

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年9月19日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/073721 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/86, 4/88, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02045
- (22) 国際出願日: 2002年3月5日 (05.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-064573 2001年3月8日 (08.03.2001) JP
特願2001-124370 2001年4月23日 (23.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(MORITA, Junji) [JP/JP]; 〒570-0031 大阪府守口市橋波東之町1-4-25 クリスタルハイツ2号室 Osaka (JP). 菅原 靖 (SUGAWARA, Yasushi) [JP/JP]; 〒577-0056 大阪府東大阪市長堂1-11-9-1301 Osaka (JP). 行天 久朗 (GYOTEN, Hisaaki) [JP/JP]; 〒575-0013 大阪府四條畷市田原台3-10-2 Osaka (JP). 山本 雅夫 (YAMAMOTO, Masao) [JP/JP]; 〒596-0825 大阪府岸和田市土生町672-3 Osaka (JP). 酒井 修 (SAKAI, Osamu) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14-330 Osaka (JP). 新倉 順二 (NIHKURA, Junji) [JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

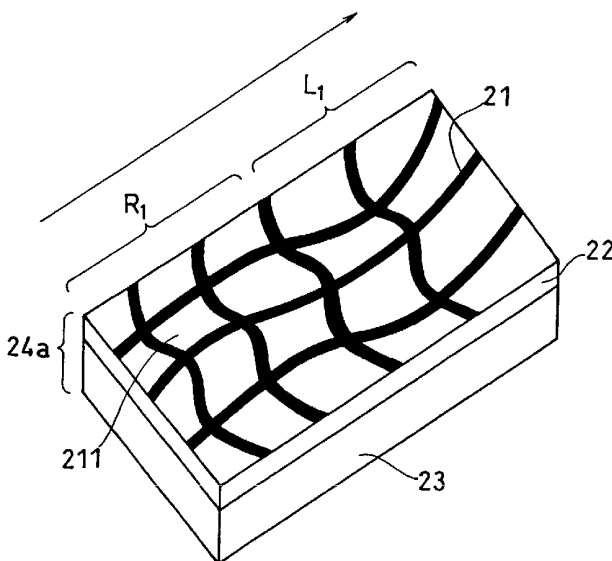
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安本 栄一 (YASUMOTO, Eiichi) [JP/JP]; 〒619-0238 京都府相楽郡精華町精華台4-25-13 Kyoto (JP). 吉田 昭彦 (YOSHIDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46-1-408 Osaka (JP). 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka (JP). 森田 純司

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODE AND FUEL CELL USING THIS

(54) 発明の名称: ガス拡散電極およびこれを用いた燃料電池



(57) Abstract: Because of its inability to uniformly control water content over the entire surface of a membrane electrode joining element, a polyelectrolyte fuel cell is difficult to keep a constant voltage over an extended time. A conductive polymer layer consisting of conductive particles and a polymer material is formed on the top of a porous material of carbon fibers, and a catalyst layer consisting of platinum-carrying carbon particles is disposed on the conductive polymer layer to form a gas diffusion electrode. The conductive polymer layer has conductive particles different in particle size mixed therein, with the mixed amount of conductive particles small in particle size decreasing from one end toward the other end of the gas diffusion electrode.

WO 02/073721 A1



(57) 要約:

高分子電解質型燃料電池は、膜電極接合体の全面に渡り、均一に水分管理ができないため、長期に渡り安定な電圧を維持することが困難であった。炭素繊維で構成される多孔性材料の上部に導電性粒子と高分子材料で構成される導電性高分子層を形成し、その表面に、白金を担持したカーボン粒子で構成される触媒層を配置し、ガス拡散電極を構成する。導電性高分子層は粒径の異なる導電性粒子が混合されており、粒径の小さい導電性粒子の混合量をガス拡散電極の一端から他端に向かって少なくする。

明 細 書

ガス拡散電極およびこれを用いた燃料電池

技術分野

本発明は、民生用コジェネレーションシステムおよび自動車などの移動体用発電器として有用な燃料電池とこれに用いる電極に関する。

背景技術

高分子電解質型燃料電池は、供給された水素などの燃料ガスと空気などの酸化剤ガスを、白金などの触媒上で電気化学的に反応させ、電気および熱を同時に発生させる。ここで、一般的に、燃料ガスが供給される電極をアノード電極といい、酸化剤ガスが供給される電極をカソード電極という。このような従来の高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を示す概略断面図を図1に示す。

図1において、水素イオンを選択的に輸送する水素イオン伝導性高分子電解質膜11の両面には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層12が密着して配置されている。さらに、触媒層12の外側の面には、気孔を有する多孔性材料で構成される一対のガス拡散層13が密着して配置される。このガス拡散層13と触媒層12によりガス拡散電極14が構成される。

ガス拡散電極14の外側には、ガス拡散電極14と水素イオン伝導性高分子電解質膜11とで形成された電解質膜電極接合体（以下、「MEA」ともいう。）15を機械的に固定するとともに、隣接するMEA同士を互いに電氣的に直列に接続するセパレータ板17が配置されている。このセパレータ板17は、ガス拡散電極13に反応ガスである燃料ガス

または酸化剤ガスを供給し、かつ反応により発生した水や余剰のガスを運び去るためのガス流路16を一方の面に有する。このガス流路16はセパレータ板17に別途部材を貼り付けたりすることによって設けることもできるが、一般的には切削加工などによってセパレータ板の表面に溝を設けてガス流路を形成する。

運転時の燃料電池のカソード電極においては、反応活物質である酸素または空気などの酸化剤ガスが、ガス拡散層を経てガス流路から触媒層へと拡散する。また、反応によって生成されて触媒層からガス拡散層へと浸透してきた過剰な水分は、余剰ガスとともにガス拡散層の気孔から電池外部へと排出される。

以上のような高分子電解質型燃料電池では、水素イオン伝導性高分子電解質膜11が含水率の増加に伴ってイオン伝導度が高くなるという物性を有しているため、水素イオン伝導性高分子電解質膜11を湿潤状態に保つことが必要である。このために、一般的には、あらかじめ反応ガスが所定の湿度を有するように加湿しておき、反応ガスの供給と同時に水素イオン伝導性高分子電解質膜11の保湿性を確保するという方法が採られている。

そして、電極反応の結果生成された水は、セパレータ板のガス流路を流れる反応ガスとともにガス流路の入口側から出口側へと流され、最終的には燃料電池の外部に排出される。したがって、燃料電池内における反応ガスに含まれる水の量は、ガス流路内の反応ガスの流れ方向における位置によって異なり、ガス流路の入口側の反応ガスに比べて、出口側の反応ガスは反応生成水に相当する量だけ多くの水分を含んでいることになり、湿度が高い。

このため、ガス流路の出口側付近では、ガス拡散層から水分を排出させる機能が低下し、極端な場合には、ガス拡散層の気孔が余剰の水分で

閉塞されることによって反応ガスの拡散性が阻害され、電池電圧が極端に低下するという問題が発生していた（フラッディング現象）。また、反対に、出口側でのフラッディングの発生を抑制するために、あらかじめ湿度を低下させた反応ガスを入口側から供給すると、入口側付近では水素イオン伝導性高分子電解質膜の含水率が低下することによって水素イオンの伝導抵抗が増大し、電池電圧の低下が起こるといった問題が発生していた。これらの傾向は、電極面積が大きいほど顕著であり、また、セパレータ板のガス流路が長いほど顕著であった。

そこで、本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑み、MEAの全面にわたる均一な水分管理が可能なガス拡散電極、および長期にわたって安定的に作動し得る燃料電池を実現することを目的とする。

つぎに、ガス拡散電極における触媒層は一般的には以下のように形成される。貴金属を担持した炭素微粉末と水素イオン導電性を有する高分子電解質とを含む溶液または分散液に、水もしくはイソプロピルアルコールなどの分散媒を混合して触媒インクを得る。この触媒インクをスクリーン印刷法またはスプレー法を用いてカーボンペーパーまたはカーボクロスなどの電極の基材となる多孔性材料の上に塗布し、乾燥または焼成して触媒層を形成する。このようにして得られたガス拡散層および触媒層を有するガス拡散電極2つを、電解質膜を介してホットプレスにより接合し、電解質膜－電極接合体（MEA）を得る。これ以外の方法としては、例えば高分子フィルム上にグラビア印刷やコーター法により触媒インクを塗布し、乾燥させて触媒層を形成し、この後に、触媒層を電解質膜に転写する方法も考えられている。

このように、燃料電池に用いる触媒層は触媒の利用率を高めるためできるだけ緻密にし、触媒層の面内にクラックなどの空隙ができないようにするのが一般的である。このために、界面活性剤などを触媒層インクに

添加し、炭素粒子の凝集を抑え、触媒を担持した炭素粒子の分散性を高め、炭素粒子の粒子径をできるだけ小さくしたりする。例えば、遊星型ボールミルなどの強力な摩砕力が得られる摩砕装置を用いて、炭素粒子の粒子径を小さくするなどの方法がとられている。また、塗布した触媒層インクの乾燥をできるだけ低温かつ長時間で穏やかに行うことにより、クラックの発生を抑制している。

一方、触媒層中で電極反応が円滑に進行するためには、反応ガスが触媒層中に効率よく供給されなければならない。このために、造孔剤を含む触媒層インクを用い、これを塗布および焼成してミクロ的な細孔を有する触媒層を作成する方法が用いられている。

触媒インク中に界面活性剤を添加して分散性を高め、触媒粒子を担持した炭素粒子の粒子径を小さくして、触媒層をできるだけ緻密に作製することは、触媒そのものの利用率の観点からは有効である。しかし、緻密な触媒層においては、特に厚み方向のガスの拡散性に劣る。高分子電解質型燃料電池を高い電流密度で運転する際には、反応生成物である水が多量に発生し、滞留する。このため、触媒層内への反応ガスの拡散が阻害され、十分な電池性能が得られなくなるという問題がある。

また、界面活性剤を入れる場合には、触媒層インクを塗布した後に焼成を行う必要があり、工程が増えプロセスが複雑化する。また、遊星ボールミルなどの手法で炭素粒子の粒径を小さくする必要はあるが、逆に小さくしすぎてしまうと前述のように触媒層が緻密になり過ぎ、電池性能が低下する。

また、触媒層インクに造孔剤などを添加してガス拡散性を向上させる方法もあるが、触媒層を塗布乾燥した後、焼成させる必要があり、工程が増えプロセスが複雑になり、好ましくない。造孔剤を入れる場合には触媒層の厚みが厚くなるという問題もある。

塗布した触媒層インクの乾燥をできるだけ低温で長く行うことは、乾燥設備が大型になり、低コスト化、プロセスの小型化の観点からは好ましくない。

以上のことから、触媒層中の触媒利用率をできるだけ低下させずに、ガスの拡散性を保つことのできる触媒層の製造方法が求められている。

発明の開示

本発明は、高分子電解質型燃料電池の分野において、MEAの全面にわたる均一な水分管理が可能なガス拡散電極、および長期にわたって安定的に作動し得る高分子電解質型燃料電池を提供するという課題を解決するものである。

本発明は、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備し、面内において水分を均一に保持することのできるガス拡散電極に関する。

前記ガス拡散電極においては、前記ガス拡散層の前記触媒層側の面において、前記ガス拡散層の気孔の面積が前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって大きくなっているのが好ましい。

また、前記ガス拡散層の気孔に導電性粒子を含有する高分子材料が含まれ、前記気孔に含まれる高分子材料の量が前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって少なくなっているのが好ましい。

また、前記ガス拡散層と前記触媒層との間に、少なくとも導電性粒子および高分子材料を含む導電性高分子層を有し、前記導電性高分子層の厚みが前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって薄くなっているのが好ましい。

また、前記ガス拡散層と前記触媒層との間に、粒径の異なる2種の導電性粒子および高分子材料を含む導電性高分子層を有し、粒径の小さい導電性粒子の含有率が前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって小さ

くなっているのが好ましい。

本発明は、炭素材料と高分子材料と溶媒を混合して溶液を製造する工程、前記溶液をガス拡散層の一端から他端に向けて溶液量が増加するよう塗布する工程、前記溶液を塗布したガス拡散層を熱処理する工程を含むガス拡散電極の製造方法にも関する。

