

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

专利号 ZL 200410097890.9

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306638C

[22] 申请日 2004.12.6

[21] 申请号 200410097890.9

[30] 优先权

[32] 2003.12.4 [33] JP [31] 406018/03

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 吉田昭彦 辻庸一郎 山内将树

堀喜博 内田诚 行天久朗

神原辉寿

[56] 参考文献

CN1202984A 1998.12.23

WO03/058743A2 2003.7.17

US5783325 1998.7.21

审查员 陈中伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

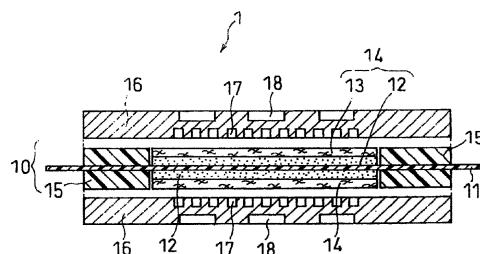
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 9 页

[54] 发明名称

燃料电池用气体扩散层、电极和膜电极接合体及其制造方法

[57] 摘要

提供具有适度的硬度、操作容易、有助于提高燃料电池的生产性的燃料电池用气体扩散层。使导电性碳纤维的布或毡构成的导电性多孔基材含浸含有具有热塑性的第 1 氟树脂的第 1 分散液，在第 1 氟树脂的熔点以上且小于第 1 氟树脂的分解温度的第 1 烧成温度下烧成，提高导电性多孔基材的硬度。



1. 一种燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，具有：
使导电性碳纤维的布或毡构成的导电性多孔基材含浸含有具有热塑性的第1氟树脂的第1分散液，在上述第1氟树脂的熔点以上且小于上述第1氟树脂的分解温度的第1烧成温度下烧成，提高上述导电性多孔基材的硬度的工序(1)；和

在上述工序(1)之后，对含有导电性碳粒子和具有热塑性的第2氟树脂的第2分散液施加剪切力，在上述导电性多孔基材的一个面上涂布，在小于上述第2氟树脂的熔点的第2烧成温度下烧成，形成导电性疏水层的工序(2)；

在上述工序(1)中，上述第1氟树脂是选自四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物的至少1种，

在上述工序(2)中，上述第2氟树脂是聚四氟乙烯。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，在上述工序(1)中，使上述导电性多孔基材含浸上述第1分散液，以便上述第1氟树脂的涂布量达到 $0.5\text{--}4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，在上述工序(1)中，上述第1烧成温度是 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，在上述工序(2)中，上述第2分散液中的上述导电性碳粒子与上述第2氟树脂的质量比是20:1-1:1。

5. 根据权利要求1所述的燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，在上述工序(2)中，在上述导电性多孔基材上涂布上述第2分散液，使上述第2氟树脂的涂布量达到 $3\text{--}8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

6. 根据权利要求1所述的燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，在上述工序(2)中，上述第2烧成温度是 $250\text{--}325^\circ\text{C}$ 。

7. 一种燃料电池用电极的制造方法，使用了通过权利要求1-6中的任一项所述的制造方法制作的气体扩散层。

8. 一种燃料电池用膜电极接合体的制造方法，使用了通过权利要求7所述的制造方法制作的电极。

9. 一种燃料电池用气体扩散层，采用权利要求1-6中的任一项所述的制造方法制作。

10. 一种燃料电池用电极，采用权利要求 7 所述的制造方法制作。
11. 一种燃料电池用膜电极接合体，采用权利要求 8 所述的制造方法制作。

燃料电池用气体扩散层、电极和膜电极接合体及其制造方法

技术领域

本发明涉及高分子电解质型燃料电池的气体扩散层、电极和膜电极接合体的制造方法、以及采用它们得到的气体扩散层、电极和膜电极接合体。

背景技术

使用了具有阳离子（氢离子）传导性的高分子电解质的以往的高分子电解质型燃料电池，通过使含有氢的燃料气体和空气等含有氧的氧化剂气体进行电化学反应而同时发生电和热。

图 17 是表示以往的高分子电解质型燃料电池上搭载的单电池的基本构成的一例的概略截面图。另外，图 18 是表示图 17 中示出的单电池 100 所搭载的膜电极接合体的基本构成的一例的概略截面图。如图 18 所示，在膜电极接合体 101 中，在选择性输送氢离子的高分子电解质膜 111 的两面，形成含有使碳粉末担载电极催化剂（例如铂系的金属催化剂）而得到的催化体、和具有氢离子传导性的高分子电解质的催化层 112。

现在，作为高分子电解质膜 111，一般使用包含全氟磺酸的高分子电解质膜（例如美国 DuPont 公司制的 Nafion（商品名）等）。其次，在催化层 112 外面，使用例如实施了疏水处理的导电性多孔基材碳纸、碳布或碳毡等，形成气体扩散层 113。通过组合该催化层 112 和气体扩散层 113，构成电极（燃料极或氧化剂极）114。

过去的单电池 100 用膜电极接合体 101、密封垫 115、一对隔板 116 构成。密封垫 115 为了防止所供给的燃料气体和氧化剂气体向外部泄漏和防止混合，在电极的周围夹持高分子电解质膜而配置。该密封垫 115 与电极和高分子电解质膜一体化而被预先组装，有时也将组装了它们全部的结构称为膜电极接合体。

在膜电极接合体 101 外侧配置用于机械固定膜电极接合体 101 的一对隔板 116。在隔板 116 与膜电极接合体 101 接触的部分形成气体流路 117，所述气体流路 117 向电极供给反应气体（燃料气体或氧化剂气体），并将电极反应产物、含有未反应的反应气体的气体从反应场

所运出到电极外部。气体流路 117 还能与隔板 116 分开设置，但如图 17 所示，一般是在隔板表面设置沟而形成气体流路的方式。

这样，用一对隔板 116 固定膜电极接合体 101 构成一个单电池。通过向一个隔板的气体流路供给燃料气体，向另一个隔板的气体流路供给氧化剂气体，在几十至几百 mA/cm^2 的实用电流密度通电时，一个单电池能够发生 0.7-0.8V 左右的电动势。通常将高分子电解质型燃料电池作为电源使用时，需要几伏至几百伏的电压。因此，实际上将单电池以需要的个数串联并紧固，作为叠加体（スタック）使用。此时，为了防止气体泄漏等，对单电池的叠加体施加给定的紧固压力进行紧固。

构成上述以往高分子电解质型燃料电池的电极 114 的气体扩散层 113 主要有下面的三个功能。第一，为了从气体扩散层 113 的进一步在外面形成的气体流路 117 向催化层 112 中的催化剂均匀地供给作为反应气体的燃料气体或者氧化剂气体，扩散反应气体的功能。第二，将在催化层 112 中通过反应生成的水迅速排出到气体流路 117，抑制水的淤积（溢流）的功能。第三，传导反应所必需的电子和生成的电子的功能。因此，气体扩散层 113 要求有高的反应气体透过性、水透过性、和电子传导性。

对于这样的要求，作为过去的一般技术，气体透过性通过将气体扩散层制成多孔性结构而付与，水透过性通过使氟树脂所代表的疏水性高分子等在气体扩散层中分散而付与。另外，电子传导性通过用碳纤维、金属纤维或碳微粉末等电子传导性材料构成气体扩散层而付与。

于是，例如专利文献 1 所记载，代表性的气体扩散层用氟树脂涂覆作为导电性多孔基材的碳纸，再在上述碳纸的催化层侧的面上形成导电性疏水层。采用氟树脂的涂覆为确保长期的疏水性而进行，导电性疏水层为防止在形成催化层时催化层形成用油墨进入到碳纸中堵塞孔而形成。

另外，如专利文献 2 所记载，以提高特性和低成本化为目的，也有作为气体扩散层中使用的导电性多孔基材使用碳布或碳毡代替碳纸的方法。在该方法中，将导电性多孔基材浸渍在含有表面活性剂的疏水处理液中后，在不能去除该表面活性剂的温度下干燥，实施疏水处

理，然后在上述的导电性多孔基材上形成导电性疏水层，进行烧成。

[专利文献 1] 特开平 2-295065 号公报

[专利文献 2] 特开 2002-56851 号公报

在此，在制作叠加体时，为了防止气体泄漏等，对单电池的叠层体施加给定的紧固压力进行紧固。此时，如上所述，使用碳纸作为导电性多孔基材时，该碳纸具有充分的硬度，因此形状变化少，在燃料电池运行时也没有不良情况。

可是，碳纸的硬度过高，其单独操作有不良情况。例如，在制造工序中的操作困难，在大量生产和成本降低上存在问题。此外，构成碳纸的碳纤维 2 维取向，朝向碳纸的面方向，即与隔板 116 的气体流路 117 中的反应气体的流动方向相同的方向。因此，还存在下述问题，即，从催化层 112 到隔板 116 的气体流路 117，在气体扩散层 113 的厚度方向移动的水的流动不能顺利地进行，易积水，可发生溢流。

另外，作为构成气体扩散层 113 的导电性多孔基材，为了疏水性的最佳化、低成本化、工序合理化和提高生产性，也有时使用碳布或碳毡。

可是，在碳布或碳毡中，碳纤维 3 维配置，存在易发生微小的短路的问题。另外，碳布或碳毡柔软性高，硬度不充分，因此，使用碳布或碳毡制作气体扩散层 113 的场合，气体扩散层 113 塌向隔板 116 的气体流路 117，气体流路 117 中压力损耗的偏差增加，存在易发生溢流的问题。

另一方面，存在下述问题，即，在构成气体扩散层 113 的导电性多孔基材的表面形成导电性疏水层时，导电性疏水层用的油墨渗入导电性多孔基材中，得到的气体扩散层 113 的气体扩散性受到阻碍。

另外认为，导电性疏水层为了提高疏水性，优选在超过导电性疏水层用油墨中所含的疏水剂的熔点的温度下进行热处理，即进行烧成，但作为疏水剂使用高分子量的聚四氟乙烯（PTFE）的场合，在超过 PTFE 的熔点的温度下烧成时，存在粘合强度、操作性和大量生产性降低，此外，导电性疏水层从电极剥离，易引起溢流的问题。

发明内容

本发明是鉴于以上问题而完成的，其目的在于，作为构成气体扩散层的导电性多孔基材，找到具有适度的疏水性和硬度的材料，同时

采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，提供导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用气体扩散层。

