



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00818422.4

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205685C

[22] 申请日 2000. 11. 17 [21] 申请号 00818422.4

[30] 优先权

[32] 1999. 11. 17 [33] US [31] 60/166,372

[32] 2000. 3. 14 [33] US [31] 60/189,205

[32] 2000. 5. 2 [33] US [31] 60/200,866

[86] 国际申请 PCT/US2000/031823 2000. 11. 17

[87] 国际公布 WO2001/037357 英 2001. 5. 25

[85] 进入国家阶段日期 2002. 7. 16

[71] 专利权人 尼电源系统公司

地址 美国华盛顿州

[72] 发明人 L·J·奥尔森 A·M·库克

J·C·玛利亚里 C·M·陈

G·L·赖斯 C·E·内尔松

C·E·内尔松

审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

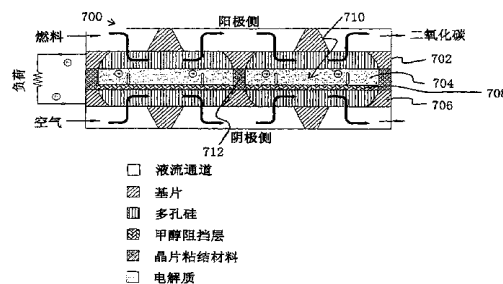
代理人 沙 捷 彭益群

权利要求书 2 页 说明书 50 页 附图 54 页

[54] 发明名称 具有硅基片的燃料电池

[57] 摘要

本发明公开了燃料电池、电极装置和电极，它们包括硅和/或溶胶—凝胶衍生的负载结构，以及与其相关的方法。在一种实施方案中，本发明涉及一种适合用于燃料电池的电极装置，它包括：一个源于第一平坦硅基片的阳极；一个电解质；一个源于第二平坦硅基片的阴极；其中所述阳极和阴极相互是平行的，且被一个含有电解质的间隙区域隔离开来。在另一种实施方案中，本发明涉及适合用于燃料电池的电极，其中所述电极包括一种用作集电极的硅基片，其中所述硅基片具有多个限定孔隙表面的孔隙，其中所述至少一部分孔隙表面其上具有一种催化剂，其中所述催化剂是源于化学吸附在至少所述孔隙表面上的一种或多种金属前体。



1. 一种适合用于燃料电池的电极装置，它包括：
一个由第一平坦硅基片制成的阳极；
5 一个电解质；
一个由第二平坦硅基片制成的阴极；
其中所述阳极和阴极是间隔分离的，且它们是相互平行的，从而限定一个间隔的分离区域，且其中所述电解质插入在所述阳极和阴极之间，且其中所述阳极和所述阴极分别具有多个限定阳极孔隙表面和阴极孔隙表面的多孔区域，且其中所述阳极孔隙表面和所述阴极孔隙表面分别具有一种在其上均匀分布的催化剂。
- 10 2. 权利要求 1 所述电极装置，还包括一种阻挡介质，它对于甲醇是不渗透性的，但对于氢原子是渗透性的，其中所述阻挡介质插入在所述阳极和阴极之间。
- 15 3. 权利要求 2 所述电极装置，其中所述阻挡介质整体连接到所述阴极上。
4. 权利要求 2 所述电极装置，其中所述阻挡介质包括一种金属膜。
5. 权利要求 2 所述电极装置，其中所述阻挡介质包括钯、铌、钽、钒或其组合。
- 20 6. 权利要求 1 所述电极装置，其中包含在所述阳极或阴极的多个多孔区域中的孔是毫微孔、中孔和 / 或大孔。
7. 权利要求 6 所述电极装置，其中包含在所述阳极或阴极的多个多孔区域中的孔为中孔，其中每一个中孔区域内都含有有序或无序排列的平行孔隙。
- 25 8. 权利要求 7 所述电极装置，其中所述催化剂包括多个非邻接的化学吸附金属粒子。

9. 权利要求 8 所述电极装置, 其中所述阳极上的催化剂为一种源于铂和钌前体的化学吸附的双金属催化剂。

10. 权利要求 8 所述电极装置, 其中所述阴极上的催化剂为一种源于铂前体的化学吸附的金属催化剂。

5 11. 权利要求 1 所述电极装置, 其中所述电解质包括一种固体聚合物电解质。

12. 权利要求 11 所述电极装置, 其中所述固体聚合物电解质包括一种全氟磺酸聚合物膜。

10 13. 权利要求 12 所述电极装置, 其中所述其上具有一种催化剂的阳极孔隙表面上还包括电解质, 其中所述电解质为一种固体聚合物电解质。

14. 权利要求 13 所述电极装置, 其中所述固体聚合物电解质为一种厚度范围约 0.05-0.5 微米的薄膜。

15 15. 权利要求 1 所述电极装置, 其中所述电解质包括第一和第二固体聚合物电解质涂层和一种酸, 其中所述第一固体聚合物电解质涂层位于所述阳极上, 其中所述第二固体聚合物电解质涂层位于所述阴极上, 且其中所述酸存在于流过所述阳极和所述间隔的分离区域的有机燃料之中。

20 16. 权利要求 15 所述电极装置, 其中所述有机燃料包括水和一种选自乙醇、丙醇、甲醇或其组合的醇, 且所述酸为磷酸、硫酸或其组合。

25 17. 一种适合用于燃料电池的电极装置, 它包括: 一个用作集电极的硅基片, 其中所述硅基片具有多个限定孔隙表面的孔隙, 其中孔隙表面上具有一种催化剂, 其中所述催化剂是源于化学吸附在至少所述孔隙表面上的一种或多种金属前体。

具有硅基片的燃料电池

5 技术领域

本发明主要涉及燃料电池，更具体地说涉及包括硅基片和/或溶胶-凝胶(sol-gel)衍生的负载结构(support structure)的燃料电池、电极装置和电极，还涉及与其相关的方法。

10 发明背景

燃料电池是一种能量转化装置，它主要由两个电极(一个阳极和一个阴极)和一种放置在所述阳极和阴极之间的电解质组成。与蓄电池不同，燃料电池反应物是外部供给，而不是由内部供给。燃料电池经过一个电化学过程而不是燃烧通过将诸如氢或甲醇之类的燃料转化为电能而进行工作。它是通过利用在催化剂表面上进行的可控氧化-还原反应所释放出来的电子而实现的。只要能够从外部来源供给燃料，燃料电池就可连续地产生电流。

在采用甲醇作为供给阳极燃料的电化学燃料电池中，电化学反应基本是按下述方式进行的：首先，甲醇分子的碳-氢和氧-氢键断裂产生电子和质子；同时，水分子的氧-氢键也断裂产生另外的电子和质子。甲醇的碳和来自水的氧化合形成二氧化碳。供给到阴极的来自空气的氧被另外的电子还原为阴离子。在所述阳极和阴极形成的离子迁移流过插入的电解质，化合形成水。这样，直流甲醇燃料电池(DMFC)的电化学反应是按下述方式进行的：

25 阳极: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^- + \text{CO}_2$ $E_0 = 0.04\text{V}$ vs. NHE (1)

阴极: $\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $E_0 = 1.23\text{V}$ vs. NHE (2)

总反应: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $E_0 = 1.24\text{V}$ vs. NHE (3)

至于燃料电池、电极装置和电极的技术发展水平，已经提出了几种不同构造和结构。例如，人们已经做了很多努力构造燃料电池和电池装置，它们采用一种固体聚合物电解质(SPE)作为所述电极装置的主要部件(因此，形成了术语膜电极装置(MEA))。不过，对于采用

固体聚合物电解质的 DMFC 来说,存在的一个问题就是大家公知的“甲醇交叉”现象。如图 1 所示,常规 DMFC 中的甲醇具有通过扩散从所述阳极交叉到所述阴极(即迁移经过所述电解质)的趋势,其中它吸附在所述阴极催化剂上,并与来自空气的氧反应,从而导致甲醇燃料的额外损失并伴随着燃料电池电压的降低。甚至,在给定电流密度时,在采用直流式甲醇进料的 DMFC 的阴极已经观察到有 40-100 mV 的特性损失 (Potje-Kamloth 等人, *Abstract No. 105, Extended Abstracts 92-2, "Fall Meeting of the Electrochemical Society"* (1992), (Kuver 等人, *J. Power Sources 52 : 77* (1994))。

范例性的固体聚合物电解质 DMFC 包括那些最近由 NASA's Jet Propulsion Laboratory (JPL)开发的物质。这类 JPL 燃料电池设计的详细说明,例如,可在下述文献中找到: Kosek 等人的 US5,523,177、Surampundi 等人的 US5,599,638、Surampundi 等人的 US5,773,162 和 Narayanan 等人的 US5,945,231。尽管与这些专利有关的教导论证地发展了这类技术,但是其中公开的多种不同膜电极装置(MEAs)没有解决甲醇交叉的问题。

其它的用来减少固体聚合物电解质 DMFC 中甲醇交叉的努力包括对主要固体聚合物膜的结构改进。与此有关的实例是公开在 Zupancic 等人的 US4,664,761 (描述了由穿插的聚合物网状物构成的质子传导膜)、Banarjee 等人的 US5,672,438(描述了质子传导的层压膜)和 Grot 等人的 US5,919,583 (描述了包括一种无机填料的质子传导膜)中。尽管在这些专利中公开的多种 MEA 设计能够一定程度地减少甲醇交叉,但是,它们仍然还具有相对高的甲醇渗透性。

除了甲醇交叉之外,现有技术的燃料电池设计(特别是固体聚合物电解质 DMFC 设计)的另一明显问题是催化效率低。例如,常规固体聚合物电解质 DMFC 设计通常试图使所述催化剂与所述固体聚合物电解质之间的表面接触最大化。在这点上,据说使存在于所述催化剂、所述固体聚合物电解质膜和反应物(它们渗透入固体聚合物电解质)之间的三相界面最大化是至关重要的;据说需要这类三相分界线来提高效率和电容量。其结果是,先前 DMFC 研究的一个主要目的是通过催化剂与所述固体聚合物电解质接触的表面积最大化(与固体聚合物电

解质不直接接触的催化剂称之为“非反应”催化剂)来优化催化剂的使用。

这样，常规的用来制作高表面电催化电极以用于固体聚合物电解质 DMFC 的方法通常包括：(1) 在一种固体聚合物电解质表面上沉积一种多孔金属膜、一种平坦分布的金属粒子、或碳负载的催化剂粉末；(2) 将金属栅格或网格埋入到所述固体聚合物电解质的表面；或(3)将催化活性成分埋入到所述固体聚合物电解质的表面中。所有这些常规方法都是采用传统的电催化剂沉积技术，例如，电镀、溅射和金属蒸发。同样地，这些方法通常会导致催化剂负载量超过 0.4 mg/cm^2 。一种常规现有技术的电极装置如图 2A 所示，一种常规催化剂使用方案如图 2B 所示 (其中给出了所述催化剂、膜和反应物间的三相界面)。如图 2A 所示，一个范例性的常规的现有技术的电极装置 200 主要由一个石墨砖 202 (它用作集电极和流场)、一个插入 Teflon 掩模 204、一个多孔阳极 206、一个催化膜 208 (具有埋入的催化剂粒子)、一个多孔阴极 210、一个第二插入 Teflon 掩模 212 和一个石墨砖 214，所有上述这些都象三明治夹心结合在一起。与制作这类现有技术的燃料电池相关的常规制作技术和材料通常不能适合于小型化或大规模生产。

尽管对于这些和其它燃料电池问题已经取得了明显的进步，但在本领域中仍需要改进的燃料电池、电极装置和电极。本发明将满足这些需要并具有其它相关的优点。

发明概述

简要地说，本发明涉及含有硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构的燃料电池、电极装置和电极，还涉及与其有关的方法。在一种实施方案中，本发明涉及一种适合用于燃料电池的电极装置，其中所述电极装置包括：一个源自第一平坦硅基片的阳极；一个电解质；一个源自于第二平坦硅基片的阴极；其中所述阳极和阴极是以基本上相互平行的方式间隔放置，从而形成一个间隔的分离区(或一个脉间区)，其中所述电解质插入在所述阳极和阴极之间。所述第一和第二平坦硅基片可为硅晶片 (n-型、p-型、掺杂的或未掺杂的)。另外，所述电极装置还可包括一个阻挡介质，该阻挡介质基本上至少对于甲醇是不渗透

的，对于氢原子是基本渗透的，其中所述阻挡介质位于所述阳极和阴极之间。所述阻挡介质可放置在所述间隔的分离区中的任何地方；不过，优选地将其整体地连接到所述阴极上。所述阻挡介质可包括一种金属膜，所述阻挡介质可包括钯、铌、钽、钒或其不同组合。所述阻挡介质甚至包括多种质子传导塞。

所述电极装置的阳极可具有多个蚀刻的或显微加工的液流通道（用来输送氢或烃燃料），还可具有多个多孔区域，其中所述多个多孔区域都含有一个固体多孔矩形区域，其容积约 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ 。而且，所述阳极的多个多孔区域可为毫微孔、中孔、和/或大孔，它们可包括一种有序或无序排列的平行孔隙。另外，所述阳极的多个多孔区域可含有阳极孔隙表面，其中所述阳极孔隙表面上具有一种催化剂。所述催化剂包括多种非邻接的化学吸附的金属粒子；且所述催化剂可为一种化学吸附的源自铂和钌前体的双金属催化剂。

所述电极装置的阴极可具有多个蚀刻的或显微加工的液流通道（用来输送氧或空气），还可具有多个多孔区域，它们可为毫微孔、中孔、和/或大孔，它们可包括一种无序排列的海绵状互相连接的具有开口胞状结构的孔隙。另外，所述阴极的多个多孔区域可含有阴极孔隙表面，其中所述阴极孔隙表面上具有一种催化剂。所述催化剂可包括多种非邻接的化学吸附的金属粒子；且所述催化剂可为一种化学吸附的源自铂前体的金属催化剂。

所述电极装置的电解质可包括一种固体聚合物电解质，例如，一种全氟磺酸基聚合物膜。另外，所述具有一种催化剂于其上的阳极孔隙表面还可含有至少一部分电解质于其上，其中所述电解质可为一种固体聚合物电解质，其厚度范围约 0.05- 0.5 微米。相似地，所述具有一种催化剂于其上的阴极孔隙表面还可含有至少一部分电解质于其上，其中所述电解质可为一种固体聚合物电解质，其厚度范围约为 0.05-0.5 微米。而且，所述电解质还可含有第一和第二固体聚合物电解质涂层和一种酸，其中所述第一固体聚合物电解质涂层涂在所述阳极上，其中所述第二固体聚合物电解质涂层涂在所述阴极上，其中所述酸存在于流过所述阳极和所述间隔的分离区的有机燃料之中。

所述有机燃料包括水和一种选自乙醇、丙醇、甲醇或其组合的醇，

所述酸可为磷酸、硫酸或其组合。另外，所述有机燃料可为等摩尔量的甲醇和水以及数量约 0.25M 的酸。

在另一种实施方案中，本发明涉及一种适合用于燃料电池的电极装置，其中所述燃料电池包括：一个源于第一平坦硅基片的阳极，其中所述阳极具有整体与其相连的多个阳极溶胶-凝胶衍生的负载结构；
5 一个电解质；一个源于第二平坦硅基片的阴极，其中所述阴极具有整体与其相连的多个阴极溶胶-凝胶衍生的负载结构；其中所述阳极和阴极是间隔放置且基本上是互相平行的，从而形成一个间隔的分离区，其中所述电解质插入在所述阳极和阴极之间。本发明的这种实施方案
10 包括了与上述非溶胶-凝胶电极装置相关的所有各种方面和特征，在此不再重复。

本发明还涉及一种适合用于燃料电池的电极，其中所述电极包括一个用作集电极的硅基片，其中所述硅基片具有多个限定孔隙表面的孔隙，其中至少一部分孔隙表面上具有一种催化剂，其中所述催化剂
15 是源于一种或多种吸附到至少所述孔隙表面上的金属前体。

本发明还涉及一种适合用于燃料电池的电极，其中所述燃料电池包括一种用作集电极的衍生负载结构，所述溶胶-凝胶衍生负载结构具有多个限定孔隙表面的孔隙，其中至少一部分孔隙表面上具有一种催化剂，其中所述催化剂是源于一种或多种吸附到至少所述孔隙表面上的
20 的金属前体。

本发明还涉及一种氢和 / 或烃燃料电池，它包括上述电极和 / 或电极装置中的任何一种。

通过参见下述的详细说明和附图，本发明的这些和其它方面将会变得更为清楚明了。应该理解，对此处所述教导可以作出多种改进、
25 变更和替代而没有超出本发明的精神和范围。还应该理解，所述附图是对本发明范例性实施方案的例证性（因此，不是按比例的和象征性的说明。

附图简述

30 图 1 所示为现有技术的直流式甲醇燃料电池的膜电极装置的示意图。

图 2A 所示为现有技术的膜电极装置的分解立体图。

图 2B 所示为现有技术的膜电极装置的催化剂、膜和反应物间的三相界面的横断面视图。

图 3 所示为本发明一种实施方案的燃料电池及其元件的分解立体图。

图 4A 所示为本发明一种实施方案的燃料电池的顶视图。

图 4B 所示为图 4A 所示的燃料电池的侧视图。

图 5 所示为本发明一种实施方案的可用来形成多孔硅基片的一种范例性的阳极蚀刻电池的横断面示意图。

图 6A 所示为本发明的一种实施方案的一种范例性电极装置的横断面视图，其中所述横断面视图具有一个分解区域，它表明在溶胶-凝胶衍生的负载结构的孔隙表面上存在一种 NAFION 涂层。

图 6B 所示为本发明的一种实施方案的一种范例性电极装置的横断面视图，其中所述横断面视图具有一个分解区域，它表明在多孔硅基片的孔隙表面上存在一种 NAFION 涂层。

图 7A 所示为本发明的一种实施方案的一种范例性电极装置的横断面视图，其中一个平坦阳极和一个平坦阴极具有多孔硅基片区域，且其中所述平坦阳极和平坦阴极是由多个横越间隔分离区的桥膜而互相连接的。

图 7B 所示为图 7A 的电极装置的顶视图。

图 8A 所示为本发明一种实施方案的范例性电极装置的横断面视图。

图 8B 所示为图 8A 的电极装置的顶视图。

图 9A 所示为本发明的一种实施方案的一种范例性电极装置的横断面视图，其中一个平坦阳极和一个平坦阴极具有溶胶-凝胶衍生的负载结构区域，且其中所述平坦阳极和平坦阴极是由多个横越间隔分离区的桥膜而互相连接的。

图 9B 所示为图 9A 的电极装置的顶视图。

图 10A 所示为依照本发明一种实施方案的范例性电极装置的横断面视图。

图 10B 所示为图 10A 的电极装置的顶视图。

图 11A 所示为本发明一种实施方案的范例性电极装置的横断面视图。

图 11B 所示为图 11A 的电极装置的顶视图。

5 图 12A 所示为本发明一种实施方案的范例性电极装置的横断面视图。

图 12B 所示为图 12A 的电极装置的顶视图。

图 13A 所示为本发明一种实施方案的范例性电极装置的横断面视图。

图 13B 所示为图 13A 的电极装置的顶视图。

10 图 14A 所示为本发明一种实施方案的范例性电极装置的横断面视图。

图 14B 所示为图 14A 的电极装置的顶视图。

图 15 所示为一种两侧抛光的硅晶片示意图。

15 图 16 所示为一种在其两侧都沉积有 1000 Å 氮化硅层的硅晶片的示意图。

图 17 所示为一种在其两侧都沉积有 1000 Å 氮化硅层和六甲基二氮烷薄层的硅晶片的示意图。

图 18 所示为一种在其两侧都沉积有 1000 Å 氮化硅层和六甲基二氮烷薄层且在其一侧沉积有光致抗蚀剂薄层的硅晶片的示意图。

20 图 19 所示为一种在其两侧都沉积有 1000 Å 氮化硅层和六甲基二氮烷薄层且在其两侧都沉积有光致抗蚀剂薄层的硅晶片的示意图。

图 20 所示为将一种图案转印到与硅晶片相连的光致抗蚀剂层上的示意图。

图 21 所示为一种可从中除去显影光致抗蚀剂层的硅晶片。

25 图 22 所示为一种可从中除去氮化物层的硅晶片。

图 23 所示为一种可从中除去剩余光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 24 所示为一种已经被选择蚀刻以形成多个通道的硅晶片。

图 25 所示为一种其上沉积有六甲基二氮烷薄层的蚀刻硅晶片。

30 图 26 所示为一种其上沉积有六甲基二氮烷和光致抗蚀剂薄层的蚀刻硅晶片。

图 27 所示为将一种图案转印到与一种硅晶片相连的光致抗蚀剂

层上的示意图。

图 28 所示为一种可从中除去显影光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 29 所示为一种可从中除去氮化物层的硅晶片。

图 30 所示为一种可从中除去剩余光致抗蚀剂层的硅晶片。

5 图 31 所示为一种用于欧姆接点上沉积有 500 nm 铝层的硅晶片。

图 32 所示为一种已经被选择蚀刻以形成多个多孔硅区域的硅晶片。

图 33 所示为一种可从中除去铝层的硅晶片。

图 34 所示为一种可从中除去氮化硅层的硅晶片。

10 图 35 所示为将一种图案转印到与一种硅晶片相连的光致抗蚀剂层上的示意图。

图 36 所示为一种可从中除去显影光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 37 所示为一种可从中除去氮化物层的硅晶片。

图 38 所示为一种可从中除去剩余光致抗蚀剂层的硅晶片。

15 图 39 所示为一种用于欧姆接点上沉积有 500 nm 铝层的硅晶片。

图 40 所示为一种已经被选择蚀刻以形成多个多孔硅区域的硅晶片。

图 41 所示为一种可从中除去铝层的硅晶片。

图 42 所示为一种可从中除去氮化硅层的硅晶片。

20 图 43 所示为一种其上沉积有六甲基二氮烷层的蚀刻硅晶片。

图 44 所示为一种其上沉积有六甲基二氮烷和光致抗蚀剂薄层的蚀刻硅晶片。

图 45 所示为将一种图案转印到与硅晶片相连的光致抗蚀剂层上的示意图。

25 图 46 所示为一种可从中除去显影光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 47 所示为一种其上沉积有钯层的硅晶片，其中所述钯层限定多个钯塞在所述硅晶片成行地排列。

图 48 所示为一种可从中除去剩余光致抗蚀剂层的硅晶片。

30 图 49 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个多孔区域的晶片并将一种晶片粘结材料涂布于其上的硅晶片。

图 50 所示为依照本发明一种实施方案的一种电极装置。

图 51 所示为依照本发明一种实施方案的一种电极装置。

图 52 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个多孔区域且将一种固体电解质涂层涂布于其上的硅晶片。

图 53 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个多孔区域以及一种钽阻挡层且将一种固体电解质涂层涂布于其上的硅晶片。

图 54 所示为依照本发明一种实施方案的一种电极装置。

图 55 所示为一种在其一侧沉积有 1000 Å 氮化硅层和六甲基二氮烷薄层且在其另一侧选择性沉积的硅晶片的示意图。

图 56 所示为一种其上涂布有光致抗蚀剂薄层的硅晶片。

图 57 所示为一种其上涂布有光致抗蚀剂薄层的硅晶片。

图 58 所示为一种其上涂布有光致抗蚀剂薄层的硅晶片。

图 59 所示为一种可从中除去显影光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 60 所示为一种可从中除去氮化物层的硅晶片。

图 61 所示为一种可从中除去剩余光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 62 所示为一种已经被选择蚀刻以形成多个通道的硅晶片。

图 63 所示为一种可从中除去剩余氮化物层的硅晶片。

图 64 所示为具有多个蚀刻的且具有溶胶-凝胶衍生的负载结构铸成多个蚀刻通道的硅晶片。

图 65 所示为与具有多个蚀刻且具有溶胶-凝胶衍生的负载结构铸成到所述多个蚀刻通道的硅晶片相关的溶剂蒸发的示意图。

图 66 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个溶胶-凝胶衍生的负载结构的区域的硅晶片。

图 67 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个溶胶-凝胶衍生的负载结构的区域且其上沉积有六甲基二氮烷薄层的硅晶片。

图 68 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个溶胶-凝胶衍生的负载结构的区域且其上沉积有六甲基二氮烷和光致抗蚀剂薄层的硅晶片。

图 69 所示为将一种图案转印到与一种硅晶片相连的光致抗蚀剂层上的示意图。

图 70 所示为一种可从中除去显影光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 71 所示为一种其上沉积有钯层的硅晶片，其中所述钯层限定多个钯塞在硅晶片中成行排列。

图 72 所示为一种可从中除去剩余光致抗蚀剂层的硅晶片。

图 73 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个多孔区域的晶片且将一种晶片粘结材料涂布于其上的硅晶片。

图 74 所示为依照本发明一种实施方案的一种电极装置。

5 图 75 所示为依照本发明一种实施方案的一种电极装置。

图 76 所示为一种具有多个蚀刻通道和多个多孔区域且将一种固体电解质涂布于其上的硅晶片。

图 77 所示为一种具有多个蚀刻通道和带有钯阻塞层多个多孔区域且将一种固体电解质涂层涂布于其上。

10 图 78 所示为依照本发明一种实施方案的一种电极装置。

发明详述

本发明涉及含有硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构的燃料电池、电极装置和电极，还涉及与其有关的方法。在一种实施方案中，
15 本发明涉及一种适合用于燃料电池的电极装置，其中所述电极装置包括：一个由硅基片制成的阳极；一个电解质；一个由硅基片制成的阴极和选择性的阻挡层（本文中也称作阻挡介质），该阻挡层至少对于甲醇基本上是不渗透性的，对于氢原子（质子）是基本渗透性的；其中所述电解质和所述阻挡层（阻挡介质）插入在所述阳极和阴极之间。
20 在另一种实施方案中，本发明涉及一种适合用于燃料电池的电极，其中所述电极包括一种用作集电极的硅基片和 / 或一种溶胶-凝胶衍生的负载结构，且其中所述硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生负载结构具有多个限定孔隙表面的孔隙，其中至少一部分的孔隙表面上具有一种催化剂。尽管本发明的一些实施方案的许多具体细节陈列在下述的详细说明
25 说明书和附图中，但是本领域技术人员将会认识到本发明可能具有另外的实施方案，或者，本发明可以在缺少本文所述数个元件下得以实施。

因此，在图 3 所示的一种实施方案中，本发明涉及一种包括一个电极装置 302 的燃料电池 300。所述电极装置（未示出插入的电解质）包括一个阳极 304 和一个阴极 306，它们是相互分隔开的，但是它们经
30 由结合结构 308 连接在一起。所述阳极 304 和所述阴极 306 可以都是由平坦硅基片或常用于半导体工业的晶片制成。如图所示，所述阳极

304 具有两个蚀刻或微加工液流通道 310，它们相互被第一液流隔板 312 隔离开来。另外，所述阳极具有两个活性区 314（其中之一是隐藏的），它们也是被所述第一液流隔板 312 隔离开来。所述活性区可以是催化增强的多孔硅 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构。最后，所述阳极

5 304 具有一个与其相邻的液流通道盖 316，该液流通道盖用来封闭所述两个液流通道 310。

如图所示，所述阴极 306 也具有两个蚀刻或微加工液流通道 318，它们相互被第二液流隔板（隐藏的）隔离开来。另外，所述阴极具有两个活性区（两个都是隐藏的），它们也是被所述第二液流隔板隔离

10 开来。所述活性区可以是催化增强的多孔硅 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构。还包括阻挡介质 320 作为所述阴极的一部分，它对于氢原子基本上是可渗透的，但对于所有其它分子基本上是不渗透的。最后，所述阴极 306 具有一个与其相邻的液流通道盖 322，它封闭所述两个液流通道 318。图 4A 和 4B 给出了上述范例性燃料电池的近似尺寸，以微米计；不过，应该理解，其它不同尺寸和构造也在本发明的范围内。

15 这类燃料电池的构造材料和方法在本文中有充分的描述；而且，这类燃料电池是采用氢或烃燃料（供给到阳极）和空气（供给到阴极）进行工作的。

在本文给出的多种实施方案中，本发明的燃料电池、电极装置和

20 电极大部分是基于新颖的基片和负载结构，它们对于负载一种催化剂是特别有用的。在这方面，本文所公开的基片和负载结构主要包括硅基片、溶胶-凝胶衍生负载结构及其组合。特别地，已经发现这些类型的基片和 / 或负载结构可用作燃料电池的电极（特别是微型直流式甲醇燃料电池），主要是因为这类基片和 / 或负载结构能够提供高的表

25 面积与总体积比，具有良好的机械强度，且与薄的 / 厚的膜层（它们对于制成选择的电连接是经常需要的）相匹配。除此之外，由于这类物理特征和这类基质和 / 或负载结构可适合于微型制造技术，所以本发明的电极、电极装置和燃料电池可用于制造小型便携式发电装置——能够发出高达 200 瓦功率的便携式功率装置。

30 因此，不受任意特定方法的限制，本文所公开的新颖硅基片，可通过采用标准微电子工艺来制成，例如，碱腐蚀法、等离子腐蚀法、

光刻法、电镀法以及在硅基片上的电化学孔隙形成法。这样，一种可用于负载催化剂的硅基片就可制得，其中所述硅基片可具有任意数目的孔隙和孔隙尺寸，例如，无序的和有序的孔隙排列-包括具有选择的孔径、深度和相互距离的孔隙排列。相似地，所述新颖溶胶-凝胶衍生的负载结构可采用常规溶胶-凝胶加工技术制成，其中所述溶胶-凝胶衍生的负载结构可具有任意数目的孔隙、孔隙尺寸和 / 或孔隙结构。简而言之，本发明包括所有硅基片和溶胶-凝胶衍生的负载结构，包括它们的组合，它们具有任意数目的可能的孔隙率和 / 或与其相关的空隙空间。

- 10 除了由微电子和溶胶-凝胶工艺制成的(1)硅基片和(2)溶胶-凝胶衍生的负载结构之外，本发明的其它方面涉及到结合(3) 金属催化剂到所述硅基片和/或溶胶-凝胶衍生的负载结构之上和 / 或之中、(4) 与所述硅和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构相连的阻挡层，其中所述阻挡层选择地允许输送氢原子或质子，同时基本上阻挡所有其它的分子和(5) 电解质使用方案。

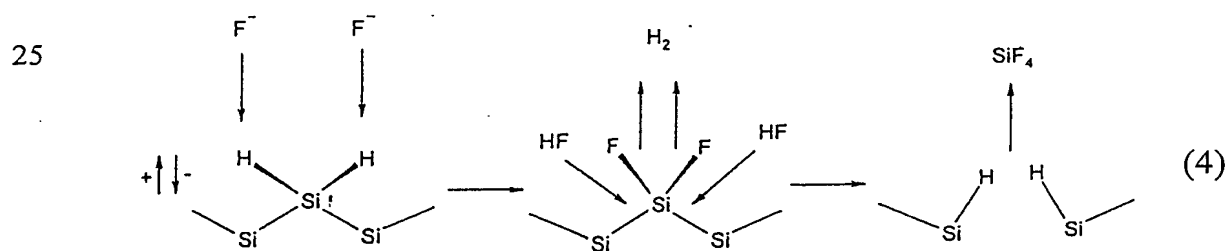
为了清楚地说明和更好地使本领域技术人员实施本发明，上述列举的每个方面将在下述的每个段落中作更为充分的说明。

