

公告本

申請日期	91 年 9 月 10 日
案 號	91120606
類 別	H01M 4/86

A4
C4

567634

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	燃料電池用之電極觸媒層
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 脇添雅信 (2) 三宅直人
	國 籍	(1) 日本國東京都品川區大井七一一八一一六一一〇二
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣鎌倉市植木四二五一一一三〇五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

裝

訂

線

(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 2001 年 9 月 10 日 2001-273579 ☒有主張優先權

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)

技術領域

本發明係有關固體高分子型燃料電池用之電極觸媒層。

先行技術

燃料電池係於電池內，以氫、甲醇等之電化學氧化，將燃料之化學能直接轉換為電能釋出，因係清潔之電能供給源而受矚目。尤以固體高分子型燃料，因係在較低溫運作，其作為汽車替代動力、家用共生系統、行動發電機等正受到期待。

該固體高分子型燃料電池係至少於質子交換高分子膜之兩面接合一對之觸媒層，而具有膜一電極接合體（下稱MEA）。亦即，於質子交換高分子膜之一面設陽極觸媒層，另一面設陰極觸媒層。又，更於兩觸媒層外側有一對氣體擴散層相鄰接之構造者亦稱MEA。

陽極及陰極觸媒層，以往係載持觸媒粒子之碳黑粉末與質子傳導聚合物之混合物製成之片狀物，其一手法係，以熱壓接合質子交換高分子膜。而如此之具有觸媒層與氣體擴散層層合之構造者，一般稱作氣體擴散電極。

作為陽極之氣體擴散電極側有燃料（例如氫）之供給，作為陰極之氣體擴散電極側有氧化劑（例如氧、空氣）之供給，兩電極間接上外部電路，燃料電池即可運作。具體而言，以氫為燃料時，陽極觸媒上氫之氧化產生質子，該質子通過陽極觸媒層內之質子傳導聚合物部後，經質子

五、發明說明(2)

交換高分子膜內移動，通過陰極觸媒層內之質子傳導聚合物部，抵達陰極觸媒上。另一方面，氫之氧化中與質子同時產生之電子通過外部電路抵達陰極側氣體擴散電極，陰極觸媒上，上述質子與氧化劑中之氧化反應成水，此時即可釋出電能。

固體高分子型燃料電池之發電性能，大大取決於質子交換高分子膜，陽極及陰極之氣體擴散電極之水分管制。亦即，若質子交換高分子膜乾燥，則其質子傳導顯著下降，電池內部電阻加大，發電性能下降。

又，構成陽極及陰極之氣體擴散電極之質子傳導聚合物乾燥時，氣體擴散電極之內部電阻也加大，同時伴隨之活化過電壓亦上升，發電性能下降。尤以陽極側因質子交換高分子膜中，質子由陽極側往陰極側移動之際有水分子伴隨，而陽極側缺乏水分。結果，陽極側之質子傳導聚合物容易乾燥，使質子之移動減少，同時於質子交換高分子膜內產生水濃度梯度，同樣導致質子傳導之下降。

另一方面，為簡化燃料電池系統，最好係儘可能於低濕條件下運作燃料電池，如上，若不於質子交換高分子膜，陽極及陰極側氣體擴散電極充分加濕，則有發電性能差之問題。

為解決該問題，日本專利特開平6-111827號公報提議，於陽極觸媒層及 / 或陰極觸媒層含吸水材料微粒狀及 / 或纖維狀氧化矽之方法（以下稱作混合法），特開平6-111834號公報揭示，於質子交換高分子膜含微粒狀及 / 或

五、發明說明(3)

纖維狀氧化矽之方法，而特開平7-326361號公報提議，使用吸水材料以形成觸媒層。利用此等技術可提高質子交換高分子膜，陽極及陰極側氣體擴散電極之保水性，可多少易於管制水分。

然而，如此之粒狀或纖維狀吸水材料，在提升保水性之同時導致電阻加大、透氣性下降，故其效果有限。又若其添加量加大時觸媒層及質子交換高分子膜變脆，同時有觸媒層無法附著於質子交換高分子膜之問題。因此，實用上水分管制仍屬匪易，即於低加濕條件下運作燃料電池，其效果仍差（參照比較例2至5）。

另一方面，已有利用溶膠凝膠反應，將氧化矽複合化於全氟離子交換膜之膜（以下稱作溶膠凝膠膜）的報告。具體而言，係首先使全氟離子交換膜於甲醇等醇之水溶液中浸潤後，添加金屬烷氧化物四乙氧基矽烷及醇之混合溶劑，藉酸性基之觸媒作用以使四乙氧基矽烷起水解、聚縮合反應，於離子交換膜中均勻長成氧化矽（K. A. Mauritz, R. F. Storey and C. K. Jones, in *Multiphase Polymer Materials: Blends and Imomers*, L. A. Utracki and R. A. Wiess, Editors, ACS Symposium Series No. 395, p. 401, American Chemical Society, Washington, DC (1989)）。

然而，有僅於低濕下保水性略有提升，氧化矽複合量加保水性提升效果仍小，質子傳導性低之報告（N. Miyake, J. S. Wainright, and R. F. Savinell, *Journal of*

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

the Electrochemical Society, 148 (8), A898 - 904 (2001))。因此，即使在低加濕條件下運作燃料電池，其效果仍差（參照比較例6）。

發明之揭示

本發明之目的係要在低加濕條件下運作燃料電池時，也能得良好之發電性能。

本發明人等為解決以上課題精心研究結果發現，含有導電粒子上載持觸媒粒子之複合粒子，質子傳導聚合物以及金屬氧化物，且該金屬氧化物非粒狀之電極觸媒層，低濕度下呈顯高保水性，可維持質子傳導性。於是，因該金屬氧化物係非粒狀，不會導致電阻加大及透氣性下降，發現低加濕條件下燃料電池之發電性能提升。

製得如此之電極觸媒的方法，發現有例如，形成含複合粒子及質子傳導聚合物之含聚合物集合物後，使質子傳導聚合物中之金屬氧化物前驅物水解及聚縮合反應，形成非粒狀金屬氧化物之方法。意外發現，使用該方法，則對質子傳導聚合物超過100重量%之金屬氧化物亦可形成，在低加濕條件下發電性能大大提升。亦即，本發明如下。

(1) 含導電粒子上載持有觸媒粒子之複合粒子、質子傳導聚合物及金屬氧化物之燃料電池用電極觸媒層，其中該金屬氧化物非粒狀。

(2) (1) 之電極觸媒層，其中上述觸媒粒子之部份表面被覆有質子傳導聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

(3) (1) 或 (2) 之電極觸媒層，其中上述質子傳導聚合物含上述金屬氧化物。

(4) (1) 至 (3) 串任一項之電極觸媒層，其中上述金屬氧化物係氧化矽。

(5) (1) 至 (4) 中任一項之電極觸媒層，其中上述金屬氧化物之含量，係對電極投影面積之載持量在0.001毫克 / 平方公分以上10毫克 / 平方公分以下。

(6) (1) 至 (5) 中任一項之電極觸媒層，其中上述金屬氧化物係使金屬氧化物起水解及聚縮合反應而得。

(7) (1) 至 (6) 中任一項之電極觸媒層，其係由至少包含以下過程之方法製得：

(a) 形成含上述複合粒子及上述質子傳導聚合物之含聚合物集合物，

(b) 以對應於上述金屬氧化物之金屬氧化物前驅物浸潤，隨後使該金屬氧化物前驅物起水解及聚縮合反應成上述金屬氧化物。

(8) 具有(1) 至 (7) 中任一項之電極觸媒層的氣體擴散電極。

(9) 具有(1) 至 (7) 中任一項之電極觸媒層的膜、電極接合物。

(10) 具有(1) 至 (7) 中任一項之電極觸媒層的固體高分子型燃料電池。

圖面之簡單說明

五、發明說明(6)

