

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77491

(P2010-77491A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
B 2 2 F	3/11	(2006.01)	B 2 2 F	3/11	A	4 K O 1 8	
H O 1 M	4/86	(2006.01)	H O 1 M	4/86	B	5 H O 1 8	
H O 1 M	4/96	(2006.01)	H O 1 M	4/96	B	5 H O 2 6	
H O 1 M	4/88	(2006.01)	H O 1 M	4/88	C		
H O 1 M	8/10	(2006.01)	H O 1 M	8/10			
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)							

(21) 出願番号 特願2008-246975 (P2008-246975)
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (72) 発明者 太期 雄三
 埼玉県北本市下石戸下476 三菱マテリアル株式会社非鉄材料研究所内
 (72) 発明者 神田 栄子
 埼玉県北本市下石戸下476 三菱マテリアル株式会社非鉄材料研究所内
 (72) 発明者 磯部 毅
 埼玉県北本市下石戸下476 三菱マテリアル株式会社非鉄材料研究所内

最終頁に続く

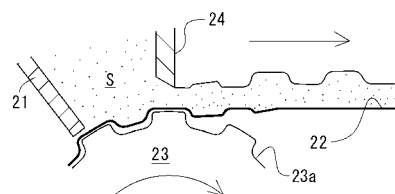
(54) 【発明の名称】 金属多孔質体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】隣接する部材を損傷しない、凹凸形状を有する金属多孔質体を提供する。

【解決手段】金属粉末と発泡剤とを含有する発泡性スラリーSを、回転するローラ23上を移動するキャリヤシート22上に載せ、このキャリヤシート22を介しローラ23に対して間隔をあけて配置したブレード24の先端面24aとローラ23との間からキャリヤシート22とともに発泡性スラリーSを引き出して発泡性スラリーSを薄板状に成形する成形工程と、成形した発泡性スラリーSを発泡および乾燥させてグリーンシートを形成する発泡乾燥工程と、グリーンシートを焼結する焼結工程とを有し、成形工程においてローラ23の表面23aとブレード24の先端面24aとの間隔を変化させながら発泡性スラリーSを引き出すことにより、この発泡性スラリーSの成形厚さを変化させ、グリーンシートの表裏面の少なくとも一方に任意の凹凸形状を形成する。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属焼結体の骨格により辺が構成されてなる複数の多面体状の気孔が相互に連続状態に形成されている板状の金属多孔質体の製造方法であって、

金属粉末と発泡剤とを含有する発泡性スラリーを、回転するローラ上を移動するキャリヤシート上に載せ、このキャリヤシートを介し前記ローラに対して間隔をあけて配置したブレードの先端面と前記ローラとの間から前記キャリヤシートとともに前記発泡性スラリーを引き出して、この発泡性スラリーを薄板状に成形する成形工程と、

成形した発泡性スラリーを発泡および乾燥させてグリーンシートを形成する発泡乾燥工程と、

前記グリーンシートを焼結する焼結工程と、
を有し、

前記成形工程において前記ローラの表面と前記ブレードの先端面との間隔を変化させながら前記発泡性スラリーを引き出すことにより、この発泡性スラリーの成形厚さを変化させ、前記グリーンシートの表裏面の少なくとも一方に任意の凹凸形状を形成することを特徴とする金属多孔質体の製造方法。

【請求項 2】

前記ローラの前記表面に凹凸形状を設けておくことにより、前記成形工程において前記ローラの前記表面と前記ブレードの前記先端面との間隔を変化させることを特徴とする請求項 1 に記載の金属多孔質体の製造方法。

【請求項 3】

前記ローラを偏心回転させることにより、前記成形工程において前記ローラの前記表面と前記ブレードの前記先端面との間隔を変化させることを特徴とする請求項 1 に記載の金属多孔質体の製造方法。

【請求項 4】

前記ブレードおよび前記ローラの少なくとも一方を他方に向けて往復移動させることにより、前記前記成形工程において前記ローラの前記表面と前記ブレードの前記先端面との間隔を変化させることを特徴とする請求項 1 に記載の金属多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属多孔質体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池において、空気極側での反応で生じる水が滞留して燃料ガスの流通を妨げることにより反応効率が低下したり停止したりすること（いわゆるフラッドイング）を防止するために、燃料電池内の水を速やかに排出できる構造が検討されている。

