(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4872202号
(P4872202)

(45)発行日　平成24年2月8日(2012.2.8)　(24)登録日　平成23年12月2日(2011.12.2)

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	***4/86***	***(2006.01)***	H01M	4/86	H
H01M	***4/88***	***(2006.01)***	H01M	4/86	M
H01M	***8/02***	***(2006.01)***	H01M	4/88	H
H01M	*8/10*	*(2006.01)*	H01M	8/02	E
			H01M	8/10	

請求項の数 2　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2004-277264(P2004-277264)
(22)出願日　平成16年9月24日(2004.9.24)
(65)公開番号　特開2006-92920(P2006-92920A)
(43)公開日　平成18年4月6日(2006.4.6)
審査請求日　平成19年9月13日(2007.9.13)

(73)特許権者　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　100104499
弁理士　岸本　達人
(74)代理人　100108800
弁理士　星野　哲郎
(74)代理人　100101203
弁理士　山下　昭彦
(72)発明者　小林　宣之
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

審査官　▲高▼橋　真由

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池及び燃料電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
電解質膜と、当該電解質膜の両面に一対の電極とを備え、前記電極のうち少なくとも１つが、前記電解質膜側から順に触媒層とガス拡散層とを有する燃料電池であって、前記ガス拡散層は、前記触媒層側から順に、少なくとも第一のガス拡散層及び第二のガス拡散層を含む積層構造を有し、前記第一のガス拡散層は、撥水性樹脂、疎水処理が施されていない導電性粉粒体、及び、当該第一のガス拡散層形成前に予め疎水処理された繊維物を含み、
下記測定方法により測定された、前記予め疎水処理された繊維物の水の接触角が１１０°以上であり、
前記予め疎水処理された繊維物の繊維径が５～６００ｎｍ、且つ、アスペクト比が１０～５００であり、
前記予め疎水処理された繊維物が前記導電性粉粒体に対して１０～５０重量％含有されていることを特徴とする燃料電池。
測定方法：前記予め疎水処理された繊維物に５００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力をかけてプレス成形体を作製する工程、及び、当該プレス成形体上に２μｌの水を滴下し、接触角計により、滴下１秒後の水の接触角を測定する工程を有する方法。
【請求項２】
フッ素ガス処理、フッ素系樹脂コート処理及び炭化水素系樹脂コート処理からなる群から選ばれる方法により疎水処理され、且つ、繊維径が５～６００ｎｍ、且つ、アスペクト

比が１０～５００である繊維物を予め準備する工程、少なくとも撥水性樹脂と疎水処理が施されていない導電性粉粒体と前記予め疎水処理された繊維物とを含む第一のガス拡散層用ペーストを、第二のガス拡散層となる層を含むガス拡散層基体の少なくとも触媒層と面する面に塗布する工程、第一のガス拡散層用ペーストを塗布したガス拡散層基体を乾燥及び／又は焼成する工程を含む、燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、燃料電池及び燃料電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

燃料電池は、燃料と酸化剤を電気的に接続された２つの電極に供給し、電気化学的に燃料の酸化を起こさせることで、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。火力発電とは異なり、カルノーサイクルの制約を受けないので、高いエネルギー変換効率を示すものである。燃料電池は、通常、電解質膜を燃料極及び酸化剤極で挟持した基本構造を有する単セルを複数積層して構成されており、中でも、電解質膜として固体高分子電解質膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、小型化が容易であること、低い温度で作動すること、などの利点があることから、特に携帯用、移動体用電源として注目されている。

【０００３】

固体高分子型燃料電池では、燃料極に水素を発生する又は水素を含む燃料、酸化剤極に酸素を含む酸化剤を供給することにより、以下の電気化学反応により発電する。

【０００４】

燃料極：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$（１）

酸化剤極：$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$（２）

【０００５】

（１）式で生じる電子は、外部回路を経由し、外部の負荷で仕事をした後、酸化剤極に到達する。そして、（１）式で生じたプロトンは、固体高分子電解質膜内を燃料極側から酸化剤極側に移動する。

【０００６】

燃料又は酸化剤がガス状態で供給される燃料極及び酸化剤極は、通常、固体高分子電解質膜側から順に、触媒層、ガス拡散層が積層した構造を有する。ガス拡散層は、供給された燃料又は酸化剤を拡散させ、上記電気化学反応の場となる触媒層に隈なく供給することを目的として設けられるものであり、多孔質構造を有する。この多孔質構造の空隙率が高く保持されていない状態では、ガスの拡散が妨げられてしまい、燃料電池の発電性能の低下を招くこととなるため、ガス拡散層の空隙率を高く保つ必要がある。

