



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0040612
(43) 공개일자 2016년04월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) **C25B 1/02** (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01) **C25B 1/30** (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01) **C25B 11/04** (2006.01)
C25B 13/04 (2006.01) **C25B 9/08** (2006.01)
H01M 8/083 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/8605 (2013.01)
C25B 1/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7005068
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년02월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2014/050160
- (87) 국제공개번호 WO 2015/013765
국제공개일자 2015년02월05일
- (30) 우선권주장
2013902844 2013년07월31일 오스트레일리아(AU)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
아쿠아하이드렉스 프로프라이어터리 리미티드
오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2500 노스 월롱공
몬테규 스트리트 56
- (72) 발명자
스위저스 캐르하르드 프레드릭
오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2517 우노나 엘리
자베스 언더우드 클로즈 4
넷테스테드 앤드류
오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2519 페어리 메도
우 카우퍼 스트리트 4/24
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
석혜선, 김용인

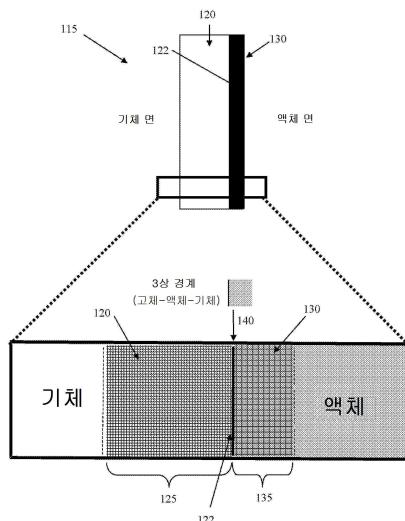
전체 청구항 수 : 총 75 항

(54) 발명의 명칭 복합체 3차원 전극 및 제조 방법

(57) 요 약

바람직하게 특허 전기 에너지 및 전기 합성 용도에서 실질적으로 실용성을 가진 기체 투과성 3D 전극이 개시된다. 기체 투과성 재료, 예컨대 비도전성 다공성 중합체 막은 하나 이상의 다공성 도전성 재료에 부착된다. 또 다른 양태에서, 기체 투과성 3D 전극, 예를 들어 기체 확산 전극(GDE)의 제조 방법이 제공되어 있다. 3D 전극은 전기화학적 전지 또는 장치에서 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2013.01)
C25B 1/30 (2013.01)
C25B 11/035 (2013.01)
C25B 11/04 (2013.01)
C25B 13/04 (2013.01)
C25B 9/08 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)

(72) 발명자

안티오호스 페니스

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2519 페어리 메도
 우 렌 스트리트 5/38

톰슨 플래쳐 월리엄

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2500 코니스톤 그
 레고리 스트리트 13

베언 스텔판 토마스

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2526 팜보로우 헤
 이츠 스텠리 애비뉴 10

로마노 마크 에스

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2500 월롱공 블라
 이 스트리트 55 유닛 7

젱 웬

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2519 벨고우니 발
 모럴 스트리트 15/60-62

챈 준

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2519 벨고우니 발
 모럴 스트리트 14/62

왕 차이원

오스트레일리아 뉴사우스웨일스 2500 망거튼 우드
 론 애비뉴 2/29

클루스 스티븐 듀웨인

미국 일리노이 60563 네이퍼빌 브라이어게이트 드
 라이브 1448

(30) 우선권주장

2013904802	2013년12월10일	오스트레일리아(AU)
2013904803	2013년12월10일	오스트레일리아(AU)
2013904804	2013년12월10일	오스트레일리아(AU)
2013904806	2013년12월10일	오스트레일리아(AU)

명세서

청구범위

청구항 1

비도전성인 기체 투과성 재료; 및

기체 투과성 재료에 부착된 다공성 도전성 재료를 포함하는 기체 투과성 3D 전극으로,

3상 고체-액체-기체 경계는 다공성 도전성 재료에 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에 또는 근처에 형성될 수 있는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전극은 가요성인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

전극은 나선형으로 감기거나 롤링되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

전극의 정상 작동 사용 동안, 기체 투과성 재료는 액체 전해질에 비투과성이고, 다공성 도전성 재료는 액체 전해질에 투과성인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료에 이웃하여 제공되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료에 인접한 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료를 포함하는 제 1 지역; 및

기체 투과성 재료를 포함하는 제 2 지역을 포함하고,

제 1 지역 및 제 2 지역은 구분되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 메쉬(mesh), 그리드(grid), 격자, 클로쓰(cloth), 웹(web) 또는 다공판(perforated sheet)이거나, 또는 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 금속성 메쉬; 금속성 그리드; 금속성 격자; 금속성 클로쓰; 금속성 다공판; 금속성 층으로 코팅된 중합체성 메쉬, 그리드, 격자 또는 클로쓰; 탄소 섬유 또는 탄소 클로쓰; 및 다공성 또는 이격된 금속성 성분으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료에 다공성 도전성 재료를 부착하기 위한 바인더 재료를 더 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

바인더 재료는 촉매성 재료와 함께 제공되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

바인더 재료는 도전성 재료와 함께 제공되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 카본 블랙 입자, 그래핀, 카본 나노튜브, 또는 벌키볼(buckyball)을 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 14

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 니켈 입자 또는 나노입자를 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 이오노머를 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 16

제 10 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 설폰화된 테트라플루오로에틸렌계 플루오로중합체-공중합체를 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 17

제 10 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 다공성 도전성 재료에 첨가되거나, 적층되거나, 적층되고 적어도 부분적으로 통과하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 18

제 10 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이에 존재하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 19

제 10 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 반응물 또는 생성물이 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이에 이동할 수 있어 이를 통과하는 다공성 층을 제공하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 20

제 10 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 기체 투과성 재료 속으로 관통하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 21

제 10 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 기체 투과성 재료의 두께보다 적은 깊이로 기체 투과성 재료로 관통하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 22

제 10 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

바인더 재료는 다공성 도전성 재료 속으로 또는 주위로 관통하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 23

제 7 항에 있어서,

제 1 지역은 약 20% 미만의 탄소 원자를 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 24

제 7 항에 있어서,

제 1 지역은 활성화 탄소를 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

장막 층을 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

장막 층은 전극을 통하여 투과되는 바람직하지 않은 기체의 양을 제한하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 27

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서,

물을 포함하는 용도에서 장막 층은 전극을 통하여 투과되는 수증기의 양을 제한하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 28

제 25 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

장막 층은 폴리(메틸펜텐), 오가노실리콘 중합체, 퍼플루오로카본 중합체, 과분지된 퍼플루오로카본 중합체, 또는 이들의 혼합물로 적어도 부분적으로 형성되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 29

제 25 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

장막 층은 기체 투과성 재료에 이웃한 전극의 기체 면에 위치되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 30

제 25 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

장막 층은 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이에 위치되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 31

제 1 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료에 대해 기체 투과성 재료의 반대 면 상에 위치된 제 2 다공성 도전성 재료를 더 포함하는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 32

제 10 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 부직포 층을 포함하고, 장막 층은 중합성 고밀도 얇은 필름을 포함하고, 다공성 도전성 재료는 금속 메쉬이거나 이를 포함하고, 기체 투과성 재료는 장막 층에 한 면에서 부착되고 바인더 재료를 사용하여 금속 메쉬에 반대 면에서 부착되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 33

제 10 항 또는 제 25 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 부직포 층을 포함하고, 장막 층은 중합성 고밀도 얇은 필름을 포함하고, 다공성 도전성 재료는 금속 메쉬이거나 이를 포함하고, 기체 투과성 재료는 장막 층에 한 면에서 부착되고, 장막 층은 바인더 재료를 사용하여 금속 메쉬에 부착되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 34

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 <500nm의 특징적인 공극 크기를 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 35

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 약 50nm 내지 약 500nm의 평균 공극 크기를 가지고, PTFE로 형성되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 36

제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 실질적으로 균일한 공극 크기를 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 37

제 1 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

전극의 공기 투과성은 실질적으로 기체 투과성 재료의 공기 투과성과 실질적으로 유사한 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 38

제 1 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,

전극은 0.2bar보다 큰 습윤 압력을 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 39

제 1 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,
전극은 약 3.4bar 이상의 습윤 압력을 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 40

제 1 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서,
전극은 약 0.05m 이상, 약 0.1m 이상, 약 0.2m 이상, 약 0.3m 이상, 약 0.4m 이상, 약 0.5m 이상, 약 1m 이상, 또는 약 2m 이상의 폭을 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 41

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서,
전극은 약 0.5m 이상, 약 1m 이상, 약 2m 이상, 약 3m 이상, 약 4m 이상, 약 5m 이상, 또는 약 10m 이상의 길이를 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 42

제 3 항에 있어서,
롤링된 또는 나선형으로 감긴 전극은 약 0.05m 이상, 약 0.1m 이상, 약 0.2m 이상, 약 0.3m 이상, 약 0.4m 이상, 또는 약 0.5m 이상의 직경을 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 43

제 1 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서,
3D 전극의 정상 작동 사용 동안 벌크 3D 전극은 기체 통기성이고, 액체 비투과성인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 44

제 1 항 내지 제 43 항 중 어느 한 항에 있어서,
사용 중 3상 고체-액체-기체 경계의 거시적 폭은 3D 전극의 두께에 비하여 좁은 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 45

제 1 항 내지 제 43 항 중 어느 한 항에 있어서,
사용 중 3상 고체-액체-기체 경계는 3D 전극의 폭에 관하여 거시적으로 실질적으로 2차원인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 46

제 7 항에 있어서,
사용 중 3상 고체-액체-기체 경계는 제 1 지역 및 제 2 지역의 계면에 형성되고, 폭이 400μm보다 적은 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 47

제 1 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,
다공성 도전성 재료는 채택되어 액체 전해질로 완전하게 또는 실질적으로 완전하게 충전되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 48

제 1 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 니켈을 사용하여 적어도 부분적으로 형성되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 49

제 1 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 니켈 메쉬 또는 니켈 코팅된 메쉬인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 50

제 1 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 니켈로 코팅된 스테인리스 강철인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 51

제 1 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 재료는 Ti, Cr, Pt, Cu, Pb, Sn, Co, Mn, Au 및/또는 Ag을 사용하여 적어도 부분적으로 형성되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 52

제 1 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 다공성 중합체 막 또는 구조체인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 53

제 1 항 내지 제 52 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 기체 투과성이거나 또는 기체 투과성이 아닌 물질로 적어도 부분적으로 제조되거나 형성된 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 54

제 53 항에 있어서,

물질은 PTFE, ePTFE, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 폴리설톤의 그룹으로부터 선택되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 55

제 1 항 내지 제 54 항 중 어느 한 항에 있어서,

3D 전극은 기체 확산 전극인 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 56

제 1 항 내지 제 55 항 중 어느 한 항의 기체 투과성 3D 전극을 포함하는 전기화학적 전지.

청구항 57

제 56 항에 있어서,

전지는 가요성인 복수의 3D 전극을 포함하는 것인 전기화학적 전지.

청구항 58

제 56 항 또는 제 57 항에 있어서,

전지는 나선형으로 감긴 전지인 것인 전기화학적 전지.

청구항 59

제 58 항에 있어서,

나선형으로 감긴 전지는 약 0.1m 이상의 직경을 갖는 것인 전기화학적 전지.

청구항 60

제 56 항 내지 제 59 항 중 어느 한 항에 있어서,

전기화학적 전지는

공기에 기반한 산소의 더 순수하거나 순수한 산소로의 전환;

과산화수소의 제조;

물 전기분해; 및/또는

연료 전지로서 사용되는 것인 전기화학적 전지.

청구항 61

제 56 항 내지 제 60 항 중 어느 한 항에 있어서,

사용시 전극이 1mA/cm^2 내지 500mA/cm^2 의 전류 밀도에서 작동하는 것인 전기화학적 전지.

청구항 62

제 56 항 내지 제 60 항 중 어느 한 항에 있어서,

사용시 전극은 1mA/cm^2 내지 200mA/cm^2 의 전류 밀도에서 작동하는 것인 전기화학적 전지.

청구항 63

액체 전해질 투과성인 다공성 도전성 재료를 포함하는 제 1 지역;

전극의 정상 작동 사용 동안 액체 전해질 비투과성인 비도전성 기체 투과성 재료를 포함하는 제 2 지역; 및

제 1 지역 및 제 2 지역의 계면을 포함하고;

제 1 지역 및 제 2 지역은 서로 구분되고 이웃하여 위치되고, 작동에서 3상 고체-액체-기체 경계는 계면에서 형성되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 64

제 63 항에 있어서,

바인더 재료는 계면에서 및/또는 주위에서 제공되는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 65

비도전성인 기체 투과성 재료를 선택하는 단계; 및

바인더 재료를 사용하여 기체 투과성 재료의 면에 다공성 도전성 재료를 부착하는 단계를 포함하고, 상기 바인더 재료는 다공성 도전성 재료를 관통하는 것인 기체 투과성 3D 전극의 제조 방법.

청구항 66

제 65 항에 있어서,

다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료는 함께 적층되는 것인 기체 투과성 3D 전극의 제조 방법.

청구항 67

제 65 항 또는 제 66 항에 있어서,

바인더 재료는 페인팅, 인쇄, 분사, 전기- 또는 무전해-코팅, 분말-코팅 및/또는 딥-코팅에 의해 다공성 도전성

재료 및 기체 투과성 재료 중의 어느 하나 또는 둘 다에 도포되는 것인 기체 투과성 3D 전극의 제조 방법.

청구항 68

제 65 항 내지 제 67 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료, 다공성 도전성 재료 및 바인더 재료는 적층되고 압력 롤러를 통하여 통과되는 것인 기체 투과성 3D 전극의 제조 방법.

청구항 69

제 65 항 내지 제 68 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 도전성 금속은 액체 전해질에 일치하도록 소수성에 기반하여 선택되는 것인 기체 투과성 3D 전극의 제조 방법.

청구항 70

비도전성인 기체 투과성 재료; 및

기체 투과성 재료에 부착된 다공성 도전성 재료

를 포함하고,

전극의 공기 투과성이 기체 투과성 재료의 공기 투과성과 실질적으로 유사한 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 71

비도전성인 기체 투과성 재료; 및

기체 투과성 재료에 부착된 다공성 도전성 재료

를 포함하고,

3상 고체-액체-기체 경계는 3D 전극의 폭에 관하여 거시적으로 실질적으로 2차원으로 형성될 수 있는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 72

비도전성인 기체 투과성 재료; 및

기체 투과성 재료에 부착된 다공성 도전성 재료

를 포함하고,

전극은 가요성이고 약 0.05m 이상의 폭을 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 73

제 70 항 내지 제 72 항 중 어느 한 항에 있어서,

기체 투과성 재료는 약 50nm 내지 약 500nm의 평균 공극 크기를 갖는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 74

비도전성인 기체 투과성 재료; 및

기체 투과성 재료에 부착된 다공성 도전성 재료

를 포함하고,

다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료에 인접하거나 서로 경계를 이루는 것인 기체 투과성 3D 전극.

청구항 75

제 70 항 내지 제 74 항 중 어느 한 항의 기체 투과성 3D 전극을 포함하는 전기화학적 전지로서, 사용시 전극은

1mA/cm² 내지 500mA/cm²의 전기 밀도에서 작동되는 것인 전기화학적 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원(3D) 전극 및 3차원 전극의 제조 방법, 예를 들어 실용적으로 유용한 3D 전극을 제조하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다. 특정 예에서, 본 발명은 3D 기체 확산 전극(Gas Diffusion Electrode, GDE) 및 3D GDE의 제조 방법에 관한 것이다. 다양한 형태에서, 본 발명은 실용적으로 실행가능한 다양한 전기 에너지 및 전기 합성 장치 및 용도를 제공하고 제조한다.

배경기술

[0002] 수많은 전기화학적 공정이 평평한 2D 구조보다 다공성 3D 구조를 가진 전극의 사용에 의존하거나, 또는 그에 의해 극적으로 개선된다.

[0003] 이는 계면에서 액체상(liquid phase), 기체상(gas phase) 및 고체상(solid phase)과 같은 소재의 상이한 상(phase)들의 동시 존재를 요구하는 많은 전기화학적 공정에 특히 적용된다. 예를 들어, 수소-산소 연료 전지는 전형적으로 백금 금속과 같이 고체상인 전기적으로 연결된 촉매에서 기체인 산소 및 수소의 액체인 물로의 전환을 이용한다. 이 반응을 촉진하기 위해, 3상 고체-액체-기체 경계를 제공할 수 있는 전극이 요구된다. 이러한 전극은 기체 및 액체 모두가 접촉하는, 전기적으로 연결된 고체상을 반드시 함유하여야 한다.

[0004] 또한, 3D 전극은, 느린 반응 동력학 또는 낮은 질량-전달-제한된 전류 밀도(전형적으로 100 mA/cm² 미만)가 큰 전기화학적 활성 표면적의 적용을 필요하게 만드는 산업상 전기화학적 공정에서 사용된다.

[0005] 여러 개의 상이한 분류의 3D 전극이 개발되었다. 혼한 형태는,

[0006] (1) 고정 베드(fixed bed) 전극, 예컨대

[0007] i. 망상(reticulated) 전극;

[0008] ii. 펠트(felt) 또는 직물(textile) 전극;

[0009] iii. 미립자(particulate) 전극,

[0010] (2) 적층 다공성 전극

[0011] 을 포함한다.

[0012] 망상 전극은 전형적으로 전기적으로 도전성인 네트 또는 네트워크와 유사하다. 예는 망상 유리질 탄소(Reticulated Vitreous Carbon, RVC)와 같이 액체 및/또는 기체가 관통할 수 있는 도전성 폼(foam)을 포함한다.

[0013] 펠트 전극은 전형적으로 카본 클로쓰(carbon cloth) 전극과 같은 도전성 탄소 직물로 종종 구성되는 직물-형 도전성 네트워크로 구성된다.

[0014] 미립자 고정 베드 전극은 전형적으로 PTFE(PTFE = 폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 텤플론(Teflon)TM) 입자와 같은 소수성 입자와, 압축 또는 소결에 의해 융합된 카본 블랙 입자와 같은 도전성 입자의 다공성 덩어리(porous mass)로 구성된다. 이 제조 공정에서 기본 변수(key variable)는, 포함되어야 하는 PTFE의 상대적인 양이다. PTFE 입자는 구조체를 함께 유지하고 필요한 다공성을 만들기 위해 요구된다. 그러나 PTFE의 양은 구조체에 중간이되 압도적이지 않은 소수성을 주는 정도이어야 한다. 즉, 전극의 소수성은, 이로써 전극 내에 3상 고체-액체-기체 경계의 형성을 허용하기 위해, 부분적이고 완전하지 않은 물 침투를 허용하여야 한다. 결과적으로, 통상적인 미립자 고정 베드 전극의 특성의 최적화는 전형적으로 전극을 생성하기 위해 사용된 고체 상태 혼합물에 포함된 PTFE 입자의 상대적인 양의 최적화를 포함한다. 즉, 통상적인 미립자 고정 베드 전극은 전형적으로 그들의 소수성을 조작에 의해 최적화됨으로써, 전극 내에 3-방향 고체-액체-기체 경계의 형성을 촉진한다.

[0015] 이 유형의 미립자 고정 베드 반응기의 예는, 액체 및 기체가 촉매 입자의 패킹된 베드 상으로 동시에 움직이는 "낙수-베드 반응기(Trickle-Bed Reactor, TBR)"이다. 전극으로 작동하기 위해, 낙수-베드 반응기에서 입자의 표면 상의 재료는 서로 전기적으로 연결되어야 하고, 반응기에서 애노드 또는 캐쏘드 중의 하나를 전체로서 포함

하여야 한다. 낙수-베드 반응기의 소수성은 전형적으로 중간이고, 물 및 기체 모두의 부분적인 침투를 허용함으로써, 베드 내에 3상 고체-액체-기체 경계를 생성한다. 3상 고체-액체-기체 경계는 기체 재료, 액체 전해질 및 전극 또는 측매로부터 유래된 것과 같은 고형물을 포함하는 반응 경계를 지칭한다. 소수성은 베드 내에 PTFE의 상대적인 양을 조절함으로써 최적화된다.

[0016] 이 유형의 적층 다공성 미립자 고정 베드는 또한 양성자 교환 막 연료 전지(proton exchange membrane fuel cell, '고분자 전해질 연료 전지'라고도 함)에 채용된 기체 확산 전극(Gas Diffusion Electrode, GDE)에서 흔하게 사용된다. 이 유형의 GDE는 전형적으로 다양한 크기의 PTFE 입자와 융합된 상이한 크기의 도전성 카본 입자의 다공성 층으로 구성된다. 가장 바깥쪽 층은 전형적으로 가장 작은 치수의 융합된 카본 블랙 및 PTFE 입자를 함유한다. 가장 안쪽 층은 전형적으로 가장 큰 입자를 함유한다. 중간 입자 크기의 다중 중간 층이 있을 수 있다.

[0017] 가운데에 가장 큰 것으로부터 외부 면 상에 가장 작은 것까지, GDE 내에 입자 크기에서 이 구배의 의도는 전극 내에 3상 고체-액체-기체 경계를 생성하고 제어하는 것이다. 이 경계는 가장 넓은 가능한 표면적을 가져야 한다. 이러한 경계의 생성은, 가장 작은 공극 크기가 가장자리에 있고, 가장 큰 것이 가운데에 있는 것을 보장하는, 입자 사이의 평균 공극 크기의 제어에 의해 효과적으로 달성된다. 공극은 전형적으로 (PTFE 바인더 때문에) 상대적으로 소수성이기 때문에, 가장자리에서 작은 공극 크기(예, 30 μm 공극 크기)는 액체 물이 GDE로 침투하는 것을 방해하고 제한하는 것으로 작동한다. 즉, 물은 단위 부피당 전기화학적으로 활성인 표면적이 가장 큰 GDE 속으로 상대적으로 짧은 거리만을 관통할 수 있다. 반대로, GDE의 중심에서 더 큰 공극(예, 150 μm 공극 크기)은, GDE의 길이를 따라 낮은 압력에서 준비된 기체 전이를 허용하고, 기체는 그 후 단위 부피당 전기화학적으로 활성인 표면적이 가장 큰 GDE의 가장자리에서 액체 물과 3-방향 고체-액체-기체 경계를 형성한다.

[0018] 적층된 다공성 전극 구조체는, 현재

(1) (예를 들어, 수소-산소 PEM 연료 전지에서 사용되는 유형의) 통상적인 프리 스탠딩(free standing) GDE; 및

[0020] (2) GDE 층이 전극 내에, 전형적으로 전류 수집기 및 기체 구역 사이에 통합된 하이브리드 GDE

[0021]에 대한 산업 표준이다.

[0022] 이 유형의 GDE는 종종 작동 동안 심각한 기술적인 문제를 나타낸다. 이들은 주로, 균일한 다공 크기 및 배분, 및 (GDE 내에 소수성 PTFE 바인더에 의해 부여된) 균일한 소수성을 가진, 이음새가 없게 균질한 미립자 베드를 생성하는 어려움으로부터 유래한다. GDE 구조체 내에서 생성된 균일성의 상대적 결여 때문에, GDE 내에 생성된 3상 고체-액체-기체 경계는,

[0023] - 불안정하고 변동이 심할 수 있다. GDE 내에 경계의 위치는, 경계가 작동 동안 GDE 내에 새로운 위치로 그 자체를 계속적으로 재-분배하게 하는 반응 동안 조건 변화에 종속될 수 있다.

[0024] - 비균질성일 수 있다. 경계는 GDE의 길이를 가로지르면서 GDE 내에 넓게 그리고 예측할 수 없게 산개된 깊이에 위치될 수 있다.

[0025] - 모순되고 불분명(ill-defined)할 수 있다. GDE 내의 특정 지점에서, 다중일 수 있고, 단일한 고체-액체-기체 경계가 아닐 수 있다.

[0026] - 실패하는 경향이 있다. 경계는 작동 동안 GDE 내에서 특정 지점에서 실패하여, 요구되는 화학 반응을 정지시킬 수 있다. 예를 들어, 공통적인 실패 모드는 GDE가 액체 상으로 완전하게 채워지게 됨으로써, 3상 경계를 파괴하는 것이고; 이는 이 산업에서 "플러딩(flooding)"으로 공지된다. 플러딩은 수소-산소 연료 전지와 같은 연료 전지에서 특정한 문제이고, 이는 공급원료 기체가 가습되는 것을 요구한다. 플러딩은 전극의 비-균질성 공극을 통해 전체적이고 증가하는 삼출을 통해 기체 확산 전극으로 물이 침투하는 것에 의해 야기될 수 있거나, 또는 공급원료 기체 스트림 내에서 수증기의 자발적인 농축에 의해 야기될 수 있다. 모든 경우에서, 플러딩은 전압 출구 및 이러한 연료 전지의 전력 생성에서 감소를 유도한다.

[0027] 이 유형의 문제는 최적 작동에 도전성이 아니고, 특히 불균일하고 낮은 수율의 불완전 또는 부정확한 반응을 야기하는 것이다.

[0028] 상술한 플러딩의 현상은, 물이 임의의 종류의 외부 압력에 종속될 때 기체 확산 전극으로 물 침투에 의해 야기된다. 예를 들어, 1미터 높이의 산업용 전해 전지에서, 전지의 바닥에서 물은 물의 수두(hydraulic head) 때문에 0.1 bar에서 가압된다. GDE가 이 깊이에서 사용된다면, 최근의 GDE는 매우 낮은 "습윤 압력(wetting

pressure)(또는 '물 침투 압력'으로 공지됨)"을 가지고, (비록 0.2 bar의 습윤 압력을 가진 GDE가 제 WO2013037902호에 보고되었지만) 이는 전형적으로 0.1 bar 미만이기 때문에, GDE는 전형적으로 물 침투에 의해 즉시 플러딩될 것이다. 추가적으로 GDE는 상대적으로 고가이다.

[0029] 통상적인 3D 미립자 고정-베드 전극 및 GDE

[0030] 현재, 3D 미립자 고정 베드 전극 및 기체 확산 전극(GDE)은 통상적으로 카본 블랙 및 PTFE 분말을 혼합한 후 고체 혼합물을 부피가 큰 다공성 전극으로 압축함으로써 제조된다.

[0031] 생성된 구조체의 공극 크기는 사용된 미립자의 입자 크기를 조절함으로써 매우 대강 제어할 수 있다. 그러나 입자, 특히 PTFE 같은 "끈적한" 입자는 압축시 종종 균등하게 유동하고 스스로 균일하게 분배되지 않기 때문에, 이 접근법을 사용하여 전극을 통하여 균일한 공극 크기를 달성하는 것은 어렵다. 전형적으로 다양한 공극 크기가 얻어진다. 게다가, 일반적으로, 크기 $0.05\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$ 와 같이 균일하게 작은 공극 크기를 가진 구조체를 생성하는 것은 불가능하다.

[0032] 구조체의 소수성은 전형적으로 구조체 내에 통합되는 PTFE의 상대적인 양을 조절함으로써 제어된다. PTFE는 구조체를 함께 유지되게 하고, 요구되는 다공성을 생성한다. 그러나 전극에 적절하게 중간 소수성을 부여하기 위하여 그 양은 조심스럽게 제어되어야 한다. 중간 소수성은 부분적이고 완전하지 않은 물 침투를 보장하기 위해 요구된다. GDE의 경우에서, 이는 이로써 전극을 구성하는 카본 블랙 매트릭스 내에서 고체-액체-기체 경계를 생성하기 위해 요구된다.

[0033] 3D 미립자 고정 베드 전극 및 기체 확산 전극을 구성하는 이 방법은 산업용 전기화학적 전지에서, 특히 전기합성 및 전기에너지 용도에서, 이러한 전극을 작동할 때 일부 심각한 실용적인 문제를 발생시킨다. 이들 문제는, 플러딩과 같이, 불분명(ill-defined)하고 불일치하고 불안정하고 변동이 심하고 비균일하고 실패할 경향이 높은 3-방향 고체-액체-기체 경계의 형성을 포함한다.

[0034] 이 유형의 문제는 주로 제조 공정에서 제어의 본질적인 결여로부터 야기되는데, 상기 제조 공정은 단일 단계에서 다공성, 소수성 및 도전성을 포함하는 전극의 모든 고유 특성을 만드는 것을 시도한다. 더욱이, 제조 방법은 단일 구조체 내에서 이들 특성을 모두를 동시에 최적화하는 것을 추구한다. 이는 특성들이 상호 관련되어 있기 때문에 종종 실질적으로 가능하지 않고, 하나를 최적화하는 것은 다른 것을 저하할 수 있다는 것을 의미한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0035] 이들 결점에도 불구하고, 미립자 카본 블랙 및 PTFE를 압축된 또는 소결된 고정 베드로 결합하는 접근법은 산업용 전기화학을 위한 GDE를 제조하는 표준 방법으로 남아 있다. 이 접근법은 예를 들어 수소-산소 PEM 연료 전지에서 사용되는 유형의 프리 스텐딩으로 존재하는 GDE를 제조하기 위해 사용된다. 전극 내에서 GDE 구성요소만이 요구되는 경우조차, 그 GDE 구성요소를 제조하는 표준 방법은 미립자 카본 블랙 및 PTFE의 압축된 다공성 층으로서 이를 형성하기 위한 것이다.

[0036] 상술한 이유 및 기타 이유로 인해, GDE의 통상적인 제조 방법 및 통상적인 GDE의 특성들은 개선될 가능성이 있다.

[0037] 도 1(종래 기술)은 현재 당업계에서 광범위하게 사용 중인 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 기체 확산 전극(GDE)(110)을 개략적인 형태로 묘사한다.

[0038] 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 GDE(110)에서, 도전성 성분(예, 탄소 입자)은, 단일한 고정 베드 구조체(110)로 비도전성 소수성 성분(예, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 테플론™ 입자) 및 촉매(압축/소결을 사용하여) 전형적으로 결합된다. 고정 베드 구조체(110)는 중간 소수성, 가장 양호한 허용가능한 도전성은 아니지만 양호한 도전성, 및 단일 지역(113) 상에 불균일하고 불량하게 정의된 공극 구조체를 가진다. 그 후 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 GDE(110)는 한 면에서 액체 전해질에 의해 그리고 다른 면에서 기체상 물질(substance)에 의해 접촉되는 경우, 이들의 물리적 특징들은, 도 1에 제시된 확대도에서 예시된 바와 같이, 그의 외부 표면(112) 아래에 전극(110)의 몸체 내에, 그리고 단일 지역(113) 내에, 불규칙적으로 분배된 3상 고체-액체-기체 경계의 형성을 야기한다. 3상 경계에서, 전기적으로 연결된 촉매(고체상)는 (액체상 또는 기체상 중 하나인) 시약 및 (액체상 또는 기체상 중 다른 하나인) 생성물과 동시에 접촉한 상태이다. 따라서 GDE(110) 내의 고체-액체-기체 경계는, 예를 들어 특정한 전기 전압의 적용에 의해 전기화학적 액체에서 기체로 또는 기체

에서 액체로 반응이 촉진될 수 있는 경계를 제공한다. 3상 고체-액체-기체 경계의 거시적 폭은 통상적은 GDE의 폭과 치수적으로 상응하거나 유사하다. 통상적인 GDE에서 3상 고체-액체-기체 경계의 두께는 전형적으로 연료 전지 GDE에서 0.4mm 내지 0.8mm 범위이고, 산업용 전기화학적 GDE에서는 수 밀리미터와 같이 더 큰 두께이다.

[0039] 3D 전극의 실용적이고 상업적인 중요성 때문에, 새로운 3D 전극 및 3D 전극을 제조하는 실용적인 방법은 항상 관심의 대상이다. 이는 그의 효과적인 작동에 많은 산업용 전기화학적 반응이 의존하는 GDE에 대해 특히 사실이다.

[0040] 따라서 새로운 3D 전극 및 이를 위한 제조 공정을 개발하기 위해 노력이 이루어져 왔다. 단지 예시적으로, US 특허 제7,229,944 B2호는 예를 들면 촉매 재료로 장식된 도전성 카본 블랙 섬유를 포함하는 신규한 도전성 "나노-섬유상" 3D 전극을 생성하기 위한 "전자 스피닝"이라고 알려진 새로운 기법의 사용을 교시한다.

[0041] 특히 산업용 규모인 전기 에너지 또는 전기 합성 용도를 위한, 새로운 유형의 실용적으로 유용한 3차원(3D) 전극, 하나 이상의 3D 전극을 포함하는 전지 또는 장치, 및/또는 3D 전극의 제조 방법에 대한 요구가 있다. 특히 기체 확산 전극(GDE)로서 작동할 수 있는 3D 전극이 관심의 대상이다.

[0042] 본 명세서에서 임의의 종래 출판물 (또는 이로부터 유래된 정보), 또는 공지된 임의의 문제에 대한 참조는, 본 명세서가 관련된 노력의 분야에서 종래 출판물 (또는 이로부터 유래된 정보), 또는 공지된 문제가 공통의 일반적인 지식의 일부를 형성한다는 인정 또는 승인 또는 임의의 형태의 제안이 아니며, 그렇게 받아들여져서는 안 된다.

과제의 해결 수단

[0043] 이 설명은 실시예에서 하술되는 단순화된 형태에서 개념의 선택을 도입하기 위해 제공된다. 이 설명은 청구된 대상 발명의 주요 특징 또는 필수적인 특징 전부를 확인하기 위해 의도된 것이 아니며, 청구된 대상 발명의 범위를 제한하기 위해 사용되는 것으로 의도된 것도 아니다.

[0044] 한 예에서, 현 실시태양의 예시적인 3D 전극 또는 GDE는, 3D 전극 또는 GDE의 주요 특징들이 두 개 또는 적어도 두 개의 분리된 지역으로 분리된다는 점에서 통상적인 미립자 고정 베드로부터 구분되고, 이들 특성 각각은 이에 따라 개선되고, 통상적인 GDE의 단일 몸체 내에서 가능한 것보다 더 완전하게 제어될 수 있다. 이러한 3D 전극 또는 GDE의 예시적인 실시태양은 액체 및 기체 다공성 도전성 재료를 포함할 수 있고, 상기 재료는 그의 촉매적 능력 및 도전성에 대해 향상되거나 최적화된 촉매를 선택적으로 포함할 수 있다. 도전성 재료는 공극 구조체가 기체 이송 특성에 대해 선택되거나, 향상되거나 또는 최적화되는, 예를 들어 소수성일 수 있는, 전극의 정상 작동 사용 동안 비도전성이고 액체 전해질 비투파성인 기체 투파성 재료에 부착되거나, 커플링되거나, 접촉되거나, 옆에 또는 인접하게 위치된다. 정상 작동 사용은 예를 들어 전극이 의도대로 기능하고, 플러딩되지 않을 때이다. 한 예에서, 기체 투파성 재료의 표면은 다공성 도전성 재료에 대면하고 있다. 기체 투파성 재료의 표면은, 필수적으로 그럴 필요는 없지만, 다공성 도전성 재료에 접촉하거나 닿을 수 있고, 예를 들어 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있는 매개 바인더 재료 또는 층이 있을 수 있다. 기체 투파성 재료 및 다공성 도전성 재료의 계면 또는 경계 지역은 기체 투파성 재료의 표면에서 또는 근처에 있다. 전극이 사용될 때, 3상 고체-액체-기체의 경계는 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투파성 재료의 표면에 또는 근처에 형성될 수 있다. 이 문맥에서, 표면"에 또는 근처에"는 거리가 (존재한다면, 본원에서 논의되는 바와 같이) 바인더 재료의 두께 내이거나, 거리가 3상 고체-액체-기체 경계 그 자체의 거시적 폭 내이거나, 또는 기체 투파성 재료 및 다공성 도전성 재료의 임의의 중첩의 거리 내이거나, 또는 거리가 다공성 도전성 재료의 폭 내인 것을 의미하기 위해 의도된다. 3상 고체-액체-기체 경계는 표면"에" 정확하게 형성하여야 필요가 없지만, 소위 가깝거나, 이웃하거나, 서로 경계를 이루거나, 바로 옆에 있거나, 내에 있거나, 또는 근접하다는 의미에서 표면 "근처에" 형성할 수 있다. 3상 고체-액체-기체 경계는 과도한 기체 또는 액체 압력의 적용에 반응하여 추가로 움직일 수 있지만, 경계는 정상 작동 사용 동안 상술된 바와 같이 표면 "근처에" 남을 것이다.

