

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170355 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 5/32 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012306
- (22) 国際出願日: 2017年3月27日(27.03.2017)
- (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 2016-065132 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宇都宮将道(UTSUNOMIYA, Masamichi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 谷村寧昭(TANIMURA, Yasuaki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 釜江俊也(KAMAE, Toshiya); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 浦井純一(URAI, Junichi); 〒5208558 滋賀県大津市園

山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

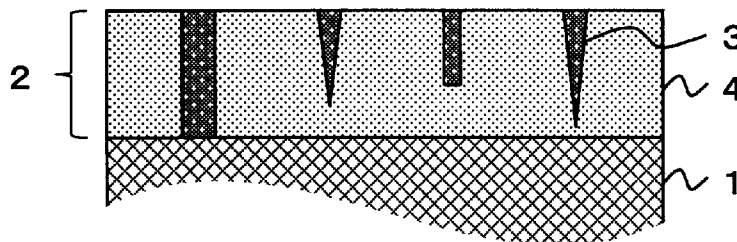
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODE BASE, LAMINATE AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: ガス拡散電極基材、積層体および燃料電池

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a gas diffusion electrode base which achieves a good balance between short-circuit resistance and flooding resistance, while having high durability and good power generation performance. [Solution] A gas diffusion electrode base which comprises a microporous layer 1 on one surface of a conductive porous base, and which is configured such that: the microporous layer 1 has a dense part A and a dense part B; the dense part A is a region that contains a fluororesin and a carbonaceous powder having a primary particle diameter of from 20 nm to 39 nm (inclusive); the dense part A has a thickness of from 30% to 100% (inclusive) when the thickness of the microporous layer 1 is taken as 100%, and has a width of from 10 μm to 200 μm (inclusive); and the dense part B is a region that contains a fluororesin and a carbonaceous powder having a primary particle diameter of from 40 nm to 70 nm (inclusive).

(57) 要約: 【課題】耐短絡性と耐フラッディング性を両立し、耐久性が高く発電性能が良好なガス拡散電極基材を提供する。【解決手段】導電性多孔質基材の片面に微多孔層1を有するガス拡散電極基材であって、微多孔層1は、緻密部Aと緻密部Bとを有し、緻密部Aは、フッ素樹脂、および、1次粒径が20nm以上39nm以下の炭素質粉末を含む領域であり、緻密部Aは、微多孔層1の厚さを100%とした時に、30%以上100%以下の厚さであり、幅が10μm以上200μm以下であり、緻密部Bは、フッ素樹脂、および、1次粒径が40nm以上70nm以下の炭素質粉末を含む領域である、ガス拡散電極基材。



WO 2017/170355 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ガス拡散電極基材、積層体および燃料電池

技術分野

[0001] 燃料電池は、水素と酸素を反応させて水が生成する際に生起するエネルギーを電気的に取り出す機構であり、エネルギー効率がよく、排出物が水しかないことから、クリーンエネルギーとしてその普及が期待されている。本発明は、燃料電池に用いられるガス拡散電極基材に関する。特に、燃料電池の中でも燃料電池車などの電源として使用される高分子電解質型燃料電池に用いるガス拡散電極基材に関する。

背景技術

[0002] 高分子電解質型燃料電池に使用される電極は、高分子電解質型燃料電池において2つのセパレータで挟まれてその間に配置される。電極は、高分子電解質膜の両面において、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層と、この触媒層の外側に形成されるガス拡散層とからなる構造を有する。ガス拡散層を形成するための個別の部材として、ガス拡散電極基材が流通している。このガス拡散電極基材に求められる性能としては、例えばガス拡散性、触媒層で発生した電気を集電するための導電性、および触媒層表面に発生した水分を効率よく除去する排水性などが挙げられる。このようなガス拡散電極基材を得るため、一般的に、ガス拡散性および導電性を兼ね備えた導電性多孔質基材が用いられる。

[0003] 導電性多孔質基材としては、具体的には、炭素繊維からなるカーボンフェルト、カーボンペーパーおよびカーボンクロスなどが用いられる。中でも機械的強度などの点からカーボンペーパーが最も好ましいとされる。

[0004] また、燃料電池は水素と酸素が反応し水が生成する際に生じるエネルギーを電気的に取り出すシステムであるため、電気的な負荷が大きくなると、即ち電池外部へ取り出す電流を大きくすると、多量の水（水蒸気）が発生する。この水蒸気が低温では凝縮して水滴になり、ガス拡散電極基材の細孔を塞

ぎ、ガス（酸素あるいは水素）の触媒層への供給量が低下し、電圧が低下することになる。この現象をフラッディングという。

[0005] フラッディングを可能な限り発生させないように、ガス拡散電極基材には排水性が求められる。この排水性を高める手段として、通常、導電性多孔質基材に撥水処理を施したガス拡散電極基材を用いて撥水性を高めている。

[0006] また、撥水処理された導電性多孔質基材をそのままガス拡散電極基材として用いると、その繊維の目が粗いため、水蒸気が凝縮すると大きな水滴が発生し、フラッディングを起こしやすい。このため、撥水処理を施した導電性多孔質基材の上に、カーボンブラックなどの炭素質粉末を分散した塗液を塗布し乾燥焼結することにより、微多孔層と呼ばれる層（マイクロポーラスレイヤーともいう）を設ける場合がある。この微多孔層にも撥水性を付与するため、撥水性樹脂としてフッ素樹脂を含有させる技術が知られている（特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3382213号公報

特許文献2：特開2006-4879号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、上記の特許文献1および2で開示される技術では、電極基材表面から突出した炭素繊維が高分子電解質膜へ突き刺さり、短絡や反応ガスのクロスリークを引き起こし、燃料電池の発電性能が経時で低下するおそれがあった。

[0009] 本発明の目的は、このような従来技術の欠点を克服し、耐久性と耐フラッディング性を両立するガス拡散電極基材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は上記の課題を解決するため、次のような手段を採用するものであ

る。

[0011] 導電性多孔質基材の片面に微多孔層1を有するガス拡散電極基材であって、

微多孔層1は、緻密部Aと緻密部Bとを有し、

緻密部Aは、フッ素樹脂、および、1次粒径が20nm以上39nm以下の炭素質粉末を含む領域であり、

緻密部Aは、微多孔層1の厚さを100%とした時に、30%以上100%以下の厚さであり、幅が10μm以上200μm以下であり、

緻密部Bは、フッ素樹脂、および、1次粒径が40nm以上70nm以下の炭素質粉末を含む領域である、ガス拡散電極基材。

[0012] 本発明は、上記のガス拡散電極基材の微多孔層の側の面に触媒層を有する、積層体を含む。

[0013] 本発明は、上記のガス拡散電極基材を有する燃料電池を含む。

発明の効果

[0014] 本発明のガス拡散電極基材を用いることにより、耐短絡性と耐フラッディング性との両立が図れるため、高い発電性能と高い耐久性を有する燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のガス拡散電極基材の一例の構成を示す概略図。

[図2]本発明のガス拡散電極基材の他の一例の構成を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のガス拡散電極基材は、導電性多孔質基材の少なくとも片面に微多孔層1を有する。

