(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
2015 年 8 月 27 日(27.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/125749 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054195

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 17 日(17.02.2015)

(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 2014-032829 2014 年 2 月 24 日(24.02.2014) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 谷村　寧昭(TANIMURA, Yasuaki); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 宇都宮 将道(UTSUNOMIYA, Masamichi); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 釜江　俊也(KAMAE, Toshiya); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 岡野　保高(OKANO, Yasutaka); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/125749 A1

(54) **Title**: GAS DIFFUSION ELECTRODE SUBSTRATE, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND FUEL CELL EQUIPPED WITH SAME

(54) 発明の名称 : ガス拡散電極基材ならびにそれを備える膜電極接合体および燃料電池

(57) **Abstract**: This gas diffusion electrode substrate comprises an electrode substrate and a microporous section, and is used in fuel cells. The microporous section (A) is formed on one surface of the electrode substrate at a thickness of 10μm to 60μm, and in the gas diffusion electrode substrate, the void volume of voids having a void diameter of 0.1μm to less than 10μm falls within a range of a multiple of 0.9 to 5 of the void volume of voids having a void diameter of 10μm to less than 100μm.

(57) 要約: 燃料電池に用いられる、電極基材とマイクロポーラス部から構成されるガス拡散電極基材であって、電極基材の片面にマイクロポーラス部（Ａ）が厚さ１０μｍ以上６０μｍ以下の範囲で形成されており、ガス拡散電極基材において、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満である空隙の空隙容積が、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満である空隙の空隙容積の０．９倍以上５倍以下の範囲内である、ガス拡散電極基材。

明　細　書

発明の名称 ：

ガス拡散電極基材ならびにそれを備える膜電極接合体および燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池に好適に用いられるガス拡散電極基材に関する。より詳しくは、高温での耐ドライアップ性を持ちながら、低温かつ高加湿条件においてもガスの拡散性と排水性が良好であるため、機械特性、導電性、熱伝導性を維持したまま、低温から高温の広い温度範囲にわたって高い発電性能を発現可能なガス拡散電極基材に関する。

背景技術

[0002] 水素を含む燃料ガスをアノードに供給し、酸素を含む酸化ガスをカソードに供給して、両極で起こる電気化学反応によって起電力を得る固体高分子型燃料電池は、一般的に、セパレータ、ガス拡散電極基材、触媒層、電解質膜、触媒層、ガス拡散電極基材、セパレータを順に積層して構成される。ガス拡散電極基材にはセパレータから供給されるガスを触媒層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液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必要であり、炭素繊維などからなるガス拡散電極基材が広く用いられている。

[0003] しかしながら、（１）固体高分子型燃料電池を７０℃未満の比較的低い温度かつ高電流密度領域において作動させる場合、大量に生成する液水により電極基材が閉塞し、燃料ガスの供給が不足する。その結果、発電性能が低下する問題（以下、フラッディングと記載）が、（２）固体高分子型燃料電池を８０℃以上の比較的高い温度で作動させる場合、水蒸気拡散により電解質膜が乾燥し、プロトン伝導性が低下する結果、発電性能が低下する問題（以下、ドライアップと記載）が知られており、これら（１）、（２）の問題を解決するために多くの取り組みがなされている。この基本的な解決方法としては、ガス拡散電極基材の表面にマイクロポーラス部を形成し、そのマイク

ロポーラス部内に空隙を形成して、ガスの拡散性と排水性を向上させる方法がとられている。

[0004] 特許文献１では、カーボン多孔体つまりマイクロポーラス部を電極基材に含浸させることにより、含浸層の密度を一定の範囲とすることで、低加湿条件と高加湿条件で安定した発電性能が得られることが開示されている。しかしながら、斯かる方法で得られる、マイクロポーラス部が電極基材に含浸された構造では、高ガス拡散性と高排水性を同時に満たすことができず、特に、低温での発電性能が不十分であった。

[0005] また、特許文献２では、マイクロポーラス層の内部に多量の造孔粒子を入れることで貫通孔を形成し、水とガスの通路を分離していることにより乾燥条件と加湿条件のそれぞれで高性能を得ようとする技術が開示されている。しかしながら、特許文献２に開示された方法ではマイクロポーラス層で排出された水分がカーボンペーパーにおいて蓄積しガスの拡散を阻害してしまう問題があり、十分な性能を得ることができなかった。

[0006] これらのような多くの取り組みがなされているが、耐ドライアップ性能を落とさずに特に低温での耐フラッディング性に優れたガス拡散電極基材として満足できるものはまだ見出されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００９－１２９５９９号公報

特許文献2：特開２００９－２３８３７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、高温での耐ドライアップ性を持ちながら、低温かつ高加湿条件においてもガスの拡散性と排水性に優れるために耐フラッディング性が高く、機械特性、導電性、熱伝導性を大きく損なうことなく、低温から高温の広い温度範囲にわたって高い発電性能を発現可能なガス拡散電極基材を

提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のガス拡散電極基材は、斯かる課題を解決するために、次の手段を採用するものである。すなわち、燃料電池に用いられる、電極基材とマイクロポーラス部から構成されるガス拡散電極基材であって、電極基材の片面にマイクロポーラス部（Ａ）が厚さ１０μｍ以上６０μｍ以下の範囲で形成されており、ガス拡散電極基材において、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満である空隙の空隙容積が、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満である空隙の空隙容積の０．９倍以上５倍以下の範囲内である、ガス拡散電極基材である。

[0010] 本発明の膜電極接合体は、斯かる課題を解決するために、次の手段を採用するものである。すなわち、電解質膜の両側に触媒層を有し、さらに前記触媒層の外側に、前記したガス拡散電極基材を有する、膜電極接合体である。

[0011] 本発明の燃料電池は、斯かる課題を解決するために、次の手段を採用するものである。すなわち、前記した膜電極接合体の両側にセパレータを有する、燃料電池である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ガス拡散電極基材での液水の排出を促進することにより、低温かつ高加湿条件においてもガスの拡散性と排水性に優れるために耐フラッディング性が高いガス拡散電極基材を得ることができる。このため、本発明のガス拡散電極基材を燃料電池に用いると、低温から高温の広い温度範囲にわたって高い発電性能を発現可能である。また、本発明のガス拡散電極基材は機械強度、導電性、熱伝導性も良好である。

発明を実施するための形態

[0013] 従来の方法では、電極基材面直方向でのガスの拡散性と排水性が両立できないために性能向上を行うことができなかった。これは、電極基材内部の空隙をマイクロポーラス部で閉塞させてしまい液水の排水を低下させたり、逆に電極基材内部の大きな空隙が多量の液水で閉塞されガスの拡散を低下させ

たためである。しかし、本発明者などは、ガス拡散電極基材において、マイクロポーラス部だけでなく、むしろ電極基材が形成する空隙でのガスの拡散性と排水性の両立が発電性能に重要であることを見出し、電極基材の少なくとも一部にマイクロポーラス部を含浸した状態で、ガス拡散電極基材全体としての空隙径分布を制御することにより効果的なガスの拡散性と排水性を両立できることを発見した。すなわち、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の間に分布する空隙は大きなガス拡散効果を与え、かつ液水の通路となるものの、多量の液水が発生している場合は空隙に液水が滞留することによりガス拡散の阻害要因となる。一方で、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満の間に分布する空隙はガス拡散効果は大きくないものの、その内部での液水の滞留を抑制する効果を持つことにより、多量の液水が発生する場合でもガスの拡散を確保できる。これらの特徴に着目し、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の間に分布する空隙の容積を適度に保ちつつ、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満の間に分布する空隙を増加させることで、排水性が向上することを見出し、ガスの拡散性と排水性が両立できる本発明に至ったのである。

[0014] 本発明のガス拡散電極基材は、電極基材とマイクロポーラス部から構成されており、電極基材の片面にマイクロポーラス部（Ａ）が形成されていることが必要である。マイクロポーラス部（Ａ）は、電極基材の表面に層状に積層されているマイクロポーラス部であり、電極基材の空隙の少なくとも一部に含浸されたマイクロポーラス部である、後述するマイクロポーラス部（Ｂ）とは区別される。

[0015] なお、本発明において、カーボンペーパーなどのみからなり、マイクロポーラス部を設けない基材、または「ガス拡散電極基材」におけるその部分を「電極基材」と称し、電極基材にマイクロポーラス部を設けた基材を「ガス拡散電極基材」と称する。

[0016] 以下、各要素について説明する。

[0017] 本発明における電極基材は、セパレータから供給されるガスを触媒層へと

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液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必要である。

[0018] このため、電極基材として、導電性の多孔体、具体的には、炭素繊維織物、炭素繊維不織布、炭素繊維抄紙体などの炭素繊維を含む多孔体や、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体が用いられ、中でも、耐腐食性が優れることから、炭素繊維を含む多孔体を用いることが好ましい。炭素繊維織物としては、炭素繊維を製織して織物としたものでも、炭素繊維の前駆体繊維を製織した織物を焼成して得られるものでも良い。また、炭素繊維不織布としては、炭素繊維を不織布に加工したものでも、炭素繊維の前駆体繊維を不織布に加工したものを必要に応じて圧縮等の加工を加えた後で焼成して得られる、いわゆるフェルトタイプのものでも良い。特には、炭素繊維を含む多孔体の中でも、機械強度に優れることから、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」を用いることが好ましい。本発明において、炭素繊維抄紙体を炭化物で結着してなる基材は、通常、後述するように、炭素繊維の抄紙体に樹脂を含浸し炭素化することにより得られる。

[0019] 炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系、ピッチ系、レーヨン系などの炭素繊維が挙げられる。中でも、機械強度に優れることから、ＰＡＮ系、ピッチ系炭素繊維が本発明において好ましく用いられる。

[0020] 後述するマイクロポーラス部（Ｂ）の含浸を行ってもガス拡散性を十分に保つためには、電極基材の厚さは、５０μｍ以上１９０μｍ以下であることが好ましい。電極基材の厚さは、６０μｍ以上であることがより好ましく、１６０μｍ以下であることがより好ましい。これは、電極基材を１９０μｍ以下の厚さにすることで、マイクロポーラス部（Ｂ）を電極基材内部まで含浸でき、本発明で特徴とする空隙分布を得ることができるからである。また、電極基材が５０μｍ以上の厚さであることで、セパレータのリブ下で面内方向のガスの拡散を大きくして、リブ下の触媒層へのガス拡散が十分にでき

るために発電性能の向上に寄与する。

[0021] 電極基材の厚さは、電極基材を面圧０．１５ＭＰａで加圧した状態で、マイクロメーターを用いて測定することができる。ここで無作為に１０箇所を厚さ測定し、その平均値を算出して電極基材の厚さとする。

[0022] なお、電極基材の厚さは、ガス拡散電極基材から分離した電極基材を用いて測定しても良い。たとえば、ガス拡散電極基材を大気中に６００℃で３０分加熱し、ガス拡散電極基材中のマイクロポーラス部に含まれる樹脂組成物を酸化分解させた後に、エタノールなどの溶媒中で超音波処理を行うことでマイクロポーラス部の残さを除去して電極基材を取り出すことができ、斯かる電極基材を用いて、前記と同様にして厚さを測定すればよい。また、ガス拡散電極基材からその表面に存在するマイクロポーラス部（Ａ）を剥離した基材の厚さを、電極基材の厚さとしてもよい。以下、ガス拡散電極基材からその表面に存在するマイクロポーラス部（Ａ）を剥離した基材を、電極基材部分と称することもある。たとえば、ガス拡散電極基材表面のマイクロポーラス部（Ａ）側に“スコッチ”（登録商標）テープ＃８１０（３Ｍ製）などの粘着テープを、面圧０．１５ＭＰａで接着させ剥離する。この接着と剥離とを繰り返し、粘着テープによる剥離での質量減少が１質量％以下となった時点でマイクロポーラス部（Ａ）が剥離できたとすることができ、電極基材部分を得ることができる。この電極基材部分について前記した方法で測定した厚さを、電極基材の厚さとすることができる。

