

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480016800.7

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/14 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年3月25日

[11] 授权公告号 CN 100472856C

[22] 申请日 2004.4.16

[21] 申请号 200480016800.7

[30] 优先权

[32] 2003.4.16 [33] US [31] 10/417,417

[86] 国际申请 PCT/US2004/011971 2004.4.16

[87] 国际公布 WO2004/095603 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.16

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 马克·J·汉普登-史密斯

托伊沃·T·科达斯

保利纳·阿塔纳索瓦 里普·巴蒂亚

罗斯·A·米塞姆

保罗·纳波利塔诺 戈登·L·赖斯

[56] 参考文献

US5843519A 1998.12.1

CN1388600A 2003.1.1

US6277447B1 2001.8.21

New electrodes for hydrogen/oxygen solid polymer electrolyte fuel cell. R. Mosdale, P. Stevens. Solid State Ionics, Vol. 61. 1993

审查员 徐国祥

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋莉 贾静环

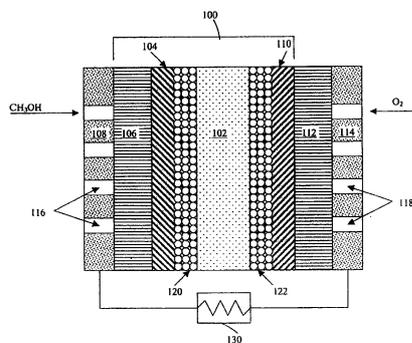
权利要求书5页 说明书77页 附图27页

[54] 发明名称

生产膜电极组件的方法

[57] 摘要

用于制造用于燃料电池的电极的组合物和方法。该组合物和方法特别可用于制造用于质子交换膜燃料电池，特别是直接甲醇燃料电池的阳极和阴极。该方法可利用直接-写入工具以沉积油墨组合物并形成具有受控的性质和增强的性能的功能层。



1.一种制造膜电极子组件的方法，包括以下步骤：

a)提供具有相互相对的第一和第二面的离子交换膜；及

b)使用第一直接-写入工具将包括电催化剂的第一油墨组合物沉积到所述离子交换膜的第一面上以形成第一材料层，其中在沉积步骤过程中，所述第一直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

2.权利要求1的方法，其中所述离子交换膜的厚度不大于200 μm 。

3.权利要求1的方法，其中所述沉积第一油墨组合物的步骤包括使用喷墨设备沉积所述第一油墨组合物，其中在沉积步骤过程中，所述喷墨设备在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

4.权利要求1的方法，其中所述沉积第一油墨组合物的步骤包括以预定的图案沉积所述第一油墨组合物。

5.权利要求1的方法，其中所述第一油墨组合物包括聚集体电催化剂颗粒。

6.权利要求1的方法，其中所述第一油墨组合物进一步包括质子传导聚合物。

7.权利要求1的方法，其中所述第一油墨组合物进一步包括疏水材料。

8.权利要求1的方法，其中所述第一油墨组合物进一步包括亲水材料。

9.权利要求1的方法，其中所述第一油墨组合物进一步包括导电材料。

10.权利要求1的方法，其中所述方法进一步包括在沉积所述第一材料层后，在至少部分所述第一材料层上沉积第二油墨组合物的步骤。

11.权利要求1的方法，其中所述方法进一步包括使用直接-写入工具在所述离子交换膜的所述第二面上沉积第二油墨组合物的步骤，其中在沉积步骤过程中，所述直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

12.权利要求1的方法，其中所述方法进一步包括使用第二直接-写入工具同时在所述离子交换膜的所述第二面上沉积第二油墨组合物的步骤，其中在沉积步骤过程中，所述第二直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

13.权利要求1的方法，进一步包括将流体分布层附着在所述第一材料

层上的步骤。

14.权利要求 13 的方法，其中所述附着步骤包括通过直接-写入沉积附着流体分布层。

15.权利要求 1 的方法，其中所述第一材料层的平均厚度不大于 10 μm 。

16.权利要求 1 的方法，其中所述第一油墨组合物进一步至少包括选自质子传导聚合物、疏水材料和颗粒碳的第一材料，且该方法进一步包括以下步骤：

在至少部分所述第一材料层上沉积第二油墨组合物，其中所述第二油墨组合物包括在浓度上不同于在所述第一油墨组合物中的所述第一材料的浓度的至少所述第一材料。

17.权利要求 16 的方法，其中所述离子交换膜为质子交换膜。

18.权利要求 16 的方法，其中所述第一材料包括质子传导聚合物。

19.权利要求 16 的方法，其中所述第一材料包括疏水材料。

20.权利要求 16 的方法，其中所述第一材料包括疏水聚合物。

21.权利要求 16 的方法，其中所述第一材料包括碳颗粒。

22.权利要求 16 的方法，进一步包括在所述第一油墨沉积步骤之后且在所述第二油墨组合物沉积之前的干燥所述第一材料层的步骤。

23.权利要求 16 的方法，其中在所述第一材料层的基本干燥之前沉积所述第二油墨组合物。

24.权利要求 16 的方法，其中所述第一油墨组合物包括第一电催化剂颗粒，且所述第二油墨组合物包括第二电催化剂颗粒，所述第二电催化剂颗粒具有与所述第一电催化剂不同的组成。

25.权利要求 16 的方法，其中所述第一油墨组合物包括第一电催化剂颗粒，且所述第二油墨组合物包括第二电催化剂颗粒，所述第二电催化剂颗粒具有与所述第一电催化剂不同的平均粒径。

26.权利要求 16 的方法，其中所述沉积第二油墨组合物的步骤包括使用直接-写入工具沉积所述第二油墨组合物，其中在沉积步骤过程中，所述直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面坐标格上是可控的。

27.权利要求 1 的方法，其中所述离子交换膜是质子交换膜，和所述第一油墨组合物包括第一电催化剂颗粒以形成第一电催化剂层，和所述方法进一步包括以下步骤：

在至少部分所述第一电催化剂层上沉积包括第二电催化剂颗粒的第二油墨组合物以形成第二电催化剂层，其中所述第二电催化剂颗粒具有大于所述第一电催化剂颗粒的平均粒径；及

将流体分布层附着在所述第二电催化剂层上。

28.权利要求 27 的方法，其中所述流体分布层为液体分布层。

29.权利要求 27 的方法，其中所述流体分布层为气体分布层。

30.权利要求 27 的方法，其中所述沉积第一油墨组合物的步骤包括使用喷墨设备沉积所述第一油墨组合物，其中在沉积步骤过程中，所述第一直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

31.权利要求 27 的方法，其中所述沉积第二油墨组合物的步骤包括使用直接-写入工具沉积所述第二油墨组合物，其中在沉积步骤过程中，所述直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

32.权利要求 27 的方法，其中所述沉积第二油墨组合物的步骤包括使用喷墨设备沉积所述第二油墨组合物，其中在沉积步骤过程中，所述喷墨设备在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

33.权利要求 1 的方法，其中所述离子交换膜是质子交换膜，和所述第一油墨组合物包括第一电催化剂颗粒并沉积到所述质子交换膜的第一区域上以形成第一电催化剂层，和所述方法进一步包括以下步骤：

将包括第二电催化剂颗粒的第二油墨组合物沉积到所述质子交换膜的第二区域上以形成第二电催化剂层，其中所述第二电催化剂颗粒具有大于所述第一电催化剂颗粒的平均粒径；及

将流体分布层沉积在所述第一和第二电催化剂层上。

34.权利要求 33 的方法，其中使用直接-写入工具沉积所述第二电催化剂层，其中在沉积步骤过程中，所述直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

35.权利要求 33 的方法，其中使用喷墨设备沉积所述第一和第二电催化剂层，其中在沉积步骤过程中，所述喷墨设备在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

36.权利要求 33 的方法，其中所述流体分布层为液体分布层。

37.权利要求 33 的方法，其中所述流体分布层为气体分布层。

38.权利要求 33 的方法，其中所述第一电催化剂颗粒具有不大于 10 μm

的平均聚集体粒径，且其中所述第二电催化剂颗粒具有不大于 $200\mu\text{m}$ 的平均聚集体粒径。

39.权利要求 33 的方法，其中所述第一和第二油墨组合物的至少一种进一步包括疏水聚合物。

40.权利要求 33 的方法，其中所述第一和第二油墨组合物的至少一种进一步包括质子传导聚合物。

41.权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：

移动所述离子交换膜至位于所述第一直接-写入工具和第二直接-写入工具之间的位置；

使用所述第二直接-写入工具在所述第二表面上沉积第二油墨组合物；
及

干燥所述第一和第二沉积的油墨组合物以在所述相对的第一和第二表面上形成电催化剂层，其中在沉积步骤过程中，所述第一和第二直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

42.权利要求 41 的方法，其中所述第二油墨组合物包括电催化剂颗粒。

43.权利要求 41 的方法，其中所述第一和第二直接-写入工具为喷墨设备，其中在沉积步骤过程中，所述第一和第二直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

44.权利要求 41 的方法，其中所述移动步骤包括连续移动所述离子交换膜。

45.权利要求 41 的方法，其中所述第一和第二电催化剂层的厚度为 $1\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。

46.权利要求 41 的方法，其中所述第一和第二电催化剂层以图案的形式沉积。

47.权利要求 41 的方法，进一步包括将气体扩散层层压到所述电催化剂层上的步骤。

48.权利要求 1 的方法，包括以下步骤：

a)在所述离子交换膜的所述第一面的至少第一区域上沉积第一油墨组合物以形成所述第一材料层；

b)邻近于所述第一材料层的至少所述第一区域沉积第二油墨组合物，其中所述第二油墨组合物至少包括选自电催化剂颗粒、质子传导聚合物、疏

水材料和颗粒碳的第二材料，且其中所述第二油墨组合在浓度、组成或平均粒径的至少一个上不同于所述第一油墨组合。

49.权利要求 48 的方法，进一步包括在所述第一材料沉积步骤之后且在所述第二油墨组合沉积之前的干燥所述第一材料层的步骤。

50.权利要求 48 的方法，其中在所述基底上的所述第一油墨组合基本干燥前沉积所述第二油墨组合。

51.权利要求 48 的方法，其中所述第一油墨组合包括第一电催化剂颗粒，且所述第二油墨组合包括第二电催化剂颗粒，所述第二电催化剂颗粒具有不同于所述第一电催化剂颗粒的组成。

52.权利要求 48 的方法，其中所述第一油墨组合包括第一电催化剂颗粒，且所述第二油墨组合包括第二电催化剂颗粒，所述第二电催化剂颗粒在所述第二油墨组合中的浓度不同于所述第一电催化剂颗粒在所述第一油墨组合中的浓度。

53.权利要求 48 的方法，其中所述第一油墨组合包括第一电催化剂颗粒，且所述第二油墨组合包括第二电催化剂颗粒，所述第二电催化剂颗粒具有不同于所述第一电催化剂颗粒的平均粒径。

54.权利要求 48 的方法，其中所述沉积第二油墨组合的步骤包括使用第二直接-写入工具进行的沉积，其中在沉积步骤过程中，所述第二直接-写入工具在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

55.权利要求 1 的方法，其中所述第一油墨组合进一步包括纳米颗粒。

56.权利要求 55 的方法，其中所述第一直接写入工具包括喷墨设备，其中在沉积步骤过程中，所述喷墨设备在相对于所述离子交换膜的平面座标格上是可控的。

57.权利要求 55 的方法，进一步包括加热所述材料层至不大于 150°C 的温度的步骤。

58.权利要求 55 的方法，其中所述纳米颗粒选自铂、铈、钇、钴、镍和钇纳米颗粒。

59.权利要求 55 的方法，其中所述第一油墨组合粘度不大于 100 厘泊。

60.权利要求 55 的方法，其中所述第一油墨组合粘度不大于 50 厘泊。

61.权利要求 1 的方法，其中所述第一直接-写入工具是使用数字技术控制的。

生产膜电极组件的方法

技术领域

本发明涉及可用于质子交换膜和直接甲醇燃料电池的膜电极组件的制造方法，该膜电极组件包括可用于在膜电极组件中沉积各种层的组合物。该方法使得能够快速生产膜电极组件和用于其中的层。本发明还涉及包括用于其中的气体和流体分布层的膜电极组件，以及通过该方法生产的质子交换膜和直接甲醇燃料电池。

背景技术

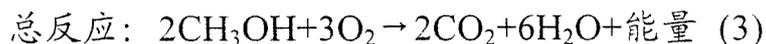
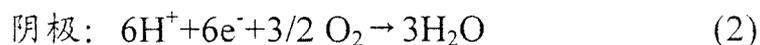
燃料电池为能够将化学反应的能量转化为电能而无需燃烧且实际上无污染的电化学装置。典型的燃料电池包括一组膜电极组件(MEAs)。通常，MEAs 包括阳极、阴极和配置在阳极和阴极之间的固体或液体电解质。不同类型的燃料电池根据用于燃料电池中的电解质分为五种主要类型，为碱性(包括金属-空气燃料电池)、熔融碳酸盐、磷酸、固体氧化物和质子交换膜(PEM)或固体聚合物电解质燃料电池(PEFCs)。由于其紧凑的结构、功率密度、效率和运行温度，用于便携式应用的特别优选的燃料电池为质子交换膜燃料电池(PEMFC)，其可直接利用甲醇而无需使用燃料转化器(reformer)。这种类型的燃料电池称作直接甲醇燃料电池(DMFC)。在加液体燃料(liquid fueled)的燃料电池中还可使用其他液体燃料包括甲酸、甲醛、乙醇和乙二醇。DMFCs 与 PEMFCs 相关，因为这两类都使用质子交换膜和在阴极上使用氧作为氧化剂，但它们不同之处在于 DMFCs 在阳极上利用液体甲醇作为燃料，而 PEMFC 利用含氢的气体进料(feed)。用于 PEMFC 的氢进料可来源于转化的(reformed)甲醇燃料进料以及其他燃料源如甲烷或丙烷。DMFCs 对于要求相对低功率的应用具有吸引力，因为阳极实现将甲醇直接“转化”为氢离子的组合功能，该氢离子可通过 PEM 传递到阴极。这避免了需要单独的甲醇转化系统，由此减小整个系统的尺寸、和潜在成本。

DMFC 由膜电极组件(MEAs)组成。典型的 MEA 的横截面图如图 1 所示(未按比例)。MEA100 包括 PEM102、阳极 104 和阴极 110、及阳极和阴

极流体分布层 106 和 112。阳极和阴极各自包括把 PEM 夹在中间的电催化层 120 和 122。气体或流体分布层 106 和 112 一般包括碳基底且每个层紧邻着其各自的电极放置。双极板 108 和 114 配置在连续 MEA 组的阳极和阴极之间且包括集电体和用于将引入的反应物流指引流向适合的电极的流场 116 和 118。类似于该双极板的两个端板(未示出)用于使燃料电池组完整。

双极板用作在两个相邻的 MEAs 之间的导电隔离物元件,且(1)在其两个外表面上具有反应物分布槽,(2)在组中的一个 MEA 的阳极和相邻的 MEA 的阴极之间传导电流,和(3)一般具有内部沟道,该沟道由内部热交换面限定且冷却剂流动通过该沟道以从组中除去热。双极板经常由在 PEM 燃料电池环境中重量轻、耐腐蚀且导电的石墨制成。在特定情况下,双极板还可由包括金属网、金属泡沫和多孔金属片的金属制成。双极板还为不渗透的以防止两种反应物的混合,该混合将导致甲醇的直接氧化。双极板更详细地描述于例如 Neutzler 的美国专利 No. 5776624 和 Wilson 等人的美国专利 No. 6255012 中,其全部内容在此引入作为参考。

在 DMFC 的运行期间,甲醇供应到阳极且氧(空气)供应到阴极以产生使燃料电池运行所必要的反应物。甲醇流过双极板 108 的流场 116,通过阳极流体分布层 106 并流向阳极电催化层 120,其中其被氧化。氧流过双极板 114 的流场 118,通过阴极流体分布层 116 并流向阴极电催化层 122,其中氧分子被还原成氧离子。来自于氧化的甲醇的电子通过连接到双极板 108 和 114 的外部电路 130 发送到阴极 110 以产生电流。来自于氧化的甲醇的质子从阳极通过 PEM 102 到阴极并与电子和电离的氧重新结合形成水。二氧化碳在阳极产生并通过电池的排气管除去。上述反应如下:



虽然燃料电池工作原理已知超过 100 年了,但由于技术阻碍、且还由于更节省成本的能源如石油的可用性,难以生产商业可行的燃料电池。但是,使用石油产品的设备如汽车,产生显著的污染且随着石油资源的耗尽可最终变得废弃。结果,需要用于产生能量的替代手段。燃料电池是一种有希望的替代能源,由于其相对无污染且利用氢,一种表面上无限的燃料源。

在燃料电池成功商品化必须处理的关键问题中有电池成本、电池性能和运行寿命。为了稳定的应用，改善的功率密度是关键性的。对于汽车应用，高电压效率是必要的。在电池性能和运行寿命方面，重要的是构造燃料电池以使在单独 MEAs 中的动力学、欧姆和质量传输损失最小。主要的技术难题是使得能够在 MEA 中将甲醇、水、氧、二氧化碳、质子和电子有效传输至相应位置和从相应位置传输。这些反应物和副产物的有效传输将增加燃料电池的电池性能和运行寿命。大部分现有的制造方法不能形成使得能够在 MEA 中反应物和副产物的全部有效传输的结构。

除了通过改善 MEA 的上述传输特性优化电池性能以外，燃料电池的成功商品化还取决于以合理的成本生产 MEAs。理想的 MEA 制造方法为迅速且连续生产具有良好传输特性的 MEAs 的方法，且具有减少的制造停歇时间(down-time)和与 MEAs 有关的降低的资本成本。一种减少资本成本且不会降低电池性能的方法是将所需材料，特别是昂贵的催化剂材料仅放置在 MEA 结构中需要的地方。

当电催化活性部位直接与 PEM 和供给的燃料接触时，燃料电池最有效地运行。在电极中的该位置已知为三相界面。用于制造 MEAs 的最常规的方法不能在预定的位置上沉积催化剂和其他材料以增加催化剂利用。结果，沉积大量不必要的催化剂。相对于其他材料，沉积催化剂使得催化剂仅位于其中三相界面(下面讨论的)出现的区域中将降低 MEA 的资本成本，而不会牺牲性能。

有许多不同的用于生产 MEA 层的方法，包括物理气相沉积、丝网印刷、干粉层压(dry powder lamination)、挤出(也称作缝模(slot die))、静电印刷、和干粉真空沉积。然而，这些制造方法有许多缺点。许多该方法是实验室方法，其不能用于与实物相等尺寸的制造方法。许多该方法慢且需要显著量的停歇时间以改变图案。许多该方法不能直接在柔性或低温表面如薄的聚合物膜上沉积材料。许多该方法不能精确地控制在基底的选定微观区域上沉积材料的体积或浓度，且许多该方法不能在基底上以图案沉积材料或不能沉积具有小的线宽的图案。结果，难以产生在层中组成、浓度或在层中孔隙率中受控的梯度。许多该方法不与所有所需材料相容，这导致在制造 MEA 的过程中使用不同的沉积方法。这增加了沉积步骤的数量，其本身是效率低的且可导致在 MEA 中的对准误差并导致不必要的处理和易碎组

分如薄的 PEM 的破坏。

层压法是本领域众所周知的且在 MEA 制造的情况下是指其中使用热、压力和/或粘合剂将两种组分例如 PEM 和电极结合在一起的方法。Bonsil 等人的美国专利 No. 6197147 公开了用于生产 MEAs 的层压方法。该方法包括将离子传导膜、催化活性物质和气体可渗透的电子导电材料层压。公开了膜和/或导电材料可与化合物如六氯铂酸接触，其然后被还原形成铂金属。

印花法(decalcomania)一般定义为用于将印刷在特别制备的转移基底上的图样转移至材料如玻璃或金属上的方法。在 MEA 组件的情况下，图样为用于产生 MEA 的各种层的沉积图案，其然后被转移至 MEA 基底如 PEM、气体或流体分布层或双极板。特别地，将油墨组合物沉积在空弹(blank cartridge)上，这里称作转移基底。转移基底和 MEA 基底然后夹在一起并在加热的环境中压制。热将油墨固化至该基底，由此将其从转移基底上脱离并沉积到该基底上。然后通过将转移基底从沉积的油墨层上剥离将其除去。

Wilson 的美国专利 No. 5211984 公开了通过印花法生产 MEAs 的方法。将包括支撑的铂催化剂和质子传导聚合物的油墨组合物涂在脱模空白(release blank)上以形成薄膜贴花膜。然后使用热压机该贴花膜转移至 PEM 表面。

印花法和层压法是有利的，由于它们可在易碎表面上沉积材料且操作相对简单。层压法还提供高产量。然而，印花法和层压法不经过另外的加工无法生产精细图案或组成中的梯度。而且，对准各种 MEA 层是困难的。

Zhang 等人的美国专利 No. 6187467 公开了使用连续浸透和印刷制造电极。首先，将质子传导聚合物浸透在基底如碳纤维纸的表面上。该浸透可使用各种技术完成，如将该基底浸入包括质子传导聚合物的溶液中。然后将电催化剂涂覆于浸透的基底。据公开电催化剂可以在包括在溶液中的质子传导聚合物的含水油墨的形式通过任何已知的方法包括喷雾、丝网印刷和喷墨印刷涂覆于该基底。

Gascoyne 等人的国际(WIPO)公开 No. WO 0205365 公开了用于质子 PEMFC 的阳极的油墨组合物。该油墨包括可为水或有机的液体介质、一种或多种电催化剂、一种或多种质子传导聚合物和一种或多种吸水材料。据公开该油墨可通过本领域已知的任何各种方法涂覆于基底，如过滤、真空沉积、喷雾沉积、铸造、挤出、滚压、印刷或贴花转移。该基底可为流体

分布层或 PEM。

Starz 等人在美国专利 No.6500217 中公开了使用含有碳颗粒和零价 Pt 化合物的油墨组合物生产 MEAs 的方法。该专利公开了用于在聚合物电解质膜带(strip)的前面和背面涂覆电极层的方法。

Shah 等人(Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 1584-1587)公开了铂溶胶的喷墨沉积, 用作用于微电子应用的化学镀铜沉积中的催化剂。

Wilkinson 等人的美国专利 No.5672439 公开了用于 DMFC 的 MEA, 其中降低了液体甲醇从阳极到阴极的跨接(crossover)。为了降低跨接, 可在阳极表面上对催化剂颗粒进行浓缩, 其中该催化剂颗粒促进甲醇在阳极中的氧化。

Dufner 等人的美国专利 No. 6024848 公开了电化学电池如 PEMFC。该电池可包括用于增强在电池内流体传输的双层。该双层于电极接触且包括炭黑和疏水聚合物的疏水相以及包括炭黑和质子交换树脂的混合物的亲水相。该双层可通过过滤转移法形成。

Zuber 等人的美国专利 No. 6156449 公开了如在 PEMFC 中的催化剂层, 其包括质子传导聚合物、导电碳颗粒和贵金属如铂的细粒。该层由油墨组合物形成, 该油墨组合物包括碳颗粒和至少一种在离聚物的溶液中的有机贵金属配位化合物。将该组合物涂覆并干燥, 其中配位化合物在干燥过程中热分解以形成贵金属颗粒。

需要可迅速并经济地生产具有上述传输特性的 MEAs 的制造方法。即其中: 甲醇在 MEA 内直接传输至在电催化剂层中的活性部位, 而远离 PEM 以防止跨接(cross-over); 电子快速从阳极电催化剂层传输至阳极双极板的导电部分; 水迅速传输通过阳极和 PEM 以将甲醇供应至活性部位, 保持 PEM 的水合作用并防止在 PEM 上的反压力; 且 CO₂ 以其溶解状态传输到阳极之外以防止甲醇燃料的去除。

提供能够在易碎或耐久的基底上以所需图案和所需浓度沉积所有所需材料的 MEA 制造方法将是有利的。提供能够以所需图案和所需浓度沉积所有所需材料的单沉积法将是有利的。提供能够快速沉积材料而在材料或停顿时间上没有实质性变化的 MEA 制造方法将是有利的。用于 DMFC 的 MEA 制造方法应当能够构造用于 DMFC 阳极的液体扩散电极和用于阴极的气体扩散电极。DMFC 的气体扩散阴极的设计要素还可引入气体扩散阳极的设

计中并从而用于包括 PEMFC 的其他类型的燃料电池。

发明内容

本发明提供以高容量(at high volumes)生产用于 PEMFC 和 DMFC 应用的具有导致改善的性能的电极结构的 MEAs 的方法。

本发明的一个重要方面是能够在 MEA 中印刷或涂覆包括电极的层,其中这些层特别设计用于液体和气体传输和液体燃料的电催化反应,例如在 DMFCs 的阳极的情况下的甲醇和在 DMFC 阴极和 PEMFC 阳极和阴极的情况下的气体反应物。本发明一个实施方式的电极结构如下制造:通过印刷或涂覆具有不同组成的各层使得在垂直或水平方向上、或水平和垂直方向的组合上产生组成梯度。

在本发明的另一方面,包括电极的梯度结构通过直接-写入印刷法来产生,优选包括直接-写入工具(direct-write tool)如喷墨装置和注射分配装置(syringe dispense device)。

梯度结构可包括组成、微观结构和/或孔隙率的梯度。组成梯度可包括电催化剂、离聚物、疏水材料和碳的浓度的梯度。

在本发明的再一方面,有利的是使用直接-写入、优选非接触印刷法以产生梯度层结构,使得能够连续涂覆可被印刷/涂覆的层,同时这些层在一个末端仍是湿的,或在另一末端基本上干燥,以控制在相邻层之间的界面处的组成梯度。

根据本发明的一个实施方式,提供用于制造催化剂层的方法,包括沉积油墨组合物到基底上的步骤,该油墨组合物包括液体载色剂、颗粒支撑体相和对于活性物质相的分子前体。加热该油墨组合物至不大于约 200°C 的温度以将分子前体转化为分散在支撑体相上的活性物质相并形成催化剂层。该沉积步骤可包括使用直接-写入工具如喷墨装置沉积油墨组合物。该基底可为例如离子交换膜。该微粒支撑体相可为金属氧化物或碳。

根据本发明的另一实施方式,提供用于形成电催化剂层的油墨组合物。该油墨组合物包括液体载色剂、对于活性物质相的分子前体和颗粒碳,其中在不大于约 200°C 的温度下该分子前体可转化为活性物质相。

根据本发明的另一实施方式,提供制造用于燃料电池的电极的方法,包括以下步骤:在至少部分基底上沉积包括选自电催化剂颗粒、质子传导

聚合物、疏水材料和颗粒碳的至少第一材料的第一油墨组合物以形成第一材料层和在至少部分第一材料层上沉积第二油墨组合物，其中该第二油墨组合物不同于第一油墨组合物。在一个实施方式中，该第二油墨组合物包括一种浓度的第一材料，该浓度不同于第一油墨组合物中第一材料的浓度。

根据本发明的另一实施方式，提供用于直接甲醇燃料电池的电极，包括质子交换膜、配置在质子交换膜上的具有第一电催化剂颗粒的第一电催化剂层和配置在第一电催化剂层上的具有第二电催化剂颗粒的第二电催化剂层，其中该第二电催化剂颗粒具有大于第一电催化剂颗粒的平均粒径。在第二电催化剂层上可配置流体分布层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造用于直接甲醇燃料电池的电极的方法，包括以下步骤：提供质子交换膜，在质子交换膜上沉积具有第一电催化剂颗粒的第一油墨组合物以形成第一电催化剂层，在至少部分第一电催化剂层上沉积包括第二电催化剂颗粒的第二油墨组合物，其中该第二电催化剂颗粒具有大于第一电催化剂颗粒的平均粒径，和在第一和第二电催化剂层上附着流体分布层。

根据本发明的另一实施方式，提供用于直接甲醇燃料电池的电极，包括质子交换膜，配置在质子交换膜的第一区域上的包含第一电催化剂颗粒的第一电催化剂层，配置在质子交换膜的第二区域上的包含第二电催化剂颗粒的第二电催化剂层，其中该第二电催化剂颗粒具有大于第一电催化剂颗粒的平均粒径，和配置在第一和第二电催化剂层上的流体分布层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造用于直接甲醇燃料电池的电极的方法。该方法包括以下步骤：提供质子交换膜，在质子交换膜的第一区域上沉积包含第一电催化剂颗粒的第一油墨组合物以形成第一电催化剂层和在质子交换膜的第二区域上沉积包括第二电催化剂颗粒的第二油墨组合物以形成第二电催化剂层，其中该第二电催化剂颗粒具有大于第一电催化剂颗粒的平均粒径。然后在第一和第二电催化剂层上可沉积流体分布层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造膜电极子组件的方法，包括以下步骤：提供具有相互相对的第一和第二面的离子交换膜和使用直接-写入工具将包括电催化剂的第一油墨组合物沉积到离子交换膜的第一面上以形成第一材料层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造膜电极组件的方法，包括以下

步骤：使用直接-写入工具将包括电催化剂的第一油墨组合物沉积到转移基底上以形成第一材料层和将第一材料层转移至第二基底，该第二基底包括离子交换膜。

根据本发明的另一实施方式，提供制造在直接甲醇燃料电池电极中的液体扩散层的方法，包括提供包括疏水材料的油墨组合物和将该油墨组合物沉积到直接甲醇燃料电池电极上的步骤。

根据本发明的另一实施方式，提供在离子交换膜上沉积电催化剂层的方法，包括以下步骤：提供具有相对的第一和第二表面的离子交换膜，移动离子交换膜至位于至少第一和第二直接-写入工具之间的位置，使用第一直接-写入工具在第一表面上沉积第一油墨组合物，使用第二直接-写入工具在第二表面上沉积第二油墨组合物，和干燥第一和第二沉积的油墨组合物以在相对的第一和第二表面上形成电催化剂层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造电催化剂层的方法。该方法包括以下步骤：沉积油墨组合物到基底上，该油墨组合物包括液体载色剂、颗粒碳和对于活性物质相的分子前体，及使油墨组合物与还原剂反应以将活性物质相前体转化为活性物质相并形成电催化剂层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造电催化剂层的方法，包括以下步骤：沉积油墨组合物到基底上，该油墨组合物包括液体载色剂、颗粒碳和对于活性物质相的分子前体，及用辐射的形式如紫外辐射使油墨组合物反应以将活性物质相前体转化为活性物质相并形成电催化剂层。

根据本发明的另一实施方式，提供制造用于燃料电池的电极的方法，包括以下步骤：在至少部分基底上沉积第一油墨组合物以形成第一材料层和在邻近于至少部分第一材料层的位置沉积第二油墨组合物，其中该第二油墨组合物不同于第一油墨组合物。

根据本发明的另一实施方式，提供制造催化剂层的方法，包括以下步骤：沉积油墨组合物到基底上，该油墨组合物包括液体载色剂、包括纳米颗粒的第一颗粒材料和第二颗粒材料，并将该油墨组合物转化为催化剂层。

附图说明

图 1 说明用于直接甲醇燃料电池的传统 MEA 的横截面图；

图 2 说明根据本发明实施方式有用的 MEA 的横截面图；

图 3 说明膜电极组件的极化曲线;

图 4 说明典型的质子交换膜材料的化学组成;

图 5a 至 5e 说明根据本发明有用的聚集体电催化剂颗粒的结构;

图 6 说明根据本发明的包括在电催化剂层中粒径的垂直梯度的部分 MEA 的横截面图;

图 7 说明根据本发明的包括在电催化剂层中粒径的水平梯度的部分 MEA 的横截面图;

图 8 说明根据本发明的包括在电催化剂层中浓度梯度的部分 MEA 的分解图;

图 9a 和 9b 说明根据本发明的包括在电催化剂层中浓度的垂直和水平梯度的部分 MEA 的横截面图;

图 10a 和 10b 说明产生根据本发明实施方式具有在垂直方向上变化的浓度梯度的 MEA 结构的两种方法的横截面图;

图 11a 和 11b 说明制造根据本发明实施方式具有浓度的水平梯度的 MEA 结构的两种方法的横截面图;

图 12a 和 12b 说明制造根据本发明实施方式具有浓度的垂直和水平梯度的 MEA 结构的两种方法的横截面图;

图 13 说明根据本发明的印刷的气体扩散电极;

图 14a 和 14b 说明根据本发明具有不同程度的电催化剂颗粒接触的部分电催化剂层的两个横截面图;

图 15 说明燃料电池内的 3 相界面;

图 16 说明根据本发明实施方式用于制造 MEAs 的喷墨装置;

图 17 说明根据本发明实施方式印刷在纸基底上的含碳油墨组合物;

图 18 说明使用播种材料(seeding material)和多个直接-写入工具沉积头制造 MEA 的本发明的实施方式的示意图;

图 19 说明根据本发明的实施方式使用包括挥发性反应物的气溶胶制造的 MEA 层的横截面图;

图 20 说明根据本发明的实施方式使用包括挥发性反应物和悬浮的或溶解的材料的气溶胶制造的 MEA 层的横截面图;

图 21 说明根据本发明使用多个直接-写入沉积头制造的 MEA 层的横截面图;

图 22 说明根据本发明的实施方式使用多个沉积步骤制造的 MEA 层的横截面图;

图 23 说明根据本发明实施方式使用具有或不具有表面活性剂的油墨组合物制造的 MEAs 的极化曲线;

图 24 说明根据本发明实施方式的油墨组合物的粘度和 DARVAN 7 的浓度之间的关系;

图 25a 和 25b 说明根据本发明实施方式印刷在纸基底上的干燥图案的光学显微照片;

图 26a 和 26b 说明根据本发明实施方式印刷在 KAPTON 基底上的干燥图案的光学显微照片;

图 27a 至 27d 说明根据本发明实施方式印刷在玻璃基底上的干燥图案和层的 SEM 照片。

具体实施方式

根据本发明, 提供用于制造用于 PEMFC 且特别用于 DMFC 的 MEAs 的方法。而 PEMFC 在阳极和阴极上需要气体扩散电极, DMFC 在阳极上需要液体扩散电极和在阴极上需要气体扩散电极。由于 DMFC 包含作为本发明主题的两种不同类型的电极结构, 因此下面将相当详细地描述。然而, 应认识到这里描述的气体扩散电极可应用于使用气体供给到阳极的其他燃料电池。

