



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117063315 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280023033.0

(22) 申请日 2022.03.22

(30) 优先权数据

2021-059748 2021.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/012991 2022.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/210069 JA 2022.10.06

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大竹宏明 宇都宫将道 渡边史宜

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 蔡晓菡 梅黎

(51) Int.Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

电极基材和其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供在维持导电性的同时,兼顾高排水性和气体扩散性、弹性的电极基材。用于实现上述目的的本发明的电极基材在碳纤维片的空隙中填充有氟树脂和碳微粉,氟/碳比(F/C)在一个表面中的平均值(F/C-1)、在厚度方向的中心面中的平均值(F/C-2)、和在另一个表面中的平均值(F/C-3)之中,最小值(F/C_{min})相对于最大值(F/C_{max})的比为0.80以上,且细孔直径分布中,至少具有在细孔直径0.5 μm以上且低于120 μm的范围存在的第一峰、和在10nm以上且低于0.5 μm的范围存在的第二峰,同时第一峰的峰容积(V1)相对于第二峰的峰容积(V2)的比(V1/V2)为1.0~7.0。

1. 电极基材,其在碳纤维片的空隙中填充有氟树脂和碳微粉,
在所述电极基材中,通过扫描电子显微镜-能量色散型X射线分光分析测定的氟/碳比(F/C)在一个表面的平均值(F/C-1)、在厚度方向的中心面的平均值(F/C-2)和在另一个表面的平均值(F/C-3)之中,最小值($F/C_{\min}$)相对于最大值($F/C_{\max}$)的比为0.80以上,
且通过水银压入法测定的细孔直径分布中,至少具有在细孔直径0.5 μm 以上且低于120 μm 的范围中存在的第一峰、和在10nm以上且低于0.5 μm 的范围中存在的第二峰,同时第一峰的峰容积(V1)相对于第二峰的峰容积(V2)的比(V1/V2)为1.0~7.0。
2. 根据权利要求1所述的电极基材,其密度为0.50g/cm³以下。
3. 根据权利要求1或2所述的电极基材,其中,前述碳纤维片为碳纤维抄纸体。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电极基材,其中,前述碳微粉的含量为40重量%以上且70重量%以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电极基材,其中,前述氟树脂的含量为10重量%以上。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电极基材,其中,相对于前述氟树脂的重量100重量份,包含200重量份以上且400重量份以下的前述碳微粉。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的电极基材,其不含作为将构成前述碳纤维片的碳纤维粘结的粘结剂的热固性树脂。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的电极基材,其中,在500℃的大气氛围下进行1小时燃尽处理后的无加压厚度为燃尽处理前的无加压厚度的1.5倍以上。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的电极基材,其中,作为填充在前述碳纤维片的空隙中的成分,不含热固性树脂。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的电极基材,其中,前述碳纤维片的短路电流密度为80mA/cm²以下。
11. 电极基材的制造方法,其具有:
将碳纤维片浸渍在包含氟树脂和碳微粉的分散液中的浸渍步骤;和
用于使在浸渍步骤中浸渍了的分散液中包含的氟树脂熔融的热处理步骤。
12. 根据权利要求11所述的电极基材的制造方法,其中,碳微粉的含量在电极基材整体的重量100重量%中达到40重量%以上且70重量%以下。
13. 根据权利要求11或12所述的电极基材的制造方法,其中,电极基材相对于氟树脂的重量100重量份,包含200重量份以上且400重量份以下的碳微粉。
14. 根据权利要求11~13中任一项所述的电极基材的制造方法,其中,在前述浸渍步骤后、且热处理步骤前,具有在100℃以上的温度加热和加压的成型步骤。

电极基材和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极基材和其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为不排放二氧化碳的能源,以氢气为燃料的燃料电池备受关注。燃料电池是向阳极供给包含氢气的燃料气体,向阴极供给包含氧气的氧化气体,通过在两电极发生的电化学反应得到电动势的一种发电装置。

[0003] 燃料电池之中,作为通用性特别高的电池,有固体高分子形燃料电池。固体高分子形燃料电池的1个单元一般而言按顺序层叠隔离膜、气体扩散电极基材、催化剂层、电解质膜、催化剂层、气体扩散电极基材、隔离膜而构成。其中,对于气体扩散电极基材,除了需要用于将由隔离膜供给的气体向催化剂层扩散的气体扩散性之外,还需要用于将伴随电化学反应而生成的水向隔离膜排出的排水性、和用于提取产生的电流的导电性。

