

公告本

| | |
|------|-----------|
| 申請日期 | Po. P. 21 |
| 案 號 | Po 123362 |
| 類 別 | HOIM 4/96 |

A4
C4

525314

(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.金光 俊明 TOSHIAKI KANEMITSU |
| | 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

(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2000-301407 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於一種燃料電池，進一步更有關於其製造方法者。

[習知技術]

近年，大聲急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，並期盼從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 μm 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。

為避免此，若減少電極之厚度，無法處理成為自立膜，而大幅降低製造良率。

五、發明說明(2)

本發明係有鑑於如此之習知情況而提出者，目的在於提供一種容易製造且電池性能優異之燃料電池，再進一步提供其製造方法。

[用之解決課題之手段]

本發明人為達成上述目的，經累積各種研究。其結果可知，如碳毫微管之針狀碳質材料係互相糾纏而形成膜構造，利用此可於電解質膜上直接形成電極。

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，係具備燃料電極與氧電極，此等燃料電極與氧電極乃介由電解質膜而互相對向配置所構成，其特徵在於：上述燃料電極及/或氧電極乃含有針狀之碳質材料，直接形成於上述電解質膜上。

又，本發明之製造方法係具備燃料電極與氧電極，此等燃料電極與氧電極乃介由電解質膜而互相對向配置所構成，其特徵在於：使一含有針狀碳質材料之燃料電極及/或氧電極藉噴塗法或滴下法等直接形成於上述電解質膜上。

在本發明中，係使含有針狀碳質材料之電極直接形成於構成支撐體之電解質膜上，故，不須個別處理燃料電極或氧電極，且不須考慮機械強度。因此，可減少此等電極之厚度，其結果，所製作之燃料電池係電池反應有效率進行，且電池性能會提昇。

[發明之實施形態]

以下，有關適用本發明之燃料電池的製作方法，一面參照圖面一面詳細說明。

五、發明說明 (3)

燃料電池的構成，如圖1所示般，基本上係於一具有離子傳導性之電解質膜1的兩面，分別形成燃料電極2、氧電極3。

繼而，對上述燃料電極2例如供給氫，若對氧電極3供給氧，會產生電池反應，引起起電力。此處，於燃料電極2係所謂直接甲醇方式時，亦可供給甲醇作為氫源。

上述電解質膜1若為具有離子傳導性，可使用任意者。例如，可使用一於分離膜塗佈具有離子傳導性之材料者。

具體上，可使用於此電解質膜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 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ 或 $Sb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$ 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，亦即生成氧鎗離子(H_3O^+)，就此氧鎗離子之形態而言，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

五、發明說明 (4)

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，質子係於形成鈣鈦礦構造之骨架的氧離子間單獨溝流而傳導。

進一步，構成上述電解質膜1之質子傳導體，而以碳作為主要成分之碳質材料作為母體，於其中導入質子解離性之基而構成的質子傳導體亦可使用。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 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OP(OH)_2$ 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，若為以碳為主要成分者，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fullerene或於fullerene構造之至少一部分擁以開放端者、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

五、發明說明 (5)

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。亦包括如此之情形，碳原子占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2~圖5所示，作為質子傳導體之原料的選擇幅度很廣。

此處，圖2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之各種碳簇(但，分子狀之fullerene亦合併表示)。相似於此，此等球構造之一部分缺損的碳簇各種表示於圖3中。此時，其特徵為於構造中具有開放端，如此之構造體系以弧光放電之fullerene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4之鑽石構造之各種群簇。

圖5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 $160^{\circ}C \sim -40^{\circ}C$ 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子傳導性，但，水分存在亦無妨(此水分亦可從外部浸入)。

在本發明中，在如上述材料所構成之電解質膜1上，直接形成燃料電極2及氧電極3之兩者或任一者。

此時，所直接形成之電極必須含有如碳毫微管或針狀石墨(例如東邦縹紫公司製、商品名VGCF等)的針狀碳質材

五、發明說明 (6)

料。

圖6係用以製造一含有碳毫微管之碳質材料的弧光放電裝置一例者。在此裝置中，在所謂真空室之反應室11內任一者均由石墨碳棒所構成的陰極12與陽極13，乃介由間隙G而對向配置，陽極13之後端連結於直線運動導入機構14，各極分別連接於電流導入端子15a、15b。

在如此構成中，反應室11內經除氣後，充滿氬等惰性氣體，若對各電極通入直流電，在陰極12與陽極13之間產生弧光放電，在反應室11之內面，亦即側壁面、頂面、底面、及陰極12上等堆積煤狀的碳質材料。又，若於側壁面等預先安裝小容器，於其中亦堆積碳質材料。

