



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219466 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100129509

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/22 (2006.01)

H01M8/02 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01J23/75 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/18 美國

61/374,749

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：秋德哈利 碧斯瓦吉特 CHOUDHURY, BISWAJIT (CA)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

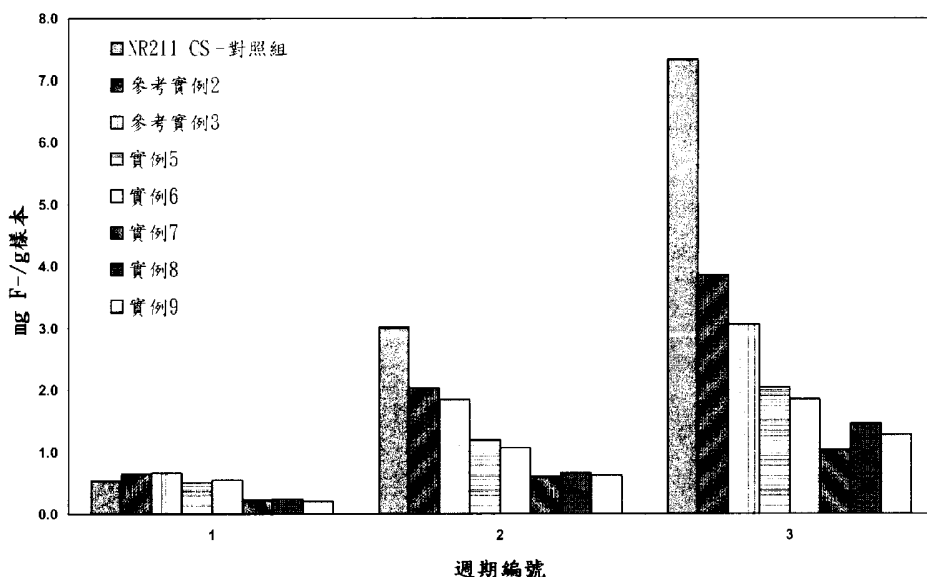
用於質子交換膜之耐久性離子聚合物及應用於電化學燃料電池之膜電極組

DURABLE IONOMERIC POLYMER FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLIES FOR ELECTROCHEMICAL FUEL CELL APPLICATIONS

(57)摘要

本發明提供一種用於一電化學燃料電池的質子交換膜及膜電極組。將一催化活性成分設在膜電極組內。該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化之氧化矽之粒子。本發明也提供一種在膜電極組中增強對過氧化物自由基之抵抗性的方法，其包括將所述之催化活性成分引入一膜電極組中。

氟化物排放數據





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219466 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100129509

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/22 (2006.01)

H01M8/02 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01J23/75 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/18 美國

61/374,749

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：秋德哈利 碧斯瓦吉特 CHOUDHURY, BISWAJIT (CA)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

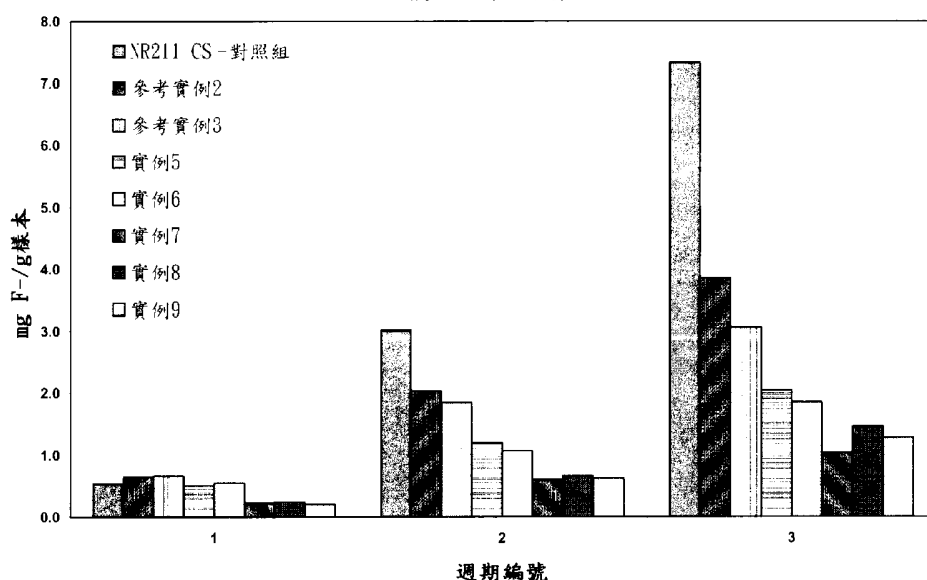
用於質子交換膜之耐久性離子聚合物及應用於電化學燃料電池之膜電極組

DURABLE IONOMERIC POLYMER FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLIES FOR ELECTROCHEMICAL FUEL CELL APPLICATIONS

(57)摘要

本發明提供一種用於一電化學燃料電池的質子交換膜及膜電極組。將一催化活性成分設在膜電極組內。該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化之氧化矽之粒子。本發明也提供一種在膜電極組中增強對過氧化物自由基之抵抗性的方法，其包括將所述之催化活性成分引入一膜電極組中。

氟化物排放數據



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係屬於電化學電池（例如燃料電池）之質子交換膜、電極及膜電極組之領域，包括一種能夠分解過氧化氫的催化活性成分，藉此可提供一更安定的質子交換膜及膜電極組。本發明亦涉及一種操作膜電極組以增強對過氧化物自由基侵襲之抵抗性的方法。

【先前技術】

電化學電池通常包括以一電解質分隔的一陽極電極及一陰極電極，其中一質子交換膜（此後稱為「PEM」）係作為該電解質。通常以一金屬催化劑及電解質的混合物形成陽極及陰極電極。電化學電池廣為人知的用途係用於燃料電池之堆疊中。在此類電池中，反應物或還原流體，例如氫或甲醇，係提供至陽極，而氧化劑，例如氧或空氣，則係提供至陰極。還原流體在陽極表面進行電化學反應而生成氫離子及電子。電子被傳導至外部負載電路，然後回到陰極，而氫離子則通過電解質轉移至陰極，並於陰極與氧化劑和電子反應而生成水並釋放熱能。

燃料電池通常係形成膜電極組（MEAs）的堆疊或組合體，其各自包括一 PEM、一陽極電極及陰極電極以及其他任意組件。燃料電池 MEAs 通常也包括一多孔性導電板材，其與每個電極電性接觸並讓反應物擴散至電極，且稱為氣體擴散層、氣體擴散基材或氣體擴散背板。當電催化劑被塗佈在 PEM 時，該 MEA 被稱為包含

一催化劑塗佈膜(「CCM」)。在其他情形中，若氣體擴散層塗佈了電催化劑，則該 MEA 被稱為包含氣體擴散電極(「GDE」)。燃料電池的功能性組件通常逐層排列如下：導電板/氣體擴散背板/陽極電極/膜/陰極電極/氣體擴散背板/導電板。

