



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101263619 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200680033308. X

(22) 申请日 2006. 08. 28

(30) 优先权数据

11/224, 890 2005. 09. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 03. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/033693 2006. 08. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/032903 EN 2007. 03. 22

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 苏珊·M·亨德里克斯

托马斯·赫特勒 马克·K·德贝

唐纳德·J·穆克卢尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006. 01)

H01M 8/10 (2006. 01)

H01M 4/86 (2006. 01)

H01M 4/92 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005/062408 A2, 2005. 07. 07, 说明书摘要.

EP 1381102 A2, 2004. 01. 14, 说明书第 3 页第 0015-0019 段, 图 3.

US 6238534 B1, 2001. 05. 29, 说明书第 6 栏第 33 行 - 第 8 栏第 13 行.

JP 特开 2003-168443 A, 2003. 06. 13, 说明书摘要.

US 4851377, 1989. 07. 25, 第 1 栏第 60 行 - 第 6 栏第 2 行.

US 5879827 A, 1999. 03. 09, 说明书摘要.

审查员 刘颖

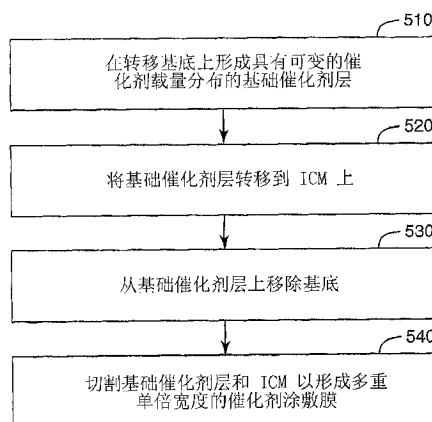
权利要求书1页 说明书19页 附图15页

(54) 发明名称

用于在膜电极组件中增强电流密度均匀性的催化剂层

(57) 摘要

本发明描述了包括用在膜电极组件 (MEA) 中的催化剂层的部件以及制造上述部件的方法。所述催化剂层在运转期间产生在 MEA 的活性区域内的更均匀的电流分配。所述催化剂层可以具有较小活性催化剂的均匀催化剂活性分布以在整个 MEA 活性区域上获得更均匀的电流密度。所述催化剂层可以具有可变的活性分布 (例如具有 4 变化比降的活性分布) 以补偿在电化学燃料电池运转期间催化剂利用率的固有非线性。可以例如通过改变从进气口至排气口在 MEA 内的催化剂载量或通过改变催化剂负载的表面积或通过改变催化剂支撑元件的表面积来实现期望的可变催化剂活性分布。



1. 一种用于制备催化剂涂敷的聚合物电解质膜的方法,所述方法包括:
在基底上形成催化剂层,所述催化剂层具有宽度和长度,所述催化剂层在所述催化剂层宽度内具有可变的催化剂活性分布;
邻近聚合物电解质膜设置所述催化剂层以形成中间组件;
将足以使所述催化剂层粘结到所述聚合物电解质膜上的压力施加到所述中间组件上;
移除所述基底以产生多倍宽度的催化剂涂敷膜;和
沿所述催化剂层的长度切割所述多倍宽度的催化剂涂敷膜以形成单倍宽度的催化剂涂敷膜。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中形成具有所述可变催化剂活性分布的催化剂层包括形成具有可变催化剂载量的催化剂层。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中形成具有所述可变催化剂活性分布的催化剂层包括形成具有可变表面积 of 催化剂涂层的催化剂层。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中形成具有所述可变催化剂活性分布的催化剂层包括形成具有可变表面积的催化剂支撑元件的催化剂层。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中形成所述催化剂层包括形成纳米结构化薄膜催化剂层。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中形成所述纳米结构化薄膜催化剂层包括在纳米结构化支撑元件层上涂敷催化剂材料。
7. 一种制品,所述制品包括具有宽度和纵向轴线的多倍宽度的催化剂涂敷膜,所述多倍宽度的催化剂涂敷膜在所述多倍宽度的催化剂涂敷膜的宽度内具有变化比降的催化剂活性分布。
8. 根据权利要求7所述的制品,其中所述催化剂活性分布基本上相对于所述纵向轴线对称。
9. 根据权利要求7所述的制品,其中所述多倍宽度的催化剂涂敷膜是纳米结构化多倍宽度的催化剂涂敷膜。

用于在膜电极组件中增强电流密度均匀性的催化剂层

技术领域

[0001] 本发明整体涉及具有增强电流密度均匀性的催化剂层的膜电极组件以及此类催化剂层的制造方法。

背景技术

[0002] 已经由膜电极组件 (MEA) 建造了诸如质子交换膜燃料电池、传感器、电解槽、氯碱分离膜等电化学装置。用在典型电化学电池中的 MEA 包括例如与阳极和阴极接触的离子传导膜 (ICM)。阳极 / 膜 / 阴极结构夹在两个称为扩散电流收集器 (DCC) 的微孔导电元件之间形成五层 MEA。在阳极处形成的离子被传送到阴极, 使电流能够在连接各电极的外部电路中流动。

[0003] ICM 通常包含聚合物电解质材料, 这种材料可以组成其自身的结构支撑或可以被包含在多孔结构膜中。传送阳离子或质子的聚合物电解质材料可以为包含阴离子基团的聚合物的盐并且常常为部分或完全氟化的。

[0004] 已经使用呈 Pt 或碳载 Pt 催化剂的应用分散体形式的催化剂电极建造了燃料电池 MEA。可用于聚合物电解质膜的催化剂形式是通过湿化学法 (诸如氯铂酸的还原) 涂敷到较大的碳颗粒上的 Pt 或 Pt 合金。这种形式的催化剂与离聚物粘结剂、溶剂以及 (常常) 聚四氟乙烯 (PTFE) 颗粒一起分散以形成应用到膜或 DCC 上的墨水、糊剂或分散体。

[0005] 最近, 已经使用催化剂材料的含纳米结构化支撑元件颗粒或纳米结构化薄膜 (NSTF) 形成了催化剂层。可以将纳米结构化催化剂电极掺入非常薄的 ICM 表面层中, 形成致密分布的催化剂颗粒。使用纳米结构化薄膜 (NSTF) 催化剂层使得比通过分散方法形成的催化剂层高得多的催化剂利用率得以发生。

[0006] 本发明描述了制造用于电化学装置的增强的催化剂层的方法并且提供了多种超出现有技术的优点。

发明内容

[0007] 本发明涉及包括催化剂层 (诸如用于膜电极组件的那些) 的制品以及方法。本发明的一个实施例涉及一种用于制造催化剂涂敷的聚合物电解质膜的方法。在基底上形成跨越催化剂层的宽度具有可变的活性分布的催化剂层。将该催化剂层设置在聚合物电解质膜 (PEM) 上以形成中间组件。将足以使催化剂层粘结到 PEM 上的压力施加到中间组件上。移除基底以产生多倍宽度的催化剂涂敷膜。沿催化剂层的长度切割该多倍宽度的催化剂涂敷膜以形成单倍宽度的催化剂涂敷膜。可以切割单倍宽度的催化剂涂敷膜以形成更小的催化剂涂敷膜。

[0008] 可以通过形成具有可变的催化剂载量分布的催化剂层、形成具有可变的催化剂涂层表面积的催化剂层和 / 或形成具有可变的催化剂支撑元件表面积的催化剂层, 来实现形成具有可变的催化剂活性分布的催化剂层。在一些实施中, 催化剂层为包括涂有纳米结构化支撑元件层的催化剂材料的纳米结构化薄膜催化剂层。可以在显微结构的基底上形成催

化剂层。催化剂层可以包含金属,诸如铂或铂合金。

[0009] 根据本发明的一个方面,相对于在单倍宽度的催化剂涂敷膜的第二边缘处的较低催化剂活性,每个单倍宽度的催化剂涂敷膜在该单倍宽度的催化剂涂敷膜的第一边缘处与较高的催化剂活性相关联。催化剂涂敷膜可以被结合到具有带入口和出口的流场的燃料电池中,以使得第一边缘最接近流场出口并且第二边缘最接近流场入口。在这种构造中,位于单倍宽度的催化剂涂敷膜的第一边缘处的较高催化剂活性相对于位于单倍宽度的催化剂涂敷膜的第二边缘处的较低催化剂载量会在燃料电池的运转期间沿单倍宽度的催化剂涂敷膜形成基本上均匀的电流密度。

[0010] 根据本发明的另一个方面,在基底上形成的催化剂层、中间组件和单倍宽度的催化剂涂敷膜中的至少一种作为卷状物品 (roll good) 形成。可以将第一和第二扩散电流收集器在邻近单倍宽度的催化剂涂敷膜的相对侧设置来形成膜电极组件。

[0011] 催化剂层的可变催化剂活性分布可以跨越该催化剂层的宽度具有不同的比降。在一个实施中,可变的催化剂活性分布可以沿多倍宽度的催化剂涂敷膜的切割线具有基本上为零的比降。例如,可变的催化剂活性分布可以在切割线的一侧具有正比降,而在切割线的另一侧具有负比降。可变的催化剂活性分布可以沿切割线与第一催化剂活性相关联,而在沿催化剂层长度的边缘处与第二催化剂活性相关联。

[0012] 本发明的另一个实施例涉及一种制造用于膜电极组件的催化剂层的方法。形成沿基础催化剂层的宽度具有可变的催化剂载量分布的多倍宽度的基础催化剂层。沿基础催化剂层的长度切割该基础催化剂层以形成多个催化剂层。

[0013] 基础催化剂层可以具有基本上对称于沿催化剂层的长度延伸的对称线的催化剂载量分布。沿对称线切割基础催化剂层。例如,可变的催化剂载量分布可以具有不同的比降和/或可以为非线性的。在一个具体实施中,可以在基底上形成基础催化剂层,然后将其转移到聚合物电解质膜上以形成催化剂涂敷膜。在另一个具体实施中,可以在扩散电流收集器上形成催化剂层以形成催化剂涂敷的电极背衬。

[0014] 本发明的另一个实施例涉及一种包括具有宽度和纵向轴线的催化剂层的制品。催化剂层具有跨越该催化剂层的宽度具有变化比降的催化剂活性分布。催化剂活性分布可以基本上围绕纵向轴线对称。在多个具体实施中,催化剂层可以具有在催化剂层的纵向轴线处比降基本上为零的催化剂活性分布。在另一个具体实施中,催化剂层可以具有在纵向轴线的一侧上具有可变的正比降和/或在纵向轴线的另一侧上具有可变的负比降的活性分布。在另一个具体实施中,催化剂层可以沿纵向轴线与第一催化剂活性分布相关联,而在沿催化剂层的长度延伸的边缘处与第二催化剂活性分布相关联。

[0015] 催化剂层可以包括纳米结构化薄膜催化剂层和/或分散涂层。可以在显微结构的基底上形成催化剂层。该制品还可以包括导电微孔层,其中在导电微孔层上形成催化剂层。

[0016] 本发明的另一个实施例涉及一种包括纳米结构化薄膜催化剂的膜电极组件,该薄膜催化剂具有基本上均匀的催化剂活性分布,并且从膜电极组件进气口至膜电极组件排气口跨越膜电极组件具有小于约 0.2Amps/mg-Pt 的催化剂质量活性、小于约 0.2mg/cm² 的催化剂载量和小于约 50m²/g 的质量比表面积中的至少一种。

[0017] 根据该实施例的一个方面,从膜电极组件进气口至膜电极组件排气口跨越膜电极组件,催化剂质量活性小于约 0.2Amps/mg-Pt,催化剂载量大于约 0.2mg/cm²,并且质量比表

面积大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0018] 根据该实施例的另一个方面,从膜电极组件进气口至膜电极组件排气口跨越膜电极组件,催化剂质量活性大于约 $0.2\text{Amps}/\text{mg-Pt}$,催化剂载量小于约 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$,并且质量比表面积大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0019] 根据该实施例的另一个方面,从膜电极组件进气口至膜电极组件排气口跨越膜电极组件,催化剂载量大于约 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$,并且质量比表面积小于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0020] 本发明的另一个实施例涉及一种用于形成单倍宽度的催化剂层的方法。多倍宽度的基础催化剂层作为卷状物品形成,并且沿基础催化剂层的长度切割该基础催化剂层以形成多个单倍宽度的催化剂层。可以将一个或多个单倍宽度的催化剂层结合到电化学电池的 MEA 中。单倍宽度的催化剂层具有在燃料电池运转期间增进在 MEA 内的均匀电流密度的催化剂活性分布。例如,多倍宽度的催化剂层可以具有均匀的或可变的催化剂活性分布。

[0021] 本发明的上述概述并不旨在对本发明的每个实施例或每种实施作说明。通过参考以下的具体实施方式和权利要求并结合附图,本发明的优点和成就以及对本发明的更完全理解将变得显而易见并且被意识到。

附图说明

[0022] 图 1 示出计算电流密度与沿通道向下的位置 x 之间关系的坐标图;

[0023] 图 2 是图示说明一种根据本发明的实施例制造用于增强电流密度均匀性的催化剂层的方法的流程图;

[0024] 图 3A 和图 3B 示出一种根据本发明的实施例的多倍宽度的催化剂层;

[0025] 图 4A 至图 4J 示出根据本发明的实施例的示例性催化剂活性或载量分布;

[0026] 图 5 是图示说明一种根据本发明的实施例制造多个单倍宽度的催化剂涂敷膜层的方法的流程图;

[0027] 图 6A 和图 6B 示出适用于本发明的多个实施例的催化剂涂敷的纳米结构化支撑元件;

[0028] 图 7A 至图 7C 是 MEA 表面的横截面的扫描电子显微照片,其中纳米结构化电极层顺应根据本发明的实施例的显微结构形状;

[0029] 图 8A 示出一种利用一种或多种根据本发明的实施例的催化剂层的燃料电池;

[0030] 图 8B 示出一个包括根据本发明的实施例形成的 MEA 的组合电池组件的实施例;

[0031] 图 9 至图 12 描绘了其中可以利用本文的实施例所举例说明的燃料电池组件的可能体系;

[0032] 图 13 示出来自具有两种不同催化剂活性的纳米结构化 MEA 的动电位偏振曲线的坐标图;

[0033] 图 14 示出跨越 12 英寸宽的根据本发明的实施例的网状结构的镍铁导磁合金沉积的催化剂载量分布;

[0034] 图 15 示出一种可与具有根据本发明的实施例形成的催化剂层的 MEA 一起使用的合适流场设计;

[0035] 图 16A 和图 16B 分别示出根据本发明的实施例由单一磁控溅射源产生的第一载量分布以及所用的成形护罩;并且

[0036] 图 17A 和图 17B 分别示出为了试图构造均匀的载量分布由单一磁控溅射源产生的第二载量分布以及所用的成形护罩。

[0037] 虽然本发明有多种修改形式和替代形式,但其细节已通过附图中举例的方式示出并且将会作详细说明。应当了解,本发明不局限于所述的具体实施例。相反,本发明的目的在于涵盖由所附权利要求书限定的本发明范围内的所有修改形式、等同物以及替代物。

[0038] 多种实施例的具体实施方式

[0039] 在下文对所举例说明的实施例的叙述中将参考形成本发明一部分的附图,并且其中通过举例说明示出多个可以在其中实施本发明的实施例。应当理解,可以在不偏离本发明的范围的情况下采用其它实施例并且作出结构改变。

[0040] 本发明涉及包括用在膜电组件 (MEA) 中的催化剂层的部件以及制造上述部件的方法。使用本文所述的方法生产的催化剂层在运转期间产生在 MEA 的活性区域内的更均匀的电流分配。一些实施例涉及具有可变的催化剂活性分布 (例如具有变化比降的活性分布) 的催化剂层的形成以补偿在电化学燃料电池运转期间催化剂利用率的固有不均匀因素。另外一些实施例使用具有较小活性催化剂的均匀催化剂活性分布以在 MEA 活性区域上获得更均匀的电流密度。

