



(10) 授权公告号 CN 112771699 B

(45) 授权公告日 2025.07.01

(21) 申请号 201980061974.1

(22) 申请日 2019.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112771699 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(30) 优先权数据
2018-183743 2018.09.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/037844 2019.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/067283 JA 2020.04.02

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 宇都宫将道 渡边史宜

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
专利代理师 杨宏军

(51) Int.Cl.
H01M 4/96 (2006.01)
H01M 8/1007 (2016.01)
C01B 32/00 (2017.01)

(56) 对比文件
CN 108432007 A, 2018.08.21
CN 107004865 A, 2017.08.01

审查员 韩晓洁

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

气体扩散电极基材及其制造方法、固体高分子型燃料电池

(57) 摘要

本发明的微孔层能够得到生产率高、发电性能和耐久性高的燃料电池。本发明为气体扩散电极基材,其在导电性多孔质基材的一侧具有微孔层,上述导电性多孔质基材包含碳纤维和树脂碳化物,且密度在 $0.25 \sim 0.39\text{g/cm}^3$ 的范围内,细孔众数直径在 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内,上述微孔层包含碳质粉末和氟树脂,且表面粗糙度为 $2.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$,空隙率为 $50 \sim 95\%$,细孔众数直径为 $0.050 \sim 0.100 \mu\text{m}$ 。

1. 气体扩散电极基材,其在导电性多孔质基材的一侧具有微孔层,
所述导电性多孔质基材包含碳纤维、树脂碳化物和氟树脂,且密度在 $0.26 \sim 0.39\text{g/cm}^3$ 的范围内,细孔众数直径在 $30 \sim 50\mu\text{m}$ 的范围内,
所述微孔层为包含碳质粉末和氟树脂的1层构成,且表面粗糙度为 $2.0 \sim 6.0\mu\text{m}$,空隙率为 $50 \sim 95\%$,细孔众数直径为 $0.050 \sim 0.090\mu\text{m}$,
所述微孔层中包含的碳质粉末的DBP吸油量为 $156 \sim 220\text{mL}/100\text{g}$,一次粒径为 $20 \sim 39\text{nm}$ 。
2. 如权利要求1所述的气体扩散电极基材,其中,所述导电性多孔质基材的与具有所述微孔层的面呈相反侧的表面中的硅/碳元素比为 0.020 以上。
3. 如权利要求1或2所述的气体扩散电极基材,其中,所述导电性多孔质基材的与具有所述微孔层的面呈相反侧的表面中的氧/碳元素比为 0.005 以上。
4. 如权利要求1或2所述的气体扩散电极基材,其中,所述导电性多孔质基材的细孔众数直径为 $30 \sim 50\mu\text{m}$ 时的每 1cm^2 的累计细孔容积为 $1.5 \sim 4.0\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 。
5. 如权利要求1或2所述的气体扩散电极基材,其中,所述微孔层表面中的直径 $150\mu\text{m}$ 以上的孔数为 $0.001 \sim 0.050$ 个/ cm^2 。
6. 如权利要求1或2所述的气体扩散电极基材,其中,气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面中的碳质粉末的渗透率小于 10% 。
7. 如权利要求1或2所述的气体扩散电极基材,其面内气体扩散性为 $40 \sim 80\text{cc}/\text{min}$ 。
8. 如权利要求1或2所述的气体扩散电极基材,其中,所述微孔层还包含纤维状碳化物,所述纤维状碳化物具有 5nm 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的纤维直径、并且长径比为 10 以上。
9. 如权利要求8所述的气体扩散电极基材,其中,所述纤维状碳化物的氧/碳元素比为 0.020 以上。
10. 权利要求1~9中任一项所述的气体扩散电极基材的制造方法,其中,对导电性多孔质基材同时赋予氟树脂以及与氟树脂不同的疏水加工添加剂之后涂布MPL油墨,所述MPL油墨是碳质粉末、氟树脂粒子、及表面活性剂分散于水中而成的。
11. 如权利要求10所述的气体扩散电极基材的制造方法,其中,使用于 300°C 以上的温度进行了热处理时的质量保持率为 50% 以下的疏水加工添加剂。
12. 如权利要求10或11所述的气体扩散电极基材的制造方法,其中,作为疏水加工添加剂,使用有机硅系疏水加工添加剂、石蜡系疏水加工添加剂、烃系疏水加工添加剂中的任意,
所述烃系疏水加工添加剂为在丙烯酸酯聚合物的主链上具有包含全氟烷基或烃基的侧链的高分子化合物。
13. 固体高分子型燃料电池,其由下述构件构成:
高分子电解质膜;
形成于所述高分子电解质膜的两面的催化剂层;
形成于所述催化剂层的外侧的权利要求1~9中任一项所述的气体扩散电极基材;以及
将它们夹入的两个隔膜。

气体扩散电极基材及其制造方法、固体高分子型燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池中使用的气体扩散电极基材,特别涉及适合于燃料电池中的被作为燃料电池车等的电源使用的固体高分子型燃料电池的气体扩散电极基材。

背景技术

[0002] 固态高分子型燃料电池的能量效率高,排放物只是水,因而人们期待着固态高分子型燃料电池作为清洁能量得到普及。

[0003] 固态高分子型燃料电池的基本构成是:高分子电解质膜、形成在高分子电解质膜的两面的催化剂层、形成在该催化剂层的外侧的气体扩散电极基材、以及将它们夹入的2个隔膜。

[0004] 燃料电池是将在氢与氧进行反应而生成水之时生成的能量以电能的形式取出的系统。因此,电负荷变大时,即,向电池外部取出的电流增大时,产生大量的水(水蒸气)。该水蒸气在低温时冷凝而变成水滴,堵塞了气体扩散电极基材的细孔时,气体(氧或氢)向催化剂层的供给量降低。而后,最终全部的细孔被堵塞时,发电停止(将此现象称为溢流(flooding))。

[0005] 作为气体扩散电极基材,具体使用由碳纤维形成的碳毡、碳纸以及碳布等导电性多孔质基材,但由于该纤维的网目粗大,因而水蒸气冷凝时产生大的水滴,容易引起溢流。因此,有时在导电性多孔质基材上设置包含碳质粉末等的导电性微粒的微多孔层(也称为微孔层)。

[0006] 关于该微孔层,一般通过对油墨进行干燥及烧结来形成,所述油墨(以下,称为MPL油墨)是将碳质粉末与作为其粘结剂的氟树脂粒子、表面活性剂分散于水中而得到的。此处,由于氟树脂的熔点远远高于上述MPL油墨的干燥温度,因而存在如下情况:在干燥中碳质粉末显著地移动而凝集,生成被称作裂纹的裂缝,即使通过烧结而使得氟树脂熔融并移动也无法修复。

[0007] 在微孔层中已形成的裂纹容易成为水蒸气凝集的基点,因此容易发生溢流,性能容易降低。另外,由于电解质膜根据运转条件而发生溶胀收缩,因而使得裂纹放大和/或电解质膜损伤,从而导致耐久性降低。特别是,在采用将催化剂涂液涂布于微孔层上而形成催化剂层的工艺的情况下,无法均匀地涂布催化剂涂液。

[0008] 专利文献1中,公开了变更导电性多孔质基材的密度来形成气体扩散电极基材的技术。

[0009] 专利文献2中,公开了下述技术:对导电性多孔质基材进行疏水加工,然后于300°C以上的高温进行热处理来提高导电性多孔质基材的疏水性,然后形成微孔层。

[0010] 专利文献3中,公开了使微孔层为双层构成来降低表面粗糙度的技术。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2011-195374号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2011-171182号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2006-310201号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的课题

