

公告本

申請日期	P. 21
案 號	P. 103366
類 別	1701M 4/96

A4
C4

515129

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	氣體擴散電極之製造方法及電化學裝置之製造方法
	日 文	ガス拡散電極の製造方法及び電気化学デバイスの製造方法
二、發明 創作人	姓 名	今里 峰久 MINEHISA IMAZATO
	國 籍	日本
	住、居所	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	安藤 國威

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2000 年 09 月 29 日 特願2000-298812 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

[發明之所屬技術領域]

本發明係關於一種氣體擴散電極之製造方法及電化學裝置的製造方法，尤其，關於一種可以簡單的方法廉價地製造氣體擴散電極及電化學裝置之方法。

[習知技術]

產業革命以後，汽油、輕油等之石化燃料當然廣被使用來作為汽車、電力製造等之能源。藉由此石化燃料之利用，人類可享受快速的生活水準提昇或產業發展等利益，但，其反面，地球卻曝露於嚴重之環境破壞威脅，進而，產生石化燃料枯竭之虞而其能否長期安定供應受到質疑。

因此，氫除包含於水中、無止盡地蘊藏於地球上，尚且，每一物質所含有的化學能量很大，若使用來作為能量時，就不釋出有毒物質或地球溫暖化氣體等之理由，取代石化燃料之綠色且取之不竭的能源近年備受矚目。

近年，可從氫能源取出電能之電能產生裝置的研究開發盛行，從大規模發電、在地的自家發電、進一步汽車用電源的應用被受期盼。

用以從氫能源取出電能之電能產生裝置，亦即，燃料電池，具有供給氫之氫電極、及、供給氧之氧電極。供給至氫電極之氫，係藉觸媒的作用而解離成質子(陽子)與電子，電子在氫電極之集電體聚集，另外，質子被搬運至氧電極。在氫電極所聚集之電子，係經由負荷而搬運至氧電極。另外，供給至氧電極之氧係藉觸媒的作用，與從氫電極搬運到之質子及電子結合，而生成水。如此一來，在氫

五、發明說明(2)

電極與氧電極之間產生起電力，電流流至負電荷。

[發明欲解決之課題]

如此，在從氫能源取出電能之燃料電池中，為於氫電極與氧電極之間產生起電力，於氫電極必須將氫解離成質子(陽子)與電子，另外，於氧電極必須使質子、電子及氧反應而生成水。因此，在氫電極中，促進氫之質子與電子的解離之觸媒層乃必要，在氧電極中促進質子、電子及氧之結合的觸媒層乃必須。

因此，於氧電極及氫電極之基體，必須以任何的方法形成觸媒層，但，成為觸媒之物質一般常為化學隋性，因此，於氧電極及氫電極之基體要形成觸媒層乃不容易，在該步驟中必須耗費許多成本。

因此，本發明之目的在於提供一種可於氧電極及氫電極之基體形成觸媒層的簡單方法，藉此，可刪減燃料電池之製造成本。

[用以解決課題之手段]

本發明之如此目的係藉由一種具備如下步驟之氣體擴散電極之製造方法來達成，即具備：形成一由碳質材料所構成之薄片的薄片成形步驟；及，藉氣相成膜法而於前述薄片形成觸媒層之觸媒層形成步驟。

又，本發明之前述目的係藉由具備如下步驟之電化學裝置的製造方法來達成，即具備：於由碳質材料所構成之薄片藉氣相成膜法而形成觸媒層，俾製作氣體擴散電極之步驟；及，於前述氣體擴散電極之觸媒層貼設電解質膜之步

五、發明說明 (3)

