

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年5月26日(26.05.2017)



(10) 国際公開番号

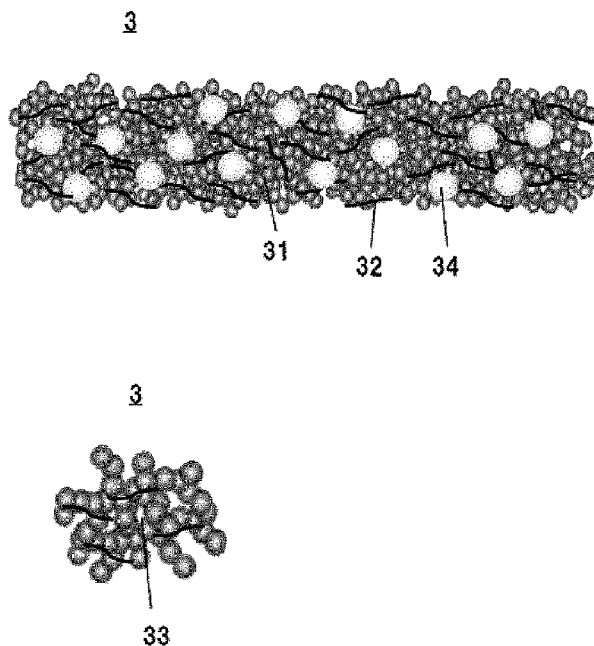
WO 2017/085901 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/004651
- (22) 国際出願日: 2016年10月21日(21.10.2016)
- (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 2015-226169 2015年11月19日(19.11.2015) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 川島 勉(KAWASHIMA, Tsutomu). 近藤 敬一(KONDOU, Keiichi). 庄司 昌史(SHOJI, Masashi). 小川 孝二(OGAWA, Koji).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA, Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続表有]

(54) Title: GAS DIFFUSION LAYER FOR FUEL CELL, METHOD FOR MANUFACTURING SAID LAYER, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用ガス拡散層及びその製造方法、膜電極接合体、並びに燃料電池



(57) Abstract: A gas diffusion layer used in a fuel cell, wherein the gas diffusion layer comprises a porous member having electroconductive particles and a polymer resin as main components, and the interior of the gas diffusion layer has pores measuring 0.01-0.05 μm and holes measuring 1-200 μm . A method for manufacturing a gas diffusion layer used in a fuel cell, wherein the method comprises: a kneading step for kneading electroconductive particles, a polymer resin, a pore-forming agent, a surfactant, and a dispersion solvent; a rolling step for rolling the kneaded product obtained by the kneading, and forming the rolled product into the form of a sheet; a firing step for firing the kneaded formed into a sheet, causing the pore-forming agent to sublimate so that holes are formed, and removing the surfactant and the dispersion solvent; and a re-rolling step for re-rolling the fired kneaded product and adjusting the thickness.

(57) 要約: 燃料電池に用いるガス拡散層であって、ガス拡散層は、導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とした多孔質部材で構成され、ガス拡散層の内部に、0.01 μm から0.05 μm の細孔と、1 μm から200 μm の空孔を有する、燃料電池用ガス拡散層を用いる。燃料電池に用いるガス拡散層の製造方法であって、導電性粒子と高分子樹脂と造孔剤と界面活性剤と分散溶媒とを混練する混練工程と、混練して得た混練物を圧延してシート状に成形する圧延工程とシート状に成形した混練物を焼成して、造孔剤を昇華させて空孔を形成するとともに、界面活性剤と分散溶媒を除去する焼成工程と、焼成した混練物を再圧延して厚さを調整する再圧延工程とを備える燃料電池用ガス拡散層の製造方法を用いる。

散層の製造方法であって、導電性粒子と高分子樹脂と造孔剤と界面活性剤と分散溶媒とを混練する混練工程と、混練して得た混練物を圧延してシート状に成形する圧延工程とシート状に成形した混練物を焼成して、造孔剤を昇華させて空孔を形成するとともに、界面活性剤と分散溶媒を除去する焼成工程と、焼成した混練物を再圧延して厚さを調整する再圧延工程とを備える燃料電池用ガス拡散層の製造方法を用いる。

WO 2017/085901 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

燃料電池用ガス拡散層及びその製造方法、膜電極接合体、並びに燃料電池 技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関する。特に、燃料電池に用いる膜電極接合体、膜電極接合体が備えるガス拡散層、及び、その製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池、例えば、高分子電解質型燃料電池は、電解質膜の一方の面を水素等の燃料ガスに、他方を酸素にそれぞれ暴露する。その結果、高分子電解質型燃料電池は、電解質膜を介した化学反応によって水を合成する。高分子電解質型燃料電池は、これによって生じる反応エネルギーを電気的に取り出すことを基本原理としている。

[0003] 高分子電解質型燃料電池の単電池は、膜電極接合体（以下、MEAと記述する）と、MEAの両面に配置された一对の導電性のセパレータとを有している。

[0004] MEAは、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、この電解質膜を挟む一对の電極層を備えている一对の電極層と、高分子電解質膜の両面に形成される白金族触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層と、当該触媒層上に形成され、集電作用とガス透過性と撥水性とを併せ持つガス拡散層と、を有している。

[0005] ガス拡散層は、セパレータから供給されるガスを触媒層に均一に供給する役割を果たすため、良好なガス透過性及びガス拡散性を備えていることが必要とされる。また、ガス拡散層は、触媒層とセパレータ間の電子の導電経路として、優れた導電性を有していることも必要とされる。このため、ガス拡散層には、炭素繊維不織布や、炭素繊維織布等の導電性多孔質基材が使用されている。

[0006] また、ガス拡散層には、触媒層で電池反応により生成した余剰な水分を速

やかにM E A系外に除去し、ガス拡散層の細孔を生成水で閉塞しない高い撥水性が求められている。そのため、ガス拡散層は、導電性多孔質基材をフッ素樹脂などで撥水処理したものを用いる。更に、ガス拡散層では、導電性多孔質基材の触媒層と接する側に、カーボン粉末とフッ素樹脂などの撥水性樹脂を主成分とする撥水層を設ける場合が多い。

[0007] このように、ガス拡散層では、導電性多孔質基材を撥水処理することで、ガス拡散層の細孔の生成水による閉塞を防止している。また、撥水層は、導電性多孔質基材よりも撥水性を高くすることで、触媒層で生成した余剰な水分を速やかにM E A系外に排出することが可能となる。

[0008] 特許文献1には、導電性多孔質基材に撥水層を形成したガス拡散層が開示されている。ガス拡散層は、炭素繊維からなる基材（例えば、ペーパー、織布、不織布）の表面に、カーボン材料（例えば、カーボンブラック、中空状カーボンファイバー）とフッ素樹脂からなる撥水層が形成されている。

[0009] また、特許文献2、3、4には、炭素繊維を基材として用いないガス拡散層が開示されている。

[0010] 特許文献2のガス拡散層は、導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とし、高分子樹脂よりも少ない重量の炭素繊維が添加された多孔質部材で構成されている。

[0011] 特許文献3のガス拡散層は、グラファイトとカーボンブラックと未焼成P T F Eと焼成P T F Eとを混合して構成されている。

[0012] 特許文献4のガス拡散層は、ホウ素修飾カーボンと炭素繊維とフッ素樹脂で構成されている。

[0013] 更に、特許文献5には、耐食性金属からなる原料粉末と発泡剤およびバインダーを含む発泡性スラリーを発泡成形することにより、互いに連通する複数の空孔を有する三次元網状構造の多孔質材によって構成されたガス拡散層が開示されている。

[0014] 特許文献6には、凹部と凸部とを有する撥水性の多孔質体において、凸部の最多分布する径が、凹部の最多分布する径に対して、大きいガス拡散層が

開示されている。

- [0015] 特許文献7、8には、ガス拡散層の細孔径の範囲を設定したガス拡散層が開示されている。特許文献7のガス拡散層は、細孔容積の高頻度ピークが細孔径10～30 μm の範囲に設定されている。また、特許文献8のガス拡散層は、平均細孔径が31～49 μm の範囲に設定されている。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開2003-197202号公報
特許文献2：WO2010-050219号公報
特許文献3：特開2003-187809号公報
特許文献4：特開2007-141783号公報
特許文献5：特許第5099017号公報
特許文献6：特許第5476694号公報
特許文献7：特開2005-267902号公報
特許文献8：特開2011-243314号公報

発明の概要

- [0017] 本発明を1つの例示である以下の実施の形態を用いて説明する。
- [0018] 実施の形態の燃料電池用ガス拡散層は、燃料電池に用いるガス拡散層であって、上記ガス拡散層は、導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とした多孔質部材で構成され、上記ガス拡散層の内部に、0.01 μm から0.05 μm の細孔と、1 μm から200 μm の空孔を有する、燃料電池用ガス拡散層である。
- [0019] ここで、「導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とした多孔質部材」とは、炭素繊維を基材とすることなく、導電性粒子と高分子樹脂のみで支持される構造（いわゆる自己支持体構造）を持つ多孔質部材を意味する。導電性粒子と高分子樹脂とで多孔質部材を製造する場合、例えば、後述するように界面活性剤と分散溶媒とを用いる。
- [0020] この場合、多孔質部材の製造工程中に、焼成により界面活性剤と分散溶媒

とを除去するが、十分に除去できずにそれらが多孔質部材中に残留することが有り得る。従って、「導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とした多孔質部材」とは、導電性粒子と高分子樹脂のみで支持される構造である限り、そのようにして残留した界面活性剤と分散溶媒が多孔質部材中に含まれてもよいことを意味する。また、本実施の形態の目的を達成できる範囲内であれば、導電性粒子と高分子樹脂と界面活性剤と分散溶媒以外の材料（例えば、炭素繊維など）が多孔質部材中に含まれてもよいことも意味する。

[0021] 本実施の形態によれば、導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とする多孔質部材の内部に、 $0.01\mu\text{m}$ から $0.05\mu\text{m}$ の細孔と、 $1\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ の空孔を形成することで、ガス透過性、水の排水性を大幅に改善し、燃料電池の発電性能を向上させることができる。

