



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0098298
(43) 공개일자 2017년08월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/0245 (2016.01) **C25B 1/06** (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01) **C25B 9/08** (2006.01)
H01M 8/0234 (2016.01) **H01M 8/0297** (2016.01)
H01M 8/1004 (2016.01) **H01M 8/18** (2015.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 8/0245 (2013.01)
C25B 1/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7020474
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년07월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/065742
- (87) 국제공개번호 WO 2016/106016
국제공개일자 2016년06월30일
- (30) 우선권주장
62/096,638 2014년12월24일 미국(US)

- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
피어폰트 다니엘 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
안드라시츠 마이클 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
프리스크 조셉 더블유
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

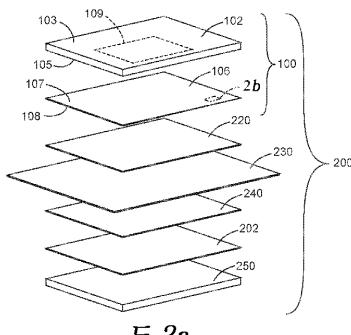
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 전기화학 디바이스 내의 다공성 접착제 네트워크

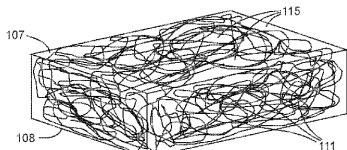
(57) 요 약

물품으로서, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층(100), 제1 가스 분산 층(200), 또는 제1 전극 층, 및 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 접착제 층을 포함하고, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층(100)의 제2 주 표면(102), 제1 가스 분산 층 (200)의 제2 주 표면(202), 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면은 (뒷면에 계속)

대 표 도



도 2a



도 2b

중심 영역을 가지며, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 제1 접착제 층은 제1 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 제1 접착제의 다공성 네트워크를 포함한다. 본 명세서에 기재된 물품은, 예를 들어, 막 전극 접합체, 단위화된 전극 접합체, 및 전기화학 디바이스(예컨대, 연료 전지, 레독스 흐름 배터리, 및 전해조)에 유용하다.

(52) CPC특허분류

C25B 11/035 (2013.01)

C25B 9/08 (2013.01)

H01M 8/0234 (2013.01)

H01M 8/0297 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물품으로서, 대향하는(opposed) 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층 및 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 접착제 층을 포함하고, 이때, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 적용되는 바에 따라, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하거나, 또는 제1 접착제 층의 제2 주 표면은 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 제1 접착제 층은 제1 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 제1 접착제의 다공성 네트워크를 포함하는, 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 접착제의 다공성 네트워크는 복수의 제1 세장형 접착제 요소를 포함하는, 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 접착제는 플루오르화된 열가소성 재료를 포함하는, 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 접착제 층의 다공도(porosity)는 제1 접착제 층의 총 부피에 기초하여 적어도 50 퍼센트인, 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 접착제 층의 두께는 최대 10 마이크로미터인, 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 물품을 포함하는 연료 전지.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 물품을 포함하는 전해조.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 물품을 포함하는 레독스 흐름 배터리.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 물품을 제조하는 방법으로서,

적용되는 바에 따라, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층을 제공하는 단계로서, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 및 제2 주 표면은 각각 활성 영역을 갖는, 단계;

접착제 조성물을 제공하는 단계; 및

적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 활성 영역, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 활성 영역, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 활성 영역 상에 접착제 조성물을 적어도 전기 방사하거나 또는 전기분사하여 접착제 층을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호참조

본 출원은 2014년 12월 24일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/096638의 이익을 주장하며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 중합체 전해질 막 연료 전지와 같은 특정 전기화학 디바이스에서, 지지되는 또는 지지되지 않는 백금 나노입자와 같은 전기촉매 재료가 중합체 전해질 막의 적어도 한 면에 코팅 또는 부착된다. 인접해 있는, 전기 전도성 및 다공성 가스 분배 층에 의해 전기촉매 재료로 및 전기촉매 재료로부터 전류가 전도될 수 있는데, 가스 분산 층은 종종 탄소 종이, 탄소 웨트, 또는 탄소 포(cloth) 재료이다. 전도성 가스 분배 층은 촉매 코팅된 막의 전기화학적 활성 영역과 우수한 물리적 및 전기적 접촉을 유지해야 한다. 이는 부분적으로 전지를 조립할 때 다양한 전지 컴포넌트들을 서로 압축함으로써 종종 성취된다. 또한, 가스 분배 층들 및 촉매 코팅된 막은 촉매 활성 영역의 외측에서 접착식으로 서로 접합될 수 있다. 그러나, 가스 분배 층과 촉매 코팅된 막의 열팽창 계수의 차이뿐만 아니라 전지 온도 및 수화도(degree of hydration)의 변동에 따른 친수성 촉매 코팅된 막의 팽윤도(degree of swelling)의 변동의 결과로서, 촉매 코팅된 막과 가스 분배 층들은 분리되거나 또는 "올려놓은 상태(pillow)"가 될 수 있다. 활성 영역 내의 촉매 코팅된 막에 가스 분배 층들의 추가적인 "앵커링"을 제공하여 전기적 접촉을 유지하고 전지 조립동안 상기 조합이 단일 유닛으로서 처리되도록 하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 그와 같은 앵커링 부착 포인트들은 활성 영역의 부분들을 현저하게 가로막지 않거나, 또는 다른 방식으로 전기화학 전지의 성능을 떨어뜨리지 않아야 한다(예컨대, 미국 특허 제7,147,959, 켈러(Köhler) 등 참조).

발명의 내용

[0004] 일 양태에서, 본 개시내용은 대향하는(opposed) 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층 및 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 접착제 층을 포함하는 물품을 설명하며, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하거나, 또는 제1 접착제 층의 제2 주 표면은 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 적용되는 바에 따라, 중심 영역을 갖고, 적용되는 바에 따라, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 제1 접착제 층은 제1 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 제1 접착제의 다공성 네트워크를 포함한다. 일부 실시 형태들에서, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하는 적용가능한 접착제 층의 제1 주 표면을 갖는 하나 이상의 추가적인 접착제 층이 존재한다.

[0005] 본 명세서에 기재된 물품들은, 예를 들어, 막 전극 접합체, 단위화된 전극 접합체, 및 전기화학 디바이스(예컨대, 연료 전지, 레독스 흐름 배터리, 및 전해조)에 유용하다. 막 전극 접합체들을 이용하여 연료 전지 및 전해조와 같은 전기화학 디바이스를 만든다. 단위화된 전극 접합체들을 이용하여 레독스 흐름 배터리와 같은 전기화학 디바이스를 만든다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1은 본 명세서에 기재된 예시적인 물품의 개략 분해도이다.

도 2a는 도 1에 도시된 물품을 포함하는 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체를 갖는 연료 전지의 예시적인 실시 형태의 개략 분해도이다.

도 2b는 도 1 및 도 2a에 도시된 제1 접착제 층의 일부분의 사시도이다.

도 3a는 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체들의 예시적인 실시 형태들의 개략도이다.

도 3b는 본 명세서에 기재된 예시적인 막 전극 접합체를 갖는 연료 전지의 예시적인 실시 형태의 개략도이다.

도 4는 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체를 갖는 전해조의 예시적인 실시 형태의 개략도이다.

도 5a는 실시예 5의 다공성 접착제 층의 500배 주사 전자 현미경(SEM) 표면 이미지이다.

도 5b는 실시예 5의 다공성 접착제 층의 1700배 주사 전자 현미경(SEM) 표면 이미지이다.

도 6은 나노섬유를 기판 상으로 전기방사하기 위한 디바이스의 개략도이다.

도 7은 촉매 코팅된 막에 접합되었던 실시예 1 내지 실시예 3에서와 같이 제조된 나노섬유-접착제-코팅된 가스 확산 층에 대하여 ASTM D3330에 따라 측정된 180 도 박리 강도를 도시하는 차트이다.

도 8은 전기방사된 가스 확산 층 접착제(고온 접합을 이용하거나 이용하지 않음)를 갖는 막 전극 접합체들과 접합되지 않은 대조 샘플 사이의 갈바노 다이내믹 주사(GDS) 편광 성능 비교를 도시하는 그래프이다.

도 9는 전기방사된 가스 확산 층 접착제(고온 접합을 이용하거나 이용하지 않음)를 포함하는 막 전극 접합체들의 고주파수 저항을 접합되지 않은 대조 샘플과 비교하는 그래프이다.

도 10은 전기방사된 가스 확산 층 접착제(접합을 이용하거나 이용하지 않음)를 포함하는 막 전극 접합체들의 캐소드 공기 화학량론의 감소에 대한 민감도를 접합되지 않은 대조 샘플의 민감도와 비교하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007]

도 1 및 도 2b를 참조하면, 물품(100)은 대향하는 제1 및 제2 주 표면(103, 105)을 갖는 제1 가스 분배 층(102) 및 대향하는 제1 및 제2 주 표면(107, 108)을 갖는 제1 접착제 층(106)을 가진다. 제1 가스 분배 층(102)의 제2 주 표면(105)은 중심 영역(109)을 가진다. 제1 접착제 층(106)의 제1 주 표면(107)은 제1 가스 분배 층(102)의 제2 주 표면(105) 중 적어도 중심 영역(109)과 접촉한다. 제1 접착제 층(106)은 제1 접착제 층(106)의 제1 및 제2 주 표면(107, 108) 사이에 연장되는 연속적인 기공 네트워크(115)를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크(111)를 포함한다. 추가적으로, 또는 대안적으로, 접착제 층(106)과 같은 접착제 층이 가스 분산 층 및/또는 전극(예컨대, 애노드 촉매 또는 캐소드 촉매) 층의 중심 영역과 접촉할 수 있다.

[0008]

일부 실시 형태들에서, 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하는 제1 접착제 층을 갖는 물품은 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 촉매 층을 추가로 포함하고, 제1 접착제 층의 제2 주 표면은 제1 촉매 층의 제1 주 표면과 접촉한다. 일부 실시 형태들에서, 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하는 제1 접착제 층을 갖는 물품은 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분산 층, 및 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 촉매 층을 추가로 포함하고, 제1 접착제 층의 제2 주 표면은 제1 가스 분산 층의 제1 주 표면과 접촉하고, 층들은 순서대로 제1 가스 분배 층, 제1 접착제 층, 제1 가스 분산 층, 및 제1 촉매 층이다.

[0009]

예시적인 접착제들은 플루오르화된 열가소성 물질들(예컨대, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "THV 220"으로 입수가능함) 및 탄화수소 열가소성 재료들(예컨대, 아크릴레이트 및 고무, 스티렌))을 포함한다.

[0010]

일부 실시 형태들에서, 제1 접착제의 다공성 네트워크는 복수의 제1 세장형 접착제 요소(예컨대, 섬유)를 포함한다. 일부 실시 형태들에서, 제1 세장형 접착제 요소들의 종횡비는 적어도 10:1이다(일부 실시 형태들에서, 종횡비는 적어도 100:1 내지 1000:1, 또는 심지어 적어도 10000:1). 일부 실시 형태들에서, 제1 세장형 접착제 요소들의 길이는 적어도 10 마이크로미터(일부 실시 형태들에서, 적어도 25 마이크로미터, 100 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 1 센티미터)이고 직경 또는 폭 중 적어도 하나의 범위가 50 nm 내지 10000 nm(일부 실시 형태들에서, 범위가 100 nm 내지 2000 nm, 200 nm 내지 1000 nm, 또는 심지어 300 nm 내지 500 nm)이다.

[0011]

일부 실시 형태들에서, 접착제 층의 다공도는 적어도 50 퍼센트(일부 실시 형태들에서, 적어도 55, 60, 65, 70, 75, 80, 90 퍼센트 또는 심지어 적어도 95 퍼센트; 일부 실시 형태들에서, 접착제 층의 총 부피(즉, 접착제 층의 총 기공 부피 및 중실 부피)에 기초하여 범위가 50 내지 90, 60 내지 80, 또는 심지어 60 내지 75)이다. 일부 실시 형태들에서, 접착제 층의 두께는 최대 10 마이크로미터(일부 실시 형태들에서, 최대 9 마이크로미터, 8 마이크로미터, 7 마이크로미터, 6 마이크로미터, 5 마이크로미터, 4 마이크로미터, 3 마이크로미터, 2 마이크로미터, 또는 심지어 최대 1 마이크로미터; 일부 실시 형태들에서, 범위가 0.5 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 0.5 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 또는 심지어 0.5 마이크로미터 내지 2 마이크로미터)이다.

[0012]

접착제 층은, 예를 들어, 다음과 같이 제공될 수 있다.

- [0013] 적용되는 바에 따라, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층을 제공하는 단계로서, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 및 제2 주 표면은 각각 활성 영역을 갖는, 단계;
- [0014] 접착제 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0015] 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 활성 영역, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 활성 영역, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 활성 영역 상에 접착제 조성물을 적어도 전기 방사하거나 또는 전기분사하여 접착제 층을 제공하는 단계.
- [0016] 정전기 방사 또는 "전기방사"를 통해 중합체 나노섬유를 생산하는 공정들은 해당 기술분야에 알려져 있고, 예를 들어, 문헌["Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?", D. Li and Y. Xia, Advanced Materials, Volume 16, Issue 14, pages 1151–1170, July 2004]에 기재된 것들을 포함한다. 예시적인 전기방사 장치(600)가 도 6에 도시된다. 일반적인 공정은 중합체 용액 또는 용융물로 하여금 고전압 발생장치(640)를 통해 고전위가 걸려있는 작은 보어의 금속 튜브(예컨대 주사기(630)의 주사기 바늘(620))를 통과하게 한다. 중합체 용액이 압출되고 용매가 증발하거나 또는 중합체 용융물이 냉각됨에 따라, 접지된 타겟 기판 또는 콜렉터(660) 상에 수집되는 중합체 필라멘트(650)가 형성된다. 수집된 전기방사된 나노섬유 필라멘트들(650)은 타겟 기판(660) 상에 다공성 부직 천(670)을 형성한다.
- [0017] 예시적인 물품(예컨대, 막 전극 접합체 또는 단위화된 전극 접합체)은, 순서대로:
- [0018] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층;
- [0019] 선택적으로 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분산 층;
- [0020] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 애노드 촉매 층 - 애노드 촉매는 제1 촉매를 포함함 -;
- [0021] 막;
- [0022] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 캐소드 촉매 층 - 캐소드 촉매는 제2 촉매를 포함함 -;
- [0023] 선택적으로 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제2 가스 분산 층; 및
- [0024] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제2 가스 분배 층을 포함하고,
- [0025] 다음 중 적어도 하나(즉, 임의의 하나 또는 임의의 조합)일 수 있다.
- [0026] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;
- [0027] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;
- [0028] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 애노드 촉매 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제2 주 표면은 애노드 촉매 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;
- [0029] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 캐소드 촉매 층의 제2 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제1 주 표면은 캐소드 촉매 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;
- [0030] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제2 가스 분산 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착

제 충의 제2 주 표면은 제2 가스 분산 충의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고; 또는

[0031] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 충을 추가로 포함하고, 접착제 충은 접착제 충의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제2 가스 분배 충의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 충의 제2 주 표면은 제2 가스 분배 충의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉한다. 예를 들어, 도 2를 참조하면, 예시적인 막 전극 접합체(200)는 물품(100)(도 1 참조), 촉매 충(220)(예컨대, 애노드 촉매 충), 막(230), 제2 촉매 충(240)(예컨대, 캐소드 촉매 충), 선택적인 제2 접착제 충(202), 및 제2 가스 분배 충(250)을 가진다.

[0032] 가스 분배 충은 일반적으로 가스를 고르게 전극들에 전달하고 일부 실시 형태들에서 전기를 전도한다. 그것은 또한, 연료 전지의 경우에, 증기 또는 액체 형태의 물의 제거를 제공한다. 예시적인 가스 분배 충은 가스 확산충이고, 또한 종종 거대다공성 가스 확산 배킹(GDB)으로 지칭된다. 가스 분배 충들의 소스는 다공성 충들을 형성하도록 무작위로 배향된, 부직 종이 또는 직조 천의 형태의 탄소 섬유들을 포함한다. 부직 탄소 종이는, 예를 들어, 일본 도쿄 소재의 미츠비시 레이온 컴퍼니 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)의 상표명 "GRAFIL U-105", 일본 도쿄 소재의 도레이 코퍼레이션(Toray Corp.)의 상표명 "TORAY", 미국 매사추세츠주 로웰 소재의 아브카브 매터리얼 솔루션즈(AvCarb Material Solutions)의 상표명 "AVCARB", 독일 비스바덴 소재의 SGL 그룹, 카본 컴퍼니의 상표명 "SIGRACET", 독일 바인하임 소재의 프루덴베르그 에프시시티 에스이 운트 코 카게(Freudenberg FCCT SE & Co. KG)의 상표명 "Freudenberg", 및 미국 코네티컷주 헬턴 소재의 엔지니어드 파이버스 테크놀로지(Engineered Fibers Technology : EFT)의 상표명 "Spectracarb GDL"로 입수가능하다. 직조 탄소 천들 또는 포들은, 예를 들어, 미국 매사추세츠주 워번 소재의 일렉트로켐 잉크(ElectroChem., Inc.)의 상표명 "EC-CC1-060" 및 "EC-AC-CLOTH", 미국 인디애나주 크론 포인트 소재의 뉴밴트 시스템즈 잉크(NuVant Systems Inc.)의 상표명 "ELAT-LT" 및 "ELAT", 북미 소재의 BASF 퓨얼 셀 게임베하(BASF Fuel Cell GmbH)의 상표명 "E-TEK ELAT LT" 및 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 콜테크 코포레이션(Zoltek Corp.)의 상표명 "ZOLTEK CARBON CLOTH"로 입수가능하다.

[0033] 일부 실시 형태에서는, 탄소-지지된 촉매 입자가 이용된다. 전형적인 탄소 지지된 촉매 입자들은 50 내지 90 wt.% 범위의 탄소와 50 내지 10 wt.% 범위의 촉매 금속이 존재하고, 연료 전지를 위하여 촉매 금속은 전형적으로 캐소드를 위한 Pt 및 애노드를 위한 Pt 또는 약 2:1의 중량비의 Pt 및 Ru를 포함한다. 전형적으로, 촉매는 중합체 전해질 막 또는 가스 확산충에 촉매 잉크의 형태로 도포된다. 대안적으로, 예를 들어, 촉매 잉크는 전사 기판에 도포되고, 건조되며, 그 후 중합체 전해질 막 또는 가스 확산충에 전사에 의해 도포될 수 있다. 촉매 잉크는 전형적으로, 중합체 전해질 막을 이루는 것과 동일한 중합체 전해질 재료이거나 또는 아닐 수 있는, 중합체 전해질 재료를 포함한다. 촉매 잉크는 전형적으로 중합체 전해질의 분산물 속의 촉매 입자의 분산물을 포함한다. 잉크는 전형적으로 5 내지 30 wt.% 범위의 고형물(즉, 중합체 및 촉매), 더 전형적으로 10 내지 20 wt.% 범위의 고형물을 함유한다. 전해질 분산물은 전형적으로, 알코올 및 폴리알코올(예를 들어, 글리세린 및 에틸렌 글리콜)을 추가로 포함할 수 있는, 수성 분산물이다. 물, 알코올, 및 폴리알코올 함량은 잉크의 유동학적 성질을 변화시키기 위해 조절될 수 있다. 일부 실시 형태들에서, 잉크는 전형적으로 0 내지 50 wt.% 범위의 알콜 및 0 내지 20 wt.% 범위의 폴리알콜을 함유한다. 일부 실시 형태들에서, 잉크는 0 내지 2 wt.% 범위의 적절한 분산제를 함유할 수 있다. 잉크는, 예를 들어, 열에 의해 교반한 후 코팅 가능한 농도로 희석함으로써 제조될 수 있다. 잉크는, 예를 들어, 라이너 또는 막 자체에, 수동 솔질, 노치바 코팅, 유체 베어링 다이 코팅, 권선로드 코팅, 유체 베어링 코팅, 슬롯 공급식 나이프 코팅, 3를 코팅, 또는 전사 전달을 포함해서, 수동적 방법 및 기계적 방법 둘다에 의해 코팅될 수 있다. 코팅은 한번 바르기 또는 여러번 바르기로 수행될 수 있다. 일부 실시 형태들에서 캐소드 및/또는 애노드 촉매는 룰 부착을 위한 프레스 또는 닌(nip)에서 압력 또는 압력 및 고온의 조합에 의해 막에 고정되어 촉매 코팅된 막을 형성할 수 있다.

