

公告本

申請日期	Po. p. 25
案 號	P0173600
類 別	H01M 4/88

A4
C4

531927

(以上各欄由本局填註)

發明型專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	燃料電池及其製造方法
	日 文	"燃料電池及びその製造方法"
二、發明 創作人	姓 名	1.山浦 潔 KIYOSHI YAMAURA 2.今里 峰久 MINEHISA IMAZATO 3.金光 俊明 TOSHIAKI KANEMITSU 4.佐藤 信明 NOBUAKI SATO
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	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

裝

訂

線

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作人	姓 名	5.香取 健二 KENJI KATORI 7.田中 浩一 KOICHI TANAKA 6.白井 克彌 KATSUYA SHIRAI
	國 籍	均日本
	住、居所	均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)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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2000-301409	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年01月19日	特願2001-012207	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

(發明之詳細說明)

(發明之所屬技術領域)

本發明係關於一種燃料電池，進一步係關於其製造方法。

(習知技術)

近年，大聲疾呼可取代石油等石化燃料之替代綠色能源的必要性，例如氫氣燃料倍受矚目。

氫係每單位質量所含有之化學能量很大，從使用之際而不釋出有毒物質或地球溫暖化氣體等之理由，可謂綠色且取之不竭的理想能源。

而且，尤其最近，可從氫能源取出電能之燃料電池開發蓬勃進行，並期盼促大規模發電至在地的自家發電，進一步更作為電動汽車用的電源等應用。

(發明欲解決之課題)

燃料電池係挾住電解質膜而配置燃料電池(例如氫電極)與氧電極，再對此等電極供給燃料(氫)或氧以產生電池反應，得到起電力者，在其製造之際，一般，分別形成電解質膜、燃料電極、氧電極，再貼合此等。

然而，分別形成上述燃料電極或氧電極時，其處理很難，會造成各種不便。

例如，考慮燃料電極或氧電極之強度時，必須有某程度之厚度(例如 $100\mu\text{m}$ 以上)，但，若增加電極之厚度，電池反應之效率會降低，電池性能下降。

為了避免此，若減少電極厚度，無法處理來作為自立

五、發明說明(2)

膜，而製造良率乃大幅降低。

本發明係有鑑於如此之習知實情而提出者，目的在於提供一種容易製造且電池性能優之燃料電池，進一步其目的在於提供其製造方法。

(用以解決課題之手段)

本發明人爲達成上述目的，累積各種研究。其結果可知，可利用觸媒金屬層作爲燃料電極或氧電極。

本發明係依據如此之實驗結果而提出者。亦即，本發明之燃料電池，其特徵在於：在質子傳導體膜之表面形成觸媒金屬層，該觸媒金屬層乃用來作爲燃料電極及/或氧電極。

在本發明中係爲使觸媒金屬層用來作爲燃料電極、或氧電極，將其直接形成構成支撐體之質子傳導體膜上，故，不須個別處理燃料電極或氧電極，不須考慮機械性強度。因此，可極力減少燃料電極、氧電極之厚度，其結果，在所製造之燃料電池中，電池反應有效率進行，電池性能會提高。又，能量密度亦大幅提昇。

又，在本發明中，觸媒金屬層宜具有一用以供給燃料氣體或氧氣之通氣孔。藉由觸媒金屬層具有一用以供給燃料氣體或氧氣之通氣孔，不會阻礙電極反應，電極反應可更有效率進行，電池性能可更進一步提高。

又，在本發明中，質子傳導體膜宜具有耐熱性。從如此之觀點，在本發明中上述質子傳導體膜宜含有一以碳爲主成分之碳質材料作爲母體，於其中導入質子觸離性之基而

五、發明說明 (3)

構成者。

又，本發明之製造方法其特徵在於：在質子傳導體膜之表面藉濺鍍法、真空蒸鍍法、CVD法之任一者形成觸媒金屬層。

若依以上之本發明之製造方法，藉由以氣相成膜法作為基礎之簡單方法可製造燃料電池之電極。

又，在本發明之製造方法中，宜在形成觸媒金屬層之前，於質子傳導體膜之表面散布與觸媒金屬相異種類的微粒子，形成觸媒金屬層後，除去微粒子而於觸媒金屬層形成通氣孔。使用如此之方法，可於觸媒金屬層確實形成通氣孔。

此處，在本發明之製造方法中，宜使微粒子之粒徑比觸媒金屬層之厚度還大。藉由使微粒子之粒徑比觸媒金屬層之厚度還大，可於觸媒金屬層更確實地形成通氣孔。

又，微粒子可適當地使用氧化矽。此時，質子傳導體膜之表面所散布的氧化矽，係可藉由離子研磨，或，使用含氟溶液或含氟氣體之蝕刻而有效地除去。

進一步，微粒子亦可適當地使用氧化錫。此時，於質子傳導體膜之表面所散布的氧化錫，可藉由離子研磨，或使用含氟溶液或含氟氣體之蝕刻而有效地除去。

(發明之實施形態)

以下，一面參照圖面一面詳細說明有關適用本發明之燃料電池及其製造方法。

適用本發明之燃料電池的構成如圖1所示，基本上係於

五、發明說明(5)