[0041] 催化剂活性取决于几个因素,这些因素包括例如从进气口至排气口在 MEA 内的催化剂载量和催化剂质量活性。催化剂质量活性是催化剂面积比活度和催化剂质量比表面积的函数。可以通过例如控制这些因素中的任何一个或全部来实现较小活性催化剂的均匀催化剂活性分布或可变的催化剂活性分布。在一些情形中,可以通过改变催化剂支撑元件的表面积来改变催化剂面积比活度和 / 或催化剂的质量比表面积。

[0042] 可以 Amps/cm² 催化剂的平面面积为单位来定义催化剂活性,可以 Amps/mg 催化剂为单位来定义催化剂质量活性,可以 mg 催化剂每 cm² 催化剂的平面面积为单位来定义催化剂载量,可以 Amps 每 cm² 有效催化剂表面积为单位来定义催化剂面积比活度;并且可以 cm² 有效的催化剂表面积每 mg 催化剂为单位来定义质量比表面积。

[0043] 本文所述的实施例中举例说明的催化剂活性分布有利地为 MEA (例如用于质子交换膜 (PEM) 燃料电池中的那些) 提供更好的耐久性和寿命。通过使用在 MEA 内的表面产生更均匀的电流分配继而产生更均匀的温度分布的催化剂活性分布来获得更好的耐久性和寿命。下面的实施例所述的催化剂活性分布为从反应物入口至出口的活性梯度和 / 或较低的全面活性创造了条件,使得在整个 MEA 表面区域上更好地分布电流分配。

[0044] PEM 燃料电池的长期耐久性和最佳性能均被 MEA 活性区域上反应速率的均匀性所影响。反应速率的均匀性直接决定了电极层中过电位的均匀性以及活性区域上产热的均匀性。反应速率分布的均匀性取决于 MEA 活性区域上的反应物 (阴极上的氧气和阳极上的氢) 的均匀性,并且取决于催化剂的局部反应的均匀性。与入口气体一起供应的、在催化剂表面的电极中产生的或在气体扩散层中捕获的水的分布也可以影响反应物的均匀性以及催化剂的局部反应的均匀性。如果催化剂被水淹,那么较少的氧气能到达催化剂。如果局部膜 (或电极层中的离聚物,若为分散催化剂的话) 太干燥,那么催化剂的反应性会降低。当局部电流密度、热发生以及湿度中有不均匀的因素时,那么 MEA 的一些区域将比其它区域更热,该状况会导致过早失效。甚至在失效之前,由于一些区域将比其它区域具有更多过电位损耗,因此性能也不可能被最优化。

[0045] 对于性能和耐久性来说,期望实现基本的反应速率均匀性。然而,典型的燃料电池 MEA 和流场设计使得固有的不均匀因素成为它们的组成部分。例如,通常例如通过实现尽可能最高的表面积然后在活性区域上使用均匀分配的催化剂来将催化剂的活性制得尽可能高。对于给定的总电池电流,电池将会在入口近旁局部产生比气体供应通道向下更远处更多的电流密度,因为这样做将会最小化总电池过电位(电池电压损耗)。催化剂的活性越大,该效果就越严重。由于燃料电池中产生的局部热直接相关于电流密度,因此电流密度越均匀温度就将越均匀。不均匀的温度并且从而不均匀的局部相对湿度会导致 MEA 的性能下降和/或过早失效。

[0046] 本发明的实施例涉及制品和用于制造制品的方法,该制品包括能够在 MEA 的活性区域内产生更均匀的电流密度的催化剂层。例如,可以通过使用具有较小活性催化剂的基本上均匀的催化剂活性分布的 NSTF 催化剂来获得更均匀的电流密度。可以通过控制催化剂质量活性、催化剂载量和/或催化剂质量比表面积中的一种或多种来实现增强电流密度均匀性的催化剂活性分布。

[0047] 在一个实施中,可以通过在 900mV 在 100kPa 的氧气和完全饱和 $i_{m(0.9V)}$ 的条件下将催化剂质量活性限制到小于约 0.2Amps/mg-Pt 来实现产生更均匀的电流密度的基本上均匀的催化剂活性分布。催化剂质量活性是使用已知的测试方案例如描述于“Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs,” Applied Catalysis B: Environmental 第 56 期(2005 年)第 9-35 页的测试方案来测定的。在其它具体实施中,可以通过将催化剂载量限制到小于约 0.2mg/cm² 和/或通过将质量比表面积限制到小于约 50m²/g 来实现增强电流密度均匀性的基本上均匀的催化剂活性分布。

[0048] 在其它具体实施中,使用可变的催化剂活性分布来抵消典型的 MEA 流场设计固有的不均匀因素。例如,可以通过改变从进气口至排气口在 MEA 内的催化剂载量来实现可变的催化剂活性分布。催化剂载量可以表示为每 MEA 表面积的催化剂质量,例如表示为 mg Pt 每 cm² MEA。在多个具体实施中,可以通过改变载量、催化剂面积比活度和/或催化剂的质量比表面积来实现可变的催化剂活性分布。

[0049] 图 1 示出具有 ECSA(电化学表面积)值范围(其中样本 A 具有最低 ECSA 并且样本 D 具有最高 ECSA)的样本的计算电流密度与通道向下的位置 x 之间关系的坐标图。图 1 示出随着通道向下位置的增加出现的不均匀的电流密度以及使用较低 ECSA 催化剂的效果。如图 1 中可以看到,可以通过使用较低 ECSA 的催化剂来获得更均匀的电流密度。使用具有最低 ECSA 的催化剂的样本 A 在一组样本中显示出最均匀的电流密度。

[0050] 如从图 1 可以看到,电化学电池将在入口近旁产生比气体供应通道向下更远处更均匀的电流密度。可以使用具有不均匀的载量或活性分布(包括改变载量或活性分布的比降)的催化剂层来抵消典型的 MEA 流场设计固有的不均匀因素。根据一些实施例,形成了具有可变催化剂活性分布(诸如图 4A 至图 4J 示出的催化剂活性分布)的催化剂层。通过形成具有变化比降的催化剂活性分布的多倍宽度的催化剂层并且将该多倍宽度层切割成单倍宽度来制备可用于 MEA 的催化剂层。尽管可以实现任何催化剂活性分布,但是这种技术利用了通常用已知的薄膜沉积方法(例如溅射)产生的变化比降的催化剂载量分布。

[0051] 通过图 2 的流程图示出一种根据本发明的实施例制造提供增强的电流密度均匀

性的催化剂层的方法。在例如转移基底、扩散电流收集器或其它结构上形成 210 具有长度和宽度的多倍宽度的基础催化剂层。图 3A 至图 3B 示出代表性的卷状物品基础催化剂层 301 和 302, 它们各具有跨越它们宽度 (W) 的催化剂活性分布。例如, 在一些实施例中, 卷状物品催化剂层 301 和 302 可以具有为了更均匀的电流密度产生减弱的催化剂活性 (如上述) 的均匀的催化剂活性分布。在其它实施例中, 催化剂层 301 和 302 可具有可变的催化剂活性分布, 如图 4A 至图 4J 示出的催化剂活性分布 410 至 419。可以通过改变从进气口至排气口在 MEA 内的催化剂载量和 / 或通过改变催化剂面积比活度和 / 或通过改变催化剂的质量比表面积来实现图 4A 至图 4J 所示出的催化剂活性分布。

[0052] 可以使用多种沉积方法来实现催化剂层的形成, 这些方法包括真空涂敷方法如溅射、蒸发、升华、CVD、电弧、离子电镀法或其它方法。如此形成的催化剂层包括多倍宽度的催化剂层, 该层被切割 220 (图 2) 成两个或更多个部分以形成多个可以被结合到 MEA 的单倍宽度的催化剂层。

[0053] 图 3A 示出两倍宽度的催化剂层 301, 在切割线 306 上沿该层的长度将其切割成两个单倍宽度的催化剂层 322 和 324。图 3B 示出多倍宽度的催化剂层 302, 在切割线 303 和 304 处沿该层的长度将其切割成三个单倍宽度的催化剂层 332、334 和 336。图 4A 至图 4J 示出几个代表性的催化剂活性分布。

[0054] 如本领域内的技术人员将意识到, 可以使用任何催化剂活性分布并且可以将催化剂层切割成任何数目的部分。跨越多倍宽度的催化剂层的催化剂活性分布可以为线性的 (未示出)、分段线性的 (由分布 412、416 和 419 示出) 或非线性的 (由分布 410、411、413、414、415、417 和 418 示出)。在将多倍宽度的基础催化剂层切割成几部分之后, 可以沿各部分自身的宽度或长度切割来产生更多的片段。

[0055] 在一些实施中, 催化剂活性分布可以围绕切割线对称。图 4A 至图 4C 的催化剂活性分布 410、411 和 412 显示了围绕切割线的对称。催化剂活性分布 410、411 和 412 各自围绕切割线 306 对称。图 4I 和图 4J 中示出的催化剂活性分布 418 和 419 的部分基本上围绕切割线 304 对称。

[0056] 在一些具体实施中, 催化剂活性分布可以沿切割线具有最大的催化剂活性 (零比降), 其中在切割线的一侧具有正比降, 并且在切割线的另一侧具有负比降。分别在图 4B、4C、4I 和 4J 中的活性分布 411、412、418 和 419 示出这种实施。作为另外一种选择, 催化剂活性分布可以沿切割线具有最小的催化剂活性 (零比降), 其中在切割线的一侧具有负比降, 并且在切割线的另一侧具有正比降。图 4A 中的催化剂活性分布 410 示出这种具体实施。

[0057] 在多个实施例中, 在切割多倍宽度的催化剂层之后, 每个所得的催化剂层 322、324、332、334 和 336 可以具有跨越所得催化剂层的宽度具有变化比降的催化剂活性分布。通过沿切割线 303、304 和 / 或 306 切割具有催化剂活性分布 410、411、413、414、415、417 和 418 (分别示于图 4A、4B、4E、4F、4H 和 4I) 的催化剂层来实现这种结果。相反, 切割分别示于图 4C、4G 和 4J 的催化剂活性分布 412、416 和 419 导致具有恒定比降的催化剂活性分布的催化剂层 322、324、332、334 和 336。

[0058] 在一些具体实施中, 跨越多倍宽度的催化剂层的催化剂活性分布为基本线性的或分段线性的, 如分布 412、416 和 419。在一些具体实施中, 多倍宽度的催化剂层的催化剂活性分布为非线性的, 如分布 410、411、413、414、415、417 和 418。

[0059] 由切割操作所得的催化剂层可以具有在一个边缘最大,并且在另一个边缘最小的催化剂活性分布。在一些具体实施中,可以通过在约 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 至约 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 范围内的催化剂载量来实现最大的催化剂活性,并且通过在约 $0.04\text{mg}/\text{cm}^2$ 至约 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 范围内的催化剂载量来实现最小的催化剂活性。

[0060] 图 5 的流程图示出一种根据本发明的实施例制造催化剂涂敷膜的方法。在转移基底上形成 510 多倍宽度的基础催化剂层。将催化剂层转移 520 到离子传导膜 (ICM) 的一个或两个表面上。将催化剂层转移到 ICM 的表面上涉及将催化剂层沉积到 ICM 的表面上来形成中间组件。通过向中间组件施加压力 (并且可选加热) 将催化剂层粘结到 ICM 上。在剥离步骤中移除转移基底 530,留下多倍宽度的催化剂涂敷膜。沿一个或多个切割线切割 540 该多倍宽度的催化剂涂敷膜以形成多个单倍宽度的催化剂涂敷膜 (CCM)。在一些实施例中,在基底上形成的催化剂层、中间组件和单倍宽度的催化剂涂敷膜中的一种或多种可以作为卷状物品形成。

[0061] 在一些实施例中,可以直接在扩散电流收集器 (DCC) 的表面上形成基础催化剂层以形成催化剂涂敷的电极背衬 (CCEB)。作为另外一种选择,可以在转移基底上形成基础催化剂层,然后以对于图 5 所述方式类似的方式将其转移到 DCC 的表面上以形成 CCEB。

[0062] 在一些实施例中,可以通过用分散的催化剂材料涂敷转移基底、ICM 或 DCC 来形成基础催化剂层。通常使用碳载催化剂颗粒。例如,碳载催化剂颗粒可以为按重量计 50% 至 90% 的碳和 10% 至 50% 的催化剂金属。对于采用重整燃料的燃料电池,催化剂金属通常为阴极包含 Pt 并且阳极包含重量比率为 2 : 1 的 Pt 和 Ru。通常,以催化剂墨水的形式将催化剂施涂到 ICM 或 DCC 上。催化剂墨水通常包含聚合物电解质材料,它可以与组成 ICM 的材料相同或不同。

[0063] 催化剂墨水通常包含聚合物电解质分散体中的催化剂颗粒分散体。墨水通常包含 5% 至 30% 的固体 (即聚合物和催化剂),并且更通常 10% 至 20% 的固体。电解质分散体通常为水基分散体,其另外可以包含一元醇、多元醇如甘油和乙烯乙二醇、或其它溶剂如 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 和二甲基甲酰胺 (DMF)。可以调整水、醇和多元醇的含量以改变墨水的流变性。墨水通常包含 0 至 50% 的一元醇和 0 至 20% 的多元醇。此外,墨水可包含 0 至 2% 的合适分散剂。通常通过在加热的同时搅拌随后稀释到可施涂的稠度来制成墨水。

[0064] 可通过任何合适的方式将催化剂施涂到转移基底、ICM 或 DCC 上,这些方法包括手工方法和机械方法,如手工刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂敷、狭槽进料刮涂、三辊涂敷或贴花转移。涂敷可一次完成或多次完成。

[0065] 在一些实施例中,催化剂层可以包含具有敷形地涂有催化剂材料的支撑元件的纳米结构化薄膜。图 6A 和图 6B 示出适用于本发明的多个实施例的纳米结构化支撑元件。支撑元件可以具有基本上均匀但是不相同的横截面以及较高的长宽比。例如,纳米结构化支撑元件可以具有大于约 3 : 1 的纵横比 (即长度与直径的比率)。支撑元件可以具有多种取向以及直的和弯曲的形状 (例如可以为扭弯、弯曲、中空或直的须状、杆状、圆锥体、棱锥体、球状、柱状、板条状、管状等)。

[0066] 用于制造纳米结构化支撑元件的方法在普通拥有的美国专利 4,812,352、5,879,827 和 6,136,412 中有所描述,所述专利以引用的方式并入本文。用于制造有机纳米结构化层的方法公开于 Materials Science and Engineering, A158 (1992 年),第 1 至 6 页;

J. Vac. Sci. Technol. A, 第 5 卷 (第 4 期), 七月 / 八月, 1987 年, 第 1914 至 1916 页; J. Vac. Sci. Technol. A, 第 6 卷 (第 3 期), 五月 / 八月, 1988 年, 第 1907 至 1911 页; Thin Solid Films, 第 186 期, 1990 年, 第 327 至 347 页; J. Mat. Sci., 第 25 期, 1990 年, 第 5257 至 5268 页; Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (九月第 3 至 7 页, 1984 年), S. Steeb 等人编辑的 Elsevier Science Publishers B. V., New York, (1985 年), 第 1117 至 1124 页; Photo. Sci. and Eng., 第 24 卷 (第 4 期), 七月 / 八月, 1980 年, 第 211 至 216 页; 以及美国专利 4,568,598 和 4,340,276, 所述专利的公开内容以引用的方式并入本文。使用碳纳米管阵列的催化层层的特性公开于 “High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays,” Carbon 第 42 期 (2004 年) 第 191 至 197 页。