[0034] 일부 실시 형태들에서, 캐소드 및/또는 애노드 촉매 충은 상부에 촉매를 갖는 나노구조 위스커(nanostructured whisker)들을 포함한다. 나노구조 위스커는 미국 특허 제4,812,352(데브), 5,039,561(데브), 5,338,430(파스니지(Parsonage) 등), 6,136,412(스파이윅(Spiewak) 등), 및 7,419,741(번스트롬(Vernstrom) 등)에 기재된 것들을 포함한 해당 기술분야에서 공지된 기법들에 의해 제공될 수 있고, 이것들의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다. 일반적으로, 나노구조 위스커는, 예를 들어, 유기 또는 무기 재료의 충을 기판(예컨대, 나노구조 촉매 전사 중합체 시트) 상에 진공 침착(예컨대, 승화)시킨 뒤, 폐를린 레드 침착인 경우에, 고온 어닐링에 의해 폐를린 레드 안료를 나노구조 위스커로 변환함으로써 제공될 수 있다. 통상적으로 진공 침착 단계들은 약 10^{-3} Torr 또는 0.1 Pascal에서 또는 그 이하의 총 압력에서 수행된다. 예시적인 마이크로구조는 유기 염료

C.I. 피그먼트 레드 149(즉, N,N'-다이(3,5-자일릴)페릴렌-3,4:9,10-비스(다이카르복스이미드))의 열 승화 및 진공 어닐링에 의해 제조된다. 유기 나노구조 층을 만들기 위한 방법들이 다음의 문헌들에 개시되는데, 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 제4,340,276(매펫 (Maffitt) 등) 및 4,568,598(비카디(Bilkadi) 등)에 개시되고, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 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. 풀 또는 강모 형태의 규소(grassy or bristled silicon)를 사용하는 촉매 층의 특성이, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개공보 제2004/0048466 A1(고어(Gore) 등)에 개시된다.

[0035]

진공 침착은 임의의 적합한 장치(예컨대, 미국 특허 제5,338,430(파스니지 등), 5,879,827(데브 등), 5,879,828(데브 등), 6,040,077(데브 등), 및 6,319,293(데브 등), 및 미국 특허 출원 공개공보 제2002/0004453 A1(호겐(Haugen) 등) 참조, 이들의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다)에서 수행될 수 있다. 일 예시적인 장치가 미국 특허 제5,338,430(파스니지 등)의 도 4a에 개략적으로 도시되고, 첨부된 텍스트에 논의되어 있는데, 나노구조 위스커를 형성하기 위하여 유기 전구체를 어닐링하기 이전에 유기 전구체(예컨대, 폐를린 레드 안료)를 침착하기 위한 승화 또는 기화 소스 위에서 회전되는 드럼 상에 기판이 장착된다.

[0036]

통상적으로, 침착되는 폐를린 레드 안료의 공칭 두께의 범위는 약 50 nm 내지 500 nm이다. 통상적으로, 위스커의 평균 단면 치수의 범위는 20 nm 내지 60 nm이고 평균 길이의 범위는 0.3 마이크로미터 내지 3 마이크로미터이다.

[0037]

일부 실시 형태들에서, 위스커들은 배킹에 부착된다. 예시적인 배킹들은 폴리아미드, 나일론, 금속 포일, 또는 최대 300°C의 고온 어닐링 온도를 견딜 수 있는 기타 재료를 포함한다. 일부 실시 형태들에서, 배킹의 평균 두께의 범위는 25 마이크로미터 내지 125 마이크로미터이다.

[0038]

일부 실시 형태들에서, 배킹은 그것의 표면들 중 적어도 하나 위에 마이크로구조를 갖는다. 일부 실시 형태들에서, 마이크로구조는 나노구조 위스커의 평균 크기의 적어도 3(일부 실시 형태들에서, 적어도 4, 5, 10, 또는 그 이상) 배인 실질적으로 균일하게 형상화되고 크기가 결정된 특징부들로 구성된다. 마이크로구조의 형상은, 예를 들어, V형 그루브 및 퍼크(예컨대, 미국 특허 제6,136,412(스파이윅 등)를 참조하며, 이것의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함됨) 또는 퍼라미드(예컨대, 미국 특허 제7,901,829(데브 등)를 참조하며, 이것의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함됨)일 수 있다. 일부 실시 형태들에서 마이크로구조 특징부들 중 일부 부분은 평균 이상으로 연장되거나 또는 대부분의 마이크로구조 퍼크들은 주기적인 방식으로, 예컨대 31번째 V-그루브 퍼크마다 그것의 양쪽에 있는 것들보다 25% 또는 50% 또는 심지어 100% 크다. 일부 실시 형태들에서, 대부분의 마이크로구조 퍼크들 위로 연장되는 특징부들의 이 일부 부분은 최대 10%(일부 실시 형태들에서 최대 3%, 2%, 또는 심지어 최대 1%)일 수 있다. 우발적으로 더 큰 마이크로구조 특징부들의 사용은 를 투 를 코팅 동작에서 코팅된 기판이 롤러의 표면 위로 이동할 때 균일하게 더 작은 마이크로구조 퍼크들을 용이하게 보호할 수 있다. 우발적으로 더 큰 특징부는 더 작은 마이크로구조들의 퍼크가 아닌 롤러의 표면을 터치하여, 기판이 코팅 공정을 통과할 때 훨씬 더 적은 나노구조 재료 또는 위스커 재료가 스크랩되거나 또는 다른 방식으로 방해 받기 쉽다. 일부 실시 형태들에서, 마이크로구조 특징부들은 실질적으로 막 전극 접합체를 만드는 데 있어서 촉매가 전사될 막의 두께의 절반보다 작다. 이는 촉매 전사 공정 동안, 더 큰 마이크로구조 특징부들이 막을 통과하여 막의 반대측 상의 전극과 중첩될 수 있도록 하기 위한 것이다. 일부 실시 형태들에서, 가장 큰 마이크로구조 특징부들은 막 두께의 1/3 또는 1/4 미만이다. 가장 얇은 이온 교환 막들(예컨대, 두께가 약 10 마이크로미터 내지 15 마이크로미터)의 경우, 높이가 약 3 마이크로미터 내지 4.5 마이크로미터 이하인 마이크로구조 특징부들을 구비한 기판을 갖는 것이 바람직할 수 있다. V형 또는 기타 마이크로구조 특징부들의 측면의 가파른 정도 또는 인접한 특징부들 사이에 포함된 각도는 일부 실시 형태들에서 라미네이션 전사 공정 동안 용이한 촉매 전사를 위하여 90°의 수준으로 되는 것이 바람직할 수 있고, 기판 배킹의 평면적 기하학적 표면에 대한 마이크로구조화된 층의 표면적으로부터 산출되는, 2의 제곱근(1.414)의 전극의 표면적의 이득을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

- [0039] 애노드 촉매 층에 포함된 예시적인 촉매들은 다음 중 적어도 하나를 포함한다:
- [0040] (a) 원소 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나;
- [0041] (b) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;
- [0042] (c) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체 (composite);
- [0043] (d) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물, 수화된 산화물 또는 수산화물;
- [0044] (e) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0045] (f) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0046] (g) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;
- [0047] (h) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0048] (i) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물;
- [0049] (j) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0050] (k) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0051] (l) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드; 또는
- [0052] (m) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드,
- [0053] (산화물, 유기금속 착물, 봉소화물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시보라이드, 옥시카바이드, 옥시플루오라이드, 및 옥시나이트라이드는 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru와 공존하는 것으로 이해된다).
- [0054] 예시적인 산화물은 CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoFe_2O_4 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_4O_5 , NiO , Ni_2O_3 , $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Ir_xO_y 를 포함하고, Ir 원자는, 예를 들어, 2 내지 8일 수 있다. 예시적인 특정 Ir 산화물은 Ir_2O_3 , IrO_2 , IrO_3 , 및 IrO_4 뿐만 아니라 혼합된 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$, 또는 이리듐산염 Ir-Ru 파이로클로르 산화물(예컨대, $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ir}_z\text{Ru}_{zz}\text{O}_7$)을 포함하고; Ru 산화물은 $\text{Ru}_{x1}\text{O}_{y1}$ 을 포함하고, 원자는, 예를 들어, 2 내지 8일 수 있다. 예시적인 특정 Ru 산화물은 Ru_2O_3 , RuO_2 , 및 RuO_3 , 또는 루테늄산염 Ru-Ir 파이로클로르 산화물(예컨대, $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_z\text{Ir}_{zz}\text{O}_7$)을 포함한다. 예시적인 Pd 산화물은 Pd_xO_y 형태를 포함하고 Pd 원자는, 예를 들어, 1, 2, 및 4일 수 있다. 예시적인 특정 Pd 산화물은 PdO , PdO_2 를 포함한다. 기타 산화물들은 Os, Rh, 또는 Au 산화물 OsO_2 , OsO_4 , RhO , RhO_2 , Rh_2O_3 , Rh_xO_y 및 Au_2O_3 , Au_2O , 및 Au_xO_y 를 포함한다. 예시적인 유기금속 착물은 Au, Co, Fe, Ni, Ir, Pd, Rh, Os, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하고, Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru는 헤테로 원자(들) 또는 비 탄소 원자(들)(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)를 통해 유기 리간드와 배위 결합을 형성한다. 유기 리간드를 구비한 예시적인 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 착물은 또한 π 결합을 통해 형성될 수 있다. 산소 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 하이드록실, 에테르, 카보닐, 에스테르, 카복실, 알데히드, 무수물, 환형 무수물, 및 에폭시와 같은 작용기들을 포함한다. 질소 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 아민, 아미드, 이미드, 이민, 아지드, 아진, 피롤, 피리딘, 포르피린, 아이소시아네이트, 카바메이트, 카바미드 설파메이트, 설파미드, 아미노산, 및 N-헤테로사이클릭 카빈과 같은 작용기들을 포함한다. 황 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드, 소위 티오 리간드는 티올, 티오케톤(티온 또는 티오카보닐), 티알, 티오펜, 다이설파이드, 폴리설파이드, 설파미드, 설폭시미드, 및 설폰다이이민과 같은 작용기들을 포함한다. 인 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 포스핀, 포스판, 포스파니도, 및 포스피니딘과 같은 작용기들을 포함한다. 예시적인 유기금속 착물은 또한 호모 및 헤테로 이원금속 착물을 포함하고 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru는 호모 또는 헤테로 작용성 유기 리간드를 갖는 배위 결합에 관련된다. π 배위 결합을 통해 형성된 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 유기금속 착물은 탄소

풍부 π -공액 유기 리간드(예컨대, 아렌, 아릴, 다이엔, 카르벤, 및 알키닐)를 포함한다. Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os 또는 Ru 유기금속 착물의 예들은 또한 킬레이트, 접계 분자, 케이지, 분자 상자, 유연성 분자, 매크로사이클, 프리즘, 반샌드위치, 및 금속유기 골격체(MOF)로서 알려져 있다. Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 예시적인 유기금속 화합물은 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru가 공유결합, 이온결합 또는 공유-이온 혼합 금속-탄소 결합을 통해 유기물에 결합되는 화합물들을 포함한다. 예시적인 유기금속 화합물은 또한 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 중 적어도 둘의 조합의 탄소 원자에 대한 공유 결합 및 헤테로 원자들(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)을 통한 유기 리간드에 대한 배위 결합을 포함할 수 있다. 안정한 금속 유기 착물들의 화학식은 통상적으로 18 전자 규칙으로부터 예상될 수 있다. 규칙은 전이 금속의 원자가 껍질이 9개의 원자가 오비탈로 구성되고, 전체적으로 결합 또는 비결합 전자쌍 중 하나로서 18개의 전자를 수용할 수 있다는 사실에 기초한다. 이 9개의 원자 오비탈과 리간드 오비탈의 조합은 금속 리간드 결합 또는 비결합 중 어느 하나인 9개의 분자 오비탈을 생성한다. 규칙은 일반적으로 비전이 금속들의 착물에 적용되지 않는다. 규칙은 유용하게 Cr, Mn, Fe, 및 Co 트라이애드의 낮은 스펀 착물에 대한 화학식을 예상한다. 잘 알려진 예들은 페로센, 철 펜타카보닐, 크롬 카보닐, 및 니켈 카보닐을 포함한다. 착물 내의 리간드들은 18 전자 규칙의 적용가능성을 결정한다. 일반적으로, 규칙을 따르는 착물들은 적어도 부분적으로 " π -수용체 리간드"(π -산으로도 알려짐)로 구성된다. 이러한 종류의 리간드는 매우 강한 리간드 장을 발휘하는데, 이는 생성되는 분자 오비탈의 에너지를 낮추고 따라서 바람직하게 점유된다. 통상적인 리간드는 올레핀, 포스핀, 및 Co를 포함한다. π -산의 착물들은 통상적으로 낮은 산화 상태의 금속을 특징으로 한다. 산화 상태와 리간드의 특성 사이의 관계는 π 역결합의 골격체 내에서 합리화된다. 예시적인 탄화물은 Au_2C_2 , Ni_2C , Ni_3C , NiC , Fe_2C , Fe_3C , Fe_{xCy} , CoC , Co_2C , Co_3C , IrC , IrC_2 , IrC_4 , Ir_4C_5 , Ir_{xCy} , RuC , Ru_2C , RhC , PtC , OsC , OsC_3 , OsC_2 , $(\text{MnFe})_3\text{C}$, 및 Mn_3C 를 포함한다. 예시적인 플루오르화물은 AuF , AuF_3 , AuF_5 , FeF_2 , FeF_3 , CoFe_2 , CoF_3 , NiF_2 , IrF_3 , IrF_4 , Ir_{xFy} , PdF_3 , PdF_4 , RhF_3 , RhF_4 , RhF_6 , RuF_3 , 및 OsF_6 를 포함한다. 예시적인 질화물은 Au_3N , AuN_2 , $\text{Au}_{\text{x}}\text{N}_{\text{y}}$, Ni_3N , NiN , Co_2N , CoN , Co_2N_3 , Co_4N , Fe_2N , $\text{Fe}_3\text{N}_{\text{x}}$ ($\text{x} = 0.75$ 내지 1.4), Fe_4N , Fe_8N , Fe_{16}N_2 , IrN , IrN_2 , IrN_3 , RhN , RhN_2 , RhN_3 , Ru_2N , RuN , RuN_2 , PdN , PdN_2 , OsN , OsN_2 , OsN_4 , Mn_2N , Mn_4N , 및 Mn_3N 을 포함한다. 예시적인 붕소화물은 $\text{Au}_{\text{x}}\text{B}_{\text{y}}$, Mn_2AuB , NiB , Ni_3B , Ni_4B_3 , CoB , Co_2B , Co_3B , FeB , Fe_2B , Ru_2B_3 , RuB_2 , IrB , $\text{Ir}_{\text{x}}\text{B}_{\text{y}}$, OsB , Os_2B_3 , OsB_2 , RhB , ZrRh_3B , NbRh_3B 및 YRh_3B 를 포함한다. 예시적인 옥시카바이드는 $\text{Au}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Ni}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Fe}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Co}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Ir}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Ru}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Rh}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Pt}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, $\text{Pd}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$, 및 $\text{Os}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{C}_{\text{z}}$ 이다. 예시적인 옥시플루오리아이드는 $\text{Au}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Ni}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Fe}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Co}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Ir}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Ru}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Rh}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Pt}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, $\text{Pd}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$, 및 $\text{Os}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{F}_{\text{z}}$ 를 포함한다. 예시적인 옥시나이트라이드는 $\text{Au}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, $\text{Ni}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, $\text{Fe}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, $\text{Co}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, $\text{Ir}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, $\text{Ru}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, RhxOyNz , $\text{Pt}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, $\text{Pd}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$, 및 $\text{Os}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{N}_{\text{z}}$ 를 포함한다. 예시적인 옥시보라이드는 $\text{Au}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Ni}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Fe}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Co}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Ir}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Ru}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Rh}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Pt}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, $\text{Pd}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$, 및 $\text{Os}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}\text{B}_{\text{z}}$ 를 포함한다. 이러한 산화물, 유기금속 착물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시카바이드, 옥시플루오리아이드, 옥시나이트라이드 옥시보라이드, 보로나이트라이드, 및/또는 보로카바이드를 포함하는 복합체들을 포함하는 것은 본 개시내용의 범주에 해당한다.

