



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102760897 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201110259551.6

(22)申请日 2011.08.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102760897 A

(43)申请公布日 2012.10.31

(30)优先权数据
10-2011-0040477 2011.04.29 KR

(73)专利权人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
专利权人 韩国科学技术研究院

(72)发明人 洪普基 金世勋 李光烈 文明芸

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 王海燕

(51)Int.Cl.

H01M 8/0234(2016.01)

H01M 8/0239(2016.01)

H01M 8/0243(2016.01)

H01M 8/0245(2016.01)

H01M 8/04119(2016.01)

(56)对比文件

CN 1781203 A,2006.05.31,

US 2005/0208366 A1,2005.09.22,

US 2008/0210664 A1,2008.09.04,

审查员 见姬

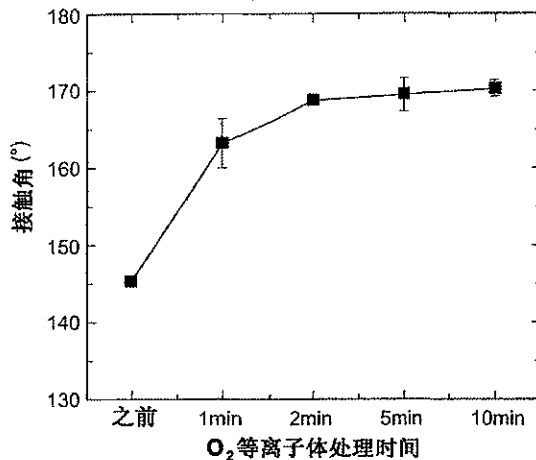
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

疏水性提高的多孔介质及其制造方法

(57)摘要

本发明提供疏水性提高的多孔介质及其制造方法,其中通过在具有微米级表面粗糙度的多孔介质的表面上进行等离子体蚀刻形成具有高长宽比的纳米突起,从而提供微-纳米二元结构,并在微-纳米二元结构的表面上沉积疏水薄膜,从而显著提高疏水性。当该高度疏水的多孔介质用作燃料电池的气体扩散层时,能够有效地排出燃料电池的电化学反应过程中所产生的水,从而防止燃料电池中的溢流。另外,能够向膜电极组件(MEA)充分地供应反应气体例如氢和空气(氧),从而改进燃料电池的性能。



1. 一种疏水性提高的多孔介质,所述多孔介质包括:
微-纳米二元结构,其中在具有微米级表面粗糙度的多孔介质的表面上形成有纳米级的突起或坍塌孔;和
沉积在所述微-纳米二元结构的表面上的疏水薄膜,
其中所述多孔介质仅包括大孔基底,或者包括大孔基底和涂覆在所述大孔基底上的微孔层,并且
其中所述大孔基底包括微-纳米二元结构,其中在直径为5~20微米的碳纤维的表面上形成有宽度为10~30纳米、长度为10~200纳米、且长宽比为1~7的纳米突起或纳米孔。
2. 如权利要求1所述的多孔介质,其中所述疏水薄膜是炔薄膜。
3. 如权利要求2所述的多孔介质,其中所述疏水薄膜是包括硅和氧的炔薄膜或包括氟的炔薄膜。
4. 如权利要求1所述的多孔介质,其中所述疏水薄膜的厚度为0.1~90纳米。
5. 如权利要求1所述的多孔介质,其中其上形成有所述疏水薄膜的表面的静态接触角为150°或更高。
6. 一种疏水性提高的多孔介质的制造方法,所述方法包括:
提供具有微米级粗糙度表面的多孔介质,其中所述多孔介质包括含有碳纤维的大孔基底和含有碳颗粒的微孔层;
通过在所述微米级粗糙度表面上进行等离子体蚀刻在所述微米级粗糙度表面上形成纳米级的突起和/或纳米级的坍塌孔,而在所述多孔介质的表面上形成微-纳米二元结构,其中所述等离子体蚀刻同时在所述大孔基底的表面上以及所述微孔层的表面上进行,以形成所述纳米级的突起和/或纳米级的坍塌孔形成于所述碳颗粒的表面内和所述碳纤维的表面内的微-纳米二元结构;和
在所述微-纳米二元结构的表面上沉积疏水薄膜。
7. 如权利要求6所述的方法,其中所述多孔介质包括大孔基底和涂覆在所述大孔基底上的微孔层。
8. 如权利要求7所述的方法,其中在所述多孔介质的两侧上进行所述等离子体蚀刻。
9. 如权利要求6所述的方法,其中所述等离子体蚀刻在等离子体增强型化学气相沉积(PECVD)腔中进行。
10. 如权利要求9所述的方法,其中使用O₂、Ar、N₂、He、CF₄、HF、C₂F₆、CHF₃或SiF₄进行所述等离子体增强型化学气相沉积。
11. 如权利要求6所述的方法,其中在所述等离子体蚀刻中,通过调节等离子体辐射时间、加速电压和蚀刻压力中的至少一种对纳米级的突起或坍塌孔的大小和形状进行控制。
12. 如权利要求11所述的方法,其中将所述加速电压调节在-100Vb~-1,000Vb的范围内,并且将所述蚀刻压力调节在1Pa至10Pa的范围内。
13. 如权利要求6所述的方法,其中通过离子束或大气等离子体进行所述等离子体蚀刻。
14. 如权利要求6所述的方法,其中在所述疏水薄膜的沉积中,使用六甲基二硅氧烷气体。
15. 如权利要求6所述的方法,其中所述疏水薄膜是包括硅和氧的炔薄膜或包括氟的炔

薄膜。

16. 如权利要求6所述的方法,其中所述疏水薄膜的厚度为0.1~90纳米。

17. 如权利要求6所述的方法,其中其上形成有所述疏水薄膜的表面的静态接触角为150°或更高。

18. 一种疏水性提高的多孔介质的制造方法,所述方法包括:

提供具有微米级粗糙度表面的多孔介质,其中所述多孔介质包括含有碳纤维的大孔基底和沉积在所述大孔基底上的含有碳颗粒的微孔层;

通过在所述微米级粗糙度表面上进行等离子体蚀刻在所述微米级粗糙度表面上形成纳米级的突起和纳米级的坍塌孔,而在所述多孔介质的表面上形成微-纳米二元结构,其中所述等离子体蚀刻在所述微孔层的表面上进行,以形成所述纳米级的突起和/或纳米级的坍塌孔形成于所述碳颗粒的表面内的微-纳米二元结构;和