【０００７】

しかしながら、ガス拡散層の細孔は、燃料や酸化剤中に含まれる水蒸気又は液体状態の加湿用水分の余剰分や、酸化剤極で生成する水分、プロトンと共に移動した水分等の余剰水によって閉塞しやすいため、たとえ、空隙率が高くてもフラッディングを起こして排水性が低下してしまう場合がある。従って、ガス拡散層は、余剰水をガス拡散層内の細孔に滞らせることなく、電極外へと排出することができる排水性を有していることが重要である。

さらに、固体高分子電解質膜や触媒層は、通常、ある程度高い湿潤状態に保持する必要があるため、これらを挟持するガス拡散層は、余剰の水分を排出する排水性と共に、固体高分子電解質膜や触媒層の湿潤状態を保持できるような保水性も要求される。

【０００８】

従来、ガス拡散層の排水性を向上させるため、カーボン粉末等の導電性粉粒体や撥水性樹脂等を含む層を、ガス拡散層の触媒層側の面に設けることが行われてきた。しかしながら、この排水性を向上させることを目的として設けられた層は、導電性粉粒体が凝集してしまい、ガス拡散及び排水に充分な空隙が形成されにくいものであった。また、導電性粉

粒体の局所的な凝集により、層の表面や内部にヒビが生じることが多かった。

【０００９】

上記のような問題を解決するための技術として、例えば、特許文献１には、触媒層に接するガス拡散層の少なくとも一部に、撥水性樹脂及び繊維状炭素、好ましくはさらに導電性粉粒体を含むものが記載されている。

【００１０】

【特許文献１】特開２００３－１１５３０２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

特許文献１のように、導電性粉粒体と繊維物を混合することにより、ガス拡散に好適な空隙を作り出すことが可能である。しかも、これらの空隙は、燃料電池製造におけるホットプレス等による圧着工程においても、完全につぶれることがなく、その形状を維持することができる。しかしながら、特許文献１では、繊維物として親水性である炭素繊維を用いているため、形成される細孔に電極内の余剰の水分が溜まりやすく、排水性が不充分であった。

【００１２】

本発明は、上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、ガス拡散性及び排水性に優れるガス拡散層を備えた燃料電池及びその製造方法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】

【００１３】

本発明の燃料電池は、電解質膜と、当該電解質膜の両面に一対の電極とを備え、前記電極のうち少なくとも１つが、前記電解質膜側から順に触媒層とガス拡散層とを有する燃料電池であって、前記ガス拡散層は、前記触媒層側から順に、少なくとも第一のガス拡散層及び第二のガス拡散層を含む積層構造を有し、前記第一のガス拡散層は、撥水性樹脂、疎水処理が施されていない導電性粉粒体、及び、当該第一のガス拡散層形成前に予め疎水処理された繊維物を含み、下記測定方法により測定された、前記予め疎水処理された繊維物の水の接触角が１１０°以上であり、前記予め疎水処理された繊維物の繊維径が５～６００ｎｍ、且つ、アスペクト比が１０～５００であり、前記予め疎水処理された繊維物が前記導電性粉粒体に対して１０～５０重量％含有されていることを特徴とするものである。

測定方法：前記予め疎水処理された繊維物に５００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力をかけてプレス成形体を作製する工程、及び、当該プレス成形体上に２μｌの水を滴下し、接触角計により、滴下１秒後の水の接触角を測定する工程を有する方法。

【００１４】

本発明によれば、ガス拡散層の水分が滞留しやすい触媒層側に、前記予め疎水処理され、且つ、繊維径が５～６００ｎｍ、且つ、アスペクト比が１０～５００である繊維物を含ませることによって、余剰の水分の排出及びガスの拡散に充分なサイズ及び数の細孔が形成され、且つ、当該細孔内に疎水性が付与される。そのため、触媒層内の過剰な水分が触媒層近傍のガス拡散層の細孔に移動してくると、当該触媒層近傍の細孔は疎水性を有しているために、細孔内の水分を速やかにガス流路側の別の細孔へ移動させる作用がある。従って、排水性に優れている。

【００１５】

また、このような作用により、触媒層近傍の細孔は水分による目詰まりを起こし難いため、触媒層近傍でのガス流通が阻害されず、ガス拡散性にも優れている。

さらに、本発明によれば、余剰の水分が触媒層近傍のガス拡散層の細孔に移動してくる場合には、上記の追い出し作用によって速やかにガス流路へ排出されるが、触媒層内の水分が適量の場合には、触媒層から水分を引き寄せる作用はないので、電解質膜や触媒層の湿潤状態を適度に保持する保水性にも優れている。