1. 硅负载结构

- 如上所述，本发明的一个方面是涉及一种用来负载催化剂的硅基片的用途，其中所述带有催化剂的硅基片用作一种燃料电池的电极。这样，在一个方面本发明涉及一种由多孔硅基片制成的电极。在这点上，多孔硅基片(和/或负载结构)可通过微型加工和 / 或湿法化学技术（半导体工业采用）制成，例如，氢氟酸中硅的阳极偏振。本领域技术人员能够理解，氢氟酸（HF）中硅的阳极偏振是一种化学溶解技术，它通常称作为 HF 阳极浸蚀法；这种技术已经应用于半导体工业中，用于晶片变薄、抛光和厚的多孔硅薄膜的制造。(例如，参见 Eijkel 等人的“用于硅的微型机的新技术：用于实现低掺杂的单晶硅结构的掺杂剂选择性的 HF 阳极浸蚀” IEEE Electron Device Ltrs., 11 (12): 588-589 (1990))。在本发明的上下文中，应该理解所述多孔硅可为微孔硅(即平均孔隙尺寸< 2nm)、中孔硅(即平均孔隙尺寸为 2nm-50nm)或大孔硅(即平均孔隙尺寸> 50nm)。

更具体地说，用于本发明的上下文中的多孔硅基片可采用一种光电化学 HF 阳极浸蚀法制成，其中硅的选择氧化-溶解在可控电流密度下进行（例如，参见 Levy-Clement 等人的“通过光电化学浸蚀产生的多孔 n-型硅”，Applied Surface Science, 65/66:408-414 (1993); M. J. Eddowes, “硅内的三维光电化学浸蚀”，J. of Electrochem. Soc., 137 (11): 3514-3516 (1990))。这种相对更为尖端技术超过其它技术的一个优点在于它基本上独立于与单晶硅晶片相连的不同主结晶图象平面（而大多数各向异性的湿法化学腐蚀方法，沿不同主结晶图象平面其腐蚀速率具有非常明显的区别）。例如，n-型硅的光电化学 HF 阳极浸蚀特别依赖于在所述硅表面 / 溶液界面处或其附近存在的空穴 (h^+)。如本领域技术人员所了解的，这类空穴可通过对所述硅表面 (n-型) 进行光照而形成；且所述空穴的输送或流出到所述硅 / 溶液界面，可通过施加的电势偏压（和与其相连的电场）进行控制。所述光生空穴一旦位于所述硅 / 溶液界面处或其附近，它就会参加到与表面原子的氧化-还原反应之中。在一种合适的电解质 HF 溶液中，氧化-还原之后所述氧化产物溶解，从而进行腐蚀。（要注意的是，对于 p-型硅，空穴是易于获得的，所以它通常不需要进行光照）。

已经报导有多种化学氧化-溶解模型，以解释在硅的电化学 HF 阳极浸蚀过程发生的反应机理。或许，最为流行的模型是由 Lehmann 和 Gosele 提出的模型 (Lehmann 等人的“多孔硅形成：量子导线效应”，Applied Physics Letter, 58 (8) 856-858 (1991))。由 Lehmann 和 Gosele 提出的机理可由下述的化学方程式 (4) 图示说明：



30

按照由化学方程式 (4) 表示的 Lehmann 和 Gosele 模型，当硅浸没在

一种 HF 溶液中时，会在其表面形成一种 Si-H 键。空穴及其输送到或邻近所述硅表面 / 溶液界面（对于 n-型硅是通过提供电压并采用 UV 光照产生的）会降低所述 Si-H 键的强度，从而形成 Si-F₂，它反过来削弱所述 Si-Si 键。氢氟酸形成溶液，从而使所述削弱的 Si-Si 键断裂，
5 从而形成 SiF₄，它反过来进入到周围的溶液中。

为了采用上述（并在本发明的上下文中）的光电化学 HF 阳极浸蚀技术形成多孔硅基片，需要获得或构成一种阳极蚀刻电池。在这点上，一种合适的阳极蚀刻商业上可自 Advanced Micromachining Tools GmbH (Frankenthal, Germany) 获得。另外，可以构成一种合适的阳极蚀
10 刻电池。

如图 5 所示的为范例性阳极蚀刻的示意性横断面示意图。尽管没有进行描述，但是所述阳极蚀刻电池 200 应具有密封能力，以阻止 / 最小化所述电解质 202 释放到环境中，而且它应适合于容纳基片尺寸的变化。而且，所述阳极蚀刻电池 200 应该涂布有耐 HF 元件或是由耐
15 HF 元件制成的（例如，HDPE 或 Teflon）。如图所示，电 / 欧姆连接 204 可经由一个金属板 208（优选是由铝或黄铜制成）而位于安全基片 206 的背面。如图所示，在所述安全基片 206 背面上的电 / 欧姆连接 204，优选其形状可具有均匀的电压分布（均匀的电压分布可导致孔隙尺寸在安全基片 206 面上是均匀的）。

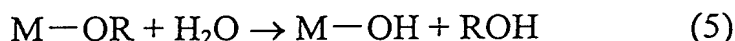
20 所述阳极蚀刻电池 200 应该是标准的三电极排列，所以包括一个参比电极 210、一个反电极 204 和一个工作电极（它对应于金属板 208）。在这点上，一种铂网可用作参比电极 210。最后，采用带有附设光学干涉滤光片 216 的光源 214（如卤素灯）提供光照（对于 n-型硅空穴的形成，根据入射光的光子通量，不取决于 UV），所述电势可经由个人
25 电脑 217 和外部电源（图中未画出）施加并进行控制。

2. 溶胶-凝胶衍生的负载结构

如上所述，本发明一个方面涉及一种用于负载催化剂的溶胶-凝胶衍生的负载结构，其中所述带有催化剂的溶胶-凝胶衍生的负载结构用
30 作一种燃料电池的电极。这样，本发明涉及一种由溶胶-凝胶衍生的负载结构制成的电极（优选与硅基片整体连接）。本领域的技术人员可以理

解, 溶胶-凝胶方法是一种在溶液中使分散的陶瓷材料完成金属氧合聚合物生长的方法。(例如, 参见 Brinker 等人的“溶胶-凝胶科学, 溶胶-凝胶的物理和化学过程”, Academic (1990))。与溶胶-凝胶方法相关的化学是基于无机聚合反应。在这点上, 金属氧合聚合物可通过水解和浓缩分子前体而获得, 例如, 金属醇盐 $M(OR)_Z$ (其中 $M = Si, Ti, Al, Zr, V, W, Ir, Mn, Mo, Re, Rh, Nb, Ni, Sr, Ba, Ta, Mg, Co$; OR 是一种烷氧基, Z 为所述金属的化合价或氧化态) (Sanchez 等人的“具有特殊性能的无机和有机聚合物”, *Nato ASI Series* (Laine R. M., Ed.), 206 : 267 (1992))。

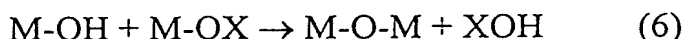
反应进行先是经过金属醇盐的羟基化作用, 它是基于下述烷氧基水解进行的:



机理包括三个步骤: (a)水分子中的氧原子对所述金属 M 的亲核进攻; (b)一个质子从所述水转移到所述金属的一个 OR 基上和(c)释放出得到的 ROH 分子 (Livage 等人的“过渡金属氧化物的溶胶-凝胶化学”, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (4): 259-341 (1988))。

一旦产生反应性羟基, 就会通过缩聚作用进行与金属氧合基骨架和反应的剩余羟基和烷氧基的分支低聚物和聚合物。根据实验条件, 两种竞争机理已有描述, 即氧桥合作用和羟桥合作用。

氧桥合作用包括按下述方式形成氧桥:



($X = H$ 或烷基)。

对于水解来说, 氧桥合作用是一种三步骤亲核取代反应, 它是通过脱 H_2O 或 ROH 而进行。一般地, 在化学计量水解比条件下($h = H_2O/M < 2$), 所述醇形成的缩聚是有利的, 而所述水形成的缩聚对于大的水解比($h \gg 2$)是有利的(Brinker 等人的“溶胶-凝胶科学, 溶胶-凝胶的物理和化学过程”, Academic (1990))。

另一方面, 羟桥合作用按下述方式形成羟桥:



羟桥合作用是一种亲核加成反应, 当金属中心的配位没有完全满足时 ($N-Z > 0$)就会发生羟桥合作用。所述羟亲核基团进入到所述金属

的不饱和配位范围之中。这种反应不需要如上所述的质子转移(步骤 b)和移走离开的基团(步骤 c)。因此,羟桥合作用的动力学通常快于氧桥合作用的动力学,因为步骤 b 和 c 是不必要的 (Sanchez 等人的“具有特殊性能的无机和有机聚合物” *Nato ASI Series* (Laine R. M., Ed.), 5 206: 267 (1992))。

依照本发明的一个方面,这三种反应(水解、氧桥合和羟桥合)可能都包含在转化金属醇盐前体为金属氧合大分子网状物的过程之中,其中,这类金属氧合大分子网状物在本文中称作为溶胶-凝胶衍生的负载结构。这类溶胶-凝胶衍生的负载结构的确切结构和形态一般取
10 决于所有这些反应的相对分布。

在本发明的一个范例性实施方案中,一种包含铂二氧化钌(Pt-RuO₂)的溶胶-凝胶衍生的负载结构,可铸成蚀刻的或微型加工的沟槽、通道和 / 或硅基片的坑槽,其中所述溶胶-凝胶衍生的负载结构与硅基片和一种催化剂结合,用作燃料电池的电极。可用于本目的的范
15 例性铂-氧化钌前体溶液,例如,可通过混合六氯铂酸(H₂PtCl₆·xH₂O)、硝酸亚(硝酰基)钌(Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_{3-x})与硝酸(HNO₃)、乙二醇(C₂H₅OH)和 DI 水而制备。所述溶液可在剧烈搅拌下于约 60°C 回流约 1 小时,得到标准摩尔比为 1:0.5:5:0.08:20 的 H₂PtCl₆·xH₂O:Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_{3-x}:H₂O:HNO₃:C₂H₅OH。(化学药品可自 Aldrich
20 Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin 购得)。

另外,一种范例性二氧化钌前体溶液,例如,可通过将氯化钌水合物 RuCl₃·XH₂O 溶解在一种乙醇、硝酸和 DI 水的混合物中而制备得到。所述溶液可在剧烈搅拌下于约 60°C 回流约 1 小时,得到标准摩尔比为 1:20:5:0.08 的 RuCl₃·XH₂O:C₂H₅OH:H₂O:HNO₃(选择性地,一种
25 10wt%的钌(IV)氧化物亚微粒子可接着分散到所述前体溶液之中)。(化学药品可自 Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin 购得)。

另外,一种范例性铝氧化物前体溶液可通过混合仲丁氧基铝(Al[O(CH₃)CHC₂H₅]₃)、盐酸(HCl)、乙醇(C₂H₅OH)和 DI 水而制得。所述溶液可在剧烈搅拌下于约 60°C 回流约 1 小时,得到标准摩尔比为
30 1:0.5:20:40 的 Al[O(CH₃)CHC₂H₅]₃:HCl:C₂H₅OH:H₂O。(化学药品可自

Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin 购得)。

另外，一种范例性五氧化二钒前体溶液可通过混合三异丙氧基氧钒($\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和 DI 水而制备得到。所述溶液在剧烈搅拌下于约 60°C 回流约 1 小时，得到标准摩尔比为 1:15:30 的
5 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3:\text{CH}_3\text{OCH}_3:\text{H}_2\text{O}$ 。(化学药品可自 Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin 购得)。

3. 金属催化剂

如上所述，本发明的一个方面涉及一种负载在硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构上的催化剂，其中所述催化剂促进燃料电池（例如氢或甲醇）或氧化物（例如，来自空气的氧）的氧化-还原反应，在
10 所述燃料电池工作时，所述反应在燃料电池电极装置的每个单独电极中进行。在这点上，应该理解，所述催化剂可负载在所述硅基片的表面或面上；和 / 或所述催化剂可负载在多孔硅基片或溶胶-凝胶衍生的负载结构（其中所述孔隙表面本文中也称作活性区）的孔隙表面上（即
15 位于所述基片或负载结构的体相基体之中）。

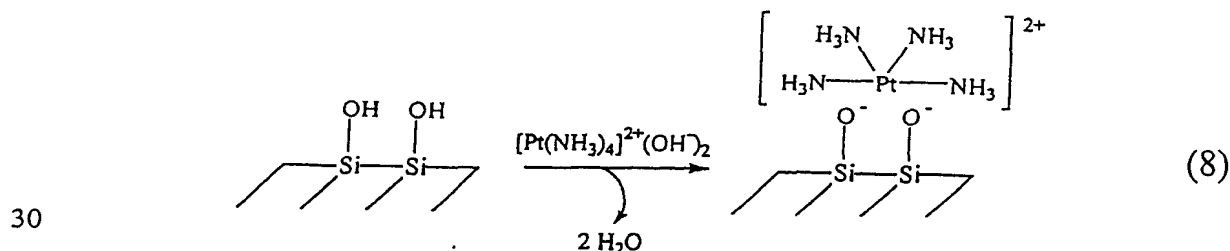
不同于传统的电催化剂沉积方法，例如，电镀、溅射和金属蒸发（这些方法都已经结合用于已知燃料电池的电极之中），本发明的金属催化剂方面打算采用新颖的表面有机金属化学方法，以在硅基片或
20 溶胶-凝胶衍生的负载结构(即所述活性区)之上或其中形成一种非邻接的金属和 / 或双金属催化剂层。采用表面有机金属化学方法形成的这类非邻接金属和 / 或双金属催化剂层，是一种非常有效的使用催化剂方法（从而明显地节省费用），它还可允许所述催化剂分散在所述基片和 / 或负载结构的整个体相基体之中（从而增强其上进行的氧化反
25 应）。

在直流式甲醇燃料电池的范围内，例如，已知铂可为甲醇的离散吸附提供一种最好的表面。不过，在需要甲醇电氧化的电势时，在全部氧化过程中形成的 $-\text{C}\equiv\text{O}$ 中间体在所述表面上是相对稳定的，结果是，它们由于阻挡所述吸附位而倾向于使催化剂中毒。通过加入某些
30 其它金属添加剂以降低所述 $-\text{C}\equiv\text{O}$ 在表面上的稳定性可在一定程度上避免这种倾向（这样一来，可以相信这类金属添加剂可促进整个氧化-

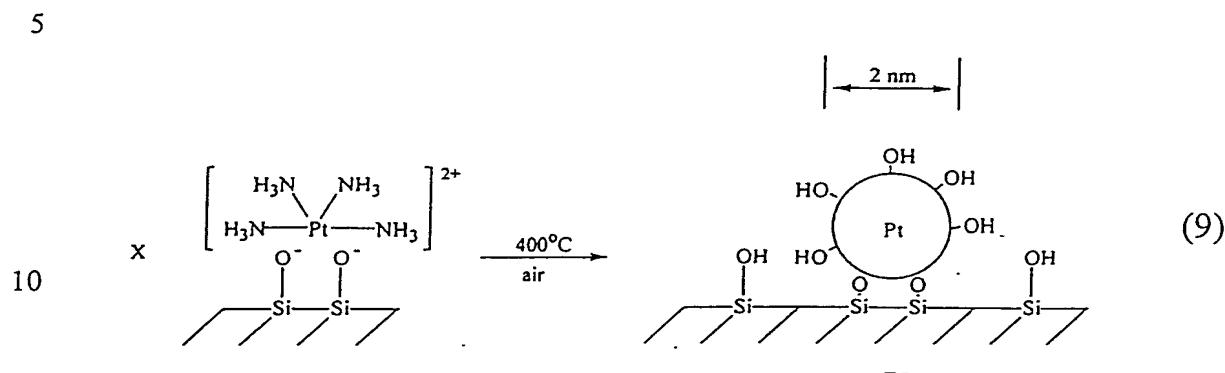
还原过程)。因此,多种混合金属催化剂可以采用(即,一种或多种贵金属的组合),因此也将它们认为是在本发明的范围之内;不过,一种双金属铂:钌催化剂是一种具有特殊活性的双金属催化剂,因而它也是优选的(至少是对于阳极来说)。

5 本领域技术人员都知道,选择有机前体与暴露的表面原子间的反应是一种沉积或化学吸附金属催化剂的方法。例如,一种硅基片的表面(包括其孔隙表面),可通过在略高温下暴露于空气和水汽而被氧化,从而使所述表面被羟基(Si-OH)所覆盖。这类表面羟基是活性位,因而它们可用作经由表面金属化学方法化学吸附催化剂于其上的起始
10 点。例如,选择有机金属前体与表面羟基的反应可引起其中表面负载分子类似物的化学吸附,它在还原时提高具有非常小尺寸分布的化学吸附金属毫微粒子。这类方法不仅适合于硅表面,而且也能很好地适合于在体相氧化物上的沉积,例如,本发明不同溶胶-凝胶衍生的负载结构。为了清楚地说明,术语“化学吸附”和“化学吸收”是指表面
15 有机金属化学领域内的技术人员能理解的意思;同样地,这些术语是指被与那些发生在分子中键合原子间相同的通常类型作用力固定到一种表面上的分子。而且,每摩尔化学吸附物质放出的热量通常与化学键合所放出热量是可比的,即约 100-500 kJ。(Laidler 等人的“物理化学”, Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. (1982))。

20 在本发明一个范例性实施方案中,一种铂和钌的非邻接双金属层,可以通过选择使用铂和钌前体而化学吸附到一种非孔/多孔硅基片之上和/或其中。例如,一种硅基片可在碱性条件下(pH8.5)浸没到一种水合氢氧化四氨合铂(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (可自 Strem Chemicals, Inc., Newburyport, Maine 购得)的水合氨水溶液中,并搅拌一段选择的
25 时间,从而依照化学方程式(8)形成一种铂配合物:



在用冷水洗涤之后，所述硅基片接着可在空气中煅烧，以除去所述铂中剩余的配体。该步骤可在缓慢的温度斜坡（25-400°C）于一段选择的时间内进行，如化学方程式（9）所示：



一般地，所述温度升高得越慢，则化学吸附铂粒子的尺寸就越小（即，较大表面积和较窄的尺寸分布）。(Humblot 等人的“金属上的表面有机金属化学：稳定的 $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 片段的形成，将该片段作为负载于二氧化硅上的铂粒子上通过 $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ 的逐步氢解而得到的表面合金的前体”，*J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1): 137-146 (1998)和 Humblot 等人的“金属上的表面有机金属化学：在负载于二氧化硅上的铂催化剂上通过四正丁烷锡的反应制备的双金属催化剂上将异丁烷选择性地脱氢生成异丁烯” *J. Catal.*, 179 (2): 458-468 (1998).)。

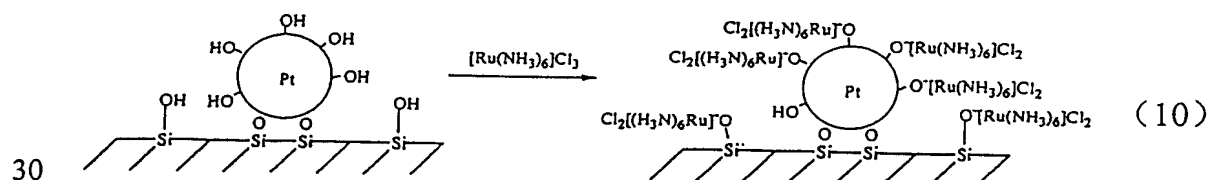
15

20

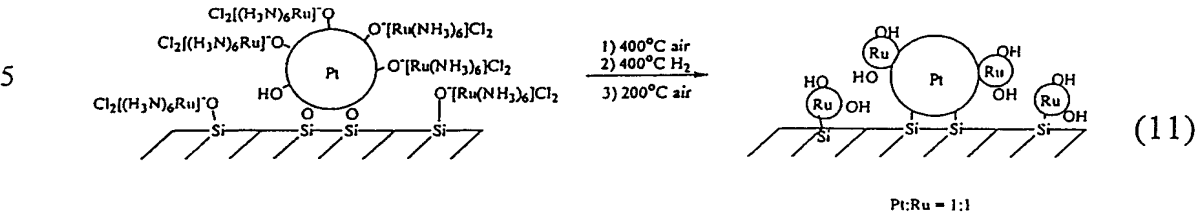
接着，在所述硅基片已经达到室温后，然后在碱性条件下(pH8:5)将其浸没到一种氯化六氨合钌(III) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (可自 Strem Chemicals, Inc., Newburyport, Maine 购得)的水合氨水溶液中，并搅拌一段选择的

25

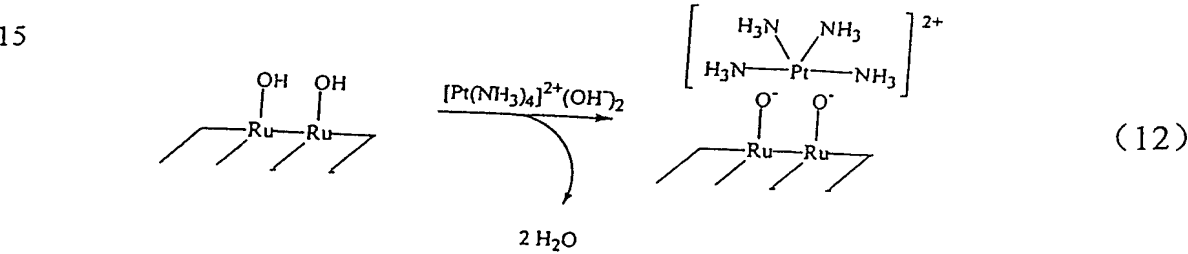
时间，从而依照化学方程式(10)形成一种钌配合物。



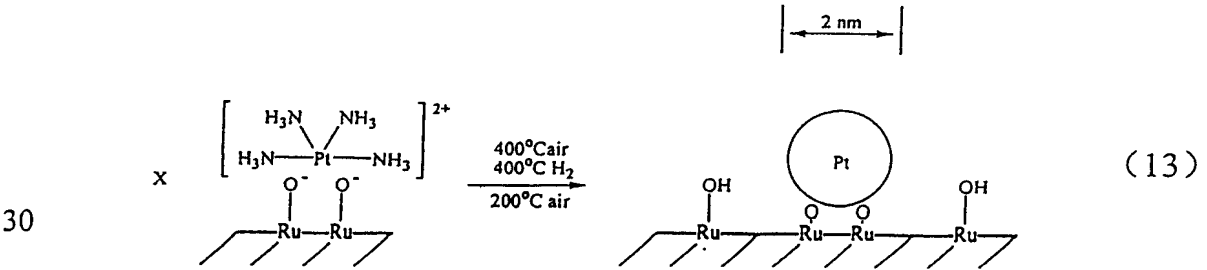
最后，所述催化剂可在 H₂ 流下于 400°C(氮气含量为 1%)进行还原，以形成依照化学方程式 (11) 的一种混合铂钌催化剂。



10 此外，先前描述的方法并不限于所述硅基片，它也可用于催化剂沉积到所述溶胶-凝胶负载结构之上。例如，一种二氧化钌溶胶-凝胶基片可浸没在一种如上所述的水合氢氧化四氨合铂(II)的水合氨水溶液中，形成一种表面键合的铂配合物，如方程式 (12) 所示。



20 在用冷水洗涤之后，所述二氧化钌基片接着可在空气中煅烧，以除去所述铂中剩余的配体。该步骤可在缓慢的温度斜坡 (25-400°C) 于一段选择的时间内进行。所述催化剂接着可在 H₂ 流下于 400°C (氮气含量为 1%)进行还原以还原所述铂，之后在空气中于 200°C 下进行
25 加热以保证所述二氧化钌表面完全被氧化，如化学方程式 (13) 所示。



4. 用于选择性输送质子的阻挡层

如上所述,本发明的一个方面涉及一种与硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构相联的阻挡层的用途,其中所述阻挡层选择地可允许输送氢原子或质子,同时阻挡基本所有其它的分子。特别地,本发明的这个方面能够明显有效地防止“甲醇交叉”,这种现象经常发生在 DMFCs 的电极装置中(其中所述甲醇具有从阳极越过阴极的倾向)。

因此,一方面,本发明的电极、电极装置和燃料电池可选择性地包括一种金属膜,它对于从一种邻近所述膜的混合物中选择分离特定化学物质类是有用的。在适合用于 DMFC 的电极和电极装置范围内,所述金属薄膜可用来从水、甲醇和氢离子的混合物中分离出氢,其中所述混合物处于酸性聚合物电解质的邻近基质之中。本领域技术人员知道这类体系的输送机理可表述如下:

1. 氢离子经由所述聚合物电解质扩散到所述甲醇阻挡层的表面。
2. 所述氢离子吸附到所述甲醇阻挡层的表面上。
3. 所述氢离子从所述金属电子云获得一个电子,并从所述薄膜表面上的吸附态转变为所述薄膜结晶基质中的吸附态。
4. 所述氢原子以与分子通过流体的 Brownian 扩散相似的方式,通过从间隙位置跃迁到间隙位置而扩散通过所述结晶基质。
5. 所述氢原子在其进入的对侧到达所述薄膜的表面,损失一个电子给所述金属薄膜,并从所述结晶基质中的吸附态转变为在所述表面上的吸附态。
6. 所述氢离子从所述甲醇阻挡层表面进行解吸,进入到所述聚合物电解质之中。
7. 所述氢离子经由所述聚合物电解质扩散远离所述甲醇阻挡层。

可以相信,与这类输送机理相关的速率控制步骤为电子转移步骤和体积扩散步骤。在这点上,氢在所述甲醇阻挡层的结晶基质中的扩散为已知的体积扩散步骤。氢在所述基质中的扩散速率主要通过所述膜的浓度梯度、所述膜的厚度和所述膜的扩散系数进行控制,如下述等式(14)所述:

$$N = D_T (C_{out} - C_{in})/\delta \quad (14)$$

其中,

	N	流过所述膜的氢流量	ccH ₂ /cm ₂ .sec
	D _T	在给定温度时对于给定膜的氢扩散率	cm ₂ /sec
	C _{out}	在所述膜入口一侧的所述膜材料中的氢浓度	ccH ₂ /cc 金属
5	C _{in}	在所述膜出口一侧的所述膜材料中氢的浓度	ccH ₂ /cc 金属
	δ	所述金属膜的厚度	cm

因此，所述膜入口和出口侧之间的浓度差值越大，则氢流量越大。

10 在一种甲醇阻挡体系中，在所述入口和出口处的浓度一般仅受电解质中氢离子浓度的影响，其中，所述电解质停留在所述膜的任一侧（不过，应该理解所述膜可与任一电极是一体的）。这样，所述膜越薄，则所述氢流量越大。通常具有高速率体积扩散的材料包括贵金属钯和过渡金属钒、铌和钽。

15 电子转移步骤进行的速率，与可用于所述电子转移进行的表面积总量、用于所述电子转移反应表面的适合性和所述表面温度有关。所述电子转移反应一般仅在膜表面的特定位置发生。这些反应位置具有一个设定密度，它取决于所述膜表面是如何制备的。所述膜的表面积越大，则可以发生电子转移的反应位置的总数目越大。为了促进所述

20 电子转移反应，需要来自金属膜的电子是易于获得的。为了使此得以发生，所述膜表面优选为一种带有最小吸附杂质或氧化物沉积的金属。一般地，提高反应体系的温度将会引起电子转移反应进行的速率。在这点上，在相似温度下钒、铌和钽都比钯具有更高的体积扩散速率；不过，这些金属都易于形成坚固的粘合氧化物，它们极大地抑制所述

25 电子转移反应。其结果是，尽管在这些金属中的体积扩散速率较大，但是在相同操作条件下，与可比的钯膜相比通过这些金属的实际扩散却是非常低的。

为了将所述过渡金属的高扩散速率和相对较低的成本与钯的快速电子转移反应速率结合在一起，可以形成一种层状膜。这种结构通常

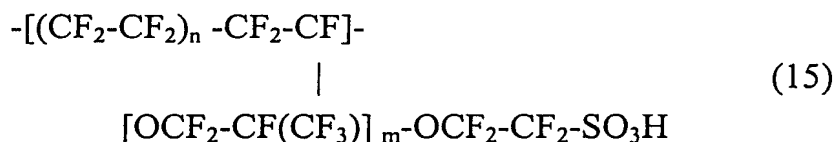
30 包括一种中心过渡金属扩散层（如钒），在其任一侧具有一种薄钯表面反应层。这类金属膜可为一种固体自负载的金属薄膜，或者，它可

以沉积到一种多孔基质中（例如，多孔硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构）。

在本发明的范围内，有多种不同方法可用来沉积一种金属膜层（这取决于被沉积的金属和底层基片的结构）。对于一种过渡金属箔来说，
 5 不需要进行沉积步骤，因为对其进行处理仅是一个以提高电子转移反应这样一种方式制备表面的问题。另外，在当沉积所述扩散层到一种多孔基质中时，所述金属需要以保证与所述基质孔隙表面紧密接触的方法进行沉积。按照这种方法，由晶格膨胀所引起的分层和变形因存在一种负载基质在所述金属周围而得到最小化。本领域技术人员能够
 10 理解，一种钯的金属薄膜，可以通过电镀法、物理蒸发沉积法、溅射法或热蒸发离子电镀法而沉积到一种硅基片和 / 或溶胶-凝胶衍生的负载结构之上。

5. 电解质使用方案

15 如上所述，本发明一个方面涉及新颖电解质使用方案的用途。在这点上，一方面，本发明涉及注入一种聚合物电解质到所述具有一种化学吸附催化剂于其上的多孔硅基片和/或溶胶-凝胶衍生的负载结构之中，以优化催化剂、燃料和质子传导电解质之间的三相界面。对于与本文公开的各种电极相关的聚合物电解质来说，它可为一种聚合物
 20 离子交换膜，通常为酸型的，例如，全氟磺酸膜。这方面的代表性实例是那些已知的 NAFION 膜 (E. I. Du Pont de Nemours and Company, United States)，它们通常在高达约 100 °C 时是电化学稳定的。这些膜具有一个聚四氟乙烯 (PTFE) 聚合物链作为骨架，长度有多个单元 ($n = 6-10$)，并具有弹性分支悬挂在该链上，具有端位酸性（磺酸）基团
 25 的全氟化乙烯基聚醚($m \geq 1$)来提供阳离子（质子）交换能力。例如，这种离聚物单元可具有下述结构（其当量约 1200）：



30 一般地，这种类型膜具有高的质子传导率 ($> 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)；所述质子输送数目通常与低电子渗透水输送速率是一致的（尽管所述水含量

可约 30%)。所述氢和氧的渗透性通常是较小的：在 25 °C 时为 $3-5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ 。这类膜通常在强碱、强氧化和还原酸、过氧化氢、氯等中在高达 125°C 下对于化学进攻是稳定的。在本发明的范围内，所述聚合物电解质优选为一种全氟磺酸聚合物膜，其厚度范围在约 20-200 微米之间。

本发明技术人员能够理解，NAFION 可以在醇和水的浓度为 5 wt% 的溶液进行使用，当它涂布到本文公开的电极上时，它可湿润所述表面并流入所述活性区的孔隙之中。当它干燥时，所述聚合物倾向于粘着到所述内表面上，但不会完全填充所述通道，这样，燃料就能够浸渍所述结构，质子就可传导通过所述电池。对于在所述多孔结构内部表面的涂层，可能获得例外的催化剂使用和质子输送。图 6A 和 6B 图示说明了本发明一种实施方案的一个范例性电极装置的横断面示意图，其中所述横断面示意图具有一个分解区域，它描述了与活性区相关的孔隙表面上的一种 NAFION 涂层。

考虑到与本发明多个方面有关的前述说明，与其相联的各种实施方案更详细地陈列在下文之中（参见多个附图）。因此，依照由图 7A 和 7b 表示的实施方案，本发明涉及一种适合用于燃料电池（图中未画出）的电极装置 700。在这种实施方案中，电极装置 700 包括一个由硅基片制成的平坦阳极 702、一个电解质层 704、一个由硅基片制成的平坦阴极 706 和选择性的一个阻挡层 708（它至少对于甲醇是不渗透性的但对于质子基本上是渗透性的）。如图 7 所示，所述平坦阳极 702 和平坦阴极 706 是间隔分隔开的，它们是基本上相互平行的，从而限定一个间隔的分离区 710，其中所述电解质层 704 和选择性的阻挡层 708 插入在所述平坦阳极 702 和所述平坦阴极 706 之间，并位于至少一部分所述间隔的分离区 710 之中，其中所述平坦阳极 702 和所述平坦阴极 706 通过至少一个越过所述间隔的分离区 710 的桥膜 712 相互连接在一起。如图 7 所示，燃料流过所述阳极并部分地进入到所述电解质中，但是仅流过所述阳极。依照本发明的其它实施方案的多个范例性电极装置如图 8A-14B 所示。

