

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-531118

(P2014-531118A)

(43) 公表日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)

(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 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 4/96 H	
H O 1 M 8/02 (2006. 01)	H O 1 M 4/86 H	
H O 1 M 8/10 (2006. 01)	H O 1 M 4/88 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-536324 (P2014-536324)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月17日 (2012. 10. 17)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年6月5日 (2014. 6. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2012/052560
 (87) 国際公開番号 W02013/057483
 (87) 国際公開日 平成25年4月25日 (2013. 4. 25)
 (31) 優先権主張番号 1118020.5
 (32) 優先日 平成23年10月19日 (2011. 10. 19)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 512269535
 ジョンソン、マッセイ、フュエル、セルズ
 、リミテッド
 JOHNSON MATTHEY FUE
 L CELLS LIMITED
 イギリス国ロンドン、ファリンドン、スト
 リート、25、フィフス、フロア
 (71) 出願人 502375493
 テクニカル、ファイバー、プロダクツ、リ
 ミテッド
 TECHNICAL FIBRE PRO
 DUCTS LIMITED
 イギリス国カンブリア、ケンダル、バーン
 サイド、ミルズ

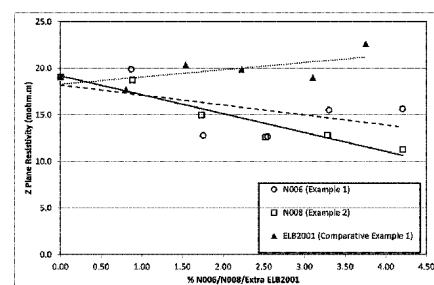
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散基材

(57) 【要約】

(i) 不織炭素繊維ウェブ； (i i) 炭素粒子状材料；
 及び (i i i) 疎水性バインダーを含む不織ガス拡散基
 材において、不織ガス拡散基材が、0. 01~100の
 x : yアスペクト比、少なくとも500のx : zアスペ
 クト比、及び少なくとも500のy : zアスペクト比を
 有する伝導性材料を更に含むことを特徴とする不織ガス
 拡散基材。

Figure 1: Graph showing through-plane electrical resistivity vs. wt% of N008, N006 and extra ELR2001 added



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (i) 不織炭素繊維ウェブ；
- (ii) 炭素粒子状材料；及び
- (iii) 疎水性バインダー

を含む不織ガス拡散基材において、不織ガス拡散基材が、 $0.01 \sim 100$ の $x : y$ アスペクト比、少なくとも 500 の $x : z$ アスペクト比、及び少なくとも 500 の $y : z$ アスペクト比を有する伝導性材料を更に含むことを特徴とする不織ガス拡散基材。

【請求項 2】

伝導性材料が、 $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の x 寸法と、 $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の y 寸法を有するウエハ様構造である、請求項 1 に記載の不織ガス拡散基材。

【請求項 3】

伝導性材料が、不織ガス拡散基材の総重量に基づいて 0.75 重量%以上の量で不織ガス拡散基材中に存在する、請求項 1 又は 2 に記載の不織ガス拡散基材。

【請求項 4】

不織炭素繊維ウェブの厚さにわたり炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の勾配が存在する、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の不織ガス拡散基材。

【請求項 5】

発明に係る不織ガス拡散基材を形成するための方法であって、

- a) 不織炭素繊維ウェブを形成する工程又はプレ形成された不織繊維ウェブを採用する工程；
 - b) 炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の懸濁液を調製する工程；
 - c) 懸濁液を不織炭素繊維ウェブに適用する工程；
 - d) 不織炭素繊維ウェブを、 400°C を超えない温度で乾燥させ焼成する工程
- を含む方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の不織ガス拡散基材と、該不織ガス拡散基材上に存在する電気触媒層を含むガス拡散電極。

【請求項 7】

請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の不織ガス拡散基材を含む膜電極接合体。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のガス拡散電極を含む膜電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不織ガス拡散基材、特にプロトン交換膜型燃料電池のような燃料電池に使用するための不織ガス拡散基材に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電解質によって分離された 2 つの電極を含む電気化学セルである。燃料、例えば水素又は炭化水素、例えばメタノール又はエタノールは、アノードに供給され、酸化体、例えば酸素又は空気は、カソードに供給される。電気化学反応は電極で生じ、燃料と酸化体の化学エネルギーは、電気エネルギーと熱に変換される。電気触媒は、アノードにおいては燃料の電気化学的酸化を、カソードにおいては酸素の電気化学的還元を促進するために使用される。

【0003】

水素又は炭化水素を燃料とするプロトン交換膜型燃料電池 (PEMFC) では、電解質は、電氣的に絶縁性で、プロトン伝導性である固体の高分子膜である。アノードで生成されたプロトンは、膜を通過してカソードに輸送され、そこで酸素と結合して水を形成する。

【0004】

P E M F C の主要な構成要素は、膜電極接合体（M E A）として知られ、本質的に5つの層から構成される。中心層は、高分子イオン伝導性膜である。イオン伝導性膜の何れの側にも、特定の電解反応のために設計された電気触媒を含む電気触媒層が存在する。最後に、各電気触媒層に隣接して、ガス拡散層が存在する。ガス拡散層は、反応体が、電気触媒層に到達可能となるようにしなければならない、電気化学反応によって生じる電流を伝導しなければならない。故に、ガス拡散層は、多孔性でなければならない、電気伝導性でなければならない。