對燃料電池而言，PEM 的長期安定性是十分重要的。舉例而言，在固定式燃料電池應用的使用壽命目標為 40,000 個運作小時。經發現，在整個領域中使用的典型膜，由於膜內離子交換聚合物的分解及後續溶解，將隨著時間的推進而劣化，從而影響膜的耐久性及效能。雖然不希望受到理論的束縛，咸信此劣化情形至少一部份是膜的離子交換聚合物及/或電極與燃料電池運作期間所產生的過氧化氫(H_2O_2)自由基反應的結果。在燃料電池運作中，通常認為氟聚合物膜比不含氟的碳氫化合物膜更為安定，但即便是全氟化的離子交換聚合物也會在使用時劣化。全氟化離子交換聚合物的劣化咸信也是該聚合物與過氧化氫反應的結果。

因此，有需要發展一種減少或避免由於質子交換膜或膜電極組與過氧化氫自由基交互作用而劣化的方法，藉此維持效能並同時保持長時間的安定及耐久性，其結果可降低燃料電池的成本。在一較佳實施例中，本發明揭露在應用於電化學燃料電池膜/電極中的全氟磺酸(PFSA)及/或碳氫化合物型的離子聚合物中，使用可溶/不可溶鹽形式的鈷或與硼改質的氧化矽奈米粒子形成錯合形式的鈷作為過氧化物安定化催化劑。

【發明內容】

本發明提供一種電化學燃料電池膜電極組，包括一陽極、一陰極及一設在該陽極及陰極之間的離子聚合物膜。將一催化活性成分設在膜電極組內，且其設置位置係選自於由陽極電極內、陰極電極內、離子聚合物膜內、鄰接陽極、鄰接陰極、鄰接離子聚合物膜及其組合所組成之群組。較佳係將催化活性成分設在離子聚合物膜內。催化活性成分所包括的粒子包含：一種來自礬土、二氧化鈦、氧化鋯、二氧化鋻、矽土、氧化鈾及其組合之群組的金屬氧化物；一種來自金屬離子、類金屬離子及其組合之群組的安定劑；以及至少一種不同於該安定劑的催化劑。

安定劑較佳為一種或多種離子，其含有一來自鋁、硼、鎢、鈦、鋯及釩之群組的元素。催化劑較佳為來自鈾、鉑、鈮、釷、釷、釷、銀、鐵、鈦、鈦、鈦、鈦及其組合的群組。更佳者，粒子係具有一小於 200 奈米之平均直徑的膠體粒子。根據本發明一較佳實施例，催化活性成分包括鈦陽離子及經硼安定化之氧化矽之粒子。

本發明係亦關於一種在一具有一陽極、一陰極及一設在該陽極與該陰極之間的離子聚合物膜的膜電極組中增強過氧化物自由基抵抗性（即增強在膜電極組的膜及/或電極中之離子交換聚合物的氧化安定性）的方法，包括將上述催化活性成分引入膜電極組內一選自陽極電極內、陰極電極內、離子聚合物膜內、鄰接陽極、鄰接陰極、鄰接離子聚合物膜及其組合之群組的位置的步驟。根據本發明一實施例，係以一溶於一溶劑中之該

催化活性成分的溶液浸潤該離子聚合物膜以將催化活性成分引入膜電極組中。根據本發明另一實施例，係從該離子聚合物、一溶劑及該催化活性成分之混合物對該離子聚合物膜進行溶液澆鑄以將催化活性成分引入膜電極組中。根據一較佳實施例，該方法包括一離子聚合物膜內的催化活性成分，其中該催化活性成分包括鈷陽離子經硼安定化的氧化矽。

本發明進一步提供一種運作電化學燃料電池膜電極組以增強對過氧化物自由基侵襲之抵抗性的方法，其步驟包括：(a)提供一包括一離子交換聚合物的離子聚合物膜，該離子聚合物膜具有相對的第一及第二側；(b)形成一鄰近於離子聚合物膜之第一側的陽極電極；(c)形成一鄰近於離子聚合物膜之第二側的陰極電極；(d)在該離子聚合物膜及/或電極內引入一催化活性成分，該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化的氧化矽之粒子；(e)在該陽極與陰極電極之間形成一電路；以及(f)提供一燃料至該陽極電極並提供氧至該陰極電極以在該電路中產生一電流。該燃料係選自於由氫、甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚、甲醛以及甲酸所組成之群組。

概略性描述及下述之詳細描述僅為例示性及說明性，且非限制由隨附之申請專利範圍所定義之本發明。有鑑於本發明所提供之詳細描述，本發明之其他方面對本領域具有通常知識者係顯而易見的。

【實施方式】

凡在本文中給出某一數值範圍之處，該範圍都意欲包括其端點，以及位於該範圍內的所有整數和分數，除非另有所指。當定義一個範圍時，不應將本發明的範圍限定於所列舉的具體數值。此外，本文所提出的所有範圍旨在不僅包括具體描述之特定範圍，而且包括其數值的任何組合，包括所列舉的最小及最大值。同樣地，當使用先行詞「約」來表達數值為近似值時，應理解該特定值形成另一實施例。

在較佳實施例中，本發明提供用於燃料電池膜及電極的離子聚合物中使用含鈷的化合物及錯化合物作為過氧化物分解催化劑。在燃料電池膜/電極油墨中，以淨(neat)化合物形式(粉末狀的鈷化合物)、以陽離子形式(氧化態 II 及 III)或以錯合物形式(與硼改質的 SiO_2 奈米粒子錯合)存在的鈷(「Co」)，於原位安定在燃料電池反應期間所形成的過氧化物而因此增強膜/電極的耐用性。本發明也描述將不同形式的鈷催化劑混入燃料電池膜及電極組件中的方法。

本發明旨在與使用質子交換膜的燃料電池搭配使用。實例包括氫燃料電池、改良的氫燃料電池、直接甲醇燃料電池或其他有機進料燃料電池，例如利用乙醇、丙醇、二甲醚或二乙醚、甲酸及羧酸系統(例如乙酸)之進料燃料者。

如本文中所用者，「催化活性成分」應意指一有能力作為一過氧化氫清除劑的成分，其經由將過氧化氫分解成 $2\text{H}_2\text{O}$ 及 O_2 以保護 PEM 免於與過氧化氫產生化學反應。如上文所提到，雖然不希望受到理論的束縛，但

成信 PEMs 的劣化是膜聚合物與燃料電池運作期間所產生的過氧化氫自由基反應的結果。

已發現用於整個領域中的典型全氟磺酸離子交換膜經由氟聚合物的分解及隨後的溶解，將隨著時間經過而劣化，從而影響膜的耐久性及效能。然而，本發明提供一具有長期安定性的膜，針對在汽車燃料電池應用多達約 8,000 小時的耐用性目標，而對於固定式燃料電池的應用則多達約 40,000 小時。

