

# 公告本

297172

申請日期	85.3.25
案 號	85103540
類 別	H01M 1/4 8/00

Int. Cl<sup>6</sup>

A4  
C4

297172

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有質子導通薄膜之燃料電池
	英 文	Fuel Cell with a Proton Transmissible Membrane
二、發明 創作人	姓 名	1.阿爾伯特漢姆爾史克米特 (Albert Hammerschmidt) 2.吳爾夫-戴特多姆克 (Wolf-Dieter Domke) 3.克里斯多夫諾伊爾史克爾 (Christopy Nölscher) 4.彼得蘇契 (Peter Suchy)
	國 籍	1.-4.皆屬德國
	住、居所	1.德國 D-91056 厄蘭郡寇布爾格街 47a 號 2.德國 D-91341 羅特坦巴區厄蘭街 11 號 3.德國 D-90419 紐倫堡威爾蘭德街 6 號 4.德國 D-91054 厄蘭郡安德羅爾街 48 號
	三、申請人	姓 名 (名稱)
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國慕尼黑 80333 威田巴契廣場 2 號
	代 表 人 姓 名	戴特克里斯特 (Dieter Christ) 哈多諾德曼 (Hardo Nordman)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

207172

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

德國 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1995年4月7日 案號 19513292.0

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( )

本發明是關於具有質子導通薄膜的燃料電池，膜的兩側配置有催化劑材料，並且各有一個收集器。

燃料電池特別可將氫和氧在氣態狀況下之化學能轉變成電能。若干已知方法中，例如活動組件，使用所謂PEM燃料電池(PEM=聚合物—電解質—薄膜)是有利的。此種燃料電池的優點在於具有較低的操作溫度(約至100°C)，沒有腐蝕性之液體電解質，對二氧化碳不敏感，以及比較簡單之機械結構。除了電池外殼，冷卻組件或隔離物，氣體供給或分流組件、以及由各別元件構成燃料電池組的組件以外，PEM燃料電池基本上由兩個位在陽極側和陰極側上的通氣、多孔、能導電的收集器所構成。陽極和陰極與固態電解質薄膜相鄰接。

在收集器和薄膜之間有細分之催化狀態的催化劑，例如鉑或鉑合金。燃料電池的每一側備有燃氣，特別是氫或含氫之氣體，另有氧化物，特別是氧或含氧之氣體，例如空氣。在陽極上氫被氧化，產生質子，經過薄膜向氧氣側擴散；因此通常與水一起曳動(所謂拖曳效應—Drag-Effect)。在陰極上這些質子與被還原的氧重新組合成水，即所謂"生成水"(Product-water)，這些水須以適當方法由燃料電池去除。

經由施曳效應，如果後繼之水不足，水由膜之陽極側排去，將使膜乾涸而失去作用。另一問題是薄膜的製造成本高，以及在薄膜/電極的元件上為達到較薄之催化劑塗層和功率密度高之目的，但卻缺乏合理成本的製造

## 五、發明說明 ( > )

方法，這尤其是在接近大氣壓的空氣操作時。在較厚薄膜之情況下，同樣地歐姆性之耗損可有效地降低。

燃料電池技術上之解決方法已為人所知(例如 DE-0S33 21984 和 EP-0S0560295)。使用碳紙(US-PS4215183)和碳織品("J. Appl. Electrochem." 作為通氣而導電的層片，即，收集器第 22 卷(1992)1 至 7 頁)；金屬結構物也可考慮(DE-0S4206490)。利用過氟化、磺酸化的聚合物，例如 Nafion、Raymion 和 Permion 等材料("Ber. Bunsenges. Phys. Chem." 等 94 卷(1990)，第 1008 至 1014 頁)作為質子導通膜。薄膜厚度依使用上之方便以 50 至 200 微米為宜。薄膜的重要性質是耐熱性(至約 100°C)，還原和氧化上的穩定性，耐酸性和耐水性，在相同的離子導通(HT)狀況下有足夠低的比電阻(<10 歐姆·公分)，低的氫或氧的滲透性以及針孔自由度。同時薄膜儘可能用親水性的，使能經由現有的水確實能導引質子，具經由水相對擴散至陽極之方式，可防止薄膜乾涸以及由此所引起的導電功能降低。通常這些特性可由材料來達到，這些材料須無脂肪性碳氫鍵的存在，這可以氟取代氫，或以現存之芳香性結構取代氫來達成；另可經由磺酸基的引入而使質子導通(高酸性)。