[0017] 導電性多孔質基材としては、具体的には、例えば、炭素繊維織物、炭素繊維抄紙体、炭素繊維不織布、カーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボンクロスなどの炭素繊維を含む多孔質基材、または、発泡焼結金属、金属メッシュ、エキスパンドメタルなどの金属多孔質基材を用いることが好ましい。中でも、耐腐食性が優れることから、炭素繊維を含むカーボンフェルト、

カーボンペーパー、カーボンクロスなどの多孔質基材を用いることが好ましく、さらには、電解質膜の厚さ方向の寸法変化を吸収する特性、すなわち「ばね性」に優れることから、炭素繊維抄紙体を炭化物で結着してなる基材、すなわちカーボンペーパーを用いることが好適である。

[0018] ガス拡散性を高める観点から、導電性多孔質基材の厚さを薄くすることが好ましい。導電性多孔質基材の厚さは $220\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、特に好ましくは $120\mu\text{m}$ 以下である。余り薄くすると機械的強度が弱くなり、製造工程でのハンドリングが難しくなるので、厚さは $70\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0019] 導電性多孔質基材としては、撥水処理が施されたものが好適に用いられる。フッ素樹脂は撥水性樹脂として作用するので、導電性多孔質基材は、フッ素樹脂などの撥水性樹脂を含むことが好ましい。フッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）（たとえば“テフロン”（登録商標））、FEP（四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体）、PFA（ペルフルオロアルコキシフッ化樹脂）、ETFA（エチレン四フッ化エチレン共重合体）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVF（ポリフッ化ビニル）等が挙げられる。強い撥水性を発現するPTFE、あるいはFEPが好ましい。

[0020] 撥水性樹脂の含有量は特に限定されないが、導電性多孔質基材の全体 100 質量%中に 0.1 質量%以上 20 質量%以下程度が好ましい。含有量が 0.1 質量%より少ないと撥水性が十分に発揮されないことがある。また、含有量が 20 質量%を超えるとガスの拡散経路あるいは排水経路となる細孔を塞いでしまったり、電気抵抗が上がったりする可能性がある。

[0021] 導電性多孔質基材を撥水処理する方法は、一般的に知られている撥水性樹脂を含むディスパージョンに導電性多孔質基材を浸漬する処理技術のほか、ダイコート、スプレーコートなどによって導電性多孔質基材に撥水性樹脂を塗布する塗布技術も適用可能である。また、フッ素樹脂をスパッタリングにより導電性多孔質基材に付与するなどのドライプロセスによる加工も適用で

きる。なお、撥水処理の後、必要に応じて乾燥工程や焼結工程などをさらに行っても良い。

- [0022] 次いで、微多孔層について説明する。なお、単に微多孔層と記した場合、後述する微多孔層 1 と微多孔層 2 の総称の意味である。
- [0023] 微多孔層、つまり微多孔層 1 および微多孔層 2 は、炭素質粉末およびフッ素樹脂を含んだ層である。
- [0024] 炭素質粉末としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、黒鉛などをあげることができる。そして炭素質粉末としては、コストが低く、安全性や製品の品質の安定性が高い点から、カーボンブラックが好適に用いられる。炭素質粉末として用いられるカーボンブラックは、不純物が少なく触媒の活性を低下させにくいという点でアセチレンブラックが好適に用いられる。
- [0025] また、微多孔層には、導電性、ガス拡散性、水の排水性、あるいは保湿性、熱伝導性といった特性、さらには燃料電池内部のアノード側での耐強酸性、カソード側での耐酸化性が求められるため、微多孔層は、炭素質粉末に加えて、フッ素樹脂を含む。微多孔層が含むフッ素樹脂としては、導電性多孔質基材を撥水処理する際に好適に用いられるフッ素樹脂と同様、PTFE、FEP、PFA、ETFA等が上げられる。撥水性が特に高いという点でPTFE、あるいはFEPが好ましい。
- [0026] 微多孔層は、2層以上の複数層からなってもよい。複数の微多孔層を有する場合、導電性多孔質基材に近い側から、それぞれ微多孔層 1、微多孔層 2 と表す。
- [0027] 微多孔層の役割は、(1) 触媒層の保護、(2) カソードで発生する水蒸気の凝縮防止などである。上記のうち、触媒層の保護の効果を発現するためには、微多孔層がある程度の厚さを有することが好ましい。
- [0028] 微多孔層 1 の厚さは、現状の導電性多孔質基材の粗さを考慮すれば、乾燥膜厚で $10\ \mu\text{m}$ より大きく $60\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。微多孔層 1 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下であると、前記した触媒層の保護効果が不足すること

がある。厚さが、 $60\ \mu\text{m}$ を超えるとガス拡散電極基材自体のガス拡散性が低下したり、電気抵抗が高くなったりすることがある。ガス拡散性を高める、あるいは電気抵抗を下げるという観点からは、微多孔層1の厚さは、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0029] 微多孔層2の厚さは、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上である。微多孔層2の厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であると、触媒層の保護効果が大きくなり、耐短絡性が高くなり好ましい。また、微多孔層2の厚さは、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上である。微多孔層2の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下であるとガス拡散電極基材の電気抵抗が低く、ガス拡散性が高くなり、燃料電池の発電性能が高くなる。

[0030] 微多孔層1(2)は、緻密部A(3)と緻密部B(4)を含む(図1)。ここで、緻密部Aは、フッ素樹脂、および、1次粒径が $20\ \text{nm}$ 以上 $39\ \text{nm}$ 以下の炭素質粉末を含む領域であり、緻密部Bは、フッ素樹脂、および、1次粒径が $40\ \text{nm}$ 以上 $70\ \text{nm}$ 以下の炭素質粉末を含む領域である。緻密部Aは、微多孔層1の厚さを 100% とした時に、 30% 以上 100% 以下の厚さであり、幅が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0031] 緻密部Aの厚さは、微多孔層1の厚さを 100% とした時に、好ましくは 40% 以上、より好ましくは 50% 以上である。緻密部Aの厚さが 30% 以上であると、微多孔層1が潰れるのを抑えることができる。また、緻密部Aの厚さは、微多孔層1の厚さを 100% とした時に、好ましくは 95% 以下、より好ましくは 90% 以下である。緻密部Aの厚さが 100% 以下であると、緻密部Aが導電性多孔質基材(1)に入り込むことがないため、ガス拡散性が低下せず、発電性能と耐短絡性が両立できる。

[0032] ここで、微多孔層1が潰れるのを抑えることができるとは、具体的には、 $0.15\ \text{MPa}$ の圧力を加えた際のガス拡散電極基材の厚さ $T(0.15)$ と $3.00\ \text{MPa}$ の圧力を加えた際のガス拡散電極基材の厚さ $T(3.00)$ の差($T(0.15) - T(3.00)$)が小さくなることを意味する。これにより、ガス拡散電極基材の耐短絡性が高くなる。

[0033] 緻密部Aの幅は、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上である。緻密部Aの幅が $10\ \mu\text{m}$ 以上であると、微多孔層1が潰れるのを抑えることができる。また、緻密部Aの幅は、好ましくは $150\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下である。緻密部Aの幅が $200\ \mu\text{m}$ 以下であると、微多孔層1の面内方向のガス拡散性が低下せず、発電性能と耐短絡性が両立できる。緻密部Aの幅の測定方法は後述する。

