

(21)申請案號：098136981

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl.: H01M4/86 (2006.01) H01M8/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/30 日本 2008-280400

2009/10/15 日本 2009-238256

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)
日本

(72)發明人：小野寺真一 ONODERA, SHINICHI (JP)；甲田仁 KODA, HITOSHI (JP)；市川勝美 ICHIKAWA, KATSUMI (JP)；高澤直之 TAKAZAWA, NAOYUKI (JP)；上林信一 KANBAYASHI, SHINICHI (JP)；千草尚 CHIGUSA, HISASHI (JP)；藤澤晶子 FUJISAWA, AKIKO (JP)；橋本稔 HASHIMOTO, MINORU (JP)；北澤祐介 KITAZAWA, YUUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

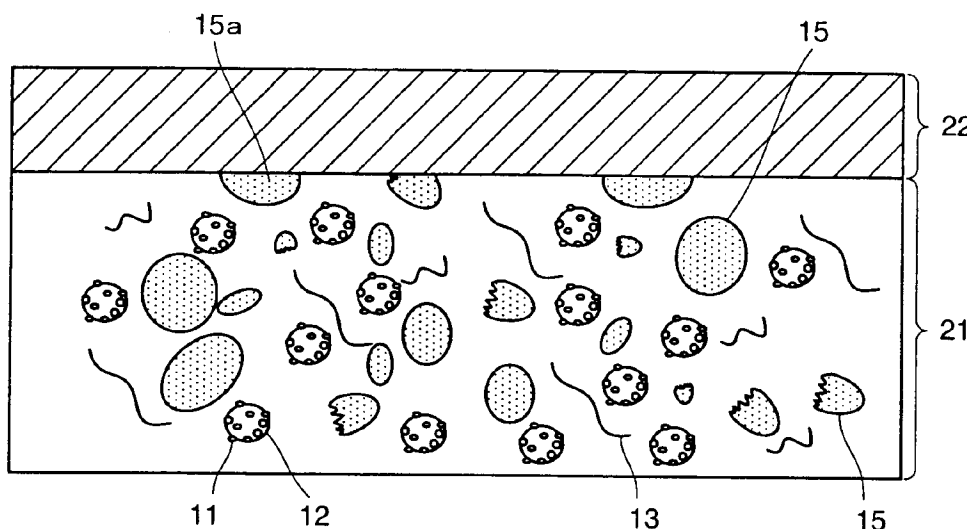
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

燃料電池用電極及燃料電池

(57)摘要

本發明揭示一種燃料電池用電極，其特徵為具備包含擔持有觸媒 (11) 之導電性微粒子 (12) 及未擔持觸媒且至少一部份係集成蠶絲球狀之纖維狀物質 (13) 之觸媒層 (21)，於觸媒層 (21) 之主面上存在有以圓形或橢圓形狀露出之至少一個纖維狀物質集合體 (15)，且其各個之露出面積為 $9\sim 2000\mu\text{m}^2$ 。又，本發明揭示一種燃料電池，其具備該等燃料電池用電極。



11：觸媒

12：導電性微粒子

13：纖維狀物質

15：纖維狀物質集合體

15a：以圓形乃至於橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體

21：觸媒層

22：氣體擴散層

(21)申請案號：098136981

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl.: H01M4/86 (2006.01) H01M8/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/30 日本 2008-280400

2009/10/15 日本 2009-238256

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)
日本

(72)發明人：小野寺真一 ONODERA, SHINICHI (JP)；甲田仁 KODA, HITOSHI (JP)；市川勝美 ICHIKAWA, KATSUMI (JP)；高澤直之 TAKAZAWA, NAOYUKI (JP)；上林信一 KANBAYASHI, SHINICHI (JP)；千草尚 CHIGUSA, HISASHI (JP)；藤澤晶子 FUJISAWA, AKIKO (JP)；橋本稔 HASHIMOTO, MINORU (JP)；北澤祐介 KITAZAWA, YUUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

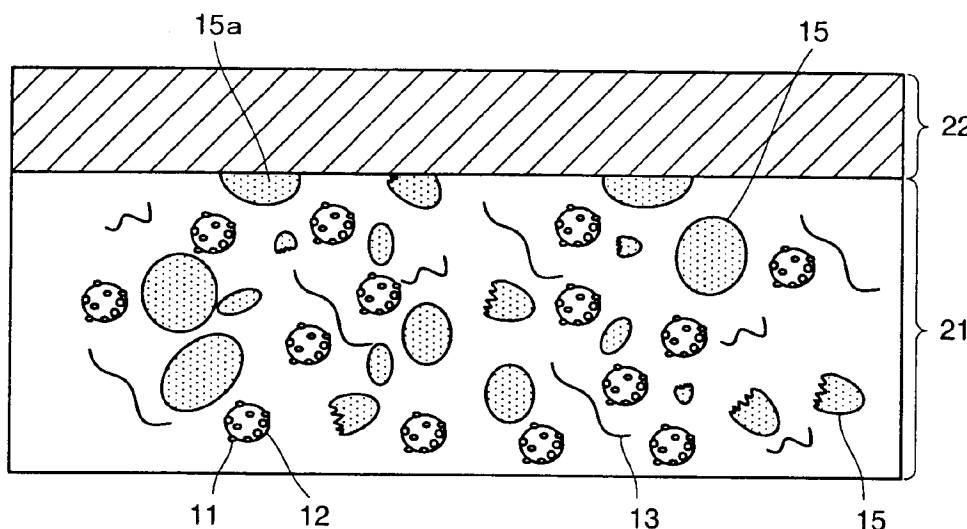
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

燃料電池用電極及燃料電池

(57)摘要

本發明揭示一種燃料電池用電極，其特徵為具備包含擔持有觸媒 (11) 之導電性微粒子 (12) 及未擔持觸媒且至少一部份係集成蠶絲球狀之纖維狀物質 (13) 之觸媒層 (21)，於觸媒層 (21) 之主面上存在有以圓形或橢圓形狀露出之至少一個纖維狀物質集合體 (15)，且其各個之露出面積為 $9\sim 2000\mu\text{m}^2$ 。又，本發明揭示一種燃料電池，其具備該等燃料電池用電極。



