

(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
2011年3月17日(17.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/030720 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065129
- (22) 国際出願日: 2010年9月3日(03.09.2010)
- (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 2009-209734 2009年9月10日(10.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (71) 出願人 (日本についてののみ): リケンテクノス株式会社 (RIKEN TECHNOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038438 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 長谷川 卓也 (HASEGAWA, Takuya) [JP/JP]. 脇 憲尚 (WAKI, Norihisa) [JP/JP]. 桑原 浩 (KUWAHARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1038438 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 リケンテクノス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING FUEL CELL GAS DIFFUSION LAYER, FUEL CELL GAS DIFFUSION LAYER, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用ガス拡散層の製造方法、燃料電池用ガス拡散層、および燃料電池

(57) Abstract: Provided is a fuel cell gas diffusion layer having an excellent load variation adaptability by obtaining both anti-dry-out and anti-flooding characteristics. The fuel cell gas diffusion layer including a base material layer and a conductive fine particle layer is formed in such a way that a coating liquid for forming the conductive fine particle layer is coated on at least one surface of a base material for forming the base material layer by using a gravure roll and is coated by a kiss method on a transfer portion for coating the coating liquid on the base material. When the coating liquid is coated, a speed difference is given between the line speed at which the base material is transferred and the circumferential speed of the gravure roll and an apparent viscosity $[\eta \text{ (Pa}\cdot\text{s)}]$ of the coating liquid measured by a B-type viscometer is set so as to satisfy the relationships below: $1.0 < \eta < 200.0$ (3rpm) $0.2 < \eta < 10.0$ (30rpm)

(57) 要約: 耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることによって優れた負荷変動適応性を有する燃料電池用ガス拡散層を提供する。基材層と導電性微粒子層とを含む燃料電池用ガス拡散層は、基材層を形成するための基材の少なくとも一方の表面に、導電性微粒子層を形成するための塗工液を、グラビアロールを用いて、かつ、前記塗工液を前記基材に塗工する転写部にキス方式によって塗工して形成する。塗工液の塗工に際して、基材を搬送するライン速度と、グラビアロールの周速度に速度差をつけ、塗工液のB型粘度計による見かけ粘度 $[\eta \text{ (Pa}\cdot\text{s)}]$ が下記関係: $1.0 < \eta < 200.0$ (3rpm) $0.2 < \eta < 10.0$ (30rpm) を満たすようにする。

WO 2011/030720 A1

明 細 書

発明の名称：

燃料電池用ガス拡散層の製造方法、燃料電池用ガス拡散層、および燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用ガス拡散層の製造方法、燃料電池用ガス拡散層、および燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は、水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することによって電気エネルギーを取り出す一種の発電装置である。燃料電池は、近年クリーンなエネルギー供給源として、注目が集まっている。燃料電池は、用いる電解質の種類によってリン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子電解質型等の分類がある。このうち固体高分子電解質型の燃料電池は、電解質膜の両面に電極を配置した膜電極接合体の片面に水素、他方に酸素を供給することによって発電するタイプである。この固体高分子電解質型燃料電池は、内燃機関と同等の出力密度を得ることができるため、電気自動車等の電源として現在広く実用化研究を進めている。

[0003] 固体高分子形燃料電池は、一般的に、固体高分子電解質膜を挟んで水素側の電極と酸素側の電極とを対峙させて一体化することによって単位セルを形成している。この単位セルをセパレータを介して複数個積層することによって、燃料電池スタックを構成している。これらの電極とセパレータとの間には、通常、導電性を有する多孔質体であるガス拡散層を設けている。ガス拡散層は、水素・酸素・水・電子・熱等を電極層と外部回路との間で安定して授受するための役割を担っている。

[0004] 燃料電池の作動が不安定になる不具合として、ドライアウトや、フラディングがある。前者のドライアウトとは、燃料電池の乾燥時に、電解質膜の電気抵抗が上昇して燃料電池が不安定になる不具合をいう。後者のフラッデ

ィングとは、燃料電池の湿潤時に、液体水の生成等でガス通路が閉塞されて燃料電池が不安定になる不具合をいう。

- [0005] 耐フラッディング性を改善する手段として、炭素、および炭素に付着したポリテトラフルオロエチレンからなる多孔性の導電性微粒子層を表面に塗工形成したガス拡散層が知られている（特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第3444530号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 導電性微粒子層は、元来、ガス拡散層と電極触媒層との接触抵抗を低減する目的で提案されたものであるが、導電性微粒子層の多孔質構造が持つ機能によって、電極触媒層において発生した液体水の排出を促進し、フラッディングを抑制するものと考えられている。
- [0008] 液体水の排出はガス拡散層の基材層および導電性微粒子層の特性によってある程度制御することが可能である。しかしながら、導電性微粒子層の形成によって電極触媒における反応熱が除去されにくくなり、これによって電極触媒層が乾燥してドライアウトしやすくなる。すなわち、耐ドライアウト性に優れる燃料電池は耐フラッディング性に劣り、これとは逆に、耐フラッディング性に優れる燃料電池は耐ドライアウト性に劣るというトレードオフ関係が一般的に存在する。燃料電池の性能を高めるためには、耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることが必要であり、上述したトレードオフ関係からの脱却という強い要請がある。耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることによって、燃料電池は負荷変動に対して好適に適應することが可能となる。
- [0009] そこで、本発明は、耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることによって優れた負荷変動適應性を有する燃料電池用ガス拡散層を製造

する方法を提供し、さらには、耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることによって優れた負荷変動適応性を有する燃料電池用ガス拡散層を提供し、もって、優れた負荷変動適応性を有する燃料電池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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究を行ったところ、ガス拡散層に導電性微粒子層を塗工形成する製造方法を特定することによって、負荷変動適応性に優れた燃料電池用ガス拡散層を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、上記目的を達成する本発明に係る燃料電池用ガス拡散層の製造方法は、基材層と導電性微粒子層とを含む燃料電池用ガス拡散層の製造方法であって、前記基材層を形成するための基材の少なくとも一方の表面に、前記導電性微粒子層を形成するための塗工液を、グラビアロールを用いて、かつ、前記塗工液を前記基材に塗工する転写部にキス方式によって塗工する塗工工程を有している。

発明の効果

[0012] 本発明に係る燃料電池用ガス拡散層の製造方法にあつては、基材層を形成するための基材の表面に導電性微粒子層を形成するための塗工液を塗工する条件を定めて、耐ドライアウト性を維持したまま耐フラッディング性を高め、耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることによって優れた負荷変動適応性を有する燃料電池用ガス拡散層を製造することができる。

[0013] また、本発明に係る燃料電池用ガス拡散層にあつては、基材層を形成するための基材の表面に導電性微粒子層を形成するための塗工液を塗工する条件を定めて、耐ドライアウト性を維持したまま耐フラッディング性を高め、耐ドライアウト性と耐フラッディング性との両立を図ることによって優れた負荷変動適応性を有する。

[0014] また、燃料電池用ガス拡散層を適用することによって、優れた負荷変動適応性を有する燃料電池を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1] 固体高分子形燃料電池の要部を示す断面図である。
- [図2] 図2 (A) (B) は、塗工液を塗布する塗工装置を示す概略構成図である。
- [図3] 湿潤条件における発電評価結果の例を示す図である。
- [図4] 乾燥条件における発電評価結果の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる。

[0017] 図1を参照して、固体高分子形燃料電池10は、周知のように、固体高分子電解質膜21の両面に、アノード触媒層31とカソード触媒層32とを対向させて配置し、アノード触媒層31とアノードセパレータ51との間にアノードガス拡散層41を配置し、カソード触媒層32とカソードセパレータ52との間にカソードガス拡散層42を配置している。燃料ガスは、アノードセパレータ51に設けた供給溝51aを介して供給する。酸化剤ガスは、カソードセパレータ52に設けた供給溝52aを介して供給する。以下、燃料電池の各構成要素を詳述する。

[0018] (ガス拡散層41、42)

ガス拡散層41、42は、燃料電池10に供給された燃料ガスおよび酸化剤ガスを触媒層31、32へ供給する機能と、触媒層31、32およびセパレータ51、52間で電子を授受する機能と、を有している。実施形態のガス拡散層41、42は、基材層43と導電性微粒子層44とを含んでおり、優れた撥水性とその勾配を有することによって、生成した水を効率的に排出することができる。

[0019] (基材層43)

基材層43は、外部から供給された燃料ガスまたは酸化剤ガスを十分に拡

散させるための多孔質構造を有し、発電反応によって生成した電子を集電するための十分な導電性を有する基材からなるものであればよい。

[0020] 基材層43を構成する基材45の材料は特に限定されず、従来公知の知見を適宜参照できる。具体的には、炭素製の織物、紙状抄紙体、フェルト、不織布といった導電性および多孔質性を有するシート状材料などを挙げ得る。多孔質性を有するシート状材料を用いることによって、外部から供給されたガスを基材層43内で均一に拡散させることができる。より具体的には、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボン不織布などの基材45を好ましくは挙げ得る。基材層43が優れた電子導電性を有することによって、発電反応によって生じた電子の効率的な運搬が達成され、燃料電池10の性能が向上する。

[0021] なお、高い撥水性を確保するために、基材層43に撥水剤が含まれているのが好ましい。撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを挙げ得る。

[0022] 基材層43の厚さは、得られるガス拡散層41、42の特性を考慮して適宜決定すればよいが、30～500 μ m程度とすればよい。基材45の厚さがこのような範囲内の値であれば、機械的強度と、ガスおよび水などの透過性とのバランスを適切に制御できる。