第1圖係空白電極之電極觸媒層表面的掃描式電子顯微鏡(以下稱SEM)相片。

第2圖係實施例1中製作之電極觸媒層的X線光電子分光法(以下稱XPS)之分析結果1(Si2p)。

第3圖係實施例1中製作之電極觸媒層的XPS分析結果2(O1s)。

第4圖係實施例1中製作之電極觸媒層於厚度方向之X線分析裝置(以下稱EDX)量測結果。

第5圖係實施例1中製作之電極觸媒層表面的SEM相片。

第6圖係實施例1中製作之電極觸媒層表面的穿透型電子顯微鏡(以下稱TEM)相片。

第7圖係實施例1中製作之氣體擴散電極及空白電極之水分吸附曲線。

第8圖係比較例2中製作之電極觸媒層表面的SEM相片。

第9圖係比較例2中製作之電極觸媒層厚度方向的EDX量測結果。

發明之最佳實施形態

以下詳細說明本發明之燃料電池用電極觸媒層。

電極觸媒層

本發明之燃料電池用電極觸媒層至少含，導電粒子上載持有觸媒粒子之複合粒子的集合體，質子傳導聚合物，以及非粒子狀金屬氧化物。雖無特殊限制，該觸媒粒子表

五、發明說明(7)

面之一部份宜被覆有質子傳導聚合物，而該質子傳導聚合物更宜含金屬氧化物。

導電粒子可係任何導電性物，可用例如，爐黑、槽黑、乙炔黑等碳黑、活性碳、石墨、各種金屬。此等導電粒子之粒徑係以10埃以上10微米以下為佳，50埃以上1微米以下更佳，100埃以上5000埃以下最佳。

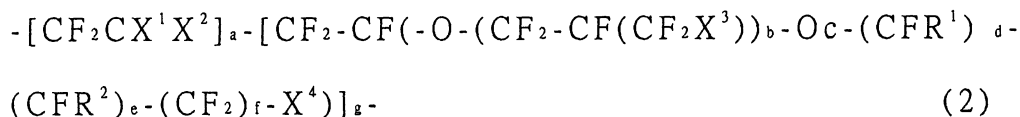
觸媒粒子係為於陽極將燃料（例如氫）氧化而容易產生質子，於陰極使質子及電子與氧化劑（例如氧、空氣）反應產生水之觸媒。觸媒種類無限，但以鉑為佳。為強化鉑對CO等雜質之耐抗性，以於鉑以鈳等添加或合金化之觸媒為佳。

觸媒粒子之粒徑無限，以10埃以上1000埃以下為佳，10埃以上500埃以下更佳，15埃以上100埃以下最佳。觸媒粒子對電極投影面積之載持量，於形成電極觸媒層之狀態下，係以0.001毫克 / 平方公分以上10毫克 / 平方公分以下為佳，0.01毫克 / 平方公分以上5毫克 / 平方公分以下為更佳，0.1毫克 / 平方公分以上1毫克 / 平方公分以下為最佳。又，構成如此之複合粒子結合而成之電極觸媒層之基本骨架係如一般。在此所用之結合劑可係聚四氟乙烯(PTEE)、四氟乙烯 - 全氟烷基乙烯醚共聚物等含氟樹脂，亦可使用後敘之質子傳導聚合物等。

質子傳導聚合物乃具有質子傳導性官能基之聚合物。質子傳導性官能基有例如磺酸基、羧酸基、膦酸基、磷酸基等。聚合物之骨架有例如，聚烯烴、聚苯乙烯之烴系聚

五、發明說明(8)

合物、全氟碳聚合物等。其中下式所表之全氟碳聚合物因抗氧化性、耐熱性優而較佳。



(式中 X^1 、 X^2 及 X^3 各自獨立，係鹵素或碳原子數 1 以上 3 以下之全氟烷基， a 係 0 以上 20 以下之整數， b 係 0 以上 8 以下之整數， c 係 0 或 1、 d 、 e 及 f 各自獨立，係 0 以上 6 以下之整數(但 $d+e+f$ 不等於 0)， g 係 1 以上 20 以下之整數、 R^1 及 R^2 各自獨立，係鹵素、碳原子數 1 以上 10 以下之全氟烷基或氟氫烷基、 X^4 係 COOH 、 SO_3H 、 PO_3H_2 或 PO_3H 。)

質子傳導聚合物之當量質量 EW (質子交換基每 1 當量之質子傳導聚合物之乾燥質量克數) 無限，但以 500 以上 2000 以下為佳，600 以上 1500 以下更佳，700 以上 1200 以下最佳。電極觸媒層內的質子傳導聚合物之量無限，但以對電極投影面積之載持量計，在形成電極觸媒層之狀態下係以 0.001 毫克 / 平方公分以上 10 毫克 / 平方公分以下為佳，0.01 毫克 / 平方公分以上 5 毫克 / 平方公分以下更佳，0.1 毫克 / 平方公分以上 2 毫克 / 平方公分以下最佳。又，對觸媒粒子之載持量，質量比係以 0.001 以上 50 以下為佳，0.1 以上 10 以下更佳，0.5 以上 5 以下最佳。

金屬氧化物無特殊限制，較佳者為以選自 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Zr_2O_3 及 ZrSiO_4 所成群之至少其一為成分之無機材料。更佳者為 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 ，其中以氧化矽 (SiO_2) 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

特佳。又，如此之金屬氧化物其表面一般具-OH基，例如 SiO_2 者可用 $\text{SiO}_{2(1-0.25X)}(\text{OH})_X$ ($0 \leq X < 4$) 表之。

金屬氧化物非粒狀非纖維狀，係以非粒狀存在於電極觸媒層中。也就是說，以光學顯微鏡、電子顯微鏡觀察，亦不見有粒狀、纖維狀之金屬氧化物。尤以用SEM擴大數十萬倍觀察電極觸媒層，亦不見有粒狀、纖維狀之金屬氧化物。並且，即使以TEM擴大數十萬倍至數百萬倍觀察電極觸媒層，仍不見明確之粒狀、纖維狀金屬氧化物。如此，在目前的顯微鏡技術範圍內，尚無法確認該金屬氧化物之粒子的存在。

金屬氧化物之含量無限，但對電極投影面積之載持量，於形成觸媒層之狀態下，係以0.001 毫克 / 平方公分以上10 毫克 / 平方公分以下更佳，0.01 毫克 / 平方公分以上5 毫克 / 平方公分以下更佳，0.1 毫克 / 平方公分以上3 毫克 / 平方公分以下又更佳，0.5毫克 / 平方公分以上3毫克 / 平方公分以下最佳。金屬氧化物對質子傳導聚合物之質量比無限，但以0.001以上50以下為佳，0.01以上20以下更佳，0.1以上5以下又更佳，1以上5以下最佳。

本發明之電極觸媒層亦可含導電劑、結合劑、拒水劑等添加劑。導電劑若係電子傳導物質即無限制，可用例如，爐黑、槽黑、乙炔黑等碳黑，活性碳、石墨、各種金屬等。結合劑及 / 或拒水劑有聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯 - 全氟烷基乙烯醚共聚物等之含氟樹脂。

其次說明本發明的電極觸媒層之製造方法。

五、發明說明(10)

本發明之電極觸媒層可用所謂溶膠凝膠反應，利用金屬氧化物前驅物之水解及聚縮合反應速度對pH之依賴性而製造。例如，酸性下，金屬氧化物前驅物之水解反應，因其觸媒作用比在中性下快速許多，金屬氧化物前驅物係於質子傳導聚合物中之質子交換基，尤以多數質子交換基集聚而成之所謂離子群集附近起選擇性水解及聚縮合反應。因此，金屬氧化物前驅物起水解及聚縮合反應產生之金屬氧化物，在質子傳導聚合物中係極微細地存在，不成粒狀、纖維狀之形態。

[製造例1]

本製造例包含，形成至少含複合粒子及質子傳導聚合物之含聚合物集合物之過程（以下稱為形成含聚合物的集合物之過程）、及以對應於上述金屬氧化物之金屬氧化物前驅物浸潤於含聚合物之集合物中，隨後起水解及聚縮合反應成金屬氧化物之過程（形成金屬氧化物之過程）。

(形成含聚合物的集合物之過程)

形成至少含複合粒子及質子傳導聚合物之含聚合物集合物之方法，可用一般已知方法。如此方法之例如下。

首先，製作至少含複合粒子及質子傳導聚合物之觸媒分散液。觸媒分散液之溶劑無限，可係水、乙醇等低級醇、乙二醇、丙二醇、甘油、二甲亞碸等之單一溶劑或混合溶劑。該分散液亦可含結合劑、拒水劑、導電劑等。以該

五、發明說明(11)

