



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118743064 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202380022071.9

(22) 申请日 2023.02.09

(30) 优先权数据

2022-023441 2022.02.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/004296 2023.02.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/157745 JA 2023.08.24

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 榛叶阳一 村杉英昭 片山丰

(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 梅黎 蔡晓菡

(51) Int.Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/10 (2016.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

燃料电池用气体扩散电极

(57) 摘要

课题是提供气体扩散电极,其即使在由于缺乏供给到燃料电池的阳极气体扩散电极的燃料而产生的反极状态下,也能够抑制阳极气体扩散电极的碳腐蚀的进行,单体电池的发电性能不会降低。解决方案是气体扩散电极,其具有包含碳纤维作为构成材料的导电性多孔质基材和与该导电性多孔质基材的一个面相接的微孔层,其中,该微孔层包含碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂作为构成材料,在将该碳微粒的比表面积设为 $A(\text{m}^2/\text{g})$ 、将该微孔层中的每单位体积的该碳微粒的含量和该具有氟烷基链的氟树脂的含量分别设为 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ 时,以下所示的式X的值为 $10 \sim 50, A-30 \times (C/B)$ (式X)。

1. 气体扩散电极,其具有包含碳纤维作为构成材料的导电性多孔质基材和与所述导电性多孔质基材的一个面相接的微孔层,其中,所述微孔层包含碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂作为构成材料,在将所述碳微粒的比表面积设为 $A(\text{m}^2/\text{g})$ 、将所述微孔层中的每单位体积的所述碳微粒的含量和所述具有氟烷基链的氟树脂的含量分别设为 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ 时,以下所示的式X的值为10~50,

$A-30 \times (C/B)$ (式X)。

2. 根据权利要求1所述的气体扩散电极,其中,所述式X的值为10~28。

3. 根据权利要求1所述的气体扩散电极,其中,所述式X的值为10~25。

4. 根据权利要求1或3所述的气体扩散电极,其中,所述碳微粒为非多孔碳微粒。

5. 根据权利要求1或3所述的气体扩散电极,其中,所述碳微粒的比表面积为 $20 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求1或3所述的气体扩散电极,其中,所述具有氟烷基链的氟树脂的熔点为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1或3所述的气体扩散电极,其中,所述气体扩散电极的微孔层侧表面的算术平均粗糙度为 $7\mu\text{m}$ 以下。

8. 燃料电池,其使用了根据权利要求1或3所述的气体扩散电极作为燃料电池的阳极侧电极。

燃料电池用气体扩散电极

技术领域

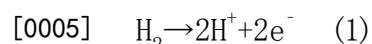
[0001] 本发明涉及燃料电池、特别是固体高分子型燃料电池中使用的气体扩散电极、以及包含该气体扩散电极的燃料电池。

背景技术

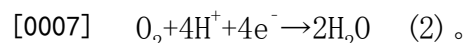
[0002] 对于将包含氢的燃料气体供给阳极、将包含氧的氧化气体供给阴极、通过在两极发生的电化学反应而得到电动势的固体高分子型燃料电池而言,一般由被称为叠堆(stack)的发电部件构成,所述叠堆是将隔板、气体扩散电极、催化剂层、电解质膜、催化剂层、气体扩散电极、隔板依次层叠而构成的单体电池(セル)作为一个单元、多个单体电池串联重叠而成的。此处,将催化剂层、电解质膜、催化剂层这3层的部分称为带催化剂层的电解质膜(CCM:Catalyst Coated Membrane),将包含配置在CCM两侧的气体扩散电极的5层的部分称为膜电极接合体(MEA:Membrane Electrode Assembly)。

[0003] 气体扩散电极需要用于将从隔板供给的气体向催化剂层扩散的高气体扩散性、用于将伴随电化学反应生成的水向隔板排出的高排水性、以及用于取出产生的电流的高导电性。因此,使用由碳纤维等导电性纤维形成的导电性多孔质基材(以下有时也简称为“基材”)、并在其表面形成有微孔层(MPL:Micro Porous Layer)的气体扩散电极被广泛使用(专利文献1~3)。

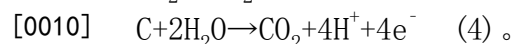
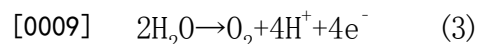
[0004] 在通常的燃料电池的工作中,在阳极侧进行以下的反应。



[0006] 另外,在阴极侧进行以下的反应。



[0008] 其中,在阴极侧生成的水的一部分有时浸透电解质膜而向阳极侧移动,提高阳极侧的湿度。而且,在低温下起动等时,水滴在阳极侧结露、析出而封闭隔板流路,由此有时会阻碍氢的供给。此时,该单体电池处于燃料缺乏状态,不能继续发电。但是,由于除了该单体电池以外的叠堆内的其他单体电池继续发电,因此与这些发电单体电池串联连接的燃料缺乏单体电池作为燃料电池的负荷对其两极施加较大的电压。这样,由于对陷入不能发电的燃料缺乏单体电池的两极施加与通常发电时反向的电压,所以通常将其称为反极(CR:Cell Reversal)状态,此时,在该单体电池的阳极侧为了供给电子而发生以下两种反应。



[0011] 其中,反应(3)是水的电解反应,反应(4)是碳的电化学腐蚀反应,特别地,反应(4)由于消耗作为阳极催化剂层的构成材料的催化剂担载碳,因此引起催化剂的脱离、接触电阻的增加等严重的性能劣化。