[0017] 就专利文献1中记载的技术而言,虽然公开了通过使导电性多孔质基材为低密度来提高气体扩散性、提高发电性能的技术,但由于在导电性多孔质基材中包含纸浆碳化物,因此细孔众数直径小,发电性能的提高有限。另外,存在来自纸浆的杂质使燃料电池的耐久性下降这样的课题。

[0018] 就专利文献2中记载的技术而言,虽然公开了在对导电性多孔质基材进行疏水加工后于300°C以上的高温进行热处理来提高导电性多孔质基材的疏水性、然后涂布上述MPL油墨的技术,但由于上述MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入被过度抑制,因此存在下述这样的问题:MPL油墨被排斥而表面粗糙度变大,微孔层与导电性多孔质基材的界面的粘接弱,在微孔层与导电性多孔质基材的界面处容易发生剥离。另外,在形成微孔层前需要高温下的热处理,因此制造成本变高。

[0019] 就专利文献3中记载的技术而言,通过使微孔层为双层构成而能够降低表面粗糙度,本发明中,并不排除使微孔层为双层构成,但由于需要将上述MPL油墨涂布两次,因此制造成本变高。

[0020] 因此,本发明的目的在于提供生产率高、用于燃料电池时提高发电性能和耐久性的气体扩散电极基材。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 本发明为了解决上述的课题,本发明中提供气体扩散电极基材,其在导电性多孔质基材的一侧具有微孔层,

[0023] 上述导电性多孔质基材包含碳纤维和树脂碳化物,且密度在 $0.25 \sim 0.39\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,细孔众数直径在 $30 \sim 50\mu\text{m}$ 的范围内,

[0024] 上述微孔层包含碳质粉末和氟树脂,且表面粗糙度为 $2.0 \sim 6.0\mu\text{m}$,空隙率为 $50 \sim 95\%$,细孔众数直径为 $0.050 \sim 0.100\mu\text{m}$ 。

[0025] 另外,提供本发明气体扩散电极基材的制造方法,其中,在对导电性多孔质基材同时赋予氟树脂及与氟树脂不同的疏水加工添加剂,之后涂布MPL油墨,所述MPL油墨是碳质粉末、氟树脂粒子、及表面活性剂分散于水中而成的。

[0026] 发明的效果

[0027] 通过使用本发明的气体扩散电极基材,能够得到生产率高、发电性能和耐久性高的燃料电池。

具体实施方式

[0028] 本发明的气体扩散电极基材在导电性多孔质基材的至少一侧具有微孔层。

[0029] 作为导电性多孔质基材,具体而言,例如,优选使用碳纤维织物、碳纤维抄纸体、碳纤维无纺布、碳毡、碳纸、碳布等含有碳纤维的多孔质基材、发泡烧结金属、金属网、金属板网等金属多孔质基材。其中,从耐腐蚀性优异的方面考虑,需要含有碳纤维,优选使用含有

碳纤维的碳毡、碳纸、碳布等多孔质基材。另外,从吸收电解质膜的厚度方向上的尺寸变化的特性、即“弹性”优异的方面考虑,需要含有树脂碳化物,优选使用通过将碳纤维抄纸体用树脂碳化物粘结而得到的含有树脂碳化物的基材、即碳纸。

[0030] 本发明的气体扩散电极基材中使用的导电性多孔质基材的密度为 $0.25 \sim 0.39\text{g}/\text{cm}^3$ 。上述导电性多孔质基材的密度为 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以上时,碳纤维容易由树脂碳化物粘结,导电性多孔质基材的导电性和强度提高,因此是优选的。另外,上述导电性多孔质基材的密度为 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以上时,不易在燃料电池内部发生由碳纤维刺入电解质膜引起的局部短路,因此是优选的。从这些方面考虑,上述导电性多孔质基材的密度优选为 $0.26\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $0.28\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。进一步优选为 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。另外,上述导电性多孔质基材的密度为 $0.39\text{g}/\text{cm}^3$ 以下时,上述导电性多孔质基材的气体扩散性提高,发电性能提高,因此是优选的。从这些方面考虑,上述导电性多孔质基材的密度优选为 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0031] 本发明中所谓的基材的密度,是根据以边长为 10cm 的正方形测得的质量、和在在面压 0.15MPa 进行了加压的状态下使用测微计求出的厚度而算出的值。厚度使用在边长为 10cm 的正方形的范围内测定10处以上而得到的平均值。

[0032] 本发明的气体扩散电极基材中使用的导电性多孔质基材的细孔众数直径为 $30 \sim 50\mu\text{m}$ 。上述导电性多孔质基材的细孔众数直径为 $30\mu\text{m}$ 以上时,液体水容易从导电性多孔质基材中脱出,低温下的发电性能提高。从这些方面考虑,上述导电性多孔质基材的细孔众数直径更优选为 $35\mu\text{m}$ 以上。另外,上述导电性多孔质基材的细孔众数直径为 $50\mu\text{m}$ 以下时,在微孔层的涂布工序中可抑制MPL油墨的渗入,微孔层的表面品质提高。从这些方面考虑,上述导电性多孔质基材的细孔众数直径更优选为 $45\mu\text{m}$ 以下。

[0033] 在通过用树脂碳化物将碳纸等碳纤维抄纸体粘结而得到的基材的情况下,通过使树脂碳化物相对于碳纤维的比率变大,从而能够使细孔众数直径变小,或者,通过在使树脂碳化物相对于碳纤维的比率固定的情况下使上述导电性多孔质基材的密度变小,从而能够增大细孔众数直径。

[0034] 本发明中所谓的细孔众数直径,是指可利用汞压入法测定的细孔径分布(以横轴为细孔径、纵轴为Log微分细孔容积进行绘图而得到的曲线图)中的最高峰的细孔径。另外,Log微分细孔容积是指:将差分细孔容积 dV 除以细孔径的对数处理的差分值 $d(\text{Log}D)$ 而得到的值相对于各区间的平均细孔径进行绘图而得到的值。气体扩散电极基材中使用的导电性多孔质基材的细孔众数直径是指细孔径分布中的位于 $1\mu\text{m}$ 以上的峰位置,微孔层的细孔众数直径是指细孔径分布中的位于小于 $1\mu\text{m}$ 的峰位置。

[0035] 就细孔众数直径的测定而言,可以从气体扩散电极基材中切出试样片,精确称量后,放入测定用单元中,在减压下注入水银,按以下所示的条件进行测定。

[0036] • 测定压力范围: $6\text{kPa}(400\mu\text{m}) \sim 414\text{MPa}(30\text{nm})$

[0037] • 测定单元模式:上述压力范围的升压过程

[0038] • 单元容积: 5cm^3

[0039] • 水银的表面张力: $485\text{dyn}/\text{cm}$

[0040] • 水银的接触角: 130°

[0041] 作为测定装置,可以使用岛津制作所制Autopore9520、或其同等品。

[0042] 本发明中,从提高气体扩散性的观点考虑,优选使碳纸等导电性多孔质基材的厚度减薄。即,碳纸等导电性多孔质基材的厚度优选为220 μm 以下,进一步优选为150 μm 以下,尤其优选为120 μm 以下,但若过薄,机械强度变弱,因此为了使得制造工序中的操作容易,通常优选为70 μm 以上。