[0045] 바람직하게, (다공성 도전성 재료를 포함하는 제 1 지역 및 비도전성 기체 투파성 재료를 포함하는 제 2 지역인) 두 개의 지역은, 비록 서로 이웃하게 위치되거나, 인접하거나, 접촉하거나 또는 서로 경계를 이루지만, 실질적으로 구분되거나, 구별되거나 또는 분리되어, 계면 또는 경계 지역이 있거나, 또는 중첩이 존재할 수 있다.

[0046] 이러한 예시적인 실시태양에서, 비도전성 액체 전해질 비투파성 또는 소수성인 기체 투파성 재료는, 통상적인 GDE에서 달성될 수 있는 것보다 더 양호하게 정의되고, 더 균일하고 더 작은 평균 크기의 공극을 가진다. 바람직하게 촉매가 제공된, 액체 및 기체 다공성 도전체(conductor)는 통상적인 GDE 보다 더욱 도전성일 수 있지만,

이의 낮은 소수성은 다공성 도전체가 정상 작동 조건 하에서 액체 전해질로 완전하게 또는 실질적으로 완전하게 가득 차서 촉매 작용을 향상하거나 최대로 촉진할 수 있게 한다. 반대로, 한 바람직한 형태에서, 비도전성 소수성 기체 투과 재료의 높은 소수성은 기체 투과성 재료가 대기압에서 액체 전해질이 완전하게 비거나 실질적으로 비어서 GDE 속으로 그리고 밖으로 기체 이송을 향상하거나 또는 최대로 촉진할 것이다.

[0047] 이러한 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE는 액체 전해질에 의해 도전성 면에, 그리고 기체상 재료에 의해 비도전성 면에 접촉하는 경우, 상기 물리적 특징들은 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에 또는 근처에 3상 고체-액체-기체 경계의 형성을 야기하고, 이는 두 구분되는 지역 사이에 계면일 수 있다. 이 경계는 통상적인 GDE에서 3상 고체-액체-기체 경계와 사뭇 상이하다. 통상적인 GDE에서 성취될 수 있는 것보다 더 양호하게 정의되고, 더 좋고, 더 안정하고 및/또는 더 강력하다는 점에서 상이하다. 따라서, 바람직한 실시태양의 작동에서, 3상 고체-액체-기체 경계는 (촉매를 포함할 수 있는 다공성 도전성 재료 및 비도전성 기체 투과성 재료의 계면 또는 경계 지역일 수 있는) 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에 또는 근처에 형성된다. 이는 전극의 폭 또는 두께에 대하여 상대적으로 좁은 육안으로 본 폭을 가진 3상 고체-액체-기체 경계를 제공한다.

[0048] 이들 특징들은, 발명자들이 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE가 향상되거나 또는 최적으로 도전성인, 개선되거나 또는 최대로 촉매성인 구조체로 개선되거나 또는 최대 기체 이송을 촉진하는, 향상되거나 또는 최적인 공극 구조체, 예컨대 소수성 공극 구조체를 두 개의 지역의 계면에서 또는 근처에서 제공할 수 있다는 것을 발견하였기 때문에 중요하다. 사실상, 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE에서 3상 고체-액체-기체 경계에서, 기체 확산 전극의 중요한 각각의 특징은, 이상적이거나 또는 적어도 다른 가능성보다 더 이상에 가깝게 제조될 수 있다.

[0049] 발명자들은 이 향상 또는 최적화의 효과가 놀랍고도 주목할만한 전기화학적 성능을 수득한다는 것을 추가로 발견하였다. 3상 고체-액체-기체 경계가 더 좁고 2차원(2D) 또는 실질적으로 2D인 거시적 기하학적 구조로 나타난 것에 한정됨에도 불구하고, 예시적인 태양의 3D 전극 또는 GDE에서 3상 고체-액체-기체 경계의 전기화학적 능력은 실질적으로 개선되고, 사실 통상적인 GDE의 그것을 훨씬 능가한다. 이러한 3상 고체-액체-기체 경계는 예를 들어 예시적인 태양인 3D 전극 또는 GDE에, 하기를 포함하여, 다양한 예상하지 못한 새로운 전기화학적 능력을 부여한다:

[0050] 1. 통상적인 GDE에서 달성될 수 있는 것보다 훨씬 높은 습윤 압력 및 기포점(bubble point). "습윤 압력"은, 액체 전해질이 GDE를 관통하고 풀러딩하는, GDE의 기체 면에 대한 GDE의 액체 전해질 면 상에 가장 낮은 여분의 압력으로 정의된다. "기포점"은 기체가 GDE를 관통하고 액체 전해질 면 상에서 전극 표면에 거품을 형성하는, GDE의 액체 전해질 면에 대한 GDE의 기체 면 상에 가장 낮은 여분의 압력으로 정의된다. 예시적인 태양인 GDE는 전형적으로, 0.2bar 초과의 습윤 압력 및 기포점을 가지지만, 통상적인 GDE는 전형적으로 0.2bar 이하의 습윤 압력 및 거품을 가진다;

[0051] 2. 특히, 독점적이지는 않지만, 상대적으로 낮은 전류 밀도에서 작동시, 통상적인 GDE에서 달성될 수 있는 것보다 사용된다면 더 낮은 전기 저항성, 더 높은 전기촉매적 활성 및 반응성, 및 촉매 재료의 더욱 효과적인 활용; 및

[0052] 3. 특히 독점적이지는 않지만, 상대적으로 낮은 전류 밀도에서 작동시, 지금까지 달성될 수 없는 기체-대-액체 또는 액체-대-기체 전기화학적 반응을 촉진하거나, 또는 적어도 지금까지 실질적으로 실행가능하다고 증명되지 않은 전기화학적 반응을 개선하기 위한 겉보기 용량.

[0053] 따라서, 특정한 예에서, 이러한 3D 전극 또는 GDE는 독특하게 그리고 대단히 뚜렷한, 좁고, 안정하고, 및/또는 단단한 3-방향 고체-액체-기체 계면을 나타낸다. 이러한 계면에 의해 생성된 하나의 효과는 고품질의 액체-고체-기체 계면으로부터 유도되는 특이하게 높은 전기화학적 활성 및 촉매적 활성이다. 예를 들어, 발명자는 산소가 대기의 단 20%를 구성함에도 불구하고, 본 실시태양의 예시적인 GDE가 자발적으로, 공격적으로, 그리고 선택적으로 대기로부터 산소를 분리시킬 수 있다는 것을 관찰하였다. 따라서, 이 유형의 예시적인 GDE는 지금까지 가능했던 것보다 더 전기적으로 및 경제적으로 효과적인 방식으로 다우 휴론(Dow Huron) 공정을 촉진시키기 위해 사용될 수 있다. 유사하게, 예시적인 GDE는 실온 직접 메탄 연료 전지에서 발생하는 지금까지 알려지지 않은 반응을 촉진할 수 있는 것으로 증명되었다.

[0054] 이들 향상은 통상적인 GDE에 대한 예상치 못한 개선점을 제공한다. 이들은 당업계에서 현재 사용되는 것과 같은 통상적인 미립자 고정 베드 GDE의 제조는 단일 재료 내에 동시에 중요한 물리적 특성들 모두를 생성하는 것으로

입각되기 때문에 발생하는 것으로 나타난다. 이러한 접근법은 GDE의 주요 특성(즉: 공극 구조체, 소수성, 기체 운반, 액체 운반, 도전성 및 촉매적 활성)이 전형적으로 상호의존적이고 따라서 단일 재료 내에 준비된 동시발생적인 향상 또는 최적화의 여지가 없다는 사실을 효과적으로 무시한다. 본원에서 설명된 바와 같은 예시적인 실시태양인 GDE는 이 제한점을 고려하고, 하나 또는 그 이상의 주요 특성들을 별도로 최적화함으로써 두 개의 구분되는 지역의 계면에서 더욱 이상적인 전체 특성을 달성한다.

[0055] 본 발명자들은 예시적인 실시태양인 GDE가, (i) 전기 손실을 최소화하고 전기 효율을 최대화하는 상대적으로 낮은 전류 밀도, 및/또는 (ii) 낮은 전류 밀도에서만 효율적으로 작동하는 토양 풍부 요소(Earth-abundant elements)를 포함하는 저비용 촉매의 실제적인 사용을 허용하는, 극도로 낮은 비용만이 드는 방식으로 제조될 수 있다는 것을 밝혀냈다. 이를 수단에 의해, 산업 규모의 전기 합성 및 전기 에너지 용도에 사용하기 위한 실질적으로 그리고 경제적으로 실행가능한 대규모 전기화학적 전지를 제조하는 것이 가능해진다. 이러한 전지는 대규모 생산 및 에너지 환경에서 지금까지 허용되지 않았던 에너지 효율을 달성할 수 있다. 예를 들어, 염소는 91% 에너지 효율로 클로르-알칼리(chlor-alkali) 공정을 사용하는 규모에서 제조될 수 있는 반면, 가장 양호하게 입수가능한 산업용 클로르-알칼리 공장은 66% 에너지 효율을 달성한다.

[0056] 본원에서 사용된 바와 같이, 3차원(3D) 전극은, 유효한 표면적인 전극의 기하학적 2D 표면적보다 더 큰, 고형이고 기체 투과성 또는 액체 유동-통과 전극이다. 3D 전극은 (증가된 유효한 표면적을 사용함으로써) 3D 전극의 표면으로 하나 이상의 시약 종의 이송을 전형적으로 개선하는 비-평면 전극이다. 3D 전극에 대한 지침은 또한 유동 통과 전극 또는 다공성 전극을 포함하는 것으로 읽혀야 한다.

[0057] 기체 투과성 재료에 대한 언급은 임의의 형태 또는 유형의 기체 투과성 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체, 또는 이들의 결합을 포함하는 일반적인 언급으로 읽혀야 한다.

[0058] 기체 투과성 재료에 대한 언급은, 또한, 적어도 재료, 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체(즉, 기체 투과성 재료)의 일부를 통과하거나 가로지르는 하나 이상의 기체가 이동, 전이, 관통 또는 이송을 허용하도록 관통할 수 있는 임의의 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체를 포함하는 것으로 읽혀야 한다. 즉, 기체 투과성 재료로 이루는 물질은 기체 투과성이거나 아닐 수 있으나, 형성되거나 제조되거나, 또는 적어도 부분적으로 형성되거나 제조된 재료, 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체는 물질이 기체 투과성이다. 기체 투과성 재료는 다공성일 수 있거나, 적어도 하나의 비다공성 재료 및 하나의 다공성 재료의 복합체일 수 있거나, 또는 완전하게 비다공성일 수 있다. 기체 투과성 재료는 "통기성 있는" 재료로서 지칭될 수 있다. 임의의 제한사항을 부과하지 않고 단지 실시예를 명확하게 하기 위한 목적으로, 기체 투과성 재료의 예는 다공성 매트릭스이고, 기체 투과성 재료를 제조하거나 형성하는 물질의 예는 PTFE이다.

[0059] 다공성 도전성 재료에 대한 언급은, 적어도 재료, 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체(즉, 다공성 도전성 재료)의 적어도 일부를 통하거나 관통하는 하나 이상의 기체 및/또는 액체가 이동, 전이, 관통 또는 이송을 허용하도록 관통할 수 있는 임의의 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체를 포함하는 것으로 읽혀야 한다. 즉, 다공성 도전성 재료를 이루는 물질은 그 자체가 기체 및/또는 액체 투과성이거나 아닐 수 있으나, 형성되거나 제조되거나, 또는 적어도 부분적으로 형성되거나 제조되는 재료, 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체는 물질이 기체 및/또는 액체 투과성이다. 다공성 도전성 재료는 예를 들어 하나 이상의 도전성 재료, 금속성 재료 또는 복합성 또는 금속성 재료 및 비금속성 재료로 이루어진 복합체 재료일 수 있다. 임의의 제한사항을 부과하지 않고 단지 실시예를 명확하게 하기 위한 목적으로, 다공성 도전성 재료의 예는 다공성 또는 투과성 금속, 도전체, 메쉬, 그리드, 격자, 클로쓰, 직포 또는 부직포 구조체, 웹 또는 다공판을 포함한다. 다공성 도전성 재료는 또한 도전의 "금속-유사" 특성을 가진 재료일 수 있다. 예를 들어, 다공성 카본 클로쓰는 그의 도전성 특성이 금속의 그것과 유사하기 때문에 다공성 도전성 재료로 여겨질 수 있다.

[0060] 한 예시적인 양태에서, 실시태양은 구분되는 3D 전극 및 그의 제조 방법 또는 공정을 제공한다. 3D 전극은 실용적이거나 또는 산업용 전기화학 및 전기화학적 장치에서 광범위한 전기 에너지 및 전기 합성 공정의 실용성을 개선하는 것이 밝혀졌다.

[0061] 예시적인 실시태양은 이러한 전기 에너지 및 전기 합성 반응 공정을 수행하기 위한 나선형으로 감긴 반응 모듈, 전지, 시스템 또는 장치의 새로운 부류 또는 유형을 추가로 제공한다. 다양한 실시태양은 추가로 이러한 전기 에너지 및 전기 합성 반응 공정에서 포함된 액체 및/또는 기체의 개선된 또는 완전한 제어 및/또는 조절을 허용한다. 다양한 용도를 위한 3D 전극의 새로운 부류 또는 유형의 용도의 양태는 본원에서 모두 참조로 인용된 본 출원인의 동시 출원된, 2014년 7월 30일에 출원된 PCT 특허 출원 "Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell

With Gas Diffusion Electrode(s)" 및 2014년 7월 30일에 출원된 "Modular Electrochemical Cells" 및 2014년 7월 30일에 출원된 "Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions"에 개시된다.

[0062] 추가적인 예시적인 양태에서, 기체 투과성 재료; 및 기체 투과성 재료에 부착되거나 인근에 위치된 다공성 도전성 재료를 포함하는 기체 투과성 3D 전극을 제공한다. 한 바람직한 양태에서, 기체 투과성 재료는 전극의 정상 작동 사용 동안 비도전성이고 액체 전해질 비투과성이고, 예를 들어, 소수성이다. 바람직하게, 3상 고체-액체-기체 경계는 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에 또는 근처에 형성될 수 있다. 또 다른 양태에서, 바람직하게 비도전성이고 액체 전해질 비투과성인 기체 투과성 재료; 기체 투과성 재료에 부착하거나 인근에 위치된 다공성 도전성 재료; 및 다공성 도전성 재료와 전기적으로 통신하는 촉매를 포함하는 기체 투과성 3D 전극을 제공하고, 여기서 촉매는 다공성 도전성 재료 상에 또는 기체 투과성 재료 상에 위치될 수 있거나, 촉매는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 둘 다에 위치될 수 있다. 다른 예시적인 양태에서, 다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료에 부착되거나, 고정되거나, 인근에 위치되거나, 또는 약간 떨어진 정도로 가까이 위치될 수 있다. 또 다른 예시적인 양태에서, 다공성 도전성 재료는 바람직하게 하나 이상의 촉매와 함께 제공될 수 있는 바인더 재료를 사용함으로써 기체 투과성 재료에 부착된다. 기체 투과성 3D 전극은 또한 기체 투과성 복합체 3D 전극으로 불릴 수 있다.

[0063] 한 바람직한 예에서, 기체 투과성 재료는 비도전성이고, 액체 전해질에 비투과성이고, 다공성 도전성 재료는 액체 전해질에 투과성이다. 바람직하게, 기체 투과성 재료는 시트 또는 층으로서 제공되고 함께 적층되는 다공성 도전성 재료에 상이한 재료이다.

[0064] 바람직하게, 다공성 도전성 재료는, 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면을 따라 소수성일 수 있는 비도전성 기체 투과성 재료에 부착되거나, 커플링되거나, 접촉되거나, 인근에 위치되거나 또는 인접된다. 이어서, 바람직하게 이 배열은 다공성 도전성 재료 및 비도전성 기체 투과성 재료의 계면(또는 거기서 또는 사이에서 경계 지역)을 형성하거나 제공한다. 또한 바람직하게, 이는 구분되거나, 경계를 표시하거나, 분리되는 두 지역(다공성 도전성 재료를 포함하는 제 1 지역 및 비도전성 기체 투과성 재료를 포함하는 제 2 지역)을 형성하거나 제공한다. 바람직하게, 제 1 지역 및 제 2 지역은 서로 인근에 위치되거나, 이웃하거나, 접촉하거나, 서로 경계를 이루어 제 1 지역 및 제 2 지역 사이에 계면 또는 경계 지역이 있다. 따라서, 바람직한 실시양태의 작동에서, 3상 고체-액체-기체 경계는 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에서 또는 표면 근처에서 형성된다. 바람직하게, 이는 제 1 지역(즉, 촉매를 포함할 수 있는 다공성 도전성 재료) 및 제 2 지역(즉, 비도전성 기체 투과성 재료, 이는 동일한 및/또는 상이한 촉매를 포함할 수도 있다)의 계면(즉, 경계 지역에 또는 내에)에 또는 가까이에 있다.

[0065] 설명적인 예로서, 본 발명자들은 상대적으로 균일하고 뚜렷한 기체 투과성 구조들을 가진 중합체들과 같은 재료들을 예를 들어, 금속 메쉬들, 그리드들, 격자들, 클로쓰들 또는 웹들, 또는 다공 금속 시트들과 같은 다공성 도전성 재료들(본 발명에서는 다공성 또는 투과성 금속성 요소, 재료 또는 층으로도 언급됨)과 조합하는 것/적층하는 것이 대단히 높은 전기화학 및 전기촉매적 활성, 강함, 및/또는 단위 부피당 고효율 전기화학적 면적과 같은 예상치 못한 신규한 특성들을 가진 복합 3D 전극들을 생산할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0066] 본 발명자들은 세심하게 보정된 제조 방법에 의해 계면 또는 경계 지역이 형성되는 경우 불균형적으로 증폭된 전기화학 특성들이 최대로 관찰된다는 것을 추가로 발견하였다. 전극이 종합적으로 1 mA/cm^2 내지 500 mA/cm^2 또는, 바람직하게, 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2 , 또는 바람직하게 1 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 와 같은 상대적으로 낮은 전류 밀도들에서 작동하는 경우 향상된 전기화학 특성들이 또한 관찰되었다. 작동 조건들 하에서 뚜렷하고, 높고, 안정적이며, 및/또는 강한 3-방향 고체-액체-기체 경계가 형성되고 유지되었기 때문에 증폭된 특성들이 관찰되었다.

[0067] 따라서, 예를 들어, 본 발명자들은 다공성 도전성 재료이 메쉬, 그리드, 격자, 클로쓰, 웹 또는 다공 시트일 수 있거나 이들로 만들어질 수 있다는 것을 발견하였다. 재료, 예를 들어 중합체 층이 기체 투과성(즉 이전에 기술한 바와 같이 중합체 층이 하나 이상의 기체 투과성 재료들로 형성되거나 또는 하나 이상의 기체 투과성 재료들을 포함한다)이며 액체 전해질 비투과성이라면, 예를 들어 복합 3D 전극들에서 비도전성 중합체 층 또는 층들을 제공하는 기체 투과성 재료는 다공성, 비다공성일 수 있거나, 또는 다공성 층의 상부 상의 비다공성 층의 샌드 위치를 포함하는 다공성 및 비다공성 재료의 조합으로 구성될 수 있다. 촉매성, 도전성, 및/또는 다른 재료들과 함께 제공될 수 있는 바인더 재료(들)이 다공성 도전성 재료 및/또는 기체 투과성 재료에 첨가되거나, 이들 상에 위치하거나, 포개어지거나 및/또는 포개어지고 이들 내로 또는 이들을 통할 수 있다. 바인더 재료(들)은 또한 도전성 금속성 층(즉 다공성 도전성 재료) 및 중합체 층(즉 기체 투과성 재료) 사이에, 즉 경계 지역에 존재

할 수 있어 전극들의 구조적인 완전성, 전기 및 구조적 완전성, 및/또는 강함을 향상시킨다. 바람직한 형태에서, 바인더 재료는 이의 주요 목적이 결합하는 것이며 따라서 그 안에 통상적인 3D 미립자 고정층 전극들에서 발견될 수 있는 3-방향 고체-액체-기체 경계가 형성되는 미립자 카본 블랙의 매트릭스를 제공하지 않는다는 사실을 특징으로 한다.

더욱이, 본 실시태양들의 복합 3D 전극들이 기체-대-액체 및/또는 액체-대-기체 방법들에 대해 구성되는 경우, 이들은 사용시에 유익한 고체-액체-기체 경계들, 예를 들어 독특하게 뚜렷하고, 좁고, 안정적이며, 및/또는 강한 3-방향 고체-액체-기체 경계들을 나타내는 기체 확산 전극들(GDE들)로서 역할할 수 있다. 이러한 경계들은 특히 다른 3D 전극들에 대하여 그리고 제조 비용 측면에서 예상치 못했던 증폭된 전기화학 성능을 초래할 것이다.

예를 들어, 이러한 3D 전극은, 다양한 전기 에너지 또는 전기 합성 용도에서, 특히 GDE로서 사용될 때, 광범위한 산업적으로 중요한 전기화학적 공정에서 실질적으로 유리할 수 있다. 전극은 생산성, 효율성 및 다른 중요한 특성을 촉진시키는, 기계적으로 강력한 프리 스탠딩 전극으로 작동할 수 있다. 이 특징 및 다른 특징의 양태는 본원에서 참조로 인용된 2014년 7월 30일에 본 출원인의 동시에 출원된 PCT 특허 출원 "Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)"에서 개시되어 있다.

바람직하지만 베타적이지는 않게, 기체 투과성 재료(예, 중합체 층)는, 최소량이거나, 또는 바람직하게, (유효하게, 장막 필름으로서 중합체의 완전성을 해치는 결함인) 과하게 큰 공극이 거의 없는, 구체적이고 좁은 범위의 공극 크기의 공극을 포함한다. 이러한 재료는 물 정제 산업에서 사용되는 광범위하게 입수 가능하고 비용이 낮은 중합체 막에서 발견될 수 있다. 이 유형의 막들은 매우 구체적이고 좁은 범위의 공극 크기를 함유하도록 제조된다. 그들은 또한 특정한 소수성, 습윤, 및 기체 또는 액체 투과 특성을 나타내도록 제조될 수 있다.

추가적으로, 기체 투과성 재료(예, 중합체 층)는 GDE를 통해 상업적으로 유용한 속도의 기체 전이를 허용하기 위해 충분한 기체 투과성을 가지도록 선택된 고밀도의 얇은 필름, 즉 장막 층, 재료 또는 필름을 포함하거나, 부착되거나 연관될 수 있다. 장막 층은 완전하게 비다공성, 나노-다공성일 수 있거나, 다공성 재료 및 비다공성 재료의 매트릭스를 포함할 수 있다. 고밀도 얇은 필름은 높은 비율의 생성된 기체가 정상 작동 조건 하에서 필름을 투과하도록 허용하기 위해 적합한 기체 투과성을 가지도록 선택된다. 장막 층은 또한 전극 또는 GDE를 통한 액체 전해질의 '플러딩'에 대해 추가적인 보호를 제공할 수 있다. 선택적으로, 장막 층은, 기체 투과성 재료, 다공성 도전성 재료 또는 전극을 통해 투과되는 바람직하지 않은 기체 또는 기체들, 예를 들어 수증기의 양을 제한하도록 선택될 수 있다. 적합한 재료는, 예를 들어 높은 산소 또는 수소 이송, 그러나 매우 낮은 수증기 이송을 가지도록 선택될 수 있다.

이러한 장막 층, 재료 또는 필름의 증착을 촉진하기 위해, 매우 균일하고 극도로 평평한 표면을 가진 중간층은 먼저 놓일 수 있다. 상술한 장막 층, 재료 또는 필름은 이어서 중간층 상에 증착될 수 있다. 중간층은 바람직하게 그러나 배타적이지는 않게, 공극이 작고 5-50nm 범위(그러나 종종 10nm 주변임)로 다공성이다. 공통 중간층 화학은 폴리셀론 및 폴리에테르셀론일 수 있다.

예시적인 실시태양에서, GDE의 뚜렷한 습윤 압력 때문에, 차등적인 액체 및 기체 압력에서 많은 전기 합성 및 전기 에너지 용도를 수행하는 것이 가능하고 바람직하다. 카본 블랙 및 PTFE의 미립자 고정 베드를 포함하는 통상적인 GDE와 달리, GDE의 독특한 특성은 완벽한 또는 적어도 매우 개선된 제어 하에서 반응을 하며 동시에 유지하는 것을 가능하게 만든다. 바람직하지만 배타적이지는 않게, 다양한 예시적인 실시태양에 따르는 GDE는 향상된 또는 최적화된 차등적인 액체 및 기체 압력의 조건 하에서 작동됨으로써 전극 성능을 최대화할 수 있다. 이 특징 및 다른 특징의 양태가 본원에서 참조로 통합된 2014년 7월 30일에 출원된 본 출원인의 동시 출원된 PCT 특허 출원 "Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions"에 설명된다.

예시적인 실시태양인 GDE의 뚜렷한 습윤 압력의 또 다른 결과물은 통상적인 GDE가 사용되는 경우보다 플러딩의 위험 없이 더 높은 온도에서 GDE를 작동할 수 있다는 점이다. 많은 전기화학적 공정이 열로서 반응을 구동하기 위해 요구된 과도한 에너지를 방출한다는 점에서 "자가-발열"이다. 많은 전기화학적 공정이 또한 더 높은 온도에서 현저하게 개선된 에너지 효율을 나타낸다.

바람직하지만 배타적이지는 않게, 다공성 도전성 재료는:

i. 마이크로- 및 나노-다공성 메쉬를 포함하는 금속성 메쉬;

ii. 마이크로- 및 나노-다공성 그리드를 포함하는 금속성 그리드;

- [0078] iii. 마이크로- 및 나노-다공성 금속성 클로쓰를 포함하는 금속성 클로쓰;
- [0079] iv. 금속성 다공판, 마이크로- 및 나노-다공성 다공판;
- [0080] v. 중합체성 메쉬, 그리드, 클로쓰, 시트 및 금속성 층으로 코팅된 동일한 종류의 것;
- [0081] vi. 금속의 특성과 다르지 않은 전기 도전의 특성이 있지만 특성상 공식적으로 금속성은 아닌 재료; 예를 들어, 이에 제한되지 않지만, 카본 파이버, 카본 클로쓰 등; 및/또는
- [0082] vii. 일반적으로, 다공성이거나, 또는 이격된 금속성 성분들
- [0083] 이거나 포함한다.
- [0084] 또 다른 예에서, 기체 투과성 재료(예, 중합체 층)의 표면에 가깝게 또는 표면에 다공성 도전성 재료를 위치시킴으로써, 다공성 도전성 재료의 유리한 특질(도전성, 기계적 강도, 분해에 대한 저항성)을 중합체 층의 유리한 특질(균일한 다공성 구조체, 공극 크기, 습윤 및 다른 특성들)과 함께 결합하는 복합체 금속성-중합체 구조체를 생성한다. 이 방식으로, 뚜렷한 쉽게 제조되고 저렴한 3D 전극이 실현된다.
- [0085] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료에 물리적으로(예를 들어 기계적으로) 또는 화학적으로 결합함으로써 기체 투과성 재료(예를 들어 중합체 층)에 부착된다. 이는 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료 또는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료를 함께 결합하는 역할을 하는 재료들의 존재에 의해 성취된다. 바인더 재료는 모든 곳, 실질적으로 모든 곳 또는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료의 계면 사이 또는 계면에서 거의 모든 곳에 존재할 수 있다. 다르게는, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이의 작은 선택 지점들에서 존재할 수 있다. 바인더 재료 또는 재료들은 패턴으로 추가로 도포될 수 있어서 다공성 도전성 재료를 기체 투과성 재료에 단단하게 부착시킨다. 바인더 재료는 기체 투과성 재료를 형성하는 재료, 예를 들어 중합체 층을 형성하는 중합체 재료를 상당히 또는 전체적으로 포함할 수 있다. 다르게는, 바인더 재료는 혼합물일 수 있으며 또한 전기 컨터터 또는 촉매인 것과 같은 바인더 혼합물에 하나 이상의 다른 원하는 특성들을 동시에 부여할 수 있는 하나 이상의 관련되지 않은 재료들을 포함한다.
- [0086] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 반응물 또는 생성물이 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료) 사이에 이동할 수 있어 관통하는 다공성 베드, 예, 다공성 고정 베드를 제공한다. 이는 바인더는 전형적으로 (그러나 배타적이지는 않게) 매우 적은 카본 블랙 및 PTFE와 함께 주로 바인더 재료 및 촉매를 포함할 것이기 때문에 이러한 고정 베드는 내부에 3-방향 고체-액체-기체 경계가 형성되는 매트릭스, 예를 들어 카본 블랙 매트릭스를 효과적으로 제공하지 않는다는 점에서 통상적인 GDE에서 사용되는 미립자 고정 베드와 상이하다는 점을 주의하여야 한다.
- [0087] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료를 완전하게 또는 적어도 부분적으로 관통하고, 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료)를 다공성 도전성 재료와 연결함으로써, 다공성 도전성 재료 (예, 다공성 금속성 재료) 및 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료)의 이점을 결합하는 복합체 3D 전극을 생성한다.
- [0088] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료) 사이의 계면 또는 경계 지역의 전부 또는 실질적으로 전부를 덮는다. 한 예에서, 바인더 재료는 주로 촉매로 이루어지고 카본 블랙으로 이루어지지 않은 다공성 베드를 제공한다.
- [0089] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료)에 부착되고/거나 이를 적어도 부분적으로 관통한다. 또한, 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료에 부착되고/거나 이를 적어도 부분적으로 관통한다.
- [0090] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료)를 적어도 부분적으로 관통하는 동안, 동시에 바인더 재료는 다공성 도전성 재료를 관통하고 그 주변을 코팅한다. 다르게는, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료를 단지 부분적으로 관통하고 이에 부착될 수 있다.
- [0091] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료(예, 중합체 재료 또는 중합체 층)는 다공성 도전성 재료의 유리한 특성을 기체 투과성 재료의 유리한 특성과 결합한 단일한 구조체로 서로 적층된다.
- [0092] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 적층은 적합한 압력 및/또는 열 하에서 다공성 도전성 재료(예, 다공성 금속성 층) 및 기체 투과성 재료(예, 중합체 층)를 함께 압축함으로써 달성된다. 바람직하게, 적용된 압력 및 열은 재료(예, 중합체 층 또는 다공성 금속 층)의 다공성 특성 또는 서로에 대한 최적 또는 거의 최적 위치를 손상하

거나 열화하는 방식으로 실질적으로 변하지 말아야 한다.

[0093] 바람직하지만 배타적이지는 않게, 바인더 재료는 적층을 생성하는 접착제로서 작용하고, 그들의 완전성을 유지한다. 또 다른 예시적인 형태에서, 다공성 도전성 층은 액체 전해질을 대면하는 3D 전극의 한 표면에서 제공되고, 다공성 비도전성 층은 하나 이상의 기체를 대면하는 3D 전극의 다른 표면에서 제공된다.

[0094] 또 다른 예시적인 양태에서, 3D 전극, 예를 들어 3D 기체 확산 전극(GDE)의 제작 또는 제조 방법이 제공되어 있다. 또 다른 양태에서, 기체 투과성 재료; 및 기체 투과성 재료의 표면에 가깝거나 위치된 다공성 도전성 재료를 포함하는 3D 전극이 제공되어 있다.

[0095] 또 다른 예시적인 양태에서, 기체 투과성 재료, 예를 들어 소수성, 다공성 중합체 막은, 특히 전기 에너지 및 전기 합성 용도에서 실질적인 실용성을 바람직하게 가지는 3D 전극을 생성하기 위해 채택된다. 바람직하게, 다공성 중합체 막과 같은 기체 투과성 재료는 상대적으로 저렴하고 쉽게 입수할 수 있다.

[0096] 또 다른 예시적인 양태에서, 하기의 단계를 포함하는 3D 전극을 제조하는 방법이 제공된다: 기체 투과성 재료, 예를 들어 실질적으로 균일한 공극 크기를 가진 기체 투과성 재료를 선택하는 단계; 도전성 금속성 재료를 부착하여 바인더 재료를 사용하여 적어도 부분적으로 기체 투과성 재료를 덮는 단계; 여기서 바인더 재료는 기체 투과성 재료의 두께보다 적은 깊이로 기체 투과성 재료를 관통한다. 실질적으로 균일한 공극 크기는 공극을 통해 발생하는 기체 유동의 약 10% 미만이 평균 공극 크기보다 50배 이상 더 큰 것을 의미하는 것으로 의도된다.

[0097] 예시적인 형태에서, 다공성 도전성 재료는 기체 투과성이다. 또 다른 예시적인 형태에서, 다공성 도전성 재료는 기체 투과성이고 적어도 부분적으로 액체 투과성이다. 또 다른 예시적인 형태에서, 소수성 기체 투과성 재료는 비도전성 재료가고 기체 투과성 및 액체 비투과성이다. 또 다른 예시적인 형태에서, 다공성 도전성 재료(도전성 층)는 3D 전극의 외부 표면에 일부이고, 기체 투과성 재료보다 상대적으로 덜 소수성이다. 또 다른 예시적인 형태에서, 벌크 3D 전극은 기체 통기성이고 액체 비투과성이다.