[0012] 对此,存在下述方法:经常地监视构成叠堆的各个单体电池的电压,如果发现燃料缺乏的征兆,则迅速进行输出抑制、氢流量增加等的动作,由此避免CR状态。但是,在本方法中,由于关系到燃料电池系统的成本提高,因此要求即使在CR状态下也抑制碳腐蚀反应的

材料。

[0013] 因此,为了在CR状态下促进反应(3),采用了促进水的电解的方法。具体而言,已知将氧化铈、氧化钨与作为阳极催化剂的铂担载碳混合(专利文献4)。

[0014] 另一方面,已知CR状态下的反应(4)不仅在阳极催化剂层中进行,在与阳极催化剂层相接的阳极气体扩散电极的微孔层表面的碳上也进行。因此,阳极催化剂层与阳极气体扩散电极的接触界面处的阳极气体扩散电极的碳也消失,界面的接触电阻增大,燃料电池单元的发电性能恶化。对此,也有与阳极催化剂层同样地在阳极气体扩散电极中混合上述氧化铈、氧化钨的方法。

[0015] 但是,这些方法中使用的物质由于包含稀有金属,因此价格高,存在导致燃料电池单元的成本提高的问题。

[0016] 进而,还存在使催化剂层中使用的碳为结晶性高的物质而抑制劣化的方法(专利文献5)。

[0017] 但是,即使是结晶性良好的碳,在CR状态下的反应(4)也进行,因此不能充分抑制单体电池电压的降低。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开2014-011163号公报

[0021] 专利文献2:国际公开第2016/076132号

[0022] 专利文献3:国际公开第2015/125749号

[0023] 专利文献4:日本特开2020-087644号公报

[0024] 专利文献5:国际公开第2020/059501号

发明内容

[0025] 发明要解决的课题

[0026] 本发明的课题在于提供气体扩散电极,其中即使在由于向燃料电池的阳极气体扩散电极供给的燃料缺乏而产生的CR状态下,阳极气体扩散电极的碳腐蚀的进行也被抑制,单体电池的发电性能也不会降低。

[0027] 用于解决课题的方案

[0028] 用于解决上述课题的本发明提供以下的气体扩散电极和燃料电池。

[0029] (1) 气体扩散电极,其具有包含碳纤维作为构成材料的导电性多孔质基材和与所述导电性多孔质基材的一个面相接的微孔层,其中,所述微孔层包含碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂作为构成材料,在将所述碳微粒的比表面积设为 $A(\text{m}^2/\text{g})$ 、将所述微孔层中的每单位体积的所述碳微粒的含量和所述具有氟烷基链的氟树脂的含量分别设为 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ 时,以下所示的式X的值为10~50,

[0030] $A-30 \times (C/B)$ (式X)。

[0031] (2) 根据(1)所述的气体扩散电极,其中,所述式X的值为10~28。

[0032] (3) 根据(1)或(2)所述的气体扩散电极,其中,所述式X的值为10~25。

[0033] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的气体扩散电极,其中,所述碳微粒为非多孔碳微粒。

[0034] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的气体扩散电极,其中,所述碳微粒的比表面积为 $20 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0035] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的气体扩散电极,其中,所述具有氟烷基链的氟树脂的熔点为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

[0036] (7) 根据(1)~(6)中任一项所述的气体扩散电极,其中,所述气体扩散电极的微孔层侧表面的算术平均粗糙度为 $7\mu\text{m}$ 以下。

[0037] (8) 燃料电池,其使用了根据(1)~(7)中任一项所述的气体扩散电极作为燃料电池的阳极侧电极。

[0038] 发明的效果

[0039] 组装有本发明的气体扩散电极的燃料电池即使在低温下起动时,也能够抑制对于燃料缺乏状态下的CR状态的碳劣化,因此不会发现发电性能的降低。因此,提高了实用的车长期行驶时的耐久性。

具体实施方式

[0040] 本发明的气体扩散电极采用在导电性多孔质基材上形成有微孔层的结构。首先,对导电性多孔质基材进行说明。

[0041] 作为本发明中的导电性多孔质基材,可以使用碳纤维织物、碳纤维抄纸体、碳纤维无纺布、碳毡、碳纸、碳布等包含碳纤维的多孔质基材。此处,所谓碳纸,是指将碳纤维抄纸体用树脂碳化物粘合而成的片材。其中,由于耐腐蚀性优异,因此优选使用碳毡、碳纸、碳布,进而,由于吸收电解质膜的厚度方向的尺寸变化的特性、即“弹簧性”优异,因此适合使用碳纸。

[0042] 作为碳纤维,可以举出聚丙烯腈(PAN)系或沥青系、人造丝系等。其中,PAN系碳纤维和沥青系碳纤维由于机械强度优异而优选被使用。另外,也可以混合人造丝纤维或丙烯酸类纤维、纤维素纤维等天然纤维或合成纤维。

[0043] 碳纤维的单纤维的平均直径优选为 $3 \sim 20\mu\text{m}$ 。若平均直径为 $3\mu\text{m}$ 以上,则导电性多孔质基材的细孔直径变大,排水性提高,能够抑制溢流。另一方面,若平均直径为 $20\mu\text{m}$ 以下,则水蒸气扩散性变小,能够抑制干涸。若碳纤维的单纤维的平均直径为 $5 \sim 10\mu\text{m}$,则这些效果提高,因此更优选。

