

(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2004-234954

(P2004-234954A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/96	HO 1 M 4/96 M	5HO 18
	HO 1 M 4/96 B	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-20465 (P2003-20465)	(71) 出願人	000003090 東邦テナックス株式会社 東京都文京区本郷二丁目38番16号
(22) 出願日	平成15年1月29日(2003.1.29)	(74) 代理人	100083688 弁理士 高畑 靖世
		(72) 発明者	島崎 賢司 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内
		(72) 発明者	田中 慎太郎 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内
		(72) 発明者	植田 公輔 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 AS01 BB01 DD06 EE05 HH03 HH04

(54) 【発明の名称】 燃料電池用ガス拡散電極

(57) 【要約】

【課題】高電流密度側の電池特性を改善でき、電池特性に優れる燃料電池用ガス拡散電極材を提供する。

【解決手段】炭素繊維シートと、該炭素繊維シートの片面に形成したカーボン微粒子とフッ素樹脂との混合物を主成分とする薄膜とからなる燃料電池用ガス拡散電極であって、前記薄膜が薄膜の両表面間をつなぐ溝を有すると共に前記溝の薄膜表面に対する占有面積率が3～15%であること特徴とする燃料電池用ガス拡散電極。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素繊維シートと、該炭素繊維シートの片面に形成したカーボン微粒子とフッ素樹脂との混合物を主成分とする薄膜とからなる燃料電池用ガス拡散電極であって、前記薄膜が薄膜の両表面間をつなぐ溝を有すると共に前記溝の薄膜表面に対する占有面積率が3～15%であること特徴とする燃料電池用ガス拡散電極。

## 【請求項 2】

炭素繊維シートの厚さ(T1)が100～450 $\mu$ m、薄膜の平均厚さ(T2)が20～80 $\mu$ m及び溝の最大幅(W2)が0.05～20 $\mu$ mである請求項1に記載の燃料電池用ガス拡散電極。

10

## 【請求項 3】

炭素繊維シートが撥水処理された請求項1に記載の燃料電池用ガス拡散電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用ガス拡散電極に関し、更に詳しくは、電池特性に優れる高分子電解質型の燃料電池用ガス拡散電極に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

高分子電解質型の燃料電池ガス拡散電極材用基材として、炭素繊維の織物や不織布等のシート材の応用が進められている。燃料電池による発電の基本原理は、水素と空気中の酸素とが反応して水を生成する際に生じるエネルギーを電気エネルギーに変換することである。このため、通常、生成する水の移動性を改善する手法としてガス拡散電極材基材に撥水性処理が施される。また、電解質膜の損傷防止や平面平滑性の改善の為に基材シート表面(片面)にカーボン微粒子とフッ素樹脂による処理が施される。

20

## 【0003】

その他、ガス拡散電極材として下記の特徴が要望される。

(i)耐酸性が良いこと(80～100での水素と酸素と反応によりプロトンが生成した時に、酸性雰囲気となるため)。

(ii)電極材の厚さがより薄いこと(電池のコンパクト化のため)。

30

(iii)水素等のガス透過性が良いこと(高電流密度側での電池性能向上のため)。

## 【0004】

炭素繊維の紡績系織物や不織布等は導電性、耐酸性に優れ、厚さの薄いシート状の電極材の作成が容易であるが、撥水処理時およびカーボン微粒子とフッ素処理時に炭素繊維シートの片面に膜状に形成される。この形成された膜の状態がガス透過性(拡散性)に影響する。ガス透過性が悪い場合、電池性能の低下を招く。

## 【0005】

上記の要望に対し、以下が提案されている。

## 【0006】

(ア)集電体としてのカーボンペーパーをフッ素樹脂で処理しカーボンペーパーに撥水性を付与するもの(特許文献1、2)。

40

## 【0007】

(イ)カーボン布またはカーボンペーパーの表面に電極触媒を担持した炭素微粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液からなる混合物を被覆して圧着接合し、基材への膜接合方法を改善するもの(特許文献3)。

## 【0008】

(ウ)ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる炭素紙にフッ素樹脂による撥水処理を行ったガス拡散層を用いるもの(特許文献4)。この提案は気孔径を大きくすることにより、ガス拡散性を改善するものである。

## 【0009】

50

しかしながら、これらの提案では、高電流密度側の電池性能（セル電圧）が高くないという問題があり、その改善が望まれている。

【0010】

【特許文献1】

特開平7-130373号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開平7-130374号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】