從反應室11所回收之粉狀碳質材料，係含有如圖7(A)所示之碳毫微管、圖7(B)所示之C60 fullerene、及未圖示之C70 fullerene、及圖7(C)所示之煤碳等。此煤碳係具有不斷成長呈fullerene分子或碳毫微管之曲率的煤。又，若舉出此狀之碳質材料的典型組成，C60、C70等fullerene有10~20%，碳毫微管有數%，其以外尚含有大量之煤碳。

又，在上述碳質材料中，係至少對於其表面，具有一使水分子分離成氫離子、進一步更分離成質子與電子之觸媒能的金屬以公知的方法宜擔持10重量%以下。具有觸媒能之金屬可舉例如白金、或白金合金等。若擔持如此之金屬，與不擔持其時相比，可提高電池反應之效率。

使用上述針狀之碳質材料而直接使燃料電極2或氧電極3形成於電解質膜1上，但此處形成方法可舉例噴塗法或滴下

五、發明說明 (7)

法。

噴塗法之情形，將上述碳質材料分散於含有水、或乙醇等之溶劑，再直接吹向電解質膜1。滴下法之情形，亦即將上述碳質材料分散於含有水、或乙醇等之溶劑，再直接滴下於電解質膜1。

藉此，而於電解質膜1上成為上述碳質材料沉積之狀態。此時，上述碳毫微管係呈直徑1 nm左右、長度1~10 μm 左右之細長纖維狀的形狀，又，針狀石墨亦呈直徑0.1~0.5 μm 左右、長度1~50 μm 左右針狀之形狀，故互相糾纏而即使無特殊的結合劑亦可構成良好的層狀體。當然，依需要，亦可併用結合劑(binder)。

上述所形成之燃料電極2或氧電極3因不須成為自立膜，故不要求機械強度，因此，其厚度可設定成非常薄例如2~4 μm 左右。

實際上以上述之方法製作燃料電池後，可得到具有0.6 V、100 mW能力之燃料電池。

又，以噴塗法或滴下法將碳毫微管或針狀石墨直接形成於電解質膜1上之電極，係對電解質膜1之密著性亦佳，不會產生剝離。

於表1中表示以碳毫微管(CNT)與針狀石墨(VGCF)之比率 $R [= \text{VGCF} / (\text{CNT} + \text{VGCF})]$ 測定剝離頻率的結果。

剝離頻率S係將黏著膠帶貼在面積9 cm^2 之膜，測定以剝離操作未被剝離而殘留之面積。又，在表1中為了比較，亦表示一使用碳墨或石墨時之剝離頻率S的值。

五、發明說明 (8)

[表 1]

| | R | S(cm ²) |
|----------|-----|---------------------|
| CNT+VGCF | 0 | 9.0 |
| | 0.1 | 9.0 |
| | 0.2 | 8.3 |
| | 0.3 | 8.0 |
| | 0.5 | 6.1 |
| | 1.0 | 4.0 |
| 碳黑 | - | 1.0 |
| 石墨(3 μm) | - | 0.2 |

使用碳毫微管或針狀石墨等，可知未被剝離而殘留之面積很大，具有良好的密著性。然而，使用碳黑或石墨時，於剝離操作後幾乎不殘留，而使用來作為電極時，密著性不足乃明顯可知。

又，此處所製作之燃料電池的構成，係如圖 8 所示。

亦即，此燃料電池係具有一使觸媒 27a 及 27b 分別密著或分散且互相對向之負極(燃料極或氫極) 28 及正極(氧極) 29，於此等兩極間挾持質子傳導體部 30。從此等負極 28、正極 29 分別拉出端子 28a、29a，形成與外部電路連接之構造。

此燃料電池當使用時於負極 28 側係從導入口 31 供給氫，並從排出口 32 (此有時亦未設置) 排出。燃料(H₂) 33 通過流路 34 之間會產生質子，此質子係在質子傳導體部 30 移動，

五、發明說明(9)

到達正極29，於此處從導入口35供給至流路36而與朝排氣口37之氧(空氣)38反應，藉此取出所希望之起電力。

在以上之構成中，於氫供給源39收藏著氫吸藏用碳質材料或氫吸藏合金、氫鋼瓶等。又，可預先使氫被此材料吸藏，亦可收藏於氫供給源89。

[發明之效果]