また、本発明によれば、前記予め疎水処理された繊維物の水の接触角を１１０°以上とすることで、疎水処理を施すことによる充分な効果が得られる。

さらに本発明によれば、前記導電性粉粒体と共に前記予め疎水処理された繊維物を含むことにより、前記導電性粉粒体の凝集が防止される。また、本発明によれば、前記導電性粉粒体は疎水処理が施されていないことにより、第一のガス拡散層に導電性を付与できる。

【００１７】

また、本発明の燃料電池の製造方法は、フッ素ガス処理、フッ素系樹脂コート処理及び炭化水素系樹脂コート処理からなる群から選ばれる方法により疎水処理され、且つ、繊維径が５～６００ｎｍ、且つ、アスペクト比が１０～５００である繊維物を予め準備する工程、少なくとも撥水性樹脂と疎水処理が施されていない導電性粉粒体と前記予め疎水処理された繊維物とを含む第一のガス拡散層用ペーストを、第二のガス拡散層となる層を含むガス拡散層基体の少なくとも触媒層と面する面に塗布する工程、第一のガス拡散層用ペーストを塗布したガス拡散層基体を乾燥及び／又は焼成する工程を含むことを特徴とするものであり、このようにして得られた燃料電池は、排水性及びガス拡散性に優れ、高い発電性能を示すものである。

【発明の効果】

【００１８】

本発明により得られる燃料電池は、電解質膜及び触媒層の湿潤状態を保持しつつ、余剰水がスムーズに排出される優れた排水性を有するものである。従って、ガスの拡散性が高く、反応ガスを触媒層に隈なく供給し、且つ、適度な湿潤状態の下で効率良く発電を行うことが可能である。その結果、燃料電池の発電性能を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

本発明の燃料電池は、電解質膜と、当該電解質膜の両面に一対の電極とを備え、前記電極のうち少なくとも１つが、前記電解質膜側から順に触媒層とガス拡散層とを有する燃料電池であって、前記ガス拡散層は、前記触媒層側から順に、少なくとも第一のガス拡散層及び第二のガス拡散層を含む積層構造を有し、前記第一のガス拡散層は、撥水性樹脂、導電性粉粒体、及び、選択的に疎水処理された繊維物を含み、前記疎水処理された繊維物が前記導電性粉粒体に対して１０～５０重量％含有されていることを特徴とする。

【００２０】

図１を用いて、本発明を適用した固体高分子型燃料電池の構成例について説明する。図１において、プロトン伝導性固体高分子電解質膜１の一面側に燃料極の触媒層２ａ、もう一面側に酸化剤極の触媒層２ｂが設けられている。さらに触媒層２ａ、２ｂの外面には、第一のガス拡散層３ａ、３ｂと第二のガス拡散層４ａ、４ｂとを有するガス拡散層５ａ、５ｂが形成されている。この例では、電極６（燃料極６ａ、酸化剤極６ｂ）は触媒層２及びガス拡散層５から構成されている。通常、電解質膜１とその両面に形成された一対の電極６から構成される膜－電極接合体の各電極に反応ガス（燃料ガス又は酸化剤ガス）を供給し、且つ電気化学反応により生成する水分や余剰のガスを排出するため、各電極の外側にはガス流路７を画成するセパレータ８が設けられている。

尚、ここでは、固体高分子型燃料電池の構成例について説明するが、本発明の燃料電池は固体高分子型燃料電池に限定されるものではない。また、メタノール溶液等の液体燃料、空気等のガス状の酸化剤を用いる直接メタノール型燃料電池のように、電極に供給される燃料又は酸化剤のどちらかがガス状である燃料電池あれば、本発明を適用することが可能である。

【００２１】

本発明の燃料電池は、ガス拡散層５を構成する第一及び第二のガス拡散層のうち、余剰の水分が滞留しやすい触媒層側に配置される第一のガス拡散層３に、撥水性樹脂、導電性粉粒体、及び、選択的に疎水処理された繊維物が含まれるものである。

第一のガス拡散層では、導電性粉粒体と共に繊維物を含むことにより、導電性粉粒体の凝集が防止されている。その結果、反応ガスの拡散や水分の移動に必要とされる空隙を確保し、さらに、第一のガス拡散層のヒビ割れを防止することができる。このとき、図２に

示すように、導電性粉粒体１０の粒子間に繊維物９が介在し、導電性粉粒体の凝集が防止される上、繊維物９の周囲に細孔１１が形成されることが、走査電子顕微鏡により観察された。この繊維物９の周囲に形成される細孔１１は、導電性粉粒体１０間で形成される細孔１２と比較して大きく、ガスや水分がスムーズに移動することが可能な径を有している。しかしながら、細孔１１を形成している繊維物９の親水性が強い場合には、移動してきた水分がこの細孔内に留まりやすいため、細孔を塞ぎ、ガス拡散性が低下してしまう場合がある。