[0034] 緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径は、好ましくは $23\ \text{nm}$ 以上、より好ましくは $26\ \text{nm}$ 以上である。緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径が $20\ \text{nm}$ 以上であることで、緻密部Aの細孔径が大きくなり、緻密部Aのガス拡散性を高くすることができる。また、緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径は好ましくは $37\ \text{nm}$ 以下、より好ましくは $35\ \text{nm}$ 以下である。緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径が $39\ \text{nm}$ 以下であることで、緻密部Aの密度が大きくなり、微多孔層1が潰れるのを抑えることができる。

[0035] 緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径は、好ましくは $43\ \text{nm}$ 以上、より好ましくは $46\ \text{nm}$ 以上である。緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径が $40\ \text{nm}$ 以上であることで、緻密部Bの細孔径が大きくなり、緻密部Bのガス拡散性を高くすることができる。また、緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径は好ましくは $65\ \text{nm}$ 以下、より好ましくは $60\ \text{nm}$ 以下である。緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径が $70\ \text{nm}$ 以下であることで、緻密部Bの平滑性が向上し、ガス拡散電極基材と触媒層の接着性が向上し、電気抵抗が小さくなり発電性能が向上する。

[0036] 本発明のガス拡散電極基材は、微多孔層1の上に、さらにフッ素樹脂、および、1次粒径が $20\ \text{nm}$ 以上 $39\ \text{nm}$ 以下の炭素質粉末を含み、厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下の微多孔層2(5)を有する態様がより好ましい(図2)。微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径は、より好ましくは $26\ \text{nm}$ 以上である。微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径が $20\ \text{nm}$ 以上であることで、微多孔層2の細孔径が大きくなり、微多孔層2のガス拡散性を高くす

ることができる。また、微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径は、より好ましくは35 nm以下である。微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径が39 nm以下であることで、微多孔層2の密度が大きくなり、微多孔層2が潰れにくいものとなり、耐短絡性が高くなる。

[0037] ここで、炭素質粉末の1次粒径は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの顕微鏡で、50万倍以上に拡大して写真撮影を行い、炭素質粉末100個の粒径を測定し、その平均値を炭素質粉末の1次粒径とする。走査型電子顕微鏡としては、(株)日立製作所製S-4800、あるいはその同等品を用いることができる。走査型電子顕微鏡を用いて測定する場合は(株)日立ハイテクノロジーズ製IM4000などのイオンミリング装置を用いて、ガス拡散電極基材を厚さ方向にカットし、その面直断面(厚さ方向の断面)を走査型電子顕微鏡で観察した像から算出することができる。

[0038] ガス拡散電極基材に0.15 MPaの圧力を加えた際の厚さ $T(0.15)$ と3.00 MPaの圧力を加えた際の厚さ $T(3.00)$ の差($T(0.15) - T(3.00)$)は、好ましくは30 μm 以上、より好ましくは40 μm 以上である。 $T(0.15) - T(3.00)$ が30 μm 以上であると、燃料電池セルの内部において電解質膜の膨潤収縮に呼応してガス拡散電極基材の厚さが変わり、電解質膜にかかる圧力が均一化されるため、燃料電池の耐久性が向上する。また、 $T(0.15) - T(3.00)$ は、好ましくは60 μm 以下、より好ましくは55 μm 以下である。 $T(0.15) - T(3.00)$ が60 μm 以下であると、ガス電極基材表面から炭素繊維が突出しにくくなり、耐短絡性が高くなり、燃料電池の耐久性が向上する。

[0039] 緻密部Bの細孔径のピークは、緻密部Aの細孔径のピークよりも大きいことが好ましい。緻密部Bの細孔径のピークが緻密部Aの細孔径のピークよりも大きいことで、緻密部Bはガス拡散性が高くなり、緻密部Aは微多孔層1の潰れを抑制するように働くため、発電性能と耐短絡性を両立できるようになる。

[0040] また、緻密部Bの細孔径のピークは、微多孔層2の細孔径のピークよりも

大きいことが好ましい。緻密部Bの細孔径のピークが微多孔層2の細孔径のピークよりも大きいことで、微多孔層2から緻密部Bへの水の移動が起こりやすくなり、排水性の高いガス拡散電極基材となる。また、細孔径がより小さな微多孔層2がガス拡散電極基材の表面に存在することで、ガス拡散電極基材の平滑性が向上し、ガス拡散電極基材と触媒層の接着性が向上し、電気抵抗が小さくなることにより、ガス拡散電極基材の発電性能が向上する。

[0041] 緻密部Aの細孔径のピークは、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.07 μm 以上である。緻密部Aの細孔径のピークが0.05 μm 以上であると、緻密部Aのガス拡散性が高くなるので、ガス拡散電極基材の発電性能が高くなる。また、緻密部Aの細孔径のピークは、好ましくは0.20 μm 以下、より好ましくは0.18 μm 以下である。緻密部Aの細孔径のピークが0.20 μm 以下であると、緻密部Aが潰れにくくなり、微多孔層1が潰れるのを抑えることができるので、耐短絡性が高くなる。緻密部Aの細孔径のピークは、緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径や緻密部Bの細孔径のピークを変えることで制御することができる。緻密部Bの細孔径のピークを小さくする、もしくは、緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径を小さくすることで、緻密部Aの細孔径のピークが小さくなる。

[0042] 緻密部Bの細孔径のピークは、好ましくは0.21 μm 以上、より好ましくは0.30 μm 以上である。緻密部Bの細孔径のピークが0.21 μm 以上であると、緻密部Bのガス拡散性が高くなるので、ガス拡散電極基材の発電性能が高くなる。また、緻密部Bの細孔径のピークは、好ましくは0.60 μm 以下、より好ましくは0.50 μm 以下である。緻密部Bの細孔径のピークが0.60 μm 以下であると、緻密部B内部で液水が凝集しにくくなるので、耐フラッシング性が向上する。緻密部Bの細孔径のピークは、緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径や緻密部Bに含まれるフッ素樹脂の量を変えることで制御することができる。緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径を大きくする、もしくは、緻密部Bに含まれるフッ素樹脂の量を少なくすることで、緻密部Bの細孔径のピークが大きくなる。

- [0043] 微多孔層2の細孔径のピークは、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.07\ \mu\text{m}$ 以上である。微多孔層2の細孔径のピークが $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であると、微多孔層2のガス拡散性が高くなるので、ガス拡散電極基材の発電性能が高くなる。また、微多孔層2の細孔径のピークは、好ましくは $0.20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.18\ \mu\text{m}$ 以下である。微多孔層2の細孔径のピークが $0.20\ \mu\text{m}$ 以下であると、微多孔層2が潰れにくくなるので、耐短絡性が高くなる。微多孔層2の細孔径のピークは、微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径や緻密部Bの細孔径のピークを変えることで制御することができる。緻密部Bの細孔径のピークを小さくする、もしくは、微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径を小さくすることで、微多孔層2の細孔径のピークが小さくなる。
- [0044] ガス拡散電極基材の微多孔層側表面の水に対する接触角は、 130 度以上であることが好ましい。より好ましくは 135 度以上である。水に対する接触角が 130 度以上であると、微多孔層の内部で水が凝縮ににくく、耐フラッキング性が高くなる。また、ガス拡散電極基材の微多孔層側表面の水に対する接触角は、 170 度以下であることが好ましい。より好ましくは 160 度以下である。水に対する接触角が 170 度以下であると、微多孔層と触媒層の接着性が向上し、燃料電池の耐久性が向上する。
- [0045] 導電性多孔質基材の毛羽数は、好ましくは 1.0 個/ cm^2 以下、より好ましくは 0.7 個/ cm^2 以下である。導電性多孔質基材の毛羽数が 1.0 個/ cm^2 以下であると、炭素繊維が高分子電解質膜に突き刺さる頻度が低くなるので、燃料電池の耐久性が向上する。導電性多孔質基材の毛羽数は、数が少ないほど好ましいが、通常 0.1 個/ cm^2 以上となる。ここで、導電性多孔質基材の毛羽数とは、導電性多孔質基材の側面からデジタルマイクロスコープで観察を行い、導電性多孔質基材の表面から $100\ \mu\text{m}$ 以上突出している炭素繊維の数をカウントし、導電性多孔質基材の上面から求めた測定面積で除して求めた値である。
- [0046] ガス拡散電極基材の微多孔層側の毛羽数は、好ましくは 0.5 個/ cm^2 以