11：觸媒

12：導電性微粒子

13：纖維狀物質

15：纖維狀物質集合體

15a：以圓形乃至於橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體

21：觸媒層

22：氣體擴散層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種燃料電池用電極以及使用該電極之燃料電池。

【先前技術】

近年來，爲了使筆記型電腦及行動電話等各種攜帶用電子設備可在不需長時間充電下使用，因而嘗試於該等攜帶用電子設備中使用燃料電池。燃料電池具有可僅藉由供給燃料與空氣而發電，而有若補給燃料即可連續長時間發電之特徵。因此，若可使燃料電池小型化，則可謂作爲攜帶用電子設備之電源極爲有利之系統。其中，直接甲醇型燃料電池（DMFC：Direct Methanol Fuel Cell）由於可小型化，進而燃料之處理亦溶液，因此作爲攜帶用電子設備之電源有其遠景在。

DMFC 具備將電解質膜挾持在燃料極與空氣極之間而成之構造之膜電極接合體（燃料電池胞），燃料極與空氣極分別具有氣體擴散層與觸媒層，以該觸媒層與電解質膜接觸。另外，燃料極與空氣極之各觸媒層係藉由例如以具有質子傳導性之高分子結合劑使將 Pt 等貴金屬粒子擔持在碳粒子、碳纖維等多孔質擔體上而成之觸媒一體化而形成。

於該等 DMFC，若將燃料之甲醇導入燃料極，則甲醇係透過氣體擴散層到達觸媒層，藉由其觸媒作用生成質子

、電子及二氧化碳。質子係藉由具有質子傳導性之高分子結合劑之作用自觸媒層朝電解質膜移動，進而朝空氣極側之觸媒層移動。另一方面，若將空氣導入空氣極，則空氣透過氣體擴散層到達觸媒層。因此，於該觸媒層中，空氣中之氧與自燃料極側移動之質子與自燃料極通過外部電路所供給之電子反應生成水之同時，藉由通過外部電路之電子供給電力。

於空氣極之觸媒層雖如上述般生成水，但爲了防止觸媒層之過度乾燥，且維持良好之電池性能，因此有必要將生成之水適度朝外部排出，使觸媒層內經常包含適量之水。亦即，水若過量朝外部排出，將導致質子傳導性降低，使電池之輸出性能降低。又，空氣極之觸媒層內之水雖有使用於燃料極中之甲醇內部改質反應（水係透過電解質膜到達燃料極，且供於與甲醇之反應）之情況，但該情況，若水量不足，則有無法引起反應之問題。相反的，觸媒層內殘留之水若太多，則氣體擴散性低降，電池性能降低。

然而，過去之觸媒層無法適度地排出所生成之水，而難以維持良好之電池性能。例如，雖已提出藉由併用碳粒子與碳纖維作爲擔體，使用預先經撥水處理之擔體，以提高觸媒層之氣體擴散性或觸媒功能等之技術，但就維持良好電池性能而言，該等技術仍有改善之餘地（例如，參照專利文獻 1、2）。

〔專利文獻 1〕特開 2003-208905 號公報

〔專利文獻 2〕特開 2007-12325 號公報

【發明內容】

本發明之目的為提供一種可在觸媒層內經常地包含適度量的水，以防止因水分量過於不足所造成之電池性能下降之燃料電池用電極，以及具備該等燃料電池用電極之輸出特性、壽命特性優異之燃料電池。

本發明之一樣態之燃料電池用電極為具備包含擔持有觸媒之導電性微粒子及未擔持有觸媒且至少一部份集成蠶絲球狀之纖維狀物質之觸媒層之燃料電池用電極，其特徵為該電極之主面上存在有以圓形或橢圓形狀露出之至少一個前述纖維狀物質集合體，且各個之露出面積為 $9\sim 2000\ \mu\text{m}^2$ 。

本發明之一樣態之燃料電池之特徵為具備上述燃料電池用電極。

依據本發明之一樣態之燃料電池用電極，可在觸媒層內經常地包含適度量的水，以防止因水分量過於不足所造成之電池性能下降。依據本發明之一樣態之燃料電池，由於具備該等燃料電池用電極，因此可具有優異之輸出特性、壽命特性。

【實施方式】

以下針對實施本發明之形態，參照圖式加以說明。又，說明係以圖式為準進行，但該等圖式僅提供圖解用，本發明不以任何方式受限於該等圖式。

圖 1 為模式地顯示本發明之一實施形態之燃料電池用電極之剖面之一部份的圖。如圖 1 所示，本實施形態之燃料電池用電極為具備包含擔持有觸媒 11 之導電性微粒子 12，及未擔持有觸媒且至少一部份集成蠶絲球狀之纖維狀物質 13 之觸媒層 21，進而在其表面具有氣體擴散層 22。觸媒層 21 進而包含在後述之電解質膜與觸媒之間之作爲質子傳導性通道功能之質子傳導體（未圖示）。

圖 1 中，符號 15 表示觸媒層 21 中之集成蠶絲球狀之纖維狀物質集合體。該等集成蠶絲球狀之纖維狀物質集合體 15 可藉由例如掃描型電子顯微鏡（SEM）確認。圖 2 為顯示其一例者。

觸媒層 21 之氣體擴散層 22 側之表面至少存在一個以圓形或橢圓性狀露出之纖維狀物質集合體 15a，其各個露出面積爲 $9\sim 2000\mu\text{m}^2$ 。存在有該等纖維狀物質集合體 15a 之觸媒層 21 中可使觸媒層 21 內生成之水量與自觸媒層 21 排出至外部之水量達到平衡，可使觸媒層 21 內經常包含適度量之水。本發明中，以圓形或橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體 15a，就使觸媒層 21 內生成之水量與自觸媒層 21 排出至外部之水量成平衡而言，最大長度較好爲 $3\sim 55\mu\text{m}$ 。其中，纖維狀物質集合體 15 之露出面積與最大長度任一者均可由例如利用掃描型電子顯微鏡（SEM）獲得之攝影圖像求得。

