



(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 202000440 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108120781

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : **B32B3/24 (2006.01)****B32B27/10 (2006.01)****H01M8/0245 (2016.01)**

(30)優先權：2018/06/18 南韓

10-2018-0069575

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)

南韓

(72)發明人：河智珉 HA, JI MIN (KR)；尹浚榮 YOON, JOON YOUNG (KR)；龍多徑 YONG, DA KYOUNG (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 18 頁

(54)名稱

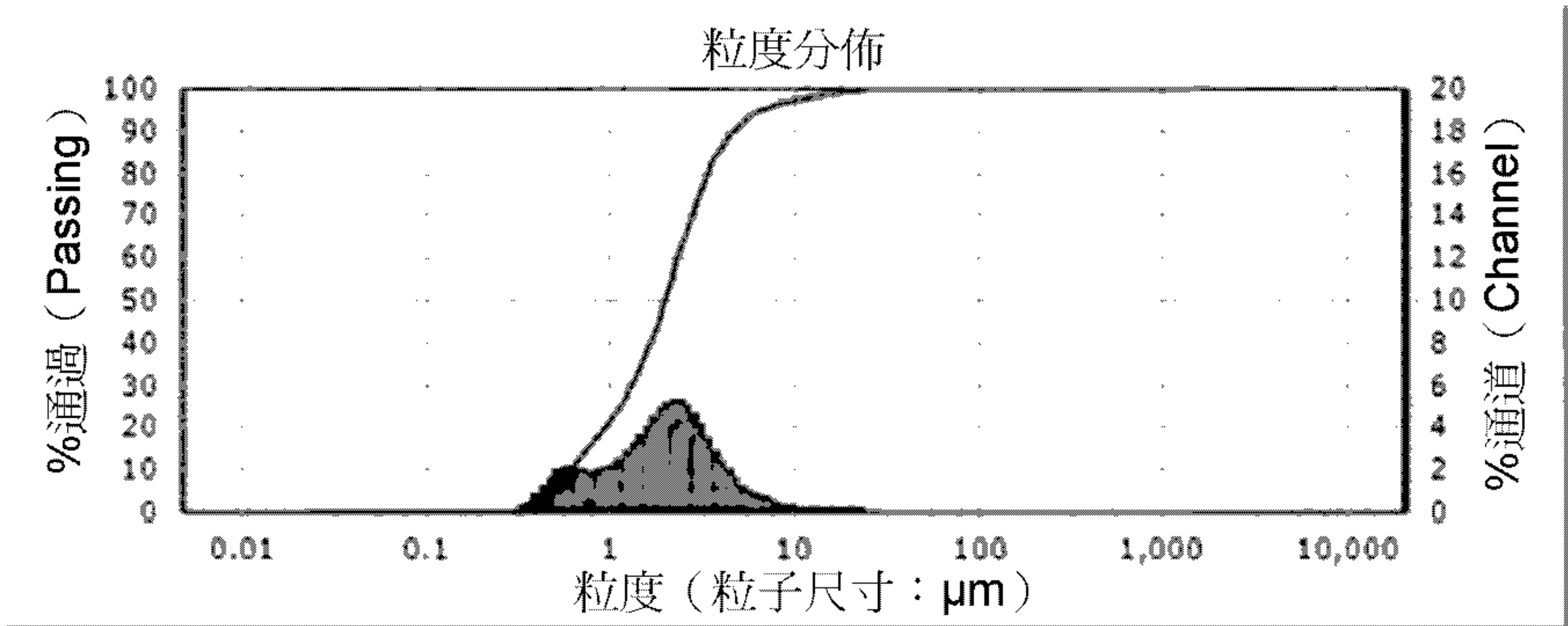
用於製造微孔層的漿料之製造方法以及包含其製造的微孔層之氣體擴散層

(57)摘要

本發明是對有機溶劑使用具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的水系濕潤分散劑，而對黑碳與疏水性氟樹脂進行稀釋並分散，從而製造用於製造微孔層的漿料。此時相對於 100 重量份的黑碳而將水系濕潤分散劑的添加量調節為 5 重量份至 30 重量份。本發明是在將漿料塗覆於碳纖維紙的至少一面、並進行乾燥，形成在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰的微孔層後，將其擠壓、積層來製造氣體擴散層，氣體擴散層包含所形成的在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰的微孔層。本發明的氣體擴散層在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰，故排水性能優異，具有在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

In the present invention, an aqueous wetting dispersant having an acid value of 5 mg KOH/g or more and an amine value of 10 mg KOH/g or less is used in an organic solvent, and a black carbon and a hydrophobic fluororesin are diluted and dispersed, thereby producing a slurry for a micro-porous layer. At the time, an amount of the aqueous wetting dispersant is adjusted to 5 parts by weight to 30 parts by weight with respect to 100 parts by weight of black carbon. In the present invention, the slurry is applied to at least one surface of a carbon fiber paper and dried to form a micro-porous layer in which two independent peaks are generated on a particle size analysis graph, and then extruded and laminated to produce a gas diffusion layer. The gas diffusion layer includes a micro-porous layer formed to produce two independent peaks on the particle size analysis graph. The gas diffusion layer of the invention produces two independent peaks on the particle size analysis graph, so that the drainage performance is excellent, and the effect of increasing the current value of the concentration polarization curve at the same voltage value is obtained.

指定代表圖：



【圖1】



202000440

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於製造微孔層的漿料之製造方法以及包含其製造的微孔層之氣體擴散層

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING SLURRY USED IN MAKING MICRO-POROUS LAYER AND GAS DIFFUSION LAYER COMPRIZING MICRO-POROUS LAYER MANUFACTURED THEREBY

【中文】

本發明是對有機溶劑使用具有5 mg KOH/g以上的酸價與10 mg KOH/g以下的胺價的水系濕潤分散劑，而對黑碳與疏水性氟樹脂進行稀釋並分散，從而製造用於製造微孔層的漿料。此時相對於100重量份的黑碳而將水系濕潤分散劑的添加量調節為5重量份至30重量份。本發明是在將漿料塗覆於碳纖維紙的至少一面、並進行乾燥，形成在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰的微孔層後，將其擠壓、積層來製造氣體擴散層，氣體擴散層包含所形成的在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰的微孔層。本發明的氣體擴散層在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰，故排水性能優異，具有在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【英文】

In the present invention, an aqueous wetting dispersant having an acid value of 5 mg KOH/g or more and an amine value of 10 mg KOH/g or less is used in an organic solvent, and a black carbon and a hydrophobic fluororesin are diluted and dispersed, thereby producing a slurry for a micro-porous layer. At the time, an amount of the aqueous wetting dispersant is adjusted to 5 parts by weight to 30 parts by weight with respect to 100 parts by weight of black carbon. In the present invention, the slurry is applied to at least one surface of a carbon fiber paper and dried to form a micro-porous layer in which two independent peaks are generated on a particle size analysis graph, and then extruded and laminated to produce a gas diffusion layer. The gas diffusion layer includes a micro-porous layer formed to produce two independent peaks on the particle size analysis graph. The gas diffusion layer of the invention produces two independent peaks on the particle size analysis graph, so that the drainage performance is excellent, and the effect of increasing the current value of the concentration polarization curve at the same voltage value is obtained.

