

申請日期	90.9.27
案 號	90123879
類 別	H01M 4/06

(以上各欄由本局填註)

535318

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有選擇性觸媒填塞之燃料電池電極總成
	英 文	Fuel cell electrode assembly with selective catalyst loading
二、發明 創作人	姓 名	羅伯特安吉羅梅庫里(Robert Angelo Mercuri)
	國 籍	美國
	住、居所	美國俄亥俄州 44131 錫山東狄克爾路 1007 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	葛拉芙泰克股份有限公司 Graftech Inc.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州 44107 湖林麥迪遜大道 11709 號
	代 表 人 姓 名	卡蘭 G.納窩德(Karen G. Narwold)

(由本局填寫)	承辦人代碼:
	大 類:
	I P C 分類:

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
2000 年 09 月 28 日 09/675,027 號

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

五、發明說明(1)

(技術領域)

本發明係關於含有由可撓性石墨薄片形成之物品之電化學燃料電池之電極總成，該石墨薄片具有流體可滲透性並具有增加熱及電之傳導性之等方性(isotropy)。電極總成另包含離子交換膜，於此膜上有選擇性地填塞之觸媒金屬。

(發明之背景)

離子交換膜燃料電池，更具體言之，質子(proton)交換膜(PEM)燃料電池係藉氫和氧在空氣中之化學反應而產生電力。在燃料電池內陽極及陰極圍繞著聚合物電解液。觸媒材料激勵氫分子使其分裂出氫原子並藉膜上之內部填料使每個氫原子分裂出質子及電子。產生之電子被利用作為電能。質子則通過電解液移動而與來自空氣中之氫及電子化合成水。

有利的是 PEM 燃料電池係由被包夾在兩片石墨流場板(graphite flow field plates)間之薄膜電極總成所形成。傳統上，薄膜電極總成包含具有觸媒材料之薄層之電極(陽極及陰極)，前述觸媒材料尤指塗佈在石墨或碳粒上並粘結於位在電極間之質子交換膜之任一側上之鉑(platinum)或鉑基金屬(platinum group metal)。運作時，氫係經流場板之一上之通道流至陽極，在陽極上觸媒促進其分裂出氫原子，然後進一步分裂出質子及電子。同時，空氣係經另一流場板上之通道流到陰極，在陰極處藉質子交換膜吸引質子及經電路吸引電子，質子與氫和電子合成水。因電子無法通過 PEM，故它們係通過陽極，經使用電氣之電路，

五、發明說明(2)

然後流回陰極。在陰極側之空氣流除去因氫及氧化合而成之水。然後組合燃料電池而作成燃料電池堆以提供所需之電力。

觸媒材料之成本係限制 PEM 燃料電池不能更廣泛使用之一個因素。像鉑及其它鉑基金屬之金屬相較於其它之電池之元件，如石墨流場板，尤為昂貴。於傳統之燃料電池上，觸媒材料係以非選擇性(non-selective)方式粘結於 PEM 或電極上。亦即，觸媒材料係相當均勻地分佈在 PEM 之相對表面上，從而導致觸媒之散佈極無效率。

石墨係由六角形排列之層形平面或碳原子之網路所形成。這些六角形排列之碳原子之層形平面係實質上平坦且定方位或定序成實質平行及相互等距。此實質上平坦，平行等距之碳原子之薄片或層，一般係稱為底面(basal planes)，鏈結或結合在一起，從而結群成微晶。高度有序(ordered)之石墨包含很多尺寸之微晶：這些微晶係相互高度地對準及定方位並具有良好定序之碳層。換言之，高度有序之石墨係具有高度良好之微晶方位。應一提者是石墨具有異方性結構，因此顯現出或具有高度方向性之許多性質，例如，熱及電傳導性以及流體擴散性。簡言之，石墨之特徵係為層壓(laminated)之碳結構，亦即含有藉凡得瓦力(Van der wal's force)結合在一起之碳原子之疊置層或層狀結構。在研究石墨之結構時，通常註證雙軸或雙向，亦即，"c"軸或方向及"a"軸或方向。為簡單起見，"c"軸或方向可視為係垂直於碳層之方向。"a"軸或方向可視為平行於碳層之方向或與"c"方向垂直之方向。適用於製

五、發明說明(3)

造可撓性石墨之石墨具有非常高度之配向(orientation)性。

如上述，使平行之碳原子層保持在一起之粘結力係只有凡得瓦力。天然石墨能被處理使疊置之碳層或薄層間之空隙能稍事打開俾在垂直於層之方向上，亦即在"c"方向上，提供顯著之膨脹，從而形成膨脹或腫大之石墨結構，此結構仍實質地保留碳層之層片性質。

大幅地膨脹，尤其膨脹到具有約為原始"c"向規模之 80 倍或以上之最終厚度或"c"向規模之石墨薄片能夠無需在凝聚性或積成一體之已膨脹之可撓性石墨薄片，例如，布，紙，片條，帶等等，內使用粘劑而形成。藉壓縮已膨脹到具有最終厚度或"c"向規模約為原始"c"向規模之 80 倍之石墨微粒以形成積體之可撓性薄片且無使用任何粘結材料，由於在大量地膨脹之石墨微粒間產生之優良機械結合 (mechanical interlocking)或凝聚，相信係有可能。

如上述，已發現薄片材料，相較於天然石墨起始材料，除了可撓性外，對熱及電之傳導性具有高度之異方性 (anisotropy)及具有流體擴散性，此係由於藉極高之壓縮，例如輥壓(roll pressing)造成膨脹之石墨微粒之方位實質地平行於薄片之相對表面。這樣產生之薄片材料具有優良之可撓性，良好的強度，及極高度之配向性。

簡言之，製造可撓性，無粘劑之異方性之石墨薄片材料，例如，布，紙，片條，帶，箔，墊，等等，之方法包括在既定之載荷及無粘劑下壓縮或固結(compacting)具有"c"向規模約為原始微粒者之 80 倍之已膨脹之石墨微粒俾形

五、發明說明(4)

成實質上為扁平，可撓性，積體之石墨薄片。大體上為蠕蟲狀或蠕蟲形外形之膨脹後之石墨微粒一旦被壓縮後會維持壓縮形狀並對準薄片之相對主表面。藉控制壓縮的程度能改變薄片材料之密度及厚度。薄片材料之密度能在約 0.08g/cc 至約 2.0g/cc 之範圍內變化。由於平行於薄片之主要相對，平行之表面之石墨微粒對準，可撓性石墨薄片呈現出，有一點程度之異方性，薄片材料一旦受到輥壓以增加密度時即增加異方性之程度。受輥壓之異方性之薄片材料，厚度，亦即垂直於相對之平行薄片之表面之方向係包含 "c" 向，而範圍涵蓋沿著長度及寬度，亦即，沿著或平行於相對之表面之方向則包含 "a" 向，另外，薄片之熱電及流體擴散性質，在大小之等級上，"c" 向及 "a" 向係差異極大。

