(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7000855号
(P7000855)

(45)発行日　令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日　令和3年12月28日(2021.12.28)

(51)国際特許分類

		FI		
H01M 4/86 (2006.01)		H01M	4/86	M
H01M 8/10 (2016.01)		H01M	4/86	H
		H01M	8/10	101

請求項の数　14　（全30頁）

(21)出願番号　特願2017-504125(P2017-504125)
(86)(22)出願日　平成28年12月16日(2016.12.16)
(86)国際出願番号　PCT/JP2016/087627
(87)国際公開番号　WO2017/110693
(87)国際公開日　平成29年6月29日(2017.6.29)
審査請求日　令和1年12月2日(2019.12.2)
(31)優先権主張番号　特願2015-251779(P2015-251779)
(32)優先日　平成27年12月24日(2015.12.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　谷村 寧昭
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
(72)発明者　宇都宮 将道
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
(72)発明者　若田部 道生
滋賀県大津市大江１丁目１番１号 東レ株式会社 瀬田工場内
(72)発明者　釜江 俊也
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ガス拡散電極および燃料電池

(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導電性微粒子を含む微多孔層を有するガス拡散電極であって、

前記微多孔層は、ストラクチャー指数が２．６以上、かつ一次粒子径が０．１μｍ以下のカーボンブラックを含み、

前記微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第１の微多孔層と、該第１の微多孔層に接し、厚みが１μｍ以上であり、前記微多孔層の細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度をＡとしたときに、細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ｂが１．３Ａ以上となる緻密層と、を有する、ガス拡散電極。

【請求項２】

微多孔層が、緻密層の表面側に接する第２の微多孔層を有する、請求項１記載のガス拡散電極。

【請求項３】

第２の微多孔層の、細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度をＣとしたときに、緻密層の細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ｂが１．３Ｃ以上である、請求項２に記載のガス拡散電極。

【請求項４】

緻密層の厚みは１μｍ以上１２μｍ以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のガス拡散電極。

【請求項５】
緻密層の厚みは１μｍ以上１０μｍ以下であり、第２の微多孔層の厚みは１μｍ以上１０μｍ以下である、請求項２～４のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項６】
第１の微多孔層は、一次粒子径０．０４０μｍ以上０．０６０μｍ以下の導電性微粒子を含み、
第２の微多孔層は、一次粒子径が０．０１５μｍ以上０．０４０μｍ以下の導電性微粒子を含む、請求項２～５のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項７】
緻密層は、一次粒子径が０．０４０μｍ以上０．０６０μｍ以下の導電性微粒子、及び一次粒子径が０．０１５μｍ以上０．０４０μｍ以下の導電性微粒子を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項８】
微多孔層が撥水剤を含み、前記撥水剤の融点が、２００℃以上３２０℃以下である、請求項１～７のいずれか1項に記載のガス拡散電極。
【請求項９】
厚み方向のガス拡散性が３０％以上である、請求項１～８のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項１０】
面内方向のガス拡散性が２５ｃｃ／分以上である、請求項１～９のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項１１】
微多孔層の表面粗さが６μｍ以下である、請求項１～１０のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項１２】
微多孔層の合計の厚みが１０μｍより大きく６０μｍ以下である、請求項１～１１のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項１３】
平均数密度Ｂが１．５個／μm^2以上である、請求項１～１２のいずれか１項に記載のガス拡散電極。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか１項に記載のガス拡散電極を含む燃料電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガス拡散電極および燃料電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
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る。燃料電池は、エネルギー効率が高く、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。中でも、高分子電解質型燃料電池は、燃料電池車などの電源として使用されることが期待されている。
【０００３】
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ものである。かかる電極は、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。電極での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。そして、このガス拡散電極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。

【０００４】

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。

【０００５】

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、ガス拡散電極の細孔を塞いでしまうと、ガス（酸素あるいは水素）の触媒層への供給量が低下する。最終的に全ての細孔が塞がれてしまうと、発電が停止することになる（この現象をフラッディングという）。

【０００６】

この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。

【０００７】

また、上記のような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導電性微粒子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、撥水剤としてフッ素樹脂を含有させることが知られている（例えば、特許文献１、２、３）。微多孔層の役割としては、上記の他、触媒層が目の粗いガス拡散電極基材に貫入することを防ぐ（例えば特許文献４）、また、導電性多孔質基材の粗さを低減する効果がある。

【０００８】

撥水剤は極力撥水性が高いほうが好ましいため、フッ素樹脂が好適に用いられる。そのなかでも特に高い撥水性が得られるＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、ＦＥＰ（四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体）などが好ましく用いられる。これらのフッ素樹脂は、通常、水系の分散媒に界面活性剤で分散させたディスパージョンの状態で市販されている。環境負荷低減の意味でも、水系塗布が好ましい。

【０００９】

一方、高温での運転条件での発電性能も求められる。高温では、電解質膜が乾燥しやすい。このため電解質膜のイオン伝導性が低下し、発電性能が低下する（この現象をドライアップと言う）。

【００１０】

上記フラッディングやドライアップを防止するには、ガス拡散電極中の細孔径の大きさの分布を制御することが有効な手段である。これらの技術については、例えば特許文献５に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【文献】特許第３３８２２１３号公報
特開２００２－３５２８０７号公報
特開２０００－１２３８４２号公報
特許第３７７３３２５号公報
特許第４７８０８１４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
しかし、上記の特許文献１～５で開示される技術では、耐フラッディング性と耐ドライアップ性の両立を図ることは困難であった。また、燃料電池車に搭載するような大出力を要求される用途において、広い温度領域において、高性能を得ることは困難であった。
【００１３】
本発明は、このような従来技術の欠点を克服し、耐ドライアップ性と耐フラッディング性を両立し、広い温度領域において発電性能の良好なガス拡散電極を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
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。すなわち、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、微多孔層は導電性多孔質基材に接する第１の微多孔層と、該第１の微多孔層に接する緻密層とを有し、緻密層の厚みが１μｍ以上であり、導電性多孔質基材の少なくとも片面に配する微多孔層の、細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度をＡとしたときに、緻密層の細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ｂが１．３Ａ以上である、ガス拡散電極である。
【発明の効果】
【００１５】
本発明のガス拡散電極を用いることにより、耐ドライアップ性と耐フラッディング性を両立し、広い温度領域において発電性能の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】
【００１６】
【図１】本発明のガス拡散電極の構成を示す概略図。
【図２】本発明のガス拡散電極において第２の微多孔層を有する構成を示す概略図。
【図３】本発明のガス拡散電極の製造装置の好ましい態様例を示す概略配置図。
【図４】本発明のガス拡散電極の製造装置のもう一つの好ましい態様例を示す概略配置図。
【図５】面内方向のガス拡散性を測定するための装置の概略図である。
【図６】本発明における細孔径０．１５μｍ以上１μｍの細孔の数密度分布の一例
【図７】本発明のガス拡散電極の厚み方向での細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の数密度分布を示す一例。
【発明を実施するための形態】
【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、ガス拡散電極であって、微多孔層は導電性多孔質基材に接する第１の微多孔層と、該第１の微多孔層に接する緻密層とを有し、緻密層の厚みが１μｍ以上であり、導電性多孔質基材の少なくとも片面に配する微多孔層の、細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度をＡとしたときに、緻密層の細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ｂが１．３Ａ以上である。
【００１８】
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。そして微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第１の微多孔層、及び第１の微多孔層に接する緻密層を少なくとも有する。
【００１９】
このような本発明のガス拡散電極に関し、初めに導電性多孔質基材について説明する。
【００２０】
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、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。この

ためガス拡散電極には、導電性を有し、通常１０μｍ以上１００μｍ以下の領域に細孔径のピークを有する多孔体からなる基材である導電性多孔質基材を用いる。導電性多孔質基材の細孔径とその分布は、水銀ポロシメーターによる細孔径分布測定により求めることができる。

【００２１】

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、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。

【００２２】

本発明においては、ガス拡散電極のガス拡散性を高めて燃料電池の発電性能を極力高めるため、導電性多孔質基材の空隙率は好ましくは８０％以上、さらに好ましくは８５％以上とする。空隙率の上限としては導電性多孔質基材の構造を保ちやすくするため、９５％以下であることが好ましい。

【００２３】

導電性多孔質基材の空隙率については、イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製　ＩＭ４０００型およびその同等品が使用可能）により厚み方向の断面を切り出し、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察する。断面に接した空隙部と非空隙部を２値化し、全体の面積に対する空隙部の面積の比率を空隙率（％）とすることにより定義できる。導電性多孔質基材の空隙率は、導電性多孔質基材を直接用いて測定してもよいし、ガス拡散電極を用いて測定してもよい。

【００２４】

また、カーボンペーパーなどの導電性多孔質基材の厚みを薄くすることによっても、ガス拡散電極のガス拡散性を高めやすくすることができる。カーボンペーパーなどの導電性多孔質基材の厚みは２２０μｍ以下が好ましく、１５０μｍ以下がさらに好ましく、さらに好ましくは１２０μｍ以下である。一方、機械的強度を維持しやすくし、製造工程でのハンドリングを容易にするために、通常７０μｍ以上が好ましい。

【００２５】

このような導電性多孔質基材を用いてガス拡散電極を効率よく製造するためには、このような導電性多孔質基材を長尺に巻いた状態のものを巻き出して、巻き取るまでの間に連続的に微多孔層を形成することが好ましい。