[0023] 本発明において、電極基材の嵩密度が０．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、０．２２ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましく、０．２４ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがさらに好ましい。また、電極基材の嵩密度は０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、０．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましく、０．３ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがさらに好ましい。嵩密度が０．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であると、水蒸気拡散性が小さく、ドライアップをより抑制することができ、電極基材の機械特性が向上するばかりでなく、電解質膜、触媒層を十分に支えることができる。加えて、導電性が高く、高温、低温の

いずれにおいても発電性能が向上する。一方、嵩密度が０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下であると、排水性が向上し、フラッディングをより抑制することができる。

[0024] 電極基材の嵩密度は、２ｃｍ四方の電極基材を試験片として切り出し、試験片の質量を測定し、その質量を、前記した方法で得られる電極基材の厚さと試験片の切出し面積（４ｃｍ^2）の積である体積で割ることにより求めることができる。検体を５個測定し、その平均を嵩密度とする。なお、測定する試験片としては、ガス拡散電極基材から前記のようにして分離した電極基材を用いてもよい。

[0025] 本発明に用いられる電極基材は、マイクロポーラス部（Ａ）が形成される側の表面粗さに対して、その反対側の表面粗さが、１μｍ以上５μｍ以下の差を持って大きいことが好ましい。電極基材の表裏で表面粗さに一定の差があると、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸される際に電極基材の面直方向に流動が生じ、マイクロポーラス部（Ｂ）が面直方向に連続した構造を形成しやすくなる。このため、本発明で得られる空隙分布を持つマイクロポーラス部（Ｂ）から電極基材が形成する空隙への排水を促進できる。一方、表面粗さの差を大きくしすぎないことにより、マイクロポーラス部（Ｂ）が面直方向に偏りを生じ、一方の電極基材面の付着量が大きくなりすぎることを抑制でき、このため面直に連続した構造を形成することができる。斯かる表面粗さの差は、２μｍ以上が好ましく、４．５μｍ以下が好ましい。ここで、電極基材の表面粗さは、レーザー顕微鏡などを用いて、電極基材の表面において５ｍｍ角の範囲を測定し、面傾き補正を行った後、表面の算術平均粗さＲａ［μｍ］を求めることで得ることができる。

[0026] 本発明において、ガス拡散電極基材は、電極基材の片面にマイクロポーラス部（Ａ）が形成されていることが必要である。マイクロポーラス部（Ａ）は、セパレータから供給されるガスを触媒層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液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必要である。さらには、電解質膜への水分の逆拡散を促進し、電解質膜を湿潤する機能も有する

。

[0027] ここでマイクロポーラス部（Ａ）の厚さは１０μｍ以上であることが好ましく、１５μｍ以上であることがより好ましい。またマイクロポーラス部（Ａ）の厚さは６０μｍ以下であることが好ましく、４０μｍ以下がより好ましい。マイクロポーラス部（Ａ）の厚さが１０μｍ以上であると、電極基材と触媒層を隔絶するように電極基材表面を覆うことができ、電極基材が触媒層に貫入することを抑制して、電解質膜の耐久性を向上できるだけでなく、カソードで発生した水蒸気のアノードへの逆拡散が促進され、ドライアップをより抑制できる。また、マイクロポーラス部（Ａ）の厚さが６０μｍ以下であると、熱伝導率を高くできるために熱を拡散することで電解質膜のドライアップをより抑制できるばかりか、排水性が向上してフラッディングを抑制できる。

[0028] ここで、マイクロポーラス部（Ａ）の厚さは、ガス拡散電極基材の厚さから、前記した電極基材の厚さを差し引いて得ることができる。なお、ガス拡散電極基材の厚さは、電極基材の厚さと同様、ガス拡散電極基材を面圧０．１５ＭＰａで加圧した状態で、マイクロメーターを用いて求めることができる。ここで無作為に１０箇所を厚さ測定し、その平均値を算出してガス拡散電極基材の厚さとする。

[0029] 本発明において、マイクロポーラス部（Ａ）の目付は５ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、１０ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、１６ｇ／ｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。また、マイクロポーラス部（Ａ）の目付は３５ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、３０ｇ／ｍ^{2}以下であることがより好ましく、２５ｇ／ｍ^{2}以下であることがさらに好ましく、２０ｇ／ｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。なお、本発明において、目付とは単位面積あたりの質量を意味する。マイクロポーラス部（Ａ）の目付が５ｇ／ｍ^{2}以上であると、電極基材表面を覆うことができ、電解質膜の耐久性向上できるとともに、カソードで発生した水蒸気のアノードへの逆拡散が促進され、ドライアップを抑制できる。また、マイクロポーラス部（Ａ）の目付が３５ｇ／

m^2以下であると、排水性がより向上し、フラッディングをより抑制できる。

[0030] なお、マイクロポーラス部（Ａ）の目付は、ガス拡散電極基材の目付から、電極基材部分の目付を差し引いて求めることができる。ガス拡散電極基材の目付および電極基材部分の目付はそれぞれ、１０ｃｍ四方の基材を試験片として切り出し、試験片の質量を、試験片の面積（０．０１m^2）で除して求めることができる。なお、電極基材部分は、電極基材の厚さの測定に関して前記した、剥離による方法で、ガス拡散電極基材から取り出すことができる。

[0031] また、マイクロポーラス部（Ａ）の目付は、マイクロポーラス部全体の目付からマイクロポーラス部（Ｂ）の目付を減じて求めてもよい。マイクロポーラス部全体の目付は、ガス拡散電極基材の目付から電極基材の目付を減じて求めてもよい。マイクロポーラス部（Ｂ）の目付は、マイクロポーラス部（Ａ）のカーボン塗液を塗布する前の、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材の目付から電極基材の目付を減じて求めてもよいし、電極基材の厚さの測定に関して前記した、剥離による方法でガス拡散電極基材から取り出した電極基材部分の目付から電極基材の目付を減じて求めてもよい。

[0032] 本発明においては、ガス拡散電極基材は通常、電極基材の少なくとも一部の内部にマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸している構造を持つ。マイクロポーラス部（Ｂ）は電極基材の内部に含浸されているマイクロポーラス部である。ここで、含浸されているとは、電極基材自体により形成された空隙の少なくとも一部がマイクロポーラス部（Ｂ）で充填されていることである。マイクロポーラス部は通常、空隙径１０μｍ未満の多孔体である。この電極基材内部を観察するために、電極基材部分の面直断面をイオンミリングやミクロトームなどの切削法により作製し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で断面観察し、電極基材自体により形成された空隙に、多孔体であるマイクロポーラス部が一部でも充填されていれば含浸されていると判断できる。特に、後述する空隙充填率が１０％以上あれば含浸されていることは明白である。

[0033] 燃料電池の発電を高電流領域、特に動作温度が低温で高加湿の燃料ガスを

導入する発電条件においては、電極基材内部に存在する、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の間に分布する空隙は大きなガス拡散効果を与え、かつ液水の通路となる一方、多量の液水が発生している高電流領域での発電条件では空隙に液水が滞留することによりガス拡散の阻害要因となる。一方、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満の間に分布する空隙はガス拡散効果は大きくないものの、その内部での液水の滞留を抑制する効果を持つことから、多量の液水が発生する低温高湿条件でもガスを拡散できる。この特徴に着目し、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の間に分布する空隙の容積を適度に保ちつつ、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満の間に分布する空隙を増加させることで、排水性が向上し、ガスの拡散性と排水性も両立でき、耐フラッディング性、耐ドライアップ性ともに良好となる。一方、電極基材の内部を、空隙径１０μｍ未満という小さなマイクロポーラス部（Ｂ）で過剰に含浸してしまうと、液水の通路となる空隙径１０μｍ以上の空隙が減少して、液体の水はその小さな空隙を透過することができず電極基材の排水性が低下してしまうことがあり、また同時にマイクロポーラス部がガスの拡散を阻害するためにガス拡散性も小さくなり、触媒層に十分な量のガスを供給できなくなるので発電性能は低下することがある。このように、ガス拡散電極基材全体での空隙径の分布制御は重要となる。

[0034] 次にこの空隙径の最適な分布について説明する。電極基材自体で形成される空隙、すなわち電極基材が本来的に有する空隙は、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の間に分布し、この範囲の空隙容積を$V_{(10-100)}$とする。一方、マイクロポーラス部により形成される空隙は、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満の間に分布し、この範囲の空隙容積を$V_{(0.1-10)}$とする。ここで、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の空隙は、大きなガス拡散効果を与え、かつ液水の通路となる一方、多量の液水が発生している場合は空隙に液水が滞留することによりガス拡散の阻害要因となる。一方、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満の空隙は、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の空隙に比べるとガス拡散効果は大きくないものの、その内部での液水の滞留

を抑制する効果を持つことから、多量の液水が発生する場合でも０．１μｍ以上１０μｍ未満の空隙を通じてガスを拡散できる。このことをガス拡散電極基材における水の移動について鋭意検討することで発見した本発明者らは、燃料ガスの拡散と水の排出を効率よく行うためには、この２つの範囲の空隙容積の比が重要であり、この制御幅に最適な比があることを見出した。

[0035] その具体的な比は、$V_{(10-100)}$に対し、$V_{(0.1-10)}$を０．９倍以上５倍以下の範囲とすることである。$V_{(0.1-10)}$と$V_{(10-100)}$との比は、１倍以上であることが好ましく、１．１倍以上であることがより好ましい。また、$V_{(0.1-10)}$と$V_{(10-100)}$との比は、３倍以下であることが好ましく、２倍以下であることがより好ましい。斯かる比が０．９倍以上であれば電極基材が本来持っている空隙にマイクロポーラス部を含浸して液体状態の水の滞留を抑制できるため、液水が多量に発生する低温高加湿条件でもガス拡散性が良好となり発電性能を向上できる。また、斯かる比を５倍以下として、$V_{(10-100)}$を適度に保つことで、ガスの拡散性が良好な上に、低温高加湿条件でも小さな空隙から排出された水を大きな空隙を通じてセパレータ側に排出することができる。たとえば特許文献１に挙げられる手段を用いた場合、$V_{(0.1-10)}$と$V_{(10-100)}$との比は８以上と大きくなり、電極基材内部の空隙をマイクロポーラス部で過剰に閉塞させてしまい液水の排水を低下させるため、耐フラッディング性は低下してしまう。これは、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満の空隙が閉塞され、この結果ガスの拡散が低下したためである。

[0036] $V_{(0.1-10)}$と$V_{(10-100)}$との比を前記範囲にするために、電極基材にマイクロポーラス部（Ｂ）を含浸させることが有効である。このとき含浸されるマイクロポーラス部を多くするほど$V_{(0.1-10)}$を大きくすることができ、たとえば、電極基材の目付に対して、マイクロポーラス部（Ｂ）の目付を、１５％以上７５％以下の範囲とすることにより得ることができる。

[0037] 更に電極基材の内部にマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸している構造を有する場合、電極基材が本来形成する空隙に比べ、マイクロポーラス部（Ｂ）が小さな空隙を持ちながら良好なガス拡散性を維持するためには、マイクロ

