



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I705608 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：105142593

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/86 (2006.01)**H01M4/96 (2006.01)**H01M8/10 (2016.01)*

(30)優先權：2015/12/24 日本

2015-251254

(71)申請人：日商東麗股份有限公司(日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：三宅徹 MIYAKE, TORU (JP)；宇都宮將道 UTSUNOMIYA, MASAMICHI (JP)；

谷村寧昭 TANIMURA, YASUAKI (JP)；重田和代 SHIGETA, KAZUYO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

CN 1703548A

CN 1988225A

CN 101022164A

CN 102110822A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 50 頁

(54)名稱

氣體擴散電極

(57)摘要

本發明之氣體擴散電極，其係於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層的氣體擴散電極，其特徵為：該微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第 1 微多孔層、及第 2 微多孔層；氣體擴散電極的細孔徑分布，其至少在 10 μ m 以上 100 μ m 以下的第 1 區域、0.2 μ m 以上且小於 1.0 μ m 的第 2 區域及 0.050 μ m 以上且小於 0.2 μ m 的第 3 區域具有峰值；第 2 區域中之細孔的容積和為第 1 區域中之細孔的容積和的 10%以上 40%以下，第 3 區域中之細孔的容積和為第 2 區域中之細孔的容積和的 40%以上 80%以下。

本發明提供一種兼具耐乾化性與耐汜流性、作為氣體擴散電極的發電性能良好且低成本的氣體擴散電極。

I705608

發明摘要

※ 申請案號：105142593

※ 申請日：105/12/22

※IPC 分類：
~~H01M 4/86~~ (2006.01)
~~H01M 4/96~~ (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氣體擴散電極

【中文】

本發明之氣體擴散電極，其係於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層的氣體擴散電極，其特徵為：該微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第1微多孔層、及第2微多孔層；氣體擴散電極的細孔徑分布，其至少在 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的第1區域、 $0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1.0\mu\text{m}$ 的第2區域及 $0.050\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$ 的第3區域具有峰值；第2區域中之細孔的容積和為第1區域中之細孔的容積和的10%以上40%以下，第3區域中之細孔的容積和為第2區域中之細孔的容積和的40%以上80%以下。

本發明提供一種兼具耐乾化性與耐汨流性、作為氣體擴散電極的發電性能良好且低成本的氣體擴散電極。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氣體擴散電極

【技術領域】

【0001】燃料電池，係將氫與氧反應生成水時所產生的能量以電力方式取出的機構，其能量效率高且排放物只有水，故期待將其普及作為清潔能源。本發明係關於一種用於燃料電池的氣體擴散電極，特別是關於燃料電池中一種用作燃料電池車等之電源的高分子電解質型燃料電池所使用的氣體擴散電極。

【先前技術】

【0002】用於高分子電解質型燃料電池的電極，係於高分子電解質型燃料電池中以2個隔離件夾住而被配置於其間，於高分子電解質膜的雙面具有包含下述層的結構：形成於高分子電解質膜表面之觸媒層、與形成於該觸媒層外側之氣體擴散層。氣體擴散電極係作為電極中用以形成氣體擴散層的個別構件而通用。而且，就該氣體擴散電極所被要求的性能而言，可舉例如：氣體擴散性、用以匯集在觸媒層產生之電能的導電性、及有效地去除觸媒層表面所產生之水分的排水性等。為了得到這樣的氣體擴散電極，一般使用兼具氣體擴散能力及導電性的導電性多孔質基材。

【0003】作為導電性多孔質基材，具體可使用碳纖維

構成的碳氈、碳紙及碳布等，其中，從機械強度等的觀點來看，最佳為碳紙。

【0004】又，燃料電池係將氫與氧反應生成水時所產生的能量以電力方式取出的系統，因此若電力負載變大，亦即若將取出至電池外部的電流調大，則會產生大量的水(水蒸氣)，當該水蒸氣在低溫下凝結成水滴，而阻塞氣體擴散電極的細孔時，會導致氣體(氧或氫)對觸媒層的供給量降低，最終全部的細孔被阻塞時，會導致停止發電(此現象稱為氾流(flooding))。

【0005】為了盡量避免發生此氾流現象，氣體擴散電極被要求要具有排水性。作為提高該排水性的方法，通常係使用導電性多孔質基材上實施有撥水處理的氣體擴散電極基材來提高撥水性。

【0006】又，若將上述經撥水處理的導電性多孔質基材直接用作氣體擴散電極，由於其纖維孔隙大，因此當水蒸氣凝結時會產生大顆水滴，容易引起氾流。因此，有時會於實施有撥水處理的導電性多孔質基材上塗布分散有碳黑等導電性微粒子的塗液並進行乾燥燒結，藉此設置稱為微多孔層的層(亦稱為微孔層(micro porous layer))。又，微多孔層的作用，係具有用以避免導電性多孔質基材的粗糙度轉印至電解質膜的修補效果。

【0007】另一方面，燃料電池車用的燃料電池等，亦被要求高溫運作條件下的發電性能。在高溫下，電解質膜容易乾燥，故電解質膜的離子傳導性會降低，進而導致發電性能降低(此現象稱為乾化(dry up))。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】爲了賦予該微多孔層撥水性以防止氾流，已知使其含有氟樹脂作爲撥水性樹脂(專利文獻1、2、3)。微多孔層的作用，除了上述以外，還具有防止觸媒層穿入至孔隙大之氣體擴散電極基材的效果(專利文獻4)。

【0009】控制氣體擴散電極中之細孔徑大小的分布，係防止上述氾流或乾化的有效方法，關於此技術係記載於專利文獻5。

[專利文獻1]日本專利第3382213號公報

[專利文獻2]日本特開2002-352807號公報

[專利文獻3]日本特開2000-123842號公報

[專利文獻4]日本專利第3773325號公報

[專利文獻5]日本專利第4780814號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】然而，上述專利文獻1～5所揭示的技術，難以謀求耐氾流性與耐乾化性的兼備，又，在被要求搭載於燃料電池車這種大輸出的用途中，難以在寬廣溫度區域中得到高性能。

【0011】再者，爲了燃料電池或燃料電池車的普及，以低成本製造高性能的燃料電池是不可或缺的，因此要求全部燃料電池構件低成本化，氣體擴散電極亦不例外。本發明克服這些以往技術的缺點，提供一種兼具耐乾化性與耐氾流性、作爲氣體擴散電極的發電性能良好的

低成本氣體擴散電極。

[解決課題之手段]

【0012】爲了解決上述課題，本發明之氣體擴散電極具有以下(1)或(2)的構成。亦即，

(1)一種氣體擴散電極，其係於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層的氣體擴散電極，其特徵爲：

該微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第1微多孔層、及第2微多孔層；

氣體擴散電極的細孔徑分布，其至少在 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的第1區域、 $0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1.0\mu\text{m}$ 的第2區域及 $0.050\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$ 的第3區域具有峰值；

第2區域中之細孔的容積和爲第1區域中之細孔的容積和的10%以上40%以下，第3區域中之細孔的容積和爲第2區域中之細孔的容積和的40%以上80%以下；

或

(2)一種氣體擴散電極，其係於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層的氣體擴散電極，其特徵爲：

該微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第1微多孔層、及第2微多孔層；

第1微多孔層包含結構指數爲3.0以上的碳黑，第2微多孔層包含結構指數小於3.0的碳黑。

【0013】以下，將記載爲(1)的發明稱爲本發明之第1態樣，將記載爲(2)的發明稱爲本發明之第2態樣。而將第1態樣與第2態樣合併僅稱爲本發明。

【0014】本發明之第1態樣較佳爲：該第1區域中之細

孔的容積和為1.2mL/g以上2.0mL/g以下，該第2區域中之細孔的容積和為0.2mL/g以上0.4mL/g以下，該第3區域中之細孔的容積和為0.15mL/g以上0.30mL/g以下。

【0015】本發明之第1態樣較佳為：第1微多孔層及第2微多孔層包含碳黑。

【0016】本發明之第1態樣較佳為：第1微多孔層中之碳黑的結構指數為3.0以上，第2微多孔層中之碳黑的結構指數小於3.0。

【0017】本發明較佳為：第1微多孔層的厚度為10 μ m以上且小於50 μ m，第2微多孔層的總厚度大於10 μ m且60 μ m以下。

【0018】本發明較佳為：包含碳黑的情況下，該碳黑的灰分為0.1質量%以下。

【0019】本發明較佳為：厚度方向的氣體擴散性為30%以上。

【0020】本發明較佳為：平面方向的氣體擴散性為25cc/分鐘以上。

【0021】本發明較佳為：導電性多孔質基材為碳紙，該碳紙的厚度為220 μ m以下。

【0022】本發明較佳為：第2微多孔層位於最表面，第2微多孔層的表面粗糙度為6 μ m以下。

[發明之效果]

【0023】藉由使用本發明之氣體擴散電極，氣體擴散性高、排水性亦為良好、可謀求耐汨流性與耐乾化性的兼備，故可提供在寬廣溫度區域中發電性能高的低價燃

料電池。

【圖式簡單說明】

【0024】

第1圖係概略顯示本發明之氣體擴散電極之構成的圖。

第2圖係概略顯示本發明之氣體擴散電極之製造裝置之較佳態樣例的配置圖。

第3圖係概略顯示本發明之氣體擴散電極之製造裝置之另一較佳態樣例的配置圖。

第4圖係用以測量平面方向之氣體擴散性的裝置的概略圖。

第5圖係以水銀測孔儀測量本發明之氣體擴散電極的對數微分細孔容積的分布圖的一例。

第6圖係對數微分細孔容積之分布圖的一例。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0025】本發明之氣體擴散電極，於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層。而且，微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第1微多孔層、及第2微多孔層。

【0026】關於此本發明之氣體擴散電極，首先對導電性多孔質基材進行說明。

【0027】在固體高分子型燃料電池中，氣體擴散電極要求以下特性：用以將從隔離件供給之氣體擴散至觸媒的高氣體擴散性；用以將隨著電化學反應所產生之水排

出至隔離件的高排水性；及用以將產生之電流取出的高導電性。因此，氣體擴散電極係使用具有導電性且通常在 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的區域具有細孔徑之峰值的多孔體構成的基材，即導電性多孔質基材。

【0028】細孔徑及其分布，可藉由以水銀測孔儀所進行的細孔徑分布測量而求得。導電性多孔質基材的細孔徑，可直接使用導電性多孔質基材進行測量，亦可使用氣體擴散電極進行測量。使用氣體擴散電極進行測量的情況下，係藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察氣體擴散電極的面垂直截面(以下，面垂直係指厚度方向，面垂直截面係指與厚度方向平行的截面)，確認各層結構，並藉由SEM影像概略求出細孔部分的直徑。接著，一邊將由水銀測孔儀所得的各層之細孔徑的峰值與該SEM影像所得之概略值進行比對，一邊決定各層的細孔徑。藉由此方法，可有效地求出導電性多孔質基材的細孔徑、第1微多孔層的細孔徑及第2微多孔層的細孔徑。