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於製造微孔層的漿料之製造方法以及包含其製造的微孔層之氣體擴散層

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING SLURRY USED IN MAKING MICRO-POROUS LAYER AND GAS DIFFUSION LAYER COMPRIZING MICRO-POROUS LAYER MANUFACTURED THEREBY

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用於製造構成燃料電池的氣體擴散層的一部分微孔層的漿料之製造方法，更詳細而言是有關於一種為了使燃料電池用氣體擴散層的排水性能大幅提高，可形成在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的漿料之製造方法。

【0002】 另外，本發明是有關於一種氣體擴散層，所述氣體擴散層包含由在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料製造的微孔層，且具有排水性能優異、在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【先前技術】

【0003】 燃料電池是高效率能量供給源，其中在聚合物電解質膜的兩個主要側面上的觸媒層中燃料（典型的為富含氫的氣體）及

氧化劑（典型的為大氣中的氧）電化學轉換為水。電氣機械反應生成電能量並使反應物反應，從而生成水。於此種過程中，聚合物電解質膜藉由電極及外部電路使用電子而對執行電氣作業的半電池之間的質子輸送進行處理。此類型燃料電池的主要問題為保持膜與和所述膜鄰接的觸媒層所需的水分保有率之間的均衡。假如在無法適當地去除於電氣機械反應中生成的水的情況下，因生成的水堵塞氣體擴散層的孔隙，而產生妨礙氣體輸送並減少輸出的問題。

【0004】 通常，燃料電池的性能藉由在形成有觸媒的電極中的反應速度、藉由電解質膜的質子的移動及物質傳遞速度等來決定。若列舉氫高分子電解質燃料電池為例，則供給至燃料極的氫可藉由在白金觸媒上經過吸附、分解、脫附的一系列的過程時失去固定量的電極電位，從而減少此種反應所需的活化能量而使反應順利地進行。此時，將消耗的電極電位稱為活化損失。另外，作為電阻性損失，亦存在由集電體、接觸電阻、電解質膜電阻等引起的電位損失。最後，於不能向燃料極及空氣極順利地供給反應物的情況下，存在產生濃度損失的情況。因該些多種原因引起的電位損失成為導致燃料電池整體的性能下降的原因。

【0005】 若納菲薄膜（nafion）的聚合物重量的 20%左右水合，則聚合物的親水性 SO_3^- 基聚集形成通道，同時含有水，藉由該通道表現出對氫離子的高傳導性。此時，氫離子以經水合的 H_3O^+ 形態通過膜。因此，若聚合物膜失去水分並變乾燥，則氫離子傳導

度下降，誘發膜收縮且使膜與電極之間的接觸電阻增加。相反地，若水過多，則於電極產生水溢出的溢流（flooding）現象，從而妨礙物質傳遞且電極反應速度下降。因此，快速地排出生成的水並均勻地保持水的量是於燃料電池而言重要性質中的一種。

【0006】 於日本公開專利第 2006-179253 號等中刊載有如下方法：於製造在形成燃料電池用氣體擴散層所包含的微孔層時使用的用於製造微孔層的漿料時，使用非離子性界面活性劑（例：聚氧乙烯十三烷基醚）作為分散劑來使碳黑與氟聚合物（氟樹脂）分散於溶劑內，但利用所述的先前方法製造的用於製造微孔層的漿料以如圖 2 所示的形態包含一元化的粒度分佈，故而由其製造的包含微孔層的氣體擴散層排水性能不良，因此，存在於相同電壓值下濃度極化曲線的電流值下降的問題。

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

【0008】 本發明的課題是提供一種製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料的方法，以使所製造的氣體擴散層的排水能力提高。

【0009】 本發明的又一課題是提供一種燃料電池用氣體擴散層，所述氣體擴散層包含由所述漿料製造並在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層，且具有排水性能優異、在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【0010】 [解決課題之手段]

【0011】 為了完成如上所述的課題，本發明是對有機溶劑使用具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的水系濕潤分散劑，而對黑碳與疏水性氟樹脂進行稀釋並使其分散，從而製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。此時相對於 100 重量份的黑碳而將所述水系濕潤分散劑的添加量調節為 5 重量份至 30 重量份。

【0012】 另外，本發明是將所述漿料塗覆於碳纖維紙的至少一面、並進行乾燥，從而製造包含在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0013】 [發明的效果]

【0014】 本發明的氣體擴散層在粒度分析曲線圖上包含獨立的兩個波峰（Peak），故而排水性能優異，因此，具有在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 是由實施例 1 製造的用於製造微孔層的漿料的粒度分佈曲線圖。

圖 2 是由比較實施例 1 製造的用於製造微孔層的漿料的粒度分佈曲線圖。

圖 3 是表示由實施例 1 至實施例 2 及比較實施例 1 至比較實

施例 3 製造的氣體擴散層各自的電壓/電流濃度的相關關係的曲線圖。

【實施方式】

【0016】 以下，藉由隨附的圖式詳細地對本發明進行說明。

【0017】 根據本發明的用於製造微孔層的漿料之製造方法，在有機溶劑中使用分散劑稀釋並分散黑碳與疏水性氟樹脂，以製造用於製造構成氣體擴散層的微孔層的漿料（Slurry）時，使用水系濕潤分散劑作為所述分散劑，所述水系濕潤分散劑為選自具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的聚丙烯酸系聚合物及聚胺酯系聚合物中的一種。

【0018】 於所述水系濕潤分散劑的酸價為小於 5 mg KOH/g 的情況下，分散性能未被改善，且於胺價超過 10 mg KOH/g 的情況下，出現再凝聚而分散穩定性下降，且難以調節漿料的粒度。

【0019】 所述水系濕潤分散劑的添加量較佳為相對於 100 重量份的黑碳而添加 5%至 30%左右的量。於以小於 5%的量添加時，與未添加分散劑的漿料排水性能處於相同水準，於以超過 30%的方式添加時，於熱處理製程中揮發的水系濕潤分散劑的量多，因此，經乾燥的微孔層內生成大量的巨大氣孔，從而產生如下問題：所製造的氣體擴散層的表面的外觀品質下降為難以使用的程度。