[0022] また、多孔質部材では、高価な炭素繊維基材に撥水層を形成する必要が無いため、燃料電池の低コスト化と工程の簡素化を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明の第1実施形態及び第2実施形態の高分子電解質型燃料電池スタックの概略図である。

[図2]図2は、本発明の第1実施形態の高分子電解質型燃料電池セルの断面図である。

[図3A]図3Aは、本発明の第1実施形態のガス拡散層の内部構造の模式図である。

[図3B]図3Bは、本発明の第1実施形態のガス拡散層の内部構造の拡大した模式図である。

[図4A]図4Aは、本発明の第1実施形態のガス拡散層の断面SEM写真図である。

[図4B]図4Bは、本発明の第1実施形態のガス拡散層の断面SEM写真図である。

[図5]図5は、本発明の第1実施形態のガス拡散層の変形例の内部構造の模式図である。

[図6]図 6 は、本発明の第 1 実施形態のガス拡散層の変形例の内部構造の模式図である。

[図7]図 7 は、本発明の第 1 実施形態のガス拡散層の製造方法を示す図である。

[図8]図 8 は、本発明の第 2 実施形態の高分子電解質型燃料電池セルの断面図である。

[図9A]図 9 A は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の内部構造の模式図である。

[図9B]図 9 B は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の内部構造の拡大した模式図である。

[図10A]図 1 0 A は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の断面写真図である。

[図10B]図 1 0 B は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の断面写真図である。

[図11]図 1 1 は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の変形例の内部構造の模式図である。

[図12]図 1 2 は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の変形例の内部構造の模式図である。

[図13]図 1 3 は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の変形例の模式図である。

[図14]図 1 4 は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の変形例の模式図である。

[図15]図 1 5 は、本発明の第 2 実施形態のガス拡散層の製造方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の実施の形態の説明に先立ち、前述の従来のガス拡散層の課題を簡単に説明する。

[0025] 特許文献 1 の方法によると、ガス拡散層では、炭素繊維の基材表面に撥水

層が設けられているために、電気抵抗増加の要因となり、発電時に I R ロスが発生し、電池性能低下の要因となる。また、ガス拡散層の撥水層の形成には、インク作製、塗工、乾燥、焼成と多くのプロセスが必要となる。また、炭素繊維の基材が高価格であるため、低コスト化が困難である。

[0026] また、特許文献 2、3、4 の方法によると、ガス拡散層では、カーボン粒子とバインダー樹脂が密に詰まっており、ガス透過性、水の排水性に課題がある。

[0027] 更に、特許文献 5 の方法によると、ガス拡散層の耐食性金属からなる原料粉末自体にはガス透過性がなく、そのため、空孔は互いに連通している必要がある。つまり、独立の空孔はガス透過性、水の排水性に寄与しないことになる。よって、ガス拡散層で、十分なガス透過性と水の排水性を得るためには、多数の空孔が必要となるが、発泡成形でつくられる空孔は平均孔径が 200～600 μm と大きい。このため、ガス拡散層において、導電性と排水性の両立が困難になる。

[0028] また、特許文献 6 の方法によると、ガス拡散層で、凹部の最多分布する径が小さいため、凹部におけるガス透過性、水の排出性が悪くなる。

[0029] 一方、特許文献 7、8 の方法によると、特許文献 1 と同様にガス拡散層として、炭素繊維の基材に撥水層が形成することで、平均細孔径を 10～50 μm にコントロールしている。参考として、特許文献 2、3、4 のカーボン粒子とバインダー樹脂では、細孔径は 1 μm で以下となる。よって、特許文献 7、8 の方法では、細孔径が大きく、撥水層が電気抵抗増加の要因となり、発電時に I R ロスが発生し、電池性能低下の要因となる。また、特許文献 7、8 の方法では、撥水層の形成には、インク作製、塗工、乾燥、焼成と多くのプロセスが必要となる。また、炭素繊維の基材が高価格であるため、低コスト化が困難である。

[0030] 従って、本実施の形態は上記課題を解決するものであり、高価な炭素繊維の基材を使用せず、十分なガス透過性、水の排水性と高い導電性を両立する燃料電池用ガス拡散層を提供することを目的とする。

[0031] 以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

[0032] (第1実施形態)

図1を用いて、実施形態にかかる燃料電池の基本構成について説明する。

図1は、実施形態にかかる高分子電解質型燃料電池スタックの概略斜視図である。なお、本実施形態は、高分子電解質型燃料電池に限定されるものではなく、種々の燃料電池に適用可能である。

[0033] 図1に示すように、燃料電池は、基本単位である電池セル10を複数枚積層し、集電板11、絶縁板12、端板13で両側から所定の荷重で締結したものである。

[0034] 集電板11は、ガス不透過性の導電性材料、例えば、銅、真鍮などが使用される。集電板11には、電流取り出し端子部が設けられており、発電時にここから電流を取り出す。

[0035] 絶縁板12は、絶縁性樹脂、例えばフッ素系樹脂、PPS樹脂などが使用される。

[0036] 端板13は、剛性の高い金属材料、例えば、鋼などが使用される。端板13は、複数枚積層された電池セル10と、集電板11と、絶縁板12とを図示しない加圧手段によって所定の荷重で締結、保持している。

[0037] 電池セル10を、図2で説明する。図2は、電池セル10の断面図である。

[0038] 電池セル10は、MEA20をアノード側セパレータ4a及びカソード側セパレータ4bで挟んで構成されている。

[0039] なお、アノード側セパレータ4a及びカソード側セパレータ4bをまとめて、以下、セパレータ4とする。他の構成要素も同様に、まとめて説明する場合は、a、bの記号を略する。

[0040] セパレータ4には、流体流路5が形成されており、アノード側セパレータ4aには、燃料ガス用の流体流路5が形成されており、カソード側セパレータ4bには、酸化剤ガス用の流体流路5が形成されている。セパレータ4には、カーボン系、金属系の材料を用いることができる。

- [0041] 流体流路 5 は溝部であり、その周囲はリブ部 6 である。
- [0042] M E A 2 0 では、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜 1 の両面に、アノード触媒層 2 a とカソード触媒層 2 b（合わせて触媒層 2 とする）とが形成されており、更にその外側に、アノード側ガス拡散層 3 a、カソード側ガス拡散層 3 b とが配置されている。
- [0043] 高分子電解質膜 1 は、パーフルオロカーボンスルホン酸重合体を用いられるが、プロトン導電性を有すれば、特に限定されるものではない。
- [0044] 触媒層 2 は、白金等の触媒粒子を担持した炭素材料と高分子電解質とを含む層を用いることができる。
- [0045] <ガス拡散層 3>
- 次に、図 3 A、図 3 B を用いて、実施形態にかかるガス拡散層 3 の構成について詳細に説明する。なお、図 3 A、図 3 B では、導電性粒子 3 1 は、細孔 3 3、空孔 3 4 で切れているように見えるが、場所によりそのように見えているに過ぎない。このことは、図 5、図 6、図 9 A、図 9 B、図 1 1、図 1 2、図 1 3、図 1 4 でも同様である。
- [0046] 図 3 A は、ガス拡散層 3 の内部構造の図である。図 3 B は、ガス拡散層 3 の拡大内部構造の図である。
- [0047] ガス拡散層 3 は、導電性粒子 3 1 と高分子樹脂 3 2 とを主成分とし、内部に $0.01\ \mu\text{m}$ から $0.05\ \mu\text{m}$ の細孔 3 3 と、 $1\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ の空孔 3 4 とを有している。
- [0048] 導電性粒子 3 1 は、例えば、カーボンブラック、グラファイト、活性炭などのカーボン材料が使用できる。これらの中でも、高い導電性と細孔容積が大きいカーボンブラックを使用するのが好ましい。また、カーボンブラックとして、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、バルカンが使用できる。これらの中でも、不純物量が少ないアセチレンブラック、あるいはアセチレンブラックを主成分とし、導電性の高いケッチェンブラックを 5 ～ 50 w t % 添加したものを使用するのが好ましい。
- [0049] 高分子樹脂 3 2 は、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、F E P（

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)、P V D F (ポリビニリデンフルオライド)、E T F E (テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体)、P C T F E (ポリクロロトリフルオロエチレン)、P F A (ポリフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)などがあげられる。これらの中でも高分子樹脂32としては、耐熱性、撥水性、耐薬品性の観点から、P T F Eを使用することが好ましい。P T F Eの原料形態として、ディスパージョン、粉末状などがあげられる。それらの中でもディスパージョンが分散性に優れるため、好ましい。

[0050] 高分子樹脂32は、導電性粒子31同士を結着するバインダーとしての機能を有する。また、高分子樹脂32は、撥水性を有するため、ガス拡散層3内部の細孔33や空孔34に水が滞留し、ガス透過を阻害することを防ぐ役割も有する。

[0051] ガス拡散層3の内部には、0.01 μm から0.05 μm の細孔33と、1 μm から200 μm の空孔34を有している。

[0052] <細孔33>

0.01 μm から0.05 μm の細孔33は、導電性粒子31間の隙間により生成される。導電性粒子31がカーボンブラックの場合、カーボンブラックの1次粒子間の隙間に相当する細孔33が生成される。カーボンブラックの平均1次粒子径は0.02 μm から0.04 μm 程度なので、カーボンブラック同士を充填したときに出来る細孔は、0.01 μm から0.05 μm の大きさとなる。

[0053] また、0.01 μm よりも小さい細孔は、水分子が通りにくくなり、結果として水の排出性が悪くなって、フラッドイングによる電池性能の低下を引き起こす。

[0054] 一方、0.05 μm よりも細孔が大きくなると、カーボンブラック同士の距離が離れるため、導電性が低下し、電池性能の低下を引き起こす。

[0055] これらの細孔33は、ガス拡散層3内部全体に分布し、ガスの拡散や水・水蒸気の排水経路として機能している。なお、細孔径は、水銀圧入法により

測定することができる。

[0056] <空孔34>

1 μm から200 μm の空孔34は、ガス拡散層3内部に点在している。空孔34は、独立孔でも連通孔でも良い。空孔34は、ガス拡散層3内部に点在することで、0.01 μm から0.05 μm の細孔33だけでは、不十分なガスの拡散、水・水蒸気の排水を飛躍的に向上させることができる。

