

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7700214号  
(P7700214)

(45)発行日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(24)登録日 令和7年6月20日(2025.6.20)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 4/96 (2006.01)	H 0 1 M 4/96 M
H 0 1 M 4/88 (2006.01)	H 0 1 M 4/96 B
H 0 1 M 8/0234(2016.01)	H 0 1 M 4/96 H
H 0 1 M 8/10 (2016.01)	H 0 1 M 4/88 C
	H 0 1 M 8/0234
請求項の数 16 (全20頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2023-512152(P2023-512152)	(73)特許権者	501479868
(86)(22)出願日	令和3年8月4日(2021.8.4)		カール・フロイデンベルク・カーゲー
(65)公表番号	特表2023-539130(P2023-539130 A)		Carl Freudenberg KG
(43)公表日	令和5年9月13日(2023.9.13)		ドイツ連邦共和国デー - 6 9 4 6 9 ヴァ
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/071726		インハイム, ヘーネルヴェーク 2 - 4
(87)国際公開番号	WO2022/037939		Hoehnerweg 2 - 4, D - 6
(87)国際公開日	令和4年2月24日(2022.2.24)		9 4 6 9 Weinheim, Germ
審査請求日	令和5年3月17日(2023.3.17)	(74)代理人	100114890
(31)優先権主張番号	102020121892.3		弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ
(32)優先日	令和2年8月20日(2020.8.20)		インハルト
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(74)代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
		(74)代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 曲げ特性を向上させた燃料電池用ガス拡散層

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池用ガス拡散層であって、前記ガス拡散層は、

A) 以下の成分 a)、b 1)、b 2) および b 3) からなる面状の導電性材料であって、  
a) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの繊維材料、

前記繊維材料は、

b 1) 少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー、

b 2) ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 (コ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも 1 つのポリマーおよび

b 3) 少なくとも 1 つの導電性向上添加剤を、

前記繊維材料上に施与された状態で、および / または前記繊維材料中に組み込まれた状態で含むものとする、前記面状の導電性材料、

および / または A) の焼結体

を含む、ガス拡散層。

【請求項 2】

前記ガス拡散層は、

B) 前記導電性材料 A) の 1 つの面上のマイクロポーラス層

をさらに含む、請求項 1 記載のガス拡散層。

【請求項 3】

燃料電池用ガス拡散層であって、前記ガス拡散層は、

A) 以下の成分 a)、b 1)、b 2)、b 3) および b 4) からなる面状の導電性材料であって、

a) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの繊維材料、

前記繊維材料 a) は、

- 少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー b 1)、

- ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 (コ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも 1 つのポリマー b 2)、

- 少なくとも 1 つの導電性向上添加剤 b 3)、

- 以下:

- b 1) および b 2) 以外のポリマーバインダー b 4 1)、

- 界面活性剤 b 4 2)、

- さらなる添加物質および補助物質 b 4 3)

から選択される少なくとも 1 つのさらなる添加剤 b 4)

を、前記繊維材料上に施与された状態で、および / または前記繊維材料中に組み込まれた状態で含むものとする、前記面状の導電性材料、

および / または A) の焼結体

を含む、ガス拡散層。

【請求項 4】

前記フッ素含有ポリマー b 1) は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、パーフルオロアルコキシポリマーおよびそれらの混合物から選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のガス拡散層。

【請求項 5】

前記ポリマー b 2) は、ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のガス拡散層。

【請求項 6】

前記繊維材料 a) は、

b 3) 金属粒子、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの導電性向上添加剤

を前記繊維材料 a) 上に施与された状態で、および / または前記繊維材料 a) 中に組み込まれた状態で含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のガス拡散層。

【請求項 7】

前記繊維材料 a) は、前記成分 b 1)、b 2) および b 3) の総重量に対して

- 少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー b 1) 10 ~ 50 重量%、

- b 1) 以外の少なくとも 1 つのポリマー b 2) 5 ~ 40 重量%、および

- 少なくとも 1 つの導電性向上添加剤 b 3) 20 ~ 80 重量%

を、前記繊維材料 a) 上に施与された状態で、および / または前記繊維材料 a) 中に組み込まれた状態で含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のガス拡散層。

【請求項 8】

前記成分 b 1)、b 2) および b 3) の総重量は、前記繊維材料 a) の総重量に対して 3 ~ 50 重量%である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のガス拡散層。