【0005】

M E A は、幾つかの方法によって構築できる。電気触媒層は、ガス拡散層に適用されてガス拡散電極を形成してもよい。2つのガス拡散電極は、イオン伝導性膜の両側に配置でき、共に積層されて5層M E Aを形成できる。あるいは、電気触媒層は、イオン伝導性膜の両面に適用されて、触媒被覆イオン伝導性膜を形成してもよい。続いて、ガス拡散層は、触媒被覆イオン伝導性膜の両面に適用される。最後に、M E A は、電気触媒層の一方の側にコーティングされたイオン伝導性膜、この電気触媒層に隣接するガス拡散層、及びイオン伝導性膜の他方の側のガス拡散電極から形成されることができる。

【0006】

通常、大抵の用途にとって十分な電力を提供するためには数十又は数百のM E Aが必要とされ、そのため複数のM E Aが組み立てられて、燃料電池スタックを構成する。フィールドフロープレートがM E Aを分離するために使用される。プレートは、幾つかの機能：反応体をM E Aに供給する機能、生成物を除去する機能、電氣的接続を提供する機能、及び物理的支持体を提供する機能を果たす。

【0007】

通常、ガス拡散層は、ガス拡散基材の一方の面においてカーボンブラック及びP T F Eのような粒子状材料（細孔性又はベース層）の層を有するガス拡散基材から形成され、そうしてM E Aに形成される場合に、細孔性層は電気触媒層と接触することになる。

【0008】

電気伝導性であることはガス拡散基材の本質的な要件である。基材は、普通は、炭化ポリアクリロニトリル（P A N）繊維から製造される。これまで最も広く市販され、使用されているガス拡散基材は、湿式載置又は乾式載置プロセスを用いて炭素繊維の不織ウェブを生成することによってこれらの繊維から製造される。次いで不織ウェブは、一般に、高温に熱処理される場合に炭化又は黒鉛化できる有機樹脂バインダー材料（例えばフェノール性樹脂）に含浸される。一旦含浸されたら、ウェブは、2000℃まで、又は一部の生成物に関しては2000℃を超える温度に加熱することを必要とする熱処理プロセスに供され、有機材料を炭素質伝導性残渣に変換する。この残渣は、バインダーとして作用し、機械的強度を炭素繊維ウェブに与える。確立された市販の不織基材のすべてに共通する特徴は、それらが、炭素繊維ウェブに非常に高温の熱処理プロセス工程を用いて製造され、必要とされる伝導度、安定性及び機械的強度特性を付与することである。しかし、これらのプロセスは、極めて大量のエネルギーを消費し、これらの基材のコストに大きく関与する。あるいは、炭素質粒子及び炭化可能又は黒鉛化可能なバインダーからの炭化又は黒鉛化残渣を含む不織炭素繊維ウェブ含む基材、例えば特許文献1に開示される基材が使用できる。これらは依然として、バインダーが炭化又は黒鉛化されるかどうか依存して、800℃から2500℃までの高温処理を必要とする。あるいは織物炭素布地基材はまた、P A N繊維を織り、続いて1700℃まで布地の炭化が行われることで製造され、織物炭素繊維の布地基材を生成できる。炭素布地基材は、それらの織物構造が必要とされる機械的一体性を提供するので、それらの製造に有機バインダーを使用しない。しかし、それらの織物性質のために、これらの基材は、完全なM E Aを形成するための後続プロセスにおいて取り扱いがより困難であり、燃料電池スタックに組み込まれる場合にかかる圧縮荷重下で変形し易く、これが燃料電池の達成可能な性能を制限し得る。故に、これは織物炭素布地基材の広範囲に及ぶ用途を制限し、不織基材が、最も広く使用される材料であり続け

10

20

30

40

50

る。そのため、炭素ウェブに対して費用のかかる高温炭化又は黒鉛化処理工程を必要としないが、高い電気伝導度という本質的な特徴を獲得する不織基材が必要とされている。

【0009】

これまで、本発明者らは、良好な伝導度を有するが、高温炭化又は黒鉛化工程を必要としない基材を求め続けていた。特許文献2には、高温炭化又は黒鉛化工程を使用しないガス拡散基材を調製するための連続製造方法が開示されている。カーボンブラックをPTFEと混合し、炭素繊維をPTFEでコーティングする。このカーボンブラック／PTFE混合物及びコーティングされた炭素繊維を混合してスラリーを形成し、これを移動性メッシュ床上に堆積させる。堆積層を乾燥し、350℃超過の温度の空气中で焼成して、PTFEを焼結させ、ガス拡散基材を形成する。さらに、特許文献3には、炭素繊維の不織ネットワーク、及びネットワーク内に配置された黒鉛粒子及び疎水性ポリマーの混合物を含むガス拡散基材が開示されており、ここで炭素繊維は黒鉛化されるが、不織ネットワークは、黒鉛化プロセスに供されず、ここでこの黒鉛粒子の少なくとも90%の最長寸法は100µm未満である。