特開平6-020710号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】

特開平6-295728号公報（特許請求の範囲）

10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解消し、ガス透過性を改善することにより、高電流密度側の電池特性を改善でき、その結果総合的な電池特性に優れる燃料電池用ガス拡散電極材を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、炭素繊維シート基材の片面に設けるカーボン微粒子とフッ素樹脂の混合物を主成分とする薄膜に特定の溝（亀裂）を形成させることにより、ガスの透過性が改善でき、高電流密度側の電池特性を改善できることを見出し本発明に到達した。

20

【0013】

上記目的を達成する本発明は、以下に記載のものである。

【0014】

[1] 炭素繊維シートと、該炭素繊維シートの片面に形成したカーボン微粒子とフッ素樹脂との混合物を主成分とする薄膜とからなる燃料電池用ガス拡散電極であって、前記薄膜が薄膜の両表面間をつなぐ溝を有すると共に前記溝の薄膜表面に対する占有面積率が3～15%であること特徴とする燃料電池用ガス拡散電極。

【0015】

[2] 炭素繊維シートの厚さ（T1）が100～450 $\mu$ m、薄膜の平均厚さ（T2）が20～80 $\mu$ m及び溝の最大幅（W2）が0.05～20 $\mu$ mである[1]に記載の燃料電池用ガス拡散電極。

30

【0016】

[3] 炭素繊維シートが撥水処理された[1]に記載の燃料電池用ガス拡散電極。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の燃料電池用ガス拡散電極は、基材である炭素繊維シートの片方の表面に、カーボン微粒子とフッ素樹脂の混合物を主成分とし、特定占有面積率の溝が存在する薄膜を形成していることを特徴とする。前記溝は薄膜の両表面をつないでいる。

【0018】

本発明において、基材として用いる炭素繊維シートは、炭素繊維により構成されるシート形状のものであり、例えば、炭素繊維紡績系の織物、不織布、ペーパー等を挙げることができる。

40

【0019】

本発明において、炭素繊維シートの厚さ（T1）は100 $\mu$ m～450 $\mu$ mであることが好ましい。このT1が100 $\mu$ m未満であると炭素繊維シートの強度が低下し、撥水処理やカーボン処理などの際に炭素繊維の切断やシートの裂けが生じ易い。また、T1が450 $\mu$ mを超えるとガス透過性が低下し、電池性能が低下することがある。尚、炭素繊維シートの厚さの調整は、目付の調整、原料シートの厚さ方向の圧力処理により行うことができる。

50

## 【0020】

この炭素繊維シートに用いる炭素繊維は、特に限定されないが、炭素繊維の原料としてポリアクリロニトリル(PAN)繊維を用いたPAN系炭素繊維が好ましい。PAN以外に、ピッチ、フェノール、レーヨン等を原料に用いて得られる炭素繊維であっても良い。炭素繊維シート基材に用いる炭素繊維の直径は特に限定されないが、 $8.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

## 【0021】

本発明においては、炭素繊維シートの片方のシート表面に、カーボン微粒子とフッ素樹脂の混合物を主成分とし、その少なくとも一部に溝が存在する薄膜を設ける。

## 【0022】

この薄膜を構成する成分は、カーボン微粒子とフッ素樹脂のみであることが好ましいが、カーボン微粒子及びフッ素樹脂以外の成分(例えば、活性炭や白金等の触媒)が5質量%未満の量存在していても良い。薄膜中のカーボン微粒子とフッ素樹脂の総量に対するカーボン微粒子の割合は20~60質量%であることが好ましい。このカーボン微粒子の割合が20質量%未満であると、薄膜の表面平滑性、導電性、触媒特性低下等が低下し、電池性能が低下することがあるので好ましくない。また、カーボン微粒子の割合が60質量%を超えると、薄膜表面の溝幅や溝占有面積率が拡大し、必要とする溝特性の範囲にコントロールすることが難しい。

## 【0023】

薄膜を構成するカーボン微粒子種類は、特に限定されないが、例えば、石油系や石炭系ピッチ、PAN、フェノール、レーヨン系等を炭素原料とした黒鉛化した炭素材等を用いることができる。これらのうち、黒鉛質が高純度の導電性炭素微粒子が特に好ましい。例えば、市販のアセチレンブラック、カーボンブラック、炭素繊維の微粒子化したもの、カーボンウイスキー、カーボンナノチューブ等を特に好ましい例として挙げる事ができる。