【請求項 9】

前記繊維材料 a) は、前記フッ素含有ポリマー b 1) および前記ポリマー b 2) 以外の

10

20

30

40

50

さらなるポリマー b 4 1 ) を、前記繊維材料 a ) の総重量に対して多くても 5 % の重量割合で、前記繊維材料 a ) 上に施与された状態で、および / または前記繊維材料 a ) 中に組み込まれた状態で含む、請求項 3 記載のガス拡散層。

【請求項 1 0】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の、面状の導電性材料 A ) を含む燃料電池用ガス拡散層の製造方法であって、

i ) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの繊維材料を提供するステップと、

ii ) ステップ i ) で提供された繊維材料を、少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー b 1 ) と、ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 ( コ ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1 ) 以外の少なくとも 1 つのポリマー b 2 ) と、少なくとも 1 つの導電性向上添加剤 b 3 ) とを含む組成物で被覆し、かつ / または前記繊維材料に前記組成物を含浸させるステップと、

iii ) 前記被覆および / または含浸された繊維材料を熱処理に供するステップとを含む、方法。

【請求項 1 1】

iv ) 前記熱処理された繊維材料をマイクロポーラス層で被覆するステップをさらに含む、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 2】

ステップ iii ) において、前記被覆および / または含浸された繊維材料を、少なくとも 2 5 0 の温度で熱処理することにより焼結に供する、請求項 1 0 または 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載のガス拡散層を少なくとも 1 つ備えた、燃料電池。

【請求項 1 4】

以下の成分 a ) 、 b 1 ) 、 b 2 ) および b 3 ) からなる面状の導電性材料 A ) であって、

a ) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの繊維材料、

前記繊維材料は、

b 1 ) 少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー、

b 2 ) ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 ( コ ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1 ) 以外の少なくとも 1 つのポリマーおよび

b 3 ) 少なくとも 1 つの導電性向上添加剤を、前記繊維材料上に施与された状態で、および / または前記繊維材料中に組み込まれた状態で含むものとする、前記面状の導電性材料 A ) 、

および / または A ) の焼結体の、

燃料電池用ガス拡散層としての、または燃料電池用ガス拡散層における使用。

【請求項 1 5】

以下の成分 a ) 、 b 1 ) 、 b 2 ) 、 b 3 ) および b 4 ) からなる面状の導電性材料 A ) であって、

a ) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの繊維材料、

前記繊維材料は、

b 1 ) 少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー、

b 2 ) ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 ( コ ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテル

10

20

30

40

50

イミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも1つのポリマーおよび

b 3) 少なくとも1つの導電性向上添加剤、

- 以下:

- b 1) および b 2) 以外のポリマーバインダー b 4 1)、
- 界面活性剤 b 4 2)、
- さらなる添加物質および補助物質 b 4 3)

から選択される少なくとも1つのさらなる添加剤 b 4)

を、前記繊維材料上に施与された状態で、および/または前記繊維材料中に組み込まれた状態で含むものとする、前記面状の導電性材料 A)、

および/または A) の焼結体の、

燃料電池用ガス拡散層としての、または燃料電池用ガス拡散層における使用。

【請求項 16】

前記面状の導電性材料 A) または A) の焼結体は、以下の特性:

- 幅 50 mm、厚さ 0.13 mm、長さ 100 mm の矩形の試験体に対して、支持幅 32 mm、試験速度 2 mm/min で DIN EN ISO 178:2019-08 に準拠した 3 点曲げ試験における中央の応力で求められた曲げ剛性が、0.05 ~ 0.08 N/mm である、

- 幅 50 mm、厚さ 0.13 mm、長さ 100 mm の矩形の試験体に対して、支持幅 32 mm、試験速度 2 mm/min で DIN EN ISO 178:2019-08 に準拠した 3 点曲げ試験における中央の応力で求められた最大たわみ角が、50 ~ 60° である、

- 幅 50 mm、厚さ 0.13 mm、長さ 100 mm の矩形の試験体に対して、支持幅 32 mm、試験速度 2 mm/min で DIN EN ISO 178:2019-08 に準拠した 3 点曲げ試験における中央の応力で求められた曲げ弾性率が、3000 ~ 6000 N/mm<sup>2</sup> である

のうちの少なくとも1つを有する、請求項 14 または 15 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い曲げ剛性および高いたわみ性を有するガス拡散層、該ガス拡散層の製造方法、および該ガス拡散層を備えた燃料電池に関する。