[0057] 空孔34の大きさが1 μm よりも小さくなると、ガスや水、水蒸気が細孔33を通る距離が長くなるため、十分なガス拡散性、水、水蒸気の排水性が得られなくなる。

[0058] 一方、空孔34の大きさが200 μm よりも大きくなると、空孔34による導電性の低下と強度の低下が著しくなり、電池性能の低下やガス拡散層の破損が生じる。

[0059] 空孔34の大きさが2、1 μm から200 μm の大きさの空孔34は、ガス拡散層の断面積における面積比率が、0.5%以上5%以下である。

[0060] 空孔34の面積比率が、0.5%よりも小さいと、ガス拡散性、水の排水性はほとんど向上しない。

[0061] 空孔34の面積比率が5%よりも大きくなると、ガス拡散層の導電性が悪くなり、結果として電池性能を低下させる。

[0062] <面積比率の算出方法>

ここで、ガス拡散層3の断面積における面積比率の算出方法について述べる。ガス拡散層3の断面を切断し、断面を研磨した後、SEMあるいは顕微鏡で断面写真を撮る。断面写真の1 μm から200 μm の空孔を画像処理ソフトで抽出し、全断面積に対する空孔の面積比から算出することができる。

[0063] 図4Aは、ガス拡散層3の断面SEM写真、図4Bは、ガス拡散層3の断面SEMの拡大写真である。導電性粒子31と、0.01 μm から0.05 μm の細孔33と、1 μm から200 μm の空孔34とが確認できる。なお、高分子樹脂32は、微細な繊維状となっており、SEM観察時の電子線によりダメージを受けて観察されていない。

[0064] <ガス拡散層 3 の変形例>

図 5 と図 6 は、図 3 に示したガス拡散層 3 の変形例を示す内部構造の図である。

[0065] 図 5 は、ガス拡散層 3 の内部構造の図である。図 5 で、ガス拡散層 3 内部の空孔 34 の径が、ガス拡散層 3 の面方向（高分子電解質膜 1 と平行方向）と厚み方向で、面方向の径の方が大きい。空孔 34 の面方向の径が大きいことで、特に、流体流路 5 からリブ部 6 へのガス拡散性が向上するとともに、リブ部 6 の下で生じた生成水も空孔 34 を通して面方向に移動し、ガス流路 5 へすみやかに排出される。

[0066] ここで、面方向の径は、厚み方向の径よりも、1.5 倍以上大きいことが好ましい。その理由として、ガス拡散層 3 の厚み $100\ \mu\text{m}$ から $400\ \mu\text{m}$ に対して、リブ部 6 の幅は一般的に $300\ \mu\text{m}$ から $1000\ \mu\text{m}$ 程度であり、厚み方向のガス拡散経路、水の排出経路に対して、面方向のガス拡散経路、水の排出経路の距離が長い。そのため、厚み方向の径に対して面方向の径が 1.5 倍以上大きいことで、面方向へのガス拡散性、水の排出性が向上し、電池性能も向上する。

[0067] なお、面方向は、ガス拡散層 3 の圧延方向である。下記に示すが、ガス拡散層 3 を作製時、ペーストを圧延する。圧延時の圧延面が、面方向である。

[0068] 図 6 は、別の変形例のガス拡散層 3 の内部構造図である。ガス拡散層 3 に、基材として成立しない重量の炭素繊維 35 を添加したものである。ここで、基材として成立しないとは、基材として独立した形状（単独で基材とならない）とならない重量である。

[0069] 炭素繊維 35 の重量としては、 $20\ \text{wt}\%$ 以下、高分子樹脂 32 は $10\ \text{wt}\%$ 以上 $20\ \text{wt}\%$ 以下とすることで、ガス拡散層 3 の抵抗を低減することが可能となる。

[0070] 炭素繊維 35 としては、気相成長法炭素繊維、ミルドファイバー、カットファイバー、チョップファイバーなどが使用できる。これらの中でも、気相成長法炭素繊維が、繊維径が細いため、高分子樹脂 32 のバインダー効果を

阻害しないので好ましい。

[0071] <ガス拡散層3の多孔度>

ガス拡散層3の多孔度は、60%以上80%以下あることが好ましい。多孔度が60%より低くなると、ガスの拡散、水の排出経路が減少し、フラッシングによる電池性能が低下する。一方、多孔度が80%より大きくするためには、高分子樹脂32の添加量を下げることが必要であり、そのためガス拡散層3の強度が弱くなってしまう。

[0072] ここで、ガス拡散層3の多孔度の算出方法について説明する。

[0073] まず、ガス拡散層3を構成する各材料の真密度と組成比率から、製造したガス拡散層3の見かけ真密度を算出する。

[0074] 次に、製造したガス拡散層3の重量、厚さ、縦横寸法を測定して、製造したガス拡散層3の密度を算出する。

[0075] 次に、 $\text{多孔度} = (\text{ガス拡散層3の密度}) / (\text{見かけ真密度}) \times 100$ の式に、前記算出したガス拡散層3の密度及び見かけ真密度を代入し、多孔度を算出する。

[0076] <ガス拡散層3のガス透過性>

ガス拡散層3のガス透過性は、ガーレー数が100sec以下であることが好ましい。ガーレー数が100secより大きいとガス透過性、水の排出性が不十分となり、電池性能が低下する。

[0077] ここで、ガーレー数に関して説明する。試験の原理は外筒の油に浮かぶ内筒の自重によって空気を圧縮し、この空気が試験片を透過する。内筒は徐々に降下するので、100mLの空気が透過するのに要する時間を測定し、ガーレー数とする。ここで、空気が透過するサンプルの面積は、 6.42 cm^2 である。

[0078] <ガス拡散層3の引張破断強度>

ガス拡散層3の引張破断強度は、 0.05 N/mm^2 以上であることが好ましい。引張破断強度が 0.05 N/mm^2 より小さいと自立膜として取り扱うことが困難になる。多孔質部材の引張破断強度は、 0.05 N/mm^2 以上で

、炭素繊維を基材とすることなく、導電性粒子と高分子樹脂のみで支持される自立膜が好ましい。

[0079] <ガス拡散層 3 の厚み>

ガス拡散層 3 の厚みは、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $400\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚みが $100\mu\text{m}$ よりも薄くなると強度が弱くなり、自立膜として取り扱うことが困難になる。また、 $400\mu\text{m}$ よりも厚くなると、抵抗が高くなり、電池性能が低下する。

[0080] <拡散層 3 の製造方法>

次に、本発明の第 1 実施形態にかかるガス拡散層 3 の製造方法について図 7 を用いて説明する。

[0081] ステップ 1 では、導電性粒子と高分子樹脂と造孔剤と界面活性剤と分散溶媒とを混練する。具体的には、導電性粒子としてのカーボン材料と、造孔剤、界面活性剤、分散溶媒を投入し、攪拌、混練する。上記材料が均一に分散された後に、高分子樹脂材料を投入し、再度、均一に分散させ、混練物を得る。

[0082] ステップ 2 では、混練物を圧延しながら、シート状に伸ばしていく。

[0083] ステップ 3 では、シート状に伸ばした混練物を焼成して、前記混練物中から、界面活性剤、分散溶媒を除去するとともに、造孔剤が昇華することで、シート状の混合物内部に空孔を形成する。

[0084] ステップ 4 では、界面活性剤と分散溶媒を除去したシート状の混練物をロールプレス機で再圧延し厚さを調整する。

[0085] これにより、本発明の第 1 実施形態にかかるガス拡散層 3 を製造することができる。

[0086] (ステップ 1)

ステップ 1 の造孔剤として、高分子樹脂の融点以下で昇華するもの、例えば、フマル酸が使用できる。フマル酸の粒径として、 $1\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $10\sim100\mu\text{m}$ のものを使用できる。フマル酸は、白色結晶性の粉末で、カルボキシ基を持つが、水に溶けにくい性質をもつ。また、加熱す

ると、280～300℃で昇華する。

[0087] ステップ1で、導電性粒子と高分子樹脂にフマル酸を5wt%から30wt%添加した混練物を作製し、ステップ2で混練物をシート化し、ステップ3で混練物を300℃以上の温度で焼成する。この焼成で、ガス拡散層3からフマル酸を昇華させ、その際にガス拡散層3の内部に空孔を形成する。そして、ステップ4で、シート状の混練物の厚みを調整し、ガス拡散層3を得ることができる。

[0088] ステップ1の材料の混練には、プラネタリーミキサー、ハイブリッドミキサー、ニーダー、ロールミルなどを使用することができる。この混練工程では、高分子樹脂に加わるせん断力が、その後のシートの成形性、強度に影響する。一般に、せん断力が高いほど、高分子樹脂が繊維化し、導電性粒子同士の結着性が増し、ガス拡散層3の強度が向上する。しかしながら、せん断力が高すぎると、高分子樹脂の繊維化が進みすぎて、硬い団子状になって、圧延によってシート状に成形できなくなる。そのため、導電性粒子と造孔剤、界面活性剤、分散溶媒だけで、先に混練、分散させた後で、最後に高分子樹脂を投入し、高分子樹脂が均一に分散された段階で混練を終えるのが好ましい。

[0089] (ステップ2)

ステップ2の圧延には、ロールプレス機を使用することができる。ロールプレスの条件として、0.001ton/cm²から4ton/cm²で1回または複数回圧延することで、高分子樹脂を繊維化し、強度のあるガス拡散層3を得ることができる。

[0090] (ステップ3)

ステップ3の焼成では、IR炉（赤外線炉）、熱風乾燥炉を使用することができる。焼成温度は、造孔剤が昇華する温度よりも高く、高分子樹脂が融解する温度よりも低い温度を使用する。焼成温度が造孔剤の昇華する温度よりも低い場合、ガス拡散層3内部に造孔剤が残留し、ガス透過性、水の排出性が向上しない。また、高分子樹脂の融点よりも高い温度の場合、高分子樹脂