[0055] 캐소드 촉매 층에 포함된 예시적인 촉매들은 다음 중 적어도 하나를 포함한다:

[0056] (a'') 원소 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나;

[0057] (b'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;

[0058] (c'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;

[0059] (d'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;

[0060] (e'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;

[0061] (f'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;

[0062] (g'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;

[0063] (h'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;

[0064] (i'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 붕소화물;

- [0065] (j'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0066] (k'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0067] (l'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드; 또는
- [0068] (m'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드
- [0069] (산화물, 유기금속 착물, 봉소화물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시보라이드, 옥시카바이드, 옥시플루오라이드, 및 옥시나이트라이드는 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru와 공존하는 것으로 이해된다).
- [0070] 예시적인 산화물은 CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoFe_2O_4 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_4O_5 , NiO , Ni_2O_3 , $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$; MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , 및 Ir_xO_y 를 포함하고, Ir 원자는, 예를 들어, 2 내지 8일 수 있다. 예시적인 특정 Ir 산화물은 Ir_2O_3 , IrO_2 , IrO_3 , 및 IrO_4 뿐만 아니라 혼합된 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$, $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$, 또는 이리듐산염 Ir-Ru 파이로클로르 산화물(예컨대, $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ir}_z\text{Ru}_{zz}\text{O}_7$)을 포함하고; Ru 산화물은 Ru_2O_3 , RuO_2 , 및 RuO_3 , 또는 루테늄산염 Ru-Ir 파이로클로르 산화물(예컨대, $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_z\text{Ir}_{zz}\text{O}_7$)을 포함한다. 예시적인 Pd 산화물은 Pd_xO_y 형태를 포함하고 Pd 원자는, 예를 들어, 1, 2, 및 4일 수 있다. 예시적인 특정 Pd 산화물은 PdO , PdO_2 , Os 산화물 OsO_2 및 OsO_4 , RhO , RhO_2 , Rh_2O_3 , Au_2O , 및 Au_xO_y 를 포함한다. 예시적인 유기금속 착물은 Au, Co, Fe, Ni, Ir, Mn, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하고, Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru는 헤테로 원자(들) 또는 비 탄소 원자(들)(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)를 통해 유기 리간드와 배위 결합한다. 유기 리간드를 구비한 예시적인 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 착물은 또한 π 결합을 통해 형성될 수 있다. 산소 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 하이드록실, 에테르, 카보닐, 에스테르, 카복실, 알데히드, 무수물, 환형 무수물, 및 에폭시와 같은 작용기들을 포함한다. 질소 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 아민, 아미드, 이미드, 이민, 아지드, 아진, 피롤, 피리딘, 포르피린, 아이소시아네이트, 카바메이트, 카바미드, 셀파메이트, 셀파미드, 아미노산, 및 N-헤테로사이클릭 카빈과 같은 작용기들을 포함한다. 황 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드, 소위 티오 리간드는 작용기들을 포함한다(예컨대, 티올, 티오케톤(티온 또는 티오 카보닐), 티알, 티오펜, 다이설파이드, 폴리설파이드, 설파미드, 설파시미드, 및 설파다이이민). 인 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 작용기들을 포함한다(예컨대, 포스핀, 포스판, 포스파니도, 및 포스피니딘). 예시적인 유기금속 착물은 또한 호모 및 헤테로 이원금속 착물을 포함하고 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru는 호모 또는 헤테로 작용성 유기 리간드를 갖는 배위 결합에 관련된다. π 배위 결합을 통해 형성된 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 유기금속 착물은 탄소 풍부 π -공액 유기 리간드(예컨대, 아렌, 아릴, 다이엔, 카르벤, 및 알카닐)를 포함한다. Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 유기금속 착물의 예들은 또한 퀄레이트, 짐게 분자, 케이지, 분자 상자, 유연성 분자, 매크로사이클, 프리즘, 반샌드 위치, 및 금속유기 골격체(MOF)로서 알려져 있다. Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 예시적인 유기금속 화합물은 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru가 공유결합, 이온 결합, 또는 공유-이온 혼합 금속-탄소 결합을 통해 유기물에 결합되는 화합물들을 포함한다. 예시적인 유기금속 화합물은 또한 Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Os, 또는 Ru 중 적어도 둘의 조합들의 탄소 원자에 대한 공유 결합 및 헤테로 원자들(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)을 통한 유기 리간드에 대한 배위 결합을 포함할 수 있다. 안정한 금속 유기 착물들의 화학식은 통상적으로 18 전자 규칙으로부터 예상될 수 있다. 규칙은 전이 금속의 원자가 껍질이 9개의 원자가 오비탈로 구성되고, 전체적으로 결합 또는 비결합 전자쌍 중 하나로서 18개의 전자를 수용할 수 있다는 사실에 기초한다. 이 9개의 원자 오비탈과 리간드 오비탈의 조합은 금속 리간드 결합 또는 비결합 중 어느 하나인 9개의 분자 오비탈을 생성한다. 규칙은 일반적으로 비전이 금속들의 착물에 적용되지 않는다. 규칙은 유용하게 Cr, Mn, Fe, 및 Co 트라이애드의 낮은 스플 학물에 대한 화학식을 예상한다. 잘 알려진 예들은 폐로센, 철 펜타카보닐, 크롬 카보닐, 및 니켈 카보닐을 포함한다. 착물 내의 리간드들은 18 전자 규칙의 적용가능성을 결정한다. 일반적으로, 규칙을 따르는 착물들은 적어도 부분적으로 π -수용체 리간드(π -산으로도 알려짐)로 구성된다. 이러한 종류의 리간드는 매우 강한 리간드 장을 발휘하는데, 이는 생성되는 분자 오비탈의 에너지를 낮추고 따라서 바람직하게

점유된다. 통상적인 리간드는 올레핀, 포스핀, 및 Co를 포함한다. π -산의 착물들은 통상적으로 낮은 산화 상태의 금속을 특징으로 한다. 산화 상태와 리간드의 특성 사이의 관계는 π 연결합의 골격체 내에서 합리화된다. 예시적인 탄화물은 Au_2C_2 , 또는 기타 원소들의 탄화물(예컨대, Ni_2C , Ni_3C , NiC , Fe_2C , Fe_3C , Fe_xC_y , CoC , Co_2C , Co_3C , IrC , IrC_2 , IrC_4 , Ir_4C_5 , Ir_xC_y , Ru_2C , RuC , RhC , PtC , OsC , OsC_3 , 및 OsC_2)을 포함한다. 예시적인 플루오르화물은 AuF , AuF_3 , AuF_5 , FeF_2 , FeF_3 , CoFe_2 , CoF_3 , NiF_2 , IrF_3 , IrF_4 , Ir_xF_y , PdF_3 , PdF_4 , RhF_3 , RhF_4 , RhF_6 , RuF_3 , 및 OsF_6 를 포함한다. 예시적인 질화물은 Au_3N , AuN_2 , Au_xN_y , Ni_3N , NiN , Co_2N , CoN , Co_2N_3 , Co_4N , Fe_2N , Fe_3N_x ($x = 0.75$ 내지 1.4), Fe_4N , Fe_8N , Fe_{16}N_2 , IrN , IrN_2 , IrN_3 , RhN , RhN_2 , RhN_3 , Ru_2N , RuN , RuN_2 , PdN , PdN_2 , OsN , OsN_2 , 및 OsN_4 를 포함한다. 예시적인 봉소화물은 Au_xB_y , Mn_2AuB , Ni_xB_y , CoB , Co_2B , Co_3B , FeB , Fe_2B , Ru_2B_3 , RuB_2 , IrB , Ir_xB_y , OsB , Os_2B_3 , OsB_2 , RhB , 및 그것들의 옥시보라이드, 보로나이트라이드 및 보로카바이드를 포함한다. 예시적인 옥시카바이드는 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Co}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{C}_z$, 및 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 를 포함한다. 예시적인 옥시플루오르라이드는 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{F}_z$, 및 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 를 포함한다. 예시적인 옥시나이트라이드는 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Co}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{N}_z$, 및 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 를 포함한다. 이러한 산화물, 유기금속 착물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 봉소화물, 옥시카바이드, 옥시플루오르라이드, 옥시나이트라이드, 및/또는 옥시보라이드를 포함하는 복합체들을 포함하는 것은 본 개시내용의 범주에 해당한다.

- [0071] 일부 실시 형태들에서, 애노드 측매 층은 다음 중 적어도 하나를 포함하는 지지 재료들을 포함한다:
- [0072] (a') 원소 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나;
- [0073] (b') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;
- [0074] (c') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;
- [0075] (d') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;
- [0076] (e') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0077] (f') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0078] (g') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;
- [0079] (h') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0080] (i') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0081] (j') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오르라이드;
- [0082] (k') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드;
- [0083] (l') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물; 또는
- [0084] (m') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드.
- [0085] (산화물, 유기금속 착물, 봉소화물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시보라이드, 옥시카바이드, 옥시플루오르라이드, 옥시나이트라이드, 봉소화물, 및 옥시보라이드는 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr과 공존하는 것으로 이해된다).
- [0086] 예시적인 산화물은 HfO , Hf_2O_3 , HfO_2 , TaO , Ta_2O_5 , SnO , SnO_2 , TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , Ti_xO_y , ZrO , Zr_2O_3 , ZrO_2 , 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), W_2O_3 , WO_3 , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_3 , Re_2O_7 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , AlO , Al_2O , SiO , 및 SiO_2 를 포함한다. 예시적인 유기금속 착물은 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr은 혼합으로 원자(들) 또는 비 탄소 원자(들)(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)를 통해 유기 리간드와 배위 결합을 형성한다. 유기 리간드를 구비한 예시적인 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 착물은 또한 π 결합을 통해 형성될 수 있다. 산소 혼합으로 원자들을 갖는 유기 리간드는 하이드록실, 에테르, 카보닐, 에스테르, 카복실, 알데히드, 무수물, 환형 무수물, 및 에폭시와 같은 작용기들을 포함한다. 질소 혼합으로 원자들을 갖는 유기 리간

드는 아민, 아미드, 이민, 아지드, 아진, 피롤, 피리딘, 포르피린, 아이소시아네이트, 카바메이트, 카바미드, 셀파메이트, 셀파미드, 아미노산, 및 N-헵테로사이클릭 카빈과 같은 작용기들을 포함한다. 황 헵테로 원자들을 갖는 유기 리간드, 소위 티오 리간드는 작용기들을 포함한다(예컨대, 티올, 티오케톤(티온 또는 티오 카보닐), 티알, 티오펜, 다이설파이드, 폴리설파이드, 셀파미드, 셀폭시미드, 및 셀폰다이아민). 인 헵테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 작용기들을 포함한다(예컨대, 포스핀, 포스판, 포스파니도, 및 포스피니딘). 예시적인 유기금속 착물은 또한 호모 및 헵테로 이원금속 착물을 포함하고, Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr은 호모 또는 헵테로 작용성 유기 리간드를 갖는 배위 결합에 관련된다. π 배위 결합을 통해 형성된 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 유기금속 착물은 탄소 풍부 π -공액 유기 리간드(예컨대, 아렌, 아릴, 다이엔, 카르벤, 및 알카닐)를 포함한다. Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 유기금속 착물의 예들은 또한 퀄레이트, 집게 분자, 케이지, 분자 상자, 유연성 분자, 매크로사이클, 프리즘, 반샌드위치, 및 금속유기 골격체(MOF)로서 알려져 있다. Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 예시적인 유기금속 화합물은 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr이 공유 결합, 이온 결합, 또는 공유-이온 혼합 금속-탄소 결합을 통해 유기물에 결합하는 화합물들을 포함한다. 예시적인 유기금속 화합물은 또한 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 둘의 조합들의 탄소 원자에 대한 공유 결합 및 헵테로 원자들(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)을 통한 유기 리간드에 대한 배위 결합을 포함할 수 있다. 안정한 금속 유기 착물들의 화학식은 통상적으로 18 전자 규칙으로부터 예상될 수 있다. 규칙은 전이 금속의 원자가 겹침이 9개의 원자가 오비탈로 구성되고, 전체적으로 결합 또는 비결합 전자쌍 중 하나로서 18개의 전자를 수용할 수 있다는 사실에 기초한다. 이 9개의 원자 오비탈과 리간드 오비탈의 조합은 금속 리간드 결합 또는 비결합 중 어느 하나인 9개의 분자 오비탈을 생성한다. 규칙은 일반적으로 비전이 금속들의 착물에 적용되지 않는다. 착물 내의 리간드들은 18 전자 규칙의 적용가능성을 결정한다. 일반적으로, 규칙을 따르는 착물들은 적어도 부분적으로 π -수용체 리간드(π -산으로도 알려짐)로 구성된다. 이러한 종류의 리간드는 매우 강한 리간드 장을 발휘하는데, 이는 생성되는 분자 오비탈의 에너지를 낮추고 따라서 바람직하게 점유된다. 통상적인 리간드는 올레핀, 포스핀, 및 Co를 포함한다. π -산의 착물들은 통상적으로 낮은 산화 상태의 금속을 특징으로 한다. 산화 상태와 리간드의 특성 사이의 관계는 π 역결합의 골격체 내에서 합리화된다. 추가적인 상세 사항들에 대하여, 예를 들어, 문헌[Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, A volume in Organometallic Chemistry: A Series of Monographs, Author(s): P.C. Wailes, ISBN: 978-0-12-730350-5]을 참조한다. 예시적인 탄화물은 HfC 및 HfC₂, Nb₂C, Nb₄C₃ 및 NbC, Re₂C, TaC, Ta₄C₃, Ta₂C, WC, W₂C, WC₂, Zr₂C, Zr₃C₂, Zr₅C, TiC, Ti₈C₁₂⁺ 클러스터, 및 3원 Ti-Al-C, 및 Ti-Sn-C 탄화물 상(예컨대, Ti₃AlC, Ti₃AlC₂, Ti₂AlC, Ti₂SnC, Al₄C₃, SnC, Sn₂C, 및 Al₄C₃)을 포함한다. 예시적인 플루오르화물은 ZrF₄, TiF₄, TiF₃, TaF₅, NbF₄, NbF₅, WF₆, AlF₃, HfF₄, CF, CF_x, (CF)_x, SnF₂, 및 SnF₄를 포함한다. 예시적인 질화물은 Hf₃N₄, HfN, Re₂N, Re₃N, ReN, Nb₂N, NbN, Nb 카보나이트라이드, TaN, Ta₂N, Ta₅N₆, Ta₃N₅, W₂N, WN, WN₂, Zr₃N₄, ZrN, β -C₃N₄, 및 Si₃N₄를 포함한다. 예시적인 옥시카바이드는 Al_xO_yC_z, Hf_xO_yC_z, Zr_xO_yC_z, Ti_xO_yC_z, Ta_xO_yC_z, Re_xO_yC_z, Nb_xO_yC_z, W_xO_yC_z, 및 Sn_xO_yC_z를 포함한다. 예시적인 옥시플루오라이드는 Al_xO_yF_z, Hf_xO_yF_z, Zr_xO_yF_z, Ti_xO_yF_z, Ta_xO_yF_z, Re_xO_yF_z, Nb_xO_yF_z, W_xO_yF_z, 및 Sn_xO_yF_z를 포함한다. 예시적인 옥시나이트라이드는 Al_xO_yN_z, Hf_xO_yN_z, Zr_xO_yN_z, Ti_xO_yN_z, Ta_xO_yN_z, Re_xO_yN_z, Nb_xO_yN_z, W_xO_yN_z, C_xO_yN_z, 및 Sn_xO_yN_z를 포함한다. 예시적인 봉소화물은 ZrB₂, TiB₂, TaB, Ta₅B₆, Ta₃B₄, TaB₂, NbB₂, NbB, WB, WB₂, AlB₂, HfB₂, ReB₂, B₄C, SiB₃, SiB₄, SiB₆, 및 그것들의 옥시보라이드, 보로나이트라이드, 및 보로카바이드를 포함한다. 이러한 산화물, 유기금속 착물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시카바이드, 옥시플루오라이드, 및/또는 옥시나이트라이드를 포함하는 복합체들을 포함하는 것은 본 개시내용의 범주에 해당한다. 다중성분 촉매들의 조성물 및 다양한 성분들의 조성 및 양은 성능 촉매 및 촉매가 사용된 디바이스의 전체 성능에 영향을 줄 수 있다(예컨대, Pt 애노드 촉매에 Ti가 너무 많으면 전체 전지 성능을 떨어뜨리는 것이 관찰됨).

[0087]

일부 실시 형태들에서, 캐소드 또는 애노드 촉매 층은 다음 중 적어도 하나를 포함하는 지지 재료들을 포함한다:

[0088]

(a'') 원소 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나;

[0089]

(b'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;

[0090]

(c'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;

- [0091] (d'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;
- [0092] (e'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0093] (f'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0094] (g'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;
- [0095] (h'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0096] (i'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0097] (j'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0098] (k'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드;
- [0099] (l'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물; 또는
- [0100] (m'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드.
- [0101] (산화물, 유기금속 착물, 봉소화물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시카바이드, 옥시플루오라이드, 옥시보라이드, 및 옥시나이트라이드는 a''와 공존하는 것으로 이해된다).
- [0102] 예시적인 산화물은 HfO , Hf_2O_3 , HfO_2 , TaO , Ta_2O_5 , SnO , SnO_2 , TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, ZrO , Zr_2O_3 , ZrO_2 , 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), W_2O_3 , WO_3 , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_7 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , AlO , Al_2O , SiO , 및 SiO_2 를 포함한다. 예시적인 유기금속 착물은 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하고, Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr은 헤테로 원자(들) 또는 비 탄소 원자(들)(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)를 통해 유기 리간드와 배위 결합을 형성한다. 유기 리간드를 구비한 예시적인 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 착물은 또한 π 결합을 통해 형성될 수 있다. 산소 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 하이드록실, 에테르, 카보닐, 에스테르, 카복실, 알데히드, 무수물, 환형 무수물, 및 에폭시와 같은 작용기들을 포함한다. 질소 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 아민, 아미드, 이미드, 이민, 아지드, 아진, 피롤, 피리딘, 포르피린, 아이소시아네이트, 카바메이트, 카바미드, 철파메이트, 철파미드, 아미노산, 및 N-헤테로사이클릭 카빈과 같은 작용기들을 포함한다. 황 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드, 소위 티오 리간드는 작용기들을 포함한다(예컨대, 티올, 티오케톤(티온 또는 티오 카보닐), 티알, 티오펜, 다이설파이드, 폴리설파이드, 설피미드, 설픽시미드, 및 설픽다이아민). 인 헤테로 원자들을 갖는 유기 리간드는 작용기들을 포함한다(예컨대, 포스핀, 포스판, 포스파니도, 및 포스피니딘). 예시적인 유기금속 착물은 또한 호모 및 헤테로 이원금속 착물을 포함하고, Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr은 호모 또는 헤테로 작용성 유기 리간드를 갖는 배위 결합에 관련된다. π 배위 결합을 통해 형성된 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 유기금속 착물은 탄소 풍부 π -공액 유기 리간드(예컨대, 아렌, 아릴, 다이엔, 카르벤, 및 알카닐)를 포함한다. Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 유기금속 착물의 예들은 또한 킬레이트, 집게 분자, 케이지, 분자 상자, 유연성 분자, 매크로사이클, 프리즘, 반샌드위치, 및 금속유기 골격체(MOF)로서 알려져 있다. Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 예시적인 유기금속 화합물은 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr이 공유 결합, 이온 결합, 또는 공유-이온 혼합 금속-탄소 결합을 통해 유기물에 결합하는 화합물들을 포함한다. 예시적인 유기금속 화합물은 또한 Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 둘의 조합들의 탄소 원자에 대한 공유 결합 및 헤테로 원자들(예컨대, 산소, 질소, 칼코겐(예컨대, 황 및 셀레늄), 인, 또는 할라이드)을 통한 유기 리간드에 대한 배위 결합을 포함할 수 있다. 안정한 금속 유기 착물들의 화학식은 통상적으로 18 전자 규칙으로부터 예상될 수 있다. 규칙은 전이 금속의 원자가 껍질이 9개의 원자가 오비탈로 구성되고, 전체적으로 결합 또는 비 결합 전자쌍 중 하나로서 18개의 전자를 수용할 수 있다는 사실에 기초한다. 이 9개의 원자 오비탈과 리간드 오비탈의 조합은 금속 리간드 결합 또는 비결합 중 어느 하나인 9개의 분자 오비탈을 생성한다. 규칙은 일반적으로 비전이 금속들의 착물에 적용되지 않는다. 착물 내의 리간드들은 18 전자 규칙의 적용가능성을 결정한다. 일반적으로, 규칙을 따르는 착물들은 적어도 부분적으로 π -수용체 리간드(π -산으로도 알려짐)로 구성된다. 이러한 종류의 리간드는 매우 강한 리간드장을 발휘하는데, 이는 생성되는 분자 오비탈의 에너지를 낮추고 따라서 바람직하게 점유된다. 통상적인 리간드는 올레핀, 포스핀, 및 Co를 포함한다. π -산의 착물들은 통상적으로 낮은 산화 상태의 금속을 특징으로 한다. 산화 상태와 리간드의 특성 사이의 관계는 π 역결합의 골격체

내에서 합리화된다. 추가적인 상세 사항들에 대하여, 예를 들어, 문헌[Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, A volume in Organometallic Chemistry: A Series of Monographs, Author(s): P.C. Wailes, ISBN: 978-0-12-730350-5]을 참조한다. 예시적인 탄화물은 HfC , HfC_2 , Nb_2C , Nb_4C_3 , NbC , Re_2C , TaC , Ta_4C_3 , Ta_2C , WC , W_2C , WC_2 , Zr_2C , Zr_3C_2 , Zr_6C , TiC , $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}^+$ 클러스터, 및 3원 탄화물상(예컨대, Ti_3AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Ti_2SnC , Al_4C_3 , SnC , Sn_2C , 및 Al_4C_3)을 포함한다. 예시적인 플루오르화물은 ZrF_4 , TiF_4 , TiF_3 , TaF_5 , NbF_5 , WF_6 , AlF_3 , HfF_4 , CF , CF_x , $(\text{CF})_x$, SnF_2 , 및 SnF_4 를 포함한다. 예시적인 질화물은 Hf_3N_4 , HfN , Re_2N , Re_3N , ReN , Nb_2N , NbN , Nb 카보나이트라이드, TaN , Ta_2N , Ta_5N_6 , Ta_3N_5 , W_2N , WN , WN_2 , $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, 흑연 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Zr_3N_4 , 및 ZrN 을 포함한다. 예시적인 옥시카바이드는 $\text{Al}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Ta}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Re}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, $\text{W}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$, 및 $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_y\text{C}_z$ 를 포함한다. 예시적인 옥시플루오르라이드는 $\text{Al}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Ta}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Re}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, $\text{W}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$, 및 $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z$ 를 포함한다. 예시적인 옥시나이트라이드는 $\text{Al}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ta}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Re}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{W}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, 및 $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$ 를 포함한다. 예시적인 봉소화물은 ZrB_2 , TiB_2 , TaB , Ta_5B_6 , Ta_3B_4 , TaB_2 , NbB_2 , NbB , WB , WB_2 , AlB_2 , HfB_2 , ReB_2 , C_4B , SiB_3 , SiB_4 , SiB_6 , 및 그 것들의 보로나이트라이드 및 보로카바이드를 포함한다. 이러한 산화물, 유기금속 착물, 탄화물, 플루오르화물, 질화물, 옥시카바이드, 옥시플루오르라이드, 및/또는 옥시나이트라이드를 포함하는 복합체들을 포함하는 것은 본 개시내용의 범주에 해당한다.

