[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01M 8/10
G01N 27/49

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119941.7

[45]授权公告日 2001 年 4 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1065075C

[22]申请日 1993.12.22 [24]颁证日 2001.1.13

[21]申请号 93119941.7

[30]优先权

[32]1992.12.23 [33]US [31]07/995,891

[73]专利权人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达

[72]发明人 E·E·帕森格 M·K·德伯

[56]参考文献

EP0299780 1989. 1.18 G01N17/46

US4,959,132 1990. 9.25 G25B1/00

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

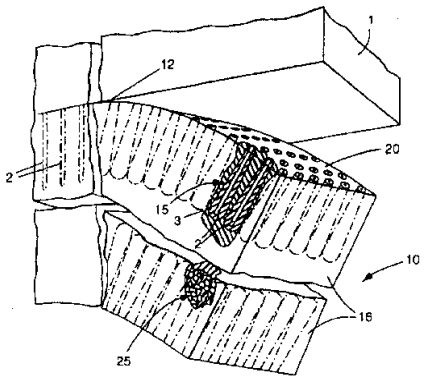
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 用作电化学电池的制品和用作分析物传感器的制品

[57]摘要

本发明涉及传感器、燃料电池和电池组这类电化学装置,尤其涉及这类装置中 所用的电膜。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用作电化学电池的制品，它包括:

(a) 一种包含有第一组毫微结构元件埋置于其中的第一密封剂层的工作电极，其中每个毫微结构元件的一端是埋置在密封剂层内，而每个毫微结构元件的另一端与此第一密封剂的第一表面相重合，从而第一表面是导电表面;

(b) 一个包含有第二组毫微结构元件埋置于其中的第二密封剂层的相对电极，其中每个毫微结构元件的一端是埋置在密封剂层内，而每个毫微结构元件的另一端与此第二密封剂层的第一表面相重合，从而第二表面是导电层; 以及

(c) 至少一种前提条件是电解质与工作电极和相对电极的两组毫微结构元件导电表面紧密地相接触的电解质。

2. 一种用作分析物传感器的制品，依相继次序包括:

(a) 一个第一毫微结构电极膜，其中该膜由埋置在第二密封剂中的第一组毫微结构元件构成，而这种膜有一个导电表面和一个不导电表面;

(b) 一种电解质; 以及

(c) 一个第二毫微结构电极膜，其中此膜由埋置在第二密封剂中的第二组毫微结构元件组成，这种膜有一个导电表面和一个不导电表面; 而其中第一和第二膜的电化学活性表面与此电解质紧密地相接触。

3. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于至少一组毫微结

构元件是亚微观的由包含有涂覆有导电材料晶须的两组元结构。

4. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于毫微结构元件的至少一组是一种导电材料的亚微观的一组元结构。

5. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于第一和第二密封剂是有不同的渗透率。

6. 根据权利要求 1 或 2 的制品，还包括由第三组毫微结构元件埋置其中的第三密封剂构成的参比电极。

7. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于电解质是一种非固体电解质。

8. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于电解质是一种固体电解质。

9. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于两组毫微结构元件都是由涂覆了一种导电材料的晶须构成的亚微观双组元结构。

10. 根据权利要求 1 或 2 的制品，其特征在于两组毫微结构元件都是一种导电材料的亚微观的单组元结构。

说 明 书

用作电化学电池的制品和

用作分析物传感器的制品

本发明涉及如传感器， 燃料电池和电池组这类电化学装置，尤其涉及这类装置中所用的电极膜。

电化学传感器分成使用高温无孔、无机电解质者及使用可渗透气体的低温电解质者两类。 后一类又可根据电解质是固体聚合物，还是液体、 膏状或胶体进而分成两种。

基于聚合物电解质 （ SPE ） 的常用电化学传感器至少具有都与 SPE 相接触的一个工作电极 （ 有时称之为传感电极 ） 和一个相对电极。 也可使用一个参比电极来形成三电极装置。电极材料优选为具有催化性质的金属， 一般为 Au、 Pt 、pd 或贵金属及其合金， 形状为金属丝栅板、 粉末或膜。

各种结构和装置已用来应用或使用一种催化剂与电解质相接触，形成工作电极、 相对电极和参比电极。 电极膜结构可概括为：（ a ） 与 SPE 相接触的固体金属膜； （ b ） 多孔金属膜或为沉积于 SPE 顶部的金属颗粒平面分布或为紧挨在SPE表面的金属粉末； （ c ） 沉积在 SPE 顶部或包覆于SPE层内的金属栅极或筛网， 或 （ d ）粘结在聚四氟乙烯中的催化粒子隔离层， 其紧挨 SPE。

这类现有技术已知的膜结构例子为，

（ 1 ） 通过化学镀直接沉积到 Nafion™ 膜表

面上所形成的金属（Pt）膜；

（2）化学沉积到 Nafion™ 膜上的多孔 Pt 层，其形成相互联结的 Pt 粒子“岛”的网状组织，这些“岛”以略成圆状区域（40－100 μm 直径）散布于含有稍许或无铂的 Nafion™ 的薄膜上。

（3）Pt 圆盘，其旋涂 Nafion™ 溶液，接着电沉积铑吸附原子于 Nafion™ 薄膜上。

金属栅板或筛网为基的电极的实例包括：

（1）薄膜电极，其由通过真空蒸发沉积并结合在非多孔材料上与其相接触的金属粒子导电层，以及在其上又覆盖一层可渗透膜层而构成；

（2）真空气相沉积在 Nafion™ 薄膜上的多孔 100 nm 厚的金（Au）膜；

（3）栅电极膜制备是这样的，即穿过光刻蚀膜片将 Au 真空蒸发到 Nafion™ 基底上，接着在整个这样的电极构造上旋涂 Nafion™ 溶液；栅板金属丝的长宽比例是可变的；

（4）薄膜电极 Nafion™ 膜结构是通过穿过光刻蚀膜片溅射 Pt 于各种基体上，再用各种经从溶液涂过的 Nafion™ 膜覆盖于 Pt 电极上来形成。

（5）极细的栅板结构是通过光刻蚀预先沉积在氧化的 Si 薄片上的 30 nm 厚 Au 薄膜，然后再浸蚀，用 Nafion™ 溶液旋涂而制得；又

（6）多电极（倾向于无环境效应），其是通过在普通

基底上沉积上一金属膜，再覆着上一层 Nafion™ 膜而制得。

其中的催化剂颗粒压制到 SPE 上的电极膜例子包括：

（1）PE 和 Ag 粉末压制到 SPE 两侧，其中 SPE 是由 Teflon™、磷酸锆粉末和氧化锑粉末经紧密压实的盘状物；

（2）金属粉末压入到 Nafion™ 薄片表面内并与金筛网相接触；

（3）催化炭黑装入到 Nafion™ 膜的表面层中，并接触放置在装有炭黑的聚四氟乙烯薄膜；

（4）金的微型栅板（500 线 / 英寸），将其机械地压入到 Nafion™ 薄膜表面内，接着通过溶液浇注另一层的 Nafion 溶液于整个构件上来“粘牢”此压制微型栅板于此膜上，因为机械压制本身常得不到良好的接触；以及

（5）PE 金属丝网被部分地热压到 Tefion™ 表面内。

其他电极膜的实施例包括：

（1）由疏水 Tefion™ 粘接的 Pt 黑层紧挨 Nafion™ 膜压制而构成的电极；和

（2）紧挨 Nafion™ 膜压制的电极，此电极是将铂黑和 Pt - 5 % 铱催化剂组合物与 Tefkon™ 粘合剂相混合而制得。

将涂覆的催化剂材料粘结到电流集流网上并将其埋入到聚合阴

离子交换膜表面上的工艺、其他基本方法以及由与疏水材料相粘接的贵金属粒子混合物所形成电极的性质已有记载。

尽管现有技术中已知的电极膜已证实是有用的，这样由气相镀覆栅板和金属膜而构成的电极膜易于受损于几种严重的机械问题，如 SPE 的膨胀和收缩所引起的起磷和裂纹，尤其是暴露于潮气中。这样的问题归结于随时间过去而电极信号的降低以及由于催化部位的效果变化而致的上述变化，气相沉积贵金属膜到聚合物上的结合力是很弱的，因而需要预沉积上一层结合促进层如 Cr，这样导致在使用中电极膜的腐蚀和削弱。因而本领域人员都知道压制的金属筛网通常都存在剥离起磷问题。

本发明是直接关于使用固体聚合物电解质或液体、糊料状或胶状电解质的电化学传感器，还特别证实有优于现有技术中使用固体电解质（SPE）的优点。免于渗漏和封装腐蚀，以及适合于尺寸减少（如制造“微型传感器”）是 SPE 型传感器优于液体型或胶体型传感器的其中优点。

简而言之，本发明的一个方面就是提供一种毫微结构复合薄膜，其包括许多毫微结构元件，其中此毫微结构元件是针状的、分散的、亚微观的两相结构，它由晶须敷型涂覆一种导电的、优选催化活性材料，然后封装聚合物构成。