這相差頗大之性質，如異方性，係依方向而定，且不利於一些應用上。例如，於可撓性石墨薄片用作墊圈材料，在使用時係被緊夾於金屬表面間之墊圈應用上，流體，如氣體或液體，容易在平行於可撓性石墨薄片之主要表面間擴散。於大多之例子上，如果平行於石墨薄片之主要表面之 ("a" 向) 流體流之阻抗增加時縱使降低對石墨薄片之表面之橫向 ("c" 向) 上之流體擴散流之阻抗，仍能提供較大之墊圈性能。關於電氣性質，異方性可撓性石墨薄片之電阻係數在可撓性石墨薄片之主面之橫向 ("c" 向) 上高，而在平行於可撓性石墨薄片之主面間之方向 ("a" 向) 上則實質非常低。在燃料電池用之流體流場板及燃料電池用之密封物之應

五、發明說明(7)

impact)而形成小橫向開口。

適用於本發明之石墨起始材料包括能可逆地注入鹼金屬之高度石墨含碳材料。這些高度石墨含碳材料具有高約 0.8，而約 1.0 為更佳，之石墨化程度。本文裡使用之"石墨程度"係指下式求之值：

$$g = \frac{3.45 - d(002)}{0.095}$$

上式中 d(002)係以安格斯狀單位(Angstrom units)測定之晶體結構內石墨之碳層間之間隔。石墨層間之間隔 d 係用標準之 X 光線繞射技術予以測定。測定對應(002)，(004)及(006)密拉指數(Miller Indices)之繞射峰之位置，並使用標準之最小二乘技術(least-square techniques)導出減少所有這些峰位置之總誤差至最小所需之間隔。高度石墨含碳材料之例包含合成石墨及各種來源之天然石墨，以及其它之含碳材料，如在高於 2500°C 之溫度下被加熱處理之石油媒焦(petroleum cokes)，藉化學蒸著法或碳氫化合物裂解等製成之碳。

本發明使用之石墨起始材料只要起始材料之晶體結構維持所需之石墨化程度，可包含非碳成份。一般，任何含碳材料，其之晶體結構只要具有所需之石墨化程度，皆適用於本發明。這種石墨良好地具有低於 6 重量百分比之灰份含量。

夏恩(shane)等氏在美國專利 3,404,061 號裡敘述製造石

五、發明說明(8)

墨薄片之普通方法，其揭示之內容係被本文採作為參考。夏恩氏等方法之典型實施上，係將天然石墨薄片分散於含有，例如，硝酸及硫酸之混合溶液內被執行注入，有利的是注入之程度係每 100 分重量之石墨薄片約為 50 至 300 分重量之注入溶液(pph)。注入溶液含有業界熟知之氧化劑及其它注入劑。例如，包括含有氧化劑及氧化混合物，如含有硝酸，氯酸鉀(potassium chlorate)，鉻酸，過錳酸鉀，鉻酸鉀，重鉻酸鉀(potassium dichromate)，過氯酸(perchlorid acid)，等等，或例如濃縮之硝酸及氯酸鹽，鉻酸及磷酸，硫酸及硝酸，或強有機酸之混合物，例如三氟乙酸(trifluoroacetic acid)，及可溶解於有機酸之強氧化劑。替選地，能使用電壓以達成石墨之氧化。能藉電解液氧化而被植入石墨晶體內之化學種(chemical species)係包括硫酸以及其它酸類。

於良好之實施例甘，注入劑係為硫酸，或硫酸及磷酸，和氧化劑，亦即，硝酸，過氯酸，鉻酸，過錳酸鉀，過氧化氫(hydrogen peroxide)，碘或過碘酸，等等之混合物之溶液。雖然不是理想，但注入溶液可包含金屬鹵化物，如氯化鐵，及與硫酸混合之氯化鐵，或鹵化物，如溴及硫酸溶液內之溴或有機溶劑內之溴。

注入溶液之數量可為每 100 份重量之石墨薄片約有 20 至 150 份重量之溶液(pph)，更典型者係約為 50 至 120pph。俟薄片被注入後，任何多餘之溶液則自薄片排洩，然後薄片被進行水洗。替選地，注入溶液之數量可被限制在每

五、發明說明(9)

100 份重量之石墨約為 10 至 50 份之溶液(pph)，俾可省掉水洗步驟，此點係揭露於美國專利第 4,895,713 號上，其內容已被採用為本之參考。經這種處理之石墨微粒有時稱為"被注入之石墨微粒"。此被注入之石墨微粒一旦曝露於，例如，約 700℃ 至 1000℃ 及以上之高溫時即在 c-向上，亦即，在垂直於石墨微粒之構成份子之結晶平面之方向上，成折摺狀膨脹到約為原始體積之 80 至 1000 倍或以上。此膨脹，亦即，腫大之石墨微粒之外觀係呈蠕蟲狀，逐因此通稱為蠕蟲。這些蠕蟲可一起被壓縮成可撓性薄片，其不似原來之石墨薄片，能形成及被初割成各種形狀並藉將於後文敘述之變形機械震擊而形成小的橫向開孔。

可撓性石墨薄片及泊係具有粘著性，及良好之操作強度，能藉，例如，輥壓而被適宜壓縮成厚度約 0.075mm 至 3.75mm 及密度為每立方公分約 0.1 至 1.5 克(gram)。美國專利第 5,902,762 號(其係被採作為參考)揭露能將約為 1.5 ~ 30%重量之陶瓷粘劑與被注入之石墨薄片混合俾在最終之可撓性石墨產品上提供增強之樹脂注入。此粘劑包括具有約 0.15 至 1.5 毫米長之陶瓷纖維微粒。微粒之寬度係適宜地約為 0.04 至 0.004mm。陶瓷纖維微粒係為非反應性且不粘著於石墨，在溫度高到約 1100℃，良好地約為 1400℃ 或以上，係為穩定。適宜之陶瓷纖維微粒係由浸軟之石英玻璃纖維，碳及石墨纖維，二氧化鋯(zirconia)，硝化硼，碳化硅，及氧化鎂(magnesia)纖維，天然產生之礦物纖維，如硅酸鈣(calcium metasilicate)纖維，硅酸鋁

五、發明說明(10)

鈣(calcium aluminum silicate)纖維，氧化鋁纖維等等。

可撓性石墨薄片有利的是，有時能用樹脂處理，被吸收之樹脂在硬化後抗濕性及操作強度，亦即，可撓性石墨薄片之剛性(stiffness)，則增大。適宜之樹脂含量最好係在 20 至 30%重量，適宜地最高 60%重量。

本發明在實用上，可撓性石墨薄片設有通道，這些通道良好的是側邊平滑，通過可撓性石墨薄片之平行，相對之表面之間並被壓縮之可膨脹之石墨之壁隔開。當本發明之可撓性石墨薄片作為電化燃料電池之電極時可撓性石墨薄片之壁係緊貼著離子交換膜。

良好地，通道在相對表面之一上之開口係大於在另外之相對表面上之開口。通道可具有不同之組態，例如能使用不同形狀之扁平終端突出元件形成。平滑之扁平終端之突出元件確保石墨在可撓性石墨薄片內之變形及完全位移，亦即，沒有因通道形成震擊而產生粗糙或破碎之緣邊或殘礫。良好之突出元件係在遠離壓製力之方向上逐漸減少其斷面俾在最初震擊之薄片側提供較大之通道開口。在圍繞通道開口產生滑順，無阻礙之表面能使流體自由流入並通過滑順側邊之通道。於良之實施例上，藉使用具有收斂側邊之突出元件，可在相對表面之一上形成開口大於另一表面上之開口，例如，在程度上為 1 至 200 倍面積。