分散液塗布於離子交換高分子膜、氣體擴散層或其它基材(PTFE膜等)，經乾燥可於基材上形成含聚合物之集合物。

離子交換高分子膜之種類無限，但以如同上述質子傳導聚合物之全氟碳聚合物為佳。膜厚無限，但以1微米以上500微米以下為佳。氣體擴散層之例有碳紙、碳布等導電多孔織布、不織布。亦可將形成於PTFE膜等其它基材上之含聚合物的集合物，以熱壓等轉印、貼合於離子交換高分子膜上。

其它方法有，製作至少含質子傳導聚合物之分散液、塗布或浸沾於載持觸媒粒子之複合粒子的集合物，經乾燥形成含聚合物之集合物。在此所謂集合物適作氣體擴散電極，代表例有美國E-TEK公司製之氣體擴散電極ELAT(註冊商標)。

(形成金屬氧化物之過程)

如上製造的各種基材上之含聚合物之集合物，以金屬氧化物前驅物浸潤，隨後使之起水解及聚縮合反應。

用於本發明之金屬氧化物前驅物其種類無限，但以含Al、B、P、Si、Ti、Zr或Y之烷氧化物為佳。其中尤以含Al、Si、Ti、Zr之烷氧化物為佳。Al之烷氧化物的具體例有 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等，含B之烷氧化物之具體例有 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 等，含P之烷氧化物的具體例有 $\text{PO}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 等，含Si之烷氧化物的具體

五、發明說明(12)

例有 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等，含 Ti 之烷氧化物的具體例有 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等，含 Zr 之烷氧化物之具體例有 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等，含 Y 之烷氧化物之具體例有 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等。此等可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。亦可使用 $\text{La}[\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4]_3$ 、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_4]_2$ 、 $\text{Ni}[\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Zr}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $\text{Ba}[\text{Zr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_9]_2$ 之 2 種金屬之烷氧化物。

金屬氧化物前驅物之浸潤量無限，但對質子傳導聚合物中 1 當量之質子交換基，係以 0.01 當量以上 1000000 當量以下為佳，0.05 當量以上 500000 當量以下更佳，0.1 當量以上 100000 當量以下又更佳，0.2 當量以上 20000 當量以下最佳。

為作水解反應，用以浸泡質子傳導聚合物之水量無限，但對金屬氧化物之前驅物 1 當量，係以 0.1 當量以上 100 當量以下為佳，0.2 當量以上 50 當量以下更佳，0.5 當量以上 30 當量以下又更佳，1 當量以上 10 當量以下最佳。

金屬氧化物前驅物或水，可稀釋或溶解於其它溶劑後添加。啟動水解及聚縮合反應之方法無限，有首先以水浸潤含聚合物之集合物後添加金屬氧化物前驅物之方法，以金屬氧化物前驅物浸潤含聚合物之集合物後加水之方法，以及，以並含水及金屬氧化物前驅物之液體浸潤含聚合物之集合物的方法等。施行此等方法之際，亦可將金屬氧化物前驅物及水，稀釋或溶解於其他溶劑後添加。

五、發明說明 (13)

施行水解及聚縮合反應之反應溫度無限，以1℃以上100℃以下為佳，10℃以上80℃以下為更佳，20℃以上50℃以下最佳。反應時間無限，但以1秒以上24小時以下為佳，10秒以上8小時以下更佳，20秒以上1小時以下最佳。

金屬氧化物前驅物於上述反應條件下，通常首先起金屬氧化物前驅物之水解反應，然後進行聚縮合反應。

特定時間後自液體中取出含聚合物之集合物，必要時將附著於表面之液體去除及 / 或清洗後，放置於1至80℃之大氣中。之後，必要時經80至150℃在乾燥條件下之熱處理及 / 或80至150℃之熱處理，可得本發明之電極觸媒層。

[製造例 2]

本製造例包含，至少含複合粒子及質子傳導聚合物之溶液中添加以金屬氧化物前驅物，混合而製造觸媒分散粘結劑溶液之過程（觸媒分散粘結劑溶液之製造過程），金屬氧化物前驅物之水解及聚縮合反應過程（形成金屬氧化物之過程），以及蒸發水解過程後之觸媒分散粘結劑溶液之溶劑，固化形成電極觸媒層之過程（形成電極觸媒層之過程）。

（觸媒分散粘結劑溶液之製造過程）

首先，製造至少含複合粒子及質子傳導聚合物之觸媒分散液。分散液之溶劑種類無限，有水、乙醇等低級醇、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(14)

乙二醇、丙二醇、甘油、二甲亞碸等之單一溶劑或混合溶劑。分散液亦可含結合劑、拒水劑、導電劑等。

於該分散液以如同製造例1之金屬氧化物前驅物添加混合成觸媒分散粘結劑溶液。金屬氧化物前驅物之添加量無限，但以如同製造例1之添加量為佳。添加之際可單獨使用金屬氧化物前驅物，亦可溶解或稀釋於其他溶劑使用。如此製造之分散液含水時，在添加金屬氧化物前驅物之同時，水解及聚縮合反應開始。

(形成金屬氧化物之過程)

觸媒分散粘結劑溶液非水或含水量低時，加水、攪拌，開始金屬氧化物前驅物之水解及聚縮合反應。此時之水可經其他溶劑稀釋後添加。水之量無限，較佳者為添加量、反應溫度及反應時間與製造例1同。金屬氧化物前驅物未必全部起水解及聚縮合反應，亦可未經反應原樣留存。

(形成電極觸媒層之過程)

以形成金屬氧化物之過程所得之觸媒分散粘結劑溶液塗布於各種基材上，蒸發溶劑而固化。基材如同製造例1，可用離子交換高分子膜、氣體擴散層、PTFE膜等其他基材。

然後，必要時放置於1至80℃之大氣中，更於必要時經80至150℃乾燥條件下之熱處理及 / 或80至150℃之熱

五、發明說明(15)

水處理，可得本發明之電極觸媒層。又，形成電極觸媒層於PTFE膜等基材上時，亦可藉熱壓法等轉印、貼合於離子交換高分子膜，於離子交換高分子膜上形成電極觸媒層。

[製造例3]

本製造例包含，以金屬氧化物前驅物添加、混合於至少含複合粒子及質子傳導聚合物之溶液，製造觸媒分散粘結劑溶液之過程（觸媒分散粘結劑溶液之製造過程），蒸發觸媒分散粘結劑溶液之溶劑，固化形成含聚合物之集合物的過程（形成含聚合物之集合物的過程），以及金屬氧化物前驅物之水解及聚縮合反應過程（形成金屬氧化物之過程）。

(觸媒分散粘結劑溶液之製造過程)

首先製作至少含複合粒子及質子傳導聚合物之分散液。分散液之溶劑無限，有乙醇等低級醇、乙二醇、丙二醇、甘油、二甲亞碸等之單一溶劑或混合溶劑。分散液之含水率愈低愈佳，以1ppm以上5質量%以下為佳，1ppm以上1質量%以下更佳，1ppm以上1000ppm以下最佳。分散液亦可含結合劑、拒水劑、導電劑等。

於該分散液添加金屬氧化物前驅物、混合成觸媒分散粘結劑溶液。金屬氧化物前驅物係用如同實施例1者。金屬氧化物前驅物之添加量無限，無以如同實施例1者為佳。添加之際可單獨使用金屬氧化物前驅物，亦可於其他溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

劑溶解或稀釋後使用。

(形成含聚合物之集合物的過程)

塗布如上製造之觸媒分散粘結劑溶液於各種基材上，蒸發溶劑而固化。基材如同實施例1及2，可用離子交換高分子膜、氣體擴散層、PTFE膜等其他基材。形成含聚合物之集合物於PTFE膜等基材上時，亦可藉熱壓法等轉印、貼合於離子交換高分子膜，於離子交換高分子膜上形成含聚合物之集合物。

(形成金屬氧化物之過程)

如上製造之各種基材上的含聚合物之集合物浸泡於水中，啟動金屬氧化物前驅物之水解及聚縮合反應。此時亦可將水以其他溶劑稀釋後添加。水量無限，但以如同製造例1之添加量為佳。較佳反應溫度及反應時間亦同製造例1。

特定時間後自液體中取出含聚合物之集合物。必要時去除及 / 或清洗附著於表面之液體後，放置於1至80℃之大氣中。然後，必要時經80至150℃乾燥條件下之熱處理及 / 或80至150℃之熱水處理，可得本發明之電極觸媒層。

(氣體擴散電極)