为了便于说明且不受限制，下述实例将更具体地描述本发明的各个不同方面。

实施例

实施例 1

具有跨越桥膜的硅基片电极装置

5 本实施例公开了与制造适合用于燃料电池的膜电极装置相关的加工步骤，其中所述膜电极装置包括：一个由硅基片制成的平坦阳极、一个电解质层、一个由硅基片制成的平坦阴极和选择性的一个阻挡层（它至少对于甲醇是不渗透性的但对于质子基本上是渗透性的）；其中，所述平坦阳极和平坦阴极是间隔分隔开的，它们基本上是相互平行的，从而限定一个间隔的分离区，其中所述电解质层和选择性的阻挡层插入在所述平坦阳极和所述平坦阴极之间，并位于至少一部分所述间隔的分离区之中，其中所述平坦阳极和所述平坦阴极通过至少一个跨越所述间隔的分离区的桥膜相互连接在一起。

10 在本实施例中，所述加工步骤主要由(1)阳极制作步骤、(2)阴极制作步骤和(3)阳极/电解质/阴极制作步骤组成，如下所述，并参见图 15-51。

20 阳极制作 所述阳极制作步骤包括加工一种硅晶片从而形成(1)多个通道、(2)多个多孔区域、(3)一个增强的集电极和(4)一个化学吸附催化剂，如下所述：

1.1 通道-基质材料 从如图 15 所示的 500 μm 双面抛光的硅晶片开始（注意的是，在 1.0 部分其它地方，将所述顶面称为 S1，将所述底面称为 S2）。

25 1.2 通道-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

1.3 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

1.4 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

30 1.5 通道-氮化硅沉积 在所述硅晶片两侧经由 CVD 沉积一个 1000 Å 的氮化硅层，如图 16 所示。

- 1.6 通道-毫微洗提浸渍 通过浸没在毫微洗提溶液中除去粘着在氮化硅表面上的有机物。
- 1.7 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。
- 1.8 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。
- 1.9 通道-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层, 以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附, 如图 17 所示。
- 1.10 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种光致抗蚀剂的薄层(对于选择性氮化物蚀刻, 它充当掩模, 这样图案就可引到所述氮化物层上)在晶片的一个侧面 S2 之上, 如图 18 所示。
- 1.11 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。
- 1.12 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻, 它充当掩模, 这样图案就可引到所述氮化物层上)在晶片的另一个侧面 S1 之上, 如图 19 所示。
- 1.13 通道-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续 45 秒以半硬化用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。
- 1.14 通道-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S1 上的光致抗蚀剂层之上, 如图 20 所示。
- 1.15 通道-显影图案 将样品浸没在 1: 5 AZ312 MIF : DI H₂O 溶液中持续 60 秒, 以将图案显影到所述晶片上, 如图 21 所示。
- 1.16 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300 rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900 rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。
- 1.17 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145 °C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。
- 1.18 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160 °C 的 85 wt%磷酸中选择除去 S1 上的氮化物层 (其深度取决于蚀刻的时间长度, 30 Å /min) , 如图

22 所示。

1.19 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸。

1.20 通道-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 23 所示。

1.21 通道-KOH 蚀刻 来自光致抗蚀剂的图案通过浸没在 80°C 的 30wt%KOH 溶液中而转印到所述硅基片的 S1 之上（其深度取决于蚀刻的时间长度，1.65-1.75μm/min），如图 24 所示。

1.22 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去 KOH 蚀刻溶液。

10 1.23 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

1.24 多孔硅-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层，以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附，如图 25 所示。

15 1.25 多孔硅-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层（对于选择性氮化物蚀刻，它充当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上）在 S2 之上，如图 26 所示。

1.26 多孔硅-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续 45 秒以半硬化用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。

1.27 多孔硅-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S2 上的光致抗蚀剂层之上，如图 27 所示。

1.28 多孔硅-显影图案 将样品浸没在 1:5AZ312 MIF:DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如图 28 所示。

25 1.29 多孔硅-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

1.30 多孔硅-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

30 1.31 多孔硅-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S2 上的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30 Å/min），如图 29

所示。

1.32 多孔硅-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸。

5 1.33 多孔硅-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 30 所示。

1.34 多孔硅-铝沉积 对于欧姆接点通过蒸发沉积方法沉积 500nm 铝层在所述晶片的 S1 上（用于阳极蚀刻的制备），如图 31 所示。

1.35 多孔硅-薄膜退火 在 N₂ 气流中于 450°C 在一种氧化 / 扩散炉中退火 30 分钟。这将降低所述铝接点与所述硅间的界面电阻系数。

10 1.36 多孔硅-阳极蚀刻 将基片浸没在一种 HF-H₂O 溶液（1%HF-17%HF），在所述基片上施加一个电势，以提供 12 mA/cm² 的电流密度。为了提供一个厚的多孔硅层，将所述基片进行蚀刻大于 1000 秒。所述基片的光照（UV 光源）对于 n-型硅基片是需要的，如图 32 所示。

15 1.37 多孔硅-铝洗提 通过浸没在一种含有磷酸、硝酸和醋酸的水溶液中于 50°C 除去 S1 上的铝层（其深度取决于蚀刻时间长度，6600 Å/min），如图 33 所示。

1.38 多孔硅-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中除去 S2 上的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30 Å/min），如图 34 所示。

20 1.39 多孔硅-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。

1.40 集电极-硼掺杂 在 N₂ 和 H₂ 气流中加热基片到 950°C 持续 24 小时，使得硼从一个平面扩散源（PDS）进行扩散。

25 1.41 集电极-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

1.42 集电极-溅射粘附层 溅射一个 500 Å 厚度的钛-钨层到所述基片的 S1 之上。

30 1.43 集电极-溅射金 溅射一个 200 Å 厚度的金层到所述基片的 S1 之上。

1.44 催化剂-预熔化 在空气中加热所述基片到 200°C 持续 2 小时。

1.45 催化剂-铂溶液 在所述硅基片冷却到室温后,将硅晶片放置到一种 pH 为 8.5 的水合氢氧化四氨合铂(II)的氨水溶液中,并搅拌 10 小时。所述溶液含有的铂配合物能将最多 2wt% 铂沉积到硅上,即,将 100mg 晶片放置在一种含有 2mg 铂的水浴中(3.4mg 水合氢氧化四氨合铂(II))。

- 5 1.46 催化剂-干燥 从所述含水氨水溶液中取出所述硅晶片,并真空干燥 1 小时。

1.47 催化剂-后熔化 在氧/氮(20:80)的气流中,以 2°C/min 的升温速率将硅基片从室温加热至 400°C,大约需要 3 小时,然后在 400 °C 维持 1 小时。

- 10 1.48 催化剂-钨溶液 在所述硅基片冷却到室温后,将硅晶片放置到一种 pH 为 8.5 的氯化六氨合钨(III)的氨水溶液中,并搅拌 10 小时。所述溶液含有的铂配合物能将最多 1.5wt% 铂沉积到硅上,即,将 100mg 晶片放置在一种含有 1.5mg 铂的水浴中(4.6mg 氯化六氨合钨(III))。

- 15 1.49 催化剂-干燥 从所述氨水溶液中取出所述硅晶片,并真空干燥 1 小时。

1.50 催化剂-后熔化 在氧/氮(20:80)的气流中,以 2°C/min 的升温速率将硅基片从室温加热至 400°C,大约需要 3 小时,然后在 400 °C 维持 1 小时。

- 20 1.51 催化剂-活化 在氢气流中加热所述硅晶片。所述温度以 25°C/min 的升温速率快速地从室温升高到 400 °C,大约需要 15 分钟,然后在 400 °C 维持 4 小时。

- 25 阴极制作 所述阴极制作步骤包括加工一种硅晶片从而形成(1)多个通道、(2)多个多孔区域、(3)一个增强的集电极、(4)一个甲醇阻挡层和(5)一个化学吸附催化剂,如下所述:

2.1 通道-基质材料 从如图 15 所示的 500μm 双面抛光的硅晶片开始(注意的是,在下文中所述顶面称为 S1,而所述底面称为 S2)。

2.2 通道-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

- 30 2.3 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

2.4 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转/干燥机,(1)采用 DI

H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

2.5 通道-氮化硅沉积 在所述硅晶片两侧经由 CVD 沉积一个 1000 Å 的氮化硅层，如图 16 所示。

- 5 2.6 通道-毫微洗提浸渍 通过浸没在毫微洗提溶液中除去粘着在氮化硅表面上的有机物。

2.7 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

- 2.8 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速
10 用 N₂ 干燥 10 分钟。

2.9 通道-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层，以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附，如图 17 所示。

- 2.10 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000 rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层（对于选择性氮化物蚀刻，它充
15 当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上）在晶片的一个侧面 S2 之上，如图 18 所示。

2.11 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145 °C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

- 2.12 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000 rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层（对于选择性氮化物蚀刻，它充
20 当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上）在晶片的另一个侧面 S1 之上，如图 19 所示。

2.13 通道-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90 °C 持续 45 秒以半硬化用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。

- 25 2.14 通道-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S1 上的光致抗蚀剂层之上，如图 20 所示。

2.15 通道-显影图案 将样品浸没在 1:5 AZ312 MIF:DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如图 21 所示。

- 2.16 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI
30 H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

- 2.17 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。
- 2.18 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S1 上的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30Å /min），如图 22 所示。
- 2.19 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸。
- 2.20 通道-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 23 所示。
- 2.21 通道-KOH 蚀刻 来自光致抗蚀剂的图案通过浸没在 80°C 的 30wt% KOH 溶液中而转印在所述硅基片的 S1 之上（其深度取决于蚀刻的时间长度，1.65-1.75μm/min），如图 24 所示。
- 2.22 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去 KOH 蚀刻溶液。
- 2.23 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。
- 2.24 多孔硅-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层，以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附，如图 25 所示。
- 2.25 多孔硅-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层（对于选择性氮化物蚀刻，它充当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上）在 S2 之上，如图 26 所示。
- 2.26 多孔硅-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续 45 秒以半硬化用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。
- 2.27 多孔硅-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S2 上的光致抗蚀剂层之上，如图 35 所示。
- 2.28 多孔硅-显影图案 将样品浸没在 1:5 AZ312 MIF :DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如图 36 所示。
- 2.29 多孔硅-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

2.30 多孔硅-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

5 2.31 多孔硅-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S2 上的氮化物层 (其深度取决于蚀刻的时间长度, 30Å/min), 如图 37 所示。

2.32 多孔硅-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸。

2.33 多孔硅-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂 (采用丙酮洗提除去是快速的)。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁, 如图 38 所示。

10 2.34 多孔硅-铝沉积 对于欧姆接点通过蒸发沉积方法沉积 500nm 铝层在所述晶片的 S1 上 (用于阳极蚀刻的制备), 如图 39 所示。

2.35 多孔硅-薄膜退火 在 N₂ 气流中于 450°C 在一种氧化 / 扩散炉中退火 30 分钟。这将降低所述铝接点与所述硅间的界面电阻系数。

15 2.36 多孔硅-阳极蚀刻 将基片浸没在一种 HF-H₂O 溶液 (1-17%HF), 在所述基片上施加一个电势, 以提供 12 mA/cm² 的电流密度。为了提供一个厚的多孔硅层, 将所述基片进行蚀刻大于 1000 秒。所述基片的光照 (UV 光源) 对于 n-型硅基片是需要的, 如图 40 所示。

20 2.37 多孔硅-铝洗提 通过浸没在一种含有磷酸、硝酸和醋酸的水溶液中于 50°C 除去 S1 上的铝层 (其深度取决于蚀刻时间长度, 6600Å/min), 如图 41 所示。

2.38 多孔硅-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中除去 S2 上的氮化物层 (其深度取决于蚀刻的时间长度, 30Å/min), 如图 42 所示。

2.39 多孔硅-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。

25 2.40 集电极-硼掺杂 在 N₂ 和 H₂ 气流中加热基片到 950°C 持续 24 小时, 使得硼从一个平面扩散源 (PDS) 进行扩散。

2.41 集电极-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

30 2.42 集电极-溅射粘附层 溅射一个 500 Å 厚度的钛-钨层到所述基片的 S1 之上。

2.43 集电极-溅射金 溅射一个 200 Å 厚度的金层到所述基片的 S1 之

上。

2.44 甲醇阻挡层-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

- 5 2.45 甲醇阻挡层-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片;接着(2)以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

2.46 甲醇阻挡层-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层, 以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附(要注意的是, 为方便起见, 所述 Ti-W: Au 集电极不再画出), 如图 43 所示。

- 10 2.47 甲醇阻挡层-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种 Shipley 1400-31 保护层薄层在晶片的 S2 之上, 如图 44 所示。

2.48 甲醇阻挡层-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

- 15 2.49 甲醇阻挡层-制备保护层 将样品浸没在氯苯溶液中持续 10 分钟。

2.50 甲醇阻挡层-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S1 上的光致抗蚀剂层之上, 如图 45 所示。

- 20 2.51 甲醇阻挡层-显影图案 将样品浸没在 Microposit Developer Concentrate 溶液中持续 60 秒, 以将图案显影到所述晶片上, 如图 46 所示。

2.52 甲醇阻挡层-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片;接着(2)以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

- 25 2.53 甲醇阻挡层-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

2.54 甲醇阻挡层-溅射扩散阻挡层 采用 MRC 溅射球在所述多孔基片的 S2 上沉积一种厚为 100Å 的 Ti/W 合金层。该层的目的是促进粘附并防止所述体相扩散层与所述基片间发生反应。

- 30 2.55 甲醇阻挡层-蒸发钯层 采用 Temescal E-Beam 蒸发器, 沉积所述体相钯(或钒)层到所述多孔基片的 S2 之上, 如图 47 所示。所述体

相扩散层的厚度应该为所述基片的平均孔隙率的两倍，以保证不存在可能会使甲醇扩散通过所述甲醇阻挡层的针孔或其它缺陷。对于所述 Temescal E-beam 蒸发器来说，由于加工方法的限制，所述金属需要以 0.5 μm 增量进行沉积，在这之后需要断开真空，所述金属源需要再次
5 注入，并恢复真空。所述沉积压力为 2.0×10^{-6} Torr，所述沉积速率为 100 $\text{\AA}$ / min。

2.56 甲醇阻挡层-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在 DI H₂O 中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 48 所示。对于约 500 μm 的电线，接点大约为 1mm
10 $\times$ 1mm。

2.57 甲醇阻挡层-退火 在一种氩气氛中于 300 $^{\circ}\text{C}$ 对所述体相扩散层覆盖的多孔基片进行退火 1 小时。

2.58 甲醇阻挡层-电化学清洁 将所述体相扩散层覆盖的多孔基片放入到基片清洁浴中。所述浴为一种 pH 为 1 的硫酸溶液。对所述基片施
15 加 +0.8 至 +1.6 V 的电势，持续 1 分钟。该步骤是用来从所述体相扩散层的暴露表面中除去所有表面氧化物或杂质。

2.59 甲醇阻挡层-电镀钯 将所述体相扩散层覆盖的多孔基片放入到钯电镀浴中。在 0.5-2A/dm² 下，以 0.26 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的沉积速率，从一种由 10g/L 钯组成的钯浴中沉积厚度为 0.5 μm 的钯层（Pd 浴 450, Degussa AG,
20 Schwabisch Gmund, West Germany）。所述电镀浴应该不超过 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.60 甲醇阻挡层-超声清洁 悬浮所述钯电镀体相扩散层在一种 DI-H₂O 漂洗浴中，持续 20 分钟，并超声搅动。

2.61 甲醇阻挡层-电镀铂 将所述体相扩散层覆盖的多孔基片放入到铂电镀浴中。在 2A/dm² 和 pH10.6 下，从一种铂浴（购自 Johnson Matthey
25 的 Pt 5Q）中沉积厚度为 0.5 μm 的钯层。

2.62 甲醇阻挡层-超声清洁 悬浮所述钯:铂电镀的体相扩散层在一种 DI-H₂O 漂洗浴中，持续 20 分钟，并超声搅动。

2.63 甲醇阻挡层-退火 在一种氩气氛中于 300 $^{\circ}\text{C}$ 对所述体相扩散层覆盖的多孔基片进行退火 1 小时。

30 2.64 催化剂-预熔化 在空气中加热所述硅基片到 200 $^{\circ}\text{C}$ 持续 2 小时。

2.65 催化剂-铂溶液 在所述硅基片冷却到室温后，将硅晶片放置到一

种 pH 为 8.5 的水合氢氧化四氨合铂(II)的氨水溶液中,并搅拌 10 小时。所述溶液含有的铂配合物能将最多 2wt% 铂沉积到硅上,即,将 100mg 晶片放置在一种含有 2mg 铂的水浴中 (3.4mg 水合氢氧化四氨合铂 (II))。

- 5 2.66 催化剂-干燥 从所述氨水溶液中取出所述硅晶片,并真空干燥 1 小时。

2.67 催化剂-后熔化 在氧 / 氮(20:80)的气流中,以 2°C / min 的升温速率将硅基片从室温加热至 400°C,大约需要 3 小时,然后在 400 °C 维持 1 小时。

- 10 2.68 催化剂-活化 在流动的 1% H₂ 的 N₂ 气流中加热所述硅晶片。所述温度以 25°C / min 的升温速率快速地从室温升高到 400°C,大约需要 15 分钟,然后在 400 °C 维持 4 小时。

- MEA 制作 所述 MEA 制作或所述阳极/电解质/阴极装置步骤包括进一步加工所述阳极和阴极,以形成一种膜电极装置(MEA),是通过 (1) 将所述阳极和阴极粘结到一起的晶片,和 (2) 在所述阳极和阴极之间沉积一种固体聚合物电解质,如下所述:
- 15

- 3.1 晶片粘结-玻璃沉积 玻璃(粒型 7740)浆体筛网印花在所述阳极的 S2 上,潮湿情形下为 25 微米,如图 49 所示。所述浆体进行干燥,粘结剂在 300°C 于空气中烧除尽。
- 20

3.2 晶片粘结-晶片粘结 所述两个电极对齐排列并轻轻地挤压到一起。所述装置加热到 300-500°C。对所述装置施加 0.5-11b/cm² 的恒定压力。所述装置保持在较高温度和压力,持续至少 30 分钟。如图 50 所示,所述装置然后慢慢地冷却。

- 25 3.3 固体电解质聚合物-清洁 通过浸泡在半导体级异丙醇(乙醇或甲醇)中数小时清洁有待浸渍的零件。用相同溶剂进行漂洗。

3.4 固体电解质聚合物-干燥 通过在真空炉中于 200-300°C 烘焙数小时干燥多孔结构。真空冷却到室温。

- 3.5 固体电解质聚合物-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲醇二烷薄层,以提高 Nafion 在所述硅晶片表面上的粘附性。
- 30

3.6 固体电解质聚合物-NAFION 溶液 立即将元件浸没到商业可得的

Nafion 溶液中，泡沫将会从所述表面上升起，表明溶液置换出孔隙中的空气。使之敞开着，直到溶液蒸发尽，如图 51 所示。

3.7 固体电解质聚合物-固化 在真空炉中于不高于 130°C 下烘焙 1 小时，以固化到所述表面上并干燥除去所有过量溶剂。

5

实施例 2

硅基片电极装置

本实施例公开了一种与制作一种适合用于燃料电池的膜电极装置相关的加工步骤，其中所述膜电极装置包括：一个由硅基片制成的平坦阳极、一个电解质层、一个由硅基片制成的平坦阴极和选择性的一
10 个阻挡层（它至少对于甲醇是不渗透性的但对于质子基本上是渗透性的）；其中，所述平坦阳极和平坦阴是间隔分隔开的，它们基本上是相互平行的，从而限定一个间隔的分离区，其中所述电解质层和选择性的阻挡层插入在所述平坦阳极和所述平坦阴极之间，并位于至少一
15 部分所述间隔的分离区之中。

在本实施例中，所述加工步骤主要由(1) 阳极制作步骤、(2) 阴极制作步骤和(3)阳极/电解质/阴极制作步骤。不过，本实施例中的所述阳极和阴极制作步骤与实施例 1 中的阳极和阴极制作步骤相同；因此，在此对于这些步骤不再重复。相反，本实施例（和得到的电极装置结
20 构）的不同之处在于所述 MEA 制作或所述阳极 / 电解质 / 阴极装置步骤。因此，下面仅对所述 MEA 制作的加工步骤进行描述，参见图 52-54。

3.1 固体电解质聚合物-清洁 通过浸泡在半导体级异丙醇（乙醇或甲醇）中数小时清洁有待浸渍的阳极和阴极。用相同溶剂进行漂洗。

3.2 固体电解质聚合物-干燥 通过在真空炉中于 200-300°C 烘焙数小
25 时干燥多孔结构。真空冷却到室温。

3.3 固体电解质聚合物-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲醇二烷薄层，以提高 Nafion 在所述硅晶片表面上的粘附性。

3.4 固体电解质聚合物-NAFION 溶液 立即将元件浸没到商业可得的 Nafion 溶液中，泡沫将会从所述表面上升起，表明溶液置换出孔隙中的
30 的空气。使之敞开着，直到溶液蒸发尽。

3.5 固体电解质聚合物-固化 在真空炉中于不高于 130°C 下烘焙 1 小

时，以固化到所述表面上并干燥所有过量溶剂。

3.6 固体电解质聚合物-NAFION 溶液 以 900rpm 转速在 30 秒内旋转涂布 3ml 的 Nafion 117 溶液到两个电极的 S2 上，分别如图 52 和 53 所示。

- 5 3.7 固体电解质聚合物-干燥 在环境空气中将两个电极上的所述旋转涂布的 Nafion 涂层干燥 10 分钟。

3.8 固体电解质聚合物-NAFION 膜 在两个电极之间对齐排列一个 50 μm 厚的 Nafion 117 质子交换膜，并将所述装置放置到一个热压机中。提高所述热压机温度到 90°C，并持续 30 分钟，接着提高温度到 130°C。

- 10 当所述热压机达到 130°C 时，施加 0.2 MPa 的压力，持续 5 分钟。在热压机冷却到室温后解除压力，如图 54 所示。

实施例 3

具有跨越桥膜的溶胶-凝胶负载结构电极装置

- 15 本实施例公开了一种适合用于燃料电池的电极装置，其中所述膜电极装置包括：一个由溶胶-凝胶衍生的负载结构制成的平坦阳极、一个电解质层、一个由溶胶-凝胶衍生的负载结构制成的平坦阴极和选择性的一个阻挡层（它至少对于甲醇是不渗透性的但对于质子基本上是渗透性的）；其中，所述平坦阳极和平坦阴是间隔分隔开的，它们基本上是相互平行的，从而限定一个间隔的分离区，其中所述电解质层和选择性的阻挡层插入在所述平坦阳极和所述平坦阴极之间，并位于至少一部分所述间隔的分离区之中，其中所述平坦阳极和所述平坦阴极通过至少一个跨越所述间隔的分离区的桥膜相互连接在一起。
- 20

- 在本实施例中，所述加工步骤主要由(1) 阳极制作步骤、(2) 阴极制作步骤和(3)阳极/电解质/阴极制作步骤，如下所述，并参见图 15-23（实施例 1 的）和图 55-75。
- 25

- 阳极制作 所述阳极制作步骤包括加工一种硅晶片从而形成(1)多个通道、(2)多个溶胶-凝胶衍生的负载结构、(3)一个增强的集电极和(4)一个化学吸附催化剂，如下所述：
- 30

1.1 通道-基质材料 从实施例 1 的图 15 所示的 500 μm 双面抛光的硅

晶片开始 (注意的是, 在 1.0 部分的其余地方, 所述顶面称为 S1, 而所述底面称为 S2)。

1.2 通道-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

5 1.3 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

1.4 通道-漂洗和干燥 采用一种 Vertere 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

10 1.5 通道-氮化硅沉积 在所述硅晶片两侧经由 CVD 沉积一个 1000Å 的氮化硅层, 如实施例 1 的图 16 所示。

1.6 通道-毫微洗提浸渍 通过浸没在毫微洗提溶液中除去粘着在氮化硅表面上的有机物。

1.7 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

15 1.8 通道-漂洗和干燥 采用一种 Vertere 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

1.9 通道-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层, 以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附, 如实施例 1 的图 17 所示。

20 1.10 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻, 它充当掩模, 这样图案就可引到所述氮化物层上) 在晶片的一个侧面 S2 之上, 如实施例 1 的图 18 所示。

1.11 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使 S2 上的所述保护层变硬。

25 1.12 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻, 它充当掩模, 这样图案就可引到所述氮化物层上) 在晶片的另一个侧面 S1 之上, 如实施例 1 的图 19 所示。

30 1.13 通道-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续 45 秒以半硬化 S1 上的用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。

1.14 通道-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上

的图案转印到所述 S1 上的光致抗蚀剂层之上，如实施例 1 的图 20 所示。

1.15 通道-显影图案 将样品浸没在 1: 5 AZ312 MIF : DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如实施例 1 的图 21 所示。

- 5 1.16 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，(1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

1.17 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使 S1 上的所述保护层变硬。

- 10 1.18 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S1 上的氮化物层 (其深度取决于蚀刻的时间长度, 30Å /min) , 如实施例 1 的图 22 所示。

1.19 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸。

- 15 1.20 通道-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂 (采用丙酮洗提除去是快速的)。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如实施例 1 的图 23 所示。

1.21 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，(1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

- 20 1.22 通道-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层，以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附，如图 55 所示。

- 1.23 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻，它充当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上) 在所述晶片的 S1 之上，
25 如图 56 所示。

1.24 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使 S1 上的所述保护层变硬。

- 1.25 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻，它充当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上) 在所述晶片的另一面 S2
30 之上，如图 57 所示。

- 1.26 通道-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续 45 秒以半硬化 S2 上的用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。
- 1.27 通道-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S2 上的光致抗蚀剂层之上，如图 58 所示。
- 5 1.28 通道-显影图案 将样品浸没在 1: 5 AZ312 MIF : DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如图 59 所示。
- 1.29 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S2 上的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30Å/min），如图 60 所示。
- 10 1.30 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。
- 1.31 通道-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 61 所示。
- 1.32 通道-KOH 蚀刻 来自光致抗蚀剂的图案通过浸没在 80°C 的 30wt%KOH 溶液中而转印在所述硅基片的 S1 和 S2 之上（其深度取决于蚀刻的时间长度，1.65-1.75µm/min），如图 62 所示。
- 15 1.33 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去 KOH 蚀刻溶液。
- 1.34 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中除去所述硅基片两侧上所有剩余的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30Å/min），如图 63 所示。
- 20 1.35 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。
- 1.36 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。
- 1.37 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-漂洗和干燥 采用一种 Vertere 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。
- 25 1.38 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-引入羟基 所述基片接着放入到一种由 15ml 30vol% H₂O₂ 和 35ml H₂SO₄ 组成的溶液中，于 90°C 下持续 30 分钟，接着漂洗并干燥。
- 30 1.39 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-溶胶浇铸 将所述基片放置到一个 Teflon 容器中，并通过将所述溶胶完全覆盖所述基片的顶面而浇铸到所述硅

基片的蚀刻沟槽 / 通道 / 坑槽中[所述铂-氧化钌前体溶液是通过混合六氯合铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸(亚硝酰基)钌($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$)与乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和DI水而制成的)。所述溶液在 60°C 下剧烈搅拌 1 小时, 得到标准摩尔比为 1:0.5:5:1 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

5 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$], 如图 64 所示。

1.40 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-胶凝 将浇铸溶胶放入到一个密封容器中持续 24 小时。

1.41 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-凝胶干燥 在环境空气中于 70°C 下将所得到的凝胶干燥 24 小时, 如图 65 所示。

10 1.42 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-凝胶干燥 在环境空气中于 150°C 下将所得到的凝胶干燥 12 小时, 如图 66 所示。

1.43 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-热解 以 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速率在 2 小时的停留时间内从室温到 500°C 、于一种氧 / 氮 (20:80) 的气流中加热所得到的结构, 如图 66 所示。

15 1.44 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-铂还原 在氢气流中加热所得到的结构。所述温度应该是以 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速率快速地从室温升到 400°C , 并在 400°C 维持 4 小时。

1.45 集电极-漂洗和干燥 采用一种 Vertere 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H_2O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm
20 转速用 N_2 干燥 10 分钟。

1.46 集电极-溅射粘附层 溅射一个 $500\text{\AA}$ 厚度的钛-钨层到所述基片的 S1 之上。

1.47 集电极-溅射金 溅射一个 $200\text{\AA}$ 厚度的金层到所述基片的 S1 之上。

25 1.48 催化剂-活化 在氢气流中加热所述硅晶片。所述温度以 $25^\circ\text{C} / \text{min}$ 的升温速率快速地从室温升高到 400°C , 大约需要 15 分钟, 然后在 400°C 维持 4 小时。

阴极制作 所述阴极制作步骤包括加工一种硅晶片从而形成(1)多个通道、(2)多个溶胶-凝胶衍生的负载结构、(3)一个增强的集电极、(4)一个
30 个甲醇阻挡层和(5)一个化学吸附催化剂, 如下所述:

2.1 通道-基质材料 从实施例 1 的图 15 所示的 500 μm 双面抛光的硅晶片开始 (注意的是, 在 1.0 部分的其余地方, 所述顶面称为 S1, 而所述底面称为 S2)。

5 2.2 通道-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

2.3 通道-漂洗 采用 DI H_2O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

2.4 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H_2O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm 转速用 N_2 干燥 10 分钟。

10 2.5 通道-氮化硅沉积 在所述硅晶片两侧经由 CVD 沉积一个 1000Å 的氮化硅层, 如实施例 1 的图 16 所示。

2.6 通道-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。采用 DI H_2O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

15 2.7 通道-漂洗 采用 DI H_2O 漂洗三次除去毫微洗提溶液。

2.8 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机, (1) 采用 DI H_2O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片; 接着 (2) 以 900rpm 转速用 N_2 干燥 10 分钟。

20 2.9 通道-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层, 以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附, 如实施例 1 的图 17 所示。

2.10 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000 rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻, 它充当掩模, 这样图案就可引到所述氮化物层上) 在晶片的 S2 之上, 如实施例 1 的图 18 所示。

25 2.11 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

2.12 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒, 沉积一种光致抗蚀剂的薄层 (对于选择性氮化物蚀刻, 它充当掩模, 这样图案就可引到所述氮化物层上) 在晶片的另一个侧面 S1 之上, 如实施例 1 的图 19 所示。

30 2.13 通道-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续

45 秒以半硬化 S1 上的光致抗蚀剂用于 UV 照射制备方法。

2.14 通道-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S1 上的光致抗蚀剂层之上，如实施例 1 的图 20 所示。

- 5 2.15 通道-显影图案 将样品浸没在 1: 5 AZ312 MIF : DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如实施例 1 的图 21 所示。

2.16 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

- 10 2.17 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。

2.18 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S1 上的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30Å /min），如实施例 1 的图 22 所示。

- 15 2.19 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。

2.20 通道-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如实施例 1 的图 23 所示。

- 20 2.21 通道-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

2.22 通道-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层，以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附，如图 55 所示。

- 25 2.23 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层（对于选择性氮化物蚀刻，它充当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上）在所述晶片的 S1 之上，如图 56 所示。

2.24 通道-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使 S1 上的所述保护层变硬。

- 30 2.25 通道-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种光致抗蚀剂的薄层（对于选择性氮化物蚀刻，它充

当掩模，这样图案就可引到所述氮化物层上)在所述晶片的另一侧 S2 之上，如图 57 所示。

2.26 通道-预坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 90°C 持续 45 秒以半硬化 S2 上的用于 UV 照射制备的光致抗蚀剂。

- 5 2.27 通道-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述 S2 上的光致抗蚀剂层之上，如图 58 所示。