【００２６】

本発明において、導電性多孔質基材は、フッ素樹脂を付与することで撥水処理が施されたものが好適に用いられる。フッ素樹脂は撥水剤として作用するので、本発明において用いる導電性多孔質基材は、フッ素樹脂などの撥水剤を含むことが好ましい。導電性多孔質基材が含む撥水剤、つまり導電性多孔質基材が含む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素樹脂）、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）等が挙げられるが、強い撥水性を発現するＰＴＦＥ、あるいはＦＥＰが好ましい。

【００２７】

撥水剤の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％以下程度が適切である。０．１質量％以上とすることにより十分な撥水性が発揮される。２０質量％以下とすることにより、撥水性を発現しつつ、ガスの拡散経路あるいは排水経路となる細孔を確保しやすくできる。

【００２８】
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剤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剤を塗布する塗布技術も適用可能である。また、フッ素樹脂のスパッタリング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、さらには焼結工程を加えても良い。
【００２９】
次いで、微多孔層について説明する。本発明では、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。微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第１の微多孔層、及び第１の微多孔層に接する緻密層を少なくとも有する。
【００３０】
微多孔層の役割としては、（１）凹凸を持った導電性多孔質基材との緩衝材として触媒を保護、（２）目の粗い導電性多孔質基材の表面が電解質膜に転写しないようにする化粧直し効果、（３）カソードで発生する水蒸気の凝縮防止の効果などである。上記のうち、化粧直し効果を発現するためには、微多孔層がある程度の厚みを有することが好ましい。
【００３１】
本発明では、微多孔層として、少なくとも第１の微多孔層と緻密層を有している。微多孔層の合計の厚みは、現状の導電性多孔質基材の粗さを考慮すれば、膜厚で１０μｍより大きく６０μｍ以下であることが好ましい。なお、微多孔層の合計の厚みとは、図１に示されるように微多孔層が第１の微多孔層２０１と緻密層２０２の２層で形成される場合には、第１の微多孔層の厚み２２と緻密層の厚み２１との合計の厚み、図２で示されるように微多孔層が第１の微多孔層２０１、緻密層２０２、及び第２の微多孔層２０３を含む３層で形成される場合には、第１の微多孔層の厚み２２、緻密層の厚み２１、および第２の微多孔層の厚み２３の合計の厚みである。微多孔層の合計の厚みを１０μｍ以上とすることで、前記した化粧直し効果を向上させやすくなる。また、微多孔層の合計の厚みを６０μｍ以下とすることでガス拡散電極自体のガス拡散性（透過性）を大きくでき、また電気抵抗を小さくできることから高発電性能を得やすくすることができる。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、微多孔層の合計の厚みは、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは４０μｍ以下である。
【００３２】
なお、ここでいう微多孔層の合計の厚みとは、第１の微多孔層および緻密層が配された導電性多孔質基材の片面での微多孔層の合計の厚みをいい、導電性多孔質基材の両面に微多孔層が配されている場合でも、第１の微多孔層および緻密層が配された導電性多孔質基材の片面だけでの微多孔層を対象とする。
【００３３】
また、図１に示されるように、導電性多孔質基材への微多孔層の浸み込み２０４がある場合、その部分も導電性多孔質基材の厚み２４に含まれる。
【００３４】
ガス拡散電極または導電性多孔質基材の厚みについては、マイクロメーターなどを用い、基材に０．１５ＭＰａの荷重を加えながら測定を行なうことができる。また、微多孔層の厚みについては、イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製　ＩＭ４０００型およびその同等品が使用可能）により厚み方向の断面を切り出し、厚みの測定を行うことができる。
【００３５】
本発明において、微多孔層の細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度をＡとしたとき、細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度が１．３Ａ以上で、かつ厚みが１μｍ以上の領域を緻密層とする。細孔径を０．１５μｍ以上とすることでガスの拡散性を向上でき、細孔径を１μｍ以下とすることで水の滞留を抑制し排水性を向上できる。このため上記の細孔径範囲の細孔を多数含有する緻密層が存在することでガスの拡散性と排水性を両立しやすくでき、さらに触媒層付電解質膜とガス拡散電極を積層して

熱融着させる際に、触媒層に含まれる電解質ポリマーが微多孔層全体への拡散することを抑制しやすくでき、触媒層の性能を維持しやすくすることができるため、高い発電性能を得られやすくすることができる。上記の効果をさらに得るために緻密層での細孔径において０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ｂは好ましくは１．５個／μｍ^{2}以上がよく、さらに好ましくは２．０個／μｍ^{2}以上がよい。一方、緻密層から第１の微多孔層に円滑に排水を行い、第１の微多孔層内での水の移動を容易にするためには第１の微多孔層は緻密層に対して疎である事が好ましく、第１の微多孔層中の細孔径が０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度は２個／μｍ^{2}以下がよく、更に好ましくは１．５個／μｍ^{2}以下がよい。一方、ガスの拡散性を確保しやすくするためには、０．５個／μｍ^{2}以上が好ましく、更に好ましくは１個／μｍ^{2}以上が好ましい。さらには第１の微多孔層には大細孔が存在することにより排水が効率的に行われるために、細孔径において１μｍ以上の細孔の平均数密度は０．０５個／μｍ^{2}以上が好ましく、更に好ましくは０．１個／μｍ^{2}以上が好ましい。

【００３６】

細孔径およびその数密度を求める方法を次に述べる。まず導電性多孔質基材と少なくとも第１の微多孔層、及び緻密層を有するガス拡散電極を（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、ガス拡散電極を厚み方向にカットし、その厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察する。次にその断面ＳＥＭ画像を二値化して細孔を抽出し、細孔面積が直径０．１５μｍの円の面積以上となる細孔を細孔径０．１５μｍ以上の細孔とした。細孔面積が直径１μｍの円の面積以下となる細孔を細孔径１μｍ以下の細孔とした。これらの範囲に入る細孔の数を計測し、また細孔の位置を微多孔層の表面からの厚み方向の距離で測定し、断面のＳＥＭ画像内の微多孔層の断面積で除することにより微多孔層全体における細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ａを得た。また、得られた細孔の位置を用いて微多孔層の厚み方向において０．５μｍごとの細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度を求めることで、平均数密度Ａの１．３倍以上かつ厚み１μｍ以上を持つ領域を緻密層と定義した。

【００３７】

この緻密層の厚みは触媒層の電解質ポリマーの拡散を抑制するためには、１μｍ以上が好ましく、さらに好ましくは２μｍ以上が好ましく、さらに好ましくは３μｍ以上が好ましい。一方、排水性とガスの拡散性を向上させるために、緻密層は１０μｍ以下が好ましく、さらに好ましくは８μｍ以下がよく、さらに好ましくは６μｍ以下がよい。

【００３８】

微多孔層は、少なくとも導電性多孔質基材に接する第１の微多孔層、及び第１の微多孔層に接する緻密層の２層以上であれば特に限定されず、緻密層に接する第２の微多孔層を表面に有してもよい。

【００３９】

本発明のガス拡散電極は、微多孔層が、緻密層の表面側に接する第２の微多孔層を有することが好ましい。すなわち、本発明のガス拡散電極は、緻密層に接し、第１の微多孔層と反対の表面側に第２の微多孔層を有してもよい。第２の微多孔層を有することで触媒層付電解質膜とガス拡散電極を積層して熱融着させる際に、緩衝作用により均一な加圧をかけ、密着力を上げることができる。

【００４０】

本発明のガス拡散電極は、第２の微多孔層の、細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度をＣとしたときに、緻密層の細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度Ｂが１．３Ｃ以上であることが好ましい。第２の微多孔層は緻密層よりも大きな細孔を有することで触媒層付電解質膜とガス拡散電極を積層して熱融着させる際に、触媒層に含まれる電解質ポリマーが第２の微多孔層に少量拡散して、微多孔層と触媒層との良好な密着を得ることができる。

【００４１】

一方、電解質ポリマーの多量の拡散は触媒での反応を低下させるため、多量の拡散を抑制

するためには第２の微多孔層の厚みは１０μｍ以下が好ましく、さらに好ましくは８μｍ以下がよく、さらに好ましくは６μｍ以下がよい。また、第２の微多孔層の厚みを１μｍ以上とすることで触媒層付電解質膜とガス拡散電極を積層して熱融着させる際に均一な加圧をかけることで、密着力を上げることができる。

【００４２】

本発明のガス拡散電極は、緻密層の厚みは１μｍ以上１０μｍ以下であり、第２の微多孔層の厚みは１μｍ以上１０μｍ以下であることが好ましい。緻密層の厚み、および第２の微多孔層の厚みの両方をかかる範囲とすることにより、電解質ポリマーの多量の拡散を抑えつつ、ガスの拡散を行いやすくなる。また、良好なガス拡散性と排水性を確保しやすくなる。

【００４３】

本発明では緻密層よりも導電性多孔質基材側に接する微多孔層の部分を第１の微多孔層とする。第１の微多孔層の厚みについては、導電性多孔質基材の粗さの化粧直し効果を発現させるために、前述の通り微多孔層の合計の厚みが１０μｍより大きいことが好ましい。より好ましくは第１の微多孔層の厚みだけで１０μｍ以上である。ただし、微多孔層が上に積層されても、ガス拡散性を確保しやすくする必要性から、第１の微多孔層の厚みは５０μｍ未満であることが好ましい。