【発明の概要】

【0010】

しかし、こうしたガス拡散基材によって達成される伝導度は、すべての用途において広範囲に及ぶ商業化には依然として十分ではない。故に、本発明者らは、商業的に実行可能な十分な電気伝導度を有するが、費用のかかる高温熱処理工程を必要としないガス拡散基材を提供しようとしている。

【0011】

従って、本発明は：

- (i) 不織炭素繊維ウェブ；
- (ii) 炭素粒子状材料；及び
- (iii) 疎水性バインダー

を含む、不織ガス拡散基材であって、不織ガス拡散基材がさらに、0.01～100のx：yアスペクト比、少なくとも500のx：zアスペクト比、及び少なくとも500のy：zアスペクト比を有する伝導性材料を含むことを特徴とする不織ガス拡散基材を提供する。本発明の不織ガス拡散基材は、400℃を超えては熱処理されず、有機樹脂バインダー材料（例えばフェノール性樹脂）の炭素質／黒鉛化残渣を含有しない。

【0012】

伝導性材料は、0.5～500µm、好ましくは1～100µmのx寸法、及び0.5～500µm、好ましくは1～100µmのy寸法を有するウエハ様構造である。

【0013】

好ましくは伝導性材料は、必要とされるx：y、x：z及びy：zアスペクト比を有する、炭素系材料（ナノグラフェンプレートレット又はグラフェンナノプレートレットと称されることが多く、例えばAngstrom Materials, Inc.からのN002、N006及びN008シリーズ、XG Sciences, Inc.からのxGnP（登録商標）、又はUS Research Nanomaterials, Inc.からのUS1059）又は金属若しくは伝導性金属酸化物、窒化物又は炭化物（例えばドーパされたTiO_x又はドーパされたSnO_x）であり；好適には伝導性材料は、炭素系材料又は金属酸化物；好ましくは炭素系材料である。

【0014】

本発明者らによれば、こうしたウエハ様伝導性材料を不織ガス拡散基材に少量でも添加することにより、従来の炭素粒子状材料の余分な添加に比べた場合に電気伝導度に顕著な影響を与えることを見出した。故に、本発明の好ましい態様において、伝導性材料は、最終的な不織ガス拡散基材の総重量に基づいて0.75重量%以上、好ましくは1.25重量%以上の量で不織ガス拡散基材中に存在する。好ましくは伝導性材料は、不織ガス拡散基材の重量%として10重量%の最大量で、より好ましくは最大5重量%で不織ガス拡散基材中に存在する。

【0015】

基材が好適に調製される不織炭素繊維ウェブは、炭素繊維（例えばポリアクリロニトリル（PAN）繊維（例えばSGL GroupからのSIGRAFIL（登録商標）Cグレード、ZoltekからのPanexグレード（例えばPanex35））から誘導されるもの）、ピッチ繊維（例えばSumitomoからのDialead K223HE、両方ともCytac Industries Inc.からのThornel（登録商標）Continuous Pitch系炭素繊維及びThermalgraph（登録商標）繊維）、レーヨン繊維又はいずれかの他のポリマー前駆体から誘導される繊維、活性炭繊維（例えばTaiwan Carbon Technology Co. LtdからのKOTHmax ACFならびにKynol Europa GmbHからのACF 1603-15及び1603-20）、炭素ナノ繊維、ピッチ系フォーム繊維又はこれらの1つ以上の混合物を含む。好適には、不織炭素繊維ウェブは、炭素繊維又は炭素ナノ繊維又はこれらの混合物を含む。

10

【0016】

不織炭素繊維ウェブが好適に調製される繊維は、5 nm～12 μmの直径を有し；繊維がナノ繊維である場合、好適には直径は5 nm～1 μm、好ましくは50～500 nmであり；すべての他の繊維に関しては、好適には直径は1 μm～12 μm、好ましくは5 μm～9 μmである。

【0017】

不織炭素繊維ウェブが調製される繊維の繊維長さは、使用されている繊維のタイプに依存する。ナノ繊維に関して、長さは、好適には10 nm～10 μm、好ましくは100 nm～1000 nmであり；すべての他のタイプの繊維に関して、長さは、好適には2 mm～100 mmであり、より好適には3 mm～50 mm、より好適には3 mm～25 mm、好ましくは6 mm～18 mm、最も好ましくは6 mm～12 mmである。2以上の異なる長さ又はタイプの繊維が、同じウェブに使用されてもよい。不織繊維ウェブは、好適には、5～500 g/m²、好適には10～50 g/m²の重量（坪量）を有する。特定の使用に関して、15～25 g/m²の重量が好適である。

20

【0018】

不織炭素繊維ウェブは、上記で列挙されるような繊維を含むプレ形成マットとして得られてもよい。こうしたプレ形成されたマットの例としては、Technical Fibre Products LtdからのOptimat（登録商標）範囲の製品又はHollingsworth and VoseからのAFN（登録商標）Advanced Fiber Nonwovens範囲の製品が挙げられる。あるいは、個々の繊維が供給され、当業者に既知の技術によって不織炭素繊維ウェブが調製されてもよい。こうした技術としては、湿式載置製紙方法、水流交絡又は乾式堆積プロセスのようなプロセスが挙げられる。

