



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107112561 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580070530.6

(22)申请日 2015.12.15

(30)优先权数据

62/096,638 2014.12.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/065742 2015.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/106016 EN 2016.06.30

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 D·M·皮尔庞特

M·A·扬卓赛特斯

J·W·弗里斯克

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 徐志明

(51)Int.Cl.

H01M 8/1004(2016.01)

H01M 8/0245(2016.01)

H01M 8/0297(2016.01)

H01M 8/18(2006.01)

H01M 12/08(2006.01)

H01M 8/0234(2016.01)

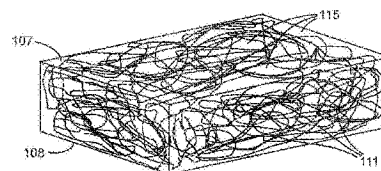
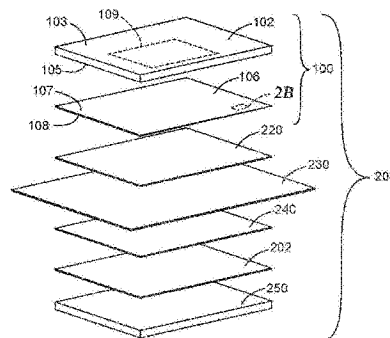
权利要求书1页 说明书30页 附图9页

(54)发明名称

电化学装置中的多孔粘合剂网络

(57)摘要

本发明公开了一种制品,该制品包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层(100)、第一气体分散层(200)或第一电极层以及具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一粘合剂层,其中第一气体分配层(100)的第二主表面(102)、第一气体分散层(200)的第二主表面(202)或第一电极层的第一主表面在适用的情况下具有中心区域,其中在适用的情况下,第一粘合剂层的第一主表面接触第一气体分配层的第二主表面、第一气体分散层的第二主表面或第一电极层的第一主表面的至少中心区域,并且其中第一粘合剂层包括第一粘合剂的多孔网络,该第一粘合剂的多孔网络包括在第一粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络。本文所述的制品可用于例如膜电极组件、成组电极组件和电化学装置(例如,燃料电池、氧化还原液流电池和电解槽)中。



1. 一种制品,所述制品包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层以及具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一粘合剂层,其中所述第一气体分配层的所述第二主表面、所述第一气体分散层的所述第二主表面或所述第一电极层的所述第一主表面在适用的情况下具有中心区域,其中在适用的情况下,所述第一粘合剂层的所述第一主表面接触所述第一气体分配层的所述第二主表面的至少所述中心区域,所述第一粘合剂层的所述第一主表面接触所述第一气体分散层的所述第二主表面的至少所述中心区域,或者所述第一粘合剂层的所述第二主表面接触所述第一电极层的所述第一主表面的至少所述中心区域,并且其中所述第一粘合剂层包括第一粘合剂的多孔网络,所述第一粘合剂的多孔网络包括在所述第一粘合剂层的所述第一主表面与所述第二主表面之间延伸的连续孔网络。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述第一粘合剂的所述多孔网络包括多个第一细长粘合剂元件。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的制品,其中所述第一粘合剂包括氟化热塑性塑料。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的制品,其中基于所述第一粘合剂层的总体积计,所述第一粘合剂层的孔隙率为至少50%。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的制品,其中所述第一粘合剂层的厚度高达10微米。

6. 一种包括根据前述权利要求中任一项所述的制品的燃料电池。

7. 一种包括根据权利要求1至5中任一项所述的制品的电解槽。

8. 一种包括根据权利要求1至5中任一项所述的制品的氧化还原液流电池。

9. 一种制造权利要求1至5中任一项所述的制品的方法,所述方法包括:

提供在适用的情况下具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层,其中所述第一气体分配层、所述第一气体分散层或所述第一电极层的所述第一主表面和所述第二主表面在适用的情况下各自具有活性区域;

提供粘合剂组合物;以及

在适用的情况下,将所述粘合剂组合物以电纺或电喷中的至少一种方式结合到所述第一气体分配层的所述第二主表面的至少所述活性区域、所述第一气体分散层的所述第二主表面的至少所述活性区域或所述第一电极层的所述第一主表面的至少所述活性区域,以提供所述粘合剂层。

电化学装置中的多孔粘合剂网络

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年12月24日提交的美国临时专利申请62/096638的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 在某些电化学装置诸如聚合物电解质膜燃料电池中,电催化剂材料诸如负载或无负载铂纳米粒子被涂覆到或附接到聚合物电解质膜的至少一面。电流可通过相邻的导电多孔气体分配层传导到电催化剂材料以及从电催化剂材料传导,气体分配层通常为碳纸、碳毡或碳布材料。导电气体分配层应与催化剂涂覆膜的电化学活性区域保持良好的物理接触和电接触。通常通过在组装电池时将各种电池部件压到一起来部分地实现这一点。此外,气体分配层和催化剂涂覆膜可在催化剂活性区域之外以粘接方式粘结到一起。然而,由于气体分配层和催化剂涂覆膜的热膨胀系数有差异以及亲水性催化剂涂覆膜的溶胀度随电池温度和水合程度而变化,因此催化剂涂覆膜和气体分配层可分离或“枕靠”。希望在活性区域中提供气体分配层到催化剂涂覆膜的附加“锚固”,以保持电接触并且允许在电池组装过程中作为单个单元来处理该组合。然而,此类锚固附接点不应显著地阻挡活性区域的部分,或以其它方式降低电化学电池的性能(参见例如Köhler等人的美国专利7,147,959)。

发明内容

[0004] 在一个方面,本公开描述了一种制品,该制品包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层以及具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一粘合剂层,其中第一气体分配层的第二主表面在适用的情况下具有中心区域,第一粘合剂层的第一主表面接触第一气体分散层的第二主表面的至少中心区域,或者第一粘合剂层的第二主表面接触第一电极层的第一主表面的至少中心区域,其中在适用的情况下,第一粘合剂层的第一主表面接触第一气体分配层的第二主表面的至少中心区域、第一气体分散层的第二主表面或第一电极层的第一主表面,并且其中第一粘合剂层包括第一粘合剂的多孔网络,该第一粘合剂的多孔网络包括在第一粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络。在一些实施方案中,存在一个或多个附加粘合剂层,其中在适用的情况下,适用的粘合剂层的第一主表面接触第一气体分配层的第二主表面的至少中心区域、第一气体分散层的第二主表面或第一电极层的第一主表面。

[0005] 本文所述的制品可用于例如膜电极组件、成组电极组件和电化学装置(例如,燃料电池、氧化还原液流电池和电解槽)中。膜电极组件用于制备诸如燃料电池和电解槽的电化学装置。成组电极组件用于制备诸如氧化还原液流电池的电化学装置。

附图说明

[0006] 图1为本文所述的示例性制品的分解示意图。

[0007] 图2A为具有本文所述的膜电极组件的燃料电池的示例性实施方案的分解示意图,

其中包括图1所示的制品。

[0008] 图2B为图1和图2A所示的第一粘合剂层的一部分的透视图。

[0009] 图3A为本文所述的膜电极组件的示例性实施方案的示意图。

[0010] 图3B为具有本文所述的示例性膜电极组件的燃料电池的示例性实施方案的示意图。

[0011] 图4为具有本文所述的膜电极组件的电解槽的示例性实施方案的示意图。

[0012] 图5A为实施例5中的多孔粘合剂层放大500倍的扫描电镜 (SEM) 表面图像。

[0013] 图5B为实施例5中的多孔粘合剂层放大1700倍的扫描电镜 (SEM) 表面图像。

[0014] 图6为用于将纳米纤维电纺到基底上的装置的示意图。

[0015] 图7为示出对于按照实施例1-3制备且粘结到催化剂涂覆膜的纳米纤维-粘合剂涂覆的气体扩散层,根据ASTM D3330测量的180度剥离强度的图表。

[0016] 图8为示出具有电纺气体扩散层粘合剂 (经过高温粘结和未经高温粘结) 的膜电极组件与未粘结对照样品之间的流电动态扫描 (GDS) 偏振性能比较的曲线图。

[0017] 图9为包含电纺气体扩散层粘合剂 (经过高温粘结和未经高温粘结) 的膜电极组件与未粘结对照样品的高频电阻比较的曲线图。

[0018] 图10为包含电纺气体扩散层粘合剂 (经过高温粘结和未经高温粘结) 的膜电极组件对阴极空气化学计量的灵敏度降低与未粘结对照样品的灵敏度比较的曲线图。

具体实施方式

[0019] 参见图1和图2B,制品100包括具有相背对的第一主表面和第二主表面103,105的第一气体分配层102以及具有相背对的第一主表面和第二主表面107,108的第一粘合剂层106。第一气体分配层102的第二主表面105具有中心区域109。第一粘合剂层106的第一主表面107接触第一气体分配层102的第二主表面105的至少中心区域109。第一粘合剂层106包括粘合剂的多孔网络111,该粘合剂的多孔网络包括在第一粘合剂层106的第一主表面与第二主表面107,108之间延伸的连续孔网络115。此外或另选地,粘合剂层如粘合剂层106可接触气体分散层和/或电极 (例如,阳极催化剂或阴极催化剂) 层的中心区域。

[0020] 在一些实施方案中,具有接触气体分配层的第二主表面的至少中心区域的第一粘合剂层的制品还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一催化层,其中第一粘合剂层的第二主表面接触第一催化层的第一主表面。在一些实施方案中,具有接触气体分配层的第二主表面的至少中心区域的第一粘合剂层的制品还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分散层以及具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一催化层,其中第一粘合剂层的第二主表面接触第一气体分散层的第一主表面,并且其中各层依次为第一气体分配层、第一粘合剂层、第一气体分散层和第一催化层。

[0021] 示例性粘合剂包括氟化热塑性塑料 (例如,聚偏二氟乙烯 (PVDF) 或聚 (四氟乙烯-共-偏二氟乙烯-共-六氟丙烯),可以例如商品名“THV220”购自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company, St. Paul, MN)) 和烃热塑性塑料 (例如,丙烯酸酯和橡胶、苯乙烯)。

[0022] 在一些实施方案中,第一粘合剂的多孔网络包括多个第一细长粘合剂元件 (例如,纤维)。在一些实施方案中,第一细长粘合剂元件的纵横比为至少10:1 (在一些实施方案中,纵横比为至少100:1至1000:1或甚至至少10000:1)。在一些实施方案中,第一细长粘合剂元

件的长度为至少10微米(在一些实施方案中,至少25微米、100微米或甚至至少1厘米),并且直径或宽度中的至少一者在50nm至10000nm的范围内(在一些实施方案中,在100nm至2000nm、200nm至1000nm或甚至300nm至500nm的范围内)。

[0023] 在一些实施方案中,基于粘合剂层的总体积(即,粘合剂层的总孔体积和固体体积)计,粘合剂层的孔隙率为至少50%(在一些实施方案中,至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、90%或甚至至少95%;在一些实施方案中,在50%至90%、60%至80%或甚至60%至75%的范围内)。在一些实施方案中,粘合剂层的厚度高达10微米(在一些实施方案中,高达9微米、8微米、7微米、6微米、5微米、4微米、3微米、2微米或甚至高达1微米;在一些实施方案中,在0.5微米至10微米、0.5微米至5微米或甚至0.5微米至2微米的范围内)。

[0024] 粘合剂层可例如通过如下方法提供:

[0025] 提供在适用的情况下具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层,其中第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层的第一主表面和第二主表面在适用的情况下各自具有活性区域;

[0026] 提供粘合剂组合物;以及

[0027] 在适用的情况下,将粘合剂组合物以电纺或电喷中的至少一种方式结合到第一气体分配层的第二主表面、第一气体分散层的第二主表面或第一电极层的第一主表面的至少活性区域,以提供粘合剂层。

[0028] 通过静电纺丝或“电纺”制备聚合物纳米纤维的工艺在本领域中是已知的,包括例如在“Electrospinning of Nanofibers:Reinventing the Wheel?”,D.Li and Y.Xia, Advanced Materials,Volume 16,Issue 14,pages 1151-1170,July 2004(“纳米纤维的静电纺丝:是炒冷饭吗?”,D.Li和Y.Xia,《先进材料》,第16卷,第14期,第1151-1170页,2004年7月)中所述的那些。示例性电纺设备600如图6所示。该工艺一般涉及迫使聚合物溶液或熔体穿过经由高电压发电机640保持处于高电势下的小孔径金属管(诸如注射器630的注射针头620)。随着聚合物溶液被挤出并且溶剂蒸发或聚合物熔体冷却,即形成收集在接地目标基底或收集器660上的聚合物原丝650。所收集的电纺纳米纤维原丝650在目标基底660上形成多孔非织造织物670。

[0029] 示例性制品(例如,膜电极组件或成组电极组件)依次包括:

[0030] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层;

[0031] 任选地,具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分散层;

[0032] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的阳极催化剂层,该阳极催化剂包括第一催化剂;

[0033] 膜;

[0034] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的阴极催化剂层,该阴极催化剂包括第二催化剂;

[0035] 任选地,具有相背对的第一主表面和第二主表面的第二气体分散层;以及

[0036] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的第二气体分配层,

[0037] 其中至少一者(即,任一项或任何组合):

[0038] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括

在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中第一气体分配层的第二主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第一主表面接触第一气体分配层的第二主表面的至少中心区域;

[0039] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中第一气体分散层的第二主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第一主表面接触第一气体分散层的第二主表面的至少中心区域;

[0040] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中阳极催化剂层的第一主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第二主表面接触阳极催化剂层的第一主表面的至少中心区域;

[0041] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中阴极催化剂层的第二主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第一主表面接触阴极催化剂层的第二主表面的至少中心区域;

[0042] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中第二气体分散层的第一主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第二主表面接触第二气体分散层的第一主表面的至少中心区域;或

[0043] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中第二气体分配层的第一主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第二主表面接触第二气体分配层的第一主表面的至少中心区域。例如,参见图2,示例性膜电极组件200具有制品100(见图1)、催化剂层220(例如,阳极催化剂层)、膜230、第二催化剂层240(例如,阴极催化剂层)、任选的第二粘合剂层202、以及第二气体分配层250。

[0044] 气体分配层一般将气体均匀递送至电极,并且在一些实施方案中气体分配层导电。就燃料电池而言,它还具有除去蒸汽或液体形式的水的作用。一种示例性的气体分配层为气体扩散层,有时也称为微多孔气体扩散背衬(GDB)。气体分配层的源包括无规取向以形成多孔层的碳纤维,为非织造纸材或织造织物的形式。非织造碳纸可例如以商品名“GRAFIL U-105”购自日本东京的三菱丽阳株式会社(Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan,);以商品名“TORAY”购自日本东京的东丽公司(Toray Corp., Tokyo, Japan);以商品名“AVCARB”购自美国马萨诸塞州洛厄尔的AvCarb材料解决方案公司(AvCarb Material Solution, Lowell, MA);以商品名“SIGRACET”购自德国威斯巴登的西格里集团(SGL Group, the Carbon Company, Wiesbaden, Germany);以商品名“Freudenberg”购自德国魏因海姆的科德

宝集团燃料电池组件技术 (FCCT) 公司 (Freudenberg FCCT SE&Co.KG, Fuel Cell Component Technologies, Weinheim, Germany); 以及以商品名“Spectracarb GDL”购自美国康涅狄格州谢尔顿的工程纤维技术公司 (Engineered Fibers Technology (EFT), Shelton, CT)。织造碳纤维或布可例如以商品名“EC-CC1-060”和“EC-AC-CLOTH”购自美国马萨诸塞州沃本的电化学公司 (ElectroChem Inc., Woburn, MA); 以商品名“ELAT-LT”和“ELAT”购自美国印第安纳州克朗波因特的NuVant系统公司 (NuVant Systems Inc., Crown Point, IN); 以商品名“E-TEKELAT LT”购自北美巴斯夫燃料电池公司 (BASF Fuel Cell GmbH, North America); 以及以商品名“ZOLTEK CARBON CLOTH”购自美国密苏里州圣路易市的卓尔泰克公司 (Zoltek Corp., St. Louis, MO)。