[0023] 基材層43の透気度（ガーレー透気度）は、0.05秒以上が好ましく、0.06秒以上がより好ましく、0.07秒以上がさらに好ましく、0.08秒以上がより一層好ましく、0.1以上が特に好ましい。基材層43の透気度は1以下が好ましく、0.8秒以下がより好ましく、0.7秒以下がさらに好ましく、0.6秒以下がより一層好ましく、0.5秒以下が特に好ましい。このような範囲であれば、導電性微粒子層44の塗工液が裏面に抜けることなく、優れたガス拡散性を確保できる。なお、本明細書において、「

透気度（ガーレー透気度）」は、JIS P 8117：1998にしたがって測定される値を意味する。

[0024] ガス拡散層41、42の透気度（ガーレー透気度）は、1秒以上が好ましく、2秒以上がより好ましく、5秒以上がさらに好ましく、10秒以上がさらにより好ましく、20秒以上がより一層好ましく、30以上が特に好ましい。ガス拡散層41、42の透気度は100秒以下が好ましく、80秒以下がより好ましく、70秒以下がさらに好ましく、60秒以下がより一層好ましく、50秒以下が特に好ましい。このような範囲であれば、十分量の導電性微粒子層44が基材層43を被覆でき、また、優れたガス拡散性を確保できる。

[0025] （導電性微粒子層44）

導電性微粒子層44は、好ましくは導電性微粒子およびバインダーを含む。電極反応によって生じた電子が流れるため、導電性微粒子を用いることによって、導電性微粒子層44に高い導電性を付与することができる。また、バインダーを含むことによって、強固な空孔構造を作製、維持することができる。

[0026] 導電性微粒子は電極反応によって生じた電子を基材層43へ伝達する役割を担う。導電性微粒子としては、正極電位および負極電位において化学的に安定なものが好ましい。好ましくは、アノードガス拡散層41には、カーボン粒子、Ag粒子、Au粒子、Cu粒子、Ti粒子、またはSUS粒子を用いる。カソードガス拡散層42には、カーボン粒子、Al金属粒子、またはSUS粒子を用いる。特に好ましくは、アノード側および／またはカソード側のガス拡散層41、42に、カーボン粒子を用いる。カーボン粒子は、電位窓が広く、正極電位および負極電位のいずれに用いても安定であり、加えて導電性に優れている。なお、上記導電性微粒子は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0027] カーボン粒子としては、電子導電性に優れるものであればよく、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛などが挙げられる。中でも、電子導電性に優れ、

比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましい。

[0028] また、導電性微粒子の大きさは特に制限されない。具体的には、導電性微粒子の平均粒径（平均一次粒子径）が10～100nmであることが好ましい。なお、本発明における「平均粒径（平均一次粒子径）」は、X線回折における導電性微粒子の回折ピークの半値幅より求められる結晶子径を示す。

[0029] バインダーは、導電性微粒子を結着させる役割を担う。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。中でも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられ、特に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が好ましい。なお、バインダーの形状は、粒子状、微粒子状、不定形などいずれであってもよい。

[0030] 導電性微粒子層44におけるバインダーの含有量の下限は、導電性微粒子層44の全質量に対して10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、25質量%以上がより一層好ましく、30質量%以上が特に好ましい。10質量%未満であると導電性微粒子同士の結合が弱くなる場合があるため好ましくない。導電性微粒子層44におけるバインダーの含有量の上限は、導電性微粒子層44の全質量に対して60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましく、45質量%以下がより一層好ましく、40質量%以下が特に好ましい。60質量%を超えると空孔がバインダーによって塞がれてしまい、ガスの拡散性が低下する場合があるため好ましくない。また、過剰なバインダーによって電気抵抗が増加する場合があるので好ましくない。

[0031] 導電性微粒子層44の目付け重量（ガス拡散層41、42の1m²あたりの

重量)の下限は、10g以上が好ましく、15g以上がより好ましく、20g以上がさらに好ましい。導電性微粒子層44の目付け重量の上限は、100g以下が好ましく、75g以下がより好ましく、50g以下がさらに好ましく、40g以下がより一層好ましい。

[0032] (ガス拡散層41、42の製造方法)

ガス拡散層41、42の製造方法は、導電性微粒子層44を形成するための塗工液を調製する工程(第一の工程)、基材層43を形成するための基材45の表面に、塗工液を、グラビアロールを用いて、かつ、塗工液を基材45に塗工する転写部に、キス方式、特にバックアップロールを配置しないキス方式によって塗工する工程(第二の工程)、そして、導電性微粒子層44を塗工した基材45を加熱処理する工程(第三の工程)、を有する。

[0033] 図2(A)(B)を参照して、好ましい実施形態を説明する。図2(A)(B)において、塗工装置100は、塗工方式として、基材45と塗工液111との転写部にバックアップロール(もしくは圧胴ロール、バックアップロール、ニップロール)を配置しないキス方式を用いている。塗工装置100は、塗工液111を溜めるタンク110と、タンク110の上部に回転自在に配置されたグラビアロール120と、搬送する基材45に対してグラビアロール120の反対側に配置された対をなす押さえロール131、132と、グラビアロール120の外周面に接触するドクターブレード140と、を有している。押さえロール131、132は、ホールドダウンロール、ガイドロール、あるいは展張ロールとも称される。図2(A)においては、グラビアロール120は時計回りの方向に回転し、図2(B)においては、グラビアロール120は反時計回りの方向に回転している。基材45は、図2(A)(B)ともに、図中左方向に搬送している。対をなす押さえロール131、132は、グラビアロール120の上方であって、基材45の搬送方向に沿ってグラビアロール120の上流側および下流側のそれぞれに配置している。基材45全体が展張力によってグラビアロール120に接触していれば良い。基材45は、押さえロール131を経て、グラビアロール120に

接触し、さらに押さえロール132を経て搬送している。基材45がグラビアロール120に接触する部位が、基材45と塗工液111との転写部である。ドクターブレード140は、グラビアロール120の回転方向に対して、転写部の上流位置に配置してある。ドクターブレード140によって、グラビアロール120の外周面上の過剰な塗工液111を掻き落としている。なお、圧胴ロールを押さえロール131、132と同じように配置してもキス方式となり得る。

[0034] (第一の工程：塗工液111の調製)

導電性微粒子層44を形成するための塗工液111（スラリー）の主成分は導電性微粒子とバインダーおよび溶剤であるが、必要に応じて界面活性剤等の添加剤を加えることができる。塗工液111（すなわち、ガス拡散層41、42）は、貴金属などの触媒成分、特に白金を含まないことが好ましい。このため、塗工液111は、導電性微粒子（より好ましくはカーボン粒子）、バインダー、界面活性剤および溶剤から構成されることが好ましい。この際、溶剤は、特に制限されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）などが挙げられる。また、界面活性剤もまた、特に制限されないが、例えば、ポリオキシエチレン-p-t-オクチルフェノール（オキシエチレン数=9, 10）[(polyoxyethylene-p-t-octylphenol; TritonX-100)]、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、イソステアリン酸PEG-5グリセリル、イソステアリン酸PEG-15グリセリル、イソステアリン酸PEG-20グリセリル、イソステアリン酸PEG-30グリセリル等のイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸PEG-10グリセリル、トリイソステアリン酸PEG-20グリセリル、トリイソステアリン酸PEG-20グリセリル等のトリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル等の非イオン系界面活性剤がなど挙げられる。

- [0035] 塗工液 1 1 1 の好適な調製法として、導電性微粒子にカーボンブラック等のカーボン粒子を用いた例を示すと、次のとおりである。すなわち、1) 溶剤中でカーボン粒子（カーボンブラック）を界面活性剤に濡らして馴染ませる前分散（プレミキシング）工程、2) カーボンブラックを十分に攪拌し、カーボンインクを作製する分散工程、3) バインダーを添加、十分に攪拌する分散工程の順次工程を有している。
- [0036] 塗工液 1 1 1 の調製に用いる分散機はプロペラ式攪拌機やホモジナイザー、ホモミキサーなど簡易な分散機を用いることができる。また上記の各工程における攪拌時の回転速度は工程 1) においては 1 ~ 3 0 0 r p m、より好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 r p m、工程 2) においては 8 0 ~ 5 0 0 0 r p m、より好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 r p m、工程 3) においては 1 ~ 3 0 0 r p m、より好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 r p m などの条件を用いることができる。攪拌機の回転数は塗工液 1 1 1 の形態や分散時間に依じて 1 ~ 5 0 0 0 r p m、好ましくは 8 0 ~ 5 0 0 0 r p m 間で調節しても良いし、各工程すべてにおいて同じ回転数でも良い。各工程の攪拌、分散時間は 1 分 ~ 4 時間、より望ましくは 1 ~ 2 時間以内が望ましい。
- [0037] 上記工程 1) および 2) は、連続して同一工程として行うことができる。この際、工程 1) および 2) の条件は特に制限されないが、低回転速度（低剪断条件下）で攪拌することにより、分散が行われることが好ましい。すなわち、塗工液は、導電性微粒子材料としてのカーボン粒子、界面活性剤および溶剤を低回転速度で攪拌した後、バインダーを添加することによって調製されることが好ましい。より好ましくは、カーボン粒子、界面活性剤および溶剤を、プロペラ式攪拌機で、8 0 ~ 2 0 0 r p m の低回転速度（低剪断条件下）で 1 分 ~ 4 時間攪拌混合した後、バインダーを添加することによって、塗工液を調製する。
- [0038] また、上記工程 3) において、バインダーに加えて、溶剤をさらに添加してもよい。これにより、塗工液の見かけ粘度 η [P a · s] や導電性微粒子の固形分（濃度） α [w t %] を容易に適切な範囲に調節できる。ここで、

溶剤は、特に制限されず、上記したのと同様の溶剤が使用できる。また、工程 1) で使用される溶剤と、工程 3) で使用される溶剤と、は、同じであってもあるいは異なるものであってもよいが、製造工程での操作などを考慮すると、好ましくは同じである。