【0029】作為導電性多孔質基材，具體而言，較佳為使用例如碳纖維紡織品、碳纖維抄紙體、碳纖維不織布、碳氈、碳紙、碳布等包含碳纖維的多孔質基材；發泡燒結金屬、金屬網、多孔金屬等金屬多孔質基材。其中，從耐腐蝕性優異的觀點來看，較佳為使用包含碳纖維的碳氈、碳紙、碳布等多孔質基材，再者，從吸收電解質膜之厚度方向的尺寸變化的特性，亦即「彈性」優異的觀點來看，宜使用以碳化物將碳纖維抄紙體結著而成的基材，即碳紙。

【0030】在本發明中，爲了提高氣體擴散電極的氣體擴散性以盡量提高燃料電池的發電性能，導電性多孔質基材的空隙率較佳爲80%以上，再佳爲85%以上。作爲空隙率的上限，導電性多孔質基材可保持其結構的界限爲95%左右。

【0031】針對導電性多孔質基材的空隙率，藉由離子研磨裝置(可使用Hitachi High-Technologies公司製IM4000型及其同等級產品)裁切出厚度方向的面垂直截面，並藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀察。可將與截面相接之空隙部與非空隙部二值化，並將空隙部的面積相對於整體面積的面積率作爲空隙率(%),藉此進行定義。導電性多孔質基材的空隙率，可直接使用導電性多孔質基材進行測量，亦可使用氣體擴散電極進行測量。

【0032】又，藉由使碳紙等導電性多孔質基材的厚度變薄，亦可提高氣體擴散電極的氣體擴散性，故碳紙等導電性多孔質基材的厚度較佳爲220 μm 以下，再佳爲150 μm 以下，再佳爲120 μm 以下。若使導電性多孔質基材的厚度下限爲70 μm ，則可保持機械強度，且容易進行製程中之處理，因而較佳。

【0033】爲了有效率地使用這種導電性多孔質基材製造氣體擴散電極，較佳爲在這種導電性多孔質基材捲成長條形的狀態下進行退繞，並且在捲繞至別處的期間，連續地形成微多孔層。

【0034】在本發明中，導電性多孔質基材宜使用經實施撥水處理者。撥水處理較佳使用氟樹脂等撥水性樹脂

來進行。作為導電性多孔質基材所包含的氟樹脂，可列舉：PTFE(聚四氟乙烯)(例如「TEFLON」(註冊商標))、FEP(四氟乙烯六氟丙烯共聚物)、PFA(全氟烷氧基氟樹脂)、ETFA(乙烯四氟乙烯共聚物)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PVF(聚氟乙烯)等，較佳為呈現強撥水性的PTFE或FEP。

【0035】撥水性樹脂的量並無特別限定，但較佳為導電性多孔質基材之整體100質量%中的0.1質量%以上20質量%以下左右。若在此較佳範圍內，則可充分發揮撥水性，另一方面，作為氣體之擴散管路或排水管路的細孔阻塞、或電阻上升的可能性較低。

【0036】將導電性多孔質基材進行撥水處理的方法，除了一般習知的將導電性多孔質基材浸漬於包含撥水性樹脂之分散液的處理技術以外，亦可應用藉由模塗、噴塗等將撥水性樹脂塗布於導電性多孔質基材的塗布技術。又，亦可應用以氟樹脂的濺射等乾式法(dry process)所進行的加工。此外，撥水處理之後，可因應需求增加乾燥步驟，乃至燒結步驟。

【0037】其次，針對微多孔層進行說明。本發明中，於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層，微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第1微多孔層、及第2微多孔層。此外，微多孔層只要至少為2層以上則並無特別限定，特佳為「與導電性多孔質基材相接的第1微多孔層」及「與第1微多孔層相接而位於最表面的第2微多孔層」的2層構成。首先，針對微多孔層說明共通的事項。

【0038】微多孔層係一包含碳黑、奈米碳管、奈米碳纖維、碳纖維之短纖、石墨烯、石墨等導電性微粒子的層。作為導電性微粒子，從低成本、安全性或產品品質之穩定性的觀點來看，宜使用碳黑。亦即，在本發明中，較佳為第1微多孔層及第2微多孔層皆包含碳黑。作為第1微多孔層及第2微多孔層中所包含之碳黑，從雜質少而不易降低觸媒之活性的觀點來看，宜使用乙炔黑。又，作為碳黑的雜質含量標準，可舉例如灰分，而較佳為使用灰分為0.1質量%以下的碳黑。此外，碳黑中的灰分越少越佳，特佳為灰分為0質量%的碳黑，亦即不含灰分的碳黑。

【0039】又，微多孔層，被要求導電性、氣體擴散性、水之排水性或保濕性、導熱性等特性，進一步還被要求於燃料電池內部之陽極側的耐強酸性、陰極側的耐氧化性，故微多孔層較佳為除了包含導電性微粒子以外，還包含以氟樹脂為代表的撥水性樹脂。作為微多孔層所包含之氟樹脂，係與對導電性多孔質基材進行撥水處理時宜使用的氟樹脂相同，可列舉：PTFE、FEP、PFA、ETFA等。從撥水性特別高的觀點來看，較佳為PTFE或FEP。

【0040】為了使氣體擴散電極具有微多孔層，一般於導電性多孔質基材上塗布用以形成微多孔層的塗液，亦即微多孔層形成用塗液(以下稱為塗液)。塗液通常係包含上述導電性微粒子與水或醇等的分散介質而成，大多摻合有界面活性劑等作為用以將導電性微粒子分散的分

散劑。又，使微多孔層含有撥水性樹脂的情況下，較佳為預先使塗液中含有撥水性樹脂。

【0041】作為於導電性多孔質基材上形成微多孔層的方法，亦已知轉印法：先塗布於PET薄膜等基材上，並將其微多孔層面壓接於導電性多孔質基材上，再剝離基材薄膜。然而，轉印法有製程變複雜、導電性多孔質基材與微多孔層之間無法得到充分密合性的情況。因此，作為形成微多孔層的方法，較佳為將塗液塗布於導電性多孔質基材的方法。

【0042】從生產性的觀點來看，塗液中之導電性微粒子的濃度較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上。只要黏度、導電性粒子之分散穩定性、塗液之塗布性等適宜，則濃度並無上限。使用乙炔黑作為導電性微粒子的情況下，在為水系塗液的情況，塗液中之乙炔黑的濃度較佳為以25質量%左右為上限，若在此較佳範圍內，則可避免乙炔黑彼此再凝聚而發生所謂的滲漏現象，且因黏度急劇增加而損及塗液之塗布性的可能性較低。

【0043】微多孔層的作用有：(1)保護觸媒；(2)避免孔隙大之導電性多孔質基材的表面轉印至電解質膜的修補效果；(3)防止陰極所產生之水蒸氣凝結的效果等。上述之中，為了呈現修補效果，較佳為使微多孔層具有一定程度的厚度。

【0044】本發明中，微多孔層至少具有第1微多孔層與第2微多孔層，若考量現有的導電性多孔質基材的粗糙度，較佳為微多孔層的總厚度以乾燥膜厚計為大於10 μ m且

60 μm 以下。此外，微多孔層的總厚度，在微多孔層為由第1微多孔層與第2微多孔層的2層所形成的情況下係指2層的總厚度，在微多孔層為由包含第1微多孔層與第2微多孔層的3層所形成的情況下係指3層的總厚度。若微多孔層的總厚度為10 μm 以下，則有上述修補效果不足的情況，若超過60 μm ，則有氣體擴散電極本身的氣體擴散性(穿透性)降低、或電阻變高的情況。從提高氣體擴散性或降低電阻的觀點來看，微多孔層的總厚度較佳為50 μm 以下，更佳為40 μm 以下。

【0045】此外，此處所說的微多孔層之總厚度，係指配置有第1微多孔層及第2微多孔層之導電性多孔質基材的單面上的微多孔層之總厚度，於導電性多孔質基材的雙面配置有微多孔層的情況下，對象亦僅為配置有第1微多孔層及第2微多孔層之導電性多孔質基材的單面上的微多孔層。

【0046】針對氣體擴散電極或導電性多孔質基材的厚度，可使用測微計等，一邊對基材施加0.15MPa的載重一邊進行測量。又，針對微多孔層的厚度，可從氣體擴散電極的厚度減去導電性多孔質基材的厚度而求得。再者，針對微多孔層為2層構成的情況下第2微多孔層的厚度，如第1圖所示，於形成有第1微多孔層之導電性多孔質基材上形成第2微多孔層時，可將形成第2微多孔層之部分與未形成第2微多孔層之部分的差作為第2微多孔層的厚度。於基材上形成第1微多孔層、第2微多孔層時，調整各層之厚度的情況下，係使用以上述測微計所進行的

測量法。

【0047】此外，在具有導電性多孔質基材、第1微多孔層及第2微多孔層之氣體擴散電極的狀態下求出各層厚度的情況下，可採用下述方法：使用 Hitachi High-Technologies(股)製 IM4000 等的離子研磨裝置，在厚度方向上裁切氣體擴散電極，並從以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察其面垂直截面 (厚度方向之截面) 所得到的 SEM 影像而算出。

【0048】塗液係使用上述分散劑使導電性微粒子分散所製備。為了使導電性微粒子分散，相對於導電性微粒子與分散劑的總含量 100 質量%，較佳為使用 0.1 質量%以上 5 質量%以下的分散劑使其分散。為了使該分散長時間穩定而防止塗液黏度上升且塗液不分離，增加分散劑的添加量亦為有效而較佳。

【0049】又，如上所述，使微多孔層的總厚度在乾燥後的塗膜上大於 $10\mu\text{m}$ 的情況下，較佳為將塗液的黏度保持在至少 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。若塗液的黏度低於此，則具有塗液在導電性多孔質基材的表面上流動、或塗液流入導電性多孔質基材的細孔而造成透印 (strike through) 的情況。反之，若塗液黏度過高，則具有塗布性降低的情況，故上限為 $25\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右。塗液的較佳黏度為 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更佳為 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。在本發明中，形成第1微多孔層後，接著，塗布用以形成第2微多孔層的塗液 (以下稱為第2塗液) 而形成第2微多孔層，但第2塗液的黏度較佳為低於用以形成第1

微多孔層之塗液(以下稱為第1塗液)的黏度，期望為10Pa·s以下。

【0050】如上所述，為了將塗液的黏度保持為高黏度，添加增黏劑為有效方法。此處使用的增黏劑，可為一般習知者。例如，宜使用甲基纖維素系、聚乙二醇系、聚乙醇系等。

【0051】該等分散劑和增黏劑，可為相同物質而使具有兩種功能，亦可選擇適合各功能的材料。然而，分別選定增黏劑與分散劑的情況下，較佳為選擇不會破壞導電性微粒子的分散系統及撥水性樹脂之氟樹脂的分散系統者。上述分散劑與增黏劑，此處通稱為界面活性劑。本發明的界面活性劑之總量較佳為導電性微粒子之添加質量的50質量份以上，更佳為100質量份以上，再佳為200質量份以上。界面活性劑之添加量的較佳上限，通常為導電性微粒子之添加質量的500質量份以下，若在此較佳範圍內，則在後續的燒結步驟中不易產生蒸氣或分解氣體，可確保安全性、生產性。