[0044] 碳纤维的单纤维的平均长度优选为 $3 \sim 20\text{mm}$ 。若平均长度为 3mm 以上,则导电性多孔质基材的机械强度、导电性、导热性变得良好。另一方面,若平均长度为 20mm 以下,则抄纸时的碳纤维的分散性变得良好,可得到均质的导电性多孔质基材。若碳纤维的单纤维的平均长度为 $5 \sim 15\text{mm}$,则这些效果提高,因此更优选。

[0045] 导电性多孔质基材的每单位面积的质量(单位面积重量)优选为 $20 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 。若单位面积重量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则导电性多孔质基材的机械强度、导电性提高。另一方面,若单位面积重量为 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则导电性多孔质基材的垂直方向(以下,垂直方向是指厚度方向)的气体扩散性变得良好,发电性能提高。若导电性多孔质基材的单位面积重量为 $30 \sim 40\text{g}/\text{m}^2$,则这些效果提高,因此更优选。

[0046] 导电性多孔质基材的单位面积重量的调整可以通过控制导电性多孔质基材的构成材料、即碳纤维或树脂碳化物等的量来进行。

[0047] 导电性多孔质基材适合使用实施了防水处理的材料。防水处理优选使用具有氟烷基链的氟树脂等防水性树脂进行。作为上述氟树脂,可以举出PTFE(聚四氟乙烯)、FEP(四氟乙烯/六氟丙烯共聚物)、PFA(四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物)、ETFE(四氟乙烯/乙烯共聚物)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PVF(聚氟乙烯)等,但优选为表现出高防水性的PTFE或FEP。

[0048] 防水性树脂的量没有特别限定,将导电性多孔质基材的整体设为100质量份时,优选为0.1~20质量份。若为该范围,则能够充分发挥防水性,另一方面,能够抑制防水性树脂堵塞成为气体扩散路径的细孔或电阻上升。对导电性多孔质基材进行防水处理的方法除了在防水性树脂的分散液中浸渍导电性多孔质基材的方法以外,还可以应用通过口模涂布、喷涂等在导电性多孔质基材上涂布防水性树脂的方法。另外,也可以应用氟树脂的溅射等基于干法进行的加工。应予说明,在防水处理之后,根据需要也可以加入干燥工序、进而加入用于使防水性树脂润湿蔓延到基材中的加热工序。

[0049] 在固体高分子型燃料电池中,气体扩散电极被要求用于使从隔板供给的气体向催化剂扩散的高气体扩散性以及用于将伴随电化学反应而生成的水向隔板排出的高排水性。因此,导电性多孔质基材优选在10~100 μm 具有细孔直径的峰。细孔直径及其分布可以通过基于水银测孔计的细孔直径分布测定来求出。为了求出导电性多孔质基材的细孔直径,可以只测定导电性多孔质基材,也可以测定微孔层形成后的气体扩散电极。测量气体扩散电极时,通过气体扩散电极的垂直截面(与厚度方向平行的截面)的扫描型电子显微镜(SEM)观察而确认各层结构,通过SEM图像概略地求出导电性多孔质基材的细孔部分的直径。紧接着,一边将通过水银测孔计得到的多个细孔直径的峰与上述基于SEM图像的概略值建立对应,一边确定导电性多孔质基材的细孔直径。

[0050] 在本发明中,导电性多孔质基材的空隙率优选为80~95%。若空隙率为80%以上,则气体扩散性提高,发电性能提升。另一方面,若空隙率为95%以下,则导电性多孔质基材的机械强度提高,导电性也提升。若导电性多孔质基材的空隙率为85~90%,则这些效果提高,因此更优选。导电性多孔质基材的空隙率可以使用比重计等测定。

[0051] 本发明的导电性多孔质基材的厚度优选为90~180 μm 。此处,导电性多孔质基材的厚度是以0.15MPa的压力夹持两表面时的厚度。若厚度为90 μm 以上,则可保持机械强度,制造工序中的操作容易。另外,弹簧性变高,气体扩散电极能够吸收由燃料电池使用时的电解质膜的膨胀/收缩引起的尺寸变化,面内方向的气体扩散性变得良好,因此发电性能提升。另一方面,若导电性多孔质基材的厚度为180 μm 以下,则垂直方向的气体扩散性提高,以及垂直方向的导电路径变短,导电性变得良好,因此发电性能提升。若导电性多孔质基材的厚度为110~150 μm ,则这些效果提高,因此更优选。

[0052] 接着,对微孔层进行说明。在本发明中,具有与导电性多孔质基材的一个面相接的微孔层,作为微孔层的作用,可以举出电解质膜的保湿或生成水的排出这样的水管理、催化剂层与气体扩散电极的界面电阻的降低、由从导电性多孔质基材突出的碳纤维引起的电解质膜破损的抑制等。

[0053] 微孔层是包含碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂的层。

[0054] 在本发明的微孔层中,将该碳微粒的比表面积设为 $A(\text{m}^2/\text{g})$,将该微孔层中的每单位体积的该碳微粒的含量和该具有氟烷基链的氟树脂的含量分别设为 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ 时, $A-30 \times (C/B)$ 的值为10~50。优选为10~28,更优选为10~25。以下,将计算式“ $A-30 \times$

(C/B)”称为式X。

[0055] $A-30 \times (C/B)$ (式X)。

[0056] 如上所述,在反极(CR)状态下,进行反应(4)所示的阳极气体扩散电极的碳的电化学腐蚀反应。此处,最优先发生反应的是催化剂层附近的碳。气体扩散电极由于微孔层与催化剂层相接,因此存在于微孔层中的碳、即碳微粒优先腐蚀。