從以上說明可知，若依本發明，可提供一種容易製造且電池性能優異之燃料電池。

又，於本發明之製造方法中，不須個別處理燃料電極或氧電極，不須煩雜的作業，可大幅提昇製造良率。

[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係表示碳簇之各種例子的模式圖。

圖3係表示碳簇之其他例子(部分fullerene構造)的模式圖。

圖4係表示碳簇之其他例子(鑽石構造)的模式圖。

圖5係表示碳簇之另一其他例子(群簇間結合者)的模式圖。

圖6係表示用以作成碳毫微管之弧光放電裝置一例的模式圖。

圖7(A)~(C)係以弧光放電所製作之碳粉中所含之各種碳質材料之模式圖，(A)為筒狀碳材料之模式圖，(B)為球狀碳材料之模式圖，(C)為不完全球狀碳材料之模式圖。

圖8係燃料電池之具體構成例之模式圖。

五、發明說明 (10)

[符號說明]

- 1 電解質膜
- 2 燃料電極
- 3 氧電極

裝
訂
線

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、且電池性能優之燃料電池。

本發明之燃料電池，係具備燃料電極與氧電極，此等燃料電極與氧電極係介以電解質膜而互相對向配置。燃料電極、氧電極係含有針狀之碳質材料，於電解質膜上直接形成。針狀之碳質材料可舉例碳毫微管或針狀石墨等。使燃料電極或氧電極直接形成於電解質膜上之方法可舉例如噴塗法或滴下法等。如碳毫微管之針狀碳質材料係互相糾纏而形成膜構造，於電解質膜上直接形成電極。

日文發明摘要（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】 燃料電極と酸素電極を備え、これら燃料電極と酸素電極が電解質膜を介して互いに対向配置されてなる燃料電池である。燃料電極、酸素電極は、針状の炭素質材料を含み、電解質膜上に直接形成されている。針状の炭素質材料としては、カーボンナノチューブや針状黒鉛等が挙げられる。燃料電極や酸素電極を電解質膜上に直接形成する方法としては、スプレー法や滴下法等が挙げられる。カーボンナノチューブのような針状の炭素質材料は、互いに絡み合っ

て膜構造を形成し、電解質膜上に直接電極が形成される。

六、申請專利範圍

1. 一種燃料電池，係具備燃料電極與氧電極，此等燃料電極與氧電極係介以電解質膜而互相對向配置而構成，其特徵在於：

上述燃料電極及/或氧電極係含有針狀之碳質材料，並直接形成於上述電解質膜上。

2. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中含有上述之針狀之碳質材料的燃料電極及/或氧電極，其厚度為5 μ m 以下。
3. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中上述針狀之碳質材料為碳毫微管。
4. 根據申請專利範圍第1項之燃料電池，其中上述針狀之碳質材料為針狀石墨。
5. 一種燃料電池之製造方法，係具備燃料電極與氧電極，此等燃料電極與氧電極係介以電解質膜而互相對向配置所構成的，其特徵在於：