下、より好ましくは 0.2 個/ cm^2 以下である。ガス拡散電極基材の微多孔層側から測定した毛羽数が 0.5 個/ cm^2 以下であると、炭素繊維が高分子電解質膜に突き刺さる頻度が低くなるので、燃料電池の耐久性が向上する。ガス拡散電極基材の微多孔層側から測定した毛羽数は、数が少ないほど好ましいが、通常 0.01 個/ cm^2 以上となる。ここで、ガス拡散電極基材の毛羽数とは、ガス拡散電極基材の側面からデジタルマイクロスコップで観察を行い、ガス拡散電極基材の微多孔層側表面から $100\mu\text{m}$ 以上突出している炭素繊維の数をカウントし、ガス拡散電極基材の上面から求めた測定面積で除して求めた値である。

[0047] 導電性多孔質基材の片面に微多孔層を有するガス拡散電極基材を製造する方法としては、導電性多孔質基材に、微多孔層を形成するための塗液（以下、微多孔層塗液という）を塗布することが一般的である。微多孔層塗液は、例えば、前記した炭素質粉末、フッ素樹脂、および水やアルコールなどの分散媒を含む。また、炭素質粉末とフッ素樹脂を分散するための分散剤として、界面活性剤などが配合されることが多い。

[0048] 導電性多孔質基材上に微多孔層を形成する方法としては、一旦PETフィルムなどの基材フィルム上に微多孔層塗液を塗布して微多孔層を形成した後、その微多孔層面を導電性多孔質基材上に圧着し、該基材フィルムを剥離する転写法も知られている。しかし、転写法は製造工程が複雑になったり、導電性多孔質基材と微多孔層との間で十分な密着性が得られない場合がある。そのため微多孔層を形成する方法としては、導電性多孔質基材に微多孔層塗液を塗布する方法が好ましい。

[0049] 微多孔層は、2層以上の複数層からなってもよい。複数の微多孔層を有する場合、微多孔層塗液を複数回塗布して形成することが好ましい。

[0050] 緻密部Aと緻密部Bは、異なる組成の微多孔層塗液を用いて作製することが好ましい。緻密部Aと微多孔層2は同じ組成の微多孔層塗液を用いて作製することが好ましい。以下、緻密部A用の微多孔層塗液を微多孔層塗液A、緻密部B用の微多孔層塗液を微多孔層塗液B、微多孔層2用の微多孔層塗液

を微多孔層塗液 2 と記載する。

- [0051] 微多孔層塗液の導電性多孔質基材への塗布は、市販されている各種の塗布装置を用いて行うことができる。塗布方式としては、スクリーン印刷、ロータリースクリーン印刷、スプレー噴霧、凹版印刷、グラビア印刷、ダイコーター塗布、バー塗布、ブレード塗布、ナイフコーター塗布、インクジェット塗布などが使用できる。導電性多孔質基材の表面粗さによらず塗布量の定量化を図ることができるため、ダイコーターによる塗布が好ましい。また、燃料電池にガス拡散電極基材を組み込んだ場合における触媒層との密着を高めるため、微多孔層表面の平滑性を求める場合には、ブレードコーターやナイフコーターによる塗布が好適に用いられる。以上例示した塗布方法はあくまでも例示のためであり、必ずしもこれらに限定されるものではない。
- [0052] まず、導電性多孔質基材上に、微多孔層塗液 B を塗布し、緻密部 B を形成する。緻密部 B には、後に緻密部 A を形成するための凹みが設けられている。このような緻密部 B を形成する方法としては、導電性多孔質基材に微多孔層塗液 B をスクリーン印刷やグラビア印刷を用いてパターン状に塗布する方法、スリットダイコーターを用いて面状に塗布した後に乾燥を行うことでクラックを作製する方法、スリットダイコーターにより面状に塗布した後に、得られた塗膜に機械的に傷をつけ凹みを付与する方法、スリットダイコーターにより面状に塗布した後に、得られた塗膜にレーザー加工により凹みを付与する方法などが好ましい。
- [0053] 緻密部 A は、上記のようにして凹みを付与された緻密部 B を作製した後に、その上に微多孔層塗液 A を塗布および乾燥することにより、緻密部 B の凹みに緻密部 A が充填されるようにして作製することが好ましい。
- [0054] 微多孔層 2 は、緻密部 A および緻密部 B を形成した後に、その上に微多孔層塗液 2 を塗布および乾燥することで形成しても良いし、緻密部 A を塗布する際に厚塗りすることで緻密部 A および微多孔層 2 を同時に形成しても良い。微多孔層塗液 A と微多孔層塗液 2 を同じ組成とする場合は、前記のような厚塗りによる同時形成が可能なので好ましい。

- [0055] 微多孔層塗液中の炭素質粉末の濃度は、生産性の点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。粘度、導電性粒子の分散安定性、塗液の塗布性などが好適であれば濃度に上限はない。実際的には微多孔層塗液中の炭素質粉末の濃度が50質量%を超えると塗液としての適性が損なわれる場合もあるので、50質量%以下が好ましい。
- [0056] 微多孔層塗液における炭素質粉末の分散性を向上させるために、微多孔層塗液を調製する際に分散剤を添加することも好ましい。
- [0057] 微多孔層塗液の粘度を調整するために、増粘剤を添加しても良い。ここで用いる増粘剤は、一般的に良く知られたものを用いることができる。例えば、メチルセルロース系、ポリエチレングリコール系、ポリビニルアルコール系などが好適に用いられる。
- [0058] これらの分散剤や増粘剤は、同じ物質に二つの機能を持たせても良く、それぞれの機能に適した素材を選んでも良い。ただし、増粘剤と分散剤を別個に選定する場合には、炭素質粉末の分散系および撥水性樹脂であるフッ素樹脂の分散系を壊さないものを選ぶことが好ましい。上記分散剤と増粘剤は、ここでは界面活性剤と総称する。界面活性剤の総量は、炭素質粉末の質量100質量部に対して、50質量部以上が好ましく、より好ましくは100質量部以上、さらに好ましくは200質量部以上である。界面活性剤の添加量の上限としては、炭素質粉末の質量100質量部に対して500質量部以下が好ましい。これを超えると、後の焼結工程における蒸気や分解ガスの発生が増加する可能性がある。
- [0059] 微多孔層塗液を塗布した後、必要に応じ、微多孔層塗液の分散媒（水系の場合は水）を乾燥除去する。塗布後の乾燥の温度は、分散媒が水の場合、室温（20℃前後）から150℃以下が望ましく、さらに好ましくは60℃以上120℃以下が好ましい。この分散媒の乾燥は、後の焼結工程において一括して行っても良い。
- [0060] 微多孔層塗液を塗布した後、微多孔層塗液に用いた界面活性剤を除去する目的および撥水性樹脂を一度溶解して炭素質粉末を結着させる目的で、焼結