在收集器和質子導通薄膜之間設置電極，即，催化劑層，對燃料電池的功能是很重要的。這些層是由細粉狀催化劑製成，催化劑例如可塗於碳上，一些基本程序在這些層上進行，例如，氫在陽極側的吸附，解離和氧化

## 五、發明說明( )

，或在陰極側相對應的氧還原。這些層必須有足夠的通氣性和催化活性，即，要有大的內部表面，其中催化劑，例如鉑的用量應儘量減少以符經濟原則。現時燃料電池電極所需鉑的用量在3毫克/平方公分(EP-0S0560295)至0.095毫克/平方公分(EP-0S0569062)，或0.07毫克/平方公分("J. Electrochem. Soc."第139卷(1992)，第L28至L30頁)。為確保收集器、電極(即催化劑)和薄膜之間密合接觸，各層大部份都經過熱壓。個別燃料電池外殼的裝置必須確保有良好的氣體供應且能順利運走"生成水(product-water)"，為得到足夠之功率，燃料電池大多連接成堆疊狀，這樣可有利地滿足上述之需求。

雖然經由薄膜可使內部濕潤已為人所知(W092/13365)，但其會受到最小之可用薄層厚度(>50微米)所限制。再如US-PS5242764中在電極上用濕化學方法塗上薄膜(>20微米)再予壓緊(總厚度>40微米)亦已為人所知。這種先前方法，由於使用濕化學方法，當然也有其受限制之處，例如在製程中須顧及薄層厚度和材料的損耗，此外更有無法解決之處，例如滿足收集器表面平坦度的要求，尤其是薄膜的平坦度。再則一個使用中的電極，其鉑層佔用情況為1毫克/平方公分，遠不符高功率密度和低成本的要求。此外；在邊緣之薄膜/電極單元須利用具中央開口而重疊於此單元之上的薄膜予以密封，這是非常困難而且很難實現，此乃因用於密封的薄膜也須很薄，另外，膜之分級也很費事。

## 五、發明說明(4)

現行技術還產生其他問題。例如收集器是用石墨紙或碳織品製成，當它們受到高壓時，其與催化劑材料之間另有一部份有點的接觸。這樣只會使電子不容易從電極流動到收集器。目前薄膜是依傳統的濕化學法製作(聚合，磺酸化)，但這必會引起供應不足和環境負載的問題。

本發明目的即在製作一種燃料電池，其具質子導通薄膜，在膜的兩側有催化劑材料，且各有一收集器。此種製作方式一方面可降低薄膜之內阻抗和防止燃料側的乾涸；另一方面使薄膜能在比較經濟之情況下製造。

為達成本發明的目的，在面向薄膜側的收集器上裝設導電和通氣等功能的碳質氣凝膠(Kohlenstoff-Aerogel)，氣凝膠之粗糙度小於2微米，並在這碳質氣凝膠上塗上一層由鉑或鉑合金所形成的催化劑層，在兩催化劑層之間有一經由電漿化學法所沈積而成的薄膜，其厚度在3至5微米。

本發明之燃料電池，在此可表示為"薄層燃料電池"，的一項重要特徵在於碳質氣凝膠。這些材料為已知(例如請參見"J. Appl. Phys."，第73卷(1993)，第581至584頁)，可利用適當方法沈積於收集器上。收集器最好由石墨紙或碳織品製成，經過例如聚四氟乙烯的恐水(hydrophobe)處理則更佳。

碳質氣凝膠最好具有每歐姆每公分 $10^2$ 至 $10^3$ 的比導電性( $0\text{hm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )，密度則在0.06至0.7克/立方公分之

## 五、發明說明 ( 5 )

間；孔徑在 20 至 100 毫微米之間（多孔度達約 95%）。經由原始單體的選擇，製程的引用和適當和後序處理，可調整碳質氣凝膠的恐水性。碳質氣凝膠的重要目的是要儘可能救平石墨紙和碳織品表面結構的凹凸不平（使粗糙度小於 2 微米）。一方面使收集器和催化劑材料之間儘量接合，另一方面使碳質氣凝膠成為足夠平坦的基體，這樣才能用電漿化學法沈積比較薄的薄膜。

