

(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2017-54797

(P2017-54797A)

(43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
H O 1 M	4/86	(2006.01)	H O 1 M	4/86	M	5 H O 1 8
H O 1 M	4/88	(2006.01)	H O 1 M	4/88	Z	5 H O 2 6
H O 1 M	8/10	(2016.01)	H O 1 M	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-14148 (P2016-14148)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成28年1月28日 (2016. 1. 28)		住友電気工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-178157 (P2015-178157)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(32) 優先日	平成27年9月10日 (2015. 9. 10)	(74) 代理人	100116713
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100179844
			弁理士 須田 芳園
		(72) 発明者	奥野 一樹
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	東野 孝浩
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社伊丹製作所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属多孔体、燃料電池、及び金属多孔体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐食性に優れ、燃料電池のガス拡散層として利用可能な金属多孔体を提供することを課題とする。

【解決手段】骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状である金属多孔体であって、前記骨格は、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、前記主金属層の表面に形成される酸化物層と、を備え、前記主金属層の表面のうち、前記金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層は形成されていない、金属多孔体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状である金属多孔体であって、

前記骨格は、

ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、

前記主金属層の表面に形成される酸化物層と、

を備え、

前記主金属層の表面のうち、前記金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層は形成されていない、金属多孔体。

10

【請求項 2】

前記骨格は、

前記酸化物層の表面に形成される導電層を備える、請求項 1 に記載の金属多孔体。

【請求項 3】

前記導電層が炭素粉末及び結着剤を含む請求項 2 に記載の金属多孔体。

【請求項 4】

前記導電層が銀を含む請求項 2 又は請求項 3 に記載の金属多孔体。

【請求項 5】

前記ニッケル合金が、クロム、スズ及びタングステンのうちの少なくとも一つと、ニッケルと、を含む、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の金属多孔体。

20

【請求項 6】

前記酸化物層が酸化ニッケルである請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の金属多孔体。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の金属多孔体をガス拡散層に用いた燃料電池。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の金属多孔体の製造方法であって、

骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状であり、前記骨格がニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を用意する用意工程と、

30

前記多孔体を酸化雰囲気中で加熱することにより、前記主金属層の表面に酸化物層を形成する熱処理工程と、

前記主金属層の表面のうち、前記一对の主面を成す部分に形成された酸化物層を除去する除去工程と、

を有する金属多孔体の製造方法。

【請求項 9】

前記用意工程の後であって前記熱処理工程の前に、

前記多孔体を酸性溶液に浸漬し、乾燥させる酸処理工程を有する請求項 8 に記載の金属多孔体の製造方法。

40

【請求項 10】

前記酸性溶液が、硝酸、硫酸、塩酸又は酢酸である請求項 9 に記載の金属多孔体の製造方法。

【請求項 11】

前記熱処理工程の後に、

前記酸化物層の表面に導電層を形成する導電層形成工程を有する請求項 8 から請求項 10 のいずれか一項に記載の金属多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

50

本発明は金属多孔体、燃料電池、及び金属多孔体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン交換膜を電解質とした固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) がコジェネレーション用に実用化され、これを動力源とする自動車の実用化が始まっている。

固体高分子型燃料電池の基本的な構造は、アノード、膜、カソードからなる。膜がイオン交換膜であり、スルホン基を持つフッ素系交換膜が主として採用されている。この膜の特性の向上により、固体高分子型燃料電池の実用化が促進されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池は、アノード、カソードの各電極の背面にガス拡散層及びセパレーターが配されて単電池となり、これを積層構造として使用される (例えば、特許文献1等)。作動温度は、性能、生成水の蒸発による系からの除去、寿命などを考慮して、70 ~ 110 程度の範囲が採用されている。作動温度を高くすれば、放電特性は向上する。コジェネレーション用では、高温の排熱が得られるなどの利点があるが、寿命は低温の場合よりも短くなる。

【0004】

なお、ガス拡散層としては、一般にカーボン繊維を不織布状に加工したカーボンペーパーが用いられており、集電体としても機能させている。また、同じくガス拡散層として、セパレーターとして用いられる炭素板に溝を設けて、ガスの供給及び排出を容易にしている。このように、ガス拡散層としてカーボンペーパーと溝を併用するのが一般的である。なお、カーボンペーパーは膜電極複合体 (Membrane Electrode Assembly: MEA) がセパレーターの溝に食い込むのを抑制する働きもしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-129265号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

固体高分子型燃料のセパレーターとして用いる炭素板に形成される溝の気孔率は、炭素にどの程度設けるかに依存するが、実用的には50%程度である。すなわち、炭素板の一方の面の面積のほぼ1/2程度に溝が設けられている。また、溝の形状は長方形であり、その幅は500 μm程度である。

【0007】

MEAに低い圧力で均一にガスを供給するためには、溝の幅を大きく、深くするほど好ましく、さらに単位面積当たり溝の占める比率を大きくするほど好ましい。ところが、セパレーターに設ける溝を多くするほどセパレーターの導電性が低下してしまい、これにより電池特性が低下してしまう。電池特性へのセパレーターの導電性の影響は大きいので、電池特性の面からは、溝の比率は小さく、浅くするほど好ましいということになる。

【0008】

また、溝の幅を小さく、数多く設けるほどMEAへガスが均一に供給される。しかしながら、溝の幅が小さくなるほど、単電池を一体化する際に加える加圧によってMEAが溝にくい込み易くなり、MEAの変形や、溝としての機能の低下を招いてしまう。この弊害は電池が大型化し、電池が多くなるほど顕著になる。つまり電極が大きく、セル数が増し、必要な負荷が大きくなる程大きくなる。

【0009】

上記のように、ガス供給の点ではセパレーターに形成する溝の比率を増すことが好ましいが、電氣的な特性からは溝の比率を下げる方がよい。また、溝の精度が要求され、溝を形成する工程の複雑化に伴いセパレーターが高価になってしまう。また、溝は一方向で形

10

20

30

40

50

成されているので、たとえば水が詰まるとガスの移動が阻害されてしまう。

【0010】

そこで本発明者等は、ガス拡散層として三次元網目状構造を有する金属多孔体を用いることを検討した。その結果、三次元網目状構造を有する金属多孔体は気孔率が非常に高く圧力損失を少なくすることができた。

しかしながら、従来のニッケルからなる金属多孔体は炭素材料に比べて耐食性に劣るため、この点で改良の余地があった。ニッケルからなる金属多孔体の耐食性を向上させたものとして、ニッケルをスズやクロムと合金化した金属多孔体が既に提案されている。これらのニッケルスズ合金多孔体やニッケルクロム合金多孔体はニッケルからなる金属多孔体に比べて耐食性に優れるものの、炭素材料と同程度の耐食性は達成されていない。

10

【0011】

ガス拡散層として用いる金属多孔体の耐食性は、常に放電を行うものではなく、ある期間放電を中止し、再び放電を行うような間欠放電を行う燃料電池に用いる場合に特に問題となる。その理由は以下の通りである。

固体高分子型燃料電池は、通常の放電では、水蒸気を含む水素がアノードに供給されて水素イオンとなる。この水素イオンがイオン交換膜を通してカソード側に移動し、電気化学反応によって水を生成し、系外に出て行く。ところが、水素、空気の供給を止めて放電を中止すると、ガス拡散層に残っている生成水が逆流してイオン交換膜に触れることが起きる。このとき、ガス拡散層が金属材料であって、生成水中に極微量でも金属が溶出していると、イオン交換膜に悪影響を与え、膜の水保持性が低下して放電特性が低下してしまう。したがって、このような休止が多い燃料電池のガス拡散層ほど、より厳しい耐食性が必要になる。

20

【0012】

そこで、本発明は上記問題点に鑑みて、耐食性に優れ、燃料電池のガス拡散層として利用可能な金属多孔体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一態様に係る金属多孔体は、骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状である金属多孔体であって、前記骨格は、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、前記主金属層の表面に形成される酸化物層と、を備え、前記主金属層の表面のうち、前記金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層は形成されていない、金属多孔体、である。