为了评价本发明的效用, 重要的是理解 PEMFC 和 DMFC 的结构和功能性。PEMFCs 和 DMFCs 通常包括电源部分(也称作燃料电池组)、电源调节器(power conditioner)和其余装置(the balance of the plant)。电源调节器将由燃料电池组产生的 DC 电转化为适于最终用途应用的形式。其余装置需要燃料电池的剩余部分如操作模块、电和燃料界面等。

作为本发明焦点的电源部分或燃料电池组为其中发生产生能量的电化学反应的地方。每个燃料电池组包括若干 MEAs。燃料(在 DMFC 的情况下为甲醇或在 PEMFC 的情况下为富氢的气体)和空气供应至其中通过催化材料的催化发生化学能向电能转化的 MEAs。燃料电池组中的每个 MEA 将产生约 0.4V-0.8V 的有效电压, 且串联堆积的 MEAs 的数量决定了整个系统的电压。

根据本发明实施方式有用的 MEA 的横截面图如图 2 所示(未按比例)。MEA 200 包括配置在阳极 204 和阴极 210 之间的 PEM 202, 该阳极和阴极各自包括电催化剂层 220 和 222 及流体分布层 206 和 212。双极板 208 和 212 配置在连续 MEA 组的阳极和阴极之间且包括用以捕获电子的集电体和用于指引引入的流体流向适合的电极的流场 216 和 218。类似于双极板的两个端板用于使 MEA 组完整。根据本发明的流体分布层可优化用于传输液体、传输气体或两者的组合且这里使用的术语流体是指液体或气体。

根据本发明, 可使用标准双极板, 而无需进一步的改进。可选择地, 可通过使用下面描述的直接-写入工具在双极板上沉积金属粉末或涂层如银(Ag)、金(Au)或镍(Ni)来改善根据本发明的一个实施方式的双极板的电性能。

主要通过参考 MEA 电池电压(单位伏特)和电流密度(单位毫安每平方厘米(mA/cm^2))之间的关系来判断 MEA 的性能。该关系可以极化曲线的形式用图表表示且 PEMFC 极化曲线的一个例子如图 3 所示。该极化曲线展示了电池电压和电流密度之间的典型关系。对于给定水平的 MEA 性能(例如, 具体的极化曲线), 如果需要更好的燃料效率和运行效率, 那么期望移向更高的电压。在更高的电压下运行 PEMFC 或 DMFC 通常导致更高的效率, 但也需要更大的电池, 因为功率密度更低。这增加了电池构造中的资本成本, 但导致较低的运行成本。对于给定的极化曲线, 在较低电压下运行通常导致较低的效率, 但需要较小的电池(因为功率密度较高)和因此较小的资本成本, 但较高的运行成本。特别有利的是将曲线的垂直位置移向更高, 即, 在较高的电压下获得较高的电流密度。

极化曲线的垂直位置强烈地受到各种材料和运行因素包括催化剂载量水平的影响。更多的催化剂产生更高的结果, 但增加催化剂的量显著有助于资本成本。在燃料电池成本方面, 目前的燃料电池组使用包括铂催化剂的 MEAs, 该铂催化剂的总载量为每平方厘米电极约 1 毫克铂($1\text{mgPt}/\text{cm}^2$), 包括阳极和阴极。在每平方厘米 0.42 瓦特的典型电池性能时, 需要每千瓦约 2.4g 铂($1\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 对应 $0.42\text{瓦}/\text{cm}^2$)。铂金属非常昂贵且对于这些电池成为商业上可行, 必要的是显著降低电催化剂的成本。然而, 降低贵金属的量本身不是适合的降低成本的解决方法, 因为燃料电池的性能可受损害。

其他运行参数包括温度、燃料组成和燃料利用率, 其全部影响运行成本和燃料电池的可靠性。设计 MEA 的目的是使极化曲线的垂直位置(即性

能)最大化,同时使资本成本和运行成本最小。

极化曲线形状与MEA结构之间的关系可很好地理解并分为不同区域的极化曲线。如图3所示,对于PEMFC,这些区域为动力学区域、欧姆区域和传输限制区域。

在直到约 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的动力学区域中,PEMFC MEA的性能主要由催化剂的动力学性能、或反应性决定。具有高活性的催化剂在给定的电流密度下产生较高的电池电压。该催化剂结构和可利用的活性部位的数量决定了催化剂的总活性。催化剂的反应性还对欧姆和传输限制区域的性能有影响。理论上,使装载在MEA中的催化剂最少,同时使MEA的动力学活性最大。这里使用的活性部位是指在电催化剂层中的其中催化剂材料可被甲醇接近的任何位置,即在电催化剂材料中其中甲醇能与催化剂材料反应的任何位置。

在约 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ -约 $600\text{mA}/\text{cm}^2$ 的欧姆区域中,性能主要由传输离子和电子的能力决定。更好的性能由用于导电的高度导电颗粒之间良好连接和连接催化剂的活性部位至PEM的质子传导聚合物的良好网络产生。理论上,电子传输到阳极之外且质子迅速转移通过PEM以防止欧姆损失。实现该目的的一个方法是通过产生既导电(以将电子传输到双极板和流体分布层及从其中传输出来)又质子传导(将质子从电催化剂层传输至PEM)的电催化剂层。理论上,流体分布层是导电的且为多孔的以使得能够有效传输电子和入口流体。

在约 $600\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上的传输限制区域中,性能主要由流体物质(例如甲醇和氧)向和从催化剂的活性部位的扩散决定。由流体从MEA外部向电催化剂层的快速扩散表明更好的性能。在该区域中的性能很大程度上受燃料电池运行条件如流体压力、流速等的影响。用于促进流体分布的材料和材料层的厚度也影响在该区域中的性能。

在传统DMFC MEAs中,甲醇的传输和利用一般是差的。另外,显著量的甲醇可跨接(cross-over)PEM,且在燃料电池的性能和效率方面产生降低。尽管有通过降低相对于PEM中的质子的甲醇传输的相对速率来降低甲醇跨接的方法,但有利的是更有效地使用在阳极层中的甲醇并降低达到PEM的甲醇的量。阳极流体分布基底一般适于气体扩散且不适于液体扩散。这主要是由于这样的事实:大部分PEM燃料电池使用氢作为燃料且未特别

设计扩散层用于液体燃料的分布。而且，传统的阳极流体分布材料零星地混合导电材料与流体分布沟道。这些传统的阳极流体分布基底效率低，这主要是由于它们的厚度和无能力把电子传输区域和流体传输区域分开。本发明的方法提供薄的、特制的流体分布层的沉积，该层分布液体燃料且传输电子。

在甲醇跨越流体分布层之后，其应当直接传输到阳极电催化剂层中的活性部位并转化为质子。本领域技术人员已知的跨接是燃料例如甲醇从阳极通过电解质传输到阴极中的时候。甲醇跨接是不期望的，这是因为以下几点原因。第一，跨接的甲醇是无法用来在阳极反应的，从而降低燃料效率。第二，当甲醇达到阴极时其可与氧进行放热反应，加热燃料电池并减少在阳极可得到的氧的量。第三，甲醇可与阴极电催化剂层中的活性部位相互作用，这使阴极催化剂中毒。所有这些因素都促使燃料电池的性能和运行寿命降低。

理论上，在甲醇通过流体分布层之后直接传输到活性部位，而不传输到 PEM。因而，甲醇应当在电催化剂层中以水平(平行)于 PEM 的方向传输。传统的 MEAs 不解决该甲醇传输的问题。本发明的方法提供薄的电催化剂和流体分布层的沉积，该层促进甲醇以水平于 PEM 的方向传输。

由于许多原因，水传输到阴极外及传输到阳极和 PEM 也是重要的。第一，阴极中水的积累可导致在从 PEM 和阳极流出的水上的反压力，这降低了甲醇燃料的供应速率。甲醇需要势能或动能以达到阳极中的活性部位。水在阳极中和向阳极的传输提供了供应甲醇至电催化剂层中活性部位所需的动能。在 PEM 和阳极上的反压力由于降低的燃料传输，可降低燃料电池的效率。

第二，当 PEM 变得干燥时，质子传导率显著下降。因此重要的是在运行期间 PEM 保持含水。保持 PEM 水合的一个方法是使用增湿系统。然而，增湿系统复杂并增加燃料电池的资本成本。更节省成本的解决方案是传输在 PEM 阴极中产生的水。这最好通过将阴极中产生的水传递到阴极之外至甲醇储蓄器(reservoir)并然后使用其供给阳极而在 DMFC 中实现。

有效的将 CO_2 传输到阳极外也是重要的。在较高电流密度下，阳极中放出的大量 CO_2 可导致气泡的形成。在它们产生时，这些气泡通常饱和有甲醇和水。这些饱和的气泡带着甲醇和水离开 MEA，从而降低阳极中的甲

醇和水的浓度。

再参考图 2, PEM 202 为质子传导的且电绝缘的离子交换膜, 其当在水存在时选择性地将在阳极电催化剂层 220 形成的质子传输到阴极 210, 其中阴极电催化剂层 222 催化与氧离子的反应以形成水。通常, PEM 为固体有机聚合物, 优选为聚[全氟磺]酸, 但可包括聚砜、全氟碳酸、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和苯乙烯-二乙烯基苯磺酸。特别优选的 PEM 材料为 NAFION (du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE, USA), 其包括四氟乙烯和全氟乙烯基醚的共聚物的基础(base), 其上存在磺酸酯基团作为离子交换基团。NAFION 的化学结构如图 4 所示。

典型的 PEM 材料包括三个区域, 如图 4 所示: (1) 聚合物主链 402, 其一般为长度数以百计的重复 CF_2 单元; (2) 侧链 404, 一般为重复的 $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}$ 键, 其将聚合物主链连接至如下所述的离子簇; 和 (3) 离子簇 406, 其一般为磺酸离子, 例如 SO_3^- 和 H^+ 。该负离子如 SO_3^- 永久附着在侧链上且不能移动。然而, 当膜通过吸收水变得含水时, 氢离子变得可移动且通过不同的 SO_3^- 位置传导通过膜。结果, 质子(H^+)传导通过膜并传导至阴极。

由于质子通过 PEM 的移动通过聚合物的官能团例如 SO_3^- 来进行, 在 PEM 内较高的官能团密度将降低 PEM 的质子阻力(protonic resistance)。另外, PEM 的电阻率随着水加入膜中而降低。因此, 期望使用官能团密度相对高且相对亲水的 PEM 材料以保持 PEM 的水合。

除了上述之外, 还可使用其他离子交换基团如引入有机聚合物如聚苯并咪唑(PBI)中的磷酸基团。也已研究用作燃料电池中的 PEM 的其他质子传导材料, 包括各种无机金属氧化物和氢氧化物。这些材料经常嵌入在提供机械支撑的聚合物基体和无泄漏介质中。在其他情况下, 固体无机质子传导膜也可用于质子传导。

与 PEM 性能有关的问题包括 PEM 的运行温度和机械强度。在较高温度下运行燃料电池允许较高的电流密度。然而, 燃料电池的运行温度受 PEM 的热稳定性和水保持为液体的温度的限制。在超过 100°C 的温度下运行 DMFCs 在加压的条件下是可能的, 但可缩短燃料电池的寿命。PEMFCs 可在较高的温度下运行, 只要提供热稳定膜。

期望使用高速制造方法以生产大量 MEA's, 这可能基于卷到卷(reel-to-reel)卷筒传动(web drive)。优选地, PEM 足够薄使得在 MEA 中欧姆

损失最小，而足够厚使得经得起制造过程且在正常运行条件期间抵抗劣化。传统的PEMs具有不超过约200 μm 的厚度，如约25 μm -约175 μm 。

再参考图2，阳极和阴极电催化剂层220和222适应于促进优选的氧化和还原反应、气体和液体扩散、及选择性的质子和电子传导率。为此，电催化剂层通常包括电催化剂颗粒或粉末形式的催化剂材料，以及质子传导聚合物材料、疏水材料和导电材料。

根据本发明的电催化剂颗粒可通过粉末制造方法如溶液沉积路线、溶液渗透或喷射基粉末(spray-based powder)生产来制造，或电催化剂颗粒可通过将分子前体供应至催化活性物质相并在沉积后使前体转化来原位生产，如下所述。

这里使用的术语电催化剂颗粒或粉末是指以下三种类型的至少一种：(1)无支撑催化剂颗粒，如铂黑；(2)支撑的催化剂，如聚集体颗粒；或(3)纳米颗粒。还可使用上述催化剂类型的组合。无支撑催化剂颗粒为不在另一材料表面上进行支撑的催化剂颗粒。这些包括如铂黑和铂/钌黑的材料。支撑的催化剂包括分散在支撑体相中的活性物质相。因此，一种或多种高度分散的活性物质相，典型地为金属或金属氧化物簇或微晶，具有大约为约1纳米至10纳米的尺寸，分散在较大的支撑体颗粒的表面上。支撑体颗粒可聚集以形成较大的聚集体颗粒。例如，支持颗粒可选自金属氧化物(例如， RuO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 IrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 或 SnO_2)、气凝胶、干凝胶、碳或上述的组合。在以下讨论中，使用碳作为例子。根据一个实施方式，支撑分散的活性物质相的碳颗粒不以单独的颗粒存在，而是易于缔合(associate)形成包含多个单独的聚集的颗粒的结构。

催化剂纳米颗粒为平均尺寸为不超过100纳米如1-50纳米的颗粒，且可为无支撑的，而经常具有被保护以防止纳米颗粒团聚的表面。在一个实施方式中，纳米颗粒平均尺寸为约2-20纳米。催化剂纳米颗粒可包括金属、金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物或任何其他展现催化活性的材料。金属纳米颗粒可通过首先选择金属如铂、钌、钯、银、镍或金的分子前体来生产。例如，分子前体如氢六氯铂酸盐、水合氯化钌、氢六氯钯酸盐、硝酸银、乙酸镍或四氯金酸钾可被还原以形成纳米颗粒。还原剂可为任意数量的醇、二醇或其他还原化合物，如甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、乙二醇、甲醛或N,N-二甲基甲酰胺。该颗粒通过在颗粒表面

上吸附稳定聚合物分子从而在聚集中稳定。稳定聚合物可选自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、PVDF、PBI 或 NAFION。多个制造 Pt 纳米颗粒的方法描述于 Shah 等人的(Langmiur, 1999, Vol. 15, 1584-1587 页), 其全部内容在此引入作为参考。

在本发明中, 对于支撑的催化剂, 由支撑分散的活性物质相的离散的碳颗粒缔合形成的更大的结构称作聚集体或聚集体颗粒, 且一般具有 0.3-100 μm 的尺寸。另外, 聚集体可进一步缔合成为更大的“聚集体”。电催化剂粉末的聚集体形态、聚集体尺寸、尺寸分布和表面积是对催化剂性能有关键性影响的特征。聚集体形态、聚集体尺寸和尺寸分布决定填充密度且表面积决定其中在电催化剂合成过程中形成的活性物质的表面吸附中心的类型和数量。

聚集体结构可包括构成支撑体相的较小的初级颗粒如碳或金属氧化物初级颗粒。两种或多种初级颗粒可混合形成支撑体相。例如, 两种或多种颗粒碳(例如, 无定形和石墨碳)可组合形成支撑体相。该两种颗粒碳在选定的应用中可具有不同的性能特性且在聚集体结构中该两种的组合可增强催化剂的性能。

在可用于支撑体相的碳的形式中, 对于燃料电池的长期运行稳定性来说, 优选石墨碳。当需要较小的微晶尺寸以用于支撑的活性物质相时, 优选无定形碳。取决于碳材料的特性, 碳支撑体颗粒一般具有约 10 纳米-5 μm 的尺寸。然而, 也可使用尺寸高达 25 μm 的碳颗粒。

聚集体颗粒组分的组成和比例可独立变化, 且可使用碳、金属、金属合金、金属氧化物、混合金属氧化物、有机金属化合物和它们的部分热解产物的各种组合。电催化剂颗粒可包括两种或多种不同的材料作为分散的活性物质。作为例子, 分散在碳上的 Ag 和 MnO_x 的组合可用于一些电催化应用。多种活性物质的其他例子为金属卟啉、部分分解的金属卟啉、Co 和 CoO 的混合物。虽然碳为用于支撑体相的优选材料, 但其他材料如金属氧化物也可用于一些电催化应用中。

支撑的电催化剂颗粒优选包括碳支撑体相, 该碳支撑体相具有至少约 1 重量%活性物质相, 更优选至少约 5 重量%活性物质相且还更优选至少约 10 重量%活性物质相。在一个实施方式中, 颗粒包括分散在支撑体相上的约 20-约 80 重量%的活性物质相。已发现对于许多应用, 这种组成含量达

到最有利的电催化剂性质。然而，在碳支撑体上支撑的活性物质的优选含量将取决于碳的总表面积、活性物质相的类型和电催化剂的应用。与具有较高表面积和较高活性物质载量的支撑体相比，具有低表面积的碳支撑体将需要在其表面上的较低百分率的活性物质以达到相似的活性物质的表面浓度。

金属-碳电催化剂颗粒包括分散在碳支撑体相上的至少第一金属相的催化活性物质。金属活性物质相可包括任意金属且特别优选的金属将取决于该粉末的应用。金属相可为其中第一金属与一种或多种合金元素合金化的金属合金。这里使用的术语金属合金还包括两种或多种金属之间的金属间化合物。例如，术语铂金属相是指铂合金或含铂的金属间化合物、以及纯的铂金属。金属-碳电催化剂粉末还可包括分散在支撑体相上的两种或多种金属作为分离的活性物质相。

用于支撑的电催化活性物质的优选金属包括铂族金属和贵金属，特别是 Pt、Ag、Pd、Ru、Os 及其合金。金属相还可包括选自 Ni、Rh、Ir、Co、Cr、Mo、W、V、Nb、Al、Ta、Ti、Zr、Hf、Zn、Fe、Cu、Ga、In、Si、Ge、Sn、Y、La、镧系金属及这些金属的组合或合金的金属。优选的金属合金包括 Pt 与其他金属如 Ru、Os、Cr、Ni、Mn 和 Co 的合金。其中特别优选的是用于 DMFC 阳极的 PtRu 和用于阴极的 PtCrCo 或 PtNiCo。

可选择地，可使用包括分散在碳支撑体相上的金属氧化物活性物质的金属氧化物-碳电催化剂颗粒。金属氧化物可选自过渡金属的氧化物，优选选自存在于可变氧化态的氧化物中的那些，且最优选选自在其晶体结构中缺氧(oxygen deficiency)的那些。例如，金属氧化物活性物质可为选自 Au、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Rh、Ru、Fe、Mn、Cr、Mo、Re、W、Ta、Nb、V、Hf、Zr、Ti 或 Al 的金属的氧化物。特别优选的金属氧化物活性物质为氧化锰(MnO_x ，其中 x 为 1 或 2)。支撑的活性物质可包括不同氧化物的混合物、两种或多种不同金属氧化物或双氧化物的固溶体。金属氧化物可为化学计量的或非化学计量的且可为具有不同氧化态的一种金属的氧化物的混合物。金属氧化物还可为无定形的。

优选活性物质的平均尺寸使得电催化剂颗粒包括分散在支撑体相上的活性物质的小的单晶或微晶簇，这里统称为簇。优选地，平均活性物质簇尺寸(直径)不超过约 10 纳米，更优选不超过约 5 纳米且还更优选不超过约 3

纳米。优选地，活性物质的平均簇尺寸为约 0.5-5 纳米。优选地，至少约 50 数量% (percent by number)，更优选至少约 60 数量% 且还更优选至少约 70 数量% 的活性物质相簇具有不超过约 3 纳米的尺寸。与包括具有较大的簇的活性物质相的粉末相比，具有带有这种小的微晶簇的分散的活性物质相的电催化剂粉末有利地具有增强的催化性质。

图 5 说明根据本发明实施方式的优选的聚集体电催化剂粉末的形态和结构。图 5(a)说明在粉末料(powder batch)中多个聚集体电催化剂颗粒。图 5(b)说明尺寸为约 1.2 μm 的一个电催化剂颗粒。图 5(c)更详细地说明图 5(b)的颗粒的结构，其中可看见单独的支撑体颗粒。图 5(d)和图 5(e)说明分散在聚集体颗粒的支撑体相上的活性物质。因此，优选的电催化剂粉末不仅仅是不同颗粒的物理混合，而是包含包括活性物质的分散相的支撑体相颗粒。

优选地，聚集体电催化剂颗粒的组成是均匀的。即，电催化剂的不同相很好地分散在单个聚集体颗粒中。也可以有意提供在单独的电催化剂颗粒中的组成梯度。例如，在复合颗粒中的分散的活性物质相的浓度在二次支撑体相的表面处可比中心附近高或低，且可获得相当于 10-100 重量% 的组成变化的梯度。当聚集体颗粒通过直接-写入工具沉积时，如下所讨论的，聚集体颗粒优选保持其结构形态且因此组成浓度的功能性可在装置中利用。

电催化剂颗粒应当具有一定的对用于直接写入工具的油墨组合物有用的物理属性，如下所讨论的。这些物理属性可包括密度、孔隙率、沉降(setting)速度和球形形态。

在油墨组合物中，颗粒应当保持很好的分散，以便在延长的时间中，使具有放入其中的悬浮体的盒或储蓄器具有长的贮藏寿命。在一些情况下，基本上充分稠密的颗粒可适当地分散和悬浮。然而取决于颗粒化合物的密度，具有相对于颗粒分散在其中的液体的高密度和具有超过约 0.5 μm 的尺寸的颗粒不能悬浮在液体中，该液体具有充分低的粘度以使用直接-写入工具，特别是喷墨装置来沉积。因此在大多数情况下，颗粒的表观密度必须基本上低于理论密度。

更具体地说，期望在悬浮体中保持颗粒的基本上中性的浮力，同时保持相对大的物理尺寸。需要浮力用于油墨稳定性同时较大的尺寸保持油墨性质如粘度在有效范围内。换句话说，期望提供具有低沉降速度但具有充

分大粒径的颗粒。颗粒的沉降速度与颗粒的表观密度(ρ_s)和液体的密度(ρ_L)之差成比例。理论上,颗粒具有约等于液体密度的表观密度,该密度一般为约 1g/cm^3 (即,水的密度)。优选这种颗粒的表观密度为理论密度的小的百分率。根据一个实施方式,颗粒具有不超过颗粒的理论密度的约 50% 的表观密度,更优选不超过理论密度的约 20%。当通过沉降技术测量时,这种颗粒具有小的表观尺寸,但通过光学技术测量时具有较大的尺寸。

与聚集体密度相关的是聚集体的孔隙率。如上所述,较低的聚集体密度使得在油墨组合物中聚集体更容易悬浮。此外,如下所讨论的,在 MEA 的特定层中的孔隙率在燃料电池性能上起决定性作用。在聚集体颗粒中高的孔隙率对于物质进入和离开 MEA 的不同结构的快速传输是有利的。优选聚集体电催化剂颗粒中的外通孔率(即,开孔孔隙率)为至少约 5%。更优选地,优选开孔孔隙率为至少约 40% 且还更优选为至少约 60%。

应当理解可利用变化的颗粒形态同时保持表观密度在所需范围内。例如,电催化剂颗粒可具有充分的孔隙率以产生具有低于理论密度的表观密度的颗粒。如果液体介质的表面张力不允许液体渗透表面孔隙,开孔孔隙率(表面孔隙率)还可降低表观密度。

因此,根据本发明的颗粒优选具有在液体介质中低的沉降速度。根据斯托克斯定律的沉降速度如下定义:

$$V = \frac{D_{st}^2(\rho_s - \rho_l)g}{18\eta} \quad (4)$$

其中:

D_{st} = 斯托克斯直径

η = 流体粘度

ρ_s = 颗粒的表观密度

ρ_l = 液体密度

V = 沉降速度

g = 重力加速度

优选地,颗粒的平均沉降速度充分低使得悬浮体具有有效的贮藏寿命,而无需经常的混合。因此,优选颗粒的大质量分数如至少约 50 重量%保持悬浮在液体中。颗粒的平均沉降速度优选不超过相同组成的理论上稠密颗粒的 50%,更优选不超过 20%。此外,在沉降后颗粒可例如通过混合完

全再分散，以提供与沉降前测量的相同的在悬浮体中的粒径分布。

聚集体催化剂颗粒在形状上优选基本上为球形。即，在形状上颗粒优选不是锯齿状或不规则的。球形聚集体颗粒可有利的使用各种技术进行沉积，包括通过直接-写入工具的沉积，且可形成薄的具有高填充密度的层。然而在一些情况下，低的填充密度是更优选的以获得高度多孔的特征。

除了使得颗粒能用于油墨组合物所必要的物理特性之外，电催化剂颗粒还优选是催化活性的和导电的。优选地，阳极电催化剂颗粒催化氢或甲醇的氧化并是导电的以能够将电子传导到电催化剂层外。优选地，阴极电催化剂颗粒催化氧的还原和水的形成并是导电的以将电子传导至电催化剂层中。

电催化剂粉末还优选具有良好受控的表面积。与活性物质的高分散结合的高表面积通常导致在能量装置中的增加的催化活性。一般使用 BET 氮吸附法来测量表面积，其表现出包括在聚集体颗粒中外通孔的内表面积的粉末的表面积。优选地，电催化剂颗粒的表面积为至少约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选至少约 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选至少约 $90\text{m}^2/\text{g}$ 且还更优选至少约 $600\text{m}^2/\text{g}$ ，通过 BET N_2 吸附测量。

优选地，聚集体颗粒当引入燃料电池电极时仍保持球形形态。已发现当聚集体颗粒的相当大的(substantial)部分在电催化剂层中保持其球形形态时，装置具有改善的电催化剂性质。

如下所讨论的，MEA 的特定层的孔隙率将影响 MEA 的传输特性。而且，薄的电催化剂层的形成对于生产 MEAs 是有利的。当聚集体颗粒之间的孔(空间)具有在与颗粒本身相同的长度尺度上的尺寸时，窄的聚集体粒径分布更可能得到低的填充密度。因此，优选电催化剂粉末具有良好受控的平均聚集体粒径以帮助修整这种层的孔隙率。优选地，体积平均聚集体粒径(直径)不超过约 $100\mu\text{m}$ ，更优选不超过约 $20\mu\text{m}$ 且还更优选不超过约 $10\mu\text{m}$ 。此外，优选体积平均聚集体粒径为至少约 $0.3\mu\text{m}$ ，更优选至少约 $0.5\mu\text{m}$ 且还更优选至少约 $1\mu\text{m}$ 。这里使用的平均粒径为中值粒径(d_{50})。具有满足优选参数的平均聚集体粒径的粉末料使得能够形成薄的电催化剂层并能够形成具有所需填充密度的特征。

聚集体颗粒、支撑体相颗粒、和支撑的活性物质的粒径分布在决定催化性能上是重要的。优选较窄的聚集体粒径分布以使得聚集体颗粒沉积通

过窄的孔而不堵塞直接-写入工具的打印头(printhead),并使得能够形成薄的层。例如,优选至少约75体积%的颗粒的尺寸不超过该体积平均粒径的约两倍。粒径分布也可为双峰的或三峰的。双峰或三峰的粒径分布可有利地提供改善的填充密度并因此提供在MEA中更稠密的聚集体颗粒层结构。

具有上述性质并可根据本发明有用的电催化剂颗粒和粉末公开在共同拥有(commonly-owned)的美国专利申请No. 09/815380中,其全部内层在此引入作为参考。

根据本发明有用的电催化剂颗粒优选使用喷射加工、喷射转化或喷射热解来制造,这些方法在这里统称为喷射加工。

喷射加工通常包括以下步骤:提供包括对于支撑体相(例如碳)的前体和对于活性物质(例如Pt)的前体的液体前体;使前体雾化以形成液体前体小滴(droplet)的悬浮体;并从液体前体小滴中除去液体形成粉末。对于无支撑的电催化剂如铂黑或合金如PtRu或PtNiCo,对于支撑体相的前体是不必要的。典型地,液体前体的至少一种组分化学转化为粉末的所需组分。

优选地,喷射加工法将前体的干燥和向催化活性物质的转化组合在一个步骤中,其中溶剂的去除和前体向活性物质的转化基本上同时发生。在另一实施方式中,喷射加工法实现前体的干燥且向催化活性物质的转化可发生在第二步骤中。与短的反应时间结合,这使得能够在支撑体上活性物质的分布、活性物质的氧化态和活性物质的结晶度。通过改变反应时间、温度、支撑材料的类型和前体的类型,优选的喷射法可制造产生改善的催化性能的催化剂形态和支撑的活性物质结构。

优选地,采用喷射加工法,形成电催化剂聚集体颗粒,同时对于活性物质相的前体与支撑体相颗粒的表面密切接触,其最终形成聚集体颗粒。优选地,活性物质前体在支撑体相颗粒表面快速反应。支撑的活性物质的反应和形成优选发生在非常短的时间内,使得减少大的活性物质簇的生长。优选地,将活性物质前体暴露于升高的反应温度以用不超过约600秒形成活性物质,更优选不超过约100秒且还更优选不超过约10秒。活性物质前体反应的方式下面详细讨论。

优选地,喷射加工法能够同时形成球形聚集体颗粒结构。作为在喷射加工过程中小滴的形成和干燥的结果,形成球形聚集体颗粒且支撑结构的性质受支撑体相颗粒的特性如支撑体相颗粒的粒径、粒径分布和表面积影

响。

用于电催化剂生产的喷射加工法可参考用于进行该方法的设备的几种不同的属性来分类。这些属性包括：主要气体流动方向(垂直或水平)；雾化器类型(浸入式超声波、超声喷嘴、双流体喷嘴、单喷嘴加压流体)；气流的类型(例如，无混合的层流、无混合的湍流、小滴与热气的并流、小滴与气体的逆流或混合流动)；加热的类型(例如，热壁系统、热气引入、组合的热气和热壁、等离子体或火焰)；和粉末收集系统的类型(例如，旋风分离器、袋滤捕尘室、静电或沉降)。

例如，金属/碳或金属氧化物/碳电催化剂粉末可通过从由胶态炭和溶解的金属盐组成的水基前体液体开始来制备。可控制前体小滴的加工温度，从而金属盐前体分解而使碳保留完整。

在加热小滴产生干燥的固体和金属盐的颗粒时，在该方法中的第一步是蒸发溶剂(一般为水)。向颗粒传递热的多个方法是可能的：可使用水平热壁管式反应器、喷雾干燥器和垂直管式反应器，以及等离子体、火焰和激光反应器。随着颗粒经历更高的温度或在特定温度下经历更长的时间，金属前体分解。优选对于喷射加工法，可控制小滴/颗粒经历的温度和时间，从而也可控制支撑的活性物质相的结晶和分散的程度。

用于产生前体小滴的雾化技术对于最终电催化剂粉末的特性如聚集体粒径分布(PSD)的扩展、以及粉末的生产率具有显著的影响。在极端的情况下，一些技术不能雾化具有均匀适度颗粒载量或高粘度的流体。对于包含悬浮的微粒如碳的前体组合物的雾化，存在一些方法。这些方法包括但不限于：超声换能器(通常在 1-3MHz 的频率下)；超声喷嘴(通常在 10-150KHz 的频率下)；旋转雾化器；双流体喷嘴；和压力喷雾器。

超声换能器通常浸没在液体中，且超声能量在液体表面上产生雾化的小滴。可使用两种基本的超声换能器圆盘构造、平面和点源。使用点源构造可雾化更深的液面，因为能量集中在一点上，该点在换能器表面以上一段距离处。浸没式超声换能器的按比例放大可通过以阵列放置大量超声换能器来实现。这种系统在 Kudas 等人的美国专利 No. 6103393 中说明，其全部内容在此引入作为参考。

喷嘴系统的按比例放大可通过选择具有较大容量的喷嘴或增加并联使用的喷嘴数量来实现。一般，由喷嘴产生的小滴大于由超声换能器产生的

那些。粒径也取决于气体流速。对于固定的液体流速，增加的气流减小平均小滴尺寸且减小的气流增加平均小滴尺寸。不改变液体或气流速度，难以改变小滴尺寸。然而，与超声换能器相比，双流体喷嘴具有每时间加工更大体积液体的能力。

超声喷嘴也使用高频能量以雾化液体。超声喷嘴相对于单或双流体喷嘴具有一些优点，如离开喷嘴且缺乏相关气流的低速喷射。可利用具有各种孔尺寸和孔直径的喷嘴，其使得系统可按比例用于所需生产能力。通常与在较低频率下操作的喷嘴相比，较高频率的喷嘴本身较小、产生较小的小滴、且具有较低的流量。超声喷嘴系统的缺点是通过增加喷嘴尺寸来按比例放大该方法增加了平均粒径。如果需要特定的粒径，那么设置每喷嘴的最大生产率。如果所需生产率超过喷嘴的最大生产率，需要另外的喷嘴或完整的(complete)生产单元以实现所需生产率。

雾化表面的形状决定喷射形式(spray pattern)的形状和散布。圆锥形、微喷射(microspray)和平的雾化表面形状是可用的。圆锥形雾化表面提供最大的雾化能力且具有大的喷射包络(spray envelope)。平的雾化表面提供几乎与圆锥形一样多的流动，但限制喷射的总直径。微喷射雾化表面用于其中需要窄的喷射形式的非常低的流速。对于其中需要与小滴相关联的最小气流的构造，这些喷嘴是优选的。

颗粒碳悬浮体可带来关于雾化的几个问题。例如，浸没式超声雾化器使悬浮体再循环通过产生室(generation chamber)且悬浮体随着时间浓缩。此外，一些部分的液体发生雾化而不带有悬浮的碳颗粒。当使用浸没式超声换能器时遇到的其他问题为换能器盘随着时间可被颗粒涂覆。此外，使用浸没式超声换能器盘，碳悬浮体的产生速率非常低。这是部分由于能量被悬浮的颗粒吸收或反射。

