

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-191002

(P2005-191002A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88	HO 1 M 4/88	5HO18
// HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/10	5HO26

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-348491 (P2004-348491)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社
(22) 出願日	平成16年12月1日 (2004. 12. 1)		大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願2003-406018 (P2003-406018)	(74) 代理人	100072431 弁理士 石井 和郎
(32) 優先日	平成15年12月4日 (2003. 12. 4)		100117972 弁理士 河崎 真一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		100129632 弁理士 仲 晃一
		(72) 発明者	吉田 昭彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下 電器産業株式会社内
		(72) 発明者	辻 庸一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下 電器産業株式会社内

最終頁に続く

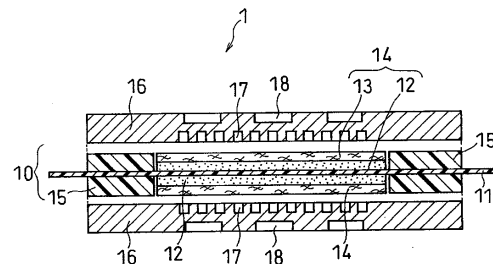
(54) 【発明の名称】 燃料電池用ガス拡散層、電極及び膜電極接合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 適度な硬度を有し、取り扱いが容易で、燃料電池の生産性の向上に寄与する燃料電池用ガス拡散層を提供する。

【解決手段】 導電性カーボン繊維のクロスまたはフェルトからなる導電性多孔質基材に、熱可塑性を有する第1のフッ素樹脂を含む第1の分散液を含浸させ、第1のフッ素樹脂の融点以上でかつ第1のフッ素樹脂の分解温度未満の第1の焼成温度で焼成し、導電性多孔質基材の硬度を高める。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性カーボン繊維のクロスまたはフェルトからなる導電性多孔質基材に、熱可塑性を有する第 1 のフッ素樹脂を含む第 1 の分散液を含浸させ、前記第 1 のフッ素樹脂の融点以上でかつ前記第 1 のフッ素樹脂の分解温度未満の第 1 の焼成温度で焼成し、前記導電性多孔質基材の硬度を高める工程 (1) を有すること、を特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 (1) の後、導電性カーボン粒子と熱可塑性を有する第 2 のフッ素樹脂とを含む第 2 の分散液に剪断力を加え、前記導電性多孔質基材の一方の面に塗布し、前記第 2 のフッ素樹脂の融点未満の第 2 の焼成温度で焼成して導電性撥水層を形成する工程 (2) を有すること、を特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

10

【請求項 3】

前記工程 (1) において、前記第 1 のフッ素樹脂が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および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からなる群より選択される少なくとも 1 種であること、を特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (1) において、前記第 1 の分散液を、前記第 1 のフッ素樹脂の塗布量が $0.5 \sim 4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように、前記導電性多孔質基材に含浸させること、を特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

20

【請求項 5】

前記工程 (1) において、前記第 1 の焼成温度が $250 \sim 350$ であること、を特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 6】

前記工程 (2) において、前記第 2 のフッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンであること、を特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 7】

前記工程 (2) において、前記第 2 の分散液中の前記導電性カーボン粒子と前記第 2 のフッ素樹脂との質量比が、 $20 : 1 \sim 1 : 1$ であること、を特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

30

【請求項 8】

前記工程 (2) において、前記第 2 の分散液を、前記第 2 のフッ素樹脂の塗布量が $3 \sim 8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように、前記導電性多孔質基材に塗布すること、を特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (2) において、前記第 2 の焼成温度が $250 \sim 325$ であること、を特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のうちのいずれかに記載の製造方法により作製されたガス拡散層を用いた、燃料電池用電極の製造方法。

40

【請求項 11】

請求項 10 に記載の製造方法により作製された電極を用いた、燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のうちのいずれかに記載の製造方法により作製された燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項 13】

請求項 10 に記載の製造方法により作製された燃料電池用電極。

【請求項 14】

50

請求項 11 に記載の製造方法により作製された燃料電池用膜電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質型燃料電池のガス拡散層、電極及び膜電極接合体の製造方法、並びにこれらによって得られるガス拡散層、電極及び膜電極接合体に関する。

【背景技術】

【0002】

陽イオン（水素イオン）伝導性を有する高分子電解質を用いた従来高分子電解質型燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと空気などの酸素を含有する酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させる。

10

図 17 は、従来高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池の基本構成の一例を示す概略断面図である。また、図 18 は、図 17 に示す単電池 100 に搭載される膜電極接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。図 18 に示すように、膜電極接合体 101 においては、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜 111 の両面に、電極触媒（例えば白金系の金属触媒）を炭素粉末に担持させて得られる触媒体と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質とを含む触媒層 112 が形成される。

【0003】

現在、高分子電解質膜 111 としては、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜（例えば、米国 Dupont 社製の Nafion（商品名）など）が一般的に使用されている。そして、触媒層 112 の外面には、例えば撥水処理を施した導電性多孔質基材であるカーボンペーパー、カーボンクロスまたはカーボンフェルトなどを用いて、ガス拡散層 113 が形成される。この触媒層 112 とガス拡散層 113 との組合せにより電極（燃料極または酸化剤極）114 が構成される。

20

【0004】

従来単電池 100 は、膜電極接合体 101 と、ガスケット 115 と、一对のセパレータ板 116 とで構成される。ガスケット 115 は、供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスの外部へのリーク防止や混合を防止するため、電極の周囲に高分子電解質膜を挟んで配置される。このガスケットは、電極および高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられ、これらすべてを組み合わせたものを膜電極接合体と呼ぶこともある。

30

【0005】

膜電極接合体 101 の外側には、膜電極接合体 101 を機械的に固定するための一对のセパレータ板 116 が配置される。セパレータ板 116 の膜電極接合体 101 と接触する部分には、電極に反応ガス（燃料ガスまたは酸化剤ガス）を供給し、電極反応生成物、未反応の反応ガスを含むガスを反応場から電極外部に運び去るためのガス流路 117 が形成される。ガス流路 117 はセパレータ板 116 と別に設けることもできるが、図 17 に示すようにセパレータ板の表面に溝を設けてガス流路を形成する方式が一般的である。

【0006】

このように、一对のセパレータ板 116 で膜電極接合体 101 を固定して一つの単電池が構成される。そして、一方のセパレータ板のガス流路に燃料ガスを供給し、他方のセパレータ板のガス流路に酸化剤ガスを供給することで、数十から数百 mA/cm² の実用電流密度通電時において、一つの単電池で 0.7 ~ 0.8 V 程度の起電力を発生させることができる。通常は、高分子電解質型燃料電池を電源として使うときは、数ボルトから数百ボルトの電圧が必要とされる。そのため、実際には、単電池を必要とする個数だけ直列に連結して締結し、スタックとして使用する。この際、ガス漏れ防止等のために単電池のスタックに所定の締結圧がかけられて締結される。

40

【0007】

上記のような従来高分子電解質型燃料電池の電極 114 を構成するガス拡散層 113 は、主に次の三つの機能を持つ。その第一は、ガス拡散層 113 のさらに外面に形成されるガス流路 117 から、触媒層 112 中の触媒へ均一に反応ガスである燃料ガスまたは酸

50

化剤ガスを供給するために、反応ガスを拡散する機能である。第二は、触媒層 1 1 2 で反応により生成した水を速やかにガス流路 1 1 7 に排出して、水の詰まり（フラッディング）を抑制する機能である。第三は、反応に必要な電子や生成される電子を伝導する機能である。従って、ガス拡散層 1 1 3 には、高い反応ガス透過性、水透過性、および電子伝導性が要求される。

【 0 0 0 8 】

このような要求に対し、従来一般的な技術として、ガス透過性は、ガス拡散層を多孔質構造とすることによって付与され、水透過性は、フッ素樹脂に代表される撥水性の高分子などをガス拡散層中に分散させることによって付与される。また、電子伝導性は、ガス拡散層をカーボン繊維、金属繊維または炭素微粉末などの電子伝導性材料で構成することにより付与される。

10

【 0 0 0 9 】

そこで、例えば特許文献 1 に記載されているように、代表的なガス拡散層は、導電性多孔質基材であるカーボンペーパーを、フッ素樹脂でコーティングし、更に、上記のカーボンペーパーの触媒層側の面に導電性撥水層が形成される。フッ素樹脂によるコーティングは、長期に渡る撥水性を確保するために行われ、導電性撥水層は、触媒層が形成される際に、触媒層形成用インクがカーボンペーパー中へ入り込んで孔を塞ぐことを防止するために形成される。

