



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201620186 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：103140170

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/90 (2006.01)**C07D487/22 (2006.01)*

(71)申請人：奧博先進科技整合有限公司 (中華民國) ADVANCED RESEARCH AND BUSINESS LABORATORY (TW)

臺中市北區健行路 425 巷 8 號

(72)發明人：趙子頡 CHAO, TZU CHIEH (TW)；葉立紳 YE, LI SHEN (TW)

(74)代理人：楊啟元

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 17 頁

(54)名稱

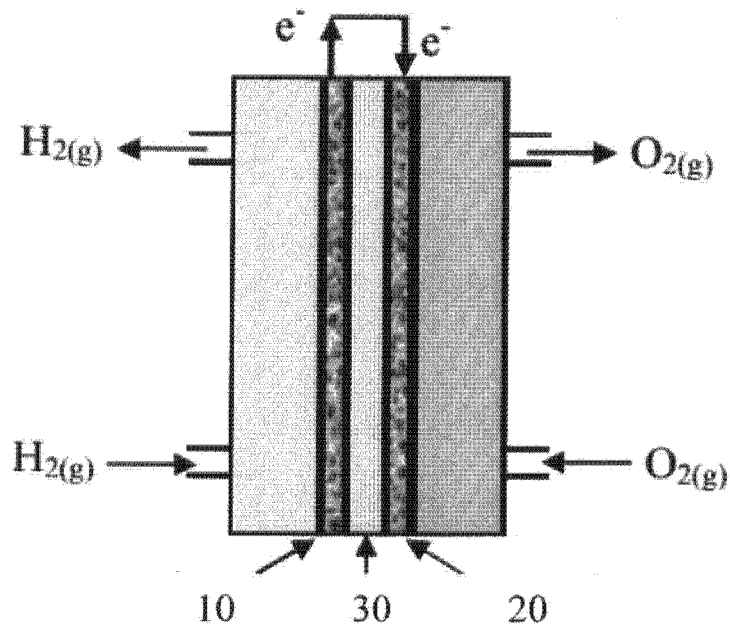
電極觸媒以及使用該觸媒之燃料電池

ELECTRODE CATALYST AND FUEL CELL USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種應用於燃料電池之電極觸媒，包括一支撐物以及一觸媒，前述觸媒被支托於支撐物上，且觸媒的主要成分包含下列族群中之一者或其任意組合：脫鎂葉綠素(pheophytin)及其衍生物、脫鎂脫植醇葉綠素(pheophorbide)及其衍生物、焦脫鎂葉綠素(pyropheophytin)及其衍生物、以及焦脫鎂脫植醇葉綠素(pyropheophorbide)及其衍生物。本發明亦揭露應用於燃料電池之膜電極組件以及相關燃料電池。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 第一電極

20 . . . 第二電極

30 . . . 電解質膜

第一圖

發明摘要

※ 申請案號：103140170

※ 申請日：103.11.20

※IPC 分類：H1M 4/90 (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電極觸媒以及使用該觸媒之燃料電池

Electrode Catalyst and Fuel cell Using The Same

【中文】

本發明提供一種應用於燃料電池之電極觸媒，包括一支撐物以及一觸媒，前述觸媒被支托於支撐物上，且觸媒的主要成分包含下列族群中之一者或其任意組合：脫鎂葉綠素 (pheophytin) 及其衍生物、脫鎂脫植醇葉綠素 (pheophorbide) 及其衍生物、焦脫鎂葉綠素 (pyropheophytin) 及其衍生物、以及焦脫鎂脫植醇葉綠素 (pyropheophorbide) 及其衍生物。本發明亦揭露應用於燃料電池之膜電極組件以及相關燃料電池。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10第一電極