30

【発明の効果】

【0014】

上記発明によれば、耐食性に優れ、燃料電池のガス拡散層として利用可能な金属多孔体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施形態に係る燃料電池のセルの構成の一例の概略を表す図である。

【図2】実施例において作製した金属多孔体1～3の耐食性の評価結果を表すグラフである。

40

【図3】実施例において作製した電池A～Dの発電特性の評価結果を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

[発明の実施形態の説明]

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

(1) 本発明の一態様に係る金属多孔体は、

骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状である金属多孔体であって、

前記骨格は、

50

ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、
前記主金属層の表面に形成される酸化物層と、
を備え、

前記主金属層の表面のうち、前記金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層が形成されていない、金属多孔体、
である。

上記(1)に記載の発明によれば、耐食性に優れ、燃料電池のガス拡散層として利用可能な金属多孔体を提供することが可能となる。

本発明の実施形態に係る金属多孔体において、「金属多孔体の一对の主面」とは、金属多孔体の外形形状における一对の主面のことをいい、当該主面には骨格の断面部分が位置している。

10

【0017】

(2) 本発明の実施形態に係る金属多孔体は、前記骨格は、前記酸化物層の表面に形成される導電層を備える上記(1)に記載の金属多孔体、である。

上記(2)に記載の発明によれば、骨格の表面が導電性の金属多孔体を提供することができる。

【0018】

(3) 本発明の実施形態に係る金属多孔体は、前記導電層が炭素粉末及び結着剤を含む上記(2)に記載の金属多孔体、である。

上記(3)に記載の発明によれば、耐食性に優れ、かつ、密着性に優れた導電層を骨格の表面に有する金属多孔体を提供することができる。

20

【0019】

(4) 本発明の実施形態に係る金属多孔体は、前記導電層が銀を含む上記(2)又は上記(3)に記載の金属多孔体、である。

上記(4)に記載の発明によれば、導電性により優れた導電層を骨格の表面に有する金属多孔体を提供することができる。

【0020】

(5) 本発明の実施形態に係る金属多孔体は、前記ニッケル合金が、クロム、スズ及びタングステンのうちの少なくとも一つと、ニッケルと、を含む、上記(1)から上記(4)のいずれか一項に記載の金属多孔体、である。

30

(6) 本発明の実施形態に係る金属多孔体は、前記酸化物層が酸化ニッケルである上記(1)から上記(5)のいずれか一項に記載の金属多孔体、である。

上記(5)又は上記(6)に記載の発明によれば、より耐食性に優れた骨格を有する金属多孔体を提供することができる。

【0021】

(7) 本発明の実施形態に係る燃料電池は、上記(1)から上記(6)のいずれか一項に記載の金属多孔体をガス拡散層に用いた燃料電池、である。

上記(7)に記載の発明によれば、高出力で、体積当たりの発電量に優れた燃料電池を提供することができる。

【0022】

40

(8) 本発明の実施形態に係る金属多孔体の製造方法は、

上記(1)に記載の金属多孔体の製造方法であって、

骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状であり、前記骨格がニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を用意する用意工程と、

前記多孔体を酸化雰囲気中で加熱することにより、前記主金属層の表面に酸化物層を形成する熱処理工程と、

前記主金属層の表面のうち、前記一对の主面を成す部分に形成された酸化物層を除去する除去工程と、

を有する金属多孔体の製造方法、である。

50

上記（８）に記載の発明によれば、耐食性に優れ、燃料電池のガス拡散層として利用可能な金属多孔体の製造方法を提供することができる。

【００２３】

（９）本発明の実施形態に係る金属多孔体の製造方法は、
前記用意工程の後であって前記熱処理工程の前に、
前記多孔体を酸性溶液に浸漬し、乾燥させる酸処理工程を有する上記（８）に記載の金属多孔体の製造方法、である。

（１０）本発明の実施形態に係る金属多孔体の製造方法は、
前記酸性溶液が、硝酸、硫酸、塩酸又は酢酸である上記（９）に記載の金属多孔体の製造方法、である。

上記（９）又は上記（１０）に記載の発明によれば、骨格の表面に厚い酸化物層を有する金属多孔体の製造方法を提供することができる。

【００２４】

（１１）本発明の実施形態に係る金属多孔体の製造方法は、
前記熱処理工程の後に、
前記酸化物層の表面に導電層を形成する導電層形成工程を有する上記（８）から上記（１０）のいずれか一項に記載の金属多孔体の製造方法、である。

上記（１１）に記載の発明によれば、上記（２）に記載の金属多孔体の製造する方法を提供することができる。なお、上記（１１）に記載の発明において、導電層形成工程は熱処理工程の後であればいつ行なってもよく、除去工程の前に行なってもよいし、除去工程の後に行なってもよい。

【００２５】

[本発明の実施形態の詳細]

本発明の実施形態に係る金属多孔体等の具体例を以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

【００２６】

< 金属多孔体 >

本発明の実施形態に係る金属多孔体は、外形形状が一对の主面及び当該一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状であり、骨格は三次元網目状構造をなしている。そして、骨格は、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、当該主金属層の表面に形成されている酸化物層と、を備えている。但し、主金属層の表面のうち、金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層は形成されていない。

上記のように、主金属層は、金属多孔体の骨格のうちニッケル又はニッケル合金からなる部分である。また、金属多孔体の主面においては、骨格の断面が露出している。

【００２７】

本発明の実施形態に係る金属多孔体においては、金属多孔体の骨格をなす主金属層の表面には、当該主金属層を構成する元素の酸化物層が形成されている。すなわち、主金属層の表面には、ニッケル、ニッケル合金、又はニッケル合金を形成している金属の酸化物層が形成されている。

主金属層の表面に酸化物層が形成されていることにより、本発明の実施形態に係る金属多孔体は、硫酸等に対する耐食性がニッケルよりも優れたものとなっている。例えば金属多孔体の主金属層の表面に酸化物層として酸化ニッケルが形成されていると、酸化ニッケルはニッケルよりも優れた耐食性を有するため、金属多孔体の耐食性も向上する。

一方、本発明の実施形態に係る金属多孔体の一对の主面、すなわち骨格の断面部分には、前記酸化物層が形成されていない。これにより、金属多孔体の一对の主面を他の導電性材料と接触させることで導通させることができる。

【００２８】

本発明の実施形態に係る金属多孔体は、従来のニッケル又はニッケル合金からなる金属多孔体に比べて硫酸等に対する耐食性がより優れているため、燃料電池に対してもガス拡

10

20

30

40

50

散層として好ましく用いることができる。また、金属多孔体は気孔率が高く、更に、三次元網目状構造を有しているため、ガス拡散層として用いた場合に、ガスの圧力損失を少なくし、かつ、ガスの拡散性を向上させることができる。これにより、燃料電池のMEAでの発電性能を向上させることができる。

【0029】

本発明の実施形態に係る金属多孔体は、前記酸化物層の上に導電層が形成されていることが好ましい。これにより、金属多孔体の骨格の表面を導電性にすることができる。

導電層を構成する材料は、導電性を有し、金属多孔体の酸化物層の表面に膜状に形成されるものである限り、特に限定されるものではないが、導電性粉末と結着剤を含むものであることが好ましい。これにより、金属多孔体の酸化物層の表面に密着するフィルム状の導電層が形成される。

10

【0030】

導電性粉末としては、例えば、炭素粉末を好ましく用いることができる。炭素粉末は軽量であり、また入手が容易なため好ましい。炭素粉末としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、黒鉛などを、単独もしくは混合して用いることができる。また、導電性粉末としては炭素粉末の他にも、金、銀、パラジウム、銅、アルミニウムなどの粉末を用いることができる。これらの中では、耐食性と導電性の点において銀粉末を好ましく用いることができる。

【0031】

結着剤としては、樹脂を好ましく用いることができる。特に、フィルム形成能（膜形成能）に優れ、耐熱性を有する樹脂を好ましく用いることができる。固体高分子型燃料電池の作動温度である70～110程度の熱に耐えるものであることが好ましい。