[0039] 分散時の塗工液 1 1 1 は高濃度（高導電性微粒子濃度）かつ高粘度を保つ状態で攪拌することが好ましい。低濃度もしくは低粘度のインクを塗布すると、容易に基材 4 5 の被覆面と異なる面にインク（塗工液）が染み出して平滑かつ緻密な導電性微粒子層 4 4 を形成することが困難になる可能性がある。あるいは、インクが基材 4 5 内に深く浸透分散する結果、望ましい撥水効果、耐フラッディング性能を得ることができない可能性がある。したがって、高濃度（高導電性微粒子濃度）かつ高粘度のインクを塗工液として塗布することが好ましい。

[0040] 調製が終了してペースト状になった塗工液 1 1 1 は高粘度で気泡が多く、流動性のない状態であるが、後述する塗工装置 1 0 0 の特徴もある。このため、脱泡処理などを行ってもよいが、必ずしも脱泡処理などを行なう必要はない。

[0041] 塗工装置 1 0 0 に用いる塗工液 1 1 1 はチキソ性をもつ液体であり、B 型粘度計による 2 5 °C における見かけ粘度 η [P a · s] は、

$$1. \quad 0 < \eta < 200.0 \quad (3 \text{ r p m})$$

$$0. \quad 2 < \eta < 10.0 \quad (30 \text{ r p m})$$

であり、好ましくは、

$$2. \quad 0 \leq \eta \leq 100.0 \quad (3 \text{ r p m})$$

$$0. \quad 3 \leq \eta \leq 9.0 \quad (30 \text{ r p m})$$

であり、より好ましくは、

$$3. \quad 0 < \eta < 40.0 \quad (3 \text{ r p m})$$

$$0. \quad 5 < \eta < 8.0 \quad (30 \text{ r p m})$$

であり、特に好ましくは、

$$6. \quad 0 \leq \eta \leq 25.0 \quad (3 \text{ r p m})$$

$$1. \quad 4 \leq \eta \leq 6.0 \quad (30 \text{ rpm})$$

である。

[0042] また、導電性微粒子材料を分散した塗工液 111 の濃度、つまり塗工液 111 に対する導電性微粒子の固形分（濃度） α [wt%] は、

$$10 \leq \alpha \leq 90$$

が好ましく、より好ましくは、

$$12 \leq \alpha \leq 60$$

であり、特に好ましくは、

$$13 < \alpha < 40$$

である。

[0043] 粘度、固形分が上記範囲より小さくならなければ、塗工液 111 が染み出す現象が発生し緻密な導電性微粒子層 44 の塗工形成が困難になることがなく、撥水効果も減少せず耐フラッディング性に優れた導電性微粒子層 44 が製造できるため好ましい。

[0044] また、さらに、固形分が上記範囲より大きくならなければ、塗工工程においてグラビアロール 120 が塗工液 111 をピックアップできるためより好ましい。

[0045] ガス拡散層 41、42 を製造するために必要な塗工液 111 の塗布量（導電性微粒子の塗布量） γ [g/m²] は基材 45 の性質に応じて調整することが可能であるが、

$$5 \leq \gamma \leq 100$$

が好ましく、

$$10 \leq \gamma \leq 50$$

がより好ましく、

$$18 \leq \gamma \leq 30$$

がさらに好ましい。

[0046] 塗工液 111 の塗布量が上記範囲より小さくならなければ（ γ が 5 g/m² 未満にならない）、基材層 43 への塗工量が不足することなく基材層 43 が

表面に露出せず好ましい。

[0047] また、さらに、塗工液 1 1 1 の塗布量が上記範囲より大きくならなければ（ γ が 100 g/m^2 を超えない）、導電性微粒子材料にかかるコストが増大せず、導電性微粒子の過剰な層厚によってガス拡散層 4 1、4 2 の性能が低下しにくいため好ましい。

[0048] （第二の工程：グラビアロール 1 2 0 による塗工）

本工程は、基材の少なくとも一方の表面に、上記第一の工程で調製された塗工液を、グラビアロールを用いて、かつ、この塗工液を基材に塗工する転写部にキス方式によって塗工する工程である。ここで、塗工液は、基材の、触媒層 3 1、3 2 側およびセパレータ 5 1、5 2 側の、少なくとも一方の表面に塗工されればよい。好ましくは、図 1 に示されるように、塗工液は、基材の、触媒層 3 1、3 2 側の表面に塗工される。

[0049] 図 2 (A) (B) に示した塗工装置 1 0 0 はキスグラビアコーターと呼ばれ、前量系（規定アプリケーション系）の塗工手段の一種である。この種の塗工手段は、基材 4 5 に塗工液 1 1 1 を転写する前に所定の塗工量を計量するタイプであることから、塗膜厚さが均一になり、同時にロールとラインに速度差を生じさせて塗工面に表面平滑性を付加できる。

[0050] キス方式の塗工装置 1 0 0 を用いることによって、塗工液 1 1 1 を基材 4 5 に転写する接触面に作用する圧力は、押さえロール 1 3 1、1 3 2 からの展張力だけとなる。このため、バックアップロールを用いた場合に、グラビアロール 1 2 0 との間において発生するせん断や摩擦などによる基材 4 5 への負荷を軽減することができる。これによって、発生し易い塗工面の引っ掻き傷（スクラッチ）や基材 4 5 の破損などを軽減、あるいは防止することができる。その結果、平滑な導電性微粒子層 4 4 の生産性を高め、ガス拡散層 4 1、4 2 の品質を向上させることができる。転写直後の導電性微粒子層 4 4 の表面は平滑性に優れているため、電池性能におけるガス拡散層 4 1、4 2 の接触抵抗を軽減することができる。さらに、導電性微粒子層 4 4 内の細孔構造や細孔径分布を操作することが容易になり、フラidding現象を好

適に抑制することができる。

[0051] 本実施形態のガス拡散層41、42の製造方法においては、導電性微粒子層44を平滑に塗工するため、グラビアロール120の周速度GR [m/min]の絶対値が、基材45を搬送するライン速度LS [m/min]の絶対値より大きいことが好ましい。

[0052] グラビアロール120の周速度GR [m/min]と、ライン速度LS [m/min]との比は、好ましくは、

$$-1 < LS/GR < 1 \quad (\text{但し、} LS/GR \neq 0)$$

であり、より好ましくは、

$$-0.8 < LS/GR < 0.8 \quad (\text{但し、} LS/GR \neq 0)$$

であり、さらにより好ましくは、

$$-0.5 < LS/GR < 0.5 \quad (\text{但し、} LS/GR \neq 0)$$

であり、一層好ましくは、

$$-0.3 < LS/GR < 0.3 \quad (\text{但し、} LS/GR \neq 0)$$

であり、特に好ましくは、

$$-0.2 \leq LS/GR \leq 0.2 \quad (\text{但し、} LS/GR \neq 0)$$

を満たす範囲である。

[0053] LS/GRの負の数値はグラビアロール120が基材45の搬送方向に対して逆（リバース）方向に逆回転していることを表し、LS/GRの正の数値はグラビアロール120が基材45の搬送方向に沿うように正回転していることを表している。一般的に、リバース回転する塗工方式をキスリバースグラビア（もしくはリバースキスグラビア）コーターと呼び（図2（A））、正回転をキスグラビアコーター（図2（B））と呼んでいる。これらのうち、製造工程の容易さなどを考慮すると、グラビアロールが基材の搬送方向に対して逆（リバース）方向に逆回転する、キスリバースグラビア（もしくはリバースキスグラビア）方式が塗工方式として好ましい。キスリバースグラビア（もしくはリバースキスグラビア）方式を使用すると、キスグラビアの場合に比べて、同じLS/GRの値であっても、塗工液（特に、導電性微

粒子)の塗布量を確保しやすい。

[0054] 速度比 LS/GR が上記の範囲内であると、主に2つの作用が同時に発現する。本実施形態では塗工液111の染み出しを抑制するために高い粘度(濃度)で調製された、つまりレベリング性に劣る塗工液111と多孔質性を有して平滑性に乏しい基材43を用いるが、そうでない場合と比較すると塗工に必要とする塗布量は必然と多くなる。よって、上記の範囲内であると、そのような基材43表面上に導電性微粒子層44を積層するために必要な塗工液111をピックアップして十分な塗布量を確保することができる。もう1つの作用は速度比 LS/GR によるせん断力が形成された導電性微粒子層44の表層のみをレベリングもしくはスムージングして平滑化することができる。気泡が多く且つ粘度が高くてレベリング性に乏しい塗工液111であっても、塗工液111が転写すると同時にグラビアロール120の凹凸とロール回転によるせん断力を用いて塗工液111表面の泡を掻き切るとともに、グラビアの凹凸版目をつぶす(レベリング効果やスムージング効果)ことができる。これによって、平滑な塗工表面および均一な厚み備える導電性微粒子層44を得ることが可能となる。

[0055] 速度比 LS/GR の絶対値が小さくなって0に収束すると、塗工液111の塗布量が増加し、導電性微粒子層44表面の平滑性が向上する傾向にあり、細孔構造や細孔分布など好ましい性能とされるガス拡散層41、42に応じて最適な速度比 LS/GR が設定される。

[0056] 速度比 LS/GR が上記の範囲から外れると(LS/GR が-1以下、 LS/GR が1以上)、 $LS/GR=1$ の場合は LS と GR が同方向に等速であるため、速度比 LS/GR のせん断力によるスムージング作用が機能せずにグラビア版目や塗工液111の泡が転写して点刻状模様になる。それ以外の速度比 LS/GR では導電性微粒子層44を積層するための十分な塗工液111をピックアップできないので塗料ヌケやカスレが発生するなど欠陥、不良が生じて、平滑性のある導電性微粒子層44を得ることができない。一般的にオフセットグラビアやダイレクトグラビアでの凹凸版目の点刻をレベ