【００２２】

そこで、本発明では、疎水処理を施した繊維物をガス拡散層の触媒層近傍部位、特に好ましくは触媒層との界面部位に含ませることによって、細孔内１１に疎水性を付与し、水分が速やかに移動することを可能とした。すなわち、触媒層から、触媒層近傍に位置する第一のガス拡散層内に移動してきた余剰の水分は、細孔内に留まることなくスムーズに移動し、ガス流路側へと排出される。従って、本発明により提供される燃料電池は、排水性に優れたガス拡散層を有するものであり、生成水が生じる電極（図１においては、酸化剤極６ｂ）や高電流密度域等、特に高い排水性が要求される領域においても、余剰の水分によるガス拡散層の目詰まりを起こしにくく、ガス拡散性に優れている。

【００２３】

さらに、余剰の水分が触媒層近傍に位置する第一のガス拡散層の細孔内に移動してくる場合には、上記したような追い出し作用により速やかにガス流路側へと排出されるが、触媒層内の水分量が適量の場合には、水分を引き寄せる作用がないので電解質膜や触媒層の湿潤状態を適度保持することができる。

また、繊維物が選択的に疎水処理されているため、本来導電性粉粒体として機能すべき粉粒体が疎水処理によりその導電性を低下させてしまうことはない。

以上のように、本発明の燃料電池は、電解質膜及び触媒層の湿潤状態を適度に保ちつつ、排出されるべき余剰の水分はガス拡散層内に滞留することがない優れた排水性を有し、且つ導電性が保持されているものである。従って、高い電池特性を示すものである。

【００２４】

第一のガス拡散層に含まれる繊維物は、選択的に疎水処理が施されているものである。選択的に疎水処理が施されているとは、第一のガス拡散層全体が疎水処理されているのではなく、そこに含まれている繊維物の位置が選択的に疎水処理されている状態である。ただし、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、導電性材料、撥水性樹脂、及び疎水処理された繊維物以外に、疎水処理されたその他の材料が含まれていてもよい。

【００２５】

第一のガス拡散層に含まれる繊維物が選択的に疎水処理されているかどうかは、例えば、繊維物のみが特定の疎水処理が施されている、或いは、第一のガス拡散層に含有される撥水性樹脂とは異なる樹脂により繊維物の表面が被覆されている等により判別することができる。

【００２６】

典型的には、予め疎水処理された繊維物を用いて第一のガス拡散層を形成すればよい。ここで、予め疎水処理された繊維物とは、第一のガス拡散層を形成する前に、典型的には、後述するように他の材料と繊維物を混合して第一のガス拡散層ペーストを調製する前に、前もって疎水処理がなされた繊維物である。

【００２７】

繊維物に施される疎水処理は、繊維物の疎水性を向上させることができるものであればよく、例えば、フッ素ガス雰囲気において繊維物を加熱することによりその表面をフッ素化させるフッ素ガス処理や、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）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素系樹脂により、繊維物表面を被覆するフッ素系樹脂コート処理、或いは、ポリプロピレン、ポリエチレン等の炭化水素系樹脂等により繊維物表面を被覆する炭化水素系樹脂コート処理等が挙げられる。これら疎水処理の方法は、特に限定されず、一般

的な方法に準じて行うことができる。

【００２８】

疎水処理の疎水性の目安としては、疎水処理した繊維物の水の接触角が１１０°以上となるようにすることが好ましく、特に１４０°以上が好ましい。疎水処理後の水の接触角を１１０°以上とすることで、疎水処理を施すことによる充分な効果が得られる。ここで、繊維物の水の接触角は、繊維物をプレス成形したプレス成形体表面の水の接触角と考えることができ、接触角計により測定することができる。尚、繊維物のプレス成形体上に２μｌの純水を滴下し、１秒後の値を接触角とする。プレス成形体は、具体的には、繊維物を適量容器に入れ、上部より５００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力をかけることによって作製することができる。

【００２９】

繊維物としては、繊維状の形状、例えば、針状、ロッド状、チューブ状等を有していればよく、また、分岐していてもよい。具体的には、繊維径が５～６００ｎｍ、特に、１０～２００ｎｍ、アスペクト比が１０～５００の形状を有するものが好ましい。ここで、繊維物が分岐構造を有している場合、その繊維長は、分岐の分岐点から先端、又は分岐点から次の分岐点までの長さとする。