30

【0019】

炭素粒子状材料としては：（i）カーボンブラック（例えばCabotからのVulcan XC72R）；（ii）グラファイト（合成又は天然のいずれか）（例えばTimcal Graphite and CarbonからのTimrex（登録商標）EL B2001のような分散液から得られるもの）；（iii）カーボンブラック及びグラファイトの混合物（例えばTimcal Graphite and CarbonからのTimrex（登録商標）LB-1016のような分散液から得られるもの）；（iv）ナノ繊維及びナノチューブ（例えばPyrograf Products Inc.からのPyrograf III（登録商標）炭素繊維又はShowa Denko K. K.からのVGC F-H）又はこれらの混合物が挙げられる。

40

【0020】

疎水性バインダーは、好適にはフルオロポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）又はフッ素化エチレン-プロピレン（FEP）であり、好ましくはFEPである。炭素粒子状材料と疎水性バインダーとの重量比は、好適には80：20～20：8

50

0の間、好ましくは70:30~50:50の間である。

【0021】

本発明の1つの実施形態において、炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の濃度は、不織炭素繊維ウェブの厚さにわたって勾配が存在する。「濃度勾配」という表現は、ウェブの第1の面から第2の面までモノトニック（必ずしも線形ではないが）な様式で濃度が変動することを意味する。好適には、第1の面における炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の量は、第2の面における炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の量の少なくとも2倍、好ましくは少なくとも4倍である。

【0022】

さらなる実施形態において、炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の濃度が、不織炭素繊維ウェブの2つの面においてはより高く、不織炭素繊維ウェブ中心において炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の濃度が低くなるように、炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の濃度は、不織炭素繊維ウェブの厚さにわたって不均一である。濃度変化は、必ずしも対称ではなく、より低濃度が、不織炭素繊維ウェブの一方の面より他方の面により近くてもよい。

【0023】

本発明の代替実施形態において、炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料は、繊維ネットワーク内に均質に配置され、すなわち不織繊維ウェブの厚さにわたって濃度勾配は存在しない。

【0024】

本発明の好ましい実施形態において、不織ガス拡散基材は、燃料電池に使用するのに好適であり、故に500 µm未満、好ましくは100~350 µmのセル外(ex-situ)厚さを有する。不織ガス拡散基材の厚さは、圧縮される場合に、例えば燃料電池スタックに組み立てる場合に生じるように、低減する可能性がある。

【0025】

本発明はさらに：

- a) 不織炭素繊維ウェブ（上記で記載されるような）を形成する工程又はプレ形成された不織炭素繊維ウェブを採用する工程；
 - b) 炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の懸濁液を調製する工程；
 - c) この懸濁液を不織炭素繊維ウェブに適用する工程；
 - d) 不織繊維ウェブを、400℃を超えない温度で乾燥及び焼成する工程
- を含む、本発明に従う不織ガス拡散基材を形成するためのプロセスを提供する。

【0026】

本発明の不織ガス拡散基材は、不織ガス拡散基材を必要とするいずれかの電気化学デバイスの電極として使用されてもよい。従って、本発明のさらなる態様は、不織ガス拡散基材上に存在する本発明の不織ガス拡散基材及び電気触媒層を含むガス拡散電極を提供する。不織ガス拡散基材は、ガス拡散電極に組み込まれる前にさらなる処理が行われて、より湿潤性（親水性）又はより撥水性（疎水性）のいずれかにしてもよい。いずれの処理の性質も、燃料電池のタイプ及び使用される操作条件に依存する。不織ガス拡散基材は、液体懸濁液の含浸による材料、例えばカーボンブラックの組み込みによってより湿潤性になることができ、又は不織ガス拡散基材の孔構造をポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）又はポリフルオロエチレンプロピレン（FEP）のコロイド状懸濁液で含浸させ、続いてポリマーの軟化点を超えて乾燥及び加熱を行うことによってより疎水性にすることもできる。PEMFCなどの一部の用途に関して、細孔性層又はベース層と一般に名付けられる追加の炭素質層がまた、電気触媒層の堆積の前に適用されて、ガス拡散層と称されることが多い層を形成してもよい。不織ガス拡散基材が、不織ガス拡散基材の厚さにわたる炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の濃度の勾配を有する場合、細孔性層又はベース層は、不織ガス拡散基材の面に好適に存在し、ここで炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料のより高い濃度が存在する。従って、本発明のさらなる態様は、本発明の不織ガス拡散基材及び不織ガス拡散基材の一方の面に適用される

炭素質層を含むガス拡散層を提供する。本発明のなおさらなる態様は、炭素質層を有するガス拡散層の面に存在する本発明のガス拡散層及び電気触媒層を含むガス拡散電極を提供する。

