

公 生 本

申請日期:	PL P. P	案號:	P11204P2
類別:	H01C 27/115		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

558833

一、 發明名稱	中 文	薄膜氣體擴散電極及其製造方法
	英 文	GAS DIFFUSION ELECTRODE AND THE METHOD FOR MAKING THE SAME
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 李文錦 2. 周淑金 3. 葉信宏 4. 陳冠良
	姓 名 (英文)	1. Wen-Chin LI 2. Shu-Chin CHOU 3. Hsin-Hung YEH 4. Kuan-Liang CHEN
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 2. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 3. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 4. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓 名 (名稱) (英文)	1. Industrial Technology Research Institute
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓 名 (英文)	1. Cheng-I WENG



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 謝坤龍 6. 陳銘倫
	姓 名 (英文)	5. Kun-Lung HSIEH 6. Min-Lun CHEN
	國 籍	5. 中華民國 6. 中華民國
	住、居所	5. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 6. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

【發明的應用範圍】

本發明是關於一種薄膜氣體擴散電極及其製造方法，特別是關於一種一體成型之薄膜氣體擴散電極及其製造方法。

【發明的背景】

氣體擴散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)為化學電源中的重要角色，氣體擴散電極是以氣體(如氫、氧)為活性物質，藉由溶解與擴散等步驟，與電解液中的離子產生電化學反應，以產生電流。氣體擴散電極若以氧氣為活性物質稱為空氣電極，與氫氣擴散電極搭配即為燃料電池之主體。

隨著全世界人口成長及工業過度發展所帶來對環境衝擊之影響，環境保護已成為企業永續發展重要之課題。因此，低污染的燃料電池(Fuel Cells)被視為21世紀的重要能源，可提供未來人類較乾淨的電力來源。可廣泛應用在電動車輛、發電設備甚至於3C產品。燃料電池係靠電化學反應產生電能，無須燃燒，而是利用氫氣和氧氣發生反應，產生電流、水和熱量，幾乎沒有污染。

習知的氣體擴散電極是由三個主要部分所構成：包含有集電網、氣體擴散層和活性層。第一層為集電網(current collector)，是負責反應中電子的傳遞，其構成物質為導電性良好之金屬材料。接著是氣體擴散層(gas diffusion layer)，係用以提供氣體順利擴散的管道，其特性為必須保持完全的疏水性質，以避免電解液滲入而淹

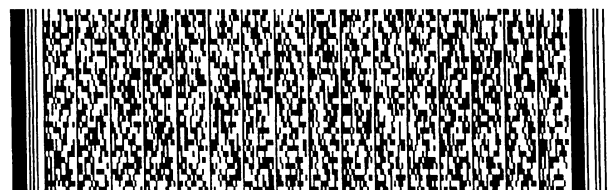
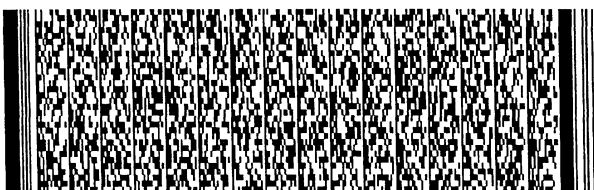


五、發明說明 (2)

沒了擴散管道，從而阻斷了氣體擴散。最後為活性層(active layer)，其為進行非均相電化學反應之處，為了加速非均相電化學反應速度，在活化層中往往會加入觸媒。