驟。

若依本發明，於由碳質材料所構成之薄片藉氣相成膜法而形成觸媒層，故可很容易製造氣體擴散電極，藉此，可刪減一以燃料電池或空氣電池為代表之電化學裝置的製造成本。

本發明之較佳實施態樣中，前述碳質材料為纖維狀。

本發明之更佳實施態樣中，前述碳質材料至少含有碳毫微管。

本發明之更佳實施態樣中，前述碳質材料至少含有針狀石墨。

本發明之更佳實施態樣中，前述薄片形成步驟乃藉由過濾含有碳質材料之分散液來實施。

本發明之更佳實施態樣中，前述觸媒層形成步驟乃藉由濺鍍法來實施。

本發明之另一較佳實施態樣中，前述觸媒層形成步驟乃藉真空蒸鍍法來實施。

本發明之另一較佳實施態樣中，前述觸媒層形成步驟乃藉脈衝雷射沈積法來實施。

本發明之再另一較佳實施態樣中，前述觸媒層為一種選自白金、白金合金、鈮、鎂、鈦、錳、釧、鈆、鋅、鎳合金、鈦-鐵合金、鉍、銻及金的材料所構成。

[發明之實施形態]

以下，一面參照圖面，一面詳細說明有關本發明較佳實施態樣。

五、發明說明 (4)

首先，準備一具有特定面積之過濾器、及、混入一為擔持觸媒之碳質材料即碳毫微管的分散液。過濾器係只要為可過濾分散液，並採集混入於其中之碳毫微管即可，宜使用由玻璃纖維所構成之過濾器。又，分散液只要使用一種於水、甲醇/乙醇等之醇類及甲苯之混合液中添加微量的氫氧化鈉之混合液即可。此處，氫氧化鈉係擔任防止碳毫微管凝集的角色。

又，碳毫微管係直徑約數毫微米以下，代表性為 1.2~1.7 毫微米左右的管狀碳質，已知有：由單層之管所構成的單層碳毫微管(SWCNT)、與、2 個以上之層為同心圓重疊之複數層碳毫微管(MWCNT)等 2 種類。其長度並無特別限定，但，代表性為數微米左右。又，所謂碳毫微纖維乃指碳毫微管之中，其直徑特別大者，代表性係其直徑為數毫微米以上，巨大者係達到 1 微米。在以下之說明中，所謂「碳毫微管」係含有碳毫微纖維者。

又，碳毫微管係可藉由一使用石墨之桿的弧光放電法來生成。

其次，使用上述過濾器，過濾分散液。藉此，於過濾器表面堆積碳毫微管。此時，碳毫微管如上述般為極微細的纖維質，故於過濾器表面多數之碳毫微管間會互相糾纏，成一體化而為薄片狀。

再者，將形成於過濾器表面之薄片狀碳毫微管集合體從過濾器表面剝離，再導入濺鍍用之真空室內。

然後，於濺鍍用之真空室內，對於薄片狀之碳毫微管集

五、發明說明 (5)

合體，藉濺鍍法形成觸媒之膜。觸媒之種類有白金、白金合金、鈮、鎂、鈦、錳、釧、釩、鋳、鎳-釧合金、鈦-鐵合金、鉍、銻、金等。以白金及白金合金為佳。藉由如此之步驟，位於成為薄片狀之碳毫微管集合體的至少表面的碳毫微管可擔持觸媒。

依以上之步驟，完成一表面形成觸媒層之碳毫微管集合體的薄片。如此之薄片因係以碳毫微管作為基體，故具有導電性，且，於其表面形成觸媒層，故可使用來作為以燃料電池或空氣電池為代表之氣體擴散電極。

如此，若依本實施形態，可以非常簡單的方法來製作氣體擴散電極，並可刪減氣體擴散電極之製造成本。

又，在上述實施態樣中，係選擇碳毫微管作為一可擔持觸媒之碳質材料，擁有混入此分散液而形成薄片。但，可擔持觸媒之碳質材料不限於碳毫微管，亦可為其他種類碳質材料例如針狀石墨，又，亦可為碳毫微管與針狀石墨之混合體。可擔持觸媒之碳質材料的選擇，係只要考慮一要求作為氣體擴散電極之機械強度或氣體透過性，而形成可擔持觸媒之碳質材料即可。

此處，選擇碳毫微管作為可擔持觸媒之碳質材料時，碳毫微管為非常微細之纖維質，故易互相糾纏，並易形成於薄片狀之反面，若再過度積層，可確保一要求作為氣體擴散電極之氣體透過性。因此，無法使薄片之厚度太厚，而其結果，機械強度恐有不足。另外，選擇針狀石墨作為可擔持觸媒之碳質材料時，針狀石墨為比碳毫微管還粗之纖