[0098] 선택적이지만, 바람직하게 GDE는 가요성이다. 선택적으로, 다공성 도전성 재료 또는 층은 적어도 부분적으로 또는 전부 가요성인 물질 및/또는 가요성인 형태로 만들어진다. 선택적으로, 기체 투과성 재료는 적어도 부분적으로 또는 전부 가요성인 물질 및/또는 가요성인 형태로 만들어진다. 선택적으로, 기체 투과성 재료는 적어도 부분적으로 또는 전부 중합체 또는 중합체들의 조합, 예를 들어, PTFE, "팽창된 PTFE"(ePTFE), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 만들어진다. 중합체 그 자체는 기체 투과성일 수 있거나 기체 투과성이 아닐 수 있다. 예를 들어, 중합체 그 자체는 기체 투과성이 아니지만 중합체로 만들어진 구조 또는 막은 기체 투과성이다.

[0099] 선택적으로, 예시적인 실시양태 GDE는 관련된 기체 스트림에 매우 또는 실질적으로 투과성이지만, 기체 형태에서 반응 용매의 이송에 상대적으로 덜 투과성이거나 비투과성인 하나 이상의 장막 층 또는 장막 필름을 혼입한다.

[0100] 또 다른 예시적인 양태에서, 바람직하게 실용적으로 되고 다양한 전기 에너지 및 전기 합성 용도의 실용성을 개선하기 위해 3D 전극 또는 3D GDE를 포함하거나 함유하는 전기화학적 장치 또는 세포의 제조 또는 제작을 위한 방법이 제공된다.

[0101] 예시적인 양태에서, 하나 이상의 전극을 사용하는 전극, 장치 또는 전지 및/또는 전극이 제조 방법을 제공하고, 전극들은 기체-대-액체 및/또는 액체-대-기체 변환을 제공하는데 사용된다. 비제한적인 예시적 적용들에서 전극들은 (i) 공기-기반 산소를 보다 깨끗한 또는 깨끗한 산소로 변환; (ii) 과산화수소를 제조; (iii) 연료 전지들; (iv) 실온에서 작동하는 직접 메탄 연료 전지들에 사용될 수 있다. 다른 예들에서, 전극들은 전기화학 장치들 또는 전지들의 다른 형태들에서 사용된다.

[0102] 바람직하지만 비제한적인 형태에서, 상기 반응은 예를 들어 나선형으로 감기거나 롤링된 전지 또는 반응기와 같이 전지 또는 반응기의 일부로서 제공된 가요성 전극을 사용하여 수행된다. 추가적인 예로서, 나선형으로 감기거나 롤링된 전지 또는 반응기는 전지 반응기의 길이를 따라 흐르는 전해질 채널뿐 아니라 애노드 및 캐쏘드를 위해 분리된 기체 채널을 포함할 수 있다. 이 특징 및 다른 특징의 양태는 본원에 참조로서 인용된 2014년 7월 30일에 출원된 본 출원인의 동시 출원된 PCT 특허 출원 "Modular Electrochemical Cells"에 개시된다.

발명의 효과

[0103] 본 명세서에 포함됨.

도면의 간단한 설명

[0104]

예시적 실시태양들이 첨부된 도면들을 참고하여 단지 비-제한적인 실시예들로 기술될 것이다. 첨부된 도면들과 관련하여 설명되는 적어도 하나의 바람직하지만 비-제한적인 실시태양의 단지 실시예로서 주어진 다음 설명으로부터 다양한 예시적 실시태양들이 명확해질 것이다.

도 1(종래 기술)은 통상적인 기체 확산 전극의 개략적인 형태를 묘사한다. 도의 하부는 통상적인 기체 확산 전극의 섹션의 확대도이다.

도 2는 본 양태에 따르는 예시적인 3D 전극, 또는 기체 확산 전극의 개략도를 묘사한다(비례되지 않음). 도의 하부는 기체 확산 전극의 섹션의 확대도이다.

도 3은 현재 양태의 전극의 예시적인 구조체의 측면도를 도시한다(비례되지 않음).

도 4a는 도 3에 도시된 순열 중의 하나에 따라 제조된 예시적인 전극의 주사 전자 현미경 사진(SEM)이다. 도 4b는 도 4a에 도시된 예시적인 전극의 단면의 확대도이다.

도 5는 도 3에 도시된 순열 중의 다른 하나에 따라 제조된 예시적인 전극의 주사 현미경 사진(SEM)이다.

도 6은 예시적인 층을 도시하는 예시적인 전극의 상면도를 예시한다(비례되지 않음).

도 7은 실시예 4, 5 및 6에 따라 예시적인 전극을 제조하기 위해 사용된 예시적인 공정을 개략적으로 묘사한다(비례되지 않음).

도 8은 예시적인 GDE의 개략적인 횡단면도를 나타낸다(비례되지 않음).

도 9는 장막 층을 추가함으로써 변경된 예시적인 GDE를 개략적으로 예시한다(비례되지 않음).

도 10은 장막 층이 제공된 또 다른 예시적인 GDE를 개략적으로 예시한다(비례되지 않음).

도 11은 두 개의 외부 표면이 모두 도전성인 예시적인 GDE의 측면 개략도를 나타낸다(비례되지 않음).

도 12는 하기 예시적인 로딩에서 니켈로 진공 코팅 후, $0.2\mu\text{m}$ 의 공극 크기를 가진 GE PTFE 막의 상이한 확대에서 주사 현미경 사진(SEM)을 도시한다: (a) (왼쪽) 0.455 g/m^2 ; (b) (중앙) 1.82 g/m^2 ; (c) (오른쪽) 3.64 g/m^2 .

도 13은 (a) 예시적인 로딩 1.82 g/m^2 에 대해 니켈로 진공 코팅 후 $0.2\mu\text{m}$ 의 공극 크기를 가진 GE PTFE 막의 주사 현미경 사진(SEM)(왼쪽 이미지); (b) 니켈 원자만을 이미지화하기 위해 에너지 분산 X-레이(EDX, Energy Dispersive X-ray)를 사용하여 생성한 오버레이 이미지로, 이는 밝게 채색된 면적으로 나타나고, 다른 모든 성분들은 검정색으로 나타난다(오른쪽 이미지).

도 14는 다양한 예시적인 로딩에서 니켈로 진공 코팅한 후 $0.2\mu\text{m}$ 의 공극 크기를 가진 GE PTFE 막의 공기 투과성을 나타낸다. 로딩은 비다공성 기판 상에 생성하는 동등한 두께에 따라서 확인되고, 이는 하기와 같은 실제 중량에 해당된다:

Ni 중량: "Ni 코팅 두께" (명목)

$0.455 \text{ g/m}^2 (0.0455 \text{ mg/cm}^2)$ 50nm

$0.91 \text{ g/m}^2 (0.091 \text{ mg/cm}^2)$ 100nm

$1.82 \text{ g/m}^2 (0.182 \text{ mg/cm}^2)$ 200nm

$3.64 \text{ g/m}^2 (0.364 \text{ mg/cm}^2)$ 400nm

도 15는 예시적인 전지의 개략도를 예시한다(비례되지 않음).

도 16은 도시된 바와 같이 전압의 규칙적인 전멸 및 전압의 증가와 함께, 시간에 대한 실시예 18에서 수득된 전류의 그래프이다.

도 17은 본 실시양태의 3D 전극으로 제조된 수소-산소 연료 전지에 의해 생성된 편광 곡선을 나타낸다.

도 18은 20분 동안 메탄 및 산소로 셧어낸 후 직접 메탄 연료 전지에 대한 편광 곡선을 도시한다.

도 19는 하나 이상의 가요성인 3D 전극이 롤링되거나 나선형으로 감길 수 있는 방법의 예를 개략적으로 예시한다.

도 20은 가요성인 3D 전극, 예를 들어 애노드-캐쏘드 쌍으로서 쌓이거나 적층된 후 예시적인 나선형으로 감긴 전지 또는 장치로 형성될 수 있는 방법의 예를 개략적으로 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0105]

단지 예시하기 위해 제시된 하기 모드, 특징, 또는 양태는 청구된 발명의 바람직한 실시태양 또는 실시태양을 보다 정확하게 이해를 제공하기 위하여 상술된다.

[0106]

3D 전극 및 기체 확산 전극(GDE)을 제조하는 새로운 접근법

[0107]

도 2는 본 실시태양에서 사용될 수 있는 예시적인 3D 전극 또는 GDE(115)의 일반적인 구조체를 개략적인 형태로 예시한다. 본 실시태양의 3D 전극 또는 GDE(115)는, 두 개의 구분되는 지역으로 소수성 공극 구조체 및 도전성의 특징들, 바람직하게 측매 활성을 분리한다는 점에서 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 GDE(110)와 상이하고, 이를 특징은 각각 개선되고 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 GDE에서 가능한 것보다 더욱 완전하게 제어될 수 있다. 일부 실시태양에서, 둘 이상의 구분된 지역이 가능할 수 있다. 따라서, 3D 전극 또는 GDE(115)의 예시적인 실시태양은 액체-및-기체-다공성 도전체(130)(즉, 다공성 도전성 재료)로 구성될 수 있고, 이는 액체 전해질 비투과성인, 예를 들어, 강한 소수성인 비도전성 기체 투과성 재료(120)에 커플링되거나, 부착되거나, 인접하거나 또는 이웃하게 위치된 측매가 바람직하게 제공될 수 있다. 기체 투과성 재료(120) 및 도전체(130)(즉, 다공성 도전성 재료)는 실질적으로 구분되거나, 구별되거나 또는 분리됨으로써 제 1 지역(135) (도전성 지역) 및 구분되는 제 2 지역(125)(기체 투과성 지역)을 각각 제공한다. 기체 투과성 재료(120) 및 도전체(130)는 바람직하게 이웃하여, 인접하여, 접촉하여 또는 서로 경계를 이루게 위치되어, 경계 지역 또는 계면(140)에서 지역의 주변부의 접촉 또는 중첩이 있을 수 있다. 비도전성 소수성 기체 투과성 재료(120)는 통상적인 3D 전극 또는 GDE에서 달성될 수 있는 것보다 더 양호하게 정의되고, 더 균일하고 잠재적으로 더 작은 평균 크기인 공극을 나타낼 수 있다. 액체-및-기체-다공성 도전체(130)는 유사하게 통상적인 3D 전극 또는 GDE보다 더 도전성일 수 있다. 또한 액체-및-기체-다공성 도전체(즉, 다공성 도전성 재료)(130)의 낮은 소수성은, 통상적으로, 이것이 정상 작동 조건하에서 액체 전해질로 완전하게 또는 실질적으로 완전하게 채워짐으로써 측매 작용을 최대로 촉진할 것이다. 반대로, 비도전성 기체 투과성 재료(120)의 액체 비투과성 또는 높은 소수성은 전형적으로 이것이 대기압에서 액체 전해질이 완전하게 비거나 또는 실질적으로 비어서 GDE(115) 내로 및 밖으로 기체 이송을 최대로 촉진할 것이다.

[0108]

따라서, 기체 투과성 3D 전극(115)은 비도전성인 기체 투과성 재료(120), 및 기체 투과성 재료(120)에 부착된 다공성 도전성 재료(130)를 제공한다. 작동에서, 기체 투과성 재료(120)는 전지의 기체 면을 대면하고, 다공성 도전성 재료(130)는 전지의 액체 전해질 면을 대면한다. 사용에서, 3상 고체-액체-기체 경계는 다공성 도전성 재료(130)를 대면하는 기체 투과성 재료(120)의 표면(122)에 또는 근처에 형성될 수 있다.

[0109]

다공성 도전성 재료(130)는, 소수성일 수 있는, 비도전성 기체 투과성 재료(120)에 커플링되거나, 접촉하거나, 이웃하여 위치하거나 부착되거나 인접하여, 다공성 도전성 재료(130) 및 비도전성 기체 투과성 재료(120) 사이의 계면(140)(또는 경계 지역)을 형성하거나 제공한다. 바람직하게, 이는 구분되거나, 구별되거나 분리된 두 개의 지역(다공성 도전성 재료(130)을 포함하는 제 1 지역(135), 및 비도전성 기체 투과성 재료(120)를 포함하는 제 2 지역(125))을 제공한다. 바람직하게, 제 1 지역(135) 및 제 2 지역(125)은 이웃하여, 인접하게, 접촉하게 또는 서로 경계를 이루게 위치되어, 제 1 지역(135) 및 제 2 지역(125)에 대한 계면(140)(또는 경계 지역)이 존재한다. 따라서, 바람직한 실시태양의 작동에서, 3상 고체-액체-기체 경계는 제 1 지역(135)(즉, 다공성 도전성 재료(130), 이는 측매를 포함할 수 있다) 및 제 2 지역(125)(즉, 비도전성 기체 투과성 재료(120)) 사이의 계면(140)에 또는 근처에(즉, 경계 지역에 또는 근처에) 있을 수 있는 다공성 도전성 재료(130)를 대면하는 기체 투과성 재료(120)의 표면(122)에 또는 근처에 형성된다. 한 예에서, 고체-액체-기체 경계는, 세포 또는 반응기에서 전극의 사용 동안 형성되는데, 전극(115)의 폭 또는 두께에 대하여 실질적으로 2차원인 거시적 폭을 가진다. 또 다른 예에서, 고체-액체-기체 경계는 기체 투과성 재료(120) 및 다공성 도전성 재료(130)의 계면(140)에서 형성된다.

[0110]

이러한 3D 전극 또는 GDE(115)가 액체 전해질에 의해 도전성 면에 및 기체 재료에 의해 비도전성 면에 접촉될 때, 상기 물리적 특징들은 표면(122)(또는 두 개의 지역 사이의 계면(140))에 또는 근처에 3상 고체-액체-기체

경계의 형성을 야기한다. 3상 고체-액체-기체 경계는 통상적인 3D 전극 또는 GDE에 형성되는 것과 사뭇 다르다. 경계는 통상적인 3D 전극 또는 GDE에 달성될 수 있는 것보다 훨씬 더 양호하게 정의되고, 더 좁고, 더 안정하고 및/또는 더 단단하다는 점에서 상이하다. 예를 들어, 표면(122)에 또는 근처에, 또는 다르게는 계면(140)에 또는 근처에 형성된 3상 고체-액체-기체 경계는 전극(115)의 폭에 대한 2차원 또는 실질적으로 2차원인 거시적 폭을 가진다.

[0111] 이들 특징들은, 본 발명자들이 조심스럽게 보정된 방식으로 제조되는 경우, GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE는, 기체 투과성 재료(120) 및 도전체(130) 사이에 계면(140)에서 향상된 또는 최적 기체 이송을 촉진하는 향상된 또는 최적 소수성 공극 구조체를 강화된 또는 최적으로 도전성이고 증가된 또는 최대화된 촉매 구조체와 결합할 수 있다는 것을 발견하였기 때문에 중요하다. 사실상, GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE에서 3상 고체-액체-기체 경계에서, 전극의 결정적인 특징들은 각각 이상적으로 또는 적어도 다른 가능한 것보다 이상에 더 가깝게 제조될 수 있다.

[0112] 이 최적화의 효과는 주목할만하고 예측할 수 없이 중요할 수 있다. 비록 더 좁고, 거시적 2D 기하학인 것으로 나타난 것으로 한정되지만, GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE에서 3상 고체-액체-기체 경계의 전기화학적 용량은 실질적으로 개선되고, 실상 GDE(110)와 같은 통상적인 3D 전극 또는 GDE의 그것을 훨씬 능가할 수 있다.

[0113] 이는 당 분야에 현재 사용되는 통상적인 3D 전극 또는 GDE의 제조가 단일 재료 내에서 동시에 중요한 물리적 특징들 모두를 생성하는 것으로 예측되기 때문이다. 이 접근법은 3D 전극 또는 GDE의 주요 특성들(즉: 공극 구조체, 소수성, 기체 이송, 액체 이송, 도전성 및 촉매 활성)이 전형적으로 상호 의존적이고 따라서 단일 재료 내에 준비되며 동시에 최적화될 여지가 없다는 사실을 실질적으로 무시한다. 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE(115)는 이 제한점을 고려하고, 주요 특성들을 별도로 최적화함으로써 기체 투과성 층(120) 및 도전성 층(130) 사이에 계면(140)에서 전체적인 특성을 보다 더 최적으로 달성한다.

[0114] 본 발명자들은 사실 현미경 수준에서 3상 고체-액체-기체 경계가 예측할 수 없이 큰 전체 표면적을 가진 왜곡된 3D 구조체를 포함할 수 있다는 것을 추가적으로 발견하였다. 이는 특히 도전성 지역(135)이 기체 투과성 지역(125)과 어느 정도 중첩되는 경우이다.

[0115] 이들 매우 근본적인 향상들은 GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE에 다양한 예측하지 못한 새로운 전기화학적 및 물리적 능력을 부여할 수 있다. 이들은:

[0116] 1. 통상적인 3D 전극 또는 GDE에서 달성될 수 있는 것보다 훨씬 더 높은 습윤 압력 및 기포점. "습윤 압력"은, 액체 전해질이 관통하고 전극을 플러딩하는, 전극의 기체 면에 대한 3D 전극 또는 GDE의 액체 전해질 면 상에 가장 낮은 여분의 압력으로 정의된다. "기포점"은 기체가 전극을 관통하고 액체 전해질 면 상에 전극 표면에서 거품을 형성할 때, 3D 전극 또는 GDE의 액체 전해질 면에 대한 3D 전극 또는 GDE의 기체 면 상에 가장 낮은 여분의 압력으로 정의된다. GDE(115)와 같이 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE는 전형적으로 0.2bar 초과의 습윤 압력 및 기포점을 가지지만, GDE(110)와 같이 통상적인 3D 전극 또는 GDE는 전형적으로 0.2bar 이하의 습윤 압력 및 거품을 가진다;

[0117] 2. 특히, 독점적이지는 않지만, 상대적으로 낮은 전류 밀도에서 작동시, 통상적인 3D 전극 또는 GDE에서 달성될 수 있는 것보다 더 낮은 전기 저항성, 더 높은 전기촉매적 활성 및 반응성, 및 촉매 재료의 더욱 효과적인 활용; 및

[0118] 3. 특히 독점적이지는 않지만, 낮은 전류 밀도에서 작동 시, 지금까지 달성될 수 없는 기체-대-액체 또는 액체-대-기체 전기화학적 반응을 촉진하거나, 또는 적어도 지금까지 실질적으로 실행가능하다고 증명되지 않은 전기화학적 반응을 개선하기 위한 걸보기 용량. 이러한 변환의 예는 부식성 산소 및 대기 산소로부터 과산화수소의 전기화학적 생산, 대기 산소로부터 순 산소의 생산, 고 에너지 효율을 가진 연료 전지의 작동, 및 직접 메탄 연료 전지 내에 메탄의 반응에 의해 전기 전류의 직접 생성을 포함한다.

[0119] 추가적으로, GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE는 가요성이고, 이중 면이 있을 수 있고, 이는 예를 들어 본 명세서에서 참조로서 통합된 2014년 7월 30일에 출원된 본 출원인의 동시 출원된 PCT 특허 출원 "Modular Electrochemical Cells"에 상술된 유형의 조밀하게 구조화되고 가요성이고 나선형으로 감긴 기타 전기화학적 전지에서 효율적으로 사용되도록 허용한다.

[0120] GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE는 극도로 낮은 비용만이 드는 방식으로 제조될 수 있고, 이는 하기의 실제 사용을 허용한다: (i) 상대적으로 낮은 전류 밀도, 이는 전기 손실을 최소화하고 전기

효율을 최대화한다, 및/또는 (ii) 낮은 전류 밀도에서만 효율적으로 작동하는 토양 풍부 성분을 포함하는 저비용 촉매. 이들 수단에 의해, 산업 규모의 전기 합성 및 전기 에너지 용도에 사용하기 위한 실질적으로 그리고 경제적으로 실행가능한 대규모 전기화학적 전지를 제조하는 것이 가능해진다. 이러한 전지는 대규모 생산 및 에너지 환경에서 지금까지 허용되지 않았던 에너지 효율을 달성할 수 있다. 예를 들어, 염소는 91% 에너지 효율로 클로르-알칼리 공정을 사용하는 규모에서 제조될 수 있는 반면, 가장 양호하게 입수가능한 산업용 클로르-알칼리 공장이 66% 에너지 효율을 달성한다. 이 양태의 추가적인 특징은, 본 명세서에서 참조로서 통합된 2014년 7월 30일에 출원된 본 출원인의 동시 출원 PCT 특허 출원 "Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)"에 상술된다.

[0121] GDE(110)와 같은 통상적인 GDE에 비하여, GDE(115)와 같은 예시적인 실시태양인 3D 전극 또는 GDE에서 달성될 수 있는 더 높은 습윤 압력은, 대규모 산업용 액체-대-기체 전기 합성/전기 에너지 전지에서 전극이 플러딩되고 전해질이 전해질 챔버 밖으로 새어 나오는 위험 없이('플러딩-없는' 작동), 가압된 기체의 직접적인 생산을 허용한다. 달성될 수 있는 더 높은 기포점은, 액체 전해질 내에서 에너지 소모 거품을 형성하지 않은 채('거품-없는' 작동), 반응 기체들이 기체 확산 전극을 통해 대규모 산업용 기체-대-액체 전기 합성/전기 에너지 전지로 압력에서 도입될 수 있다는 것을 의미한다. 이 양태의 추가적인 특징은 본 명세서에서 참조로서 통합된 2014년 7월 30일에 출원된 본 출원인의 동시 출원 PCT 특허 출원 "Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions"에 상술된다.

[0122] 상술된 바와 같은 실용적이고 경제적인 이점들을 달성하기 위해, 본 실시태양은 액체-및-기체-다공성 도전성 층 및 기체 투과성 소수성 층 사이에 계면을 경화하는 접근법을 교시한다. 이러한 이점들은 지역(125) 및 지역(135)이 신중하게 고안되고 선택되고, 보정된 방식으로 제조되고, 서로 아주 근접하여 위치되는 경우 달성된다. 즉, 3상 고체-액체-기체 경계는 통상적인 GDE를 개선하기 위해 전형적으로 신중하게 보정된 제조를 통해 향상되거나 최적화되어야 한다. 따라서, 본 발명의 범위는 액체-및-기체-다공성 도전성 층 및 기체 투과성 소수성 층 사이의 상술된 유형의 계면을 함유하는 3D 전극 또는 GDE를 포함하고, 이는 통상적인 3D 전극 또는 GDE를 실용적이고 경제적인 방법으로 개선한다.

3D 전극 및 GDE의 제조

[0124] 상기된 바와 같이, 3D 전극 또는 GDE를 개발하기 위한 새로운 접근법은 상이한 위치에서 3D 미립자 고정 베드 전극 및 기체 확산 전극의 하나 이상의 주요 특성을 별도로 향상시키거나 최적화하는 단계, 및 이어서 계면을 따라 향상되거나 또는 최적화된 구성성분을 결합하는 단계를 포함한다. 따라서, 예를 들어, 액체 전해질에 대한 소수성 및 다공성의 특성은 비도전성 층에서 최적화될 수 있다. 이어서 이 층은 계면을 따라 또는 계면 근처에서 도도전 및 촉매 특성이 최적화된 별도의 다공성 도전성 층과 결합될 수 있다.

[0125] 소수성 재료는 고 소수성이고 실질적으로 균일한 공극 크기를 가진 상업적으로 입수가능한 팽창된 PTFE 막일 수 있다. 이러한 막은 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 GDE에서 가능한 것보다 더욱 정확한 사양으로 제조된다.

[0126] 도전성 재료는, 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 또는 GDE에서 사용된 카본 블랙보다 내재적으로 더욱 도전성인, (촉매-바인더 혼합물로 장식되거나 코팅된) 금속 메쉬 또는 그리드와 같이 금속성 재료일 수 있다. 다공성 도전성 금속은 액체 전해질에 일치하는 소수성에 기반하여 선택될 수 있다.

[0127] 소량의 PTFE 및 카본 블랙이 3D 전극의 제조에, 예를 들어, 도전성 층에서 촉매를 금속성 재료에 결합하기 위한 바인더 재료에서, 사용될 수 있다. 그러나 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 및 GDE로부터 주요 차이점은 PTFE 및 카본 블랙은, 그 내부에 3-방향 고체-액체-기체 경계가 형성될 수 있는 초(super)구조체를 형성하지 않는다는 점이다. 대신, 고체-액체-기체 경계는 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에 또는 근처에 형성되거나, 또는 또 다른 예에서, 이는 소수성 다공성 지역 및 도전성 지역 사이의 계면에 또는 근처일 수 있다고 설명될 수 있다.

[0128] 본 발명자들은 3D 전극에서 이러한 계면들을 연구하고, 그것들은 놀랍고 예측할 수 없도록 효과적인 전기화학적 시스템을 수득할 수 있다는 것을 발견하였다. 그것들의 효능은, 신중하고 보정된 구성에 의해 야기되는 그것들의 독특한 아키텍처로부터 유래하는 것으로 나타난다. 개선된 성능을 위해, 이는 예컨대 1 mA/cm^2 내지 500 mA/cm^2 , 또는 바람직하게, 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2 , 또는 바람직하게 1 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 를 포함한 낮은 전류 밀도에서(중간 전압에서), 3D 전극의 작동과 커플링되어야 할 수 있다.

[0129] 일반적인 예시적인 실시태양 - 3D 전극

[0130] 3D 전극을 개발하기 위한 새로운 접근법은 존재하는 상업적으로 입수 가능한 다공성 재료들을 채택하여 그들이 실제로 유용한 3D 전극으로 작동하는 단계를 포함한다.

[0131] 바람직한 예에서, 액체 비투과성인 기체 투과성 재료; 액체 투과성이고, 기체 투과성인 기체 투과성 재료를 (기체 투과성 재료의 한 측면 또는 한 측면의 일부를 덮는 것과 같이) 적어도 부분적으로 덮는 다공성 도전성 재료; 및 기체 투과성 재료 및 다공성 도전성 재료를 서로에게 들러붙거나 부착하는 바인더 재료를 포함하는 3D 전극이 제공된다. (재료의 혼합물일 수 있는) 바인더 재료는 기체 투과성 재료의 두께보다 얇은 깊이로 기체 투과성 재료를 관통한다. 한 예에서, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이에 존재할 수 있다. 또 다른 예에서, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료의 계면 또는 경계 지역에 존재한다. 또 다른 예에서, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료를 기체 투과성 재료와 서로 경계를 이룬다.

[0132] 따라서, 다공성 도전성 재료(예, 도전성 금속성 층)는 3D 전극의 한 표면에 또는 근처에 제공되고, 기체 투과성 재료(예, 비도전성 층)는 3D 전극 표면의 다른 반대편 표면에 또는 근처에 제공된다. 생성된 복합체 3D 전극의 도전성을 따라서 3D 전극의 두께에 따라 변한다. 다공성 도전성 재료(예, 도전성 금속성 층)는 기체 투과성이고, 적어도 부분적으로, 바람직하게 완전히, 액체 투과성이지만, 기체 투과성 재료(예, 비도전성 층)는 기체 투과성이고 액체 비투과성이다. 다공성 도전성 재료(예, 도전성 금속성 층)는 3D 전극의 외부 표면의 한 예시적인 부분일 수 있고 기체 투과성 재료보다 상대적으로 덜 소수성이지만, 벌크 3D 전극은 기체 통기성이고 액체 비투과성이다.

[0133] 3D 전극이 사용되는 경우, 3상 고체-액체-기체 경계는 3D 전극 내에, 바람직하게 다공성 도전성 재료를 대면하는 기체 투과성 재료의 표면에 또는 근처에 형성된다. 고체-액체-기체 경계는 전극의 두께 또는 기체 투과성 재료의 두께에 비하여 거시적 폭에서 좁다. 바람직하게, 고체-액체-기체 경계의 최대 폭은 3D 전극의 폭(또는 두께)에 대하여, 또는 기체 투과성 재료의 폭(또는 두께)에 대하여, 2차원이거나 실질적으로 2차원이다. 또 다른 예에서, 고체-액체-기체 경계의 최대 폭은 기체 투과성 재료 및 다공성 도전성 재료 사이의 경계 지역 또는 계면에서 도포된 바인더 재료의 두께보다 적거나 동일하다.

[0134] 고체-액체-기체 경계는 전극의 폭에 비하여 좁다. 이는 사용된 전극 재료의 폭 및 용도에 의존될 수 있다. 한 예에서, 고체-액체-기체 경계는 $400\mu\text{m}$ 의 최대 (또는 거시적) 폭을 가질 수 있다. 다른 예들에서, 고체-액체-기체 경계는 약 $300\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 $200\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 $100\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 $50\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 $10\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 $1\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 미만; 또는 약 10nm 미만의 최대 (또는 거시적) 폭을 가질 수 있다. 반대로, 통상적인 기체 확산 전극은, 연료 전지 기체 확산 전극들의 경우 0.4 mm 내지 0.8 mm 범위의 두께에 걸쳐, 또는 산업용 전기화학적 기체 확산성 전극들에서 수 밀리미터와 같이 더 큰 두께로 고체-액체-기체 경계들을 가진다.

[0135] 다른 예들에서, 고체-액체-기체 경계의 최대 폭은 전극의 폭에 대하여, 또는 한 구성 재료 또는 층의 폭에 대하여 정의될 수 있다. 한 예에서, 고체-액체-기체 경계는 전극의 폭의 약 30% 미만의 최대 폭을 가질 수 있다. 다른 예들에서, 고체-액체-기체 경계는 전극의 폭의 약 20% 미만; 또는 전극의 폭의 약 15% 미만; 또는 전극의 폭의 약 10% 미만; 또는 전극의 폭의 약 5% 미만; 또는 전극의 폭의 약 1% 미만; 또는 전극의 폭의 약 0.1% 미만; 또는 전극의 폭의 약 0.01% 미만의 최대 폭을 가질 수 있다.

[0136] 필수적이지는 않지만, 바람직하게 다공성 도전성 재료는 순수하거나 또는 매우 정제된 금속이다. 예를 들어, 다공성 도전성 재료는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 순수한 또는 정제된 니켈 또는 스테인리스 강철일 수 있다. 다르게는, 다공성 도전성 재료는 Ti, Cr, Pt, Cu, Pb, Sn, Co, Mn, Au, Ag, 또는 이들의 혼합물 또는 합금과 같이 금속일 수 있다. 다르게는, 다공성 도전성 재료는 또 다른 금속으로 코팅된 금속일 수 있다. 예를 들어, 다공성 도전성 재료는 니켈로 코팅된 스테인리스 강철일 수 있다. 다르게는, 다공성 도전성 재료는 Ti, Cr, Pt, Cu, Pb, Sn, Co, Mn, Au 또는 Ag으로 코팅된 스테인리스 강철일 수 있다. 추가적인 예에서, 다공성 도전성 재료는, 예컨대 금속성 층으로 코팅된 중합체 직물과 같이 도전성 층 또는 금속성 층으로 코팅된 중합체일 수 있다. 여전히 또 다른 예에서, 다공성 도전성 재료는 예컨대 카본 섬유 또는 카본 클로쓰 재료와 같이, 특성에서 공식적으로 비금속성이지만, 금속이 특성에 유사한 전기 도전의 특성을 나타낼 수 있다.

[0137] 일부 예에서, 3D 전극의 (사용된다면 다공성 도전성 재료 및 바인더 재료를 포함할 수 있는) 도전성 지역 또는 분획은 약 10% 탄소 원자 이하, 또는 약 20% 탄소 원자 이하, 또는 약 30% 탄소 원자 이하를 포함한다. 탄소 원자는 다공성 도전성 재료의 부분으로서, 또는 이에 부착되어 제공되거나/되고, 도전성 지역 또는 분획이 바인더 재료의 구성성분으로서 포함될 수 있고, 이 경우 다공성 도전성 재료 및 바인더 재료에 의해 제공된다. 이는 탄

소가 금속보다 덜 비싸고 또한 가볍기 때문에 유의미한 혜택을 제공할 수 있다. 또 다른 예에서, 3D 전극의 도전성 지역 또는 분획은 활성화 탄소를 포함할 수 있다. 이들 예에서, 도전성 지역 또는 분획은 단지 연속적 금속 또는 연속적 금속 코팅이 아니고, 예컨대 금속성 스퍼터 코팅으로부터 수득될 것이다. 활성화 탄소를 사용하는 것의 혜택은 일부 촉매, 예컨대 나노-촉매가 금속에 비하여 활성화 탄소와 더 양호하게 어울리거나 결합할 수 있다는 것이다.

- [0138] 한 예에서, 다공성 도전성 재료는 스테인리스 강철 메쉬, 예를 들어 100 LPI(인치당 줄수) 스테인리스 강철 메쉬(두께 약 60-80 마이크론)이고, 이는, 예를 들어 카본 블랙(약 10중량%), 니켈 나노입자(약 80중량%) 및 플루오로중합체-공중합체에 기반한 설포화된 테트라플루오로에틸렌과 같은 이오노머(예, 나피온(NafionTM) 재료)(약 10중량%)로 구성되는 바인더 혼합물의 약 20마이크론 두께인 층으로, 스크린 인쇄에 의해 사전 코팅되는 팽창된 PTFE(ePTFE)의 중합체 막에 50°C의 온도 및 500kPa의 압력에서 적층에 의해 도포된다.
- [0139] 다른 예들에서, 바인더 재료의 층은 약 1 마이크론 내지 약 100 마이크론 두께, 또는 약 10, 약 30, 약 40, 약 50, 약 60, 약 70, 약 80, 약 90, 또는 약 100 마이크론 두께일 수 있다. 바인더 재료는:
- [0140] 카본 블랙(약 1중량% 내지 약 30중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 20중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 10중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 5중량%, 또는 약 5중량%, 또는 약 10중량%, 또는 약 15%, 또는 약 20%, 또는 약 25%, 또는 약 30중량%),
- [0141] 니켈 입자 또는 나노입자(약 1중량% 내지 약 90중량%, 또는 약 1중량중량% 내지 약 80중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 70중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 60중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 50중량%, 또는 약 10%, 또는 약 20중량%, 또는 약 30중량%, 또는 약 40중량%, 또는 약 50중량%, 또는 약 60중량%, 또는 약 70중량%, 또는 약 80중량%, 또는 약 90중량%), 및/또는
- [0142] 플루오로중합체-공중합체에 기반한 설포화된 테트라플루오로에틸렌과 같은 이오노머(예, 나피온(NafionTM) 재료)(약 1중량% 내지 약 30중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 25중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 20중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 10중량%, 또는 약 1중량% 내지 약 5중량%, 또는 약 5중량%, 또는 약 10중량%, 또는 약 15중량%, 또는 약 20중량%, 또는 약 25중량%, 또는 약 30중량%)를 포함할 수 있다.
- [0143] 또 다른 예에서, 기체 투과성 재료는 다공성 중합체 막 또는 구조체이다. 또 다른 예에서, 기체 투과성 재료는 이에 한정되는 것은 아니지만 PTFE, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 폴리설포의 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어지거나 형성될 수 있다. 기체 투과성 재료는 적어도 재료, 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체의 일부를 통하거나 가로지르는 하나 이상의 기체의 이동, 전이, 관통 또는 이송을 허용하도록 충분히 다공성이거나 관통할 수 있는 임의의 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체(즉, 기체 투과성 재료)일 수 있다. 즉, 기체 투과성 재료를 이루는 물질은 그 자체가 기체 투과성이거나 아닐 수 있으나, 형성된 또는 제조되거나, 또는 적어도 부분적으로 형성된 또는 제조된 재료, 매질, 물건, 층, 막, 장막, 매트릭스, 성분 또는 구조체는 물질이 기체 투과성이다. 기체 투과성 재료는 또한 "통기성" 재료로서 지칭될 수 있다. 단지 예시 수단으로, 기체 투과성 재료는 다공성 막 및 물질일 수 있다. 기체 투과성 재료를 제조하거나 형성하는 재료는 PTFE와 같은 중합체일 수 있다. 한 예에서, 3D 전극은 기체 확산 전극이다.
- [0144] 바람직하게, 기체 투과성 재료는 실질적으로 균일한 공극 크기를 가진다. 다공성 도전성 재료(예, 도전성 금속성 층) 및 기체 투과성 재료(예, 비도전성 중합체 층) 사이에 경계 지역에서 바인더 층을 제공하는 바인더 재료가고, 경계 지역의 양 측면 상에 공극은 크기와 분배가 실질적으로 균일하다. 예를 들어, 평균 공극 크기는 약 10nm 내지 약 500nm 사이, 또는 바람직하게 약 50nm 내지 약 500nm 사이, 또는 바람직하게 약 100nm 내지 약 500nm 사이일 수 있고, 또는 보다 더 구체적인 예에서, 크기가 약 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 또는 0.5 마이크론일 수 있다. 가장 바람직한 예에서, 기체 투과성 재료는 50nm 내지 500nm의 평균 공극 크기를 가지고, PTFE로 형성된다.
- [0145] 예를 들어, 상업적으로 입수가능하고 상대적으로 저렴한 비도전성 다공성 재료는 또한 ePTFE로 공지된 "팽창된 PTFE"로 제조되거나 형성된다(PTFE=폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 텤플론TM). ePTFE는 미시적으로 작은 소수성 PTFE의 매우 다공성인(전형적으로 60-80% 공극율) 섬유상 네트워크를 포함한다. ePTFE의 중요한 특성은 매우 다공성이지만 또한 매우 소수성인 것이다. 다른 광범위하게 입수가능한 상품 형태의 다공성 중합체 막은 이에 한정된 것은 아니지만 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리설포, 및 유사한 종류의 기타 중합체들로부터 제조되거나 형성된다.