【0020】 作為所述黑碳，可使用碳黑、乙炔黑、槽黑（Channel Black）、爐黑（Furnace Black）、燈黑（Lamp Black）、蔡黑

(naphthalene black)、蒽黑 (Anthracene Black) 等。

【0021】 作為所述聚丙烯酸系聚合物的濕潤分散劑較佳為聚丙烯酸銨或改質聚丙烯酸酯。

【0022】 作為所述疏水性氟樹脂，可使用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FER)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE) 或聚氯三氟乙烯 (PCTFE) 等。

【0023】 所述濕潤分散劑較佳為具有 5 mg KOH/g 至 20 mg KOH/g 的酸價。

【0024】 於本發明中，將有機溶劑內的黑碳、疏水性氟樹脂及水系濕潤分散劑的整體固體成分調節為 5% 至 10%。於所述固體成分超過 10% 的情況下，存有碳黑、疏水性氟樹脂及水系濕潤分散劑未充分地浸潤於有機溶劑而分散性下降之虞。

【0025】 於所述漿料的粒度分佈曲線圖中的 D50 值可包含小於 1.0 μm 的一個與 3 μm 至 10 μm 的一個。更佳為處於 0.3 μm 至 1.0 μm 之間的一個、處於 3 μm 至 8 μm 之間的一個。僅包含小於 1.0 μm 的粒子的微孔層於塗覆層內填充的程度細密而疏水性能優異，但排出自燃料電池內產生的水的性能下降。僅包含 3 μm 至 10 μm 左右的粒子的微孔層於塗覆層內漿料粒子間間隙多而排水性能優異，但若進行過度的排水，則聚合物膜內部失去水分而變得乾燥，氫離子傳導度下降，並誘發膜的收縮而使膜與電極之間的接觸電阻增加。

【0026】 根據本發明的氣體擴散層具有如下構造：形成於至少一

面，且在粒度分析曲線圖產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層形成於碳纖維紙上並被擠壓、積層。

【0027】 作為製造本發明的氣體擴散層的方法的實例，可（i）向有機溶劑添加碳黑、疏水性氟樹脂及水系濕潤分散劑後，進行稀釋並使其分散，來製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料，之後，（ii）將在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆於碳纖維紙（paper）的至少一面、並乾燥，而於所述碳纖維紙的至少一面形成在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層，從而製造本發明的氣體擴散層。

【0028】 以下，藉由實施例及比較實施例，對本發明進行具體說明。

【0029】 然而，本發明的保護範圍並不解釋為僅限定於下述實施例。

【0030】 實施例 1

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 15 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造如圖 1 般在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0031】 接著，使用刮刀片（doctor blade），將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0032】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0033】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，結果與圖 3 的圖示符號 1 號曲線圖相同，所製造的氣體擴散層排水性能優異且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值上升。

【0034】 實施例 2

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 30 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0035】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆

至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0036】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0037】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，結果與圖 3 的圖示符號 2 號曲線圖相同，所製造的氣體擴散層排水性能優異且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值上升。

【0038】 比較實施例 1

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，不使用分散劑而混合兩小時，來製造如圖 2 般在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0039】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且具有一元化的粒度分佈的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0040】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，結果與圖 3 的圖示符號 3 號曲線圖相同，所製造的氣體擴散層排水性能不良且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值下

降。

【0041】 比較實施例 2

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 4 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0042】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0043】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0044】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，結果與圖 3 的圖示符號 4 號曲線圖相同，所製造的氣體擴散層排水性能不良且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值下降。

【0045】 比較實施例 3

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向

其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 50 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0046】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0047】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0048】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，結果與圖 3 的圖示符號 5 號曲線圖相同，所製造的氣體擴散層排水性能不良且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值下降。

【符號說明】

【0049】

1：對由實施例 1 製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關結果進行測定的曲線圖。

2：對由實施例 2 製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關結果進行測定的曲線圖。

3：對由比較實施例 1 製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關結果進行測定的曲線圖。

4：對由比較實施例 2 製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關結果進行測定的曲線圖。

5：對由比較實施例 3 製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關結果進行測定的曲線圖。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於製造微孔層的漿料之製造方法，於在有機溶劑中使用分散劑稀釋並分散黑碳與疏水性氟樹脂以製備用於製造構成氣體擴散層的微孔層的漿料的過程，使用水系濕潤分散劑作為所述分散劑，所述水系濕潤分散劑為選自具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的聚丙烯酸系聚合物及聚胺酯系聚合物中的一種。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中相對於 100 重量份的所述黑碳而將所述水系濕潤分散劑的添加量調節為 5 重量%至 30 重量%。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中所述水系濕潤分散劑具有 5 mg KOH/g 至 20 mg KOH/g 的酸價。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中作為所述聚丙烯酸系聚合物的所述水系濕潤分散劑為選自聚丙烯酸銨及改質聚丙烯酸酯中的一種。

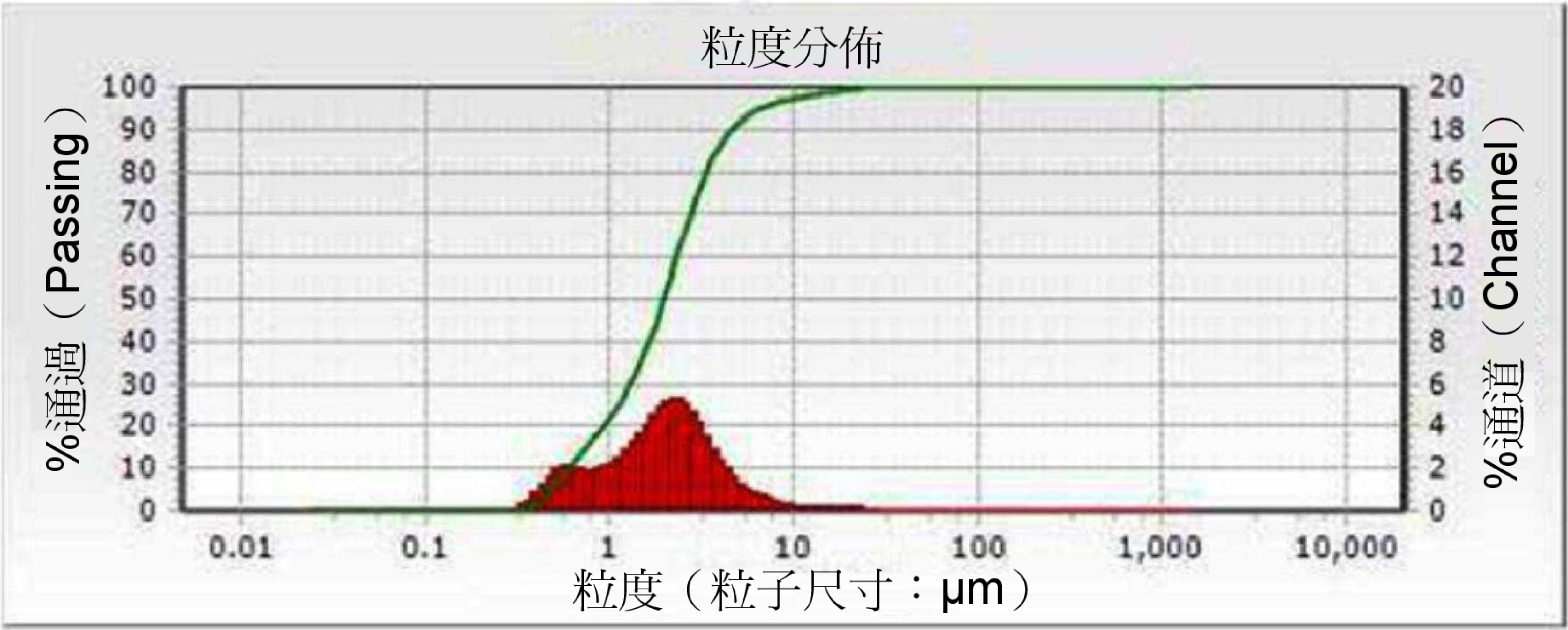
【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中所述有機溶劑中的所述黑碳、所述疏水性氟樹脂及所述水系濕潤分散劑的整體固體成分為 5%至 10%。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中在所述漿料的粒度分析曲線圖上，獨立的兩個波峰包含 1 μm 以下的一種波峰與 3 μm 至 10 μm 的一種波峰。

