

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580001851.7

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1906784A

[22] 申请日 2005.2.21

[21] 申请号 200580001851.7

[30] 优先权

[32] 2004.2.23 [33] JP [31] 046521/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/002691 2005.2.21

[87] 国际公布 WO2005/081339 日 2005.9.1

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.30

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 吉田昭彦 山内将树 堀喜博

内田诚

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

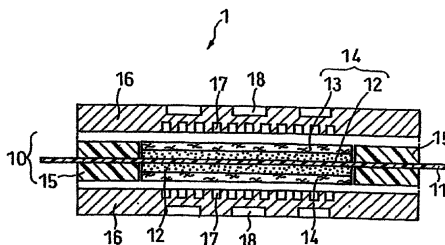
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 4 页

## [54] 发明名称

气体扩散层和使用气体扩散层的燃料电池

## [57] 摘要

通过优化气体扩散层的表面形状，提供具有优异的耐微短路性和抗滞水性能的气体扩散层。在用于气体扩散电极的气体扩散层中，所述的气体扩散电极至少包括：含电极催化剂的催化剂层和具有电子传导性和气体扩散性的气体扩散层，并使得位于其与催化剂层接触的第一表面反面的气体扩散层第二表面比第一表面粗糙。第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 10 至 50，第二表面的最大高度  $Ry_2$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 100 至 500。



1. 一种用于气体扩散电极的气体扩散层，所述的气体扩散电极至少包括：含电极催化剂的催化剂层；和具有电子传导性和气体扩散性的气体扩散层，

其中使得位于所述气体扩散层第一表面反面的所述气体扩散层的第二表面比所述的第一表面粗糙，所述的第一表面与所述的催化剂层接触，

所述第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 10 至 50，并且

所述第二表面的最大高度  $Ry_2$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 100 至 500。

2. 如权利要求 1 所述的气体扩散层，其包括多孔导电基质。

3. 如权利要求 1 所述的气体扩散层，其包括至少一层斥水导电层。

4. 如权利要求 1 所述的气体扩散层，其包括至少一层主要由多孔导电基质构成的第一层和设置在所述第一层和所述催化剂层之间的斥水导电层，

其中所述的斥水导电层在催化剂层一侧的表面对应于所述的第一表面。

5. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的气体扩散层，其中所述第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 20 至 40。

6. 如权利要求 1-5 中任意一项所述的气体扩散层，其中所述第二表面的算术平均表面粗糙度  $Ra_2$  为 20 至 500。

7. 一种燃料电池，其包括：具有氢离子传导聚合物电解质膜、一对夹有所述聚合物电解质膜的催化剂层、一对位于所述催化剂层外表

面上的气体扩散层的膜电极组件；和一对位于所述膜电极组件外表面上的隔板，

其中使得位于所述气体扩散层第一表面反面的所述气体扩散层的第二表面比所述的第一表面粗糙，所述的第一表面与所述的催化剂层  
5 接触，

所述第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 10 至 50，

所述第二表面的最大高度  $Ry_2$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 100 至 500，并且

10 所述的第一表面面向所述的催化剂层，所述的第二表面面向所述的隔板。

8. 如权利要求 7 所述的燃料电池，其中所述的气体扩散层包括多孔导电基质。

15

9. 如权利要求 7 所述的燃料电池，其中所述的气体扩散层包括至少一层斥水导电层。

20

10. 如权利要求 7 所述的燃料电池，其中所述的气体扩散层包括至少一层主要由多孔导电基质构成的第一层和设置在所述第一层和所述催化剂层之间的斥水导电层，并且

所述的斥水导电层在催化剂层一侧的表面对应于所述的第一表面。

25

11. 如权利要求 7-10 中任意一项所述的燃料电池，其中所述第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 20 至 40。

30

12. 如权利要求 7-11 中任意一项所述的燃料电池，其中所述第二表面的算术平均表面粗糙度  $Ra_2$  为 20 至 500。

## 气体扩散层和使用气体扩散层的燃料电池

### 5 技术领域

本发明涉及一种用于气体扩散电极的气体扩散层。更具体地，本发明涉及用于燃料气体的气体扩散电极的气体扩散层。本发明涉及包括使用所述气体扩散层的气体扩散电极的燃料电池。

### 10 背景技术

使用阳离子（氢离子）导电聚合物电解质的传统聚合物电解质燃料电池通过使含氢燃料气体与含氧氧化剂气体如空气发生电化学反应来产生电和热。

图 5 是说明设计成安装在传统聚合物电解质燃料电池中的单元电  
15 池（unit cell）基本结构的横截面示意图。图 6 是说明设计成安装在图 5 所示的单电池（unit cell）100 中的膜电极组件基本结构的横截面示意图。如图 6 所示，在膜电极组件 101 中，在能够选择性传送氢离子的聚合物电解质膜 111 的每个表面上形成有催化剂层 112（其由氢离子传导性聚合物电解质和在碳粉上负载电极催化剂如铂金属催化剂得到的  
20 催化剂本体构成）。

作为聚合物电解质膜 111，现在广泛使用的是由全氟磺酸（如购自 E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., USA 的 Nafion（商品名））制成的聚合物电解质膜。

在每层催化剂层 112 的外表面上形成有使用如经过斥水（water  
25 repellent）处理的碳纸而具有气体渗透性和电子传导性的气体扩散层 113。催化剂层 112 和气体扩散层 113 结合构成气体扩散电极 114（阳极或阴极）。

传统的单电池 100 由膜电极组件 101、密封垫 115 和一对隔板 116  
30 构成。密封垫 115 排列在电极的外周，其间夹有聚合物电解质膜 111，以防止提供的燃料气体和提供的氧化剂气体泄露，并防止它们彼此混合。通常预先将密封垫 115 与电极和聚合物电解质膜 111 整合在一起。

在一些情况下，电极与聚合物电解质膜 111 和密封垫 115 的结合体被称为“膜电极组件”。

膜电极组件 101 的外表面上设置有一对用于机械固定膜电极组件 101 的隔板 116。隔板 116 与膜电极组件 101 接触的表面上形成有气道 117，其用于将反应气体体（燃料气体或氧化剂气体）提供给气体扩散电极 114，并将含有电极反应产物和未反应的反应气体的气体从反应地点移除至电极外部。

气道 117 尽管可以独立于隔板 116 而形成，但是通常其通过在隔板表面提供凹槽而形成，如图 5 所示。

当将燃料气体提供给隔板 116 中之一的气道 117，将氧化剂气体提供给隔板 116 中另外一个的气道 117 时，在几十至几百  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的实际电流密度下，将膜电极组件 101 用一对隔板 116 固定而制成的单个单电池 100 可以产生约 0.7 至 0.8 V 的电动势。

然而，当聚合物电解质燃料电池用作电源时通常需要产生几至几百伏的电压。因此，实际上将所需数目的单电池串联叠加使用。

为了将反应气体提供给气道 117，需要有集管 (manifold)，其中将提供反应气体用的管分支到相应数目的隔板 116 中，且分支管与隔板 116 上的气道直接相连。具体地，其中提供反应气体用的外部管与隔板 116 直接相连的集管被称为“外集管”。

另一方面，有另一种结构比较简单的称为“内集管”的集管。内集管由其上形成有气道 117 的隔板 116 中形成的孔构成。气道 117 的进口和入口与这些孔相连。反应气体可以从这些孔直接提供给气道 117。

气体扩散层 (GDL) 113 也称作“GDM”(气体扩散介质) 或者“后衬层”。它用来将作为发电用能源的化学物质在传送过程中不产生任何损耗的情况下均匀地提供给催化剂层 112，并用来将产生的电能转移至外部电路。因此，要求气体扩散层 113 对反应气体如燃料气体或氧化剂气体的透气性高，排水能力强且电子传导性高。