## 【0024】

本発明におけるカーボン微粒子の粒子直径は、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、分散性がよければ、更に微小サイズのもが好ましい。カーボン微粒子の粒子直径が $1.0 \mu\text{m}$ を超えるものは、薄膜表面の溝幅が拡大し過ぎ、溝占有面積率を本発明の範囲にコントロールすることが難しくなるので好ましくない。

## 【0025】

この薄膜は、炭素繊維シートの片方のシート表面に、例えばカーボン微粒子とフッ素樹脂の混合物を主成分とする水または有機溶剤の分散液を塗布した後、加熱処理(例えば、 $100 \sim 350$ の温度下にて、溝が生じる特定の温度勾配での加熱処理)等により水または有機溶剤を蒸発させることにより設けることができる。

## 【0026】

本発明において、カーボン微粒子とフッ素樹脂を主成分とする薄膜に用いるフッ素樹脂は特に限定されないが、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)などのフッ素樹脂が耐熱、耐酸性の点で好ましい。

## 【0027】

本発明においては、上記溝の薄膜表面に対する占有面積率(薄膜を設けた炭素繊維シートの所定面積に対する溝の総面積の比率)が3~15%であることを必要とする。この溝の薄膜表面に対する占有面積率が3%未満であると、ガス透過性を改善する効果が不足し、高電流密度側の電池特性を改善できない。また、溝の薄膜表面に対する占有面積率が15%を超えると、水素と酸素の反応性が低下し、その結果電池性能が低下する。上記の理由から、溝の薄膜表面に対する占有面積率は、5~12%であることが好ましい。

## 【0028】

尚、薄膜表面に対する溝の占有面積率は、例えば以下のようにして調整することができる。即ち、カーボン微粒子とフッ素樹脂を含む水分散液を炭素繊維シート表面に塗布した後

10

20

30

40

50

に、加熱処理して薄膜を設ける際に、加熱処理の昇温温度勾配を調節することにより、或いは水分散液中のカーボン微粒子の含有量を調節することにより行うことができる。

【0029】

上記の加熱処理において、昇温温度勾配は0.5～15 /分、最高温度は100～350、処理時間は5～30分であることがそれぞれ好ましく、加熱処理後の薄膜中のカーボン微粒子の含有率は10～40質量%の範囲であることが好ましい。加熱処理の条件が上記範囲であれば、薄膜表面の溝占有面積率や溝幅を本発明の必須の範囲や好ましい範囲にコントロールすることができる。

【0030】

尚、本発明における薄膜表面の溝を形成させる方法としては、上記の他に、カーボン微粒子とフッ素樹脂の薄膜を設けた炭素繊維シート全体を100～350に加熱し、薄膜表面側を例えば50以下の温度に急速の冷却し、薄膜の急激な収縮により微細なクラックを発生させる方法を挙げることができる。この他、炭素繊維シートの表面に、カーボン微粒子とフッ素樹脂を含む水分散液をスクリーン印刷やグラビア印刷の技術を応用して溝が形成できるパターンに塗布した後加熱処理する方法、或いは、炭素繊維シートの表面にカーボン微粒子とフッ素樹脂に加えて溶剤に可溶性熱可塑性樹脂を配合した水分散液を塗布し加熱処理して薄膜を形成させたのち熱可塑性樹脂を溶剤で溶解除去する方法を用いてもよい。

10

【0031】

本発明において、炭素繊維シートの片面設ける薄膜の平均厚さ(T2)は、20μm～80μmであることが好ましい。このT2が20μm未満であると薄膜の強度が不足することがある。或いは、溝の最大幅が拡大し所期の幅が得られないことがある。一方、T2が80μmを超えるとガス透過性が低下することがある。

20

【0032】

薄膜の平均厚さの調整は、炭素繊維シート基材当たりのカーボン微粒子とフッ素樹脂の混合物溶液のコート量や混合物溶液の粘度を調整することにより、或いは混合物溶液のコート方法を選択することにより行うことができる。

【0033】

本発明において、炭素繊維シート片面に存在する溝の最大幅(W2)は0.05μm～20μmであることが好ましい。このW2が0.05μm未満であるとガス透過性が低下し電池性能が低下することがある。また、W2が20μmを超えると電解質膜の損傷が生じ易く、その結果電池性能が低下することがある。