[0057] 发明人等发现存在于微孔层中的碳微粒的表面被具有氟烷基链的氟树脂覆盖到何种程度会左右CR状态下的碳微粒的腐蚀反应,并发现上述式X是表示碳微粒的由具有氟烷基链的氟树脂产生的被覆状态的指标。

[0058] 若式X的值为10以上,则具有氟烷基链的氟树脂的量不会过多,因此气体扩散电极的电阻保持得较低。另一方面,若式X的值为50以下,则具有氟烷基链的氟树脂覆盖碳微粒的表面,即使在CR状态下也能够抑制碳微粒的劣化,因此可抑制发电性能的劣化。若式X的值为28以下,则这些效果提高,因此更优选,式X的值进一步优选为25以下。

[0059] 另外,若使用在碳微粒的内部形成有细孔的多孔碳微粒,则具有氟烷基链的氟树脂渗透到碳微粒的细孔中、充分覆盖碳微粒的表面变得困难,因此碳微粒优选为未在内部形成细孔的非多孔碳微粒。

[0060] 碳微粒的比表面积可以通过基于氮气吸附的BET法(JIS Z 830、ISO9277)来测定。例如,市售的非多孔碳微粒的基于BET法的比表面积成为#3030B:29m²/g、#3050B:50m²/g、#3230B:200m²/g(以上为三菱化学株式会社制)、“TOKABLACK(注册商标)”#5500:225m²/g、“TOKABLACK(注册商标)”#4400:50m²/g、“TOKABLACK(注册商标)”#3800:27m²/g(以上为东海CARBON株式会社制)、“Vulcan(注册商标)”9A32:140m²/g、“Vulcan(注册商标)”XC-72:232m²/g、“FCX(注册商标)”80:77m²/g、(以上为Cabot Corporation制)、“DENKA BLACK(注册商标)”粉状品:68m²/g、“DENKA BLACK(注册商标)”FX35:133m²/g、“DENKA BLACK(注册商标)”HS-100:39m²/g(以上为DENKA株式会社制)等。另外,市售的多孔碳微粒的基于BET法的比表面积成为“Blackpearls(注册商标)”2000:1475m²/g、(以上为Cabot Corporation制)、“Ketjen Black(注册商标)”EC300J:800m²/g、“Ketjen Black(注册商标)”EC600JD:1200m²/g(以上为LION SPECIALTY CHEMICALS株式会社制)等。

[0061] 即使在使用2种以上的碳微粒的情况下,也可以对于全部碳微粒,通过求出总表面积和质量来求出比表面积。表面积若对于各粒子是已知的,则使用已知的值即可,也可以通过上述BET法测定。

[0062] 作为碳微粒,具体而言可使用炭黑、碳纳米纤维、石墨烯等。其中,适合使用廉价的炭黑。另外,通过在惰性气体中于高温下进行热处理而使平均结晶粒径变大的碳微粒难以氧化,因此是优选的。

[0063] 碳微粒的比表面积优选为20~40m²/g。若碳微粒的比表面积为20m²/g以上,则碳微粒在微孔层涂敷液中的分散性提高,因此能够形成均匀的微孔层。另外,由于微孔层的保湿性或排水性提高,所以发电性能提升。另外,若碳微粒的比表面积为40m²/g以下,则可以抑制气体扩散电极的CR状态下的碳腐蚀反应。

[0064] 微孔层中每单位体积的具有氟烷基链的氟树脂和碳微粒的含量可以通过质谱(Mass spectrometry)进行测定。首先,通过将微孔层在He气氛中加热至1000℃而分解除去树脂成分时的脱气成分分析,求出微孔层中的具有氟烷基链的氟树脂的含量。接着,可以根

据加热分解处理的残留物的质量来测定碳微粒的含量。通过将它们除以作为测定对象的微孔层的体积,可以求出每单位体积的含量。另外,通过利用上述BET法分析该残留物,可以求出碳微粒的比表面积。

[0065] 另外,碳纳米纤维等纤维状的非多孔碳微粒在微孔层内部形成导电路径,因此具有降低微孔层的电阻的效果。

[0066] 作为上述微孔层包含的具有氟烷基链的氟树脂,与在对导电性多孔质基材进行防水处理时适合使用的具有氟烷基链的氟树脂同样,可举出PTFE(聚四氟乙烯;熔点327℃)、FEP(四氟乙烯/六氟丙烯共聚物;熔点260℃)、PFA(四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物;熔点305℃)、ETFE(四氟乙烯/乙烯共聚物;熔点265℃)PVDF(聚偏二氟乙烯;熔点177℃)、PVF(聚氟乙烯;熔点190℃)等。

[0067] 具有氟烷基链的氟树脂的熔点优选为200~300℃。若具有氟烷基链的氟树脂的熔点为200℃以上,则可抑制在微孔层涂布后的干燥工序中具有氟烷基链的氟树脂与溶剂一起移动,具有氟烷基链的氟树脂能够在微孔层内部均匀地存在。另外,若具有氟烷基链的氟树脂的熔点为300℃以下,则在将微孔层涂布/干燥后的加热处理时,具有氟烷基链的氟树脂迅速熔融而润湿蔓延到微孔层中,因此微孔层的防水性提升。若具有氟烷基链的氟树脂的熔点为230~270℃,则这些效果提高,因此更优选。具有氟烷基链的氟树脂的熔点可以通过测定逐渐升高该物质的温度时熔化时的温度来求出。例如,通过使用差示扫描量热计(Differential Scanning Calorimeter),在氮气氛下测定显示以10℃/分钟从室温升温到400℃时的吸热峰的温度而求出。

