

# 發明專利說明書 200301582

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91136646 ※IPC分類：H01M8102

※申請日期：91-12-19

## 壹、發明名稱

(中文) 燃料電池之氣體擴散墊片

(英文) GAS DIFFUSION BACKING FOR FUEL CELLS

## 貳、發明人 (共 2 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 凱莉 巴頓

(英文) KELLY BARTON

住居所地址：(中文) 美國賓州雅典市第 323A 號郵政信箱

(英文) RR2 BOX 323A, ATHENS, PENNSYLVANIA 18810,

U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

## 參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商杜邦股份有限公司

(英文) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

住居所或營業所地址：(中文) 美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

(英文) 1007 MARKET STREET, WILMINGTON,

DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 馬瑞安 迪 麥克奈海

(英文) MIRIAM D. MCCONNAHEY

發明人   2  

姓名：(中文)   修保 班諾吉  

(英文)   SHOIBAL BANERJEE  

住居所地址：(中文)   美國賓州恰德斯福市雨樹路 8 號  

(英文)   8 RAINTREE ROAD, CHADDS FORD, PENNSYLVANIA,  
19317, U.S.A  

國籍：(中文)   美國  

(英文)   U.S.A.

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2001年12月27日；60/343,845
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2001年12月27日；60/343,845
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

## 玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

### 技術領域

本發明係關於一種使用於燃料電池之氣體擴散墊片，一種製造氣體擴散墊片、包含氣體擴散墊片之薄膜電極組合及包含該薄膜電極組合之燃料電池之方法。

### 先前技術

氫及甲醇燃料電池在新能源技術的探索上相當重要，參見，例如，烏耳曼工業化學百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第5版，第12A冊，55ff頁，VCH，紐約，1989。燃料電池係利用氫及氧之反應於產生電力。反應可為在氫及氧之間的直接反應，或在煙及氧之間，諸如在所謂的直接甲醇燃料電池中。在任一情況中，水皆係無可避免的反應副產物。燃料電池之有效率的操作需要將反應物連續同時傳送至催化劑層或電極，及於陰極側將來自催化劑層或電極附近之水移除。在使用聚合物電解質薄膜(PEM)諸如購自E.I. du Pont de Nemours and Company之Nafion®離子交聯聚合物薄膜之燃料電池的情況中，有必需使薄膜維持潮濕以獲致良好燃料電池性能之更為複雜的因素。因此，在利用PEM之燃料電池的情況中，「水管理」係一項複雜的問題，技藝中已對此提出許多解決辦法。參見Yeager等人，美國專利第4,975,172號之關於此種電池的例子。

實務上一般將氟聚合物加入於催化劑層及氣體擴散墊片中，以賦予原本為親水性之結構一定程度的疏水性，一例

(2)

子係使用聚四氟乙烯(PTFE)或其與六氟丙烯或全氟乙炔基醚之共聚物。(參見Blanchart, 美國專利第4,447,505號; Yeager, 於所引述之文件中; 及Serpico等人, 美國專利第5,677,074號)。近來Kumar等人, WO 0067336揭示使用非晶質氟聚合物於處理碳纖維紙及織物, 以獲致增進的疏水性。

在PEM燃料電池之陽極側有薄膜由於在技藝中稱為質子拖曳(proton-drag)之現象的結果而乾掉的傾向。在陰極側, 有陰極因副產物水及水之藉由質子拖曳淨輸送穿過薄膜而被淹沒的傾向。因此, 需提供將水輸送至陽極及遠離陰極的方式。

其問題因需將反應物(或燃料)氣體, 或在特定情況中, 需將液體連續供給至電極而更形複雜。在電極及在通向電極之通道中存在一層液體水提供成為反應物之障壁, 而使燃料電池性能退化。

技藝中提供許多在水輸送需求與反應物輸送需求之間提供平衡的策略。此等策略中有數種包括使用經處理以改變其之可濕性的碳纖維織物或紙張。此等碳纖維或碳紙結構在燃料電池技藝中稱為氣體擴散墊片(GDB), 且其係在此用於指示適用於燃料電池中作為GDB之經處理及未經處理之碳纖維及碳紙結構的術語。

Taniguchi等人, 美國專利6,083,638揭示一種經氟樹脂前處理之纖維碳基材, 其經在360°C下烘烤, 隨後再經疏水性及親水性聚合物之顆粒分散液處理, 而形成疏水性及親水

(3)

發明說明書

性的分散通道。

Isono等人，EP 1 063 717 A2揭示一種經於水性分散液中之高溫氟聚合物處理之纖維碳基材，其以此方式可在與離子輸送通過電池之方向正交之方向中展現疏水性梯度。此纖維碳基材更經包含相同水性分散液之混合物層處理，且展現類似的疏水性梯度。將整個結構加熱至380°C，以使聚合物聚結。

Cipollni，WO 01/17050 A1揭示一種具有增加之被水潤濕之可濕性的多孔性碳本體，其係經由以金屬氧化物水合物，尤其係SnO<sub>2</sub>之溶液處理碳織物或紙張而達成。

Fredley，美國專利5,998,058揭示Cipollni(於所引述文件中)之多孔性碳本體，其經進一步處理，以致在多孔性碳本體之纖維之間之一些間隙經塗布聚四氟乙烯，因而產生親水性及疏水性通道之混雜的網狀結構。

Dufner等人，美國專利6,024,848揭示Fredley(於所引述文件中)之多孔性碳本體，其更經由以沉積於碳基材上之塗層之形式塗布接觸雙層而經處理，其中塗層係由疏水性及親水性聚合物之組合所形成，疏水性聚合物係四氟乙烯及六氟丙烯之共聚物，及親水性聚合物係全氟化離子交聯聚合物。

Dirven等人，美國專利5,561,000揭示一種雙層結構，其中經由塗布而將由PTFE及碳所組成之微孔隙層沉積於經PTFE處理之碳紙或織物上。

Gorman等人，WO 00/54350揭示一種Dirven等人(於所引

(4)

述文件中)之雙層的變形，其中粗糙孔隙層、或碳紙或織物經處理成親水性，但其並未揭示可實際達成此種親水特性的任何方式。

美國專利5620807(Dow)說明包括小孔隙區域及大孔隙區域之雙層結構。大孔隙區域係靠著雙極板定向，小孔隙區域係靠著催化劑層定向。大孔隙區域係由多孔性碳紙所組成。小孔隙區域係由溶劑塗布得之薄膜。

已知曉包含聚偏二氟乙烯之多孔性薄膜及塗層。舉例來說，Gozdz等人(U.S. 5,418,091)揭示於鋰電池中有用作為隔離物之包含溶於非質子性溶劑中之鋰鹽之溶液的多孔性PVDF均聚物及共聚物。

#### 發明內容

本發明之第一態樣提供一種可使用於燃料電池中之氣體擴散墊片，其基本上係由多孔性的第一層及與其導電性接觸之微孔隙性的第二層所組成，該第一層基本上係由包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物所組成，其中碳纖維包含該層之至少50體積百分比，該纖維係經設置於其上之第一氟化聚合物至少部分塗布，及該第二層基本上係由摻混有碳顆粒之第二氟化聚合物所組成，該第一及第二氟化聚合物(i)係相同或不同，(ii)各係選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：

(a)具有低於約250°C之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；

(b)具有低於約315°C之熔點，低於約265°C更為典型，及

(5)

低於約250°C又更典型之結晶或半結晶聚合物；及

(c)其之混合物。

在第一態樣中，第一及第二氟化聚合物可具有低於500,000道耳吞(Dalton)之重量平均分子量。

在第一態樣中，本發明更提供一種由包含第二氟化聚合物、碳顆粒、第一成份(例如，典型上具有低於約100°C之沸點的溶劑)、及第二成份(典型上具有至少約100°C之沸點)之組合物外加的微孔隙性層，其中第二成份具有較第一成份大之沸點。此高沸點成份可為塑化劑或溶劑。

在第一態樣中，本發明更提供選自由包含至少6莫耳百分比之具有含離子端基之氟化側基之單體單元的氟化離子交聯聚合物；包含聚偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物或三元共聚物；及其混合物所組成之群之第一及第二氟化聚合物。

本發明之第二態樣提供一種形成氣體擴散墊片之方法，其包括：

(W)使包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物與第一氟化聚合物接觸，以將該第一氟化聚合物浸泡至紙張或織物內並至少部分塗布該纖維，因而形成包含至少50體積百分比之碳纖維之多孔性的第一層；

(X)由包含第二氟化聚合物、碳顆粒、第一成份(例如，典型上具有低於約100°C之沸點的溶劑)、及第二成份(典型上具有至少約100°C之沸點)之組合物將第二層外加至第一層，其中第二成份具有較第一成份大之沸點，及其中該第