使含有針狀之碳質材料的燃料電極及/或氧電極直接形成於上述電解質膜上。

6. 根據申請專利範圍第5項之燃料電池的製造方法，其中使含有上述針狀之碳質材料的燃料電極及/或氧電極藉噴塗法或滴下法直接形成於上述電解質膜上。

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

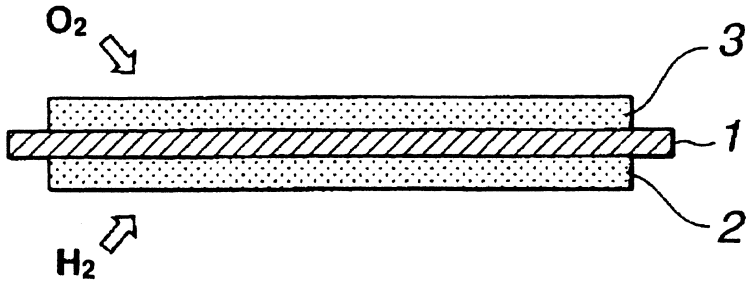


圖1

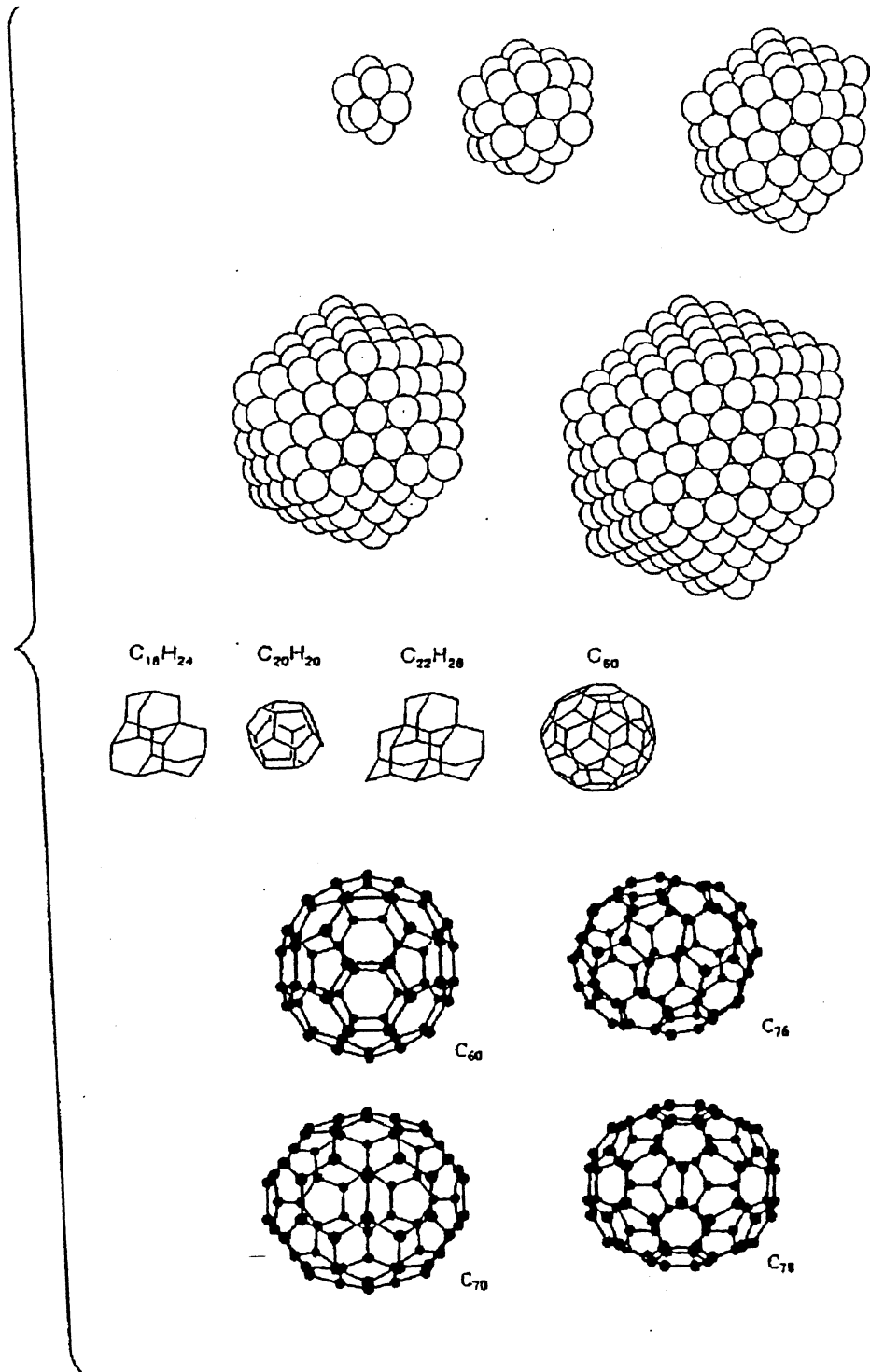


圖 2