また、本発明は、平均粒径の異なる炭素材料と溶媒を混合して第1の溶液および第2の溶液を製造する工程、前記第1の溶液をガス拡散層の一端から他端に向けて塗布する工程、前記第1の溶液を塗布したガス拡散層の上に、前記第2の溶液をガス拡散層の一端から他端に向けて溶液量が増加するよう塗布する工程、前記溶液を塗布したガス拡散層を熱処理する工程を含むガス拡散電極の製造方法にも関する。

さらに、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備しかつ前記触媒層が前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に面するように前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む第1のガス拡散電極および第2のガス拡散電極と、前記第1のガス拡散電極に酸化剤ガスを供給・分配するガス流路を有する第1のセパレータ板および前記第2のガス拡散電極に燃料ガスを供給・分配するガス流路を有する第2のセパレータ板とを含む単電池複数個を積層してなり、前記第1のガス拡散電極が上記ガス拡散電極で構成され、前記第1のガス拡散電極の前記一端が前記第1のセパレータのガス流路の入口側に位置し、前記他端が出口側に位置することを特徴とする高分子電解質型燃料電池に関する。

さらにまた、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備しかつ前記触媒層が前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に面するように前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む第1のガス拡散電極および第2のガス拡散電極と、前

記第 1 のガス拡散電極に酸化剤ガスを供給・分配するガス流路を有する第 1 のセパレータ板および前記第 2 のガス拡散電極に燃料ガスを供給・分配するガス流路を有する第 2 のセパレータ板とを含む単電池複数個を積層してなり、前記触媒層が、前記ガス拡散層と接触する面から前記触媒層の内部に向かって前記酸化剤ガスまたは燃料ガスが流通するガス拡散用空隙を有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池に関する。

この高分子電解質型燃料電池は、触媒粒子を担持した炭素粒子と水素イオン伝導性高分子電解質と溶媒とを含む触媒インクを塗布する工程、および塗布した前記触媒インクを異なる 2 種類以上の温度に加熱して乾燥して触媒層を形成する工程を含む方法により製造することができる。

前記炭素粒子のメジアン径は 0.1 ~ 10 μm であるのが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来の高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を示す概略断面図である。

図 2 は、本発明の実施の形態 1 に係るガス拡散電極を概念的に示す概略斜視図である。

図 3 は、従来からのガス拡散電極の構成を示す概略斜視図である。

図 4 は、図 2 および 3 に示すガス拡散電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を示す概略断面図である。

図 5 は、本発明の実施の形態 2 に係るガス拡散電極を概念的に示す概略斜視図である。

図 6 は、図 3 および 5 に示すガス拡散電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を示す概略断面図である。

図 7 は、本発明の実施の形態 3 に係るガス拡散電極を概念的に示す概略斜視図である。

図 8 は、図 3 および 7 に示すガス拡散電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を示す概略断面図である。

図 9 は、本発明の実施の形態 4 に係るガス拡散電極を概念的に示す概略斜視図である。

図 10 は、図 9 における導電性高分子層 52 を概念的に示した概略斜視図である。

図 11 は、図 3 および 9 に示すガス拡散電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構造を示す概略断面図である。

図 12 は、従来の触媒層の構造を示す図である。

図 13 は、本発明により形成された触媒層の構造を示す図である。

図 14 は、本発明において用いる塗布装置の構成を示す図である。

図 15 は、本発明の実施例 5 における燃料電池の特性を示す図である。

図 16 は、本発明の実施例 5 における燃料電池の特性を示す図である。

図 17 は、本発明の実施例 6 における燃料電池の特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備し、面内において水分を均一に保持することのできるガス拡散電極に関する。したがって、本発明に係るガス拡散電極は、面内において水分を均一に保持することのできるように、種々の態様を採り得る。

実施の形態 1

本発明の実施の形態 1 に係るガス拡散電極は、多孔性材料を含むガス拡散層とその上部に触媒層とを有し、ガス拡散層の面内における気孔の面積がガス拡散電極の一端から他端に向かって大きくなっていることを特徴とする。この構成にすることによって、MEA 全面にわたって均一

な水分管理ができる。なぜなら、ガス拡散層の透水量は気孔の面積に依存し、その面積が小さいほど透水量は少なく、反対にその面積が大きいほど透水量は多くなるからである。したがって、本発明のガス拡散電極を用いてMEAを構成した場合には、気孔の面積を制御することによってMEA面内での透水量を制御することが可能である。

ここで、図2は、本発明の実施の形態1に係るガス拡散電極24aを概念的に示した概略斜視図である。

図2に示すように、ガス拡散電極24aは、炭素繊維21で構成される多孔性材料を含むガス拡散層22の片側の表面に、白金を担持したカーボン粒子で構成される触媒層23を配置することによって形成されている。炭素繊維21は気孔211を形成しており、図2中の矢印で示すように、気孔211の面積がガス拡散電極24aの一端（R側）の端部から他端（L側）の端部に向かって大きくなっている。

一方、図3は、従来からのガス拡散電極24bの構成を示す概略斜視図である。基本的な構成は電極24aと同じであるが、R側とL側とは同じ構成を有し、気孔211の面積はガス拡散電極の面内でほぼ均一になっている。

また、図4は、図2および3に示すガス拡散電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構成を示す概略断面図である。水素イオン伝導性高分子電解質膜25の一方の面にはガス拡散電極24aを、他方の面にはガス拡散電極24bを、それぞれ触媒層23側を水素イオン伝導性高分子電解質膜25側に向けて、密着して配置する。

さらに、その外側には、ガス流路26を一方の面に形成したセパレータ板27を配置し、そのガス流路26から、ガス拡散電極24a側には酸化剤ガスとして空気を通流させ、また、ガス拡散電極24b側には燃料ガスとして水素を通流させる。

このように、カソード電極に上記ガス拡散電極 2 4 a を用いて高分子電解質型燃料電池を構成することにより、電圧が長期にわたり安定した高分子電解質型燃料電池を実現することができる。これは、カソード電極において入口側では透水量が低減され、反対に出口側で透水量が増大するため、水素イオン伝導性高分子電解質膜の乾燥やフラッディングによる電池電圧の低下が抑えられるためである。

実施の形態 2

本発明の実施の形態 2 に係るガス拡散電極は、多孔性材料を含むガス拡散層とその上部に触媒層とを有し、ガス拡散層の気孔に導電性粒子を含有する高分子材料を有し、高分子材料の存在量がガス拡散電極の一端から他端に向かって少なくなっている。この構成を採用することによって M E A 全面にわたって均一な水分管理ができる。なぜなら、気孔に存在する高分子材料の量によってガス拡散電極の面内で気孔の面積を制御することができ、実施の形態 1 と同じ作用によって M E A 面内での透水量の制御が可能となるためである。

ここで、図 5 は、本発明の実施の形態 2 に係るガス拡散電極 3 4 a の構成を概念的に示した概略斜視図である。

図 5 に示すように、ガス拡散電極 3 4 a は、炭素繊維 3 1 で構成される多孔性材料を含むガス拡散層 3 2 の片側の表面に、白金を担持したカーボン粒子で構成される触媒層 3 3 を配置することによって形成されている。炭素繊維 3 1 はガス拡散層面内で均一な気孔 3 1 3 を形成しており、その気孔には導電性粒子 3 1 1 と高分子材料 3 1 2 との混合物が存在し、図 5 中の矢印で示すように、その高分子材料 3 1 2 の存在量がガス拡散電極 3 4 a の一端 (R₁側の端部) から他端 (L₁側の端部) に向かって少なくなっている。

一方、図6は、このガス拡散電極34aを用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構成を示す概略断面図である。水素イオン伝導性高分子電解質膜35の一方の面にはガス拡散層電極34aを、他方の面には実施の形態1で説明したガス拡散電極24bを、それぞれ触媒層23および33側を水素イオン伝導性高分子電解質膜35側に向けて、密着して配置する。

さらに、その外側には、ガス流路36を一方の面に形成したセパレータ板37を配置し、そのガス流路36から、ガス拡散電極34a側には酸化剤ガスとして空気を通流させ、また、ガス拡散電極24b側には燃料ガスとして水素を通流させる。

このように、カソード電極に上記ガス拡散電極34aを用いて高分子電解質型燃料電池を構成することにより、電圧が長期にわたり安定した高分子電解質型燃料電池を実現することができる。カソード電極においてガス流路の入口側では透水量が低減され、反対に出口側で透水量が増大する。そのため、水素イオン伝導性高分子電解質膜の乾燥やフラッディングによる電池電圧の低下が抑えられるのである。

実施の形態3

本発明の実施の形態3に係るガス拡散電極は、多孔性材料とその上部に少なくとも導電性粒子および高分子材料で構成される導電性高分子層とを有するガス拡散層、ならびに前記導電性高分子層の上部に触媒層を有する。換言すると、本発明の実施の形態3に係るガス拡散電極は、ガス拡散層、導電性高分子層および触媒層を含む。そして、前記導電性高分子層の厚みがガス拡散電極の一端から他端に向かって小さくなっている。この構成にすることによって、MEA全面にわたって均一な水分管理ができる。なぜなら、透水量は水がガス拡散層を透過するのに要する

経路（透水パス）の長さに依存し、その透水パスが長いほど透水量は少なくなり、反対に透水パスが短いほど透水量は多くなるからである。また、透水パスの長さはガス拡散層の厚みで変化させることが可能であるため、MEA面内での透水量を容易に制御できる。

ここで、図7は、本発明の実施の形態3に係るガス拡散電極44aの構成を概念的に示した概略斜視図である。

図7に示すように、ガス拡散電極44aは、炭素繊維で構成される多孔性材料41の上部に導電性粒子と高分子材料で構成される導電性高分子層42を形成してガス拡散層とし、その表面に白金を担持したカーボン粒子で構成される触媒層43を配置することによって構成される。図7中において矢印で示すように、導電性高分子層42の厚みはガス拡散電極44の一端（R側端部）から他端（L側端部）に向かって薄くなっている。

一方、図8は、このガス拡散電極44aを用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構成を示す概略断面図である。水素イオン伝導性高分子電解質膜45の一方の面にはガス拡散電極44aを、また、他方の面には実施の形態1で説明したガス拡散電極24bを、それぞれ触媒層23および43側を水素イオン伝導性高分子電解質膜45側に向けて、密着して配置する。

さらに、その外側には、ガス流路46を一方の面に形成したセパレータ板47を配置し、そのガス流路46から、ガス拡散電極44a側には酸化剤ガスとして空気を通流させ、また、ガス拡散電極24b側には燃料ガスとして水素を通流させる。

このように、カソード電極に上記ガス拡散電極44aを用いて高分子電解質型燃料電池を構成することにより、電圧が長期にわたり安定した高分子電解質型燃料電池を実現することができる。カソード電極におい

て入口側では透水量が低減され、反対に出口側で透水量が増大する。そのため、水素イオン伝導性高分子電解質膜の乾燥やフラッディングによる電池電圧の低下が抑えられるのである。

実施の形態 4

本発明の実施の形態 4 に係るガス拡散電極は、多孔性材料とその上部に粒径の異なる 2 種の導電性粒子および高分子材料で構成される導電性高分子層とからなるガス拡散層と、ガス拡散層の上部に設けられた触媒層を有する。換言すると、本発明の実施の形態 4 に係るガス拡散電極も、ガス拡散層、導電性高分子層および触媒層を含む。そして、前記導電性粒子のうち、粒径の小さい方の導電性粒子の全導電性粒子量に占める分率が、ガス拡散電極 4 4 a の一端から他端に向かって小さくなっている。この構成にすることによって M E A 全面にわたって均一な水分管理ができる。

このようなガス拡散層においては、主に導電性粒子間にできる隙間が気孔として作用するが、粒径の異なる導電性粒子を用いた場合、小さな粒径を有する導電性粒子は大きな粒径を有する導電性粒子間にできる隙間に入り込んだ形態で気孔が形成されることになる。そのため、両者の存在割合を変化させればガス拡散層面内で気孔面積を変えることができ、実施の形態 1 で説明したのと同じ作用により M E A 面内での透水量を制御できる。

ここで、図 9 は、本発明の実施の形態 4 に係るガス拡散電極 5 4 a の構成を概念的に示した概略斜視図である。また、図 10 は、図 9 における導電性高分子層 5 2 の構成を概念的に示した概略斜視図である。