- [0146] 상품명 *Goretex®* 중합체 재료가 사용될 수 있지만, 본 발명자들은 하술되는 용도에서 *Goretex®* 중합체 재료가 바람직하거나 최적이지 않다는 것을 밝힌다. 사실, 본 발명자들은 일부 상이한 특성을 가진 제너럴 일렉트릭 사(General Electric Company)에 의해 제조된 ePTFE 막이, 대부분의 전기화학적 장치에서 가장 양호하고 가장 최적의 유용성을 제공한다는 것을 발견하였다.
- [0147] 한 예에서, 바인더 재료가 기체 투과성 재료(예, 중합체 층)를 관통하는 깊이는 약 1nm 내지 약 10 μm , 또는 약 50nm 내지 약 1 μm , 또는 약 50nm 내지 약 500nm 범위이다. 한 구체적인 예에서, 다공성 도전성 재료는 100 LPI(lines per inch)의 니켈 메쉬이고, 기체 투과성 재료는 0.2마이크론 PTFE 막이고, 바인더 재료는 카본 블랙(약 10중량%), 니켈 나노입자(약 80중량%), 및 설포화된 테트라플루오로에틸렌 기반한 플루오로중합체-공중합체(예, *Nafion™* 재료)(약 10중량%)의 결합이고, 바인더 재료는 기체 투과성 재료를 0보다 크고 기체 투과성 재료의 두께보다는 적은 두께, 예를 들어 약 850nm 미만으로 관통한다.
- [0148] 또 다른 형태에서, 3D 전극을 제조하는 방법을 제공한다. 단계는 예를 들어 실질적으로 균일한 공극 크기를 가진, 기체 투과성 재료를 선택하는 단계, 이어서 적층에 적합한('보정된') 열 및 압력하에서 다공성 도전성 재료를 도포하여, 접착제로서 바인더 재료의 사용과 함께 기체 투과성 재료를 부분적으로 덮는 단계를 포함한다. 바인더 재료는 바람직하게 기체 투과성 재료의 두께 미만의 깊이로 기체 투과성 재료를 관통한다.
- [0149] '보정된' 적층 단계는 특정한 열 또는 특정 범위의 열의 적용; 특정한 압력 또는 특정 범위의 압력의 적용; 특정한 시간 또는 특정 기간의 적용; 및/또는 특정한 환경 또는 특정 범위의 환경의 적용을 포함할 수 있다.
- [0150] 제어 가능한 적층 기법을 사용하여, 다공성 중합체 막과 같은 기체 투과성 재료에, 예를 들어 하나 이상의 도전성 층 또는 메쉬와 같은 하나 이상의 다공성 도전성 재료의 부착이 3D 전극을 생산하기 위해 사용된다. 이 방식으로 제조되는 경우, 특히 다른 3D 전극에 대하여 그리고 제조 비용에 대하여 예측하지 못한 개선된 전기화학적 성능을 가진 3D 전극이 실현될 수 있다. 게다가, 예를 들어 촉매성 또는 다른 재료를 포함하는 관련없는 재료가 하나 이상의 다공성 도전성 재료, 층 또는 메쉬 및 기체 투과성 재료에 편리하게 첨가되거나, 또는 그 위에 또는 그 사이에 형성되어, 전기 에너지 또는 전기 합성 용도에서 실용적이고 유용한 3D 전극을 생산할 수 있다. 이러한 3D 전극의 입수가능성은 다양한 전기 에너지 및 전기 합성 용도의 실용성을 실행 가능하게 만들거나 개선한다. 이러한 용도는 전형적으로 통상적인 미립자 고정 베드 또는 기체 확산 전극 기술을 사용하여 실행 불가능하거나 상대적으로 덜 실용적이다.
- [0151] 예를 들어 메쉬, 막 또는 층으로서 제공된 다공성 도전성 재료는, 물 경계 산업에서 사용된 광범위하게 입수가능하고 상대적으로 낮은 비용의 중합체 막과 같이 구체적이고, 바람직하게 좁은 범위의 공극 크기를 가진, 예를 들어 메쉬, 막 또는 층으로서 제공된 하나 이상의 기체 투과성 재료에 도포될 수 있다. 이러한 막은 매우 구체적이고 좁은 범위의 공극 크기를 함유하도록 제조된다. 이러한 막 또는 다른 기체 투과성 재료를 3D 전극이 되도록 채택하거나 변경함으로써, 3D 전극에 매우 바람직하고 다르게는 수득될 수 없는 공극 특성을 편리하게 부여할 수 있다. 예를 들어, 3D 전극은, 통상적인 3D에서 전극 쉽게, 신뢰할 수 있게, 또는 저렴하게 달성되지 않는, 작고(예를 들어 크기가 500nm 미만) 합리적으로 또는 실질적으로 균일한 공극으로 편리하게 그리고 신뢰할 수 있게 제조될 수 있다. 추가적으로, 요구되는 공극 크기는, 3D 전극으로 채택 또는 변경하기 위한, 예를 들어 막 또는 메쉬로서 제공되는, 상이한 기체 투과성 재료를 선택함으로써 쉽게 변할 수 있다. 다양한 공극 크기를 가진 기체 투과성 재료가 쉽게 입수가능하다.
- [0152] 예를 들어 도전성 금속성 재료, 메쉬 또는 층과 같은 다공성 도전성 재료는 생산된 3D 전극이 존재하는 전기화학적 표면적의 함수로서 이례적으로 높은 전기화학적 활성을 나타내도록 도포될 수 있다.
- [0153] 일반적인 예시적인 실시태양 - 기체 확산 전극(GDE)
- [0154] 기체 확산 전극(GDE) 형태 응용에서 사용되는 것으로 의도되는 경우, 다공성 도전성 재료(예를 들어 금속성 재료 또는 층)은 바람직하지만 이에 한정되지는 않게, 제조된 3D 전극들이 독특하게 뚜렷하고, 좁고 및 안정한 3-방향 고체-액체-기체 경계들을 생성하도록 도포된다. 특정 예에서, 다공성 도전성 재료는 약 1 nm 내지 약 1000 μm 범위, 또는 약 1 μm 내지 약 100 μm 범위, 또는 약 5 μm 내지 약 40 μm 범위 두께를 가질 수 있다. 기체 투과성 재료(예를 들어 중합체 층)의 공극 크기를 조절함으로써, 또한 3D 전극, 예를 들어 3D GDE의 습윤 압력, 기포점, 및 기체들에 대한 투과성과 같은 중요한 물리적 특성들을 조절할 수 있다.
- [0155] 기체 투과성 재료로 이미 형성된 중합체 막을 사용하여 GDE가 제조되는 한 예시적 실시태양에서, GDE는 실질적으로 사용된 중합체 막(즉, 기체 투과성 재료)의 것과 동일한 습윤 압력을 가질 수 있다. 평균 공극 크기 0.2 μm 을 가지는 막이 GDE의 기체 투과성 재료로 사용되는 예시적인 경우에서, 막과 GDE 모두의 습윤 압력은 3.4

bar이다(이러한 예시적인 중합체 막은 General Electric Company로부터 이용가능하다). 따라서, 액체 면 상에 3.4 bar 압력의 적용에 의해 액체 물은 단지 GDE를 통과하여 플러드할 것이다. 그럼에도 불구하고 기체들에 투과성이나 액체 물에는 그렇지 않은 조밀한 박막의 PTFE 상부에의 추가는 습윤 압력을 10 bar를 초과하여 증가시킬 것이다. 대조적으로, 본 출원인의 지식으로는 다른 모든 알려진 GDE들이 현재 0.2 bar를 초과하지 않는 습윤 압력들을 가진다. 따라서, 하나의 형태에서 본 발명의 예시적인 전극은 0.2 bar보다 높은 습윤 압력을 가지며, 바람직하게는 3.4 bar를 초과한다.

[0156] 바람직한 실시예들에서 다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료에 물리적으로(예를 들어 기계적으로) 또는 화학적으로 결합함으로써 기체 투과성 재료(예를 들어 중합체 층)에 부착된다. 이는 바인더 재료, 또는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료를 함께 결합하는 역할을 하는 재료들의 존재에 의해 성취된다. 바인더 재료는 모든 곳, 실질적으로 모든 곳 또는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이의 거의 모든 곳에 존재할 수 있다. 선택적으로, 바인더 재료는 다공성 도전성 재료 및 기체 투과성 재료 사이의 작은 선택 지점들에서 존재할 수 있다. 바인더 재료 또는 재료들은 패턴으로 추가로 도포될 수 있어서 다공성 도전성 재료를 기체 투과성 재료에 단단하게 부착시킨다. 바인더 재료는 기체 투과성 재료를 형성하는 재료, 예를 들어 중합체 층을 형성하는 중합체 재료를 상당히 또는 부분적으로 포함할 수 있다. 선택적으로, 바인더 재료는 혼합물일 수 있으며 또한 전기 컨덕터 또는 촉매인 것과 같은 바인더 혼합물에 하나 이상의 다른 원하는 특성들을 동시에 부여할 수 있는 하나 이상의 관련되지 않은 재료들을 포함한다.

[0157] 한 예에서, 바인더 재료는 기체 투과성 재료(예를 들어 중합체 재료 또는 층)의 다공성 구조의 표면에 부착한다. 다른 예에서, 바인더 재료는 기체 투과성 재료(예를 들어 중합체 재료 또는 층)의 다공성 구조를 기체 투과성 재료(예를 들어 중합체 재료 또는 층)의 두께 미만의 깊이로 투과한다.

[0158] 예시적인 기체 투과성 또는 통기성 3D 전극들은 바인더 재료(예를 들어 바인더 층) 내의 촉매를 기체 투과성 재료상에 증착하고 그것에 다공성 도전성 재료를 부착 또는 적층함으로써 형성될 수 있다. 한 예에서, 기체 투과성 비도전성 재료로 시작할 수 있으며 이후 하나 이상의 촉매들을 포함하는 바인더 재료를 사용하여 접착층을 바로 형성할 수 있다. 이 조합에, 다공성 도전성 재료가 적절한 열 및/또는 압력을 이용하여 적층될 수 있다.

[0159] 바람직한 예에서 3D 전극은 가요성이다. 다공성 도전성 재료 또는 층은 적어도 부분적으로 또는 전부 가요성인 물질 및/또는 형태로 만들어질 수 있다. 기체 투과성 재료는 유사하게 적어도 부분적으로 또는 전부 가요성인 물질 및/또는 형태로 만들어질 수 있다. 선택적으로, 기체 투과성 재료는 적어도 부분적으로 또는 전부 중합체 또는 중합체들의 조합, 예를 들어, PTFE, "팽창된 PTFE"(ePTFE), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 만들어진다. 중합체 그 자체는 기체 투과성일 수 있거나 기체 투과성이 아닐 수 있다. 예를 들어, 중합체 그 자체는 기체 투과성이 아니지만 중합체로 만들어진 구조 또는 막은 기체 투과성이다.

[0160] 현실적으로 실행 가능했을 경우, 기체 감극된 GDE들의 사용으로 인해 여러 다른 산업용 전기화학 방법들이 이익을 얻을 수 있다. 이들은 (a) 과산화수소, (b) CO₂로부터의 연료, (c) 오존, (d) 부식제(염소가 없음), (e) 과망간산칼륨, (f) 염소산염, (g) 과염소산염, (h) 불소, (i) 브롬, (j) 과황산염, 및 다른 것들의 전기화학적 제조를 포함한다. 금속 전해 채취와 같은 전기야금 응용들은 또한 애노드 감극과 관련된 에너지 절약으로 인해 이익을 얻을 수 있다; 금속 전기-증착은 이러한 전지들의 캐쓰드 면에서 일어나는 한편, 산소는 애노드에서 발생한다. 만약 산소 발생이 적절한 기체 확산 애노드상의 수소 산화에 의해 교체되는 경우, 이는 상당한 에너지 절약을 발생시킬 것이다. 하지만, 통상적인 GDE들의 기계적 특징들은 이들을 좁은-캡 챔버들의 경계를 정하는 것에 부적절하게 만들어, 전기야금 방법들에서 널리 사용되는 분리되지 않은 전기 분해 전지들에서의 이들의 적용을 제한한다. 더욱이, 통상적인 GDE들은 산업용 크기의 전해조들에서 일반적으로 사용되는 전해질 용액들의 수두 하에서 누출될 것이다. 펠프 및 종이 산업에서의 여러 산업용 전기화학 방법들이 또한 (a) "흑액" 전기분해, (b) "톨유 회수" 및 (c) 염화물 제거 전기분해를 포함하는 기체 감극될 수 있으며 보다 높은 차압에 견딜 수 있는 선택적인 GDE들의 사용으로 인해 이익을 얻을 것이다. 심지어 매우 온화한 액체 압력들의 측적 이후의 GDE들의 플러딩은 또한 수소-산소 연료 전지들과 같은 연료 전지들에서 까다로우며 잘 인식된 문제이다.

[0161] 따라서, 전기화학 전지는 (a) 과산화수소, (b) CO₂로부터의 연료, (c) 오존, (d) 부식제(염소가 없음), (e) 과망간산칼륨, (f) 염소산염, (g) 과염소산염, (h) 불소, (i) 브롬, (j) 과황산염, (k) 염소, (l) 부식제(일반), (m) 메탄으로부터의 CO₂, 및 다른 것들의 전기화학적 제조에서 사용될 수 있다.

[0162] 선택적인 예들에서, 전기화학 전지는 특정 산업들에 특유한 전기화학 방법들을 수반한다. 예들은 다음을 포함한다:

- [0163] (iv) 전해 채취와 같은 전기야금 응용들;
- [0164] (v) (a) "흑액" 전기분해, (b) "톨유 희수" 및 (c) 염화물 제거 전기분해와 같은 펄프 및 종이 산업 응용들; 및
- [0165] (vi) 알카라인 연료 전지들을 포함하지만 이에 제한되지 않는 수소-산소 연료 전지들과 같은 연료 전지 및 관련된 장치 응용들.
- [0166] 다른 실시 태양에서, 유익한 효과/들은 예시적 실시태양들에 따른 GDE들이 전지들 또는 장치들에서 완전히 새로운 화학적 방법들을 수행하는 것을 가능하고 실용적이게 해준다는 사실에 의해 성취될 수 있다. 예시적 실시태양들에 따른 GDE들을 사용하면 예를 들어, 이산화탄소로부터의 연료의 형성, 또는 SO_x 및 NO_x 오염의 개선에 대하여 지금까지 고려되지 않았던 방법들이 가능하고 실용적이다.
- [0167] 다른 예시적 실시태양에서, 하나 이상의 GDE들이 감극 기체를 감극 전극뿐만 아니라 충분한 양의 기체를 전해질로 보내서 반응기 내에서 일어날 거품의 형성을 유발하여 전해질 내의 혼합을 유발하며, 따라서 재료 전달을 증가시키고 농도 분극화 효과들을 감소시키도록 주입 또는 도입하기 위해 사용된다. 선택적으로, 하나 이상의 GDE들이 불활성 기체 또는 불활성 기체 및 감극 기체의 일부 조합을 주입하기 위해 사용된다. 이 실시태양에서, GDE는 미세 거품 확산기(diffuser)처럼 작용하며, 두 개의 기능들을 수행할 수 있다: 기체를 연료 전지에 첨가하는 기능 및 또한 혼합을 제공하는 기능. 따라서, 감극 기체 및/또는 불활성 기체는 적어도 하나의 전극을 통해 액체 전해질 내로 보내질 수 있어서 액체 전해질에서의 거품 형성 및/또는 혼합을 유발한다.
- [0168] 다양한 추가적인 예들에서: 다공성 도전성 재료 또는 층이 기체 투과성 재료에 부착하여, 기체 투과성 재료에 인접하게 위치하여, 기체 투과성 재료에 위치하여 또는 기체 투과성 재료에 적층되어, 또는 적어도 부분적으로 기체 투과성 재료 내에 제공된다; 다공성 도전성 재료 또는 층이 기체 투과성 재료과 결부된다; 다공성 도전성 재료 또는 층이 기체 투과성 재료 상에 및/또는 기체 투과성 재료 내에 위치한다; 및/또는 기체 투과성 재료가 다공성 도전성 재료 또는 층 상에 및/또는 다공성 도전성 재료 또는 층 내에 위치한다. 다른 예들에서, 기체 투과성 재료는 기체 투과성 막 또는 구조, 기체 투과성 중합체 막 또는 구조, 기체 투과성 다공성 중합체 막 또는 구조, 또는 기체 투과성 다공성 막 또는 구조이다.
- [0169] 일반적이고 예시적 실시태양들 - 액체 전해질로부터의 증기를 배제하는 장벽층을 가진 3D 전극 및 기체 확산 전극(GDE)
- [0170] 예시적 실시태양 3D 전극 또는 GDE는 관련 기체 흐름에 매우 또는 실질적으로 투과성이지만 기체 형태의 반응용매의 운송에는 상대적으로 덜 투과성 또는 비투과성인 하나 이상의 장벽층들 또는 장벽 필름들을 포함할 수 있다. 이러한 장벽층들 또는 필름들의 여러 예들이 존재한다. 산소 기체에 높은 투과성이거나 수증기에는 나쁜 투과성 또는 비투과성인 이러한 장벽층들 또는 필름들의 예들은 다음을 포함한다: 폴리올레핀, 폴리(메틸펜텐), 유기규소 중합체 필름들, 플루오르탄소 또는 퍼플루오르탄소 중합체들, 특히 초분기 퍼플루오르탄소 중합체들, 또는 이들의 혼합물들. 3D 전극, 예를 들어 3D GDE에서 이러한 장벽층의 포함은 3D 전극 밖의 기체 흐름을 기체 형태의 사용된 용매(예를 들어 수증기)에 의한 오염으로부터 보존하며 또한 3D 전극 밖의 기체 채널이 물 응축물에 의해 막히거나, 지연되거나, 또는 플러드되는 것을 보호한다. 플러딩을 피하는 것에 대한 3D 전극의 독특한 특성들은 따라서 기체 채널들의 전체 네트워크 및 전지가 사용되는 전지 내 배관으로 전달될 수 있다.
- [0171] 추가적으로, 3D 전극에서 보다 큰 공극들의 형성을 완전하게 방지하는 것 또는 연장된 사용 동안에 결합들이 형성되는 것을 방지하는 것이 실질적으로 어려울 수 있기 때문에, 장벽층 또는 장벽 필름은 예를 들어 플러딩을 방지하는 것과 같은 원하는 기능을 수행하는 3D 전극의 능력을 손상시킬 수 있는 다공성 구조에서 큰 공극들 및/또는 결합들을 차폐하는 수단으로 역할할 수 있다.
- [0172] 장벽층 또는 장벽 필름은 3D 전극의 기체 면상에 위치될 수 있다. 선택적으로, 장벽층 또는 장벽 필름은 다공성 도전성 재료(예를 들어 도전성 금속성 재료) 및 기체 투과성 재료(예를 들어 비도전성 중합체 층) 사이에서 3D 전극의 액체 면상에 위치될 수 있다.
- [0173] 바람직하게, 장벽층 또는 장벽 필름은 3D 전극의 기체 면으로부터 (반응 생성물들로서) 생성되는 또는 (반응 재료들로서) 첨가되는 기체들에 매우 또는 실질적으로 투과성이거나, 3D 전극의 액체 면 상에 사용된 용매의 고체, 액체, 또는 기체 성분들, 즉, 전해질에 나쁜 투과성 또는 비투과성이다. 예를 들어, 액체 물 및 산소 기체 사이에 계면을 형성하는 3D 전극들에서, 장벽층 또는 장벽 필름은 산소 기체에 매우 또는 실질적으로 투과성이거나, 기체 수증기에 나쁜 투과성 또는 비투과성이다. 3D 전극이 메탄/천연 기체 및 액체 용매 사이에 계면을 형성하는 두 번째 예에서, 장벽층 또는 장벽 필름은 메탄/천연 기체에 매우 또는 실질적으로 투과성이나, 액체 용매의

기체 형태에는 비투과성 또는 나쁜 투과성이다.

[0174] 특정 예에서, 3D 전극은 복합 전극이며 하나의 면 상의 종합체 조밀한 박막(예를 들어 폴리메틸펜텐 장벽층) 및 다른 면상의 금속 메쉬를 포함하는 장벽층에 부착된 논-우븐 층(예를 들어 TyvekTM 종합체 재료과 같은 고밀도 폴리에틸렌 섬유들)으로서 제공된 기체 투과성 재료를 포함하며, 여기서 금속 메쉬는 바인더 재료에 의하여 종합체 층에 부착된다.

[0175] 예시적인 3D 전극 또는 GDE를 제조하는 몇몇 일반적인 방법들

[0176] 한 예에서, 기체 투과성 비도전성 재료로 시작할 수 있으며 이후 하나 이상의 촉매들을 포함하는 바인더 재료를 사용하여 접착층을 바로 형성할 수 있다. 이 조합에, 다공성 도전성 재료가 적절한 열 및/또는 압력을 이용하여 적층될 수 있다. 비도전성 재료로서 제공된 기체 투과성 재료로 시작할 수 있으며 이후 도전성 금속성 재료를 기체 투과성 재료 상에 중착함으로써 다공성 도전성 재료를 도포한다. 추가적인 예에서, 이후 하나 이상의 촉매들이 접착층의 일부로서 중착될 수 있으며, 적절한 열 및/또는 압력을 사용하여 전극 어셈블리를 단일 구조로 뒤이어 적층한다. 다른 추가적인 예에서, 기체 투과성 재료(예를 들어 종합체 층) 상에 하나 이상의 촉매들을 함유하는 접착층을 제공하기 위해 바인더 재료를 코팅한 후 기체 투과성 재료를 금속성 재료 또는 동일한 바인더 재료로 미리 코팅된 층으로 적층할 수 있다. 예시적 실시태양을 제조하는 여러 다른 방법들이 존재한다.

[0177] 예시적인 3D 전극들 및 GDE들의 몇몇 일반적인 이점들

[0178] 미리 말한 바와 같이, 본 실시태양들의 3D 전극들에서 뚜렷하고 좁은 기체-고체-액체 계면들의 존재는 통상적인 기체 확산 전극들, 또는 낙수-베드 전극들과 같은 다른 종류들의 고체-액체-기체 전극들에서 발생되는 여러 문제들을 제거할 수 있다. 제거될 수 있는 또는 감소될 수 있는 문제들의 예들은 제한 없이 고체-액체-기체 경계의 불안정, 불균등, 변동, 및/또는 실패를 포함한다. 이러한 형태의 문제들은 다른 것들 중에서도 벤더스럽고, 낮은 수율, 불완전한 또는 부정확한 반응들을 초래할 수 있다.

[0179] 추가적으로, 3D 전극들은 (바인더 층에 포함된) 중착된 촉매의 단위 부피당 매우 높은 전극 활성들을 포함하는 앞에서 기술된 형태의 예상치 못한 증폭된 전기화학 특성들을 제공할 수 있다.

[0180] 본 발명자들은 이 형태의 예상치 못했던 불균형적인 이점들이 전극 계면이 섬세하고, 보정된 방식으로 제조되는 경우 구현될 수 있다는 것을 발견하였다. 향상된 성능을 위하여 전극은 또한 종합적으로 1 mA/cm^2 내지 500 mA/cm^2 또는 바람직하게, 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2 , 또는 바람직하게 1 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 와 같은 상대적으로 낮은 전류 밀도들에서 작동될 필요가 있다.

[0181] 따라서, 예를 들어, 3D 전극들을 이용하는 수소-산소 연료 전지들은 일반적으로 다른 형태의 전극들을 사용하는 일반적인 경우보다 적은 양들의 촉매들이 필요하다. 제공된 3D 전극들은 또한 (PEM 연료 전지들에서의 경우처럼) 공급 원료로 순수한 산소 기체 또는 매우 압축된 대기 산소를 필연적으로 필요로 하지 않는다. 또한 제공된 3D 전극들은 (PEM 연료 전지들에서의 경우처럼) 공급 원료 기체들의 가습(humidification)을 필연적으로 필요로 하지 않는다. 이들 이점들은 본 실시태양들의 3D 전극들에서의 도전성 층이 뚜렷하고, 좁으며 3D 전극의 단위 부피당 높은 전기화학적 면적을 가지기 때문에 발생한다.

[0182] 구현될 수 있는 다른 이로운 특징들은 다른 것들 중에서도 다음을 포함한다: (i) 계면 지역에서의 촉매가 최대로 활성화된다, (ii) 촉매가 반응하지 않는 다른 비-계면 지역들에 중착되는 것에 의해 촉매가 낭비되지 않는다, (iii) 반응 재료들이 전극 표면으로의 향상된 또는 최대 접촉을 가지며, 대량 운송 측면에서 보다 적은 제한을 겪는다, 및 (iv) 하나의 예시적인 적용에서, 물 분자 생성물들은 (상대적으로 좁은 도전성 층 및 이의 높은 전기화학 표면 영역으로 인해) 전극들의 반응 표면으로부터 쉽고 빠르게 운송된다.

[0183] 본 발명을 제한하지 않고 단지 설명적인 목적을 위하여, 지금부터 통상적인 기체 확산 또는 미립자 고정층 전극들에서 일어날 수 있는 대표적인 일반적인 문제를 기술하며 본 실시태양들의 3D 전극에서 어떻게 이것이 제거될 수 있는지를 보여준다.

[0184] "플러딩"은 액체(생성물 또는 반응 재료)가 부분적으로 또는 완전하게 기체 확산 전극을 채워서 고체-액체-기체 경계의 봉괴를 유발하며 기체(반응 재료 또는 생성물)와의 전기화학적 접촉을 방해하는 경우 일어나는 현상이다. 플러딩은 특히 가습될 원료 공급 기체들을 필요로 하는 수소-산소 연료 전지들과 같은 연료 전지들에서 문제이다. 플러딩은 전극의 비-균질 공극들을 통한 시스템적 증가 퍼컬레이션을 통한 기체 확산 전극으로의 물 침투에 의해 유발될 수 있거나, 또는 공급 원료 기체 흐름에서의 수증기의 자발적인 응축에 의해 유발될 수

있다. 이의 기원에도 불구하고, 플러딩은 항상 이러한 연료 전지들의 전압 출력 및 전력 생산의 감소를 유발한다.

[0185] 하지만, 플러딩은 3상 고체-액체-기체 경계가 매우 뚜렷하고 매우 좁기 때문에 본 실시태양들의 3D 전극들의 일반적인 작동 조건들 하에서 일어나지 않는다. 이러한 전극들에서 액체 및 기체 상들의 매우 명확한 분리가 존재하며, GDL을 통한 증가 퍼컬레이션이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 더욱이, 계면의 좁음은 어떠한 크기의 임의의 응축이 액체 상으로 쉽게 차지하며 후퇴하는 것을 보증하여 효과적으로 플러딩의 가능성을 제거한다.

[0186] 상기 이점들은 본 실시태양의 3D 전극들에 유용성 및 낮은 비용뿐만 아니라 사용된 전류 밀도에 비해 높은 성능을 부여한다. 이들 특성들은 전기-에너지 및 전기-합성 응용들을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 산업적인 응용들에서 3D 전극들을 실용적이며 유용하게 만든다. 여러 이러한 응용들은 본 실시태양들의 3D 전극들의 사용 없이 실질적으로 실행가능하지 않다. 3D 전극들은 또한 나선형으로 감긴 반응기 등과 같은 이들 변형들에 대한 실용적이며 실행가능한 장치들의 제조를 가능하게 해준다.

[0187] 추가 예시적 적용들에서, 3D 전극들은 또한 향상시키기 위해 또는 다음과 같은 전기화학 장치들을 실행가능하게 만들기 위해 사용될 수 있다: (i) 공기-기반 산소를 순수한 또는 보다 순수한 산소로 변환; (ii) 과산화수소 제조; 또는 (iii) 수소-산소 연료 전지들 및 직접 메탄 연료 전지들 모두인 연료 전지들로 사용. 이들 예시적인 전기화학 장치들은 3D 전극들이 모두 사용된 전류 밀도에 비해 대단히 높은 전기화학 활성을 나타낸다는 점에서 공통적인 특징을 공유한다. 이러한 활성은 적어도 부분적으로 공기로부터 산소 기체를 격리시키고 흡수하는 예상치 못했던 강한 수용능력; 3D 전극에서의 뚜렷하고 좁은 3-방향 고체-액체-기체 경계로부터 기인하는 것으로 여겨지는 특성으로부터 유래되는 것으로 보인다. 계면은 공기 중의 산소에 의한 현저하게 선택적인 반응을 생성하는 것으로 보인다. 반응은 심지어 공기 중의 산소가 대부분 고갈된 이후에도 밀봉된 기체 챔버 내에서 연속될 정도로 매우 강하게 선호되어, 기체 챔버에서 부분적인 진공 형성을 유발한다. 이러한 부분 진공은 일반적으로 멈추거나 또는 적어도 반응을 극적으로 느리게 할 것이다. 하지만, 이들 전지들에서, 진공은 효과적으로 공기 중의 모든 산소가 소비될 때까지 계속해서 커진다. 본 발명자들이 최대로 아는 한에서, 이러한 효과들은 이전에 관찰된 바 없다. 이는 이들 예시들에서, 고체-액체-기체 경계가 대략 850 nm의 폭/두께를 가지도록 섬세하게 형성되었기 때문에 의심할 여지가 없었다. 이는 전극이 상대적으로 낮은 전류 밀도에서 매우 효율적으로 작동할 수 있다는 것을 의미하였다.

[0188] 상기한 것 이외에, 본 실시태양들의 3D 전극들은 또한 다음과 같은 이점들을 나타낼 수 있다:

[0189] (1) 임의의 알려진 통상적인 기체 확산 전극에서 성취될 수 있는 것보다 더 극적으로 높은 습윤 압력. 통상적인 기체 확산 전극들은 일반적으로 <0.2 bar의 외부 압력의 적용에 플러드한다. 대조적으로, 현재 실시태양들의 전극들은 기체 투과성, 물 비투과성 층들에 균일한 공극 구조들을 포함하여, 누출 전 보다 높은 외부 압력을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 실시태양 전극들은 약 10 nm 내지 약 500 nm, 또는 한 예에서 약 0.2 마이크론과 같은 상대적으로 작은/아주 작은 및 균일한 공극 크기를 포함할 수 있으며, 이는 3.4 bar의 인가 압력까지의 전극의 플러딩의 감소 또는 회피를 야기할 수 있다. 이는 예를 들어 전극의 다른 면 상의 기체 지역과 비교하여 전극의 하나의 면상에서 보다 높은 압력의 전해질을 가진 전극을 가로지르는 상당한 차압, 예를 들어, 이전에 알려진 전극들보다 훨씬 높은 약 3.4 bar의 압력 차이가 인가될 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 수단에 의하여, 본 실시태양들의 전극들은 누출 전 상대적으로 더 높은 압력을 견딜 수 있다.

[0190] (2) 전극의 가요성; 전극에 사용된 재료들은 선택적으로 가요성 또는 구부릴 수 있는 것, 예를 들어 말리거나 또는 나권될 수 있는 것으로 만들어질 수 있다. 기체 투과성 재료는 전극의 원하는 특성들을 성취하기 위해 예를 들어, 서로 다른 다공성 중합체 재료들 및/또는 서로 다른 공극 크기들로부터 선택될 수 있다. 이러한 가요성은 경직된 구조들인 여러 기존 전극들과 구분시킨다.

[0191] (3) 상대적으로 큰 크기의 전극들을 제조하는 능력. 예를 들어, 상업적인 적용들의 경우, 전극들은 0.05m, 0.1m, 0.2m, 0.3m, 0.4m, 0.5m, 1m, 또는 2m 이상의 폭 및/또는 길이를 가지도록 쉽게 제조될 수 있다. 다른 예에서 전극들은 약 0.05m, 약 0.1m, 약 0.2m, 약 0.3m, 약 0.4m, 약 0.5m, 약 1m, 약 2m, 또는 더 큰 폭 및/또는 길이로 쉽게 제조될 수 있다. 전극이 롤링되거나 또는 나선형으로 감기는 용도에서, 롤링되기 전의 평면 전극은 바람직하게 약 0.05m 이상, 약 0.1m 이상, 약 0.2m 이상, 약 0.3m 이상, 약 0.4m 이상, 약 0.5m 이상, 약 1m 이상, 약 2m 이상의 폭, 및 약 0.5m 이상, 약 1m 이상, 약 2m 이상, 약 3m 이상, 약 4m 이상, 약 5m 이상, 약 10m 이상의 길이를 가진다. 말리거나 감긴 전극은 약 0.05m 이상, 약 0.1m 이상, 약 0.2m 이상, 약 0.3m 이상, 약 0.4m 이상, 약 0.5m 이상, 또는 보다 더 큰 지름을 가질 수 있다. 이러한 상대적으로 큰 크기는 단지 작은 크기, 예를 들어 대략 0.01m까지로 제조될 수 있는 여러 기존 전극들과 구별시킨다. 크기 규모의 차이는

여러 작은 전극들이 크기에 있어 단순히 늘려질 수 없기 때문에 사소한 인자가 아니다. 예를 들어, 작은 크기의 전극들을 가지는 상대적으로 작은 전지들에서, 연료 전지/전극의 높은 전기 도전성을 가지는 것 또는 이를 고려하는 것을 필요로 하지 않으며, 이는 수반되는 거리들이 매우 작으며, 그래서 결부된 저항들이 상대적으로 작기 때문이다. 대조적으로, 본 예시와 같은 더 큰 규모의 전지들/전극들에서, 이러한 이슈는 보다 큰 도전이며 매우 우수한 도전 경로들을 따르는 보다 높은 도전성을 필요로 한다. 따라서, 작은 규모의 전극 구조는 일반적으로 큰 규모의 전극으로 쉽고 단순하게 늘려질 수 없다.