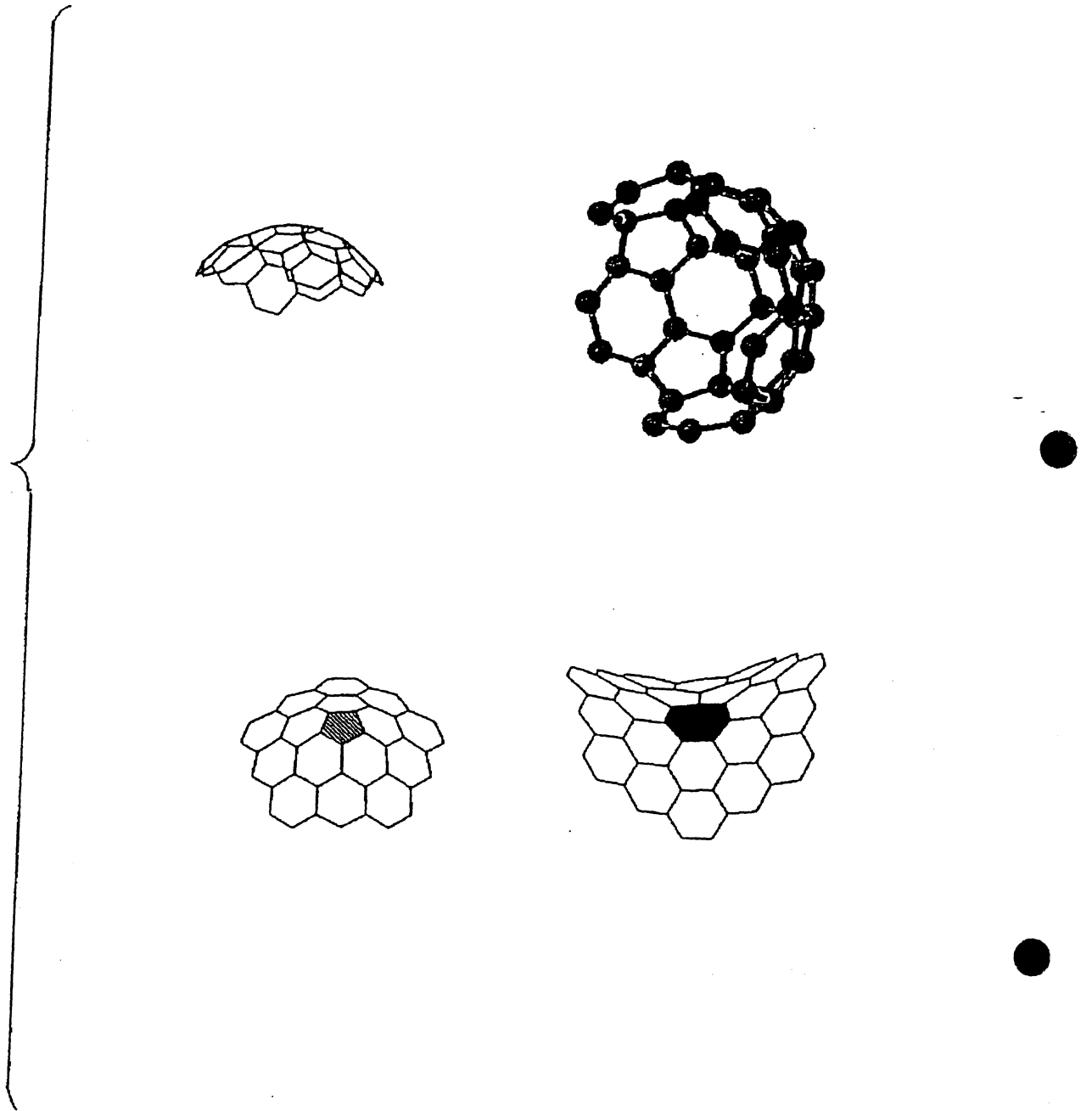


圖3

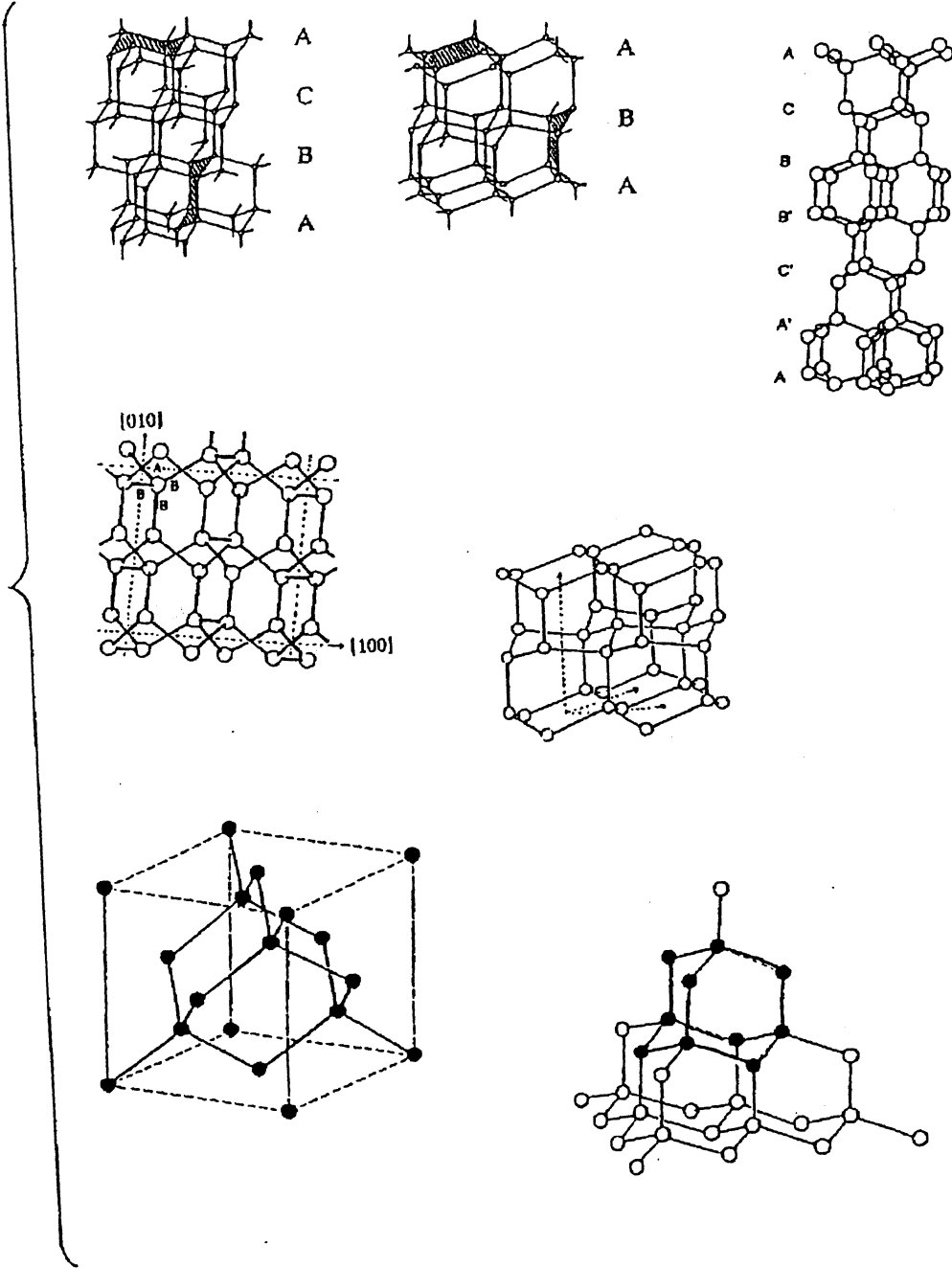


圖4

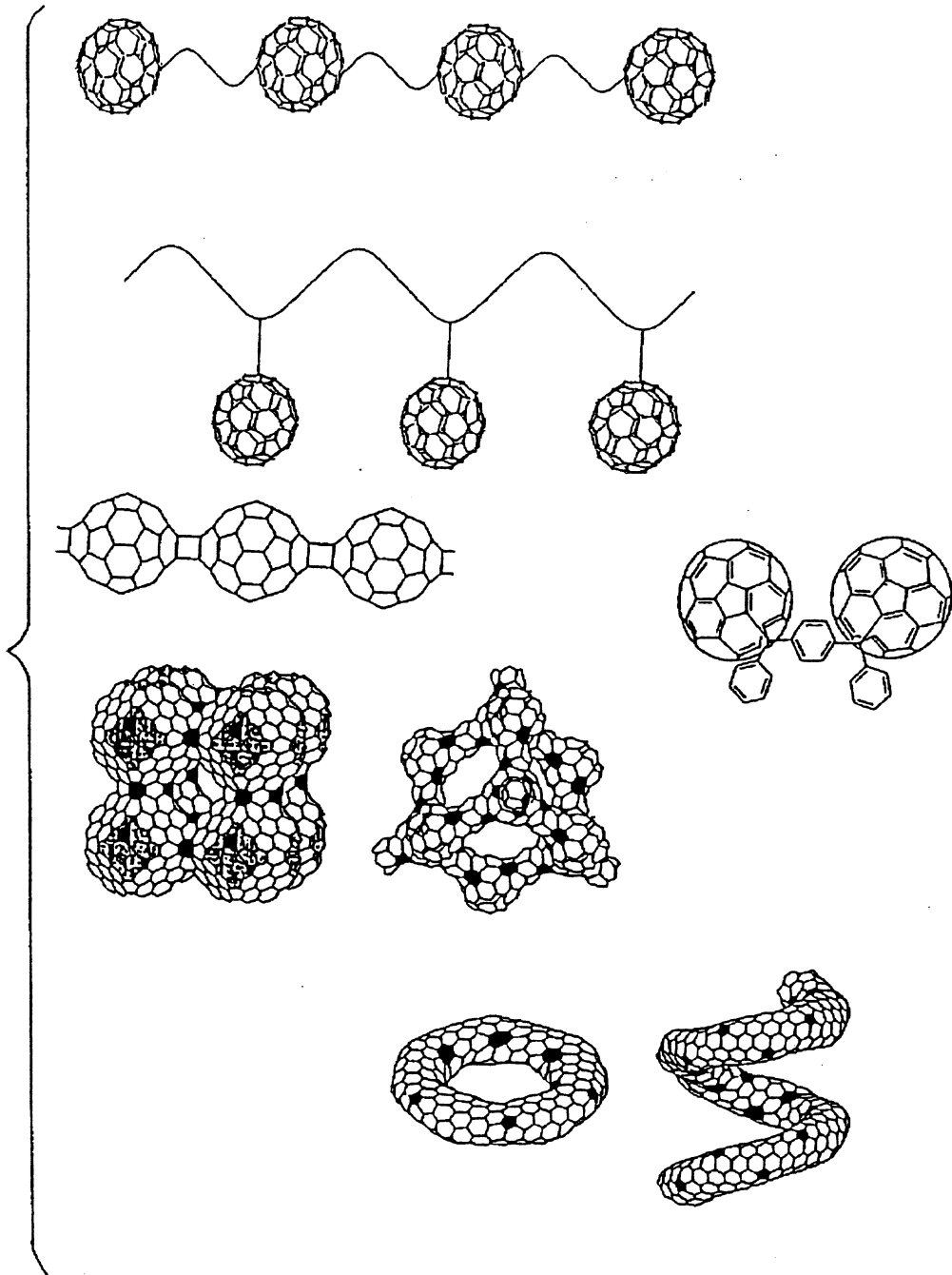