在所述微-纳米二元结构的表面上沉积疏水薄膜。

疏水性提高的多孔介质及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及疏水的多孔介质及其制造方法。更具体地,本发明涉及高度疏水的多孔介质及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)中用于发电的电化学反应如下。供应到燃料电池的膜电极组件(MEA)中的阳极(“氧化电极”)的氢被离解成氢离子(质子, H^+)和电子(e^-)。氢离子通过聚合物电解质膜传送到阴极(“还原电极”),而电子通过外部电路传送到阴极,由此通过电子流动产生电。

[0003] 此外,氧分子、质子和电子在阴极相互反应产生电和热,同时产生水作为反应副产物。

[0004] 通常将燃料电池表现出电化学反应性能的区域分为三个区域:(i)因电化学反应动力学损失所致的“活化损失”区域;(ii)因各组件之间界面处的接触电阻和聚合物电解质膜中的离子传导损失所致的“欧姆损失”区域;和(iii)因反应气体的传质(mass transport)局限所致的“传质损失”或“浓度损失”区域[R.O Hayre, S. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals(燃料电池基础), Ch.1, John Wiley & Sons, New York(2006)]。

[0005] 当存在适当量的电化学反应过程中所产生的水时,其优选地起到保持聚合物电解质膜的湿度的作用。然而,当产生的过量的水没有被适当清除时,在高电流密度下发生“溢流(flooding)”,阻止反应气体被有效供应到燃料电池,从而增加电压损失[M. M. Saleh, T. Okajima, M. Hayase, F. Kitamura, T. Ohsaka, J. Power Sources, 167, 503(2007)]。

[0006] 组成燃料电池的代表性的多孔介质是气体扩散层(GDL),气体扩散层具有微孔层(MPL)和大孔基底(substrate)或背衬(baking)结合在一起的结构。

[0007] 市售的气体扩散层具有二元结构,其包括采用压汞法测量时孔径小于1微米的微孔层,和孔径为1至300微米的大孔基底或背衬[X. L. Wang, H. M. Zhang, J. L. Zhang, H. F. Xu, Z. Q. Tian, J. Chen, H. X. Zhong, Y. M. Liang, and B. L. Yi, Electrochimica Acta, 51, 4909(2006)]。

[0008] 在燃料电池中,气体扩散层附着在聚合物电解质膜两个表面上涂覆的阳极和阴极的催化层的外表面上。气体扩散层起到供应例如氢和空气的反应气体、传送电化学反应所产生的电子、并排出反应产生的水以使燃料电池中的溢流现象最小化的作用[L. Cindrella, A. M. Kannan, J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. W. Lin, J. Wertz, J. Power Sources, 194, 146(2009); X. L. Wang, H. M. Zhang, J. L. Zhang, H. F. Xu, Z. Q. Tian, J. Chen, H. X. Zhong, Y. M. Liang, B. L. Yi, Electrochim. Acta, 51, 4909(2006)]。

[0009] 特别地,为了通过有效地除去燃料电池的电化学反应过程中产生的水来提高传质并保持高电池性能,通过向微孔层和大孔基底中引入例如聚四氟乙烯(PTFE)的疏水剂来使其具有疏水性是非常重要的[S. Park, J. -W. Lee, B. N. Popov, J. Power Sources, 177, 457(2008); G. -G. Park, Y. -J. Sohn, T. -H. Yang, Y. -G. Yoon, W. -Y. Lee, C. -S. Kim, J. Power

Sources, 131, 182(2004)]。

[0010] 但是,传统上使用湿化学方法来赋予疏水性,因此制造方法本身很复杂,而且难以在气体扩散层上均匀地分布譬如PTTE的疏水剂。

[0011] 此外,根据传统的气体扩散层制造方法,难以使已经经过防水处理的多孔介质进一步具有150°或更高的接触角(静态接触角)所对应的高疏水性或超疏水性。

[0012] 在传统研究中,已经有多种尝试采用多种等离子体方法例如氧、氮、氨、硅烷(SiH₄)、有机金属等,以使多孔介质的表面具有疏水性[D. R. Mekala, D. W. Stegink, M. M. David, J. W. Frisk, US 2005/0064275 A1(2005); 韩国专利公开第10-2006-0090668号(2006)],但这些尝试与使多孔介质具有高疏水性的本发明的目的不同。

[0013] 此外,已经有在MEA的电极制造中使用等离子体表面处理技术的尝试[G. H. Nam, S. I. Han, 韩国专利公开第10-2009-0055301号(2009); M. G. Min, G. S. Chae, S. G. Kang, 韩国专利第10-0839372号(2008); W. M. Lee, I. G. Goo, J. H. Sim, 韩国专利第10-0681169号(2007); H. T. Kim, H. J. Kwon, 韩国专利第No. 10-0599799号(2006)],但这些尝试涉及形成包括催化剂和粘合剂的催化剂层的方法。也就是说,这些方法是要采用等离子体技术通过修饰催化剂层的表面来从化学上形成亲水或疏水的表面,用这些方法在多孔介质表面上形成高疏水性存在局限。

[0014] 本背景技术部分公开的以上信息仅用于增强对本发明的背景技术的理解,因此其可能包含不构成本国本领域普通技术人员已经知晓的现有技术的信息。

发明内容

[0015] 本发明提供提高多孔介质表面上的疏水性的方法,该方法可有效用于燃料电池。

[0016] 一方面,本发明提供疏水性提高的多孔介质。该多孔介质包括微-纳米二元结构,其中,在具有微米级表面粗糙度的多孔介质的表面上形成有纳米级的突起或坍塌孔,并且在微-纳米二元结构的表面上沉积有疏水薄膜。

[0017] 另一方面,本发明提供疏水性提高的多孔介质的制备方法。此方法包括提供具有微米级表面粗糙度的多孔介质;采用等离子体蚀刻通过形成纳米级的突起或坍塌孔,在多孔介质的表面上形成为微-纳米二元结构;和在微-纳米二元结构的表面上沉积疏水薄膜。

[0018] 以下讨论本发明的其它方面和优选实施方式。

附图说明

[0019] 现在将参考附图所图示的本发明的某些示例性实施方式详细描述本发明的以上和其它特征,以下给出的这些实施方式仅用于说明,因此不是对本发明的限制,其中:

[0020] 图1是示出根据本发明的示例性实施方式对多孔介质进行等离子体蚀刻而形成的微-纳米复合结构的示意图;

[0021] 图2A-2D是示出根据本发明的示例性实施方式,在氧等离子体蚀刻之前和之后以及在“氧等离子体蚀刻+疏水薄膜沉积”之后的气体扩散层的微孔层的表面的SEM图。