[0004] 为了兼顾导电性和排水性,使用在气体扩散电极基材上附着炭黑等具有导电性的碳微粉和拒水性高的氟树脂的方法。例如,专利文献1中,提出了从玻璃纤维无纺布的单侧涂布氟树脂和碳微粉,利用热压而提高密度,由此使气体扩散电极基材兼顾排水性和导电性的方法。专利文献2中,向以氟树脂和碳微粉为主成分的气体扩散电极基材中添加纤维长度短的碳纤维,提高导电性。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2010-192350号公报

专利文献2:国际公开第2010/050219号

发明内容

发明要解决的课题

[0006] 专利文献1的气体扩散电极基材通过将气体扩散电极基材制成高密度,从而在提高导电性的同时,抑制塌陷,但为此基材内的空隙率降低,无法得到充分的气体扩散性。

[0007] 专利文献2的气体扩散电极基材以氟树脂和碳微粉为主成分,基材的厚度方向的弹性低,因此无法吸收电解质膜的尺寸变化,存在对电解质膜施加过度的压力的担忧。

[0008] 本发明的目的在于,提供在维持导电性的同时,兼顾高排水性和气体扩散性、弹性的电极基材。

用于解决课题的手段

[0009] 用于解决上述课题的本发明的电极基材是电极基材,其在碳纤维片的空隙中填充有氟树脂和碳微粉,

通过扫描电子显微镜-能量色散型X射线分光分析测定的氟/碳比(F/C)在一个表面中的平均值(F/C-1)、在厚度方向的中心面中的平均值(F/C-2)、和在另一个表面中的平均值(F/C-3)之中,最小值($F/C_{\min}$)相对于最大值($F/C_{\max}$)的比为0.80以上,

且通过水银压入法测定的细孔直径分布中,至少具有在细孔直径 $0.5\mu\text{m}$ 以上且低于 $120\mu\text{m}$ 的范围存在的第一峰、和在 10nm 以上且低于 $0.5\mu\text{m}$ 的范围存在的第二峰,同时第一峰的峰容积(V_1)相对于第二峰的峰容积(V_2)的比(V_1/V_2)为 $1.0\sim 7.0$ 。

[0010] 此外,本发明的电极基材的制造方法具有:

将碳纤维片浸渍在包含氟树脂和碳微粉的分散液中的浸渍步骤;和
用于使在浸渍步骤中浸渍的分散液中包含的氟树脂熔融的热处理步骤。
发明的效果

[0011] 通过将本发明的电极基材用于气体扩散电极,能够兼顾导电性和排水性、气体扩散性、弹性。

具体实施方式

[0012] 以下,详细说明本发明。本发明的电极基材特别适合作为固体高分子形燃料电池的气体扩散电极,因此本说明书中,作为电极基材采取特定的方式时的效果,有时记载用作气体扩散电极时的效果。此外,本说明书中“ $\sim$ ”是指包括其上限和下限的端点值的数值范围。

[0013] <电极基材>

本说明书中的“碳纤维片”是具有包含本质上由碳纤维构成的网络结构和碳纤维间的空隙的多孔质结构的结构体。作为碳纤维片的具体例,可以举出碳纤维抄纸体、织物、无纺布。其中,吸收电解质膜的垂直于面的方向的尺寸变化的特性、即“弹性”优异,因此特别优选碳纤维片为碳纤维抄纸体。在此,碳纤维抄纸体是指碳纤维在二维平面内无规分散的结构体。

[0014] 碳纤维抄纸体可以通过使碳纤维在液体中分散而制造的湿式抄纸法;在空气中分散而制造的干式抄纸法进行制造。其中,由于生产率优异,优选使用湿式抄纸法。碳纤维抄纸体为了提高气体扩散电极基材的导电性、排水性,可以混合碳粉末、有机纤维进行抄纸。此外,由于容易提高形态保持性、操作性,可以使用聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯腈、纤维素等有机高分子作为粘结剂进行抄纸。

[0015] 不限于碳纤维抄纸体的情况,像这样本发明中的碳纤维片可以包含用于将碳纤维彼此粘结的粘结剂。另一方面,本发明的电极基材优选不含作为将构成碳纤维片的碳纤维粘结的粘结剂的热固性树脂,更优选粘结剂仅由热塑性树脂构成。通过不含热固性树脂作为粘结剂,由此存在的优点在于,在进行粘结剂的燃尽处理后容易将碳纤维分离、回收并再利用。

[0016] 构成碳纤维片的碳纤维没有特别限定,可以举出例如聚丙烯腈(PAN)系、沥青系和人造丝系的碳纤维等。其中,由于机械强度优异,因此优选使用PAN系碳纤维或沥青系碳纤维。