另外，本发明的目的在于，使用上述的燃料电池用气体扩散层，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，提供导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用电极。

此外，本发明的目的在于，使用上述的燃料电池用电极，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，提供导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用膜电极接合体。

本发明人为达到上述目的而反复刻苦研究，结果发现，作为构成气体扩散层的导电性多孔基材，如果使用富有柔软性的碳布或碳毡，可构成具有适度的疏水性和硬度的气体扩散层，而且还发现，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，可以得到导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用气体扩散层，以至于完成了本发明。

即，为解决上述课题，本发明提供一种燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在於，具有工序(1)，即，使导电性碳纤维的布或毡构成的导电性多孔基材含浸含有具有热塑性的第1氟树脂的第1分散液，在第1氟树脂的熔点以上且小于第1氟树脂的分解温度的第1烧成温度下烧成，提高导电性多孔基材的硬度。

如上所述，如果使导电性碳纤维的布或毡构成的导电性多孔基材含浸含有具有热塑性的第1氟树脂的第1分散液，在第1氟树脂的熔点以上且小于第1氟树脂的分解温度的第1烧成温度下烧成，则使用上述第1氟树脂涂覆上述导电性多孔基材，同时，利用上述第1氟树脂能够使上述导电性多孔基材中交叉的导电性碳纤维间容易且可靠地熔合，能够提高上述导电性多孔基材的硬度。另外，如果使用具有适当的硬度易操作的上述导电性多孔基材，则采用大量生产性和低成本化优异的方法，能够得到导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的

短路和溢流的燃料电池用气体扩散层。

在此，本发明中的导电性多孔基材的“硬度”可换说为相对于导电性多孔基材形状变化的抵抗。在本发明中，将未加压时的导电性多孔基材的厚度记为 t_0 、将在导电性多孔基材厚度方向施加 10kgf/cm^2 的压力时的该导电性多孔基材的厚度记为 t_r 时，将 $t_r=100 \times (t_0/t_r)$ 叫做“硬度”。因此，意味着 t_r 值越大，该导电性多孔基材的硬度越高， t_r 值越小，该导电性多孔基材的硬度越低。

而且，本发明提供燃料电池用气体扩散层的制造方法，其特征在于，在上述工序（1）之外，还具有工序（2），即，在上述工序（1）之后，对含有导电性碳粒子和具有热塑性的第2氟树脂的第2分散液施加剪切力，在导电性多孔基材的一个面上涂布，在小于第2氟树脂的熔点的第2烧成温度下烧成，形成导电性疏水层。

如上所述，如果对含有导电性碳粒子和具有热塑性的第2氟树脂的第2分散液施加剪切力，在导电性多孔基材的一个面上涂布，在小于第2氟树脂的熔点的第2烧成温度下烧成形成导电性疏水层，则在涂布第2分散液时，付与给导电性多孔基材的第1分散液所含的疏水剂成分即第1氟树脂已经被烧成，因此第2分散液不会渗入到导电性多孔基材中。因此，在不损害导电性多孔基材的气体扩散性的最佳状态下形成导电性疏水层变得可能。

此外，如上所述，由于涂布前对用于形成导电性疏水层的第2分散液施加剪切力，因此使该第2分散液所含的第2氟树脂粒子原纤化（纤维化），能够形成最佳状态，利用该第2氟树脂，能够形成导电性疏水层，而不会极力填埋导电性多孔基材的细孔。另外，通过存在原纤化的第2氟树脂粒子，能够提高导电性疏水层与导电性多孔基材的粘合力，还能够提高电子传导性。由此，能够得到气体扩散性和耐溢流特性优异、可靠性高的燃料电池用气体扩散层。

根据本发明，作为构成气体扩散层的导电性多孔基材使用碳布或碳毡，能够构成具有适度的疏水性和硬度的气体扩散层，而且，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，能够得到导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用气体扩散层。

另外，根据本发明，通过使用上述燃料电池用气体扩散层，采用

操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，能够提供导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用电极。

此外，根据本发明，通过使用上述燃料电池用电极，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，能够提供导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用膜电极接合体。

附图说明

图 1 是表示以往的高分子电解质型燃料电池中搭载的单电池的基本构成的一例的概略截面图。

图 2 是表示图 1 所示的单电池中搭载的膜电极接合体的基本构成的一例的概略截面图。

图 3 是经由本发明的工序 (1) 得到的气体扩散层的 SEM 照片。

图 4 是经由本发明的工序 (1) 得到的气体扩散层的另一 SEM 照片。

图 5 是表示存在导电性碳纤维时的 XMA 的结果的图。

图 6 是表示存在导电性碳纤维时的 XMA 的结果的图。

图 7 是使用 FEP 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 8 是使用 FEP 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 9 是使用 FEP 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 10 是使用 FEP 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 11 是使用 PTFE 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 12 是使用 PTFE 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 13 是使用 PTFE 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 14 是使用 PTFE 实施了疏水处理的气体扩散层的 XPS 光谱。

图 15 是表示本发明实施例中，工序 (1) 的第 1 烧成温度与导电性多孔基材的硬度的关系，及工序 (2) 的第 2 烧成温度与导电性疏水层的粘合强度的关系的图。

图 16 是表示本发明实施例中的 FEP 的涂布量、与导电性多孔基材的硬度及气体扩散层的气体透过性的关系的图。

图 17 是表示以往的高分子电解质型燃料电池中搭载的单电池的基本构成的一例的概略截面图。

图 18 是表示图 17 所示的单电池中搭载的膜电极接合体的基本构

成的一例的概略截面图。

符号说明

1、100...单电池；10、101...膜电极接合体；11、111...高分子电解质膜；12、112...催化层；13、113...气体扩散层；14、114...电极；15、115...密封垫；16、116...隔板；17、117...气体流路；18、118...冷凝水流路

具体实施方式

以下参看附图说明本发明的优选的实施方案。另外，相同或相当的部分附有相同符号，重复的说明也会省略。

图1是表示使用采用本发明的制造方法制作的气体扩散层的、高分子电解质型燃料电池的优选一实施方案中搭载的单电池的基本构成的一例的概略截面图。另外，图2是表示图1所示的单电池1中搭载的膜电极接合体(MEA)的基本构成的一例的概略截面图。

如图2所示，在膜电极接合体10中，在选择性输送氢离子的高分子电解质膜11的两面，形成含有使碳粉末担载电极催化剂(例如铂系的金属催化剂)而得到的催化体、和具有氢离子传导性的高分子电解质的催化层12。作为高分子电解质膜11，可使用包含全氟磺酸的高分子电解质膜(例如美国DuPont公司制的Nafion(商品名)等)。

在催化层12的外面形成气体扩散层13，通过组合该催化层12和气体扩散层13，构成电极(阳极或阴极)14。另外，虽未图示出，但在催化层12和气体扩散层13之间形成导电性疏水层。

单电池1用膜电极接合体10、密封垫15、一对隔板16构成。密封垫15为了防止所供给的燃料气体和氧化剂气体向外部泄漏和防止混合，在电极的周围夹持高分子电解质膜11而配置。该密封垫15与电极14和高分子电解质膜11一体化，被预先组装，也可以将组装了它们全部的结构称为膜电极接合体。

在膜电极接合体10外侧配置用于机械固定膜电极接合体10的一对隔板16。在隔板16与膜电极接合体10接触的部分形成气体流路17，所述气体流路17向电极14供给反应气体(燃料气体或氧化剂气体)，并将电极反应生成物、含有未反应的反应气体的气体从反应场所运出到电极外部。气体流路17也可以与隔板16分开设置，但如图1所示，一般是在隔板表面设置沟而形成气体流路17的方式。

这样，用一对隔板 16 固定膜电极接合体 10 构成一个单电池。然后，通过向一个隔板 16 的气体流路 17 供给燃料气体，向另一个隔板 16 的气体流路 17 供给氧化剂气体，在几十至几百 mA/cm^2 的实用电流密度通电时，一个单电池能够发生 0.7-0.8V 左右的电动势。但是，还可根据需要的电压，将 2 个以上的单电池串联并紧固，在两端配置集电板、绝缘板和端板，作为叠加体使用。此时，为了防止气体泄漏等，使用螺栓、螺母和连杆等紧固件对上述叠加体施加给定的紧固压力进行紧固。

在此，如上所述，本发明的气体扩散层 13 采用下述的工序 (1) 制作：使导电性碳纤维的布或毡构成的导电性多孔基材含浸含有具有热塑性的第 1 氟树脂的第 1 分散液，在第 1 氟树脂的熔点以上且小于第 1 氟树脂的分解温度的第 1 烧成温度下进行烧成，提高导电性多孔基材的硬度。

由此，不会分解第 1 氟树脂的情况下利用上述第 1 氟树脂涂覆上述导电性多孔基材，与此同时，利用上述第 1 氟树脂能够使上述导电性多孔基材中交叉的导电性碳纤维间容易且可靠地熔合，能够提高上述导电性多孔基材的硬度。另外，如果使用具有适当的硬度、易操作的上述导电性多孔基材，则采用大量生产性和低成本化优异的方法，可得到导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用气体扩散层。

作为本发明的导电性多孔基材使用的导电性碳纤维的布或毡的单位面积重量优选是 $70\text{--}110\text{g}/\text{m}^2$ ，更优选是 $70\text{--}90\text{g}/\text{m}^2$ 。当单位面积重量小于 $70\text{g}/\text{m}^2$ 时，连续生产困难，当单位面积重量超过 $110\text{g}/\text{m}^2$ 时，存在气体透过性和耐溢流特性降低的倾向。

另外，上述导电性多孔基材的厚度也没有特别限制，可以是 0.1-0.5mm。

作为碳布，例如可使用单位面积重量 $80\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度 0.34mm 的布，作为碳毡，例如可使用单位面积重量 $29\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度 0.22mm 的毡。另外，碳布也被称为织布，碳毡也被称为无纺布。

第 1 分散液通过在分散剂中分散具有热塑性的第 1 氟树脂得到。

作为此时使用的分散剂，只要在不损害本发明效果的范围，就没

有特别限制, 优选含有选自水、甲醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇中的至少 1 种。这些水或醇也可以单独使用, 也可以 2 种以上混合。作为第 1 分散液的分散剂, 考虑到环境问题和成本, 优选使用水。