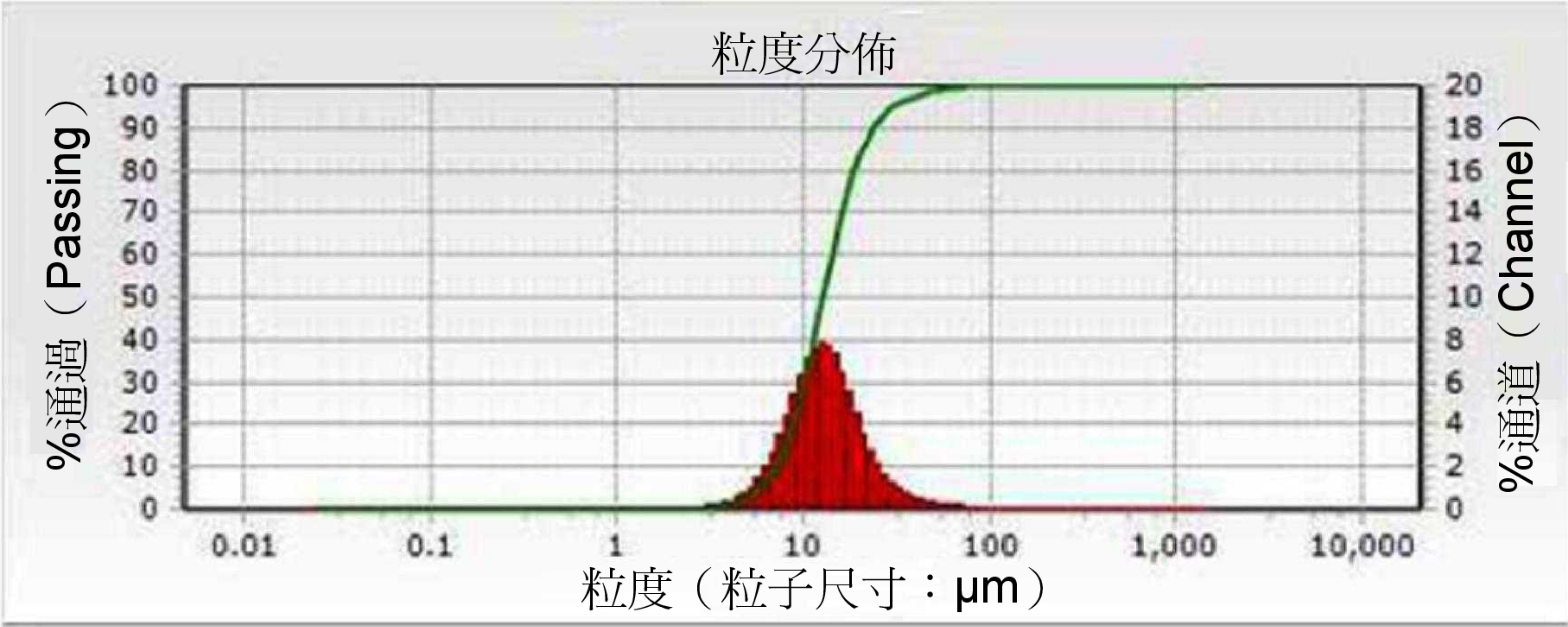
【第7項】 一種氣體擴散層，形成於至少一個表面上，且對在粒度分析曲線圖上產生獨立兩個波峰的微孔層進行擠壓、積層而形成。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的氣體擴散層，其中所述微孔層包含 1 μm 以下的一種粒度分佈與 3 μm 至 10 μm 的一種粒度分佈。

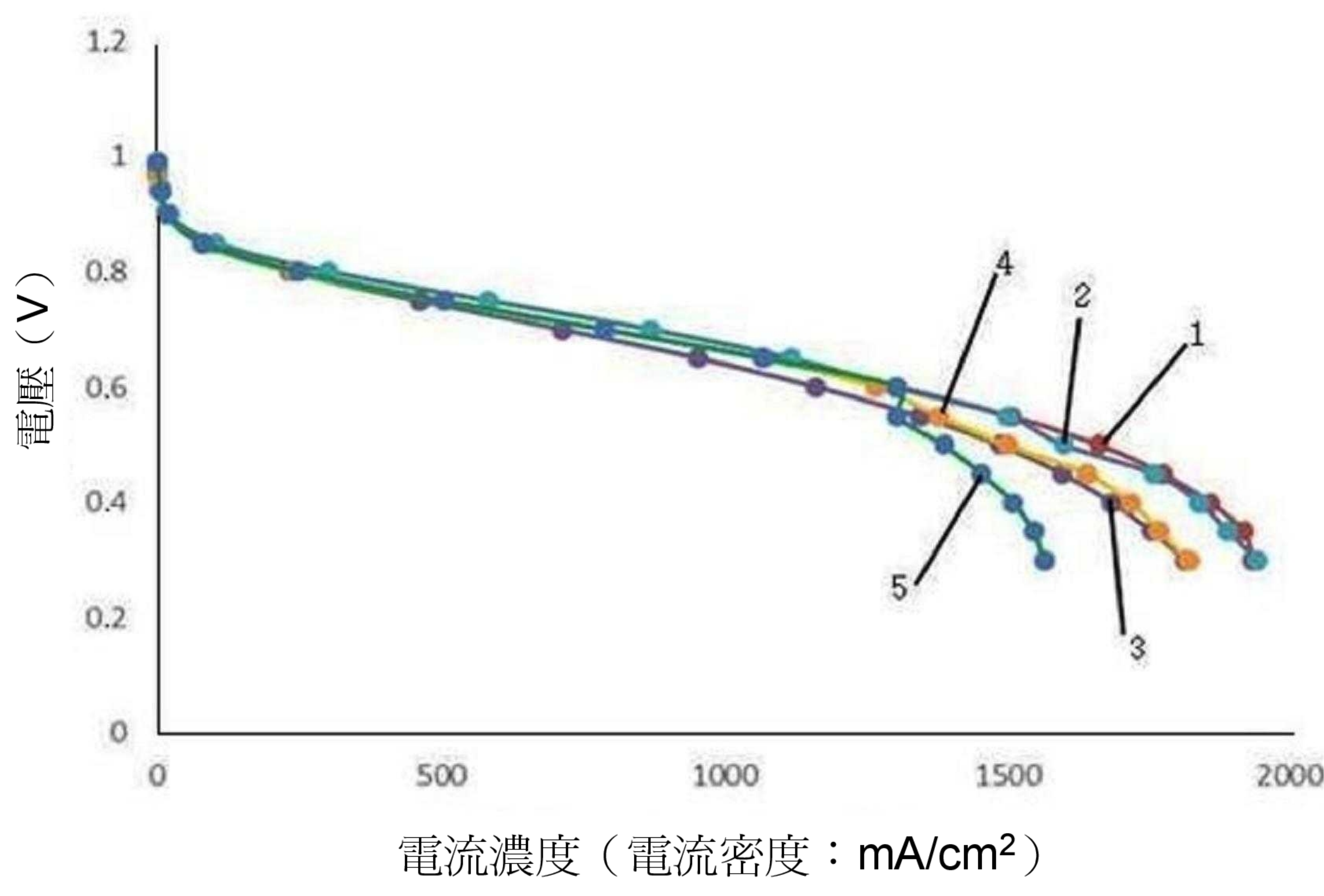
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】



