



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0129964
(43) 공개일자 2019년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/10 (2006.01) *C25B 1/10* (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) *C25B 13/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C25B 9/10 (2013.01)
C25B 1/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7030708

(22) 출원일자(국제) 2018년03월28일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2019년10월18일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/052149

(87) 국제공개번호 WO 2018/185617
 국제공개일자 2018년10월11일

(30) 우선권주장
 62/480,770 2017년04월03일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
레원스키 크지슈토프 에이
 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

박 지영
 미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인(유)

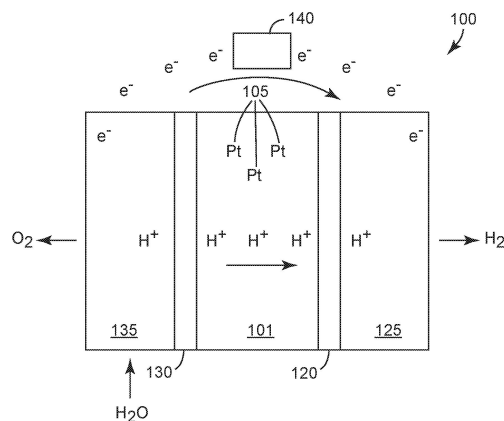
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 물 전해 장치

(57) 요약

서로 반대편의 제1 주 표면과 제2 주 표면을 갖고, 나노구조화된 위스커(예를 들어, 페릴렌 레드 나노구조화된 위스커), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)(때때로 "버키튜브"(buckytube)로 지칭됨) 또는 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)), 풀러렌(때때로 "버키볼"(buckyball)로 지칭됨), 탄소 나노섬유, 탄소 마이크로섬유, 그래핀, 산화물(예를 들어, 알루미늄, 실리카, 산화주석, 티타니아, 또는 지르코니아 중 적어도 하나), 또는 점토 중 적어도 하나에 의해 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 막; 상기 막의 제1 주 표면 상의 제1 촉매를 포함하는 캐소드; 및 상기 막의 제2 주 표면 상의 제2 촉매를 포함하는 애노드를 포함하는, 물 전해 장치(water electrolyzer).

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/0478 (2013.01)

C25B 13/08 (2013.01)

(72) 발명자

루오파 셴 엠

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

하우그 앤드루 티

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

명세서

청구범위

청구항 1

서로 반대편의 제1 주 표면과 제2 주 표면을 갖고, 나노구조화된 위스커, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 탄소 마이크로섬유, 그래핀, 산화물, 또는 점토 중 적어도 하나에 의해 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 막;

상기 막의 제1 주 표면 상의 제1 촉매를 포함하는 캐소드; 및

상기 막의 제2 주 표면 상의 제2 촉매를 포함하는 애노드

를 포함하는, 물 전해 장치(water electrolyzer).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어지는, 물 전해 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제2 촉매는 원소 Ir로서 계산된, 적어도 95 중량%의 총체적으로 Ir 산화물 및 금속 Ir 을 포함하며, 이때 상기 중량%는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나가 존재하는 상기 제2 촉매의 총 중량 을 기준으로 하는, 물 전해 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어지는, 물 전해 장치.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물을 추가로 포함하는, 물 전해 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나 및 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어지는, 물 전해 장치.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나 및 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나를 포함하며, 상기 이리듐 및 백금의 중량비는 적어도 20:1 이리듐 대 백금인, 물 전해 장치.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 막은 중합체 전해질을 추가로 포함하는, 물 전해 장치.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 0.05 mg/cm^2 내지 100 mg/cm^2 범위의 농도로 상기 막 내에 존재하는, 물 전해 장치.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 막 전체에 걸쳐 분포되는, 물 전해 장치.

청구항 12

물로부터 수소 및 산소를 발생시키는 방법으로서,

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 물 전해 장치를 제공하는 단계;

상기 애노드와 접촉하여 물을 제공하는 단계; 및

상기 물의 적어도 일부분을 상기 캐소드 및 애노드 상에서 각각 수소 및 산소로 전환시키기에 충분한 전류를 사용하여 상기 막을 가로질러 전위차를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호참조

[0002] 본 출원은 2017년 4월 3일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/480,770호를 우선권 주장하며, 이의 개시내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 물 전해 장치(water electrolyzer)는 순수한 물로부터 초고순도(예를 들어, 전형적으로, 적어도 99.9%의 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 막 전극 조립체와 유사한 막 전극 조립체(membrane electrode assembly; MEA)를 포함한다. 그러나, PEM 기반 물 전해 장치는, 수소 발생 반응(HER)을 통해 캐소드에서 수소를 생성하고, 산소 발생 반응(OER)을 통해 애노드에서 산소를 생성한다. 전기화학 디바이스에서의 애노드 또는 캐소드로서의 전극의 지정은, 애노드는 주된 반응이 산화인 전극(예를 들어, 연료 전지의 경우 H_2 산화 전극, 또는 물 또는 CO_2 전해 장치의 경우 물 산화/ O_2 발생 반응 전극)이라는 IUPAC 협약에 따른다.

[0004] 물 전해 장치의 캐소드 상에서의 더 높은 작동 압력(예를 들어, 심지어 50 bar에 접근함)은 이 분야에서 수소 크로스오버(hydrogen crossover)로서 알려진 상황을 야기하는데, 여기서는 PEM을 통해 캐소드에서 생성되는 수소 가스(H_2)가 캐소드로부터 애노드로 다시 이동한다. 이러한 상황은 효율 손실을 야기하고, 또한 일부 상황에서는 원치 않는 양의 H_2 가 애노드 가스(O_2)와 혼합되게 한다(예를 들어, 대략 폭발 하한(LEL)인 4 부피%를 초과함).

[0005] 애노드로의 수소의 이러한 크로스오버를 경감시키려는 요구가 있다.

발명의 내용

[0006] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 물 전해 장치를 기재하며, 상기 물 전해 장치는

[0007] 서로 반대편의 제1 주 표면과 제2 주 표면을 갖고, 나노구조화된 위스커(예를 들어, 페릴렌 레드 나노구조화된 위스커), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)(때때로 "버키튜브"(buckytube)로 지칭됨) 또는 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)), 풀러렌(때때로 "버키볼"(buckyball)로 지칭됨), 탄소 나노섬유, 탄소 마이크로섬유, 그래핀, 산화물(예를 들어, 알루미늄, 실리카, 산화주석, 티타니아, 또는 지르코니아 중 적어도 하나), 또는 점토 중 적어도 하나에 의해 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 막;

[0008] 상기 막의 제1 주 표면 상의 제1 촉매를 포함하는 캐소드; 및

[0009] 상기 막의 제2 주 표면 상의 제2 촉매를 포함하는 애노드를 포함한다.