【0027】

本発明の不織ガス拡散基材はまた、触媒層が、アノード及びカソード電極を電氣的に分離する膜又は他のセパレータ上に堆積されるセルに好適である。

【0028】

電気触媒層は、微細化金属粉末（メタルブラック）であってもよく、又は小さい金属粒子が電気伝導性粒子状炭素支持体上に分散されている担持触媒であってもよい電気触媒を含む。電気触媒金属は、

（i）白金族金属（白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及びオスミウム）、

（ii）金又は銀、

（iii）ベース金属、

又は1つ以上のこれらの金属又はこれらの酸化物を含む合金又は混合物から好適に選択される。好ましい電気触媒金属は白金であり、これは他の貴金属、例えばルテニウム又はベース金属と合金化されてもよい。電気触媒が担持触媒である場合、炭素支持体材料の金属粒子の充填量は、好適には、得られた電気触媒の重量の5～90重量%、好ましくは5～75重量%の範囲である。

【0029】

電気触媒層は、好適には、他の構成成分、例えばイオン伝導性高分子材料を含んでいてもよく、これが含まれることで層内のイオン伝導度を改善する。

【0030】

ガス拡散電極が燃料電池のカソードであり、不織繊維ウェブの厚さにわたる炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料の濃度勾配が存在する好ましい実施形態において、電気触媒層は、炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料のより高濃度で存在する不織ガス拡散基材の面に隣接する。触媒層に隣接した基材の最も疎水性の表面を位置決めすることにより、触媒層が、燃料電池作動中、水によりブロックされるのを防止する。

【0031】

本発明はさらに、本発明に従う不織ガス拡散基材を含む膜電極接合体を提供する。膜電極接合体は、2つの電気触媒層間に介在した高分子電解質膜を含む。ガス拡散基材は電気触媒層に隣接し、このガス拡散基材の少なくとも1つは本発明に従う不織ガス拡散基材である。

【0032】

膜はPEM燃料電池の使用に好適ないずれかの膜であってもよく、例えば膜は、ペルフルオロ化スルホン酸材料、例えばNafion（登録商標）（DuPont）、Flemion（登録商標）（Asahi Glass）及びAciplex（登録商標）（Asahi Kasei）に基づいてもよい；これらの膜は、改質されなくてもよく、又は例えば添加剤を組み込むことによって高温性能を改善するために改質されてもよい。あるいは、膜は、Polyfuel、JSR Corporation、FuMA-Tech GmbH及びその他から入手可能なもののようなスルホン化炭化水素膜に基づいてもよい。膜は、機械的強度のような特性を付与するプロトン伝導性材料及び他の材料を含有する複合膜であってもよい。例えば、膜は、欧州特許第0875524号明細書に記載されるようにプロトン伝導性膜及びシリカ繊維のマトリックスを含んでいてもよく、又は膜は、延伸PTFE基材を含んでいてもよい。あるいは、膜は、リン酸でドーブされたポリベンズイミダゾールに基づいてもよく、BASFC Fuel Cell GmbHのようなデベロッパーからの膜、例えば120℃～180℃の範囲内で操作するCeltec（登録商標）-P膜を含む。

【0033】

MEAはさらに、例えば国際公開第2005/020356号パンフレットに記載されるようにMEAの縁部領域をシール及び／又は強化する構成成分を含んでいてもよい。MEAは、当業者に既知の従来の方法によって組み立てられる。

【0034】

不織繊維ウェブの厚さにわたる炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料濃度の勾配が存在する好ましい実施形態において、膜電極接合体の電気触媒層は、不織ガス拡散基材の面に隣接し、ここで炭素粒子状材料、疎水性バインダー及び伝導性材料は高濃度で存在する。

【0035】

本発明の不織ガス拡散基材、ガス拡散層、電極、及びMEAが使用されてもよい電気化学デバイスとしては、燃料電池、特にプロトン交換膜（PEM）燃料電池が挙げられる。PEM燃料電池は、アノードにて水素又は水素リッチ燃料にて操作でき、又はメタノールのような炭化水素燃料を燃料とすることができる。本発明の不織ガス拡散基材、電極、及びMEAはまた、燃料電池に使用されてもよく、ここで膜は、プロトン以外の電荷キャリア、例えばOH⁻伝導性膜、例えばSolvay Solexis S. p. A.、FUMA-Tech GmbHから入手可能なものを使用する。本発明の不織ガス拡散基材及び電極はまた、他の低温燃料電池に使用されてもよく、これは液体イオン伝導性電解質、例えば水性酸及びアルカリ性溶液又は濃縮リン酸を使用する。本発明の不織ガス拡散基材、電極、及びMEAを使用してもよい他の電気化学デバイスは、水素発生及び酸素還元反応の両方が行われる再生燃料電池のカソード電極、及び水素発生が行われる電解槽のカソードである。

【0036】

従って、本発明のさらなる態様は、燃料電池、好ましくは本発明の不織ガス拡散基材、ガス拡散層、電極、又はMEAを含むプロトン交換膜型燃料電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】面間電気抵抗率対添加されたN008、N006及び余分ELB2001の重量%を示すグラフである。