[0192] 하기 실시예들은 특정 실시태양의 더욱 상세한 설명을 제공한다. 실시예들은 예시적으로 의도되며, 본 발명의 청구범위를 제한하지 않는다.

실시예 1-11: 예비형성된 다공성 도전성 금속 구조체를 사용한 전극의 제조

[0194] 실시예 1: 예시적인 실시예 - ePTFE 막 상에 금속 메쉬의 국부 접착에 의한 전극의 제조

[0195] 제너럴 일렉트릭 사(General Electric Corporation)에 의해 제조된 팽창된 PTFE(ePTFE) 막(평균 공극 크기 0.2 마이크론)은 ePTFE 막 상에 놓인 미세 니켈 메쉬(200 LPI(lines per inch); 프리시전 이포밍 사(Precision eForming Inc.)에 의해 제조됨)를 가졌다. 그 후, 메쉬는 한 가장자리에서 시작하여 조심스럽게 들어올려지고, 상업적인 접착제('록타이트 플라스틱(Loctite plastic)')가 메쉬의 밑면을 따라 일정한 간격으로 국부-페인팅되었다. 그 후 메쉬가 방출되고 막에 접촉하여, 금속을 PTFE에 결합할 수 있는 접착제로 하여금 메쉬를 PTFE 막의 표면에 안전하게 부착하였다.

[0196] 이 기법을 사용하여, 다공성 도전성 재료는 중합체성 층 재료(즉, 기체 투과성 재료)의 표면에 안전하게 고정됨으로써 복합체 3D 전극을 생성한다. 이 유형의 전극이 특이하거나 예상치 못한 확대된 전기화학적 특성을 생성하는 것을 발견하지 못하였으나, 그들은 확대된 특성을 나타내는 전극의 후속 제조에 대한 근거로서 사용될 수 있다.

실시예 2: 예시적인 실시예 - 폴리프로필렌 막 상에 금속 메쉬의 고온-적층에 의한 전극의 제조

[0198] 멤브레인 솔루션 사(Membrane Solutions Inc)에 의해 제조된 다공성 폴리프로필렌 막(공극 크기: 0.15 마이크론)은 막 위에 놓인 미세 니켈 메쉬(인치당 200줄; Precision eForming Inc.에 의해 제조)를 가졌다. 어셈블리는 대부분의 문구점에서 입수가능한 유형의 상업적인 적층기를 통해 1회 이상 통과되었다. 이 방식으로 처리한 후, 메쉬는 막 및 다공성 폴리프로필렌 막(즉, 기체 투과성 재료)의 최외측 층을 뚫고 결합된 니켈 메쉬(즉, 다공성 도전성 재료)에 안전하게 부착되었다. 이 기법을 사용하여, 다공성 도전성 재료는 중합체성 층 재료(즉, 기체 투과성 재료)의 최외측 부분에 안전하게 부착되고 결합됨으로써, 복합체 3D 전극을 생성하였다. 이 유형의 전극은 특이하거나 예상하지 못한 확대된 전기화학적 특성을 일으키지 못하였으나, 그들은 확대된 특성을 나타내는 전극의 후속적인 제조에 대한 근거로서 사용될 수 있었다.

실시예 3: 예시적인 실시예 - 바인더 재료의 도포에 의한 전극의 제조

[0200] General Electric Corporation에 의해 제조된 팽창된 PTFE 막(ePTFE)(공극 크기 0.2 마이크론)은 막 상에 놓인 미세 니켈 메쉬(인치당 200줄, 프리시전 이포밍 사에 의해 제조됨)를 가졌다. 메쉬는 이어서 한 가장자리에서 시작하여 조심스럽게 들어올려지고, 바인더 재료의 층(시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에 의해 제공된 미립자 니켈과 같은 촉매 충전제 20중량%를 함유하는, 이온 파워 사(Ion Power Inc.)에 의해 제공된 알코올/물 중의 15% 나파온)이 막 표면에 도포되었다. 그 후 메쉬는 방출되고, 코팅된 막에 접촉이 허용되었다. 60°C에서 4시간 동안 건조되게 방치된 후, 메쉬는 PTFE 막의 표면에 부착되었다.

[0201] 이 제조 방법은 여러 방법으로 수정될 수 있다. 바인더 재료는 연결되지 않은 메쉬 상에 페인팅될 수 있고, 막은 그 후 건조되어 메쉬를 막에 부착시킬 수 있다. 다르게는, 바인더 재료는 막 표면 및 메쉬에 별도로 도포되어, 코팅된 습윤 막 및 메쉬는 그 후 결합되어 건조된다. 일반적인 예에서, 도 3은 바인더 재료가 다공성 도전성 재료(예컨대 금속성 메쉬)를 기체 투과성 재료(예컨대 중합체 막)에 접착시키거나 부착시키기 위해 사용되는 경우 가능한 일부 순열(permutation)을 보여준다. 도 3의 왼쪽 측면 상에, 하나의 복합체 3D 전극으로 결합될 3 개의 상이한 성분; 즉, 바인더 재료(10), 다공성 도전성 재료(20)(예를 들어, 금속성 메쉬) 및 기체 투과성 재료(30)(예를 들어, 중합체 막)이 도시된다. 도 3에서 중간 섹션은 바인더 재료(10)는 다공성 도전성 재료(20)에, 또는 기체 투과성 재료(30)에, 또는 다공성 도전성 재료(20) 및 기체 투과성 재료(30)의 조합에 도포될 수 있음을 보여준다. (도 3의 오른쪽 측면에 도시된) 두 개의 일반적인 결과가 있다: (a) 바인더 재료(10)가 다공성 도전성 재료(20) 및 기체 투과성 재료(30) 사이에 대부분 놓이는 도 3의 오른쪽 상단에 도시된 상황; 및 (b) (바인더 재료(10)는 명확성을 위해 다공성 도전성 재료(20)의 구멍을 통해 존재하는 것으로 예시되

지 않음에도 불구하고) 바인더 재료(10)가 다공성 도전성 재료(20)의 구멍을 덮고 통과하도록 대부분 놓이는 도 3의 오른쪽 하단에 도시된 상황. 두 개의 경우에서, 3D 전극은 하나의 통합된 장치이다.

[0202] 도 4a는, 도 4a의 왼쪽 측면에 예시된 바와 같이, 실시예 3에 설명된 니켈 메쉬 및 바인더 재료를 사용하여, 도 3에 도시된 순열중의 하나에 따라 제조된 예시적인 전극의 주사 전자 현미경 사진(SEM)이다. 도 4b는 도 4a에 도시된 예시적인 전극의 확대도이다. 기저의 기체 투과성 재료(30)(보이지 않음)에 결합된 다공성 도전성 재료(20) 밑의 바인더 재료(10)는 명확하게 보인다.

[0203] 도 5는, 도 5의 왼쪽 측면에 예시된 바와 같이, 실시예 3에 설명된 니켈 메쉬 및 바인더 재료를 사용하여, 도 3에 도시된 또 다른 순열에 따라 제조된 예시적인 전극의 주사 전자 현미경 사진(SEM)이다. 기체 투과성 재료(30)(보이지 않음)에 결합된 다공성 도전성 재료(20)(윤곽에 단지 희미하게 보임)의 공극 또는 구멍을 덮거나 내에 있는 바인더 재료(10)는 명확하게 보인다.

[0204] 도 6은 다공성 도전성 재료(20), 예를 들어 50 LPI의 니켈 메쉬가 기체 투과성 재료(30)(예를 들어 실시예 1에 개시된 PTFE 막)에 접착되는, 예를 들어 국부 접착되거나, 다르게는 단순히 놓이거나 부착된 후, 촉매 바인더 재료일 수 있는 바인더 재료(10)와 중앙 단위 면적 내에서 오버코팅되는 예시적인 미완성된 복합체 3D 전극의 개략적인 구조체의 상면도를 나타낸다. 한 예에서, 바인더 재료(10)는 다공성 도전성 재료(20)(또는 다르게는 다공성 도전성 재료(20)를 위치시키기 전에 기체 투과성 재료(30))상에 폐인팅될 수 있다. 분무, 침적, 퍼붓기, 인쇄, 전자-코팅, 무전해 코팅 또는 분말 코팅과 같이 다양한 다른 방법이 가능하다. 건조한 후, 바인더 재료(10)는, 다공성 도전성 재료(20)를 기체 투과성 재료(30)에 부착하고, 즉 접착한다.

[0205] 다른 실시태양은 예를 들어 동일한 유형의 하나 이상의 금속성 메쉬 또는 상이한 유형(예, 상이한 공극 크기 및 /또는 상이한 재료)의 하나 이상의 금속성 메쉬와 같은 하나 이상의 다공성 도전성 재료(20)의 혼입, 및/또는 하나 이상의 바인더 재료의 사용을 포함한다. 예시적인 복합체 전극에서, 200 LPI 금속 메쉬(즉, 제 1 다공성 도전성 재료)은 기저의 기체 투과성 재료에 먼저 결합되고, 그 후 50 LPI 금속 메쉬(즉, 제 2 다공성 도전성 재료)가 놓이고 바인더 재료로 오버코팅되었다. 그러므로, 이 실시예는 기체 투과성 재료와 연관된 두 개의 상이한 다공성 도전성 재료의 사용 및 바인더 재료의 사용을 보여준다.

[0206] 이 방식에서 바인더 재료를 사용하는 주요 이점은 바인더 재료(10)는 전형적으로 기체 투과성 재료(30)의 최외측 공극을 관통하고, 이로써 기체 투과성 재료(30) 및 전류 운반 금속성 메쉬(즉, 다공성 도전성 재료(20)) 사이에 다공성 연결을 제공하는 것이다. 바인더 재료(10)는 기체 투과성 재료(30)의 공극율 및 다공성 도전성 재료(20)의 전류-운반 능력 사이에 밀접한 접촉을 추가로 보장한다. 이 실시예에서 개시된 바와 같이 바인더의 사용은 바인더가 조심스럽고 보정된 방식에서 낮은 적용 전류 밀도에서 전극에 확대된 전기화학적 특성을 부여하여 최적 성능을 달성할 수 있다. 이에 의해 바인더는 특정 위치에서 특정한 양을 사용하여 바람직하게 선택적으로 제형되고, 특정 방식에서 도포되는 것을 의미한다.

실시예 4: 예시적인 실시예 - 진공 바를 사용한 막의 외부 공극으로 바인더 재료의 끌기에 의한 전극의 제조

[0208] 팽창된 PTFE(ePTFE) 막(General Electric Corporation에 의해 제조됨; 공극 크기 0.2 마이크론)은 막 위에 놓인 미세 니켈 메쉬(Precision eForming Inc.에 의해 제조된 200 LPI(인치당 줄수))를 가졌다. 중합체 막 및 금속성 메쉬는 이를 통해 부분적인 진공이 이끌어진 유리 프럿 상에 놓였다. 이어서 바인더 재료(시그마-알드리치에 의해 제공된 미립자 니켈과 같은 촉매성 충전제를 20중량% 함유하는, 이온 파워 사에 의해 제공된 알코올/물 중의 15% 나피온)가 폐인트봇을 사용하여 중합체 막 및 금속성 메쉬에 도포되었다. 부분적 진공이 금속성 메쉬 내의 구멍을 통하여 및 중합체 막의 최외측 공극 속으로 바인더 재료를 이끌어냈다. 충분한 바인더 재료가 금속성 메쉬 및 중합체 막 둘 다를 완전하게 코팅하기 위해 도포되었다. 60°C에서 4시간 동안 건조한 후, 금속성 메쉬는 중합체 막에 부착되었다.

[0209] 일반화된 예에서, 도 7은 바인더 재료의 중착 동안, 재료의 일부 측면 상에, 예를 들어 진공 바를 사용하여 진공 또는 적어도 부분적 진공을 생성함으로써, 압력 차이를 적용하는 일반적인 개념을 예시한다. 기체 투과성 재료(30) 및 다공성 도전성 재료(20)는 서로 이웃하여 위치된다(도 7에서 왼쪽 측면). 그 후 바인더 재료(10)는 다공성 도전성 재료(20) 및 진공(40) 상에 도포되거나, 또는 적어도 부분적인 진공이 적용되거나 바인더 재료(10)에 반대되는 한 측면 상에 생성된다(도 7에서 가운데 부분). 이 제조 방법은 여러 방식으로 수정될 수 있다. 예를 들어, 바인더 재료(10)는 진공을 적용하는 동안 기체 투과성 재료(30)에 도포될 수 있고, 다공성 도전성 재료(20)는 이어서 바인더 재료(10)의 상부 위에 놓여, 다공성 도전성 재료(20)를 기체 투과성 재료(30)에 부착시킨다. 다르게는, 바인더 재료(10)는 기체 투과성 재료(30)(진공 하에서) 및 다공성 도전성 재료(20)의 표

면에 각각 도포될 수 있고, 코팅되고 습윤한 기체 투과성 재료(30) 및 다공성 도전성 재료(20)는 이어서 결합되어 건조된다.

[0210] 이 방식에서 진공을 사용하는 주요 이점은 기체 투과성 재료(30) 및 그전류 운반 다공성 도전성 재료(20) 사이의 다공성 연결을 제공하는 것을 도울 수 있다는 것이다. 바인더 재료(10)를 기체 투과성 재료(30)의 최외측 공극으로 끌어당김으로써, 진공은 양호한 접착 및 기체 투과성 재료(30)(예, 중합체 막)의 공극율 및 다공성 도전성 재료(20)(예, 금속 메쉬)의 전류 운반 성능 사이의 가장 양호한 가능한 접촉을 추가로 보장한다. 이 실시예에 도시된 바와 같이 바인더의 도포는 바인더가 조심스럽고 보정된 방식에서 도포됨으로써 최적 성능을 달성하는 경우 낮은 인가 전류 밀도에서 전극에 확대된 전기화학적 특성을 부여할 수 있다.

[0211] **실시예 5: 예시적인 실시예 - 바인더 재료의 도포에 이어서 압력 및/또는 열을 사용하여 어셈블리의 적층에 의한 전극의 제조**

[0212] 상기 기법에서 추가적인 변화는 다공성 도전성 재료(20)를 기체 투과성 재료(30)에 부착하는 단계 동안 압력 및/또는 열의 적용을 포함한다. 예를 들어, 실시예 3 또는 4에 개시된 바와 같이, 바인더 재료(10)를 사용하여 기체 투과성 재료(30)에 부착된 다공성 도전성 재료(20)는 압력 및/또는 열 하에서 적층에 의해 추가로 처리될 수 있다. 예를 들어, 바인더 재료(시그마-알드리치에 의해 제공된 미립자 니켈과 같은 촉매성 충전제 20중량%를 함유하는, 이온 파워 사에 의해 제공된 알코올/물 중의 15% 나피온)를 사용하여, 미세 니켈 메쉬(200 LPI(인치당 줄수); Precision eForming Inc.에 의해 제조됨)에 부착된 팽창된 PTFE(ePTFE) 막(General Electric Corporation에 의해 생산됨; 공극 크기 0.2 마이크론)는 (열 추가를 포함하거나 포함하지 않을 수 있는) 압력 적층에 추가로 종속될 수 있다.

[0213] 도 7은 개념을 예시한다. 실시예 4에 개시된 바와 같이, 다공성 도전성 재료(20)는 바인더 재료(10)로부터 기체 투과성 재료(30)의 다른 측면에 진공을 적용하는 동안 바인더 재료(10)의 도포에 의해 기체 투과성 재료(30)에 결합된다. 이어서, 도 7에서 오른쪽 측면에 관하여, 전극 구조체는 압력 롤러(50) 사이에 핀치되어 전극 구조체를 튼튼한 적층된 전극으로 압축할 수 있다. 압축은 선택적으로 상승되는 온도를 포함할 수 있다. 이 실시예에서 개시된 바와 같이 바인더가 조심스럽고 보정된 방식으로 도포됨으로써 최적 성능을 달성한다면 바인더의 도포는 전극에 낮은 적용된 전류 밀도에서 확대된 전기화학적 특성을 부여할 수 있다.

[0214] **실시예 6: 예시적인 실시예 - 스크린-인쇄 바인더-촉매 결합에 이어서 압력을 사용한 어셈블리의 적층에 의해 촉매적으로 활성인 전극의 제조**

[0215] 예시적인 전극을 제조하는 또 다른 실용적인 실시예에서, 미세 니켈 메쉬(200 LPI; Precision eForming Inc.에 의해 제조됨)는 팽창된 PTFE (ePTFE) 막(General Electric Corporation; 공극 크기 0.2 마이크론) 상에 놓인다. 이 부착되지 않은 어셈블리는 진공 바 상에 놓인다. 이어서 스크린-인쇄 스크린은 어셈블리 상으로 놓이고, 바인더-촉매 재료의 층은 금속성 메쉬(즉, 다공성 도전성 재료) 및 중합체 막(즉, 기체 투과성 재료) 상에 인쇄된다. 바인더-촉매 재료는 나머지를 이루는 용매(1:1 알코올/물)와 시그마-알드리치에 의해 제공된 50중량%의 니켈 나노입자 및 마이크론-크기의 미립자 니켈(1:1)을 혼합하는 이온 파워 사에 의해 제공된 알코올/물 중에 5% 나피온으로 이루어졌다. 다양한 혼합물에서 다양한 상이한 바인더 및 촉매가 사용될 수 있음이 인정되어야 한다.

[0216] 이어서 생성된 인쇄된 중합체 막 및 금속성 메쉬는 높은 압력 하에서 두 개의 롤러 사이에 통과됨으로써 압력 적층체를 사용하여 압축된다. 바인더-촉매 층은 지금 광택을 나타내고 금속성 메쉬는 중합체 막에 안전하게 부착된다. 또 다른 예에서, 100 LPI 스테인리스 강철 메쉬는 이들 수단에 의해 ePTFE 막에 적층될 수 있다. 두 경우에서, 생성된 복합체 3D 전극은 매우 가요성이고 튼튼하다. 실시예에 개시된 기법은 조심스럽고 보정된 방식으로 적용됨으로써 최적 성능을 달성하는 경우 낮은 적용된 전류 밀도에서 제조된 전극에 확대된 전기화학적 특성을 부여할 수 있다.

[0217] **실시예 7: 예시적인 실시예 - 분무-코팅을 사용하여 3D 전극의 제조**

[0218] 바인더 재료는 이에 한정되지는 않지만 페인팅, 분무, 침적, 인쇄, 전자-코팅, 무전해 코팅, 분말 코팅 또는 도포의 임의의 다른 수단을 포함하는 임의의 편리한 수단에 의해 도포될 수 있다. 예를 들어, 3D 전극을 생성하기 위한 하나의 방법은 바인더 용액으로 하나 이상의 복합체 재료를 분무-코팅하는 것을 포함한다. 예를 들어, 0.2 마이크론 공극 크기를 가지고 200 LPI 니켈 메쉬로 덮힌 PTFE 막(General Electric Corporation에 의해 제공됨)은 통상적인 분무기를 사용하여 분무되고, 도전성 바인더 코팅은 약 75중량% 나노미립자 니켈(스카이스프링 나노테크놀로지에 의해 제공됨), 약 2% 나피온(듀퐁에 의해 제공됨), 및 약 23% 에탄올을 함유한다. 혼합

물은 금속성 메쉬의 표면이 덮힐 때까지 분무되었다. 분무 후, 바인더 코팅은 방치되어 약 2시간 동안 오븐에서 약 60°C에서 건조되었다.

[0219] 바인더 코팅으로 분무된 이러한 제조된 막의 표면의 주사 전자 현미경 사진(SEM)은 전형적으로 막의 공극으로 관통하고 막의 표면을 궁극적으로 덮는 다공성 덩어리를 나타내었다. 바인더 코팅의 두께는 표면이 완전히 덮인 후에 분무의 시간을 증가시키거나 또는 줄이는 것에 의해 쉽게 변하였다. 그럼에도 불구하고, 공극도 (Porometry) 측정은 코팅되지 않은 전구체 막처럼 대체로 똑같이 코팅된 막도 공기애 투과성인 것을 나타내었다.

실시예 8: 예시적인 기체 확산 전극(GDE)의 추가적인 양태

[0220] 임의의 방식으로 제한하지 않으며 단지 예시로 의도되는 상기 실시예들에 더하여, 본 실시양태의 예시적인 전극의 신규한 특징 또는 특성의 일부가 더 명확해지고 설명될 수 있다. 이 예시의 목적을 위해, 상기 실시예 1 내지 4에 설명된 예시적인 전극을 참고한다. 즉, 이 설명적인 예시를 위해, 선택적으로 알코올/물 중의 약 5-15% 나피온(Ion Power Inc.에 의해 제공됨) 및 약 20-50중량%의 충전제 및/또는 촉매 재료를 포함하는 바인더 재료, 또는 바인더-촉매 재료에 의해 함께 결합되는, 미세 니켈 메쉬(200 lines per inch; Precision eForming Inc.에 의해 제조됨)(즉, 다공성 도전성 재료)를 입힌 팽창된 PTFE(ePTFE) 막(General Electric Corporation; 공극 크기 0.2 마이크론)(즉, 기체 투과성 재료)의 조합을 참고한다.

[0221] 도 1은 현재(종래기술) 산업계에서 널리 사용되는 통상적인 기체 확산 전극(GDE)(110)을 개략적인 형태로 도시한다. 전극이 기체 확산을 촉진하는 것으로 의도된 지역 또는 층을 포함하는 경우들에서, 도 1은 그 기체 확산 층 또는 지역을 도시한다. 도 2는 예시적인 3D 전극(115)의 일반적인 구조를 개략적인 형태로 도시한다. 통상적인 GDE(110)에서, (탄소 입자들과 같은) 도전성 입자들은 일반적으로 비도전성, 소수성 테플론 입자들과 혼합된 이후 공극 구조가 불분명하고 비-균일한 단일 유닛으로 압축 및/또는 소결된다. 대조적으로, 본 GDE(115)의 실시태양에서, 다공성 도전성 재료(130) 및 기체 투과성 재료(120)은 비록 경계 지역에서 중첩이 있을 수 있을지라도 실질적으로 구획되거나 또는 분리된다. 기체 투과성 재료(120), 예를 들어 비도전성 소수성 재료/요소의 공극 구조는 뚜렷하고 균일하다.

[0222] 도 8에 나타난 바와 같이, 예시적인 3D 전극(205)의 폭(w)은 도전성 층 또는 지역(210)의 폭(d)과 비도전성 층 또는 지역의 폭($w-d$)을 포함한다. 치수들은 정확하지 않으며 오직 설명을 위한 것이다. 실시예 1에서 참고된 전극의 경우에서, 3D 도전성 층(210)(즉 다공성 도전성 재료)은 미세 니켈 메쉬를 포함하며, 이는 약 5-8 μm 의 두께를 가지는 반면, 3D 비도전성 층(211)은 ePTFE 막을 포함하며, 이는 약 20 μm 의 두께를 가진다. 이 경우에서 비도전성 층 또는 지역(211)이 도전성 층 또는 지역(210)보다 두꺼운 반면, 이는 제조된 3D 전극들의 다른 경우들에서 사실일 필요는 없다. 다른 기체 투과성 재료들 및 다른 기술들을 가지고, 이러한 상대적인 비율은 매우 다를 수 있으며, 도전성 층들 또는 지역들(210)이 보다 두껍고 비도전성 층들 또는 지역들(211)이 보다 얕다.

[0223] 예를 들어, 실시예 4에서 참고된 전극의 경우(바인더 재료가 페인트 붓으로 도포되는 전극의 경우), 도전성 층은 미세 니켈 메쉬 및 바인더 재료를 포함하였다. 접착층을 제공하는 바인더 재료의 두께는 페인트 붓을 사용하여 쉽게 제어되지 않았으며, 따라서 약 112 μm 까지의 접착층의 두께들이 예를 들어, 형성될 수 있었다. 더욱이, 바인더 재료는 ePTFE 층 또는 막의 가장 바깥 부분(약 0.1 - 0.8 μm 깊이까지)을 투파하였으며, 따라서 도전성 부분은 누적적으로 약 120 μm 두께까지일 수 있다. 비도전성 부분은 일반적으로 약 19.2 - 19.8 μm 두께일 것이다. 따라서, 이러한 경우에서, 3상 고체-액체-기체 경계는 $0.8 + 120 = 120.8 \mu\text{m}$ 의 최대 두께 내에 해당할 것이다. 비록 400-500 μm 의 두께들이 또한 대부분의 극한의 경우들에서 달성되었을지라도 이러한 큰 두께들은 일반적으로 본 실시태양들의 GDE들의 경우에서의 극한을 나타낸다. 일반적이지만, 배타적이지는 않게, 프리-스탠딩 다공성 금속성 구조들의 ePTFE 막들로의 적층에 의해 형성된 본 실시태양들의 GDE들은 약 100 μm 두께 미만인 3상 고체-액체-기체 경계를 가질 것이다.

[0224] 통상적인 GDE들에서, 전체 GDE는 도전성이며 공극 크기들이 다르며 GDE 내 테플론 바인더 내 중간 양은 통상적인 GDE 내에 형성되는 고체-액체-기체 경계를 만드는데 사용된다. 하지만, 통상적인 GDE들에서의 공극들이 서로 다른 입자 크기의 융합 층들(fusing layers)에 의해 형성되기 때문에, 상대적으로 공극 크기 및 분포에 대한 나쁜 제어가 존재한다. 따라서 공극들은 일반적으로 넓고 비-균일한 분포이다. 더욱이, 공극들은 일반적으로 크고, GDE의 바깥 모서리들에서 기껏해야 일반적으로 30 마이크론의 지름이다. 따라서 GDE 내에서 형성된 고체-액체-기체 경계는 나쁘게 제어되어 불분명하고, GDE 내 깊이의 상당한 편차를 가진다. 따라서 GDE의 사용 동안 일어나는 작은 변화들은 또한 계면을 변화시킬 수 있어, GDE가 불안정 또는 심지어 파괴되기 쉽게 만든다. 따라서, 기체-액체 전기화학 변환에서의 일반적인 문제는 GDE의 플러딩이다. 이는 GDE가 액체로 효과적으로 채워질

때까지 고체-액체-기체 경계 그 자체가 점진적으로 GDE의 중심으로 이동하는 경우 발생한다.

[0226] 통상적인 GDE들이 기체들의 계면으로의 낮은 압력 침투를 제공하기 위하여 중심에서의 더 큰 공극들의 존재에 의존하는 한편, 본 실시태양들의 예시적인 GDE들은 기체들의 낮은 압력 침투를 제공하기 위하여 도전성 층 또는 지역(210)을 가진 계면(235)의 부피에 비해 상당한, 큰, 상대적으로 큰 또는 실질적으로 큰 비도전성 층 또는 지역(211)에 의존한다.

[0227] 하나의 이점은 어떻게 전기화학 기체-액체 반응들이 3D GDE의 전체 길이 아래에서 일어나는지에 있어 지금까지 이용가능하지 않았던 균일성을 포함한다. 고체-액체-기체 경계가 매우 타이트하고 제한되고 균일하기 때문에, 이러한 반응들은 필연적으로 전극의 길이를 따르는 계면의 모든 지점들에서 동일한 방식으로 일어날 것이다. 여러 통상적인 GDE들에서 일어나는 것과 같은, 계면에서의 불균등성 및 불안정성으로부터 나타나는 현실적인 문제들은 따라서 대부분 제거될 수 있다. 이들은 제한 없이 반응 재료들/생성물들의 국소 파이프(또는 스윔핑/플러딩)을 포함하여 비효율적인 반응, 에너지 낭비(예를 들어 국소적인 핫스팟들), 또는 전극 열화를 야기한다. 더욱이, 일단 형성되면, 계면은 상대적으로 안정하며 쉽게 유지된다 - 통상적인 GDE들보다 안정하고 쉽게 유지된다. 이들 특성들은 통상적인 GDE들보다 촉매의 단위 전기화학적 면적당 또는 단위 부피당 보다 활성인 3D 전극들을 초래한다.

[0228] 다른 특징은 고체-액체-기체 경계가 상대적으로 연약하다는 것이다. 이는 고체-액체-기체 경계가 (기체를 마주 보는 면으로부터의) 기체 압력의 신중하지 않은 적용들에 의해 분해될 수 있다(가역적으로 및 일시적으로)는 것을 의미한다. 예를 들어, GDE의 기체 면 상의 심지어 상대적으로 작은 초과 압력들도 액체를 도전성 층 밖으로 밀어, 표면 영역의 경계를 약화시킬 수 있다. 이는 소위 막 중합체 층의 "기포점"에서 일어날 것이다. 극단적인 경우들에서, 액체는 심지어 전극으로부터 멀어지도록 밀어질 수 있어, 고체-액체-기체 경계를 효과적으로 파괴하거나 또는 실체적으로 쓸모없게 되도록 매우 쉽게 만든다. 더욱이, 이러한 상황에서, 기체 거품들은 도전성 층 또는 지역(210)에 갇혀, 전극을 재생하는 것을 어렵게(하지만 불가능은 아니게) 만들 수 있다. 이를 가능성들을 피하기 위하여, 외부 기체 압력들을 조밀하게 제어하고 도전성 층 또는 지역(210)이 작동 전에 적절하게 "젖는" 것을 보증하는 것이 일반적으로 바람직하거나 또는 필요하다. 일단 작동하면, 본 실시태양들의 GDE들은 일반적으로 매우 안정하다. 고체-액체-기체 경계들은 과도한 압력의 적용에 의해 파괴될 수 있거나 또는 분열될 수 있다는 점에서 "연약한" 한편, 3상 경계들을 분열하기 위해 필요한 압력들이 통상적인 GDE들의 경우보다 훨씬 높다는 것을 유의해야만 한다. 즉, 예시적인 GDE들에서의 3상 고체-액체-기체 경계들은 통상적인 GDE들의 경우에서보다 훨씬 덜 연약하다.

[0229] 예시적인 전극들의 또 다른 측면을 고려하면, 재료의 공기 투과성을 측정하는 다양한 방식들이 존재한다. 예를 들어, 적용된 압력(psi의 단위)의 함수로 분당 리터(L/min) 단위로 막들 및 코팅된 막들을 통한 공기의 유량을 측정하기 위해 투과성 측정이 사용될 수 있다. 공기 투과성을 측정하는 다른 방식은 걸리 농도계로 얻어지는 "걸리 넘버(Gurley number)" 척도를 사용하는 것이다. 이는 고정된 적용 압력(0.44 psi)에서 고정된 영역(0.645 cm^2)의 샘플을 통해 특정 고정된 부피의 공기(2.5 cm^3)를 통과하는데 걸린 시간(초)을 측정한다. 샘플의 공기 투과성은 걸리 넘버에 역으로 비례한다. 즉, 걸리 넘버가 크면 클수록, 샘플의 공기에 대한 투과성은 보다 작다.

[0230] 예를 들어, 처리된 또는 코팅된 ePTFE 막을 사용하는 본 예시적인 3D 전극들은 모든 측정된 적용 압력들에서 처리되지 않은 또는 코팅되지 않은 ePTFE 막의 것과 매우 유사한 공기 투과성을 가진다. 대조적으로, '전해질 누출 장벽'으로 GortexTM 막을 사용하는 통상적인 기체 확산 전극의 공기 투과성은 매우 크게 감소한다. 예를 들어, 통상적인 기체 확산 전극들에서 사용되는 GortexTM 막들은 일반적으로 50 - 800 초의 걸리 넘버를 가진다. 한 예에서, 이들이 통상적인 기체 확산 전극에 적층된 이후, 이들의 걸리 넘버는 약 9,000 - 16,000 초로 증가하였다. 이는 오직 GortexTM 막을 통해 동일한 양의 공기를 이동시키는데 걸리는 것보다 (GortexTM 막을 가진) 이러한 전극을 통해 동일한 양의 공기를 이동하는데 20 - 180 배 더 길게 걸린다는 것을 의미한다.

[0231] 따라서, 본 실시태양에 따르는 일부 특정 예시적인 3D 전극에서, 이점은 3D 전극이 공기에 대한 개선된 투과성을 가지거나, 또는 실질적으로 공기에 투과성인 반면에, 통상적인 3D 전극은 덜 그렇다는 것에 있다. 즉, 한 예에서, 3D 전극의 공기 투과성은 기체 투과성 재료(예, 중합체 막)의 공기 투과성과 유사하거나, 대략 동일하거나, 동일하거나, 또는 실질적으로 유사하거나, 실질적으로 대략 동일하거나, 또는 실질적으로 동일하다.