[0010] 다른 양태에서, 본 발명은 물로부터 수소 및 산소를 생성하는 방법으로서,

- [0011] 본 명세서에 기재된 물 전해 장치를 제공하는 단계;
- [0012] 상기 애노드와 접촉하여 물을 제공하는 단계; 및
- [0013] 상기 물의 적어도 일부분을 상기 캐소드 및 애노드 상에서 각각 수소 및 산소로 전환시키기에 충분한 상기 막을 가로지르는 전위차를 갖는 전류를 제공하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 명세서에 기재된 예시적인 물 전해 장치의 개략도이다.
- 도 2a 내지 도 2d는 본 명세서에 기재된 다양한 예시적인 막 구성의 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 단일 전지 물 전해 장치가 알려져 있지만, 물 전해 장치는 전형적으로 복수의(예를 들어, 적어도 2개의) 전지를 포함하며, 이들 전지는 다시 막, 캐소드 및 애노드를 포함한다. 도 1을 참조하면, 예시적인 물 전해 장치 전지(100)는 막(101), 캐소드(120), 및 애노드(130)를 포함한다. 막(100)은 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나의 형태의 지지된 백금(105)을 포함한다. 도시된 바와 같이, 전지(100)는 또한 애노드(130)에 인접한 선택적인 제1 유체 수송 층(FTL)(135), 및 캐소드(120)에 인접하게 위치된 선택적인 제2 유체 수송 층(125)을 포함한다. FTL(125, 135)은 확산체/집전체(DCC) 또는 가스 확산 층(GDL)으로 지칭될 수 있다. 작동 시에, 물이 제1 유체 수송 층(135)을 통과하여 애노드(130)로 전달되어, 전지(100)의 애노드 부분으로 도입된다. 전원(140)은 전지(100)에 전류원을 인가한다.
- [0016] 일부 실시 형태에서, 막(101)은 양성자 교환 막(PEM)으로서, 이것은 우선적으로 수소 이온(용매화된 양성자)이 막을 통해 전지의 캐소드 부분으로 전달될 수 있게 하여, 막을 통해 전류를 전도될 수 있게 한다. 전자는 통상 막을 통과할 수 없고, 대신에, 전류의 형태로 외부 전기 회로를 통해 흐른다.
- [0017] 수소 이온(H^+)은 캐소드(120)에서 전자와 결합하여 수소 가스를 형성하고, 캐소드(120)에 인접하게 위치된 제2 유체 수송 층(125)을 통해 수소 가스가 수집된다. 애노드(130)에 인접하게 위치된 제1 유체 수송 층(135)을 통해 전지(100)의 애노드에서 산소 가스가 수집된다.
- [0018] 가스 확산 층(GDL)(135)은 각각 애노드로의 그리고 애노드로부터의 물 및 산소 가스 수송, 및 (용매화된 양성자)를 사용하여 PEM 막을 통해 전기삼투압으로 운반된) 물 및 수소 이온(H^+)의 애노드로부터의 막을 통한 캐소드로의 수송을 용이하게 하여, 전류를 전도한다. 또한, 생성된 수소 가스 중 일부는 확산에 의해 캐소드로부터 막을 통해 애노드로 수송되어, 바람직하지 않은 "수소 크로스오버"를 야기한다. GDL(125, 135)은 다공성이면서 전기 전도성이며, 캐소드 측에서는 전형적으로 탄소 섬유로 구성된다. 그러나, 애노드의 고전위에서의 탄소의 분해를 피하기 위해, 애노드 상에서는 GDL로서 더 내부식성인 재료, 예를 들어 다공성 티타늄을 사용하는 것이 바람직하다. GDL은 또한 유체 수송 층(FTL) 또는 확산체/집전체(DCC)라 불릴 수 있다. 일부 실시 형태에서, 애노드 및 캐소드 층이 GDL에 적용되고, 생성되는 촉매-코팅된 GDL(CCB(촉매 코팅 배킹)로도 불림)에 PEM과 같은 중합체 전해질이 개재되어 5층 MEA를 형성한다. 그러한 5층 MEA의 5개의 층은, 순서대로: 애노드 GDL, 애노드 층, 이온 전도성 막, 캐소드 층, 및 캐소드 GDL이다. 애노드 층 및 캐소드 층은 전형적으로 각각 애노드 촉매 및 캐소드 촉매를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 애노드 및 캐소드 층이 이온 전도성 막의 양쪽에 적용되고, 생성되는 촉매-코팅된 막(CCM)이 2개의 GDL들(또는 FTL들) 사이에 개재되어 5층 MEA를 형성한다.
- [0019] 본 명세서에 기재된 CCM 또는 MEA에 사용되는 이온 전도성 막은 임의의 적합한 중합체 전해질을 포함할 수 있다. 예시적인 중합체 전해질은 전형적으로 공통의 골격에 결합된 음이온성 작용기들을 가지며, 이는 전형적으로 설펜산 기이지만, 카르복실산 기, 이미드 기, 이미드산 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 중합체 전해질은 전형적으로 고도로 플루오르화되며, 가장 전형적으로는 퍼플루오르화된다(예를 들어, 퍼플루오로설펜산 및 퍼플루오로설펜이미드산 중 적어도 하나). 예시적인 전해질에는 테트라플루오로에틸렌과 적어도 하나의 플루오르화된 산-작용성 공단량체의 공중합체가 포함된다. 전형적인 중합체 전해질에는 미국 델라웨어주 월링턴 소재의 듀폰 케미칼스(DuPont Chemicals)로부터 상표명 "나피온"(Nafion)으로; 벨기에 브뤼셀 소재의 솔베이(Solvay)로부터 상표명 "아퀴비온"(Aquivion)으로; 그리고 일본 도쿄 소재의 아사히 글래스 컴퍼니 리미티드(Asahi Glass Co. Ltd.)로부터 상표명 "플레미온"(Flemion)으로 입수가능한 것들이 포함된다. 중합체 전해질은, 그 개시내용이 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제

6,624,328호(게라(Guerra)), 및 제7,348,088호(햄록(Hamrock) 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2004/0116742호(게라)에 기재된, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 의 공중합체일 수 있다. 중합체는 전형적으로 최대 1200(일부 실시 형태에서, 최대 1100, 1000, 900, 825, 800, 725, 또는 심지어 최대 625)의 당량(EW)을 갖는다.

[0020] 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 적어도 120℃(일부 실시 형태에서, 적어도 130℃, 150℃, 또는 그 이상)의 온도에서 어닐링될 수 있다. 막은 전형적으로 두께가 최대 250 마이크로미터(일부 실시 형태에서, 최대 225 마이크로미터, 200 마이크로미터, 175 마이크로미터, 150 마이크로미터, 100 마이크로미터, 또는 심지어 최대 50 마이크로미터)이다.

[0021] 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 케미칼로부터 상표명 "테플론"(TEFLON)으로 입수가능함), 또는 이오노머의 산성 환경에서 안정한, 부분적으로 플루오르화된 섬유질 매트릭스로 제조될 수 있다.

[0022] 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.

[0023] 일부 실시 형태에서, 막 내의 섬유 재료는 고도로 플루오르화된 중합체, 퍼플루오르화된 중합체, 탄화수소 중합체, 또는 이들의 블렌드 및 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 막 내의 섬유 재료는 전기방사에 적합한 중합체를 포함할 수 있으며, 이는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리설폰(PSU), 폴리(에테르설폰)(PES), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리페닐렌 옥사이드(PPA), 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK), 폴리페닐 에테르(PPE), 폴리페닐렌 에테르 설폰(PPES), 폴리(에테르 케톤)(PEK), 이들의 블렌드 및 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, 막 내의 섬유 재료는 전기방사된 나노섬유일 수 있다.

[0024] 전형적으로, 막에는 어떠한 Ce 또는 Mn이 없는 것이 바람직하다(즉, 각각 원소 Ce 및 Mn으로서 계산된, 0.001 mg/cm² 이하의 Ce 또는 MN).

[0025] 예시적인 막에 대한 추가적인 상세 사항은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2008/0113242호, 제2002/0100725호, 및 제2011/036935호에서 찾아볼 수 있으며, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0026] 선택적으로, 막은 촉매(촉매-보유 나노구조화된 위스커를 포함함)의 침착 또는 적층 전에 양이온 불순물을 제거하기 위해 산으로 세척된다(예를 들어, 임의의 금속 양이온 불순물을 제거하기 위해 1.0 몰 질산으로 세척되거나, 또는 금속 양이온 불순물 및 유기 불순물을 제거하기 위해 질산 + 과산화수소로 세척된 후에, 탈이온수로 행귀진다). 세척조를 (예를 들어, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 또는 심지어 80℃로) 가열함으로써 세정을 더 신속하게 할 수 있다. 막의 산 세척의 이점은 특정 막에 따라 좌우될 수 있다.

[0027] MEA를 제조하는 데 있어서, GDL이 CCM의 양쪽에 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 발생에 충분한 낮은 전위에서 작동되기 때문에 미립자 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 미쓰비시 레이온 컴퍼니(Mitsubishi Rayon Co.) 및 독일 소재의 프로이덴베르크(Freudenberg)로부터 입수가능한 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.

[0028] 전형적으로, 전해 장치 애노드 GDL은, 예를 들어, Pt, 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 Pt의 층을 스퍼터링 침착 또는 전기 도금함으로써) 적절한 전기 전도율을 가질 것이다.

[0029] 사용 중에, 본 명세서에 기재된 MEA는 전형적으로, 분배판(distribution plate)으로 알려져 있으며 종판(end plate)(또는 멀티-셀 스택(multi-cell stack)의 경우에, 분리판(bipolar plate; BPP))으로도 알려져 있는 2개의 강성(rigid) 판들 사이에 개재된다. GDL과 마찬가지로, 분배판은 전기 전도성이며, 맞닿아 배치된 전극 GDL의 전위에서 안정하여야 한다. 분배판은 전형적으로 탄소 복합재, 금속, 또는 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 볼트의 전위 초과에서(일부 실시 형태에서, 최대 1.5 볼트, 2.5 볼트, 또는 심지어 그 이상에서) 부식되지 않을 재료로 제조되어야 한다. 애노드 판을 위한 예시적인 코팅은 Ti-10V-5Zr을 포함한다. 분배판은, 전형적으로는 MEA(들)와 대면하는 표면(들)에 각인되거나 밀링되거나 성형되거나 스탬핑된 적어도 하나의 유체-전도성 채널을 통하여, MEA 전극 표면으로 그리고 MEA 전극 표면으로부터 반응물 유체 또는 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) 발생한 수소 및 물을 다음 MEA의 캐소드로부터 멀리 안내한다. 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.

[0030] 막 내의 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나의 적어도 일부분은 지지체(예를 들어, 탄소 지지체) 상에 존재한다. 지지된 Pt는 당업계에 알려진 기법을 사용하여 막으로 혼입될 수 있으며, 이에 는 탈이온수로 사전습윤된 탄소 지지된 Pt를 이오노머의 액체 현탁액에 첨가한 후, 생성된 혼합물로부터 막을 캐스팅함으로써 행해질 수 있는 기법이 포함된다. 탄소 지지체는 탄소 구체 또는 탄소 입자(일부 실시 형태에서, 1:1 내지 2:1, 또는 심지어 1:1 내지 5:1 범위의 중형비를 가짐) 중 적어도 하나를 포함한다. 예시적인 탄소 구체는, 예를 들어 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 카보트 코퍼레이션(Cabot Corporation)으로부터 상표명 "벌칸(VULCAN) XC72" 및 "블랙 펄(BLACK PEARLS) BP2000"으로 입수가능하다. Pt 촉매로 이미 코팅된 예시적인 탄소 지지체는, 예를 들어 일본 가나가와 히라즈카 소재의 다나카 기킨조쿠 고교 케이. 케이.(Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K.)로부터 상표명 "TEC10F50E", "TEC10BA50E", "TEC10EA50E", "TEC10VA50E", "TEC10EA20E-HT", 및 "TEC10VA20E"로 입수가능하다.