【0003】

たとえば特許文献 1 では、多孔質材からなるガス拡散層の一方の面に溝を形成し、この面を触媒層に接触させて燃料電池を構成している。特許文献 1 によれば、この燃料電池において、溝の表面を親水性とするとともに、ガス拡散層の空孔内を疎水性とすることにより、溝を排水経路、空孔内をガス拡散経路として独立させ、反応ガスを触媒層へ効率よく供給できる、と記載されている。

【0004】

多孔質材の表面に溝等の凹凸形状を形成する方法としては、特許文献 1 ではレーザーを用いた除去加工が提案されている。また、板状の多孔質材を部分的に押しつぶす方法（特許文献 2 参照）や、放電加工による型彫り（特許文献 3 参照）も提案されている。あるいは、平坦な多孔質材の表面に、間隔を空けて配列した複数の帯状の多孔質材をろう付けやはんだ付等によって接着する方法も考えられる。

【特許文献 1】特開 2007-123197 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2005-305373号公報

【特許文献3】特許3396737号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、レーザー加工や放電加工等の除去加工では、加工層の生成による目詰まり等により多孔質材の流通性を低下させるおそれがあるとともに、表面が荒れるために接触する相手部材（たとえば特許文献1における触媒層）を損傷するおそれがある。多孔質材を押しつぶす場合も、気孔率が低下するため、多孔質材の流通性を低下させるおそれがある。また、ろう付けやはんだ付け等による接着の場合も、接着部分で気孔が塞がり、多孔質材の流通性を低下させるおそれがある。

10

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、隣接する部材を損傷しない、凹凸形状を有する金属多孔質体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、金属焼結体の骨格により辺が構成されてなる複数の多面体状の気孔が相互に連続状態に形成されている板状の金属多孔質体の製造方法であって、金属粉末と発泡剤とを含有する発泡性スラリーを、回転するローラ上を移動するキャリヤシート上に載せ、このキャリヤシートを介し前記ローラに対して間隔をあけて配置したブレードの先端面と前記ローラとの間から前記キャリヤシートとともに前記発泡性スラリーを引き出して、この発泡性スラリーを薄板状に成形する成形工程と、成形した発泡性スラリーを発泡および乾燥させてグリーンシートを形成する発泡乾燥工程と、前記グリーンシートを焼結する焼結工程と、を有し、前記成形工程において前記ローラの表面と前記ブレードの先端面との間隔を変化させながら前記発泡性スラリーを引き出すことにより、この発泡性スラリーの成形厚さを変化させ、前記グリーンシートの表裏面の少なくとも一方に凹凸形状を形成する。

20

【0008】

この製造方法によれば、ローラの表面とブレードの先端面との間隔がキャリヤシート上の発泡性スラリーの厚さを決定するので、この間隔を変化させながらキャリヤシートを移動させることによって任意の凹凸形状を有する金属多孔質体を製造することができる。焼結前に凹凸形状を形成することにより、金属焼結体の骨格の側面によって表面を滑らかに形成でき、隣接する部材を損傷しない金属多孔質体を製造することができる。

30

【0009】

この製造方法において、前記ローラの前記表面に凹凸形状を設けておくことにより、前記成形工程において前記ローラの前記表面と前記ブレードの前記先端面との間隔を変化させることが好ましい。この場合、ローラの表面の凹凸形状に従って、ローラとブレードとの間隔を変化させることができる。

【0010】

この製造方法において、前記ローラを偏心回転させることにより、前記成形工程において前記ローラの前記表面と前記ブレードの前記先端面との間隔を変化させてもよい。

40

また、前記ブレードおよび前記ローラの少なくとも一方を他方に向けて往復移動させることにより、前記前記成形工程において前記ローラの前記表面と前記ブレードの前記先端面との間隔を変化させてもよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の金属多孔質体の製造方法によれば、金属焼結体の骨格が分断されていない凹凸形状を有することにより、隣接する他部材を損傷しない、燃料電池の構成部材としても用いることができる金属多孔質体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0012】