20第二電極

30電解質膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電極觸媒以及使用該觸媒之燃料電池

Electrode Catalyst and Fuel cell Using The Same

【技術領域】

【0001】 本發明係關於燃料電池，特別是關於低溫型燃料電池。

【先前技術】

【0002】 燃料電池是一種將化學能直接轉變成電能的裝置，不需充電，只要連續補充燃料及氧氣，即可連續運轉發電。燃料與氧氣不可混合，而是分別進入燃料電池中，個別在電池的陽極（負極）與陰極（正極）產生反應。陽極的燃料經氧化反應後產生電子，電子經由外部線路流向陰極與氧氣進行還原反應，陽極或陰極產生離子，並由電池內的電解質或離子交換膜傳導離子，形成電池運轉的迴路。

【0003】 燃料電池依照操作溫度不同可區分為「高溫型燃料電池」、「中溫型燃料電池」與「低溫型燃料電池」，高溫型燃料電池的陽極使用氫氣或其他含有氫原子的燃料，陰極使用氧氣，由於在高溫下操作，化學反應可以自然發生，不需要使用貴重的觸媒，也不需使用高純度的氫氣與氧氣。

【0004】 低溫型燃料電池由於操作溫度較低（約為攝氏80-120度），可以廣泛應用在各種移動式交通工具與電子產品上，發展前景較寬廣。然而，低溫燃料電池所使用的燃料（如氫氣）及氧氣皆須經過觸媒的催化作用，以提升反應速率；而且，低溫燃料電池對於氫氣與氧氣的純度要求很

高，以避免毒化觸媒。

【0005】 由於低溫型燃料電池使用的觸媒昂貴，質子交換膜價格也高，另需提供高純度的氫氣與氧氣，以致於尚無法大規模商業化。因此，仍須開發新的技術以提供可靠性高、生產成本和運行費用低的電極觸媒以及使用該觸媒之燃料電池。

【發明內容】

【0006】 有鑑於上述的市場需要，本發明提供以下的各實施例。

【0007】 在一實施例中，本發明提供一種應用於燃料電池之電極觸媒，包括一支撐物以及一觸媒。前述觸媒被支托於支撐物上，且觸媒的主要成分包含下列族群中之一者或其任意組合：脫鎂葉綠素 (pheophytin) 及其衍生物、脫鎂脫植醇葉綠素 (pheophorbide) 及其衍生物、焦脫鎂葉綠素 (pyropheophytin) 及其衍生物、以及焦脫鎂脫植醇葉綠素 (pyropheophorbide) 及其衍生物。

【0008】 在另一實施例中，本發明提供一種應用於燃料電池之膜電極組件 (membrane electrode assembly, MEA)，包括：一含第一觸媒層之第一電極、一含第二觸媒層之第二電極、以及一電解質膜，位於第一電極與第二電極之間。第一觸媒層與第二觸媒層之一或兩者包含一電極觸媒，如上述實施例所述。

【0009】 在又一實施例中，本發明提供一種含有前述所定義之膜電極組件 (MEA) 之燃料電池。

【圖式簡單說明】

【0010】

第一圖為本發明一範例之燃料電池的反應示意圖。

第二圖為本發明另一範例之燃料電池的反應示意圖。

【實施方式】

【0011】 電催化反應是電化學和觸媒的組合，藉由觸媒電極使得電化學反應能在接近理論電壓和高電流密度下進行。中溫型燃料電池與低溫型燃料電池係利用電催化觸媒把化學能直接轉換成電能的發電裝置。

【0012】 低溫型燃料電池包含質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell，簡稱為PEMFC)、直接甲醇燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell，簡稱為DMFC) 以及鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell，簡稱為AFC)...等。

【0013】 質子交換膜燃料電池，又稱固體高分子電解質燃料電池 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)，使用多孔性的高分子質子交換膜以取代電解質傳導陽離子。質子交換膜用以傳送質子，且須隔阻電子與氣體通過、不含強酸或強鹼，因此沒有腐蝕的問題。一般操作溫度低於200℃，無需加壓或減壓操作，陽極使用氫氣或其他含有氫原子的燃料，陰極使用氧氣，金屬觸媒使用鉑（以下簡稱白金）、金、鈀等貴重金屬，發電後產生純水和熱。