【 0 0 1 0 】

また、特許文献 2 に記載されているように、特性向上および低コスト化を目的として、ガス拡散層に使用する導電性多孔質基材として、カーボンペーパーの代わりにカーボクロスやカーボンフェルトを用いる方法もある。この方法においては、導電性多孔質基材を界面活性剤を含む撥水处理液中に浸漬した後、この界面活性剤が除去されない温度で乾燥して撥水处理を施し、次に上記の導電性多孔質基材上に導電性撥水層を形成し、焼成が行われる。

20

【特許文献 1】特開平 2 - 2 9 5 0 6 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 5 6 8 5 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

ここで、スタック作製時には、ガス漏れ防止等のために単電池の積層体に所定の締結圧がかけられて締結される。このとき、上記のように導電性多孔質基材としてカーボンペーパーを用いると、当該カーボンペーパーは十分な硬度を有することから形状変化が少なく、燃料電池運転時にも不都合はない。

30

しかしながら、カーボンペーパーの硬度は高過ぎ、それ単独で取り扱うには不都合がある。例えば、製造工程での取り扱いが困難で、量産性およびコストが低下してしまうといった問題がある。さらに、カーボンペーパーを構成する炭素繊維は、2 次元的に配向しており、カーボンペーパーの面方向、即ちセパレータ板 1 1 6 のガス流路 1 1 7 における反応ガスの流れ方向と同じ方向に向いている。このため、触媒層 1 1 2 からセパレータ板 1 1 6 のガス流路 1 1 7 へと、ガス拡散層 1 1 3 の厚さ方向に移動する水の流れがスムーズに行われず、水が溜まり易く、フラッディングが発生し得るといった問題もある。

40

【 0 0 1 2 】

また、ガス拡散層 1 1 3 を構成する導電性多孔質基材として、撥水性の最適化、低コスト化、工程合理化および生産性の向上を目的として、カーボクロスまたはカーボンフェルトを用いる場合もある。

しかしながら、カーボクロスおよびカーボンフェルトにおいては、炭素繊維が 3 次元的に配置されており、微小なショートが発生し易いという問題がある。また、カーボクロスおよびカーボンフェルトは、柔軟性が高く、硬度が不十分であるため、ガス拡散層 1 1 3 をカーボクロスまたはカーボンフェルトを用いて作製した場合、ガス拡散層 1 1 3 がセパレータ板 1 1 6 のガス流路 1 1 7 へ垂れ込み、ガス流路 1 1 7 における圧力損失の

50

バラツキが増加し、フラッディングが発生し易くなるという問題がある。

【0013】

一方、ガス拡散層113を構成する導電性多孔質基材の表面に導電性撥水層を形成する際には、導電性撥水層用のインクが導電性多孔質基材中へ染み込み、得られたガス拡散層113のガス拡散性が阻害され得るという問題がある。

また、導電性撥水層は、撥水性向上のためには、導電性撥水層用インクに含まれる撥水剤の融点を超える温度で熱処理、即ち焼成することが望ましいと考えられているが、撥水剤として高分子量のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いた場合、PTFEの融点を超える温度で焼成すると、接着強度、取扱い性および量産性が低下し、さらに電極から導電性撥水層が剥がれてフラッディングを引き起こし易いという問題もある。

10

【0014】

本発明は以上の問題を鑑みてなされたものであり、ガス拡散層を構成する導電性多孔質基材として適度な撥水性および硬度を有する材料を見出すとともに、取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用ガス拡散層を提供することを目的とする。

また、本発明は、上述した燃料電池用ガス拡散層を用い、取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用電極を提供することを目的とする。

20

さらに、本発明は、上述した燃料電池用電極を用い、取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用膜電極接合体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】

【0015】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ガス拡散層を構成する導電性多孔質基材として柔軟性に富んだカーボクロスまたはカーボンフェルトを用いれば、適度な撥水性および硬度を有するガス拡散層を構成できることを見出し、さらに取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用ガス拡散層が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0016】

即ち、上記課題を解決すべく、本発明は、

導電性カーボン繊維のクロスまたはフェルトからなる導電性多孔質基材に、熱可塑性を有する第1のフッ素樹脂を含む第1の分散液を含浸させ、第1のフッ素樹脂の融点以上でかつ第1のフッ素樹脂の分解温度未満の第1の焼成温度で焼成し、導電性多孔質基材の硬度を高める工程(1)を有すること、を特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法を提供する。

40

【0017】

上記のように、導電性カーボン繊維のクロスまたはフェルトからなる導電性多孔質基材に、熱可塑性を有する第1のフッ素樹脂を含む第1の分散液を含浸させ、第1のフッ素樹脂の融点以上でかつ第1のフッ素樹脂の分解温度未満の第1の焼成温度で焼成すれば、上記の導電性多孔質基材を上記の第1のフッ素樹脂によってコーティングするとともに、上記の導電性多孔質基材中において交差する導電性カーボン繊維間を上記の第1のフッ素樹脂によって容易かつ確実に溶着させることができ、上記の導電性多孔質基材の硬度を高めることができる。また、適度な硬度を有し取り扱い易い上記の導電性多孔質基材を用いれば、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラ

50

ッディングを起こしにくい燃料電池用ガス拡散層が得られる。

【0018】

ここで、本発明における導電性多孔質基材の「硬度」とは、導電性多孔質基材の形状の変化に対する抵抗ということができる。本発明においては、無加圧時の導電性多孔質基材の厚みを t_0 とし、導電性多孔質基材の厚み方向に 10 kgf/cm^2 の圧力を加えた際の当該導電性多孔質基材の厚みを t_p とした場合に、 $t_r = 100 \times (t_p / t_0)$ を「硬度」という。したがって、 t_r の値が大きいほど当該導電性多孔質基材の硬度が高く、 t_r の値が小さいほど当該導電性多孔質基材の硬度が低いことを意味する。

【0019】

更に、本発明は、上記の工程(1)に加えて、上記の工程(1)の後、導電性カーボン粒子と熱可塑性を有する第2のフッ素樹脂とを含む第2の分散液に剪断力を加え、導電性多孔質基材の一方の面に塗布し、第2のフッ素樹脂の融点未満の第2の焼成温度で焼成して導電性撥水層を形成する工程(2)を有すること、を特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法も提供する。

10

【0020】

上記のように、導電性カーボン粒子と熱可塑性を有する第2のフッ素樹脂とを含む第2の分散液に剪断力を加え、導電性多孔質基材の一方の面に塗布し、第2のフッ素樹脂の融点未満の第2の焼成温度で焼成して導電性撥水層を形成すれば、第2の分散液を塗布する際には、導電性多孔質基材に付与された第1の分散液に含まれる撥水剤成分である第1のフッ素樹脂が既に焼成されているから、第2の分散液が導電性多孔質基材中へ染み込まない。したがって、導電性多孔質基材のガス拡散性を阻害しない最適な状態で導電性撥水層を形成することが可能となる。

20

【0021】

さらには、上述のように、塗布前の、導電性撥水層を形成するための第2の分散液に剪断力を加えることから、当該第2の分散液に含まれる第2のフッ素樹脂の粒子をフィブリル化(繊維化)させて最適な状態とすることができ、当該第2のフッ素樹脂によって導電性多孔質基材の細孔を極力埋めさせずに、導電性撥水層を形成することができる。また、フィブリル化した第2のフッ素樹脂粒子の存在により、導電性撥水層と導電性多孔質基材との接着力を高めることができ、電子伝導性を向上させることもできる。これにより、ガス拡散性および耐フラッディング特性に優れた、信頼性の高い燃料電池用ガス拡散層を得

30

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、ガス拡散層を構成する導電性多孔質基材としてカーボンクロスまたはカーボンフェルトを用い、適度な撥水性および硬度を有するガス拡散層を構成することができ、さらに取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用ガス拡散層を得ることができる。

【0023】

また、本発明によれば、上述した燃料電池用ガス拡散層を用いることにより、取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用電極を提供することができる。

40

【0024】

さらに、本発明によれば、上述した燃料電池用電極を用いることにより、取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッディングを起こしにくい燃料電池用膜電極接合体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0025】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略することもある。