目前的氣體擴散電極製作，是將前述之三個主要部分個別製作，最後再加以結合。其中，活性層部分，需先使觸媒直接吸附於多孔性碳材上；再加入5%至15%的黏結劑其通常為疏水性之鐵氟龍(PTFE)，混合均勻之後加以滾壓成型。其氣體擴散層部分則是將碳粉與較高含量(15%至25%以上)之疏水性黏結劑，其通常為親水性之鐵氟龍(PTFE)，混合均勻之後加以滾壓成型。分別完成活性層與氣體擴散層的製作後，最後，再將活性層、氣體擴散層和集電網熱壓形成單一氣體擴散電極。使用此方法製作氣體擴散電極，由於其製程中需使用黏結劑(binder)，容易產生部分問題：首先，在熱壓過程中，黏結劑因為受熱溫度高於其玻璃轉化溫度(glass temperture)，因此會產生流動性，然後，容易在壓力驅使下填塞住原先電極所存在之孔隙，造成氣體擴散層中較大氣體通道之堵塞。使氣體輸送受到了影響，增加了質傳阻力。同時，黏結劑也容易覆蓋反應層中散佈於碳粉表面的觸媒，使觸媒的使用率降低，相對的增加反應極化機率。上述的影響會使得整體的輸出功率降低。

此外，習知的氣體擴散電極製造方法不可避免的需要使用高溫高壓製程。其升溫、降溫與退模等製造程序都會



五、發明說明 (3)

造成生產速率的限制，且高溫高壓製程也增加了工業安全上的考量。

【發明之目的與概述】

鑒於以上習知技術的問題，本發明的目的在於提供一種薄膜氣體擴散電極及其製造方法；係將薄膜氣體擴散電極採用一體成型的設計，避免使用黏結劑與熱壓製程。以多孔性薄膜作為基材，於此薄膜的兩側經過不同的表面處理，將一側改質為親水區域，另一側則改質為疏水區域。其親水區域經過化學處理之後用來作為產生電化學反應的活化層；疏水區域則保持乾燥以形成通暢的氣體通道，作為氣體擴散層。

為達上述目的，本發明所提供之薄膜氣體擴散電極的主體係為一側為疏水區域，一側為親水區域的多孔性薄膜。其中，疏水區域是提供氣體通行的氣體擴散層；親水區域是用來作為活化層，為使其具備電化學反應活性，需在親水區域表面披覆活性基層，再以化學或是電化學等方法將具有催化能力的觸媒物質沉積於活性基層表面。使得電化學反應能在具有親水性質的活化層順利進行，因此在反應過程中，其電解液所能到達的區域皆為電化學反應區域。

為配合此開創性之一體成型薄膜氣體擴散電極，需透過適當的薄膜氣體擴散電極製造方法來加以達成。首先，將多孔性薄膜的兩側經過不同的表面處理，使其一側為親水區域，另一側則為疏水區域，形成具有雙性多孔薄膜。



五、發明說明 (4)

再於親水區域進行濕式化學處理，於其表面披覆一活性基層。將具有催化能力的觸媒沉積在活性基層之上，使多孔性薄膜之親水區域側具備有電化學反應活性。其中，多孔性薄膜如使用高分子薄膜，其表面改質方法於目前已發展至相當成熟的階段。可採用斥水性或是親水性的多孔性薄膜予以不同表面處理來製造具有雙性的多孔薄膜。

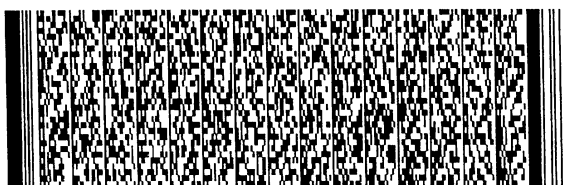
此外，於親水區域進行濕式化學處理以披覆一活性基層的方法，可分別利用化學鍍(chemical plating)形成薄金屬層；或者是利用化學方法沉積導電高分子層，來做為活性基層。而將具有催化能力的觸媒沉積在活性基層之上的步驟，則可以透過自組裝(self-assembly)方法、電泳沉積法或是電化學沉積法來完成。

有關本發明的特徵與實作，茲配合圖示作最佳實施例詳細說明如下：

【較佳實施例說明】

為更詳細說明本發明，請參考第1圖，其為本發明之薄膜氣體擴散電極的製作流程圖。首先，提供一多孔薄膜(步驟110)；再使多孔薄膜經表面處理以形成雙性多孔薄膜(步驟120)，此雙性多孔薄膜一側為親水區域，一側則為疏水區域；然後，於親水區域表面進行濕式化學處理以形成活性基層(步驟130)；最後，將觸媒披覆於活性基層上使其具有電化學反應活性(步驟140)。