在碳質氣凝膠上塗上一層薄層的催化劑。較有利的方法是用電漿化學程序，在電漿沈積反應中，例如在  $10^4$  至 10 毫巴 (mbar) 之間的低壓電漿中，採用在比壓力下氣態的有機鉑化合物，例如三甲基環戊二烯鉑，可使鉑沈積成薄的多孔層；激發能源可用高頻微波或 ECR 發生器 (ECR=電子-同步加速器共振 (Electron-Cyclotron-Resonance))。這樣的薄層具有小於 1 毫歐姆·公分的比電阻，例如約為 20 毫歐姆·公分。但鉑層也可另外利用濺鍍法或其他沈積方法來產生 (見 "J. Electrochem. Soc." 第 139 卷 (1992), 第 L28 至 L30 頁)。

催化劑層配置於質子導通薄膜上，此薄膜之厚度在 3 至 50 微米之間，最好在 5 至 20 微米之間。這些薄膜是須由電漿聚合法製成，在潤濕狀態下最好具有小於 10 歐姆·公分的比電阻。電漿化學沈積法較佳是利用高頻，微波或 ECR 發生器所激發之  $10^4$  至 10 毫巴間的低壓電漿，且使用在此壓力下為氣態的單體來進行。適當的單體例如過氟化合物，例如八氟環丁烷和過氟化苯。或用有 C-H

## 五、發明說明 ( b )

鍵的單體，這些鍵在電漿聚合物中不會形成脂肪族的氫原子而氫原子則在用於氧化分解的作用位置之薄膜的質子導通特性可由下述方式達成，即，由諸如  $SO_2$ 、 $SO_2$ 、三氟甲烷磺酸或其氟化物、例如醋酸之強羧酸、和揮發性的磷酸化合物等適合此過程之氣體混合而成。（見 Ber. Bunsenges. Phys. Chem.，第 98 卷 (1994)，第 631 至 635 頁）。

催化劑和薄膜的電漿沈積製程有一部份可以同時進行。以這種方式為之，則催化劑和質子導通聚合物（離子體 (Ionomer)）所形成的均勻化合物會在薄膜附近的電極區域形成。催化劑微粒間的孔隙就可以因為微小的覆蓋 (overage) (約 0.1 毫克 pt / 平方公分) 而令部或局部被離子體所填充。

在質子導通膜上再設置另一催化劑層。這一層同樣可以用電漿化學法直接沈積在薄膜上，當然也可以用其他技術進行沈積。隨後在此催化劑層上配置第二個收集器，第二個收集器通常是用和第一個收集器相同的材料製成，然後整體配置一起壓合。

燃料電池的製造也可以由催化劑材料和收集器構成的完全平坦的配置在薄膜上壓合而成。如果希望產生良好的接觸，此處之先決條件亦是需有足夠的平坦度，這可由碳質氣凝膠所構成的薄層來達成。另一種製造可能性為在第二電極上同樣沈積一層薄膜，此一薄層燃料電池就由兩個相同構造的組件利用接合程序而共同組成，例

## 五、發明說明(7)

如利用壓製方法，這樣可以大大減少由針孔所發生的風險。

本發明燃料電池的構成，是利用一種具有優點的接合概念，其中兩個收集器的大小不同。在這情形下可以在陽極室和陰極室之間得到氣密且電絕緣的接合。這種密封技術不但在習見的電池結構中是可能的，例如可由 DE-OS 3321984 得知而且亦可用在一項創新概念中，這可由德國申請專利案件 Akt.z.P 4442285.7 ("燃料電池及由其所製成電池組") 所敘述之物件得知。

在圖 1 中表示一種接合概念用於習知之以空氣操作的燃料電池中之薄膜 / 電極單元，此處使用另外的密封材料，此種材料須用薄膜以外的材料製成，且須能夠將薄膜 / 電極單元之整個外緣加以包封。圖 2 表示本案創新燃料電池的電池構造上之接合概念。

在圖 1 和圖 2 所示符號的意義如下：

- 10, 20: 電池外殼
- 11, 21: 氫氣室
- 12, 22: 導氣管
- 13, 23: 空氣室
- 14, 24: 薄膜
- 15, 25: 陽極
- 16, 26: 收集器
- 17, 27: 陰極
- 18, 28: 收集器