【0052】在導電性多孔質基材上塗布塗液，可使用市售的各種塗布裝置進行。作為塗布方式，可使用網版印刷、滾網印刷、噴塗噴霧、凹版印刷、gravure印刷、模塗裝置塗布、棒塗布、刮刀塗布、輥刀塗布裝置塗布等，但為了不受導電性多孔質基材之表面粗糙度的影響而實現塗布量的定量化，較佳為以模塗裝置所進行的塗布。又，在將氣體擴散電極裝入燃料電池時為了提高與觸媒層的密合而要求塗布面之平滑性的情況下，宜使用以

2020年5月29日修正頁

刮刀塗布裝置或輥刀塗布裝置所進行的塗布。以上列舉之塗布方法僅用以舉例，並不一定受限於此。

【0053】塗布塗液後，因應需求，將塗液的分散介質(在為水系的情況係水)乾燥去除。塗布後的乾燥溫度，在分散介質係水的情況，期望為室溫(20℃左右)至150℃以下，再佳為60℃以上120℃以下。亦可在後續的燒結步驟中一起進行該分散介質(例如水)的乾燥。

【0054】塗布塗液後，一般係以去除用於塗液之界面活性劑為目的以及將撥水性樹脂一度溶解以使導電性微粒子結著為目的，而進行燒結。

【0055】燒結的溫度因添加之界面活性劑的沸點或分解溫度而異，但較佳在250℃以上、400℃以下進行。若燒結的溫度在此較佳範圍內，則可充分達成界面活性劑的去除，另一方面，引起撥水性樹脂分解的可能性亦較低。

【0056】從生產性的觀點來看，燒結時間盡量為短時間，較佳為20分鐘以內，更佳為10分鐘以內，再佳為5分鐘以內，但若以太短的時間進行燒結，會急劇產生界面活性劑之蒸氣或分解生成物，在大氣中進行的情況下有起火的危險性。

【0057】燒結的溫度與時間係鑒於撥水性樹脂的熔點或分解溫度與界面活性劑的分解溫度而選擇最佳的溫度、時間。此外，乾燥或燒結，可在塗布第1塗液後及塗布第2塗液後分別進行，但如下所述，較佳為在塗布第1塗液及第2塗液後一併進行。

【0058】在本發明中，將設於上述導電性多孔質基材上的微多孔層至少積層2層以上於導電性多孔質基材的至少單面上。將與導電性多孔質基材相接的微多孔層稱為第1微多孔層，將從導電性多孔質基材側來看積層於第1微多孔層外側的微多孔層稱為第2微多孔層。

【0059】關於微多孔層，使用第1圖更詳細地進行說明。

【0060】此外，如上所述，本發明之第1態樣中的氣體擴散電極的細孔徑分布，其至少在 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的第1區域、 $0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1.0\mu\text{m}$ 的第2區域及 $0.050\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$ 的第3區域具有峰值；第2區域中之細孔的容積和為第1區域中之細孔的容積和的10%以上40%以下，第3區域中之細孔的容積和為第2區域中之細孔的容積和的40%以上80%以下。再者，本發明之第1態樣中的氣體擴散電極較佳為：第1區域中之細孔的容積和為 1.2mL/g 以上 2.0mL/g 以下，第2區域中之細孔的容積和為 0.2mL/g 以上 0.4mL/g 以下，第3區域中之細孔的容積和為 0.15mL/g 以上 0.30mL/g 以下。以下，對本發明之第1態樣進行說明。

【0061】本發明之第1微多孔層201，係以將第1塗液直接塗布於導電性多孔質基材的方式設置。為了提高氣體擴散性與排水性，較佳為控制第1微多孔層的空隙率及細孔徑。

【0062】本發明之第1微多孔層的細孔徑，可藉由水銀測孔儀下分布的峰值進行定義，為了使氣體擴散性為高水準，藉由使第1微多孔層在細孔徑分布中於 $0.2\mu\text{m}$ 以上

的區域具有峰值，可提高氣體擴散性，因而較佳。又，若爲了提高燃料電池在高溫下的發電性能而使細孔徑變太大，則變得無法保持燃料電池內部所產生之水蒸氣，而容易造成電解質膜乾化。又，若細孔徑太大，則亦具有塗布於第1微多孔層上的塗液滲入細孔，而導致微多孔層的表面平滑性變差的情況。因此，在本發明中，第1微多孔層較佳爲在細孔徑分布中於小於 $1.0\mu\text{m}$ 的區域具有峰值。亦即，第1微多孔層較佳爲在細孔徑分布中於第2區域具有峰值。

【0063】關於本發明之第1微多孔層的厚度，爲了展現對導電性多孔質基材之粗糙度的修補效果，如上所述，較佳爲微多孔層的總厚度大於 $10\mu\text{m}$ ，更佳爲僅第1微多孔層的厚度爲 $10\mu\text{m}$ 以上。但，從即使將下述小細孔徑之第2微多孔層積層於其上亦可確保氣體擴散性的必要性來看，第1微多孔層的厚度較佳爲小於 $50\mu\text{m}$ 。

【0064】由於是藉由將塗液塗布於導電性多孔質基材的表面而形成微多孔層，故有該塗液浸入導電性多孔質基材的空孔而於導電性多孔質基材中形成微多孔層之滲入部分203的情況。於是，本發明中各微多孔層的厚度，係除去該滲入部分，僅評價存在於導電性多孔質基材外側之部分的厚度。

【0065】本發明之第2微多孔層202，係在從導電性多孔質基材側看去第1微多孔層的外側塗布第2塗液而藉此形成。微多孔層爲僅包含第1微多孔層與第2微多孔層的2層的情況下，係將第2塗液塗布於第1微多孔層的表面。

第2微多孔層的作用在於裝入燃料電池時與觸媒層相接，而在陰極中抑制觸媒層所產生的水分(水蒸氣)的滲透，且在陽極中抑制從陰極側往陽極側反擴散來的水分的滲透，以防止電解質膜的乾燥(乾化)。因此，本發明之第2微多孔層較佳為：在細孔徑分布中於小於第1微多孔層的區域，較佳在 $0.050\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$ 的區域，更佳在 $0.050\mu\text{m}$ 以上 $0.09\mu\text{m}$ 以下，特佳在 $0.050\mu\text{m}$ 以上 $0.08\mu\text{m}$ 以下的區域，具有峰值。亦即，第2微多孔層較佳為：在細孔徑分布中於第3區域具有峰值。

【0066】本發明之第2微多孔層的厚度較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小於 $10\mu\text{m}$ 。若第2微多孔層的厚度在此較佳範圍內，則可得到抑制水蒸氣之滲透的效果，另一方面，不會降低氣體擴散性。更佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下，再佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下。

【0067】第1微多孔層之細孔徑的控制，可選擇摻合至第1塗液之導電性微粒子的種類或調整分散度，或適當選擇導電性微粒子的粒徑或形狀。作為導電性微粒子，從容易低價取得、安全性之可靠度高等理由來看，較佳為使用碳黑。為了使本發明之氣體擴散電極至少在第2區域($0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1\mu\text{m}$)具有細孔徑分布的峰值，較佳為「用於第1微多孔層之碳黑的粒子形成凝聚體(所謂的結構)，碳黑呈2維或3維的數珠連結之結構」。為了此目的，在本發明之第2態樣中，第1微多孔層中的碳黑，其結構指數為3.0以上。

【0068】亦即，在本發明之第1態樣中，第1微多孔層

較佳為包含結構指數為3.0以上的碳黑，在本發明之第2態樣中，第1微多孔層必須包含結構指數為3.0以上的碳黑。

【0069】此處，結構指數係將碳黑的DBP吸油量(cc/100g)之值除以BET比表面積(m^2/g)之值。該值越大，碳黑凝聚的分枝結構越廣，塗膜內部越容易形成大空孔。在本發明之第2態樣中，第1微多孔層中的碳黑之結構指數的上限較佳為4.5左右。若在此較佳範圍內，則碳黑的凝聚體彼此之間產生裂縫的可能性較低。

【0070】第2微多孔層中，可藉由將摻合至第2塗液之導電性微粒子的分散度調高以形成緻密的塗膜；可藉由使用導電性微粒子的粒徑小者等以降低空隙率而形成緻密的塗膜。使用碳黑作為導電性微粒子的情況下，因無法分散達一次粒徑，故塗膜的細孔徑會依二次粒徑(粒子凝聚至一定程度上之狀態的直徑)所能細緻地分散之程度而變小。又，為了使本發明之氣體擴散電極至少在第3區域($0.050\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$)具有細孔徑分布的峰值，在本發明之第2態樣中，係使用結構指數小於3.0的碳黑來作為第2微多孔層所包含之碳黑。在本發明之第2態樣中，對第2微多孔層中的碳黑而言，較佳的是結構指數為2.7以下。另一方面，較佳為使用結構指數的下限為1.5以上者。若在此較佳範圍內，則碳黑的導電性降低或塗料化時黏度降太低的可能性較低。

【0071】亦即，在本發明之第1態樣中，第2微多孔層較佳為包含結構指數小於3.0的碳黑，在本發明之第2態

樣中，第2微多孔層必須包含結構指數小於3.0的碳黑。

【0072】此處，在本發明之氣體擴散電極中，較佳分別為第1區域的峰值源自導電性多孔質基材，第2區域的峰值源自第1微多孔層，第3區域的峰值源自第2微多孔層。而且，第1區域中的細孔主要發揮本發明之氣體擴散電極之氣體擴散性的作用，故第1區域中之細孔的容積和較佳為1.2mL/g以上2.0mL/g以下。

【0073】與第2區域中之峰值對應的細孔，修補導電性多孔質基材的粗糙度(修補效果)，防止將粗糙度轉印至觸媒層，故較佳為主要存在於第1微多孔層。而且，第2區域中之細孔的容積和較佳為0.2mL/g以上0.4mL/g以下。

【0074】再者，與第3區域中之峰值對應的細孔，主要作用為抑制水蒸氣的擴散，細微的細孔較佳為存在於氣體擴散電極的觸媒側表層。而且，第3區域中之細孔的容積和較佳為0.15mL/g以上0.30mL/g以下。若在此較佳範圍內，則氣體的擴散性或產生之凝結水的排水性降低的可能性較低。

【0075】本發明之氣體擴散電極在高溫下的發電性能良好，但為了進一步提高在40℃以下之低溫下的發電性能，厚度方向的氣體擴散性較佳為30%以上，再佳為32%以上。厚度方向的氣體擴散性越高越好，但上限值較佳為40%左右。若在此較佳範圍內，則在裝入燃料電池時，即使細孔容積大，而對電池內部施加壓力，亦可維持其結構。