五、發明說明 (6)

維狀(針狀)物質，故即使再積層很厚，亦可充分確保要求來作為氣體擴散電極之氣體透過性，但，很難互相糾纏，很難形成薄片。因此，為充分確保要求來作為氣體擴散電極之氣體透過性及機械強度，可選擇碳毫微管與針狀石墨之混合體作為可擔持觸媒之碳質材料。

其次，說明有關一使用上述步驟所製作之氣體擴散電極的燃料電池。

圖 1 係使用一從本發明較佳實施態樣所製作之氣體擴散電極，其燃料電池之概略構成的圖面。

如圖 1 所示，本實施態樣之燃料電池係具備：氧電極 1、燃料電極即氫電極 2、挾在氧電極 1 及氫電極 2 之電解質膜即質子傳導部 3。氧電極 1 係由薄片狀碳毫微管集合體所構成的電極基體 4，與形成於其表面之觸媒層 5 而構成，同樣地，氫電極 2 係由薄片狀碳毫微管集合體所構成的電極基體 6、與形成於其表面之觸媒層 7 而構成的。

又，如圖 1 所示，從氧電極 1 之電極基體 4 導出正極導線 8，從氫電極 2 之電極基體 6 導出負極導線 9，此等正極導線 8 及負極導線 9 係連接於未圖示之負荷。在氧電極 1 側，係空氣 10 從導入口 11 供給至流路 12，並從排出口 13 排出，在氫電極 2 側，係由氫供給源 14 供給之氫 15，乃從導入口 16 供給至流路 17，並從排出口 18 排出。

從導入口 16 供給至流路 17 之氫 15，係介由一由薄片狀碳集合體所構成的電極基體 6 而到達形成於其表面之觸媒層 7，受觸媒作用而解離成質子與電子。其中，電子係經

五、發明說明 (7)

由電極基體 6 而朝負極導線 9 移動，供給至未圖示之負荷，質子係經由質子傳導體部 3 而朝氧電極 1 側移動。另外，從導入口 11 供給至流路 12 之氧 10，係介由一由薄片狀碳毫微管集合體所構成的電極基體 4 而到達形成於其表面之觸媒層 5，受觸媒作用，而從質子傳導體部 3 所供給之質子及介由正極導線 8 而與從負荷所供給之電子結合形成水。如此一來，可取出所希望之起電力。

此處，質子傳導體部 3 係可防止氫 15 透過以及可使質子透過之膜，其材料並無特別限定，但，宜使用一種以碳為主成分之碳質材料作為母體，再導入質子解離性之基而構成的材料。又，「質子解離性之基」乃意指「質子可藉電離脫離之官能基」。

又，在成為質子傳導體部 3 之母體的碳質材料，若為以碳為主成分者，可使用任意的材料，但導入質子解離性之基後，離子導電性必須比電子傳導性還大。如此，成為母體之碳質材料具體上可舉例：碳原子之集合體即碳簇、或、含碳毫微管之碳質材料。

碳簇係有各種類，宜為富勒蘭碳、或、於富勒蘭碳構造之至少一部份擁有開放端者，擁有鑽石構造者等。當然不限於此等，而若為導入質子解離性之基後離子導電性比電子傳導性還大，任一者均可。

成為質子傳導體部 3 之母體的碳質材料，係最宜選擇富勒蘭碳，宜使用於其中導入質子解離性之基例如 -OH 基、-OSO₃H 基、-COOH 基、-SO₃H 基、-OPO(OH)₂ 基的材料作

五、發明說明(8)