催化活性成分

大體上，本發明的催化活性成分係傳送至離子交換膜的內部、陽極電極、陰極電極或一氣體擴散背板（陽極或陰極側）表面。可附加或替代地將催化活性成分提供至如離子交換膜或電極表面的其他位置。本發明催化活性成分的重大優勢在於可將該成分混入一 PEM 或 MEA 中而不需要後續的處理步驟，例如將一前驅物化學還原或水解處理成催化活性成分，此為許多已知的催化活性成分所需進行的處理步驟。

用於處理一 PEM 或 MEA 的催化活性成分，包括膠狀之燻製金屬氧化物粒子，例如礬土、矽土、氧化鈾 (CeO_2)、 Ce_2O_3 、二氧化鈦 (TiO_2)、 Ti_2O_3 、氧化鋯、二氧化錳、氧化釔 (Y_2O_3)、 Fe_2O_3 、 FeO 、氧化錫、二氧化鋇、氧化銅、氧化鎳、氧化錳、氧化鎢、氧化鈷及其組合。較佳的粒子為膠體粒子，包括但不限於膠體矽土、膠體氧化鈾以及膠體二氧化鈦，以膠體矽土為最佳。可用所

屬技術領域中具有通常知識者已知的任何技術生產這些金屬氧化物粒子。

在較佳實施例中，金屬氧化物係由金屬氧化物聚集體及膠體粒子組成，其具有一小於約 1.0 微米的最大膠體粒徑的大小分布及一小於約 0.4 微米的平均膠體粒子直徑，以及一足以抵抗及克服在粒子聚集體及/或個別粒子間的凡得瓦力的力。在本發明中可利用已知技術確認粒徑分布，例如穿透式電子顯微術(TEM)。當使用 TEM 影像分析時，平均直徑意指平均均等球徑，即基於粒子的橫截面面積。所謂的「力」係意指金屬氧化物粒子的表面位能或水合力必須足以抵抗及克服粒子間的凡得瓦吸引力。在本發明中，一球狀或近似球狀的粒子係較佳的。

在一較佳實施例中，金屬氧化物膠體粒子可由分散、單獨的金屬氧化物膠體粒子所組成，其具有 2 奈米至 200 奈米、更佳為 5 奈米至 100 奈米以及最佳為 5 至 50 奈米的平均粒子直徑。在本發明之其他實施例中，膠體粒子具有一小於 200 奈米、小於 100 奈米以及較佳為小於 25 奈米的平均粒子直徑。

催化活性成分進一步包括至少一安定劑。如本文所用者，術語「安定劑」意指一有效幫助粒子在水介質中保持為溶膠的試劑。適合的安定劑包括金屬及邊緣型金屬(borderline metal)或類金屬，其來自硼、鎢、鋁、鈦、銦及釩及其組合之群組。安定劑較佳含有金屬離子或類金屬離子，包括鋁、硼、鎢、鈦、銦或釩，以含有硼的離子為最佳。

催化活性成分進一步包括至少一催化劑。如本文所用者，術語「催化劑」意指一有效催化一 H_2O_2 分解反應的試劑。較佳的催化劑擁有多種氧化態，且係來自銻、鉑、鈮、釩、鈷、鈦、銀、鐵、鈟、鈦、鈮、鈷及其組合之群組。催化劑可呈金屬、金屬鹽或金屬氧化物。鈷係最佳的催化劑。至少一種安定劑及至少一種催化劑不應同時為相同的元素。

在一特佳實施例中，本發明組成物包括含有如硼及鈷兩種金屬在粒子表面的雙金屬表面改質膠體粒子。由上所述，顯然如本文在表面改質之上下文中所用的術語「金屬」及「雙金屬」係意欲包含邊緣型金屬或類金屬，例如硼和更典型的金屬。金屬的其他組合也是可能的，例如金屬及非金屬的組合。

安定劑及/或催化劑佔膠體粒子之可利用的表面處較佳為至少 10%，更佳為 40 至 95%，甚至更佳為 80 至 95%。在本發明的一組成物中，涵蓋粒子表面處的百分比範圍可達 100%。

催化劑對安定劑的莫耳比可依膠體粒子之組成而不同。同樣地，催化劑對膠體金屬氧化物的莫耳比也可依條件及所期望的結果而不同。舉例而言，催化劑對安定劑莫耳比的較佳範圍係由 1:1 至 1:10，而催化劑對金屬氧化物莫耳比的較佳範圍係由 1:1 至 1:10。在某些實施例中，安定劑對膠體金屬氧化物粒子的莫耳比範圍係由 10:1 至 1:10。

通常，安定劑佔催化活性成分約 0.1 重量百分比 (「wp」) 至約 20 wp，較佳為約 0.5 wp 至約 15 wp，而更佳約為催化活性成分的 0.8 wp 至約 7 wp。

通常，催化劑佔催化活性成分約 0.05 wp 至約 40 wp，較佳為約 0.1 wp 至約 20 wp，而更佳約為催化活性成分的 0.3 wp 至約 10 wp。

安定劑對金屬氧化物粒子表面改質的量取決於粒子的平均大小。粒子較小而因此具有較大表面積的膠體粒子所需安定劑的量通常相對高於具有較小表面積的較大粒子。如一非限制性的說明實例，為使在酸性介質（例如一質子形式的離子交換聚合物）中使形成的凝膠達到良好的安定性，對於經硼酸表面改質的膠體矽土而言，不同的膠體粒子大小需近似程度的硼酸改質，如下表所示。

平均粒子直徑 (奈米，nm)	硼酸對矽土的相對量 (R，無單位)	矽土表面的改質%*
12	8.0	92
23	6.0	95
50	4.3	98
100	2.0	99

$$R = 100 \times (\text{硼酸莫耳數}) / (\text{矽土莫耳數})$$

*近似值

表面改質金屬氧化物粒子的表面覆蓋可使用 zeta 電位測量法進行確認。舉例而言，硼酸在矽土表面的表面覆蓋量可使用由 Colloidal Dynamics Corporation,

Warwick, Rhode Island 所製造的 Colloidal Dynamics 儀測量。該 Colloidal Dynamics 儀測量表面改質粒子的 zeta 電位（表面電荷）。在製備硼酸改質矽土期間，將硼酸加入去離子的矽土粒子中，改變矽土粒子表面的 zeta 電位。在達到全表面覆蓋後，表面改質矽土的 zeta 電位沒有進一步的變化。從與硼酸克數對一特定矽土量具有函數關係的 zeta 電位滴定曲線，可確定矽土表面的硼酸表面覆蓋百分比。在完成與硼酸的反應之後，由硼改質的溶液與第二金屬鹽反應所達成的表面覆蓋也可用相同的方法由 zeta 電位確定。