[0045] 在一些实施方案中, 使用碳载催化剂粒子。典型的碳载催化剂粒子中存在50重量%至90重量%范围内的碳和50重量%至10重量%范围内的催化剂金属, 其中对于燃料电池, 催化剂金属通常包含用于阴极的Pt以及用于阳极的重量比为约2:1的Pt和Ru。通常将催化剂以催化剂油墨的形式施加到聚合物电解质膜或气体扩散层。或者, 例如, 可将催化剂油墨施加在转移基底上, 加以干燥, 然后以贴花的形式施加到聚合物电解质膜或气体扩散层。催化剂油墨通常包括聚合物电解质材料, 该材料可以与包括聚合物电解质膜的聚合物电解质材料相同或不同。催化剂油墨通常包括聚合物电解质分散体中的催化剂粒子分散体。油墨通常包含5重量%至30重量%范围内的固体 (即, 聚合物和催化剂), 并且更通常包含10重量%至20重量%范围内的固体。电解质分散体通常为水分散体, 其可另外包含一元醇和多元醇 (例如, 甘油和乙二醇)。可以调整水、一元醇和多元醇的含量以改变油墨的流变性。在一些实施方案中, 油墨通常包含在0至50重量%范围内的醇和在0至20重量%范围内的多元醇。在一些实施方案中, 油墨可包含在0至2重量%范围内的合适分散剂。可例如通过在加热时搅拌, 随后稀释到可涂覆的稠度来制备该油墨。可通过手工方法和机械方法将该油墨例如涂覆到衬片或膜自身上, 包括手刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷或贴花转移。可利用一次施加或多次施加来实现涂覆。在一些实施方案中, 阴极和/或阳极催化剂可通过压机或辊隙中的压力或压力和温度的组合而固定到膜以形成催化剂涂覆膜, 用于衔接辊。

[0046] 在一些实施方案中, 阴极和/或阳极催化剂层包括其上具有催化剂的纳米结构化晶须。纳米结构化晶须可通过本领域已知的技术提供, 包括美国专利4,812,352 (Debe)、5,039,561 (Debe)、5,338,430 (Parsonage等人)、6,136,412 (Spiewak等人) 和7,419,741 (Vernstrom等人) 中所描述的那些, 这些专利的公开内容以引用方式并入本文。一般来讲, 纳米结构化晶须可通过例如在基底 (例如, 微结构化催化剂转移聚合物片材) 上真空沉积 (例如, 通过升华) 有机或无机材料层, 然后就花红沉积而言, 通过热退火将花红颜料转换成纳米结构化晶须来提供。通常, 真空沉积步骤在等于或低于约 10^{-3} 托或0.1帕斯卡的总压力下进行。示例性微观结构通过有机颜料C.I. 颜料红149 (即, N,N'-二(3,5-二甲苯基) 花-3,4:9,10-双(二甲酰亚胺)) 的热升华和真空退火来制备。用于制备有机纳米结构化层的方法公开于例如“材料科学与工程” (Materials Science and Engineering), A158 (1992), 第1-6页; 《真空科学与技术A》 (J. Vac. Sci. Technol. A), 第5卷第4期, 1987年7月/8月, 第1914-1916页; 《真空科学与技术A》 (J. Vac. Sci. Technol. A), 第6卷第3期, 1988年5月/8月, 第1907-1911页; 《薄固体膜》 (Thin Solid Films), 第186卷, 1990年, 第327-347页; 《材料科学

杂志》(J.Mat.Sci.), 25, 1990年, 第5257-5268页; “快速淬火金属” (Rapidly Quenched Metals), 德国乌兹堡第五届快速淬火金属国际会议记录 (Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany) (1984年9月3日-7日), S. Steeb等人编辑, 纽约的爱尔泽科学出版社公司 (Elsevier Science Publishers B.V., New York) (1985年), 第1117-1124页; “摄影科学与工程” (Photo. Sci. and Eng.), 第24卷第4期, 1980年7月/8月, 第211-216页; 以及美国专利4,340,276 (Maffitt等人) 和4,568,598 (Bilkadi等人) 中, 其公开内容以引用方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性公开于论文“High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays” (良好对齐碳纳米管阵列上铂的高分散和电催化特性, 《碳》, 2004年, 第42卷, 第191-197页)。使用草硅或毛硅的催化剂层的特性公开于例如美国专利申请公开2004/0048466A1 (Malik等人)。

[0047] 真空沉积可在任何合适的设备中进行 (参见例如, 美国专利5,338,430 (Parsonage等人), 5,879,827 (Debe等人), 5,879,828 (Debe等人), 6,040,077 (Debe等人) 和6,319,293 (Debe等人), 以及美国专利申请公开2002/0004453A1 (Haugen等人), 其公开内容以引用方式并入本文。一种示例性设备示意性地描述于美国专利5,338,430 (Parsonage等人) 的图4A中, 并在所附文本中讨论, 其中基底安装在转筒上, 该转筒随后在升华或蒸发源上方旋转, 用于在有机前体退火之前沉积有机前体 (例如, 花红颜料) 以形成纳米结构化晶须。

[0048] 通常, 所沉积的花红颜料的标称厚度在约50nm至500nm的范围内。通常, 晶须的平均横截面尺寸在20nm至60nm的范围内, 并且平均长度在0.3微米至3微米的范围内。

[0049] 在一些实施方案中, 晶须附接到背衬。示例性背衬包括聚酰亚胺、尼龙、金属箔, 或能够承受高达300℃的热退火温度的其它材料。在一些实施方案中, 背衬的平均厚度在25微米至125微米的范围内。

[0050] 在一些实施方案中, 背衬在其表面的至少一个上表面具有微结构。在一些实施方案中, 微结构由形状和尺寸基本一致的特征结构构成, 该特征结构是纳米结构化晶须的平均尺寸的至少三倍 (在一些实施方案中, 至少四倍、五倍、十倍或更多倍)。微结构的形状可为例如V形沟槽和峰 (参见, 例如, 美国专利6,136,412 (Spiwak等人), 其公开内容以引用方式并入本文) 或锥体 (参见例如美国专利7,901,829 (Debe等人), 其公开内容以引用方式并入本文)。在一些实施方案中, 微结构特征的一些部分以周期方式在平均或多数微结构化峰上方延伸, 诸如每第31个V沟槽峰比其任一侧上的V沟槽峰高25%或50%或甚至100%。在一些实施方案中, 在多数微结构化峰上方延伸的这部分特征结构可为至多10% (在一些实施方案中, 至多3%、2%或甚至至多1%)。在辊到辊涂覆操作中, 当涂覆基底在辊的表面上移动时, 使用偶尔较高的微结构特征可有利于保护一致较小的微结构峰。偶尔较高的特征结构接触辊的表面, 而不接触较小微结构的峰, 因此随着基底在涂覆过程中移动, 很少的纳米结构化材料或晶须材料可能被刮擦或以其它方式被破坏。在一些实施方案中, 微结构特征基本上小于膜的一半厚度, 其中在制备膜电极组件时, 催化剂将转移至该膜。这使得在催化剂转移过程期间, 较高的微结构特征不渗透穿过膜, 其中较高的微结构特征可在膜的相对侧上叠置电极。在一些实施方案中, 最高的微结构特征小于膜厚度的1/3或1/4。针对最薄的离子交换膜 (例如, 厚度约10微米至15微米), 可能有利的是具有高度不大于约3微米至4.5微米的微结构化特征的基底。在一些实施方案中, V形或其它微结构特征侧面的陡度或相邻

的特征之间包括的角度期望是大约 90° ,从而便于在层合转移过程期间的催化剂转移,并且由于微结构层的表面积相对于基底背衬的平面几何表面为二的平方根(1.414)倍而使得电极的表面积增大。

[0051] 阳极催化剂层中包含的示例性催化剂包括下列物质中的至少一者：

[0052] (a) 元素Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者；

[0053] (b) 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种合金；

[0054] (c) 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种复合物；

[0055] (d) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧化物、水合氧化物或氢氧化物；

[0056] (e) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种有机金属络合物;

[0057] (f) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种碳化物；

[0058] (g) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氟化物；

[0059] (h) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮化物；

[0060] (i) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种硼化物；

[0061] (j) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧碳化物；

[0062] (k) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氟化物；

[0063] (1) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮氧化物;或

[0064] (m) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氢硼化物

[0065] (其中应当理解,氧化物、有机金属络合物、硼化物、碳化物、氟化物、氮化物、氧硼化物、氧碳化物、氧氟化物和氧氮化物是与Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru共存的那些)。

[0066] 示例性氧化物包括 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 ，其中Ir的化合价可为例如2至8。具体的示例性Ir氧化物包括 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 IrO_3 和 IrO_4 ，以及混合的 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$ ，或铱酸盐Ir-Ru烧绿石氧化物(例如， $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ir}_z\text{Ru}_{zz}\text{O}_7$)；Ru氧化物包括 $\text{Ru}_{x1}\text{O}_{y1}$ ，其中化合价可为例如2至8。具体的示例性Ru氧化物包括 Ru_2O_3 、 RuO_2 和 RuO_3 ，或钌酸盐Ru-Ir烧绿石氧化物(例如， $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_z\text{Ir}_{zz}\text{O}_7$)。示例性Pd氧化物包括 Pd_xO_y 形式，其中Pd的化合价可为例如1、2和4。具体的示例性Pd氧化物包括 PdO 、 PdO_2 。其它氧化物包括Os、Rh或Au氧化物 OsO_2 、 OsO_4 、 RhO 、 RhO_2 、 Rh_2O_3 、 Rh_xO_y 、 Au_2O_3 、 Au_2O 和 Au_xO_y 。示例性有机金属络合物包括Au、Co、Fe、Ni、Ir、Pd、Rh、Os或Ru中的至少一者，其中Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh或Ru通过一个或多个杂原子或一个或多个非碳原子(例如，氧、氮、硫族元素(例如，硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体形成配位键。具有有机配体的示例性Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru络合物也可经由 π 键形成。具有氧杂原子的有机配体包括官能团诸如羟基、醚、羰基、酯、羧基、醛、酸酐、环状酸酐和环氧树脂等。具有氮杂原子的有机配体包括官能团诸如胺、酰胺、酰亚胺、亚胺、叠氮化物、吡嗪、吡咯、吡啶、卞啉、异氰酸酯、氨基甲酸酯、氨基磺酸脲、硫酰胺、氨基酸和N杂环卡宾(N-heterocyclic carbene)。具有硫杂原子的有机配体，即所谓的硫代配体，包括官能团诸如硫醇、硫酮(硫酮基或硫代羰基)、硫醛、噻吩、二硫化物、聚硫化物、硫酰亚胺、亚砷亚胺和砷二亚胺。具有磷杂原子的有

机配体包括官能团诸如磷化氢、磷酸盐、磷胺和亚磷烯。示例性有机金属络合物还包括单金属络合物和杂双金属络合物,其中Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru参与单官能有机配体或杂官能有机配体的配位键。经由 π 配位键形成的Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru有机金属络合物包括富碳 π 共轭有机配体(例如,芳烃、烯丙基、二烯、碳烯和炔基)。还已知Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru有机金属络合物的示例为螯合物、镊分子、笼、分子盒、流变分子、大环、棱柱、半夹心和金属有机框架(MOF)。包括Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru中的至少一者的示例性有机金属化合物包括其中Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru经由共价、离子或混合共价-离子型金属-碳键结合到有机物的化合物。示例性有机金属化合物还可包括Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru与碳原子的共价键以及经由杂原子(例如,氧、氮、硫族元素(例如,硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体的配位键中的至少两种的组合。稳定的金属-有机金属络合物的化学式通常可由18电子规则进行预测。该规则基于过渡金属的价电子层由九个价轨道组成的事实,总共可容纳18个电子作为成键或非成键电子对。这九个原子轨道与配体轨道的组合形成九个为金属-配体键或非键的分子轨道。该规则通常不适用于非过渡金属的络合物。该规则可用于预测Cr、Mn、Fe和Co的三元低自旋络合物的化学式。熟知的示例包括二茂铁、五羰基铁、羰基铬和羰基镍。络合物中的配体决定18电子规则的适用性。一般来讲,遵守该规则的络合物至少部分地由“ π 受体配体”(又称 π 酸)构成。此类配体表现出非常强的配位场,从而降低所得分子轨道的能量,因此有利于该轨道被占据。典型的配体包括烯烃、膦和CO。 π 酸的络合物通常包含处于低氧化态的金属。氧化态与配体特性之间的关系在 π 反馈键的框架内得到合理解释。示例性碳化物包括 Au_2C_2 、 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 、 RuC 、 Ru_2C 、 RhC 、 PtC 、 OsC 、 OsC_3 、 OsC_2 、 $(\text{MnFe})_3\text{C}$ 和 Mn_3C 。示例性氟化物包括 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 和 OsF_6 。示例性氮化物包括 Au_3N 、 AuN_2 、 Au_xN_y 、 Ni_3N 、 NiN 、 Co_2N 、 CoN 、 Co_2N_3 、 Co_4N 、 Fe_2N 、 Fe_3N_x (其中 $x=0.75-1.4$)、 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 和 Mn_3N 。示例性硼化物包括 Au_xB_y 、 Mn_2AuB 、 NiB 、 Ni_3B 、 Ni_4B_3 、 CoB 、 Co_2B 、 Co_3B 、 FeB 、 Fe_2B 、 Ru_2B_3 、 RuB_2 、 IrB 、 Ir_xB_y 、 OsB 、 Os_2B_3 、 OsB_2 、 RhB 、 ZrRh_3B 、 NbRh_3B 和 YRh_3B 。示例性氧碳化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 。示例性氧氟化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 。示例性氧氮化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 。示例性氧硼化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{B}_z$ 。在本公开的范围内,所述的复合物包括这些氧化物、有机金属络合物、碳化物、氟化物、氮化物、氧碳化物、氧氟化物、氧氮化物、氧硼化物、硼氮化物和/或硼碳化物。

[0067] 阴极催化剂层中包含的示例性催化剂包括下列物质中的至少一者:

[0068] (a”) 元素Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者;

[0069] (b”) 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种合金;

[0070] (c”) 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种复合物;

[0071] (d”) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧化物;

[0072] (e'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种有机金属络合物；

[0073] (f'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种碳化物；

[0074] (g'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氟化物；

[0075] (h'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮化物；

[0076] (i'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种硼化物；

[0077] (j'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧碳化物；

[0078] (k'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氟化物；

或

[0079] (l'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氮化物；

或

[0080] (m'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧硼化物

[0081] (其中应当理解,氧化物、有机金属络合物、硼化物、碳化物、氟化物、氮化物、氧硼化物、氧碳化物、氧氟化物和氧氮化物是与Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru共存的那些)。

[0082] 示例性氧化物包括 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 ；以及 Ir_xO_y ，其中Ir的化合价可为例如2至8。具体的示例性Ir氧化物包括 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 IrO_3 和 IrO_4 ，以及混合的 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$ ，或铱酸盐Ir-Ru烧绿石氧化物(例如， $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ir}_z\text{Ru}_{zz}\text{O}_7$)；Ru氧化物包括 $\text{Ru}_{x1}\text{O}_{y1}$ ，其中化合价可为例如2至8。具体的示例性Ru氧化物包括 Ru_2O_3 、 RuO_2 和 RuO_3 ，或钌酸盐Ru-Ir烧绿石氧化物(例如， $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_z\text{Ir}_{zz}\text{O}_7$)。示例性Pd氧化物包括 Pd_xO_y 形式，其中Pd的化合价可为例如1、2和4。具体的示例性Pd氧化物包括 PdO 、 PdO_2 、Os氧化物 OsO_2 和 OsO_4 、 RhO 、 RhO_2 、 Rh_2O_3 、 Au_2O_3 、 Au_2O 和 Au_xO_y 。示例性有机金属络合物包括Au、Co、Fe、Ni、Ir、Mn、Pd、Pt、Rh、Os或Ru中的至少一者，其中Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru通过一个或多个杂原子或一个或多个非碳原子(例如，氧、氮、硫族元素(例如，硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体形成配位键。具有有机配体的示例性Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru络合物也可经由 π 键形成。具有氧杂原子的有机配体包括官能团诸如羟基、醚、羰基、酯、羧基、醛、酸酐、环状酸酐和环氧树脂等。具有氮杂原子的有机配体包括官能团诸如胺、酰胺、酰亚胺、亚胺、叠氮化物、吡嗪、吡咯、吡啶、卟啉、异氰酸酯、氨基甲酸酯、氨基磺酸脲、硫酰胺、氨基酸和N杂环卡宾(N-heterocyclic carbene)。具有硫杂原子的有机配体，即所谓的硫代配体，包括官能团(例如，硫醇、硫酮(硫酮基或硫代羰基)、硫醛、噻吩、二硫化物、聚硫化物、硫酰亚胺、亚砷亚胺和砷二亚胺)。具有磷杂原子的有机配体包括官能团(例如，磷化氢、磷酸盐、磷胺和亚磷烯)。示例性有机金属络合物还包括单金属络合物和杂双金属络合物，其中Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru参与单官能有有机配体或杂官能有有机配体的配位键。经由 π 配位键形成的Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru有机金属络合物包括富碳 π 共轭有机配体(例如，芳烃、烯丙基、二烯、碳烯和炔基)。还已知Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru有机金属络合物的示例为螯合物、镊分子、笼、分子盒、流变分子、大环、棱柱、半夹心和金属有机框架(MOF)。包括Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru中的至少一者的示例性有机金属化合物包括其中Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或