【發明摘要】

【中文發明名稱】用於製造微孔層的漿料之製造方法以及包含其製造的微孔層之氣體擴散層

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING SLURRY
USED IN MAKING MICRO-POROUS LAYER AND GAS
DIFFUSION LAYER COMPRISING MICRO-POROUS LAYER
MANUFACTURED THEREBY

【中文】

本發明提供一種用於製造微孔層的漿料之製造方法以及包含其製造的微孔層之氣體擴散層。本發明是對有機溶劑使用具有5 mg KOH/g以上的酸價與10 mg KOH/g以下的胺價的水系濕潤分散劑，而對黑碳與疏水性氟樹脂進行稀釋並分散，從而製造用於製造微孔層的漿料。此時相對於100重量份的黑碳而將水系濕潤分散劑的添加量調節為5重量份至30重量份。

【英文】

A method of manufacturing slurry used in making micro-porous layer and a gas diffusion layer comprising micro-porous layer manufactured thereby are provided. In the present invention, an aqueous wetting dispersant having an acid value of 5 mg KOH/g or more and an amine value of 10 mg KOH/g or less is used in an organic solvent, and a black carbon and a hydrophobic fluororesin

are diluted and dispersed, thereby producing a slurry for a micro-porous layer. At the time, an amount of the aqueous wetting dispersant is adjusted to 5 parts by weight to 30 parts by weight with respect to 100 parts by weight of black carbon.

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於製造微孔層的漿料之製造方法以及包含其製造的微孔層之氣體擴散層

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING SLURRY USED IN MAKING MICRO-POROUS LAYER AND GAS DIFFUSION LAYER COMPRISING MICRO-POROUS LAYER MANUFACTURED THEREBY

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用於製造構成燃料電池的氣體擴散層的一部分微孔層的漿料之製造方法，更詳細而言是有關於一種為了使燃料電池用氣體擴散層的排水性能大幅提高，可形成在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的漿料之製造方法。

【0002】 另外，本發明是有關於一種氣體擴散層，所述氣體擴散層包含由在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料製造的微孔層，且具有排水性能優異、在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【先前技術】

【0003】 燃料電池是高效率能量供給源，其中在聚合物電解質膜的兩個主要側面上的觸媒層中燃料（典型的為富含氫的氣體）及

氧化劑（典型的為大氣中的氧）電化學轉換為水。電氣機械反應生成電能量並使反應物反應，從而生成水。於此種過程中，聚合物電解質膜藉由電極及外部電路使用電子而對執行電氣作業的半電池之間的質子輸送進行處理。此類型燃料電池的主要問題為保持膜與和所述膜鄰接的觸媒層所需的水分保有率之間的均衡。假如在無法適當地去除於電氣機械反應中生成的水的情況下，因生成的水堵塞氣體擴散層的孔隙，而產生妨礙氣體輸送並減少輸出的問題。

【0004】 通常，燃料電池的性能藉由在形成有觸媒的電極中的反應速度、藉由電解質膜的質子的移動及物質傳遞速度等來決定。若列舉氫高分子電解質燃料電池為例，則供給至燃料極的氫可藉由在白金觸媒上經過吸附、分解、脫附的一系列的過程時失去固定量的電極電位，從而減少此種反應所需的活化能量而使反應順利地進行。此時，將消耗的電極電位稱為活化損失。另外，作為電阻性損失，亦存在由集電體、接觸電阻、電解質膜電阻等引起的電位損失。最後，於不能向燃料極及空氣極順利地供給反應物的情況下，存在產生濃度損失的情況。因該些多種原因引起的電位損失成為導致燃料電池整體的性能下降的原因。

【0005】 若納菲薄膜（nafion）的聚合物重量的 20%左右水合，則聚合物的親水性 SO_3^- 基聚集形成通道，同時含有水，藉由該通道表現出對氫離子的高傳導性。此時，氫離子以經水合的 H_3O^+ 形態通過膜。因此，若聚合物膜失去水分並變乾燥，則氫離子傳導

度下降，誘發膜收縮且使膜與電極之間的接觸電阻增加。相反地，若水過多，則於電極產生水溢出的溢流（flooding）現象，從而妨礙物質傳遞且電極反應速度下降。因此，快速地排出生成的水並均勻地保持水的量是於燃料電池而言重要性質中的一種。

【0006】 於日本公開專利第 2006-179253 號等中刊載有如下方法：於製造在形成燃料電池用氣體擴散層所包含的微孔層時使用的用於製造微孔層的漿料時，使用非離子性界面活性劑（例：聚氧乙烯十三烷基醚）作為分散劑來使碳黑與氟聚合物（氟樹脂）分散於溶劑內，但利用所述的先前方法製造的用於製造微孔層的漿料以如圖 2 所示的形態包含一元化的粒度分佈，故而由其製造的包含微孔層的氣體擴散層排水性能不良，因此，存在於相同電壓值下濃度極化曲線的電流值下降的問題。