前，如圖3所示，於質子傳導體膜1之表面散布與觸媒金屬相異種類的微粒子5，形成觸媒金屬層2、3後，藉由除去上述微粒子5，可於觸媒金屬層2、3上形成通氣孔4中。

此處，微粒子5之粒徑宜比觸媒金屬層2、3之厚度還大。微粒子5之粒徑比觸媒金屬層2、3之厚度還大，可於觸媒金屬層2、3確實地形成通氣孔4。

又，微粒子5係宜以氧化矽或氧化錫形成，但，若可確實地形成通氣孔4，亦可使用各種之金屬或其氧化物、氮化物等之化合物。

繼而，為除去微粒子5，可使用依據微粒子之材質的方法。例如，以氧化矽形成微粒子5時，質子傳導體膜1之表面所散布的微粒子5，亦即氧化矽係可藉由一使用離子研磨、或含氧溶液或含氟氣體之蝕刻而有效地除去。

又，以氧化錫形成微粒子5時，質子傳導體膜1之表面所散布的微粒子5，亦即氧化錫係可藉由一使用離子研磨，或含氟溶液或含氟氣體的蝕刻而有效地除去。

在上述構成之燃料電池中，係以一者之觸媒金屬層2作為燃料電極，若於此供給例如氫，藉由上述觸媒金屬層2之觸媒作用，氫被變換成質子，在質子傳導體膜1中移動。此時，以另一之觸媒金屬層3作為氧電極，若於此供給氧，電池反應會產生，引起起電力。

上述質子傳導體膜1若為具有質子傳導性者，可使用任意者。例如，亦可使用於分離膜塗布一具有質子傳導性之材料者等。

五、發明說明(6)

具體上，可使用於此質子傳導體膜1之材料，首先可舉例如全氟磺酸樹脂[例如杜邦公司製，商品名Nafion(R)等]之質子(氫離子)傳導性的高分子材料。

又，比較新的質子傳導體亦可使用一擁有 $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5.4 \text{H}_2\text{O}$ 等許多水和水之聚銅酸類或氧化物。

此等高分子材料或水和化合物若置於濕潤狀態，在常溫附近顯示高的質子傳導性。

亦即，若以全氟磺酸樹脂為例，從其磺酸基電離之質子，係於高分子基體中與被大量攝入之水分結合(氫結合)而經質子化的水，亦即生成氧鎢離子(H_3O^+)，就此氧鎢離子之形態而言，質子可於高分子基體內順利移動，故此種基體材料在常溫下亦可發揮相當高的質子傳導效果。

或，亦可使用與此等材料傳導機構完全相異之質子傳導體。

亦即，為一具有已摻雜Yb之 SrCeO_3 等鈣鈦礦構造之複合金屬氧化物等。具有此種鈣鈦礦構造之複合金屬氧化物，係即使水分作為移動媒體，亦可顯現具有質子傳導性。在此複合金屬氧化物中，質子係形成鈣鈦礦構造之骨架的氧離子間單獨溝流而傳導。

但，上述質子傳導體膜1係藉濺鍍法等直接形成觸媒金屬層2、3，故宜具有某種程度之耐熱性，從如此之觀點，宜選擇質子傳導性的材料。

在上述濺鍍法中，成為基本之質子傳導體膜1的溫度為

五、發明說明 (7)

120°C 以上。例如可藉由混合粒狀In粒子、In粒子溶解之痕跡有無把握溫度，但，實際，將In粒子(1 μ m徑)載置於膜上，濺鍍後，進行SEM觀察後，可確認熔融之痕跡。In粒子之融點為155°C。

此處，上述耐熱性之觀點，進一步係具有不須加濕等之優點，故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的質子傳導體乃佳。

如表1所示，所此之質子傳導體，抗於剪斷強度(1t/cm抗拉：25 μ m膜厚時)即使在120°C以上亦高，不會產生剪斷。

表1

加熱溫度	剪斷
40°C	無
60°C	無
80°C	無
100°C	無
120°C	無
140°C	無
160°C	無
180°C	無
200°C	有

此處，所謂「質子解離性之基」乃意指藉電離，質子(H⁺)可分離之官能基。

具體上，質子解離性之基可舉例-OH、-OSO₃H、-SO₃H、

五、發明說明 (8)

-COOH、-OPO(OH)₂等。

在此質子傳導體中，介由質子解離性之基而質子會移動，顯現離子傳導性。

成為母體之碳質材料若為以碳為主成分者，可使用任意之材料，但，導入質子解離性之基後，必須離子傳導性亦比電子傳導性還大。

具體上，可舉例：碳原子之集合體即含有碳簇，或管狀碳質(所謂碳毫微管)之碳質材料等。

上述碳簇有許多種，以鐘罩體或於鐘罩體構造之至少一部分擁有開放端者，擁有鑽石構造者等為宜。

以下，進一步詳細說明有關此碳簇。

上述群簇一般係數個至數百個原子結合或凝集所形成之集合體，此原子為碳時，藉由此凝集(集合)體提高質子傳導性，同時並保持化學性質而膜強度很充分，易形成層。又，所謂「以碳為主成分之群簇」係不論碳-碳間結合之種類，而碳原子數個至數百個結合而形成之集合體。但，未必只限於100%碳所構成者，亦可混其他原子。亦包含如此之情形，碳原子當多數之集合體稱為碳簇。此集合體若以圖面說明(但，質子解離性之基係省略圖示)，如圖4~圖7所示，作為質子傳導體之原料的選擇幅度很廣。