藉機械震擊在可撓性石墨薄片上多處形成通道。藉此，在可撓性石墨薄片上形成通道型樣。這些型樣能依需要被設計以控制，最佳化或最大化通過通道之流體。例如，型

五、發明說明(11)

樣能均勻地形成在可撓性石墨薄片上(亦即，通道係相當均勻地分佈在薄片上)或能包括如所敘之選擇性通道之位移，或能包含改變通道密度或通道形狀俾，例如，在使用中時均化沿著電極表面上之流體壓力，以及達成熟悉此項技術者瞭解之其它目的。

震擊力係良好地藉使用型樣輥(patterned roller)傳輸，並適當地受控制以在石墨薄片上產生良好成形之穿孔。在震擊可撓性石墨薄片以形成通道當中，石墨係在薄片內移位以使膨脹之石墨微粒之平行方位破裂及變形。實際上，移位之石墨係藉相鄰之突出之側邊及輥之平滑表面而被模塑(die-molded)。此則降低可撓性石墨薄片內之異方性，從而增大薄片在相對表面之橫向上之電及熱傳導率。使用截頭圓錐(frusto-conical)及平行側邊之樁形(pgeshaped)扁平終端突出也能達成相同效果。

如上述，本發明之薄膜電極總成包含被包夾在兩電極間之離子交換膜，兩電極之一至少係為上述之石墨薄片。離子(或質子)交換膜用之典型基板係為多孔材料，如玻璃絲布或多孔之高分子材料，如聚乙烯或聚丙烯。良好地，商業上實用之電化燃料電池，PEM用之基板之厚度應在約0.1至1.0微米之間，多孔性約為50至98%。過氧化聚合物(perfluorinated polymers)，如聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)，有時較為理想。基板能被浸漬以控制性質，如多孔性。苯乙烯浸漬劑，如三氟苯乙烯及置換三氟苯乙烯已被提出特別適用於燃料電池之質子交換膜。本發明實

五、發明說明(12)

用上之良好浸漬劑能自離子功率公司(Ion Power Inc.)購得，其商標名爲 Liquione-1100；特別良好之浸漬劑係爲杜邦公司(Dupont company)出產之商標名爲 Nafion[®]之過氟化高分子薄膜。

用作爲質子交換膜之適當材料可爲美國專利 5,773,480 及 5,834,523 所述者，其等揭示之內容已被本文採作爲參考。

爲了便於及/或使進行燃料電池運轉上所需之解離/締合反應(dissociation/association reactions)，在 PEM 之兩個相對之主表面間有填塞觸媒材料。最普遍的觸媒材料係爲，如鉑或鉑基金屬之稀有金屬，其常被填塞於石墨或碳粒內。觸媒能被直接填塞於 PEM 之表面，或半部觸媒填塞(catalyst-loaded moiety)，如活性碳(activated carbon)祇能被粘貼於 PEM 之兩個表面之任一上，此事熟悉此項技術者當知之甚詳。誠然，觸媒亦能填塞於本發明之薄膜電極。

運作上，流體(亦即，氫氣或氧氣之任一，依討論之薄膜電極總成之"側"而定)係接觸觸媒。若流體係爲氫氣時在總成之陽極側觸媒摧氫使分解其成之成份質子及電子；質子然後移動通過質子交換膜，而電子則被作爲電能使用。若是氧的情形時，在總成之陰極側，觸媒摧化了質子和電子與氧之結合而形成水。

依本發明，觸媒金屬在 PEM 之相對表面上之分佈係藉已知之方法，如"印刷"流程，而受到控制，或選擇俾觸媒材料在電極接觸 PEM 之處或附近，亦即，需要產生反應

五、發明說明(¹³)

之處排列。這種方式，在燃料電池運作上所需之解離/締合反應上不使用之處，亦即觸媒極端無效用之處，則無觸媒存在。請瞭解"觸媒在 PEM 之表面上排列"一詞亦意指包含金屬填塞在緊貼著 PEM 之電極上。

觸媒係藉面對特定之 PEM 側之電極之通道型樣決定選擇地填塞在質子交換膜之型樣。最良好者是如上述，觸媒係配置在 PEM 對應形成石墨薄片電極之通道壁之處(諸如填塞觸媒金屬在電極壁本身上)，俾最大化觸媒之效果。這種方式，對相同之燃料電池之電氣輸出，所需之觸媒較少，進而節省大量成本，另獲致其它之益處，如降低觸媒回收成本。

更具體言之，在運作上，被觸媒金屬化之反應，亦即，分解氫分子及原子成其組成之質子及電子，及質子和電子在電極表面碰到(或緊貼)離子交換膜，或與離子交換膜作電氣之接觸之點上與氧化合而再締合成水。就是在這地點，也只有在這地點才有效，亦即，在此處解離之電子能沿著電極導通，而解離之質子能通過薄膜移動(對燃料電池之陰極側言反者亦是)。因此，只有在或接近形成本發明之石墨薄片上之通道壁之處係緊貼著離子交換膜，依本發明，觸媒係選擇性地填塞於該處。

(良好實施例之細述)

參照第 1 及第 2 圖，10 係壓縮大量之膨脹石墨微粒而形成之可撓性石墨薄片，此可撓性石墨薄片 10 上設有通道 20，這些通道良好地係如第 5 及 8 圖所示具有滑順之側

五、發明說明(15)

透薄片 10 以形成開放之通道 20。實際上，兩只輥 70，72 能設置"排列不整"("out-of-register")之突出，及能用扁平金屬板 79 替代平滑表面之輥 72。

誠然，震擊表面 30 以形成通道 20 之突出元件，如突出 75，175，275，375，之尺寸及組態能變化俾賦與不同特性給在不同位置上，最好係在選定之型樣上，之可撓性石墨薄片 10。例如，薄片 10 之滲透性可能在某一地點需要大於其它地點者，俾便於在需要之地點從或通過可撓性石墨薄片 10 散佈水蒸氣，或沿著可撓性石墨薄片 10 等化或調解流體或氣體壓力。

膨脹之石墨微粒 80 之方位在可撓性石墨薄片內造成異方性之性質，亦即，薄片之導電性及導熱性在相對表面 130，140 之橫向("c"向)上係實質大於相對表面 130，140 之平行方向("a"向)者。當震擊可撓性薄片 10 以形成通道 20，如第 3 圖所示，當中，藉扁平端(在 77 處)突出 75 在可撓性石墨薄片 10 內移置石墨於突出 75 移動至輥 70 之平滑表面 73 並壓下輥 70 之平滑表面 73 之際係將石墨推向一邊俾如第 5 圖之 800 所示使膨脹之石墨微粒 80 之平行方位破裂及變形。此區域 800，相鄰之通道 20，示出平行之方向破裂成歪斜，非平行之方位可藉光學上 100X 及以上放大倍率觀察。事實上移位之石墨係藉第 5 圖所示之相鄰突出 75 之側邊 76 及輥 70 之平滑表面 73 而被"模塑"。此則降低可撓性石墨薄片 10 內之異方性，進而增加在相對表面 30，40 之橫向上薄片 10 之電及熱傳導性。用截