為質子傳導體部 3 的材料。

又，質子傳導體部 3 之材料亦可使用一以上述碳作為主成分的碳質材料作為母體的材料以外之材料，例如全氟磺酸樹脂等。

又，氫供給源 14 可使用氫鋼瓶、氫吸附合金或碳質氫吸附材料，碳質氫吸附材料可舉例富勒蘭碳，碳毫微纖維、碳毫微管、煤碳、毫微膠囊、曝氣蔥頭、碳纖維等。

具有如此構成之燃料電池的製造方法係如以下般。亦即，藉上述之方法，製作 2 個氣體擴散電極，以其一者作為氧電極 1、另一者作為氫電極 2，然後，於此等氧電極 1 及氫電極 2 之觸媒層 5、7 塗佈質子傳導材料。質子傳導材料之種類並無特別限定，但宜使用與用於質子傳導體部 3 之材料相同的材料。例如，質子傳導體部 3 之材料，宜使用一於富勒蘭碳導入質子解離性之基即 -OH 基的材料(富勒蘭碳醇)時，混入於上述分散液中之質子傳導材料宜使用富勒蘭碳醇。繼而，以此等氧電極 1 及氫電極 2 之觸媒層 5、7 挾持質子傳導體部 3，進一步，於氧電極 1 側設有空氣 10 之導入口 11、流路 12 及排出口 13，於氫電極 2 側設有空氣 15 之導入口 16、流路 17 及排出口 18。藉此，完成燃料電池。

如此，若依本實施態樣，可以非常簡單之方法製作氣體擴散電極即氧電極 1 及氫電極 2，故可刪減燃料電池之製造成本。

其次，說明有關一利用上述步驟所製作之氣體擴散電極

五、發明說明 (9)

的空氣電池。

圖 2 係使用本發明較佳實施態樣所製作之氣體擴散電極，其空氣電池的概略構成圖面。

如圖 2 所示般，本實施態樣所製造之之空氣電池(空氣-鋅電池)，係具備：由依本實施態樣之步驟所製作的氣體擴散電極所構成的空氣極 21、負極 22、挾在空氣極 21 及負極 22 之電解質 23。空氣極 21 係由碳薄片所構成的電極基體、與、形成於其表面之觸媒層所構成，負極 22 係由厚 100 微米的鋅板所構成。又，從空氣極 21 之電極基體導出正極導線 24，從負極 22 導出負極導線 25，此等正極導線 24 及負極導線 25 係連接於未圖示之負荷。空氣極 21、負極 22 及挾在此等之電解質 23 係被厚 3 毫米之鐵氟龍板 26a 及 26b 所挾持，此等鐵氟龍板 26a 及 26b 係被螺絲 27a 及 27b 固定。進一步，於鐵氟龍板 26b 上形成用以對空氣極 21 供給空氣之複數空氣孔 28。空氣孔 28 之直徑為 1.5 毫米。

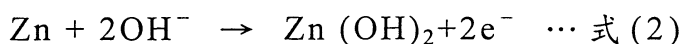
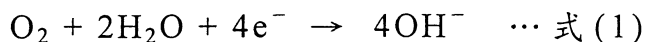
由如此構造所形成之空氣電池可以如下之方法來製作。

首先，依上述實施態樣之方法，於碳薄片之表面形成觸媒層以製作空氣極 21。其次，以上述實施態樣之方法於空氣極 21 形成複數的貫通孔(未圖示)。貫通孔之直徑如上述般，約為 0.1mm，其形成密度每 1cm^2 約 400 個。其次，於此空氣極 21 之觸媒層，塗布一種使氧化鋅之水溶液凝膠化作為電解質 23 者厚約 50 微米，進一步，接合負極 22。繼而，以鐵氟龍板 26a 及 26b 堅牢地挾住該接合

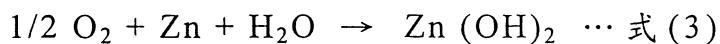
五、發明說明 (10)

體的兩面，藉螺絲 27a 及 27b 固定。藉此，完成空氣電池。

如此方法所製作之空氣電池，係於空氣極 21 中進行式(1)所示之反應，在負極 22 中進行式(2)所示之反應。



因此，全體乃進行式(3)所示之反應，可得到特定之起電力。



如此，若依本實施態樣，因可以非常簡單之方法製作氣體擴散電極空氣極 21，故可刪減空氣電池之製造成本。

本發明不限於以上之實施態樣，在申請專利範圍所記載之發明範圍內可做各種變更，當然此等亦包含於本發明之範圍內。

例如，在上述實施態樣中，係使用濺渡法作為一使觸媒形成於薄片狀之碳毫微管集合體的方法，但，形成觸媒之膜的方法，並無特別限定於濺鍍法，亦可使用其他之氣相成膜法，例如真空蒸鍍法或脈衝雷射沈積法等。