【0076】同樣地，為了進一步提高本發明之氣體擴散

電極在40℃以下之低溫下的發電性能，平面方向的氣體擴散性較佳為25cc/分鐘以上，再佳為50cc/分鐘以上。該平面方向的氣體擴散性，如下所述，使用氣體擴散電極，在作為基本測量條件的5kPa之壓力差中進行測量。然而，作為測量上的界限，超過190cc/分鐘則無法測量。作為實際上的上限值，較佳為使其在3kPa中為190cc/分鐘左右。若在此較佳範圍內，則可避免氣體擴散電極的厚度太大而降低厚度方向的氣體擴散性，或者空隙率太大，在裝入燃料電池的電池單元中作為氣體擴散層時，容易維持其作為氣體擴散層的結構。

【0077】第1微多孔層或第2微多孔層各層的空隙率不均、或第1微多孔層暫時無法形成厚度的情況下，亦可分2階段以上形成。積層3層以上個別的微多孔層以形成微多孔層的情況下，較佳係在上述第1微多孔層與第2微多孔層之間設置其他的微多孔層，該等層的細孔徑、空隙率較佳為與第1微多孔層或第2微多孔層相同或採取該等之中間值。

【0078】在本發明中，較佳為將第1塗液塗布於導電性多孔質基材的表面以形成第1微多孔層，並以使第2微多孔層的厚度小於10 μ m的方式將第2塗液塗布於其上。為了均勻地塗布這種薄膜，應用下述濕對濕(wet on wet)的疊層技術亦為有效：將第1塗液塗布於導電性多孔質基材上後，不進行乾燥而連續地塗布第2塗液。導電性多孔質基材的表面一般較為粗糙，亦有凹凸差接近10 μ m的情況。即使將第1塗液塗布於凹凸這麼大的表面上，乾燥後亦

無法完全消除此凹凸。第2微多孔層宜為小於 $10\mu\text{m}$ 的薄膜，故第2塗液的黏度較佳為低至一定程度。若以這樣的低黏度塗液於上述具有凹凸的面上形成薄膜，則凹凸的凹部容易滯留液體(亦即形成厚膜)，且凸部無法附著液體，在極端的情況下會無法形成第2微多孔層的薄膜。為了防止這種情況，在乾燥之前，將第1塗液與第2塗液重疊，之後一併使其乾燥，藉此可於第1微多孔層的表面均勻地形成第2微多孔層的薄膜。

【0079】如此，多層塗布時在塗布各層後不進行乾燥，而在多層塗布完成後一併進行乾燥，此情況下，只需要一個乾燥機構即可，塗布步驟亦變短，故亦可節約設備成本及生產速度。又，藉由縮短製程，一般來說亦可降低製程中高價的導電性多孔質基材損耗。

【0080】在上述多層塗布中，可應用下述方法：以模塗裝置進行第1塗液之塗布，再以模塗裝置進行第2塗液之塗布的方法；以各種輥塗裝置進行第1塗液之塗布，並以模塗裝置進行第2塗液之塗布的方法；以輥刀塗布裝置進行第1塗液之塗布，並以模塗裝置進行第2塗液之塗布的方法；以擠壓式塗布裝置(lip coater)進行第1塗液之塗布，並以模塗裝置進行第2塗液之塗布的方法；使用滑動模塗布裝置，在塗布於基材之前將第1塗液與第2塗液重疊的方法等。為了均勻地塗布高黏度的塗液，特佳為以模塗裝置或輥刀塗布裝置進行第1塗液之塗布。

【0081】針對上述模塗裝置、輥刀塗布裝置之塗布方法，「All of Converting」(日本加工技術研究會(股)編)

等現有的多數文獻中有所記載。模塗裝置係經由用以將預先量測之塗液在寬度方向上均勻分配的模具而塗布於基材上的形式。又，輥刀塗布裝置，與刀塗裝置相同地，係以設定為一定高度輥刀將預先裝有一定厚度的塗液刮去，不受基材之凹凸的影響，而使塗布面平滑的塗布方式。

【0082】本發明之較佳態樣，首先，第1種係盡量均勻地形成 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小於 $10\mu\text{m}$ 的薄膜作為第2微多孔層這樣的表層，但期望盡量提高雙面塗布有觸媒之電解質膜與氣體擴散電極的密合性(觸媒層表面與氣體擴散電極之微多孔層表面的接觸面積)。因此，期望盡量使氣體擴散電極的微多孔層表面平滑。又，於氣體擴散電極側塗布觸媒印墨的方法一般亦已為人所知(GDE法)，此情況下，為了均勻地塗布觸媒印墨，亦期望盡量先使氣體擴散電極之微多孔層的表面平滑。如此，在要求平滑性的情況下，若以輥刀塗布裝置等塗布第1塗液，暫時填平基材的粗糙，再以模塗裝置塗布第2塗液，則可得到更高的平滑性。

【0083】使用表面粗糙度Ra作為平滑性的指標，本發明之氣體擴散電極，第2微多孔層位於最表面，期望第2微多孔層之表面粗糙度Ra的值為 $6\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4\mu\text{m}$ 以下。若Ra大於 $6\mu\text{m}$ ，則與觸媒層的密合性不佳，又，若考量將觸媒印墨塗布於微多孔層表面的情況等，則認為就表面粗糙度Ra的下限而言， $0.1\mu\text{m}$ 左右為極限。又，使用碳紙作為導電性多孔質基材的情況下，基材粗糙度

一般為 $10\mu\text{m}$ 以上的較大值，故即使於其上設置第1、第2微多孔層，位於最表面之第2微多孔層的表面粗糙度 R_a 的值亦難以小至 $2\mu\text{m}$ 以下。

【0084】表面粗糙度的測量可應用各種表面粗糙度計，但微多孔層比較脆弱，故較佳為使用非接觸型的量測器。非接觸型測量器的例子有KEYENCE公司的雷射顯微鏡VX-100等。

【0085】適合製造本發明之氣體擴散電極的製造裝置，係由下述組件所構成：退繞機，用以將捲成滾筒狀的長條形導電性多孔質基材退繞；第1塗布機，用以將第1塗液塗布於藉由退繞機退繞的導電性多孔質基材上；第2塗布機，用以將第2塗液塗布於經塗布第1塗液且實質上未乾燥的導電性多孔質基材上，其配置於與配置第1塗布機之基材面側相同面側；乾燥機構，用以將塗布有第1塗液及第2塗液的導電性多孔質基材進行乾燥；及捲繞機，將所得到之氣體擴散電極捲繞。

【0086】第2及3圖中示例本發明中的特佳製造裝置。

【0087】在第2圖所示的製造裝置中，從退繞機2退繞長條形的導電性多孔質基材1，一邊以導引滾筒3適當支撐一邊進行運送，並藉由第1塗布機的第1模塗裝置4，將第1塗液塗布於導電性多孔質基材的單面。此時，通常藉由送液泵13將第1塗液從塗液槽12供給至模塗裝置。較佳為藉由過濾器14進行過濾。藉由設置於與第1模塗裝置4相同基材面側的第2塗布機之第2模塗裝置5，將第2塗液塗布於第1塗液之塗布面上後，一併以乾燥機構7進行乾

2020 年 5 月 29 日修正頁

燥，並以捲繞機 9 將氣體擴散電極捲繞。此外，通常亦藉由送液泵 13 將第 2 塗液從塗液槽 12 供給至模塗裝置。較佳為藉由過濾器 14 進行過濾。又，如第 2 圖所示，較佳為在乾燥機構 7 之後設置燒結機 8 以在線上進行燒結。又，以模塗裝置進行塗液之塗布時，可使用背壓滾筒 6，在捲繞時為了保護塗布面，亦可將從分隔紙之退繞機 11 退繞的分隔紙 10 與產品一同捲繞。

【0088】在第 3 圖所示的製造裝置中，設置輥刀塗布裝置 40 取代第 2 圖中的第 1 模塗裝置 4。以輥刀塗布裝置進行塗布的情況下，係一邊將塗料供給至液壩 42 一邊運送基材，並用刀輥 41 刮取塗料，使其形成期望的塗布量。

【0089】如第 2 圖或第 3 圖所示，在將複數層設置於基材上時，藉由一併進行該等複數層的乾燥，可簡化乾燥機構，又可縮短從退繞到捲繞的步驟，故生產性高，基材斷裂時亦可減少損耗。

【0090】本發明之氣體擴散電極，係以使觸媒層與氣體擴散電極相接的方式，將其壓接於雙面設有觸媒層之電解質膜的兩側，再裝入隔離件等構件組裝單電池以用作燃料電池。此時，將第 2 微多孔層與觸媒層相接組裝即可。

[實施例]

【0091】以下，藉由實施例具體說明本發明。實施例所使用之材料、導電性多孔質基材的製作方法及燃料電池的電池性能評價方法顯示如下。

【0092】<材料>

導電性多孔質基材

• 以下述方式製備得到厚度 $150\mu\text{m}$ 、空隙率85%的碳紙。

【0093】將TORAY(股)製聚丙烯腈系碳纖維「TORAYCA」(註冊商標)T300(平均單纖維直徑： $7\mu\text{m}$)裁切成12mm的長度，以水為製造媒介連續地進行製造，再浸漬於聚乙烯醇的10質量%水溶液，經過乾燥的造紙步驟，捲繞成滾筒狀，得到碳短纖維之單位面積重量為 $15\text{g}/\text{m}^2$ 的長條形碳纖維紙。相對於碳纖維紙100質量份，添加之聚乙烯醇的附著量相當於20質量份。

【0094】準備將鱗片狀石墨(平均粒徑： $5\mu\text{m}$)、酚醛樹脂及甲醇以5：10：85的質量比進行混合的分散液。以相對於碳短纖維100質量份，樹脂成分(酚醛樹脂+鱗片狀石墨)為130質量份的方式，將上述分散液連續地含浸於上述碳纖維紙，經過在溫度 100°C 下乾燥5分鐘的樹脂含浸步驟後，捲繞成滾筒狀而得到樹脂含浸碳纖維紙。酚醛樹脂係使用將可溶酚醛樹脂型酚醛樹脂與酚醛清漆型酚醛樹脂以1：1的質量比進行混合者。

【0095】將熱板互相平行地設置於平板壓合機中，並於下熱板上配置分隔物，在熱板溫度 180°C 下進行熱處理5分鐘。

【0096】將經進行壓縮處理的碳纖維紙作為前驅物纖維片，導入保持氮氣環境的最高溫度為 2400°C 的加熱爐中，經過進行燒製的碳化步驟後，捲繞成滾筒狀而得到碳紙。所得到之碳紙的密度為 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、空隙率為85%。

- 除了調整碳纖維的單位面積重量、壓縮處理時的分隔物厚度，使碳化後的厚度為 $180\mu\text{m}$ 以外，以與厚度 $150\mu\text{m}$ 、空隙率85%的碳紙相同的方式，得到厚度 $180\mu\text{m}$ 、空隙率85%的碳紙。

- 再者，作為比較用，調整碳纖維的單位面積重量、壓縮處理時的分隔物厚度，得到碳化後的厚度為 $250\mu\text{m}$ 的碳紙。

【0097】結構指數3.0以上的碳黑 CB_1

DBP吸油量 $140\text{cc}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $41\text{m}^2/\text{g}$ 、結構指數3.4