[0068] 通常,具有氟烷基链的氟树脂不溶于水、有机溶剂等,因此在制造用于形成微孔层的涂敷液时,优选使用加工成微粒状的具有氟烷基链的氟树脂的分散液。作为微粒状的具有氟烷基链的氟树脂的分散液,可以举出“Polyflon(注册商标)”D-210C、ND-110(DAIKIN工业株式会社制)、120-JRB、31-JR(Chemours-Mitsui Fluoroproducts株式会社制)等。

[0069] 另外,在本发明的微孔层中,除了含有具有氟烷基链的氟树脂以外,也可以含有不具有氟烷基链的氟树脂、具有硅氧烷键的有机硅树脂等的防水性树脂。进而,也可以含有热固性树脂。作为热固性树脂,可以举出酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸酯树脂、呋喃树脂等。

[0070] 进而,在微孔层中,在氢缺乏时的反极(CR)状态下,也可以含有促进水的电解的氧化铈或氧化钪、氧化钛等微粒。另外,也可以含有用于使在阳极电极产生的氢氧化物自由基失活的氧化铈或氧化锰等微粒。

[0071] 本发明的微孔层的单位面积重量优选为10~35g/m²。若微孔层的单位面积重量为10g/m²以上,则由于覆盖从导电性多孔质基材的表面突出的碳纤维,因此可以抑制碳纤维损伤电解质膜,从而是优选的。另外,由于能够降低气体扩散电极与催化剂层的接触电阻、防止电解质膜的干燥,因此是优选的。另外,若微孔层的单位面积重量为35g/m²以下,则排水性变得良好,因此是优选的。若微孔层的单位面积重量为15~25g/m²,则这些效果提高,因此更优选。

[0072] 本发明的微孔层的表面优选凹凸或裂纹、针孔等少。若这些缺陷少且表面平滑,则除了微孔层的耐久性提升之外,而且微孔层与带催化剂层的电解质膜的界面的电阻及热阻降低。另外,由于微孔层中的碳微粒与水接触的频率减少,因此能够抑制上述碳微粒的腐蚀反应的进行。微孔层的表面的平滑性的指标、即算术平均粗糙度(Ra)优选为7μm以下。Ra可

以使用激光显微镜测定。例如,可以使用激光显微镜“VK-X3000”(基恩士株式会社制),测量表面上的任意部位的5mm长度的凹凸轮廓,算出其平均值来作为Ra。另一方面,若Ra为1 μm 以上,则在存在于微孔层表面的凹部容易补充生成水,与微孔层表面相接的催化剂层的界面保湿,催化剂活性提高,因此优选。

[0073] 本发明的气体扩散电极的厚度优选为90~200 μm 。此处,气体扩散电极的厚度是以0.15MPa的压力夹持两表面时的厚度。若气体扩散电极的厚度为90 μm 以上,则机械强度得到保持,制造工序中的处理容易。另一方面,若气体扩散电极的厚度为200 μm 以下,则气体扩散性提高,电阻降低,因此燃料电池的发电性能提升。若气体扩散电极的厚度为110~170 μm ,则这些效果提高,因此更优选。气体扩散电极的厚度可以通过适当调整导电性多孔质基材和微孔层各自的厚度来调整。

[0074] 接着,对于本发明的气体扩散电极的制造方法的一个例子进行详细说明。

[0075] 首先,将裁剪成规定长度的碳纤维束在水中解开,制造均匀分散的碳纤维分散液,抄起并干燥,由此制造碳纤维的抄纸体。此处,可以在碳纤维的分散液中含有表面活性剂或增稠剂、消泡剂,也可以含有水溶性树脂,以能够保持碳纤维抄纸体的形状。作为水溶性树脂,可以使用聚乙烯醇或聚醋酸乙烯酯等。

[0076] 在以长条连续地进行抄纸的情况下,通过加快抄纸网的速度,能够使碳纤维在长度方向上取向,碳纤维取向方向的弹性模量变高。若在制作燃料电池单元时,以使气体扩散电极的碳纤维取向方向与隔板流路正交的方式配置,则能够抑制气体扩散电极被压入流路的槽中,提升排水性。

[0077] 也可以将上述得到的碳纤维的抄纸体作为本发明的导电性多孔质基材使用,但为了提高机械强度和降低电阻,优选用树脂碳化物将碳纤维之间的交点粘合。

[0078] 为此,例如可以应用使碳纤维的抄纸体浸渍在树脂组合物溶液中后、进行加热处理、使树脂组合物中的树脂成分碳化的方法。

[0079] 作为树脂组合物溶液中使用的树脂,可以举出酚醛树脂或环氧树脂、三聚氰胺树脂、呋喃树脂等热固性树脂等。在树脂组合物溶液中,除了树脂成分和溶剂之外,而且也可以含有碳粉末或表面活性剂等。作为碳粉末,可以举出炭黑或石墨、黑铅、碳纳米管、碳纳米纤维等。

[0080] 作为浸渗树脂组合物溶液的方法,可以举出浸渍或喷射喷雾、刮刀涂布、口模涂布、转印法等。通过浸渗方法的调整,也可以形成树脂组合物量在基材内厚度方向上的倾斜分布。

[0081] 接着,将浸渗有树脂组合物溶液的基材在空气中于80 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥。紧接着,通过在空气中于200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热,进行热固性树脂的固化和表面活性剂等的分解除去。此时,也可以通过用平板将基材两面进行加压,来进行基材的平坦性提升和厚度调整。