浸没式超声换能器可用于生产具有低的碳支撑体相含量的电催化剂聚集体颗粒，例如在最终电催化剂中不超过约 40 重量%，更优选不超过 20 重量%且还更优选不超过 10 重量%的碳。它们还优选用于专用地由与颗粒前体相反的溶解的前体形成的颗粒。

对于喷雾干燥，可使用三种基本方法产生气溶胶。这些方法不同之处在于用于将液体物质破碎成小滴的能量的类型。旋转雾化器(利用离心能)利用旋转的轮或盘甩出液滴。旋转雾化器可用于并流产生直径为 20-150 μm

的小滴。压力喷嘴(利用压能)通过在高压下使流体通过孔产生小滴。这些可用于并流和混合流动的反应器构造且一般产生 50-300 μm 的小滴。多流体喷嘴如双流体喷嘴(利用动能)通过使相对缓慢移动的流体通过孔同时用相对快速移动的气流剪切流体流来产生小滴。同压力喷嘴一样,多流体喷嘴可用于并流和混合流动的喷雾干燥器构造。这种类型的喷嘴可一般产生 5-200 μm 的小滴。

例如,双流体喷嘴在许多商业应用中用于产生气溶胶,一般与喷雾干燥法一起。在双流体喷嘴中,低速液体流体遇到产生高剪切力的高速气流以完成液体的雾化。这种相互作用的直接结果是气溶胶的小滴尺寸特性取决于液体前体和喷嘴气流的相对质量流量。当离开产生区时小滴的速度可相当大,这可导致由于碰撞产生的不能接受的损失。气溶胶还以特征模式(characteristic pattern)离开喷嘴,一般为平扇(flat fan),且这可要求反应器的尺寸足够大以防止在系统的壁上的不需要的损失。

因此,用于喷射转化法的各种雾化技术可用于电催化剂粉末生产,且对于不同的原料流和产品优选不同的类型。

雾化的前体必须加热以除去溶剂和使前体组分反应。例如,水平、管式热壁反应器可用于加热气流至所需的温度。通过在反应器的壁处保持固定的边界温度将能量传递到系统,且气体的最大温度为壁温。在热壁反应器中的传热通过气体本体发生。在水平热壁反应器中自然产生的浮力有助于该传递。混合也有助于改善气流的径向均匀性。气体的被动或主动混合也可增加传热速率。可独立于入口流控制最大温度和加热速率,该入口流在停留时间上具有小的变化。还可使用多域炉控制入口流的加热速率。

根据本发明使用水平热壁反应器是优选的以产生尺寸不超过约 5 μm 的颗粒。超过约 5 μm ,颗粒的沉降可导致明显的材料损失。这种反应器的一个缺点是当使用浸没式超声波用于雾化时对颗粒碳的雾化能力差。如上所讨论的,该方法优选用于具有相应低的碳含量的高金属载量的产品,其中雾化足以使得能够经济生产。

可选择地,水平热壁反应器可与双流体喷嘴一起使用以雾化小滴。该方法优选用于含较高含量的碳的前体原料流。水平热壁反应器还可与超声喷嘴雾化技术一起使用。这容许含颗粒碳的前体的雾化,然而大的小滴尺寸导致在反应器壁和其他表面上材料的损失,使其成为用于粉末生产的昂

贵的方法。

尽管水平热壁反应器根据本发明是有用的，但在喷射干燥器构造中的喷射加工系统是通常优选的用于根据本发明有用的大量电催化剂粉末的生产方法。

喷雾干燥为其中通过雾化前体产生小滴并蒸发液体产生干燥气溶胶来产生粉末的方法，其中可发生一种或多种前体的热分解以产生粉末。在喷雾干燥器中的停留时间为工艺气体(process gas)耗费在干燥容器中的平均时间，通过容器容积除以使用出口气体条件的工艺气流来计算。在喷雾干燥器中的最大偏移温度(peak excursion temperature)(即，反应温度)为在颗粒被加工和/或干燥的同时，在其整个直径上平均的颗粒最大温度。通过提供预热的载气加热小滴。

三种类型的喷雾干燥器系统可用于根据本发明的电催化剂粉末的喷雾干燥。开放系统可用于使用空气作为气溶胶载气和含水原料溶液作为前体的电催化剂粉末的通常喷雾干燥。封闭系统可用于使用除空气之外的气溶胶载气的电催化剂粉末的喷雾干燥。当使用非水或半-非水溶液作为前体时，封闭系统也是有用的。包括自惰性(self-inertizing)系统的半封闭系统可用于需要惰性气氛和/或潜在的可燃的前体的电催化剂粉末的喷雾干燥。

另外，两种喷雾干燥器设计特别可用于生产电催化剂粉末。并流喷雾干燥器可用于生产对高温偏移(例如，大于约 350°C)敏感或需要旋转雾化器以产生气溶胶的电催化剂粉末。混合流动喷雾干燥器可用于生产需要相对高的温度偏移(例如，大于约 350°C)或需要湍流混合力的粉末。

在并流喷雾干燥器中，在设备的顶部引入热气，在该设备内用任意上述的雾化技术产生小滴。在并流喷雾干燥器中小滴/颗粒暴露的最高温度为出口的温度。一般，出口温度限制至约 200°C，虽然一些设计容许更高的温度。另外，由于颗粒在时间-温度曲线的开端遭受最低温度并在末端遭受最高温度，前体表面扩散和团聚的可能性高。

更优选的喷射转化系统基于混合流动喷雾干燥器。混合流动喷雾干燥器在设备的顶部引入热气，且前体小滴在底部附近产生并被指引向上。小滴/颗粒被迫向设备的顶部，然后随着气体回落而下落和回流，增加在喷雾干燥器的停留时间。与并流喷雾干燥器相比，颗粒遭受的温度也较高。这是重要的，因为大部分喷雾干燥器不能达到一些前体盐转化所需的较高的

温度。

这些条件对于在宽范围的金属活性物质载量例如在碳上高达约 90 重量%的金属的金属聚集体电催化剂颗粒合成是有利的。对于混合流动的喷雾干燥器，反应温度可为足够高以分解金属活性物质前体如 Pt 前体(例如，250°C-300°C)。在这些喷雾干燥器中最高的温度为入口温度(例如，600°C和更高)，且出口温度可低至 90°C。因此，电催化剂颗粒以相对短的时间达到最高温度，这有利地减少了前体迁移或表面扩散。这种尖峰(spike)的高温迅速转化金属或金属氧化物前体并随后软淬火，因为喷雾干燥器温度在达到最高温度后迅速降低。因此，尖峰型的温度曲线图对于在支撑体相表面产生高度分散的金属或金属氧化物活性物质簇是有利的。

用于生产电催化剂粉末的有用的停留时间的范围取决于喷雾干燥器设计类型、使用的气氛、喷嘴构造、原料液入口温度和剩余水含量。通常，用于生产电催化剂粉末的停留时间可从 5 秒直到 5 分钟变化。根据一个实施方式，使用具有空气作为载气，空气对进料质量比大于 2: 1 的双流体喷嘴和具有小于 2% 剩余水含量的 530°C 入口温度的含水原料溶液的混合流体喷雾干燥器，停留时间为约 15-约 45 秒。

用于生产电催化剂粉末的入口温度的范围取决于喷雾干燥器设计类型、使用的气氛、喷嘴构造、原料液、和进行干燥和/或分解作用所需的能量。有用的入口温度应足够高以完成干燥和/或分解作用，而不促进显著的催化材料的表面扩散以降低其性能。

通常，喷雾干燥器的出口温度决定了粉末的剩余水含量。对于生产电催化剂粉末，可用的出口温度的范围取决于喷雾干燥器设计类型、使用的气氛、喷嘴构造、原料液、入口温度、和剩余水含量。例如，根据本发明的一个实施方式有用的出口温度为约 200°C-约 350°C。

使用喷雾干燥器生产电催化剂粉末需要的其它设备包括用于气体的加热器和收集系统。包括燃烧燃料、电加热、液相加热或蒸汽加热的直接加热或间接加热可实现气体的加热。用于生产采用超过 350°C 的入口温度加工的电催化剂粉末的最有用的类型的加热为直接燃料燃烧。

许多收集方法可用于收集在喷雾干燥器上产生的电催化剂粉末。这些方法包括，但不限于使用旋风分离器、袋式/筒式过滤器、静电沉降器、和各种湿式收集技术。

用于生产电催化剂颗粒的特别优选的喷射加工公开在共同拥有美国专利申请 No. 09/815380 中，其全部内容在此引入作为参考。

除了电催化剂颗粒之外，电催化剂层还可包括其他功能材料如质子传导聚合物材料(PCPs)、疏水材料(HPOs)和/或导电材料(ELCs)。PCPs 促进质子在阳极中向 PEM 的传输和在阴极中向活性部位的传输。HPOs 用于促进水和甲醇在阳极电催化剂层中向活性部位的传输和远离 PEM 以防止跨接。HPOs 还可用于阴极电催化剂层以促进水从阴极中的去除。ELCs 用于促进电子在阴极中向双极板和电催化剂层的传输。

PCPs 为能够选择性地传输质子的材料。优选的 PCP 材料包括由聚[全氟磺]酸、聚砒、全氟碳酸、PBI、PVDF 和苯乙烯-二乙烯基苯磺酸产生的聚合物。特别优选的 PCP 为以上关于 PEMs 描述的 NAFION。PCP 可由具有质子传导性质的任意材料(有机的或无机的)构成，该材料包括嵌入其它材料如有机聚合物中的质子传导金属氧化物。通过使用下述的多组分颗粒，或通过例如以乳液或溶液的形式直接将 PCP 引入油墨组合物中，可将 PCP 引入根据本发明的油墨组合物中。

疏水材料(PCOs)防止特定的亲水液体如水或甲醇到达或停留在 MEA 的特定区域内。疏水是指“憎水的”且亲水是指“喜水的”。表面的疏水性标准测量为表面与置于其上的水滴之间的接触角，其通过接触测角仪测量。该角度在水滴的基础上测量。如果接触角大于 90° ，通常认为表面是疏水的，且如果接触角小于 90° ，则是亲水的。

如本领域技术人员已知的，疏水材料和亲水材料通常是不相容的。因而，与液体传输通过中性或亲水材料相比，将液体在疏水材料中传输或传输通过疏水材料需要更大量的能量。同样地，从疏水区域去除液体需要较少的能量。根据本发明特定的实施方式，HPOs 沉积在 MEA 的选定区域中以促进水或甲醇向、从 MEA 中特定区域中的传输或到其之外的传输。优选的 HPOs 包括疏水材料如四氟乙烯(TFE)氟碳聚合物、玻璃、尼龙和聚醚砒。特别优选的 HPO 为以名称 TEFLON(E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE)出售的 TFE 氟碳聚合物。HPO 的功能通常是通过将水和其他亲水液体从层的特定区域中排除来控制它们的传输。通过使用下述的多组分颗粒，或通过例如以乳液或溶液的形式直接将 HPO 引入油墨组合物中，可将 HPO 引入根据本发明的油墨组合物中。

优选的 ELCs 包括导电碳如石墨碳、乙炔黑碳或活性炭。这些碳材料的期望性质为它们是导电的、在电学荷载下耐腐蚀和它们是可分散的以产生待通过本发明的方法印刷的适合粘度的油墨组合物。

PCP、HPO 和/或 ELC 可使用任何适合的方法沉积，包括使用直接-写入工具。当使用直接-写入工具时，材料可为任何物理状态，该状态容许适合地分散在以下讨论的油墨组合物中而不影响待使用直接-写入工具分散的油墨组合物的性能。换句话说，向油墨组合物中加入 PCP、HPO 和/或 ELC 不应显著影响油墨组合物的粘度、表面张力或固相含量，使得不能使用选定的直接-写入工具沉积组合物。

根据本发明的一个实施方式，通过使用直接-写入工具在基底上沉积油墨组合物产生电催化剂层。为了促进使用直接-写入工具生产电催化剂层，可期望同时沉积两种或多种所需材料。这可通过同时使用两种或多种直接-写入工具来实现或，作为选择，通过使用和包括两种或多种上述材料的油墨组合物相结合的单个的直接-写入工具来实现。作为选择，油墨组合物可包括多组分颗粒。在本发明的另一实施方式中，可顺序地沉积两个不同的层，一个在另一个顶部或在图案中，以使在多个方向上形成浓度梯度。

这里使用的术语多组分颗粒是指其中将 PCP、HPO 或 ELC 的至少一种引入聚集体颗粒结构的颗粒。取决于期望向产生的层所赋予的性质的类型，多组分颗粒可单独将 PCP、HPO 或 ELC 的一种引入聚集体颗粒结构中，或多组分颗粒将 PCP、HPO 或 ELC 的两种或多种引入聚集体颗粒结构中。

例如，多组分颗粒可包括电催化剂和 PCP(“EC-PCP 颗粒”)。EC-PCP 颗粒可用于向产生的层赋予电催化性质和质子传导性质，且可用于提供在层内的催化剂载量和质子传导率梯度。

多组分颗粒可包括电催化剂、PCP 和 ELC(“EC-PCP-ELC 颗粒”)。EC-PCP-ELC 颗粒可用于向产生的层赋予电催化性质、质子传导性质和增强的导电性质，且可用于提供在层内的催化剂载量、质子传导率和电子电导率梯度。

多组分颗粒可包括电催化剂、PCP 和 HPO(“EC-PCP-HPO 颗粒”)。EC-PCP-HPO 颗粒可用于向产生的层赋予电催化性质、质子传导性质和疏水性性质，且可用于提供在层内的催化剂载量、质子传导率和疏水性梯度。

多组分颗粒可包括电催化剂、PCP、HPO 和 ELC(“EC-PCP-HPO-ELC

颗粒”)。EC-PCP-HPO-ELC 颗粒可用于向层赋予电催化、质子传导、疏水和增强的导电性质。EC-PCP-HPO-ELC 颗粒提供对以一种油墨组合物和在一个沉积步骤中产生具有所需传输性质的电催化剂层所必须的材料进行沉积的能力。EC-PCP-HPO-ELC 颗粒还可提供形成在层中的催化剂载量、质子传导率、疏水性和电子电导率的梯度的能力。

多组分颗粒可包括 ELC 和 HPO(“ELC-HPO 颗粒”)。ELC-HPO 颗粒可以与上述类似的方式制造以用于多组分复合颗粒且可用于改进气体/液体扩散层的性质。当以形成图案的方式与其他材料一起沉积形成 EC-PCP-HPO-ELC 结构时,它们还可用于产生梯度。

可根据本发明使用上述的喷射加工法制造多组分颗粒。组分(PCP、HPO 和/或 ELC)可包括在具有或不具有电催化剂前体的前体溶液中,其在适合的溫度下喷射加工以形成多组分颗粒。例如,用于喷射加工的前体溶液可包括适合量的 TFE 氟碳聚合物和颗粒碳以产生 ELC-HPO 颗粒。

整个本发明说明书中所使用的术语“电催化剂颗粒”包括多组分颗粒。

在电催化剂层内材料的排列对于获得 MEA 的最优功能性是重要的。如上所述,DMFC 中的阳极电催化剂层负有氧化甲醇的责任,因此阳极电催化剂层对于液体甲醇必须是能渗透的以使甲醇可到达电催化剂层中的活性部位。而且,一旦氢离子和电子已经形成,电子应当传输至双极板,这通常通过电催化剂颗粒的导电网络实现。因此,阳极电催化剂层不必过于多孔以使导电材料良好地连接。另外,甲醇的浓度在阳极中不是均匀的且浓度随着离 PEM 的距离增加而增加。因此,根据一个实施方式优选在电催化剂层中电催化剂的载量随着对 PEM 的接近度增加而降低。

获得最优的甲醇扩散系数而不牺牲电子电导率且通常获得足够的电催化剂载量的一个方法是优化电催化剂层中的孔隙率和材料载量。根据本发明的特定实施方式,可生产在电催化剂粒径和/或材料组成上具有有意变化的电催化剂层,如在图 6 至 10 中所描述的。在随后讨论中使用的术语“水平的”是指主要地平行于 PEM 表面的主平面的方向,且“垂直的”是指主要地垂直于 PEM 表面的主平面的方向。

图 6 说明了根据本发明的包括在电催化剂层中在垂直方向上的粒径梯度的电催化剂层的横截面图。电催化剂层 600 配置在 PEM 602 和流体分布层 608 之间且包括邻近流体分布层 608 的较大电催化剂颗粒的第一层 606

和配置在较大电催化剂颗粒的层 606 和 PEM 602 之间的较小电催化剂颗粒的第二层 604。使用 DMFC 阳极电催化剂层作为例子，甲醇从流体分布层 608 进入电催化剂层 600。甲醇进入较大电催化剂颗粒的层 606 并可接触这样的电催化剂颗粒，从而被氧化并形成离子、电子和二氧化碳。然而，部分由于在较大电催化剂颗粒之间的相对大的空隙，甲醇接触较大电催化剂颗粒并被氧化的可能性减小。结果，一些甲醇扩散通过较大电催化剂颗粒的层 606 并到达较小电催化剂颗粒的层 604。然而，电催化剂颗粒尺寸的变化也降低了空隙尺寸和从而降低可用于扩散的空间的量，这反过来使甲醇向 PEM 的进一步扩散最小化，且反过来增加在到达 PEM 之前甲醇于在电催化剂层 600 中的活性部位反应的可能性。该结构还有利于更多的甲醇可能邻近于 PEM 进行反应，这增加在 MEA 中质子传输的效率并从而增加燃料电池的效率。电催化剂层的电子导电率通过颗粒的密切接触而保持。根据优选实施方式，较小电催化剂颗粒 604 平均粒径为至少约 $0.3\mu\text{m}$ 且不超过约 $10\mu\text{m}$ ，例如约 $0.5\mu\text{m}$ -约 $10\mu\text{m}$ ，且较大电催化剂颗粒 606 平均粒径为不超过约 $200\mu\text{m}$ 且优选至少约 $1\mu\text{m}$ ，例如约 $3\mu\text{m}$ -约 $100\mu\text{m}$ 。可使用本发明的方法如通过使用直接-写入工具(下面更详细地描述)顺序沉积层，来生产包括粒径的垂直梯度的电催化剂层。层 606 和 604 还可包括独立于任何尺寸差异具有不同组成和/或质量负载的电催化剂颗粒。例如，可有利的将高活性电催化剂材料的薄层放置在非常接近于 PEM 的位置以确保甲醇被消耗，从而减少甲醇跨接的量。电催化剂层的组合厚度可为例如不超过约 $200\mu\text{m}$ 。

图 7 说明了包括在电催化剂层中的在水平方向上的电催化剂粒径梯度的电催化剂层的横截面图。电催化剂层 700 配置在 PEM 702 和流体分布层 708 之间，且包括较大电催化剂颗粒的第一区域 704 和 706 与配置在较大电催化剂颗粒的区域 704 和 706 之间的较小电催化剂颗粒的第二区域 710。使用 DMFC 阳极电催化剂层作为例子，甲醇从流体分布层 708 进入电催化剂层 700。随着最小阻力的路径，甲醇更可能远离较小电催化剂颗粒的区域 710 并向较大电催化剂颗粒的区域 704 和 706 扩散。结果，在水平方向上的甲醇传输增加，从而降低跨接的可能性。第一和第二区域的优选粒径如关于图 6 的以上所述。较大电催化剂颗粒和较小电催化剂颗粒的不同区域可以各种图案配置在 PEM 上，如棋盘形图案，且不同区域可实际上具有任何

形状和尺寸。在 PEM 上区域的浓度也可变化 - 例如, 具有较大电催化剂颗粒的区域(例如, 区域 704 和 706)的浓度可向着 PEM 的周边增加以增强在电催化剂层的全部表面上的液体燃料的水平传输。在本发明的另一实施方式中, 与以 704 和 706 表示的区域相比, 在以 710 表示的区域中的电催化剂组成可不同。可使用根据本发明的方法如通过使用直接-写入工具(下面更详细地描述)来生产包括粒径的水平梯度的电催化剂层。

图 8 说明了包括在电催化剂层中具有一种或多种浓度梯度的电催化剂层的 MEA 的分解图(未按比例), 该浓度梯度例如电催化剂、PCP、HPO、ELC 或其组合的梯度。电催化剂层 800 配置在 PEM 802 和气体或流体分布层 804 之间, 且包括电催化剂颗粒 812, 该电催化剂层具有长度 806、宽度 808 和深度 810。电催化剂层 800 包括在电催化剂层中第二材料浓度的有意梯度, 使用下述的根据本发明的直接-写入工具生产该层和梯度。在本发明的一个实施方式中, 在电催化剂层中材料的浓度沿着至少电催化剂层的长度 806、宽度 808 或深度 810 变化。

在如图 9a 说明的优选实施方式中, 选自 PCP、HPO 或 ELC 的一种或多种材料的浓度沿着电催化剂层 800 的深度 810 变化。在一个优选实施方式中, 邻近于 PEM 802 的这些材料的一种的浓度大于邻近于与 PEM 相对的气体或流体分布层(未示出)的材料的浓度。该实施方式可例如用于防止跨接而无需显著限制甲醇到达电催化剂层 800 中的活性部位的能力。通过越接近 PEM 沉积越大浓度的 HPO, 产生疏水材料的浓度梯度。因此越接近 PEM, 电催化剂层 800 的疏水性越大, 从而降低甲醇传输到 PEM 的可能性, 而不防止甲醇到达位于离 PEM 更远距离的活性部位。

在如图 9b 说明的另一优选实施方式中, 第二材料的浓度沿着电催化剂层的宽度变化。优选地, 在电催化剂层 800 有这样的区域, 其中在该区域 914, 第二材料的浓度大于在其他区域 916 中第二材料的浓度。该实施方式可用于匹配具有气体或液体流动的电极层的性质。使用 HPO 作为例子, 通过在一些区域中以高于电催化剂层中其他区域的浓度沉积 HPO, 产生 HPO 的浓度梯度。这将产生在跨越电极表面的预定图案中分布的疏水性上具有差异的区域, 该区域具有不同的气体和液体的传输可被增强或抑制的优点。不同的区域(例如, 914 和 916)可具有多种形状且以各种图案配置在 PEM 上。

作为另一例子, 通过在更接近于 PEM 周边以更高的浓度沉积 ELC, 产

生 ELC 的浓度梯度。因此，电催化剂层的周边将更导电，从而降低接触电阻和增加电子从双极板向电催化剂颗粒/从电催化剂颗粒向双极板传输的可能性。

根据本发明通过在电催化剂层中使用直接-写入工具以变化的量沉积作为必要的电催化剂颗粒、PCP、HPO、ELC、多组分颗粒、及其组合，可产生上述的浓度梯度。尽管说明了沿着电催化剂层的宽度和深度的简单的 1 维浓度梯度，然而可在电催化剂层中任何方向上和二或三维中产生浓度梯度。例如，浓度梯度可有意地同时在 X 和 Y 方向上变化或沿着 X、Y 和 Z 方向变化。而且，上述浓度梯度可与上述的颗粒梯度组合使用以产生包括在层中的粒径和功能材料浓度这两方面上的有意的梯度的电催化剂层。

可通过顺序涂覆/印刷包括不同浓度的适当的功能材料如电催化剂、PCP、HPO 和/或 ELC 的油墨组合物来产生上述梯度层。例如，可通过印刷或涂覆具有三种不同组成的三种油墨形成梯度层，例如其中：第一油墨组合物分别由功能材料 A 和功能材料 B 以相对比例 90: 10 组成；第二油墨组合物分别由功能材料 A 和功能材料 B 以相对比例 50: 50 组成；且第三油墨组合物分别由功能材料 A 和功能材料 B 以相对比例 10: 90 组成。该层优选由使用直接-写入工具输送的油墨组合物构成，以容许在生产梯度组合物中最大的灵活性(flexibility)。如果每种油墨组合物印刷一种在另一种的顶部且在每次连续印刷/涂覆之间干燥油墨，那么由每种油墨组合物获得的层之间的组成界面将明显。然而，如果每种油墨组合物印刷一种在另一种顶部，且在沉积步骤中油墨保持为至少部分湿的，那么在由每种油墨组合物获得的层之间将有扩散，导致组成梯度而不是在层界面处明显的浓度变化。直接-写入、非接触印刷/涂覆方法如喷墨沉积和注射分配使得能够连续印刷湿的层以获得在油墨层之间的界面处和由此在电极层中的组成梯度。喷射法也可用于产生这种梯度。其他印刷方法，特别是接触印刷方法如丝网印刷、缝染色(slot-dye)和凹版印刷可用于印刷/涂覆层，其中在涂覆步骤之间干燥油墨组合物，导致在界面处明显的浓度变化。

可构造上述由具有不同油墨组成的三种油墨制造的层，使得在垂直方向上、在水平方向上或垂直和水平方向的组合上具有组成梯度。可产生的不同类型的直接-写入印刷的结构示意性说明示于图 10 至 12 中。图 10 展示了在垂直方向上浓度梯度的构造，图 11 展示了在水平方向上构造的浓度

梯度且图 12 展示了构造为在垂直和水平方向的组合上的浓度梯度。

参考图 10a, 基底 1050, 优选 PEM 或者流体分布层, 具有用包括至少第一功能材料的第一油墨组合物印刷在其表面上的第一材料层 1051。干燥第一层/油墨, 然后将由第二油墨组合物获得的第二层 1052 涂覆在第一层 1051 的表面上。然后干燥第二层 1052 并由第三油墨组合物沉积第三层 1053 和干燥该层。第一、第二和第三油墨各自具有不同的组成, 且每种组合物可包括不同的功能材料和/或不同的功能材料的浓度。生成的结构由在界面处具有浓度的明显变化的三个单独的层组成。

图 10b 展示了类似的策略, 但其中将三种不同的油墨印刷在层中且在印刷之间不容许油墨完全干燥, 和在单独的层之间有明显的扩散, 导致形成在整个结构的深度上具有更均匀的梯度分布的最终结构 1055。

图 11a 和 11b 展示了用于使用三种不同的油墨组合物沿着水平方向印刷组成梯度的类似的直接-写入方式。在图 11a 中, 将三种不同的油墨组合物印刷在表示为 1180、1181 和 1182 的三个不同区域, 并容许在每个印刷步骤之间干燥, 导致在不同的印刷区域之间明显的组成界面。在图 11b 中, 将三种不同的油墨组合物印刷在类似的图案中, 但保持湿润, 且当印刷最终油墨时, 该层的内容物能够扩散以形成更均匀的梯度结构 1185。与图 10 对比, 图 11 展示了如何在基底表面上以相对于基底表面垂直的方向, 水平地形成梯度结构。

图 12a 和 12b 说明了如图 10 和 11 所示的梯度组成结构的构造的延伸。图 12a 和 12b 的顶部三种结构与图 11a 和 11b 类似地由具有所示浓度变化的三种不同的油墨通过干燥步骤构造。第一图案区域 1180 由第一油墨组合物通过沉积在基底 1050 上形成。第二图案区域 1181 由不同于第一油墨组合物的第二油墨组合物形成。然后可形成第三图案区域 1182, 第三油墨组合物不同于第一和第二油墨组合物。图 12a 和 12b 的下部三种结构使用与顶部三种结构相同的三种油墨来印刷, 其中图 12a 中的结构在印刷下一油墨之前干燥, 与图 12b 中的步骤之间不干燥油墨相对。结果是具有相对于基底表面 1050 垂直和水平受控的浓度梯度的两种不同的 3 维结构, 其中在图 12a 的情况下最终结构 1184 是高度分段的, 而在图 12b 的情况下结构 1290 是更均匀的。

垂直浓度梯度可根据每种组分组成在层厚度(d)中的变化来描述。层厚

度可在亚微米至几微米中变化。在层的边缘的浓度可在浓度 A1 至浓度 A2 中变化。因此，浓度梯度可根据在层厚度上的组分的浓度差来描述，即：

$$\frac{(A1 - A2)}{d} \quad (5)$$

由于快速确定最优结构-性能关系的能力，可使用上述方法构造完全气体扩散电极。

印刷的气体扩散电极的横截面示于图 13 中。气体扩散电极由其上已印刷有银集电体的多孔气体扩散层组成。集电体线(图 13 中较亮的区域)具有 40 μ m 宽、15 μ m 高且线之间 300 μ m 间距的尺寸。沉积在集电体/气体扩散层上的活性层包括催化气体化学转化的功能材料和控制层的疏水性的材料。图 13 中所示的活性层为约 30 μ m 厚。控制这些层中疏水性对于控制在气体如氧或氢存在下液体水的传输是重要的，以避免电极层的溢流(flooding)或干透。

如上所讨论的，梯度疏水性层可包括未改性的碳材料例如活性炭，或电催化剂如包括分散在碳支撑体相上的活性物质的电催化剂。对于每个单独的层来说平均层厚度为 5 μ m 直至 200 μ m。梯度疏水性层可优选根据本发明形成总的层厚度为 5 μ m 直至 1mm 或更高。

如果梯度疏水性层由单独的亚层组成且该层置于电催化剂层和气体扩散层之间，该层的疏水性优选基本上不同于气体扩散层或电催化剂层的疏水性。例如，如果电催化剂层包含 5 重量% TFE 氟碳聚合物且气体扩散层为纯的 TFE 氟碳聚合物，分级的疏水性层将优选包含至少 25 重量%且小于 95 重量%的 TFE 氟碳聚合物。在另一实施例中，如果电催化剂层包含 20 重量% TFE 氟碳聚合物且气体扩散层包含 35 重量% TFE 氟碳聚合物，分级的疏水性层将优选具有在 25 重量%和 95 重量%之间任意值的 TFE 氟碳聚合物含量。这些例子适合于燃料电池以及金属-空气电池应用。

对于使用液体电解质的应用，分级的疏水性层可由多于一个的亚层组成。具有最高疏水性的亚层连接气体扩散层且最低疏水性层连接电催化剂层。例如，如果电催化剂层包括 10 重量% TFE 氟碳聚合物且分级的疏水性层由 3 个亚层构成，连接电催化剂层的亚层优选具有至少 25 重量%或更多的 TFE 氟碳聚合物，中间的亚层优选具有 30 重量%或更多的 TFE 氟碳聚合物且连接气体扩散层的亚层优选具有至少 35 重量%或更多的 TFE 氟碳聚

合物。

分级的疏水性层可用作微观流体扩散层，与宏观流体分布层如碳布或炭纸结合。例如，如果电催化剂层布包括 HPO 而是包括 PCP，且流体分布层为具有亲水性的碳布或炭纸，分级的疏水性层可由向着气体分布层具有增加的或减小的 HPO 含量的若干亚层组成。

在其中电催化剂层包含 PCP 且碳布或炭纸用于流体分布层的 PEMFC MEA 中，分级的疏水性层可由具有例如 35 重量% TFE 氟碳聚合物和 65 重量% 炭黑的单个亚层构成，或可包括几个亚层，其中具有最低 HPO 含量的亚层连接电催化剂层，且具有最高 HPO 含量的亚层连接气体分布层。

在 DMFCs 的另一实施方式中，更具体地说用于 DMFC 的阳极，分级的疏水性层可由几个亚层构成，其中最低疏水性亚层连接在阳极侧的流体分布层和最高疏水性层连接电催化剂。可选择地，可存在具有 HPO 浓度为 5-95 重量% HPO(例如 TFE 氟碳聚合物)的单层。

在一个实施方式中，分级的疏水性层可与电化学设备的集电体组合并用作具有为特定应用特制的亲水/疏水性质的流体分布层。

分级的疏水性层的最终目的是提供用于湿度控制的电极设计解决办法。在电催化剂和气体扩散层之间的中间层内形成的疏水性梯度实现容许水的毛细凝聚在其长度上发生的条件。这种条件产生水传输通过气体扩散电极传输的速率和不进行毛细凝聚的氧或其他气体物质传输的速率的差。

电催化剂层的孔隙率也应被控制以保持层的电导率。图 14a 和 14b 说明了具有不同程度的电导率的两个电催化剂层的横截面图。在图 14a 中，电催化剂层 1400a 邻近于 PEM 1402a 且包括在质子传导聚合物材料 1406a 的基体中的电催化剂颗粒 1404a。在电催化剂层 1400a 中，多数单独的电催化剂颗粒彼此不显著接触。在这种情况下，电催化剂层具有差的电导率，导致在燃料电池中的欧姆损失。在电催化剂颗粒之间的减少的接触可由 PCP 材料和电催化剂颗粒的同时沉积引起，导致 PCP 对电催化剂颗粒包封。

在图 14b 中，电催化剂层 1400b 邻近于 PEM 1402b 且包括电催化剂颗粒 1404b 和质子传导材料 1406b。在电催化剂层 1400b 中，单独的电催化剂颗粒与至少一个其他颗粒接触。在这种情况下，电催化剂层 1406b 具有良好的电导率，这有助于使燃料电池中的欧姆损失最小。电催化剂颗粒可通过使用本发明的制造方法保持彼此接触。在优选的实施方式中，使用直接-

写入工具沉积包括电催化剂颗粒的油墨组合物。随后，使用直接-写入工具将包括 PCP 的油墨组合物沉积到电催化剂层上。在另一优选实施方式中，可使用包括 PCP 材料的多组分颗粒产生电催化剂层，该多组分颗粒可在沉积后固化以产生集成电催化剂和质子传导聚合物的电催化剂层。

除如上详细所述的优化 MEA 的欧姆和传输特性以外，应降低电催化剂层中的催化剂载量，同时保持适当的动力学性能。无需增加电池成本而保持或增加电池性能的一个方法是通过使用上述的聚集体电催化剂颗粒。保持电池性能的另一方法是仅在必要的地方沉积电催化剂材料。如果沉积在 3-相界面处，电催化剂材料是最有效的。

图 15 说明了 3-相界面 1500。3-相界面 1500 为电催化剂 1502 与流体分布层/双极板的导电部分 1504 适当的电接触，并与 PEM 1506 和适当的电极流体 1508，即甲醇、氢或氧扩散接触的地方。为了实现这个，传统的 DMFCs 包括气体扩散层、催化层和集电系统，而不考虑相对于其他层优化布置电催化剂。采用本发明的方法，气体或流体扩散层和电催化剂层可仅在必要的地方沉积在 MEA 中且在双极板和 PEM 彼此可容许的距离中，以使 MEA 中三相界面的浓度最大。

