

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680033616.2

[51] Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101263620A

[22] 申请日 2006.8.23

[21] 申请号 200680033616.2

[30] 优先权

[32] 2005.9.13 [33] US [31] 11/224,879

[86] 国际申请 PCT/US2006/032703 2006.8.23

[87] 国际公布 WO2007/032864 英 2007.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.13

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马克·K·德贝

雷蒙德·J·齐格勒

苏珊·M·亨德里克斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郇春艳 郭国清

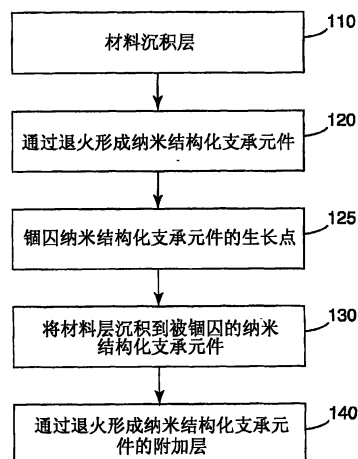
权利要求书4页 说明书29页 附图8页

[54] 发明名称

多层纳米结构化薄膜

[57] 摘要

本文描述了形成包括多层纳米结构化支承元件的薄膜的工艺。纳米结构化支承元件的第一层通过将一种基底材料沉积到基底并进行退火而形成。纳米结构第一层的进一步生长随后被抑制。纳米结构化支承元件的附加的层可通过附加的沉积和退火步骤在纳米结构的第一层上生长。所述多层薄膜提供增大的表面积，并在催化活性与可用来支承催化剂颗粒的表面面积相关联的装置中尤其有用。



1. 一种包括多层纳米结构化层的制品，所述纳米结构化层包括针状纳米结构化支承元件。

2. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述纳米结构化层包括纳米结构化支承元件，所述纳米结构化支承元件具有小于约  $0.1\mu\text{m}$  的平均横截面尺寸。

3. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述纳米结构化层包括纳米结构化支承元件，所述纳米结构化支承元件具有大于约  $0.3\mu\text{m}$  的长度。

4. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述每个纳米结构化层具有每平方厘米约  $10^7$  至约  $10^{11}$  个纳米结构化支承元件的纳米结构化支承元件面密度。

5. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述纳米结构化层包括由有机基材料形成的纳米结构化支承元件。

6. 根据权利要求 5 所述的制品，其中所述有机基材料包括花红。

7. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述纳米结构化层包括带有涂层的纳米结构化支承元件。

8. 根据权利要求 7 所述的制品，其中所述涂层包括催化剂材料。

9. 根据权利要求 7 所述的制品，其中所述涂层包括金属。

10. 根据权利要求 9 所述的制品，其中所述金属包括铂族金属。

11. 根据权利要求 1 所述的制品，其中每个纳米结构化层具有约 0.3 至约 1.3  $\mu\text{m}$  的厚度。

12. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述多层包括约 2 至约 10 个层。

13. 根据权利要求 1 所述的制品，还包括基底，其中所述多层纳米结构化层形成于所述基底上。

14. 根据权利要求 13 所述的制品，其中所述基底包括显微织构化基底。

15. 根据权利要求 13 所述的制品，其中所述基底是多孔的。

16. 根据权利要求 1 所述的制品，还包括离子传导膜，其中所述多层纳米结构化层被设置在所述离子传导膜的表面上。

17. 根据权利要求 1 所述的制品，还包括扩散集电器，其中所述多层纳米结构化层被设置在所述扩散集电器的表面上。

18. 根据权利要求 1 所述的制品，还包括膜电极组件，其中所述多层纳米结构化层被设置在所述膜电极组件的元件上。

19. 根据权利要求 18 所述的制品，还包括电化学装置，其中所述电化学装置包括所述膜电极组件。

20. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述电化学装置为质子交换膜燃料电池。

21. 根据权利要求 1 所述的制品，还包括装置，其中所述多层纳米结构化层被结合到该装置中，且所述装置包括过滤器、吸光体、光伏装置、传感器、柔性电路或生物吸附支承体。

22. 一种方法，所述方法包括：

将第一材料层沉积到基底上；

对所述第一材料层进行退火，以形成纳米结构化支承元件的第一层；

镱囚所述第一层的纳米结构化支承元件的生长点；

将第二材料层沉积到纳米结构化支承元件的所述第一层上；以及对所述第二层进行退火，以形成纳米结构化支承元件的第二层。

23. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括通过镱囚此前形成的纳米结构化支承元件层的生长点，形成约 2 至约 10 个纳米结构化支承元件层，将附加的材料层沉积到此前所形成的纳米结构化支承元件层上，并对所述附加的材料层进行退火，以形成附加的纳米结构化支承元件层。

24. 根据权利要求 22 所述的方法，其中镱囚所述第一层纳米结构化支承元件的生长点包括将镱囚材料沉积到所述纳米结构化支承元件的第一层上。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述镱囚材料镱囚所述第一层纳米结构化支承元件的螺型位错。

26. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述镱囚材料包括金属。

27. 根据权利要求 22 所述的方法，其中：

对第一材料层进行退火，包括在约 230°C 至约 270°C 的温度下进行约 3 至约 60 分钟的退火；以及

对第二材料层进行退火，包括在约 230°C 至约 270°C 的温度下进行约 3 至约 60 分钟的退火。

28. 根据权利要求 22 所述的方法，其中将所述第一材料层沉积到所述基底上的方法包括将所述第一材料层沉积到扩散集电器上。

29. 根据权利要求 22 所述的方法，其中将所述第一材料层沉积到所述基底上的方法包括将所述第一材料层沉积到显微织构基底上。

30. 根据权利要求 22 所述的方法，其中沉积所述第一材料层和沉积所述第二材料层包括沉积有机基材料。

31. 根据权利要求 30 所述的方法，其中所述有机基材料包括茈红。

32. 根据权利要求 22 所述的方法，还包括将催化剂材料沉积到所述纳米结构化支承元件的第一层和第二层上，以形成催化剂涂布的多层纳米结构化薄膜。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述催化剂材料包括沉积铂族金属。

34. 根据权利要求 32 所述的方法，还包括将所述催化剂涂布的多层纳米结构化薄膜转移到离子传导膜的至少一个表面，以形成催化剂涂布膜。

35. 根据权利要求 32 所述的方法，还包括使用所述多层纳米结构化薄膜，以形成膜电极组件。

## 多层纳米结构化薄膜

### 技术领域

本发明整体涉及具有增大的表面积的纳米结构化薄膜和制造此类薄膜的方法。

### 背景技术

诸如质子交换膜燃料电池、传感器、电解装置、氯碱分离膜之类的电化学装置，已由膜电极组件构造出来。例如，一种用于典型电化学电池的 MEA 包括接触阳极和阴极的离子传导膜（ICM）。所述阳极/膜/阴极结构以类似三明治的形式被夹在称为扩散集电器（DCC）的两层多孔的导电元件之间，从而形成一个五层的 MEA。阳极产生的离子被传送到阴极，从而允许电流在连接电极的外部电路中流动。

所述 ICM 通常包含聚合物电解质材料，所述材料可构成自身的结构支持或被包含于多孔结构膜中。阳离子-或质子-传送聚合物电解质材料可为包含阴离子基团的聚合物盐，且通常被部分氟化或全部氟化。

燃料电池 MEA 已经通过使用催化剂电极进行构造，其中所述催化剂电极的形式为铂或碳支持的铂催化剂的施用分散体。一种用于聚合物电解质膜的催化剂形式为通过湿化学方法（诸如氯铂酸还原法）涂布于大碳粒上的铂或铂合金。这种形式的催化剂通过离聚物粘结剂、溶剂、及通常的聚四氟乙烯（PTFE）颗粒进行分散以形成施用到膜或扩散集电器上的墨水、糊剂或分散体。

更近一些时候，催化剂层通过以承载颗粒或催化剂材料薄膜的纳米结构化支承元件来形成。所述纳米结构化催化剂电极可被集成到非常薄的 ICM 表面层，使催化剂颗粒密集分布。与使用分散体方法所形

成的催化剂层相比，使用纳米结构化薄膜（NSTF）催化剂层可获得更高的催化剂利用率，并获得更耐用的催化剂。

本发明描述制造用于化学和电化学装置的增强催化剂层的方法，提供现有技术所不及的各种优点。

### 发明内容

本发明涉及一种具有增大的表面积的多层纳米结构化薄膜以及制造这种薄膜的方法。本发明的一个实施例涉及一种包含多个纳米结构化层的制品，所述纳米结构化层包含针状纳米结构化支承元件。

在各个具体实施中，所述纳米结构化支承元件可具有小于  $0.1\mu\text{m}$  的平均横截面尺寸和一个大于  $0.6\mu\text{m}$  的长度。每个纳米结构化层的纳米结构化支承元件面密度范围可以为约每平方厘米 107 至约 1011 个纳米结构化支承元件。每个纳米结构化层可具有约  $0.3$  至约  $1.3\mu\text{m}$  的厚度。每个多层薄膜可具有约 2 至 10 层。所述纳米材料支承元件可由诸如 C.I. PIGMENT 149（本文表示为“茈红”）之类的有机物为主的材料形成。

根据本发明的一个方面，所述纳米结构化层的纳米结构化支承元件可用以形成纳米结构化薄膜催化剂层。在这些具体实施中，对所述多层结构的纳米结构化支承元件涂布催化剂材料的适形涂层。

所述纳米结构化元件的多层薄膜可形成于一个基底上。所述基底可为多孔状和/或具有显微织构表面。例如，多个纳米结构化层可置于一个离子传导膜的表面或一个扩散集电器上。

通过所述多层薄膜形成的催化剂层可用以形成膜电极组件，其中所述膜电极组件进而可集成到各种诸如离子交换膜（PEM）燃料电池和/或电解装置之类的电化学装置中。在其它应用中，所述多层纳米结

构化薄膜可用于过滤器、光吸收体、光伏装置、传感器、柔性电路和/或生物吸附支承应用中等。

本发明的另一个实施例涉及多个纳米结构化层的形成方法。第一层材料沉积到基底上，并通过退火形成纳米结构化支承元件的第一层。第一层纳米结构化支承元件生长点通过例如将诸如金属的镧材料沉积到第一层的纳米结构化支承元件上进行镧。第二层材料沉积到所述纳米结构化支承元件的第一层上。第二层材料通过退火形成纳米结构化支承元件的第二层。

第一和第二层材料可包括诸如 花红的有机物为主的材料。所述多层的形成可涉及将第一和第二材料层在约 230℃ 至约 270℃ 的温度下退火约 3 分钟至约 60 分钟。

根据本发明的一个方面，一种诸如铂族金属之类的催化剂材料可沉积到第一和第二层上，以适形地涂布第一和第二层的纳米结构化支承元件。

根据一个实施方式，所述多层纳米结构化薄膜可转移到离子传导膜的至少一个表面，以形成催化剂涂布膜。根据另一个实施方式，所述多层纳米结构化薄膜可在扩散集电器上形成。所述催化剂涂布的多层纳米结构化薄膜可集成至膜电极组件中。

以上对本发明的概述并非旨在说明本发明的每个实施例或每个实施方式。参见以下结合附图的具体实施方式和权利要求，本发明的优点和成效将显而易见，这样就能更全面地理解和领会本发明。