リングする際に好適に採用される条件であるが、その場合は粘度が低くレベリング性に優れた（つまり平滑に伸びる）塗料（粘度 $\eta < 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）と平滑性に優れた基材を用いた 10μ 以下の薄塗りを目的としており、本実施形態には好ましくない場合もある。

[0057] ライン速度LSの好ましい範囲は塗工装置100によって異なるが、代表的には $0.5 \sim 200 \text{ m/min}$ である。ライン速度LSが例えば 0.5 m/min のときには、グラビアロール120の周速度GRは、 0.5 m/min より大きく、より好ましくは、 1.0 m/min より大きい。ライン速度LSが例えば 200 m/min のときには、グラビアロール120の周速度GRは、 200 m/min より大きく、より好ましくは、 400 m/min より大きい。ライン速度LSが $0.5 \sim 200 \text{ m/min}$ の範囲から外れると、製品の生産性を損ねたり、塗工装置100の設計が困難になったり、安定した性能、品質を備える導電性微粒子層44の供給が困難になったりする場合がある。

[0058] その他の操作条件、例えば、張力や、グラビアロール120と基材45との接点間の中心角などについては特に制限はない。塗工液111に適した操作条件や、作成する導電性微粒子層44の設計に適した操作条件を選択することが好ましい。

[0059] 上記した塗工装置100の他にキス方式グラビアであれば制限はない。例えば2本ロールコーターやエアドクターコーターなどロール種類や配列を変更してキス方式グラビアになれば、導電性微粒子層44の平滑面を形成する塗工装置になり得る。

[0060] 使用するグラビアロール120の凹凸形状、カップ形状とそのメッシュ数には特に制限はない。グラビアセルのカップ形状には格子（台形）型カップ、ピラミッド型カップ、亀甲型カップ、三角斜線型カップ、台形斜線カップなどが挙げられる。塗布量はカップのメッシュ数と深度（ μm ）で調節することができる。

[0061] メッシュ数はロール表面において任意の単位面積（平方インチ）当り、も

しくは任意の方向に対する単位長さ（インチ）当りを分割した数を表しており、メッシュ数は10～400、深度は400～5 μ mのものが好適に用いられる。一般的にメッシュ数が小さくなると深度は大きくなる傾向があり、塗布量が増加する。

[0062] また、グラビアロール120の彫刻模様にも制限はない。グラビア加工は、元来、印刷技術から由来しているが、導電性微粒子層44の表面が平滑性をもち、かつ、その層厚が均一に塗工できれば、その彫刻模様にも制限はない。例えば、ユークリッド幾何やフラクタル幾何など複雑な彫刻模様を用いてもよい。塗工液111に適したロールの種類や、作成するガス拡散層41、42の設計に適したロールの種類を選択することが好ましい。

[0063] グラビアロール120の外径は20mm以上であり、好ましくは50mm超、より好ましくは60mm以上、さらにより好ましくは120mm以上である。グラビアロール120の外径の上限は特に制限されないが、500mm以下、より好ましくは250mm以下、さらにより好ましくは200mm以下が好ましい。グラビアロール120の外径が20mm未満の場合、必要な周速度GRを達成するために必要な回転数が過大となり、塗工液111の飛散や平滑な表面を持つ導電性微粒子層44が作製できない等の不都合が発生するため好ましくない。なお、20～50mmのロール径をもつグラビアロール120はマイクログラビア（登録商標）と呼ばれることがある。マイクログラビア（登録商標）は、1.0Pa \cdot s以下の低粘性塗工液111を用いて、10 μ m厚以下（塗布量にして約10g/m²以下）、好ましくは2～3 μ m（塗布量にして約2～3g/m²）の薄膜をコートする目的に主に使用されるため、本実施形態には好ましくない場合もある。グラビアロール120の巾は、200～2000mmが好適に用いられる。

[0064] 図2（A）（B）に示したように、グラビアロール120には、表面に付着した塗工液111を基材45への塗工前に掻き落とすためのドクターブレード140を設置することが可能である。本発明の目的を損ねない範囲であれば、設置条件や場所については特に制限はない。ドクター刃の材質はスウ

エーデン鋼やセラミックなどがあり、その厚み例は100 μ m、150 μ m、200 μ mなどが挙げられるが特に制限はない。また、刃先の接触角度など、ドクターブレード140の設定条件についても特に制限はない。グラビアロール120の凹凸形状によってはドクターブレード140の代わりにメタリングロールなどを用いても良い。

[0065] 塗工液111の供給システムはオープン系やクローズド系の塗料パンなどが挙げられるが、特に制限はない。しかしながら、塗工液111は絶えず攪拌もしくは循環することが望ましいので、回分式や半回分式に比べて、連続供給できる方が良い。押出（ダイ）方式やリップ方式、ファウンテン方式などをグラビアロール120に具備した供給システムを備え付けても良い。

[0066] （第三の工程：加熱処理）

第三の工程においては、導電性微粒子層44を塗工した基材45に加熱処理を施して焼結し、撥水剤（バインダー）粒子とカーボンブラック粒子を熱融着させて、導電性微粒子層44を安定にする。

[0067] 導電性微粒子層44を塗工した基材45は、室温以上、好ましくは60 $^{\circ}$ C以上、より好ましくは100 $^{\circ}$ C以上の乾燥炉に導入され、乾燥される。なお、乾燥炉の温度の上限は、特に制限されないが、基材層や導電性微粒子層の構造や性能の安定性を考慮すると、350 $^{\circ}$ C以下であることが好ましく、200 $^{\circ}$ C以下であることが好ましい。また、導電性微粒子層44を塗工した基材45の乾燥炉内での乾燥時間もまた特に制限されず、塗工液の塗布量などによって適宜選択されうる。乾燥時間は、1秒～20分であることが好ましい。乾燥方法としては特に制限はなく、塗工機に付属する一般的な連続乾燥炉を用いて好適に乾燥することができる。

[0068] 乾燥が終了したガス拡散層41、42は、導電性微粒子とバインダーを熱融着するため焼結される。焼結温度は当業者であればバインダーに応じて好適に選択することが可能であるが、PTFEを用いる場合は330 $^{\circ}$ C以上が好ましく、340 $^{\circ}$ C以上がより好ましく、350 $^{\circ}$ C以上がさらに好ましい。なお、焼結温度の上限は特に制限されないが、基材層や導電性微粒子層の構

造や性能の安定性などを考慮すると、400℃であることが好ましい。焼結時間は1分以上が好ましく、10分以上がより好ましい。同様にして、焼結時間の上限もまた特に制限されないが、基材層や導電性微粒子層の構造や性能の安定性などを考慮すると、2時間であることが好ましい。

[0069] (膜電極接合体)

膜電極接合体は、ガス拡散層41-触媒層31-電解質膜21-触媒層32-ガス拡散層42の5層からなる接合体であり、セパレータ51、52と組み合わせ、酸素および水素を供給することによって、燃料電池10を構成する機能を有する。

[0070] 膜電極接合体において、水素側の触媒層を備える面をアノード、酸素側の触媒層を備える面をカソードと呼ぶ。一組の膜電極接合体とセパレータ51、52からなる燃料電池を、単セルと呼ぶことがある。膜電極接合体は、MEA (membrane electrode assembly)、ガス拡散層41、42は、GDL (gas diffusion layer) と呼ぶことがある。

[0071] また、触媒層31-電解質膜21-触媒層32の3層を、CCM (catalyst coated membrane)、触媒層31(32)-ガス拡散層41(42)の2層を、ガス拡散電極もしくはGDE (gas diffusion electrode) と呼ぶことがある。ガス拡散電極を単に電極と呼ぶことがある。

[0072] (電解質膜21)

電解質膜21は、プロトンを輸送し、電子を絶縁する機能を有する一種の選択透過膜である。電解質膜21は、構成材料であるイオン交換樹脂の種類によって、フッ素系電解質膜と炭化水素系電解質膜とに大別される。これらのうち、フッ素系電解質膜は、C-F結合を有しているために耐熱性や化学的安定性に優れる。例えば、Nafion (登録商標、デュポン社製) の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸膜が広く使用されている。

[0073] (触媒層31、32)

カソード触媒層 3 2 は、触媒成分が担持されてなる電極触媒、およびアイオノマを含む層である。電極触媒は、プロトンと電子と酸素とから水を生成する反応（酸素還元反応）を促進する機能を有する。電極触媒は、例えば、カーボンなどからなる導電性担体の表面に、白金などの触媒成分が担持されてなる構造を有する。

[0074] アノード触媒層 3 1 は、触媒成分が担持されてなる電極触媒、およびアイオノマを含む層である。電極触媒は、水素をプロトンおよび電子に解離する反応（水素酸化反応）を促進する機能を有する。電極触媒は、例えば、カーボンなどからなる導電性担体の表面に、白金などの触媒成分が担持されてなる構造を有する。

[0075] （膜電極接合体の製造方法）

膜電極接合体は、従来公知の方法を用いて、固体高分子電解質膜の両面にアノード側およびカソード側の触媒層 3 1、3 2 を形成し、これを上記の方法を適用して得られたガス拡散層 4 1、4 2 を用いて挟持することによって製造できる。例えば、固体高分子電解質膜上に形成された触媒層 3 1、3 2 を一対のガス拡散層 4 1、4 2 によって挟持し、これを接合することによって膜電極接合体を製造できる。あるいは、ガス拡散層 4 1、4 2 の片面に触媒層 3 1、3 2 を形成し、触媒層 3 1、3 2 が対向するように一対のガス拡散層 4 1、4 2 によって固体高分子電解質膜 2 1 を挟持し、これを接合することによって膜電極接合体を製造してもよい。