Ru经由共价、离子或混合共价-离子型金属-碳键结合到有机物的化合物。示例性有机金属化合物还可包括Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os或Ru与碳原子的共价键以及经由杂原子(例如,氧、氮、硫族元素(例如,硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体的配位键中的至少两种的组合。稳定的金属-有机金属络合物的化学式通常可由18电子规则进行预测。该规则基于过渡金属的价电子层由九个价轨道组成的事实,总共可容纳18个电子作为成键或非成键电子对。这九个原子轨道与配体轨道的组合形成为金属-配体键或非键的九个分子轨道。该规则通常不适用于非过渡金属的络合物。该规则通常预测Cr、Mn、Fe和Co的三元低自旋络合物的化学式。熟知的示例包括二茂铁、五羰基铁、羰基铬和羰基镍。络合物中的配体决定18电子规则的适用性。一般来讲,遵守该规则的络合物至少部分地由“ π 受体配体”(又称 π 酸)构成。此类配体表现出非常强的配位场,从而降低所得分子轨道的能量,因此有利于该轨道被占据。典型的配体包括烯烃、膦和CO。 π 酸的络合物通常包含处于低氧化态的金属。氧化态与配体特性之间的关系在 π 反馈键的框架内得到合理解释。示例性碳化物包括 Au_2C_2 或其它元素的碳化物(例如, 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 和 OsC_2)。示例性氟化物包括 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 和 OsF_6 。示例性氮化物包括 Au_3N 、 AuN_2 、 Au_xN_y 、 Ni_3N 、 NiN 、 Co_2N 、 CoN 、 Co_2N_3 、 Co_4N 、 Fe_2N 、 Fe_3N_x (其中 $x=0.75-1.4$)、 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 和 OsN_4 。示例性硼化物包括 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 ,以及它们的氧硼化物、硼氮化物和硼碳化物。示例性氧碳化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 。示例性氧氟化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 。示例性氧氮化物包括 $\text{Au}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Pt}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 和 $\text{Os}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 。在本公开的范围内,所述的复合物包括这些氧化物、有机金属络合物、碳化物、氟化物、氮化物、硼化物、氧碳化物、氧氟化物、氧氮化物和/或氧硼化物。

[0083] 在一些实施方案中,阳极催化剂层包括载体材料,该载体材料包括下列物质中的至少一者:

[0084] (a') 元素Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者;

[0085] (b') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种合金;

[0086] (c') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种复合物;

[0087] (d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧化物;

[0088] (e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种有机金属络合物;

[0089] (f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种碳化物;

[0090] (g') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的氟化物;

[0091] (h') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氮化物;

[0092] (i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧碳化物;

[0093] (j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氟化物;

[0094] (k') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氮化物;

[0095] (l') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种硼化物;或

[0096] (m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧硼化物

[0097] (其中应当理解,氧化物、有机金属络合物、硼化物、碳化物、氟化物、氮化物、氧硼化物、氧碳化物、氧氟化物、氧氮化物、硼化物和氧硼化物是与Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru共存的那些)。

[0098] 示例性氧化物包括HfO、Hf₂O₃、HfO₂、TaO、Ta₂O₅、SnO、SnO₂、TiO、Ti₂O₃、TiO₂、Ti_xO_y、ZrO、Zr₂O₃、ZrO₂、氧化钇稳定氧化锆(YSZ)、W₂O₃、WO₃、ReO₂、ReO₃、Re₂O₃、Re₂O₇、NbO、NbO₂、Nb₂O₅、Al₂O₃、AlO、Al₂O、SiO和SiO₂。示例性有机金属络合物包括Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者,其中Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr通过一个或多个杂原子或一个或多个非碳原子(例如,氧、氮、硫族元素(例如硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体形成配位键。具有有机配体的示例性Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr络合物也可经由 π 键形成。具有氧杂原子的有机配体包括官能团诸如羟基、醚、羰基、酯、羧基、醛、酸酐、环状酸酐和环氧树脂等。具有氮杂原子的有机配体包括官能团诸如胺、酰胺、酰亚胺、亚胺、叠氮化物、吡啶、吡咯、吡啶、卟啉、异氰酸酯、氨基甲酸酯、氨基磺酸脲、硫酰胺、氨基酸和N杂环卡宾(N-heterocyclic carbene)。具有硫杂原子的有机配体,即所谓的硫代配体,包括官能团(例如,硫醇、硫酮(硫酮基或硫代羰基)、硫醛、噻吩、二硫化物、聚硫化物、硫酰亚胺、亚砷亚胺和砷二亚胺)。具有磷杂原子的有机配体包括官能团(例如,磷化氢、磷酸盐、磷胺和亚磷烯)。示例性有机金属络合物还包括单金属络合物和杂双金属络合物,其中Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr参与单官能有机配体或杂官能有机配体的配位键。经由 π 配位键形成的Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr有机金属络合物包括富碳 π 共轭有机配体(例如,芳烃、烯丙基、二烯、碳烯和炔基)。还已知Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr有机金属络合物的示例为螯合物、镊分子、笼、分子盒、流变分子、大环、棱柱、半夹心和金属有机框架(MOF)。包括Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的示例性有机金属化合物包括其中Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr通过共价、离子或混合共价-离子型金属-碳键结合到有机物的化合物。示例性有机金属化合物还可包括Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr与碳原子的共价键以及经由杂原子(例如,氧、氮、硫族元素(例如,硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体的配位键中的至少两种的组合。稳定的金属-有机金属络合物的化学式通常由18电子规则进行预测。该规则基于过渡金属的价电子层由九个价轨道组成的事实,总共可容纳18个电子作为成键或非成键电子对。这九个原子轨道与配体轨道的组合形成九个为金属-配体键或非键的分子轨道。该规则通常不适用于非过渡金属的络合物。络合物中的配体决定18电子规则的适用性。一般来讲,遵守该规则的络合物至少部分地由“ π 受体配体”(又称 π 酸)构成。此类配体表现出非常强的配位场,从而降低所得分子轨道的能量,因此有利于该轨道被占据。典型的配体包括烯烃、膦和CO。 π 酸的络合物通常包含处于低氧化态的金属。氧化态与配体特性之间的关系在 π 反馈键的框架内得到合理解释。附加细节可参见例如“Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium”(《钛、锆和铪的有机金属化学》,《有机金属化学丛书》中的一卷,作者:P.C. Wailes, ISBN:978-0-12-730350-5)。示例性碳化物包括HfC和HfC₂、Nb₂C、Nb₄C₃和NbC、Re₂C、TaC、Ta₄C₃、Ta₂C、WC、W₂C、WC₂、Zr₂C、Zr₃C₂、Zr₆C、TiC、Ti₈C₁₂⁺簇、三元Ti-Al-C和Ti-Sn-C碳化物相(例如,Ti₃AlC、Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、Ti₂SnC、Al₄C₃、SnC、Sn₂C和Al₄C₃)。示例性氟化物包括ZrF₄、TiF₄、TiF₃、TaF₅、NbF₄、NbF₅、WF₆、AlF₃、HfF₄、CF、CF_x、(CF)_x、SnF₂和SnF₄。示例性氮化物包括Hf₃N₄、HfN、Re₂N、Re₃N、ReN、Nb₂N、NbN、铌碳氮化

物、TaN、Ta₂N、Ta₅N₆、Ta₃N₅、W₂N、WN、WN₂、Zr₃N₄、ZrN、β-C₃N₄、石墨g-C₃N₄和Si₃N₄。示例性氧碳化物包括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和Sn_xO_yC_z。示例性氧氟化物包括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和Sn_xO_yF_z。示例性氧氮化物包括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_x和Sn_xO_yN_z。示例性硼化物包括ZrB₂、TiB₂、TaB、Ta₅B₆、Ta₃B₄、TaB₂、NbB₂、NbB、WB、WB₂、AlB₂、HfB₂、ReB₂、B₄C、SiB₃、SiB₄、SiB₆，以及它们的氧硼化物、硼氮化物和硼碳化物。在本公开的范围，所述的复合物包括这些氧化物、有机金属络合物、碳化物、氟化物、氮化物、氧碳化物、氧氟化物和/或氧氮化物。多组分催化剂的各种组分的组成和量可影响催化剂的性能和使用该催化剂的装置的整体性能（例如，观察到Pt阳极催化剂中的Ti过多导致总体电池性能下降）。

[0099] 在一些实施方案中，阴极或阳极催化剂层包括载体材料，该载体材料包括下列物质中的至少一者：

[0100] (a'') 元素Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者；

[0101] (b'') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种合金；

[0102] (c'') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种复合物；

[0103] (d'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧化物；

[0104] (e'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种有机金属络合物；

[0105] (f'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种碳化物；

[0106] (g'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氟化物；

[0107] (h'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氮化物；

[0108] (i'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧碳化物；

[0109] (j'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氟化物；

[0110] (k'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氮化物；

[0111] (l'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种硼化物；或

[0112] (m'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧硼化物

[0113] (其中应当理解，氧化物、有机金属络合物、硼化物、碳化物、氟化物、氮化物、氧碳化物、氧氟化物、氧硼化物和氧氮化物是与a''共存的那些)。

[0114] 示例性氧化物包括HfO、Hf₂O₃、HfO₂、TaO、Ta₂O₅、SnO、SnO₂、TiO、Ti₂O₃、TiO₂、Ti_xO_y、ZrO、Zr₂O₃、ZrO₂、氧化钇稳定氧化锆(YSZ)、W₂O₃、WO₃、ReO₂、ReO₃、Re₂O₃、Re₂O₇、NbO、NbO₂、Nb₂O₅、Al₂O₃、AlO、Al₂O、SiO和SiO₂。示例性有机金属络合物包括Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者，其中Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr通过一个或多个杂原子或一个或多个非碳原子（例如，氧、氮、硫族元素（例如硫和硒）、磷或卤化物）与有机配体形成配位键。具有有机配体的示例性Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr络合物也可经由π键形成。具有氧杂原子的有机配体包括官能团诸如羟基、醚、羰基、酯、羧基、醛、酸酐、环状酸酐和环氧树脂等。具有氮杂原子的有机配体包括官能团诸如胺、酰胺、酰亚胺、亚胺、叠氮化物、吡嗪、吡咯、吡啶、卟啉、异氰酸酯、氨基甲酸酯、氨基磺酸脒、硫酰胺、氨基酸和N杂环卡宾(N-heterocyclic carbene)。具有硫杂原子的有机配体，即所谓的硫代配体，包括官能团（例如，硫醇、硫酮（硫酮基或硫代羰基）、硫醛、噻吩、二硫化物、聚硫化物、硫酰亚胺、亚砷亚胺

和砷二亚胺)。具有磷杂原子的有机配体包括官能团(例如,磷化氢、磷酸盐、磷胺和亚磷烯)。示例性有机金属络合物还包括单金属络合物和杂双金属络合物,其中Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr参与单官能有机配体或杂官能有机配体的配位键。经由 π 配位键形成的Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr有机金属络合物包括富碳 π 共轭有机配体(例如,芳烃、烯丙基、二烯、碳烯和炔基)。还已知Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr有机金属络合物的示例为螯合物、镊分子、笼、分子盒、流变分子、大环、棱柱、半夹心和金属有机框架(MOF)。包括Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的示例性有机金属化合物包括其中Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr通过共价、离子或混合共价-离子型金属-碳键结合到有机物的化合物。示例性有机金属化合物还可包括Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr与碳原子的共价键以及经由杂原子(例如,氧、氮、硫族元素(例如,硫和硒)、磷或卤化物)与有机配体的配位键中的至少两种的组合。稳定的金属-有机金属络合物的化学式通常可由18电子规则进行预测。该规则基于过渡金属的价电子层由九个价轨道组成的事实,总共可容纳18个电子作为成键或非成键电子对。这九个原子轨道与配体轨道的组合形成成为金属-配体键或非键的九个分子轨道。该规则通常不适用于非过渡金属的络合物。络合物中的配体决定18电子规则的适用性。一般来讲,遵守该规则的络合物至少部分地由“ π 受体配体”(又称 π 酸)构成。此类配体表现出非常强的配位场,从而降低所得分子轨道的能量,因此有利于该轨道被占据。典型的配体包括烯烃、膦和CO。 π 酸的络合物通常包含处于低氧化态的金属。氧化态与配体特性之间的关系在 π 反馈键的框架内得到合理解释。附加细节可参见例如“Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium”(《钛、锆和铪的有机金属化学》,《有机金属化学丛书》中的一卷,作者:P.C.Wailes, ISBN:978-0-12-730350-5)。示例性碳化物包括HfC、HfC₂、Nb₂C、Nb₄C₃、NbC、Re₂C、TaC、Ta₄C₃、Ta₂C、WC、W₂C、WC₂、Zr₂C、Zr₃C₂、Zr₆C、TiC、Ti₈C₁₂⁺簇和三元碳化物相(例如,Ti₃AlC、Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、Ti₂SnC、Al₄C₃、SnC、Sn₂C和Al₄C₃)。示例性氟化物包括ZrF₄、TiF₄、TiF₃、TaF₅、NbF₄、NbF₅、WF₆、AlF₃、HfF₄、CF、CF_x、(CF)_x、SnF₂和SnF₄。示例性氮化物包括Hf₃N₄、HfN、Re₂N、Re₃N、ReN、Nb₂N、NbN、铌碳氮化物、Ta₂N、Ta₅N₆、Ta₃N₅、W₂N、WN、WN₂、 β -C₃N₄、石墨g-C₃N₄、Zr₃N₄和ZrN。示例性氧碳化物包括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和Sn_xO_yC_z。示例性氧氟化物包括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和Sn_xO_yF_z。示例性氧氮化物包括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和Sn_xO_yN_z。示例性硼化物包括ZrB₂、TiB₂、TaB、Ta₅B₆、Ta₃B₄、TaB₂、NbB₂、NbB、WB、WB₂、AlB₂、HfB₂、ReB₂、C₄B、SiB₃、SiB₄、SiB₆,以及它们的硼氮化物和硼碳化物。在本公开的范围内,所述的复合物包括这些氧化物、有机金属络合物、碳化物、氟化物、氮化物、氧碳化物、氧氟化物和/或氧氮化物。

[0115] 在适用的情况下,可通过本领域中已知的技术来沉积催化剂和催化剂载体材料。示例性沉积技术包括独立地选自下列的那些:溅射(包括反应溅射)、原子层沉积、分子有机化学气相沉积、金属-有机化学气相沉积、分子束外延、热物理气相沉积、电喷射离子化真空沉积和脉冲激光沉积。热物理气相沉积方法使用合适的期望的温度(例如通过电阻加热、电子束枪或激光)将靶(源材料)熔化或升华为气态,气态继而穿过真空空间,然后将气化形式冷凝到基底表面。热物理气相沉积设备是本领域中已知的,包括可以商品名“METAL Evaporator”(ME系列)购自克瑞菲斯股份有限公司(CreaPhys GmbH)的金属蒸发器,或以商

品名“ORGANIC MATERIALS EVAPORATION” (ORMA系列) 购自英国牛津郡的曼蒂斯沉积物有限公司 (Mantis Deposition LTD, Oxfordshire, UK) 的有机材料蒸发器。包括多个交替层的催化剂可例如从多个靶溅射 (即, 从第一靶溅射Nb, 从第二靶溅射Zr, 从第三靶 (如果存在) 溅射Hf, 等等), 或从包括多于一种元素的一个或多个靶溅射。如果催化剂涂覆使用单个靶完成, 则可能希望该涂层在单个步骤中施加到气体分配层、催化剂转移层或膜上, 使得催化剂涂层的冷凝热充分加热下方的催化剂或载体Al、C、Hf、Ta、Si、Sn、Ti、Zr或W等原子 (如果适用) 和基底表面, 从而提供足够的表面移动性使得原子很好地混合并形成热力学稳定的合金畴。或者, 例如, 可提供高温或加热的基底以促进该原子移动性。在一些实施方案中, 溅射在包括至少氩气和氧气的混合物的气氛中至少部分地进行, 并且其中进入溅射室的氩气对氧气的流速比是至少113sccm/7sccm。在适用的情况下, 有机金属形式的催化剂和催化剂载体材料可例如通过质量选择离子的软着陆或反应着陆技术来沉积。质量选择离子的软着陆用于将催化活性金属络合物连同有机配体从气相转移到惰性表面。此方法可用于制备具有限定活性部位的材料, 从而在环境或传统真空条件下针对表面实现高度受控的分子设计。附加细节可参见例如Johnson等人的Anal. Chem. (《分析化学》, 2010年, 第82卷, 第5718-5727页) 和Johnson等人的Chemistry: A European Journal (《欧洲化学杂志》, 2010年, 第16卷, 第14433-14438页), 其公开内容以引用方式并入本文。