另外, 在使用醇作为分散剂的场合, 由于不需要使用表面活性剂, 因此根据情况是有效的。

作为第 1 氟树脂, 优选使用选自四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 和四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 的至少 1 种。这些共聚物由于熔点比较低, 因此比较容易熔融, 另外由于粘度低, 因此在涂覆构成导电性多孔基材的导电性碳纤维的同时, 能够使导电性碳纤维交叉的部分容易且可靠地粘合, 故优选。

在本发明中, 为了使导电性多孔基材具有硬度, 需要使形成导电性多孔基材的导电性碳纤维彼此的交点附着第 1 氟树脂。另外, 第 1 氟树脂的粒子可以均匀地遍布导电性多孔基材的整个内部, 或者可以将导电性碳纤维之间的交点全部粘合。

可是, 熔融时的第 1 氟树脂的粘度高时, 该第 1 氟树脂未均匀地遍布在导电性多孔基材的整个内部。因此不优选使用熔融时粘度高的 PTFE。

另外, 第 1 分散液中在不损害本发明效果的范围可以含有适当的表面活性剂等添加剂, 另外, 其浓度也可在不损害本发明效果的范围适宜确定。但是, 当第 1 氟树脂的浓度过浓时, 难以使第 1 分散液稳定, 存在在导电性多孔基材上难以均匀分散第 1 氟树脂的倾向, 因此需要注意。

从确保导电性多孔基材的气体透过性并提高硬度的观点考虑, 优选使第 1 分散液含浸于上述导电性多孔基材, 以便第 1 氟树脂的涂布量达到 $0.5\text{--}4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

所涂布的第 1 氟树脂的量小于 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 时, 不易得到充分的硬度, 气体扩散层 13 塌入隔板 16 的气体流路 17, 气体流路 17 变狭窄, 存在水的排出性和气体扩散性降低的倾向。

要增多所涂布的第 1 氟树脂的量时, 通常采用提高第 1 分散液的浓度的方法。如上所述, 当第 1 氟树脂的浓度变浓时, 调制稳定的第 1 分散液和在导电性多孔基材上均匀地分散第 1 氟树脂变得困难。因此,

可将第1氟树脂涂布到 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右，但气体扩散性并不进一步提高，另外，不能期待第1氟树脂的进一步均匀分布。于是，涂布的第1氟树脂的量的上限优选是 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右。

进一步地，更优选第1氟树脂的涂布量是 $0.5\text{--}2\text{mg}/\text{cm}^2$ 左右。

另外，用第1分散液含浸导电性多孔基材后的第1烧成温度为第1氟树脂的熔点以上、且小于第1氟树脂的分解温度的温度即可。其中，作为第1氟树脂使用选自 FEP 和 PFA 的至少1种的场合，从确实地提高硬度的观点出发， $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 是有效的。更优选为 300°C 左右。

在此，即使作为第1氟树脂使用 FEP 和 PFA 的任1种也可以得到同样的效果。PFA 和 FEP 由于不具有烃系分子链，因此化学上稳定，具有低的熔融粘度。例如 PFA 在 380°C 的粘度是 $10^4\text{--}10^5\text{P}$ ，FEP 在 380°C 的粘度是 $4 \times 10^4\text{--}10^5\text{P}$ 。因此，在比较高的温度进行烧成时，作为第1氟树脂的 FEP 或 PFA 在涂覆导电性碳纤维的同时，将导电性碳纤维彼此在交点粘合，能够容易且可靠地提高导电性多孔基材的硬度。再者，PTFE 在 380°C 的粘度高达 $10^{11}\text{--}10^{13}\text{P}$ 。

其次，在本发明的气体扩散层的制造方法中，在上述工序(1)之后优选进行工序(2)，即，对含有导电性碳粒子和具有热塑性的第2氟树脂的第2分散液施加剪切力，在导电性多孔基材的一个面上涂布，在小于第2氟树脂的熔点的第2烧成温度下烧成，形成导电性疏水层。

由此，在涂布第2分散液时，付与给导电性多孔基材的第1分散液所含的疏水剂成分即第1氟树脂已经被烧成，因此第2分散液不会渗入到导电性多孔基材中。因此，在不损害导电性多孔基材的气体扩散性的最佳状态下形成导电性疏水层变得可能。

此外，由于对涂布前的、用于形成导电性疏水层的第2分散液施加剪切力，因此使该第2分散液所含的第2氟树脂粒子原纤化（纤维化），能够形成最佳状态，该第2氟树脂不极力填埋导电性多孔基材的细孔，能够形成导电性疏水层。另外，由于原纤化的第2氟树脂粒子的存在，能够提高导电性疏水层与导电性多孔基材的粘合力，还能够提高电子传导性。由此能够得到气体扩散性和耐溢流特性优异、可靠性高的燃料电池用气体扩散层。

第2分散液通过分散在含有导电性碳粒子和具有热塑性的第2氟树脂的分散剂中得到。

作为此时使用的分散剂，只要是不损害本发明效果的范围，就没有特别限制，优选含有例如选自水、甲醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇中的至少 1 种。这些水或醇可以单独使用，也可以 2 种以上混合。

作为第 2 分散液的分散剂，考虑到环境问题和成本，优选使用水。

作为导电性碳粒子，只要是以以往在燃料电池的导电性疏水层（所谓的 C 层）中使用的就能够使用，例如炭黑等。另外，对于导电性碳粒子的粒径，只要在不损害本发明效果的范围，就没有特别限定。

另外，作为第 2 氟树脂，优选使用聚四氟乙烯（PTFE）。如果使用 PTFE，则使第 2 氟树脂粒子原纤化就变得容易，利用该第 2 氟树脂，不会极力填埋导电性多孔基材的细孔，能够形成导电性疏水层。另外，由于原纤化的第 2 氟树脂粒子的存在，能够提高导电性疏水层与导电性多孔基材的粘合力，还能够提高电子传导性。进而能够确实得到气体扩散性和耐溢流特性优异、可靠性高的燃料电池用气体扩散层。

从容易进行由原纤化的最佳化带来的粘合最佳化的观点出发，第 2 氟树脂的分子量优选是 400 万以上。

另外，第 2 分散液中在不损害本发明效果的范围也可以含有适当的表面活性剂等添加剂。特别是，导电性碳粒子和第 2 氟树脂由于为疏水性，在水中的分散性差，因此优选使用表面活性剂提高分散性。该表面活性剂在第 2 温度烧成时，可与分散剂一起去除。

另外，关于第 2 分散液的组成，优选第 2 分散液相对于导电性碳粒子 100 质量份含有第 2 氟树脂 5-100 质量份。即，第 2 分散液中的导电性碳粒子与第 2 氟树脂的质量比优选为 20: 1-1: 1。只要在该范围，即可得到良好的粘合力。

其中，从导电性疏水层的导电性和疏水性的观点出发，第 2 分散液相对于导电性碳粒子 100 质量份优选含有第 2 氟树脂 5-30 质量份。

在本发明中，为了提高粘合力，增多第 2 氟树脂的量，在形成导电性疏水层时将第 2 氟树脂粒子适度原纤化（纤维化）是重要的。可是，当过于提高第 2 氟树脂的浓度时，气体扩散性降低，并且疏水性过强，因此存在水的排出性降低的倾向。因此，第 2 氟树脂的量相对于导电性碳粒子 100 质量份更优选为 10-25 质量份的范围。

其中，在导电性多孔基材的一个面涂布第 2 分散液之前，给予该

第2分散液剪切力，将第2氟树脂的粒子原纤化。

剪切力可以通过使用现有公知的搅拌装置等搅拌第2分散液等而施加给该第2分散液。作为这样的搅拌装置，例如行星式搅拌机、分散机、捏合机、珠磨机、球磨机和胶体磨等。从对高粘度的分散液也能够给予高的剪切力的观点出发，优选行星式搅拌机、分散机和捏合机。另外，给予剪切力的条件根据第2分散液的组成、粘度和温度等而不同，可以通过控制搅拌叶片的形状、转速和时间等适宜确定。

其中，为了适度的原纤化，优选将第2分散液的固形物比保持在10-25质量%左右，搅拌30分-6小时左右。

其中，将第2分散液涂布在导电性多孔基材表面后，用辊等夹持该导电性多孔基材施加压力，从而可以给涂布后的第2氟树脂施加剪切力，使之原纤化。

优选在导电性多孔基材上涂布含有原纤化的第2氟树脂的第2分散液，使第2氟树脂的涂布量达到 $3-8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当小于 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 时，存在导电性疏水层的表面平滑性降低的倾向，当超过 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 时，担心电阻增大或产生龟裂、积水。其中，更优选为 $3-6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

在导电性多孔基材上形成导电性疏水层的方法没有特别限定，例如可使用喷雾法、刮刀法、涂覆法或丝网印刷法等涂覆机涂布第2分散液。

在导电性多孔基材上涂布第2分散液后的第2烧成温度优选是小于第2氟树脂的熔点的温度，即第2氟树脂具有的原纤不消失的温度。作为第2氟树脂使用PTFE时，从确实防止原纤消失的观点出发， $250-325^\circ\text{C}$ 是有效的。

另外，在上述第2分散液中使用了表面活性剂的场合，第2烧成温度优选在该表面活性剂的沸点以上的温度进行。例如，如果使用沸点为 $250-270^\circ\text{C}$ 左右的表面活性剂，则可以使第2烧成温度为 270°C 左右的温度进行烧成，因此，不会分解在上述第2氟树脂（PTFE）上形成的原纤部分，粘合强度不会降低。第2烧成温度超过 360°C 时，第2氟树脂（PTFE）分解，因此原纤部分也烧掉，粘合强度降低。另外，担心产生有毒的氟化氢或二氟碳酰等气体。

其中，在采用以上本发明的燃料电池用气体扩散电极的制造方法得到的气体扩散层中，特别是通过工序（1），低粘度的第1氟树脂涂

覆导电性碳纤维全体，将导电性碳纤维彼此粘合，粘合力增加，硬度提高。这些可采用以下的分析方法进行确认。

[分析工序 1]

通过扫描型电子显微镜 (SEM: Scanning Electron Microscope) 观察，观察气体扩散层的导电性碳纤维表面和导电性碳纤维之间的交点，确认有无导电性碳纤维表面和导电性碳纤维之间交点上的附着物。特别是，导电性碳纤维间 (交点) 必须存在附着物。图 3 和图 4 是经由本发明的工序 (1) 得到的气体扩散层的 SEM 照片。另外，倍率表示在图 3 和图 4 中。

