

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6172276号
(P6172276)

(45) 発行日 平成29年8月9日 (2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月14日 (2017.7.14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 H
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 H
	HO 1 M 4/86 M
	HO 1 M 4/86 B

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-525093 (P2015-525093)	(73) 特許権者 000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(86) (22) 出願日 平成26年5月22日 (2014.5.22)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2014/063607	(74) 代理人 110000671 八田国際特許業務法人
(87) 国際公開番号 W02015/001862	(72) 発明者 青谷 幸一郎 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内
(87) 国際公開日 平成27年1月8日 (2015.1.8)	
審査請求日 平成28年4月1日 (2016.4.1)	審査官 佐藤 知絵
(31) 優先権主張番号 特願2013-141687 (P2013-141687)	
(32) 優先日 平成25年7月5日 (2013.7.5)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜とセパレータとの間に配置される金属多孔体からなる燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法であって、

前記金属多孔体に、炭素皮膜層からなる導電性層を形成する工程（A）と、
前記導電性層が形成された前記金属多孔体に、撥水層を形成する工程（B）と、
を有し、
前記工程（B）は、

前記金属多孔体に、前記撥水層を構成することになるフッ素樹脂および前記撥水層を構成しない揮発性成分を含有する溶液をコーティングする工程（B1）と、

前記溶液がコーティングされた前記金属多孔体を、前記揮発性成分を含む、前記溶液に含有される前記撥水層を構成しない成分が除去される温度以上かつ前記導電性層の電気抵抗が増大して電子伝導性が悪化する温度未満で熱処理して、前記フッ素樹脂から構成される前記撥水層を形成する工程（B2）と、
を有する燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法。

【請求項 2】

前記工程（B1）において、前記金属多孔体を前記溶液に浸漬することによって、前記溶液がコーティングされる請求項1に記載の燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法。

【請求項 3】

前記溶液は、前記撥水層を構成しない熱分解成分である界面活性剤を有し、

前記工程（Ｂ２）においては、前記界面活性剤の熱分解温度以上で熱処理される請求項２に記載の燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法。

【請求項４】

前記溶液は、前記フッ素樹脂と、前記界面活性剤と、水とが混合された水分散溶液であり、前記揮発性成分は、水である請求項３に記載の燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法。

【請求項５】

前記フッ素樹脂の濃度は、前記水分散溶液中の重量濃度で、０．８ｗｔ％から６．４ｗｔ％の範囲にある請求項４に記載の燃料電池用金属製ガス拡散層およびその製造方法。

【請求項６】

前記フッ素樹脂は、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体（ＦＥＰ）である請求項１～５のいずれか１項に記載の燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法。

【請求項７】

前記導電性層は、ダイヤモンドライクカーボンからなる硬質炭素皮膜層であり、前記硬質炭素皮膜層において、ラマン散乱分光分析より測定されたＤ－バンドピーク強度 I_D とＧ－バンドピーク強度 I_G の強度比 $R(I_D/I_G)$ が１．３以上である請求項１～６のいずれか１項に記載の燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

燃料電池のガス拡散層として、電子伝導性を向上させるための導電性層と、撥水性を付与するための撥水層と、が形成された金属多孔体が、提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２００５－３０２６１０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかし、導電性層は、金や白金等の貴金属からなり、コスト低減が困難である。一方、撥水層の形成は、導電性層の形成後に実施され、かつ高温の熱処理が必要とされる。ここで、導電性層として低コストの炭素皮膜層を適用する場合、撥水層を形成するための高温の熱処理によって炭素皮膜層が破壊され、電子伝導性が低下する問題を有する。

【０００５】

本発明は、上記従来技術に伴う課題を解決するためになされたものであり、良好な電子伝導性および撥水性を有しかつ低コストの燃料電池用金属製ガス拡散層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】

【０００６】

上記目的を達成するための本発明の一様相は、

高分子電解質膜とセパレータとの間に配置される金属多孔体からなる燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法であって、前記金属多孔体に、炭素皮膜層からなる導電性層を形成する工程（Ａ）と、前記導電性層が形成された前記金属多孔体に、撥水層を形成する工程（Ｂ）と、を有する。前記工程（Ｂ）は、前記金属多孔体に、前記撥水層を構成することになるフッ素樹脂および前記撥水層を構成しない揮発性成分を含有する溶液をコーティングする工程（Ｂ１）と、前記溶液がコーティングされた前記金属多孔体を、前記揮発性成

10

20

30

40

50

分を含む、前記溶液に含有される前記撥水層を構成しない成分が除去される温度以上かつ前記導電性層の電気抵抗が増大して電子伝導性が悪化する温度未満で熱処理して、前記フッ素樹脂から構成される前記撥水層を形成する工程（B2）と、を有する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、導電性層は、炭素皮膜層からなるため、金や白金等の貴金属からなる導電性層に比較し、安価に形成することが可能である。また、熱処理温度が導電性層の電気抵抗が増大して電子伝導性が悪化する温度未満であるため、撥水層を形成する際に導電性層の破壊が抑制される。つまり、導電性層を形成することで付与された良好な電子伝導性を維持しながら、良好な撥水性を付与することが可能である。したがって、良好な電子伝導性および撥水性を有しかつ低コストの燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法を提供することができる。

10

【0009】

本発明のさらに他の目的、特徴および特質は、以後の説明および添付図面に例示される好ましい実施の形態を参照することによって、明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施の形態に係る燃料電池を説明するための分解斜視図である。

【図2】図1に示される単セルを説明するための断面図である。

【図3】図2に示される金属製ガス拡散層を説明するための平面図である。

20

【図4】本発明の実施の形態に係る金属製ガス拡散層の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図5】図4に示される導電性層形成工程を説明するための概略図である。