[0232] 실시예 9: 예시적인 실시예 - 예시적인 기체 확산 전극(GDE)의 신규한 특성들 - 에너지 효율 및 플러딩에 대한 압력 및 온도의 효과

- [0233] 본 실시태양의 예시적 GDE의 한 특징은 GDE에서 기체에 제공되는 압력보다 액체 전해질에 대해 더 높은 압력의 인가를 허용한다는 것이다. (GDE의 기체를 대면하는 면에 대한 기체의 상응하는 압력에 비해) 높은 액체 압력은 주로 전기화학 반응의 에너지 효율을 개선하는 효과를 가진다. 반대로, 통상적인 GDE는 일반적으로 플러딩되고 (이에 의해 작동할 수 없게 되기) 전에 매우 낮은 액체 압력에 대처할 수 있다.
- [0234] 예를 들어, 중합체 층으로서, (물 정제 산업에서 막 종류에 사용된) 평균 구멍 크기 $0.2\mu\text{m}$ 을 가진 제너럴 일렉트릭사 PTFE 막을 함유하는 GDE는 일반적으로 플러드 되기 전에 약 3.4bar의 액체 압력까지 견딜 수 있다. 이것은 PTFE 막이 3.4bar의 습윤 압력(또는 "물-입구(water-inlet)" 압력)을 갖기 때문이다. 따라서, 이런 GDE를 사용하는 전기화학적 전자는, 이 경우, GDE의 기체를 대면하는 면 안과 위에서 기체의 압력보다 3.4 bar 더 높은 압력까지 압축된 액체 전해질을 가질 수 있다. 기체-대-액체 또는 액체-대-기체 변환을 필요로 하는 여러 전기화학 방법은 이런 형태의 차압에 의해 유리하게 영향을 받는다. 따라서 이런 큰 압력 차이는 GDE 전극에서 일어나는 반쪽 반응의 에너지 효율을 실질적으로 증가시키는 효과를 가질 수 있다. 즉, 다른 상황에서는 필요로 했던 것보다 더 낮은 인가 전지 전압에서 특정한 생산 속도를 성취할 수 있다.
- [0235] 반대로, 통상적인 GDE는 전형적으로 0.2 bar를 초과하지 않는 습윤 압력을 가지며, 액체 전해질에 0.2 bar보다 큰 압력의 인가 시 그들은 플러딩한다는 것을 의미한다. 이런 경우에 액체 전해질에 0.2 bar 초과의 더 높은 차압을 인가하는 옵션은 따라서 이용할 수 없다. 따라서, 한 예시적 실시태양에서, GDE를 사용하는 전기화학적 전자는 적어도 0.2 bar 및 GDE의 기체를 대면하는 면 안 및 상에서 기체의 압력보다 높은 약 3.4 bar까지 압축된 액체 전해질을 가질 수 있다.
- [0236] 본 실시태양의 예시적 GDE의 제 2 특징은 증가하는 온도에서 그들의 특이한 특성이다. 더 높은 온도의 한 효과는 GDE 내의 수증기의 양을 증가시키는 것이며 따라서 GDE 내의 수증기의 응축(플러딩)을 위한 에너지를 증가시킨다. 예를 들어, 3.4 bar의 높은 습윤 압력을 가진 한 예시적 GDE는 0.1 bar의 습윤 압력을 가진 통상적인 GDE 보다 훨씬 덜 쉽게 젓는다(그렇지 않은 경우에도, 효과적으로 소수성이다). 이런 이유 때문에, 통상적인 GDE는 더 높은 습윤 압력(예를 들어, 3.4 bar)를 가진 본 실시태양의 GDE보다 증가하는 온도에 의한 플러딩의 더 큰 위험에 놓일 것이다.
- [0237] 따라서, 본 발명의 예시적 GDE를 사용하는 전자는, GDE의 플러딩 위험 없이, 통상적인 GDE가 가진 액체 전해질보다 높은 온도로 가열된 액체 전해질을 가질 수 있다. 여러 전기화학 방법에 대해, 더 높은 온도는 전극에서 반쪽 반응의 에너지 효율을 개선하는 효과를 가짐으로써, 전체 방법의 에너지 효율을 증가시키는 효과를 가진다. 또한, 대부분의 전해질 전자는 반응을 일으키는데 사용되어야 하는 과량의 에너지가 열로서 방출되는 점에서 "자체 가열된다".
- [0238] **실시예 10: 예시적인 실시예 - GDE에서 기체 스트림으로부터 수증기를 배제하기 위해 추가적인 장막 층의 첨가**
- [0239] 기체 투과성인 모든 기체 확산 전극의 특징은 전극의 액체(물) 측면으로부터 기체상 수증기를 허용하여 GDE를 관통하여 기체 스트림으로 투과하는 것을 허용한다는 것이다. 수소 기체를 형성하기 위한 물-전기분해와 같은 액체-대-기체 변환을 위해, 이는 물로 생성물 기체 스트림을 오염시킨다. 예를 들어, 약 70°C의 온도에서, 전기 분해성 물-분해로부터 수소 기체 생성물 스트림은 몇 퍼센트의 물을 함유할 수 있고, 수소를 정제하기 위해 건조기의 사용을 필요로 한다. 게다가, 수증기는 기체 스트림 내에서 응축되어 액체 물을 형성할 수 있고, 이는 기체의 흐름을 방해하거나 막을 수 있고, 기체 채널을 궁극적으로 플러딩시킬 수조차 있다.
- [0240] 그러나 본 실시태양의 예시적인 기체 확산 전극은 쉽게 보정되어 액체 (물) 측면으로부터 기체 측면으로 GDE를 통과하는 것으로부터 한 예에서 수증기와 같이 상이한 기체를 배제하거나 대부분 배제할 수 있다. 이는 요구되는 기체 스트림에 매우 투과성이지만 수증기 이송과 같이 상대적으로 바람직하지 않은 기체에 덜 투과성인 장막 층 또는 필름을 혼입함으로써 달성될 수 있다. 적합한 장막 층 또는 필름의 예는 오가노실리콘 중합체 필름 또는 퍼플루오로카본 중합체, 특히 과분자된 퍼플루오로카본 중합체, 또는 이를 혼합물을 포함한다.
- [0241] 도 9는 장막 층 또는 필름(240)이 예시적인 GDE로 혼입된 예시적인 3D 전극(206)을 예시한다. 도 9에서, 상기 유형의 장막 층 또는 필름(240)은 GDE(206)의 기체 스트림 측면 상에 도입되었다. 도 10에서, 장막 층 또는 필름(240)은 GDE(207)의 계면(235)에서 도입되었다. 두 경우, 장막 층 또는 필름(240)은, 이 예시적인 기체상 수증기에서, 바람직한 기체 스트림의 이송을 실질적으로 허용하지만, 바람직하지 않은 기체의 이송을 방해하거나 막는다.
- [0242] **실시예 11: 예시적인 실시예 - 신규한 이중-측면 GDE의 제조**

- [0243] 도 11은 기체 투과성 중합체 층과 같은 기체 투과성 재료가 두 측면 상에 도전성 금속성 층과 같은 다공성 도전성 재료에 적층되거나 부착된 GDE(208)를 개략적으로 예시한다. 제 2 도전성 층(250)은 제 1 도전성 층(220)과 동시에 GDE(208)에 도포될 수 있다. 다르게는, 제 2 도전성 층(250)은, 제 1 도전성 층(220)이 도포된 후 도포될 수 있다. 앞선 실시예에서 개시된 동일한 제조 수단, 또는 다른 수단이 사용되어 이중-측면 GDE(208)을 생성할 수 있다.
- [0244] 그 제조 방법과 상관없이, GDE(208)의 두 측면 상에 금속성 층, 지역 또는 코팅을 가지는 것의 효과는 중앙 비도전성 코어 또는 지역(211), 또는 기체가 통과할 수 있는 채널을 제조하는 것이다. 외부 금속성 층, 지역 또는 코팅은 액체 상(예, 한 예에서, 물)을 대면한다. 이러한 이중-측면 기체 확산 전극(208)의 본체 내에 생성된 막기체 채널(211)은 기체에 현저하게 투과성일 수 있다. 즉, 생성된 기체 채널은 대기압에서도 예측할 수 없이 대량의 기체를 수용하고 운반할 수 있다. 예를 들어, 특정하지만 비제한적인 용도에서, 약 10 mA/cm^2 (전극 기하 표면의 단위 평방 미터당 1일당 수소 1000리터의 생성을 야기하는)의 전류 밀도에서 작동하는 물 전기분해 전지에서 캐쏘드로서 작용하는 경우, 이러한 이중-측면의 기체 확산 전극(208)은 전극(208)의 내부 기체 채널이 포화되어 그 길이를 따라 어느 지점에서 더 이상의 수소를 운반하지 못하게 되지 않은 채, 부착된 수소 수집 장치로부터 약 2.5 미터까지 연장할 수 있다. 이러한 이중-측면 GDE(208)는 전해질의 용액으로 침적에 의해 사용될 수 있고, 기체는 비도전성 중앙 지역 또는 코어(211)로 또는 그로부터 투입된다.
- [0245] **실시예 12-15: 도전성 금속 구조체의 적용에 의한 전극의 제조**
- [0246] **실시예 12: 예시적인 실시예 - 도전성 금속의 침착을 사용한 전극의 제조**
- [0247] 다른 대안적인 실시예에서, 기체 투과성 재료 및 기체 투과성 재료를 부분적으로 코팅하는 다공성 도전성 재료를 포함하는 3D 전극이 제공되어 있다. 이 전극 구조체를 예시하기 위한 도 8로 돌아가서 참조하면, 다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료를 기체 투과성 재료의 두께(w)보다 작은 깊이(d)를 관통한다. 예를 들어, 깊이는 기체 투과성 막과 같은 기체 투과성 재료의 충분한 두께에 의존하여 약 5 나노미터 내지 약 0.4 밀리미터 사이이다. 다르게는, 또 다른 예시적인 형태에서, 깊이는 기체 투과성 재료의 두께의 약 $1/100,000^{\text{th}}$ 내지 약 $1/1.5^{\text{th}}$ 사이이다.
- [0248] 도전성 층은 3D 전극의 한 표면에 형성되고, 비도전성 층은 3D 전극의 다른 반대편 표면 상에 제공되거나 형성된다. 따라서, 3D 전극의 도전성은 3D 전극의 두께에 따라 변한다. 도전성 층은 기체 투과성이고 적어도 부분적으로 액체 투과성인 반면에, 비도전성 층은 기체 투과성이고 액체 비투과성이다. 도전성 층은 3D 전극의 외부 표면의 일부이고 기체 투과성 재료보다 상대적으로 덜 소수성인 반면에, 별크 3D 전극은 기체 통기성이고 액체 비투과성이다. 다른 예시적인 형태에서, GDE로서 사용되는 경우, 3-방향 고체-액체-기체 경계는 3D 전극 내에 형성되고; 고체-액체-기체 경계는 3D 전극 또는 기체 투과성 재료의 두께에 비하여 거시적 폭에서 좁다. 예를 들어, 고체-액체-기체 경계는 폭이 850nm까지일 수 있다.
- [0249] 일반적으로, 여기서 논의되는 예시를 위해, 하기의 단계를 포함하는 3D 전극 또는 GDE를 제조하는 방법이 제공된다: 바람직하게 폭이 3D 전극 또는 GDE의 폭에 비하여 좁은 3상 고체-액체-기체 경계의 폭을 결정하거나 세팅하는 것을 포함하는, 3D 전극 또는 GDE를 제조하는 제조 단계; 및 예를 들어 1 mA/cm^2 내지 500 mA/cm^2 , 또는 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2 , 또는 1 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 를 포함하는 낮은 전류 밀도에서, 바람직하게 전제에서 3D 전극 또는 GDE를 작동하는 작동 단계.
- [0250] 이 대안적인 예에 대한 구조적인 예시로서 도 8로 돌아가서 참조하면, 여기서 금속성 및/또는 바인더 재료는 비도전성 층 또는 지역(211)의 공극을 관통하고, 계면(235) 또는 경계 지역에 가장 가까운 도전성 층 또는 지역(210)은 비도전성 층 또는 지역(211)의 그것과 필수적으로 동일하거나, 적어도 매우 유사한 공극 구조체 및 다른 특성(예, 소수성, 습윤 및 기체/액체 투과성)을 가질 수 있다. 이러한 경우에, 층 또는 지역(210, 211) 사이에 경계 지역 또는 계면(235)은 전기적 변화에 의해 그런 만큼, 구조적 변화에 의해 특성화되지는 않는다. 이는, 실질적으로 단지 전기 도전성의 경계 지역 또는 계면이다. 경계 또는 계면(235)의 한 측면 상에, 층 또는 지역(210)은 도전성이거나 다소 도전성인 반면에, 경계 또는 계면(235)의 다른 측면 상에, 층 또는 지역(211)은 비도전성이다. 더욱이, 경계, 경계 지역 또는 계면(235)의 양 측면 상에, 공극은 균일하고 작다(비록 더 작은 공극이 다른 막을 사용하여 수득될 수 있으나, 이 경우 약 0.2 마이크론임). 예시적인 3D 전극의 이 유형에 대해, 특히 도전성-비도전성 경계에 관하여, 실질적으로 균일하거나 매우 균일한 공극 구조체 또는 분배가 있고, 이는 단지 기체 투과성 재료로서 사용하기 위해 상이한 막을 선택함으로써 쉽게 변화될 수 있다. 중요한 다른

특성(예, 소수성, 습윤 및 기체/액체 투과성)도 계면(235)의 양 측면 상에서 변화되지 않는다.

[0251] 도전성 층 또는 지역(210)의 기체 투과성은 더욱이 (물론 막이 도전성 층의 매우 두꺼운 도포에 의해 막히는 최적이 아닌 경우를 제외하고) 비도전성 층 또는 지역(211)의 그것과 동일하거나 크다. 따라서, 기체는 (이 대안적인 예에서) 전극(205)을 쉽게 균일하게 통과할 수 있다. 3D 전극(205)의 기체 투과성은 추가적으로, 쉽게 특성화될 수 있고, 코팅되지 않은 기체 투과성 재료의 그것에 의해 생성되거나 그와 실질적으로 동일하고, 이를 위한 기체 투과성 데이터는 일상적으로 존재할 수 있다. 3D 전극의 액체 투과성은 주로 또는 전적으로 기체 투과성 재료 및 상호작용하는 액체에 의존한다. 친수성 중합체는 소수성 액체가 고르고 균일하게 통과하게 한다. 소수성 액체와 상호작용하는 소수성 중합체에 대하여 동일한 것이 도포된다. 중합체 및 액체 사이에 불일치가 있는 경우에, 계면은 액체 및 3D 전극 사이에 생성된다. 계면의 정도 및 특성은 포함된 재료에 의존한다.

[0252] 추가적인 다양한 실시예에서, GDE에 대한 습윤 압력은 사용된 중합체 층 또는 막(예를 들어 $t0.2\mu\text{m}$ 평균 공극 크기의 General Electric Corporation의 막)의 그것과 동일하고, 이는 약 3.4 bar이다. 따라서, 액체 측면 상에 3.4 bar의 적용 시에 액체 물은 막을 관통하여 통과함으로써 막을 플러딩한다. 반면에, 본 출원인에게 알려진 모든 다른 GDE는 0.2 bar를 초과하지 않는 습윤 압력을 가진다.

[0253] 다양한 추가적인 실시예에서, 다공성 도전성 재료 또는 층은 기체 투과성 재료 내에서 적어도 부분적으로 제공되고; 다공성 도전성 재료 또는 층은 기체 투과성 재료와 연관되고; 다공성 도전성 재료 또는 층은 기체 투과성 재료 상에 및 내에 위치하고; 및/또는 기체 투과성 재료는 다공성 도전성 재료 또는 층 상에 및 내에 위치한다. 바람직하게, 필수적인 것은 아니지만, 도전성 재료는 금속이고, 이는 도포 후에 다공성 도전성 재료의 형태이다. 예를 들어, 다공성 도전성 재료를 형성하는 도전성 재료는 니켈일 수 있다. 금속은 Ti, Cr, Pt, Cu, Pb, Sn, Co, Mn, Au 또는 Ag일 수 있다. 게다가, 다공성 도전성 재료는 카본 블랙 입자로 형성될 수 있다.

[0254] 추가적인 실시예에서, 도전성 층 또는 분획의 깊이(d)는 약 1nm 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 50nm 내지 약 $1\mu\text{m}$, 또는 약 50nm 내지 약 500nm의 범위이다. 한 구체적인 실시예에서, 다공성 도전성 재료는 니켈로 형성되고, 기체 투과성 재료는 0.2 마이크론 PTFE 막이고, 깊이는 0보다 크고 약 850nm 보다 작다.

[0255] 이 유형의 3D 전극을 제조하는 예시적인 방법에서, 단계는 기체 투과성 재료를, 예를 들어 실질적으로 균일한 공극 크기로 선택하는 단계, 이어서 기체 투과성 재료를 부분적으로 코팅하기 위해 보정 단계로서 도전성 재료를 도포하여 다공성 도전성 재료를 형성하는 단계를 포함한다. 다공성 도전성 재료는 기체 투과성 재료의 두께 보다 작은 깊이로 기체 투과성 재료를 관통한다. 보정된 단계는 하기를 포함할 수 있다: 특정 적용 모드; 특정 적용 시간 또는 기간; 특정 적용 전류 또는 적용의 전류 범위; 특정 적용 온도 또는 적용의 온도 범위; 및/또는 특정 적용 환경 또는 적용의 환경 범위. 보정된 증착이 수행되는 이상적인 조건은, 전형적으로 50 내지 850nm 폭과 같은 바람직한 범위의 폭에서 적합하게 좁고 뚜렷한 고체-액체-기체 경계를 실현하기 위한 연구 프로그램에 의해 결정된다. 한 예에서, 도전성 재료는 니켈일 수 있고, 약 $0.455\text{g}/\text{m}^2$ 보다 크고 약 $3.64\text{ g}/\text{m}^2$ 보다 작은 로딩에서 진공 증착에 의해 도포될 수 있다. 바람직하게, 이 특정 실시예에서, 니켈은 약 $1.82\text{g}/\text{m}^2$ 로딩에서 제공되고, 이는 (i) 대기 산소로부터 순수 산소, (ii) 수성 알칼리 용액으로부터 과산화수소, 또는 (iii) 알칼리 연료 전지에서 전기 전위 및 전류 (또는 100nm 두께를 가지는 Pt의 코팅이 사용되는 경우 직접 메탄 연료 전지) ("예시적인 GDE의 여러 개의 일반적인 이점"이라는 제목의 내용을 참조하라)의 제조에서 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 전류 밀도에서 작동시, 전극에 예상치 못한 확대된 전기화학적 특성을 주는 효과를 가진다.

[0256] 제어 가능한 코팅 기법을 사용하는, 다공성 중합체 막과 같은 기체 투과성 재료로 하나 이상의 전기적으로 도전성 재료의 보정된 또는 주의 깊은 도포는 3D 전극을 생산하기 위해 사용될 수 있다. 보정된 방식으로 형성되는 경우, 하나 이상의 도전성 층은 특히 다른 3D 전극에 비하여 및 제조 비용에 비하여 예상치 못한 개선된 전기화학적 성능을 가진 3D 전극의 일부를 형성할 수 있다. 또한, 층, 예를 들어 촉매성 또는 다른 재료를 포함하는 층은 하나 이상의 도전성 층에 편리하게 첨가되거나 그 위에 형성되어 전기-에너지 또는 전기-합성 용도에서 실용적이고 유용한 더욱 복잡한 3D 전극을 생성할 수 있다.

[0257] 예시적인 기체 투과성 또는 통기성 3D 전극은 기체 투과성 재료 상에 도전성 재료 또는 층을 증착하고, 선택적으로 후속적으로, 도전성 재료 및 층 상에 촉매를 증착함으로써 형성될 수 있다. 한 예에서, 기체 투과성 비도전성 재료로 시작한 후, 기체 투과성 비도전성 재료 상에 도전성 재료 또는 층을 형성한 후, 하나 이상의 촉매를 증착할 수 있다.

[0258] 이 방식으로 제조된 예시적인 3D 전극의 경우, 도 8에 예시된 구조체로 돌아가서, 소수성에서 점진적인 변화가

깊이(d)로 기체 투과성 재료를 관통할 수 있는 도전성 층 또는 지역(210)을 통해 외부 표면(220)으로부터 이동에 존재한다. 외부 금속-바인더 표면(220)은 상대적으로 덜 소수성이지만, 매우 소수성 비도전성 표면(230)을 향하여 비도전성 층 또는 지역(211)으로 이동함에 따라 더욱 소수성이 된다. 이 소수성이 변하는 거리는 작을 수 있고, 한 예에서, 사실상 단지 바인더 재료가 기체 투과성 재료를 관통하는 깊이이고, 예를 들어 ePTFE 공극 구조체의 경우 약 0.1 내지 0.8 μm 이다. 이는 도전성 층의 두께(일부 실시예에서, 예를 들어 약 8 μm 내지 약 120 μm)를 정의하거나 어림짐작하는 깊이(d)보다 좁다.

[0259] 따라서, 이 특정 3D 전극에 대하여, 물과 같은 액체 용매는 도전성 외부 층 또는 지역(210)으로 적어도 일부 길을 부분적으로 관통할 수 있는 것으로 보이고, 이는 한 예에서 금속성 코팅의 도포 또는 증착에 의해 제공될 수 있다. 그러나 물은 반발될 것이고, 매우 소수성 내부로 관통하지 못할 것이다. 따라서, 액체는 한 예에서 ePTFE의 약 0.1 μm 내지 약 0.8 μm 두께의 최외측 분획으로 한정되며, 이는 높은 내부 표면적을 가지고, 이의 대부분은 도전성이다(금속성 코팅이 부착된 후). 따라서 전극(205)으로 액체 물의 침투는 단단하게 제어되고, 고체-액체-기체 경계는 한 예에서, 약 0.1 μm 내지 약 0.8 μm 깊이의 최외측 층 내에서 생성된다. 이 계면에서, 전극(205)의 비도전성 층면(230)으로부터 기체는 도전성 금속화된 지역에서 막의 외부로부터 액체 침투와 맞닥뜨린다.

[0260] 예시의 수단으로 제공되는 다양한 양태에 따르면:

[0261] (1) 제어가능한 코팅 기법을 사용한 다공성 중합체 막과 같은 기체 투과성 재료에 하나 이상의 도전성 재료의 세심하게 보정된 도포는 현저하고 예상치 못한 단단함, 활성 및 단위 부피 당 전기화학적 면적의 3D 도전성 전극을 생산할 수 있고, 이는 기체-대-액체 및/또는 액체-대-기체 공정을 위해 구성되는 경우, 독특하게 잘 정의되고 좁고 안정한 3-방향 고체-액체-기체 경계들을 나타낸다;

[0262] (2) 보정된 방식으로 도포될 때, 이 유형의 도전성 층은 특히 다른 3D 전극 및 제조 비용에 대하여 예상치 못하고 확대된 전기화학적 성능을 가진 3D 전극의 형성을 이룬다;

[0263] (3) 촉매성 또는 다른 재료를 포함하는 추가적인 층은 도전성 하나 이상의 층에 편리하게 추가되거나 또는 그 위에 형성되어, 특히 전기 에너지 또는 전기 합성 용도에서 실용적으로 유용한 더욱 복잡한 3D 전극 구조체를 수득할 수 있다;

[0264] (4) 3D 전극의 입수 가능성, 예를 들어 상술한 (1) 내지 (3)번에서 설명한 바와 같이 제조된 3D 전극의 입수 가능성을 성공할 수 있게 하고, 다양한 전기 에너지 및 전기 합성 용도의 실용성을 개선한다. 이러한 용도는 통상적인 고정 베드 또는 기체 확산 전극 기법을 사용하여 전형적으로 성공가능하지 않고 상대적으로 덜 실용적이다.

[0265] 다양한 예시적인 형태에서, 코팅 기법은 이에 한정되는 것은 아니지만, 금속 진공-코팅, 스퍼터-코팅, 침지-코팅, 무전해- 및 전해-코팅, 분말-코팅 등을 포함한다. 다양한 예시적인 형태에서, 촉매성 또는 다른 층은 이에 한정되는 것은 아니지만, 전해- 또는 무전해-코팅, 분말-코팅, 침지-코팅, 진공-코팅 등을 포함하는 기법에 의해 도포된다. 이러한 코팅 기법이 결과적으로 전기촉매변환을 촉진하기 위해 사용되는 막에 이전에 도포되었지만, 본 발명자들은 이러한 금속-코팅은 상이한 방식으로 최적화될 수 있고, 이는 특히 그러나 배타적이지는 않게, 낮은 전류 밀도에서 작동되는 경우 신규하고 개선된 촉매 특성을 제공한다는 것을 발견하였다. 이러한 경우에서 최적화의 독특한 모드는 약 50 내지 약 850nm 두께를 가지는 GDE와 같은 GDE와 같은 동작 동안 잘 정의되고 좁은 고체-액체-기체 계면을 달성하는 것에 향해 있다.

[0266] 선택적으로, 그러나 바람직하게, 3D 전극은 가요성이다. 선택적으로, 그러나 바람직하게, 기체 투과성 재료는 적어도 부분적으로 또는 전적으로 가요성인 물질, 예를 들어 적어도 부분적으로 또는 전적으로 중합체 또는 중합체의 조합, 예를 들어 PTFE, ePTFE, 폴리에틸렌, 폴리실론 또는 폴리프로필렌으로 이루어진다. 중합체 그 자체는 기체 투과성이거나 아닐 수 있다. 예를 들어, 중합체 그 자체는 기체 투과성이 아닐 수 있으나 중합체로 형성된 구조체 또는 막은 기체 투과성이다.

[0267] **실시예 13: 예시적인 실시예 - 도전성 금속의 진공 (스퍼터) 증착을 사용한 전극의 제조**

[0268] 여기서, 우리는 금속 증착을 보정하여 적합하게 좁은 고체-액체-기체 경계를 달성하는 실시예를 제공하고, 이는 확대된 촉매 특성을 제공한다. 비도전성인 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE)으로 형성된 상업적으로 입수가능한 막은 코베터 필터 사(the company Cobetter filter)에 의해 제공된 바와 같이 평균 공극 크기 0.1 μm 로 수득될 수 있고, 제너럴 일렉트릭(GE, General Electric)에 의해 제공된 바와 같이 평균 공극 크기 0.2 μm 로 수득될 수 있다. 막은 높은 내부 표면적을 가진 매우 미세한 3D 섬유상 네트워크로 구성된다. 더욱이, 막 공극은

상대적으로 작고 상대적으로 균일하다. 즉, 그들은 뚜렷한 공극 네트워크를 가진다.

[0269] 도 12는 평균 공극 크기 $0.2\mu\text{m}$ 의 GE 막을, 다양한 로딩의 니켈로 금속 진공 코팅(스퍼터링-코팅)에 도입한 후 막의 표면을 도시한다. 니켈이 바람직한 예로서 설명되지만, 다양한 다른 금속 또는 도전성 재료들이 임의의 전이 금속과 같이 개별적으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 비록 금속 또는 카본과 같은 다양한 도전성 재료가 하나 이상의 도전성 층으로 적합할 수 있지만, 특히 Ni, Ti 및 Cr과 같은 안정한 산화물-형성 금속, 또는 Cu, 또는 Pt, Au, Ag와 같은 귀금속이 적합하다.

[0270] 도 12a(이미지의 가장 왼쪽 세트)는 기하학 표면 1 제곱미터 당 니켈 0.455g 의 진공 증착 후 막을 개시한다. 비다공성 고체 기판 상에 증착될 때, 이 로딩은 약 50nm 두께의 균일한 니켈층을 수득한다. 도 12a에서 볼 수 있는 바와 같이, 막의 섬유상 네트워크는 상대적으로 변하지 않고, 각각의 섬유는 단순히 니켈의 얇은 층으로 코팅된다. 도도전 측정은, 상대적으로 높은 저항성(대략 $1\text{--}100\text{ k/스퀘어}$)을 가짐에도 불구하고 막의 니켈 코팅된 표면이 도전성이라는 것을 나타냈다. 따라서, 막은 코팅 공정에 의해 상대적으로 불량한 것임에도 불구하고, 3D 전극으로 변환되었다.

[0271] 도 12b(이미지의 가운데 세트)는 기하학 표면 1 제곱미터 당 니켈 1.82g 의 진공 증착 후 막을 개시한다. 비다공성 단단한 기판 상에 증착되는 경우, 이 로딩은 약 200nm 두께의 균일한 니켈층을 수득한다. 도 12b에서 볼 수 있는 바와 같이, 막의 섬유상 네트워크에서 섬유는 특히 두꺼운 니켈이 보이는 "매듭"을 가진 증착 공정에 의해 현저하게 두꺼워졌다. 막의 공극 구조체, 공극율 및 고 내부 표면적은 온전하게 남는다. 두꺼운 코팅 때문에, 막 표면의 도도전도 대략 $<10\ \Omega/\text{스퀘어}$ 로 개선된다. 따라서 니켈 코팅된 막은 분명하게 높은 내부 도전성 표면을 가진 진정한 3D 전극이다.

[0272] 도 12c(이미지의 오른쪽-세트)는 기하학 표면 1 제곱미터 당 니켈 3.64 g 의 진공 증착 후 막을 개시한다. 비다공성 단단한 기판 상에 증착되는 경우, 이 로딩은 약 400nm 두께의 균일한 니켈층을 수득한다. 도 12c에서 볼 수 있는 바와 같이, 막의 섬유상 네트워크에서 섬유는 막의 표면이 효과적으로 덮히는 증착 공정에 의해 현저하게 두꺼워진다. 막의 공극 구조체, 공극율 및 고 내부 표면적은 따라서 파괴되어 막은 더 이상 진정한 3D 전극으로서 역할할 수 없다.

[0273] 도 12b로부터 막 상에 니켈 코팅의 두께를 특성화하기 위해, 극저온으로 동결되고 깨지고 파열의 횡단면을 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 조사하였다. 수득된 이미지는 도 13에 도시된다. 도 13a는 노출된 가장자리의 상부 표면 상에 측면으로부터 보이는 횡단면의 SEM 이미지를 도시한다. 막의 횡단 두께는 20 마이크론보다 크다. 도 13b는 에너지-분산 X-레이(EDX, Energy-Dispersive X-ray)를 사용하여 생성되고, 오직 니켈 원자만 이미지로 변환된 도 13a의 이미지에 대한 오버레이를 도시한다. 니켈 원자는 도 13b에서 흰색/회색 영역으로 나타나고; 모든 다른 요소는 흑색 영역으로 나타난다. 보이는 바와 같이, EDX는 진공 증착된 니켈 층이 약 850nm 두께의 층에서 막의 가장 상부로 한정되는 것을 나타낸다. 이 두께는 니켈 원자가 증착 기법 동안 다공성 막 구조체를 관통하는 정도로 표시된다는 것을 주의한다. 전체 850nm 층은 도전성이지 않을 것이다. 코팅되지 않은 막은 매우 소수성이고, 즉 물-반발성이다. 이는 PTFE 중합체로부터 형성된 막에 대해 기대되는 것이다. 그러나 니켈 코팅된 표면은 다소 덜 소수성이다.

[0274] 표 1은 다양한 예시적인 로딩에서 니켈로 진공 코팅된 후 $0.2\mu\text{m}$ 의 공극 크기를 가진 GE PTFE 막의 접촉각을 개시한다. 보는 바와 같이, 코팅되지 않은 막의 표면은 약 133° 의 접촉각로 매우 소수성이다. 그러나, 증가하는 양의 니켈로 코팅되는 경우, 표면의 접촉각 및 소수성은, 1.782 g/m^2 기하학 표면의 코팅 중량에서 약 107° 의 최소치로 줄어든다. 이는 도 12b에 도시된 더욱 최적의 3D 전극에 상응하고, 이는 막의 공극 구조체, 공극율 및 고 내부 표면적이 이 코팅 중량에서 모두 유지된다고 나타낸다.

표 1

증착된 니켈 중량 (g/m^2 기하학 면적) [비다공성 기판 상에 층 두께와 동등함]	0 [0]	0.446 g [50nm]	0.891 g [100nm]	1.782 g [200nm]	3.564 g [400nm]
접촉각	133.4 ± 1.4	121.1 ± 1.6	117.3 ± 2.0	107.3 ± 1.7	110.5 ± 2.2

[0276] 요약하면, PTFE 막의 표면 상에 약 1.782 g/m^2 도전성 니켈의 세심하게 보정된 진공(스퍼터) 코팅은, 막의 코팅된 측면의 기하학적 길이 및 너비에 대해 연장되는 명확하고 균일한 공극 구조체, 고 내부 전기화학적 표면적 및 좁은 도전성 횡단면(약 850 nm)을 가진 3D 전극을 수득한다. 더욱이, 니켈 코팅된 표면의 소수성(접촉각 약 108°)은 막의 벌크(접촉각 약 133°)보다 현저하게 낮다. 이는 벌크 물이 관통하거나, 또는 강하게 반발된 막의 벌크를 관통하는 것보다 다공성 니켈 코팅된 표면을 보다 양호하게 관통할 수 있게 하는 효과를 가진다.

[0277] 이 예시는 본 실시태양의 기법을 사용하여 기체 투과성 층 및 도전성 층 사이의 좁은 계면에서 어떻게 도전성, 공극율(공극 크기를 포함함) 및 소수성의 진정한 최적 특성이 달성될 수 있는지 예시를 제공한다. 이러한 진정한 이상적인 특성은 당 분야에서 현재 사용되는 제조 기법을 사용하여 통상적인 3D 미립자 고정 베드 전극 및 기체 확산 전극에서 성취될 수 없다. 본 실시태양은 본 발명자들이 아는 한, 기체 확산 전극의 주요한 근본적인 특성을 진정으로 최적화하는 유일한 방법을 제공한다.

[0278] 도 14는 이 예시의 경우 대기인 기체에 투과성인 이 부류 또는 유형의 막의 근본적인 특성을 예시한다. 생산된 전극의 대기-투과성은 도 14에 플롯팅되고, 각각의 전극은 비다공성 기판 상에 증착되어야 하는 니켈의 동등한 두께에 따라 도 14의 왼쪽 상단에 확인되었다. 보이는 바와 같이, Ni 코팅의 증착은 공극 구조체가 막히는 지점 까지 대기-투과성 상에 거의 효과를 가지지 않는다. 포로메트리(대기-투과성) 실험은 추가적으로 코팅된 막의 공극 크기 및 그들의 분포가 필수적으로 변하지 않는다는 것을 나타낸다. 도 14에서 바닥쪽 직선은 도 12c에서 막의 공기-투과성을 나타내고, 보이는 바와 같이, 이 전극은 정상적으로 기대되는 방식으로 기체를 투과하지 않는다. 따라서, 기체 투과성 재료; 및 기체 투과성 재료를 부분적으로 코팅한 다공성 도전성 재료를 포함하는 기체 투과성 3D 전극을 하나의 형태로 제공한다.

[0279] 다양한 추가적인 예시에서:

[0280] i. 도전성 재료는 기체 투과성 재료의 두께보다 적은 깊이로 기체 투과성 재료를 관통한다.

[0281] ii. 깊이는 약 5 나노미터 내지 약 0.4 밀리미터 사이이다.

[0282] iii. 깊이는 기체 투과성 재료의 두께의 약 $1/100,000^{\text{th}}$ 내지 약 $1/1.5^{\text{th}}$ 사이이다.

[0283] iv. 도전성 층은 3D 전극의 하나의 표면에 제공되고, 비도전성 층은 3D 전극의 다른 표면에 제공된다.

[0284] v. 3D 전극의 도전성은 3D 전극의 두께에 따라 변한다.

[0285] vi. 도전성 층은 기체 투과성이고 적어도 부분적으로 액체 투과성이고, 비도전성 층은 기체 투과성이고 액체 비투과성이다.

[0286] vii. 도전성 층은 3D 전극의 외부 표면의 일부이고, 기체 투과성 재료보다 상대적으로 덜 소수성이다.

[0287] viii. 벌크 3D 전극은 기체 통기성이고 액체 비투과성이다.

[0288] ix. 사용 시 고체-액체-기체 경계는 3D 전극 내부에 형성된다.

[0289] x. 고체-액체-기체 경계는 기체 투과성 재료의 두께에 비하여 폭이 좁다.