20

具体的には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンをはじめ、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ビニルアルコール-ポリスチレン共重合体、エチレン-アクリル酸メチルエステル共重合体、ポリメタアクリル酸エステル、ホルマール化ポリビニルアルコールなどを用いることができる。これらは、単独で用いても良いし、混合して用いても構わない。さらにポリウレタン、シリコーン樹脂、ポリイミドなどや、フッ素樹脂も前記樹脂として好ましく用いることができる。

【0032】

金属多孔体を構成するニッケル合金は特に限定されるものではなく、例えば、スズ、クロム、アルミニウム、チタン、銅、コバルト、タングステン、鉄、マンガン、銀、金、リン、又は及びホウ素等のうちの少なくとも一つと、ニッケルとの合金が挙げられる。ニッケルと合金を形成することでニッケルよりも硫酸等に対する耐食性に優れた合金となる金属との合金であることが好ましい。

30

耐食性や製造コストの面からは、ニッケル合金は、クロム、スズ及びタングステンのうちの少なくとも一つと、ニッケルとを含む合金が好ましい。ニッケル合金においては、ニッケル以外に含まれる金属成分は、一種のみであってもよいし、複数種であってもよい。ニッケル以外の金属成分が一種のみの場合には、ニッケル合金は、ニッケルクロム、ニッケルスズ、ニッケルタングステンであることが好ましい。

なお、本発明の実施形態に係る金属多孔体には、ニッケル及びニッケル合金の他にもニッケルと合金を形成しない成分が意図的あるいは不可避免的に含まれていても構わない。

40

【0033】

また、金属多孔体の外形形状における厚さ、すなわち、一方の主面ともう一方の主面とを繋ぐ端面の高さは、0.10mm以上、1.20mm以下であることが好ましい。金属多孔体の外形形状における厚さが0.10mm以上、1.20mm以下であることにより、燃料電池のガス拡散層として用いた場合に、燃料電池の小型化に寄与することができる。また、金属多孔体はガスの圧力損失が少なく、ガスの拡散性にも優れているため、燃料電池を高出力化することもできる。金属多孔体の外形形状における厚さが0.10mm以上であることにより、金属多孔体の機械的強度を保ち、十分なガスの拡散能力を有するため、燃料電池のガス拡散層として好ましく用いることができる。また、金属多孔体の外形

50

形状における厚さが 1.20 mm 以下であることにより、燃料電池の小型化に寄与することができる。これらの観点から、金属多孔体の外形形状における厚さは、0.20 mm 以上、1.0 mm 以下であることが好ましく、0.30 mm 以上、0.80 mm 以下であることがより好ましい。

【0034】

本発明の実施形態に係る金属多孔体は気孔率が 51% 以上、90% 以下であることが好ましい。気孔率が 51% 以上であると、金属多孔体を燃料電池のガス拡散層として用いた場合に、ガスの圧力損失をより少なくすることができる。また、気孔率が 90% 以下であると、金属多孔体を燃料電池のガス拡散層として用いた場合に、ガスの拡散性をより高くすることができる。これは、金属多孔体が三次元網目状構造を有しているため、気孔率が小さくなるとガスが金属多孔体の骨格に当たって拡散する率が高くなるからである。さらに、金属多孔体の気孔率が 85% 以下であると、導電性にも優れるようになる。これらの観点から、本発明の実施形態に係る金属多孔体は、気孔率が 55% 以上、88% 以下であることがより好ましく、60% 以上、85% 以下であることが更に好ましい。

10

【0035】

本発明の実施形態に係る金属多孔体において、ニッケルの目付量は 200 g/m^2 以上、 1200 g/m^2 以下程度であることが好ましい。また、金属多孔体が他の金属成分を含む場合には、金属成分の総量の目付量が 200 g/m^2 以上、 1200 g/m^2 以下程度であることが好ましい。

金属の目付量の合計が 200 g/m^2 以上であることにより、金属多孔体の強度と導電性を十分に高くすることができる。また、金属の目付量の合計を 1200 g/m^2 以下とすることで、製造コストの上昇や重量の増加を抑制することができる。これらの観点から、本発明の実施形態に係る金属多孔体は、目付量が 300 g/m^2 以上、 1100 g/m^2 以下であることがより好ましく、 400 g/m^2 以上、 1000 g/m^2 以下であることが更に好ましい。

20

【0036】

金属多孔体の上から見た孔径は、 $100 \mu\text{m}$ 以上、 $700 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。孔径が $100 \mu\text{m}$ 以上であることにより、燃料ガスの圧損を低く抑えて高出力な燃料電池を得ることができる。また、孔径が $700 \mu\text{m}$ 以下であることにより、燃料ガスの拡散をスムーズに行うことができ、燃料使用効率を向上させることができる。これらの観点から、金属多孔体の孔径は、 $150 \mu\text{m}$ 以上、 $650 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 以上、 $600 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

30

なお、平均孔径は金属多孔体のセル数の逆数から求めた値である。セル数は、金属多孔体の主面に長さ 1 インチの線を引いたときに、線と交差する最表面のセルの数を数えた数値であり、単位は個/インチである。但し、1 インチは 2.54 センチメートルとする。

【0037】

< 燃料電池 >

本発明の実施形態に係る燃料電池は、前記本発明の実施形態に係る金属多孔体をガス拡散層として用いた燃料電池である。燃料電池の種類は特に限定されるものではなく、固体高分子型燃料電池であってもよいし、固体酸化物型燃料電池であってもよい。

40

以下では、固体高分子型燃料電池を例に説明する。

【0038】

固体高分子型燃料電池におけるイオン交換膜等は従来のもを利用することができる。例えば、イオン交換膜と触媒層とを接合した膜・電極接合体などは、市販されているものをそのまま利用することができる。アノード、カソードの白金触媒はいずれも約 0.5 mg/cm^2 が担持されたガス拡散電極、イオン交換膜として Nafion (登録商標) 112 を用いて一体化されている。

【0039】

図 2 は、固体高分子型燃料電池の単セルの断面概略図である。

図 2 においては、膜・電極接合体 (MEA) M は、イオン交換膜 1-1 の両面にガス拡

50

散電極つまり白金触媒を含む活性炭層(2-1、2-2)を有している。それぞれアノードとしての水素極とカソードとしての空気極である。また、集電体(3-1、3-2)は、両極の集電体とガス拡散層を兼ねており、例えば、市販の撥水性処理したカーボンペーパーを用いることができる。カーボンペーパーとしては例えば、多孔度は約50%、フッ素樹脂約15%が添加されていて撥水性を有しているものを用いることができる。

【0040】

セパレータ(4-1、4-2)は、例えば、市販の黒鉛板を用いることができる。ガス拡散層(4-1-1、4-2-1)は、本発明の実施形態に係る金属多孔体であり、ガス供給・排出路も兼ねている。本発明の実施形態に係る金属多孔体は、従来の金属多孔体に比べて厚さが非常に薄いため、燃料電池を小型化することができる。

10

なお、図2は単セルであるが、実用化されている燃料電池では、セパレーターを介して所望の電圧に対応できるようにセルが積層されて構成されている。通常各セルは直列結合なのでセパレーターの一方向がカソードであれば、他の面には隣のセルのアノードがくるように組み立てられ、周辺をボルト、ナットなどで加圧一体化している。

【0041】

<金属多孔体の製造方法>

本発明実施形態に係る金属多孔体は種々の方法によって製造することができ、その製造方法としては、例えば、前記(8)~(11)に記載の方法等が挙げられる。

以下に、金属多孔体の製造方法の各工程を詳細に説明する。

【0042】

20

- 用意工程 -

この工程は、出発材料となるニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を用意する工程である。当該多孔体は、外形形状が一对の主面及び当該主面を繋ぐ端面を有する平板状であり、骨格が三次元網目状構造を有し、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備えるものであればよい。

ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層をそなえる多孔体を製造する方法は特に限定されるものではないが、以下のようなめっき法によって製造することが好ましい。すなわち、三次元網目状構造を有する樹脂成形体の骨格の表面を導電化処理し、続いて、ニッケル又はニッケル合金をめっきしてから、基材である樹脂成形体を除去することにより、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を製造することができる。

30

【0043】

(三次元網目状構造を有する樹脂成形体)