此處，圖4所示者，係碳原子為多數個集合而構成，具有球體或長球，或類似此等之封閉構造的各種碳簇(但，分子狀之鐘罩體亦合併表示)。相此於此，此等球構造之一部分缺損的碳簇表示於圖5中。此時，其特徵為於構造

五、發明說明 (9)

中具有開放端，如此之構造體系以弧光放電之鐘罩體製造過程中常見的副生成物。若碳簇之大部分的碳原子為 SP^3 結合，成為一擁有如圖6之鑽石構造的各種群簇。

圖7係顯示各種群簇間結合的情形，如此之構造體亦可適用本發明。

含有一具有可與上述質子結合之基的碳質材料作為主成分的質子傳導體，係即使於乾燥狀態，質子易從前述基解離，而且，此質子在遍及一包含常溫之廣溫度區(至少約 $160\sim-40^\circ\text{C}$ 的範圍)可發揮高傳導性。又，如前述般，此質子傳導體即使在乾燥狀態下亦顯示充分的質。

在本發明中，如上述材料所構成之質子傳導體膜1上，直接形成觸媒金屬層2、3。

用以形成觸媒金屬層2、3之方法，可使用濺鍍法、真空蒸鍍法等之PVD技術，或CVD技術。

(實施例)

以下，依據具體的實驗結果而說明本發明。亦即，藉由適用本發明而製作燃料電池，進行發電試驗，以評估其特性。

<實施例1>

首先，製作一含有硫酸氫酯代呋喃甲醇與聚乙烯醇作為黏結劑之厚 $0.1\mu\text{m}$ 的質子傳導體膜。

首先，將此質子傳導體膜配置於一具有5英吋徑白金靶之DC濺鍍裝置CCS 1200(商品名，TOKUDA公司製)的反應室中，除去反應室中之壓力至 10 Pa 以下。於反應室中導入

五、發明說明 (10)

氫氣而使反應室中之壓力為 1.33×10^4 Pa，以白金為靶而以 100W 的輸出進行 RF 濺鍍，於質子傳導體膜之兩主面上形成厚 10 nm 的白金膜。

將在如以上製法所得之兩主面上形成白金膜的質子傳導體膜裝入燃料電池內，以一者之白金膜為燃料電極，另一者為氧電極。繼而，對燃料電極以 1 氣壓供給純度 99.9% 以上之氫氣，對氧電極以 1 氣壓供給純度 99.9% 以上之氧氣而進行發電試驗。

進行上述電試驗之結果，實施例 1 之燃料電池在輸出電壓 0.6V 中可得到 40 mW/cm^2 之輸出。藉此，實施例 1 之燃料電池確認出作為燃料電池可得到正常動作、良好的輸出。亦即，於質子傳導體膜的兩主面上形成白金膜作為觸媒金屬層，藉由一者之白金膜作為燃料電極，另一者之白金膜作為氧電極，可實現具有良好輸出之燃料電池。

< 實施例 2 >

在實施例 2 中，於實施例 1 所製作之質子傳導體膜的兩主面上，以每 1 cm^2 0.1 mg 之比例散布平均粒徑 50 nm 的氧化矽粉末。

然後，在散布氧化矽粉末之質子傳導體膜的兩主面上，與實施例 1 同樣地，使用 RF 濺鍍膜裝置而形成厚 10 nm 的白金膜。其後，以含有氟酸之溶液處理 - 形成白金膜的質子傳導體膜，俾除去氧化矽粉末。藉此，於白金膜之表面，形成一可用以確定供給後述之氫氣或氧氣的通氣孔。

將於如此製法所得到之兩主面上形成白金膜的質子傳導

五、發明說明 (11)

體膜裝入燃料電池內，以一者之白金膜作為燃料電極，另一者作為氧電極。繼而，對燃料電極以1氣壓供給純度99.9%以上之氫氣，對氧電極以1氣壓供給純度99.9%以上之氧氣而與上述同樣地進行發電試驗。

進行發電試驗之結果，實施例2之燃料電池在輸出電壓0.6V中可得到61 mW/cm²的輸出。藉此，實施例2之燃料電池，係確認出作為燃料電池可正常動作，得到比實例1之燃料電池更良好的輸出。亦即，藉由於白金膜之表面形成通氣孔，可進一步提昇燃料電池之輸出。

<實施例3>

在實施例3中，於實施例1製作之質子傳導體膜上的兩主面上，以每1 cm² 0.1 mg之比例散布平均粒徑100 nm的氧化錫粉末。

然後，在散布氧化錫粉末之質子傳導體膜兩面上，與實施例1同樣地，使用RF濺鍍裝置而形成厚度10 nm的白金膜。其後，對形成白金膜之質子傳導體膜，藉由使用氟氣之蝕刻而除去氧化錫粉末。藉此，於白金膜的表面，可形成一用以確實形成後述氫氣或氧氣之通氣孔。