[0076] 触媒層 3 1、3 2 は、上記のような電極触媒、高分子電解質および溶媒などからなる触媒インクを、固体高分子電解質膜にスプレー法、転写法、ドクターブレード法、ダイコーター法などの従来公知の方法を用いて塗布することによって製造できる。

[0077] 固体高分子電解質膜 2 1 および触媒インクの塗布量は、電極触媒が電気化学反応を触媒する作用を十分発揮できる量であれば特に制限されないが、単位面積あたりの触媒成分の質量が $0.05 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ となるように塗布することが好ましい。また、塗布する触媒インクの厚さは、乾燥後に $5 \sim 3$

0 μm となるように塗布することが好ましい。なお、上記の触媒インクの塗布量および厚さは、アノード側およびカソード側で同じである必要はなく、適宜調整することができる。

[0078] 膜電極接合体において、触媒層 3 1、3 2、ガス拡散層 4 1、4 2、および高分子電解質膜 2 1の厚さは、燃料ガスの拡散性を向上させるには薄い方が望ましいが、薄すぎると十分な電極出力が得られない。したがって、所望の特性を有する膜電極接合体が得られるように適宜決定すればよい。

[0079] 本実施形態の燃料電池 1 0は、搭載スペースが限定される車両などの移動体用電源の他、定置用電源などとして有用であるが、特にシステムの起動/停止や出力変動が頻繁に発生する自動車用途で特に好適に使用できる。

実施例

[0080] [実施例 1]

(ガス拡散層の作製)

導電性微粒子としてカーボンブラック、撥水剤かつカーボンブラックのバインダーとして P T F E を、ガス拡散層の基材にはカーボンペーパーを用いた。

[0081] (1) 塗工液 (カーボンブラック P T F E 分散液) の調製

ビーカー 5 0 0 m L に導電性微粒子としてアセチレンブラック (電気化学工業 (株) 製、H S - 1 0 0 ; 平均粒径 = 4 8 n m) を 4 5 g 、界面活性剤 (ダウケミカル製、T R I T O N X - 1 0 0) を 3 g 、純水 1 9 3 g を投入し、プロペラ式攪拌機 (H E I D O N 製、スリーワンモータ B L 3 0 0) に攪拌翼 (ソフト十字) を 2 つ設置して回転速度 8 0 ~ 1 0 0 r p m にて 1 ~ 2 時間、攪拌した。アセチレンブラックと界面活性剤がペースト状になり、十分に分散されたことを確認した後に P T F E 分散液 (ダイキン工業 (株) 製、ポリフロン™ P T F E D - 1 E ; 平均粒径 = 約 0 . 2 3 μm ; 固形分濃度 = 6 0 質量%) を 2 0 g 、純水 9 g を添加して回転速度 1 0 0 r p m にて 1 時間攪拌して塗工液を得た。粘度 (2 5 °C) は、1 8 . 8 P a · s (3 r p m) 、2 . 8 P a · s (3 0 r p m) であった。

[0082] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーには東レ(株)製、TGP-H-060(厚さ: 190 μ m、ガーレー透気度: 0.10秒)を用いた。

[0083] 上記塗工液の塗布に使用する塗工装置にはテストコーター((株)ヒラノテクシード製、M-200)を用いた。塗工ロールにはグラビアロールと押さえロールとを具備したキス方式グラビア法を用いた。塗工装置の概略は図2に示したとおりである。グラビアロールは径150mm、巾280mmで格子型60(メッシュ)-150 μ m(深度)を用いた。基材のライン速度LSは0.7m/min、グラビアロール周速度GRは4.1m/minでライン速度LS方向と逆(リバース)回転になるように回転させて、速度比LS/GRが-0.17になるように設定した。塗工液を塗布したガス拡散層は塗工機の100 $^{\circ}$ Cに設定した乾燥炉で3分乾燥して溶剤を乾燥させた後、350 $^{\circ}$ Cに設定したマッフル電気炉に1時間、焼結して導電性微粒子層を塗工したガス拡散層1を得た。導電性微粒子(アセチレンブラック)の塗布量は約22g/m²であった。また、このようにして得られたガス拡散層1のガーレー透気度は26秒であった。

[0084] [実施例2]

(1) 塗工液(カーボンブラックPTFE分散液)の調製

塗工液はPTFE分散液を添加する時に後添する純水を99gにした以外は実施例1と同じものを用いた。粘度(25 $^{\circ}$ C)は3.0Pa \cdot s(3rpm)、0.5Pa \cdot s(30rpm)であった。

[0085] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例1と同様のものを用いた。

[0086] 塗工装置ならびに塗工条件はグラビアロールに径150mm、巾280mmの格子型30(メッシュ)-260 μ m(深度)を用いたことを除いては実施例1と同条件に設定して、ガス拡散層2を得た。塗工の際、比較的到低い濃度(粘度)の塗工液を用いたため、基材の被覆面と異なる面に若干の塗工液が染み出した。導電性微粒子の塗布量は約22g/m²であった。また、

このようにして得られたガス拡散層 2 のガーレー透気度は 4 秒であった。

[0087] [実施例 3]

(1) 塗工液 (カーボンブラック P T F E 分散液) の調製

塗工液は実施例 1 と同じものを用いた。

[0088] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例 1 と同様のものを用いた。

[0089] 塗工装置ならびに塗工条件は実施例 1 と同じであるが、手動にてドクターブレード圧を高くして導電性微粒子の塗布量が約 19 g/m^2 になるように塗工して、ガス拡散層 3 を得た。

[0090] [実施例 4]

(1) 塗工液 (カーボンブラック P T F E 分散液) の調製

塗工液は実施例 1 と同じものを用いた。

[0091] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例 1 と同様のものを用いた。

[0092] 基材のライン速度 LS は 0.7 m/min とし、グラビアロール周速度 GR は 3.5 m/min でライン速度 LS 方向と逆 (リバース) 回転になるように回転させ、速度比 LS/GR が -0.2 になるように設定したことを除いては実施例 2 と同条件に設定して、ガス拡散層 4 を得た。導電性微粒子の塗布量は約 29 g/m^2 であった。

[0093] [実施例 5]

(1) 塗工液 (カーボンブラック P T F E 分散液) の調製

塗工液は実施例 1 と同じものを用いた。

[0094] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例 1 と同様のものを用いた。

[0095] 基材のライン速度 LS は 0.7 m/min とし、グラビアロール周速度 GR は 3.2 m/min でライン速度 LS 方向と逆 (リバース) 回転になるように回転させ、速度比 LS/GR が -0.22 になるように設定したことを除いては実施例 2 と同条件に設定して、ガス拡散層 5 を得た。導電性微粒

子の塗布量は約 27 g/m^2 であった。

[0096] [比較例 1]

(1) 塗工液（カーボンブラック PTFE 分散液）の調製

塗工液の材料は実施例 1 と同様のものを用いた。ビーカー 500 mL にアセチレンブラックを 45 g、界面活性剤を 3 g、純水 232 g を投入し、プロペラ式攪拌機（HEIDON 製、スリーワンモータ BL300）に攪拌翼（ソフト十字）を 2 つ設置して回転速度 80~100 rpm にて 30 分攪拌してプレミキシングした。その後、ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製、T. K. ロボミックス 形式 F Model）を用いて回転速度 2000~3000 rpm で 2 時間、攪拌した。アセチレンブラックと界面活性剤とがペースト状になり、十分に分散されたことを確認した後に PTFE 分散液を 20 g 添加してプロペラ式攪拌機で回転速度 100 rpm、1 時間攪拌して塗工液を得た。塗工液は塗布する前に減圧脱泡した。粘度（25℃）は $10.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ （3 rpm）、 $1.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ （30 rpm）であった。

[0097] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例 1 と同様のものを用いた。

[0098] 導電性微粒子層の塗工方式は手塗りでベーカー式アプリケーションャーを用いた。塗工の際、基材の被覆面と異なる面に塗工液が大量に染み出した。塗工後、350℃に設定したマッフル電気炉に 1 時間、焼結して導電性微粒子層を塗工した比較ガス拡散層 1 を得た。導電性微粒子の塗布量は約 22 g/m^2 であった。

[0099] [比較例 2]

(1) 塗工液（カーボンブラック PTFE 分散液）の調製

塗工液は実施例 1 と同じものを用いた。

[0100] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例 1 と同様のものを用いた。

[0101] 基材のライン速度 LS は 0.7 m/min とし、グラビアロール周速度 G

Rは0.7 m/minでライン速度LS方向と正回転になるように回転させ、速度比LS/GRが1.0になるように設定したことを除いては実施例1と同条件に設定して、比較ガス拡散層2を得た。塗工試験を実施したが、これらの条件ではグラビアロールが高い粘性をもつ塗工液を十分にピックアップして塗布できず、塗料ヌケやカスレが発生して基材表面が露出して導電性微粒子層の塗工形成は不可能であった。導電性微粒子の塗布量は約4 g/m²であった。

[0102] [比較例3]

(1) 塗工液（カーボンブラックPTFE分散液）の調製

塗工液は実施例1と同じものを用いた。

[0103] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例1と同様のものを用いた。

[0104] 基材のライン速度LSは0.7 m/minとし、グラビアロール周速度GRは0.7 m/minでライン速度LS方向と逆（リバース）回転になるように回転させ、速度比LS/GRが-1.0になるように設定したことを除いては実施例1と同条件に設定して、比較ガス拡散層3を得た。塗工試験を実施したが、比較例2とほぼ同様の結果となり、導電性微粒子層の塗工形成は不可能であった。導電性微粒子の塗布量は約6 g/m²であった。

[0105] [比較例4]