【0002】

背景技術

燃料電池は、燃料、特に水素と酸素との化学反応による水の生成を利用して電気エネルギーを発生させるものである。水素-酸素燃料電池では、水素または水素含有混合ガスが正極に供給され、そこで電気化学的酸化が生じて電子が放出される ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ )。プロトンは、反応チャンバ同士を気密に隔てて電氣的に絶縁する膜を介して、正極チャンバから負極チャンバに輸送される。正極に供給された電子は、外部導体回路を經由して負極に供給される。負極には酸素または酸素含有混合ガスが供給され、電子の受容により酸素の還元が行われる。その際に生成される酸素アニオンと、膜を介して輸送されたプロトンとが反応して、水が生成される ( $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ )。

【0003】

多くの用途、特に自動車のパワートレインには、低温プロトン交換膜型燃料電池 (PEMFC, proton exchange membrane fuel cells、高分子電解質膜燃料電池とも呼ばれる) が使用されており、その中核となるのが高分子電解質膜 (PEM) である。これは、プロトン (またはオキシニウムイオン  $H_3O^+$ ) および水のみを透過させ、一般には大気中の酸素である酸化剤と還元剤とを空間的に隔てている。気密性、電気絶縁性で、かつプロトン伝導性の膜の正極側および負極側には触媒層が施与されており、この触媒層は、電極を形成するとともに、通常は触媒活性金属として白金を含有する。この触媒層で、実際の酸

10

20

30

40

50

化還元反応や電荷分離が行われる。膜と触媒層が1つのユニットを形成しており、これは C C M (catalyst coated membrane、触媒被覆膜)とも呼ばれる。C C Mの両側にはガス拡散層(G D L)が存在しており、これはセル構造を安定させるとともに、反応ガス、水、熱および電気を輸送および分配する機能を担っている。膜、電極およびガス拡散層により、膜電極接合体(M E A、membrane electrode assembly)が形成されている。これらの膜電極接合体の間に分流板(いわゆるバイポーラプレート)が配置されており、これは、隣接する負極および正極にプロセスガスを供給するための流路と、通常はさらに内部冷却流路とを備えている。

#### 【0004】

分流板と触媒層との間に位置するガス拡散層は、燃料電池の機能および性能にとって非常に重要である。電極反応で消費および生成されたプロセス成分を、ガス拡散層を通じて輸送し、分流板/バイポーラプレートのマクロ構造から触媒層のミクロ構造まで均質に分配する必要がある。ハーフセル反応で生成および消費された電子は、できるだけ電圧の損失を少なくして分流板に伝導させる必要がある。また、反応時に発生した熱を分流板で冷媒に放出する必要があるため、G D Lの材料には十分な熱伝導性も求められる。さらに、G D Lは、マクロ構造化分流板と触媒層との間の機械的な補償体としても機能しなければならない。そのためには、部材の公差を補正し、圧縮圧力を分散させなければならない。また、G D Lは、燃料電池において高負荷に曝されている非常に薄い膜の機械的な保護も兼ねている。そのため、特にG D Lの機械的特性には高い要求が課せられている。

#### 【0005】

燃料電池用ガス拡散層は典型的に、通常はフッ素系ポリマー(例えば、P T F E)で疎水化仕上げを施した炭素繊維基材を、次いでマイクロポラス層(M P L)で面状に被覆したものからなる。M P Lは通常、バインダーとしてのフッ素含有ポリマー(P T F Eなど)と、多孔質で導電性の炭素材料(カーボンブラックやグラファイト粉末など)とで構成されている。現在、G D Lの炭素繊維基材として、以下の3つの素材が使用されている：

- 炭素繊維紙(ウェットレイド処理を施して化学的に結合させた炭素繊維不織布であって、化学バインダーを含み、炭化しているもの)、
- 炭素繊維織布(例えば、酸化はされているがまだ炭化はされていないポリアクリロニトリル繊維から構成された糸を、製織後に炭化あるいは黒鉛化したもの)、
- 炭素繊維不織布(例えば、酸化ポリアクリロニトリルから構成され、ドライレイド処理し、カーディング処理し、ウォータージェットで強化し、その後に厚さ調整して炭化させた不織布)。

#### 【0006】

炭素繊維紙には、様々な種類の応力(引張り、曲げ、せん断)に対して高い強度を有するという技術的な利点がある。これにより、分流板/バイポーラプレートのウェブから流路部への力の伝達が良好になり、G D Lを介した電極の面圧および接続が均質になる。しかし、これらの利点は常に強い材料脆化を伴い、これは、低い曲げ応力でも紙が破断することにより示される。このような挙動の要因は、製品設計および製造方法にある。特に、炭素繊維紙の製造に使用される化学バインダー(通常はフェノール樹脂)は、炭化の際に非常に脆くなり、前述のような材料挙動を引き起こす。