[0067] 适用于本发明的纳米结构化支撑元件可以包括须状的有机颜料, 诸如 C. I. 颜料红 149 (二萘嵌苯红)。如先前所论述, 在一些实施例中, 在转移基底上形成纳米结构化催化层, 然后转移到离子传导膜或扩散电流收集器上分别形成催化剂涂敷膜或催化剂涂敷的电极背衬。

[0068] 可用作基底的材料包括在汽相沉积和退火步骤期间在施加到其上的温度和真空中保持它们的完整性的那些。基底可以为柔性的或刚性的、平面的或非平面的、凸面的、凹面的、纹理的、或它们的组合。

[0069] 优选的基底材料包括有机材料和无机材料 (包括例如玻璃、陶瓷、金属和半导体)。优选的无机基底材料为玻璃或金属。一种优选的有机基底材料为聚酰亚胺。更优选地, 用 10 至 70nm 厚层的导电金属处理基底 (如果其为非金属) 以移除静电荷或提供可用的光学特性。层可以为不连续的。

[0070] 代表性的有机基底包括在退火温度下稳定的那些, 例如聚合物如聚酰亚胺膜 (可例如以商品名 “KAPTON” 自 DuPont Electronics, Wilmington, Del. 商购获得)、高温稳定的聚酸亚胺、聚酯、聚酰胺和聚芳族酰胺。

[0071] 可用作基底的金属包括例如铝、钴、铬、钼、镍、铂、钽、或它们的组合。可用作基底材料的陶瓷包括例如金属或非金属氧化物, 如氧化铝和二氧化硅。一种可用的无机非金属是硅。

[0072] 可以使用本领域已知用于将有机材料层应用到基底上的技术将可以由其形成纳米结构的有机材料涂敷到基底上。所述技术包括例如汽相沉积 (例如真空蒸发、升华和化学汽相沉积) 和溶液涂敷或分散体涂敷 (例如浸涂、喷涂、旋转涂、刀片或刀涂、条涂、辊涂和注涂 (即将液体灌注到表面上并且使液体在该表面上流动))。优选地, 通过物理真空汽相沉积 (即有机材料在所施加的真空中升华) 来应用有机层。

[0073] 通过例如涂敷随后等离子蚀刻来生产纳米结构的可用有机材料可以包括例如聚合物和其预聚物 (例如热塑性聚合物, 如醇酸、三聚氰胺、脲醛、邻苯二甲酸二烯丙基酯、环氧树脂、酚的聚合物、聚酯和硅树脂; 热固性聚合物, 如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、乙缩醛、丙烯酸酯的聚合物、纤维质的聚合物、氯化聚醚、乙烯-醋酸乙烯、氟烃、离聚物、尼龙、聚对二甲苯、含苯氧基的聚合物、异质同晶聚合物、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺-酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚、聚苯乙烯、聚砜和乙烯基聚合物); 以及有机金属 (例如双 (η^5 -环戊二烯基) 铁 (II)、五羰基铁、五羰基钌、五羰基钨、六羰基铬、六羰基钼、六羰基钨和三 (三苯基

膦)氯化铑)。

[0074] 优选地,有机基纳米结构化层的化学组成将与起始有机材料的化学组成相同。可用于制备纳米结构化层的优选有机材料包括例如含有其上的 π -电子密度广泛离域的链或环的平面分子。这些有机材料一般以人字形构造结晶。优选的有机材料可以被广泛分类为多环芳烃和杂环芳族化合物。

[0075] 可商购获得的优选多环芳烃包括例如萘、菲、二萘嵌苯、蒽、晕苯和芘。一种优选的多环芳烃是本文叫做“二萘嵌苯红”的可以商品名“C. I. PIGMENT RED 149”商购获得的 N, N'-二(3,5-二甲苯基)二萘嵌苯-3,4,9,10 双(二甲酰亚胺)。

[0076] 可商购获得的优选杂环芳族化合物包括例如酞菁、卟啉、卟啉、嘌呤和蝶呤。杂环芳族化合物的代表性实例包括例如不含金属的酞菁(例如二氢酞菁)及其金属复合物(例如酞菁铜)。

[0077] 有机材料在沉积到基底上时优选能够形成连续层。优选地,该连续层的厚度在 1 纳米至约一千纳米范围内。

[0078] 纳米结构化元件的取向会受到基底温度、沉积速率和有机层沉积过程中的入射角的影响。如果在有机材料的沉积过程中基底的温度足够高(即超过基底的临界温度,在本领域中该温度相关于有机材料沸点三分之一的值(单位为绝对温度)),那么沉积的有机材料在沉积时或在随后退火时将形成无规取向的纳米结构。如果在沉积过程中基底的温度较低(即低于基底的临界温度),那么沉积的有机材料在退火时趋于形成均匀取向的纳米结构。例如,如果期望包括二萘嵌苯红的均匀取向的纳米结构,那么在二萘嵌苯红沉积时基底的温度优选为约 0°C 至约 30°C。某些后续的敷形涂敷工艺(诸如 DC 磁控溅射和阴极电弧真空工艺)可以产生曲线纳米结构。

[0079] 为了将沉积的层完全转变成纳米结构,对于不同的膜厚可以有最佳的最大退火温度。在完全转变时,每个纳米结构化支撑元件的主要尺寸均接与最初沉积的有机层的厚度成正比。由于纳米结构是离散的、被与它们的横截面尺寸相似的距离隔开、具有基本上均匀的横截面尺寸、并且所有的初始有机薄膜材料被转变成纳米结构,因此质量守恒定律意味着纳米结构的长度将与最初沉积的层的厚度成正比。由于初始有机层的厚度与纳米结构的长度的这种关系,以及横截面尺寸与长度无关,因此纳米结构的长度和纵横比可以独立于它们的横截面尺寸和面密度而变化。例如,已经发现,当厚度在约 0.05 至约 0.2 微米范围内时,纳米结构的长度大约为汽相沉积的二萘嵌苯红层厚度的 10 至 15 倍。纳米结构层的表面积(即各纳米结构的表面积的总和)比最初沉积在基底上的有机层的表面积大得多。优选地,最初沉积的层的厚度在约 0.03 至约 0.5 微米范围内。

[0080] 各单独的纳米结构化支撑元件可以为单晶、多晶或非晶态。由于纳米结构的晶体本性和均匀取向,纳米结构化层可以具有高度各向异性的特性。纳米结构化支撑元件可以具有在例如约 0.6 μm 至约 2 μm 范围内变化的垂直尺寸和在约 0.025 μm 至约 0.06 μm 范围内变化的水平尺寸。

[0081] 如果期望不连续分布的纳米结构,那么可以在有机层沉积步骤中使用罩来选择性地涂敷基底的特定区域或区。也可以用本领域已知用于在基底的特定区域或区上选择性地沉积有机层的其它技术。

[0082] 在退火步骤中,在足以使涂敷的有机层经历物理变化的温度下在真空中加热其上

涂有有机层的基底一段时间,其中有机层成长以形成包括密集阵列的离散、定向的单晶或多晶纳米结构的纳米结构化层。当沉积过程中基底的温度足够低时,纳米结构的均匀取向是退火工艺的固有结果。没有观察到退火步骤之前涂敷的基底暴露于大气会对后续的纳米结构形成有害。

[0083] 如果例如涂敷的有机材料是二萘嵌苯红或酞菁铜,那么退火优选在约 160℃ 至约 270℃ 范围内的温度下在真空(即小于约 1×10^{-3} Torr) 中进行。将初始有机层转变成纳米结构化层必需的退火时间取决于退火温度。通常,在约 10 分钟至约 6 小时范围内的退火时间是足够的。优选地,退火时间在约 20 分钟至约 4 小时的范围内。此外,对于二萘嵌苯红,观察到将全部初始有机层转变成纳米结构化层但不将其升华掉的最佳退火温度随沉积层的厚度而变化。通常,对于 0.05 至 0.15 微米的初始有机层,温度在 245℃ 至 270℃ 范围内。

[0084] 汽相沉积步骤与退火步骤之间的时间间隔可以从几分钟到几个月不等,而不产生显著的不利影响,前提条件是将涂敷的复合物贮藏在带盖容器中以将污染(例如灰尘)减到最小。当纳米结构成长时,有机红外光波段强度变化并且激光镜面反射率下降,使得能够例如通过表面红外光谱就地小心地控制转变。在纳米结构成长到期望的尺寸之后,让所得的包括基底和纳米结构的层状结构在被带到大气压之前冷却。

[0085] 如果期望成图案分布的纳米结构,那么可以通过例如机械法、真空处理法、化学法、气压或流体方法、辐射法、以及它们的组合来选择性地从基底移除纳米结构。可用的机械法包括例如用锋利的器具(例如用剃刀刀片)将纳米结构刮离基底以及用聚合物胶囊封装随后剥离。可用的辐射法包括激光或光烧蚀。这种烧蚀可以导致成图案的电极。可用的化学法包括例如酸蚀刻纳米结构化层的所选区域或区。可用的真空法包括例如离子溅射和反应离子蚀刻。可用的气压方法包括例如用气体(例如空气)或液流将纳米结构吹离基底。以上各方法的组合也是可能的,如使用光致抗蚀剂和光刻法。

[0086] 通过例如将不连续的金属微岛罩汽相沉积到聚合物的表面上,然后等离子或反应离子蚀刻掉没有被金属微岛掩盖的聚合物材料留下聚合物基底柱从表面伸出,纳米结构可以为基底的伸出部并且与基底为同一种材料,只要它们可以被转移到 ICM 上。

[0087] 用于生产纳米结构的可用无机材料包括例如碳、似金刚石碳、碳纳米管、陶瓷(例如金属或非金属氧化物,如氧化铝、二氧化硅、氧化铁和氧化铜;金属或非金属氮化物,如氮化硅和氮化钛;以及金属或非金属碳化物,如碳化硅;金属或非金属硼化物,如硼化钛);金属或非金属硫化物,如硫化镉和硫化锌;金属硅化物,如硅化镁、硅化钙和硅化铁;金属(例如贵金属,如金、银、铂、钨、铌、钽、钨、钼、以及它们的组合;过渡金属,如钨、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锆、以及它们的组合;低熔点金属,如铋、铅、铟、镱、锡、锌和铝;难熔金属,如钨、铌、钼、以及它们的组合);以及半导体材料(例如金刚石、锗、硒、砷、硅、碲、砷化镓、锑化镓、磷化镓、锑化铝、锑化铟、氧化铟锡、锑化锌、磷化铟、砷化铝镓、碲化锌、以及它们的组合)。

[0088] 优选地,敷形地涂敷纳米结构的一层或多层材料用作赋予期望的催化特性的功能层并且也可以赋予导电性和机械性能(例如加强和/或保护包括纳米结构化层的纳米结构)以及低蒸汽压特性。

[0089] 敷形的涂层材料优选可以为无机材料或它可以为包括聚合材料的有机材料。可用的无机敷形涂层材料包括例如上文在纳米结构的描述中所述的那些。可用的有机材料包括

例如导电聚合物（例如聚乙炔）、衍生自聚对二甲苯的聚合物、以及能够形成自组装层的材料。

[0090] 敷形涂层的优选厚度通常在约 0.2 至约 50nm 范围内。可以使用传统技术将敷形涂层沉积到纳米结构化层上，这些技术包括例如美国专利 4,812,352 和 5,039,561 中公开的那些，所述专利的公开内容以引用的方式并入本文。可以使用避免通过机械力扰动纳米结构化层的任何方法来沉积敷形涂层。合适的方法包括例如汽相沉积（例如真空蒸发、溅涂和化学汽相沉积）、溶液涂敷或分散体涂敷（例如浸涂、喷涂、旋转涂、注涂（即将液体灌注到表面上并且使液体在纳米结构化层上流动，随后移除溶剂）、浸渍涂（即将纳米结构化层浸入溶液中足以使该层自溶液吸附分子或自分散体吸附胶粒或其它颗粒的一段时间）、电镀和无电镀。更优选地，通过汽相沉积方法沉积敷形涂层。汽相沉积方法例如离子溅射沉积、阴极电弧沉积、气相冷凝、真空升华、物理汽相传递、化学汽相传递、金属有机化学汽相沉积和离子束辅助的沉积。优选地，敷形涂层材料为催化的金属或金属合金。

[0091] 对于成图案的敷形涂层的沉积，通过本领域已知的方法来改进沉积技术以生产此类不连续的涂层。已知的改进方式包括例如使用罩、百叶窗、定向离子束和沉积源束。

[0092] 在一些应用中，形成的针状纳米结构支撑元件的关键方面是它们可以容易地从最初的基底转移到膜中形成 MEA 催化剂电极层；它们允许较高重量百分比载量（优选至少 80% 重量比率的催化剂颗粒与纳米结构化支撑元件和催化剂涂层的组合重量）的催化剂涂敷到纳米结构化支撑元件上；它们具有足以为催化剂提供较高值（为基底的平面面积的至少 10 至 15 倍）的表面积支撑的数密度和纵横比；并且初始基底上的针状支撑颗粒的形状和取向有利于用催化剂均匀涂敷。

[0093] 用于薄膜催化剂沉积的催化剂沉积方法的重要方面是沉积导致包括多晶颗粒的薄催化剂薄膜的形成，其中多晶颗粒的粒度在几十纳米范围内，优选 2 至 50nm 范围内，它们均匀地涂敷纳米结构化支撑元件的外表面区域的至少一部分。

[0094] 一般来讲，催化剂在成核位置（其成长为催化剂颗粒）沉积到纳米结构化支撑元件上。据发现，所得的催化剂颗粒的大小是支撑元件的初始大小和催化剂载量的函数。对于以 mg/cm^2 表示的相同催化剂载量，与具有相同横截面尺寸的较短的催化剂支撑相比，较长的催化剂支撑将导致较薄的催化剂薄膜和较小的催化剂粒度。

[0095] 可以通过在较短的纳米结构支撑上使用较低载量催化剂的较薄催化剂薄膜和较小催化剂颗粒来提高催化剂利用率。可以通过使那些催化剂颗粒停留在部分未嵌入 ICM 中的较薄表面层中来进一步提高催化剂利用率。可以通过制造较短的纳米结构支撑、用较低载量的催化剂涂敷它们以及将纳米结构化元件应用到 ICM 上使得它们的应用步骤期间破裂成碎片以形成薄的部分嵌入层来同时实现这些目标。

[0096] 离子传导膜 (ICM) 可以由任何合适的离子交换电解质组成。电解质优选为固体或凝胶。可用于本发明的电解质可以包括离子传导材料，如聚合物电解质和离子交换树脂。电解质优选为适用于质子交换膜燃料电池的质子传导离子聚合物。

[0097] 四氟乙烯 (TFE) 与根据化学式： $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的共聚单体的共聚物是已知的并且以商品名 NAFION[®] 由 DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware 以磺酸形式（即其中的 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$ ）销售。NAFION[®] 一般用于制

造可用于燃料电池的聚合物电解质膜。四氟乙烯 (TFE) 与根据化学式 : $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的共聚用单体的共聚物也是已知的并且在制造可用于燃料电池的聚合物电解质膜时以磺酸形式 (即其中的 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$) 使用。最优选的是四氟乙烯 (TFE) 与 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的共聚物, 其中 $\text{FSO}_2\text{-}$ 端基被水解为 $\text{HSO}_3\text{-}$ 。