ポーラス部（Ｂ）に適度に大きな空隙があることが望ましい。これは撥水性の多孔体において１μｍ付近の大きさ、具体的には０．３～３μｍ範囲の空隙径をもつ空隙があることにより、マイクロポーラス部（Ｂ）内部に形成される空隙同士の連結が増加し、ガスの良好な拡散性を備えることができるからである。具体的にはガス拡散電極基材において、相対的に小さな空隙である０．０３μｍ以上０．３μｍ未満の空隙径に相当する空隙容積$V_{(0.03-0.3)}$を、相対的に大きな空隙である０．３μｍ以上３μｍ未満の空隙径に相当する空隙容積$V_{(0.3-3)}$より小さくすることにより、マイクロポーラス部（Ｂ）の内部に、ガス拡散性が優れかつ、空隙内で凝結した液体の排水性が良好なマイクロポーラス部を形成できる。これによりガス拡散性と排水性に優れた電極基材部分の構造を形成でき、ガス拡散電極全体において、より高い排水性とガス拡散性を両立することができる。さらには、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材、すなわち、電極基材の空隙の少なくとも一部をマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸している構造部分において、相対的に小さな空隙である０．０３μｍ以上０．３μｍ未満の空隙径に相当する空隙容積$V_{(0.03-0.3)}$が、相対的に大きな空隙である０．３μｍ以上３μｍ未満の空隙径に相当する空隙容積$V_{(0.3-3)}$よりも小さいことが好ましい。マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材は、前記した電極基材部分に相当する。ガス拡散電極基材または電極基材部分もしくはいずれにおいても、$V_{(0.03-0.3)}$と$V_{(0.3-3)}$との比は、０．９倍以下であることがより好ましく、０．８倍以下であることがさらに好ましい。

[0038] ガス拡散電極基材や、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材（電極基材部分）において、その空隙径と空隙容積を求める方法として、空隙に水銀を圧力注入して浸透を把握する水銀ポロシメトリや浸透した液体に加圧を行うことで排出される圧力を把握するパームポロメトリ、断面そのものを電子顕微鏡により観察する方法などがあげられる。このうちナノメートルの空隙を定量的に把握するためには水銀ポロシメトリが適している。

[0039] ガス拡散電極基材またはマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材

（電極基材部分）を測定対象基材として、測定対象基材から試験片を切り出し、ポロシメーターを用いて空隙径・空隙容積を測定し、空隙径・空隙容積の累積の差分を求めることにより、測定対象基材における、$V_{(10-100)}$および$V_{(0.1-10)}$を求めることができる。また、空隙径０．０３μｍ以上３μｍ未満の部分の空隙容積を比較することで、測定対象基材における、$V_{(0.03-0.3)}$および$V_{(0.3-3)}$を求めることができる。なお、ポロシメーターとしては、島津製作所社製オートポアＩＶ　９５００、あるいはその同等品を用いることができる。

[0040] 測定対象基材は、燃料電池セルのスタックから取り出したガス拡散電極基材でも良い。燃料電池セルのスタックからガス拡散電極基材を取り出すに際しては、燃料電池セルのスタックから膜・電極接合体を取り出し、更に１５０℃のホットプレート上で触媒層とガス拡散電極基材の間を刃物で分離することによりガス拡散電極基材を取り出せばよい。また、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材（電極基材部分）は、電極基材の厚さの測定に関して前記した方法でガス拡散電極基材から取り出すことができる。

[0041] ＜マイクロポーラス部の組成＞

導電性と排水性を向上するという観点から、マイクロポーラス部には炭素系フィラーと撥水剤を含む多孔体を用いることが好ましい。炭素系フィラーとしては、カーボンブラックが代表的である。

[0042] 本発明において、電極基材の表面に層状に積層されているマイクロポーラス部（Ａ）と、電極基材の内部に含浸されたマイクロポーラス部（Ｂ）は同一の組成であってもかまわないし、異なる組成であってもかまわない。

[0043] 電極基材に含浸されるマイクロポーラス部（Ｂ）に適度な空隙径を持つ空隙容積を形成するため、つまり空隙容積$V_{(0.3-3)}$を大きくするためには、マイクロポーラス部（Ｂ）にアスペクト比３０以上５０００以下のフィラーを含めることが望ましい。このフィラーとして、種々のウィスカーや繊維、針状結晶体を用いることができる。たとえば導電性の物質として、繊維状カーボンなどの後述する特定アスペクト比の炭素系フィラーが挙げられ、その

他には酸化チタンやチタン酸カリウム、炭化珪素などのウィスカーを用いることができる。マイクロポーラス部（Ｂ）に特定アスペクト比の繊維状カーボンを用いる場合、その直径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内であるものを用いるのが良い。非導電性の物質である場合は、表面に導電性コーティングを施したものを用いることもできる。空隙を形成する別の方法としては、焼結の過程で消失する材料、いわゆる消失材や微細な気泡をマイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体に含有させることがあげられる。消失材としては焼結で熱分解や揮発により脱離するものが良く、その炭化残量は５質量％以下であることが望ましい。これらの方法の中でも特定アスペクト比を有する炭素系フィラーを使用することがもっとも望ましい。斯かる炭素系フィラーを用いることにより、高い導電率を得ることができるだけでなく、マイクロポーラス部に多数の空隙を形成できるためガス拡散性を向上することができ、優れたガス拡散電極基材とすることができるばかりか、電極基材表層に十分な厚さを有するマイクロポーラス部（Ａ）が形成されやすいため、逆拡散がより促進され、ドライアップもより抑制できる。

[0044] 斯かる炭素系フィラーのアスペクト比を３０以上とすることで、カーボン塗液中の炭素系フィラーの絡まりあいが増加し、十分な造孔効果を得ることができる。一方、斯かる炭素系フィラーのアスペクト比を５０００以下とすることで、カーボン塗液中の炭素系フィラーの絡まりあいを低減し、カーボン塗液で固形分の凝集、沈降が生じることを抑制することができるだけでなく、電極基材内部まで均一にカーボン塗液の含浸を行うことができる。本発明において、炭素系フィラーのアスペクト比が３５以上であることがより好ましく、４０以上であることがさらに好ましい。また、炭素系フィラーのアスペクト比が３０００以下であることがより好ましく、１０００以下であることがさらに好ましい。

[0045] ここで、フィラーのアスペクト比は次のようにして求める。フィラーが繊維状である場合、アスペクト比は、平均長さ（μｍ）／平均直径（μｍ）を意味する。平均長さは、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの顕微鏡

で、１０００倍以上に拡大して写真撮影を行い、無作為に異なる１０個のフィラーを選び、その長さを計測し、平均値を求めたものであり、平均直径は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの顕微鏡で、１０００倍以上に拡大して写真撮影を行い、無作為に異なる１０個のフィラーを選び、その直径を計測し、平均値を求めたものである。フィラーが薄片である場合、アスペクト比は、平均粒子径（μｍ）／平均厚さ（μｍ）を意味する。平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計を用いて測定し、体積換算の５０％累積径を求めたものである。平均厚さは、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの顕微鏡で、１０００倍以上に拡大して写真撮影を行い、無作為に異なる１０個のフィラーを選び、その厚さを計測し、平均値を求めたものである。走査型電子顕微鏡としては、いずれの場合も、（株）日立製作所製Ｓ－４８００、あるいはその同等品を用いることができる。

[0046] 特定アスペクト比の炭素系フィラーとしては、特定アスペクト比の繊維状カーボンを用いることが好ましい。繊維状カーボンとしては、気相成長炭素繊維、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、多層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が挙げられる。中でも、アスペクト比を大きくでき、導電性、機械特性が優れることから、気相成長炭素繊維、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブが、本発明において用いるに好適な繊維状カーボンとして挙げられる。気相成長炭素繊維とは気相中の炭素を触媒により成長させたものであり、平均直径が５ｎｍ以上２００ｎｍ以下、平均繊維長が１μｍ以上２０μｍ以下の範囲のものが好ましい。また、特定アスペクト比のものを得ることができる炭素系フィラーとしては、繊維状カーボン以外に、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、薄片グラファイトなどが挙げられるが、特定アスペクト比のものが得られやすい炭素系フィラーとしては、繊維状カーボン以外に、薄片グラファイトが挙げられる。

[0047] 本発明において、特定アスペクト比の繊維状カーボンを用いる場合、その平均長さが０．１μｍ以上３０μｍ以下の範囲内であることが好ましい。特定アスペクト比の繊維状カーボンの平均長さは１μｍ以上であることがより好ましく、２μｍ以上であることがさらに好ましい。また、特定アスペクト比の繊維状カーボンの平均長さは２０μｍ以下であることがより好ましく、１５μｍ以下であることがさらに好ましい。斯かる繊維状カーボンにおいて、その平均長さが０．１μｍ以上であると、カーボンにより連通する空隙が形成されて、電極基材のガス拡散性、排水性が向上し、フラッディングを抑制することができる。本発明において、特定アスペクト比の繊維状カーボンを用いる場合、その直径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内であるものを用いるのが特に良い。

[0048] 本発明において、マイクロポーラス部（Ａ）または（Ｂ）もしくはいずれにも、特定アスペクト比の炭素系フィラーを含むことが好ましいが、斯かる炭素系フィラー以外の各種炭素系フィラーを含むことも好ましい。特定アスペクト比を有さない炭素系フィラーとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラックや、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、薄片グラファイトなどのグラファイトであってアスペクト比が３０以上５０００以下の範囲内にはないもの、ＣＮＴなどの繊維状カーボンであってアスペクト比が３０以上５０００以下の範囲内にはないものが挙げられるが、それらの中でもカーボンブラックを用いるのがより好ましく、アセチレンブラックを用いるのが最も好ましい。

[0049] 特定アスペクト比のフィラーに対するカーボンブラックの混合質量比が１以上２０以下の範囲内であることが好ましく、１．５以上１９以下の範囲内であることがより好ましく、２以上１０以下の範囲内であることがさらに好ましい。斯かる混合質量比が１以上であると、特定アスペクト比のフィラーとカーボンブラックを含むマイクロポーラス部（Ａ）または（Ｂ）もしくはそのいずれも、空隙率が適度な大きさとなるため、水蒸気拡散性が小さく、

ドライアップを抑制することができる。斯かる混合質量比が２０以下であると、特定アスペクト比の炭素系フィラーの配合の効果でマイクロポーラス部（Ａ）または（Ｂ）もしくはそのいずれにおいても、ガス拡散性、排水性が改善されるため、フラッディングを抑制でき、さらには、マイクロポーラス部（Ａ）に関して電極基材表層に十分な厚さを形成でき、逆拡散が促進されるため、ドライアップを抑制できる。

[0050] 本発明において、液水の排水を促進するとの観点から、マイクロポーラス部（Ａ）または（Ｂ）もしくはそのいずれにおいても、炭素系フィラーと組み合わせて撥水剤を含むことが好ましい。中でも、耐腐食性が優れることから、撥水剤としてはフッ素系のポリマーを用いることが好ましい。フッ素系のポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、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）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）などが挙げられる。焼結時の溶融粘度が低く、均質な撥水状態を得るためには、融点が、２００℃以上３２０℃以下である撥水剤を用いるのが好ましく、このような撥水剤としては、ＦＥＰまたはＰＦＡが挙げられる。これらの撥水剤を用いることにより、マイクロポーラス部（Ｂ）が有する小空隙で凝結した液体の水を大空隙に排水し、さらに大空隙からセパレータの流路への排水性を格段に大きくすることができる。それにより、電極基材内部での水の蓄積を低減できるために、高負荷発電による大量の液体の水が発生する条件下においてもガス拡散性を大きく改善することができ、大幅な発電性能の向上につながる。