常规的流体分布层负有将流体(即，气体或液体)分布到电催化剂层和从其分布以及将电子传导至双极板中的集电体中的责任。结果，该层一般为多孔的(这使得能够扩散反应物和产物)并由作为良好电导体的碳或金属制成。常规的流体分布层通常由多孔炭纸或碳布制成的基底(流体分布基底)构成，且具有约 100 μ m-300 μ m 的厚度。然而，这些流体分布层一般适用于气体反应物如氢或转化的燃料进料的分布，且主要由于其厚度和无能力将流体传输区域和电子传输区域分开，对于分布液体甲醇是效率低的。而且，常规的流体分布基底一般置于阳极的整个表面区域上，这浪费贵重的材料。

使用本发明的制造方法，可使用直接-写入工具在选定的位置沉积具有减小的厚度的流体分布层，以在接受材料如电催化剂层、双极板或流体分布基底的选定区域上沉积一种或多种油墨组合物。在一些情况下，流体分布层可与双极板组合使用，同时在另外的情况下，流体分布层可消除对双极板的需要。这些流体分布层通过减小扩散和电子传输距离使欧姆和传输损失最小，导致增加的 MEA 效率。本发明的流体分布层还减小资本成本，因为流体分布材料仅沉积在 MEA 的必需的区域中。

再参考图 2, 阳极流体分布层 206 应特制用于将亲水液体如甲醇传输至阳极电催化剂层 220, 与气体反应物如氢相对。在阳极电催化剂层 220 上, 从甲醇的氧化产生的 CO_2 可扩散通过阳极流体分布层 206, 通过双极板 208 并到达 MEA 200 之外。因此, 阳极流体分布层优选包括这样的材料, 其平衡层的疏水性和孔隙率以使产生的 CO_2 不抑制水和甲醇传输至阳极电催化剂层及反之亦然。优选地, 阳极流体分布层能够将甲醇均匀地分布在阳极电催化剂层的表面上。为此, 流体分布层可包括疏水聚合物如 TEFLON 和 NAFION、碳颗粒和粉末、及其组合如使用 ELC-HPO 颗粒。疏水材料有助于确保用于向电催化剂层供给燃料的亲水液体从流体分布材料中置换, 这减少在流体分布层中孔的堵塞。在一些实施方式中, 流体分布层包括上述的流体分布基底。流体分布层的厚度可在几微米至几十微米中变化。可用在 DMFC 应用的阳极的流体分布层材料优选为亲水型。

阴极流体分布层 212 优选能够将气态氧传输至阴极电催化剂层 222。在阴极电催化剂层 222 处从氧还原成氧离子和随后与离子化氢和电子的反应产生的水迅速扩散通过阴极流体分布层 212, 通过双极板 214 并到达 MEA 200 之外以防止在从阳极 204 流动通过 PEM 202 并流向阴极 210 的水上的反压力。为此, 阴极流体分布层优选包括这样的材料, 其平衡层的疏水性和孔隙率以使产生的水不抑制氧传输至阴极电催化剂层及反之亦然。优选地, 阴极流体分布层能够将氧均匀地分布在阴极电催化剂层的表面上。用在阴极层的流体分布层材料优选为疏水型。

根据本发明的一个实施方式, 通过使用直接-写入工具在接受材料(例如, 流体分布基底、双极板、或电催化剂层)上沉积油墨组合物来制造流体分布层。这些流体分布层可包括特制的在粒径和材料浓度或两者中的梯度, 如上所述。这种梯度有时用于在流体分布层中产生必要的性质, 如疏水性和电导率。

根据本发明适用于流体分布层构造的油墨组合物为包括导电颗粒如碳或银、或可转化为导电部件(feature)如银的前体的导电油墨。导电部件的直接-写入沉积描述于共同拥有的美国专利申请 No. 10/265351 中。

用于流体分布层的导电颗粒可引入油墨组合物中, 该油墨组合物还包括聚合物以向层提供功能或结构。这些聚合物可为热塑性聚合物或热固性聚合物。热塑性聚合物的特征在于充分聚合。它们不参与任何反应以进一

步聚合或交联来形成最终产物。典型地，这种热塑性聚合物为熔铸的、注模的或溶于溶剂。实例包括聚酰亚胺膜、ABS 塑料、中或高分子量的乙烯基、丙烯酸类、苯乙烯聚合物等。

该聚合物还可为热固性聚合物，其特征不在于不是充分聚合或固化的。组成热固性聚合物的组分必须进行进一步的反应以形成充分聚合的、交联的或稠密的最终产物。热固性聚合物往往是耐溶剂、耐热、耐水分和耐光的。

典型的热固性聚合物混合物初始包括单体、树脂或低分子量聚合物。这些组分需要热、硬化剂、光或这三种的组合以充分聚合。硬化剂用于加快聚合反应。一些热固性聚合物体系为两组分环氧树脂，其以消耗量进行混合或按需要混合、储存和使用。

热固性聚合物的具体实例包括胺或胺基环氧树脂例如二亚乙基三胺、聚乙二醇二胺(polyglycoldianine)和三亚乙基四胺。其他实例包括咪唑、芳族环氧树脂、溴化环氧树脂、热固性 PET、酚醛树脂如双酚 A、polyimide、丙烯酸类树脂、尿烷和硅氧烷。硬化剂可包括异佛尔酮二胺和间苯二胺(meta-phenylenediamene)。

聚合物还可为紫外线或其他光-固化聚合物。这类聚合物一般为 UV 或光固化材料，其需要光引发剂以引发固化。通过在配方中的光引发剂吸收光能，导致它们断裂(fragment)成活性反应组分，其可与配方中的其他组分聚合或交联。在丙烯酸酯基粘合剂中，在引发步骤中形成的活性反应组分已知作为自由基。另一种光引发剂，阳离子盐，用于聚合环氧官能树脂产生酸，其反应以产生固化。这些聚合物的实例包括具有引发剂的氰基丙烯酸酯如 α -氰基丙烯酸甲酯以及具有阳离子盐的典型环氧树脂。

聚合物还可为导电聚合物如本征导电聚合物。导电聚合物公开在例如 Jonas 等人的美国专利 No. 4959430 中，其全部内容在此引入作为参考。本征导电聚合物的其他实例列在下表 1 中。

表1 本征导电聚合物

实例	类别/单体	催化剂/掺杂剂
聚乙炔		
聚[双(苯甲硫基)乙炔]	苯基乙烯基亚砷	亚烷基钛
聚[双(乙硫基)乙炔]		
聚[双(甲硫基)乙炔]	1,3,5,7-环辛四烯	
聚苯胺		
完全还原的 半氧化的		有机磺酸如: 二壬基苯二磺酸 二壬基苯磺酸 十二烷基苯磺酸
聚(苯胺磺酸)		
自掺杂状态		
聚吡咯		
		有机磺酸
聚噻吩		
聚(噻吩-2,5-二基)	2,5-二溴-3-烷基/芳基噻吩	
聚(3-烷基噻吩-2,5-二基)	烷基 = 丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基	
烷基 = 丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基	芳基 = 苯基	
聚(苯乙烯磺酸酯)/聚	二溴二噻吩	
-(2,3-二氢噻吩并	三噻吩	
-[3,4-b]-1,4-二氧芑)	其他取代的噻吩	
聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)(poly(1,4-phenylenevinylene)(PPV)		
	对-亚二甲苯基双(氯化四氢噻吩鎓) (p-Xylylenebis (tetrahydrothiopheniumchloride))	
聚(1,4-硫化亚苯基)		
聚(芴烯亚乙炔基)(poly(fluroenyleneethynylene)		

有各种制造 MEA 的方法。制造 MEAs 的传统方法通常包括从预制的基底如 PEM 或流体分布基底开始，然后将材料沉积到基底上以制造额外的 MEA 层。根据本发明将材料沉积到基底上的方法包括物理气相沉积、喷涂、丝网印刷、静电印刷、贴花印刷、挤出技术如缝模(slot die)、和直接-写入沉积如喷墨印刷和注射印刷。特别优选直接-写入沉积方法。

制造节省成本的 MEAs 通常需要这样的制造方法，其能够以期望的图案沉积期望的材料，且在少量的时间内能够迅速适应材料和沉积图案的变化，在使用的材料和停歇时间(down-time)两个方面是有成本效益的，并具有将 MEA 的各种层校直在给定的公差内的能力，且所有这些都不会牺牲 MEA 的性能。根据本发明使用直接-写入法的方法不仅具有灵活性以生产得到指定结构所需的图案，而且使得能够印刷多层，其中干燥特性可控制。例如，在另一湿的层上印刷一个湿的层使得材料能够在层之间扩散以产生组成梯度。有相对少的能够进行湿的层的连续沉积的印刷过程。在相反的极端情况下，层可在连续印刷步骤直接进行干燥以在两个层之间提供组成的明显界面。

根据本发明的一个优选实施方式，有利的是通过使用直接-写入工具沉积包括选择电催化剂颗粒、PCP、HPO、ELC 及其组合的材料的油墨组合物来制造 MEA 的一个或多个层。这里使用的直接-写入工具是通过喷射液体通过孔喷向表面而将液体或液体悬浮体(例如，油墨组合物)沉积到表面上，而工具无需与表面进行实质性接触(非接触印刷)的装置。直接-写入工具优选在相对于印刷表面的 x-y 座标格(grid)上是可控的(即，基底或装置之一或两者可以可控地移动)，以便在基底上形成图案。

根据本发明的一种优选的直接-写入工具为喷墨装置。直接-写入工具的其他实例包括气溶胶喷射装置、自动化注射器如 MICROPEN 工具(得自 Honeoye Falls, N.Y.的 Ohmcraft, Inc.)和 DOTLINER 分配系统(Manncorp, Huntingdon Valley, PA)，该系统能够以高达 10000 点/小时的速度分配低至 200 μ m 或更小的线、点和面。

根据本发明的一个实施方式，通过使用直接-写入工具在基底上以期望的图案沉积期望的功能材料例如电催化剂颗粒来构造 MEA。使用直接-写入工具构造 MEA 提供许多优点。直接-写入工具可沉积最小量的材料且可仅在所需位置沉积材料。与可通过目前的制造方法如滚压和压制生产的层相

比，直接-写入工具能够形成更薄且具有低至几微米的更小的特征尺寸。更薄的层导致减小的质量和体积，因此增加设备的体积和重量能量密度。更薄的层由于减小的扩散距离，还可促进更快的传输物质如离子、电子和流体。这可导致改善的性能，其中例如化学物质的扩散是另外的速率-限制因素。限制材料仅沉积到其中材料是必须的那些区域还进一步降低与 MEA 生产有关的资本成本。

还可使用数字技术控制直接-写入工具，其使得能够数字印刷。这里使用的数字技术是指能够产生和/或发送一个或多个数字信号至直接-写入工具以控制工具且包括使用计算机的任意技术设备。这里使用的术语数字印刷是指使用数字技术连同直接-写入工具以在基底上沉积材料。

数字印刷由于几个理由是有利的。数字印刷使得能够无需直接的人相互作用而在基底上沉积材料。这通过使人与机器和有害的化学品相互作用最小，增加制造设施的安全性。使人与制造过程的相互作用最小还消除了印刷过程中人为误差的可能性。

数字印刷还使得能够使用计算机产生的沉积图案。通过使用数字印刷，对于使得能够以所需图案沉积材料，使用具有雕刻沉积图案的物理材料不再是必要的。采用数字印刷，可在计算机软件环境中产生沉积图案(“数字图案”)，使得沉积图案的沉积和产生容易和节省成本。数字图案还可快速变化且无需改变雕刻的物理材料，这进一步降低了资本成本。在制造或设计的过程中可很少或毫无困难地进行这种图案变化。

使用数字印刷可非常迅速地获得沉积图案的变化，经常小于一秒，导致最小的制造停歇时间和增加的生产率。根据本发明的一个实施方式，在沉积图案和油墨组合物的重新开始沉积之间的切换的时间很小，大约几秒。优选地，从以第一沉积图案沉积油墨组合物的结束到以第二沉积图案沉积油墨组合物的开始经过的时间小于 5 秒，更优选小于 3 秒且还更优选小于 1 秒。

数字印刷还促进以一种或多种沉积图案同时沉积一种或多种油墨组合物。为了制造具有期望传输特性的燃料电池，沉积多于一种的材料经常是必要的。经常期望在单个制造位置沉积所有材料以降低制造时间。

数字印刷还促进在基底的相对面以一种或多种沉积图案同时沉积一种或多种油墨组合物，这增加在 MEA 中适当的材料校直的可能性。电催化剂

层与 PEM 和相应的气体或流体分布层的校直对于确保燃料电池的最优功能性是关键性的。在沉积步骤之间移动基底可导致在各个沉积步骤之间的校直误差。根据本发明在基底(例如 PEM)的一个或相对面上同时沉积材料通过消除在沉积步骤之间移动基底的必要,有助于增加在燃料电池的各种组分之间的恰当校直的可能性。由于这些和其他原因,数字印刷使得制造过程更容易和更节省成本。

根据本发明的一个实施方式,提供一种方法,其中两个或多个沉积步骤之间的制造位置之间不移动基底。这里使用的制造位置为设备中的任意位置,其中为了实现 MEA 的构造,期望材料(例如,PEM、双极板、气体或流体分布基底、或电催化层或其上的流体分布层)经历处理和/或与另外的基底结合。

直接-写入工具还是有利的,在于它们通常能够沉积对于产生 MEA 的各种层和组分必要的大部分或所有材料。这使得能够使用单一制造步骤以沉积 MEAs 构造所需的大部分或所有材料。如上所讨论的,各种材料对于成功制造 MEA 来说是必要的。直接-写入工具通常与必要的功能材料相容,且因此可在单一制造位置完成这种材料的沉积。这通过减少对于制造 MEA 必要的步骤和制造位置的量,增加了制造方法的生产率。在单一制造位置沉积还增加了这样的可能性:通过消除由在位置之间移动基底产生的基底校直的误差,沉积的材料将位于可容许的邻近内。这里使用的术语“相容的”通常是指在通过直接-写入工具沉积的过程中使用的材料能够通过直接-写入工具沉积且直接-写入工具通常对于材料是惰性的事实。

使用直接-写入工具还促进更好的控制界面和层组成的构造,使得能够形成特制的组成梯度并使得能够形成如上所述促进化学传输和电化学反应的层表面形态。使用直接-写入工具促进构造具有组合的功能性的特征,以使多层现在可组合成具有多功能性的单层,从而提供性能和能量密度两方面的益处。

直接-写入工具还是有利的,在于能够印刷材料的梯度层,在梯度层中,印刷的层的组成变化,如上所讨论的。直接-写入工具还是有利的,在于它们不接触其上沉积有油墨组合物的表面。因此对于特定的应用或产品几何形态,如果需要的话,能够在不平的表面上形成特征(feature)和产生设备组件。

直接-写入工具还能够沉积细微特征，这使它们对于产生 MEA 中的特制层(tailored layer)是理想的，该 MEA 中的特制层使性能最大并使材料载量最小。通过直接-写入工具沉积的线性特征为使得能够充分沉积必要的材料以产生 MEA 中所需的传输、欧姆和动力学性质同时使 MEA 中材料载量最小的任意尺寸。优选地，线性特征平均宽度为约 10 μm -约 1 毫米。为了使得能够沉积这些细微特征，将油墨组合物喷出直接-写入工具的孔优选具有小于约 300 μm 的直径。

直接-写入工具还是有利的在于它们不需要基底水平定向以沉积油墨组合物。相对于设施的底板，该基底可处于垂直或水平位置或在其之间的任何位置。

根据本发明一种优选的直接-写入工具为喷射设备。喷射设备通过产生油墨滴并使小滴指向表面而工作，且可使用颗粒悬浮体作为用于向各个基底供应受控量的功能材料的方式。采用喷墨印刷，喷墨头的位置小心地控制并可高度自动化以使不连续的油墨图案可涂覆到表面上。喷射设备能够以 10000 滴/秒或更高的速度印刷并可以 10cm/秒或更高，直至约 1000cm/秒的速度印刷具有高分辨率的线性特征。通过喷墨头产生的每滴包括约 2-200 微微升供应到表面的液体。由于这些和其他原因，喷墨设备是用于沉积本发明的功能材料到表面上的高度期望的手段。

典型地，喷墨设备包括具有一个或多个孔的至少一个打印头，该孔直径为小于约 100 μm ，如约 50 μm -75 μm 。许多喷墨设备包括多打印头以增加总的沉积速率。油墨滴产生并被指引通过孔指向被印刷的表面。喷墨设备一般利用压电驱动系统以产生小滴，虽然也使用其他变化。优选地，喷墨头能够再循环油墨组合物以帮助保持油墨组合物的悬浮。喷墨设备更详细地描述于 Kobayashi 等人的美国专利 No. 4627875 和 Liker 的美国专利 No. 5329293 中，其每个的全部内容在此引入作为参考。然而，这种设备已主要用于沉积可溶性染料的油墨。

理论上，由打印头产生的小滴与本体流体的组成相同。然而，如果颗粒太大而无法通过沟道或板上(onboard)过滤器，可发生一些油墨组合物的过滤。优选地，油墨组合物包括具有小的粒径的颗粒和减少数量的聚集体颗粒团聚以降低通过过滤器收集的颗粒的量，且优选容许过滤器的除去。

喷墨设备应能够在具有最小线宽的材料上沉积油墨组合物。在本发明

的一个实施方式中，沉积的油墨组合物的线宽可小于约 $100\mu\text{m}$ ，如小于 $75\mu\text{m}$ ，如小于 $50\mu\text{m}$ ，如小于约 $25\mu\text{m}$ 且甚至小于约 $10\mu\text{m}$ 。

在本发明的一个实施方式中，喷墨设备用于同时沉积两种或多种油墨组合物。油墨组合物可同时沉积在基底的一面上或基底的相对面上。沉积可包括使用一种或多种喷墨设备。如果使用单一喷墨设备，喷墨设备优选包括两个或多个打印头。

根据本发明的一个实施方式用于沉积油墨组合物的喷墨设备示意性的描述于图 16 中。具有相应的喷墨头 1606 和 1608 的喷墨设备 1602 和 1604 用于在基底 1610 上沉积油墨组合物以产生层 1612 和 1614。在本发明一个实施方式中，喷墨设备在基底的两面上同时沉积第一油墨组合物以在相对表面上产生层。然后喷墨设备同时在第一层上沉积第二油墨组合物以产生第二层。从而，由于同时沉积和在制造位置间没有移动，MEA 层迅速产生。而且，通过同时沉积增加了在可容许邻近内校直层的可能性。在一个实施方式中，通过喷墨设备沉积的沉积层优选包括电催化剂层例如 1612 和流体分布层例如 1614。

根据本发明的油墨组合物还可通过气溶胶喷射沉积来沉积。气溶胶喷射沉积可使得能够形成特征宽度不大于约 $200\mu\text{m}$ ，如不大于 $100\mu\text{m}$ ，不大于约 $75\mu\text{m}$ 且甚至不大于 $50\mu\text{m}$ 的特征。在气溶胶喷射沉积中，使油墨组合物成烟雾状散开成小滴且该小滴在通过流动沟道的流动气体中传输至基底。典型地，流动沟道是直的且相对短的。

可使用多种雾化技术产生气溶胶。例子包括超声雾化、双流体喷头、压力雾化喷嘴等。对于具有低粘度和低表面张力的组合物来说优选超声雾化。对于较高粘度组合物来说优选双流体和压力雾化器。如果必要的话，在雾化过程中可向油墨组合物中加入溶剂或其他组分，以在雾化过程中保持油墨组分粘度基本恒定。

气溶胶小滴的尺寸可根据雾化技术变化。在一个实施方式中，平均小滴尺寸不超过约 $10\mu\text{m}$ ，且更优选不超过约 $5\mu\text{m}$ 。例如通过使用冲击器可任选地从气溶胶中除去大的滴。

低的气溶胶浓度需要大体积的流动气体且可对于沉积细微特征是有害的。可任选地增加气溶胶的浓度，例如通过使用实质冲击器(virtual impactor)。气溶胶的浓度可大于约 10^6 滴/ cm^3 且更优选大于 10^7 滴/ cm^3 。可控制气溶胶

的浓度且可使用该信息以在一段时间内保持雾浓度在例如所需雾浓度的 10% 以内。

通过较大滴的惯性撞击、带电滴的静电沉积、亚微型滴的扩散沉积、例如尺寸超过约 10 μm 的那些的滴在不平表面上的拦截和沉降，将滴沉积到基底表面上。

用于使用气溶胶喷射沉积沉积流体的工具和方法的例子包括 Miller 等人的美国专利 No. 6251488、Schmitt 等人的美国专利 No. 5725672 和 Hochberg 等人的美国专利 No. 4019188。这些美国专利的每一个的全部内容在此引入作为参考。

根据本发明有用的另外的直接-写入沉积工具包括利用在需求喷射器 (demand ejector) 上具有一列静电下降的打印头的那些。这种设备可得自 Tonejet Corporation Pty Ltd., Eastwood, Australia 且公开在 Mace 等人的美国专利 No. 6394583 和 Newcombe 的美国专利 No. 6409313 中，其每个的全部内容在此引入作为参考。另一类有用的直接-写入沉积公开可得自 microdrop Gesellschaft fur Mikrodosiersysteme mbH, Norderstedt, Germany, 商品名为 MICRODROP。该设备包括被管状压电致动器围绕的玻璃毛细管构成的分配头。直径为约 30-100 μm 的喷嘴配置在毛细管的一端。施加的电压脉冲产生传播通过玻璃并进入液体的压力波，导致小的液柱离开喷嘴并形成体积为约 30-500 微微升的小滴。

如上所讨论的，直接-写入工具优选使用油墨组合物以在基底上沉积功能材料。这里使用的油墨组合物为可用于本发明的直接-写入工具以在材料的表面上沉积电催化剂、PCP、HPO、ELC 材料或其组合的可流动液体。油墨组合物可包括颗粒(纳米颗粒或微米级颗粒)和其他添加剂(如下所讨论的)以及液体载色剂。油墨组合物一般为水基的，虽然可使用其他溶剂或液体。

更具体地说，油墨组合物通常包括水和醇。还可使用有机溶剂基体系且喷墨设备经常特制用于有机或含水体系。油墨组合物可包括其他添加剂，该添加剂包括，但不限于，表面活性剂、分散剂、消泡剂、螯合剂、湿润剂等。表面活性剂还用于保持颗粒处于悬浮。共溶剂，也称为湿润剂，用于防止油墨结皮和堵塞喷墨头的孔。杀菌剂也可加入以防止细菌随时间生长。这种喷墨液体载色剂组合物的例子公开在 Martin 等人的美国专利 No. 5853470; Sacripante 等人的美国专利 No. 5679724; Carlson 等人的美国专利

No. 5725647; Winnik 等人的美国专利 No. 4877451; Johnson 等人的美国专利 No. 5837045; Bean 等人的美国专利 No. 5837041 中。上述美国专利的每一个的全部内容在此引入作为参考。这种添加剂的选择基于组合物的所需性质。可使用磨或, 例如, 超声处理器或通过对于本领域技术人员来说已知的混合颗粒、反应物和液体的其他方式, 来混合颗粒与液体载色剂。

根据本发明的油墨组合物具有控制在特定范围内的特定的物理特性, 如表面张力、粘度和固体载量, 以使得油墨组合物能够用直接-写入工具沉积。优选地, 油墨组合物的表面张力不大于约 50 达因/cm, 如不大于 30 达因/cm, 且在一个实施方式中为约 20-25 达因/cm。本发明的油墨组合物的粘度优选不大于约 1000 厘泊, 更优选不大于约 100 厘泊且还更优选不大于约 50 厘泊。为了用于喷墨设备, 油墨组合物的粘度优选不大于约 30 厘泊且更优选不大于约 20 厘泊。在油墨组合物中以颗粒或可溶解形式的固体载量(例如, 电催化剂颗粒和 PCP/HPO/ELC 材料)可尽可能高而不会不利的影响油墨的粘度或其他期望的性质。油墨组合物的颗粒载量可高达约 75 重量%, 如约 5-约 50 重量%。油墨优选能够印刷在用于 MEA 中的任意基底上, 包括 PEM、布或纸型的流体分布基底和双极板。

颗粒可为电催化剂颗粒, 包括多组分颗粒、PCP、HPO、ELC、及其组合物, 如上所述的。然而, 颗粒还可为当在双极板上沉积层时有用的金属粉末如银(Ag)和镍(Ni)。优选地, 油墨组合物包括对于赋予基底期望的动力学、欧姆和传输性质必要的颗粒。上述颗粒的任意组合可用于油墨组合物以制造 MEA, 只要油墨组合物保持必要的粘度、表面张力和固体载量, 这些性质对于使其能够用于直接-写入工具是必要的。例如, 油墨组合物可包括电催化剂颗粒作为唯一的功能材料。或者, 油墨组合物可包括 EC-PCP-HPO 颗粒和 ELC 粉末。油墨组合物可包括电催化剂颗粒、EC-PCP 颗粒、-PCP-HPO 颗粒和-PCP-HPO-ELC 颗粒。应当理解这些例子仅说明一些可能的组合, 不是用于以任何方式限制本发明。

用于油墨组合物的颗粒可为任何尺寸, 只要油墨组合物保持必要的粘度、表面张力和固体载量特性, 以使其能够使用直接-写入工具沉积。优选地, 颗粒为纳米颗粒或微米级颗粒。纳米颗粒平均尺寸不大于约 100 纳米, 如约 1-50 纳米。在一个实施方式中, 纳米颗粒平均尺寸为约 10-80 纳米且优选为约 25-75 纳米。微米级颗粒平均粒径大于约 0.1 μ m。纳米颗粒和

微米级颗粒优选为球形的，如通过喷射加工生产的那些。薄片形式的颗粒增加前体组合物的粘度且不顺从使用具有限制的孔径工具如直接-写入工具的沉积。典型的喷墨打印头具有直径为 80 μm 或更小的沟道，且在喷墨油墨组合物中的颗粒优选为小于沟道直径的数量级。为了使用喷墨设备沉积油墨组合物， d_{90} 粒径优选小于 10 μm ，更优选小于 5 μm 且最优选小于 3 μm 。因此，为实现粒径减小和/或颗粒的解聚，磨碎或其他适合的技术可为必要的。降低原始电催化剂粉末的粒径的一个方法是例如通过湿磨粉末来研磨粉末。

根据本发明的一个实施方式，油墨组合物可包括低温前体，如具有相对低分解温度的分子金属前体。这里使用的术语分子金属前体是指包括金属原子的分子化合物。例子包括有机金属化合物(具有碳-金属键的分子)、金属有机物(含有具有对其他类型的元素如氧、氮或硫的金属键的有机配体的分子)和无机化合物如金属硝酸盐、金属卤化物和其他金属盐。

特别优选的分子金属前体包括对银(Ag)、镍(Ni)、铂(Pt)、钌(Ru)、钴(Co)、铁(Fe)、铑(Rh)、金(Au)、钯(Pd)、铜(Cu)、铟(In)和锡(Sn)的前体。其他分子金属前体可包括对铝(Al)、锌(Zn)、铁(Fe)、钨(W)、钼(Mo)、铅(Pb)、铋(Bi)和类似的金属的前体。分子金属前体在油墨组合物中可溶或不可溶。

通常，通过游离基(radical)机理在转化为金属时消除配体的分子金属前体化合物是优选的，特别是如果形成的物质为稳定的基团并因此降低该前体化合物的分解温度。

此外，含配体的分子金属前体是优选的，该配体在前体转化时干净地消除并完全从基底(或形成的功能结构)中逸出，因为它们对碳污染或通过阴离子物质如硝酸盐的污染不敏感。因此，用于导体的金属的优选前体为羧酸盐、醇盐或其组合物，其通过消除小分子如羧酸酐、醚或酯转化为金属、金属氧化物或混合金属氧化物。由于其高的可溶性，金属羧酸盐，特别是卤代羧酸盐如氟代羧酸盐是特别优选的金属前体。

特别优选的分子金属前体化合物为含银、镍、铂、金、钯、铜和钌的金属前体化合物。在本发明的一个优选实施方式中，分子金属前体化合物包括铂。

各种分子前体可用于铂金属。优选的用于铂的分子前体包括硝酸盐、羧酸盐、 β -二酮化物(diketonate)、和含金属-碳键的化合物。二价铂(II)络合

物是特别优选的。优选的分子前体还包括铂酸盐的铵盐如六氯铂酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、和四氯铂酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ ；卤代(halogeno)、拟卤代或亚硝酸基铂酸盐的钠和钾盐如六氯铂酸钾 K_2PtCl_6 、四氯铂酸钠 Na_2PtCl_4 、六溴铂酸钾 K_2PtBr_6 、四亚硝酸基铂酸钾 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ ；羟基(hydroxo)或卤代铂酸盐的二氢盐如六氯铂酸 H_2PtCl_6 、六溴铂酸 H_2PtBr_6 、二氢六羟基铂酸盐 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ；二氨和四氨铂化合物如氯化二氨铂 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、氯化四氨铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、氢氧化四氨铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 、亚硝酸四氨铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$ 、硝酸四氨铂 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、碳酸氢四氨铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ 、四氯铂酸四氨铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ ；铂二酮化物如铂(II)2,4-戊二酮化物 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ；硝酸铂如与硝酸酸化的二氢六羟基铂酸盐 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ；其他铂盐如 Pt-亚硫酸盐和 Pt-草酸盐；和包括其他 N-给予体配体的铂盐如 $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{4+}$ 。

用于有机油墨组合物的铂前体包括 Pt-羧酸盐或混合羧酸盐。羧酸盐的实例包括 Pt-甲酸盐、Pt-乙酸盐、Pt-丙酸盐、Pt-苯甲酸盐、Pt-硬脂酸盐、Pt-新癸酸盐。用于有机油墨组合物的其他前体包括氨基有机铂化合物，包括 Pt(二氨基丙烷)(乙基己酸盐)。铂前体和溶剂的优选组合包括：在 H_2O 中的 PtCl_4 ；来自 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 的 Pt-硝酸盐溶液；在 H_2O 中的 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ；在 H_2O 中的 H_2PtCl_6 ；和在 H_2O 中的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 。

分子金属前体可形成与油墨组合物中的颗粒基本上相同的组分。在这种情况下，在液体载色剂中的颗粒可有利地催化分子前体形成期望的化合物。分解温度低于约 300°C 的前体的加入容许在聚合物基底上形成功能特征，该基底包括聚酰胺、含氟聚合物(例如 PEM)、环氧层压材料和其他基底。这使得液体载色剂、对金属的前体和聚合物材料如 PCP、HPO 及其前体能够在低温下处理以形成期望的结构。在一个实施方式中，转化温度不大于约 250°C ，如不大于约 225°C ，更优选不大于约 200°C 且还更优选不大于约 185°C 。在特定实施方式中，转化温度可不大于约 150°C ，如不大于约 125°C 且甚至不大于约 100°C 。转化温度为含在分子金属前体化合物中的金属物质至少 95% 转化为纯金属的温度。这里使用的转化温度使用热重分析(TGA)技术测量，其中 50 毫克前体组合物的样品在空气中以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度加热并测量重量损失。

用于本发明的油墨组合物的特别优选的分子前体和其他添加剂公开在

共同拥有的美国专利申请 No. 10/265351 中。

液体载色剂为促进颗粒沉积的可流动介质。在其中液体不仅用于传送颗粒还用于溶解分子物质的情况下，术语载色剂经常用于液体。然而，在包括上述讨论的分子金属前体的组合物中，溶剂也可被认为是载色剂。

液体载色剂还可包括一旦油墨组合物沉积时与颗粒结合在一起的载体。此外，液体载色剂还可包括可与分散的颗粒反应以使颗粒的性质改性的分子物质。油墨组合物还可优选包含碳颗粒，其中活性物质相分散在碳颗粒的整个表面上，同时碳颗粒提供用于电极层的导电骨架。

液体载色剂可包括能够溶解分子金属前体的溶剂。该溶剂可为水，由此形成水基前体组合物。水比有机溶剂更可被环境接受。然而，没有基底或含水组合物的改性，水一般不能用于沉积前体组合物到疏水基底如 PEM 上。

液体载色剂可单独为有机溶剂，或可为除水之外的有机溶剂。选定的溶剂应能够溶解选定的分子金属前体至一个高含量。分子金属前体在溶剂中的低溶解度导致沉积的材料低产率。优选地，油墨组合物使溶剂和前体结合(这有利地提供分子前体的高溶解度)，同时仍容许前体向金属的低温转化。

溶剂中分子金属前体的溶解度优选为至少约 5 重量%金属前体，更优选至少 30 重量%金属前体，还更优选至少约 50 重量%金属前体，且最优选至少约 60 重量%金属前体。这种高含量的金属前体导致增加的金属产率和沉积具有适当厚度的特征的能力。

溶剂可为极性的或非极性的。用于包括分子金属前体的本发明的油墨组合物中的溶剂包括胺、酰胺、醇、水、酮、不饱和烃、饱和烃、无机酸、有机酸和碱。优选的溶剂包括醇、胺、酰胺、水、酮、醚、醛和烯烃。根据本发明特别优选的有机溶剂包括 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甘醇丁基醚(DEGEBE)、乙醇胺、乙二醇、丙酮、和 N-甲基吡咯烷酮。

在一些情况下，溶剂可为高熔点溶剂，如熔点为至少约 30°C 且不大于约 100°C 的溶剂。在该实施方式中，加热的直接-写入工具如加热的喷墨头可用于在以可流动状态的时候沉积前体组合物，由此溶剂在接触基底时凝固。然后，随后的加工可通过其他方式除去溶剂且然后将材料转化为最终产物，从而保持分辨率。根据该实施方式优选的溶剂为蜡、高分子量脂肪