为了使其具有透气性，气体扩散层 113 具有多孔结构，从而可以从排列成与气体扩散层 113 接触的气道 117 提供反应气体，并使其均匀地扩散至催化剂层 112 中的催化剂。

为了使气体扩散层 113 具有排水能力，以便于除去催化剂层 112 中反应生成的水，将以碳氟树脂或类似物所代表的斥水聚合物分散在气体扩散层 113 的孔内。这样使气体扩散层 113 具有斥水性，防止了气体扩散层 113 中水的阻塞（滞水（flooding））。

- 5 此外，还需要气体扩散层 113 具有传导反应所需电子和所生成电子的功能。为了获得这种电子传导性，使用电子传导材料如碳纤维、金属纤维或者碳细粉形成气体扩散层 113。

如上文所述的传统气体扩散层 113 典型地通过如下方法制造：首先将多孔电子传导材料（如用作气体扩散层 114 基质的碳纸或碳布）  
10 用斥水树脂（如碳氟树脂）涂覆，接着形成斥水导电层（斥水碳层）（附图中未显示），其包括涂层基质的一个表面（即与催化剂层 112 接触的表面）上的碳和斥水聚合物。

尽管气体扩散层 113 通常以上述方式制造，然而为了应付近来提供更高输出、延长使用寿命和降低成本的趋势，人们对其制造方法和  
15 成品形状的改进进行了各种尝试。

例如，为了通过气体扩散层 113 增强排水能力，专利文件 1 提出在气体扩散层 113 与催化剂层 112 接触的表面形成凹凸不平（having asperities）的斥水碳层，以便增加蒸发面积，发电产生的水分可以在此蒸发。

20 在专利文件 2 中，为了增加催化剂层 112 中催化剂与聚合物电解质膜 111 中电解质之间的接触面积以显著促进催化剂的利用，从而实现高输出和成本降低，提出在催化剂层 112 与聚合物电解质膜 111 接触的表面形成凹凸。

专利文件 1：JP 2001-283869 A

25 专利文件 2：JP 2831061 B

## 发明内容

已经尝试过如上文所述通过使气体扩散层 113 或催化剂层 112 的表面凹凸不平来改进电池性能，但是这些尝试均伴随着缺陷。

30 具体地，尽管从改进抗滞水（anti-flooding）性能的角度来说如上文所述形成凹凸是有效的，但是如果存在有可能穿透聚合物电解质膜

111 的尖锐突起,那么将气体扩散电极 114 彼此隔离的功能则会受到损坏。此外,即使凹凸是钝的,它们也可能会损伤聚合物电解质膜 111。

气体扩散层 113 或者催化剂层 112 表面上的凹凸对聚合物电解质膜 111 施加压力。结果,尽管在初始阶段不会影响燃料电池的发电,在其连续工作的过程中仍然会出现问题,如损坏聚合物电解质膜 111 而降低电池性能,穿透聚合物电解质膜 111 在气体扩散电极 113 之间引起微短路,从而妨碍发电。

考虑到上述问题,本发明的一个目的是提供用于气体扩散电极的气体扩散层,其必定可以用来容易地实现表现出优异抗滞水性能的燃料电池,可以保护聚合物电解质膜不受损坏,并可以防止电池性能降低。本发明的另一个目的是通过使用上述气体扩散层,提供表现出优异抗滞水性能、可以保护聚合物电解质膜不受损坏、并可以防止电池性能降低的燃料电池。

#### 问题解决方式

为了克服上述问题,本发明提供用于气体扩散电极的气体扩散层,所述的气体扩散电极至少包括:含电极催化剂的催化剂层;和具有电子传导性和气体扩散性的气体扩散层,

其中使得位于气体扩散层第一表面反面的气体扩散层第二表面比第一表面粗糙,其中所述的第一表面与催化剂层接触,

第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 10 至 50,

第二表面的最大高度  $Ry_2$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 100 至 500。

本发明的气体扩散层可以包括多孔传导基质和多孔传导基质一个表面上形成的斥水导电层。在这种情况下,光滑的第一表面对应于斥水导电层的表面,粗糙的第二表面对应于多孔传导基质的表面。

根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定的表面粗糙度与根据 ISO 4287 表面粗糙度测量方法测定的表面粗糙度相同。

第一表面的最大高度 ( $Ry_1$ ) 较小,意味着第一表面更为平滑。在本发明中,使得  $Ry_1$  为 10 至 50。当第一表面的  $Ry_1$  大于 50 时,第一表面上形成凹凸,可能对聚合物电解质膜施加压力。因此,  $Ry_1$  大于 50

不是优选的。具体地，从克服上述问题并进一步确保本发明效果的角度来说，优选地使  $Ry_1$  为 20 至 45。这是由于当  $Ry_1$  为 20 或更高时，将会变得容易形成平滑的第一表面。

在本发明中，第二表面位于第一表面的反面，其最大高度 ( $Ry_2$ ) 为 100 至 500。当第二表面的  $Ry_2$  小于 100 时，流经隔板气道的反应气体所带走的水分的量将会很小，使气体扩散性降低。当第二表面的  $Ry_2$  大于 500 时，凹凸的长度将会等于或大于构成隔板气道的槽的深度，可能会阻塞气道。具体地，从克服问题并进一步确保本发明效果的角度来说， $Ry_2$  的优选范围是 200 至 300。

在具有上述结构的本发明的气体扩散层中，由于使气体扩散层的一个表面（第一表面）平滑并使其另一表面（第二表面）粗糙，平滑的第一表面可以保护聚合物电解质膜不受压力和损坏，因此防止了聚合物电解质膜损坏引起的电池输出降低。类似地，粗糙的第二表面可以有助于改善抗滞水性能，从而防止滞水所导致的电池输出降低。人们可以容易且确定地实现即使当燃料电池工作了很长时间仍可以充分防止电池输出降低的燃料电池。

此外，本发明提供燃料电池，其包括：具有氢离子传导聚合物电解质膜、一对夹有聚合物电解质膜的催化剂层、一对位于催化剂层外表面上的气体扩散层的膜电极组件；和一对位于膜电极组件外表面上的隔板，

其中使得位于气体扩散层第一表面反面的气体扩散层第二表面比第一表面粗糙，所述的第一表面与催化剂层接触，

第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 10 至 50，

第二表面的最大高度  $Ry_2$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 100 至 500，

第一表面面向催化剂层，第二表面面向隔板。

由于本发明的燃料电池采用了上述本发明的气体扩散层，平滑的第一表面可以保护聚合物电解质膜不受压力和损坏，从而防止了聚合物电解质膜损坏而导致的电池输出降低。类似地，粗糙的第二表面可以有助于改善抗滞水性能，从而防止滞水所导致的电池输出降低。具



体地，即使当燃料电池工作了很长时间，仍然可以充分地防止电池输出降低。

### 发明效果

根据本发明，可以提供气体扩散层，其必定可以用来容易地实现表现出优异抗滞水性能的燃料电池，可以保护聚合物电解质膜不受损坏，并可以防止由于滞水和聚合物电解质膜损坏导致的电池性能降低。此外，根据本发明，使用上述的气体扩散层，可以容易且确定地得到表现出优异抗滞水性能、可以保护聚合物电解质膜不受损坏、并可以防止电池输出降低的燃料电池。