[0017] 作为最优选的方式的碳纤维抄纸体的情况下,碳纤维的单纤维的平均直径(以下称为“碳纤维直径”)优选为 $3\sim 20\mu\text{m}$ 的范围、更优选为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的范围。如果碳纤维直径为 $3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,则空隙的直径变大,排水性变得良好。另一方面,如果碳纤维直径为 $20\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,则厚度不均变小,容易控制为后述的优选的电极基材的厚度范围。碳纤维直径通过用扫描电子显微镜等的显微镜将碳纤维放大为1000倍拍摄照片,

随机挑选30根单纤维并测量其直径,确定为所得平均值。

[0018] 此外,碳纤维抄纸体的情况下,构成碳纤维抄纸体的碳纤维的单纤维的平均纤维长度(以下称为“碳纤维长度”)优选为5~20mm的范围、更优选为5~15mm的范围。如果碳纤维长度为5mm以上,则碳纤维抄纸体容易形成弹性、机械强度、导电性和热传导性优异的碳纤维抄纸体。另一方面,如果碳纤维长度为20mm以下、更优选为15mm以下,则抄纸时的碳纤维的分散性优异,容易得到均质的碳纤维抄纸体。碳纤维长度通过用扫描电子显微镜等的显微镜将碳纤维放大为50倍拍摄照片,随机挑选30根单纤维并测量其长度,确定为所得平均值。

[0019] 本发明的电极基材在碳纤维片的空隙中填充有氟树脂和碳微粉,同时通过扫描电子显微镜-能量色散型X射线分光分析(SEM-EDX分析)测定的氟/碳比(F/C)在一个表面中的平均值(F/C-1)、在厚度方向的中心面中的平均值(F/C-2)、和在另一个表面中的平均值(F/C-3)之中,最小值($F/C_{\min}$)相对于最大值($F/C_{\max}$)的比为0.80以上、更优选为0.85以上。各面中的F/C的平均值F/C-1~F/C-3可以通过后述实施例所述的方法测定。F/C-1~F/C-3满足上述关系是指本发明的电极基材中,在碳纤维片的空隙中氟树脂和碳微粉在厚度方向上大致均匀地填充。因此,本说明书中,有时将F/C-1~F/C-3满足上述的关系表述为氟树脂和碳微粉在厚度方向上均匀。氟树脂在厚度方向上均匀,由此在电极基材内液体水难以滞留,形成排水性优异的电极基材。此外,碳微粉在厚度方向上均匀,由此在电极基材内均匀地形成导电通路,形成导电性优异的电极基材。作为使最小值($F/C_{\min}$)相对于最大值($F/C_{\max}$)的比为上述范围的方法,可以举出例如如后述的本发明的电极基材的制造方法那样,将碳纤维片浸渍在包含氟树脂和碳微粉的分散液中,由此使氟树脂和碳微粉同时与碳纤维片接触的方法。作为更优选的方法,可以举出在前述分散液中,相对于氟树脂存在充分量的碳微粉的方法。

[0020] 作为氟树脂,使用选自聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯六氟丙烯共聚物(FEP)、全氟烷氧基氟树脂(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)中的1或2种以上的树脂,其中,优选为表现出强拒水性的PTFE或者FEP。

[0021] 本发明的电极基材中,氟树脂的含量优选为10重量%以上、更优选为15重量%以上。通过使氟树脂的含量为10重量%以上、更优选为15重量%以上,能够保持电极基材的机械强度,具有高排水性,由此在低温的高电流密度区域中可发挥优异的发电性能。另一方面,氟树脂的含量优选为40重量%以下、优选为30重量%以下。通过使氟树脂的含量为40重量%以下、优选为30重量%以下,能够使电极基材的电阻保持得低,发挥更优异的发电性能。

[0022] 作为碳微粉,优选使用炉法炭黑、乙炔黑、灯黑和热裂炭黑等炭黑。此外,为了得到直径10nm~0.5 μ m的细孔,更优选使用平均一次粒径为25~60nm的炭黑,进一步优选使用平均一次粒径为25~50nm的炭黑。进一步具体而言,优选使用采取一次颗粒连结成念珠的链状结构、即构造结构(ストラクチャー構造)的炭黑,该构造结构交缠,用氟树脂粘结,由此形成直径10nm~0.5 μ m的细孔。应予说明,作为碳微粉,也可以使用碳纳米管、碳纳米纤维等的纳米碳材料。此外,也可以将鳞片状石墨、鳞状石墨、土状石墨、人造石墨、膨胀石墨和薄片石墨等石墨与炭黑、纳米碳材料组合使用。通过添加与纳米碳材料相比导电性更高的石墨,可以进一步提高电极基材的导电性。