[0022] 图3是示出改变氧等离子体蚀刻时间时微孔层表面上的液滴的接触角的变化曲线图。

[0023] 图4A和4B是示出根据本发明的示例性实施方式,在氧等离子体蚀刻之前和之后的

大孔基底的表面的SEM图。

[0024] 图5是示出改变氧等离子体蚀刻时间时大孔基底表面上的液滴的接触角的变化了的曲线图。

[0025] 应理解,所附的附图并非必然是按比例,而只是呈现说明本发明的基本原理的各种优选特征的一定程度的简化表示。本文所公开的本发明的具体设计特征包括,例如,具体的尺寸、方向、位置和形状,将部分取决于特定的既定用途和应用环境。

[0026] 在附图中,附图标记在附图的数图中通篇指代本发明的相同或等效部分。

具体实施方式

[0027] 以下将详细参照本发明的不同实施方式,其实例在附图中图示并在以下说明。尽管将结合示例性实施方式对本发明进行描述,但应当理解,本说明书不是要将本发明限制于这些示例性的实施方式中。相反,本发明不仅要涵盖这些示例性实施方式,还要涵盖由所附权利要求所限定的本发明的精神和范围内的各种替代形式、修改、等效形式和其它实施方式。

[0028] 应理解,本文使用的术语“车辆”或“车辆的”或其他类似术语包括通常的机动车,例如,包括多功能运动车(SUV)、公共汽车、卡车、各种商务车的客车,包括各种船只和船舶的水运工具,飞行器等等,并且包括混合动力车、电动车、插入式混合动力车、氢动力车和其他代用燃料车(例如,来源于石油以外的资源的燃料)。如本文所提到的,混合动力车是具有两种或多种动力源的车辆,例如,具有汽油动力和电动力的车辆。

[0029] 下面讨论本发明的上述和其它特征。

[0030] 本发明提供燃料电池中使用的多孔介质(PM)及其制造方法,所述多孔介质具有增强的疏水表面。

[0031] 特别地,本发明的高度疏水的多孔介质具有微-纳米二元结构的表面,其中在具有微米级表面粗糙度的多孔介质(将在后面描述的大孔基底,具有微米级表面粗糙度)的表面上形成有纳米突起(nanotrusions)或坍缩纳米孔(collapsed nonopores),同时,在微-纳米二元结构的表面上沉积有疏水薄膜,由此,因微纳米二元结构和疏水薄膜而使疏水性提高。

[0032] 下面,微-纳米二元结构表示包括微米结构和纳米结构的复合结构,其中,通过在具有固有的微米级粗糙度的多孔介质的表面上进行等离子体蚀刻处理而人工形成有纳米突起或坍缩纳米孔。

[0033] 由于大孔基底具有微米级的表面粗糙度,其微米级表面突起或坍缩孔与人工形成的纳米突起或纳米孔一起形成微-纳米二元结构。

[0034] 此外,微孔层的碳颗粒也具有精细(fine)的表面粗糙度,因此当通过等离子体蚀刻处理在微孔层上形成纳米突起或纳米孔时,通过等离子体蚀刻处理的纳米结构与碳颗粒一起在微孔层上形成二元结构。

[0035] 表面粗糙度由多孔介质用材料表面上形成的纳米突起或坍缩纳米孔(相当于微孔层的碳颗粒或大孔基底的碳纤维)给出。

[0036] 由此,本发明的具有微-纳米二元结构的高度疏水的多孔介质具有如下特征:两个(外)表面上的可湿性显著低于传统多孔介质的可湿性,且多孔介质表面上的譬如纯水的液

体的接触角(即,静态接触角)为 150° 或更高,这些将在后面详细描述。

[0037] 此外,为了克服多孔介质传统制造方法中实现高疏水性的局限,在本发明的制造方法中,通过结构和化学修饰二者对例如气体扩散层的多孔介质的表面(即,微孔层的表面和大孔基底的表面)赋予高疏水性,其中结合进行以下工序:使多孔介质表面上的长宽比(aspect ratio)高的纳米结构最小化的工序、对具有微-纳米二元粗糙度结构的表面进行结构修饰的工序、和通过沉积疏水薄膜形成化学疏水的表面的化学修饰工序。

[0038] 经过实验发现,当对多孔介质进行干等离子体处理(即,等离子体蚀刻处理)时,纳米突起或纳米孔(通过等离子体蚀刻处理)而形成,并且与具有微米级表面粗糙度的多孔介质的表面结合,以形成微-纳米二元结构,并且当通过等离子体沉积在微-纳米二元结构的表面上形成疏水的碳薄膜时,例如,多孔介质的疏水性可以显著提高。由此形成的疏水性提高的多孔介质可有效用作燃料电池的气体扩散层,并且可以有效地用来除去燃料电池的电化学反应过程中所产生的水。

[0039] 在本发明的通过等离子体处理对多孔介质的表面进行修饰的方法中,采用例如氩(Ar)或氧等离子体通过蚀刻多孔介质的表面而形成纳米结构,以提供可以使得与液体例如水的接触面最小化的结构,并在产生的结构的表面上沉积疏水薄膜(如疏水碳薄膜)。在这种情况下,可以赋予相对于液体例如纯水接触角为 150° 或更大所对应的高疏水性或超疏水性。即,采用干等离子体处理,可以在多孔介质的表面上进行结构和化学修饰,由此可以容易地赋予适用于燃料电池的高疏水性。

[0040] 通过理解如下所述的固体表面上高疏水性或超疏水性的原理,可以对多孔介质表面上的疏水性提高获得更好的理解。

[0041] 固体表面的疏水性取决于固体表面的化学性质,但是当固体表面上形成微细图案时,疏水性显著提高,从而使固体表面具有超疏水性。例如,与经过相同的化学处理的平坦表面相比,具有微细突起或孔结构的表面与水的接触角相对较大,在赋予超疏水性的 150° 至 170° 的范围内。

[0042] 同时,具有突起或孔结构的表面可具有自清洁的作用,这使得在接触角滞后减小到小于 10° 的条件下,可以很容易地除去固体表面上的液滴。因此,为了制造高度疏水或超疏水的表面,应当形成具有低表面能的表面层,同时该表面层应当具有物理/结构上的表面粗糙度。

[0043] 在表面粗糙度、微细突起或孔的大小分布起重要作用的情况下,包括坍塌孔的表面粗糙度也表现出与包括微细突起的表面粗糙度相同的特性。特别地,如果在纳米级的孔和微米级的孔一起存在时控制表面的化学组成,可以获得疏水表面,并进而获得超疏水的表面。因此,在本发明中,通过实施提高疏水性的机制来实现目标高疏水性,其可以在上述结构和化学性质在多孔介质的表面结合在一起时获得。