[分析工序 2]

采用上述分析工序 1 确认存在附着物的场合，利用 XMA (X-ray Micro Analysis) 判断附着物是否是氟树脂。在导电性碳纤维存在的场合，如图 5 所示，在分析区观测到归属于碳的峰。另外，在氟树脂的场合，如图 6 所示，在分析区同时观测到归属于碳的峰和归属于氟的峰。图 5 和图 6 是表示 XMA 结果的图。

[分析工序 3]

采用上述分析工序 2 确认附着物是氟树脂的场合，使用光电子分光装置 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 确认氟树脂的结合状态，鉴定氟树脂。

例如，使用 FEP 实施了疏水处理的气体扩散层，具有图 7-图 10 所示的 XPS 光谱。另外，使用 PTFE 实施了疏水处理的气体扩散层，具有图 11-图 14 所示的 XPS 光谱。因此，以这些 XPS 光谱为基准，比较作为被检对象的气体扩散层的 XPS 光谱，由此可判断氟树脂是否是 FEP。

另外，预先准备例如使用 FEP 和 PTFE，改变 FEP 和 PTFE 的含有率实施疏水处理的气体扩散层的多个 XPS 光谱作为数据库。于是，通过比较其和作为被检对象的气体扩散层的 XPS 光谱，也能够判断氟树脂是否是 FEP。

此外，例如在作为被检对象的气体扩散层的 XPS 光谱中，只观测到 C-F₁ 键的场合，可以将该气体扩散层所含的氟树脂认定为 PTFE。另外，在作为被检对象的气体扩散层的 XPS 光谱中，除了 C-F₁ 键以外，也同时观察到 C-F₂ 键的场合，可以将氟树脂认定为 FEP 或 PFA。另外，

含有 O 原子的 C-O-CF₂ 键也可以用于氟树脂的鉴定信息。

如果使用以上本发明的燃料电池用气体扩散层，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，能够提供导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用电极。

本发明的燃料电池用电极 14，可使用上述本发明的燃料电池用气体扩散层 13，采用现有公知的方法制作。

例如，将至少含有搭载了贵金属构成的电极催化剂的导电性碳粒子、具有氢离子传导性的高分子电解质、分散剂（含有可溶解或分散高分子电解质（也包括高分子电解质部分溶解的分散状态）的醇的液体）的催化层形成用油墨涂布在气体扩散层 13 的表面、或者气体扩散层 13 的导电性疏水层（未图示出）的表面，干燥，从而可形成催化层 12。

另外，本发明的燃料电池用膜电极接合体 10，可以使用上述本发明的燃料电池用气体扩散层 13 或电极 14，采用现有公知的方法制作。

此时，如上所述，在气体扩散层 13 的表面形成催化层 12 先制作电极 14 的场合，用 2 个电极 14 夹持高分子电解质膜 11 使该催化层 12 面对高分子电解质膜 11，通过热压等整体接合，可得到本发明的膜电极接合体。

另外，也可以将上述催化层形成用油墨涂布在高分子电解质膜 11 上并干燥形成催化层 12，接着将带催化层的高分子电解质膜通过热压等与上述本发明的气体扩散层 13 接合。但是，气体扩散层 13 有导电性疏水层的场合，按导电性疏水层与催化层 12 接触的方式接合。

如上所述，根据本发明，作为构成气体扩散层的导电性多孔基材，使用碳布或碳毡，可构成具有适度的疏水性和硬度的气体扩散层，而且，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，能够得到导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的本发明的燃料电池用气体扩散层、燃料电池用电极以及燃料电池用膜电极接合体。

以上说明了本发明的实施方案，但本发明不被上述实施方案限定。

例如，在前面叙述的本发明的高分子电解质型燃料电池的优选的一个实施方案中，说明了只包含单电池 1 的方案，但本发明的高分子

电解质型燃料电池不限于此。例如，本发明的高分子电解质型燃料电池也可以是包含2个以上的单电池1的结构。

实施例

以下列举实施例和比较例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限定。

实施例1

首先进行提高导电性多孔基材的硬度的工序(1)。

本实施例使用卷在外径4英寸的纸管的碳布(使用了以聚丙烯腈为原料而成的碳纤维的单位面积重量 80g/m^2 的碳布)作为导电性多孔基材。该碳布在无加压的状态下厚度 t_0 是 0.34mm 。另外，在施加了每单位面积 10kgf/cm^2 的压力的状态下测定的厚度 t_1 是 0.12mm ，因此硬度 t_r 是约35($100 \times (0.12/0.34)$)。

接着，制备在放有表面活性剂的水中分散FEP(第1氟树脂)的FEP分散液(第1分散液)。将上述碳布浸渍在该FEP分散液中1分钟后，通过远红外干燥炉，在 300°C (第1烧成温度)烧成60分钟。烧成后的碳布的硬度 t_r 是47，在烧成后的碳布上的FEP涂布量是 1mg/cm^2 。另外，使用表面张力测定试剂测定烧成后的碳布的表面能，为 28dyn/cm 。另外，上述硬度是经过工序(1)后、且经过工序(2)前的导电性多孔基材的硬度。

其次，使用实施了上述工序(1)的碳布进行工序(2)。

首先，制备用于形成导电性疏水层的第2分散液。在纯水和表面活性剂的混合液中加入炭黑(导电性碳粒子)，用行星式搅拌机分散3分钟。向该混合液加入分子量约400万-600万的PTFE和水，再混炼3小时。通过使行星式搅拌机的转速为 80rpm ，使剪切速度为 $300(1/\text{s})$ 。这样形成的第2分散液的粘度是 $4\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，组成是炭黑100质量份、水400质量份、PTFE 15质量份、表面活性剂10质量份。作为表面活性剂，使用商品名为Triton X-100的市售品。

将如上述那样制备的第2分散液使用敷料器涂布在实施了上述工序(1)的碳布的一面上。此时，由于第2分散液的粘度高，上述碳布的疏水性高，因此第2分散液不会渗入碳布内，可在一面上美观地形成导电性疏水层。接着，使用热风干燥机将涂布了第2分散液的碳布在 300°C (第2烧成温度)烧成2小时，形成导电性疏水层。

如以上那样制作本发明的气体扩散层A。制作的气体扩散层A中的导电性疏水层的质量是 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ ，PTFE的涂布量是 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[粘合强度]

接着，测定这样完成的气体扩散层的导电性疏水层的粘合强度。

粘合强度，是在高分子电解质膜的一面印刷催化层形成用油墨并干燥，形成催化层，在催化层上重叠气体扩散层的导电性疏水层侧，在 100°C 施加 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的载荷1分钟，通过热压接合气体扩散层，通过十字拉伸试验测定从催化层剥离接合的气体扩散层所需要的力。将此时的力作为粘合强度。气体扩散层A的粘合强度是 $5\text{gf}/\text{cm}$ 。另外，气体扩散层切割成 $2\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的尺寸进行。

在此，如果粘合强度弱，组装燃料电池时，电极剥离或发生位置偏移，因此作业性显著降低。另外，对反应气体的密封性也造成影响。因此，燃料电池的可靠性降低的可能性高。

粘合强度为 $2\sim 3\text{gf}/\text{cm}$ 左右的场合，刚热压后就接合，但伴随高分子电解质膜含水量的变化，催化层发生尺寸变化，因此有时随着时间经过气体扩散层剥落。因此，优选粘合强度为 $3\text{gf}/\text{cm}$ 以上。

实施例2-6

将第1烧成温度和第2烧成温度变成表1所示的温度，除此以外，与实施例1同样制作本发明的气体扩散层B-F。另外，与实施例1同样，也测定工序(1)后的导电性多孔基材的硬度、以及最终得到的气体扩散层的导电性疏水层的粘合强度。结果示于表1和图15。

[表1]

气体扩散层	第1烧成温度 ($^\circ\text{C}$)	第2烧成温度 ($^\circ\text{C}$)	硬度	粘合强度 (gf/cm)
A	300	300	47	5
B	200	200	35	0
C	250	250	37	3
D	275	275	42	6
E	325	325	48	4
F	350	350	47	0

由表1和图15可知，从工序(1)的第1烧成温度超过 250°C 的时刻开始硬度变高，在 300°C 附近硬度达到最大。另外，超过 300°C 后看不到硬度上升，但也不降低。即，第1烧成温度优选为 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 左

右的温度，其中，300-350℃间的温度带来良好的结果，因而更优选。

这是因为，从超过 FEP 的熔点的温度开始，强烈引起 FEP 的软化，跟随导电性碳纤维的排列，FEP 被覆了导电性碳纤维的缘故。即认为，通过该被覆，在导电性多孔基材厚度方向施加力的场合，不易引起导电性碳纤维的位置移动，因此硬度上升。

另一方面，如果工序(2)的第2烧成温度超过250℃，附加了粘合强度，当达到350℃时，反倒存在粘合强度降低的倾向。另外认为，在表面活性剂的沸点(约270℃)以下的温度，由于导电性疏水层中的表面活性剂未被完全去除，因此难以得到充分的粘合强度。另外认为，在PTFE的熔点以上的温度烧成时，PTFE的原纤(纤维)部分被烧掉，引起粘合强度降低。因此，第2烧成温度优选为250-325℃，其中认为275℃附近最佳。

比较例1

未进行使用第1分散液的工序(1)，除此以外，与实施例1同样制作本发明的气体扩散层G。

该气体扩散层G中的FEP的涂布量(=0)、硬度、和工序(2)后的气体透过性示于表2和图16。

实施例7-12

调节第1分散液中的FEP浓度，将FEP的涂布量改变成表2所示的值，除此以外，与实施例1同样制作本发明的气体扩散层H-M。

这些气体扩散层H-M中的FEP的涂布量、工序(1)后的硬度、和工序(2)后的气体透过性示于表2和图16。

[气体透过性]

以上制作的气体扩散层G-M的气体扩散性按以下方式测定。

将作为被检对象的气体扩散层切割成直径30mm的圆板状，得到样品，在该样品的上部放上不透气性的第1圆板，在下部于中央放上开了直径20mm的孔的不透气性的第2圆板，对两圆板施加10kgf/cm²的载荷，从下侧第2圆板的孔供给的气体在样品内透过，使之向外周侧撒气。

