 Grade SFG2) 내로 철을 포함시켰다. 흑연/철 캐쏘드를 펄스식 캐쏘드 아크 장치 내에 배치하였는데, 여기서 캐쏘드는 중착 코팅을 위한 공급 원료로서 작용하였다. 사용된 펄스식 캐쏘드 아크 장비는 미국 특허 제5,643,343호 및 미국 특허 제5,711,773호와, 문헌[Stanishevsky, A., Chaos, solitons and fractals; Vol. 10; Number 12; pp 2045-2066; (1999)]에 기술되어 있는 것과 기능적으로 동등하다. 아크는 표 1에 나타낸 바와 같은 주 정전용량(capacitance), 보조 정전용량 및 점화 정전용량뿐만 아니라 각각의 전압으로 작동되었다. 방전 주파수가 또한 표 1에 나타나 있다. 두께는 웹 속도 및 펄스 주파수의 조합에 의해 결정되었다. 나노구조 지지 필름(25.4 cm (10") 폭 및 30-60 cm (1-2') 길이)을 촉매 지지체로서 사용하였고, 미국 특허 제6,136,412호에 기술된 미세구조 촉매 전달 기판(또는 MCTS)을 기판으로서 사용하여 미국 특허 제5,338,430호, 제4,812,352호 및 제5,039,561호에 기술된 공정에 따라 제조하였다.
- <58> C-N_x-Fe_y의 중착은 촉매 지지 물질을 진공 플라즈마 아크 중착 시스템 내의 웹 드라이브 상에 부가하고, 약 $1E-9 \text{ MPa}$ (1×10^{-8} 기압(1×10^{-5} Torr)) 미만으로 진공화시키고, 약 $3E-7 \text{ MPa}$ (3×10^{-6} 기압(2 mTorr)) 내지 $4E-7 \text{ MPa}$ (4×10^{-6} 기압(3 mTorr))까지 질소 가스를 시스템 내로 유동시킨 후, 웹 및 펄스식 아크 시스템을 가동시키는 것으로 구성되었다. 요구되는 샘플 길이가 펄스식 아크 플라즈마 중착 소스의 전방으로 통과할 때 웹 드라이브 및 펄스식 아크 시스템의 가동이 정지되었다. 그리고 나서, 중착 시스템을 대기압까지 질소 가스로 충전하였고, 샘플을 제거하였다. 샘플들을 ESCA 분석에 의해 그리고 그들의 전기화학 성능에 의해 그 특성을 나타내었다. 이

들 측정 결과가 표 2에 포함되어 있다.

MEA 제조 및 시험

막 전극 조립체(MEA)들을 다음과 같이 제조하고 조립하고 시험하였다. 소수성을 위해 처리된 밸라드(Ballard) 탄소 종이의 일 면 상에 가스 확산 미세층을 코팅함으로써 촉매 코팅 막(CCM)의 각 면에 배치된 가스 확산 층(GDL)을 제조하였다. 백금 분산 촉매 잉크를 애노드 GDL 상에 코팅하여 촉매 코팅된 배킹(backing)(CCB)을 제조하였다. 실시예의 비-백금 촉매를 캐쏘드로서의 일 면(one-sided) 촉매 코팅 막(CCM) 내에 포함시켰다. 코팅된 비-백금 촉매 물질을 주조된 나피온TM(상표명) 양자 교환 막(PEM) 상으로 적층 전달함으로써 CCM을 제조하였다. 최종적인 건조된 필름이 약 30 미크론 두께가 되도록 로딩/loading)시 나피온(상표명) 1000(미국 멜라웨어주 월밍تون 소재의 듀퐁 케미컬 컴퍼니)의 분산물을 불활성 배킹 상으로 노치-코팅(notch coating)함으로써 PEM을 제조하였다. 또 다른 부가적인 주조된 나피온(상표명) 막을 애노드 CCB와 캐쏘드 일면 CCM 사이에 배치하였다. 전술한 구성요소들로부터 조립한 MEA를 4개의 사행 유동장(quad-serpentine flow field)을 갖는 50-cm² 시험 셀 고정물 내에서 대략 25 - 30%의 압축률로 형성하였다. 대략 150%의 상대 습도를 갖는 500 SCCM의 가스 스트림 유동을 전지의 애노드 및 캐쏘드 측으로 도입하였다. "AC 계면 임피던스", "안정성 측정을 위한 순환 전압-전류 측정법(Voltammetry)" 및 "촉매 활성의 분극 측정" 제하에 기술된 바와 같이 75°C에서 전기화학 시험을 수행하였다.