[0290] xiii. 도전성 재료는 금속이다.

[0291] xiv. 도전성 재료는 니켈이다.

[0292] xv. 금속은 Ti, Cr, Pt, Cu, Pb, Sn, Co, Mn, Au 및 Ag의 그룹으로부터 선택된다.

[0293] xvi. 도전성 재료는 카본 블랙 입자이다.

[0294] xvii. 깊이는 1nm 내지 $10\mu\text{m}$, 또는 50nm 내지 $1\mu\text{m}$, 또는 50nm 내지 500nm 의 범위이다.

[0295] xviii. 도전성 재료는 니켈이고, 기체 투과성 재료는 약 0.2 마이크론의 공극 크기를 가지고, PTFE로 형성되고, 및 깊이는 0보다 크고 약 850nm보다 적다.

[0296] xix. 기체 투과성 재료는 실질적으로 균일한 공극 크기를 가진다.

[0297] 실시예 14: 예시적인 실시예 - 도전성 금속의 무전해 증착을 사용한 3D 전극의 제조

[0298] 무전해 니켈 코팅과 같은 공지된 기법은 업계에서 잘 알려져 있다. 이는 코팅 배쓰로 물품을 침지하는 단계를 포함한다. 증착된 니켈의 두께는 전형적으로 물품을 침지하는 시간에 비례한다. GE에 의해 제공된 0.2 마이크론

공극 크기를 가지는 PTFE 막은 0.0891 grams/m^2 기하학 표면의 로딩에서 그 표면 상에 니켈을 진공 증착함으로써 예비 처리되었다. 이어서 막은 상업적으로 제공된 무전해 니켈 코팅 배쓰(Nicklad 729 AS/B; Elite Surface Technologies)로 침지되었다. 표 2는 상이한 예비 온도 및 침지 시간에서 상대적인 증착 속도를 나타낸다.

표 2

배쓰 온도	도금 시간	1 분	1.5 분	2 분
89°C	(중량에 의한) 코팅 속도 $\text{mg Ni cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$	0.1071	0.1053	0.1111
	(두께에 의한) 코팅 속도 $\text{nm cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$	120	118	125
87°C	(중량에 의한) 코팅 속도 $\text{mg Ni cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$	0.0833	0.08038	0.0862
	(두께에 의한) 코팅 속도 $\text{nm cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$	94	90	97

[0299] 바람직한 공극율은 89°C에서 1분 코팅 후 대부분 없어진다. 87°C에서, 코팅된 면적은 1분간 코팅 후에도 여전히 다공성이다. 이 기법을 사용하여, 어느 정도 정확도를 가진 막 상에 니켈의 요구되는 층 두께를 증착할 수 있다 는 것이 분명하다.

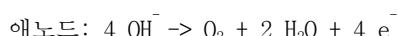
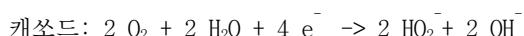
실시예 15: 예시적인 실시예 - 예비 제조된 3D 전극에 촉매 층을 더하기 위한 분무-증착의 사용

[0300] 니켈을 포함하거나 니켈로 코팅된 3D 전극은 분무-코팅 기법을 사용하여 첨가된 촉매 층을 가질 수 있다. GE에 의해 제공된 0.2 마이크론 공극 크기를 가진 PTFE 막은 상술한 바와 같이 진공 금속 증착을 사용하여 1.82 g Ni/m^2 으로 코팅되었다. 이어서 코팅된 막은 약 40중량%의 물 산화 촉매 Co_3O_4 (Sigma-Aldrich에 의해 제공됨), 약 15% 나파온(듀퐁에 의해 제공됨), 및 약 5% 에탄올을 함유하는 바인더-촉매 코팅으로 상업적으로 입수 가능한 분무기를 사용하여 분무되었다. 혼합물은 막의 표면이 막 덮일 때까지 분무되었다. 분무 후, 코팅은 약 2시간 동안 오븐에서 약 60°C에서 건조되었다. 주사 전자 현미경 사진은 바인더-촉매 혼합물이 막의 공극으로 통과하고 그의 표면을 덮는 것을 나타낸다. 막의 외부 상에 코팅의 두께는 표면이 완전히 덮힌 후에 분무 시간을 증가시키거나 감소시킴으로써 변화될 수 있다.

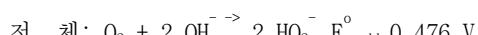
실시예 16 내지 20: 전지에서 예시적인 용도

실시예 16: 예시적인 실시예 - 전극의 실용적인 유용성: GDE를 사용한 다우-휴론 공정에 의한 과산화물의 전기 촉매적 합성

[0301] 다우-휴론(Dow-Huron) 방법이 펠프 및 제지 산업에 의해 사용되는 염기성 용액에서 과산화수소의 전기화학적 제조를 위해 1970-80년에 개발되었다. 이 산업은 (흰색 종이의 제조를 위한 표백제로서) 과산화수소의 가장 큰 사용자이다. 이 공정(1M NaOH 전해질에서) 발생하는 화학적 반쪽-반응은 하기와 같다:



[0304] -----



[0306] -----

[0307] 보이는 바와 같이, 이 반응은 전체적으로 염기성 조건하에서 과산화수소의 형태인 하이드로과산화 이온, HO_2^- 을 만들기 위해, 염기 OH^- , 및 산소 O_2 를 소모한다. 과산화수소 형성을 촉진할 수 있는 촉매가 필요하다. Dow-Huron

공정에 사용되는 반응기는 미국 특허 제 4,431,494 호에 개시된다. 이는 순수한 산소 또는 "산소-함유 기체"가 펌핑되는 낙수(trickle)-베드 반응기를 포함한다. 애노드에서 생성된 순수 산소는 다시 캐쏘드로 재활용될 수 있다. 생성된 과산화수소는 전형적으로 펄프 및 제지 공장에서 직접적으로 사용된다. Dow-Huron 공정은 캐쏘드에서 산소를 도입하기 위해 사용된 낙수-베드 반응기의 비효율성 때문에 상업적으로 성공하지 못하였다.

[0312] 예시적인 실시양태에 따르는 3D GDE를 사용하여 이를 반응의 세트를 반복하였다. GDE 층은 General Electric Corporation의 PTFE 막(0.2 마이크론 공극 크기)이었다. 막은 200 LPI 니켈 메쉬 및 바인더(실시예 4에서 설명된 바와 같이)로 적층되었다. 이 전극은 캐쏘드로 변경 없이 사용되었다. 애노드를 위해, 전극은 (실시예 7에 개시된 바와 같이) 분무에 의해 변경되었다. 전극들은 도 15에서 개략적으로 도시도니 전지에 놓였다.

[0313] 도 15에서 전지는 하기 부분을 포함한다: 중앙 물 저장소(300)(수성 1M KOH를 함유함), 왼쪽 측면 상에 물 없는 산소 도입 챔버(310)를 가지고, 오른쪽 측면 상에 물 없는 산소 생성 챔버(320). 물 저장소(300) 및 산소 도입 챔버(310) 사이는 (상기 설명한 바와 같이) 캐쏘드 3D 전극(330)이다. 물 저장소(300) 및 산소 생성 챔버(320) 사이는 (상기 설명한 바와 같이) 애노드 전극(340)이다. 통기성 전극(330 및 340)의 표면 상에 또는 가까이에 적합한 촉매(350)를 함유한 도전성 층이다.

[0314] 직접 전류 전원 소스(360)에 의해 전류가 전극에 인가되는 경우, 도시된 바와 같이 전자가 외부 회로(370)를 따라 흐른다. 그 전류는 대기로부터 산소를 캐쏘드 전극(330)의 표면 상에서 반응하게 하고; 순수 산소를 또한 애노드 전극(340)의 표면 상에 생성되게 한다. 거품이 애노드 또는 캐쏘드 표면에서 형성되지 않으며; 보이는 바와 같이 산소가 3D GDE 전극의 소수성 공극(380)을 통과한다. 액체 물은 공극(380)의 소수성 표면이 물을 반발하기 때문에 공극(380)을 통과할 수 없고; 따라서 물의 표면 장력은 공극을 통과하기 위해 물의 액적이 물의 벌크로부터 풀리는 것을 예방한다. 따라서, 전극(330 및 340)의 막은 기체-투과성이고, 물-비투과성인 장막으로 작용한다. 이 공정에서 과산화물은 전해질에서 형성된다.

[0315] 이 공정 및 전지는 예시적인 GDE가 과산화 수소의 전기화학적 제조의 Dow-Huron 공정을 실행하기 위해 제조되고 사용될 수 있다는 것을 증명한다. 사용된 공정의 특징은 Dow-Huron 공정에서 통상적으로 사용되는 낙수-베드 반응기로 순수 산소를 위한 경우이기 때문에 대기를 캐쏘드 산소 도입 챔버로 펌핑하는 것을 필요로 한다는 것을 입증하지 않았다는 것이다. 대신, 전류 밀도 $<10 \text{ mA/cm}^2$ 에서, 캐쏘드에서 니켈-코팅된 ePTFE 막 전극은 챔버 내에서 비유동 주변 대기압 공기로부터 산소를 공격적으로 추출한다. 이는 물의 저장소로 다른 말단 침지로, 챔버 입구로 플라스틱 투브를 연결함으로써 증명될 수 있었다. 이러한 환경 하에서, 캐쏘드 GDE는 기체 챔버에서 형성되는 부분적인 진공을 야기하는 챔버 내에 공기로부터 산소를 추출하고 소모하는 것으로 밝혀졌다. 부분적인 진공은 물의 칼럼이 투브로 끌어당겨지는 것을 야기하였다. 만일 무한정으로 남겨진다면, 궁극적으로 전체 투브 및 전체적인 기체 챔버가 물로 충전된다. 이러한 현상을 위한 유일한 설명은 챔버 내에 산소가 공기로부터 자발적으로 추출되어 낮은 압력(부분 진공)이 부착된 투브에서 형성되도록 야기하는 것이다. 따라서 생성된 산소의 낮은 부분 압력에서 조차, 산소는 계속 니켈-코팅된 ePTFE 막 전극에 의해 남은 대기로부터 빠르게 추출되었다. 대기로부터 산소를 선택적으로 당기는 캐쏘드 GDE의 활성은 놀랍고; 이는 통상적으로 사용된 통상적인 3D 고정 베드, 낙수-베드 반응기의 상대적으로 낮은 활성에 반대에 놓인다.

[0316] 실시예 17: 예시적인 실시예 - 3D 전극의 실용적 유용성: GDE를 사용하여 대기 산소를 순수한 산소로 전기-촉매적으로 전환

[0317] 다우-휴론(Dow-Huron) 방법의 적용이 과학 문헌에 기술되었다. *Journal of Applied Electrochemistry* (1997) Vol. 27, 83페이지로 출판된 논문은 과산화물을 함유하는 전해질이로부터 펌프되지 않고 과산화물이 전지의 애노드에 접촉하는 경우 애노드에서의 반응이 아래에 주어진 것으로 변화한다는 것을 교시한다:

[0318] 캐쏘드: $\text{O}_2(\text{대기}) + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$

[0319] 애노드: $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{순수}) + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$

[0320] -----

[0321] 전체: $\text{O}_2(\text{대기}) \rightarrow \text{O}_2(\text{순수})$

[0322] -----

[0323] 즉, 캐쏘드에서 생성된 과량의 하이드로과산화물 이온이 애노드로 이동할 수 있으며, 그곳에서 우선적으로 산화

된다. 이러한 상황에서, 전지는 캐쏘드에서의 대기 산소(단 20% 순수)를 애노드에서의 순수한 산소(100% 순수)로 효과적으로 변환시킨다. 이는 전기화학적으로 이루어진다. 현재, 대부분의 순수한 산소는 극저온적으로, 비싸며 대규모 과정으로 제조된다. 상기 전기화학 방법은 잠재적으로 훨씬 작은 규모에서 수행될 수 있다.

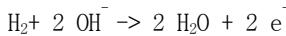
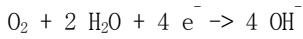
[0324] 더욱이, 상기 출판물에서, 캐쏘드에서 통상적인 GDE가 사용되었으며, 대기는 방법을 작동시키기 위하여 140 mL/min의 속도로 15 mm 지름의 대기 캐쏘드를 통해 펌프되어야만 한다. 대조적으로, 전류 밀도 $<10 \text{ mA/cm}^2$ 에서, 상기 기술된 GDE들을 사용하는 도 15에 도시된 장치를 사용하여 동일한 방법이 수행되는 경우, 캐쏘드를 통해 대기를 펌프할 필요가 전혀 없다. 캐쏘드 GDE는 대기의 초과 압력에 대한 어떠한 필요 없이 산소 기체 챔버 내 주변 대기로부터 산소를 추출한다. 이는 어떻게 이례적으로 활성인 예시적 실시태양 GDE들이 존재할 수 있는지를 다시 한번 증명하였다.

[0325] 도 16은 수일에 걸친 이러한 산소 정화 방법의 전류 플롯을 도시하며, 규칙적인 간격으로 인가된 전압의 스위칭은 및 오프를 가진다. 방법은 오직 주변 대기만을 이용하며, 산소 입구 챔버로 어떠한 대기로 펌프되지 않는다. 이에도 불구하고, 나타난 바와 같이, 전체 반응은 현저하게 안정하다.

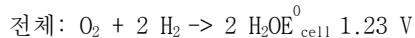
실시예 18: 예시적인 실시예 - 3D 전극의 실용적 유용성: GDE를 사용한 효율적이고 실용적인 연료 전지

[0326] 도 15의 예시적인 전지는 전극들로서 예시적 실시태양들에 따른 GDE들을 사용하는 연료 전지로서 작동하도록 개조될 수 있다. 이러한 용도에서, 순수 산소 또는 압축 공기를 사용하는 것은 필수적이지 않으며, 그대로 보통 있는 경우이다. 대신, 일반적인 대기압에서의 대기 산소가 좌측 면 상의 물이 없는 산소 도입 챔버(310)에서 사용될 수 있다. 수소는 동시에 우측 면 상의 물이 없는 챔버(320) 내로 도입되어야만 하며, 단지 산소 전극에 사용된 도전체 및 촉매 층의 특성, 및 전해질의 염기성에 의존한, 아래 반쪽-반응들 중 하나일 수 있는 반쪽-반응에 따라 전기 전류가 생성되는 결과를 가진다:

[0327] 물-생성 촉매들을 가지는 경우(염기성 조건):



[0330] -----



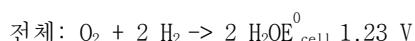
[0332] -----

[0333] 또는:

[0334] 물-생성 촉매들을 가지는 경우(산성 조건):



[0337] -----



[0339] -----

[0340] 상기 반응에서 형성된 물이 물 저장소(300)로 직접적으로 움직임으로써, 기체 확산 층의 임의의 플러딩 가능성을 피하고, 3D 전극에서 매우 명확하고 뚜렷한 고체-액체-기체 경계를 유지한다. 양성자들은 전극들 사이의 물을 통해 전극들 사이를 쉽게 이동할 수 있다. 이러한 배열은 또한 양성자 교환 막(PEM, Proton Exchange Membrane) 연료 전지들에서 상당한 추가 비용인, 공급 기체들을 가습하는 필요성을 제거한다. 공급 기체들의 가습은 PEM의 수분 함량을 유지하기 위하여 PEM 연료 전지들에서 필요하며, 이는 전극들 사이의 우수한 양성자 도전성을 보증한다.

[0341] 본 발명자들은 예시적 실시태양의 GDE들을 사용한 연료 전지의 제조를 테스트하였다. GDE들은 팽창된

PTFE(ePTFE) 막을 기반으로 하였다. 다음 예들에서 사용된 특정 GDE들이 단지 설명을 위한 것이며 본 발명에 기술된 대로 예시적인 GDE의 다른 형태들이 사용될 수 있다는 것을 유의해야만 한다. 캐쏘드 및 애노드 GDE가 하기와 같이 제조되었다: 팽창된 PTFE(ePTFE) 막(General Electric Corporation에 의해 제조됨; 공극 크기 0.2 마이크론)은 전술된 진공-/스퍼터-코팅 기술을 사용하여 백금(Pt)의 얇은 막으로 진공-(스퍼터-)증착되었다. 실시예 13의 기술을 사용하여, 각 전극 상의 Pt 코팅층 두께는 최적 두께로 증착되었고, 이는 약 100nm으로 보정되었다. 얻어진 GDE들을 전기화학 전지의 애노드 및 캐쏘드로서 조합하였으며, 이를 6m KOH 용액으로 충전하였다. 1 bar에서 순수한 수소 기체를 애노드 기체 챔버를 통해 흐르게 하였으며 산소 또는 대기를 캐쏘드 기체 챔버를 통해 흐르게 하였다. 전지에서 캐쏘드 및 애노드 사이에 이온교환막이 존재하지 않았다.

[0343] 참조로서 본원에 인용된 2014년 7월 30일에 출원된 본 출원인의 동시 출원 PCT 특허 출원 "Modular Electrochemical Cells"에 개시된 이러한 유형의 예시를 위해, 소규모의 "현장" 모듈형 전지들에서 실질적으로 유용하기 위하여, 상기 언급된 Pt-코팅된 ePTFE 애노드 및 캐쏘드 조합이 약 10 mA/cm^2 의 전류 밀도를 달성하는 것이 필요하였다. 실험들은, 이들 사이에 1cm 캡을 가지고, Pt-코팅된 ePTFE 전극들이 25°C에서 0.4 V의 전압을 생성하면서 10 mA/cm^2 의 정상 전류를 달성하였다는 것을 보여주었다. 도 17은 얻어진 분극화 커브를 도시한다. 나타난 바와 같이, 이는 전통적인 연료 전지 거동의 특징이다.

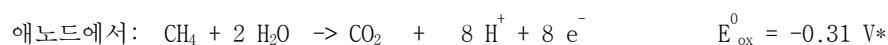
[0344] 오늘날 상업적인 PEM 연료 전지들이 약 6 bar의 인가된 압력을 가지고 70-80°C에서 약 0.5 - 0.6 V를 달성한다는 것을 고려하면, 25°C에서의 도 17의 데이터는 주목할만하다. 상대적으로 말하면, 이는 매우 낮은 자본 비용에서의 높은 에너지 효율을 증명한다. 더욱이, 도 15에서의 연료 전지는 작동하기 위해 가습된 기체들, 비싼 PEM 막, 산소-함유 기체의 압축을 필요로 하지 않는다. 또한, 이는 플러딩하기 쉽지 않으며 수처리 산업으로부터 저렴하게 이용가능한 ePTFE 막들로부터 제조된다.

[0345] 실시예 19: 지금까지 공지되지 않은 변형을 촉진하는 전기화학적 전지를 제조하기 위한 예시적인 실시태양인 GDE의 사용 - 실온에서 작동하는 직접 메탄 연료 전지

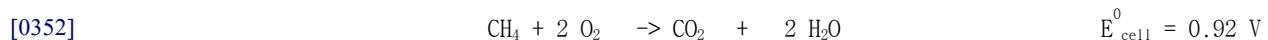
[0346] 앞에서 언급된 바와 같이, 본 실시태양의 GDE는 지금까지 공지되지 않은 전기화학적 반응을 촉진하는 반응기의 구성을 허용할 수 있다. 한 예는, 산소 기체가 기체 확산 전극을 통해 도입되고, 메탄 기체가 제 2 기체 확산 전극을 통해 도입되는 연료 전지에서 캐쏘드 및 애노드로서 본 실시태양의 GDE를 사용하는 실온에서 작동하는 직접 메탄 연료 전지의 구성이다.

[0347] 도 15는 이러한 실시태양에 대한 간단한 전지 구성을 묘사한다. 도 15에서 전지는 하기 부품을 포함한다: (수성 1-4M H_2SO_4 를 함유하는) 중앙 물 저장소(300), 이는 좌측에 물 없는 산소 도입 챔버(310)(즉, 기체 지역), 및 우측에 물 없는 메탄 도입 챔버(320)(즉, 기체 지역)을 가진다. 물 저장소(300) 및 산소 도입 챔버(310) 사이에 캐쏘드 GDE 전극(330)이 있다. 물 저장소(300) 및 메탄 도입 챔버(320) 사이에 애노드 전극(340)이 있다. 통기성 전극들(330 및 340)의 표면 상에 또는 근처에 적합한 촉매(350)를 함유하는 도전성 층이 있다.

[0348] 이러한 용도에서, 좌측 산소 기체 챔버(310)로 순수 산소의 형태로 또는 대기 산소로서, 산소를 도입하는 것이 필수적이다. 메탄은 하기 반쪽 반응에 따라, 전류가 생성되는 결과와 함께, 우측 기체 챔버(320)로 동시에 도입되어야 한다:



[0351] -----



[0353] * 확인되지 않았으나, E_{red}^0 는 약 -0.31V일 것으로 여겨짐.

[0354] E_{cell}^0 , 시스템이 전압 및 전류를 생성하여야 한다는 것을 의미하는, 양의 값(positive)인 점을 주목하라. 그러나 지금까지, 어떤 직접 메탄 연료 전지도 실온에서 작동하는 것으로 증명된 바 없다. 이는 메탄 산화에 적합한 전지 배열 및 촉매가 확인되지 않았기 때문이다.

- [0355] 그러나 본 발명자들은 실온에서 작동하는 이 유형의 메탄 연료 전지가 예시적인 실시태양의 GDE를 사용하여 제조될 수 있음을 발견하였다. GDE는 팽창된 PTFE(ePTFE) 막에 기반하였다.
- [0356] 캐쏘드 및 애노드 GDE는 하기와 같이 제조되었다: 팽창된 PTFE(ePTFE) 막(제너럴 일렉트릭사에 의해 제조됨; 공극 크기 0.2 마이크론)은 앞선 예에서 설명된 진공-/스퍼터-코팅 기법을 사용하여 백금(Pt)의 얇은 층으로 진공-(스퍼터-)증착되었다. 실시예 13의 기술을 사용하여, 각 전극 상의 Pt 코팅층 두께는 최적으로 약 100nm로 보정되었다. 생성된 GDE는 도 15에 도시된 유형의 전기화학적 전지에서 애노드 및 캐쏘드로서 결합되었고, 이는 1 내지 4M H_2SO_4 용액으로 채워졌다. 순수 메탄 기체는 애노드 기체 챔버를 통하여 유동하도록 허용되고, 산소 또는 공기는 대기압에서 캐쏘드 기체 챔버를 통하여 유동하도록 허용되었다. 전지에서 캐쏘드 및 애노드 사이에 이온 교환 막은 없었다.
- [0357] 도 18은 전지에서 1cm 틈이 ePTFE 전극들 사이에 존재하는 경우 편광 곡선이 수득되는 것을 묘사한다. 전지는 곡선이 기록되기 전에 기체들이 각각의 개별 챔버를 통과하는 >20분 동안 그대로 서 있었다. 보이는 바와 같이, 생성된 곡선은 고전적인 연료 전지 거동을 묘사한다. 또한 보이는 바와 같이, 전지는 4M H_2SO_4 을 사용하는 경우, 약 0.15V에서 실용적으로 유용한 10 mA/cm^2 을 달성한다. 우리가 아는 한, 이는 실온에서 잠재적으로 유용한 전류로 작동하는 직접 메탄 연료 전지의 이제껏 보고된 첫 번째 예이다. ePTFE에 기반한 "통기성" 전극의 사용을 포함하는 반응기 아키텍처는 이 결과를 명백하게 가능하게 만들었다.
- [0358] 전지는 곡선이 기록되기 전에 기체들이 그들의 개별적인 챔버를 통과하는 일정시간 동안 서 있는 것이 허용되었던 경우, 약 0.4V보다 낮은 전류만이 수득되었다는 점에서 전지가 이례적인 거동을 나타내었는 점이 주목되어야 한다. 제 1 스캔 직후에 제 2 스캔은 0.4V보다 높은 전압에서 동일한 전류이지만, 0.4V보다 낮은 경우 작은 전류만을 나타내었다. 이 거동을 설명하기 위해, 전지에 대한 추가적인 연구가 수행되었다. 이들은 약 0.4V에서 전지의 전기화학적 거동에서 변화가 있을 수 있다는 것을 제안하였다. 이는 (1) 메탄 전극의 면 상으로 메탄성 중합체의 형성(메탄성 중합체가 메탄을 전극의 면 상에 형성되는 것으로 알려진 메탄 연료 전지와 유사하게; 이 중합체는 전지를 역으로 기울게 함으로써 주기적으로 분출시켜야만 한다.); (2) 메탄이 0.4V 미만에서 백금 촉매에 대한 낮은 친화성을 나타내어서 모든 Pt-결합된 메탄이 소모된 후 더 많은 메탄이 0.4V 미만의 전압에서 백금 상에 결합하고 반응하기 위해 약간의 시간이 걸리는 운동 효과; 또는 다르게는, (3) 약 0.4V 미만에서 간헐적으로 발생하는 추가적인 반응 때문에 발생하였을 수 있다.
- [0359] **실시예 20: 예시적인 실시예 - 나선형으로 감긴 전지 또는 장치를 형성하기 위한 가요성인 3D 전극의 사용**
- [0360] 앞서 논의된 바와 같이, 예시적인 3D 전극은 가요성일 수 있다. 3D 전극은 다양한 전지, 장치 또는 반응기에서 사용하기 위해 애노드 및 캐쏘드로서 형성될 수 있다. 3D 전극은 예를 들어 번갈아 나오는 애노드/캐쏘드로서 및 임의의 요구된 계재 공간 층, 절연 층, 기체 채널 층, 공급 채널 등과 함께 쌓이거나 적층될 수 있다. 3D 전극의 선택된 가장자리는 밀봉될 수 있고, 반면에 다른 선택된 가장자는가 요구에 따라 기체 또는 액체 침투 또는 배출을 위해 밀봉되지 않은 채로 남는다.
- [0361] 도 19는 예시적인 부분적으로 생산된 나선형으로 감긴 전지, 장치 또는 반응기(400)를 개략적으로 예시한다. 하나 이상의 가요성인 3D 전극(410), 예를 들어, 애노드-캐쏘드 쌍 또는 시리즈로서 형성된 가요성인 3D 전극의 적층된 스택은 중앙 투브, 도관 또는 섹션(420) 주위에 롤링되거나 나선형으로 감길 수 있다. 일부 용도는 단일한 가요성인 3D 전극이 롤링되거나 감기는 것을 필요로 할 수 있다.
- [0362] 도 20은 예를 들어 애노드-캐쏘드 쌍 또는 시리즈로서 쌓인 후 가요성인 3D 전극이 예시적인 나선형으로 감긴 전지, 장치 또는 반응기(450)로 어떻게 형성될 수 있는지의 예를 개략적으로 예시한다. 전지의 전체적인 차지 공간을 최소화하기 위해, 평평한 시트 가요성인 3D 전극의 다중 적층된 배열은 나선형으로 감긴 전지(450)로 롤링될 수 있다. 나선형으로 감긴 전지(450)는 이어서 케이스에 매입될 수 있고, 이는 전해질이 전지(450)를 통하여 이동하도록 여전히 허용한다. 애노드 및 캐쏘드로서 작동하는 3D 전극은, 전극의 밀봉되지 않은 가장자리가 적절하게 액체/기체를 이송하는 것과 같은 방법으로, 중앙 투브(420)에 부착될 수 있다. 예를 들어, 전해질은 입구 가장자리(490)에서 롤링된 3D 전극으로 도입될 수 있고, 전해질은 출구 가장자리(480)에서 롤링된 3D 전극을 나갈 수 있다. 또한, 예를 들어, 기체 또는 기체들은 기체 입구(460)에서 롤링된 3D 전극으로 도입될 수 있고, 기체 또는 기체들은 기체 출구(470)에서 롤링된 3D 전극을 나갈 수 있다. 액체 및 기체 배관은 구체적인 구조체 또는 용도에 따라 변할 수 있다.
- [0363] 이 명세서 및 하술되는 특허청구범위를 통하여, 문맥이 다르게 요구하지 않는 한, 용어 "포함하다" 및 변형, 예

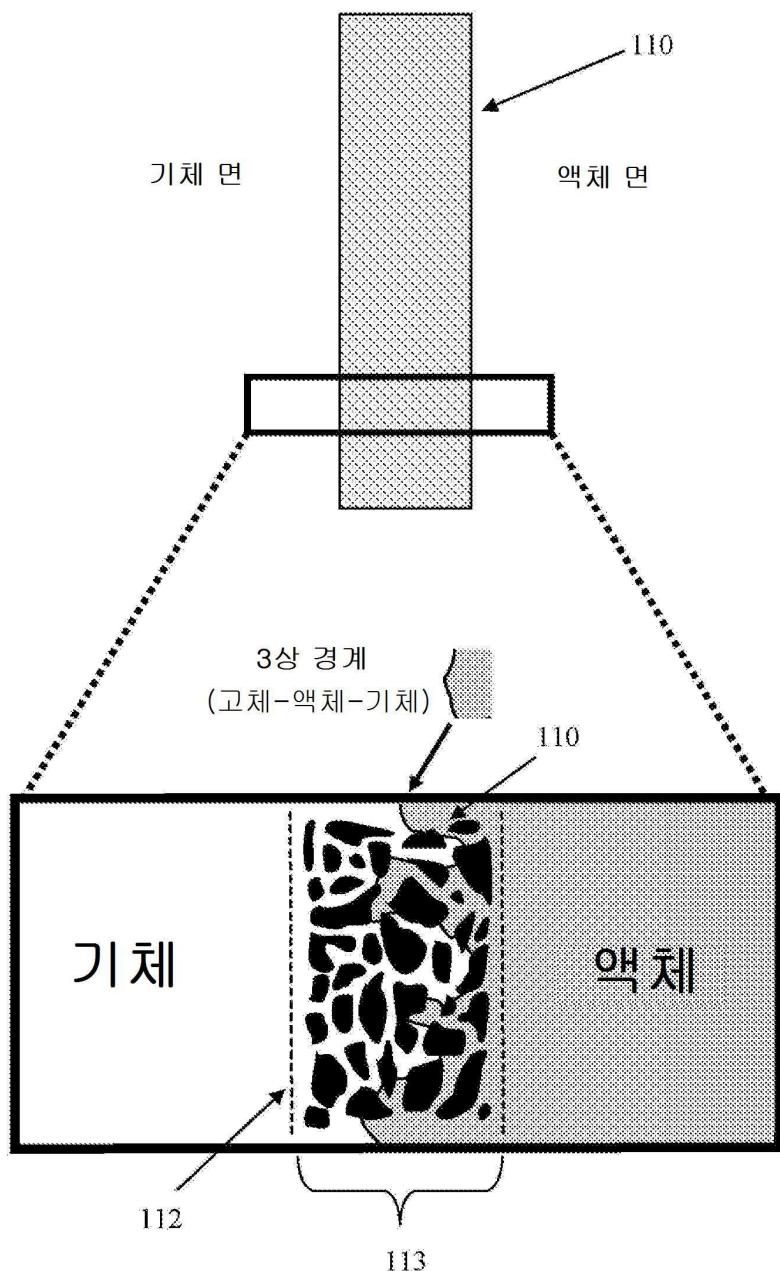
컨대 "포함한다" 또는 "포함하는"은 언급된 정수 또는 단계 또는 정수의 그룹 또는 단계의 그룹의 포함을 의미하고 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수의 그룹 또는 단계의 그룹을 제외하지 않는 것으로 이해될 것이다.

[0364] 선택적인 실시태양은 또한 부분, 성분 또는 특징의 둘 이상의 임의의 또는 전체 결합에서, 개별적으로 또는 전체적으로, 본원에서 지칭되거나 지시된 부분, 성분 및 특징에 폭넓게 있는 것으로 설명될 수 있고, 특정 정수가 본 발명이 관련된 분야에서 등가물로 알려진 것으로 본원에서 언급되어, 이러한 공지된 등가물은 마치 개별적으로 개시된 것과 같이 본원에서 통합되는 것으로 여겨진다.

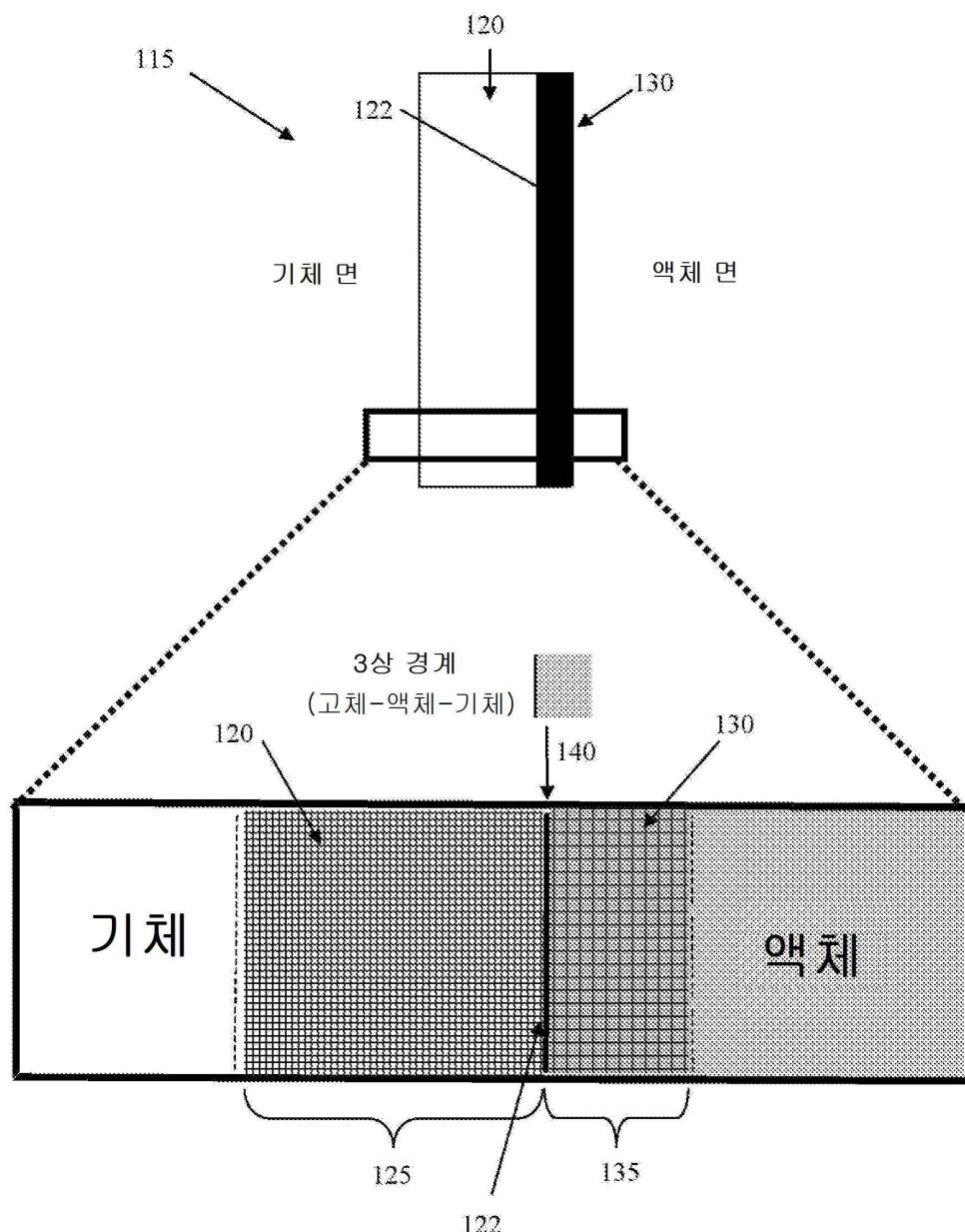
[0365] 바람직한 실시태양은 상세하게 설명되지만, 이는 많은 변경, 변화, 치환 또는 변형이 본 발명의 청구범위를 벗어나지 않은 채 당업계에 숙련된 자들에게 자명할 것으로 이해되어야 한다.