再者，圖 3 為模式性地顯示觸媒層 21 之氣體擴散層 22 側之表面之一部份的圖。由圖 3 可清楚了解，觸媒層

21 之氣體擴散層 22 側之表面，於以圓形或橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體 15a 以外，亦存在露出形狀為異形之纖維狀物質集合體 15b。該等異形之纖維狀物質集合體 15b 為在層合氣體擴散層 22 時，纖維狀物質集合體 15 遭破壞產生之結果。圖 3 中，符號 17 為由於氣體擴散層 2 之層合而在觸媒層 21 上形成之溝。

擔持於導電性微粒子 12 上之觸媒 11 列舉為例如 Pt、Ru、Rh、Ir、Os、Pd 等白金族元素之單體，含有該等白金族元素之合金等。使用該電極作為燃料極使用時，較好使用對於甲醇或一氧化碳等具有強耐受性之 Pt-Ru 或 Pt-Mo 等之合金。又，作為空氣極（氧化劑極）使用時，較好使用 Pt 或 Pt-Ni 等之合金，最好使用 Pt。但，觸媒 11 並不限於該等，亦可使用具有觸媒活性之各種物質。導電性微粒子 12 之粒徑較好為 10~80nm。

纖維狀物質 13 之鬆密度較好為 $0.04\sim 0.27\text{g/cm}^3$ ，更好為 $0.04\sim 0.16\text{g/cm}^3$ 。鬆密度未達 0.04g/cm^3 時，觸媒層 21 變得太過緻密，導致觸媒層內生成之水份難以排出，使觸媒層 21 內之水量增大，氣體擴散性下降且電池性能下降。另外，鬆密度超過 0.27g/cm^3 時，容易使觸媒層 21 內部生成之水份排出至外部，使觸媒層 21 內之水量變少，使質子傳導性下降且使電池之輸出性能下降。又，有無法於燃料極中引起甲醇之內部改質反應之虞。其中，纖維狀物質之鬆密度可依據 JIS K 6720 測定。

另外，纖維狀物質 13 之鬆高度以 34~113mm 較佳，

更好為 30~50nm。鬆高度未達 34mm 時，觸媒層 21 太過緻密，使觸媒層內部產生之水份難以排出，使觸媒層 21 內之水量增大，使氣體擴散性下降且使電池性能下降。又，鬆高度超過 113mm 時，容易使觸媒層 21 內部生成之水份排出至外部，使觸媒層 21 內之水量變少，導致質子傳導性下降且使電池之輸出性能下降。又，有無法於燃料極中引起甲醇之內部改質反應之虞。其中，纖維狀物質之鬆高度可藉由圓筒形狀容器定量觀察而求得。

纖維狀物質 13 可為導電性亦可為非導電性。至於導電性之纖維狀物質，列舉為碳纖維、碳奈米纖維、碳粒、碳奈米管、使該等經粉碎處理而成者等。又，非導電性之纖維狀物質舉例為棉花、玻璃纖維等。

為達本發明目的，較好使用對杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理以滿足上述條件者作為纖維狀物質 13。杯狀層合型碳奈米管舉例為例如直徑（峰值）80~100nm、長度數 μm 至十數 μm ，密度約 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之 GSI Creos（股）製造之 Carbere（商品名）等。

該等纖維狀物質較好預先對表面施以撥水處理以更快速容易地使觸媒層 21 內部生成之水份之排出。撥水處理之方法並無特別限制，可使用過去習知之方法。具體而言係使用在甲醇存在下使纖維狀物質與各種矽烷偶合劑混合之方法，在高溫下使纖維狀物質與氟反應之方法，將氟樹脂、聚矽氧樹脂、矽烷偶合劑等撥水性物質溶解於有機溶劑中而成之溶液以滴下乃至噴霧含浸於纖維狀物質之水性

分散液中之方法等。此等中，就均勻地進行撥水處理之觀點而言，以在高溫下使纖維狀物質與氟反應之方法較佳。

又，作為撥水性物質，以聚四氟乙烯（PTFE）、氟化乙烯聚丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯・全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、乙烯・四氟乙烯共聚物（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、聚偏氟化乙烯（PVDF）、三氟化氯化乙烯・乙烯共聚物（E-CTFE）等氟樹脂較佳，尤其是以撥水性優異之 PTFE 較佳。

撥水性物質相對於纖維狀物質之比例以 5~60 質量%之範圍較佳。撥水性物質相對於纖維狀物質之比例未達 5 質量%時無法充分賦予撥水性，相反地，超過 60 質量%時，纖維狀物質彼此集合而成之纖維狀物質之性質下降，且無法充分獲得本發明之效果。撥水性物質相對於纖維狀物質之比例更好之範圍為 5~35 質量%之範圍，又更好為 5~20 質量%之範圍，最好為 10~18 質量%之範圍。

纖維狀物質 13 與擔持觸媒 11 之導電性微粒子 12 在觸媒層 21 中之質量比以 10：90~30：70 之範圍較佳。纖維狀物質 13 之比例少於上述範圍時，觸媒層 21 內部生成之水份難以排出，導致觸媒層 21 內之水量增大且使電池性能下降。相反地，纖維狀物質 13 之比例多於上述範圍時，觸媒層 21 內部生成之水份容易排出至外部，因觸媒層 21 內之水量減少且乾燥之影響使電池性能下降。纖維狀物質 13 與擔持觸媒 11 之導電性微粒子 12 在觸媒層 21 中之質量比更好為 25：75~30：70 之範圍。

作為質子傳導體舉例有（甲）烴系質子傳導體，亦即，將磺酸基、亞磷酸基、羧酸基等離子交換基導入主鏈係由烴所構成之高分子中，以賦予質子傳導性者，（乙）氟系質子傳導體，亦即將磺酸基、亞磷酸基、羧酸基等離子交換基導入主鏈係由經氟取代之烴所構成之高分子中以賦予質子傳導性者，（丙）將磺酸基、亞磷酸基、羧酸基等離子交換基導入主鏈中實質不含碳原子之聚矽氧烷、聚磷腈（polyphosphazene）等高分子中以賦予質子傳導性者，（丁）將磺酸基、亞磷酸基、羧酸基等離子交換基導入選自（甲）～（丙）之導入離子交換基前之構成高分子之重複單位之兩種以上作為重複單位而成之共聚物，而賦予質子傳導性者。其中，所謂「將離子交換基導入高分子或共聚物中」意指「透過化學鍵將離子交換基導入高分子或共聚物骨架上」。另外，（甲）及（乙）中之主鏈亦可經氧原子等之雜原子中斷。就化學安定性之觀點而言，其中以（乙）之氟系質子傳導體較佳，就耐熱性之觀點而言，以由主鏈上具有芳香環之高分子所構成者較佳。