[0116] 在一些实施方案中, 可能希望膜电极组件中包括析氧反应催化剂。结合析氧反应 (OER) 催化剂 (例如, Ru、Ir、RuIr或它们的氧化物) 往往有利于水电解而非碳腐蚀或催化剂劣化/溶解, 从而有助于通过降低电池电压来提高瞬态条件下的燃料电池耐久性。根据观察, Ru表现出优异的OER活性, 但优选地使其稳定。众所周知, Ir可用来稳定Ru, 同时根据观察, Ir本身表现出良好的OER活性。

[0117] 在一些实施方案中, 本文所述的膜电极组件或成组电极组件中存在下列层中的至少一者:

[0118] 包括设置在第一气体分配层的第一主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0119] 包括析氧反应催化剂的第一气体分配层;

[0120] 包括设置在第一气体分配层的第二主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0121] 包括设置在第一气体分配层与第一气体分散层之间的析氧反应催化剂的层;

[0122] 包括设置在第一气体分散层的第一主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0123] 包括析氧反应催化剂的第一气体分散层;

[0124] 包括设置在第一气体分散层的第二主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0125] 包括设置在第二气体分散层的第一主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0126] 包括析氧反应催化剂的第二气体分散层;

[0127] 包括设置在第二气体分散层的第二主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0128] 包括设置在第二气体分配层与第二气体分散层之间的析氧反应催化剂的层;

[0129] 包括设置在第二气体分配层的第一主表面上的析氧反应催化剂的层;

[0130] 包括析氧反应催化剂的第二气体分配层; 以及

[0131] 包括设置在第二气体分配层的第二主表面上的析氧反应催化剂的层。

[0132] 已发现, 物理分离析氧反应 (OER) 催化剂与氢聚合物电解质膜 (PEM) 燃料电池的阳极侧上的Pt基氢氧化反应 (HOR) 催化剂或阴极侧上的Pt基氧还原反应 (ORR) 催化剂将导致

在气体切换事件诸如启动/关闭或电池反极(由于局部燃料不足)中催化剂耐久性的显著改善。另一个优点是OER催化剂可独立于施加至聚合物电解质膜的阳极和阴极催化剂层的选择而改变。因此,OER催化剂可与催化剂涂覆膜一起使用,该催化剂涂覆膜具有多种HOR和ORR催化剂层,诸如碳载Pt或纳米结构化薄膜载体上的Pt。可调整OER催化剂的负载量、处理过程 and 性能增强添加剂以满足特定客户对于阳极、阴极、保存条件等要求。这种方法还允许各种催化剂涂覆膜(CCM)和膜电组件(MEA)构造,其中气体分配层或气体分散层上或气体分配层或气体分散层中的OER催化剂是一种组分,此外还向其中加入另一层催化剂。

[0133] 析氧反应催化剂优选地适于在膜电组件用于电化学装置诸如燃料电池时与外部电路电接触。这是可能的,因为在许多聚合物电解质膜燃料电池构造中,第一气体分配层和第二气体分配层是导电的。虽然不想受到理论的限制,但是据信,为了成功结合OER催化剂,希望它们避免阻碍或影响Pt氢氧化反应(HOR),反之亦然。

[0134] 析氧反应电催化剂参与电化学析氧反应。催化剂材料改变并提高化学反应速率,并且在反应过程中不被消耗掉。电催化剂是特定形式的催化剂,其在电极表面处发挥作用或可作为电极表面本身。电催化剂可为异质性的,诸如铱表面、涂层或纳米制品,也可为同质性的,诸如溶解态配位络合物。电催化剂有助于电极与反应物之间的电子转移和/或促进通过总体半反应所述的中间体化学转化。

[0135] 可通过本领域中已知的技术来沉积析氧反应催化剂。示例性沉积技术包括独立地选自下列的那些:溅射(包括反应溅射)、原子层沉积、分子有机化学气相沉积、分子束外延、热物理气相沉积、电喷射离子化真空沉积和脉冲激光沉积。附加的一般细节可见于例如美国专利5,879,827(Debe等人)、6,040,077(Debe等人)和7,419,741(Vernstrom等人),其公开内容以引用方式并入本文。热物理气相沉积方法使用合适的高温(例如,通过电阻加热、电子束枪或激光)将靶(源材料)熔化或升华为气态,气态继而穿过真空区域,然后将气化形式冷凝到基底表面。热物理气相沉积设备是本领域中已知的,包括可分别以商品名“METAL Evaporator(ME系列)”或“Organic Molecular Evaporator(DE系列)”购自克瑞菲斯股份有限公司(CreaPhys GmbH)的金属蒸发器或有机分子蒸发器;有机材料蒸发器的另一个示例以商品名“ORGANIC MATERIALS EVAPORATOR(ORMA系列)”购自英国牛津郡的曼蒂斯沉积物有限公司(Mantis Deposition LTD,Oxfordshire,UK)。包括多个交替层的催化剂可例如从多个靶溅射出(即,从第一靶溅射Ir,从第二靶溅射Pd,从第三靶(如果存在)溅射Ru,等等),或从包括多于一种金属的一个或多个靶溅射。如果催化剂涂覆使用单个靶完成,则可能希望该涂层在单个步骤中施加到气体分配层、气体分散层、催化剂转移层或膜上,使得催化剂涂层的冷凝热充分加热下方的催化剂或载体Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru等原子(如果适用)和基底表面,从而提供足够的表面移动性使得原子很好地混合并形成热力学稳定的合金畴。或者,例如,可提供高温或加热的基底以促进该原子移动性。在一些实施方案中,溅射在包括至少氩气和氧气的混合物的气氛中至少部分地进行,并且其中进入溅射室的氩气对氧气的流速比是至少113sccm/7sccm(每分钟标准立方厘米)。有机金属形式的催化剂可例如通过质量选择离子的软着陆或反应着陆技术来沉积。质量选择离子的软着陆用于将催化活性金属络合物连同有机配体从气相转移到惰性表面。此方法可用于制备具有有限活性部位的材料,从而在环境或传统真空条件下针对表面实现高度受控的分子设计。附加细节可参见例如Johnson等人的Anal.Chem.《分析化学》,2010年,第82卷,第5718-5727

页)和Johnson等人的Chemistry:A European Journal(《欧洲化学杂志》,2010年,第16卷,第14433-14438页),其公开内容以引用方式并入本文。

[0136] 在一些实施方案中,保持以下条件中的至少一者:

[0137] (a) 包括析氧反应催化剂的至少一个层的元素金属Pt对元素金属析氧反应催化剂的比率(即,如果RuO₂为析氧反应催化剂,Pt原子对Ru原子的数量比)不大于1:1(在一些实施方案中,不大于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,或甚至不大于0.1:1,或甚至为0:1);或

[0138] (b) 设置在包括析氧反应催化剂的第一气体分配层、第二气体分配层、任选的第一气体分配层或任选的第二气体分散层中的至少一者上的至少一个层的元素金属Pt对元素金属析氧反应催化剂的比率不大于1:1(在一些实施方案中,不大于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,或甚至不大于0.1:1,或甚至为0:1)。

[0139] 在一些实施方案中,本公开的膜电极组件或成组电极组件具有下列层中的至少一者(即,下列层中的任一者以及任意组合,其中应当理解,如果存在任一任选的层,旨在指第一气体分散层和第二气体分散层):

[0140] 包括设置在(例如,附接到)第一气体分配层的第一主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分)的层;

[0141] 包括析氧反应催化剂的第一气体分配层(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中);

[0142] 包括设置在(例如,附接到)第一气体分配层的第二主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0143] 包括设置在第一气体分配层与第一气体分散层之间的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0144] 包括设置在(例如,附接到)第一气体分散层的第一主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0145] 包括析氧反应催化剂的第一气体分散层(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中);

[0146] 包括设置在(例如,附接到)第一气体分散层的第二主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0147] 包括设置在(例如,附接到)第二气体分散层的第一主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0148] 包括析氧反应催化剂的第二气体分散层(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中);

[0149] 包括设置在(例如,附接到)第二气体分散层的第二主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0150] 包括设置在第二气体分配层与第二气体分散层之间的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0151] 包括设置在(例如,附接到)第二气体分配层的第一主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层;

[0152] 包括析氧反应催化剂的第二气体分配层(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整

个层中);以及

[0153] 包括设置在(例如,附接到)第二气体分配层的第二主表面上的析氧反应催化剂(例如,存在至少一部分,其包括遍布于整个层中)的层,

[0154] 其中所述部分以至少 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的量存在,在一些实施方案中,以 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $1.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或甚至至少 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的量存在;在一些实施方案中,在 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $75\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $25\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $75\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $25\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $75\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $25\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或甚至 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内,所述量基于析氧反应催化剂的元素含量计。

[0155] 在一些实施方案中,至少第一气体分配层和/或第二气体分配层(如果存在)基本上不含Pt(即,Pt含量小于 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

[0156] 本文所述的膜电极组件和成组电极组件以及结合有本文所述膜电极组件和成组电极组件的装置一般使用本领域中已知的技术制成,但采用本文所述的构造要求或选项进行了修改。

[0157] 气体分散层一般还将来自气体分配层的气体更均匀地分配到电极,大致防止催化剂层和膜由于气体分配层的可能粗糙度而产生机械缺陷,并且在一些实施方案中导电并减小与相邻催化剂层的接触电阻。它还可将液态水从催化剂层有效地芯吸到扩散层中。一种示例性气体分散层为微孔层。可通过例如用添加剂诸如防水的疏水性结合剂(例如,含氟聚合物或氟化乙烯丙烯树脂(FEP))和炭黑浸渍或涂覆气体分配层诸如碳纸或布来形成微孔层。碳纸或布通常首先浸渍于防水的疏水剂的分散溶液/乳液中,浸渍于溶剂(例如,水或醇)中,然后进行干燥和热处理;然后将碳浆液涂覆到基底上,再进行干燥和热处理。示例性含氟聚合物诸如聚四氟乙烯(PTFE)(可以商品名“TECAFLON PTFE NATURAL”购自德国努夫林根的恩欣格有限责任公司(Ensinger GmbH,Nufringen,Germany);以商品名“3MDYNEON PTFE TF”购自美国明尼苏达州圣保罗的3M Dyneon公司(3M Dyneon,St.Paul,MN);以商品名“BAM PTFE”购自英国爱丁堡的贝利先进材料公司(Baillie Advanced Materials LLC,Edinburgh,United Kingdom);以商品名“DUPONT PTFE”购自美国特拉华州威明顿的杜邦公司(E.I.du Pont de Nemours,Wilmington,DE);ETFE(聚(乙烯-共-四氟乙烯),含氟热塑性塑料),可例如以商品名“BAM ETFE”购自贝利先进材料公司(Baillie Advanced Materials LLC)公司,以商品名“TECAFLON ETFE NATURAL”购自恩欣格有限责任公司(Ensinger GmbH),以商品名“DUPONT ETFE”购自杜邦公司(E.I.du Pont de Nemours);以及PVDF(聚偏二氟乙烯),可例如以商品名“TECAFLON PVDF”购自恩欣格有限责任公司(Ensinger GmbH),以商品名“3M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF”购自3M Dyneon公司,以商品名“BAM PVDF”购自贝利先进材料公司(Baillie Advanced Materials LLC)公司。氟化乙烯丙烯树脂(FEP)的示例性来源可以商品名“DuPont Teflon FEP”购自杜邦公司(E.I.du Pont de Nemours)和以商品名“NEOFLON Dispersion”购自大金北美公司(Daikin North America LLC)(FEP基/PFA基)。炭黑粉的示例性来源包括可购自包括美国马萨诸塞州沃德山市的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA)等制造商的乙炔黑,或可以商品名为“VULCAN XC-72”购自美国马萨诸塞州波士顿的卡博特公司(Cabot Corporation,Boston,MA)的油炉炭黑。

[0158] 示例性膜包括聚合物电解质膜。示例性聚合物电解质膜包括具有连接在通用主链上的阴离子官能团的那些,这些阴离子官能团通常为磺酸基,但也可以包括羧酸基、酰亚胺基、酰胺基或其它酸性官能团。用于制备本文所述的膜电极组件的聚合物电解质通常为高度氟化的,更通常地为全氟化的。用于制备本文所述的膜电极组件的聚合物电解质通常为四氟乙烯与至少氟化的酸官能共聚单体的共聚物。示例性聚合物电解质包括以商标名“NAFION”购自特拉华州威明顿市的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE)和以商品名“FLEMION”购自日本朝日玻璃有限公司(Asahi Glass Co. Ltd., Japan)的那些。聚合物电解质可得自四氟乙烯(TFE)和 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 的共聚物,该共聚物通过例如美国专利6,624,328 (Guerra)和7,348,088 (Freemeyer等人)中所述的水解法制得,这两项专利的公开内容以引用方式并入本文。该聚合物通常具有1200或更小、1100或更小、1000或更小、900或更小或甚至800或更小的当量重量(EW)。

[0159] 提供催化剂层或将催化剂层结合到气体分配层和催化剂载体层中的方法还可基于液相。合适的涂覆方法包括悬浮、电泳、电化学沉积和浸渍。例如,当气体分散层可从浆液施加到气体分配层上时,该浆液中除碳粒子和含氟聚合物粘结剂之外,还可包含催化剂粒子。附加细节可参见例如以下综述:Valerie Meille的Applied Catalysis A General(《应用催化A辑:总论》,第315卷,2006年,第1-17页),其公开内容以引用方式并入本文。

[0160] 本领域技术人员应该理解,本文所述的催化剂的结晶和形态结构,包括合金的存在、不存在或尺寸,一种或多种结构类型的非晶态区域、结晶区域等,可能高度依赖于工艺和制造条件,尤其是当组合三种或更多种元素时。

[0161] 在一些实施方案中,催化剂的第一层直接沉积在纳米结构化晶须上。在一些实施方案中,第一层至少以共价键或离子键中的至少一种形式结合到纳米结构化晶须。在一些实施方案中,第一层被吸附到纳米结构化晶须上。第一层可形成为例如一致的共形涂层或分散的离散型纳米颗粒。分散的离散型且定制的纳米颗粒可通过例如利用调节氩载气压力或自组织的簇束沉积方法来形成。附加细节可参见例如Wan等人的Solid State Communications(《固态通讯》,2002年,第121卷,第251-256页),或Bruno Chaudret的Top. Organomet. Chem.(《顶级有机金属化学》,2005年,第16卷,第233-259页),其公开内容以引用方式并入本文。

[0162] 本文所述的制品可用于例如膜电极组件和电化学装置(例如,燃料电池、氧化还原液流电池和电解槽)中。

[0163] 参见图3A,在一些实施方案中,示例性膜电极组件或成组电极组件还具有以下项中的至少一者:

[0164] 包括设置在第一气体分配层100的第一主表面101上的析氧反应(OER)催化剂105的层1100;

[0165] 包括设置在第一气体分配层100的第二主表面102上的多孔粘合剂层的层1150;

[0166] 包括设置在第一气体分配层100与第一气体分散层200之间的多孔粘合剂层的层1200;

[0167] 包括设置在第一气体分散层200的第一主表面201上的多孔粘合剂层的层1250;

[0168] 包括设置在第一气体分散层200的第二主表面202上的多孔粘合剂层的层1300;

[0169] 包括设置在第二气体分散层600的第一主表面601上的多孔粘合剂层的层1400;

[0170] 包括设置在第二气体分散层600的第二主表面602上的多孔粘合剂层的层1500;