[0098] 可用于本发明的离子传导材料可以为碱金属或碱土金属盐或质子酸与一种或多种极性聚合物如聚醚、聚酯或聚酰亚胺的复合物; 或为碱金属或碱土金属盐或质子酸与包含上述极性聚合物作为链段的网状或交联聚合物的复合物。可用的聚醚包括: 聚氧化烯, 如聚乙二醇、聚乙二醇单醚、聚乙二醇二醚、聚丙二醇、聚丙二醇单醚和聚丙二醇二醚; 这些聚醚的共聚物, 如聚(氧乙烯共氧丙烯) 乙二醇、聚(氧乙烯共氧丙烯) 乙二醇单醚和聚(氧乙烯共氧丙烯) 乙二醇二醚; 1,2- 乙二胺与上述聚氧化烯的缩合产物; 酯, 如上述聚氧化烯的磷酸酯、脂肪族羧酸酯或芳族羧酸酯。本领域已知例如聚乙二醇与二烷基硅氧烷、聚乙二醇与马来酸酐或聚乙二醇单乙基醚与甲基丙烯酸共聚物表现出足够的离子传导性, 因此可用于本发明的 ICM 中。

[0099] 可用的复合物形成试剂可以包括碱金属盐、碱土金属盐以及质子酸和质子酸盐。可用于上述盐中的抗衡离子可以为卤素离子、高氯离子、硫氰酸离子、三氟甲磺酸离子、氟硼酸离子等。此类盐的代表性实例包括但不限于氟化锂、碘化钠、碘化锂、高氯酸锂、硫氰酸钠、三氟甲磺酸锂、氟硼酸锂、六氟磷酸锂、磷酸、硫酸、三氟甲磺酸、四氟乙烯磺酸、六氟丁磺酸等。

[0100] 可以在本发明中用作电解质的离子交换树脂包括烃型和氟烃型树脂。烃型离子交换树脂可以包括酚型或磺酸型树脂; 通过磺化作用充满阳离子交换能力或通过氯甲基化随后通过转化为相应的季铵充满阴离子交换能力的缩合树脂, 如苯酚甲醛、聚苯乙烯、苯乙烯二乙烯基苯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯二乙烯基苯氯乙烯三元共聚物等。

[0101] 氟烃型离子交换树脂可以包括四氟乙烯-全氟磺酰基乙氧基乙烯基醚或四氟乙烯-羟基化(全氟乙烯基醚) 共聚物的水合物。当期望例如在燃料电池的阴极处的抗氧化和/或耐酸性能时, 具有磺酸、羧酸和/或磷酸官能团的氟烃型树脂是优选的。氟烃型树脂通常表现出对卤素、强酸和碱的优良抗氧化性能, 并且可以优选用于可用在本发明中的复合电解质膜。一族具有磺酸基官能团的氟烃型树脂是 NAFION[®] 树脂。

[0102] 可用于本发明的其它氟烃型离子交换树脂包括含芳基全氟烷基磺酰亚胺阳离子交换基团的烯烃的(共) 聚合物, 该交换基团具有通式 (I): $\text{CH}_2=\text{CH-Ar-SO}_2\text{-N-SO}_2(\text{C}_1+\text{nF}_3+2\text{n})$, 其中 n 是 0 至 11, 优选 0 至 3, 并且最优选 0, 并且其中 Ar 是任何取代或未取代的二价芳基, 优选单环的并且最优选本文称为苯基的二价苯基基团。Ar 可以包括任何取代或未取代的芳族部分, 它们包括苯、萘、蒽、菲、茚、茈、环戊二烯和嵌二萘, 其中这些部分优选分子量为 400 或更低, 并且更优选 100 或更低。Ar 可以被本文所限定的任何基团取代。一种这样的树脂是衍生自具有化学式 (II): 苯乙烯基 $\text{-SO}_2\text{N}^+\text{-SO}_2\text{CF}_3$ 的苯乙烯基三氟甲基磺酰亚胺 (STSI) 的自由基聚合的离子传导材料 p-STSI。

[0103] ICM 也可以为包括与上述电解质中的任何一种结合的多孔膜材料的复合膜。可以使用任何合适的多孔膜。可用作本发明的增强膜的多孔膜可以为具有足以使电解质中的至少一种液体溶液能够被注入或吸入其中的多孔性并且具有足以在电化学电池中经受操作条件的强度的任何构造。优选地, 可用于本发明的多孔膜包含对电池中的条件惰性的

聚合物,如聚烯烃或卤化的(优选氟化的)聚乙烯基树脂。可以使用膨胀的 PTFE 膜,如由 Sumitomo Electric Industries, Inc., Tokyo, Japan 生产的 Poreflon™,和由 Tetratex, Inc., Feasterville, PA. 生产的 Tetratex™。

[0104] 可用于本发明的多孔膜可以包括通过热导相分离 (TIPS) 方法制备的微孔薄膜,所述方法如描述于例如美国专利 4,539,256、4,726,989、4,867,881、5,120,594 和 5,260,360,所述专利的教导内容以引用的方式并入本文。TIPS 膜表现出热塑性聚合物颗粒的隔开的、无规分散的、等轴的、不均匀成型的多样性,可选地在该聚合物的结晶温度下用与该聚合物不混溶的液体优选以薄膜、隔膜或薄片材料的形式涂敷该聚合物。由颗粒所限定的微孔优选具有足以使电解质能够被结合在那里的大小。

[0105] 适用于由 TIPS 方法制备薄膜的聚合物包括热塑性聚合物、热敏聚合物和这些聚合物的混合物(只要混合的聚合物是相容的)。诸如超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 等热敏聚合物不可以被直接熔融加工,但是在充分降低其粘度至适合于熔融加工的稀释剂存在的条件下可以被熔融加工。

[0106] 合适的聚合物包括例如可结晶的乙烯基聚合物、缩合聚合物和氧化聚合物。代表性的可结晶乙烯基聚合物包括例如高密度和低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯,如聚甲基丙烯酸甲酯、含氟聚合物,如聚偏二氟乙烯,等等。可用的缩合聚合物包括例如聚酯,如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺,包括 Nylon™ 家族的许多成员、聚碳酸酯和聚砜。可用的氧化聚合物包括例如聚苯醚和聚醚酮。聚合物和共聚物的共混物也可用于本发明。可用作本发明的增强膜的优选聚合物包括可结晶聚合物,如聚烯烃和含氟聚合物,因为它们对水解和氧化具有抵抗力。优选的聚烯烃包括高密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物和聚偏二氟乙烯。

[0107] 在所使用的地方,扩散电流收集器 (DCC) 可以由能够自电极收集电流同时使反应物气体能够通过的材料构成。DCC 向催化剂和膜提供气体反应物和水汽的多孔通路,并且也收集催化剂层中产生的电流来为外负载提供动力。扩散电流收集器包括微孔层 (MPL) 和电极背衬层 (EBL),其中 MPL 设置在催化剂层与 EBL 之间。

[0108] DCC 的碳纤维构造通常具有粗糙和多孔的表面,其表现出与催化剂层的低粘结附着力。为了提高粘结附着力和/或提供水管理,将 MPL 涂敷到 EBL 的表面上。这整平了 EBL 的粗糙和多孔的表面,从而提供与催化剂层的良好粘结附着力。

[0109] 各个 EBL 可以为任何合适的导电多孔基底,如碳纤维构造(例如织造和非织造碳纤维构造)。可商购获得的碳纤维构造的实例包括得自 Ballard Material Products, Lowell, MA 的商标为“AvCarb P50”的碳纤维纸;可以得自 ElectroChem, Inc., Woburn, MA 的“Toray”碳纸;得自 Spectracorp, Lawrence, MA 的“SpectraCarb”碳纸;得自 Hollingsworth & Vose Company, East Walpole, MA 的“AFN”非织造碳布;以及得自 Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO. 的“Zoltek”碳布。也可以处理 EBL 来提高或赋予疏水特性。例如,可以用高度氟化的聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE) 和氟化乙烯丙烯 (FEP) 来处理 EBL。

[0110] 可以将本文所述的纳米结构化支撑元件直接应用到 ICM 的表面上但是不需要整体嵌入。可以将纳米结构化元件仅嵌入在颗粒与 ICM 之间产生牢固连接所必需的范围内。尽管差不多 99% 体积的纳米结构化元件可以被嵌入 ICM 内,但是优选不超过 95% 体积的纳

米结构化元件被包含在 ICM 内,并且更优选不超过 90%。最优选地,至少一半体积的纳米结构化元件在 ICM 的外面。在一些实施例中,每个纳米结构化元件可以部分位于 ICM 内并且部分位于 ICM 的外面。在其它实施例中,全体纳米结构化元件中的一部分可以位于 ICM 内,并且一部分位于外面,其中一些颗粒嵌入,有些颗粒非嵌入,并且有些颗粒部分嵌入。

[0111] 可以单一取向或无规方向将纳米结构化元件部分嵌入 ICM 的表面中。在前一种情况下,催化剂涂敷的支撑颗粒可以被定向为平行于 ICM 的表面,以使得原则上只有在支撑颗粒一侧上的催化剂接触固体聚合物电极;或者它们可以被定向为差不多垂直于 ICM 表面并且它们长度的小部分嵌入 ICM 表面中;或者催化剂涂敷的针状成型的支撑颗粒可以具有任何中间位置或各位置的组合。此外,可以打碎或压碎纳米结构化元件,使得进一步减小它们的大小并且使得能够进一步压紧电极层。优选地,离聚物涂敷针状的支撑元件以获得良好的质子传导,但是在催化剂涂敷的针状支撑元件之间留有空隙以获得良好的到达催化剂表面的反应物通道。

[0112] 适用于将催化剂颗粒应用到膜上来形成 MEA 的工艺包括用高温和压力静电压制,或对于连续的滚筒生产,用层压、展平滚或压延随后通过从 ICM 表面剥离初始的催化剂支撑薄膜基底,留下催化剂颗粒被嵌入。

[0113] 可以通过应用机械压力(并且可选高温)并且随后移除最初的基底将支撑在基底上的纳米结构化元件转移并且连接到 ICM 上。可以采用任何合适来源的压力。可以采用液压机。优选地,可以经由一个或一系列展平辊来施加压力。这种工艺也可以适用于连续方法,在重复操作中使用平台压机或在连续操作中使用辊。为了均匀分配压力,可以采用压力源与颗粒基底之间的垫片、间隔材料和其它机械装置媒介。优选将电极颗粒支撑在应用到 ICM 表面的基底上,使得颗粒接触膜表面。在一个实施例中,可以将 ICM 放在靠着 ICM 放置的两薄片聚酰亚胺支撑的催化剂涂敷的纳米结构化元件的纳米结构化薄膜之间。此外将额外层的未涂敷聚酰亚胺和 PTFE 薄片在三明治的任一侧成层以便均匀分配压力,并且最终将一对不锈钢垫片放在该组件的外面。在压制之后移除基底,留下电极颗粒连接到 ICM 上。作为另外一种选择,可以在不用任何基底并且不包括任何额外离聚物的情况下将电极颗粒直接应用到 ICM 表面上,然后压制到表面中。

[0114] 压力、温度和压制的持续时间可以为足以将纳米结构化元件部分嵌入膜中的任何组合。所用的确切条件部分取决于所用的纳米结构化元件的本性。

[0115] 在一个实施例中,在压力和高温下将涂有较低载量催化剂的较短纳米结构化支撑应用到 ICM 上,使得它们的应用步骤期间破裂成碎片以形成薄的部分嵌入层。优选地,所得的层小于约 2 微米厚,更优选小于 1.0 微米,并且最优选小于 0.5 微米厚。可用于该方法的纳米结构化元件的长度优选小于 1.0 微米,并且长度更优选小于 0.6 微米。并且可用于该方法的纳米结构化元件的催化剂载量小于 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的须状基底面积,优选小于 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在该实施例中,优选使用介于 90 和 900MPa 之间的压力。最优选地,使用介于 180 和 270MPa 之间的压力。压制温度优选介于 80°C 和 300°C 之间,并且最优选介于 100°C 和 150°C 之间。压制时间优选大于 1 秒并且最优选约一分钟。在装载到压机中之后,在压制之前可以让 MEA 部件在低压或没有压力的情况下平衡至压机温度。作为另外一种选择,可以在烘箱中或适用于该用途的其它设备中预热 MEA 部件。在压制之前优选预热 MEA 部件 1 至 10 分钟。可以在从压机移开之前或之后冷却 MEA。压机的台板可以为水冷的或通过任何其它合适方式

冷却的。优选地,在仍处于压机中的压力下的同时冷却 MEA 1 至 10 分钟。在从压机移开之前优选将 MEA 冷却至约 50°C 以下。可选地可以使用采用真空台板的压机。

[0116] 在另一个实施例中,可以在室温和介于 9 和 900MPa 之间的压力下通过用合适的溶剂预处理 ICM 来形成 MEA。相反,现有技术需要高温来获得催化剂 / 离聚物层与 ICM 之间的紧密粘结。通过将全氟磺酸聚合物膜表面短暂地暴露至溶剂(优选庚烷),可以在室温下将那个催化剂涂敷的纳米结构化支撑颗粒从支撑基底转移到并且部分嵌入 ICM 中。

[0117] 在该实施例中,优选使用介于 9 和 900MPa 之间的压力。最优选地,使用介于 45 和 180MPa 之间的压力。压机温度优选为室温,即约 25°C,但是也可以为介于 0°C 和 50°C 之间的任何温度。压制时间优选大于 1 秒,并且最优选介于约 10 秒和约一分钟之间。由于压制在室温下进行,因此不需要预热或压制后冷却。

[0118] 通过经由任何方式短暂暴露于溶剂来预热 ICM,这些方法包括浸渍、与饱和材料接触、喷雾或蒸汽冷凝,但是优选通过浸渍。在预处理之后可以抖落过多的溶剂。可以使用不危及 ICM 安全的任何暴露时间,然而优选至少一秒的持续时间。所用的溶剂可以选自非极性溶剂、庚烷、异丙醇、甲醇、丙酮、IPA、 $C_8F_{17}SO_3H$ 、辛烷、乙醇、THF、MEK、DMSO、环己烷或环己酮。非极性溶剂是优选的。庚烷是最优选的,因为观察到它具有最佳的润湿和干燥状况,并且能够在不使 ICM 膨胀或扭曲的情况下将纳米结构化催化剂完全转移至 ICM 表面。ICM 的这种预处理可以与任何催化剂颗粒一起使用,并且不限于纳米结构化元件,尽管它们是优选的催化剂颗粒。

[0119] 据发现,可以将形体尺寸在 1 至 50 微米范围内的显微结构赋予薄的电极层,以使得催化的膜表面也复制了这些显微结构。图 7A 至图 7C 为分别以 500x、5,000x 和 30,000x 拍摄的这样一种催化剂涂敷膜(CCM)表面的横截面的扫描电子显微照片,其中纳米结构化电极层顺应于 25 微米高的峰和谷的显微结构形状。每单位平面区域 CCM 的实际电极层表面积(垂直于 CCM 的堆叠轴线测定)被显微结构基底的几何形表面积系数所提高。在图 7A 示出的实例中,该系数为 1.414 或二的平方根,因为该表面的每个部分都与 MCTS 平面的垂直线成 45° 角。此外,可以将显微结构的形体尺寸制得比 ICM 的厚度更小。

[0120] 可以通过任何有效的方法赋予显微结构。一种优选的方法是在显微结构的初始基底(本文表示为显微结构催化剂转移基底(MCTS))上形成纳米结构。在将纳米结构化元件转移到 ICM 上的过程中将显微结构赋予 CCM,并且在揭掉初始基底之后保留该显微结构。纳米结构的状况和 CCM 的形成与上述相同。另一个方法是将显微结构压印或模压到形成的 CCM 中。显微结构的几何形状均匀是不必要的。无规大小和排列的形体可用来达到同样的目的。