【0014】 鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell，簡稱為AFC)，一般使用石棉網做為電解質的載體，氫氧化鉀 (KOH) 溶液做為電解質傳導陽離子與陰離子，操作溫度大約70~200℃，陽極必須使用純度很高的氫氣做為燃料，陰極必須使用純度很高的氧氣做為氧化劑，金屬觸媒使用鉑、金、銀等貴重金屬或鎳、鈷、錳等過渡金屬，目前已經成功地應用在航太工業或軍事用途。

【0015】 低溫型燃料電池的陽極（負極）觸媒中最常見的是白金觸

媒，為了使反應的作用面積增加，並減少使用貴重金屬的量，一般都是將白金做成大小約10奈米以下的顆粒，也稱為鉑黑，因為顆粒小至奈米級尺度，白金失去原有金屬光澤而呈現黑色，故稱為鉑黑。又為了進一步增加反應面積而採用分散性更大的碳載體，所以稱為碳支撐白金觸媒，其中白金用量每平方公分僅需約0.5毫克（mg），即可催化氫的電氧化。

【0016】 氫分子吸附在白金顆粒表面上，分解成個別氫原子吸附在一個白金原子上，因受電化學電位的影響，氫原子可能會被氧化成質子（氫離子）與電子，質子便由質子交換膜向陰極移動，而電子便經由鄰近的白金金屬導體，傳導至支撐的碳結構上，再傳到外電路，這就是質子交換膜燃料電池的發電機制。在鹼性燃料電池系統中，則有更多的觸媒材質可供選擇，特別是在氫的氧化過程中所使用的電催化觸媒，可選用鎳（Ni）或其他金屬。

【0017】 低溫型燃料電池的陰極（正極）觸媒主要仍以碳支撐白金觸媒為主，但在鹼性燃料電池系統中，可使用非貴重金屬的錯合物。

【0018】 本發明之第一實施例揭露一種應用於燃料電池之電極觸媒，包括一支撐物以及一觸媒。支撐物可以包含下列族群中之一者或其任意組合：多孔性碳、導電碳粉以及傳導性聚合物。前述觸媒被支托於支撐物上，且觸媒的主要成分包含下列族群中之一者或其任意組合：脫鎂葉綠素（pheophytin）及其衍生物、脫鎂脫植醇葉綠素（pheophorbide）及其衍生物、焦脫鎂葉綠素（pyropheophytin）及其衍生物、以及焦脫鎂脫植醇葉綠素（pyropheophorbide）及其衍生物（以下簡稱「脫鎂葉綠素家族觸媒」）。於一範例中，上述電極觸媒催化氫氣或甲醇的氧化反應。於另一範例中，

上述電極觸媒催化氧氣的還原反應。

【0019】 上述「脫鎂葉綠素家族觸媒」的分子尺寸為奈米級，且係自然存在，不需要額外奈米化處理。藉由支撐物分散觸媒可以進一步增加觸媒反應面積，增加反應效率。

【0020】 請參考第一圖所示，本發明之第二實施例揭露一種應用於燃料電池之膜電極組件 (membrane electrode assembly，以下簡稱MEA)，包括：一含第一觸媒層之第一電極10、一含第二觸媒層之第二電極20、以及一電解質膜30，位於第一電極10與第二電極20之間。第一觸媒層與第二觸媒層之一或兩者包含一電極觸媒，如第一實施例所述。