五、發明說明(16)

錐及平行側邊之樁形扁平終端突出 275 及 175 也能獲得相同之效果。為比較起見，第 4 圖係可撓性石墨薄片 110 之放大圖，其示出典型之以往技術上實質上平行於相對表面 130，140 之被壓縮之膨脹燃料電池 80 之方位。

第 1 圖之穿孔透氣之可撓性石墨薄片 10 係用作為第 6，7 及 7(A)圖示意之電化燃料電池 500 之電極。

第 6 圖，第 7 圖及第 7(A)圖示意地繪出電化燃料電池之基本元件，其細節係揭示於美國專利 4,988,583 及 5,300,370 及 PCT WO95/16287(1995 年 6 月 15 日申請)，其等之內容已被本文採作為參考。

參照第 6，7 及 7(A)圖，燃料電池 500 包括塑料形式，例如固體聚合物離子交換膜 550，之電解質本發明之穿孔可撓性石墨薄片電極 10；及各自緊貼在電極 10 上之流場板 1000，1100。被加壓之燃料係經燃料流場板 1100 之槽 1400 循環，而被加壓之氧化劑係經槽 1200 循環。運作上，燃料流場板 1100 變為陽極，而氧化劑流場板 1000 則成為陰極，結果在燃料流場板 1000 和氧化劑流場板 1100 間產生電位，亦即電壓。上述之電化燃料電池與其它燃料電池組成燃料電池堆俾如上述之美國專利 5,300,370 號所揭示那樣提供所需之電力位準。

一個重要的差異係在於觸媒 600 係選擇性地填塞在固體聚合物交換膜 550 之表面上。這種方式，觸媒金屬係僅填塞於薄膜 550 之選擇型樣上而非相當均勻地分佈在其上，因此能最少化使用之觸媒量及最大化觸媒之效果。這是因

五、發明說明(17)

觸媒僅分佈在薄膜之表面上通道 20 緊貼在薄膜 550 之壁 3 之地方之故。

燃料電池 500 之運作需要電極 10 對燃料及氧化劑流體，例如氫及氧，係為多孔性者俾容許這些成份能容易從槽 1400，1200 經電極 10 接觸在薄膜 550 之表面上之觸媒 600，如第 7(A)圖所示，並使得自氫之質子移動通過離子交換膜 550。於本發明之電極 10 上，通道 20 係位在涵蓋流場板之槽 1400，1200 之近處俾來自槽之加壓氣體通過通道 20 之較小開口 60 而從通道 20 之較大開口 50 流出。在較小開口 60 處之初始速度係高於在較大開口 50 處之氣流之速度，從而當氣體接觸到薄膜 550 之表面上之觸媒時即緩慢下來，因此增加氣體-觸媒接觸之駐留時間及最大化在薄膜 550 上氣體之曝露面積。此特徵再加上本發明之可撓性石墨電極之增大之導電性能使燃料電池更有效率地運作。

第 8 圖係對應第 5 圖描繪出部份之可撓性石墨體之照片(原始尺寸放大 100X)。

第 1 及第 5 圖之物品及第 8 圖之照片(100X)所示之材料能顯示出在相對平行，平坦之表面 30，40 之橫向上之熱及電傳導率相較於第 4 圖之以往技術之材料在平面 130，140 之橫向上之熱及電傳導率係有增大，前述以往技術之材料中未與相對之平坦表面對準之膨脹之天然石墨之微粒係無法用光學偵測。

第 4 圖示出之具有 0.3g/cc 密度，厚度約 0.25mm 之可

五、發明說明(18)

撓性石墨薄片樣本係藉與第 3 圖所示者相似之裝置進行機械震擊俾在可撓性石墨薄片上形成不同尺寸之通道。然後，測定薄片材料樣本之橫向("c"向)電阻，測定結果係列於下表。

另外，使用葛雷型號(Gurley Model)4118 透氣性測定儀測定本發明之通道化可撓性石墨薄片樣本之橫向透氣性。

將本發明之通道化可撓性石墨薄片置於垂直圓柱(76.2mm 直徑之斷面)之底孔(9.5mm 直徑)處。圓柱內充有 300cc 之空氣，及在圓柱之頂部有放置配重活塞(weighted piston)。測定通過通道化樣本流通之氣體流率，其係為活塞下降之時間之函數，測定之結果係示於下表。

可撓性石墨薄片

(0.25mm 厚；密度=0.3gms/cc)

	無通道	250 通道/cm ² ， 頂部寬為 0.050cm， 底部寬為 0.0125	39 通道/cm ² ， 頂部寬為 0.050 英吋， 底部寬為 0.0175 英吋
橫向電阻 (微歐姆)	80	8	0.3
擴散率-秒	-	8 秒	30 秒

於本發明上，對通道近處具有 0.075mm 至 0.375mm 厚及密度為 0.5 至 1.5 克/cm³ 之可撓性石墨薄片，良好之通道密度係為 160 至 465 通道/cm²，而良好之通道尺寸係較大通道開口之面積對較小者之比例為 50:1 至 150:1 之通道。

上面之敘述意在使熟悉此項技術者能實用本發明。對熟練之工作者一旦閱讀說明即能明白之所有可能之改變及變

五、發明說明(19)

更不作詳細之解說。但是，這些變更及改變應包含在下文申請專利範圍各項所界定之本發明之範圍。除非本文有特別表示，否則這些申請專利範圍所列之各項應涵蓋有效於達成本發明之目的之任何配置或程序上已提示之元件及步驟。

符號之說明

10	可撓性石墨薄片
20	通道
30,40	相對表面
50	開口
60	通道開口
70	壓輥
73	軸承表面
77,177,277,377	突出元件
80	石墨微粒
500	電化燃料電池
550	固體聚合物離子交換膜
600	觸媒
1000,1100	流場板
1200,1400	槽

四、中文發明摘要（發明之名稱： 具有選擇性觸媒填塞之燃料電池
電極總成）

提供一種薄膜電極總成。更具體言之，提供一種包含一對電極及具有位在電極間之相對主表面之離子交換膜，至少一個電極係由壓縮大量之膨脹石墨微粒而成之薄片所形成，在薄片之第 1 及第 2 相對表面間具有多數橫向流體通道通過薄片，相對之表面之一係緊貼著離子交換膜。離子交換膜之至少一個表面具有選擇性地填塞觸媒金屬。

英文發明摘要（發明之名稱： Fuel cell electrode assembly with selective
catalyst loading）

A membrane electrode assembly is provided. More particularly, an assembly is provided which includes a pair of electrodes and an ion exchange membrane having opposed major surfaces positioned between the electrodes, at least one of the electrodes being formed of a sheet of a compressed mass of expanded graphite particles having a plurality of transverse fluid channels passing through the sheet between first and second opposed surfaces of the sheet, one of opposed surfaces abutting the ion exchange membrane. At least one of the surfaces of the ion exchange membrane has a catalyst metal selectively loaded thereon.