（甲）烴系質子傳導體之具體例，作為主鏈係由脂肪族烴所構成者舉例為例如聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚（ α -甲基苯乙烯）磺酸等。又，主鏈上具有芳香環者舉例為例如於聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚（伸芳醚）砜、聚醯亞胺、聚（4-苯氧基苯甲醯基-1,4-伸苯基）、聚伸苯基亞砜、聚苯基伸喹喔啉（polyphenylquinoxalene）等均聚物之各個中導入磺酸基者，芳基磺化聚苯并咪唑、烷

基磺化聚苯并咪唑、烷基磺化聚苯并咪唑、亞磷酸化聚（伸苯基醚）等。

（乙）氟系質子傳導體之具體例舉例為例如全氟碳磺酸鹽、具有磺酸基之全氟烷基聚合物、聚三氟苯乙烯磺酸、聚三氟苯乙烯磺酸等。

（丁）之質子傳導體中之共聚物亦可為無規共聚物、交互共聚物及嵌段共聚物之任一種。於無規共聚物中導入離子交換基而成者舉例為例如磺化聚醚砜-二羥基聯苯共聚物等。於嵌段共聚物中導入離子交換基而成者舉例為例如於苯乙烯-（乙烯-丁烯）-苯乙烯三嵌段共聚物中導入離子交換基而成者等。

作為質子傳導體，就質子傳導性或其本身之物質安定性之觀點而言，尤其以全氟磺酸鹽較佳。若例示全氟磺酸鹽之市售品舉例為例如 Nafion（杜邦公司製造，商品名）、Flemion（旭硝子公司製造 商品名）等。

又，觸媒層 21 在不妨礙本發明效果之範圍內，亦可包含除擔持上述觸媒 11 之導電性微粒子 12、纖維狀物質 13 及質子傳導體以外之成分，例如矽氧化物（例如玻璃、石英粉、矽石粉、矽藻土、發煙氧化矽、天然氧化矽、膠體氧化矽等）、鋁氧化物（氧化鋁、礬石）、氧化鈦、雲母、絹雲母、沸石、白雲母、高嶺土灰石、高嶺土、燒成高嶺土（偏高嶺土）、石棉、雲母、滑石、碳化矽、氮化矽、氮化鋁、氧化鋯、碳等之粒子。

層合於觸媒層 21 上之擴散層 22，在使用該電極作為

燃料極之情況下，同時具有將燃料均勻供給於觸媒層 21 之功能以及作為更有效率地將觸媒層 21 中生成之電子傳達到外部之集電體之功能。又，使用該電極作為空氣極（氧化劑極）時，同時具有將氧化劑均勻供給至觸媒層 21 之功能以及作為將自外部供給之電子有效率地傳達到觸媒層 21 之集電體之功能。任一情況下，氣體擴散層 22 係以由導電性材料形成之多孔質基材構成。

至於多孔質基材為例如以碳纖維等形成之碳布或碳紙等，較好使用將導電性纖維加工成薄片狀者。具體而言，可使用例如以纖維直徑 $1\mu\text{m}$ 左右以上之碳纖維作成之氣孔率 50% 以上之碳紙或碳布，多孔質基材可為燒結體，亦可使用使金屬或金屬氧化物（錫氧化物、鈦氧化物等）燒結而成者。

於氣體擴散層 22 上形成觸媒層 21 時，可藉由塗佈器或噴霧器等一次或分成複數次將擔持觸媒 11 之導電性微粒子 12、纖維狀物質 13 及質子傳導體，或者該等成分與任意成分之上述粒子等分散於溶劑中調製之觸媒漿料塗佈於形成氣體擴散層 22 之多孔質基材上並經乾燥而形成。溶劑可使用水、異丙醇等醇類、該等之混合物等。

本實施形態之燃料電池用電極可作為燃料極亦可作為空氣極（氧化劑極）使用，但就所得效果之觀點而言，以至少作為空氣極（氧化劑極）使用較佳。

圖 4 為顯示其一例者，顯示使用上述燃料電池用電極作為空氣極（氧化劑極）之燃料電池之膜電極接合體（

MEA：Membrane Electrode Assembly）34 之剖面圖。如圖 4 所示，該燃料電池係由空氣極（氧化劑極）31、燃料極 32、以該等之空氣極（氧化劑極）31 與燃料極 32 挾持之質子傳導性電解質膜 33 所構成。

空氣極（氧化劑極）31 係以具有前述之觸媒層 21 與氣體擴散層 22 之電極構成，燃料極 32 係以具有習知之觸媒層 23 與氣體擴散層 24 之電極構成。

又，電解質膜 33 為由例如堙系電解質膜，亦即由堙系之質子傳導體所構成之電解質膜，氟系電解質膜，亦即由氟系之質子傳導體所構成之電解質膜等構成。電解質膜 33 亦可為錫酸或磷錫酸等無機材料構成之電解質膜。一般而言，係使用由全氟磺酸鹽所構成之膜之 Nafion 112（杜邦公司製造之商品名）等，但並非特別限定於此。

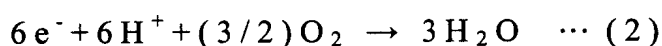
膜電極接合體 34 係使在氣體擴散層 22 上形成有觸媒層 21 之空氣極（氧化劑極）31，與在氣體擴散層 24 上形成有觸媒層 23 之燃料極 32，及電解質膜 33 以使電解質膜 33 兩面接觸觸媒層 21 與觸媒層 23 之方式重疊，經加熱壓製而形成。空氣極（氧化劑極）31 之與氣體擴散層 22 之觸媒層 21 相反側之面，及燃料極 32 之與氣體擴散層 24 之觸媒層 23 相反側之面上，亦可分別依據需要形成導電層。該等導電層係使用例如由 Au 等導電性金屬材料所形成之網狀物、多孔質膜、薄膜等。