[0082] 进而,为了提高基材的导电性、并且提高长期耐久性,优选在氮等的惰性气氛下于1000 $^{\circ}\text{C}$ ~2400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下使固化后的树脂组合物碳化。此处,若在碳化处理之前通过在惰性气氛下于300 $^{\circ}\text{C}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行前碳化处理,而分解除去杂质并预先接近石墨的结晶结构,则碳化处理时的结晶性提高,上述性能提高,因此是优选的。

[0083] 这样得到的基材作为燃料电池的气体扩散电极的导电性多孔质基材可以具备充

分的导电性。

[0084] 进而,为了提高导电性多孔质基材的排水性,也可以进行防水处理。防水处理是在含有防水性树脂的液体中浸渍基材后,进行干燥,适当地进行用于使防水性树脂润湿蔓延至基材内部的加热处理,由此得到防水性树脂附着在内部的导电性多孔质基材。作为防水树脂,可以使用与上述微孔层所包含的氟树脂相同的树脂。另外,也可以使用将微粒状的防水性树脂的分散液稀释成规定浓度后的液体作为含有防水性树脂的液体。

[0085] 这样,可以得到本发明的导电性多孔质基材。

[0086] 接着,对于在导电性多孔质基材上形成微孔层的方法进行说明。

[0087] 微孔层可以通过在导电性多孔质基材上涂布使碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂分散在水等溶剂中而成的涂敷液、并进行加热处理而形成。此处,需要确定碳微粒与具有氟烷基链的氟树脂的组成比,以使上述式X的值成为10~50。

[0088] 在制作用于形成微孔层的涂敷液时,若在液体中添加分散剂、增稠剂等,则碳微粒、具有氟烷基链的氟树脂的分散稳定性提高,因此优选。作为分散剂,从金属成分少的方面出发,优选为非离子系的表面活性剂,特别优选为涂敷液的分散稳定性变高、得到的微孔层的表面平滑性良好的聚氧化烯芳基醚系的“TRITON(注册商标)”X-100(Nacalai Tesque株式会社制)等。另外,为了使涂敷液保持高粘度,添加增稠剂是有效的。作为增稠剂,例如可以适合使用甲基纤维素系、聚乙二醇系、聚乙烯醇系等。

[0089] 对于这些分散剂、增稠剂而言,可以使相同的物质具有两种功能,另外也可以选择适于各个功能的原材料。但是,在分开选定增稠剂和分散剂的情况下,作为增稠剂,优选选择不损害碳微粒的分散性和具有氟烷基链的氟树脂的分散性的增稠剂。

[0090] 进而,根据需要,也添加氧化铈或氧化钪、氧化钛等用于促进水的电解的微粒、还有氧化铈或氧化锰等用于自由基失活的微粒等。

[0091] 使用均化器或行星式混合机、超声波分散机等对上述混合物进行混炼,得到用于形成微孔层的涂敷液。

[0092] 用于形成微孔层的涂敷液向导电性多孔质基材的涂布可以使用市售的各种涂布装置进行。作为涂布方式,可以使用丝网印刷、旋转丝网印刷、凹版印刷、照相凹版印刷、喷涂、口模涂布、棒涂、刮刀涂布、辊式刀片涂布等。

[0093] 在导电性多孔质基材上涂布微孔层后,在60℃~150℃的温度下将涂敷液干燥,接着在250℃~380℃的温度下加热,促进分散剂、增稠剂这样的添加物的分解除去和具有氟烷基链的氟树脂的熔融。此时,不仅微孔层中的具有氟烷基链的氟树脂熔融,附着在导电性多孔质基材上的防水性树脂也熔融,它们在作为其他构成材料的碳纤维或树脂碳化物、碳微粒等的表面润湿蔓延。由此,导电性多孔质基材和微孔层的排水性增强,因此使用其的燃料电池的性能提升。

[0094] 这样,得到在导电性多孔质基材上形成有微孔层的气体扩散电极。

[0095] 本发明的气体扩散电极特别优选作为阳极用电极使用。通过将本发明的气体扩散电极的微孔层侧表面和在两面具有催化剂层的电解质膜(CCM)的一侧表面接合,并在CCM的相反侧的表面与另外准备的阴极用气体扩散电极的微孔层侧表面接合,由此制作膜/电极接合体(MEA)。此处,在阴极用气体扩散电极中,也可以使用本发明的气体扩散电极。

[0096] 进而,将得到的MEA用形成有气体流路的阳极用和阴极用的2片隔板从两侧夹住,

制作燃料电池单元。此时,MEA设为比两片隔板的外周小一圈这样的大小,若以包围MEA的外侧的方式配置垫片,则在用隔板施加压力夹持MEA时,MEA被固定为压缩成适当厚度的状态。通过调整垫片的厚度,能够控制发电单体电池(発電セル)内的MEA的厚度,因此能够配合发电目的而使性能最好。

[0097] 在隔板的流路中,在阳极侧设置用于供给氢的入口/出口,在阴极侧设置用于供给空气的入口/出口。另外,由于隔板用不锈钢或碳等的导电性材料制成,因此通过连接布线,也可以进行电的取放。进而,通过在隔板内部设置能够供给循环水的通路,能够以规定的温度保持单体电池。

[0098] 准备200~500块左右这样制作的一组燃料电池单元,通过将它们串联连接,能够产生40kV~200kV等的高电压,能够将这样的燃料电池堆作为燃料电池汽车等的动力源使用。