【図2】面間電気抵抗率対添加されたN008及び余分RD696の重量%を示すグラフである。

【実施例】

【0038】

ここで本発明は、例示であり、本発明の制限ではない実施例を参照して記載する。

【0039】

実施例1

Technical Fibre Productsによって製造された炭素繊維ウェブ（ウェブの絶対量＝1.25g）の20g/m²A4サンプルを、1.22gのフッ素化エチレンプロピレン（3MからのDyneon（商標）FEP6300GZ）、1.42gのグラファイト／カーボンブラック粒子（Timcal Graphite & CarbonからのTimrex（登録商標）LB-1016）、1.42gのグラファイト粒子（Timcal Graphite & CarbonからのTimrex（登録商標）ELB2001）、及び総重量固形分（FEP＋グラファイト／炭素＋グラファイト＋ナノグラフェンプレートレット）の1～10重量%に等しい変動重量（0.035g～0.17g）のナノグラフェンプレートレット（Angstrom Materials Inc.からのN006-100-05（N006））で含浸した。材料を150～250℃で乾燥させた後、基材を、処理中に特定の傾斜割合／冷却レジームにて385℃で熱処理した。2電極構成を用いる面間電気抵抗率を測定し、それを基材の総重量の重量%としてナノグラフェンプレートレットの相対量と共に、表1に示す。

【0040】

実施例2

Angstrom Materials Inc. からの 0.036 g ~ 0.171 g のナノグラフェンプレートレット N008-100-05 (N008) を N006 の代わりに使用した以外、実施例 2 は、実施例 1 と本質的に同様の様式にて調製した。2 電極構成を用いる面間電気抵抗率を測定し、それを基材の総重量の重量%として、ナノグラフェンプレートレットの相対量と共に表 1 に示す。

【0041】

比較例 1

比較例 1 は、ナノグラフェンプレートレットの添加に代えて、0.033 g ~ 0.152 g の Timcal Graphite & Carbon からの追加のグラファイト粒子 Timrex (登録商標) E-LB2001 を添加した以外、実施例 1 と本質的に同様の様式で調製した。2 電極構成を用いる面間電気抵抗率を測定し、基材の総重量の重量%として、追加のグラファイト粒子 Timrex (登録商標) E-LB2001 の相対量と共に表 1 に示す。

10

【0042】

実施例 3

Technical Fibre Products によって製造される炭素繊維ウェブ (ウェブの絶対重量 = 1.87 g) の 30 g/m² A4 サンプルを、1.71 g のフッ素化エチレンプロピレン (3M からの Dyneon (商標) FEP6300GZ)、4.50 g のグラファイト/カーボンブラック粒子 (Timcal Graphite & Carbon からの Timrex (登録商標) LB-1016)、1.54 g のカーボンブラック粒子 (Timcal Graphite & Carbon からの Timrex (登録商標) RD696)、及び総重量固形分 (FEP + グラファイト/炭素 + グラファイト + ナノグラフェンプレートレット) の 1 ~ 4.5 重量%に等しい変動重量 (0.18 g ~ 0.54 g) のナノグラフェンプレートレット (Angstrom Materials Inc. からの N008-100-05 (N008)) で含浸した。2 電極構成を用いる面間電気抵抗率を測定し、基材の総重量の重量%として、ナノグラフェンプレートレットの相対量と共に表 1 に示す。

20

【0043】

比較例 2

比較例 2 は、ナノグラフェンプレートレットの添加の代わりに、0.28 g ~ 0.63 g の Timcal Graphite & Carbon からの追加のカーボンブラック粒子 Timrex (登録商標) RD696 を添加した以外、実施例 3 と本質的に同様の様式で調製した。2 電極構成を用いる面間電気抵抗率を測定し、基材の総重量の重量%として、追加のグラファイト粒子 Timrex (登録商標) RD696 の相対量と共に表 1 に示す。

30

【0044】

表 1

実施例 1		
N O O 6 重量% (総固形分の重量%として)	N O O 6 重量% (総基板の重量%として)	Z 面抵抗率 (m o h m . m)
0	0.00	19.1
1	0.87	19.9
2	1.75	12.8
3	2.55	12.7
4	3.30	15.5
5	4.20	15.6
10	7.9	12.8

10

実施例 2		
N O O 8 重量% (総固形分の重量%として)	N O O 8 重量% (総基板の重量%として)	Z 面抵抗率 (m o h m . m)
0	0.00	19.1
1	0.88	18.8
2	1.73	15.0
3	2.52	12.6
4	3.28	12.8
5	4.21	11.3
10	8.0	10.0

20

比較例 1		
余分 E L B 2 0 0 0 重量% (総固形分の重量%として)	余分 E L B 2 0 0 0 重量% (総基板の重量%として)	Z 面抵抗率 (m o h m . m)
0	0.00	19.1
1	0.81	17.7
2	1.54	20.3
3	2.23	19.9
4	3.10	19.0
5	3.75	22.6

