

發明專利說明書 200428697

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號 : 93103487

※ 申請日期 : 93.2.13

※IPC 分類 :

H01M 8/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

電觸媒及其製備方法

ELECTROCATALYSTS AND PROCESSES FOR PRODUCING

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

康斯坦提諾 科塔基斯

KOURTAKIS, KOSTANTINOS

住居所地址：(中文/英文)

美國賓州密迪亞市春草路804號

804 SPRINGLAWN DRIVE, MEDIA, PENNSYLVANIA 19063, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年02月13日；60/447,351

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種貴金屬觸媒及製造該觸媒之方法。本發明尤其有關一種以鉑為主之貴金屬觸媒。該等觸媒可作為陽極或陰極電觸媒。該等電觸媒可使用於燃料電池中。製造該等電觸媒之方法與膠體化學有部分關連。

【先前技術】

含有鉑之貴金屬電觸媒廣泛使用於燃料電池應用中。根據記載，二元觸媒(例如鈳及鉑者)在某些反應中具有協合效果。例如，記載鉑-鈳觸媒具有較純鉑高10倍之比活性。Watanabe等人，「Preparation of Highly Dispersed Pt + Ru Alloy Clusters and the Activity for the Electrooxidation of Methanol」，*J. Electroanal. Chem.*, 229, 395-406 (1987)。Watanabe等人揭示一種製造鉑/鈳觸媒之方法。該方法於膠態分散液中產生簇合物，觸媒濃度為每公升溶液約0.7克膠態金屬(鉑或鉑與鈳)。其他用以製造貴金屬觸媒之方法包括使用經酸處理之碳擔體。該等觸媒可用於電化學電池中。電化學電池通常包括藉電解質分隔之一陽極及一陰極。電化學電池之熟知用途係為在供以質子交換膜(以下稱為「PEM」)作為電解質之燃料電池(將燃料及氧化劑轉化成電能之電池)使用的組套中。該種電池中，反應物或還原流體(諸如氫)係提供至該陽極，而氧化劑(諸如氧或空氣)係提供至該陰極。該氫係於該陽極表面進行電化學反應，以產生氫離子及電子。該等電子傳導至外加負載電路，之後返回

該陰極，氫離子則輸送通經該電解質，而到達該陰極，在此處與該氧化劑及電子反應以產生水，並釋出熱能。

最有效率之燃料電池係使用純氫作為燃料且使用氧作為氧化劑。但純氫之使用具有已知之缺點，包括相對高之成本及儲存上之顧慮。因此，已嘗試使用純氫以外之燃料來操作燃料電池。

在有機/空氣燃料電池中，有機燃料(諸如甲醇、甲醛、或甲酸)係於陽極氧化成二氧化碳，而空氣或氧係於陰極還原成水。採用有機燃料之燃料電池對於定點及攜帶型應用皆極具吸引力，一部分是因為有機燃料之高比能量，例如甲醇之比能量係為每公斤6232瓦小時(Wh/kg)。有一種燃料電池係為「直接氧化」燃料電池，其中該有機燃料係直接進料至該陽極內，燃料在此氧化。因此，避免了用以將有機燃料轉化成富含氫之燃料氣體的重整器的需求，而可大幅節省燃料電池系統之重量及體積。直接甲醇燃料電池係為一種該燃料電池系統。

傳統上作為陽極電觸媒之材料係為承載於高表面積碳上之純金屬或單純合金(例如Pt, Pt/Ru, Pt~i)。例如，使用於堙(例如直接甲醇)燃料電池之先前技術陽極觸媒係以鉑(Pt)-鈦(Ru)合金為主。目前，已知之最佳觸媒係為Pt₅₀/Ru₅₀(下標中之數字係表示原子比)。Gasteiger等人，*J Phys. Chem.*, 98:617, 1994; Watanabe等，*J. Electroanal. Chem.*, 229-395, 1987。

用以製造貴金屬觸媒之部分已知方法係產生高度附聚於

該擔體上之貴金屬觸媒粒子，尤其是具有高值金屬對碳比例之經碳承載的觸媒。

仍需要一種改良之觸媒。期望將觸媒濃度最大化，對經承載觸媒而言，期望使該金屬粒子附聚於該擔體上的狀況減至最少，以使該金屬表面積最大化，而改善所製得之觸媒的反應性。

【發明內容】

本發明之一態樣係為一種製備貴金屬觸媒之方法。該方法係包括配製一含有價數低於(IV)之鉑的鉑試劑溶液；添加一氧化劑於該鉑試劑；配製經處理之粒狀碳；將該粒狀碳導入該鉑試劑溶液內；及使該含有粒狀碳之鉑溶液與沉澱劑接觸。

部分具體實例中，在配製該經處理粒狀碳之前，該方法包括配製含有價數低於(IV，亦以4+表示)之鈦的鈦試劑溶液，且將該鈦試劑溶液添加於該鉑試劑溶液中。

部分具體實例中，該鉑試劑係藉著配製氯鉑酸水溶液，添加亞硫酸氫鈉於該氯鉑酸水溶液中，以形成亞硫酸鉑(platinum sulfite acid)而形成。

本發明另一態樣係為一種包括粒狀碳擔體及具有低於(IV)之價數的粒狀鉑的貴金屬觸媒。該觸媒係具有低於約 $2.4 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 之附聚物總體積。較佳具體實例中，該粒狀碳擔體係經化學處理。該處理較佳係包括使該碳與選自由氧氣、過氧化氫、有機過氧化物、及臭氧所組成之群的試劑接觸。

【實施方式】

本發明提供一種經承載之貴金屬觸媒及其製備方法。該方法採用膠體化學，且包括使用界面活性劑或分散劑及經處理之碳擔體。該碳之處理可使用例如氧化酸達成。或該碳可使用諸如溫和氧化劑之試劑(可將該碳官能化且將該碳表面酸化)進行處理。

意料外地發現控制用以製造觸媒之特定組份相對於其他組份之添加速率，改善根據本發明所揭示之方法製得之觸媒的品質。亦意外地發現該方法中所使用之粒狀碳擔體於界面活性劑或分散劑存在下的官能化，在同時控制組份彼此相對之添加速率時，可使所製之觸媒的性質有意料外的改善，包括使該觸媒擔體上之金屬粒子附聚減至最少或消失。而且，在分散劑或界面活性劑存在下，性質之改善意外地大於該兩變數(即官能化及受控制之添加速率)個別所致之改善。雖然不期望本發明受限於任何特定理論，但相信該氯化鈦或價數低於IV之可溶性鈦前驅物(諸如 RuCl_3)與液體氧化劑(諸如過氧化氫)(兩者皆用於製造該觸媒)之反應產物、與經處理之粒狀碳於界面活性劑或分散劑存在下之相互作用(該相互作用與鈦及鉑放在一起的速率有一部分關係)在某一部分提供了該項令人意外的觀察結果。

本發明所揭示之方法於該觸媒製備期間在液體體積中提供高於習用方法的濃度之觸媒，及金屬或膠態氧化物粒子於該觸媒擔體上之較佳分散性及非附聚性。貴金屬粒子於觸媒擔體上之附聚係為相對高值之金屬-對-碳比例觸媒組