## 附图说明

图 1 为根据本发明一个实施例的多层纳米结构化薄膜的制造方法流程图；



图 2 为根据本发明实施例的催化剂涂布的离子传导膜的制造方法流程图；

图 3 为一个表面的横截面电子显微图，在所述表面上，纳米结构化薄膜符合根据本发明实施例的显微结构形状；

图 4A 示出根据本发明实施例的利用一个或多个纳米结构化催化剂层的燃料电池；

图 4B 示出包含 MEA 的一体式电池组合件的一个实施例，其中所述 MEA 具有根据本发明实施例成型的纳米结构化催化剂层；

图 5-8 描述几个系统，其中可能利用本文所述实施例中示出的燃料电池组合件；

图 9A 为根据本发明实施例，具有两层纳米结构化支承元件的样品的 SEM 剖视图；

图 9B 为根据本发明的一个实施例，具有四层纳米结构化支承元件的样品的 SEM 剖视图；

图 10A 和 图 10B 示出根据本发明的一个实施例，在显微结构基底上的一个双层纳米结构化薄膜在两个放大倍数下的 SEM 剖视图。

虽然本发明可以有各种修改形式和替代形式，本文仍以举例的方式在图中示出具体细节，并将对其进行详细描述。然而应当了解，这并非旨在将本发明的范围限定在所描述的具体实施例中。相反，本发明涵盖所有在所附权利要求中所限定的本发明范围内的修改形式、等同物及替代形式。

### 具体实施方式

在以下对示出的实施例进行的描述中将参考附图，附图是本文的一部分，其中以举例说明的方式示出了可以实施本发明的多种实施例。应当理解，可以利用所述实施例，而且可以进行结构上的更改而不脱离本发明的范围。

表面或薄膜的一个重要特性是其表面积。表面吸附分子的能力以

及不同分子或同种分子之间的反应程度直接取决于可利用的表面积。在异质化学催化和电化学催化中，在表面发生的过程的有效性取决于表面积的量。能够控制并增大表面积将是有利的。形成结构化支承元件（微观结构化和/或纳米结构化支承元件）可增大层的表面积。

本发明涉及多层纳米结构化薄膜、集成多层纳米结构化薄膜的制品、以及制造此类薄膜的方法。多层纳米结构化薄膜的每层都具有许多纳米结构化支承元件或晶须。例如，多层薄膜的每层可具有每平方厘米约  $10^7$  个至约  $10^{11}$  个纳米结构化支承元件的纳米结构化支承元件的面密度。所述多层纳米结构化薄膜可包含任何数量的层。例如，层数可以在约 2 层至约 10 层的范围内。

与单层薄膜相比，可形成纳米结构化支承元件的面积数量密度（个/平方厘米）更大的多层薄膜，从而提供更大的表面积以支承催化剂颗粒。面积数量密度更高的催化剂支承元件可以获得更高的单位质量面积（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）。对于其中官能团活性与可用来支承表面活性颗粒或薄膜涂层的表面积有关的设备来说，本文所述的多层纳米结构化薄膜尤其有用。

本文所提供的实例主要涉及燃料电池应用。然而，所述多层纳米结构化层可用于各种化学装置和电化学装置，包括，例如，过滤器、光吸收体、电池、电解装置、光伏装置、传感器、柔性电路、改质装置、催化转化器、氧化装置和/或生物吸附支撑件及其它装置。

本文实施例中所述的多层薄膜可用于形成催化剂层，所述催化剂层用于膜电极组件（MEA）。在这些应用中，催化剂层的表面积与其在燃料电池或其它电化学装置中的性能相关。所述纳米结构化薄膜催化剂的表面积取决于出现在不同空间等级中的至少四个主要特性。这些特性包括：每一个纳米结构化支承元件上催化剂涂层的表面粗糙度，具有催化剂涂层的纳米结构化元件的平均几何表面积，该元件可近似

直圆柱体，单位面积上的支承元件数量，以及纳米结构化支承元件在其上“生长”的基底表面积。

对于第一近似值，单个纳米结构化薄膜的几何表面积只需通过将单个纳米结构化元件作为具有光滑表面、直径为  $W$ 、长度为  $L$ 、以及数量密度为  $N$  个/平方厘米的直圆柱体进行计算。为简便起见，忽略纳米结构化元件顶端的面积，单位平面面积上薄膜的表面积被简化为  $S = \pi WxLxN$ 。此外，如果所述纳米结构化元件的表面不光滑，而是相比光滑表面具有粗糙系数  $R$ ，

(>1) 那么  $S = \pi WxLxNxR$ 。最后，如果所述纳米结构在更大规模的微结构基底上生长，该微结构基底面积大于平面壳体，且两者之比为  $\alpha$ ，那么  $S = \alpha \pi WxLxNxR$ 。根据此  $S$  的表达式可以看出有五个参数，也就是说，有五种方法可以增加  $S$  的值。

本文所述的多层薄膜在每个单位面积上以更大的密度  $N$  提供纳米结构化元件，从而增加所述催化剂层的表面积  $S$ 。

根据本发明实施例的多层纳米结构化薄膜的形成方法在图 1 的流程图中示出。该方法生成多层针状纳米结构化支承元件。所述方法涉及将第一层材料沉积到基底上 (110)，以及在第一个退火步骤中形成纳米结构化支承元件 (120)。第一层纳米结构化支承元件的增长被抑制 (125)。例如，将一种镧材料沉积到所述纳米结构化支承元件上。该镧材料抑制纳米结构化支承元件的进一步增长。第二层材料沉积到纳米结构化支承元件的第一层上 (130)。第二退火步骤 140 生成纳米结构化支承元件的第二层。还可形成附加层的纳米结构化支承元件。例如，可形成约 2 至约 10 个层。所述薄膜的表面积可通过倍数因子增加，倍数因子等于层叠的纳米结构化支承元件的层数。

可用于沉积所述纳米结构化层的基底材料包括那些能够在汽相沉积和退火步骤中施加的温度和真空条件下仍能保持完整性的材料。所

述基底可为柔性的或刚性的，平面的或非平面的，凸面的或凹面的，具有纹理的，或以上特征的组合。所述基底可由例如多孔材料制得，所述多孔材料可用于过滤应用。

优选的基底材料包括有机材料和无机材料（包括，例如玻璃、陶瓷、金属和半导体）。优选的无机基底材料是玻璃或金属。一种优选的有机基底材料是聚酰亚胺。更为优选的是，如果所述基底材料为非金属，则用 10-70nm 厚的电导金属层对其进行金属化，以消除静电荷或提供有用的光学特性。所述层可为不连续层。

具有代表性的有机基底材料包括那些在退火温度下仍能保持稳定性的材料，例如，诸如聚酰亚胺膜（例如可从 DuPont Electronics, Wilmington, Del.以商标名“KAPTON”商购获得）之类的聚合物、高温稳定性聚酰亚胺、聚酯、聚酰胺和聚芳酰胺。

可用于基底的金属包括，例如铝、钴、铬、钼、镍、铂、钽，或它们的组合。可用于基底材料的陶瓷包括，例如，诸如氧化铝和二氧化硅之类的金属或非金属氧化物。一种可用的无机非金属材料是硅。

所述纳米结构化支承元件可具有多种取向以及直曲形状（例如，须状、杆状、锥状、角锥状、球状、圆柱状、条板状、管状及类似形状，这些形状可以是扭曲的、弯曲的、中空或直的。所述纳米结构化支承元件可通过诸如 C.I. 颜料红 149（花红）之类的有机颜料来形成。用于支承元件的材料优选在沉积到基底时能够形成连续的层。在一些应用中，所述连续层的厚度范围为约 1 纳米至约 1000 纳米。

以引用的方式并入本文中的共同拥有的美国专利 4,812,352、5,879,827 和 6,136,412 描述了形成纳米结构化支承元件的方法。制造有机纳米结构化层的方法公开于 Materials Science and Engineering, A158 (1992), pp.1-6; J. Vac.Sci.Technol.A, 5 (4), July/August, 1987,

pp.1914-16; J. Vac.Sci.Technol.A, 6, (3), May/August, 1988, pp.1907-11; Thin Solid Films, 186, 1990, pp.327-47; J. Mat.Sci., 25, 1990, pp.5257-68; Rapidly Quenched Metals, Proc.of the Fifth Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep. 3-7, 1984), S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), pp.1117-24; Photo.Sci. 和 Eng., 24, (4), July/August, 1980, pp. 211-16; 和美国专利 No. 4,568,598、No. 4,340,276, 所述专利公开以引用的方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化剂层的特性公开于“High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays” (Carbon 42 (2004) 191-197) 一文中。

纳米结构生长于其上的材料的沉积可涉及使用本领域中所知的向基底上带有机材料层的技术将一层有机颜料涂布于基底上, 这些技术包括, 例如, 气相沉积(如真空蒸发、升华以及化学气相沉积)、溶液涂布或分散体涂布(如浸涂、喷涂、旋涂、刮涂、刀涂、棒涂、辊涂、倾涂(即将一种液体倾倒在表面并使流体流过该表面))。

在一个实施例中, 茈红或其它适宜材料的一个有机层通过物理真空汽相沉积(即, 所述有机材料在一种施加的真空条件下升华)进行涂布。例如, 所述茈红层的厚度范围可为约 0.03 至约 0.5 $\mu\text{m}$ 。所述有机层在真空(即, 低于约 0.1 帕斯卡)条件下于第一退火步骤中进行退火, 以使所述纳米结构化支承元件从已经沉积的茈红之中长出。所述涂布茈红可在例如约 160 至约 270 $^{\circ}\text{C}$  的温度范围中进行退火。将初始有机材料层转化为所述纳米结构化层的退火时间取决于退火温度。

通常, 退火时间在约 2 分钟至约 6 小时的范围内即足够。例如, 退火时间可在约 20 分钟至约 4 小时的范围内。对于茈红, 据观察, 转化基本上所有的初始有机层纳米结构化支承元件, 但不使初始沉积的材料升华丢失的最佳退火温度会随沉积层的厚度而变化。通常, 对

于厚度为约 0.05 至约 0.15 $\mu\text{m}$  的初始有机层，退火温度在约 245 至约 270 $^{\circ}\text{C}$  的范围内。

纳米结构生长的基本机制产生于在已沉积层上升起的螺型位错，所述沉积层作为具有取向的、离散的晶须的生长点。当薄膜在真空中被加热（退火）时，所述 2 萘嵌苯分子在表面扩散并到达所述错位点（而不是再升华），于是所述纳米结构化支承元件开始生长。

通过上述方法初步形成纳米结构化支承元件之后，纳米结构化支承元件的进一步生长被抑制。例如，所述支承元件的进一步生长可通过在支承元件上沉积镧材料进行抑制。所述镧材料可为无机材料，或为包括聚合材料的有机材料。可用的镧材料包括任何金属或其它可进行原子沉积或以足够小（能镧纳米结构化元件的螺型位错生长点）的分子沉积的材料。例如，所述镧材料可包含铂、钯、金、钇等。