[0103] 촉매 및 촉매 지지 재료들은 적용가능한 경우 해당 기술 분야에서 공지된 기법들에 의해 침착될 수 있다. 예시적인 침착 기법들은 스퍼터링(반응성 스퍼터링 포함), 원자층 증착, 분자 유기 화학 증착, 금속 유기 화학 증착, 분자 빔 에피택시, 열 물리적 증착, 전기분무 이온화에 의한 진공 침착, 및 필스 레이저 침착으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된 것들을 포함한다. 열 물리적 증착 방법은 적절한 바람직한 온도(예컨대, 저항성 가열, 전자빔 총, 또는 레이저 이용)를 이용하여 타겟(소스 재료)을 용융 또는 증기 상태로 승화시키고, 이는 이어서 진공 공간을 통과한 뒤, 기판 표면에 기화된 형태를 응축시킨다. 열 물리적 증착 장비는 해당 기술분야에서 알려져 있고, 예를 들어, 금속 증발기로서 크레아피즈 게앰베하의 상표명 "METAL EVAPORATION (ME-Series)"로 입수가능하거나 또는 유기 재료들 증발기로서 영국 옥스포드서 소재의 맨티스 디포지션 리미티드의 상표명 "ORGANIC MATERIALS EVAPORATION (ORMA-Series)"로 입수가능한 것을 포함한다. 다수의 교번하는 층들을 포함하는 촉매는, 예를 들어, 다수의 타겟(예컨대, Nb는 제1 타겟, Zr은 제2 타겟, Hf는 제3 타겟(존재하는 경우) 등으로부터 스퍼터링됨), 또는 둘 이상의 원소를 포함하는 타겟(들)으로부터 스퍼터링될 수 있다. 촉매 코팅이 단일 타겟으로 수행되는 경우, 촉매 코팅의 축합의 열이 아래에 놓인 촉매 또는 지지체 Al, 탄소, Hf, Ta, Si, Sn, Ti, Zr, 또는 W 등의 원자들(적용되는 경우) 및 기판 표면을 가열하여 원자들이 잘 섞여 열역학적으로 안정된 합금 도메인을 형성하는 데 충분한 표면 이동도를 제공하기에 충분하도록 코팅 층이 단일 단계에서 가스 분배 층, 촉매 전사 층, 또는 막 상에 적용되는 것이 바람직할 수 있다. 대안적으로, 예를 들어, 기판은 이러한 원자 이동을 용이하게 하도록 고온 또는 가열될 수 있다. 일부 실시 형태들에서, 스퍼터링은 적어도 아르곤 및 산소의 혼합물을 포함하는 분위기에서 적어도 부분적으로 수행되고, 스퍼터링 챔버로 들어가는 아르곤 대 산소 유량의 비율 적어도 113 sccm/7 sccm이다. 유기금속 형태의 촉매 및 촉매 지지 재료는, 적용가능한 경우, 예를 들어, 질량 선택 이온들의 연착륙 또는 반응성 착륙에 의해 침착될 수 있다. 질량 선택 이온들의 연착륙을 이용하여 기체 상태의 유기 리간드와 결합된 촉매활성 금속 착물들을 불활성 표면으로 전달한다. 이 방법은 한정된 활성 영역을 갖는 재료들을 준비함으로써 주변 또는 종래 진공 조건 하에서 고도로 제어된 방법으로 표면의 분자 설계를 달성하는 데 사용될 수 있다. 추가적인 상세 사항들에 대하여, 예를 들어, 문헌[Johnson et al., Anal. Chem., 2010, 82, pp. 5718-5727], 및 문헌[Johnson et al., Chemistry: A European Journal, 2010, 16, pp. 14433-14438]을 참조하고, 문헌의 개시내용들은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0104] 일부 실시 형태들에서, 막 전극 접합체 내에 산소 방출 반응 촉매를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 탄소 부식 또는 촉매 열화/분해보다 물 전기분해를 선호하도록 산소 방출 반응(OER) 촉매들을 포함시키는 것(예컨대, Ru, Ir, RuIr, 또는 이들의 산화물)이 과도 조건 동안 전지 전압을 감소시킴으로써 연료 전지 내구성에 도움이 된다. Ru는 훌륭한 OER 활성을 나타내는 것으로 관찰되었지만 바람직하게는 안정화된다. Ir은 Ru를 안정화시킬 수 있는 것으로 잘 알려져 있지만, Ir 자체는 우수한 OER 활성을 나타내는 것으로 관찰되었다.

[0105] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체 또는 단위화된 전극 접합체에서:

[0106] 제1 가스 분배 층의 제1 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;

- [0107] 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 제1 가스 분배 층;
- [0108] 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0109] 제1 가스 분배 층과 제1 가스 분산 층 사이에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0110] 제1 가스 분산 층의 제1 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0111] 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 제1 가스 분산 층;
- [0112] 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0113] 제2 가스 분산 층의 제1 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0114] 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 제2 가스 분산 층;
- [0115] 제2 가스 분산 층의 제2 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0116] 제2 가스 분배 층과 제2 가스 분산 층 사이에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0117] 제2 가스 분배 층의 제1 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층;
- [0118] 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 제2 가스 분배 층; 및
- [0119] 제2 가스 분배 층의 제2 주 표면 상에 배치된 산소 방출 반응 촉매를 포함하는 층 중 적어도 하나가 존재한다.
- [0120] 수소 중합체 전해질 막(PEM) 연료 전지의 애노드 층 상의 Pt계 수소 산화 반응(HOR) 촉매 또는 캐소드 층 상의 Pt계 산소 환원 반응(ORR) 촉매로부터 산소 방출 반응(OER) 촉매를 물리적으로 분리함으로써, 스타트업/셧다운과 같은 가스 교환 이벤트들 또는 단위전지 역전(국부적 연료 부족으로 인함)에 대한 촉매 내구성의 실질적 개선이 이루어질 수 있음이 발견되었다. 추가적인 이들은 OER 촉매가 중합체 전해질 막에 적용되는 애노드 및 캐소드 촉매 층의 선택에 독립적으로 달라질 수 있다는 것이다. 따라서, OER 촉매는 탄소 상에 지지되는 Pt 또는 나노구조 박막 지지체 상의 Pt와 같은 다양한 HOR 및 ORR 촉매 층들을 갖는 촉매 코팅된 막에 사용될 수 있다. OER 촉매 로딩, 프로세싱, 및 성능향상 첨가제를 조절하여 그것들의 특정 애노드, 캐소드, 유지 요건들 등에 대한 구체적인 소비자의 니즈를 충족시킬 수 있다. 이 접근법은 또한 다양한 촉매 코팅된 막(CCM) 및 막 전극 접합체(MEA) 구조들을 가능하게 하는데, 가스 분배 층 또는 가스 분산 층 상에 또는 그 안에서 OER 촉매가 하나의 성분이거나, 가스 분배 층 또는 가스 분산 층에 또 하나의 촉매 층이 추가되기도 한다.
- [0121] 산소 방출 반응 촉매는 바람직하게는 막 전극 접합체가 연료 전지와 같은 전기화학 디바이스에 사용될 때 외부 회로와 전기적으로 접촉하도록 구성된다. 이것이 가능한 이유는, 많은 중합체 전해질 막(PEM) 연료 전지 구조물들에서, 제1 가스 분배 층 및 제2 가스 분배 층이 전기전도성이기 때문이다. 이론에 구애되고자 함이 없이, OER 촉매들의 성공적인 통합을 위하여, 그것들이 Pt 수소 산화 반응(HOR)을 차단하거나 또는 영향을 주는 것, 또는 그 반대의 경우를 방지하는 것이 바람직하고 여겨진다.
- [0122] 산소 방출 반응 전기촉매가 전기화학 산소 방출 반응들에 참여한다. 촉매 재료들은 공정에서 소모되지 않으면서 화학 반응속도를 수정 및 증가시킨다. 전기촉매들은 전극 표면들에서 기능하는 특정 형태의 촉매이거나 또는 전극 표면 그 자체일 수 있다. 전기촉매는, 이리듐 표면, 코팅 또는 나노입자들과 같이 불균질할 수 있거나, 또는 용해된 배위 쳉물과 같이 균질할 수 있다. 전기촉매는 전극과 반응물들 사이의 전자들의 이동을 돋고/돕거나 전체 산화환원쪽으로 기재되는 중간 화학적 변환을 용이하게 한다.
- [0123] 산소 방출 반응 촉매는 해당 기술분야의 공지된 기법들로 침착될 수 있다. 예시적인 침착 기법들은 스퍼터링(반응성 스퍼터링 포함), 원자층 침착, 분자 유기 화학 증착, 분자 범 에피택시, 열 물리적 증착, 전기분무 이온화에 의한 진공 침착, 및 펄스 레이저 침착으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된 것들을 포함한다. 추가의 일반적인 상세 사항들은, 예를 들어, 미국 특히 제5,879,827(데브(Debe) 등), 6,040,077(데브 등), 및 7,419,741(번스트롬(Vernstrom) 등)에서 볼 수 있고, 이것들의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다. 열 물리적 증착 방법은 적절한 올라간 온도(예컨대, 저항성 가열, 전자빔 총, 또는 레이저 이용)를 이용하여 타겟(소스 재료)을 용융 또는 증기 상태로 승화시키고, 이는 이어서 진공 공간을 통과한 뒤, 기판 표면 상에 기화된 형태를 응축시킨다. 열 물리적 증착 장비는 해당 기술분야에서 알려져 있고, 예를 들어, 금속 증발기 또는 유기 분자 증발기로서 각각 독일 드레스덴 소재의 크레아피즈 게엠베하(CreaPhys GmbH)의 상표명 "METAL EVAPORATOR(ME-Series)" 또는 "Organic Molecular Evaporator(DE-Series)"로 입수 가능한 것을 포함하고; 유기 재료 증발기의 다른 예는 영국 옥스포드셔 소재의 맨티스 디포지션 리미티드(Mantis Deposition LTD.)의 상표명

"ORGANIC MATERIALS EVAPORATION (ORMA-Series)"로 입수 가능하다. 다수의 교번하는 층들을 포함하는 측매는, 예를 들어, 다중 타겟(예컨대, Ir은 제1 타겟, Pd는 제2 타겟, Ru는 제3 타겟(존재하는 경우) 등으로부터 스퍼터링됨), 또는 둘 이상의 원소를 포함하는 타겟(들)으로부터 스퍼터링될 수 있다. 측매 코팅이 단일 타겟으로 수행되는 경우, 측매 코팅의 축합의 열이 아래에 놓인 측매 또는 지지체 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 등의 원자들(적용되는 경우) 및 기판 표면을 가열하여 원자들이 잘 섞여 열역학적으로 안정된 합금 도메인을 형성하는 데 충분한 표면 이동도를 제공하기에 충분하도록 코팅 층이 단일 단계에서 가스 분배 층, 가스 분산 층, 측매 전사 층, 또는 막 상에 적용되는 것이 바람직할 수 있다. 대안적으로, 예를 들어, 기판은 이러한 원자 이동을 용이하게 하도록 고온 또는 가열될 수 있다. 일부 실시 형태들에서, 스퍼터링은 적어도 아르곤 및 산소의 혼합물을 포함하는 분위기에서 적어도 부분적으로 수행되고, 스퍼터링 챔버로 흘러들어가는 아르곤 대 산소 유량의 비율은 적어도 113 sccm/7 sccm(표준 cubic centimeters per minute)이다. 유기금속 형태의 측매들은, 예를 들어, 질량 선택 이온들의 연착륙 또는 반응성 착륙에 의해 침착될 수 있다. 질량 선택 이온들의 연착륙을 이용하여 기체 상태의 유기 리간드와 결합된 측매활성 금속 착물들을 불활성 표면으로 전달한다. 이 방법은 한정된 활성 영역을 갖는 재료들을 준비함으로써 주변 또는 종래 진공 조건 하에서 고도로 제어된 방법으로 표면의 문자 설계를 달성하는 데 사용될 수 있다. 추가적인 상세 사항들에 대하여, 예를 들어, 문헌[Johnson et al., Anal. Chem., 2010, 82, pp. 5718-5727], 및 문헌[Johnson et al., Chemistry: A European Journal, 2010, 16, pp. 14433-14438]을 참조하고, 문헌의 개시내용들은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0124] 일부 실시 형태들에서, 다음 조건들 중 적어도 하나를 포함한다:

(a) 산소 방출 반응 측매를 포함하는 층들 중 적어도 하나는 원소 금속 Pt 대 원소 금속 산소 방출 반응 측매의 비율(즉, RuO₂가 산소 방출 반응 측매인 경우, Pt 원자들의 수와 Ru 원자들의 수의 비율)이 1:1 이하(일부 실시 형태들에서, 0.9:1, 0.8:1, 0.75:1, 0.7:1, 0.6:1, 0.5:1, 0.4:1, 0.3:1, 0.25:1, 0.2:1 이하, 또는 심지어 0.1:1 이하, 또는 심지어 0:1임); 또는

(b) 제1 가스 분배 층, 제2 가스 분배 층, 선택적인 제1 가스 분산 층, 또는 선택적인 제2 가스 분산 층 중 적어도 하나 위에 배치된 산소 방출 반응 측매를 포함하는 층들 중 적어도 하나는, 원소 금속 Pt 대 원소 금속 산소 방출 반응 측매의 비율이 1:1 이하(일부 실시 형태들에서, 0.9:1, 0.8:1, 0.75:1, 0.7:1, 0.6:1, 0.5:1, 0.4:1, 0.3:1, 0.25:1, 0.2:1 이하, 또는 심지어 0.1:1 이하, 또는 심지어 0:1임).

[0127] 일부 실시 형태에서는, 본 개시내용의 막 전극 접합체 또는 단위화된 전극 접합체는 다음 중 적어도 하나(즉, 어느 하나뿐만 아니라 다음 중 임의의 조합, 양 선택적인 층이 존재하는 경우 제1 및 제2 가스 분산 층에 대한 지침을 의도하는 것임을 이해함)를 갖는다:

[0128] 제1 가스 분배 층의 제1 주 표면 상에 배치된(예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는 적어도 일부분)를 포함하는 층;

[0129] 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 제1 가스 분배 층;

[0130] 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 상에 배치된(예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;

[0131] 제1 가스 분배 층과 제1 가스 분산 층 사이에 배치된 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;

[0132] 제1 가스 분배 층의 제1 주 표면 상에 배치된 (예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;

[0133] 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 제1 가스 분산 층;

[0134] 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 상에 배치된 (예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;

[0135] 제2 가스 분산 층의 제1 주 표면 상에 배치된 (예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 측매(예컨대, 존재하는(층 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;