#### 【0007】

強度理論では、部材に作用する力によって応力の種類が区別される。機械的特性が同等であっても、曲げ応力時に生じるような形状変化(例えば、たわみ、湾曲)に対して有利な挙動を示すガス拡散層用材料が必要とされている。ここで、従来使用されている材料は、依然として最適な特性の組み合わせを有していない。こうした材料は、曲げ剛性および脆性を示す(紙)か、あるいは可撓性および柔軟性を示す(不織布、織布)かのいずれかである。高い曲げ剛性と高いたわみ性とを併せ持つことが望ましい。

#### 【0008】

国際公開第2015/118323号(独国特許出願公開第112015000657号明細書)には、以下の構成要素：

10

20

30

40

50

- ( a ) 炭素繊維を含む多孔質の不織布ウェブ、
- ( b ) 多孔質の不織布ウェブに埋め込まれた炭素含有残留物、
- ( c ) フッ素化ポリマー、および
- ( d ) 不活性粒子

を含む多孔質のガス拡散基材であって、多孔質の不織布ウェブの炭素繊維の少なくとも一部は、フッ素化ポリマーと不活性粒子とを含むコーティングを有する、多孔質のガス拡散基材が記載されている。

#### 【 0 0 0 9 】

この多孔質のガス拡散基材の製造は、

- ( i ) 炭素繊維を含む多孔質の不織布ウェブを提供するステップと、
- ( i i ) 炭化可能な樹脂を含む分散液を提供するステップと、
- ( i i i ) ステップ ( i i ) で得られた分散液を多孔質の不織布ウェブに含浸させるステップと、
- ( i v ) 炭化可能な樹脂を 1 0 0 ~ 3 0 0 の温度で硬化させるステップと、
- ( v ) 炭化可能な樹脂を 9 0 0 ~ 3 0 0 0 の温度で熱処理して炭化 / 黒鉛化させることによりガス拡散基材前駆体を提供するステップと、
- ( v i ) 水、フッ素化ポリマーおよび不活性粒子を含む分散液を提供するステップと、
- ( v i i ) ガス拡散基材前駆体をステップ ( v i ) で製造された分散液で処理するステップと、
- ( v i i i ) 乾燥させるステップと、
- ( i x ) 4 0 0 までの温度に加熱してガス拡散基材を提供するステップとを含む。

#### 【 0 0 1 0 】

多孔質の不織布ウェブに炭化可能な樹脂を含浸させてから炭化させると材料が脆化するため、得られるガス拡散基材は高い曲げ剛性を有するが、たわみ性に乏しくなる。

#### 【 0 0 1 1 】

国際公開第 9 7 / 2 0 3 5 8 号は、機械的に安定な支持材料を含むガス拡散層を備えた高分子電解質膜燃料電池用のガス拡散電極であって、該支持材料は、炭素繊維、ガラス繊維または有機ポリマーの繊維を含む不織布、織布または紙であってよいガス拡散電極に関する。ガス拡散電極を製造するには、支持材料に懸濁液を施与するか、または支持材料に導電性材料、例えばカーボンブラックとバインダー材料とを含む懸濁液を含浸させる。好適なバインダー材料として、例えば、過フッ素化ポリマー、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリアミドおよびポリフェニレンオキシドなどの温度安定性ポリマーが挙げられている。所望の疎水性に応じて複数のバインダーを混合してよいことが述べられている。該文献には、機械的特性、特に曲げ応力に対する特性を最適化するために、特定のフッ素含有ポリマーと特定の高機能ポリマーとを組み合わせ使用することは教示されていない。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明は、先に述べた欠点を回避しつつ、面状の導電性材料およびそれをベースとする燃料電池用ガス拡散層を提供することを課題とする。

#### 【 0 0 1 3 】

驚くべきことに、この課題が解決され、不織布または織布の形態の炭素繊維基材を疎水性フッ素ポリマーおよび特定の熱可塑性高機能樹脂で処理すると、ガス拡散層に特に有利に適した柔軟かつ剛化された複合材が得られることが見出された。

#### 【 0 0 1 4 】

発明の概要

本発明の第 1 の主題は、燃料電池用ガス拡散層であって、該ガス拡散層は、

A ) 以下 :