镧材料的优选厚度通常在约 0.2 至约 50nm 的范围内。所述镧材料可通过传统技术沉积在所述纳米结构化层上。任何能够避免所述纳米结构化层被机械力干扰的方法都可用于沉积所述镧材料。适宜的方法包括，例如，气相沉积（如真空汽化、喷涂以及化学气相沉积）、溶液涂布或分散体涂布（如浸涂、喷涂、旋涂、倾涂（即，将一种液体倾倒在表面，并使此液体流过所述纳米结构化层，随后用溶剂移除）、浸没涂布（即，将所述微结构层浸入一种溶液中，通过足够时间的浸泡使得所述微结构层从溶液中吸附分子，或从一种分散体中吸附胶粒或其它颗粒、电镀以及无电镀。所述镧材料可通过气相沉积的方法进行沉积，诸如，例如，离子溅射沉积、阴极电弧沉积、气相凝结、真空升华、物理气相传输、化学气相传输、以及金属有机物化学气相沉积。在一些实施例中，适形涂层材料为催化金属或金属合金。

对初始纳米结构化支承元件的生长进行抑制后，将第二层材料沉积到已有的纳米结构化支承元件上。例如，可用真空涂层的方法将诸如 茛红或其它已为人们所知的能够产生纳米结构化层的材料在室温下或接近室温的温度下涂布于已有的纳米结构化支承元件上。在所述的第二材料沉积步骤之后是第二退火步骤。第二沉积步骤和退火步骤形成纳米结构的第二层。在一个实施方式中，第二沉积步骤可涉及厚度约为 500 埃的 茛红的涂布。然后将此组件在约 160 至约 270°C 的温度范围下进行第二次退火，退火时间为约 2 分钟至约 6 小时。

通过本文所述工艺所获得的多层薄膜纳米结构化支承元件可具有大于约 0.6 $\mu\text{m}$  的垂直尺寸和约 0.03 $\mu\text{m}$  至约 0.1 $\mu\text{m}$  的水平尺寸。所述纳米结构化支承元件可具有约 3:1 至约 100:1 的纵横比(长度/平均横截面尺寸)。在一些实施方式中，纳米结构化支承元件的每层具有约 0.3 至约 1.3 $\mu\text{m}$  的厚度。

可用于形成纳米结构化层的有机材料包括，例如包含链或环的平面分子，所述链或环上的  $\pi$ -电子密度广泛移位。这些有机材料通常以交叉缝式构造结晶。例如，在一些实施例中，使用大致分为多环芳香烃和杂环芳香化合物的有机材料。这些材料包括，例如，萘、菲、2 萘嵌苯、蒽、六苯并苯和芘。如上文所述，一种可用的多环芳香烃是 N,N'-2 (3,5- 2 甲苯基) 2 萘嵌苯-3,4,9,10 双(2 甲酰亚胺) (可从 American Hoechst Corp.of Somerset, N.J. 以商业名称 “C.I. PIGMENT RED 149” 商购获得)，本文中称为“茛红”。

可用于制造纳米结构化层的无机材料包括，例如，碳、类金刚石碳、碳纳米管、陶瓷(例如，诸如氧化铝、2 氧化硅、氧化铁和氧化铜之类的金属或非金属氧化物；诸如氮化硅、氮化钛之类的金属或非金属氮化物；诸如碳化硅之类的金属或非金属碳化物；诸如硼化钛之类的金属或非金属硼化物)；诸如硫化镉和硫化锌之类的金属或非金属硫化物；诸如硅化镁、硅化钙和硅化铁之类的金属硅化物；金属(例





溶液涂布或分散体涂布（如浸涂、喷涂、旋涂、倾涂（即，将一种液体倾倒在表面，并使此液体流过所述纳米结构化层，随后用溶剂移除）、浸没涂布（即，将所述微结构薄膜浸入一种溶液中，通过足够时间的浸泡使得所述微结构层从溶液中吸附分子，或从一种分散体中吸附胶粒或其它颗粒、电镀以及无电镀。所述适形涂层可通过气相沉积的方法进行沉积，诸如，例如，离子喷涂、阴极电弧沉积、气相凝结、真空升华、物理气相传输、化学气相传输、金属有机物化学气相沉积、离子辅助沉积和射流汽相沉积 (JET VAPOR DEPOSITION™)。在一些实施例中，适形涂层材料为催化金属或金属合金。

对于成图案的适形涂层的沉积，所述沉积技术可通过本领域已为人们所知的方法进行改进，以生产此类非连续涂层。已为人们所知的改进方式包括，例如使用掩模、阻断器、移动基底、定向离子束以及沉积源束。

在一些应用中，形成的针状纳米结构化支承元件有以下几个方面的主要特点：可轻易从初始基底转移至膜，以形成 MEA 催化剂电极层；纳米结构化支承元件上的催化剂涂层沉积到表面时，可具有更高的堵塞重量百分比，优选的重量百分比（催化剂涂层/支承和催化剂颗粒总重量）至少为 80 重量%；具有足够大的数密度和长宽比以提供更大的表面积以支持催化剂，所提供的表面积为基底平面面积的至少 10 至 15 倍；针状纳米结构化支承元件在初始基底上的形状和取向有助于使用催化材料形成均匀的元件涂层。

所述催化剂沉积方法有以下几个方面的主要特点：其导致一层薄的催化剂薄膜的形成，此薄膜包含颗粒尺寸为数 10 纳米范围内（优选在 2-50nm 范围内）的多晶颗粒，均匀地涂布于所述支承元件至少部分的外部表面区域。

一般来讲，所述催化剂在成核位置沉积到所述纳米结构化支承元

件上，所述成核位置生长成为催化剂颗粒。已经发现，生成的催化剂颗粒是所述支承元件初始尺寸和催化剂填塞量的函数。对于相同的、以  $\text{mg}/\text{cm}^2$  为单位的催化剂填塞来说，较之横截面尺寸相同的更短的催化剂支承元件，用更长的催化剂支承可获得催化剂粒度更小的更薄的催化剂薄膜。

图 2 的流程图示出根据本发明实施例制造催化剂涂布膜的一种方法。第一材料在转移基底上进行沉积 (210)，并通过退火 (220) 形成纳米结构化支承元件的第一层。所述纳米结构化支承元件的生长被抑制 (225)，例如通过在纳米结构化支承元件上沉积一层镧材料进行抑制。第二层材料在被镧的纳米结构化支承元件上进行沉积 (230)。对材料进行退火 (240)，在第一层纳米结构化支承元件上形成第二层纳米结构化支承元件。

催化剂材料被沉积 (250) 于所述纳米结构第一层和第二层上，形成纳米结构化催化剂层。然后所述纳米结构化催化剂层被紧贴离子传导膜 (ICM) 的一个或两个表面放置 (260)，以形成中间组件。可对所述中间组件施加压力 (或可选地加热) (270)，以将所述催化剂层粘结在所述 ICM 上。在剥离步骤中，所述转移基底被移除 (280)，剩下一层催化剂涂布膜。

所述离子传导膜 (ICM) 可由任何适当的离子交换电解质组成。电解质优选地为固体或凝胶。本发明中可用的电解质可包括诸如聚合物电解质和离子交换树脂之类的离子传导材料。电解质优选地为适合于质子交换膜燃料电池的质子传导离聚物。

具有如下化学式的四氟乙烯 (TFE) 的共聚物和共聚单体： $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$  已为人们所知，并以磺酸的形式 (即， $\text{FSO}_2\text{-}$  端基水解为  $\text{HSO}_3\text{-}$ )，由 DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware 以商标名 Nafion<sup>®</sup> 出售。Nafion<sup>®</sup> 通常用于制造

用于燃料电池的聚合物电解质膜。具有如下化学式的四氟乙烯 (TFE) 共聚物和共聚单体： $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$  也已经为人们所知，并以磺酸的形式（即， $\text{FSO}_2\text{-}$  端基水解为  $\text{HSO}_3\text{-}$ ）在燃料电池用的聚合物电解质膜的制造过程中使用。最优选的是 四氟乙烯 (TFE) 和  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$  的共聚物，其中  $\text{FSO}_2\text{-}$  端基水解为  $\text{HSO}_3\text{-}$ 。

可用于本发明的离子电导材料可为碱金属的复合物或碱土金属盐，或具有一个或多个诸如聚醚、聚酯或聚酰亚胺之类极性聚合物的质子酸，或碱金属复合物或碱土金属盐，或具有包含以上极性聚合物链段之网状聚合物或交联聚合物的质子酸。可用的聚醚包括：诸如聚乙 2 醇、聚乙 2 醇单醚、聚乙 2 醇 2 醚、聚丙 2 醇、聚丙 2 醇单醚、以及聚丙 2 醇 2 醚之类的聚氧化烯；诸如聚（氧化乙烯-co-氧化丙烯） 2 醇、聚（氧化乙烯-co-氧化丙烯） 2 醇单醚和聚（氧化乙烯-co-氧化丙烯） 2 醇 2 醚之类的这些聚醚的共聚物；以上聚氧化烯与 1,2-乙 2 胺的缩合产物；以上聚氧化烯的酯，诸如磷酸酯、脂族羧酸酯或芳香族羧酸酯。在本领域中，人们已经知道，共聚物，如，聚乙 2 醇和 2 烷基硅氧烷、聚乙 2 醇和马来酸酐、或聚乙 2 醇单乙基醚和甲基丙烯酸等显示具有用于本发明 ICM 的足够的离子传导性。

可用的复合成形试剂可包括碱金属盐、碱土金属盐、以及质子酸和质子酸盐。以上所述盐可用的抗衡离子可为卤素离子、高氯酸离子、硫氰酸盐离子、三氟甲烷磺基离子、氟硼酸离子、以及类似离子。此类盐的代表性例子包括，但不限于氟化锂、碘化钠、碘化锂、高氯酸锂、硫氰酸锂、三氟甲基磺酸锂、氟硼酸锂、六氟磷酸锂、磷酸、硫酸、三氟甲烷磺酸、四氟乙烯磺酸、六氟丁烷磺酸、以及类似盐。

本发明中可用作电解质的离子交换树脂包括烃类树脂和氟烃类树脂。烃类离子交换树脂可包括酚类树脂或磺酸类树脂，诸如苯酚甲醛、

聚苯乙烯、苯乙烯-2-乙烯基苯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-2-乙烯基苯-氯乙烯三元共聚物以及类似的缩合树脂，这些树脂通过磺化作用而具有阳离子交换能力，或通过氯甲基化，然后转化为相应的季铵而具有阴离子交换能力。