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

【0008】 本發明的課題是提供一種製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料的方法，以使所製造的氣體擴散層的排水能力提高。

【0009】 本發明的又一課題是提供一種燃料電池用氣體擴散層，所述氣體擴散層包含由所述漿料製造並在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層，且具有排水性能優異、在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【0010】 [解決課題之手段]

【0011】 為了完成如上所述的課題，本發明提供一種用於製造微孔層的漿料之製造方法，於在有機溶劑中使用分散劑稀釋並分散黑碳與疏水性氟樹脂以製備用於製造構成氣體擴散層的微孔層的漿料的過程，使用水系濕潤分散劑作為所述分散劑，所述水系濕潤分散劑為選自具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的聚丙烯酸系聚合物及聚胺酯系聚合物中的一種。對有機溶劑使用具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的水系濕潤分散劑，而對黑碳與疏水性氟樹脂進行稀釋並使其分散，從而製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。此時相對於 100 重量份的黑碳而將所述水系濕潤分散劑的添加量調節為 5 重量份至 30 重量份。

【0012】 另外，本發明提供一種氣體擴散層，形成於至少一個表面上，且對在粒度分析曲線圖上產生獨立兩個波峰的微孔層進行擠壓、積層而形成。將所述漿料塗覆於碳纖維紙的至少一面、並進行乾燥，從而製造包含在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0013】 [發明的效果]

【0014】 本發明的氣體擴散層在粒度分析曲線圖上包含獨立的兩個波峰（Peak），故而排水性能優異，因此，具有在相同電壓值下濃度極化曲線的電流值上升的效果。

【圖式簡單說明】**【0015】**

圖 1 是由實施例 1 製造的用於製造微孔層的漿料的粒度分佈曲線圖。

圖 2 是由比較實施例 1 製造的用於製造微孔層的漿料的粒度分佈曲線圖。

圖 3 是表示由實施例 1 至實施例 2 及比較實施例 1 至比較實施例 3 製造的氣體擴散層各自的電壓/電流濃度的相關關係的曲線圖。

【實施方式】

【0016】 以下，藉由隨附的圖式詳細地對本發明進行說明。

【0017】 根據本發明的用於製造微孔層的漿料之製造方法，在有機溶劑中使用分散劑稀釋並分散黑碳與疏水性氟樹脂，以製造用於製造構成氣體擴散層的微孔層的漿料（Slurry）時，使用水系濕潤分散劑作為所述分散劑，所述水系濕潤分散劑為選自具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的聚丙烯酸系聚合物及聚胺酯系聚合物中的一種。

【0018】 於所述水系濕潤分散劑的酸價為小於 5 mg KOH/g 的情況下，分散性能未被改善，且於胺價超過 10 mg KOH/g 的情況下，出現再凝聚而分散穩定性下降，且難以調節漿料的粒度。

【0019】 所述水系濕潤分散劑的添加量較佳為相對於 100 重量份的黑碳而添加 5%至 30%左右的量。於以小於 5%的量添加時，與未添加分散劑的漿料排水性能處於相同水準，於以超過 30%的方式添加時，於熱處理製程中揮發的水系濕潤分散劑的量多，因此，經乾燥的微孔層內生成大量的巨大氣孔，從而產生如下問題：所製造的氣體擴散層的表面的外觀品質下降為難以使用的程度。

【0020】 作為所述黑碳，可使用碳黑、乙炔黑、槽黑（Channel Black）、爐黑（Furnace Black）、燈黑（Lamp Black）、萘黑（naphthalene black）、蒽黑（Anthracene Black）等。

【0021】 作為所述聚丙烯酸系聚合物的濕潤分散劑較佳為聚丙烯酸銨或改質聚丙烯酸酯。

【0022】 作為所述疏水性氟樹脂，可使用聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）或聚氯三氟乙烯（PCTFE）等。

【0023】 所述濕潤分散劑較佳為具有 5 mg KOH/g 至 20 mg KOH/g 的酸價。

【0024】 於本發明中，將有機溶劑內的黑碳、疏水性氟樹脂及水系濕潤分散劑的整體固體成分調節為 5%至 10%。於所述固體成分超過 10%的情況下，存有碳黑、疏水性氟樹脂及水系濕潤分散劑未充分地浸潤於有機溶劑而分散性下降之虞。

【0025】 於所述漿料的粒度分佈曲線圖中的 D50 值可包含小於 1.0 μm 的一個與 3 μm 至 10 μm 的一個。更佳為處於 0.3 μm 至 1.0

μm 之間的一個、處於 $3\ \mu\text{m}$ 至 $8\ \mu\text{m}$ 之間的一個。僅包含小於 $1.0\ \mu\text{m}$ 的粒子的微孔層於塗覆層內填充的程度細密而疏水性能優異，但排出自燃料電池內產生的水的性能下降。僅包含 $3\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 左右的粒子的微孔層於塗覆層內漿料粒子間間隙多而排水性能優異，但若進行過度的排水，則聚合物膜內部失去水分而變得乾燥，氫離子傳導度下降，並誘發膜的收縮而使膜與電極之間的接觸電阻增加。

【0026】 根據本發明的氣體擴散層具有如下構造：形成於至少一面，且在粒度分析曲線圖產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層形成於碳纖維紙上並被擠壓、積層。

【0027】 作為製造本發明的氣體擴散層的方法的實例，可（i）向有機溶劑添加碳黑、疏水性氟樹脂及水系濕潤分散劑後，進行稀釋並使其分散，來製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料，之後，（ii）將在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆於碳纖維紙（paper）的至少一面、並乾燥，而於所述碳纖維紙的至少一面形成在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層，從而製造本發明的氣體擴散層。

【0028】 以下，藉由實施例及比較實施例，對本發明進行具體說明。

【0029】 然而，本發明的保護範圍並不解釋為僅限定於下述實施例。

【0030】 實施例 1

以 77：23 的重量比率將 (i) 比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與 (ii) 聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 15 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造如圖 1 般在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0031】 接著，使用刮刀片（doctor blade），將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0032】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0033】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，如圖 3 所示，所製造的氣體擴散層排水性能優異且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值上升。

【0034】 實施例 2

以 77：23 的重量比率將 (i) 比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與 (ii) 聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向

其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 30 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0035】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0036】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0037】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，如圖 3 所示，所製造的氣體擴散層排水性能優異且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值上升。

【0038】 比較實施例 1

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，不使用分散劑而混合兩小時，來製造如圖 2 般在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0039】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且具有一元化的粒

度分佈的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（**Peak**）的微孔層的氣體擴散層。

【0040】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，如圖 3 所示，所製造的氣體擴散層排水性能不良且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值下降。

【0041】 比較實施例 2

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 4 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（**Peak**）的用於製造微孔層的漿料。

【0042】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（**Peak**）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生一個波峰（**Peak**）的微孔層的氣體擴散層。