【００４４】

第１の微多孔層に用いられる導電性微粒子の一次粒子径は、第２の微多孔層に用いられる導電性微粒子の一次粒子径以上であることが好ましい。これにより緻密層をより緻密にすることができるためである。第１の微多孔層に含まれる導電性微粒子は一次粒子径が０．０４０μｍ以上０．０６０μｍ以下の範囲であることが好ましく、０．０４５μｍ以上０．０６０μｍ以下の範囲であることがより好ましい。また、第２の微多孔層に含まれる導電性微粒子は一次粒子径が０．０１５μｍ以上０．０４０μｍ以下の範囲であることが好ましく、０．０２０μｍ以上０．０３７μｍ以下の範囲であることがより好ましい。本発明のガス拡散電極は、第１の微多孔層は、一次粒子径０．０４０μｍ以上０．０６０μｍ以下の導電性微粒子を含み、第２の微多孔層は、一次粒子径が０．０１５μｍ以上０．０４０μｍ以下の導電性微粒子を含むことが、さらに好ましい。

【００４５】

特に緻密層は、細孔径が０．１５μｍ以上１μｍ以下の細孔の平均数密度を１．３Ａ以上に制御するために、一次粒子径、二次粒子径、後述のストラクチャー指数が異なる導電性微粒子を混合した構造であることが好ましく、第１の微多孔層と第２の微多孔層の導電性微粒子が塗布時に混合されることで緻密になることを利用して緻密層を形成する方法は工程減によるコスト削減効果があるので好ましい。この場合、本発明のガス拡散電極は、緻密層は、一次粒子径が０．０４０μｍ以上０．０６０μｍ以下の導電性微粒子、及び一次粒子径が０．０１５μｍ以上０．０４０μｍ以下の導電性微粒子を含むことが好ましい。

【００４６】

微多孔層は、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、炭素繊維のチョップドファイバー、グラフェン、黒鉛などの導電性微粒子を含んだ層である。導電性微粒子としては、コストが低く、安全性や製品の品質の安定性の点から、カーボンブラックが好適に用いられる。本発明においては、緻密層及び第１の微多孔層及び第２の微多孔層が共にカーボンブラックを含むことが好ましい。緻密層及び第１の微多孔層及び第２の微多孔層中に含まれるカーボンブラックとしては、０．１μｍ以下の一次粒子径を有することから本発明において好適であることに加え、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。またカーボンブラックの不純物の含有量の目安として灰分が挙げられるが、灰分が０．１質量％以下のカーボンブラックを用いることが好ましい。なお、カーボンブラック中の灰分は少ないほど好ましく、灰分が０質量％のカーボンブラック、つまり、灰分を含まないカーボンブラックが特に好ましい。

【００４７】

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。そのため、微多孔層は、導電性微粒子に加えて、フッ素樹脂をはじめとする撥水剤を含むことが好ましい。

【００４８】

本発明のガス拡散電極は、微多孔層が撥水剤を含み、前記撥水剤の融点が、２００℃以上３２０℃以下であることが好ましい。前記撥水剤の融点が２００℃以上３２０℃以下であることにより、焼結時の溶融粘度を低減して、微多孔層内にぬれ広がることで微多孔層を均質に撥水することができる。さらに、溶融粘度を低減することで焼結温度を抑制することができ低コスト化を実現できる。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及びＰＦＡが好ましい。さらに低融点となる撥水樹脂としてはＦＥＰまたはＰＦＡが望ましい。

【００４９】

本発明のガス拡散電極において、微多孔層に含まれる撥水剤の含有量は、微多孔層全体の質量を１００質量％として１０質量％以上５０質量％以下が好ましい。前記含有量をかかる範囲とすることにより、良好な撥水性を得ることができる。特に撥水剤を５０質量％以下とすることで微多孔層の細孔の形成と低電気抵抗を実現できる。なお、撥水剤は４００度以上で熱分解し、５００度で消失することが分かっている。このため、微多孔層に含まれる撥水剤の含有量は微多孔層を５００度に大気加熱した際の重量減少分を撥水剤量とみなし、測定を行うことができる。

【００５０】

ガス拡散電極が微多孔層を有するためには、導電性多孔質基材に、微多孔層を形成するための塗液、すなわち微多孔層形成用塗液（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。微多孔層塗液は通常、前記した導電性微粒子と水やアルコールなどの分散媒を含んでなる。導電性微粒子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。また、微多孔層に撥水剤を含ませる場合には、微多孔層塗液には予め撥水剤を含ませておくことが好ましい。

【００５１】

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上に塗布し、その微多孔層面を導電性多孔質基材上に圧着し、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ること、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。方法の詳細については、後述する。

【００５２】

微多孔層塗液中の導電性微粒子の濃度は、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、導電性微粒子の分散安定性、塗液の塗布性などが好適であれば濃度に上限はないが、実際的には微多孔層塗液中の導電性微粒子の濃度が５０質量％以下とすることにより塗液の塗布性を確保できる。特に導電性微粒子としてアセチレンブラックを用いた場合には、本発明者らの検討では水系塗液の場合、微多孔層塗液中のアセチレンブラックの濃度を２５質量％以下とすることにより、アセチレンブラック同士の再凝集を防止し、いわゆるパーコレーションを抑止することにより、微多孔層塗液が安定的な粘度となり、塗液の塗布性を確保できる。さらに微多孔層塗液に分散剤や増粘剤を加えることで導電性微粒子の分散安定性、塗液の塗布性を得ることができる。

【００５３】

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、バーコーター塗布、ブレードコーター塗布、ロールナイフコーター塗布などが使用できるが、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ロール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。

【００５４】

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（たとえば水）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。

【００５５】

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剤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。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り、４００℃を越えると撥水剤の分解が起こる可能性がある。

【００５６】

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分以内であるが、あまり短時間に焼結を行なうと界面活性剤の蒸気や分解生成物が急激に発生し、大気中で行なう場合には発火の危険性が生じる。

【００５７】

焼結の温度と時間は、撥水剤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、時間を選択する。なお、乾燥は、第１の微多孔層塗液の塗布後や表面微多孔層塗液の塗布後のそれぞれに行ってもよい。焼結は第１の微多孔層塗液の塗布および表面微多孔層塗液の塗布・乾燥後に、一括で行うことが好ましい。これにより緻密層の形成において、焼結前の第１の微多孔層の上へ表面微多孔層塗液を塗工すると第１の微多孔層の導電性粒子が未結着であるため、表面微多孔層塗液の導電性微粒子との混合を形成することができ、良好な緻密層を形成できる。

【００５８】

微多孔層塗液を導電性多孔質基材上に塗布することで微多孔層を形成しているため、図１、図２に示すとおり、導電性多孔質基材の空孔に該塗液が浸み込んでしまい、導電性多孔質基材への微多孔層の浸み込み２０４が形成される場合がある。そこで本発明における各微多孔層の厚みは、この浸み込み部分は除いて、導電性多孔質基材の外側に存在する部分の厚みのみで評価する。

【００５９】

本発明の緻密層２０２及び第２の微多孔層２０３は、導電性多孔質基材側から見て第１の微多孔層の外側の表面に微多孔層を形成するための塗液（以下、表面微多孔層塗液）を塗布することにより形成される。微多孔層が第１の微多孔層と緻密層の２層のみからなる場合には、表面微多孔層塗液が第１の微多孔層の表面に塗布され表面微多孔層塗液が第１の微多孔層と混合層を形成し、表面に緻密層が形成される。表面微多孔層塗液をさらに多量に塗布することで緻密層の表面に第２の微多孔層を形成することができる。

【００６０】

緻密層に接する第１の微多孔層の細孔径の制御により、細孔径が小さい緻密層から細孔径が大きい第１の微多孔層への排水性を向上させることができる。第１の微多孔層の細孔径の制御は、第１の微多孔層塗液に配合する導電性微粒子の種類を選択したり、分散度を調整したり、導電性微粒子の粒子径や形状を適宜選択することで可能である。導電性微粒子としては、安価で入手しやすいこと、安全性の信頼度が高いなどの理由からカーボンブラックを用いることが好ましい。本発明のガス拡散電極が、良好なガス拡散性を確保するために、第１の微多孔層に用いるカーボンブラックの粒子が凝集体（いわゆるストラクチャ

ー）を形成し、カーボンブラックが２次元あるいは３次元に数珠繋ぎの構造を取ることが好ましい。これにより、緻密層に接する第１の微多孔層に排水経路となる連続した空隙を形成でき、緻密層からの円滑な排水を行うことができる。この目的のために、第１の微多孔層中のカーボンブラックは、そのストラクチャー指数が３．０以上であることが好ましい。

【００６１】

ここでストラクチャー指数とは、カーボンブラックのＤＢＰ吸油量（ｃｃ／１００ｇ）の値をＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）の値で割ったものである。この値が大きいほどカーボンブラックの凝集の枝分かれ構造が広がり、塗膜内部で大きい空孔ができやすくなる。しかし、ストラクチャー指数が大きすぎると、カーボンブラックの凝集体どうしの間でクラックが発生したりするので、第１の微多孔層中のカーボンブラックのストラクチャー指数の上限は４．５程度であることが好ましい。

【００６２】

本発明のガス拡散電極は、高温での発電性能が良好になる。さらに４０℃以下の低温での発電性能も高めるためには、本発明のガス拡散電極は、厚み方向のガス拡散性が３０％以上であることが好ましい。厚み方向のガス拡散性は、さらに好ましくは３２％以上である。厚み方向のガス拡散性は高いほど良い。一方、燃料電池に組み込んだ際に、電池内部に圧力がかかったときにその構造を維持でするために細孔容積には上限があり、その際厚み方向のガス拡散性は４０％程度と考えられる。