[0171] 包括设置在第二气体分散层600与第二气体分配层700之间的多孔粘合剂层的层1550;以及

[0172] 包括设置在第二气体分配层700的第一主表面701上的多孔粘合剂层的层1600。如图所示,析氧反应催化剂105存在于层1100中,但析氧反应催化剂可有利地添加到氢燃料电池的层1100,100,1150,1200,1250,200,1300,1400,600,1500,1600,700或1700中的任一者,如2014年12月15日提交的共同拥有的美国专利申请62/091851“MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY”(膜电极组件)中所述,该专利申请全文以引用方式并入本文。

[0173] 任选的析氧反应催化剂105在此处示出为位于设置在第一气体分配层100上的层1100中,优选地适于在膜电极组件(MEA)用于电化学装置诸如燃料电池中时与外部电路电接触。这是可能的,因为在许多聚合物电解质膜(PEM)燃料电池构造中,第一气体分配层100和第二气体分配层700以及任选的第一气体分散层和第二气体分散层200和600是导电的。

[0174] 参见图3B,示例性燃料电池2000包括与阳极催化剂层2300相邻的第一气体扩散层(GDL)2103(其包括气体分配层,并且任选地包括气体分散层)。第一GDL 2103包括至少图3A的第一气体分配层100,并且任选地还包括图3A的元件1100,1150,1200,1250,200或1300中的至少一者。另外,位于GDL 2103的相对侧上的相邻阳极催化剂层2300为电解质膜2400。阴极催化剂层2500与电解质膜2400相邻,并且第二气体扩散层2703与阴极催化剂层2500相邻。第二GDL 2703至少包括图3A的第二气体分配层700,并且任选地还包括图3A的气体分配层600和层1400,1500,1550,1600或1700中的至少一者。GDL 2103和2703可被称为扩散集流体(DCC)或流体输送层(FTL)。在操作中,氢燃料被引入燃料电池2000的阳极部分中,从而穿过第一气体扩散层2103并位于阳极催化剂层2300上方。在阳极催化剂层2300处,氢燃料被分离为氢离子(H^+)和电子(e^-)。

[0175] 电解质膜2400仅允许氢离子或质子穿过电解质膜2400到达燃料电池2000的阴极部分。电子不能穿过电解质膜2400,而是以电流的形式流过外部电路。此电流可为例如电负载2800诸如电动马达提供电力或者被引入能量存储装置诸如可再充电电池。

[0176] 氧气通过第二气体扩散层2703流入燃料电池2000的阴极侧中。当氧气穿过阴极催化剂层2500时,氧气、质子和电子结合以产生水和热。在一些实施方案中,阳极催化剂层和/或阴极催化剂层中的燃料电池催化剂不包括导电的碳基材料(即,催化剂层可包括例如花红、含氟聚合物或聚烯烃)。

[0177] 类似的电化学装置如聚合物电解质膜(PEM)水电解槽实质上为反向运行的PEM氢燃料电池。对于PEM水电解槽和氢燃料电池,图1、图2A、图2B和图3A一般是相同的。然而,材料的选择和操作条件将不同,如下文所述和图4所示。对燃料电池而言,氢和氧被引入电池中,并且产生电和水。对PEM水电解槽而言,水和电被输入电池中,并且产生氢气和氧气。另外,一些材料是不同的,因为在电极处涉及不同的电化学半电池反应,并且电极在不同的电势下工作。例如,用于水电解槽中“氧反应电极”的催化剂将针对由水制备氧气的析氧反应(OER)而非针对氢燃料电池中所需氧反应的氧还原反应(ORR)进行优化。阳极和阴极的定义是基于电池中正离子(即,朝向阴极的阳离子)的流动方向,因此对于自发反应(例如,燃料电池)和驱动反应(电解)是不同的,这一点使情况更为复杂。在燃料电池中氧气被还原(为水)的“氧电极”被称为燃料电池阴极,而电解槽中(由水)制得或形成氧气的“氧电极”被称

为电解槽阳极。电解并非自发的过程,因此必须提供电能以驱动反应,并且由于电阻和其它低效率,电解槽必须在高于燃料电池的电池电压下工作。较高的电压需要更耐用的材料,以避免腐蚀和副反应。

[0178] 参见图4,示例性PEM水电解槽4000包括与电解槽阳极催化剂层4300相邻的第一气体扩散层(GDL)4103。第一GDL 4103至少包括图3A的第一气体分配层100,并且任选地还包括图3A的元件200,1100,1150,1200,1250或1300中的至少一者。另外,位于GDL 4103的相对侧上的相邻电解槽阳极催化剂层4300为电解质膜4400。电解槽阴极催化剂层4500与电解质膜4400相邻,并且第二气体扩散层4703与电解槽阴极催化剂层4500相邻。第二GDL 4703包括至少图3A的第二气体分配层700,并且任选地还包括图3A的元件600,1400,1500,1550,1600和1700中的至少一者。GDL 4103和4703可被称为扩散集流体(DCC)或流体输送层(FTL)。在操作中,纯化水被引入电解槽4000的电解槽阳极部分中,从而穿过第一气体扩散层4103并位于电解槽阳极催化剂层4300之上。在电解槽阳极催化剂层4300处,能量源或电源4800从水中提取电子(e^-)并且迫使它们到达其它电极。水被分离为氢离子(H^+)和氧分子 O_2 ,并且氧气从电池离开。在由电源4800形成的施加电池电压的影响下,氢离子(H^+)迁移穿过聚合物电解质膜4400。在其它电极的催化剂层4500处,氢离子(H^+)与电子(e^-)结合以形成氢气 H_2 ,该氢气从电池离开。

[0179] 电解质膜4400仅允许氢离子或质子穿过电解质膜4400到达水电解槽4000的电解槽阴极部分。在电源4800作用下到达电解槽阴极催化剂4500的电子无法穿过电解质膜4400,相反,在由电源4800跨膜4400形成的电场的作用下,氢离子穿过膜。一旦氢离子到达电解槽阴极催化剂4500,它们即与电子结合以产生氢气,该氢气从电池离开。

[0180] 示例性实施方案

[0181] 1A.一种制品,该制品包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层以及具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一粘合剂层,其中第一气体分配层的第二主表面、第一气体分散层的第二主表面或第一电极层的第一主表面在适用的情况下具有中心区域,其中在适用的情况下,第一粘合剂层的第一主表面接触第一气体分配层的第二主表面的至少中心区域,第一粘合剂层的第一主表面接触第一气体分散层的第二主表面的至少中心区域,或者第一粘合剂层的第二主表面接触第一电极层的第一主表面的至少中心区域,并且其中第一粘合剂层包括第一粘合剂的多孔网络,该第一粘合剂的多孔网络包括在第一粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络。

[0182] 2A.根据示例性实施方案1A所述的制品,其中第一粘合剂的多孔网络包括多个第一细长粘合剂元件。

[0183] 3A.根据示例性实施方案2A所述的制品,其中第一细长粘合剂元件的纵横比为至少10:1(在一些实施方案中,纵横比为至少100:1至1000:1或甚至至少10000:1)。

[0184] 4A.根据示例性实施方案2A或3A所述的制品,其中第一细长粘合剂元件的长度为至少10微米(在一些实施方案中,至少25微米、100微米或甚至至少1厘米),并且直径或宽度中的至少一者在50nm至10000nm的范围内(在一些实施方案中,在100nm至2000nm、200nm至1000nm或甚至300nm至500nm的范围内)。

[0185] 5A.根据示例性实施方案2A至4A中任一项所述的制品,其中第一细长粘合剂元件

包括纤维。

[0186] 6A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的制品, 其中第一粘合剂包括氟化热塑性塑料(例如, 聚(四氟乙烯-共-偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)或聚偏二氟乙烯)或烃热塑性塑料(例如, 丙烯酸酯和橡胶、苯乙烯)中的至少一者。

[0187] 7A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的制品, 其中基于第一粘合剂层的总体积计, 第一粘合剂层的孔隙率为至少50%(在一些实施方案中, 至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、90%或甚至至少95%; 在一些实施方案中, 在50%至90%、60%至80%或甚至60%至75%的范围内)。

[0188] 8A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的制品, 其中第一粘合剂层的厚度高达10微米(在一些实施方案中, 高达9微米、8微米、7微米、6微米、5微米、4微米、3微米、2微米或甚至高达1微米; 在一些实施方案中, 在0.5微米至10微米、0.5微米至5微米或甚至0.5微米至2微米的范围内)。

[0189] 9A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的制品, 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一催化剂层, 其中第一粘合剂层的第二主表面接触第一催化剂层的第一主表面。

[0190] 10A. 根据示例性实施方案9A所述的制品, 其中第一催化剂层为阳极催化剂层。

[0191] 11A. 根据示例性实施方案10A所述的制品, 其中阳极催化剂层包含下列物质中的至少一者:

[0192] (a) 元素Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者;

[0193] (b) 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种合金;

[0194] (c) 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种复合物;

[0195] (d) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧化物、水合氧化物或氢氧化物;

[0196] (e) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种有机金属络合物;

[0197] (f) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种碳化物;

[0198] (g) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氟化物;

[0199] (h) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮化物;

[0200] (i) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种硼化物;

[0201] (j) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧碳化物;

[0202] (k) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氟化物;

[0203] (l) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氮化物; 或

[0204] (m) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧硼化物。

[0205] 12A. 根据示例性实施方案10A或11A所述的制品, 其中阳极催化剂层还包含下列物质中的至少一者:

[0206] (a') 元素Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者;

[0207] (b') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种合金;

[0208] (c') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种复合物;

[0209] (d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧化物;

- [0210] (e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种有机金属络合物；
- [0211] (f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种碳化物；
- [0212] (g') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的氟化物；
- [0213] (h') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氮化物；
- [0214] (i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧碳化物；
- [0215] (j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氟化物；
- [0216] (k') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- [0217] (l') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种硼化物；或
- [0218] (m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧硼化物。
- [0219] 13A. 根据示例性实施方案10A至12A中任一项所述的制品，其中阳极催化剂层包括其上具有催化剂的纳米结构化晶须。
- [0220] 14A. 根据示例性实施方案9A所述的制品，其中第一催化剂层为阴极催化剂层。
- [0221] 15A. 根据示例性实施方案14A所述的制品，其中阴极催化剂层包括下列物质中的至少一者：
- [0222] (a'') 元素Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者；
- [0223] (b'') 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种合金；
- [0224] (c'') 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种复合物；
- [0225] (d'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧化物；
- [0226] (e'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种有机金属络合物；
- [0227] (f'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种碳化物；
- [0228] (g'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氟化物；
- [0229] (h'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮化物；
- [0230] (i'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种硼化物；
- [0231] (j'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧碳化物；
- [0232] (k'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氟化物；
- [0233] (l'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- 或
- [0234] (m'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧硼化物。
- [0235] 16A. 根据示例性实施方案14A或15A所述的制品，其中阴极催化剂层包括下列物质中的至少一者：
- [0236] (a''') 元素Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者；
- [0237] (b''') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种合金；
- [0238] (c''') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种复合物；
- [0239] (d''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧化物；
- [0240] (e''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种有机金属络合物；

- [0241] (f''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种碳化物；
- [0242] (g''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氟化物；
- [0243] (h''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氮化物；
- [0244] (i''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧碳化物；
- [0245] (j''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氟化物；
- [0246] (k''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- [0247] (l''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种硼化物；或
- [0248] (m''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧硼化物。
- [0249] 17A. 根据示例性实施方案14A至16A中任一项所述的制品，其中阴极催化剂层包括其上具有催化剂的纳米结构化晶须。
- [0250] 18A. 一种包括根据示例性实施方案9A至17A中任一项所述的制品的燃料电池。
- [0251] 19A. 一种包括根据示例性实施方案9A至17A中任一项所述的制品的电解槽。
- [0252] 20A. 一种包括根据示例性实施方案1A至8A中任一项所述的制品的氧化还原液流电池。
- [0253] 1B. 一种制品(例如，膜电极组件或成组电极组件)依次包括：
- [0254] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层；
- [0255] 任选地，具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分散层；
- [0256] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的阳极催化剂层，该阳极催化剂包括第一催化剂；
- [0257] 膜；
- [0258] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的阴极催化剂层，该阴极催化剂包括第二催化剂；
- [0259] 任选地，具有相背对的第一主表面和第二主表面的第二气体分散层；以及
- [0260] 具有相背对的第一主表面和第二主表面的第二气体分配层，
- [0261] 其中至少一者(即，任一项或任何组合)：
- [0262] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如，在适用的情况下，第一、第二、第三等)粘合剂层，其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络，该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络，其中第一气体分配层的第二主表面具有中心区域，其中粘合剂层的第一主表面接触第一气体分配层的第二主表面的至少中心区域；
- [0263] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如，在适用的情况下，第一、第二、第三等)粘合剂层，其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络，该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络，其中第一气体分散层的第二主表面具有中心区域，其中粘合剂层的第一主表面接触第一气体分散层的第二主表面的至少中心区域；
- [0264] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如，在适用的情况下，第一、第二、第三等)粘合剂层，其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络，该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络，其中阳极催化剂层的第一主表面具有中心区域，其中粘合剂层的第二主表面接触阳极催化剂层的第一主表面的至少

中心区域;

[0265] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中阴极催化剂层的第二主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第一主表面接触阴极催化剂层的第二主表面的至少中心区域;

[0266] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中第二气体分散层的第一主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第二主表面接触第二气体分散层的第一主表面的至少中心区域;或者

[0267] 还包括具有相背对的第一主表面和第二主表面的(例如,在适用的情况下,第一、第二、第三等)粘合剂层,其中粘合剂层包括粘合剂的多孔网络,该粘合剂的多孔网络包括在粘合剂层的第一主表面与第二主表面之间延伸的连续孔网络,其中第二气体分配层的第一主表面具有中心区域,其中粘合剂层的第二主表面接触第二气体分配层的第一主表面的至少中心区域。

[0268] 2B.根据示例性实施方案1B所述的制品,其中第一粘合剂层的多孔网络包括多个第二细长粘合剂元件。

[0269] 3B.根据示例性实施方案2B所述的制品,其中第二细长粘合剂元件的纵横比在10:1至10000:1的范围内(在一些实施方案中,纵横比在10:1至1000:1的范围内、在10:1至100:1的范围内或甚至在100:1至10000:1的范围内)。

[0270] 4B.根据示例性实施方案2B或3B所述的制品,其中第二细长粘合剂元件的长度在10微米至1厘米的范围内(在一些实施方案中,在10微米至100微米、25微米至1厘米或甚至100微米至1厘米的范围内),并且直径或宽度中的至少一者在50nm至10000nm的范围内(在一些实施方案中,在100nm至2000nm、200nm至1000nm或甚至300nm至500nm的范围内)。

[0271] 5B.根据示例性实施方案2B至4B中任一项所述的制品,其中第二细长粘合剂元件包括纤维。

[0272] 6B.根据示例性实施方案2B至5B所述的制品,其中第一粘合剂包括氟化热塑性塑料(例如,聚(四氟乙烯-共-偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)或聚偏二氟乙烯)或烃热塑性塑料(例如,丙烯酸酯和橡胶、苯乙烯)。

[0273] 7B.根据示例性实施方案2B至6B所述的制品,其中基于第一粘合剂层的总体积计,第一粘合剂层的孔隙率为至少50%(在一些实施方案中,至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、90%或甚至至少95%;在一些实施方案中,在50%至90%、60%至80%或甚至60%至75%的范围内)。

[0274] 8B.根据示例性实施方案2B至7B中任一项所述的制品,其中第一粘合剂层的厚度高达10微米(在一些实施方案中,高达9微米、8微米、7微米、6微米、5微米、4微米、3微米、2微米或甚至高达1微米;在一些实施方案中,在0.5微米至10微米、0.5微米至5微米或甚至0.5微米至2微米的范围内)。

[0275] 9B.根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品,其中阳极催化剂层包括下列

物质中的至少一者：

- [0276] (a'') 元素Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者；
 - [0277] (b'') 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种合金；
 - [0278] (c'') 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种复合物；
 - [0279] (d'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧化物；
 - [0280] (e'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种有机金属络合物；
 - [0281] (f'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种碳化物；
 - [0282] (g'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氟化物；
 - [0283] (h'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮化物；
 - [0284] (i'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种硼化物；
 - [0285] (j'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧碳化物；
 - [0286] (k'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氟化物；
 - [0287] (l'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- 或
- [0288] (m'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧硼化物。

[0289] 10B. 根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品，其中阳极催化剂层包括下列物质中的至少一者：