酸、醇、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲苯、四氢呋喃等。或者，前体组合在室温下可为液体，其中基底保持在低于组合物的凝固点的较低温度下。

溶剂可为低熔点溶剂。当前体组合物在基底上必须保持作为液体直到干燥时，需要低熔点。根据该实施方式优选的低熔点溶剂为 DMAc、其熔点为约-20°C。

另外，溶剂可为低蒸汽压溶剂。在其中在喷墨头、注射器或其他工具中的蒸发产生如堵塞的问题的情况下，低蒸汽压有利地延长油墨组合物的使用寿命。根据该实施方式优选的溶剂为萘品醇。其他低蒸汽压溶剂包括二甘醇、乙二醇、己二醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、和三(乙二醇)二甲醚。

溶剂还可为高蒸汽压溶剂，如蒸汽压为至少约 1kPa 的溶剂。高蒸汽压容许通过干燥迅速除去溶剂。高蒸汽压溶剂包括丙酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯、乙醇、甲醇、2-丁酮和水。

优选载色剂的例子列在表 2 中。与分子金属前体一起使用的特别优选的载色剂包括 α 萘品醇、甲苯和乙二醇。

表2 用于前体组合物的有机载色剂

配方/类别	名称
醇	2-辛醇
	苜醇
	4-羟基-3 甲氧基苯甲醛
	异癸醇(isodeconol)
	丁基卡必醇
萜烯醇	α -萜品醇
	β -萜品醇
	桉树脑(cineol)
酯	2,2,4 三甲基戊二醇-1,3 单异丁酸酯
	丁基卡必醇乙酸酯
	草酸丁酯
	邻苯二甲酸二丁酯
	苯甲酸二丁酯(dibutyl benzoate)
	丁基溶纤剂乙酸酯
	乙二醇二乙酸酯
	乙二醇二乙酸酯
	N-甲基-2-吡咯烷酮
酰胺	N,N-二甲基甲酰胺
	N,N-二甲基乙酰胺
芳族化合物	二甲苯
	Aromasol
取代的芳族化合物	硝基苯
	邻-硝基甲苯
萜烯	α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯、氧化二戊烯
精油	迷迭香、熏衣草、茴香、黄樟、冬青、茴香油、樟脑、松节油

其他添加剂可包括在油墨组合物中，该油墨组合物包括根据本发明的分子金属前体。其中还原剂用于降低前体的分解温度和/或防止金属物质的不合需要的氧化。还原剂为这样的材料，其被氧化，从而导致其他物质的还原。还原剂失去一个或多个电子且被称作已被氧化。还原剂特别可应用于当使用其中配体不是单独还原的分子金属前体化合物的时候。还原剂的例子包括氨基醇。或者，前体转化过程可在还原气氛如氢或合成气体下进行。

在一些情况下，还原剂的加入导致即使在环境条件下也形成金属。例如在特定配体的情况下，还原剂可为前体本身的部分。一个例子为 Cu-甲酸盐，其中即使在大气中在低温下该前体形成铜金属。另外，Cu-甲酸盐前体可高度溶于水，导致相对高的金属产率并仅形成气态副产物，该副产物本质上是还原的且保护原位形成的铜不被氧化。因此甲酸铜为优选的用于水基前体组合物的铜前体。包含作为还原剂的配体的分子金属前体的其他例子为 Ni-乙酰丙酮化物和 Ni-甲酸盐。

包括分子金属前体的油墨组合物还可包括结晶抑制剂且优选的结晶抑制剂为乳酸。这种抑制剂减少由分子金属前体直接形成大晶粒。其他结晶抑制剂包括乙基纤维素和聚合物如苯乙烯烯丙醇(SAA)和聚乙烯基吡咯烷酮(pirolidone)(PVP)。用于减少结晶的其他化合物为其他多元醇如麦芽糖糊精(malto dextrin)羧甲基纤维素钠和 TRITON X100。通常，具有较高熔点和较低蒸汽压的溶剂比具有高蒸汽压的较低熔点溶剂更抑制任何给定化合物的结晶。优选地，以总的组合物的百分数计，加入不大于约 10 重量%的结晶抑制剂，优选不大于 5 重量%且更优选不大于 2 重量%。

油墨组合物还可包括适于改善层对在下面的基底的粘附的粘合增进剂。例如，聚酰胺酸可改善组合物对聚合物基底的粘附。另外，油墨组合物可包括流变改性剂。例如，苯乙烯烯丙醇(SAA)可加入油墨组合物以减少在基底上的扩展。

包括分子金属前体的油墨组合物还可包括络合剂。络合剂为结合到金属原子并使金属原子与溶液隔离的分子或物质。络合剂适于增加溶剂中分子前体的溶解度，导致金属的较高产率。特别用于与 Cu-甲酸盐和 Ni-甲酸盐一起使用的一种优选的络合剂为 3-氨基-1-丙醇。例如，用于形成铜的优选前体组合物包括溶于水和 3-氨基-1-丙醇的 Cu-甲酸盐。

油墨组合物还可包括流变改性剂。流变改性剂可包括 SOLTHIX 250(Avecia Limited)、SOLSPERSE 21000(Avecia Limited)、苯乙烯烯丙醇(SAA)、乙基纤维素、羧甲基纤维素、硝基纤维素、聚亚烷基碳酸酯、乙基硝基纤维素等。这些添加剂可减少沉积后前体组合物的扩展,如下面更详细讨论的。

因此,可通过将油墨组合物沉积到基底上制造催化剂层,其中油墨包括液体载色剂、颗粒支撑体相如碳或金属氧化物和对活性物质相如铂金属的分子前体。然后油墨组合物可在低温下加入以使分子前体转化为活性物质,其将分散在支撑体相上。在一个实施方式中,油墨组合物包括约 0.1-约 5 重量%的颗粒支撑体相。其他添加剂和 MEA 功能材料可包括在油墨组合物中。在低温下催化剂的原位形成使得催化剂能够沉积和形成在包括聚合物膜的各种基底上。

不包括电催化剂或电催化剂前体的油墨组合物可包含任意上述的其他功能材料。已使用喷墨设备沉积在纸基底上的含导电碳(ELC)的油墨组合物的例子示于图 17 中。

优选地,在沉积后油墨组合物可限于基底上,从而使得能够形成具有小的最小特征尺寸的特征,该最小特征尺寸为在 x-y 轴中的最小尺寸,如电催化剂层的宽度。如果需要的话,油墨组合物可限于宽度不大于 100 μm 的区域,优选不大于 75 μm ,更优选不大于 50 μm ,还更优选不大于 25 μm ,且还更优选不大于 10 μm ,例如不大于约 5 μm 。少量的流变改性剂如苯乙烯烯丙醇(SAA)和其他聚合物可加入油墨组合物中以减少扩展。还可通过使用纳米颗粒与分子前体的组合控制扩展。还可通过在印刷过程中迅速干燥,如通过在沉积过程中辐射组合物,来控制扩展。

还可通过加入单体形式的低分解温度聚合物控制扩展。单体可在沉积过程中通过热或紫外线方式固化,提供网络结构以保持特征形状。然后聚合物可在随后的加工中保持或除去。

优选的方法是用润湿增强剂给另外的非润湿基底加工图案,该润湿增强剂控制扩展且还产生增加的粘附力。例如,这可通过用氢氧化物或羧酸盐基团使基底表面功能化来实现。

在本发明的一个实施方式中,使用直接-写入工具将油墨组合物涂覆到未形成图案的基底。未形成图案是指未故意地对基底的表面能(张力)加工图

案以用于限制油墨组合物这一唯一目的的事实。对于表面张力小于约 30 达因/cm 的基底, 亲水油墨组合物可基于水、甘油、乙二醇、和其他表面张力大于 30 达因/cm 的溶剂或液体, 更优选大于 40 达因/cm, 且优选大于 50 达因/cm 且设置大于 60 达因/cm。对于表面张力小于 40 达因/cm 的基底, 油墨组合物的表面张力应大于 40 达因/cm, 优选大于 50 达因/cm, 且还更优选大于 60 达因/cm。对于表面张力小于 50 达因/cm 的基底, 油墨组合物的表面张力应大于 50 达因/cm, 优选大于 60 达因/cm。可选择地, 组合物的表面张力可选择为比基底的表面张力大 5、10、15、20、或 25 达因/cm。连续喷墨头经常需要表面张力为 40-50 达因/cm。起泡(bubble)-喷射喷墨头经常需要表面张力为 35-45 达因/cm。

在另一实施方式中, 使用直接-写入工具将前体组合物涂覆到未形成图案的低表面能(疏水)表面上, 该表面已被表面改性以提供高表面能(亲水)。可通过本领域技术人员已知的各种方式包括暴露于氧化剂和水、在湿空气中加热等使表面羟基化来增加表面能。那么油墨组合物的表面张力可选择为比基底的表面张力小 5、10、15、20、或 25 达因/cm。与热的蜡一起工作的压电喷射喷墨头经常需要表面张力为 25-30 达因/cm。与 UV 可固化油墨一起工作的压电喷射喷墨头经常需要表面张力为 25-30 达因/cm。与紫外线(UV)可固化油墨一起工作的起泡喷射喷墨头经常需要表面张力为 20-30 达因/cm。对于使用溶剂的基于压电的喷墨头需要大约 20-30 达因/cm 的表面张力。

在本发明的另一实施方式中, 材料的晶种层可沉积作为催化剂模板以限定图案, 材料层随后从该图案沉积。例如, 直接-写入工具可用于在基底表面上以特定图案沉积含 Pt 前体的油墨组合物, 其中非常少量的 Pt 前体相应于在那个区域中的 Pt 的一个和几个单层之间沉积。随后加工干燥的 Pt 前体以形成 Pt 产生非常小的晶粒。随后将表面暴露于可选择性地在 Pt 晶粒的表面上反应的反应物, 从而仅在其中 Pt 晶种层沉积的区域产生选择性的反应。可进行选择性沉积的方法的例子为溶液和气相方法, 包括化学沉积、选择性化学反应和从溶液中的氧化还原反应及从气相的化学气相沉积(CVD)。上述的直接-写入工具可用于沉积晶种层。

说明该方法的示意图示于图 18a 至 18c 中。在图 18a 中, 多个直接写入沉积头 1808 组合以提供涂覆大面积的基底表面 1806 的能力。直接写入工

具以这样的方式操作，使得输送少量待输送的材料（晶种颗粒）1809 到基底的预定部分上，如图 18b 所示。图 18c 展示了在晶种颗粒 1809 已用作生长第二材料 1810 的模板后的基底。

晶种材料的实例包括金属、金属合金、金属氧化物、金属-金属混合物或金属-金属氧化物混合物。特别用作晶种层的金属为过渡金属或贵金属，包括铂、钯、铑、镍、铜、金和锌。可使用的金属合金包括贵金属之间的合金、过渡金属之间的合金、主族元素之间的合金、以及这些种类之间的合金。优选的合金或混合物的实例为 PtSn、PdSn、RhSn、NiSn、PtCo、PtNi、PtCoNi、PdZn、PtRu 和 PdCaO。晶种材料还可包含纳米颗粒的预成型溶胶，该纳米颗粒包括碳颗粒、金属颗粒、金属氧化物颗粒或其组合物。可从晶种层生长的材料优选包括金属或金属氧化物催化剂组合物如 Pt、PtNi 或 PtRu。

在本发明的另一实施方式中，直接-写入工具可用于供应含挥发性前体的溶液至表面上的所需区域，以便在直接-写入工具孔和基底之间发生化学气相沉积(CVD)。可使用的直接-写入工具包括喷墨印刷设备以及喷雾装置。油墨组合物包括挥发性反应物，该挥发性反应物特别选择作为用于目标材料的化学气相沉积的前体，如作为 Pt 沉积的前体的 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ，但还可包含不用蒸发同时沉积的非挥发性材料。非挥发性材料可包括碳和各种聚合物如上述的 PCPs 和 HPOs。

挥发性反应物可热反应以产生期望的相，或可与另外的化学反应物反应以降低转换发生的温度，以产生期望的产物。典型的化学反应物包括还原剂如氢，或其他金属氢化物如硼或硅的氢化物或上述的其他还原剂如醇或甲醛。气溶胶辅助的化学气相沉积(AACVD)已预先用于将挥发性反应物传输至表面并在加热的基底上进行化学气相沉积。本发明的该实施方式的新颖性方面为使用直接-写入工具以在期望表面的非常近的邻近中产生小滴，使得沉积的材料几何面积通过小滴产生系统(例如，喷墨打印头)的空间位置来限定。

在本发明该实施方式的另外的方面，挥发性反应物可仅部分蒸发并供应至基底表面，其中其反应形成最终产物。在沉积金属的情况下，沉积的金属可进一步作为催化剂用于挥发性反应物形成期望金属的反应。

说明本发明实施方式的示意图示于图 19 和 20 中。如图 19 所示，直接

写入工具 1901 产生小滴 1902, 该小滴被对准移动的基底表面。小滴 1902 包含至少一种挥发性反应物。在小滴 1902 移向基底表面时, 至少部分挥发性反应物蒸发成气相以形成分子物质 1904, 其在基底表面上反应以形成沉积物 1906。作为具体实例, 挥发性物质可为挥发性 Pt 化合物如 $\text{Pt}(\text{acac})_2$, 其可溶于甲苯并在基底表面上热反应或在还原剂存在下反应以形成 Pt 沉积物。作为本发明实施方式的进一步实施方式, 油墨组合物可包含挥发性反应物和其他可溶于或悬浮于油墨中的非挥发性材料。如图 20 所示, 直接-写入工具 2001 产生小滴 2002, 该小滴被对准移动的基底表面。该小滴包含至少一种挥发性反应物和溶解或悬浮的材料如碳或有机聚合物。在小滴移向基底表面时, 至少部分挥发性反应物蒸发成气相以形成分子物质 2004, 其在基底表面上反应以形成沉积物。现在沉积的材料由溶解于或悬浮于油墨组合物中的非挥发性材料 2006 与在非挥发性材料的孔结构中沉积的挥发性反应物转化的产物组成。作为具体实例, 挥发性物质可为挥发性 Pt 化合物如 $\text{Pt}(\text{acac})_2$, 其可溶于甲苯并在基底表面上热反应或在还原剂存在下反应以形成 Pt 沉积物。非挥发性材料可为悬浮在油墨中的碳, 或其可为聚合物如 NAFION 或 TEFLON。其他含金属化合物可用于通过化学气相沉积沉积其他金属。适合的挥发性反应物的例子公开在 Kudas 和 Hampden-Smith 的 “The Chemistry of Metal CVD” 中, 且在此引入作为参考。

这里使用的沉积图案为由使用直接-写入工具在基底上沉积油墨组合物产生的几何图案。这些沉积图案可简单地包括不同长度和曲率的线。这些图案还可最终包括一种或多种多边形形状。这些形状可用沉积的材料填充或未填充。这些图案的形状和形式由油墨组合物、直接写入工具和油墨在基底表面上的扩展特性来决定。期望作为本发明的部分的图案的例子示意性地表现在图 10 至 12 中。

在特别优选的实施方式中, 沉积图案具有圆形、方形或矩形的形状且该形状是填充的。在该实施方式中, 沉积图案可形成类似于棋盘的图案。优选地, 图案的一维长度为约 $50\mu\text{m}$ 至几厘米。优选地, 单个方形或矩形沉积图案的几何表面积对基底的几何表面积比为约 1-约 1000。这里使用的沉积图案的一维长度和几何表面积都在形状的单面上测量, 其中该面平行于基底的主平面。这里使用的基底的几何表面积在基底的主平面的面上测量。

在另一实施方式中，单个方形或矩形沉积图案的周长对基底的周长的比例为约 0.0001-约 0.1。优选地，单个方形或矩形沉积图案的几何表面积对基底的几何表面积的比为约 10^{-8} -约 10^{-2} 。这里使用的沉积图案的周长和几何表面积都在形状的单一面上测量，其中该面平行于基底的主平面。这里使用的基底的几何表面积在基底的主平面的面上测量。

沉积图案用于产生电催化剂层、流体分布层和 MEA 内的其他层的形状。理论上，通过选择性地仅在 MEA 中需要的地方沉积材料，使得用于产生层的材料的量最小。结果，电催化剂层和其他层的体积最小化，导致降低的材料和资本成本。由于催化材料通常为用于 MEA 制造中最贵的材料，因此重要的是使 MEA 中催化剂载量最小。一种测量和记录 MEA 中催化剂载量的方式是催化剂的质量对 MEA 的几何表面积的比。优选地，MEA 中催化剂的质量对 MEA 的几何表面积的比为约 0.05mg 催化剂/cm² 至约 20mg 催化剂/cm²。

测量催化剂载量的另一方式为被电催化剂材料覆盖的 PEM 的面积的对未被电催化剂材料覆盖的 PEM 的比。这最好通过比较与 PEM 接触的电催化剂层的面积与 PEM 的总面积来说明。这里使用的“覆盖的面积”为通过包括电催化剂的沉积图案产生的多边形的面的面积，其中该面平行于 PEM 的主平面。这里使用的“总的覆盖面积”为所有覆盖面积的和。这里使用的“总的基底面积”为平行于 PEM 的主平面的 PEM 的面的面积。“总的未覆盖面积”为总的基底面积减去总的覆盖面积。优选地，当以总面积的百分数表示时，总的未覆盖面积为至少 20% 且更优选至少 50%。如果在覆盖面积上的电催化剂的载量为 1mg 催化剂/cm² 且未覆盖的面积为总面积的 50%，那么总的载量为 0.5 mg 催化剂/cm²。

根据本发明，直接-写入工具可直接在用于 MEA 的基底如 PEM、其他扩散层或流体分布层上沉积油墨组合物。可选择地，制造过程可包括使用印花法(decalsomania)。印花法通常定义为用于将印刷在特别制备的基底如纸(转移基底)上图样转移到材料如玻璃或金属上的方法。根据本发明的一个实施方式，直接-写入工具在转移基底上以沉积图案沉积油墨组合物。然后转移基底接触第二基底如 PEM、流体分布基底、流体分布层或双极板。然后转移基底和第二基底夹在一起并在加热的环境中压制。热将油墨组合物固化至第二基底，由此将其从转移基底脱离并沉积到第二基底上。然后通

过将转移基底从沉积的油墨层剥离来将其除去。然后第二基底与其他方法例如层压、辅助印花法或使用直接-写入工具沉积一起使用，以进一步制造 MEA。各种其他沉积技术可与直接写入和贴花转移一起使用，包括喷射、滚压技术、缝模、幕涂、和笔以及用于直接写入技术的组合。

根据本发明，直接写入沉积和贴花转移方法的组合的益处之一是其上写入沉积物的转移基底可具有目标基底不具有的特性。例如，与目标基底相比，可选择转移基底具有对较高温度的耐受性。转移基底可具有润湿特性，该润湿特性使得能够限定图案或特定的梯度结构，该图案或梯度结构对于目标基底是不可能的或经济上不利的。

使用印花法用于制造 MEA 在 Wilson 的美国专利 No. 5211984 中说明，其全部内容在此引入作为参考。

根据本发明的一个实施方式，提供制造 MEA 子组件的方法。这里使用的子组件为包括两种或多种组分(例如层)的 MEA 的任意部分，例如配置在 PEM 上的电催化层。子组件然后可进一步加工以形成完全的 MEA。根据本发明的一个方面，直接-写入工具用于在基底上沉积油墨组合物以产生 MEA 子组件。直接-写入工具优选为喷墨设备。油墨组合物可为包括对于获得期望的欧姆、动力学和传输特性所必要的材料的任意油墨组合物。基底通常为 PEM、流体分布基底、气体扩散层、双极板、或转移基底，但可为期望用于 MEA 中的任何材料。

根据本发明的该实施方式可制造的一个优选子组件为涂覆的膜子组件。该方法包括使用直接-写入工具在 PEM 上沉积一种或多种油墨组合物。在该方法中，使用直接-写入工具将以包括预定浓度的电催化剂或电催化剂前体和 PCP 的第一油墨组合物沉积在至少部分 PEM 上，以产生电催化层。使用直接-写入工具将包括各自浓度都不同于第一油墨组合物的电催化剂或电催化剂前体和 PCP 的第二油墨组合物沉积在至少部分电催化层上，以产生组成梯度。在沉积层之后立即可使层通过干燥区域，该干燥区域可调节以在一个极端是完全从层中除去液体，或在另一极端是使液体原封不动以增强层之间的扩散。

图 21 说明了使用包括多直接-写入打印头的直接-写入工具的上述实施方式的示意图。沉积系统包括与多加工/固化步骤组合的多直接写入打印头。在一个实施方式中，梯度组合物层可如下沉积。直接-写入头 2101 将具有第

一配方 2102 的油墨供应至基底 2106。沉积的层 2112 是湿的并通过多个可能的不同的方法加工 2107。该加工 2107 可通过加热至除去溶剂的温度干燥油墨；或通过加热至诱发化学反应如 Pt 前体的热反应以形成 Pt 金属的较高的温度来干燥油墨；或可供应化学反应物以与在沉积的层 2112 中的一种或多种组分进一步反应，或可提供一种形式的辐射如 UV 辐射，该辐射可导致在沉积的层 2112 中的化学反应和固化。在该步骤之后，加工的亚层 2114 在第二直接写入打印头 2119 下在基底上移动，其中供应具有第二配方的油墨 2130 以将层 2118 沉积到加工的亚层 2114 的表面上。然后可通过在第二加工工具 2110 下使层 2118 通过，类似地达到由第一加工工具 2107 实现的加工，以在加工的亚层 2114 的表面上产生加工的层 2120，来加工层 2118。应当理解，油墨配方、加工条件、直接写入工具和图案可根据本发明中描述的变化而变化，以产生各种期望的层结构。

在图 22a 至 22d 中示意性地说明的另一优选实施方式中，使用直接写入工具 2206 将包括第一电催化剂或电催化剂前体的第一油墨组合物 2202 沉积在 PEM 2204 的第一区域上，以产生第一电催化剂层 2208。参考图 22b，使用直接写入工具将包括第二电催化剂或电催化剂前体的第二油墨组合物 2210 沉积在 PEM 的第二区域上，以产生第二电催化剂层 2212。参考图 22c，使用直接写入工具将包括 PCP 材料的第三油墨组合物 2214 沉积在第一和第二电催化剂层的至少一个的至少部分上，以产生 PCP 层 2216。参考图 22d，将包括碳颗粒或 HPO 的第四油墨组合物 2218 沉积在电催化剂层和 PCP 层的至少部分上以产生流体分布层 2220。在每个情况下，沉积之后有对于获得层中期望的浓度梯度和组成所必要的适当的干燥和或加热处理。在沉积电催化剂前体的情况下，沉积的层还可暴露于热或化学加工以实现催化剂前体转化为最终活性形式的催化剂。

根据本发明可制造的另一优选的子组件为涂覆的流体分布基底。该方法包括使用直接-写入工具将一种或多种油墨组合物沉积在流体分布基底上。在特别优选的实施方式中，使用直接-写入工具将包括碳颗粒或 HPO 的第一油墨组合物沉积到至少部分流体分布基底上以产生流体分布层。使用直接-写入工具将包括电催化剂颗粒的第二油墨组合物沉积到流体分布层和流体分布基底的至少一个的至少部分上以产生电催化剂层。然后将包括 PCP 材料的第三油墨组合物沉积到至少部分电催化剂层上以使电催化剂层充满

PCP。

在另一优选实施方式中，使用直接-写入工具将以一个给定的浓度比例包括第一导电材料如银或银/碳混合物的第一油墨组合物沉积到流体分布基底的第一区域上以产生第一流体分布层。使用直接-写入工具将以第二个给定的浓度比例包括第二导电材料如银或银/碳混合物的第二油墨组合物沉积到流体分布基底的第二区域上以产生第二流体分布层。使用直接-写入工具将包括电催化剂颗粒的第三油墨组合物沉积到第一和第二流体分布层的至少一个的至少部分上以产生一个或多个电催化剂层。将包括 HPO 材料的第四油墨组合物沉积到电催化剂层的至少一个或多个的至少部分上以产生一个或多个浸渍的电催化剂层。

在其制造后，将子组件与如下所述对产生具有期望特性的 MEA 所必要的其他 MEA 组件和子组件组合。

在上述实施方式中，油墨组合物可通过单个直接-写入工具或多个直接-写入工具沉积，其每一个使用一个或多个打印头。油墨组合物可沉积在基底的一面上或基底的两面上。油墨组合物可同时沉积或顺序沉积。例如，可在 PEM 的相对面上同时或顺序沉积第一油墨组合物。随后，可在先前产生的层或基底上沉积第二油墨。油墨组合物可包括任意上述的电催化剂颗粒、多组分颗粒、PCP、HPO 和 ELC 材料及其组合。

每个沉积的层可包括在层中特制的粒径、浓度或两者的梯度，如上所述。例如，电催化剂层可包括粒径的有意变化，如上所述。或者，不同的层，例如电催化剂层和流体分布层，可包括对于彼此在粒径、浓度或两者中有意的梯度。因此，电催化剂层可包括平均聚集体粒径小于流体分布层中的颗粒的电催化剂颗粒。或者，电催化剂层可包括在 PEM 表面附近的疏水材料的更大的浓度，其大于在电催化剂层和流体分布层之间界面处的浓度。应当注意上述实例仅说明了一些可能的组合且不是用于以任何方式限制本发明。

在 MEA 中各个材料和层的校直也是重要的。这里使用的校直是指不同材料、组分、层和 MEA 中的其他物品相对于彼此的相对位置，和在 MEA 结构的不同组分之间的相对位置。完美地校直的两个物品成一直线至公差为 $\pm 10\mu\text{m}$ 。典型地，重要的是校直垫衬材料、催化剂涂覆的 GDL 或 PEM 以实现气密的和不透液体的密封，这一般需要公差为 $\pm 300\mu\text{m}$ 。

值得注意的是，单一直接-写入工具可在基底的一面上以沉积图案沉积单一油墨组合物。随后的沉积步骤必须确保与先前沉积的材料的校直。采用本发明的方法，使用直接-写入工具产生的沉积图案能够产生且在期望校直的 $\pm 50\mu\text{m}$ 内校直。

可选择地，两种或多种直接-写入工具可用于同时在基底的相对面或相同面以一种或多种沉积图案沉积一种或多种油墨组合物。采用本发明的方法，能够产生同时沉积的第一和第二沉积图案，且其能够在期望校直的 $\pm 50\mu\text{m}$ 内校直。

在另一情况中，如下所述，一种或多种子组件必须与另一子组件或裸基底校直。子组件可包括由油墨组合物沉积产生的层，或可仅为裸基底如 PEM 或流体分布基底。当将子组件彼此组合或与裸基底组合时，在每个子组件中的层必须与其他子组件或基底中的层校直以获得最优性能。例如，可生产包括第一层的第一子组件和包括第二层的第二子组件，且第一和第二子组件可组合。采用本发明的方法，在第一子组件中的第一层和在第二子组件中的第二层在组合后，位于期望校直的 $\pm 50\mu\text{m}$ 内。

这里使用的裸基底为基底，如 PEM、流体分布基底、或双极板，其基本上处于如从其原始设备制造商受到时的原始状态，即未与油墨组合物或其他材料接触的基底。

在已制造适当的子组件后，必要的是将它们组合以产生 MEA，其中它们不是以单一印刷法构造的。通常，使用层压将子组件组合。

如前所述，层压是指其中使用热、压力、和/或粘合剂使两个或多个基底例如用电催化剂材料涂覆的 PEM 及用催化剂或 PEM 涂覆的流体分布基底或其他扩散层结合在一起的方法。在本发明的一个实施方式中，至少部分使用直接-写入工具产生的子组件与第二子组件或裸基底的至少一个组合。例如，组合的基底可校直并在约 150°C (对于 NAFION) 的温度和 $10\text{-}100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下压制 1 秒-15 分钟的时间。

在本发明的一个实施方式中，基于盒的(cassette-based)方法用于制造 MEAs 的过程中。盒(cassette)对于在各个制造步骤之间的快速传输是有利的。在该实施方式中，PEM 盒/或流体分布基底具有选定的尺寸并在与该选定尺寸一致的 MEA 制造之前制造。盒将基底传输到制造设施中的相应位置，其中该基底进行必要的加工以使用直接-写入工具产生子组件。然后盒

将子组件传输到制造设施中的层压位置，其中将子组件组合以产生 MEA。

值得注意的是，部分由于可利用材料的数量和特制在粒径和浓度上梯度的能力，有许多不同类型的可产生的子组件。结果，有更大量的可能的可使用本发明的方法制造的 MEAs。下述是一些优选的 MEA 制造方法，尽管这些描述不是用于限制本发明的方法。

在一个优选实施方式中，提供使用膜涂覆子组件制造 MEA 的方法。在沉积油墨组合物之前，校直一个或多个直接写入工具的打印头和 PEM。然后使用至少一个直接-写入工具在 PEM 的相对面上同时沉积一种或多种油墨组合物。在完成沉积之后，然后将膜涂覆的子组件与 GDL 压制在一起以形成 MEA。

在另一优选实施方式中，使用至少一个直接-写入工具和一种油墨组合物产生两个流体分布基底涂覆的子组件。两个流体分布基底涂覆的子组件可同时地或顺序地且在单一印刷位置或多个印刷位置上产生。流体分布基底可预先测定尺寸且每个具有比 PEM 小的几何表面积。优选地，在沉积油墨组合物之前，流体分布基底具有彼此大约相同的几何表面积。在已产生子组件之后，它们彼此校直并以已知的方式如压制与 PEM 组合。在子组件已与 PEM 组合后，扩展超出流体分布基底涂覆的子组件的几何表面积的 PEM 的几何表面积被修整，以使 PEM 和单独的流体分布基底涂覆的子组件的表面积大约相等。

在另一优选实施方式中，使用直接-写入工具和油墨组合物产生膜涂覆的子组件。还产生两个流体分布基底涂覆的子组件。优选地，沉积在膜涂覆的子组件上的油墨组合物包括电催化剂颗粒或粉末，且沉积在流体分布基底涂覆的子组件上的油墨组合物包括 HPO 和 ELC。在已产生子组件后，将它们彼此校直并然后压制。在该实施方式中，三个子组件的校直和压制可同时发生，即所有三个子组件相对于彼此同时校直并然后压制。可选择地，PEM 和一个流体分布基底涂覆的子组件可校直并然后压制，且随后将第二流体分布基底涂覆的子组件与 PEM 的相对面校直并然后压制。

实施例

在本说明书中，TEFLON(E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE)是指疏水聚合物，更具体地说是四氟乙烯氟碳聚合物。NAFION(E.I. duPont de

Nemours, Wilmington, DE)是指亲水和质子传导聚合物,具体地说是硫化的全氟代烃聚合物。

描述和实施例还参考以商品名表示的各种形式的碳。这些碳支撑体的通常性质列在表3中。SHAWINIGAN BLACK为得自Chevron Chemical Co., Houston, TX的乙炔黑。KETJENBLACK得自Akzo Nobel, Amersfoort, Netherlands。VULCAN XC-72为得自Cabot Corp., Alpharetta, GA的炉黑,且还可以石墨形式得到。PWA为得自Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA的活性炭。

表3 用作催化剂支撑体的炭黑

碳源	粒径(微米)	BET 表面积(m ² /g)
SHAWINIGAN BLACK	0.055	80
KETJENBLACK	0.4*	1400*
VULCAN XC-72	0.039	240
PWA	22	820

*这些值为近似的。

实施例-用于喷墨沉积的粒径减小

用100克6mm的玻璃球和由通过喷射加工制造的50克支撑的催化剂和100克去离子水构成的浆料填充500ml的氧化铝磨。支撑的催化剂为支撑在KETJENBLACK上的60重量%PtRu。将该磨放在磨机座(mill strand)上,且使罐在45rpm下旋转并每隔一段时间从罐中取出湿的样品用于粒径分布测量。在20小时的磨碎之后,粒径和粒径分布上有很小的进一步变化,但获得原始粉末的平均粒径(d₅₀)从6.17μm减小至d₅₀为3.52μm。结果示于表4中。使用激光散射设备(Microtrac, Inc., Montgomeryville, Pennsylvania)测量磨过的粉末的粒径分布,无需对悬浮体进一步进行超声处理。

表 4 研磨对粒径的影响

时间(小时)	PSD 90%通过(μm)	PSD 50%通过(μm)	PSD 10%通过(μm)
0	18.10	6.17	3.160
2	11.95	5.41	2.150
4	9.80	4.84	1.986
8	8.74	4.48	1.980
12	8.00	4.20	1.920
20	7.10	3.83	1.710
28	6.90	3.60	1.550
52	6.80	3.52	1.550

表 4 代表了作为研磨时间的函数的粒径分布的典型变化，且在研磨时间长于 20 小时(在该具体实施例中)时的粒径减小可以忽略。因此，如果原始粉末的粒径分布太宽且存在大的聚集体，球磨可用于减小聚集体粒径并获得服从配制可用于喷墨印刷的油墨组合物的粒径分布。然而，球磨仅是实现解聚的一种方法并用于描述可能的用于减小电催化剂粒径的方法，但不意味着将本发明限制到这种颗粒解聚的具体方法。

实施例-分散用于喷墨沉积的电催化剂粉末

控制粒径仅是在制备喷墨组合物中的一个因素，该喷墨组合物包含对于电催化剂的颗粒和可溶性前体、聚合物和在本发明 MEA 电极层结构中所需的其他功能材料。含 EC/PCP/HPO/ELC 的油墨组合物必须为用于连续沉积的颗粒的稳定溶液。分散剂、表面活性剂和抗絮凝剂用于帮助形成稳定的悬浮体，但这些材料的加入经常干扰催化作用，除非通过洗涤、化学反应或热分解除去这些材料。这些处理给 MEA 的制造添加额外的步骤，因此不必除去的添加剂是优选的。

各种对于油墨的分散剂/添加剂可用于获得包括油墨组合物的颗粒的稳定分散体。表 5 列出了 14 种市购分散剂的概要，这些分散剂被研究以确定用于含电催化剂油墨组合物的最好选择物。