將以上製法而於兩主面上形成白金膜之質子傳導體膜裝入燃料電池內，使一者作為白金膜，另一者作為氧電極。繼而，對燃料電極以1氣壓供給純度99.9%以上之氫氣，對氧電極以1氣壓供給純度99.9%以上之氧氣而與上同樣地進行發電試驗。

進行發電試驗之結果，實施例3之燃料電池在輸出電壓

五、發明說明 (12)

0.6V中可得到 58 mW/cm^2 之輸出。藉此，實施例3之燃料電池係確認出正常動作，可得到此實施例1之燃料電池更良好的輸出。亦即，於白金膜之表面形成通氣孔，俾可更進一步提高燃料電池之輸出。

(發明之效果)

從以上說明明顯可知，若依本發明，因使觸媒金屬層作為燃料電極或氧電極，故可提供一種使厚度極力減少，並且能量密度等電池性能優之燃料電池。

又，在本發明之製造方法中，使觸媒金屬層直接形成質子傳導體膜上，不須個別處理燃料電極或氧電極，故不須煩雜的作業，且大幅提高製造良率。

(圖面之簡單說明)

圖1係表示燃料電池之基本構成的概略斷面圖。

圖2係表示燃料電池之電極重要部分的概略斷面圖。

圖3係表示於質子傳導體膜之表面散布與觸媒金屬相異之種類微粒子狀態的概略斷面圖。

圖4係表示碳簇之各種例子的模式圖。

圖5係表示碳簇之另一例(部分鐘罩體構造)的模式圖。

圖6係表示碳簇之另一例(鑽石構造)的模式圖。

圖7係表示碳簇之再另一例(群簇間結合者)的模式圖。

(符號說明)

1 質子傳導體膜、2 燃料電極、3 氧電極、4 通氣孔、5 微粒子

四、中文發明摘要（發明之名稱： 燃料電池及其製造方法）

本發明係提供一種容易製造且電池性能優異之燃料電池。

在本發明之燃料電池中，係於質子傳導體膜的表面形成觸媒金屬層。繼而，此觸媒金屬層可用來作為燃料電極、氧電極。觸媒金屬層係藉濺鍍法、真空蒸鍍法、CVD法之任一者直接形成於質子傳導體膜上。使觸媒金屬層用來作為燃料電極、或氧電極，可極力減少電極之厚度，其結果，就能量密度等之點可提高電池性能。

英文發明摘要（發明之名稱： "燃料電池及びその製造方法"）

【課題】 製造が容易で電池性能に優れた燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明の燃料電池では、プロトン伝導体膜の表面に触媒金属層が形成されている。そして、この触媒金属層が燃料電極、酸素電極として機能する。触媒金属層は、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法のいずれかによりプロトン伝導体膜上に直接形成される。触媒金属層を燃料電極、あるいは酸素電極として機能させることで、電極の厚さを極めて薄くすることができ、その結果、エネルギー密度等の点で電池性能が向上する。

六、申請專利範圍

1. 一種燃料電池，其特徵在於：係於質子傳導體膜之表面形成觸媒金屬層，且該觸媒金屬層乃作為燃料電極及/或氧電極。
2. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中上述觸媒金屬層含有至少一種選自白金、鈀、鉍、銻。
3. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中上述觸媒金屬層具有通氣孔。
4. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中上述質子傳導體膜乃具有耐熱性。
5. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中上述質子傳導體膜係含有一種以碳為主成分之碳質材料作為母體，再於其中導入質子解離性之基者。
6. 一種燃料電池之製造方法，其特徵在於：於質子傳導體膜的表面藉濺鍍法、真空蒸鍍法、CVD法之任一者形成觸媒金屬層。
7. 根據申請專利範圍第6項之燃料電池的製造方法，其中形成上述觸媒金屬層之前，在上述質子傳導體膜表面散布與上述觸媒金屬層相異種類之粒子，形成上述觸媒金屬層之後，除去上述微粒子而於上述觸媒金屬層形成通氣孔。
8. 根據申請專利範圍第7項之燃料電池的製造方法，其中上述微粒子之粒徑係比上述觸媒金屬層的厚度還大。
9. 根據申請專利範圍第7項之燃料電池的製造方法，其中上述微粒子為氧化矽。

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第9項之燃料電池的製造方法，其中上述微粒子藉由離子研磨、或含氟溶液、或使用含氟氣體之蝕刻而除去。
11. 根據申請專利範圍第7項之燃料電池的製造方法，其中上述微粒子為氧化錫。
12. 根據申請專利範圍第11項之燃料電池的製造方法，其中上述微粒子藉由離子研磨、或含氟溶液、或使用含氟氣體之蝕刻而除去。