【００６３】

同様に、さらに４０℃以下の低温での発電性能も高めるために、本発明のガス拡散電極は、面内方向のガス拡散性が２５ｃｃ／分以上であることが好ましい。面内方向のガス拡散性は、５０ｃｃ／分以上であることがさらに好ましい。この面内方向のガス拡散性は、後述するように、ガス拡散電極を用いて、基本的な測定条件として５ｋＰａの圧力差において測定する。しかし、測定上の限界として１９０ｃｃ／分を超えては測定できない。実際的な上限値としては、３ｋＰａにおいて１９０ｃｃ／分程度であり、これを越える透過性がある場合にはガス拡散電極の厚みが大きすぎて厚み方向のガス拡散性が低下するか、あるいは空隙率が大きすぎて燃料電池のセルにガス拡散層として組み込んだときに、そのガス拡散層としての構造を維持しにくくなる。

【００６４】

本発明においては、導電性多孔質基材の表面に第１の微多孔層塗液を塗布し、その上に表面微多孔層塗液を、第２の微多孔層の厚みが１０μｍ以下となるように塗布することが好ましい。ここで第２の微多孔層は複数層形成することもできる。このような薄膜を均一に塗布するためには、第１の微多孔層塗液を導電性多孔質基材上に塗布した後、乾燥させずに連続して表面微多孔層塗液を塗布するＷｅｔ　ｏｎ　Ｗｅｔの重層技術を適用することも有効である。導電性多孔質基材の表面は一般的に粗く、凹凸の差が１０μｍ近くにもなる場合がある。このように凹凸の大きい表面に第１の微多孔層塗液を塗布しても、乾燥後は完全にはその凹凸を解消しきれない。第２の微多孔層は１０μｍ以下という薄膜が好適なため、表面微多孔層塗液の粘度はある程度低くすることが好ましい。そのような低粘度の塗液で上記のような凹凸のある面の上に薄膜を形成する場合には、凹凸の凹部への液溜まりによる局所的な厚膜化を抑制するため、乾燥する前に、第１の微多孔層塗液と表面微多孔層塗液を重ねてしまい、後から一括して乾燥させることにより、第１の微多孔層の表面に均一に緻密層及び第２の微多孔層の薄膜を形成することもできる。

【００６５】

このように、多層塗布の際に各層の塗布後に乾燥せず、多層塗布完了後に一括して乾燥することは、乾燥機が一つで済み、塗布工程も短くなるので、設備コストや生産スペースの節約にもなる。また、工程が短くなることで、工程における、一般的に高価な導電性多孔質基材のロスを低減することも可能となる。

【００６６】

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、さらに表

面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、表面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ロールナイフコーターで行い、表面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、表面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の微多孔層塗液と表面微多孔層塗液を重ねてしまう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ロールナイフコーターで行なうことが好ましい。

【００６７】

上記ダイコーター、ロールナイフコーターの塗布方法については、「コンバーティングのすべて」（（株）加工技術研究会編）など、既存の多数の文献に記載されている。ダイコーターとは予め計量された塗液を幅方向に均一に分配するためのダイを経由して基材上に塗布する形式である。また、ロールナイフコーターとは、ナイフコーターと同じように予め厚く盛っておいた塗液を一定の高さに設定したロールナイフで削ぎ落して基材の凹凸に関わらず塗布面を平滑にする塗布方式である。

【００６８】

本発明の好適な態様は、まず第２の微多孔層のような表層を、１μｍ以上１０μｍ以下という薄膜に可能な限り均一に形成することである。また、触媒が両面に塗布された電解質膜とガス拡散電極の密着性（触媒層表面とガス拡散電極の微多孔層表面との接触面積）をできる限り大きくすることが望ましい。そのためには、できる限り、ガス拡散電極の微多孔層表面を平滑にすることが望ましい。また、ガス拡散電極側に触媒インクを塗布する方法も一般的に知られている（ＧＤＥ法）。この場合にも、触媒インクを均一に塗布するために、ガス拡散電極の微多孔層の表面は、できる限り平滑にしておくことが望ましい。このように、平滑性が求められる場合には、ロールナイフコーターなどで第１の微多孔層塗液を塗布して、一旦基材の粗さをならした上で、ダイコーターで表面微多孔層塗液を塗布すると、より高い平滑性が得られる。

【００６９】

本発明において、平滑性の指標としては、表面粗さＲａが用いられる。本発明のガス拡散電極は、微多孔層の表面粗さが６μｍ以下であることが好ましい。本発明のガス拡散電極においては、緻密層または第２の微多孔層が微多孔層の表面にある。すなわち、微多孔層の表面にある緻密層または第２の微多孔層の表面粗さＲａ（算術平均粗さ）の値が６μｍ以下であることが好ましい。前記表面粗さは、より好ましくは４μｍ以下である。Ｒａを６μｍ以下とすることで触媒層との密着性を向上させることができる。また、触媒インクを微多孔層表面に塗布する場合などを考慮すると、表面粗さＲａの下限としては、０．１μｍ程度が限界と考えられる。

【００７０】

表面粗さの測定には各種の表面粗さ計が適用できる。微多孔層は比較的脆弱であるので、非接触タイプの計測器を用いるのが好ましい。非接触タイプの測定器の例としてはキーエンス社のレーザー顕微鏡ＶＸ－１００などがある。

【００７１】

本発明のガス拡散電極を製造するに好適な製造装置は、巻き出し機、第１の塗布機、第２の塗布機、乾燥機、および、巻き取り機から構成される。巻き出し機は、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に用いられる。また、第１の塗布機は、巻き出し機により巻き出された導電性多孔質基材に第１の微多孔層塗液を塗布するために用いられる。第２の塗布機は、導電性多孔質基材に表面微多孔層塗液を塗布するために用いられる。ここで、導電性多孔質基材は、第１の微多孔層塗液が塗布され、実質的に乾燥されていない状態で、表面微多孔層塗液を塗布される。第２の塗布機は、第１の塗布機が配置された基材面側と同じ面側に配置される。また、乾燥機は、第１の微多孔層塗液および表面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に用いられる。そして、巻き取り機は、得られたガス拡散電極を巻き取るために用いられる。

【００７２】
図３および図４には、本発明における特に好ましい製造装置が例示してある。
【００７３】
図３に示す製造装置においては、巻き出し機２から長尺の導電性多孔質基材１が巻き出され、ガイドロール（非駆動）３で適宜支持されながら搬送され、第１の塗布機である第１のダイコーター４により、導電性多孔質基材の片面に第１の微多孔層塗液が塗布される。このとき第１の微多孔層塗液は通常、塗液タンク１２から送液ポンプ１３によりダイコーターに供給される。好ましくはフィルター１４によりろ過する。乾燥機７で乾燥が行われた後、第１のダイコーター４と同じ基材面側に設置された、第２の塗布機である第２のダイコーター５により、表面微多孔層塗液が第１の微多孔層塗液の塗布面上に塗布された後、乾燥機７で乾燥を行う。ガス拡散電極は巻き取り機（駆動）９で巻き取られる。なお、表面微多孔層塗液も通常、塗液タンク１２から送液ポンプ１３によりダイコーターに供給される。好ましくはフィルター１４によりろ過する。また、図３で示すように、乾燥機７の後に焼結機８を設置してインラインで焼結することが好ましい。また、ダイコーターによる微多孔層塗液の塗布に際しては、バックロール６を用いてもよいし、巻き取りに際しては塗布面保護のため、巻き出し機（合い紙用）１１から巻き出された合い紙１０を製品と共巻きにしてもよい。
【００７４】
図４に示す製造装置においては、図３における第１のダイコーター４の替わりにロールナイフコーター４０を設置してある。ロールナイフコーターで塗布する場合には、液ダム４２に塗材を供給しながら基材を搬送させ、ナイフロール４１にて所望の塗布量になるように塗材を掻き取る。また、複数の層を基材の上に設ける際にそれらの複数の層の乾燥を一括して行なうことで、乾燥機を簡略化できる。また、巻き出しから巻き取りまでの工程を短くできるため、生産性が高く、基材が破断した際にもロスが少なくてすむ。燃料電池あるいは燃料電池車の普及には、高性能な燃料電池を低コストで製造することが不可欠であり、このため全ての燃料電池部材に対しても低コスト化が求められている。このことからガス拡散電極の低コスト化は重要である。
【００７５】
本発明の燃料電池は、本発明のガス拡散電極を含む。本発明の燃料電池が、本発明のガス拡散電極を含むことにより、高温・低温までの広い範囲での高い発電性能を示す燃料電池を提供することができる。そのため、たとえば燃料電池自動車の出力が向上し、高い駆動力や供給燃料ガスの低減により、長航続距離を得ることができる。
【００７６】
本発明の燃料電池は、例えば、触媒層を両面に設けた電解質膜の両側に触媒層とガス拡散電極が接するように圧着し、さらに、セパレータなどの部材を組みこんで単電池を組み立てることにより得ることができる。その際、第２の微多孔層が、触媒層と接するように組み立てるとよい。
【００７７】
本発明のガス拡散電極は、燃料電池、特に、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好適に用いられる。
【実施例】
【００７８】
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。なお、実施例３１は、参考例３１とする。
【００７９】
＜材　料＞
Ａ：導電性多孔質基材
厚み１５０μｍ、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。
【００８０】

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：７μｍ、単繊維数：６，０００本）を１２mmの長さにカットした。次に、パルプと共に、水を抄造媒体として連続的に抄造し、さらにポリビニルアルコールの１０質量％水溶液に浸漬し、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／ｍ^{2}の長尺の炭素繊維紙を得た。炭素繊維紙１００質量部に対して、添加したパルプの量は４０質量部、ポリビニルアルコールの付着量は２０質量部に相当した。