図1は、本発明の製造方法によって作製されるガス拡散層を用いた、高分子電解質型燃料電池の好適な一実施形態に搭載される単電池の基本構成の一例を示す概略断面図である。また、図2は、図1に示す単電池1に搭載される膜電極接合体(MEA)の基本構成の一例を示す概略断面図である。

【0026】

図2に示すように、膜電極接合体10においては、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜11の両面に、電極触媒(例えば白金系の金属触媒)を炭素粉末に担持させて得られる触媒体と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質とを含む触媒層12が形成される。高分子電解質膜11としては、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる高分子電解質膜(例えば、米国DuPont社製のNafion(商品名)など)を使用することができる。

10

【0027】

触媒層12の外側にはガス拡散層13が形成され、この触媒層12とガス拡散層13との組合せにより電極(アノードまたはカソード)14が構成される。また、図示しないが、触媒層12とガス拡散層13の間には、導電性撥水層が形成される。

単電池1は、膜電極接合体10と、ガスケット15と、一对のセパレータ板16とで構成される。ガスケット15は、供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスの外部へのリーク防止や混合を防止するため、電極の周囲に高分子電解質膜11を挟んで配置される。このガスケット15は、電極14および高分子電解質膜11と一体化してあらかじめ組み立てられ、これらすべてを組み合わせたものを膜電極接合体と呼んでもよい。

20

【0028】

膜電極接合体10の外側には、膜電極接合体10を機械的に固定するための一对のセパレータ板16が配置される。セパレータ板16の膜電極接合体10と接触する部分には、電極14に反応ガス(燃料ガスまたは酸化剤ガス)を供給し、電極反応生成物、未反応の反応ガスを含むガスを反応場から電極外部に運び去るためのガス流路17が形成される。ガス流路17はセパレータ板16と別に設けることもできるが、図1に示すようにセパレータ板の表面に溝を設けてガス流路17を形成する方式が一般的である。

30

【0029】

このように、一对のセパレータ板16で膜電極接合体10を固定して一つの単電池が構成されている。そして、一方のセパレータ板16のガス流路17に燃料ガスを供給し、他方のセパレータ板16のガス流路17に酸化剤ガスを供給することで、数十から数百mA/cm²の実用電流密度通電時において、一つの単電池で0.7~0.8V程度の起電力を発生させることができる。ただし、必要とする電圧に応じて、2以上の単電池を直列に連結して締結し、両端に集電板、絶縁板および端板を配置して、スタックとして使用することもできる。この際、ガス漏れ防止等のために、ボルト、ナットおよびロッドなどの締結具を用いて、上記のスタックに所定の締結圧をかけながら締結する。

【0030】

ここで、上述したように、本発明のガス拡散層13は、導電性カーボン繊維のクロスまたはフェルトからなる導電性多孔質基材に、熱可塑性を有する第1のフッ素樹脂を含む第1の分散液を含浸させ、第1のフッ素樹脂の融点以上でかつ第1のフッ素樹脂の分解温度未満の第1の焼成温度で焼成し、導電性多孔質基材の硬度を高める工程(1)により作製する。

40

【0031】

これにより、第1のフッ素樹脂を分解させることなく、上記の導電性多孔質基材を上記の第1のフッ素樹脂によってコーティングするとともに、上記の導電性多孔質基材中において交差する導電性カーボン繊維間を上記の第1のフッ素樹脂によって容易かつ確実に溶着させることができ、上記の導電性多孔質基材の硬度を高めることができる。また、適度

50

な硬度を有し取り扱い易い上記の導電性多孔質基材を用いれば、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッシングを起こしにくい燃料電池用ガス拡散層が得られる。

【0032】

本発明における導電性多孔質基材として用いる導電性カーボン繊維のクロスまたはフェルトの目付重量が $70 \sim 110 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $70 \sim 90 \text{ g/m}^2$ のものを用いるのが好ましい。目付重量が 70 g/m^2 未満であると、連続生産が困難であり、目付重量が 110 g/m^2 超であると、ガス透過性および耐フラッシング特性が低下する傾向にある。

10

また、上記導電性多孔質基材の厚みも特に制限はないが、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ であればよい。

【0033】

カーボクロスとしては、例えば目付重量 80 g/m^2 、厚み 0.34 mm のものを用いることができ、カーボンフェルトとしては、例えば目付重量 29 g/m^2 、厚み 0.22 mm のものを用いることができる。なお、カーボクロスは織布ともいわれ、カーボンフェルトは不織布ともいわれる。

【0034】

第1の分散液は、熱可塑性を有する第1のフッ素樹脂を分散媒に分散させることによって得られる。

20

このときに用いる分散媒としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限はないが、水、メタノール、プロパノール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコールおよび*tert*-ブチルアルコールからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいることが好ましい。これらの水およびアルコールは単独でも使用してもよく、2種以上混合してもよい。第1の分散液の分散媒としては、環境問題およびコストを考慮すると、水を用いることが好ましい。

なお、分散媒にアルコールを用いた場合は、界面活性剤を使用する必要もないため、場合によっては有効である。

【0035】

第1のフッ素樹脂としては、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)および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)からなる群より選択される少なくとも1種を用いるのが好ましい。これらの共重合体は、融点が比較的低いため比較的容易に溶融し、また粘度が低いことから、導電性多孔質基材を構成する導電性カーボン繊維をコーティングするとともに、導電性カーボン繊維が交差する部分を容易かつ確実に接着させることができ、好ましい。

30

【0036】

本発明においては、導電性多孔質基材に硬度を持たせるためには、導電性多孔質基材を形成している導電性カーボン繊維同士の交点に第1のフッ素樹脂を付着させることが必要である。また、第1のフッ素樹脂の粒子が導電性多孔質基材の内部全体に均一に行きわたり、導電性カーボン繊維同士の交点をくまなく接着できることができる。

40

【0037】

しかし、溶融したときの第1のフッ素樹脂の粘度が高いと、当該第1のフッ素樹脂が導電性多孔質基材の内部全体に均一に行きわたらない。そのため、溶融時の粘度が高いPTFEを用いることは好ましくない。

【0038】

なお、第1の分散液には、本発明の効果を損なわない範囲で適宜界面活性剤などの添加剤が含まれていてもよく、また、その濃度も、本発明の効果を損なわない範囲で適宜決定することができる。ただし、第1のフッ素樹脂の濃度を濃くし過ぎると、第1の分散液を安定化させにくくなり、導電性多孔質基材に均一に第1のフッ素樹脂を分散させにくくなる傾向にあるため、注意を要する。

50

【0039】

第1の分散液は、導電性多孔質基材のガス透過性を確保しつつ硬度を向上させるという観点から、第1のフッ素樹脂の塗布量が $0.5 \sim 4 \text{ mg/cm}^2$ となるように、上記の導電性多孔質基材に含浸させるのが好ましい。

塗布される第1のフッ素樹脂の量が 0.5 mg/cm^2 未満であると、十分な硬度が得られにくく、セパレータ板16のガス流路17にガス拡散層13が垂れ込み、ガス流路17が狭くなり、水の排出性およびガス拡散性が低下する傾向にある。

【0040】

塗布される第1のフッ素樹脂の量を多くするには、通常第1の分散液の濃度を濃くする方法が採られる。上述のように、第1のフッ素樹脂の濃度を濃くすると、安定な第1の分散液を調製することや導電性多孔質基材に均一に第1のフッ素樹脂を分散させることが困難になる。したがって、第1のフッ素樹脂を 7 mg/cm^2 程度まで塗布することはできるが、ガス拡散性がより向上するわけではなく、また第1のフッ素樹脂のさらに均一な分布は期待できない。そこで、塗布される第1のフッ素樹脂の量の上限は 4 mg/cm^2 程度であるのが好ましい。

さらには、第1のフッ素樹脂の塗布量が $0.5 \sim 2 \text{ mg/cm}^2$ であるのがより好ましい。

【0041】

また、第1の分散液で導電性多孔質基材を含浸させた後の第1の焼成温度は、第1のフッ素樹脂の融点以上でかつ第1のフッ素樹脂の分解温度未満の第1の焼成温度であればよい。なかでも、第1のフッ素樹脂としてFEPおよびPFAからなる群より選択される少なくとも1種を用いる場合は、確実に硬度を高めるという観点から、 $250 \sim 350$ であるのが有効である。さらには 300 程度が好ましい。