裝

訂

線

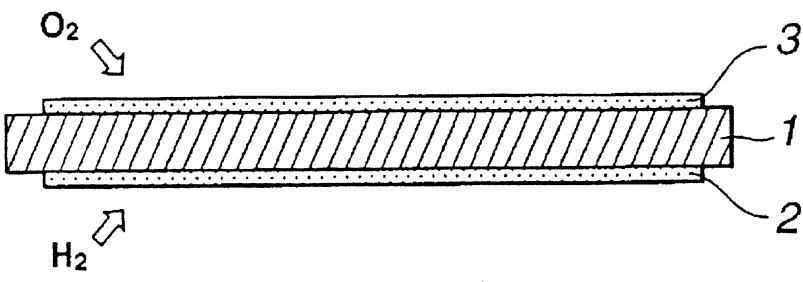


圖 1

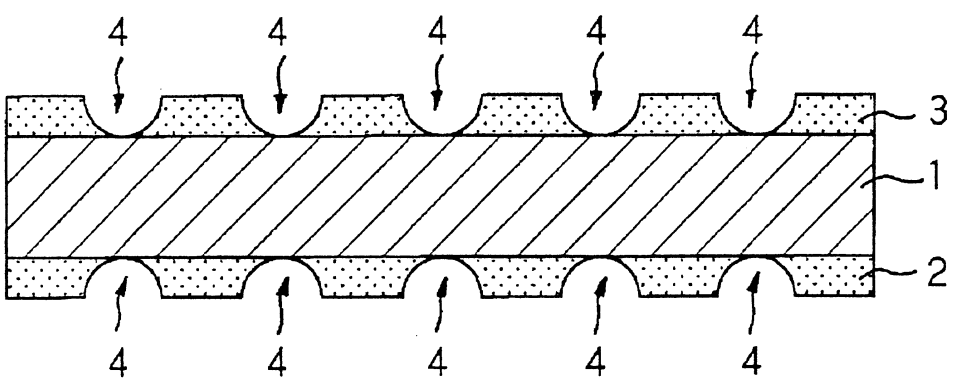


圖 2

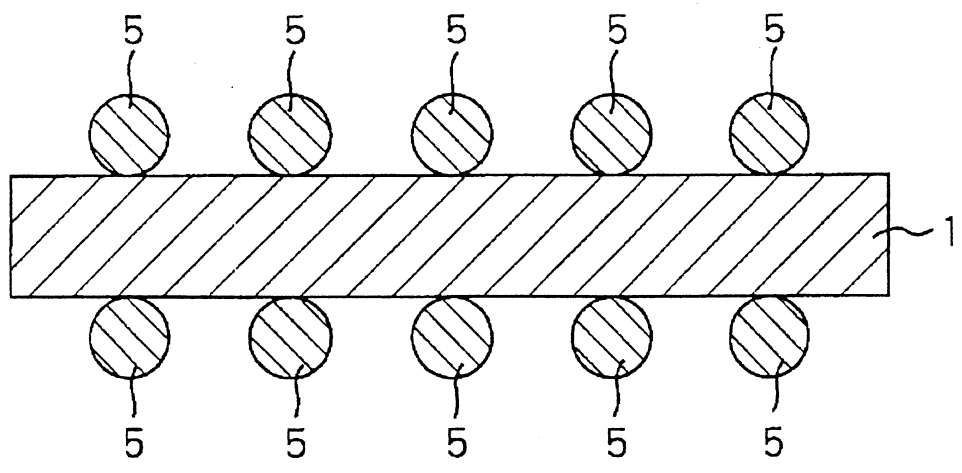
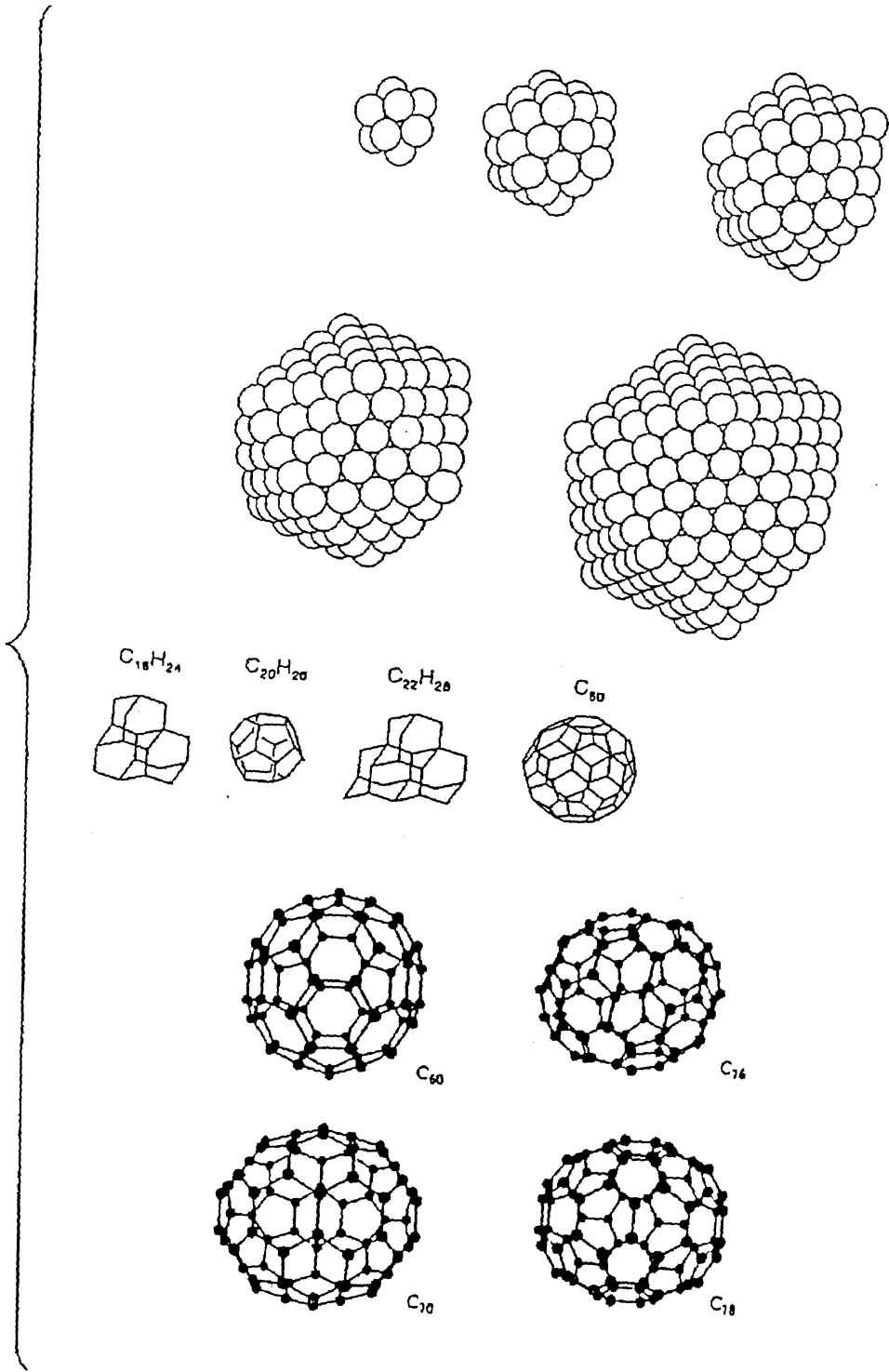