[0121] 当催化剂层足够薄(比显微结构形体的尺寸薄约一个数量级)并且那些显微结构形体比离子交换膜的厚度小时,可以实现通过显微结构化催化剂电极区域来提高每单位 CCM 体积的实际催化剂面积。例如,本发明中 ICM 的催化表面区域的厚度可以为 2 微米或更小。显微结构形体的宽度可以为约 12 微米,并且显微结构形体的峰至谷的高度可以为约 6 微米,并且 ICM 膜的厚度可以为 25 微米或更大。

[0122] 当通过使用显微结构基底为本发明的纳米结构化支撑元件赋予显微结构时,在应用催化剂和形成 CCM 的工艺中呈现另外两个优点。在一些实施例中,本发明的支撑颗粒的膜转移应用(例如燃料电池和 / 或电解槽)的关键方面是将它们应用到从那里可以将它们

转移到膜表面的基底上。这种需要可以导致容易从平坦基底上刷去或通过围绕芯卷起这样一种平坦基底（如将在连续纤维网涂敷工艺中做的那样）而损坏的支撑颗粒。让纳米结构化催化剂支撑元件处于显微结构基底上可以防止损坏的可能，因为绝大多数非常小的催化剂涂敷的支撑颗粒将留在峰下面的谷中，这将保护它们免受卷起时的损坏。可以在将催化的支撑颗粒转移到 ICM 表面中的过程中意识到由显微结构基底提供的第二工艺优点。常常会使用高温和压力，并且在压制工艺的开始从界面移除空气（如通过应用真空）会很重要。当从携带催化剂支撑颗粒的大片平面基底转移时，空气会被截留在 ICM 与支撑基底之间。在排空过程中让显微结构峰将 ICM 与基底隔开会使得该空气恰在压制转移开始之前的瞬间被更有效地移除。

[0123] 本发明的催化剂层尤其可用在为了直接目的而使用优化膜电极的电化学装置如燃料电池、电池、电解槽、电化学反应器如氯碱分离膜、或气体、水汽或液体传感器中。

[0124] 可以将使用本发明的催化剂层形成的 MEA 结合到不同类型、构造和工艺的燃料电池组件和层叠件中。典型的燃料电池描述于图 8A。燃料电池是从空气中结合氢燃料和氧气以产生电、热和水的电化学装置。燃料电池不利用燃烧，因此燃料电池产生很少（如果有的话）危险的流出物。燃料电池将氢燃料和氧气直接转化为电，并且可以比例如内燃发电机以高得多的效率运转。

[0125] 图 8A 所示的燃料电池 10 邻近阳极 14 包括 DCC 12。邻近阳极 14 是阴离子传导膜 (ICM) 16。阴极 18 的位置邻近 ICM 16，并且第二 DCC 19 的位置邻近阴极 18。在运转时，氢燃料通过第一 DCC 12 并且越过阳极 14 被引入燃料电池 10 的阳极部分。在阳极 14 处，氢燃料被分解成氢离子 (H^+) 和电子 (e^-)。

[0126] ICM 16 只允许氢离子或质子通过 ICM 16 到达燃料电池 10 的阴极部分。电子不能通过 ICM 16，相反地以电流的形式流过外电路。该电流可以为诸如电动马达的电负载 17 提供动力或被导入诸如可充电电池的能量贮藏装置。

[0127] 氧气经由第二 DCC 19 流入燃料电池 10 的阴极侧。当氧气越过阴极 18 时，氧气、质子和电子结合以产生水和热。

[0128] 可以将如图 8A 所示的单个燃料电池组装为如下文所述的成套燃料电池组件。本文称为成套电池组件 (UCA) 或多电池组件 (MCA) 的成套燃料电池组件可以与许多其它 UCA/MCA 结合以形成燃料电池层叠件。可以将 UCA/MCA 电力地串联连接，其中层叠件内 UCA/MCA 的数目决定层叠件的总电压，并且每个电池的活性表面积决定总电流。可以通过总层叠件电压乘以总电流来确定由给定燃料电池层叠件产生的总电功率。

[0129] 现在参见图 8B，示出了一个根据 PEM 燃料电池技术实施的 UCA 的实施例。如图 8B 所示，UCA 20 的膜电极组件 (MEA) 25 包括五个组件层。ICM 层 22 被夹在一对 DCC 之间。阳极 30 位于第一 DCC 24 与膜 22 之间，并且阴极 32 位于膜 22 与第二 DCC 26 之间。作为另外一种选择，UCA 可以包含 2 个或更多个 MEA 来形成多电池组件 (MCA)。

[0130] 在一个构造中，将 ICM 层 22 制成在一个表面上包括阳极催化剂层 30，并且在另一个表面上包括阴极催化剂层 32。这种结构常常被称为催化剂涂敷膜或 CCM。根据另一个构造，将第一和第二 DCC 24 和 26 制成分别包括阳极催化剂层和阴极催化剂层 30 和 32。在另一个构造中，可以将阳极催化剂涂层 30 部分设置在第一 DCC 24 上并且部分在 ICM 22 的一个表面上，并且可以将阴极催化剂涂层 32 部分设置在第二 DCC 26 上并且部分在 ICM 22 的

另一个表面上。

[0131] DCC 24 和 26 通常由碳纤维纸或非织造材料或织造布制成。取决于产品构造, DCC 24 和 26 可以在一侧或两侧上具有碳颗粒涂层。如上文所讨论, 可以将 DCC 24 和 26 制成包括或不包括催化剂涂层。

[0132] 在图 8B 所示的具体实施例中, 显示 MEA 25 被夹在第一封边体系 34 与第二封边体系 36 之间。邻近第一和第二封边体系 34 和 36 的分别是流场板 40 和 42。流场板 40 和 42 各包括氢气和氧气进料燃料通过其中的一片气体流动通道 43 和几个端口 45。在图 8B 所描绘的构造中, 流场板 40 和 42 被构建为单极流场板, 其中单一的 MEA 25 被夹在那中间。

[0133] 封边体系 34 和 36 提供 UCA 包装内的必要密封以隔离多种流体(气体/液体)传送和反应区免于彼此污染并且免于不适当地离开 UCA 20, 并且还可以在流场板 40 和 42 之间提供电隔离和硬障碍物压缩控制。

[0134] 图 9 至图 11 示出多种用于产生动力的燃料电池体系, 所示燃料电池体系可以结合具有如上文所述形成的催化剂层的燃料电池组件。图 9 所示的燃料电池体系 1000 描绘了其中可以利用如本文的实施例所示出的燃料电池组件的许多可能体系中的一种。

[0135] 燃料电池体系 1000 包括燃料处理器 1004、电源部分 1006 和功率调节器 1008。包括燃料重整器的燃料处理器 1004 接收源燃料(例如天然气)并且加工源燃料以生产富氢燃料。富氢燃料被供应到电源部分 1006。在电源产生部分 1006 内, 富氢燃料被引入包含在电源部分 906 中的燃料电池层叠件的一堆 UCA 中。空气供应也被提供到电源产生部分 1006, 其为燃料电池的层叠件提供氧气源。

[0136] 电源产生部分 1006 的燃料电池层叠件产生直流(DC)电、可用的热和洁净水。在再生体系中, 副产热中的一些或全部可以用来生产蒸汽, 蒸汽继而可以被燃料处理器 1004 使用来执行它的多种加工功能。由电源产生部分 1006 所产生的直流(DC)电被传输到功率调节器 1008, 其将直流(DC)电转化为交流(AC)电或不同电压的直流(DC)电以供后续使用。应当理解, 交流(AC)电转换不必被包括在提供直流(DC)输出功率的体系中。

[0137] 图 10 示出包括燃料供应单元 1105、燃料电池电源产生部分 1106 和功率调节器 1108 的燃料电池电源 1100。燃料供应单元 1105 包括贮存器, 该贮存器包含供应至燃料电池电源产生部分 1106 的氢燃料。在电源部分 1106 内, 氢燃料以及空气或氧气被引入包含在电源产生部分 1106 中的燃料电池层叠件中。

[0138] 燃料电池电源体系 1100 的电源产生部分 1106 产生直流(DC)电、可用的热和洁净水。由电源产生部分 1106 产生的直流(DC)电可以被传输到功率调节器 1108, 可根据需要用于直流(DC)至交流(AC)转换或直流(DC)至直流(DC)转换。图 24 示出的燃料电池电源体系 1100 可以实现为例如固定式或便携式交流(AC)或直流(DC)发电机。

[0139] 在图 11 示出的实施中, 燃料电池体系使用由燃料电池电源产生的电力提供电源以操作计算机。如对于图 11 所述, 燃料电池电源体系包括燃料供应单元 1205 和燃料电池电源产生部分 1206。燃料供应单元 1205 向燃料电池电源产生部分 1206 提供氢燃料。电源产生部分 1206 的燃料电池层叠件产生电源, 该电源用于操作计算机 1210 如桌上型或膝上型计算机。

[0140] 在图 12 示出的另一个实施中, 使用来自燃料电池电源的电力开动汽车 1310。在这个构造中, 燃料供应单元 1305 向燃料电池电源产生部分 1306 供应氢燃料。电源部分 1306

的燃料电池层叠件产生电力用来开动连接到汽车 1310 的驱动机构的马达 1308。

[0141] 实例 1- 为了较大的均匀性使用较低活性的催化剂

[0142] 如先前所讨论,在 MEA 的活性区域内获得更均匀的电流密度分配和温度分布的一种方法是使用均匀分配的较低活性的催化剂,例如通过限制催化剂的活性至 ECSA 或表面增强系数 (SEF) 最大值,例如对于分散的催化剂为每单位平面面积 $50\text{cm}^2/\text{cm}^2$ 表面积增强的最大值。图 13 示出来自在阴极和阳极上具有不同催化剂活性的纳米结构化 MEA 的动电位偏振曲线的坐标图。在这个实例中,载量、催化剂面积比活度和催化剂质量比表面积是不同的。纳米结构化 MEA 在阳极和阴极上具有两种不同的催化剂,因此在颠倒时,可以在相同的条件下测定每种催化剂。

[0143] 在图 13 中,纳米结构化 MEA 在一侧上具有 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt,并且具有在 PtNiFe 三重催化剂中的 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt 作为另一侧。纯 Pt 的表面增强系数 (SEF) 为约 10,并且 Pt 镍铁导磁合金三重催化剂的为约 18。首先用 PtNiFe 在阴极上获得偏振曲线,然后颠倒气流和导线以将 PtNiFe 放置在燃料电池阳极上。如所看到的,较高 SEF 的阴极催化剂在超出 0.75 伏特的动力区域中给出相当好的性能,但是在超出 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的质量传送限制区域中给出较差的性能。不受理论的约束,即使在两种情况下由电池产生了相同的平均电流 (例如 $1.1\text{A}/\text{cm}^2$),在阴极上具有较高 SEF 催化剂的情况下电流由 MEA 的较小有效面积产生,因此每单位面积产生水的速度比活性区域中的高,导致较差的水淹并且从而更多过电位。

[0144] 由图 13 示出的实例表示为了获得更均匀的产水分布,并且因此发生不严重的水淹,最好使用均匀分布的较低活性 (较低的 SEF) 的催化剂。

[0145] 实例 2- 用于增强的性能和均匀性的梯度催化剂活性

[0146] 为了获得更均匀的温度和水的分布 (其将直接影响耐久性),有利的是使用均匀分布的较低活性催化剂,如实例 1 所示。但是如图 13 中所见,与用更大活性的催化剂可能实现的性能相比,这会导致超出约 0.75 伏特的动力控制区域中的性能降低。因此挑战是移除反应性中的不均匀因素,但也在所有电压下优化性能。

[0147] 这个问题的解决办法是沿入口至流场至它们的出口的方向上在催化剂活性中使用梯度。在反应物浓度较高的入口近旁具有较低的催化剂活性并且在反应物浓度较低 (由于消耗和阴极上产生的较大量积水) 的出口近旁具有较高的催化剂活性将促使从流场的入口至出口的局部反应速率、电流密度和温度变得更均匀。可以通过具有不同的 ECSA 来实现催化剂活性的变化,不同的 ECSA 继而可以通过使用可变的催化剂载量来获得。

[0148] 对于碳载的分散催化剂,获得从 MEA 的一侧至另一侧的催化剂活性中的梯度的一种方法将为从 MEA 的一侧至另一侧涂敷不均匀载量的含催化剂 / 离聚物的墨水,使得最靠近最终燃料电池组件入口一侧的载量最小。在网涂工艺中,这可以通过跨越网状结构的宽度应用湿墨水的厚度梯度的模涂装置来进行。

[0149] 对于纳米结构化薄膜 (NSTF) 催化剂,要获得催化剂载量或活性的变化的尤其有用的制造方法可以通过在催化剂溅射沉积到 PR149 纳米结构化支撑上的过程中使沉积到移动网状结构 (转移基底) 上的速度在网状结构的中间比在网状结构的边缘要高来自动实现。这是线性沉积源 (例如平面或圆柱形磁电管) 的天然趋向,因为中间从溅射靶的两侧得到沉积材料,而边缘不能这样。事实上,常常使用罩来得到均匀的横维沉积。该罩减小了总沉积速率,这就降低了靶的实际收率,因此期望不必使用罩,象在本发明中一样。图 14 示出

镍铁导磁合金跨越 12 英寸宽的网状结构的分布。如果只使用单一催化剂材料（例如 Pt），结果是在网状结构的中间比边缘高的催化剂载量，并且在将该催化剂转移到 PEM 膜上（如通过在研光辊之间层压）之后 CCM（催化剂涂敷膜）在中间具有比边缘高的载量。如果这卷 CCM 具有宽度 2W 并且在中间向下切开，那么它将产生两个宽度各为 W 的 CCM 卷，这两个卷在一个边缘上具有比另一个边缘高的 Pt 载量。例如 10 英寸宽的层压 CCM 可以被切成两个 5 英寸宽的卷。如果现在通过剪下矩形块并且将它们与 DCC 一起安装成层叠件由该涂敷的卷制成 MEA，那么将实现期望的结果。该层叠件具有流场分配，该流场分配通常将气体在平行于 CCM 上的催化剂载量梯度的方向上从 MEA 的一个边缘分配至另一个边缘。合适流场设计的一个实例示于图 15，其由 4 个 50cm^2 的曲折流场组成，其中该 200cm^2 的矩形活性区域的一侧上有入口，并且另一侧上有出口。

[0150] 根据一个实施例的催化剂载量梯度的一个实例在 CCM 的入口边缘上包含 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt 并且在 CCM 的出口侧包含 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，以使得平均值为 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。入口边缘与出口边缘之间的催化剂分配可以为任何分配。无疑，这些边缘处的催化剂量可以为任何所需的量。

[0151] 在优选的具体实施中，可以使用混合的金属催化剂如 Pt- 镍铁导磁合金三重催化剂，其中镍铁导磁合金（80% Ni, 20% Fe）与 Pt 大约为 1 : 1 的体积比率，如在普通拥有的美国专利申请公布号 2005069755A 中那样，该专利以引用的方式并入本文。在这个构造中，Pt/ 镍铁导磁合金比率可以决定催化剂的有效活性。可以通过改变跨越 CCM 宽度的 Pt/ 镍铁导磁合金比率来实现催化剂活性中的梯度。也可以通过对镍铁导磁合金靶与 Pt 的掩盖不同来实现催化剂活性中的梯度。

[0152] 图 16A 和图 17A 示出两个用于单一来源的代表性横维载量分布，并且图 16B 和图 17B 示出所用的成形护罩的代表性卡通画。

[0153] 图 16A 示出由单一磁控溅射源在不使用任何成形护罩的情况下产生的载量分布。催化剂载量分布显示在基底中央出现预期的大宽峰。图 16B 示出所用的护罩。源的尺寸（亮矩形）为 15" 宽，并且护罩中的开口（暗矩形）为 12" 宽。虚线为沉积开始时的溅射“跑道”。