を行うことが好ましい。

[0061] 焼結の温度は、添加されている界面活性剤の沸点あるいは分解温度にもよるが、250℃以上、400℃以下で行うことが好ましい。焼結の温度が250℃未満では界面活性剤の除去が十分ではないか、あるいは完全に除去するために時間がかかる可能性がある。温度が400℃を超えると撥水性樹脂の分解が起こる可能性がある。

[0062] 焼結時間は、生産性の点からできるかぎり短時間、好ましくは20分以内、より好ましくは10分以内、さらに好ましくは5分以内である。あまり短時間に焼結を行うと界面活性剤の蒸気や分解性生物が急激に発生し、大気中で行う場合には発火の危険性が生じる。焼結時間は、好ましくは10秒以上、より好ましくは20秒以上、さらに好ましくは30秒以上である。

[0063] 本発明のガス拡散電極基材を製造するのに好適な製造装置は、ロール状に巻いた長尺の導電性多孔質基材を巻き出すための巻き出し機、巻き出し機により巻き出された導電性多孔質基材に、微多孔層塗液Aを塗布するための第1の塗布機、微多孔層塗液Aが塗布された導電性多孔質基材に、微多孔層塗液Bまたは微多孔層塗液2を塗布するための塗布機であって、導電性多孔質基材に対して前記第1の塗布機と同じ面側に配置された第2の塗布機、微多孔層塗液が塗布された導電性多孔質基材を乾燥するための乾燥機、および、得られたガス拡散電極基材を巻き取る巻き取り機を含むものである。

[0064] <積層体>

本発明の積層体は、本発明のガス拡散電極基材の微多孔層の側の面に、触媒層を有する積層体である。例えば、本発明のガス拡散電極基材を、両面に触媒層を有する高分子電解質膜の少なくとも片面に接合することにより、本発明の積層体を形成することができる。その際、触媒層側に微多孔層を配置することにより、より生成水の逆拡散が起こりやすくなることに加え、触媒層とガス拡散電極基材の接触面積が増大し、接触電気抵抗を低減させることができる。微多孔層が2層からなる場合は、微多孔層2が、触媒層と接する。

[0065] <燃料電池>

本発明の燃料電池は、本発明のガス拡散電極基材を含むものである。触媒層を両面に設けた電解質膜の両側に該触媒層と微多孔層が接するように、本発明のガス拡散電極基材を圧着し、さらに、両側にセパレータを配することにより燃料電池が得られる。すなわち、上述の積層体の両側にセパレータを配することにより燃料電池を構成することができる。通常、このような単電池を複数個積層することによって、高分子電解質型燃料電池を構成する。

[0066] 触媒層は、高分子電解質と触媒担持炭素を含む層からなる。触媒としては、通常、白金が用いられる。アノード側に一酸化炭素を含む改質ガスが供給される燃料電池にあつては、アノード側の触媒としては白金およびルテニウムを用いることが好ましい。高分子電解質は、プロトン伝導性、耐酸化性および耐熱性の高い、パーフルオロスルホン酸系の高分子材料を用いることが好ましい。

実施例

[0067] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例で用いた材料、導電性多孔質基材の作製方法、燃料電池の電池性能評価方法を次に示した。

[0068] <材料>

A：導電性多孔質基材

・厚さ150 μ m、空隙率85%のカーボンペーパーを以下のように調製して得た。

[0069] 東レ（株）製ポリアクリロニトリル系炭素繊維“トレカ”（登録商標）T300（平均単繊維径：7 μ m）を12mmの長さにカットし、水を抄造媒体として連続的に抄造した後、ポリビニルアルコールの10質量%水溶液に浸漬し、つづいて乾燥する抄紙工程を経て、ロール状に巻き取って、炭素短繊維の目付けが15g/m²の長尺の炭素繊維紙を得た。炭素繊維100質量部に対して、ポリビニルアルコールの付着量は20質量部であった。

[0070] 鱗片状黒鉛（平均粒径：5 μ m）、フェノール樹脂およびメタノールを5：10：85の質量比で混合した分散液を用意した。上記炭素繊維紙に、炭

素短繊維 100 質量部に対して樹脂成分（フェノール樹脂＋鱗片状黒鉛）が 130 質量部になるように、上記分散液を連続的に含浸し、100℃の温度で5分間乾燥する樹脂含浸工程を経た後、ロール状に巻き取って樹脂含浸炭素繊維紙を得た。フェノール樹脂には、レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂とを1：1の質量比で混合したものをを用いた。

[0071] 平板プレスに熱板が互いに平行になるようにセットし、下熱板上にスペーサーを配置して、上記により得られた樹脂含浸炭素繊維紙を、該平板プレスに間欠的に搬送して、該樹脂含浸炭素繊維紙に対して熱板温度180℃で5分間熱処理を行う圧縮処理工程を行った。

[0072] 圧縮処理をした炭素繊維紙を前駆体繊維シートとして、窒素ガス雰囲気にて保たれた、最高温度が2400℃の加熱炉に導入し、焼成する炭化工程を経た後、ロール状に巻き取ってカーボンペーパーを得た。得られたカーボンペーパーは、密度0.25g/cm³、空隙率85%であった。

[0073] 上記にて作製したカーボンペーパーを、15cm×12.5cmにカットし、PTFE樹脂の水分散液（“ポリフロン”（登録商標）PTFEディスパージョンD-201C（ダイキン工業（株）製））に浸漬することにより、カーボンペーパーにフッ素樹脂を含浸した。その後、温度が100℃の乾燥機炉内で5分間加熱して乾燥することにより、導電性多孔質基材を得た。上記PTFE樹脂の水分散液は、乾燥後にカーボンペーパー95質量部に対し、フッ素樹脂が5質量部付与される濃度に希釈して使用した。

[0074] B：カーボンブラック1

・1次粒径58nm

C：カーボンブラック2

・1次粒径30nm

D：フッ素樹脂

・“ネオフロン”（登録商標）FEPディスパージョンND-110（FEP樹脂、ダイキン工業（株）製）

E：界面活性剤

・ “TRITON”（登録商標）X-100（ナカライテスク（株）製）

。

[0075] <微多孔層1および微多孔層2の厚さの測定>

微多孔層1および微多孔層2の厚さは、イオンミリング装置を用いて、ガス拡散電極基材を厚さ方向にカットし、基材に0.15 MPaの圧力を加えながら、その面直断面（厚さ方向の断面）を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて500倍以上に拡大して写真撮影を行い、観察した像から算出した。導電性多孔質基材と微多孔層1との界面と微多孔層2と微多孔層1との界面との距離を微多孔層1の厚さとし、10視野での平均値を求めた。さらに、微多孔層1と微多孔層2の界面と微多孔層2表面との間の距離を微多孔層2の厚さとし、10視野での平均値を求めた。イオンミリング装置としては、（株）日立ハイテクノロジーズ製IM4000を用いた。走査型電子顕微鏡（SEM）としては（株）日立製作所製S-4800を用いた。微多孔層2を有さない場合は、導電性多孔質基材と微多孔層1との界面と微多孔層1表面との間の距離を微多孔層1の厚さとする。