具備如此般構成之膜電極接合體 34 之燃料電池中，燃料供給至燃料極 32，另一方面使空氣、氧等氧化性氣體

導入空氣極（氧化劑極）31 中。燃料擴散至氣體擴散層 24 並供給至觸媒層 23。使用甲醇燃料做為燃料時，在觸媒層 23 中產生下式（1）所示之甲醇內部之改質反應。再者，使用純甲醇作為甲醇燃料時，於空氣極（氧化劑極）31 之觸媒層 21 生成之水或電解質膜 33 中之水與甲醇反應，引起（1）式之內部改質反應。或者，藉由不需水之其他反應機構產生內部改質反應。



該反應生成之電子（ e^- ）導至外部，作為所謂的電氣使攜帶用電子設備動作後，再導至空氣極（氧化劑極）31。又，（1）式之內部改質反應所生成之質子（ H^+ ）係經過電解質膜 33 導至空氣極（氧化劑極）31 中。到達空氣極（氧化劑極）31 之電子（ e^- ）與質子（ H^+ ）在觸媒層 21 中與氧以下式（2）反應，且伴隨著該反應產生水。



上述燃料電池中，為了經過長時間維持良好之電池性能，重要的是使在空氣極（氧化劑極）31 生成之水適度且迅速排出至外部，使觸媒層 21 內經常包含適度量之水。若水被過度排出至外部，會使空氣極（氧化劑極）31 中之質子傳導性下降，使電池之輸出性能下降。又，在燃料極

32 中與甲醇內部改質反應時之反應中使用空氣極（氧化劑極）31 之觸媒層 21 內之水之情況下，無法充分引起反應，結果使電池之輸出性能下降。另一方面，觸媒層 21 內殘料之水太多時，會使氣體之擴散性下降，同樣使電池性能下降。

關於上述燃料電池，由於在空氣極（氧化劑極）31 之觸媒層 21 內，於觸媒層之氣體擴散層 22 側之表面上存在有使擔持觸媒 11 之導電性微粒子 12 及至少一部份集合成蠶絲球狀之纖維狀物質 13 以圓形或橢圓性狀露出之至少一個前述纖維狀物質集合體，且其各個露出面積成為 $9\sim 2000\mu\text{m}^2$ ，故可使觸媒層 21 內生成之水以適當速度排出於外部。結果，使觸媒層 21 內成為經常包含適度量之水，可抑制如上述之因觸媒層 21 內之水之過於不足造成之電池性能下降。

本發明可廣泛使用於具備高分子電解質膜之各種固體高分子型燃料電池，但一般適用於使用甲醇燃料等液體燃料之燃料電池。使用液體燃料之燃料電池由燃料之供給方式可大致上分成主動型燃料電池及被動型燃料電池，但任一種均可適用。附帶而言，主動型燃料電池為分別藉由泵等將液體燃料及空氣等強制供給至膜電極接合體之燃料極與空氣極（氧化劑極），又，被動型燃料電池為將氣化之液體燃料自然供給至膜電極接合體之燃料極，另一方面使外部空氣自然供給至空氣極（氧化劑極）。再者對於燃料供給等之一部份係使用泵等之稱為半被動型之燃料電池於

本發明亦適用。半被動型燃料電池為使燃料自燃料儲存部供給至膜電極接合體於使用於發電反應，隨後未回循環回到燃料儲存部。半被動型燃料電池由於燃料未被循環，與過去之主動方式不同，因此不損及裝置之小型化。又，燃料之供給中使用泵方面，亦與過去之如內部氣化型純泵浦方式不同。據此，該燃料電池係如上述稱為半被動方式。又，該半被動型燃料電池若為可自燃料儲存部對膜電極接合體進行燃料供給之構成，則亦可配置燃料阻斷閥替代自燃料儲存部之構成。該情況下，燃料阻斷閥為設置用以利用流路控制液體燃料之供給者。

至於上述液體燃料舉例為甲醇水溶液、純甲醇等甲醇燃料，此外亦舉例有乙醇水溶液、純乙醇等乙醇燃料、丙醇水溶液或純丙醇等丙醇燃料、二醇水溶液或純二醇等二醇燃料、甲酸、二甲醚等。不管任一種均對應於燃料電池使用液體燃料。又，供給至 MEA 之液體燃料之蒸氣可全部供給液體燃料之蒸氣，但於一部份以液體狀態供給之情況亦可適用本發明。

以上雖參照附屬之圖式對本發明之實施形態加以說明，但本發明不用說當然不受限於該等例。熟悉本技藝者當可了解可在申請專利範圍所述之範圍內想到各種變更例或修正例，應了解該等變更或修正當然亦屬本發明之技術範圍。

以下藉由實施例更詳細說明本發明，但本發明不以任何方式限定於該等實施例。再者，實施例及比較例中之各

種物性值等係以下述方法測定。

〔觸媒金屬及碳粒子之平均粒徑〕

觸媒金屬之平均粒徑係使用 X 射線繞射裝置 (XRD) 測定。具體而言，在研鉢中使擔持有觸媒金屬之碳粒子 (觸媒) 在不使觸媒金屬崩碎之程度下粉碎後，充填於鋁試料板中，使用 Rigaku (股) 製造之 Rigaku-1200V 測定後，以解析軟體進行 Schaller 之式解析，確認平均粒徑。又，碳粒子之平均粒徑係使用粒度分佈計測定。具體而言，係使用島津製作所 (股) 製造之 SHIMAZU SALD-2200 粒度分佈計測定擔持有觸媒之碳粒子。

〔觸媒之擔持量〕

利用 ICP 發光分光法測定。

〔碳纖維集合體之露出面積〕

自由空氣極剝離多孔質基材並露出之觸媒層之中央部切割出 8mm×8mm 之試料，以 Nikon (股) 製造之掃描型電子顯微鏡 (SEM) NIKON ESEM-2700L 觀察其表面 (多孔質基材側表面)，測定以圓形或橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體之面積及最大長度 (n=4)。對一片試料中至少 50 個纖維狀物質集合體進行測定。