- [0136] 산소 방출 반응 촉매(예컨대, 존재하는(총 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 제2 가스 분산 층;
- [0137] 제2 가스 분산 층의 제2 주 표면 상에 배치된 (예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 촉매(예컨대, 존재하는(총 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;
- [0138] 제2 가스 분배 층과 제2 가스 분산 층 사이에 배치된 산소 방출 반응 촉매(예컨대, 존재하는(총 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;
- [0139] 제2 가스 분배 층의 제1 주 표면 상에 배치된 (예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 촉매(예컨대, 존재하는(총 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층;
- [0140] 산소 방출 반응 촉매(예컨대, 존재하는(총 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 제2 가스 분배 층; 및
- [0141] 제2 가스 분배 층의 제2 주 표면 상에 배치된 (예컨대, 부착된) 산소 방출 반응 촉매(예컨대, 존재하는(총 전체에 걸쳐 분포된 것 포함) 적어도 일부분)를 포함하는 층,
- [0142] 여기서, 존재하는 부분은 적어도 0.5 마이크로그램/cm²의 양이고, 일부 실시 형태들에서, 1 마이크로그램/cm², 1.5 마이크로그램/cm², 2 마이크로그램/cm², 2.5 마이크로그램/cm², 3 마이크로그램/cm², 또는 심지어 적어도 5 마이크로그램/cm²; 일부 실시 형태들에서, 범위가 0.5 마이크로그램/cm² 내지 100 마이크로그램/cm², 0.5 마이크로그램/cm² 내지 75 마이크로그램/cm², 0.5 마이크로그램/cm² 내지 50 마이크로그램/cm², 0.5 마이크로그램/cm² 내지 25 마이크로그램/cm², 1 마이크로그램/cm² 내지 100 마이크로그램/cm², 1 마이크로그램/cm² 내지 75 마이크로그램/cm², 1 마이크로그램/cm² 내지 50 마이크로그램/cm², 1 마이크로그램/cm² 내지 25 마이크로그램/cm², 2 마이크로그램/cm² 내지 100 마이크로그램/cm², 2 마이크로그램/cm² 내지 75 마이크로그램/cm², 2 마이크로그램/cm² 내지 50 마이크로그램/cm², 2 마이크로그램/cm² 내지 30 마이크로그램/cm², 2 마이크로그램/cm² 내지 25 마이크로그램/cm², 또는 심지어 2 마이크로그램/cm² 내지 20 마이크로그램/cm²이고, 이는 산소 방출 반응 촉매의 원소 금속 함량을 기초로 한다.
- [0143] 일부 실시 형태들에서, 적어도 제1 및/또는 제2 가스 분배 층은, 존재하는 경우, 본질적으로 Pt를 갖지 않는다(즉, 0.1 마이크로그램/cm² 미만의 Pt).
- [0144] 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체들 및 단위화된 전극 접합체들, 및 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체들 및 단위화된 전극 접합체들을 포함하는 디바이스들은 일반적으로 해당 기술분야의 공지된 기법들을 이용하여 만들어지지만, 본 명세서에 기재된 구조물 요구조건들 또는 옵션들로 수정된다.
- [0145] 가스 분산 층은 추가로 가스를 가스 분배 층으로부터 전극에 더 고르게 분포시키고, 일반적으로 가스 분배 층이 거칠 가능성 때문에 일어날 기계적 결함들로부터 촉매 층 및 막을 보호하고, 일부 실시 형태들에서 전기를 전도하고 인접한 촉매 층과의 전기 접촉 저항을 감소시킨다. 그것은 또한 촉매 층에서 확산 층으로 액체 물의 유효한 위킹(wicking)을 제공할 수 있다. 예시적인 가스 분산 층은 미공성 층이다. 미공성 층들은, 예를 들어, 탄소 종이 또는 포와 같은 가스 분배 층을 발수성 소수성 결합제(예컨대, 플루오로중합체 또는 플루오르화 에틸렌프로필렌 수지(FEP)) 및 카본 블랙과 같은 첨가제들로 함침 또는/및 코팅함으로써 형성될 수 있다. 탄소 종이 또는 포는 통상적으로 우선 용매(예컨대, 물 또는 알콜) 내의 발수성 소수성 물질의 분산 용액/에멀전에 침지되고, 건조 및 열처리 이후에, 탄소 슬러리가 기재 상에 코팅된 다음, 건조 및 열처리된다. 예시적인 플루오로중합체에는, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) (예를 들어, 독일 누프린겐 소재의 엔싱거 게엠베하(Ensinger GmbH)의 상표명 "TECAFLO PTFE NATURAL", 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 3M 다이네온(3M Dyneon)의 상표명 "3M DYNEON PTFE TF", 영국 에든버러 소재의 베일리 어드밴스드 머티리얼즈 엘엘씨(Baillie Advanced Materials LLC)의 상표명 "BAM PTFE", 및 미국 델라웨어 월밍تون 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아(E.I. du Pont de Nemours)의 상표명 "DUPONT PTFE"로 입수가능함) 및 ETFE(폴리(에텐-코-테트라플루오로에텐)(플루오로열가소성), (예를 들어, 베일리 어드밴스드 머티리얼즈 엘엘씨의 상표명 "BAM ETFE", 엔싱거 게엠베하의 상표명 "TECAFLO ETFE NATURAL" 및 이.아이. 듀폰 디 네모아의 상표명 "DUPONT ETFE"로 입수가능함), 및 PVDF(폴리-비닐리덴 플루오라이드)(예를 들어, 엔싱거 게엠베하의 상표명 "TECAFLO PVDF", 3M 다이네온의 상표명 "3M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF" 및 베일리 어드밴스드 머티리얼즈 엘엘씨의 상표명 "BAM PVDF"로 입수가능함)가 있다. 플루오르화 에틸렌 프로필렌 수지(FEP)의 예시적인 소스들은 이.아이. 듀폰 디 네모아의 상표명 "DuPont Teflon FEP" 및 다이킨 노스 아메리카 엘엘씨(DaiKin North America LLC)의 상표명 "NEOFLON Dispersion"(FEP계열/PFA계열)으로 입수가능하다. 카본 블랙 분말의 예시적인 소스는 미국 매사추세츠주 워드

힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)를 포함하는 제조업체로부터 입수 가능한 아세틸렌 블랙(Acetylene Black), 또는 미국 매사추세츠주 보스톤 소재의 캐보트 코포레이션(Cabot Corporation)으로부터 상표명 "VULCAN XC-72"으로 입수 가능한 오일 퍼니스 카본 블랙(oil furnace carbon black)을 포함한다.

[0146] 예시적인 막들은 중합체 전해질 막들을 포함한다. 예시적인 중합체 전해질 막들은 공통의 골격에 결합된 음이온 작용기들을 포함하는 것들을 포함하고, 이것들은 통상적으로 살포산 기이지만, 또한 카르복실산 기, 이미드기, 아미드 기, 또는 기타 산성 작용기를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체들을 만드는 데 사용되는 중합체 전해질은 통상적으로 고도로 플루오르화되고, 더 통상적으로 퍼플루오르화된다. 본 명세서에 기재된 막 전극 접합체들을 만드는 데 사용되는 중합체 전해질은 통상적으로 테트라플루오로에틸렌과 적어도 플루오르화된, 산 작용성 공단량체의 공중합체이다. 예시적인 중합체 전해질은 미국 엘라웨어 월밍تون 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아의 상표명 "NAFION" 및 일본 아사히 글라스 컴퍼니 리미티드(Asahi Glass Co. Ltd.)의 상표명 "FLEMION" 등을 포함한다. 중합체 전해질은, 예를 들어, 미국 특허 제6,624,328(구에라(Guerra)) 및 7,348,088(프리마이어(Freemeyer) 등)에서 기재된 바와 같이 가수분해에 의해 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 의 공중합체로부터 획득될 수 있고, 이것들의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다. 중합체의 당량 중량(EW)은 통상적으로 1200 이하, 1100 이하, 1000 이하, 900 이하, 또는 심지어 800 이하이다.

[0147] 촉매 층을 제공하거나 또는 촉매 층을 가스 분배 층 및 촉매 지지 층 내에 포함시키는 공정은 또한 액체 상(liquid phase)에 기초할 수 있다. 적합한 코팅 방법은 서스펜션, 전기영동, 또는 전기화학 침착 및 함침을 포함한다. 예를 들어, 가스 분산 층은 슬러리로부터 가스 분배 층 상에 도포될 수 있고, 슬러리는 촉매 입자들뿐만 아니라 탄소 입자들 및 플루오로중합체 결합체를 포함할 수 있다. 추가적인 상세 사항들에 대하여, 예를 들어, 발레리 밀레(Valerie Meille)에 의한 검토(문헌[Applied Catalysis A General, 315, 2006, pp. 1-17])를 참조하고, 이 검토의 개시내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0148] 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 생산 조건들에 매우 의존적일 수 있고, 3종 이상의 원소가 조합되는 경우 특히 그러하다는 것을 통상의 기술자는 이해할 것이다.

[0149] 일부 실시 형태들에서, 촉매의 제1 층은 나노구조 위스커 상에 직접 침착된다. 일부 실시 형태들에서, 제1 층은 나노구조 위스커에 적어도 공유 결합되거나 이온 결합된다. 일부 실시 형태들에서, 제1 층은 나노구조 위스커 상에 흡착된다. 제1 층은, 예를 들어, 균일한 컨포멀 코팅으로서 또는 분산된 별개의 나노입자들로서 형성될 수 있다. 예를 들어, 클러스터 빔 침착 방법에 의하거나, 헬륨 캐리어 가스의 압력을 조절하거나 또는 자기조직화에 의해 분산된 별개의 맞춤형 나노입자들이 형성될 수 있다. 추가적인 상세 사항들에 대하여, 예를 들어, 문헌[Wan et al., Solid State Communications, 121, 2002, pp. 251-256] 또는 문헌[Bruno Chaudret, Top. Organomet. Chem., 2005, 16, pp. 233-259]을 참조하고, 문헌의 개시내용들은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0150] 본 명세서에 기재된 물품들은, 예를 들어, 막 전극 접합체 및 전기화학 디바이스(예컨대, 연료 전지, 레독스 흐름 배터리, 및 전해조)에 유용하다.

[0151] 도 3a를 참조하면, 일부 실시 형태에서, 예시적인 막 전극 접합체 또는 단위화된 전극 접합체는 또한:

[0152] 제1 가스 분배 층(100)의 제1 주 표면(101) 상에 배치된 산소 방출 반응(OER) 촉매(105)를 포함하는 층(1100);

[0153] 제1 가스 분배 층(100)의 제2 주 표면(102) 상에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1150);

[0154] 제1 가스 분배 층(100)과 제1 가스 분산 층(200) 사이에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1200);

[0155] 제1 가스 분산 층(200)의 제1 주 표면(201) 상에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1250);

[0156] 제1 가스 분산 층(200)의 제2 주 표면(202) 상에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1300);

[0157] 제2 가스 분산 층(600)의 제1 주 표면(601) 상에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1400);

[0158] 제2 가스 분산 층(600)의 제2 주 표면(602) 상에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1500);

[0159] 제2 가스 분배 층(600)과 제2 가스 분산 층(700) 사이에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1550); 및

[0160] 제2 가스 분배 층(700)의 제1 주 표면(701) 상에 배치된 다공성 접착제 층을 포함하는 층(1600) 중 적어도 하나

를 포함한다. 도시된 바와 같이, 산소 방출 반응 촉매(105)가 총(1100)에 존재하지만, 산소 방출 반응 촉매는 유리하게 수소 연료 전지의 총들(1100, 100, 1150, 1200, 1250, 200, 1300, 1400, 600, 1500, 1600, 700, 또는 1700) 중 임의의 총에 추가될 수 있고, 2014년 12월 15일에 출원된, 공동 소유의 미국 특허 출원 62/091851, 막 전극 접합체에 기재된 바와 같고, 이는 본 명세서에 참조로서 전체적으로 포함된다.

[0161] 여기에서 제1 가스 분배 총(100) 상에 배치된 총(1100)에 도시된 바와 같이, 선택적인 산소 방출 반응 촉매(105)는 바람직하게는 막 전극 접합체(MEA)가 연료 전지와 같은 전기화학 디바이스에 사용될 때 외부 회로와 전기적으로 접촉하도록 구성된다. 이것이 가능한 이유는, 많은 중합체 전해질 막(PEM) 연료 전지 구조물들에서, 제1 가스 분배 총(100) 및 제2 가스 분배 총(700), 및 선택적인 제1 및 제2 가스 분산 총(200, 600)이 전기전도성이기 때문이다.

[0162] 도 3b를 참조하면, 예시적인 연료 전지(2000)는 애노드 촉매 총(2300)에 인접한 제1 가스 확산 총(GDL)(2103) (가스 분배 총 및 선택적으로 가스 분산 총을 포함함)을 포함한다. 제1 GDL(2103)은 도 3a의 적어도 제1 가스 분배 총(100)을 포함하고, 선택적으로 추가로 도 3a의 구성요소들(1100, 1150, 1200, 1250, 200, 또는 1300) 중 적어도 하나를 포함한다. 또한 애노드 촉매 총(2300)에 인접하게, GDL(2103)의 반대측에, 전해질 막(2400)이 존재한다. 캐소드 촉매 총(2500)은 전해질 막(2400)에 인접하고, 제2 가스 확산 총(2703)은 캐소드 촉매 총(2500)에 인접한다. 제2 GDL(2703)은 도 3a의 적어도 제2 가스 분배 총(700)을 포함하고, 선택적으로 추가로 도 3a의 가스 분산 총(600) 및 총(1400, 1500, 1550, 1600, 또는 1700) 중 적어도 하나를 포함한다. GDL들(2103 및 2703)은 확산 집전 장치(diffuse current collector)(DCC)들 또는 유체 전달 층(fluid transport layer)(FTL)들이라고 칭해질 수 있다. 작동시, 수소 연료는 제1 가스 확산 총(2103)을 통해 애노드 촉매 총(2300)으로 전달되어 연료 전지(2000)의 애노드 부위로 도입된다. 애노드 촉매 총(2300)에서, 수소 연료는 수소 이온(H^+)과 전자(e^-)로 분리된다.

[0163] 전해질 막(2400)은 수소 이온 또는 양성자만 전해질 막(2400)을 통해 연료 전지(2000)의 캐소드 부위로 가게 한다. 전자는 전해질 막(2400)을 통과할 수 없고, 대신에, 전류의 형태로 외부 전기 회로를 통해 흐른다. 이 전류는, 예를 들어, 전동기와 같은 전기 부하(2800)에 전력을 공급하거나, 또는 충전식 배터리와 같은 에너지 저장 장치로 보내질 수 있다.

[0164] 산소는 제2 가스 확산총(2703)을 통해 연료 전지(2000)의 캐소드 쪽으로 유입한다. 산소가 캐소드 촉매 총(2500)으로 전달됨에 따라, 산소, 양성자, 및 전자가 화합하여 물 및 열을 생성한다. 일부 실시 형태들에서, 애노드 촉매 총, 캐소드 촉매 총, 또는 둘 모두의 연료 전지 촉매는 비전기전도성 탄소계 재료를 포함한다(즉, 촉매 총은, 예를 들어, 페를린 레드, 플루오로중합체, 또는 폴리올레핀을 포함할 수 있음).

[0165] 유사한 전기화학 디바이스, 즉 중합체 전해질 막(PEM) 물 전해조는 본질적으로 반대로 동작하는 PEM 수소 연료 전지이다. 도 1, 도 2a, 도 2b 및 도 3a는 포괄적으로 수소 연료 전지를 위한 것으로서 PEM 물 전해조에 대하여 동일할 수 있다. 그러나, 재료 및 동작 조건의 선택은 상이할 수 있고, 이는 아래 기재되고 도 4에 도시된 바와 같다. 연료 전지의 경우에, 수소와 산소가 전지 안으로 공급되고, 전기와 물이 발생된다. PEM 물 전해조의 경우에, 물과 전기가 전지 안으로 공급되고, 수소와 산소 가스가 발생된다. 또한, 일부 재료들이 상이한데, 그 이유는 전극에서 상이한 전기화학적 하프 셀 반응이 수반되고, 전극들이 상이한 전위에서 동작하기 때문이다. 예를 들어, 물 전해조 내의 "산소 반응 전극"을 위한 촉매는 산소 환원 반응(ORR)보다는 산소 방출 반응(OER)에 대하여 최적화될 수 있는데, 산소 방출 반응은 물에서 산소 가스를 생성하는 것이고, 산소 환원 반응은 수소 연료 전지 내에서 바람직한 산소 반응일 수 있다. 더 심도있게 다루자면, 애노드와 캐소드의 정의는 전지 내에서 양의 이온들이 흐르는 방향에 기초하고(즉, 양이온이 캐소드를 향함), 따라서 자발적 반응(예컨대, 연료 전지)과 구동 반응(전기분해)에 대하여 상이하다. 연료 전지 내에서 산소가 (물로) 환원되는 "산소 전극"은 연료 전지 캐소드라고 불리는 반면, 전해조 내에서 산소가 (물로부터) 생성되거나 또는 방출되는 "산소 전극"은 전해조 애노드라고 불린다. 전기분해는 자발적 과정이 아니어서, 반응을 일으키기 위하여 전기 에너지가 제공되어야 하고, 전기 저항성 및 기타 비효율로 인해, 전해조는 연료 전지보다 더 높은 전지 전압에서 동작되어야 한다. 부식 및 부반응을 방지하기 위하여 더 높은 전압은 더 내구성있는 재료를 필요로 한다.

[0166] 도 4를 참조하면, 예시적인 PEM 물 전해조(4000)는 전해조 애노드 촉매 총(4300)에 인접한 제1 가스 확산 총(GDL)(4103)을 포함한다. 제1 GDL(4103)은 도 3a의 적어도 제1 가스 분배 총(100)을 포함하고, 선택적으로 추가로 도 3a의 구성요소들(200, 1100, 1150, 1200, 1250, 또는 1300) 중 적어도 하나를 포함한다. 또한 GDL(4103)로부터 반대편에, 전해조 애노드 촉매 총(4300)에 인접하게 전해질 막(4400)이 있다. 전해조 캐소드 촉매 총(4500)은 전해질 막(4400)에 인접하고, 제2 가스 확산 총(4703)은 전해조 캐소드 촉매 총(4500)에 인접

하다. 제2 GDL(4703)은 도 3a의 적어도 제2 가스 분배 층(700)을 포함하고, 선택적으로 추가로 도 3a의 구성요소들(600, 1400, 1500, 1550, 1600, 및 1700) 중 적어도 하나를 포함한다. GDL들(4103 및 4703)은 확산 집전장치(DCC)들 또는 유체 전달 층(FTL)들이라고 칭해질 수 있다. 작동시, 정제수가 전해조(4000)의 전해조 애노드 부분 안으로 유입되어, 제1 가스 확산 층(4103)을 지나 전해조 애노드 촉매 층(4300) 위로 전달된다. 전해조 애노드 촉매 층(4300)에서, 에너지원 또는 전력 공급원(4800)은 물로부터 전자들(e^-)을 끌어내서 다른 전극으로 이동시킨다. 물은 수소 이온(H^+)과 산소 분자, O_2 로 분리되고, 산소 가스는 전지를 빠져나간다. 수소 이온들(H^+)은 전력 공급원(4800)에 의해 생성된 인가된 전지 전압의 영향 하에 중합체 전해질 막(4400)을 통과한다. 다른 전극의 촉매 층(4500)에서, 수소 이온들(H^+)은 전자들(e^-)과 결합하여 수소 가스 H_2 를 형성하고, 수소 가스는 전지를 빠져나간다.

[0167] 전해질 막(4400)은 오직 수소 이온들 또는 양성자들만이 전해질 막(4400)을 통과하여 물 전해조(4000)의 전해조 캐소드 부분으로 가도록 허용한다. 전력 공급원(4800)에 의해 전해조 캐소드 촉매(4500) 상으로 이동된 전자들은 전해질 막(4400)을 통과할 수 없고, 따라서 대신에 수소 이온들이 전력 공급원(4800)에 의해 막(4400)에 걸쳐 생성된 전기장의 영향 하에 막을 통과한다. 수소 이온들이 전해조 캐소드 촉매(4500)에 도달하면, 그것들은 전자들과 결합하여 수소 가스를 생성하고, 수소 가스는 전지를 빠져나간다.

예시적인 실시 형태

[0169] 실시 형태 1A. 물품으로서, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층 및 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 접착제 층을 포함하고, 이때, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 적용되는 바에 따라, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 제1 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하거나, 또는 제1 접착제 층의 제2 주 표면은 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고, 제1 접착제 층은 제1 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 제1 접착제의 다공성 네트워크를 포함하는, 물품.

[0170] 실시 형태 2A. 예시적인 실시 형태 1A에 있어서, 제1 접착제의 다공성 네트워크는 복수의 제1 세장형 접착제 요소를 포함하는, 물품.

[0171] 실시 형태 3A. 예시적인 실시 형태 2A에 있어서, 제1 세장형 접착제 요소들의 종횡비는 적어도 10:1(일부 실시 형태들에서, 종횡비는 적어도 100:1 내지 1000:1, 또는 심지어 적어도 10000:1)인, 물품.

[0172] 실시 형태 4A. 예시적인 실시 형태 2A 또는 예시적인 실시 형태 3A 중 어느 하나에 있어서, 제1 세장형 접착제 요소들의 길이는 적어도 10 마이크로미터(일부 실시 형태들에서, 적어도 25 마이크로미터, 100 마이크로미터, 또는 심지어 적어도 1 센티미터)이고 직경 또는 폭 중 적어도 하나의 범위가 50 nm 내지 10000 nm(일부 실시 형태들에서, 범위가 100 nm 내지 2000 nm, 200 nm 내지 1000 nm, 또는 심지어 300 nm 내지 500 nm)인, 물품.