脂が融解し、ガス拡散層 3 の強度が低下してしまう。例えば、造孔剤がフマル酸、高分子樹脂が P T F E の場合、焼成温度は、310～340℃が好ましい。

[0091] (ステップ 4)

ここで、ステップ 4 で、シート状の混練物をロールプレス機で再圧延する際に、プレス圧力を高くすることで、ガス拡散層 3 内部の空孔の径を、ガス拡散層 3 の面方向と厚み方向で、面方向の径の方が大きくすることができる。

[0092] また、ステップ 4 で、シート状の混練物をロールプレス機で再圧延することで、シート状の混練物が圧延方向 (MD 方向) に延伸し、その結果、空孔の径がガス拡散層 3 の圧延方向 (MD 方向) と垂直方向 (TD 方向) で、圧延方向 (MD 方向) の径が大きくすることができる。

[0093] ステップ 4 の再圧延には、ロールプレス機を使用することができる。ロールプレスの条件として、0.01 t o n / c m² から 4 t o n / c m² で、1 回または複数回再圧延することで、ガス拡散層 3 の厚み、多孔度を調整する。

[0094] これまで示した例のように、本発明は上記第 1 実施形態に限定されるものではなく、その他種々の態様で実施可能である。

[0095] (第 2 実施形態)

本発明の第 2 実施形態にかかる燃料電池について説明する。ガス拡散層 3 が、第 1 実施形態 1 と異なる。第 2 実施形態のガス拡散層 3 が前記第 1 実施形態のガス拡散層 3 と異なる点は、ガス拡散層 3 の一方の表面に流体流路 5 が形成されている点である。それ以外の点については、前記第 1 実施形態と同様であるので、重複する説明は省略し、主に相違点について述べる。

[0096] 第 2 実施形態にかかる燃料電池の基本構成は、第 1 実施形態と同様であるので、説明は省略する。説明しない事項は、実施の形態 1 と同様である。

[0097] 次に、第 2 実施形態にかかる電池セル 10 の構成について詳細に説明する。図 8 は、電池セル 10 の断面図である。

[0098] 電池セル10は、第1実施形態と同様に、MEA20をアノード側セパレータ4a及びカソード側セパレータ4bで挟んで構成されている。第1実施形態と異なるのは、流体流路5がセパレータ4ではなく、ガス拡散層3側に形成されている点である。図8のとおり、セパレータ4のガス拡散層3と当接する面はフラットな面で、流体流路5は形成されていないが、ガス拡散層3のセパレータ4と当接する面に、流体流路5が形成されている。

[0099] 流体流路5は、深さが、ガス拡散層3の厚みの40～80%、流体流路5の幅は、0.1mm～1.0mm、リブ幅と流路幅の比は、1:0.8～1:1.2であるのが好ましい。

[0100] 次に、第2実施形態にかかるガス拡散層3を図9A、図9Bで説明する。図9Aは、第2実施形態のガス拡散層の内部構造の模式図である。図9Bは、第2実施形態のガス拡散層の内部構造の拡大した模式図である。

[0101] 図9Aと図9Bに示す内部構造の図の通り、導電性粒子31と高分子樹脂32とを主成分とした多孔質部材で構成され、ガス拡散層3の一方の表面に流体流路5が形成されている。さらに、ガス拡散層3の内部に、0.01μmから0.05μmの細孔33と、1μmから200μmの空孔34を有するものである。

[0102] ガス拡散層3の流体流路5面のリブ部6はセパレータ4の表面と当接し、電氣的に接続されている。また、流体流路5面と反対側の面は触媒層と当接している。燃料ガスや酸化剤ガスは、前記流体流路5を流れ、ガス拡散層3の細孔33、空孔34を通して、触媒層へ拡散される。

[0103] 図10Aは、ガス拡散層3の断面写真、図10Bはガス拡散層3の断面の拡大写真である。ガス拡散層3は、導電性粒子31と、0.01μmから0.05μmの細孔33と、1μmから200μmの空孔34と、流体流路5と、流体流路5面のリブ部6とを有する。なお、高分子樹脂32は、微細な繊維状となっており、SEM観察時の電子線によりダメージを受けて観察されていない。

[0104] <変形例>

図 1 1 から図 1 4 は、図 9 のガス拡散層 3 の変形例であり、ガス拡散層 3 の内部構造図である。

[0105] 図 1 1 では、図 9 のガス拡散層 3 内部の空孔 3 4 の径が、ガス拡散層の面方向と厚み方向で、面方向の径の方が大きい。空孔の面方向の径が大きいことで、特に、流体流路 5 のリブ部 6 へのガス拡散性が向上するとともに、リブ下で生じた生成水も空孔を通して面方向に移動し、ガス流路へすみやかに排出される。

[0106] なお、面方向は、ガス拡散層 3 の圧延方向である。下記に示すが、ガス拡散層 3 を作製時、ペーストを圧延する。圧延時の圧延面が、面方向である。

[0107] 図 1 2 では、ガス拡散層 3 内部の空孔 3 4 は、流体流路 5 の下部とリブ部 6 で、リブ部 6 の方が空孔 3 4 の比率が大きい。流体流路 5 を流れる燃料ガスあるいは酸化剤ガスは、リブ部 6 の空孔を通して、ガスの拡散しにくいリブ部 6 の触媒まで拡散する。一方、流体流路 5 の下部は、空孔 3 4 が少ないため、空孔 3 4 による抵抗の増加を抑えることができる。

[0108] 図 1 3 では、ガス拡散層 3 内部の空孔 3 4 は、リブ部 6 のみに存在し、流体流路 5 の下部には、空孔 3 4 は存在しない。よって、流体流路 5 の下部の導電性が犠牲にならず、リブ部 6 のガス拡散向上と、流体流路 5 の下部の高い導電性を両立させることができる。

[0109] 図 1 4 では、ガス拡散層 3 に、基材として成立しない重量の炭素繊維 3 5 を添加したものである。炭素繊維 3 5 の重量としては、20 wt %以下、高分子樹脂 3 2 は10 wt %以上20 wt %以下とすることで、ガス拡散層 3 3 a、3 b の抵抗を低減することが可能となる。

[0110] <製造方法>

次に、第 2 実施形態にかかるガス拡散層 3 の製造方法について説明する。記載しない事項は第 1 実施形態の製法と同様である。図 1 5 に、ガス拡散層 3 の製造フローを示す。

[0111] ステップ 1 5 で、第 1 実施形態の製造方法で作製したガス拡散層 3 に、凹凸のついた金型を押圧して、流体流路 5 を形成する。これにより、本発明の

第2実施形態にかかるガス拡散層3を製造することができる。

[0112] ステップ15は、上記方法に限定されるものではない。例えば、凹凸のついたロールに第1実施形態の製造方法で作成したガス拡散層3を通して、流体流路5を形成することもできる。

[0113] また、ステップ15において、凹凸のついた金型を押圧し、金型の凸部の空孔を潰すことで、流体流路5の溝部とリブ部6で、リブ部6の空孔の比率を高くすることが可能となる。

[0114] 更に、ステップ15において、金型の押圧を更に高くすることで、金型の凸部の空孔をすべて潰して、流体流路5のリブ部6のみに空孔を有するガス拡散層3が製造できる。

実施例

[0115] 以下、本発明の実施例について説明する。各材料は以下のものを使用した。

[0116] [導電性粒子]アセチレンブラック（電気化学工業製、デンカブラック粉状品）、ケッチェンブラック（ライオン製 ECP300）、人造黒鉛（SECカーボン製、SGPグレード、平均粒子径30 μ m）

[炭素繊維]VGCF（昭和電工製、VGCF-H）

[フッ素系樹脂]PTFEディスパージョン（ダイキン製）

[造孔剤]フマル酸（日本触媒製、粒子径50～200 μ m）

[ガス透気度試験機]ガーレー式デンソメータ（東洋精機製）

（実施例1～6）

ガス拡散層3の組成比は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、人造黒鉛、VGCF、PTFE、フマル酸（造孔剤）を表1に示す組成比とした。第1実施形態の製造方法によって、厚み200 μ mの上記組成比のガス拡散層3を作製した。

[0117] 作製したガス拡散層3の多孔度、平均細孔径、1 μ mから200 μ m径の空孔の個数、全面積に対する空孔の面積比、ガス透過性（ガーレー数）、厚み方向の抵抗を測定した。

[0118] その結果を表 1 に示す。

[0119] (比較例 1 ～ 6)

比較例 1 ～ 4 は、実施例 1 ～ 4 に対して、フマル酸を添加せずに、同様の製造方法で厚み 200 μm のガス拡散層 3 を作製した。また、比較例 5、6 は、実施例 5、6 に対して、それぞれ造孔剤の添加量を少なく、あるいは多くして、同様の製造方法で厚み 200 μm のガス拡散層 3 を作製した。作製したガス拡散層 3 の多孔度、平均細孔径、1 μm から 200 μm 径の空孔の個数、全面積に対する空孔の面積比、ガス透過性（ガーレー数）、厚み方向の抵抗を測定した。

[0120] その結果を表 1 に示す。

[0121] ここで、多孔度、平均細孔径、空孔の個数、全面積に対する空孔の面積比、ガス透過性（ガーレー数）、厚み方向の抵抗の好ましい範囲とその理由を以下に示す。上記特性がすべて好ましい範囲内にあるものを○、範囲外のものがある場合を×として表示する。

[0122] [多孔度]

多孔度の好ましい範囲は 60% ～ 80% である。その理由は以下である。

[0123] 多孔度が 60% より低くなると、ガスの拡散、水の排出経路が減少し、フラiddiing による電池性能が低下する。一方、多孔度が 80% より大きくするためには、高分子樹脂 32 の添加量を下げることが必要であり、そのためガス拡散層 3 の強度が弱くなってしまう。

[0124] [平均細孔径]