[0043] 就本发明中的导电性多孔质基材而言,出于提高排水性的目的而施加疏水加工也是优选的方式。氟树脂于300 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温进行热处理时发挥疏水性,因此本发明中使用的导电性多孔质基材优选包含氟树脂等疏水性树脂。作为导电性多孔质基材所包含的疏水性树脂、即导电性多孔质基材所包含的氟树脂,可举出PTFE(聚四氟乙烯)(例如“Teflon”(注册商标))、FEP(四氟乙烯六氟丙烯共聚物)、PFA(全氟烷氧基氟树脂)、ETFE(乙烯四氟乙烯共聚物)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PVF(聚氟乙烯)等,优选呈现强疏水性的PTFE、或FEP。疏水性树脂的量没有特别限定,在导电性多孔质基材的整体100质量%中为0.1质量%以上20质量%以下是适当的。少于0.1质量%时,有时无法充分地发挥疏水性,超过20质量%时,可能堵塞成为气体的扩散通路或排水通路的细孔、或者电阻上升。

[0044] 另外,就本发明中的导电性多孔质基材而言,优选在疏水加工的工序中,将与上述氟树脂不同的疏水加工添加剂与上述氟树脂同时赋予。作为与上述氟树脂不同的疏水加工添加剂,优选有机硅系疏水加工添加剂、石蜡系疏水加工添加剂、在丙烯酸酯聚合物的主链上具有由全氟烷基或烃基形成的侧链的高分子化合物(烃系疏水加工添加剂)等。更优选不排除已知对环境造成负荷的全氟辛酸、不含氟的疏水加工添加剂。另外,作为烃系疏水加工添加剂,侧链的烃基的碳原子数优选为12以上24以下,更优选为直链状烷基。

[0045] 此外,与上述氟树脂不同的疏水加工添加剂在于300 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温进行热处理时会发生热分解而残留亲水性的残渣,因此将热处理前的疏水加工添加剂设为100%时其质量保持率优选为50%以下,更优选为20%以下。为了使得于300 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温进行热处理时的重量保持率低,与上述氟树脂不同的疏水加工添加剂优选不包含嵌段异氰酸酯系交联剂、三聚氰胺树脂。

[0046] 为烃系疏水加工添加剂时,可举出日华化学株式会社制“NEOSEED(商品名)”、大原Paragium化学株式会社制“Paragium ECO(商品名)”、洛东化成工业株式会社制“RACGUARD NOF(商品名)”等,为有机硅系疏水加工添加剂时,可举出日华化学株式会社制“DRYPON 600E(商品名)”、信越有机硅株式会社制“Poron(商品名)”等,为蜡系疏水加工添加剂时,可举出日华化学株式会社制“TH-44(商品名)”、高松油脂株式会社制“Neolax(商品名)”等。

[0047] 如前文所述,使用有机硅系疏水加工添加剂等情况下,本发明中的气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面可含有硅,此时的硅/碳元素比优选为0.020以上。上述硅/碳元素比为0.020以上时,微孔层的涂布工序中MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入被抑制,微孔层的裂纹减少,表面粗糙度变小。另外,通过在微孔层的涂布工序中抑制MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入,导电性多孔质基材的空隙率变高,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述硅/碳元素比更优选为0.025以上,进一步优选为0.030以上。

[0048] 另外,上述硅/碳元素比为0.050以下时,导电性多孔质基材的疏水性不会变得过高,微孔层与导电性多孔质基材的界面的粘接变强,是优选的。此外,上述硅/碳元素比为0.050以下时,气体扩散电极基材的表面的亲水性降低,因此气体扩散电极基材的排水性变

高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述硅/碳元素比更优选为0.045以下,进一步优选为0.040以下。

[0049] 上述硅/碳元素比为0.020~0.050的气体扩散电极基材可通过下述方式得到:在后述的导电性多孔质基材的疏水加工的工序中,与上述氟树脂同时赋予在分子结构内具有硅原子的有机硅系疏水加工添加剂。通过增大在分子结构内具有硅原子的疏水加工添加剂的附着量,能够增大上述硅/碳元素比。

[0050] 此处,上述硅/碳元素比可如下求出:针对气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面,在加速电压为20kV、放大倍率为2000倍条件下,进行扫描电子显微镜(SEM)-EDX测定,求出测定10处以上的平均值。

[0051] 本发明中的气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面中的氧/碳元素比优选为0.005以上。上述氧/碳元素比为0.005以上时,显示出在微孔层的涂布工序中MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入被抑制,微孔层的裂纹减少,表面粗糙度变小。另外,通过在微孔层的涂布工序中抑制MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入,从而使得导电性多孔质基材的空隙率变高,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述氧/碳元素比更优选为0.006以上,进一步优选为0.007以上。

[0052] 另外,上述氧/碳元素比为0.015以下时,导电性多孔质基材的疏水性不会变得过高,微孔层与导电性多孔质基材的界面的粘接变强,是优选的。此外,上述氧/碳元素比为0.015以下时,气体扩散电极基材的表面的亲水性降低,因此气体扩散电极基材的排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述氧/碳元素比更优选为0.013以下,进一步优选为0.011以下。

[0053] 上述氧/碳元素比为0.005~0.015的气体扩散电极基材可通过下述方式得到:在后述的导电性多孔质基材的疏水加工的工序中,将在分子结构内具有氧原子的疏水加工添加剂与上述氟树脂同时赋予。通过增大在分子结构内具有氧原子的疏水加工添加剂的附着量,从而能够增大上述氧/碳元素比。

[0054] 此处,上述氧/碳元素比可如下求出:针对气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面,在加速电压为20kV、放大倍率为2000倍条件下,进行扫描电子显微镜(SEM)-EDX测定,求出测定10处以上的平均值。

[0055] 本发明中的气体扩散电极基材的细孔众数直径为30~50 μm 时的每1 cm^2 的累计细孔容积优选在1.5~4.0 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 的范围内。上述累计细孔容积为1.5 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以上时,导电性多孔质基材的细孔变多,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述累计细孔容积更优选为1.7 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以上,进一步优选为2.0 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以上。此外,上述累计细孔容积为4.0 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以下时,导电性多孔质基材的厚度容易在适度的范围内,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述累计细孔容积更优选为3.5 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为3.0 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以下。

[0056] 上述累计细孔容积为1.5~4.0 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 的气体扩散电极基材可以通过对导电性多孔质基材的密度和厚度、微孔层的涂布工序中MPL油墨的渗入进行控制而得到。例如,通过使导电性多孔质基材的密度变小、或使厚度变大、或者使微孔层的涂布工序中MPL油墨的渗入变小,可得到上述累计细孔容积大的气体扩散电极基材。

[0057] 此处,上述累计细孔容积通过下述方式得到:将利用汞压入法针对各细孔径所得到的细孔容积除以气体扩散电极基材的单位面积重量,在细孔径30~50 μm 的范围内进行累计。此处,气体扩散电极基材的单位面积重量是将使用电子天平称量的气体扩散电极基材的质量除以气体扩散电极基材的面积而得到的。就上述累计细孔容积的测定而言,可以从气体扩散电极基材中切出三张约12mm \times 20mm见方的试样片,精确称量后,以不重叠的方式放入测定用单元中,在减压下注入水银,按以下所示的条件进行测定。

[0058] • 测定压力范围:6kPa(400 μm)~414MPa(30nm)