掃描型電子顯微鏡 (SEM) 之計測條件如下。

加速電壓：20kV

纖維：W 纖維 2.3~2.4A

真空模式：高度真空模式

試料位置：WD=1.5，TITL=○

視野範圍：180mm×230mm

探索時之倍率：1.0kV

計測時之倍率：2.0~2.5kV

〔碳纖維之鬆密度〕

於插入鬆密度測定裝置之調節閘（damper）之漏斗中置入 120cm^3 之碳纖維後，快速拔除調節閘，碳纖維掉落在受器中。以玻璃棒自受器將隆起的碳纖維刮落後，測定帶有碳纖維之受器質量，以下式計算出。

$$S=(C-A)/B$$

S：鬆密度（ g/cm^3 ）

A：受器之質量（g）

B：受器之內容積（ cm^3 ）

C：帶有碳纖維之受器質量（g）

〔碳纖維之鬆高度〕

秤量 3 克之碳纖維，自上部不施加負荷之狀態下靜靜地投入於圓筒形狀容器（測量量筒：容量 200 毫升，內徑 28mm）中。投入後經過一小時後，測定其高度作為鬆高度。

〔觸媒漿料之調製〕

（調製例 1）

利用慣用方法對於直徑（峰值）100nm、纖維長度（峰值）3.5 μm 、密度約 2.0g/cm³ 之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 45mm、鬆密度 0.09g/cm³ 之碳纖維施以撥水處理，獲得撥水性物質對碳纖維之比例為 15 質量%之經撥水處理之碳纖維。撥水性物質係使用 PTFE。以攪拌混合機混合 0.5 克之所得經撥水處理之碳纖維、1.5 克之擔持 Pt 微粒子（平均粒徑 0.5nm）之粒徑 10~80nm（平均粒徑 2nm）之碳粒子（Pt 含量：70 質量%）、6 克全氟磺酸鹽溶液（含有 20 重量% Nafion（商品名））、5.2 克離子交換水及 2.4 克異丙醇，調製空氣極用觸媒漿料（A1）。

（調製例 2）

除將撥水性物質對碳纖維之比例變成 27 質量%以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A2）。

（調製例 3）

除將撥水性物質對碳纖維之比例變成 41 質量%以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A3）。

(調製例 4)

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 34mm、鬆密度 0.16 g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料 (A4)。

(調製例 5)

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 34mm、鬆密度 0.16 g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 2 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料 (A5)。

(調製例 6)

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 34mm、鬆密度 0.16 g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 3 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料 (A6)。

(調製例 7)

除將經撥水處理之碳纖維及擔持有 Pt 之碳粒子之使用量分別改變成 0.6 克及 1.4 克以外，餘與調製例 2 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料 (A7)。

(調製例 8)

除將經撥水處理之碳纖維及擔持 Pt 之碳粒子之使用量分別改變成 0.6 克及 1.4 克以外，餘與調製例 5 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A8）。

（調製例 9）

除將經撥水處理之碳纖維及擔持 Pt 之碳粒子之使用量分別改變成 0.1 克及 1.9 克以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A9）。

（調製例 10）

除將經撥水處理之碳纖維及擔持 Pt 之碳粒子之使用量分別改變成 0.2 克及 1.8 克以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A10）。

（調製例 11）

除將經撥水處理之碳纖維及擔持 Pt 之碳粒子之使用量分別改變成 0.8 克及 1.2 克以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A11）。

（調製例 12）

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 113mm、鬆密度 0.048g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製空氣極用觸媒漿料（A12）。

(調製例 13)

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 113mm、鬆密度 0.048g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 2 之情況同樣，調製觸媒漿料 (A13)。

(調製例 14)

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 20mm、鬆密度 0.048g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製觸媒漿料 (A14)。

(調製例 15)

除使用對與調製例 1 中所用者相同之杯狀層合型碳奈米管施以粉碎處理所得之鬆高度 125mm、鬆密度 0.055g/cm^3 之碳纖維作為碳纖維以外，餘與調製例 1 之情況同樣，調製觸媒漿料 (A15)。

(調製例 16)

以攪拌混合機混合 1 克擔持 Pt 微粒子 (平均粒徑 0.5nm) 之粒徑 $1\sim 4\text{nm}$ (平均粒徑 2nm) 之碳粒子 (Pt-Ru 含量：70 質量%)、1.44 克全氟磺酸鹽溶液 (含有 20 質量% Nafion (商品名))、2.42 克離子交換水及 3.86 克

異丙醇，調製空氣極用觸媒漿料（A16）。

（調製例 17）

如實施例 1 般獲得撥水性物質對碳纖維之比例為 15 質量%之經撥水處理之碳纖維，將 Pt 微粒子（平均粒徑 0.5 nm）擔持在該碳纖維上，獲得擔持 Pt 微粒子之碳纖維（Pt 含量：70 質量%）。以攪拌混合機混合 1.5 克所得之擔持 Pt 微粒子之碳纖維、0.5 克粒徑 10~80 nm（平均粒徑 2 nm）之碳粒子、6 克全氟磺酸鹽溶液（含有 20 重量% Nafion（商品名））、5.2 克離子交換水及 2.4 克異丙醇，調製空氣極用觸媒漿料（A17）。

（調製例 18）

以攪拌混合機混合 1 克之擔持 Pt-Ru 微粒子（平均粒徑 2~3 nm）之粒徑 4~6 nm（平均粒徑 5 nm）之碳粒子（Pt-Ru 含量：54 質量%）、8.65 克全氟磺酸鹽溶液（含有 20 重量%之 Nafion（商品名））、2.42 克之離子交換水及 2.28 克異丙醇，調製燃料極用觸媒漿料（B）。

〔燃料電池用膜電極接合體及燃料電池之製造〕

（實施例 1）

將上述空氣極用觸媒漿料（A1）塗佈於由經撥水處理之碳紙所構成之多孔質基材（厚度 200 μm ，面積 12 cm^2 ，氣孔率 70 體積%）之單面上並乾燥，形成厚度 100 μm 之

空氣極用觸媒層。又，將上述燃料極用觸媒漿料（B）塗佈於同樣多孔質基材之單面上並乾燥，形成厚度 $100\mu\text{m}$ 之燃料極用觸媒層。

接著，使形成上述空氣極用觸媒層之多孔質基材與形成上述燃料極用觸媒層之多孔質基材分別作為空氣極及燃料極，於由全氟磺酸鹽所構成之電解質膜（商品名 Nafion 112）之兩面上，以面向電解質膜側重疊各觸媒層，在 150°C 、 4MPa 下經加熱壓製 10 分鐘，製備膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