基材として用いる三次元網目状構造を有する平板状の樹脂成形体としては、多孔性のものであればよく公知又は市販のものを使用できる。例えば、樹脂製の発泡体、不織布、フェルト、織布などを用いることができる。また、必要に応じてこれらを組み合わせることもできる。素材としては特に限定されるものではないが、金属をめっきした後焼却処理により除去できるものが好ましい。また、樹脂成形体の取扱い上、特にシート状のものにおいては剛性が高いと折れるので柔軟性のある素材であることが好ましい。

【0044】

前記樹脂成形体としては樹脂発泡体を用いることが好ましい。樹脂発泡体としては発泡ウレタン、発泡スチレン、発泡メラミン樹脂等が挙げられるが、これらの中でも、特に気孔率が大きい観点から、発泡ウレタンが好ましい。

40

【0045】

樹脂成形体の気孔率は限定的でなく、通常60%以上、97%以下程度、好ましくは80%以上、96%以下程度である。樹脂成形体の厚さは限定的でなく、得られる金属多孔体の用途に応じて適宜決定されるが、通常600 μ m以上、5000 μ m以下程度、好ましくは800 μ m以上、2000 μ m以下程度とすればよい。なお、樹脂成形体は気孔率が非常に大きいものであるため、厚さが500 μ m以下であると、平板状の形状を保つことができない。

以下では、三次元網目状構造を有する樹脂成形体として発泡樹脂を用いた場合を例に

50

として説明する。

【0046】

(樹脂成形体の骨格表面の導電化処理)

樹脂成形体の骨格表面の導電化処理は、樹脂成形体の骨格の表面に導電性を有する層を設けることができる方法である限り、特に限定されるものではない。導電性を有する層(導電被覆層)を構成する材料としては、例えば、ニッケル、スズ、クロム、銅、鉄、タングステン、チタン、ステンレススチール等の金属の他、カーボン粉末等の炭素粉末が挙げられる。

導電化処理の具体例としては、例えばニッケル、スズ、クロムなどの金属粉末や黒鉛粉末にバインダを加えて得られる導電性塗料の塗布、無電解めっき処理、スパッタリングや蒸着・イオンプレーティングなどの気相処理等が好ましく挙げられる。

10

【0047】

ニッケルを用いた無電解めっき処理は、例えば、還元剤として次亜リン酸ナトリウムを含有した硫酸ニッケル水溶液等の公知の無電解ニッケルめっき浴に発泡状樹脂を浸漬することによって行うことができる。必要に応じて、めっき浴浸漬前に、樹脂成形体を微量のパラジウムイオンを含む活性化液(カニゼン社製の洗浄液)等に浸漬してもよい。

【0048】

ニッケル又はクロムを用いたスパッタリング処理としては、例えば、まず、基板ホルダーに樹脂成形体を取り付けた後、不活性ガスを導入しながらホルダーとターゲット(ニッケル又はクロム)との間に直流電圧を印加する。これによりイオン化した不活性ガスをニッケル又はクロムに衝突させて、吹き飛ばしたニッケル粒子又はクロム粒子を樹脂成形体表面に堆積すればよい。

20

【0049】

カーボン粉末や金属粉末等の導電性塗料を塗布する場合には、前記樹脂成形体の骨格の表面に導電性を有する粉末(例えば、ステンレススチール等の金属材料の粉末、結晶質のグラファイト、非晶質のカーボンブラック等のカーボンの粉末)とバインダとの混合物を塗着する方法等が挙げられる。また、このときに、炭素粉末と併せて、クロム粉末や、スズ粉末、タングステン粉末を用いてもよい。これにより、ニッケルクロムや、ニッケルスズ、ニッケルタングステンからなる多孔体を製造することができる。

【0050】

30

炭素粉末としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛などを用いることができ、特に材料に限定はない。導電性を均一にすることを目的にする場合にはカーボンブラックを採用し、導電被覆層の強度を考慮する際には黒鉛の微粉末を用いればよい。また、活性炭も含めて混合することは好ましい。スラリーを作製する際に一般的に用いられる増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)などを添加しても良い。このスラリーを、厚さを調整して板状あるいは帯状に裁断しておいた樹脂成形体の骨格に塗着し、乾燥させることで、樹脂成形体の骨格の表面を導電化することができる。

【0051】

(ニッケルめっき層の形成)

ニッケルめっき層の形成は無電解ニッケルめっき及び電解ニッケルめっきのどちらを利用しても構わないが、電解ニッケルめっきの方が、効率が良いため好ましい。電解ニッケルめっき処理は、常法に従って行えばよい。電解ニッケルめっき処理に用いるめっき浴としては、公知又は市販のものを使用することができ、例えば、ワット浴、塩化浴、スルファミン酸浴等が挙げられる。

40

前記の無電解めっきやスパッタリングにより表面に導電被覆層が形成された樹脂成形体をめっき浴に浸し、樹脂成形体を陰極に、ニッケル対極板を陽極に接続して直流或いはパルス断続電流を通電させることにより、導電被覆層上にニッケルめっき層を形成することができる。

【0052】

電解ニッケルめっき層の目付量は、多孔体の最終的な金属組成として、ニッケルの含有

50

率が50質量%以上となるように調整すればよい。

なお、ニッケルからなる主金属層を備える多孔体においては、ニッケルの目付量が 200 g/m^2 以上、 1200 g/m^2 以下程度であることが好ましい。また、他の金属成分を含み、ニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体の場合には、金属総量の目付量が 200 g/m^2 以上、 1200 g/m^2 以下程度であることが好ましい。ニッケル又はニッケル合金の目付量は、 300 g/m^2 以上、 1100 g/m^2 以下であることがより好ましく、 400 g/m^2 以上、 1000 g/m^2 以下であることが更に好ましい。

【0053】

また、ニッケルクロムや、ニッケルスズからなる主金属層を備える多孔体を製造する場合には、ニッケルめっき層の上に更にクロムめっき層やスズめっき層を形成し、その後に熱処理を行うことによって合金化してもよい。

10

((クロムめっき層の形成))

ニッケルめっき層の上にクロムめっき層を形成する場合には、例えば、次のようにして行うことができる。すなわち、公知のクロムめっき方法に従って行えばよく、めっき浴としては公知又は市販のものを使用することができる。例えば、6価クロム浴、3価クロム浴を用いることができる。めっき対象となる多孔体を前記クロムめっき浴に浸して陰極に接続し、対極としてクロム板を陽極に接続して直流あるいはパルス断続電流を通電させることによりクロムめっき層を形成することができる。

【0054】

((スズめっき層の形成))

20

ニッケルめっき層の上にスズめっき層を形成する工程は、例えば、次のようにして行うことができる。すなわち、硫酸浴として、硫酸第一スズ 55 g/L 、硫酸 100 g/L 、クレゾールスルホン酸 100 g/L 、ゼラチン 2 g/L 、 β ナフトール 1 g/L の組成のめっき浴を用意する。そして、当該めっき浴中で、陰極電流密度を 2 A/dm^2 、陽極電流密度を 1 A/dm^2 以下とし、温度を 20°C 、攪拌(陰極揺動)を 2 m/分 とすることで、スズめっき層の形成を行うことができる。

スズめっきの密着性を向上させるため、直前にストライクニッケルめっきを行って、多孔体の表面酸化膜を除去し、乾燥させずに濡れたままスズめっき浴に投入することが望ましい。これによりスズめっき層の密着性を高めることができる。

ストライクニッケルめっきの条件は、例えば次のようにすることができる。すなわち、ウッドストライクニッケル浴として、塩化ニッケル 240 g/L 、塩酸(比重 1.18 程度のもの) 125 ml/L の組成のものを用意し、温度を室温にして、陽極にニッケルまたはカーボンを用いることを行うことができる。

30

以上のめっき手順をまとめると、エースクリーンによる脱脂(陰極電解脱脂 $5\text{ A/dm}^2 \times 1\text{ 分}$)、湯洗、水洗、酸活性(塩酸浸漬 1 分)、ウッドストライクニッケルめっき処理($5 \sim 10\text{ A/dm}^2 \times 1\text{ 分}$)、洗浄して乾燥させずにスズめっきへ処理、水洗・乾燥、となる。