合物之已知問題。就較高值金屬對碳比例組合物、或富含金屬之組合物而言，該擔體表面之金屬或金屬氧化物粒子簇聚導致金屬或金屬氧化物粒子於該表面結構上之表面簇聚及附聚。本發明所稱之附聚係為二級結構，表示存在於該觸媒擔體上之較小貴金屬粒子的附聚。本發明所揭示之方法亦提供粒子附聚情況少於其他方法之觸媒，該等其他方法係諸如用於金屬對碳比例較低之觸媒組合物的方法，及其中於觸媒合成期間使用較高稀釋度之液體組份的合成方法(諸如 Watanabe 等人所揭示)。例如，當所製之觸媒中所含之金屬(例如 Pt/Ru 二元系統中之鉑及鈦)總量大於碳時，即金屬對碳之重量比大於 50 重量百分比金屬時，會發生該貴金屬粒子於該簇聚之碳擔體上附聚的情況。

附聚金屬或附聚膠態金屬氧化物粒子、或膠態金屬/膠態氧化物混合物之數量及尺寸的縮減(如本發明所揭示方法所提供)可藉透射式電子顯微鏡(TEM)計數及測量。亦可使用較低合成體積來製備該等觸媒。本發明所揭示之方法的一般體積產能約為 2.26 克觸媒/公升反應體積。Watanabe 所揭示方法之表面體積產能係 < 1 克觸媒/公升反應體積。

本發明所揭示之方法製得之觸媒可使用於燃料電池，尤其是作為用於燃料電池之經承載觸媒，例如作為直接甲醇燃料電池之陽極或陰極。該等觸媒可使用於燃料電池中之任何氧化或還原反應。而且，該等觸媒可使用於任何使用貴金屬觸媒的應用。

該等觸媒具有較習用二元金屬觸媒高之擔體中氧含量。

該等觸媒中所含之碳擔體的氧含量係由約0.1至約5重量百分比碳擔體，以約3至4重量百分比碳擔體為佳，而約2.45至約2.65重量百分比更佳。

一般碳擔體(在處理之前)係為具有不同表面積之混層或石墨碳，諸如Cabot Corporation之Vulcan® XC72R、Akzo Noble Ketjen® 600或300、Vulcan® Black Pearls (Cabot Corporation)、乙炔黑(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)及其他導電性碳物種。其他碳係包括乙炔黑及其他石墨粉末、單壁或多壁型碳奈管、纖維或其他碳結構(富勒烯(fullerene)、奈米突(nanohorn))。

該等觸媒亦具有異於習用貴金屬觸媒之顯微結構。相信該經處理之碳擔體與位於該觸媒中之金屬之間的相互作用產生高度分散之觸媒，而該擔體上之金屬附聚現象最少。附聚現象係為高值金屬：碳比例組合物會產生的問題。

為製得觸媒，配製含水之鉑混合物。該含水之鉑混合物係含有可溶性鉑前驅物，其或為低價狀態(低於Pt⁴⁺)或可還原成低價狀態。該含水之鉑混合物中之鉑較佳係於其+2氧化態下用以製造該觸媒。例如，氯鉑酸H₂PtCl₆可使用NaHSO₃於原位還原成H₃Pt(SO₃)₂OH鉑亞硫酸--一種Pt(II)試劑。氯鉑酸含有+4氧化態之Pt，即Pt(IV)。或可直接使用H₃Pt(SO₃)₂OH或其他可溶性鉑+2(Pt(II))鹽類，諸如四氯鉑酸(II)銨、四氯鉑酸(II)鉀、水溶性鉑(II)膦錯合物(例如氯化氯基三(2,3,5-三氯雜-7-磷鎢金剛烷)鉑(II)，(TPA)₃PtCl₂)或其他低價水溶性鉑鹽。然而，以使用氯鉑酸，之後與NaHSO₃

反應，或直接使用 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 為佳。

因此，在較佳具體實例中，本發明所揭示方法係採用含水之氯鉑酸溶液。該氯鉑酸溶液之濃度不重要。然而，氯鉑酸之濃度通常可於約1及約20重量百分比鉑之間變動，以約5至約15重量百分比鉑較佳。

含有鈦之試劑溶液，諸如氯化鈦溶液，於氧化劑(以過氧化氫為佳)存在下與含水之鉑混合物結合，以形成觸媒混合物。氯化鈦溶液可藉熟習此項技術者已知之方法製備。雖然該溶液中之氯化鈦濃度不重要，但較好是使用約1重量百分比至約10重量百分比，而約2重量百分比較佳。該氯化鈦溶液較佳係添加於該含水之鉑混合物。而且，該氯化鈦溶液較佳係於高於0.3毫莫耳Ru/分鐘之速率下添加，以約0.7至約4.0毫莫耳鈦/分鐘為佳，而約0.9至約3.6毫莫耳Ru/分鐘最佳。亦可使用其他可溶性鈦前驅物，諸如亞硝基硝酸鈦(III)、亞硝基硫酸鈦(III)及其他鈦價數低於(IV)之水溶性鈦試劑。以氯化鈦為佳。

在生成(或直接使用)Pt(II)試劑且形成觸媒混合物之後，將氧化劑(諸如過氧化氫)添加於該觸媒混合物中。其他適當之氧化劑係包括水溶性試劑(例如次氯酸)或氣相氧化劑(諸如臭氧)。氣相氧化劑可藉著冒泡送入該液體媒質中而導入。添加該氧化劑係將該Pt(II)試劑轉化成膠態 PtO_2 ，其中鉑係為Pt(IV)。該氧化劑之導入形成一膠體混合物，其中該鉑係為膠體形式。當該觸媒混合物中含有氯化鈦，且存有過量之氧化劑，例如過量之過氧化氫時，則該氧化劑可與

氯化釕反應而形成氧化釕，此化合物亦為膠體形式。

過氧化氫於該反應中之用量以 H_2O_2 對金屬總莫耳數之莫耳比計可由約15:1至700:1，以100:1至300:1較佳，而約211:1更佳。

或可與氯化釕同時地添加一部分過氧化氫，而非在添加該鉑溶液之後添加全部的過氧化氫。

可將界面活性劑或分散劑添加於該氯鉑酸溶液，之後添加 NaHSO_3 以生成 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 。或若直接摻入 $\text{Pt}(\text{II})$ 試劑而非於原位生成，則可直接加入界面活性劑或分散劑。然而，亦可在添加該氯化釕之後直接添加界面活性劑或分散劑，當界面活性劑可能發泡或與過氧化氫反應時，可能期望此種方式。另一備擇方式是可將該界面活性劑或分散劑添加於該碳擔體，隨之將該擔體添加於該膠體混合物。於一較佳具體實例中，該界面活性劑係在添加 RuCl_3 之後添加於該膠體混合物，視情況分散該碳擔體且將該界面活性劑碳擔體漿液添加於該反應混合物。

界面活性劑及分散劑係為熟習此項技術者已知。本發明所使用之分散劑係為一種可將固體細粒變成懸浮狀態，以抑制或防止其於流體媒質中附聚或沉降之材料。本發明所使用之界面活性劑一辭係描述具有特定之結構及性質特徵的物質，諸如兩性結構(具有具相反之溶解度傾向的基團)；在液體媒質中之溶解度；於特定濃度下形成微胞；於相界面上形成已定向之單層，界面活性劑分子及離子於相界面上形成已定向之單層(此情況下係為液體-固體界面)；及在