[0173] 실시 형태 5A. 예시적인 실시 형태 2A 내지 예시적인 실시 형태 4A 중 어느 하나에 있어서, 제1 세장형 접착제 요소들은 섬유를 포함하는, 물품.

[0174] 실시 형태 6A. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 A에 있어서, 제1 접착제는 플루오르화된 열가소성 재료(예컨대, 폴리(테트라플루로에틸렌-코-비닐리덴) 폴리오라이드-코-헥사플루포로프로필렌) 또는 폴리비닐리덴 폴루오라이드) 또는 탄화수소 열가소성 재료(예컨대, 아크릴레이트 및 고무, 스티렌) 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.

[0175] 실시 형태 7A. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 A에 있어서, 제1 접착제 층의 다공도는 제1 접착제 층의 총 부피에 기초하여 적어도 50 퍼센트(일부 실시 형태들에서, 적어도 55, 60, 65, 70, 75, 80, 90 또는 심지어 적어도 95 퍼센트; 일부 실시 형태들에서, 범위가 50 내지 90, 60 내지 80, 또는 심지어 60 내지 75 퍼센트)인, 물품.

[0176] 실시 형태 8A. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 A에 있어서, 제1 접착제 층의 두께는 최대 10 마이크로미터(일부 실시 형태들에서, 최대 9 마이크로미터, 8 마이크로미터, 7 마이크로미터, 6 마이크로미터, 5 마이크로미터, 4 마이크로미터, 3 마이크로미터, 2 마이크로미터, 또는 심지어 최대 1 마이크로미터; 일부 실시 형태들에서, 범위가 0.5 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 0.5 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 또는 심지어 0.5 마이

크로미터 내지 2 마이크로미터)인, 물품.

[0177] 실시 형태 9A. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 A에 있어서, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 촉매 층을 추가로 포함하고, 제1 접착제 층의 제2 주 표면은 제1 촉매 층의 제1 주 표면과 접촉하는, 물품.

[0178] 실시 형태 10A. 예시적인 실시 형태 9A에 있어서, 제1 촉매 층은 애노드 촉매 층인, 물품.

[0179] 실시 형태 11A. 예시적인 실시 형태 10A에 있어서, 애노드 촉매 층은:

[0180] (a) 원소 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나;

[0181] (b) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;

[0182] (c) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;

[0183] (d) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물, 수화된 산화물, 또는 수산화물;

[0184] (e) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;

[0185] (f) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;

[0186] (g) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;

[0187] (h) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;

[0188] (i) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물;

[0189] (j) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;

[0190] (k) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;

[0191] (l) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드; 또는

[0192] (m) Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.

[0193] 실시 형태 12A. 예시적인 실시 형태 10A 또는 예시적인 실시 형태 11A 중 어느 하나에 있어서, 애노드 촉매 층은:

[0194] (a') 원소 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나;

[0195] (b') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;

[0196] (c') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;

[0197] (d') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;

[0198] (e') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;

[0199] (f') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;

[0200] (g') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;

[0201] (h') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;

[0202] (i') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;

[0203] (j') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;

[0204] (k') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드;

[0205] (l') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물; 또는

[0206] (m') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 물품.

[0207] 실시 형태 13A. 예시적인 실시 형태 10A 내지 예시적인 실시 형태 12A 중 어느 하나에 있어서, 애노드 촉매 층

은 상부에 촉매를 갖는 나노구조 웨스커들을 포함하는, 물품.

[0208] 실시 형태 14A. 예시적인 실시 형태 9A에 있어서, 제1 촉매 층은 캐소드 촉매 층인, 물품.

[0209] 실시 형태 15A. 예시적인 실시 형태 14A에 있어서, 캐소드 촉매 층은:

[0210] (a'') 원소 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나;

[0211] (b'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;

[0212] (c'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;

[0213] (d'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;

[0214] (e'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;

[0215] (f'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;

[0216] (g'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;

[0217] (h'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;

[0218] (i'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물;

[0219] (j'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;

[0220] (k'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;

[0221] (l'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드; 또는

[0222] (m'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.

[0223] 실시 형태 16A. 예시적인 실시 형태 14A 또는 예시적인 실시 형태 15A 중 어느 하나에 있어서, 캐노드 촉매 층은:

[0224] (a'') 원소 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나;

[0225] (b'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;

[0226] (c'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;

[0227] (d'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;

[0228] (e'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;

[0229] (f'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;

[0230] (g'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;

[0231] (h'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;

[0232] (i'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;

[0233] (j'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;

[0234] (k'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드;

[0235] (l'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물; 또는

[0236] (m'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.

[0237] 실시 형태 17A. 예시적인 실시 형태 14A 내지 예시적인 실시 형태 16A 중 어느 하나에 있어서, 캐소드 촉매 층은 상부에 촉매를 갖는 나노구조 웨스커들을 포함하는, 물품.

[0238] 실시 형태 18A. 예시적인 실시 형태 9A 내지 예시적인 실시 형태 17A 중 어느 하나의 물품을 포함하는, 연료 전

지.

[0239] 실시 형태 19A. 예시적인 실시 형태 9A 내지 예시적인 실시 형태 17A 중 어느 하나의 물품을 포함하는, 전해조.

[0240] 실시 형태 20A. 예시적인 실시 형태 1A 내지 예시적인 실시 형태 8A 중 어느 하나의 물품을 포함하는 레독스 흐름 배터리.

[0241] 실시 형태 1B. 물품(예컨대, 막 전극 접착체 또는 단위화된 전극 접착체)으로서, 순서대로:

[0242] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층;

[0243] 선택적으로, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분산 층;

[0244] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 애노드 촉매 층 - 애노드 촉매는 제1 촉매를 포함함 -;

[0245] 막;

[0246] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 캐소드 촉매 층 - 캐소드 촉매는 제2 촉매를 포함함 -;

[0247] 선택적으로, 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제2 가스 분산 층; 및

[0248] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제2 가스 분배 층을 포함하고,

[0249] 다음 중 적어도 하나(즉, 임의의 하나 또는 임의의 조합)일 수 있다.

[0250] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;

[0251] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제1 주 표면은 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;

[0252] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 애노드 촉매 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제2 주 표면은 애노드 촉매 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;

[0253] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 캐소드 촉매 층의 제2 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제1 주 표면은 캐소드 촉매 층의 제2 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉하고;

[0254] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (적용가능한 경우에 따라, 예컨대, 제1, 제2, 제3 등) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제2 가스 분산 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제2 주 표면은 제2 가스 분배 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉한다;

[0255] 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 (예컨대, 제1, 제2, 제3 등, 적용되는 바에 따라) 접착제 층을 추가로 포함하고, 접착제 층은 접착제 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이에서 연장되는 연속적인 기공 네트워크를 포함하는 접착제의 다공성 네트워크를 포함하고, 제2 가스 분배 층의 제1 주 표면은 중심 영역을 가지며, 접착제 층의 제2 주 표면은 제2 가스 분배 층의 제1 주 표면 중 적어도 중심 영역과 접촉한다.

[0256] 실시 형태 2B. 예시적인 실시 형태 1B에 있어서, 제1 접착제 층의 다공성 네트워크는 복수의 제2 세장형 접착제 요소를 포함하는, 물품.

[0257] 실시 형태 3B. 예시적인 실시 형태 2B에 있어서, 제1 세장형 접착제 요소들의 종횡비의 범위는 10:1 내지 10000:1(일부 실시 형태들에서, 종횡비의 범위는 10:1 내지 1000:1, 10:1 내지 100:1, 또는 심지어 100:1 내지 10000:1임)인, 물품.

- [0258] 실시 형태 4B. 예시적인 실시 형태 2B 또는 3B 중 어느 하나에 있어서, 제1 세장형 접착제 요소들의 길이는 10 마이크로미터 내지 1 센티미터(일부 실시 형태에서, 10 마이크로미터 내지 100 마이크로미터, 25 마이크로미터 내지 1 센티미터, 또는 심지어 100 마이크로미터 내지 1 센티미터임)이고 직경 또는 폭 중 적어도 하나는 50 nm 내지 10000 nm(일부 실시 형태에서, 범위는 100 nm 내지 2000 nm, 200 nm 내지 1000 nm, 또는 심지어 300 nm 내지 500 nm임)인, 물품.
- [0259] 실시 형태 5B. 예시적인 실시 형태 2B 내지 예시적인 실시 형태 4B 중 어느 하나에 있어서, 제1 세장형 접착제 요소들은 섬유를 포함하는, 물품.
- [0260] 실시 형태 6B. 예시적인 실시 형태 2B 내지 예시적인 실시 형태 5B 중 어느 하나에 있어서, 제1 접착제는 플루 오르화된 열가소성 재료(예컨대, 폴리(테트라플루로에틸렌-코-비닐리텐 플루오라이드-코-헥사플루포로필렌) 또는 폴리비닐리텐 플루오라이드) 또는 탄화수소 열가소성 재료(예컨대, 아크릴레이트 및 고무, 스티렌)를 포함하는, 물품.
- [0261] 실시 형태 7B. 예시적인 실시 형태 2B 내지 예시적인 실시 형태 6B 중 어느 하나에 있어서, 제1 접착제 층의 다공도는 제1 접착제 층의 총 부피에 기초하여 적어도 50(일부 실시 형태들에서, 적어도 55, 60, 65, 70, 75, 80, 90 또는 심지어 적어도 95; 일부 실시 형태들에서, 범위가 50 내지 90, 60 내지 80, 또는 심지어 60 내지 75) 퍼센트인, 물품.
- [0262] 실시 형태 8B. 예시적인 실시 형태 2B 내지 예시적인 실시 형태 7B 중 어느 하나에 있어서, 제1 접착제 층의 두께는 최대 10 마이크로미터(일부 실시 형태들에서, 최대 9 마이크로미터, 8 마이크로미터, 7 마이크로미터, 6 마이크로미터, 5 마이크로미터, 4 마이크로미터, 3 마이크로미터, 2 마이크로미터, 또는 심지어 최대 1 마이크로미터; 일부 실시 형태들에서, 범위가 0.5 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 0.5 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 또는 심지어 0.5 마이크로미터 내지 2 마이크로미터)인, 물품.
- [0263] 실시 형태 9B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B에 있어서, 애노드 촉매 층은:
- [0264] (a'') 원소 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나;
- [0265] (b'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;
- [0266] (c'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;
- [0267] (d'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;
- [0268] (e'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0269] (f'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0270] (g'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;
- [0271] (h'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0272] (i'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물;
- [0273] (j'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0274] (k'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0275] (l'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드; 또는
- [0276] (m'') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.
- [0277] 실시 형태 10B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B에 있어서, 애노드 촉매 층은:
- [0278] (a''') 원소 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나;
- [0279] (b''') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;
- [0280] (c''') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;
- [0281] (d''') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;

- [0282] (e'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0283] (f'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0284] (g'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;
- [0285] (h'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0286] (i'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0287] (j'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0288] (k'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드;
- [0289] (l'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물; 또는
- [0290] (m'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.
- [0291] 실시 형태 11B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B에 있어서, 애노드 촉매 층은 상부에 촉매를 갖는 나노구조 위스커들을 포함하는, 물품.
- [0292] 실시 형태 12B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B에 있어서, 캐소드 촉매 층은:
- [0293] (a') 원소 Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나;
- [0294] (b') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;
- [0295] (c') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;
- [0296] (d') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;
- [0297] (e') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0298] (f') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0299] (g') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;
- [0300] (h') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0301] (i') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물;
- [0302] (j') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0303] (k') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0304] (l') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드; 또는
- [0305] (m') Au, Co, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, 또는 Ru 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.
- [0306] 실시 형태 13B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B에 있어서, 캐소드 촉매 층은:
- [0307] (a'') 원소 Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나;
- [0308] (b'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 합금;
- [0309] (c'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 적어도 하나의 복합체;
- [0310] (d'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 산화물;
- [0311] (e'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 유기금속 착물;
- [0312] (f'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 탄화물;
- [0313] (g'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 플루오르화물;

- [0314] (h'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 질화물;
- [0315] (i'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시카바이드;
- [0316] (j'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시플루오라이드;
- [0317] (k'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시나이트라이드;
- [0318] (l'') Al, 탄소, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 봉소화물; 또는
- [0319] (m'') Al, Hf, Nb, Re, Si, Sn, Ta, Ti, W, 또는 Zr 중 적어도 하나의 적어도 하나의 옥시보라이드 중 적어도 하나를 포함하는, 물품.
- [0320] 실시 형태 14B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B에 있어서, 캐소드 촉매 층은 상부에 촉매를 갖는 나노구조 위스커들을 포함하는, 물품.
- [0321] 실시 형태 15B. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 B의 막 전극 접합체를 포함하는 연료 전지.
- [0322] 실시 형태 16B. 예시적인 실시 형태 1B 내지 예시적인 실시 형태 14B 중 어느 하나의 막 전극 접합체를 포함하는, 전해조.
- [0323] 실시 형태 17B. 예시적인 실시 형태 1B 내지 예시적인 실시 형태 8B 중 어느 하나의 막 전극 접합체를 포함하는, 레독스 흐름 배터리.
- [0324] 실시 형태 1C. 임의의 이전 예시적인 실시 형태 A의 물품을 제조하는 방법으로서,
- [0325] 적용되는 바에 따라, 대량하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층을 제공하는 단계로서, 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층, 제1 가스 분산 층, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 및 제2 주 표면은 각각 활성 영역을 갖는, 단계;
- [0326] 접착제 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0327] 적용되는 바에 따라, 제1 가스 분배 층의 제2 주 표면 중 적어도 활성 영역, 제1 가스 분산 층의 제2 주 표면 중 적어도 활성 영역, 또는 제1 전극 층의 제1 주 표면 중 적어도 활성 영역 상에 접착제 조성물을 적어도 전기 방사하거나 또는 전기분사하여 접착제 층을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0328] 본 발명의 이점 및 실시 형태가 하기 실시예들에 의해 추가로 도시되지만, 이들 실시예들에 언급된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 모든 부 및 백분율은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0329] 실시예들
- [0330] 다음의 실시예들에서, 전기방사 접착제 용액을 전기방사 디바이스 상의 작은 보어 주사기 바늘을 구비한 주사기 안에 적재하였고, 이는 도 6에 도시된 바와 같다. 침착 타겟을 전기방사 디바이스의 주사기 바늘의 10 센티미터 앞에 위치설정하고 전기적으로 접지시켰다. 압출 주사기의 전위는 고전압 전력 공급원을 통해 370 kV로 설정되었다.
- [0331] 재료
- [0332] 중합체 접착제 용액 1 - A 플루오로화된 삼원중합체(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니로부터 상표명 "THV 220"으로 입수됨)를 60 wt.%의 2-부타논 및 40 wt.%의 다이메틸 아세트아미드로 구성된 용매 내에 녹여 15 wt.% 고형물 용액을 형성하였다.
- [0333] 중합체 접착제 용액 2 - A 페옥사이드 경화성 플루오로탄성중합체 삼원중합체(3M 컴퍼니로부터 상표명 "FPO-3730"으로 입수됨)를 60 wt.%의 2-부타논 및 40 wt.%의 다이메틸 아세트아미드로 구성된 용매에 녹여 15 wt.% 고형물 용액을 형성하였다.
- [0334] 침착 타겟들은 7.07 센티미터 x 7.07 센티미터의 가스 분산 층을 갖는 탄소 종이 가스 확산 층(GDL)의 시트들(독일 바인하임 소재의 프루덴베르그 에프시시티 에스이 운트 코 카게로부터 상표명 "FREUDENBERG H2315 I2C3"으로 입수됨)로 구성되었다.
- [0335] 대안적인 침착 타겟들은 7.07 센티미터 x 7.07 센티미터의 가스 분산 층을 갖는 탄소 종이 가스 확산 층(GDL)의

시트들(3M 컴퍼니로부터 상표명 "2979 GDL"로 입수됨)로 구성되었다.

[0336] 장비

[0337] 전기 방사 장비는, 도 6에 도시된 바와 같이, 고전압 전력 공급원(640)(미국 뉴욕주, 하퍼지 소재의 스펠맨(Spellman)의 모델 CZR 100R), 및 주사기의 출력을 제어하는 데 사용되었던 주입 펌프(미국 일리노이주 디어필드 소재의 박스터(Baxter)의 모델 AS40A)로 구성되었다.

[0338] 하나의 일회용 주사기(630) 및 2개의 바늘(620)이 침착 시 사용되었으며, 이는 3 mL 용량 주사기(미국 뉴저지주 프랭클린 레이크스 소재의 벡턴 디킨슨 앤드 컴파니(Becton Dickinson & Company)의 모델 BD); 중합체 용액을 주사기 안으로 빨아들이기 위한 주사기 바늘(벡턴 디킨슨 앤드 컴파니의 모델 16G BD); 및 전기방사되는 나노섬유를 압출하기 위한 주사기 바늘(벡턴 디킨슨 앤드 컴파니의 상표명 "LUER-LOK; 모델 27G BD"로 입수됨)로 구성되었다.

[0339] 샘플 제조

[0340] 실시예 1

[0341] 60 wt.%의 2-부타논 및 40 wt.%의 다이메틸 아세트아미드의 혼합물 내의 15 wt.% 플루오르화된 삼원중합체("THV 220")의 용액을 0.2 mL/min의 유속으로 15 초 동안 주사기 바늘 끝으로부터 10 센티미터 떨어져 위치하고 있는 가스 확산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3")의 전기적으로 접지된 7.07 센티미터 x 7.07 센티미터(50 cm²) 샘플의 미공성(가스 분산) 층 측 상으로 전기방사하였다. 바늘 전위는 고전압 전력 공급원을 통해 370 kV로 설정되었다. 본질적으로 가스 분산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3")의 중심 영역 또는 활성 영역의 100%는 도 5a 및 도 5b에 도시된 것과 같은 전기방사된 나노섬유들로 만든 다공성 층을 덮었다. 다공성 나노섬유 층의 겉보기 총 두께는 약 2 마이크로미터였다. 전기방사된 나노섬유들의 평균 직경은 약 300 나노미터였다. 3개의 샘플의 전후 중량측정을 통해, 15 초간 샘플 기재 상에 침착된 중합체의 양이 0.0081 그램 내지 0.0085 그램 변동되어, 평균 0.0083 그램의 중합체가 침착되었음을 결정하였다. 중합체 밀도가 1.78 그램/cm³인 경우, 이 로딩은 전체 50 cm² 샘플을 약 930 나노미터의 깊이까지, 또는 나노섬유들의 평균 직경의 3배 이상으로 커버하는 것이 충분하다.

[0342] 실시예 2

[0343] 30 초 동안 가스 확산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3") (의 가스 분산 층 측) 상에 중합체를 침착하는 것을 제외하고, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 가스 분배 층 샘플 상의 3번의 30 초 침착은 평균적으로 0.0186 그램의 중합체가 침착되었다.

[0344] 실시예 3

[0345] 60 초 동안 가스 확산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3") 상에 중합체를 침착하는 것을 제외하고, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 가스 확산 층 샘플 상의 3번의 60 초 침착은 평균적으로 0.0388 그램의 중합체가 침착되었다.

[0346] 실시예 4

[0347] 60 wt.%의 2-부타논 및 40 wt.%의 다이메틸 아세트아미드의 혼합물 내의 15 wt.% 페옥사이드 경화성 플루오로탄성중합체 삼원중합체("FPO-3730")의 용액을 0.1 mL/min의 유속으로 60 초 동안 주사기 바늘 끝으로부터 10 센티미터 떨어져 위치하고 있는 가스 확산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3")의 전기적으로 접지된 7.07 센티미터 x 7.07 센티미터 샘플의 미공성 층 측 상으로 전기방사하였다. 바늘 전위는 고전압 전력 공급원을 통해 370 kV로 설정되었다.