30

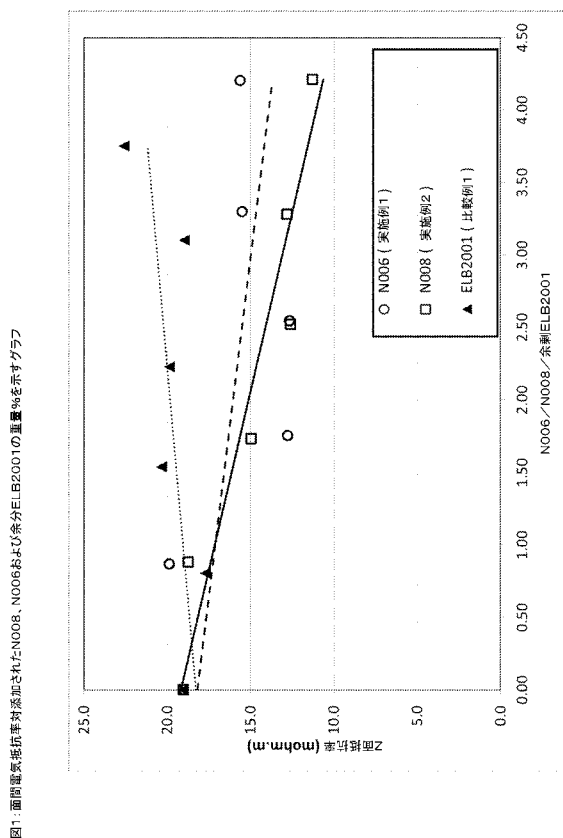
実施例 3		
N O O 8 重量% (総固形分の重量%として)	N O O 8 重量% (総基板の重量%として)	Z 面抵抗率 (m o h m . m)
0	0.00	11.55
1.5	1.31	11.83
3	2.58	11.85
3.5	3.00	10.86
4	3.41	10.20
4.5	3.79	10.77

比較例 2		
余分 R D 6 9 6 重量% (総固形分の重量%として)	余分 R D 6 9 6 重量% (総基板の重量%として)	Z 面抵抗率 (m o h m . m)
0	0.00	11.55
1.5	1.95	11.95
3	3.15	14.73
3.5	3.66	13.41
4	4.15	13.72
4.5	4.53	15.47

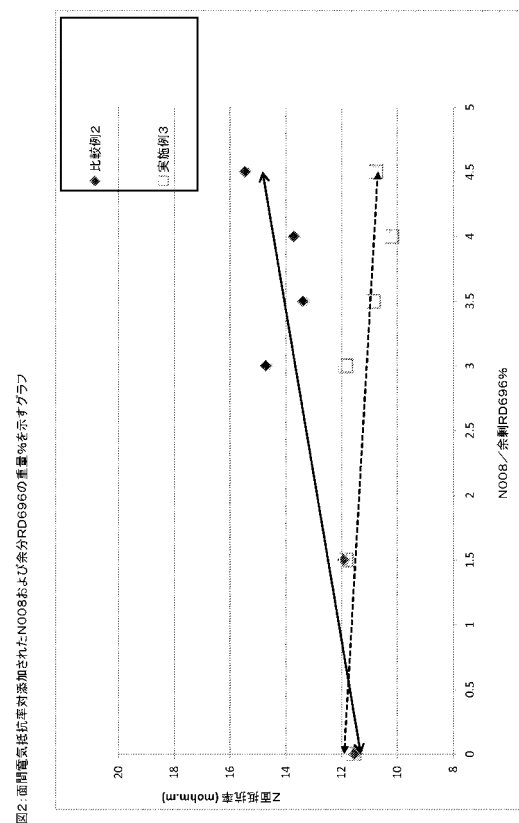
40

ナノグラフェンプレートレット（N006及びN008）の重量%が増大するにつれて、実施例1及び2の抵抗率が低下する（故に伝導度が増大する）ことが表1からわかる。これは、比較例とは対照的であり、比較例では余分のグラファイトの添加につれて抵抗率が增大する（故に伝導度が低下する）ことがわかる。故に、ナノグラフェンプレートレットの添加は、余分のグラファイト粒子の同様の添加に比べて基材の伝導度を改善する。比較例1に比べて実施例1及び2の抵抗率の低下はまた、図1からもわかる。比較例2に比べて実施例3の抵抗率の低下も図2からわかる。

【図1】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2012/052560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/86 H01M8/02 H01M4/88 H01M8/10 H01M4/96
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/124902 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; TECHNICAL FIBRE PRODUCTS LTD [GB]; QUAYLE GE) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application the whole document * see p.4, l.13 - 18; p.5, l.22 - 30; see p. 7, l. 31 - p.8, l.9; p.9, l.23 - 27; claims *	1-8
X	WO 2010/092370 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; TECHNICAL FIBRE PRODUCTS LTD [GB]; JESCHKE M) 19 August 2010 (2010-08-19) the whole document * see p.4, l. 15 - p.5, l.10; p.7,l. 5 - 15; p.9, l.4 - 16; claims *	1-4,6-8
Y	----- -/--	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2012

Date of mailing of the international search report

07/12/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, Joachim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2012/052560