10

### 附图说明

图 1 是说明设计成安装在本发明的聚合物电解质燃料电池中的单电池基本结构的横截面示意图。

图 2 是说明设计成安装在图 1 所示的单电池 1 中的膜电极组件基本结构的横截面示意图。

图 3 是说明气体扩散层平滑的第一表面表面粗糙度 ( $Ry_1$ ) 和单电池 A 至 M 的耐微短路性 (micro short-circuit resistance) 之间关系的曲线图。

图 4 是说明单电池 A 至 M 的放电特性的曲线图。

图 5 是说明设计成安装在传统聚合物电解质燃料电池中的单电池基本结构的横截面示意图。

图 6 是说明设计成安装在图 5 所示的单电池 100 中的膜电极组件基本结构的横截面示意图。

### 具体实施方式

参考附图对本发明的优选实施方式进行说明。应当理解到，相同或相应的组件指定的参考编号相同，并省略去重复说明。

图 1 是说明设计成安装在本发明的聚合物电解质燃料电池中的单电池基本结构的横截面示意图。图 2 是说明设计成安装在图 1 所示的单电池 1 中的膜电极组件基本结构的横截面示意图。如图 2 所示，在膜电极组件 10 中，在能够选择性传送阳离子（氢离子）的氢离子传导

聚合物电解质膜 11 的每个表面上形成有催化剂层 12，催化剂层 12 包含氢离子传导性聚合物电解质和使碳粉负载电极催化剂（如铂金属催化剂）得到的催化剂本体。

5 作为聚合物电解质膜 11，可以使用由全氟磺酸（如购自 E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., USA 的 Nafion（商品名））制成的聚合物电解质膜。

催化剂层 12 可以根据任何本领域的传统方法使用墨水(ink)形成，以形成由含有其上负载了贵金属电极催化剂的导电碳粒子的分散液、阳离子（氢离子）传导聚合物电解质和分散介质构成的催化剂层。催化剂层 12 可以预先在聚合物电解质膜 11 的表面上形成，或者预先在气体扩散层 13 的表面上形成。

应当注意到，本文所用的术语“含有聚合物电解质的分散液”不仅包括聚合物电解质被分散的情况，还包括聚合物电解质部分被溶解、其余部分不溶但是被分散的情况。

15 此外，还应当注意到，本文所用的术语“分散介质”可以是能够分散所用聚合物电解质的液体，能够溶解聚合物电解质的液体，或能够部分溶解聚合物电解质并分散其余部分的液体。

催化剂层 12 的外表面上形成有包括多孔导电基质的气体扩散层 13。催化剂层 12 和气体扩散层 13 结合在一起构成气体扩散电极（阳极或阴极）14。本发明的特征在于气体扩散层 13 的结构，下文将对其进行说明。

膜电组件（MEA）10 由聚合物电解质膜 11、一对催化剂层 12 和一对气体扩散层 14 构成。MEA 10 可以通过任何本领域的传统技术来制造。

25 为了有效地利用催化剂层 12 的反应区以便生成高的电池输出并有提高 MEA 10 装配过程的效率，与传统的 MEA 类似，在 MEA 10 中，使气体扩散层 13 的面积比催化剂层 12 大一号，并使催化剂层 12 位于气体扩散层 13 的中心部分，使得将气体扩散层 13 的外周（边缘部分）位于催化剂层 12 的外部。

30 在聚合物电解质膜 11 的表面上预先形成催化剂层 12 的情况下，MEA 10 可以通过下列方法制造：首先在聚合物电解质膜 11 的每个表

面上形成催化剂层 12, 将其上形成有催化剂层的聚合物电解质膜 11 夹在  
一对气体扩散层 13 之间, 并通过已知的传统方法将其整体接合。

在气体扩散层 13 的表面上预先形成催化剂层 12 的情况下, MEA  
10 可以通过下列方法制造: 首先通过在气体扩散层的表面上形成催化  
5 剂层 12, 制备两个其上具有催化剂层 12 的气体扩散层 13, 接着在气  
体扩散层 13 之间插入聚合物电解质膜 11, 使得每个催化剂层 12 均面  
向聚合物电解质膜 11, 最后通过已知的传统方法将其整体接合。

本发明的单电池 1 包括 MEA 10、密封垫 15 和一对隔板 16。密封  
垫 15 排列在气体扩散电极 14 的外周, 其间夹有聚合物电解质膜 11,  
10 以防止提供的燃料气体和提供的氧化剂气体泄露, 并防止它们彼此混  
合。预先将密封垫 15 与气体扩散电极 14 和聚合物电解质膜 11 整合在  
一起。在一些情况下, 将它们的结合体称为“MEA”。

膜电极组件 10 的外表面上设置有一对用于机械固定膜电极组件  
10 的隔板 16。隔板 16 与膜电极组件 10 接触的表面上形成有气道 17,  
15 其用于将反应气(燃料气体或氧化剂气体)提供给气体扩散电极 14,  
并将含有电极反应产物和未反应的反应气体的气体从反应地点移除至  
电极外部。

气道 17 可以独立于隔板 16 而形成, 但是, 在图 1 中, 通过形成  
凹槽而将气道 17 形成在隔板 16 的表面上。

20 当将燃料气体提供给隔板 16 中之一的气道 17, 将氧化剂气体提供  
给隔板 16 中另外一个的气道 17 时, 在几十至几百  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的实际电流  
密度下, 将 MEA 10 用一对隔板 16 固定而制成的单个单电池可以产生  
约 0.7 至 0.8 V 的电动势。

然而, 当聚合物电解质燃料电池用作电源时通常需要产生几至几  
25 百伏的电压。因此, 实际上将所需数目的单电池串联叠加使用(附图  
中未显示)。

尽管在附图中没有显示, 为了将反应气体提供给气道 17, 需要有  
集管, 其中将提供反应气体用的管分支到所用相应数目的隔板 16 中,  
且分支管与隔板 16 上的气道直接相连。

30 在本发明中, 可以使用外集管或内集管。

为了克服上述的传统问题, 本发明的气体扩散层 13 是用于气体扩

散电极的气体扩散层，所述的气体扩散电极至少包括：含电极催化剂的催化剂层和具有电子传导性和气体扩散性的气体扩散层，其中位于气体扩散层第一表面反面的气体扩散层第二表面比与催化剂层接触的第一表面粗糙，第一表面的最大高度  $Ry_1$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 10 至 50，第二表面的最大高度  $Ry_2$  根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定为 100 至 500。

将具有上述结构的本发明的气体扩散层 13 设置在单电池 1 中，使得平滑的第一表面与催化剂层 12 接触（即聚合物电解质膜 11 一侧），使粗糙的第二表面与隔板 16 接触，由此可以保护聚合物电解质膜 11 不受压力和损坏，从而防止聚合物电解质膜 11 损坏所导致的电池输出降低。此外，粗糙的第二表面的凹凸有助于改善抗滞水性能，从而防止滞水所导致的电池输出降低。因此，人们必定可以容易地实现即使当燃料电池工作了很长时间仍可以充分防止电池输出降低的燃料电池。

在本发明的气体扩散层 13 中，将气体扩散层 13 结合到单电池 1 中之前，应当在保持第一表面（其与其上具有催化剂层 12 的聚合物电解质膜 11 接触）平滑的同时，通过形成凹凸使气体扩散层 13 与隔板 16 接触的第二表面变得粗糙。

这是因为，考虑到对聚合物电解质膜 11 的损坏，优选地使位于聚合物电解质膜 11 一侧的气体扩散层 13 的第一表面平滑。

反应地点的集中和产物水的部分生成所导致的温度分布变化可能会造成水的分布或保持不均匀，在许多情况下会导致滞水。但是，在催化剂层 12 和气体扩散层 13 之间的界面（其为反应地点）处，使气体扩散层 14 的第一表面平滑可以增加具有气体扩散性、电子传导性和氢离子传导性的三相界面并使其均匀，从而可以避免反应地点集中，以防止滞水。