从样品下侧以1kPa的压力供给空气，计算此时空气穿过300cc所需要的时间，将该时间作为气体透过性。另外，在表2中，以气体扩散层G、即不进行工序(1)的疏水处理而得到的气体扩散层的值为基

准，用指数表示。数字越大，表示气体透过越快，气体透过性越高。

[表2]

气体扩散层	FEP涂布量 (mg/cm ²)	硬度	气体透过性
G	0	3 5	1 0 0
H	0.4	3 9	1 1 0
I	0.5	4 2	1 3 0
J	1	4 7	1 4 0
K	2	5 0	1 4 0
L	4	5 7	1 4 0
M	7	6 1	1 4 0

由表 2 和图 16 可知，通过在提高导电性多孔基材硬度的工序 (1) 中变更第 1 分散液的 FEP 浓度，调整烧成后的 FEP 涂布量，能够改变气体扩散层 (工序 (1) 后的导电性多孔基材) 的硬度。FEP 的涂布量超过 0.5mg/cm² 时，存在硬度上升的拐点，超过 1mg/cm² 后，硬度上升变缓。

另外可知，以 10kgf/cm² 加压时的气体扩散层内的气体透过性也由于硬度上升而变高。可是，在 FEP 的涂布量超过 1mg/cm² 的时刻，气体透过性不上升了。因此，如果 FEP 的涂布量为 1mg/cm² 左右，则显示出得到只确保充分的气体透过性的硬度。结果，FEP 的涂布量优选为 0.5-4mg/cm² 左右的范围，更优选在 0.5-1mg/cm² 的范围。

实施例 4

调节第 2 分散液的组成，改变得到的导电性疏水层所含的导电性碳粒子和 PTFE 的质量比，除此以外，与实施例 1 同样制作本发明的气体扩散层 N。使用该气体扩散层 N，与实施例 1 同样测定粘合强度。结果，在导电性疏水层中的导电性碳粒子与 PTFE 的质量比为 100: 5-100: 100 的范围时，可以得到 3gf/cm 以上的粘合强度。

另一方面可知，导电性疏水层的导电性与 PTFE 的比率成比例地降低，因此从导电性的观点出发，导电性疏水层中的导电性碳粒子与 PTFE 的质量比优选为 100: 5-100: 30 的范围。

[评价试验]

本发明人已证实：对于上述本发明的气体扩散层 A-F 和 H-M，通过 XPS 分析测定 C 与 F 的原子比，从而可测定导电性碳纤维的 FEP 的被覆

率。

另外，本发明人通过 XPS 分析等已证实：与只使用 PTFE 的场合相比，使用 FEP 的场合可被覆构成导电性多孔基材的导电性碳纤维表面的大部分，而在 PTFE 的情况下则不能。

此外，本发明人通过 XPS 分析已证实：与只使用 PTFE 的场合相比，使用 FEP 可使导电性碳纤维彼此充分结合（可使之一体化），

另外，从上述实施例的硬度数值证实：实施使用 FEP 的工序（1）的硬化处理（疏水处理）的气体扩散层 H-M 的硬度，高于只实施使用 PTFE 的工序（2）的疏水处理的气体扩散层 G 的硬度。

再有，本发明人通过 SEM 观测证实了：在只实施使用 PTFE 的工序（2）的疏水处理的气体扩散层 G 的场合，PTFE 在低温（275℃）以粒状残留，而在实施使用 FEP 的工序（1）的硬化处理（疏水处理）的气体扩散层 A-F 和 H-M 的场合，FEP 未观测到呈粒状。

工业实用性

如上所述，根据本发明，作为构成气体扩散层的导电性多孔基材，使用碳布或碳毡，可构成具有适度的疏水性和硬度的气体扩散层，而且，采用操作性、大量生产性和低成本化优异的方法，可得到导电性多孔基材与导电性疏水层的粘合性优异、并且气体透过性、水透过性和电子传导性优异、不易引起微小的短路和溢流的燃料电池用气体扩散层。另外，通过使用该气体扩散层得到的燃料电池，富有耐溢流特性，具有优异的电池特性，因此，能够很好地用于燃料电池汽车、家庭用发电及废热供暖系统。