【0043】 此時，粒度分析利用麥奇克（**Microtrac**）公司的粒子尺寸分析儀（**Particle size analyzer**）進行測定，並使用程式內基本碳黑（**Carbon Black**）測定模式。

【0044】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，如圖 3 所示，所製造的氣體擴散層排水性能不良且在相同

電壓值下的濃度極化曲線的電流值下降。

【0045】 比較實施例 3

以 77：23 的重量比率將（i）比表面積為 220 m²/g 且粒徑為 40 nm 的碳黑與（ii）聚四氟乙烯投入至醇系有機溶劑後，繼續向其中添加相對於 100 重量份的所述碳黑而為 50 重量份的丙烯酸銨（水系濕潤分散劑）作為分散劑，所述丙烯酸銨具有 9 mg KOH/g 的酸價與 7 mg KOH/g 的胺價，之後混合兩小時，來製造在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料。

【0046】 接著，使用刮刀片將如上所述般製造且在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的用於製造微孔層的漿料塗覆至碳纖維紙的一面，之後於 120℃ 下乾燥 7 分鐘，來製造於一面形成有在粒度分析曲線圖上產生獨立的兩個波峰（Peak）的微孔層的氣體擴散層。

【0047】 此時，粒度分析利用麥奇克（Microtrac）公司的粒子尺寸分析儀（Particle size analyzer）進行測定，並使用程式內基本碳黑（Carbon Black）測定模式。

【0048】 對製造的氣體擴散層的電壓/電流濃度的相關關係進行測定，如圖 3 所示，所製造的氣體擴散層排水性能不良且在相同電壓值下的濃度極化曲線的電流值下降。

【符號說明】

【 0049 】
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於製造微孔層的漿料之製造方法，於在有機溶劑中使用分散劑稀釋並分散黑碳與疏水性氟樹脂以製備用於製造構成氣體擴散層的微孔層的漿料的過程，使用水系濕潤分散劑作為所述分散劑，所述水系濕潤分散劑為選自具有 5 mg KOH/g 以上的酸價與 10 mg KOH/g 以下的胺價的聚丙烯酸系聚合物及聚胺酯系聚合物中的一種。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中相對於 100 重量份的所述黑碳而將所述水系濕潤分散劑的添加量調節為 5 重量%至 30 重量%。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中所述水系濕潤分散劑具有 5 mg KOH/g 至 20 mg KOH/g 的酸價。

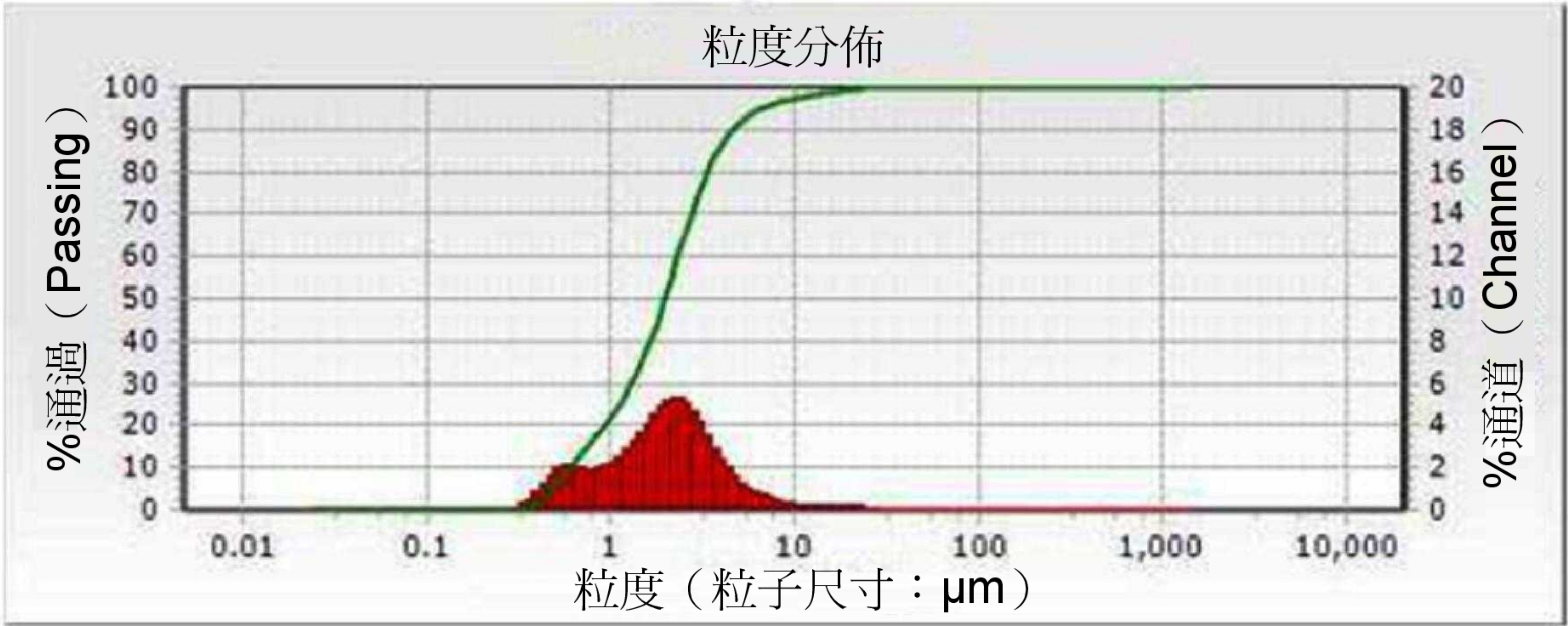
【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中作為所述聚丙烯酸系聚合物的所述水系濕潤分散劑為選自聚丙烯酸銨及改質聚丙烯酸酯中的一種。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中所述有機溶劑中的所述黑碳、所述疏水性氟樹脂及所述水系濕潤分散劑的整體固體成分為 5%至 10%。