[0044] 也就是说,通过等离子体蚀刻形成纳米图案,并在微孔层和大孔基底的表面上通过等离子体沉积形成疏水薄膜,可以获得高度疏水的表面,其构成多孔介质,例如燃料电池的气体扩散层。而且,可以通过同时对多孔介质的表面性质进行结构和化学控制,使多孔介质的表面具有高疏水性。

[0045] 接着,将参照附图更详细地描述本发明。图1为示出根据本发明对多孔介质进行等离子体蚀刻而形成的微-纳米复合结构的示意图。即,图1示意性地示出了微孔层和大孔基

底,其构成作为燃料电池中多孔介质的代表性实例的气体扩散层,并示出根据本发明用于多孔介质的表面修饰方法。

[0046] 本发明的高度疏水的多孔介质包括具有高长宽比的纳米结构和疏水薄膜,其分别设置在微孔层的表面上和大孔基底的表面上。

[0047] 如图1所示,分别在微孔层的表面上和大孔基底的表面上进行用于微-纳米二元结构的等离子体蚀刻处理,以形成具有高长宽比的纳米结构,并通过等离子体沉积在微-纳米二元结构上形成疏水薄膜,从而制造具有高度疏水表面的多孔介质。

[0048] 构成作为燃料电池中的多孔介质的气体扩散层的微孔层和大孔基底由以下材料组成。

[0049] 典型地,通过制备诸如乙炔碳黑、黑珍珠碳等的碳黑粉末与诸如聚四氟乙烯(PTFE)或氟化乙烯丙烯(FEP)的疏水剂的混合物,并将该混合物涂覆在大孔层的一侧或两侧,可以形成大孔层。大孔基底通常由碳纤维和诸如聚四氟乙烯或氟化乙烯丙烯的疏水剂组成[C.Lim and C.Y.Wang,Electrochim.Acta,49,4149(2004)],根据其物理结构可以大致分为碳纤维毡、碳纤维纸、和碳纤维布[S.Escribano,J.Blachot,J.Etheve,A.Morin,R.Mosdale,J.Power Sources,156,8(2006);M.F.Mathias,J.Roth,J.Fleming,and W.Lehnert,Handbook of Fuel Cells-Fundamentals,Technology and Applications,Vol.3,Ch.42,John Wiley & Sons(2003)]。

[0050] 在本发明中,对具有微孔层和大孔基底堆叠在一起的上述结构的多孔介质的各个表面进行等离子体蚀刻(见图1),以在碳材料(例如碳颗粒和碳纤维)的表面上形成纳米突起或纳米孔的图案,其构成微孔层和大孔基底的表面(即多孔介质的表面)。

[0051] 在一示例性的实施方式中,通过等离子体蚀刻,可以在微孔层和大孔基底表面上的碳材料的表面上优选形成宽度为1至100纳米、长度为1至1,000纳米、且长宽比为1至10的纳米突起或纳米孔的图案。这里,如果长宽比小于1,表面粗糙度的效果不能充分建立,而如果长宽比大于10,则纳米图案的结构不能稳定地保持。

[0052] 在微孔层中,具有不均匀大小的形式的碳颗粒聚集,从而存在于数十纳米至数微米的范围内。当对微孔层进行等离子体蚀刻处理时,球形的碳颗粒的表面被蚀刻,以形成宽度为数纳米的尖锐的碳颗粒,并在所得的微孔层表面上沉积有疏水薄膜。

[0053] 此外,优选通过等离子体蚀刻,在大孔基底的直径为5至20微米的碳纤维的表面上形成宽度为10至30纳米、长度为10至200纳米、且长宽比为1至7的纳米突起或纳米孔。这些纳米突起形成具有高长宽比的纳米图案,从而得到微-纳米二元结构。而且,具有微-纳米二元结构的表面具有超疏水和自清洁的特性。

[0054] 用于提高疏水性的疏水薄膜可以是包括硅(Si)和氧的烃薄膜或包括氟(F)的烃薄膜,且疏水薄膜的厚度可以在0.1至90纳米的范围内。这里,如果疏水薄膜的厚度小于0.1纳米,可能得不到提高多孔介质疏水性的效果,而如果厚度超过90纳米,当多孔介质被用作气体扩散层时,电阻可能显著增大。因此,优选疏水薄膜的厚度在0.1至90纳米的范围内。

[0055] 特别地,为了将多孔介质用作燃料电池的气体扩散层,需要适当地调整疏水薄膜的厚度,以便在不增加气体扩散层原始电阻的情况下不会堵塞孔。

[0056] 可以使用六甲基二硅氧烷(HMDSO)作为前体来沉积包括硅和氧的烃材料,并且可以通过适当地混合六甲基二硅氧烷和氩气(不高于30%体积分数)来对疏水性进行控制。

[0057] 经上述等离子体处理(用以通过等离子体蚀刻形成纳米结构并通过等离子体沉积形成疏水薄膜)而使疏水性得以提高的多孔介质中的微孔层和大孔基底的表面上的接触角为 150° 或更高。由于纳米级的图案和微米级的图案在构成多孔介质的微孔层和大孔基底的表面上与作为疏水聚合物的PTFE混合,因而接触角为约 135 至 145° 。

[0058] 但在本发明的多孔介质中,通过等离子体蚀刻而形成的具有高长宽比的纳米图案的大小要显著小于上述传统表面的大小,并且表面粗糙度比传统表面的表面粗糙度要大得多。因此,本发明的多孔介质因微-纳米二元结构可以具有 150° 或更高的接触角(即静态接触角),并具有高度疏水的表面性质。特别地,即使是不含PTFE的表面也可以具有 150° 或更高的接触角所对应的高疏水性。而且,疏水薄膜在表面上均匀沉积,使得表面能通常为低,由此可以得到高度均匀的疏水表面。

[0059] 市售的气体扩散层的微孔层和大孔基底中引入的例如PTFE的疏水剂难以均匀地引入表面和内部,需要使用复杂的湿法生产工艺。而且,难以将多孔介质表面的接触角提高到 150° 以上。

[0060] 本发明的高度疏水的多孔介质的制造方法包括:(a)提供仅包括大孔基底或具有大孔基底和微孔层结合在一起的结构的的多孔介质;(b)在多孔介质的碳材料的表面上形成具有高长宽比的纳米突起形式的或坍塌纳米孔形式的纳米结构;和(c)在其上形成有纳米结构的的多孔介质的表面上沉积疏水薄膜。