[0059] • 测定单元模式:上述压力范围的升压过程

[0060] • 单元容积:5 cm^3

[0061] • 水银的表面张力:485dyn/cm

[0062] • 水银的接触角:130 $^\circ$

[0063] 作为测定装置,可以使用岛津制作所制Autopore9520、或其同等品。

[0064] 本发明中的气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面中的、基于碳质粉末的被覆率(渗透率)优选小于10%。上述渗透率小于10%时,显示在微孔层的涂布工序中MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入被抑制,微孔层的裂纹减少,表面粗糙度变小。另外,通过在微孔层的涂布工序中抑制MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入,从而使得导电性多孔质基材的空隙率变高,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述渗透率更优选小于8%,进一步优选小于6%。上述渗透率越小越优选,但通常为0.1%以上。上述渗透率小于10%的气体扩散电极基材可以通过下述方式得到:在后述的制法中,使导电性多孔质基材的密度变大;使导电性多孔质基材的疏水性变大,从而在微孔层的涂布工序中抑制MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入;或者使导电性多孔质基材的细孔众数直径变小;等等。

[0065] 此处,上述渗透率例如可以按照以下的步骤求出。首先,以200倍的观察倍率对气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面拍摄照片。作为扫描电子显微镜,可以使用株式会社日立制作所制S-5500、或其同等品。从气体扩散电极基材随机地选择不同的部位并拍摄照片,直至得到10张上述表面的图像。接着,从得到的图像中切出由碳质粉末被覆的部分,进行二值化。二值化的方法有多种,在能够明确地辨别由碳质粉末被覆的部分和未由碳质粉末被覆的部分的情况下,可以采用以目视进行辨别的方法,本发明中,优选采用使用图像处理软件等的方法。此处,作为图像处理软件,可以使用Adobe System公司制Adobe Photoshop(注册商标)或JTrim。接着,对使用JTrim v1.53c时的处理方法进行说明。优选在各图像中进行归一化处理,然后以阈值128进行双灰度化,得到二值化图像。在得到的各二值化图像中,算出由碳质粉末被覆的部分的面积相对于拍摄面积而言的比例(%),求出其平均值,作为上述渗透率。利用图像处理软件求面积的比例时,优选计算像素数而算出。

[0066] 本发明中的气体扩散电极基材的面内气体扩散性优选在40~80cc/min的范围内。上述面内气体扩散性为40cc/min以上时,能够使气体在燃料电池内部沿面内方向充分地扩散,因此发电性能提高。从这些方面考虑,上述面内气体扩散性更优选为50cc/min以上,进一步优选为60cc/min以上。另外,上述面内气体扩散性为80cc/min以下时,在燃料电池内部未使用而排出的气体减少,因此是优选的。从这些方面考虑,上述面内气体扩散性更优选为

75cc/min以下,进一步优选为70cc/min以下。

[0067] 上述面内气体扩散性为40~80cc/min的气体扩散电极基材可以通过对气体扩散电极基材的密度和厚度、微孔层的涂布工序中MPL油墨的渗入进行控制而得到。此处,可通过使气体扩散电极基材的密度变小、或使厚度变大、或者使微孔层的涂布工序中MPL油墨的渗入变小,从而得到上述面内气体扩散性大的气体扩散电极基材。

[0068] 此处,上述面内气体扩散性可以通过在气体扩散电极基材的横截面(厚度方向上的截面)以一定压力流过气体、测定其流量(cc/min)而得到。可以通过下述方式进行测定:气体种类使用氮,测定压力设为相对于大气压施加5kPa,测定面积以长8mm、宽24mm进行,从基材的横向流过气体。作为测定装置,可以使用西华产业株式会社制水蒸气气体水蒸气透过扩散评价装置MVDP-200C、或其同等品。

[0069] <微孔层>

[0070] 本发明中的微孔层包含碳质粉末和氟树脂,微孔层的表面粗糙度为2.0~6.0 μm 。微孔层的空隙率为50~95%,细孔众数直径为0.050~0.100 μm 。

[0071] 微孔层的空隙率为50%以上时,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高,因此是优选的。从这些方面考虑,上述微孔层的空隙率更优选为60%以上,进一步优选为70%以上。另外,上述微孔层的空隙率为95%以下时,导电性提高,因此是优选的。从这些方面考虑,上述微孔层的空隙率更优选为90%以下,进一步优选为85%以下。

[0072] 空隙率为50~95%的上述微孔层可以通过下述方式得到:在后述的制法中,对碳质粉末相对于微孔层的氟树脂、其他材料而言的配合量、碳质粉末的种类进行控制。此处,通过使碳质粉末相对于氟树脂、其他材料而言的配合量变大,容易得到高空隙率的微孔层,通过使碳质粉末相对于氟树脂、其他材料而言的配合量变小,可得到低空隙率的微孔层。

[0073] 此处,就微孔层的空隙率而言,针对使用离子铣削装置制作的截面观察用样品,利用扫描电子显微镜等显微镜,放大至1000倍以上来拍摄照片,测量空隙部分的面积,求出空隙部分的面积相对于观察面积之比。作为扫描电子显微镜,可以使用株式会社日立制作所制S-5500、或其同等品。

[0074] 微孔层的表面粗糙度为6.0 μm 以下时,不易损伤电解质膜,能够提高燃料电池的耐久性。需要说明的是,此处所称的表面粗糙度中的“表面”,是指与接触导电性多孔质基材的面呈相反侧的面,从气体扩散电极基材的这些方面考虑,上述微孔层的表面粗糙度更优选为5.5 μm 以下,进一步优选为5.0 μm 以下。上述表面粗糙度越小越优选,通常为2.0 μm 以上。表面粗糙度为2.0~6.0 μm 的上述微孔层可以通过下述方式得到:在后述的制法中,使导电性多孔质基材的密度变大;使导电性多孔质基材的疏水性变大,从而在微孔层的涂布工序中抑制MPL油墨的渗入;或者,使导电性多孔质基材的细孔众数直径变小;使气体扩散电极基材的渗透率变小;等等。

[0075] 此处,微孔层的表面粗糙度可以使用非接触式的粗糙度测定机求出。作为装置,可以使用KEYENCE株式会社制的形状测定机VR-3200,可以在微孔层朝上的状态下,以没有浮起、褶皱的方式固定于装置,在48mm²的视野中进行测定。在微孔层表面的任意10处实施测定,将该10处的算术平均粗糙度Ra的平均值作为表面粗糙度。

[0076] 微孔层的细孔众数直径为0.050 μm 以上时,上述微孔层的气体扩散性变高,气体扩散电极基材的发电性能变高,因此是优选的。从这些方面考虑,上述微孔层的细孔众数直径

更优选为 $0.070\mu\text{m}$ 以上。微孔层的细孔众数直径为 $0.100\mu\text{m}$ 以下时,微孔层不易被压溃,耐短路性提高,因此是优选的。另外,上述微孔层的细孔众数直径为 $0.100\mu\text{m}$ 以下时,不易成为水蒸气凝集的基点,因此不易发生溢流。另外,在采用将催化剂涂液涂布于微孔层上而形成催化剂层的工艺的情况下,催化剂涂液不易渗入微孔层,能够均匀地涂布。从这些方面考虑,上述微孔层的细孔众数直径更优选为 $0.090\mu\text{m}$ 以下。细孔众数直径为 $0.050\sim 0.100\mu\text{m}$ 的上述微孔层可以通过改变上述微孔层中包含的碳质粉末的一次粒径来控制。通过使碳质粉末的一次粒径变大,微孔层的细孔众数直径变大。