(6)

一及第二氟化聚合物係(i)相同或不同，(ii)各包括選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：

(a)具有低於約 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；

(b)具有低於約 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點，低於約 $265^{\circ}\text{C}$ 更為典型，及低於約 $250^{\circ}\text{C}$ 又更典型之結晶或半結晶聚合物；及

(c)其之混合物；

(Y)於各步驟(W)及(X)之後，或於步驟(X)完成之後將第一及第二層乾燥，以移除低沸點溶劑；及

(Z)將第一及第二層個別加熱，或於其接觸之後將其加熱，而形成具有與第一層電接觸之微孔隙性第二層的氣體擴散墊片。

在第二態樣中，本發明提供於步驟(X)中經由塗布或層合而外加。

本發明之第三態樣提供一種薄膜電極組合，其包括：

(a)一固態聚合物電解質薄膜；

(b)至少一電極；及

(c)一基本上由多孔性之第一層及與其導電性接觸之微孔隙性之第二層所組成之氣體擴散墊片，該第一層基本上係由包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物所組成，其中碳纖維包含該層之至少50體積百分比，該纖維係經設置於其上之第一氟化聚合物至少部分塗布，及該第二層基本上係由摻混有碳顆粒之第二氟化聚合物所組成，該第一及第二氟化聚合物(i)係相同或不同，(ii)各係選自由下列所組成之群

(7)

之可熔融加工的聚合物：

(a)具有低於約 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；

(b)具有低於約 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點，低於約 $265^{\circ}\text{C}$ 更為典型，及低於約 $250^{\circ}\text{C}$ 又更典型之結晶或半結晶聚合物；及

(c)其之混合物。

本發明之第四態樣提供一種包括薄膜電極組合之燃料電池，其中該薄膜電極組合包括：

(a)一固態聚合物電解質薄膜；

(b)至少一電極；及

(c)一基本上由多孔性之第一層及與其導電性接觸之微孔隙性之第二層所組成之氣體擴散墊片，該第一層基本上係由包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物所組成，其中碳纖維包含該層之至少約50體積百分比，該纖維係經設置於其上之第一氟化聚合物至少部分塗布，及該第二層基本上係由摻混有碳顆粒之第二氟化聚合物所組成，該第一及第二氟化聚合物(i)係相同或不同，(ii)各係選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：

(a)具有低於約 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；

(b)具有低於約 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點，低於約 $265^{\circ}\text{C}$ 更為典型，及低於約 $250^{\circ}\text{C}$ 又更典型之結晶或半結晶聚合物；及

(c)其之混合物。

#### 實施方式

(8)

本發明提供一種使用於燃料電池之氣體擴散墊片。此墊片具有作為第一層之經浸泡第一氟化聚合物之多孔性碳紙或織物及與其導電性接觸之包含碳顆粒之第二氟化聚合物的微孔隙性層。第一及第二氟化聚合物可相同或不同。在本發明之一具體實施例中，第一氟化聚合物為疏水性，及第二氟化聚合物為疏水性。在另一具體實施例中，第一氟化聚合物為親水性，及第二氟化聚合物為親水性。在再一具體實施例中，第一氟化聚合物為親水性，及第二氟化聚合物為疏水性。或者，第一氟化聚合物可為疏水性及第二氟化聚合物為親水性。

此處所使用之術語「親水性」係指氟聚合物展現低於約 $90^\circ$ 之與水的表面接觸角，以約 $0^\circ$ 較佳，顯示水將會在表面上自動地擴散開來，而將其覆蓋。親水性材料典型上係具有較水高之表面能的材料，諸如金屬或陶瓷，或具有水對其展現物理親和力之雙極基團，尤其係離子基團的材料。尤其，根據本發明之親水性材料係具有離子基團之聚合材料。

此處所使用之術語「疏水性」係指氟聚合物展現大於約 $90^\circ$ 之與水的表面接觸角，以大於約 $120^\circ$ 較佳，大於 $140^\circ$ 最佳，顯示與表面接觸之水將不會於表面上自動地擴散開來並將其覆蓋，且其將單純地於表面上成珠而形成散開的液滴較佳。疏水性材料係展現較水低之表面能的材料，諸如大多數的聚合物，且其具極少或不具雙極特性。關於本發明之用途，疏水性材料係一般已知展現低表面能，且不具

(9)

離子官能性之聚合物。

#### 氣體擴散墊片

複合擴散墊片適用於一般的燃料電池，及利用液相或氣相燃料，例如氫或有機燃料，包括液態有機燃料，尤其係諸如甲醇的燃料電池。燃料電池的明確設計將決定本發明之何種具體實施例最適用於該形態。雖然熟悉技藝人士當明瞭用於選擇最適用於特定應用之具體實施例的設計標準，但說明於文中之試驗方法亦將有用於該用途。

圖1及1A描繪本發明之一具體實施例，其中具有隨意定向之碳原纖維2及在原纖維之間之間隙3的多孔性含碳紙張1包含於原纖維上形成薄塗層4之第一氟化聚合物的聚結聚合物薄膜。塗層可視氟化聚合物之使用量及特殊氣體擴散墊片之設計需求而為連續或不連續。微孔隙性層5基本上係由包含碳顆粒(未示於圖中)之第二氟化聚合物所組成，因此其為導電性。層5典型上將係經塗布或直接層合於含碳紙張上，因此其係導電性接觸。在紙張與微孔隙性層之間可存在一中間層，其限制條件為其係充分多孔性及導電性，以可達成本發明之目的。

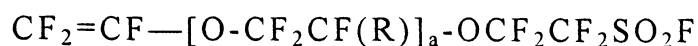
#### 碳紙或織物

在實施本發明時可選擇任何類型之技藝中已知作為氣體擴散墊片材料的碳紙或織物。可方便選擇之代表性的市售材料包括購自Toray之TPG等級、購自Zoltek之Panex PW-03、購自SGL之Sigracet GDL 10AA、購自Lydell之Technimat、及購自Spectracorp之Spectracarb。

第一及第二氟化聚合物

適當的氟化聚合物係不施加任何剪力而在低於約315°C之溫度下聚結成連續立體網狀結構的熱塑性氟聚合物，例如Teflon® PFA，以低於約265°C更為典型，及低於約250°C又更典型，及低於約200°C最為典型。此等聚合物可為非晶質、結晶或半結晶。經選擇使用於製造氣體擴散層之任一層的氟聚合物可視特定燃料電池設計者之偏好而為親水性或疏水性。

技藝中熟知許多符合該標準的疏水性氟聚合物，且其皆適用於本發明。其包括結晶或半結晶氟化聚合物，諸如偏二氟乙烯及PTFE與彼此及與諸如六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、及全氟磺醯氟烷氧乙烯基醚之共單體的共聚物及三元共聚物。此等氟化聚合物典型上具有低於約500,000道耳吞之重量平均分子量，約400,000至約500,000道耳吞更為典型，及約140至約315°C之熔點範圍。此等氟化聚合物典型上具有1至約15克/10分鐘之融化指數，以約4至約6克/10分鐘較佳，約5克/10分鐘更佳。將此種類的氟聚合物稱為「可熔融加工」或「可熔融製造」，其係指此等聚合物可利用習知之熔融擠塑裝置加工。在此等擠塑溫度下，聚合物必需展現低於約 $10^7$ 泊(poise)之熔體黏度，以在約 $10^3$ 至約 $10^7$ 泊之間較佳，及約 $10^4$ 至約 $10^6$ 泊最佳，及在約140至約315°C之範圍內之熔點。特別適當者為偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物，及TFE及由下式所表示之單體的共聚物：

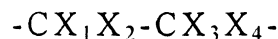


(11)

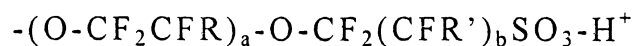
其中 a 為 0、1 或 2，及 R 為 F、或  $C_nF_{2n+1}$ ，其中 n 為 1、2、3、或 4。R 為  $-CF_3$  及 a 為 1 最佳。

適合於本發明中使用作為疏水性聚合物之氟化聚合物包括具有低於約  $315^\circ C$  之熔點，低於約  $265^\circ C$  更為典型，及低於約  $250^\circ C$  又更典型之市售聚合物，諸如購自 AtoChem 之 Kynar®、Teflon® FEP、Teflon® PFA(皆購自 E.I. du Pont de Nemours and Company)。特別適當者為 Kynar®。