本发明的另一个是提供一种毫微结构的电极膜，该电极膜包括许多毫微结构元件，其中毫微结构元件由涂覆有埋置在封装固体聚合物电解内的涂有导电材料的晶须构成。

本发明的另一个方面是提供制备电极 / 膜的方法，在此方法中当与固体聚合物电解质一起使用则提高了加工效率，由此可经济

地制备大规模片状的电极膜。进而，该新方法的工作环境好，因为其免去了常规涂覆毫微结构元件的溶剂浇灌步骤。

本发明的毫微结构膜（NCF）和制备方法有些优于现有已知电极膜设计的优点。

与现有已知的电极膜设计相对照，NCF 毫微结构元件有自保护特征，因为他们基本上是分散的（分离开的）和埋入或嵌入恰好在表面之下，埋置毫微结构元件有利于保护他们免于摩擦力。

本发明毫微结构电极膜的第二个优点是对于相同或更高的灵敏度可使用比现有技术已知设计低得多的导电材料。现有已知的栅板结构设计都声称使用显然比更为常用的金属粉末/粘结 Teflon™ 电极低得多（低于 50 至 375 倍）的催化或导电材料。然而，这些栅极结构仍以分散形式应用相当部分的催化剂或导电材料，这些材料常用作表面金属的支撑物。

作为比较，用于本发明的毫微结构元件优选地包括有涂覆了一薄导电涂层的惰性核心部分，这样的元件具有比所需大得多的涂层材料体积，而导电材料本身需要却少得多，因为惰性核心部分是导电催化剂涂层的支撑物。

例如 Buttner 的超细金栅极传感器（Sensors 和 Material 2（1990）90）采用 0.2 mg / 19 mm^2 或 - 1000 μg / cm^2。另一方面本发明的毫微结构电极膜使用质量相当于 100nm至 200 nm 厚度的金属将其施涂于晶须的平面面积上，则在晶须两侧得到 - 10 nm 厚度的涂层，因为对于 1 - 2 μm 高、

0.05 μm 宽的毫微结构元件来说，毫微结构晶须的几何面积是 10 - 15 倍的其平面面积。这相当于仅 - 2 μg/cm^2 的金，低于现有技术中的最细栅板（50 微米孔）电极结构的500倍，以及低于用金属粉末粘结Teflon™电极的普通传感器的 - 10^6 倍。

另外，在本发明中相当少量的涂层材料能成核到在微结构元件的惰性核心部分的侧面上的毫微级岛中，产生真实分子吸附表面积极大提高，用经测量的 $BETN_2$ 数值表明其表面积的提高在3000 数量级。

有利的是本发明制备毫微结构复合膜的方法可施用于大面积涂覆传送带生产装置中，这样制备电极膜更为经济。此毫微结构复合膜既可成批生产，也可以连续传送带方法制备。一但此毫微结构元件构成，则可通过涂覆此毫微结构元件，然后凝固密封剂就埋置入密封剂中。另一种方案，此毫微结构元件可通过热压碾而埋置于固体聚合物表面。连续传送带生产过程产生大规格片状的毫微结构膜中间产品，其可依需要切割、成型成弯折。

本发明的另一优点是埋置于密封剂表面中的毫微结构元件的几何形状、尺寸和分布使得此毫微结构膜显著地提高催化活性。结果提高探测气体或蒸汽的灵敏度。

此提高的灵敏度来自许多因素，如提出在毫微层中垂直取向的针状毫微元件是这类因素中优选，对电极的单位平面面积（S）上电化学产生电流与单位面积（接近电解质和分析物的）上的总催化活性表面积成正比例。此总表面积与每单位面积上的微结构元件的数目（N）和每个微结构元件的几何面积（A）之

积成正比例，即 $S = \alpha NA$，其中 α 是比例常数。

例如，如果元件长度为（1），且半径（r）是定向垂直于表面，则表面积上的每单位平面的数目是 $N \leqslant 1 / 4r^2$，每个表面积为 $A = 2\pi rl$，则 $S_{垂} = 2\pi l / 2r$。相比较，如果粒子是平行于表面，$N \leqslant 1 / (2rl)$ 及 $S_{平} = 2\pi$。那么 $S垂 / S平 = 1 / 2r >> 1$，则针状粒子垂直表面定向是优选的。

类似地可以推断具有针状毫微结构元件是优选的，因为针状所具有 $1 / r$ 远大于球形粒子 $1 \approx r$，且 $S针 / S球 = 1 / 2r$。

最后，正如催化剂领域的普通技术人员已知那样，以小颗粒形式的催化材料的那些颗粒的表面积比成块状金属的表面更为活性高。由于导电层以不连续层附着在晶须上，则此催化剂以更有利于催化活性以及给吸附电化学物质提供更多的表面积的形式存在。

在本说明书的定义如下：

“针状”意指纵横比例 > 3；

“纵横比例”“指元件的高度与平均横截面宽度”之比；

“分散的”意指性质不同元件，具有独自特性，但并不妨碍元件之间彼此相接触；

“毫微结构元件”指一种针状、分散的、取向的、亚微观的、优选是两组元结构，其由涂覆导电材料晶须组成；另外，此毫微结构的元件还可以是单组元结构，其中导电材料仅形成分散的、定向结构；

“毫微结构复合膜”意指含有埋置密封剂中的毫微结构元件

的薄膜，其中此密封剂中还可含有一种电解质；“毫微结构复合膜”包括一种“毫微结构电极膜”；

“毫微结构电极膜”意指在一种密封剂中含有毫微元件的薄膜，其中该密封剂是一种含电解质的聚合物，且此膜可根据两电极传感器或三电极传感器构造成形；

“取向的”包括无规则的或同轴的；

“固体电解质”包括允许离子导电的固态稳定的非聚合物材料；

“固体聚合物电解质”包括允许离子导电的固态稳定的聚合物材料；

“亚微观”意指至少一维尺寸小于约毫米级；又

“晶须”指毫微结构元件的隋性核心。

以下是对附图的简要说明。

图 1 是本发明的电极膜透视图。

图 1 a 是带有不连续敷形涂覆层的毫微结构元件的横截面图。

图 2 是根据本发明的两电极传感器的示意图。

图 3 是根据本发明的三电极传感器的示意图。

图 4 是根据本发明的另一种两电极传感器示意图。

图 5 是根据本发明的又一种两电极传感器示意图。

图 6 是本发明的传感器电流与时间关系的图解表示。

图 7 是本发明的传感器的 EMF （mV） 与相对湿度关系的图解示意图。

电化学装置通常包括三个基本部分（ i ）在电化学（EC）

反应中消耗的气体、液体或固体材料，（ i i ） 两片导电的催化电极膜，在膜表面上产生 EC 反应，和（ i i i ）在两个相对电极之间传导离子电荷和反应产物的电解质。第四部分（ i v ） 可以是一种可渗透限制膜，其控制已消耗物质输送到催化表面。由本领域技术知道 EC 反应条件是（ i - i i i ）三个部分应是相互接近存在，且这三个部分的最优化相互接合则使装置的性能最优化。更具体地说本发明描述了催化剂电极材料（ i i ） 的一种新的几何结构，此催化电极材料均匀地掺入固体聚合物电解质（ i i i ） 中或膜（ i v ） 中，这样提供了许多优于现有技术形成电极膜（ E / M ） 方法的优点，包括使三个部分界面最优化。本发明的另一个方面是提出了将这种新催化剂电极结构（ i i ） 结合到（ i i i ） 和（ i v ）组元中形成有用的 EC 传感器、燃料电池和电池组的不同方法。

此催化剂膜结构由毫微结构的复合膜（ NCF ） 构成，这些基本上都在 1991 年 6 月 24 日登记的申请号 07 / 720,188 的美国专利申请中记载。采用本发明的催化剂膜结构所设想的各种电化学电池的构型都在本发明的范围之内。此催化剂膜结构已经具体的说明了本发明。下面的非限定性实施例是包括在所设想的各种构型之中。

（ 1 ） 膜结构可以这样制备：即使得一种电化学电池可以使用至少两片与固体电解质薄膜或电解质糊料相结合的一种毫微结构复合薄膜。这种结构在图 4 和图 5 中示意出。参照图 4 和图 5，一种电化学电池（具体为一种电化学传感器）

由图示意。 工作电极是由埋置有第一组毫微结构元件 （ 33 ） 的第一密封剂 （ 37 ）构成。 相对电极是由埋置有第二组毫微结构元件的 （ 32 ） 的第二密封剂 （ 38 ） 组成。 导电 （ 31 ） 是连接到此两电极的电化学活性表面上， 放置于电化学活性表面之间或与此表面紧密接触的既可以是一种电解质糊料 （ 40 ） 或是一种固体聚合物电解质 （ 30 ），当使用电解质糊料时， 采用一种夹持工具 （ 39 ） 以使糊料保持在确定位置上， 如图示意出一种 O - 型环 （ 39 ）， 分析物（由 35 表示 ） 通过工作电极来检测。 通常， 第一和第二密封剂有渗透率差别， 其中相对电极比工作电极渗透率低。 一般第一和第二组毫微结构元件都涂敷有不同导电率的导电材料，尽管并非必需的。 其它各种涂层和外壳也可使用。