[0061] 如图1所示,步骤(a)是提供仅包括大孔基底或具有大孔基底和微孔层结合在一起的结构的的多孔介质,该多孔介质的制造方法是本领域内熟知的。在优选的实施方式中,可以使用市售的用于气体扩散层的多孔介质,其中微孔层和大孔基底结合在一起。

[0062] 步骤(b)是通过在其上形成有纳米级和微米级表面的包括微孔层和大孔基底的多孔介质的两侧进行等离子体蚀刻,形成具有高长宽比的纳米结构。等离子体蚀刻可以是等离子体增强型化学气相沉积(PECVD)或等离子体辅助型化学气相沉积(PACVD),并可使用 O_2 、Ar、 N_2 、He、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、HF或 SiF_4 。而且,除了化学气相沉积(CVDs)以外,还可通过离子束、混合型等离子体化学气相沉积(HPCVD)和大气等离子体中的一种或其组合来进行蚀刻。

[0063] 当通过等离子体蚀刻法蚀刻的表面被放大时,可以看到,形成了大量的具有高长宽比的纳米突起,并且从图2和图4中可以看到微孔层和大孔基底的表面上的纳米突起的分布变化。

[0064] 图2A和2B是示出氧等离子体蚀刻之前的微孔层的表面的扫描电子显微镜(SEM)图,图2C是示出通过氧等离子体蚀刻的微孔层的表面的SEM图。另外,图2D是示出在通过氧等离子体蚀刻的微孔层的表面上最终沉积有疏水薄膜的表面的SEM图。

[0065] 与等离子体蚀刻处理之前的图2A和2B相比,如图2C所示,可以看到纳米图案的大小相对减小,从约50纳米减小至约 $10\sim 30$ 纳米,并且表面更为粗糙。氧等离子体与碳材料反应,对微孔层表面上的碳颗粒和大孔基底表面上的碳纤维进行蚀刻。此时,碳材料与氧等离子体结合形成 CO_2 或 CO ,由此表面被蚀刻。

[0066] 在本发明的等离子体蚀刻过程中,可以通过调整蚀刻压力、加速电压和蚀刻时间(即,等离子体处理时间)中的至少一种来控制具有高长宽比的纳米结构的大小和形状。优选地,蚀刻压力为 $1Pa$ 至 $10Pa$,加速电压为 $-100Vb$ 至 $-1,000Vb$ 。

[0067] 如果蚀刻压力小于 $1Pa$,表面粗糙度图案的形成速率过低而不能有效地形成图案,

而如果其超过10Pa,表面粗糙度图案的形成速率则太高而不能形成稳定的图案。

[0068] 再者,如果加速电压小于-100Vb,不能有效地产生等离子体,而如果其超过-1,000Vb,则不能稳定地维持等离子体产生过程。

[0069] 另外,由于根据等离子体蚀刻时间的表面纳米结构的形成对燃料电池的性能具有显著作用,将等离子体辐射进行最优时间非常重要,因此等离子体蚀刻优选进行0.1至60分钟。

[0070] 如果等离子体蚀刻时间小于0.1分钟,蚀刻效果太小而不能发展出纳米结构,而如果其超过60分钟,由于过度的蚀刻,难以对所需的纳米结构的表面形状进行控制,而且进一步地,表面处理周期过长,由此降低生产率。

[0071] 步骤(c)是在其上形成有包括微米孔和纳米孔的复合孔结构的多孔介质的表面上沉积疏水薄膜。为了沉积疏水薄膜,可以使用氩(在0至30体积%的范围内)和六甲基二硅氧烷或六甲基二硅氧烷气体的混合气体。

[0072] 提高疏水性的疏水薄膜的表面性质取决于PECVD装置中的射频(RF)电源和氩组分。

[0073] 因此,如果适当地控制RF电源和前体气体中的氩组分,便可以控制疏水性并获得改良的薄膜。

[0074] 以下将参照附图详细描述本发明的实施例。

[0075] 将在以下实施例1和2中描述微孔层和大孔基底表面上的高度疏水的多孔介质的制造方法,该多孔介质构成作为燃料电池中的多孔介质的代表性实例的气体扩散层,但本发明不限于此。

[0076] 实施例1:疏水性提高的微孔层的材料

[0077] 首先,使用市售的气体扩散层材料,其包括:包括直径为10至300纳米的碳粉和PTFE的微孔层,和包括毡形式的碳纤维和PTFE的大孔基底。但是,大孔基底仅包括碳纤维而不含疏水材料如PTFE的气体扩散层也可应用于本发明。形成气体扩散层材料中的微孔层的碳颗粒大小不均匀,在10至300纳米的范围内。

[0078] 本发明的此实施例所用的气体扩散层的基本性质和特点示于表1。使用Mitutoyo测厚仪(Mitutoyo Co.,日本)测量至少20次求得多孔介质(即,气体扩散层)的整体厚度。

[0079] 使用数字秤(A&D Company,日本)测量至少20次求得多孔介质每单位面积的重量,并使用Gurley方法在0.3kPa的条件下测量多孔介质的透气性至少5次。

[0080] 表1

[0081]

GDL 厚度(μm)	大孔基底类型	有或无微孔层	GDL 每单位面积的重量(g/m^2)	透气性 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]
426 \pm 10	碳纤维毡	有	135 \pm 2	3.2 \pm 1.6

[0082] 图2A和2B是此实施例中氧等离子体蚀刻之前的微孔层表面的低倍率图和高倍率图。

[0083] 用RF-PECVD对制得的微孔层的表面进行氧等离子体蚀刻,氧等离子体蚀刻在以下条件下进行:只有氧以气体使用,蚀刻压力为10Pa,且RF电压为-100Vb至-800Vb。

[0084] 氧等离子体与碳材料反应,蚀刻微孔层表面上的碳材料,此时,碳材料与氧等离子体结合形成 CO_2 或 CO ,从而蚀刻微孔层的表面。

[0085] 特别地,对构成微孔层的大小为数十至数百纳米的球形颗粒的表面进行蚀刻,以形成宽度为10至20纳米的尖锐碳颗粒。

[0086] 图3是示出改变氧等离子体蚀刻时间时,微孔层表面上的液滴的接触角的变化图。如图3所示,如果在等离子体蚀刻过程中,在-400Vb的电压下,氧等离子体蚀刻时间变为1、2、5至10分钟,表面上纳米颗粒的宽度减小到10至20纳米,纳米颗粒的形状变成长度为10至50纳米的纳米突起。结果,碳纳米颗粒被变成纳米突起,由此使表面粗糙度增加。