30

【0034】

薄膜表面における溝の形状は、特に制限がなく、直線状、曲線状、不規則状等の任意の形状を採用できる。溝の長さも特に制限がないが0.5μm～100μmであることが好ましい。

【0035】

この溝の最大幅(W2)の調整は、主として混合液塗布後に施す熱処理の際の昇温温度勾配、および熱処理温度、熱処理時間、カーボン微粒子含有量等により行うことができる。

【0036】

尚、本発明において基材に用いる炭素繊維シートは、撥水処理されたものであることが好ましい。この撥水処理は例えば以下の方法で行なうことができる。即ち、炭素繊維シートをフッ素系樹脂の水溶液または水分散液に浸漬し、所定のフッ樹脂を添着後、300～350にて空气中で班溶解処理して撥水性を付与することができる。この撥水処理は前記薄膜の形成前に予め行なうことが好ましい。

40

【0037】

撥水処理に用いるフッ素樹脂は特に限定されないが、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)などのフッ素樹脂が耐熱、耐酸性の点で好ましい。

50

## 【0038】

撥水処理では、フッ素樹脂濃度が0.3~5.0質量%の水分散液を好ましく用いることができる。また、撥水処理した炭素繊維シートのフッ素樹脂付着量は0.5~10.0質量%であることが好ましい。フッ素樹脂付着量が0.5質量%以下であると撥水効果が低下することがある。また、フッ素樹脂付着量が10.0質量%を超えると、その後のカーボン微粒子とフッ素樹脂の混合物を主成分とする薄膜を設ける工程で、薄膜と炭素繊維シートの接着性が低下し、薄膜の剥離が生じ易い。

## 【0039】

尚、撥水処理の条件としては、温度が250~400（フッ素樹脂を半溶融させる温度）が必要である。また、処理時間は、例えば3~30分である。

10

## 【0040】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。本実施例及び比較例において各種試験方法は下記に従った。

## 【0041】

## (1) 炭素繊維シートの厚さ(T1)

薄膜を設けた炭素繊維シートに対し、直径30mmの円板状圧板で200g(2.8kPa)を負荷したときの厚さ(μm)を測定した。

## 【0042】

## (2) 薄膜平均厚さ(T2)

薄膜を設けた炭素繊維シートを50mm角にカットし、この断面写真(倍率50倍)より、厚さを測定(測定点10点)し、平均値(μm)より算出した。

20

## 【0043】

## (3) 溝の最大幅(W2)

薄膜を設けた炭素繊維シートを50mm角シート片面の薄膜表面拡大写真(倍率1,000倍)より、溝の最大幅を測定した。

## 【0044】

## (4) 溝の占有面積率(S2)

薄膜を設けた炭素繊維シート50mm角片面の薄膜表面拡大写真(倍率1,000倍)を画像解析し、薄膜溝面積を測定し、測定対象面積で割った値より溝の占有面積率(%)を求めた。

30

## 【0045】

## (5) 炭素繊維シートの目付

薄膜を設けた炭素繊維シートの寸法および120での乾燥質量より、単位面積当たりの質量を算出した。

## 【0046】

## (6) 電池性能評価法

薄膜を設けた炭素繊維シートを50mm角にカットし、これに触媒(Pt-Rt)を0.2mg/cm<sup>2</sup>担持させて、高分子電解質膜(ナフィオン117)の両側に、上記50mm角にカットした電極材を接合してセルを構成し、温度80、電流密度1.6A/cm<sup>2</sup>においてセル電圧を測定した。

40

## 【0047】

## [実施例1]

ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物(平織り、厚さ350μm、目付115g/m<sup>2</sup>、繊維直径11.1μm)をフッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン)の水分散液(1質量%)中に浸漬した後、空気中に移し、350で、5分間加熱処理してフッ素樹脂付着量が1.5質量%の撥水処理シートを得た。

## 【0048】

次いで、この撥水処理シートの片面に、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン)とカーボン微粒子(アセチレンブラック、平均粒径0.05μm)を質量比で85/15で混合

50

した水分散スラリーを塗布した後、常温から昇温度勾配5 /分にて120 まで昇温させ到達後、10分間乾燥、熱処理して薄膜を設けた炭素繊維シートを得た。このシートの電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0049】