2.28 通道-显影图案 将样品浸没在 1:5 AZ312 MIF : DI H₂O 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如图 59 所示。

- 10 2.29 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中选择除去 S2 上的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30Å/min），如图 60 所示。

2.30 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。

- 15 2.31 通道-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在毫微洗提溶液中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 61 所示。

2.32 通道-KOH 蚀刻 来自光致抗蚀剂的图案通过浸没在 80°C 的 30wt% KOH 溶液中而同时转印在所述硅基片的 S1 和 S2 之上（其深度取决于蚀刻的时间长度，1.65-1.75µm/min），如图 62 所示。

2.33 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去 KOH 蚀刻溶液。

- 20 2.34 通道-磷酸蚀刻 通过浸没在 160°C 的 85wt%磷酸中除去所述硅基片两侧上所有剩余的氮化物层（其深度取决于蚀刻的时间长度，30Å/min），如图 63 所示。

2.35 通道-漂洗 采用 DI H₂O 漂洗三次除去磷酸蚀刻溶液。

- 25 2.36 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-毫微洗提浸渍 通过在室温下浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

2.37 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-漂洗和干燥 采用一种 Verteq 旋转 / 干燥机，（1）采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着（2）以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

- 30 2.38 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-引入羟基 所述基片接着放入到一种由 15ml 30vol% H₂O₂ 和 35ml H₂SO₄ 组成的溶液中，于 90°C 下持续 30 分钟，接着漂洗并干燥。

2.39 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-溶胶浇铸 将所述基片放置到一个 Teflon 容器中，并通过将所述溶胶完全覆盖所述基片的顶面而浇铸到所述硅基片的蚀刻沟槽 / 通道 / 坑槽中[所述铂-氧化钌前体溶液是通过混合六氯合铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸(亚硝酰基)钌($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$)与乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和 DI 水而制成的)。所述溶液在 60 °C 下剧烈搅拌 1 小时，得到标准摩尔比为 1:0.5:5:1 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O]，如图 64 所示。

2.40 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-胶凝 将浇铸溶胶放入到一个密封容器中持续 24 小时。

10 2.41 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-凝胶干燥 在环境空气中于 70°C 下将所得到的凝胶干燥 24 小时，如图 65 所示。

2.42 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-凝胶干燥 在环境空气中于 150°C 下将所得到的凝胶干燥 12 小时，如图 66 所示。

15 2.43 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-热解 以 5°C / min 的速率在 2 小时的停留时间内从室温到 500°C、于一种氧 / 氮 (20:80) 的气流中加热所得到的结构，如图 66 所示。

2.44 Pt-RuO₂ 溶胶-凝胶结构-铂还原 在氢气流中加热所得到的结构。所述温度应该是以 10°C / min 的速率快速地从室温升到 400°C，并在 400°C 维持 4 小时。

20 2.45 集电极-漂洗和干燥 采用一种 Vertec 旋转 / 干燥机，(1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

2.46 集电极-溅射粘附层 溅射一个 500Å 厚度的钛-钨层到所述基片的 S1 之上。

25 2.47 集电极-溅射金 溅射一个 200Å 厚度的金层到所述基片的 S1 之上。

2.48 甲醇阻挡层-毫微洗提浸渍 通过浸没在毫微洗提溶液中半小时除去粘着在硅表面上的有机物。

30 2.49 甲醇阻挡层-漂洗和干燥 采用一种 Vertec 旋转 / 干燥机，(1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着 (2) 以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。

- 2.50 甲醇阻挡层-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲基二氮烷薄层，以提高光致抗蚀剂在所述硅晶片表面上的粘附，如图 67 所示。
- 2.51 甲醇阻挡层-旋转涂布保护层 采用一种旋转涂布机以 3000rpm 转速进行 30 秒，沉积一种 Shipley 1400-31 保护层薄层在 S2 之上，如图 68 所示。
- 2.52 甲醇阻挡层-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145°C 持续 45 秒以使 S2 上的所述保护层变硬。
- 2.53 甲醇阻挡层-制备保护层 将样品浸没在氯苯溶液中持续 10 分钟。
- 2.54 甲醇阻挡层-UV 照射 采用一种 IR 对准器在 UV 下持续 15 秒将掩模上的图案转印到所述光致抗蚀剂层之上，如图 69 所示。
- 2.55 甲醇阻挡层-显影图案 将样品浸没在 Microposit Developer Concentrate 溶液中持续 60 秒，以将图案显影到所述晶片上，如图 70 所示。
- 2.56 甲醇阻挡层-漂洗和干燥 采用一种 Verateq 旋转 / 干燥机，(1) 采用 DI H₂O 以 300rpm 转速漂洗 5 分钟以清洁基片；接着(2)以 900rpm 转速用 N₂ 干燥 10 分钟。
- 2.57 甲醇阻挡层-坚膜保护层 将晶片放置在一个轻便电炉上于 145 °C 持续 45 秒以使所述保护层变硬。
- 2.58 甲醇阻挡层-溅射扩散阻挡层 采用 MRC 溅射球在所述多孔基片的 S2 上沉积一种厚为 100Å 的 Ti/W 合金层。该层的目的是促进粘附并防止所述体相扩散层与所述基片间发生反应。
- 2.59 甲醇阻挡层-蒸发钼层 采用 Temescal E-Beam 蒸发器，沉积所述体相钼（或钒）层到所述多孔基片的 S2 之上，如图 71 所示。所述体相扩散层的厚度应该为所述基片的平均孔隙率的两倍，以保证不存在可能会使甲醇扩散通过所述甲醇阻挡层的针孔或其它缺陷。对于所述 Temescal E-beam 蒸发器来说，由于加工方法的限制，所述金属需要以 0.5μm 增量进行沉积，在这之后需要断开真空，所述金属源需要再次注入，并恢复真空。所述沉积压力为 2.0×10^{-6} Torr，所述沉积速率为 100Å / min。
- 2.60 甲醇阻挡层-保护层洗提 通过浸没在丙酮中除去剩余的光致抗

蚀剂（采用丙酮洗提除去是快速的）。在 DI H₂O 中于室温下进行漂洗以最终清洁，如图 72 所示。对于约 500 μ m 的电线，接点大约为 1mm $\times$ 1mm。

5 2.61 甲醇阻挡层-退火 在一种氩气氛中于 300°C 对所述体相扩散层覆盖的多孔基片进行退火 1 小时。

2.62 甲醇阻挡层-电化学清洁 将所述体相扩散层覆盖的多孔基片放入到基片清洁浴中。所述浴为一种 pH 为 1 的硫酸溶液。对所述基片施加 +0.8 至 +1.6 V 的电势，持续 1 分钟。该步骤是用来从所述体相扩散层的暴露表面中除去所有表面氧化物或杂质。

10 2.63 甲醇阻挡层-电镀钯 将所述体相扩散层覆盖的多孔基片放入到钯电镀浴中。在 0.5-2A/dm² 下，以 0.26 μ m/min 的沉积速率，从一种由 10g/L 钯组成的钯浴中沉积厚度为 0.5 μ m 的钯层(Pd 浴 450, Degussa AG, Schwabisch Gmund, West Germany)。所述电镀浴应该不超过 35°C。

15 2.64 甲醇阻挡层-超声清洁 悬浮所述钯电镀体相扩散层在一种 DI-H₂O 漂洗浴中，持续 20 分钟，并超声搅动。

2.65 甲醇阻挡层-电镀铂 将所述体相扩散层覆盖的多孔基片放入到铂电镀浴中。在 2A/dm² 和 pH10.6 下，从一种铂浴(购自 Johnson Matthey 的 Pt 5Q) 中沉积厚度为 0.5 μ m 的铂层。

20 2.66 甲醇阻挡层-超声清洁 悬浮所述铂:钯电镀的体相扩散层在一种 DI-H₂O 漂洗浴中，持续 20 分钟，并超声搅动。

2.67 甲醇阻挡层-退火 在一种氩气氛中于 300°C 对所述体相扩散层覆盖的多孔基片进行退火 1 小时。

25 2.68 催化剂-活化 在流动的 1%H₂ 的 N₂ 气流中加热所述硅晶片。所述温度以 25°C / min 的升温速率快速地从室温升高到 400 °C，大约需要 15 分钟，然后在 400 °C 维持 4 小时。

30 MEA 制作 所述 MEA 制作或所述阳极/电解质/阴极装置步骤包括进一步加工所述阳极和阴极，以形成一种膜电极装置(MEA)，是通过 (1) 将所述阳极和阴极粘结到一起的晶片，和 (2) 在所述阳极和阴极之间沉积一种固体聚合物电解质，如下所述：

3.1 晶片粘结-玻璃沉积 玻璃(粒型 7740)浆体筛网印花在所述阳极的

S2 上，潮湿情形下为 25 微米，如图 73 所示。所述浆体进行干燥，粘结剂在 300°C 于空气中烧除尽。

3.2 晶片粘结-晶片粘结 所述两个电极对齐排列并轻轻地挤压到一起。所述装置加热到 300-500°C。对所述装置施加 0.5-1 lb/cm² 的恒定压力。所述装置保持在较高温度和压力，持续至少 30 分钟。如图 74 所示，所述装置然后慢慢地冷却。

3.3 固体电解质聚合物-清洁 通过浸泡在半导体级异丙醇（乙醇或甲醇）中数小时清洁有待浸渍的零件。用相同溶剂进行漂洗。

3.4 固体电解质聚合物-干燥 通过在真空炉中于 200-300°C 烘焙数小时干燥多孔结构。真空冷却到室温。

3.5 固体电解质聚合物-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲醇二烷薄层，以提高 Nafion 在所述硅晶片表面上的粘附性。

3.6 固体电解质聚合物-NAFION 溶液 立即将元件浸没到商业可得的 Nafion 溶液中，泡沫将会从所述表面上升起，表明溶液置换出孔隙中的空气。使之敞开着，直到溶液蒸发尽，如图 75 所示。

3.7 固体电解质聚合物-固化 在真空炉中于不高于 130 °C 下烘焙 1 小时，以固化到所述表面上并干燥除去所有过量溶剂。

实施例 4

20 溶胶-凝胶负载结构电极装置

本实施例公开了一种与制作一种适合用于燃料电池的膜电极装置相关的加工步骤，其中所述膜电极装置包括：一个由溶胶-凝胶衍生的负载结构制成的平坦阳极、一个电解质层、一个由溶胶-凝胶衍生的负载结构制成的平坦阴极和选择性地一个阻挡层（它至少对于甲醇是不渗透性的但对于质子基本上是渗透性的）；其中，所述平坦阳极和平坦阴极是间隔分隔开的，它们基本上是相互平行的，从而限定一个间隔的分离区，其中所述电解质层和选择性的阻挡层是插入在所述平坦阳极和所述平坦阴极之间，并位于至少一部分所述间隔的分离区之中。

在本实施例中，所述加工步骤主要由(1) 阳极制作步骤、(2) 阴极制作步骤和(3)阳极/电解质/阴极制作步骤。不过，本实施例中的所述阳极和阴极制作步骤与实施例 3 中的阳极和阴极制作步骤是相同的；因

此，在此对于这些步骤不再重复。相反，本实施例（和得到的电极装置结构）的不同之处在于所述 MEA 制作或所述阳极 / 电解质 / 阴极装置步骤。因此，下面仅对所述 MEA 制作的加工步骤进行描述，参见图 76-78。

- 5 3.1 固体电解质聚合物-清洁 通过浸泡在半导体级异丙醇（乙醇或甲醇）中数小时清洁有待浸渍的阳极和阴极。用相同溶剂进行漂洗。
- 3.2 固体电解质聚合物-干燥 通过在真空炉中于 200-300°C 烘焙数小时干燥多孔结构。真空冷却到室温。
- 3.3 固体电解质聚合物-底沉积 底火炉用来沉积一种六甲醇二烷薄
- 10 层，以提高 Nafion 在所述硅晶片表面上的粘附性。
- 3.4 固体电解质聚合物-NAFION 溶液 立即将元件浸没到商业可得的 Nafion 溶液中， 泡沫将会从所述表面上升起，表明溶液置换出孔隙中的空气。使之敞开着，直到溶液蒸发尽。
- 3.5 固体电解质聚合物-固化 在真空炉中于不高于 130°C 下烘焙 1 小
- 15 时，以固化到所述表面上并干燥所有过量溶剂。
- 3.6 固体电解质聚合物-NAFION 溶液 以 900rpm 转速在 30 秒内旋转涂布 3ml 的 Nafion 117 溶液到两个电极的 S2 上，分别如图 76 和 77 所示。
- 3.7 固体电解质聚合物-干燥 在环境空气中将两个电极上的所述旋转
- 20 涂布的 Nafion 涂层干燥 10 分钟。
- 3.8 固体电解质聚合物-NAFION 膜 在两个电极之间对齐排列一个 50 μm 厚的 Nafion 117 质子交换膜，并将所述装置放置到一个热压机中。提高所述热压机温度到 90°C，并持续 30 分钟，接着提高温度到 130°C。当所述热压机达到 130°C 时，施加 0.2 MPa 的压力，持续 5 分钟。在
- 25 热压机冷却到室温后解除压力，如图 78 所示。

在本文所给出的说明中，参考了多个专利和其它出版物。这些专利和出版物可全文结合到本文中供作参考；因此，它们构成了本说明书的一部分。

- 30 尽管本发明已经在本文图示和描述的实施方案范围内作了说明，但是，本发明可在不远离其精神或主要特征情形下以其它特定方式或

以其它特定形式表现出来。因此，所述实施方案应该认为在各个方面都是例证性的，而不限制性的。因此，本发明的范围由随后的权利要求书表示，而不是由前述的说明所表示，在所述权利要求书等价的意思和范围之内内的所有变化，都包括在本发明的范围之内。

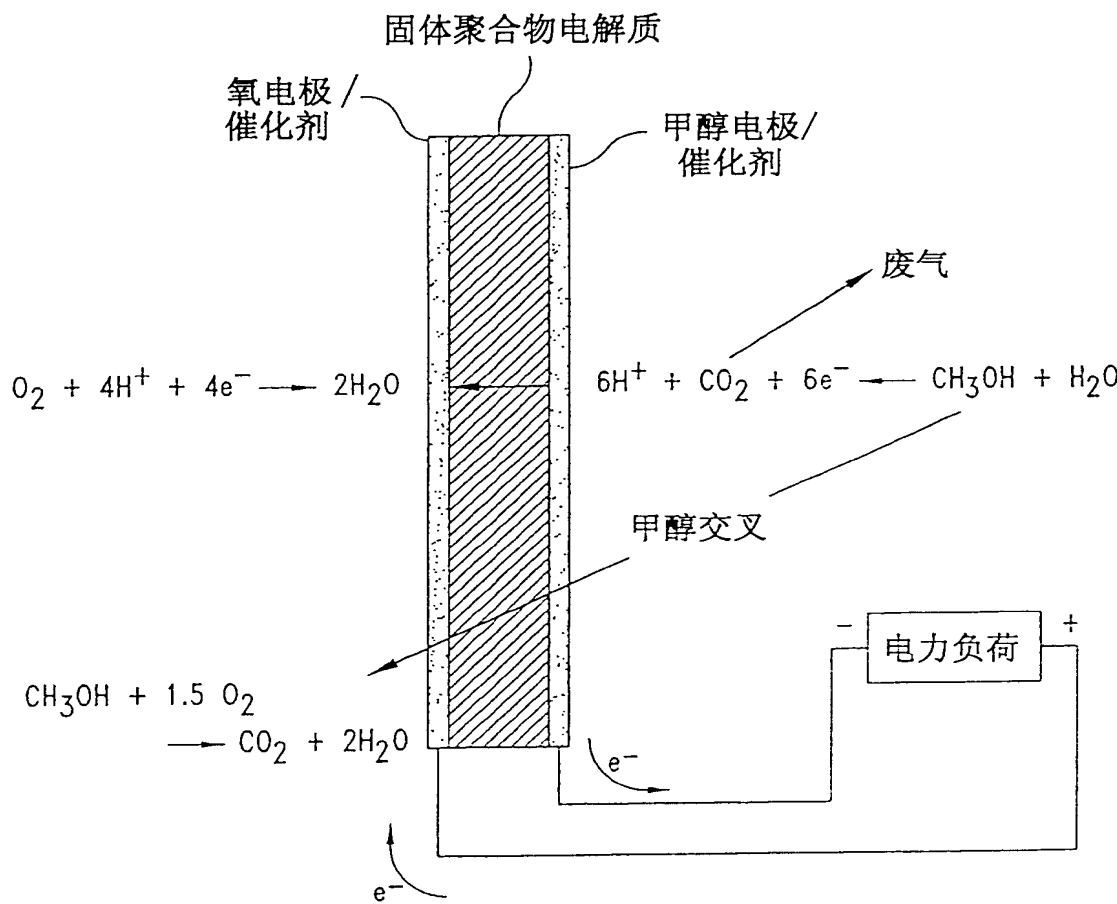


图1
(已有技术)

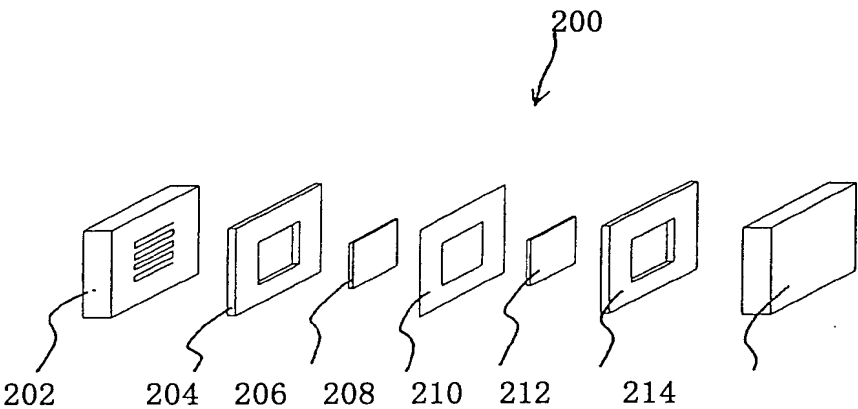


图2A
(已有技术)

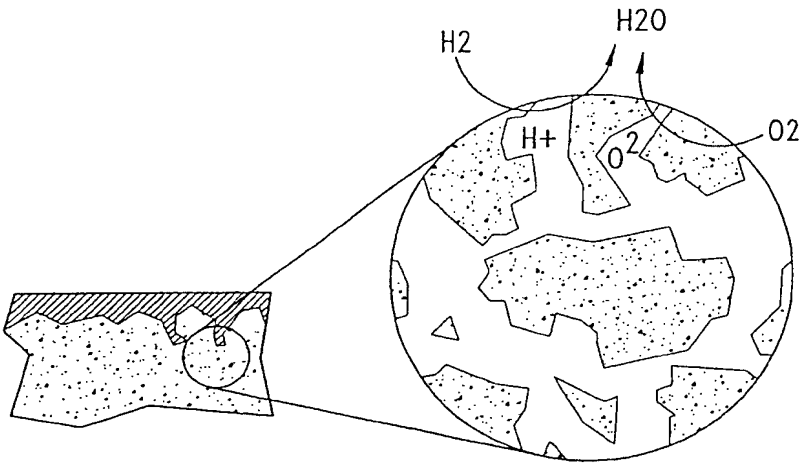


图2B
(已有技术)

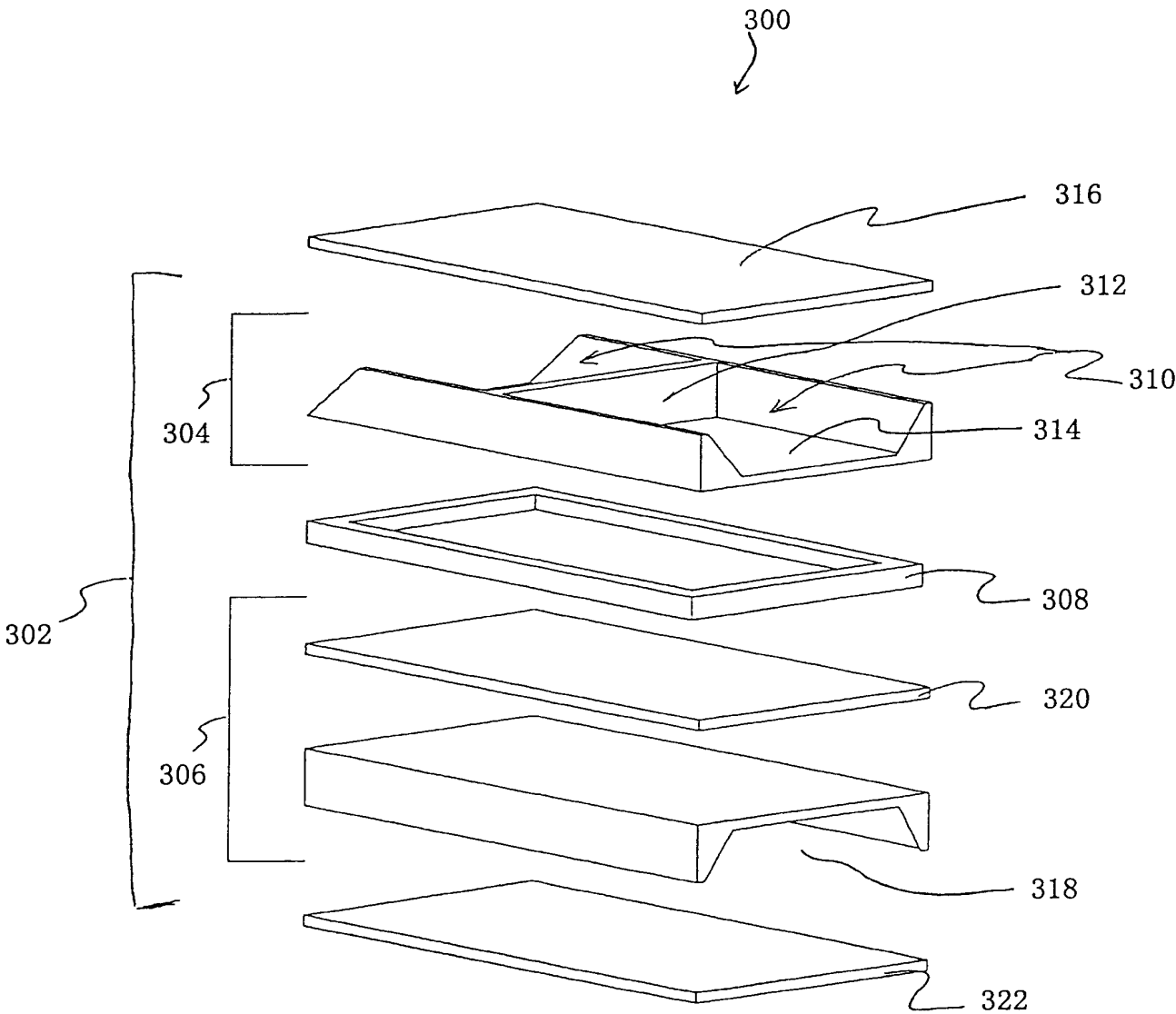


图3

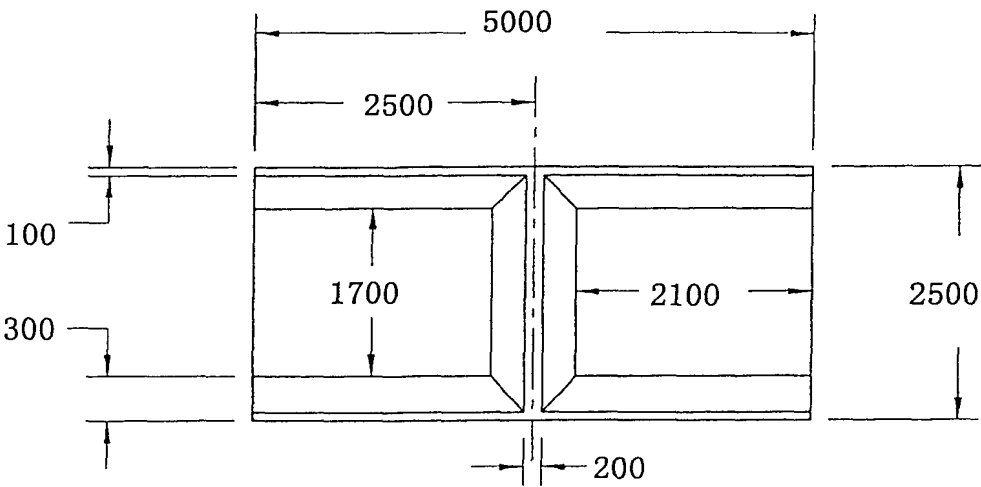


图4A

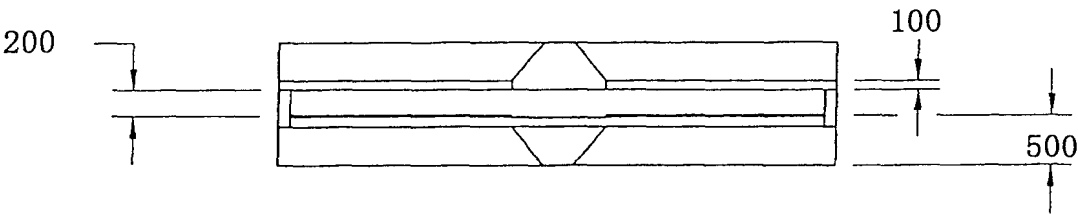


图4B

尺寸大小以微米计

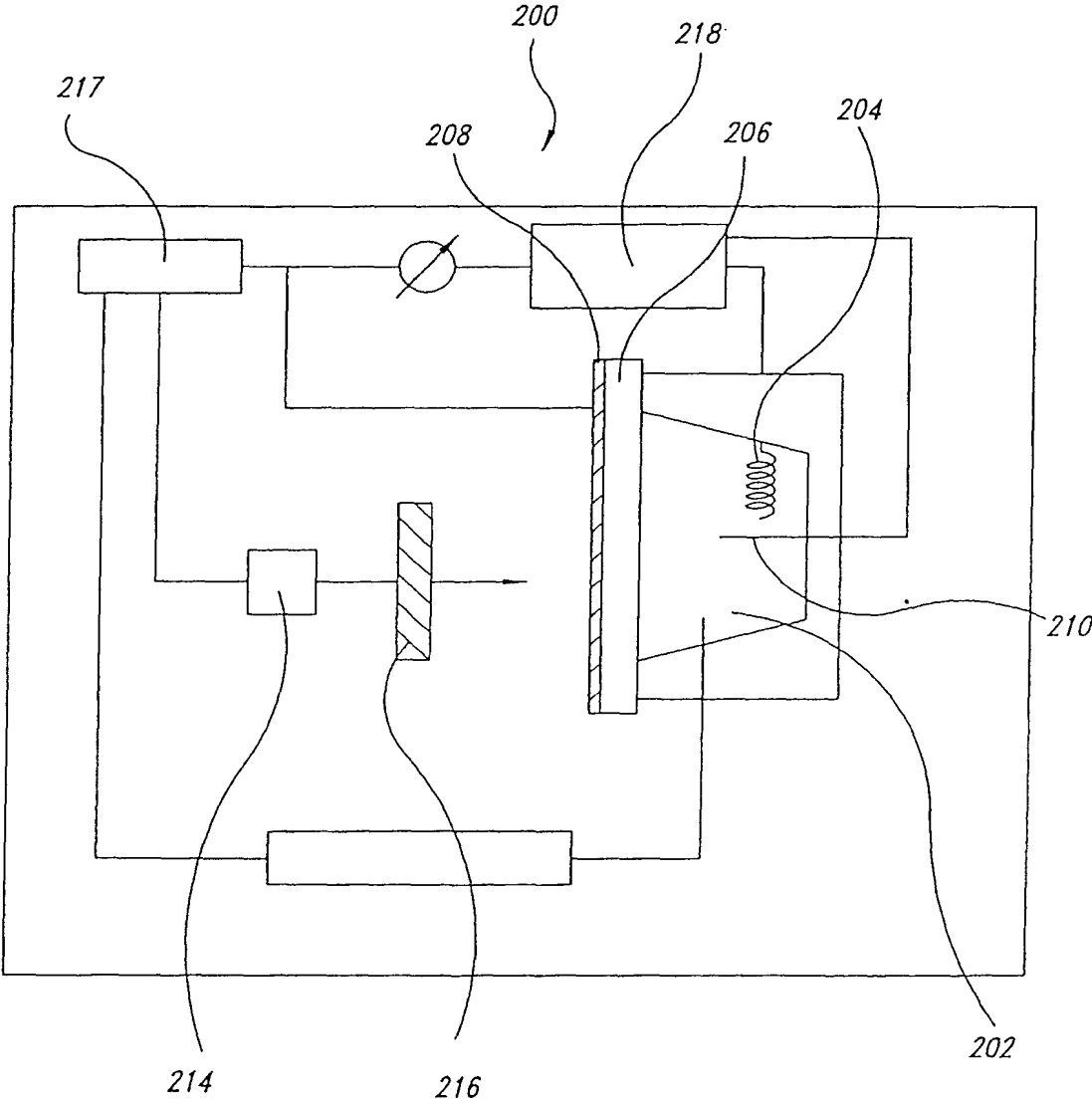
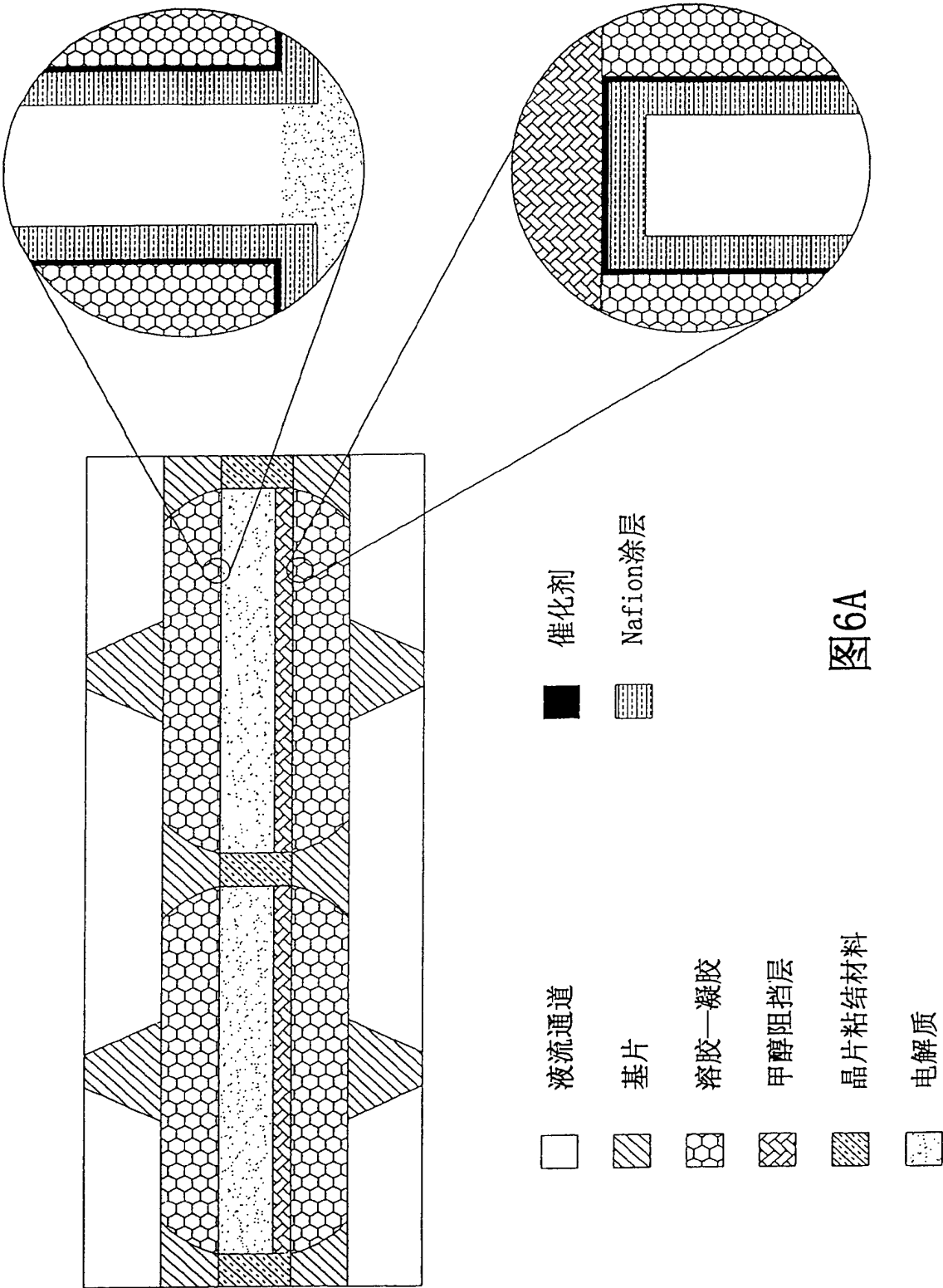