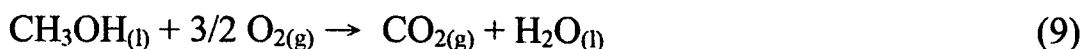
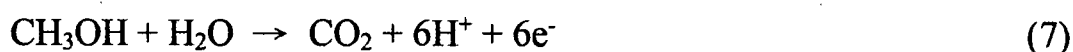
【0021】 於一範例中，電解質膜30為酸性陽離子交換膜，第一電極10 (負極) 進行氫氣氧化 (式 1)，產生的電子經外電路傳遞給第二電極20 (正極) 之氧氣，氧氣經還原反應獲得電子形成氧離子，負極所產生的質子經酸性陽離子交換膜傳遞到正極與氧離子生成水 (式 2)，總反應式如式 3。



【0022】 於另一範例中，電解質膜30為鹼性陰離子交換膜 (例如：Neosepta系列陰離子膜、Morgane-ADP 系列陰離子膜)，氫氣在第一電極10 (負極) 接觸氫氧根，進行氧化產生水及電子 (式 4)，電子經由外電路提供電力並流回第二電極20 (正極)，氧氣、水與電子進行還原反應形成氫氧根離子 (式 5)，最後水蒸氣及熱能由出口離開，氫氧根離子藉由鹼性陰離子交換膜傳遞至第一電極10 (負極)，完成整個電路，總反應式如式 6。



【0023】 請參考第二圖所示，於又一範例中，膜電極組件 (MEA) 係應用於直接甲醇燃料電池，電解質膜30為酸性陽離子交換膜，甲醇燃料注入第一電極10 (負極) 酸性溶液中，在觸媒催化下氧化產生二氧化碳與氫離子 (式7)，氫離子移動至第二電極20 (正極)，與在正極被還原成的氧離子生成水 (式8)，總反應方程式如式9。



【0024】 前述電極觸媒可以單獨在第一電極10 (負極) 催化氫氣的氧化反應，也可以單獨在第二電極20 (正極) 催化氧氣的還原反應，而且，在酸性條件或鹼性條件下都能夠進行催化反應。

【0025】 上述電極觸媒也可以同時在第一電極10 (負極) 催化氫氣的氧化反應，以及在第二電極20 (正極) 催化氧氣的還原反應。一般來說，低功函數材料適合作為負極，高功函數材料適合作為正極，當負極與正極都選用惰性電極、使用觸媒也相同，理論上兩者的功函數也會相同。然而，由於電極所處環境不同亦會造成電極功函數不同，例如：前述負極處於氫氣環境，正極處於氧氣環境，雖然正負極觸媒使用相同的電極觸媒，仍可以進行電催化反應，例如白金 (負極，環繞氫氣) — 白金 (正極，環繞氧氣) 之結構即是一典型低溫燃料電池的作用核心。

【0026】 在直接甲醇燃料電池的系統中，由於甲醇會穿越全氟化薄膜到達進行氧還原的正極（陰極）。因此限制了陰極觸媒的使用種類。本實施例提供「脫鎂葉綠素家族觸媒」，可以同時在第一電極10（負極）催化甲醇的氧化反應，以及在甲醇存在條件下、於第二電極20（正極）催化氧氣的還原反應，提供一可行的解決方案。

【0027】 本發明之第三實施例揭露一種含有前述所定義之膜電極組件（MEA）之燃料電池，其中第一電極10用以接受一負極進料，第二電極20用以接受一正極進料。於一範例中，膜電極組件（MEA）的兩邊外側是兩層擴散層，例如經疏水處理以避免水分阻塞的碳纖維，能將反應物擴散至第一觸媒層與第二觸媒層，並將生成物擴散排出；擴散層兩邊外側為兩層流場板，與擴散層接觸面有許多氣體導流槽，反應物與生成物即經由這些導流槽進出膜電極組件（MEA）。