其中，多孔薄膜的材質可選擇聚乙胺脂(Polyurethane, PU)、聚乙烯(Polyethylene, PE)、聚

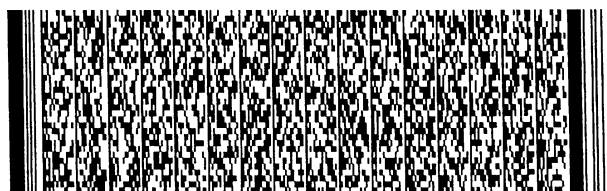
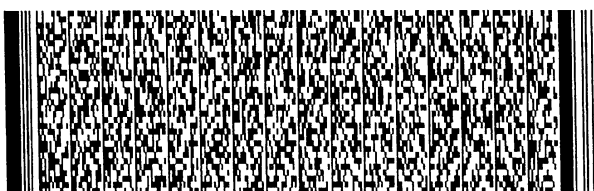


五、發明說明 (5)

四氟乙烯(Poly tetrafluoro ethylene, PTFE)等多孔高分子薄膜或是碳布等材料。於使多孔薄膜經表面處理以形成雙性多孔薄膜的步驟中，需配合選擇不同材質的多孔薄膜來施加不同的表面處理。如選擇斥水性的多孔高分子薄膜(如PE膜)，將其一面保護於特殊夾具中，另一面則暴露於鹼性溶液中進行親水處理。也可選擇親水性的多孔高分子薄膜，將其一面保護於特殊夾具中，另一面則覆蓋一層厚度超過0.05毫米之斥水多孔高分子薄膜。如此，皆可分別形成雙性多孔薄膜。

以及，於親水區域表面進行濕式化學處理以形成活性基層的步驟中，其濕式化學處理採用化學鍍方式，先將親水區域經金屬活化，再鍍上適當的金屬層。或是以化學方式在親水區域披覆一層導電高分子層，如聚吡咯(polypyrrole)等，來作為活性基層。

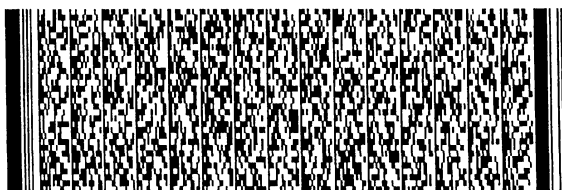
然後，關於將觸媒披覆於活性基層上使其具有電化學反應活性的步驟，可使用自組成(self-assembly)分佈的技術或以電化學沉積(electrochemical deposition)方法來完成。自組成方法係將具催化特性的巨環分子(macrocyclic compounds)，如CoTMPP和CoTPP，在合成過程中於其外圍的取代基上加入特定的官能基，如硫醇(-SH)或是羧基(-COOH)。這些特定的官能基能與特定金屬(如金和鋁)產生特定配對的鍵結。再將這些具催化特性的巨環分子(即觸媒)分散於有機溶劑中，如丙酮、二甲基甲醯胺(Dimethyl formamide, DMF)或四氫呋喃



五、發明說明 (6)

(tetrahydrofuran, THF)，然後將以金屬層來作為活性基層的電極基材也浸入有機溶劑中，如此觸媒即可自發性的鍵結至活性基層之上。

參考附件1與附件2，係用來比較以自組成方法鍵結觸媒於活性基層前後的硫元素鍵能分布，以確認自組成方法確實可將觸媒鍵結於金屬活性基層之上。應用XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)偵測光譜來加以分析，其實驗條件為：將帶有S官能基之觸媒溶解於THF中配成0.1mM的溶液，然後以「wafer金」作為電極基材，浸泡於溶液中24小時。「wafer金」金是在矽晶片表面先coating一層厚約1500埃(Å)的TiW以增加金的附著力，然後再蒸鍍一層1000埃(Å)的金鍍層。浸泡後取出之電極以清潔之THF浸泡20分鐘並沖洗，將表面吸附非鍵結之觸媒去除，確保帶有S官能基之觸媒完全是以鍵結之形式結合於電極之上。附件1為鍵結觸媒於活性基層前的硫元素鍵能分布圖；附件2則為鍵結觸媒於活性基層後的硫元素鍵能分布圖。硫元素係鍵結於觸媒分子的官能基，如附件1所示，於165電子伏特與163.6電子伏特之兩黑縱線係分別表示S2p₁與S2p₃的原子鍵結能量。由此可知，鍵結觸媒於活性基層後其硫元素的鍵能係向右偏移，如附件2所示，附件2中之虛線部分為附件1之S2p₁與S2p₃的鍵結位置。表示觸媒分子於進行自組成方法後自發性的鍵結至活性基層之上。