（實施例 2）

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A2）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

（實施例 3）

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A3）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

（實施例 4）

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A4）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 5)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A5）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 6)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A6）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 7)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A7）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 8)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A8）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 9)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A9）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，

接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 10)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料 (A10) 以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 11)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料 (A11) 以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 12)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料 (A12) 以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(實施例 13)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料 (A13) 以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

(比較例 1)

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿

料（A14）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

（比較例 2）

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A15）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

（比較例 3）

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A16）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

（比較例 4）

在空氣極用觸媒層之形成中，除使用空氣極用觸媒漿料（A17）以外，餘與實施例 1 同樣，製作膜電極接合體，接著使用該接合體製造被動型之 DMFC。

將純甲醇注入於上述各實施例及各比較例製作之被動型 DMFC 之液體燃料桶中，在溫度 25℃、相對濕度 50% 之環境下，改變電流值測定電流・電壓曲線，求得每單位面積之最大輸出（初期最大輸出）。隨後，以 0.4V 之定電壓運轉 500 小時，再度測定電流・電壓曲線，接著，由下式計算輸出維持率。

維持率 (%) = (運轉 500 小時後之最大輸出 / 初期最大輸出) × 100

該等結果與空氣極之觸媒層中所用之碳纖維之鬆高度、鬆密度等一併顯示於表 1。

〔表 1〕

	碳纖維鬆 高度(mm)	碳纖維鬆密 度(g/cm ³)	撥水性物質 量(質量%)	經撥水處理之碳 纖維量 P(g)(註 1)	觸媒擔持碳纖維粒 子量 Q(g)(註 2)	P : Q	纖維狀物質集合 體露出面積(μm ²)	初期輸出 (註 3)	維持率 (%)
實施例 1	34	0.09	15	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.26	140.2
實施例 2	34	0.09	27	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.18	122.8
實施例 3	34	0.09	41	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.21	117.3
實施例 4	45	0.16	15	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.16	124.2
實施例 5	45	0.16	27	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.23	117.1
實施例 6	45	0.16	41	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.23	100.6
實施例 7	34	0.09	27	0.6	1.4	30:70	9~2000	1.20	101.7
實施例 8	45	0.16	27	0.6	1.4	30:70	9~2000	1.17	120.7
實施例 9	34	0.09	15	0.1	1.9	5:95	9~2000	1.12	109.8
實施例 10	34	0.09	15	0.2	1.8	10:90	9~2000	1.16	114.7
實施例 11	34	0.09	15	0.8	1.2	40:60	9~2000	1.07	104.6
實施例 12	113	0.048	15	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.12	109.2
實施例 13	113	0.048	27	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.10	107.5
比較例 1	20	0.048	15	0.5	1.5	25:75	0	0.71	68.5
比較例 2	125	0.055	15	0.5	1.5	25:75	0	0.85	81.6
比較例 3	-	-	-	-	1	-	-	1.00	100.7
比較例 4	34	0.09	15	1.5	0.5	75:25	9~2000	0.83	102.1

(註 1) 比較例 4 為擔持觸媒之碳纖維量

(註 2) 比較例 4 為未擔持觸媒之碳粒子量

(註 3) 以比較例 3 之初期輸出作為 1.0 時之相對值

由表 1 可了解，實施例中可獲得初期輸出及輸出維持率均特別良好之結果。

【圖式簡單說明】

圖 1 為模式性地顯示本發明之一實施型態之燃料電池用電極之剖面之一部份的圖。

圖 2 為圖 1 所示之燃料電池用電極之觸媒層中之纖維狀物質集合體之藉掃描型電子顯微鏡（SEM）所拍攝之照片（倍率：1000）。

圖 3 為模式性地顯示圖 1 所示之燃料電池用電極中觸媒層之氣體擴散層側之表面一部份之圖。

圖 4 為顯示使用圖 1 中所示之燃料電池用電極之燃料電池中之膜電極接合體構成之剖面圖。

【主要元件符號說明】

11：觸媒

12：導電性微粒子

13：纖維狀物質

15：纖維狀物質集合體

15a：以圓形或橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體

15b：異形纖維狀物質集合體

17：溝

21：觸媒層

22：氣體擴散層

23 : 觸 媒 層

24 : 氣 體 擴 散 層

31 : 空 氣 極 (氧 化 劑 極)

32 : 燃 料 極

33 : 電 解 質 膜

34 : 膜 電 極 接 合 體

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98136981

※申請日：98年10月30日

※IPC分類：H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

燃料電池用電極及燃料電池

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種燃料電池用電極，其特徵為具備包含擔持有觸媒（11）之導電性微粒子（12）及未擔持觸媒且至少一部份係集成蠶絲球狀之纖維狀物質（13）之觸媒層（21），於觸媒層（21）之主面上存在有以圓形或橢圓形狀露出之至少一個纖維狀物質集合體（15），且其各個之露出面積為 $9\sim 2000\mu\text{m}^2$ 。又，本發明揭示一種燃料電池，其具備該等燃料電池用電極。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種燃料電池用電極，其係具備包含擔持有觸媒之導電性微粒子及未擔持有觸媒且至少一部份集成蠶絲球狀之纖維狀物質之觸媒層的燃料電池用電極，其特徵為

前述觸媒層之主面上存在有以圓形或橢圓形狀露出之至少一個前述纖維狀物質集合體，且各個之露出面積為 $9\sim 2000\mu\text{m}^2$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之燃料電池用電極，其中前述各纖維狀物質集合體之最大長度為 $3\sim 55\mu\text{m}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之燃料電池用電極，其中前述纖維狀物質之鬆密度為 $0.04\sim 0.27\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之燃料電池用電極，其中前述纖維狀物質之鬆高度為 $34\sim 113\text{mm}$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之燃料電池用電極，其中前述導電性微粒子之粒徑為 $10\sim 80\text{nm}$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之燃料電池用電極，其中前述纖維狀物質與擔持有前述觸媒之導電性微粒子之質量比為 $10:90\sim 30:70$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之燃料電池用電極，其中纖維物質係經施以撥水處理者。