[0099] 实施例

[0100] 以下,通过实施例具体地说明本发明。下面示出实施例中使用的材料的制作方法和燃料电池的电池性能评价方法。

[0101] <导电性多孔质基材的制造方法>

[0102] 将东丽株式会社制聚丙烯腈系碳纤维“TORAYCA(注册商标)”T300(平均纤维直径:7 μ m)切成12mm的长度,使其分散于水中并连续抄纸,进而喷涂聚乙烯醇的10质量%水溶液,进行干燥,得到单位面积重量20g/m²的由碳纤维形成的长条抄纸体。相对于该抄纸体100质量份,附着的聚乙烯醇的附着量为20质量份。

[0103] 接着,准备将鳞片状石墨(平均粒径:5 μ m)和酚醛树脂(甲阶酚醛树脂型酚醛树脂与酚醛清漆型酚醛树脂的质量比1:1的混合物)、甲醇以5:10:85的质量比混合而成的树脂组合物溶液。而且,以酚醛树脂和鳞片状石墨的合计相对于基材中的碳纤维100质量份成为130质量份的方式,在上述碳纤维抄纸体上通过喷涂连续涂布树脂组合物溶液,在100℃下干燥5分钟。

[0104] 接着,在加压成型机中将附着有树脂组合物的基材夹入上下的热板之间,在180℃下加热压缩处理5分钟。此处,使脱模纸介于基材和热板之间而使热板与基材不粘接,另外,在上下的热板的周边部配置间隔物,进行加热压缩后的基材的厚度调整。然后,在加热炉中,在氮气氛下进行2400℃的加热并使其碳化。

[0105] 进而,将混合有5质量份PTFE微粒的分散液(DAIKIN工业株式会社制“Polyfion(注册商标)”D-210C)和95质量份离子交换水而成的防水性树脂分散液喷涂,在100℃下干燥5分钟,得到0.15MPa下的厚度为150 μ m、单位面积重量为40g/m²的导电性多孔质基材。

[0106] <气体扩散电极表面的算术平均粗糙度的测定方法>

[0107] 使用激光显微镜“VK-X3000”(基恩士株式会社制造)测定气体扩散电极的微孔层侧表面5mm长度的算术平均粗糙度(Ra)。在30mm×30mm的试验片的任意4处测定Ra,计算其平均值。

[0108] <发电性能评价>

[0109] 在电解质膜/催化剂层一体化产品(对于日本GORE合同会社制电解质膜“GORE-SELECT(注册商标)”,在两面形成有日本GORE合同会社制催化剂层“PRIMEA(注册商标)”的产品)的阳极侧及阴极侧分别以微孔层与催化剂层相接的方式配置各实施例/比较例制作

的规定的扩散电极,通过在压力0.1MPa、130℃下热压20分钟,制作膜电极接合体(MEA)。将该MEA装入燃料电池用单电池中,在单体电池温度70℃下,向阳极侧供给氢,向阴极侧供给空气,以1A/cm²的电流密度维持3小时的发电状态。此时,以使燃料利用效率成为70%、空气利用效率成为40%、阳极侧的氢、阴极侧的空气中的露点分别成为59℃(相对湿度:60%)、60℃的方式进行加湿并导入到单体电池内。将经过3小时的时刻的电压值作为发电电压读取,作为发电性能的指标。

[0110] <抗反极性能(CRT:Cell Reversal Tolerance)>

[0111] 在进行上述<发电性能评价>之后,将阳极侧从氢切换为氮,通过恒电势器以从阳极侧向阴极侧流动的方式施加200mA/cm²的低电流,使单体电池处于反极状态(逆电位状态),测定单体电池电压。将从施加开始时间至单体电池电压低于-1.5V为止的保持时间设为CRT时间。

[0112] <实施例1中使用的微孔层用碳微粒>

[0113] 碳微粒A:“TOKABLACK(注册商标)”#3800(东海CARBON株式会社制;比表面积27m²/g)

[0114] 碳微粒B:“TOKABLACK(注册商标)”#4400(东海CARBON株式会社制;比表面积50m²/g)

[0115] 碳微粒C:“DENKA Black(注册商标)”HS-100(DENKA株式会社制;比表面积39m²/g)

[0116] 碳微粒D:“DENKABlack(注册商标)”粉状品(DENKA株式会社制;比表面积68m²/g)

[0117] 碳微粒E:“Vulcan(注册商标)”9A32(Cabot Corporation制;比表面积140m²/g)

[0118] 碳微粒F:“Vulcan(注册商标)”XC-72(Cabot Corporation制;比表面积232m²/g)。

[0119] (实施例1)

[0120] 将碳微粒A用作碳微粒,将PTFE用作具有氟烷基链的氟树脂、将聚氧化烯芳基醚系的“TRITON(注册商标)”X-100(Nacalai Tesque株式会社制)用作分散剂、将水用作分散介质,将配混比设为碳微粒/具有氟烷基链的氟树脂/分散剂=75质量份/25质量份/150质量份,调整用于形成微孔层的涂敷液,以使不分解成分(碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂)相对于整体量成为23质量%。此处,使用PTFE粒子分散在水中而成的分散液“Polyflon(注册商标)”D-210C(DAIKIN工业株式会社制)作为PTFE的供给源。另外,在调整涂敷液时,使用行星式搅拌机使原料分散,以使涂敷液组成变得均匀。此时,公式X的值计算为17。