- [0290] (a'') 元素Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者；
- [0291] (b'') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种合金；
- [0292] (c'') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种复合物；
- [0293] (d'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧化物；
- [0294] (e'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种有机金属络合物；
- [0295] (f'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种碳化物；
- [0296] (g'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氟化物；
- [0297] (h'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氮化物；
- [0298] (i'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧碳化物；
- [0299] (j'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氟化物；
- [0300] (k'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- [0301] (l'') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种硼化物；或
- [0302] (m'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧硼化物。

[0303] 11B. 根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品，其中阳极催化剂层包括其上具有催化剂的纳米结构化晶须。

[0304] 12B. 根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品，其中阴极催化剂层包括下列物质中的至少一者：

- [0305] (a'') 元素Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者；
- [0306] (b'') 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种合金；

- [0307] (c'') 包括Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种复合物；
- [0308] (d'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧化物；
- [0309] (e'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种有机金属络合物；
- [0310] (f'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种碳化物；
- [0311] (g'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氟化物；
- [0312] (h'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氮化物；
- [0313] (i'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种硼化物；
- [0314] (j'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧碳化物；
- [0315] (k'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氟化物；
- [0316] (l'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- 或
- [0317] (m'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh或Ru中的至少一者的至少一种氧硼化物。
- [0318] 13B. 根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品，其中阴极催化剂层包括下列物质中的至少一者：
- [0319] (a''') 元素Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者；
- [0320] (b''') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种合金；
- [0321] (c''') 包括Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种复合物；
- [0322] (d''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧化物；
- [0323] (e''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种有机金属络合物；
- [0324] (f''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种碳化物；
- [0325] (g''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氟化物；
- [0326] (h''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氮化物；
- [0327] (i''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧碳化物；
- [0328] (j''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氟化物；
- [0329] (k''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧氮化物；
- [0330] (l''') Al、C、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种硼化物；或
- [0331] (m''') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W或Zr中的至少一者的至少一种氧硼化物。
- [0332] 14B. 根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品，其中阴极催化剂层包括其上具有催化剂的纳米结构化晶须。
- [0333] 15B. 一种包括根据前述B示例性实施方案中任一项所述的膜电极组件的燃料电池。
- [0334] 16B. 一种包括根据示例性实施方案1B至14B中任一项所述的膜电极组件的电解槽。
- [0335] 17B. 一种包括根据示例性实施方案1B至8B中任一项所述的膜电极组件的氧化还原液流电池。
- [0336] 1C. 一种制备根据前述B示例性实施方案中任一项所述的制品的方法，该方法包括：

[0337] 提供在适用的情况下具有相背对的第一主表面和第二主表面的第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层,其中第一气体分配层、第一气体分散层或第一电极层的第一主表面和第二主表面在适用的情况下各自具有活性区域;

[0338] 提供粘合剂组合物;以及

[0339] 在适用的情况下,将粘合剂组合物以电纺或电喷中的至少一种方式结合到第一气体分配层的第二主表面、第一气体分散层的第二主表面或第一电极层的第一主表面的至少活性区域,以提供粘合剂层。

[0340] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0341] 实施例

[0342] 在下列实施例中,将电纺粘合剂溶液装载到电纺装置上的配备有小孔径注射器针头的注射器中,如图6所示。将沉积靶定位于电纺装置的注射器针头前方10厘米处并且电接地。通过高压电源将挤出注射器的电势设置为370kV。

[0343] 材料

[0344] 聚合物粘合剂溶液1-将氟化三元共聚物(以商品名“THV 220”购自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))溶解于包含60重量%的2-丁酮和40重量%的二甲基乙酰胺的溶剂中,以形成15重量%的固体溶液。

[0345] 聚合物粘合剂溶液2-将可用过氧化物固化的含氟弹性体三元共聚物(以商品名“FPO-3730”购自3M公司(3M Company))溶解于包含60重量%的2-丁酮和40重量%的二甲基乙酰胺的溶剂中,以形成15重量%的固体溶液。

[0346] 沉积靶由具有气体分散层的碳纸气体扩散层(GDL)(以商品名“FREUDENBERG H2315 12C3”购自德国魏因海姆的科德宝集团FCCT公司(Freudenberg FCCT Se&Co. Kg, Weinheim, Germany))的7.07厘米×7.07厘米片材组成。

[0347] 另选的沉积靶由具有气体分散层的碳纸气体扩散层(GDL)(以商品名“2979GDL”购自3M公司(3M Company))的7.07厘米×7.07厘米片材组成。

[0348] 设备

[0349] 如图6所示,电纺设备由高压电源640(购自美国纽约州哈帕克的斯派曼公司(Spellman, Hauppauge, NY)的CZR 100R型)和用于控制注射器输出的输液泵(购自美国伊利诺伊州迪尔福德的百特公司(Baxter, Deerfield, IL)的AS40A型)组成。

[0350] 每次沉积使用一个一次性注射器(630)和两个针头(620),包括3mL容量的注射器(购自美国新泽西州富兰克林湖的碧迪医疗公司(Becton, Dickinson and Company, Franklin Lakes, NJ)的BD型);用于将聚合物溶液抽入注射器中的注射器针头(购自碧迪医疗公司(Becton, Dickinson and Company)的16G BD型);以及用于挤出电纺纳米纤维的注射器针头(以商品名“LUER-LOK; 27G BD型”购自碧迪医疗公司(Becton, Dickinson and Company))。

[0351] 样品制备

[0352] 实施例1

[0353] 将溶于60重量%的2-丁酮和40重量%的二甲基乙酰胺的混合物中的15重量%的

氟化三元共聚物(“THV 220”)的溶液以0.2mL/分钟的流速在15秒内电纺到电接地气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)的7.07厘米×7.07厘米(50cm²)样品的微孔(气体分散)层面,气体扩散层样品与注射器针头相距10厘米。通过高压电源将针的电势设置为370kV。气体分散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)的基本上100%中心区域或活性区域覆盖有类似于图5A和图5B所示的电纺纳米纤维的多孔层。多孔纳米纤维层的表观总厚度为约2微米。电纺纳米纤维的平均直径为约300纳米。三个样品的前后称重确定沉积到样品基底上的聚合物量在15秒内从0.0081克变为0.0085克,其中聚合物的平均沉积量为0.0083克。由于聚合物密度为1.78克/cm³,因此该负载量足以覆盖整个50cm²样品并且深度达约930纳米或纳米纤维平均直径的三倍以上。

[0354] 实施例2

[0355] 重复实施例1的过程,不同的是将聚合物沉积在气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”) (的气体分配层面)上30秒。气体分配层样品上的三次30秒沉积的平均结果是沉积了0.0186克聚合物。

[0356] 实施例3

[0357] 重复实施例1的过程,不同的是将聚合物沉积在气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)上60秒。气体扩散层样品上的三次60秒沉积的平均结果是沉积了0.0388克聚合物。

[0358] 实施例4

[0359] 将溶于60重量%的2-丁酮和40重量%的二甲基乙酰胺的混合物中的15重量%的可用过氧化物固化的含氟弹性体三元共聚物(“FPO-3730”)的溶液以0.1mL/分钟的流速在60秒内电纺到电接地的气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)的7.07厘米×7.07厘米样品的微孔层面上,气体扩散层样品与注射器针头相距10厘米。通过高压电源将针的电势设置为370kV。

[0360] 实施例5

[0361] 样品按照实施例1所述进行制备,不同的是在120秒内将氟化三元共聚物(“THV 220”)沉积到气体扩散层材料(“2979GDL”)的50cm²样品的微孔气体分散层面上。气体扩散层(“2979GDL”)的气体分散层面的基本上100%中心区域或活性区域覆盖有电纺纳米纤维的多孔层。该样品的扫描电镜(SEM)图像如图5A和图5B所示。图5A为气体扩散层(“2979GDL”)上的电纺纳米纤维粘合剂层的顶视图,放大倍数为500倍。图5B示出相同样品的SEM图像的另一个顶视图,放大倍数为1700倍。

[0362] 聚合物电解质膜氢燃料电池中的样品测试

[0363] 制备膜电极组件

[0364] 在热压机(以商品名“CARVER”购自美国印第安纳州沃巴什的弗莱德卡佛公司(Fred S. Carver Inc., Wabash, IN)的2518型)中,将其上具有纳米纤维粘合剂的每个气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)结合到催化剂涂覆膜(CCM),从而在膜电极组件(MEA)中制得样品。热压机温度被设置为280°F (138°C),在50cm²的样品活性区域上施加3000磅(13300牛顿)的力并保持10分钟。样品被垫圈包围,该垫圈设定在气体扩散层材料压缩20%时硬停止。

[0365] 利用设定为285°F (141°C)和约800磅(3560牛顿)力/线性英寸(2.54厘米)的覆膜机,将全氟磺酸基质子传导聚合物电解质膜层合至阳极和阴极催化剂层,由此形成催化剂

涂覆膜。将阳极层涂覆到具有 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 的碳载铂催化剂的独立衬件上,并且将具有 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的碳载铂合金催化剂的阴极层涂覆到独立衬件上。复合催化剂涂覆能够膜以商品名“3M COOL AIR CCM”购自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)。

[0366] 粘附测试

[0367] 测试如上述实施例1-3所述使用电纺纳米纤维涂覆气体扩散层制备的膜电极组件,通过用热和压力粘结来测量电纺纳米纤维的粘附力,如上文“制备膜电极组件”部分所述,然后根据ASTM D3330 (2007) 对其进行标准180度剥离测试,该文献的公开内容以引用方式并入本文。在这些测量中,涂覆有纳米纤维的气体扩散层仅结合到催化剂涂覆膜的一面,为阴极面或阳极面之一。然后将气体扩散层附着到平坦表面,并且以180度的角度撕下催化剂涂覆膜,如所引用的ASTM标准的测试A中所述。图7以条形图形式示出这些测试的结果。条701为将粘合剂施加至气体扩散层的阳极面60秒的情况的剥离强度,并且条702为将粘合剂施加至气体扩散层的阴极面60秒的情况的剥离强度。条711表示粘合剂被施加至气体扩散层的阳极面30秒的数据,并且条712表示粘合剂被施加至气体扩散层的阴极面30秒的数据。条721表示粘合剂被施加至气体扩散层的阳极面15秒的数据,并且条722表示粘合剂被施加至气体扩散层的阴极面15秒的数据。图中的每个条表示3个样品的平均剥离强度,单位为克/厘米。

[0368] 燃料电池测试

[0369] 进行燃料电池测试以确定粘合剂对性能的影响。完成标准燃料电池初始性能测试。这些测试包括:图8中的流电动态扫描(GDS) 偏振性能扫描;图9中的在GDS扫描过程中获得的高频电阻测量结果;以及图10中的对阴极空气化学计量比减小的灵敏度。

[0370] 将包含粘合剂载气体扩散层样品的膜电极组件安装在燃料电池测试站(购自美国新墨西哥州阿尔伯克基的燃料电池科技公司(Fuel Cell Technologies, Albuquerque, NM))中。将燃料电池测试站的电极连接至multistat (480型,购自英格兰汉普郡法恩伯勒的输力强公司(Solartron, Farnborough, Hampshire, England))以测量高频电阻(AC阻抗)。电池压缩率为20%。对于图5所示的流电动态扫描,燃料电池在70℃的电池温度下工作,其中将完全潮湿的氢气提供给阳极,并将完全潮湿的空气提供给阴极。氢气和空气均以大气压提供,其中阳极化学计量比设定为1.4(表示所提供的反应物(H_2)与目标电化学反应所需的反应物的比率为1.4),并且阴极化学计量比设定为2.5(表示所提供的 O_2 (在空气中)对所需量的比率为2.5)。如下所述测试三个样品:

[0371] 1) 对照膜电极组件,通过将气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)的微孔层面与催化剂涂覆膜相邻放置且其间无粘合剂来制得,通常与测试催化剂涂覆膜的情况相同;

[0372] 2) 膜电极组件如上文实施例3所述制备,其中将氟化三元共聚物(“THV 220”)的纳米纤维在60秒内电纺到气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)的微孔层面,并且该粘合剂涂覆面与催化剂涂覆膜相邻放置,其中除电池组装过程中20%电池压缩率以外,无需将附加的热量或压力施加至膜电极组件;以及

[0373] 3) 膜电极组件如上文实施例3所述制备,其中将氟化三元共聚物(“THV 220”)的纳米纤维在60秒内电纺到气体扩散层(“FREUDENBERG H2315 I2C3”)的微孔层面;该粘合剂涂覆面被与催化剂涂覆膜相邻放置,然后在将膜电极组件结合到测试电池中之前,通过使膜电极组件经受3000磅(13300牛顿)的力和280°F (138℃)的温度10分钟,将膜电极组件热粘

结。

[0374] 在图8所示的流电动态扫描中,对使用粘合剂纳米纤维层802粘结的膜电极组件的样品性能与两个对照样品的性能进行比较,两个对照样品包含相同类型的催化剂涂覆膜和气体分配层材料并且在电池组装时不含粘合剂800并且不在高温或压力801下进行粘结。对于流电动态扫描,从 $\sim 0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 的低值开始测试电池电流密度,然后逐步升高至 $\sim 1.6\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,然后再逐步降低至 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$,同时监测电池电压。报告的电池电压值为60秒内每个点的平均值。潮湿的输入氢气和氧气流以及电池均保持在 70°C 下。将气体压力控制为大气压。阳极的电池化学计量比为1.4,并且阴极的电池化学计量比为2.5。

[0375] 在这些扫描过程中还测量电池的高频电阻,结果示于图9中。电池测试条件与流电动态扫描相同。对使用粘合剂纳米纤维层902粘结的膜电极组件的样品高频电阻与两个对照样品的性能进行比较,两个对照样品包含相同类型的催化剂涂覆膜和气体分配层材料并且在电池组装时不含粘合剂900并且不在高温或压力901下进行粘结。

[0376] 在图8和图9所示的测试后,在同一燃料电池测试站中对样品和对照样品进行阴极空气化学计量比测试,如图10所示。燃料电池在 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下工作,并且随阴极空气化学计量比的变化来测量电池电压。阴极化学计量比从3.0开始,并且记录6分钟时段内的平均电压。然后逐步降低化学计量比,并且测量另一化学计量比点处的电压并取6分钟内的平均值。重复该过程,直至阴极空气化学计量比降至1.5。对使用粘合剂纳米纤维层1002粘结的膜电极组件的样品性能与两个对照样品的性能进行比较,两个对照样品包含相同类型的催化剂涂覆膜和气体分配层材料并且在电池组装时不含粘合剂1000并且不在高温或压力1001下进行粘结。