平均細孔径の好ましい範囲は、0.01 μm ～ 0.05 μm である。その理由は以下である。

[0125] 空孔 34 の大きさが 1 μm よりも小さくなると、ガスや水、水蒸気が細孔 33 を通る距離が長くなるため、十分なガス拡散性、水、水蒸気の排水性が得られなくなる。一方、空孔 34 の大きさが 200 μm よりも大きくなると、空孔 34 による導電性の低下と強度の低下が著しくなり、電池性能の低下やガス拡散層 3 の破損が生じる。

[0126] [空孔の個数]

空孔の個数の好ましい範囲は、 $10\text{個}/0.1\text{mm}^2 \sim 80\text{個}/0.1\text{mm}^2$ である。その理由は以下である。

[0127] 空孔の個数が、 $10\text{個}/0.1\text{mm}^2$ より少ないと、十分なガス透過性が得られない。また、 $80\text{個}/0.1\text{mm}^2$ よりも多くなると、導電性が悪くなり、電池性能が低下する。

[0128] [全面積に対する空孔の面積比]

全面積に対する空孔の面積比の好ましい範囲は、 0.5% 以上である。その理由は以下である。

[0129] 全面積に対する空孔の面積比が 0.5% より小さくなると、十分なガス透過性が得られない。

[0130] [ガーレー数]

ガーレー数の好ましい範囲は、 100mL に対して 100sec 以下である。その理由は以下である。

[0131] ガーレー数が 100sec より大きいとガス透過性、水の排出性が不十分となり、電池性能が低下する。

[0132] [厚み方向抵抗]

厚み方向抵抗の好ましい範囲 $15\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ より小さい。その理由は以下である。

[0133] 厚み方向の抵抗が $15\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ より大きくなると、抵抗過電圧が高くなり、電池性能が低下する。

[0134]

[表1]

	ガス拡散層の組成					造孔剤の添加量 (%)	多孔度 (%)	平均細孔径 (μm)	空孔の個数 (/0.1mm ²)	全面積に対する空孔の面積比 (%)	ガーレー数 (sec/100mL)	厚み方向抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	合否
	AB (%)	KB (%)	人造黒鉛 (%)	V G C F (%)	P T F E (%)								
実施例1	75	0	10	0	15	20	70	0.039	42	2.5	27	11.5	○
実施例2	65	0	10	10	15	20	70	0.038	46	2.8	25	8.5	○
実施例3	75	0	0	10	15	20	75	0.037	43	2.6	30	13.0	○
実施例4	50	15	0	15	20	20	75	0.030	46	2.8	21	9.0	○
実施例5	75	0	10	0	15	8	69	0.039	13	0.5	98	10.5	○
実施例6	75	0	10	0	15	30	74	0.039	65	5.0	4	14.0	○
比較例1	75	0	10	0	15	0	68	0.038	2	0.1	330	10.0	×
比較例2	65	0	10	10	15	0	68	0.038	4	0.2	330	7.5	×
比較例3	75	0	0	10	15	0	73	0.036	3	0.1	380	12.0	×
比較例4	50	15	0	15	20	0	73	0.029	5	0.2	310	8.0	×
比較例5	75	0	10	0	15	5	68	0.039	9	0.3	190	9.8	×
比較例6	75	0	10	0	15	35	81	0.039	85	6.0	2	21	×

[0135] (実施例1～4)

表1に示すとおり、実施例1～4のガス拡散層3は、比較例1～4のガス拡散層3に対して、造孔剤を添加することで、ガス拡散層3内部に空孔を形成されている。そのため、厚み方向の抵抗はガス拡散層3内部の空孔の影響で少し高くなっているが、ガーレー数が1桁低くなっており、ガス透過性が大幅に向上していることが確認できた。

[0136] (実施例5, 6)

実施例5、6と比較例5、6のガス拡散層3との比較から、造孔剤の添加量が少ないと、空孔の個数、空孔の面積比が小さくなる。そのため、抵抗は低くなるが、ガーレー数が大きくなり、ガス透過性が悪くなっていることがわかる。また、造孔剤の添加量が多くなると、空孔の個数、空孔の面積比が大きくなる。そのため、ガーレー数は小さくなり、ガス透過性が向上するが、抵抗が高くなることが確認できた。

[0137] (実施例7～11)

実施例7～11では、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、人造黒鉛、V G C F、P T F E、フマル酸を、表2に示す組成比で、ガス拡散層3を作製した。第2実施形態の製造方法によって、長さ60mm、幅60mm

、厚み $300\mu\text{m}$ 、溝深さ $200\mu\text{m}$ 、溝幅（流路の幅） $400\mu\text{m}$ で、片面にリブ幅：溝幅（流路の幅）＝ $1:1$ の寸法の流体流路5を形成したガス拡散層3を作製した。

[0138] 作製したガス拡散層3の、 $1\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ の空孔の面積比、リブ部6の空孔の面積比、流体流路5下部の空孔の面積比を測定した。

[0139] 次に、高分子電解質膜（デュポン製Nafion112）の両側に白金担持カーボンと電解質溶液の混合物をスプレー法により塗工、乾燥した。更に、その外側に上記の通り、流体流路5を形成したガス拡散層3を、平坦面を触媒層側にして重ね、面圧 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 120°C でホットプレスした。その結果、MEAが作製された。

[0140] このMEAの外側に、厚さ 0.3mm の平板状のカーボン板（東海カーボン製）と金メッキした真ちゅう製の集電板11とを配置し、締結力 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ で締結して、燃料電池を作製した。

[0141] この燃料電池を、セル温度 80°C 、アノード側に露点 70°C 、燃料ガストイキ 1.5 （電池反応における理論上の燃料消費量に対する燃料供給量の比率）の水素ガス、カソード側に露点 70°C 、酸化剤ガストイキ 1.8 の空気を供給し、 70kPa の加圧下で発電試験を行った。出力密度は IV 試験のなかでの最高値を取った。また、ガス拡散性を評価するため、電流密度 $1.7\text{A}/\text{cm}^2$ での過電圧分離を行い、拡散過電圧抵抗過電圧を算出した。その結果を表2に示す。

[0142] （比較例7～10）

実施例7～10に対して、造孔剤のフマル酸を添加せずに、同様の製造方法で、厚み $300\mu\text{m}$ 、溝深さ $200\mu\text{m}$ 、溝幅（流路の幅） $400\mu\text{m}$ で、リブ幅：溝幅（流路の幅）＝ $1:1$ の寸法の流体流路5を有するガス拡散層3を作製した。

[0143] 実施例4～8と同様に燃料電池を作製し、同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

[0144] ここで、全面積に対する空孔の面積比、リブ部6の空孔の面積比、流路下

部の空孔の面積比、出力密度、拡散過電圧、抵抗過電圧の好ましい範囲とその理由を記載し、すべて好ましい範囲内にあるものを○、範囲外のものがある場合を×として表示する。

[0145] [空孔の面積比]

空孔の面積比の好ましい範囲は、0.5%以上である。その理由は以下である。

[0146] 全面積に対する空孔の面積比が0.5%より小さくなると、十分なガス透過性が得られない。

[0147] [リブ部6の空孔の面積比]

リブ部6の空孔の面積比の好ましい範囲は、0.5%以上である。その理由は以下である。

[0148] リブ部6の空孔の面積比が0.5%より小さくなると、十分なガス透過性が得られない。

[0149] [流路下部の空孔の面積比]

流路下部の空孔の面積比の好ましい範囲は、5.0%以下である。その理由は以下である。

[0150] 流路下部のガス拡散層3の厚みは、リブ部6に比べて薄いため、ガス拡散性よりも高い導電性が求められる。そのため、流路下部の空孔の面積比が5.0%よりも大きくなると、導電性が悪くなり、電池性能が低下する。

[0151] [出力密度]

出力密度の好ましい範囲は、 0.9 W/cm^2 以上である。その理由は以下である。

[0152] 理由：出力密度が 0.9 W/cm^2 よりも小さくなると、燃料電池の発電効率が低下するとともに、大量の熱が発生し、高い冷却能力が必要となる。

[0153] [拡散過電圧]

[拡散過電圧の好ましい範囲は、 0.110 V （電流密度 1.7 A/cm^2 ）以下である。その理由は以下である。

[0154] 理由：拡散過電圧が 0.110 V より大きくなると、燃料電池の発電効率

が低下する。

[0155] [抵抗過電圧]

抵抗過電圧の好ましい範囲は、0.15 V（電流密度1.7 A/cm²）以下である。その理由は以下である。

[0156] 抵抗過電圧が0.15 Vよりも大きくなると、燃料電池の発電効率が低下する。

[0157] [表2]

	ガス拡散層の組成					造孔剤の添加量(%)	空孔の面積比(%)	リブ部の空孔の面積比(%)	流路下部の空孔の面積比(%)	出力密度(W/cm ²)	拡散過電圧(V)	抵抗過電圧(V)	合否
	AB(%)	KB(%)	人造黒鉛(%)	VCFC(%)	PTFE(%)								
実施例7	75	0	10	0	15	20	1.6	2.8	0.9	0.90	0.102	0.13	○
実施例8	65	0	10	10	15	20	1.9	3.1	1.1	0.92	0.095	0.12	○
実施例9	75	0	0	10	15	20	1.6	2.7	0.9	0.95	0.098	0.13	○
実施例10	50	15	0	15	20	20	2.0	3.2	1.2	1.00	0.088	0.11	○
実施例11	75	0	10	0	15	15	1.2	2.0	0	0.92	0.098	0.11	○
比較例7	75	0	10	0	15	0	0.05	0.1	0	0.78	0.113	0.13	×
比較例8	65	0	10	10	15	0	0.14	0.2	0	0.80	0.115	0.12	×
比較例9	75	0	0	10	15	0	0.08	0.1	0	0.82	0.118	0.13	×
比較例10	50	15	0	15	20	0	0.14	0.2	0	0.85	0.111	0.11	×