[0121] $A-30 \times (C/B)$ (式X)。

[0122] 在如上述<导电性多孔质基材的制造方法>那样制造的导电性多孔质基材上,使用口模涂布机涂布上述用于形成微孔层的涂敷液,在100℃下干燥10分钟后,在350℃下加热10分钟,进行具有氟烷基链的氟树脂与碳微粒的粘接促进和分散剂等的分解除去,制作气体扩散电极。此处,调整涂布量,以使加热后的微孔层的单位面积重量成为20g/cm²。应予说明,在350℃、10分钟的加热中,具有氟烷基链的氟树脂不分解。

[0123] 得到的气体扩散电极的微孔层表面的算术平均粗糙度为6μm。

[0124] 接着,将得到的气体扩散电极用于阳极/阴极两极,进行发电性能评价,结果为0.58V。另外,进行CRT评价,结果是保持时间为50小时。

[0125] (实施例2~14、比较例1~6)

[0126] 除了使各成分的种类、质量份数如表1~3所示以外,与实施例1同样地制作用于形

成微孔层的涂敷液,通过涂布在导电性多孔质基材上而得到气体扩散电极。应予说明,对于实施例11~14和比较例5~6,将FEP粒子分散于水中的分散液“Polyflon”(注册商标)ND-110(DAIKIN工业株式会社制)用作FEP的供给源。使用得到的气体扩散电极进行发电性能评价和CRT评价。结果如表1~3所示。另外,对于比较例2,以专利文献1的实施例1为参考。另外,对于比较例3,以专利文献2的实施例1为参考,对于比较例4,以专利文献3的比较例1为参考。

[0127]

【表1】

微孔层组成	碳微粒 具有氟烷基链的 氟树脂	种类 比表面积 (m ² /g) 含量 (质量份) 种类 含量 (质量份) 分散剂质量份 式X的值 算术平均粗糙度 (μm) 发电性能 (V) CRT (h)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
			A	A	B	B	C	C	C
			27	27	50	50	39	39	39
			75	90	50	75	60	73	75
评价结果			PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
			25	10	50	25	40	27	25
			150	180	100	150	120	146	150
			17	24	20	40	19	28	29
评价结果			6	7	5	6	6	6	6
			0.58	0.60	0.61	0.60	0.58	0.60	0.60
			50	48	46	38	48	44	42

[0128]

【表2】

		实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	
微孔层组成	碳微粒	种类							
		比表面积 (m ² /g)	68	68	140	27	27	68	68
		含量 (质量份)	40	50	25	75	90	35	60
		种类	PTFE	PTFE	PTFE	FEP	FEP	FEP	FEP
	具有氟烷基链的 氟树脂	含量 (质量份)	60	50	75	25	10	65	40
		分散剂质量份	80	100	50	150	180	70	120
		式X的值	23	38	50	17	24	12	48
评价结果	算术平均粗糙度 (μm)	5	5	7	6	6	5	5	
	发电性能 (V)	0.62	0.62	0.61	0.57	0.58	0.60	0.61	
	CRT (h)	45	39	31	56	55	52	40	

[0129]

【表3】

微孔层组成	碳微粒	种类	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
			A	F	D	D	D	E
		比表面积 (m ² /g)	27	232	68	68	68	140
		含量 (质量份)	60	94	75	79	75	50
评价结果	具有氟烷基链的 氟树脂	种类	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	FEP	FEP
			40	6	25	21	25	50
		分散剂质量份	120	188	150	158	150	100
		式X的值	7	230	58	60	58	110
评价结果	算术平均粗糙度 (μm)	发电性能 (V)	6	8	6	7	6	8
			0.53	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
		CRT (h)	44	15	27	26	30	20

[0130] (实施例15)

[0131] 将碳微粒C用作碳微粒,将PTFE用作具有氟烷基链的氟树脂、将聚氧化烯烷基醚系的“Emulgen”430(花王株式会社制)用作分散剂A、将“ユニリーブ(注册商标)”70DP-950B(日油株式会社制)用作分散剂B、将水用作分散介质,将配混比设为碳微粒/PTFE/分散剂A/分散剂B=100质量份/45质量份/90质量份/90质量份,调整用于形成微孔层的涂敷液,以使不分解成分(碳微粒和具有氟烷基链的氟树脂)相对于整体量成为23%。此处,使用PTFE粒子分散在水中而成的分散液“Polyflon(注册商标)”D-210C(DAIKIN工业株式会社制)作为

PTFE的供给源。另外,在调整涂敷液时,使用行星式搅拌机使原料分散,以使涂敷液组成变得均匀。此时,式X的值计算为26。

[0132] $A-30 \times (C/B)$ (式X)。

[0133] 在如上述<导电性多孔质基材的制造方法>那样制造的导电性多孔质基材上,使用口模涂布机涂布上述用于形成微孔层的涂敷液,在100℃下干燥10分钟后,在350℃下加热10分钟,进行具有氟烷基链的氟树脂与碳微粒的粘接促进和分散剂等的分解除去,制作气体扩散电极。此处,调整涂布量,以使加热后的微孔层的单位面积重量成为20g/cm²。应予说明,在350℃、10分钟的加热中,具有氟烷基链的氟树脂不分解。

[0134] 得到的气体扩散电极的微孔层表面的算术平均粗糙度为8μm。

[0135] 接着,将得到的气体扩散电极用于阳极/阴极两极,进行发电性能评价,结果为0.60V。另外,进行CRT评价,结果是保持时间为38小时。