[0087] 然后,在由此形成的碳纳米突起的表面上沉积包括硅和氧的疏水薄膜,以提高疏水性。

[0088] 通过13.56MHz RF-PECVD从HMDSO沉积疏水薄膜,其中前体气体中的氩气组分保持为0vol%,并将RF电源固定为-400Vb。沉积的疏水薄膜具有均一的约10nm的厚度,并且腔内压力为5Pa。对本实施例中形成的疏水多孔介质中的微孔层的性质进行分析,结果如下。

[0089] 如图2所示,实施例1中形成的微孔层具有如下结构:疏水薄膜沉积在具有纳米突起的表面上。如图2D所示,具有上述结构的疏水表面的接触角为 150° 或更高,并且可以根据疏水薄膜的沉积条件对接触角进行控制。

[0090] 使用测角器(Data Physics Instrument GmbH,OCA 20L)对接触角进行测量,用该仪器能够获得表面上的座滴(sessile droplet)的光学图像和接触角。在本发明中为方便起见使用“接触角”指“静态接触角”。将5ml液滴轻缓地落到表面上来测量接触角(即静态接触角)。

[0091] 参见图3,其示出微孔层表面上的液滴的接触角,蚀刻前的微孔层表面上的静态接触角为约 145° 。但是当在表面上形成纳米突起并且在其上沉积有疏水薄膜时,接触角根据氧等离子体处理的时间增加到约 160 至 170° ,由此表面具有超疏水性。

[0092] 结果,根据上述制备方法,能够提供高度疏水的微孔层,由于微孔层的表面具有自清洁作用和斥水(water-repellent)作用,通过有效地排出燃料电池的电化学反应过程中所产生的水,具有上述微孔层的多孔介质可以有利地用作保持燃料电池的性能的材料。

[0093] 实施例2:疏水性提高的大孔基底的材料

[0094] 多孔介质另一侧上的大孔基底(见图1)包括毡形式的碳纤维和作为多孔材料介于碳纤维之间的PTFE。因此,大孔基底自身对于液滴的接触角为约 135 至 145° 。而且,大孔基底的接触角与固有微孔层的接触角相近。构成大孔基底的碳纤维以毡的形式提供,且碳纤维的直径在约5至20微米的范围内。

[0095] 首先,使用RF-PECVD对制得的大孔基底的表面进行氧等离子体蚀刻处理,并在只有氧以气体使用的条件下进行氧等离子体蚀刻,蚀刻压力为10Pa,RF电压为-100Vb至-800Vb。

[0096] 氧等离子体与碳材料反应,蚀刻大孔基底表面的碳纤维,此时,碳材料与氧等离子体结合形成 CO_2 或 CO ,从而蚀刻大孔基底的表面。等离子体蚀刻之前和之后的表面的形态分别示于图4A和4B,由此可以看到在等离子体蚀刻之后,微米级碳纤维的表面形成具有高长宽比的纳米突起,从而形成微-纳米二元结构。

[0097] 图5是示出改变氧等离子体蚀刻的时间时,大孔基底表面上的液滴的接触角的变

化的曲线图。如图5所示,如果在等离子体蚀刻过程中,在-400Vb电压下,氧等离子体蚀刻时间变为1、2、5至10分钟,碳纤维的表面和碳纤维之间的PTFE的表面上形成纳米突起。

[0098] 这里,突起的宽度为10至30纳米,且长度为10至200纳米,从而长宽比为1至7。由此,直径为5至20微米的碳纤维与其上形成的具有高长宽比的纳米突起形成微-纳米二元突起结构,从而得到具有微-纳米二元结构(复合)结构的表面。该表面具有超疏水和自清洁的性质,由此得到本发明意图获得的超疏水性。

[0099] 然后,在包括由此形成的纳米突起的碳纤维表面和PTFE表面的包括二元结构突起结构的大孔基底上,沉积包括硅和氧的疏水薄膜以提高疏水性。在此过程中,通过13.56MHz RF-PECVD从HMDSO沉积疏水薄膜,其中前体气体中的氩气组分保持在0vol%,并将RF电源固定为-400Vb。沉积的疏水薄膜具有均一的约10nm的厚度,腔中的压力为5Pa。对本实施例形成的疏水多孔介质中的大孔基底的性质进行分析,结果如下。

[0100] 如图4所示,实施例2形成的大孔基底的表面具有如下结构:疏水薄膜沉积在包括纳米突起的碳纤维的表面上和PTFE的表面上。

[0101] 在该结构中,如图5所示,疏水多孔介质表面上的接触角为 150° 或更高,并且可根据等离子体蚀刻条件和疏水碳薄膜的沉积条件对接触角进行控制。

[0102] 在实施例1中,用测角器对接触角进行测量,用该仪器能够获得表面上的座滴的光学图像和接触角。将5ml液滴轻缓地落到表面上来测量静态接触角。

[0103] 如图5所示,大孔基底自身的表面静态接触角为约 145° 。但是当表面上形成纳米突起且表面上沉积有疏水碳薄膜时,大孔基底具有高于 155° 的静态接触角所对应的超疏水性,且静态接触角根据氧等离子体处理的时间而变化。

[0104] 结果,根据上述制造方法,能够提供高度疏水的大孔基底,由于大孔基底的表面具有自清洁作用和斥水作用,通过有效地排出燃料电池的电化学反应过程中所产生的水,具有上述大孔基底的多孔介质可以有利地用作保持燃料电池性能的材料。

[0105] 因此,根据本发明的制造方法,能够显著提高微孔层和大孔基底的表面的疏水性,从而得到高度疏水的多孔介质。

[0106] 特别地,根据本发明的提高微孔层和大孔基底表面的疏水性的方法,能够显著提高包括微孔层和大孔基底的气体扩散层的疏水性。

[0107] 如上所述,根据本发明的高度疏水的多孔介质表面上的接触角得以显著提高,由此本发明的多孔介质具有超疏水的表面性质。该超疏水的表面具有自清洁作用和斥水作用。因此,根据本发明的高度疏水的多孔介质能够有利地用作燃料电池多孔介质如气体扩散层,并可有效地排出燃料电池的电化学反应过程中所产生的水,从而保持燃料电池的高性能。

[0108] 已经参照其优选的实施方式详细描述本发明。但是,本领域的技术人员应理解,可以在不偏离本发明原理和精神的情况下对这些实施方式进行修改,本发明的范围由所附的权利要求及其等同方式限定。