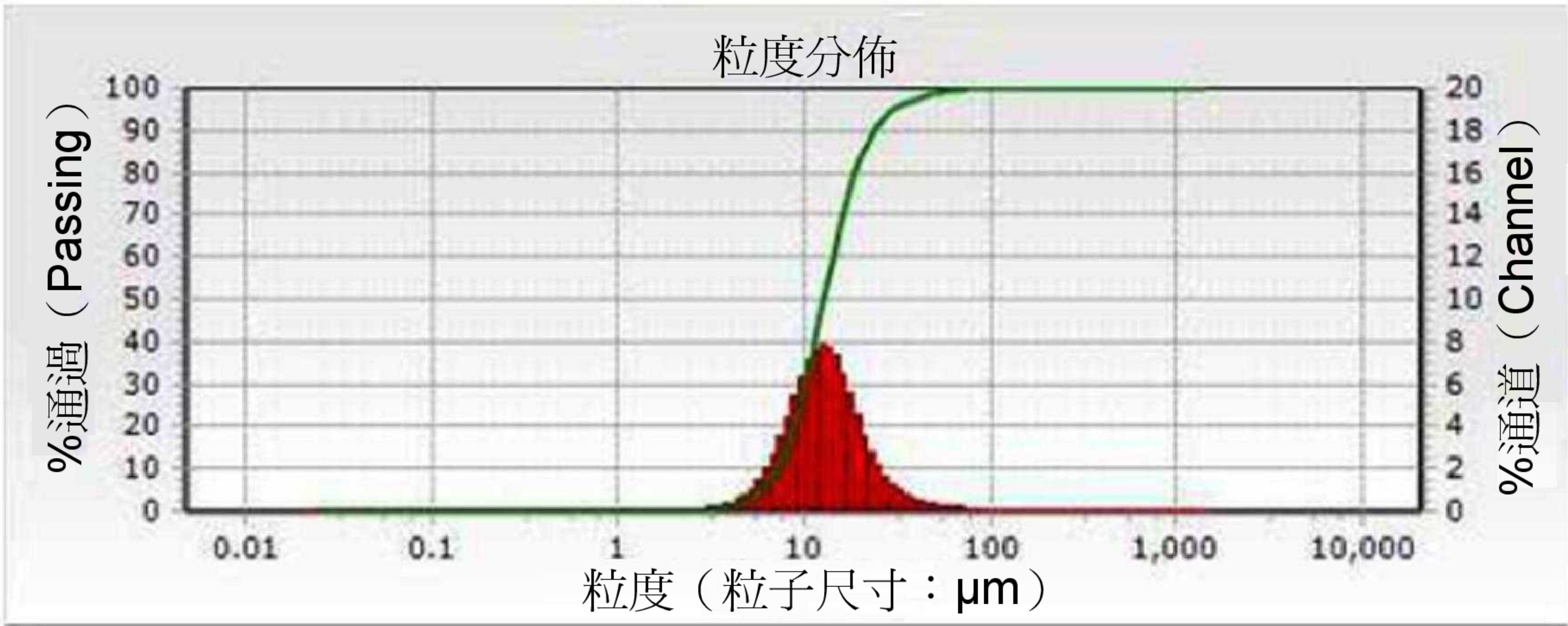
【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於製造微孔層的漿料之製造方法，其中在所述漿料的粒度分析曲線圖上，獨立的兩個波峰包含 1 μm 以下的一種波峰與 3 μm 至 10 μm 的一種波峰。

【第7項】 一種氣體擴散層，形成於碳纖維紙的至少一個表面上，且對在粒度分析曲線圖上產生獨立兩個波峰的微孔層進行擠壓、積層而形成。

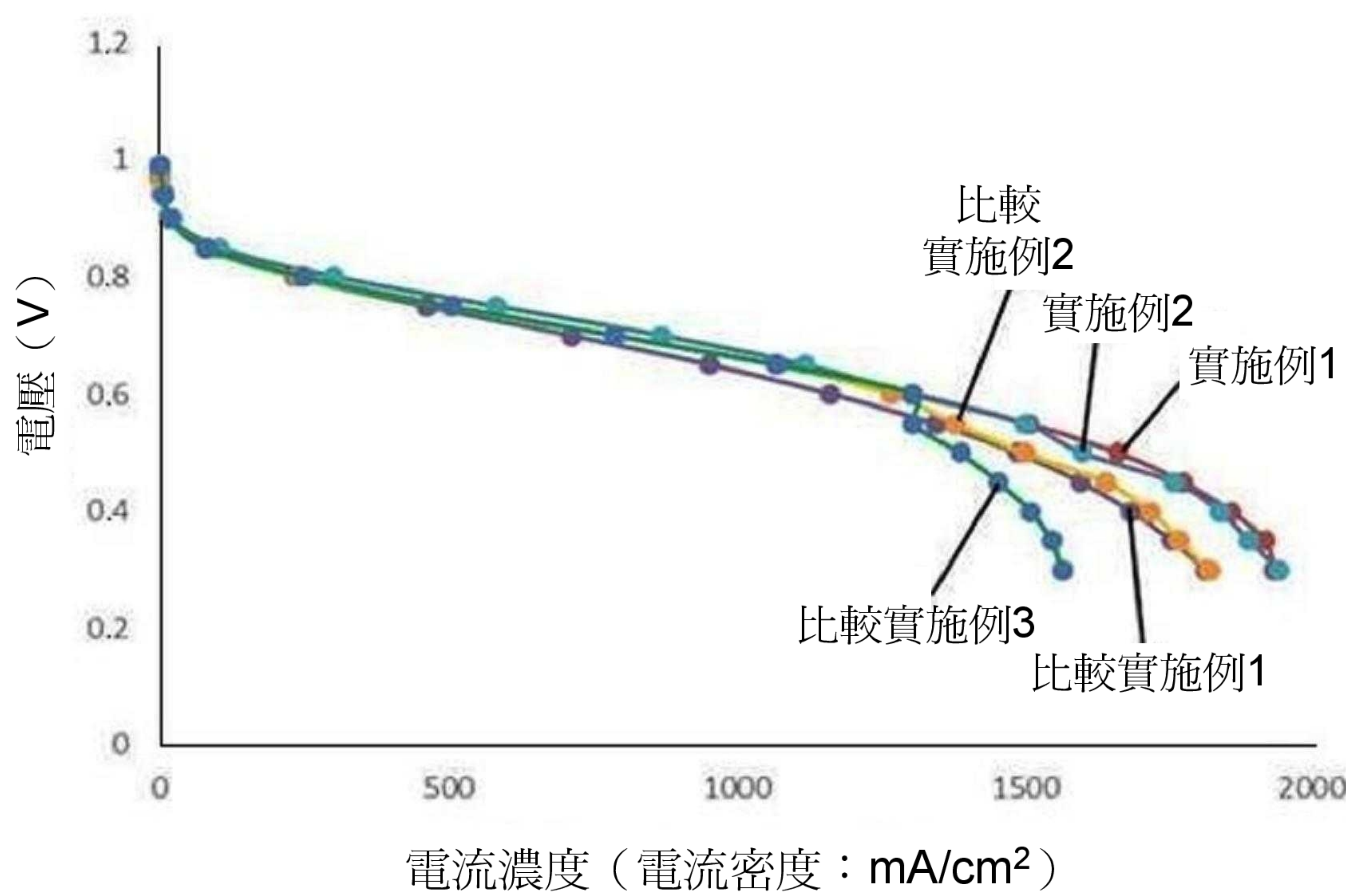
【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的氣體擴散層，其中所述微孔層包含 1 μm 以下的一種粒度分佈與 3 μm 至 10 μm 的一種粒度分佈。



【圖1】



【圖2】



【圖3】