[0023] 本发明的电极基材中,碳微粉的含量优选为40重量%以上且70重量%以下、更优选为45重量%以上且60重量%以下。碳微粉的含量为40重量%以上、更优选为45重量%以上,由此能够提高电极基材的导电性。另一方面,碳微粉的含量为70重量%以下,由此有气体扩散性所需要的直径 $0.5\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ 的细孔容积增加,气体扩散性提高的倾向。

[0024] 氟树脂的导电性低,但通过混合存在规定量的碳微粉,碳微粉形成导电通路,对电极基材赋予充分的导电性。本发明的电极基材通过与氟树脂一起包含的碳微粉,确保了导电性,由此不需要为了将构成碳纤维片的碳纤维的粘结树脂碳化而一直以来实施的大于 1000°C 的高温下的煅烧步骤,能够抑制制造成本。

[0025] 更具体而言,本发明的电极基材在其细孔直径分布中,至少具有在细孔直径 $0.5\mu\text{m}$ 以上且低于 $120\mu\text{m}$ 的范围存在的第一峰、和在 10nm 以上且低于 $0.5\mu\text{m}$ 的范围存在的第二峰,第一峰的峰容积(V_1)相对于第二峰的峰容积(V_2)的比(V_1/V_2)为 $1.0\sim 7.0$ 。第一峰主要源自构成碳纤维片的碳纤维间的空隙,第二峰主要源自碳微粉所具有的细孔。如果 V_1/V_2 大于 7.0 ,则电极基材内部的细孔尺寸变大,由碳微粉形成的导电通路的密度降低,电极基材的导电性恶化。通过使 V_1/V_2 为 7.0 以下,能够使水蒸气滞留在电解质膜附近,对电解质膜进行保湿。另一方面,如果 V_1/V_2 小于 1.0 ,则燃料气体通过的细孔容积变小,气体扩散性降低。作为使 V_1/V_2 为上述范围的方法,可以举出例如调整电极基材中的碳微粉的含量的方法。具体而言,通过增加碳微粉的含量,形成源自碳微粉的细孔,其细孔容积相当于 V_2 。此外,通过增加碳微粉的含量,相当于 V_1 的细孔容积的细孔被填埋。因此,通过增加碳微粉的含量,能够减小 V_1/V_2 。此外,通过减少碳微粉的含量,能够增大 V_1/V_2 。

[0026] 本发明的电极基材相对于氟树脂的重量100重量份,优选包含200重量份以上且400重量份以下、更优选包含250重量份以上且350重量份以下的碳微粉。通过相对于氟树脂的重量100重量份包含200重量份以上、更优选为250重量份以上的碳微粉,能够提高电极基材的导电性。此外,通过相对于氟树脂的重量100重量份包含400重量份以下、更优选350重量份以下的碳微粉,容易使碳微粉在电极基材内均匀分布。

[0027] 应予说明,根据与针对上述粘结剂陈述的理由相同的理由,本发明的电极基材中,作为在碳纤维片的空隙中填充的成分,优选不含热固性树脂。即,优选在将电极基材在 500°C 的大气氛围下进行1小时燃尽处理时,成为构成碳纤维片的碳纤维彼此未充分粘结的状态,形成能够将碳纤维分离、回收的状态。其中,更优选在碳纤维片的空隙中填充的粘结剂仅由热塑性树脂构成。

[0028] 如果对电极基材实施燃尽处理,则将碳纤维彼此固定的粘结剂、氟树脂燃尽,因此在不含热固性树脂的情况下,电极基材的厚度增加。本发明的电极基材在 500°C 的大气氛围下进行1小时燃尽处理后的未加压厚度优选为燃尽处理前的未加压厚度的 1.5 倍以上、更优选为 2 倍以上。上限没有特别限定,通常为 5 倍左右。这样的厚度变化表示形成构成电极基材的碳纤维彼此未充分粘结的状态,形成能够将碳纤维分离、回收的状态。未加压厚度可以通过后述实施例所述的方法测定。

[0029] 电极基材的厚度优选为 $50\sim 230\mu\text{m}$ 、更优选为 $70\sim 180\mu\text{m}$ 。通过厚度为 $230\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $180\mu\text{m}$ 以下,由此导电性高,此外也容易排出生成水。进一步,作为燃料电池整体,尺寸也容易变小。另一方面,通过厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $70\mu\text{m}$ 以上,由此内部的面内方向的气体扩散高效进行,发电性能容易提高。