（ 2 ） 一种电化学电池还可使用至少两片毫微结构复合膜构成， 而其中的毫微结构元件埋置在固体聚合物电解质中。 在这种情况下， 此膜片可以与薄膜片的电化学活性表面一同以面对面的方式叠压， 即电化学活性表面朝外。 相对电极和工作电极可采用不同固体电解质制造。 进而， 毫微结构元件可用不同导电材料涂覆。

（ 3 ） 一种电化学电池还可以使用至少两片其中埋置于固体聚合物电解质中毫微结构复合膜构成，此两片复合膜以其活性表面以面朝外的方式一同叠压成片，与一种离子导电材料如一种固体聚合物电解质或一种电解质糊料之间彼此隔开。相对电极和工作电极可使用不同固体聚合物制造。 进而， 毫微结构元件可用不同导电材料涂覆。

（４）图 2 和图 3还示意出了另一种设想的电化学电池的构型。参见图 2，图解示意一种电化学电池（构造成电化学传感器）。工作电极是由埋置在一种固体聚合物电解质（３０）中的第一组毫微结构元件（３２）构成。相对电极是由埋置在处于正对第一组毫微结构元件（３２）表面处的固体聚合物电解质（３０）中的第二组毫微结构元件（３３）构成，导线（３１）是连接到两电极的电化学活性表面处。分析物（由３５表示）通过工作电极检测出。相对电极通过一种任选的不渗透层（３４）（在此实例中是一块绝缘带）与分析物（３５）隔离。第一和第二组毫微结构元件可用不同导电材料涂覆，尽管这并非是必需的。

参见图 3，图示出含有一个工作电极的三电极电化学电池，此工作电极由埋置在固体聚合物电解质（３０）中的第一组毫微结构元件（３３）构成。参比电极是由埋置在处于正对第一组毫微结构元件（３３）表面处的固体聚合物电解质（３０）之中的第二组毫微结构元件（３２）构成。优选的是这二组毫微结构元件彼此直接正对处在常规固体电解质上。相对电极是埋置在处于作为参比电极的同一表面处的固体聚合物电解质（３０）之中的第三组毫微结构元件（３６）构成，但其位于第二组毫微结构元件（３２）之上或其侧面。导线（３１）是连接到两电极的电化学活性表面上，分析液（由３５示出）通过工作电极被检测出。相对电极通过一种不渗透层（３４）（在此实例中是一块绝缘带）与分析物（３５）隔离。第一、第二和第三组毫微结构元件可用不同导电材料涂覆，尽管这并非必

要。 尽管图示了一种三电极体系的具体布置， 但其他构造形成也可使用。

在本发明优选的实施方案中，导电材料可以优化几何结构形式直接结合到电解质的表面处。这种几何结构具有超出现有技术已知结构的优点。 此优化的几何结构形式是极密集排布的针状（ 大的长 / 宽比例 ）、 分散的、 定向的亚微观元件。 两组元元件，其由导电的， 优选是催化材料涂覆在惰性核晶须周围构成， 具有长为 ~ 1 ~ 5 μm， 直径 ~ 0.05 ~ 0.1 μm，取向基本上相互平行， 且垂直于聚合物表面的长坐标轴， 数目密度为 3 ~ 4 × 10^9 个 / cm^2。 单相元件也可使用，尽管双相元件是优选的。这些单相元件的尺寸与双相元件尺寸类似，然而， 单相元件仅仅由一种导电材料构成。

此毫微结构元件可以无规则的或同轴取向。优选是这些元件是同轴取向， 因为这种取向使密堆积最优化， 由此可提高膜单位面积上可供反应的表面积。 此元件的形状、 取向、尺寸和数目可使供 EC 反应表面积最优化。 沿 （ 按形状地 ） 此隋性核晶须周围（ 见附图 1 a ） 涂覆导电材料使得表面积最大， 同时使得所需涂覆材料的用量最少。 涂覆这种材料结果构成覆盖于隋性核晶形外侧面的小粗糙颗粒 （ 参见图 1 和 1 a ）， 进而提高了反应的表面积， 甚至在整个敷形涂覆的晶须上。

制备常用于说明本发明的毫微结构复合膜的方法是记载于1991 年 4 月 5日申请的美国专利， 申请号为07 / 681，332 中， 此说明书在此结合入本文。 特别有用的由此毫微结构复合膜构成的毫微结构元件是记载于美国专利号 4，812，352

中，于此， 这份专利说明书结合入本文。

参见图 1， 毫微复合薄膜 （ 14 ） 是由高纵横比例的晶须 （ 2 ）构成， 而此晶须是由一种有机颜料使其长轴沿垂直于暂时基底 （ 1 ） 生长而成， 例如铜覆盖的聚酰亚胺。 晶形 （ 2 ） 是分散的， 取向垂直于基底 （ 1 ）， 大部分不接触，具有横载面尺寸数量级为 0.5μm 或更低， 长度 1 - 2 μm、 数量面密度约为 40 - 50 /μm²， 晶须（ 2 ） 还涂覆有一层导电材料的薄外壳， 例如通过真空蒸发或溅射沉积。然后毫微结构元件 （ 15 ） 埋置一种密封剂 （ 16 ） 之中。通常， 为构造一个电化学电池， 至少需将一 “ 组 ” 毫微结构元件埋置在密封剂 （ 16 ） 中， 一组元件是在一主要表面处，而另外一组是埋置于相对的一侧，即为此固体电解质的另一主要表面上， 如图所示。 然后将此毫微结构复合薄膜 （ 10 ）（ 简称 “ 薄膜 ” ） 从暂时基底上剥离， 干净地携此毫微结构元件 （ 15 ） 一道埋置在薄膜 （ 10 ） 的一个表面处， 由此将此毫微结构复合薄膜 （ 10 ） 的电化学活性表面暴露。密封剂 （ 16 ） 可以是一种 （ a ） 固体电解质薄膜、（ b ） 一种薄膜形成物或 （ c ） 一种固体溶液或一种聚合物和一种电解质的混合体。

可用于本发明的作为暂时基底 （ 1 ） 的材料包括那些在沉积和对涂覆于此暂时基底上的后来材料进行热处理步骤中所施加的温度和压力下仍保持其完整性的材料。此暂时基底可以是柔软的或刚性的 、平面的或非平面的、 凸形的、 凹形的、 非球面的或其组合形式。

优选的暂存基底材料包括有机或无机材料，例如：聚合物、金属、陶瓷、玻璃和半导体。优选的有机基底是金属涂覆的聚酰亚胺薄膜（可从杜邦公司市售购得，注册商标为 KAPTON）。适合于本发明的基底材料的其他实例可在美国专利 4，812，352 中找到，此说明参考入本文。

用于制备晶须（2）的起始材料包括有机和无机化合物。晶须（2）实际上为一种对后来的薄金属涂层和密封剂是不反应或钝态基质。几种用于制备晶须状外观颗粒的技术和方法是有用的。制备无机的、金属的或半导体为基的微结构层或晶须状结构的方法记载于 J. Vac. Sci. Tech. A 1983，1（3），1398 - 1402 中；美国专利号 4，969，545；4，252，864；4，396，643；4，148，294；4，155，781和4，209，008 文献中，这些说明书在此结合入本文。

有用的有机化合物包括链状或环状的，其上的π电子密度分布是伸展的非定域的平面分子。这些有机物质通常以人字构型结晶。优选的有机材料可广义地分成多环芳烃和杂环芳烃化合物。多环芳烃记载于 Morrison 和 Boyd，Organic Chemistry 第三版，Allyn 和 Bacon，Inc.（Boston，1974）第 30 章中。杂环芳烃化合物是记载于同一文献中的第 31 章。

优选的多环芳烃包括如：萘、菲、芘、蒽、䓛、和苝。一种优选的多环芳烃是 N，N' - 双（3，5 - 二甲苯基）苝 - 3，4：9，10 双（二羧酰亚胺）（可

从 American Hoechstcorp 以商品名 "C. I. Pigment Red 149" 市购得。）（本文下文简称菲红）。

优选的杂环化合物包括如：酞菁、卟啉、咔唑、噁岭和噁岭。更为优选的杂环芳烃化合物包括如：叶啉、酞菁和其金属配合物，例如铜配合酞菁（可从 Eastman Kodark 市购得）。

用于制造晶须的有机材料可用本领域已知的用于将一种有机材料涂层涂覆到一种基体上的技术涂覆到暂时基底上，这些技术包括但不仅限于真空蒸发、溅射涂覆、化学气相沉积、喷淋涂覆、Langmuir - Blodgett 或刃状涂覆，优选的是物理真空气相沉积（即为在施加真空下升华有机材料）来得到有机层。暂时基底在沉积过程中的优选温度取决于所选择的有机材料。对于菲红，接近于室温的基体温度（即约 25°C）是令人满意的。