[0051] マイクロポーラス部（Ａ）または（Ｂ）中の撥水剤の含有量は、そのマイクロポーラス部中の炭素系フィラーに対する質量比率（炭素系フィラーの質量を１００質量％とした場合の値）で、５質量％以上であるのが好ましく、１０質量％以上であるのがより好ましく１５質量％以上であるのがさらに好ましい。また、撥水剤の含有量は、炭素系フィラーに対する質量比率で、５０質量％以下であるのが好ましく、３５重量％以下であるのがより好ましく

、３０質量％以下であるのがさらに好ましい。撥水剤の含有量を斯かる範囲とすることで、十分な撥水性を持ちながらマイクロポーラス部のガス拡散性をより向上させることができる。

[0052] 本発明において、マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率は５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましい。また、マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率は９０％以下であることが好ましく、８７％以下であることがより好ましく、８０％以下であることがさらに好ましい。マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率が５０％以上であると、排水性がより向上し、フラッディングをより抑制することができる。更に６０％以上の大きな空隙率を持つことにより、有効な連続した空隙が形成されるのでガスの拡散性が向上され、触媒層での化学反応が効率的に行われるために、化学反応のためのガス拡散と水排出の効率に依存する拡散分極を小さくすることができる。これにより燃料電池の確実な発電性能の向上が期待できる。マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率が９０％以下であると、水蒸気拡散性が小さく、ドライアップをより抑制することができる。加えて、導電性が高く、高温、低温のいずれにおいても発電性能がより向上する。斯かる空隙率を有するマイクロポーラス部（Ｂ）は、後述する製法において、マイクロポーラス部の目付、撥水剤、その他材料に対する炭素系フィラーの配合量、炭素系フィラーの種類、および、マイクロポーラス部の厚さを制御することにより得られる。中でも、撥水剤、その他材料に対する炭素系フィラーの配合量、炭素系フィラーの種類を制御することが有効である。ここで、撥水剤、消失材を含むその他材料に対する炭素系フィラーの配合量を大きくすることにより高空隙率のマイクロポーラス部が得られ、撥水剤、消失材を含むその他材料に対する炭素系フィラーの配合量を小さくすることにより低空隙率のマイクロポーラス部が得られる。

[0053] また、マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率はマイクロポーラス部（Ａ）の空隙率より５％以上大きいことが好ましく、１０％以上大きいことがより好ましい。すなわち、マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率と、マイクロポーラ

ス部（Ａ）の空隙率の差が、５％以上であることが好ましく、１０％以上であることがより好ましい。これはマイクロポーラス部（Ａ）の内部で凝結した液水が空隙率の大きなマイクロポーラス部（Ｂ）に排水されやすくなる性質を利用して、排水性を向上できるためである。

[0054] ここで、マイクロポーラス部（Ａ）やマイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率は、イオンビーム断面加工装置を用いた面直断面観察用サンプルを用いて、その断面を、走査型電子顕微鏡などの顕微鏡で、各マイクロポーラス部の断面を５０００倍以上２００００倍以下に拡大して反射電子を用いた撮像により写真撮影を行い、空隙部分の面積を計測し、観察面積に対する空隙部分の面積の比を求めたものである。この際、空隙は画像の平均輝度以下の部分を空隙とみなして二値化を行って識別できる。平均輝度は次のようにして求めることができる。まず画像解析において横軸に２５６段階の輝度を、縦軸に輝度ごとの画素数を示すヒストグラムを作製する。このヒストグラムで全画素数を２５６０で除した数値以上の画素数となる範囲において、範囲の中央値となる輝度を平均輝度とする。走査型電子顕微鏡としては、（株）日立製作所製Ｓ－４８００、あるいはその同等品を用いることができる。

[0055] 本発明でマイクロポーラス部（Ｂ）は電極基材自体により形成される空隙の内の２０％以上７０％以下を含浸していることが望ましい。これにより、$V_{(0.1-10)}$と$V_{(10-100)}$との比を適正な範囲としやすくなる。ここで、マイクロポーラス部（Ｂ）が電極基材自体により形成される空隙を含浸して充填している比率を空隙充填率と称することとする。空隙充填率は次により求められる。まず、イオンミリングなどの手法を用いて、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸されていない電極基材と、ガス拡散電極基材について、それぞれ面直断面を作製した後、走査型電子顕微鏡において低角度の反射電子像を用いて、電極基材の断面と、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された部分（電極基材部分）の断面を２００倍以上４００倍以下に拡大してそれぞれ無作為に１０箇所の写真撮影を行う。まず、含浸されていない電極基材における断面の画像の平均輝度（Ｂ１）を求め、それより暗い部分を電極基材の空隙

面積（Ｖ１）とする。次に、電極基材部分の断面において同様に平均輝度（Ｂ２）を求め、それより暗い部分を電極基材部分の空隙面積（Ｖ２）とする。このＶ１とＶ２の差がマイクロポーラス部（Ｂ）による充填面積を示す。よって、Ｖ１に対する（Ｖ１－Ｖ２）の割合が、空隙充填率となり、マイクロポーラス部（Ｂ）が電極基材自体により形成される空隙の内のどれだけを含浸しているかを確認することができる。

[0056] 次に、本発明のガス拡散電極基材を得るに好適な製造方法について、電極基材として、炭素繊維抄紙体から得られる「炭素繊維焼成体」を例にとって、工程ごとに具体的に説明する。

[0057] ＜抄紙体、および抄紙体の製造方法＞

炭素繊維を含む抄紙体を得るためには、炭素繊維を液中に分散させて製造する湿式抄紙法や、空気中に分散させて製造する乾式抄糸法などが用いられる。中でも、生産性が優れることから、湿式抄紙法が好ましく用いられる。

[0058] 電極基材の排水性、ガス拡散性を向上する目的で、炭素繊維に有機繊維を混合して抄紙することができる。有機繊維としては、ポリエチレン繊維、ビニロン繊維、ポリアセタール繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維などを用いることができる。

[0059] また、抄紙体の形態保持性、ハンドリング性を向上する目的で、バインダーとして有機高分子を含むことができる。ここで、有機高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、セルロースなどを用いることができる。

[0060] 抄紙体は、面内の導電性、熱伝導性を等方的に保つという目的で、炭素繊維が二次元平面内にランダムに分散したシート状であることが好ましい。

[0061] 抄紙体で得られる空隙径分布は、炭素繊維の含有率や分散状態に影響を受けるものの、概ね２０μｍ以上５００μｍ以下程度の大きさに形成することができる。

[0062] 抄紙体は、炭素繊維の目付が１０ｇ／ｍ^{2}以上１００ｇ／ｍ^{2}以下の範囲内にあることが好ましく、１５ｇ／ｍ^{2}以上８０ｇ／ｍ^{2}以下の範囲内にあるこ

とがより好ましい。炭素繊維の目付が１０ｇ／ｍ^{2}以上であると、電極基材が機械強度の優れたものとなり好ましい。炭素繊維の目付が１００ｇ／ｍ^{2}以下であると、電極基材がガス拡散性と排水性の優れたものとなり好ましい。なお、抄紙体を複数枚貼り合わせる場合は、貼り合わせ後の炭素繊維の目付が上記の範囲内にあることが好ましい。

[0063] ここで、電極基材における炭素繊維目付は、１０ｃｍ四方に切り取った抄紙体を、窒素雰囲気下、温度４５０℃の電気炉内に１５分間保持し、有機物を除去して得た残さの質量を、抄紙体の面積（０．０１ｍ^2）で除して求めることができる。

[0064] ＜樹脂成分の含浸＞

炭素繊維を含む抄紙体に樹脂成分を含浸する方法として、樹脂成分を含む樹脂組成物中に抄紙体を浸漬する方法、樹脂成分を含む樹脂組成物を抄紙体に塗布する方法、樹脂成分からなるフィルムを抄紙体に重ねて転写する方法などが用いられる。中でも、生産性が優れることから、樹脂成分を含む樹脂組成物中に抄紙体を浸漬する方法が好ましく用いられる。

[0065] 樹脂成分は、焼成時に炭化して導電性の炭化物となる。樹脂組成物は、樹脂成分に溶媒などを必要に応じて添加したものをいう。ここで、樹脂成分とは、熱硬化性樹脂などの樹脂を含み、さらに、必要に応じて炭素系フィラー、界面活性剤などの添加物を含むものである。

[0066] 樹脂組成物に含まれる樹脂成分の炭化収率は４０質量％以上であることが好ましい。炭化収率が４０質量％以上であると、電極基材が機械特性、導電性、熱伝導性の優れたものとなり好ましい。

[0067] 樹脂成分を構成する樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。中でも、炭化収率が高いことから、フェノール樹脂が好ましく用いられる。また、樹脂成分に必要に応じて添加する添加物としては、電極基材の機械特性、導電性、熱伝導性を向上する目的で、炭素系フィラーを含むことができる。ここで、炭素系フィラーとしては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カー

ボンナノファイバー、炭素繊維のミルドファイバー、黒鉛、薄片グラファイトなどを用いることができる。

[0068] 樹脂組成物は、前述の構成により得られた樹脂成分をそのまま使用することもできるし、必要に応じて、抄紙体への含浸性を高める目的で、各種溶媒を含むこともできる。ここで、溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを用いることができる。

[0069] 樹脂組成物は、２５℃、０．１ＭＰａの状態で液状であることが好ましい。液状であると抄紙体への含浸性が優れ、電極基材が機械特性、導電性、熱伝導性に優れたものとなり好ましい。

[0070] 炭素繊維１００質量部に対して、樹脂成分を３０質量部以上４００質量部以下含浸することが好ましく、５０質量部以上３００質量部以下含浸することがより好ましい。樹脂成分の含浸量が３０質量部以上であると、電極基材が機械特性、導電性、熱伝導性の優れたものとなり好ましい。一方、樹脂成分の含浸量が４００質量部以下であると、電極基材がガス拡散性の優れたものとなり好ましい。

[0071] なお、抄紙体に樹脂成分を含浸するに際して、樹脂成分が付与された抄紙体を、凹凸を形成したロールと、平滑なロールとで挟んで含浸することにより、表裏で樹脂成分の付着量の差を設けることができる。樹脂成分の付着量が多くした表面は、得られる電極基材で表面粗さが小さくなる。

[0072] ＜貼り合わせ、熱処理＞

炭素繊維を含む抄紙体に樹脂組成物を含浸した予備含浸体を形成した後、炭素化を行うに先立って、予備含浸体の貼り合わせや、熱処理を行うことができる。

[0073] 電極基材を所定の厚さにする目的で、予備含浸体の複数枚を貼り合わせることができる。この場合、同一の性状を有する予備含浸体の複数枚を貼り合わせることもできるし、異なる性状を有する予備含浸体の複数枚を貼り合わせることもできる。具体的には、炭素繊維の平均直径、平均長さ、抄紙体の炭素繊維目付、樹脂成分の含浸量などが異なる複数の予備含浸体を貼り合わ

せることもできる。

[0074] 樹脂組成物を増粘、部分的に架橋する目的で、予備含浸体を熱処理することができる。熱処理する方法としては、熱風を吹き付ける方法、プレス装置などの熱板に挟んで加熱する方法、連続ベルトに挟んで加熱する方法などを用いることができる。