[0348] 실시예 5

[0349] 플루오르화된 삼원중합체("THV 220")를 120 초 동안 가스 확산 층 재료("2979 GDL")의 50 cm² 샘플의 미공성 가스 분산 층 측 상으로 침착시키는 것을 제외하고, 실시예 1에서와 같이 샘플을 제조하였다. 본질적으로 가스 확산 층("2979 GDL")의 가스 분산 층 측의 중심 영역 또는 활성 영역의 100%를 전기방사되는 나노섬유들의 다공성 층으로 커버하였다. 이 샘플의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지들이 도 5a 및 도 5b에 도시된다. 도 5a는 가스 확산 층("2979 GDL") 상의 전기방사된 나노섬유 접착제 층의 500X의 배율에서의 평면도를 도시한다. 도 5b는 SEM 이미지 동일한 샘플의 1700X의 배율의 다른 평면도를 도시한다.

[0350] 중합체 전해질 막 수소 연료 전지 내의 샘플 시험

[0351] 막 전극 접합체들의 제조

고온 프레스(미국 인디애나주 와바시 소재의 카버, 인크.(Carver, Inc.)의 모델 2518; 상표명 "CARVER"로 획득됨)에서 상부에 나노섬유 접착제를 갖는 각각의 가스 확산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3")을 촉매 코팅된 막(CCM)을 접합함으로써 샘플을 막 전극 접합체(MEA)로 만들었다. 고온 프레스는 280°F(138°C) 및 3000 파운드(13300 뉴톤)의 힘이 50 cm²의 샘플 활성 영역 상에 10 분 동안 설정되었다. 가스 확산 층 재료의 20% 압축의 하드 스톱을 설정하는 가스킷으로 샘플을 둘러쌌다.

[0353] 애노드 및 캐소드 촉매 층에 라미네이트된 퍼플루오로설폰산 계열 양성자 전도성 중합체 전해질 막으로부터 285°F(141°C) 및 선형 인치(2.54 센티미터) 당 약 800 파운드(3560 뉴톤)의 힘으로 설정된 롤 라미네이터를 이용하여 촉매 코팅된 막을 형성하였다. 애노드 층은 0.05 mg/cm²의 탄소지지 백금 촉매로 별도의 라이너 상에 코팅되고 캐소드 층은 0.25 mg/cm²의 탄소지지 백금 힙금 촉매로 별도의 라이너 상에 코팅되었다. 복합 촉매 코팅된 막은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니로부터 상표명 "3M COOL AIR CCM"으로 획득가능하다.

[0354] 접착 시험

[0355] 위에서 실시예 1 내지 실시예 3에 기재된 바와 같이, 전기방사된 나노섬유 코팅된 가스 확산 층을 이용하여 제조된 막 전극 접합체들은, 위 "막 전극 접합체들의 제조" 섹션에 기재된 바와 같이, 전기방사된 나노섬유들을 열과 압력으로 접합한 뒤, ASTM D3330 (2007)에 따라 표준 180 도 박리 시험을 거침으로써 전기방사된 나노섬유들의 접착을 측정하도록 시험하였고, 이들은 본 명세서에 참조로서 포함된다. 이러한 측정을 위하여, 나노섬유 코팅된 가스 확산 층을 촉매 코팅된 막의 한쪽에만, 즉, 캐소드 층 또는 애노드 층 중 어느 하나에 접합시켰다. 이어서 가스 확산 층을 편평한 표면에 부착시키고, 인용된 ASTM 표준의 Test A에 기재된 바와 같이 촉매 코팅된 막을 180 도의 각도에서 박리시켰다. 도 7은 막대 그래프로 나타낸 시험 결과들을 도시한다. 막대(701)는 접착제가 애노드 층 가스 확산 층에 60 초 동안 적용된 경우의 박리 강도이고 막대(702)는 접착제가 캐소드 층 가스 확산 층에 60 초 동안 적용된 경우의 박리 강도이다. 막대(711)는 접착제가 애노드 층 가스 확산 층에 30 초 동안 적용된 경우의 데이터를 표현하고, 막대(712)는 접착제가 캐소드 층 가스 확산 층에 30 초 동안 적용된 경우의 데이터를 표현한다. 막대(721)는 접착제가 애노드 층 가스 확산 층에 15 초 동안 적용된 경우의 데이터를 표현하고, 막대(722)는 접착제가 캐소드 층 가스 확산 층에 15 초 동안 적용된 경우의 데이터를 표현한다. 도면에서 각각의 막대는 3개의 샘플의 평균을, 그램/cm²으로 박리 강도를 표현한다.

[0356] 연료 전지 시험

[0357] 연료 전지 시험을 수행하여 접착제가 성능에 영향을 주는지 결정하였다. 표준 연료 전지 초기 성능 시험을 완료하였다. 이 시험은: 도 8의 갈바노 다이내믹 주사(GDS) 편광 성능 주사; 도 9의 GDS 주사 중에 진행한 고주파수 저항 측정; 및 도 10의 캐소드 공기 화학량론의 감소에 대한 민감도를 포함하고 있다.

[0358] 접착제 로딩 가스 확산 층 샘플들을 함유하는 막 전극 접합체들을 연료 전지 시험 스테이션에 장착하였다(미국 뉴멕시코주 앨버커키 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지(Fuel Cell Technology)로부터 입수됨). 연료 전지 시험 스테이션의 전극들을 멀티스탯(multistat)(영국 햄프셔주 판버러 소재의 솔라트론(Solartron)의 모델 480)에 연결하여 고주파수 저항(AC 임피던스)을 측정하였다. 전지 압축은 20%이었다. 도 5에 도시된 갈바노 다이내믹 주사의 경우에, 연료 전지를 70°C의 전지 온도에서 완전히 가습된 수소를 애노드에 공급하고 완전히 가습된 공기를 캐소드에 공급한 상태로 동작시켰다. 수소 및 공기를 대기압에서 공급하여 애노드 화학량론이 1.4에 설정되고 (제공되는 반응물(H₂)과 관심있는 전기화학적 반응에 필요한 반응물의 비율이 1.4였음을 나타냄) 및 캐소드 화학량론이 2.5에 설정되었다(제공된 O₂(공기 중)와 필요한 양의 비율이 2.5였음을 나타냄). 3개의 샘플을 다음과 같이 시험하였다:

[0359] 1) 가스 확산 층("FREUDENBERG H2315 I2C3")의 미공성 층 층을 촉매 코팅된 막에 인접하게 둘 사이에 접착제 없이 배치함으로써 제조된 대조 막 전극 접합체, 이는 촉매 코팅된 막을 시험할 때 전형적인 경우이다;

[0360] 2) 플루오르화된 삼원중합체("THV 220")의 나노섬유들을 위 실시예 3에서와 같이 제조된 가스 확산 층 ("FREUDENBERG H2315 I2C3")의 미공성 층 층 상에 60 초 동안 전기방사하고, 전지 접합 동안 20% 전지 압축 이외에는 막 전극 접합체에 가해지는 추가적인 접합 가열 또는 압력 없이 이 접착제 코팅된 쪽을 촉매 코팅된 막에 인접하게 배치한, 막 전극 접합체;

[0361] 3) 플루오르화된 삼원중합체("THV 220")의 나노섬유들을 위 실시예 3에서와 같이 제조된 가스 확산 층 ("FREUDENBERG H2315 I2C3")의 미공성 층 층 상에 60 초 동안 전기방사하고, 이 접착제 코팅된 쪽을 촉매 코팅

된 막에 인접하게 배치한, 막 전극 접합체, 이어서 막 전극 접합체를 시험 전지에 포함시키기 전에 이 막 전극 접합체를 막 전극 접합체를 3000 파운드(13300 뉴톤)의 힘 및 280°F (138°C)의 온도를 10 분 동안 거침으로써 열적으로 접합시켰다.

[0362] 도 8에 도시된 갈바노 다이내믹 주사에서, 접착제 나노섬유 층(802)을 이용하여 접합된 막 전극 접합체의 샘플 성능을 2개의 대조 샘플, 즉 동일한 유형의 측매 코팅된 막 및 가스 분배 층 재료로 접착제 없이 전지에 조립된 샘플(800) 및 증가된 온도 또는 압력에서 접합하지 않은 샘플(801)의 성능과 비교하였다. 갈바노 다이내믹 주사의 경우에, 시험 전지 전류 밀도는 초기에 $\sim 0.1 \text{ A/cm}^2$ 의 낮은 값에서 시작하였고, 이어서 $\sim 1.6 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류 밀도로 증가하였고, 이어서 전지 전압을 모니터하는 동안, 다시 0.1 A/cm^2 으로 감소하였다. 보고된 전지 전압 값들은 60 초의 기간 동안 각 지점에서 평균이다. 가습된 입력 수소 및 산소 스트림 및 전지는 모두 70°C에서 유지되었다. 가스 압력은 대기압으로 제어되었다. 전지 화학량론은 애노드 상에서 1.4 그리고 캐소드 상에서 2.5이었다.

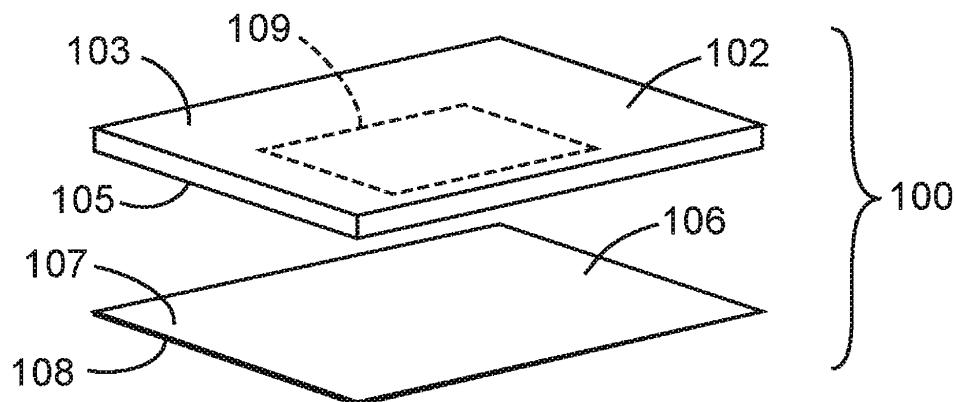
[0363] 전지의 고주파수 저항은 또한 이 주사 동안 측정되었고, 그 결과는 도 9에 도시되어 있다. 전지 시험 조건들은 갈바노 다이내믹 주사와 동일하다. 접착제 나노섬유 층(902)을 이용하여 접합된 막 전극 접합체의 샘플 고주파수 저항을 2개의 대조 샘플, 즉 동일한 유형의 측매 코팅된 막 및 가스 분배 층 재료로 접착제 없이 전지에 조립된 샘플(900) 및 증가된 온도 또는 압력에서 접합하지 않은 샘플(901)의 성능과 비교하였다.

[0364] 도 8 및 도 9에 도시된 시험 이후에, 샘플 및 대조군은 도 10에 도시된 바와 같이 동일한 연료 전지 시험 스테이션에서 캐소드 공기 화학량론 시험을 거쳤다. 연료 전지를 0.8 A/cm^2 의 일정한 전류 밀도에서 동작시키고, 캐소드 공기 화학량론이 변화함에 따라 전지 전압을 측정하였다. 캐소드 화학량론적 비율은 3.0에서 시작하였고, 6 분의 기간 동안 평균 전압이 기록되었다. 이어서 화학량론적 비율은 감소하였고 다른 화학량론 지점에서 전압이 측정되었고 6 분 동안 평균화하였다. 캐소드 공기 화학량론적 비율이 1.5이 될 때까지 공정을 반복하였다. 접착제 나노섬유 층(1002)을 이용하여 접합된 막 전극 접합체의 샘플 성능을 2개의 대조 샘플, 즉 동일한 유형의 측매 코팅된 막 및 가스 분배 층 재료로 접착제 없이 전지에 조립된 샘플(1000) 및 증가된 온도 또는 압력에서 접합하지 않은 샘플(1001)의 성능과 비교하였다.

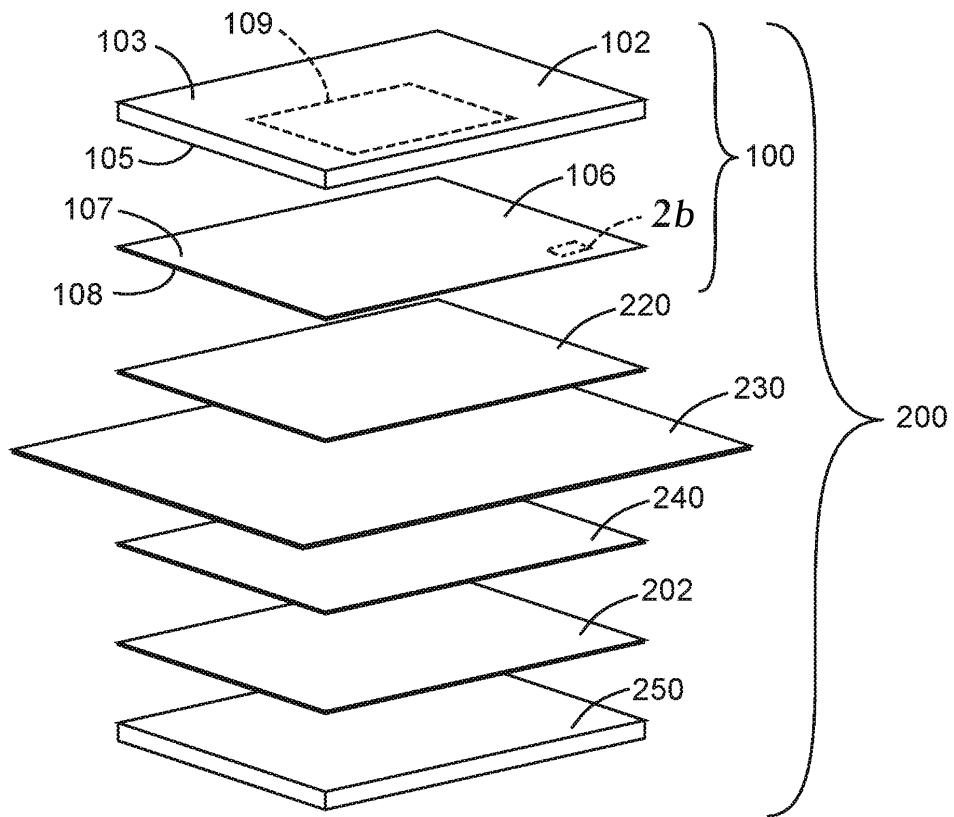
[0365] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명의 예측 가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되어서는 안 된다.