【００３０】

繊維物の材質としては、ガス拡散層を構成する材料として必要とされる強度を有していればよく、例えば、炭素繊維、金属繊維、貴金属繊維、炭素繊維に貴金属コートを施したもの等を挙げることができるが、特に制限されるものではない。得られるガス拡散層の強度、柔軟性、重量等の観点からは、炭素繊維が好ましい。炭素繊維としては、例えば、ＰＡＮ系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）、カーボンナノチューブ等が挙げられるが、特にＶＧＣＦが好ましい。ＶＧＣＦは導電性粉粒体との混合性、耐久性に優れるからである。ＶＧＣＦは、触媒存在下、炭化水素類のガスを気相熱分解することによって製造されるものであり、その具体的な製造方法は様々であるが特に限定されない。

【００３１】

疎水処理された繊維物は、導電性粉粒体に対して、１０～５０重量％の割合で含有される。疎水処理された繊維物の割合が導電性粉粒体に対して１０重量％未満の場合、繊維物の疎水性の高さに関わらず、疎水処理された繊維物を用いる効果が充分に得られない。一方、疎水処理された繊維物の割合が導電性粉粒体に対して５０重量％を超える場合には、疎水処理された繊維物は導電性が弱いか又は有していないことから、ガス拡散層の導電性が不十分である。疎水処理された繊維物を導電性粉粒体に対して１０～５０重量％割合で混合することにより、排水性と導電性とのバランスがとれたガス拡散層が得られる。

尚、本発明は、疎水処理を施した繊維物と共に、本発明の効果を損なわない範囲内で、疎水処理を施していない繊維物を用いてもよい。

【００３２】

本発明に用いられる導電性粉粒体として、その材質は、導電性のあるものであれば特に限定されるものではないが、カーボンブラック等の炭素材が好ましい。カーボンブラックとしては、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等が挙げられ、中でもアセチレンブラックが好適である。導電性粉粒体の一次粒子径は、通常、２０～１００μｍが好ましく、２０～５０μｍが特に好ましい。

【００３３】

第一のガス拡散層は、上記導電性粉粒体に疎水処理を施したものを含んでいてもよいが、第一のガス拡散層の導電性は導電性粉粒体により付与されるものであり、疎水処理が施された導電性粉粒体は導電性が低いか又は全く示さないことから、導電性粉粒体は疎水処理が施されていないことが好ましい。疎水処理された導電性粉粒体を含有させる場合には、第一のガス拡散層の導電性を考慮してその含有量を決定する必要がある。

【００３４】

撥水性樹脂は、第一のガス拡散層を形成する際のバインダーとしての機能を有し、且つ

第一のガス拡散層に撥水性を付与することができるものであれば、特に限定されないが、第一のガス拡散層の排水性の点から、撥水性樹脂の表面張力が水の表面張力（約７２ｄｙｎ／ｃｍ）より小さいことが好ましい。具体的な撥水性樹脂としては、例えば、ＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＶＤＦ等のフッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の炭化水素系樹脂等を用いることができる。撥水性樹脂は、導電性粉粒体及び疎水処理された繊維物の合計量に対して２０～８０重量％程度とすればよい。

【００３５】

第二のガス拡散層は、ガスの拡散に必要な細孔（空隙）と導電性を有し、且つガス拡散層を支持するのに必要な強度を有するものであればよく、通常は、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンシート、カーボン不織布、カーボンフェルト等の導電性多孔質体を用いることができる。導電性多孔質体は、ＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＶＤＦ等のフッ素樹脂系ディスパージョンに浸漬、又はこれらディスパージョンを塗布等することにより、撥水処理が施されていることが好ましい。また、第二のガス拡散層の厚みは、通常、１００～４００μｍ程度であることが好ましい。

【００３６】

ガス拡散層は、触媒層側から順に、少なくとも第一のガス拡散層と第二のガス拡散層を含む積層構造を有していればよく、本発明の効果を損なわない範囲内で、触媒層と第一のガス拡散層の間や、第一のガス拡散層と第二のガス拡散層との間、若しくは、第二のガス拡散層の第一のガス拡散層とは反対側の面に、付加的な層又は界面構造を有していてもよい。

【００３７】

以下、本発明の燃料電池の製造方法例に沿って、本発明を説明する。

まず、上記した撥水性樹脂、導電性粉粒体、予め疎水処理された繊維物、及び必要に応じてその他の成分を、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール等の有機溶剤、水又はこれらの混合物等の溶剤と混合し、第一のガス拡散層ペーストを調製する。撥水性樹脂は、第一のガス拡散層用ペースト中の分散性の点から、予め、水等の溶剤に分散させたものを用いることが好ましい。