계면 AC 임피던스

새로운 촉매 물질의 저항뿐만 아니라 새로운 촉매와 막 사이의 계면 저항을 확인하기 위해 AC(교류) 임피던스 방법을 주로 적용하였다. 이러한 측정을 수행하기 위해 주파수 응답 분석기(솔라트론(Solartron) SI 1250)를 갖는 일정 전위기(potentiostat)(솔라트론 1470) 및 스크라이브너 어소시에이츠(Scribner Associates) Z-플롯 소프트웨어 패키지를 비롯한, 상업적으로 입수가능한 장비 및 소프트웨어를 사용하였다. 측정은 1 Hz - 10 kHz의 주파수 범위에서 수소 하에 취해졌다. 인가된 ac 신호의 진폭을 10 mV로 유지하였다. 촉매 저항에 대한 값은 고 주파수 영역으로부터 외삽법에 의해 추정하였다.

안정성 측정을 위한 순환 전압-전류 측정법

순환 전압-전류 측정법 측정을 수행하여 촉매/막 계면의 화학적 안정성을 확인하였다. 원하지 않는 반응을 피하기 위하여, 촉매를 질소 하에 유지하였다. 순환 전압-전류 측정법은 일정 전위기(솔라트론 1470) 및 스크라이브너 어소시에이츠 코웨어(Corware) 소프트웨어 패키지를 사용하여 수행되었다. 이러한 방식으로 얻어진 전압-전류도는 촉매의 활성에 대한 기준선으로서도 기능하였다. 순환 전압-전류도를 캐쏘드로의 질소 유동 및 애노드로의 수소 유동 하에 0.01 V와 1.1 V 사이에서 50, 20, 10 및 5 mV/s에서 수행하여 연료 전지에 대한 전압 범위 내에서의 안정성을 측정하고 산소 응답에 대한 기준선으로서 사용하였다.

촉매 활성의 분극 측정

새로운 물질의 촉매 활성은 산소 하에서 분극 곡선을 기록하고, 질소 하에서 동일한 전압에서 기록된 전류와 비교하여 시험되었다. 산호사의 측정을 위해 질소에 대한 전술한 측정을 위한 것과 동일한 기구 및 방법이 사용되었다. 더욱이 상이한 샘플들 중에서 촉매 활성 대 기준선을 비교하기 위해, "안정성 측정을 위한 순환 전압-전류 측정법" 하에서 행해진 것과 동일한 전압뿐만 아니라 동일한 스캔 속도에서 비교가 이루어졌다.

X-선 광전자 분광법(Photoelectron Spectroscopy)(ESCA)

피지컬 일렉트로닉스(Physical Electronics) PHI 5000 시리즈 ESCA 시스템을 사용하여 ESCA 분석을 행하였다. 여기(excitation)를 위해 Mg K α 광자 공급원을 사용하였다. ESCA 분석 소프트웨어는 알비디 엔터프라이즈(RBD Enterprises)로부터의 오거스캔(AugerScan) 버전 3.0-베타 D 였다. 피크 면적은 누적된 바탕(integrated background)을 뺀 후에 결정되었으며("셜리"(Shirley)), 상대 농도량을 얻기 위하여 적절한 PHI 원소 감도 계수(elemental sensitivity factor)가 곱해졌다. 질소 피크(N1s)는 2개의 성분 피크, 즉 398.5 eV에서 하나 및 대략 400.5 eV에서 하나를 갖는다. 전자인 398.5 eV에서의 피크는 산소 환원 반응(ORR) 촉매 작용과 관련되므로, 그리하여 이를 2개 성분들의 상대 세기를 결정하는 데 유용하다. 다중 성분 피크를 별개의 성분들로 분리하기 위해 표준 곡선/피크 정합 절차를 사용하였다. 398.5 eV 피크의 상대 세기를 찾기 위해, 398.5 eV 면적과 400.5 eV 피크 면적의 비를 계산하였다. 이 수치는 N 비(ratio)라 불린다. 표 2는 원소 조성 데이터 및 전기화학 성능 데이터를 나타낸다.

먼저 각각의 샘플에 3500 eV 크세논 이온을 사용한 10분의 스퍼터 세척 단계를 수행함으로써 표면 오염물을 제

거하여 ESCA 분석을 위한 샘플들을 준비하였으며, 이 때 스퍼터 이온 비임(beam)은 1.25 마이크로암페어의 전류를 가졌다.

<70> 실시예 1a

<71> 질소 가스를 증착 반응기 또는 시스템에 부가하면서, "탄소 펠스식 캐쏘드 아크 공정" 제하에서 설명된 바와 같은 펠스식 캐쏘드 아크 장비 내에서 CN_xFe_y 촉매 물질을 제조하였다. 펠스 주파수는 4.1 Hz였고, 웨b 속도는 61 cm(24 인치)/분이었다. 3회의 패스(pass)가 이루어졌다. 웨b 속도 및 펠스 주파수에 의해 코팅 두께를 제어하였다. 표 1은 공정 파라미터를 요약한다.