図 9 に示すように、ガス拡散電極 5 4 a は、炭素繊維で構成される多孔性材料 5 1 の表面に導電性高分子層 5 2 を形成してガス拡散層とし、

その表面に、白金を担持したカーボン粒子で構成される触媒層 5 3 を配置することによって形成されている。

図 1 0 に示すように、導電性高分子層 5 2 には、粒径の異なる導電性粒子 5 1 1 および 5 1 2 が混合されており、さらに図 1 0 中の矢印で示すように、粒径が小さい導電性粒子 5 1 1 の混合量がガス拡散電極 5 4 の一端（R₄側端部）から他端（L₄側端部）に向かって少なくなっている。

一方、図 1 1 は、このガス拡散電極 5 4 a を用いて作製した高分子電解質型燃料電池の単電池の構成を示す概略断面図である。

そして、水素イオン伝導性高分子電解質膜 5 5 の、一方の面にはガス拡散電極 5 4 a を、他方の面には実施の形態 1 で説明したガス拡散電極 2 4 b を、それぞれ触媒層 5 3 および 2 3 側を水素イオン伝導性高分子電解質膜 5 5 側に向けて、密着して配置する。

さらに、その外側には、ガス流路 5 6 を一方の面に形成したセパレータ板 5 7 を配置し、そのガス流路 5 6 から、ガス拡散電極 5 4 a 側には酸化剤ガスとして空気を通流させ、またガス拡散電極 2 4 b 側には燃料ガスとして水素を通流させる。

このように、カソード電極に上記ガス拡散電極 5 4 a を用いて高分子電解質型燃料電池を構成することにより、電圧が長期にわたり安定した高分子電解質型燃料電池を実現することができる。カソード電極において入口側では透水量が抑制され、反対に出口側で透水量が促進される。そのため、水素イオン伝導性高分子電解質膜の乾燥やフラッディングによる電池電圧の低下が抑えられるのである。

さらに、上記実施の形態 2 ~ 4 に係るガス拡散電極においては、導電性粒子がカーボンからなる粒子であるのが好ましい。この構成にすることによって導電性が良好なガス拡散電極を得ることができるからである。これは、カーボンが優れた導電性を有することによるものである。

また、上記実施の形態 1～4 ガス拡散電極においては、多孔性材料として炭素繊維で構成された炭素紙を用いるのが好ましい。これにより、導電性が良好なガス拡散電極とすることができるからである。これは、炭素が優れた導電性を有することによるものである。

さらにまた、上記実施の形態 2～4 に係るガス拡散電極においては、高分子材料がフッ素系樹脂であるのが好ましい。これにすることによって長期にわたり安定な水分管理が可能なガス拡散電極が実現できるからである。これは、フッ素樹脂が極めて電気化学的に安定であるからである。

以上のガス拡散電極は高分子電解質型燃料電池において好適に用いることができる。したがって、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備しかつ前記触媒層が前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に面するように前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む第 1 のガス拡散電極および第 2 のガス拡散電極と、前記第 1 のガス拡散電極に酸化剤ガスを供給・分配するガス流路を有する第 1 のセパレータ板および前記第 2 のガス拡散電極に燃料ガスを供給・分配するガス流路を有する第 2 のセパレータ板とを含む単電池複数個を積層してなり、前記第 1 のガス拡散電極が上記実施の形態 1～4 のいずれかに係るガス拡散電極で構成され、前記第 1 のガス拡散電極の前記一端が前記第 1 のセパレータのガス流路の入口側に位置し、前記他端が出口側に位置することを特徴とする高分子電解質型燃料電池にも関する。

実施の形態 5

また、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備しかつ前記触媒層が前記水素イオン

伝導性高分子電解質膜に面するように前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む第1のガス拡散電極および第2のガス拡散電極と、前記第1のガス拡散電極に酸化剤ガスを供給・分配するガス流路を有する第1のセパレータ板および前記第2のガス拡散電極に燃料ガスを供給・分配するガス流路を有する第2のセパレータ板とを含む単電池複数個を積層してなり、前記触媒層が、前記ガス拡散層と接触する面から前記触媒層の内部に向かって前記酸化剤ガスまたは燃料ガスが流通するガス拡散用空隙を有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池にも関する。

この燃料電池においては、触媒層の面内にガス拡散能を高めるための空隙を設けているため、緻密に作製した触媒層を用いた電池に比べて、電池性能が向上する。特に、高い電流密度で運転したときの性能向上が顕著となる。

また、本発明者らは、この空隙の割合を0.1～30%としたとき、触媒の利用率が大きく低下しないことを見出した。この空隙は、多孔性材料に塗布された触媒インクの乾燥条件を制御することで作ることができ、別途特別な装置を必要としない。

また、触媒粒子を担持した炭素粒子のメジアン径を0.1～10 μm としたとき、炭素粒子が極端に小さくなったり大きくなったりすることがなく、安定した空隙を有する触媒層を作製することができる。

上記触媒層は、触媒粒子を担持した炭素粒子と水素イオン伝導性高分子電解質と溶媒とを含む触媒インクを塗布する工程、および塗布した前記触媒インクを異なる2種類以上の温度に加熱して乾燥して触媒層を形成する工程により形成することができる。このように、2段階の乾燥温度を用いることにより、造孔剤などを入れることなく触媒層面内に空隙を作製することができる。

ここで、図13に、本発明により形成された触媒層の構造を示し、図

12に従来の触媒層の構造を示した。図12の(a)は従来の触媒層の上面図であり、図12の(b)は(a)におけるX-X線断面図である。従来例の触媒層の面内には空隙がなく、非常に緻密な塗膜が得られているのがわかる。

これに対して、図13の(a)は本発明の触媒層の上面図であり、図13の(b)は(a)におけるY-Y線断面図である。本発明の触媒層の面内には空隙がランダムに存在し、空隙が触媒層の厚さ方向に貫かれていることがわかる。これにより、触媒層の厚さ方向におけるガス拡散性が従来よりも向上する。空隙の形状は図13に示した形状の他、クラック形状または円状などでもよい。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

実施例1

(1) ガス拡散電極の製造

本実施例においては、図2に示す上記実施の形態1に係るガス拡散電極を作製した。まず、炭素繊維を、一定の形状を有する型内に、面内においてその量が変わるように配置し、均一に圧力を加えて成型し、面内の位置によって気孔面積が変化している多孔性材料aを作製した。

得られた多孔性材料aの表面を光学顕微鏡により観測したところ、平均気孔面積は一端(R₁側)では $5.23 \times 10^{-9} \text{m}^2$ 、他端(L₁側)では $2.08 \times 10^{-8} \text{m}^2$ であった。また、厚みは $360 \mu\text{m}$ であった。

また、多孔性材料aをR₁側とL₁側に面内中央部で分割し、それぞれの透水量を重量法(JIS Z0208)により評価したところ、R₁側が $1.0 \times 10^4 \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 、L₁側が $2.8 \times 10^4 \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ であった。すなわち、R₁側の透水量が低下しており、L₁側の透水量が増加し

ていることがわかった。

つづいて、粒径が3 μm のカーボン粉末（オランダ国、AKZO chemie社製のケッチェンブラックEC）を、塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末の表面に白金触媒を担持させた触媒体を得た。このとき、カーボンと担持した白金の重量比は1 : 1とした。

ついで、得られた触媒体を高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子（株）製のフレミオン）中に分散させてスラリーを得、このスラリーをガス拡散層となる前記多孔性材料 a の片面に均一に塗布して触媒層を形成し、ガス拡散電極 a を得た。

また、炭素繊維を面内で量が一定になるようにした以外は全く同様の手段で多孔性材料 b を得た。多孔性材料 b の平均気孔面積は面内で均一で $1.08 \times 10^{-8} \text{m}^2$ であり、厚みは $360 \mu\text{m}$ であった。また、透水量は $1.8 \times 10^4 \text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ であった。さらに、ガス拡散電極 a と同様にして多孔性材料 b からガス拡散電極 b を得た。

（2）高分子電解質型燃料電池の製造

同一の大きさのガス拡散電極 a およびガス拡散電極 b を、それら電極より一回り外寸の大きい水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュポン社製のナフィオン 112）の両面に、触媒層を備えた面がそれぞれ水素イオン伝導性高分子電解質膜と向き合うようにして重ね合わせた。さらに、厚み $250 \mu\text{m}$ のシリコーンゴム製ガスケットを両面に位置合わせした後、 130°C 、5分間のホットプレスを行ってMEAを得た。

ついで、MEAの両側にセパレータ板を配置して単セルを作製し、単セルを4個積層して電池スタック（本発明の高分子電解質型燃料電池）を得た。セパレータ板としては、厚さ4mmのカーボン製で、気密性を有するものを用いた。また、ガス拡散電極と接する表面には、幅2mm、深さ1mmのガス流路を切削加工により形成した。

電池スタックの上部および下部には、SUS304製の金属端板を配して固定した。ガス拡散電極aにおいては、そのR₁側がセパレータ板のガス流路の入口側に位置し、また、L₁側がガス流路の出口側に位置するように配置した。

つづいて、ガス拡散電極a側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって空気を供給し、また、ガス拡散電極b側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって水素を供給し、酸素利用率40%、水素利用率70%、水素加湿バブラー温度85℃、空気加湿バブラー温度65℃、および電池温度75℃の条件で燃料電池を運転した。

その結果、高分子電解質型燃料電池は3000時間以上の長期にわたり初期電圧を維持し、運転動作は非常に安定したものであった。この原因は、本実施例の高分子電解質型燃料電池では、高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、また生成水による過剰な水分を安全かつ速やかに排出することができたからであった。

なお、気孔面積は実施例に記載したものに限定されるものではなく、R₁側に比べ、L₁側で大きくなっていれば高分子電解質型燃料電池を安定して運転することができた。

実施例2

(1) ガス拡散電極の製造

本実施例においては、図5に示す上記実施の形態2に係るガス拡散電極を作製した。まず、アセチレンブラック10g、フッ素樹脂（ダイキン工業(株)製のD-1）2gおよびエタノール50gを混合して攪拌し、フッ素樹脂中にアセチレンブラックが分散した分散液aを調製した。

つぎに、実施例1で用いた多孔性材料bの一端から他端に向け、分散液aの量が異なる状態となるようにスクリーン印刷した。分散液aの量

は、印刷する際のスキージの押し込み圧を多孔性材料 b の一端から他端に向かって変えることによって調整した。この印刷により、分散液 a は多孔性材料 b 中にしみ込んだ。

ついで、分散液 a を含浸させた多孔性材料 b を 350℃ で焼成し、ガス拡散層 c を得た。ガス拡散層 c の表面を光学顕微鏡で観察したところ、その気孔内にフッ素樹脂が保持され、またそのフッ素樹脂中にアセチレンブラックが分散・保持されていた。さらに、ガス拡散層の一端 (R₂側) から他端 (L₂側) に向かってアセチレンブラックおよびフッ素樹脂の量が多くなっていることが確認できた。

また、得られたガス拡散層 c を R₂側と L₂側に分割し、それぞれの透水量を評価したところ、R₂側が $0.8 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であり、L₂側が $1.8 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であった。すなわち、R₂側の透水量が低下しており、L₂側の透水量が増加していることがわかった。

ついで、3 μm 以下の粒径を有するカーボン粉末 (オランダ国、AKZO chemie 社製のケッチェンブラック EC) を、塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末の表面に白金触媒を担持させた触媒体を得た。このとき、カーボンと担持した白金の重量比は 1 : 1 とした。

ついで、得られた触媒体を高分子電解質のアルコール分散液 (旭硝子 (株) 製のフレミオン) 中に分散させてスラリーを得、このスラリーを前記ガス拡散層 c の片面に均一に塗布して触媒層を形成し、ガス拡散電極 c を得た。

(2) 高分子電解質型燃料電池の製造

同一の大きさのガス拡散電極 c およびガス拡散電極 b を、それら電極より一回り外寸の大きい水素イオン伝導性高分子電解質膜 (米国デュポン社製のナフィオン 112) の両面に、触媒層を備えた面がそれぞれ水素イオン伝導性高分子電解質膜と向き合う様にして重ね合わせた。さら

に、厚み $250\mu\text{m}$ のシリコンゴム製ガスケットを両面に位置合わせした後、 130°C 、5分間のホットプレスを行いMEAを得た。

ついで、MEAの両側にセパレータ板を配置して単セルを作製し、単セルを4個積層して電池スタック（本発明の高分子電解質型燃料電池）を得た。セパレータ板としては、厚さ 4mm のカーボン製で、気密性を有するものを用いた。また、ガス拡散電極と接する表面には、幅 2mm 、深さ 1mm のガス流路を切削加工により形成した。