【0028】 燃料電池中所使用的負極進料的主要成分為氫氣或其他含有氫原子的燃料，負極進料的主要成分也可以是為甲醇，正極進料的主要成分為氧氣。以氫氣為例，依製造方式不同可分為：(1)水直接分解得到氫氣和氧氣；(2)碳氫化合物脫氫反應；(3)水蒸汽重組反應(steam reforming)產氫；(4)化合物釋放氫氣等(硼氫化鈉產氫)。上述第一種方式所需耗費的能量太高，而第二種方式使用甲烷及水蒸汽的重組反應是目前最經濟的氫氣來源，然而重組反應中，甲烷及水蒸汽的重組必定會生成副產物一氧化碳，係為降低電極效能的主因，必須經過多次處理程序以移除大部分一氧化碳，才可將純化後氫氣導入膜電極組件中。

【0029】 溫度對催化反應動力有極大的影響，溫度越低時，在一氧化

碳 (CO) 與氫氣 (H₂) 的競爭吸附過程中，一氧化碳佔有優勢吸附地位，亦即會優先遮蔽白金觸媒的活性位置(Active Sites)。大部分金屬上的各種小分子吸附強度為O₂>C₂H₂>C₂H₄>CO>H₂>CO₂>N₂。當溫度提升到130℃時，負極的電化學反應可容許重組燃料(Reformed Fuel)的CO濃度，由80℃的10~20ppm提升至1,000ppm；當溫度提升到200℃時，CO濃度可以大幅增加至30,000ppm(約為3%)，然而提高溫度會使系統結構複雜化、也不便於民生用途使用。

【0030】 本實施例揭露含有前述所定義之膜電極組件 (MEA) 之燃料電池，由於使用脫鎂葉綠素家族觸媒，可以在低操作溫度下（例如小於或等於攝氏70度），在不純的氫氣濃度（例如負極進料含有3%以上的一氧化碳）下，於負極正常進行氫氣的催化反應。更佳者，可以在負極進料含有5%以上的一氧化碳的條件下進行氫氣的催化反應。

【0031】 本實施例所使用脫鎂葉綠素家族觸媒，亦可以在低操作溫度下（例如小於或等於攝氏70度），在不純的氧氣濃度（例如正極進料的氧氣濃度小於或等於50%）下，於正極正常進行氧氣的催化反應。更佳者，可以直接使用空氣做為正極進料進行氧氣的催化反應（即：氧氣濃度小於或等於20 %）。

【0032】 於一範例中，在鹼性條件下，第一觸媒層與第二觸媒層使用相同的觸媒-脫鎂葉綠素 (pheophytin)，燃料電池所獲得總電量與相同操作條件、使用大約1/3面積的鉑觸媒相同，然而脫鎂葉綠素家族觸媒的成本與重量遠遠低於鉑觸媒，因此使得低溫型燃料電池的商業化前景更為可行。

【0033】 以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發

明之申請專利範圍；凡其他未脫離本發明所揭示之精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍。

【符號說明】

【0034】

10第一電極

20第二電極

30電解質膜

申請專利範圍

1. 一種應用於燃料電池之電極觸媒，包括：

一支撐物；以及

一觸媒，被支托於該支撐物上，且該觸媒的主要成分包含下列族群中之一者或其任意組合：脫鎂葉綠素 (pheophytin) 及其衍生物、脫鎂脫植醇葉綠素 (pheophorbide) 及其衍生物、焦脫鎂葉綠素 (pyropheophytin) 及其衍生物、以及焦脫鎂脫植醇葉綠素 (pyropheophorbide) 及其衍生物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之電極觸媒，其中該電極觸媒催化氫氣或甲醇的氧化反應。