【0055】

(めっき時のめっき液の循環)

三次元網目状構造を有する樹脂成形体のような基材へのめっきは、一般的に内部へ均一にめっきすることが難しい。内部への未着を防いだり、内部と外部のめっき付着量の差を低減したりするために、めっき液を循環させることが好ましい。循環の方法としては、ポンプを使用したり、めっき槽内部にファンを設置したりする方法がある。また、これらの方法を用いて樹脂成形体にめっき液を吹き付けたり、吸引口に樹脂成形体を隣接させたりすると、樹脂成形体の内部にめっき液の流れができやすくなって効果的である。

40

【0056】

(樹脂成形体の除去)

表面にニッケルめっき層あるいはニッケル合金めっき層が形成された樹脂構造体から、基材として用いた樹脂成形体を除去することでニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を得ることができる。樹脂成形体が除去されることにより、ニッケルめ

50

つき層又はニッケル合金めっき層は、多孔体の骨格の主金属層となる。

樹脂成形体を除去する方法は限定的でなく、薬品による処理や、焼却による燃焼除去の方法が挙げられる。焼却による場合には、例えば、600 程度以上の大気等の酸化性雰囲気下で加熱すればよい。

得られた多孔体を、必要に応じて還元性雰囲気下で加熱処理して金属を還元することにより、ニッケルあるいはニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体が得られる。

【0057】

- 熱処理工程 -

この工程は、上記で用意したニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を酸化雰囲気中で熱処理する工程である。この工程により、主金属層を構成する元素の酸化物層が主金属層の表面に形成される。

酸化雰囲気は特に限定されるものではなく、骨格を構成しているニッケル又はニッケル合金が酸化する雰囲気であればよい。例えば、大気雰囲気下や、酸素を10%以上含んでいる雰囲気下等で行えばよい。

【0058】

また、熱処理温度は300 以上、1000 以下程度で行うことが好ましい。300 以上であることによりニッケル又はニッケル合金の酸化を促進することができる。また、1000 以下であることにより、過剰な酸化や骨格の変形を抑制することができる。これらの観点から、熱処理温度は300 以上、900 以下とすることがより好ましく、350 以上、850 以下であることが更に好ましい。

【0059】

熱処理工程において、熱処理時間は、ニッケル又はニッケル合金を酸化させることが可能な時間であればよい。例えば、均熱時間が15分以上、2時間以下程度で行えばよい。15分以上であることにより、ニッケル又はニッケル合金を十分に酸化させることができる。また、2時間以下であることによって、ニッケル又はニッケル合金が酸化されすぎて脆化することを抑制できる。これらの観点から熱処理時間は、20分以上、1.5時間以下であることがより好ましく、30分以上、1時間以下であることが更に好ましい。

【0060】

- 除去工程 -

この工程は、上記熱処理によって主金属層の表面に形成された酸化物層のうち、多孔体の一对の主面を成す部分に形成された酸化物層を除去する工程である。金属多孔体の主面を成す部分に酸化物層が形成されていないことにより、金属多孔体の主面を他の導電性材料と接触させることで導通させることが可能になる。

ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体の主面に形成された酸化物層を除去する方法は特に限定されるものではなく、主金属層を構成しているニッケル又はニッケル合金が露出するようにできる方法であればよい。

例えば、サンドペーパーや研磨剤を用いて研磨する方法や、薬液によりエッチングする方法、還元剤を用いる方法などを好ましく利用することができる。

【0061】

以上の製造方法により、本発明の実施形態に係る金属多孔体を製造することができる。また、酸化物層の厚さをより厚くして更に耐食性を高めることも可能であり、その場合には、以下の方法により金属多孔体を製造することが好ましい。

【0062】

- 酸処理工程 -

ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層を備える多孔体を酸性溶液に浸漬して乾燥させ、その後に前記熱処理工程を行うことが好ましい。これにより、多孔体の表面が酸化・粗面化されることにより酸化が進行しやすくなり、主金属層の表面に形成される酸化物層の厚さをより厚くすることができる。

酸性溶液としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸などを用いることができる。これらの酸性溶液の水溶液を用いることが好ましい。例えば、稀硝酸を用いると、多孔体の表

10

20

30

40

50

面が硝酸ニッケルとなり、これを250以上で加熱することにより酸化ニッケルが形成される。このため、単にニッケルを加熱するよりも多くの酸化物層を形成することができる。

金属多孔体の骨格の主金属層の表面に厚い酸化物層が形成されていることにより、当該金属多孔体を、長期の放電を必要とし、それに伴い放置の回数も増す燃料電池用のガス拡散層としても好ましく用いることができる。

【0063】

- 導電層形成工程 -

酸化物層が形成された金属多孔体の酸化物層の表面に、更に導電層を形成することが好ましい。これにより金属多孔体の骨格の表面を導電性にする事ができる。導電層は導電性を有する層で有る限り、特に限定されるものではないが、金属多孔体を燃料電池のガス拡散層として利用することを考慮すると、耐食性に優れたものであることが好ましい。

なお、導電層形成工程は熱処理工程後であればいつ行なってもよく、除去工程の前に行なってもよいし、除去工程の後に行なってもよい。

【0064】

導電層の形成は、導電性粉末と結着剤と含むスラリーを金属多孔体の酸化物層の表面に塗布して乾燥させることにより行うことができる。導電性粉末としては、例えば、炭素粉末を用いることができる。炭素粉末は軽量であり、また入手が容易なため好ましい。炭素粉末としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、黒鉛などを、単独もしくは混合して用いることができる。また、導電性粉末としては、炭素粉末の他にも、金、銀、パラジウム、銅、アルミニウムなどの粉末を用いることができる。これらの中では、耐食性と導電性の点において銀粉末を好ましく用いることができる。

【0065】

結着剤としては、樹脂を好ましく用いることができる。特に、フィルム形成能（膜形成能）に優れ、耐熱性を有する樹脂を好ましく用いることができる。固体高分子型燃料電池の作動温度である70～110程度の熱に耐えるものであることが好ましい。

具体的には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンをはじめ、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ビニルアルコール-ポリスチレン共重合体、エチレン-アクリル酸メチルエステル共重合体、ポリメタアクリル酸エステル、ホルマール化ポリビニルアルコールなどを用いることができる。これらは、単独で用いても良いし、混合して用いても構わない。さらにポリウレタン、シリコーン樹脂、ポリイミドなどや、フッ素樹脂も前記樹脂として好ましく用いることができる。

【0066】

以上のようにして得られる金属多孔体は、更に、圧延して外形形状の厚さを0.10mm以上、1.20mm以下に調厚する工程を有することが好ましい。

- 調厚工程 -

この工程は、金属多孔体を圧延して、外形形状の厚さが0.10mm以上、1.20mm以下となるように調厚する工程である。圧延は、例えば、ローラープレス機や平板プレス等によって行うことができる。金属多孔体を調厚することにより、金属多孔体の外形形状の厚さを均一にし、かつ、表面の凹凸のバラツキをなくすことができる。また、金属多孔体を圧延することにより気孔率を小さくすることができる。金属多孔体の外形形状の厚さが、0.20mm以上、1.0mm以下となるように圧延することがより好ましく、0.30mm以上、0.80mm以下となるように圧延することが更に好ましい。

なお、金属多孔体を燃料電池のガス拡散層として用いる場合には、燃料電池に組み込まれた際のガス拡散層の厚さよりもわずかに厚い厚さの金属多孔体を製造し、燃料電池への組み込み時の圧力により金属多孔体を変形させて厚さが0.10mm以上、1.20mm以下となるようにしてもよい。このとき、金属多孔体を予めわずかに圧延しておいて、燃料電池に組み込まれた際のガス拡散層の厚さよりもわずかに厚い厚さの金属多孔体としておいてもよい。これにより燃料電池のMEAとガス拡散層（金属多孔体）との密着性をより高めることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