圖5

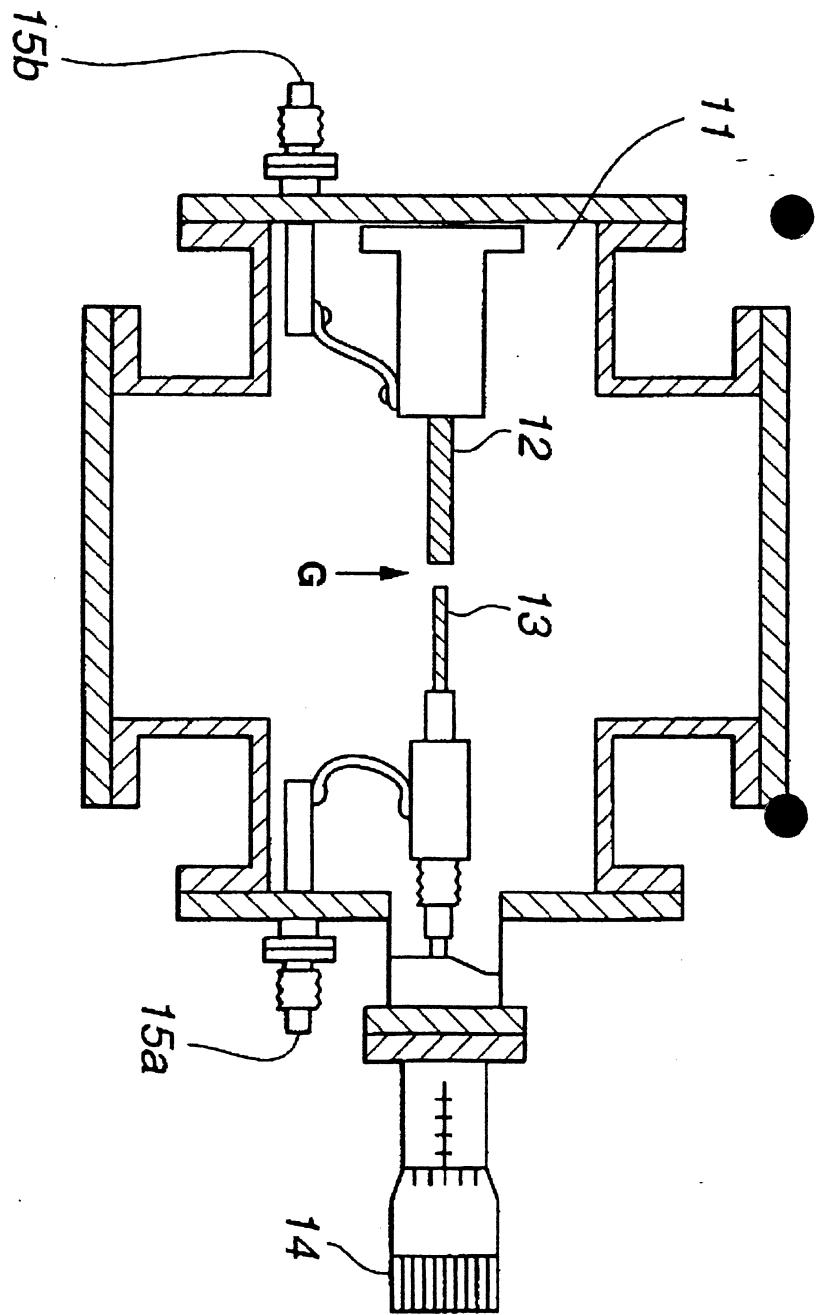
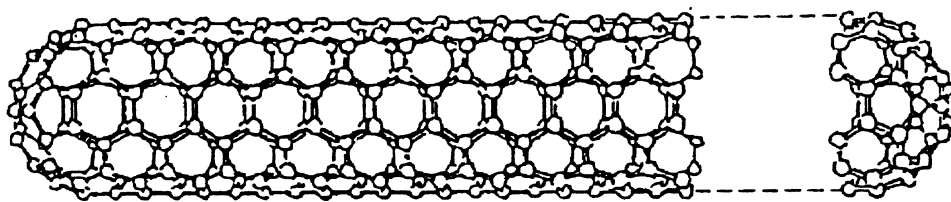
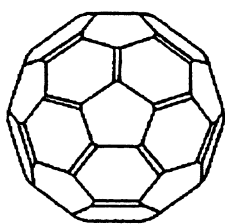