又，在上述實施態樣中，藉由以所製作之 2 個氣體擴散電極之觸媒層挾持質子傳導體部 3，俾製作燃料電池，但，在所製作之 2 個氣體擴散電極的觸媒層與質子傳導體部 3 之間，進一步介入其他之觸媒層。此時，經由介入其他之觸媒層而可提高電極全體之機械強度，同時因所使用之觸媒量增加，可提高能量生成效率。

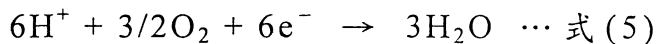
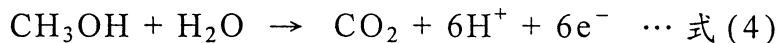
進而，在上述實施態樣中，於觸媒層 5、7 塗佈質子傳導

五、發明說明 (11)

材料，但，在本發明中於觸媒層 5、7 不須塗佈質子傳導材料，其省略亦無妨。

又，在上述實施態樣中，係使用一種混合液作為分散液，該混合液係於水、甲醇/乙醇等之醇類及甲苯的混合液中添加微之氫氧化鈉，但，分散液之成分不限定於此，而亦可使用由其他成分所構成之分散液。

進一步，在上述實施態樣中，所製成之燃料電池的燃料氣體，使用氫氣，但，燃料氣體不限於氫氣，而亦可使用其他之燃料氣體，例如使甲醇氣化之氣體。此時，在供給一使甲醇氣化之氣體的負極中，進行式(4)所示之反應，在供給空氣之氧電極 1(正極)中進行式(5)所示之反應。



因此，全體係進行式(6)所示之反應，可得到特定之起電力。



但，當燃料氣體使用一使甲醇氣化之氣體時，除水外尚生成二氧化碳。

[發明之效果]

如以上說明般，若依本發明，於由碳質材料所構成之薄片藉氣相成膜法形成觸媒層，故可很容易製造氣體擴散電極，藉此，可刪減以燃料電池或空氣電池為代表之電化學裝置的製造成本。

[圖面之簡單說明]

五、發明說明 (12)

圖 1 係使用本發明較佳實施態樣所製作之氣體擴散電極，其燃料電池之概略構成圖面。

圖 2 係使用本發明較佳實施態樣所製作之氣體擴散電極，其空氣電池之概略構成圖面。

[符號說明]

- 1 氧電極
- 2 氫電極
- 3 質子傳導體部
- 4，6 電極基體
- 5，7 觸媒層
- 8 正極導線
- 9 負極導線
- 10 空氣
- 11 導入口
- 12 流路
- 13 排出口
- 14 氫供給源
- 15 氫
- 16 導入口
- 17 流路
- 18 排出口
- 21 空氣極
- 22 負極
- 23 電解質

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

- 24 正極導線
- 25 負極導線
- 26a，26b 鐵氟龍板
- 27a，27b 螺絲
- 28 空氣孔

裝
訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 氣體擴散電極之製造方法及電化學裝置之製造方法)

本發明係提供一種可以簡單的方法廉價地製造氣體擴散電極之方法。

本發明係具備：形成一由碳質材料所構成之薄片的薄片成形步驟；及，藉氣相成膜法於薄片形成觸媒層之觸媒層形成步驟。藉此，可簡單且廉價地製造氣體擴散電極。因此，可刪減利用如此所製造出來之氣體擴散電極的電化學裝置的製造成本。

日文發明摘要 (發明之名稱: ガス拡散電極の製造方法及び電気化学デバイスの製造方法)

【課題】 簡単な方法で安価にガス拡散電極を製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 炭素質材料からなるシートを成形するシート成形工程と、気相成膜法によってシートに触媒層を形成する触媒層形成工程とを備える。これにより、簡単且つ安価にガス拡散電極を製造することができる。したがって、このようにして製造されたガス拡散電極を用いる電気化学デバイスの製造コストを削減することが可能となる。