同时，通过故意使气体扩散层 13 的第二表面粗糙来使气体扩散层 13 凹凸不平，可以将隔板 16 的气道 17 内的反应气气流从层流变成湍流，从而达到防止水滞留在气体扩散层 13 中的效果和加速排除水的效果。

此外，当位于催化剂层 12 一侧的气体扩散层 13 的第一表面平滑

时，通过气体扩散层 13 与隔板 16 接触的第二表面的凹凸变成湍流的反应气气流在不发生堵塞的情况下抵达催化剂层 12，预计这对于除去生成的水可产生协同效应。

只要如上文所述，使得气体扩散层 13 的第一表面平滑，使其第二表面粗糙，气体扩散层 13 可以由任意材料制成。例如，气体扩散层 13 可以由多孔导电基质制成，或者其可以由至少一层斥水导电层制成。当气体扩散层 13 由多孔导电基质制成时，多孔导电基质可以经过各种处理步骤。

另外可选地，气体扩散层 13 可以由至少一层主要由多孔导电基质构成的第一层和设置在第一层和催化剂层之间的斥水导电层制成。在这种情况下，斥水导电层在催化剂层 12 一侧的表面对应于上文所述的第一表面。

由于气体扩散层 13 必须具有气体渗透性、斥水性和传导性，可以使用诸如碳纸、碳布、碳毡或类似物作为多孔导电基质。具体地，从不经斥水处理便表现出优异斥水性的角度来说，优选地使用在不低于 2000℃ 的高温下烘焙得到的石墨化碳纸、石墨化炭布或石墨化碳毡。

即使不向其中加入斥水剂，高温烘焙的多孔导电基质也具有高斥水性，但是这种高温烘焙会导致成本较高。因此，通过向碳化的聚合物材料（如优选使用聚丙烯腈）中加入斥水剂可以形成气体扩散层 13，以具有一定水平的导电性。

只要其具有气体渗透性、导电性和斥水性，多孔导电材料并非必须由碳制成。多孔导电材料的例子包括主要由铁组成的泡沫金属、主要由镍组成的泡沫金属以及主要由铁和镍组成的泡沫金属。

一般而言，在用于多孔导电基质的材料当中，碳布在其表面上的凹凸最明显，其次是碳毡。碳纸在其表面上的凹凸具不明显。当将它们大致分类时，其粗糙度顺序便是上文所示的顺序。但是，通过碳纤维的厚度、多孔导电基质的厚度、单元面积的重量和制造方法可以改变粗糙度水平。

尽管气体扩散层 13 与隔板 16 接触的第二表面（即所述多孔导电基质的表面）本身便具有粗糙凹凸，仍然有多种方法来故意形成凹凸，只要可以形成凹凸，可以使用任意方法。

由于碳毡和碳布由相互缠绕的碳纤维制成，形成凹凸相对比较容易。在碳布的情况下，最简单的方式是增加单纤维（filament）的数目。在碳毡的情况下，最简单的方式是刷。但是，由于碳纤维本身不是自粘合的，刷可能使一些纤维从相互缠绕的纤维中脱落，并由此导致其分离。因此，优选地，刷之后立刻或者在刷的过程中涂施粘合剂，将凹凸的形状固定住。

这一步中使用斥水粘合剂在降低成本方面是有优势的。在斥水粘合剂中稳定的材料的典型例子包括聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物（PFA）。优选地，使用它们。

对于形成凹凸的方法，当使用市售的碳纸时，由于通常将树脂涂施在碳纸上然后烘焙，很难通过刷来使表面粗糙。因此，通过使用具有凹凸的模具进行冲击或压模对于在表面上形成凹凸是有效的。显然，冲压或压模的条件是至关重要的因素。

对于在制造碳纸的过程中形成凹凸的方法，有一种方法是在组成材料中含有粗的碳纤维。

此外，如果连有断裂的短纤维，则可能发生微短路。因此，还优选在制造过程结束时进行清洗步骤，尤其是当使用碳纸作为多孔导电基质并通过处理故意地形成凹凸时。显然，当使用碳布或碳毡时也可以进行清洗步骤。

构成气体扩散层 13 的一个表面上形成的第一表面的斥水导电层可以通过下列方法形成：将碳粉和斥水树脂分散在分散介质中制备涂层（墨水），将其涂施在多孔导电基质上，随后除去分散介质。

碳粉的粒径优选尽可能地小。粒径越小，产生的涂层膜（即斥水导电层）越平滑。换言之，可以使气体扩散层 13 的第一表面平滑。这样，在墨水的制备过程中，优选将材料彻底分散。使用初始平均粒径小的碳粉也是有效的。

将碳粉和斥水树脂分散在分散介质中然后搓揉制备墨水时，可以使用已知的任何传统方法。例如，首先使用搓揉机（如罐磨机、球磨机、玻璃珠磨机）、分散器和行星式搅拌器，或分散混合器（如超声分散器），接着应当根据所用的装置进行最佳分散操作。

但是，从使气体扩散层 13 的第一表面平滑的角度来说，不优选不具备分散功能的搅拌器，因为这种搅拌器不能粉碎多元碳微粒。

将墨水涂施在多孔导电基质的一个表面上的方法可以是任何传统的已知方法。例如，有涂施器法、棒式涂布机法、刮片法、丝网印刷法、凹版印刷法、涂布机涂施法、喷雾法、转印法和喷墨法。使用上述任意一种方法，可以得到平滑的斥水导电层，从而可以使气体扩散层 13 的第一表面平滑。

但是，在棒式涂布机法、丝网印刷法、凹版印刷法和喷墨法的情况下，形成的斥水导电层的平滑度将取决于涂施过程中墨水的粘度，有可能形成凹凸。为此，它们倾向于要求考虑更多的情况。因此，优选地，选择不受涂层影响的涂施方法（如涂施器法、刮刀法或涂布机涂施法）来制造具有平滑的第一表面的气体扩散层 13。

如上文所述将墨水涂施到基质上之后，对基质进行干燥，除去分散介质。由于墨水的组成、分散介质的类型和干燥条件，可能会在生成的斥水导电层中引起裂纹。这样的裂纹是不优选的，因为它们可以显著地影响第一表面的平滑度。尤其是当分散介质被迅速转移时，换言之，当除去速度很快时，构成多孔导电基质的碳将会发生聚集。为此，所用的分散介质优选是需要较长干燥时间的高沸点分散介质。此外，干燥优选在低温下长时间地缓慢进行。

由于碳的聚集导致发生上文所述的裂纹，优选地选择同时用作分散介质的斥水树脂。此外，优选地，就电池性能和制造而言对墨水的组成（组成比例）进行优化。

从可靠性和安全性的角度来看，斥水导电层的厚度优选大于聚合物电解质膜 11 的厚度。从电池性能（导电性）的角度来看，斥水导电层的厚度优选小于聚合物电解质膜 11 的厚度。可以根据条件如要求燃料电池具有的工作条件、性能和使用寿命适当地对斥水导电层 11 的厚度进行调节。

优选地，气体扩散层 13 的第二表面的算术平均表面粗糙度  $Ra_2$  为 20 至 500。

在以上述方式制造的气体扩散层 13 中，即使当一部分最大高度（ $Ry_2$ ）不小于 100 的第二表面仅排列在气道 17 的出口侧时，也可以

预计一定程度的效果。但是，优选地，气体扩散层 13 在其整个表面上具有凹凸。为此，第二表面的算术平均表面粗糙度 ( $Ra_2$ ) 优选为 20 或更大。当凹凸的最大高度 ( $Ry_2$ ) 小于 500 时，由于凹凸几乎不会堵塞构成气道 17 的槽，本发明的效果可以得到保证。