[0031] 탄소 지지체는 또한 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)(때때로 "버키튜브"로 지칭됨), 이중벽 탄소 나노튜브(DWNT), 또는 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)) 중 적어도 하나를 포함한다. 탄소 나노튜브는, 예를 들어, 미국 사우스캐롤라이나주 리지빌 소재의 쇼와 덴코 카본 세일즈, 인코포레이티드(Showa Denko Carbon Sales, Inc.)로부터 상표명 "VGCF-H"로 입수가능하다.

[0032] 탄소 지지체는 탄소 풀러렌(때때로 "버키볼"로 지칭됨)을 포함한다. 탄소 풀러렌은, 예를 들어 일본 도쿄 치요다구 소재의 프론티어 카본 코퍼레이션(Frontier Carbon Corporation)으로부터 상표명 "나눔"(NANOM)으로 입수가능하다.

[0033] 탄소 지지체는 탄소 나노섬유 또는 탄소 마이크로섬유 중 적어도 하나를 포함한다. 탄소 나노섬유 및 탄소 마이크로섬유는, 예를 들어 미국 오하이오주 시더빌 소재의 파이로그래프 프로덕츠, 인코포레이티드(Pyrograf Products, Inc.)로부터 상표명 "파이로그래프-III"(PYROGRAF-III)로 입수가능하다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 지지체는 나노구조화된 위스커(예를 들어, 페틸렌 레드 위스커)를 포함한다. 나노구조화된 위스커는 미국 특허 제4,812,352호(데브(Debe)), 제5,039,561호(데브), 제5,338,430호(파스니지(Parsonage) 등), 제6,136,412호(스파이웍(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 "페틸렌 레드", 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. 나노구조화된 유기 층을 제조하기 위한 방법

이, 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(마피트(Maffitt) 등) 및 제4,568,598호(빌카디(Bilkadi) 등)에 개시되어 있으며, 이들의 개시내용은 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. 폴 또는 강모 형태의 규소(grassy or bristled silicon)를 사용하는 촉매 층의 특성이 미국 특허 출원 공개 제2004/0048466 A1호(고어(Gore) 등)에 개시되어 있다.

[0035] 진공 침착은 임의의 적합한 장치에서 수행될 수 있다(예를 들어, 미국 특허 제5,338,430호(파스니지 등), 제 5,879,827호(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 개시내용은 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.

[0036] 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.

[0037] 일부 실시 형태에서, 위스커는 배킹(backing)에 부착된다. 예시적인 배킹은 폴리이미드, 나일론, 금속 포일, 또는 최대 300°C의 열적 어닐링 온도를 견딜 수 있는 기타 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 배킹은 평균 두께가 25 마이크로미터 내지 125 마이크로미터의 범위이다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 배킹은 그의 표면들 중 적어도 하나 상에 미세구조를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 미세구조는 나노구조화된 위스커의 평균 크기의 적어도 3배(일부 실시 형태에서, 적어도 4, 5, 10배 또는 그 이상)인 실질적으로 균일하게 형상화되고 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 양쪽에 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. 가끔 더 큰 미세구조 특징부의 사용은 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅 작동에서 코팅된 기재가 롤러의 표면 위로 이동할 때 균일하게 더 작은 미세구조 피크를 보호하는 것을 용이하게 할 수 있다. 더 작은 미세구조의 피크가 아니라 가끔의 더 큰 특징부가 롤러의 표면에 닿으므로, 기재가 코팅 공정을 통해 이동함에 따라 긁히거나 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 접촉되지 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 기재를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, V형 또는 다른 미세구조화된 특징부의 측면의 경사도(steeptness) 또는 인접한 특징부들 사이의 끼인 각은, 라미네이션-전사 공정 동안 촉매 전사의 용이성을 위하여 그리고 기재 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.

[0039] 일부 실시 형태에서, 지지체는 산화주석을 포함한다. 그러한 산화주석은, 예를 들어 일본 가나가와 히라즈카 소재의 다나카 기킨조쿠 고교 케이. 케이.로부터 상표명 "TEC10(SnO₂/A)10E" 및 "TEC10(SnO₂/A)30E"로 입수가

능한 미세하게 그라인딩된 입자 형태의 이미 촉매된 Pt/SnO₂이다.

- [0040] 일부 실시 형태에서, 지지체는 점토를 포함한다. 이들 점토는 입자 또는 소판 형태를 취할 수 있으며, 합성 또는 자연 발생 층상 규산염일 수 있다. 그러한 점토는, 예를 들어 독일 베켈 소재의 비와이케이 애디티브즈 앤드 인스트루먼트즈, 게엠베하(BYK Additives and Instruments, GmbH)로부터 상표명 "라포나이트(LAPONITE) RD"로 입수가능하다.
- [0041] 백금은, 예를 들어 미국 특허 제5,879,827호(데브 등), 제6,040,077호(데브 등), 및 제7,419,741호(번스트롭 등), 및 미국 특허 출원 공개 제2014/0246304 A1호(데브 등)에서 일반적인 교시내용을 사용하여, 지지체 상에 스퍼터링될 수 있으며, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 일부 실시 형태에서, 스퍼터링은 적어도 부분적으로는, 적어도 120 sccm(즉, 분당 표준 세제곱센티미터)의 유량으로 스퍼터링 챔버 내로 유입되는 아르곤을 포함하는 분위기에서 수행된다.
- [0042] 일부 실시 형태에서, 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 총체적으로 0.05 mg/cm² 내지 100 mg/cm²(일부 실시 형태에서, 0.1 mg/cm² 내지 100 mg/cm², 1 mg/cm² 내지 75 mg/cm², 또는 심지어 5 mg/cm² 내지 50 mg/cm²) 범위의 농도로 막에 존재한다.
- [0043] 일부 실시 형태에서, 막 내의 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 막 전체에 걸쳐 분포된다. 일부 실시 형태에서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께를 가로질러 동일하게 이격된 제1 영역, 제2 영역, 및 제3 영역을 가지며, 상기 제1 영역은 상기 제1 주 표면에 가장 가까운 영역이고, 상기 제2 영역은 상기 제2 주 표면에 가장 가까운 영역이고, 상기 제3 영역은 상기 제1 영역과 상기 제2 영역 사이에 위치되며, 상기 제1 영역 및 상기 제3 영역에는 각각 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없고(즉, 원소 Pt로서 계산될 때, 0.001 mg/cm² 이하), 상기 제2 영역은 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 제2 영역 전체에 걸쳐 분포된다.
- [0044] 일부 실시 형태에서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이의 중간점, 상기 제1 주 표면과 상기 중간점 사이의 제1 영역, 및 상기 제2 주 표면과 상기 중간점 사이의 제2 영역을 가지며, 상기 제1 영역은 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 제1 영역 전체에 걸쳐 분포된다.
- [0045] 일부 실시 형태에서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이의 중간점, 상기 제1 주 표면과 상기 중간점 사이의 제1 영역, 및 상기 제2 주 표면과 상기 중간점 사이의 제2 영역을 가지며, 상기 제1 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없고, 상기 제2 영역은 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 제2 영역 전체에 걸쳐 분포된다.
- [0046] 일부 실시 형태에서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 순서대로 동일하게 이격된 제1 영역, 제2 영역, 제3 영역, 및 제4 영역을 포함하며, 상기 제1 영역, 제2 영역, 제3 영역, 또는 제4 영역 중 적어도 하나는 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 상기 영역들 중 하나는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 나머지 3개의 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 상기 영역들 중 2개는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 나머지 2개의 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 상기 영역들 중 3개는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 나머지 1개의 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 영역에 존재하는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 각각의 영역(들) 전체에 걸쳐 분포된다.
- [0047] 일부 실시 형태에서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이의 중간점을 가지며, 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 중간점으로부터 상기 막의 제1 주 표면 및 상기 제2 주 표면 둘 모두를 향해 0.05 마이크로미터 내지 0.5 마이크로미터 이내에만 존재한다.
- [0048] 애노드 및 캐소드는 당업계에 알려진 기법에 의해 제공될 수 있으며, 이에 2016년 12월 1일자로 공개된 국제 특허 출원 공개 제2016/191057 A1호에 기재된 것들이 포함되며, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

다. 일반적으로, 애노드 및 캐소드는 각각 층으로 구성된다.

