

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6915535号
(P6915535)

(45) 発行日 令和3年8月4日 (2021. 8. 4)

(24) 登録日 令和3年7月19日 (2021. 7. 19)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 4/88 (2006. 01)	HO 1 M 4/88 C
HO 1 M 4/96 (2006. 01)	HO 1 M 4/96 M
HO 1 M 8/10 (2016. 01)	HO 1 M 8/10 I O I

請求項の数 11 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-504196 (P2017-504196)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成29年1月11日 (2017. 1. 11)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/000617		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02017/130694	(72) 発明者	加藤 頌
(87) 国際公開日	平成29年8月3日 (2017. 8. 3)		滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株
審査請求日	令和1年12月20日 (2019. 12. 20)		式会社瀬田工場内
(31) 優先権主張番号	特願2016-13133 (P2016-13133)	(72) 発明者	橋本 勝
(32) 優先日	平成28年1月27日 (2016. 1. 27)		滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株
(33) 優先権主張国・地域又は機関			式会社瀬田工場内
	日本国 (JP)	(72) 発明者	若田部 道生
(31) 優先権主張番号	特願2016-13134 (P2016-13134)		滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株
(32) 優先日	平成28年1月27日 (2016. 1. 27)		式会社瀬田工場内
(33) 優先権主張国・地域又は機関		審査官	守安 太郎
	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極、微多孔層塗料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性多孔質基材の少なくとも片面に微多孔層を有する、ガス拡散電極であって、
前記ガス拡散電極の厚みが30 μm以上180 μm以下であり、
前記微多孔層の厚みが10 μm以上100 μm以下であり、かつ、
前記微多孔層の表面を、0.25 mm²の面積で4000視野観察したときに、該4000視野のうち、最大高さRzが50 μm以上である視野の数が0視野以上5視野以下であり、
前記微多孔層の表面のクラックの占有率が0%以上0.072%以下であるガス拡散電極。

【請求項 2】

前記微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、および、第1の微多孔層に接し、ガス拡散電極の最表面に位置する第2の微多孔層からなる請求項1に記載のガス拡散電極。

【請求項 3】

前記第1の微多孔層の厚みが9.9 μm以上100 μm未満であり、前記第2の微多孔層の厚みが0.1 μm以上10 μm未満である請求項2に記載のガス拡散電極。

【請求項 4】

厚み方向のガス拡散性が30%以上である請求項1～3のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 5】

x (μm) をガス拡散電極の厚み、 e をネイピア数とすると、平面方向のガス拡散性が $0.7e^{0.025x}$ (cc/min) 以上ある請求項 1～4 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 6】

前記微多孔層が、導電性微粒子と撥水樹脂を含む請求項 1～5 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 7】

前記導電性微粒子が、線状部分を有する導電性材料を含む請求項 6 に記載のガス拡散電極。

【請求項 8】

導電性微粒子を溶媒で湿潤・分散する湿潤・分散工程と、該湿潤・分散工程で得られた塗料中の凝集物を粉砕する粉砕工程とを有する微多孔層塗料の製造方法であって、
前記粉砕工程において、粉砕に用いる装置のせん断部分における最小ギャップが $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である、微多孔層塗料の製造方法。

【請求項 9】

前記湿潤・分散工程後で、前記粉砕工程前の塗料の粘度が、 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である、請求項 8 に記載の微多孔層塗料の製造方法。

【請求項 10】

前記粉砕工程において、粉砕に用いる装置のせん断部分の最小ギャップ部分における塗料の滞留時間が 0 秒よりも長く 5 秒以下である、請求項 8 または 9 に記載の微多孔層塗料の製造方法。

【請求項 11】

前記粉砕工程において、粉砕に用いる装置が 1 パスである請求項 8～10 のいずれかに記載の微多孔層塗料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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られるガス拡散電極およびそれに使用される微多孔層塗料に関する。

【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配置され、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。電極におけるガス拡散層を形成するための個別の部材として、ガス拡散電極が流通している。このガス拡散電極に求められる性能としては、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あげられる。このようなガス拡散電極を得るため、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】

これらの導電性多孔質基材をそのままガス拡散電極として用いる場合、導電性多孔質基材の粗い表面によって上記電解質膜が損傷し、燃料電池の耐久性が低下することがある。

10

20

30

40

50

そこで、この耐久性の低下を防止するために、導電性多孔質基材上に微多孔層（マイクロポーラスレイヤー）と呼ばれる層を設ける場合がある。微多孔層は、ガス拡散電極の一部となるため、ガス拡散性および電気伝導性が必要となるため、導電性微粒子を含み、空隙を有することが求められる。

【0005】

微多孔層は、導電性微粒子を分散した微多孔層塗料を導電性多孔質基材上に塗布、乾燥および焼結することにより得られる。そのため、微多孔層塗料中に粗大な異物が存在すると塗布欠点の原因となる可能性がある。微多孔層塗料から形成される塗膜の表面上に異物による凸状物が存在すると、その凸状物が電解質膜損傷の原因となったり、凸状物に起因して触媒層と微多孔層の界面に生じた空間に生成水がたまりガスの拡散が阻害される（以下、この現象をフラットティングと呼ぶ）原因となる場合もある。そのため、微多孔層塗料中の異物の低減が求められており、塵埃等を極力減らすため、製造工程のクリーン化が行われている。しかし、微多孔層塗料中の異物を低減するためにはクリーン化のみでは不十分である。その理由のひとつに微多孔層塗料中に含まれる導電性微粒子の凝集物があげられる。

10

【0006】

そこで従来、微多孔層塗料に強いせん断を長時間与え、分散性を向上させることで凝集物の低減を図ってきた（特許文献1、2）。しかしながら、微多孔層塗料中の凝集物を低減するために微多孔層塗料の分散性を向上させると、微多孔層塗料の粘度が低下し、導電性多孔質基材上に塗布する際、導電性多孔質基材に染込んでしまうという問題がある。微多孔層が導電性多孔質基材へ染込んでしまうと、導電性多孔質電極基材の表面粗さを低減させることができないため、微多孔層の導電性多孔質基材への染込みの抑制が求められている。そのため、微多孔層塗料に増粘剤を添加するなどして流動性の制御が図られていた（特許文献3）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2003-100305号公報

【特許文献2】特開平11-273688号公報

【特許文献3】特開2015-138656号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らの研究の結果、微多孔層中の凝集物を低減するために微多孔層塗料の分散性を向上させると、導電性多孔質基材への染込を抑制できないことが分かった。そのため、上記特許文献1～3で開示されている技術により作製されたガス拡散電極では、電解質膜への損傷の抑制とガス拡散性の両立を図ることは困難である。

【0009】

本発明の目的は、このような従来技術の欠点を克服し、電解質膜への損傷の抑制とガス拡散性を両立し、燃料電池として良好な性能を示すガス拡散電極を提供することにある。

40

【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少なくとも片面に微多孔層を有する、ガス拡散電極であって、前記ガス拡散電極の厚みが $30\mu\text{m}$ 以上 $180\mu\text{m}$ 以下であり、前記微多孔層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記微多孔層の表面を、 0.25mm^2 の面積で 4000 視野観察したときに、該 4000 視野のうち、最大高さ R_z が $50\mu\text{m}$ 以上である視野の数が 0 視野以上 5 視野以下であり、

50

前記微多孔層の表面のクラックの占有率が0%以上0.072%以下であるガス拡散電極である。

【0013】

また、本発明は、導電性微粒子を溶媒で湿潤・分散する湿潤・分散工程と、該湿潤・分散工程で得られた塗料中の凝集物を粉碎する粉碎工程とを有する微多孔層塗料の製造方法であって、