5 此外，尤其是当构成隔板 16 的气道 17 的槽宽度恒定且深度恒定时，第二表面的最大高度 ( $Ry_2$ ) 优选从气道 17 的进口到其出口渐增。这是因为，由于提供的反应气被消耗，流速从入口到出口有所降低。

本文所用的根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定的算术平均表面粗糙度  $Ra_2$  是根据 ISO 4287 表面粗糙度测量方法测得的数值。具体地，从粗糙度曲线上沿中线方向对参考长度进行采样。在采样部分，  
10 当 X 轴表示中线方向时，Y 轴表示纵向放大方向，粗糙度曲线由  $y = f(x)$  表示，通过将中线和  $y = f(x)$  表示的线所围绕的面积除以参考长度，计算算术平均表面粗糙度  $Ra_2$ 。类似地，最大高度  $Ry$  通过下列方法得到：从粗糙度曲线上沿中线方向对参考长度进行采样，在采样部分沿纵向  
15 放大方向测量最高峰高度和最低谷深度之间的距离。

气体扩散层 13 第一表面的算术平均表面粗糙度  $Ra_1$  优选为 3 至 6。

当  $Ra_1$  为 3 或更大时，在充分保持气体渗透性的同时，本发明的效果可以进一步得到保证。当  $Ra_1$  小于 6 时，在充分保持气体渗透性的同时，本发明的效果可以进一步得到保证。

20 尽管已经就本发明的实施方式对上文进行了说明，应当理解到，本发明并不限于上述的实施方式。作为例子，可以使用任何传统的已知方法对多孔导电基质进行斥水处理。

此外，在上文中，对使用碳纸、碳布或碳毡作为多孔导电基质的情况进行了说明。但是，多孔导电基质还可以由下列材料制成：例如  
25 含碳氟树脂和碳黑的导电斥水板，或者含碳氟树脂、碳黑和碳短纤维的导电斥水板。

即使在使用含碳氟树脂和碳黑的导电斥水板或者含碳氟树脂、碳黑和碳短纤维的导电斥水板形成本发明的气体扩散层时，仍然可以实现改善抗滞水性能和保护聚合物电解质膜不受压力的效果。

30

实施例



参考实施例进一步对本发明进行说明，但是应当认识到，本发明不限于此。

### 实施例 1

在本实施例中，首先制造结构如图 2 所示的膜电极组件 (MEA)。

5 接着，构建结构如图 1 所示的单电池 (聚合物电解质燃料电池)。

将用作多孔导电基质的用碳纤维平织的碳布 (GF-20-31E, 购自 Nippon Carbon Co., Ltd.) 浸没到四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) (ND-1, 购自 Daikin Industries, Ltd.) 分散液中，进行斥水处理。将经过斥水处理的多孔导电基质在 100°C 下干燥，接着在 350°C 下烘焙。

10 随后，使用行星式搅拌器 (T. K. HIVIS MIX, 购自 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) 在减压下将碳黑加入并分散在含表面活性剂 (Triton X, 购自 Kanto Kagaku) 的水中，持续 5 小时。向其中加入聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂分散液 (D-1, 购自 Daikin Industries, Ltd.)，将其进一步搓揉 30 分钟，生成用于形成斥水导电层的墨水。

15 通过喷射法将得到的墨水涂施在经过斥水处理的多孔导电基质的一个表面上，然后将其在 80°C 下干燥，进而在 270°C 下烘焙，形成斥水导电层。由此，形成本发明的气体扩散层，其平滑的第一表面由斥水导电层构成。此处所用的墨水所含的碳黑平均粒径为 5  $\mu\text{m}$ ，最大粒径为 20  $\mu\text{m}$ 。

20 气体扩散层第一和第二表面的粗糙度根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定。第一表面的最大高度 ( $Ry_1$ ) 为 44.22，算术平均表面粗糙度 ( $Ra_1$ ) 为 5.41。第二表面的最大高度 ( $Ry_2$ ) 为 164.96，算术平均表面粗糙度 ( $Ra_2$ ) 为 22.99。

接着，在聚合物电解质膜 (Nafion 112, 购自 E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., USA) 的各个表面上形成包括负载铂的碳 (TEC10K25E, 购自 Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.) 和聚合物电解质 (Nafion 溶液, 购自 E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., USA) 的催化剂层。在其上具有催化剂层的聚合物电解质膜的两个表面上，放置一对上文制造的气体扩散层，使得各斥水导电层均面向各催化剂层。使用加热至 130°C 的冲模施加 1 分钟 10  $\text{kg}/\text{cm}^2$  的压力将全部这些粘合子在一起，得到膜电极组件 (MEA)。

25  
30

将密封剂排列在由此制造的 MEA 上，接着从 MEA 的两个表面将其夹在隔板之间。从而，得到结构如图 1 所示的单电池（聚合物电解质燃料电池）。

5 通过激光衍射/散射法，观察激光照射到水分散液中悬浮的碳黑时导致的散射光，测定墨水所含粒子的平均粒径和最大粒径。

通过光束直径为 50  $\mu\text{m}$  的激光偏移计（laser displacement meter）测量表面粗糙度。将每个样品随机测量 5 次。从 5 个测量值去掉最大值和最小值。剩下 3 个测量值的平均值被称为表面粗糙度。

### 实施例 2

10 在本实施例中，同样首先制造结构如图 2 所示的膜电极组件（MEA）。接着，构建结构如图 1 所示的单电池（聚合物电解质燃料电池）。

对与实施例 1 中所用碳布类似的碳布作为多孔导电基质进行压制处理。接着用工业刷子轻轻地摩擦碳布的一个表面，使该表面起毛。  
15 将碳布浸没到用于斥水的 FEP 树脂悬浮液中。接着将经过斥水处理的碳布以起毛的表面（第二表面）向上，在 100 $^{\circ}\text{C}$  下干燥，进而在 350 $^{\circ}\text{C}$  下烘焙。

随后，使用行星式搅拌器在减压下将表面活性剂、水和碳黑分散 3 小时。向其中加入 PTFE 树脂分散液，将其进一步搓揉 30 分钟，生成  
20 用于形成斥水导电层的墨水。

通过刮刀法将墨水涂施在经过压制、刷和斥水处理的多孔导电基质没有进行摩擦的另一表面（位于第一表面反面的第二表面）上，然后将其在 40 $^{\circ}\text{C}$  下干燥，在 270 $^{\circ}\text{C}$  下烘焙。在上述方式中，多孔导电基质的一个表面上形成了斥水导电层。由此，形成本发明的气体扩散层，  
25 其平滑的第一表面由斥水导电层构成。

墨水中所含粒子的平均粒径为 6  $\mu\text{m}$ ，最大粒径为 30  $\mu\text{m}$ 。

与实施例 1 类似，所得气体扩散层的第一表面（具有斥水导电层的表面）和第二表面的最大高度和算术平均表面粗糙度根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定。结果如表 1 所示。