[0077] 此处,微孔层的细孔众数直径可以通过利用与上述导电性多孔质基材的细孔众数直径的测定方法同样的方法,求出 $0.03\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的范围内的细孔众数直径而得到。

[0078] 本发明中的微孔层表面中的直径 $150\mu\text{m}$ 以上的孔数优选在 $0.001\sim 0.050$ 个/ cm^2 的范围内。若上述孔数为 0.050 个/ cm^2 以下,则在采用将催化剂涂液涂布于微孔层上而形成催化剂层的工艺的情况下,催化剂涂液不易渗入微孔层,能够均匀地涂布。从这些方面考虑,上述孔数更优选为 0.040 个/ cm^2 以下,进一步优选为 0.030 个/ cm^2 以下。上述孔数越小越优选,通常为 0.001 个/ cm^2 以上。上述孔数为 $0.001\sim 0.050$ 个/ cm^2 的微孔层可以通过下述方式得到:在后述的制法中,使导电性多孔质基材的密度变大;使导电性多孔质基材的疏水性变大,从而在微孔层的涂布工序中抑制MPL油墨的渗入;或者,使导电性多孔质基材的细孔众数直径变小;使气体扩散电极基材的渗透率减小。

[0079] 此处,就上述孔数而言,针对利用光学显微镜将微孔层的表面放大至100倍以上而得到的大于边长为 1mm 的正方形的区域,在任意选择的5处以上的视野进行观察,测定直径 $150\mu\text{m}$ 以上的孔的个数并除以测定面积而得到。孔的形状并非正圆时,将具有与孔的面积相同面积的正圆的直径作为孔的直径。作为光学显微镜,例如可以使用数字显微镜M205C(Leica Microsystems株式会社制)。

[0080] 本发明中的微孔层中包含的碳质粉末的DBP吸油量优选在 $156\sim 220\text{mL}/100\text{g}$ 的范围内。上述DBP吸油量为 $156\text{mL}/100\text{g}$ 以上时,MPL涂液的粘度变高,微孔层的涂布工序中MPL油墨向导电性多孔质基材的渗入被抑制,由此导电性多孔质基材的空隙率变高,气体扩散性和排水性变高,能够进一步抑制溢流,发电性能提高。从这些方面考虑,上述DBP吸油量更优选为 $160\text{mL}/100\text{g}$ 以上,进一步优选为 $170\text{mL}/100\text{g}$ 以上。另外,上述DBP吸油量为 $220\text{mL}/100\text{g}$ 以下时,碳质粉末的分散性提高,成为保存稳定性高的MPL油墨。另外,上述DBP吸油量为 $220\text{mL}/100\text{g}$ 以下时,碳质粉末的二次粒径小,因此微孔层的表面粗糙度变小。从这些方面考虑,上述DBP吸油量更优选为 $210\text{mL}/100\text{g}$ 以下,进一步优选为 $200\text{mL}/100\text{g}$ 以下。

[0081] 此处,上述DBP吸油量可以通过在碳质粉末的制造时提高作为原料的粒子的碰撞速度来提高。MPL涂液中包含的碳质粉末的DBP吸油量可以遵照JISK6217-4(2008年修订版)求出。

[0082] 本发明中的微孔层中包含的碳质粉末的一次粒径优选在 $20\sim 39\text{nm}$ 的范围内。上述一次粒径为 20nm 以上时,微孔层的细孔众数直径变大,微孔层的气体扩散性变高,气体扩散电极基材的发电性能提高。从这些方面考虑,上述一次粒径更优选为 23nm 以上,进一步优选为 26nm 以上。另外,上述一次粒径为 39nm 以下时,微孔层的细孔众数直径变小,微孔层不易被压溃,耐短路性提高。另外,通过使上述微孔层的细孔众数直径变小,不易成为水蒸气凝集的基点,因此不易发生溢流。另外,在采用将催化剂涂液涂布于微孔层上而形成催化剂层

的工艺的情况下,催化剂涂液不易渗入微孔层中,能够均匀地涂布。从这些方面考虑,上述一次粒径更优选为37nm以下,进一步优选为35nm以下。

[0083] 此处,上述一次粒径可通过下述方式得到:针对使用离子铣削装置制作的截面观察用样品,利用扫描电子显微镜等显微镜,放大至20万倍以上而拍摄照片,测定100个随机选择的一次粒子的直径并进行平均。作为离子铣削装置,例如,可以使用IM4000(株式会社Hitachi High-Technologies制)等。

[0084] 本发明中的微孔层优选包含具有5nm以上10 μm 以下的纤维直径、并且长径比为10以上的纤维状碳化物。上述纤维状碳化物的氧/碳元素比优选为0.020以上。纤维状碳化物的氧/碳元素比为0.020以上时,有时纤维状碳化物的结晶性低、变得柔软,因此存在下述情况:即使长径比为10以上,在用于固体高分子型燃料电池时也不易刺入电解质膜中。通过使上述纤维状碳化物的长径比大,能够期待增强效果的提高,因此优选为10以上,更优选为100以上。因此,上述纤维状碳化物的形状优选为纤维状,优选纤维直径小,优选为1 μm 以下,更优选为0.1 μm 以下。上述纤维状碳化物的纤维直径为5nm以上100nm以下时,纤维状碳化物不易刺入电解质膜中,是优选的。另外,纤维状碳化物的纤维直径为500nm以上10 μm 以下时,容易获得裂纹抑制效果,是优选的。上述纤维直径可以在包括上述的上限和下限在内的任意两者之间的范围内。本发明的微孔层的截面中优选包含1000个/ mm^2 以上的上述纤维状碳化物。通过包含1000个/ mm^2 以上的上述纤维状碳化物,容易获得裂纹抑制效果。本发明的微孔层优选包含碳黑及氟树脂、并且包含上述纤维状碳化物。通过包含碳黑及氟树脂、并且包含上述纤维状碳化物,能够均匀地制作疏水性的结构,发电性能和耐久性提高。作为这样的纤维状碳化物,例如可以使用通过对丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、纤维素、淀粉、聚乳酸树脂等进行热处理而得到的纤维状碳化物。

[0085] 本发明中的微孔层优选实质上没有裂纹。在没有裂纹的情况下,不易成为水蒸气凝集的基点,因而不易发生溢流。另外,电解质膜根据运转条件而溶胀收缩时,容易被抑制面方向的变形。此外,在采用将催化剂涂液涂布于微孔层上而形成催化剂层的工艺的情况下,可均匀地涂布催化剂涂液。本发明中的“实质上没有裂纹”的微孔层是指,在目视中无法认知出明显裂纹的程度的微孔层。例如,针对利用光学显微镜将微孔层的表面放大至100倍以上而得到的大于边长为1mm的正方形的区域,在任意选择的5个部位以上的视野中,进行观察,测定长度为100 μm 以上的裂缝的个数时,换算为每1 cm^2 而得到的个数为50个/ cm^2 以下。优选为15个/ cm^2 以下,更优选为5个/ cm^2 以下。作为光学显微镜,可使用例如数字显微镜M205C(Leica Microsystems株式会社制)。