圖 3



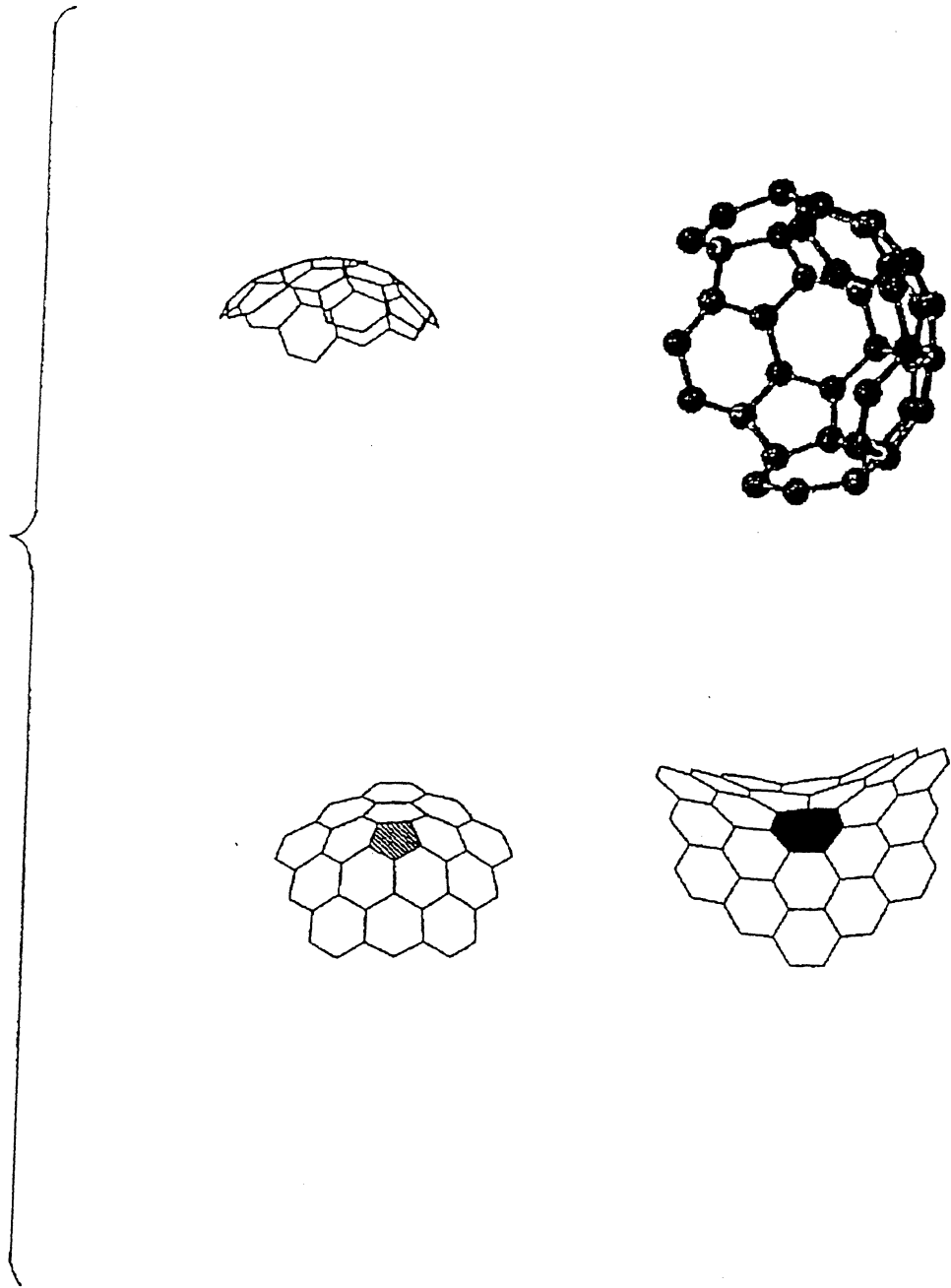


圖 5