【図6】図4に示される撥水層形成工程を説明するための概略図である。

【図7】本発明の実施の形態に係る変形例を説明するための概略図である。

【図8】実施例および比較例に係る電気抵抗の測定結果を説明するためのグラフである。

【図9】実施例に係る深さ方向の元素分析結果を説明するためのグラフである。

【図10】比較例に係る深さ方向の元素分析結果を説明するためのグラフである。

【図11】撥水層形成工程に適用されるフッ素樹脂溶液に含まれる界面活性剤のTGAおよびDTA測定結果を説明するためのグラフである。

30

【図12】フッ素樹脂溶液中のフッ素樹脂濃度に対する対水接触角および接触抵抗の関係を示しているグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ説明する。

【0012】

図1は、本発明の実施の形態に係る燃料電池を説明するための分解斜視図である。

【0013】

実施の形態1に係る燃料電池100は、例えば、水素を燃料とする固体高分子形燃料電池からなり、電源として利用される。固体高分子形燃料電池（PEFC）は、小型化、高密度化および高出力化が可能であり、搭載スペースが限定される車両などの移動体の駆動用電源としての適用が好ましく、特に、システムの起動および停止や出力変動が頻繁に発生する自動車用途が特に好ましい。この場合、自動車（燃料電池車）の車体中央部の座席下、後部トランクルームの下部、車両前方のエンジンルームに搭載することが可能である。車内空間およびトランクルームを広く取る観点からは、座席下の搭載が好ましい。

40

【0014】

燃料電池100は、図1に示されるように、スタック部110、締結板130、補強板135、集電板140、スペーサ145、エンドプレート150およびボルト155を有する。

【0015】

50

スタック部１１０は、単セル１２０の積層体から構成される。単セル１２０は、後述するように、膜電極接合体（MEA：membrane electrode assembly）およびセパレータを有する。

【００１６】

締結板１３０は、スタック部１１０の底面および上面に配置され、補強板１３５は、スタック部１１０の両側に配置される。締結板１３０および補強板１３５は、スタック部１１０の周囲を取り囲むケーシングを構成している。

【００１７】

集電板１４０は、緻密質カーボンや銅板などガス不透過な導電性部材から形成され、スタック部１１０で生じた起電力を出力するための出力端子が設けられており、単セル１２０の積層方向の両端（スタック部１１０の正面および背面）に配置される。

【００１８】

スペーサ１４５は、スタック部１１０の背面に配置される集電板１４０の外側に配置される。

【００１９】

エンドプレート１５０は、剛性を備えた材料、例えば鋼などの金属材料から形成され、スタック部１１０の正面に配置される集電板１４０の外側と、スペーサ１４５の外側とに配置される。エンドプレート１５０は、燃料ガス（水素）、酸化剤ガス（酸素）および冷媒（冷却水）を流通させるために、燃料ガス導入口、燃料ガス排出口、酸化剤ガス導入口、酸化剤ガス排出口、冷却水導入口および冷却水排出口を有する。

【００２０】

ボルト１５５は、エンドプレート１５０、締結板１３０および補強板１３５を締結し、その締結力を単セル１２０の積層方向に作用させることで、内部に位置するスタック部１１０を押し圧状態に保持するために使用される。ボルト１５５の本数およびボルト孔の位置は、適宜変更することが可能である。締結機構は、螺合に限定されず、他の手段を適用することも可能である。

【００２１】

図２は、図１に示される単セルを説明するための断面図、図３は、図２に示される金属製ガス拡散層を説明するための平面図である。

【００２２】

単セル１２０は、膜電極接合体４０およびセパレータ５０、５５を有する。膜電極接合体４０は、高分子電解質膜２０、電極（カソード）として機能する触媒層３０、電極（アノード）として機能する触媒層３５、および金属製ガス拡散層１０を有する。

【００２３】

金属製ガス拡散層１０は、図３に示されるように、金属多孔体であり、後述するように、良好な電子伝導性および撥水性を有しかつ低コストである。本実施の形態においては、金属製ガス拡散層１０は、複数の金属製線材１２を織って形成された金網からなり、良好な強度を有するため、ガス拡散層を薄くすることが容易である。線材１２の織り方（編み方）は、特に限定されず、例えば、平織、綾織、平畳織、綾畳織を適用することも可能である。また、金網は、織ることなく線材同士を固定（例えば溶接）して、形成することも可能である。

【００２４】

金属製ガス拡散層１０は、セパレータ５０と触媒層３０との間、およびセパレータ５５と触媒層３５との間に配置され、触媒層３０、３５にガスを供給するために利用される。セパレータ５０と触媒層３０との間に位置している金属製ガス拡散層１０は、アノード側に供給される燃料ガスを分散させるためのアノードガス拡散層であり、セパレータ５５と触媒層３５との間に位置している金属製ガス拡散層１０は、カソード側に供給される酸化剤ガスを分散させるためのカソードガス拡散層である。金属製ガス拡散層１０のメッシュは、ガスの供給性およびセル電圧の観点から、１００以上であることが好ましく、１００～５００であることがより好ましい。

【0025】

触媒層30は、触媒成分と、触媒成分を担持する導電性の触媒担体と、高分子電解質とを含んでおり、水素の酸化反応が進行するアノード触媒層であり、高分子電解質膜20の一方の側に配置される。触媒層35は、触媒成分と、触媒成分を担持する導電性の触媒担体と、高分子電解質とを含んでおり、酸素の還元反応が進行するカソード触媒層であり、高分子電解質膜20の他方の側に配置される。