【0042】

ここで、第1のフッ素樹脂としてFEPおよびPFAのいずれを用いても同様の効果が得られる。PFAおよびFEPは、炭化水素系分子鎖を持っていないため、化学的に安定しており、溶融粘度が低い。例えば、PFAは 380 での粘度が $10^4 \sim 10^5 \text{ P}$ であり、FEPは 380 での粘度が $4 \times 10^4 \sim 10^5 \text{ P}$ である。したがって、比較的高温で焼成を行うと、第1のフッ素樹脂であるFEPまたはPFAが、導電性カーボン繊維をコーティングするとともに導電性カーボン繊維を交点で接着し、導電性多孔質基材の硬度を容易かつ確実に上げることができる。なお、PTFEの 380 での粘度は $10^{11} \sim 10^{13} \text{ P}$ と高い。

【0043】

つぎに、本発明のガス拡散層の製造方法においては、前記工程(1)の後、導電性カーボン粒子と熱可塑性を有する第2のフッ素樹脂とを含む第2の分散液に剪断力を加え、導電性多孔質基材の一方の面に塗布し、第2のフッ素樹脂の融点未満の第2の焼成温度で焼成して導電性撥水層を形成する工程(2)を行うのが好ましい。

これにより、第2の分散液を塗布する際には、導電性多孔質基材に付与された第1の分散液に含まれる撥水剤成分である第1のフッ素樹脂が既に焼成されているから、第2の分散液が導電性多孔質基材中へ染み込まない。したがって、導電性多孔質基材のガス拡散性を阻害しない最適な状態で導電性撥水層を形成することが可能となる。

【0044】

さらには、塗布前の、導電性撥水層を形成するための第2の分散液に剪断力を加えることから、当該第2の分散液に含まれる第2のフッ素樹脂の粒子をフィブリル化(繊維化)させて最適な状態とすることができ、当該第2のフッ素樹脂が導電性多孔質基材の細孔を極力埋めさせずに、導電性撥水層を形成することができる。また、フィブリル化した第2のフッ素樹脂粒子の存在により、導電性撥水層と導電性多孔質基材との接着力を高めることができ、電子伝導性を向上させることもできる。これにより、ガス拡散性および耐フラッキング特性に優れた、信頼性の高い燃料電池用ガス拡散層を得ることができる。

【0045】

10

20

30

40

50

第2の分散液は、導電性カーボン粒子と熱可塑性を有する第2のフッ素樹脂とを含む分散媒に分散させることによって得られる、

このときに用いる分散媒としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限はないが、例えば水、メタノール、プロパノール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコールおよびtert-ブチルアルコールからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいることが好ましい。これらの水およびアルコールは単独でも使用してもよく、2種以上混合してもよい。

第2の分散液の分散媒としては、環境問題およびコストを考慮すると、水を用いることが好ましい。

【0046】

導電性カーボン粒子としては、従来から燃料電池の導電性撥水層（いわゆるC層）に用いられているものであれば用いることができ、例えばカーボンブラックなどが挙げられる。また、導電性カーボン粒子の粒径についても、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定はない。

【0047】

また、第2のフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を用いるのが好ましい。PTFEを用いれば、第2のフッ素樹脂の粒子をフィブリル化させることが容易となり、第2のフッ素樹脂によって導電性多孔質基材の細孔を極力埋めさせずに、導電性撥水層を形成することができる。また、フィブリル化した第2のフッ素樹脂粒子の存在により、導電性撥水層と導電性多孔質基材との接着力を高めることができ、電子伝導性を向上させることもできる。さらには、ガス拡散性および耐フラッキング特性に優れた、信頼性の高い燃料電池用ガス拡散層を確実に得ることができる。

【0048】

第2のフッ素樹脂の分子量は、フィブリル化の最適化による接着の最適化を容易に行うという観点から、400万以上であるのが好ましい。

なお、第2の分散液には、本発明の効果を損なわない範囲で適宜界面活性剤などの添加剤が含まれていてもよい。特に、導電性カーボン粒子および第2のフッ素樹脂は疎水性であり水中での分散性に劣るため、界面活性剤を用いて分散性を向上させることが好ましい。この界面活性剤は、第2の温度で焼成する際に、分散媒とともに除去することができる。

【0049】

また、第2の分散液の組成に関して、第2の分散液は、導電性カーボン粒子100質量部に対し第2のフッ素樹脂を5～100質量部を含むのが好ましい。即ち、第2の分散液中の導電性カーボン粒子と第2のフッ素樹脂との質量比が20：1～1：1であることが好ましい。この範囲であれば、良好な接着力が得られる。

なかでも、導電性撥水層の導電性および撥水性の観点からは、第2の分散液は、導電性カーボン粒子100質量部に対して第2のフッ素樹脂を5～30質量部含むのが好ましい。

【0050】

本発明においては、接着力を向上させるためには第2のフッ素樹脂の量を多くし、導電性撥水層の形成時に第2のフッ素樹脂の粒子を適度にフィブリル化（繊維化）しておくことが重要である。しかし、第2のフッ素樹脂の濃度を上げ過ぎると、ガス拡散性が低下し、かつ、撥水性が強くなり過ぎるため、水の排出性が低下してしまう傾向にある。したがって、第2のフッ素樹脂の量は、導電性カーボン粒子100質量部に対して10～25質量部の範囲であることがより好ましい。

【0051】

ここで、第2の分散液を導電性多孔質基材の一方の面に塗布する前に、当該第2の分散液に切断力を与えて、第2のフッ素樹脂の粒子をフィブリル化する。

切断力は、従来公知の攪拌装置などを用いて第2の分散液を攪拌することなどによって、当該第2の分散液に与えることができる。このような攪拌装置としては、例えばプラネ

10

20

30

40

50

タリーミキサ、ディスパー、ニーダ、ビーズミル、ボールミルおよびコロイドミルなどが挙げられる。高粘度の分散液にも高い剪断力を与えることができるという観点からは、プラネタリーミキサ、ディスパーおよびニーダが好ましい。また、剪断力を与える条件は、第2の分散液の組成、粘度および温度などによって異なるが、攪拌羽根の形状、回転数および時間などを制御することによって適宜決定することができる。

【0052】

なかでも、適度なフィブリル化のためには、第2の分散液の固形分比を10～25質量%程度に保ち、30分間～6時間程度攪拌することが好ましい。

ただし、第2の分散液を導電性多孔質基材の表面に塗布した後、ローラ等で当該導電性多孔質基材を挟み込んで圧力をかけることによって、塗布後の第2のフッ素樹脂に剪断力を与えてフィブリル化させることは可能である。

10

【0053】

フィブリル化した第2のフッ素樹脂を含む第2の分散液は、第2のフッ素樹脂の塗布量が3～8mg/cm²となるように、導電性多孔質基材に塗布することが好ましい。3mg/cm²未満であると、導電性撥水層の表面平滑性が低下する傾向にあり、8mg/cm²超であると、電気抵抗が増大したり亀裂が生じて水が溜まるおそれがある。なかでも、3～6mg/cm²であるのがより好ましい。

【0054】

導電性撥水層を導電性多孔質基材上に形成するための方法は特に限定はされないが、例えば、第2の分散液をスプレー法、ドクターブレード法、コータ法またはスクリーン印刷法などの塗工機を用いて塗布することができる。

20

【0055】

第2の分散液を導電性多孔質基材に塗布した後の第2の焼成温度は、第2のフッ素樹脂の融点未満の温度、即ち、第2のフッ素樹脂が有するフィブリルが消滅しない温度であるのが好ましい。第2のフッ素樹脂としてPTFEを用いる場合は、フィブリルの消滅を確実に防止するという観点から、250～325であるのが有効である。

【0056】

また、第2の焼成温度は、上記第2の分散液に界面活性剤を用いた場合は、当該界面活性剤の沸点以上の温度で行うのが好ましい。例えば、沸点が250～270程度の界面活性剤を用いれば、第2の焼成温度を270前後の温度として焼成を行うことが可能であるため、上記第2のフッ素樹脂(PTFE)に形成されたフィブリル部分を分解することがなく、接着強度は低下しない。第2の焼成温度が360を超えると、第2のフッ素樹脂(PTFE)が分解するため、フィブリル部分も焼失し、接着強度が低下してしまう。また、有毒なフッ化水素やフッ化カルボニル等のガスを発生するおそれがある。