<72> 증착 후에, 기판을 시스템으로부터 제거하였다.

<73> 실시예 1b

<74> 펠스 주파수가 5 Hz이고 웨b 속도가 91.44 cm(36 인치)/분이며 1회의 패스가 이루어진 것을 제외하고는 실시예 1a에서처럼 펠스식 캐쏘드 아크 장비 내에서 CN_xFe_y 촉매 물질을 제조하였다. 표 1은 공정 파라미터를 요약한다. 증착 후에, 기판을 시스템으로부터 제거하였다.

<75> 비교예 1

<76> 이러한 C-Fe_y 실시예에 대한 절차는, 증착에 있어서 질소 가스가 사용되지 않으며 웨b 속도가 30.5 cm(12 인치)/분인 상태에서 펠스식 아크 공정이 4 Hz에서 수행되었다는 것을 제외하고는, 실시예 1a에서와 동일하였다. 표 1은 공정 파라미터를 요약한다.

<77> 실시예 2: 2 단계 공정(드럼 및 아크)

<78> 먼저 33 mm 흑연 캐쏘드를 사용하여 표 1에서의 파라미터에 따라 펠스식 캐쏘드 아크 장비 내에서 CN_x 전구체 물질을 제조하였다. 캐쏘드 아크 시스템으로부터의 결과적인 CN_x 코팅된 나노구조 촉매 지지체를 C 및 철의 증착을 위한 DC 마그네트론 스퍼터 시스템으로 이송하였다. 316 스테인레스강인 철 함유 타겟을 사용하였다. 증착 조건은 100 W 및 거리 15.4 cm(6 인치)였다. 증착 이전에 바탕 압력(background pressure)이 7E-9 MPa(7×10^{-9} 기압(5×10^{-6} Torr))이었으며, 드로틀 밸브(throttle valve)에 의해 제어되는 작업 압력이 4E-7 MPa(4×10^{-7} 기압(3×10^{-3} Torr))이었다. 조건들이 표 2에 열거되어 있다.

<79> 실시예 3) 기판이 가열되는 2 단계 공정(드럼 및 아크)

<80> 본 샘플에 대한 코팅은 동일한 시스템에서 그러나 표 2에 나타낸 파라미터를 이용하여 이루어졌다. 기부 기판 재료가 가열되는 동안에 코팅을 증착하였다. 기판을 드럼 터브 히터에 의해 200°C까지 가열하였다. 공정 조건이 표 2에 열거되어 있다.

표 1

펄스식 캐쏘드 아크 파라미터

	비교예 1	실시예 1a 1-단계	실시예 1b 1-단계	실시예 2, C-Nx 2-단계, 가열 없음	실시예 3, C-Nx 2-단계, 가열
캐쏘드에서의 Fe 와이어의 개수	24	24	24	0	0
Cm; 주 정전용량	2220	2220	1480	2220	2220
Ca; 보조 정전용량	185	185	185	185	185
Ci; 점화 정전용량	10	10	10	10	10
Vm; 주 전압	250	250	250	250	250
Va; 보조 전압	300	300	300	300	300
Vi; 점화 전압	700	700	700	700	700
f; 주파수	4	4	4	5	4
웹 속도 (ipm)	12	12	36	96 / 2회 패스	24 / 3회 패스
N ₂ 압력	0	0.2 MPa (1.8 mTorr)	0.1 MPa (1 mTorr)	0.2 MPa (1.8 mTorr)	0.4 MPa (3 mTorr)
두께 (nm)	35	35	6	12	40

<81>

표 2

스퍼터 공정 파라미터

실시예	기판 온도 °C	Ar/N ₂ 비	회전 /고정	Ar 유동 SCCM	DC 전압	DC 전류 암페어	전력 와트	시간 분
실시예 2	20	0 N ₂	회전-22 초/회전	6.1	427	.234	100	5
실시예 3	200	10	고정	10	397	.37	150	3

<82>

표 3

ESCA 및 순환 전압-전류 측정법 시험

	%C 에서	%N 에서	%Fe 에서	%O 에서	0.6 V에서의 I mA/cm ²	0.4 V에서의 I mA/cm ²	0.2 V에서의 I mA/cm ²	10 kHz에서의 임피던스 (ohm*cm ²)
실시예 1a	83.5	11.5	1.1	3.2				
비교예 1	91.5	0.5	1.0	5.3				
실시예 2**	58.0	3.9	2.4	33.0	0.025	0.068	0.103	29.4
실시예 3					0.197	0.533	0.576	10.9

* O₂ 및 N₂ 기준선 간의 차이로서 언급된 전압에서의 전류 (mA/cm²)

** 높은 O의 부분적 원인이 되는, ESCA 이전에 세척되지 않은 샘플.

<83>

<84> 연료 전지의 캐쏘드 측에서의 불활성 가스(질소) 하에서의 전류 응답의 부족에 의해 나타나어지는 바와 같이, 샘플들의 대부분은 양호한 전기화학 안정성을 나타내었다.