以本發明之電極觸媒層用於固體高分子型燃料電池時，一般係以於電極觸媒層貼合或疊合碳紙、碳布等導電多

五、發明說明(17)

孔織布或不織布所成之氣體擴散層作為氣體擴散電極使用。

(MEA)

以本發明之電極觸媒層用於固體高分子型燃料電池時，係於質子交換高分子膜之兩面至少各貼合陽極及陰極二種觸媒層或MEA使用。本發明之電極觸媒層係使用陽極及陰極之任一，或二者。質子交換高分子膜之種類無限，但較佳者為如同上述質子傳導聚合物之全氟碳聚合物所成之離子交換高分子膜。又，更於兩觸媒層外側有一對氣體擴散層相鄰者亦稱作MEA。

當本發明之電極觸媒層係形成於質子交換高分子膜上時，可直接用作本發明之MEA。本發明之電極觸媒層若係形成於非質子型之離子交換高分子膜上時，須經浸泡於鹽酸等酸轉化為質子型，成為本發明之MEA。本發明之電極觸媒層若係形成於氣體擴散電極內或氣體擴散層上時，將此等以熱壓等貼合於質子交換高分子膜，即可製造本發明之MEA。同上，當離子交換高分子膜非質子型時，須更浸泡於鹽酸等酸轉化為質子型。本發明之電極觸媒層若係形成於其他基材（PTFE膜等）上時，以熱壓等轉印、貼合於離子高分子膜，可製作本發明之MEA。離子交換高分子膜非質子型時，須更浸泡於鹽酸等酸成為質子型。

燃料電池

五、發明說明(18)

固體高分子型燃料電池係由本發明之MEA、氣體擴散層、雙極板、填充板等構成。雙極板係表面形成有燃料、氧化劑等氣體之流動所需之溝的石墨或石墨與樹脂之複合材料，金屬板等，所具功能除將電子傳遞至外部負荷電路以外，並作為供給燃料、氧化劑於氣體擴散層及觸媒層附近之流路。將MEA插入如此的雙極板之間而多數堆疊，製作燃料電池。燃料電池之運作係，最後於一電極供給氫，於另一電極供給氧或空氣而進行。

燃料電池之運作溫度，因高溫可提升觸媒活性，有以100℃以上150℃以下為之者，但通常係於容易作水分管制之50℃以上80℃以下運作。氧、氫在電池內之壓力亦係愈高而反應活性愈高，燃料電池輸出提升故較佳，但基於MEA材料之耐久性，以調整在恰當壓力範圍為佳。

本發明之電極觸媒層、氣體擴散電極及MEA，亦可用於氯鹼、水之電解、鹵化氫酸電解、食鹽電解、氧濃縮器、濕度感測器、氣體感測器等。

本發明雖藉實施例作具體說明，但本發明不受限於實施例。實施例中所作評估、量測及分析，其方法如下。

(燃料電池評估)

將陽極側氣體擴散電極與陰極側氣體擴散電極相向貼合，其間夾以EW950，厚50微米之全氟磺酸膜（旭化成（股）製），以150℃、50公斤 / 平方公分壓力熱壓製作MEA。

五、發明說明 (19)

將該 MEA 安裝於燃料電池單電池評估裝置，用氫氣作燃料，空氣作氧化劑，於常壓、電池溫度 80℃、電流密度 0.5 安培 / 平方公分作單電池特性試驗。用水冒泡方式作氣體加濕，將空氣於室溫加濕，供給於電池。氫氣之加濕溫度為 60℃ 時，以電池電壓及電流阻斷法量測電池內部電阻。

(SEM 觀察)

使用日立製作所 (股) 公司製 S-4700，觀察各試樣。將各試樣切成適當大小，載於試樣台，施以 Os 被覆作為電極觸媒層表面分析用試樣。

(EDX 量測)

各試樣切成適當大小，包埋於環氧樹脂後，用超微切片機切片，以電極觸媒層之厚度方向為觀察面載持於試樣台，施以碳蒸鍍成厚度方向之試樣。該試樣以 SEM 觀察之同時，使用 X 線分析裝置堀場製作所 (股) 公司製之 EMAX-7000，量測各試樣中 Si 元素 (來自 SiO₂)、S 元素 (來自全氟磺酸聚合物) 及 Pt 元素 (來自觸媒粒子) 之 X 線強度，探討厚度方向內各元素之分布。

(TEM 觀察)

使用日立製作所 (股) 公司製 H-7100，觀察各試樣。將各試樣切成適當大小，包埋於環氧樹脂後，以超微切片

五、發明說明(20)

機製作超薄切片作試樣，於加速電壓125千伏下觀察。

(XPS量測)

使用Physical Electronics公司製PHI 5400，作X線光電子分光分析。將各試樣切成5毫米方塊，直接量測電極觸媒層表面。量測條件係，以MgK α 為激發X線，輸出為15千伏 $\times$ 26.6毫安培，分析面積為3.5毫米 $\times$ 1毫米。接收領域係於0至1100電子伏特之範圍作探查掃描(Survey scan)，以窄掃描(Narrow scan)作Si2p及O1s之窄掃描。通能(Pass energy)係，探查掃描178.9電子伏特，窄掃描37.75電子伏特。

(水分吸附量測)

使用日本貝爾(股)公司製BELSORP18，量測水分吸附。以所謂容積法，從系內氣壓變化量藉氣體之狀態式，求出30℃之各相對濕度下，水在試樣之吸附量。

實施例1

於美國E-TEK公司製氣體擴散電極ELAT(註冊商標)(Pt載持量0.4毫克/平方公分，下同)塗布5重量%之全氟磺酸聚合物溶液(旭化成(股)製，EW: 910，溶劑組成(質量比): 乙醇/水=50/50)後，在大氣中於120℃乾燥、固定，製成聚合物載持量0.8毫克/平方公分之電極觸媒層。以此階段之氣體擴散電極為空白電極。該電極觸媒層表面之SEM相片示於第1圖。從該相片可觀察到，電極觸

五、發明說明(21)

媒層全體係由觸媒粒子Pt微粒載持於導電粒子碳上之複合粒子的集合物所形成，複合粒子表面之至少一部分被覆有全氟磺酸聚合物層。

對該空白電極作以下處理。亦即於室溫下將上述空白電極浸泡於預先調製的容積比1:1之甲醇 / 水混合液中(1毫升 / 觸媒板單位面積(平方公分))，1小時後，以預先調製的容積比3:1之四乙氧基矽烷 / 甲醇混合液(3毫升 / 觸媒板單位面積(平方公分))注入上述甲醇 / 水混溶液中，再混合攪拌1分鐘，於電極觸媒層中形成氧化矽。然後隨即取出經處理之電極，以甲醇充分清洗，各於室溫下3小時及空氣中120℃乾燥1小時，製成本發明之電極觸媒層所構成之氣體擴散電極。由前後之質量變化知，氧化矽之載持量係與全氟磺酸聚合物之質量比為2.54倍。以XPS量測該電極觸媒層表面。Si2p之窄掃描結果如第2圖，O1s之窄掃描結果如第3圖。由此等尖峰位置確認係氧化矽。又由EDX量測結果，如第4圖，電極觸媒層之深部亦有Si之檢測。

該電極觸媒層表面之SEM相片如第5圖。由第5圖知，本發明之電極觸媒層表面與空白電極同，無粒狀或纖維狀氧化矽之觀察。以TEM觀察之相片如第6圖。可觀察到導電粒子碳及觸媒粒子Pt，而無粒狀或纖維狀氧化矽之觀察。

本發明之氣體擴散電極及空白電極之水分吸附量測結果如第7圖。如此確認，本發明之氣體擴散電極含水率高於空白電極，並於低濕度下亦具高含水率。

以本發明之氣體擴散電極用於陽極以及陰極二者，評

五、發明說明(22)