亦可提供含有超過兩種鍵結於表面之不同試劑的表面改質金屬氧化物粒子。因此，含有超過兩種不同金屬或類金屬於表面的多金屬表面改質粒子也在本發明的範圍內，例如至少兩種不同金屬、類金屬以及其他有機試劑（例如螯合劑或錯合劑）的組合。

可於一水分散液中將去離子金屬氧化物粒子（例如礬土、二氧化鈦、氧化鋯、二氧化鋇、矽土、氧化鈾及其混合物）與一溶液中的安定劑（例如硼酸、醋酸鋁、鎢酸或醋酸鋯的溶液）反應來製備上文所述之多金屬表面改質粒子。

在一實施例中，使水分散液中的去離子膠體矽土粒子在約 60°C 與一 pH 值約為 2 的硼酸溶液反應。該安定化粒子可接著在環境溫度與一催化劑金屬鹽溶液或一催化劑金屬鹽混合物反應，以獲得多金屬表面改質粒子。適合的催化劑金屬鹽實例包括氯化鉑、三硝基亞硝酸鈦、醋酸鈾、醋酸鋇、醋酸鈷及硝酸鈷，以醋酸鈷及硝酸鈷為

較佳。多金屬表面改質粒子也可用一螯合劑或錯合劑處理，接著再與其他的金屬鹽反應。

催化活性成分可均相或非均相分散在膜電極組之膜或電極的離子交換聚合物內。可進一步將催化活性成分均相或非均相分散、表面塗佈或沉積在離子交換膜、陽極電極、陰極電極或氣體擴散背板的表面。

催化活性成分的用量取決於所使用的方法，例如是否將其分散在膜或電極內，或施用在膜、電極或氣體擴散背板的表面。

質子交換膜

本發明的質子交換膜包括一離子交換聚合物，也稱為離子聚合物。依循技術領域中的習慣，於本發明中，術語「離子聚合物」係用來意指一具有一末端離子基團之側基的高分子材料。因為可能遭遇一燃料電池製造或生產的中間階段，所以末端離子基團可為酸或其鹽。一電化學電池的正常運作可能需要離子聚合物係呈酸的形式。聚合物可能因此而水解且被酸交換成酸的形式。

適合用於實施本發明的離子聚合物具有可運送質子穿過膜的陽離子交換基。陽離子交換基可以是選自於由磺酸基、羧酸基、硼酸基、膦酸基、醯亞胺基、甲基金屬化合物以及磺醯胺基所組成之群組之酸。通常，該離子聚合物具有磺酸基及/或羧酸基。可使用各種已知的陽離子交換離子聚合物，包括三氟乙烯、四氟乙烯、苯乙烯-二乙烯苯、阿伐，貝他，貝他-三氟苯乙烯等等已引入陽離子交換離子基的離子聚合物衍生物。

高度氟化的離子聚合物係較佳的離子聚合物。然而，在質子交換膜中可使用其他離子聚合物，例如部分氟化的離子聚合物，包括基於三氟苯乙烯的離子聚合物、在主鏈上使用磺酸化芳香基的離子聚合物、未氟化的離子聚合物，包括經接枝或共聚合於碳氫化合物主鏈的磺酸化苯乙烯以及具有不同程度磺酸化芳香環的多芳烴聚合物，藉此在膜中達到所需要之質子導電度範圍。術語「部分氟化的離子聚合物」意指該離子聚合物所包括的聚合物中，對照於 C-F 鍵的比例，相當數目的碳原子具有 C-H 鍵。所謂高度氟化的離子交換聚合物，意指聚合物中單價原子的總數至少 90% 為氟原子。

於最常見的情形中，離子交換膜係由全氟磺酸(PFSA)/四氟乙烯(TFE)共聚物所製造。通常用於燃料電池中的聚合物具有磺酸鹽離子交換基。本文所用的術語「磺酸鹽離子交換基」意指磺酸基或磺酸基的鹽類，通常為鹼金屬鹽或銨鹽。對於燃料電池的應用，其中聚合物係用於在例如燃料電池中進行質子交換，係使用膜的磺酸形式。若膜形成時，包含膜的聚合物不是磺酸形式，可使用一個後處理酸交換步驟使聚合物轉變成酸的形式。適合的酸形式全氟化磺酸聚合物膜係購自 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware，商標為 Nafion®。

強化的離子交換聚合物膜也可用來製造含有上文所討論之催化活性成分之膜。這類膜通常以一多孔載體強化，例如一微多孔膜或一經紡織或未經紡織的纖維。多孔載體可改善某些應用的機械性質及/或減少成本。

多孔載體可由許多種類的材料製作，包括碳氫化合物、聚烯烴（例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及這些材料的共聚物）以及多孔陶瓷基材。可利用離子交換聚合物浸漬一多孔拉伸的聚四氟乙烯膜(e-PTFE)來製作強化膜。商品名為“Gore-Tex”的 e-PTFE 係購自 W. L. Gore and Associates, Inc., Elkton, Maryland，而商品名為“Tetratex”的 e-PTFE 係購自 Tetratex, Feasterville, Pennsylvania。以全氟化磺酸聚合物浸漬的 e-PTFE 係揭露於美國專利第 5,547,551 及 6,110,333 號中。在某些實施例中，該離子聚合物膜係一種不含 e-PTFE 膜的緻密膜。在以離子聚合物浸漬多孔載體之前，可將催化活性成分粒子混入離子聚合物中。另外，可利用一含有催化活性成分的溶液浸潤強化膜。

根據本發明所使用的離子交換膜可用壓出或澆鑄技術製造，且具有一可依預期的應用而改變的厚度，其範圍通常從 254 μm (10 密耳)至小於 25.4 μm (1 密耳)。使用在燃料電池應用中的較佳膜具有一約 127 微米(約 5 密耳)或更薄的厚度，而更佳為約 50.8 微米(約 2 密耳)或更薄。

在本發明一較佳實施例中，該離子交換膜包括一具有當量(EW)至多 1000 的聚合物。在本發明一更佳實施例中，該離子交換膜包括一具有當量(EW)至多 900 的聚合物。在本發明最佳實施例中，該離子交換膜包括一具有當量(EW)至多 800 的聚合物。在其他實施例中，該離子交換膜包括一具有當量(EW)至多 700 的聚合物。術語

「當量」意指膜的質子導電度，且為離子聚合物之質子導電度的酸度量測值。

以催化活性成分浸漬一膜

催化活性成分可藉由該領域中已知的數種製程直接加入 PEM 中，例如直接浸潤 PEM 或以混入離子聚合物的催化活性成分前驅物澆鑄或熔融壓出 PEMs。通常，本發明的催化活性成分佔膜總重量的約 1 wp 至約 20 wp，較佳為約 2 wp 至約 10 wp 以及更佳為膜的約 3 wp 至約 8 wp。

為了以催化活性成分浸潤一 PEM，可將 PEM 浸泡在一溶於水、酒精或其混合物中的催化活性成分溶液中。通常將膜浸泡於溶液中 30 分鐘到數小時。浸泡後，從溶液中移除膜並將其乾燥，以便將催化活性成分留在膜中。