[0075] ＜炭素化＞

炭素繊維を含む抄紙体に樹脂組成物を含浸した後、炭素化するために、不活性雰囲気下で焼成を行う。斯かる焼成は、バッチ式の加熱炉を用いることもできるし、連続式の加熱炉を用いることもできる。また、不活性雰囲気は、加熱炉内に窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスを流すことにより得ることができる。

[0076] 焼成の最高温度が１３００℃以上３０００℃以下の範囲内であることが好ましく、１７００℃以上３０００℃以下の範囲内であることがより好ましく、１９００℃以上３０００℃以下の範囲内であることがさらに好ましい。斯かる最高温度が１３００℃以上であると、樹脂成分の炭素化が進み、電極基材が導電性、熱伝導性の優れたものとなり好ましい。一方、斯かる最高温度が３０００℃以下であると、加熱炉の運転コストが低くなるために好ましい。

[0077] 焼成にあたっては、昇温速度が８０℃／分以上５０００℃／分以下の範囲内であることが好ましい。昇温速度が８０℃／分以上であると、生産性が優れるために好ましい。一方、昇温速度が５０００℃／分以下であると、樹脂成分の炭素化が緩やかに進み緻密な構造が形成されるため、電極基材が導電性、熱伝導性の優れたものとなり好ましい。

[0078] なお、炭素繊維を含む抄紙体に樹脂組成物を含浸した後、炭素化したものを、「炭素繊維焼成体」と記載する。

[0079] ＜撥水加工＞

排水性を向上する目的で、炭素繊維焼成体に撥水加工を施すことが好ましい。撥水加工は、炭素繊維焼成体に撥水剤を塗布、熱処理することにより行

うことができる。ここで、撥水剤としては、耐腐食性が優れることから、フッ素系のポリマーを用いることが好ましい。フッ素系のポリマーとしては、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂（ＰＣＴＦＥ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体（ＥＴＦＥ）などが挙げられる。撥水剤の塗布量は、炭素繊維焼成体１００質量部に対して１質量部以上５０質量部以下であることが好ましく、２質量部以上４０質量部以下であることがより好ましく、さらには３質量部以上３０質量部以下であることが好ましい。撥水剤の塗布量が１質量部以上であると、電極基材が排水性に優れたものとなり好ましい。一方、撥水剤の塗布量が５０質量部以下であると、電極基材が導電性の優れたものとなり好ましい。

[0080] なお、炭素繊維焼成体に、必要に応じて撥水加工を施したものを、「電極基材」と記載する。なお、撥水加工を施さない場合は、炭素繊維焼成体と「電極基材」は同一のものを指す。

[0081] ＜マイクロポーラス部の形成＞

電極基材に、その全面または部分的に、カーボン塗液を一回または複数回に分けて、塗布または含浸させ、乾燥してマイクロポーラス部前駆体を形成した後、焼結を行ってマイクロポーラス部を形成する。本発明での好適な空隙径分布を得るためには含浸される塗液の粘度、塗り方、乾燥方法、電極の厚さを最適に設計することが重要である。まずカーボン塗液は、低粘度であることが良く、Ｅ型粘度計、コーン角２°、ずり速度１７s^{-1}で測定した時の粘度が、８Ｐａｓ以下、さらに好ましくは５Ｐａｓ以下であることが良い。含浸を均一にさせるために分散媒として水の他にイソプロピルアルコールやエタノールをカーボン塗液に含むこともできる。カーボン塗液は、少なくとも炭素系フィラーと分散媒で構成される。

[0082] 分散媒は特に限定されないが、水、アルコール類、エーテル類が用いられ

、環境への影響を考えると水が望ましい。カーボン塗液には、界面活性剤などの分散助剤、撥水剤、その他添加材を含んでもよい。また撥水剤を分散媒として兼用しても良い。分散助剤にはノニオン性の界面活性剤を用いるのがより好ましい。添加剤には燃料電池の性能を向上するための触媒や保水機能を高めるもの、不純物をトラップするものなどが考えられる。

[0083] 特に、マイクロポーラス部（Ｂ）を形成するためには、カーボン塗液には、固形分中にアスペクト比３０以上５０００以下のフィラーを３０質量％以上含んでいることが有効である。電極基材の片面に、カーボン塗液を塗布またはディッピングにより電極基材内部に含浸させる。次いで乾燥させてマイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成させた後に、焼結してマイクロポーラス部（Ｂ）を形成する。その過程で、沸点や分解点の低い分散媒は分解・除去され、撥水剤を含む場合には撥水剤が溶解する。

[0084] 前記した特定の空隙分布を有するガス拡散電極基材を得るためには、乾燥に際して、急激な加熱を行うことも良い。その昇温速度は２５０℃／分以上が望ましく、更に望ましくは４００℃／分以上である。一方、昇温速度が大きすぎると揮発分が爆発的に気化し、マイクロポーラス部（Ｂ）が脆弱な構造となってしまうため問題となり、３０００℃／分以下であることが望ましい。これは急激な加熱により、前駆体が電極基材の内部に留まったまま、分散媒などの揮発分が一気に乾燥・除去されるためである。さらにカーボン塗液にアスペクト比の高いフィラーを含むことで、前記した特定の空隙容積の分布を有するガス拡散電極基材を得やすくなる。アスペクト比の高いフィラーを含むことで空隙を適度に作りつつ、マイクロポーラス部（Ｂ）となる前駆体の流動を抑制することができ、乾燥による電極基材内での含浸構造の偏りが生じにくくなる。このため、電極基材の内部のマイクロポーラス部（Ｂ）の含浸構造を保ったまま、０．１μｍ以上１０μｍ未満の空隙径を有する空隙が大きな空隙容積を持つ良好な空隙分布を形成できる。このような条件を採用することで、マイクロポーラス部（Ｂ）が電極基材の片面に凝集することを防止することができ、排水を阻害することがなく、ガスの拡散と水の

効率的な排出を行う含浸構造を作製できる。

[0085] 前記したように、用いられる電極基材の厚さは５０μｍ以上１９０μｍ以下がよく、この領域で電極基材内部にもマイクロポーラス部を均一に含浸できるため、乾燥・焼結後に電極基材とマイクロポーラス部の空隙径分布において最適なバランスの分布を形成できる。

[0086] マイクロポーラス部（Ａ）は電極基材の片面にカーボン塗液を塗布し、乾燥、焼結することにより形成することができる。マイクロポーラス部（Ａ）とマイクロポーラス部（Ｂ）は同じ組成でも良く、たとえば電極基材の片面から塗布する際に、カーボン塗液を電極基材に浸み込むように含浸させてマイクロポーラス部（Ａ）とマイクロポーラス部（Ｂ）を同時に形成してもかまわない。この場合は表面を覆う電極基材の外にある部分がマイクロポーラス部（Ａ）となり、電極基材の内部に浸み込んで含浸された部分がマイクロポーラス部（Ｂ）となる。また、電極基材にマイクロポーラス部（Ｂ）となるカーボン塗液を含浸させた後に、電極基材の片面にマイクロポーラス部（Ａ）となるカーボン塗液を塗布することもできる。この場合、マイクロポーラス部（Ｂ）となるカーボン塗液を含浸させた直後にマイクロポーラス部（Ａ）となるカーボン塗液を塗布してもよく、また、マイクロポーラス部（Ｂ）となるカーボン塗液を含浸させ、乾燥または焼結後にマイクロポーラス部（Ａ）となるカーボン塗液を塗布してもよい。いずれの場合も、マイクロポーラス部（Ａ）となるカーボン塗液を塗布した後、乾燥と焼結を行う。

[0087] カーボン塗液の電極基材への塗布は、市販されている各種の塗布装置を用いて行うことができる。塗布方式としては、スクリーン印刷、ロータリースクリーン印刷、スプレー噴霧、凹版印刷、グラビア印刷、ダイコーター塗布、バー塗布、ブレード塗布などが使用できる。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。

[0088] カーボン塗液の電極基材への塗布後、８０℃以上２００℃以下の温度で乾燥することが好ましい。すなわち、塗布物を、８０℃以上２００℃以下の温度に設定した乾燥器に投入し、２分以上３０分以下の範囲で乾燥する。乾燥

は大気で行っても窒素などの不活性ガス内で行ってもかまわない。

[0089] このようにして、カーボン塗液中の固形分（炭素系フィラー、撥水剤、界面活性剤など）が乾燥後に残存し、マイクロポーラス部前駆体を形成する。

[0090] 乾燥後の塗布物は、マッフル炉や焼成炉または高温型の乾燥機に投入し、３００℃以上３８０℃以下にて５分間以上２０分間以下加熱して、撥水剤を溶融し、溶融した撥水剤が炭素系フィラー同士のバインダーとなって焼結することで、マイクロポーラス部が形成される。

[0091] 本発明において、前記したガス拡散電極基材を、両側に触媒層を有する固体高分子電解質膜の少なくとも片面に接合することで膜電極接合体を構成することができる。その際、触媒層側にマイクロポーラス部（Ａ）を配置することで、より生成水の逆拡散が起こりやすくなるのに加え、触媒層とガス拡散電極基材の接触面積が増大し、接触電気抵抗を低減することができる。

[0092] 斯かる膜電極接合体の両側にセパレータを有することで燃料電池を構成する。通常、斯かる膜電極接合体の両側にガスケットを介してセパレータで挟んだものを複数個積層することによって固体高分子型燃料電池を構成する。触媒層は、固体高分子電解質と触媒担持炭素を含む層からなる。触媒としては、通常、白金が用いられる。アノード側に一酸化炭素を含む改質ガスが供給される燃料電池にあっては、アノード側の触媒としては白金およびルテニウムを用いるのが好ましい。固体高分子電解質は、プロトン伝導性、耐酸化性、耐熱性の高い、パーフルオロスルホン酸系の高分子材料を用いるのが好ましい。斯かる燃料電池ユニットや燃料電池の構成自体は、よく知られているところである。

実施例

[0093] 以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。実施例および比較例で用いた材料、電極基材の作製方法、ガス拡散電極基材の作製方法、および燃料電池の電池性能評価方法などの各種評価方法を次に示した。

[0094] ＜材料＞

Ａ：炭素系フィラー

・気相成長炭素繊維“ＶＧＣＦ－Ｈ”（登録商標）（昭和電工（株）製、平均直径：０．１５μｍ、平均繊維長：８μｍ、アスペクト比：５０、繊維状カーボンの一種）

・多層カーボンナノチューブ（チープ　チューブス社製、平均直径：０．０１５μｍ、平均繊維長：２０μｍ、アスペクト比：１３００、繊維状カーボンの一種）

・“デンカブラック”（登録商標）（アセチレンブラック、電気化学工業（株）製、平均粒子径：０．０３５μｍ、アスペクト比：１）

Ｂ．酸化物系フィラー

・針状酸化チタン“ＴＦＬ－３００” 球状（石原産業製、長さ：１０μｍ、アスペクト比：５～２０

Ｃ．消失材

・ＰＭＭＡビーズ“ＳＳＸ－１０２”（登録商標）球状（積水化成工業社製、粒子直径：２μｍ、アスペクト比：１、３８０℃で１０分保管での炭化収率０．５％以下）

Ｄ．撥水剤

・ＰＴＦＥ樹脂“ポリフロン”（登録商標）Ｄ－１Ｅ（ダイキン工業（株）製）

・ＦＥＰ樹脂“ネオフロン”（登録商標）ＮＤ－１１０（ダイキン工業（株）製）

Ｅ．界面活性剤

・“ＴＲＩＴＯＮ”（登録商標）Ｘ－１００（ノニオン系界面活性剤、ナカライテスク（株）製）

[0095] ＜電極基材の作製＞

炭素繊維を平均長さ１２ｍｍにカットし、水中に分散させて湿式抄紙法により連続的に抄紙した。さらに、バインダーとしてポリビニルアルコールの１０質量％水溶液を塗布、乾燥させ、炭素繊維目付３７．５ｇ／ｍ^{2}の抄紙体を作製した。ポリビニルアルコールの塗布量は、抄紙体１００質量部に対し