- [0049] 일부 실시 형태에서, 캐소드는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 제1 촉매를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 촉매는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 애노드는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 제2 촉매를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 애노드는 원소 Ir로서 계산된, 적어도 95 중량%(일부 실시 형태에서, 적어도 96, 97, 98, 또는 심지어 적어도 99 중량%)의 총체적으로 금속 Ir 및 Ir 산화물을 포함하며, 이때 상기 중량%는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나가 존재하는 제2 촉매의 총 중량(만약 임의의 지지체가 존재한다 하더라도, 이를 포함하지 않는 것으로 이해됨)을 기준으로 한다.
- [0050] 전형적으로, 촉매 층의 평면 등가 두께(planar equivalent thickness)는 0.5 nm 내지 5 nm의 범위이다. "평면 등가 두께"는, 고르지 않게 분포될 수 있는 표면, 및 고르지 않은 표면일 수 있는 그러한 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).
- [0051] 일부 실시 형태에서, 애노드 촉매는 원소 Ir로서 계산될 때, 최대 1 mg/cm²(일부 실시 형태에서, 최대 0.25 mg/cm², 또는 심지어 최대 0.025 mg/cm²)의 적어도 하나의 금속 Ir 또는 Ir 산화물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 캐소드 촉매는 원소 Pt로서 계산될 때, 최대 1 mg/cm²(일부 실시 형태에서, 최대 0.25 mg/cm², 또는 심지어 최대 0.025 mg/cm²)의 적어도 하나의 금속 Pt 또는 Pt 산화물을 포함한다. 전형적으로, 촉매는 각각의 위스커 상의 연속 층이고, 인접한 위스커에 가교(bridge)를 형성할 수 있다.
- [0052] 촉매가 나노구조화된 위스커(페릴렌 레드 나노구조화된 위스커를 포함함) 상에 코팅되는 일부 실시 형태에서, 촉매는 미세구조화된 기재 상의 나노구조화된 위스커 성장 단계 직후에 진공에서 인-라인(in-line)으로 코팅된다. 이는 나노구조화된 위스커 코팅된 기재가 다른 시간 또는 장소에서의 촉매 코팅을 위해 진공 내로 재삽입될 필요가 없도록 하는 더 비용 효과적인 공정일 수 있다. Ir 촉매 코팅이 단일 타깃으로 수행되는 경우, 촉매 코팅의 촉합열이 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. Pt 촉매 코팅이 단일 타깃으로 수행되는 경우, 촉매 코팅의 촉합열이 Pt, 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, 페릴렌 레드 나노구조화된 위스커의 경우, 나노구조화된 위스커 코팅된 기재가 촉매 스퍼터링 침착 단계 직전에 페릴렌 레드 어닐링 오븐에서 빠져나오게 함으로써, 기재를 또한 뜨겁거나 가열된 채로 제공하여 이러한 원자 이동성을 촉진할 수 있다.
- [0053] 합금의 존재, 부재 또는 크기, 비결정질 구역, 하나 또는 다양한 구조 유형의 결정질 구역 등을 포함하는, 본 명세서에 기재된 촉매의 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.
- [0054] 일부 실시 형태에서, 제2 촉매는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어진다(즉, 금속 Ir로 본질적으로 이루어지거나, Ir 산화물로 본질적으로 이루어지거나, 금속 Ir 및 Ir 산화물 둘 모두로 본질적으로 이루어진다). 일부 실시 형태에서, 제2 촉매는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나 및 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어진다.
- [0055] 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나 및 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하거나 이로 본질적으로 이루어진 촉매의 경우, 이리듐 및 백금은 각각 원소 Ir 및 Pt로서 계산된 총체적인 중량비가 적어도 20:1(일부 실시 형태에서, 적어도 50:1, 100:1, 500:1, 1000:1, 5,000:1, 또는 심지어 적어도 10,000:1; 일부 실시 형태에서, 20:1 내지 10,000:1, 20:1 내지 5,000:1, 20:1 내지 1000:1, 20:1 내지 500:1, 20:1 내지 100:1, 또는 심지어 20:1 내지 50:1의 범위) Ir 대 Pt이다.
- [0056] 일부 실시 형태에서, 제2 촉매의 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나는 총체적으로 면밀도(areal density)가 적어도 0.01 mg/cm²(일부 실시 형태에서, 적어도 0.05 mg/cm², 0.1 mg/cm², 0.25 mg/cm², 0.5 mg/cm², 1 mg/cm²,

또는 심지어 적어도 5 mg/cm²; 일부 실시 형태에서, 0.01 mg/cm² 내지 5 mg/cm², 0.05 mg/cm² 내지 2.5 mg/cm², 0.1 mg/cm² 내지 1 mg/cm², 또는 심지어 0.25 mg/cm² 내지 0.75 mg/cm²의 범위)이다.

- [0057] 본 명세서에 기재된 물 전해 장치는 물로부터 수소 및 산소를 생성하는 데 유용하며, 여기서는 물이 애노드와 접촉하고, 물의 적어도 일부분을 캐소드 및 애노드 상에서 각각 수소 및 산소로 전환시키기에 충분한, 막을 가로지르는 전위차를 갖는 전류가 막을 통해 제공된다.
- [0058] **예시적인 실시 형태**
- [0059] 1A.
- [0060] 서로 반대편의 제1 주 표면과 제2 주 표면을 갖고, 나노구조화된 위스커(예를 들어, 페릴렌 레드 나노구조화된 위스커), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)(때때로 "버키튜브"로 지칭됨) 또는 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)), 풀러렌(때때로 "버키볼"로 지칭됨), 탄소 나노섬유, 탄소 마이크로섬유, 그래핀, 산화물(예를 들어, 알루미늄, 실리카, 산화주석, 티타니아, 또는 지르코니아 중 적어도 하나), 또는 점토 중 적어도 하나에 의해 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 막;
- [0061] 상기 막의 제1 주 표면 상의 제1 촉매를 포함하는 캐소드; 및
- [0062] 상기 막의 제2 주 표면 상의 제2 촉매를 포함하는 애노드
- [0063] 를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0064] 2A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 나노구조화된 위스커 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0065] 3A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)(때때로 "버키튜브"로 지칭됨) 또는 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)) 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0066] 4A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 풀러렌(때때로 "버키볼"로 지칭됨) 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0067] 5A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 탄소 나노섬유 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0068] 6A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 탄소 마이크로섬유 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0069] 7A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 그래핀 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0070] 8A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 산화물(예를 들어, 알루미늄, 실리카, 산화주석, 티타니아, 또는 지르코니아 중 적어도 하나) 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0071] 9A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 점토 상에 지지된 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0072] 10A. 임의의 선행하는 A 예시적인 실시 형태에 있어서, 상기 제1 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0073] 11A. 임의의 선행하는 A 예시적인 실시 형태에 있어서, 상기 제1 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어지는, 물 전해 장치.
- [0074] 12A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 상기 제2 촉매는 원소 Ir로서 계산된, 적어도 95 중량%(일부 실시 형태에서, 적어도 96, 97, 98, 또는 심지어 적어도 99 중량%)의 총체적의 금속 Ir 및 Ir 산화물을 포함하며, 이때 상기 중량%는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나가 존재하는 상기 제2 촉매의 총 중량을 기준으로 하는, 물 전해 장치.
- [0075] 13A. 예시적인 실시 형태 12A에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어지는, 물 전해 장치.

- [0076] 14A. 예시적인 실시 형태 12A에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Pt 및 Pt 산화물 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 물 전해 장치.
- [0077] 15A. 예시적인 실시 형태 14A에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Pt 및 Pt 산화물, 및 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나로 본질적으로 이루어지는, 물 전해 장치.
- [0078] 16A. 예시적인 실시 형태 14A 또는 실시 형태 15A에 있어서, 상기 제2 촉매는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나 및 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나를 포함하며, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나 및 금속 Ir 또는 Ir 산화물 중 적어도 하나는 총체적으로, 각각 원소 Ir 및 Pt로서 계산된 중량비가 적어도 20:1(일부 실시 형태에서, 적어도 50:1, 100:1, 500:1, 1000:1, 5,000:1, 또는 심지어 적어도 10,000:1; 일부 실시 형태에서, 20:1 내지 10,000:1, 20:1 내지 5,000:1, 20:1 내지 1000:1, 20:1 내지 500:1, 20:1 내지 100:1, 또는 심지어 20:1 내지 50:1의 범위) Ir 대 Pt인, 물 전해 장치.
- [0079] 17A. 임의의 선행하는 A 예시적인 실시 형태에 있어서, 상기 막은 중합체 전해질을 추가로 포함하는, 물 전해 장치.
- [0080] 18A. 예시적인 실시 형태 17A에 있어서, 상기 중합체 전해질은 퍼플루오로설포산 또는 퍼플루오로설포이미드산 중 적어도 하나인, 물 전해 장치.
- [0081] 19A. 임의의 선행하는 A 예시적인 실시 형태에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 총체적으로 0.05 mg/cm² 내지 100 mg/cm²(일부 실시 형태에서, 0.1 mg/cm² 내지 100 mg/cm², 1 mg/cm² 내지 75 mg/cm², 또는 심지어 5 mg/cm² 내지 50 mg/cm²) 범위의 농도로 상기 막에 존재하는, 물 전해 장치.
- [0082] 20A. 임의의 선행하는 A 예시적인 실시 형태에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 막 전체에 걸쳐 분포되는, 물 전해 장치.
- [0083] 21A. 예시적인 실시 형태 1A 내지 실시 형태 19A 중 어느 하나에 있어서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께를 가로질러 동일하게 이격된 제1 영역, 제2 영역, 및 제3 영역을 가지며, 상기 제1 영역은 상기 제1 주 표면에 가장 가까운 영역이고, 상기 제2 영역은 상기 제2 주 표면에 가장 가까운 영역이고, 상기 제3 영역은 상기 제1 영역과 상기 제2 영역 사이에 위치되며, 상기 제1 영역 및 상기 제3 영역에는 각각 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없고, 상기 제2 영역은 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0084] 22A. 예시적인 실시 형태 21A에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 제2 영역 전체에 걸쳐 분포되는, 물 전해 장치.
- [0085] 23A. 예시적인 실시 형태 1A 내지 실시 형태 19A 중 어느 하나에 있어서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이의 중간점, 상기 제1 주 표면과 상기 중간점 사이의 제1 영역, 및 상기 제2 주 표면과 상기 중간점 사이의 제2 영역을 가지며, 상기 제1 영역은 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없는, 물 전해 장치.
- [0086] 24A. 예시적인 실시 형태 23A에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 제1 영역 전체에 걸쳐 분포되는, 물 전해 장치.
- [0087] 25A. 예시적인 실시 형태 1A 내지 실시 형태 19A 중 어느 하나에 있어서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이의 중간점, 상기 제1 주 표면과 상기 중간점 사이의 제1 영역, 및 상기 제2 주 표면과 상기 중간점 사이의 제2 영역을 가지며, 상기 제1 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없고, 상기 제2 영역은 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.
- [0088] 26A. 예시적인 실시 형태 25A에 있어서, 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 제2 영역 전체에 걸쳐 분포되는, 물 전해 장치.
- [0089] 27A. 예시적인 실시 형태 1A 내지 실시 형태 19A 중 어느 하나에 있어서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 순서대로 동일하게 이격된 제1 영역, 제2 영역, 제3 영역, 및 제4 영역을 포함하며, 상기 제1 영역, 제2 영역, 제3 영역, 또는 제4 영역 중 적어도 하나는 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하는, 물 전해 장치.