[0154] 图 17A 示出另一种沉积分布以及相应的护罩（图 18B）。通过在末端遮蔽一些沉积，将中心相对于末端提升。由图 16A 和图 17A 示出的催化剂沉积是非常不同的。最后一组数据（图 17A）在 10 英寸的范围内均匀至 $\pm 5\%$ 。

[0155] 为了举例说明和描述的目的而提供了本发明的多个实施例的上述描述。其不旨在详尽描述或为了将本发明限制于所公开的确切形式。根据上述教导内容许多修改形式和变型是可能的。意图是本发明的范围不被此具体实施方式所限制，而是被附加于此的权利要求所限制。

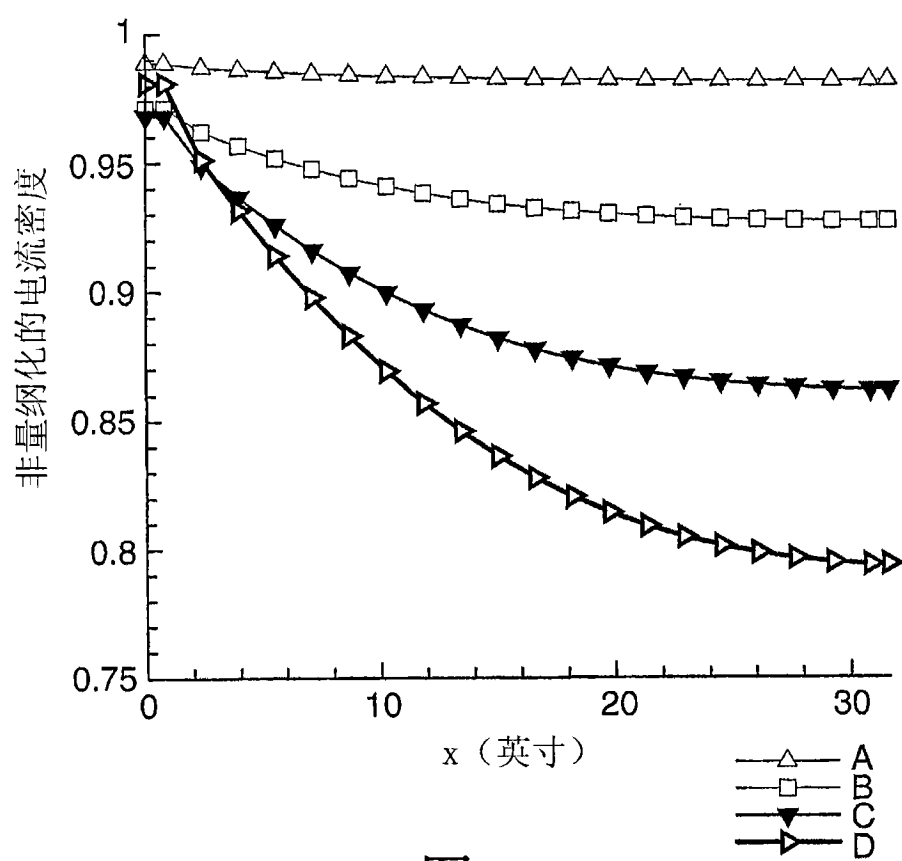


图1

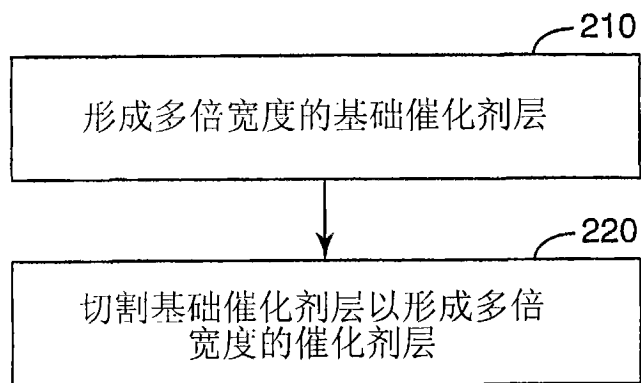


图2

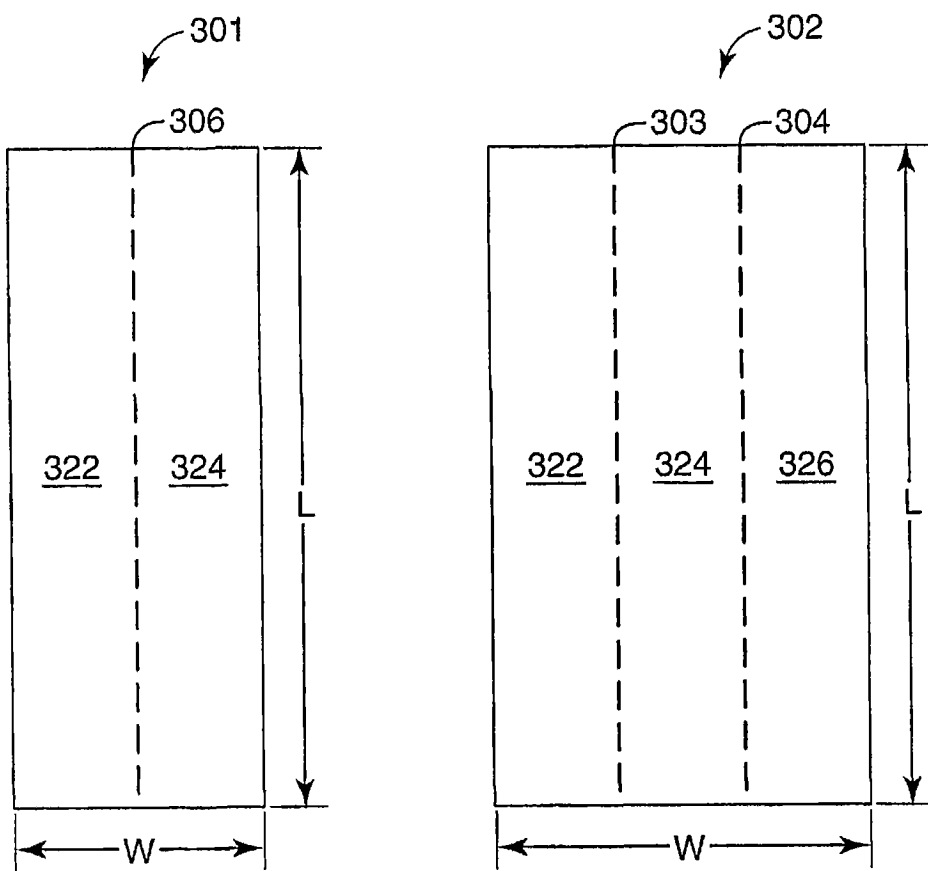


图3A

图3B

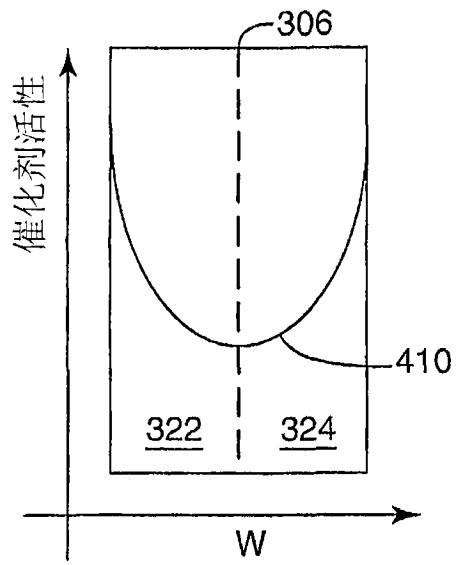


图4A

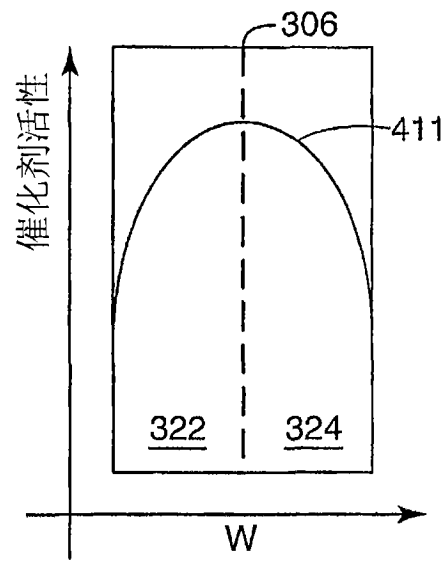


图4B

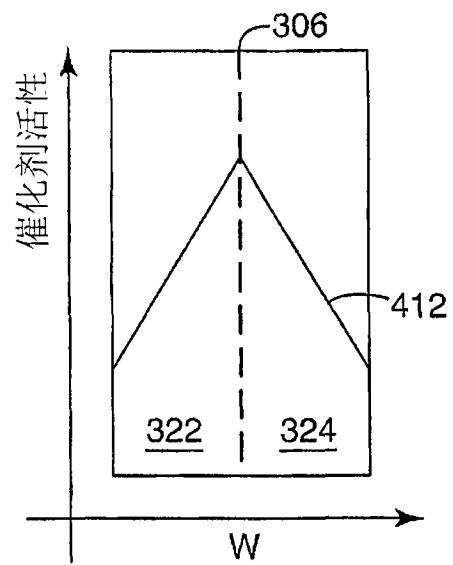


图4C

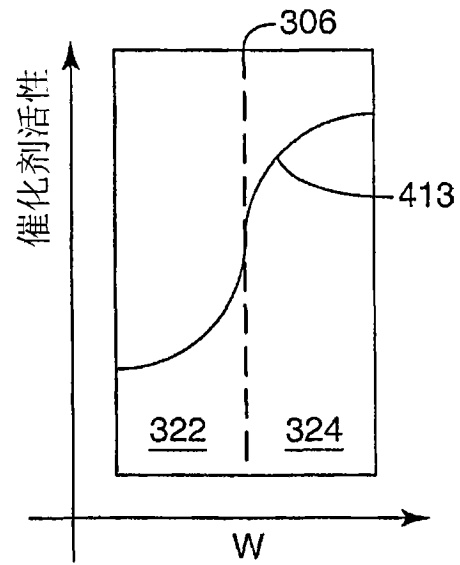


图4D