(1) 塗工液（カーボンブラックPTFE分散液）の調製

塗工液はPTFE分散液を添加する時に後添する純水を219 gにした以外は実施例1と同じものを用いた。粘度（25℃）は1.0 Pa·s（3 rpm）、0.2 Pa·s（30 rpm）であった。

[0106] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例1と同様のものを用いた。

[0107] 塗工装置ならびに塗工条件はグラビアロールに径150 mm、巾280 mmの格子型17（メッシュ）-430（深度）を用いたことを除いては実施例1と同条件に設定して、比較ガス拡散層4を得た。塗工試験を実施したが

、基材の被覆面と異なる面に塗工液が多く染み出した上、うね状のスジが発生し、その凹部は基材表面が露出しており導電性微粒子層の塗工形成は不可能であった。導電性微粒子の塗布量は約 17 g/m^2 であった。

[0108] [比較例 5]

(1) 塗工液 (カーボンブラック P T F E 分散液) の調製

塗工液は P T F E 分散液を添加する時に後添する純水を 39 g にした以外は実施例 1 と同じものを用いた。粘度 (25°C) は $6.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (3 rpm)、 $1.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (30 rpm) であった。

[0109] (2) 導電性微粒子層の塗工

基材のカーボンペーパーは実施例 1 と同様のものを用いた。

[0110] 塗工装置は実施例 1 と同様のものを使用した。塗工ロールにはグラビアロールと塗工液の転写部に圧胴ロールを設置したダイレクト方式グラビア法を用いた。グラビアロールは径 150 mm 、巾 280 mm で格子型 17 (メッシュ) -430 (深度) を用いた。基材のライン速度 L S は 0.7 m/min 、グラビアロール速度 G R は 0.7 m/min でライン速度 L S 方向と同じ正回転になるように回転させ、速度比 L S / G R が 1.0 になるように設定した。それ以外の条件は実施例 1 と同様にして、比較ガス拡散層 5 を得た。その塗工面はグラビア版目の凹凸模様が転写して平滑性に劣るうえ、グラビアの凸部に当たる塗工面の所々で塗料ヌケが発生して基材表面が露出しており、導電性微粒子層の塗工形成は不可能であった。導電性微粒子の塗布量は約 16 g/m^2 であった。

[0111] [発電評価]

実施例 1 ~ 5、比較例 1 において作製した各ガス拡散層を用いて、下記の手順に従って膜電極接合体を作製し、膜電極接合体の発電性能を測定して、各ガス拡散層の評価を行った。

[0112] (1) 触媒層の作製

白金担持カーボン (田中貴金属工業 (株) 製 T E C 1 0 E 5 0 E、白金含量 50 質量%) と、固体高分子電解質溶液 (デュポン社製 N A F I O N

溶液DE520、電解質含量5質量%)と、純水と、イソプロピルアルコールと、を質量比で1:1:5:5として、25°Cで保持するよう設定したウォーターバス中のガラス容器にてホモジナイザーを用いて1時間混合分散することによって、触媒インクを調製した。

[0113] 次に、上記触媒インクを、テフロンシートの片面上にスクリーンプリンターを用いて塗布し、大気中、25°Cで6時間乾燥させることによって、テフロンシート上に触媒層(面積1cm²あたりの白金質量0.4mg)を作製した。

[0114] (2) 膜電極接合体および単セルの組立て

上記で作製した触媒層2枚を、固体高分子電解質膜(ナフィオン211(登録商標))の両側に配置した後、ホットプレス法によって130°C、2MPaで10分間ホットプレスした後にテフロンシートを剥がして接合体とした。

[0115] 得られた接合体を、先に作製したガス拡散層を2枚用いて基材層が外側となるようにして挟んで重ねた状態とし、これをグラファイト製セパレータで挟持し、さらに金メッキしたステンレス製集電板で挟持して、評価用単セルとした。

[0116] (3) 単セル評価

実施例1~5ならびに比較例1の各評価用単セルの発電試験を行った。

[0117] まず、湿潤条件での評価として、アノードに水素、カソードに空気を供給し、ガス流量はアノード/カソードS. R. = 1.25/1.43、相対湿度アノード100%R. H. /カソード100%R. H.、セル温度50°Cの条件で発電試験を行った。なお、「S. R.」(Stoichiometric Ratio)とは、所定量の電流を流すために必要な水素または酸素の量の比率を意味し、「アノードS. R. = 1.25」とは、所定量の電流を流すために必要な水素量の1.25倍の流量で水素を流すことを意味する。

[0118] 湿潤条件における発電評価結果の例を図3に示す。図3に示すように、実

実施例 1 および 2 のガス拡散層を用いたセルは、高電流密度においても電圧が高く、良好な性能を示した。

[0119] 一方、比較例 1 のガス拡散層を用いたセルは、高電流密度で電圧がやや低下する傾向があった。比較例 1 のガス拡散層を用いたセルは塗工液濃度（粘度）が比較的到低く、更にベーカー式アプリケーションを用いた手塗り（つまり後計量系）塗工のため、導電性微粒子層が基材層に入り込みすぎて導電性微粒子層に大きな空孔が出来ず、液水の排出効率を損ねる結果となった。

[0120] 次に、乾燥条件での評価として、アノードに水素、カソードに酸素を供給し、ガス流量はアノード／カソード S. R. = 1.5 / 2.5、相対湿度アノード 20% R. H. / カソード 20% R. H.、セル温度 70°C の条件で発電試験を行った。

[0121] 乾燥条件における発電評価結果の例を図 4 に示す。図 4 に示すように、実施例 1 および 2 と比較例 1 のガス拡散層を用いたセルにおいて、ほぼ同等の性能を示した。

[0122] 図 3 および図 4 から、実施例 1 および 2 のガス拡散層を用いたセルは、耐ドライアウト性を損なうことなく、耐フラッシング性を向上することができることが分かる。この結果から、本発明のガス拡散層を用いたセルは、耐ドライアウト性および耐フラッシング性双方に優れ、これらの両立を図れるため、負荷変動に対して好適に適応できると考えられる。

[0123] 以上から、上記の実施例と比較例における塗工試験と発電性能評価の結果を下記の表 1 に示す。

[0124]

[表1]

	塗工方式 ¹⁾	LS/GR比 [-]	粘度[Pa·s]		Gロール径 [mm]	導電性微粒子剤 塗布量[g]	塗工品質		限界電流密度[A/cm ²]		
			3rpm	30rpm			表面 ²⁾	裏面 ³⁾	乾燥条件	湿潤条件	
実施例	1	K.G	-0.17	18.8	2.8	150	22	○	○	3.2	1.2
	2	↑	↑	3.0	0.5	↑	↑	○	△	3.3	0.9
	3	↑	↑	18.8	2.8	↑	19	○	○	3.6	1.1
	4	↑	-0.20	↑	↑	↑	29	○	○	3.4	1.1
	5	↑	-0.22	↑	↑	↑	27	○	○	3.5	1.2
比較例	1	B.A	/	10.7	1.2	/	22	○	×	3.2	0.8
	2	K.G	1.00	18.8	2.8	150	4	×	○	NA	NA
	3	↑	-1.00	↑	↑	↑	6	×	○	↑	↑
	4	↑	-0.17	1.0	0.2	↑	17	×	×	↑	↑
	5	D.G	1.00	6.7	1.4	150	16	×	○	↑	↑

- 1) 塗工方式 K.G;キスグラビア、B.A;ペーカー式アプリケーションター(手塗り)、D.G;ダイレクトグラビア
- 2) 表面(塗工する被覆面) ○;良好、×;塗工液のスケやカスレが発生して導電性微粒子層の形成が不可
- 3) 裏面(塗工する被覆面と異なる面) ○;良好、△;塗工液の染み出しが若干発生、×;塗工液の染み出しが大量に発生

[0125] 本発明の実施形態を用いた製造方法では導電性微粒子層の塗工面が平滑で

基材表面が露出することなく且つ導電性微粒子層の基材層への浸み込みが制御された燃料電池用ガス拡散層が製造でき、そのガス拡散層を用いた燃料電池セルは、従来のガス拡散層を用いたセルに比べて、高電流密度においても、耐フラッディング性と耐ドライアウト性とが両立しており、特に、湿潤条件において高い電圧を維持でき、良好な性能を示すことがわかった。

[0126] このように、ガス拡散層の内部もしくは表面に特定の導電性微粒子層を塗工形成することによって、耐ドライアウト性が同じでも従来技術よりも高い耐フラッディング性を有する、負荷変動適応性に優れたガス拡散層を製造することが可能である。

[0127] 本出願は、2009年9月10日に出願された日本特許出願番号2009-209734号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

- [0128] 10 固体高分子形燃料電池、
21 固体高分子電解質膜、
31 アノード触媒層、
32 カソード触媒層、
41 アノードガス拡散層、
42 カソードガス拡散層、
43 基材層、
44 導電性微粒子層、
45 基材、
51 アノードセパレータ、
51a 供給溝、
52 カソードセパレータ、
52a 供給溝、
100 塗工装置、
110 タンク、

- 1 1 1 塗工液、
- 1 2 0 グラビアロール、
- 1 3 1 押さえロール、
- 1 3 2 押さえロール、
- 1 4 0 ドクターブレード、
- L S 基材を搬送するライン速度、
- G R グラビアロールの周速度、
- η 塗工液のB型粘度計による見かけ粘度。