氟烃类离子交换树脂可包括四氟乙烯-全氟磺酰乙氧代乙烯基醚或四氟乙烯-羟基化物（全氟乙烯基醚）共聚物。如果期望获得抗氧化性和/或耐酸性，例如在燃料电池的阴极，那么优选的是具有磺基、羧基和/或磷酸官能团的氟烃类树脂。氟烃类树脂通常显示对卤素氧化、强酸和碱具有卓越的抗性，并可作为本发明所用复合电解质膜的优选材料。具有磺酸基官能团的磺酸氟烃类树脂的一族是 Nafion™ 树脂（由 DuPont Chemicals, Wilmington, Del 制造，可得自 ElectroChem, Inc., Woburn, Mass. 和 Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wis.）。本发明所用的其它氟烃类离子交换树脂包括含芳基全氟烷基磺酰亚胺阳离子交换基团的烯烃聚合物，其化学通式 (I) 为： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2(\text{C}_1+n\text{F}_3+2n)$ ，其中  $n$  为 0-11，优选地为 0-3，最优选地为 0；其中 Ar 为任何取代或未取代的 2 价芳基基团，优选地为单环基团，最优选地为 2 价苯基基团，本文称为苯基。Ar 可包含任何取代或未取代的芳族部分，包括苯、萘、蒽、菲、茚、芴、环吩嗪和芘，其中所述部分优选地为分子量 400 或更少，更优选地为分子量 100 或更少。Ar 可被本文所定义的任何基团取代。此类树脂之一是 p-STSI，这是一种由苯乙烯基-三氟甲基-磺酰亚胺 (STSI) 通过自由基聚合所衍生出的离子传导材料，STSI 的化学式 (II) 为：苯乙烯基- $\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ 。

ICM 还可为复合材料膜，包括一种与以上所述的任何一种电解质结合的多孔膜材料。可使用任何适宜的多孔膜。可用作本发明加强膜的多孔膜可采用具有足够孔隙度的任何构造，孔隙度应足以使电解质的至少一种液体溶液注入或渗入其中，所述构造还需具有足够的强度，以经受电化学电池的操作条件。本发明可用的优选的多孔膜包含在电

池条件下表现为惰性的聚合物，诸如聚烯烃、或卤（优选的为氟化）化聚乙烯树脂。可用膨胀 PTFE 膜，诸如 Sumitomo Electric Industries Inc., Tokyo, Japan 制造的 Poreflon™ 和 Tetratex, Inc., Feasterville, Pa. 制造的 Tetratex™。

本发明可用的多孔膜包括微孔薄膜，通过热诱导相位分离 (TIPS) 的方法制备，所述热诱导相位分离 (TIPS) 方法如美国专利 No. 4,539,256、No. 4,726,989、No. 4,867,881、No. 5,120,594 和 No. 5,260,360 所述，其教导内容以引用方式并入本文。TIPS 薄膜显示具有多个间隔的、随机分散的、等轴的、以及形状不一致的热塑性聚合物颗粒，可选地用一种与聚合物不混溶的液体在所述聚合物的结晶温度下对这些颗粒进行涂布，优选地以薄膜、膜、或薄片材料的形式。由颗粒所限定的微孔优选地具有足够的尺寸以使电解质结合于其中。

适合通过 TIPS 工艺制备薄膜的聚合物包括热塑性聚合物、热敏性聚合物以及这些聚合物的混合物，只要所混合的两种聚合物是相容的。诸如超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 之类的热敏聚合物不可直接进行熔融处理，但在有稀释剂将其粘度稀释至足够低的情况下可以进行熔融处理。

适宜的聚合物包括，例如，可结晶乙烯基聚合物、缩合聚合物、以及氧化聚合物。典型的可结晶乙烯基聚合包括，例如，高密度和低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁 2 烯、诸如聚（甲基丙烯酸甲酯）之类的聚丙烯酸酯、诸如聚（偏 2 氟乙烯）之类的含氟聚合物以及类似物质。可用的缩合聚合物包括，例如，诸如聚（乙烯对苯 2 酸盐）和聚（丁烯对苯 2 酸盐）之类的聚酯、聚酰胺，包括 Nylon™ 族中的很多类型、聚碳酸酯和聚砜。可用的氧化聚合物包括，例如，聚（氧化亚苯基）和聚（醚酮）。聚合物和共聚物的共混物也可用于本发明。由于具有耐水解和抗氧化的性质，诸如聚烯烃和含氟聚合物之类的可结晶聚合物可用作本发明加强膜优选的聚合物。优选的聚烯烃包括高密度的聚

乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、以及聚（偏 2 氟乙烯）。

在一些实施例中，所述催化剂层还可直接在扩散集电器（DCC）上形成。所述 DCC 可为能够从电极中聚集电流，又可同时允许反应物气体从其中通过的任何材料。所述 DCC 为气体反应物、水蒸气提供孔道，使其能够浸入所述催化剂和膜，同时聚集所述催化剂层所产生的电流，从而为外部负载提供能量。所述 DCC 通常包括碳纸、或网孔、或一个多孔或可渗透的网状结构、或诸如碳或金属之类的传导材料纤维。

扩散集电器（DCC）包括微孔层（MPL）和电极背衬层（EBL），其中所述 MPL 设置于催化剂层和 EBL 之间。所述 EBL 的碳纤维构造通常具有粗糙多孔的表面，其显示具有与催化剂层之间较低的键合粘结性。为了增大键合粘结性，MPL 被涂布于所述 EBL 的表面上。该方法使得 EBL 粗糙多孔的表面变得光滑，从而使其能够与催化剂层之间进行较好的键合粘结，并提供水传送特性。

所述每一 EBL 可为任何适宜的电导多孔基底，如碳纤维构造（例如织造或非织造的碳纤维构造）。可商购获得的碳纤维构造的例子包括由 Ballard Material Products, Lowell, MA 制造的商品名为“AvCarb P50”的碳纤维纸；可从 ElectroChem, Inc., Woburn, MA 获得的“Toray”碳纸；Spectracorp, Lawrence, MA 的“SpectraCarb”碳纸；Hollingsworth & Vose Company, East Walpole, MA 的“AFN”非织造碳布；Zoltek Companies, Inc., St Louis, MO 的“Zoltek”碳布。还可对 EBL 进行处理以增强或使其获得疏水特性。例如，EBL 可用诸如聚四氟乙烯（PTFE）和氟化乙烯丙烯（FEP）之类的高度氟化聚合物进行处理。

本文所述催化剂涂层的纳米结构可直接施加在所述 ICM 的表面，但无需嵌入其整个表面。催化剂涂布的纳米结构化元件的嵌入程度只要能够在所述颗粒和 ICM 之间形成稳固的附连即可。虽然催化剂

涂布纳米结构化元件体积的 99% 都可嵌入所述 ICM，优选的是，将体积不超过 95% 的催化剂涂布纳米结构化元件嵌入所述 ICM，更优选的是，将体积不超过 90% 的催化剂涂布纳米结构化元件嵌入所述 ICM。在一些实施例中，每个催化剂涂布纳米结构化元件可部分嵌入所述 ICM，部分露置在 ICM 外。在其它实施例中，所有催化剂涂布纳米结构化元件中，一部分数量的催化剂涂布纳米结构化元件位于所述 ICM 内，一部分露在外（部分颗粒嵌入，部分颗粒未嵌入，其它颗粒部分嵌入）。

所述催化剂涂布纳米结构化元件可以单一取向部分嵌入所述 ICM 的表面，也可以无规方向嵌入所述 ICM 的表面。在以上情况中，所述催化剂涂布纳米结构化元件的取向可平行于 ICM 的表面，原则是仅使支承颗粒一侧的催化剂接触固体聚合物电解质，或者所述催化剂涂布纳米结构化元件的取向也可垂直于所述 ICM 的表面，且其部分长度嵌入 ICM 表面，或者所述催化剂涂布支承元件可具有任何中间位置或各种位置的组合。此外，还可折断或挤压所述纳米结构化元件，以进一步减小其尺寸，从而进一步致密所述电极层。优选的是，以离聚物涂布所述针状支承元件以获得好的质子传导性，但同时所述催化剂涂布针状支撑元件之间保留空隙以使反应物具有良好的催化剂表面接触位置。

将催化剂涂布纳米结构化元件应用于 ICM 或 DCC 以形成 MEA 的适宜方法包括施加热和压力的静电压，或用于连续滚轴生产的层合法、辊隙辊法、或压延法，随后将初始催化剂支承薄膜基底从 ICM 表面剥离，催化剂颗粒保持嵌入。

由基底支承的催化剂涂布纳米结构化元件可通过施加机械压力或可选地加热被转移和连接到 ICM，然后将所述初始基底移除。可采用任何适宜的压力源。可采用液压。优选的是，可通过一个或一系列辊隙辊施加压力。该工艺还可通过重复操作的平板床或连续操作的辊进

行修改，以用于连续方法。在压力源和基底之间的垫片、间隔材料和其它机械装置还可用以实现压力的均匀分配。催化剂颗粒优选地支撑在基底上，将所述基底施加到所述 ICM 表面，以使得颗粒接触膜的表面。在一个实施例中，ICM 可置于两片聚酰亚胺支撑的催化剂涂布纳米结构化元件层之间，所述催化剂涂布纳米结构化支撑元件紧贴所述 ICM 放置。未涂布的聚酰亚胺附加层和 PTFE 薄片进一步层铺于所述“三明治”夹层的两面，以使压力均匀分配，最后，一对不锈钢垫片被置于该组件的外面。施压后基底被移除，使所述催化剂涂布纳米结构化支撑元件连接到 ICM。所述压力、温度和施压持续时间可为足以使纳米结构化元件部分嵌入膜的任意组合。所采用的确切条件部分取决于所使用的纳米结构化元件的性质。

可使用约 90 至约 900MPa 之间的压力将所述纳米材料层转移至 ICM。在一个实施例中，使用约 180 至约 270MPa 之间的压力。可选择一定的压力温度，使其能足以将催化剂涂布纳米结构化支撑元件连接到 ICM，但又低于所述膜聚合物的玻璃化转变温度 (TG)。例如，压力温度可在约 80°C 至约 300°C 之间，最优选的在约 100°C 至约 150°C 之间。施压时间可大于约 1 秒并可约为约 1 分钟。被装填进入压机之后，可使所述 MEA 元件在进行压板之前，在低压力或无压力的条件下，先使其达到与所述压机一致的温度。另一种方法是，将所述 MEA 元件在烘箱或其它适用设备中预热，以达到同样的效果。优选的是，在压板之前，将所述 MEA 元件进行 1-10 分钟的预热。可在将 MEA 移出压机之前或之后对其进行冷却。所述压机台板可用水冷却或用其它任何适宜方法进行冷却。MEA 仍在压机中受到压力作用时，可对其进行 1-10 分钟的冷却。优选的是，在将 MEA 移出压机之前，将其冷却至 50°C 以下。还可选择具有真空台板的压机。

例如，可使用层合工序制造 MEA，所述层合工序的组成步骤包括：将催化剂涂布纳米结构化元件转移至所述膜，转移的方法为将一层高光纸、一层 2mil (50 $\mu$ m) 厚的聚酰亚胺薄片、一层阳极催化剂、一层



膜、一层阴极催化剂、一层 2mil (50 $\mu$ m) 厚的聚酰亚胺和（最后）一层高光纸依次组合层叠为一个“三明治”组件。该组件在 132 $^{\circ}$ C (270 $^{\circ}$ F) 的温度下以 1 英尺/分钟的速率被进给通过双辊式热层合机，辊隙压力足以将所述催化剂转移到膜。然后将所述光泽纸和聚酰亚胺剥离，剩下所述的三层催化剂涂布膜 (CCM)。

在另一个实施例中，可在室温及约 9 至约 900MPa 压力的条件下，使用适宜的溶剂预处理 ICM，使 MEA 成形。相比之下，现有技术需要高温以使得催化剂/离聚物和 ICM 之间能够紧密键合。通过短暂地将全氟磺基酸聚合物膜表面暴露于一种溶剂（优选的为庚烷），可在室温下将所述催化剂涂布纳米结构支承颗粒从基底转移到 ICM 并部分嵌入其中。