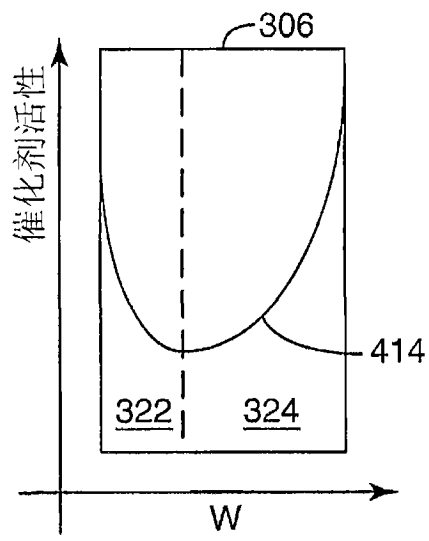


图4E

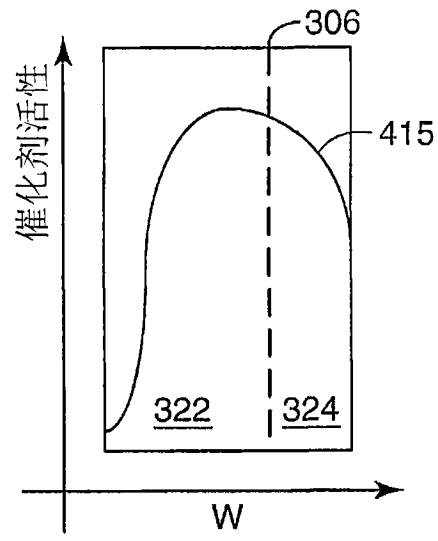


图4F

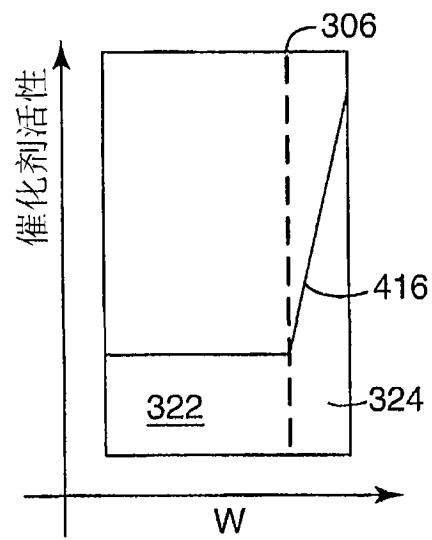


图4G

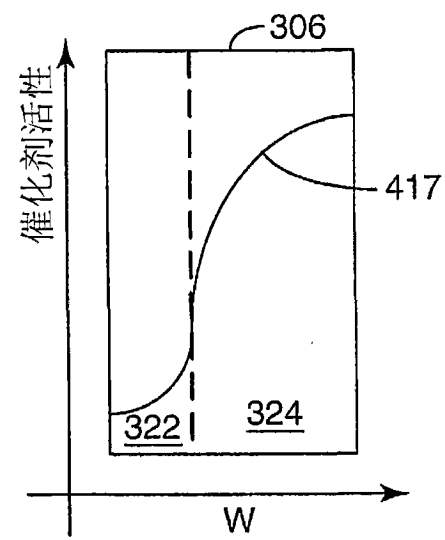


图4H

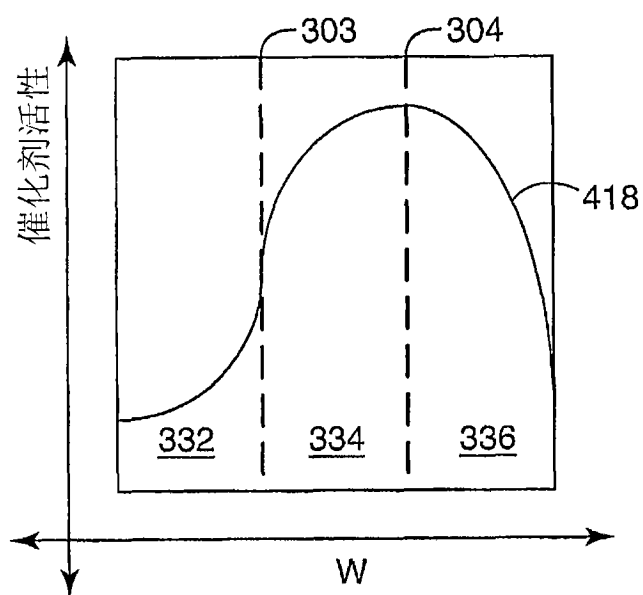


图4I

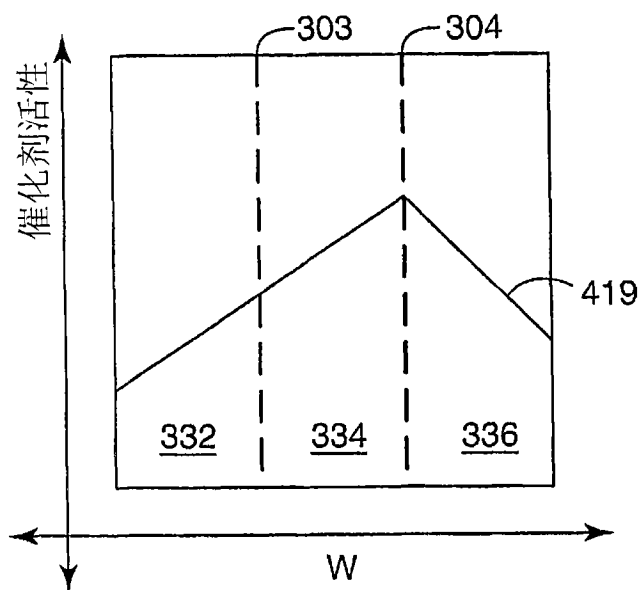


图4J

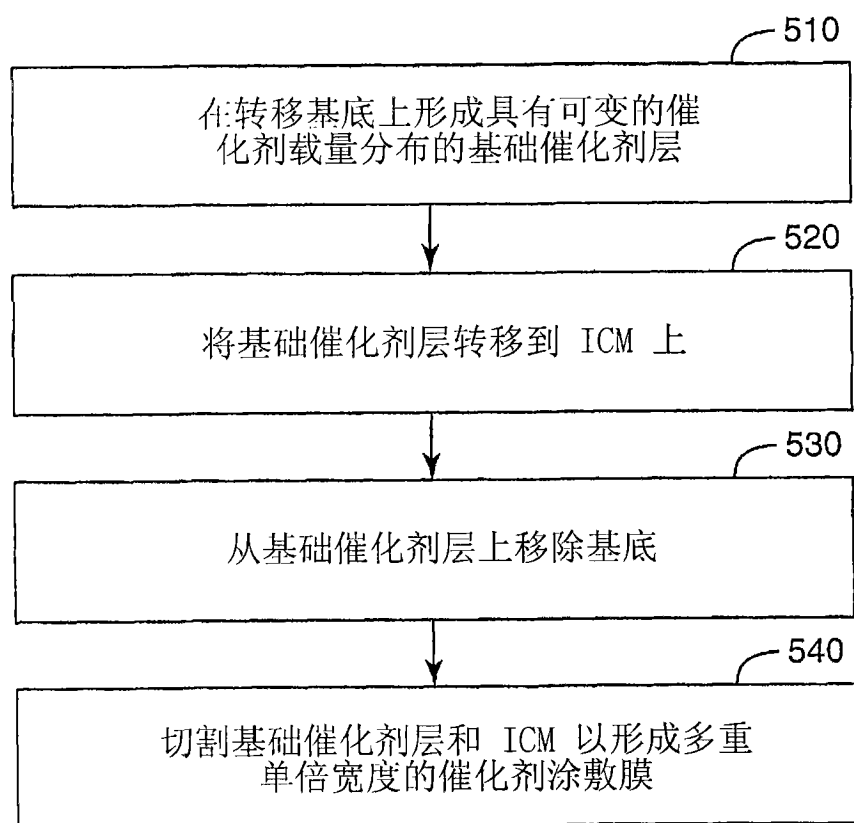


图5

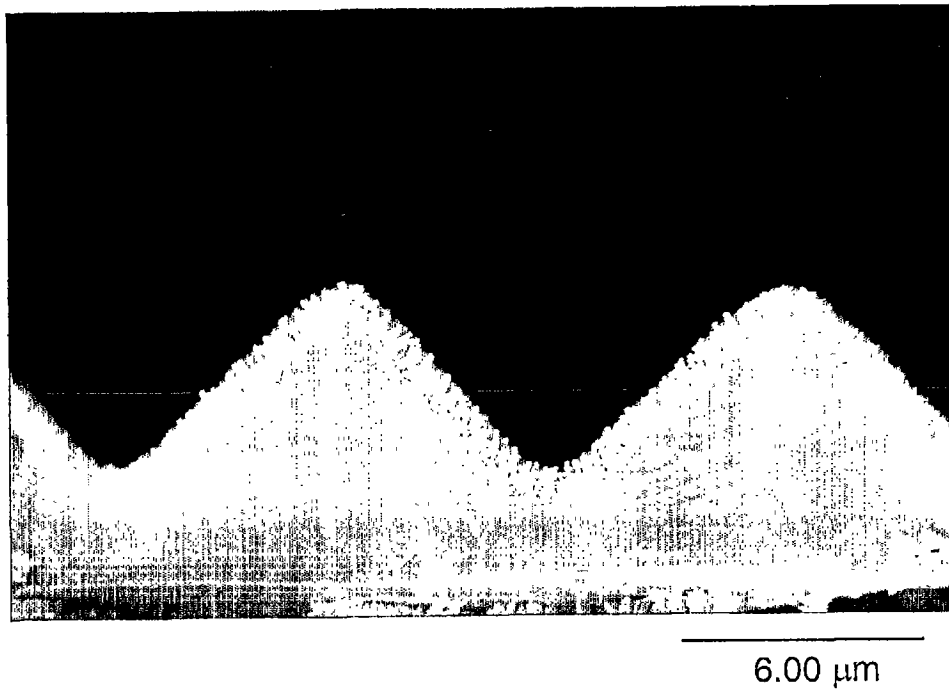


图6A

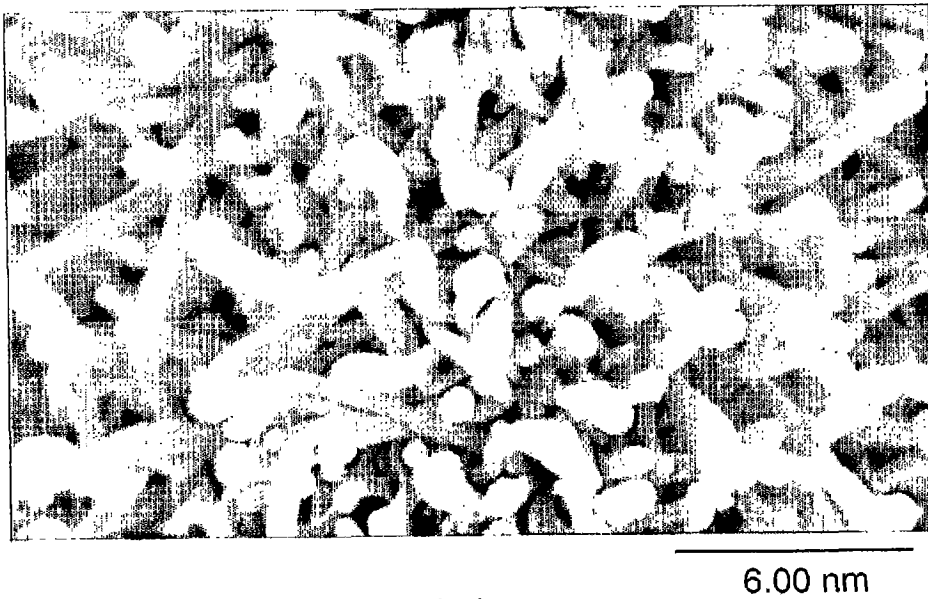


图6B

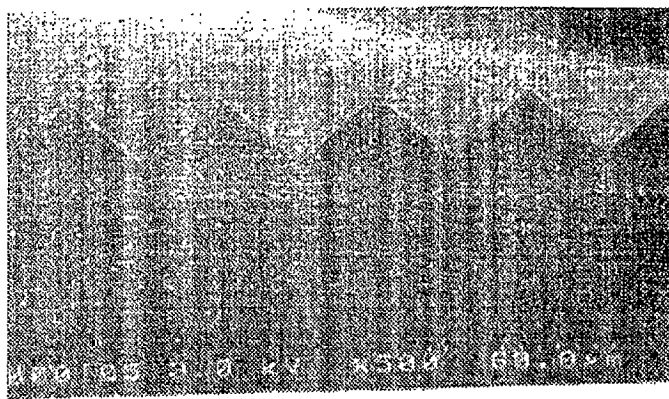


图7A

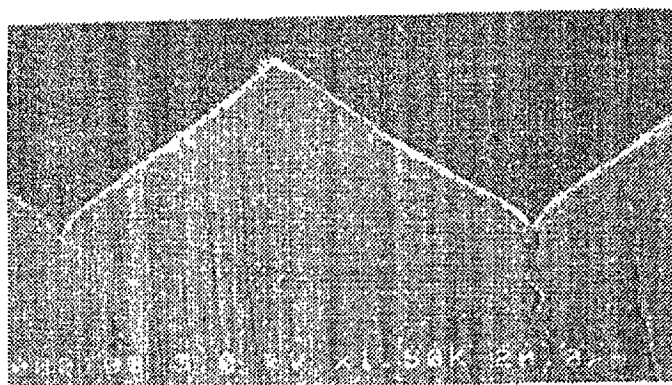


图7B

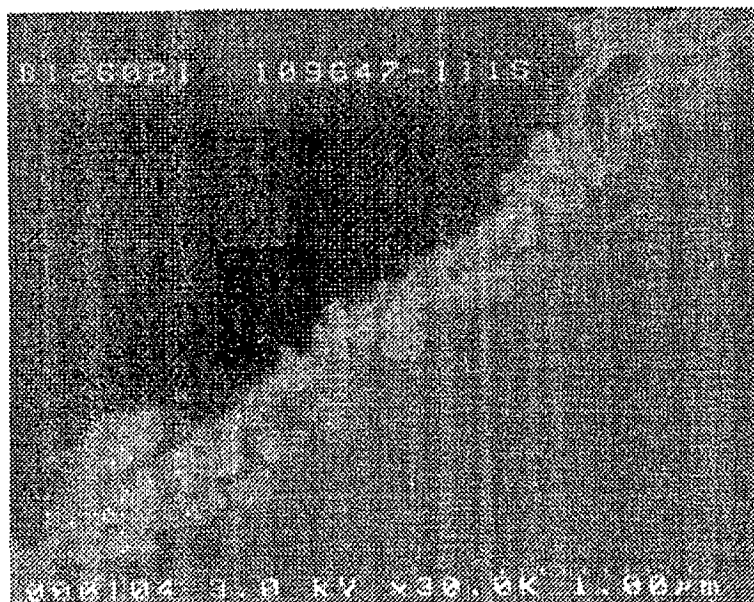


图7C