- a ) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも

1つの繊維材料

を含む面状の導電性材料であって、

ここで、該繊維材料は、

b 1) 少なくとも1つのフッ素含有ポリマー、および

b 2) ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族(コ)ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも1つのポリマーを、

該繊維材料上に施与された状態で、および/または該繊維材料中に組み込まれた状態で含むものとする、導電性材料、

および/またはA)の焼結体と、

B) 任意で、導電性材料A)の面上のマイクロポラス層とを含む、ガス拡散層である。

【0015】

特定の一実施形態は、ガス拡散層であって、面状の導電性材料A)は、炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの繊維材料a)を、少なくとも1つのフッ素含有ポリマーb 1)と、ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族(コ)ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも1つのポリマーb 2)とを含む水性組成物で被覆し、かつ/または該繊維材料a)に該水性組成物を含浸させ、その後、処理された繊維材料を乾燥および/または焼結させることにより得ることができる、ガス拡散層である。

【0016】

本発明のさらなる主題は、面状の導電性材料A)を含む燃料電池用ガス拡散層の製造方法であって、

i) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの繊維材料を提供するステップと、

ii) ステップi)で提供された繊維材料を、少なくとも1つのフッ素含有ポリマーb 1)と、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族(コ)ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも1つのポリマーb 2)とを含む組成物で被覆し、かつ/または該繊維材料に該組成物を含浸させるステップと、

iii) 被覆および/または含浸された繊維材料を乾燥および/または焼結に供するステップと、

iv) 任意で、乾燥および/または焼結された繊維材料をマイクロポラス層で被覆するステップと

を含む、方法である。

【0017】

さらなる主題は、上記および下記で定義される、または上記および下記で定義される方法により得ることができるガス拡散層を少なくとも1つ備えた、燃料電池である。

【0018】

本発明のさらなる主題は、以下：

a) 炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの繊維材料

を含む面状の導電性材料A)であって、

ここで、該繊維材料は、

b 1) 少なくとも1つのフッ素含有ポリマー、および

b 2) ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族(コ)ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1) 以外の少なくとも1つのポリマーを、

10

20

30

40

50

該繊維材料上に施与された状態で、および/または該繊維材料中に組み込まれた状態で含むものとする、導電性材料 A )、

および/または A ) の焼結体の、燃料電池用ガス拡散層としての、または燃料電池用ガス拡散層における使用である。

#### 【0019】

発明の説明

本発明により使用される面状の導電性材料およびそれをベースとするガス拡散層は、以下の利点を有する：

- 該ガス拡散層は、応用技術的な点で良好な製造特性と良好な加工性とを兼ね備えており、
- 以前から好ましく使用されていた、剛化された炭素繊維紙と比較して、それ以外は同等の機械的特性を有しつつ、曲げ挙動の向上を示し、
- 該ガス拡散層は、曲げ剛性と柔軟性とを兼ね備えた特性を初めて実現し、
- 特に、3点曲げ試験において、(試験体が破断するまで、または支持点から滑り落ちるまでの)最大たわみ量が著しくより大きく、あるいは同等の曲げ剛性や曲げ弾性率でたわみ角が著しくより大きくなり得る。

10

#### 【0020】

曲げ試験

曲げ特性の測定は、例えば DIN EN ISO 178 : 2019 - 08 (プラスチック - 曲げ特性の測定) に記載されているような、当業者に公知の一般的な方法に従って実施することが可能である。曲げ試験の原理は、試験体を曲げ梁として2つの支持体上に配置し、内部の支持体により中央に負荷をかける曲げ装置に基づく(3点曲げ試験)。この試験は、一定の速度で所定のひずみが生じるまで、または試験体に不具合が生じるまでの中央のたわみ量 (= 試験体が破断するまたは支持受から滑り落ちるまでの最大たわみ量) を測定することによって行われる。

20

#### 【0021】

曲げ試験の結果、応力ひずみ曲線の初期直線部の勾配として曲げ剛性 [ N / mm ] を求めることができる。これは、荷重変位曲線から、すなわち以下に示す式：( X<sub>H</sub> - X<sub>L</sub> ) / D<sub>L</sub> で読み取ることができる。曲げ剛性は、曲げ応力を受けた部材のひずみに対する抵抗力を示す指標である。

30

#### 【0022】

さらに、曲げ弾性率 E [ N / mm<sup>2</sup> または MPa ] を求めることができる。ここで、曲げ弾性率は、以下のように算出される：

$$E = ( l_v^3 ( X_H - X_L ) ) / ( 4 D_L b a^3 )$$

ここで、

E : 曲げ弾性率 ( k N / mm<sup>2</sup> )

l<sub>v</sub> : 支持幅 ( mm )