結構指數3.0以上的碳黑 CB_2

DBP吸油量 $125\text{cc}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $41\text{m}^2/\text{g}$ 、結構指數3.1

結構指數小於3.0的碳黑 CB_3

DBP吸油量 $175\text{cc}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $67\text{m}^2/\text{g}$ 、結構指數2.6

結構指數小於1.5的碳黑 CB_4

DBP吸油量 $174\text{cc}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $254\text{m}^2/\text{g}$ 、結構指數0.69

撥水性樹脂

- 「NEOFLON」(註冊商標)FEP分散液ND-110(FEP樹脂、大金工業(股)製)

界面活性劑

- 「TRITON」(註冊商標)X-100(NACALAI TESQUE(股)製)

<基材及微多孔層的厚度測量>

針對基材(氣體擴散電極及導電性多孔質基材)的厚度，使用NIKON(股)製數位厚度計「DIGIMICRO」，一邊對基材施加0.15MPa的載重一邊進行測量。

【0098】針對微多孔層的厚度，在將塗液塗布於基材上時有確認塗布厚度的情況下，係將氣體擴散電極的厚度減去導電性多孔質基材的厚度進行測量。亦即，針對第1微多孔層的厚度，藉由僅塗布有第1微多孔層之基材的厚度與導電性多孔質基材之厚度的差值，求出第1微多孔層的厚度。此時，不包含浸入導電性多孔質基材之微多孔層的厚度。又，針對第2微多孔層的厚度，如第1圖所示，於形成有第1微多孔層的導電性多孔質基材上形成第2微多孔層時，藉由形成第2微多孔層之部分與未形成第2微多孔層之部分的差值，調整第2微多孔層的厚度。

【0099】又，針對塗布塗液並進行燒結所得到之氣體擴散電極中的微多孔層的厚度，使用日立製作所(股)製S-4800作為掃描式電子顯微鏡，從氣體擴散電極的面垂直截面，在導電性多孔質基材、第1微多孔層、第2微多孔層的各區域中，將「導電性多孔質基材與第1微多孔層之界面」與「第2微多孔層與第1微多孔層之界面」的距離作為第1微多孔層的厚度，求出10處視野下的平均值。

【0100】再者，將第1微多孔層與第2微多孔層之界面與第2微多孔層表面之間的距離作為第2微多孔層的厚度，求出10處視野下的平均值。

【0101】製作氣體擴散電極的截面時，係使用Hitachi

High-Technologies(股)製離子研磨裝置IM4000。測量中掃描式電子顯微鏡影像的倍率，對第1微多孔層係以1000倍至2000倍進行測量，對第2微多孔層係以2000倍至3000倍進行測量。

【0102】<細孔徑測量>

導電性多孔質基材、微多孔層的細孔徑，係藉由汞滲法，求出在測量壓力6kPa～414MPa(細孔徑30nm～400μm)的範圍下測量所得到之細孔徑分布的峰值直徑。此外，較近的細孔徑區域中出現複數峰值的情況，係採用最高峰值的峰值直徑。使用島津製作所公司製Autopore9520作為測量裝置。

【0103】此處，細孔徑的峰值，係在以水銀測孔儀測量細孔所得到之對數微分細孔容積分布圖(第5圖)的曲線中，將目標區域中的極大點(有複數極大點的情況下係選取最大的極大點)作為該區域的峰值，將其位置作為細孔徑。

【0104】又，在上述對數微分細孔容積分布圖(第5圖)的曲線中，即使在目標區域中無極大點的情況，如第6圖所示，只要該區域中具有向上凸出的谷肩(shoulder)部分，則判斷該區域具有峰值。此外，區域中具有向上凸出的谷肩部分，係指該區域中的細孔徑分布形成向上凸出的曲線。

【0105】又，細孔容積和，係在將對數微分細孔容積分布圖對細孔徑積分所得到的累算數據中，從測量對象之細孔徑的大細孔徑的累算容積值，減去小細孔徑的累

算數據而求得。例如，第2區域($0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1.0\mu\text{m}$ 的區域)中的細孔容積和，係從至 $0.2\mu\text{m}$ 為止的累算數據減去至 $1.0\mu\text{m}$ 為止的累算數據而求得。

【0106】<表面粗糙度測量>

針對應測量之氣體擴散電極的微多孔層表面，使用KEYENCE(股)製雷射顯微鏡VK-X100，在接物鏡10倍、無截斷(cut-off)的狀態下進行粗糙度測量，藉此求出算術平均粗糙度Ra，對10處視野進行此測量，將其平均值作為表面粗糙度的值。

【0107】<厚度方向的氣體擴散性>

使用西華產業製水蒸氣氣體水蒸氣滲透擴散評價裝置(MVDP-200C)，於氣體擴散電極的一面(1次側)流通欲測量擴散性的氣體，於另一面(2次側)流通氮氣。將1次側與2次側的壓力差控制在 0Pa 附近($0\pm 3\text{Pa}$)(亦即，幾乎無壓力差所引起的氣體流通，而僅藉由分子擴散引起氣體的移動現象)，藉由2次側的氣體濃度計，測量達到平衡時的氣體濃度，將該值(%)作為厚度方向的氣體擴散性指標。

<平面方向的氣體擴散性>

使用西華產業製水蒸氣氣體水蒸氣滲透擴散評價裝置(MVDP-200C)，在如第4圖所示的管路系統中，最初僅開啓閥A(303)，維持閥B(305)關閉的狀態，使氮氣313流入一次側管路A(302)，於質流控制器(301)流通既定量(190cc/分鐘)的氣體，調整壓力控制器(304)，使氣體壓力相對於大氣壓施加 5kPa 。在位於氣體室A(307)與氣體

室 B(309)之間的密封材料(312)上設置氣體擴散電極樣品(308)。接著，關閉閥 A(303)，開啓閥 B(305)，使氮氣流入管路 B(306)。流入氣體室 A(307)的氮氣通過氣體擴散電極樣品(308)的空隙移動至氣體室 B(309)，通過管路 C(310)，再通過氣體流量計(311)而排放至大氣中。測量此時於氣體流量計(311)流通的氣流量(cc/分鐘)，將該值作為平面方向的氣體擴散性。

【0108】<發電性能評價>

於電解質膜・觸媒層一體成形的產品(於日本 GORE 製的電解質膜「GORE-SELECT」(註冊商標)之雙面形成日本 GORE 製觸媒層「PRIMEA」(註冊商標)者)的兩側，以使觸媒層與微多孔層相接的方式夾住所得之氣體擴散電極，藉由進行熱壓，製作膜電極接合體(MEA)。將該膜電極接合體裝入燃料電池用單電池，使電池溫度為 40℃、燃料利用效率為 70%、空氣利用效率為 40%、加濕陽極側的氫、陰極側的空氣使露點溫度分別為 75℃、60℃而進行發電，將提高電流密度而停止發電的電流密度之值(電流密度界限)作為耐氾流性的指標。又，於電池溫度 90℃ 下進行相同的測量，作為耐乾化性的指標。再者，亦測量一般運作條件(電池溫度 70℃)下的發電性能。

【0109】(實施例 1)

一邊使用捲繞式運送裝置運送捲繞成滾筒狀的厚度 150 μ m、空隙率 85%之碳紙，一邊將其浸漬於裝滿「以使氟樹脂濃度成為 2 質量%的方式分散於水中而成的撥水性樹脂分散液」的浸漬槽以進行撥水處理，以設定為

100℃的乾燥機構7進行乾燥，並以捲繞機進行捲繞，得到經撥水處理的導電性多孔質基材。使用以水將FEP分散液ND-110稀釋成FEP為2質量%濃度者，作為撥水性樹脂分散液。

【0110】其次，如第2圖概略所示，準備一種捲繞式的連續塗布裝置，其係於具備退繞機2、導引滾筒3、背壓滾筒6、分隔紙退繞機11、捲繞機9的運送裝置上具備2組模塗裝置(4、5)、乾燥機構7及燒結機8。

【0111】作為該經撥水處理的導電性多孔質基材，將厚度150 μ m、空隙率85%、寬度約400mm的碳紙捲成400m滾筒狀的捲材(original fabric)設於退繞機2。

【0112】藉由設置於退繞部、捲繞部、塗布裝置部的驅動滾筒運送捲材。首先，使用第1模塗裝置4塗布第1塗液後，連續地藉由第2模塗裝置5塗布第2塗液，在乾燥機構7中藉由100℃的熱風使水分乾燥，再於將設定溫度為350℃的燒結機8中進行燒結後，以捲繞機9進行捲繞。

【0113】此外，塗液係以如下方式製備。

【0114】第1塗液：

以星形齒輪混合機將15質量份的結構指數3.0以上之碳黑CB₁、5質量份的FEP分散液(「NEOFLON」(註冊商標)ND-110)、15質量份的界面活性劑(「TRITON」(註冊商標)X-100)、65質量份的蒸餾水進行揉合，以製備塗液。此時的塗液黏度為7.5Pa·s。

【0115】第2塗液：

以星形齒輪混合機將5質量份的結構指數小於3.0之

碳黑 CB₃、2質量份的 FEP 分散液(「NEOFLON」(註冊商標)ND-110)、7質量份的界面活性劑(「TRITON」(註冊商標)X-100)、86質量份的蒸餾水進行揉合，以製備塗液。調整條件，在塗布第1塗液時，以使燒結後之微多孔層的單位面積重量成為 16 g/m² 的方式進行調整。此時，第1微多孔層的厚度為 25 μm。再者，在塗布第2塗液時，以使第2微多孔層的厚度成為 3 μm 的方式進行製備。

【0116】如此，測量經製備之氣體擴散電極的細孔徑分布的結果顯示於表1。

【0117】又，以使微多孔層與觸媒層相接的方式，將以上述方式製備之氣體擴散電極熱壓接於雙面設置觸媒層之電解質膜的兩側，裝入燃料電池的單電池，在 40℃ 與 70℃ 及 90℃ 的各溫度下進行發電性能(電流密度界限)評價。

【0118】連同其他物性值，顯示於表1、表2。

【0119】(實施例2)

除了將實施例1中第1塗液所包含之碳黑變更爲結構指數 3.0 以上的碳黑 CB₂ 以外，全部與實施例1相同的方式得到氣體擴散電極。

【0120】(實施例3)

除了將實施例1中碳紙的厚度變更爲 180 μm 以外，全部與實施例1相同的方式得到氣體擴散電極。

【0121】(實施例4)

除了將實施例3中第1塗液所包含之碳黑變更爲結構指數 3.0 以上的碳黑 CB₂ 以外，全部與實施例3相同的方式

得到氣體擴散電極。

【0122】(實施例 5)

在實施例 1 中，除了使用空隙率 85%、厚度 250 μm 的碳紙作為導電性多孔質基材以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。與實施例 1 相同地，將該氣體擴散電極裝入燃料電池用單電池，並進行發電性能評價。

【0123】(實施例 6)