估燃料電池，則電池電壓為0.54伏特，電池內部電阻為0.10歐姆平方公分。結果列於表1。

實施例2

陽極用實施例1中製作之氣體擴散電極，陰極用空白電極評估燃料電池，則電池電壓為0.51伏特，電池內部電阻0.11歐姆平方公分。結果列於表1。

實施例3

陽極用空白電極，陰極用實施例1中製作之氣體擴散電極評估燃料電池，則電池電壓為0.51伏特，電池內部電阻0.11歐姆平方公分。結果列於表1。

實施例4

對複合粒子，載持Pt之碳（田中貴金屬（股）公司製TEC10 E4OE，Pt 36.4重量%）0.519克，添加3.78克之全氟磺酸聚合物溶液，以均質機仔細混合。以網印法將該分散液塗布於碳紙（TORAY（股）公司製TGP-H-060）上，經室溫下1小時，空氣中140℃乾燥1小時，得厚約10微米之含聚合物集合物。該含聚合物集合物之Pt載持量為0.3毫克/平方公分，聚合物載持量為0.3毫克/平方公分，以該氣體擴散電極為標準電極。

對該標準電極作以下處理。亦即，室溫下浸泡上述電極於預先以容積比1:3調合之甲醇/水混合液中（1毫升/

五、發明說明(23)

觸媒板單位面積(平方公分))，1小時後，將同樣預先以容積比3:1調合之四乙氧基矽烷 / 甲醇混合液(3毫升 / 觸媒板單位面積(平方公分))注入上述甲醇 / 水混合液中，再混合攪拌5秒，於含聚合物之集合物中形成氧化矽。然後，隨即取出經處理之電極，以甲醇充分清洗，於室溫下3小時、空氣中120℃乾燥1小時，製成本發明之電極觸媒層所構成之氣體擴散電極。由前後之質量變化知，氧化矽載持量為0.3毫克 / 平方公分，以與全氟磺酸聚合物之質量比1.00倍之量載持。

以該氣體擴散電極用作陽極及陰極二者評估燃料電池則，發電特性優於以標準電極用於陽極及陰極二者時，而電流達0.5安培 / 平方公分時電池電壓提升0.066伏特。

比較例1

陽極電極及陰極電極均用空白電極評估燃料電池則，電池電壓各為0.43伏特，電池內部電阻0.18歐姆平方公分。

比較例2

全氟磺酸聚合物之5質量%溶液與氧化矽微粒(日本AEROSIL(股)製，AEROSIL(註冊商標)380，平均一次粒徑0.007微米)以聚合物對氧化矽之質量比3:1調製分散液。塗布該分散液於美國E-TEK公司製氣體擴散電極後，經室溫下3小時，空氣中120℃1小時乾燥，得習知法之觸媒層所構成之氣體擴散電極。由塗布前後之質量變化知，氧化

五、發明說明 (24)

矽微粒係以對全氟磺酸聚合物之質量比 2.55 倍之量載持。該觸媒層表面之電子顯微鏡相片如第 7 圖。可觀察到觸媒層表面全體覆蓋有氧化矽微粒層。如第 8 圖之 EDX 量測結果，表面附近有氧化矽集中。

陽極及陰極均用該氣體擴散電極，試製 MEA，膜面二側各無觸媒層轉印，不成功。

比較例 3

氧化矽微粒以對全氟磺酸聚合物之質量比 0.08 倍之量載持以外，以如同比較例 2 之方法製作由習知法之觸媒層構成之氣體擴散電極。用電子顯微鏡觀察，則如同比較例 2，可觀察到觸媒層表面有氧化矽微粒層覆蓋。

陽極及陰極均用該氣體擴散電極，評估燃料電池，則電池電壓為 0.47 伏特，電池內部電阻為 0.18 歐姆平方公分。

比較例 4

對複合粒子，載持 Pt 之碳（田中貴金屬（股）公司製 TEC10 E40E，Pt 36.4 重量 %）0.519 克，添加 7.56 克之全氟磺酸聚合物溶液，及 0.019 克之用於比較例 1 的氧化矽微粒，以均質機仔細混合。以網印法塗布該分散液於 PTFE 上，室溫下 1 小時，空氣中 120℃ 1 小時乾燥後得厚約 10 微米之觸媒層。該觸媒層之 Pt 載持量係 0.4 毫克 / 平方公分，聚合物載持量 0.8 毫克 / 平方公分，氧化矽載持量 0.04 毫克 / 平方公分，與全氟磺酸聚合物之質量比

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

爲 0.05。

以該觸媒層用於陽極及陰極二者，評估燃料電池，則性能差，電壓變動大，且電流密度無法達到 0.5 安培 / 平方公分。電流密度 0.2 安培 / 平方公分時電池電壓爲 0.36 伏特，電池內部電阻 0.39 歐姆平方公分。結果列於表 1。

比較例 5

除添加氧化矽微粒 0.960 克製作分散液以外，以如同比較例 4 之方法製作觸媒層，Pt 載持量爲 0.4 毫克 / 平方公分，聚合物載持量爲 0.8 毫克 / 平方公分，氧化矽載持量 2.03 毫克 / 平方公分，與全磺酸聚合物之質量比爲 2.54。

以該觸媒層用於陽極及陰極二者，評估燃料電池，則性能差，電壓變動大，而且電流達不到 0.1 安培 / 平方公分。結果列於表 1。

比較例 6

EW 950，厚 50 微米之全氟磺酸膜（旭化成（股）製）於 100℃ 之真空爐中乾燥 24 小時。該膜樣本以室溫浸泡於容積比 2: 1 之甲醇 / 水混合液中（1 立方公分 / 膜單位面積（平方公分）），1 小時後以容積比 3: 2 之四乙氧基矽烷 / 甲醇混合液（3 立方公分 / 膜單位面積（平方公分））注入上述甲醇 / 水混合液中，再混合攪拌 1 分鐘，於膜中形成氧化矽。然後於 100℃ 之真空爐中乾燥 24 小時。由前後之質量變化知，氧化矽係以與全氟磺酸膜之質量比 0.05 倍之量載

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(26)

持。以空白電極夾於該氧化矽複合膜之二側，於150℃、壓力50公斤 / 平方公分熱壓製作MEA。用該MEA評估燃料電池，則電池電壓各為0.33伏特，電池內部電阻0.22歐姆平方公分，性能差。

表 1

	MEA			電池電壓	內部電阻
	陽極	陰極	離子交換膜	伏特	歐姆平方公分
實施例1	本發明	本發明	全氟磺酸膜	0.54	0.10
實施例2	本發明	空白	全氟磺酸膜	0.51	0.11
實施例3	空白	本發明	全氟磺酸膜	0.51	0.11
比較例1	空白	空白	全氟磺酸膜	0.43	0.18
比較例2	習知方法	習知方法	全氟磺酸膜	無法製作MEA	
比較例3	習知方法	習知方法	全氟磺酸膜	0.47	0.18
比較例4	習知方法	習知方法	全氟磺酸膜	電流密度上限0.2安培/平方公分	
比較例5	習知方法	習知方法	全氟磺酸膜	電流密度上限0.1安培/平方公分	
比較例6			氧化矽複合膜	0.33	0.22

產業上之利用可能性

使用本發明之電極觸媒層，於低加濕條件下亦能穩定運作燃料電池，並且，可提昇發電性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

燃料電池用之電極觸媒層)

本發明提供，包含於導電粒子上載持觸媒粒子之複合粒子、質子傳導聚合物、及金屬氧化物之燃料電池用電極觸媒層，其中該金屬氧化物非粒狀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