界面上之吸附性。因此，雖然界面活性劑可用以分散粒子，但分散劑並非必要具有界面活性劑之性質，且可藉由異於界面活性劑之機制操作。是故，該等辭彙在本發明中不能交換使用。適用於製造觸媒方法中之界面活性劑及分散劑可為含有羧酸根、磺酸根、硫酸根或磷酸根之陰離子性界面活性劑；非離子性界面活性劑，諸如自乙氧基化物、羧酸酯、羧酸胺、及聚氧化烯嵌段共聚物所衍生者。

在某些具體實例中，當使用界面活性劑時，以非離子性界面活性劑為佳。在某些具體實例中，當使用分散劑時，以陰離子性分散劑為佳。例示陰離子性界面活性劑有 Tergitol® 15-S-40 (25%水溶液)，其係烷基醇乙氧基化物。例示之非離子性分散劑有 Daxad® 分散劑，其係購自 Hampshire Chemical Corporation, Houston, Texas。Daxad® 分散劑係包括各種高及低分子量縮合萘磺酸鹽。

在某些具體實例中，該界面活性劑或分散劑係以懸浮液形式提供。該懸浮液係含有足以使該膠體及/或該碳擔體安定化之界面活性劑或分散劑。該懸浮液含有以固體結合總重量計約0.0001重量百分比至約20重量百分比之界面活性劑或分散劑較佳。固體之結合總重量係表示界面活性劑/分散劑、鉑、及粒狀碳之總重量。粒狀碳係於下文中討論。更佳懸浮液係含有以固體之結合總重量計約0.001至約10重量百分比之界面活性劑或分散劑，而約0.01至約5重量百分比之界面活性劑或分散劑更佳，約0.1至約2重量百分比之界面活性劑或分散劑又更佳。界面活性劑或分散劑於該

懸浮液中之濃度不重要。然而，已發現最好使用約10重量百分比之濃度的界面活性劑或分散劑。

備擇具體實例中，該界面活性劑或分散劑可以固體形式供料。當以固體形式供料時，界面活性劑或分散劑對鉑與粒狀碳之相對量較佳係與使用懸浮液形式供料之界面活性劑或分散劑的較佳量相同。

將氯化鉑(IV)轉化成亞硫酸氫鉑(II)之亞硫酸氫鈉 NaHSO_3 亦可存在於該懸浮液中，且可依此方式用以將該鉑轉化成+2氧化態。 NaHSO_3 之濃度可改變，以 NaHSO_3 對鉑之莫耳比表示較佳係由約3:1至約20:1，更佳係約5:1至約15:1，而約7:1至約12:1又更佳。

該鈦及鉑試劑結合以形成觸媒混合物且隨之添加過氧化氫之後，將經化學處理之碳(諸如經酸化之粒狀碳)添加於該觸媒混合物中。該碳可使用例如漿液或固體形式供料。化學處理該碳可藉熟習此項技術者已知之方法達成。酸化可使用各種氧化酸進行。例如，碳粒子可使用氧化劑(諸如氧氣、過氧化氫、有機過氧化物、臭氧)處理，或其可使用氧化酸(諸如例如硝酸、過氯酸、氯酸、高錳酸或鉻酸)氧化且酸化。在某些具體實例中，可使用稀酸溶液製得粒狀碳之漿液，且可藉加熱(例如使該漿液回流)進行酸化。可視情況(尤其是當該粒子係使用官能化劑諸如氧氣、臭氧或揮發性有機過氧化物處理時)將該粒子加熱至(例如)約 175°C 之溫度，不高於約 100°C 較佳，以避免該碳之分解。

粒狀碳之使用量係視所製觸媒之期望組成而定。該濃度

可由約0.01重量百分比至約99重量百分比之金屬(同時包括鉑及鈳)，及約1重量百分比至約99.99重量百分比之碳。除了鉑之外，該貴金屬組合物可為一或多種選自由鈳、鉻、鈳、鎢及鐵所組成之群的金屬。鈳及鉑較佳。

該碳添加於該觸媒混合物之後，該觸媒混合物及碳係與沉澱劑接觸，相信該沉澱劑係將該觸媒混合物部分還原，幫助該觸媒粒子沉澱或沉積於該碳擔體上。氫氣係為較佳之沉澱劑。與還原劑之接觸可視情況於受控環境下進行，諸如例如於氮存在下。當使用氫氣作為沉澱劑時，可期望使用惰性氛圍，諸如氮氛圍。

本發明所揭示且使用本發明揭示方法製得之觸媒可用於製造燃料電池。燃料電池一般係形成為薄膜電極組合體之組套或集合體形式，最好包括一經塗覆之基材、一陽極、陰極、及其他選擇性組件。該經塗覆基材可為例如經觸媒塗覆之膜(CCM)或於氣體擴散背襯層上塗覆觸媒以產生氣體擴散電極(GDE)。用以製造燃料電池時，本發明所揭示之觸媒有助於用來製造CCM或GDE。

該經塗覆基材係包括上層塗覆有本發明所描述之電觸媒塗層的基材。該經塗覆之基材可為經觸媒塗覆之膜或經塗覆之氣體擴散背襯。

該陽極與該陰極中之電觸媒一般誘發所需之電化學反應。該燃料電池一般亦包括一多孔導電性片狀材料，其係與各電極電接觸，容許該反應物擴散至該電極。如本發明所描述，該電觸媒塗覆組合物可塗覆一離子交換膜上，以

於其上層形成一陽極或一陰極，而形成一經觸媒塗覆之膜。或該電觸媒塗覆組合物可塗覆於一多孔導電性片狀材料上，一般稱為氣體擴散背襯。該氣體擴散背襯一般係由經處理以得到水潤濕性之織造或非織造碳纖維基材製得。該氣體擴散背襯基材可於一或兩表面上塗覆含有碳粒子及黏合劑(通常為PTFE)之多孔性薄層。該多孔性薄層通常稱為「氣體擴散層」。該電觸媒塗覆組合物可塗覆於該氣體擴散層上。

已知有各種用於CCM製造之技術。一般製造技術係包括施加電觸媒塗覆組合物於一基材(諸如離子交換聚合物膜)上。施加該電觸媒於該基材上之方法係包括噴霧、刷塗、貼片塗覆(patch coating)及網版印刷。

該電觸媒塗覆組合物一般包括陽極電觸媒、黏合劑(諸如離子交換聚合物)、及溶劑。因為該電觸媒塗覆組合物中所採用之離子交換聚合物不僅作為供電觸媒粒子使用之黏合劑，亦有助於將該電極固定於該膜上，故該組合物中之離子交換聚合物最好與該膜中之離子交換聚合物相容。該組合物中之離子交換聚合物與該膜中之離子交換聚合物相同類型最為典型。

適於使用本發明所述觸媒製造經塗覆基材之離子交換聚合物係包括高氟化離子交換聚合物。「高氟化」係表示該聚合物中之單價原子總數的至少90%係為氟原子。該聚合物以全氟化最為典型。使用於燃料電池中之聚合物一般具有磺酸根離子交換基。「磺酸根離子交換基」一辭係表示磺酸

基或磺酸基之鹽，一般為鹼金屬或銨鹽。在該聚合物欲使用於質子交換的應用(諸如燃料電池)中，聚合物一般為磺酸型。若在使用時，該電觸媒塗覆組合物中之聚合物並非磺酸型，則可使用後處理酸交換步驟，以於使用前將該聚合物轉化成酸。