得られた、炭素繊維シートは厚さ330  $\mu\text{m}$ 、薄膜厚さ42  $\mu\text{m}$ 、薄膜中の溝最大幅5.1  $\mu\text{m}$ 、溝の占有面積率7.5%、総目付135  $\text{g}/\text{m}^2$  であった。

【0050】

このシートの電池性能を測定した結果、高電流密度(1.6  $\text{A}/\text{m}^2$ )での起電圧は0.85  $\text{V}$ と高い値が得られた。

【0051】

[実施例2~3及び比較例1~3]

薄膜の塗設条件を表1に示すものとした以外は実施例1と同様に薄膜を設けた炭素繊維シートを得た。得られたシートの電池性能測定結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	
薄 膜	フッ素樹脂 種類	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	
	カーボン 種類	アセリノグラフィ	アセリノグラフィ	アセリノグラフィ	アセリノグラフィ	アセリノグラフィ	アセリノグラフィ	
塗 設	カーボン平均径 ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.05	0.05	0.12	0.05	0.05	
置 設	フッ素樹脂/カーボン比	85/15	85/15	85/15	70/30	80/20	85/15	
条 件	処理条件	昇温度勾配( $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )	5	10	3	25	5	10
		最高処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	120	120	115	120	140	120
		最高処理時間 (分)	10	10	10	10	10	10
	薄膜中のカーボン量 (%)	35	34	35	45	25	33	
ガ ス	総目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	135	132	140	132	128	156	
拡 散	炭素繊維シート 厚さT1 ( $\mu\text{m}$ )	330	333	329	328	340	330	
	薄膜 厚さT2 ( $\mu\text{m}$ )	42	40	65	40	43	100	
電 極	薄膜の溝 最大幅 W2 ( $\mu\text{m}$ )	5.1	10.5	0.3	35	8.2	8.2	
	薄膜の溝 占有面積率 S1 (%)	7.5	10.1	5.5	7.5	25	8.4	
材	電池性能(1.6 $\text{A}/\text{m}^2$ ) (Volt)	0.85	0.83	0.81	0.62	0.68	0.69	

【0053】

表1に示した結果から明らかなように、実施例1~3のガス拡散電極材はいずれも電池性能に優れたものであった。一方、比較例1~3のガス拡散電極材はいずれも電池性能に劣るものであった。

【0054】

[実施例4、5]

基材の炭素繊維シートとして表2に示すものを用い、薄膜の塗設条件を表2に示すものとした以外は実施例1と同様に薄膜を設けた炭素繊維シートを得た。得られたシートの電池性能測定結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

10

20

30

40

表 2

		実施例4	実施例5	
シート	種類	PAN	フェノール	
	形態	不織布	平織	
	繊維直径 $\mu\text{m}$	11.0	15.1	
	厚さ $\mu\text{m}$	420	280	
	目付 $\text{g}/\text{m}^2$	80	105	
撥水処理	フッ素樹脂	種類	PTFE	PTFE
		樹脂濃度	1.0	1.0
	処理条件	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	350	350
		時間 (分)	5	5
フッ素樹脂付着量	1.5	1.5		
薄膜塗設処理	フッ素樹脂 種類	PTFE	PTFE	
	カーボン 種類	アセチレンブラック	アセチレンブラック	
	カーボン平均径 ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.05	
	フッ素樹脂/カーボン比	85/15	85/15	
	処理条件	昇温度勾配 ( $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )	5	5
		最高処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	120	120
		最高温度処理時間(分)	10	10
薄膜中のカーボン量 (%)	33	32		
ガス拡散電極材	総目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	87	111	
	炭素繊維シート厚さ T1 ( $\mu\text{m}$ )	420	275	
	薄膜 厚さ T2 ( $\mu\text{m}$ )	47	44	
	薄膜の溝 最大幅 W2 ( $\mu\text{m}$ )	7.1	6.5	
	薄膜の溝 占有面積率 S1 (%)	8.1	8.5	
	電池性能( $1.6\text{A}/\text{m}^2$ ) (Volt)	0.82	0.81	

10

20

30

## 【0056】

表2に示した結果から明らかなように、実施例4, 5のガス拡散電極材はいずれも電池性能に優れたものであった。

## 【0057】

## 【発明の効果】

本発明の燃料電池用ガス拡散電極によれば、高電流密度側の電池特性を改善でき、電池特性に優れた燃料電池用ガス拡散電極材を提供することができる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池用ガス拡散電極材表面の薄膜に溝が生じている状態を示す、図面代用走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【 図 1 】