【００３８】

続いて、得られたガス拡散層用ペーストを、第二のガス拡散層を含むガス拡散層基体の少なくとも触媒層に面する側に塗布する。このとき第一のガス拡散層用ペーストは、ガス拡散層基体の内部に含浸してもよい。ここで、第一のガス拡散層の形状は特に限定されず、例えば、ガス拡散層基体の触媒層側の面全体を覆うような形状でもよいし、格子状等の所定パターンを有する形状でもよい。また、第一のガス拡散層の厚み（ガス拡散層基体内部に含浸した部分を除く、ガス拡散層基体表面からの厚み）は、通常、５～３０μｍ程度とすることが好ましい。

第一のガス拡散層用ペーストをガス拡散層基体に塗布する方法は、特に限定されず、例えば、スクリーン印刷法、スプレー法、ドクターブレード法、グラビア印刷法、ダイコート法等が挙げられる。

第二のガス拡散層を含むガス拡散層基体は、上記した第二のガス拡散層となる導電性多孔質体のみからなるものであっても、導電性多孔質体に付加的に層を設けたものでもよい。

【００３９】

次に、第一のガス拡散層用ペーストが塗布されたガス拡散層基体を、通常、２０～３０℃で１２０分間程度乾燥し、その後、３２０～３８０℃で６０分間程度焼成することによって、ガス拡散層シートが完成する。このとき、乾燥工程は省略してもよい。

上記のようにして得られたガス拡散層シートは、触媒層が形成された固体高分子電解質膜上に、第一のガス拡散層と触媒層が面するように重ね合わせた状態で、ホットプレス等により接合されて膜－電極接合体を形成する。また、ガス拡散層シートの第一のガス拡散層表面に、触媒層を形成し、ガス拡散層と電解質膜で触媒層を挟みこむような状態で、ガス拡散層シートと電解質膜をホットプレス等により接合してもよい。

【００４０】
触媒層には、通常、イオン伝導性材料、触媒材料が含有される。触媒材料としては、触媒成分を炭素質粒子、炭素質繊維のような炭素材料等の導電性材料に担持させた触媒粒が好適に用いられる。触媒成分としては、燃料極における水素の酸化反応、酸化剤極における酸素の還元反応に対して触媒作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、白金、又は、ルテニウム、鉄、ニッケル、マンガン等の金属と白金との合金等が挙げられる。
イオン伝導性材料としては、電解質膜として用いられる材料の中から、適宜選択することができ、具体的には、パーフルオロスルホン酸ポリマーに代表されるフッ素系ポリマーやスルホン酸基、カルボン酸基、ボロン酸基等のイオン伝導性基を側鎖に有する炭化水素系ポリマー等の固体高分子電解質が挙げられる。
【００４１】
触媒層ペーストは、上記イオン伝導性材料及び触媒材料、さらに必要に応じて撥水性高分子や結着剤等その他の材料を溶媒に混合・分散させることにより得られる。溶媒としては、エタノール、メタノール、プロパノール、プロピレングリコール等のアルコール類と水の混合物等を用いることができるが、これらに限定されない。触媒層ペースト中の各成分の濃度は、特に限定されるものではない。
【００４２】
電解質膜又はガス拡散層上に触媒層を形成する方法は、一般的に行われている方法でよく、例えば、電解質膜表面又は第一のガス拡散層上に、触媒層ペーストを直接塗布・乾燥することによって形成してもよいし、或いは、触媒層ペーストをポリテトラフルオロエチレン等の基材上に塗布・乾燥して形成した触媒層用シートを電解質膜又はガス拡散層の第一のガス拡散層側に転写することでも形成できる。触媒層の膜厚は、特に限定されないが、５～５０μｍ程度とすればよい。
【００４３】
電解質膜としては特に限定されず、電解質膜内のイオン伝導性に水分の存在が必要となる電解質膜であれば本発明を適用することができる。具体的には、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマーに代表されるフッ素系ポリマーやスルホン酸基、カルボン酸基、ボロン酸基等のイオン伝導性基を側鎖に有する炭化水素系ポリマー等の固体高分子電解質膜が挙げられる。電解質膜の膜厚は、特に限定されず、１５～６０μｍ程度とすればよい。
【００４４】
上記のようにして得られた膜－電極接合体は、一般的な方法によりセパレータで挟持することによって燃料電池セルとし、燃料電池セルを複数積層することによって燃料電池が得られる。本発明によれば、電解質膜及び触媒層を適度な湿潤状態に保持し、且つ、反応ガスを触媒層に隈なく供給することができるため、発電性能の高い燃料電池を提供することが可能である。
【実施例】
【００４５】
（実施例１）
＜炭素繊維のフッ素処理＞
炭素繊維（ＶＧＣＦ）を反応炉内に入れ、反応炉内の雰囲気をアルゴンガスで置換した。その後、アルゴンガスを流しながら、４００℃まで昇温し、フッ素ガスを供給して１時間保持し、炭素繊維のフッ素処理を行った。続いてフッ素ガスを止めて、アルゴンガスを供給しつつ冷却を行い、室温付近になった後に、フッ素処理された炭素繊維を反応炉内から取り出した。尚、フッ素処理の度合いは、フッ素ガス濃度、処理時間、処理温度により調節した。
フッ素処理された炭素繊維は、φ１０ｍｍの円筒状容器に１０ｇ入れて、上部より５００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力をかけてペレットを作製し、このペレットの水の接触角を、接触角計を用いて下記の条件で測定した。
【００４６】
液滴量：２μＬ