< 水素の製造方法、及び水素の製造装置 >

本発明の実施形態に係る金属多孔体は、燃料電池用途以外に、水電解による水素製造用途にも好適に使用できる。水素の製造方式には、大きく分けて [1] アルカリ水電解方式、 [2] P E M方式、及び [3] S O E C方式があり、いずれの方式にも金属多孔体を用いることができる。

【 0 0 6 8 】

前記 [1] のアルカリ水電解方式では、強アルカリ水溶液に陽極と陰極を浸漬し、電圧を印加することで水を電気分解する方式である。金属多孔体を電極として使用することで水と電極の接触面積が大きくなり、水の電気分解の効率を高めることができる。

アルカリ水電解方式による水素の製造方法においては、金属多孔体は上から見た場合の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属多孔体を上から見た場合の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、発生した水素・酸素の気泡が金属多孔体の気孔部に詰まって水と電極との接触面積が小さくなることを抑制することができる。また、金属多孔体を上から見た場合の孔径が $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより電極の表面積が十分に大きくなり、水の電気分解の効率を高めることができる。同様の観点から、金属多孔体を上から見た場合の孔径は $400\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $4000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

金属多孔体の厚さや金属量は、電極面積が大きくなるとたわみなどの原因となるため、設備の規模によって適宜選択すればよい。気泡の抜けと表面積の確保を両立するために、異なる孔径を持つ複数の金属多孔体を組み合わせて使うこともできる。

なお、アルカリ水電解方式において本発明の実施形態に係る金属多孔体を電極として用いる場合には、酸化物層の表面に導電層を有する金属多孔体を用いればよい。

【 0 0 6 9 】

前記 [2] の P E M方式は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解する方法である。固体高分子電解質膜の両面に陽極と陰極を配置し、陽極側に水を流しながら電圧を印加することで、水の電気分解により発生した水素イオンを、固体高分子電解質膜を通して陰極側へ移動させ、陰極側で水素として取り出す方式である。動作温度は 100 程度である。水素と酸素で発電して水を排出する固体高分子型燃料電池と、同様の構成で全く逆の動作をさせるものである。陽極側と陰極側は完全に分離されているため、純度の高い水素を取り出せる利点がある。陽極・陰極共に電極を透過させて水・水素ガスを通す必要があるため、電極には導電性の多孔体が必要である。

【 0 0 7 0 】

本発明の実施形態に係る金属多孔体は高い気孔率と良好な電気伝導性を備えているため、固体高分子型燃料電池に好適に使用できるのと同じように、P E M方式の水電解にも好適に使用できる。P E M方式による水素の製造方法においては、金属多孔体は上から見た場合の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属多孔体を上から見た場合の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、発生した水素・酸素の気泡が金属多孔体の気孔部に詰まって水と固体高分子電解質膜との接触面積が小さくなってしまふことを抑制することができる。また、金属多孔体を上から見た場合の孔径が $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより十分な保水性を確保することができ、反応する前に水が通り抜けてしまふことを抑制して、効率よく水の電気分解を行なうことができる。同様の観点から、金属多孔体を上から見た場合の孔径は、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $650\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 7 1 】

金属多孔体の厚さや金属量は、設備の規模によって適宜選択すればよいが、気孔率が小さくなり過ぎると水を通過させるための圧力損失が大きくなるため、気孔率は 30% 以上となるように厚みと金属量を調整することが好ましい。また、P E M方式では固体高分子電解質膜と電極の導通は圧着になるため、加圧時の変形・クリープによる電気抵抗増加が、実用上問題ない範囲になるように金属量を調節する必要がある。金属量としては 200

g/m^2 以上、 1200 g/m^2 以下程度であることが好ましく、 300 g/m^2 以上、 1100 g/m^2 以下程度であることがより好ましく、 400 g/m^2 以上、 1000 g/m^2 以下程度であることが更に好ましい。他、気孔率の確保と電気的接続の両立のために、異なる孔径を持つ複数の金属多孔体を組み合わせて使うこともできる。

【0072】

前記[3]のSOEC方式は、固体酸化物電解質膜を用いて水を電気分解する方法で、電解質膜がプロトン伝導膜か酸素イオン伝導膜かによって構成が異なる。酸素イオン伝導膜では、水蒸気を供給する陰極側で水素が発生するため、水素純度が下がる。そのため、水素製造の観点からはプロトン伝導膜を用いることが好ましい。

プロトン伝導膜の両側に陽極と陰極を配置し、陽極側に水蒸気を導入しながら電圧を印加することで、水の電気分解により発生した水素イオンを、固体酸化物電解質膜を通して陰極側へ移動させ、陰極側で水素のみを取り出す方式である。動作温度は $600 \sim 800$ 程度である。水素と酸素で発電して水を排出する固体酸化物型燃料電池と、同様の構成で全く逆の動作をさせるものである。

【0073】

陽極・陰極共に電極を透過させて水蒸気・水素ガスを通す必要があるため、電極には導電性かつ、特に陽極側で高温の酸化雰囲気耐える多孔体が必要である。本発明の実施形態に係る金属多孔体は高い気孔率と良好な電気伝導性と高い耐酸化性・耐熱性を備えているため、固体酸化物型燃料電池に好適に使用できるのと同じように、SOEC方式の水電解にも好適に使用できる。酸化性雰囲気となる側の電極には、Crなどの高い耐酸化性を有する金属を添加したNi合金の使用が好ましい。

【0074】

SOEC方式による水素の製造方法においては、金属多孔体は上から見た場合の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属多孔体を上から見た場合の孔径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、水蒸気や発生した水素が金属多孔体の気孔部に詰まって水蒸気と固体酸化物電解質膜との接触面積が小さくなってしまふことを抑制することができる。また、金属多孔体を上から見た場合孔径が $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、圧損が低くなりすぎて水蒸気が十分に反応する前に通り抜けてしまふことを抑制することができる。同様の観点から、金属多孔体を上から見た場合の孔径は、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $650\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0075】

金属多孔体の厚さや金属量は、設備の規模によって適宜選択すればよいが、気孔率が小さくなり過ぎると水蒸気を投入するための圧力損失が大きくなるため、気孔率は 30% 以上となるように厚みと金属量を調整することが好ましい。また、SOEC方式では固体酸化物電解質膜と電極の導通は圧着になるため、加圧時の変形・クリープによる電気抵抗増加が、実用上問題ない範囲になるように金属量を調節する必要がある。金属量としては 200 g/m^2 以上、 1200 g/m^2 以下程度であることが好ましく、 300 g/m^2 以上、 1100 g/m^2 以下程度であることがより好ましく、 400 g/m^2 以上、 1000 g/m^2 以下程度であることが更に好ましい。他、気孔率の確保と電気的接続の両立のために、異なる孔径を持つ複数の金属多孔体を組み合わせて使うこともできる。

【0076】

<付記>

以上の説明は、以下に付記する特徴を含む。

(付記1)

骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状である金属多孔体を電極として用いて、水を電気分解することによって水素を発生させる水素の製造方法であって、

前記金属多孔体の骨格は、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、前記主金属層の表面に形成される酸化物層と、を備え、

10

20

30

40

50

前記主金属層の表面のうち、前記金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層は形成されていない、水素の製造方法。

(付記 2)

前記骨格は、

前記酸化物層の表面に形成される導電層を備える、付記 1 に記載の水素の製造方法。

(付記 3)

前記導電層が炭素粉末及び結着剤を含む付記 2 に記載の水素の製造方法。

(付記 4)

前記導電層が銀を含む付記 2 又は付記 3 に記載の水素の製造方法。

(付記 5)

前記ニッケル合金が、クロム、スズ及びタングステンのうちの少なくとも一つと、ニッケルと、を含む、付記 1 から付記 4 のいずれか一項に記載の水素の製造方法。

(付記 6)

前記酸化物層が酸化ニッケルである付記 1 から付記 5 のいずれか一項に記載の水素の製造方法。

(付記 7)

前記水が強アルカリ水溶液である付記 2 から付記 6 のいずれか一項に記載の水素の製造方法。

(付記 8)

固体高分子電解質膜の両側に前記金属多孔体を配置して前記固体高分子電解質膜と前記金属多孔体とを接触させ、それぞれの金属多孔体を陽極及び陰極として作用させ、前記陽極側に水を供給して電気分解することによって、前記陰極側に水素を発生させる、付記 1 から付記 6 のいずれか一項に記載の水素の製造方法。