도면

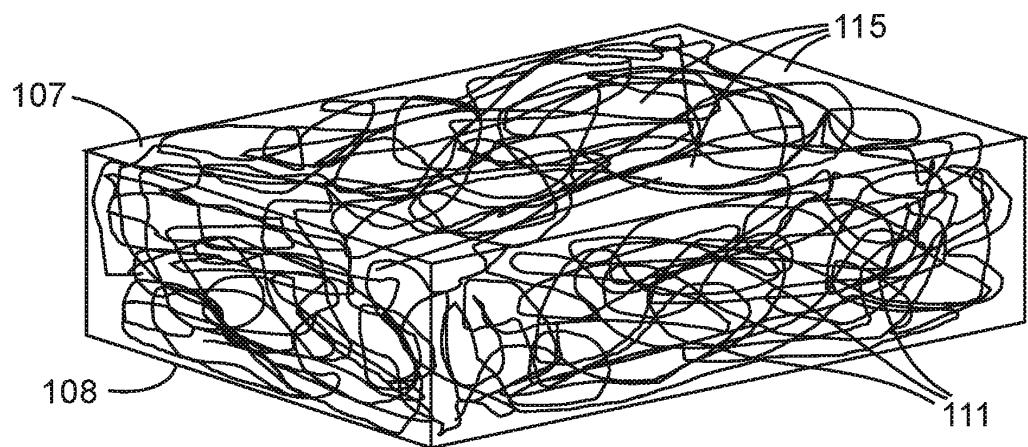
도면1



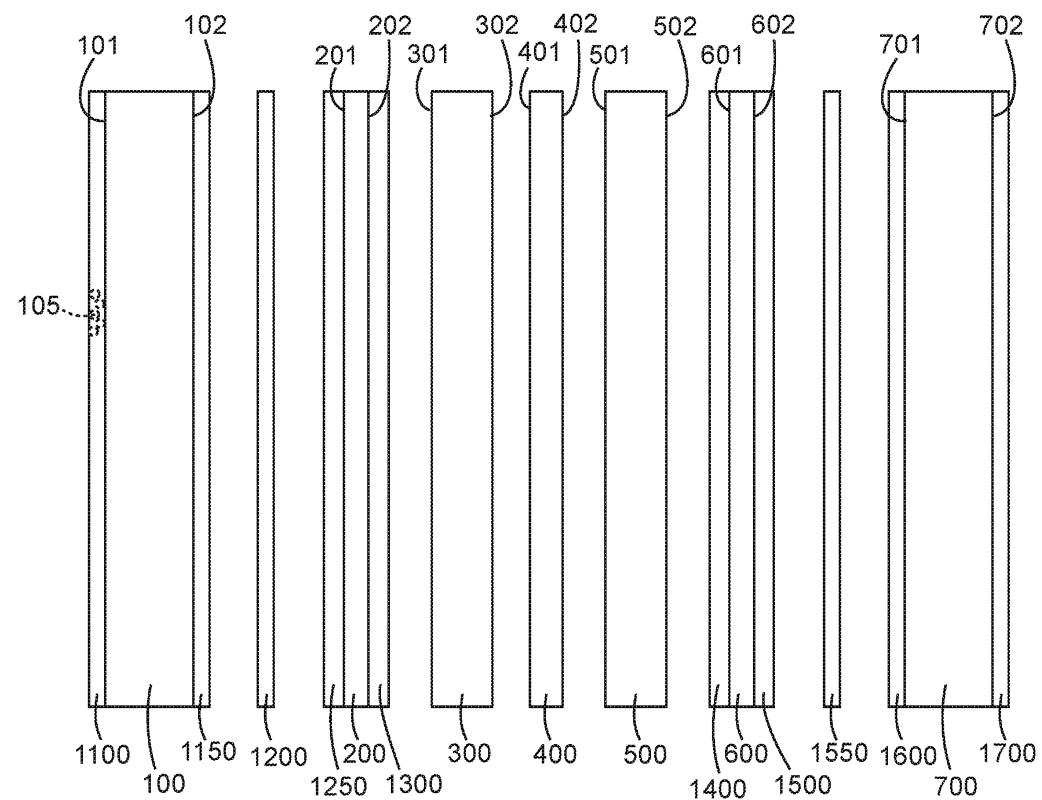
도면2a



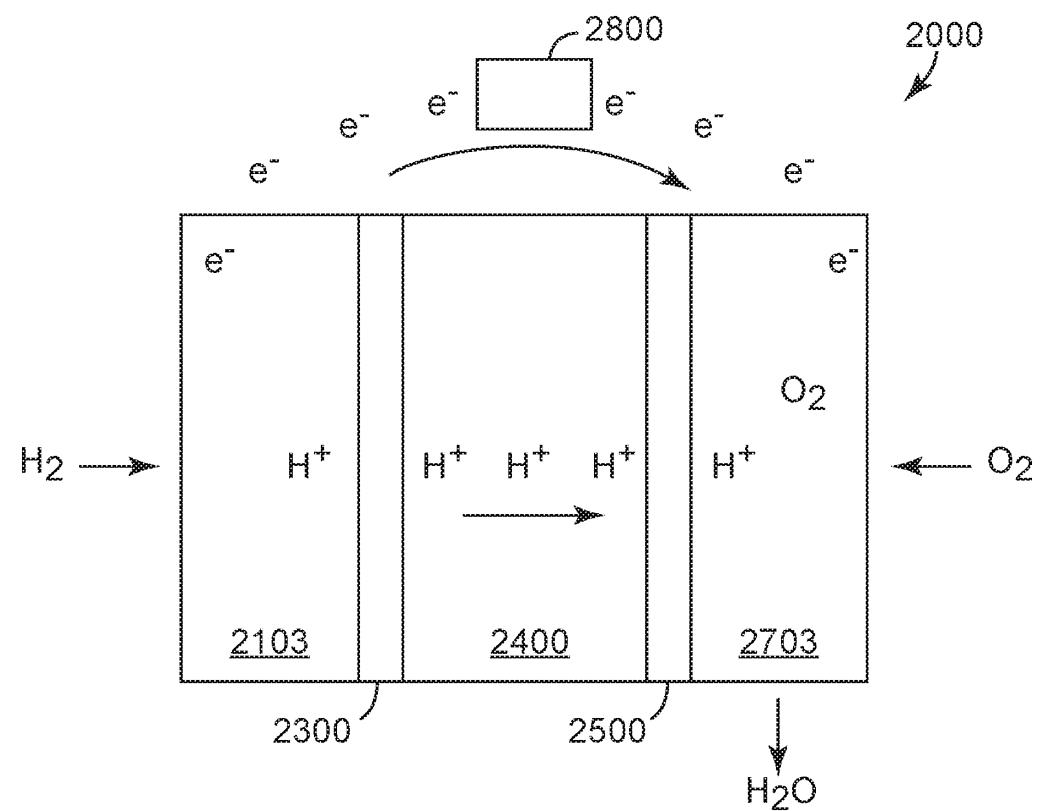
도면2b



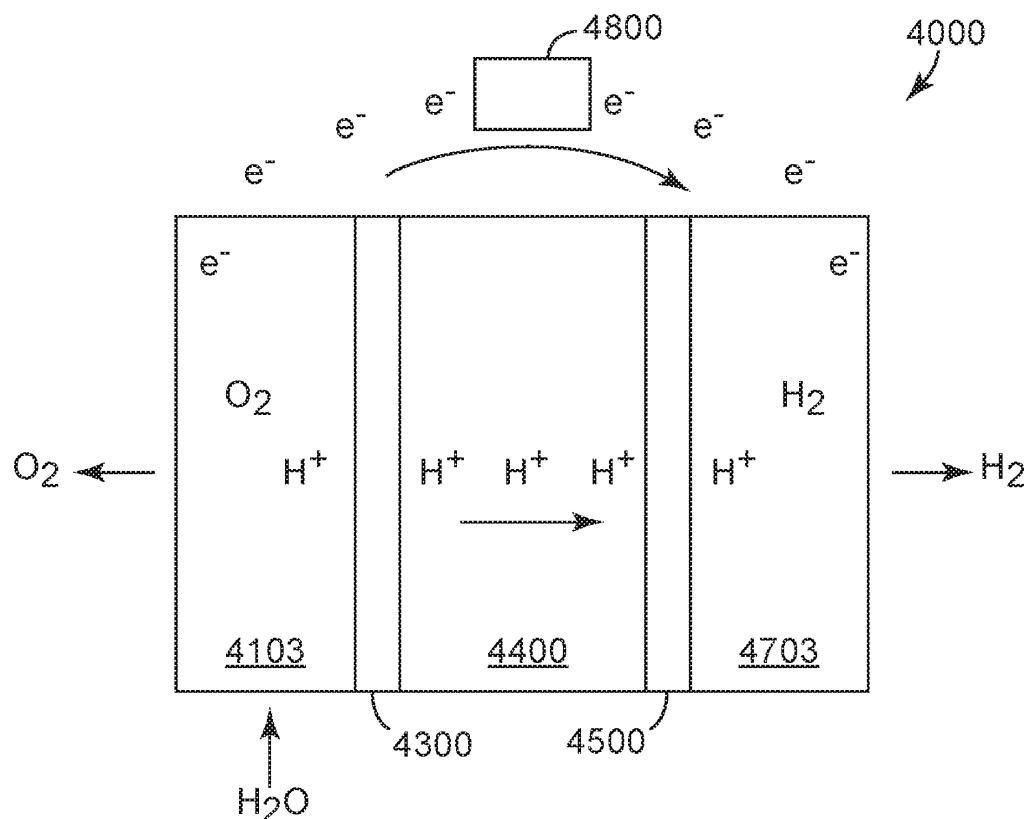
도면3a



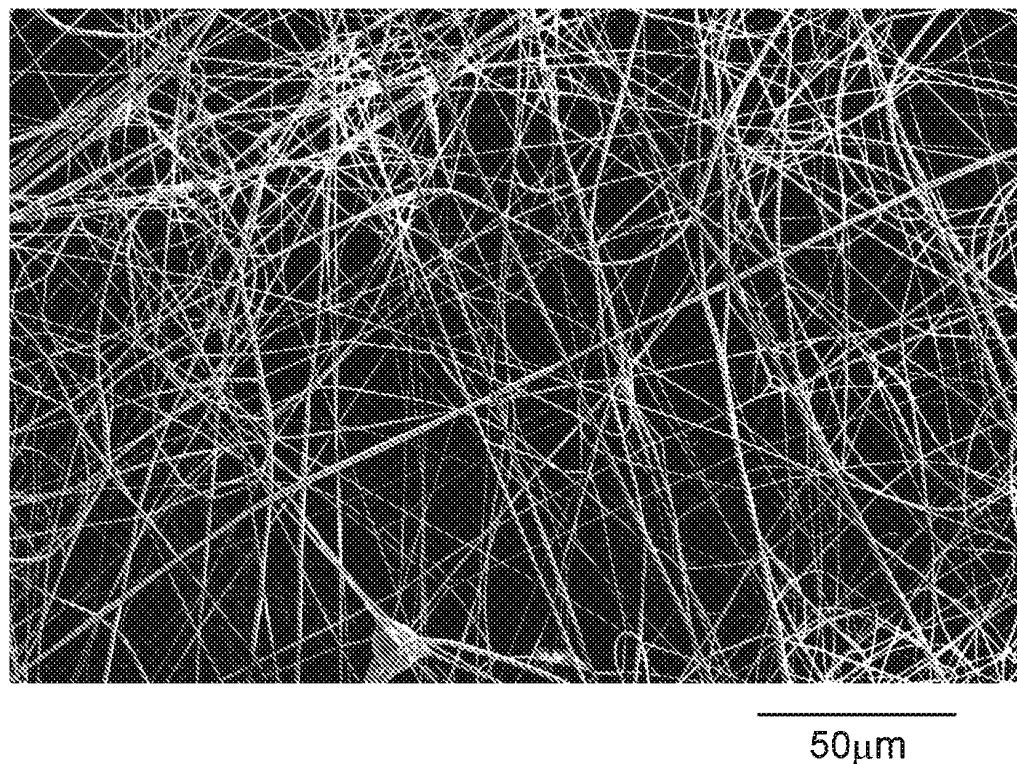
도면3b



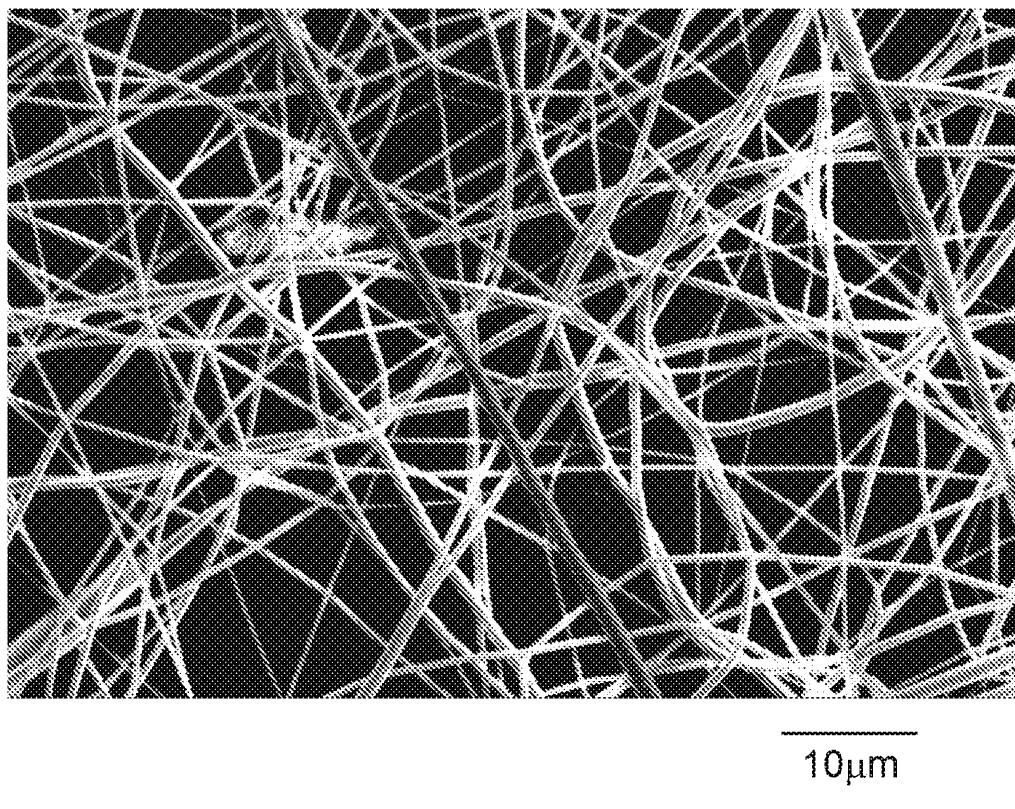
도면4



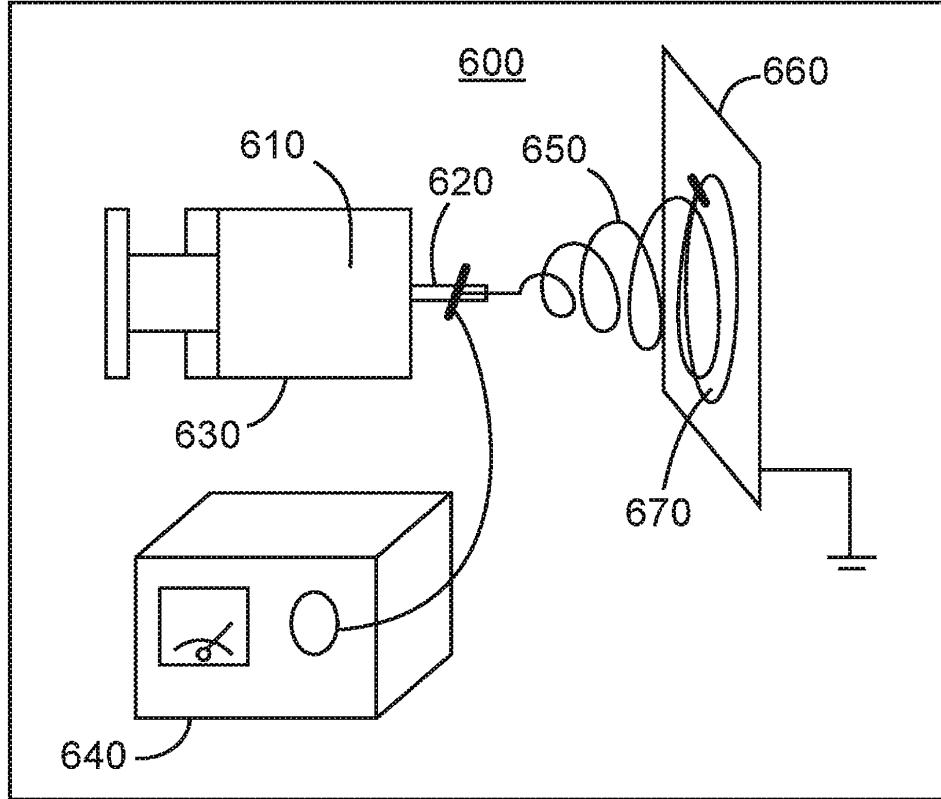
도면5a



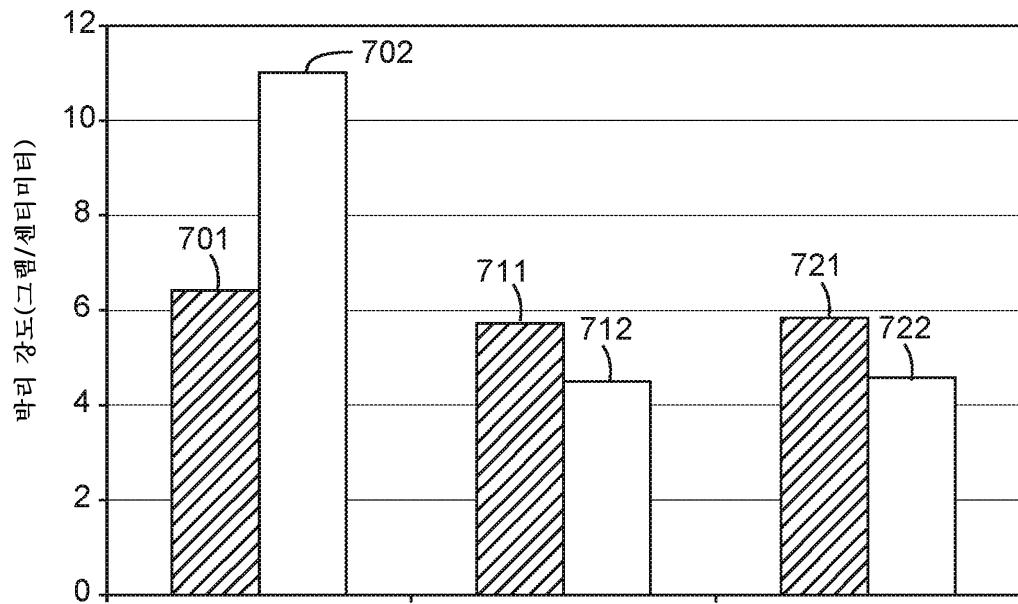
도면5b



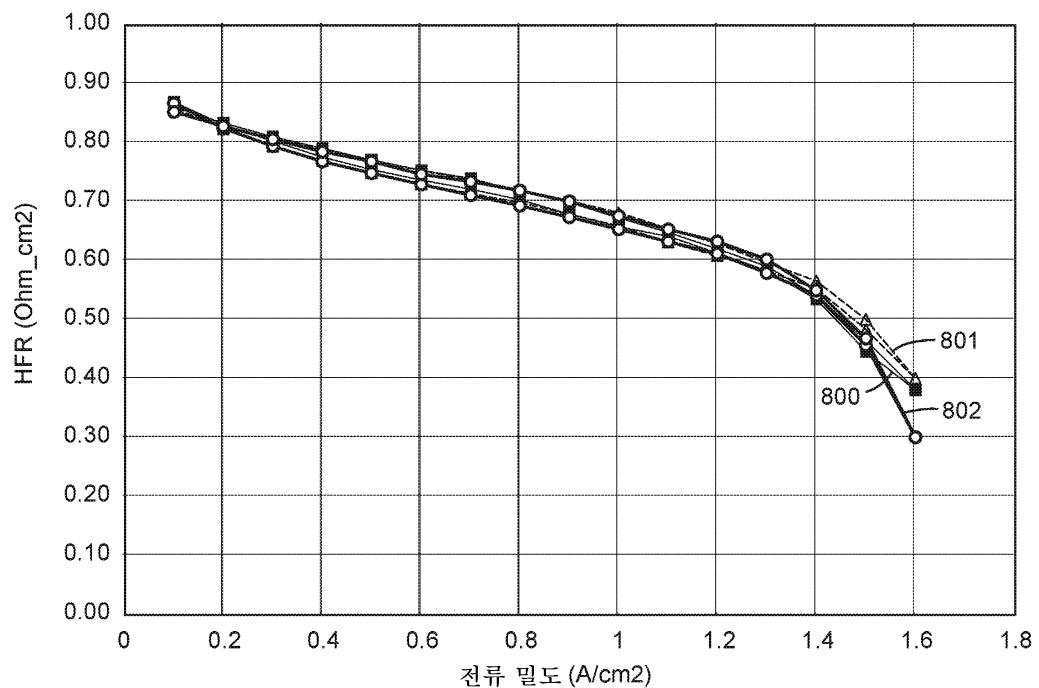
도면6



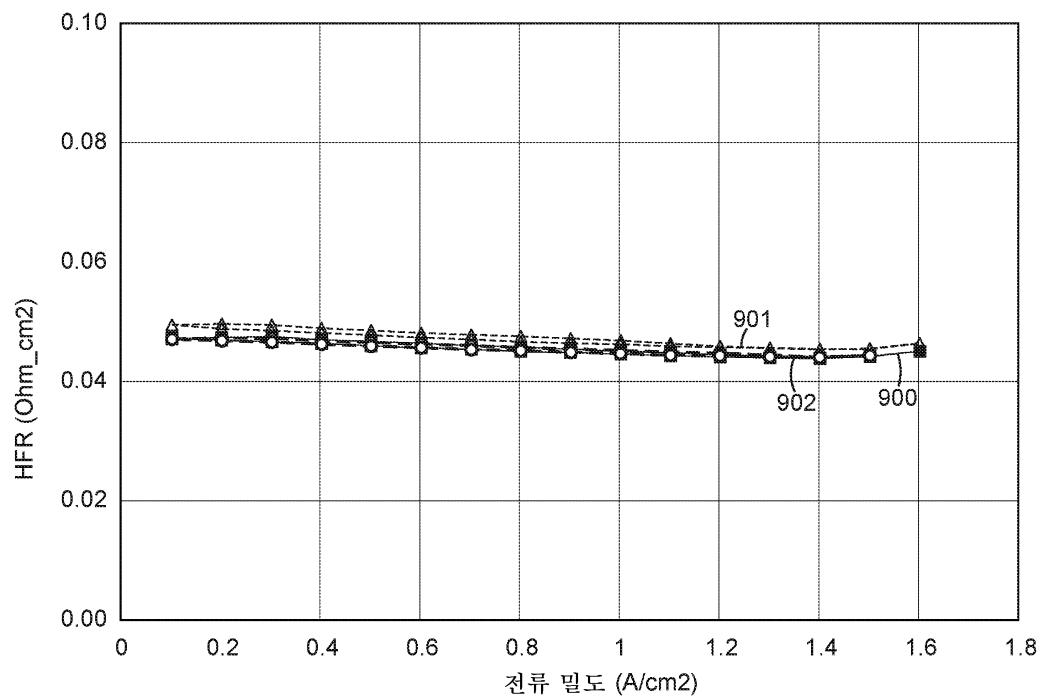
도면7



도면8



도면9



도면10