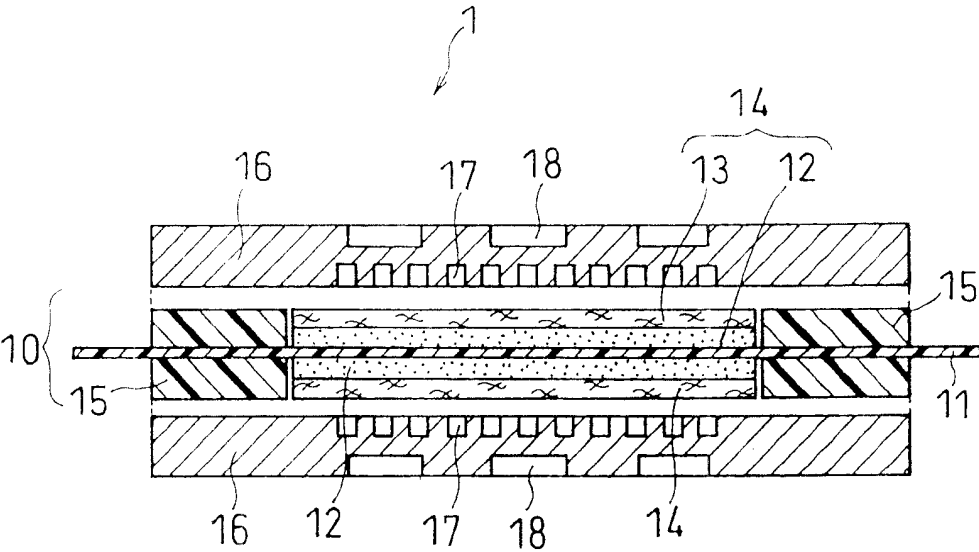


图 1

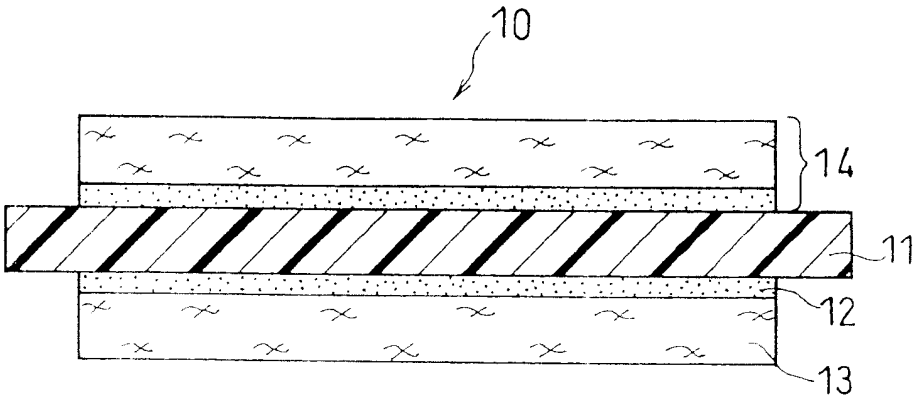


图 2

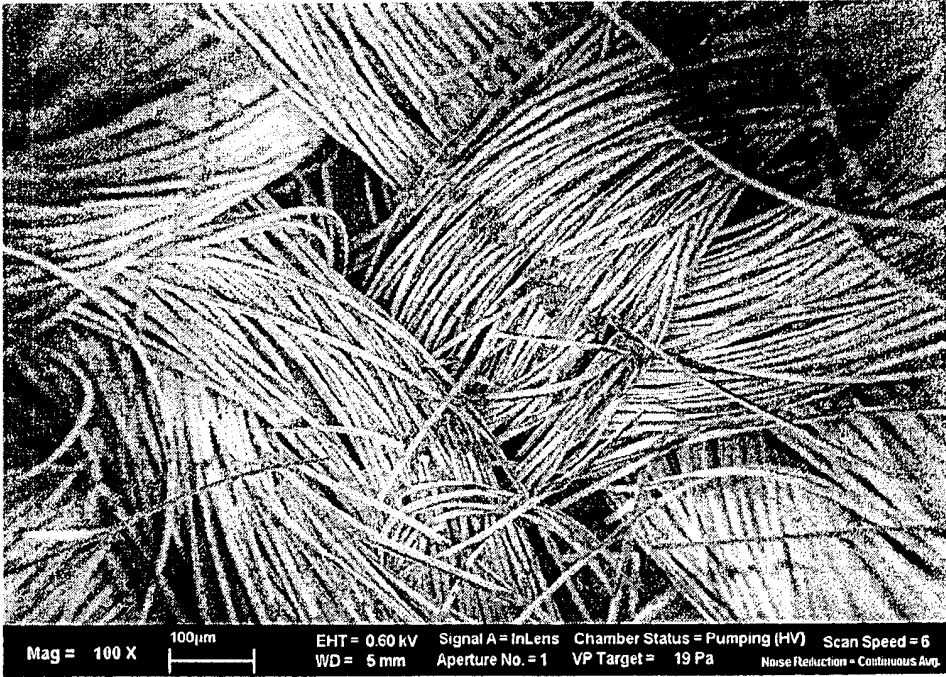


图 3

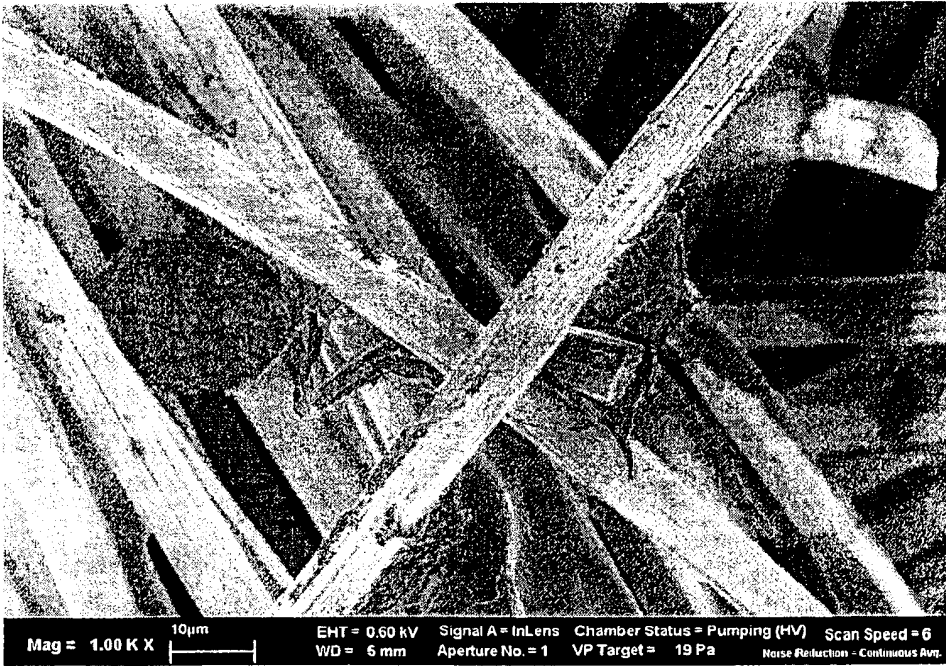


图 4

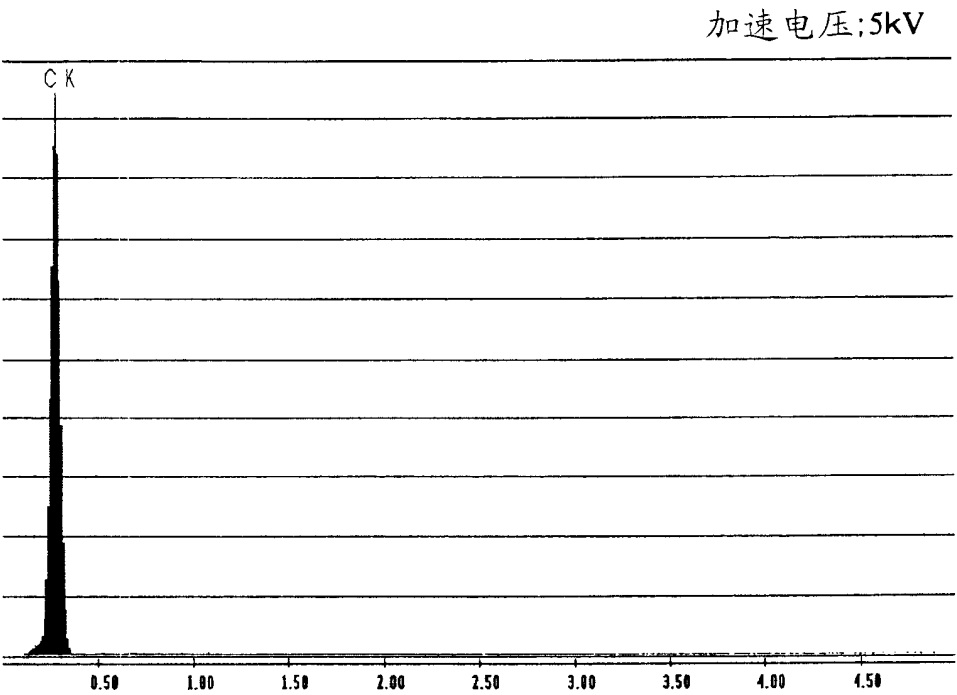


图 5

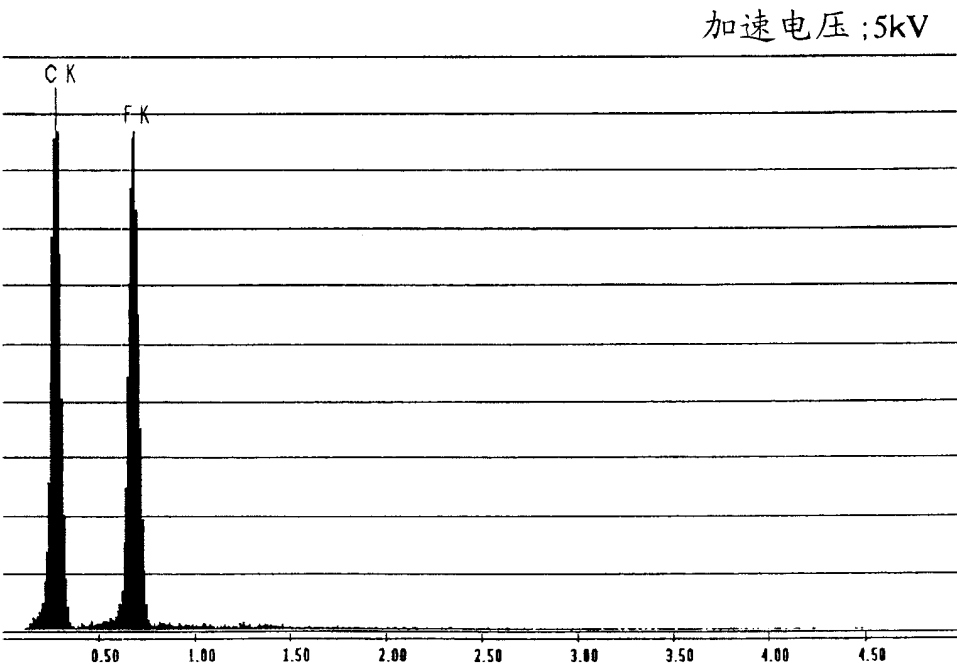


图 6