前記粉碎工程において、粉碎に用いる装置のせん断部分における最小ギャップが10 μm以上500 μm以下である、微多孔層塗料の製造方法を含む。

【発明の効果】

10

【0014】

本発明のガス拡散電極を用いることにより、電解質膜の損傷の抑制とガス拡散性の両立が図れるため、耐久性能と発電性能が良好な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】微多孔層の表面のクラック

【図2】粉碎工程に用いられる装置の一態様の概念図

【図3】粉碎工程に用いられる装置の他の態様の概念図

【図4】平面方向のガス拡散性を測定するための装置の概略図

【発明を実施するための形態】

20

【0016】

固体高分子型燃料電池において、ガス拡散電極は、セパレータから供給されるガスを触媒へと拡散するための高いガス拡散性、電気化学反応に伴って生成する水をセパレータへ排出するための高い排水性、および発生した電流を取り出すための高い導電性が要求される。

【0017】

本発明のガス拡散電極は、導電性多孔質基材の少なくとも片面に微多孔層を有するガス拡散電極である。ガス拡散電極は、片面のみに微多孔層を有しても、両面に微多孔層を有しても、特に構わないが、片面のみに微多孔層を有する態様がより好ましい。

【0018】

30

導電性多孔質基材としては、導電性、ガス拡散性、排水性等が求められる。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、カーボクロスなどの炭素繊維を含む多孔質基材；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、導電性多孔質基材としては炭素繊維を含むカーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボクロスなどを用いることが好ましい。さらには、電解質膜の厚み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。導電性多孔質基材の厚さは20 μm以上170 μm以下が好ましく、さらに好ましくは50 μm以上170 μm以下である。

40

【0019】

次いで、微多孔層について説明する。微多孔層は導電性微粒子を溶媒に分散させた微多孔層塗料を導電性多孔質基材上に塗布、乾燥および焼結して得られる層である。微多孔層もガス拡散電極の一部になるため、微多孔層には導電性多孔質基材と同様に導電性、ガス拡散性、排水性等が求められる。微多孔層の平均孔径は好ましくは0.01 μm以上5 μm以下である。

【0020】

導電性を付与するために微多孔層は導電性微粒子を含む。微多孔層に用いられる導電性微粒子としては、金、銀、銅、白金、チタン、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属微粒子または金属酸化物微粒子；カーボンブラック、グラフェン、黒鉛等の炭素材料微粒子；さらに

50

は「線状部分を有する導電性材料」である気相成長炭素繊維（V G C F）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カップ積層型カーボンナノチューブ、竹状カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、炭素繊維のチョップドファイバーなどといった線状カーボンなどがあげられる。導電性微粒子は最も長い径の平均が好ましくは0.01 μm 以上1000 μm 以下である。

【0021】

また、発電過程で生成される水を効率よく排水するため、微多孔層に撥水性を持たせる目的で、微多孔層は撥水樹脂をさらに含むことが好ましい。このような撥水樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体（F E P）、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂（P F A）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、エチレン・四フッ化エチレン共重合体（E T F E）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）等のフッ素樹脂をあげることができる。そして撥水性が高いことから、撥水樹脂としてはP T F EまたはF E Pが好ましい。

10

【0022】

また、導電性微粒子を溶媒に分散させるために、微多孔層塗料は界面活性剤を含むことも好ましい。なお、微多孔層塗料とは、微多孔層を形成するための導電性微粒子および溶媒を必須成分とする塗料を意味する。このような目的で用いられる界面活性剤としては、ポリエチレングリコールモノー p -イソオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が好ましく使用される。

20

【0023】

導電性多孔質基材の粗い表面により電解質膜を損傷させることを防ぐため、導電性多孔質基材表面に10 μm 以上の厚さの微多孔層を形成することが好ましい。このため、微多孔層塗料の粘度は、2 Pa $\cdot$ s 以上であることが好ましく、より好ましくは5 Pa $\cdot$ s 以上である。微多孔層塗液の粘度がこれより低いと、塗液が導電性多孔質基材の表面上で流れてしまったり、導電性多孔質基材の細孔に塗液が流入して裏抜けを起こしてしまうことがある。逆に粘度が高すぎると、塗工性が低下してしまうため、微多孔層塗料の粘度は15 Pa $\cdot$ s 以下であることが好ましい。

【0024】

本発明者らの研究の結果、凝集物を低減するために分散性を向上させた微多孔層塗料を導電性多孔質基材に塗布した場合、図1に示すように、大きなクラック1が発生することがわかった。導電性微粒子はその特性上、1次粒子として存在せず、1次粒子が凝集した1次凝集体、その1次凝集体がさらに凝集した2次凝集体、その2次凝集体がさらに凝集した3次凝集体というように、様々な大きさの凝集体が、ある大きさの部分でピークとする分布をなして存在している。このような導電性微粒子を溶媒へ分散させる場合、分散性を向上するということは凝集体の大きさの分布を小さい側へシフトしていくことを意味する。このように分散性を向上させ、大きさが小さくなった導電性微粒子の凝集体は、絡み合いの力が弱いため、乾燥・焼結時の熱膨張による応力によって前記凝集体の絡み合いが解消され、微多孔層にクラックが発生する。つまり微多孔層におけるクラックの発生は、微多孔層塗料の分散性の指標として用いることが可能である。本発明で用いる微多孔層塗料は分散性が高すぎないことが好ましいため、本発明のガス拡散電極は、その微多孔層の表面のクラックの占有率が0%以上0.072%以下であることが好ましい。微多孔層の表面のクラックの占有率は、0%以上0.035%がより好ましく、0%以上0.0072%以下がさらに好ましく、0%以上0.00072%以下が特に好ましい。

30

40

【0025】

また、本発明者らの研究の結果、微多孔層塗料の分散性と光沢度には相関関係があり、分散性が向上すると光沢度が増加することが分かった。ここで、光沢度とは、微多孔層塗料をガラス基板上に塗布して形成した微多孔層の表面を、光沢度測定装置を用いて測定することにより得られる値のことである。詳しい測定方法は後述する。前述の通り、導電性微粒子を溶媒へ分散させる場合、分散性を向上すると、凝集体の大きさの分布自体を小さ

50

い側へシフトしていくことになる。この凝集体の大きさのピークシフトが光沢度の変化として現れていると考えている。光沢度はある角度で照射された光の反射率であるため、微多孔層塗料から形成された塗膜の表面粗さが重要な因子となっている。微多孔層塗料から形成された塗膜の表面粗さは凝集体の大きさの分布のピーク位置に依存していることが考えられる。凝集体の大きさの分布のピーク位置が大きい部分にあれば、その微多孔層塗料を用いて形成された塗膜の表面は粗くなり、その結果光沢度は低くなる。一方前記ピーク位置が小さい部分にあれば、その微多孔層塗料を用いて形成された微多孔層の表面は滑らかになり、その結果光沢度は高くなる。つまり光沢度は、微多孔層塗料の分散性の指標として用いることが可能である。

【0026】

10

本発明者らの研究の結果、微多孔層塗料の分散性が過度に向上すると、微多孔層塗料の導電性多孔質基材への染込みが発生することが分かった。この原因としては、分散性を向上させた結果、導電性微粒子の凝集体の大きさが小さくなり、凝集体が導電性多孔質基材の孔へ落ち込んでしまうためであると考えられる。

【0027】

以上より、ガス拡散性の低下の要因となる微多孔層の導電性多孔質基材への染込みを抑制するために、微多孔層塗料の分散性の指標を表す光沢度に関して、本発明の微多孔層塗料の光沢度は30%以下であり、好ましくは20%以下である。また光沢度が低すぎると表面平滑性が失われるため、本発明の微多孔層塗料の光沢度は1%以上である。