表 5 评价的分散剂

分散剂名称	制造商	相容性/可溶性	分散剂类型
DARVAN 7	R.T. Vanderbilt Company	与醇相容	聚丙烯酸的钠盐
DARVAN 811	R.T. Vanderbilt Company	与水混溶, 可溶于甲醇并与其他醇相容	钠聚电解质
DARVAN 821A	R.T. Vanderbilt Company	与 H ₂ O 相容	聚丙烯酸铵
DARVAN C	R.T. Vanderbilt Company	可溶于 H ₂ O, 与醇相容	聚甲基丙烯酸铵
DISPERBYK 190	BYK-Chemie USA, Inc	与 H ₂ O 相容	高分子量共聚物
DISPERBYK 191	BYK-Chemie USA, Inc	与 H ₂ O 相容	与颜料(pig-ment)亲合(affinic)基团的共聚物
DISPERBYK 192	BYK-Chemie USA, Inc	与 H ₂ O 相容	与颜料亲合基团的共聚物
SOLSPERSE 20000	Avecia, Inc.	与 H ₂ O 混溶, 与醇相容	聚合烷氧基化物 (polymeric alkoxyate)
SOLSPERSE 27000	Avecia, Inc.	与 H ₂ O 相容	聚合烷氧基化物
SOLSPERSE 38500	Avecia, Inc.	与芳族化合物、脂族化合物和酯相容	2-甲氧基-1-氯甲烷与氯乙烷混合物乙酸酯 (methethyl acetate)
SOLSPERSE 41090	Avecia, Inc.	与 H ₂ O 相容	聚合烷氧基化物
SOLSPERSE 54000	Avecia, Inc.	与 H ₂ O 混溶, 与醇相容	聚合分散剂
TEGO DISPERS 740W	Degussa Tego	与 H ₂ O 和异丙醇相容	非离子改性脂肪酸衍生物
TEGO DISPERS 750W	Degussa Tego	与 H ₂ O 和异丙醇相容	具有高颜料亲合性的聚合物基团
TEGO DISPERS 760W	Degussa Tego	与 H ₂ O 和异丙醇相容	具有高颜料亲合性的聚合物基团

表 5 中所列的每个分散剂的样品通过 DTA/TGA(差热分析/热重分析)测试以确定分解温度。如果发现任何分散剂在低于 150°C 的温度分解,其可用于可直接涂覆于膜的油墨组合物,然后可通过热分解步骤进行消除。在 150°C-300°C 之间的分解温度容许油墨涂覆于气体扩散层(GDL)并在加工步骤中加热 GDL 至该温度以在与膜层压前除去表面活性剂。

如表 6 所示,分散剂的 TGA 分析没有表明任何分散剂可在低于 330°C 下热分解,从而排除了将油墨组合物涂覆到膜上或液体或气体分布层上并后加工它们以除去表面活性剂形成电极层的方法。

表 6 分散剂的分解温度

分散剂	分解温度(°C)
DARVAN 7	>600
DARVAN 811	>650
DARVAN 821A	>500
DARVAN C	>500
DISPERBYK 190	390
DISPERBYK 191	430
DISPERBYK 192	430
SOLSPERSE 20000	420
SOLSPERSE 27000	410
SOLSPERSE 38500	>600
SOLSPERSE 41090	330
SOLSPERSE 54000	410
TEGO DISPERS 740W	430
TEGO DISPERS 750W	430
TEGO DISPERS 760W	390

因此,为了评价用于油墨的分散剂的相容性,当分散剂存在于阴极层时,研究 DMFC MEAs 的性能。制造商的建议的分散剂的量用于在 KETJENBLACK 支撑体上使用喷射加工的 60 重量% Pt 的标准铂阴极油墨组合物的制备中,催化剂在阴极上的载量为 2.0mg Pt/cm²。使用这些油墨和对

于阳极油墨为 $2\text{mg PtRu}/\text{cm}^2$ 载量的标准 PtRu 黑电催化剂(Johnson Matthey) 制造 DMFC MEAs。然后将 MEAs 在 75°C 炉中用 2M 甲醇流处理整夜并测试其电性能。测试参数为 $15\text{mL}/\text{小时}$ 、1M 甲醇流和 $60\text{mL}/\text{小时}$ 空气。

制造商建议的分散剂百分比用于催化剂油墨组合物中。制备含催化剂对去离子水(DI H_2O)的该比例的溶液并在视觉上检查分散剂的可溶性/混溶性。以等于标准油墨组合物的比例加入 5% NAFION 溶液, 然后在视觉上检查该溶液的任何明显相互作用。当分散剂在数小时后从溶液中沉积时, 在这点上将 SOLSPERSE 38500 从筛(screening)中排除。剩余的分散剂如下测试。

DARVAN 7

制造商建议的用于陶瓷白体的该分散剂的含量为干燥体重量的 1%-2%。1.98% 固体重量的溶液与 DI H_2O 和与 NAFION 5 重量% 溶液很好的混合。未观察到明显的相互作用。油墨组合物良好地涂在膜上。MEAs 的性能测试得到 $37.86\text{mW}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度。

DARVAN 811

制造商建议的用于陶瓷片(slip)的分散剂的量为约 0.8%。1.05% 固体重量的 DARVAN 811 溶液与 DI H_2O 和与 NAFION 5 重量% 溶液很好的混合。油墨被良好地涂覆。用该油墨组合物制备的 MEAs 展示出 $16.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度。

DARVAN 821A

没有该分散剂的量的建议。制备 1.1% 的固溶体。其与 DI H_2O 和与 NAFION 5 重量% 溶液很好的混合。未观察到明显的相互作用。用该分散剂制备的油墨组合物良好地涂在膜上。MEAs 的性能测试展示出 $36.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度。

DARVAN C

制造商建议的用于陶瓷浆料的 DARVAN C 的含量为 0.5%-2% 固体载量。基本粘度研究展示出具有等于 2% 固体的 DARVAN C 的量的油墨组合物给出了表明最好分散的最低粘度曲线。用该量 DARVAN C 制备的油墨组合物没有展现出与 NAFION 5 重量% 溶液的明显相互作用。用该分散剂制备的油墨最初未良好地润湿膜。一旦涂覆了催化剂的第一完成层(complete layer), 随后的层良好地涂上。MEA 提供 $29.2\text{mW}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度。

DISPERBYK 190

BYK-Chemie 建议对于炭黑油墨, 使用 100 %-150 % 固体作为抗絮凝剂。制备具有等价于 108.5 % 固体的 DISPERBYK 190 的溶液。没有出现与 5 % NAFION 溶液任何不利的反应。用该溶液制备的油墨组合物很好的涂上, 润湿膜, 非常均匀地覆盖并迅速的干燥。最大功率密度仅为 3.5 mW/cm^2 。

DISPERBYK 191

用于炭黑的 DISPERBYK 191 的建议百分比为 30 %-100 % 固体。制备溶液, 该溶液产生对于固体比例的 60.5 重量%的 DISPERBYK 191。该溶液没有展现出与 NAFION 5 % 溶液可见的相互作用。用该分散剂制备的油墨最初未良好地润湿膜。除非使用非常轻的压力, 通过刷来拖拉干燥的催化剂。一旦建立了完成的层, 随后的层均匀并容易地涂覆。在一个膜上的干燥的催化剂层在掩模去除过程中破裂, 表明催化剂层不像其他油墨一样坚固。MEA 测试产生 2.56 mW/cm^2 的最大功率密度。

DISPERBYK 192

10 重量 %-20 重量%的固体为制造商建议的用于炭黑油墨的分散剂的通常量。制备具有等价于 15.8 % 固体载量的溶液。其与 DI H₂O 良好地混合, 尽管溶液具有形成气泡的趋势。未观察到与 NAFION 5 % 溶液不利的相互作用。油墨最初不良地润湿膜, 但一旦形成膜, 涂覆是均匀且容易的。MEA 测试展现出 20.6 mW/cm^2 的最大功率密度。

SOLSPERSE 20000

固含量为 15 % 的分散剂溶液与 DI H₂O 混溶, 但当混合时展现出轻微的模糊。当加入 NAFION 5 重量 % 溶液时, 溶液澄清。用该分散剂配制的标准油墨不能涂覆于 MEA。材料不附着于膜上。无法完成 MEAs, 所以不能得到电学数据。

SOLSPERSE 27000

Avecia, Inc. 对于分散有机和无机颜料, 建议 1.44 %-7.26 % 的固体。制备表示 4.15 % 固体的溶液。其与 DI H₂O 和 NAFION 5 重量 % 溶液良好地混合。未观察到明显的相互作用。油墨在 MEA 阴极上良好地涂上并干燥。电测试展现出 2.77 mW/cm^2 的最大功率密度。

SOLSPERSE 41090

将提供油墨总量的 1.2 % 分散剂的溶液通过加入二乙醇胺(DEA)调节至

pH 为 7.5。分散剂对催化剂的实际百分比为 12.72 重量%。该溶液与 DI H₂O 和 NAFION 5 重量%溶液良好地混合。未观察到明显的相互作用。油墨在 MEA 阴极上良好地涂上并干燥。电测试展现出 26.15 mW/cm² 的最大功率密度。

SOLSPERSE 54000

制造商建议 1 重量%的溶液用于具有固体载量 10-12% 炭黑颜料的油墨。这转化为等于 10 重量%催化剂的分散剂的量。10.46% 装载的溶液不与冷水良好地混合，形成蜡状的小球。在用超声角(horn)混合 5 分钟后，形成乳状白色溶液。未观察到与 NAFION 5% 溶液的明显相互作用。油墨未用刷很好地涂覆。除非使用非常轻的压力，干燥的催化剂往往被刷拖拉。一旦油墨的初始层涂覆并干燥后，随后的层均匀且容易地涂覆。在掩模去除过程中观察到在一个膜上的破裂，表明用该分散剂制备的催化剂层不像大多数一样坚固。MEA 的测试展现出 7.3 mW/cm² 的最大功率密度。

TEGO DISPERS 740W

Tego 建议的含量为用于油墨分散的炭黑重量的 20%-100%。制备具有等价于 100 重量%铂催化剂的溶液。测试该溶液与 DI H₂O 和 NAFION 5% 溶液的可溶性/混溶性，且无可见的相互作用发生。该溶液良好地涂覆在膜上。测试所得的最大功率密度为 2.53 mW/cm²。

TEGO DISPERS 750W

用于炭黑油墨的该分散剂的含量为 40%-120% 固体载量。制备具有等价于表面活性剂对电催化剂为 121 重量%的溶液，然后检测与 NAFION 5% 溶液的相互作用。未观察到相互作用或不相容性，且油墨良好地涂覆在膜上。用在催化剂油墨中的该分散剂制备的 MEA 的最大功率密度为 6.88mW/cm²。

TEGO DISPERS 760W

制备具有对于 TEGO DISPERS 760W 为 20% 溶液总重量(该分散剂的建议浓度)的溶液，且当检查与 NAFION 5% 溶液的混溶性时未看见可见的相互作用。固体的实际百分比为 216%。油墨良好的涂在膜上，且当测试时产生 11.59 mW/cm² 的最大功率密度。

如从以上可见，在标准测试条件下的 MEAs 测试产生不与催化剂的电性能干扰的两个分散剂，所谓不干扰催化剂的电性能，即，其中 MEAs 表

现出与不含任何分散剂的标准 MEA 相同的性能。这些分散剂为 DARVAN 7 和 DARVAN 821A。DARVAN 7 制备的 MEA 展现出 37.9 mW/cm^2 的最大功率密度,而具有 DARVAN 821A 的 MEA 具有 36.8 mW/cm^2 的最大功率密度。

因此, DARVAN 7、聚甲基丙烯酸钠、水溶性分散剂和 DARVAN 821A、聚丙烯酸铵、水溶性分散剂可留在 MEA 中并没有不利地干扰 DMFC MEA 中的电化学反应,因为电化学性能与在阴极油墨组合物中不含表面活性剂制备的 MEA 的电化学性能相同。

此外,这两种表面活性剂用于相应的阳极油墨组合物中以观察其对阳极催化剂和阳极电极的影响。阴极和阳极油墨组合物的组成在表 7 和 8 中给出。

表 7 DARVAN 7 油墨组合物

阴极油墨	重量(g)	重量(%)
Pt/C(60/40)颗粒	0.06304	9.39 %
DI H ₂ O	0.38201	56.84 %
DARVAN 7	0.00127	0.19 %
NAFION 5 重量% 溶液	0.22534	33.58 %
阳极油墨	重量(g)	重量(%)
Pt/C(60/40)	0.06316	9.50 %
DI H ₂ O	0.38201	56.38 %
DARVAN 7	0.00127	0.19 %
NAFION 5 重量% 溶液	0.22534	33.92 %

表 8 DARVAN 821A 油墨组合物

阴极油墨	重量(g)	重量(%)
Pt/C(60/40)	0.06312	9.40
DI H ₂ O	0.38016	56.59 %
DARVAN 821A	0.00064	0.09 %
NAFION 5 重量 % 溶液	0.22788	32.92 %
阳极油墨	重量(g)	重量(%)
Pt/C(60/40)	0.06340	9.26 %
DI H ₂ O	0.38776	56.62 %
DARVAN 821A	0.00065	0.19 %
NAFION 5 重量 % 溶液	0.22307	34.03 %

如图 23 所示，用含以上两种表面活性剂的油墨和不含分散剂的标准油墨制造的 MEAs 的极化曲线是相同的，表明这些表面活性剂没有不利地影响 DMFC 性能并可用于含电催化剂的油墨组合物中。

实施例-电催化剂油墨组合物的分散和沉降

电催化剂油墨组合物的稳定性的优化需要设定合适量的用于电催化剂固体载量的分散剂，其一般为 10 重量%，但可在 5 重量%-50 重量%中变化。电催化剂材料的浆料的粘度基于加入的分散剂的量而变化。

制备含约 16.7 重量%电催化剂粉末(60 重量% Pt/C)和变化浓度的 DARVAN 7 分散剂的浆料，并用使用 # 18 心轴(spindle)的 Brookfield DV II+ 流变仪在 100rpm 下测量粘度。对于 100rpm 的剪切速率恒定在 132s^{-1} 且温度在 20.5°C - 21°C 的范围内。结果示于表 9 中。

表 9 分散剂载量对粘度的影响

	速度	DARVAN 7 的重量百分数				
		0.53 %	1.28 %	2.00 %	2.51 %	3.06 %
粘度(cP)	100rpm	6.78	7.08	7.89	4.77	7.26
	50rpm	10.1	9.78	11.1	6.12	10.1
	20rpm	19.2	18.9	21.4	未读出	18.1
	10rpm	30.3	29.7	35.1	未读出	未读出
	5rpm	未读出	未读出	未读出	未读出	未读出
剪切应力(达因/cm ²)		0.53 %	1.28 %	2.00 %	2.51 %	3.06 %
	100rpm	8.99	8.91	10.1	6.06	8.63
	50rpm	6.65	6.37	7.13	4.16	6.41
	20rpm	5.07	4.87	5.58	未读出	4.99
	10rpm	3.92	4.12	4.63	未读出	未读出
	5rpm	未读出	未读出	未读出	未读出	未读出
% 扭矩		0.53 %	1.28 %	2.00 %	2.51 %	3.06 %
	100rpm	22.5	26.2	26.7	15.7	23.6
	50rpm	16.7	16.8	19.1	10.5	16.9

为了测量具有各种分散剂浓度的油墨组合物的沉积速度，将每种组合物 10ml 置于 10ml 量筒中，并观察 1 小时内的固体沉降。表 10 展示出固体沉降的体积。

表 10 作为分散剂载量的函数的固体沉降

	时间(分钟)	重量百分数 DARVAN 7				
		0.53 %	1.28 %	2.00 %	2.51 %	3.06 %
分散的 固体体 积(ml)	0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	15	7.2	8.5	8	8.9	7.9
	30	6.7	7.8	7.3	8.1	7.2
	45	6.0	7.3	6.8	7.5	6.7
	60	5.8	7.0	6.4	7.2	6.4

浆料展现出最低粘度(参加图 24)的地方和浆料沉降最少的地方为分散

剂的最优浓度。对于该含电催化剂的油墨组合物，粘度和沉降都表明 DARVAN 7 的浓度为 2.51% 是最优的。

实施例-电催化剂材料的喷墨沉积

使用 Spectra Nova 256AQ 压电式打印头将含 7.7 重量% 固体的电催化剂油墨组合物沉积到纸、KAPTON、玻璃和炭纸上。用于 Spectra 系统的喷射参数为：

激发脉冲(fire pulse)	150V
激发脉冲持续时间	8 μ s
激发脉冲上升时间	3 μ s
激发脉冲下降时间	3 μ s
激发脉冲频率	1kHz
弯液面真空	3 英寸 H ₂ O
打印头温度	40°C

油墨具有以下组合和性质。

表 11 用于喷墨沉积的油墨组合物

组分	重量(g)	重量(%)
Pt/Ru(60%)在碳上(40%)	5.715	7.7 %
DI H ₂ O	14.443	19.4 %
DARVAN 7(2.02%固体)	0.114	0.114
乙二醇	39.173	52.6 %
异丙醇	15.119	20.3 %

油墨组合物性质

在碳(50%)上 Pt/Ru 的粒径	3.520 μ m
油墨的表面张力	33.1 达因/cm
油墨粘度	8.1cP
剪切应力	10.7 达因/cm ²
剪切速率(100rpm)	132s ⁻¹

图 25a 和 25b 说明了当印刷在纸上时在以上基底上的干燥的图案的光学显微照片，图 26a 和 26b 说明了当印刷在 KAPTON 上时在以上基底上的干

燥的图案的光学显微照片且图 27a 至 27d 展示了当印刷在玻璃基底上时油墨的图案和层的 SEM 图像。

实施例-PVP-稳定的铂纳米颗粒的合成

将 1 克 H_2PtCl_6 (1.95 毫摩尔) 和 3 克 40000 MW PVP (27 毫摩尔) 加入到 150mL H_2O 和 150mL 乙二醇的混合溶剂中。将获得的溶液回流 3 小时，产生黑色均质分散体。通过用大大过量的丙酮的处理从溶液中碰撞(crash)出来而分离纳米颗粒。

实施例-含金属前体的油墨组合物

将 10 克 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2$ 溶液 (12.72 重量 % Pt)、10 克乙二醇和 2 克乙醇组合形成油墨组合物。该油墨组合物含 5.78 重量 % Pt 且表面张力为 29.6 达因/cm，粘度为 6.48cP。

实施例-含金属前体和碳支撑体的油墨组合物

将 3.64 克 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2$ 溶液 (12.72 重量 % Pt)、7.14 克乙二醇、0.72 克乙醇、5 克 KETJENBLACK 悬浮体 (6 重量 % 碳) 和 1.5 克 2-丙醇组合形成油墨组合物。该油墨组合物含 4.23 % Pt: C 的比例为 60: 40 的固体。油墨的表面张力为 36.1 达因/cm，粘度为 12cP。

实施例-具有 20 重量 % Pt/C 阴极电催化剂的油墨组合物

将 1 克电催化剂颗粒分散在 2ml 去离子水和 10ml 5% 的 NAFION 溶液中，以在干燥溶剂后产生 67 重量 % 催化剂和 33 重量 % NAFION 的最终组合物。电催化剂颗粒包括在碳上的 20 重量 % 的铂 (Pt/C)，且碳支撑体为 SHAWINIGAN BLACK。分散体在水浴中声处理(sonicate)至少 10 分钟。该组合物的粒径分布是 d_{10} 为 1.9 μm ， d_{50} 为 4.7 μm 且 d_{95} 为 16.0 μm 。测量的粘度在 5-50rpm 的范围内为 10 厘泊。

实施例-具有 60 重量 % Pt/C 阴极电催化剂的油墨组合物

将 1 克电催化剂颗粒分散在 2ml 去离子水和 10ml 5 重量 % 的 NAFION 溶液中，以在干燥溶剂后产生 60 重量 % 催化剂和 40 重量 % NAFION 的最

终组合物。电催化剂颗粒为 60 重量%的 Pt/C，其中碳支撑体为 KETJENBLACK。分散体在水浴中声处理至少 10 分钟。该组合物的粒径分布是 d_{10} 为 $3\mu\text{m}$ ， d_{50} 为 $6\mu\text{m}$ 且 d_{95} 为 $14\mu\text{m}$ 。

下列实施例说明可用于制造 DMFC(直接甲醇燃料电池)电极的可喷墨组合物。

实施例-用于 DMFC 电极的油墨组合物

将 1 克在碳上 60 重量%贵金属(Pt、PtRu)的电催化剂颗粒(其中碳支撑体为 KETJENBLACK)分散在 6 克去离子水和 5 重量%的 NAFION 溶液中以在最终电极结构中具有干燥催化剂对 NAFION 为 85: 15 的最终重量比。然后使用浴对该组合物进行适度的声处理。该组合物的粒径分布是 d_{10} 为 $3.4\mu\text{m}$ ， d_{50} 为 $6.5\mu\text{m}$ 且 d_{95} 为 $16.8\mu\text{m}$ 。测量的粘度在 5rpm 为 23 厘泊，且在 50rpm 为 92 厘泊。该组合物具有 30mN/m 的表面张力。

实施例-用于 DMFC 电极的油墨组合物

将通过喷射转化方法制备的 1 克多孔、微米级纯 Pt 颗粒通过使用超声角的声处理分散在 10 克去离子水中。然后加入 NAFION 溶液(5 重量%)以在最终电极结构中具有干燥催化剂对 NAFION 为 90: 10 的最终重量比。该油墨的粘度为约 7-10 厘泊，表面张力为 30mN/m。该油墨的粒径分布是 d_{10} 为 $1\mu\text{m}$ ， d_{50} 为 $3.2\mu\text{m}$ 且 d_{95} 为 $10.6\mu\text{m}$ 。

实施例-用于 DMFC 电极的油墨组合物

将 1 克 Pt 黑通过使用超声角的声处理分散在 10 克去离子水中。然后加入 NAFION 溶液(5 重量%)以在最终电极结构中具有干燥催化剂对 NAFION 为 90: 10 的最终重量比。该油墨的粒径分布是 d_{10} 为 $1\mu\text{m}$ ， d_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 且 d_{95} 为 $20\mu\text{m}$ 。

实施例-分子前体的使用

如上所讨论的，根据本发明用于铂金属的优选前体包括氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸四胺铂(II)($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$)、氢氧化四胺铂(II)

(Pt(NH₃)₄(OH)₂)、二(碳酸氢)四胺铂(II)(Pt(NH₃)₄(HCO₃)₂)、硝酸铂(Pt(NO₃)₂)、六羟基铂酸(H₂Pt(OH)₆)、铂(II)2,4-戊二酮化物(pentanedionate)(Pt(acac)₂)、和铂(II)1,1,1,5,5,5-六氟 2,4-戊二酮化物(Pt(hfac)₂)。其他铂前体包括 Pt-硝酸盐、Pt-硝酸胺(amine nitrate)、Pt-氢氧化物、Pt-羧酸盐、Na₂PtCl₄ 等。

将 Pt 前体溶于水或有机基溶剂中直至 30 重量%的浓度。将部分适当的溶剂(水或有机基)慢慢加入类似于 GRAFO 1300(Fuchs Lubricant, Harvey, IL)的碳分散体中,同时剪切混合以获得高达 30 重量%固体载量的分散体。然后将 Pt 前体溶液缓慢加入正在进行剪切的碳分散体中。然后将生成的组合物再剪切混合 10 分钟。测量 5 重量%固体载量的分散体的粘度为 3-4 厘泊,表面张力为 77mN/m。

实施例-分级的疏水性层

根据本发明生产多个分级的疏水性层。在第一实施例中,在电催化剂层的顶部印刷 TEFLON-改性的碳的单层,电催化剂层的另一面连接(interface)电解质。TEFLON-改性的碳层由 35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。层的平均厚度为 90 μ m 且 TEFLON-改性的碳的载量为约 2.5mg/cm²。油墨组合物由 SHAWINIGAN BLACK、TEFLON 颗粒、表面活性剂和水构成。然后将印刷的层进行辊压,并将样品在 300 $^{\circ}$ C 下加热 5 分钟以逐出用于油墨组合物的表面活性剂。

在第二实施例中,在电催化剂层的顶部印刷 TEFLON-改性的碳的两个 50 μ m 厚的亚层,电催化剂层的另一面连接电解质。连接电催化剂层的 TEFLON-改性的碳的第一亚层由 35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。TEFLON-改性的碳的第二亚层由 50 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。层的平均厚度为 90 μ m 且 TEFLON-改性的碳的载量为约 2.5mg/cm²。油墨组合物由 SHAWINIGAN BLACK、TEFLON 颗粒、表面活性剂和水构成。然后将印刷的层进行辊压,并将样品在 300 $^{\circ}$ C 下加入 5 分钟以逐出用于油墨组合物的表面活性剂。

在第三实施例中,将各种层连续加入镍网中。首先,100 μ m 电催化剂层,然后 100 μ m TEFLON-改性的碳层。TEFLON-改性的碳层由 35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。电催化剂层由 65 重量%电催化剂(具有对于 PWA 活性炭支撑体为 15 重量% MnO₂ 的比例)和 35 重

量% TEFLON-改性的碳(35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK)构成。电催化剂层和 TEFLON-改性的碳层以 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的载量沉积。所有层同时在压力($600\text{kg}/\text{cm}^2$ 或 $160\text{kg}/\text{cm}^2$)下压制, 且不采用加热。

在另一实施例中, 再次使用镍网且在镍网上沉积层。首先, 沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的电催化剂层, 然后沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的 TEFLON-改性的碳层。TEFLON-改性的碳层由 50 重量% TEFLON 和 50 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。电催化剂层由 65 重量% 电催化剂(具有对于 PWA 活性炭支撑体为 15 重量% MnO_2 的比例)和 35 重量% TEFLON-改性的碳(35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK)构成。电催化剂层和 TEFLON-改性的碳层以 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的载量沉积。所有层同时在压力($600\text{kg}/\text{cm}^2$ 或 $150\text{kg}/\text{cm}^2$)下压制, 且不采用加热。

在另一实施例中, 再次将层沉积在镍网上。首先, 沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的电催化剂层。然后沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的第一 TEFLON-改性的碳层, 其上沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的第二 TEFLON-改性的碳层。第一 TEFLON-改性的碳层由 35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。第二 TEFLON-改性的碳层由 50 重量% TEFLON 和 50 重量% SHAWINIGAN BLACK 构成。电催化剂层由 65 重量% 电催化剂(具有对于 PWA 活性炭支撑体为 15 重量% MnO_2 的比例)和 35 重量% TEFLON-改性的碳(35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK)构成。电催化剂层和 TEFLON-改性的碳层以 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的载量沉积。所有层同时在压力($600\text{kg}/\text{cm}^2$ 或 $150\text{kg}/\text{cm}^2$)下压制, 且不采用加热。

在另一实施例中, 在镍网上沉积两层。首先, 沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的电催化剂层, 然后沉积 $100\mu\text{m}$ 厚的 TEFLON-改性的碳层。TEFLON-改性的碳层由 35 重量% TEFLON 和 65 重量% VULCAN XC-72 构成。电催化剂层由 65 重量% 电催化剂(在 PWA 上分散的 15 重量% MnO_2)和 35 重量% TEFLON-改性的碳(35 重量% TEFLON 和 65 重量% SHAWINIGAN BLACK)构成。电催化剂层和 TEFLON-改性的碳层以 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的载量沉积。各层同时在压力($600\text{kg}/\text{cm}^2$ 或 $160\text{kg}/\text{cm}^2$)下压制, 且不采用加热。