- [0090] 28A. 예시적인 실시 형태 27A에 있어서, 상기 영역들 중 하나는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 나머지 3개의 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없는, 물 전해 장치.
- [0091] 29A. 예시적인 실시 형태 27A에 있어서, 상기 영역들 중 2개는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 나머지 2개의 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없는, 물 전해 장치.
- [0092] 30A. 예시적인 실시 형태 27A에 있어서, 상기 영역들 중 3개는 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 나머지 1개의 영역에는 금속 Pt 및 Pt 산화물 둘 모두가 본질적으로 없는, 물 전해 장치.
- [0093] 31A. 예시적인 실시 형태 27A 내지 실시 형태 30A 중 어느 하나에 있어서, 영역에 존재하는 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 각각의 영역 전체에 걸쳐 분포되는, 물 전해 장치.
- [0094] 32A. 예시적인 실시 형태 1A 내지 실시 형태 19A 중 어느 하나에 있어서, 상기 막은 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이에서 연장되는 두께를 가지며, 상기 두께는 상기 제1 주 표면과 상기 제2 주 표면 사이의 중간 점을 가지며, 상기 막 내의 상기 금속 Pt 또는 Pt 산화물 중 적어도 하나는 상기 중간점으로부터 상기 막의 제1 주 표면 및 상기 제2 주 표면 둘 모두를 향해 0.05 마이크로미터 내지 0.5 마이크로미터 이내에만 존재하는, 물 전해 장치.
- [0095] 1B. 물로부터 수소 및 산소를 발생시키는 방법으로서,
- [0096] 선행하는 A 예시적인 실시 형태의 물 전해 장치를 제공하는 단계;
- [0097] 상기 애노드와 접촉하여 물을 제공하는 단계; 및
- [0098] 상기 물의 적어도 일부분을 상기 캐소드 및 애노드 상에서 각각 수소 및 산소로 전환시키기에 충분한 전류를 사용하여 상기 막을 가로질러 전위차를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0099] 본 발명의 이점 및 실시 형태가 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하도록 해석되어서는 안 된다. 모든 부 및 백분율은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0100] **실시예**
- [0101] 실시예를 제조하기 위한 재료는 하기 표 1의 것들을 포함한다.
- [0102] [표 1]

약어 또는 상표명	공급처
"PR149"	미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 클라리언트(Clariant)로부터 상표명 "씨.아이. 피그먼트 레드 149" ("PR149"로도 알려짐)로 입수된, 페릴렌 레드 안료 (즉, N,N'-다이(3,5-자일릴)페릴렌-3,4:9,10-비스(다이카르복시미드)).
"나피온 117"	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰으로부터 상표명 "나피온 117"로 입수된, 중합체 퍼플루오로설폰산 (PFSA) 양이온 교환 막.
"3M825EW 막(MEMBRANE)"	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "3M825EW 막"으로 입수된, 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막(PEM).
"3M825EW 분말(POWDER)"	쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "3M825EW 분말"로 입수된, 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 이온 교환 수지.
"3M825EW 용액(SOLUTION)"	쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "3M825EW 용액"으로 입수된, 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 이온 교환 수지 분산물 (에탄올 및 물의 75:25 혼합물 중 34 중량%).
"라포나이트 RD"	독일 베젤 소재의 비와이케이 애디티브즈, 인크.로부터 상표명 "라포나이트 RD"로 입수된, 점도 입자.
"Ir-NSTF"	제목 "나노구조화된 박막 (NSTF) 촉매의 제조"로 하기에 기재된 바와 같이 제조된, 페릴렌 레드 위스커 상에 지지된 0.5 mg/cm ² 이리듐/이리듐 산화물 나노구조화된 박막 (NSTF) 촉매.
"Pt-NSTF"	제목 "나노구조화된 박막 (NSTF) 촉매의 제조"로 하기에 기재된 바와 같이 제조된, 페릴렌 레드 위스커 상에 지지된 0.25 mg/cm ² 나노구조화된 박막 (NSTF) 촉매.
"Pt-PRWF"	실시예 2에 하기에 기재된 바와 같이 제조된, 50 마이크로그램/cm ² Pt-NSTF 페릴렌 레드 위스커 단편.
"SnO ₂ 10E"	일본 가나가와 히라즈카 소재의 다나카 기킨조쿠 고교 케이. 케이.로부터 상표명 "TEC10(SnO ₂ /A)10E"로 입수된, 산화주석 지지된 백금 촉매.
"SnO ₂ 30E"	다나카 기킨조쿠 고교 케이. 케이.로부터 상표명 "TEC10(SnO ₂ /A)30E"로 입수된, 산화주석 지지된 백금 촉매.
"캡톤(KAPTON)"	듀폰으로부터 상표명 "캡톤"으로 입수된, 폴리이미드 필름.

[0103]

[0104] 나노구조화된 위스커의 제조

[0105] 나노구조화된 위스커는, 그 개시내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,812,352호(데브)에 상세하게 기재된 바와 같이, 미세구조화된 촉매 전사 중합체 기재(catalyst transfer polymer substrate; MCTS) 상에 200 nm의 공칭 두께로 승화 진공 코팅된, 페릴렌 레드 안료(PR 149)의 층을 열적 어닐링함으로써 제조하였다.

[0106] (폴리이미드 필름("캡톤") 상에 제조된) MCTS의 롤-제품(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 타깃 및 Ar의 전형적인 배경 압력(background pressure), 그리고 원하는 웨브 속도로 타깃 아래에서 MCTS 웨브를 1회 통과시켜 Cr을 침착하기에 충분한, 당업자에게 공지된 타깃 출력을 사용하여, 공칭으로 100 nm 두께의 Cr 층을 MCTS 표면 상에 스퍼터링 침착하였다.

[0107] 이어서, Cr 코팅된 MCTS 웨브는 페릴렌 레드 안료(PR149)를 함유하는 승화 공급원 위로 계속 진행되었다. 페릴렌 레드 안료(PR149)를 500°C 부근의 제어된 온도로 가열하여, 승화 공급원 위로 웨브를 1회 통과시켜 0.022 mg/cm², 또는 대략 220 nm 두께의 페릴렌 레드 안료(PR149) 층을 침착하기에 충분한 증기압 플럭스를 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, 페릴렌 레드 안료(PR149) 코팅된 웨브를, 페릴렌 레드 안료(PR149)가 침착된 그대로의 층을 배향된 결정질 위스커의 층으로 전환 시키기에 충분한 온도 분포를 갖는 진공을 통해 원하는 웨브 속도로 통과시켜, 위스커 층이 0.6 마이크로미터의 평균 길이로, 주사 전자 현미경법(SEM) 이미지로부터 결정되는, 제곱마이크로미터당 68개의 위스커의 평균 위스커 면적 개수 밀도를 갖게 함으로써, 그 개시내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,039,561호(데브)에 상세하게 기재된 바와 같이, 열적 어닐링에 의해 페릴렌 레드 안료(PR149) 코팅을 위스커상(whisker phase)으로 전환시켰다.

[0108] 나노구조화된 박막(NSTF) 촉매의 제조

[0109] 나노구조화된 박막(NSTF) Ir-기반 촉매는, 나노구조화된 위스커 층(제목 "나노구조화된 위스커의 제조" 하에 진술된 바와 같이 제조됨) 상에 Ir 촉매 필름을 스퍼터링 코팅함으로써 제조하였다.