裝
訂
線

六、申請專利範圍

1. 一種氣體擴散電極之製造方法，係具備如下步驟：
薄片成形步驟，其係形成一由碳質材料所構成的薄片；
觸媒層形成步驟，其係藉由氣相成膜法而於前述薄片形成觸媒層。
2. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述碳質材料為纖維狀。
3. 根據申請專利範圍第2項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述碳質材料至少包含碳毫微管。
4. 根據申請專利範圍第2項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述碳質材料至少含有針狀石墨。
5. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述薄片成形步驟，係藉由過濾一含有前述碳質材料之分散液來實施。
6. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述觸媒層形成步驟係藉由濺鍍法來實施。
7. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述觸媒層形成步驟係藉真空蒸鍍法來實施。
8. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述觸媒層形成步驟係藉脈衝雷射沈積法來實施。
9. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散電極的製造方法，其中前述觸媒層係由選自包括白金、白金合金、鈮、鎂、鈦、錳、釧、釩、鋯、鎳-釧合金、鈦-鐵合金、鉍、鉍及金之群中的一種材料所構成。
10. 一種電化學裝置的製造方法，係具備如下步驟：

六、申請專利範圍

以氣相成膜法於碳質材料所構成之薄片上形成觸媒層，俾製作氣體擴散電極之步驟；

於前述氣體擴散電極之觸媒層貼設電解質膜的步驟。

11. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述電化學裝置為燃料電池。
12. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述電化學裝置為空氣電池。
13. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述碳質材料為纖維狀。
14. 根據申請專利範圍第13項之電化學裝置的製造方法，其中前述碳質材料係至少含有碳毫微管。
15. 根據申請專利範圍第13項之電化學裝置的製造方法，其中前述碳質材料至少含有針狀石墨。
16. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中藉由過濾一含有碳質材料之分散液來形成前述薄片。
17. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述觸媒層的形成係藉由濺鍍法來實施。
18. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述觸媒層的形成係藉由真空蒸鍍法來實施。
19. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述觸媒層的形成係藉由脈衝雷射沈積法來實施。
20. 根據申請專利範圍第10項之電化學裝置的製造方法，其中前述觸媒層係由選自包括白金、白金合金、鈳、鎂、鈦、錳、釧、釩、鋳、鎳-釧合金、鈦-鐵合金、鉍、鉍及金之群中的一種材料所構成。