[0076] <緻密部Bの厚さの測定>

緻密部Bの厚さは、イオンミリング装置を用いて、ガス拡散電極基材を厚さ方向にカットし、基材に0.15 MPaの圧力を加えながら、その面直断面（厚さ方向の断面）を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて500倍以上に拡大して写真撮影を行い、観察した像から算出した。導電性多孔質基材と緻密部Bとの界面と微多孔層2と緻密部Bとの界面との距離を緻密部Bの厚さとし、10視野での平均値を求めた。イオンミリング装置としては、（株）日立ハイテクノロジーズ製IM4000を用いた。走査型電子顕微鏡（SEM）としては（株）日立製作所製S-4800を用いた。微多孔層2を有さない場合は、導電性多孔質基材と緻密部Bとの界面と微多孔層1表面との間の距離を緻密部Bの厚さとする。

[0077] <緻密部Aの厚さの測定>

緻密部Aの厚さは、イオンミリング装置を用いて、ガス拡散電極基材を厚

さ方向にカットし、基材に0.15 MPaの圧力を加えながら、その面直断面（厚さ方向の断面）を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて500倍以上に拡大して写真撮影を行い、観察した像から算出した。導電性多孔質基材と緻密部Aとの界面と微多孔層2と緻密部Aとの界面との距離を緻密部Aの厚さとし、10視野での平均値を求めた。イオンミリング装置としては、（株）日立ハイテクノロジーズ製IM4000を用いた。走査型電子顕微鏡（SEM）としては（株）日立製作所製S-4800を用いた。微多孔層2を有さない場合は、導電性多孔質基材と緻密部Aとの界面と微多孔層1表面との間の距離を緻密部Aの厚さとする。

[0078] <緻密部Aの幅の測定>

イオンミリング装置を用いて、ガス拡散電極基材を厚さ方向にカットし、基材に0.15 MPaの圧力を加えながら、その面直断面（厚さ方向の断面）を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて500倍以上に拡大して写真撮影を行い、観察し、100箇所の緻密部Aの幅を測定し、その平均値を緻密部Aの幅とした。イオンミリング装置としては、（株）日立ハイテクノロジーズ製IM4000を用いた。走査型電子顕微鏡（SEM）としては（株）日立製作所製S-4800を用いた。

[0079] <T(0.15) - T(3.00)の測定>

ガス拡散電極基材の0.15 MPaの圧力を加えた際の厚さT(0.15)と3.00 MPaの圧力を加えた際の厚さT(3.00)を、それぞれデジタルマイクロメーターを用いて求め、その差(T(0.15) - T(3.00))を計算した。

[0080] <緻密部Bの細孔径のピークの測定>

緻密部Bの細孔径のピークは、水銀圧入法を用いて得た緻密部Bの細孔径に対する細孔径の容積を示した分布から求めた。0.01~1.00 μmの細孔径の範囲において、最も高いピークのピーク径を緻密部Bの細孔径のピークとした。

[0081] 緻密部Bの細孔径のピークを求める手順を下記する。まずガス拡散電極基

材から約12mm×20mm角の試料片を3枚切り出し、精秤の後、重ならないように測定用セルに入れ、減圧下に水銀を注入した。そして、以下に示す条件で測定した。

- [0082] ・測定圧力範囲：測定開始時の圧力 6kPa（細孔径400μm）～測定終了時の圧力 414MPa（細孔径30nm）
- ・測定セルモード：上記圧力範囲の昇圧過程
 - ・セル容積：5cm³
 - ・水銀の表面張力：485dyn/cm
 - ・水銀の接触角：130°

測定装置としては、島津製作所製オートポア9520を用いた。

[0083] <緻密部Aの細孔径のピークの測定>

緻密部Aの細孔径のピークは、緻密部Bの細孔径のピークと緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径と緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径を用いて、次の式から計算で求めた。

緻密部Aの細孔径のピーク＝緻密部Bの細孔径のピーク×緻密部Aに含まれる炭素質粉末の1次粒径／緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径。

[0084] <微多孔層2の細孔径のピークの測定>

微多孔層2の細孔径のピークは、緻密部Bの細孔径のピークと緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径と微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径を用いて、次の式から計算で求めた。

微多孔層2の細孔径のピーク＝緻密部Bの細孔径のピーク×微多孔層2に含まれる炭素質粉末の1次粒径／緻密部Bに含まれる炭素質粉末の1次粒径。

[0085] <微多孔層側の水の接触角の測定>

ガス拡散電極基材の微多孔層側の水の接触角は、自動接触角計を用いて測定した。装置としては、協和界面科学（株）製の自動接触角計DM-501を用いた。ガス拡散電極基材の微多孔層側の面を上側（測定側）にして装置ステージに固定し、イオン交換水5μLの液滴を微多孔層に着滴させ、1秒間待機させた後、自動測定により、水の接触角を求めた。

[0086] <導電性多孔質基材の毛羽数評価>

導電性多孔質基材の毛羽数は、導電性多孔質基材の側面からデジタルマイクロスコープで100倍以上に拡大して写真撮影を行い、観察を行い、導電性多孔質基材の表面から100 μ m以上突出している炭素繊維の数をカウントし、導電性多孔質基材の上面から求めた測定面積で除して求めた。

[0087] <ガス拡散電極基材の微多孔層側の毛羽数評価>

ガス拡散電極基材の毛羽数は、ガス拡散電極基材の側面からデジタルマイクロスコープで100倍以上に拡大して写真撮影を行い、観察を行い、ガス拡散電極基材の表面から100 μ m以上突出している炭素繊維の数をカウントし、ガス拡散電極基材の上面から求めた測定面積で除して求めた。

[0088] <発電性能評価>

得られたガス拡散電極基材2枚を、電解質膜・触媒層一体化品（日本ゴア製の電解質膜“ゴアセレクト”（登録商標）に、日本ゴア製触媒層“PRIMEA”（登録商標）を両面に形成したもの）の両側に、触媒層と微多孔層が接するように配置し、ホットプレスすることにより、積層体（膜電極接合体（MEA））を作製した。この積層体を燃料電池用単セルに組み込み、電池温度40 $^{\circ}$ C、燃料利用効率を70%、空気利用効率を40%に設定し、アノード側の水素およびカソード側の空気をそれぞれ露点が75 $^{\circ}$ Cおよび60 $^{\circ}$ Cとなるように加湿して発電させた。電流密度を高くしていったら発電が停止する電流密度の値（限界電流密度）を求めた。この値が高いほど、耐フラッキング性が良好となる。

[0089] <短絡電流密度評価>

以下の（1）～（3）の手順により短絡電流密度を測定することで耐短絡性を評価した。短絡電流密度が小さいほど、短絡が少なく、耐短絡性および燃料電池の耐久性が良好となる。

[0090] （1）高分子電解質膜（“Nafion”（登録商標）NR211（Dupont社製）膜厚25 μ m）を、ガス拡散電極基材の微多孔層側の面に重ねる。ここでガス拡散電極基材は1辺5cmの正方形、高分子電解質膜は1