30 使用该气体扩散层，以与实施例 1 相同的方式制造结构如图 1 所示的单电池（聚合物电解质燃料电池）。

### 实施例 3

在本实施例中，同样首先制造结构如图 2 所示的膜电极组件 (MEA)。接着，构建结构如图 1 所示的单电池 (聚合物电解质燃料电池)。

- 5 将用作多孔导电基质的碳布 (GDL30AA, 购自 SGL Carbon Japan Co., Ltd.) 浸没到实施例 1 所用的 PTFE 分散液中，进行斥水处理，然后在 100°C 下干燥。接着，通过以与实施例 1 相同的方式涂施墨水，在经过斥水处理的多孔导电基质的一个表面上形成斥水导电层，将其在 80°C 下干燥，在 300°C 下烘焙。由此，形成本发明的气体扩散层，其平滑的第一表面由斥水导电层构成。

墨水中所含粒子的平均粒径为 3  $\mu\text{m}$ ，最大粒径为 30  $\mu\text{m}$ 。

与实施例 1 类似，所得气体扩散层的第一表面 (具有斥水导电层的表面) 和第二表面的最大高度和算术平均表面粗糙度根据 JIS B 0601 表面粗糙度测量方法测定。结果如表 1 所示。

- 15 使用该气体扩散层，以与实施例 1 相同的方式制造结构如图 1 所示的单电池 (聚合物电解质燃料电池)。

### 实施例 4-7

- 改变多孔导电基质的材料、斥水处理所用的分散液和斥水导电层的材料以及刷的程度，制造最大高度和算术平均表面粗糙度如表 1 所示的气体扩散层。

20 使用得到的气体扩散层，以与实施例 1 相同的方式制造结构如图 1 所示的单电池 (聚合物电解质燃料电池)。

### 比较例 1

- 25 以与实施例 2 相同的方式形成气体扩散层，不同之处在于使用碳布 (SCT-NF2-3, 购自 Showa Denko K.K.) 作为多孔导电基质，并进行调节，使第一表面和第二表面的最大高度和算术平均表面粗糙度如表 1 所示。使用得到的气体扩散层，以与实施例 1 相同的方式制造结构如图 1 所示的单电池 (聚合物电解质燃料电池)。

### 比较例 2

- 30 将用作气体扩散层的多孔导电基质的碳纸 (TGP-H-060, 购自 Toray Industries. Inc.) 浸没到 PTFE 分散液中进行斥水处理，随后以与实施例

3 相同的方式在 100℃下干燥。接着,使用行星式搅拌器在减压下将表面活性剂、水和碳黑分散 3 小时。向其中加入与上文所用类似的 PTFE 分散液,将其进一步搓揉 30 分钟,生成用于形成斥水导电层的墨水。

5 通过喷射法将得到的墨水涂施在以与上文所述相同的方式经过斥水处理的多孔导电基质的一个表面上,然后将其在 80℃下干燥,在 270℃下烘焙。由此形成斥水导电层。墨水中所含粒子的平均粒径为 7 μm,最大粒径为 50 μm。

10 以与实施例 3 相同的方式形成气体扩散层,不同之处在于进行调节,使第一表面和第二表面的最大高度和算术平均表面粗糙度如表 1 所示。使用得到的气体扩散层,以与实施例 3 相同的方式制造结构如图 1 所示的单电池(聚合物电解质燃料电池)。

#### 比较例 3-6

15 改变多孔导电基质的材料、斥水处理所用的分散液和斥水导电层的材料以及刷的程度,制造最大高度和算术平均表面粗糙度如表 1 所示的气体扩散层。

使用得到的气体扩散层,以与比较例 1 相同的方式制造结构如图 1 所示的单电池(聚合物电解质燃料电池)。

#### [评价测试 1]

20 将实施例 1-4 和比较例 1-6 中制造的各单电池 A 至 M 的两极短路,以施加直流电。根据流过的电流值,测定表征耐微短路性的特征值 $[k\Omega \cdot cm^2]$ 。该特征值越大,表示耐微短路性越高。

结果如表 1 和图 3 所示。图 3 是说明气体扩散层平滑的第一表面表面粗糙度( $Ry_1$ )和单电池 A 至 M 的耐微短路性之间关系的曲线图。

#### [评价测试 2]

25 使用单电池 A 至 M,在 70℃下将纯氢气通过起泡器提供至阳极,并在 70℃下将空气通过起泡器提供至阴极。在电池温度 75℃、纯氢气利用率 70%和空气利用率 40%的条件下,将单电池 A 至 M 放电,测量电池电压。使用不同的电流密度,即 0 A/cm<sup>2</sup>、0.1 A/cm<sup>2</sup>、0.3 A/cm<sup>2</sup>、0.5 A/cm<sup>2</sup>、1.0 A/cm<sup>2</sup>、1.2 A/cm<sup>2</sup> 和 1.5 A/cm<sup>2</sup> 进行该放电测试。推测电  
30 池电压越高,表示抗滞水性能越优异。

结果如表 1 和图 4 所示。表 1 中划有短线“-”的电池表示由于电

压降低而无法测量。图 4 是说明氢气-空气型燃料电池单电池 A 至 M 的放电特性的曲线图。

表 1

	第一表面		第二表面		耐微短路性 k $\Omega$ ·cm <sup>2</sup>	抗滞水性能 电流密度 [A/cm <sup>2</sup> ]							
	Ry <sub>1</sub>	Ra <sub>1</sub>	Ry <sub>2</sub>	Ra <sub>2</sub>		0	0.1	0.2	0.3	0.5	1	1.2	1.5
	实施例 1	44.22	5.41	164.96		22.99	10.57	0.96	0.79	0.75	0.71	0.66	0.564
实施例 2	30.86	3.93	498.97	29.71	9.85	0.95	0.8	0.76	0.73	0.67	0.581	0.547	0.488
实施例 3	24.92	3.47	105.41	20.57	13.82	0.99	0.82	0.75	0.7	0.66	0.514	0.452	0.332
实施例 4	21.31	3.2	481.52	32.13	10.80	0.99	0.81	0.75	0.73	0.67	0.582	0.54	0.485
实施例 5	48.5	6.56	491.73	37.84	9.00	0.93	0.8	0.74	0.72	0.67	0.582	0.537	0.48
实施例 6	42.83	3.94	101.47	20.27	9.00	0.95	0.82	0.75	0.7	0.66	0.513	0.45	0.36
实施例 7	25.79	4.06	255.15	21.21	11.37	0.97	0.82	0.76	0.73	0.68	0.583	0.55	0.492
比较例 1	47.41	4.29	82.71	17.61	6.23	0.99	0.82	0.76	0.7	0.55	—	—	—
比较例 2	65.75	8.21	58.27	8.23	5.18	0.85	0.82	0.76	0.68	0.37	—	—	—
比较例 3	55.38	5.23	110.74	5.23	2.25	0.88	0.81	0.75	0.7	0.6	0.31	0.1	—
比较例 4	55.51	6.38	451.33	6.38	1.50	0.88	0.8	0.74	0.71	0.63	0.4	0.22	—
比较例 5	19.58	2.68	503.21	2.68	12.00	0.99	0.82	0.74	0.72	0.63	0.448	0.35	0.2
比较例 6	36.67	4.51	508.43	4.51	8.27	0.94	0.81	0.74	0.72	0.63	0.43	0.33	0.1

如图 3 所示，当表面粗糙度 ( $Ry_1$ ) 为 50 时，耐微短路性的下降顺序为单电池 C、A、B、D 和 E。单电池 B 和 D 之间的数值变化很大。这表明表面上凹凸的大小影响着其间具有聚合物电解质膜的阳极和阴极之间的绝缘。因此可以得出，当气体扩散层的第一表面（即与聚合物电解质膜接触的表面）更加平滑时，所获得的耐微短路性便更为优异。