請求の範囲

- [請求項1] 基材層と導電性微粒子層とを含む燃料電池用ガス拡散層の製造方法であって、
- 前記基材層を形成するための基材の少なくとも一方の表面に、前記導電性微粒子層を形成するための塗工液を、グラビアロールを用いてキス方式によって塗工する塗工工程を有し、
- 前記塗工工程において、基材を搬送するライン速度と、グラビアロールの周速度に速度差をつけ、塗工液のB型粘度計による見かけ粘度 $[\eta \text{ (Pa} \cdot \text{s)}]$ が下記関係：
1. $0 < \eta < 200.0$ (3 rpm)
0. $2 < \eta < 10.0$ (30 rpm)
- を満たす、燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項2] 前記粘度 $[\eta \text{ (Pa} \cdot \text{s)}]$ が下記関係：
2. $0 \leq \eta \leq 100.0$ (3 rpm)
0. $3 \leq \eta \leq 9.0$ (30 rpm)
- を満たす、請求項1に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項3] 前記グラビアロールの周速度GR [m/min] と、ライン速度LS [m/min] との比 (LS/GR) が、 -0.8 を超えかつ 0.8 未満 ($-0.8 < LS/GR < 0.8$; 但し、 $LS/GR \neq 0$) である、請求項1または2に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項4] 前記グラビアロールの外径が60mm以上である、請求項1～3のいずれか1つに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項5] 前記塗工液は、導電性微粒子材料が10wt%以上かつ90wt%以下の濃度で分散されてなる、請求項1～4のいずれか1つに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項6] 前記塗工液は、導電性微粒子材料としてのカーボン粒子、バインダー、界面活性剤および溶剤から構成される、請求項1～5のいずれか1つに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

- [請求項7] 前記塗工液は、導電性微粒子材料としてのカーボン粒子、界面活性剤および溶剤を低回転速度で攪拌した後、バインダーを添加することによって調製される、請求項6に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7に記載の方法によって製造される燃料電池用ガス拡散層を有する燃料電池。

補正された請求の範囲

[2010年12月3日 (03.12.2010) 国際事務局受理]

[請求項1] 基材層と導電性微粒子層とを含む燃料電池用ガス拡散層の製造方法であって、

前記基材層を形成するための基材の少なくとも一方の表面に、前記導電性微粒子層を形成するための塗工液を、グラビアロールを用いてキス方式によって塗工する塗工工程を有し、

前記塗工工程において、基材を搬送するライン速度と、グラビアロールの周速度に速度差をつけ、塗工液のB型粘度計による見かけ粘度

[η (Pa・s)] が下記関係：

$$1. 0 < \eta < 200.0 \quad (3 \text{ rpm})$$

$$0.2 < \eta < 10.0 \quad (30 \text{ rpm})$$

を満たす、燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

[請求項2] 前記粘度 [η (Pa・s)] が下記関係：

$$2. 0 < \eta < 100.0 \quad (3 \text{ rpm})$$

$$0.3 < \eta < 9.0 \quad (30 \text{ rpm})$$

を満たす、請求項1に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

[請求項3] 前記グラビアロールの周速度GR [m/min] と、ライン速度LS [m/min] との比 (LS/GR) が、 -0.8 を超えかつ 0.8 未満 ($-0.8 < LS/GR < 0.8$; 但し、 $LS/GR \neq 0$) である、請求項1または2に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

[請求項4] 前記グラビアロールの外径が60mm以上である、請求項1～3のいずれか1つに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

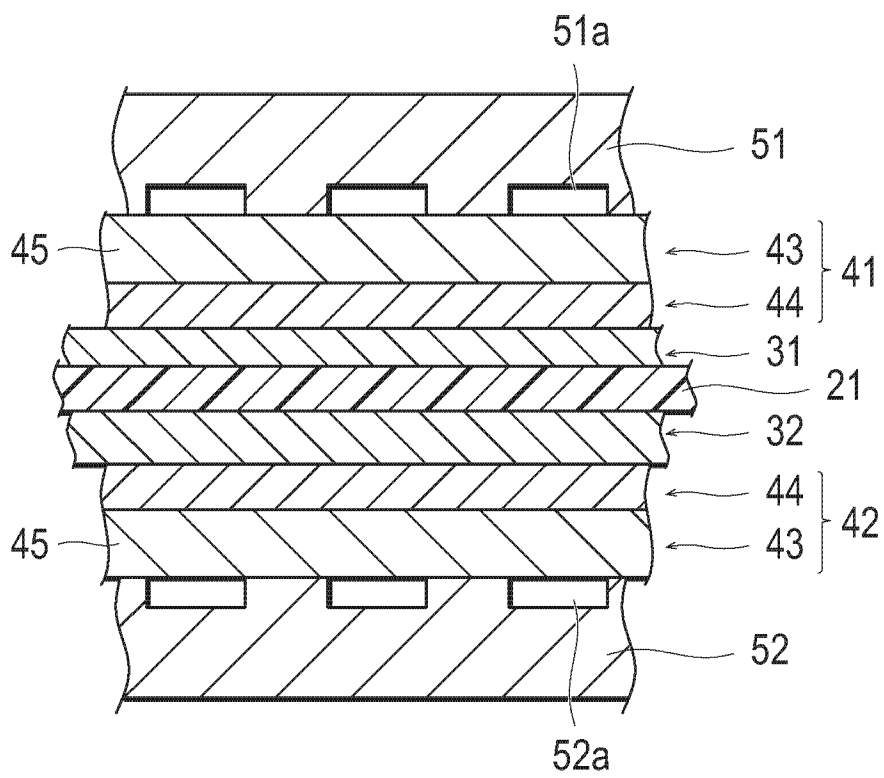
[請求項5] 前記塗工液は、導電性微粒子材料が10wt%以上かつ90wt%以下の濃度で分散されてなる、請求項1～4のいずれか1つに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

[請求項6] 前記塗工液は、導電性微粒子材料としてのカーボン粒子、バインダー、界面活性剤および溶剤から構成される、請求項1～5のいずれか1つに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

[請求項 7] 前記塗工液は、導電性微粒子材料としてのカーボン粒子、界面活性剤および溶剤を低回転速度で攪拌した後、バインダーを添加することによって調製される、請求項 6 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

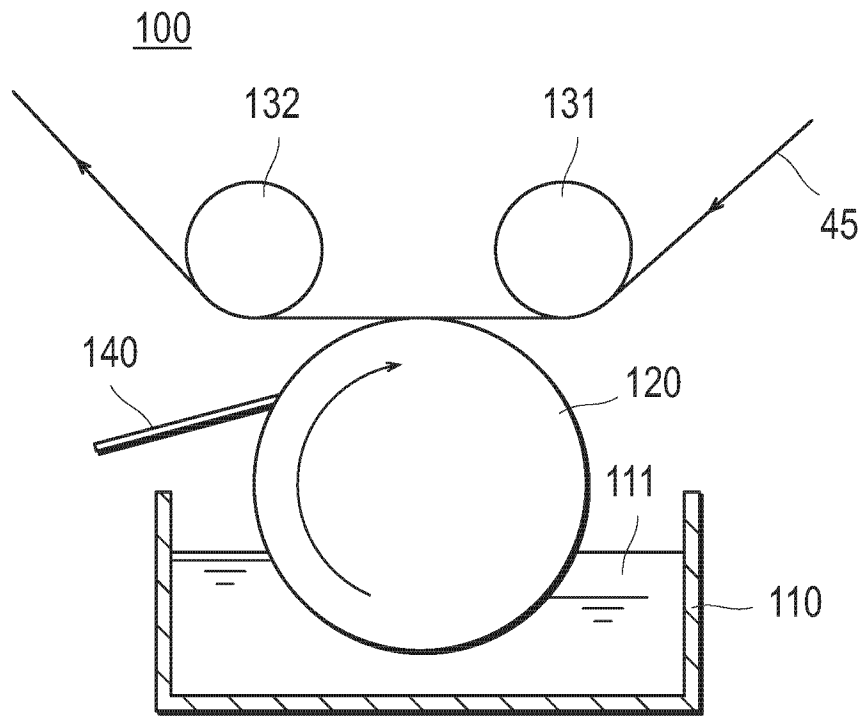
[請求項 8] (削除)

[図1]

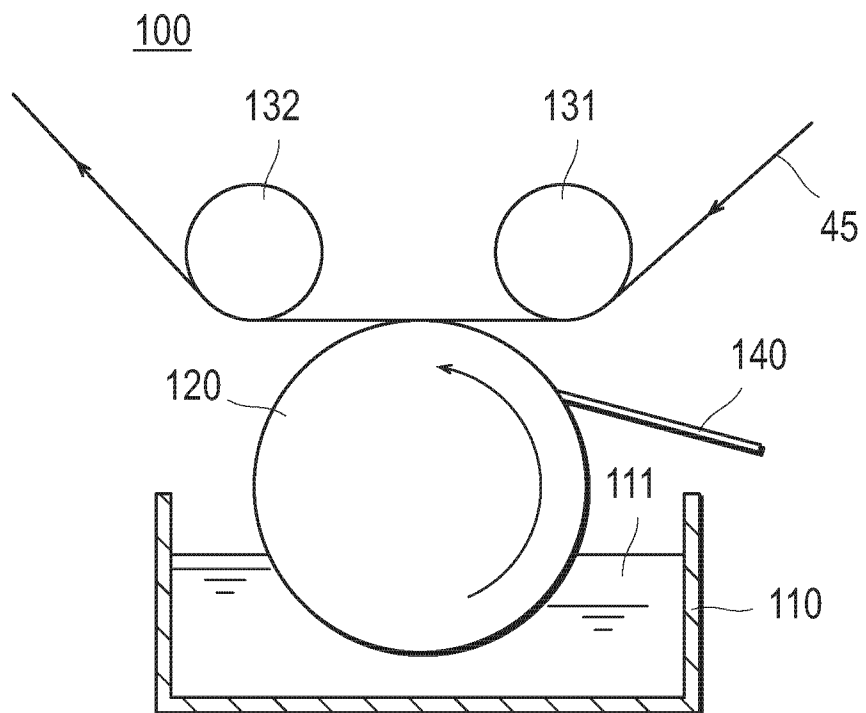
10

[図2]