結晶、半結晶及非晶質氟聚合物皆適用於實施本發明。此處所使用之術語「結晶」係指在室溫或在操作中之燃料電池的使用條件下以半結晶形態存在的聚合物。同樣地，此處所使用之術語「非晶質」係指在室溫或在操作中之燃料電池的使用條件下以非結晶玻璃形態存在的聚合物。在聚結溫度下表現流動的聚合物必然將係非結晶且高於其之玻璃轉移溫度。適合於本發明中使用作為親水性聚合物之半結晶氟化離子交聯聚合物包括包含由以下化學式所表示之單體單元的離子交聯聚合物：



其中各 X 分別係鹵素或氟，其限制條件為  $X_{1-4}$  之至少兩個為氟；及由以下化學式所表示之具有離子側基之單體單元製備得之全氟烯基聚合物：



其中 R 及 R' 分別係選自 F、Cl 或具 1 至 10 個碳原子之全氟化烷基，a 為 0、1 或 2，b 為 0 至 6。 $X_{1-4}$  皆為氟，及 R 為全氟甲基；a 為 0 或 1；R' 為 F，及 b 為 1 較佳。a 為 1 最佳。離子單體

(12)

發明說明書

單元係以至多20莫耳百分比之濃度存在於離子交聯聚合物中較佳。購自 E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)之Nafion®全氟離子交聯聚合物係對於實施本發明為最佳之市售離子交聯聚合物的一例子。使用具有低於500,000道耳吞，約50,000至約100,000道耳吞更為典型之重量平均分子量，及260°C之熔點之半結晶之磺醯氟形態的Nafion®離子交聯聚合物樹脂更為典型。由於此等離子交聯聚合物之酸官能，此等聚合物之特徵通常在於當量重。典型上，平均當量重係低於約1500，約1000至約1100更為典型。

其他適用於實施本發明之氟化聚合物包括所謂的非晶質氟聚合物，其係四氟乙烯(TFE)與六氟丙烯(HFP)、全氟烷基乙烯基醚、2,2-雙-三氟甲基-4,5-二氟-1,3-間二氧雜環戊烯(PDD)之群之共單體的共聚物；具有在160°C至240°C之範圍內之Tg及在約500,000道耳吞至約770,000道耳吞之範圍內之重量平均分子量的Teflon® AF；及其混合物。TFE單體單元之濃度為80莫耳百分比以下及共單體之濃度為至少20莫耳百分比較佳。包含60莫耳百分比之TFE、26莫耳百分比之全氟甲基乙烯基醚、及14莫耳百分比之全氟乙基乙烯基醚之三元共聚物，及具有低於約500,000道耳吞之重量平均分子量，及約250°C，典型上係在約160及約240°C之間，及低於約200°C更為典型之玻璃轉移溫度之包含67莫耳百分比PDD之TFE及PDD的共聚物最佳。

TFE與HFP或全氟烷基乙烯基醚之共聚物對於實施本發

(13)

明為較佳，其之合成方法說明於Anolick等人之美國專利5,663,255，而TFE及PDD之合成方法說明於Squire之美國專利4,754,009。

#### 碳顆粒

典型上使用碳顆粒於賦予氣體擴散墊片之第二層良好導電性。在實施本發明時可選擇技藝中所使用之任何形態的碳。代表性的碳包括，但不限於，購自Cabot Corp (Billerica, Massachusetts)之Vulcan® XC72碳；購自MMM Carbon (Brussels, Belgium)之SP Carbon及Ensaco 350；及購自Applied Sciences, Inc. (Cedarville, Ohio)之Applied Science Graphite Fibers。典型上有用的碳具有在約50至約800平方米/克之範圍內之表面積。

#### 第一成份

外加至其中經浸泡第一氟化聚合物之碳紙或布之第二層典型上包含係為低沸點溶劑且係用於溶解或分散第二氟化聚合物之第一成份。一些適當的溶劑包括丙酮、甲醇及二氯甲烷。

#### 第二成份

外加至其中經浸泡第一氟化聚合物之碳紙或布之第二層可包含用於在此層中賦予孔隙度之係為高沸點成份且係選自由塑化劑或溶劑所組成之群之第二成份。有數種塑化劑可提供此功能。典型上，塑化劑係選自由碳酸丙烯酯、酞酸二丁酯、磷酸三丁酯及乙二醇所組成之群，其中碳酸丙烯酯為較佳的塑化劑。此等化學物質展現於此層中產生孔

(14)



隙度所需之物理性質。此等性質包括顯著高於第一成份(即使用於料漿中之溶劑)之較高沸點之第二成份的正常沸點，而使第二成份於將大部分之第一成份移除的起始乾燥階段之後可殘留於薄膜中。典型上，較高沸點之第二成份的沸點係高於約 $100^{\circ}\text{C}$ ，更典型的約 $150^{\circ}\text{C}$ 為適當。典型上，較高沸點之第二成份係料漿中之聚合物之相當良好的溶劑。典型上，較高沸點之第二成份，例如塑化劑或溶劑的溶解度參數係自10至17(卡/毫升) $0.5$ ，較佳的值為12至14(卡/毫升) $0.5$ 。

#### 方法

在本發明之方法中，可將碳紙或織物於第一氟化聚合物之溶液或分散液中浸泡足以使碳紙或織物吸收期望量之第一氟化聚合物的時間。浸泡時間可低至約30秒或長至數分鐘。溶液或分散液中之第一氟化聚合物的濃度亦將決定紙張或織物中之濃度。溶液或分散液中之第一氟化聚合物的典型濃度係在約0.1重量百分比至約10重量百分比之範圍內。

在隨後的特定實施例中發現浸泡可令人滿意地在室溫下於空氣中完成。亦觀察到經處理碳紙或織物中之第一氟化聚合物之最終濃度對與第一氟化聚合物溶液之接觸期間遠較其對溶液中之第一氟化聚合物之濃度不敏感。因此，項發現如使溶劑蒸發減至最小以防止溶液緩慢地變得更濃，則在批式及連續處理方法兩者中可得最佳的結果。此係經由在最低實際溫度下操作，或經由在密封及/或加壓處理室

(15)

中操作而方便地達成。

紙張或織物中之第一氟化聚合物的期望量將隨所選擇的氟化聚合物、紙張、及織物而異。為得到期望的結果，此量應足以於乾燥之後至少部分塗布個別的原纖維，及以完全塗布較佳。但此量不應過大，以致紙張或織物中之空隙被不當地阻塞至會不利影響性能的程度。可經由改變溶液或膠態分散液中之選定氟化聚合物之濃度，及其與選定紙張或布之接觸時間而達到期望的載入量。

於浸泡之後，將經處理的紙張或織物乾燥。在室溫下於空氣中乾燥隔夜(典型上係12至16小時)即足夠。然而，亦可接受於惰性大氣及/或於真空中之乾燥，且其可提供較短的乾燥循環。紙張或織物中之第一氟化聚合物之期望濃度典型上係在0.05至25毫克/平方公分之範圍內，以0.25至10毫克/平方公分較佳，其中面積係參照紙張或織物之一面的體面積。在以膠態分散液處理紙張或織物的情況中，可將經處理的紙張或織物加熱至足以使第一氟化聚合物熔融聚結的溫度。此溫度典型上係高於第一氟化聚合物之熔點，或在非晶質第一氟化聚合物之情況中，係高於其之玻璃轉移溫度。如以下所說明，可將熱聚結步驟延遲至於外加包含第二氟化聚合物/顆粒之第二層之後進行。

然後將包含第二氟化聚合物、碳顆粒、及具有不同沸點之第一及第二成份之混合物的料漿或溶液以塗層的形式外加於碳紙或織物上。典型上，移除具有至少100°C之沸點，約150°C更為典型之較高沸點之第二成份，例如塑化劑，可

於乾燥(其可包括加熱塗布溶液)之後於微孔隙性層中賦予孔隙度。雖然塗層典型上將僅外加在將要與經塗布催化劑之薄膜之催化劑層接觸的面上，但若須要，亦可將塗層外加至兩面。

或者，可將塗層形成於具有釋離表面的基材，諸如聚酯或聚醯亞胺薄膜上，接著再轉移至經浸泡的碳紙或織物。塗層係使用習知之技術，諸如使用刮刀或梅耶桿(Meyer rod)的溶液塗布、網印、貼花紙轉印、印刷板、縫型模頭擠塑、或其類似技術，而方便地塗布。供此用途用之典型的料漿或溶液包含約1至20重量百分比之第二氟化聚合物，約1至約40重量百分比之碳顆粒，其餘為若存在之分散劑或低沸點溶劑及至少一高沸點成份諸如塑化劑。