3. 如申請專利範圍第1項所述之電極觸媒，其中該電極觸媒催化氧氣的還原反應。

4. 如申請專利範圍第1項所述之電極觸媒，其中該支撐物包含下列族群中之一者或其任意組合：多孔性碳、導電碳粉以及傳導性聚合物。

5. 一種應用於燃料電池之膜電極組件，包括：

一含第一觸媒層之第一電極；

一含第二觸媒層之第二電極；以及

一電解質膜，位於該第一電極與該第二電極之間；

其中該第一觸媒層與該第二觸媒層之一或兩者包含一電極觸媒，該電極觸媒包括：

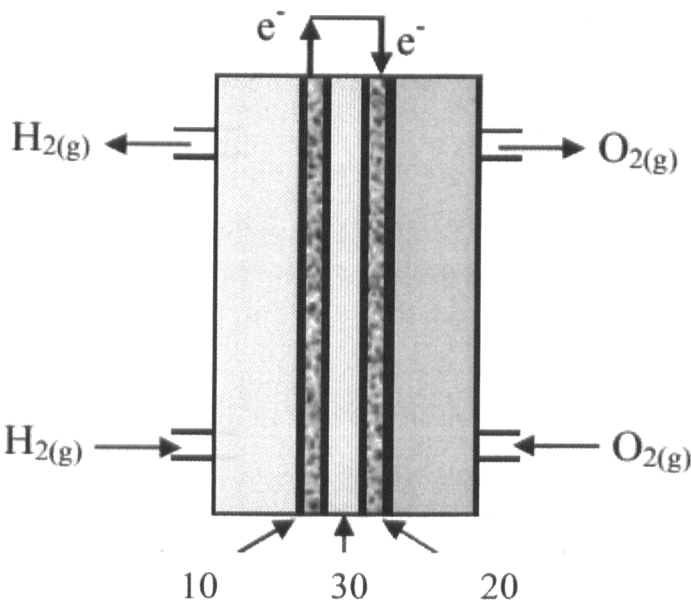
一支撐物；以及

一觸媒，被支托於該支撐物上，且該觸媒的主要成分包含下列族群中之一者或其任意組合：脫鎂葉綠素 (pheophytin) 及其衍生物、脫鎂脫植醇葉綠素 (pheophorbide) 及其衍生物、焦脫鎂葉綠素 (pyropheophytin) 及其衍生物、以及焦脫鎂脫植醇葉綠素 (pyropheophorbide) 及其衍生物。

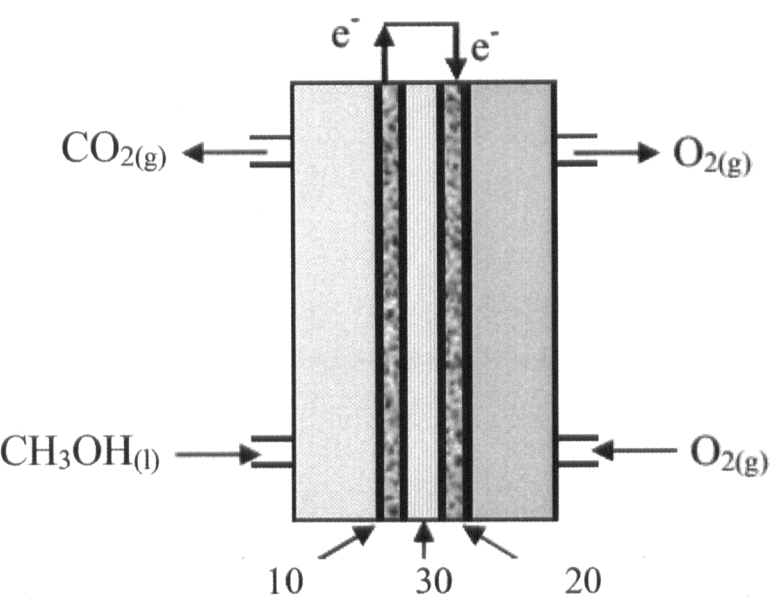
6. 如申請專利範圍第5項所述之膜電極組件，其中該電極觸媒催化氫氣或甲醇的氧化反應。
7. 如申請專利範圍第5項所述之膜電極組件，其中該電極觸媒催化氧氣的還原反應。
8. 如申請專利範圍第5項所述之膜電極組件，其中該電解質膜包含鹼性陰離子交換膜或酸性陽離子交換膜。
9. 一種含有如申請專利範圍第5項所定義之膜電極組件 (MEA) 之燃料電池，其中該第一電極用以接受一負極進料，該第二電極用以接受一正極進料。
10. 如申請專利範圍第9項所述之燃料電池，其中該負極進料的主要成分為氫氣或其他含有氫原子的燃料。
11. 如申請專利範圍第9項所述之燃料電池，其中該負極進料含有3%以上的一氧化碳。
12. 如申請專利範圍第9項所述之燃料電池，其中該正極進料的氧氣濃度小於或等於50%。
13. 如申請專利範圍第9項所述之燃料電池，其中該燃料電池的操作溫度小於或等於攝氏70度。