電池スタックの上部および下部には、SUS304製の金属端板を配して固定した。ガス拡散電極cは、そのR側がセパレータ板のガス流路の入口側に位置し、また、L側がガス流路の出口側に位置するように配置した。

つづいて、ガス拡散電極c側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって空気を供給し、また、ガス拡散電極b側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって水素を供給し、酸素利用率 40% 、水素利用率 70% 、水素加湿バブラー温度 85°C 、空気加湿バブラー温度 65°C 、および電池温度 75°C の条件で燃料電池を運転した。

その結果、高分子電解質型燃料電池は 3000 時間以上の長期にわたり初期電圧を維持し、運転動作は非常に安定したものであった。この原因は、本実施例の高分子電解質型燃料電池では、高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、生成水による過剰な水分を安全かつ速やかに排出することができたことにあった。

実施例 3

(1) ガス拡散電極の製造

本実施例においては、図7に示す上記実施の形態3に係るガス拡散電極を作製した。まず、アセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデ

ンカブラック) 10 g とフッ素樹脂 (ダイキン工業(株)製のD-1) 2 g (固形分として) とを混合・攪拌し、フッ素樹脂中にアセチレンブラックが分散した分散液 b を調製した。

つぎに、実施例 1 で用いた多孔性材料 b の一端から他端に向け、押し込み圧を変えることで分散液 b の塗布量が異なるようにスクリーン印刷した。分散液 b は完全に多孔性材料 b にしみ込むことはなく、上部に塗膜として残存した。

その後、塗布後の多孔性材料 b を 350℃ で焼成してガス拡散層 d を得た。ガス拡散層 d の表面を光学顕微鏡で観察したところ、多孔性材料 b の上部にアセチレンブラックとフッ素樹脂とを含む層が形成され、また、その層の厚みを段差計により測定したところ、ガス拡散層 d の一端 (R₃側) から他端 (L₃側) に向かって薄くなっていることが確認できた (d 1 → d 2)。

また、得られたガス拡散層 d を R₃側と L₃側に分割し、それぞれの透水量を評価した。R₃側の透水量は $0.8 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ で、L₃側の透水量は $1.8 \times 10^4 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であった。すなわち、R₃側の透水量が低下しており、L₃側の透水量が増加していることがわかった。

ついで、3 μm 以下の粒径を有するカーボン粉末 (オランダ国、AKZO chemie社製のケッチェンブラック EC) を、塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末の表面に白金触媒を担持させた触媒体を得た。このとき、カーボンと担持した白金の重量比は 1 : 1 とした。

ついで、得られた触媒体を高分子電解質のアルコール分散液 (旭硝子(株)製のフレミオン) 中に分散させてスラリーを得、このスラリーを前記ガス拡散層 d の片面に均一に塗布して触媒層を形成し、ガス拡散電極 d を得た。

(2) 高分子電解質型燃料電池の製造

同一の大きさのガス拡散電極 d およびガス拡散電極 b を、それら電極より一回り外寸の大きい水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュポン社製のナフィオン 112）の両面に、触媒層を備えた面がそれぞれ水素イオン伝導性高分子電解質膜と向き合うようにして重ね合わせた。さらに、厚み 250 μm のシリコーンゴム製ガスケットを両面に位置合わせした後、130℃、5分間でホットプレスし、MEAを得た。

ついで、MEAの両側にセパレータ板を配置して単セルを作製し、単セルを4個積層して電池スタック（本発明の高分子電解質型燃料電池）を得た。セパレータ板としては、厚さ4mmのカーボン製で、気密性を有するものを用いた。また、ガス拡散層と接する表面には、幅2mm、深さ1mmのガス流路を切削加工により形成した。

電池スタックの上部および下部には、SUS304製の金属端板を配して固定した。ガス拡散電極 d は、そのR₃側がセパレータ板のガス流路の入口側に位置し、また、L₃側がガス流路の出口側に位置するように配置した。

つづいて、ガス拡散電極 d 側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって空気を供給し、また、ガス拡散電極 b 側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって水素を供給し、酸素利用率40%、水素利用率70%、水素加湿バブラー温度85℃、空気加湿バブラー温度65℃、および電池温度75℃の条件で燃料電池を運転した。

その結果、高分子電解質型燃料電池は3000時間以上の長期にわたり初期電圧を維持し、運転動作は非常に安定したものであった。この原因は、本実施例の高分子電解質型燃料電池では、高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、生成水による過剰な水分を安全かつ速やかに排出することができたことにある。

実施例 4

(1) ガス拡散電極の製造

本実施例においては、図 9 に示す上記実施の形態 4 に係るガス拡散電極を作製した。まず、平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のアセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック） 10g およびフッ素樹脂（ダイキン工業（株）製の D-1） 2g を混合・攪拌し、フッ素樹脂中にアセチレンブラックが分散した分散液 c を調製した。また、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のアセチレンブラック 10g およびフッ素樹脂（ダイキン工業（株）製の D-1） 2g を混合・攪拌し、フッ素樹脂中にアセチレンブラックが分散した分散液 d を調製した。

分散液 c を多孔性材料 b に一定の押し込み圧でスクリーン印刷した後、続けて分散液 d を多孔性材料 b にその一端から他端に向け押し込み圧を変え、分散液 d の塗布量を変えつつスクリーン印刷した。

ついで、塗布後の多孔性材料 b を 350°C で焼成し、ガス拡散層 e を得た。ガス拡散層 e の表面を光学顕微鏡で観察したところ、多孔性材料 b の上部にアセチレンブラックとフッ素樹脂からなる層が形成され、またその層内において平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のアセチレンブラックはガス拡散層 e の面内で均一に存在するが、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のアセチレンブラックは、ガス拡散層 e の一端（R₄側）から他端（L₄側）に向け少なくなっていることが確認できた。

また、得られたガス拡散層 e を R₄側と L₄側に分割し、それぞれの透水量を評価した。R₄側の透水量は $0.8 \times 10^4 \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ で、L₄側の透水量は $1.8 \times 10^4 \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ であった。すなわち、R₄側の透水量が低下しており、L₄側の透水量が増加していることがわかった。

ついで、 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するカーボン粉末（オランダ国、AKZO chemie社製のケッチェンブラック EC）を、塩化白金酸水溶液に浸漬し、

還元処理によりカーボン粉末の表面に白金触媒を担持させた触媒体を得た。このとき、カーボンと担持した白金の重量比は1：1とした。

ついで、得られた触媒体を高分子電解質のアルコール分散液中に分散させてスラリーを得、このスラリーを前記ガス拡散層 e の片面に均一に塗布して触媒層を形成し、ガス拡散電極 e を得た。

(2) 高分子電解質型燃料電池の製造

同一の大きさのガス拡散電極 e およびガス拡散電極 b を、それら電極より一回り外寸の大きい水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュポン社製のナフィオン 112）の両面に、触媒層を備えた面がそれぞれ高分子電解質と向き合うように重ね合わせた。さらに、厚み 250 μm のシリコーンゴム製ガスケットを両面に位置合わせした後、130℃、5分間の条件でホットプレスを行いMEAを得た。

ついで、MEAの両側にセパレータ板を配置して単セルを作製し、単セルを4個積層して電池スタック（本発明の高分子電解質型燃料電池）を得た。セパレータ板としては、厚さ4mmのカーボン製で、気密性を有するものを用いた。また、ガス拡散層と接する表面には、幅2mm、深さ1mmのガス流路を切削加工により形成した。

電池スタックの上部および下部には、SUS304製の金属端板を配して固定した。ガス拡散電極 e は、そのR側がセパレータ板のガス流路の入口側に位置し、また、L側がガス流路の出口側に位置するように配置した。

つづいて、ガス拡散電極 e 側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって空気を供給し、また、ガス拡散電極 b 側のセパレータ板のガス流路の入口側から出口側に向かって水素を供給し、酸素利用率40%、水素利用率70%、水素加湿バブラー温度85℃、空気加湿バブラー温度65℃、および電池温度75℃で燃料電池を運転した。

その結果、高分子電解質型燃料電池は3000時間以上の長期にわたり初期電圧を維持し、安定な運転動作を示すものであった。この原因は、本実施例の高分子電解質型燃料電池では、高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、生成水による過剰な水分を安全かつ速やかに排出することができたことにあった。

比較例

ガス拡散電極を2枚のガス拡散電極bに変えた以外は全く実施例記載の同様の操作で高分子電解質型燃料電池を製造した。こうして完成した高分子電解質型燃料電池を実施例と記載と同一の条件で運転したところ、電圧は約1mV/1hの割合で低下し、運転動作は不安定なものであった。

この原因は、この高分子電解質型燃料電池では、MEA内部の水管理が不十分で、入口側での水素イオン伝導性高分子電解質膜の乾燥、または出口側でのフラッディングによるガス拡散阻害がおこっているためであった。

実施例5

まず最初に、白金担持カーボン粉末（白金50重量%）に、5重量%のNafion溶液（米国アルドリッチ社製）および水を所定の割合で混合し、触媒層インクを作製した。この触媒層インクを5つに分け、ビーズミル分散機（独国、GETZMANN社製：Dispermat SL-C12Z）を用い、それぞれメジアン径が0.05 μ m、0.1 μ m、5 μ m、10 μ mおよび20 μ mの5種類の白金担持カーボン粉末を含む触媒層インクA、B、C、DおよびEを得た。

これらのインクを、図14に示す塗布装置101を用い、基材104

上に塗布した。この基材104としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルム（厚み50 μ m、幅250mm）を使用した。初めにタンク102に触媒層インク106を入れ、塗布装置101の巻出し部103からPETフィルムを送り、塗布を行った。また、触媒層インク106は、タンク102からスリット状のノズル107を経てフィルム上に塗布される。このときのノズルとフィルムとの間のギャップは50～250 μ mに設定し、送り速度は1m/分に設定した。触媒層が塗布されたPETフィルムを、温度60 $^{\circ}$ Cに設定された乾燥室108に送ることによりフィルム上に触媒層を形成した。

つぎに、触媒層インクAを用いて作製した触媒層A、触媒層インクBを用いて作製した触媒層B、触媒層インクCを用いて作製した触媒層C、触媒層インクDを用いて作製した触媒層D、および触媒層インクEを用いて作製した触媒層Eの面内空隙率を測定した。空隙率は、画像処理（2値化処理、測定範囲約30mm²、Image Analyzer V10：東洋紡績株式会社）を行って求めた。表1に触媒層A～Eの空隙率を示す。

表1

	メジアン径（ μ m）	空隙率（%）
触媒層A	0.05	0.05
触媒層B	0.1	1.5
触媒層C	5	4
触媒層D	10	15
触媒層E	20	18

これらの触媒層A～Dを、高分子電解質膜（Nafion112、デュポン製）を挟んで、ホットプレスを用いて接合体A～Eを得た。つぎ

に、これら接合体を、ガスケットを介してカーボンペーパー（東レ（株）製のTGP-H-120）で挟み込み、電解質膜－電極接合体A～Eを含む単電池（本発明の燃料電池）A～Eを作製した。これらを単電池試験装置にセットし各電池特性を調べた。作製した単電池には、燃料極に改質模擬ガス（二酸化炭素25%、一酸化炭素50ppm、水素バランスガス）を供給し、空気極には空気を供給し、電池温度80℃、燃料利用率80%、空気利用率40%、改質模擬ガスを75℃の露点となるように加湿、および空気を60℃の露点になるように加湿という条件で燃料電池を運転した。

図15に、それぞれの電池の電流－電圧特性を示した。これより空隙率が最も低い触媒層Aを用いた単電池Aの性能は他の電池に比べて、高電流密度域での特性が低下していることがわかった。また、空隙率が最も高い触媒層Eを用いた単電池Eの性能は、全体的に電池特性が低下することがわかった。

また、図15における電流密度が 0.7 A/cm^2 時の各電池の電池電圧と、各電池に用いている触媒層の空隙率の関係を図16に示した。これより、触媒層の面内空隙率が低すぎても、逆に高くなりすぎても電池性能が低下することがわかった。また、触媒層の面内空隙率が0.1～15%程度で高性能な電池を提供できることがわかった。