【0026】

高分子電解質膜20は、アノード触媒層30で生成したプロトンのカソード触媒層35へ選択的に透過させる機能、およびアノード側に供給される燃料ガスとカソード側に供給される酸化剤ガスを混合させないための隔壁としての機能を有する。

10

【0027】

セパレータ50、55は、単セルを電氣的に直列接続する機能と、燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷媒を互いに遮断する隔壁としての機能とを有する。なお、セパレータ50、55は、膜電極接合体40と略同一形状であり、例えば、ステンレス鋼板にプレス加工を施すことによって形成されている。ステンレス鋼板は、複雑な機械加工を施しやすくかつ導電性が良好である点で好ましく、必要に応じて、耐食性の塗装を施すことも可能である。

【0028】

セパレータ50は、膜電極接合体40のアノード側に配置されるアノードセパレータであり、触媒層30に相対して配置され、膜電極接合体40とセパレータ50との間に位置するガス流路53を構成するリブ部52と、水素通過用、酸素通過用および冷却水通過用にそれぞれ設けられるマニホール穴（不図示）とを有する。ガス流路53は、燃料ガスを触媒層30に供給するために利用される。

20

【0029】

セパレータ55は、膜電極接合体40のカソード側に配置されるカソードセパレータであり、触媒層35に相対して配置され、膜電極接合体40とセパレータ55との間に位置するガス流路58を構成するリブ部57と、水素通過用、酸素通過用および冷却水通過用にそれぞれ設けられるマニホール穴（不図示）とを有する。ガス流路58は、酸化剤ガスを触媒層35に供給するために利用される。

【0030】

次に、高分子電解質膜20、触媒層30、35およびセパレータ50、55の材質等について詳述する。

30

【0031】

高分子電解質膜20は、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーから構成されるフッ素系高分子電解質膜、スルホン酸基を有する炭化水素系樹脂膜、リン酸やイオン性液体等の電解質成分を含浸した多孔質状の膜を、適用することが可能である。パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーは、例えば、ナフィオン（登録商標、デュポン株式会社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）、Gore selectシリーズ（登録商標、日本ゴア株式会社）である。多孔質状の膜は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ化ビニリデン（PVDF）から形成される。

40

【0032】

高分子電解質膜20の厚みは、特に限定されないが、強度、耐久性および出力特性の観点から5 μ m～300 μ mが好ましく、より好ましくは10～200 μ mである。

【0033】

アノード触媒層30に用いられる触媒成分は、水素の酸化反応に触媒作用を有するものであれば、特に限定されない。カソード触媒層35に用いられる触媒成分は、酸素の還元反応に触媒作用を有するものであれば、特に限定されない。

【0034】

具体的な触媒成分は、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モ

50

リブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属、及びそれらの合金等から選択される。触媒活性、一酸化炭素等に対する耐被毒性、耐熱性などを向上させるために、少なくとも白金を含むものが好ましい。カソード触媒層およびアノード触媒層に適用される触媒成分は、同一である必要はなく、適宜選択することが可能である。なお、貴金属を含まない触媒を適用することも可能である。

【0035】

触媒層30、35に用いられる触媒の導電性担体は、触媒成分を所望の分散状態で担持するための比表面積、および集電体として十分な電子導電性を有しておれば、特に限定されないが、主成分がカーボン粒子であるのが好ましい。カーボン粒子は、例えば、カーボンブラック、活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛から構成される。

10

【0036】

触媒層30、35に用いられる高分子電解質は、少なくとも高いプロトン伝導性を有する材料であれば、特に限定されず、例えば、ポリマー骨格の全部または一部にフッ素原子を含むフッ素系電解質や、ポリマー骨格にフッ素原子を含まない炭化水素系電解質が適用可能である。触媒層30、35に用いられる高分子電解質は、高分子電解質膜20に用いられる高分子電解質と同一であっても異なってもよいが、高分子電解質膜20に対する触媒層30、35の密着性を向上させる観点から、同一であることが好ましい。

【0037】

セパレータ50、55は、ステンレス鋼板から構成する形態に限定されず、ステンレス鋼板以外の金属材料や、カーボンを適用することも可能である。例えば、ステンレス鋼板以外の金属材料は、アルミニウム板やクラッド材であり、カーボンは、緻密カーボングラフaitや炭素板である。

20

【0038】

次に、金属製ガス拡散層10の製造方法を説明する。

【0039】

図4は、本発明の実施の形態に係る金属製ガス拡散層の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【0040】

金属製ガス拡散層10の製造方法は、予備裁断工程、圧延工程、接合工程、導電性層形成工程、撥水層形成工程、MPL接合工程および最終裁断工程を有する。

30

【0041】

予備裁断工程においては、金網素材10Aを円筒状に巻いて構成された幅広のコイル材が、裁断され、所定の幅の金網素材10Aのコイル材が用意される。

【0042】

圧延工程においては、金網素材10Aを圧延することで、金網素材10Aの表面の凹凸を低減して、発電領域（アクティブエリア）に接する領域を平滑化し、また、金網素材10Aを構成する線材同士の接触面積が増加させられる。

【0043】

接合工程においては、例えば、拡散接合によって線間接合が実施される。拡散接合は、接合面に生じる原子の拡散を利用して接合であり、金網素材10Aを構成する線材のほつれ防止および耐食性の向上が図られる。なお、圧延工程において線材同士の接触面積が増加しているため、良好な接合強度が得られる。

40

【0044】

導電性層形成工程においては、金網素材10Aに炭素皮膜層からなる導電性層が形成される。これにより、電子伝導性が向上すると共に、腐食が抑制および防止されて耐久性が向上する。また、導電性層は、炭素皮膜層からなるため、金や白金等の貴金属からなる導電性層に比較し、安価に形成することが可能である。