在一种特别有用的产生有机晶须的方法中，此沉积有机层的厚度将决定在热处理步骤中形成的毫微结构的主要尺寸。在暂时基底上生长晶须具有的特征和方法记载于美国专利 5039561 中，此说明书于此参考入本文。另一种供选择的产生晶须的方法包括将产生晶须的材料沉积在一暂时的基底上，其中的晶须生长材料和暂时基底都处在高温下，然后沉积材料直到得到高纵横比例的无规则取向晶须。获得菲红晶须的优选方法包括在或接近室温条件下沉积晶须生长材料，然后提高基体温度以对晶须生长材料热处理（在下文中述于实例 1 中）。

在这两种情况下， 苝红是优选的有机材料。 当此有机材料是苝红时， 此沉积层的厚度 （ 当采用优选方法 ）在热处理之前在约 0.05 至约 0.25 μm， 优选在 0.05 ~ 0.15 μm 范围内。 当此有机材料经热处理后， 制得通常的同轴取向的晶须。 优选的晶须是单晶的或多晶的而不是无定型的。 由于此毫微结构元件的晶体性质和均匀取向，所以此晶须层的物理和化学性质都是各向异性的。

一般，此晶须取向是与暂时基体表面一致相关联。优选是晶须基本上以垂直于暂时基底表面（即与此暂时基底表面成90°C）的方向同轴取向。 晶须的主轴通常是彼此平行的， 这些晶须通常在尺寸和形状上均匀的， 且具有沿其主轴的均匀的横截尺寸。 每个晶须的优选长度是在 0.1 ~ 2.5 μm， 更好在 0.5 ~ 1.5 μm 的范围内， 每个晶须的直径或横截宽度优选低于 0.1 μm。

此晶须具有高的纵横比例 （ 即晶须的长度与晶须的直径或横截宽度比例在约 3：1 至 100：1 的范围内 ）。 每个晶须的主要尺寸与原始沉积有机层的厚度或沉积量成正比例。敷形涂覆的毫微结构元件的数量面密度优选在 40 ~ 50 个 / μm^2 范围。

此毫微结构元件 （ 宽度在亚毫米级和长度有几毫米级 ） 是由敷形涂覆有一薄的导电涂层的晶须构成的复合体，除了提供导电涂覆材料外， 此涂覆材料通常还提高毫微结构元件的强度。 此导电材料可完全敷形涂覆在整个晶须上，由此围说晶须周围生成通常平滑薄壳层 （ 参考图 1 ）。 另外， 这种材料可以不连续的敷

形涂覆，这样其构成小粗糙颗粒覆盖在晶须的外面（参见图 1 a）进而提高了可用于反应的表面积，甚至在整个敷形晶须上都如此，通常这样选择导电涂覆材料使得作为传感的电化学反应最优化。通常导电涂覆材料是催化活性的，并选自导电金属、半金属和半导体所构成的这些物组。这些材料包括 Cr、Co、Ir、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、Be、Mg、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Ph、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te、和它们的合金，如 CrCo、NiCr、PtIr。围绕晶须的涂覆材料的壁厚度是在约 0.5 nm - 约 50nm 范围。此涂覆材料的厚度可以是这样的使生成的毫微结构元件保持实际上是离散的，尽管两主件之间可以是实际接触的。

可采用常规技术将涂覆材料沉积到晶须上，这些技术包括如记载于上文的申请号 07 / 271930 的美国专利申请说明书中的。沉积涂覆材料的优选方法是能够避免由于机械力或类似机械力所引起晶须的震动或损害晶须的那些方法。更为优选的涂覆方法是真空沉积方法，如真空升华、溅射、气相传输和化学气相沉积。

基本上此毫微结构元件提供了一种三维分布的强化的表面积，此表面积与本领域已知的接触 SPE 的刚性表面的平面或二维分布的面积作比较则有可能全部适于催化反应。

密封剂以液态或以液态的方式用于此毫微结构元件的裸露表面

上， 然后可固化或聚合。 密封剂还可以气态或类气态方式用于毫微结构元件的裸露表面。另外，此密封剂是固体或类固态材料（优选是粉状或似粉状的）， 其也可施加到毫微结构层的裸露表面，转化成 （ 如通过加热 ） 液态或类液态 （ 对毫微结构层复合体无不良影响 ）， 然后再固化。

有机密封剂包括热塑聚合物或共聚物，包括如衍生于链烯烃和其它乙烯单体的聚合物、 缩聚物如聚酯、 聚酰亚胺、 聚酰胺、聚醚、 聚氨基甲酸酯类、 聚脲，以及天然聚合物和其衍生物如纤维素、 硝酸纤维素、 凝胶、 蛋白质和天然或合成橡胶。 适宜的无机密封剂包括如胶体、 溶胶、 半导体或通过如真空方法提供的金属氧化物。 密封剂的优选厚度范围约 1 μm 至约 1 cm，更佳在约 25 μm 至约 2 mm 范围。

密封剂可采用适合特定密封剂的方法施用于毫微结构元件上。例如一种液态或半液态的密封剂可通过浸涂、 气相冷凝、 喷淋涂覆、 辊涂、 刀涂覆或刀敷或本领域已知的涂覆方法将其施用到毫微结构元件的裸露表面上。气态或类气态的密封剂可采用常规的气相沉积技术施涂， 这些技术包括如真空气相沉积、 化学气相沉积或等离子气相沉积。

固体或类固体的密封剂也可施用于此毫微结构元件的裸露表面，条件是通过施以足够的热量使其液化，如通过传导热或辐射热提供足够的能量， 将此固体或似固体的材料转化成液态或类液态材料，然后固化此液态或类液态材料。此外此毫微结构元件还可通过热压延法埋置于固态或类固态密封剂中， 即为使用热和压力， 使其有足够的力量将毫微结构元件埋置入固体密封剂中，而无损毫微结构

元件。

如果所用的密封剂是液态的或似液态的，则可采用适用于所用的具体材料的方法将其固化。这类固化手段包括如塑化或已知的聚合技术，如辐射、游离基团、阴离子、阳离子或分步生长方法，以及溶剂蒸发或其结合方式。其它固化手段包括，如冷冻或凝胶化方法。

在聚合物固化后，由毫微结构元件紧密地封装在密封剂中所构成的本发明毫微结构复合膜从位于基体 / 毫微结构元件层界面处的暂时基底处可用机械手段剥离为薄层，这些机械方法如从暂时基底上移走薄膜，或从薄膜上移走暂时基底，或二者兼有之。在某些情况下，此薄膜在固化密封剂过程中自动剥离成薄层。移走暂时基底则使毫微结构的复合薄膜的活性表面裸露。

此外，此密封剂可以是固体聚合物电解质。这样一种固体聚合物电解质的例子是 Nafion™ 117，是一种全氟磺酸离子交换聚合物，可以 0.028 cm 厚度的薄片剂形式或稀溶液形式由市购得，然后将其溶液涂覆到此毫微结构元件上，然后采用本领域已知技术固化。另一种方法，电解质可以与一种可固化的密封剂混合并固化，或者此电解质或潜入或允许渗透到固化的密封剂中。与 Nafion™ 膜相对照，在这些可供选择的方式中处于密封剂中的离子元素仅仅是溶于密封剂中，它被认为是密封剂化学结构的有机部分。

此外，将毫微结构元件埋置入固体密封剂中的无溶剂方法也可使用。尽管从概念上而言可应用到任何毫微结构表面相中，即由各种材料配方、形状、取向和堆积密度的毫微结构元件所构成那

些表面相。但对于方法的描述是指电极薄膜。

此毫微结构元件可通过压延法（即使用控制热和压力）热压入到固体密封剂的表面中。例如，将毫微结构元件可在每对加热辊的辊隙位置与固体密封剂接触而使其结合。然后剥离暂时基底（从毫微结构元件处），让此毫微结构元件渗入到固体密封剂中，这样则完整地保存了其取向和数目面密度。

将毫微结构元件完全放置在含电解质的密封剂中，使得催化剂电解质界面最大，并保护元件免受损害。进而，由于元件与含电解质的密封剂表面共同存在使得分析物（已消耗的气体或液体）到达催化剂 / 电解质三组份界面的途径最佳化。此毫微结构元件的分散性使得表面电极层保持对分析物的可渗透性，而这些元件的密堆积又保证此毫微结构复合膜（NCF）维持电接触，这些记载于 1991 年 4 月 5日登记的待审批的美国专利申请号 07/681332（FN 45674 USA 4N）中。

在本发明的另一个具体实施方案中使用这种 NCF，其是将此毫微结构元件埋置在含密封剂的非电解质中而形成，与液态，糊状（非固态）或固体电解质一同使用。在这种构型中，此毫微结构元件提供对聚合物的表面电导和与非固体电解质接触的电化学活性表面，而密封剂则起到扩散限制膜的作用（见图 4 和图 5）。