[0110] 나노구조화된 위스커의 층 상에 DC-마크네트론 스퍼터링 공정을 사용하여 촉매 필름을 스퍼터링 코팅함으로써 나노구조화된 박막(NSTF) 촉매 층을 제조하였다. MCTS 기재 상의 나노구조화된 위스커의 롤-제품을 미국 특허 제5,338,430호(파스니지 등)의 도 4a에 기재된 것과 유사하지만 롤-제품 기재 웨브 상의 코팅을 가능하게 하는 추가적인 능력을 구비한 진공 스퍼터링 침착 시스템 내로 로딩하였다. 스퍼터링 가스로서 초고순도 Ar을 사용하여 대략 5 mTorr 압력에서 코팅을 스퍼터링 침착하였다. 먼저 롤-제품 기재의 모든 섹션을 동력공급되는 5 인치 × 15 인치(13 cm × 38 cm) 평면 Ir 스퍼터링 타깃(미국 뉴저지주 클리프톤 소재의 마테리온(Materion)으로부터 입수됨)에 노출시켜, 기재 상에 Ir을 침착함으로써, Ir-NSTF 촉매 층을 롤-제품 상에 침착하였다. 마그네트론 스퍼터링 타깃 침착물 및 웨브 속도를 제어하여 기판 상에 Ir의 원하는 면적 로딩량을 제공하였다. 당업자에게 공지된 표준 방법에 의해 DC 마그네트론 스퍼터링 타깃 침착물 및 웨브 속도를 측정하였다. 원하는 Ir 면적 로딩량이 얻어질 때까지, 기재를 동력공급된 Ir 스퍼터링 타깃에 반복적으로 노출시켜, 기재 상에 Ir을 추가적으로 침착하였다. Ir 대신에 순수한 5 인치 × 15 인치(13 cm × 38 cm) 평면 Pt 스퍼터링 타깃(미국 뉴저지주 클리프톤 소재의 마테리온으로부터 입수됨)을 사용한 것을 제외하고는, Pt-NSTF 촉매 층의 형성을 위해 유사한 공정을 사용하였다.

[0111] 촉매-코팅된 막(CCM)의 제조

[0112] 촉매-코팅된-막(CCM)은, 미국 특허 제5,879,827호(데브 등)에 상세하게 기재된 바와 같은 공정을 사용하여, 상기에 기재된 촉매 코팅된 위스커를 양성자 교환 막(PEM)("나피온 117")의 양쪽 표면(완전(full) CCM) 상에 전사함으로써 제조하였다. PEM의 (캐소드 면이 되도록 의도된) 한쪽 면에 Pt-NSTF 촉매 층을 라미네이팅하고, PEM의 다른 한쪽 (애노드) 면에 Ir-NSTF 촉매 층을 라미네이팅하였다. PEM 상의 NSTF 촉매의 열간 압연 라미네이션(hot roll lamination)에 의해 촉매 전사를 달성하였다: 고온 롤 온도는 350°F(177°C)이고, 닙(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 × 13.5 cm 정사각형 형상으로 미리 절단하고 더 큰 정사각형의 PEM의 (한쪽 또는) 양쪽 면(들) 상에 개재하였다. 한쪽 또는 양쪽 면(들) 상에 촉매 코팅된 MCTS를 갖는 PEM을 2 밀(51 마이크로미터) 두께 폴리이미드 필름 사이에 배치하고, 이어서 외측에 종이를 배치한 후, 적층된 조립

체를 열간 압연 라미네이터의 nip에 1.2 ft/분(37 cm/분)의 속도로 통과시켰다. nip에 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.

[0113] 완전 CCM 시험

[0114] 상기에 기재된 바와 같이 제조된 완전 CCM을 H_2/O_2 전해 장치 단일 전지에서 시험하였다. 사중 사형 유동장(quad serpentine flow field)을 갖는 50 cm² 단일 연료 전지 시험 스테이션(미국 뉴멕시코주 앨버커키 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지즈(Fuel Cell Technologies)로부터 상표명 "50SCH"로 입수됨) 내에 완전 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, 인코포레이티드(Giner, Inc.)로부터 입수됨)으로 대체하였다. 18 Mohm의 저항률을 갖는 정제수를 75 mL/min으로 애노드에 공급하였다. 100A/5V 부스터(프랑스 세씨네 빠히세 소재의 바이오-로직 사이언스 인스트루먼트 사스(Bio-Logic Science Instrumnets SAS)로부터 상표명 "VMP-300"으로 입수됨)와 결합된 포텐시오스탯(potentiostat)(바이오-로직 사이언스 인스트루먼트 사스로부터 상표명 "VMP-3", 모델 VMP-3으로 입수됨)을 전지에 연결하고 이를 사용하여, 인가된 전지 전압 또는 전류 밀도를 제어하였다.

[0115] 출력 가스의 수소 함량에 대한 분석을 위하여 가스 크로마토그래프(미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 애질런트(Agilent)로부터 상표명 "마이크로490"(MICRO490), 모델 490 마이크로 GC로 입수됨)에 애노드 출력부를 연결하였다. 모든 시험은 애노드에 75 mL/분의 속도로 유입하는 탈이온수(18 MΩ cm)를 사용하여 80℃의 온도에서 수행하였다. 가스 크로마토그래피를 사용하여 애노드 구획에서의 가스 조성을 측정하였다. 주위 압력 조건(즉, 캐소드 구획에서의 1 bar 및 애노드 구획에서의 1 bar) 하에서, 전류 밀도를 2.0 내지 0.05 A/cm²의 범위로 변동시키면서, 80℃에서 O_2 중 H_2 의 몰%를 측정하여, 각각의 막을 통한 애노드로의 H_2 크로스오버의 수준을 측정하였다.

[0116] 비교예 A(CE A)

[0117] 183 마이크로미터 두께의 이온 전도성 막("나피온 117")을 사용하여 물 전해 장치용 촉매-코팅된 막(CCM)을 제조하였다. 백금-기반 수소 방출 반응(HER) 캐소드 촉매 층 및 이리듐/이리듐 산화물 기반 산소 방출 반응(OER) 애노드 촉매 층에 막을 열간 압연 라미네이팅함으로써 CCM을 제조하였다. 이들 촉매 층은, 제목 "나노구조화된 박막(NSTF) 촉매의 제조"로 하기에 기재된 바와 같이 제조된 나노구조화된 박막(NSTF) 촉매를 포함하였다.

[0118] 생성된 CCM을 소형 단일 전지 물 전해 장치 내에 설치하고, 수소 가스를 검출하도록 구성된 가스 크로마토그래프를 사용하여 애노드 구획의 유출물을 분석함으로써, 수소-생성 캐소드로부터 막을 통한 산소-생성 애노드 구획으로의 수소 크로스오버에 대해 시험하였다. 이 시험은 제목 "완전 CCM 시험" 하에서 추가로 설명되어 있다.

[0119] 검출된 수소 크로스오버의 수준은 1 bar(0.1 MPa)의 캐소드(수소 측) 압력에서 전지를 작동시켰을 때 O_2 중 H_2 가 0.52 몰%이고, 30 bar(3 MPa)의 캐소드(수소 측) 압력에서 전지를 작동시켰을 때 O_2 중 H_2 가 1.79 몰%였다. 효율을 위해, 예를 들어, O_2 중 H_2 의 4 몰%의 폭발 한계보다 훨씬 낮게 유지하면서 30 bar의 수소 측 압력에서 전해 장치 전지를 작동시킬 것이 종종 요구된다. 1시간에 걸쳐 0.1 A/cm²에서 측정된 H_2 의 몰%의 평균값이 하기 표 2에 열거되어 있다.

[0120] [표 2]

	설명 Pt/지지체 유형; Pt 로딩량 (mg/cm ³); 총 막 두께 (마이크로미터)	O ₂ 중 H ₂ 의 몰%	
		1 bar (0.1 MPa)에서	30 bar (3 MPa)에서
CE A	“나피온 117” (183)	0.52	1.79
CE B	“3M825EW” 이중층 (100)	0.81	> 2.00
CE C	“3M825EW” 삼중층 (125)	0.356	-
CE D	“3M825EW” 삼중층 (150)	0.349	-
CE E	“3M825EW”, 점토 중간층 (<110)	0.663	-
실시예 1	2.5 중량%의 점토 상의 Pt-삼중층 (<110)	0.066	-
실시예 2	“Pt-PRWF”-삼중층 (143)	0.003	-
실시예 3	“Pt-PRWF”-삼중층 (125)	0.028	-
실시예 4	“Pt-PRWF”-삼중층 (112)	0.011	-
실시예 5	“SnO ₂ 30E”-4-삼중층 (150)	0.002	-
실시예 6	“SnO ₂ 30E”-12-이중층 (100)	0.001	-
실시예 7	“Pt-PRWF”-이중층 (125)	0.048	-
실시예 8	“Pt-PRWF”-단일층 (43)	0.012	-
실시예 9	“SnO ₂ 10E”-50-단일층 (100)	<10 ppm	-
실시예 10	“SnO ₂ 10E”-25-단일층 (100)	<10 ppm	-
실시예 11	“SnO ₂ 30E”-50-단일층 (100)	<10 ppm	-
실시예 12	“SnO ₂ 30E”-25-단일층 (100)	<10 ppm	-

[0121]

[0122] 비교예 B(CE B)

[0123] 함께 라미네이팅된 2개의 50 마이크로미터 두께의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막 (“3M825EW 막”)을 사용하여 막을 제조한 것을 제외하고는, 비교예 A에서와 같이 완전 CCM을 제조하고 시험하였다. 열간 압연 라미네이션(라미네이터 온도, 350°F(177°C); 인가 압력, 150 psi(1 MPa); 및 롤러 속도: 0.5 ft/분(2.54 mm/초))을 통해 2개의 막을 단일 막으로 조합하였다.