【００８１】

鱗片状黒鉛（平均粒子径：５μｍ）、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用いた。

【００８２】

平板プレス機に熱板が互いに平行になるようにセットした。樹脂含浸炭素繊維紙を１８０℃で５分間熱を加えながら圧縮処理を行った。

【００８３】

圧縮処理をした炭素繊維紙を前駆体繊維シートとして、窒素ガス雰囲気に保たれた加熱炉に導入し、最高温度２４００℃で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／ｃｍ^3、空隙率８５％であった。

【００８４】

炭化後の厚みが１８０μｍとなるように炭素繊維の目付け量、圧縮処理の際の圧力を調整した以外は、厚み１５０μｍ、空隙率８５％のカーボンペーパーと同様にして、厚み１８０μｍ、空隙率８５％のカーボンペーパーを得た。

【００８５】

さらに炭素繊維の目付け量、圧縮処理の際の圧力を調整し炭化後の厚みが２５０μｍのカーボンペーパーを得た。

【００８６】

Ｂ：カーボンブラック類（１～４）

カーボンブラック１：一次粒子径：０．０５２μｍ、ＤＢＰ吸油量１４０ｃｃ／１００ｇ、ＢＥＴ比表面積４１ｍ^2／ｇ、ストラクチャー指数３．４

カーボンブラック２：一次粒子径：０．０４５μｍ、ＤＢＰ吸油量１２５ｃｃ／１００ｇ、ＢＥＴ比表面積４１ｍ^2／ｇ、ストラクチャー指数３．０

カーボンブラック３：一次粒子径：０．０３２μｍ、ＤＢＰ吸油量１７５ｃｃ／１００ｇ、ＢＥＴ比表面積６７ｍ^2／ｇ、ストラクチャー指数２．６

カーボンブラック４：一次粒子径：０．０３５μｍ、ＤＢＰ吸油量１７４ｃｃ／１００ｇ、ＢＥＴ比表面積　２５４ｍ^2／ｇ、ストラクチャー指数０．６９

Ｃ：撥水剤

“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）。

【００８７】

Ｄ：界面活性剤

“ＴＲＩＴＯＮ”（登録商標）Ｘ－１００（ナカライテスク（株）製）。

【００８８】

＜基材および微多孔層の厚みの測定＞

基材（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”を用いて測定した。基材に０．１５ＭＰａの荷重を加えながら測定を行った。

【００８９】

微多孔層の厚みについては、微多孔層塗液を基材に塗布する際に、塗布厚みを確認する場合には、ガス拡散電極の厚みから導電性多孔質基材の厚みを差し引いて測定した。この時、導電性多孔質基材へ浸み込んでいる微多孔層の厚みは入っていない。

【００９０】

また、第１の微多孔層、緻密層及び第２の微多孔層の厚みについては、ガス拡散電極の厚み方向の断面を作成して評価した。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ズ製イオンミリング装置ＩＭ４０００を用いた。作成した断面を走査型電子顕微鏡として（株）日立製作所製Ｓ－４８００を用い、２０００倍に拡大を行って画像撮影し、画像解析ソフトの「ＩｍａｇｅＪ」を用いて細孔の解析を行った。図６に厚み方向の断面画像における微多孔層のみの輝度Ｂを横軸に、縦軸に該当する輝度のＰｉｘｅｌ[個]の分布の概略図を示す。２値化の閾値は極大点３１から輝度が小さくなる側のショルダー３３の途中の変曲点３２を閾値として、閾値より輝度が小さい部分を細孔として粒子解析により面積を求めた。前述のとおり細孔径が０．１５μｍ以上であるとガスの拡散性が向上し、細孔径が１μｍ以下であると水の滞留を抑制し排水性が向上する。この細孔径０．１５μｍ以上１μｍ以下に相当する面積の細孔を抽出し、微多孔層全体の平均数密度及び厚み方向の数密度を求めることによって緻密層を決定した。続いて緻密層よりも導電性多孔質基材側の微多孔層を第１の微多孔層として、緻密層よりも表面側の微多孔層を第２の微多孔層として決定した。このようにして決めた第１の微多孔層、緻密層、第２の微多孔層の厚みを求めた。その一例を図７に示す。表面からの深さＤ［μｍ］を横軸とし、細孔数密度Ｐ［個／μｍ^2］を縦軸とした。なお、微多孔層の最表面を直線近似し、その線を深さ０μｍの表面２０５として、その線に垂直の方向を厚み方向の深さとした。細孔数密度Ｐの平均値を、微多孔層の細孔の平均数密度Ａ２０７としたとき、その１．３倍の細孔数密度Ｐの値を示すところが、細孔数密度が１．３Ａとなる値２０６となる。

【００９１】

＜導電性微粒子の一次粒子径測定＞

測定すべきガス拡散電極の微多孔層から第１の微多孔層、緻密層、第２の微多孔層を取り出し、５００℃の大気中で一時間熱処理した後、それぞれの層に含まれる導電性微粒子を電子顕微鏡を用いて２０００００倍に拡大して、無作為に選んだ一次粒子の直径を１００個測定し、平均した値を各層の一次粒子の平均とした。なお、粒子形分布にピークが複数存在するときは、数種類の導電性微粒子が混合されているとみなし、それぞれのピーク値をそれぞれの一次粒子径とした。

【００９２】

＜表面粗さ測定＞

測定すべきガス拡散電極の微多孔層の表面について、（株）キーエンス製レーザー顕微鏡ＶＫ－Ｘ１００を用い、対物レンズ１０倍、カットオフなしで５mm角の範囲の粗さ測定を行うことで算術平均粗さＲａを求めた。これを、測定場所を変えて１０回繰り返し行って、その平均値を表面粗さの値とした。

【００９３】

＜厚み方向のガス拡散性＞

西華産業（株）製水蒸気ガス水蒸気透過拡散評価装置（ＭＶＤＰ－２００Ｃ）を用い、ガス拡散電極の一方の面側（１次側）に拡散性を測定したいガスを流し、他方の面側（２次側）に窒素ガスを流す。１次側と２次側の差圧を０Ｐａ近傍（０±３Ｐａ）に制御しておき（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。

【００９４】

＜面内方向のガス拡散性＞

西華産業（株）製水蒸気ガス水蒸気透過拡散評価装置（ＭＶＤＰ－２００Ｃ）を用いた。図５に示すような配管系において、最初にバルブＡ（３０３）のみ開いて、バルブＢ（３０５）を閉じた状態にしておいて、窒素ガス３１３を一次側配管Ａ（３０２）に流した。

マスフローコントローラー（３０１）に所定量（１９０ｃｃ／分）のガスが流れ、圧力コントローラー（３０４）にガス圧力が大気圧に対して５ｋＰａかかるように調整した。ガス室Ａ（３０７）とガス室Ｂ（３０９）の間にあるシール材（３１２）の上にガス拡散電極試料（３０８）をセットした。次いで、バルブＡ（３０３）を閉じ、バルブＢ（３０５）を開いて、配管Ｂ（３０６）に窒素ガスが流れるようにした。ガス室Ａ（３０７）に流入する窒素ガスは、ガス拡散電極試料（３０８）の空隙を通ってガス室Ｂ（３０９）に移動し、配管Ｃ（３１０）を通過、さらにガス流量計（３１１）を通過して大気中に放出された。このときのガス流量計（３１１）を流れるガス流量（ｃｃ／分）を測定し、この値を面内方向のガス拡散性とした。

【００９５】

＜撥水剤の融点の測定＞

微多孔層の撥水剤の融点の測定方法は示差走査熱量測定により行った。微多孔層のみをガス拡散電極からピンセットにより、採取した。装置はセイコーインスツル株式会社（ＳＩＩ社）製ＤＳＣ６２２０を用いて、窒素中において昇温速度２℃／分で、３０℃から４００℃の温度まで変化させた。その際の吸発熱ピークを観察し、１５０℃以上の温度での吸熱ピークを融点とした。

【００９６】

＜発電性能評価＞

得られたガス拡散電極を、電解質膜・触媒層一体化品（日本ゴア（株）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挟み、１１０℃２０分間で２ＭＰａの圧力でホットプレスすることにより、膜電極接合体（ＭＥＡ）を作製した。この膜電極接合体を燃料電池用単セルに組み込み、電池温度４０℃、燃料利用効率を７０％、空気利用効率を４０％、アノード側の水素、カソード側の空気をそれぞれ露点が７５℃、６０℃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て発電が停止する電流密度の値（限界電流密度）を耐フラッディング性の指標とした。また、電池温度９０℃で同様に測定を行い、耐ドライアップ性の指標とした。さらに、通常の運転条件（電池温度７０℃）での発電性能も測定した。

【００９７】

（実施例１）

ロール状に巻き取られた厚み１５０μｍ、空隙率８５％のカーボンペーパーを巻き取り式の搬送装置を用いて、搬送しながら、フッ素樹脂濃度を２質量％になるように水に分散した撥水剤ディスパージョンを満たした浸漬槽に浸漬して撥水処理を行った。１００℃に設定した乾燥機で乾燥して巻き取り機で巻き取って、撥水処理した導電性多孔質基材を得た。撥水剤ディスパージョンとして、ＦＥＰディスパージョン　ＮＤ－１１０を水でＦＥＰが２質量％濃度になるように薄めたものを用いた。

【００９８】

次に、図３に概略を示すように、巻き出し機２、ガイドロール（非駆動）３、バックロール６、巻き出し機（合い紙用）１１、巻き取り機（駆動）９を備えた搬送装置に第１のダイコーター４、第２のダイコーター５の２基のダイコーター、乾燥機７および焼結機８を備えた巻き取り式の連続コーターを用意した。