尽管已详细描述了本发明的各种实施方式, 但对于本领域技术人员来说, 显而易见的是可对那些实施方式进行改变和改进。这种改变和改进在本发明的范围内。

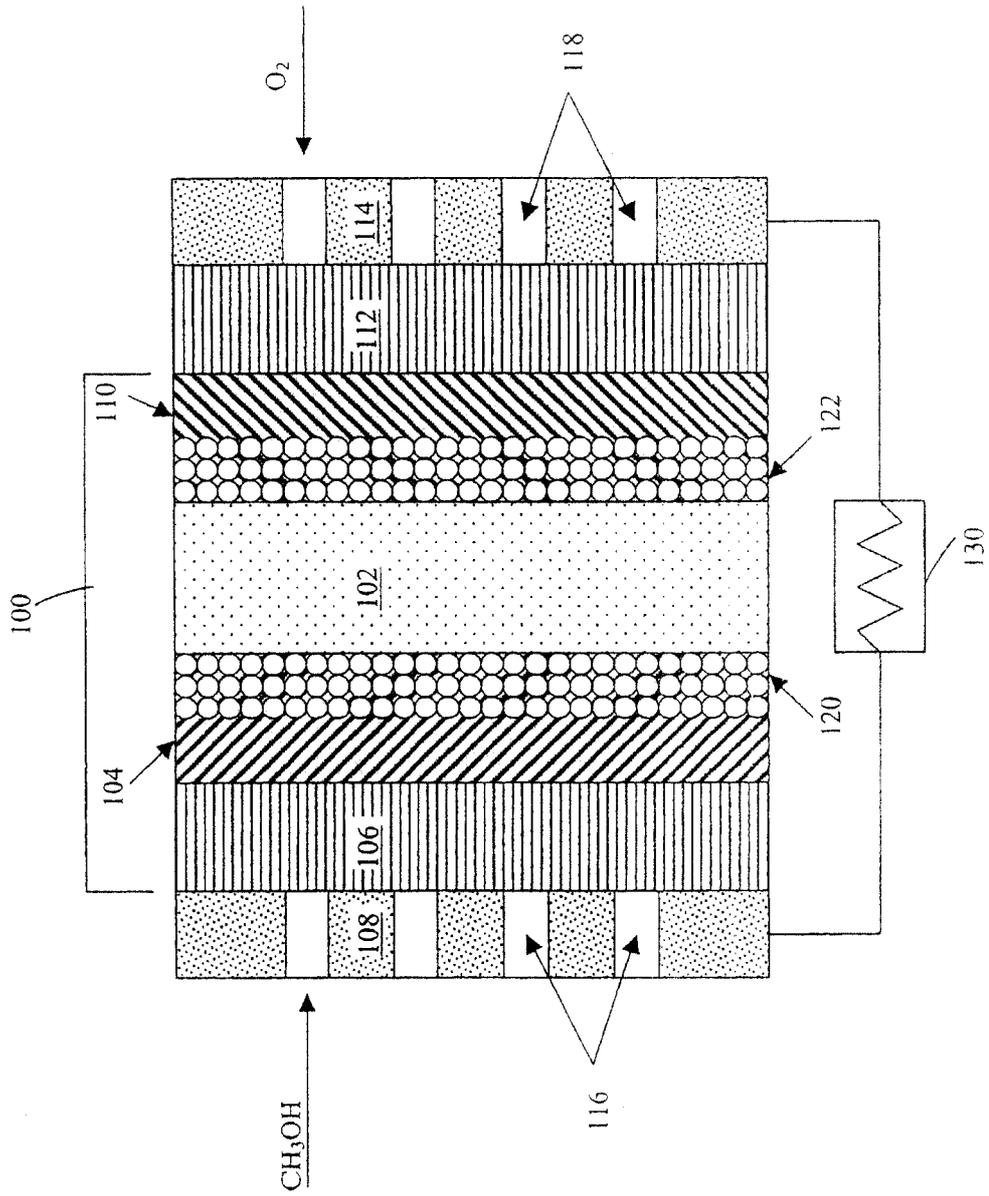


图 1

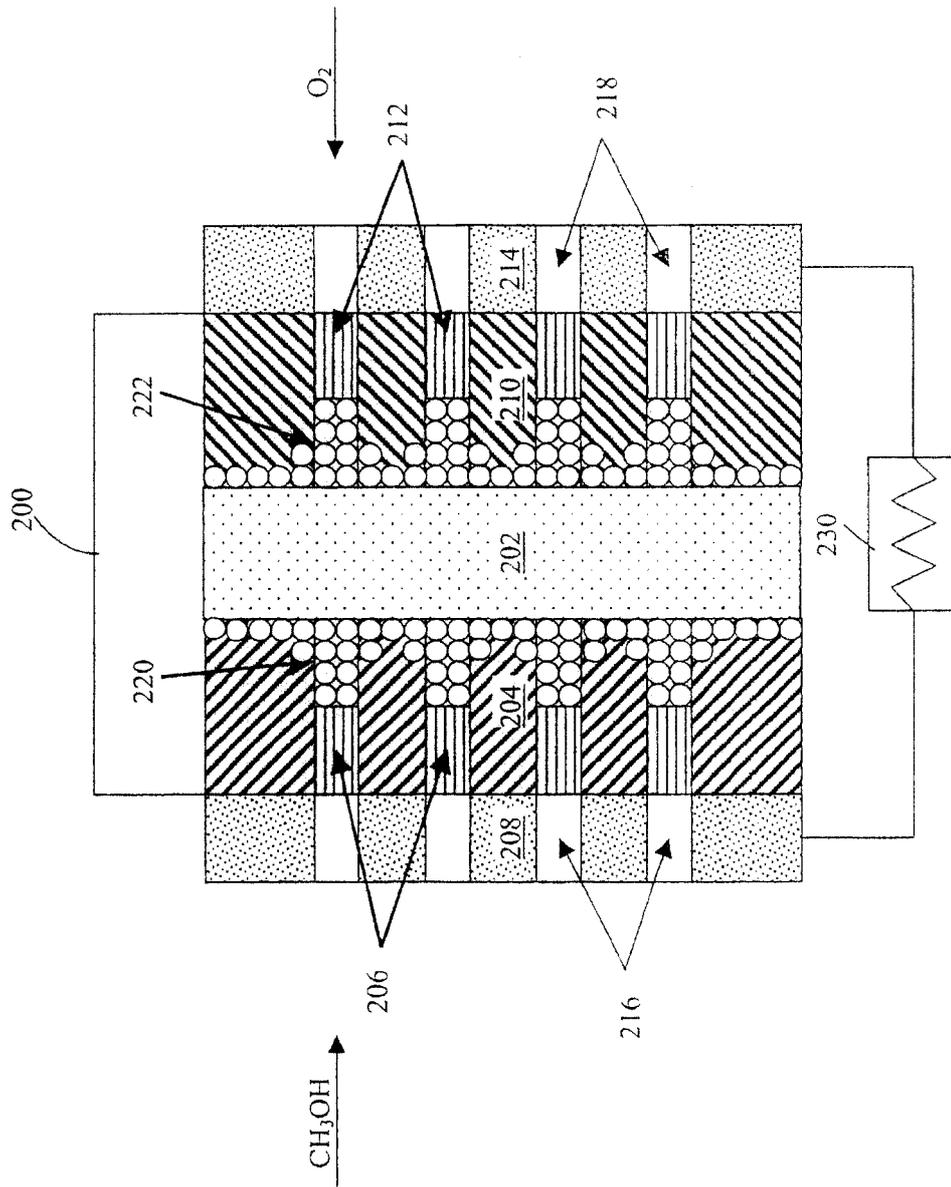


图 2

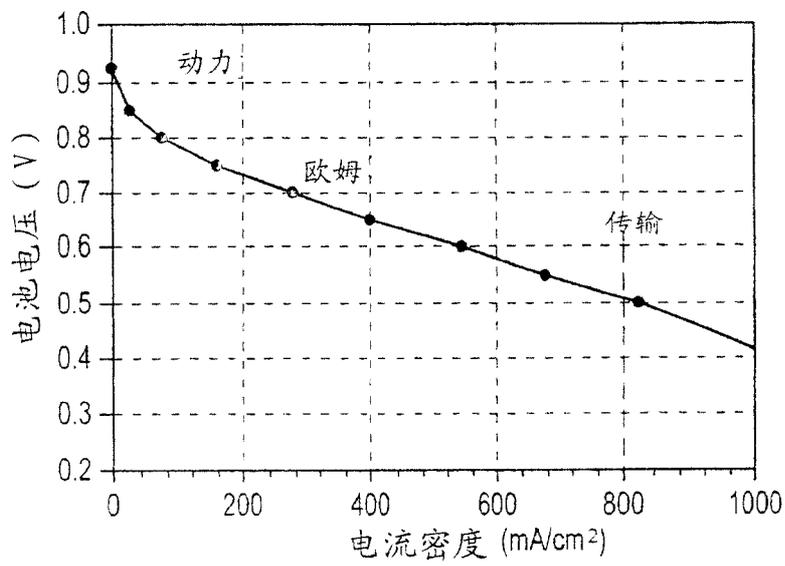


图 3

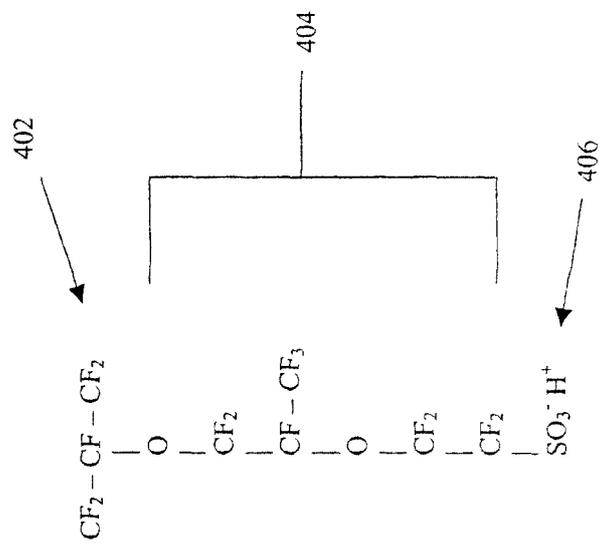


图 4

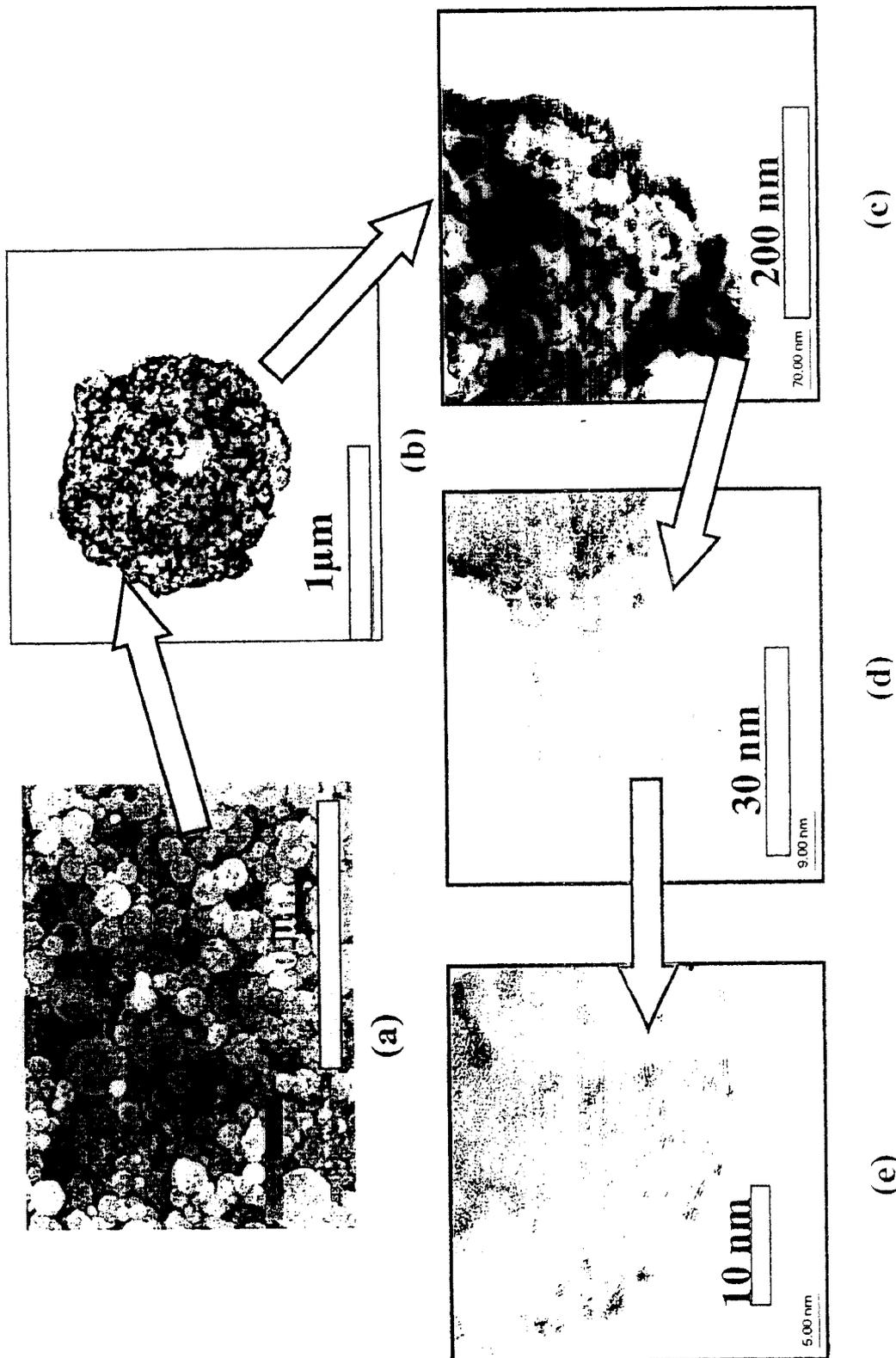


图 5

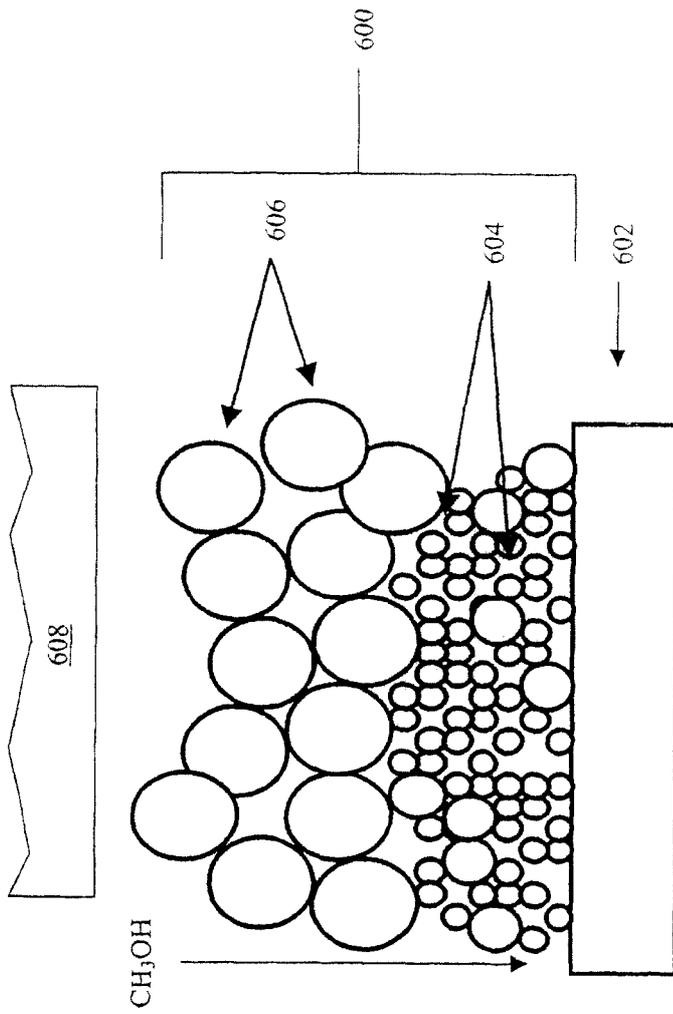


图 6

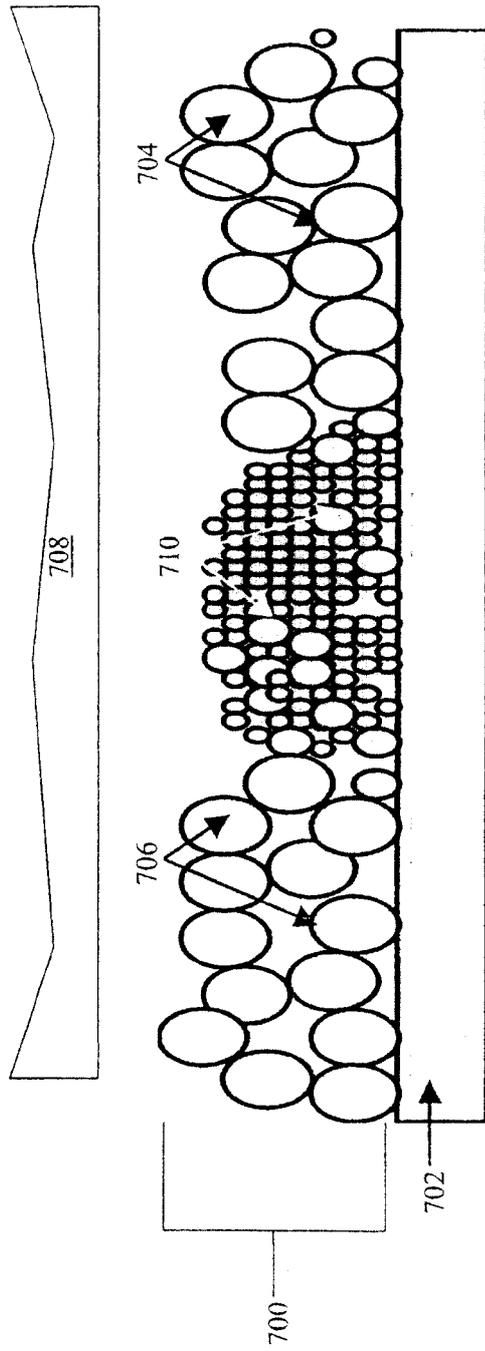


图 7

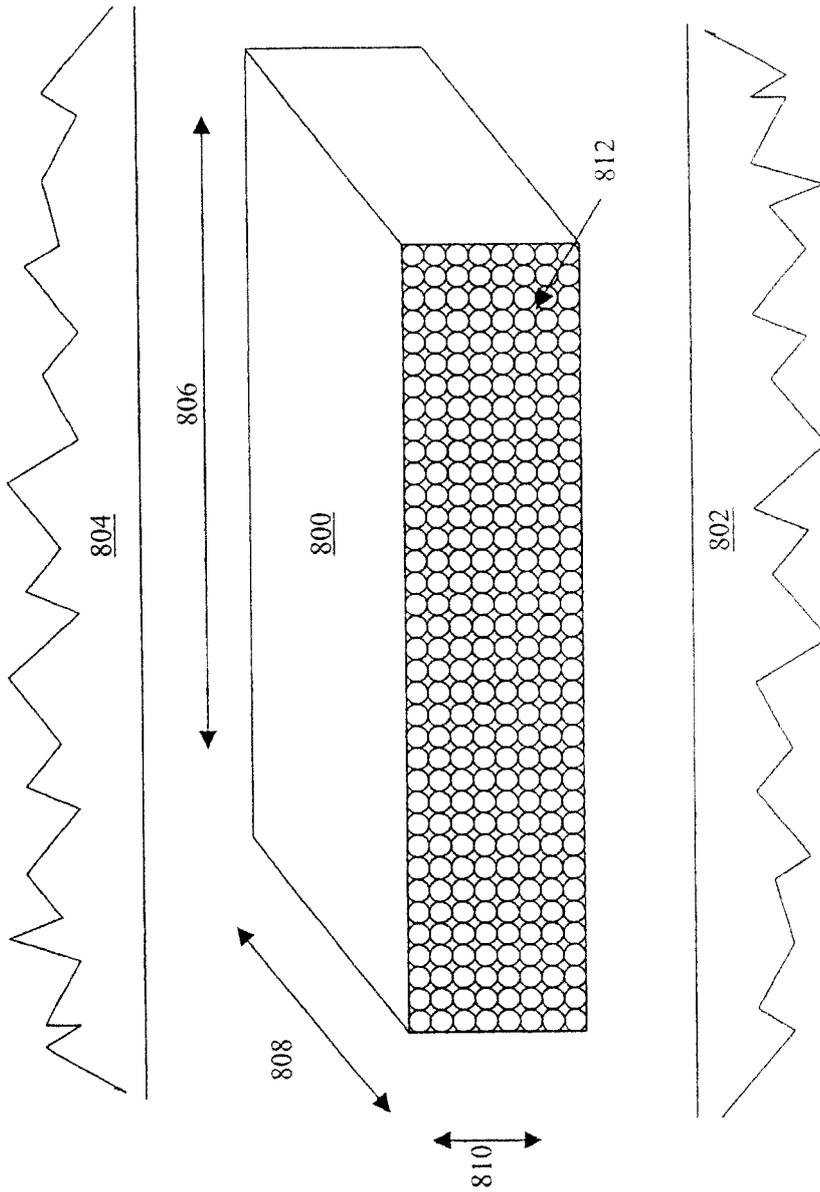


图 8

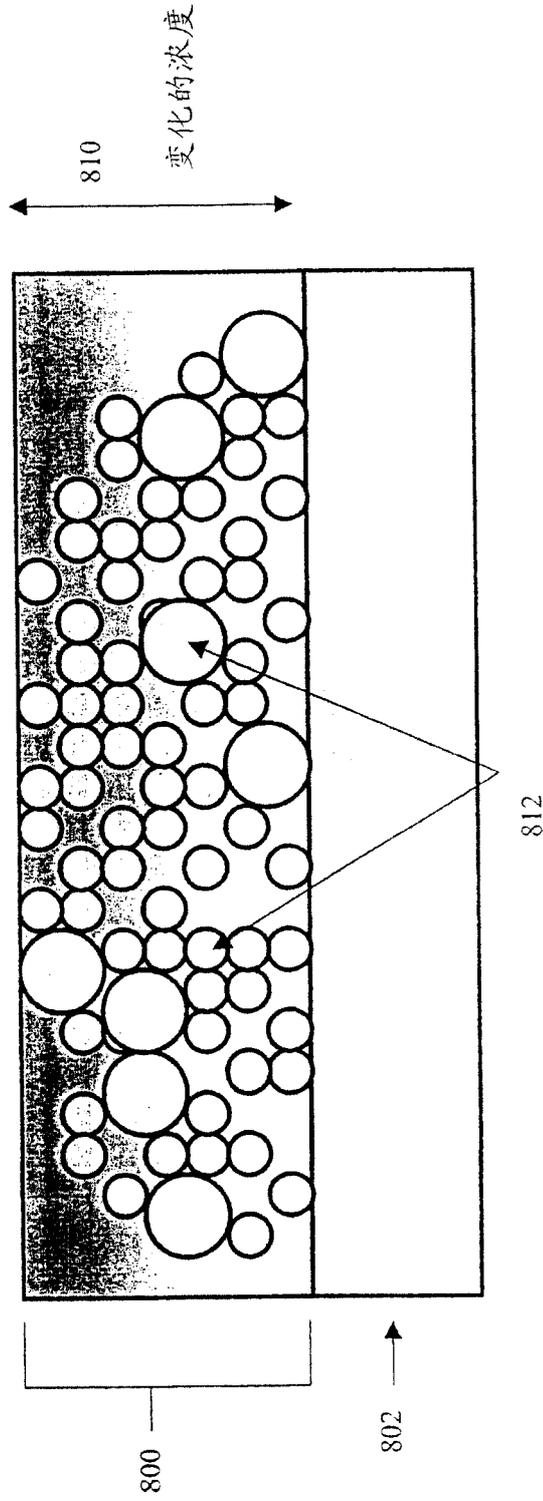


图 9a

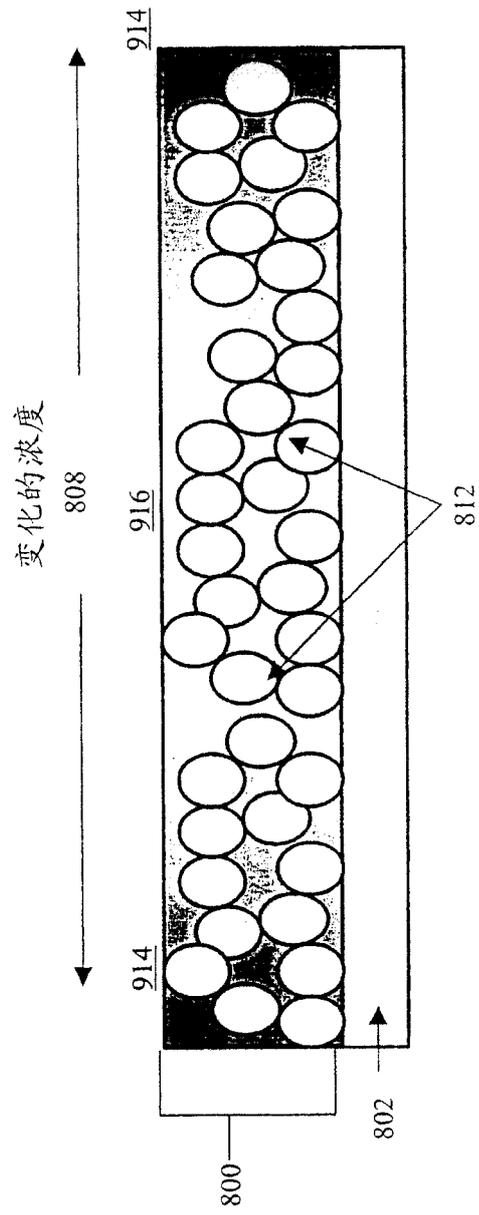


图 9b

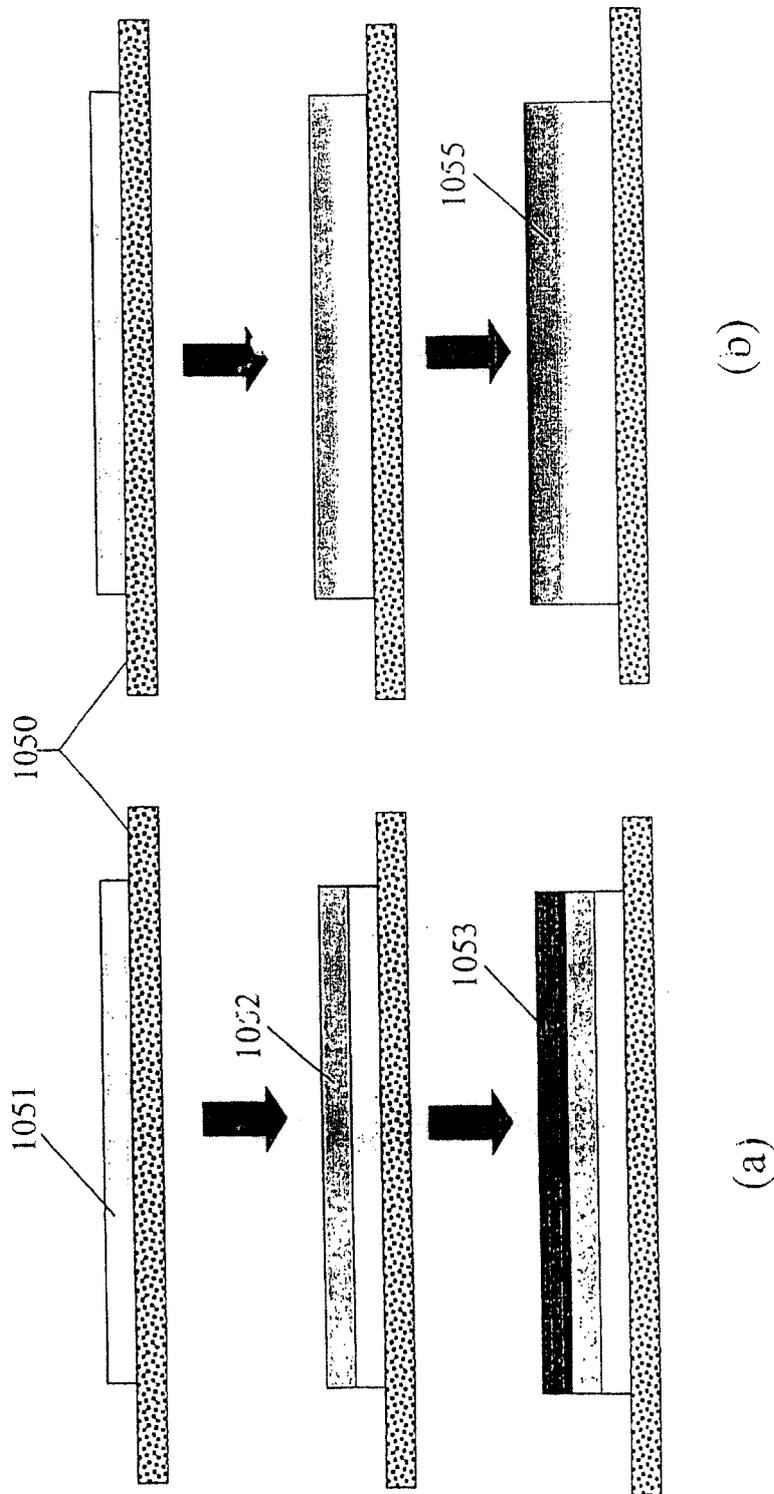


图 10

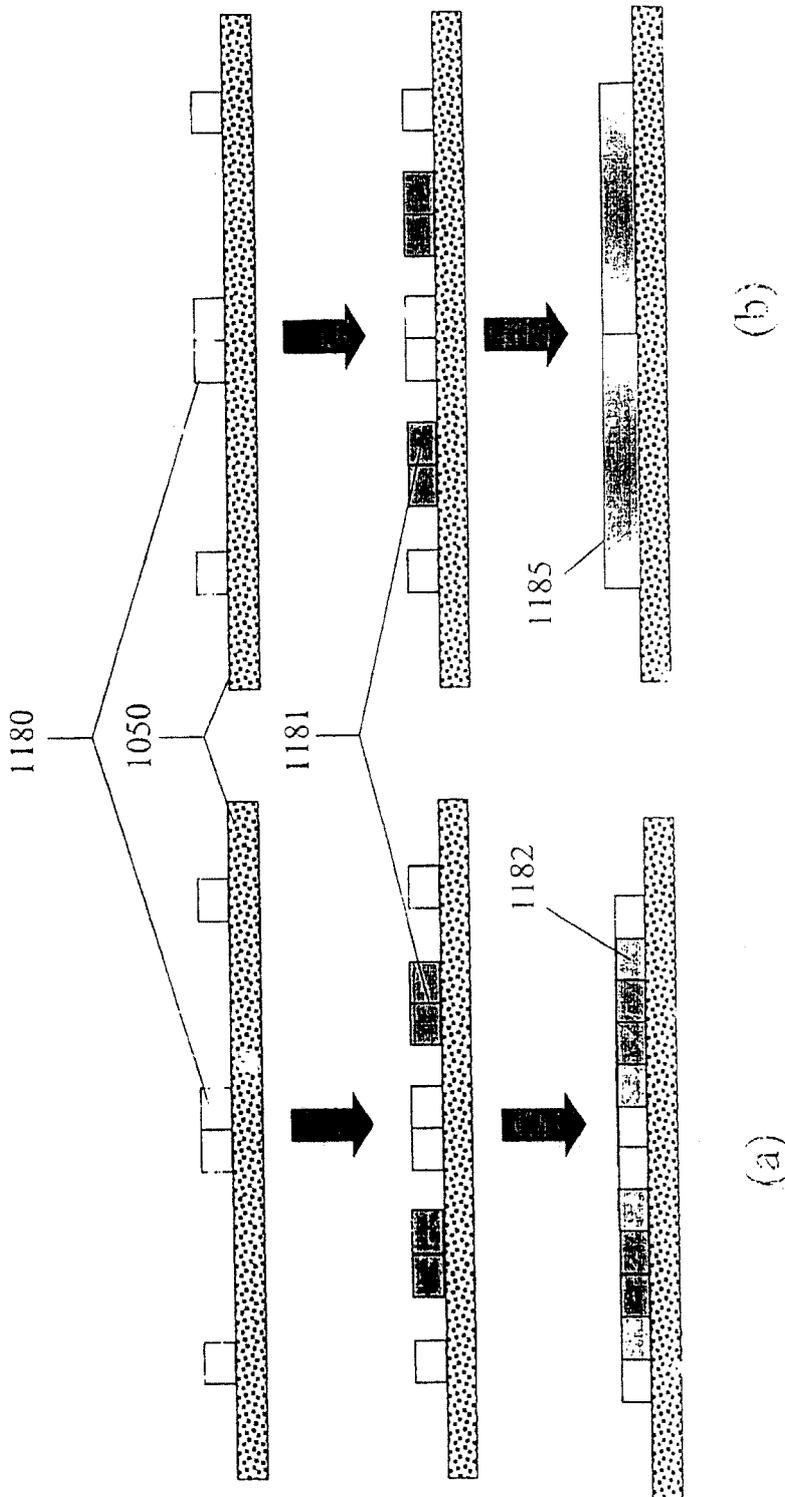


图 11

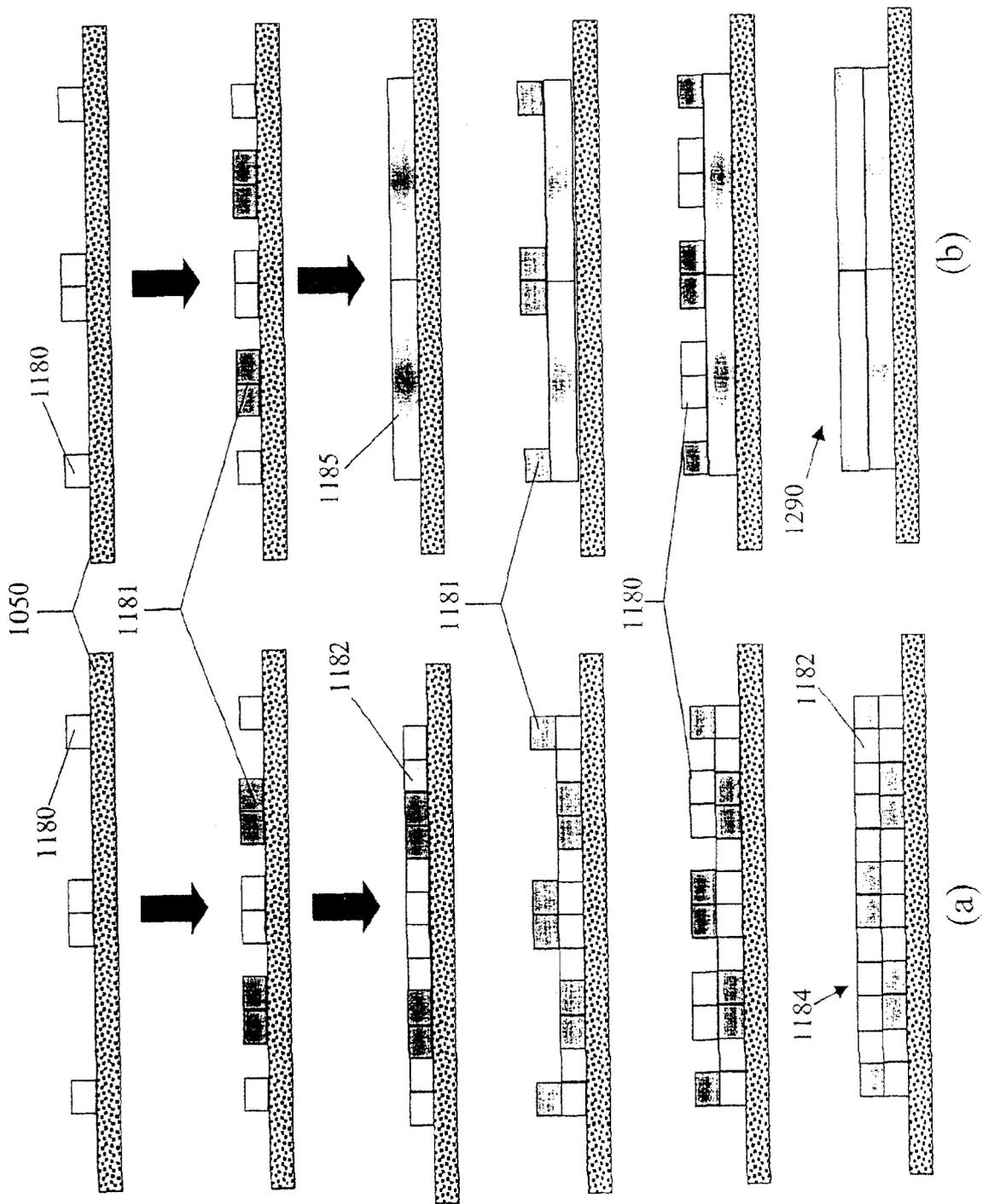


图 12