在一个实施例中，优选使用约 9 至约 900MPa 之间的压力。最优选地，使用约 45 至约 180MPa 之间的压力。优选地，压机温度为室温，即约 25 $^{\circ}$ C，但也可为 0 $^{\circ}$ C 至 50 $^{\circ}$ C 之间的任何温度。施压时间优选地大于 1 秒，最优选地在 10 秒至约 1 分钟之间。由于是在室温下施压，因此无需进行预热或压后冷却。

通过任何方式使 ICM 短时暴露于所述溶剂以对其进行预处理，这些方式包括浸渍、接触饱和材料、喷雾、或蒸汽冷凝等，但优选的方式为浸渍。预处理后可抖落多余的溶剂。只要不损坏所述 ICM，可采用任何长度的暴露时间，但是，优选的暴露时间为至少 1 秒。所述溶剂可选自非极性溶剂、庚烷、异丙醇、甲醇、丙酮、IPA、C8F17SO3H、辛烷、乙醇、THF、MEK、DMSO、环己烷或环己酮。非极性溶剂为优选的。由于据观察具有最佳润湿条件和干燥条件，且可使纳米结构化催化剂完整地转移至 ICM 表面而不使 ICM 溶胀或变形，庚烷是最优选的溶剂。

除用于支承催化剂的纳米结构化支承元件之外，所述多层纳米结

构膜还可被赋予微结构,所述微结构具有尺寸在 1-50 微米范围内的特征,以使得催化的膜表面也能复制所述微结构。图 3 为此类 CCM 表面横截面的扫描电子显微图,其中所述纳米结构化层的形状与显微织构形状一致。催化剂涂布膜 (CCM) 每单位平面面积实际的纳米结构化催化剂层表面积(相对于所述 CCM 叠堆轴垂直测量)以纳米结构化基底的几何表面积系数增大。由于所述表面的每个部分与所述 CCM 叠堆轴的垂直方向成  $45^\circ$  角,因此在图 3 所示出的实例中,该系数为 1.414 或 2 的平方根,但是 CCM 所增加的厚度远小于 1.414,且在实践中可忽略不计。此外,与 ICM 的厚度相比,所述微结构的深度可相对较小。

可通过任何有效的方法生成微结构。一种优选的方法是,将所述纳米结构造成于一个显微织构初始基底上,本文将此基底称作显微织构催化剂转移基底 (MCTS)。在将催化剂涂布纳米结构化元件转移至 ICM 的步骤中,将所述微结构赋予 CCM,微结构在剥走初始基底后依然保持。所述纳米结构和 CCM 的形成条件与上述条件相同。另一个方法是,将微结构通过印制或压模赋予成形的 CCM。所述微结构无需为均匀一致的几何形状。任意尺寸和排列的特征可达到相同的效果。

当催化剂层足够薄,即,其厚度比微结构特征的厚度小一个量级,且微结构特征的厚度又比膜的厚度小的时候,可通过使催化剂电极面积微结构化来增大 CCM 每个单位平面面积上实际的催化剂面积。例如,本发明中,膜的催化表面区域厚度可为 2 微米或更小。微结构化特征的宽度可为约 12 微米,微结构化特征峰到谷的高度为约 6 微米,膜的厚度可为约 20 微米或更大。

将所述微结构通过使用显微织构基底赋予本发明的纳米结构化支承元件时,在应用催化剂以及形成 CCM 的工艺中又可以凸显其两个方面的优点。针对诸如燃料电池和/或电解装置之类的膜转化应用,本发明的支承颗粒的一个关键方面是,支承颗粒形成于一个基底上,并

可从基底转移至膜表面。该要求可能导致出现可以从平滑基底上被轻易刷掉或在将此类平滑基底卷绕在芯上（如连续纤维网涂层工艺中所做）时损坏的颗粒。由于多数小得多的催化剂涂布支承颗粒会滞留于谷处，在峰的下方，峰将防止它们在卷绕中损坏，因此让纳米结构化支承元件附于显微织构基底上可防止损坏。在将催化支承颗粒转移至 CCM 表面时，可以实现显微织构基底所提供的第二个优点。通常可使用加热和压力，在压板作业开始时采用诸如真空的方法将空气从界面移除，这一点可以是 10 分重要的。从载有纳米结构化催化剂支承元件的大片平面基底进行转移时，空气可能会滞留在 CCM 和支承基底之间。在排空过程中，使用具有显微织构峰间隔 CCM 和基底，可以使得在压力转移刚要开始时，能更有效地除去这些空气。

通过本发明所述催化剂层形成的 MEA 可集成到燃料电池组件、各种类型、构造和技术的层叠件中。图 4A 描述一种典型的燃料电池。燃料电池是一种通过混合氢燃料和空气中的氧生成电、热及水的电化学装置。燃料电池不利用燃烧，因此，燃料电池几乎不会产生危害性流出物。燃料电池直接将氢燃料和氧转化为电能，较之例如内燃发电机，其效率更高。

图 4A 所示的燃料电池 10 包括邻近阳极 14 的扩散集电器 (DCC) 12。邻近所述阳极 14 的是离子传导膜 (ICM) 16。阴极 18 的位置邻近所述 ICM 16，第二 DCC 19 的位置邻近所述阴极 18。在操作中，将氢燃料引入所述燃料电池 10 的阳极部分，使其通过第一 DCC 12，并越过阳极 14。在阳极 14，氢燃料被分为氢离子 ( $H^+$ ) 和电子 ( $e^-$ )。

ICM 16 仅允许氢离子或质子通过 ICM 16 至燃料电池 10 的阳极部分。电子不能通过 ICM 16，而是以电流的形式从外部电路通过。该电流可为诸如电力发动机之类的电力负荷 17 提供电能，也可导入诸如充电电池之类的能量贮存装置中。

氧气通过第二 DCC 19 进入燃料电池 10 的阴极一侧。氧气通过阴极 18 时，氧、质子和电子相结合生产水和热能。

单体的燃料电池，如图 4A 所示，可包装为如下所述的一体式燃料电池组件。所述一体式燃料电池组件，本文中称作一体式电池组件 (UCA) 或多电池组件 (MCA)，可与许多其它 UCA/MCA 组合形成燃料电池组。UCA/MCA 可通过串联的方式实现电连接，连接于所述电池组中的 UCA/MCA 的数量决定电池组的总电压，而每个电池的活性表面积决定总电流。给定燃料电池组产生的总电能可通过电池组总电压与总电流的乘积确定。

参见图 4B，该图示出一个 UCA 的实施例，所述实施例根据 PEM 燃料电池技术实施。如图 4B 所示，UCA 20 的膜电极组件 (MEA) 25 包括五个元件层。ICM 层 22 以三明治的形式被夹在一对扩散集电器 (DCC) 之间。阳极 30 被置于第一 DCC 24 和膜 22 之间，阴极 32 被置于膜 22 和第二 DCC 26 之间。作为另外一种选择，所述 UCA 可包含两个或多个 MEA 以形成一个 MCA。

在一个构造中，ICM 22 层通过加工，包括位于一个表面的阳极催化剂层 30 和位于另一个表面的阴极催化剂层 32。该结构通常被称为催化剂涂布膜或 CCM。根据另一种构造，第一和第二 DCC 24、26 通过加工，分别包括阳极催化剂层和阴极催化剂层 30、32。在另一种构造中，阳极催化剂涂层 30 可被部分设置于第一 DCC 24 上，部分设置于 ICM 层 22 的一个表面上，阴极催化剂涂层 32 可被部分设置于第二 DCC 26 上，部分设置于 ICM 层 22 的另一个表面上。

DCC 24、26 通常从碳纤维纸或非织造材料或织造布进行加工。根据产品构造，DCC 24、26 可在一侧或两侧具有微孔层。如以上所讨论，DCC 24、26 可通过加工来包括或排除催化剂涂层。

在图 4B 所示的具体实施例中，MEA 25 显示以三明治的形式被夹于第一边缘密封系统 34 和第二边缘密封系统 36 之间。分别邻近第一和第二边缘密封系统 34、36 的是流场板 40 和 42。其中每个流场板 40、42 包括气体流动通道 43 区域和孔 45，氢和氧进料燃料从中通过。图 4B 所示的构造中，流场板 40、42 呈单极流场板的构造，其中一个单独的 MEA 25 以三明治的形式被夹于其间。

所述边缘密封系统 34、36 在 UCA 包装中提供必要的密封，以隔离各种流体（气体/液体）传送区域和反应区域，防止其相互污染，并防止其不适当地离开 UCA 20，并可进一步提供电流隔绝，并在流场板 40、42 之间提供硬质障碍物压缩控制。

图 5-8 示出各种可能集成具有根据以上说明形成的催化剂层的燃料电池组件的发电系统。图 5 所示的燃料电池系统 1000 描述许多可能使用如本文实施例所示出的燃料电池组件的系统之一。

所述燃料电池系统 1000 包括燃料处理器 1004，发电部分 1006、和电力调节器 1008。所述包括燃料转换器的燃料处理器 1004，接收诸如天然气之类的燃料源，并处理所述燃料源以生成富氢燃料。所述富氢燃料被供应给发电部分 1006。在发电部分 1006 内，所述富氢燃料被引入发电部分 1006 所包含燃料电池组的 UCA 叠堆中。空气也被供应至所述发电部分 1006，其为所述燃料电池组提供氧源。

发电部分 1006 的燃料电池组生成直流电，可用热能和清洁水。在一个再生系统中，所有或部分热能副产物可用于生成水蒸汽，水蒸气反过来又可以被燃料处理器 1004 利用以发挥其各种加工性能。发电部分 1006 产生的直流电源被输送至电力调节器 1008，电力调节器将直流电转化为交流电，或将直流电转化为不同电压的直流电以供后续使用。应该理解的是，交流电转换无需被包括进一个提供直流电输

出的系统。

图 6 示燃料电池电源 1100，它包括燃料供应单元 1105，燃料电池发电部分 1106 和电力调节器 1108。燃料供应单元 1105 包括贮存器，所述贮存器包含氢燃料，所述氢燃料被供应至燃料电池发电部分 1106。在燃料电池发电部分 1106 中，氢燃料与空气或氧气一道被引入包含于所述燃料电池发电部分 1106 中的燃料电池组。

燃料电池电源系统 1100 的燃料电池发电部分 1106 生成直流电、可用热能和清洁水。燃料电池发电部分 1106 生成的直流电可被输送至电力调节器 1008，根据需要将直流电转化为交流电，或将直流电转化为其它种类的直流电。例如，图 6 所示的燃料电池电源系统 1100 可作为固定式或便携式的交流电或直流电发电机实施。

在图 7 所示的实施方案中，燃料电池系统使用燃料电池电源生成的电为计算机供电。如结合图 7 的说明，燃料电池电源系统包括燃料供应单元 1205 和燃料电池发电部分 1206。所述燃料供应单元 1205 向所述燃料电池发电部分 1206 提供氢燃料。所述燃料电池发电部分 1206 的燃料电池组生成电能，所述电能可用于运行诸如台式或膝上型之类的计算机 1210。