つぎに、触媒層インクCを用い、乾燥温度をそれぞれ40℃、60℃および80℃に設定し、上記と同様にして触媒層C1、C2およびC3を作製し、空隙率の測定を行った。この結果、60℃では4%であった空隙率が乾燥温度40℃のC1では2%、乾燥温度80℃のC3では6%となることがわかった。これらの触媒層を用いて作製した単電池の性能を調べたところ、先の単電池Cと同様の性能を示した。

以上のことにより、空隙率の小さい触媒層では、高い電流密度で運転

した時に触媒層内に生成水が滞留して反応ガスの拡散を阻害してしまうため、電池特性が低下したと考えられる。また、空隙率の高い触媒層では、触媒層の厚みが全体的に大きくなり、高分子電解質近傍での触媒が不足し、反応面積が低下してしまうためと考えられる。

これら中間の空隙率を有する触媒層は、適度な空隙率（0.1～15%）を保持しているため、高分子電解質近傍での触媒量が不足することなく、電池反応によって生成した生成水が、この空隙から速やかにガス拡散層であるカーボンペーパーに排出され、反応ガスの拡散を阻害しなくなるために高い電池特性を示したものと考えられる。

本方法を用いれば、触媒層インクの大径径を変え、触媒層の面内空隙率を制御することで触媒の利用効率を低下させずに、高性能な電池を得ることができる。また、乾燥温度を制御することで、空隙率を変えることもできる。さらに、空隙率を制御することで燃料電池の使用用途に合わせた設計も可能となる。

なお、本実施例では、基材にPETフィルムを用いたが、ポリプロピレン（PP）フィルムなども用いることができる。基材はこれらに限られるものではない。また、ガス拡散層となるカーボンペーパー上に直接触媒層インクを塗布して作製することもできる。また、触媒層インクの組成、電極インクの組成、および乾燥条件なども上記実施例に限るものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で選択することができる。

実施例 6

まず、実施例 5 で使用した塗布装置 101 に付属している乾燥室を設計変更して前段と後段の 2 段に分け、第 1 の乾燥室および第 2 の乾燥室の乾燥温度をそれぞれ独立して制御し得るようにした。

つぎに、実施例 5 で使用した触媒層インク B を用い、他の条件は実施

例 5 と同じにして、設計変更した塗布装置 1 0 1 で塗布を行った。このとき、乾燥条件を変えて、触媒層 B 1 ~ B 4 を作製し、実施例 5 と同様に触媒層面内の空隙率を測定した。このときの乾燥温度と触媒層面内空隙率の関係を表 2 に示した。

表 2

	乾燥温度 (°C)		空隙率 (%)
	第 1 乾燥室	第 2 乾燥室	
触媒層 B 1	4 0	8 0	0 . 0 6
触媒層 B 2	6 0	8 0	2 . 0
触媒層 B 3	8 0	8 0	7 . 5
触媒層 B 4	9 5	8 0	1 6

これにより、同じ触媒層インクを用いても、乾燥温度を制御することにより、触媒層の面内空隙率を制御できることがわかった。これは乾燥条件を変えることで、触媒層中の高分子電解質と触媒担持カーボン粒子の凝集性が変化し、触媒層面内のクラック状の空隙が変化するためと考えられる。

これらの触媒層 B 1 ~ B 4 を用い、実施例 5 と同様に単電池 B 1 ~ B 4 を作製して電池特性を調べた。電池の試験条件は実施例 5 と同じとした。これらの単電池の電流 - 電圧電池特性を図 1 7 に示す。

これにより、触媒層面内の空隙率が小さい触媒層 B 1 を用いた単電池 B 1 では、高電流密度域の特性が低下することがわかる。触媒層 B 1 の場合、前段の乾燥温度が低いために、空隙率の低い触媒層が形成されるという利点はあるが、高い電流密度で運転したときに、触媒層内に生成水が滞留し、反応ガスの拡散を阻害してしまうため、電池の性能が低下する。

これとは逆に、触媒層 B 4 の場合、前段の乾燥温度が後段よりも高くなっているために、前段で急激な溶媒揮発が発生し、触媒層面内の空隙率が大きくなる。これにより、空隙率は大きくなるが、触媒層の厚みが全体的に大きくなり、高分子電解質近傍での触媒が不足し、反応面積が低下してしまう。このため、電池性能が低下すると考えらる。

これらの中間の空隙率を持つ触媒層 B 2 および B 3 では、前段の乾燥温度が後段よりも低く設定しており、適度な空隙率を持つ触媒層が得られ、電池反応によって生成した生成水が、この空隙から速やかに、ガス拡散層であるカーボンペーパーに排出されることにより、反応ガスの拡散を阻害しなくなるため、高い電池特性を示したものと考えられる。

本発明の方法を用いれば、触媒層インク塗布後の乾燥温度を制御することにより、適度な空隙率を有する触媒層を得ることができる。これにより従来より高性能な電池を提供できる。

産業上の利用の可能性

以上のように、多孔性材料を用いたガス拡散層の構成を、例えば、多孔性材料の気孔の面積がガス拡散層の一端から他端に向かって大きくすることで、ガス拡散層の面内での透水機能を調整でき、MEA内において高分子電解質を湿潤状態に保ちつつ、また生成水による過剰な水分を速やかに排水することができる。また、このガス拡散層を利用してガス拡散電極を構成し、高分子電解質型燃料電池を製造することで長期にわたり安定な運転動作を示す高分子電解質型燃料電池が実現できる。

請 求 の 範 囲

1. 多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備し、面内において水分を均一に保持することのできるガス拡散電極。
2. 前記ガス拡散層の前記触媒層側の面において、前記ガス拡散層の気孔の面積が前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって大きくなっていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のガス拡散電極。
3. 前記ガス拡散層の気孔に導電性粒子を含有する高分子材料が含まれ、前記気孔に含まれる高分子材料の量が前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって少なくなっていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のガス拡散電極。
4. 前記ガス拡散層と前記触媒層との間に、少なくとも導電性粒子および高分子材料を含む導電性高分子層を有し、前記導電性高分子層の厚みが前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって薄くなっていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のガス拡散電極。
5. 前記ガス拡散層と前記触媒層との間に、粒径の異なる2種の導電性粒子および高分子材料を含む導電性高分子層を有し、粒径の小さい導電性粒子の含有率が前記ガス拡散電極の一端から他端に向かって小さくなっていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のガス拡散電極。
6. 炭素材料と高分子材料と溶媒を混合して溶液を製造する工程、前記溶液をガス拡散層の一端から他端に向けて溶液量に変化するよう塗布する工程、前記溶液を塗布したガス拡散層を熱処理する工程を含むガス拡散電極の製造方法。
7. 平均粒径の異なる炭素材料と溶媒を混合して第1の溶液および第2の溶液を製造する工程、前記第1の溶液をガス拡散層の一端から他端に向けて塗布する工程、前記第1の溶液を塗布したガス拡散層の上に、

前記第 2 の溶液をガス拡散層の一端から他端に向けて溶液量に変化するよう塗布する工程、前記溶液を塗布したガス拡散層を熱処理する工程を含むガス拡散電極の製造方法。

8. 水素イオン伝導性高分子電解質膜と、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備しかつ前記触媒層が前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に面するように前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む第 1 のガス拡散電極および第 2 のガス拡散電極と、前記第 1 のガス拡散電極に酸化剤ガスを供給・分配するガス流路を有する第 1 のセパレータ板および前記第 2 のガス拡散電極に燃料ガスを供給・分配するガス流路を有する第 2 のセパレータ板とを含む単電池複数個を積層してなり、

前記第 1 のガス拡散電極が請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載のガス拡散電極で構成され、前記第 1 のガス拡散電極の前記一端が前記第 1 のセパレータのガス流路の入口側に位置し、前記他端が出口側に位置することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

9. 水素イオン伝導性高分子電解質膜と、多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備しかつ前記触媒層が前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に面するように前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む第 1 のガス拡散電極および第 2 のガス拡散電極と、前記第 1 のガス拡散電極に酸化剤ガスを供給・分配するガス流路を有する第 1 のセパレータ板および前記第 2 のガス拡散電極に燃料ガスを供給・分配するガス流路を有する第 2 のセパレータ板とを含む単電池複数個を積層してなり、

前記触媒層が、前記ガス拡散層と接触する面から前記触媒層の内部に向かって前記酸化剤ガスまたは燃料ガスが流通するガス拡散用空隙を有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

10. 触媒粒子を担持した炭素粒子と水素イオン伝導性高分子電解質と溶媒とを含む触媒インクを塗布する工程、および塗布した前記触媒イ

ンクを異なる2種類以上の温度に加熱して乾燥して触媒層を形成する工程を含む請求の範囲第9項記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