X<sub>H</sub> : 曲げ弾性率測定の終了 ( k N )

X<sub>L</sub> : 曲げ弾性率測定の開始 ( k N )

D<sub>L</sub> : X<sub>H</sub> ~ X<sub>L</sub> でのたわみ量 ( mm )

b : 試料幅 ( mm )

a : 試料厚さ ( mm )

である。

40

#### 【0023】

さらに、最大たわみ量と2つの支持点間の距離の半分とから、最大たわみ角 を算出することができる：

$$= \arctan ( \text{最大たわみ量} / \text{支持幅の半分} )$$

#### 【0024】

好ましくは、面状の導電性材料 A ) またはその焼結体において、幅 50 mm、厚さ 0 . 13 mm、長さ 100 mm の矩形の試験体に対して、支持幅 32 mm、試験速度 2 mm /

50

minでDIN EN ISO 178:2019-08に準拠した3点曲げ試験における中央の応力で求められた曲げ剛性は、0.05~0.08 N/mmである。

【0025】

好ましくは、面状の導電性材料A)またはその焼結体において、幅50mm、厚さ0.13mm、長さ100mmの矩形の試験体に対して、支持幅32mm、試験速度2mm/minでDIN EN ISO 178:2019-08に準拠した3点曲げ試験における中央の応力で求められた最大たわみ角は、50~60°である。

【0026】

好ましくは、面状の導電性材料A)またはその焼結体において、幅50mm、厚さ0.13mm、長さ100mmの矩形の試験体に対して、支持幅32mm、試験速度2mm/minでDIN EN ISO 178:2019-08に準拠した3点曲げ試験における中央の応力で求められた曲げ弾性率は、3000~6000 N/mm<sup>2</sup>である。

【0027】

好ましくは、面状の導電性材料とマイクロポラス層とを含む本発明によるガス拡散層において、幅50mm、厚さ0.16mm、長さ100mmの矩形の試験体に対して、支持幅32mm、試験速度2mm/minでDIN EN ISO 178:2019-08に準拠した3点曲げ試験における中央の応力で求められた曲げ剛性は、0.08~0.12 N/mmである。

【0028】

好ましくは、面状の導電性材料とマイクロポラス層とを含む本発明によるガス拡散層において、幅50mm、厚さ0.16mm、長さ100mmの矩形の試験体に対して、支持幅32mm、試験速度2mm/minでDIN EN ISO 178:2019-08に準拠した3点曲げ試験における中央の応力で求められた最大たわみ角は、50~60°である。

【0029】

好ましくは、面状の導電性材料とマイクロポラス層とを含む本発明によるガス拡散層において、幅50mm、厚さ0.16mm、長さ100mmの矩形の試験体に対して、支持幅32mm、試験速度2mm/minでDIN EN ISO 178:2019-08に準拠した3点曲げ試験における中央の応力で求められた曲げ弾性率は、3000~6000 N/mm<sup>2</sup>である。

【0030】

ガス拡散層

本発明により使用される面状の導電性材料およびガス拡散層は、実質的に二次元的で平面的な広がりを持つが、それに対して厚さが小さい面状の構造体である。ガス拡散層は、通常は、触媒層を有する隣接する膜の底面と、燃料電池の隣接する分流板の底面とに実質的に対応する底面を有する。ガス拡散層の底面の形状は、例えば、多角形(n-3のn角形、例えば、三角形、四角形、五角形、六角形など)、円形、円セグメント状(例えば、半円形)、楕円形、または楕円セグメント状であってよい。好ましくは、底面は、矩形または円形である。

【0031】

ガス拡散層は、成分A)として、少なくとも1つの面状の導電性炭素繊維材料a)と、少なくとも1つのフッ素含有ポリマーb1)と、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族(コ)ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b1)以外の少なくとも1つのポリマーb2)とから構成される繊維複合材を含む。以下により詳細に説明するように、成分b1)は、繊維材料a)の疎水性を高める役割を果たすことができる。成分b2)は、面状の導電性材料あるいはガス拡散層を剛化する役割を果たすことができる。成分a)とb1)とb2)との組み合わせにより、先に述べた有利な機械的特性、特に有利な曲げ挙動が達成される。このために、少なくとも1つの繊維材料a)を、従来の施与および含浸プロセスによって、ポリマー成分b1)およびb2)ならび