【0045】

撥水層形成工程においては、金網素材10Aに撥水剤がコーティングされて、撥水層が形成される。これにより、製造された金属製ガス拡散層10の網目部における水の滞留が

50

、減少し、水によるガス供給の阻害やフラッディングが抑制されるため、触媒層 30, 35 に対するガスの安定供給を確保とし、セル電圧の急激な低下を抑えて、セル電圧を安定させることが可能である。この際、後述するように、導電性層の破壊を抑制しつつ、撥水層が形成される。つまり、撥水層形成工程においては、導電性層を形成することで付与された良好な電子伝導性を維持しながら、良好な撥水性を付与することが可能である。

【0046】

MPL 接合工程においては、撥水性をさらに向上させるため、金網素材 10A にマイクロポーラス層 (MPL) が接合される。マイクロポーラス層は、撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層である。マイクロポーラス層に含まれるカーボン粒子は、特に限定されず、例えば、カーボンブラック、グラファイトあるいは膨張黒鉛から構成される。カーボンブラックは、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等であり、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいため、好ましい。マイクロポーラス層に含まれる撥水剤は、上述した撥水剤と同様のものが適用可能であり、フッ素系の高分子材料は、撥水性、電極反応時の耐食性に優れるため、好ましい。

10

【0047】

最終裁断工程においては、例えば、シャー加工によって金網素材 10A が裁断され、所定形状の金属製ガス拡散層 10 が得られる。なお、製造された金属製ガス拡散層 10 は、膜電極接合体 40 の触媒層 30, 35 とセパレータ 50, 55 との間に配置され、燃料電池 100 を構成することになる。

20

【0048】

次に、導電性層形成工程を詳述する。

【0049】

図 5 は、図 4 に示される導電性層形成工程を説明するための概略図である。

【0050】

導電性層形成工程は、図 5 に示されるように、酸化皮膜除去工程、中間層形成工程、および硬質炭素皮膜形成工程を有する。導電性層形成工程に投入される金網素材 10A の表面は、必要に応じ、例えば、適当な溶媒を用いて予め脱脂および洗浄することも可能である。溶媒は、エタノール、エーテル、アセトン、イソプロピルアルコール、トリクロロエチレン等である。金網素材 10A の表面から除去される汚れは、例えば、金網素材 10A を構成する線材を編む際に塗布された潤滑剤の残留物である。

30

【0051】

酸化皮膜除去工程においては、例えば、イオンボンバードメント処理によって、金網素材 10A の表面に形成されている酸化皮膜が除去される。イオンボンバードメント処理は、高周波プラズマによって Ar (アルゴン) ガスをイオン化し、金網素材 10A の表面に衝突させるプラズマ処理である。

【0052】

中間層形成工程においては、例えば、スパッタリング処理によって、金網素材 10A の表面に中間層に形成される。中間層は、例えば、クロム (Cr) から構成され、金網素材 10A と硬質炭素皮膜との密着性を向上させる機能、および金網素材 10A からのイオンの溶出を防止する機能を有する。

40

【0053】

硬質炭素皮膜形成工程においては、例えば、スパッタリング処理によって、中間層表面上に炭素を含む層を原子レベルで積層することにより、硬質炭素皮膜層が形成される。硬質炭素皮膜層は、ダイヤモンドライクカーボン (DLC; Diamond-Like Carbon) からなる導電性層である。これにより、硬質炭素皮膜層と中間層と金網素材 10A との界面およびその近傍は、分子間力および僅かな炭素原子の進入によって、長期間にわたって密着性が保持される。

【0054】

なお、ダイヤモンドライクカーボンからなる硬質炭素皮膜層において、積層方向に関す

50

る良好な電子伝導性を確保するためには、ラマン散乱分光分析より測定されたDーバンドピーク強度 I_D とGーバンドピーク強度 I_G の強度比 $R(I_D/I_G)$ が1.3以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましい。

【0055】

例えば、炭素材料をラマン分光法により分析すると、通常 1350 cm^{-1} 付近および 1584 cm^{-1} 付近にピークが生じる。結晶性の高いグラファイトは、 1584 cm^{-1} 付近にシングルピークを有し、このピークは通常、Gーバンドと称される。一方、結晶性が低くなる（結晶構造欠陥が増す）につれて、 1350 cm^{-1} 付近のピークが現れてくる。このピークは通常、Dーバンドと称される。そのため、Dーバンドピーク強度 I_D とGーバンドピーク強度 I_G との強度比 $R(I_D/I_G)$ は、炭素材料のグラファイトクラスターサイズやグラファイト構造の乱れ具合（結晶構造欠陥性）の指標となる。なお、ダイヤモンドのピークは厳密には 1333 cm^{-1} であり、上記Dーバンドとは区別される。

10

【0056】

一方、多結晶グラファイトは、微視的にはグラフェン面（六角網面）が積層した異方性のグラファイト結晶構造（グラファイトクラスタ）を有するが、巨視的には多数のグラファイト構造が集合した等方性結晶体であり、ダイヤモンドライクカーボンの1種であるということも可能である。

【0057】

したがって、硬質炭素皮膜形成工程において、ダイヤモンドライクカーボンからなる硬質炭素皮膜層における強度比 $R(I_D/I_G)$ が増加するようにプロセスを制御することで、良好な電子伝導性を確保することが可能である。