【0028】

20

また、微多孔層塗料中の導電性微粒子の凝集体に関して、大きすぎると電解質膜を損傷させたり、フラットニングが発生することにつながる。そのため、本発明の微多孔層塗料は、ガラス基板上に塗布した微多孔層の表面を、 0.25 mm^2 の面積で2000視野観察したときに、該2000視野のうち、最大山高さ R_p が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である視野の数が0視野以上25視野以下であり、好ましくは0視野以上5視野以下、さらに好ましくは0視野である。 R_p の詳しい測定方法については後述する。

【0029】

また、導電性多孔質基材の少なくとも片面に形成された微多孔層の表面の最大高さ R_z が導電性微粒子の凝集体に起因して $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると電解質膜を損傷させたり、フラットニングが発生することにつながる。そのため、本発明のガス拡散電極は、微多孔層の表面を、 0.25 mm^2 の面積で4000視野観察したときに、該4000視野のうち、最大高さ R_z が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上である視野の数が0視野以上5視野以下であり、好ましくは0視野である。 R_z の詳しい測定方法については後述する。

30

【0030】

また、微多孔層塗料を導電性多孔質基材に塗布するときに、取扱を容易にするため、前記塗料にチクソトロピー性もしくは逆チクソトロピー性がないことが好ましい。ここでいうチクソトロピー性とは、塗料にせん断をかけたとき、見かけの粘度が一時的に低下し、せん断をやめた後でも一定時間粘度が低下したままとなる特性のことで、レオロジー測定を行うとヒステリシス曲線を描く。また逆チクソトロピー性とは、塗料にせん断をかけたとき、見かけの粘度が一時的に増加し、せん断をやめた後でも一定時間粘度が増加したままとなる特性のことで、レオロジー測定を行うとヒステリシス曲線を描く。

40

【0031】

上記の微多孔層塗料の製造工程は、導電性微粒子を溶媒で湿潤（溶媒と混合）し、分散させる工程（以下、湿潤・分散工程と呼ぶ）と、該湿潤・分散工程で得られた塗料中の凝集物を粉碎する工程（以下、粉碎工程と呼ぶ）とを有することが好ましい。

【0032】

湿潤・分散工程に用いられる装置としては、攪拌混合装置、自転公転ミキサー、混練押出機、粉体吸引式連続溶解分散装置、ホモジナイザー、縦型固液混合機、横型固液混合機等が挙げられる。導電性微粒子と溶媒を湿潤・分散可能なものならばどれを用いても良い。

50

【0033】

粉碎工程において、より効率的に塗料にせん断をかけるため、湿潤・分散工程後で、粉碎工程前の塗料の粘度は、 $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上である。一方、粘度が高すぎると、粉碎工程において塗料にせん断がかかりすぎ、分散が過度に進行してしまうため、湿潤・分散工程後で、粉碎工程前の塗料の粘度は、 $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、より好ましくは $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0034】

粉碎工程に用いられる装置としては、図2、図3のような装置を用いることが好ましい。図2は2つのロール(205)が互いに逆方向に回転(203)することによって、塗料(201)がロールの最小ギャップ(204)に入り込み、せん断がかかることにより、塗料(201)中の凝集物を粉碎する。このとき、せん断がかかる部分をせん断部分(202)と呼ぶ。図2の構造をもつ装置を3本ロールミルと呼ぶ。図3はロータ(306)が回転することにより、ステータ(307)との間で塗料(304)にせん断がかかることにより、塗料(304)中の凝集物を粉碎する。このとき、せん断がかかる部分をせん断部分(305)と呼ぶ。図3の構造をもつ装置をメディアレスミルと呼ぶ。塗料中の凝集物を粉碎するため、せん断部分(202、305)における最小ギャップは $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。最小ギャップが小さすぎると塗料の分散が進行してしまうため、せん断部分における最小ギャップは $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である。

【0035】

また、塗料の分散が過度に進行するのを抑制するため、粉碎に用いる装置のせん断部分の最小ギャップ部分における塗料の滞留時間は0秒よりも長く5秒以下であることが好ましく、より好ましくは0秒よりも長く1秒以下である。なお、塗料が粉碎に用いる装置を複数回通過する結果、粉碎に用いる装置のせん断部分の最小ギャップ部分を複数回通過する場合であっても、ここでいう「粉碎に用いる装置のせん断部分の最小ギャップ部分における塗料の滞留時間」とは、1回の通過における滞留時間を意味し、複数回の合計値を意味するものではない。

【0036】

また、塗料の分散が過度に進行するのを抑制するため、粉碎に用いる装置が1パスであることが好ましい。ここで、粉碎に用いる装置が1パスとは、粉碎に用いる装置を1回塗料が通過したとき、塗料が1度のみ、せん断部の最小ギャップ部分を通過する構造の装置であることを意味する。最適な塗料特性を得るために、微多孔層塗料を粉碎に用いる装置に複数回通過させてもかまわない(図2、図3)。

【0037】

また、粉碎に用いる装置のせん断部におけるせん断速度は 1000 s^{-1} 以上 100000 s^{-1} 以下であることが好ましい。ここで、せん断速度とは粉碎に用いる装置のせん断部分の最小ギャップ間隙距離(m)と前記せん断部におけるロールやロータの周速(m/s)とをかけたものである。

【0038】

粉碎工程に用いられる装置としては、上記の特徴を持つ装置で、具体的には、3本ロールミル、メディアレスミル等が用いられる。

【0039】

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。具体的には、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、コンマコーター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点で、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を組み込んだ場合に触媒層との密着を高めるため塗布面の平滑性を求める場合には、ブレードコーターやコンマ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。

【0040】

微多孔層は、単層でも多層でもいずれでも構わないが、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、および、該第1の微多孔層に接し、ガス拡散電極の最表面に位置する第2の微多孔層からなることが特に好ましい。このような第1の微多孔層および第2の微多孔層を有するガス拡散電極を製造する場合、導電性多孔質基材の一方の表面に第1の微多孔層塗液を塗布し、その上に続いて第2の微多孔層塗液を塗布することが好ましい。

【0041】

上記の多層塗布においては、第1の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行い、さらに第2の微多孔層塗液の塗布もダイコーターで行う方法、第1の微多孔層塗液の塗布を各種のロールコーターで行い、第2の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行なう方法、第1の微多孔層塗液の塗布をコンマコーターで行い、第2の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行なう方法、第1の微多孔層塗液の塗布をリップコーターで行い、第2の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行なう方法、スライドダイコーターを用いて、基材に塗布する前に第1の微多孔層塗液と第2の微多孔層塗液を重ねて同時に塗布する方法などが適用できる。特に、高粘度の塗液を均一に塗布するためには、第1の微多孔層塗液の塗布をダイコーターまたはコンマコーターで行なうことが好ましい。

【0042】

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。乾燥の温度は、分散媒が水の場合、室温（20℃前後）から150℃以下が好ましく、60℃以上120℃以下がさらに好ましい。この分散媒の乾燥は後の焼結工程において一括して行なっても良い。

【0043】

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樹脂を一度溶解して導電性微粒子を結着させる目的で、焼結を行なうことが一般的である。

【0044】

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℃以下で行なうことが好ましい。焼結の温度が250℃未満では界面活性剤の除去が十分に達成し得ないか、あるいは完全に除去するために膨大な時間がかかる。焼結の温度が、400℃を越えると撥水樹脂の分解が起こる可能性がある。

【0045】

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。焼結時間が短すぎると界面活性剤の除去が十分行えない、撥水樹脂が十分に溶解しない等の問題が発生する場合があるため、好ましくは10秒以上である。