10

20

30

40

50

に任意で、さらなる添加剤で処理することができる。このようなプロセスについて、以下に詳細に説明する。

【0032】

少なくとも1つの繊維材料 a ) は、炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物であって、ポリマー成分 b 1 ) および b 2 ) をその上に施与された状態で、および/またはその中に組み込まれた状態で含むものから選択される。好ましくは、繊維材料 a ) は、少なくとも1つの炭素繊維不織布を含む。特定の一実施形態では、繊維材料 a ) は、炭素繊維不織布からなる。

【0033】

繊維材料 a ) に含まれる繊維は、炭素繊維（カーボンファイバー、カーボン繊維）および任意で、それ以外の繊維であって、好ましくはガラス繊維、有機ポリマー、例えばポリプロピレン、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトンおよびそれらの混合物の繊維から選択されるものを含む。特に、繊維材料 a ) に含まれる繊維は、炭素繊維のみからなる。

10

【0034】

炭素繊維は通常の方法で製造することができ、好ましくはポリアクリロニトリル繊維（PAN繊維）が出発材料として使用される。PAN繊維は、重合に使用されるモノマーの総重量に対して好ましくは少なくとも90重量%のアクリロニトリルを含むモノマー組成物のラジカル重合によって製造される。得られたポリマー溶液を、例えば湿式紡糸や凝固によってフィラメントとし、まとめて紐状物にする。このPAN前駆体を、高温下で炭素繊維に変換する前に、通常は酸素を含む雰囲気中で180～300 程度の高温で酸化環化（略して酸化ともいう）に供する。その際に生じる化学的架橋により、繊維の寸法安定性が向上する。その後、炭素繊維への実際の熱分解は、少なくとも1200 の温度で行われる。この熱分解には、目的とする繊維材料の形状に応じて、原繊維を使用することも、すでに面状の繊維材料を使用することもできる。熱分解時の温度によって、炭化と黒鉛化とに区別される。炭化とは、不活性ガス雰囲気下に約1200～1500 で処理することであり、揮発性生成物が分解される。黒鉛化、すなわち不活性ガス下で約2000～3000 に加熱すると、いわゆる高弾性繊維やグラファイト繊維が得られる。これらの繊維は、純度が高く、軽量で高強度であり、電気および熱の伝導性が非常に良好である。

20

【0035】

炭素繊維織物の場合には、経糸と緯糸との2系統の糸を交錯させることで面状の繊維材料が製造される。テキスタイルと同様に、繊維の束は、柔軟に、しかし分離できないように互いに結合されている。炭素繊維織物の製造には、好ましくは、酸化はされているが未炭化または未黒鉛化であるPAN繊維が使用される。面状の繊維材料に導電性を付与するための炭化や黒鉛化は、製織の後に行われる。

30

【0036】

炭素繊維不織布の製造には、非酸化または酸化PAN繊維を使用することができる。第1の好ましい実施形態では、繊維を、第1のステップにて乾燥状態で積層してウェブとし（カーディング処理）、次いでこれを強化して不織布とする。これは、例えば水流交絡によって行うことができ、これにより炭素繊維は配向し、絡み合い、機械的に安定化される。必要に応じて、強化された不織布の厚さを所望の値に較正することができる。非酸化PAN繊維をベースとする不織布は、ウェブの積層および強化後にまず高温で酸素雰囲気下にて酸化に供され、次いで不活性ガス雰囲気下で炭化/黒鉛化に供される。酸化PAN繊維をベースとする不織布は、ウェブの積層および強化後に炭化/黒鉛化にのみ供される。炭素繊維不織布であって、その製造に際して繊維を第1のステップにて乾燥状態で積層してウェブとするものは、本発明の好ましい一実施形態である。

40

【0037】

繊維材料 a ) として、結合された繊維材料を使用する場合、これは特に、機械的に結合された繊維材料から選択される。化学的な結合、特に炭化可能なポリマーバインダーによる化学的な結合は、ガス拡散層の曲げ特性に悪影響を与える可能性がある。具体的には、