20

【0058】

次に、撥水層形成工程を詳述する。

【0059】

図6は、図4に示される撥水層形成工程を説明するための概略図である。

【0060】

撥水層形成工程は、図6に示されるように、浸漬工程および熱処理工程を有する。

【0061】

浸漬工程においては、金網素材10Aは、タンク162に収容されている溶液160に浸漬され、そして、取り出された後で、1対のローラ163の間を通過する。

30

【0062】

溶液160は、撥水層を構成する撥水剤と、界面活性剤と、水とが混合された水分散溶液であり、金網素材10Aが浸漬されて取り出されることで、溶液160（撥水剤）がコーティング（塗装）される。ローラ163は、例えば、多数の微細な孔が表面に形成されている吸水ローラからなり、金網素材10Aが通過する際に液切りされて、過剰に付着している溶液160が金網素材10Aから除去される。浸漬塗装は、構成およびプロセスが簡単であるため、好ましい。

【0063】

撥水剤は、例えば、PTFE、PVDF、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）等のフッ素樹脂である。FEPは、フッ素樹脂として比較的低い融点を有するため、後続の熱処理工程における熱処理の温度として、比較的低い温度を適用することが可能であるため好ましい。なお、溶液160は、以下においてフッ素樹脂溶液で参照する。

40

【0064】

界面活性剤は、フッ素樹脂を水に分散するために添加されており、これにより、フッ素樹脂が有機溶剤に分散されている場合に比較し、環境対策コストを低減することが可能である。水は、フッ素樹脂溶液160に含まれかつ撥水層を構成しない揮発性成分であり、界面活性剤は、フッ素樹脂溶液160に含まれかつ撥水層を構成しない熱分解成分である。

50

【0065】

界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、およびカチオン性界面活性剤を、適宜適用することが可能である。アニオン性界面活性剤は、高級アルコールの硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホネートスルホン酸のナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸のナトリウム塩等である。非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等である。両性界面活性剤は、ラウリルベタイン等である。カチオン性界面活性剤は、アルキルピリジニウムクロリド、アルキルアンモニウムクロリド等である。

【0066】

10

熱処理工程においては、金網素材10Aが熱処理炉167に導入され、ヒータ168によって加熱されて、熱処理される。熱処理温度は、界面活性剤の熱分解温度以上かつ導電性層（硬質炭素皮膜層）の破壊温度（電気抵抗が増大して電子伝導性が悪化する温度）未満に設定されている。これにより、金網素材10Aに塗装されているフッ素樹脂溶液160中の水分および界面活性剤が除去され、そして、残留している非揮発性成分であるフッ素樹脂（撥水剤）によって撥水層が構成される。ヒータ168は、例えば、赤外線ヒータである。

【0067】

以上のように、撥水層形成工程においては、熱処理温度が炭素皮膜層からなる導電性層の破壊温度未満であるため、撥水層を形成する際に炭素皮膜層からなる導電性層の破壊が抑制される。つまり、炭素皮膜層からなる導電性層を形成することで付与された良好な電子伝導性を維持しながら、撥水層を形成することで、良好な撥水性を付与することが可能である。したがって、良好な電子伝導性および撥水性を有しかつ低コストの燃料電池用金属製ガス拡散層の製造方法を提供することができる。

20

【0068】

なお、フッ素樹脂溶液160（撥水剤）のコーティングは、浸漬塗装を利用する形態に限定されない。また、必要に応じて、フッ素樹脂を有機溶剤に分散させることで、界面活性剤の添加を適宜省略することも可能である。

【0069】

図7は、本発明の実施の形態に係る変形例を説明するための概略図である。

30

【0070】

撥水層形成工程は、必要に応じて、浸漬工程と熱処理工程との間に位置する予備乾燥工程を有することも可能である。予備乾燥工程においては、図7に示されるように、金網素材10Aが、乾燥機165に導入され、ヒータ166によって加熱されて、乾燥される。乾燥温度は、水の蒸発温度以上かつ界面活性剤の熱分解温度未満の温度に設定されており、金網素材10Aに塗装されたフッ素樹脂溶液160中の水分が除去される。ヒータ166は、例えば、赤外線ヒータである。

【0071】

予備乾燥工程は、上記のように、金網素材10Aに塗装されたフッ素樹脂溶液160中の水分を除去するための独立した工程であり、後続の熱処理工程において、水分の除去が不要になるため、熱負荷を低減することが可能である。

40

【0072】

次に、実施例を説明する。

【0073】

図8は、実施例および比較例に係る電気抵抗の測定結果を説明するためのグラフ、図9は、実施例に係る深さ方向の元素分析結果を説明するためのグラフ、図10は、比較例に係る深さ方向の元素分析結果を説明するためのグラフである。なお、図8に係る電気抵抗は、圧縮圧力を付加した状態で測定した値である。

【0074】

実施例は、導電性層形成工程において、金網に強度比 $R(I_D/I_G)$ が2であるダイ

50

ヤモンドライクカーボンからなる硬質炭素皮膜層が形成され、撥水層形成工程において、フッ素樹脂溶液をコーティングして撥水層が形成されている。

【0075】

フッ素樹脂溶液は、FEPが1.6wt%である水分散溶液であり、界面活性剤として、ポリ（オキシエチレン）＝アルキルエーテルが添加されている。フッ素樹脂溶液に対する金網の浸漬時間は、1分間である。金網は、フッ素樹脂溶液から取り出された後、過剰に付着しているフッ素樹脂溶液が除去されている。乾燥温度および乾燥時間は、150℃および3分間である。熱処理温度および熱処理時間は、200℃および2時間である。

【0076】

比較例は、熱処理温度が250℃にある点を除き、実施例と略同一の条件で製造された。

10

【0077】

図8に示されるように、電気抵抗を測定する際に付加される圧縮圧力の値に係らず、比較例の電気抵抗は、実施例の電気抵抗より大きな値を示している。一方、深さ方向の元素分析結果によると、比較例（図10）は、実施例（図9）と比較し、表面の酸素（O）濃度が増加しかつ炭素（C）濃度が低下しており、酸化層が形成されていることが示されている。つまり、比較的低温の250℃の熱処理によって、導電性層（ダイヤモンドライクカーボンからなる硬質炭素皮膜層）の構造が破壊され、電気抵抗が増大して電子伝導性が悪化することが示された。したがって、所望の電気伝導度を確保するためには、熱処理温度は、250℃未満が好ましく、200℃以下がより好ましい。