以下、本発明に係る金属多孔質体の製造方法の一実施形態について説明する。

図1は本発明の製造方法による金属多孔質体10の外形を示す斜視図、図2は金属多孔質体10の凹凸が形成された表面を示す拡大図である。図1および図2に示すように、この金属多孔質体10は、金属焼結体の骨格11により辺が構成されてなる複数の多面体が相互に連続状態に形成されている板状の金属多孔質体であって、表裏面の少なくとも一方の面に凹凸形状が形成されているとともに、この最外面が前記骨格11の側面で形成されており、前記骨格11の間に形成される空隙12は、その空隙率が60%以上99%以上である。この金属多孔質体10は、表面に凸部10aと凹部10bとを有する凹凸形状が形成されている。

10

【0013】

この金属多孔質体10において、最大厚さ（すなわち凸部10aの厚さ）h1と最小厚さ（すなわち凹部10bの厚さ）h2との差は、20 μ m以上3mm以下（本実施形態では300 μ m）である。より具体的には、本実施形態の金属多孔質体10の凸部10aの厚さは600 μ m、凹部10bの厚さは300 μ mである。

【0014】

この金属多孔質体10において、骨格11間には空隙12が形成されている。空隙12は、骨格11により辺が構成された複数の多面体状のポアが相互に連続するように形成されており、金属多孔質体10の体積中、60%以上99%以下（本実施形態では80%）を占めている。ここでは、この空隙12の体積割合を空隙率と呼ぶ。空隙率は、金属多孔質体10と同形の中実体の重量に対する金属多孔質体10の実測重量から算出することができる。

20

【0015】

空隙12は、表面に開口する複数の開口部12aを有しており、その開口面積は表面の面積のうち5%以上99%以下（本実施形態では80%）を占めている。ここでは、この表面における空隙12の開口面積の割合を開口率と呼ぶ。また、この開口部12aの平均面積は、開口部12aを円形とみなした場合の直径が30 μ m以上1mm以下（本実施形態では120 μ m）であり、ここでは、これを平均開口径と呼ぶ。

【0016】

このように凹凸形状を有する金属多孔質体10は、たとえば図3に示すように、固体高分子型の燃料電池30の空気極側の電極部材に用いることができる。

30

【0017】

燃料電池30の単セルは、電解質膜31と、この電解質膜31の両面にそれぞれ触媒層32を介在させて積層された空気極側の電極部材33および燃料極側の電極部材34とを備えている。電極部材33、34はそれぞれ金属多孔質体からなり、ガス拡散層として機能する。

【0018】

電極部材33は本発明に係る金属多孔質体10からなり、空気極を構成しており、触媒層32に接する面に、凸部33a（凸部10a）と凹部33b（凹部10b）とが交互に配列されてなる凹凸形状が形成されている。この凹凸形状により、電極部材33と電解質膜31との間に、流体が流通可能な流路33cが形成される。

40

【0019】

空気極側の電極部材33は、凸部33aおよび凹部33bの表面およびその近傍に、撥水材の塗布処理等によって撥水性が付与されている。つまり、微細な空隙12の開口部12aが撥水処理されていることにより、水等の液体はこの空隙12内に浸透することができない。これにより、反応により生じた水を空隙12内に浸透させずに流路33c内を流通させて外部に排出できる一方で、供給された反応ガス（空気、酸素ガス等）は、空隙12を通じて触媒層32にまで流通させることができる。

【0020】

この電極部材33は、その表面が金属焼結体の骨格11の側面から形成されているので

50

、この面に接触する触媒層 3 2 を損傷しない。また、電極部材 3 3 は押しつぶし加工や除去加工等を施されておらず、全体に均一な骨格 1 1 を有しており、流通性にも偏りがいないため、反応ガスを円滑に触媒層 3 2 にまで供給することができる。

【0021】

電極部材 3 4 は、電極部材 3 3 と同様の金属多孔質体からなるが、電極部材 3 3 とは異なり、表面に凹凸形状を有していない平板である。この電極部材 3 4 は燃料極を構成しており、供給された燃料（メタノール、水素ガス等）を空隙を通じて触媒層 3 2 にまで流通させることができるとともに、反応により生じた二酸化炭素を外部に放出することができる。