(付記 9)

固体酸化物電解質膜の両側に前記金属多孔体を配置して前記固体高分子電解質膜と前記金属多孔体とを接触させ、それぞれの金属多孔体を陽極及び陰極として作用させ、前記陽極側に水蒸気を供給して水を電気分解することによって、前記陰極側に水素を発生させる、付記 1 から付記 6 のいずれか一項に記載の水素の製造方法。

(付記 10)

水を電気分解することによって水素を発生させることが可能な水素の製造装置であって、

骨格からなる三次元網目状構造を有し、外形形状が一对の主面および前記一对の主面を繋ぐ端面を有する平板状である金属多孔体を電極として備え、

前記金属多孔体の骨格は、ニッケル又はニッケル合金からなる主金属層と、前記主金属層の表面に形成される酸化物層と、を備え、

前記主金属層の表面のうち、前記金属多孔体の一对の主面を成す部分には前記酸化物層は形成されていない、水素の製造装置。

(付記 11)

前記骨格は、

前記酸化物層の表面に形成される導電層を備える、付記 10 に記載の水素の製造装置。

(付記 12)

前記導電層が炭素粉末及び結着剤を含む付記 11 に記載の水素の製造装置。

(付記 13)

前記導電層が銀を含む付記 11 又は付記 12 に記載の水素の製造装置。

(付記 14)

前記ニッケル合金が、クロム、スズ及びタングステンのうちの少なくとも一つと、ニッケルと、を含む、付記 10 から付記 13 のいずれか一項に記載の水素の製造装置。

(付記 15)

前記酸化物層が酸化ニッケルである付記 10 から付記 14 のいずれか一項に記載の水素の製造装置。

10

20

30

40

50

(付記 16)

前記水が強アルカリ水溶液である付記 11 から付記 15 のいずれか一項に記載の水素の製造装置。

(付記 17)

固体高分子電解質膜の両側に陽極及び陰極を有し、

前記陽極及び前記陰極は前記固体高分子電解質膜と接触しており、

前記陽極側に供給された水を電気分解することによって前記陰極側に水素を発生させることが可能な水素の製造装置であって、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方に前記金属多孔体を用いる、付記 10 から付記 15 のいずれか一項に記載の水素の製造装置。

10

(付記 18)

固体酸化物電解質膜の両側に陽極及び陰極を有し、

前記陽極及び前記陰極は前記固体高分子電解質膜と接触しており、

前記陽極側に供給された水蒸気を電気分解することによって前記陰極側に水素を発生させることが可能な水素の製造装置であって、

前記陽極及び前記陰極の少なくとも一方に前記金属多孔体を用いる、付記 10 から付記 15 のいずれか一項に記載の水素の製造装置。

【実施例】

【0077】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明の金属多孔体等はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲の範囲によって示され、特許請求の範囲の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

20

【0078】

[実施例 1]

- 金属多孔体の作製 -

<用意工程>

(導電層形成工程)

三次元網目状構造を有する樹脂成形体として、気孔率 90%、平均孔径 450 μm 、厚さ 1.3 mm のウレタン樹脂発泡体のシートを用いた。平均粒径 0.5 μm の黒鉛粉末 1000 g と平均粒径 5 μm のクロム粉末 130 g を、10 質量% のアクリル - スチレン共重合体エマルジョン 5 L に分散させてスラリーを作製した。このスラリーにウレタン樹脂発泡体を浸漬した。そして、ウレタン樹脂発泡体を引き上げ、ロール間を通して余分なスラリーを除去し、乾燥させて骨格の表面を導電化した。乾燥後のクロムの塗着量が 70 g / m^2 となるようにした。

30

【0079】

(めっき層形成工程)

導電性を付与したウレタン樹脂発泡体を、公知のスルファミン酸浴法で電解ニッケルめっきを施した。公知の組成、つまりスルファミン酸ニッケル 430 g / L、塩化ニッケル 7 g / L、ホウ酸 32 g / L を主とする浴で、電流密度を 250 mA / cm^2 として電解ニッケルめっきを行った。これにより、樹脂成形体の骨格の表面にニッケルめっき層からなる主金属層が形成された樹脂構造体を得た。ニッケルの目付量は 600 g / m^2 となるようにした。

40

【0080】

(樹脂成形体の除去)

前記樹脂構造体を、大気中 800 °C で 15 分間加熱することで、樹脂成形体とスラリーに添加していた樹脂や黒鉛粉末などを焼却除去した。その後、水素雰囲気中で 1000 °C、25 分間熱処理を行ない、大気中の加熱で一部酸化していた金属を還元するとともに合金化と焼鈍を行なうことで骨格がニッケルクロム合金からなる主金属層を備える多孔体を得た。合金の均一性は X 線解析や電子顕微鏡により確認した。

50

その後、ニッケルクロム合金からなる主金属層を備える多孔体をローラープレス機で、厚さを 0.50 mm に調厚した。ニッケルクロム合金からなる主金属層を備える多孔体は、気孔率が 84.6 %、目付量が 670 g/m²、ニッケルとクロムの比率はニッケル 90 質量 %、クロム 10 質量 % であった。

【0081】

< 熱処理工程 >

上記で得たニッケルクロム合金からなる主金属層を備えた多孔体を空気雰囲気中 500 で 1 時間加熱して、骨格を酸化させた。これにより、主金属層の表面に均一な酸化物層が形成されたことを骨格の断面の SEM-EDX による元素マッピングによって確認した。

10

【0082】

< 除去工程 >

主金属層の表面に酸化物層が形成された多孔体の一对の主面をサンドペーパーによって研磨することで、主金属層の表面のうち、一对の主面を成す部分に形成された酸化物層を除去した。

【0083】

< 導電層形成工程 >

8 質量 % の水性ポリプロピレンエマルジョン 2.5 L に、平均粒径 1.0 μm の黒鉛粉末 450 g を分散してスラリーを作製した。このスラリーに上記で得た多孔体を浸漬してスラリーを骨格の表面に塗着させた。そして、135 で 30 分間熱処理をすることで、樹脂の結着性を高めた。これにより、耐食性かつ導電性を有する導電層が酸化物層の表面に形成された金属多孔体 1 を得た。

20

【0084】

- 燃料電池の作製 -

上記の金属多孔体 1 を、固体高分子型燃料電池（単セル）のガス拡散層兼ガス供給・排出路として用いた。

金属多孔体 1 を用いて単セルを組み立てるために市販の MEA を用い、金属多孔体 1 を 5 × 5 cm に裁断して、図 1 に示した単セルを構成した。MEA を 2 枚のカーボンペーパーで挟み、更にその外側を 2 枚の金属多孔体 1 で挟んで単セルを構成した。空気極と水素極がリークしないよう、ガスケットと凹型に加工した黒鉛板を用い、4 角をボルトとナットにより締め付け固定した。これにより、各構成材料の接触性の向上とともに水素、空気のセルからの漏れを防止した。なお、セパレーターの黒鉛板は、実用的には積層電池にするのでその厚さは 1 ~ 2 mm 程度であるが、実施例は単セルであり、締め付けに耐える強度にするために厚さ 10 mm とした。このセルを電池 A とした。

30

【0085】

[実施例 2]

- 金属多孔体の作製 -

< 用意工程 >

(導電層形成工程)

三次元網目状構造を有する樹脂成形体として、気孔率 90 %、平均孔径 450 μm、厚さ 1.3 mm のウレタン樹脂発泡体のシートを用いた。平均粒径 0.5 μm の黒鉛粉末 900 g を、10 質量 % のアクリル酸エステル系水性エマルジョン 1 L に分散させてスラリーを作製した。このスラリーにウレタン樹脂発泡体を浸漬した。そして、ウレタン樹脂発泡体を引き上げ、ロール間を通して余分なスラリーを除去し、乾燥させて骨格の表面を導電化した。乾燥後の黒鉛の塗着量が 20 g/m² となるようにした。

40

【0086】

(めっき層形成工程)