【００９９】

前記撥水処理した導電性多孔質基材として、厚み１５０μｍ、空隙率８５％のカーボンペーパーをロール状に巻いた原反を巻き出し機２にセットした。

【０１００】

巻き出し部、巻き取り部、コーター部に設置された駆動ロールにより原反を搬送した。まず、第１のダイコーター４を用いて第１の微多孔層塗液を塗布した後、連続して第２のダイコーター５により表面微多孔層塗液を塗布した。乾燥機７において１００℃の熱風により水分を乾燥した。さらに温度を３５０℃に設定した焼結機８において、１０分間の焼結を行なった後、巻き取り機（駆動）９にて巻き取った。

【０１０１】
なお、微多孔層塗液は以下のように調製した。
【０１０２】
第１の微多孔層塗液：
カーボンブラック１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、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。
【０１０３】
表面微多孔層塗液：
カーボンブラック３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、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。
【０１０４】
第１の微多孔層塗液の塗布にあたっては、焼結後の微多孔層の目付け量が１６ｇ／ｍ^{2}となるように調整した。このとき、第１の微多孔層の厚みは２２μｍであった。さらに、表面微多孔層塗液の塗布にあたっては、緻密層が２μｍとなり、第２の微多孔層の厚みが３μｍとなるよう調製した。
【０１０５】
このようにして、調製したガス拡散電極の細孔の平均数密度の結果を表１に示す。
【０１０６】
なお、緻密層の導電性微粒子の一次粒子径において２つのピークが観察された。
【０１０７】
微多孔層をピンセットで５ｍｇ採取し、含まれる撥水剤の融点を測定したところ３１０℃となった。
【０１０８】
また、上記のように調製したガス拡散電極を、触媒層を両面に設けた電解質膜の両側に、微多孔層と触媒層が接するように熱圧着し、燃料電池の単セルに組み込んだ。４０℃と７０℃および９０℃の各温度で発電性能（限界電流密度）評価を行った。
【０１０９】
その他の物性値も含め、表１～表５に示す。
【０１１０】
（実施例２）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１１１】
（実施例３）
実施例１において、カーボンペーパーの厚みを１２０μｍに変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１１２】
（実施例４）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例３と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１１３】
（実施例５）
実施例１において、カーボンペーパーの厚みを１８０μｍに変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１１４】
（実施例６）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例５と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１１５】
（実施例７）
実施例１において、導電性多孔質基材として空隙率８５％、厚み２５０μｍのカーボンペーパーを用いた以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。このガス拡散電極を実施例１と同様に燃料電池用単セルに組み込み、発電性能評価を行なった。
【０１１６】
（実施例８）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例７と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１１７】
（比較例１）
実施例１において、第１の微多孔層塗液のカーボンブラックをカーボンブラック３に変更し、表面微多孔層塗液のカーボンブラックをカーボンブラック４に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。このガス拡散電極を実施例１と同様に燃料電池用単セルに組み込み、発電性能評価を行なった。この例においては、表面に近い微多孔層の細孔径が０．１５μｍ以下となり、緻密層の形成を確認できなかった。
【０１１８】
（比較例２）
実施例１において、第１の微多孔層のカーボンブラックをカーボンブラック４に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１１９】
この例においては、全体の微多孔層の細孔径が０．１５μｍ以下となり、緻密層の形成を確認できなかった。
【０１２０】
（実施例９）
実施例１において、第１の微多孔層の目付けを１３ｇ／ｍ^2、厚みを１８μｍ、緻密層を４μｍ、第２の微多孔層の厚みを６μｍに変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２１】
（実施例１０）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例９と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２２】
（実施例１１）
実施例１において、第１の微多孔層の目付けを１３ｇ／ｍ^2、厚みを１８μｍ、緻密層を４μｍ、第２の微多孔層の厚みを１１μｍにしたこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２３】
（実施例１２）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例１１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２４】
（実施例１３）
実施例１において、第１の微多孔層の目付けを２８ｇ／ｍ^2、厚みを４８μｍにしたこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２５】
（実施例１４）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例１３と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２６】

（実施例１５）
実施例１において、第１の微多孔層塗液を水で希釈し、導電性多孔質基材にしみこみやすいようにしたうえで、微多孔層の目付けを２０ｇ／ｍ^{2}として厚みが実施例１とほぼ合うようにした以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２７】
（実施例１６）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例１５と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２８】
（実施例１７）
実施例１において、表面微多孔層塗液を２回塗布したこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１２９】
（実施例１８）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例１７と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３０】
（実施例１９）
実施例１において、表面微多孔層塗液を４回塗布したこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３１】
（実施例２０）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例１９と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３２】
（実施例２１）
実施例１において、表面微多孔層塗液のカーボンブラックをカーボンブラック１にしたこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３３】
（実施例２２）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例２１と同様にしてガス拡散電極を得た。なお緻密層の導電性微粒子が２種類混合されているが、一次粒子径において観察されたピークは１つとなった。
【０１３４】
（実施例２３）
実施例１において、第１の微多孔層塗液のカーボンブラックをカーボンブラック３に変更したこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３５】
（実施例２４）
実施例１において、第１の微多孔層に緻密層のみを形成するため表面微多孔層塗液を実施例の半量にして塗布することで緻密層のみを形成したこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３６】
（実施例２５）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例２４と同様にしてガス拡散電極を得た。
【０１３７】
（実施例２６）
実施例１において、導電性多孔質基材の作成方法の変更を行った。まずポリアクリロニト

リルの長繊維を２００℃の温度で１０分間の耐炎化処理を行い、水流交絡処理により不織布を作製し、ロールプレスを行った。２０００℃の温度の加熱炉に導入し、厚み１５０μｍの不織布の炭素繊維焼成体からなる導電性多孔質基材を得た。さらに、カーボンブラック３とＦＥＰ樹脂“ネオフロン”（登録商標）ＦＥＰディスパージョンＮＤ－１１０（ダイキン工業（株）製）を固形分の質量比１：１となるように分散剤と水に分散させた含浸液を作製した。この含浸液に導電性多孔質基材を含浸した後、加熱炉内で３８０℃の温度で１０分間の加熱を行った。その結果、固形分量で５質量％の結着材兼撥水剤で結合された撥水加工済み炭素シートを得た。微多孔層を形成する工程以降は実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１３８】

（実施例２７）

実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例２６と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１３９】

（実施例２８）

実施例１の第１の微多孔層塗液においてカーボンブラック１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）１３質量部、界面活性剤（“ＴＲＩＴＯＮ”（登録商標）Ｘ－１００）１５質量部、精製水６５質量部に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１４０】

（実施例２９）

実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例２８と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１４１】

（実施例３０）

実施例１の第１の微多孔層塗液においてカーボンブラック１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）２０質量部、界面活性剤（“ＴＲＩＴＯＮ”（登録商標）Ｘ－１００）１５質量部、精製水６５質量部に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。その結果、撥水剤の配合量が１００％以上であるため撥水剤が細孔を埋めてしまいうことでガスの拡散性が低下すること、導電性粒子間に絶縁材料の撥水剤が入ることで電気抵抗の増加が発生し発電性能が低下したと考えられる。

【０１４２】

（実施例３１）

実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例２８と同様にしてガス拡散電極を得た。その結果、撥水剤の配合量が１００％以上であるため撥水剤が細孔を埋めてしまいうことでガスの拡散性が低下すること、導電性粒子間に絶縁材料の撥水剤が入ることで電気抵抗の増加が発生し発電性能が低下したと考えられる。

【０１４３】

（実施例３２）

実施例１の第１の微多孔層塗液においてカーボンブラック１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）２質量部、界面活性剤（“ＴＲＩＴＯＮ”（登録商標）Ｘ－１００）１５質量部、精製水６５質量部に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１４４】

（実施例３３）

実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例２８と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１４５】

（実施例３４）
実施例１において、カーボンブラック１を１５質量部、ＰＴＦＥディスパージョン（“ポリフロン”（登録商標）Ｄ－２１０Ｃ）５質量部、界面活性剤（“ＴＲＩＴＯＮ”（登録商標）Ｘ－１００）１５質量部、精製水６５質量部に変更した以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。微多孔層をピンセットで５ｍｇ採取して含まれる撥水剤の融点を測定したところ３３０℃となった。このため焼結時に樹脂の拡がりが小さく撥水性が低くなるため排水性が低下するものと考えられる。このため実施例１に比べて低温の４０度での発電性能が低下し、高温の８０度での発電性能が向上した。

【０１４６】

（実施例３５）
実施例１において、第１の微多孔層塗液に含まれるカーボンブラックをカーボンブラック２に変更した以外は全て、実施例３０と同様にしてガス拡散電極を得た。実施例３４と同様の発電性能の変化の傾向を得た。

【０１４７】

（比較例３）
実施例１において、第１の微多孔層を形成せずに、表面微多孔層塗液を４回塗布して厚み１０μｍの緻密層を形成した後、厚み１５μｍの第２の微多孔層を形成したこと以外は全て、実施例１と同様にしてガス拡散電極を得た。