辺6 cm以上の正方形として、高分子電解質膜の各辺とガス拡散電極基材の各辺とを平行にして、高分子電解質膜の中心とガス拡散電極基材の中心とが一致するように重ねる。

[0091] (2) 前記重ねた高分子電解質膜とガス拡散電極基材を、金メッキしたステンレスブロック電極2個で挟み（挟む面は1辺3 cmの正方形）、ガス拡散電極基材の9 cm²の面積に圧力が5 MPaとなるように加圧する。この際、ステンレスブロック電極の挟む面の各辺とガス拡散電極基材の各辺とを平行にして、ステンレスブロック電極の中心とガス拡散電極基材の中心とが一致するように挟む。

[0092] (3) デジタルマルチメーター（KEITHLEY Model 196 SYSTEM DMM）を用いて前記金メッキしたステンレスブロック電極間に2 Vの直流電圧を印加し、電極間に流れる電流を測定し、得られた値を短絡電流とする。

[0093] (1) から (3) を10回繰り返し、短絡電流の平均値を算出し、電極面積9 cm²で前記短絡電流の平均値を除して短絡電流密度を求めた。

[0094] (実施例1)

微多孔層塗液は以下のように調製した。

微多孔層塗液Aおよび微多孔層塗液2：

1次粒径30 nmのカーボンブラック2を15質量部、FEPディスパージョン（“ネオフロン”（登録商標）ND-110）5質量部、界面活性剤（“TRITON”（登録商標）X-100）15質量部および精製水65質量部をプラネタリーミキサーで混練し、塗液を調製した。

[0095] 微多孔層塗液B：

1次粒径58 nmのカーボンブラック1を5質量部、FEPディスパージョン（“ネオフロン”（登録商標）ND-110）2質量部、界面活性剤（“TRITON”（登録商標）X-100）7質量部および精製水86質量部をプラネタリーミキサーで混練し、塗液を調製した。

[0096] 上記の導電性多孔質基材に、上記微多孔層塗液Bを焼結後の微多孔層の目

付量が 22 g/m^2 となるように、ダイコーター塗布により塗布した後、 120°C の温度で10分間乾燥した。これにより得られた塗布膜が、微多孔層1の緻密部Bとなる。

[0097] さらに、レーザー加工により幅 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、緻密部Bの厚さの60%分の凹みを 1 mm 角に1ヶ所の割合で緻密部Bに設けた。このようにして設けられた緻密部Bの凹み部分に、上記微多孔層塗液Aをインクジェット塗布により塗布した後、 120°C の温度で10分間乾燥することで、上記緻密部Bの凹み部分を充填するように緻密部Aを作製した。続いて 380°C の温度で10分間加熱することによりガス拡散電極基材を得た。得られたガス拡散電極基材の評価結果を表1に示す。

[0098] (実施例2)

微多孔層塗液Aの塗布方法をダイコーター塗布に変更し、緻密部Aと微多孔層2を同時に形成した以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表1に示す。

[0099] (実施例3)

レーザー加工による緻密部Bの凹みの深さを大きくすることで、微多孔層1の厚さを100%とした時の緻密部Aの厚さを85%になるように変更した以外は実施例2と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表1に示す。

[0100] (実施例4)

レーザー加工による緻密部Bの凹みの深さを小さくすることで、微多孔層1の厚さを100%とした時の緻密部Aの厚さを45%になるように変更した以外は実施例2と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表1に示す。

[0101] (実施例5)

レーザー加工による緻密部Bの凹みの幅を大きくすることで、緻密部Aの幅を $120\text{ }\mu\text{m}$ になるように変更した以外は実施例2と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表1に示す。

[0102] (実施例6)

レーザー加工による緻密部Bの凹みの幅を小さくすることで、緻密部Aの幅を $17\mu\text{m}$ になるように変更した以外は実施例2と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表2に示す。

[0103] (実施例7)

微多孔層塗液Aの塗布量を増やし、微多孔層2の厚さが $9\mu\text{m}$ になるように変更した以外は実施例2と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表2に示す。

[0104] (実施例8)

微多孔層塗液Aの塗布量を増やし、微多孔層2の厚さが $15\mu\text{m}$ になるように変更した以外は実施例2と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表2に示す。

[0105] (実施例9)

緻密部Aを形成した後に、1次粒径 58nm のカーボンブラック1を含む微多孔層塗液2をダイコーターで塗布し、 120°C の温度で10分間乾燥した以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表2に示す。

[0106] (比較例1)

レーザー加工および微多孔層塗液Aの塗布を行わない以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表2に示す。

[0107] (比較例2)

微多孔層塗液Bに含まれる炭素質粉末を1次粒子 30nm のカーボンブラック2に変更し、レーザー加工および微多孔層塗液Aの塗布を行わない以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表3に示す。

[0108] (比較例3)

レーザー加工による緻密部Bの凹みの幅を大きくすることで、緻密部Aの幅を $250\mu\text{m}$ になるように変更した以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表3に示す。

[0109] (比較例4)

レーザー加工による緻密部Bの凹みの深さを小さくすることで、微多孔層1の厚さを100%とした時の緻密部Aの厚さを20%になるように変更した以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表3に示す。

[0110] (比較例5)

緻微多孔層塗液AにFEPディスパージョンを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にしてガス拡散電極基材を得た。物性を表3に示す。

[0111]

[表1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
導電性 多孔質基材	毛羽数	個/cm ²	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	微多孔層1						
緻密部A	厚さ	μm	25	25	25	25	25
	炭素質粉末の1次粒径	nm	30	30	30	30	30
	厚さ	%	60	60	85	45	60
	幅	μm	30	30	30	30	120
緻密部B	細孔径のピーク	μm	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
	炭素質粉末の1次粒径	nm	58	58	58	58	58
	厚さ	μm	25	25	25	25	25
	細孔径のピーク	μm	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
微多孔層2	炭素質粉末の1次粒径	nm	-	30	30	30	30
	厚さ	μm	-	5	5	5	5
	細孔径のピーク	μm	-	0.17	0.17	0.17	0.17
	T(0.15)-T(3.00)	μm	59	50	35	55	35
ガス拡散 電極基材	微多孔層側の水の接触角	度	150	150	150	150	150
	微多孔層側の毛羽数	個/cm ²	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
	短絡電流密度	mA/cm ²	10	4	3	5	3
	発電性能	A/cm ²	1.74	1.82	1.64	1.63	1.63

[0112]

[表2]

【表2】

	単位	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
導電性 多孔質基材	個/cm ²	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
微多孔層1	μm	25	25	25	25	25
緻密部A	炭素質粉末の1次粒径	30	30	30	30	-
	厚さ	60	60	60	60	-
	幅	17	30	30	30	-
緻密部B	細孔径のピーク	0.17	0.17	0.17	0.17	-
	炭素質粉末の1次粒径	58	58	58	58	58
	厚さ	25	25	25	25	25
微多孔層2	細孔径のピーク	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
	炭素質粉末の1次粒径	30	30	30	30	-
	厚さ	5	9	15	5	-
ガス拡散 電極基材	細孔径のピーク	0.17	0.17	0.17	0.33	-
	T(0.15)-T(3.00)	55	55	59	59	70
	微多孔層側の水の接触角	150	150	150	150	150
	微多孔層側の毛羽数	0.1	0.08	0.06	0.1	0.3
	短絡電流密度	mA/cm ²	5	3	2	7
発電性能	A/cm ²	1.65	1.52	1.41	1.65	1.25