導電性を付与したウレタン樹脂発泡体に、公知のスルファミン酸浴法で電解ニッケルめっきを施した。公知の組成、つまりスルファミン酸ニッケル 430 g/L、塩化ニッケル 7 g/L、ホウ酸 32 g/L を主とする浴で、電流密度を 250 mA/cm² として電解

50

ニッケルめっきを行った。これにより、樹脂成形体の骨格の表面にニッケルめっき層が形成された樹脂構造体を得た。ニッケルの目付量は 600 g/m^2 となるようにした。

続いて、公知の硫酸浴を用いてスズめっきを施した。硫酸浴の組成は、硫酸第一スズ 5 g/L 、硫酸 100 g/L 、クレゾールスルホン酸 100 g/L 、ゼラチン 2 g/L 、 β ナフトール 1 g/L の組成とした。当該硫酸浴中で、陰極電流密度を 2 A/dm^2 、陽極電流密度を 1 A/dm^2 以下とし、温度を 20°C 、攪拌（陰極揺動）を 2 m/分 とすることで、スズめっき層の形成を行った。スズの目付量は 150 g/m^2 となるようにした。

これにより、黒鉛粉末を含む導電被覆層の上にニッケルめっき層、スズめっき層からなる主金属層が形成された樹脂構造体を得られた。

【0087】

10

（樹脂成形体の除去）

前記樹脂構造体を、大気中 800°C で 15 分間加熱することで、樹脂成形体とスラリーに添加していた樹脂（結着剤）や黒鉛粉末などを焼却除去した。その後、水素雰囲気中で 1000°C で 50 分間熱処理を行ない、大気中の加熱で一部酸化していた金属を還元するとともに熱拡散による合金化と焼鈍を行なうことで骨格がニッケルスズ合金からなる主金属層を備える多孔体を得た。合金の均一性は X 線解析や電子顕微鏡により確認した。

その後、ニッケルスズ合金からなる主金属層を備える多孔体をローラープレス機で、厚さを 0.50 mm に調厚した。ニッケルスズ合金からなる主金属層を備える多孔体は、気孔率が 82.4% 、目付量が 750 g/m^2 、ニッケルとスズの比率はニッケル 80 質量%、スズ 20 質量%であった。

20

【0088】

< 酸処理工程 >

上記で得たニッケルスズ合金からなる主金属層を備えた多孔体を、室温で、 0.5 N の硝酸水溶液に浸漬し、直ちに引き上げて室温で 1 時間放置した。

< 熱処理工程 >

上記の硝酸水溶液に浸漬した後のニッケルスズ合金からなる主金属層を備える多孔体を空気雰囲気中 500°C で 1 時間加熱して、主金属層の表面を形成している硝酸ニッケルを分解後酸化させた。これにより、実施例 1 の金属多孔体よりも多く酸化物層が形成されたことを断面の SEM-EDX による酸素マッピングによって確認した。

【0089】

30

その後は、実施例 1 と同様にして、多孔体の一对の主面を構成する部分の酸化物層を除去し、酸化物層の表面に耐食性かつ導電性を有する導電層を形成した。これを金属多孔体 2 とする。

【0090】

- 燃料電池の作製 -

上記の金属多孔体 2 を、用いた以外は実施例 1 と同様にして燃料電池の単セルを作製した。この単セルを電池 B とした。

【0091】

[比較例 1]

実施例 2 と同様の方法でニッケルめっきを 700 g/m^2 とし、スズめっきや酸処理、酸化物層の付与を行わずにニッケルのみからなる多孔体を得た。

40

その後、ニッケルからなる多孔体をローラープレス機で、厚さを 0.50 mm に調厚して金属多孔体 3 を得た。ニッケルからなる金属多孔体 3 は、気孔率が 84.3% であった。

【0092】

[比較例 2]

汎用のセパレーター（黒鉛板）に溝を形成したものをガス拡散層として用いて単セルを構成した。つまり、電池 A と同様の MEA、カーボンペーパーをアノード、カソードともに用いた。溝は深さ、幅ともに 1 mm 、とし、溝間の幅を 1 mm とした。ガス拡散層の見かけの気孔率は、ほぼ 50% になる。このセルを電池 C とした。

50

【 0 0 9 3 】

[比較例 3]

実施例 1 の方法で酸化物層を形成した後、研磨や導電層付与を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして金属多孔体 4 を作製した。この金属多孔体 4 を用いて実施例 1 と同様の燃料電池の単セルを作製した。このセルを電池 D とした。

【 0 0 9 4 】

[耐食性の評価]

硫酸により $pH = 3$ に調整した 10 % 硫酸ナトリウム水溶液に、前記金属多孔体 1 ~ 3 を浸し、0.8 V の電位を 1 時間かけたときの Ni 溶出量を調べることで各金属多孔体の耐食性を評価した。Ni の溶出量は、試験に用いた液の ICP 分析で求めた。結果を図 2 に示す。

10

【 0 0 9 5 】

実施例 1、2 で作製した金属多孔体 1、2 の Ni 溶出量は 5 ppm 以下であり、比較例 1 で作製した金属多孔体 3 の 34 ppm に対して優れた耐食性を示した。

【 0 0 9 6 】

[発電特性の評価]

電池 A ~ D について、各電池のアノードに水素を、カソードに空気を供給して、発電特性を調べた。

なお、各ガスの供給は負荷に応じて調整する装置を用いた。電極の周囲温度は 25 °C、作動温度として 80 °C を採用した。結果を図 3 に示す。図 3 においては、縦軸が電圧 (V) を表し、横軸が電流密度 (mA / cm^2) を表している。

20

【 0 0 9 7 】

実施例 1、2 で作製した金属多孔体 1、2 を用いた電池 A、B は、比較例 2 の汎用セパレーターを用いた電池 C に比べ、電流の高い領域でも電圧が高く、優れた発電特性を示した。一方、研磨を行わなかった比較例 3 の金属多孔体 4 を用いた電池 D は発電特性が著しく悪かった。これは、研磨を行わなかったために電気抵抗が高く、十分な集電性能を発揮できなかったためと考えられる。

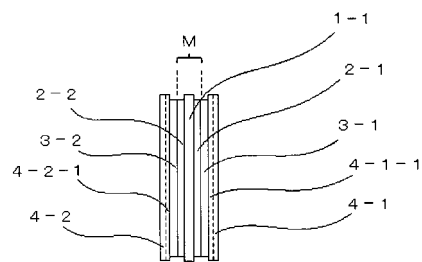
【 符号の説明 】

【 0 0 9 8 】

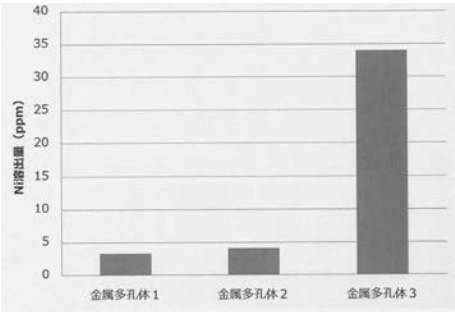
M	膜・電極接合体 (MEA)
1 - 1	イオン交換膜
2 - 1	ガス拡散電極 (白金触媒を含む活性炭層)
2 - 2	ガス拡散電極 (白金触媒を含む活性炭層)
3 - 1	集電体
3 - 2	集電体
4 - 1	セパレーター
4 - 1 - 1	ガス拡散層
4 - 2	セパレーター
4 - 2 - 1	ガス拡散層

30

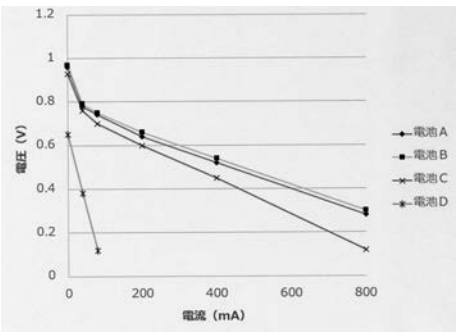
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 真嶋 正利

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 栗津 知之

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB05 BB06 BB17 DD03 EE02 EE04 EE10 EE12

EE16

5H026 AA06