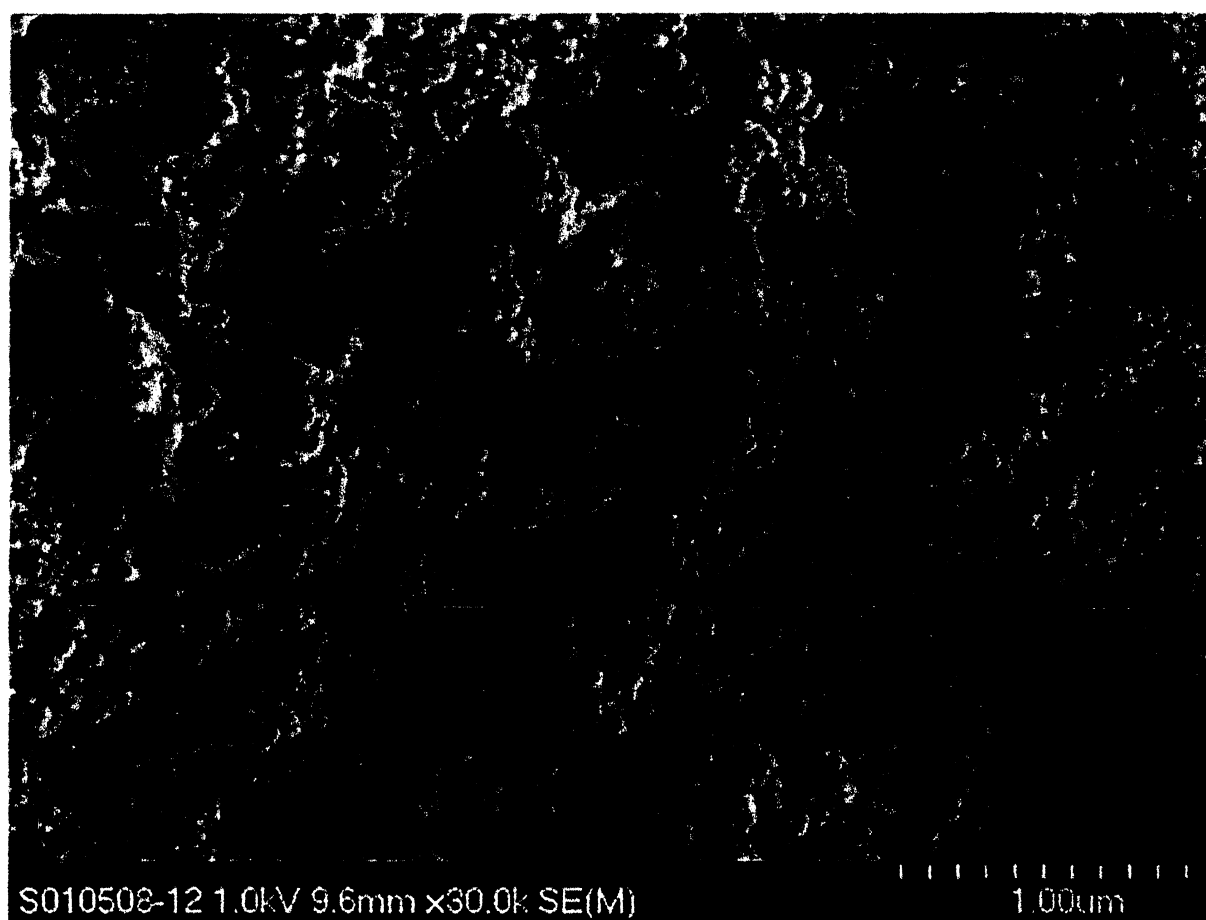
訂

線

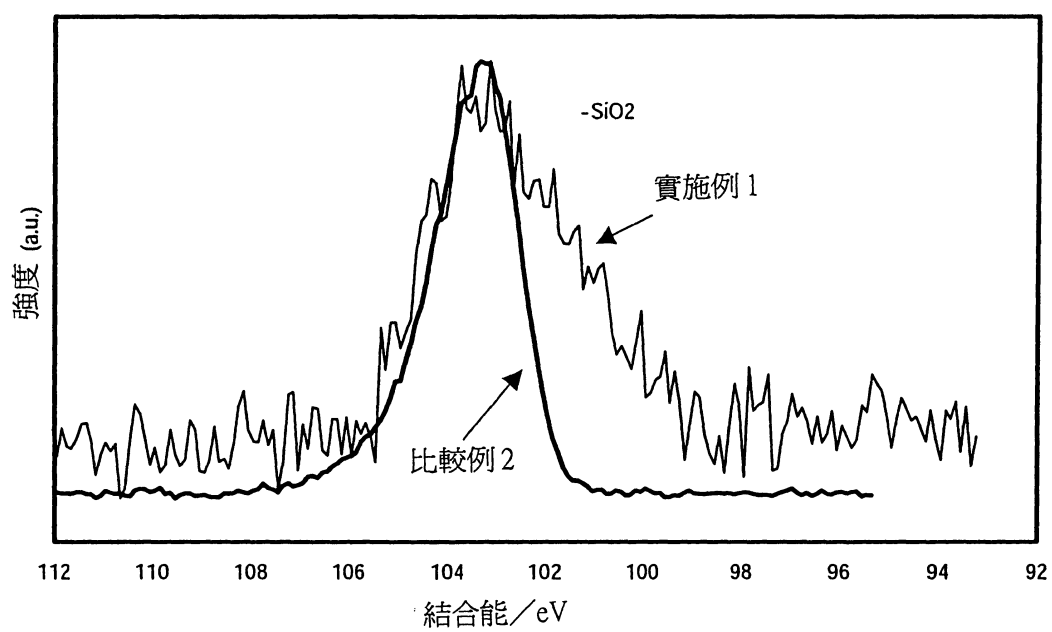
英文發明摘要(發明之名稱：

)