滴下後から測定までの時間：１秒
温度：２５℃
【００４７】
＜燃料電池用セルの製造＞
白金を担持したカーボン粒子０．５ｇと、パーフルオロスルホン酸樹脂溶液（商品名ナフィオン、ＤｕＰｏｎｔ製）０．１５ｇと、プロピレングリコール５ｍｌと、水３ｍｌとを混合、超音波ホモジナイザー及び攪拌機により分散させて、触媒ペーストを調製した。次に、パーフルオロスルホン酸樹脂膜（商品名ナフィオン、ＤｕＰｏｎｔ製）の両面に、得られた触媒ペーストをスクリーン印刷により塗布して触媒層を形成し、触媒層－電解質膜－触媒層接合体を得た。この時、白金量を０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}とした。
【００４８】
続いて、カーボンブラック３．６ｇ、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）ディスパージョン溶液（ＰＴＦＥ濃度：６０重量％）４ｇ、予めフッ素処理した炭素繊維（水の接触角１１６°）０．３６ｇ（カーボンブラックに対して１０重量％）、水６０ｍｌ、プロピレングリコール６０ｍｌを混合したペーストを、第二のガス拡散層となるカーボンペーパー（厚み２００μｍ、東レ製）にスクリーン印刷により塗布し、第一のガス拡散層を形成した。その後、この第一のガス拡散層を形成したカーボンペーパーを乾燥（２５℃、１２０分）、焼成（３５０℃、６０分）し、ガス拡散層シートを得た。
上記にて得られた触媒層－電解質膜－触媒層接合体の両面の触媒層上に、得られたガス拡散層シートをホットプレス（１３０℃、３ＭＰａ）により接合した。さらに、ガス拡散層の外側にセパレーターを設け、燃料電池用セルを得た。
【００４９】
（実施例２）
カーボンブラックを３ｇ、予めフッ素処理した炭素繊維として水の接触角が１３２°のものを０．９ｇ（カーボンブラックに対して３０重量％）用いた以外は、実施例１と同様にして、燃料電池用セルを得た。
【００５０】
（実施例３）
カーボンブラックを２．６ｇ、予めフッ素処理した炭素繊維として水の接触角が１４２°のものを１．３ｇ（カーボンブラックに対して５０重量％）用いた以外は、実施例１と同様にして、燃料電池用セルを得た。
【００５１】
（比較例１）
カーボンブラックを２．６ｇ、予めフッ素処理した炭素繊維の代わりにフッ素処理を施していない水の接触角が１０３°の炭素繊維を１．３ｇ（カーボンブラックに対して５０重量％）用いた以外は、実施例１と同様にして、燃料電池用セルを得た。
【００５２】
（比較例２）
カーボンブラックを３．７ｇ、予めフッ素処理した炭素繊維として水の接触角が１５３°のものを０．３ｇ（カーボンブラックに対して８重量％）用いた以外は、実施例１と同様にして、燃料電池用セルを得た。
【００５３】
（比較例３）
カーボンブラックを３．７ｇ、予めフッ素処理した炭素繊維として水の接触角が１２２°のものを０．３ｇ（カーボンブラックに対して８重量％）用いた以外は、実施例１と同様にして、燃料電池用セルを得た。
【００５４】
（比較例４）
カーボンブラックを２．５ｇ、フッ素処理した炭素繊維として水の接触角が１５５°のものを１．４ｇ（カーボンブラックに対して５６重量％）用いた以外は、実施例１と同様

にして、燃料電池用セルを得た。

【００５５】

（比較例５）

カーボン粒子を３．７ｇ、フッ素処理した炭素繊維の代わりにフッ素処理を施していない水の接触角が１０３°の炭素繊維を０．３ｇ（カーボンブラックに対して８重量％）用いた以外は、実施例１と同様にして、燃料電池用セルを得た。