六、申請專利範圍

1. 一種薄膜電極總成，其包括一對電極及具有在電極間之相對主表面之離子交換膜，至少一個電極係由壓縮大量之膨脹石墨微粒而成，在薄片之第 1 及第 2 平行之相對表面間具有以選定之型樣通過薄片之多數橫向流體通道，通道之間係被壓縮之可膨脹之石墨之壁隔離，這些壁係形成在緊貼著離子交換膜之相對表面之一上，其中離子交換膜在其相對主面或至少一個主面附近或其上有選擇性地填塞觸媒。
2. 如申請專利範圍第 1 項之總成，其中被壓縮之大量膨脹石墨微粒之特徵為接近通道之膨脹石墨微粒係對相對之表面歪斜地延伸。
3. 如申請專利範圍第 1 項之總成，其中第 1 表面上之通道開口係大於第 2 表面上之通道開口。
4. 如申請專利範圍第 3 項之總成，其中接近該等通道之石墨薄片之厚度約為 0.075mm 至 0.375mm，而密度約為 0.5 至 1.5 g/cm³。
5. 如申請專利範圍第 1 項之總成，其中觸媒係填塞在離子交換膜之兩個主面之附近或其上。
6. 如申請專利範圍第 5 項之總成，其中觸媒係以對應被壓縮之大量膨脹石墨微粒而成之薄片之壁之型樣之型樣填塞在離子交換膜之表面之附近或其上，前述薄片係緊貼在離子交換膜之該表面上。
7. 如申請專利範圍第 1 項之總成，其中在薄片之第 1 及第 2 平行，相對之表面之間通過薄片之橫向流體通道之組

六、申請專利範圍

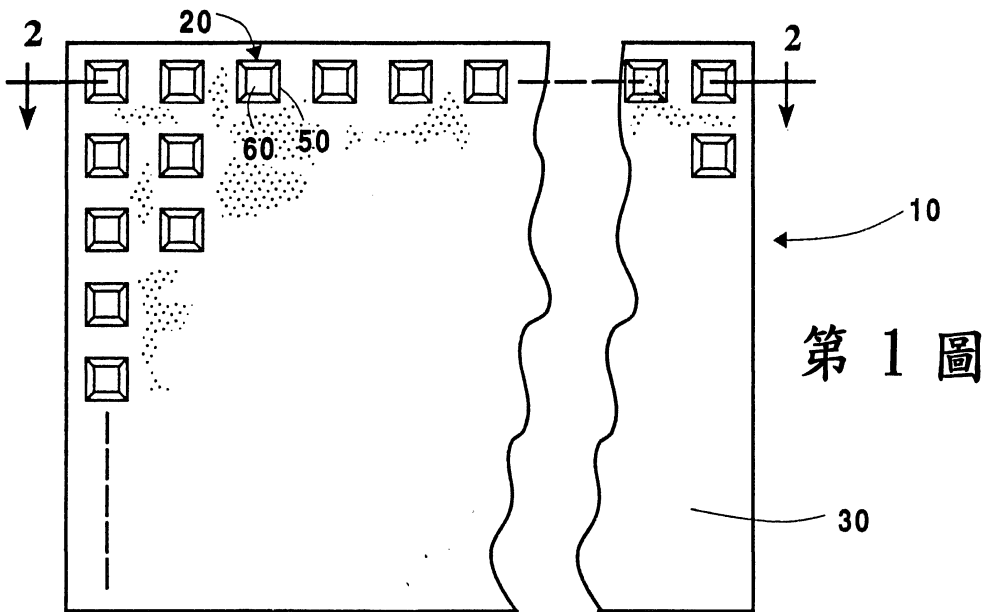
態及/或大小係依選定之型樣而改變。

8. 一種質子交換膜燃料電池用之電極，其包括被壓縮之大量膨脹石墨微粒之薄片，具有多數以選定之型樣在薄片之第 1 及第 2 平行，相對之表面間通過薄片之橫向流體通道。
9. 如申請專利範圍第 8 項之電極，其中通道之型樣能藉選擇性地移置通道，改變通道之密度，改變通道之形狀，或這些方法之組合而形成。
10. 如申請專利範圍第 9 項之電極，其中被壓縮之大量膨脹石墨微粒之特徵為接近通道之這些膨脹石墨微粒係對相對之主表面呈歪斜地延伸。
11. 如申請專利範圍第 10 項之電極，其中在一個表面上之通道開口係大於另一表面上之通道開口。
12. 如申請專利範圍第 11 項之電極，其中石墨薄片接近該等通道之厚度係約為 0.275mm 至 0.375mm，而密度約為 0.5 至 1.5 g/cm³。
13. 如申請專利範圍第 8 項之電極，其中石墨薄片包含位在其本身之橫向流體通道間之壁，在該石墨薄片之至少一些壁上有選擇性地填塞觸媒。
14. 一種用於形成質子交換膜燃料電池之薄膜電極總成之方法，其包括在壓縮大量膨脹石墨微粒，具有兩相對之主表面之薄片上形成通道，及組合該薄片與離子交換膜，其中在離子交換膜之相對主表面之至少之一附近或其上具有選擇性填塞之觸媒。

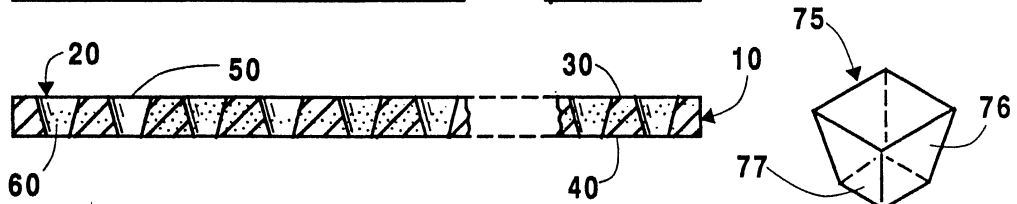
六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該等通道係藉使用扁平終端之突出元件之壓製力而形成在石墨薄片內。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該等通道在相對表面之一上之開口係大於在另一表面上之開口。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該等通道具有藉使用不同形狀之扁平終端突出元件形成之不同組態。
18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該等突出元件之斷面係隨著與壓製力之震擊點之距離之增大而縮小俾在石墨薄片上最初被震擊側形成較大通道開口。
19. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該等通道係使用至少一種型樣化之輥而形成。
20. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中石墨薄片含有位在其本身之橫向流體通道間之壁，石墨薄片在至少一些壁上有選擇性地填塞觸媒。
21. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中藉印刷製程將觸媒填塞在離子交換膜之相對表面之至少之一附近或其上。