[0030] 电极基材的密度优选为 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。通过密度为 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,气体的扩散性变大,液体水容易排出至流路,因此发电性能提高,除此之外弹性也提高。另一方面,电极基材的密度优选为 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。电极基材的密度为 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,由此机械强度变高,操作变得容易。

[0031] 本发明的电极基材中,碳纤维片的短路电流密度优选为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下、更优选为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。短路电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下、更优选为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下,由此在发电时在燃料电池单元内电解质膜中难以发生短路,能够防止剧烈的电压降低。碳纤维片的短路电流密度越小越优选,最优选为 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 。作为使碳纤维片的短路电流密度为上述范围的方法,可以举出例如采用后述的成型步骤而使碳纤维片表面平滑的方法。

[0032] <电极基材的制造方法>

本发明的电极基材的制造方法优选具有:将碳纤维片浸渍在包含氟树脂和碳微粉的分散液中的浸渍步骤;和用于使在浸渍步骤中浸渍的分散液中包含的氟树脂熔融的热处理步骤。

[0033] [浸渍步骤]

浸渍步骤中,将碳纤维片浸渍在包含氟树脂和碳微粉的分散液中。关于碳纤维片、氟树脂和碳微粉,参照前述说明。

[0034] 作为在碳纤维片中浸渗分散液的方法,也可以考虑将分散液涂布在碳纤维片上的方法。然而,涂布的情况下,无法避免分散液中包含的氟树脂和碳微粉在涂布面侧多、在另一个面侧少。在涂布后实施热压等加热处理的情况下,氟树脂也熔融而从涂布面侧一定程度移动至另一个面侧,但碳微粉被加热也不熔融因而难以移动,难以在电极基材整体中均匀地存在。通过将碳纤维片浸渍在包含氟树脂和碳微粉的分散液中,能够使碳微粉在电极基材的两面上均匀地存在。

[0035] [成型步骤]

本发明的电极基材的制造方法在前述浸渍步骤后、且热处理步骤前,优选具有在 100°C 以上的温度下加热和加压的成型步骤。即,还优选将如上述那样浸渍了氟树脂和碳微粉的碳纤维片在前述浸渍步骤后、且热处理步骤前进行加热和加压,从而预先成型。该步骤在本说明书中称为成型步骤。通过该成型步骤,能够更正确地控制所得电极基材的厚度、孔隙率,通过碳纤维片表面的氟树脂在部分熔融的同时被加压,由此碳纤维片表面变得平滑。氟树脂和碳微粉的集合体在为了组装燃料电池而用电极基材夹持电解质膜时,作为突出部而成为刺破电解质膜从而发生短路的原因。通过使碳纤维片表面平滑,能够大幅抑制该短路。成型步骤中,加热温度优选为 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 。此外,所施加的压力优选为 $0.01\sim 5\text{MPa}$ 。

[0036] [热处理步骤]

在包含氟树脂和碳微粉的分散液中浸渍、根据需要经过成型步骤的碳纤维片接着供于热处理步骤。热处理步骤中的热处理温度优选为 300°C 以上且 400°C 以下。通过在 300°C 以上的温度下热处理,所浸渗的分散液中包含的氟树脂熔融而润湿扩散,对电极基材整体赋予拒水性。此外,通过设为 400°C 以下,不需要大型加热炉,能够大幅减少电极基材的制造成本。

[0037] 本发明的电极基材的制造方法中,碳微粉的含量优选在电极基材整体的重量100

重量%中为40重量%以上且70重量%以下。关于电极基材中的碳微粉的含量优选为上述范围的理由、更适合的范围等,如上所述。作为用于使电极基材中的碳微粉的含量为上述范围的方法,可以举出例如在浸渍步骤中的分散液中含有使电极基材中的碳微粉的含量为上述范围所需的量的方法等。

[0038] 本发明的电极基材的制造方法中,电极基材优选相对于氟树脂的重量100重量份,包含200重量份以上且400重量份以下的碳微粉。关于电极基材中的碳微粉和氟树脂的相对含量优选为上述范围的理由、更适合的范围,如上所述。作为使电极基材中的碳微粉和氟树脂的相对含量为上述范围的方法,可以举出例如在浸渍步骤中的分散液中,使氟树脂的相对含量多于电极基材中的相对含量的方法。通常,碳微粉的含量在热处理步骤中也几乎不减少,与此相对地,氟树脂的含量在热处理步骤中大幅减少。因此,通过在分散液中与目标电极基材中的相对含量相比更多地包含氟树脂,能够使电极基材中的相对含量为上述范围。热处理步骤中的氟树脂的减少程度根据热处理条件而变化,因此分散液中的氟树脂的含量根据热处理条件适当调整。