30

【0057】

ここで、以上のような本発明の燃料電池用ガス拡散電極の製造方法によって得られるガス拡散層においては、特に工程(1)によって、低粘度の第1のフッ素樹脂が導電性カーボン繊維全体をコーティングし、導電性カーボン繊維同士を接着して接合力が加わり、硬度が向上する。これらは以下の分析方法によって確認することができる。

【0058】

40

[分析工程1]

走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)観察により、ガス拡散層の導電性カーボン繊維の表面および導電性カーボン繊維同士の交点を観察し、導電性カーボン繊維の表面および導電性カーボン繊維同士の交点における付着物の有無を確認する。特に導電性カーボン繊維間(交点)には付着物が必ず存在する。図3および図4は、本発明の工程(1)を経て得られたガス拡散層のSEM写真である。なお、倍率は図3および図4に示した。

【0059】

[分析工程2]

上記の分析工程1で付着物の存在が確認された場合、XMA(X-ray Micro Analysis

50

)により、付着物がフッ素樹脂であるか否かを判断する。導電性カーボン繊維が存在する場合には、図5に示すように、分析領域に炭素に帰属されるピークが観測される。また、フッ素樹脂の場合には、図6に示すように、分析領域に炭素に帰属されるピーク及びフッ素に帰属されるピークが同時に観測される。図5および図6は、XMAの結果を示すグラフである。

【0060】

[分析工程3]

上記の分析工程2で付着物がフッ素樹脂であると確認された場合、光電子分光装置(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて、フッ素樹脂の結合状態を確認し、フッ素樹脂を同定する。

例えば、FEPを用いて撥水処理を施したガス拡散層は、図7~図10に示すXPSスペクトルを有している。また、PTFEを用いて撥水処理を施したガス拡散層は、図11~図14に示すXPSスペクトルを有している。そのため、これらのXPSスペクトルをリファレンス(基準)として、被検対象であるガス拡散層のXPSスペクトルを比較することにより、フッ素樹脂がFEPであるか否かを判断することができる。

【0061】

また、例えば、FEPおよびPTFEを用いて撥水処理を、FEPとPTFEとの含有率を変えて施したガス拡散層複数個のXPSスペクトルをデータベースとして予め用意しておく。そうすると、これと被検対象であるガス拡散層のXPSスペクトルを比較することにより、フッ素樹脂がFEPであるか否かを判断することもできる。

【0062】

さらに、例えば、被検対象であるガス拡散層のXPSスペクトルにおいて、C-F₂結合のみが観測された場合、当該ガス拡散層に含まれるフッ素樹脂はPTFEと同定することができる。また、被検対象であるガス拡散層のXPSスペクトルにおいて、C-F₂結合の他に、C-F₃結合も同時に観察された場合には、フッ素樹脂はFEPまたはPFAと同定することができる。また、O原子を含む、C-O-CF₂結合もフッ素樹脂の同定の情報に利用してもよい。

【0063】

以上のような本発明の燃料電池用ガス拡散層を用いれば、取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラディングを起こしにくい燃料電池用電極を提供することができる。

【0064】

本発明の燃料電池用電極14は、上述した本発明の燃料電池用ガス拡散層13を用いて、従来公知の方法によって作製することができる。

例えば、貴金属からなる電極触媒を担持した導電性炭素粒子と、水素イオン伝導性を有する高分子電解質と、分散媒{高分子電解質を溶解または分散可能(高分子電解質が一部溶解した分散状態も含む)}であるアルコールを含む液体}と、を少なくとも含む触媒層形成用インクを、ガス拡散層13の表面、またはガス拡散層13の導電性撥水層(図示せず)の表面に塗布、乾燥することにより触媒層12を形成することができる。

【0065】

また、本発明の燃料電池用膜電極接合体10は、上述した本発明の燃料電池用ガス拡散層13または電極14を用いて、従来公知の方法によって作製することができる。

この場合、上記のようにガス拡散層13の表面に触媒層12を形成して電極14を先に作製した場合は、当該触媒層12が高分子電解質膜11に面するように、2つの電極14で高分子電解質膜11を挟み、全体をホットプレスなどにより接合して、本発明の膜電極接合体を得ることができる。

【0066】

また、上記の触媒層形成用インクを、高分子電解質膜11に塗布して乾燥して触媒層12を形成し、ついで、触媒層付き高分子電解質膜を、上記の本発明のガス拡散層13とホ

10

20

30

40

50

ットプレスなどによって接合してもよい。ただし、ガス拡散層 1 3 が導電性撥水層を有する場合は、導電性撥水層と触媒層 1 2 とを接するように接合する。

【 0 0 6 7 】

以上のように、本発明によれば、ガス拡散層を構成する導電性多孔質基材としてカーボンをクロスまたはカーボンフェルトを用い、適度な撥水性および硬度を有するガス拡散層を構成することができ、さらに取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッキングを起こしにくい本発明の燃料電池用ガス拡散層、燃料電池用電極および燃料電池用膜電極接合体を得ることができる。

【 0 0 6 8 】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

例えば、先に述べた、本発明の高分子電解質型燃料電池の好適な一実施形態においては、単電池 1 のみからなる態様について説明したが、本発明の高分子電解質型燃料電池はこれに限定されるものではない。例えば、本発明の高分子電解質型燃料電池は、2 以上の単電池 1 からなる構成であってもよい。

【実施例】

【 0 0 6 9 】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 7 0 】

《実施例 1》

先ず、導電性多孔質基材の硬度を高める工程 (1) を行った。

本実施例では、外径 4 インチの紙管に巻かれたカーボンをクロス (ポリアクリロニトリルを原料としてなる炭素繊維を用いた目付重量 $80 \text{ g} / \text{m}^2$ のもの) を導電性多孔質基材として使用した。このカーボンをクロスは、無加圧の状態では厚み t_0 が 0.34 mm であった。また、単位面積当たり $10 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力を加えた状態で測定した厚み t_p は 0.12 mm であったため、硬度 t_r は約 $35 (100 \times (0.12 / 0.34))$ であった。

【 0 0 7 1 】

次いで、界面活性剤入りの純水に F E P (第 1 のフッ素樹脂) を分散させた F E P 分散液 (第 1 の分散液) を調製した。この F E P 分散液に上記のカーボンをクロスを 1 分間浸漬させた後、遠赤外線乾燥炉を通し、 300 (第 1 の焼成温度) で 60 分間焼成した。焼成後のカーボンをクロスの硬度 t_r は 47 であり、焼成後のカーボンをクロスへの F E P 塗布量は $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。また、表面張力測定試薬を用いて焼成後のカーボンをクロスの表面エネルギーを測定したところ、 $28 \text{ dy n} / \text{cm}$ であった。なお、上記の硬度は、工程 (1) を経た後でかつ工程 (2) を経る前における導電性多孔質基材の硬度である。

【 0 0 7 2 】

次に、上記工程 (1) を施したカーボンをクロスをを用いて、工程 (2) を行った。

まず、導電性撥水層を形成するための第 2 の分散液を調製した。純水と界面活性剤との混合液に、カーボンブラック (導電性カーボン粒子) を加え、プラネタリーミキサで 3 時間分散させた。この混合液に分子量約 400 万 ~ 600 万の P T F E と水とを加え、さらに 3 時間混練した。プラネタリーミキサの回転数を 80 rpm とすることで、剪断スピードを $300 (1 / \text{s})$ とした。このようにしてでき上がった第 2 の分散液の粘度は $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、組成はカーボンブラック 100 質量部、水 400 質量部、P T F E 15 質量部、界面活性剤 10 質量部であった。界面活性剤としては、トリトン (T r i t o n) X - 100 の商品名で販売されているものを用いた。

【 0 0 7 3 】

上記のようにして調製した第 2 の分散液を、上記の工程 (1) を施したカーボンをクロスの片面に、アプリケータを用いて塗布した。この際、第 2 の分散液の粘度が高く、上記の

10

20

30

40

50

カーボンの撥水性が高いことから、第2の分散液はカーボンクロス内に染み込むことなく、片面に綺麗に導電性撥水層を形成することができた。ついで、第2の分散液を塗布したカーボンを、熱風乾燥機を用いて300（第2の焼成温度）で2時間焼成し、導電性撥水層を形成した。

以上のようにして本発明のガス拡散層Aを作製した。作製したガス拡散層における導電性撥水層の質量は5 mg / cm²であり、PTFEの塗布量は0.65 mg / cm²であった。

【0074】

[接着強度]