FIG. 1

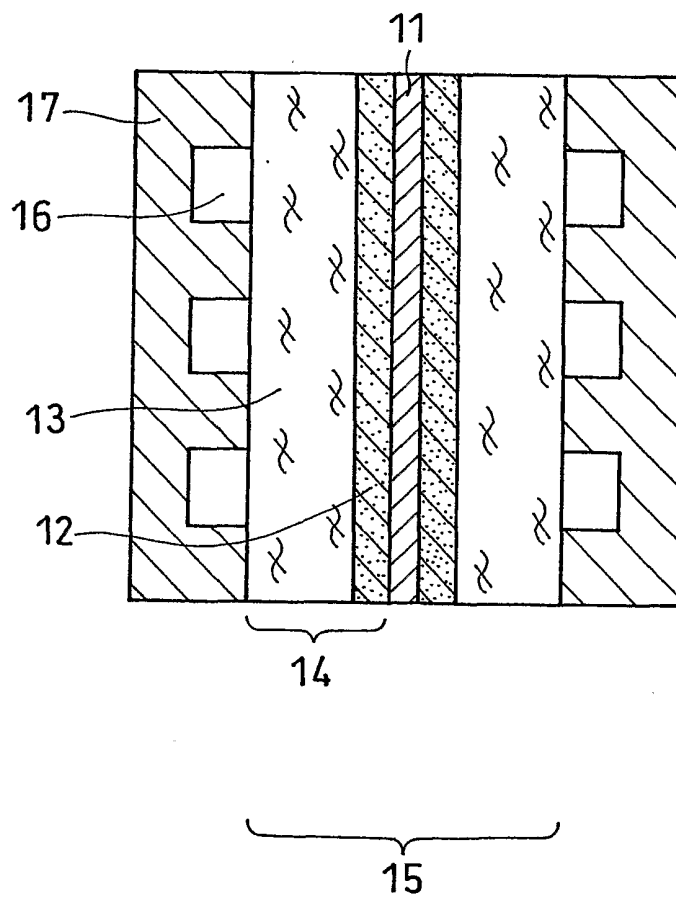


FIG. 2

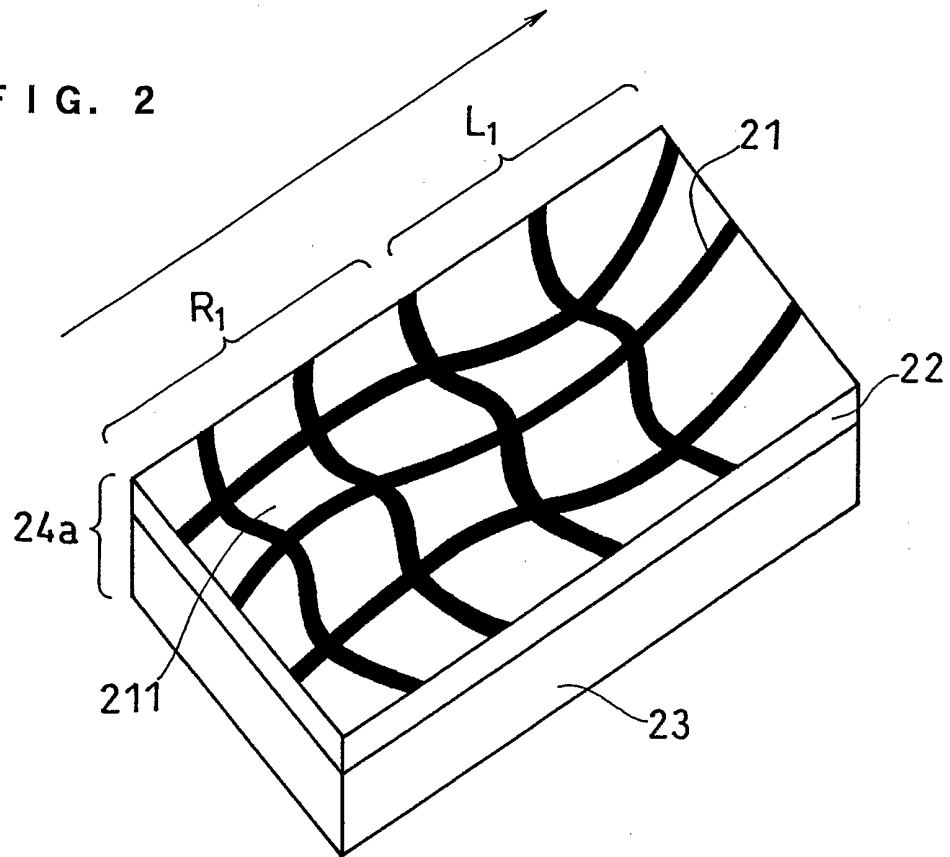


FIG. 3

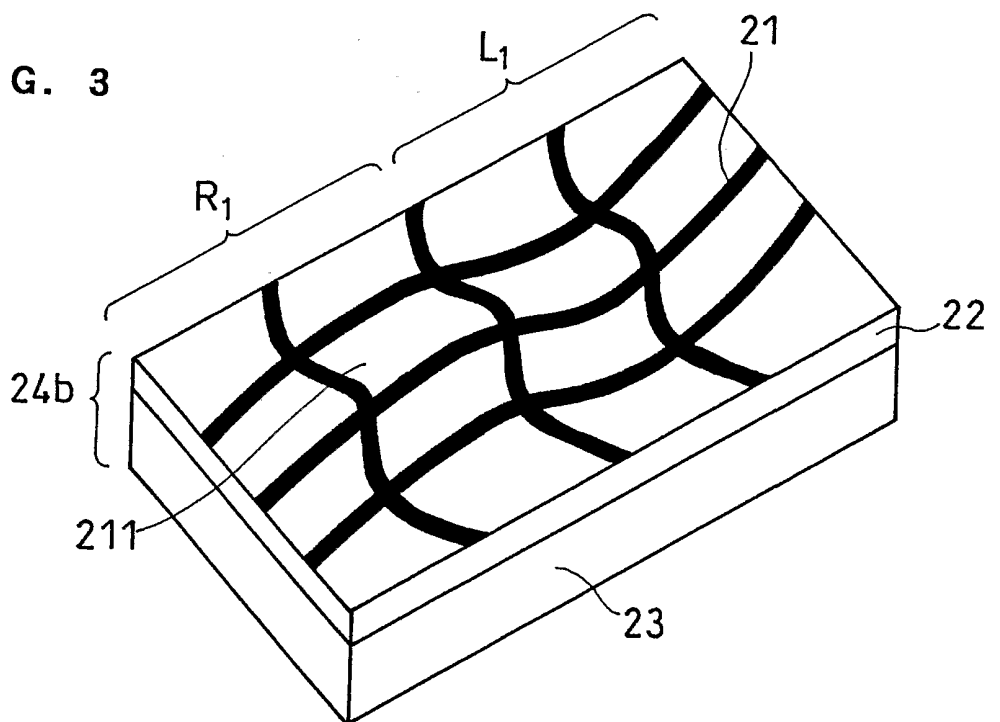


FIG. 4

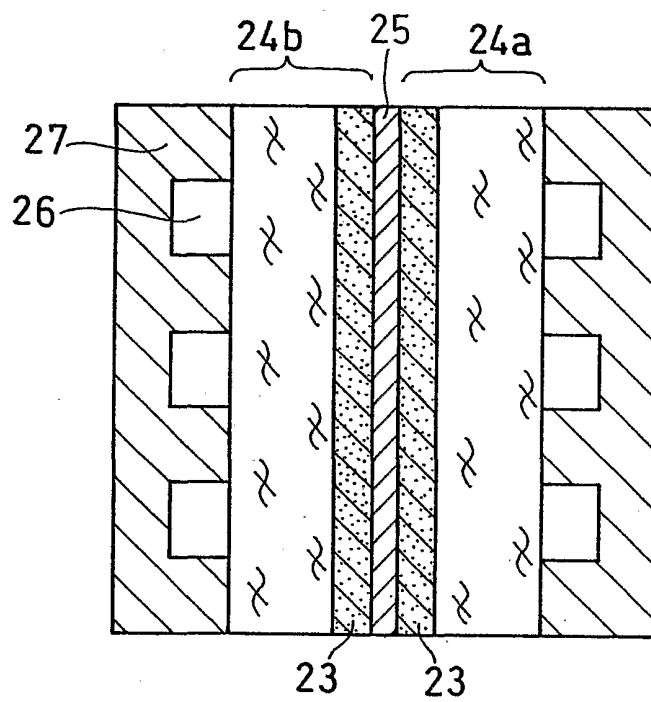


FIG. 7

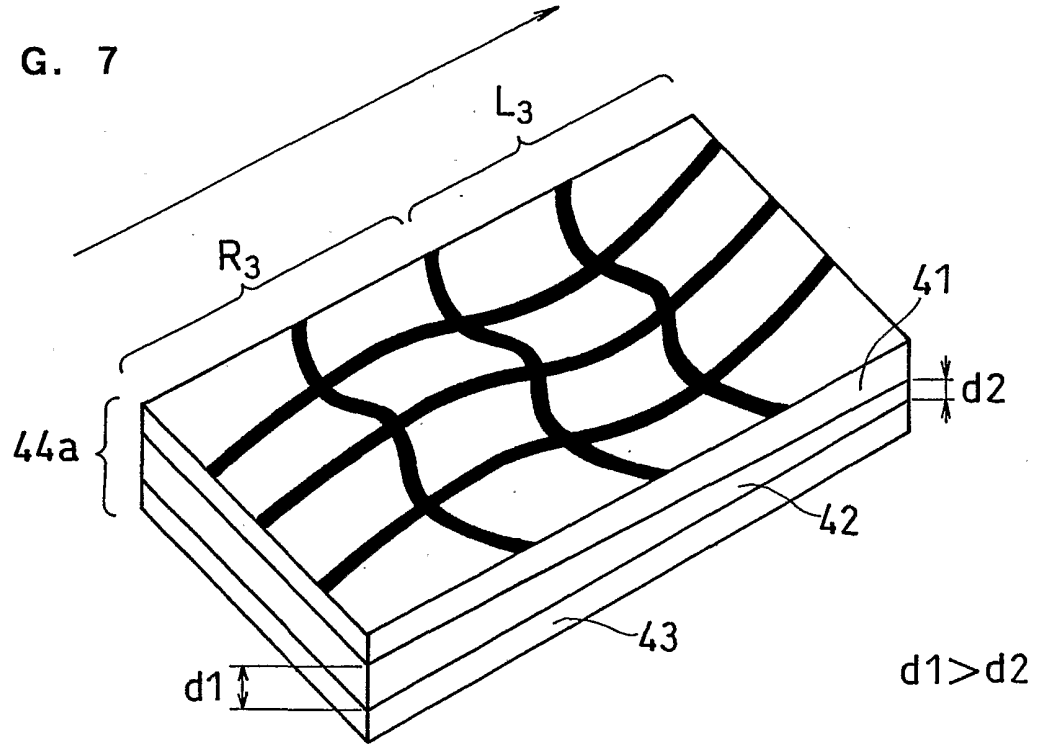


FIG. 8

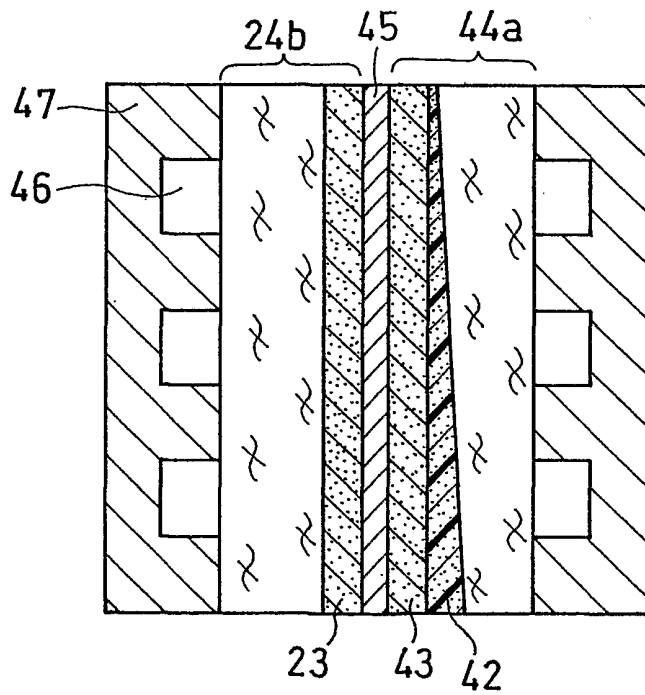


FIG. 9

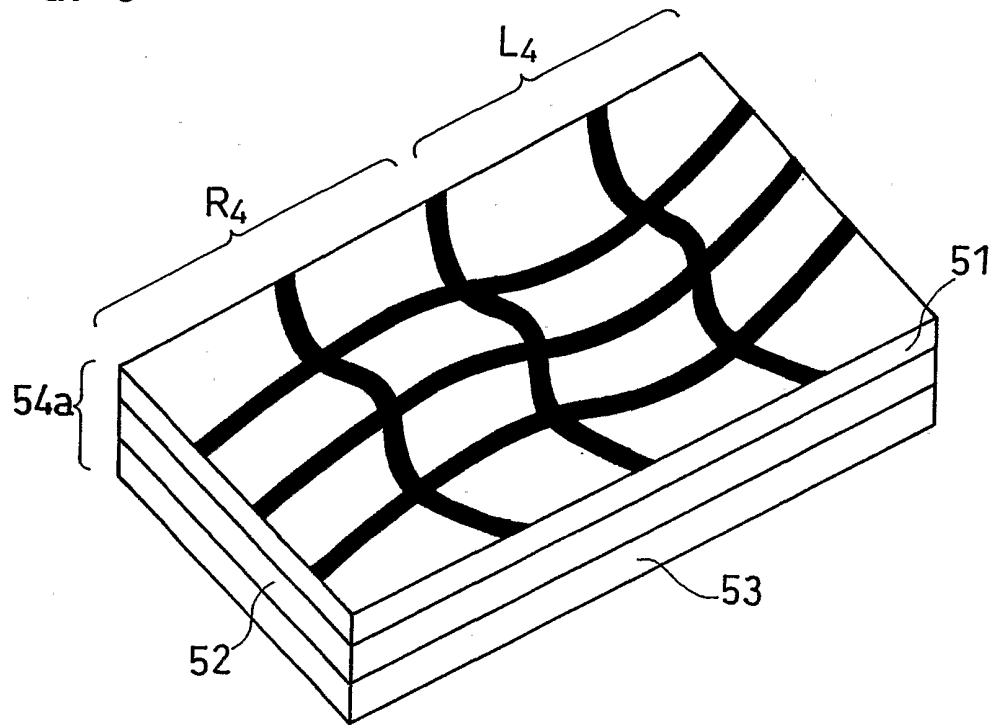


FIG. 10