於塗布塗層之後，將其乾燥。一般發現於空氣中在室溫下的隔夜乾燥可令人滿意，但其他的方式，諸如於真空烘箱中在氮淨洗下乾燥亦可接受，且其在一些情況中可能較佳。亦可接受在諸如約35°C至約150°C之高溫下的乾燥。於乾燥之後，可將兩層氣體擴散墊片加熱至夠高的溫度，以使熱塑性氟化聚合物熔融聚結。此溫度將係高於氟化聚合物之熔點，或在非晶質氟化聚合物之情況中，係高於其之玻璃轉移溫度。浸泡於碳紙或織物中之第一氟化聚合物及第二氟化聚合物兩者皆可於相同的熱處理步驟中聚結。

如此形成之複合氣體擴散墊片中之第二層(即層5)具有約1至約100微米之厚度，以在約8及約16微米之間較佳，及具有約0.1至約20毫克每平方公分之塗布重量，以在約0.8

(17)

及約1.2毫克每平方公分之間較佳。為有用於燃料電池，如此形成之層具有提供水及反應物氣體自一側通達另一側之通道之開放微孔隙的網狀結構。典型上，微孔隙將構成層之約50至約85體積百分比，且具有在約0.01至約5微米之範圍內之平均孔隙大小。

如熟悉技藝人士所當明瞭，特殊碳顆粒(例如大小及長徑比(aspect ratio))、第一氟化聚合物、及分散劑或低沸點溶劑，分散劑或溶劑中之碳顆粒及第二氟化聚合物之載入量值，以及乾燥及聚結條件的選擇將會影響孔隙度、塗布厚度、及導電性的量值。一般而言，較薄的塗層及較大的孔隙大小將會促進穿越塗層的質量輸送。然而，極大孔隙的形成傾向於導致在微孔隙性層之碳顆粒與催化劑之活性區域之間的減小接觸，因此會降低對於一定碳顆粒載入量之燃料電池的效率。換言之，將有需要使用例行的實驗於使對於特殊應用的微孔隙性層最適化。

在本發明之一具體實施例中，組成碳紙之原纖維係經購自DuPont之Nafion®樹脂之四氟乙烯及全氟磺醯氟乙氧丙基乙烯基醚(PSEPVE)的聚結共聚物部分塗布，且第二微孔隙性層係由40重量百分比之Kynar®(聚偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物)及60重量百分比之購自Cabot之Vulcan®XC72碳所組成之10微米厚的層。

#### 燃料電池

圖2描繪一諸如使用在說明於下之特定具體實施例中之典型的單電池燃料電池試驗組合。購自E.I. du Pont de

(18)

Nemours and Company之Nafion®全氟離子交聯聚合物薄膜6的兩側帶有催化劑層7。催化劑層為與Nafion®全氟離子交聯聚合物黏合劑摻混之鉑。在一些具體實施例中，鉑催化劑係負載於碳顆粒上。在技藝中經常將經塗布之薄膜稱為經塗布催化劑之薄膜(CCM)。

薄膜電極組合(MEA)係經由將具有多孔性層1及微孔隙性層5之本發明之氣體擴散墊片放置成與在CCM兩側之亦稱為電極之催化劑層導電性接觸而形成。此試驗組合設有陰極氣體入口9、及出口10、及陽極氣體或液體入口11及出口12。鋁端塊13與繫桿(未示於圖中)固定在一起。燃料電池具有密封墊片14、電絕緣層15、具有界定於其上以幫助燃料分佈之流場的石墨集電器塊16、及典型上經鍍金的集電器17。

在操作時，氧(有時係空氣)自陰極氣體入口9循環至陰極出口10。可為氣態或液態的燃料，例如氫或煙，典型上係甲醇，自陽極入口11循環至陽極出口12。燃料反應而在陽極催化劑層7a釋放質子。質子經傳導通過Nafion®層6而至陰極催化劑層7b。來自陽極7a之氧電子及質子於催化劑層7b結合形成水，而導致於陽極與陰極之間產生電壓。氫及氧容易地擴散至催化劑，及水容易地自催化劑通過經浸泡層1之相當大的孔隙。與催化劑之電接觸藉由提供與催化劑之個別表面之優異接觸的微孔隙性層5而改良。微孔隙性層夠薄，以致其不會阻礙水之質量輸送，而使水可容易地「浸潤」通過層，並自過量水將會使燃料電池之效率降低

(19)

的催化劑表面移除。

本發明進一步說明於以下的實施例中，但其並不因此而受限制。熟悉技藝人士當明瞭在燃料電池之技藝中廣泛知曉許多相等的材料及結構，且其可與在特定具體實施例中所使用之相對的材料及結構自由地替換。

#### 實施例

參照圖2，使用於獲得實施例中揭示之結果的燃料電池具有購自DuPont之Nafion® 117全氟離子交聯聚合物薄膜 - 1100當量重薄膜0.007英吋(178微米)厚。經塗布催化劑之薄膜(CCM)係經由在薄膜的陽極側上塗布經由將市售之1:1原子比之Pt:Ru催化劑與Nafion®全氟離子交聯聚合物混合而形成之糊料所形成。將僅有Pt之催化劑的類似糊料塗布至陰極側。在薄膜表面上之兩催化劑的濃度為4毫克/平方公分。CCM具有100平方公分之有效面積。

除非特別指明，否則將本發明之層狀結構使用作為在陰極側上之氣體擴散墊片，及將未經處理之Toray TGP-H-060使用作為在陽極側上之氣體擴散墊片。使用購自Furon, Inc.(Hoosick Falls, New York)之經玻璃纖維強化的矽酮墊片；在陰極側上0.010英吋厚及在陽極側上0.007英吋厚。然後經由將八個螺栓栓入至其中一個端板的螺孔內，而將電池組合，及經由在各螺栓上施加2英尺磅之扭矩而壓縮。利用沒有外部洩漏的電池進行試驗。對各實施例使用未用過之新的經塗布催化劑之薄膜樣品。

石墨塊中之蜿蜒的流場係由每個通道之長度5公分之30

(20)

個均等間隔的通道所組成。陽極石墨塊具有三個自入口延伸直至出口的平行蜿蜒通道。陰極石墨塊具有在整個長度延伸的單一蜿蜒通道。

將甲醇溶液之1M水溶液供給至陽極，及將壓縮空氣(或純氧)供給至陰極。空氣或氧流量係利用具0至10 SLPM範圍之質量流量控制器(MFC)控制。甲醇溶液流量係使用液體齒輪泵控制。MFC係經由使用氣泡流量計而校準。藉由預熱器設置將進入電池之甲醇溶液的溫度控制在80°C的電池溫度下。

經由在測得極化數據之前使電池電壓在OCV(斷路電壓)與0.2伏特之間循環數次，而調理樣品。試驗係在不同的空氣流率下進行，起始的流率係設於0.1 SLPM/平方公分。在實驗過程中將燃料(甲醇溶液)流率維持在50立方公分/分鐘之恒定值下。各試驗包括記錄極化曲線，隨後再在數個設定電壓(0.2及0.5伏特)及電流(0.1及0.2安培/平方公分)設定點下記錄穩態。經由將負載盒連接至經設定成在恒定0.4伏特下牽引功率之電池，而測定功率密度。然後測量電流成空氣流率之函數，並將其以功率密度(電流密度x電壓)對流率繪圖。

實施例 1：先經 SO<sub>2</sub>F Nafion® 處理然後再塗布 Kynar® 2801/Vulcan Carbon/碳酸丙烯酯(PC)之 Toray H60 碳紙

將具有 0.46 克/毫升之體積密度、30 毫米 Aq/毫米之氣體滲透率、0.07 歐姆公分之通過平面之電阻率及約 180 微米之平均厚度之 25 公分 x 45 公分之 Toray TGP-H-060 的片材(Toray

(21)

發明說明書

Industries，日本東京)浸泡於稍早經由將30克購自DuPont Company之磺醯氟形式之Nafion®溶於Fluorinert FC-70(3M Company，St. Paul，MN)之10重量百分比溶液稀釋於220克之Fluorinert® FC-40中而製備得的溶液中。於將碳紙在如此製備得之溶液中浸泡2分鐘並風乾隔夜之後，碳紙具有0.45毫克/平方公分之Nafion®。將如此製備得之經乾燥的碳紙於烘箱中在150°C下烘烤1小時。

經由下列步驟製備得料漿：先利用藉由空氣馬達驅動之混合葉輪將685克之丙酮與90克之碳酸丙烯酯(高沸點成份)、及30克之Kynar®2801(Atochem North America)(聚偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物)混合30分鐘。將45克之Vulcan® XC-72碳粉(Cabot Corporation，Boston MA)加至如此形成之混合物中。然後將850克之鋳圓柱形珠粒(0.25英吋直徑乘0.25英吋長)加至所得之混合物中，隨後再利用空氣驅動輥磨機在60 rpm在室溫下將容器滾動6至8小時。於滾動之後，利用其中鑽出0.0625英吋直徑孔洞之容器蓋將料漿過篩。