도면

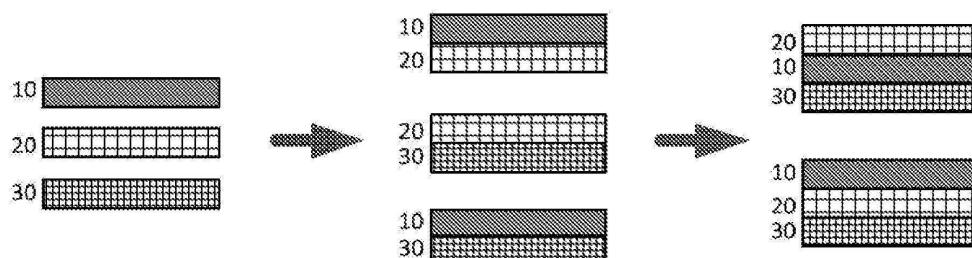
도면1



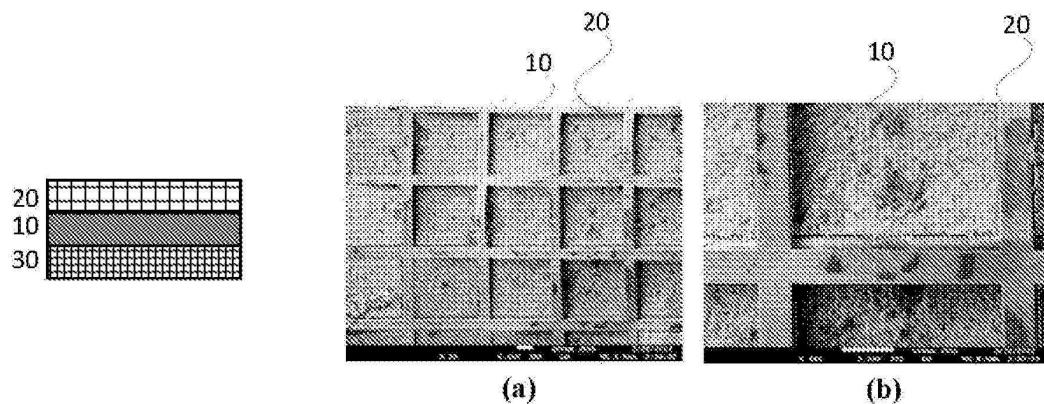
도면2



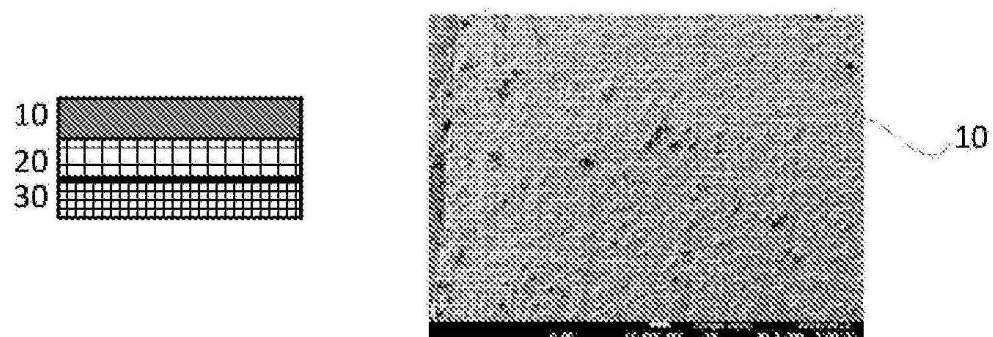
도면3



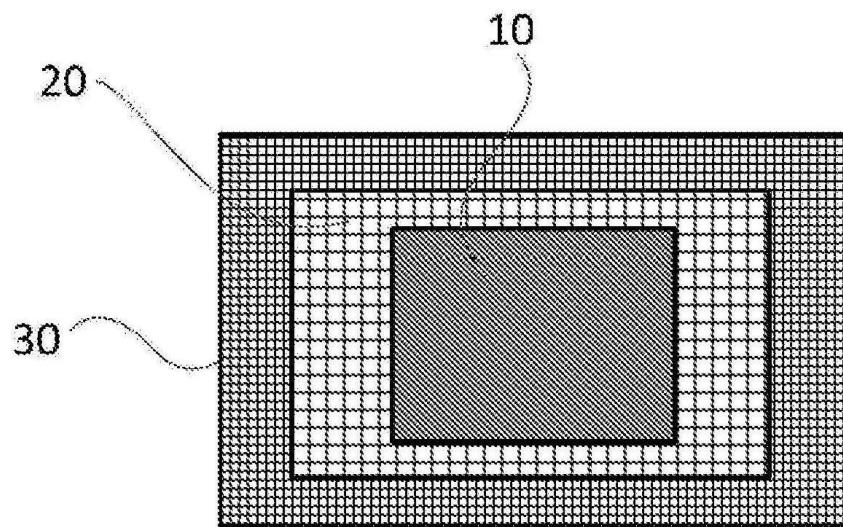
도면4



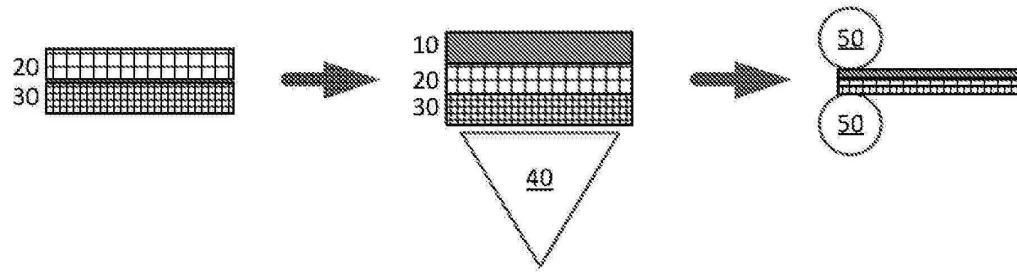
도면5



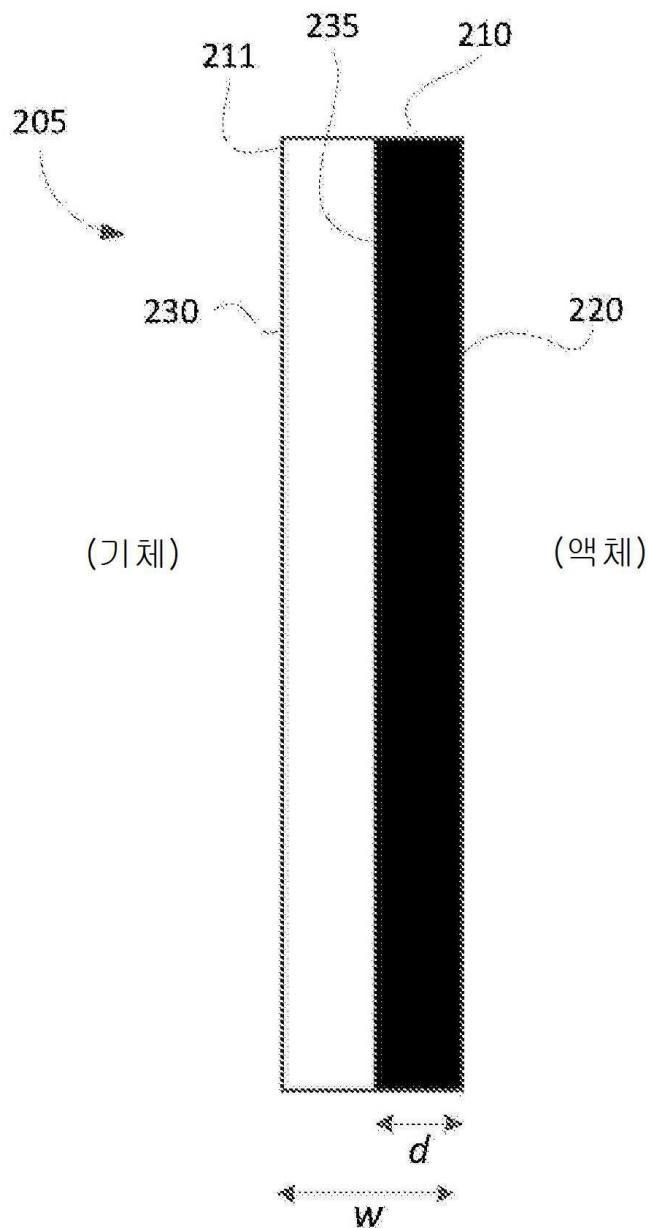
도면6



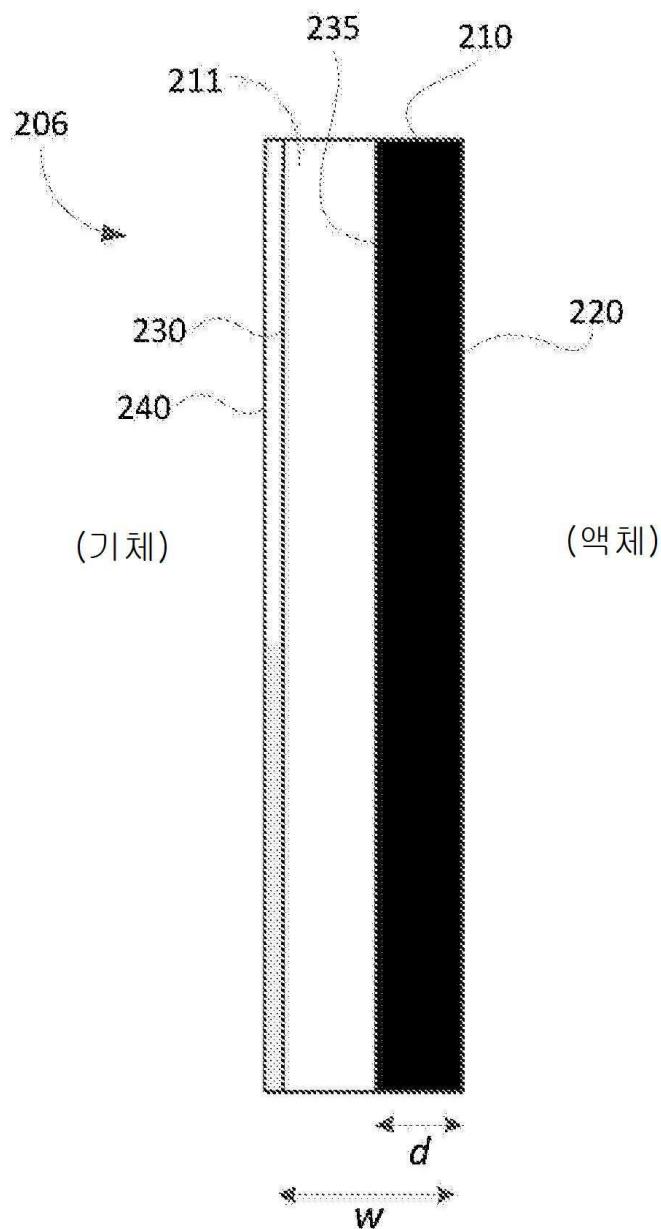
도면7



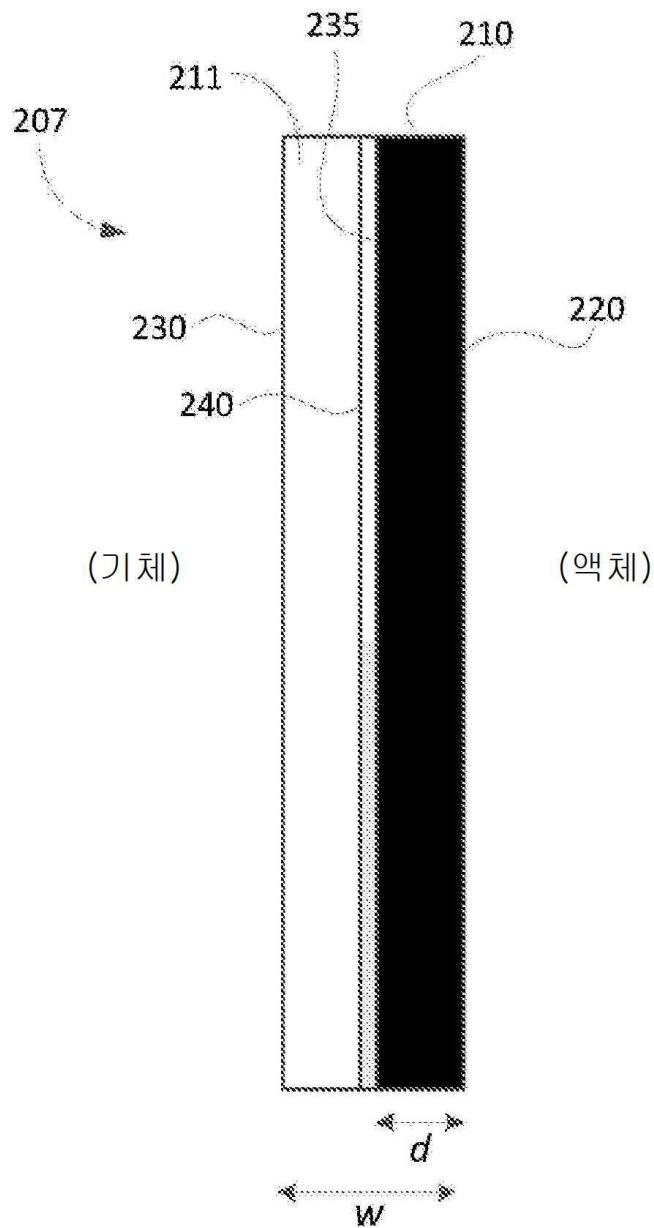
도면8



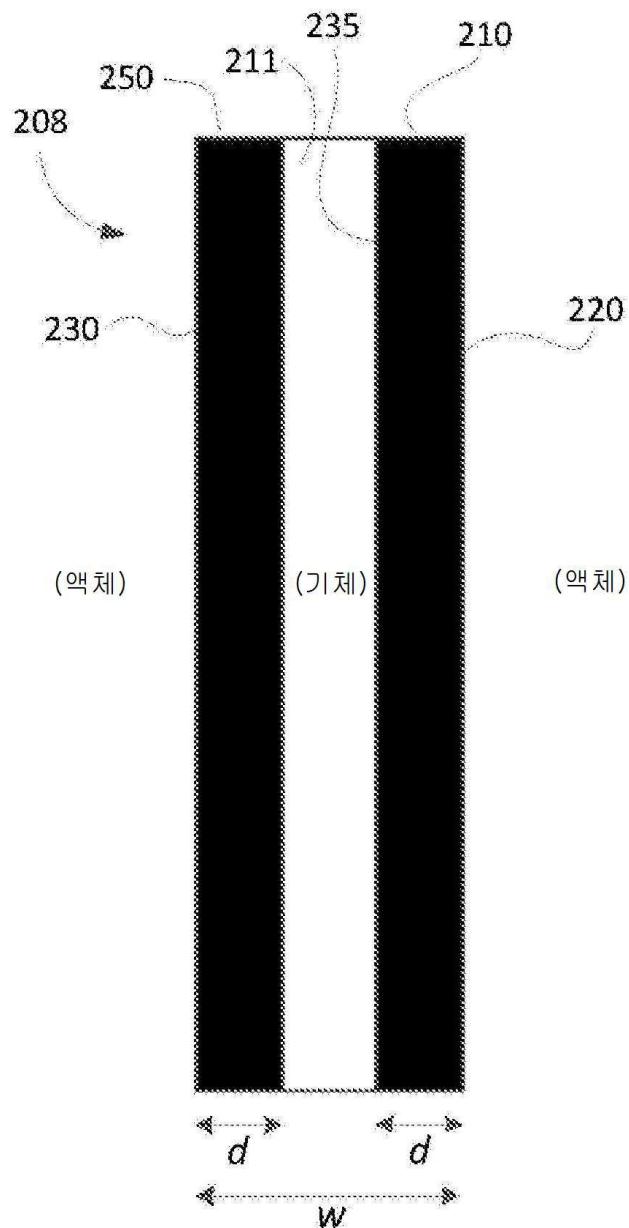
도면9



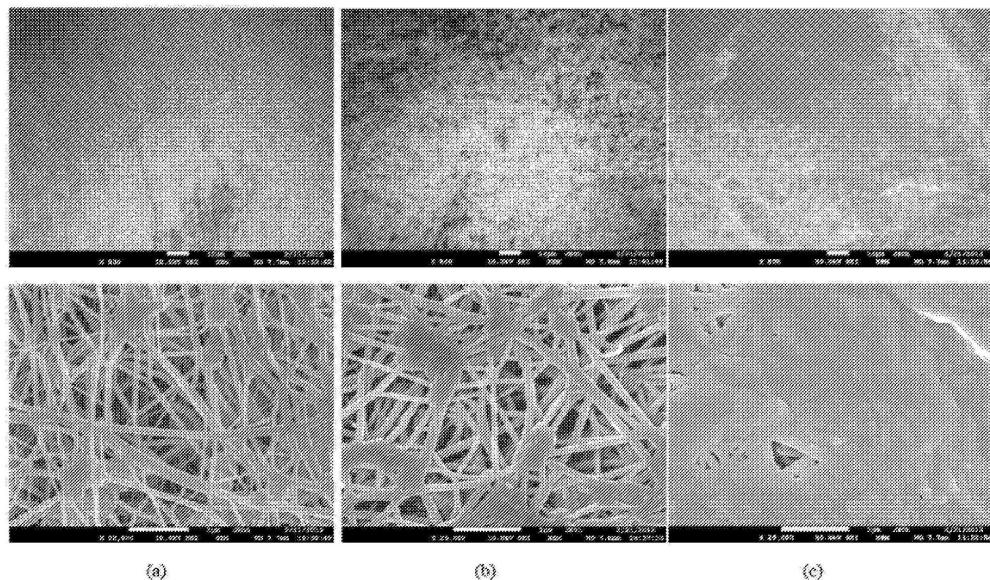
도면10



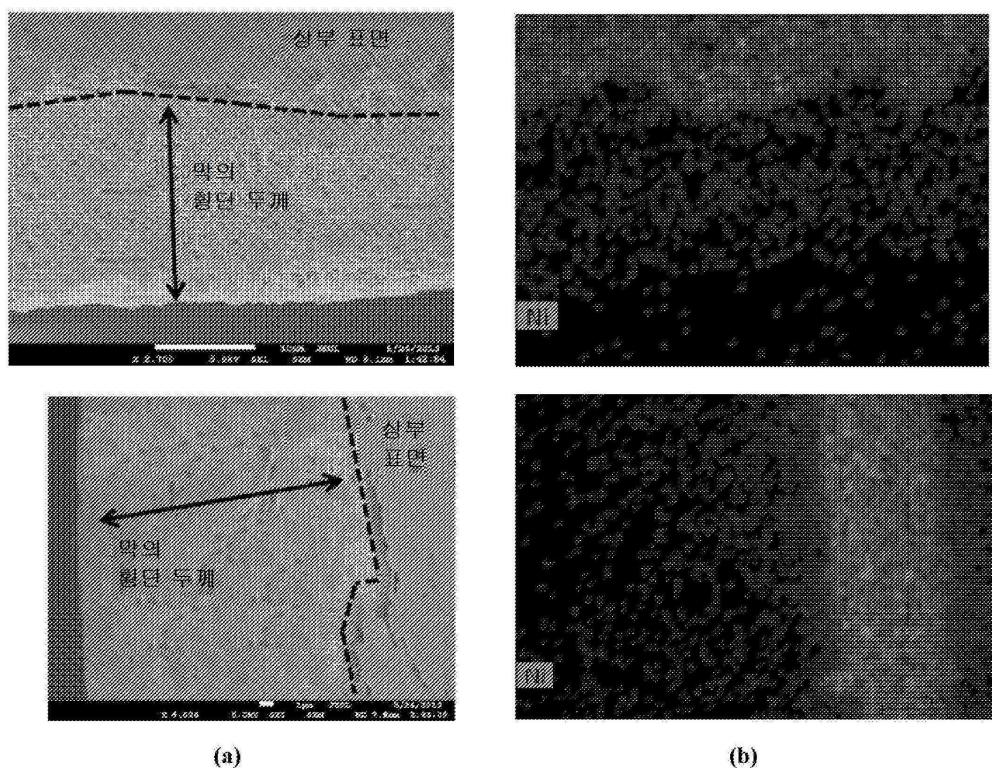
도면11



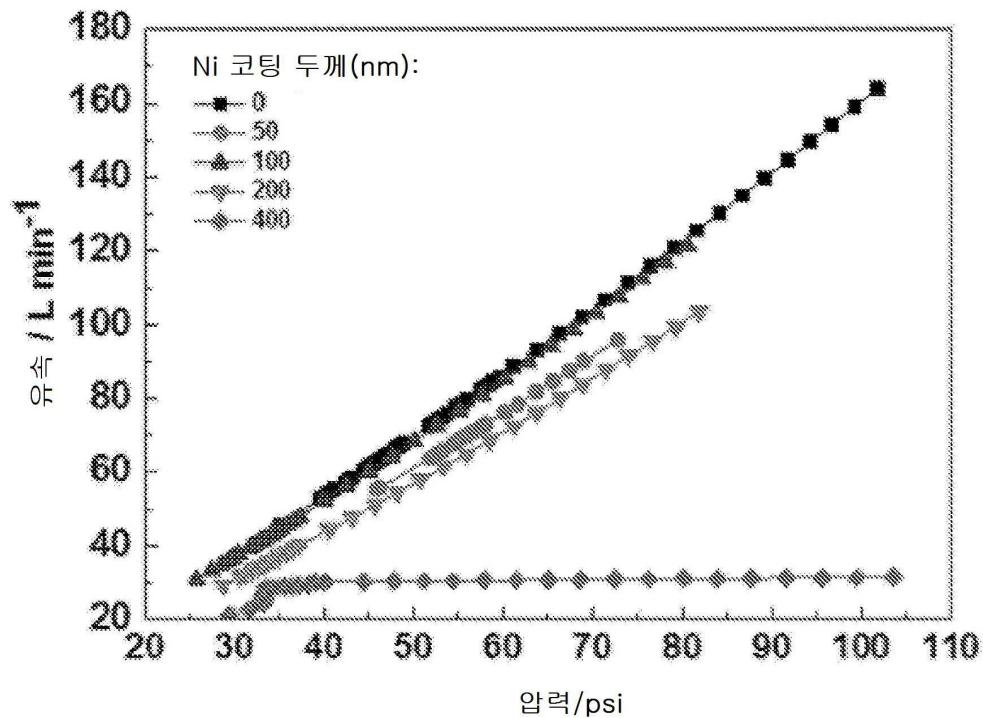
도면12



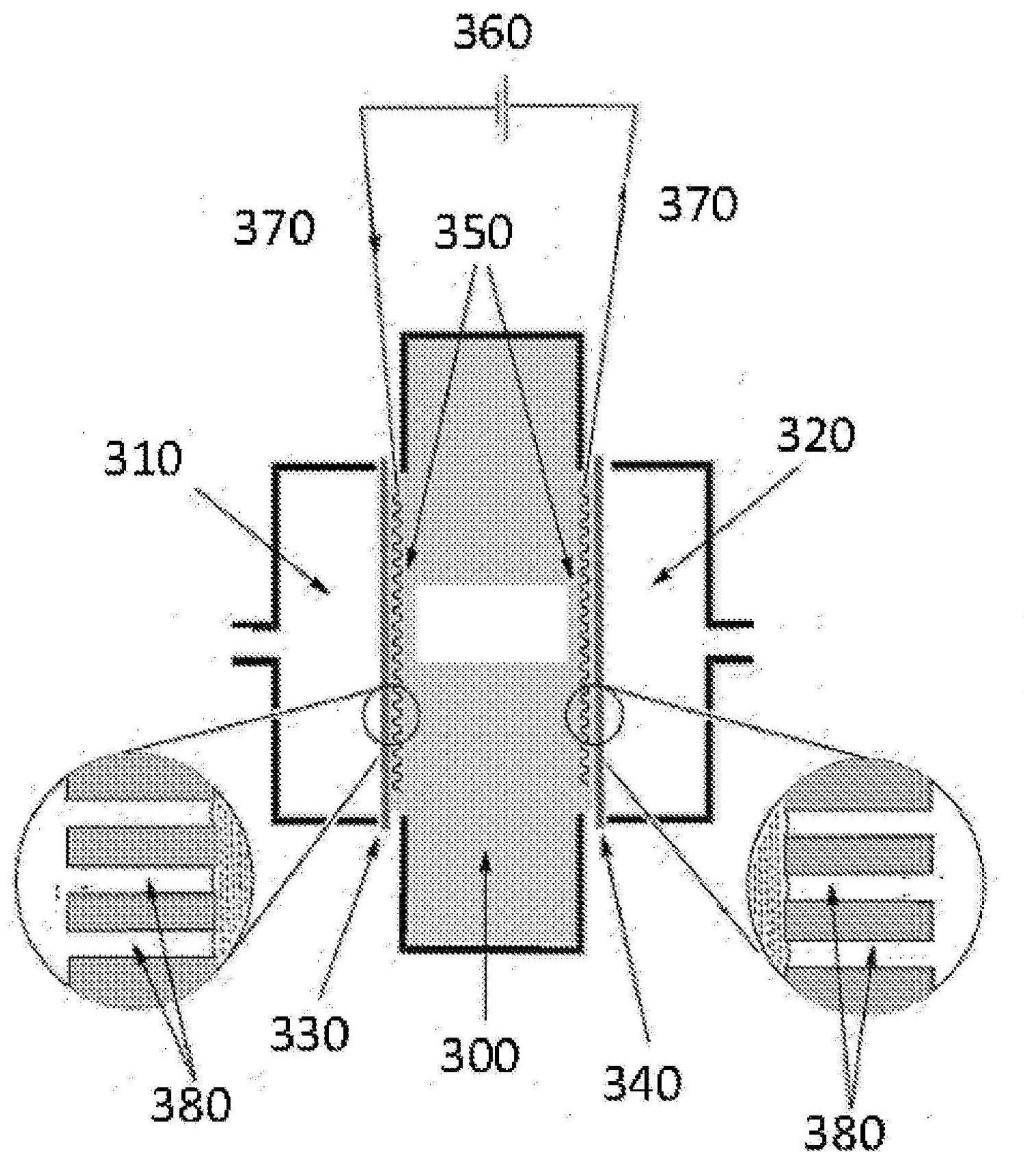
도면13



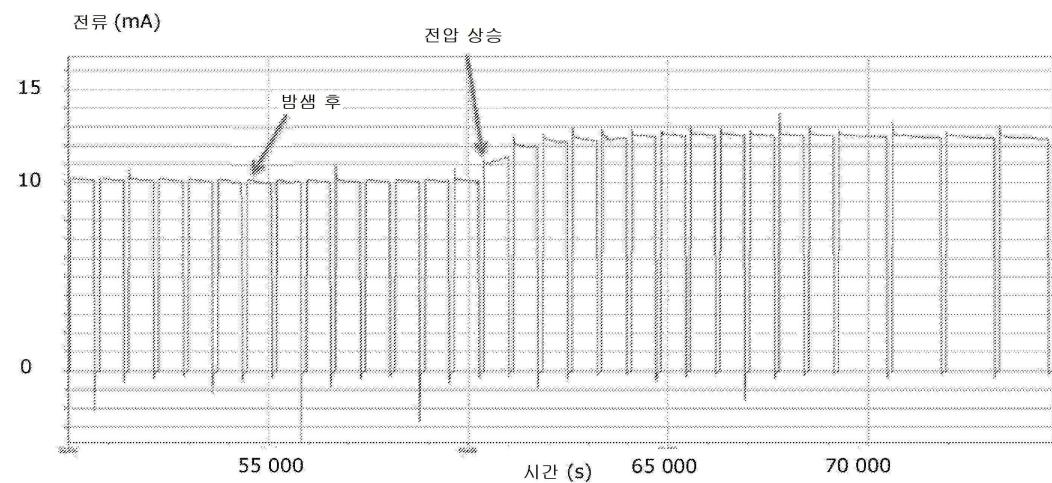
도면14



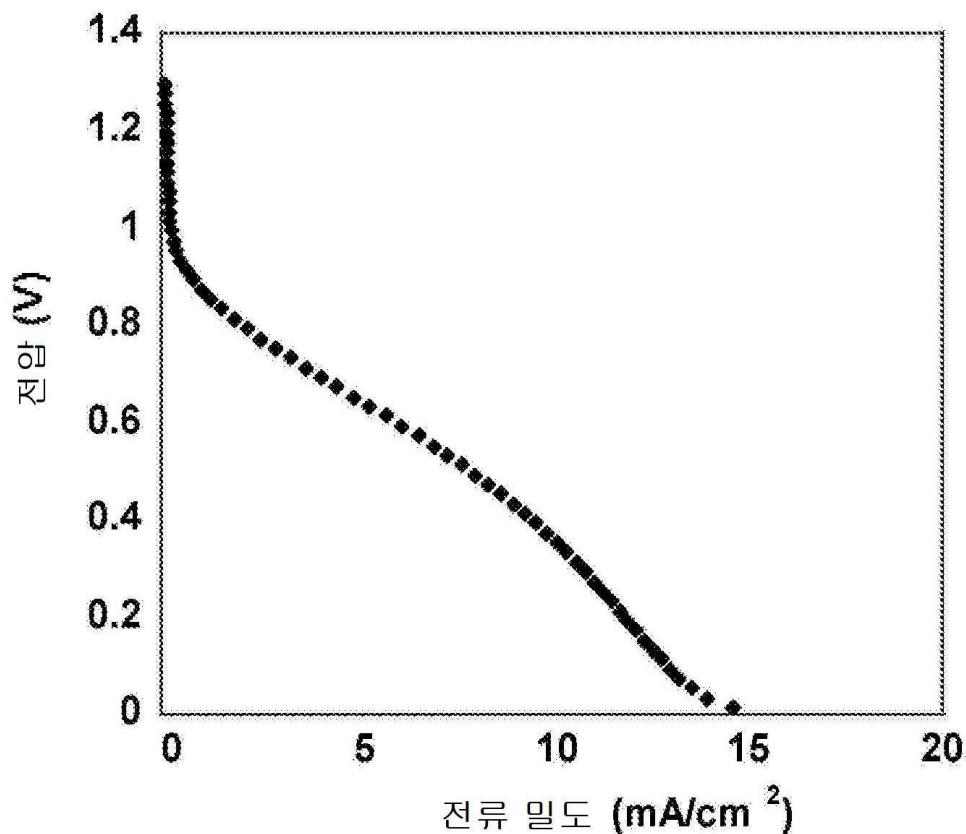
도면15



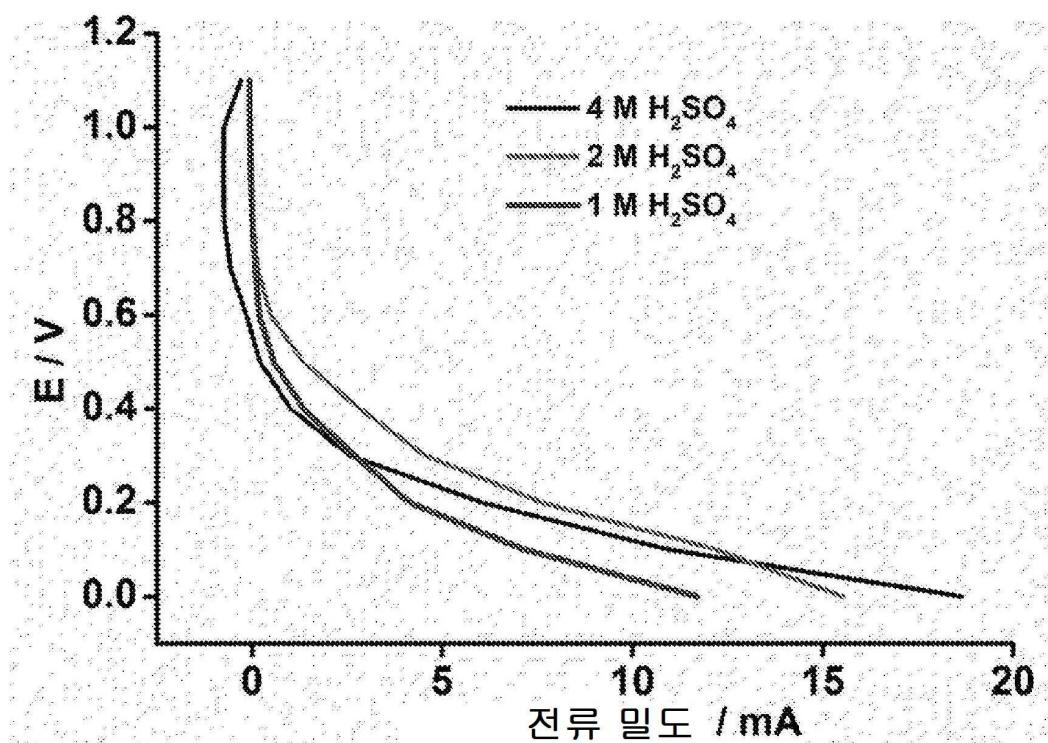
도면16



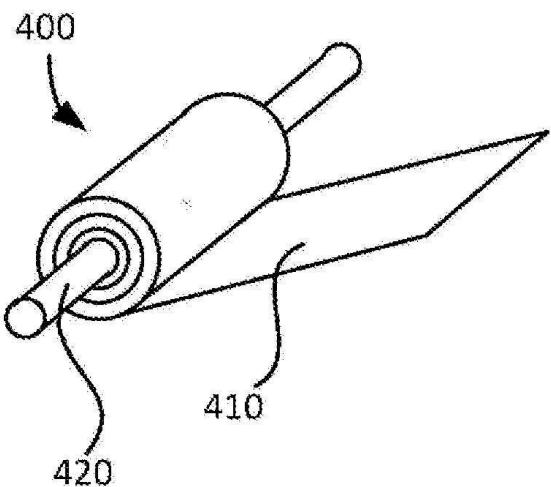
도면17



도면18



도면19



도면20