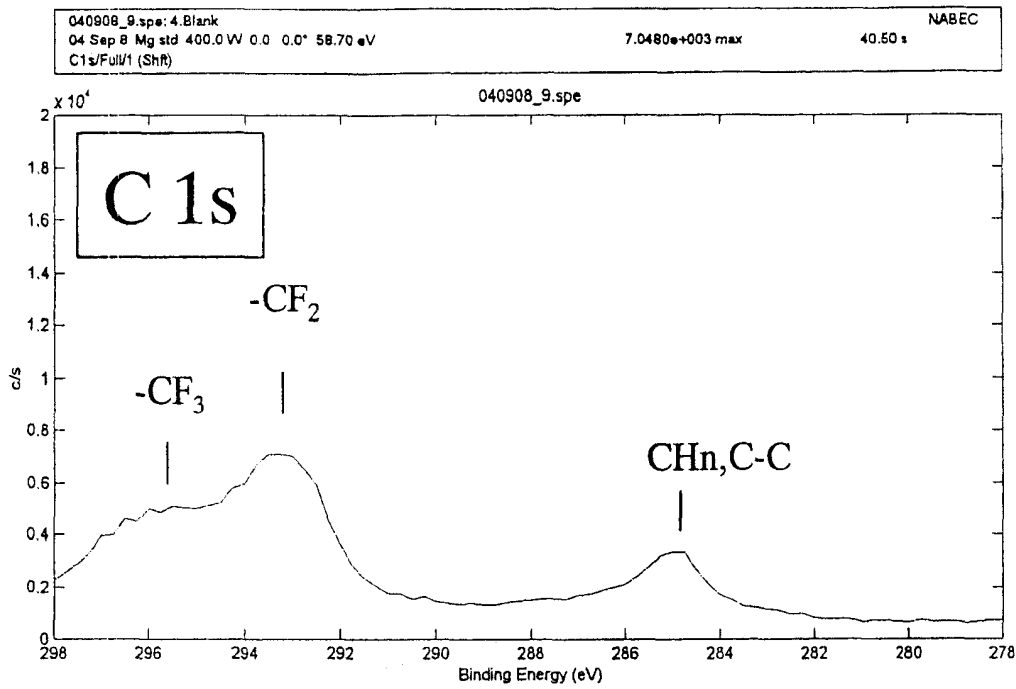


图 7

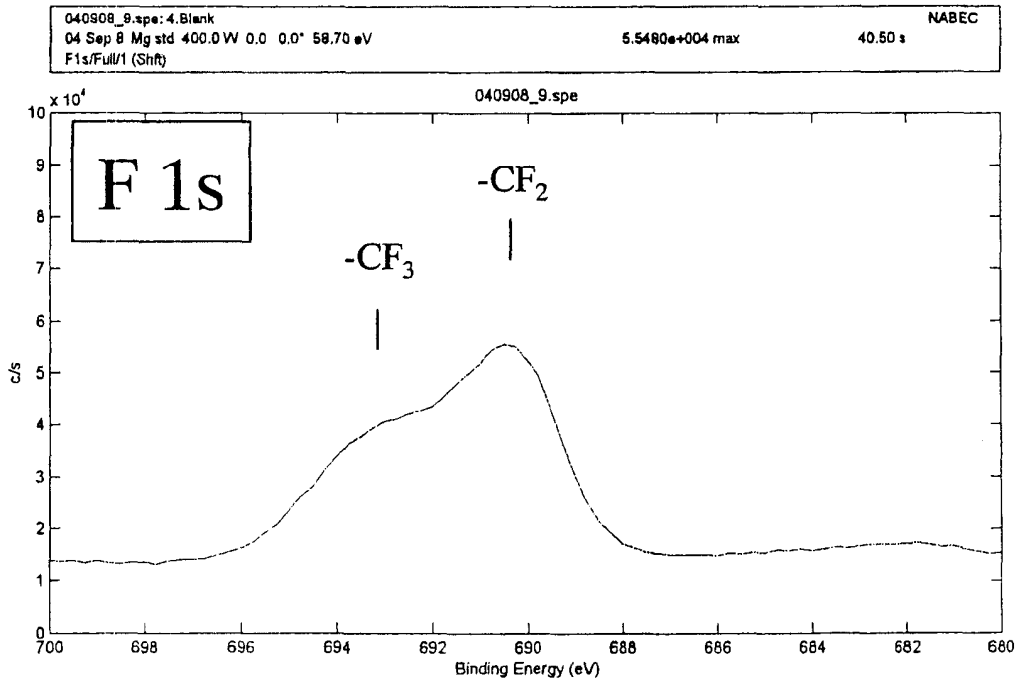


图 8

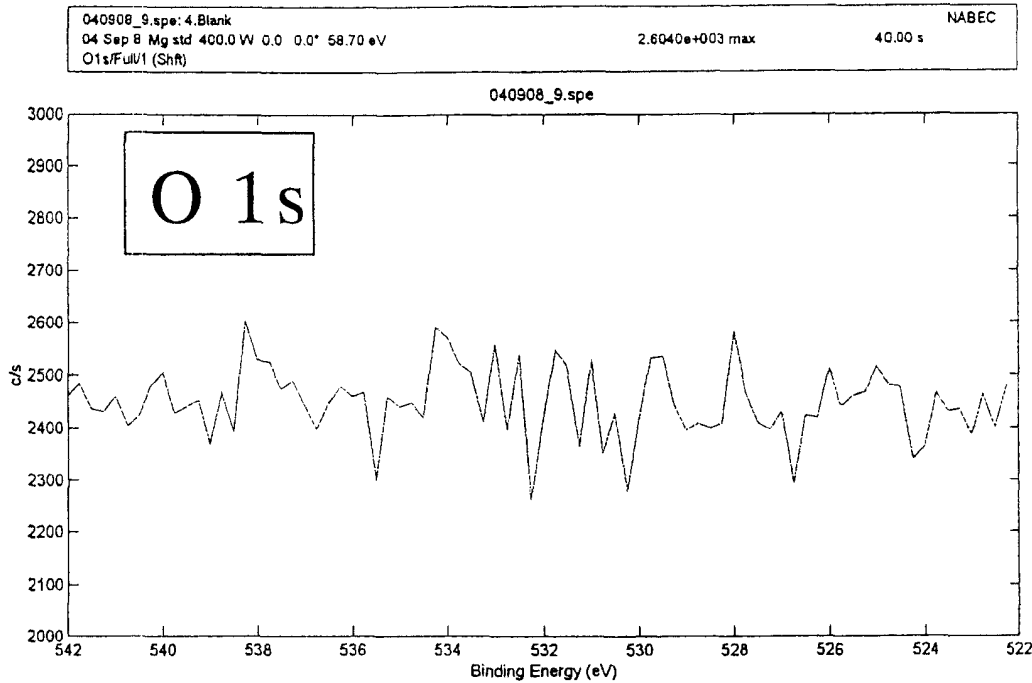


图 9

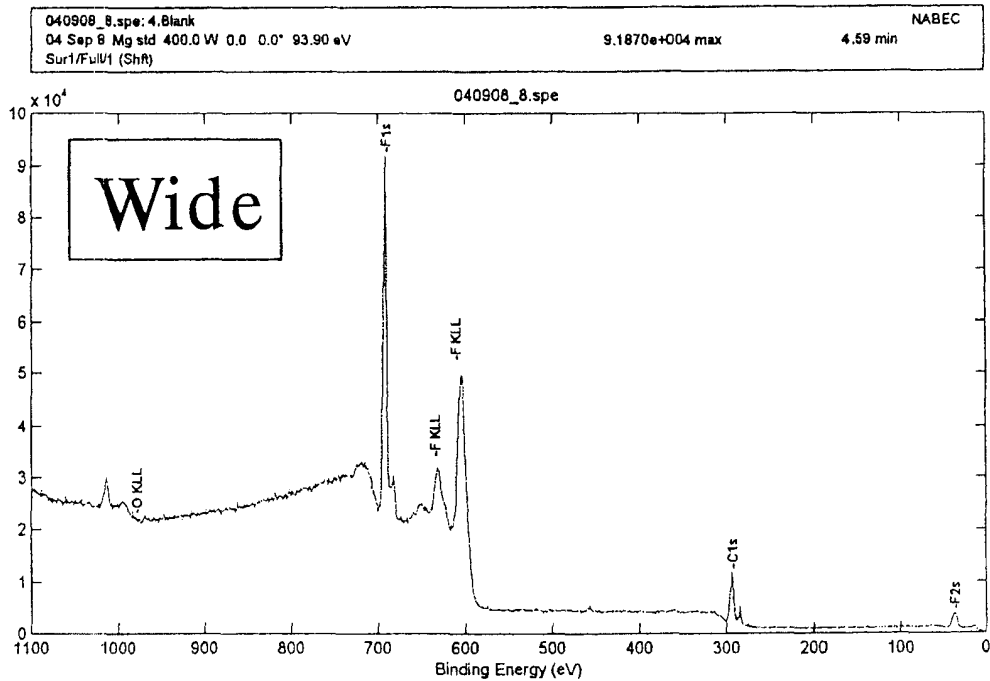


图 10

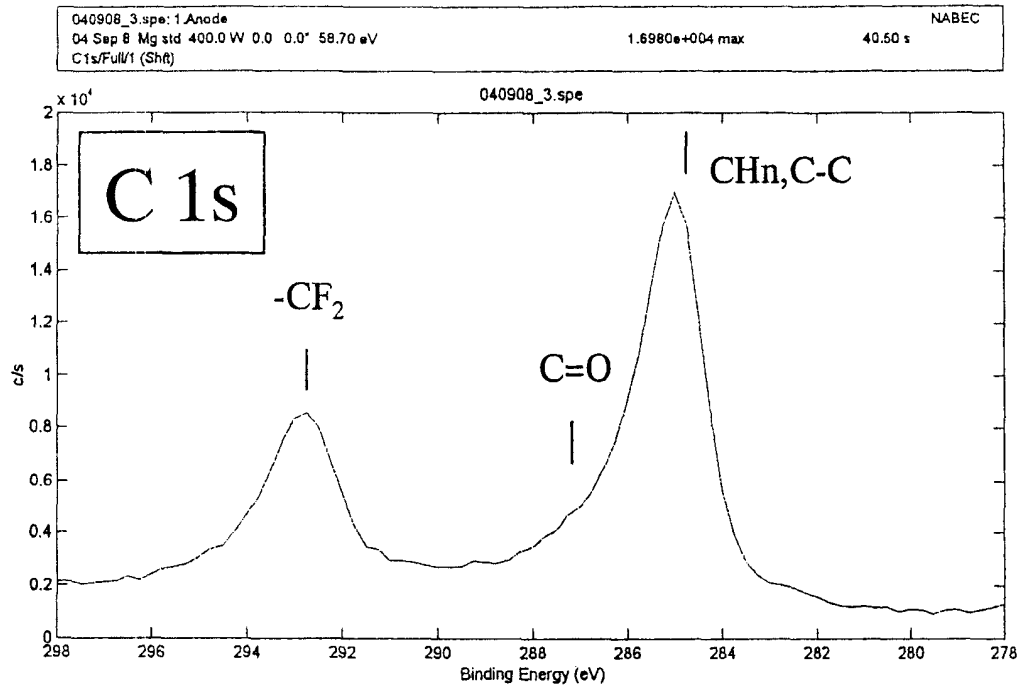


图 11

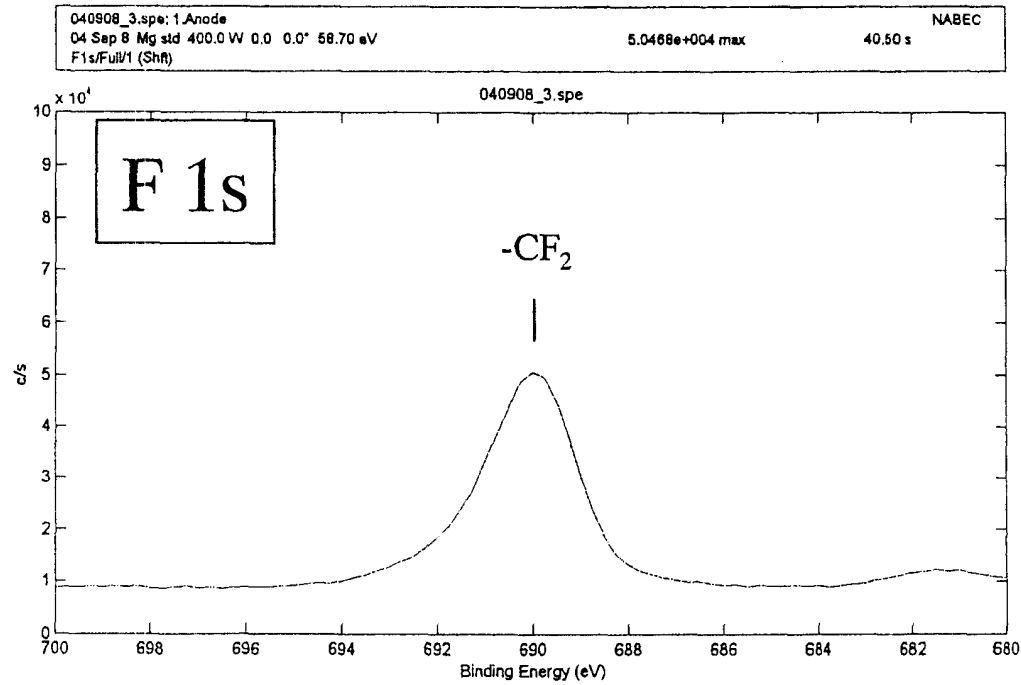


图 12