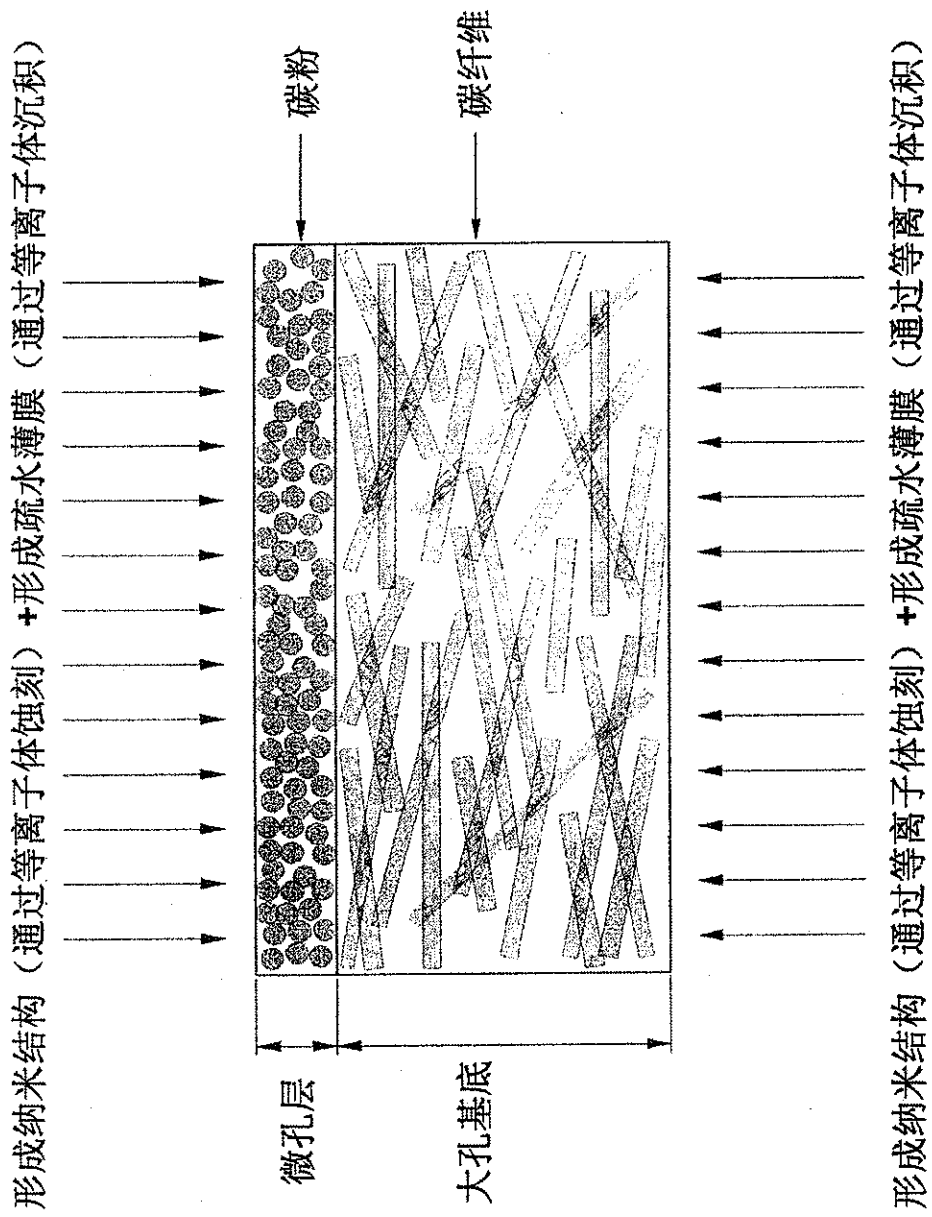
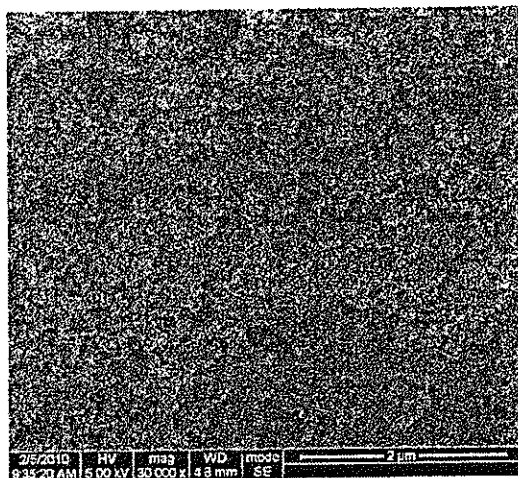
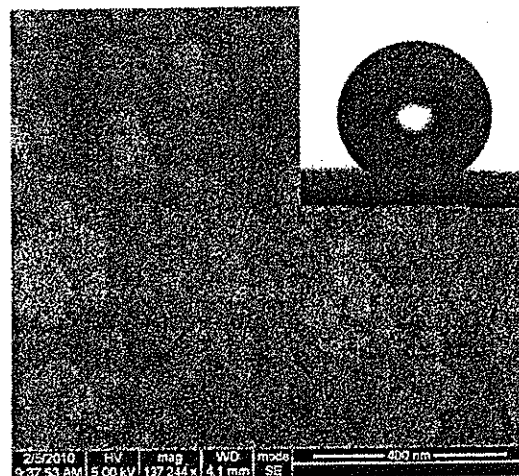


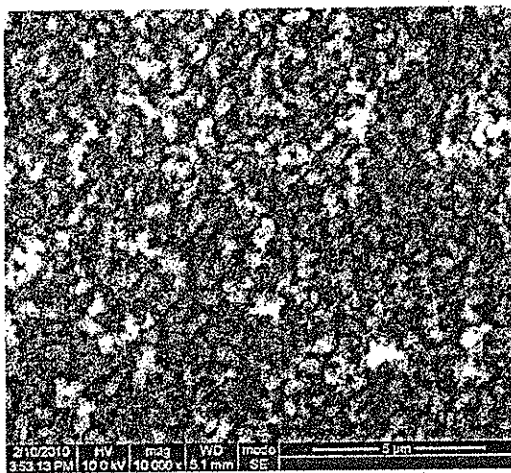
图1



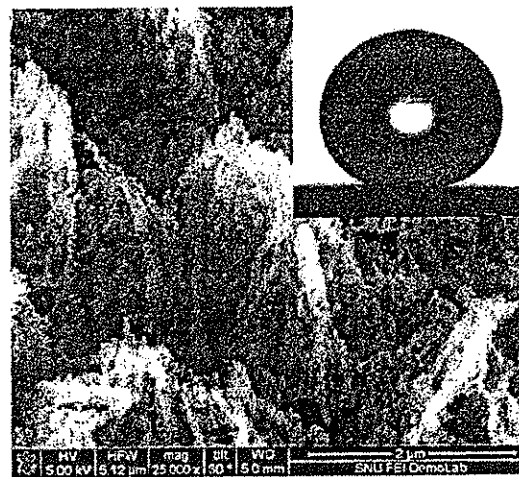
(a)