て、２２質量部であった。

[0096] 熱硬化性樹脂として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、炭素系フィラーとして鱗片状黒鉛、溶媒としてメタノールを用い、熱硬化性樹脂／炭素系フィラー／溶媒＝１０質量部／５質量部／８５質量部の配合比で混合し、超音波分散装置を用いて１分間撹拌を行い、均一に分散した樹脂組成物を得た。この熱硬化性樹脂の炭化収率は約５０％であった。

[0097] １５ｃｍ×１２．５ｃｍにカットした抄紙体をアルミバットに満たした樹脂組成物に浸漬し、炭素繊維１００質量部に対して、樹脂成分（熱硬化性樹脂＋炭素系フィラー）が１３０質量部となるように含浸させた後、１００℃で５分間加熱して乾燥させ、予備含浸体を作製した。次に、平板プレスで加圧しながら、１８０℃で５分間熱処理を行った。なお、加圧の際に平板プレスにスペーサーを配置して、熱処理後の予備含浸体の厚さを調整した。

[0098] 予備含浸体を熱処理した基材を、加熱炉において、窒素ガス雰囲気に保たれた、最高温度が２４００℃の加熱炉に導入し、炭素繊維焼成体を得た。

[0099] このとき炭素繊維焼成体の空隙径分布は３０μｍをピークとして１０μｍ以上１００μｍ未満の範囲に９５％以上の空隙容積を持っていた。

[0100] 炭素繊維焼成体にＰＴＦＥ樹脂“ポリフロン”（登録商標）Ｄ－１Ｅを、乾燥後の付着樹脂量が炭素繊維焼成体１００質量部に対して５質量部となるように塗布し、１００℃で５分間加熱して乾燥させ、目付３０ｇ／ｍ^2、厚さ１００μｍの電極基材１を作製した。

[0101] また炭素繊維目付を５６ｇ／ｍ^{2}にすること以外は同様の方法で、目付４５ｇ／ｍ^2、厚さ１５０μｍの電極基材２を、また、炭素繊維目付を７２ｇ／ｍ^{2}にすること以外は同様の方法で、目付６０ｇ／ｍ^2、厚さ２００μｍの電極基材３を得た。電極基材１～３ともに嵩密度は０．２８ｇ／ｃｍ^{2}であった。

[0102] ＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞

炭素系フィラーと撥水剤を含んだカーボン塗液をＢ型粘度計で粘度を５Ｐａｓ以下に調整し準備した。この塗液に電極基材をディッピングし、１０分

間放置した後、大気中に取り出し、余分な含浸液をロールで絞り、取り除いた後、昇温速度を２００℃／分として乾燥炉に導入し、乾燥炉内で１００℃１０分間乾燥させた。ここで用いたカーボン塗液は、炭素系フィラー、撥水剤を表１～３に示す組成比となるようにし、界面活性剤を炭素系フィラー１００質量部に対して３２質量部加え、精製水で調整したものを用いた。ローラーを用いて余分なカーボン塗液を除去することや、繰り返し含浸するなどして含浸されたマイクロポーラス部（Ｂ）の目付を調整し、目的の目付量を得た。

[0103] ＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞

マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体が形成された電極基材の表面に、ダイコーターを用いてカーボン塗液を、焼結後に１５ｇ／ｍ^{2}の目付となるように面状に塗布後、１５０℃で１０分乾燥し、面状のマイクロポーラス部（Ａ）の前駆体を形成した。ここで用いたカーボン塗液は、炭素系フィラーとしてデンカブラック５．５部、ＶＧＣＦ２．２部、撥水剤としてポリフロン２．５部、界面活性剤としてＴＲＩＴＯＮ　Ｘ－１００を１５部、精製水１００部を混合して用いた。また、後述する＜空隙率の測定方法＞に記述した方法で空隙率を測定したところ、マイクロポーラス部（Ａ）の空隙率は７１％であった。

[0104] ＜焼結＞

マイクロポーラス部前駆体を形成した電極基材を、３８０℃で１０分の大気中加熱を行い、界面活性剤の除去と撥水剤の焼結を行って、電極基材にマイクロポーラス部を形成した。

[0105] ＜空隙径・空隙容積の測定＞

得られたガス拡散電極基材について水銀ポロシメトリ法を用いて空隙径・空隙容積を測定した。まずガス拡散電極基材から４０ｍｍ角の正方形の試験片を２枚切り出し、島津製作所社製のオートポアIV　９５００を用いて空隙径・空隙容積を測定した。求める空隙径の範囲に含まれる空隙容積を求めることにより、ガス拡散電極基材における、$V_{(10-100)}$および$V_{(0.1-10)}$を

求めた。また、空隙径０．０３μｍ以上０．３μｍ未満の範囲の空隙容積と空隙径０．３μｍ以上３μｍ未満の範囲空隙容積を比較することで、ガス拡散電極基材における、$V_{(0.03-0.3)}$と$V_{(0.3-3)}$を求め、その比を算出した。

[0106] 更にマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材の空隙径・空隙容積を測定するために、ガス拡散電極基材から、電極基材の表面に存在するマイクロポーラス部（Ａ）を剥離して、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材（電極基材部分）を取り出した。電極基材部分を取り出す方法としては、ガス拡散電極基材の表面のマイクロポーラス部（Ａ）側に“スコッチ”（登録商標）テープ＃８１０（３Ｍ製）を、面圧０．１５ＭＰａで接着させ剥離した。この接着と剥離を繰り返し、テープによる剥離での質量減少が１質量％以下となった時点でマイクロポーラス部（A）が剥離できたとして、電極基材部分を得た。この電極基材部分に対して同様に空隙径・空隙容積の測定を行ない、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材（電極基材部分）における、の$V_{(0.03-0.3)}$と$V_{(0.3-3)}$を求め、その比を算出した。

[0107] ＜各種厚さの測定＞

ガス拡散電極基材または電極基材を測定物とする場合、測定物から無作為に、測定すべき１０箇所を選択し、直径３ｍｍの円形の先端径を持つ端子により面直方向に０．１５ＭＰａに加圧してマイクロメーターで個別の厚さを測定し、１０点の個別の厚さを平均して測定物の厚さとした。なお、面直方向とは、基材面に対して直交する方向を意味する。マイクロポーラス部（A）の厚さは、ガス拡散電極基材全体の厚さから、電極基材の厚さを引いた値とした。

[0108] ＜マイクロポーラス部の目付の測定＞

まず電極基材の質量［ｇ］（Ｗ１）を精密はかりを用いて１０ｃｍ角の正方形の形状にて測定した。このＷ１を０．０１で除した数値を電極基材の目付［ｇ／ｍ^2］とした。

[0109] 次に、ガス拡散電極基材の質量［ｇ］（Ｗｔ）を精密はかりを用いて１０

ｃｍ角の正方形の形状にて測定した。このＷｔを０．０１で除した数値をガス拡散電極基材の目付［ｇ／ｍ²］とした。

[0110] 次に、マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体が形成された電極基材について、３８０℃で１０分の大気中加熱を行ってマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材とした後、その質量［ｇ］（Ｗ２）を同様に１０ｃｍ角の正方形の形状にて測定した。Ｗ２からＷ１を引き、０．０１で除した数値をマイクロポーラス部（Ｂ）の目付［ｇ／ｍ²］とした。

[0111] ガス拡散電極基材の質量Ｗｔから電極基材の質量Ｗ１を引き、０．０１で除した数値をマイクロポーラス部全体の目付［ｇ／ｍ²］とした。そして、マイクロポーラス部全体の目付［ｇ／ｍ²］からマイクロポーラス部（Ｂ）の目付［ｇ／ｍ²］を減じてマイクロポーラス部（Ａ）の目付［ｇ／ｍ²］とした。

[0112] ＜空隙充填率の測定方法＞

イオンミリングを用いて、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸されていない電極基材と、ガス拡散電極基材について、それぞれ面直断面を作製した後、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４８００）において低角度の反射電子像を用いて、電極基材の断面と、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された部分（電極基材部分）の断面を４００倍に拡大してそれぞれ無作為に１０箇所の写真撮影を行った。まず、含浸されていない電極基材における断面の画像の平均輝度（Ｂ１）を求め、それより暗い部分を電極基材の空隙面積（Ｖ１）とした。次に、電極基材部分の断面において同様に平均輝度（Ｂ２）を求め、それより暗い部分を電極基材部分の空隙面積（Ｖ２）とした。Ｖ１に対する（Ｖ１－Ｖ２）の割合（％）を求め、空隙充填率とした。なお、マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸されていない電極基材としては、＜マイクロポーラス部の目付の測定＞に記載した方法により、マイクロポーラス部を除去した電極基材を用いた。このようにして空隙充填率を求めることで、マイクロポーラス部（Ｂ）が電極基材自体により形成された空隙中を占める割合を求めた。

[0113] ＜空隙率の測定方法＞

＜空隙充填率の測定方法＞で作製したガス拡散電極基材の面直断面を用いて、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４８００）で、マイクロポーラス部（Ｂ）の断面を１００００倍に拡大して、反射電子を用いた撮像により写真撮影を行い、空隙部分の面積を計測し、観察面積に対する空隙部分の面積の比を求めた。この際、空隙は画像の平均輝度以下の部分を空隙とみなして二値化を行って識別した。なお、平均輝度は次のようにして求めた。まず画像解析において横軸に２５６段階の輝度を、縦軸に輝度ごとの画素数を示すヒストグラムを作製した。このヒストグラムで全画素数を２５６０で除した数値以上の画素数となる範囲において、範囲の中央値となる輝度を平均輝度とした。

[0114] ＜撥水剤の融点の測定＞

撥水剤の融点を示差走査熱量分析により測定した。装置はセイコーインスツル（株）（ＳＩＩ社）製ＤＳＣ６２２０を用いて、窒素中にて昇温速度２℃／分で、３０℃から４００℃の温度まで変化させ、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撥水剤の融点とした。

[0115] ＜表面粗さの測定＞

電極基材の表面粗さをレーザー顕微鏡を用いて測定した。測定装置はＶＫ－Ｘ１００（キーエンス（株）製）を用いて、倍率１０の対物レンズにて５ｍｍ角の範囲をスキャンして測定し、面傾き補正を行った後、５ｍｍ角での算術平均粗さ（Ｒａ）を求めた。無作為に選択した１０箇所について測定を行い、各箇所の算術平均粗さの平均を表面粗さ［μｍ］とした。

[0116] ＜固体高分子型燃料電池の発電性能評価＞

白金担持炭素（田中貴金属工業（株）製、白金担持量：５０質量％）１．００ｇ、精製水　１．００ｇ、“Ｎａｆｉｏｎ”（登録商標）溶液（Ａｌｄｒｉｃｈ社製　“Ｎａｆｉｏｎ”（登録商標）５．０質量％）８．００ｇ、イソプロピルアルコール（ナカライテスク社製）１８．００ｇを順に加えることにより、触媒液を作成した。