【0046】

焼結の温度と時間は、撥水樹脂の融点あるいは分解温度と界面活性剤の分解温度に鑑みて最適な温度および時間を選択する。

【0047】

ガス拡散電極は、ガス拡散性に優れることが求められるため、厚み方向のガス拡散性が、好ましくは30%以上であり、より好ましくは30%以上50%以下、さらに好ましくは30%以上40%以下である。厚み方向のガス拡散性の測定方法は後述する。

【0048】

この厚み方向のガス拡散性能を達成するために、ガス拡散電極の厚みは180μm以下であり、好ましくは150μm以下、さらに好ましくは130μm以下である。薄くしすぎると強度が低下するため、ガス拡散電極の厚みは30μm以上であり、好ましくは40μm以上である。

【0049】

また、前述の通り微多孔層の厚みは10μm以上であり、好ましくは20μm以上であ

10

20

30

40

50

る。一方、厚くしすぎると厚み方向のガス拡散性が低下してしまうため、微多孔層の厚みは $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

【0050】

また、微多孔層の厚みが確保できていたとしても、微多孔層が導電性多孔質基材へ染込んでいた場合、平面方向のガス拡散性が阻害される可能性がある。ガス拡散電極の平面方向のガス拡散性は、 $x(\mu\text{m})$ をガス拡散電極の厚み、 e をネイピア数とすると、好ましくは $0.7e^{0.025x}\text{cc}/\text{min}$ 以上、より好ましくは $0.7e^{0.025x}\text{cc}/\text{min}$ 以上 $200\text{cc}/\text{min}$ 以下、特に好ましくは $0.7e^{0.025x}\text{cc}/\text{min}$ 以上 $150\text{cc}/\text{min}$ 以下である。平面方向のガス拡散性がこの範囲より小さい場合、燃料電池内でのガスの利用効率が低下し、燃料電池の発電性能が低下する可能性がある。平面方向のガス拡散性の測定方法は後述する。この平面方向のガス拡散性を $0.7e^{0.025x}\text{cc}/\text{min}$ 以上とするためには、導電性多孔質基材への微多孔層の染込みを抑制する必要がある、前述の方法で作製された微多孔層塗料を塗布して微多孔層を形成することが有効である。

10

【0051】

微多孔層表面の凝集物を低減し、かつ、微多孔層表面のクラック発生を抑制し、さらに平面方向のガス拡散性を確保するために、微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、および、該第1の微多孔層に接し、ガス拡散電極の最表面に位置する第2の微多孔層を有することが好ましい。第1の微多孔層は、前述の方法を用いて作製することにより、第1の微多孔層中の凝集物低減、クラック発生抑制、および導電性多孔質基材への染込み抑制がされる。第2の微多孔層は、従来の方法を用いて高分散で作製しても、第1の微多孔層表面が平滑でかつ厚みが薄ければクラックが発生せず、かつ第1の微多孔層の目止め効果により第2の微多孔層が導電性多孔質基材に染込むことは無いため、微多孔層表面の凝集物低減とクラック発生抑制と平面方向のガス拡散性確保を両立させることができる。

20

【0052】

微多孔層が多層構造である場合、導電性多孔質基材の粗さが電解質膜に転写されることによる電解質膜の物理的損傷防止の効果を発現させるために、微多孔層の合計の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは、第1の微多孔層の厚みだけで $9.9\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $19.9\mu\text{m}$ 以上である。ただし、第2の微多孔層が上に積層されても、ガス拡散性を確保する必要性から、第1の微多孔層の厚みは $100\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

30

【0053】

第2の微多孔層の厚みについては $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。第2の微多孔層の厚みが、 $0.1\mu\text{m}$ 未満では、第1の微多孔層の表面を第2の微多孔層が完全に覆うことができないため、第1の微多孔層に凝集物やクラックが存在した場合に微多孔層の表面に現れてしまうことがある。また第2の微多孔層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上だと、微多孔層表面にクラックが発生することがある。第2の微多孔層の厚みは、好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。

【実施例】

40

【0054】

以下、実施例によって本発明を具合的に説明する。実施例で用いた材料、ガス拡散電極の作製方法、微多孔層塗料の作製方法、ガス拡散電極の評価方法、微多孔層塗料の評価方法を次に示した。

<材料>

A：導電性多孔質基材

(1) 厚み $100\mu\text{m}$ 、空隙率85%のカーボンペーパーを以下のように調製した。

【0055】

まず、以下の抄紙工程により、炭素繊維紙を製造した。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)T300-6K(平均単繊維径： $7\mu\text{m}$ 、単繊維

50

数：6,000本)を6mmの長さにカットし、パルプと共に、水を抄造媒体として連続的に抄造し、得られたシートをさらにポリビニルアルコールの10質量%水溶液に浸漬した後、乾燥することによって、長尺の炭素繊維紙を連続的に製造し、ロール状に巻き取った。得られた炭素繊維紙の目付けは 15 g/m^2 であり、炭素繊維100質量部に対して、パルプの量は40質量部、ポリビニルアルコールの付着量は20質量部であった。

【0056】

次に、以下の樹脂含浸工程により、上記により得られた炭素繊維紙にフェノール樹脂を含浸させた。鱗片状黒鉛(平均粒子径： $5\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比：15)、フェノール樹脂およびメタノールを2：3：25の質量比で混合した分散液を用意した。炭素繊維100質量部に対してフェノール樹脂が78質量部の樹脂含浸量になるように、上記炭素繊維紙に、上記分散液を連続的に含浸し、 90°C の温度で3分間乾燥した後、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。このフェノール樹脂(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の混合物)の炭化収率は43%であった。

10

【0057】

プレス成型機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、熱板温度 170°C 、面圧 0.8 MPa でプレスの開閉を繰り返した。上記により得られた樹脂含浸炭素繊維紙を上下から離型紙で挟み込んだものを、該プレス機に間欠的に搬送して、樹脂含浸炭素繊維紙を圧縮処理した後、ロール状に巻き取った。

20

【0058】

圧縮処理された炭素繊維紙を前駆体繊維シートとして、以下の炭化工程によりカーボンペーパーを得た。窒素ガス雰囲気中に保たれた、最高温度が 2400°C の加熱炉に、前駆体繊維シートを導入し、加熱炉内を連続的に走行させながら、約 $500^\circ\text{C}/\text{分}$ (650°C までは $400^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 650°C を越える温度では $550^\circ\text{C}/\text{分}$)の昇温速度で焼成した後、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 0.25 g/cm^3 、空隙率85%、平均孔径 $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0059】

(2)比較用に、炭化後の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ となるように炭素繊維の目付け量、圧縮処理の際のスペーサーの厚みを調整した以外は、上記(1)と同様にして、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率85%、平均孔径 $40\text{ }\mu\text{m}$ のカーボンペーパーを得た。

30

【0060】

B：導電性微粒子

カーボンブラック1(以下、CB1)(DBP吸油量 $175\text{ cc}/100\text{ g}$ 、BET比表面積 $67.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 35 nm)

カーボンブラック2(以下、CB2)(DBP吸油量 $140\text{ cc}/100\text{ g}$ 、BET比表面積 $43.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 50 nm)

気相法炭素繊維“VGCF”(商標登録)(昭和電工(株)製、線状部分を有する導電性材料、平均繊維径 150 nm 、平均繊維長 $9\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$)。

【0061】

40

C：溶媒

精製水

D：界面活性剤

ポリエチレングリコールモノ- p -イソオクチルフェニルエーテル“TRITON X-100”(商標登録)(シグマアルドリッチ(株)製)

E：撥水樹脂

PTFEディスパージョン“ポリフロン D-210C”(商標登録)(ダイキン工業(株)製)