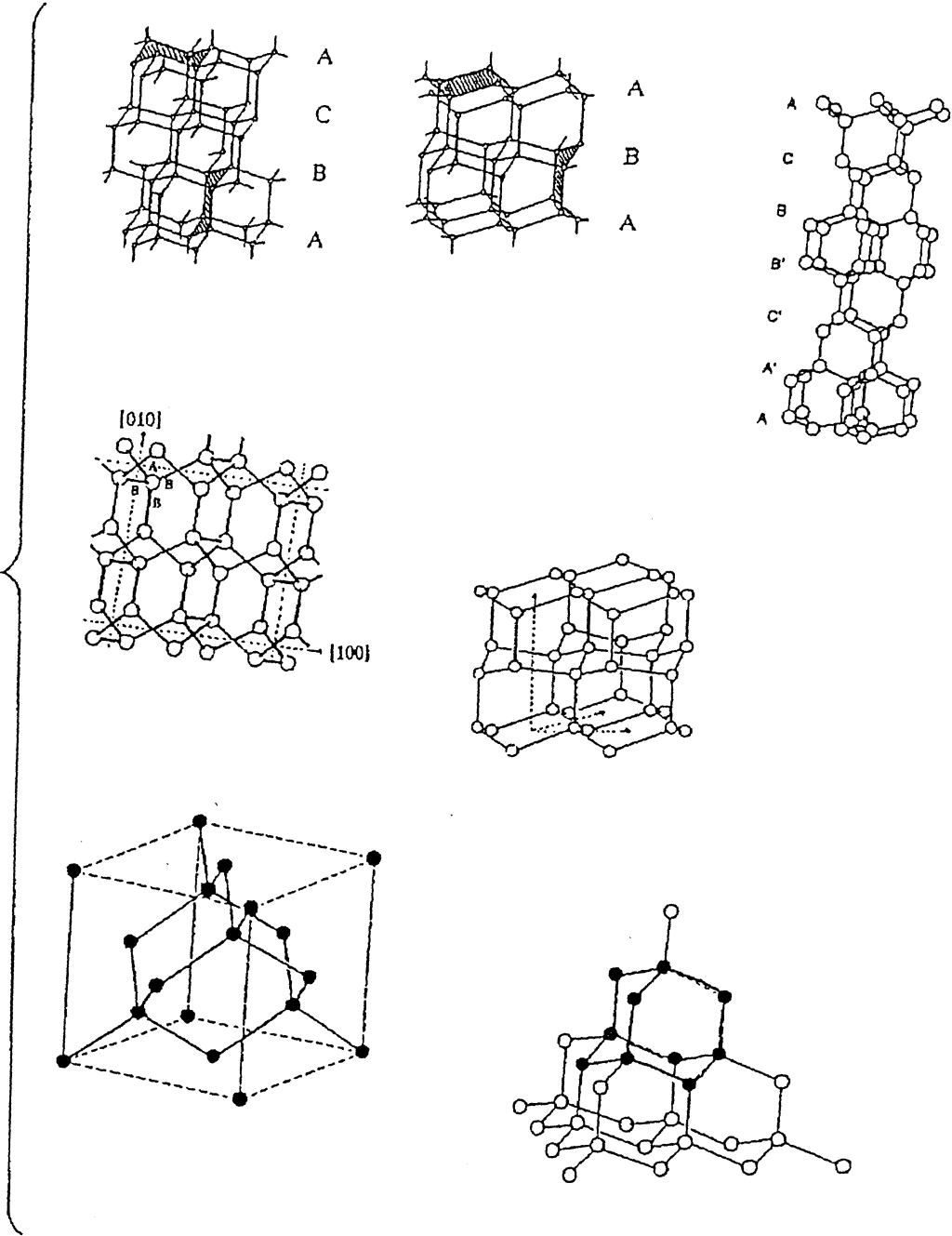
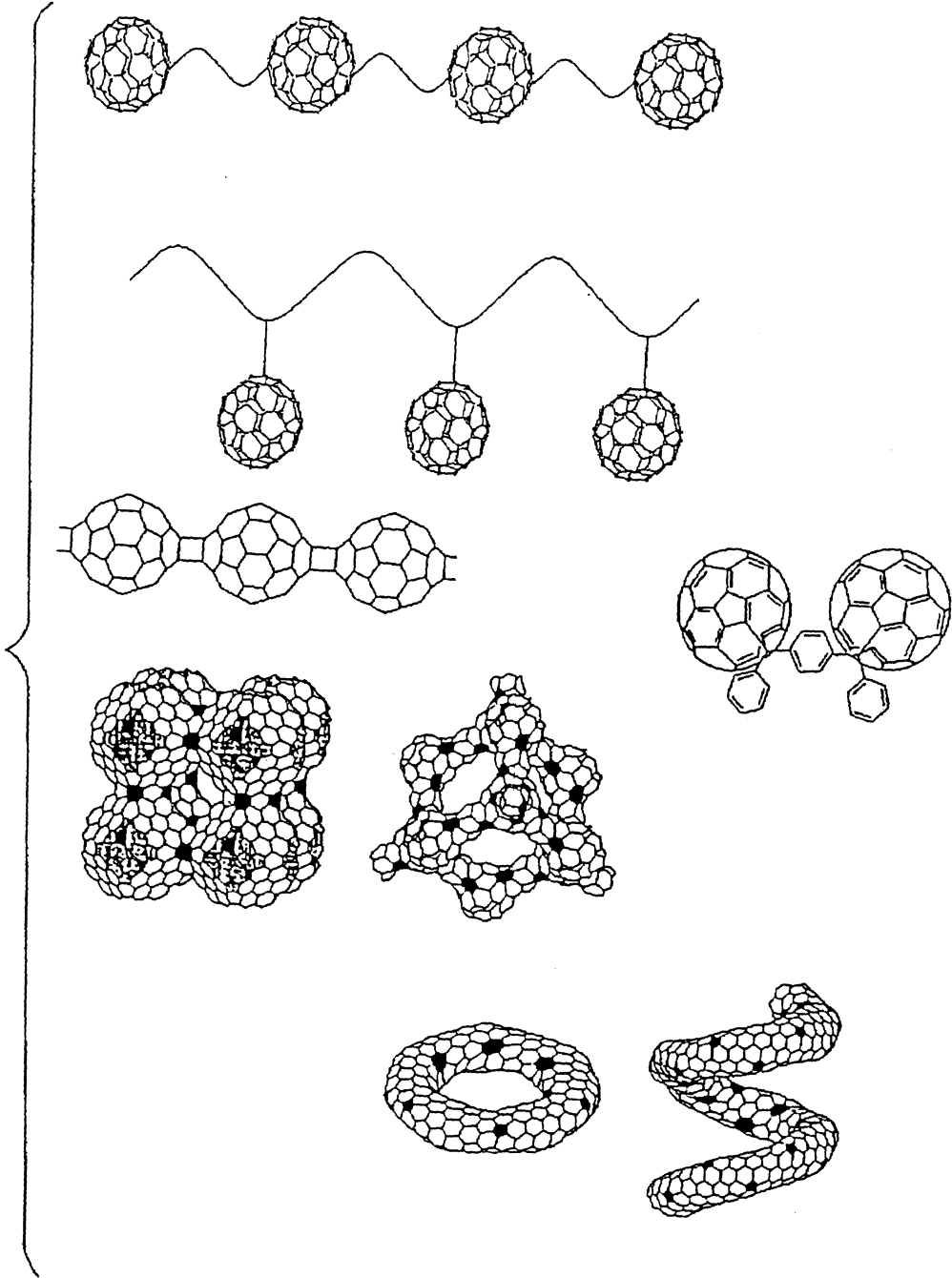