图5



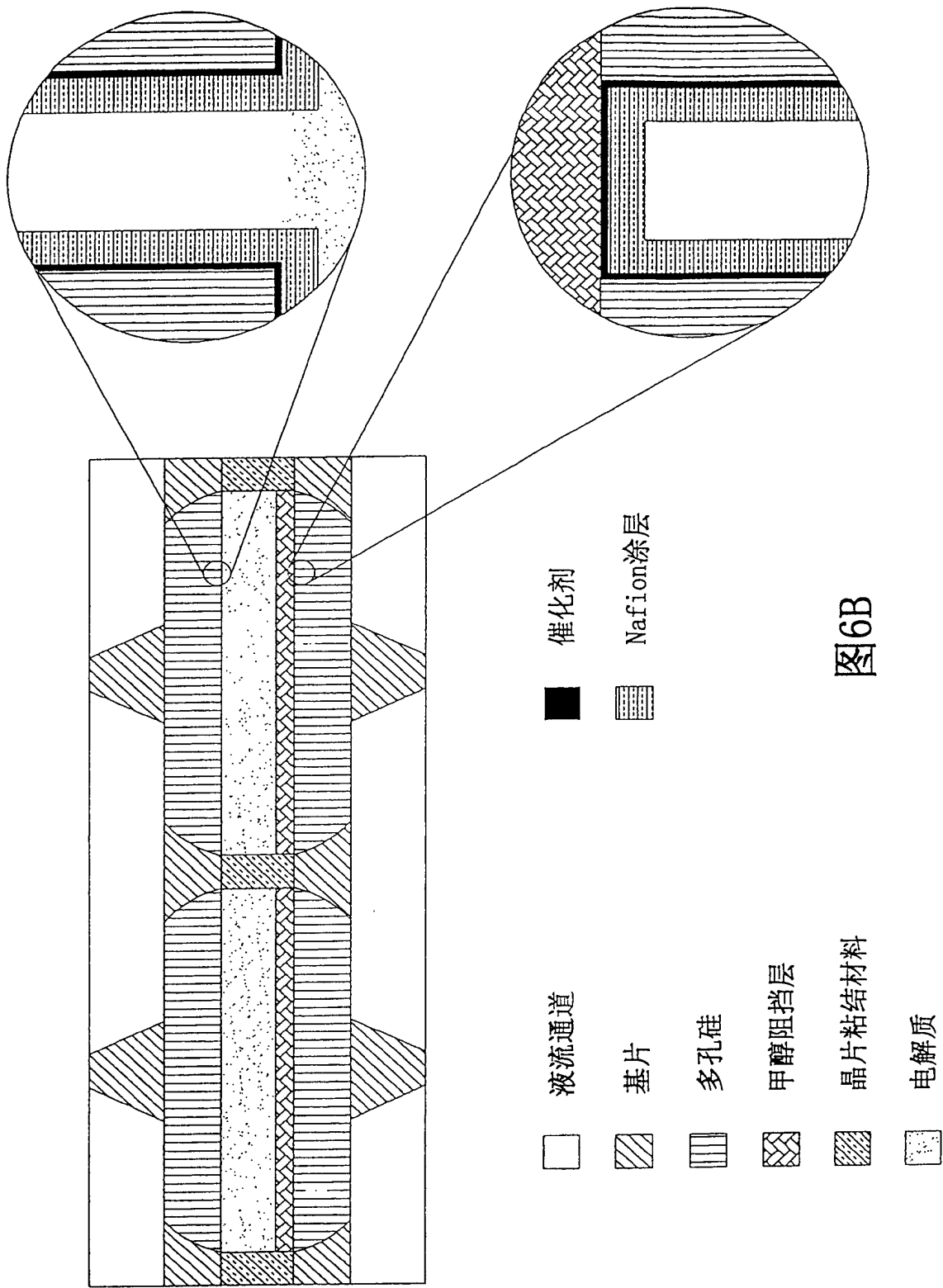


图6B

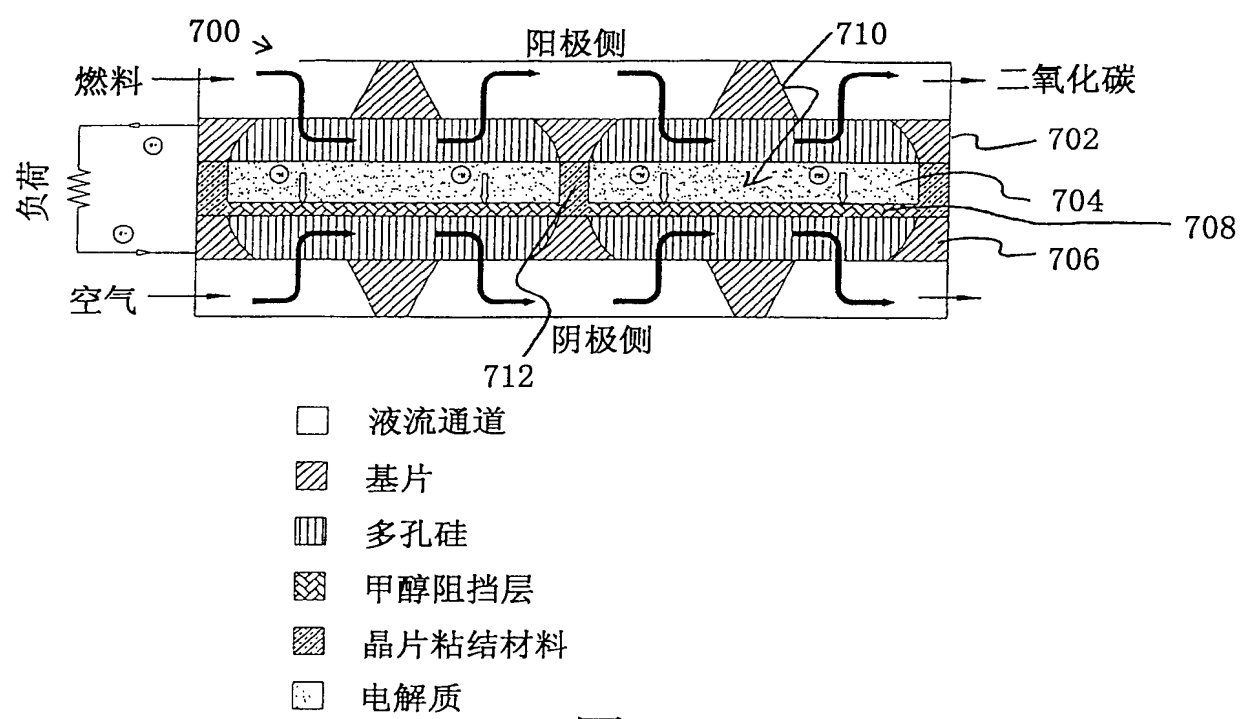


图7A

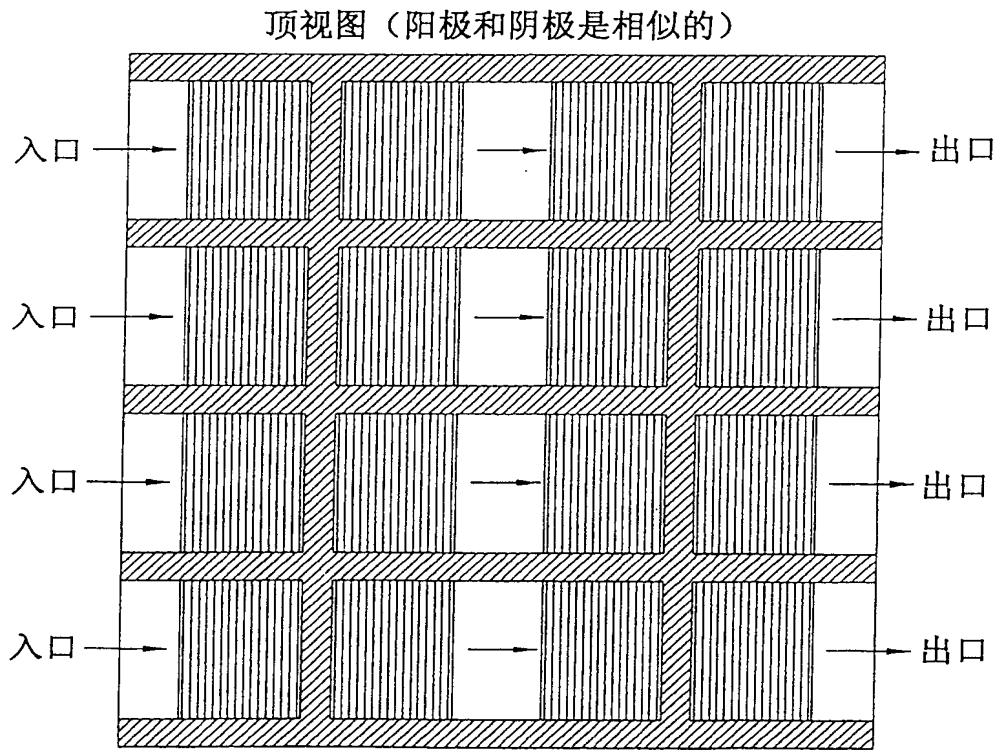


图7B

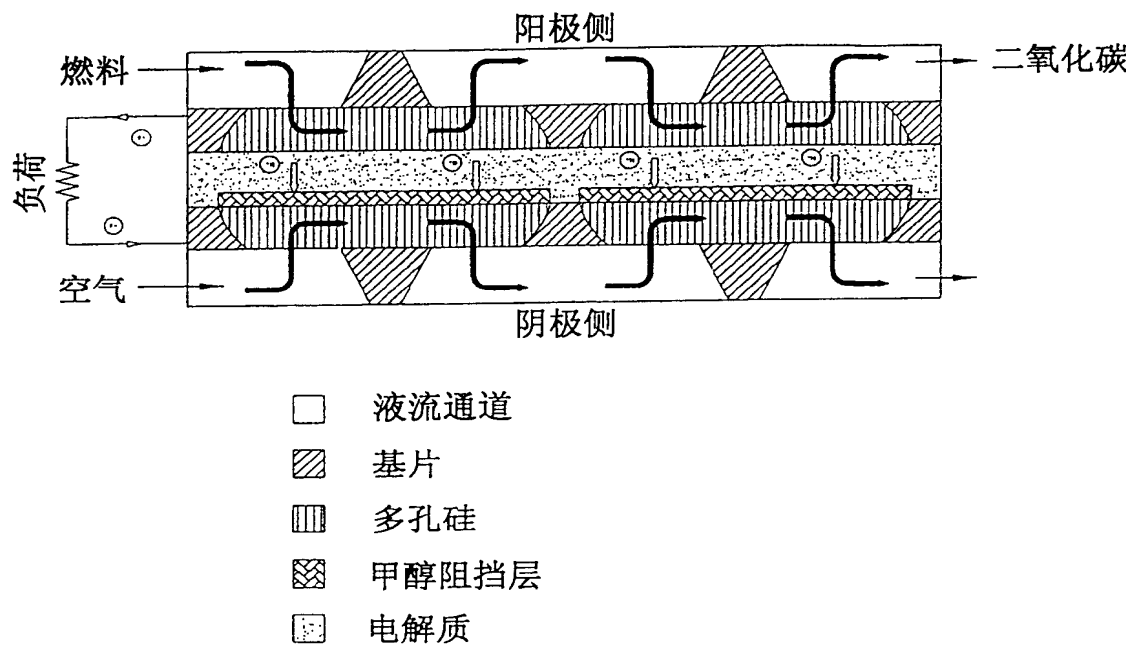


图8A

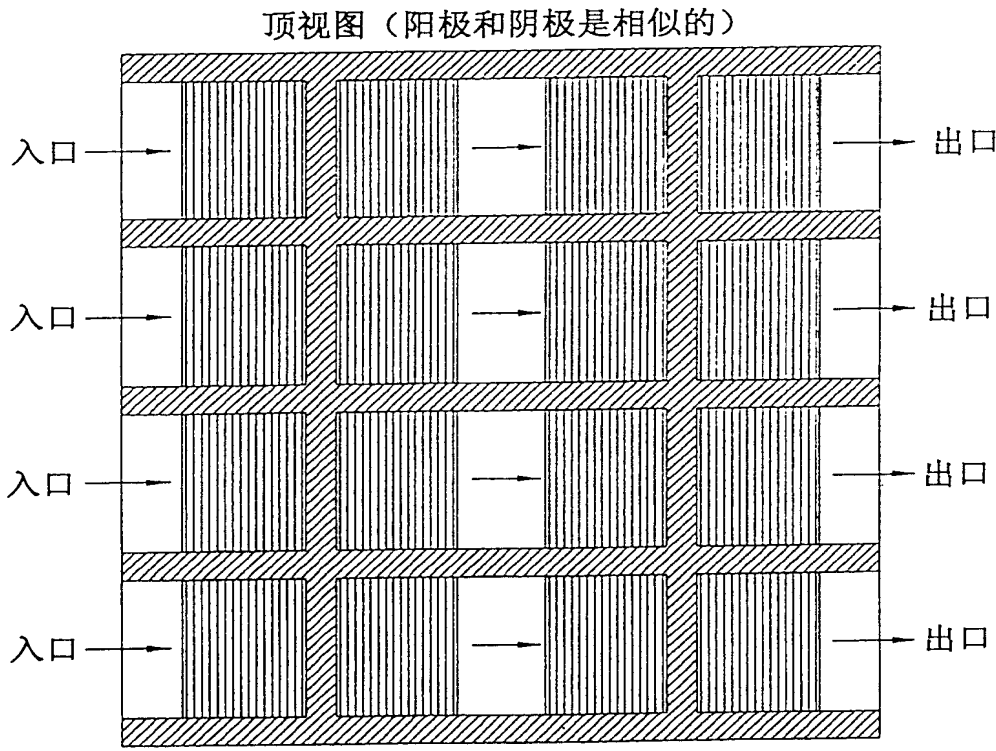


图8B

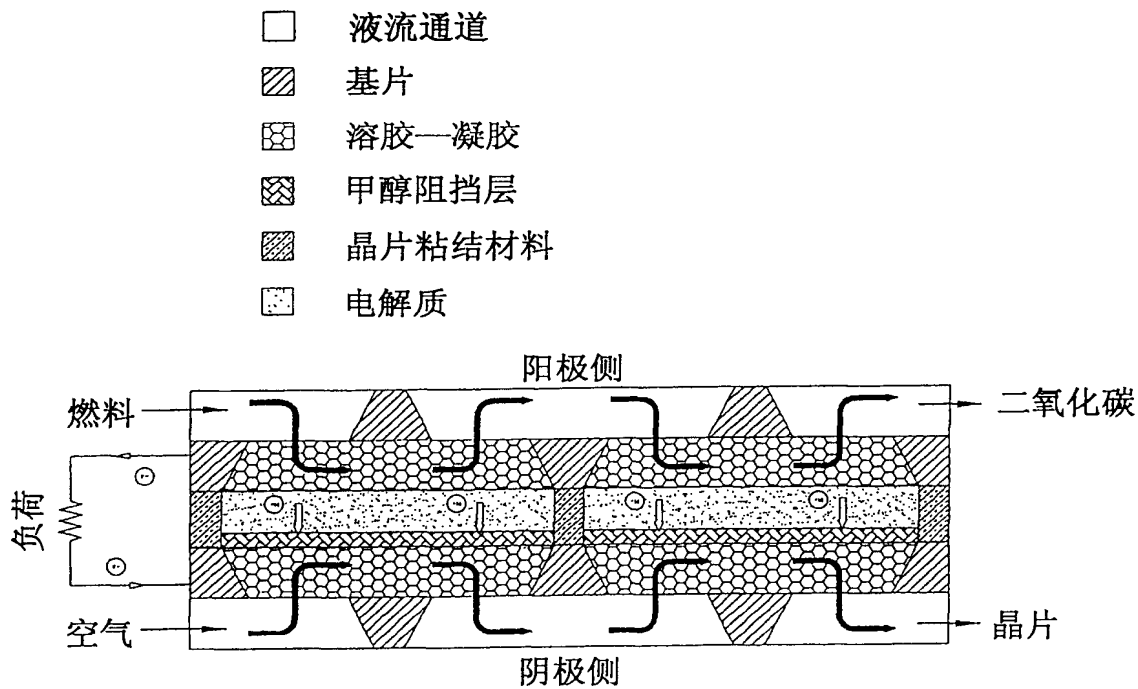


图9A

顶视图（阳极和阴极是相似的）

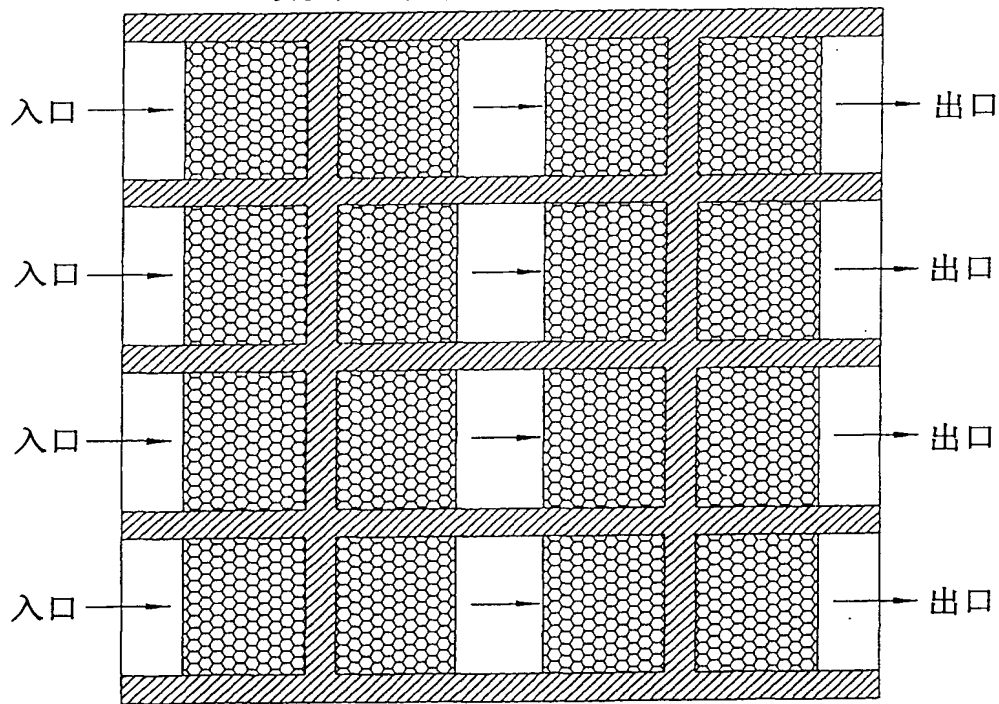


图9B

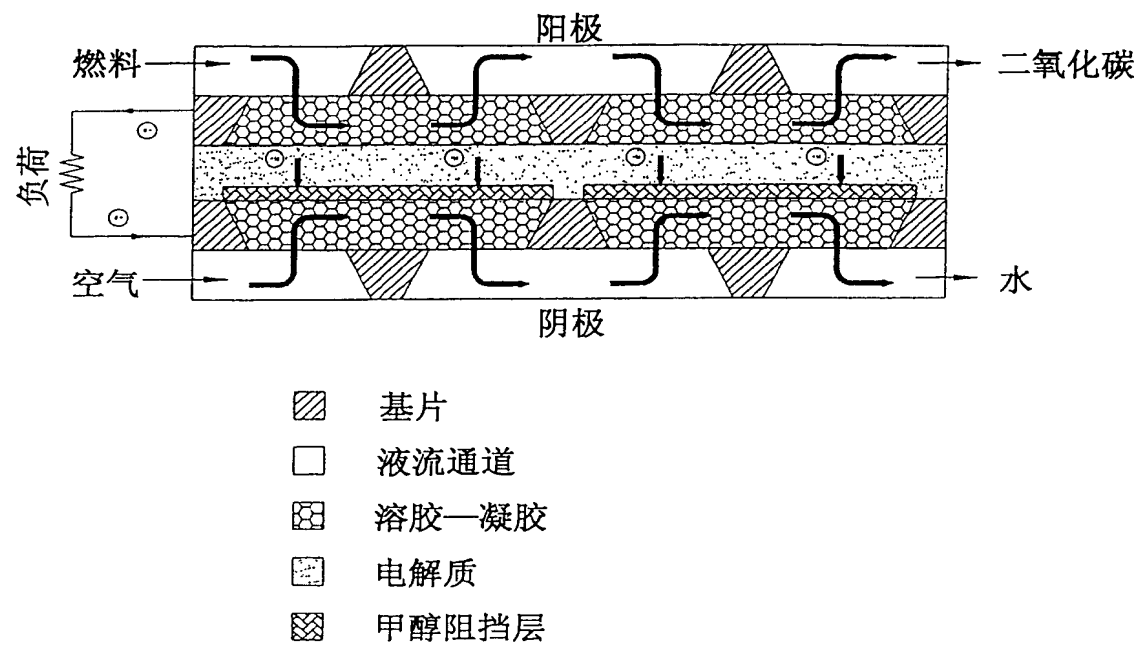


图10A

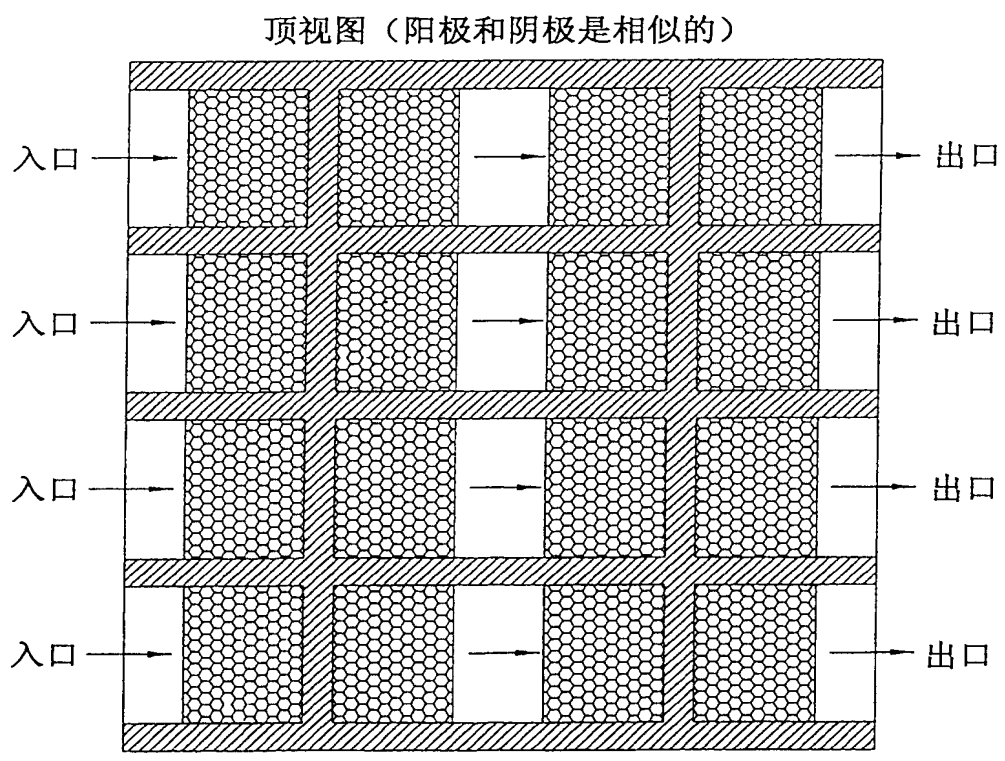


图10B

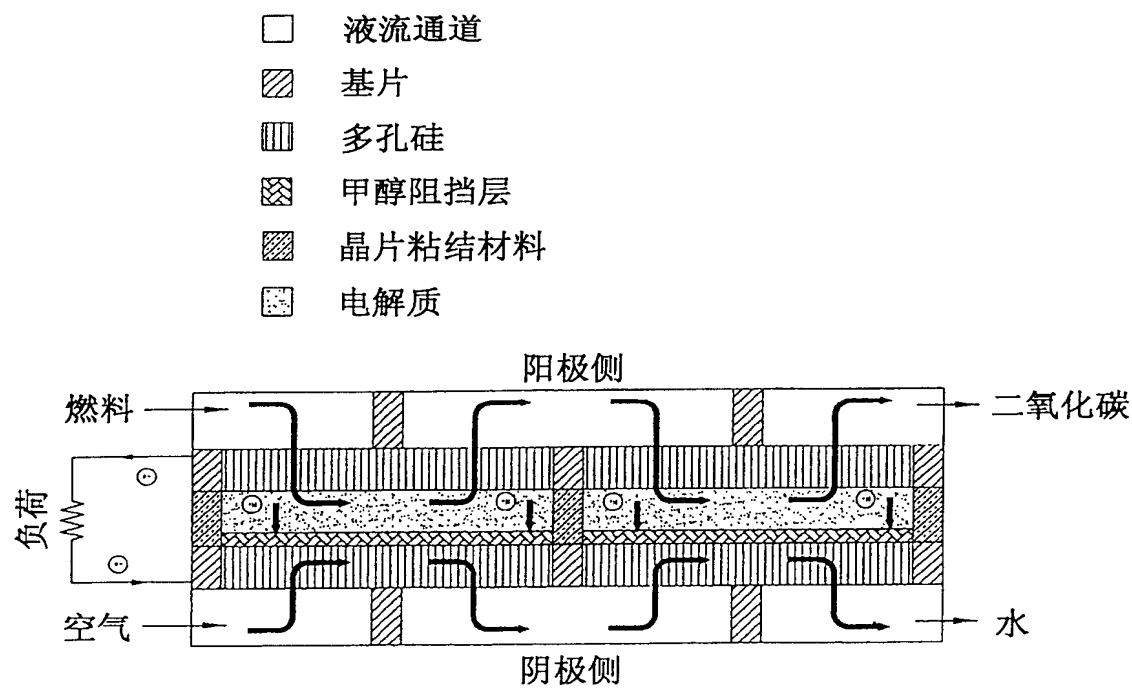


图11A

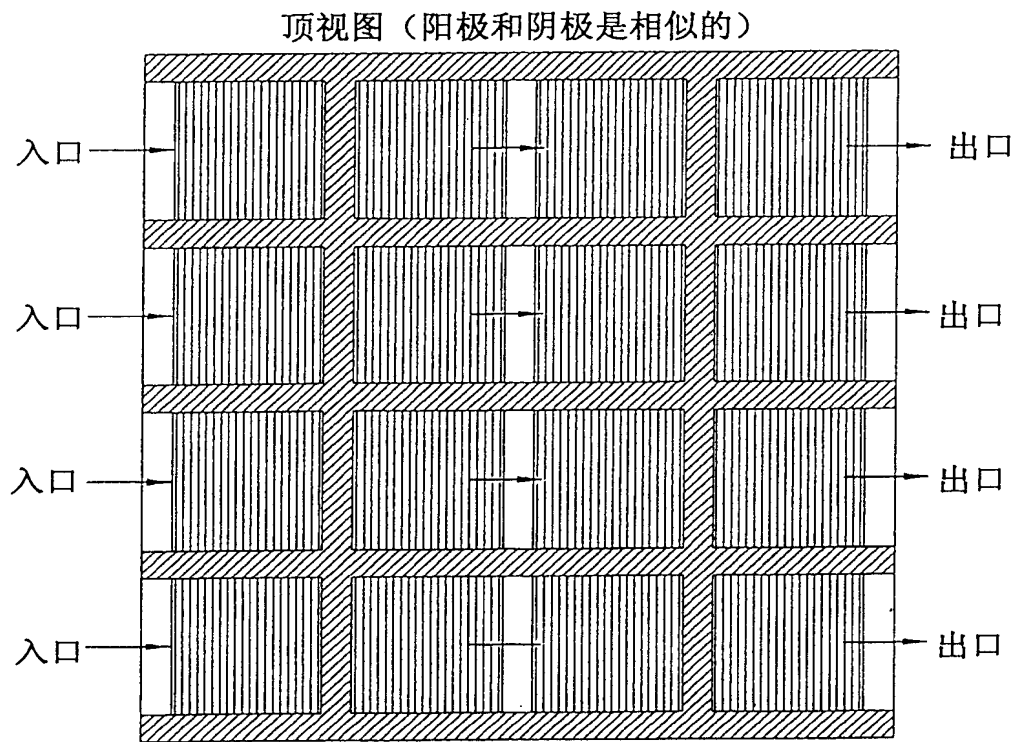


图11B

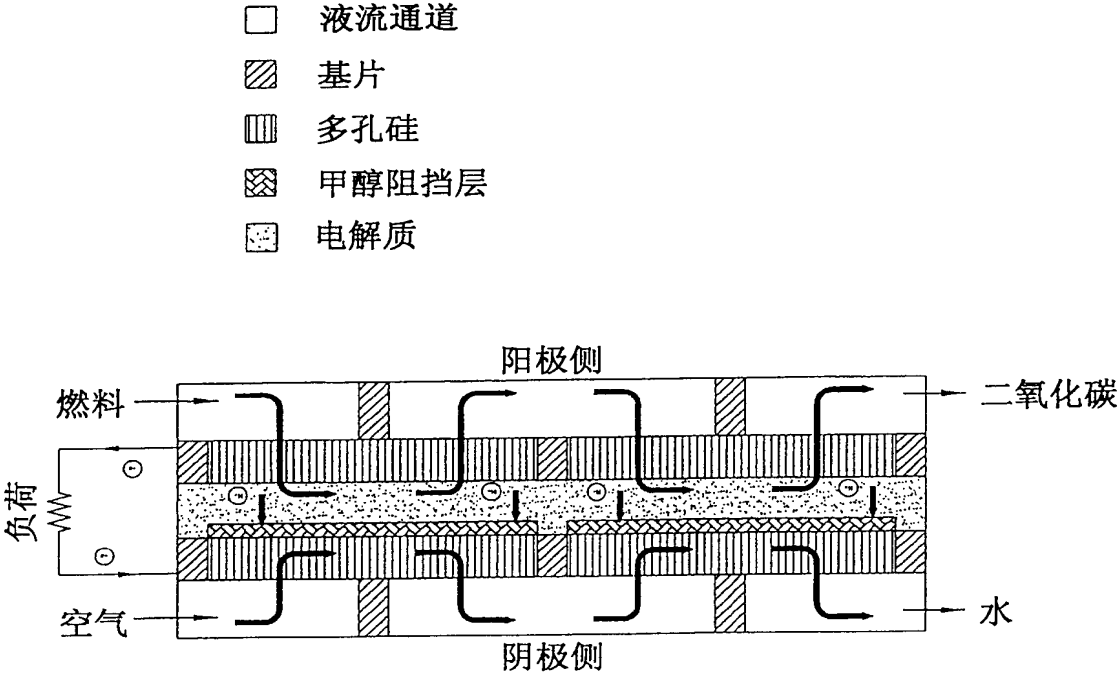


图12A

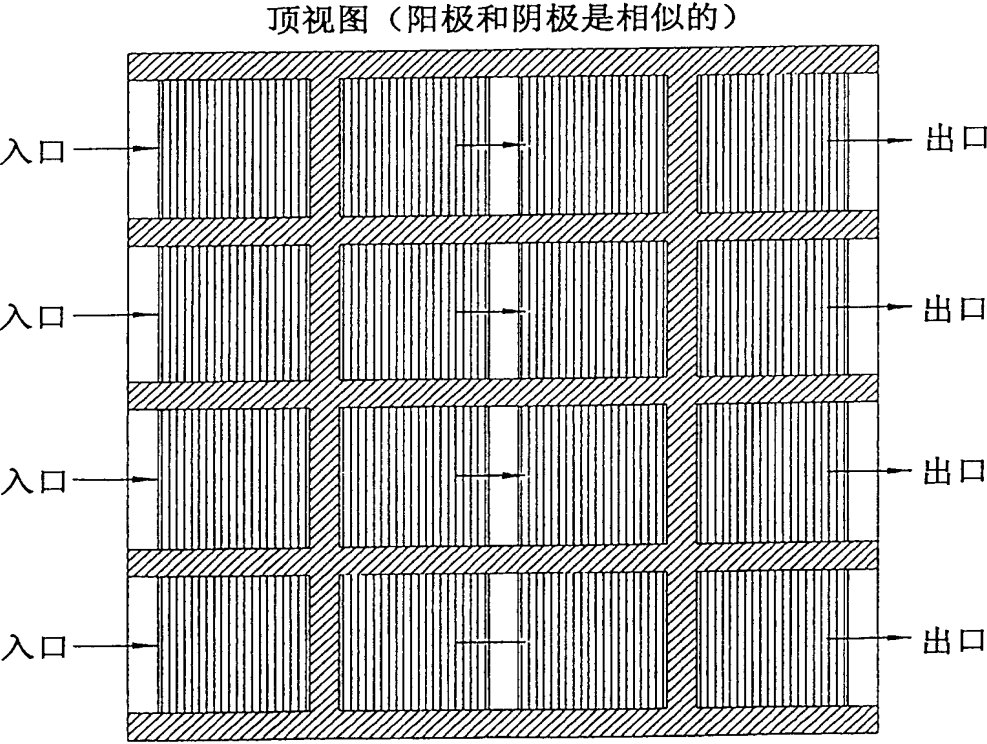


图12B

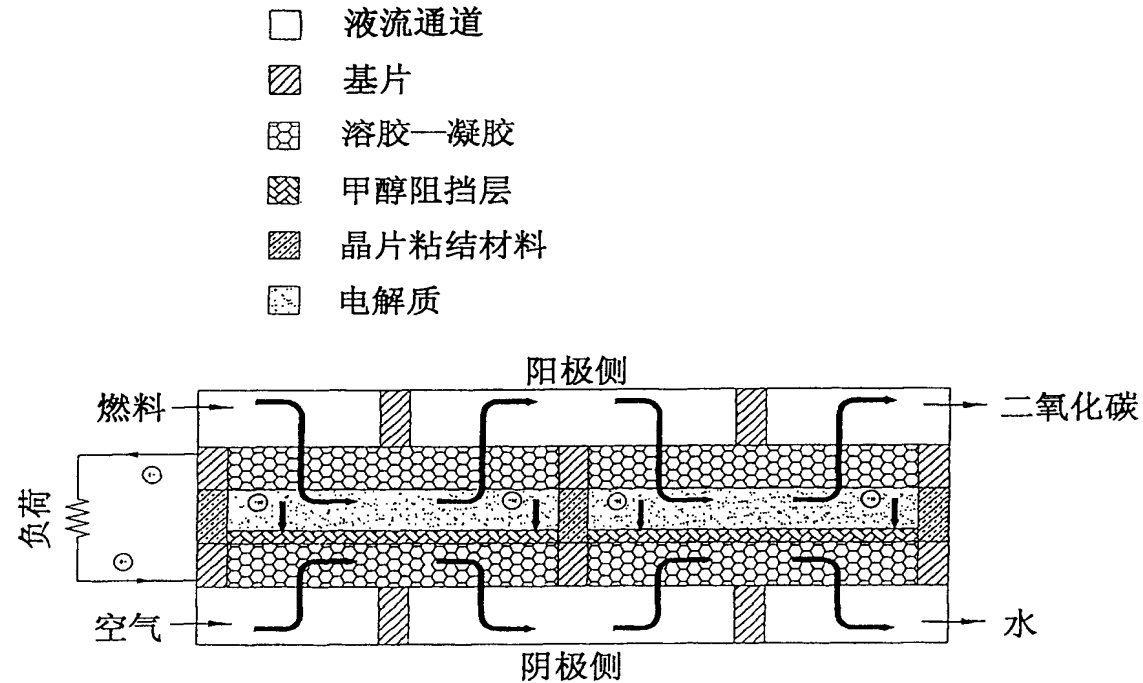


图13A

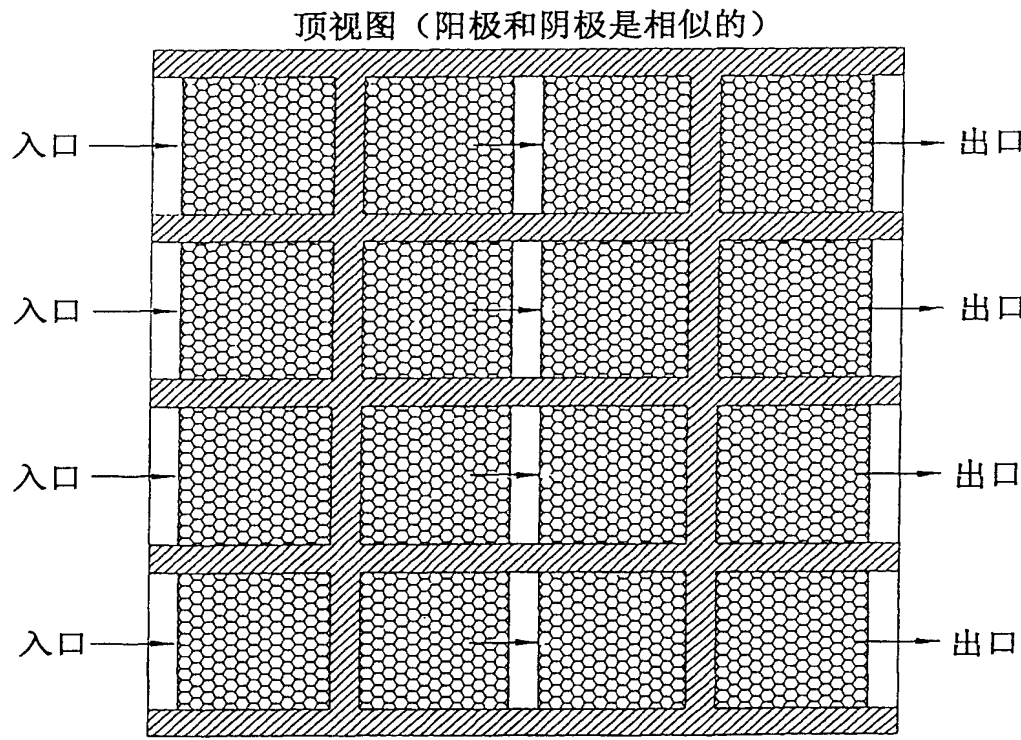


图13B

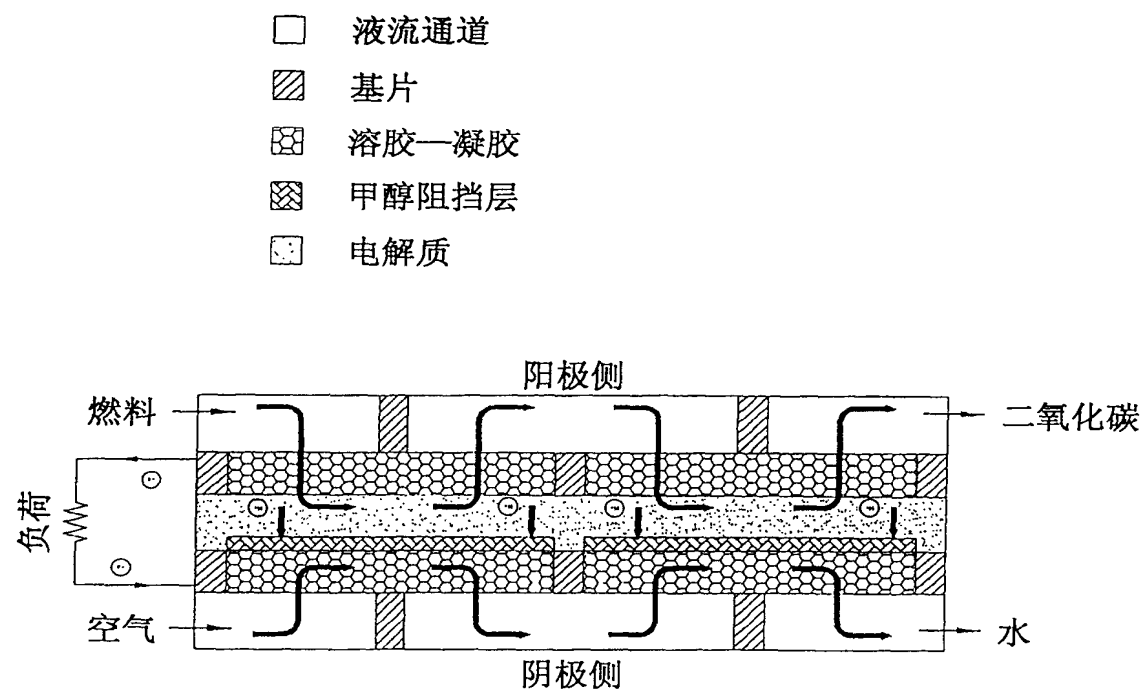


图14A

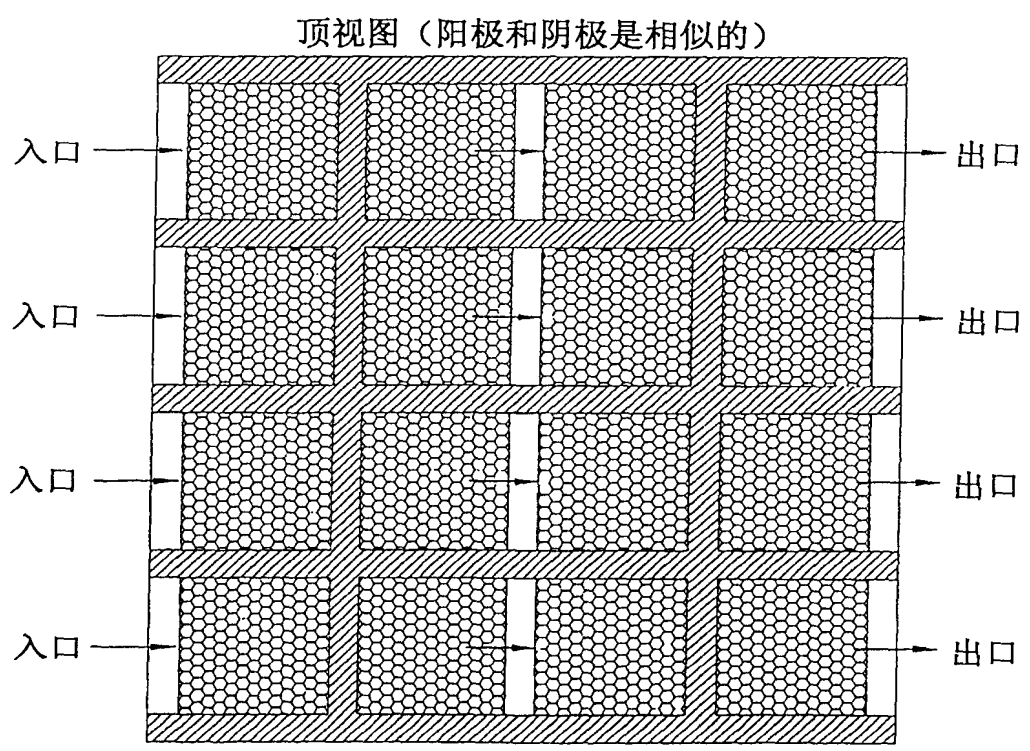
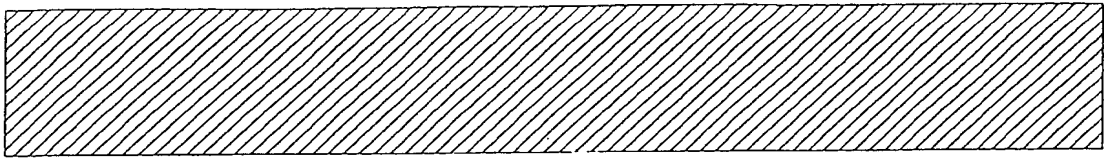


图14B