[0086] 本发明中的微孔层的厚度优选为100 μm 以下。大于100 μm 时,存在气体扩散电极自身的气体、水的扩散性(透过性、排水性)降低、或者电阻升高的情况。从提高透过性、排水性、或者降低电阻这样的观点考虑,微孔层的厚度优选为80 μm 以下,更优选为40 μm 以下,考虑到一般的导电性多孔质基材的空隙率和空隙尺寸、疏水性,为了覆盖导电性多孔质基材的粗糙度,优选为15 μm 以上

[0087] 此处,微孔层的厚度是指观察截面而算出的值,例如,利用如下方法而求出:使用离子铣削装置在厚度方向对微孔层或者层叠有微孔层的气体扩散电极基材进行切割,利用SEM观察其横截面(厚度方向的截面),根据观察到的图像而进行计算。作为离子铣削装置,例如,可以使用IM4000(Hitachi High-Technologies Corporation制造)等。

[0088] <碳质粉末>

[0089] 在本发明中,构成微孔层的碳质粉末的长径比优选小于20。长径比变为20以上时,与长径比低于20的情况相比容易相互钩挂,因而在干燥时和/或烧结时不易产生裂纹,但不仅如此,长径比为20以上的纤维状碳有时会存在如下问题:容易戳穿电解质膜,可产生局部短路。另外,使用长径比为20以上的纤维状碳时,相比于使用了相同体积的粒子形碳质粉末的情况而言,微孔层内的细孔直径有变大的倾向,在采用在微孔层上涂布催化剂涂液而形成催化剂层的工艺的情况下,有时会无法均匀地涂布催化剂涂液。由此,长径比更优选为15以下,进一步优选为10以下,特别优选为2以下。作为这样的碳质粉末,可选择炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纤维的短切纤维、石墨烯、石墨等具有导电性的材料,但从长径比小、价格、以及健康方面的可靠性、制品品质的稳定性的观点考虑,优选使用炭黑。另外,从由于杂质少因而不降低催化剂的活性这样的观点考虑,优选使用乙炔黑。需要说明的是,利用扫描电子显微镜对截面进行观察,在大于边长为 $5\mu\text{m}$ 的正方形的任意选择的视野中,只要未确认到长径比为20以上的纤维状碳,则判断为不包含长径比为20以上的纤维状碳,观察任一个视野都能够确认到长径比为20以上的纤维状碳的情况下,判断为包含长径比为20以上的纤维状碳。

[0090] 关于本发明中的长径比,在碳质粉末为纤维状碳的情况下,表示平均长度/平均直径。平均长度是如下求出的:利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等显微镜,放大至1000倍以上而拍摄照片,随机地选择不同的10个纤维状碳,对其长度进行计量,求出平均值;平均直径是如下求出的:利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等显微镜,放大至10000倍以上而进行拍照,随机地选择不同的10个纤维状碳,按照纤维轴向的长度 $0.5\mu\text{m}$,对与照片中的纤维轴向正交的方向的长度(宽度)进行测量,将其平均值作为其直径,求出10个的平均值。碳质粉末为板状物的情况下,表示平均粒径/平均厚度。平均粒径是如下求出的:使用激光衍射式粒度分布计进行测定,求出体积换算的50%累积直径。平均厚度是如下求出的:利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等显微镜,放大为10000倍以上而进行拍照,随机地选择不同的10个对象物,对其厚度进行计量,求出平均值。炭黑的情况下,厚度表示一次粒子的最小外接圆直径/最大内切圆直径。该最小外接圆直径与最大内切圆直径是如下求出的:利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等显微镜,放大至20万倍以上而进行拍照,随机地选择不同的100个炭黑,对其尺寸进行计量,求出平均值。作为这样的扫描电子显微镜,可使用例如S-5500(株式会社日立制作所制造)。需要说明的是,在本发明中,关于长径比大于20的情况,可统一地作为 >20 而进行处理。

[0091] <疏水性物质>

[0092] 另外,为了实现用于对前述的碳质粉末彼此进行粘接的粘合功能、水蒸气的凝集抑制、水的排水性、或者保湿性、导热性,本发明的微孔层优选包含以氟树脂为代表的疏水性物质。作为微孔层中所含的氟树脂,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯·乙烯共聚物(ETFE)等高分子物质。

[0093] 在本发明中前述的疏水性物质的 380°C 时的熔融粘度优选为 $10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。这是由于,通过使高分子物质的上述熔融粘度小,使得烧结工序中向碳纤维表面润湿扩展的速度快,可获得优异的疏水性。由此,容

易抑制水蒸气凝集,并且在采用将催化剂涂液涂布于微孔层上而形成催化剂层的工艺的情况下,可均匀地涂布催化剂涂液。作为这样的疏水性物质,可根据分子量和/或化合物的种类来控制,例如,FEP是优选的方式。

[0094] <气体扩散电极基材>

[0095] 作为本发明的导电性多孔质基材,例如,可优选示例碳纤维织物、碳纤维抄纸体、碳纤维无纺布、碳毡、碳纸、碳布等含有碳纤维的多孔质基材、发泡烧结金属、金属网、金属板网等金属多孔质基材。其中,从耐腐蚀性优异的方面考虑,需要含有碳纤维,优选使用含有碳纤维的碳毡、碳纸、碳布等多孔质基材,进而,从吸收电解质膜的厚度方向上的尺寸变化的特性、即“弹性”优异的方面考虑,需要含有树脂碳化物,优选使用通过以树脂碳化物将碳纤维抄纸体粘结而得到的、含有树脂碳化物的基材即碳纸。

[0096] 本发明中,从提高气体扩散性的观点考虑,优选使碳纸等导电性多孔质基材的厚度减薄。即,碳纸等导电性多孔质基材的厚度优选为220 μm 以下,进一步优选为150 μm 以下,尤其优选为120 μm 以下,但过薄时,机械强度变弱,因此为了使制造工序中的操作容易,通常优选为70 μm 以上。

[0097] <燃料电池>

[0098] 关于固态高分子型燃料电池的电池单元(unit cell),典型地,由高分子电解质膜、形成在高分子电解质膜的两面的催化剂层、形成在该催化剂层的外侧的气体扩散电极基材、以及将它们夹入的2个隔膜构成。关于本发明的微孔层,通常,作为气体扩散电极基材的一部分或者气体扩散电极基材本身,配置于与催化剂层接触的面。

[0099] <气体扩散电极基材的制造方法>

[0100] 作为制造本发明的气体扩散电极基材的方法,可优选示例下述方法:对碳纸等导电性多孔质基材同时赋予氟树脂以及与氟树脂不同的疏水加工添加剂而进行疏水加工后,涂布MPL油墨,并使其干燥,然后于高于上述干燥温度的温度进行热处理而制造。

[0101] 关于对导电性多孔质基材进行疏水加工的方法,除了向含有氟树脂的分散液混合疏水加工添加剂、将导电性多孔质基材浸渍的处理技术外,还可以应用通过模涂、喷涂等对导电性多孔质基材涂布氟树脂和疏水加工添加剂的涂布技术。需要说明的是,疏水加工之后,可以根据需要施加干燥工序、以及烧结工序。其中,有时微孔层的成分的渗入被过度抑制,因此优选在微孔层的形成后进行烧结。