## 五、發明說明( 8 )

19:密封物

29:夾件

本發明之燃料電池以下列方法解決了傳統燃料電池所生的問題：

- 藉由較小的層厚度產生較低的層阻抗和水的高逆向擴散，即，可使薄膜不會乾涸；
- 由於碳質氣凝膠構成一層平滑層，在電極 / 薄膜單元與收集器之間的均勻接合是可能的；
- 由於較小的催化劑塗層，使製程成本降低；
- 因為真空裝程的使用，使製造方法合於環保的需要。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: 具有質子導通薄膜之燃料電池)

PEM燃料電池(聚合物電解質薄膜燃料電池)

一種具有質子導通薄膜的燃料電池, 薄膜兩側有催化劑材料, 且各有一收集器。其特徵如下:

- 各收集器(26,28)在面向薄膜之側面設置導電且通氣之碳質氣凝膠(Kohlenstoff Aerogel), 其粗糙度小於2微米,
- 在碳質氣凝膠上沈積一層由鉑或其合金所製成之催化劑層(25,27),
- 在催化劑層(25,27)之間, 用電漿化學法沈積一層薄膜(24), 其厚度在3至5微米之間。

## 英文發明摘要(發明之名稱: Fuel Cell with a Proton Transmissible Membrane)

A fuel cell with a proton transmissible membrane has a catalytic material on both sides of the membrane, and also has one collector on each side. It is characterized in that:

- on the side adjoined to the membrane (24), the collectors (26,28) are furnished with electric conductive, gas-permeable carbon-aerogel (Kohlenstoff-Aerogel) with roughness  $< 2 \mu\text{m}$ ,
- on the carbon-aerogel, a catalytic layer (25,27) of platinum or its alloy is deposited.
- Between catalytic layer (25,27) there is a plasma-chemical deposited membrane (24) with thickness between 3 and 5  $\mu\text{m}$ .

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

1. 一種具有質子導通薄膜之燃料電池，其膜之兩側配置有催化劑材料且各有一收集器，其特徵為：
  - 在面向薄膜(24)側的收集器(26, 28)上裝設能導電且能通氣的碳質氣凝膠，其粗糙度小於2微米，
  - 在碳質氣凝膠上各自沈積由鉑或鉑合金所構成的催化劑層(25, 27)，
  - 在各催化劑層(25, 27)之間具有一層以電漿化學沈積而成之厚度在3至50微米之間的薄膜(24)。
2. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中所用碳質氣凝膠具有 $10^2$ 至 $10^3$ 歐姆 $\cdot$ 公分 $^{-1}$ 之間的比導電性和0.06至0.7克/立方公分之間的密度。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之燃料電池，其中碳質氣凝膠層的厚度 $\geq 100$ 微米。
4. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中收集器(26, 28)是由石墨紙或碳織品製成。
5. 如申請專利範圍第1項之燃料電池，其中薄膜(24)之厚度在5至20微米之間。
6. 如申請專利範圍第1, 第2或第5項之燃料電池，其中薄膜(24)在潤濕狀態下具有小於10歐姆 $\cdot$ 公分的比電阻。
7. 如申請專利範圍第1, 第2或第5項之燃料電池，其中薄膜是由氣態之單體在由高頻、微波或電子-同步加速器-共振-發生器所激發之 $10^4$ 至10毫巴之間的低壓電漿中製成。

## 六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之燃料電池，其中鉑催化劑是由氣態鉑化合物在由高頻、微波或電-同步加速器-共振-發生器所激發之  $10^4$  至 10 毫巴之間的低壓電漿中所製成，其比電阻小於 1 毫歐姆·公分。
9. 如申請專利範圍第 1，第 2 或第 4 項之燃料電池，其中此兩收集器 (26, 28) 具有不同之大小。