本发明用于电化学装置中，例如最优化的电极膜结构形成的气体、气相和液体传感器、燃料电池和电池组。

本发明的目地和优点由下述实例可进一步说明，但例举在这些

实例中的具体材料和用量，以及其他条件和细节并不构成对本方法的不适当的限制。所有材料都可市购得或为本领域的普通技术人员所知，除非特别指出的或是显易见除外。

实施例

制备晶须

在下面实施例中，本发明的毫微结构元件是采用美国专利 4，812，352 和 5，039，561 所述的方法制备，这些说明书结合在此结合入本文。

简而言之，N，N' - 双（3，5 - 二甲苯基）苝 - 3，4:9，10 双（二羧酰亚胺）（后文称为PR 149）是在接近室温条件下真空气相沉积到柔性的聚酰亚胺薄片上，沉积厚度是在 0.1 ~ 0.15 μm 范围。之后将基体和 PR 149 涂层在真空下热处理以使最初的均匀颜料薄膜转化成高毫微结构薄膜。经热处理后，晶须是分散、均匀取向的单晶体，1 ~ 2 μm 高，具有高的纵横尺寸比例（长比宽）、很大的数量面密度（40 ~ 50 / μm^2 以及晶须与晶须间隔在 0.05 μm 数量级 所得到的几何表面积提高了 10 ~ 15 倍，然后对此晶须涂覆导电材料，经涂覆的晶须（毫微结构元件）埋置入聚合物表面中形成毫微结构复合膜。

在下面实例中，毫微结构复合膜在两种可选择的方案中，使用两种操作模型以及在两个双电极和三电极构成（见图 2 - 5 中）中的加以说明。此毫微结构复合膜电极可以取电极膜形

式，其中导电材料涂覆过的晶须埋置在与电解质（例 6 - 24）相接触放置的可渗透聚合物薄膜中，或者此毫微结构元件直接放置在固体电解质聚合物表面处（例 1 - 5 和 25），这类传感器既可用电位测定（开路 FMF 测定）模式也可用电流测定模式操作。电流测定模式可以是两电极或三电极（恒电位）构造。

实施例1

第一个实例说明的毫微结构复合膜作为高表面积电极埋置在固体聚合物电解质表面附近区域内。

此毫微结构元件先可构造成按上述的制备得到的分散、定向的晶须，且在 Cu 涂覆的聚酰亚胺暂时基底上高度为 1 - 2 μm。然后用真空蒸发方法对此晶须涂覆同质相当于 175nm 厚度的 pd 则得到毫微结构元件。一种可变动的固体聚合物电解质配方由 0.45 克过氯酸锂（$LiClO_4$）溶解在 1 mL 四氢呋喃（THF）中、溶在 10 ml THF 中的 25 ul 的二丁基锡二月桂酸酯构成的 0.75 ml 催化剂溶液、1.5 ml 600 分子量的聚乙二醇和 1.5 ml Desmodur ™ N 100（Farbenfabriken Bayer AG）多官能异氰酸酯构成。

传感器按下述方式制造：将近 0.1 ml 的可固化固体电解质溶液放置在从暂时基底支撑的毫微结构元件上切害割下来的两片 10 mm 直径的圆盘之间，试样在接近 40°C 温度下固化长达 1 小时。然后将毫微结构元件的暂时基底从固化的固体聚合物电解质上剥离下来，使新制的、涂覆 pd 的毫微结

构电极埋置在固体电解质圆盘每个侧面的表层（催化活性表层）之中（见图 2）。使用 0.3 mm 直径的铜钱用少量的导电银漆料（GC Electronics, Rockford, IL）将其粘接到电极膜上实现此毫微结构电极膜两侧面的电接触。膜的一侧面（相反电极用 10 mm 直径的乙烯基塑料电绝缘带（可从 3M 市购得）覆盖在整个表面而被隔离。

此传感器暴露在 10 ppm 在约 10% 相对湿度下硫化氢（H_2S）气氛中。此 10 ppm H_2S 气流是通过将每分钟 0.2 升源于含有 500 ppm H_2S 的压缩空气罐的气体（Oxygen Services Lompany, St, Paul, Mn）加入到每分钟 10 升的有 10% 相对湿度的空气中而得到。暴露到气体中使得传感器产生一个测量电流的电流信号。所得到的电流信号用 keithley 197A 型量电计检测。观察到不到 1 分钟的快速响应达到了信噪比约 100 的稳态电流 0.1 μA。这对应于以单位浓度、单位面积为基础的 0.013 $\mu A\ ppm^{-1}\ cm^{-2}$ 的灵敏度。一但去掉硫化氢气流，则此传感器示出一快速（< 1 分钟）可逆地恢复到初始基线（用 10% 相对湿度空气测量）。

实施例2-5

实施例 2-4 说明了一种三电极传感器，其包括有一个工作电极、一相对电极和参比电极膜，此膜是将毫微结构元件直接压入到固体聚合物电解质中制备。例 5 说明了一种含工作电

极和相反电极膜的 2 - 电极传感器，该膜是将毫微结构元件直接压入到固体聚合物电解质中。这些实施例表明与现有已知的用金属网 - 粉末 / Nafion™ 薄膜电极或用金属栅板 / Nafion™ 薄膜电极构造的传感器相比较，此毫微结构电极膜 / Nafion™ 薄膜传感器显示出对 NO_2 和 H_2S 的 50 - 100 的灵敏度，以每单位工作电极的平面积上的每 ppm 的毫安（μA ppm）为计量单位。

基于其毫微结构复合膜（NCF）的电化学传感器电极已显示出有测出的 50 - 100 的放大系数。他们是由取向的且用金属涂覆的有机晶须压入到 Nafion™ 薄膜表面中，或者埋置在 SPE 表面层中而构成。这些颗粒是 1 - 2 μM 长、直径 ~ 0.05 μM 和堆积密度 ~ 3 - 4 $\times 10^9$ / cm^2，且常有相对少量的金属涂层厚度使此复合物表面导电。对这些晶须用 Pt - 溅射到其表面上形成“毫微视觉级的”、“凹凸不平的”敷形涂层，由此测量 $BETN_2$ 表面积增强系数是约 3000。产生该系数的部分原因仅是由于几何表面积提高而使得增加 10 ~ 15 倍的表面积，这就意味着由于在晶须上 Pt 的毫微级结构所致表面积增加接近 200 倍。相比较，表面粗糙度系数 r 约为 1.4 是在 Opkar 中散状“光亮”金的确定特征。

实施例2

具有在 Cu - 涂覆的聚酰亚胺暂时基底上有分散、取向晶须的毫微结构复合膜按上述方法生长而成。此工作电极膜是用真

空蒸发方法用 200 nm 的同质厚度的 Au 涂覆于 < 1 μm 高晶须制得催化涂覆晶须来构造的。 而相对和参比电极膜是从 200 nm 的 Pt 真空蒸发到 1 - 2 μm 高的晶须上的毫微结构元件构造。 在这种情况下， Nafion™ 117 薄膜 （ 可从 Dupont 购得 ） 是固体聚合物电解质 （ SPE ）。

此三极电传感器是由从暂时基底支撑的毫微结构元件 （ Au - 涂敷的和 Pt - 涂敷的 ） 切割下来的二个 10 mm 圆盘构成。 用一实验压床（ Freds, Carver Inc., Wabash, In ） 在 149°C 和压力 8900 牛顿 （ 1 吨 ） 下将此元件压入到 1.5 cm × 3.5 cm 大小的 0.028 cm 厚 Nafion™ 薄膜中， 持续长达 3 分钟， 此传感器的构造 （ 见图 3 ） 是这样的： 工作电极 （ Au - 涂覆元件 ） 和相对电极及参比电极 （ Pt - 涂覆元件 ） 是位于 NafionTM 117 薄膜的两相反侧面， 而参比电极直接放在工作电极后面， 相对电极位于参比电极同侧面。 使用 0.3 nm 直径铜线实现对电极的电接触。整体结构都用乙烯基塑料电绝缘带封装。在工作电极的前面留一个 6 mm 直径的开口， 以使其暴露于气体分析物。

一种 PAR 型号 273 A 恒电位仪 （ EG & G Princeton Applied Research, Princeton, N. J. ） 用来测量暴露于气体分析物中而同时保持工作电极与参比电极之间的恒电位差时测量产生的电流。在此实施例中， 此传感器暴露在 78 % 相对湿度下的 200

ppm NO_2 之中，同时保持工作电极与参比电极之间的电位差为 - 0.3 V，此 NO_2 气流是通过将纯 NO_2 气体（Matheson, East Rutheford, N. J.）以 2 ml / min 的量加入到处于 78 % 相对湿度和 23°C 下的 10 l / min 的空气中而产生的，传感器响应在图 6 中示出。此传感器在接近 1 分钟内给出了达到稳态电流 0.75 mA 的大且快速的响应。一移开 NO_2 气体，则传感器在恢复时间低于 1 分钟内迅速回到基线数值。此信号数值对应于 13.4 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ 的灵敏度，这可以与文献提供的一种Au正方形栅板压入到Nafion™ 117 膜中作为工作电极在相同的相对湿度和电位差条件下测得的文献值 0.2 μA ppm^{-1} （Opeker 1992）相比较，由此实施例可见，采用本发明的毫微结构电极膜可以提高灵敏度 51.5 %，或超过 5000 %。