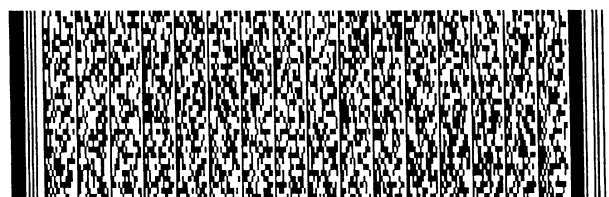
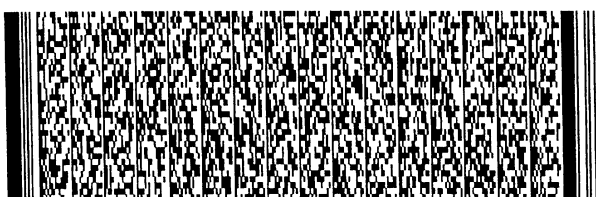


五、發明說明 (7)

而以電化學沉積方法來將觸媒披覆於活性基層上，則是將金屬氧化物或是金屬，如氧化釷、氧化銻、二氧化錳、氧化鎳、鉑和銀等，直接成長在金屬基層之上。也可以將具催化能力之金屬或金屬氧化物奈米粉末，以電泳沉積法(electrophoretic deposition)沉積在金屬基層上，以作為觸媒。為避免沉積之觸媒容易從金屬基層表面脫落，可加上適當的熱處理增加其接著性。

更進一步透過實施例說明本發明之實際流程，首先，將3mm的PU高分子膜置入一特殊夾具，使其僅有一面能與溶液產生反應。再將PU高分子膜連同夾具置入氫氧化鉀(KOH)溶液進行親水處理之後以去離子水沖洗。然後，使高分子膜進行無電鍍之前的敏化與活化步驟。將已經活化完成的高分子膜先以無電鍍方式鍍上一層薄鎳，再浸入置換金(immersion gold)溶液，使金置換鎳沉積於高分子膜表面，並且靜置一段時間，則可形成一層均勻之金鍍層以作為活性基層，以此方法即可得到具有活性基層的雙性高分子膜。最後，將此雙性高分子膜置入具有分散觸媒之有機溶劑中，至觸媒與金鍍層充分產生鍵結，即得到一體成型之薄膜氣體擴散電極。

為更進一步說明本發明之薄膜氣體擴散電極的效果，請參考附件3，其為本發明之薄膜氣體擴散電極活性層於觸媒鍵結前後之循環伏安分析圖，其掃描速度為10毫伏特/秒(mV/s)，縱座標為電流密度(安培/平方公分, A/cm²)，橫座標為電壓(伏特, V)。係應用循環伏安法



五、發明說明 (8)

(cyclic voltammetry, CV) 來量測電化學電極表面的氧化還原反應，持續改變電壓，並測量對應之電流。如附件 3 所示，藍色線表示電極鍵結觸媒之前的循環伏安曲線，紅色線係表示電極鍵結觸媒之後的循環伏安曲線。對照兩者可得知，本發明之薄膜氣體擴散電極具有較為穩定的氧化還原性質。