所採用之離子交換聚合物係包括具有連接於主鏈之重現側鏈的聚合物主鏈，該側鏈具有該離子交換基。可使用均聚物或共聚物。共聚物一般係自一種單體(其係為單官能性單體且提供聚合物主鏈使用之碳原子)及第二種單體所形成，該第二種單體提供聚合物主鏈使用之碳原子且產生具有陽離子交換基或其前驅物(例如磺醯鹵基諸如磺醯氟(-SO₂F)，其可隨之水解成為磺酸根離子交換基)之側鏈。例如，可使用第一種氟化乙烯基單體與第二種具有磺醯氟基(-SO₂F)之氟化乙烯基單體的共聚物。例示第一種氟化乙烯基單體係包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、乙烯基氟、亞乙烯基氟、三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(烷基乙烯醚)、及其中兩種或多種之混合物。例示第二種單體係包括具有磺酸根離子交換基或其前驅基團之氟化乙烯基醚，其可於該聚合物中提供所期望之側鏈。該第一種單體亦可具有不干擾該磺酸根離子交換基之離子交換功能的側鏈。若需要，亦可將附加單體摻入該聚合物中。

用以製造經塗覆基材之典型聚合物係包括具有高度氟化(最典型為全氟化)碳主鏈之聚合物，其具有以通式 $-(O-CF_2-CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_3H$ 所示之側鏈，其中 R_f 及 R'_f

個別選自 F、Cl 及具有 1 至 10 個碳原子之全氟化烷基，其中 $a=0$ 、1 或 2。適當之聚合物的特例係包括美國專利第 3,282,875 號、第 4,358,545 號及第 4,940,525 號所揭示者。一例示聚合物係包括全氟碳主鏈及通式 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$ 所示之側鏈。該等聚合物係揭示於美國專利第 3,282,875 號中，可藉著四氟乙烯 (TFE) 與全氟乙基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 全氟 (3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺醯氟) (PDMOF) 共聚，之後藉著磺醯氟基之水解轉化成磺酸根，且離子交換轉化成酸 (亦稱為質子型) 而製得。美國專利第 4,358,545 號及第 4,940,525 號所揭示之類型的例示聚合物具有側鏈 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ 。該聚合物可藉著四氟乙烯 (TFE) 與全氟乙基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 全氟 (3-氧雜-4-戊烯磺醯氟) (POPF) 共聚，之後水解且酸交換而製得。

就前文所述之類型的全氟化聚合物而言，聚合物之離子交換能力可使用離子交換比 ("IXR") 表示。離子交換比係為該聚合物主鏈中碳原子相對於該離子交換基之數值。該聚合物可有寬幅 IXR 值範圍。然而，全氟化磺酸根聚合物之 IXR 範圍係由約 7 至約 33。就前述類型之全氟化聚合物而言，聚合物之陽離子性交換能力可使用當量重量 (EW) 表示。本發明所使用之當量重量 (EW) 係為中和一當量 NaOH 所需之酸型聚合物的重量。就具有全氟化主鏈及側鏈 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (或其鹽) 之磺酸根聚合物而言，對應於 IXR 約 7 至約 33 之當量重量範圍係為約 700 EW

至約2000 EW。該聚合物之較佳IXR範圍係約8至約23(750至1500 EW)，而更佳範圍係約9至約15(800至1100 EW)。

可使用與產生GDE及CCM之方法或將該觸媒塗覆於該基材上之方法相容的任何液體媒質。該媒質最好具有充分低之沸點，以足以在所使用之程序條件下迅速乾燥電極層，但是該組合物卻不會快速乾燥至使得該組合物在傳送至該膜之前即於該基材上乾燥。欲採用可燃性成份時，該媒質可選擇使該成份所伴隨之程序危險性減至最小，因為該媒質在使用期間係與該觸媒接觸。該媒質在離子交換聚合物(當係為酸型時，具有強酸活性)存在下亦充分安定。該液體媒質一般為極性，以與該離子交換聚合物相容，且最好可潤濕該膜。雖可使用水作為該液體媒質，但該媒質較佳係使得該離子交換聚合物在乾燥時聚結，而不需使用後處理步驟(諸如加熱)來形成安定之電極層。

許多極性有機液體或其混合物皆可作為供電觸媒塗覆組合物使用的適當液體媒質。若不干擾塗覆程序，則該媒質中可含有少量水。雖某些極性有機液體可在充分大量時潤脹該膜，但該電觸媒塗覆中所使用之液體的量最好小至使得該過程中因潤脹所致之副作用極小或無法偵測。相信可潤脹該離子交換膜之溶劑可使電極與該膜更完全地接觸且更牢固。各種醇極為適用為該液體媒質。

一般液體媒質係包括適當之C₄至C₈烷醇，諸如正-、異-、第二-及第三-丁醇；異構5-碳醇，諸如1,2-及3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基、1-丁醇等；異構6-碳醇，諸如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；異構C₇醇及異構C₈醇。環狀醇亦適用。較佳醇類有正丁醇及正己醇，而正己醇更佳。

該陽極電觸媒中液體媒質之量不定，且由所用之媒質類型、該電觸媒塗層之成份、所使用之塗覆設備類型、所需之電極厚度、程序速度等而定。

已發現酸型全氟化磺酸聚合物於水/醇分散液中之市售分散液(E.I. du Pont de Nemours and Company所售商標Nafion®)可作為起始物質，來製備該電觸媒塗覆組合物。使用此種含有酸型全氟化磺酸聚合物之分散液的離子交換聚合物作為該電觸媒塗覆組合物之黏合劑及質子傳遞組份時，可添加該電觸媒以形成電觸媒塗覆組合物。

該電觸媒塗覆組合物中，最好調整陽極電觸媒、離子交換聚合物及其他組份(若存在)之量，使得該陽極電觸媒以所形成之電極計時係為主組份。該電極中，陽極電觸媒對離子交換聚合物之重量比約2:1至約10:1更佳。

可使用已知之電觸媒塗覆技術，且產生具有由極厚(例如20微米或更厚)至極薄(例如1微米或更薄)之基本上任何厚度的各種施加層。

用於製備塗覆有觸媒之膜(CCM)的基材可為與前文討論使用於該電觸媒塗覆組合物中者相同之離子交換聚合物的薄膜。該膜可藉已知擠塑或鑄造技術製得，且具有可視所期望應用而變化之厚度。該膜一般具有350微米或較薄之厚

度，唯近來採用相對薄(即50微米或更薄)之膜。雖然該聚合物可為鹼金屬或銨鹽形式，但該膜中之聚合物一般係為酸形式，以避免後處理酸交換步驟。適當之酸型全氟化磺酸聚合物膜係E.I. du Pont de Nemours and Company所售商標Nafion®。

強化全氟化離子交換聚合物膜亦可使用於CCM製造。強化膜可藉著以離子交換聚合物浸漬多孔膨脹PTFE(ePTFE)而製得。ePTFE係W.L. Gore and Associates, Inc., Elkton, MD所購商標「Goretex」及Tetratex, Feasterville, PA所售商標「Tetratex」。使用全氟化磺酸聚合物浸漬ePTFE係揭示於美國專利第5,547,551號及第6,110,333號中。

或該離子交換膜可為多孔擔體。多孔擔體可改善某些應用之機械性質且/或降低成本。該多孔擔體可自廣幅範圍之組份製得，包括烴類及聚烯烴類，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、包括聚烯烴之共聚物、及其類者。亦可使用全鹵化聚合物，諸如全氯三氟乙烯。該膜亦可自聚苯并咪唑(polybenzimidazole)聚合物製得，例如，如美國專利第5,525,436號、第5,716,727號、第6,025,085號及第6,099,988號所述般地澆鑄摻雜有三氟乙酸(TFA)之聚苯并咪唑於磷酸(H_3PO_4)中的溶液而製得。