FEPディスパージョン“ポリフロン ND-110”(商標登録)(ダイキン工業(株)製)。

50

【0062】

＜導電性多孔質基材、微多孔層およびガス拡散電極の厚み測定＞

ガス拡散電極および導電性多孔質基材の厚みについては、(株)ニコン製デジタル厚み計“デジマイクロ”を用い、基材に0.15MPaの荷重を加えながら測定を行った。

【0063】

また、微多孔層の厚みについては、走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製S-4800を用い、ガス拡散電極の面直断面(厚み方向の断面)から、導電性多孔質基材と微多孔層との界面(ここでいう界面とは、導電性多孔質基材の最表面と微多孔層が接している部分をいい、微多孔層が導電性多孔質基材に染込んでいる部分は含めない)を求め、当該界面と微多孔層の表面との間の距離を求めて、これを微多孔層の厚みとした。10視野で測定を行い、平均値を求めた。ガス拡散電極の断面の作製に際しては、(株)日立ハイテクノロジー製イオンミリング装置IM4000を用いた。測定における走査型電子顕微鏡画像の倍率は、1000倍ないし2000倍で測定を行った。

10

【0064】

＜ガス拡散電極の厚み方向のガス拡散性＞

西華産業製ガス拡散・水蒸気拡散・透過性能測定装置(MVDP-200C)を用い、ガス拡散電極の一方の面側(1次側)に酸素ガスを流し、他方の面側(2次側)に窒素ガスを流した。1次側と2次側の差圧を0Pa近傍(0 ± 3 Pa)に制御した。即ち、圧力差によるガスの流れはほとんどなく、分子拡散によってのみガスの移動現象が起こる。2次側のガス濃度計により、平衡に達したときの酸素ガスのガス濃度を測定し、この値(%)を厚み方向のガス拡散性の指標とした。

20

【0065】

＜ガス拡散電極の平面方向のガス拡散性＞

西華産業製ガス拡散・水蒸気拡散・透過性能測定装置(MVDP-200C)を用い、図4に示すような配管系において、最初にバルブA(403)のみ開いて、バルブB(405)を閉じた状態にしておいて、窒素ガス(413)を一次側配管A(402)に流し、マスフローコントローラー(401)に所定量(190cc/分)のガスが流れ、圧力コントローラー(404)にガス圧が大気圧に対して5kPaかかるように調整する。ガス室A(407)とガス室B(409)の間にあるシール材(412)の上にガス拡散電極試料(408)を図示されたようにセットする。次いで、バルブA(403)を閉じ、バルブB(405)を開いて、配管B(406)に窒素ガスが流れるようにする。ガス室A(407)に流入する窒素ガスは、ガス拡散電極試料(408)を通してガス室B(409)に移動し、配管C(410)を通過した後、ガス流量計(411)を通過して大気中に放出される。このときのガス流量計(411)を流れるガス流量(cc/分)を測定し、この値を平面方向のガス拡散性とした。

30

【0066】

＜微多孔層の表面の最大高さRzの測定＞

微多孔層の表面の最大高さRzの測定方法は、作製したガス拡散電極の微多孔層の表面を、レーザー顕微鏡“VK-X100”(株)キーエンス社製)を用い、対物レンズ20倍、測定面積 0.25mm^2 、カットオフなしで測定を行うことで、最大高さRzを求めた。この時、測定するガス拡散電極が歪まない様、 25cm^2 の正方形にカットし、平滑なガラス基板上に、四角をテープで上から貼り付けて固定する。また、レーザーの焦点距離の上限・下限は測定するガス拡散電極の微多孔層の表面の高さ方向の全範囲が測定できるように設定する。そして、これを4000視野について行った。この4000視野における測定は、 10cm^2 の面積中から測定した。ここでいう最大高さRzは、レーザー顕微鏡で前記測定面積を測定し、得られる高さ情報の最も高い点(Rp)と最も深い谷の深さ(Rv)の和である。

40

【0067】

＜微多孔層表面の最大山高さRpの測定＞

微多孔層表面の最大山高さRpの測定方法は、まず、平滑なガラス基板の上にアプリケ

50

ータを用いて微多孔層塗料の塗膜を形成する。アプリケーションとガラス基板とのクリアランスは、面圧0.15MPaで加圧した状態で、マイクロメータにて測定した前記塗膜の乾燥後の厚みが40 μ mとなるように設定する。前記塗膜を23℃で12時間以上乾燥させた後、レーザー顕微鏡“VK-X100”（（株）キーエンス社製）を用い、対物レンズ20倍、測定面積0.25mm²、カットオフなしで測定を行うことで最大山高さRpを求めた。そして、これを2000視野について行った。この2000視野における測定は、5cm²の面積中から測定した。ここでいう最大山高さRpは、レーザー顕微鏡で前記測定面積を測定し、得られる高さ情報の最も高い点である。

【0068】

＜微多孔層の表面のクラックの占有率の測定＞

10

微多孔層の表面のクラックの占有率の測定方法としては、作製したガス拡散電極の微多孔層の表面を、実体顕微鏡“Leica M205C”（ライカ マイクロシステムズ（株）社製）で接眼レンズ10倍、対物レンズ2倍、観察面積25mm²にて観察した。光源は“Leica M205C”付属のリングライトを使用し、全発光、最大光量で微多孔層の表面に垂直に照射した。

【0069】

観察条件は、輝度50%、ガンマ0.60とした。そして観察視野を20視野として、この20視野は、5cm²の面積中から選択した。20視野における観察結果を画像で取り込み、フリー画像処理ソフト“JTrim”にて2値化を行った。画像には2値化以外の処理は加えず、しきい値は128で2値化した。黒色部分をクラック、白色部分を非クラック部分と判断して、全画素数における黒色の画素数の割合を、微多孔層の表面のクラックの占有率とした。

20

【0070】

＜光沢度の測定＞

微多孔層塗料の光沢度の測定方法としては、まず、ガラス基板上にアプリケーションを用いて微多孔層塗料の塗膜を形成した。アプリケーションとガラス基板とのクリアランスは、面圧0.15MPaで加圧した状態で、マイクロメータにて測定した前記塗膜の乾燥後の厚みが40 μ mとなるように設定した。前記塗膜を23℃で12時間以上乾燥させた後、モバイル型鏡面光沢度測定装置“Gloss Mobile GM-1”（スガ試験機（株）社製）を用いて光沢度を測定した。測定基準はJIS Z8741：1997「鏡面光沢度—測定方法」による。前記アプリケーションでの塗布方向と平行に前記グロスメータの光が反射するように設置し、前記塗膜の表面の別々の部分を3カ所測定した。そこで得られた反射角度が85°の時の数値の平均値を光沢度とした。

30

【0071】

＜微多孔層塗料の粘度の測定＞

ボーリン回転型レオメータ（スペクトリス社製）の粘度測定モードにおいて、直径40mm、傾き2°の円形コンプレートをを用い、プレートの回転数を増加させながら応力を測定していく。このとき、シェアレート17s⁻¹における粘度の値を塗料の粘度とした。

【0072】

40

（実施例1）

導電性微粒子としてCB1、撥水樹脂としてD-210C、界面活性剤および溶媒を、表1に示す割合で攪拌混合装置（プラネタリーミキサ）を用いて、湿潤・分散した。得られた塗料を、3本ロールミルに1回通過させることにより粉碎工程を行い、微多孔層塗料を得た。この微多孔層塗料を前記A（1）の工程で得た厚み100 μ mのカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて塗布し、ガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表1に示す。

【0073】

（実施例2）

粉碎工程において、装置のせん断部分の最小ギャップ部分を、微多孔層塗料が通過した

50

回数を4回とした以外は、実施例1と同様にしてガス拡散電極を得た。結果を表1に示す。

【0074】

(比較例1)

粉碎工程を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてガス拡散電極を得た。その結果、実施例1よりも凝集物の数が増加した。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表1に示す。

【0075】

(実施例3)