次いで、この完成したガス拡散層の導電性撥水層の接着強度を測定した。

接着強度は、高分子電解質膜の片面に、触媒層形成用インクを印刷および乾燥して触媒層を形成し、触媒層上にガス拡散層の導電性撥水層側を重ね、100で1分間、5 kg f / cm²の加重を掛けてホットプレスによりガス拡散層を接合し、十字引張試験により、接合されたガス拡散層を触媒層から剥がすのに要する力を測定した。このときの力を接着強度とした。ガス拡散層Aの接着強度は5 g f / cmであった。なお、ガス拡散層は2 cm x 10 cmの寸法に切断して行った。

【0075】

ここで、接着強度が弱いと、燃料電池を組み立てる際、電極が剥がれたり位置ずれを起こしたりするため、作業性が著しく低下する。また、反応ガスのシール性にも影響を与える。このため燃料電池の信頼性は低いものとなる可能性が高い。

接着強度が2~3 g f / cm程度の場合は、ホットプレス直後は接着しているが、高分子電解質膜の含水量の変化に伴って触媒層が寸法変化を起こすため、時間と共にガス拡散層が剥がれ落ちてしまう場合がある。そのため、接着強度は3 g f / cm以上あることが好ましかった。

【0076】

《実施例2~6》

第1の焼成温度および第2の焼成温度を表1に示す温度に変えた他は、実施例1と同様にして本発明のガス拡散層B~Fを作製した。また、実施例1と同様にして、工程(1)後の導電性多孔質基材の硬度、および最終的に得られたガス拡散層の導電性撥水層の接着強度も測定した。結果は表1および図15に示した。

【0077】

【表1】

ガス拡散層	第1の焼成温度 (°C)	第2の焼成温度 (°C)	硬度	接着強度 (g f / cm)
A	300	300	47	5
B	200	200	35	0
C	250	250	37	3
D	275	275	42	6
E	325	325	48	4
F	350	350	47	0

【0078】

表1および図15からわかるように、工程(1)の第1の焼成温度が250を超えた時点から硬度が高くなり、300近傍で硬度は最大となる。また、300を超えてからは硬度の上昇は見られなかったが、低下もしなかった。即ち、第1の焼成温度は250~350程度の温度が好ましく、そのなかでも300~350の間の温度が良好な結果をもたらすより好ましいことがわかった。

これは、FEPの融点を超えた温度からFEPの軟化が強力に起こり、導電性カーボン繊維の配列に添ってFEPが導電性カーボン繊維をコーティングしたためである。即ち、

このコーティングにより、導電性多孔質機材の厚み方向に力を加えた場合に、導電性カーボン繊維の位置移動が起こりにくくなるため、硬度が上昇したと考えられる。

【0079】

一方、工程(2)の第2の焼成温度が250を超えると接着強度が付加され、350に達すると逆に接着強度が低下する傾向にある。界面活性剤の沸点(約270)以下の温度では、導電性撥水層中の界面活性剤が完全に除去されないので、十分な接着強度が得られにくいものと考えられる。また、PTFEの融点以上の温度で焼成すると、PTFEのフィブリル(繊維)部分が焼失し、接着強度が低下を起こすものと考えられる。したがって、第2の焼成温度は250~325が好ましく、なかでも275近傍が最適であると考えられる。

10

【0080】

《比較例1》

第1の分散液を用いた工程(1)を行わなかった他は、実施例1と同様にして本発明のガス拡散層Gを作製した。

このガス拡散層GにおけるFEPの塗布量(=0)、硬度、および工程(2)後のガス透過性を表2および図16に示した。

【0081】

《実施例7~12》

第1の分散液におけるFEPの濃度を調節してFEPの塗布量を表2に示す値に変えた他は、実施例1と同様にして本発明のガス拡散層H~Mを作製した。

20

これらのガス拡散層H~MにおけるFEPの塗布量、工程(1)後の硬度、および工程(2)後のガス透過性を表2および図16に示した。

【0082】

[ガス透過性]

以上のようにして作製したガス拡散層G~Mのガス拡散性は次のようにして測定した。

被検対象であるガス拡散層を直径30mmの円板状に切断してサンプルを得、当該サンプルの上部にガス不透過性の第1の円板を当て、下部には中央に直径20mmの穴のあいたガス不透過性の第2の円板を当て、両円板に10kgf/cm²の加重を掛け、下側の第2の円板の穴から供給されるガスがサンプル内を透過して外周側へ抜けるようにした。

【0083】

30

サンプルの下側から空気を1kPaの圧力で供給し、その際に空気が300cc通り抜けるのに要した時間をカウントし、その時間をガス透過性とした。また、表2においては、ガス拡散層G、即ち工程(1)の撥水処理を行わずに得たガス拡散層の値を基準にして指数で表した。数字が大きいほど、ガスが速く透過し、ガス透過性が高いことを示す。

【0084】

【表2】

ガス拡散層	FEP塗布量 (mg/cm ²)	硬度	ガス透過性
G	0	35	100
H	0.4	39	110
I	0.5	42	130
J	1	47	140
K	2	50	140
L	4	57	140
M	7	61	140

40

【0085】

表2および図16からわかるように、導電性多孔質基材の硬度を高める工程(1)で第1の分散液におけるFEPの濃度を変更して、焼成後のFEPの塗布量を調整することに

50

より、ガス拡散層（工程（１）後の導電性多孔質基材）の硬度を変化させることができた。F E Pの塗布量が 0.5 mg/cm^2 を超えたあたりに、硬度の上昇の変曲点があり、 1 mg/cm^2 を超えてからは硬度の上昇は緩やかになる。

【0086】

また、 10 kgf/cm^2 加圧時におけるガス拡散層内のガス透過性も硬度が上昇することにより高くなることがわかる。しかし、F E Pの塗布量が 1 mg/cm^2 を超えた時点で、ガス透過性は上昇しなくなった。したがって、F E Pの塗布量が 1 mg/cm^2 程度あれば十分なガス透過性を確保するだけの硬度が得られることが示された。この結果、F E Pの塗着量は $0.5 \sim 4 \text{ mg/cm}^2$ 程度の範囲にあることが好ましく、さらには $0.5 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ の範囲にあることが最適である。

10

【0087】

《実施例13》

第2の分散液の組成を調節して、得られた導電性撥水層に含まれる導電性カーボン粒子とP T F Eとの質量比を変えた他は、実施例1と同様にして本発明のガス拡散層Nを作製した。このガス拡散層Nを用いて、実施例1と同様にして接着強度を測定した。その結果、導電性撥水層中の導電性カーボン粒子とP T F Eとの質量比が $100:5 \sim 100:100$ の範囲では、 3 gf/cm 以上の接着強度が得られた。

一方、導電性撥水層の導電性はP T F Eの比率に比例して低下するため、導電性の観点からは、導電性撥水層中の導電性カーボン粒子とP T F Eとの質量比は $100:5 \sim 100:30$ の範囲が好ましいことがわかった。

20

【0088】

[評価試験]

上記の本発明のガス拡散層A～FおよびH～Mについて、導電性カーボン繊維のF E Pによる被覆率は、X P S分析によりCとFの原子比を測定することで測定できることを本発明者らは確認した。

そして、F E Pを用いる場合のほうがP T F Eのみを用いる場合よりも、導電性多孔質基材を構成する導電性カーボン繊維の表面の殆どを被覆することができ、P T F EではできないことをX P S分析などにより本発明者らは確認した。

さらに、X P S分析により、F E Pを用いるほうがP T F Eのみを用いる場合よりも導電性カーボン繊維同士を十分に結合させる（一体化させる）ことができることを本発明者

30

【0089】

また、上述の実施例の硬度の数値からも、F E Pを用いた工程（１）の硬化処理（撥水处理）を施したガス拡散層H～Mの硬度の方が、P T F Eを用いた工程（２）による撥水处理のみを施したガス拡散層Gの硬度よりも高くなっていることが確認された。

さらに、本発明者らは、S E M観測により、P T F Eを用いた工程（２）による撥水处理のみを施したガス拡散層Gの場合にP T F Eが低温（ 275 ）で粒状で残っていること、ならびにF E Pを用いた工程（１）の硬化処理（撥水处理）を施したガス拡散層A～FおよびH～Mの場合にF E Pは粒状には観測されないことを確認した。