除了將實施例 5 中第 1 塗液所包含之碳黑變更為結構指數 3.0 以上的碳黑 CB₂ 以外，全部與實施例 5 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0124】(比較例 1)

將實施例 1 中第 1 微多孔層的碳黑變更為結構指數小於 3.0 的碳黑 CB₃，並將第 2 微多孔層的碳黑變更為結構指數小於 1.5 的碳黑 CB₄，除此以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。與實施例 1 相同地，將該氣體擴散電極裝入燃料電池用單電池，並進行發電性能評價。此例中，在細孔徑分布中第 2 區域未得到峰值，該區域之細孔的容積和為較小值。

【0125】(比較例 2)

除了將實施例 1 中第 1 微多孔層的碳黑變更為結構指數小於 1.5 的碳黑 CB₄ 以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0126】此例中，在細孔徑分布中第 2 區域未得到峰值，該區域之細孔的容積和為較小值。

【0127】(比較例 3)

2020 年 5 月 29 日修正頁

除了將實施例 1 中第 1 微多孔層中的碳黑變更爲結構指數小於 3.0 的碳黑 CB₃以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0128】此例中，在細孔徑分布中第 2 區域未得到峰值，該區域之細孔的容積和爲較小值。

【0129】(比較例 4)

除了將實施例 5 中第 1 微多孔層中的碳黑變更爲結構指數小於 3.0 的碳黑 CB₃以外，全部與實施例 5 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0130】(實施例 7)

除了將實施例 1 中第 1 微多孔層的厚度變更爲 22 μm、第 2 微多孔層的厚度變更爲 6 μm 以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0131】(實施例 8)

除了將實施例 7 中第 1 塗液所包含之碳黑變更爲結構指數 3.0 以上的碳黑 CB₂以外，全部與實施例 7 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0132】(實施例 9)

除了使實施例 1 中第 2 微多孔層的厚度爲 11 μm 以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0133】(實施例 10)

除了將實施例 9 中第 1 塗液所包含之碳黑變更爲結構指數 3.0 以上的碳黑 CB₂以外，全部與實施例 9 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0134】(實施例 11)

除了使實施例 1 中第 1 微多孔層的厚度為 $50\mu\text{m}$ 以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0135】(實施例 12)

除了將實施例 11 中第 1 塗液所包含之碳黑變更爲結構指數 3.0 以上的碳黑 CB_2 以外，全部與實施例 11 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0136】(實施例 13)

在實施例 1 中，以水稀釋第 1 塗液，使其容易滲入導電性多孔質基材，並使微多孔層厚度幾乎與實施例 1 相符，除此以外，全部與實施例 1 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0137】(實施例 14)

除了將實施例 13 中第 1 塗液所包含之碳黑變更爲結構指數 3.0 以上的碳黑 CB_2 以外，全部與實施例 13 相同的方式得到氣體擴散電極。

【0138】[表 1]

		單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
導電性 多孔質基材	厚度	μm	150	150	180	180	250	250	150	150	150
	空隙率	%	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	細孔徑分布的峰值	μm	34	34	37	37	40	40	34	34	34
	撥水性樹脂		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
第 1 微多孔層	厚度	μm	25	25	25	25	25	25	22	22	22
	單位面積重量	g/cm ²	16	16	16	16	16	16	14	14	14
	細孔徑分布的峰值	μm	0.29	0.31	0.41	0.42	0.38	0.39	0.28	0.29	0.25
	碳黑的結構指數		3.4	3.1	3.4	3.1	3.4	3.1	3.4	3.1	3.4
第 2 微多孔層	撥水性樹脂種類		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
	厚度	μm	3	3	3	3	3	3	6	6	11
	細孔徑分布的峰值	μm	0.095	0.095	0.12	0.12	0.1	0.1	0.12	0.12	0.12
	碳黑的結構指數		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
細孔容積和	撥水性樹脂種類		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
	比例(第 2 區域/第 1 區域)	%	18.9	19.1	16.4	16.4	9.3	9.4	17.4	17.8	16.6
	比例(第 3 區域/第 2 區域)	%	64	64	60	60	64	63	78	77	88
	和(第 1 區域)	mL/g	1.53	1.52	1.81	1.79	2.78	2.76	1.48	1.46	1.52
氣體擴散電極	和(第 2 區域)	mL/g	0.289	0.290	0.296	0.293	0.258	0.259	0.258	0.260	0.252
	和(第 3 區域)	mL/g	0.186	0.185	0.178	0.176	0.165	0.164	0.201	0.199	0.221
	微多孔層的總厚度	μm	28	28	28	28	28	28	28	28	33
	厚度方向氣體擴散性	%	32	32	29	29	29	29	31	31	29
	平面氣體擴散性	cc/分鐘	102	100	115	113	141	136	94	92	89
	微多孔層的表面粗糙度	μm	3.9	3.8	4.3	4.4	5.6	5.7	4.2	4.3	4.3
	發電性能(@40℃)	A/cm ²	1.74	1.72	1.51	1.47	1.55	1.53	1.61	1.58	1.38
	發電性能(@70℃)	A/cm ²	2.48	2.45	2.39	2.36	2.34	2.31	2.35	2.30	2.36
	發電性能(@90℃)	A/cm ²	1.67	1.62	1.65	1.60	1.55	1.53	1.72	1.69	1.76

【0139】[表 2]

		單位	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
導電性 多孔質基材	厚度	μm	150	150	150	150	150	150	150	150	250
	空隙率	%	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	細孔徑分布的峰值	μm	34	34	34	40	40	34	34	40	40
	撥水性樹脂		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
第 1 微多孔層	厚度	μm	22	50	50	25	25	25	25	25	25
	單位面積重量	g/cm ²	14	28	28	20	20	16	20	16	16
	細孔徑分布的峰值	μm	0.26	0.25	0.26	0.37	0.39	-	0.08	0.08	0.08
	碳黑的結構指數		3.1	3.4	3.1	3.4	3.1	2.6	0.69	2.6	2.6
	撥水性樹脂種類		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
第 2 微多孔層	厚度	μm	11	3	3	3	3	3	3	3	3
	細孔徑分布的峰值	μm	0.12	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.11	0.08	0.08
	碳黑的結構指數		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	0.69	2.6	2.6	2.6
	撥水性樹脂種類		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
細孔容積和	比例(第 2 區域/第 1 區域)	%	16.8	27.4	27.4	42.1	42.7	6.1	7.2	42.7	7.0
	比例(第 3 區域/第 2 區域)	%	86	48	48	40	40	420	345	95	275
	和(第 1 區域)	mL/g	1.51	1.38	1.37	1.03	1.02	1.65	1.52	0.89	1.72
	和(第 2 區域)	mL/g	0.254	0.378	0.376	0.434	0.436	0.1	0.11	0.38	0.12
	和(第 3 區域)	mL/g	0.219	0.182	0.181	0.178	0.176	0.42	0.38	0.36	0.33
氣體擴散電極	微多孔層的總厚度	μm	33	53	53	28	28	28	28	28	28
	厚度方向氣體擴散性	%	29	27	27	27	27	29	32	29	29
	平面氣體擴散性	cc/分鐘	85	66	64	45	44	85	55	68	68
	微多孔層的表面粗糙度	μm	4.4	3.8	3.9	6.0	6.1	7.2	7.8	8.5	8.5
	發電性能(@40℃)	A/cm ²	1.32	1.40	1.37	1.41	1.37	1.22	1.19	1.37	1.1
	發電性能(@70℃)	A/cm ²	2.31	2.31	2.25	2.32	2.29	2.31	2.22	2.29	2.18
	發電性能(@90℃)	A/cm ²	1.75	1.71	1.68	1.75	1.73	1.55	1.43	1.54	1.54

[產業上之可利用性]

【0140】本發明之氣體擴散電極，其氣體擴散性高、排水性亦為良好、可謀求耐氾流性與耐乾化性的兼備，故適合用作在寬廣溫度區域中發電性能高的低價燃料電池的電極。

【符號說明】

【0141】

1	導電性多孔質基材
2	退繞機
3	導引滾筒(非驅動)
4	第1模塗裝置
5	第2模塗裝置
6	背壓滾筒
7	乾燥機構
8	燒結機
9	捲繞機(驅動)
10	分隔紙
11	退繞機(分隔紙用)
12	塗液槽
13	送液泵
14	過濾器
40	輥刀塗裝置
41	刀輥
42	液壩
201	第1微多孔層

202	第 2 微 多 孔 層
203	在 導 電 性 多 孔 質 基 材 的 微 多 孔 層 滲 入
301	質 流 控 制 器
302	管 路 A
303	閥 A
304	壓 力 控 制 器
305	閥 B
306	管 路 B
307	氣 體 室 A
308	氣 體 擴 散 電 極 樣 品
309	氣 體 室 B
310	管 路 C
311	氣 體 流 量 計
312	密 封 材 料
313	氮 氣

申請專利範圍

1. 一種氣體擴散電極，其係於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層的氣體擴散電極，其中，

該微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第 1 微多孔層、及第 2 微多孔層；

氣體擴散電極的細孔徑分布，其至少在 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的第 1 區域、 $0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1.0\mu\text{m}$ 的第 2 區域及 $0.050\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$ 的第 3 區域具有峰值；

第 2 區域中之細孔的容積和為第 1 區域中之細孔的容積和的 10% 以上 40% 以下，第 3 區域中之細孔的容積和為第 2 區域中之細孔的容積和的 40% 以上 80% 以下。

2. 如請求項 1 之氣體擴散電極，其中，

該第 1 區域中之細孔的容積和為 1.2mL/g 以上 2.0mL/g 以下；

該第 2 區域中之細孔的容積和為 0.2mL/g 以上 0.4mL/g 以下；

該第 3 區域中之細孔的容積和為 0.15mL/g 以上 0.30mL/g 以下。

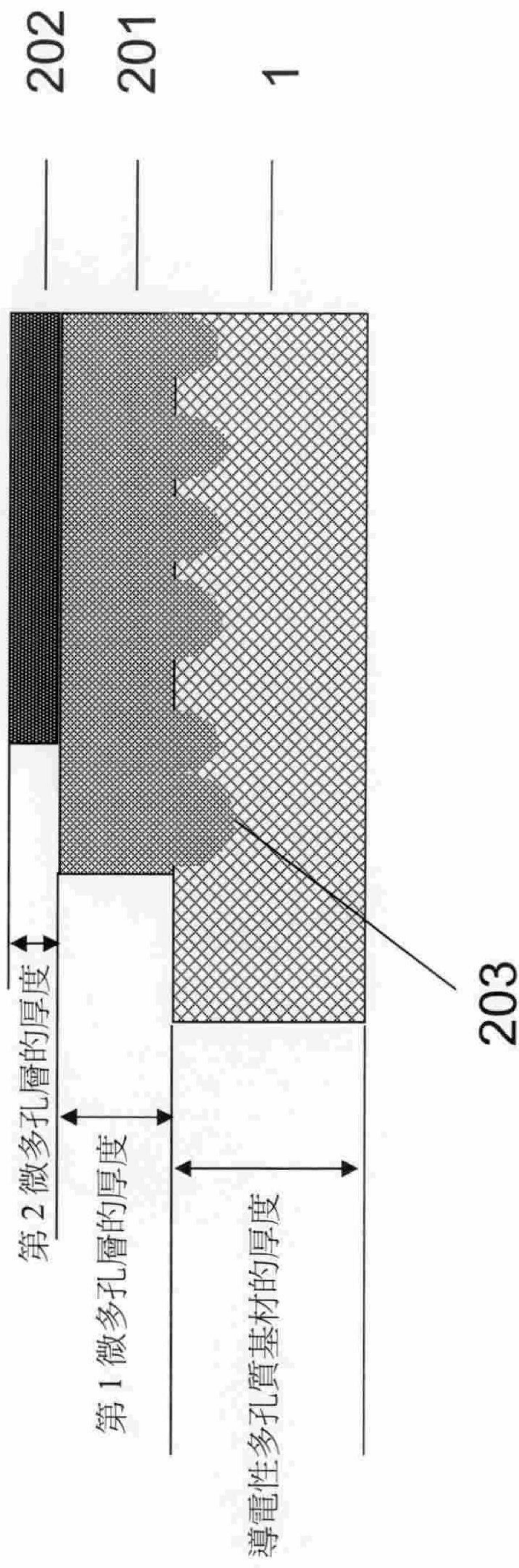
3. 如請求項 1 之氣體擴散電極，其中，第 1 微多孔層及第 2 微多孔層包含碳黑。