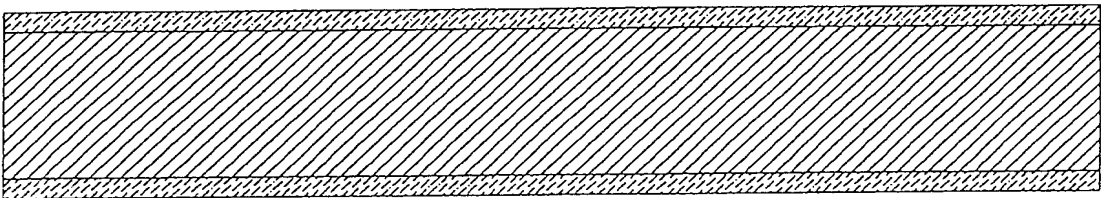
侧面1 (S1)



侧面2 (S2)

 基片

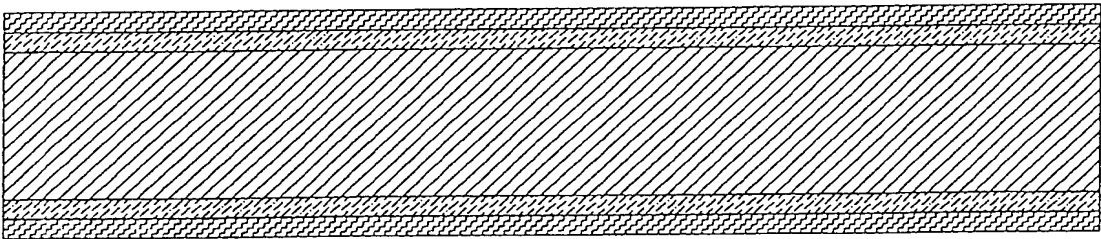
图15



 氮化硅

 基片

图16



 氮化硅

 基片

 六甲基二氮烷

图17

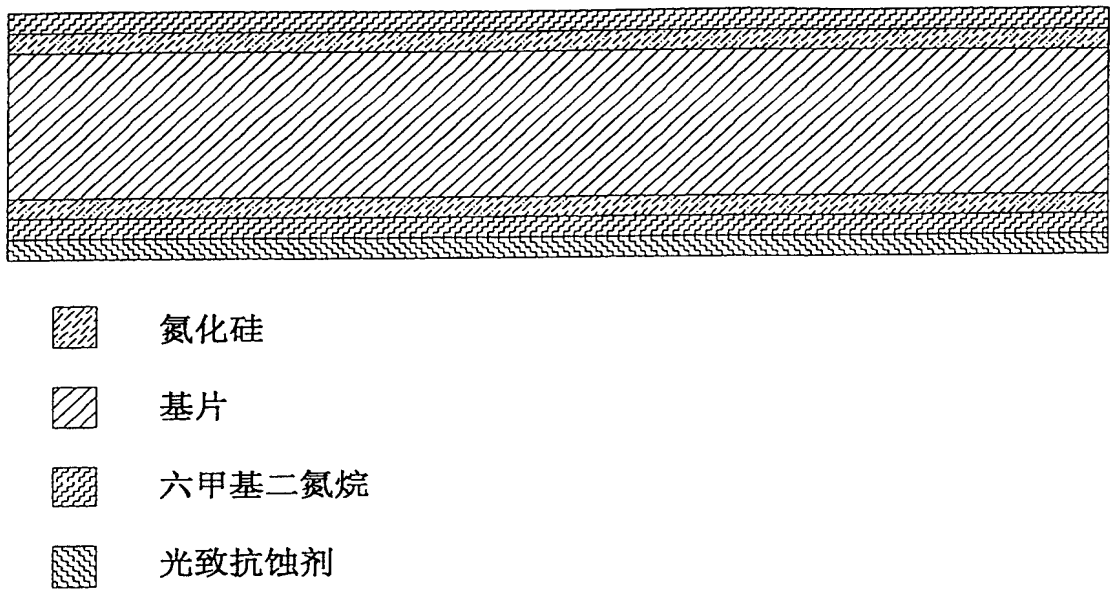


图18

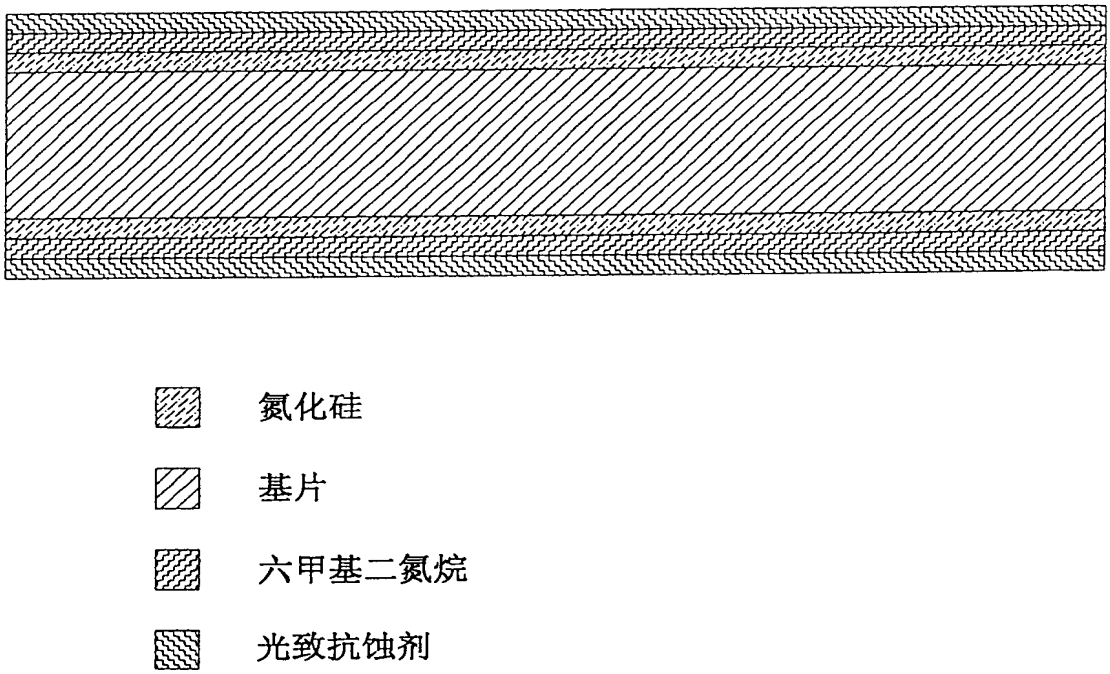
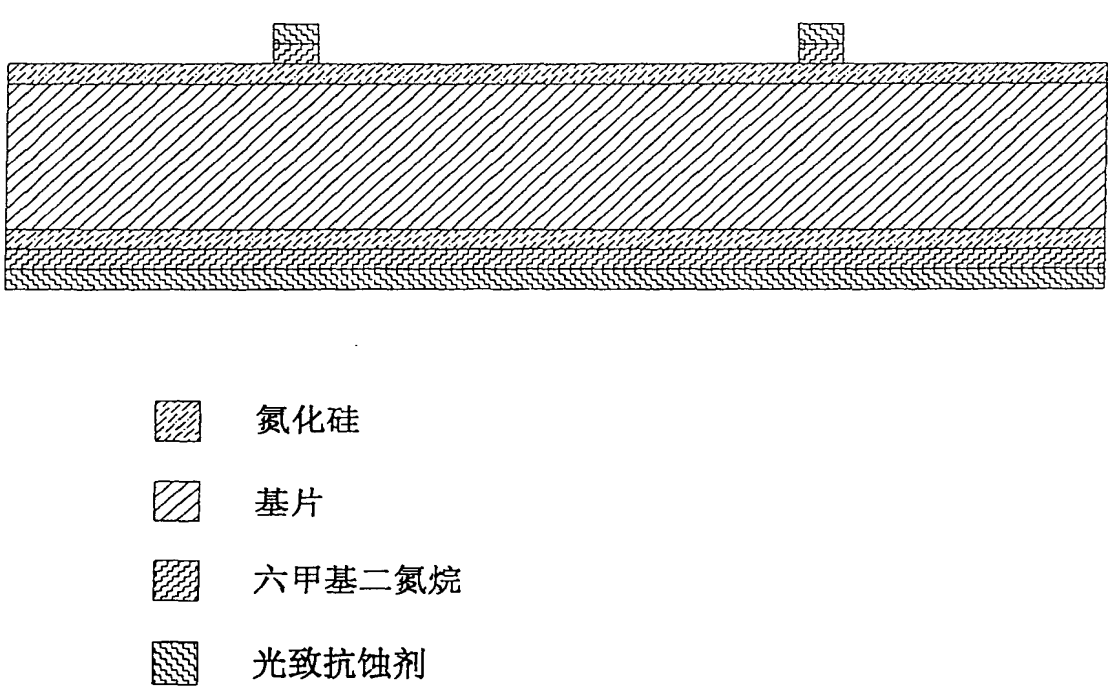
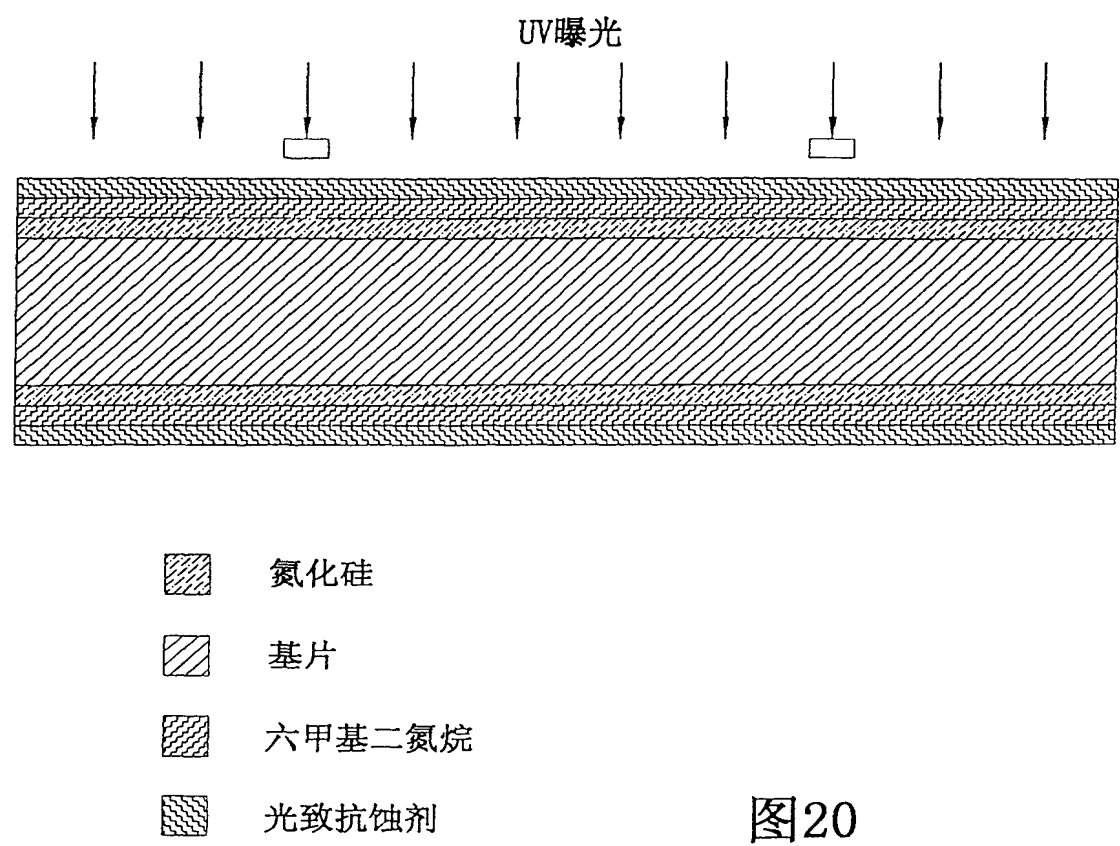
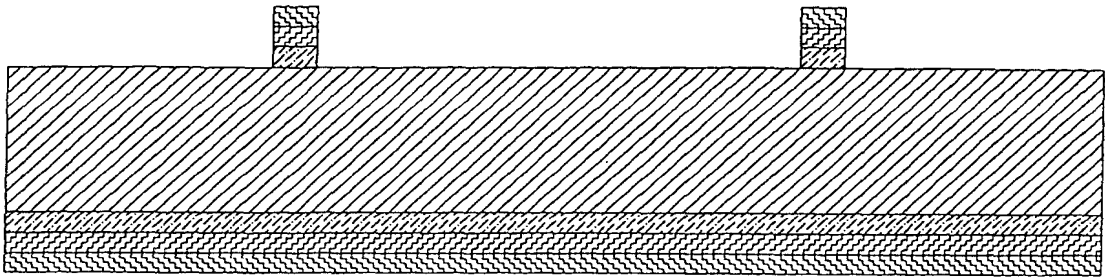


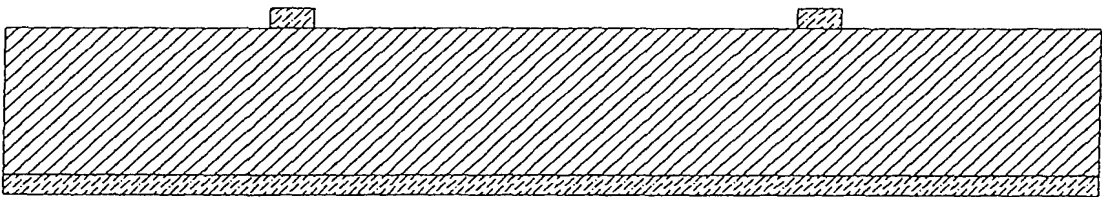
图19





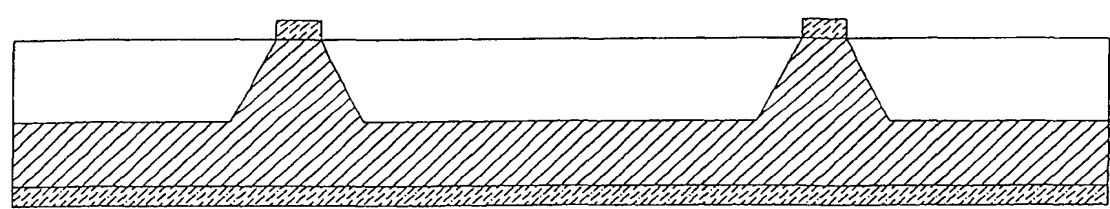
- 氮化硅
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图22



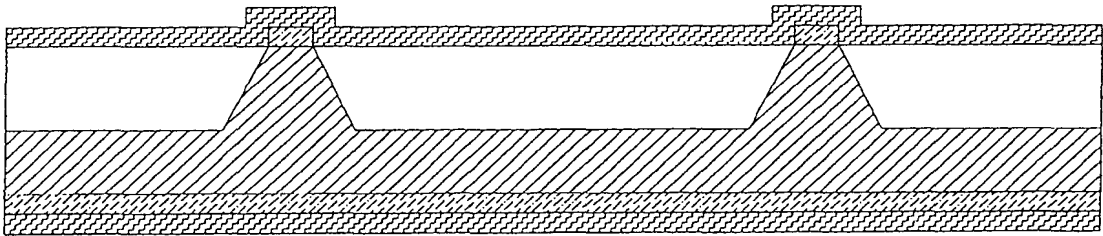
- 氮化硅
- 基片

图23



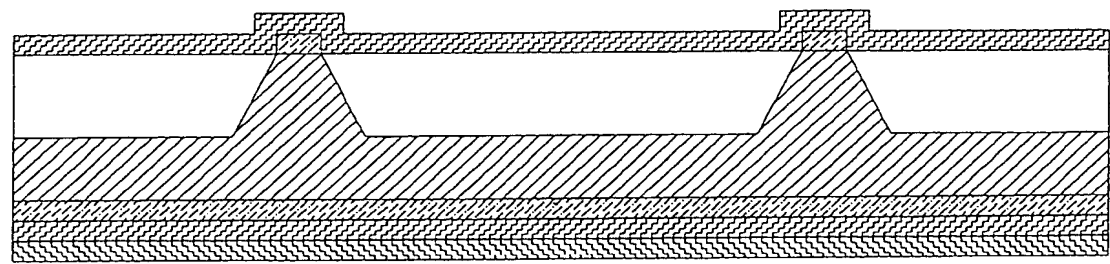
- 氮化硅
- 液流通道
- 基片

图24



- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 六甲基二氮烷

图25



-  氮化硅
-  液流通道
-  基片
-  六甲基二氮烷
-  光致抗蚀剂

图26

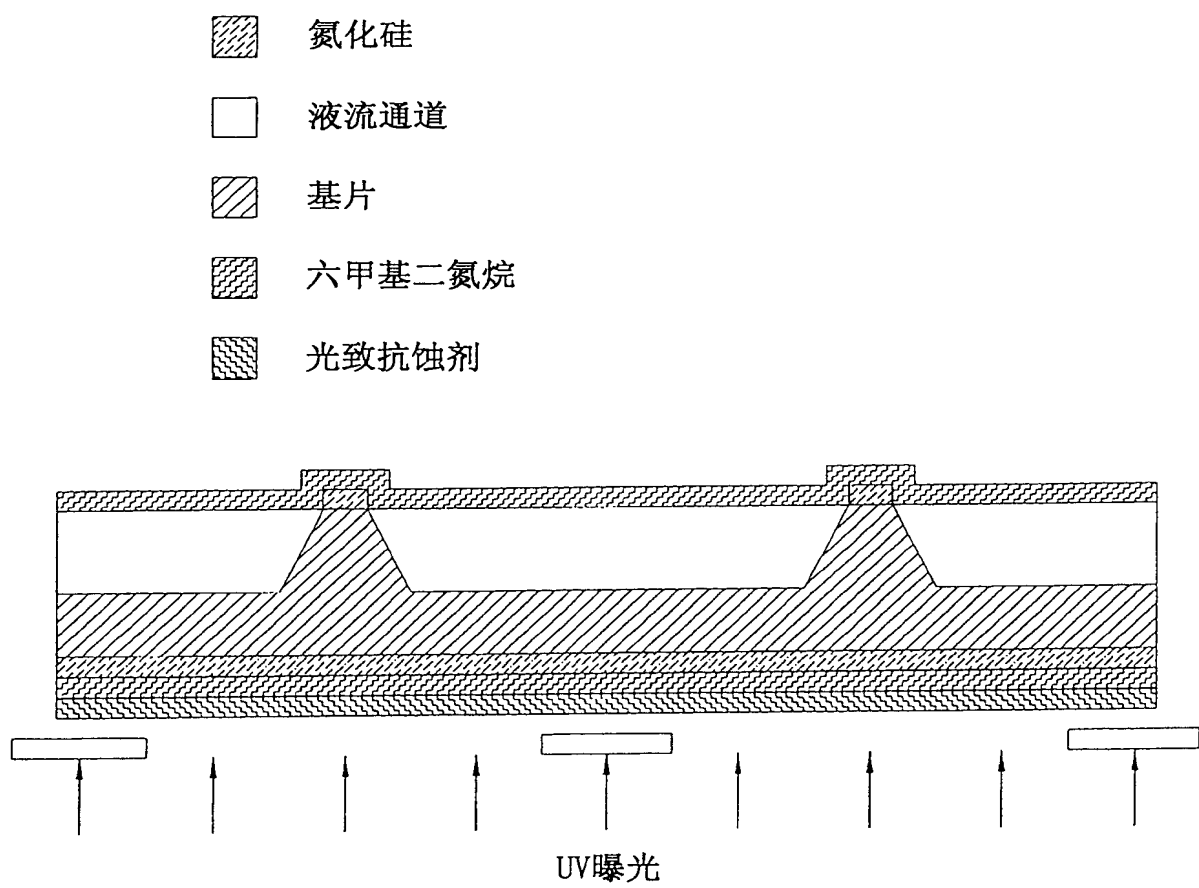
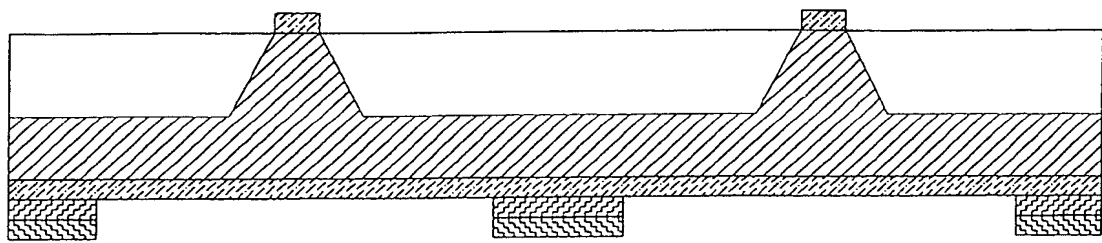
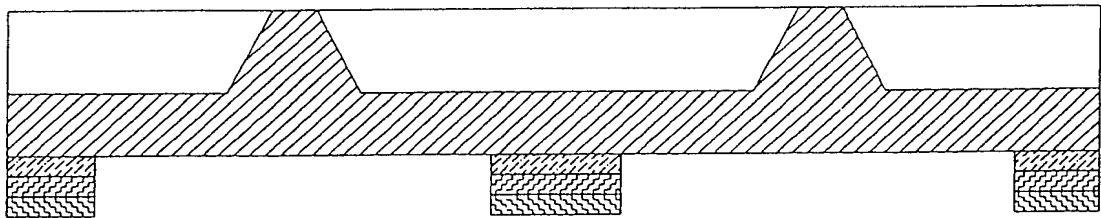