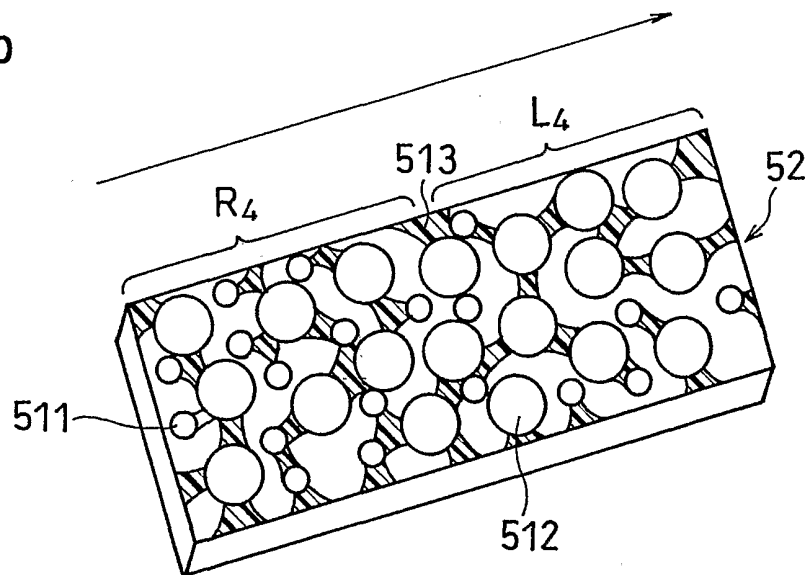


FIG. 11

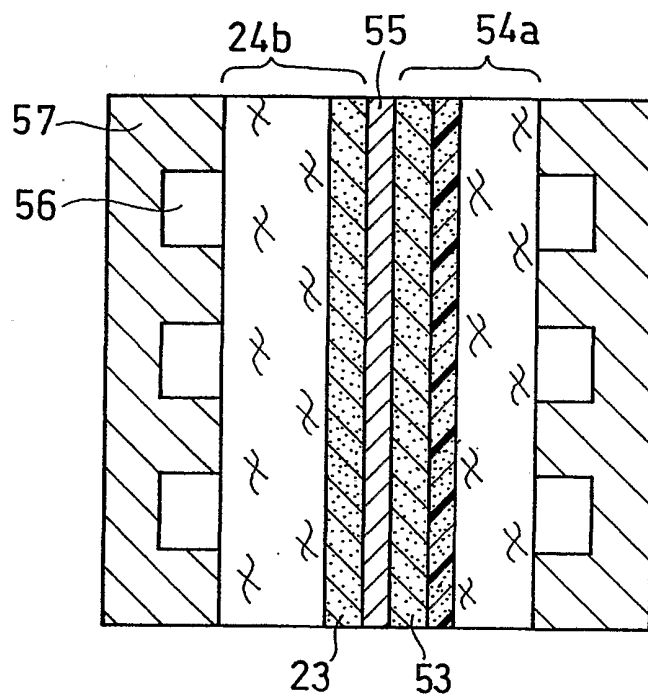


FIG. 12

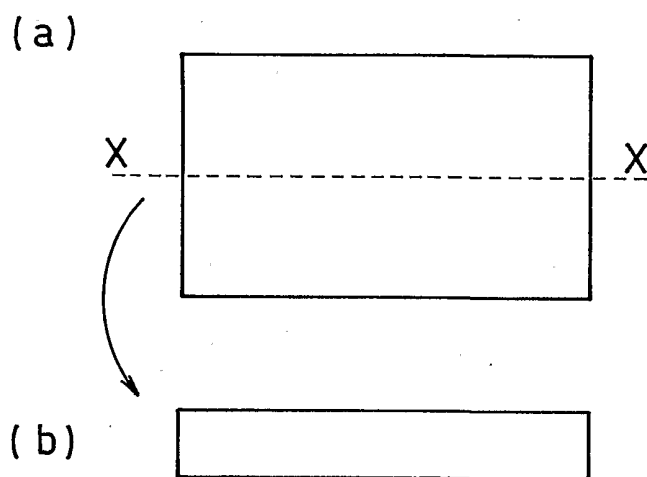


FIG. 13

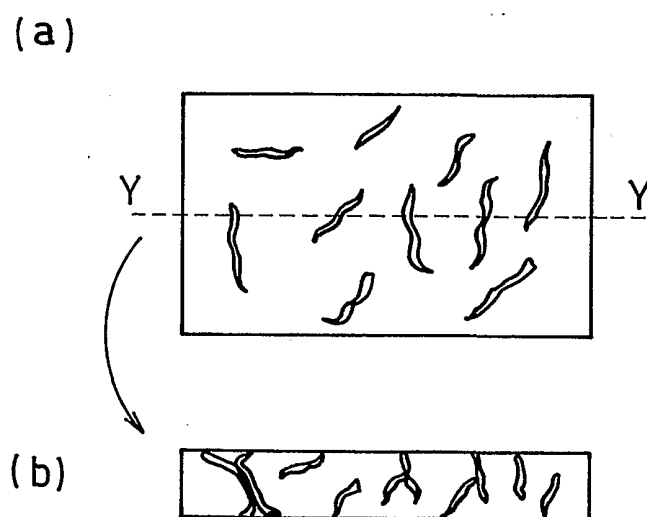


FIG. 14

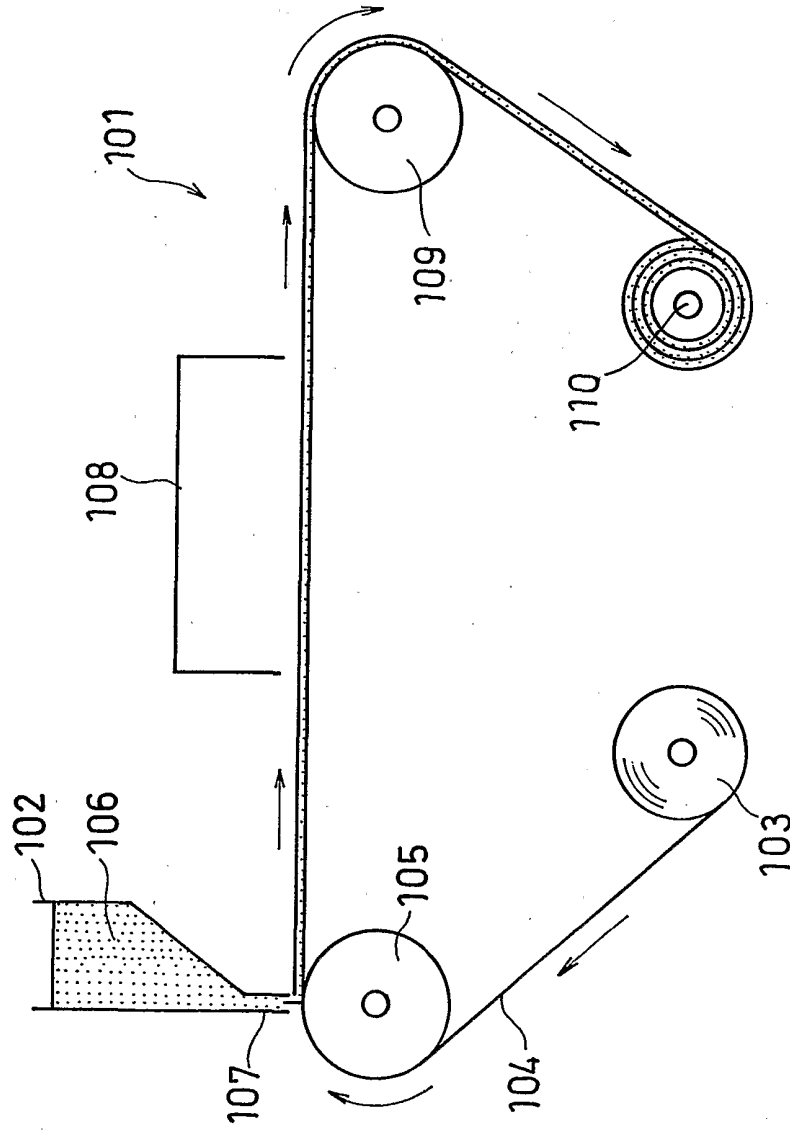
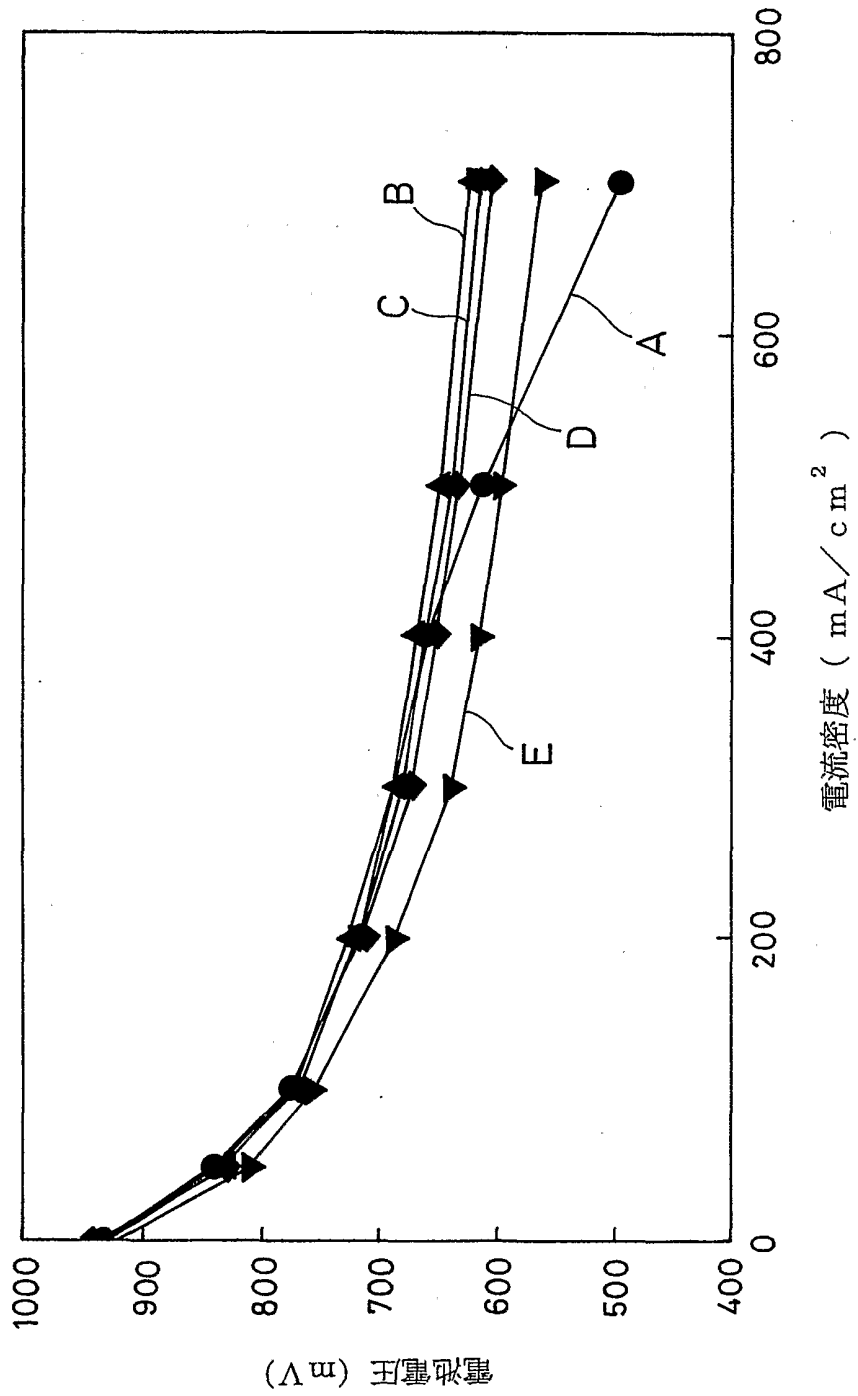
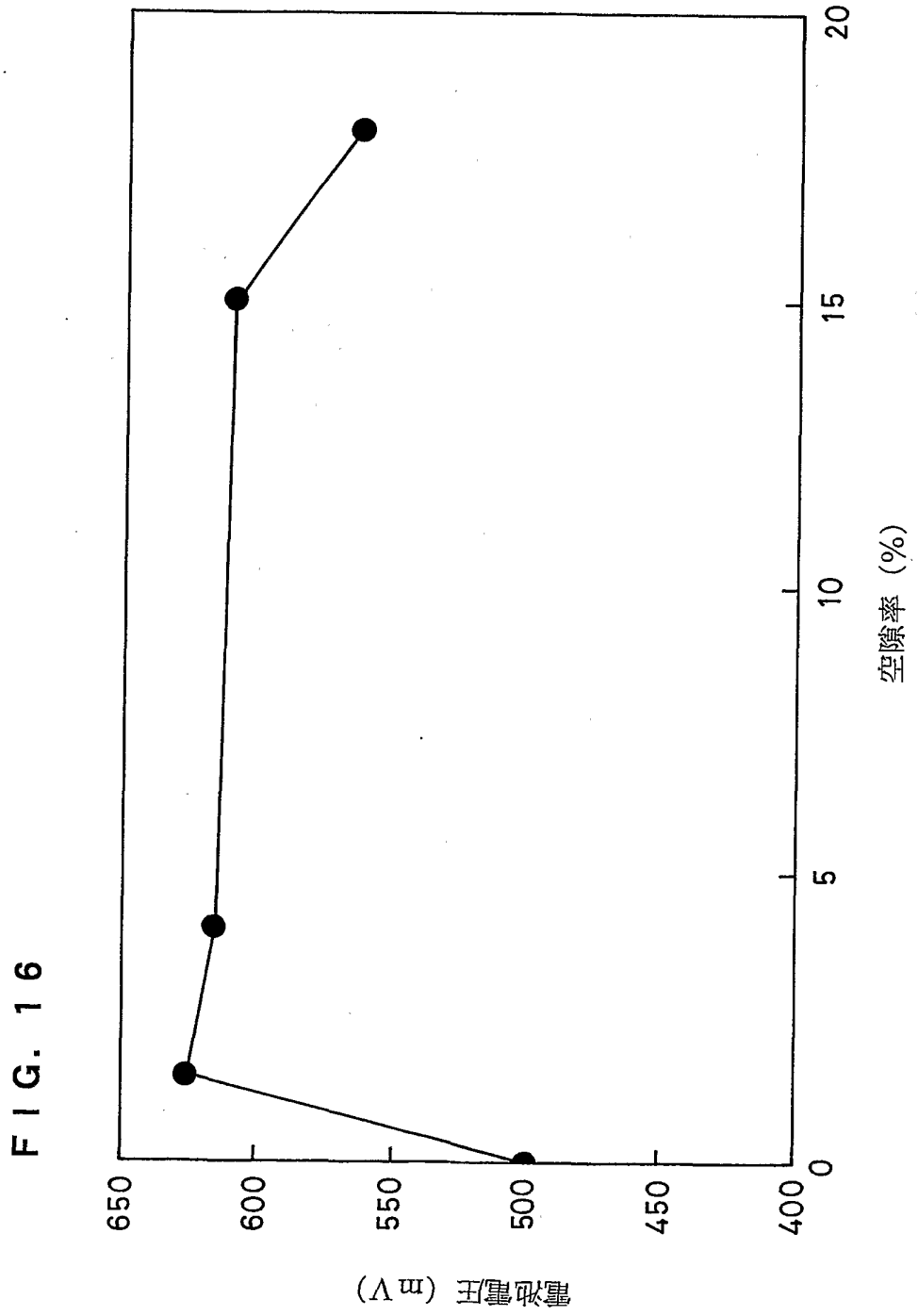
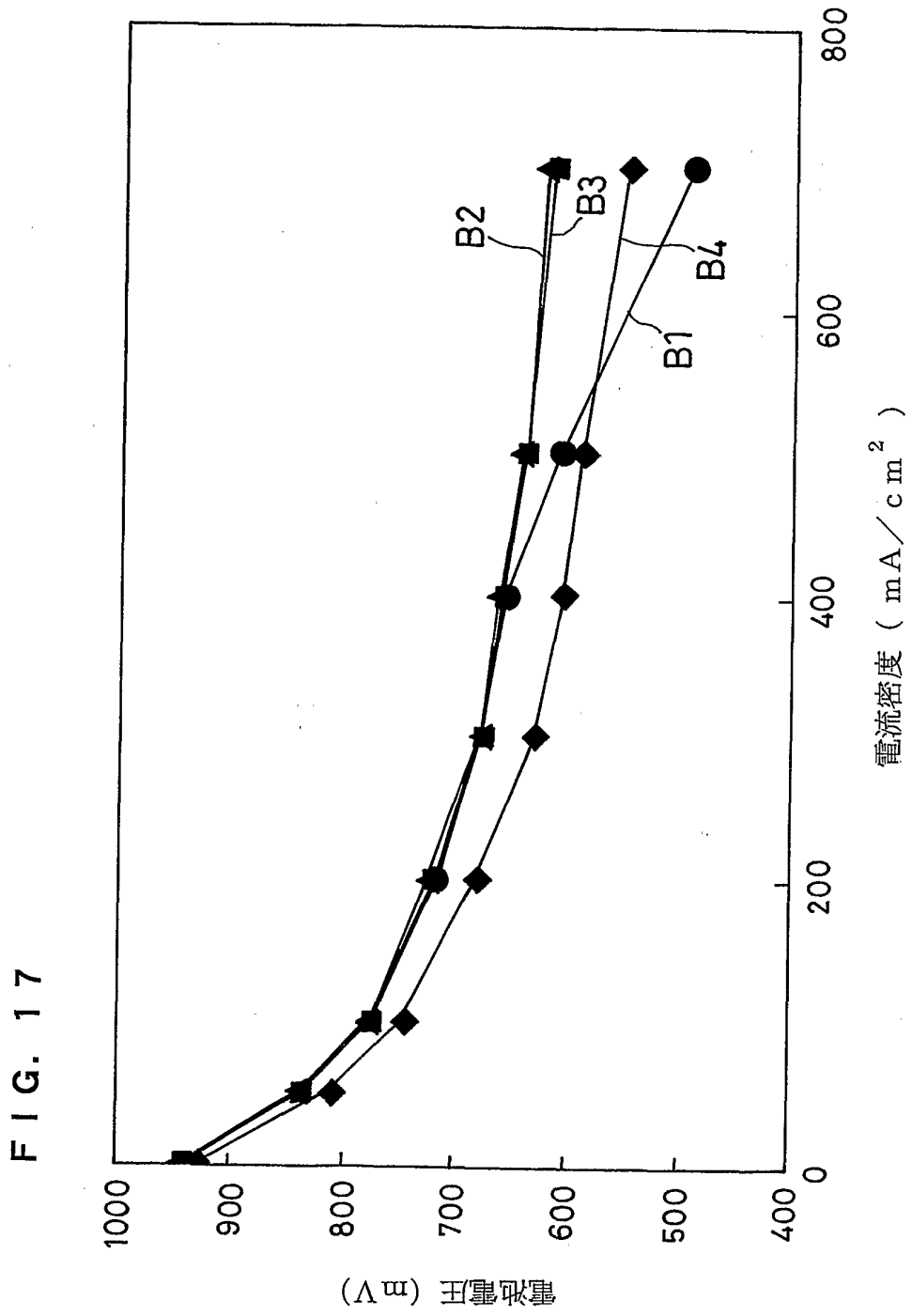