在图 8 所示的另一个实施中，燃料电池电源所发的电可用于汽车 1310。在该构造中，燃料供应单元 1305 向燃料电池发电部分 1306 提供氢燃料。所述燃料电池发电部分 1306 的燃料电池组生成电能，所述电能用于运行连接到汽车 1310 驱动机构的马达 1308。

#### 实例 1:

在该实例中，四个纳米结构化层形成于一个纳米结构化催化剂转移基底，所述基底在下文中称作 MCTS。

所述 MCTS 为 50 微米厚，约 30cm 宽的聚酰亚胺辊，它具有丙烯酸树脂涂层，所述丙烯酸树脂涂层根据美国 6,136,412 中的说明，被形成一系列平行的 V 形凹槽和峰，深度（峰至谷）为 12 微米，峰与峰之间的距离为 24 微米，并具有 90 度的夹角。将 PR149 的第一层（通常为 1680 埃厚（平面当量））涂布于 MCTS 网。随后所述网在真空中进行退火，网被置于直径为 6 英尺且加热至 300°C 的筒上被一个连续辊碾过，辊的移动速度为 1-2 英尺/分钟，经过此程序生产纳米结构化薄膜。然后将铂喷涂于网上，使其填塞量为约 0.14 mg/cm<sup>2</sup>，约相当于每单位平面 650 埃的铂量。纳米结构 PR149 薄膜形成及涂布的其它方法的参考可见于并入本文中的各种专利文件。

随后将按实例 1-1 的方法涂布的约 28cm x 28cm 的 MCTS 薄片置于另一个真空室内，并将厚度为 1500 埃的第二层 PR149 沉积到第一层晶须上。然后将所述样本薄片在真空中加热至 260-264°C 之后冷却，对其进行退火。然后将一层 500 埃的附加铂通过电子束蒸发的方法应用于经过退火的薄片上，并切割一个小样本（实例 1-2）以用于 SEM 检查。

图 9A 为如以上所述的生长于具有 12 微米深的谷的微结构 MCTS 基底上的两层纳米结构化薄膜的样本实例 1-2 放大 20,000 倍的扫描电子显微剖视图。微米刻度显示于具有 11 个小点的线下方。

从图 9A 可见在初始层的顶部生长着第二层 PR149 晶须。由于沉积到第二层上的 PR149 量较少，因此晶须也较少。由于第一层铂涂布于所述 PR149 的第一层晶须，在晶须的顶端锢囚了螺型位错生长点，因此 PR149 生长成为第二层晶须，而不是在初始晶须上继续生长。然而，不期望附加的 PR149 可生长成为第二完整的层，而是，例如，在初始晶须边缘之外生长为一些较小的晶体。

重复以上所述生长第二层纳米结构化薄膜的方法，从而在前两层

晶须上生成第三层晶须，并再沉积一层厚度为 500 埃的铂。移除另一个小样本（实例 1-3），以供 SEM 检查。

最后，重复以上所述生长第二层纳米结构化薄膜的方法，从而在前三层晶须上生成第四层晶须，并再沉积一层厚度为 500 埃的铂。移除另一个小样本（实例 1-4），以供 SEM 检查。图 9B 示出该样本的横截面扫描电子显微照片，由于多层膜的厚度增加，其放大倍数小于图 9A 中扫描电子显微照片的放大倍数。在图 9B 中，四层纳米结构化薄膜的总厚度为约 2.7 微米，与约 0.7 微米厚的初始单层薄膜相比，后者厚度为前者厚度的约四分之一。

可重复该方法，积聚具有任意厚度、高表面面积的多孔薄膜。由于所述 PR149 沉积、退火和催化剂涂布均可在一个连续网涂布工序中完成，因此要积聚多层薄膜，仅需在涂层来源和中间的退火工位上来回逆转网的方向即可。

#### 实例 2:

在该实例中，两个纳米结构化层形成于另一个不同的 MCTS 基底上，与实例 1 相比，其使用的 PR149 量更大。通过两种方法测量所得表面积。所述 MCTS 为 50 微米厚，约 30cm 宽的聚酰亚胺辊，它具有丙烯酸树脂涂层，所述丙烯酸树脂涂层根据美国 6,136,412 中的说明，被形成一系列平行的 V 形凹槽和峰，深度为 6 微米，峰与峰之间的距离为 12 微米，有 90 度的夹角。将 PR149 的第一层（厚度约为 2100 埃（平面当量）），涂布于所述 MCTS 辊，并作为连续辊在真空中进行退火，以生产纳米结构化薄膜。

随后一片约 28cm x 28cm 见方的 Pt/PR149 涂布 MCTS 被装入另一个真空系统中，并将一层 1000 埃的铂通过电子束蒸发的方法涂布于该片 MCTS 上。然后通过实例 1 所述汽相沉积的方法将 150nm 厚的 PR149 第二层沉积到该片 MCTS，并在 260-265°C 的温度下退



火，将附加的 PR149 转化为所述晶须。此外，如实例 1 所讨论的，由于铂在所述 PR149 的第一层晶须顶端锢囚了螺型位错生长点，因此 PR149 的第二层不在第一层的晶须的顶端继续生长，而是在铂涂布晶须的第一层顶端上生长成为一个全新的第二层。以上是实例 2-2。

还制作了数个标称相同的样本薄片，其名称分别为实例 2-3、2-4、2-5 和 2-6。图 10A 和 10B 示出显微结构基底上所得的双层纳米结构化薄膜横截面在两个放大倍数下的扫描电子显微照片。所述薄膜的双层特性 10 分显著。

设晶须的平均面积数密度为  $N$ ，对于该样本，确定  $N = 31/\mu\text{m}^2$ 。平均晶须宽度  $W = 0.09$  微米，平均晶须长度  $L = 0.67$  微米。通过视觉检查很难估计单个晶须上铂涂层的粗糙度。如果将所述表面视作平滑表面，并取晶须最大点的直径，那么晶须的宽度在一定程度上近似于粗糙度。如果将粗糙因子纳入宽度估算，取  $R = 1$ 。由于 MCTS 基底  $\alpha = 1.414$ ，晶须表层的几何表面积的一个估算方法为  $S = 1.414 \times \pi \times W \times L \times N \times R = 8.3 \text{cm}^2/\text{cm}^2$  平面面积。

根据初始涂层 MCTS 基底上 PR149 晶须第一层的扫描电子显微照片所得的几何参数当量测算，当  $S = 9.4 \text{cm}^2/\text{cm}^2$  时，得出  $N = 35/\mu\text{m}$ ， $L = 0.67$  微米， $W = 0.09$  微米。几何表面积的总估算值是第一层和第二层表面积的总和，或  $S_{\text{total}} = 17.7 \text{cm}^2/\text{cm}^2$ 。

加工几个膜电极组件 (MEA)，以进行燃料电池评估和电化学表面积测量。为了制造 MEA，将催化剂从初始 MCTS 基底转移至聚合物离子交换膜的任意一侧，其中所述聚合物离子交换膜由例如 Nafion™ 离聚物制造。将所述催化剂通过热辊层合方式转移至 PEM 膜，

所述 PEM 膜的制造方法是：通过溶液浇注和干燥，将 Nafion™ 制成 30 微米厚膜。MEA 样本通过以上所述以及本专利之前合并文件

所述的层合方式加工制得。所述 MEA 可在一端（阴极）上具有本发明双层催化剂中的任何一层，也可在两端（阴极和阳极）各具有本发明双层催化剂中的任何一层。对于所述双层在一端的情况，所述 MEA 的另一端具有一个标准单层催化剂电极层。所述催化剂电极的电化学活性表面积 (ECSA) 通过氢吸附/解吸循环电压电流测定技术从以上样本进行测量，其中所述氢吸附/解吸循环电压电流测定技术是燃料电池催化剂领域的技术人员所熟知的技术。在所有情况下，都可对所述 MEA 的两个电极测量所述 ECSA。由数个 MEA 所得的 ECSA 值与两端仅具有单层催化剂电极的标准 MEA 相比，比较结果如表 1 所示。表 1 提供了通过实例 2 中的双层催化剂制得的电极的电化学表面积测量概要。

表 1

燃料电池 MEA 数量	阳极/阴极 层数	阳极/阴极 ECSA 值 (cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )
FC-1 - 对照物	单层/单层	11/11
FC-2	单层/双层	7.6/17.9
FC-3	单层/双层	10.5/16.6
FC-4	双层/双层	19/19

如从表 1 可以看到的，所述纳米结构的双层较单层的催化剂层增约两倍的表面积。此外，该值与计算所得的双层几何估算值非常一致，所述的估算值通过 SEM 显微图获得， $Stotal = 17.7\text{cm}^2/\text{cm}^2$ 。

上述对本发明各种实施例进行的描述旨在提供示例和说明。并非旨在详尽说明或将本发明限制在已公开的确切的形式。根据以上教导内容还可进行多种修改和变化。本发明的范围不应受该详细描述的限制，而应受此文附加的权利要求书的限定。