实施例

[0039] 接着,通过实施例具体说明本发明的电极基材,但本发明的电极基材不限于这些实施例。实施例中使用的材料、电极基材的制作方法和评价方法、燃料电池的电池性能评价方法示于以下。

[0040] <细孔直径分布>

准备5个将电极基材裁切为 6cm^2 的测定样品,通过水银压入法,在测定压力 $6\text{kPa}\sim 123\text{MPa}$ (细孔直径 $10\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$)的范围测定,求出所得细孔直径分布的峰位直径的平均值。应予说明,1个样品内在相近细孔直径区域中出现多个峰的情况下,采用最高峰的峰位直径。作为测定装置,使用岛津制作所公司制AutoPore 9520。在此,细孔直径的峰在利用水银孔隙度计的细孔测定中得到的对数微分细孔容积分布图的曲线中,将作为对象的区域中的极大点(极大点存在多个的情况下为最大的极大点)记作其区域的峰,将其位置记作细孔直径。

[0041] 此外,针对细孔的峰容积,在将对数微分细孔容积分布图针对细孔直径进行积分而得到的累算数据中,从测定对象的细孔直径大的细孔直径中的累算容积的值减去小的细孔直径的累算数据,取其除以测定样品的重量得到的值的5个样品的平均值。例如,第二区域(10nm 以上且低于 $0.5\mu\text{m}$ 的区域)中的峰容积用低于 $0.5\mu\text{m}$ 的累算数据减去低于 10nm 的累算数据,除以样品重量而求出。

[0042] <电极基材的厚度和密度>

电极基材的厚度使用(株)Nikon制数字厚度计“デジマイクロ”,对电极基材施加 0.15MPa 的载重的同时进行测定。此外,由电极基材的重量、面积算出密度。

[0043] <氟/碳比(F/C)>

[电极基材的表面中的F/C的平均值(F/C-1、F/C-3)]

在加速电压 10kV 、放大倍率400倍的条件下进行SEM-EDX分析,各自获取5张电极基材表面和另一个表面的碳和氟的元素映射像,算出氟的信号强度的平均值相对于碳的信号强度的平均值的比率。作为扫描电子显微镜,使用(株)日立制作所制S-5500,作为能量色散型X射线分析装置,使用(株)堀场制作所EX-220SE。

[0044] [电极基材的厚度方向的中心面中的F/C的平均值(F/C-2)]

通过冷冻离子束截面加工装置冷却,同时使电极基材的厚度成为一半,露出厚度的中点附近的面。并且,按照上述同样的厚度测定,测定1个部位的厚度,确认截面加工后的电极基材的厚度为加工前的电极基材的厚度的一半。并且,以与电极基材表面的测定同样的方式算出F/C。

[0045] <未加压厚度>

使用keyence制one shot 3D测定显微镜VR-3000测定。在SUS制板上放置裁切为30mm×30mm的电极基材,以在观察视野的单侧一半中包含SUS制板、另一半包含电极基材的方式设置SUS制板和电极基材。将倍率设为12倍,实施3D测定。算出所得图像的SUS制板部的区域和电极基材部的区域各自的平均高度,将SUS制板部的平均高度与电极基材部的平均高度的差记作电极基材的未加压厚度。针对作为燃尽处理而在大气氛围下500℃下加热1小时后的电极基材,也同样测定未加压厚度。

[0046] <电阻>

电极基材的垂直于面的方向的电阻如下求出:将电极基材裁切为30mm×30mm,夹持在2张镀金板间,施加1.0MPa的一致面压时,流通1.0A的电流,测定此时的电阻,乘以电极基材的面积而求出。

[0047] <弹性>

电极基材的垂直于面的方向的弹性通过将电极基材裁切为30mm×30mm,夹持在2张镀金板间,测定施加1.0MPa的一致面压时的厚度,其后测定施加2.0MPa的一致面压的厚度,由以下的式算出。弹性的值越小则弹性越优异。

[0048] (弹性) = (2.0MPa下的厚度)/(1.0MPa下的厚度)

<气体扩散性>

使用西华产业制水蒸气气体水蒸气透过扩散评价装置(MVDP-200C),在电极基材的一个面侧(1次侧)流动需要测定扩散性的气体,在另一个面侧(2次侧)流动氮气。将1次侧与2次侧的压差预先控制为0Pa附近(0 ± 3 Pa)(即几乎不存在因压力差而导致的气体流动,仅因分子扩散而引起气体的移动现象),通过2次侧的气体浓度计,测定达到平衡时的气体浓度,将该值(%)记作厚度方向的气体扩散性的指标。