【００５６】

実施例１～３及び比較例１～５について、炭素繊維（繊維物）の水の接触角、カーボンブラック（導電性粉粒体）に対する炭素繊維の混入率（炭素繊維量／カーボンブラック量×１００）を、表１に示した。

【００５７】

【表１】

	繊維物の接触角（°）	繊維物の混入率（重量%）	電圧(V)（1.5A/cm²時）	抵抗(mΩ)（0.1A/cm²時）
実施例１	116	10	0.51	4.6
実施例２	132	30	0.56	5.1
実施例３	142	50	0.53	5.2
比較例１	103（未疎水処理）	50	0.42	4.3
比較例２	153	8	0.43	4.8
比較例３	122	8	0.42	4.7
比較例４	155	56	0.12	10.2
比較例５	103（未疎水処理）	8	0.4	4.6

【００５８】

［発電性能評価］

得られた実施例１～３及び比較例１～５の燃料電池セルを用いて、以下の条件の下、Ｉ－Ｖ試験を行った。１．５Ａ／ｃｍ^{2}時の電圧（Ｖ）、０．１Ａ／ｃｍ^{2}時の抵抗（ｍΩ）を表１に示す。

【００５９】

＜試験条件＞

セル温度：８０℃

湿度：１００％

燃料（水素ガス）：５００ｍＬ／ｍｉｎ

酸化剤（空気）：１０００ｍＬ／ｍｉｎ

【００６０】

表１から解るように、予めフッ素処理を施した炭素繊維を、カーボンブラックに対して１０～５０重量％混入した第一のガス拡散層を有する実施例１～３の燃料電池は、比較例１～５の燃料電池と比べて高い電圧を示した。すなわち、フッ素処理（疎水処理）を施していない炭素繊維を用いた比較例１及び比較例５は、炭素繊維の混入量に関わらず、実施例と比較して電圧が低かった。これは、炭素繊維に疎水処理が施されていないので、炭素繊維とカーボンブラックにより形成された細孔内の排水性が不十分だったためと考えられる。

【００６１】

予めフッ素処理を施した炭素繊維をカーボンブラックに対して１０重量％未満（８重量％）混入した比較例２及び比較例３もまた、炭素繊維の疎水性の高さに関わらず、実施例と比較して電圧が低かった。これは、炭素繊維に疎水処理が施されているものの、カーボ

ンブラックに対する混入量が少なすぎるので、疎水処理した炭素繊維を混入した効果が発揮されなかったためと考えられる。

また、予めフッ素処理を施した炭素繊維をカーボンブラックに対して５０重量％より多く（５６重量％）混入した比較例４は、ガス拡散層の導電性が低下したため、著しい電圧の低下及び抵抗の上昇が見られた。

【図面の簡単な説明】

【００６２】

【図１】本発明を適用した固体高分子型燃料電池の一構成例を示した断面図である。

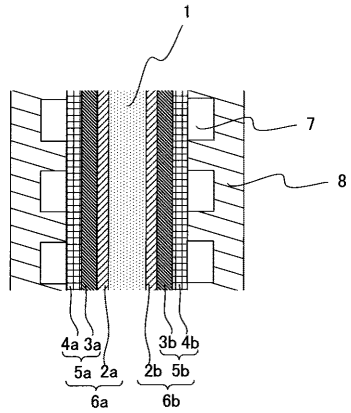
【図２】本発明の第一のガス拡散層内に形成される細孔の概念図である。

【符号の説明】

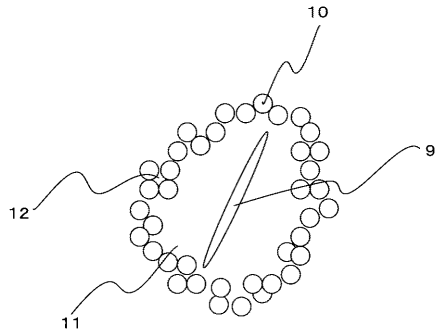
【００６３】

１…プロトン伝導性固体高分子電解質膜
２…触媒層
３…第一のガス拡散層
４…第二のガス拡散層
５…ガス拡散層
６…電極
７…ガス流路
８…セパレータ
９…疎水処理された繊維物
１０…導電性粉粒体
１１…細孔（繊維物と導電性粉粒体により形成される）
１２…細孔（導電性粉粒体間で形成される）

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００４－１１９３９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１５１５６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０５７２１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１０９６１１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１３５１３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／８６
Ｈ０１Ｍ　４／８８
Ｈ０１Ｍ　８／０２
Ｈ０１Ｍ　８／１０