FIG. 15







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/02045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M4/86, 4/88, 8/10 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) Int.Cl ⁷ H01M4/86, 4/88, 8/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y A	JP 2001-57218 A (Toshiba Corp.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims; Par. Nos. [0007] to [0009], [0063] to [0069]; Figs. 7 to 8 (Family: none)	1, 2, 8, 9 10 3-7		
X Y	JP 9-283153 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 31 October, 1997 (31.10.97), Claims; Par. Nos. [0005], [0020] to [0025]; Fig. 1 (Family: none)	1, 8, 9 10		
X	JP 8-264192 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 11 October, 1996 (11.10.96), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009], [0017] to [0026]; Fig. 1 (Family: none)	1, 2		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;"> * 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 document 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 </td> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* 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 document 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 "&" document member of the same patent family
* 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 document 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 "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 02 May, 2002 (02.05.02)	Date of mailing of the international search report 21 May, 2002 (21.05.02)			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer			
Facsimile No.	Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-269857 A (Toshiba Corp.), 29 November, 1986 (29.11.86), Claims; page 2, lower right column, line 14 to page 4, lower right column, line 5; Fig. 1 (Family: none)	1
Y	JP 7-254419 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 October, 1995 (03.10.95), Par. No. [0014] (Family: none)	10
Y	US 5935643 A (Korea Institute of Energy Research), 10 August, 1999 (10.08.99), Column 3, lines 42 to 47 & JP 10-302807 A Par. No. [0025]	10
Y	JP 2-162650 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 June, 1990 (22.06.90), Page 4, upper left column, line 11 to page 4, lower left column, line 20 (Family: none)	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02045

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Whereas for a group of inventions to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept, this international application describes seven inventions classified as claim 1, 2, claims 3 and 6, claim 4, claims 5 and 7, claim 8, claim 9 and 10.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02045

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

For a group of inventions to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

A group of inventions described in claims 1-8 are linked only in terms of a subject matter that "a gas diffusion electrode provided with a gas diffusion layer containing a porous material and a catalyst layer, and being capable of keeping water content uniformly in the plane thereof " as described claim 1 itself.


A group of inventions described in claims 9-10 have as special technical features a subject matter that "a catalyst layer has a gas diffusing gap extending from a surface in contact with the gas diffusion layer toward the inside of the catalyst layer, for allowing an oxidizing gas or a fuel gas to flow therethrough", and therefore they are considered to be linked so as to form a single general inventive concept.

Accordingly, inventions in claims 1-8 and inventions in claims 9-10 are not considered to be linked so as to form a single general inventive concept.

Next, the number of groups of inventions, that is the number of inventions described in claims 1-8 and linked so as to form a general inventive concept, will be studied.

Although a group of inventions described in claims 1-8 are linked only in terms of a subject matter that "a gas diffusion electrode provided with a gas diffusion layer containing a porous material and a catalyst layer, and being capable of keeping water content uniformly in the plane thereof " as described claim 1 itself, this subject matter is disclosed in prior-art documents, for example, JP 2001-57218 A (Toshiba Corporation), 2001. 02. 27, JP 9-283153 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 1997. 10. 31, and JP 8-264192 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 1996. 10. 11 and therefore it cannot constitute a special feature and the subject matter in claim 1 cannot link the group of inventions so as to form a general invention; accordingly, it is considered that claim 1 and claim 2, 3, 4, 5, 8 citing claim 1 are different from one another.

Therefore, it is considered that this international application describes seven inventions classified as claim 1, 2, claims 3 and 6, claim 4, claims 5 and 7, claim 8, claim 9 and 10.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M4/86, 4/88, 8/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M4/86, 4/88, 8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-57218 A (株式会社東芝) 2001. 02. 27, 【特許請求の範囲】, 【0007】 - 【0009】,	1, 2, 8, 9
Y	【0063】 - 【0069】, 【図7】 - 【図8】 (ファミリーなし)	10
A		3-7
X	JP 9-283153 A (石川島播磨重工業株式会社) 1997. 10. 31, 【特許請求の範囲】, 【0005】, 【0020】 - 【0025】, 【図1】 (ファミリーなし)	1, 8, 9
Y		10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	02. 05. 02	国際調査報告の発送日
		21.05.02
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X 2930
日本国特許庁 (ISA/JP)	高木 康晴	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3475
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-264192 A (富士電機株式会社) 1996. 10. 11, 【特許請求の範囲】, 【0008】 - 【0009】, 【0017】 - 【0026】, 【図1】 (ファミリーなし)	1,2
X	JP 61-269857 A (株式会社東芝) 1986. 11. 29, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第14行-第4頁右下欄第5行, 第1図 (ファミリーなし)	1
Y	JP 7-254419 A (田中貴金属工業株式会社) 1995. 10. 03, 【0014】 (ファミリーなし)	10
Y	US 5935643 A (Korea Institute of Energy Research) 1999. 08. 10, 第3欄第42-47行 & JP 10-302807 A, 【0025】	10
Y	JP 2-162650 A (三菱電機株式会社) 1990. 06. 22, 第4頁左上欄第11行-第4頁左下欄第20行 (ファミリーなし)	10

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ) に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を持たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、1、2、3と6、4、5と7、8、9と10に区分される7個の発明が記載されていると認める

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要である。

請求の範囲1-8に記載されている一群の発明は、請求の範囲1の記載自体である、「多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備し、面内において水分を均一に保持することのできるガス拡散電極」という事項でのみ連関している。

請求の範囲9-10に記載されている一群の発明は、「触媒層が、ガス拡散層と接触する面から触媒層の内部に向かって酸化剤ガスまたは燃料ガスが流通するガス拡散用空隙を有する」という事項を特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように連関していると認められる。

してみると、請求の範囲1-8に記載されている発明と請求の範囲9-10に記載されている発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

次に、請求の範囲1-8に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

請求の範囲1-8に記載されている一群の発明は、請求の範囲1の記載自体である、「多孔性材料を含むガス拡散層および触媒層を具備し、面内において水分を均一に保持することのできるガス拡散電極」という事項でのみ連関しているものの、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 2001-57218 A (株式会社東芝), 2001.02.27やJP 9-283153 A (石川島播磨重工業株式会社), 1997.10.31やJP 8-264192 A (富士電機株式会社), 1996.10.11等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ず、請求の範囲1に記載の事項では一群の発明を一般的発明を形成するように連関させることはできないから、請求の範囲1とそれを引用する請求の範囲2と3と4と5と8は、互いに、別発明であると認めざるを得ない。

よって、この国際出願の請求の範囲には、1、2、3と6、4、5と7、8、9と10に区分される7個の発明が記載されていると認めざるを得ない。