該氣體擴散背襯係包括一自織造或非織造碳纖維製得之多孔導電性片狀材料，諸如紙或布，其可經處理以具有親水性質或疏水性質；及一氣體擴散層，其一般包括碳粒子薄膜及氟聚合物諸如PTFE。該電觸媒塗覆組合物係塗覆於

該氣體擴散背襯上。形成該陽極或陰極之電觸媒塗覆組合物係與前文所述用以製造經觸媒塗覆之薄膜者相同。

包括該膜及氣體擴散背襯(該電觸媒組合物係塗覆於該膜上或該氣體擴散背襯上或兩者上)之組合體有時稱為膜電極組合體("MEA")。由導電性材料製得且提供反應物流動場之偶極隔板係放置於多個相鄰MEAs之間。依此方式組合多個MEAs及偶極板，以提供燃料電池組套。

至於在燃料電池中有效地發揮功能之電極，則配置有效之陽極及陰極電觸媒部位。有效陽極及陰極電觸媒部位具有數項所需特徵：(1)反應物易到達該等部位，(2)該等部位係與該氣體擴散層電聯，及(3)該等部位係離子性連接於該燃料電池電解質。

期望將燃料電池組套中之反應物流體流通道密封，以防止該燃料及氧化劑流體流洩漏或相互混合。燃料電池組套一般採用流體密封性彈性密封物，諸如介於該等隔板與膜之間的彈性墊圈。該等密封物一般外接歧管及電化學活性區。可藉著施加壓縮力於該彈性墊圈密封物而達到密封效果。壓縮同時促進隔板與MEAs之表面間的密封及電接觸，及相鄰燃料電池組套組件之間的密封。習用燃料電池組套中，該燃料電池組套一般藉著一或多個金屬繫桿或拉伸構件於一對端板之間壓縮且保持於其組裝狀態。該繫桿一般係延伸通經該組套端板中所形成之孔，且具有組合螺帽或其他固定裝置，以將其固定於該組套組合體中。該繫桿可在外部，即非延伸通經該燃料電池板及MEAs，但外部繫桿

會大幅增加組套重量及體積。通常最好係使用一或多個內部繫桿，其於組套端板之間延伸，通經該燃料電池板及MEAs中之開口，如美國專利第5,484,666號所述。一般，採用彈性膜與繫桿及端板共同操作，以將兩端板彼此推近，而壓縮該燃料電池組套。

該彈性膜調整因為(例如)熱或壓力產生之膨脹及收縮所致的組套長度變化及/或變形。即，若該燃料電池組合體之厚度縮小，則該彈性構件膨脹以保持燃料電池組合體上之壓縮負荷。該彈性構件亦可壓縮以調整燃料電池組合體之厚度增加。該彈性構件最好係選擇在操作燃料電池之預期膨脹及收縮極限內，於燃料電池組合體提供實質均勻之壓縮力。該彈性構件可包括機械彈簧或水力或氣力活塞，或彈簧板、或壓力墊、或其他彈性壓縮裝置或機制。例如，可將一或多個彈簧板層疊為組套。該彈性構件與拉伸構件共同作用，將該端板彼此推近，以於燃料電池組合體上施加壓縮力，且於該拉伸構件上施加拉伸負荷。

實施例

對照例 A

34.55克10.13重量%(以Pt計)氯鉑酸溶液(藉著結合購自Aldrich, St. Louis, MO之 H_2PtCl_6 , 26.258-7與水，以產生以鉑計為10.13重量%水溶液)及500毫升水添加於裝有磁性攪拌棒而放置於大型磁性攪拌板上之10公升容器。添加17.65克 NaHSO_3 (3556,01，購自J.T. Baker, Phillipsburg, NJ)，攪拌5分鐘。此時之pH使用碳酸鈉稀溶液調至約5.0。添加858

毫升30重量%過氧化氫溶液(VWR, West Chester, PA)。溶液pH使用碳酸氫鈉溶液控制於5。89.77克2.02重量%(以Ru計)氯化鈦溶液(藉著混合 RuCl_3 與水製備以鈦計為2.02重量%之溶液而製備)使用300毫升水稀釋，使用15分鐘時間緩緩添加於該溶液。添加期間，pH控制於約5.0(使用10% NaOH溶液，亦以20毫升/分鐘之速率添加)。添加期間，藉著在整個 RuCl_3 添加過程中置入數個冰塊(以蒸餾水製備)而控制溫度。使得 RuCl_3 添加期間之溫度不超過約 50°C 。添加1.69克Vulcan® XC-72R碳(Cabot Corporation, Boston, MA)，攪拌15分鐘，直至pH穩定。

隨後將該混合物置入一容器中，氮氣係經由位在液面下接近反應器底部的玻璃料導入(速率150毫升/分鐘)。隨後導入130毫升/分鐘100% H_2 氣體，混合物在機械攪拌下以氫「氣體鼓泡」約5小時。

在氫鼓泡步驟之後，反應器以 N_2 氣體清洗約20分鐘(速率為50毫升/分鐘)，隨之於兩微米濾盤上過濾。之後以5公升水洗滌。使用之前，濾渣於空氣中乾燥隔夜。

此對照例中，未使用界面活性劑或分散劑。此外，該碳擔體未經處理。

如表1所示，顯然此實施例所得之整體附聚物體積大於期望值。

實施例1

31.42克11.14重量%(以Pt計)氯鉑酸溶液(如對照例1所述般製備)及500毫升水添加於裝有磁性攪拌棒而放置於大型

磁性攪拌板上之10公升容器。0.10克10重量%含有Daxad® 15LS分散劑(Dow Chemical之子公司Hampshire Chemical Corporation, Houston Texas)之含水懸浮液添加於該氯鉑酸溶液中。添加17.65克亞硫酸氫鈉 NaHSO_3 (J.T. Baker, 3556,01, Phillisburg, NJ)，攪拌五分鐘。

pH使用碳酸鈉稀溶液調至約5.0。添加858毫升30重量%過氧化氫溶液(VWR, West Chester, PA)。溶液pH使用碳酸氫鈉溶液控制於5。89.77克2.02重量%(以Ru計)氯化鈦溶液(藉著混合 RuCl_3 , 206229, St. Louis, MO與水製備以鈦計為2.02重量%之溶液而製備)使用300毫升水稀釋，使用15分鐘時間緩緩添加於該溶液。添加期間，pH控制於約5.0(使用10% NaOH 溶液，亦以20毫升/分鐘之速率添加)。添加期間，藉著在整個 RuCl_3 添加過程中置入數個冰塊(以蒸餾水製備)而控制溫度。使得 RuCl_3 添加期間之溫度不超過約 50°C 。

Vulcan® XC-72R粉末預先以下述方法處理：60.2克粉末以2%硝酸(藉著以水稀釋69%硝酸而製備，J.T. Baker)調漿。該物質回流 $5\frac{1}{2}$ 小時，於2微米濾器上過濾，於 100°C 下於真空爐中乾燥五小時。在攪拌下使用15分鐘將1.69克此物質添加於該混合物中，直至pH穩定。

隨後將該混合物置入一容器中，氮氣係經由位在液面下接近反應器底部的玻璃料導入(速率150毫升/分鐘)。隨後導入130毫升/分鐘100% H_2 氣體，混合物在機械攪拌下以氫「氣體鼓泡」約5小時。