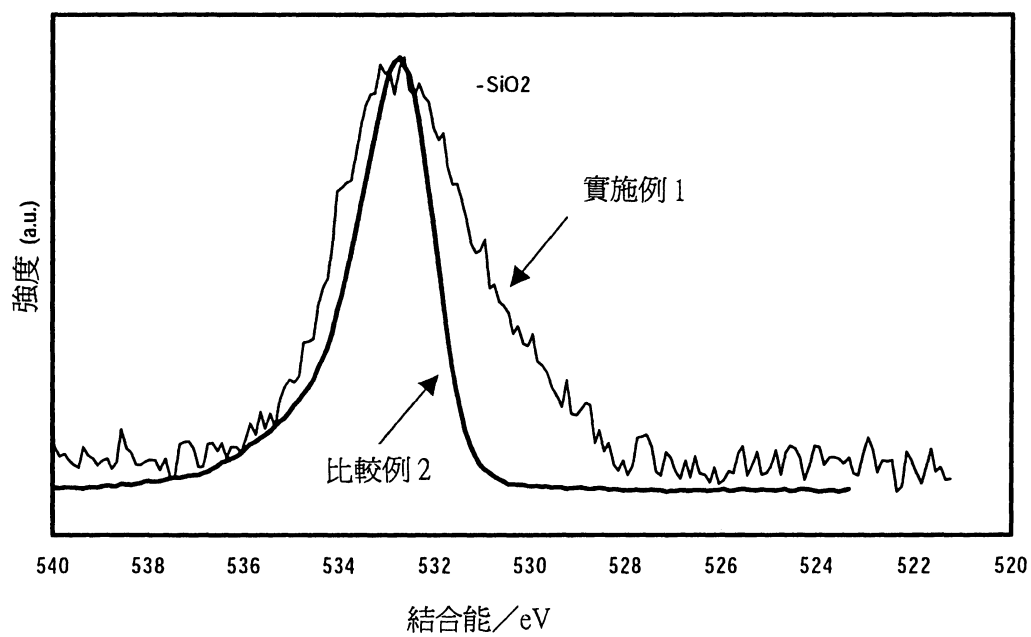
第 1 圖



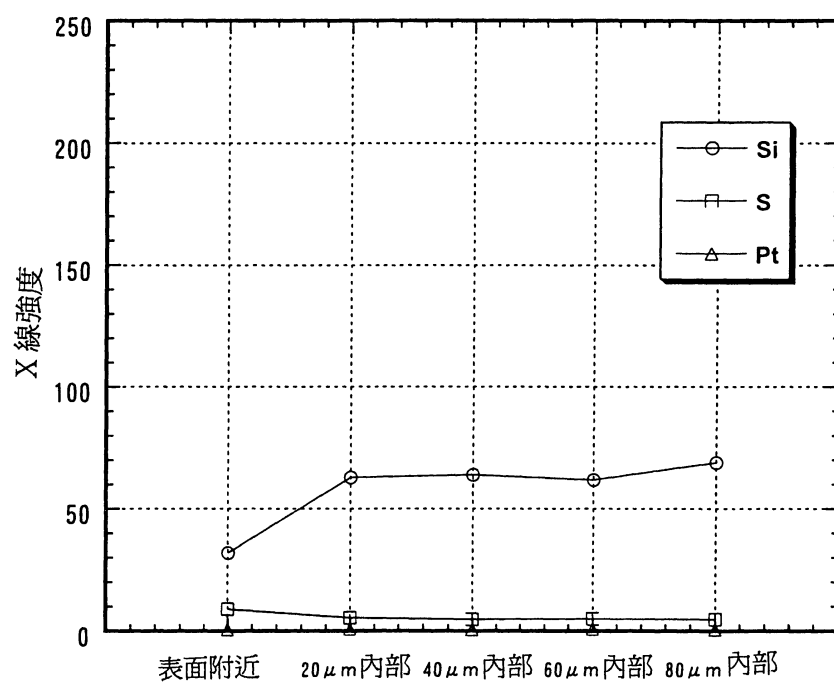
第 2 圖



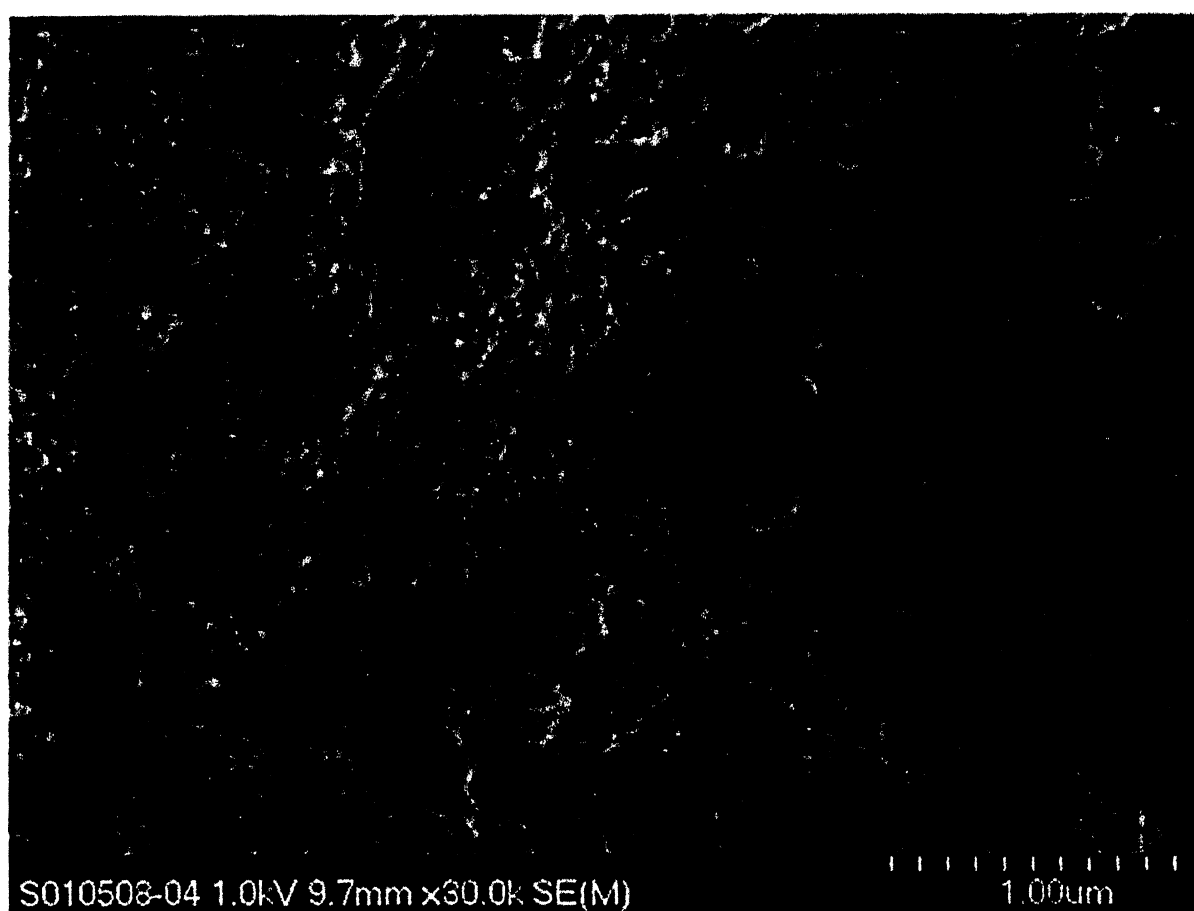
第 3 圖



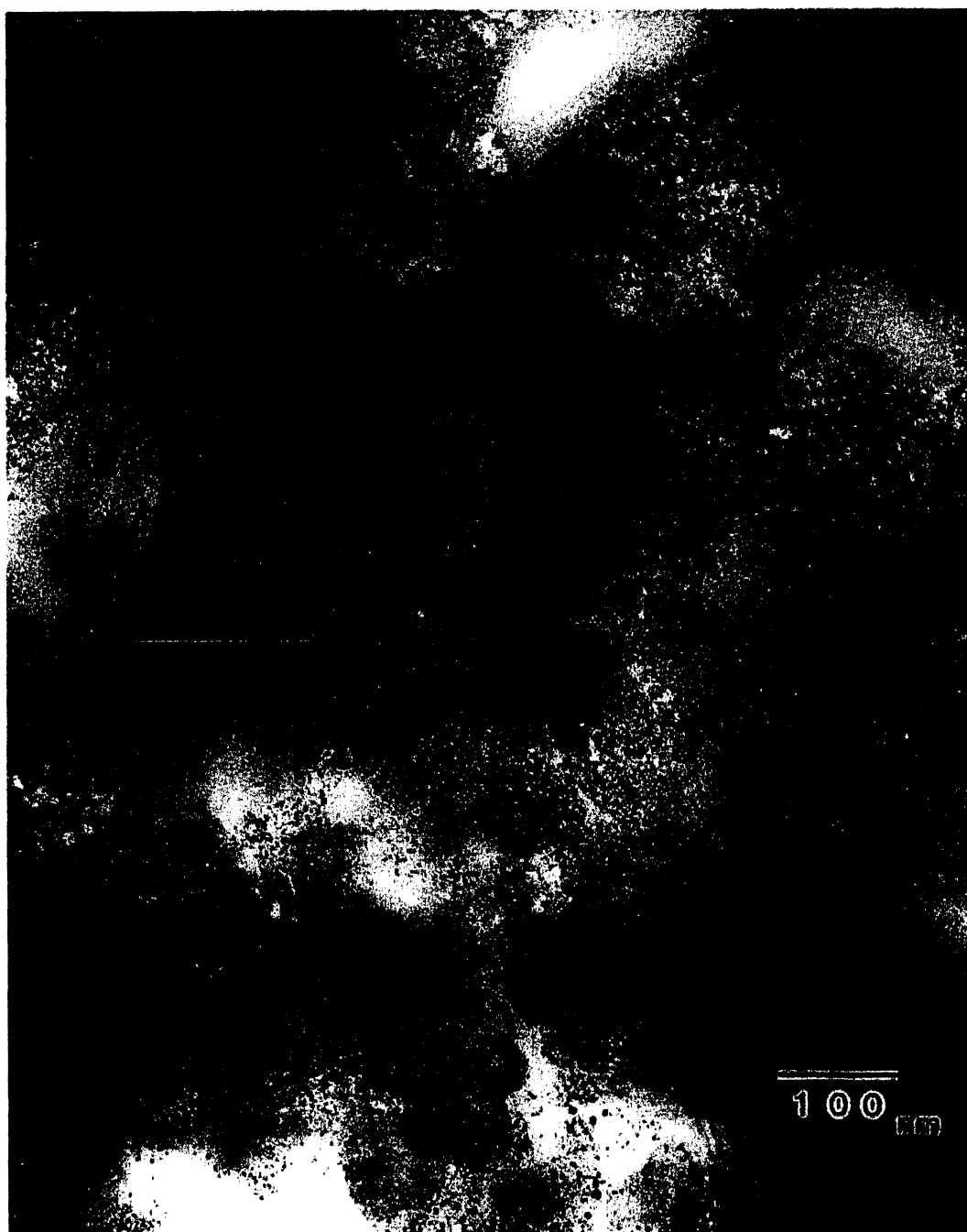
第 4 圖



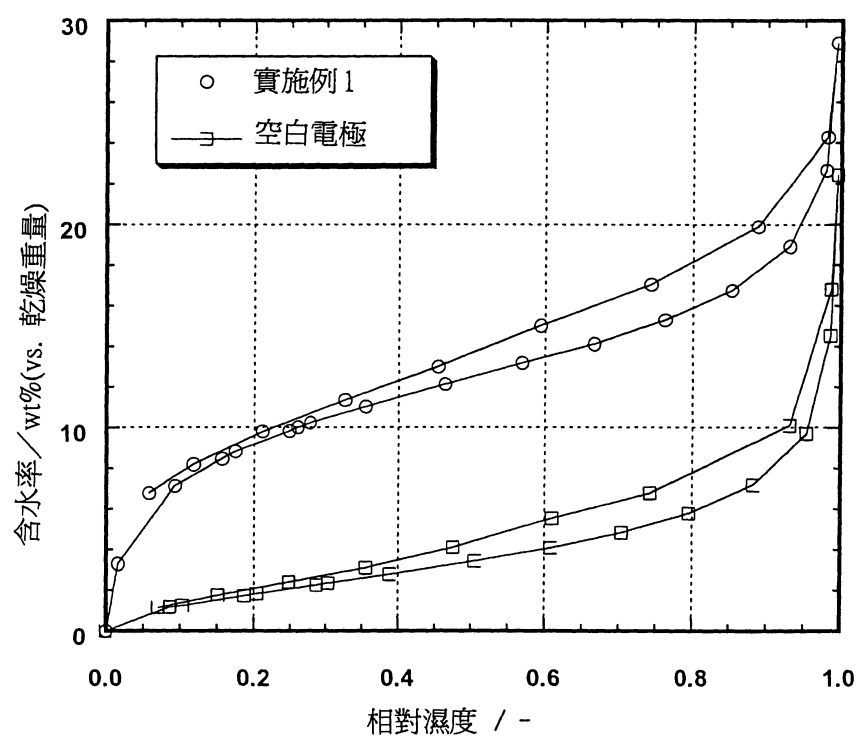
第 5 圖



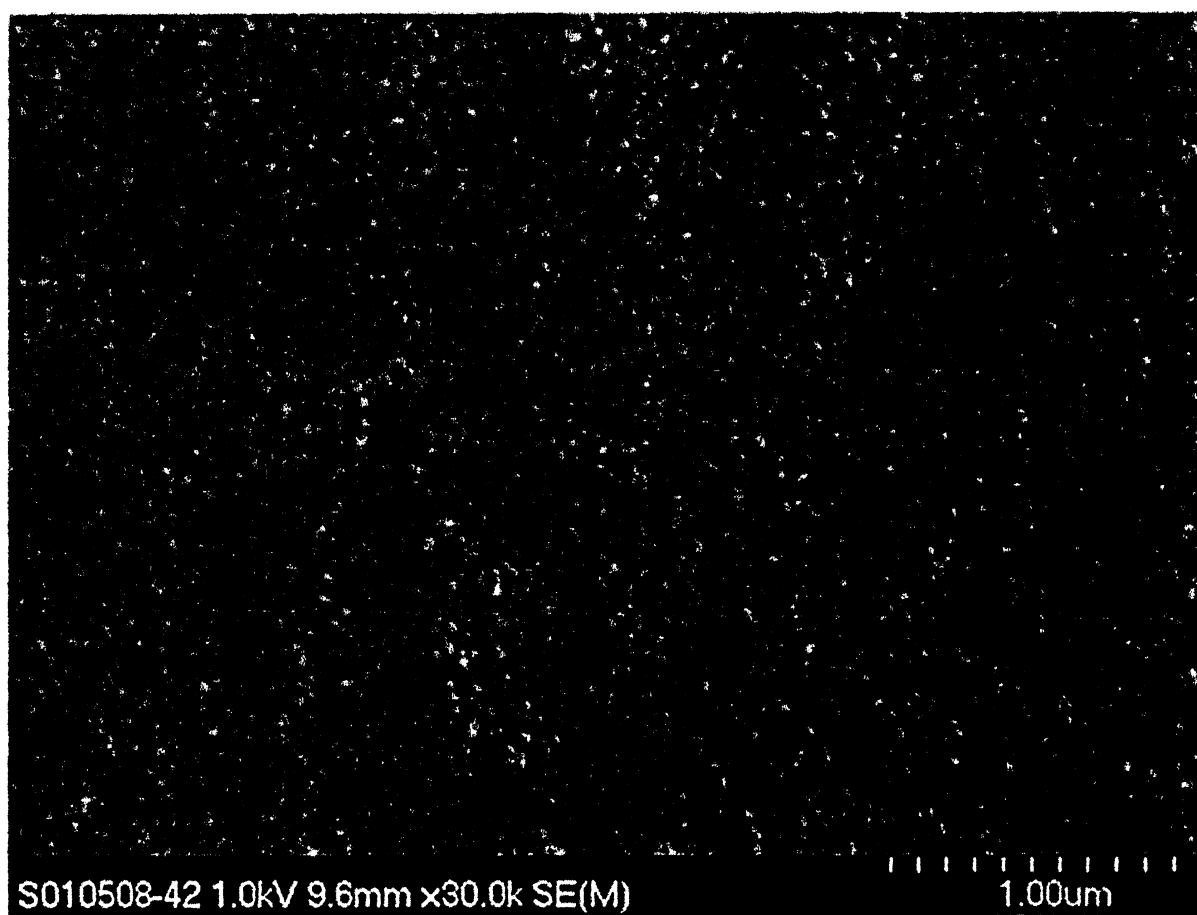
第 6 圖



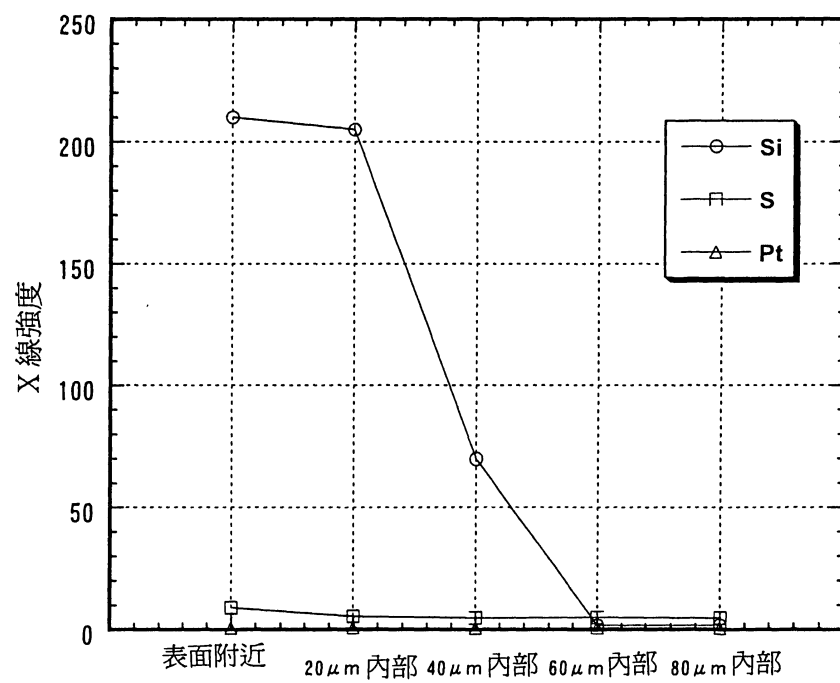
第7圖



第 8 圖



第 9 圖



六、申請專利範圍

第 91120606 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 9 月 18 日修正

1. 一種電極觸媒層，係包含載持觸媒粒子於導電粒子上之複合粒子、質子傳導聚合物、以及金屬氧化物之燃料電池用電極觸媒層，其特徵為：該金屬氧化物非粒狀。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極觸媒層，其中上述觸媒粒子表面之一部份被覆有質子傳導聚合物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電極觸媒層，其中上述質子傳導聚合物含上述金屬氧化物。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電極觸媒層，其中上述金屬氧化物係氧化矽。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電極觸媒層，其中上述金屬氧化物含量，對於電極投影面積之載持量係在 0.001 毫克 / 平方公分以上、10 毫克 / 平方公分以下。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電極觸媒層，其中上述金屬氧化物，係金屬氧化物前驅物經水解及聚縮合反應而得。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電極觸媒層，其中係以至少包含以下過程之方法製得：

(a) 形成含上述複合粒子及上述質子傳導聚合物之含聚合物集合物之過程，以及

(b) 以對應於上述金屬氧化物之金屬氧化物前驅物浸潤，隨後使該金屬氧化物前驅物起水解及聚縮合反應成上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

述金屬氧化物之過程。

8. 一種氣體擴散電極，其特徵為：具有如申請專利範圍第1至7項中任一項之電極觸媒層。

9. 一種膜、電極結合體、其特徵為：具有如申請專利範圍第1至7項中任一項之電極觸媒層。

10. 一種固體高分子型燃料電池，其特徵為：具有如申請專利範圍第1至7項中任一項之電極觸媒層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線