使用在桿之各端具有0.4毫米隔離物之#45梅耶桿將如此製備得之塗布料漿塗布至碳紙。以手動方式將梅耶桿拉過經處理紙張的上方。然後將經塗布之經處理碳紙風乾隔夜。於乾燥後，將碳紙於烘箱中在空氣中於93°C下烘烤2小時，以將碳酸丙烯酯移除。塗布濃度為2毫克/平方公分。

將如此製備得之經塗布之碳紙於如前所述的燃料電池中測試。在0.4伏特之恒定電位下之功率密度成空氣流率之函

(22)

發明說明書

數示於圖3中之實施例1。

實施例2：先經SO<sub>3</sub>H Nafion®處理然後再塗布Kynar® 2801/Vulcan Carbon/碳酸丙烯酯(PC)之Toray H60碳紙

將12克購自DuPont Company之磺酸形式之Nafion®全氟離子交聯聚合物溶於水/乙醇/丙醇之25重量百分比之懸浮液以80克之去離子水、80克乙醇、及80克正丙醇稀釋。將25公分x 45公分之Toray TGP-H-060碳紙的第二個試樣於經如此稀釋之懸浮液中浸泡2分鐘，並風乾隔夜。隨後的一天將複合物於烘箱中在300°F烘烤2小時，以使Nafion®聚結。此時碳紙具有1.2克SO<sub>3</sub>H Nafion®/平方公分。

根據實施例1之方法形成塗布料漿，除了僅使用535克之丙酮。進行輥磨6小時。

使用在桿之各端具有0.4毫米隔離物之#45梅耶桿將如此製備得之塗布料漿塗布至碳紙。然後將經塗布之經處理碳紙風乾隔夜。於乾燥後，將碳紙於烘箱中在空氣中於200°F下烘烤2小時，以將碳酸丙烯酯移除。所得之塗布濃度為1.2毫克/平方公分。

根據說明於實施例1之方法測試如此製備得之試樣。在0.4伏特電位下之功率密度對空氣流率示於圖3中之實施例2。

#### 比較實施例A

陽極氣體擴散墊片為自廠商取得的Toray TGP-H-060碳紙。

為製備陰極氣體擴散墊片，將Toray TGP-H-060紙張於聚

(23)

四氟乙烯30(PTFE)於水中的10重量百分比懸浮液中浸泡1分鐘。將紙張於室溫下風乾。PTFE之濃度為1.5毫克/平方公分。

經由利用葉輪將23.5克之PTFE 30懸浮液、176.5克之4重量百分比Elvanol 90/50(96%水)、及21.2克之Vulcan XC72碳混合，而製得懸浮液。於適度混合15分鐘後，加入850克之鋸珠粒(0.25英吋直徑乘0.25英吋長)，並將此懸浮液介質研磨8小時，然後再利用在各端具有0.4毫米隔離物之#45梅耶桿塗布於經乾燥、經處理的Toray紙張上。將所得之複合物在室溫下風乾隔夜，以移除水份。然後將複合物在370°C下燒結2小時。如此產生5.3毫克/平方公分之微孔隙性層。

根據實施例1之方法測試如此製備得之經塗布紙張。在0.4伏特恒定電位下之功率密度對空氣流率示於圖3中之比較實施例A。

實施例3：先經Kynar® 2801處理然後再塗布Kynar® 2801/Vulcan Carbon/碳酸丙烯酯(PC)之Toray H60碳紙

在室溫下將12.5克之Kynar® 2801溶解於237.5克之丙酮中，而形成溶液。將23公分x 25公分之Toray TGP H-060碳紙於如此製備得之溶液中浸泡2分鐘，而形成經處理之碳紙。將經處理之碳紙在室溫下風乾隔夜。經測得經處理紙張中之Kynar®之濃度為1.4毫克/平方公分。

以實施例1之方式製備塗布料漿，除了僅製備一半的量。在850克之鋸珠粒的存在下完成6小時的輾磨。使用在桿之

(24)

各端具有0.4毫米隔離物之#45梅耶桿將料漿塗布至碳紙。然後將經塗布之經處理碳紙風乾隔夜。於乾燥後，將碳紙於烘箱中在空氣中於93°C下烘烤2小時，以將碳酸丙烯酯移除。所得之塗布濃度為3.5毫克/平方公分。

於Micromeritics ASAP® 2400/2405型多孔計上在77.3°K下進行乾燥氮氣吸附/脫附測量。在數據收集之前，將樣品在150°C下脫氣隔夜。表面積測量利用在0.05至0.20 p/p<sub>0</sub>之範圍內收集的五點吸附等溫線，並利用說明於S. Brunauer等人，J. Amer. Chem. Soc.，60，309(1938)中之BET方法分析。

測得如此製備得之試樣的BET表面積為6.4平方米/克。測得取得之未經處理Toray H60碳紙的BET表面積為約0.40平方米/克。

然後將經塗布、經處理之碳紙加入作為燃料電池中之氣體擴散墊片，並測定極化曲線。圖4顯示在65°C在0.5公升/分鐘空氣流量下產生的極化曲線。

實施例4：先經SO<sub>3</sub>H Nafion®處理然後再塗布SO<sub>3</sub>H Nafion®/Vulcan Carbon之Toray H60碳紙。

將12克包含25重量百分比之Nafion®全氟磺酸EW 1100之水/乙醇/正丙醇懸浮液經由與240克之乙醇、正丙醇及去離子水之1:1:1混合物結合而稀釋。將Toray TGP-H-060碳紙於稀釋懸浮液中浸泡2分鐘。於浸泡之後，將試樣在室溫下風乾隔夜。經乾燥樣品具有0.25毫克/平方公分之磺酸形式之Nafion®聚合物的濃度。

(25)

經由將10克之Vulcan XC 72碳粉(Cabot Corporation, Boston MA)加至50克之去離子水，然後再加入40克之25% Nafion®懸浮液，而製備得塗布料漿。於此混合物中加入850克之鋳珠粒(0.25英吋直徑乘0.25英吋長)，並將料漿輥磨6小時，之後根據實施例1之方法將料漿自鋳珠粒分離。

使用在桿之各端具有0.4毫米隔離物之#45梅耶桿將此塗布料漿塗布至碳紙。然後將經塗布之經處理碳紙在室溫下風乾隔夜。於乾燥之後，將碳紙於烘箱中在空氣中於150°C下烘烤2小時。塗布濃度為3.4毫克/平方公分。

由此樣品測得之極化曲線示於圖4之實施例4。

比較實施例B：

如同實施例3及4製備燃料電池，除了在陰極側上之氣體擴散墊片不為本發明之層狀結構，而僅係技藝中常用的市售氣體擴散墊片，即購自ETEK, Inc.(DeNora NA, Inc.之分公司)的ELAT/NC/SSV2。極化曲線示於圖4之比較實施例B。

#### 圖式簡單說明

圖1係說明本發明之複合氣體擴散墊片之一具體實施例的橫剖面，其中經浸泡氟化聚合物之含碳紙張1帶有包含碳顆粒之氟化聚合物之微孔隙性層5。圖1a係層1之放大圖。

圖2描繪引入圖1之結構作為氣體擴散墊片之一代表性燃料電池的橫剖面示意圖。

圖3描繪於燃料電池之陰極側使用本發明之氣體擴散墊片之直接甲醇燃料電池的功率密度對空氣流率，及與未實

(26)



施本發明之燃料電池的比較。

圖4描繪於燃料電池之陰極側使用本發明之氣體擴散墊片之直接甲醇燃料電池的極化曲線，及與未實施本發明之燃料電池的比較。

圖式代表符號說明

- |         |             |
|---------|-------------|
| 1       | 多孔性含碳紙張     |
| 2       | 原纖維         |
| 3       | 間隙          |
| 4       | 薄塗層         |
| 5       | 微孔隙性層       |
| 6       | 全氣離子交聯聚合物薄膜 |
| 7、7a、7b | 催化劑層        |
| 9       | 陰極氣體入口      |
| 10      | 陰極氣體出口      |
| 11      | 陽極氣體或液體入口   |
| 12      | 陽極氣體或液體出口   |
| 13      | 鋁端塊         |
| 14      | 密封墊片        |
| 15      | 電絕緣層        |
| 16      | 石墨集電器塊      |
| 17      | 集電器         |

#### 肆、中文發明摘要

一種燃料電池之氣體擴散墊片，其中經浸泡第一氟化聚合物之多孔性含碳紙張或織物帶有與碳顆粒摻混之第二氟化聚合物之微孔隙性塗層。此外，說明一種製造複合物之方法，其中經由將氟化聚合物在高於其之玻璃轉移溫度或熔點下加熱，而使其聚結。亦提供一種使用此等氣體擴散墊片及燃料製備得之薄膜電極組合。

#### 伍、英文發明摘要

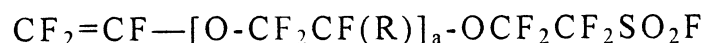
A gas diffusion backing for fuel cells wherein a porous carbonaceous paper or fabric, impregnated with a first fluorinated polymer, bears a microporous coating of a second fluorinated polymer admixed with carbon particles. Also, a process for making the composite wherein the fluorinated polymers are coalesced by heating above their glass transition temperature or melting point is described. A membrane electrode assembly prepared using these gas diffusion backing and a fuel are also provided.