[0158] 以上の結果より、実施例7～11のガス拡散層3を用いた燃料電池は、比較例7～10のガス拡散層3を用いた燃料電池よりも出力密度が高い。過電圧分離の結果をみると、拡散過電圧が低下していることから、ガス拡散層3内部の空孔、特にリブ部6の空孔によって触媒層へのガス拡散と水の排出性が向上していることが確認できた。

[0159] また、実施例11のガス拡散層3では、流路下部の空孔を無くすことで流路下部の抵抗増加を抑制することができる。その結果、発電時の抵抗過電圧が低下し、出力密度を向上させるが出来る。

[0160] 上記の通り、流体流路5を形成したガス拡散層3内部に空孔を形成することで、ガス拡散性、水の透過性が向上して、拡散過電圧が低下し、出力密度が向上することが確認できた。また、流路下部の空孔は無くても、リブ部6に空孔を有することで、拡散過電圧が低下し、出力密度が向上していることが確認できた。

[0161] (全体として)

なお、実施の形態 1 と 2 とは、組み合わせることができる。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明の燃料電池用ガス拡散層 3 は、燃料電池の発電性能の向上と、低コスト化の両方を実現することが可能となり、家庭用コージェネレーションシステム、自動車用燃料電池、モバイル用燃料電池、バックアップ用燃料電池などの用途にも適用できる。

符号の説明

- [0163]
- 1 高分子電解質膜
 - 2 a アノード触媒層
 - 2 b カソード触媒層
 - 3 a アノード側ガス拡散層
 - 3 b カソード側ガス拡散層
 - 4 a アノード側セパレータ
 - 4 b カソード側セパレータ
 - 5 流体流路
 - 6 リブ部
 - 10 電池セル
 - 11 集電板
 - 12 絶縁板
 - 13 端板
 - 20 MEA
 - 31 導電性粒子
 - 32 高分子樹脂
 - 33 細孔
 - 34 空孔
 - 35 炭素繊維

請求の範囲

- [請求項1] 燃料電池に用いるガス拡散層であって、
前記ガス拡散層は、導電性粒子と高分子樹脂とを主成分とした多孔質部材で構成され、
前記ガス拡散層の内部に、 $0.01\ \mu\text{m}$ から $0.05\ \mu\text{m}$ の細孔と、 $1\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ の空孔を有する、燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項2] 前記ガス拡散層の少なくとも一方の表面に流体流路が形成されている、請求項1記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項3] 前記ガス拡散層の断面における前記空孔の面積比率が、 0.5% 以上、 5% 以下である、請求項1または2に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項4] 前記空孔の径が、ガス拡散層の面方向と厚み方向で、面方向の径の方が大きい、請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項5] 前記多孔質部材は、導電性粒子と、高分子樹脂と、前記導電性粒子よりも少ない重量の炭素繊維と、で構成された請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項6] 前記多孔質部材は、炭素繊維を $0\sim 20\text{wt}\%$ 含むとともに、高分子樹脂を $10\sim 20\text{wt}\%$ 含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項7] 前記多孔質部材の多孔度は、 60% 以上、 80% 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項8] 前記多孔質部材のガス透過性は、ガーレー数が 100sec 以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項9] 前記多孔質部材の引張破断強度は、 $0.05\text{N}/\text{mm}^2$ 以上で、炭素繊維を基材とすることなく、導電性粒子と高分子樹脂のみで支持される自立膜である、請求項1～8のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。

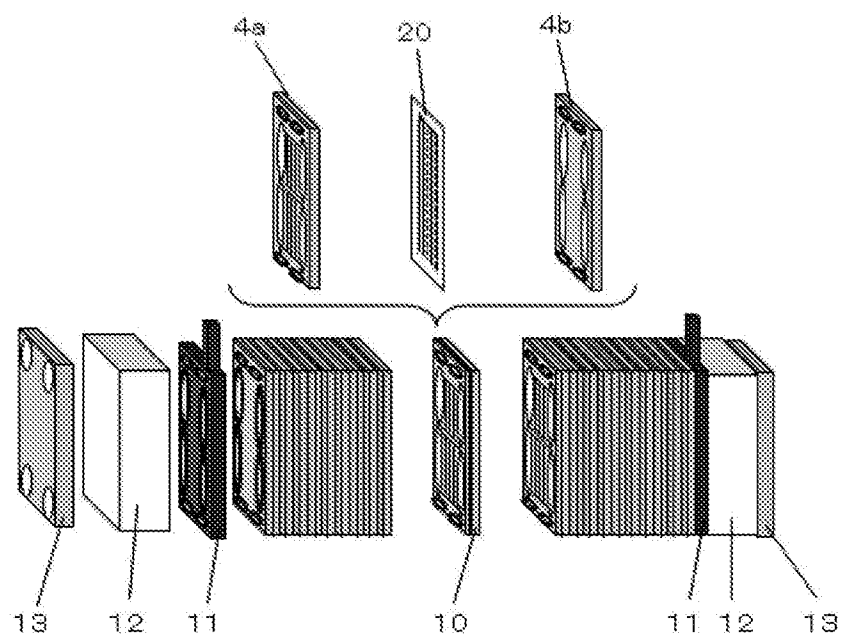
- [請求項10] 前記多孔質部材の厚さは、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $400\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項11] 前記空孔の比率は、前記流体流路の溝部の下部と、前記溝部の周囲に位置するリブ部とで、前記リブ部の方が前記空孔の比率が大きい、請求項2～10のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項12] 前記空孔が、前記流体流路のリブ部のみに有する、請求項2～11のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層。
- [請求項13] 請求項1に記載の燃料電池用ガス拡散層を備える膜電極接合体。
- [請求項14] 請求項1に記載の燃料電池用ガス拡散層を備える燃料電池。
- [請求項15] 燃料電池に用いるガス拡散層の製造方法であって、
導電性粒子と高分子樹脂と造孔剤と界面活性剤と分散溶媒とを混練する混練工程と、
前記混練して得た混練物を圧延してシート状に成形する圧延工程と
前記シート状に成形した混練物を焼成して、前記造孔剤を昇華させて空孔を形成するとともに、界面活性剤と分散溶媒を除去する焼成工程と、
前記焼成した混練物を再圧延して厚さを調整する再圧延工程とを備える燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項16] さらに、前記再圧延したシート状の混練物に凹凸の金型を押圧して流体流路を形成する流路形成工程と、を備える請求項15記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項17] 前記焼成工程で形成された前記空孔が、前記再圧延工程により、前記空孔の径が、前記ガス拡散層の面方向と厚み方向で、面方向の径の方が大きくなる、請求項15または16に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。
- [請求項18] 前記焼成工程で形成された前記空孔が、前記再圧延工程により、前記空孔の径が、前記ガス拡散層の圧延方向と垂直方向で、圧延方向の径が大きくなる、請求項15または16に記載の燃料電池用ガス拡散

層の製造方法。

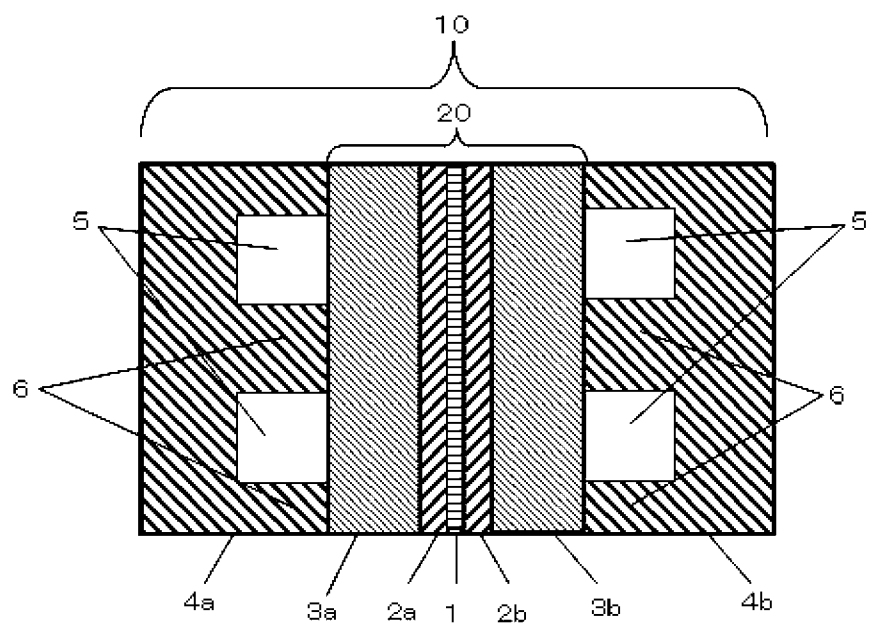
[請求項19] 前記流路形成工程で、シート状の混練物に凹凸の金型を押圧し、前記金型の凸部で前記空孔を潰すことで、前記空孔の比率が、前記流体流路の溝部の底部とリブ部とで、前記リブ部の方が前記空孔の比率が大きくなる、請求項15～18のいずれか1項に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

[請求項20] 前記流路形成工程で、シート状の混練物に凹凸の金型を押圧し、前記金型の凸部で前記空孔を潰すことで、前記流体流路の溝部の前記空孔が無くなり、前記流体流路の前記溝部の周囲のリブ部のみに、前記空孔を有する、請求項15～19いずれかに記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

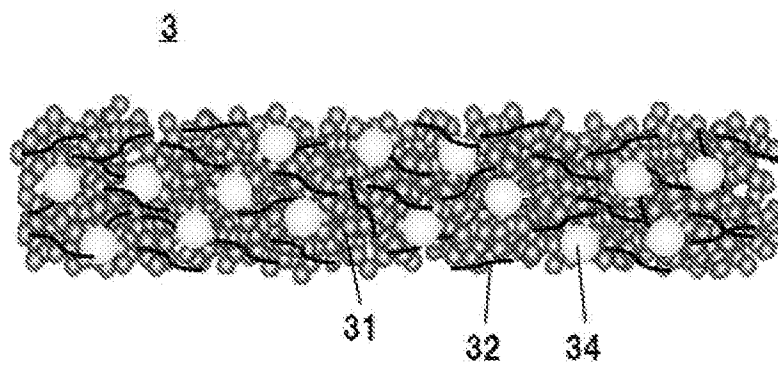
[図1]