【産業上の利用可能性】

40

【0090】

以上のように、本発明によれば、ガス拡散層を構成する導電性多孔質基材としてカーボクロスまたはカーボンフェルトを用い、適度な撥水性および硬度を有するガス拡散層を構成することができ、さらに取り扱い性、量産性および低コスト化に優れた方法で、導電性多孔質基材と導電性撥水層との接着性に優れ、かつガス透過性、水透過性および電子伝導性に優れ、微小ショートおよびフラッシングを起こしにくい燃料電池用ガス拡散層を得ることができる。そして、このガス拡散層を用いることによって得られる燃料電池は、耐フラッシング特性に富み、優れた電池特性を有するため、燃料電池自動車、家庭用コジェネレーションシステムに好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 9 1 】

【 図 1 】 従来の高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池の基本構成の一例を示す概略断面図である。

【 図 2 】 図 1 に示す単電池に搭載される膜電極接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。

【 図 3 】 本発明の工程（ 1 ）を経て得られたガス拡散層の S E M 写真である。

【 図 4 】 本発明の工程（ 1 ）を経て得られたガス拡散層の別の S E M 写真である。

【 図 5 】 導電性カーボン繊維が存在する場合の X M A の結果を示すグラフである。

【 図 6 】 導電性カーボン繊維が存在する場合の X M A の結果を示すグラフである。

【 図 7 】 F E P を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

10

【 図 8 】 F E P を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 9 】 F E P を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 1 0 】 F E P を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 1 1 】 P T F E を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 1 2 】 P T F E を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 1 3 】 P T F E を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 1 4 】 P T F E を用いて撥水処理を施したガス拡散層の X P S スペクトルである。

【 図 1 5 】 本発明の実施例における、工程（ 1 ）の第 1 の焼成温度と導電性多孔質基材の硬度との関係、および工程（ 2 ）の第 2 の焼成温度と導電性撥水層の接着強度との関係を示す図である。

20

【 図 1 6 】 本発明の実施例における F E P の塗布量と、導電性多孔質基材の硬度およびガス拡散層のガス透過性との関係を示す図である。

【 図 1 7 】 従来の高分子電解質型燃料電池に搭載される単電池の基本構成の一例を示す概略断面図である。

【 図 1 8 】 図 1 7 に示す単電池に搭載される膜電極接合体の基本構成の一例を示す概略断面図である。

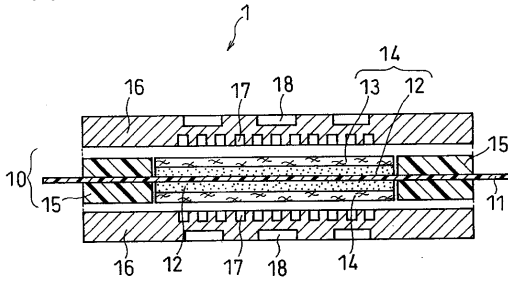
【 符号の説明 】

【 0 0 9 2 】

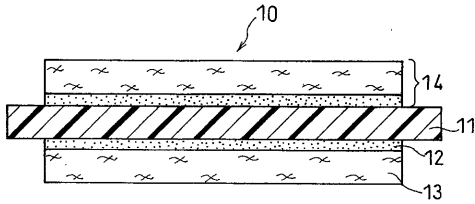
1、100・・・単電池、10、101・・・膜電極接合体、11、111・・・高分子電解質膜、12、112・・・触媒層、13、113・・・ガス拡散層、14、114
 ・・・・電極、15、115・・・ガスケット、16、116・・・セパレータ板、17、
 117・・・ガス流路、18、118・・・冷却水流路