[0117] 次に７ｃｍ×７ｃｍにカットした“ナフロン”（登録商標）ＰＴＦＥテープ“ＴＯＭＢＯ”（登録商標）Ｎｏ．９００１（ニチアス（株）製）に、触媒液をスプレーで塗布し、室温で乾燥させ、白金量が０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}の触媒層付きＰＴＦＥシートを作製した。続いて、１０ｃｍ×１０ｃｍにカットした固体高分子電解質膜“Ｎａｆｉｏｎ”（登録商標）ＮＲＥ－２１１ＣＳ（ＤｕＰｏｎｔ社製）を２枚の触媒層付きＰＴＦＥシートで挟み、平板プレスで５ＭＰａに加圧しながら１３０℃で５分間プレスし、固体高分子電解質膜に触媒層を転写した。プレス後、ＰＴＦＥシートを剥がし、触媒層付き固体高分子電解質膜を作製した。

[0118] 次に、触媒層付き固体高分子電解質膜を、７ｃｍ×７ｃｍにカットした２枚のガス拡散電極基材で挟み、平板プレスで３ＭＰａに加圧しながら１３０℃で５分間プレスし、膜電極接合体を作製した。なお、ガス拡散電極基材は面状のマイクロポーラス部を有する面が触媒層側と接するように配置した。

[0119] 得られた膜電極接合体を燃料電池評価用単セルに組み込み、電流密度を変化させた際の電圧を測定した。ここで、セパレータとしては、溝幅１．５ｍｍ、溝深さ１．０ｍｍ、リブ幅１．１ｍｍの一本流路のサーペンタイン型のものを用いた。また、アノード側には２１０ｋＰａに加圧した水素を、カソード側には１４０ｋＰａに加圧した空気を供給し、評価を行った。なお、水素、空気はともに４０℃に設定した加湿ポットにより加湿を行った。また、水素、空気中の酸素の利用率はそれぞれ８０％、６７％とした。

[0120] まず、運転温度を４０℃、加湿温度４０℃において出力電圧が０．２Ｖとなる電流密度を測定し、耐フラッディング性（低温性能）の指標として用いた。次に、加湿温度８０℃、運転温度を８０℃において出力電圧が０．２Ｖとなる電流密度を測定して、耐ドライアップ性（高温性能）の指標として用いた。

[0121] （実施例１～５）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材１に、表１に示すカーボン塗液を用いて、＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞に記載した方

法に従ってマイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成した後、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表１に示すガス拡散電極基材を得た。このとき空隙容積$V_{(0.1-10)}$と$V_{(10-100)}$の比率は１から５の間となり目的の範囲となった。このガス拡散電極基材を用いて発電性能を評価した結果、表１に示すように、耐ドライアップ性を低下させずに耐フラッディング性、耐ドライアップ性ともに良好であった。

[0122] （実施例６～１２）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材１に、表１または表２に示すカーボン塗液を用いて、＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞に記載した方法に従ってマイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成した後、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表１または表２に示すガス拡散電極基材を得た。ここでマイクロポーラス部（Ｂ）の空隙形成に、実施例６～９では気相成長炭素繊維を用い、実施例１０では多層カーボンナノチューブを用い、実施例１１および１２では消失材や針状酸化チタンを用いた。この結果マイクロポーラス部（Ｂ）において空隙容積$V_{(0.0.3-0.3)}$に対して$V_{(0.3-3)}$の比が１以下となりマイクロポーラス部（Ｂ）が大空隙化したことがわかる。このガス拡散電極基材を用いて発電評価を行った結果、全体的に耐フラッディング性が向上し、実施例６～９では大幅に向上し、特に実施例９では極めて大きく向上した。これは、炭素系フィラーとしてアスペクト比の高い繊維状カーボンを用いており、空隙径を大きくするだけでなく、その導電性で電気抵抗を下げることができたためと考えられる。実施例９ではマイクロポーラス部（Ａ）の空隙率よりもマイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率を大きくしたことにより、さらに排水性を向上して性能向上できたためと考えられる。

[0123] （実施例１３～１５）

＜樹脂組成物の含浸＞において電極基材の表裏における樹脂組成物の付着量を制御して、表裏の表面粗さを変えたこと以外は実施例1と同様にして、ガス拡散電極基材を得た。ここで、表２に示すとおり、電極基材として厚さ１

００μｍ、目付２５ｇ／ｍ^{2}の電極基材１を用いた。このとき空隙容積Ｖ$_{(0.1-10)}$とＶ$_{(10-100)}$の比率は実施例２とほぼ同じであった。このガス拡散電極基材を用いて発電性能を評価した結果、表２に示すように、耐ドライアップ性を低下させずに耐フラッディング性、耐ドライアップ性ともに良好であった。特に実施例１４では電極基材の表裏での表面粗さの差が最適であったため、最適な電極基材の内部構造が得られたため、発電性能も極めて大きく向上した。

[0124] （実施例１６～１９）

＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞においてカーボン塗液の撥水剤をＰＴＦＥ樹脂に代えてＦＥＰ樹脂を用い、カーボン塗液の組成を表２のように変更した以外は実施例２と同様にして、ガス拡散電極基材を得た。ここで、表２に示すとおり、電極基材として厚さ１００μｍ、目付２５ｇ／ｍ^{2}の電極基材１を用いた。このガス拡散電極基材を用いて発電性能を評価した結果、表２に示すように、比較例に比べ、耐ドライアップ性は向上し、実施例１６および実施例１７は大幅に耐フラッディング性が向上した。また特に実施例１９ではマイクロポーラス部（Ｂ）において空隙容積Ｖ$_{(0.03-0.3)}$に対してＶ$_{(0.3-3)}$の比が１以下となりマイクロポーラス部（Ｂ）が大空隙化したことで、良好な排水性とガス拡散性を両立でき、耐ドライアップ性も大きく向上し、耐フラッディング性は極めて大きく向上した。

[0125] （実施例２０）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材２に、表２に示すカーボン塗液を用いて、＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞に記載した方法に従って、マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成した後、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表２に示すガス拡散電極基材を得た。このガス拡散電極基材を用いて発電性能を評価した結果、表２に示すように、耐フラッディング性、耐ドライアップ性ともに大きく向上し良好であった。

[0126] （実施例２１）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材３に、表２に示すカーボン塗液を用いて、＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞に記載した方法に従って、マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成した後、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表２に示すガス拡散電極基材を得た。このガス拡散電極基材を用いて発電性能を評価した結果、表２に示すように、耐フラッディング性は従来より少し向上できた。これは電極基材が厚いため、マイクロポーラス部の電極基材内部への含浸が不十分であるものの、含浸されたことにより部分的にガス拡散性を持ちながら排水性を向上できたためと考えられる。

[0127] （実施例２２）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材１に、表２に示すカーボン塗液を用いて、＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞に記載した方法に従って、マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成した後、マイクロポーラス部（Ａ）の目付を３０ｇ／ｍ^{2}とした以外は、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表２に示すガス拡散電極基材を得た。このガス拡散電極基材を用いて発電性能を評価した結果、表２に示すように、耐ドライアップ性は従来より少し良好であり、耐フラッディング性は従来と同じであった。これはマイクロポーラス部（Ａ）が厚いため、水分の拡散が抑制されるために保湿性が向上し、耐ドライアップ性が向上することで、マイクロポーラス部（Ａ）におけるガスの拡散性が低下するものの電極基材内部での排水性向上により、耐フラッディング性に低下を起こすことなく性能を維持できたと考えられる。

[0128] （比較例１）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材１を用い、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表３に示す、電極基材の触媒層側に面状のマイクロポーラス部を有するガス拡散電極基材を得た。このガス拡散電極基材の発電性能を評価した結果、表３に示すように、耐フラッディング性、耐ドライアップ性が不十分であった。

[0129] 比較例１において、耐フラッディング性が不十分であった原因は空隙容積$V_{(10-100)}$が大きいためその内部に液体の水を滞留させてしまい排水性が悪くなり、撥水性を持つ$V_{(0.01-10)}$の領域を通したガスの拡散が不十分であったためである。一方、耐ドライアップ性が悪い理由は$V_{(0.01-10)}$の領域が小さいためガスの拡散が大きく、触媒層から水蒸気として水が排出されるため、ドライアップを起こしてしまうためである。

[0130] （比較例２～４）

＜電極基材の作製＞に従って作製した電極基材１に、表３に示すカーボン塗液を用いて、昇温速度を２０℃／分にしたこと以外は＜マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体の形成＞に記載した方法に従って、マイクロポーラス部（Ｂ）の前駆体を形成した後、＜マイクロポーラス部（Ａ）の前駆体の形成＞および＜焼結＞に記載した方法に従って、表３に示す、電極基材の触媒層側に面状のマイクロポーラス部を有するガス拡散電極基材を得た。

[0131] 比較例２は比較例１と同様の理由で耐フラッディング性、耐ドライアップ性が不十分となった。また比較例３においては、耐フラッディング性が不十分であった理由は空隙容積$V_{(0.01-10)}$に対して空隙容積$V_{(10-100)}$が８倍以上と大きくなったため、排水の経路が閉ざされてしまったためである。また比較例４においては、マイクロポーラス部（Ａ）が厚いため、熱伝導率が不十分なため、電解質膜のドライアップを抑制できなかった。

[0132]

[表1]

表1

			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	実施例9
電極基材	厚さ[μm]		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	表面粗さ[μm]	マイクロポーラス部(A)側表面	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1	16.8	16.1	16.1
		マイクロポーラス部(A)側の反対面	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	17.5	16.8	16.8
		表裏の粗さの差	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7
マイクロポーラス部(A)	目付[g/m^2]		15	15	15	15	15	15	15	15	15
	厚さ[μm]		25	25	26	25	25	26	26	26	25
マイクロポーラス部(B)	カーボン塗液の組成	"デンカブラック"(登録商標)(アセチレンブラック)(アスペクト比:1)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	6.6	6.1	5.5	4.4
		"VGCF-H"(登録商標)(気相成長炭素繊維)(アスペクト比:50)	-	-	-	-	-	1.1	1.6	2.2	3.3
		多層カーボンナノチューブ(アスペクト比:1300)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"SSX-102"(登録商標) (PMMAビーズ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"TFL-300"(登録商標) (酸化チタン)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"ポリフロン"(登録商標)D-1E (PTFE樹脂)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		"ネオフロン"(登録商標)ND-110 (FEP樹脂)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"TRITON"(登録商標)X-100(界面活性剤)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		精製水	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	電極基材の空隙充填率[%]		15	25	43	62	62	45	47	49	50
	マイクロポーラス部(B)の空隙率[%]		61	62	63	62	62	67	69	72	78
	目付[g/m^2]		5.7	7.5	10.1	12.5	12.8	9.9	10	10.1	83
	撥水剤の融点(DSC法)[℃]		328	330	330	329	330	329	331	330	329
	炭素系フィラーに対する撥水剤の比率[質量%]		19	19	19	19	19	19	19	19	19
ガス拡散電極基材の空隙径・空隙容積分布	ガス拡散電極基材における$V_{(0.1-10)}/V_{(10-100)}$		0.95	1.03	1.32	2.54	4.56	1.30	1.31	1.31	1.32
	ガス拡散電極基材における$V_{(0.03-0.3)}/V_{(0.3-3)}$		1.09	1.10	1.11	1.10	1.12	0.91	0.81	0.64	0.59
	電極基材部分における$V_{(0.03-0.3)}/V_{(0.3-3)}$		1.28	1.28	1.30	1.29	1.31	0.93	0.82	0.65	0.61
耐フラッディング性	電流密度[A/cm^2](運転温度40℃、加湿温度40℃、出力電圧0.2V)		1.67	1.70	1.74	1.69	1.68	1.76	1.79	1.80	1.82
耐ドライアップ性	電流密度[A/cm^2](運転温度80℃、加湿温度80℃、出力電圧0.2V)		1.65	1.65	1.66	1.68	1.69	1.67	1.68	1.68	1.70