【發明功效】

本發明提出嶄新的薄膜氣體擴散電極結構與製法，可完全跳脫一般氣體擴散電極由於使用黏結劑與高溫高壓製程所帶來的困擾。本發明除了可避免高溫高壓製程在生產製造上的瓶頸與減少工業安全顧慮；更重要的是，以不使用黏結劑的方法製造電極，可增加觸媒使用效率和保持氣體輸送管道的暢通。此外，由於其一體成型的薄膜氣體擴散電極設計，使電極具有很薄的厚度；可減少電池成品的體積和重量；同時亦由於其具有可撓曲性，可廣泛應用於各種形狀的電池設計。

雖然本發明之較佳實施例揭露如上所述，然其並非用以限定本發明，任何熟習相關技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之專利保護範圍須視本說明書所附之申請專利範圍所界定者為準。

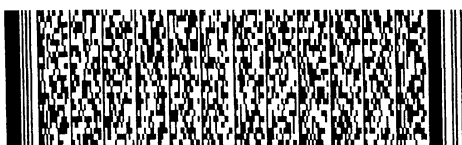


圖式簡單說明

第1圖為本發明之薄膜氣體擴散電極的製作流程圖；

附件1與附件2為以自組成方法鍵結觸媒於活性基層前後的硫元素鍵能分布比較圖；及

附件3為本發明之薄膜氣體擴散電極活性層於觸媒鍵結前後之循環伏安分析圖。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜氣體擴散電極及其製造方法)

一種薄膜氣體擴散電極及其製造方法，係將薄膜氣體擴散電極採用一體成型的設計；以雙性多孔薄膜作為基材，經表面處理，令此薄膜的兩側一側為親水區域，另一側則為疏水區域；其親水區域經過化學處理之後用來作為產生電化學反應的活化層；疏水區域則保持乾燥以形成通暢的氣體通道，作為氣體擴散層；如此，則可免除薄膜氣體擴散電極需使用黏結劑與高溫高壓製程的困擾。

英文發明摘要 (發明之名稱：GAS DIFFUSION ELECTRODE AND THE METHOD FOR MAKING THE SAME)

A gas diffusion electrode and the method for making the same uses a gas diffusion electrode designed in a unitized shape. A gas diffusion cathode comprises porous substrate with a hydrophile surface and hydrophobic surface. The hydrophile surface contacts with a active layer comprising a catalyst dispersed on the surface of a support. Keep the hydrophobic surface dry in order to form unobstructed gas passageway.



六、申請專利範圍

1. 一種氣體擴散電極，其包含有：

一雙性多孔薄膜，其一面為親水區域，另一面則為疏水區域，疏水區域是提供氣體可通行之氣體擴散管道，親水區域是用來作為電化學反應進行的區域；及

一活性基層，係披覆於該親水區域表面，該活性基層表面沉積有一具有催化能力的觸媒，使該親水區域得以進行電化學反應。

2. 如申請專利範圍第1項所述之氣體擴散電極，其中該雙性多孔薄膜的材質係選自聚乙胺脂、聚乙烯、聚四氟乙烯及碳布其中之一。

3. 如申請專利範圍第1項所述之氣體擴散電極，其中該活性基層係選自金屬層與導電高分子層其中之一。

4. 如申請專利範圍第1項所述之氣體擴散電極，其中該具有催化能力的觸媒係選自氧化鈮、氧化銦、二氧化錳、氧化鎳、白金和銀其中之一。

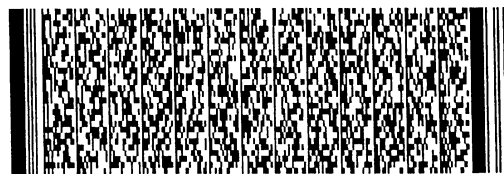
5. 如申請專利範圍第1項所述之氣體擴散電極，其中該活性基層係為金屬層時，該具有催化能力的觸媒為一具有特殊官能基之巨環分子。