【0022】

この金属多孔質体 1 0 は、以下のように本発明の製造方法によって製造することができる。

〈発泡性スラリー作成工程〉

まず、金属粉末と発泡剤とを含有する発泡性スラリー S を作成する。発泡性スラリー S は、骨格 1 1 を形成する金属粉末、バインダ（水溶性樹脂結合剤）、発泡剤および水と、必要に応じて界面活性剤および／または可塑剤とを混合することにより作成される。より具体的には、まず金属粉末、バインダおよび水を含有するスラリーを作成した後、このスラリーに発泡剤を添加し、ミキサーなどの攪拌装置で攪拌する。

【0023】

金属粉末としては、特に限定されないが、耐食性等の点から、Ni, Cu, Ti, Al 等が好ましい。また、この金属粉末は平均粒径 0.5 μm 以上 30 μm 以下が好ましい。このような粉末は、水アトマイズ法、プラズマアトマイズ法などのアトマイズ法、酸化物還元法、湿式還元法、カルボニル反応法などの化学プロセス法によって製造することができる。

【0024】

バインダ（水溶性樹脂結合剤）としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、エチルセルロース、ポリビニルアルコールなどを使用することができる。

【0025】

発泡剤は、ガスを発生してスラリーに気泡を形成できるものであればよく、揮発性有機溶剤、例えば、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、イソペプタン、ベンゼン、オクタン、トルエンなどの炭素数 5～8 の非水溶性炭化水素系有機溶剤を使用することができる。この発泡剤の含有量としては、発泡性スラリー S に対して 0.1～5 重量%とすることが好ましい。

【0026】

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、アルキル流酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルカンスルホン酸塩等のアニオン界面活性剤、ポリエチレングリコール誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤などを使用することができる。

【0027】

可塑剤は、スラリーを成形して得られる成形体（グリーンシート）に可塑性を付与するために添加され、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール、鰯油、菜種油、オリーブ油などの油脂、石油エーテルなどのエーテル類、フタル酸ジエチル、フタル酸ジNブチル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジオクチル、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレートなどのエステル等を使用することができる。

【0028】

さらに、スラリーの特性や成形性を向上させるために任意の添加成分を加えてもよい。例えば、防腐剤を添加してスラリーの保存性を向上させたり、結合助材としてポリマー系化合物を加えて成形体の強度を向上させたりすることができる。

10

20

30

40

50

【0029】

このように作成した発泡性スラリーSから、図4に示す成形装置20を用いて、グリーンシートを形成する成形工程および発泡乾燥工程を行う。

〈成形工程〉

成形装置20は、ドクターブレード法を用いてシートを形成する装置であり、発泡性スラリーSが貯留されるホップ21、ホップ21から供給された発泡性スラリーSを移送するキャリヤシート22、キャリヤシート22を支持するローラ23、キャリヤシート22上の発泡性スラリーSを所定厚さに成形するブレード（ドクターブレード）24、発泡性スラリーSを発泡させる恒温・高湿度槽25、発泡したスラリーを乾燥させる乾燥槽26を備えている。なお、キャリヤシート22の下面は、支持プレートPによって支えられて

10

【0030】

成形装置20においては、まず、均一化した発泡性スラリーSをホップ21に投入しておき、このホップ21から発泡性スラリーSをキャリヤシート22上に供給する。キャリヤシート22は図の矢印で示す右方向へ回転するローラ23によって支持されており、その上面が図の矢印で示す右方向へと移動している。キャリヤシート22上に供給された発泡性スラリーSは、キャリヤシート22とともに移動してローラ23の表面23aとブレード24の先端面24aとの間を通過することによって、薄板状に成形される。したがって、発泡性スラリーSの成形厚さは、ローラ23の表面23aとブレード24の先端面24aとの間隔の大きさによって決定される。

20

【0031】

ローラ23は、図5に示すように、表面23aに凹凸形状が形成されている。キャリヤシート22は、ローラ23と発泡性スラリーSとの間においてはこの表面23aに倣う凹凸状に変形している。ブレード24は、ローラ23の回転軸に対して所定の位置に保持されている。したがって、ローラ23の回転に伴い、ローラ23とブレード24との間を通過する発泡性スラリーSは、ローラ23の表面23aの凹凸形状に応じた厚さで成形される。