20

【0078】

図11は、撥水層形成工程に適用されるフッ素樹脂溶液に含まれる界面活性剤のTGA（熱重量）およびDTA（示差熱）測定結果を説明するためのグラフである。

【0079】

試験片は、フッ素樹脂溶液をガラス基板上に滴下し、室温で乾燥させて水分を除去して調整された。フッ素樹脂溶液は、FEPが1.6wt%である水分散溶液であり、界面活性剤として、ポリ（オキシエチレン）＝アルキルエーテルが添加されている。

【0080】

図11に示されるように、153℃から重量が減少しており、熱分解温度が153℃であることが確認された。したがって、水の蒸発温度（100℃）以上、界面活性剤の熱分解温度（153℃）未満の温度によって予備乾燥することによって、水のみを蒸発させることが可能である。また、界面活性剤の熱分解温度（153℃）以上、導電性層（硬質炭素皮膜層）の破壊温度（250℃）未満の温度によって熱処理を行うことによって、良好な電子伝導性を維持しながら、撥水層を形成することで、良好な撥水性を付与することが可能である。

30

【0081】

図12は、フッ素樹脂溶液中のフッ素樹脂濃度に対する対水接触角および接触抵抗の関係を示しているグラフである。なお、フッ素樹脂は、FEPである。

【0082】

図12に示されるように、フッ素樹脂濃度が0.8wt%の場合、対水接触角および接触抵抗は、126.5[°]および8.64[mΩ・cm²]であり、フッ素樹脂濃度が6.4wt%の場合、対水接触角および接触抵抗は、134.6[°]および7.76[mΩ・cm²]であり、抵抗と排水性が両立している。したがって、抵抗を増大させることなく撥水層を形成するためには、フッ素樹脂濃度は、0.8wt%から6.4wt%の範囲であることが好ましい。

40

【0083】

以上のように本実施の形態においては、導電性層は、炭素皮膜層からなるため、金や白金等の貴金属からなる導電性層に比較し、安価に形成することが可能である。また、熱処理温度が導電性層の破壊温度未満であるため、撥水層を形成する際に導電性層の破壊が抑制される。つまり、導電性層を形成することで付与された良好な電子伝導性を維持しながら

50

ら、良好な撥水性を付与することが可能である。したがって、良好な電子伝導性および撥水性を有しかつ低コストの燃料電池用金属製ガス拡散層およびその製造方法を提供することができる。

【0084】

また、撥水層形成工程は、構成およびプロセスが簡単である浸漬塗装を適用することが好ましい。この場合、金属多孔体をフッ素樹脂溶液に浸漬することによって、フッ素樹脂溶液がコーティングされる。

【0085】

フッ素樹脂溶液に界面活性剤を含ませることで、フッ素樹脂溶液として水分散溶液を利用することが可能である。この場合、有機溶剤分散溶液を利用する場合に比較し、環境対策コストが低減される。

10

【0086】

フッ素樹脂濃度は、水分散溶液中の重量濃度で0.8wt%から6.4wt%の範囲にある場合、接触抵抗に対する悪影響を抑止しつつ良好な撥水性を確保することが可能であり、電子伝導性と撥水性とを両立させることができる。

【0087】

フッ素樹脂は、FEPであることが好ましい。この場合、FEPは、フッ素樹脂として比較的低い融点を有するため、熱処理の温度として、比較的低い温度を適用することが可能である。

【0088】

20

導電性層は、ダイヤモンドライクカーボンからなる硬質炭素皮膜層であり、かつ、当該硬質炭素皮膜層において、ラマン散乱分光分析より測定されたDバンドピーク強度 I_D とGバンドピーク強度 I_G の強度比 $R(I_D/I_G)$ が1.3以上であることが好ましい。この場合、良好な電子伝導性を確保することが可能である。

【0089】

金属多孔体を、複数の線材を織って形成される金網から構成することが好ましい。この場合、金網は、良好な強度を有するため、ガス拡散層を薄くすることが容易である。

【0090】

本発明は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲で種々改変することができる。例えば、金属製ガス拡散層は、所定の形状に予め裁断された平板状の金網素材を利用して、バッチ式で製造することも可能である。また、金属製ガス拡散層の基材である金属多孔体は、パンチングメタル、エキスパンドメタル、エッチングメタルを適用することも可能である。

30

【0091】

本出願は、2013年7月5日に出願された日本特許出願番号2013-141687号に基づいており、それらの開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