30

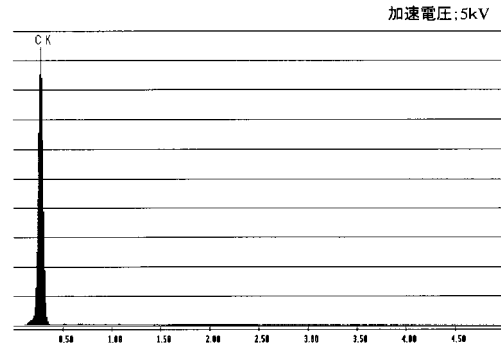
【図1】



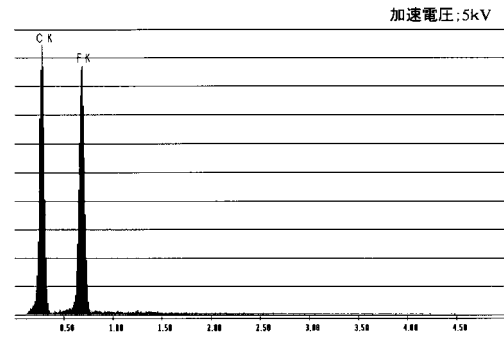
【図2】



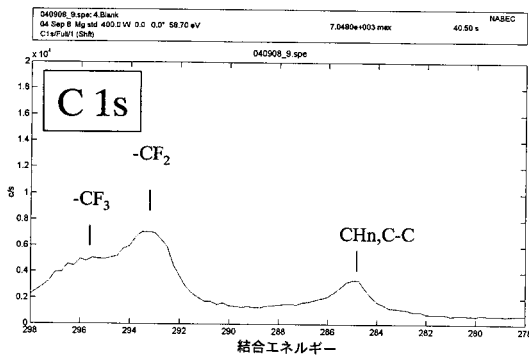
【図5】



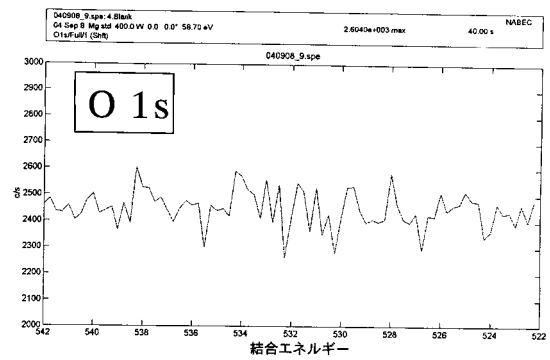
【図6】



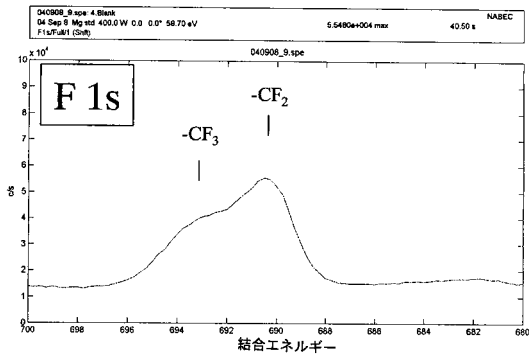
【図7】



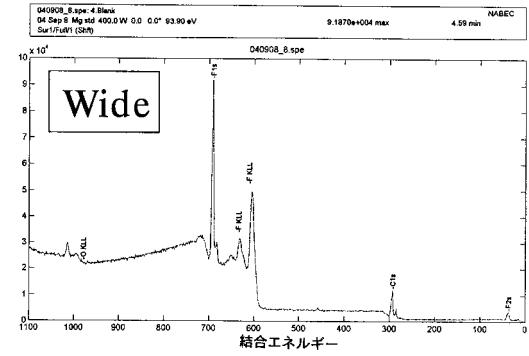
【図9】



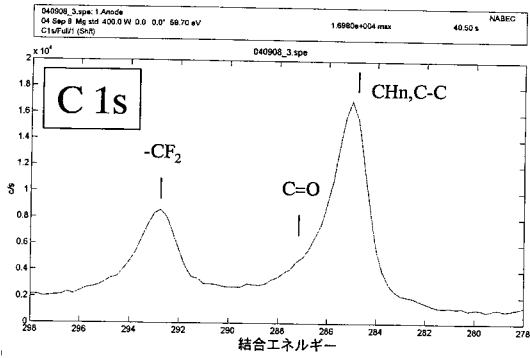
【図8】



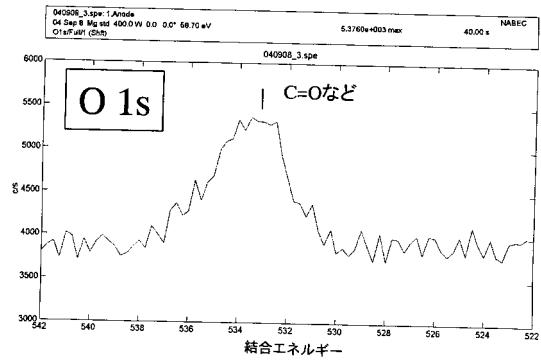
【図10】



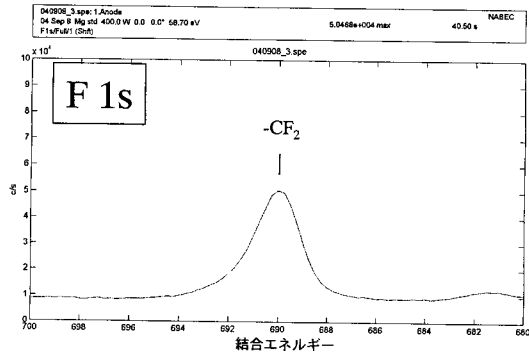
【図 1 1】



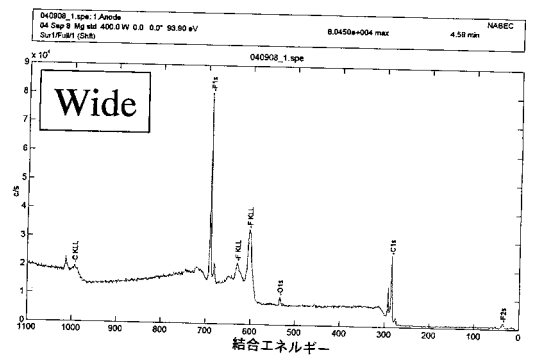
【図 1 3】



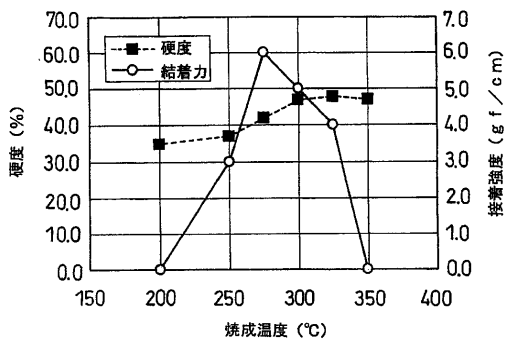
【図 1 2】



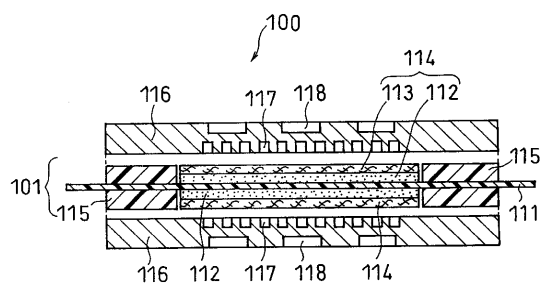
【図 1 4】



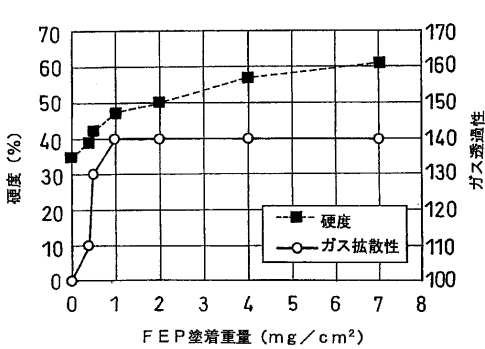
【図 1 5】



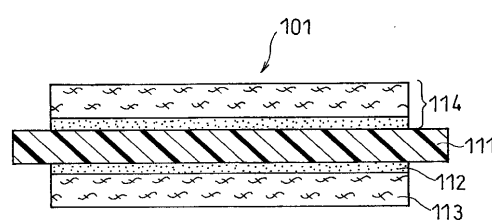
【図 1 7】



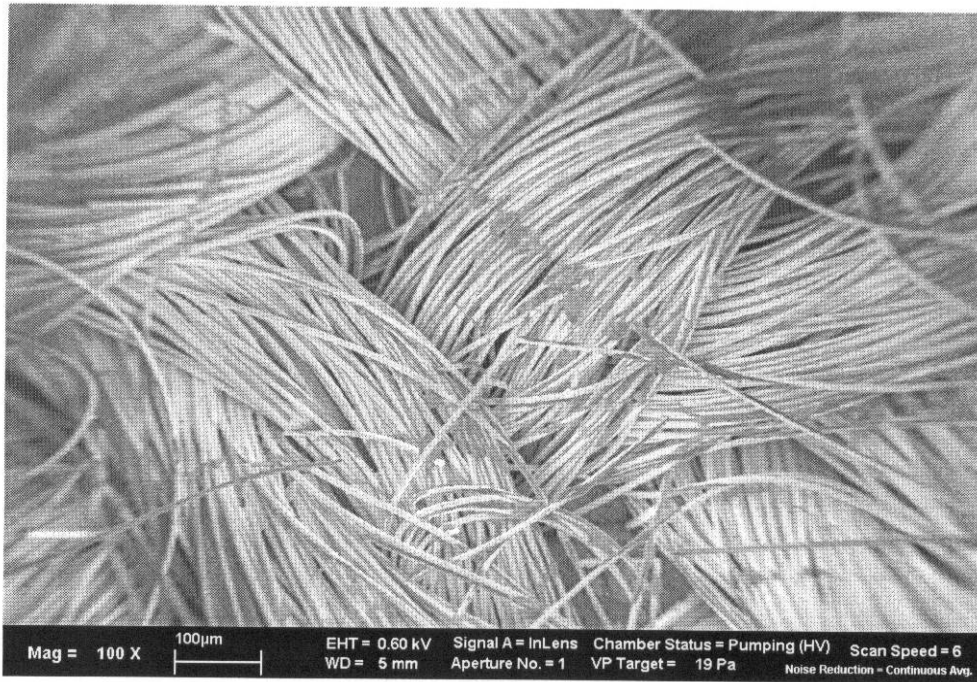
【図 1 6】



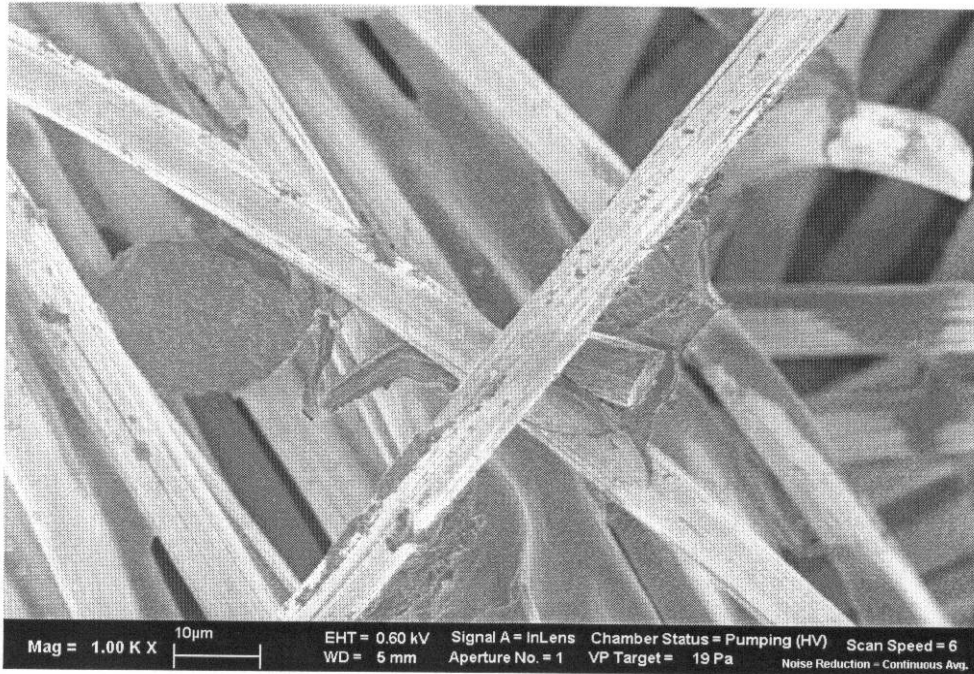
【図 1 8】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 山内 将樹
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 堀 喜博
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 行天 久朗
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB05 BB08 BB12 DD05 DD06 EE05 EE08 EE18
EE19 HH05 HH08 HH09
5H026 AA06 BB01 BB04 CX02 CX03 EE05 EE19 HH05 HH08 HH09