90123879

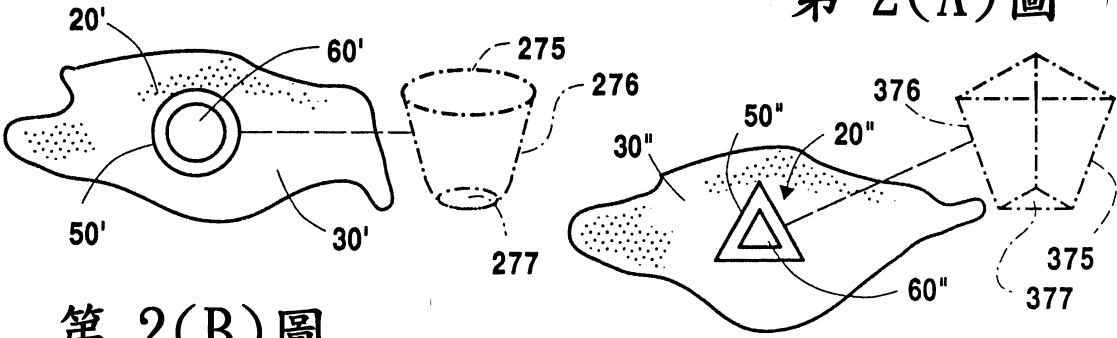


第 1 圖



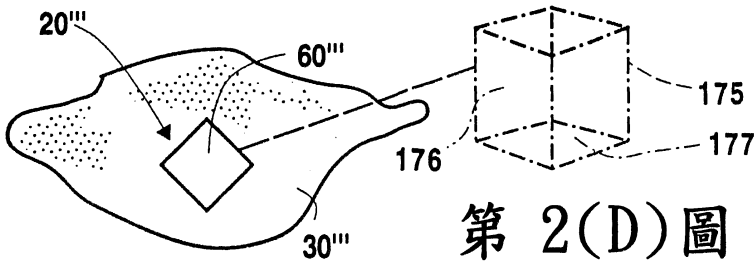
第 2 圖

第 2(A) 圖

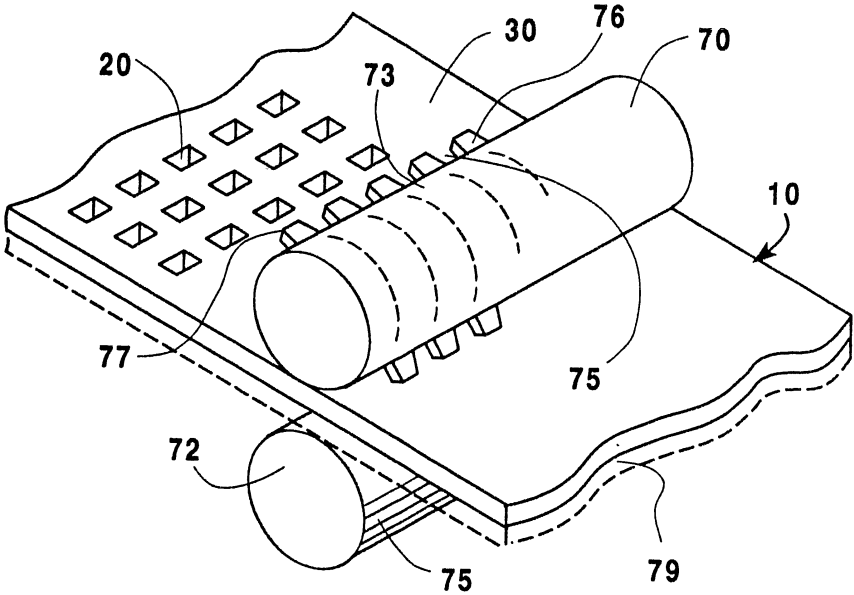


第 2(B) 圖

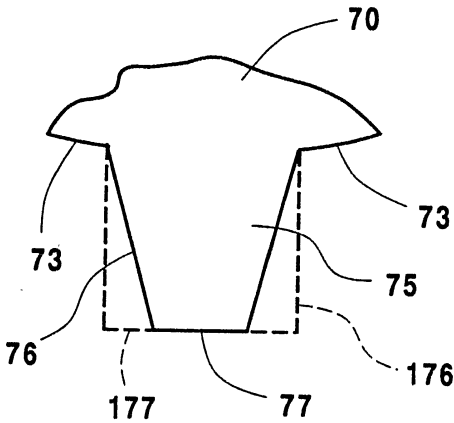
第 2(C) 圖



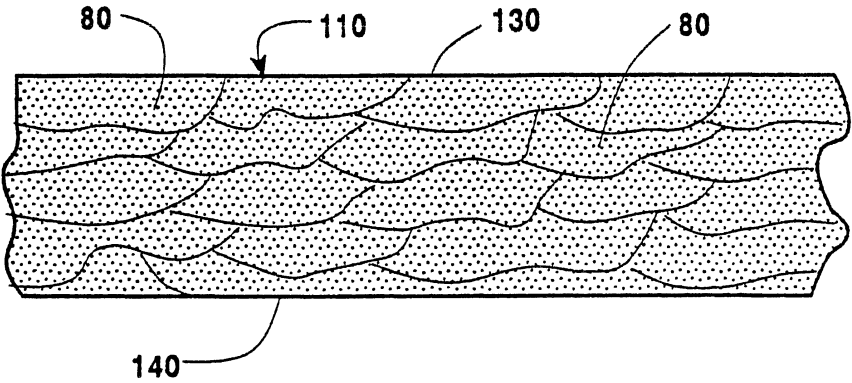
第 2(D) 圖



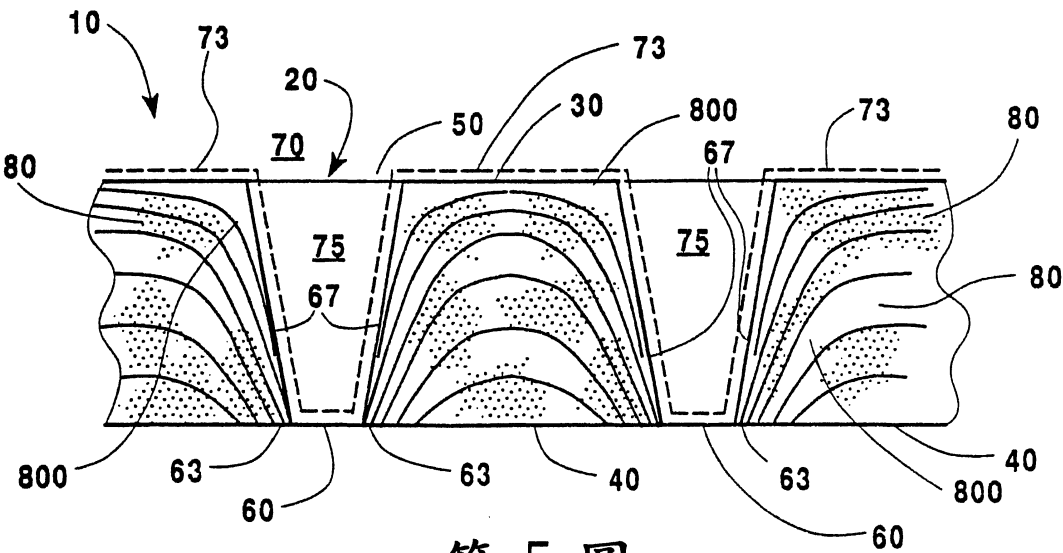
第 3 圖



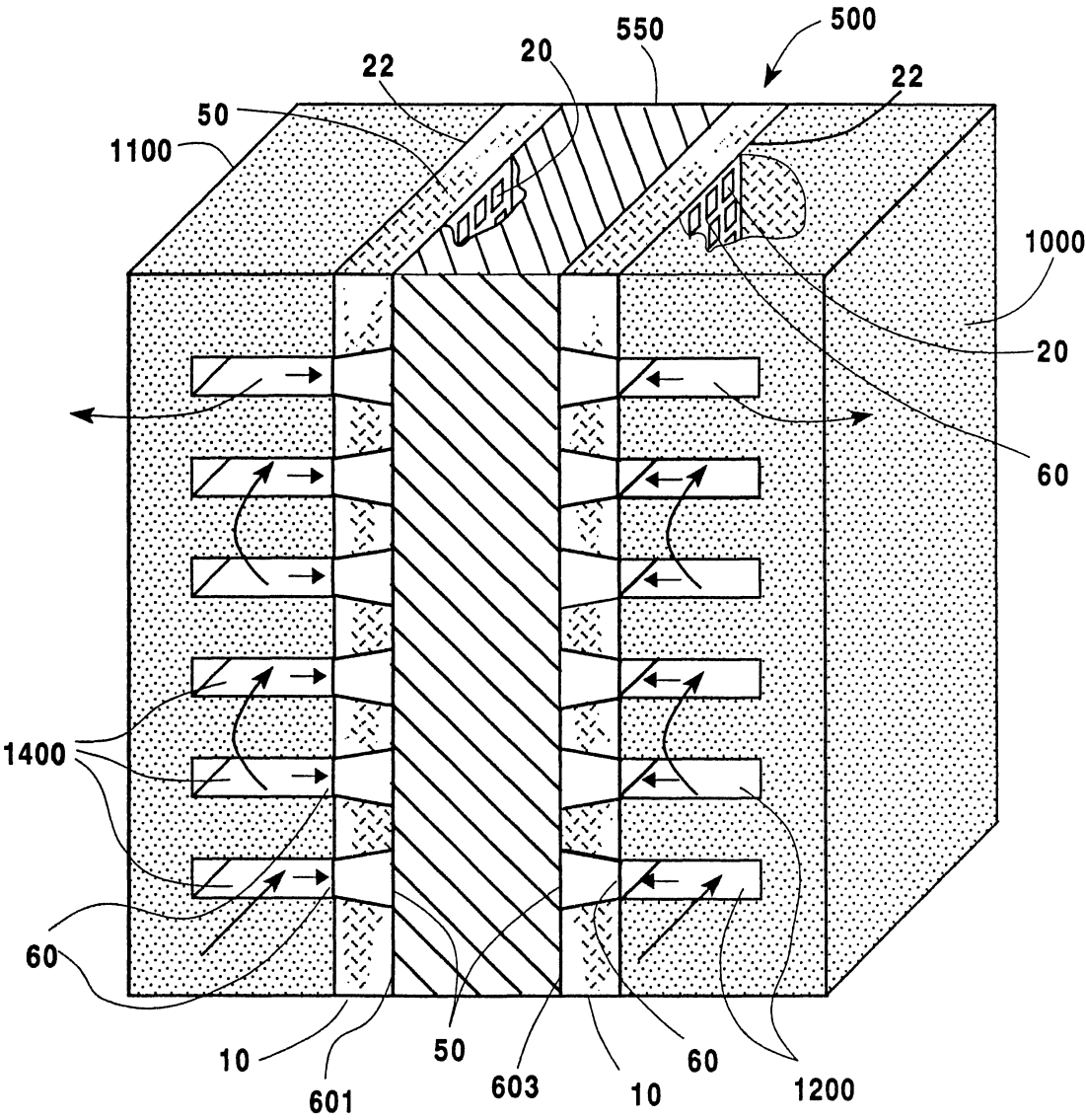
第 3(A) 圖



第 4 圖

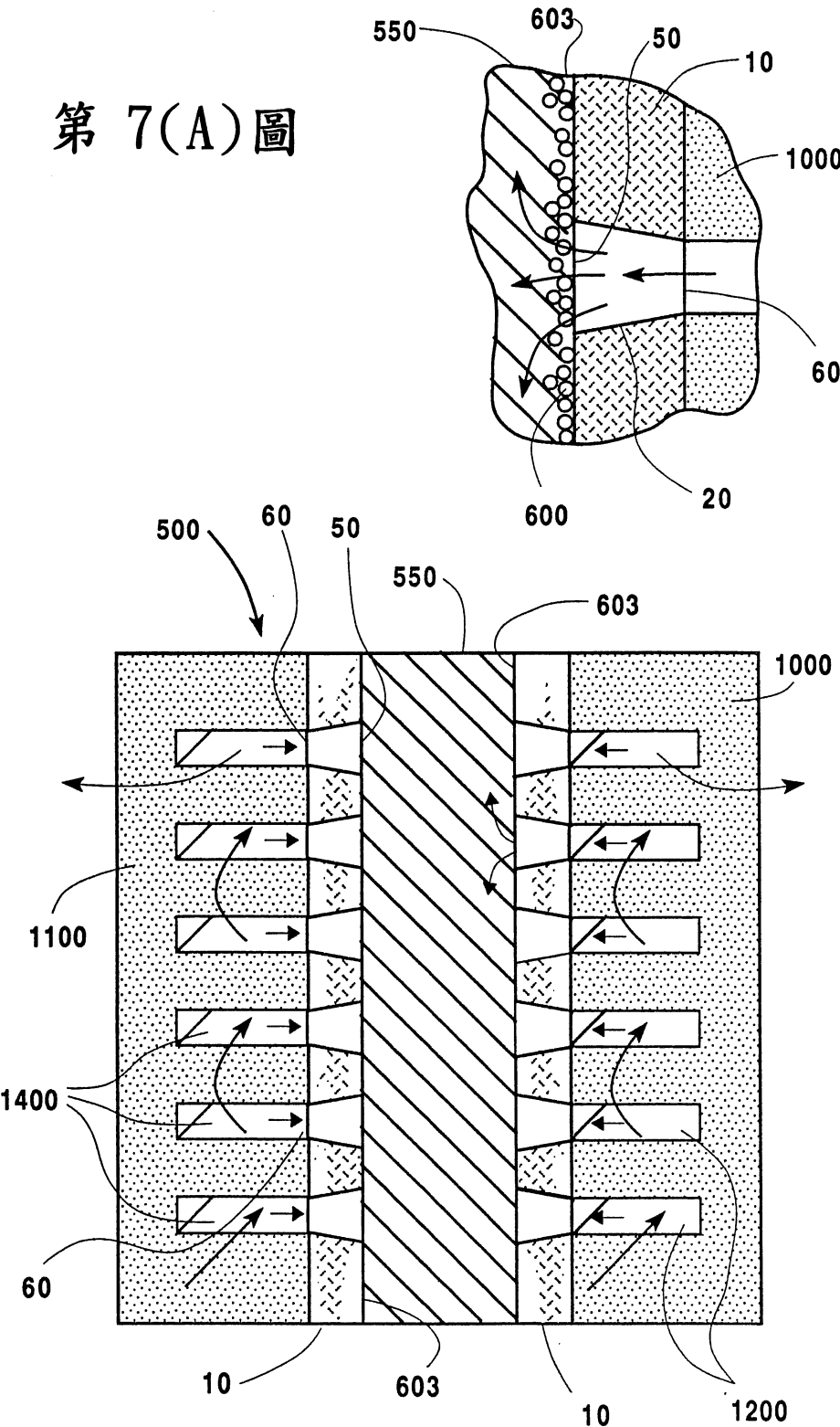


第 5 圖

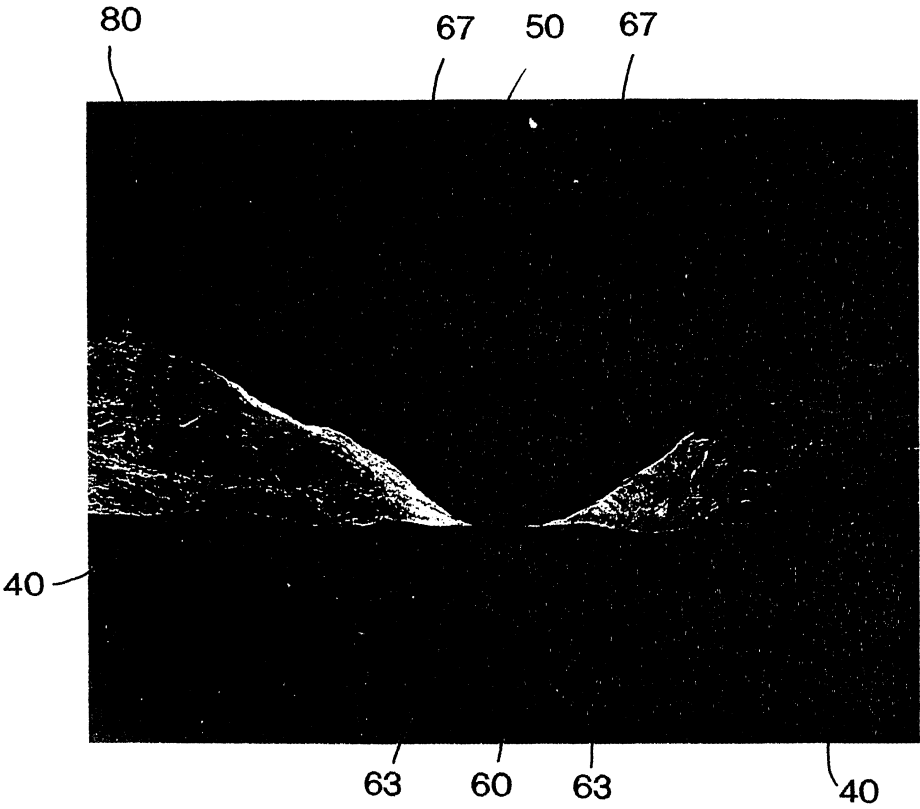


第 6 圖

第 7(A)圖



第 7 圖



第 8 圖

五、發明說明(5)

用上，如果可撓性石墨薄片之主要之橫向("c"向)上電阻減少，即使增加在平行於可撓性石墨薄片之主面之方向("a"向)上之電阻係數也是有利。

關於熱性質，在平行於可撓性石墨薄片之上及下表面間之方向上之可撓性石墨薄片之熱傳係數係相當高，而在及下表面之橫向之"c"向上則相當低。

本發明能滿足上述情況。

(發明之摘要)