【符号の説明】

【0092】

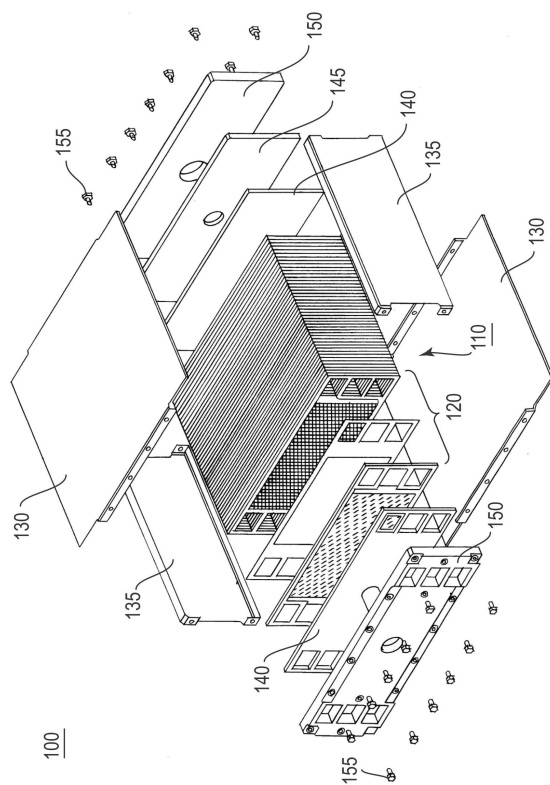
- 10 金属製ガス拡散層、
- 10A 金網素材、
- 12 金属製線材、
- 20 高分子電解質膜、
- 30, 35 触媒層、
- 40 膜電極接合体、
- 50, 55 セパレータ、
- 52, 57 リブ部、
- 53, 58 ガス流路、
- 100 燃料電池、
- 110 スタック部、
- 120 単セル、

40

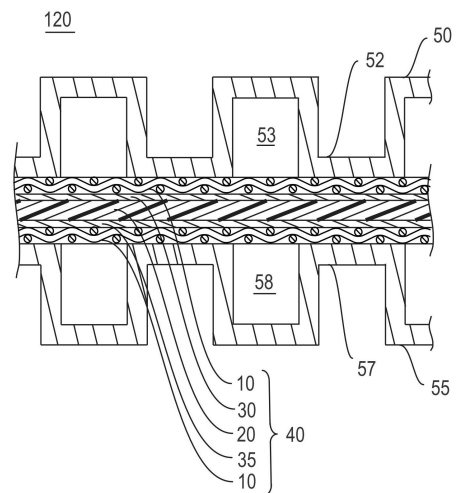
50

- 130 締結板、
- 135 補強板、
- 140 集電板、
- 145 スペーサ、
- 150 エンドプレート、
- 155 ボルト、
- 160 フッ素樹脂溶液、
- 162 タンク、
- 163 ローラ、
- 165 乾燥機、
- 166 ヒータ、
- 167 熱処理炉、
- 168 ヒータ。