图27



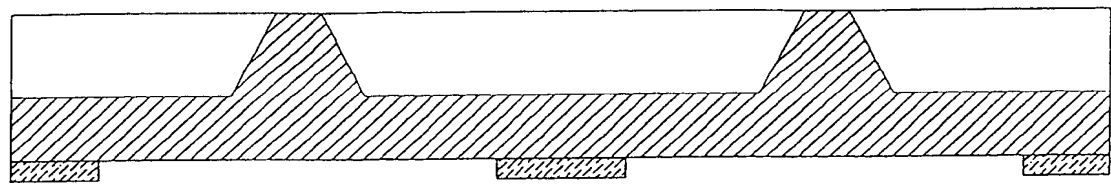
- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图28



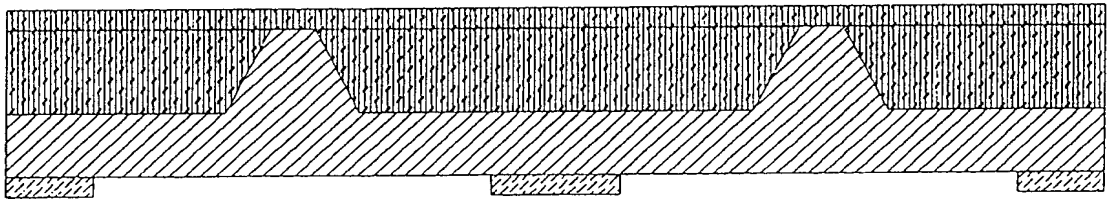
- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图29



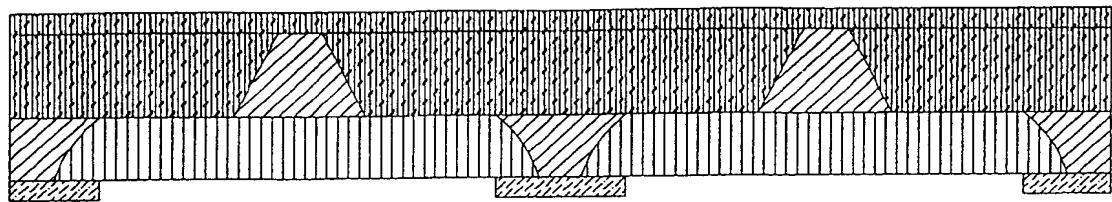
- 氮化硅
- 液流通道
- 基片

图30



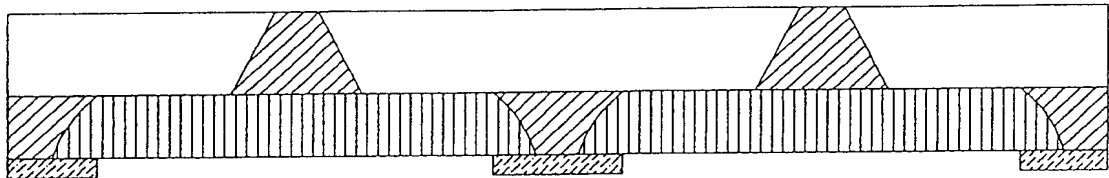
- 氮化硅
- 液流通道—涂布有铝
- 基片
- 铝欧姆接点

图31



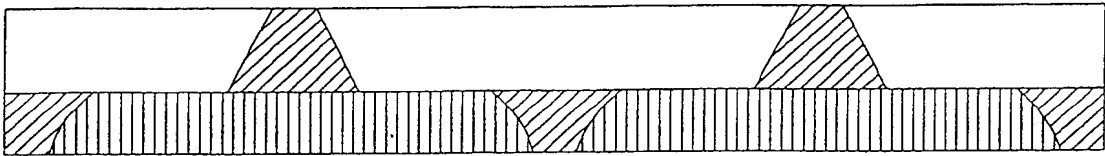
- 氮化硅
- 液流通道—涂布有铝
- 基片
- 多孔硅
- 铝欧姆接点

图32



- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 多孔硅

图33



-  液流通道
-  基片
-  多孔硅

图34

-  氮化硅
-  液流通道
-  基片
-  六甲基二氮烷
-  光致抗蚀剂

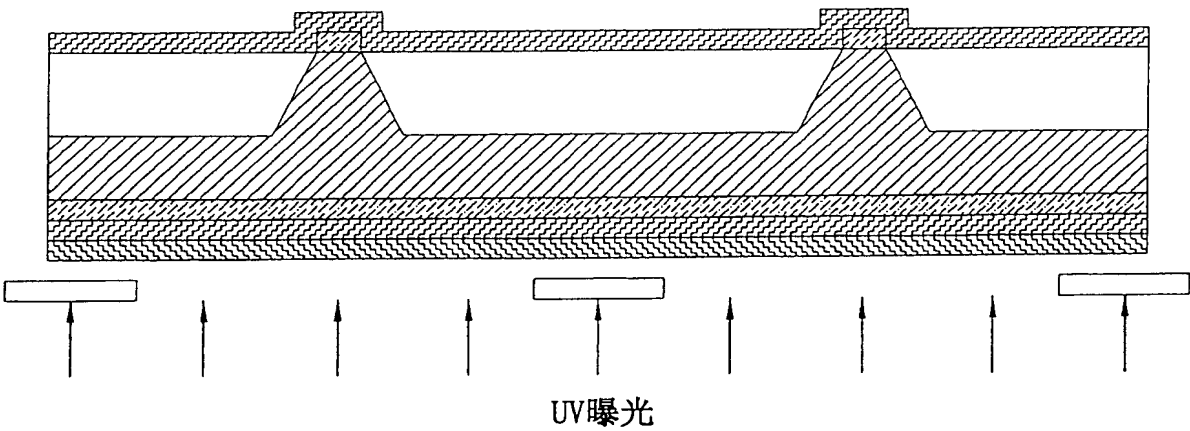
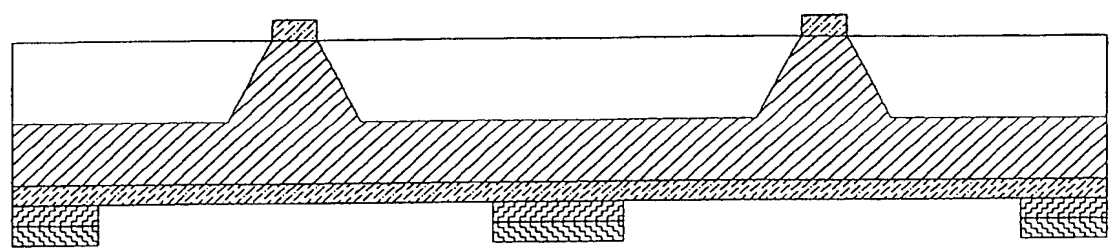
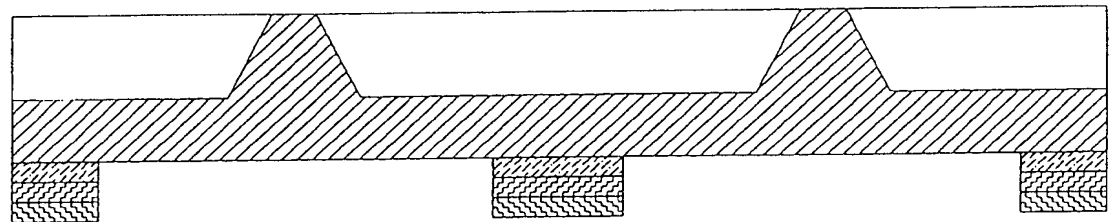


图35



- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图36



- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图37

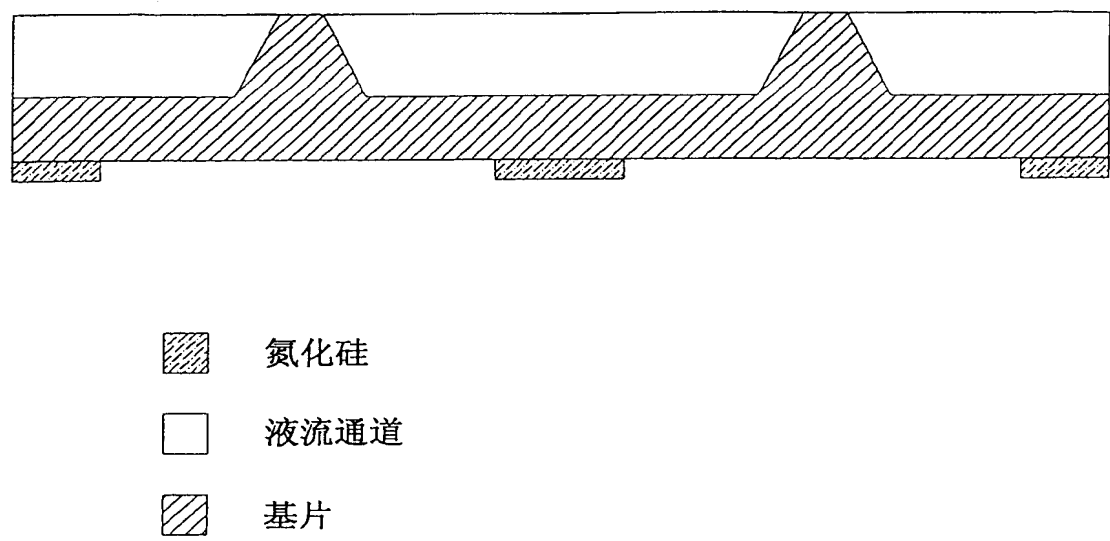


图38

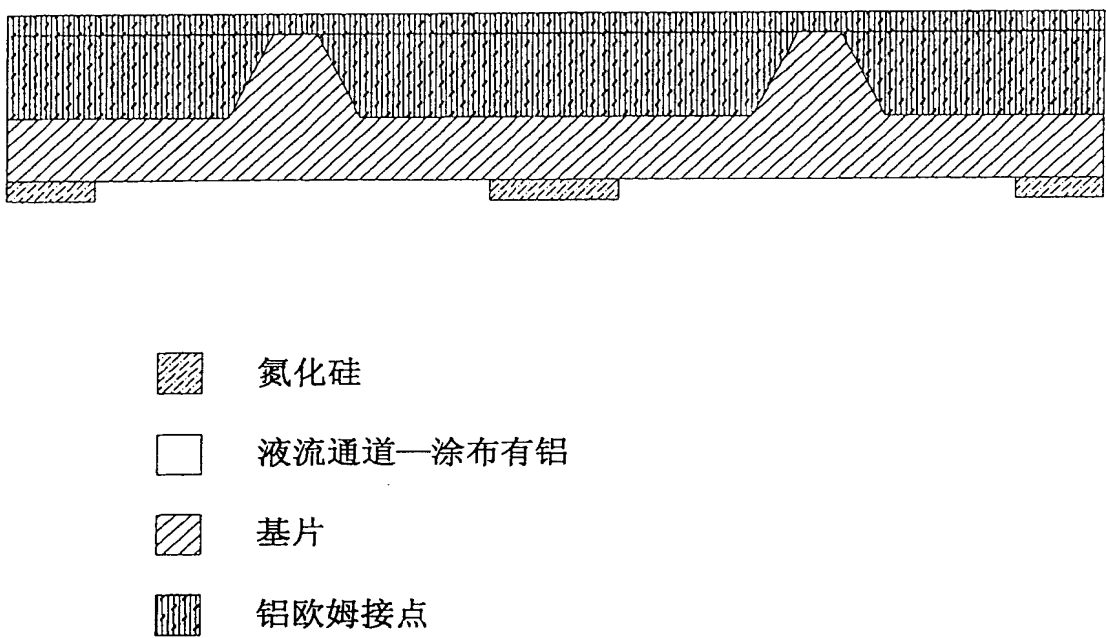
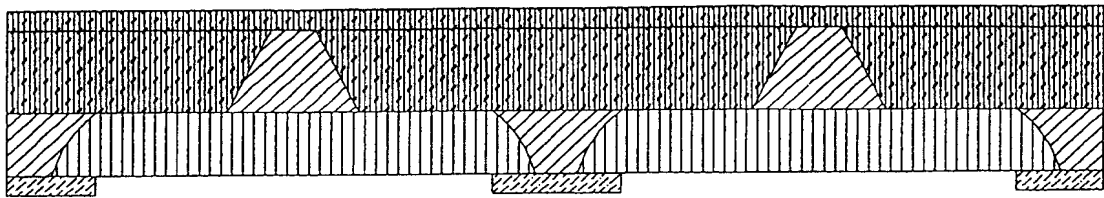
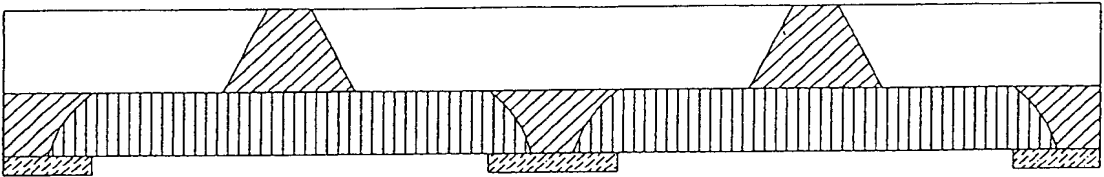


图39



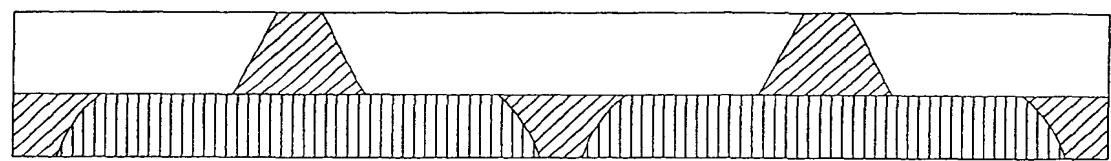
- 氮化硅
- 液流通道—涂布有铝
- 基片
- 多孔硅
- 铝欧姆接点

图40



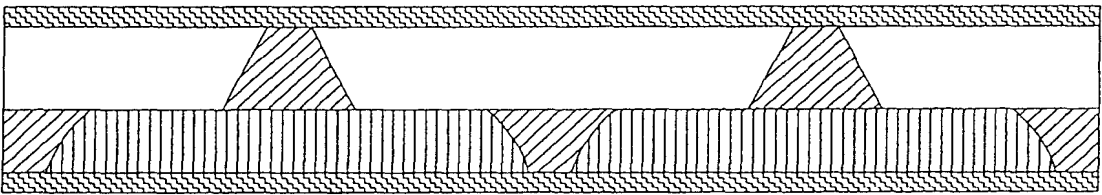
- 氮化硅
- 液流通道
- 基片
- 多孔硅

图41



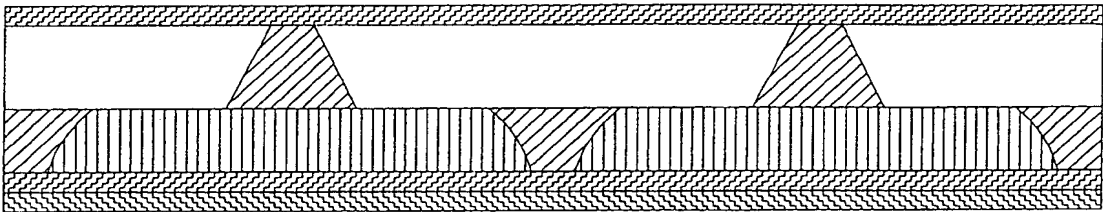
-  液流通道
-  基片
-  多孔硅

图42



-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  六甲基二氮烷

图43



- 液流通道
- 基片
- 多孔硅
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图44

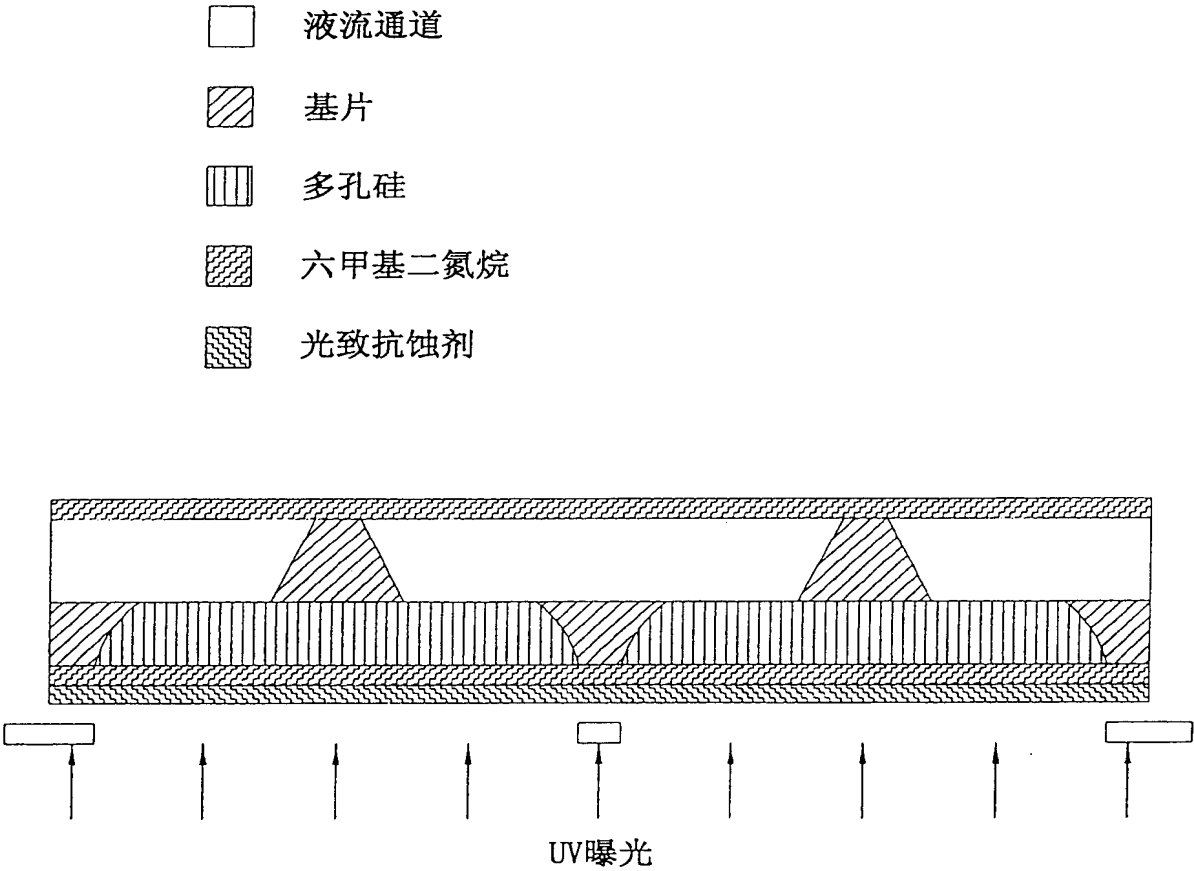


图45

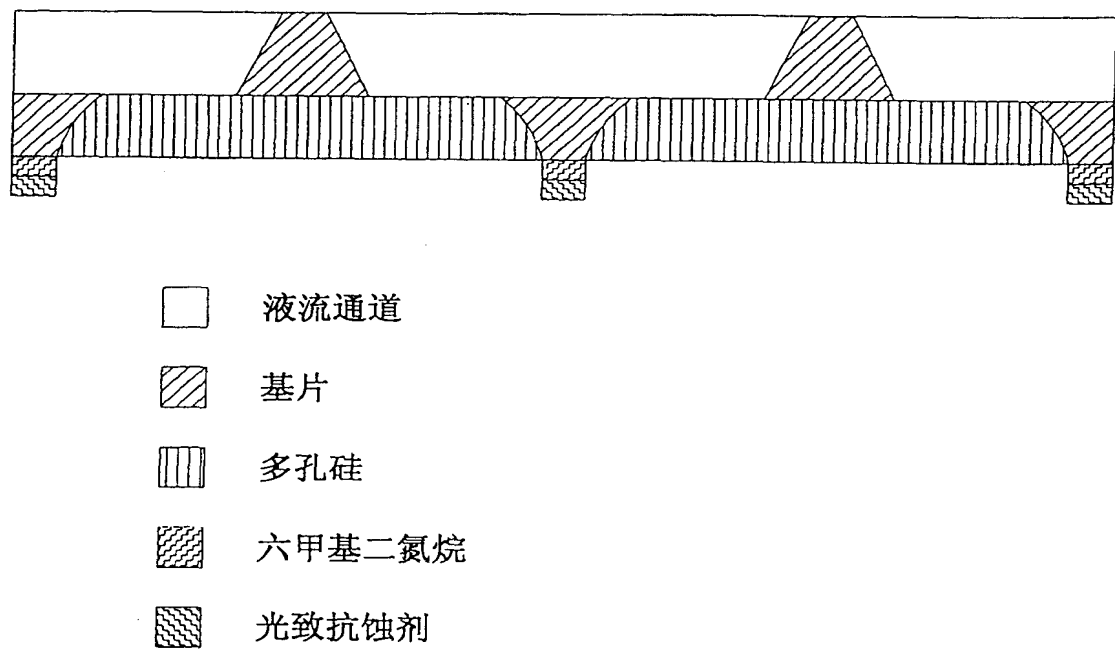
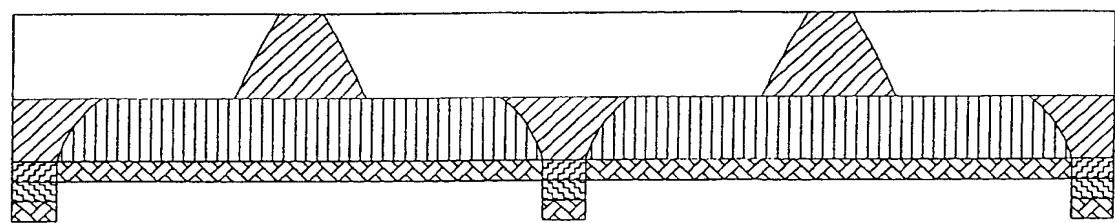
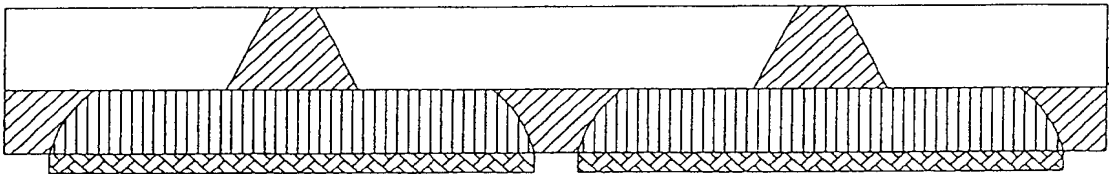


图46



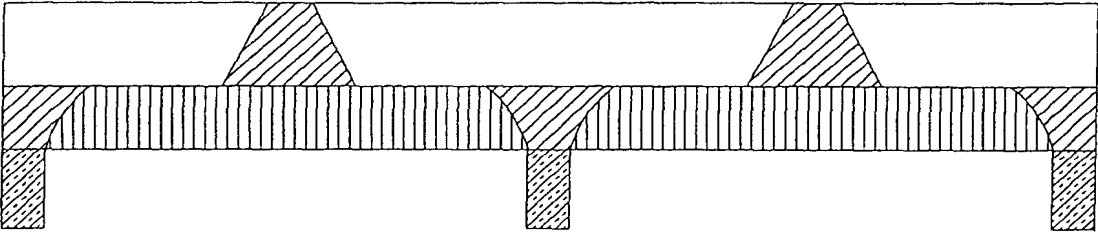
-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  六甲基二氮烷
-  光致抗蚀剂
-  甲醇阻挡层

图47



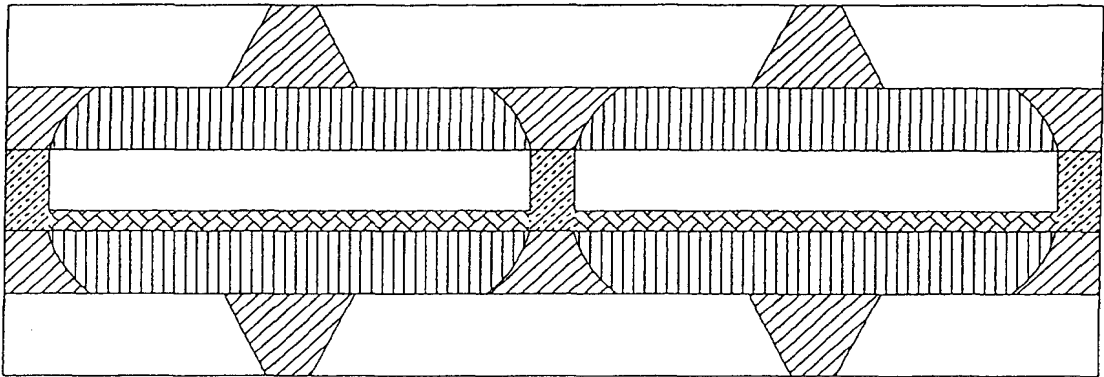
-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  甲醇阻挡层

图48



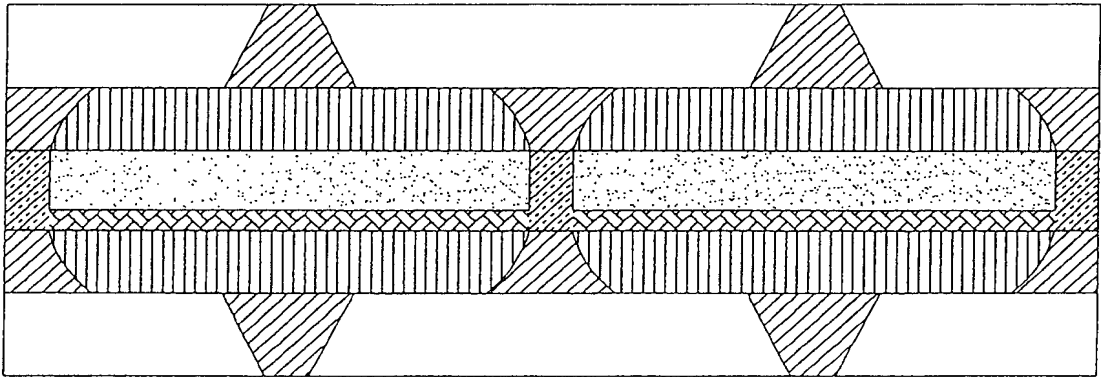
-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  晶片粘结材料

图49



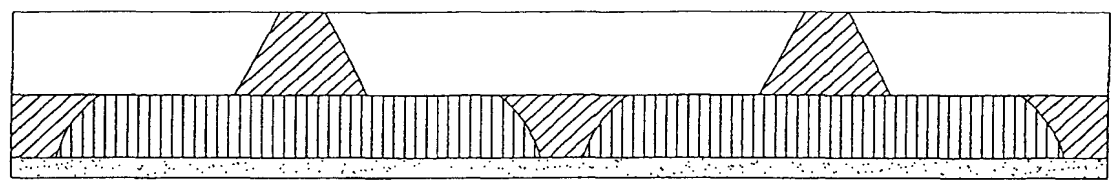
-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  甲醇阻挡层
-  晶片粘结材料

图50



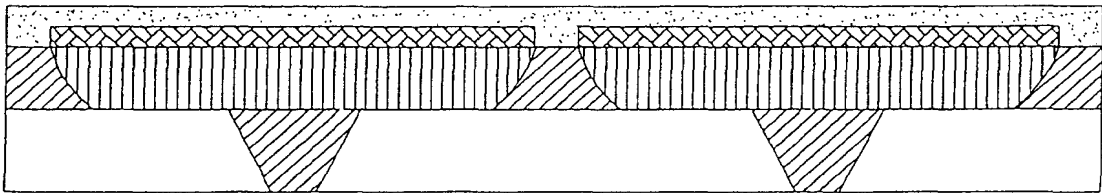
-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  甲醇阻挡层
-  晶片粘结材料
-  电解质

图51



-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  电解质

图52



-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  甲醇阻挡层
-  电解质

图53

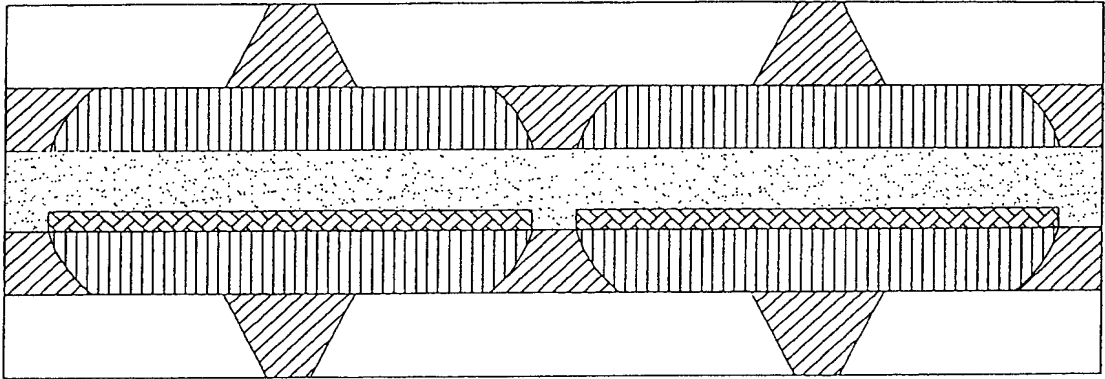
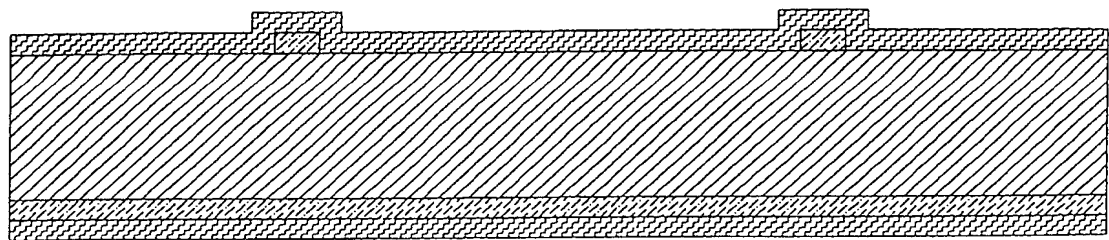