[0377] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了进行示意性的说明所示出的实施方案。

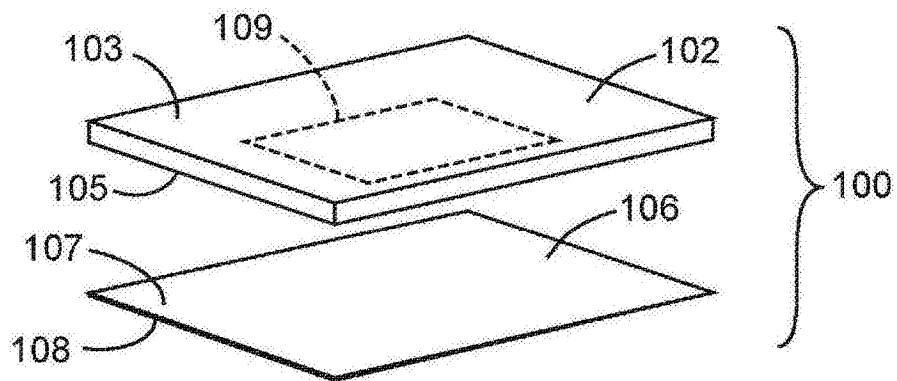


图1

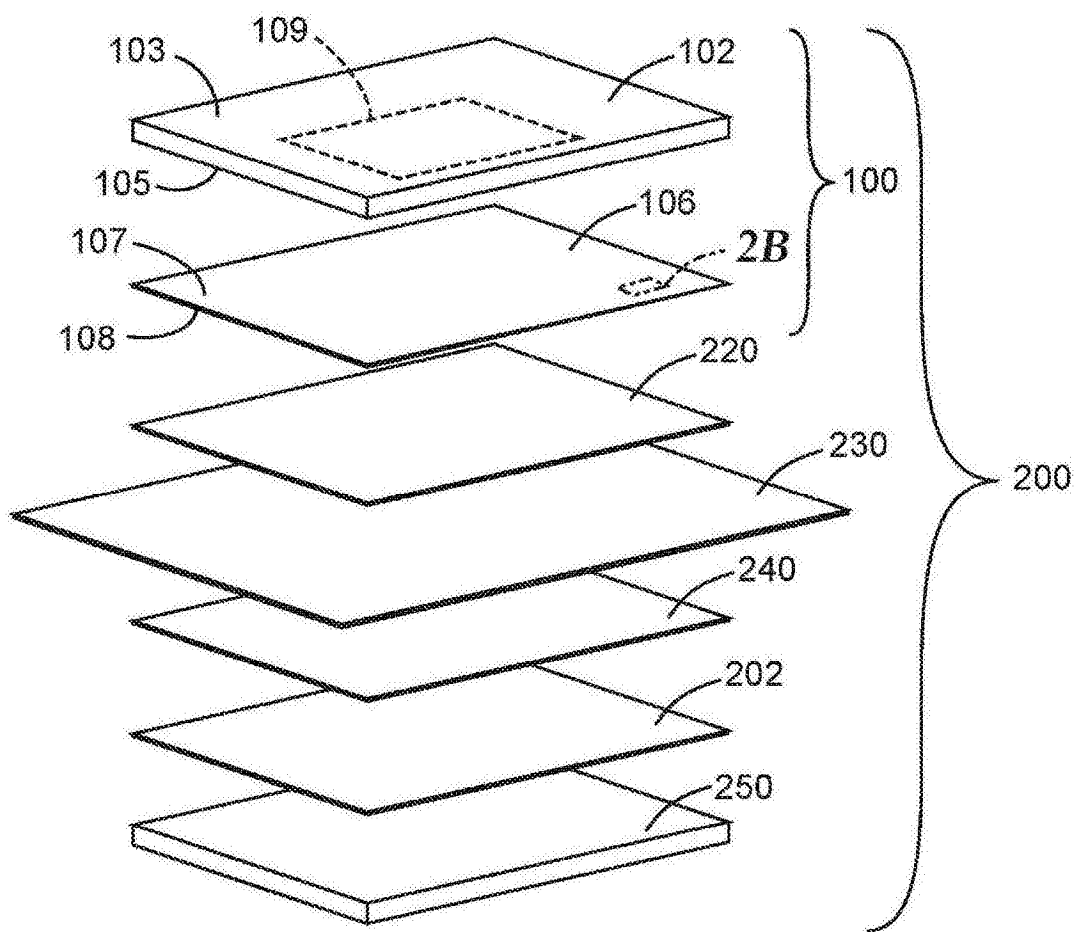


图2A

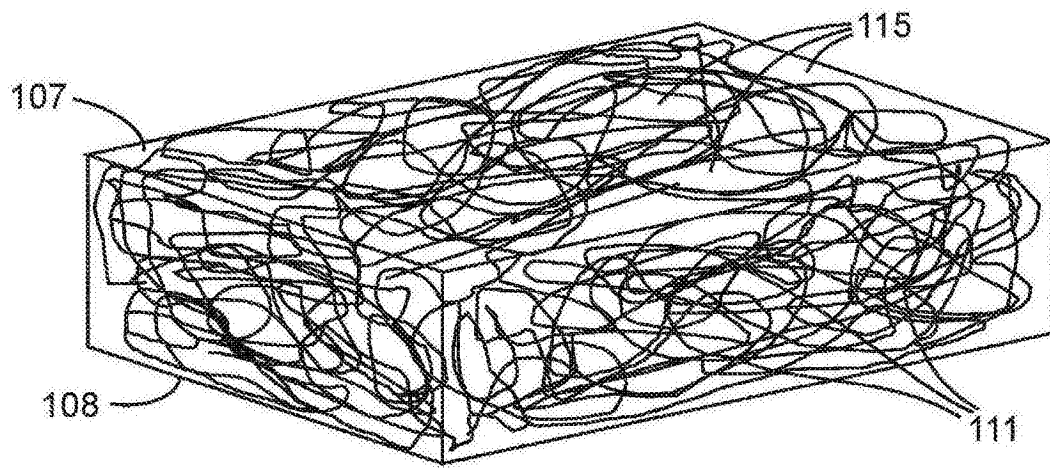


图2B

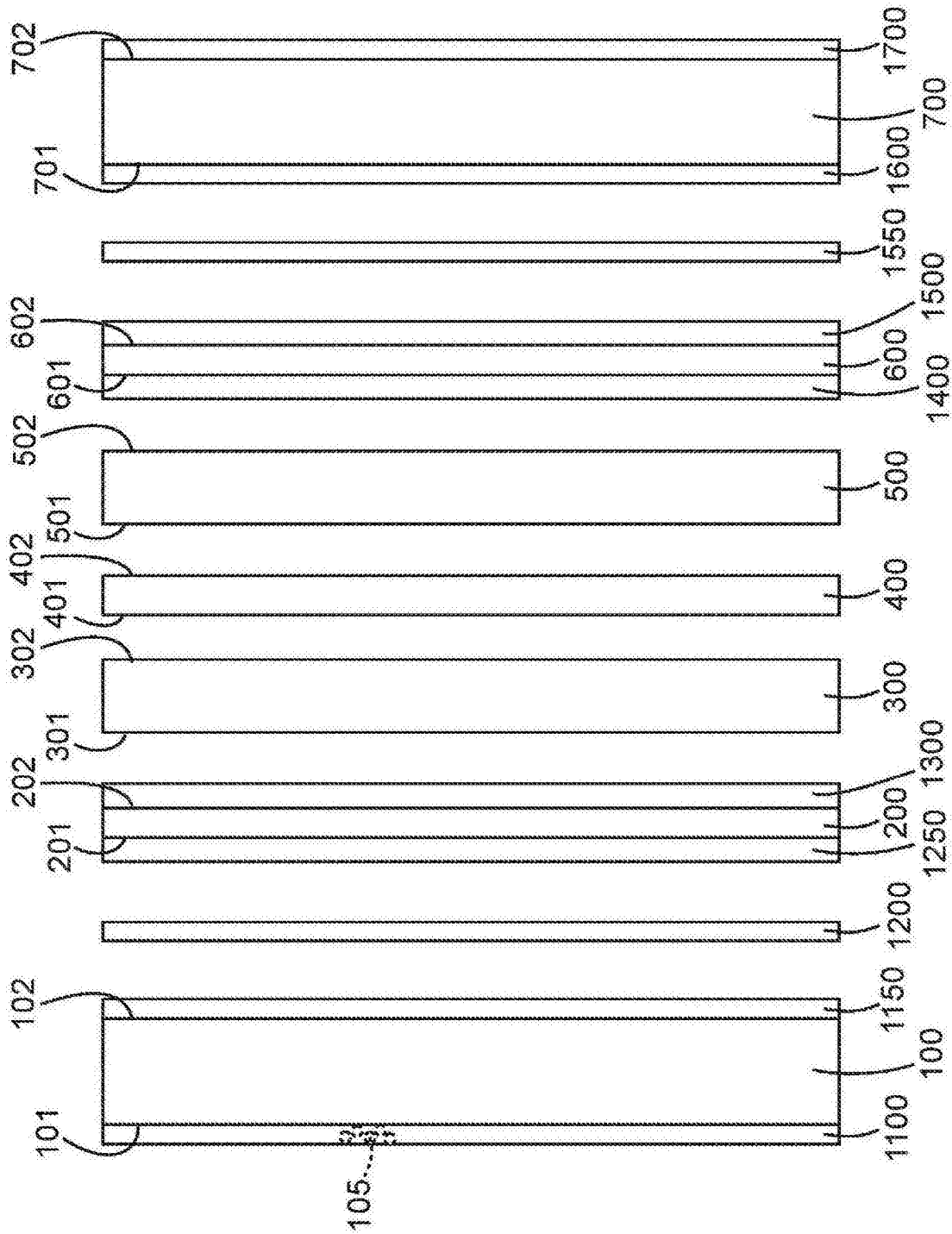


图3A

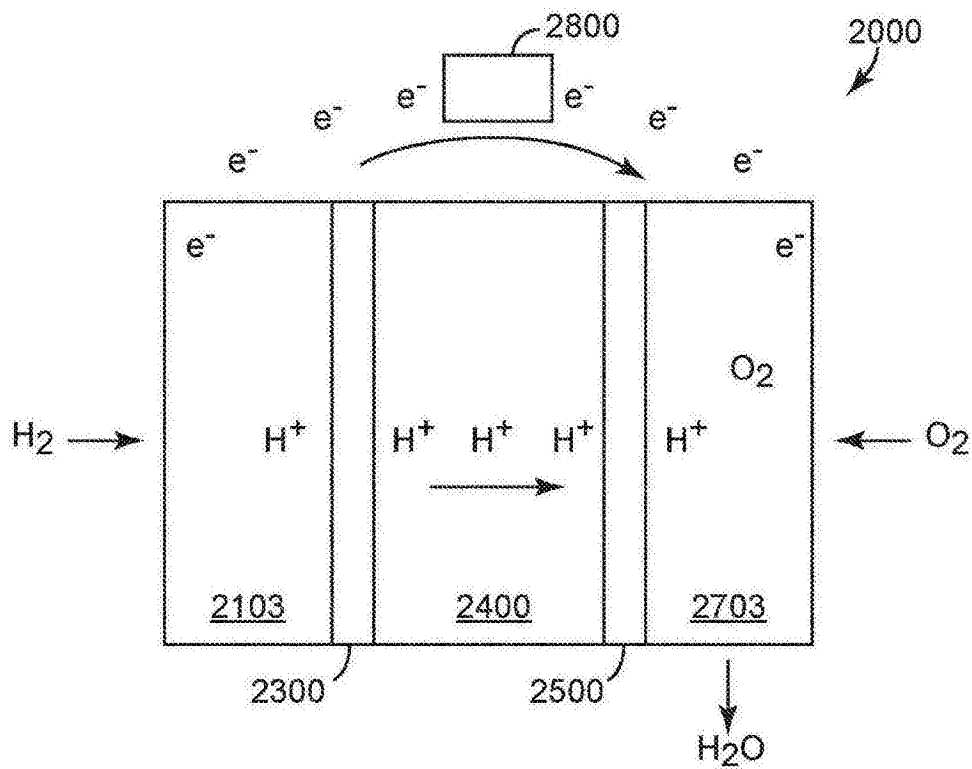


图3B

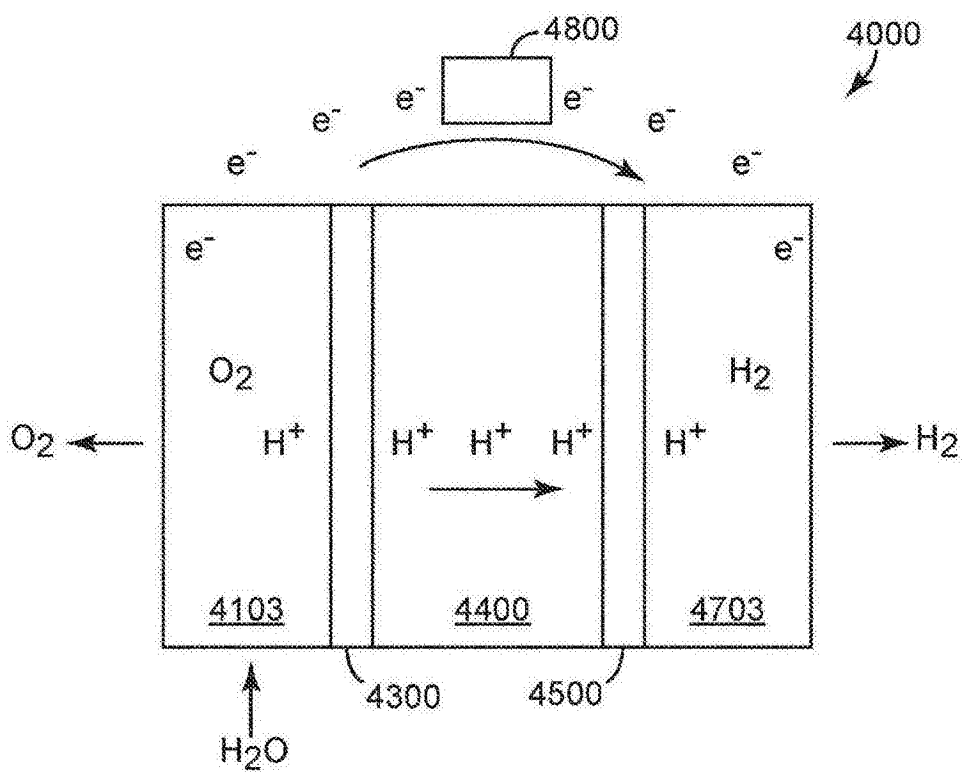