導電性微粒子としてCB1、界面活性剤および溶媒を攪拌混合装置（プラネタリーミキサ）で、湿潤・分散して塗料を得た。粉碎工程は行わなかった。得られた塗料に、さらに撥水樹脂としてD-210C、界面活性剤および溶媒を、表1に示す割合で加えて希釈し、表1の最終塗料組成に示す微多孔層塗料を得た。この微多孔層塗料を厚み100μmの前記A(1)の工程で得たカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて塗布し、ガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表1に示す。実施例1よりも視野数Rpおよび視野数Rzが増加した。

【0076】

(比較例2)

希釈材料の組成を表1に示すように変更した以外は実施例3と同様にしてガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表1に示す。実施例3よりも微多孔層の厚みが減少し、微多孔層塗料の導電性多孔質基材への染込みが発生したため、平面方向のガス拡散性が低下した。

【0077】

(実施例4)

導電性微粒子としてCB2、撥水樹脂としてND-110、界面活性剤および溶媒を、表2に示す割合で攪拌混合装置（プラネタリーミキサ）を用いて、湿潤・分散した。得られた塗料を、メディアレスミルに1回通過させることにより粉碎工程を行い、微多孔層塗料を得た。この微多孔層塗料を前記A(1)の工程で得た厚み100μmのカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて塗布し、ガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表2に示す。

【0078】

(比較例3)

粉碎工程で用いたメディアレスミルのせん断部分の最小ギャップ部分における塗料の滞留時間を6秒とした以外は実施例4と同様にしてガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表2に示す。実施例4よりも微多孔層の厚みが減少し、微多孔層塗料の導電性多孔質基材への染込みが発生したため、平面方向のガス拡散性が低下した。

【0079】

(実施例5)

導電性微粒子としてCB1およびVGCf、撥水樹脂としてND-110、界面活性剤ならびに溶媒を、表2に示す割合で攪拌混合装置（プラネタリーミキサ）を用いて、湿潤・分散して塗料を得た。得られた塗料を、メディアレスミルに1回通過させることにより粉碎工程を行い、微多孔層塗料を得た。この微多孔層塗料を前記A(1)の工程で得た厚み100μmのカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて塗布し、ガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表2に示す。

【0080】

(比較例4)

粉碎工程で用いたメディアレスミルのせん断部分における最小ギャップを600μmとした以外は実施例5と同様にしてガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表2に示す。実施例5よりも凝集物の数が増加した。

【0081】

(比較例5)

実施例1と同様にして微多孔層塗料を得た。この微多孔層塗料を前記A(2)の工程で得た厚み200 μ mのカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて塗布し、ガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表2に示す。実施例1よりも厚み方向のガス拡散性が低下した。

【0082】

(比較例6)

実施例1と同様にして微多孔層塗料を得た。この微多孔層塗料を前記A(1)の工程で得た厚み100 μ mのカーボンペーパーの表面に、微多孔層の厚みが120 μ mとなるようにダイコーター塗布方式を用いて塗布し、ガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表2に示す。実施例1よりも厚み方向のガス拡散性が低下した。

10

【0083】

(実施例6)

微多孔層を、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、および、第1の微多孔層に接し、ガス拡散電極の最表面に位置する第2の微多孔層を有する態様とした。

【0084】

導電性微粒子としてCB1、撥水樹脂としてD-210C、界面活性剤および溶媒を、表3に示す割合で攪拌混合装置(プラネタリーミキサ)を用いて、湿潤・分散して塗料を得た。得られた塗料を、3本ロールミルに1回通過させることにより粉碎工程を行い、第1の微多孔層塗料を得た。第1の微多孔層塗料を前記A(1)の工程で得た厚み100 μ mのカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて35 μ mの厚さで塗布し、第1の微多孔層を形成した。

20

【0085】

第1の微多孔層塗料と同じ塗液を第2の微多孔層塗料として用い、第1の微多孔層の表面に5 μ mの厚さで塗工し、第2の微多孔層を形成してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表3に示す。

【0086】

(実施例7)

実施例6と同様にして、前記A(1)の工程で得た厚み100 μ mのカーボンペーパーの表面に35 μ mの厚さの第1の微多孔層を形成した。

30

【0087】

導電性微粒子としてCB1、界面活性剤および溶媒を、表3に示す割合で攪拌混合装置(プラネタリーミキサ)を用いて、湿潤・分散して塗料を得た。粉碎工程は行わなかった。この塗料に、撥水樹脂としてD-210C、界面活性剤および溶媒を表3に示す割合で加えて希釈し、表3の最終塗料組成に示す第2の微多孔層塗料を得た。希釈後の固形分比率を実施例4と同じとした。第2の微多孔層塗料を第1の微多孔層の表面に5 μ mの厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表3に示す。

40

【0088】

(実施例8)

実施例6と同じ第1の微多孔層塗料を調整し、第1の微多孔層の厚さを20 μ mにした以外は実施例6と同様にして、厚み100 μ mのカーボンペーパーの表面に第1の微多孔層を形成した。

【0089】

実施例7と同じ第2の微多孔層塗料を調整し、それを第1の微多孔層の表面に20 μ mの厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表3に示す。実施例7よりもクラックの占有率が増加した。

【0090】

50

(実施例 9)

実施例 6 と同じ第 1 の微多孔層塗料を調整し、第 1 の微多孔層の厚さを 5 μm にした以外は実施例 6 と同様にして、厚み 100 μm のカーボンペーパーの表面に第 1 の微多孔層を形成した。

【0091】

実施例 7 と同じ第 2 の微多孔層塗料を調整し、それを第 1 の微多孔層の表面に 35 μm の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 3 に示す。実施例 7 よりもクラックの占有率が増加した。

【0092】

(実施例 10)

実施例 6 と同様にして、前記 A (1) の工程で得た厚み 100 μm のカーボンペーパーの表面に 35 μm の厚さの第 1 の微多孔層を形成した。

【0093】

導電性微粒子として CB1、界面活性剤および溶媒を、表 3 に示す割合で攪拌混合装置 (プラネタリーミキサ) を用いて、湿潤・分散して塗料を得た。粉碎工程は行わなかった。この塗料に、撥水樹脂として D-210C、界面活性剤および溶媒を表 3 に示す割合で加えて希釈し、表 3 の最終塗料組成に示す第 2 の微多孔層塗料を得た。希釈後の固形分比率を比較例 2 と同じとした。第 2 の微多孔層塗料を第 1 の微多孔層の表面に 5 μm の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 3 に示す。

【0094】

(実施例 11)

実施例 6 と同様にして、前記 A (1) の工程で得た厚み 100 μm のカーボンペーパーの表面に 35 μm の厚さの第 1 の微多孔層を形成した。

【0095】

導電性微粒子として CB2、撥水樹脂として ND-110、界面活性剤および溶媒を、表 4 に示す割合で攪拌混合装置 (プラネタリーミキサ) を用いて、湿潤・分散して塗料を得た。この塗料を、メディアレスミルに 1 回通過させることにより粉碎工程を行い、第 2 の微多孔層塗料を得た。粉碎工程で用いた装置のせん断部分の最小ギャップ部分における塗料の滞留時間を 6 秒とした。第 2 の微多孔層塗料を第 1 の微多孔層の表面に 5 μm の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 4 に示す。

【0096】

(実施例 12)

粉碎工程を行わなかった以外は実施例 6 と同様にして、第 1 の微多孔層塗料を得た。第 1 の微多孔層塗料を前記 A (1) の工程で得た厚み 100 μm のカーボンペーパーの表面にダイコーター塗布方式を用いて 35 μm の厚さで塗布し、第 1 の微多孔層を形成した。