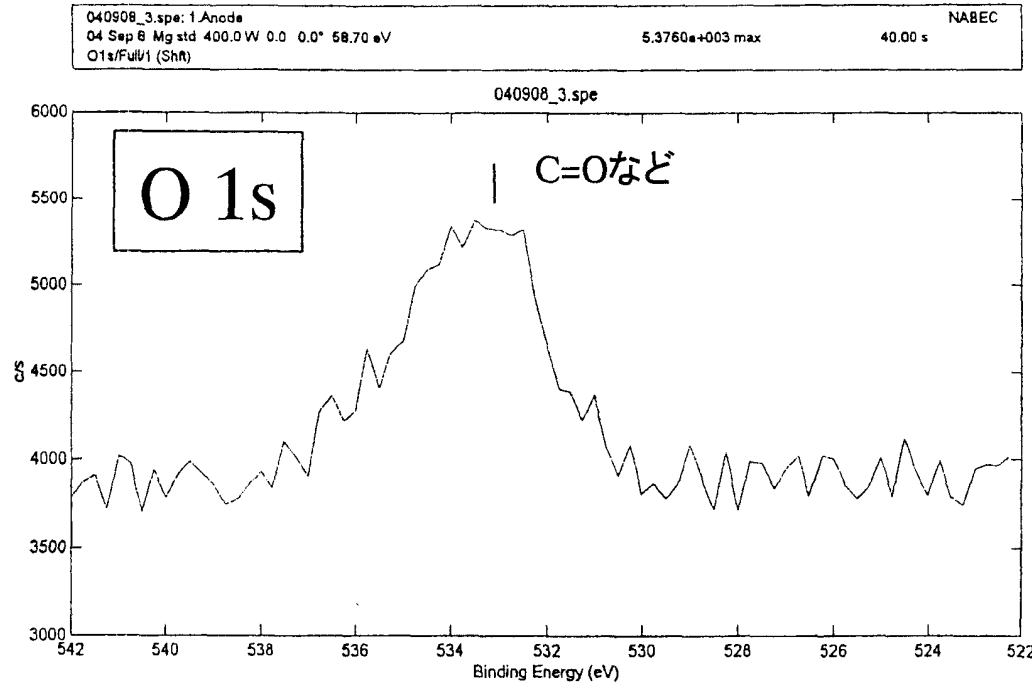


图 13

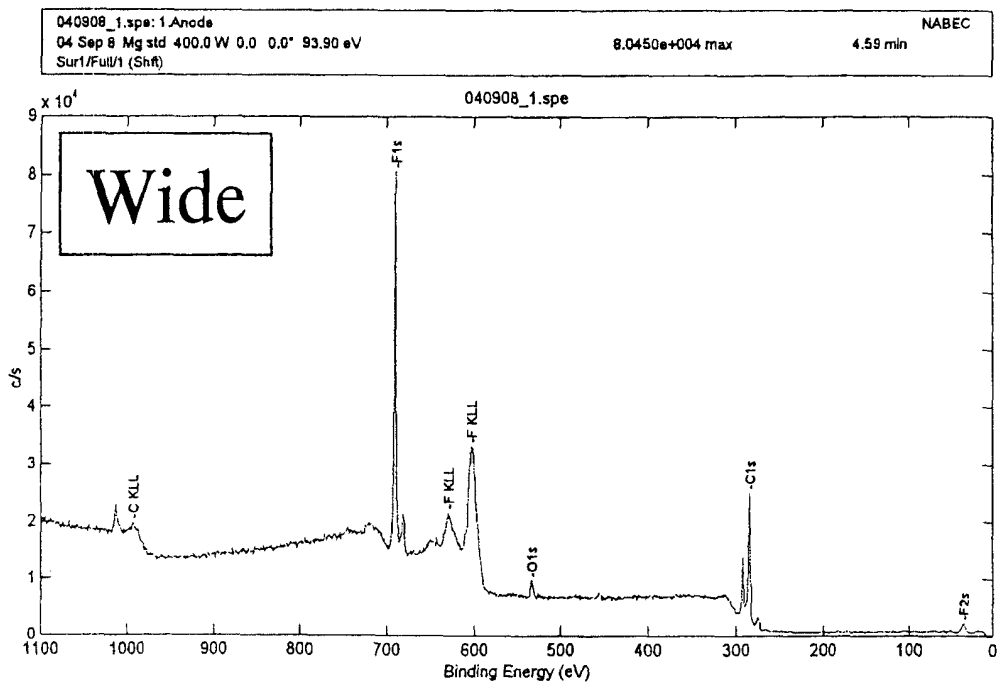


图 14

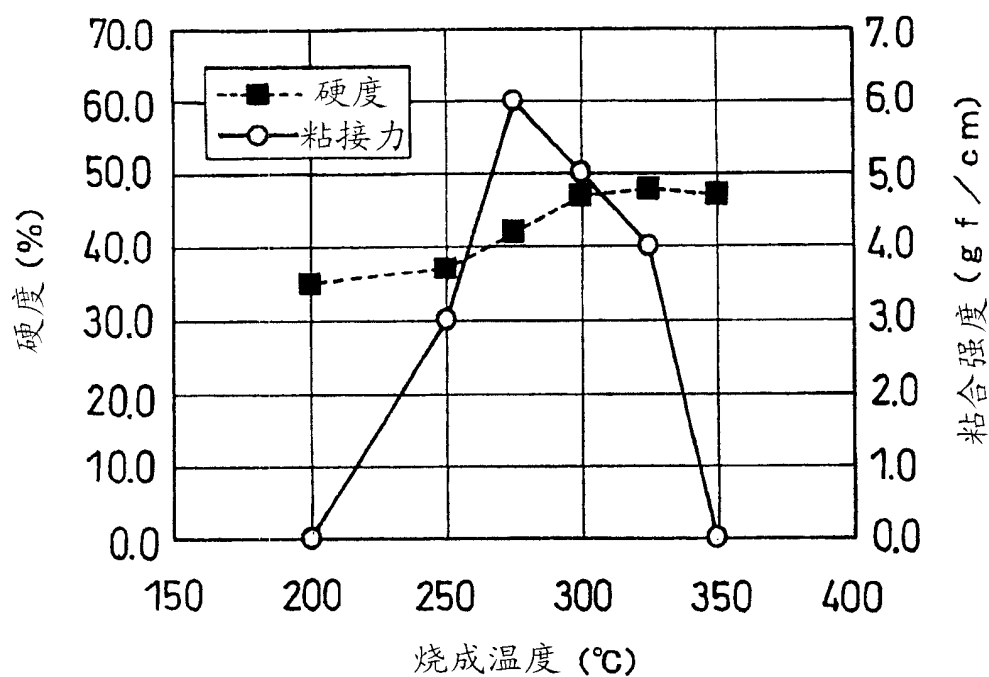


图 15

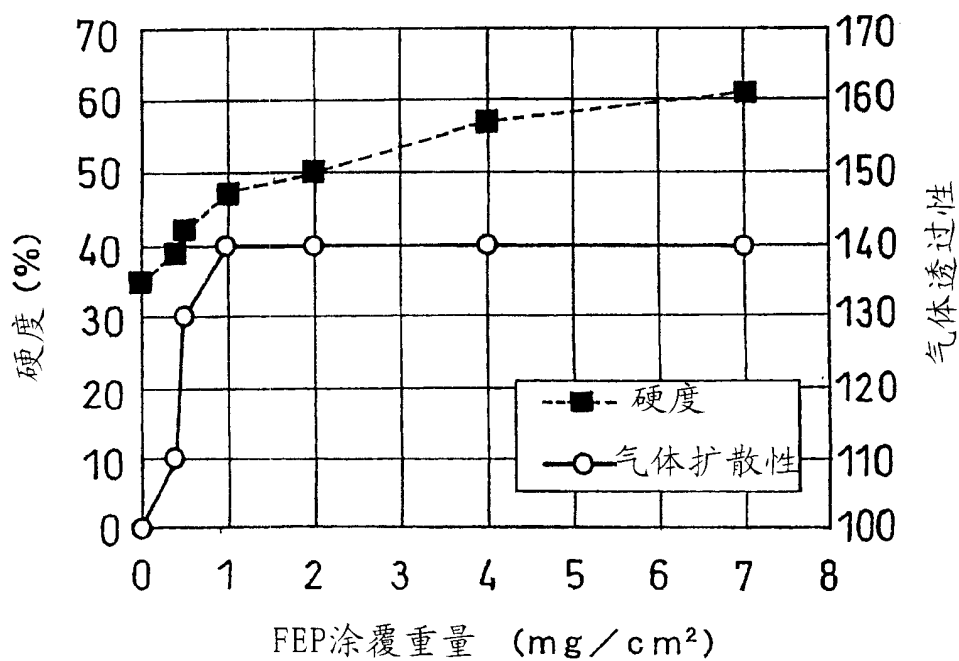


图 16

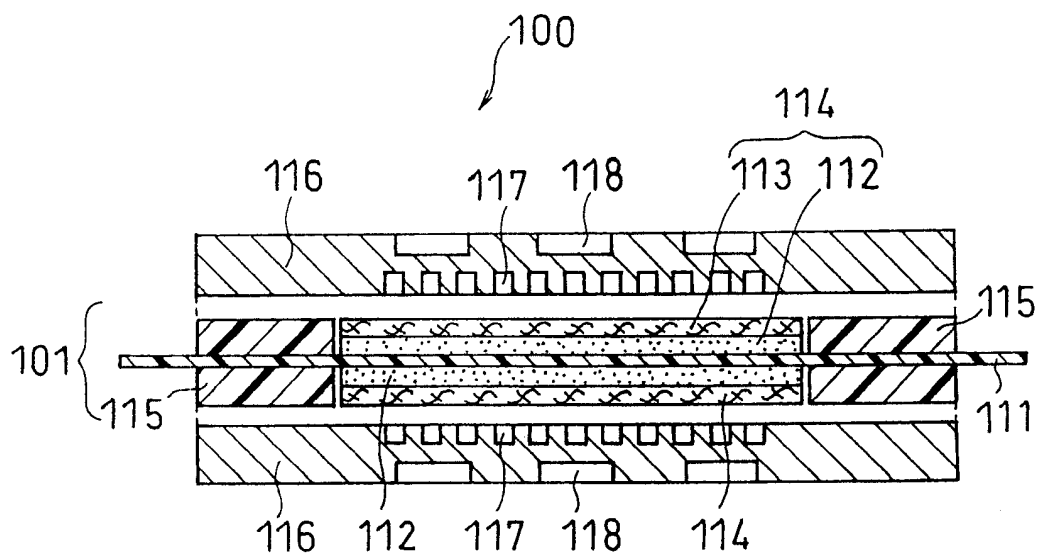


图 17

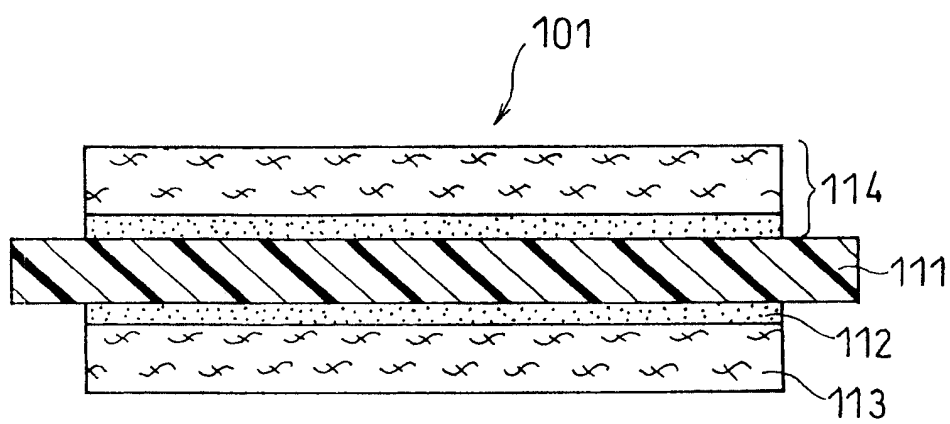


图 18