4. 如請求項 3 之氣體擴散電極，其中，第 1 微多孔層中之碳黑的結構指數為 3.0 以上，第 2 微多孔層中之碳黑的結構指數小於 3.0。

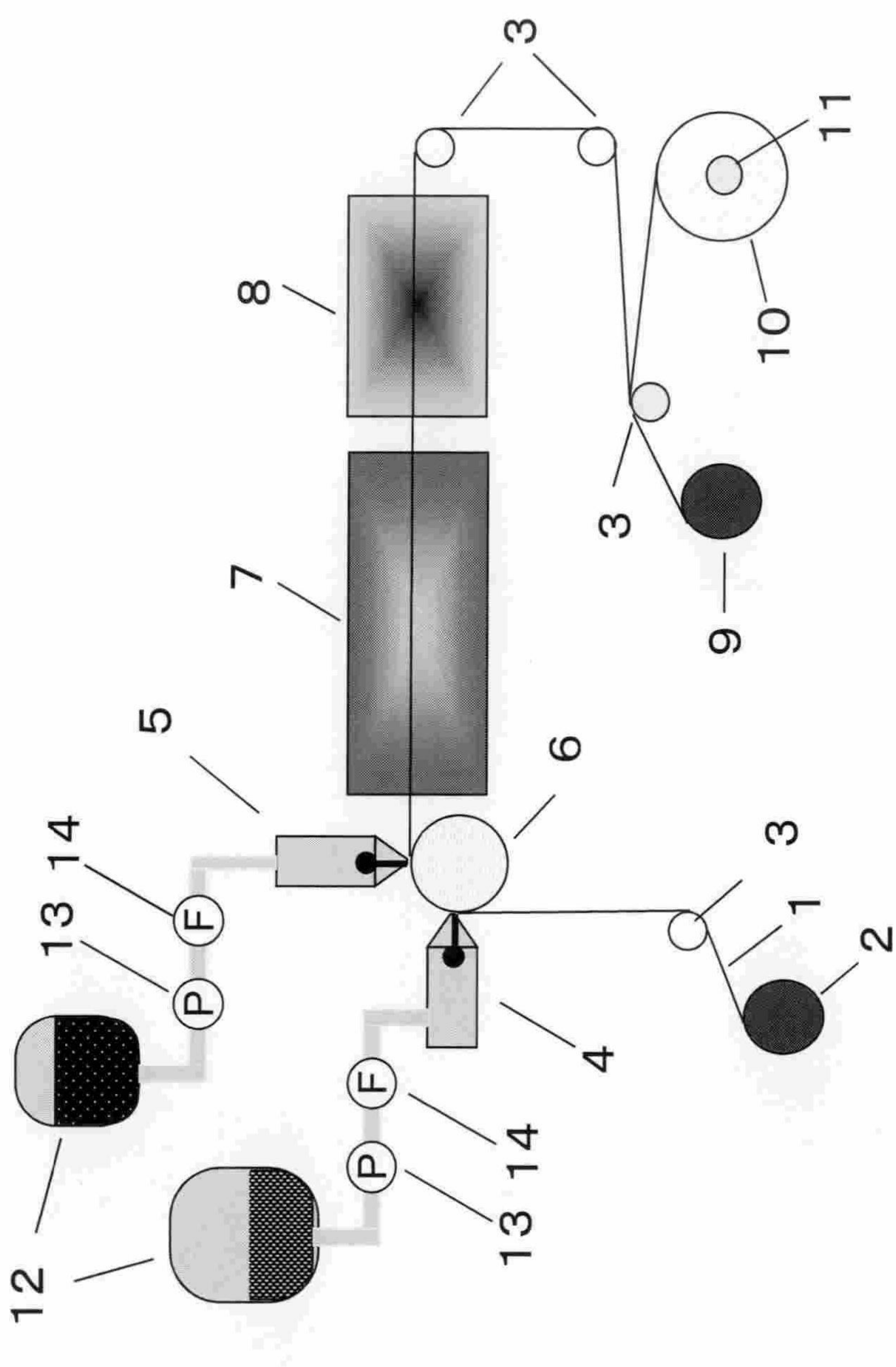
2020 年 5 月 29 日修正本

- 5.一種氣體擴散電極，其係於導電性多孔質基材的至少單面具有微多孔層的氣體擴散電極，其中，
- 該微多孔層至少具有與導電性多孔質基材相接的第 1 微多孔層、及第 2 微多孔層；
- 第 1 微多孔層包含結構指數為 3.0 以上的碳黑，
- 第 2 微多孔層包含結構指數小於 3.0 的碳黑。
- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之氣體擴散電極，其中，
- 第 1 微多孔層的厚度為 $10\mu\text{m}$ 以上且小於 $50\mu\text{m}$ ；
- 第 2 微多孔層的厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小於 $10\mu\text{m}$ ；
- 微多孔層的總厚度大於 $10\mu\text{m}$ 且為 $60\mu\text{m}$ 以下。
- 7.如請求項 3 至 5 中任一項之氣體擴散電極，其中，該碳黑的灰分為 0.1 質量%以下。
- 8.如請求項 1 至 5 中任一項之氣體擴散電極，其厚度方向的氣體擴散性為 30%以上。
- 9.如請求項 1 至 5 中任一項之氣體擴散電極，其平面方向的氣體擴散性為 25cc/分鐘以上。
- 10.如請求項 1 至 5 中任一項之氣體擴散電極，其中，導電性多孔質基材為碳紙，該碳紙的厚度為 $220\mu\text{m}$ 以下。
- 11.如請求項 1 至 5 中任一項之氣體擴散電極，其中，
- 第 2 微多孔層位於最表面；
- 第 2 微多孔層的表面粗糙度為 $6\mu\text{m}$ 以下。