[0102] 作为形成微孔层的方法,优选利用丝网印刷、旋转丝网印刷、喷射喷雾、凹版印刷、凹版印刷、模涂机印刷、棒涂、刮板涂布、刮刀涂布等来涂布MPL油墨的方法。

[0103] 本发明中,优选与上述碳质粉末不同地包含长径比为10以上的裂纹抑制材料(热处理后成为纤维状碳化物)。

[0104] 关于本发明的长径比为10以上的裂纹抑制材料,通过以高于后述的干燥温度的温度进行热处理而被分解去除,作为在干燥时进入到碳质粉末之间而发挥裂纹抑制效果的裂纹抑制材料而发挥功能,在其后的工序中被分解去除,因而不存在戳穿电解质膜等问题,不阻碍疏水性物质的疏水功能。此处,“超过干燥温度的温度”是指高于在干燥时达到的最高温度的温度。优选为比干燥温度高50 $^{\circ}\text{C}$ 以上的条件。

[0105] 就本发明涉及的长径比为10以上的裂纹抑制材料在MPL油墨中的含量而言,相对于碳质粉末质量,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为15质量%以

下。其原因在于在热处理中不能完全分解去除的裂纹抑制材料量戳穿电解质膜的风险得以减小。上述比例为0.5质量%以上时容易获得裂纹抑制效果,因而优选,更优选为1质量%以上,进一步优选为3质量%以上。

[0106] 通过使本发明的裂纹抑制材料的长径比大,可期待增强效果的提高,因而优选为50以上,更优选为100以上。由此,裂纹抑制材料的形状优选为纤维状,从分散性和/或均匀性、分解去除后的表面平滑性这样的观点考虑,优选纤维直径小,例如优选为1 μm 以下,更优选为0.1 μm 以下。

[0107] 本发明涉及的MPL油墨中可以含有水、有机溶剂等分散介质,也可以含有表面活性剂等分散助剂。从生产率的观点考虑,MPL油墨中的碳质粉末的浓度优选为5质量%以上。作为分散介质,优选水,分散助剂中,更优选使用非离子性的表面活性剂。

[0108] 关于本发明的裂纹抑制材料,优选在150 $^{\circ}\text{C}$ 具有耐热性、且在420 $^{\circ}\text{C}$ 被分解去除。其原因在于,分散介质为水时,将MPL油墨进行干燥的温度通常为70~150 $^{\circ}\text{C}$,以及在通常的疏水性物质(例如氟树脂)不发生变质或者不被分解去除的温度即420 $^{\circ}\text{C}$ 以下裂纹抑制材料被分解去除。作为这样的裂纹抑制材料的原料,可使用例如丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、纤维素、淀粉、聚乳酸树脂等。关于本发明中的分解去除,优选为减量至50重量%以下,更优选为减量至30重量%以下。

[0109] 在导电性多孔质基材上涂布MPL油墨并干燥后,将裂纹抑制材料分解去除。此工序也可与干燥工序相同,即,从干燥时的温度直接地提高温度而进行,也可由其它的工序实施。裂纹抑制材料的分解去除优选于疏水性物质不分解的温度、且为使疏水剂熔融并均匀地附着的温度进行,进一步优选使分散助剂分解去除的温度。因此,在空气中加热至300~400 $^{\circ}\text{C}$ 是优选方式,加热至360~400 $^{\circ}\text{C}$ 是更优选的方式。

[0110] <燃料电池的制造方法>

[0111] 在使用了本发明的微孔层的燃料电池的制造方法中,有2个优选的方式。第1个是能够平滑地形成催化剂层的优选方式(在本发明中称为CCM法):在高分子电解质膜上,转印预先形成在薄膜上的催化剂层,从而制造带有催化剂层的高分子电解质膜,利用在一个表面形成了微孔层的气体扩散电极基材夹入该带有催化剂层的高分子电解质膜,从而制造燃料电池。第2个是由于节省转印工序因而生产率优异的方式(在本发明中称为GDE法):在一个表面形成了微孔层的气体扩散电极基材上涂布催化剂涂液而制造带有催化剂层的气体扩散电极基材,利用其将高分子电解质膜夹入,从而制造燃料电池。

[0112] 实施例

[0113] 以下,通过实施例来具体地说明本发明。

[0114] <评价>

[0115] A. 细孔众数直径、累计细孔容积

[0116] 利用岛津制作所制Autopore9520进行测定,并将水银的表面张力 σ 设为485dyn/cm、水银与微孔层的接触角设为130 $^{\circ}$ 而进行计算。

[0117] B. 硅/碳元素比、氧/碳元素比

[0118] 就硅/碳元素比而言,针对气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面,在加速电压为20kV、放大倍率为2000倍条件下,进行扫描电子显微镜(SEM)-EDX测定,由测定10处以上而得到的平均值求出。

[0119] C.微孔层的空隙率

[0120] 就微孔层的空隙率而言,针对使用离子铣削装置制作的截面观察用样品,利用株式会社日立制作所制S-5500,放大至1000倍以上来拍摄照片,测量空隙部分的面积,求出空隙部分的面积相对于观察面积之比。

[0121] D.微孔层的表面粗糙度

[0122] 使用KEYENCE株式会社制的形状测定机VR-3200,在微孔层朝上的状态下,以没有浮起、褶皱的方式固定于装置,在 48mm^2 的视野中进行测定。在微孔层表面的任意10处实施测定,将该10处的算术平均粗糙度Ra的平均值作为微孔层的表面粗糙度。

[0123] E.微孔层的孔数

[0124] 针对微孔层的表面,使用数字显微镜M205C(Leica Microsystems株式会社制),在 5mm 见方的视野中对5处进行观察,测定直径 $150\mu\text{m}$ 以上的孔的个数,除以测定面积,作为微孔层的孔数。

[0125] F.纤维状碳化物的分析

[0126] 纤维状碳化物的氧/碳元素比以下述方式求出。使用由离子铣削装置制作的气体扩散电极基材的厚度方向上的截面观察用样品,在加速电压为 10kV 、放大倍率为10万倍的条件下,进行扫描电子显微镜(SEM)-EDX测定,得到纤维状碳化物上的氧/碳元素比。

[0127] 作为扫描电子显微镜,使用株式会社日立制作所制S-5500,作为能量分散型X射线分析装置,使用株式会社堀场制作所EX-220SE。作为离子铣削装置,使用IM4000(株式会社Hitachi High-Technologies制)。

[0128] G.渗透率

[0129] 针对气体扩散电极基材的与具有微孔层的面呈相反侧的导电性多孔质基材表面,使用株式会社日立制作所制S-5500,以200倍的观察倍率对10处拍摄照片,从得到的图像中切出由碳质粉末被覆的部分,使用图像处理软件进行二值化。利用得到的各二值化图像,算出由碳质粉末被覆的部分的面积相对于拍摄面积而言的比例(%),求出其平均值,作为上述渗透率。

[0130] H.面内气体扩散性

[0131] 面内气体扩散性通过下述方式求出:在气体扩散电极基材的横截面(厚度方向上的截面),以 5kPa 的压力流过氮气,测定其流量(cc/min)。测定面积以长 8mm 、宽 24mm 进行,作为测定装置,使用西华产业株式会社制水蒸气气体水蒸气透过扩散评价装置MVDP-200C。

[0132] I.发电性能(GDE法)

[0133] 将包含铂负载碳(田中贵金属工业株式会社制造,铂负载量:50质量%)、纯化水、“Nafion”(注册商标)溶液(Aldrich公司制造“Nation”(注册商标)5.0质量%)、异丙醇(Nacalai Tesque, Inc.制造)的催化剂溶液涂布于微孔层上而获得了带有催化剂层的气体扩散电极基材。利用该带有催化剂层的气体扩散电极基材对电解质膜(杜邦公司制造,“Nation”(注册商标))进行夹持并热压,从而制作出膜电极接合体(MEA)。将该膜电极接合体组入到燃料电池用电池单元,电池温度设为 80°C ,燃料利用效率设为70%,空气利用效率设为40%,按照露点均成为 70°C 的方式对负极侧的氢、正极侧的空气进行加湿而发电,测定电流密度为 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电压。