实施例3

在此实施中，将相对于参比电位的 + 0.3 V 的电位差施于工作电极，试样暴露于 200 ppm NO_2 中，其他所有的条件都等同于例 2。在此条件下观察到有 0.14 mA 的稳态信号的快速可逆响应。这对应 2.5 μA $ppm^{-1}cm^{-1}$ 的灵敏度。这可直接与文献提供的用标准 Au 网 / Au 粉末工作电极在相同条件下得到的文献值 0.024 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ （Maclay et, al 1988）作比较。结果得到灵敏度超过现有已知压入电极体系的 104 倍，或超

过 10，000 % 倍的提高。

实施例4

在此实施例中，将与例 2 和 3 中相同的传感器暴露于 10 ppm NO_2 气流之中，同时保持工作电极与参比电极之间的电位差为 + 0.3 V。此 10 ppm H_2S 气流是通过将 500 ppm H_2S 压缩空气罐（Oxygen Services）的空气以 0.2 l / min 量同处于 78 % 相对湿度和 23°C 下的 10 l / min 空气相混合而得到。由此观察到有稳态电流 79 μA 的快速可逆响应，这对应于 28 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ 的灵敏度；以及超过在相同条件下的标准 Au 网 / Au 粉末测得的 0.32 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ 文献值的 87.5 倍。

实施例5

例 5 示出了一种毫微结构元件 / Nafion™117 膜结构，其可用做测量电位的两电极湿度传感器，特别是在惰性气体中，两电极暴露于同一环境中。

将一 2.5 cm 正方形的 Nafion™ 薄膜片（如例 2 中所用的）成型到两电极传感器中，方法是用热压膜板将 Au - 涂覆的晶形压入到膜片的一侧，而 Nicr - 涂覆的晶须压入到膜片的另一侧。两种毫微结构晶须（1 - 1.5 μM 高）试样按上述方法制备，在 Cu - 涂覆的聚酰亚胺暂时基底上，在一种情况下用溅射沉积 Au 涂覆其上，

另一种情况用溅射沉积 Nicr 涂覆其上。此平面等值厚度 Au 涂层是在 200 nm 数量级，而 Nicr 涂层标称220 nm。Au涂覆毫微结构元件与紧靠Nafion™ 117 薄膜片一侧的元件一同放置，两者都叠层在更大的 0.0048 cm厚聚酰亚胺薄板之间（一种用于保护压膜板的加工手段）。此叠层结构件在Carver Laboratory 型式台压床的压膜板之间压制15秒，保持压膜板温度138°C 和总施加力为 17，800 牛顿（2 吨）。

压制后，将暂时基底从 Nafion™ 117 膜上清洁地剥离下来，留下后面将被埋置的 Au - 涂覆的晶须。重复此程序，压制 20 秒，然后将 Ni - cr 涂覆过的晶须埋置入 Nafion™ 117 膜片的另一侧。一个3 cm × 1 cm 小带从此片上切下待测试。用仅一个接触端的夹持引线接触每个各自侧面实现对此小带每侧的电接触。一电动势电位存在于与在敞开空气中试样的两引线之间，Au - 涂覆的一侧相对于 Nicr - 涂覆侧是电位为正。然后将此试样置于一密封容器中，同时伴有增湿 N_2 以 5 l/min 流动。此 EMF，用有输入阻抗 2.5 Mohm 的图线记录仪来监测，作为在密闭容器内相对湿度（%RH）的函数，相对湿度用一种 General Eastern 恒湿器测量。结果测量到随着 % RH 在 10 % 至 95 % 范围变化，EMF 几乎直线地在 0 至 0.37 伏之间变化，如图 7 所示。

实施例6－24

实施例 4 － 24 记述了另一种结构，其中对于工作电极，此毫微结构复合电极埋置在可渗透聚合物薄膜的表面之中，而对于相对电极（见图 4）是一种渗透率低的聚合物薄膜。传感器是将电解质糊料类层在工作电极和相对电极之间制得的，电解质糊料是紧靠每个毫微结构复合膜的活性表面。

实施例 6 （电解质 A）

对于这种构造的膜电极是通过将与 5 wt % 的密封聚合物浇注到上述的毫微结构元件构成，此毫微结构元件即为由生长于 Cu － 涂覆的聚酰亚胺暂时基底上的 PR 149 晶须表面上涂覆有 175 nm 厚的 Pd 涂层所构成。对工作电极的密封聚合物是聚（三甲硅烷基丙炔）（PT MSP）（Huls Petrarch）。对相对电极密封聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯，其具有比 PTMSP 低的渗透率。密封聚合物溶液体积达到获得接近 0.1 mm 厚的干膜。经蒸发后，将此毫微结构复合膜从暴露于处在毫微结构复合膜表面处的 Pd － 涂覆膜元件中的暂时基底上剥离下来。电解质糊料是将 0.5 ml 浓 H_2SO_4 加入到 1 克的10，000分子量（MW）的聚环氧乙烷中而制得。

按下列方式对此传感器进行组装（见图 4）：采用0.3mm直径铜导线且使用少量的银漆料（Gc Electronics）连接到电极表面之上实现10mm直径的工作电极和相对电极圆盘的电接触。一个小的、6 mm 内径 O － 环用电解质糊料填

充，然后将此两电极粘接到（3MCA－4 腈基丙烯酸酯粘合剂）（裸露表面向内）O－环的周边处，使得此毫微结构表面复合膜形成与电解质糊料的密接触。

为测量传感器响应，将一个 100KΩ 载荷电阻器连接在传感器引线之间，产自于电流信号的载荷电阻器上的电压用－Kei～thley 197A 型电量计检测。然后将试样暴露在 10% 相对空气湿度和 23°C 的 10ppm H_2S 气体中。此 H_2S 气流是通过将预制的500 ppmH_2S/压缩空气罐（Oxygen Services）以 0.2l/min 的量同 10% 相对湿度空气以 10l/min 的量相混合而产生。由此观测到对 H_2S 具有等于 0.032mV 稳态电压的快速可逆响应。

表1

	电　解　质　糊　料
B	将溶解于0.25ml HPLC级水中的0.25克$LiClO_4$加入到100，000MW聚环氧乙烷中
C	0.5ml 85%H_3PO_4加入到1克100,000MW聚环氧乙烷中
D	将溶解于0.25ml HPLC级别水中的0.25克$C_6H_5SO_3H$加入到1克100，000MW聚环氧烷中
E	将溶解于0.5ml HPLC级水中的0.26克，NH_4Cl加入到0.25克100，000MW聚环氧乙烷中

实施例7-24

对这些实施例中的电极和传感器的结构按实施例 6 所述方法制成。使用在传感器结构中的各种电解质糊料是描述在上表 1中，这些传感器对各种气体进行检测。所有使用的气体都稀释到处于 10 % 相对温度、 23°C 和流动速度为 10 l / min 的空气中达 10 ppm. 所得结果总结于下表 2 中。

表 2

实施例	电解质	气体	信号 (mV)
7	B	NO_2	0.2
8	B	H_2S	0.005
9	B	SO_2	0.02
10	B	NH_4	0.003
11	B	Cl_2	0.048
12	B	HCl	0.086
13	B	CO	0.004
14	C	H_2S	0.086
15	C	Cl_2	0.008
16	C	HCl	0.008
17	D	H_2S	0.012
18	D	CO	0.004
19	D	NO_2	0.003
20	E	H_2S	0.04
21	E	SO_2	0.1
22	E	NH_4	0.01
23	E	CO	0.002
24	E	Cl_2	0.004

实施例 25

在此实施例中，传感器是通过将一固化的聚合物 1 电极试样在一种电解质溶液中培养，随后去除溶剂而制成。这些毫微结构元件与实施例 1 中记叙的相同。

可固化的聚合物配方是 2 克溶解于 2 ml THF 中的 2000 分子量聚四氢呋喃、10 μl 二丁基锡月桂酸酯催化剂和 5 ml Desmadur™ N100 牌号的异氰酸酯。将约 0.1 ml 的这种溶液在 23°C 下固化在由暂时基底支撑的毫微结构元件的两个 10 mm 直径园盘之间长达约 1 小时。一移走此暂时基底，则把在圆盘每个面上都有的毫微结构元件的经干燥和固化的试样在 5 % 溶液中培育，然后使其干燥。用 0.3 mm 直径的 Cu 线实现与两电极的电接触，又用乙烯基电绝缘带封装此传感器，在电绝缘带中留一个 6 mm 直径的小孔以使工作电极暴露。此试样暴露于 10l/min 的 10 ppm H2S 空气中（57 % 相对湿度和 23°C 下），则得到一快速（< 1 分钟）可逆的 0.1 μA 响应。