在氫鼓泡步驟之後，反應器以 N_2 氣體清洗約20分鐘(速率

為50毫升/分鐘)，隨之於兩微米濾盤上過濾。之後以5公升水洗滌。形成之濾渣在使用之前於空氣中乾燥隔夜。

使用如同前述方法製得第二種觸媒。使用34.55克10.13重量%(以Pt計)氯鉑酸溶液。使用15分鐘時間添加89.77克2.02重量%(以Ru計)氯化鈦溶液。在添加亞硫酸氫鈉之前，在該氯鉑酸溶液中添加0.10克含有10重量% Daxad® 15LS分散劑(Dow Chemical之子公司 Hampshire Chemical Corporation, Houston Texas)之含水懸浮液。

Vulcan® XC-72R粉末預先以下述方法處理：60.2克粉末以2%硝酸(藉著以水稀釋69%硝酸而製備，J.T. Baker)調漿。該物質回流5¹/₂小時，於2微米濾器上過濾，於100℃下於真空爐中乾燥五小時。該反應使用1.69克此物質。

該兩觸媒各藉著於100,000×倍率下檢視28張個別透射式電子顯微相片來分析。在所有情況下，有30%視野被觸媒粒子所佔據。該兩製劑之兩個別測量值的平均值係列於表1中。

此實施例係證明迅速RuCl₃添加速率，加上經處理之碳擔體，且存有分散劑時，有利於形成非附聚性觸媒粉末，如表1中0.03 nm³/nm²之響應所示。

對照例B

使用實施例1所述之方法，不同處如下。使用34.55克10.13重量%(以Pt計)氯鉑酸溶液(藉著結合購自Aldrich, St. Louis, MO之H₂PtCl₆, 26.258-7與水，以產生以鉑計為10.13重量%水溶液)。

使用 78.64 克 2.1 重量 % (以 Ru 計) 氯化鈦溶液 (藉著混合 RuCl_3 , 206229, St. Louis, MO 而製備)。該氯化鈦溶液係使用 60 分鐘時間添加。

在添加氯化鈦之後，添加碳之前，添加 0.005 克 Tergitol® TM15-S-9 界面活性劑 (Dow Chemical Company, Union Carbide, Danbury, CT)。

Vulcan® XC-72R 粉末預先以下述方法處理：60.2 克粉末以 2% 硝酸 (藉著以水稀釋 69% 硝酸而製備，J.T. Baker) 調漿。該物質回流 $5\frac{1}{2}$ 小時，於 2 微米濾器上過濾，於 100°C 下於真空爐中乾燥五小時。該反應使用 1.69 克此物質。

製備第二種觸媒試樣。使用 34.55 克 10.13 重量 % (以 Pt 計) 氯鉑酸溶液 (藉著結合購自 Aldrich, St. Louis, MO 之 H_2PtCl_6 , 26.258-7 與水，以產生以鉑計為 10.13 重量 % 水溶液)。

使用 78.64 克 1.81 重量 % (以 Ru 計) 氯化鈦溶液 (藉著混合 RuCl_3 , 206229, St. Louis, MO 而製備)。該氯化鈦溶液係使用 60 分鐘時間添加。

在添加氯化鈦之後，添加碳之前，添加 0.005 克 Tergitol® TM15-S-9 界面活性劑 (Dow Chemical Company, Union Carbide, Danbury, CT)。

Vulcan® XC-72R 粉末預先以下述方法處理：60.2 克粉末以 2% 硝酸 (藉著以水稀釋 69% 硝酸而製備，J.T. Baker) 調漿。該物質回流 $5\frac{1}{2}$ 小時，於 2 微米濾器上過濾，於 100°C 下於真空爐中乾燥五小時。該反應使用 1.69 克此物質。

該兩觸媒各藉著於 $100,000\times$ 倍率下檢視 28 張個別透射式

電子顯微相片來分析。在所有情況下，有30%視野被觸媒粒子所佔據。該兩製劑之兩個別測量值的平均值係列於表1中。

此對照例係說明緩慢之 RuCl_3 添加速率(低於每分鐘0.3毫莫耳Ru)，加上分散劑及經處理之擔體時，產生在該觸媒擔體上出現高度金屬粒子附聚現象的觸媒，如表1中 $3.84 \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 之「響應」所示。

對照例 C

使用實施例1所述之方法，不同處如下。使用34.55克10.13重量%(以Pt計)氯鉑酸溶液(藉著結合購自Aldrich, 26.258-7, St. Louis, MO之 H_2PtCl_6 與水，以產生以鉑計為10.13重量%水溶液)。

使用78.64克2.31重量%(以Ru計)氯化釕溶液(藉著混合 RuCl_3 , 206229, St. Louis, MO而製備)。該氯化釕溶液係使用60分鐘時間添加。

在添加亞硫酸氫鈉之前，添加0.10克10重量%含有Daxad® 15LS分散劑(Dow Chemical之子公司Hampshire Chemical Corporation, Houston Texas)之含水懸浮液於該氯鉑酸溶液中。

Vulcan® XC-72R粉末預先以下述方法處理：60.2克粉末以2%硝酸(藉著以水稀釋69%硝酸而製備，J.T. Baker)調漿。該物質回流 $5\frac{1}{2}$ 小時，於2微米濾器上過濾，於 100°C 下於真空爐中乾燥五小時。該反應使用1.69克此物質。

此對照例顯示緩慢之 RuCl_3 添加速率(0.3毫莫耳Ru/分

鐘)，加上界面活性劑及經處理之擔體時，產生在該擔體上出現高度金屬粒子附聚現象的觸媒，如表1中 $5.49 \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 之響應所示。

實施例2

使用實施例1所述之方法，不同處如下。使用34.55克10.13重量%(以Pt計)氯鉑酸溶液。

使用78.64克1.81重量%(以Ru計)氯化鈦溶液。該氯化鈦溶液係使用15分鐘時間添加。

在添加氯化鈦之後，添加碳之前，添加0.005克Tergitol® TM15-S-9界面活性劑(Dow Chemical Company, Union Carbide, Danbury, CT)。

Vulcan® XC-72R粉末預先以下述方法處理：60.2克粉末以2%硝酸(藉著以水稀釋69%硝酸而製備，J.T. Baker)調漿。該物質回流 $5\frac{1}{2}$ 小時，於2微米濾器上過濾，於 100°C 下於真空爐中乾燥五小時。該反應使用1.69克此物質。

此實施例係證明迅速 RuCl_3 添加速率(0.94毫莫耳Ru/分鐘)，加上經處理之碳擔體，且存有界面活性劑時，有利於形成非附聚性觸媒粉末，如表1中 $0.0 \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 之響應所示。