本發明提供電化學燃料電池用之薄膜電極總成，其包括一對電極及位在電極間具有相對主面之離子交換膜。至少一個電極係由壓縮大量膨脹之石墨微粒而成之薄片所形成，在薄片之第1及第2相對表面間具有多數通道薄片之橫向流體通道，相對表面之一係緊貼在離子交換膜。橫向流體通道係藉機械地震擊石墨薄片之相對表面以使在薄片內之石墨移位一既定位置俾提供通道型樣。橫向流體通道係相鄰設置並藉已壓縮之膨脹石墨壁而隔開。離子交換膜上具有選擇性填塞之觸媒金屬，其填塞方式係補充至少一個電極之通道型樣。

(附圖之簡述)

第1圖係為本發明具有橫向通道之可撓性石墨之橫向可滲透之薄片之平面圖；

第2圖係為第1圖之薄片之斷面側視圖；

第2(A)，(B)，(C)，(D)圖示出本發明之橫向通道之各種

五、發明說明（6）

適宜之扁平終止組態；

第 3，3(A)圖示出製作第 1 圖之物品之機構；

第 4 圖示出以往技術之可撓性石墨薄片材料之已定方位且膨脹後之石墨微粒之放大側視圖；

第 5 圖係為由本發明之可撓性石墨薄片形成之物品之放大側視圖；

第 6，7 及 7(A)圖示出含有本發明之橫向可滲透之物品之流體可滲透之電極總成；及

第 8 圖係為對應第 5 圖之側視圖之 100X(原物放大)之照片。

(發明之細述)

石墨係為結晶形之碳，其含有在扁平層形平面上形成共價鍵而在平面間具有較弱鍵之原子。藉用，例如硫酸及硝酸溶液之注入劑(intercalant)處理石墨微粒，如天然石墨薄片，石墨之晶體結構會產生反應以形成石墨及注入劑之化合物。處理後之石墨微粒在後文裡將稱為"被注入之石墨微粒"。注入於石墨內之注入劑一旦曝露於高溫時即分解並揮發，導致被注入石墨微粒在"c"向，亦即，垂直於石墨之晶體平面之方向上，以折摺狀之方式膨脹成約為其原始體積之 80 倍或以上。鱗落之石墨微粒外形係呈蠕蟲狀，逐因此稱為蠕蟲。接著將這些蠕蟲壓縮在一起以形成可撓性薄片，這些可撓性薄片不像原始之石墨薄片，能被切割成各種形狀並藉變形機械震擊(deforming mechanical