- 14.如申請專利範圍第9項所述之燃料電池，其中該負極進料的主要成分為甲醇。

圖式

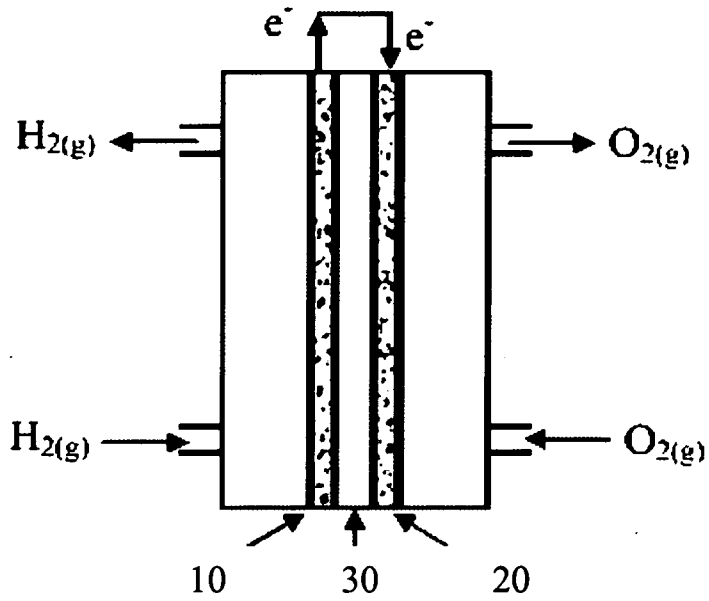


第一圖

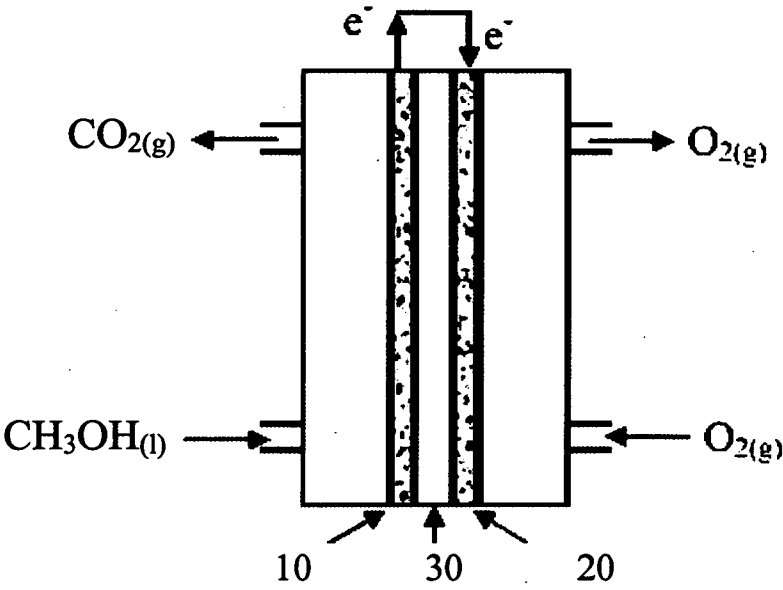


第二圖

圖式



第一圖



第二圖