<85>

도 1은 실시예 1b의 측매의 질소 기준선(회색) 및 산소 응답(흑색)을 나타낸다. 스캔은 5 mV/s로 이루어졌다. 도 2는 실시예 2 (C)에 대한 질소 기준선 및 산소 응답과, 실시예 3 (D, E)에 대한 질소 기준선 및 산소 응답을

나타낸다. 스캔은 5 mV/s로 이루어졌다. 도 3은 질소의 부재 하에 코팅이 증착된 비교예 1 (G)과 실시예 1a (F) 사이의 차이를 나타낸다. 스캔은 5 mV/s로 이루어졌다.

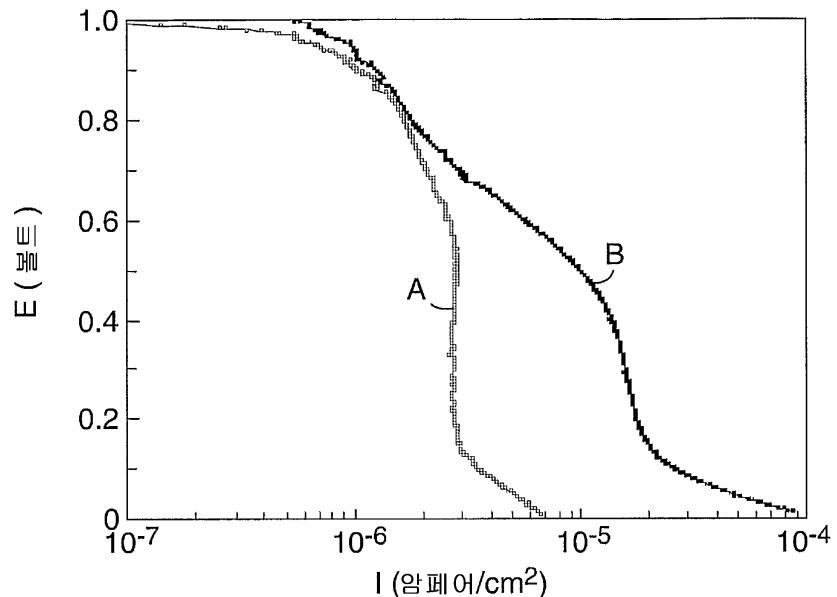
<86> 본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이며, 본 발명이 전술한 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

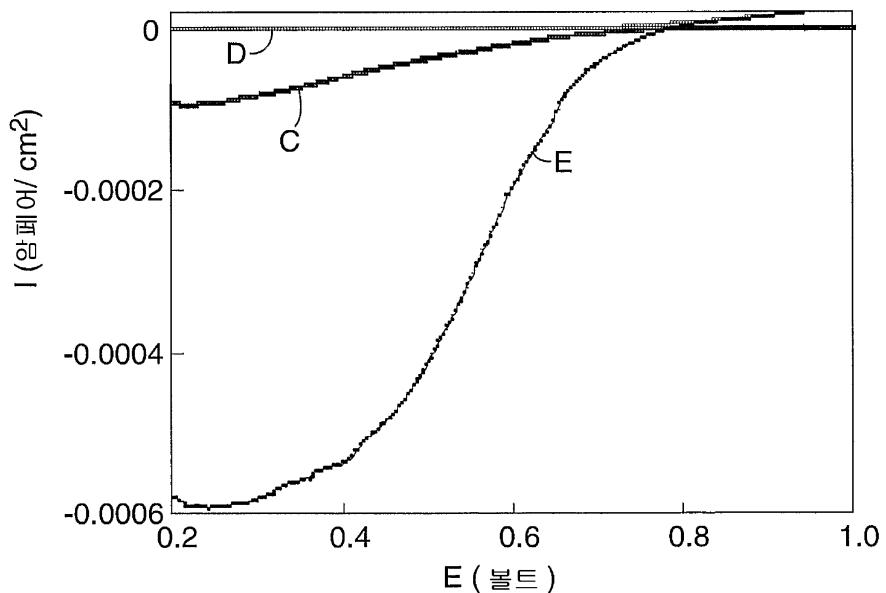
<31> 도 1 내지 도 3은 비교예를 나타내는 도 3의 선 8701을 제외하고, 실시예에서 나타낸 바와 같이 본 발명의 개시에 따른 촉매의 거동을 나타내는 순환 전압-전류도(cyclic voltammogram)이다.

도면

도면1



도면2



도면3