[0124] 0.1 A/cm²에서 측정된 H₂의 몰%의 값이 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0125] 비교예 C(CE C)

[0126] 125 마이크로미터 두께의 막을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 B에서와 같이 완전 CCM을 제조하고 시험하였다. 50 마이크로미터의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막(“3M825EW 막”) 2개와 25 마이크로미터의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막(“3M825EW 막”) 1개를 열간 압연 라미네이팅하여 막을 제조하였다.

[0127] 0.1 A/cm²에서 측정된 H₂의 몰%의 값이 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0128] 비교예 D(CE D)

[0129] 150 마이크로미터 두께의 막을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 B에서와 같이 완전 CCM을 제조하고 시험하였다. 50 마이크로미터 두께의 825 g/몰 당량의 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막(“3M825EW 막”) 3개를 열간 압연 라미네이팅하여 막을 제조하였다.

[0130] 0.1 A/cm²에서 측정된 H₂의 몰%의 값이 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0131] 비교예 E(CE E)

[0132] 백금-무함유 점토-함유의 얇은 중심층을 함유하는 삼중층 복합체를 제조함으로써 비교예 E를 제조하였다. 2개의 50 마이크로미터 두께의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막(PEM)("3M825EW 막")을 사용하여, 퍼플루오로설폰산(PFSA) 이오노머("3M825EW")와 점토("라포나이트 RD")의 복합체 층이 PEM들 사이에 개재되게 하여 CCM을 제조하였다. 점토("라포나이트 RD")의 2.5 중량% 에탄올 현탁액 1.00 그램과 PFSA 이오노머("3M825EW 용액") 10.5 그램의 혼합물을 2 밀(51 마이크로미터) 두께의 폴리이미드 필름("캡톤") 상에 코팅하여 점토 층을 제조하였다. 이어서, 점토 층을 먼저 50 마이크로미터 두께의 PFSA 막 중 하나에 라미네이팅하고, "캡톤" 라이너를 제거하였다. 0.5 ft/분(fpm)(2.54 mm/초)으로, 그리고 350°F(177°C)에서 150 psi(1 MPa)의 인가 압력을 사용하여, 가열된 롤러 라미네이터 상에서 라미네이션을 수행하였다. 마지막으로, 합해진 막을 동일한 라미네이팅 조건을 사용하여 제2 50 마이크로미터 두께의 PFSA 막에 라미네이팅하였는데, 이때 점토 층이 제2 막과 대면하게 하였다.

[0133] 0.1 A/cm²에서 측정된 H₂의 몰%의 값이 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0134] 실시예 1

[0135] 2개의 50 마이크로미터 두께의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막("3M825EW 막")을 사용하여, 2.5 중량% 백금으로 스퍼터링 코팅된 점토("라포나이트 RD")와 PFSA 이오노머("3M825EW 용액")의 복합체 층을 PEM들 사이에 개재되게 하여 막을 제조한 것을 제외하고는, 비교예 E에 기재된 바와 같이 완전 CCM을 제조하고 시험하였다. 이 막의 3층 구성은 도 2의 층 표시 규약에 따라 하기 표 3에 나타나 있으며, 여기서 백금-보유 층 1은 도 2a에서의 단일층 막(210); 도 2b의 이중층 막(220) 내의 막 층(221); 및 도 2c의 막(230) 내의 중심층(231)에 상응한다. 대안적인 실시 형태에서, 층 1은 도 2d의 삼중층 막(240)에서와 같이, 측부 층(241)으로서 제공될 수 있다. 표 3의 층 2는 도 2b 내지 도 2d에서 층(222, 232, 242)에 각각 상응한다. 표 3에서의 층 3은 도 2c 및 도 2d에서 막 층(233, 243)에 각각 상응한다.

[0136] [표 3]

	층 1 제형				막			
	PFSA 용액		Pt 지지체 현탁액		층 1		층 2	층 3
	PFSA 용액 유형	그램	Pt 지지체 유형	그램	습윤 필름 두께, 마이크로미터	건조 필름 두께, 마이크로미터	"PFSA 825 EW", 마이크로미터	"PFSA 825 EW", 마이크로미터
실시예 1	34 중량%	10.5	2.5 중량%의 점토 상의 Pt	1.00	50	<10	50	50
실시예 2	34 중량%	28.83	"Pt-PRWF"	1.65	381	43	50	50
실시예 3	34 중량%	28.83	"Pt-PRWF"	1.65	254	25	50	50
실시예 4	34 중량%	28.83	"Pt-PRWF"	1.65	127	12	50	50
실시예 5	42 중량%	18.75	"SnO ₂ 30E"	1.87	381	50	50	50
실시예 6	42 중량%	18.75	"SnO ₂ 30E"	3.74	381	50	50	0
실시예 7	34 중량%	28.83	"Pt-PRWF"	1.65	254	25	100	0
실시예 8	34 중량%	28.83	"Pt-PRWF"	1.65	381	43	0	0
실시예 9	42 중량%	17.98	"SnO ₂ 10E"	5.22	762	100	0	0
실시예 10	42 중량%	17.98	"SnO ₂ 10E"	2.61	762	100	0	0
실시예 11	42 중량%	18.75	"SnO ₂ 30E"	7.48	762	100	0	0
실시예 12	42 중량%	18.75	"SnO ₂ 30E"	3.74	762	100	0	0

[0137]

[0138] 실시예 2

[0139] 3개의 별개의 막을 함께 라미네이팅함으로써 3층 구조물(상기 표 3 및 도 2c 참조)을 생성한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 실시예 2의 막을 제조하고 시험하였으며, 이때 중간층(층 1) 내의 백금은 페릴렌 레드 안료(PR 149)의 위스커 상에 지지되었다. 이들 위스커는, 위스커가 이들 시험의 CCM 캐소드에 사용된 Pt-NSTF 위스커의 0.25 mg/cm² 백금 로딩량의 단지 1/5만을 가진 것을 제외하고는, 상기 제목 "나노구조화된 막막(NSTF) 촉매의 제조" 하에 기재된 바와 같이 제조하였다. 50 마이크로그램/cm²의 백금 로딩량(MCTS 기재 상에 침착된 그 대로 기하학적으로 측정됨)을 함유하는 이들 저-로딩 백금-코팅된 페릴렌 레드 위스커 단편("Pt-PRWF")의 단편을 브러시로 MCTS로부터 제거하고 수집하였다.

[0140] 지지된 백금 촉매(이 실시예에서 "Pt-PRWF")의 9 중량% 현탁액을, 0.9 그램의 지지된 촉매를 9 그램의 탈이온수 내로 교반하면서 하룻밤 계속 교반함으로써 제조하였다.

[0141] 층 1에 대한 백금-보유 막을 제조하기 위하여, 지지된 백금 촉매의 9 중량% 현탁액 1.62 그램과 34 중량% 중합체 퍼플루오로설폰산 이온 교환 수지 용액("3M825EW 용액") 28.83 그램을 함께 혼합하고, 복합 혼합물을 100 rpm으로 하룻밤 서서히 교반하여 균질한 혼합물을 얻었다. 이어서, 생성된 혼합물(즉, 복합 제형)을 즉시 사용

하여 막을 캐스팅하였다. 5 인치(12.7 cm) 폭의 미세필름 어플리케이터(습윤 필름 두께: 15 밀(0.38 밀리미터)); 폴 엔. 가드너 컴퍼니, 인코포레이티드(Paul N. Gardner Company, Inc.))를 사용하여 2 밀(51 마이크로미터) 두께의 폴리이미드 필름("캡톤")을 복합 혼합물로 코팅하였다. 코팅된 샘플을 70℃에서 15분 동안, 그리고 이어서 120℃에서 30분 동안 건조시킨 후, 160℃에서 10분 동안 어닐링하였다. 이어서, 어닐링된 샘플을 실온으로 냉각시켰다.

[0142] 삼중층 막을 제조하기 위하여, 생성된 어닐링된 막에 2개의 50 마이크로미터 두께의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막("3M825EW 막")을, 어닐링된 Pt-PRWF 막이 2개의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막("3M825EW 막") 사이에 개재되도록 라미네이팅하였다(라미네이터 온도, 350°F(177℃); 인가 압력, 150 psi(1 MPa); 및 롤러 속도: 0.5 ft/분(2.54 mm/초)).