【0032】

この成形装置20において、キャリヤシート22には張力が与えられているので、キャリヤシート22の凹凸形状はローラ23から離れると消失して平坦となる。これに伴い、キャリヤシート22上の発泡性スラリーSは、キャリヤシート22に接する下面が平坦となり、上面（表面）に凹凸形状が表れる。

30

【0033】

〈発泡乾燥工程〉

次いで、表面に凹凸形状が形成された薄板状の発泡性スラリーSは、所定条件（例えば温度30℃～40℃、湿度75%～95%）の恒温・高湿度槽25内を、例えば10分～20分かけて移動しながら発泡する。続いて、この恒温・高湿度槽25内で発泡したスラリーは、所定条件（例えば温度50℃～70℃）の乾燥槽26内を例えば10分～20分かけて移動し、乾燥される。これにより、表面に凹凸形状を有するスポンジ状のグリーンシートが得られる。

40

【0034】

〈焼結工程〉

このようにして得られたグリーンシートを脱脂・焼結することにより、表面に凹凸形状を有する薄板状の金属多孔質体10を形成する。具体的には、例えば真空中、温度550℃～650℃、25分～35分の条件下でグリーンシート中のバインダ（水溶性樹脂結合剤）を除去（脱脂）した後、さらに真空中、温度1200℃～1300℃、60分～120分の条件下で焼結する。これにより、図1に示すように、表面に凹凸形状を有する金属多孔質体10を得ることができる。

【0035】

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、金属焼結体の骨格を分断せずに形成

50

された凹凸形状を有し、内部に均一な空隙 12 が形成された金属多孔質体 10 を得ることができる。

【0036】

なお、前記実施形態においては、ローラ 23 の表面 23a に凹凸を設けることにより、発泡性スラリー S を塗布するキャリヤシート 22 を変形させて金属多孔質体の凹凸形状を形成したが、凹凸形状の形成方法はこれに限定されない。たとえば、図 6 に示すように、ブレード 24 との間の発泡性スラリー S の成形厚さを決定するローラ 27 を設け、ローラ 27 の回転軸を偏心させてブレード 24 の先端面 24a とローラ 27 上のキャリヤシート 22 との間隔を変化させることにより、発泡性スラリー S の厚さを変化させてもよい。

【0037】

また、図 7 に示すように、ブレード 28 をローラ 29 に対して上下に移動させながらキャリヤシート 22 を移動させることにより、ブレード 28 の先端面 28a とローラ 29 の表面 29a との間隔を変化させて、発泡性スラリー S に凹凸形状を形成することもできる。あるいは、ローラ 29 をブレード 24 に対して上下に移動させながらキャリヤシート 22 を移動させてもよい。

【0038】

以上のように、凹凸形状を形成して成形した発泡性スラリー S を発泡、乾燥、脱脂、焼結することにより、金属骨格の側面からなる凹凸形状を有する金属多孔質体 10 を製造することができる。

なお、本発明は前記実施形態の構成のものに限定されるものではなく、細部構成においては、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】本発明の金属多孔質体の外形を示す断面斜視図である。