【０１４８】

【表１】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
導電性多孔質基材	厚み	μm	150	150	120	120	180	180	250	250
	空隙率	%	85	85	85	85	85	85	85	85
第1の微多孔層	厚み	μm	23	23	23	23	23	23	23	23
	目付け	g/m^2	16	16	16	16	16	16	16	16
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度	個／μm^2	1.34	1.32	1.35	1.33	1.46	1.42	1.38	1.35
	細孔径1μm以上の細孔の平均数密度	個／μm^2	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	51	43	50	42	51	44	52	43
緻密層	厚み	μm	2	2	2	2	2	2	2	2
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度B	個／μm^2	2.74	2.66	2.65	2.57	2.55	2.39	2.56	2.44
	平均数密度B/平均数密度A		1.92	1.89	1.85	1.83	1.68	1.62	1.75	1.71
	平均数密度B/平均数密度C		2.21	2.15	2.15	2.09	1.96	1.84	1.92	1.83
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	50 / 33	45 / 33	51 / 33	41 / 33	50 / 31	43 / 34	51 / 35	42 / 33
第2の微多孔層	厚み	μm	3	3	3	3	3	3	3	3
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度C	個／μm^2	1.24	1.24	1.23	1.23	1.30	1.30	1.33	1.33
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	32	32	33	32	34	35	35	32
ガス拡散電極	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度A	個／μm^2	1.43	1.41	1.43	1.41	1.52	1.48	1.46	1.43
	微多孔層の合計の厚み	μm	28	28	28	28	28	28	28	28
	厚み方向ガス拡散性	%	32	32	33	33	30	30	29	29
	面内方向のガス拡散性	cc/分	102	100	86	86	115	113	141	136
	微多孔層の表面粗さ	μm	3.9	3.8	4.0	4.0	4.3	4.4	5.6	5.7
	発電性能(@40℃)	A/cm^2	1.74	1.72	1.82	1.8	1.51	1.47	1.55	1.53
	発電性能(@70℃)	A/cm^2	2.48	2.45	2.65	2.61	2.39	2.36	2.34	2.31
	発電性能(@90℃)	A/cm^2	1.67	1.62	1.67	1.65	1.65	1.60	1.55	1.53

【０１４９】

【表２】

【表2】

		単位	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
導電性多孔質基材	厚み	μm	150	150	150	150	150	150	150	150
	空隙率	%	85	85	85	85	85	85	85	85
第1の微多孔層	厚み	μm	18	18	18	18	48	48	22	22
	目付け	g/m^2	13	13	13	13	28	28	20	20
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度	個／μm^2	1.45	1.41	1.47	1.45	1.46	1.44	1.49	1.47
	細孔径1μm以上の細孔の平均数密度	個／μm^2	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.07	0.07
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	53	44	51	44	51	43	50	43
緻密層	厚み	μm	4	4	4	4	2	2	2	2
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度B	個／μm^2	2.57	2.41	2.37	2.35	2.51	2.48	2.64	2.56
	平均数密度B/平均数密度A		1.65	1.54	1.57	1.57	1.69	1.69	1.70	1.68
	平均数密度B/平均数密度C		2.07	1.94	1.88	1.87	2.04	2.02	2.11	2.05
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	52 / 34	42 / 33	52 / 34	43 / 34	50 / 33	43 / 34	50 / 35	43 / 33
第2の微多孔層	厚み	μm	7	7	11	11	3	3	3	3
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度C	個／μm^2	1.24	1.24	1.26	1.26	1.23	1.23	1.25	1.25
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	32	33	34	35	33	34	35	34
ガス拡散電極	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度A	個／μm^2	1.55	1.56	1.51	1.50	1.49	1.47	1.55	1.53
	微多孔層の合計の厚み	μm	29	28	33	33	53	53	27	27
	厚み方向ガス拡散性	%	31	31	30	30	29	29	29	29
	面内方向のガス拡散性	cc/分	94	92	89	85	66	64	45	44
	微多孔層の表面粗さ	μm	4.2	4.3	4.3	4.4	3.8	3.9	6.0	6.1
	発電性能(@40℃)	A/cm^2	1.61	1.58	1.38	1.32	1.40	1.37	1.41	1.37
	発電性能(@70℃)	A/cm^2	2.35	2.30	2.36	2.31	2.31	2.25	2.32	2.29
	発電性能(@90℃)	A/cm^2	1.72	1.69	1.76	1.75	1.71	1.68	1.75	1.73

【０１５０】

【表３】

【表3】

		単位	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
導電性多孔質基材	厚み	μm	150	150	150	150	150	150	150	150
	空隙率	%	85	85	85	85	85	85	85	85
第1の微多孔層	厚み	μm	22	22	22	22	22	22	22	22
	目付け	g/m^2	16	16	16	16	16	16	16	16
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度	個／μm^2	1.28	1.25	1.28	1.24	1.33	1.29	3.55	1.37
	細孔径1μm以上の細孔の平均数密度	個／μm^2	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	51	42	52	44	51	43	30	51
緻密層	厚み	μm	8	8	12	12	2	2	2	2
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度B	個／μm^2	2.72	2.60	2.68	2.52	2.46	2.30	4.87	2.66
	平均数密度B/平均数密度A		1.68	1.65	1.55	1.52	1.72	1.66	1.33	1.80
	平均数密度B/平均数密度C		2.23	2.13	2.13	2.00	1.68	1.59	1.29	—
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	50 / 34	42 / 34	51 / 33	43 / 33	51	47	31	51
第2の微多孔層	厚み	μm	3	3	3	3	3	3	3	—
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度C	個／μm^2	1.22	1.22	1.26	1.26	1.46	1.45	3.78	—
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	32	34	32	33	52	51	31	—
ガス拡散電極	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度A	個／μm^2	1.62	1.57	1.73	1.66	1.43	1.38	3.67	1.4775
	微多孔層の合計の厚み	μm	33	33	37	37	27	27	27	24
	厚み方向ガス拡散性	%	31	31	31	31	32	32	30	32
	面内方向のガス拡散性	cc/分	102	101	102	100	102	100	68	102
	微多孔層の表面粗さ	μm	3.9	4.2	3.9	4.0	3.9	4.1	6.2	2.8
	発電性能(@40℃)	A/cm^2	1.69	1.67	1.55	1.53	1.65	1.63	1.37	1.45
	発電性能(@70℃)	A/cm^2	2.39	2.38	2.40	2.37	2.42	2.40	2.35	2.34
	発電性能(@90℃)	A/cm^2	1.67	1.68	1.70	1.68	1.65	1.64	1.56	1.67

【０１５１】

【表４】

【表4】

		単位	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
導電性多孔質基材	厚み	μm	150	150	150	150	150	150	150	150
	空隙率	%	85	83	83	85	84	85	86	85
第1の微多孔層	厚み	μm	22	22	22	23	23	23	23	23
	目付け	g/m^2	16	16	16	16	16	16	16	16
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度	個／μm^2	1.35	1.38	1.36	1.56	1.34	1.32	1.1	1.33
	細孔径1μm以上の細孔の平均数密度	個／μm^2	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	44	50	43	51	43	50	43	51
緻密層	厚み	μm	2	2	2	2	2	2	2	2
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度B	個／μm^2	2.58	2.68	2.60	2.73	1.85	2.06	1.31	2.78
	平均数密度B/平均数密度A		1.78	1.83	1.80	1.70	1.35	1.51	1.16	1.96
	平均数密度B/平均数密度C		—	2.13	2.06	2.20	1.49	1.63	1.04	2.32
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	42	50 /33	42 / 33	50 / 33	45 / 33	50 / 33	45 / 33	50 / 33
第2の微多孔層	厚み	μm	—	3	3	3	3	3	3	3
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度C	個／μm^2	—	1.26	1.26	1.24	1.24	1.26	1.26	1.20
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	—	32	32	32	32	32	32	32
ガス拡散電極	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度A	個／μm^2	1.4525	1.46	1.44	1.61	1.37	1.37	1.13	1.42
	微多孔層の合計の厚み	μm	24	27	27	28	28	28	28	28
	厚み方向ガス拡散性	%	32	32	32	32	32	32	32	32
	面内方向のガス拡散性	cc/分	102	81	79	102	100	102	100	102
	微多孔層の表面粗さ	μm	2.8	4.8	5.0	3.9	3.8	3.9	3.8	3.9
	発電性能(@40℃)	A/cm^2	1.42	1.65	1.63	1.72	1.72	1.45	1.38	1.72
	発電性能(@70℃)	A/cm^2	2.33	2.35	2.31	2.52	2.45	2.32	2.28	2.49
	発電性能(@90℃)	A/cm^2	1.66	1.65	1.64	1.72	1.71	1.60	1.58	1.66

【０１５２】

【表５】

【表5】

		単位	実施例33	実施例34	実施例35	比較例1	比較例2	比較例3
導電性多孔質基材	厚み	μm	150	150	150	150	150	150
	空隙率	%	85	85	86	85	85	85
第1の微多孔層	厚み	μm	23	23	23	28	28	—
	目付け	g/m^2	16	16	16	16	20	—
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度	個／μm^2	1.32	1.42	1.28	1.36	3.58	—
	細孔径1μm以上の細孔の平均数密度	個／μm^2	0.12	0.12	0.12	0.11	0.01	—
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	43	50	43	48	35	—
緻密層	厚み	μm	2	2	2	—	—	10
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度B	個／μm^2	2.74	2.75	2.19	—	—	2.25
	平均数密度B/平均数密度A		1.95	1.84	1.63	—	—	1.51
	平均数密度B/平均数密度C		2.32	2.18	1.74	—	—	1.76
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	45 / 33	50 / 33	45 / 33	—	—	35
第2の微多孔層	厚み	μm	3	3	3	—	—	18
	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度C	個／μm^2	1.18	1.26	1.26	—	—	1.28
	導電性微粒子の一次粒子径	nm	32	32	32	—	—	35
ガス拡散電極	細孔径0.15μm以上1μm以下の細孔の平均数密度A	個／μm^2	1.41	1.50	1.34	1.36	3.58	1.49
	微多孔層の合計の厚み	μm	28	28	28	28	28	28
	厚み方向ガス拡散性	%	32	32	32	29	27	28
	面内方向のガス拡散性	cc/分	100	102	100	85	55	42
	微多孔層の表面粗さ	μm	3.8	3.9	3.8	7.2	7.8	6.3
	発電性能(@40℃)	A/cm^2	1.68	1.63	1.61	1.22	1.19	1.02
	発電性能(@70℃)	A/cm^2	2.46	2.38	2.36	2.31	2.22	1.87
	発電性能(@90℃)	A/cm^2	1.61	1.72	1.70	1.55	1.43	1.45