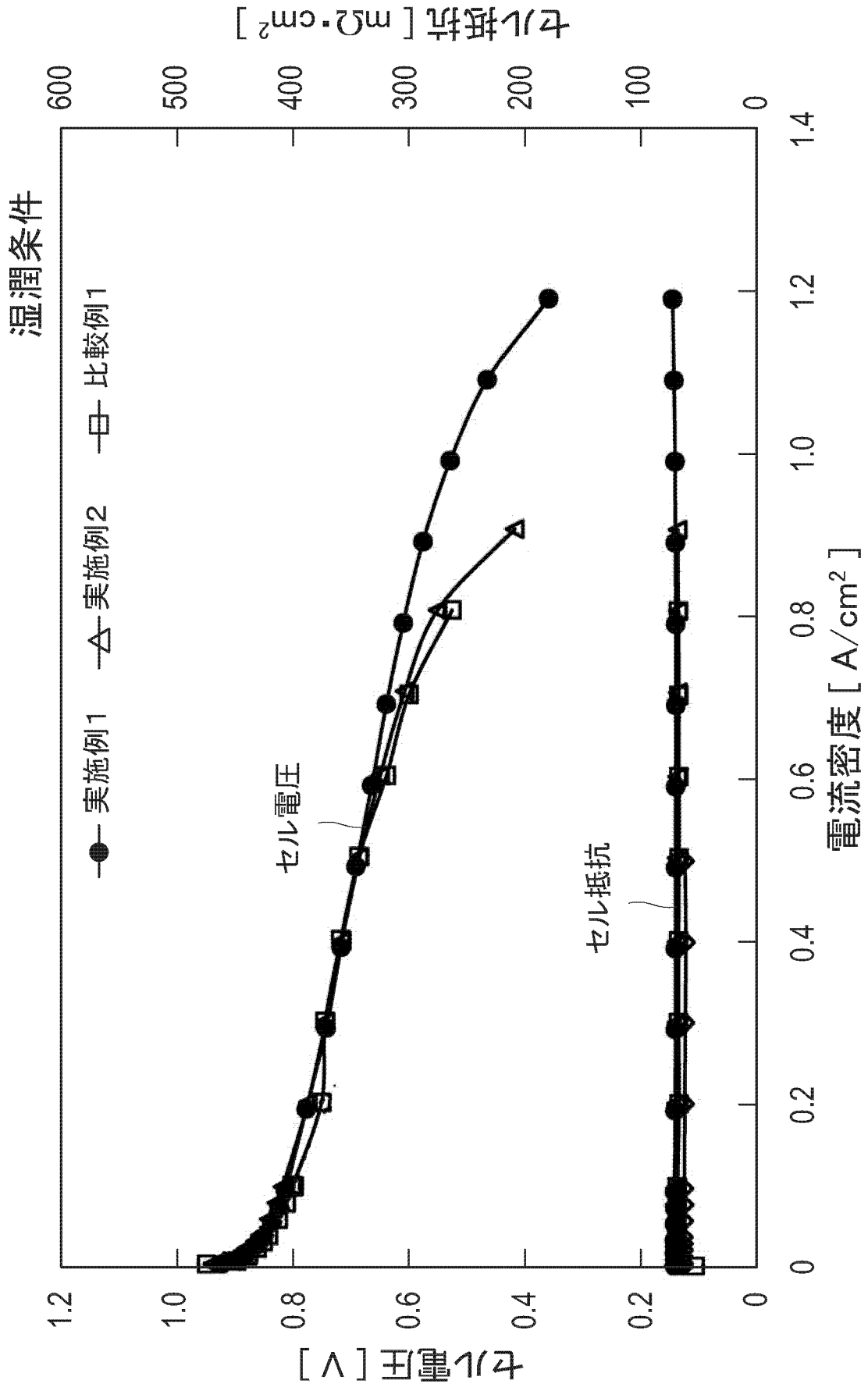
(A)



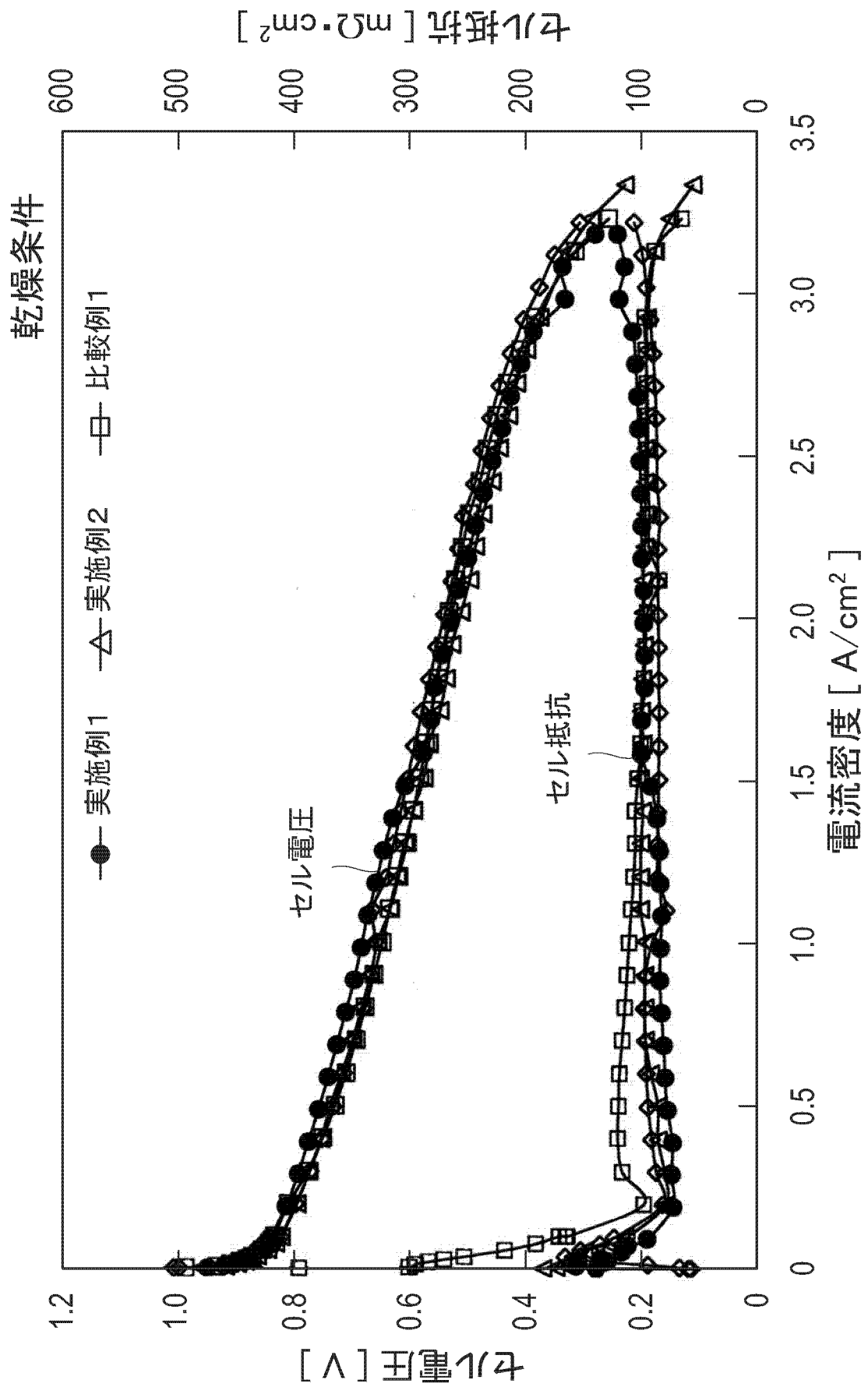
(B)



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/88(2006.01) i, H01M4/86(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) n		
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) H01M4/88, H01M4/86, 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 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
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 X	JP 2008-16431 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; paragraphs [0040], [0048] to [0063]; fig. 5 & US 2007/0286948 A1 & EP 2047553 A & WO 2007/142364 A1	1-7 8
A X	JP 2000-123842 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 April 2000 (28.04.2000), paragraphs [0016] to [0035]; fig. 1 & US 6746793 B1 & EP 1096587 A1 & WO 1999/066578 A1	1-7 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 September, 2010 (29.09.10)		Date of mailing of the international search report 12 October, 2010 (12.10.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065129

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	WO 2007/052650 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), paragraphs [0019] to [0030], [0034], [0045] & US 2008/0223516 A1 & EP 1944819 A1 & WO 2007/052650 A1	1-7 8
A	WO 2009/104701 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraphs [0031] to [0072]; fig. 2 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-37953 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraphs [0031], [0038] to [0059] & US 2009/0032179 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/88(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n		
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. H01M4/88, H01M4/86, 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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 X	JP 2008-16431 A (旭硝子株式会社) 2008.01.24, [特許請求の範囲], [0040], [0048]-[0063], [図 5] & US 2007/0286948 A1 & EP 2047553 A & WO 2007/142364 A1 他	1-7 8
A X	JP 2000-123842 A (松下電器産業株式会社) 2000.04.28, [0016]-[0035], [図 1] & US 6746793 B1 & EP 1096587 A1 & WO 1999/066578 A1 他	1-7 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.09.2010	国際調査報告の発送日 12.10.2010	
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） ▲高▼橋 真由 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 4490

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 X	WO 2007/052650 A1 (旭硝子株式会社) 2007.05.10, [0019]-[0030], [0034], [0045] & US 2008/0223516 A1 & EP 1944819 A1 & WO 2007/052650 A1 他	1-7 8
A	WO 2009/104701 A1 (旭硝子株式会社) 2009.08.27, [0031]-[0072], [図2] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-37953 A (旭硝子株式会社) 2009.02.19, [0031], [0038]-[0059] & US 2009/0032179 A1	1-8