將催化活性成分混入 PEM 的較佳方法係經由膜的溶液鑄膜法。在此方法中，將催化活性成分粒子與離子聚合物及一有機溶劑或一有機溶劑或水的混合物混合。在溶液鑄膜法中較佳係使用沸點夠低的有機溶劑，以便有可能在所使用的方法條件下快速乾燥。若要使用易燃的組成分，可挑選溶劑以使得與此類組成分相關的製程風險降到最低。在酸形式具強酸活性之離子交換聚合物的存在下，溶劑也必須是充分安定的。溶劑通常包括與離子交換聚合物相容的極性成分。多種醇類非常適合用作有機溶劑，包括 C₁ 及 C₈ 的烷基醇，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、二級丁醇及

三級丁醇；異構 5 碳醇，例如 1, 2-及 3-丙醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇等等；異構 6 碳醇，例如 1-, 2-及 3-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、4-甲基-1-戊醇等等；及異構 C₇ 醇及異構 C₈ 醇。環醇類也是適合的。較佳的醇類為正丁醇及正己醇。有機溶劑也可包括單獨或與醇類結合使用的甘醇類。

將催化活性成分、離子聚合物及溶劑的混合物澆鑄在一載體基材上，將其乾燥以去除溶劑，然後在較高的溫度下加熱使膜聚結。可將膜溶液澆鑄成多種形式，包括單層膜、多層膜或混合一強化基材或強化纖維的膜。在多層膜中，催化活性成分粒子可選擇性地包括在特定的層中。在一強化的溶液澆鑄膜中，可將催化活性成分混在強化材之一側、強化材之兩側或遍佈整個膜。另外，若膜被澆鑄至層中，可選擇性地將催化活性成分以離子聚合物中一催化活性成分薄層的形式施用於膜的一或多層膜間。此外，可將不同的催化活性成分粒子加入溶液澆鑄膜的不同層。

催化活性成分的表面塗佈

上文所述的催化活性成分在施用一電催化劑之前可先施用至膜的表面；施用至膜的表面作為電催化劑層的一部分；或使用在此類塗層之施用領域內的已知方法施用至電極或氣體擴散背板的表面。當要將催化活性成分施用至膜、電極或氣體擴散背板(GDB)的表面時，將催化活性成分與離子聚合物及一溶劑混合以施用至所

期望之表面含有催化活性成分及離子聚合物的表面層通常具有一小於約 10 微米的厚度，較佳為約 0.01 至約 5 微米，而更佳為約 0.5 至約 3 微米。

可使用油墨印刷技術將催化活性成分、離子聚合物及溶劑之混合物施用至一膜或電極表面。另外，可使用印花轉印法將催化活性成分、離子聚合物及溶劑之混合物施用至一離型膜，然後使其乾燥以形成一印花。接著將暴露出的印花表面置於一膜或電極表面上，並在去除離型膜之前進行熱壓以將印花固定於表面。也可使用其他在該領域內已知的施用及塗佈技術，例如噴塗、塗漆、方塊式塗佈、網印、移印或快乾印刷。

通常，使用一液體介質或載體將催化活性成分及離子聚合物的表面塗料傳送至膜、電極或 GDB。一般而言，液體介質也相容於用來產生一氣體擴散電極(GDE)或催化塗佈膜(CCM)或在膜或 GDB 上塗佈陰極及陽極電催化劑的製程。然而，只要介質不要乾得太快以至於介質在轉移至膜或電極表面之前乾掉，則液體介質較佳係具有夠低的沸點，以在所使用的方法條件下能達成快速乾燥。在酸形式可具有強酸活性的離子交換聚合物的存在下，介質也必須充分安定。液體介質通常包括與離子交換聚合物可相容的極性成分，而且較佳係能夠使膜濕潤。通常使用極性有機液體或其混合物，例如在上文溶液澆鑄章節所討論的醇類及醇/水混合物。若不妨礙塗佈製程，則水可存在於介質中。雖然某些極性有機液體含量太多時可能使膜膨脹，但在塗佈製程期間所使用

的液體量較佳係夠少，使得來自膨脹的不良影響係較小或無法察覺的。

催化活性成分可用許多種方法施用在一膜電極組的氣體擴散背板。氣體擴散背板包括以碳紙、布或複合結構形式存在的多孔導電片材，可視需要將其處理以提供親水或疏水的特性，並塗佈在一氣體擴散層的一面或雙面，該氣體擴散層通常包括一粒子層及一黏結劑，例如氟聚合物，如 PTFE。可使用適當的施用方法直接將催化活性成分施用在氣體擴散背板，例如噴塗、浸漬或塗佈。也可將催化活性成分混入能用於預處理接觸膜之電極表面之 GDB 表面的「碳墨」中（碳黑及電解質）。也可將催化活性成分添加入常施用在 GDB 以提供 GDB 疏水性的 PTFE 分散液中。

若將催化活性成分是經由加入膜電極組的陽極或陰極電催化劑電極層而施用至 PEM 的表面，則催化活性成分佔電極總重量約 0.5 wp 至約 10 wp，而更佳佔電極總重量約 1 wp 至約 8 wp。這類電極層可直接施用至離子交換膜，抑或是施用至一氣體擴散背板，藉此分別形成一 CCM 或 GDE。

多種製造 CCM 的技術係已知的。將電極層施用至氣體擴散背板或膜的典型方法包括噴塗、塗漆、方塊式塗佈及網印、印花印刷、移印或快乾印刷。可使用此類塗佈技術生產許多實質上任何厚度的施用層，範圍由非常厚（例如 30 μm 或更厚）至非常薄（例如 1 μm 或更薄）。施用層厚度取決於組成因子和用以產生該層的方法。

引用或描述於本文中的每一專利、專利申請案及公開文獻揭示係以引用方式全部併入本文中。以引用方式併入本文者包括美國專利公開案 US2007/0212593A1 及 US2007/0213209A1。

本發明實施例進一步在下述實例中說明。由上述說明及該等實例，本領域具有通常知識者可確定本發明之主要特徵，且在不超出本發明之精神與範圍的前提下可對本發明作各種改變及修飾，以使其適於各種用途及條件。因此，除了已說明及描述者外，藉由上述的說明，本發明的各種變化對於本領域具有通常知識者係顯而易見的。雖然已參照特定方法、材料及實施例描述本發明，但應該理解到本發明並不限於所揭露的個別項目，且延伸至申請專利範圍內的所有均等物。

實例

實例係針對經金屬改質的膠體矽土及其與燃料電池膜和 MEAs 之全氟化膜的使用。製備選取之雙金屬表面塗佈之膠體矽土粒子，並將其用以處理適合用在 MEAs 的質子交換膜。根據一過氧化氫安定性試驗，測試樣本膜的氧化安定性。