【符号の説明】

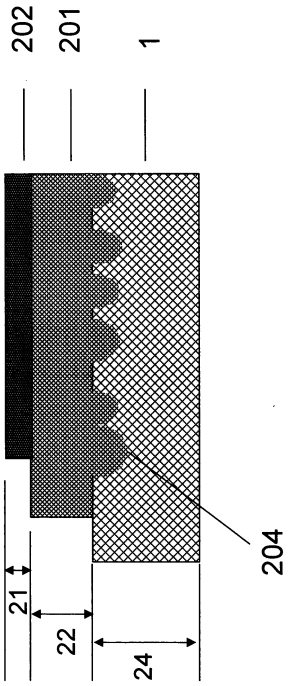
【０１５３】

1　導電性多孔質基材
2　巻き出し機
3　ガイドロール（非駆動）
4　第１のダイコーター
5　第２のダイコーター
6　バックロール
7　乾燥機
8　焼結機

９　巻き取り機（駆動）
１０　合い紙
１１　巻き出し機（合い紙用）
１２　塗液タンク
１３　送液ポンプ
１４　フィルター
２１　緻密層の厚み
２２　第１の微多孔層の厚み
２３　第２の微多孔層の厚み
２４　導電性多孔質基材の厚み
３１　極大点
３２　変曲点
３３　ショルダー
４０　ロールナイフコーター
４１　ナイフロール
４２　液ダム
２０１　第１の微多孔層
２０２　緻密層
２０３　第２の微多孔層
２０４　導電性多孔質基材への微多孔層の浸み込み
２０５　表面
２０６　細孔径密度が１．３Ａとなる値
２０７　微多孔層の細孔の平均数密度Ａ
３０１　マスフローコントローラー
３０２　配管Ａ
３０３　バルブＡ
３０４　圧力コントローラー
３０５　バルブＢ
３０６　配管Ｂ
３０７　ガス室Ａ
３０８　ガス拡散電極試料
３０９　ガス室Ｂ
３１０　配管Ｃ
３１１　ガス流量計
３１２　シール材
３１３　窒素ガス

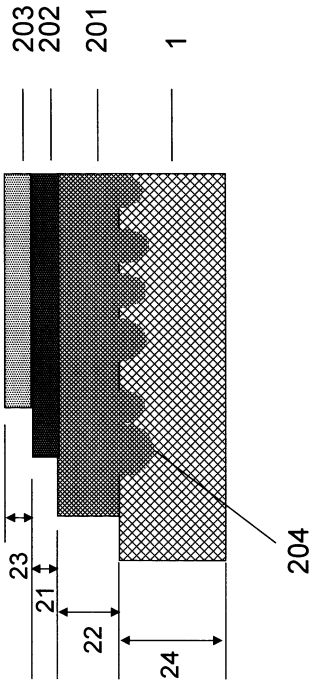
【図面】

【図１】



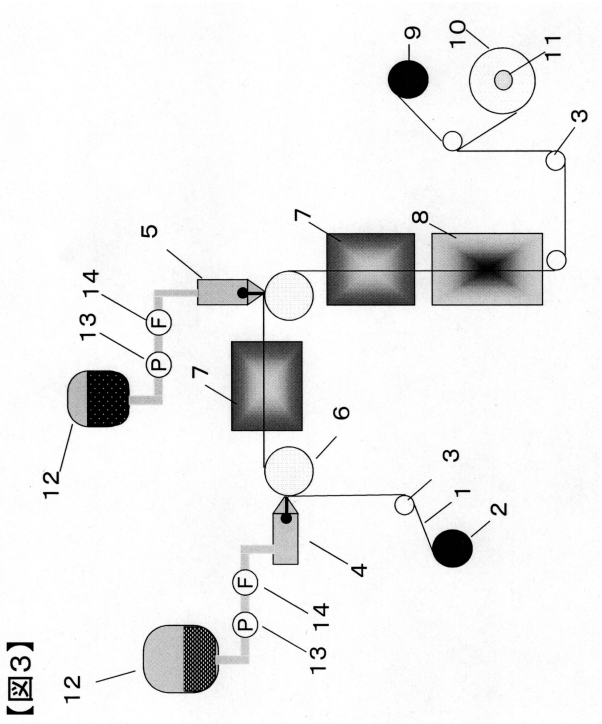
【図１】

【図２】



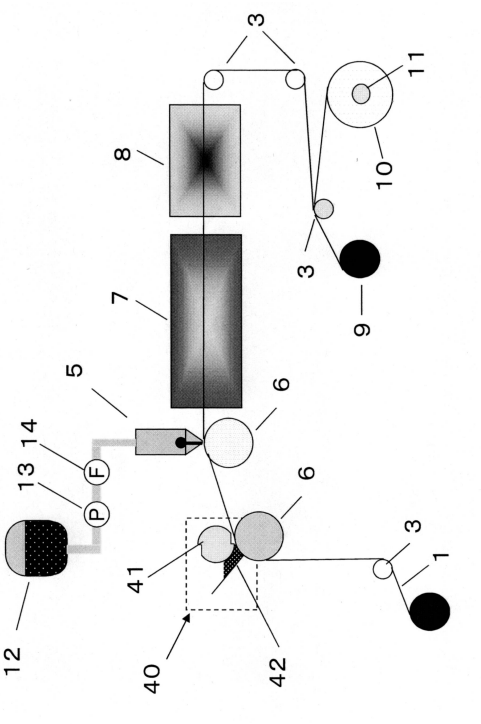
【図２】

【図３】



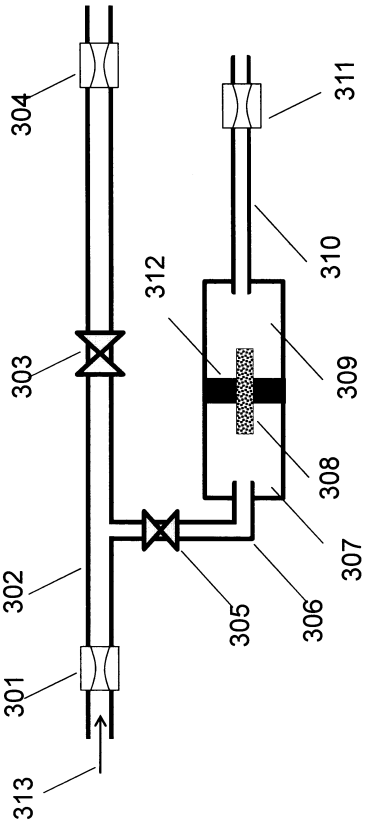
【図３】

【図４】



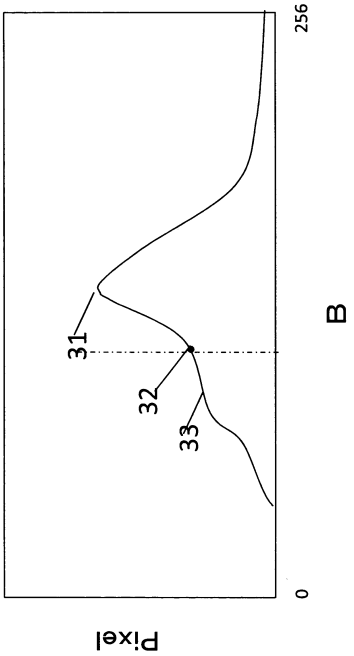
【図４】

【図５】



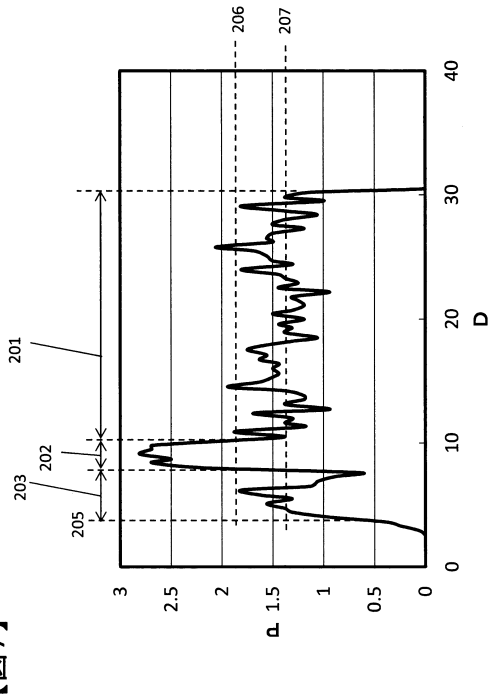
【図５】

【図６】



【図６】

【図７】



【図７】

フロントページの続き

審査官　加藤 幹

(56)参考文献　特表２０１５－５２６８４０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１０４４０８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１２９３１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１９９９８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２８１１５５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４６５０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－７６４５１（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１４／０２７２６６４（ＵＳ，Ａ１）

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