[0143] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0144] 실시예 3

[0145] 층 1에 대한 막을 단지 10 밀(0.25 mm)의 습윤 두께로 코팅하여 더 얇은 막(25 마이크로미터)을 생성하고 이에 상응하여 더 낮은 총 백금 함량이 되게 한 것(상기 표 3 참조)을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 실시예 3의 막을 제조하고 시험하였다. 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0146] 실시예 4

[0147] 층 1에 대한 막을 단지 5 밀(0.13 mm)의 습윤 두께로 코팅하여 더 얇은 막(12 마이크로미터)을 생성하고 이에 상응하여 더 낮은 총 백금 함량이 되게 한 것(상기 표 3 참조)을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 실시예 4의 막을 제조하고 시험하였다. 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0148] 실시예 5

[0149] 층 1에 대한 막을 42 중량% PFSA 용액(하기에 기재된 바와 같이 제조됨) 18.75 그램 및 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 산화주석 상에 지지된 백금("SnO₂30E")의 9 중량% 현탁액 1.87 그램으로 구성된 블렌드로부터 제조한 것(상기 표 3 참조)을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 실시예 5의 막을 제조하고 시험하였다.

[0150] 42 중량% PFSA 용액은, 40 그램의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 이온 교환 수지("3M825EW 분말")를 55.4 그램의 80:20 중량% 에탄올(EtOH) 대 물 내로 교반함으로써 제조하였다.

[0151] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0152] 실시예 6

[0153] 막이, 백금 촉매 산화주석("SnO₂30E")을 함유하는 층을 형성하는 막을 단지 하나의 50 마이크로미터 두께의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막("3M825EW 막")에 라미네이팅한, 2층 구조물인 것을 제외하고는(상기 표 3 참조), 실시예 5에서와 같이 실시예 6의 막을 제조하고 시험하였다. 완전 CCM의 제조 동안, 백금을 함유하는 막 층인 층 1을 Ir-NSTF를 포함하는 이리듐 애노드 촉매에 라미네이팅하였다.

[0154] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.

[0155] 실시예 7

[0156] 층 1에 대한 백금-함유 막을, 34 중량% 중합체 퍼플루오로설폰산 이온 교환 수지 용액("3M825EW 용액") 28.83 그램과 실시예 2로부터의 50 마이크로그램/cm² Pt-NSTF 페틸렌 레드 위스커 단편("Pt-PRWF")의 9 중량% 현탁액 1.65 그램의 블렌드로부터, 254 마이크로미터(10 밀) 습윤 코팅 두께를 사용하여 캐스팅하여 25 마이크로미터 두께 층을 생성한 것을 제외하고는, 실시예 6에서와 같이 실시예 7의 2층 막을 제조하고 시험하였다. 백금-함유 막(층 1)을 100 마이크로미터 두께의 825 g/몰당량 중합체 퍼플루오로설폰산 양성자 교환 막("3M825EW 막")에 라미네이팅하여, 총 두께가 125 마이크로미터가 되었다.

[0157] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.

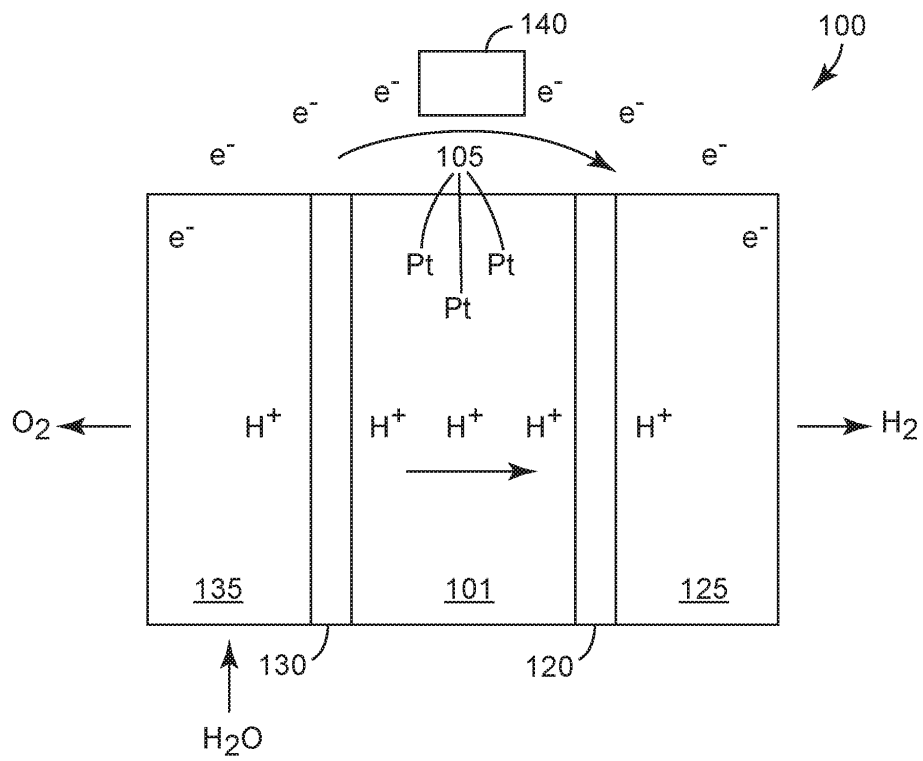
[0158] 실시예 8

[0159] 층 1에 대한 백금-함유 막을 15 밀(0.38 mm) 습윤 코팅 두께를 사용하여 캐스팅하여, 43 마이크로미터 두께의 층 1을 생성한 것을 제외하고는, 실시예 7에서와 같이 실시예 8의 단일층 막을 제조하고 시험하였다.

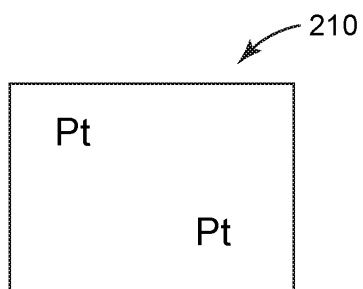
- [0160] 시험 전에 이 층을 하나 이상의 PFSA 막에 라미네이팅하기보다는 그것을 단독으로 시험하였다. 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.
- [0161] 실시예 9
- [0162] 실시예 5에 기재된 바와 같이 제조된, 42 중량% 중합체 퍼플루오로설폰산 이온 교환 수지 용액 17.98 그램 및 탈이온수 중 산화주석 지지된 백금 촉매("SnO₂10E")의 42.5 중량% 현탁액 5.22 그램으로 구성된 블렌드로부터, 30 밀(0.76 mm)의 습윤 두께를 사용하여 캐스팅하여, 100 마이크로미터의 최종 막 두께를 생성한 것을 제외하고는, 실시예 8에서와 같이 실시예 9의 단일층 막을 제조하고 시험하였다. 지지된 백금 촉매의 42.5 중량% 현탁액을, 2.22 그램의 지지된 촉매("SnO₂10E")를 3.0 그램의 탈이온수 내로 교반하면서 하룻밤 계속 교반함으로써 제조하였다. 조성 및 생성된 구조가 상기 표 3에 제공되어 있다.
- [0163] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.
- [0164] 실시예 10
- [0165] 42 중량% PFSA 용액 17.98 그램 및 탈이온수 중 "지지된 백금 촉매("SnO₂10E")의 42.5 중량% 현탁액 2.61 그램으로 구성된 블렌드로부터 캐스팅하여, 실시예 9의 백금 농도의 절반만을 갖는 다른 100 마이크로미터 두께의 막을 생성한 것을 제외하고는, 실시예 9에서와 같이 실시예 10의 단일층 막을 제조하고 시험하였다.
- [0166] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.
- [0167] 실시예 11
- [0168] 백금-보유 막을 42 중량% PFSA 용액 18.75 그램 및 상이한 산화주석-지지된 백금 촉매("SnO₂30E")의 9 중량% 현탁액 7.48 그램을 함유하는 혼합물로부터 제조한 것을 제외하고는, 실시예 10에서와 같이 실시예 11의 단일층 막을 제조하고 시험하였다.
- [0169] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.
- [0170] 실시예 12
- [0171] 백금-보유 막을 상기 표 3에 열거된 바와 같이 42% PFSA 용액 18.75 그램, 및 실시예 11의 백금의 단지 절반인, 탈이온수 중 산화주석-지지된 백금 촉매("SnO₂30E")의 9 중량% 현탁액 3.74 그램을 함유하는 블렌드로부터 제조한 것을 제외하고는, 실시예 10에서와 같이 실시예 12의 단일층 막을 제조하고 시험하였다.
- [0172] 시험 결과가 상기 표 2에 열거되어 있다.
- [0173] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 개시내용의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되어서는 안 된다.

도면

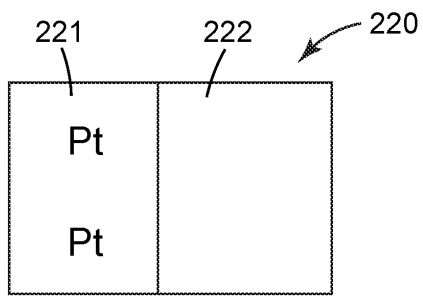
도면1



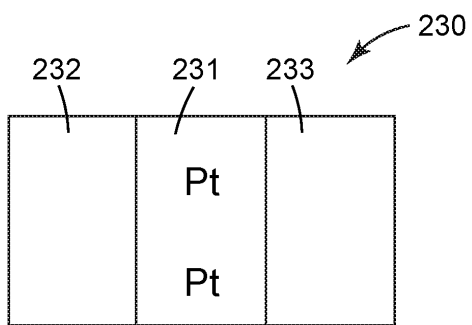
도면2a



도면2b



도면2c



도면2d