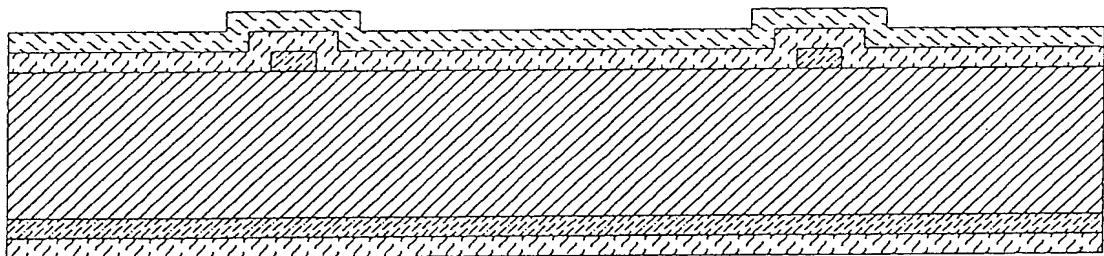
图54

-  液流通道
-  基片
-  多孔硅
-  甲醇阻挡层
-  电解质



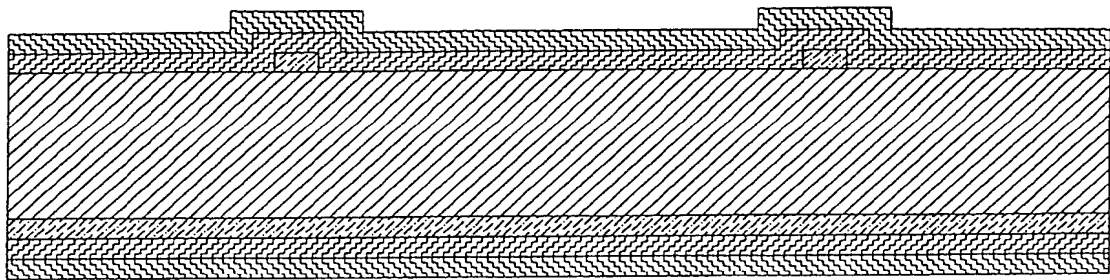
- 氮化硅
- 基片
- 六甲基二氮烷

图55



- 氮化硅
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图56



- 氮化硅
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

图57

- 氮化硅
- 基片
- 六甲基二氮烷
- 光致抗蚀剂

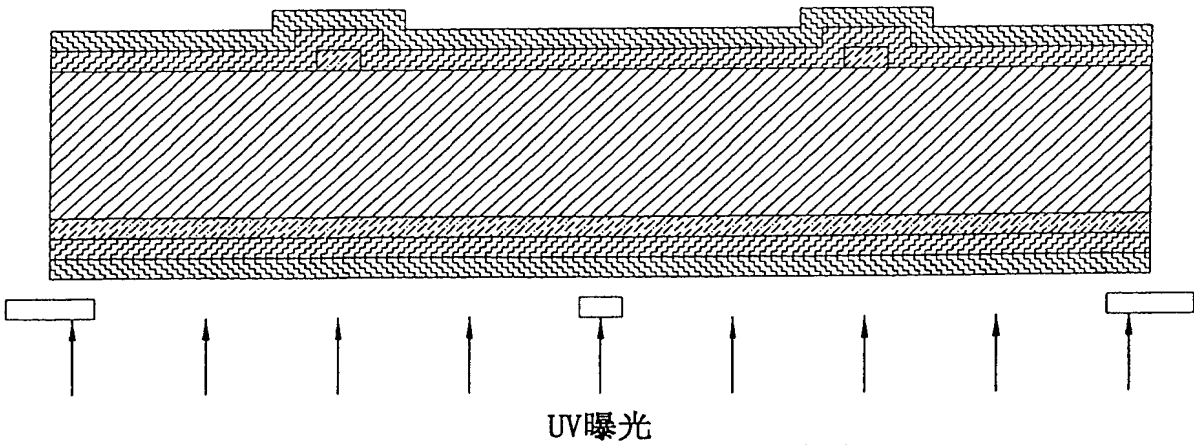


图58

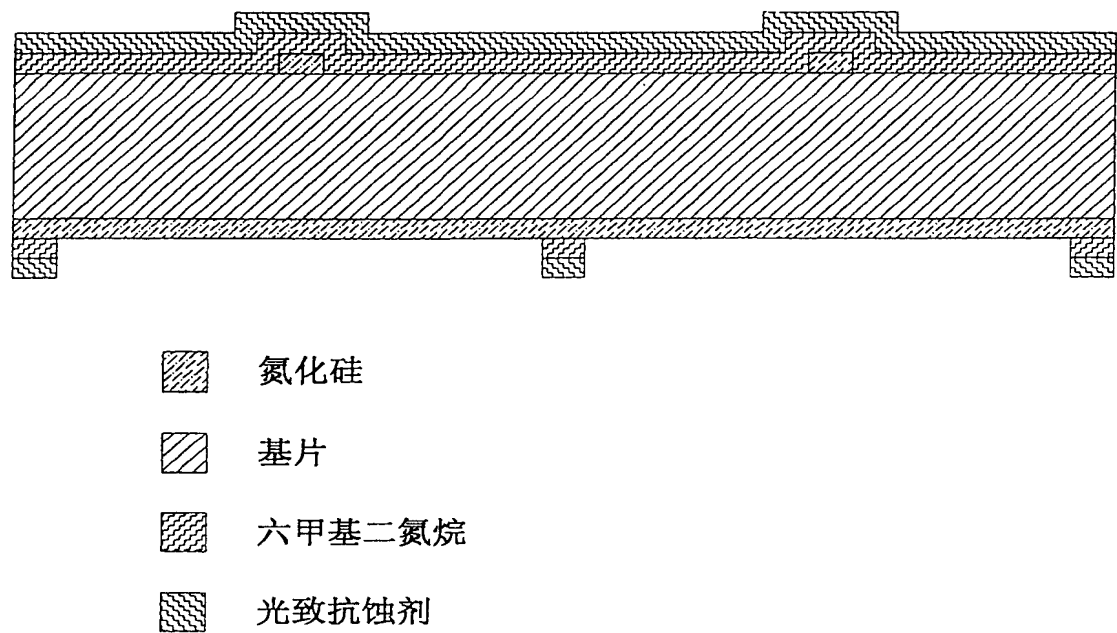


图59

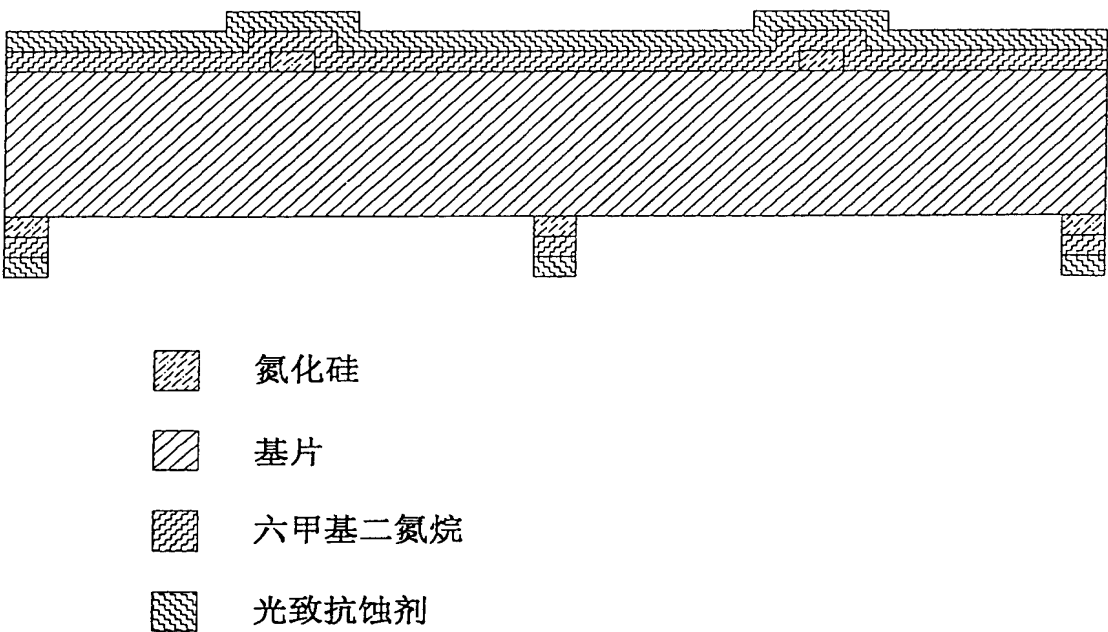


图60

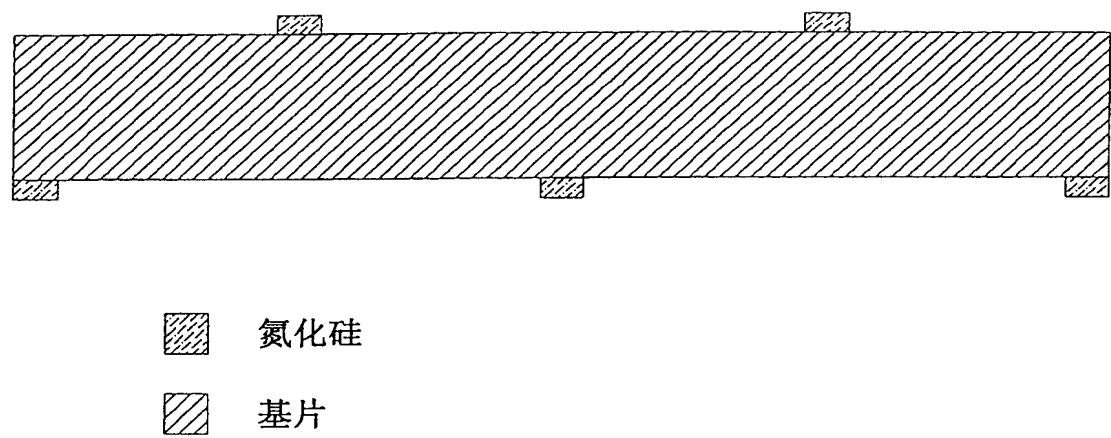


图61

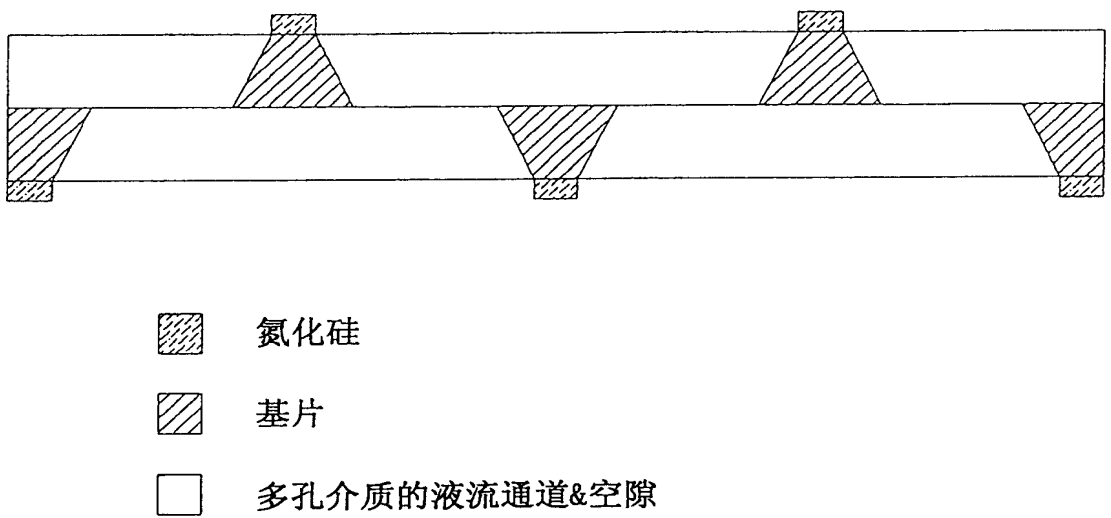
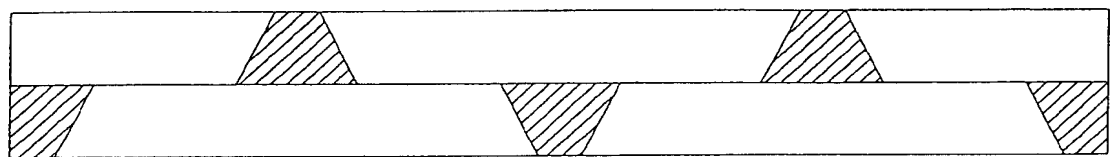
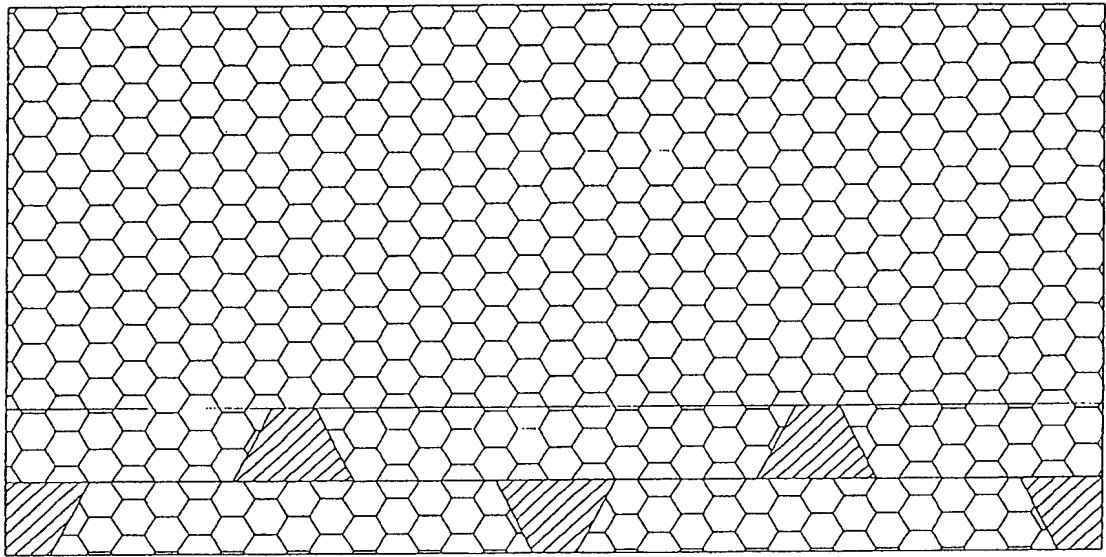


图62



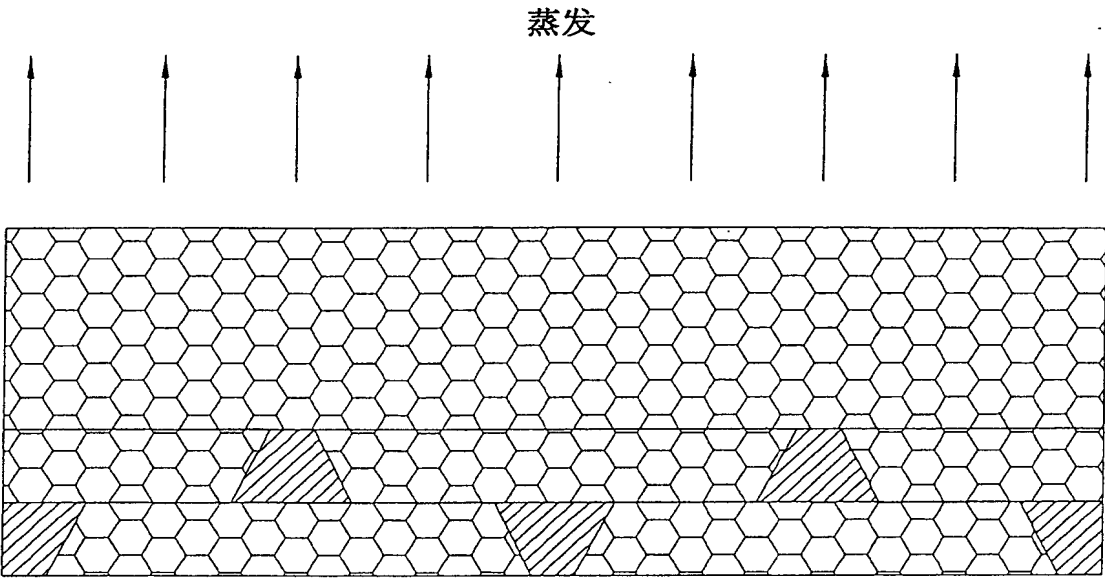
-  基片
-  多孔介质的液流通道&空隙

图63



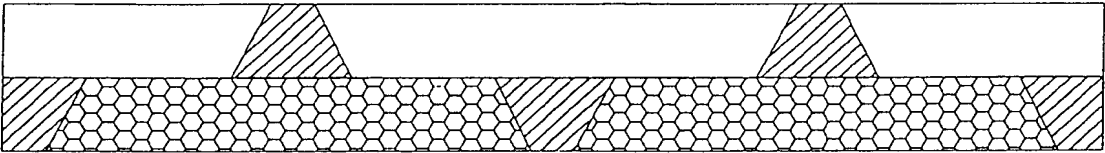
-  基片
-  多孔介质的液流通道&空隙
-  溶液形成的溶胶—凝胶

图64



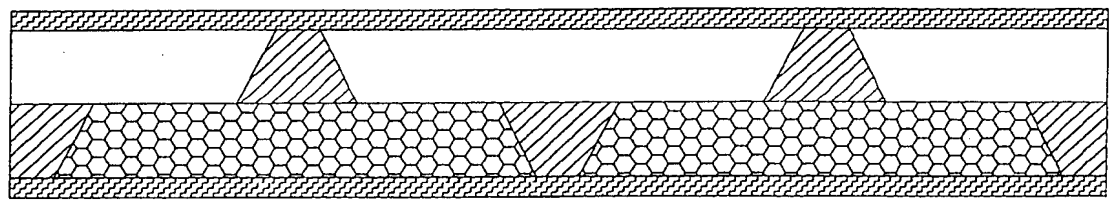
-  基片
-  多孔介质的液流通道&空隙
-  溶液形成的溶胶—凝胶

图65



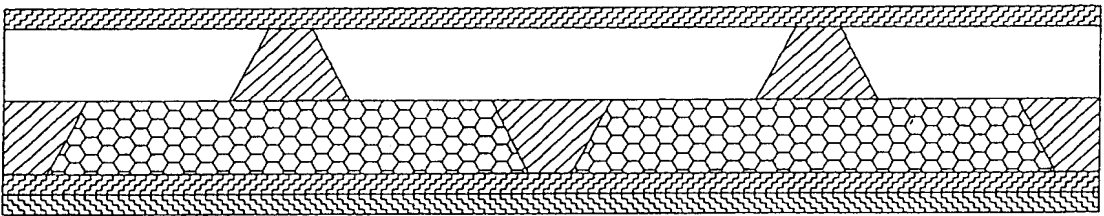
-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶

图66



-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  六甲基二氮烷

图67



-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  六甲基二氮烷
-  光致抗蚀剂

图68

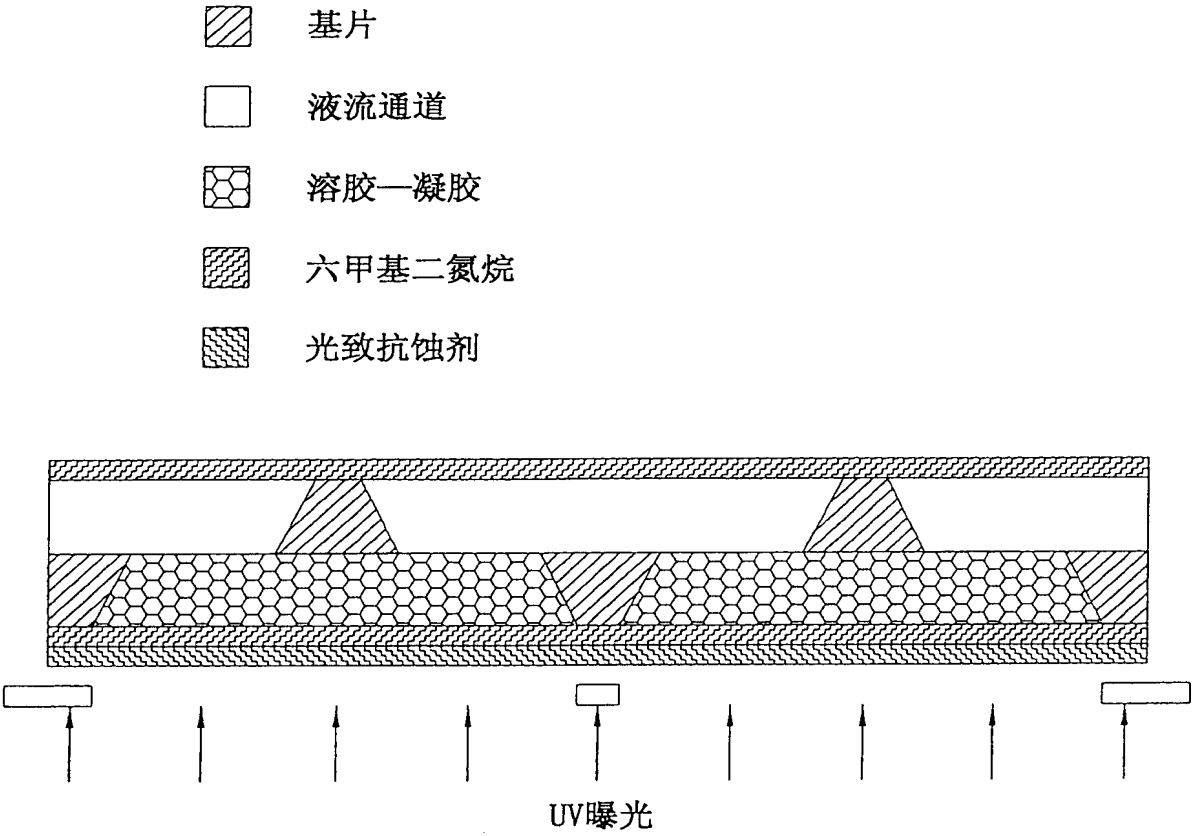
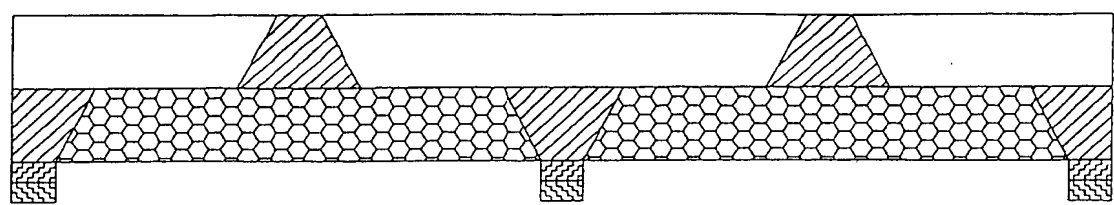
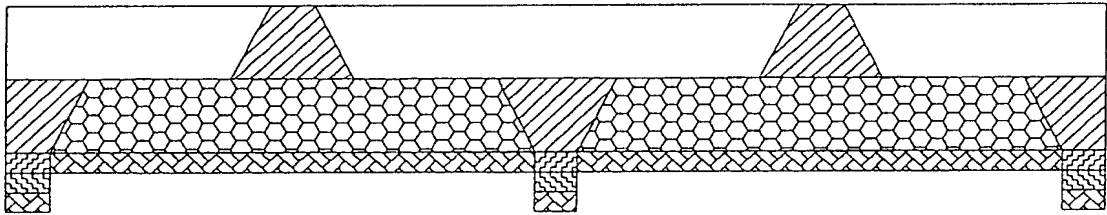


图69



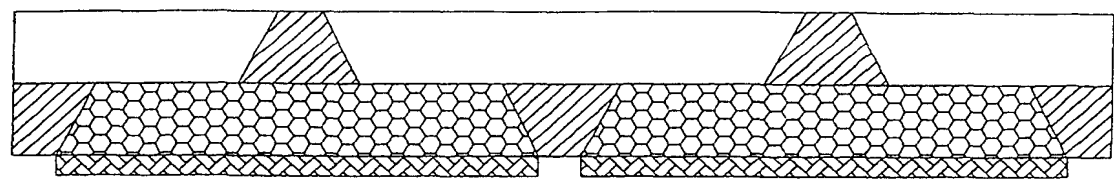
-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  六甲基二氮烷
-  光致抗蚀剂

图70



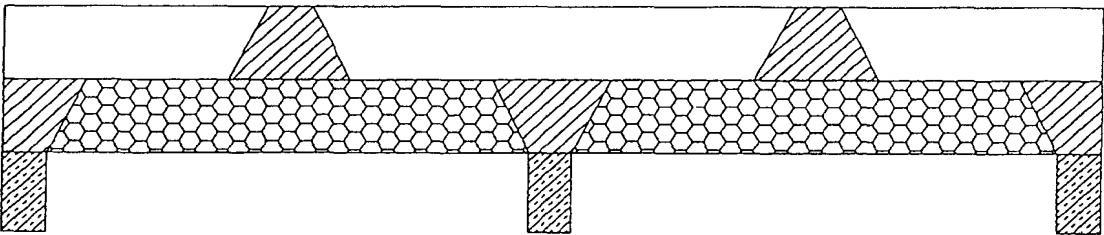
-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  六甲基二氮烷
-  光致抗蚀剂
-  甲醇阻挡层

图71



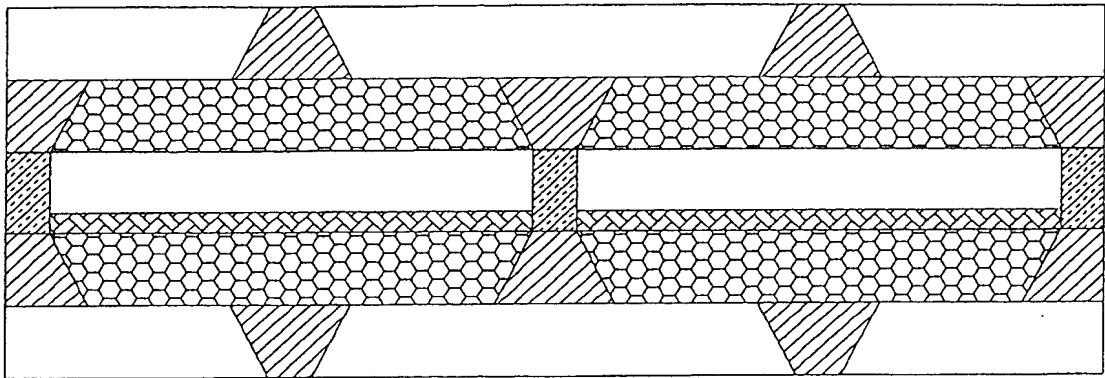
-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  甲醇阻挡层

图72



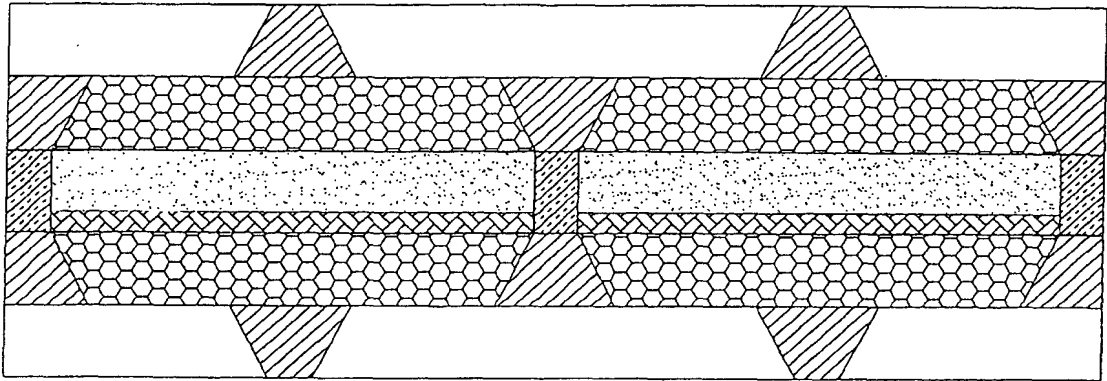
-  基片
-  多孔介质的液流通道&空隙
-  溶胶—凝胶
-  晶片粘结材料

图73



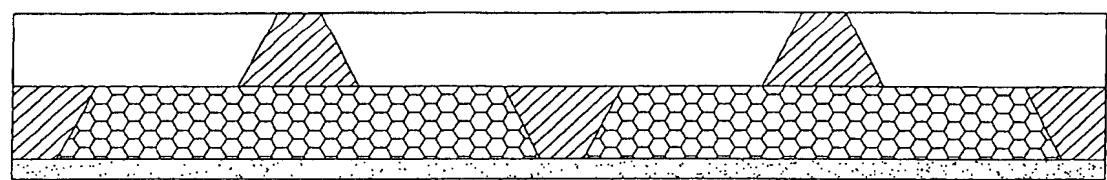
-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  晶片粘结材料
-  甲醇阻挡层

图74



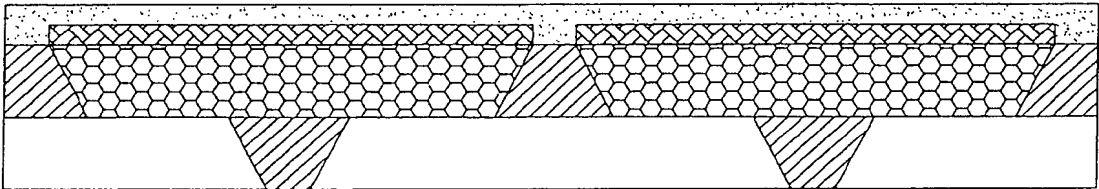
-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  晶片粘结材料
-  甲醇阻挡层
-  电解质

图75



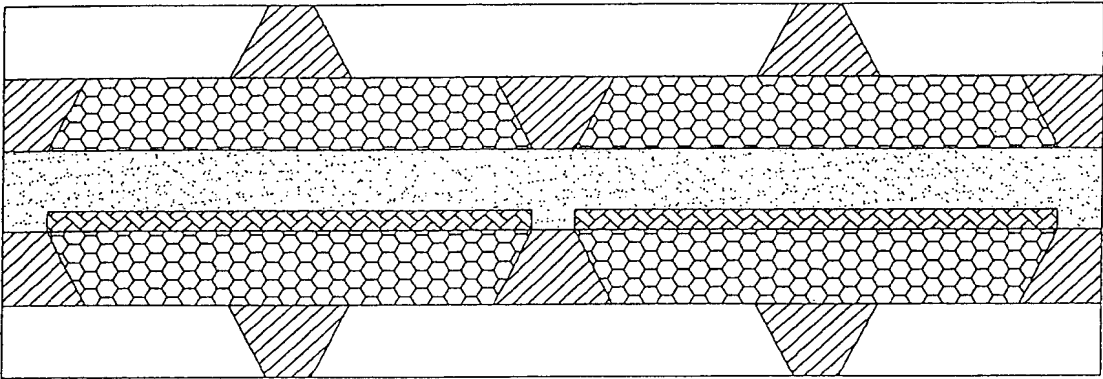
-  基片
-  多孔介质的液流通道&空隙
-  溶胶—凝胶
-  电解质

图76



-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  电解质
-  甲醇阻挡层

图77



-  基片
-  液流通道
-  溶胶—凝胶
-  电解质
-  甲醇阻挡层

图78