8. 如申請專利範圍第 7 項之燃料電池用電極，其中纖維狀物質係藉由噴霧含浸施以撥水處理者。

9. 一種燃料電池，其特徵為具備申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之燃料電池用電極。

圖 1

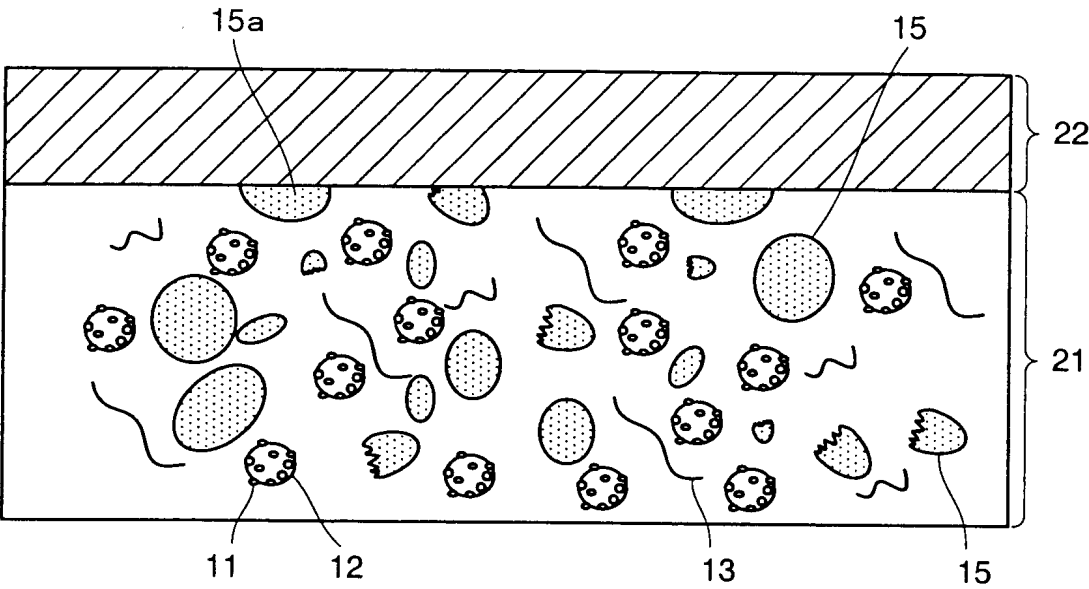


圖 2

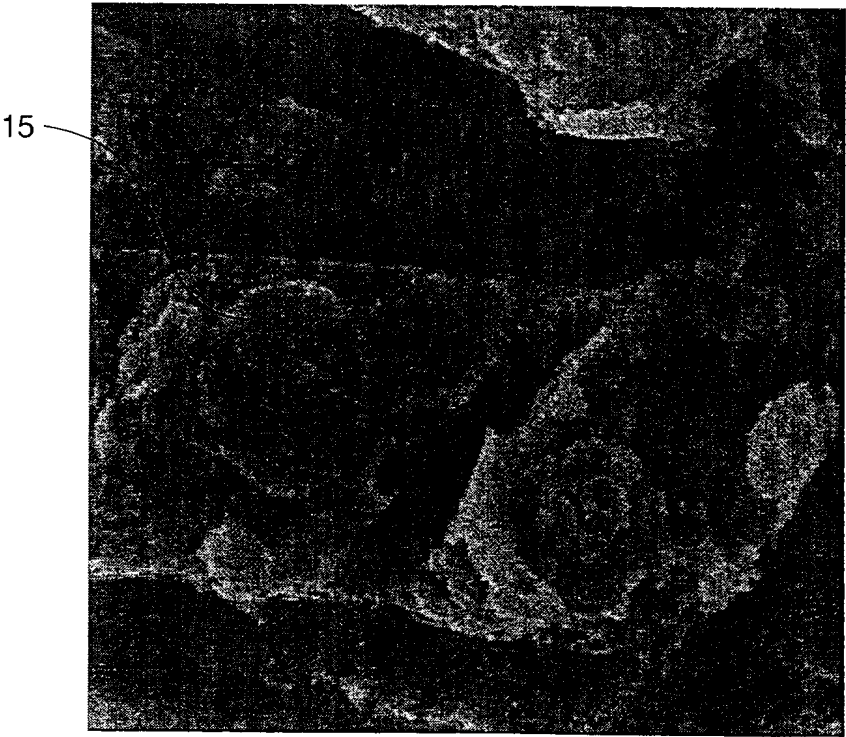


圖3

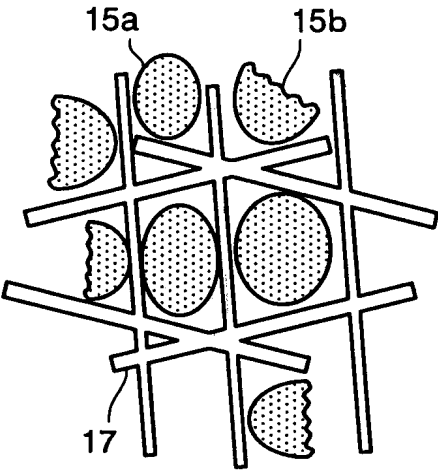
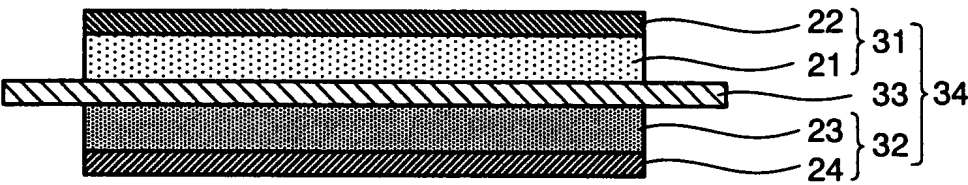


圖4



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

11：觸媒

12：導電性微粒子

13：纖維狀物質

15：纖維狀物質集合體

15a：以圓形乃至於橢圓形狀露出之纖維狀物質集合體

21：觸媒層

22：氣體擴散層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無