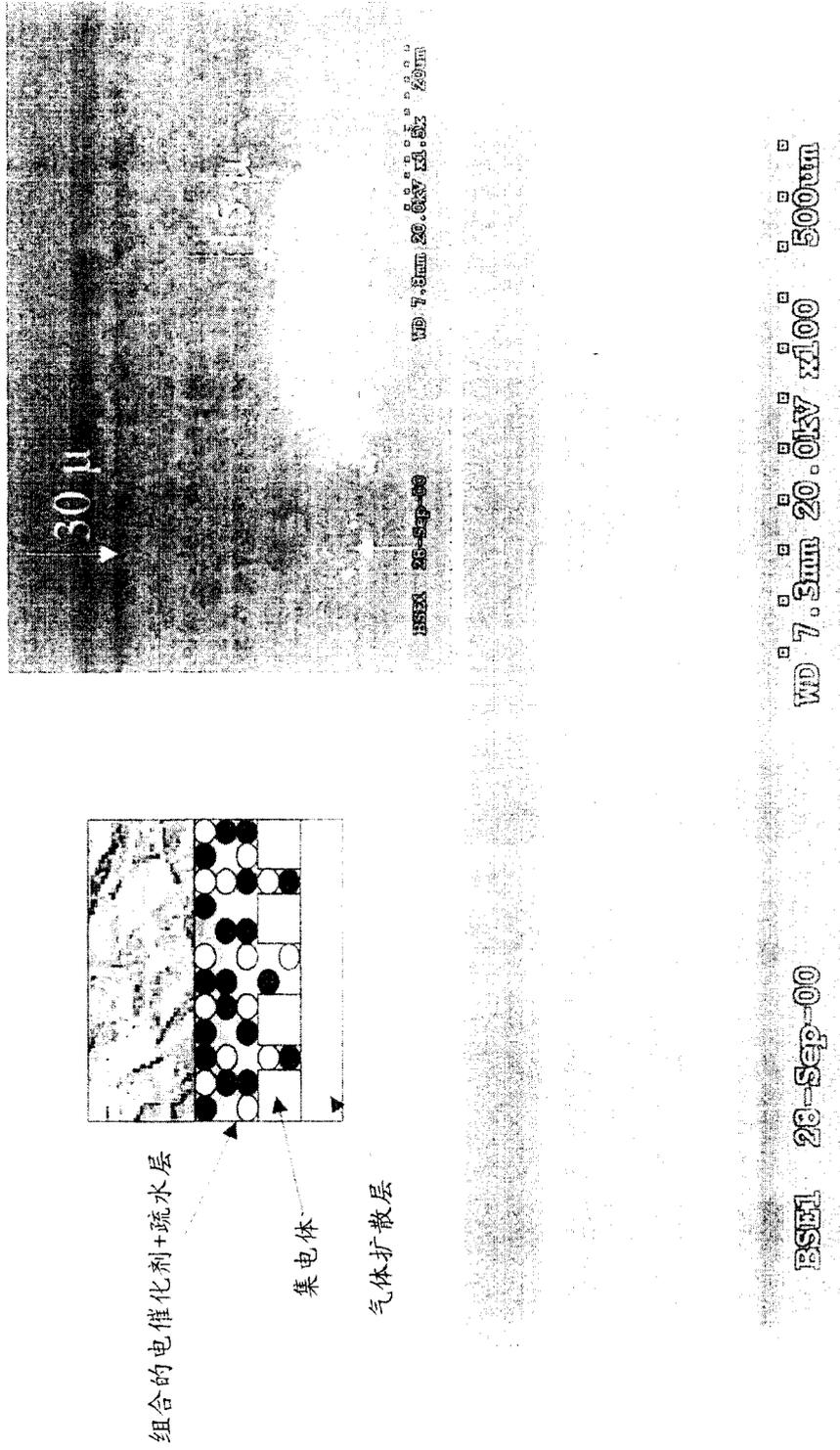


图 13

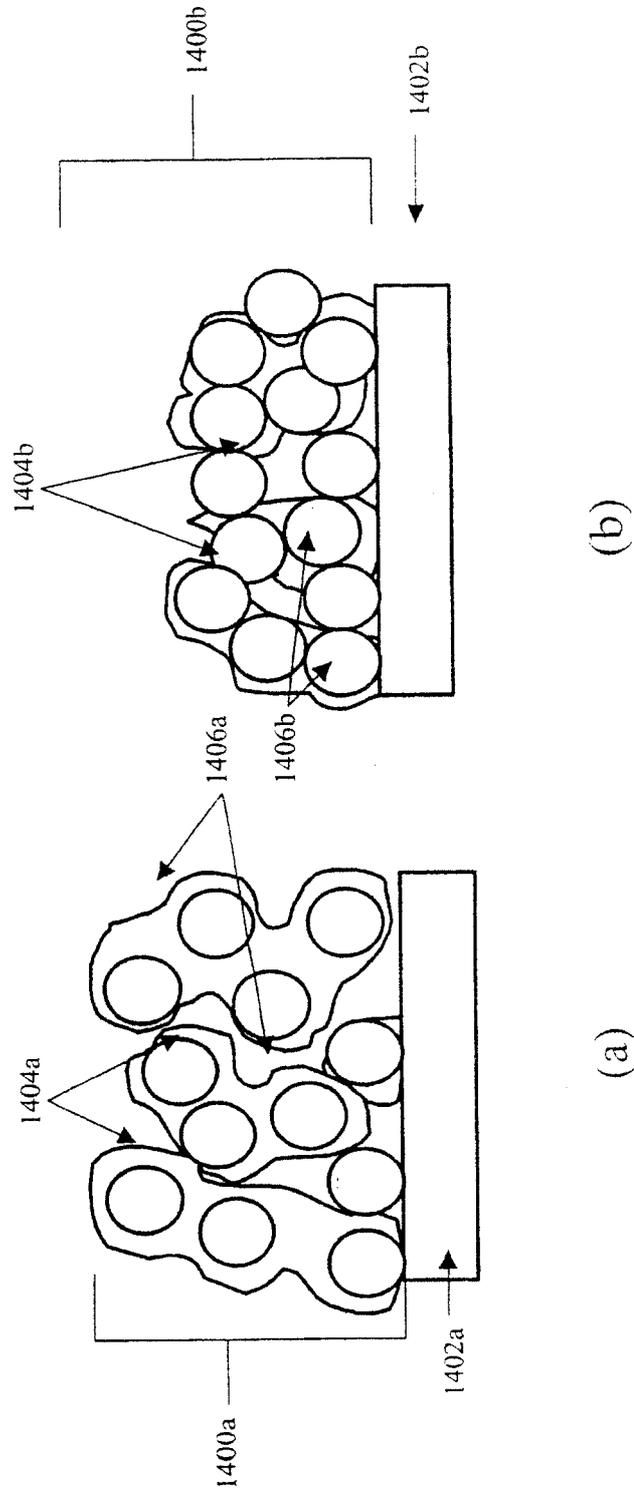


图 14

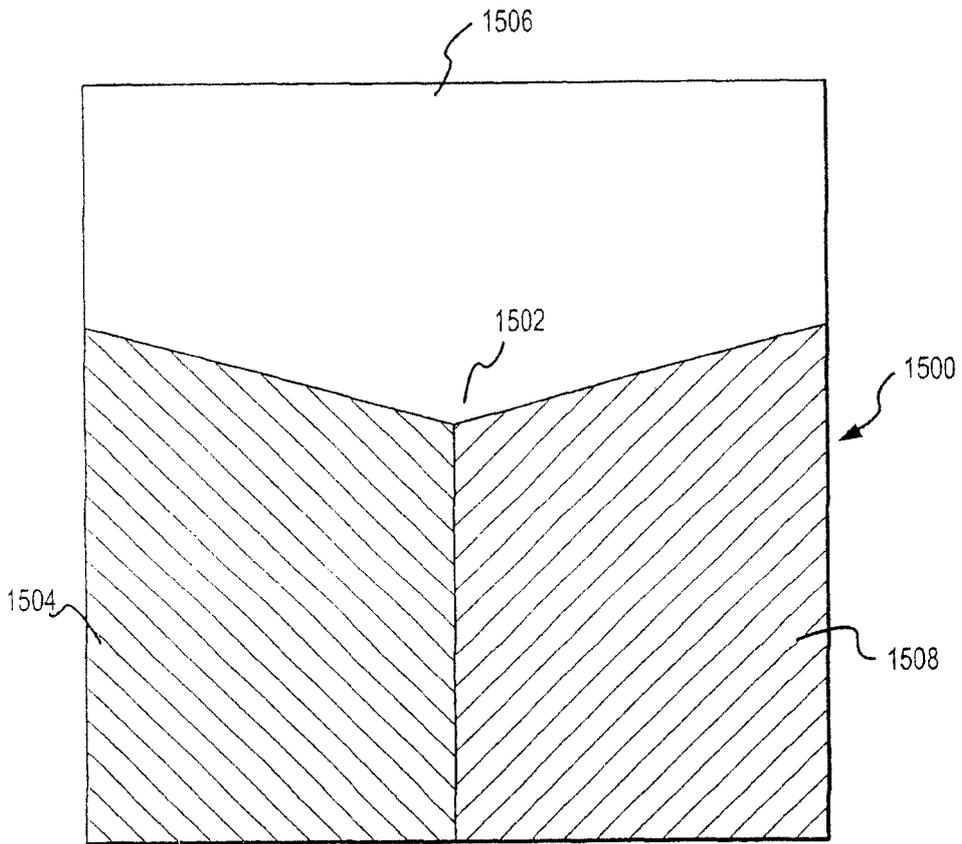


图 15

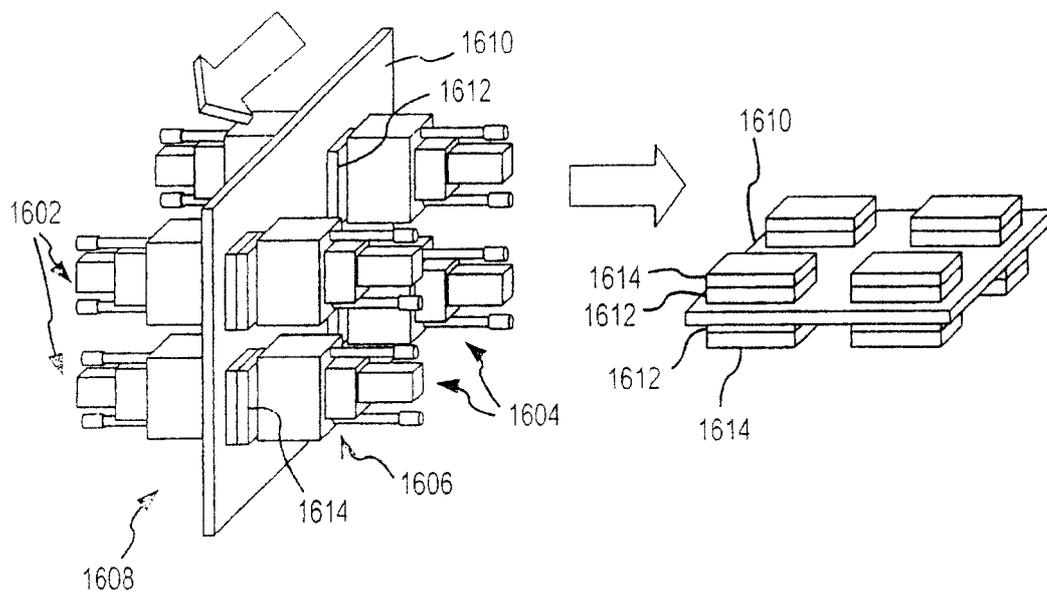


图 16

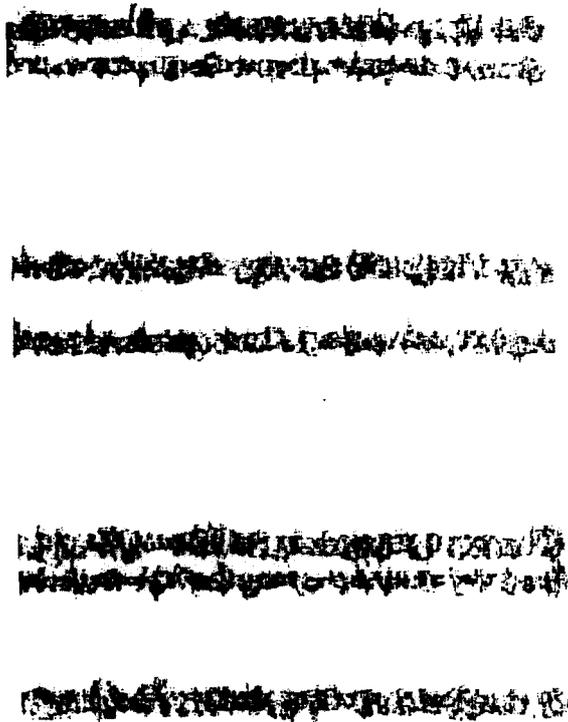


图 17

Grafo 在纸上

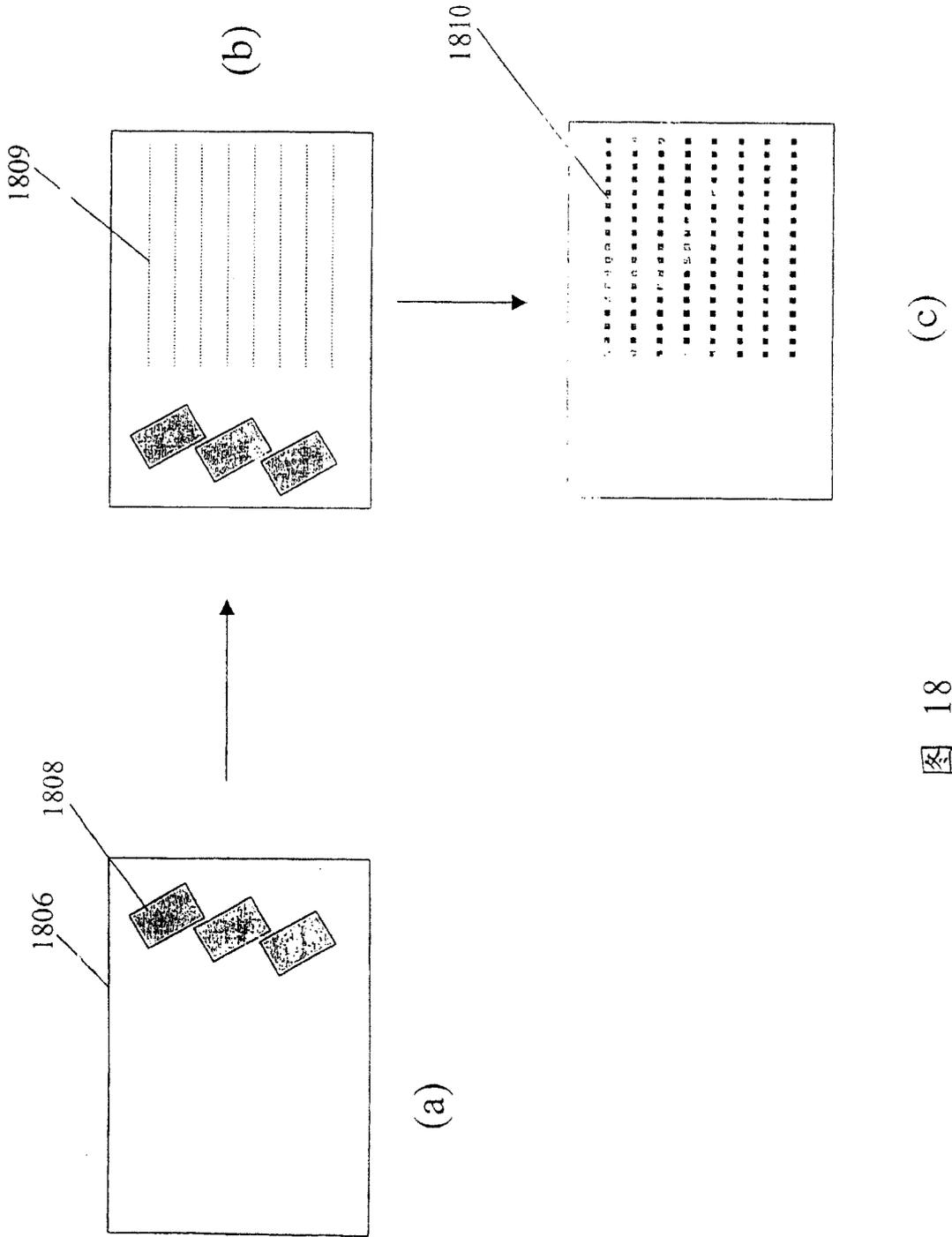


图 18

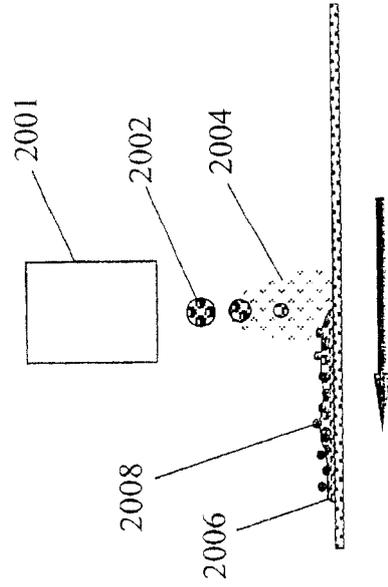


图 20

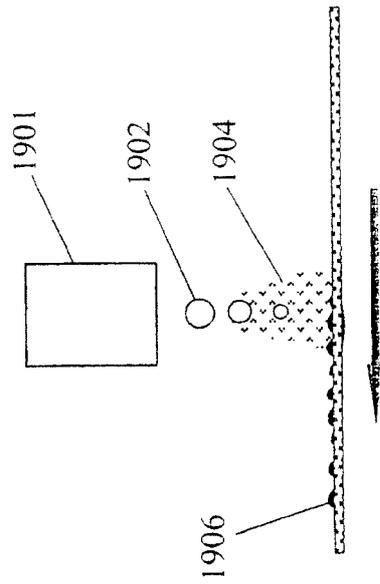


图 19

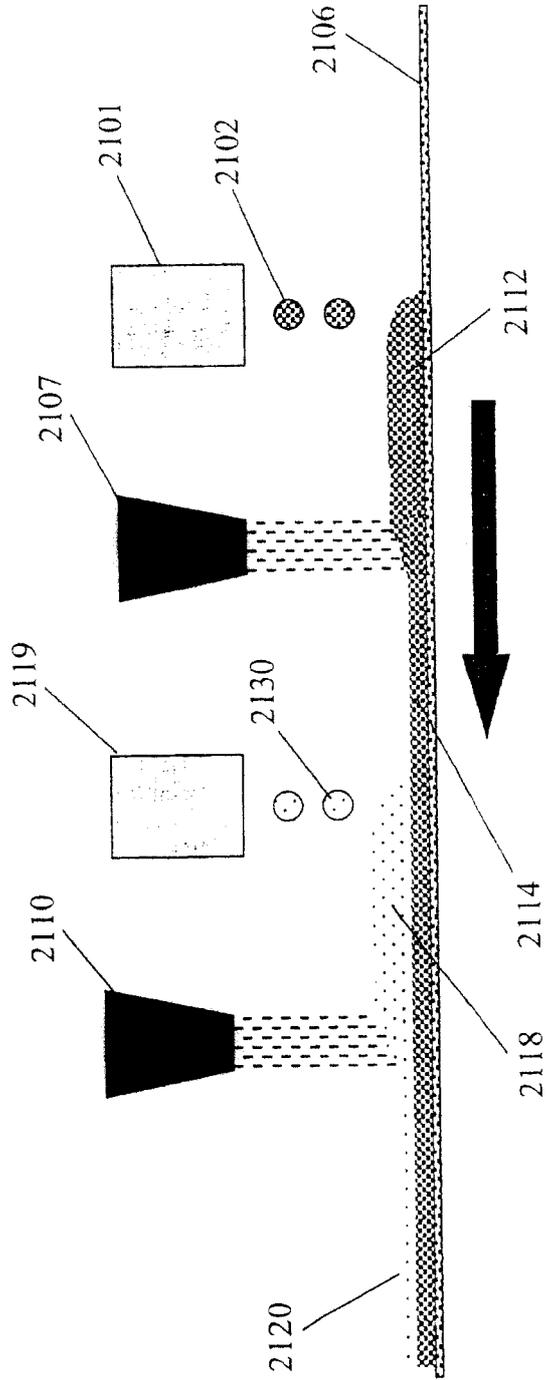


图 21

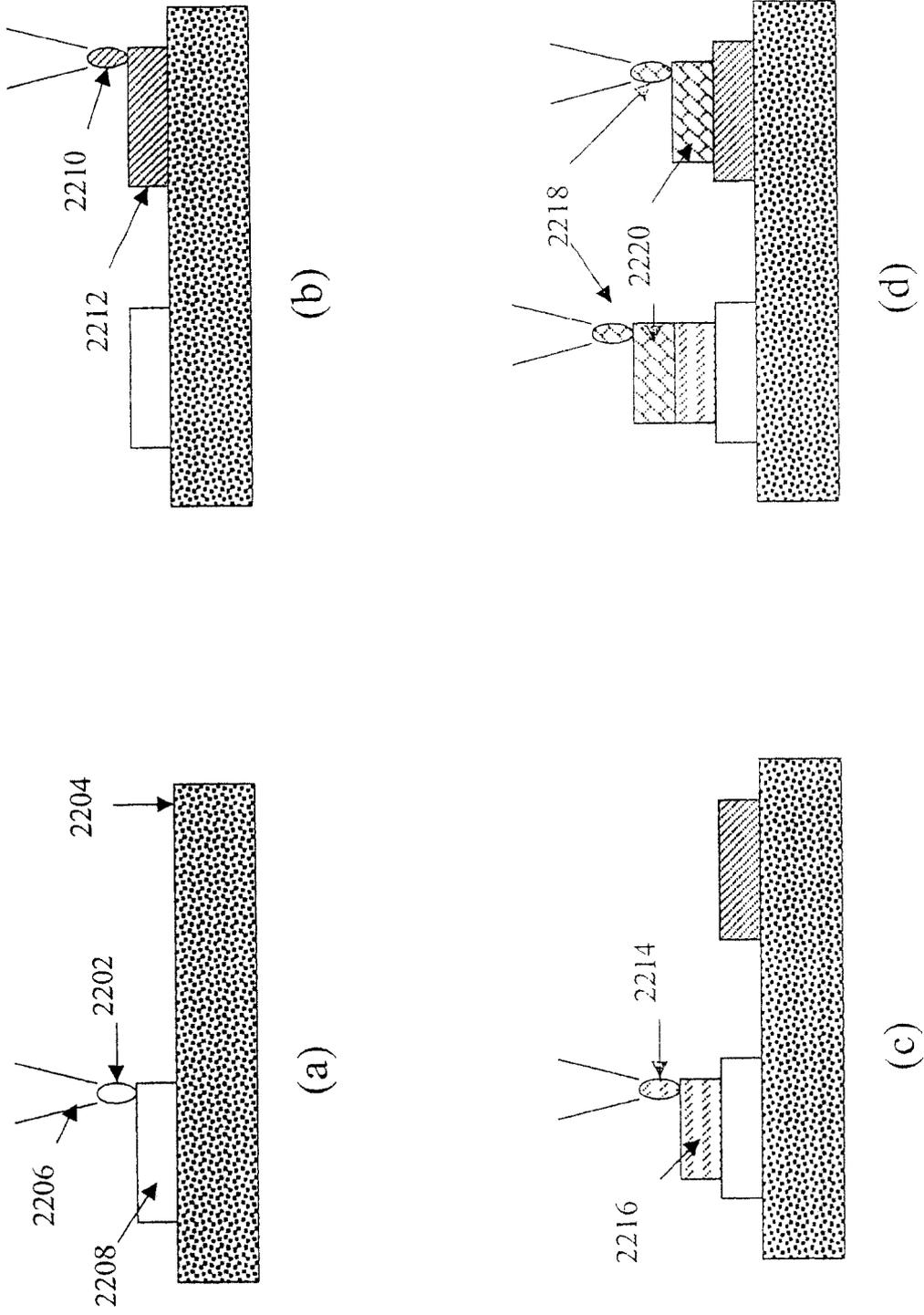


图 22

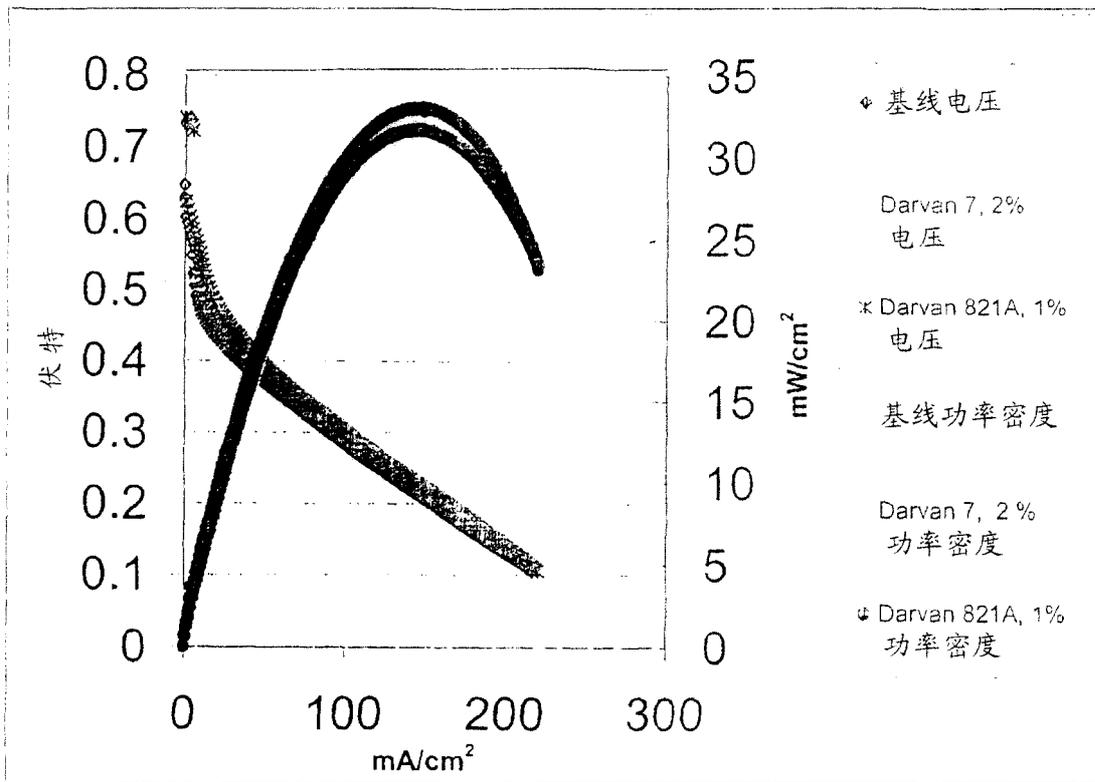


图 23

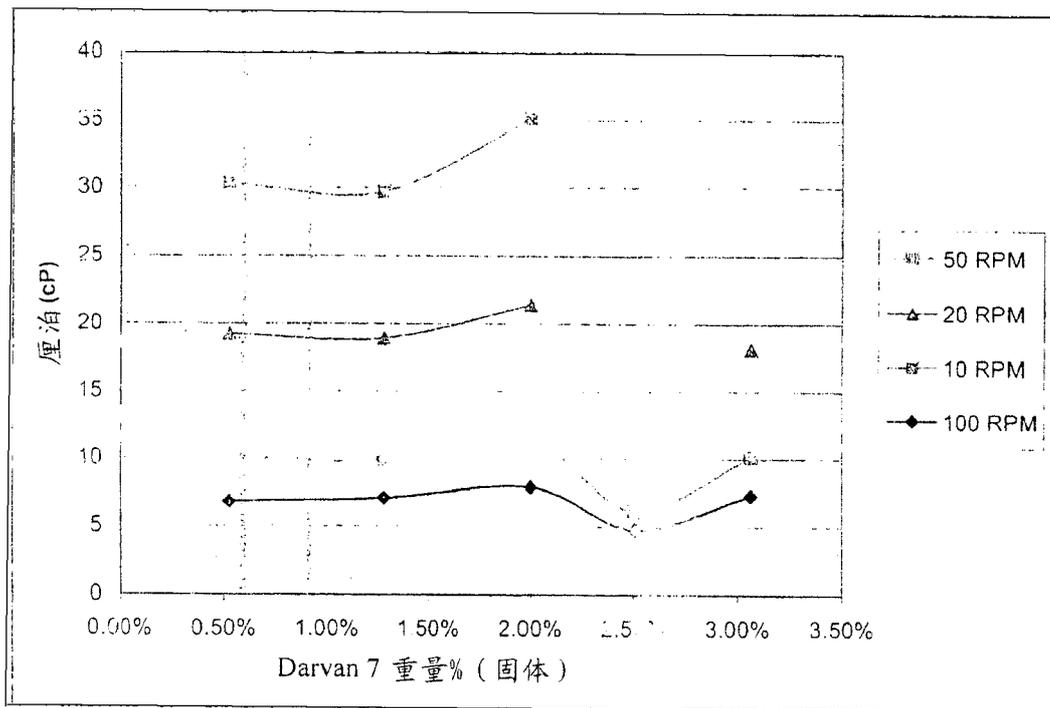


图 24

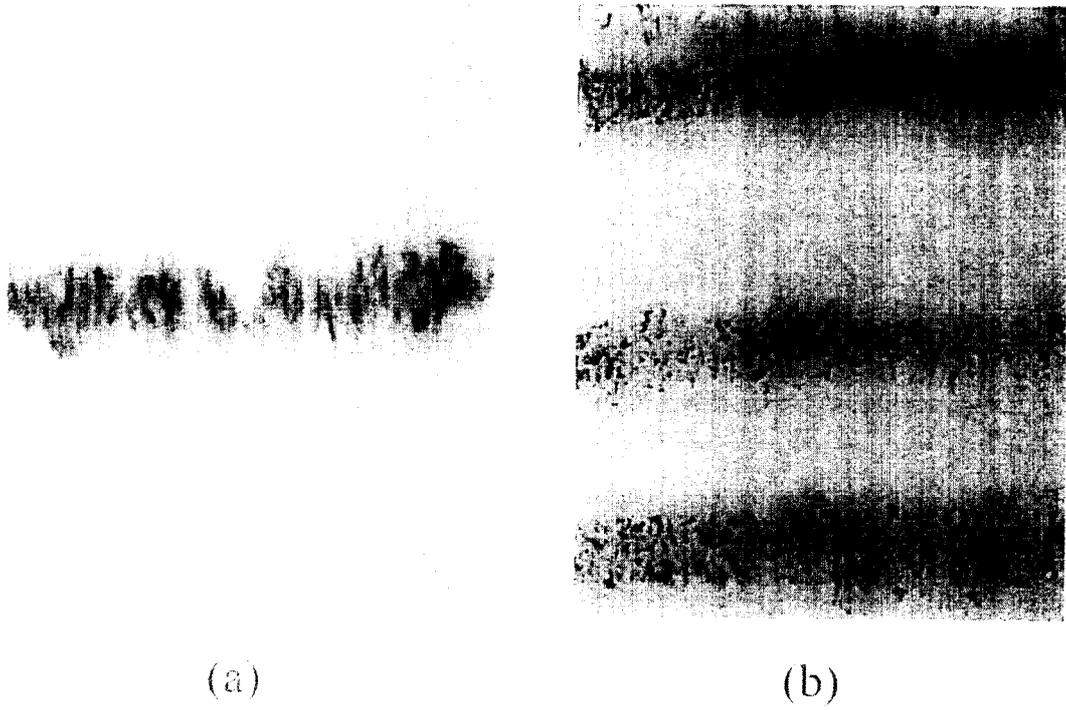


图 25

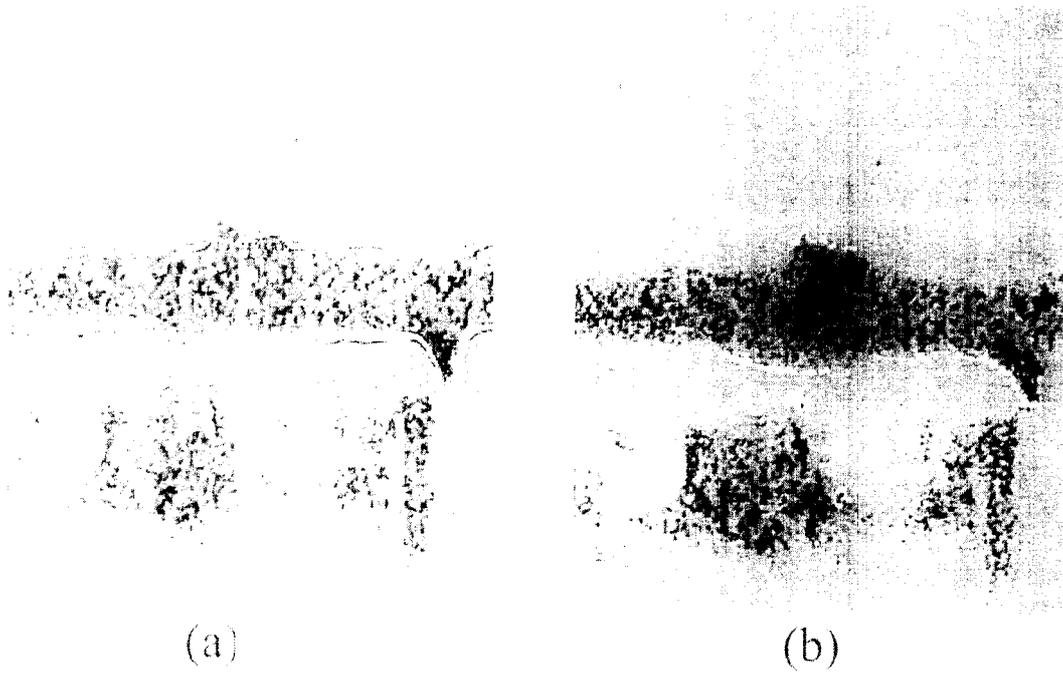


图 26

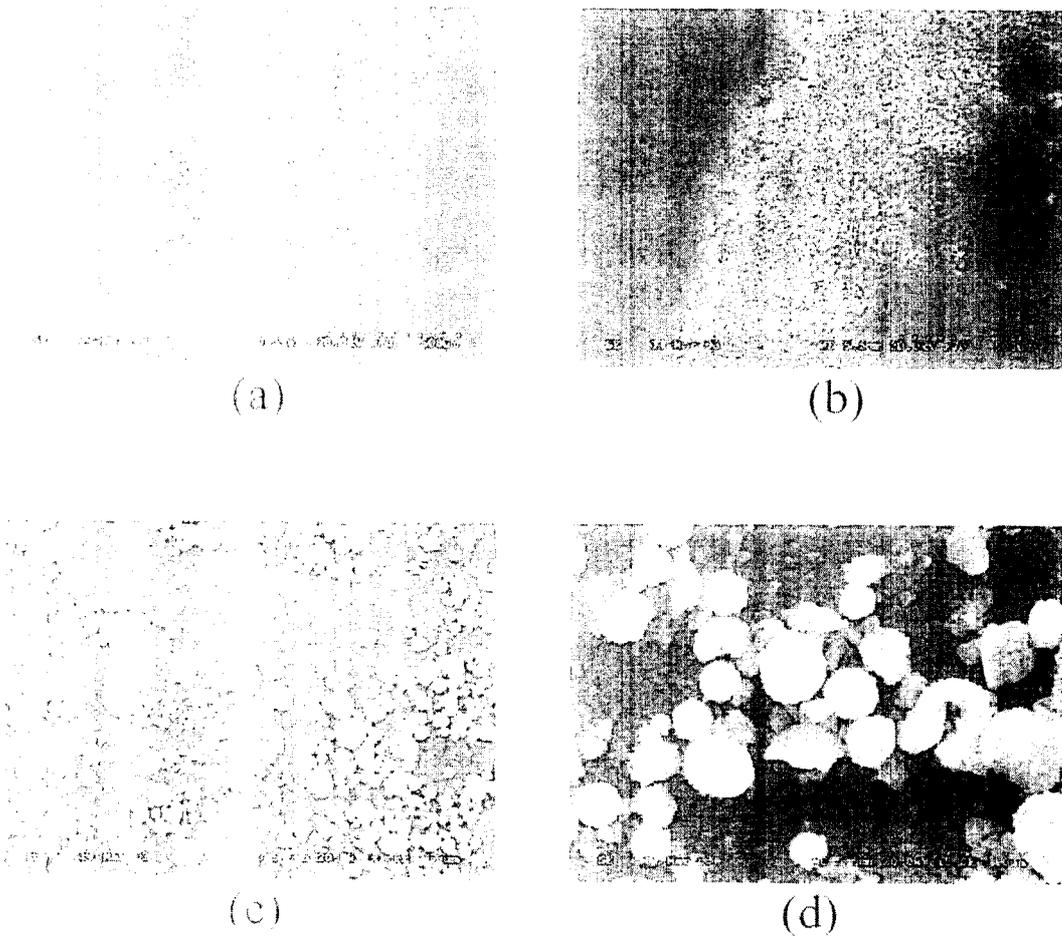


图 27