本发明的其它可选择的实施方案。

11、一种毫微结构复合膜包括：

（a）许多毫微结构元件，其中，毫微结构元件是针状的、分散的、取向的、亚微观的，由涂有导电层的晶须构成的两组元结构；又

（b）一密封剂层，其中，每个毫微结构元件的另一端埋置在密封剂层之内，而每个毫微结构元件的另一端与此密封剂层

的第一表面相重合， 这样第一表面是导电表面；

１２、 根据 上款 １１ 的毫微结构复合膜， 其特征在于此晶须是以垂直于膜表面同轴取向。

１３、 根据 上款 １１ 的毫微结构复合膜， 其特征在于催化活性材料是选自于导电金属、 半金属导体组成的物组。

１４、 根据 上款 １１ 的毫微结构复合膜， 其特征在于密封剂是一种固体电解质。

１５、 根据 上款 １４ 的毫微结构复合膜， 其特征在于密封剂是一种全氟磺酸盐离子交换聚合物。

１６、 根据 上款 １１ 的毫微结构复合膜， 其特征在于电解质是溶解在密封剂中。

１７、 一种包括至少一组毫微结构元件的毫微结构电极， 其特征在于每个毫微结构元件的一端埋置在密封固体电解质区域内，而每个毫微结构元件的另一端与此密封固体电解质的第一表面相重合。

１８、 根据 上款 １７ 的毫微结构电极膜还包括埋置在密封固体电解质聚合物中的第二组毫微结构元件，这样第一和第二组毫微结构元件是处在密封固体电解质聚合物的相反的表面上。

１９、 根据 上款 １８ 的毫微结构电极膜， 其特征在于第一组毫微结构元件涂覆有不同于第二组毫微结构元件的催化活性材料。

２０、 根据 上款 １１ 的毫微结构复合膜， 还包括许多埋置在第一表面相反的表面中的毫微结构元件，这样密封剂层的两个表面都是导电表面。

99.01.15

21、根据上款 17 的毫微结构电极膜，还包括一组埋置在相反的第一表面处的表面区域中的毫微结构元件，这样密封固体电解质的两表面都是导电表面。

22、根据上款 21 的毫微结构电极膜，还包括第三组埋置在密封固体电解质第一表面或者第二表面中的毫微结构元件，这样有三个导电面积，有两个面积在第一表面上，一个导电面在密封固体电解质的第二面积上。

本发明的各种修改和变化对本领域的技术人员而言都是显而易见的，不会偏离本发明的范围和原理。应当理解的是本发明并不限于上述的具体实施方案的限制。本文中所有的公开资料和专利都一并结合入本文的范围就如同每份公开文献和专利都特意和单独地指出结合入本文一样。