## 拾、申請專利範圍

1. 一種可使用於燃料電池中之氣體擴散墊片，其基本上係由多孔性的第一層及與其導電性接觸之微孔隙性的第二層所組成，該第一層基本上係由包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物所組成，其中該碳纖維包含該層之至少50體積百分比，該纖維係經設置於其上之第一氟化聚合物至少部分塗布，及該第二層基本上係由摻混有碳顆粒之第二氟化聚合物所組成，該第一及第二氟化聚合物(i)係相同或不同，(ii)各係選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：
  - (a)具有低於 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；
  - (b)具有低於 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點之結晶或半結晶聚合物；及
  - (c)其混合物。
2. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散墊片，其中該可熔融加工的聚合物係具有低於 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；
3. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散墊片，其中該可熔融加工的聚合物係具有低於 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點之結晶或半結晶聚合物。
4. 根據申請專利範圍第3項之氣體擴散墊片，其中該熔點係低於 $265^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根據申請專利範圍第4項之氣體擴散墊片，其中該熔點係低於 $250^{\circ}\text{C}$ 。

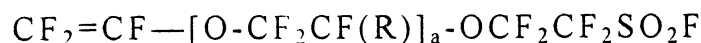
6. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第一及第二氟化聚合物具有低於500,000道耳吞(Dalton)之重量平均分子量。
7. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第一及第二氟化聚合物係為疏水性。
8. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第一及第二氟化聚合物係為親水性。
9. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第一氟化聚合物係為親水性，及該第二氟化聚合物係為疏水性。
10. 根據申請專利範圍第8項之氣體擴散墊片，其中該親水性聚合物具有離子基團。
11. 根據申請專利範圍第9項之氣體擴散墊片，其中該親水性聚合物具有離子基團。
12. 根據申請專利範圍第7項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係偏二氟乙烯、四氟乙烯、及視需要與選自由六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、及全氟磺醯氟烷氧乙烯基醚所組成之群之單體的共聚物。
13. 根據申請專利範圍第9項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係偏二氟乙烯、四氟乙烯、及視需要與選自由六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、及全氟磺醯氟烷氧乙烯基醚所組成之群之單體的共聚物。
14. 根據申請專利範圍第12項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物。

15. 根據申請專利範圍第13項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物。
16. 根據申請專利範圍第7項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係四氟乙烯與由以下化學式所表示之單體的共聚物：



其中a為0、1或2，及R為F、或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，其中n為1、2、3或4。

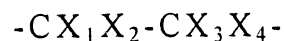
17. 根據申請專利範圍第9項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係四氟乙烯與由以下化學式所表示之單體的共聚物：



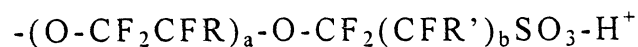
其中a為0、1或2，及R為F、或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，其中n為1、2、3或4。

18. 根據申請專利範圍第16或17項之氣體擴散墊片，其中R為 $-\text{CF}_3$ 及a為1。

19. 根據申請專利範圍第8項之氣體擴散墊片，其中該親水性聚合物係具有由以下化學式所表示之單體單元的離子交聯聚合物：

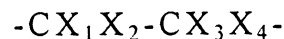


其中各X分別係鹵素或氟，其限制條件為 $\text{X}_{1-4}$ 之至少兩個為氟；或由以下化學式所表示之具有離子側基之全氟烯基單體：

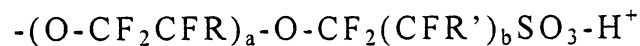


其中R及R'分別係選自F、Cl及具1至10個碳原子之全氟化烷基，a為0、1或2，及b為0至6。

20. 根據申請專利範圍第9項之氣體擴散墊片，其中該親水性聚合物係具有由以下化學式所表示之單體單元的離子交聯聚合物：



其中各X分別係鹵素或氟，其限制條件為X<sub>1-4</sub>之至少兩個為氟；或由以下化學式所表示之具有離子側基之全氟烯基單體：



其中R及R'分別係選自F、Cl及具1至10個碳原子之全氟化烷基，a為0、1或2，及b為0至6。

21. 根據申請專利範圍第19或20項之氣體擴散墊片，其中X<sub>1-4</sub>皆為氟，R為全氟甲基，a為0或1，R'為F，及b為1。
22. 根據申請專利範圍第7項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係四氟乙烯與選自六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、2,2-雙-三氟甲基-4,5-二氟-1,3-間二氧雜環戊烯之群之單體的共聚物；及其混合物。
23. 根據申請專利範圍第9項之氣體擴散墊片，其中該疏水性聚合物係四氟乙烯與選自六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、2,2-雙-三氟甲基-4,5-二氟-1,3-間二氧雜環戊烯之群之單體的共聚物；及其混合物。
24. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第一層包含0.05至25毫克/平方公分之該第一氟化聚

合物。

25. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第二層具有1至100微米之厚度及0.1至20毫克/平方公分之塗布重量。
26. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第二層具有50至85%之孔隙度。
27. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該微孔隙性層係自包含第二氟化聚合物、碳顆粒、第一成份及第二成份之組合物外加，其中該第二成份具有較第一成份大之沸點。
28. 根據申請專利範圍第1項之氣體擴散墊片，其中該第二成份係為塑化劑。
29. 根據申請專利範圍第1、2或3項之氣體擴散墊片，其中該第一及第二氟化聚合物係選自由包含至少6莫耳百分比之具有含離子端基之氟化側基之單體單元的氟化離子交聯聚合物；包含聚偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物或三元共聚物；及其混合物所組成之群。
30. 一種形成氣體擴散墊片之方法，包括：
  - (W)使包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物與第一氟化聚合物接觸，以將該第一氟化聚合物浸泡至紙張或織物內並至少部分塗布該纖維，因而形成包含至少50體積百分比之碳纖維之多孔性的第一層；
  - (X)由包含第二氟化聚合物、碳顆粒、第一成份、及第二成份之組合物將第二層外加至第一層，其中該第二

成份具有較該第一成份大之沸點，及其中該第一及第二氟化聚合物係(i)相同或不同，(ii)各包括選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：

(a)具有低於 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度( $T_g$ )之非晶質聚合物；

(b)具有低於 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點之結晶或半結晶聚合物；及

(c)其之混合物；

(Y)於各步驟(W)及(X)之後，或於步驟(X)完成之後將第一及第二層乾燥，以移除低沸點溶劑；及

(Z)將第一及第二層個別加熱，或於其接觸之後將其加熱，而形成具有與第一層電接觸之微孔隙性第二層的氣體擴散墊片。

31. 根據申請專利範圍第30項之方法，其中將步驟(Y)及(Z)結合，且乾燥係於兩不同溫度下達成。
32. 根據申請專利範圍第30項之方法，其中於步驟(X)中之外加係經由塗布而達成。
33. 根據申請專利範圍第30項之方法，其中於步驟(X)中之外加係經由層合而達成。
34. 一種薄膜電極組合，包括：
  - (a)一具有第一及第二表面之固態聚合物電解質薄膜；
  - (b)存在於固態聚合物電解質薄膜之第一或第二表面上的至少一電極；及
  - (c)鄰接於至少一電極之至少一氣體擴散墊片，其中該氣體擴散墊片基本上係由多孔性之第一層及與其導電

性接觸之微孔隙性之第二層所組成，該第一層基本上係由包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物所組成，其中該碳纖維包含該層之至少50體積百分比，該纖維係經設置於其上之第一氟化聚合物至少部分塗布，及該第二層基本上係由摻混有碳顆粒之第二氟化聚合物所組成，該第一及第二氟化聚合物(i)係相同或不同，(ii)各係選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：