[表3]

【表3】		単位	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
導電性多孔質基材	毛羽数	個/cm ²	0.9	0.9	0.9	0.9
	微多孔層1	μm	25	25	25	25
緻密部A	炭素質粉末の1次粒径	nm	-	30	30	30
	厚さ	%	-	60	20	60
	幅	μm	-	250	30	30
	細孔径のピーク	μm	-	0.17	0.17	0.17
緻密部B	炭素質粉末の1次粒径	nm	30	58	58	58
	厚さ	μm	25	25	25	25
	細孔径のピーク	μm	0.33	0.33	0.33	0.33
微多孔層2	炭素質粉末の1次粒径	nm	-	-	-	-
	厚さ	μm	-	-	-	-
	細孔径のピーク	μm	-	-	-	-
	T(0.15)-T(3.00)	μm	35	35	65	65
ガス拡散電極基材	微多孔層側の水の接触角	度	150	150	150	0
	微多孔層側の毛羽数	個/cm ²	0.3	0.3	0.3	0.3
	短絡電流密度	mA/cm ²	3	3	55	55
	発電性能	A/cm ²	1.19	1.19	1.25	1.02

[0114] なお、表における「緻密部A」の「厚さ」とは、微多孔層1の厚さを100%とした時の、緻密部Aの厚さ(%)を示している。

符号の説明

[0115] 1 導電性多孔質基材

- 2 微多孔層 1
- 3 緻密部 A
- 4 緻密部 B
- 5 微多孔層 2

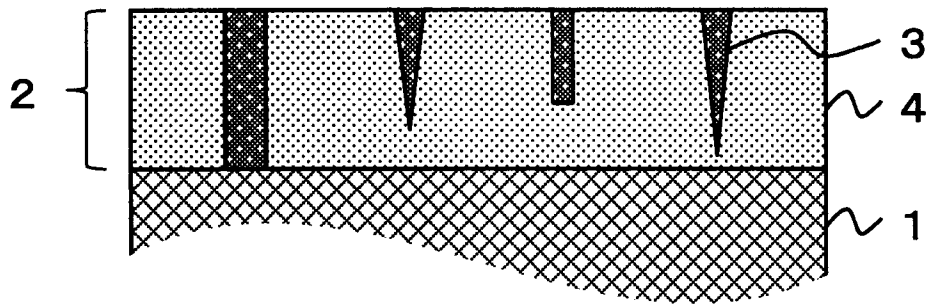
請求の範囲

- [請求項1] 導電性多孔質基材の片面に微多孔層1を有するガス拡散電極基材であって、
- 微多孔層1は、緻密部Aと緻密部Bとを有し、
- 緻密部Aは、フッ素樹脂、および、1次粒径が20nm以上39nm以下の炭素質粉末を含む領域であり、
- 緻密部Aは、微多孔層1の厚さを100%とした時に、30%以上100%以下の厚さであり、幅が10 μ m以上200 μ m以下であり、
- 緻密部Bは、フッ素樹脂、および、1次粒径が40nm以上70nm以下の炭素質粉末を含む領域である、ガス拡散電極基材。
- [請求項2] 0.15MPaの圧力を加えた際の厚さT(0.15)と3.00MPaの圧力を加えた際の厚さT(3.00)の差(T(0.15) - T(3.00))が、30 μ m以上60 μ m以下である、請求項1に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項3] 緻密部Bの細孔径のピークが、緻密部Aの細孔径のピークよりも大きい、請求項1または2に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項4] 緻密部Aの細孔径のピークが、0.05 μ m以上0.20 μ m以下である、請求項1～3のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項5] 緻密部Bの細孔径のピークが、0.21 μ m以上0.60 μ m以下である、請求項1～4のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項6] 微多孔層1の上に、さらにフッ素樹脂、および、1次粒径が20nm以上39nm以下の炭素質粉末を含み、厚さが10 μ m以下の微多孔層2を有する、請求項1または2に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項7] 緻密部Bの細孔径のピークが、微多孔層2の細孔径のピークよりも大きい、請求項6に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項8] 微多孔層2の細孔径のピークが、0.05 μ m以上0.20 μ m以下である、請求項6または7に記載のガス拡散電極基材。

- [請求項9] 炭素質粉末が、カーボンブラックである、請求項1～8のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項10] 微多孔層側表面の水の接触角が130度以上である、請求項1～9のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項11] 微多孔層側の毛羽数が0.5個/cm²以下である、請求項1～10のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項12] 導電性多孔質基材の毛羽数が1.0個/cm²以下である、請求項1～11のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のガス拡散電極基材の微多孔層の側の面に触媒層を有する、積層体。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載のガス拡散電極基材を有する燃料電池。

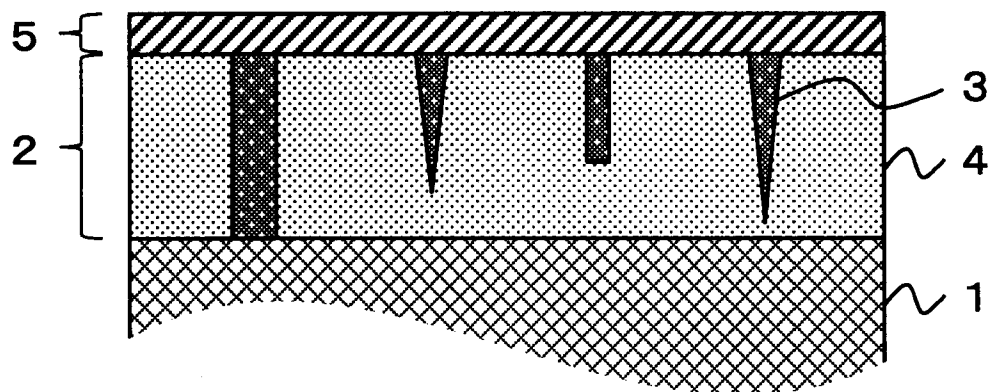
[図1]

【図1】



[図2]

【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/96(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

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)
H01M4/96, B32B5/32, B32B27/30, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-70637 A (Equos Research Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims (Family: none)	1-14
A	JP 2007-123197 A (Canon Inc.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims (Family: none)	1-14
A	JP 2006-97111 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims (Family: none)	1-14

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 25 April 2017 (25.04.17)	Date of mailing of the international search report 16 May 2017 (16.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-81031 A (Toshiba Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims & US 2009/0081513 A1 claims	1-14
A	JP 2011-175891 A (Toyota Motor Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/96(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

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. H01M4/96, B32B5/32, B32B27/30, H01M8/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 請求項の番号
A	JP 2009-70637 A (株式会社エクス・リサーチ) 2009.04.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2007-123197 A (キヤノン株式会社) 2007.05.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-97111 A (松下電器産業株式会社) 2006.04.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

25.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930

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 請求項の番号
A	JP 2009-81031 A (株式会社東芝) 2009.04.16, 特許請求の範囲 & US 2009/0081513 A1, 特許請求の範囲	1-14
A	JP 2011-175891 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.09.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14