说 明 书 附 图

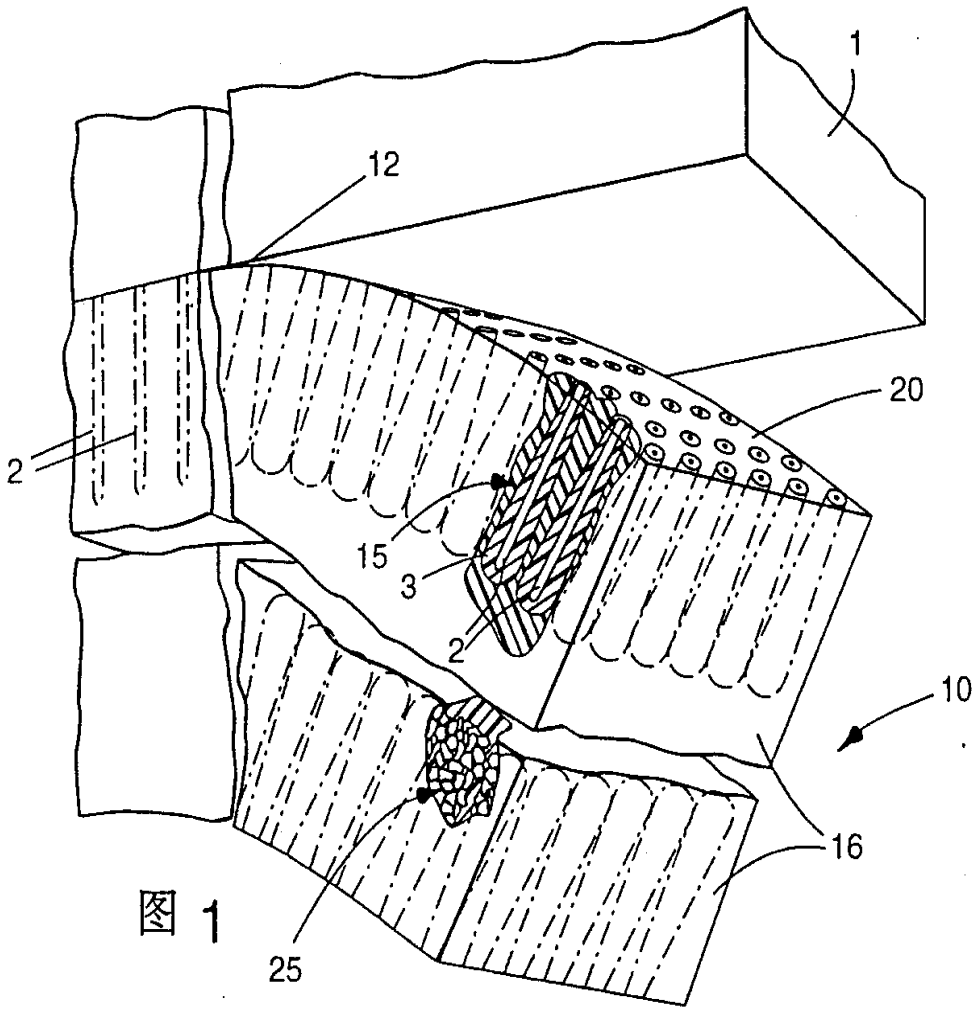


图 1

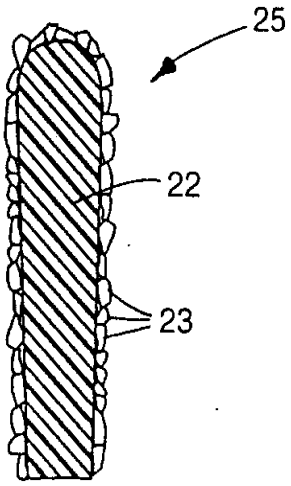


图 1A

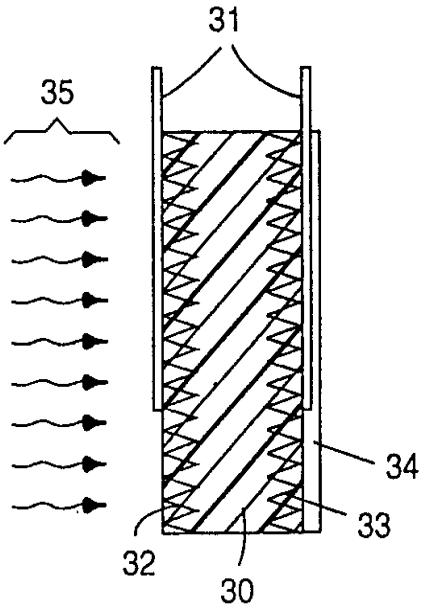

31
35
34
33
32
30

图 2

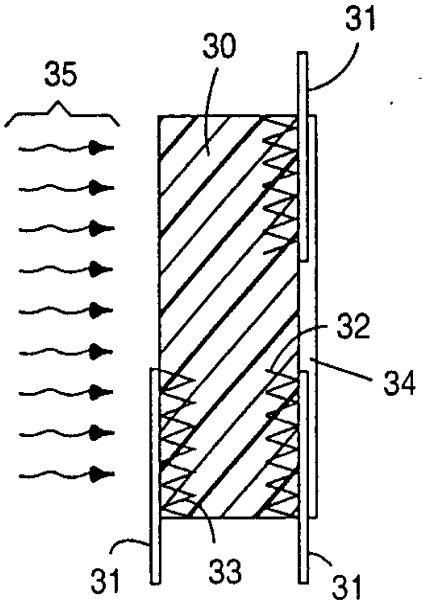

31
30
35
32
34
31
33
31

图 3

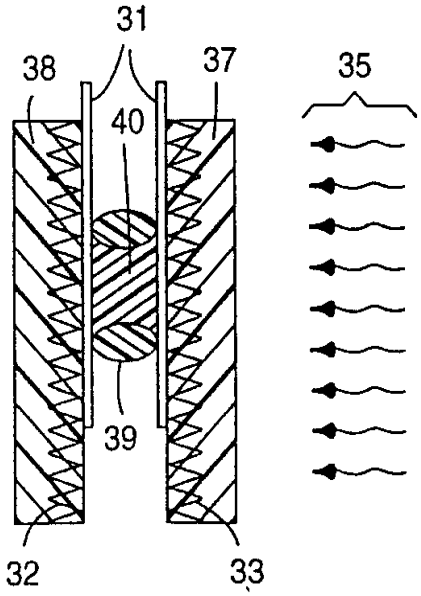

31
38
37
35
40
39
32
33

图 4

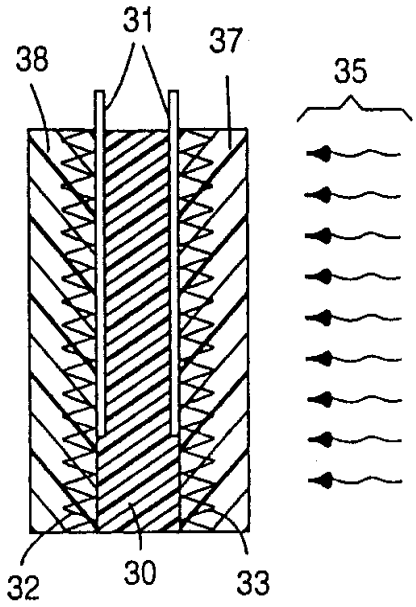

31
38
37
35
32
30
33

图 5

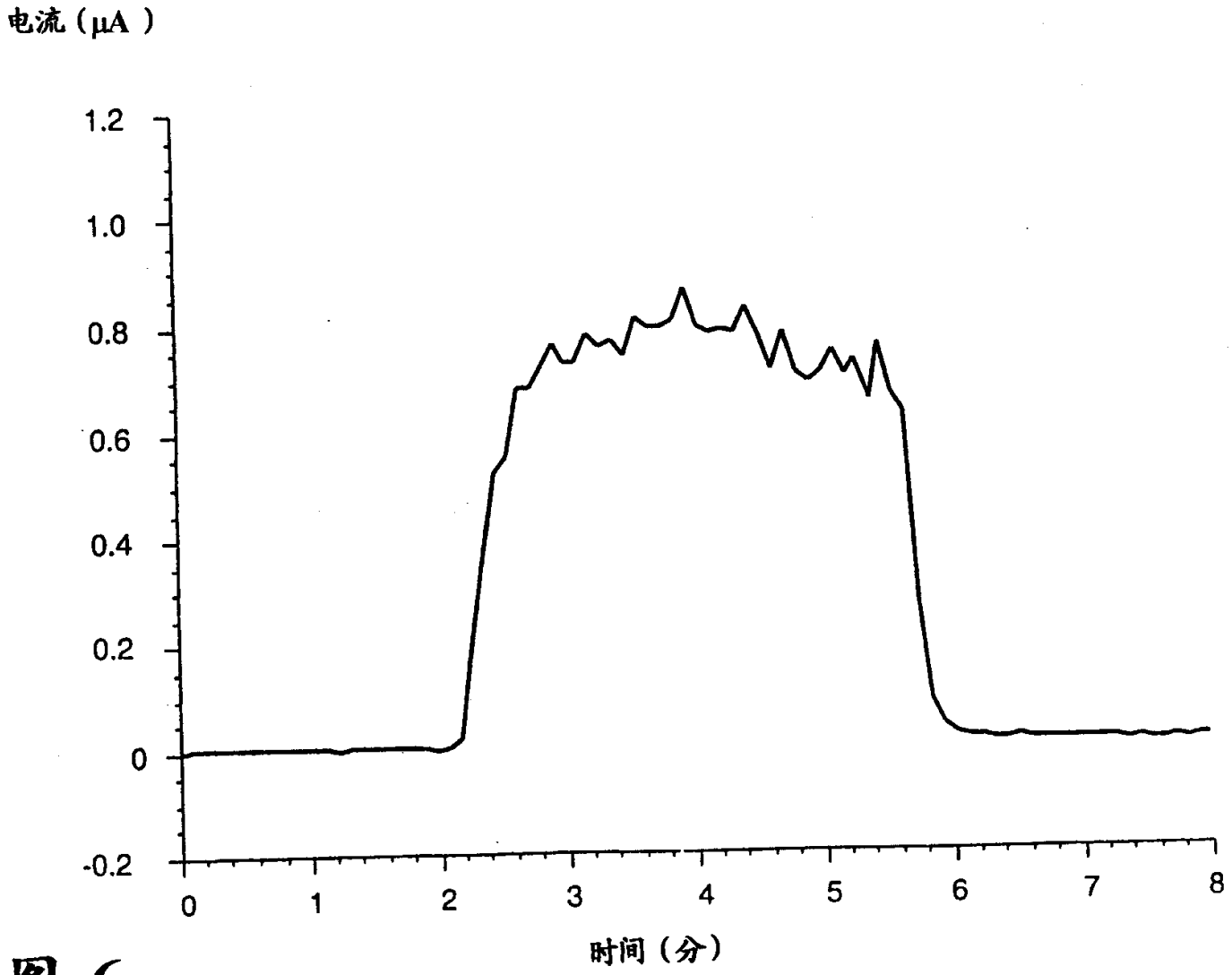


图 6

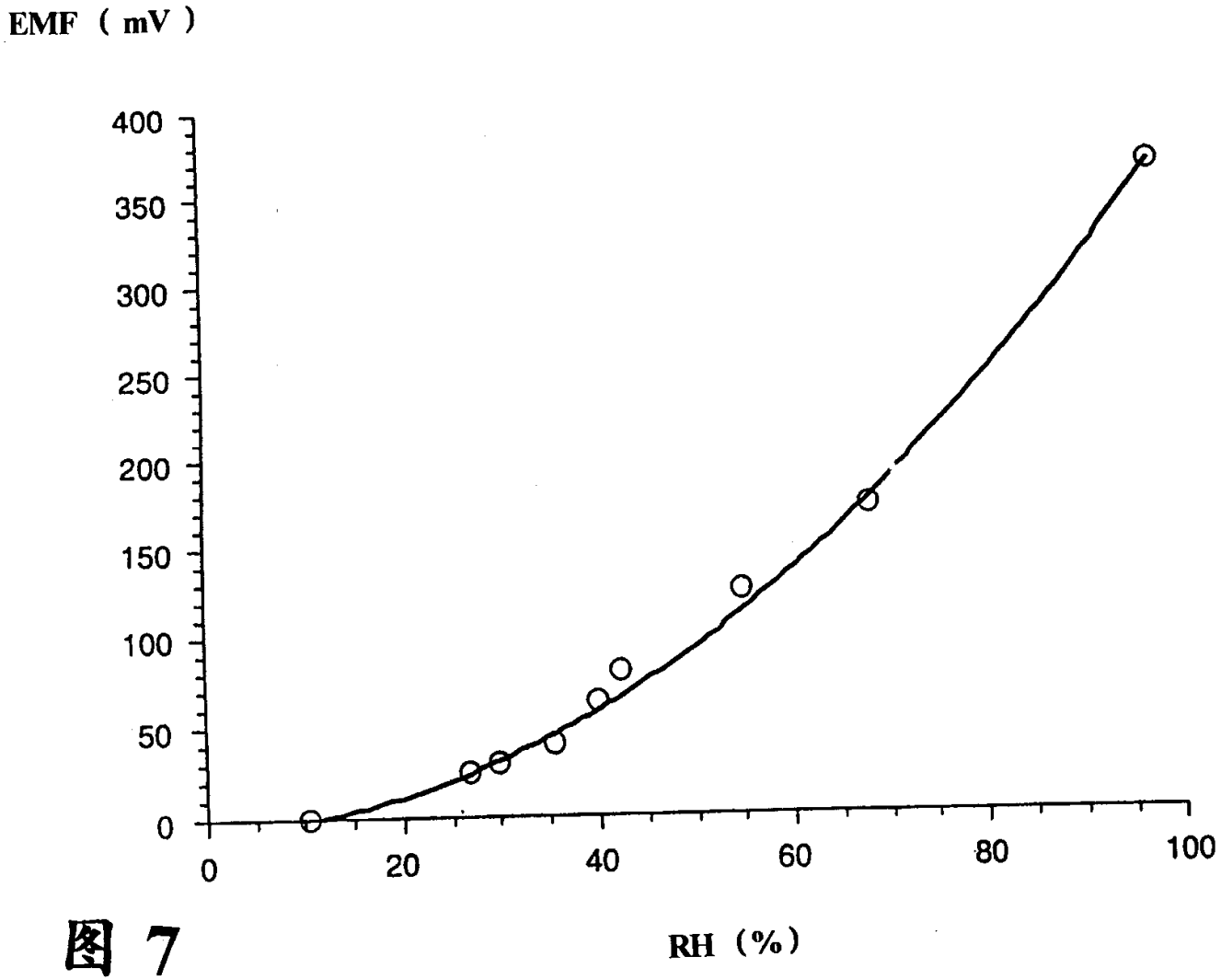


图 7