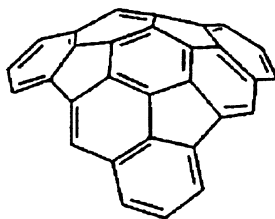
圖6



(A)



(B)



(C)

圖7

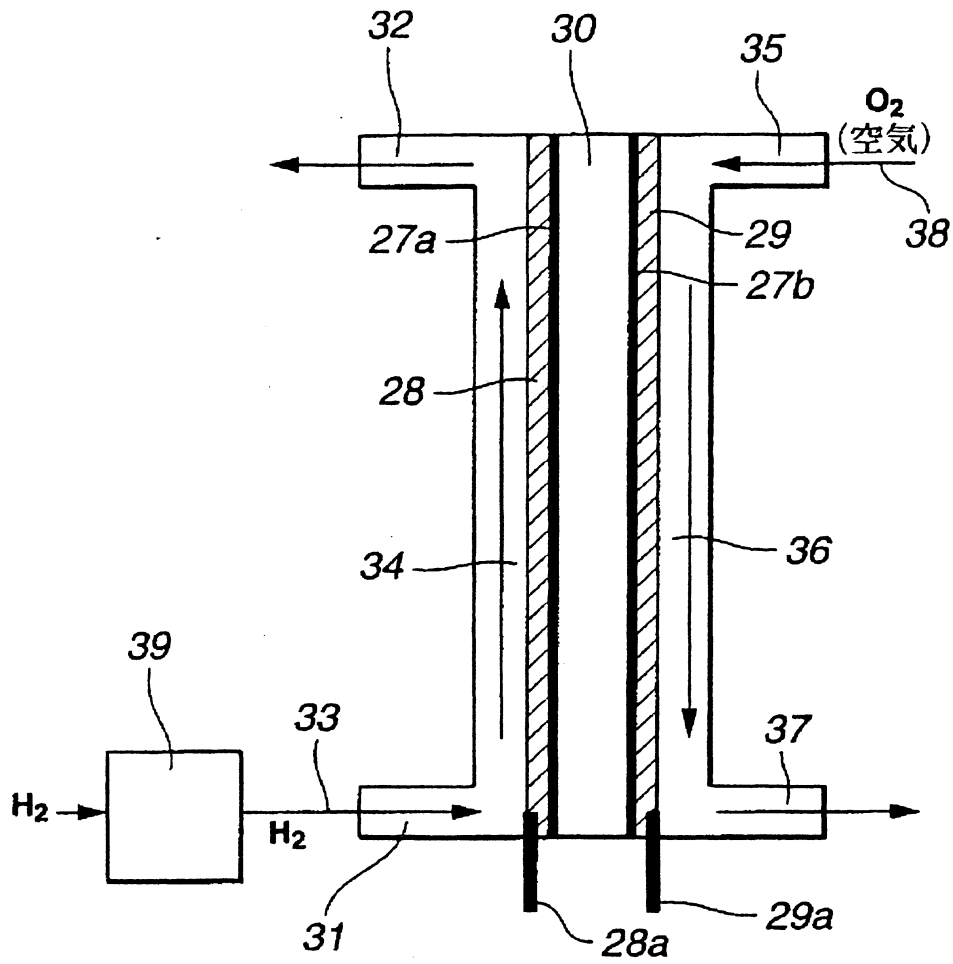


圖 8