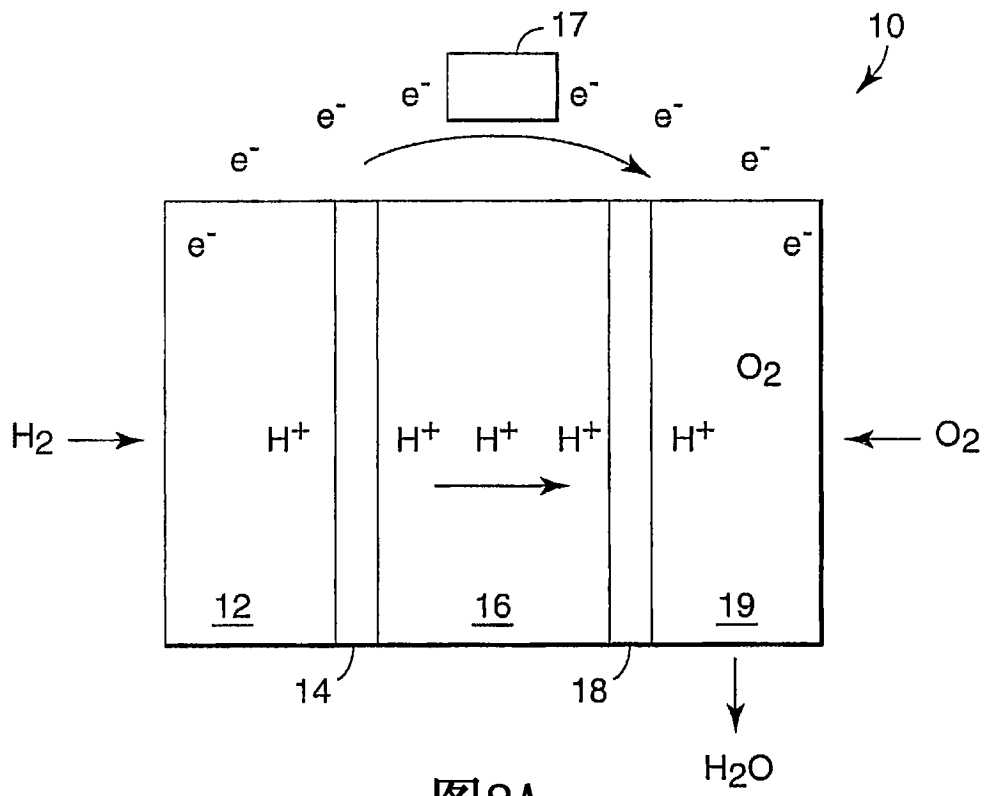


图8A

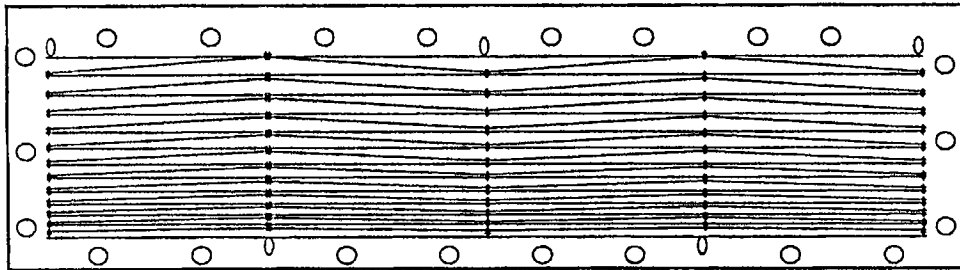


图15

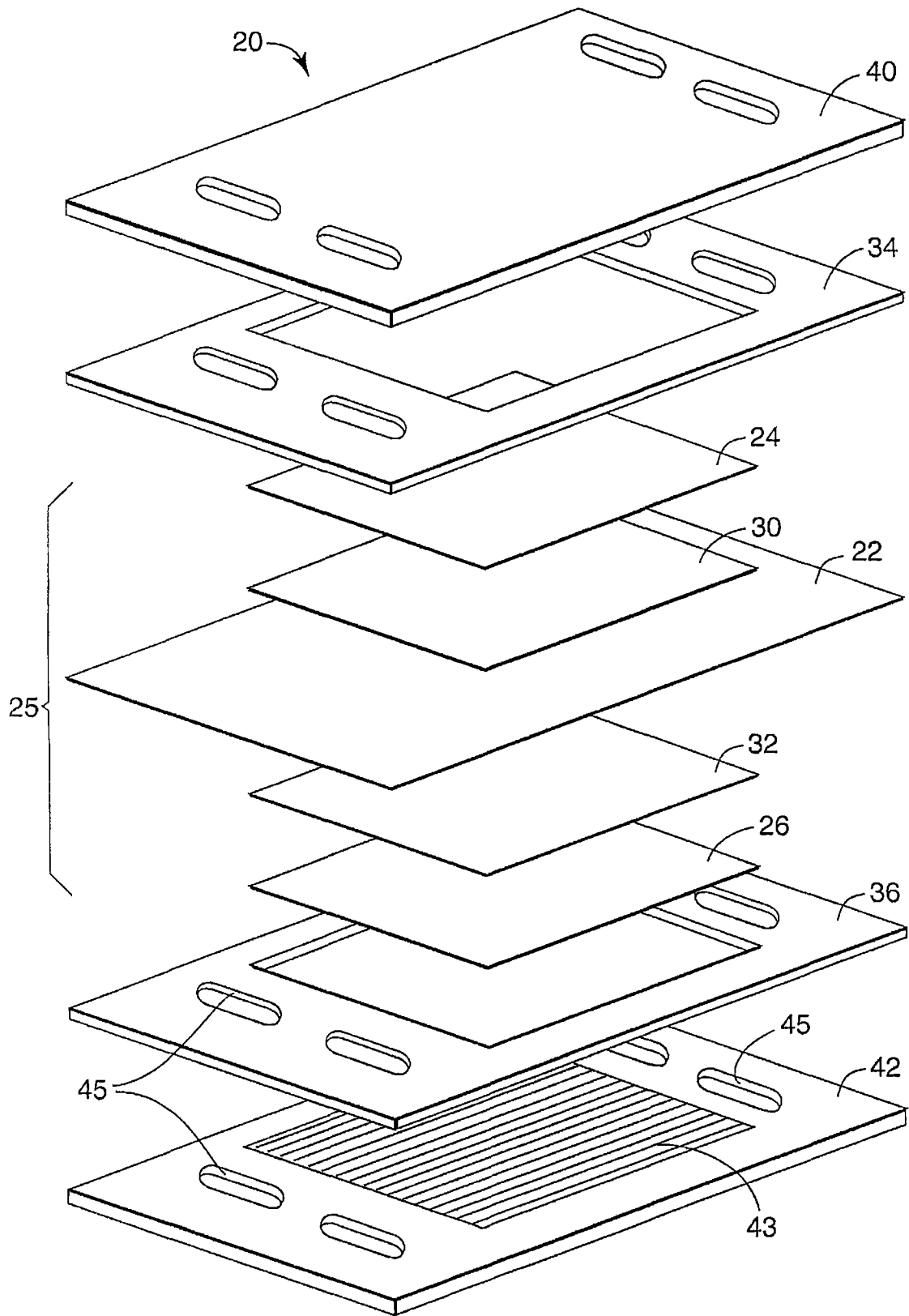


图8B

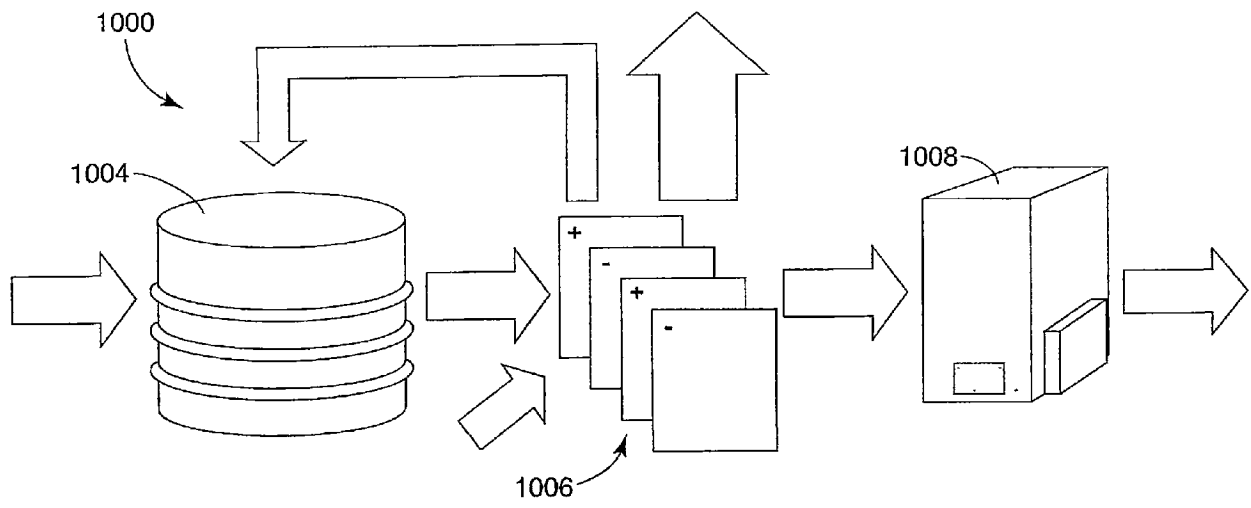


图9

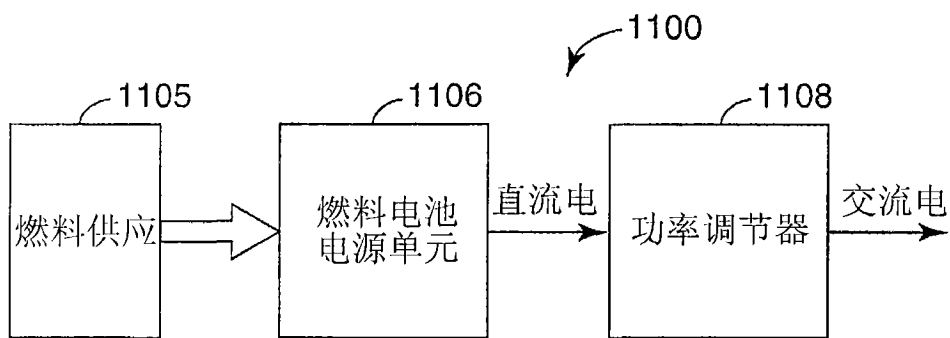


图10

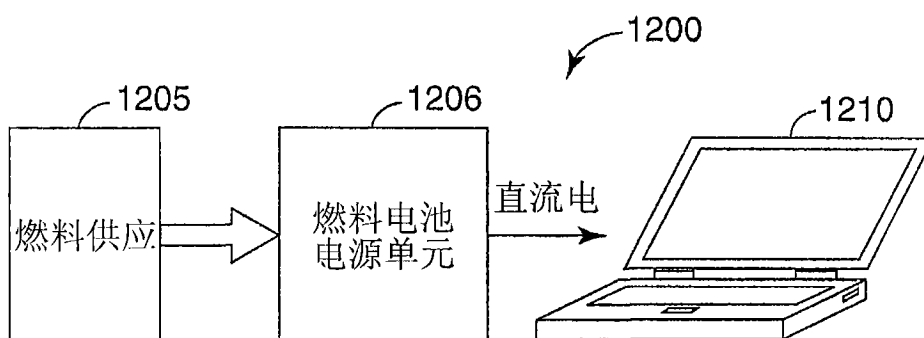


图11

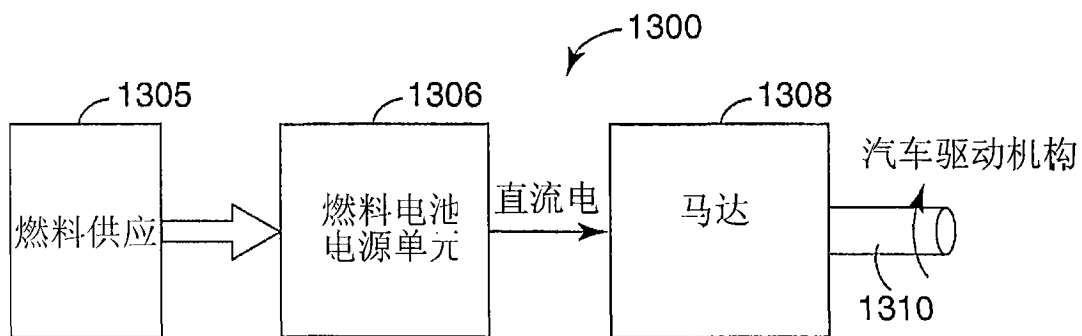
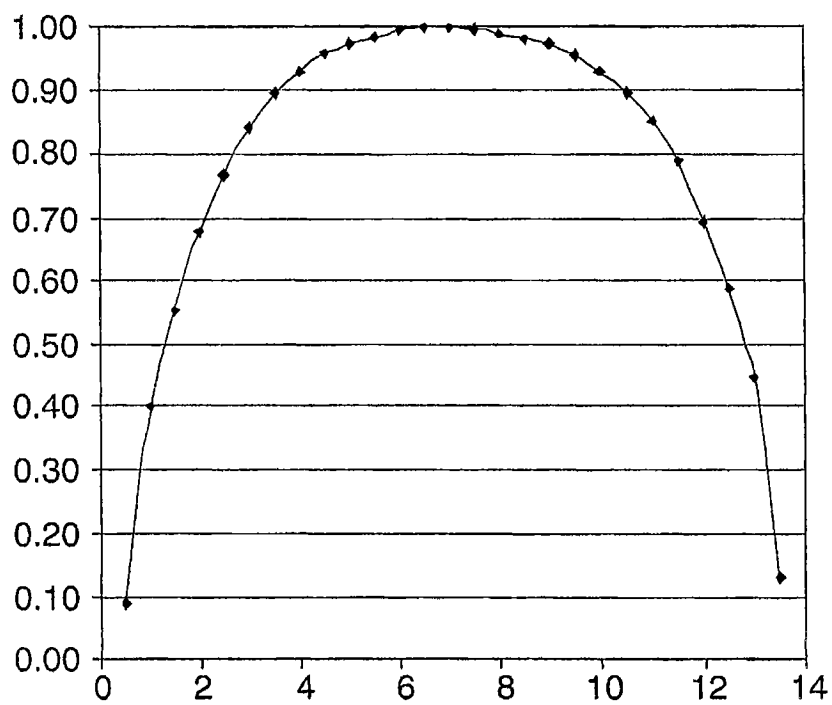
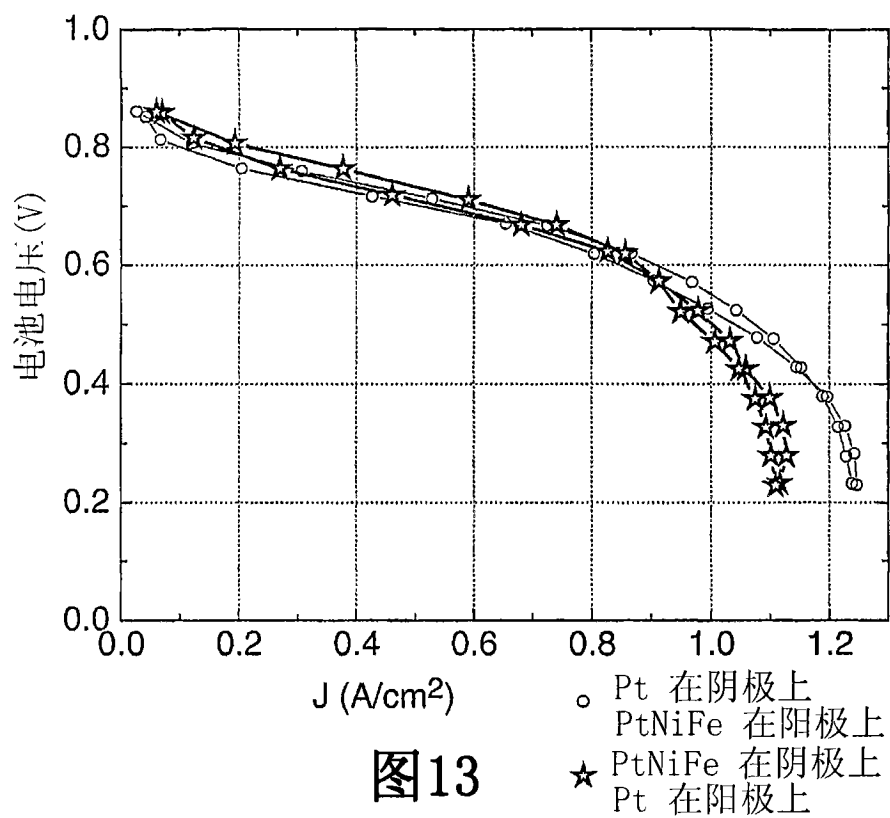


图12



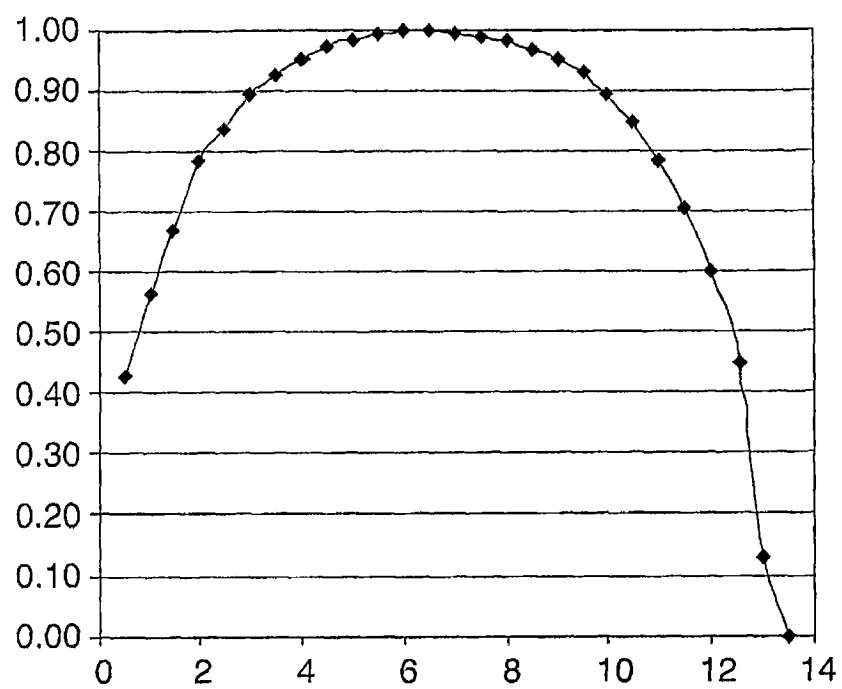


图16A

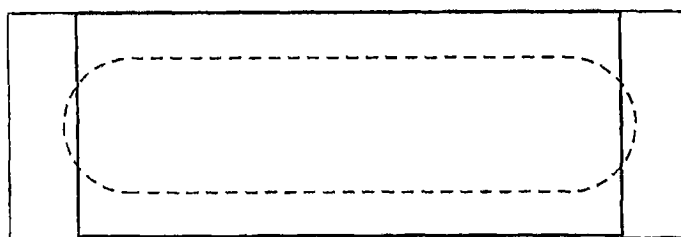


图16B

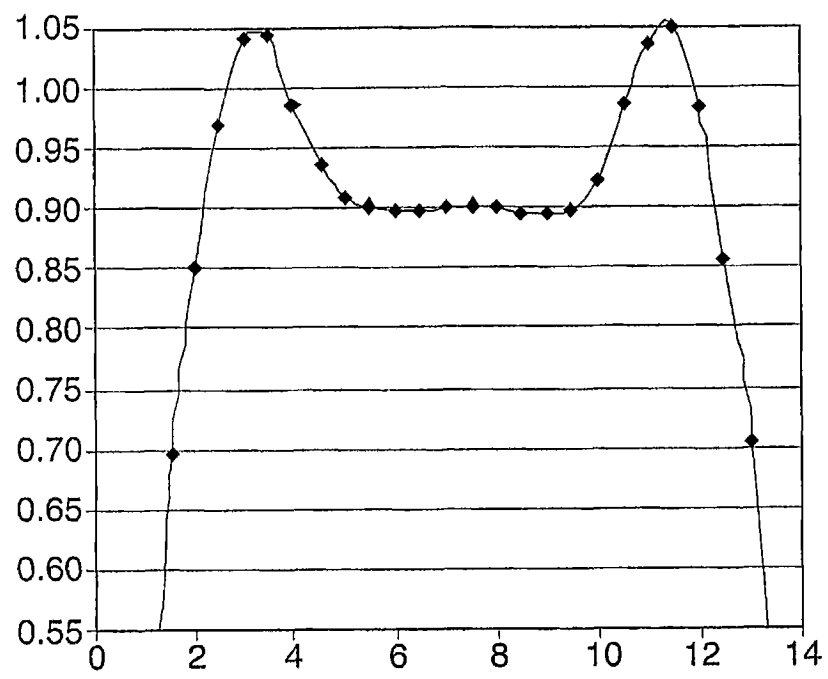


图17A

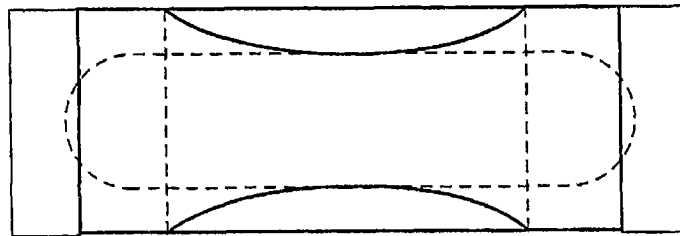


图17B