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/39526 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; COOPER SUSAN JOY [GB]; GASCOYNE JOHN MALCOLM) 16 May 2002 (2002-05-16) the whole document * see p.4, l. 26 - p.6, l.27; claims * -----	1-8
X	WO 2007/088396 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; HODGKINSON ADAM JOHN [GB]; SHARMAN JONATHAN) 9 August 2007 (2007-08-09) the whole document * see p.3, l.10 - p.7, l. 10; claims * -----	1-8
Y	WO 00/47816 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BROWN KAREN LEANNE [GB]; GASCOYNE JOHN MALCO) 17 August 2000 (2000-08-17) the whole document * see p3, l1 - p.4, l26; p.5, l.1 - 24; claims * -----	1-8
Y	EP 1 063 716 A2 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 27 December 2000 (2000-12-27) the whole document * see [0007] - [0013]; [0015] - [0019]; claims * -----	1-8
Y	EP 0 791 974 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 27 August 1997 (1997-08-27) cited in the application the whole document * see col.3, l 26 - col.4, l. 29; claims * -----	1-8
Y	STANKOVICH S ET AL: "Graphene-based composite materials", NATURE: INTERNATIONAL WEEKLY JOURNAL OF SCIENCE, NATURE PUBLISHING GROUP, UNITED KINGDOM, vol. 442, 20 July 2006 (2006-07-20), pages 282-286, XP002481410, ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/NATURE04969 the whole document * see p .282, left col.; p.285, left col. * -----	1-8
Y	CHEN W ET AL: "Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 48, no. 4, 1 April 2010 (2010-04-01), pages 1146-1152, XP026859557, ISSN: 0008-6223 [retrieved on 2009-11-26] the whole document * see p.1151, par. 4, Conclusions * -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2012/052560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005124902 A1	29-12-2005	CA 2569541 A1	29-12-2005
		CN 1989641 A	27-06-2007
		EP 1756894 A1	28-02-2007
		JP 2008503043 A	31-01-2008
		KR 20070027571 A	09-03-2007
		US 2008268297 A1	30-10-2008
		WO 2005124902 A1	29-12-2005
WO 2010092370 A1	19-08-2010	CN 102318110 A	11-01-2012
		EP 2396842 A1	21-12-2011
		JP 2012517683 A	02-08-2012
		KR 20110117221 A	26-10-2011
		US 2012045710 A1	23-02-2012
		WO 2010092370 A1	19-08-2010
WO 0239526 A1	16-05-2002	CA 2427635 A1	16-05-2002
		EP 1338045 A1	27-08-2003
		JP 4578769 B2	10-11-2010
		JP 2004514246 A	13-05-2004
		US 2004058123 A1	25-03-2004
		WO 0239526 A1	16-05-2002
WO 2007088396 A1	09-08-2007	CA 2640226 A1	09-08-2007
		CN 101379641 A	04-03-2009
		EP 1979970 A1	15-10-2008
		JP 2009525576 A	09-07-2009
		KR 20080090488 A	08-10-2008
		US 2009098440 A1	16-04-2009
		WO 2007088396 A1	09-08-2007
WO 0047816 A1	17-08-2000	AT 223985 T	15-09-2002
		CA 2353883 A1	17-08-2000
		DE 60000451 D1	17-10-2002
		DE 60000451 T2	27-02-2003
		DK 1165885 T3	28-10-2002
		EP 1165885 A1	02-01-2002
		ES 2182774 T3	16-03-2003
		JP 2002536565 A	29-10-2002
		WO 0047816 A1	17-08-2000
EP 1063716 A2	27-12-2000	CA 2311962 A1	22-12-2000
		EP 1063716 A2	27-12-2000
		JP 4738569 B2	03-08-2011
		JP 2001032163 A	06-02-2001
		US 6677073 B1	13-01-2004
EP 0791974 A1	27-08-1997	AU 717536 B2	30-03-2000
		AU 1473797 A	04-09-1997
		BR 9701086 A	24-11-1998
		CA 2198553 A1	28-08-1997
		DE 69701103 D1	17-02-2000
		DE 69701103 T2	15-06-2000
		DE 69709784 D1	21-02-2002
		DE 69709784 T2	08-08-2002
		EP 0791974 A1	27-08-1997
		EP 0942482 A2	15-09-1999
		ES 2141578 T3	16-03-2000
		JP 3576739 B2	13-10-2004

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2012/052560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 9326256 A	16-12-1997
		US 5865968 A	02-02-1999
		US 6010606 A	04-01-2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02 E
H 0 1 M 8/10

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100109726
弁理士 園田 吉隆

(74)代理人 100101199
弁理士 小林 義教

(72)発明者 フィッシャー, ローズマリー
イギリス国 カンブリア エルエー8 8ピーワイ, リーバンズ, ビカレージ ロード 8

(72)発明者 ハークネス, イアン ロイ
イギリス国 オックスフォード オーエックス4 1エスダブリュ, ストラットフォード ストリート 16

(72)発明者 シャーマン, ジョナサン デーヴィッド ブレレトン
イギリス国 レディング パークシャー アールジー4 9ジェーアール, ソニング コモン, ケニーランズ ロード 11

(72)発明者 イェシュカ, マイケル
イギリス国 カンブリア エルエー9 7エイチユー, ケンダル, カークストーン クローズ 10

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB05 BB06 BB12 DD06 DD10 EE05 HH03 HH05
5H026 AA06 BB01 BB03 BB04 BB08 CX03 EE05