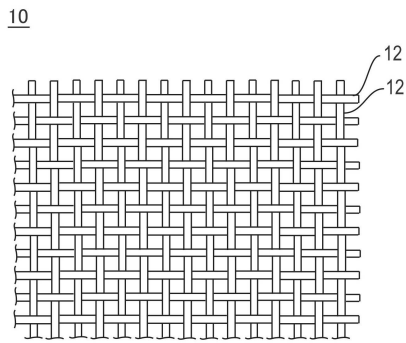
【図 1】



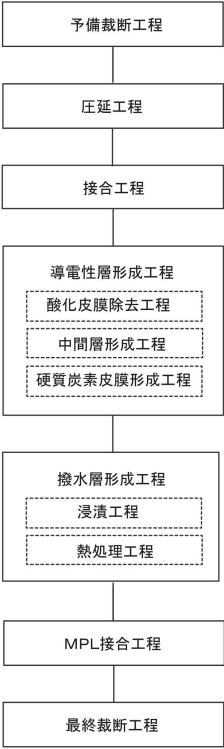
【図 2】



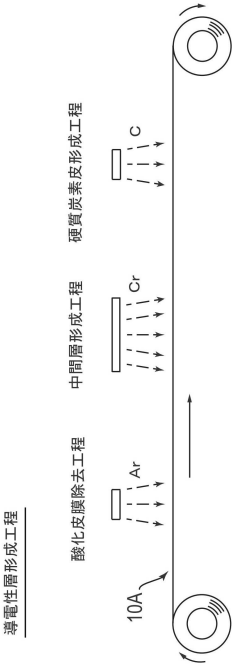
【図 3】



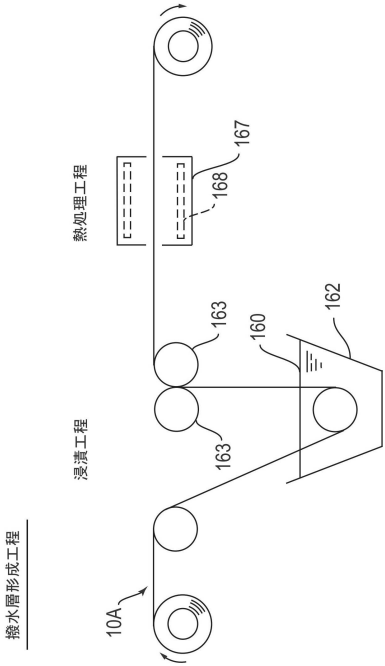
【図 4】



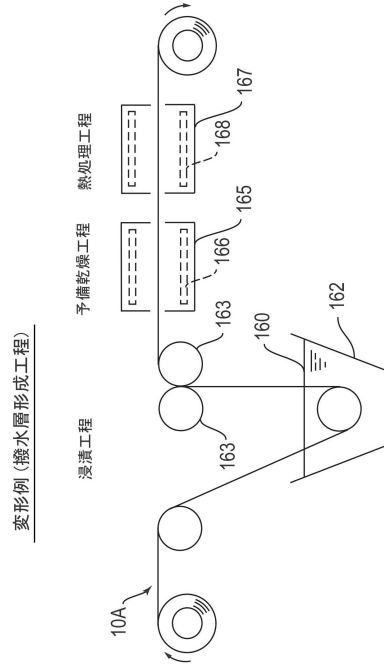
【図 5】



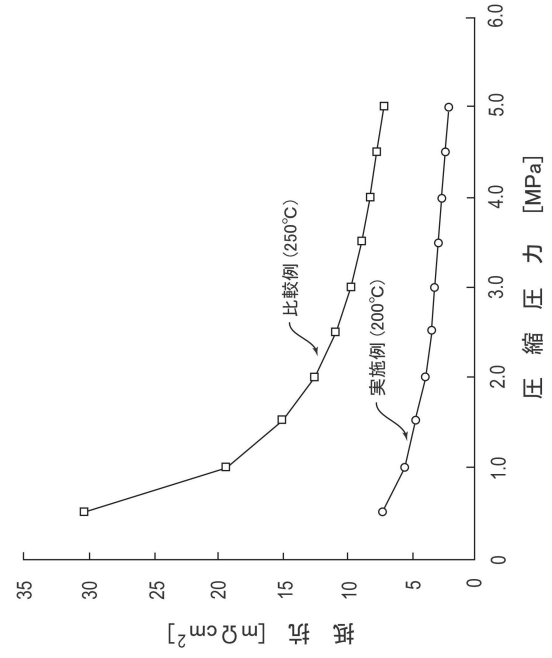
【図 6】



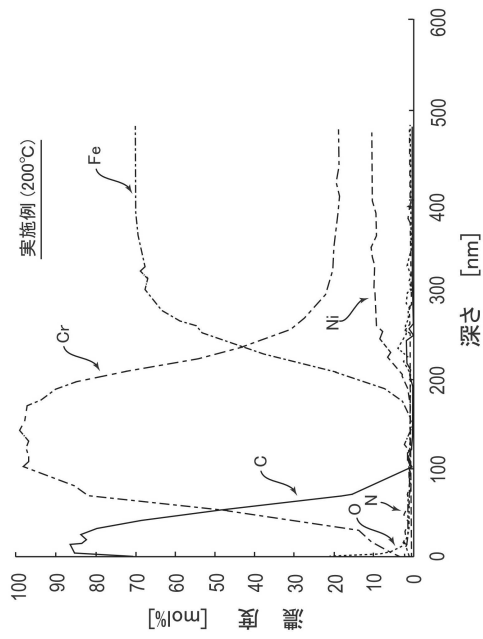
【図 7】



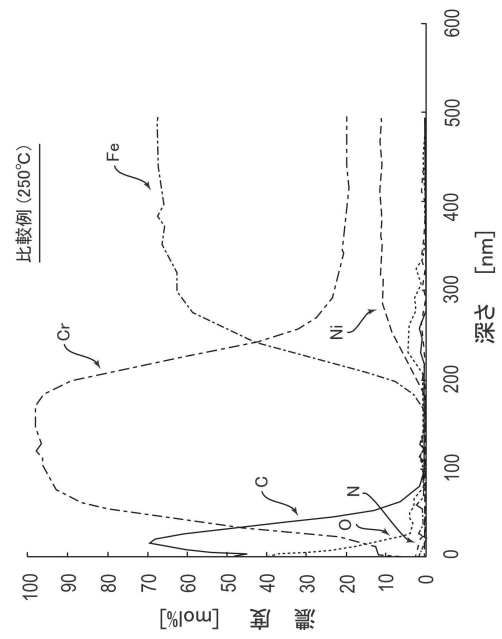
【図 8】



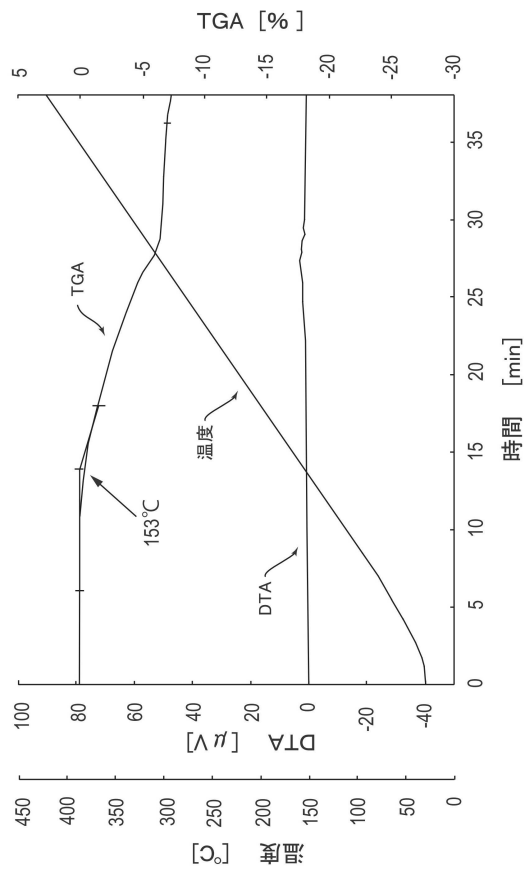
【図 9】



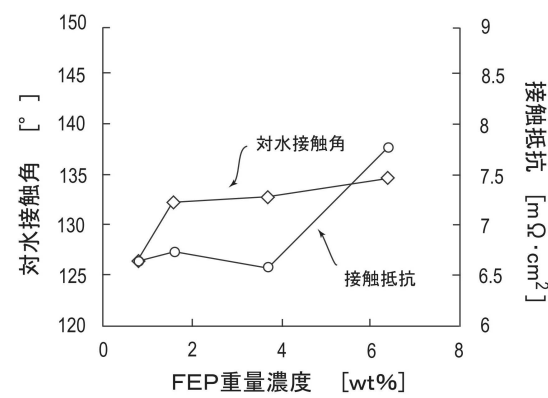
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-302610 (JP, A)
特開2000-58072 (JP, A)
特開昭52-22732 (JP, A)
特開2006-59661 (JP, A)
特開2008-243513 (JP, A)
特開平6-5289 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/88
H01M 4/86
H01M 8/10