圖 6



五、發明說明(4)

具有質子傳導性之質子傳導體膜1的兩面分別形成觸媒金屬層2、3。

構成上述觸媒金屬層2、3之材料可舉例如白金、鈀、鉍、銻等之金屬，或，含有此等至少1種之合金，例如藉濺鍍法於上述質子傳導體膜1上直接形成。

適用本發明之燃料電池的最大特徵，在於利用來此等觸媒金屬層2、3直接作為燃料電極，或氧電極。

因此，於此觸媒金屬層2、3上不須另外形成例如由碳質材料等所構成的燃料電極或氧電極，可設定此等電極之厚度至非常薄。具體上，上述觸媒金屬層2、3的厚度可設定於 $10\text{\AA}$ ~ $100\text{\AA}$ 左右。所謂極力減少觸媒金屬層2、3(亦即燃料電極或氧電極)，係有關能量密度之大幅提昇。

又，適用本發明之燃料電池的特徵，係此等觸媒金屬層2、3如圖2所示般具有通氣孔4。亦即，此燃料電池係於觸媒、質子傳導體、反應氣體之3個相接的3相界面，具有不會阻礙燃料氣體或氧氣體供給之通氣孔4，故不會阻礙電極反應，電極反應會更有效率地進行，電池性能更進一步提高者。

適用本發明之燃料電池的製造方法很大特徵，係用以形成觸媒金屬層2、3之方法，在於使用濺鍍法、真空蒸鍍法等之PVD技術，或，CVD技術之任一者。形成觸媒金屬層2、3之方法，係藉上述之技術，簡單地形成觸媒金屬層2、3。

又，形成上述通氣孔4時，在形成觸媒金屬層2、3之