(a)具有低於 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度(Tg)之非晶質聚合物；

(b)具有低於 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點之結晶或半結晶聚合物；及

(c)其之混合物。

35. 根據申請專利範圍第34項之薄膜電極組合，其中該固態聚合物電解質薄膜包括一全氟化聚合物。
36. 根據申請專利範圍第34項之薄膜電極組合，其中該微孔隙性層係自包含第二氟化聚合物、碳顆粒、第一成份、及第二成份之組合物外加，其中該第二成份具有較第一成份大之沸點。
37. 根據申請專利範圍第36項之薄膜電極組合，其中該第二成份係為塑化劑。
38. 根據申請專利範圍第34項之薄膜電極組合，其中該第一及第二氟化聚合物係選自由包含至少6莫耳百分比之具有含離子端基之氟化側基之單體單元的氟化離子交聯聚合物；包含聚偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物或三元共聚物；及其混合物所組成之群。

39. 根據申請專利範圍第34項之薄膜電極組合，其中電極係存在於該固態聚合物電解質薄膜之第一及第二表面上。
40. 一種包括薄膜電極組合之燃料電池，其中該薄膜電極組合包括：
- (a) 一具有第一及第二表面之固態聚合物電解質薄膜；
  - (b) 存在於固態聚合物電解質薄膜之第一或第二表面上的至少一電極；及
  - (c) 鄰接於至少一電極之氣體擴散墊片，其中該氣體擴散墊片基本上係由多孔性之第一層及與其導電性接觸之微孔隙性之第二層所組成，該第一層基本上係由包含碳纖維之多孔性含碳紙張或織物所組成，其中該碳纖維包含該層之至少50體積百分比，該纖維係經設置於其上之第一氟化聚合物至少部分塗布，及該第二層基本上係由摻混有碳顆粒之第二氟化聚合物所組成，該第一及第二氟化聚合物(i)係相同或不同，(ii)各係選自由下列所組成之群之可熔融加工的聚合物：
    - (a) 具有低於 $250^{\circ}\text{C}$ 之玻璃轉移溫度( $T_g$ )之非晶質聚合物；
    - (b) 具有低於 $315^{\circ}\text{C}$ 之熔點之結晶或半結晶聚合物；及
    - (c) 其之混合物。
41. 根據申請專利範圍第40項之燃料電池，其中該固態聚合物電解質薄膜包括一全氟化聚合物。
42. 根據申請專利範圍第40項之燃料電池，其中該微孔隙性層係自包含第二氟化聚合物、碳顆粒、第一成份、及第

- 二成份之組合物外加，其中該第二成份具有較第一成份大之沸點。
43. 根據申請專利範圍第42項之燃料電池，其中該第二成份係為塑化劑。
44. 根據申請專利範圍第40項之燃料電池，其中該第一及第二氟化聚合物係選自由包含至少6莫耳百分比之具有含離子端基之氟化側基之單體單元的氟化離子交聯聚合物；包含聚偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚物或三元共聚物；及其混合物所組成之群。
45. 根據申請專利範圍第40項之燃料電池，其中電極係存在於該固態聚合物電解質薄膜之第一及第二表面上。
46. 根據申請專利範圍第45項之燃料電池，其中該存在於固態聚合物電解質薄膜之第一及第二表面上之電極係為陽極及陰極。
47. 根據申請專利範圍第45項之燃料電池，其更包括陰極氣體入口、及出口、陽極氣體或液體入口及出口、端塊、密封墊片、電絕緣層、具有界定於其上之流場的石墨集電器塊、及集電器。