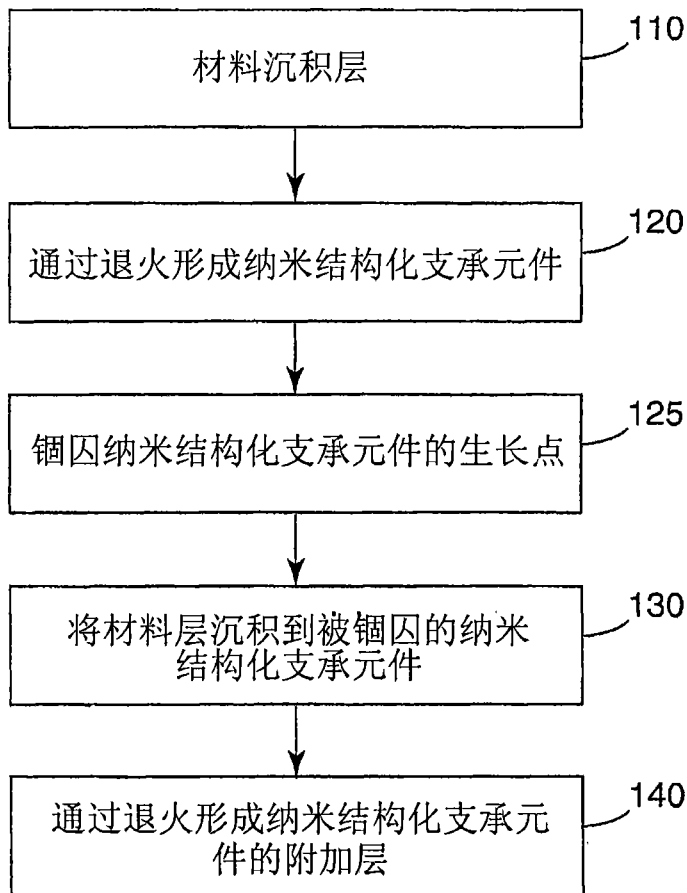


图1

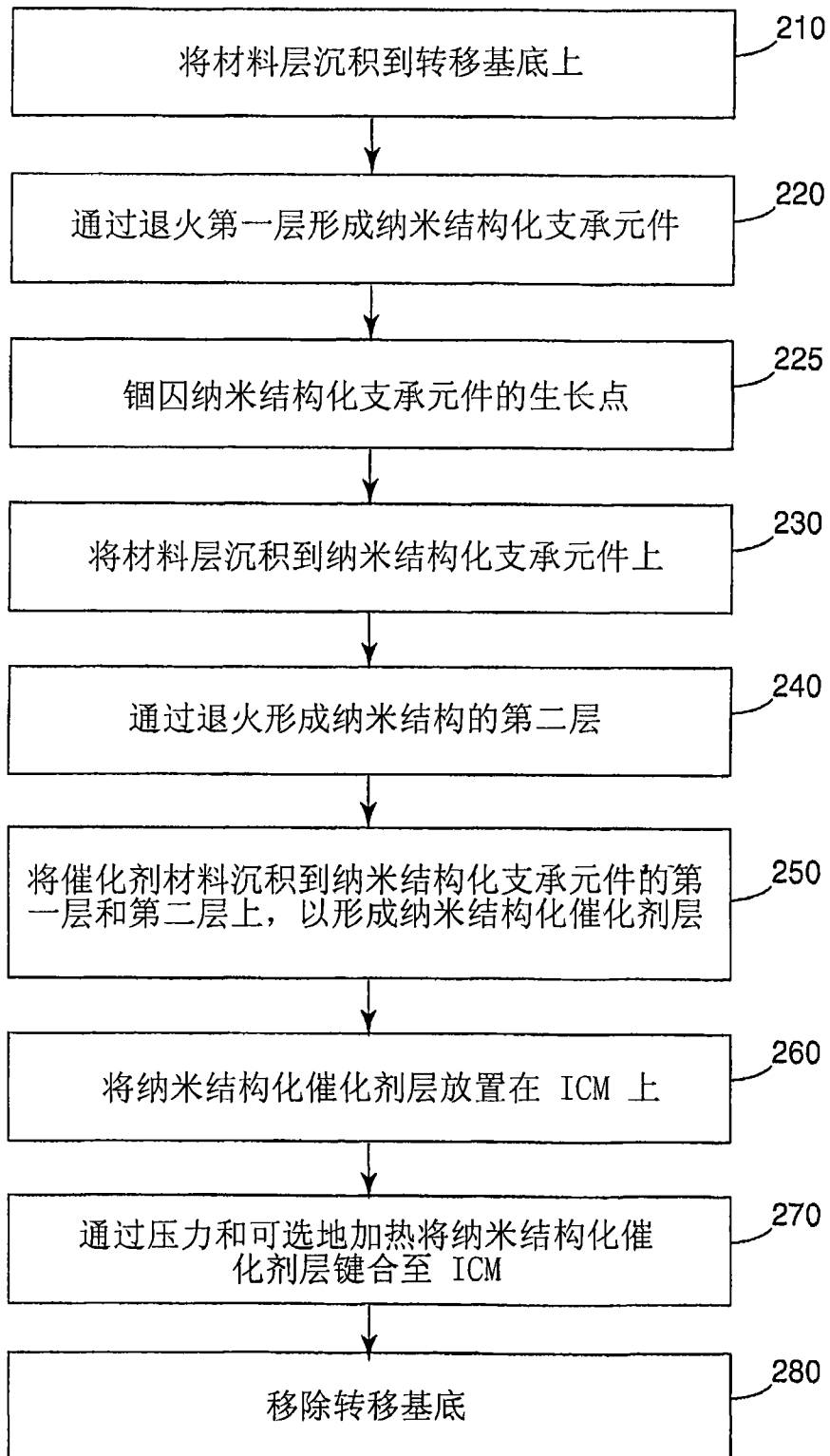


图2

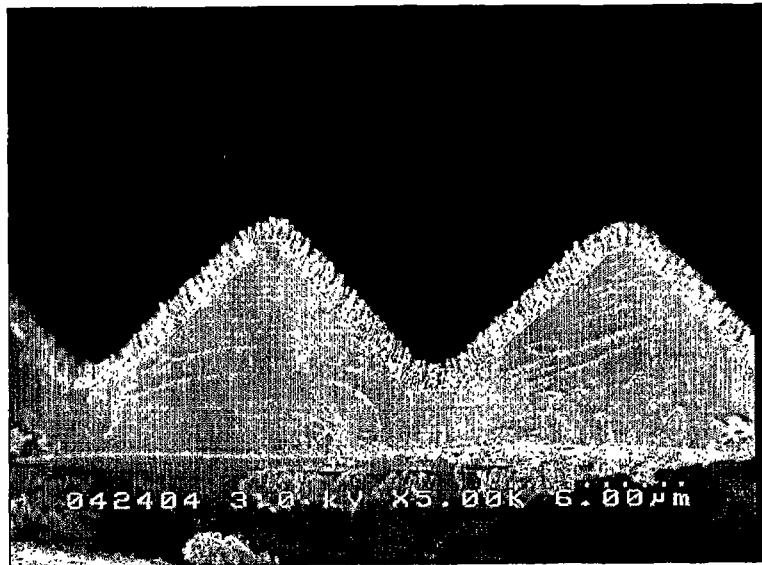


图3

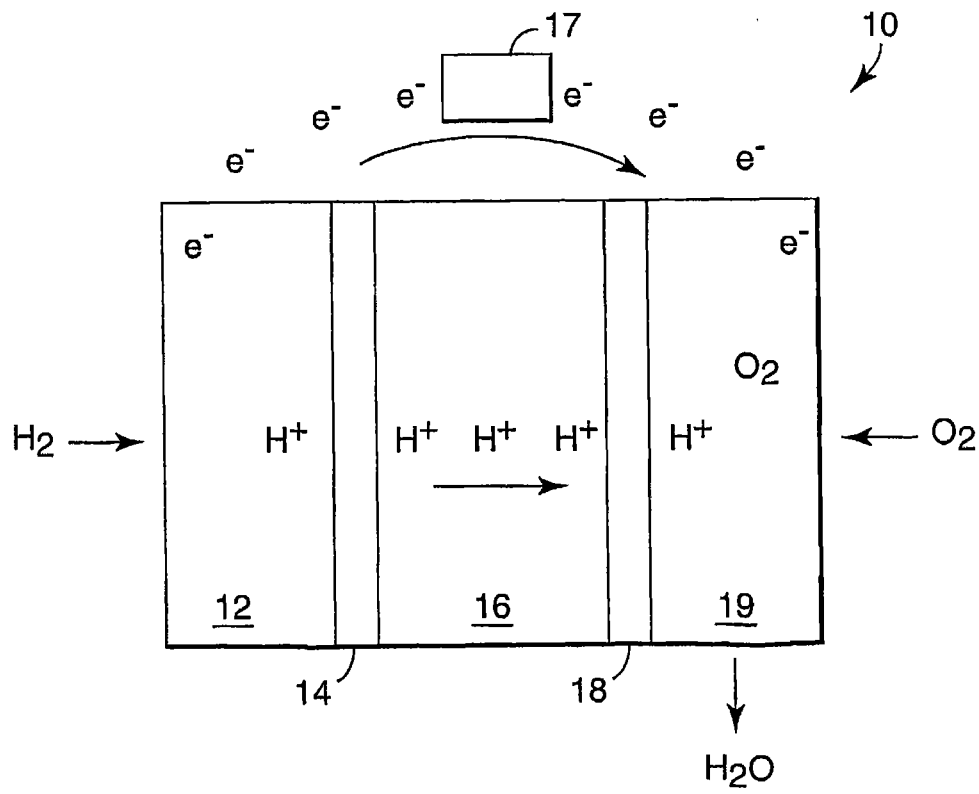


图4A

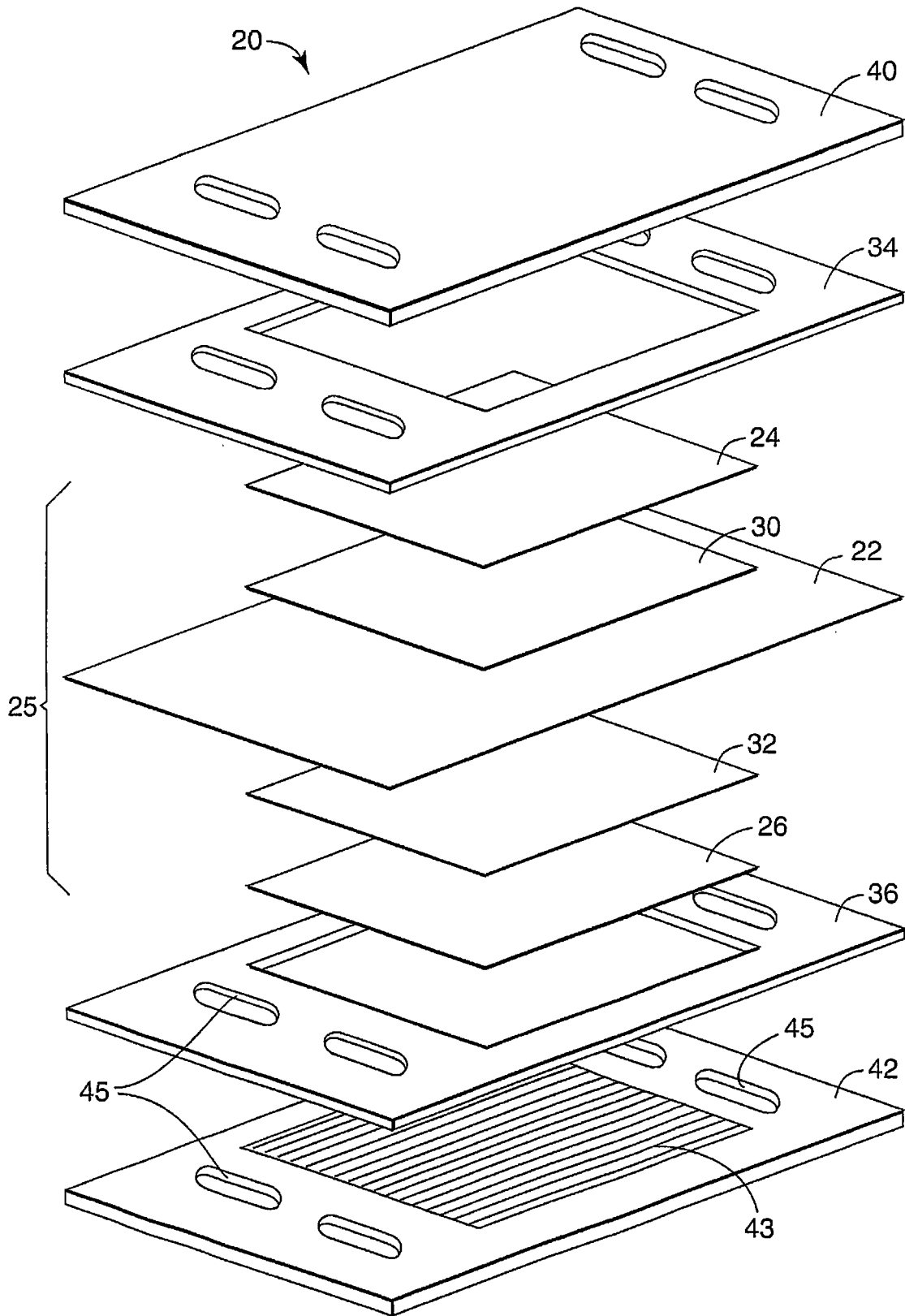


图4B

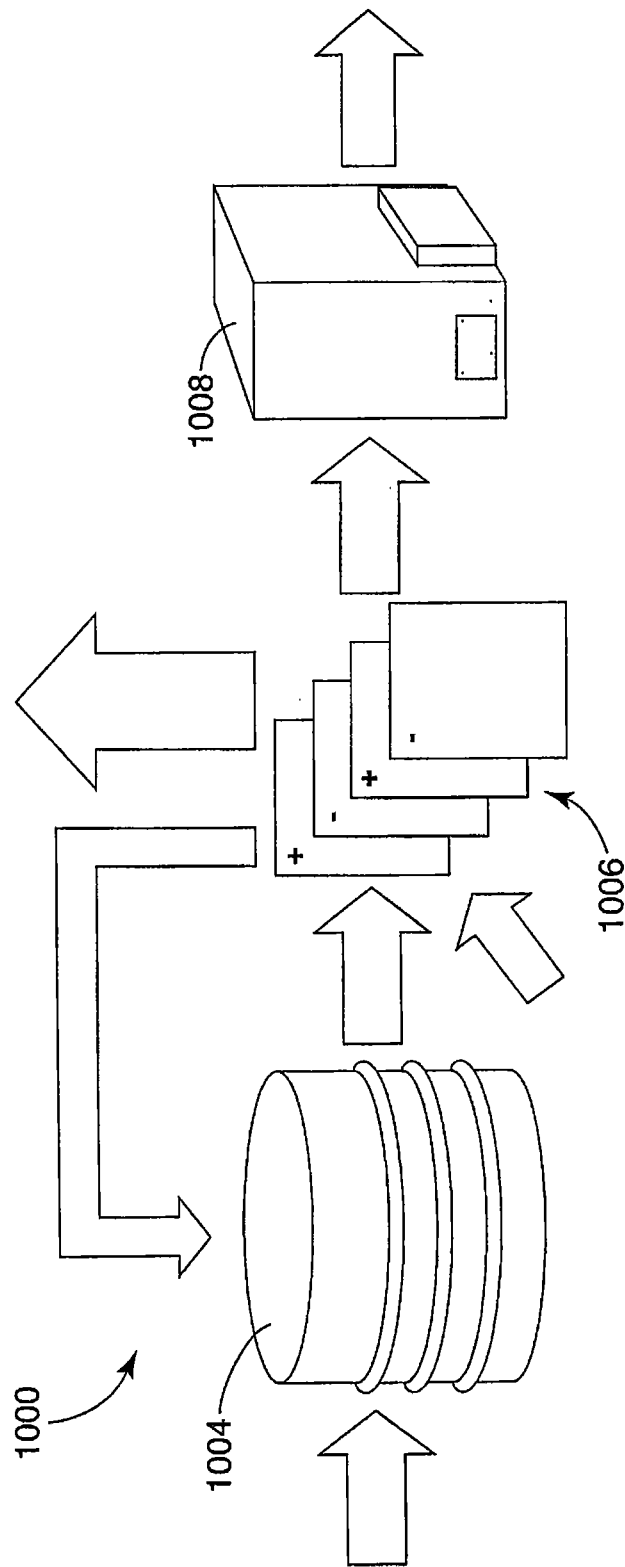


图5

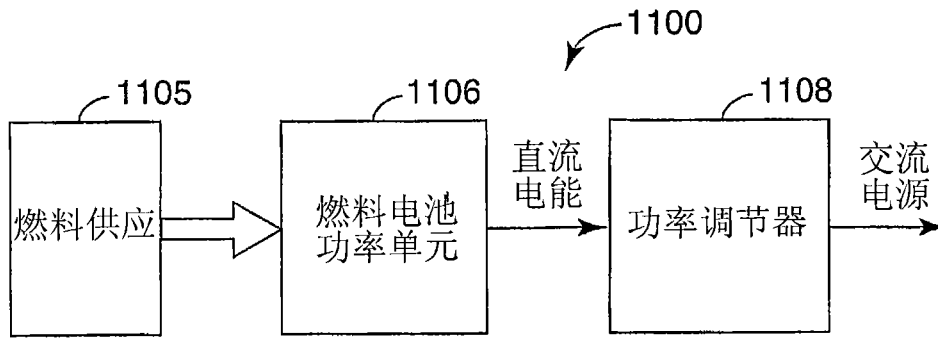