(b)



(c)



(d)

图2

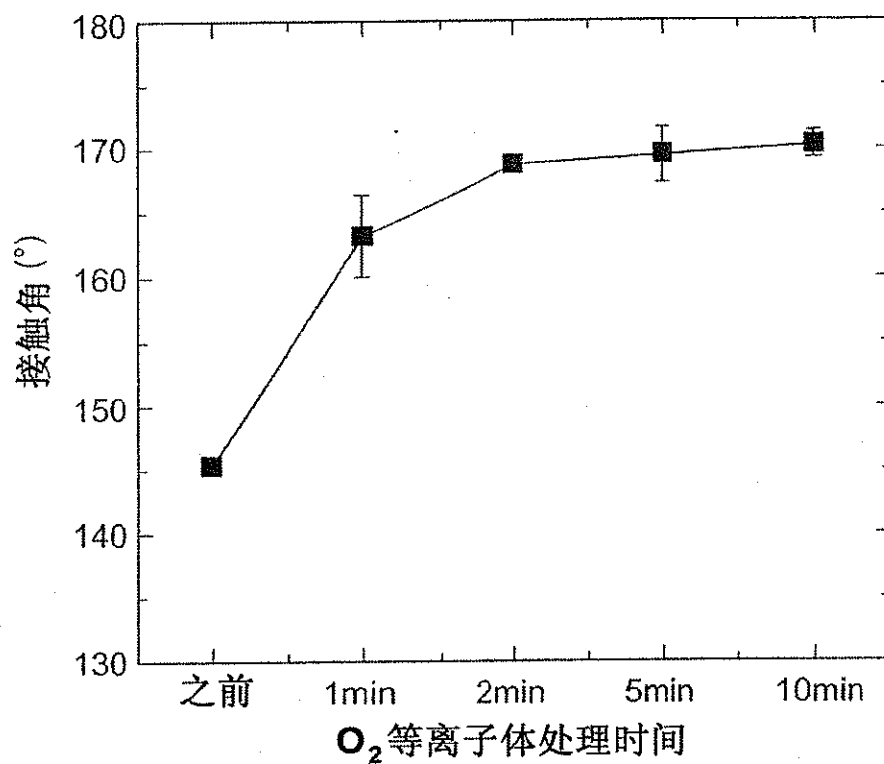


图3

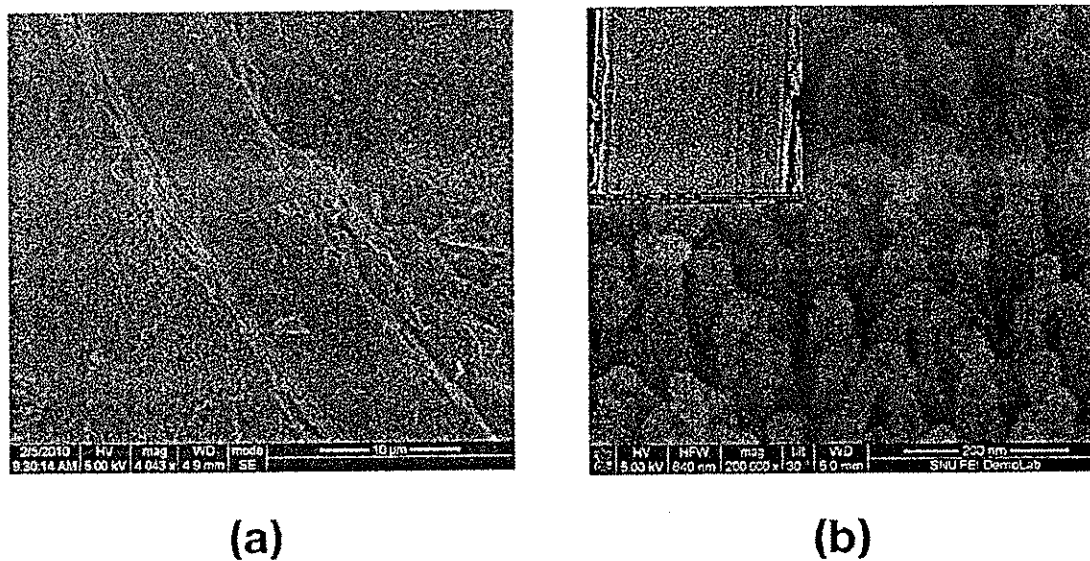


图4

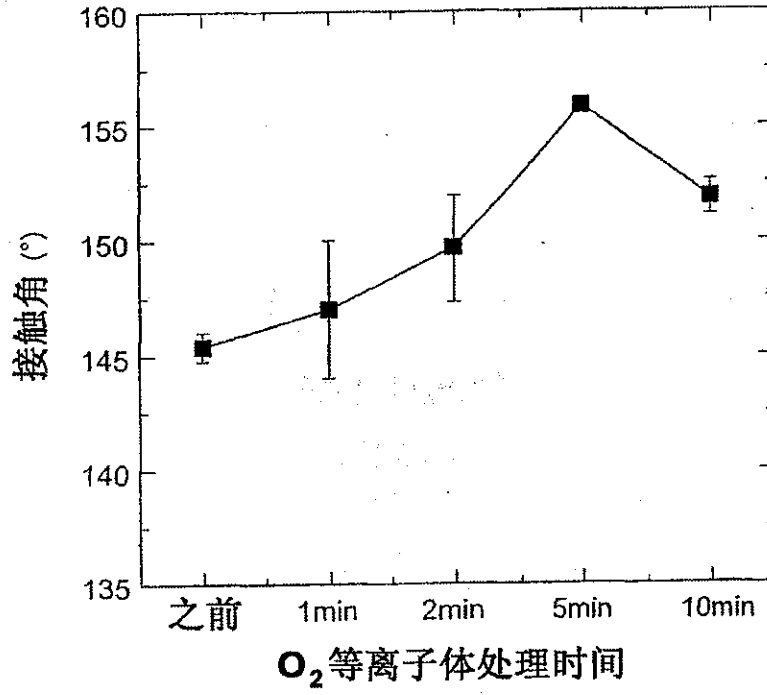


图5