拾壹、圖式

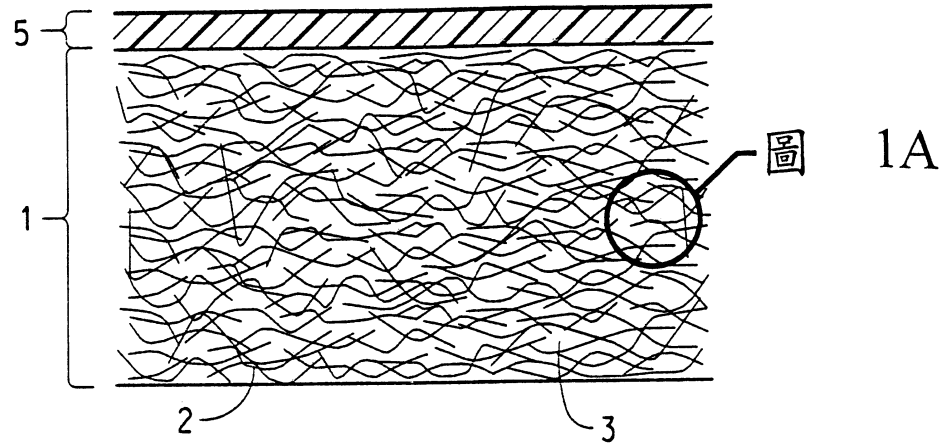


圖 1

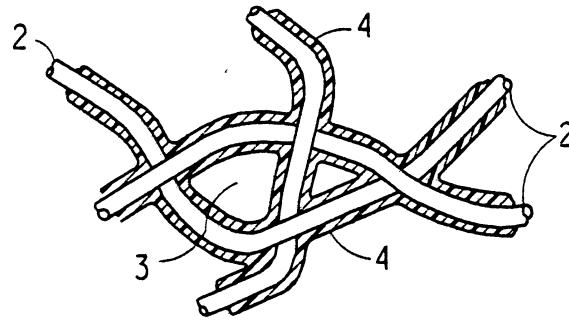


圖 1A

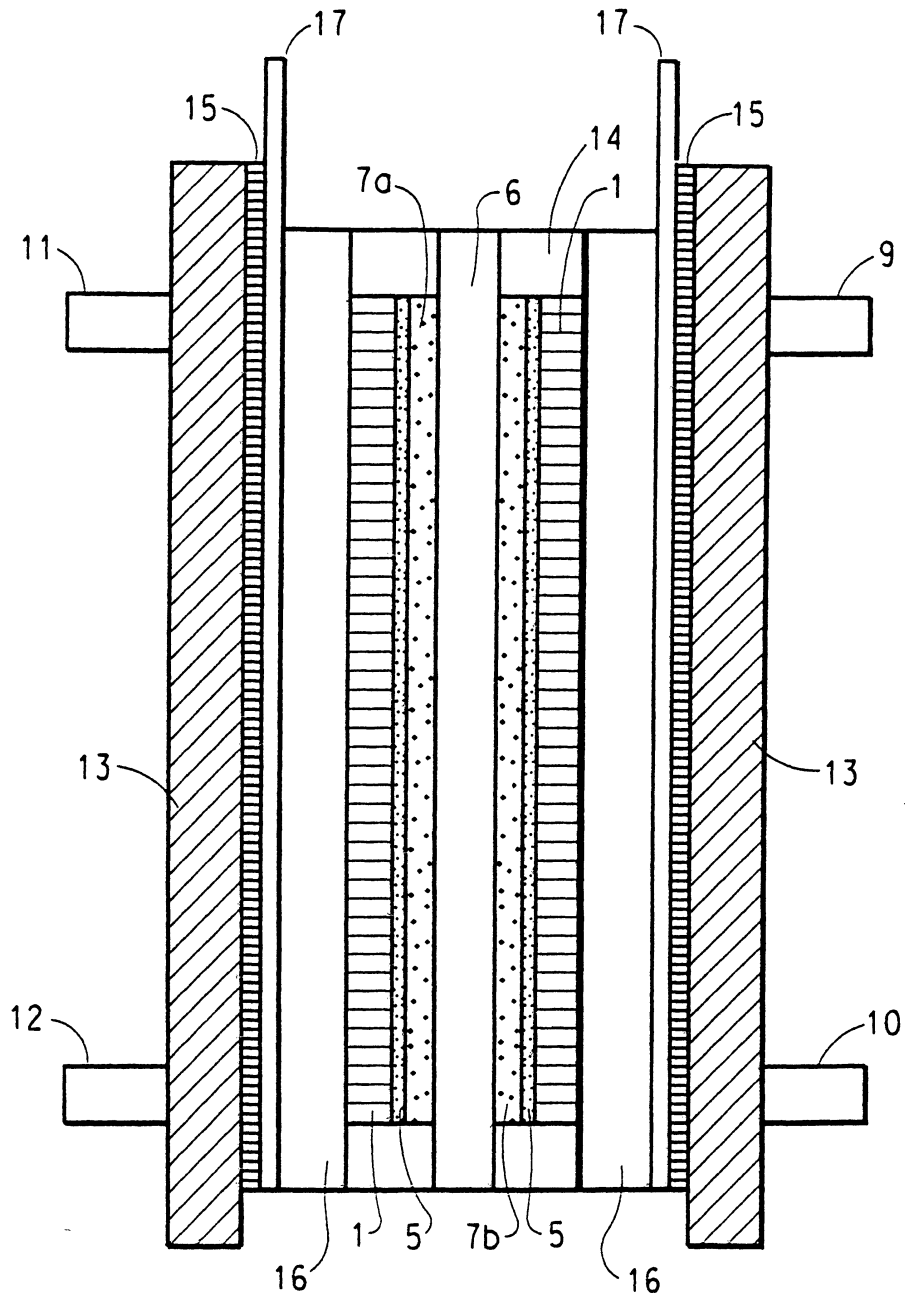


圖 2

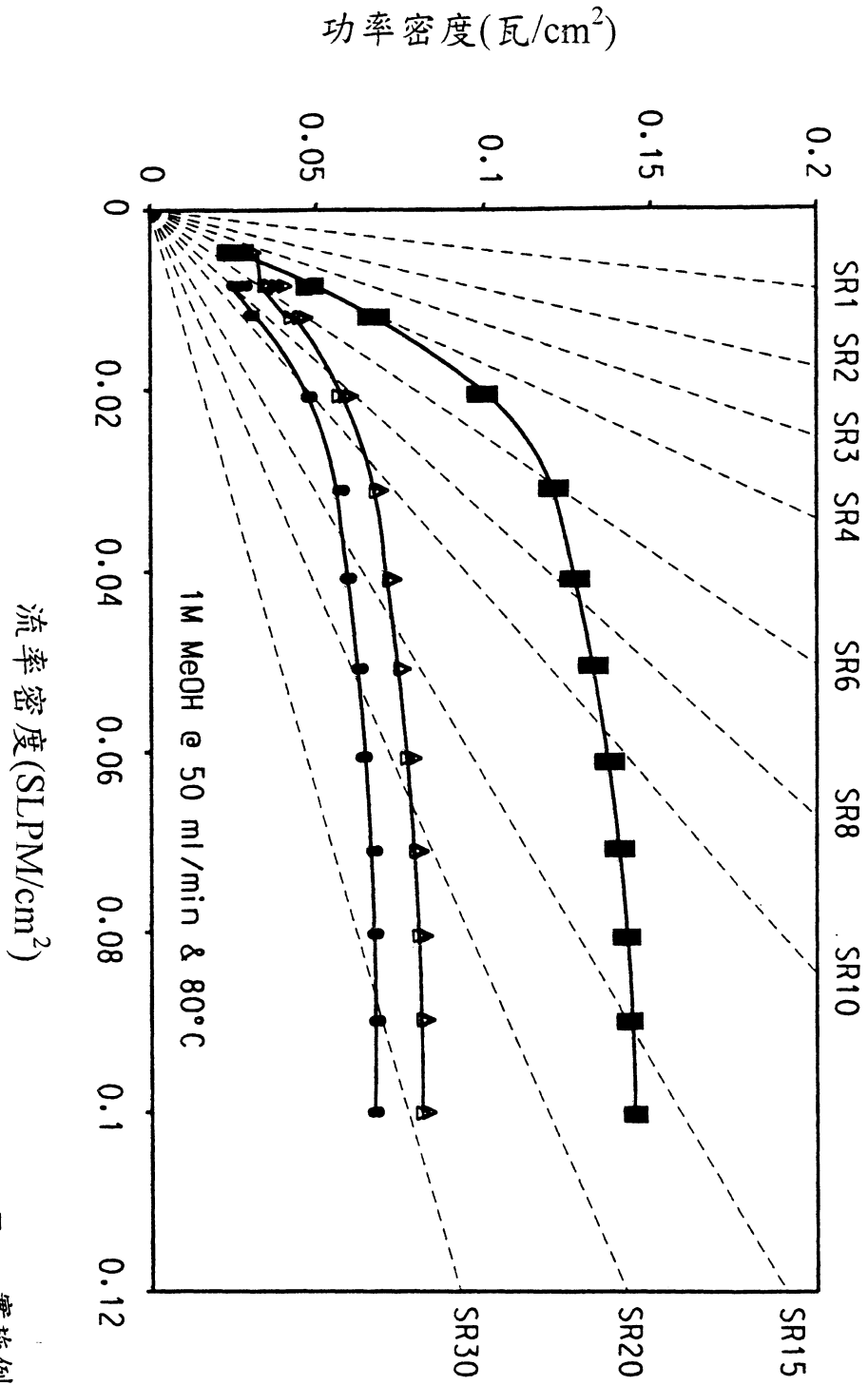


圖 3

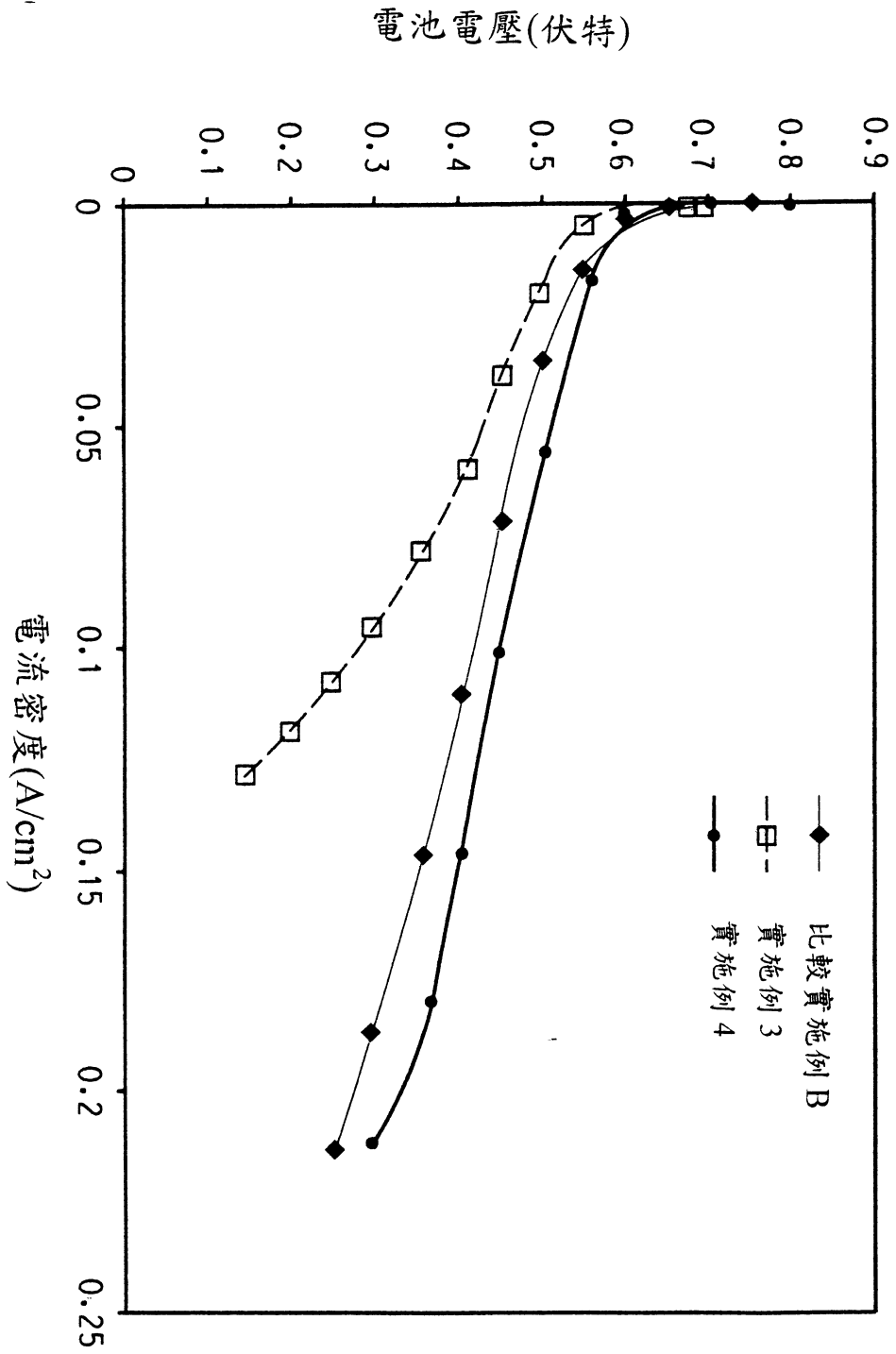


圖 4

陸、(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | 多孔性含碳紙張 |
| 2 | 原纖維     |
| 3 | 間隙      |
| 4 | 薄塗層     |
| 5 | 微孔隙性層   |

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：