图4

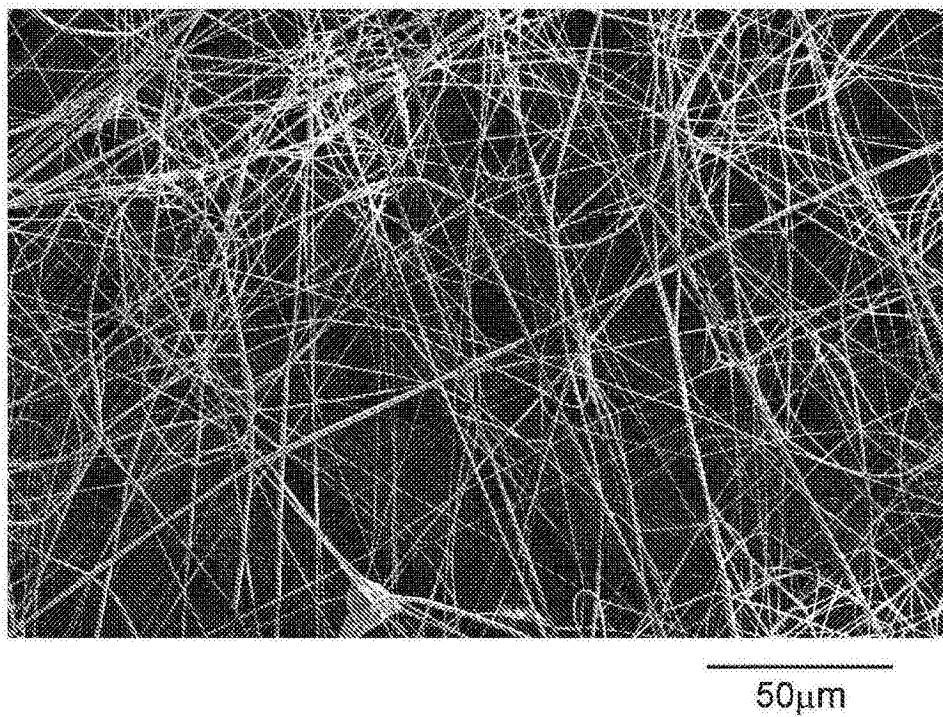


图5A

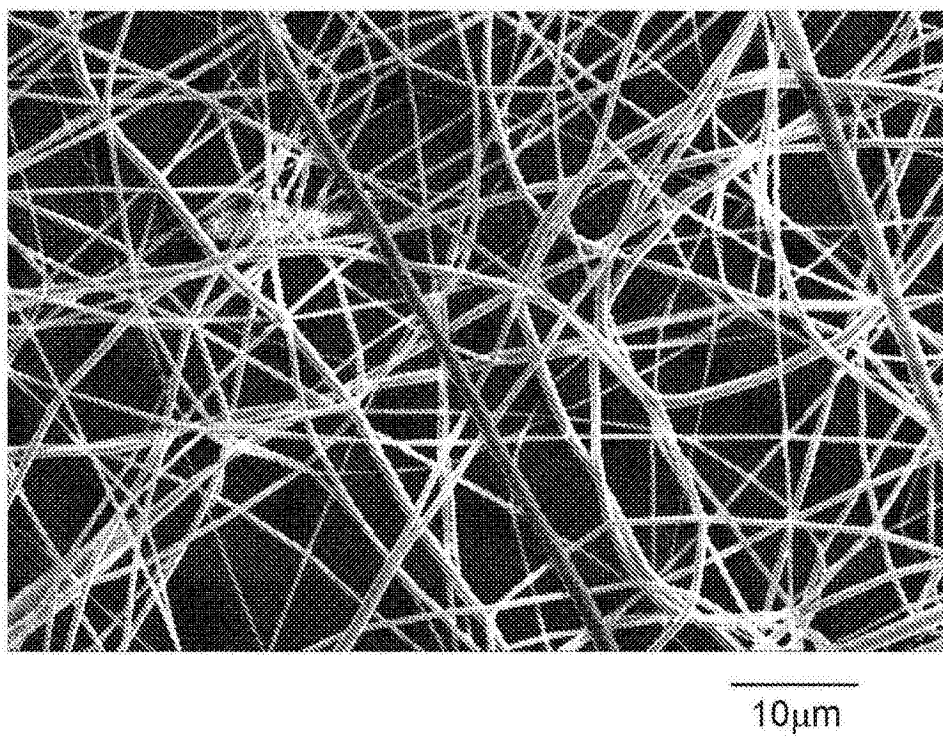


图5B

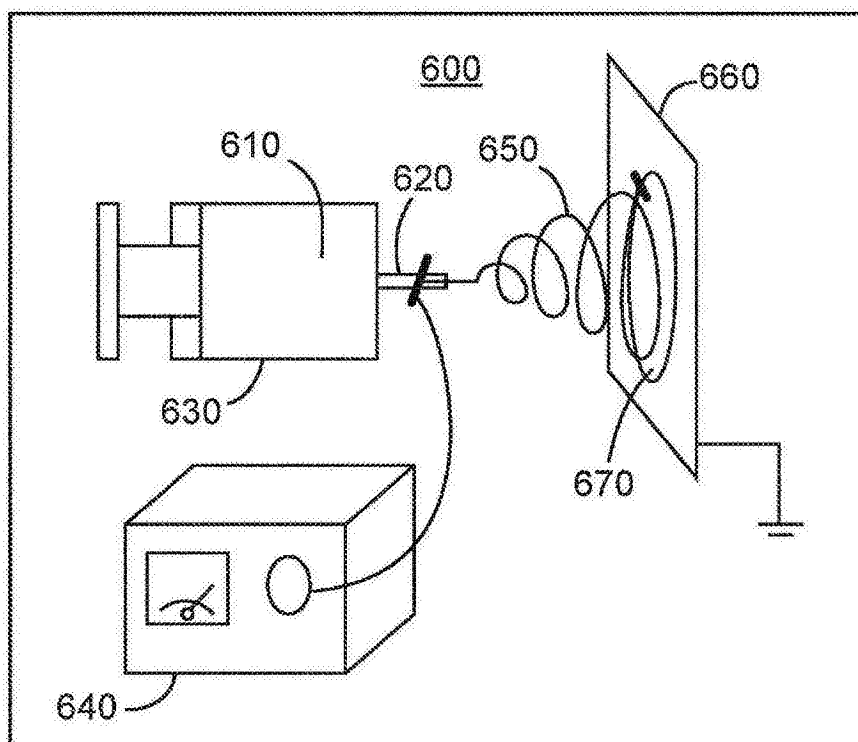


图6

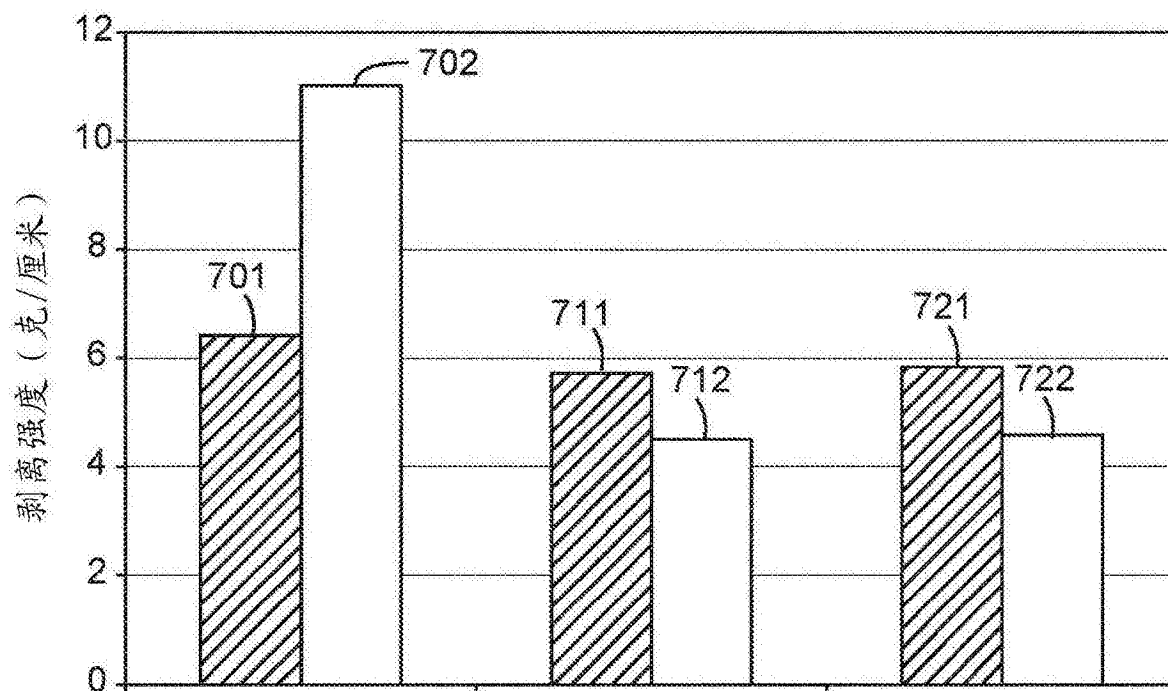


图7

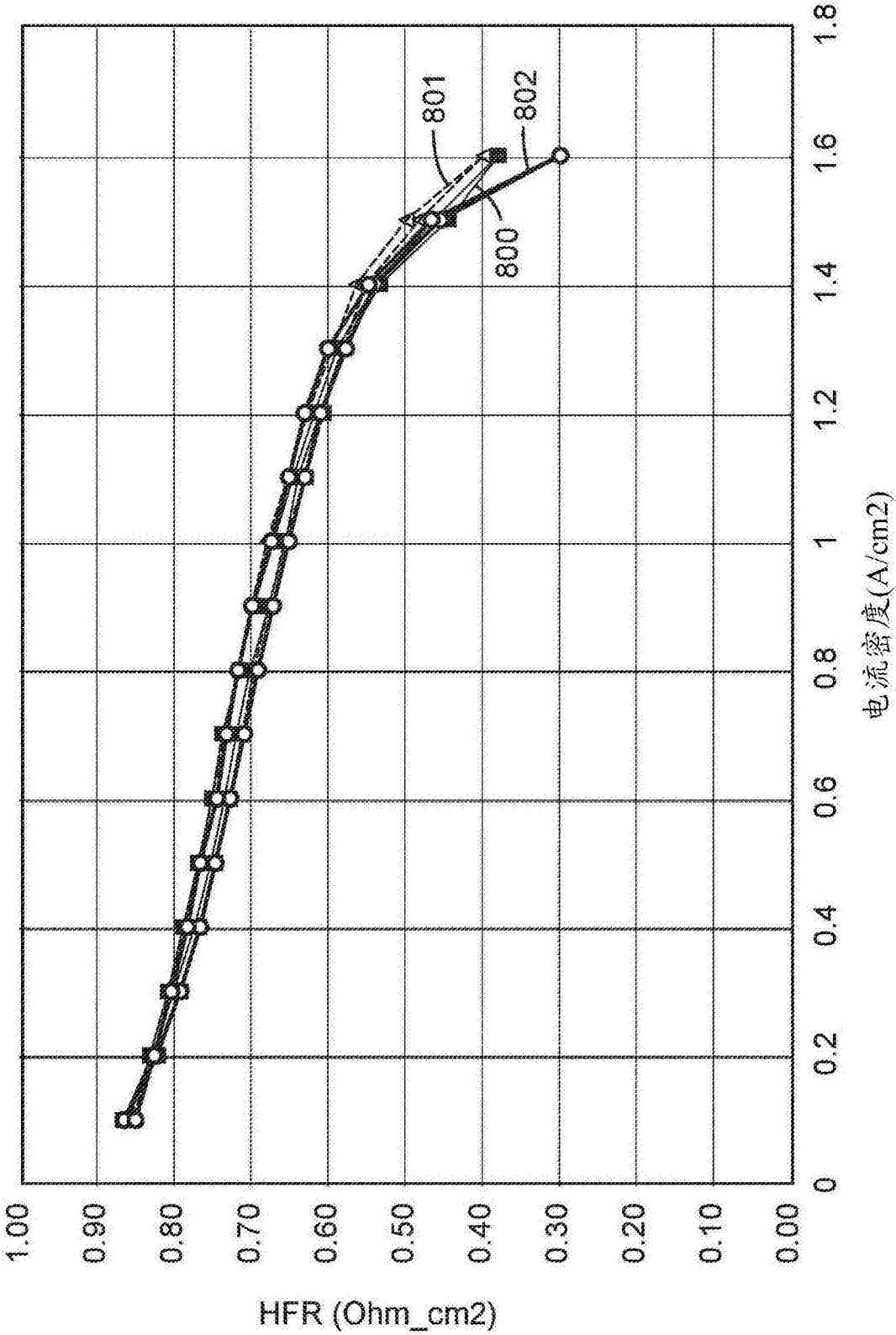


图8

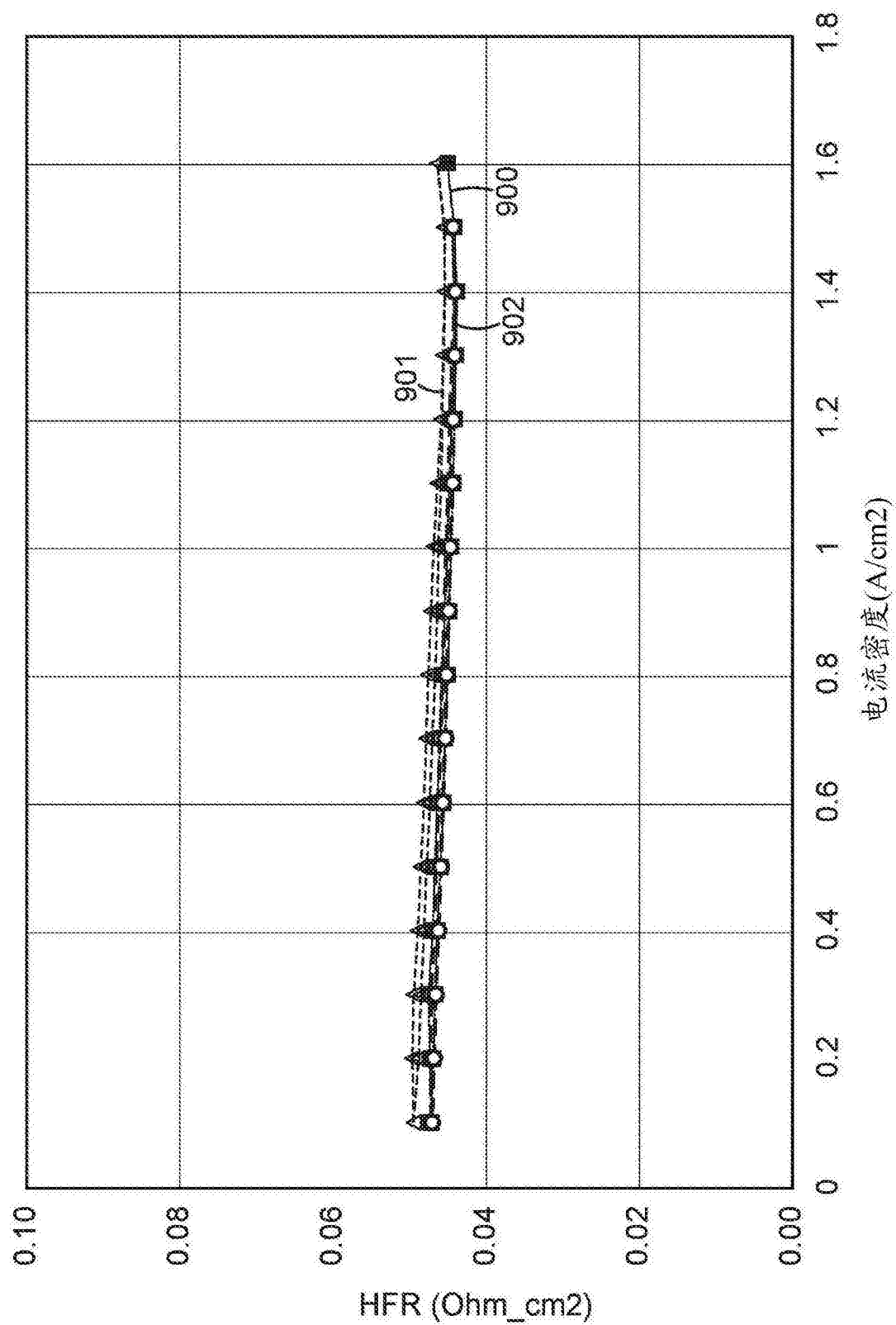


图9

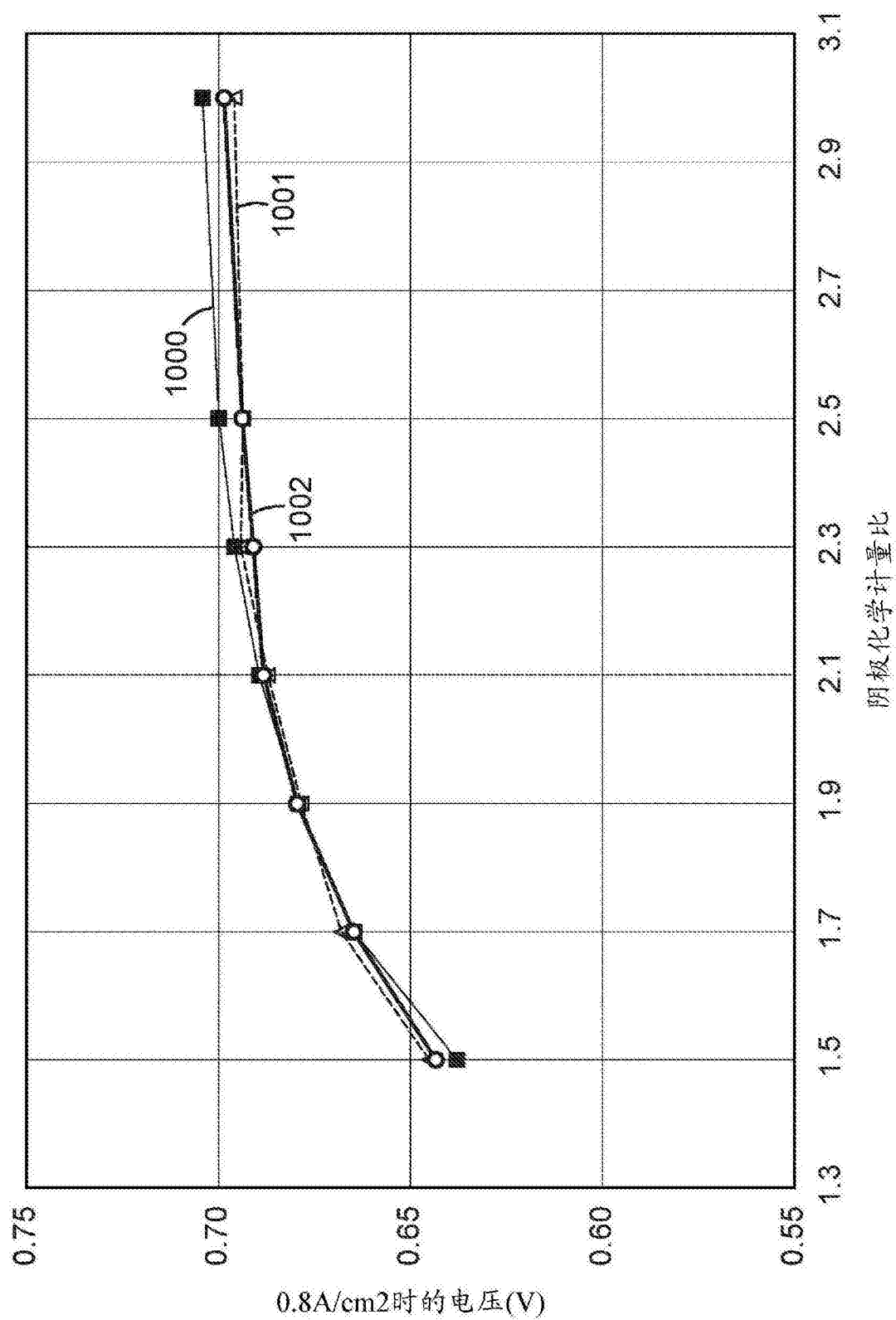


图10