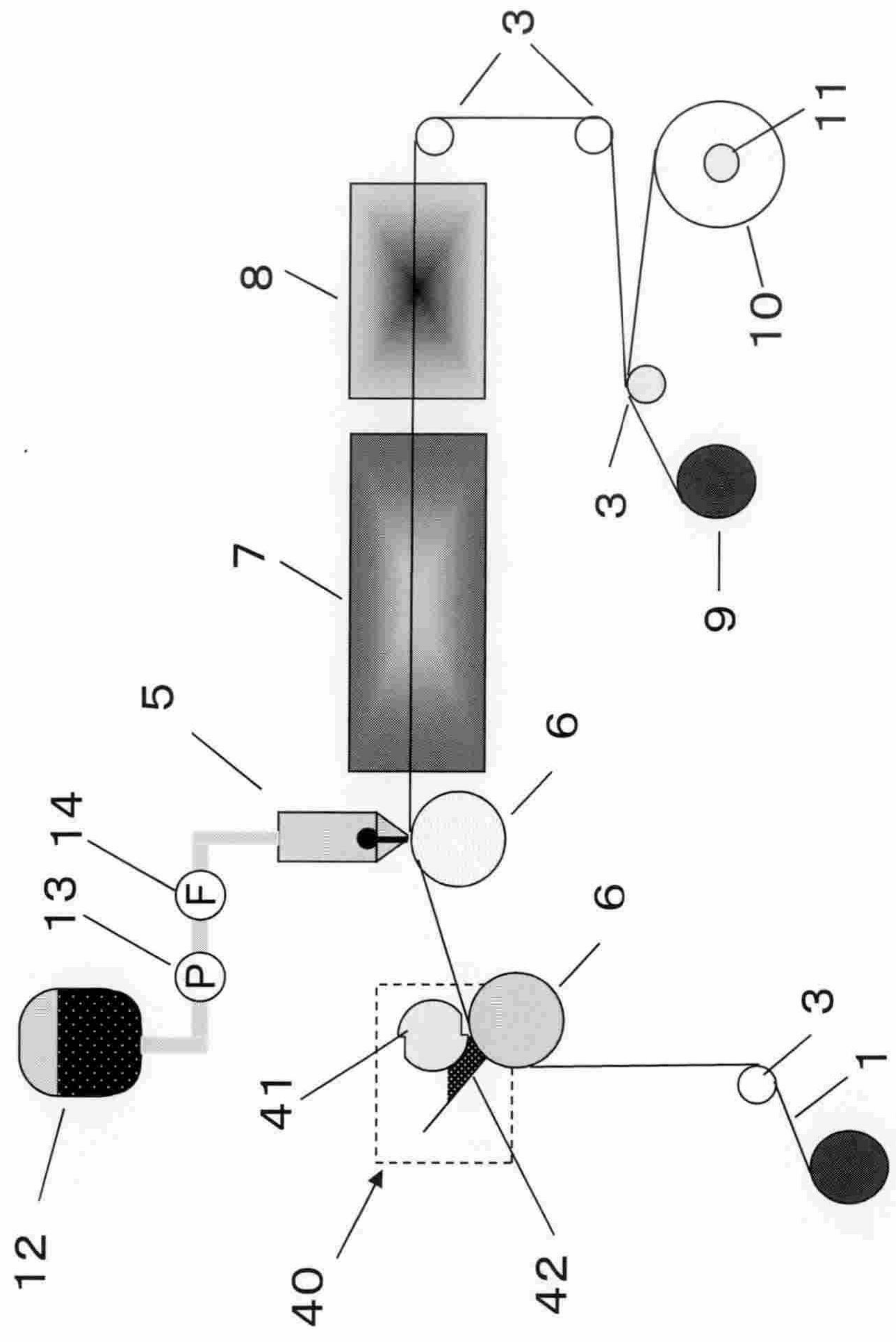
圖式



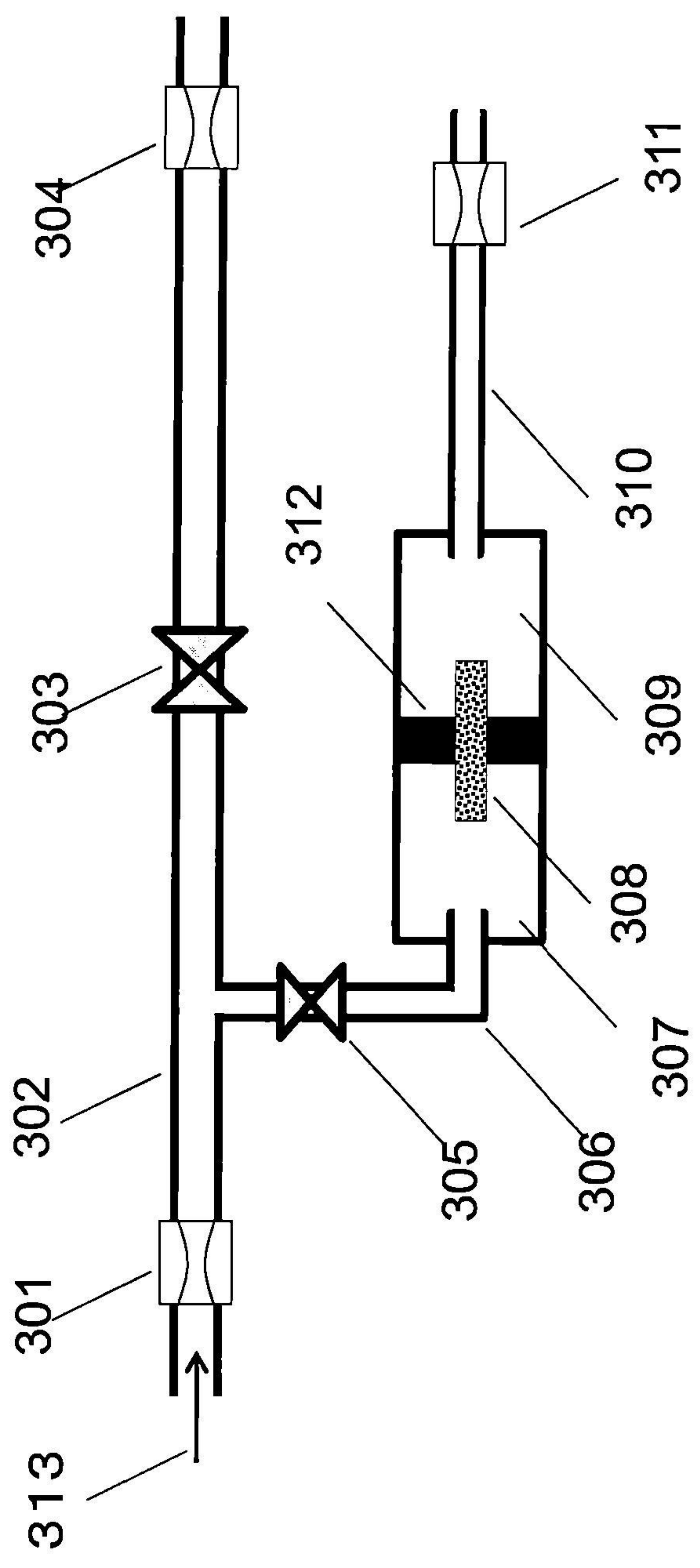
第1圖



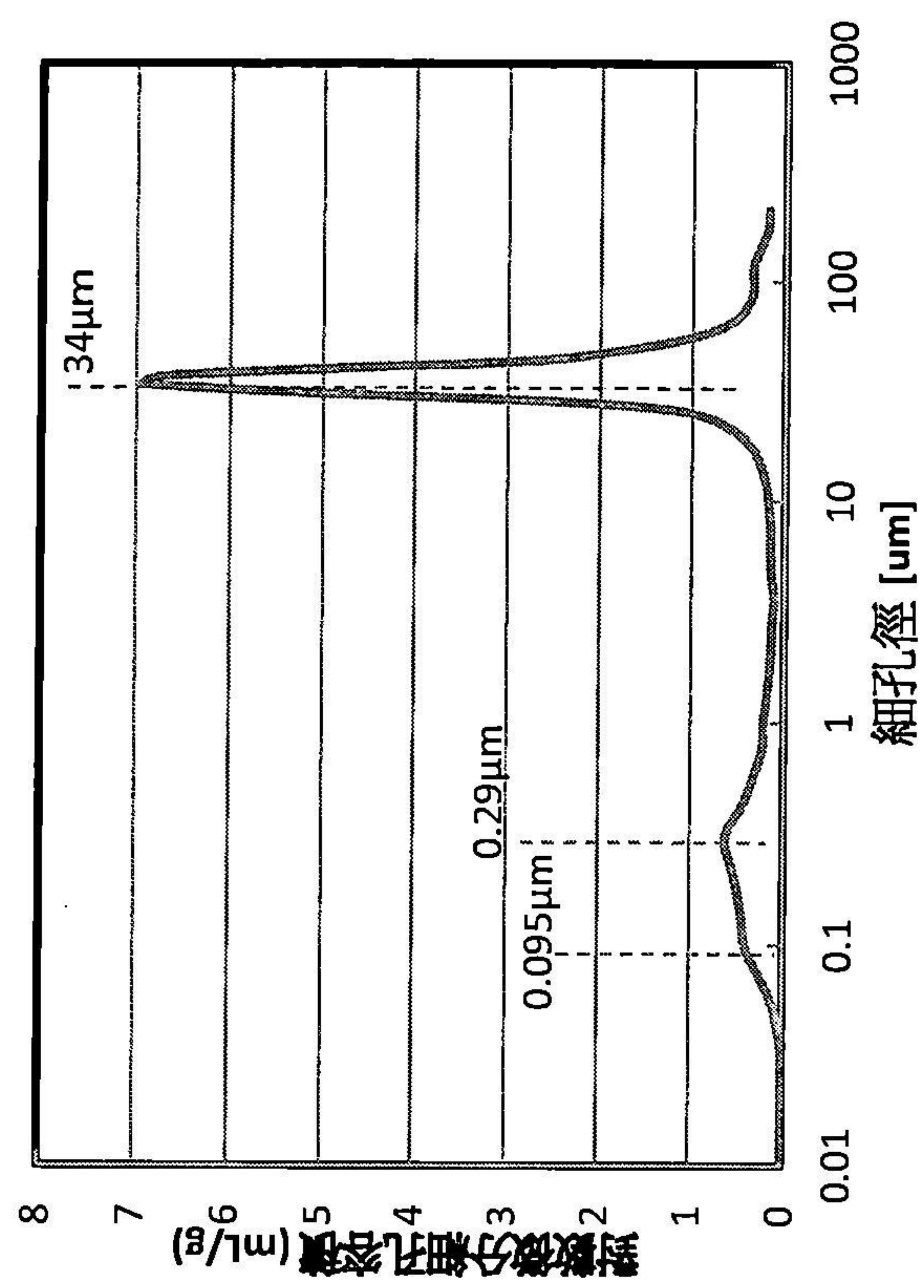
第2圖



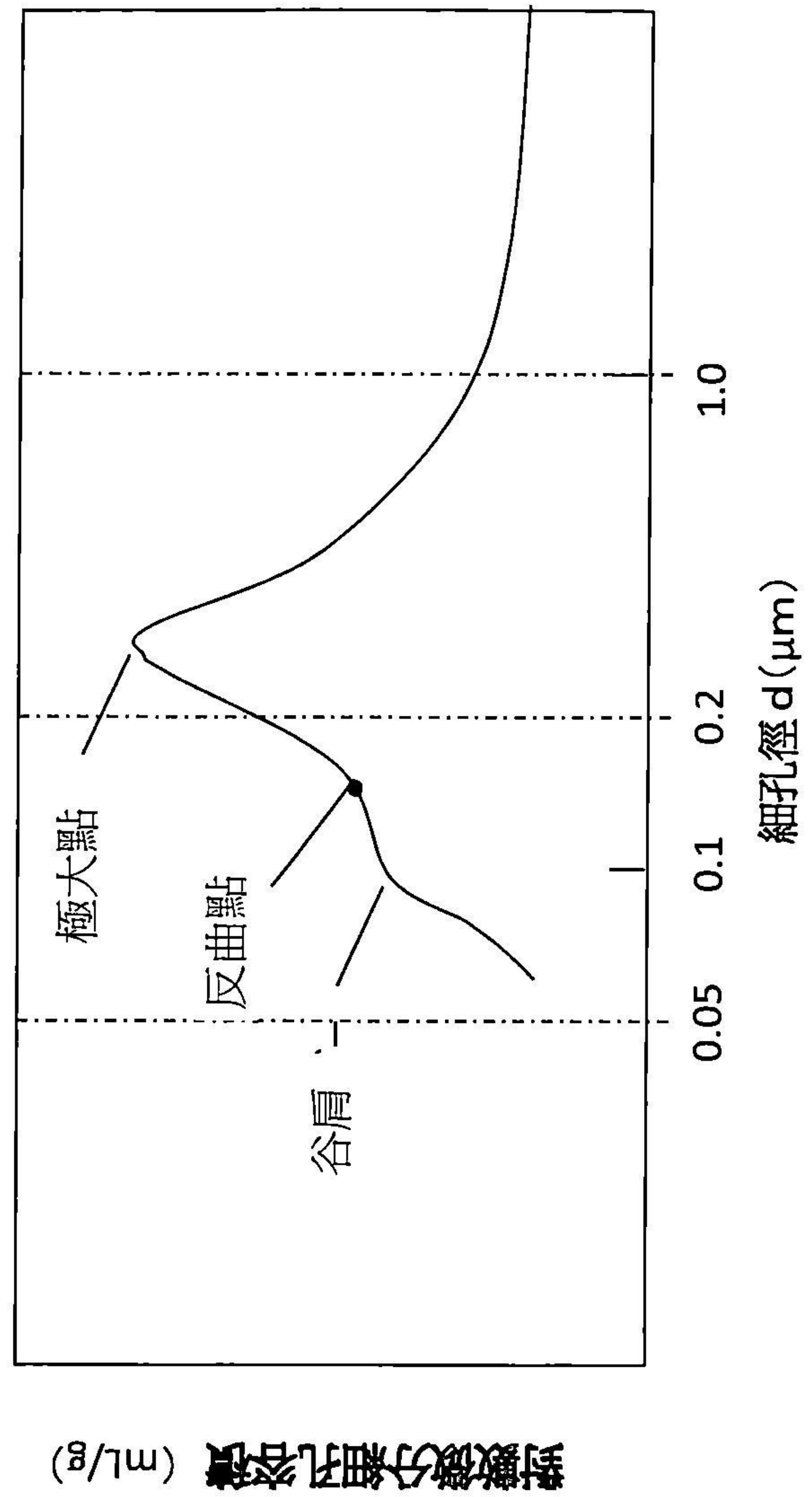
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