【図 2】本発明の金属多孔質体の表面を示す拡大図である。

【図 3】本発明の金属多孔質体を空気極側の電極部材に用いた固体高分子型燃料電池を示す断面図である。

【図 4】本発明の金属多孔質体を製造する成形装置を示す側面模式図である。

【図 5】本発明の金属多孔質体の凹凸形状を形成するローラを示す模式図である。

【図 6】偏心回転するローラによって本発明の金属多孔質体の凹凸形状を形成する成形装置の要部を示す側面模式図である。

【図 7】上下移動するブレードによって本発明の金属多孔質体の凹凸形状を形成する成形装置の要部を示す側面模式図である。

【符号の説明】

【0040】

10 金属多孔質体

10a 凸部

10b 凹部

11 骨格

12 空隙

12a 開口部

20 成形装置

21 ホッパ

22 キャリヤシート

23, 27, 29 ローラ

24, 28 ブレード

25 恒温・高湿度槽

26 乾燥槽

30 燃料電池

31 電解質膜

10

20

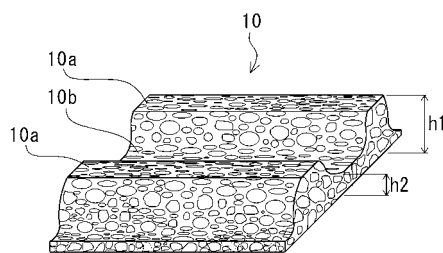
30

40

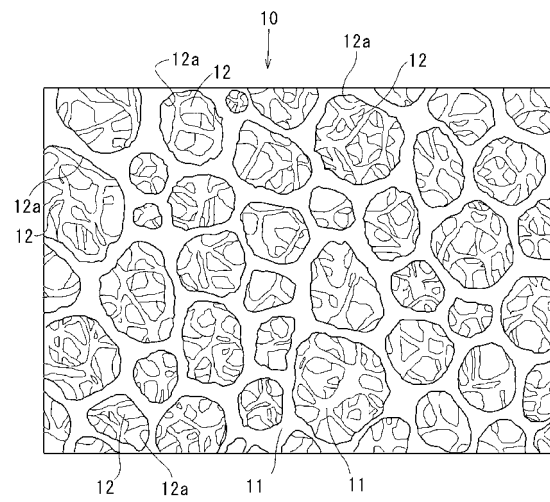
50

- 3 2 触媒層
- 3 3, 3 4 電極部材
- 3 3 a 凸部
- 3 3 b 凹部
- 3 3 c 流路

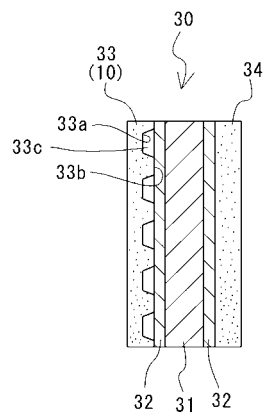
【図 1】



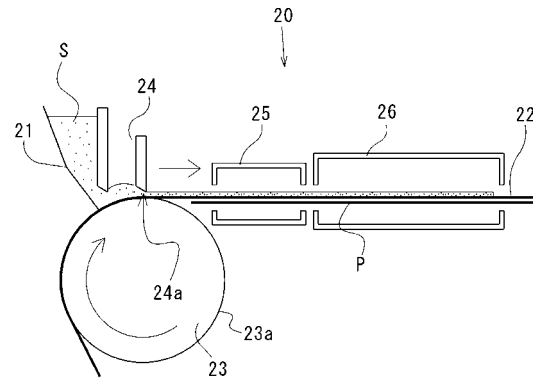
【図 2】



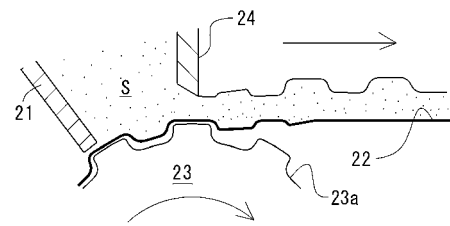
【図 3】



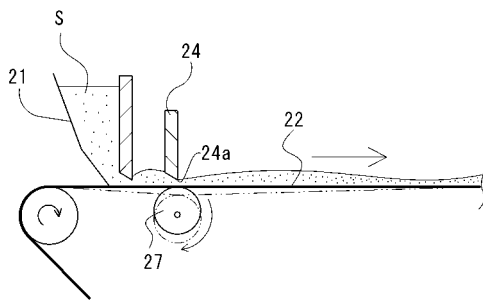
【図 4】



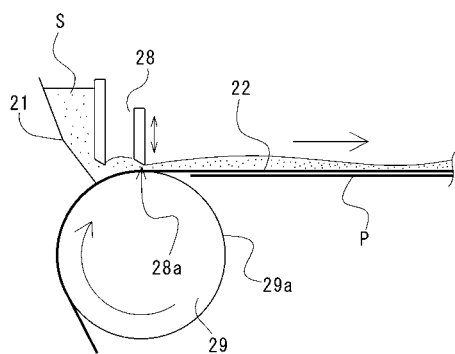
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 正弘

埼玉県北本市下石戸下476 三菱マテリアル株式会社非鉄材料研究所内

Fターム(参考) 4K018 BB04 CA07 CA50 DA11 DA32 KA22 KA38

5H018 AA06 AS03

5H026 AA06