【0097】

実施例 6 と同じ第 2 の微多孔層塗料を調整し、それを第 1 の微多孔層の表面に 5 μm の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 4 に示す。

【0098】

(実施例 13)

実施例 12 と同様にして、前記 A (1) の工程で得た厚み 100 μm のカーボンペーパーの表面に 35 μm の厚さの第 1 の微多孔層を形成した。

【0099】

実施例 7 と同じ第 2 の微多孔層塗料を調整し、それを第 1 の微多孔層の表面に 5 μm の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 4 に示す。

【0100】

(実施例 1 4)

実施例 1 2 と同様にして、前記 A (1) の工程で得た厚み 1 0 0 μ m のカーボンペーパーの表面に 3 5 μ m の厚さの第 1 の微多孔層を形成した。

【 0 1 0 1 】

実施例 1 0 と同じ第 2 の微多孔層塗料を調整し、それを第 1 の微多孔層の表面に 5 μ m の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 2 】

(実施例 1 5)

実施例 1 2 と同様にして、前記 A (1) の工程で得た厚み 1 0 0 μ m のカーボンペーパーの表面に 3 5 μ m の厚さの第 1 の微多孔層を形成した。

【 0 1 0 3 】

実施例 1 1 と同じ第 2 の微多孔層塗料を調整し、それを第 1 の微多孔層の表面に 5 μ m の厚さで塗工してガス拡散電極を得た。微多孔層塗料の組成、製造条件、および評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2
微多孔層	湿潤・分散工程投入材料					
	溶媒[wt%]	65	65	65	70	70
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	10	20	20
		CB2				
		VGCF				
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5		
		ND-110				
	界面活性剤 [wt%]	20	20	20	10	10
	粉碎工程プロセス条件					
	湿潤・分散工程後粘度 [Pa・s]	11	11	11	39	39
	粉碎工程使用装置	3本ロール	3本ロール			
	最小ギャップ [μm]	20	20			
	滞留時間 [sec]	0.006	0.006			
	通過回数 [回]	1	4			
	粉碎工程後希釈材料					
	溶媒[wt%]				10	60
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C			20	10
		ND-110				
	界面活性剤 [wt%]				70	30
	最終塗料組成(粉碎工程、希釈後)					
	溶媒[wt%]	65	65	65	55	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	10	15	10
		CB2				
		VGCF				
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5	5	5
		ND-110				
	界面活性剤 [wt%]	20	20	20	25	20
	最終塗料物性(粉碎工程、希釈後)					
	視野数Rp	16	1	182	7	9
	光沢度 [%]	16	18	15	53	65
	粘度 [Pa・s]	9	6.2	11.1	5.6	0.5
ガス拡散電極物性						
ガス拡散電極厚み [μm]		140	180	140	120	105
微多孔層厚み [μm]		40	80	40	20	5
視野数Rz		3	0	12	2	0
ガス拡散性(厚み方向) [%]		33.2	30.8	33.2	33.3	33.7
ガス拡散性(平面方向) [cc/min]		24.1	65.2	24.1	13.5	8.8
式($0.7e^{0.025x}$)により求められる値		23.2	63.0	23.2	14.1	9.7
クラック占有率 [%]		0	0	0	0	0.005

【0105】

【表 2】

【表2】

		実施例4	比較例3	実施例5	比較例4	比較例5	比較例6
微多孔層	湿潤・分散工程投入材料						
	溶媒[wt%]	70	70	65	65	65	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1		5	5	10	10
		CB2	15	15			
		VGCF		5	5		
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C				5	5
		ND-110	7.5	7.5	5	5	
	界面活性剤 [wt%]	7.5	7.5	20	20	20	20
	粉碎工程プロセス条件						
	湿潤・分散工程後粘度 [Pa・s]	10	10	15	15	11	11
	粉碎工程使用装置	メディアレスミル	メディアレスミル	メディアレスミル	メディアレスミル	3本ロール	3本ロール
	最小ギャップ [μm]	100	100	300	600	20	20
	滞留時間 [sec]	1	6	2	2	0.006	0.006
	通過回数 [回]	1	1	1	1	1	1
	粉碎工程後希釈材料						
	溶媒[wt%]						
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C					
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]						
	最終塗料組成(粉碎工程、希釈後)						
	溶媒[wt%]	62.5	62.5	65	65	65	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1				10	10
		CB2	15	15			
		VGCF		10	10		
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C				5	5
		ND-110	7.5	7.5	5	5	
	界面活性剤 [wt%]	15	15	20	20	20	20
	最終塗料物性(粉碎工程、希釈後)						
	視野数Rp	20	1	24	38	16	16
	光沢度 [%]	18	38	26	27	16	16
	粘度 [Pa・s]	5.5	1.7	7.8	10.2	9	9
	ガス拡散電極物性						
	ガス拡散電極厚み [μm]	140	105	140	140	240	220
	微多孔層厚み [μm]	40	5	40	40	40	120
	視野数Rz	3	1	2	9	3	3
	ガス拡散性(厚み方向) [%]	33.8	34.0	33.4	33.4	28.5	29.3
	ガス拡散性(平面方向) [cc/min]	25.3	9.1	30.1	25.9	-	-
	式($0.7e^{0.025x}$)により求められる値	23.2	9.7	23.2	23.2	282.4	
	クラック占有率 [%]	0	0.1	0	0	0	0.003

【0106】

【表 3 - 1】

【表3-1】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
第1の 微多孔層	湿潤・分散工程投入材料						
	溶媒[wt%]		65	65	65	65	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	10	10	10	10
		CB2					
		VGCF					
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5	5	5	5
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]		20	20	20	20	20
	粉碎工程プロセス条件						
	湿潤・分散工程後粘度 [Pa・s]		11	11	11	11	11
	粉碎工程使用装置		3本ロール	3本ロール	3本ロール	3本ロール	3本ロール
	最小ギャップ [μm]		20	20	20	20	20
	滞留時間 [sec]		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
	通過回数 [回]		1	1	1	1	1
	粉碎工程後希釈材料						
	溶媒[wt%]						
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C					
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]						
	最終塗料組成(粉碎工程、希釈後)						
	溶媒[wt%]		65	65	65	65	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	10	10	10	10
		CB2					
		VGCF					
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5	5	5	5
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]		20	20	20	20	20
	最終塗料物性(粉碎工程、希釈後)						
	視野数Rp		16	16	16	16	16
	光沢度 [%]		16	16	16	16	16
	粘度 [Pa・s]		9	9	9	9	9

【0107】

【表 3 - 2】

【表3-2】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
第2の 微多孔層	湿潤・分散工程投入材料					
	溶媒[wt%]	65	70	70	70	70
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	20	20	20
		CB2				
		VGCF				
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5			
		ND-110				
	界面活性剤 [wt%]	20	10	10	10	10
	粉碎工程プロセス条件					
	湿潤・分散工程後粘度 [Pa・s]	11	39	39	39	39
	粉碎工程使用装置	3本ロール				
	最小ギャップ [μm]	20				
	滞留時間 [sec]	0.006				
	通過回数 [回]	1				
	粉碎工程後希釈材料					
	溶媒[wt%]		10	10	10	60
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	20	20	20	10
		ND-110				
	界面活性剤 [wt%]		70	70	70	30
	最終塗料組成(粉碎工程、希釈後)					
	溶媒[wt%]	65	55	55	55	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	15	15	10
		CB2				
		VGCF				
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5	5	5
		ND-110				
	界面活性剤 [wt%]	20	25	25	25	20
	ガス拡散電極物性					
	ガス拡散電極厚み [μm]	140	140	140	140	140
	微多孔層厚み [μm]	40	40	40	40	40
	第1の微多孔層厚み [μm]	35	35	20	5	35
	第2の微多孔層厚み [μm]	5	5	20	35	5
	視野数Rz	3	0	1	1	0
	ガス拡散性(厚み方向) [%]	33.2	32.9	32.8	32.6	32.5
	ガス拡散性(平面方向) [cc/min]	24.2	24.2	24.0	23.8	23.9
	式($0.7e^{0.025x}$)により求められる値	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2
	クラック占有率 [%]	0	0	0.1	0.4	0.005