在過氧化氫安定性試驗中，量測在 Fe^{2+} 催化劑存在下由於 H_2O_2 在膜的作用所造成的分解。藉由測量與過氧化氫自由基反應期間由膜所釋放之氟化氫的量以確定膜的分解。

實例的 A 部分描述雙金屬表面塗佈之矽土膠體粒子的製備。B 部分描述以 A 部分的雙金屬改質矽土浸潤

之 PEMs 的製備及特性。C 部分描述混入了 A 部分之雙金屬改質矽土的溶液澆鑄 PEMs 的製備及特性。

A 部分

兩步驟完成金屬-硼氧化物改質矽土的製備。步驟 1 是針對硼改質矽土的製備，而步驟 2 是針對將不同催化劑金屬離子固定在硼改質矽土。

步驟 1：

硼改質矽土的製備：

用以製備塗硼矽土的程序係記載於針對表面改質膠體研磨劑的美國專利第 6,743,267 號中。以 1 公升 20% 的硫酸溶液沖洗大約 1 kg 的 AMBERLITE IR-120，其為一強酸性的陽離子交換樹脂 (Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania)。攪拌該混合物並使該樹脂沉降。傾析水層並以 10 公升的去離子水清洗。再一次使混合物沉降，然後將水層傾析。重複此步驟直到所傾析的水成為無色。此步驟提供一酸形式的樹脂。

將 12 kg(大約 8.59 L(2.27 加侖))的 SYTON™ HT 50，其為一平均粒徑為 50 奈米的鈉型膠體矽土(DuPont Air Products NanoMaterials L.L.C., Tempe, Arizona)，放入一配備一攪拌器的 18.9 L（五加侖）混合槽中。將 2.502 kg 的去離子水加入該槽並使該溶液混合幾分鐘。測量該溶液的 pH 大約為 10.2。配合持續監測 pH，將少量的酸型離子交換樹脂加入，同時使 pH 在添加期間得

以安定。將額外的樹脂少量加入直到 pH 降至 pH 1.90 至 2.20。一旦到達此 pH 界限且安定於此範圍內，便不再加入更多的離子交換樹脂添加物，並將該混合物攪拌 1 至 1.5 小時。接著，使該混合物通過一 500 目的網篩以去除該離子交換樹脂並提供去離子的 SYTON HT 50 膠體矽土。

在一配備有一攪拌器及一加熱器的 37.9 L (10 加侖) 混合槽中，緩緩添加硼酸粉末直到全部加入水中，然後攪拌該混合物 5 分鐘並提升該混合物溫度至 55 至 65°C，以製備溶於 5.55 kg 去離子水中的 268 g 硼酸粉末 (Fisher Scientific, 2000 Park Lane, Pittsburgh, Pennsylvania) 溶液。然後，以大約 200 ml/分鐘的速率且維持大於 52°C 的溫度，將去離子且經稀釋的 SYTON HT 50 (14.5 kg) 緩緩加入該硼酸溶液中超過約 1.2 小時，添加時並同時攪拌該混合物。在完成添加後，在 60°C 持續加熱並攪拌該混合物 5.5 小時。接著將所形成之溶液通過 1 微米的濾器過濾以提供一硼表面改質之膠體矽土的水分散液，含約 30% 固體。

使用一 Colloidal Dynamics 儀 (Warwick, Rhode Island) 量測該硼表面改質之膠體矽土的 15 天膠體安定度，經發現，在 15 天測試期間，其展現恆定的 pH (pH 大約 6.6) 及 zeta 電位 (zeta 電位大約 58 毫伏)。經計算，含硼化合物在此表面改質之膠體矽土的表面處所佔有的百分比大約為 98%。硼酸對矽土的莫耳比為 4.3。

步驟 2：

將催化劑金屬離子固定在硼改質矽土：

對每一實例，將 170 克的去離子水加入一 250 ml 的燒杯中，並使用一磁性攪拌器持續攪拌。將含 30%固體之 80 克硼酸改質矽土的水分散液緩緩加入該去離子水中，並額外混合 10 分鐘。測量 pH，結果顯示如表 1 所示。

表 1

樣品	實例 1	實例 2
去離子水(克)	16.6	16.6
金屬鹽	醋酸鈷	硝酸鈷
金屬鹽的量	在 5%的溶液中含 2.5 g	在 5%的溶液中含 3.25 g
硼酸改質矽土，50 nm 30%的固體(克)	55	55
金屬對塗硼矽土的莫耳 比，%	0.5	0.5
pH	2.0	1.5

除了使用平均粒徑 12 奈米的膠體矽土粒子(Syton HS-40, DuPont Air Products NanoMaterials L.L.C., Tempe, Arizona)取代 50 奈米膠體矽土粒子之外，使用記載於前述步驟 1 的方法製造的塗硼膠體矽土來製備其他的分散液。在 12 nm 的膠體矽土粒子上，硼酸的表面覆蓋率大約為 46%。硼酸對矽土的莫耳比大約為 4.0。

將一含有 18.15 wt%固體之 110 克金屬改質矽土的水分散液加入一 250 ml 的燒杯中，並使用一磁性攪拌器持續攪拌。對每一實例，將表 2 所記載的去離子水量緩緩加入該硼改質矽土中，並額外混合 10 分鐘。在攪

拌的情況下，分別將表 2 之實例 3 及 4 所記載的金屬鹽緩緩加入。將每一分散液額外攪拌 15 分鐘。測量 pH 之數據係記載在表 2 中。表 2 中也概述每一分散液組成份的量。

表 2

樣品	實例 3	實例 4	對照實例 A	參考實例 1
去離子水(克)	33.2	33.2	33.2	54.6
金屬鹽	醋酸鈷	硝酸鈷	-	醋酸鈷
金屬鹽的量	5%的溶液中含 5 g	5%的溶液中含 6.5 g	-	5%的溶液中含 35.4 g
硼酸改質之 12 nm 矽土，18.15%的固體(克)	110	110	110	110
金屬對塗硼矽土的莫耳比，%	0.5	0.5	-	0.5
pH	3.6	3.6	3.6	3.6

B 部分：浸潤之膜

製備含有雙金屬改質矽土粒子的膜以供測試，如下所述。將當量約 1050、厚度約 177.8 μm (7 密耳)、面積約 28 cm^2 的一片 1.0 g 乾燥 (在 90°C 真空烘箱中 1 小時) 質子型 Nafion® N117 質子交換膜 (購自 DuPont, Wilmington, Delaware) 加入一 25 mm $\times$ 200 mm 的試管中。為了將約 5 至 6 wt% 的粒子添加劑混入該 Nafion® 膜中，對於每一實例，將 25 mL 的去離子水及後文所指明之雙金屬改質矽土粒子分散液的量加入該試管中。將一攪拌棒放置在膜上方以保持膜浸入溶液中。將樣本管緩緩浸入熱水浴(85°C)中並維持 30 分鐘。對實例 1 至 4 及對照實例 A 的每一者重複此程序。