[0134] (实施例1)

[0135] 使用PTFE、有机硅系疏水加工添加剂,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计6质量%的疏水加工添加剂附着于基材厚度150 μm 、基材密度0.3g/cm³的碳纸,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

[0136] 将作为碳质粉末的一次粒径为35 μm 、DBP吸油量为180mL/100g的碳黑(CB)、作为氟树脂的FEP、表面活性剂、和作为分散介质的纯化水混合,以成为CB/疏水材料/表面活性剂/纯化水=7质量份/3质量份/14质量份/76质量份的方式进行调节,制作MPL油墨。

[0137] 用缝模涂布机,将该MPL油墨涂布于经疏水加工的碳纸上,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,接着,于380 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热处理,得到气体扩散电极基材。

[0138] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。

[0139] (实施例2)

[0140] 使用PTFE、有机硅系疏水加工添加剂,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计16质量%的疏水加工添加剂附着于与实施例1相同的碳纸上,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。使用与实施例1相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法涂布于得到的碳纸上并进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0141] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。发电性能良好,但微孔层的渗入被大幅抑制,因此导电性多孔质基材的界面的粘接稍弱。

[0142] (实施例3)

[0143] 使用作为氟树脂的PTFE、有机硅系疏水加工添加剂,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计10质量%的疏水加工添加剂附着于与实施例1相同的碳纸上,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。作为MPL油墨,使用向与实施例1相同的MPL油墨中添加了1质量%的作为纤维状碳化物的长径比为20的纸浆而成的物质,利用与实施例1相同的方法涂布于得到的碳纸上,并进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0144] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。

[0145] (实施例4)

[0146] 使用作为氟树脂的PTFE、烃系疏水加工添加剂,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计10质量%的疏水加工添加剂附着于与实施例1相同的碳纸上,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,使用与实施例3相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法涂布于得到的碳纸上,并进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0147] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。

[0148] (实施例5)

[0149] 使用PTFE、有机硅系疏水加工添加剂,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计10质量%的疏水加工添加剂附着于基材厚度150 μm 、基材密度0.3g/cm³的碳毡,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。使用与实施例1相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法涂布于得到的碳纸上,并进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0150] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。

[0151] (比较例1)

[0152] 将基材厚度190 μm 、基材密度0.45g/cm³的东丽株式会社制碳纸(TGP-H-060)作为导电性多孔质基材,使用PTFE作为氟树脂,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材

100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计6质量%的有机硅系疏水加工添加剂附着,于120°C干燥。使用与实施例1相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法涂布于得到的碳纸上,并进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0153] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。MPL油墨渗入导电性多孔质基材,导电性多孔质基材的细孔众数直径变小,气体扩散性降低,发电性能也降低。

[0154] (比较例2)

[0155] 除了将基材密度0.24g/cm³的碳纸作为导电性多孔质基材以外,与比较例1同样地得到气体扩散电极基材。

[0156] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。与比较例1相比,MPL油墨也容易渗入低密度的基材,导电性多孔质基材的细孔众数直径变小,气体扩散性降低,发电性能也降低,另外,MPL表面产生粗糙度。由于微孔层表面的孔数增加,从而无法均匀地涂布催化剂涂液。

[0157] (比较例3)

[0158] 作为氟树脂使用PTFE,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质量%的PTFE、以固态成分换算计6质量%的有机硅系疏水加工添加剂附着于基材厚度150μm、基材密度0.3g/cm³的碳纸,于120°C干燥。

[0159] 在MPL油墨的涂布前,于380°C对该导电性多孔质基材进行加热处理,使用与实施例1相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法涂布于得到的碳纸上并进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0160] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。由于在形成微孔层之前进行了高温下的热处理,因此制造成本变高,生产率降低。另外,由于MPL涂布前的热处理,微孔层的渗入被过度大幅抑制,导电性多孔质基材的界面的粘接显著降低。

[0161] (比较例4)

[0162] 作为导电性多孔质基材,利用与比较例3相同的方法得到碳纸,接着,作为碳质粉末,使用一次粒径为45μm、DBP吸油量为140mL/100g的碳黑(CB),除此以外,利用与实施例1相同的配方制作MPL油墨,利用与实施例1相同的方法进行涂布、加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0163] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。由于MPL油墨的渗入多,因此导电性多孔质基材的细孔众数直径降低,发电性能降低。由于微孔层表面的孔数增加,无法均匀地涂布催化剂涂液。

[0164] (比较例5)

[0165] 作为导电性多孔质基材,利用与比较例3相同的方法得到碳纸,接着,利用缝模涂布机,分两次涂布与实施例1相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法进行加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0166] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。由于涂布MPL油墨2次,因此制造成本变高,生产率降低。另外,MPL油墨的渗入多,导电性多孔质基材的细孔众数直径降低,发电性能降低。

[0167] (比较例6)

[0168] 使用PTFE,利用缝模涂布机,使相对于导电性多孔质基材100质量%而言为10质

量%的PTFE、以固态成分换算计6质量%的有机硅系疏水加工添加剂附着于与实施例1相同的碳纸,于120°C干燥。

[0169] 作为碳质粉末,使用纤维直径150nm、氧/碳元素比0.005、长径比>20的气相生长碳纤维(VGCF),除此以外,制作与实施例1相同的MPL油墨,利用与实施例1相同的方法进行涂布、加热处理等,得到气体扩散电极基材。

[0170] 得到的气体扩散电极基材的评价结果如表1所示。由于微孔层的细孔众数直径大,因此催化剂涂液的渗入变多,无法均匀地涂布催化剂涂液。另外,由于微孔层的渗入被大幅抑制,因此导电性多孔质基材的界面的粘接显著降低。另外,由于使用了VGCF,因此制造成本变高,生产率降低。

[0171] [表1]

[0172]

[表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
导电性 多孔质基材	密度	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.45	0.24	0.30	0.30	0.30	0.30
	细孔众数直径	33	48	40	40	48	29	28	55	28	29	55
	硅/碳元素比	0.022	0.055	0.035	-	0.035	-	-	-	-	-	-
	氧/碳元素比	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-	-
微多孔层	空隙率	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	96
	表面粗糙度	5.6	5.2	4	4	5.5	3.8	6.3	6.2	3.8	3	3
	细孔众数直径	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.28	0.08	0.56
	孔数	0.045	0.035	0.005	0.005	>0.1	0.05	>0.1	0.05	>0.1	0.01	0.01
	碳质粉末的一次粒径	35	35	35	35	35	35	35	35	45	35	-
	碳质粉末的 DBP吸油量	180	180	180	180	180	180	180	180	140	180	-
气体扩散 电极基材	纤维状碳化物的 氧/碳元素比	-	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	0.005
	累计细孔容积	1.6	3.3	2.5	2.5	3.6	4.7	1.2	4.1	1.4	1.3	4.2
	渗透率	5	1	1	1	5	1	20	1	12	15	1
	面内气体扩散性	45	82	65	65	45	38	35	82	39	35	90
评价结果	发电性能	0.62	0.61	0.66	0.66	0.62	0.3	0.3	0.52	0.3	0.3	0.5
	生产率	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×