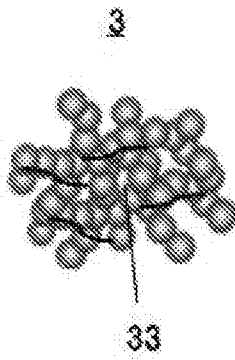
[図2]



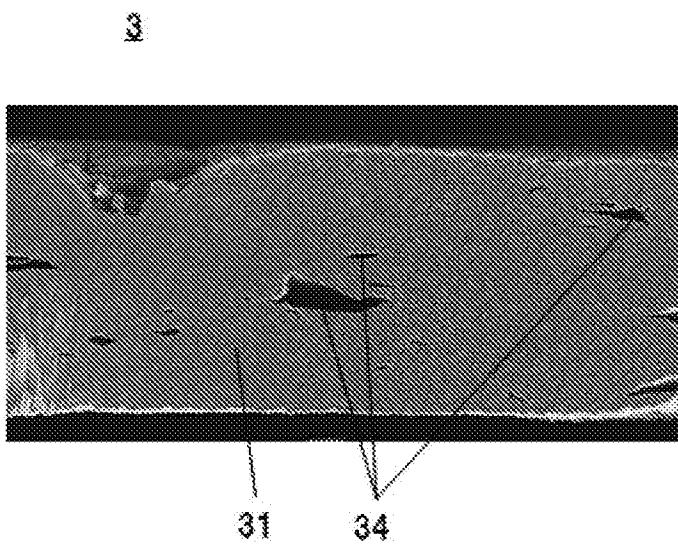
[図3A]



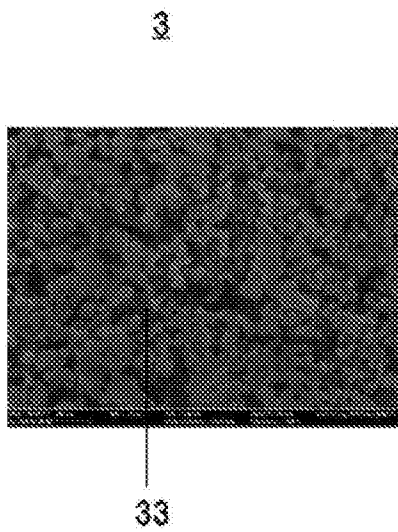
[図3B]



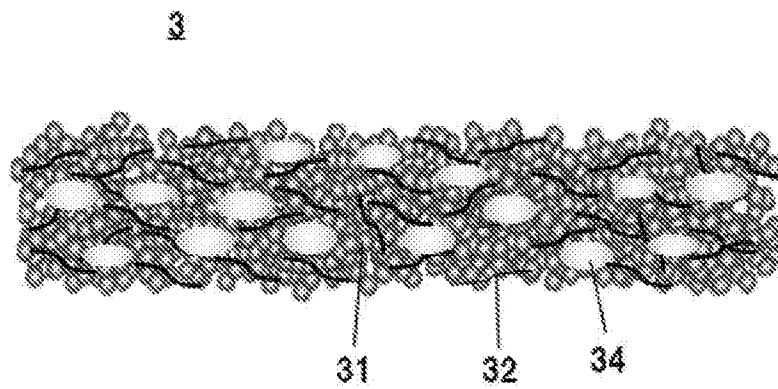
[図4A]



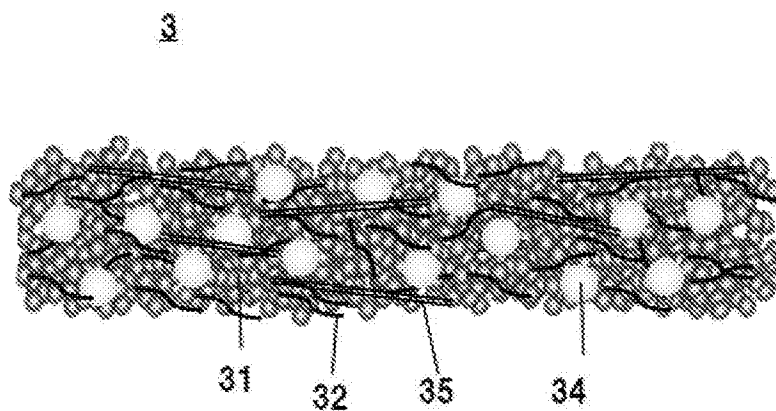
[図4B]



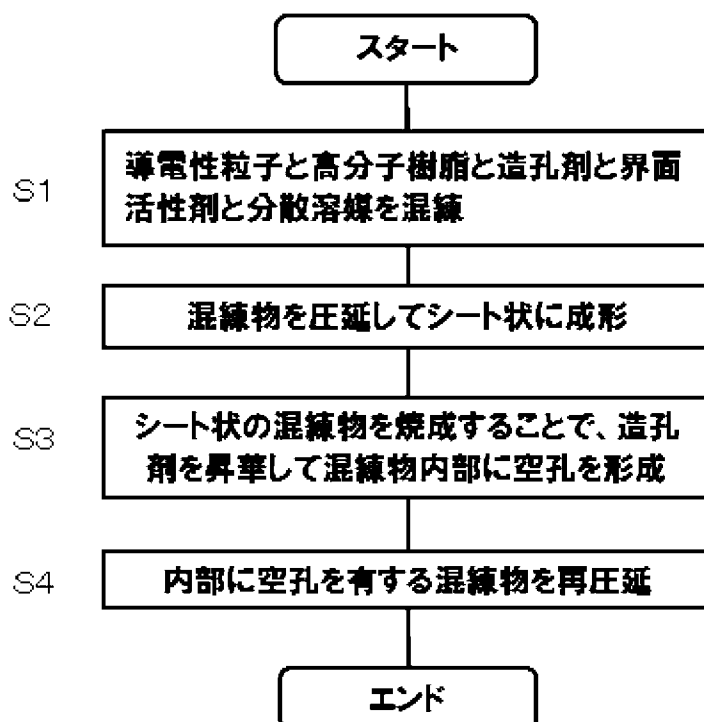
[図5]



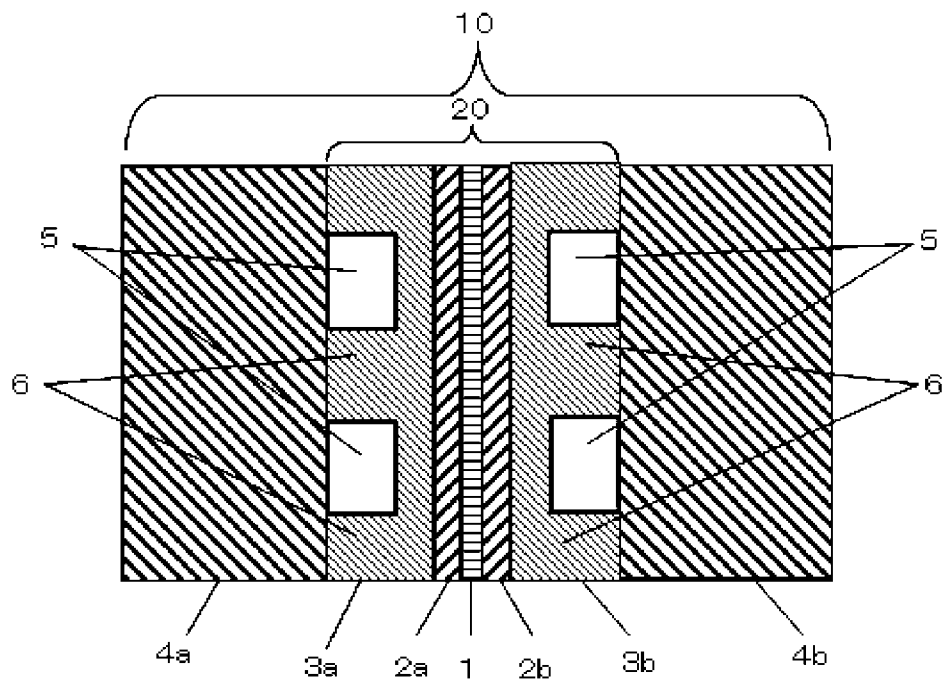
[図6]



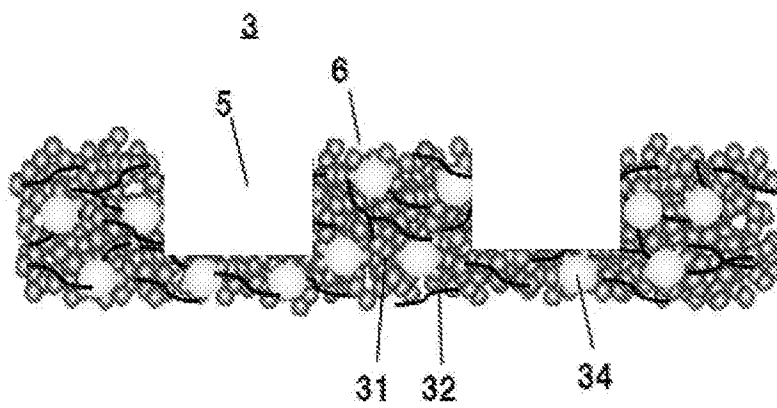
[図7]



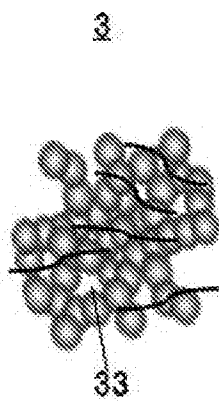
[図8]