图6

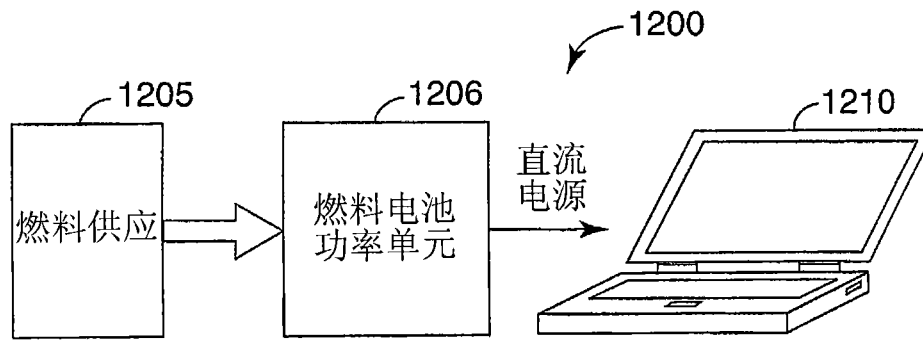


图7

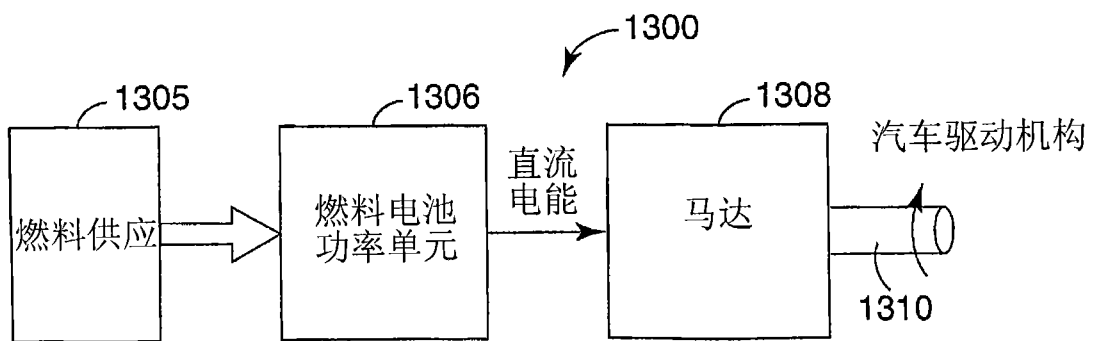


图8



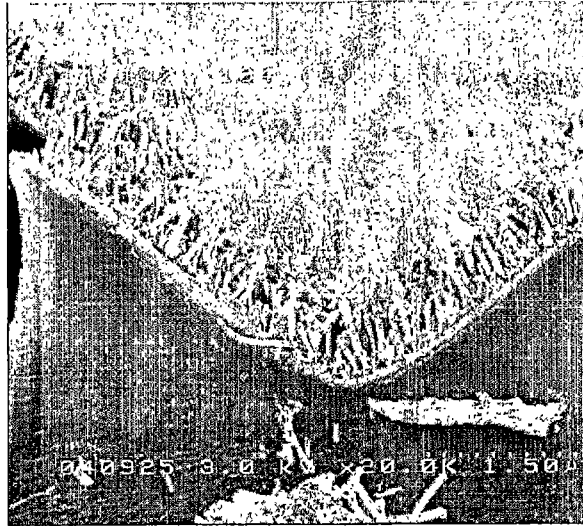


图9A

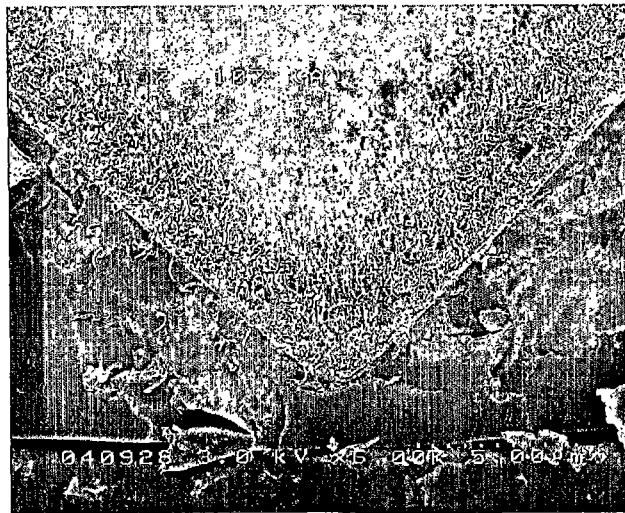


图9B

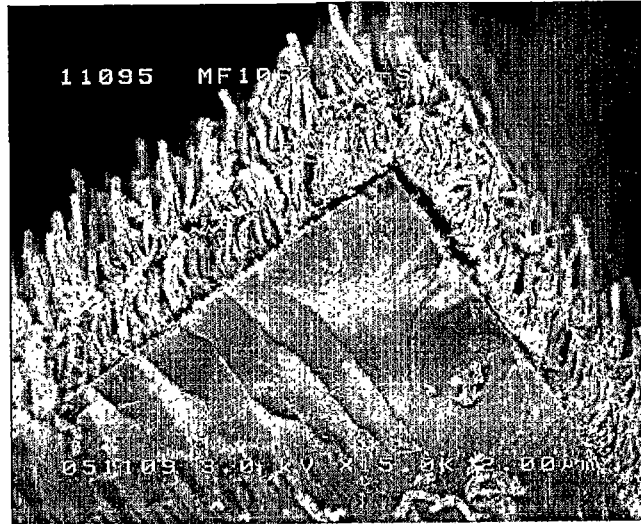


图10A

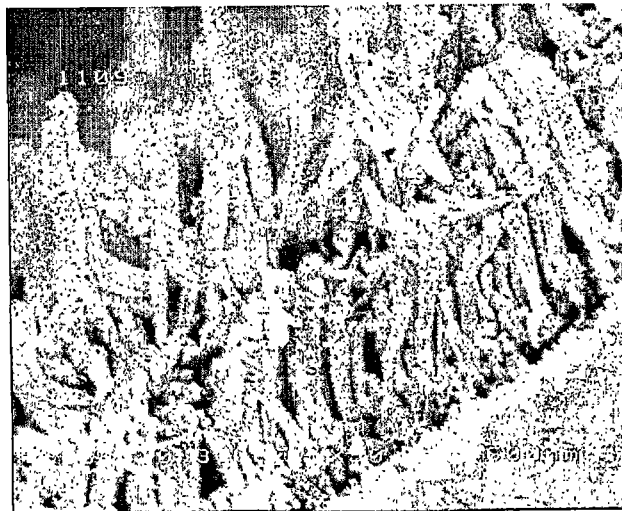


图10B