[0049] <短路电流密度>

将高分子电解质膜“Nafion”(注册商标)NR212(DuPont公司制)(膜厚50μm)的两面用所制作的电极基材夹持。在此,电极基材制成1边4cm的正方形、高分子电解质膜制成1边6cm以上的正方形,使高分子电解质膜的各边和电极基材的各边平行,以高分子电解质膜的中心与电极基材的中心一致的方式重叠。重叠的高分子电解质膜和电极基材用2个镀金的不锈钢块电极夹持(夹持面为1边3cm的正方形),对电极基材的9cm²的面积以压力达到4MPa的方式加压。此时,使不锈钢块电极的夹持面的各边与电极基材的各边平行,以不锈钢块电极的中心与电极基材的中心一致的方式夹持。使用数字万用表(KEITHLEY Model196 SYSTEM DMM),对镀金的不锈钢块电极间施加2V的直流电压,测定电极间的电流,将所得值记作短路电流。该测定重复进行10次,其平均值除以对电极加压施加的面积9cm²,记作短路电流密度。

[0050] <固体高分子形燃料电池的发电性能>

通过按顺序添加铂负载碳(田中贵金属工业(株)制、铂负载量:50质量%) 1.00g、精制水1.00g、“Nafion”(注册商标)溶液(Aldrich公司制“Nafion”(注册商标)5.0质量%) 8.00g和异丙醇(ナカライテスク公司制) 18.00g,制作催化剂液。

[0051] 接着,在裁切为5cm×5cm的“ナフロン”(注册商标)PTFE胶带“TOMBO”(注册商标) No.9001(ニチアス(株)制)上,通过喷雾涂布催化剂液,在常温下干燥,制作带有铂量为0.3mg/cm²的催化剂层的PTFE片。接着,将裁切为8cm×8cm的固体高分子电解质膜“Nafion”(注册商标)NRE-211CS(DuPont公司制)用2张带有催化剂层的PTFE片夹持,用平板加压机加压至5MPa,同时在130℃的温度下加压5分钟,将催化剂层转印至固体高分子电解质膜。压制后,剥离PTFE片,制作带有催化剂层的固体高分子电解质膜。

[0052] 接着,将带有催化剂层的固体高分子电解质膜用裁切为5cm×5cm的各实施例・比较例中制作的2张电极基材夹持,用平板加压机加压至3MPa,同时在130℃的温度下加压5分钟,制作膜电极接合体。

将所得膜电极接合体组装至燃料电池评价用单元中,测定改变电流密度时的电压。在此,作为隔离膜,使用槽宽度、槽深、脊宽度均为1.0mm的单根流路的蛇型隔离膜。此外,对阳极侧供给未加压的氢气,对阴极侧供给未加压的空气,进行评价。

[0053] 为了确认电极基材的排水性,氢气和空气均通过设定为70℃的温度的加湿壶进行加湿。此时的湿度为100%。此外,氢气和空气中的氧气的利用率各自设为70mol%、40mol%,单元的温度设为70℃。测定电流密度1.5A/cm²的输出电压,用作排水性的指标。

[0054] (实施例1)

将东丽株式会社制聚丙烯腈系碳纤维裁切为7mm的长度,分散在水中并抄纸,进一步浸渍在聚乙烯醇的10重量%水系分散液中,干燥,得到碳纤维的单位面积重量为约20g/m²的长条的碳纤维片,卷成卷状。

[0055] 准备将PTFE树脂的水分散液(“ポリフロン”(注册商标)PTFEディスパージョンD-210C(ダイキン工业(株)制))、乙炔黑“デンカブラック”(注册商标)(デンカ(株)制)、作为表面活性剂的“TRITON”(注册商标)X-100(ナカライテスク(株)制)和水以达到PTFE树脂:乙炔黑:表面活性剂:水=6:11:1:82的比例(重量比)的方式混合得到的分散液(液状树脂组合物)。将裁切为10cm×10cm的上述碳纤维片浸渍在分散液中,提起后用轧液机轧干,去除多余的液体后,在100℃的温度下干燥10分钟。

[0056] 接着,对浸渍在分散液中后的该碳纤维片,用平板加压机加压,同时在180℃下进行5分钟加热加压处理。应予说明,加热加压处理时在平板加压机上配置间隔件,以加热加压处理后的厚度达到150μm的方式调整上下压制面板的间隔。并且,进一步在380℃下进行10分钟热处理,由此得到电极基材。

[0057] (实施例2)