【0108】

【表 4 - 1】

【表4-1】

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
第1の 微多孔層	湿潤・分散工程投入材料						
	溶媒[wt%]		65	65	65	65	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	10	10	10	10
		CB2					
		VGCF					
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5	5	5	5
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]		20	20	20	20	20
	粉碎工程プロセス条件						
	湿潤・分散工程後粘度 [Pa・s]		11	11	11	11	11
	粉碎工程使用装置		3本ロール				
	最小ギャップ [μm]		20				
	滞留時間 [sec]		0.006				
	通過回数 [回]		1				
	粉碎工程後希釈材料						
	溶媒[wt%]						
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C					
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]						
	最終塗料組成(粉碎工程、希釈後)						
	溶媒[wt%]		65	65	65	65	65
	導電性微粒子 [wt%]	CB1	10	10	10	10	10
		CB2					
		VGCF					
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C	5	5	5	5	5
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]		20	20	20	20	20
	最終塗料物性(粉碎工程、希釈後)						
	視野数Rp		16	182	182	182	182
	光沢度 [%]		16	15	15	15	15
	粘度 [Pa・s]		9	11.1	11.1	11.1	11.1

【0109】

【表 4－2】

【表4-2】

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
第2の 微多孔層	湿潤・分散工程投入材料						
	溶媒[wt%]		70	65	70	70	70
	導電性微粒子 [wt%]	CB1		10	20	20	
		CB2	15				15
		VGCF					
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C		5			
		ND-110	7.5				7.5
	界面活性剤 [wt%]		7.5	20	10	10	7.5
	粉碎工程プロセス条件						
	湿潤・分散工程後粘度 [Pa・s]		10	11	39	39	10
	粉碎工程使用装置		メディアレスミル	3本ロール			メディアレスミル
	最小ギャップ [μm]		100	20			100
	滞留時間 [sec]		6	0.006			6
	通過回数 [回]		1	1			1
	粉碎工程後希釈材料						
	溶媒[wt%]				10	60	
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C			20	10	
		ND-110					
	界面活性剤 [wt%]				70	30	
	最終塗料組成(粉碎工程、希釈後)						
	溶媒[wt%]		62.5	65	55	65	62.5
	導電性微粒子 [wt%]	CB1		10	15	10	
		CB2	15				15
		VGCF					
	撥水樹脂 [wt%]	D-210C		5	5	5	
		ND-110	7.5				7.5
	界面活性剤 [wt%]		15	20	25	20	15
ガス拡散電極物性							
ガス拡散電極厚み [μm]		140	140	140	140	140	
微多孔層厚み [μm]		40	40	40	40	40	
第1の微多孔層厚み [μm]		35	35	35	35	35	
第2の微多孔層厚み [μm]		5	5	5	5	5	
視野数Rz		0	3	4	3	3	
ガス拡散性(厚み方向) [%]		32.4	32.5	32.8	32.0	32.8	
ガス拡散性(平面方向) [cc/min]		23.5	23.6	23.5	24.0	23.9	
式(0.7e ^{0.025x})により求められる値		23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	
クラック占有率 [%]		0.01	0	0	0.002	0.005	

【0110】

表において「最小ギャップ」とは、粉碎工程で用いた装置のせん断部分における最小ギャップを意味する。

【0111】

表において「滞留時間」とは、粉碎工程で用いた装置のせん断部分の最小ギャップ部分における塗料の滞留時間を意味する。

【0112】

表において「通過回数」とは、粉碎工程で用いた装置のせん断部分の最小ギャップ部分を、塗料が通過した回数を意味する。

【0113】

10

20

30

40

50

表において「視野数 R_p 」とは、微多孔層の表面を、 0.25 mm^2 の面積で 2000 視野観察したときに、該 2000 視野のうち、最大山高さ R_p が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の視野の数を意味する。

【0114】

表において「視野数 R_z 」とは、微多孔層の表面を、 0.25 mm^2 の面積で 4000 視野観察したときに、該 4000 視野のうち、最大高さ R_z が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の視野の数を意味する。

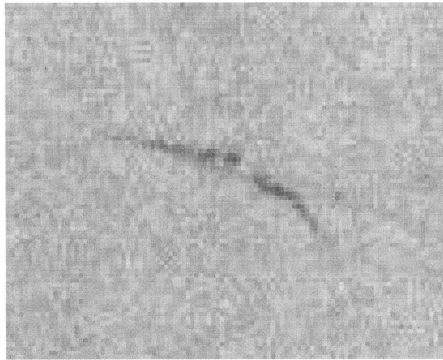
【符号の説明】

【0115】

1	クラック	10
201	塗料	
202	せん断部分	
203	ロール回転方向	
204	最小ギャップ	
205	ロール	
301	装置正面	
302	装置側面	
303	ロータ回転方向	
304	塗料	
305	せん断部分	20
306	ロータ	
307	ステータ	
401	マスフローコントローラー	
402	配管 A	
403	バルブ 1	
404	圧力コントローラー	
405	バルブ 2	
406	配管 B	
407	ガス室 A	
408	ガス拡散電極試料	30
409	ガス室 B	
410	配管 C	
411	ガス流量計	
412	シール材	
413	窒素ガス	

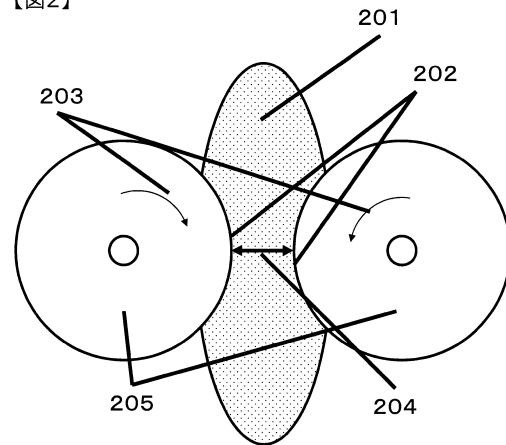
【図 1】

【図1】



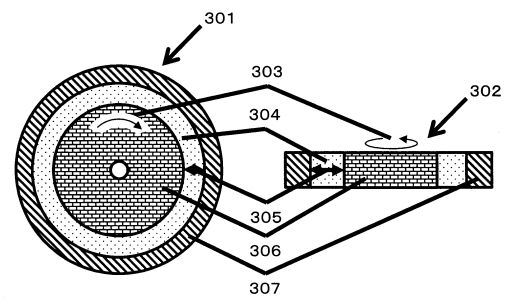
【図 2】

【図2】



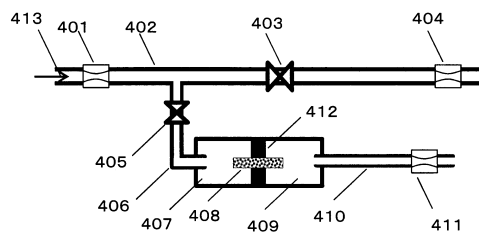
【図 3】

【図3】



【図 4】

【図4】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2016-112415(P2016-112415)

(32)優先日 平成28年6月6日(2016.6.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(56)参考文献 国際公開第2015/146706 (WO, A1)

特開2010-108646 (JP, A)

特開2008-277093 (JP, A)

特開2003-100305 (JP, A)

特開2005-081339 (JP, A)

国際公開第2016/076132 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/96