另一方面，当电流密度为  $0.5 \text{ A/cm}^2$  时，单电池 A、B、C、D 和 E 的电压分别为 0.66 V、0.68 V、0.66 V、0.55 V 和 0.37 V。这便表明，可以通过将气体扩散层第二表面（即与隔板接触的表面）上凹凸的大小增加到隔板上形成的气道不被堵塞这一程度，改善高电流密度范围内的特性。

在高电流密度的范围内进行发电时，阴极处生成的水量增加，从而要求排水能力更高。但是，根据本发明，气体扩散层的第二表面（即与隔板接触的表面）变得粗糙，从而可以将气道中的反应气气流改变成湍流，使反应气可以在气体扩散层内轻松地流动，导致排水能力提高。结果，可以得到具有优异抗滞水性能的稳定的气体扩散层。这种气体扩散层非常有效，特别是在需要传送大量水的高电流密度范围下的操作（如高湿度操作和高电流密度操作）中。

## 20 工业应用性

根据本发明，通过优化气体扩散层的表面形状，可以改善耐微短路性和抗滞水性能，从而提供了具有优异的放电特性、可靠性高的燃料电池。根据本发明得到的燃料电池适用于汽车和热电联产系统。

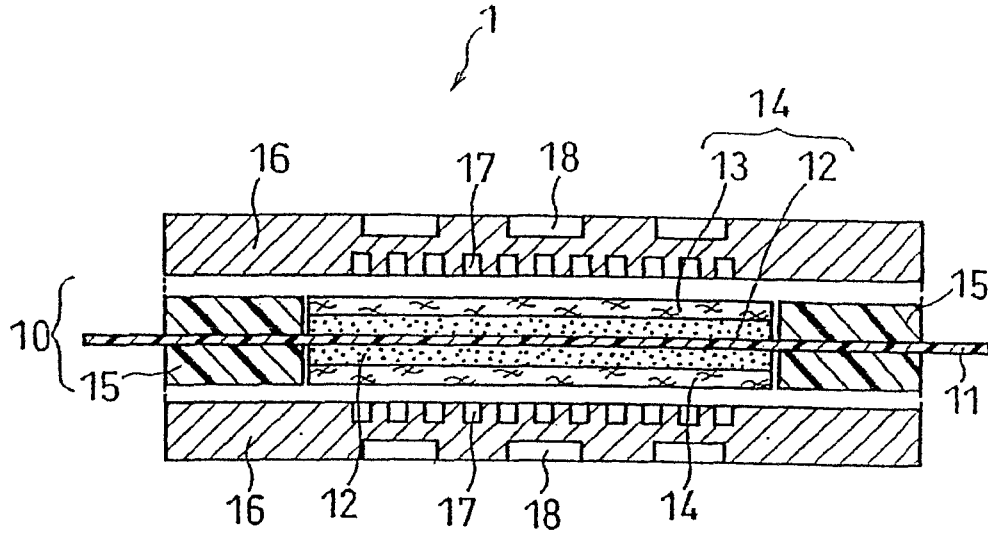


图1

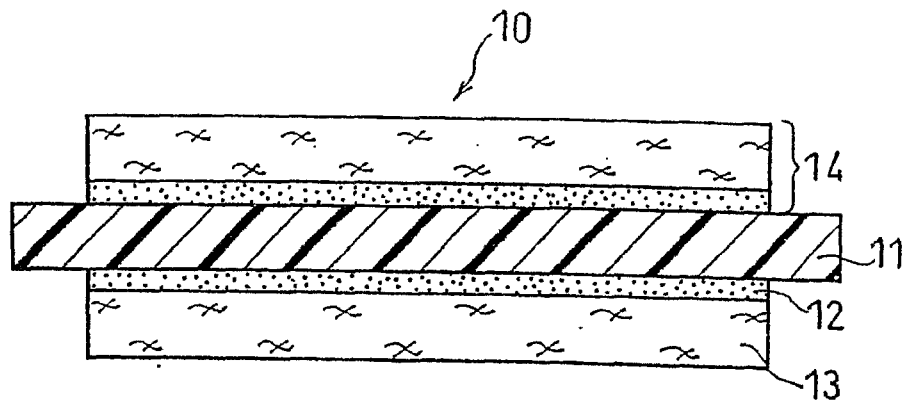


图2

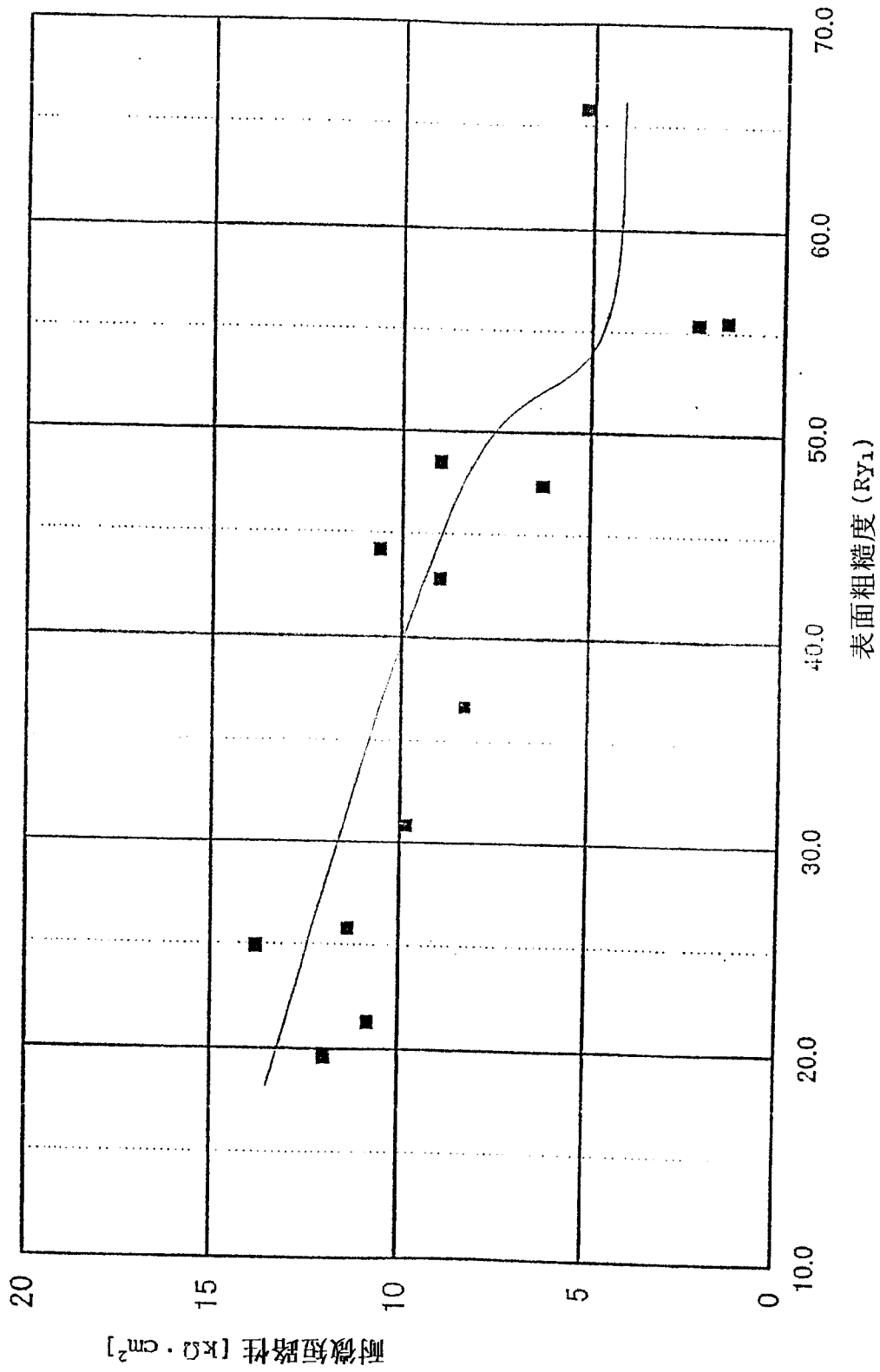


图3



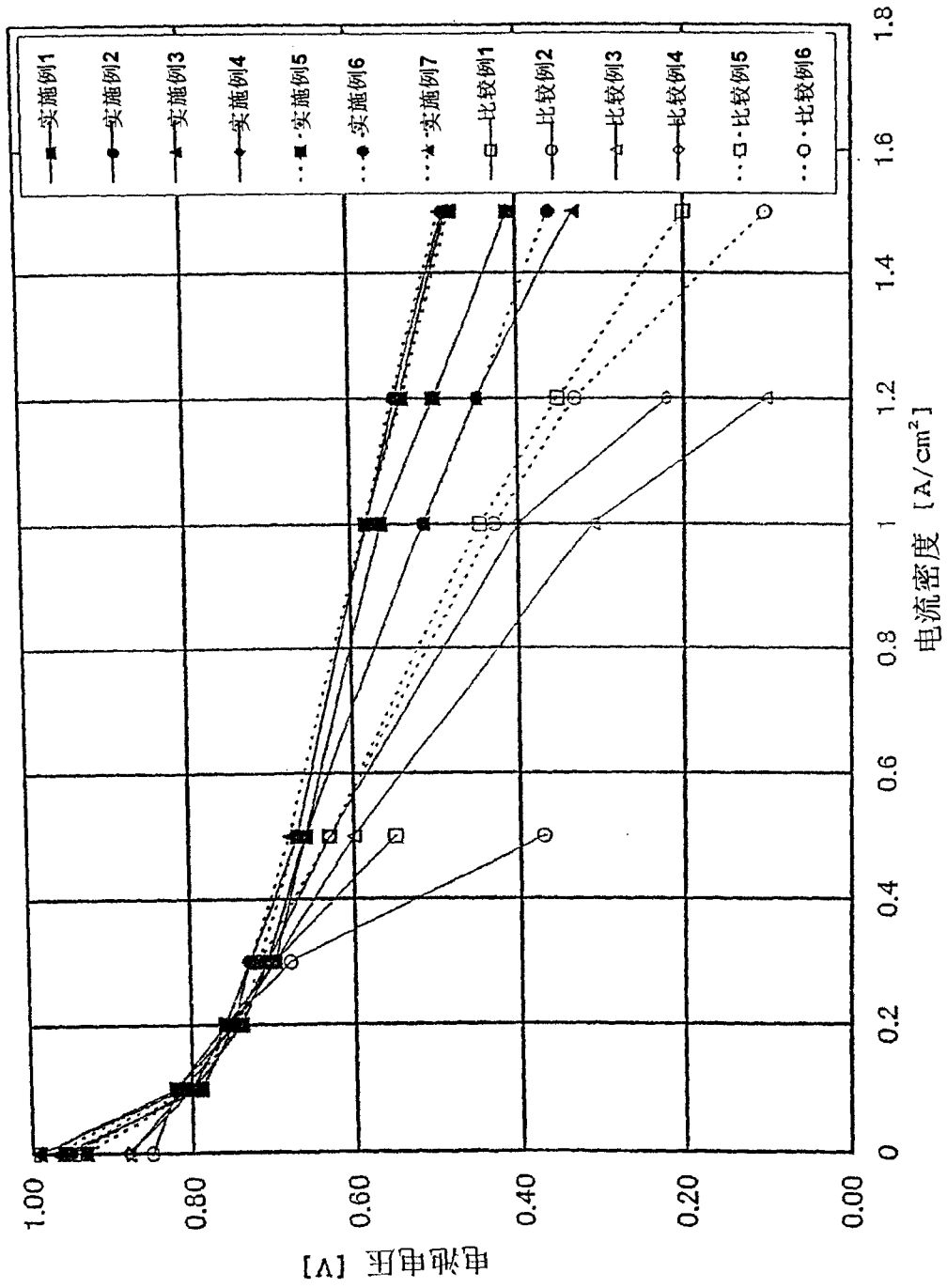


图4

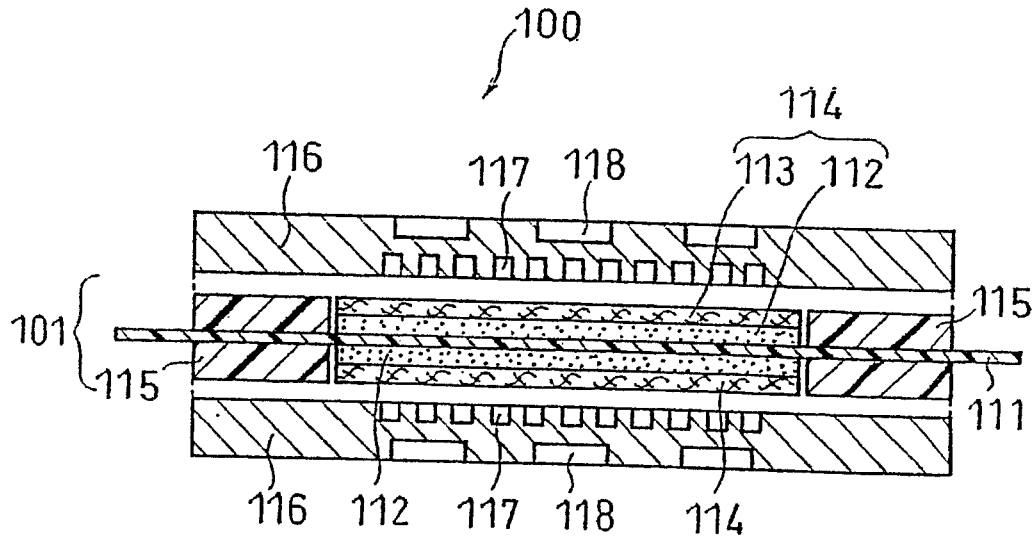


图5

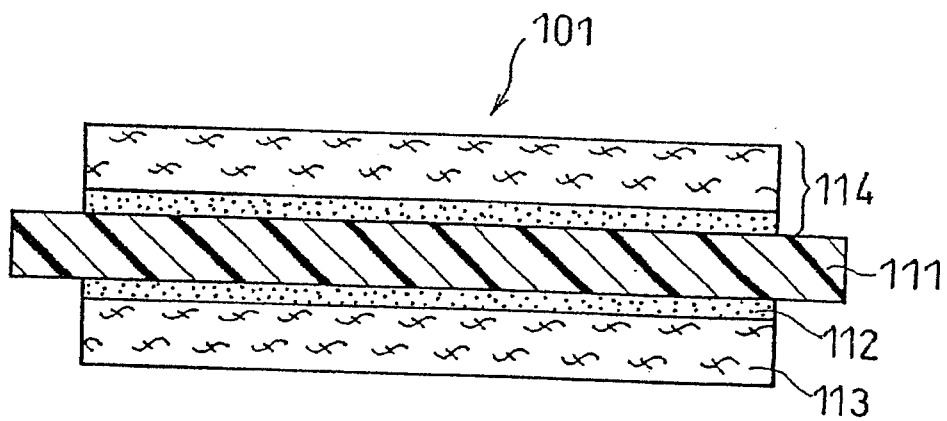


图6