6. 一種氣體擴散電極製造方法，其步驟包含有：

提供一雙性多孔薄膜，一面係為一親水區域，另一面係為一疏水區域；

於該親水區域進行一濕式化學處理，使該親水區域表面披覆一活性基層；及

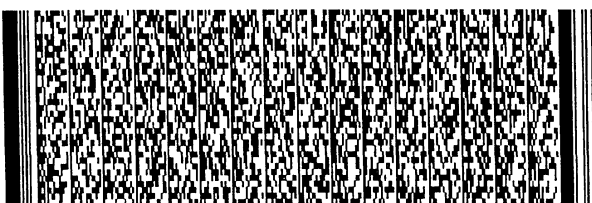
將一具有催化能力的觸媒沉積在活性基層之上，使



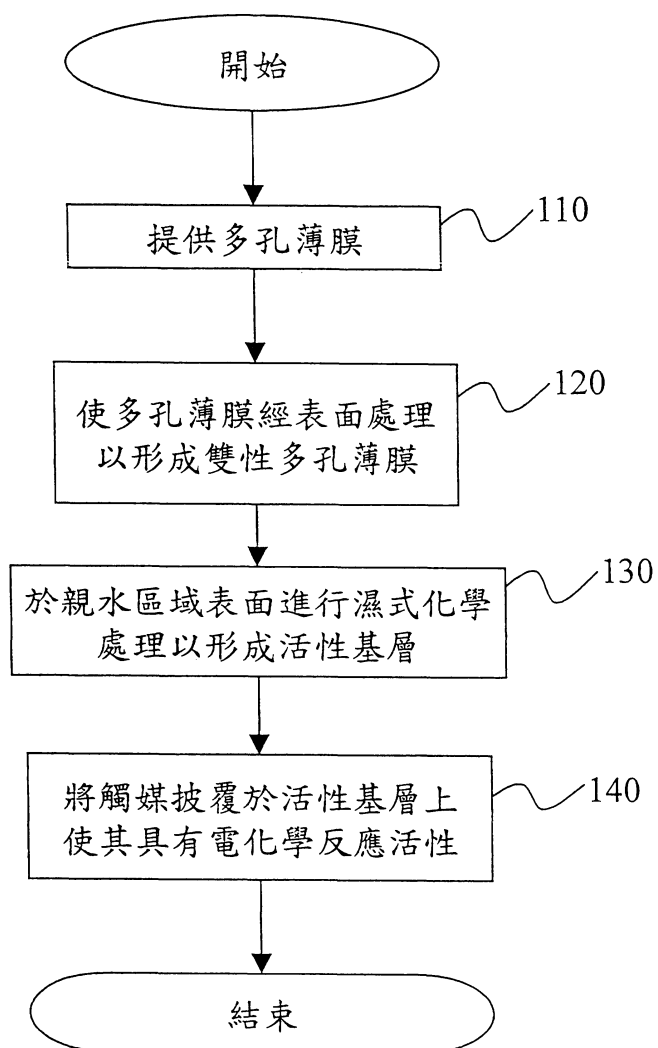
六、申請專利範圍

該活性基層具有電化學反應活性。

7. 如申請專利範圍第6項所述之氣體擴散電極製造方法，其中該雙性多孔薄膜的材質係選自聚乙胺脂、聚乙烯、聚四氟乙烯及碳布其中之一。
8. 如申請專利範圍第6項所述之氣體擴散電極製造方法，其中該濕式化學處理係為以化學鍍方法，使該親水區域表面披覆一活性基層。
9. 如申請專利範圍第6項所述之氣體擴散電極製造方法，其中該活性基層係選自金屬層與導電高分子層其中之一。
10. 如申請專利範圍第6項所述之氣體擴散電極製造方法，其中該具有催化能力的觸媒係選自氧化鈦、氧化鋇、二氧化錳、氧化鎳、白金和銀其中之一。
11. 如申請專利範圍第6項所述之氣體擴散電極製造方法，其中該活性基層係為金屬層時，該具有催化能力的觸媒為一具有特殊官能基之巨環分子。
12. 如申請專利範圍第6項所述之氣體擴散電極製造方法，其中該將一具有催化能力的觸媒沉積在活性基層之上的步驟，其沉積方法係選自自組裝(self-assembly)方法、電泳沉積法和電化學沉積法其中之一。



圖式



第1圖