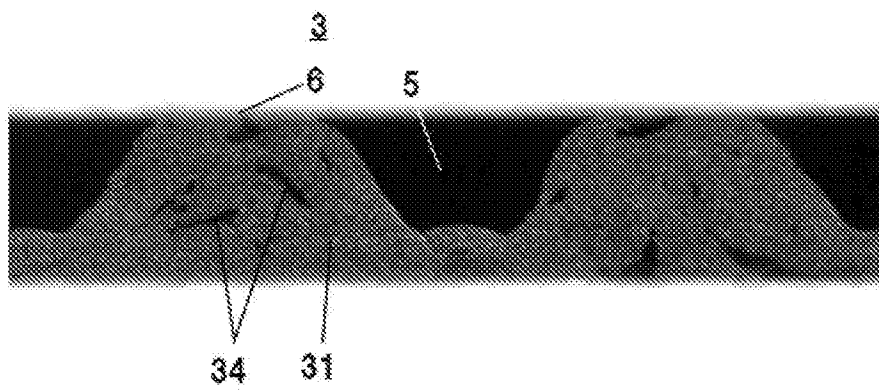
[図9A]



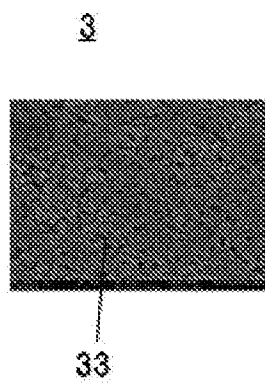
[図9B]



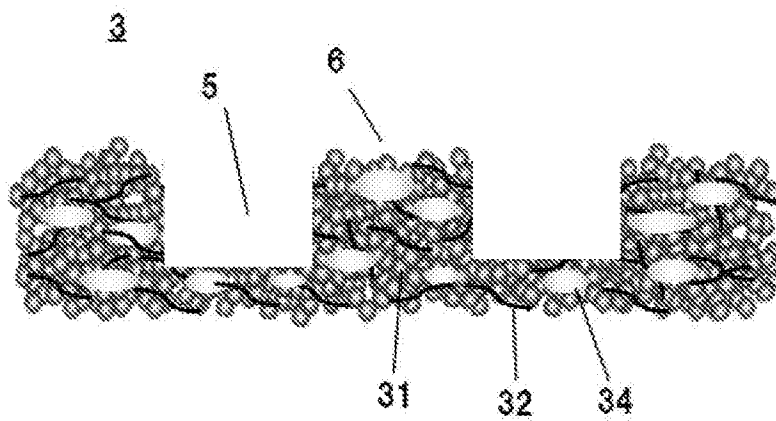
[図10A]



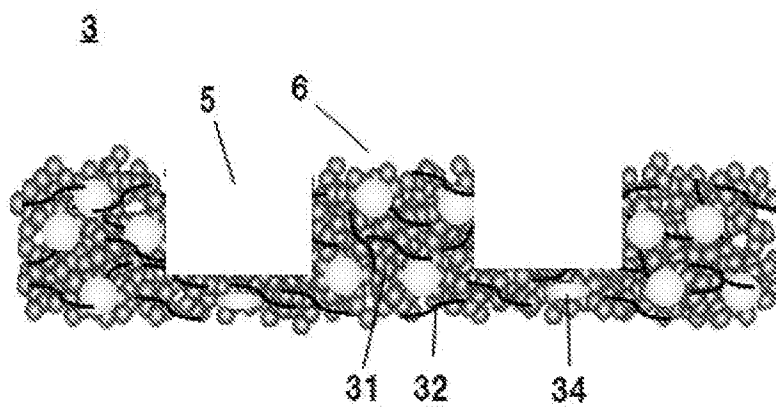
[図10B]



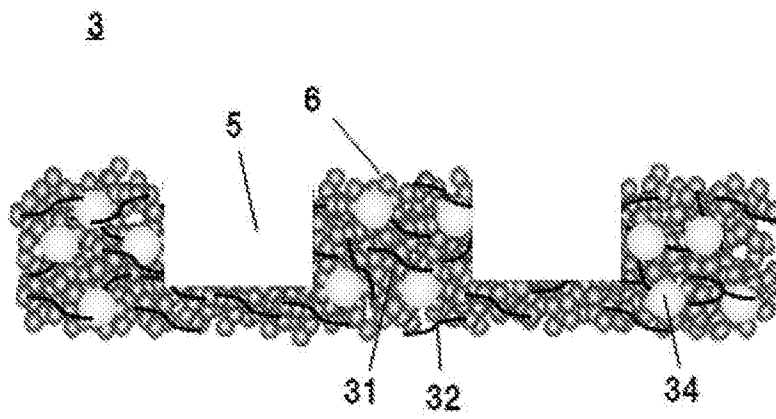
[図11]



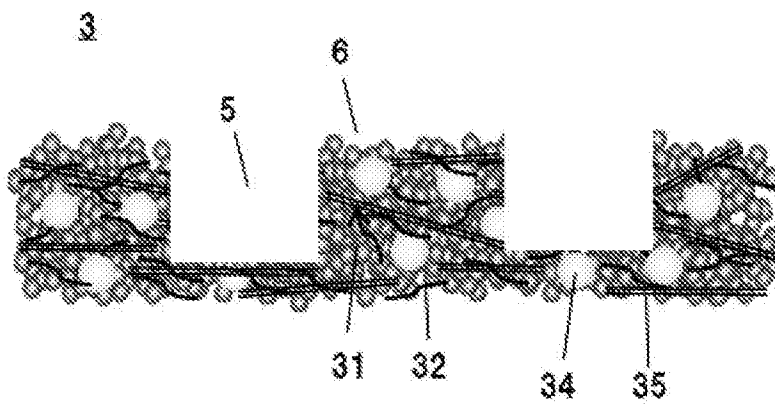
[図12]



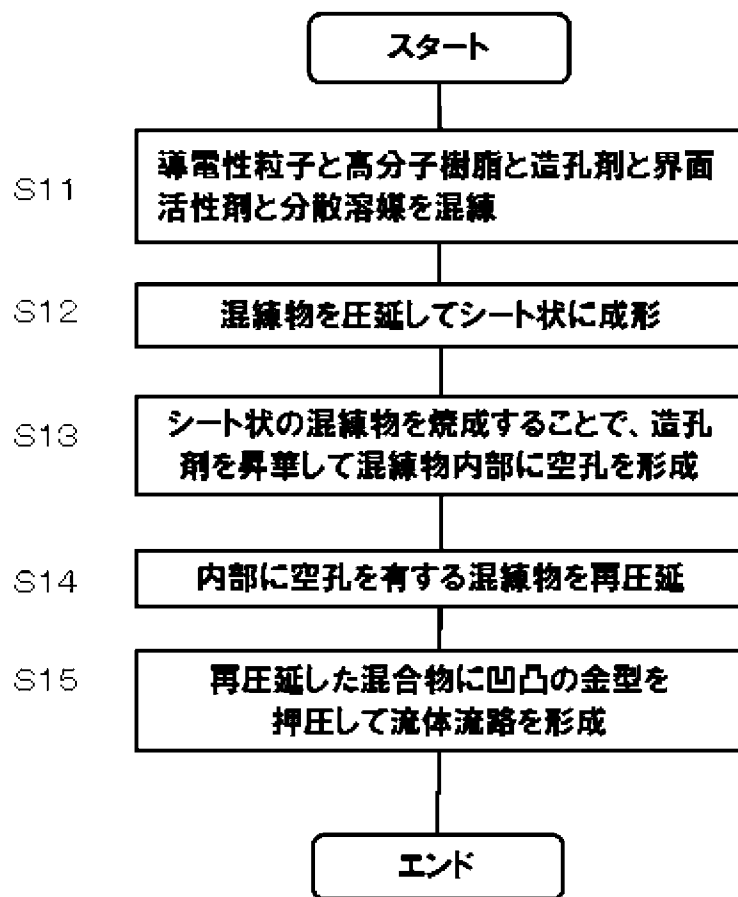
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/96(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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)

H01M4/96, H01M4/88, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y A	WO 2010/050219 A1 (Panasonic Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; 1st, 2nd carrying-out modes & US 2011/0207025 A1 claims; 1st, 2nd carrying-out modes & EP 2348564 A1 & CN 102203995 A	1-10, 13-15, 17-18 11-12, 16, 19-20
Y	WO 2015/098530 A1 (Toray Industries, Inc.), 02 July 2015 (02.07.2015), paragraphs [0081] to [0085] & US 2016/0322646 A1 paragraphs [0093] to [0099] & TW 201541696 A & KR 10-2016-0102969 A & JP 2015-159058 A & EP 3088582 A1 & CN 105829593 A & CA 2927098 A	1-10, 13-15, 17-18

☒ 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
20 December 2016 (20.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-251291 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0066] to [0075] (Family: none)	1-10, 13-15, 17-18
Y	JP 2008-103164 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0101] to [0131] (Family: none)	1-10, 13-15, 17-18
Y	JP 2014-2923 A (Panasonic Corp.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims 1, 5 (Family: none)	2-10, 17-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/96(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/96, H01M4/88, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	WO 2010/050219 A1（パナソニック株式会社）2010.05.06, 特許請求の範囲、第1実施形態、第2実施形態 & US 2011/0207025 A1 特許請求の範囲、第1実施形態、第2実施形態 & EP 2348564 A1 & CN 102203995 A	1-10, 13-15, 17-18
A		11-12, 16, 19-20
Y	WO 2015/098530 A1（東レ株式会社）2015.07.02, 段落 0081-0085 & US 2016/0322646 A1 段落 0093-0099 & TW 201541696 A & KR 10-2016-0102969 A & JP 2015-159058 A & EP 3088582 A1 & CN 105829593 A & CA 2927098 A	1-10, 13-15, 17-18

☒ 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

20.12.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

▲辻▼ 弘輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 2 3 9

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
Y	JP 2010-251291 A (大日本印刷株式会社) 2010.11.04, 段落 0066-0075 (ファミリーなし)	1-10, 13-15, 17-18
Y	JP 2008-103164 A (日産自動車株式会社) 2008.05.01, 段落 0101-0131 (ファミリーなし)	1-10, 13-15, 17-18
Y	JP 2014-2923 A (パナソニック株式会社) 2014.01.09, 請求項1、 5 (ファミリーなし)	2-10, 17-18