對照例1及2及對照例B及C顯示高於每分鐘0.3毫莫耳鈦之 RuCl_3 添加速率，加上經處理之擔體及分散劑或界面活性劑，產生具有最少附聚現象之觸媒。

實施例3

此實施例中，同時添加實例 H_2O_2 及 RuCl_3 ；而且該界面活性劑及碳擔體係於添加84.34克12.45重量%(以Pt計)氯鉑酸

溶液之前預先混合，與1500毫升水添加於裝有磁性攪拌棒且放置於大型磁性攪拌板上之10公升容器中。添加52.94克 NaHSO_3 (J.T. Baker, 3556,01, Phillisburg, NJ)，攪拌五分鐘。pH使用碳酸鈉稀溶液調至約5.0。添加400毫升30重量%過氧化氫溶液(VWR, West Chester, PA)。溶液pH使用碳酸氫鈉溶液控制於5。214.17克2.54重量%(以Ru計)氯化鈳溶液使用300毫升水稀釋，使用15分鐘時間緩緩添加於該溶液。添加期間，pH控制於約5.0(使用10% NaOH溶液，亦以20毫升/分鐘之速率添加)。在整個 RuCl_3 添加過程中置入數個冰塊(以蒸餾水製備)而控制溫度。在 RuCl_3 添加期間，使用相同時間週期同時添加其餘 H_2O_2 溶液(2174毫升)。 RuCl_3 添加期間之溫度不超過約 50°C 。

5.07克Vulcan® XC-72R碳(Cabot Corporation, Boston, MA)藉著將61.21克Vulcan® XC72R粉末(Cabot Co, Boston, MA)置入1公升2百分比 HNO_3 中而進行酸處理。該碳及酸係回流 $5\frac{1}{2}$ 小時，冷卻，經2微米濾器上過濾，於 100°C 下在真空爐中乾燥5小時。經處理之碳與0.15克10重量%含有Tergitol® TM15-S-9界面活性劑(Dow Chemical Company, Union Carbide, Danbury, CT)之溶液混合。該碳與界面活性劑混合物在使用之前碾磨兩分鐘。

該經酸處理之Vulcan® XC-72R碳與Tergitol®界面活性劑之混合物添加於裝有鉑及鈳試劑之反應器中，攪拌15分鐘，直至pH穩定。結合之混合物隨之置入一容器中，氮氣係經由位在液面下接近反應器底部的玻璃料導入。隨後於

130毫升/分鐘速率下導入100% H₂氣體，混合物在機械攪拌下以氫鼓泡約12小時。在氫鼓泡步驟之後，反應器以N₂氣體清洗約20分鐘(速率為50毫升/分鐘)，隨之於兩微米濾盤上過濾。之後以5公升水洗滌，在使用之前於空氣中乾燥隔夜。

實施例3證明在使用經處理之碳、界面活性劑及快速RuCl₃添加速率之系統中，一部分過氧化氫可與氯化釕溶液共同添加。此種變化方法之優點為其更充分控制反應，尤其是可發生之發泡(過氧化氫分解所連帶發生)。

對照例D

使用如同實施例3所述之方法。使用84.34克12.45重量% Pt溶液及214.17克2.54重量% Ru溶液。不在任何步驟中添加界面活性劑。

該觸媒材料在以H₂氣體鼓泡14小時之後進行過濾且以水洗滌。在洗滌步驟中，濾液顏色極暗。產物藉ICP(感應耦合電漿)分析及XRF(X-射線螢光光譜)分析兩者進行之最終分析顯示該貴金屬觸媒未完全沉積於該碳擔體上。該粉末藉XRF測量之Pt:Ru原子比係為0.74，且以ICP測量為0.9。

此實施例採用經75.9重量% Pt/Ru處理之Vulcan®碳，且不添加界面活性劑。結果係為貴金屬未完全沉積於該觸媒擔體上。顯示採用界面活性劑或分散劑及經處理之碳來製造經擔體化貴金屬觸媒的重要性。

表1 實施例1至3及對照例A至D之結果

表1所示之數據係為將28個影像所得之附聚物體積加起

來(各為100,000×放大倍率；觸媒佔有視野之1/3)，然後除以在28張相片上成像之幾何總面積，所得到之附聚物總體積/幾何面積。

為得到該數據，貴金屬粒子之附聚物體積(以 nm^3 表示)係除以在二十八個影像中所測量之二維幾何總面積。該數標為「響應」，且以 $\text{nm}^3 \times 10^{11} / \text{在觸媒表面上成像之} \text{nm}^2 \text{幾何面積的單位來表示}$ 。假設在該碳擔體上之貴金屬附聚物係為球形附聚物幾何形狀。

表 1

	RuCl ₃ 添加時間	添加速率，毫莫耳Ru/分鐘	界面活性劑/分散劑	碳擔體類型	響應 $\text{nm}^3 \times 10^{11}$ (nm^3 附聚物體積/ nm^2 觸媒幾何面積)
1	15.00	1.20	Daxad®	經處理	0.03
對照例B	60.00	0.25	Tergitol®	經處理	3.84
對照例C	60.00		Daxad®	經處理	5.49
實施例2	15.00	0.94	Tergitol®	經處理	0.00
對照例A：對照例基本情況：無界面活性劑或經處理之碳	15	1.2	無	未處理	2.48
實施例3：RuCl ₃ 及一部分H ₂ O ₂ 共同添加	15	3.59	Tergitol®	經處理	1.61
對照例D，RuCl ₃ 及一部分H ₂ O ₂ 共同添加，但不使用界面活性劑；顯示使用界面活性劑且同時使用經處理之碳擔體的重要性	15	3.59	無	經處理	無產物

分析實施例1及2與對照例B及C以作為以統計設計之實驗的龐大數據組的一部分，其中研究三頁參數(i)碳擔體處理對未處理，(ii)分散劑(Daxad®)對界面活性劑(Tergitol®)

添加，及(iii)RuCl₃添加速率(15對60分鐘)。使用ECHIP軟體進行統計分析(ECHIP Incorporated, Hockessin, DE)。針對統計設計之實驗的概念描述係描述於教科書中，諸如 *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, G. Box, W. Hunter, J. Hunter, John Wiley and Sons, 1978。

前述數據之統計分析顯示較快速之釐添加速率(使用15分鐘進行)及碳擔體處理最好存有該界面活性劑或分散劑。此外，在存有該界面活性劑或分散劑時，發現釐添加速率與碳擔體處理之間有一意料外、經統計證實(大於95%可信度)之雙向相互影響。兩項重要參數之間具有完全意料外且非常強之相互影響，而使該貴金屬觸媒粒子於該擔體上之附聚程度減至最低。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種貴金屬觸媒及製造該觸媒之方法。該等觸媒可使用於諸如燃料電池之應用。該等觸媒具有較習用貴金屬觸媒減少觸媒粒子附聚之現象。