在以达到PTFE树脂:乙炔黑:表面活性剂:水=8:15:1:76(重量比)的方式混合的液状树脂组合物中浸渍碳纤维片,除此之外,以与实施例1同样的方式得到电极基材。

[0058] (实施例3)

加热加压处理时以处理后的厚度达到85μm的方式变更平板加压机的间隔件,调整上下压制面板的间隔,热处理后的碳纤维片的密度达到0.60g/cm³,除此之外,以与实施例1同样的方式得到电极基材。

[0059] (比较例1)

将乙炔黑、石墨(和光纯药工业株式会社制、鳞片状石墨、平均粒径 $15\mu\text{m}$)、VGCF(昭和电工制、纤维直径 $0.15\mu\text{m}$ 、纤维长度 $15\mu\text{m}$)、表面活性剂和水混合,进一步添加PTFE的水分散液,搅拌。使PTFE树脂:石墨:乙炔黑:VGCF:表面活性剂:水=4:21:13:4:1:57(重量比)。

[0060] 将这样得到的混炼物用拉伸辊机压延而制成片状,将制成片状的前述混炼物在 380°C 下进行10分钟热处理。

[0061] 将热处理后的前述混炼物再次用拉伸辊机压延,调整厚度,得到电极基材。

[0062] (比较例2)

在碳纤维片上使用模具涂布机涂布液状树脂组合物,除此之外,以与实施例1同样的方式得到电极基材。

[0063] (比较例3)

在以达到PTFE树脂:乙炔黑:表面活性剂:水=9:9:1:81(重量比)的方式混合得到的液状树脂组合物中浸渍碳纤维片,除此之外,以与实施例1同样的方式得到电极基材。

[0064] (实施例4)

不实施利用平板加压机的加压,除此之外,以与实施例1同样的方式得到电极基材。

[0065] 各实施例・比较例中的电极基材的构成和各种评价结果示于表1。

[0066] [表1]

[表1]

	附着方法	单位	实施例1				实施例2				实施例3				实施例4				比较例1				比较例2				比较例3			
			浸渍				浸渍				浸渍				浸渍				浸渍				涂布				浸渍			
电极基材的 构成	F/C-1	-	0.29				0.33				0.28				0.25				0.12				0.38				0.38			
	F/C-2	-	0.25				0.29				0.26				0.22				0.10				0.31				0.35			
	F/C-3	-	0.28				0.30				0.29				0.24				0.11				0.25				0.36			
	$(F/C_{min}) / (F/C_{max})$	-	0.86				0.88				0.90				0.88				0.83				0.66				0.92			
	V1	mL/g	65.6				44.8				28.5				76.1				4.2				61.5				52.2			
	V2	mL/g	13.9				15.3				9.2				11.2				21.0				12.1				7.0			
	V1/V2	-	4.7				2.9				3.1				6.8				0.2				5.1				7.5			
	未加压厚度	μm	397				412				225				431				192				423				405			
	密度	g/cm^3	0.34				0.44				0.60				0.22				0.40				0.36				0.38			
	碳纤维长度	mm	7				7				7				7				0.15				7				7			
	电极基材中的碳微粉含量	%	48				58				48				48				80				48				0.375			
	电极基材中的氟树脂含量	%	16				20				16				16				10				16				0.25			
评价结果	相对于氟树脂100重量份的碳微粉含量	重量份	300				290				300				300				800				300				150			
	未加压厚度 (热处理前) T1	μm	397				412				225				431				192				423				405			
	未加压厚度 (热处理后) T2	μm	861				884				721				891				276				841				859			
	T2/T1	-	2.2				2.1				3.2				2.1				1.4				2.0				2.1			
	电阻	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	13.7				17.8				12.0				19.6				10.1				15.2				21.0			
	弹性	%	88				90				93				81				95				92				91			
	气体扩散性	%	31.3				30.5				29.2				32.1				29.8				31.1				29.5			
	短路电流密度	mA/cm^2	28				19				11				91				2				12				16			
	发电性能 电压 @ 1.5 A/ cm^2	V	0.57				0.55				0.51				0.52				0.45				0.47				0.45			

工业实用性

[0067] 使用本发明的电极基材的气体扩散电极基材可适用于燃料电池、特别是固体高分子形燃料电池的气体扩散电极。此外,使用本发明的电极基材的气体扩散电极基材能够兼顾导电性和排水性、气体扩散性、弹性,因此即使在高湿度低温、高电流密度条件等燃料气体的供给量多而水大量产生的使用环境中,也能够制作发挥高发电性能的固体高分子形燃

料电池。