五、發明說明 (14)

邊 67，並通過可撓性石墨薄片 10 之相對表面 30，40 之間，及被壓縮之可膨脹石墨之壁 3 隔離。通道 20 良好地在相對表面 30 之一上形成之開口 50 係大於另一表面上 40 之開口 60。通道 20 能具有如第 2(A)，2(B)，2(C)，2(D)所示之不同組態 20'~20''，這些通道 20 係使用第 2(A)，2(B)，2(C)，2(D)所示之不同形狀之扁平終端突出元件 75，175，275，375 所形成，適宜地由金屬，例如，鋼及以鋼為主幹之金屬，藉第 3 圖所示之震擊裝置之壓輥 70 延壓而成。突出元件之平滑扁平終端，如 77，177，277，377 所示，輥 70 之滑順軸承表面 73，及輥 72 之滑順軸承表面(或替選地為扁平金屬板 79)，確保石墨在可撓性石墨薄片內之變形及完全移位，亦即，沒有因通道-成形震擊(channel-forming impact)而產生粗糙或破碎緣邊或殘礫。良好之突出元件係在遠離壓輥 70 之方向上逐漸縮小斷面俾在最初震擊之薄片側形成較大之通道開口。圍繞著通道開口 60 產生平滑無阻礙之表面 63 可確保流體自由流過平滑之側邊(在 67 處)通道 20。

於良好之實施例上，由於使用具有 76，276，376 所示之收斂側邊之突出元件，導致在相對表面之一上之通道開口係大於另一表面上之通道開口，例如以面積言，係 1 至 200 倍。通道 20 係藉第 3 圖所示之機構在薄片 10 之多數既定位置上藉機械震擊而形成，前述機構含有一對鋼輥 70，72，其中之一具有截去尖端，亦即，扁平-終端，稜柱形之突出 75，此突出震擊可撓性石墨薄片 10 之表面 30 俾移置石墨及穿