1. 實例 1：醋酸鈷改質的塗硼矽土（0.5%莫耳比），0.5 g
2. 實例 2：硝酸鈷改質的塗硼矽土（0.5%莫耳比），0.5 g
3. 實例 3：醋酸鈾改質的塗硼矽土，0.5 g
4. 實例 4：硝酸鈷改質的塗硼矽土，0.5 g
5. 對照實例 A：硼酸改質的矽土對照組，0.2 g
6. 參考實例 1：醋酸鈾改質的塗硼矽土（0.5%莫耳比），0.5 g

使用下述的過氧化氫安定性試驗測試每一片膜的氧化安定性。從熱水浴中移開該試管並使其冷卻至室溫後，將一 25 mL、30%的過氧化氫及硫酸鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (0.005 g)之溶液加入該試管，其中保持水及膜浸潤於雙金屬改質之矽土粒子。然後將每一試管緩緩浸入熱水浴(85°C)中並加熱 18 小時。移開每一樣本，並在樣品冷卻時將該液體自該試管傾析入一已稱重的 400 mL 燒杯中。以 250 mL 的去離子水潤洗該管及膜，並將潤洗液置於該 400 mL 的燒杯中。將兩滴酚酞加入並以 0.1 N 的 NaOH 滴定燒杯中的內容物直到該溶液轉變成粉紅色。將燒杯稱重。在一容量瓶中，以去離子水將一 10 mL 經滴定的溶液及 10 mL 醋酸鈉緩衝溶液的混合物稀釋到 25 mL。使用一氟離子選擇性電極測量該緩衝溶液的導電性，並使用一事先建立的「濃度」vs.「導電性」校準曲線由所測得之導電性確定氟化物的濃度(以 ppm 為單位)。使雙金屬改質之矽土粒子浸潤的膜風乾，然後

將其烘乾(在 90°C 真空烘箱中 1 小時)並立刻稱重。由乾燥膜的重量計算一失重百分比。

實例 1、2、3、4 及對照實例 A 的氟化物排放數據顯示於如下所示之表 3 中：

表 3

膜	氟化物排放量(mg 氟化物/g)
對照組(NR211CS)	5.76
實例 1	3.61
實例 2	2.93
實例 3	1.17
實例 4	1.25
參考實例 1	1.72

在上述實例中，藉由較低的氟離子排放量可證明金屬改質之塗硼矽土粒子可保護 PEM 不受過氧化氫自由基的侵襲。以鈷及鈾改質的塗硼矽土粒子在這些實驗中是有效的。此外，在減少氟化物排放量上，具有 12 nm 之較小粒徑（實例 3 及 4）的金屬改質塗硼矽土粒子是比 50 nm 之較大粒子更為有效的。

C 部分：

溶液澆鑄膜

根據下述步驟製備含有不同數量實例 1 之鈷改質塗硼矽土粒子的溶液澆鑄全氟磺酸膜，並根據過氧化氫安定性試驗進行測試。

將溶於正丙醇中的 46.6 克之 10 重量百分比的 Nafion®全氟磺酸聚合物分散液加入一 100 mL 的燒杯中，並以一磁性攪拌棒攪拌。該全氟磺酸聚合物樹脂是以磺酸形式存在，且經 FTIR 分析其具有一 920 EW 的樹脂之磺基氟化物形式。將約 2.1 至 3.9 克實例 3 之鈷改質塗硼矽土粒子加入此混合物中，並將該混合物攪拌 30 分鐘。在此分散液中，雙金屬矽土粒子固體對 Nafion®聚合物固體的重量比為 0.01。使用一不銹鋼刀片由該分散液將一膜溶液澆鑄至 127 μm (5 密耳) 的 Mylar®膜 (Tekra Corporation, New Berlin, Wisconsin) 上，並將其風乾。接著在 120°C 將該膜烘乾 20 分鐘，自該 Mylar®膜移除，然後在 160°C 退火 3 分鐘。使用下方表 4 的量重複此用於製備含有相同雙金屬改質矽土粒子之溶液澆鑄膜的相同步驟，以製備改質矽土對 Nafion®聚合物重量比為 0.05 及 0.10 的膜。

除了每次使用新的過氧化氫及硫酸亞鐵試劑測試每一膜樣本三次之外，製備該系列的溶液澆鑄膜，並根據實例 1 至 4 使用的過氧化氫安定性試驗進行測試。三個測試週期所累計的氟化物排放量記載於表 4 及圖 1 中。

1. 實例 5：由硝酸鈷改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (2.1 g)。
2. 實例 6：由醋酸鈷改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (2.1 g)。
3. 實例 7：由硝酸鈷改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (3.9 g)。

4. 實例 8：由醋酸鈷改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (3.9 g)。
5. 實例 9：由醋酸鈷改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (3.9 g)。
6. 參考實例 2：由醋酸鈾改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (3.0 g)。
7. 參考實例 3：由醋酸鈾改質之塗硼矽土製造的澆鑄膜 (4.4 g)。

表 4

膜	氟化物排放量(mg 氟化物/g)
對照組(NR211CS)	7.34
實例 5	2.04
實例 6	1.85
實例 7	1.04
實例 8	1.45
實例 9	1.29
參考實例 2	3.85
參考實例 3	3.07

過氧化氫安定性試驗的程序

將一片 0.5 g 或 1.0 g 的乾燥金屬化 Nafion®膜（在 90°C 真空烘箱中 1 小時）加入一 25 mm × 200 mm 的試管中。將一 50 mL 之 3% 的過氧化氫溶液及 1 mL 的硫酸鐵溶液($\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (在 10 mL H_2O 中含 0.006 g) 加入該試管中。將一攪拌棒放置在膜上方以保持膜浸入溶液中。將樣本管緩緩浸入熱水浴(85°C)中並加熱 18 小時。移開該樣本，並在樣品冷卻時將該液體自該試管傾析入一已稱重的 400 mL 燒杯中。以去離子水潤洗該

管及膜，並將潤洗液置於該燒杯中。將兩滴酚酞加入，並以 0.1 N 的 NaOH 滴定燒杯中的內容物直到該溶液轉變成粉紅色。將燒杯稱重。在一容量瓶中，以去離子 H_2O 將一 10 mL 經滴定的溶液及 10 mL 醋酸鈉緩衝溶液的混合物稀釋到 25 mL。使用一氟離子選擇性電極記錄導電性，並由一「ppm vs. mV」的校準曲線確定氟化物的量(以 ppm 為單位)。在同一片膜上再重複該實驗兩次。

【圖式簡單說明】

圖 1 係幾種不同膜樣本之氟化物排放數據的比較圖。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100129509

C08J 5/22 (2006.01)

※申請日：100.8.18

※IPC 分類：H01M 8/02 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 23/75 (2006.01)

用於質子交換膜之耐久性離子聚合物及應用於電化學
燃料電池之膜電極組

DURABLE IONOMERIC POLYMER FOR PROTON
EXCHANGE MEMBRANE AND MEMBRANE
ELECTRODE ASSEMBLIES FOR
ELECTROCHEMICAL FUEL CELL APPLICATIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於一電化學燃料電池的質子交換膜及膜電極組。將一催化活性成分設在膜電極組內。該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化之氧化矽之粒子。本發明也提供一種在膜電極中增強對過氧化物自由基之抵抗性的方法，其包括將所述之催化活性成分引入一膜電極組中。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a proton exchange membrane and a membrane electrode assembly for an electrochemical fuel cell. A catalytically active component is disposed within the membrane electrode assembly. The catalytically active component comprises

particles of cobalt cations and boron stabilized silicon oxide. The present invention also provides for a process for increasing peroxide radical resistance in a membrane electrode that includes the introduction of the catalytically active component described into a membrane electrode assembly.