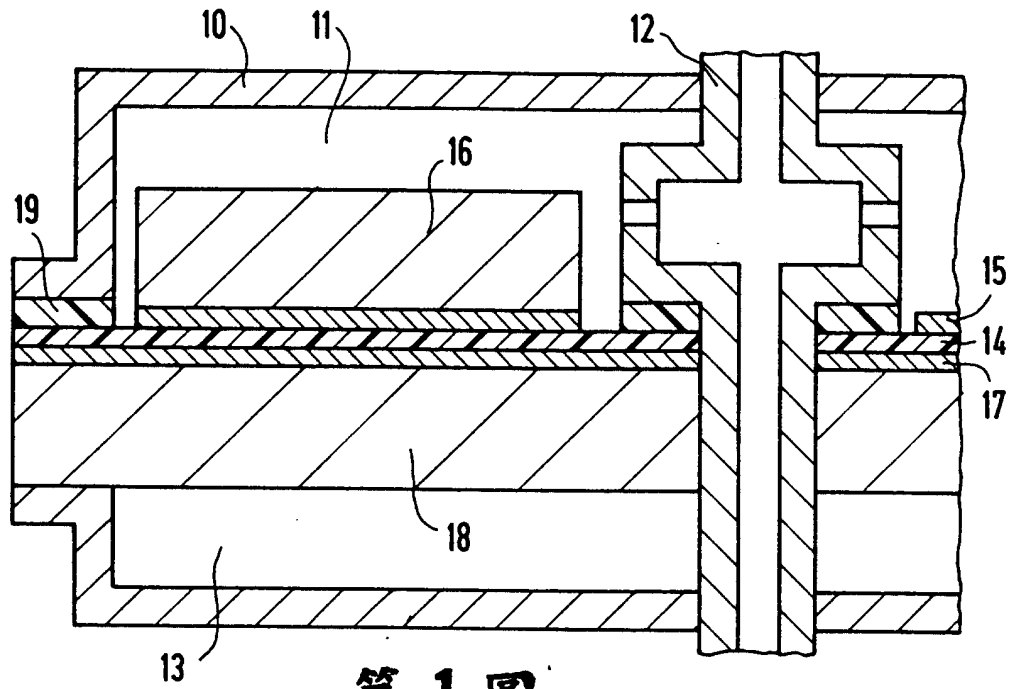
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

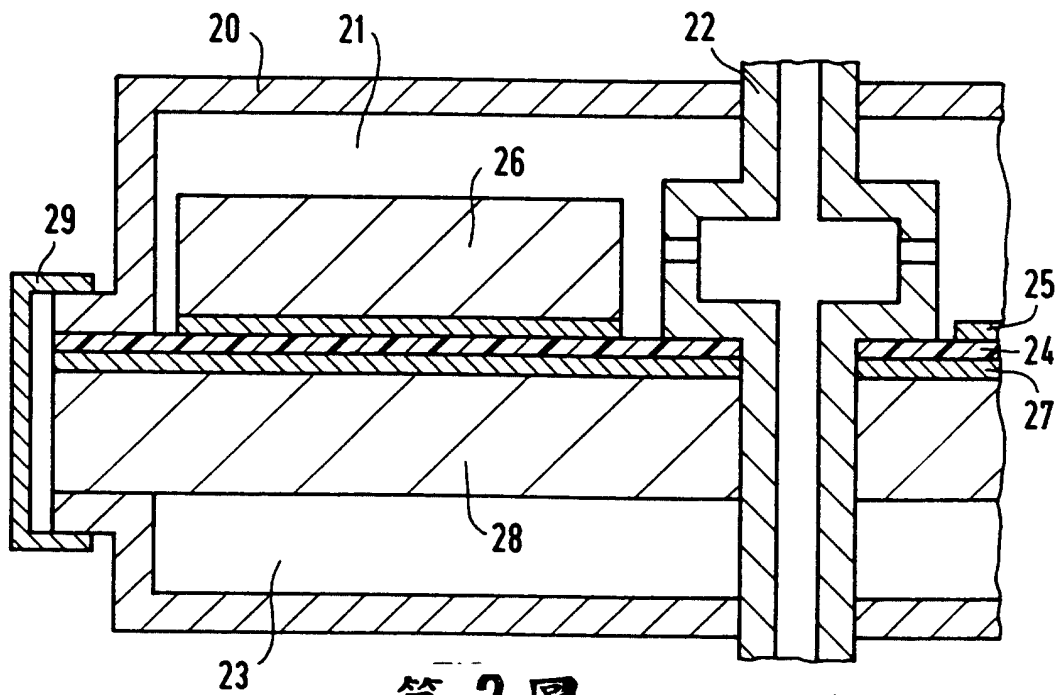
訂

297172

1/1



第 1 圖



第 2 圖