[0133] [表2]

表2

			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	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
電極基材	厚さ [μm]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	150	200	100
	表面粗さ [μm]	マイクロポーラス部(A)側表面	16.1	16.1	14.2	14.2	15.1	15.8	16.1	16.1	16.1	16.1	16.2	16.4	16.1
		マイクロポーラス部(A)側の反対面	16.8	16.8	20.4	20.4	19.2	17.3	16.8	16.8	16.8	16.8	16.9	17.2	16.8
		表裏の粗さの差	0.7	0.7	6.2	6.2	4.1	1.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7
マイクロポーラス部(A)	目付 [g/m^2]		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	30
	厚さ [μm]		25	25	25	26	25	25	25	26	25	25	26	30	60
マイクロポーラス部(B)	カーボン塗液の組成	ﾃﾞﾝｶﾌﾞﾗｯｸ(登録商標)(アセチレンブラック)(アスペクト比:1)	5.5	5.5	5.5	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	2.2	3.4	3.4	7.7
		"VGCF-H"(登録商標)(気相成長炭素繊維)(アスペクト比:50)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	3.3	3.3	-
		多層カーボンナノチューブ(アスペクト比:1300)	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"SSX-102"(登録商標)(PMMAビーズ)	-	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"TFL-300"(登録商標)(酸化チタン)	-	-	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		"ポリフロン"(登録商標)D-1E (PTFE樹脂)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5
		"ネオフロン"(登録商標)ND-110 (FEP樹脂)	-	-	-	-	-	-	2.5	5.5	8.5	2.5	-	-	-
		"TRITON"(登録商標)X-100(界面活性剤)	2.5	2.5	2.5	25	25	25	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		精製水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	電極基材の空隙充填率 [%]		49	49	51	-	-	-	-	-	-	-	53	54	55
	マイクロポーラス部(B)の空隙率 [%]		67	71	72	63	62	62	61	63	63	83	75	76	75
	目付 [g/m^2]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15	20	10
	撥水剤の融点(DSC法)[℃]		329	329	330	328	327	329	309	309	308	308	329	330	330
	炭素系フィラーに対する撥水剤の比率 [質量%]		19	19	19	19	19	19	18	40	61	18	18	18	19
ガス拡散電極基材の空隙径・空隙容積分布	ガス拡散電極基材における$V_{(0.1-10)}/V_{(10-100)}$		1.12	1.12	1.34	1.31	1.30	1.32	1.32	1.31	1.32	1.29	1.29	1.08	1.56
	ガス拡散電極基材における$V_{(0.03-0.3)}/V_{(0.3-3)}$		1.02	0.85	0.63	1.12	1.12	1.13	1.12	1.11	1.11	0.38	0.58	0.59	0.59
	電極基材部分における$V_{(0.03-0.3)}/V_{(0.3-3)}$		1.10	0.63	0.62	1.30	1.31	1.32	1.31	1.30	1.31	0.32	0.48	0.49	0.48
耐フラッディング性	電流密度[A/cm^2](運転温度40℃、加湿温度40℃、出力電圧0.2V)		1.71	1.75	1.74	1.71	1.79	1.75	1.78	1.75	1.71	1.82	1.73	1.86	1.67
耐ドライアップ性	電流密度[A/cm^2](運転温度80℃、加湿温度80℃、出力電圧0.2V)		1.66	1.68	1.69	1.64	1.68	1.67	1.67	1.67	1.62	1.70	1.68	1.65	1.68

[0134] [表3]

表3

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
電極基材	厚さ [μm]		100	100	100	100
	表面粗さ [μm]	マイクロポーラス部(A)側表面	16.1	16.1	16.1	16.1
		マイクロポーラス部(A)側の反対面	16.8	16.8	16.8	16.8
		表裏の粗さの差	0.7	0.7	0.7	0.7
マイクロポーラス部(A)	目付 [g/m^2]		15	15	15	35
	厚さ [μm]		25	26	26	72
マイクロポーラス部(B)	カーボン塗液の組成	"デンカブラック"(登録商標)(アセチレンブラック)(アスペクト比:1)	-	7.7	7.7	7.7
		"VGCF-H"(登録商標)(気相成長炭素繊維)(アスペクト比:50)	-	-	-	-
		多層カーボンナノチューブ(アスペクト比:1300)	-	-	-	-
		"SSX-102"(登録商標)(PMMAビーズ)	-	-	-	-
		"TFL-300"(登録商標)(酸化チタン)	-	-	-	-
		"ポリフロン"(登録商標)D-1E (PTFE樹脂)	-	2.5	2.5	3.5
		"ネオフロン"(登録商標)ND-110 (FEP樹脂)	-	-	-	-
		"TRITON"(登録商標)X-100(界面活性剤)	-	2.5	2.5	2.5
		精製水	-	100	100	100
	電極基材の空隙充填率 [%]		0	15	74	55
	マイクロポーラス部(B)の空隙率 [%]		-	62	61	75
	目付 [g/m^2]		0	5	15	15
	撥水剤の融点(DSC法)[℃]		329	331	328	328
	炭素系フィラーに対する撥水剤の比率 [質量%]		-	19	19	19
ガス拡散電極基材の空隙径・空隙容積分布	ガス拡散電極基材における$V_{(0.1-10)}/V_{(10-100)}$		0.72	0.88	8.30	1.62
	ガス拡散電極基材における$V_{(0.03-0.3)}/V_{(0.3-3)}$		1.29	1.30	1.27	0.56
	電極基材部分における$V_{(0.03-0.3)}/V_{(0.3-3)}$		1.47	1.49	1.46	0.45
耐フラッディング性	電流密度[A/cm^2](運転温度40℃、加湿温度40℃、出力電圧0.2V)		1.57	1.60	1.45	1.62
耐ドライアップ性	電流密度[A/cm^2](運転温度80℃、加湿温度80℃、出力電圧0.2V)		1.62	1.62	1.51	1.63

[0135] 表１～３において、配合量は質量部で記載されている。

請求の範囲

[請求項1] 燃料電池に用いられる、電極基材とマイクロポーラス部から構成されるガス拡散電極基材であって、電極基材の片面にマイクロポーラス部（Ａ）が厚さ１０μｍ以上６０μｍ以下の範囲で形成されており、ガス拡散電極基材において、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満である空隙の空隙容積が、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満である空隙の空隙容積の０．９倍以上５倍以下の範囲内である、ガス拡散電極基材。

[請求項2] 前記電極基材の厚さが５０μｍ以上１９０μｍ以下の範囲である、請求項１に記載のガス拡散電極基材。

[請求項3] ガス拡散電極基材において、空隙径が０．０３μｍ以上０．３μｍ未満である空隙の空隙容積が、空隙径が０．３μｍ以上３μｍ未満である空隙の空隙容積よりも小さい、請求項１または２に記載のガス拡散電極基材。

[請求項4] ガス拡散電極基材において、空隙径が０．１μｍ以上１０μｍ未満である空隙の空隙容積が、空隙径が１０μｍ以上１００μｍ未満である空隙の空隙容積の１倍以上５倍以下の範囲内である、請求項１～３のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項5] 電極基材の空隙の少なくとも一部にマイクロポーラス部（Ｂ）が含浸している構造を持つ、請求項１～４のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項6] マイクロポーラス部（Ｂ）が含浸された電極基材において、空隙径が０．０３μｍ以上０．３μｍ未満である空隙の空隙容積が、空隙径が０．３μｍ以上３μｍ未満である空隙の空隙容積よりも小さい、請求項５に記載のガス拡散電極基材。

[請求項7] マイクロポーラス部（Ｂ）が電極基材自体により形成された空隙の２０％以上７０％以下を含浸している、請求項５または６に記載のガス拡散電極基材。

[請求項8] マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率が５０％以上９０％以下の範囲である、請求項５～７のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項9] マイクロポーラス部（Ｂ）の空隙率はマイクロポーラス部（Ａ）の空隙率よりも５％以上大きい、請求項５～８のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項10] マイクロポーラス部（Ｂ）がアスペクト比３０以上５０００以下のフィラーを含む、請求項５～９のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項11] 前記フィラーが直径１ｎｍ以上５００ｎｍ以下の繊維状カーボンである、請求項１０に記載のガス拡散電極基材。

[請求項12] マイクロポーラス部（Ｂ）に、融点が２００℃以上３２０℃以下である撥水剤を含む、請求項５～１１のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項13] マイクロポーラス部（Ｂ）が撥水剤と炭素系フィラーを含み、炭素系フィラーに対し撥水剤の質量比率が５質量％以上５０質量％以下である、請求項５～１２のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項14] 電極基材は、マイクロポーラス部（Ａ）が形成される側の表面粗さに対して、その反対側の表面粗さが、１μｍ以上５μｍ以下の差を持って大きい、請求項１～１３のいずれかに記載のガス拡散電極基材。

[請求項15] 電解質膜の両側に触媒層を有し、さらに前記触媒層の外側に、請求項１～１４のいずれかに記載のガス拡散電極基材を有する、膜電極接合体。

[請求項16] 請求項１５に記載の膜電極接合体の両側にセパレータを有する、燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/86(2006.01)i, *H01M4/96*(2006.01)i, *H01M8/02*(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)
H01M4/86, H01M4/96, H01M8/02, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-54111 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claim 1; paragraphs [0037] to [0042], [0057] (Family: none)	1-16
A	JP 2005-267902 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 1, 3; paragraphs [0015], [0030] to [0044] (Family: none)	1-16
A	JP 2011-233274 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claim 1; paragraphs [0033] to [0041] (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 April 2015 (30.04.15)	19 May 2015 (19.05.15)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054195

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-311181 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), claim 1; paragraphs [0035] to [0051] (Family: none)	1-16
A	WO 2011/010339 A1 (Toshiba Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), entire text & US 2012/0156587 A1	1-16
A	JP 2004-124267 A (Toray Industries, Inc.), 22 April 2004 (22.04.2004), claims 1, 4; paragraphs [0034] to [0068] (Family: none)	1-16
A	JP 2007-317435 A (Mitsubishi Electric Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims 1, 9; paragraphs [0025], [0035] to [0060]; fig. 2 (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５４１９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/86(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/02(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.　H01M4/86, H01M4/96, H01M8/02, 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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-54111 A（大日本印刷株式会社）2012.03.15,【請求項１】,【００３７】～【００４２】,【００５７】（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2005-267902 A（アイシン精機株式会社）2005.09.29,【請求項１】,【請求項３】,【００１５】,【００３０】～【００４４】（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2011-233274 A（日本バイリーン株式会社）2011.11.17,【請求項１】,【００３３】～【００４１】（ファミリーなし）	1-16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０４．２０１５	１９．０５．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　３６４１
渡部　朋也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-311181 A（三菱レイヨン株式会社）2008.12.25, 【請求項１】,【００３５】～【００５１】（ファミリーなし）	1-16
A	WO 2011/010339 A1（株式会社東芝）2011.01.27, 全文 & US 2012/0156587 A1	1-16
A	JP 2004-124267 A（東レ株式会社）2004.04.22, 【請求項１】,【請求項４】,【００３４】～【００６８】（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2007-317435 A（三菱電機株式会社）2007.12.06, 【請求項１】,【請求項９】,【００２５】,【００３５】～【００６０】,【図２】（ファミリーなし）	1-16