七、申請專利範圍：

1. 一種電化學燃料電池膜電極組，包括：
 - 一陽極；
 - 一陰極；
 - 一設在該陽極及陰極之間的離子聚合物膜；以及
 - 一設在該離子聚合物膜內的催化活性成分，該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化之氧化矽之粒子。
2. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該鈷陽離子係包括 Co^{2+} 及 Co^{3+} 陽離子。
3. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該催化活性成分係額外置於該陽極、該陰極或該陽極及該陰極中。
4. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物膜包括一具有一至多 1000 之當量的聚合物。
5. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物膜包括一具有一至多 900 之當量的聚合物。
6. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物膜包括一具有一至多 800 之當量的聚合物。
7. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物膜係一強化膜。

8. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物膜係一緻密膜。
9. 如請求項 8 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該緻密膜係一壓出膜。
10. 如請求項 8 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該緻密膜係一溶劑澆鑄膜。
11. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該等粒子係具有一小於 200 奈米之平均粒子直徑的膠體粒子。
12. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該等粒子係具有一小於 100 奈米之平均粒子直徑的膠體粒子。
13. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該等粒子係具有一小於 25 奈米之平均粒子直徑的膠體粒子。
14. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物係一碳氫化合物的離子聚合物。
15. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物係一部分氟化的離子聚合物。

16. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物係一高度氟化的離子聚合物。
17. 如請求項 1 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該離子聚合物係一全氟化磺酸的離子聚合物。
18. 如請求項 11 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該等膠體粒子係額外包括在該陽極或陰極內。
19. 如請求項 11 所述之電化學燃料電池膜電極組，其中該等膠體粒子係存在一層中。
20. 一種在一包括一陽極、一陰極及一設在該陽極及陰極之間的離子聚合物膜的電化學燃料電池膜電極組中增強過氧化氫自由基抵抗性的方法，其步驟包括：
將一催化活性成分引入該離子聚合物膜內，該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化之氧化矽。
21. 如請求項 20 所述之方法，其中引入一催化活性成分的該步驟包括以一溶於一溶劑中之該催化活性成分的溶液浸潤該離子聚合物膜。
22. 如請求項 20 所述之方法，其中引入一催化活性成分的該步驟包括從一離子聚合物、一溶劑及該催化活性成分之混合物對該離子聚合物膜進行溶液澆鑄。

23. 一種運作一電化學燃料電池膜電極組以增強對過氧化物自由基侵襲之抵抗性的方法，其步驟包括：

- (a) 提供一包括一離子交換聚合物的離子聚合物膜，該離子聚合物膜具有相對的第一及第二側；
- (b) 形成一鄰近於該離子聚合物膜之第一側的陽極電極；
- (c) 形成一鄰近於該離子聚合物膜之第二側的陰極電極；
- (d) 在該離子聚合物膜內引入一催化活性成分，該催化活性成分包括鈷陽離子及經硼安定化之氧化矽之粒子；
- (e) 在該陽極與陰極電極之間形成一電路；以及
- (f) 提供一燃料至該陽極電極並提供氧至該陰極電極以在該電路中產生一電流。

24. 如請求項 23 所述之方法，其中該燃料係選自於由氫、甲醇、乙醇、甲醛以及甲酸所組成之群組。

八、圖式：

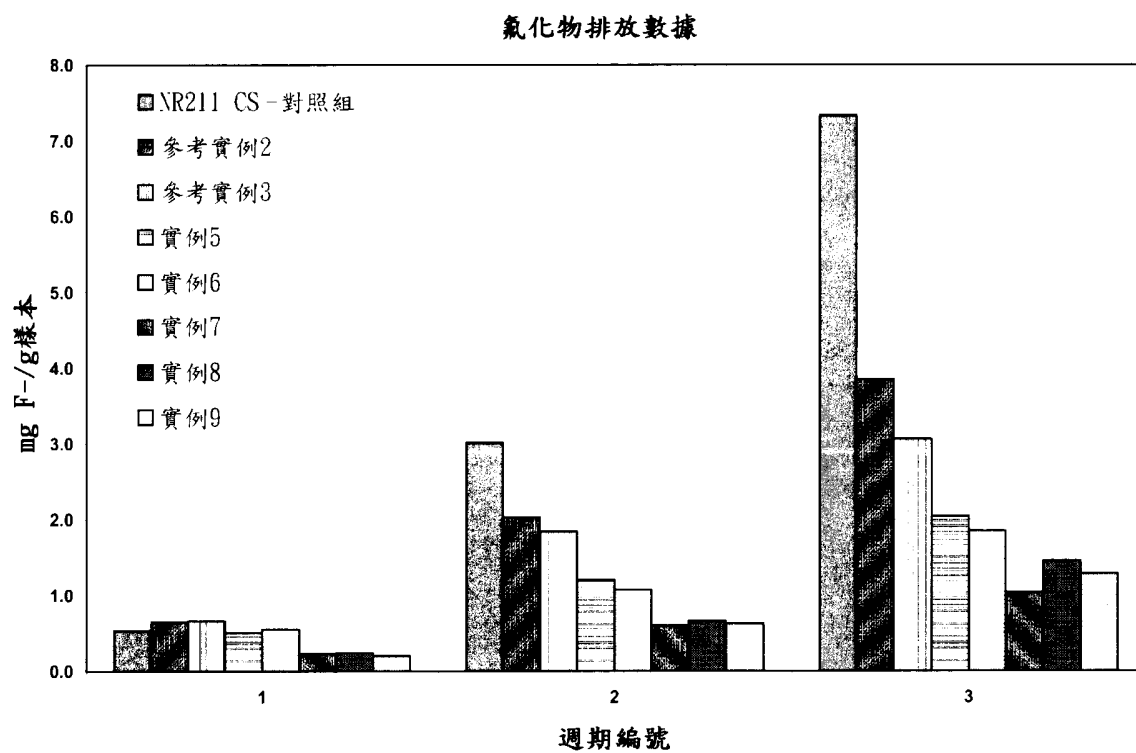


圖1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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