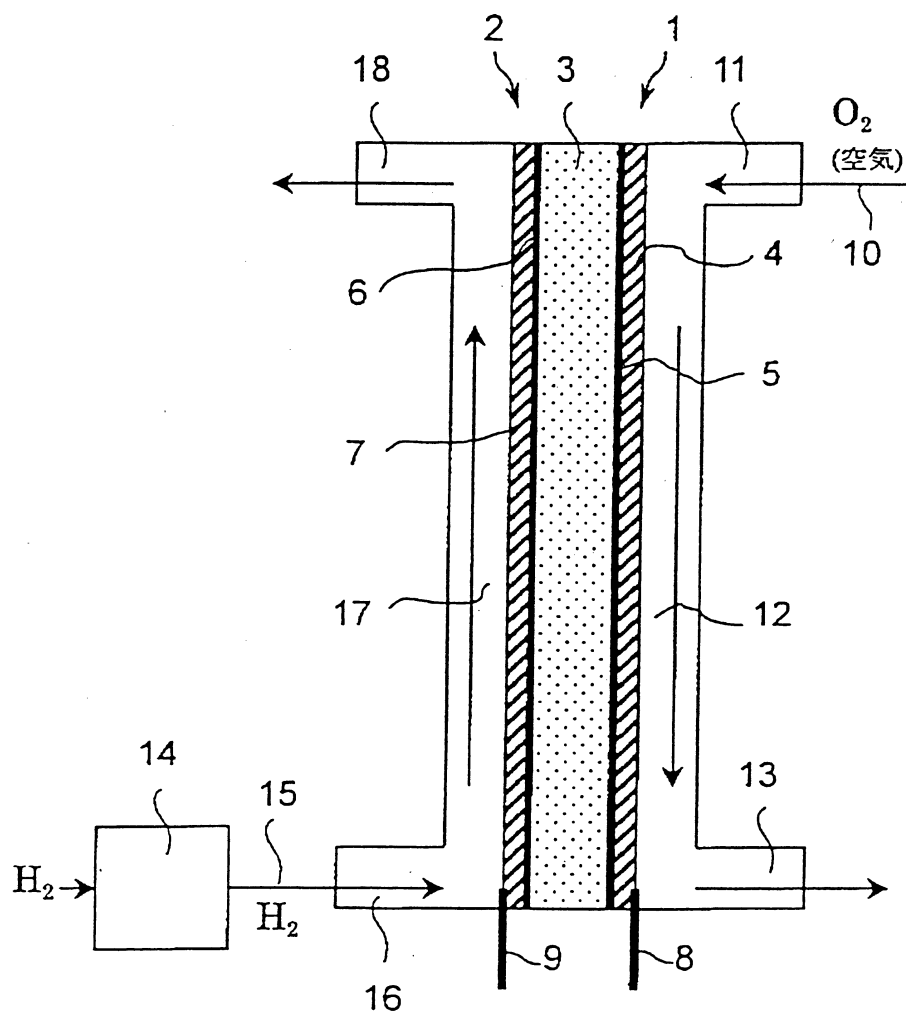


圖 1

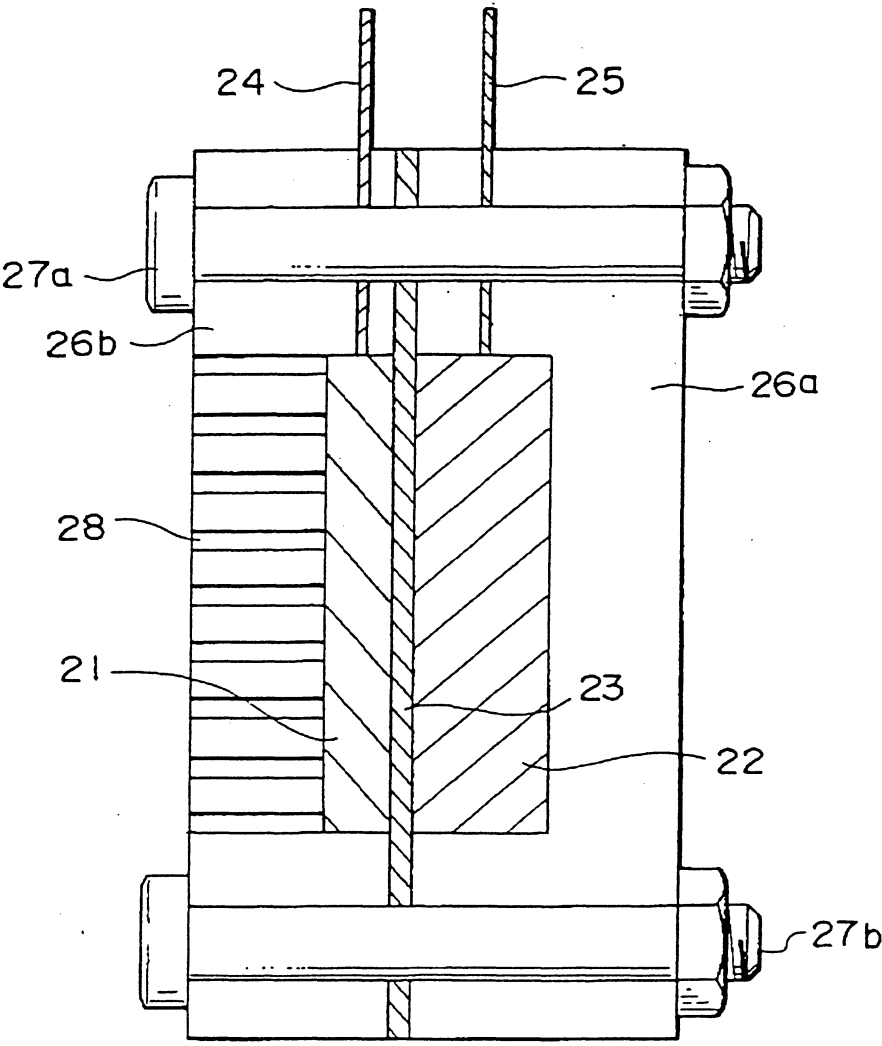


圖 2