陸、英文發明摘要：

Noble metal catalysts and methods for producing the catalysts are provided. The catalysts are useful in applications such as fuel cells. The catalysts exhibit reduced agglomeration of catalyst particles as compared to conventional noble metal catalysts.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備貴金屬觸媒之方法，其包括提供含有價數低於(IV)之鉑的鉑試劑溶液；添加氧化劑；提供經處理之粒狀碳；將該粒狀碳導入該鉑試劑溶液內；及使含有該粒狀碳之該鉑試劑溶液與沉澱劑接觸。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中進一步包括在提供該經處理之粒狀碳之前先提供含有價數低於(IV)之鈦的鈦試劑溶液，且將該鈦試劑溶液添加於該鉑試劑溶液。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該鈦試劑溶液係以大於0.3毫莫耳/分鐘之速率添加於該鉑溶液。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該氧化劑至少一部分係與添加該鈦試劑溶液同時地添加於該鉑溶液。
5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該鈦試劑係選自由水溶性鈦(II)物種所組成之群。
6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該鈦試劑係選自由氯化鈦、亞硝基硝酸鈦、及亞硝基硫酸鈦所組成之群。
7. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該鈦試劑係包括氯化鈦。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鉑試劑係藉提供氯鉑酸水溶液，且於該氯鉑酸水溶液中添加亞硫酸氫鈉以形成鉑亞硫酸(platinum sulfite acid)而形成。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鉑試劑係選自由水溶性鉑(II)鹽所組成之群。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鉑試劑係選自由鉑亞硫酸、四氯鉑酸(II)銨、四氯鉑酸(II)鉀、及水溶性鉑(II)膦錯合物所組成之群。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其進一步包括於該氯鉑酸溶液中添加含有以固體總結合重量計為0.001重量百分比至2.0重量百分比之分散劑或界面活性劑的懸浮液。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化劑係選自由過氧化氫、氧氣、有機過氧化物、及臭氧所組成之群。
13. 一種貴金屬觸媒，其包括粒狀碳擔體及5至95重量百分比之粒狀金屬，該金屬係包括鉑，該觸媒係具有低於 $2.4 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 的附聚物總體積。
14. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其中該鉑之量係為該鉑與該碳擔體之總重的50至90重量百分比。
15. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其進一步包括鈦。
16. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其中該附聚物體積係小於 $1.65 \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 。
17. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其中該碳係經處理。
18. 如申請專利範圍第17項之觸媒，其中該處理包括使該碳與選自由氧氣、過氧化氫、有機過氧化物及臭氧所組成之群的試劑接觸。
19. 如申請專利範圍第17項之觸媒，其中該處理包括使該碳與選自由氧化酸所組成之群的試劑接觸。
20. 如申請專利範圍第19項之觸媒，其中該氧化酸係選自由

硝酸、過氯酸、氯酸、高錳酸、及鉻酸所組成之群。

21. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其中該碳擔體係具有以碳重量計為0.1至5重量百分比之氧含量。
22. 如申請專利範圍第15項之觸媒，其中該鉑與該鈦之總量以該鉑、該鈦、及該碳擔體之總重計係為50至90重量百分比。
23. 如申請專利範圍第13項之觸媒，其中該鉑之量以該鉑與該碳擔體之總重計係為60至80重量百分比。
24. 如申請專利範圍第15項之觸媒，其中該鉑與該鈦之總量以該鉑、該鈦、與該碳擔體之總重計係為60至80重量百分比。
25. 一種根據申請專利範圍第1項之方法製備的觸媒，該觸媒係包括粒狀碳擔體及5至95重量百分比之粒狀金屬，該金屬係包括鉑，該觸媒係具有低於 $2.4 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 的附聚物總體積。
26. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其中該觸媒係包括20至90重量百分比之鉑。
27. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其中該觸媒係包括60至80重量百分比之鉑。
28. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其進一步包括鈦。
29. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其中該附聚物體積係小於 $1.65 \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 。
30. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其中該碳係經處理。
31. 如申請專利範圍第30項之觸媒，其中該處理係包括使該

碳與選自由氧氣、過氧化氫、有機過氧化物及臭氧所組成之群的試劑接觸。

32. 如申請專利範圍第30項之觸媒，其中該處理係包括使該碳與選自由氧化酸所組成之群的試劑接觸。

33. 如申請專利範圍第32項之觸媒，其中該氧化酸係選自由硝酸、過氯酸、氯酸、高錳酸、及鉻酸所組成之群。

34. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其中該碳擔體係具有以碳重量計為0.1至5重量百分比之氧含量。

35. 如申請專利範圍第25項之觸媒，其中該鉑之量以該鉑及該碳擔體之總重計係為50至90重量百分比。

36. 如申請專利範圍第28項之觸媒，其中該鉑與該鈦之總量以該鉑、該鈦與該碳擔體之總重計係為50至90重量百分比。

37. 如申請專利範圍第28項之觸媒，其中該鉑與該鈦之總量以該鉑、該鈦、與該碳擔體之總重計係為60至80重量百分比。

38. 一種經塗覆之基材，其包括塗覆有電觸媒塗覆組合物的基材，其中該電觸媒塗覆組合物係包括粒狀碳擔體及粒狀鉑之陽極或陰極電觸媒，該觸媒係包括5至95重量百分比之鉑且具有低於 $2.4 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 的附聚物總體積。

39. 如申請專利範圍第38項之經塗覆基材，其中該基材係為離子交換膜。

40. 如申請專利範圍第39項之經塗覆基材，其中該離子交換

膜係為酸型之全氟化磺酸聚合物。

41. 如申請專利範圍第39項之經塗覆基材，其中該基材係為氣體擴散背襯。
42. 如申請專利範圍第38項之經塗覆基材，其中該電觸媒塗覆組合物係進一步包括黏合劑。
43. 如申請專利範圍第42項之經塗覆基材，其中該黏合劑係為離子交換聚合物。
44. 如申請專利範圍第38項之經塗覆基材，其中該電觸媒塗覆組合物係進一步包括溶劑。
45. 如申請專利範圍第38項之經塗覆基材，其中該碳係經處理。
46. 如申請專利範圍第45項之經塗覆基材，其中該處理係包括使該碳與選自由氧氣、過氧化氫、有機過氧化物及臭氧所組成之群的試劑接觸。
47. 如申請專利範圍第45項之經塗覆基材，其中該處理係包括使該碳與選自由氧化酸所組成之群的試劑接觸。
48. 如申請專利範圍第45項之經塗覆基材，其中該氧化酸係選自由硝酸、過氯酸、氯酸、高錳酸、及鉻酸所組成之群。
49. 如申請專利範圍第45項之經塗覆基材，其中該碳擔體係具有以碳重量計為0.1至5重量百分比之氧含量。
50. 如申請專利範圍第45項之經塗覆基材，其中該鉑之量以該鉑及該碳擔體之總重計係為50至90重量百分比。
51. 一種燃料電池，其包括經塗覆基材，其中該經塗覆基材

係包括塗覆有電觸媒塗覆組合物的基材，其中該電觸媒塗覆組合物係包括粒狀碳擔體及粒狀鉑之陽極或陰極電觸媒，該觸媒係包括5至95重量百分比之鉑且具有低於 $2.4 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{nm}^2$ 的附聚物總體積。

52. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該基材係為離子交換膜。

53. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該離子交換膜係為酸型之全氟化磺酸聚合物。

54. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該基材係為氣體擴散背襯。

55. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該電觸媒塗覆組合物係進一步包括黏合劑。

56. 如申請專利範圍第55項之燃料電池，其中該黏合劑係為離子交換聚合物。

57. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該電觸媒塗覆組合物係進一步包括溶劑。

58. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該碳係經處理。

59. 如申請專利範圍第58項之燃料電池，其中該處理係包括使該碳與選自由氧氣、過氧化氫、有機過氧化物及臭氧所組成之群的試劑接觸。

60. 如申請專利範圍第58項之燃料電池，其中該處理係包括使該碳與選自由氧化酸所組成之群的試劑接觸。

61. 如申請專利範圍第60項之燃料電池，其中該氧化酸係選

自由硝酸、過氯酸、氯酸、高錳酸、及鉻酸所組成之群。

62. 如申請專利範圍第52項之燃料電池，其中該碳擔體係具有以碳重量計為0.1至5重量百分比之氧含量。
63. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該鉑之量以該鉑及該碳擔體之總重計係為50至90重量百分比。
64. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該基材係為離子交換膜。
65. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該離子交換膜係為酸型之全氟化磺酸聚合物。
66. 如申請專利範圍第51項之燃料電池，其中該基材係為氣體擴散背襯。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)