50

本発明により使用される繊維材料は、ポリマー b 1 )、b 2 ) 以外のポリマーをバインダーとして含まない。

【0038】

さらなる適した実施形態では、繊維を、第1のステップにて湿式積層する。その場合、本実施形態では、炭素繊維不織布という用語には、例えば、ショートカットカーボン繊維、カーボンブラック、少なくとも1つのポリマー b 1 )、特に P T F E、および少なくとも1つのポリマー b 2 )、特に P E E K からなる湿式積層材料も包含される。先行技術から知られている炭素繊維紙とは対照的に、本発明により使用される湿式積層繊維材料は、バインダーとしてのフェノール樹脂を全く含まないか、またはごくわずかな割合で含むにすぎない。好ましくは、フェノール樹脂の質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 ~ 10 %、好ましくは 0 ~ 5 %、特に 0 ~ 1 % である。特に、本発明により使用される湿式積層繊維材料は、バインダーとしてのフェノール樹脂を含まない。さらに特に、本発明により使用される湿式積層繊維材料は、バインダーとしての、ポリマー b 1 ) および b 2 ) 以外のポリマーを含まない。

10

【0039】

特定の一実施形態では、面状の導電性繊維材料 a ) は、少なくとも1つの炭素繊維不織布を含む。これらは特に、圧縮弾性があり、例えばロール・ツー・ロールプロセスなどで容易に大規模に製造できるため有利である。

【0040】

本発明によれば、繊維材料 a ) は、少なくとも1つのフッ素含有ポリマー b 1 )、b 1 ) 以外の少なくとも1つのポリマー b 2 ) および任意で、少なくとも1つのさらなる添加剤を含む。

20

【0041】

特に、繊維材料 a ) は、

- 少なくとも1つのフッ素含有ポリマー b 1 )、
- ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 (コ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 1 ) 以外の少なくとも1つのポリマー b 2 )、
- 任意で、少なくとも1つの導電性向上添加剤 b 3 )、
- 任意で、以下：
  - b 1 ) および b 2 ) 以外のポリマーバインダー b 4 1 )、
  - 界面活性剤 b 4 2 )、
  - さらなる添加物質および補助物質 b 4 3 )

30

から選択される少なくとも1つのさらなる添加剤 b 4 )

を、該繊維材料上に施与された状態で、および/または該繊維材料中に組み込まれた状態で含む。

【0042】

以下では、繊維材料 a ) の質量または総重量は、未処理繊維材料、すなわち、成分 b 1 )、b 2 ) および存在する場合には b 3 ) および b 4 ) を含まないものに関するものである。

40

【0043】

特定の一実施形態では、繊維材料 a ) は、添加されたポリマーバインダー b 4 1 ) を含まない。これは特に、面状の導電性材料 A ) の製造条件下で炭化されるポリマーバインダー b 4 1 ) に該当する。

【0044】

ポリマー b 1 )

好ましくは、フッ素含有ポリマー b 1 ) は、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E )、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー ( F E P )、パーフルオロアルコキシポリマー ( P F A ) およびそれらの混合物から選択される。パーフルオロ

50

アルコキシポリマーは、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロビニルプロピルエーテルなどのパーフルオロアルコキシビニルエーテルとのコポリマーである。好ましくは、ポリマー b 1）としてポリテトラフルオロエチレンが使用される。

【0045】

好ましくは、フッ素含有ポリマー b 1）の質量割合は、繊維材料 a）の質量に対して 0.5 ~ 40%、好ましくは 1 ~ 20%、特に 1 ~ 10% である。特定の一実施形態では、フッ素含有ポリマー b 1）は PTFE であり、質量割合は、繊維材料 a）の質量に対して 0.5 ~ 40%、好ましくは 1 ~ 20%、特に 1 ~ 10% である。

【0046】

ポリマー b 2）

好ましい一実施形態では、ポリマー b 2）は、高いガラス転移温度、高い融解温度、良好な耐熱性、良好な耐薬品性および良好な機械的特性などの特性によって特徴付けられる、いわゆる高機能プラスチックから選択される。好ましくは、ポリマー b 2）は、少なくとも 150 の永久動作温度（連続使用温度）を有する。

【0047】

ポリマー b 2）として好ましいのは、半芳香族ポリマーおよび芳香族ポリマーである。好ましくは、ポリマー b 2）は、熱可塑性樹脂である。

【0048】

好ましくは、ポリマー b 2）は、ポリアリールエーテルケトン（PAEK）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、半芳香族（コ）ポリアミド（高温ポリアミド、HTPA）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）およびそれらの混合物（ブレンド）から選択される。PET や PBT などの（半）芳香族ポリエステル、ポリカーボネート（PC）、およびナノポーラス SiO<sub>2</sub> エアロゲルを充填したメラミンフォームなどの耐熱性メラミンも適切なポリマー b 2）である。

【0049】

好ましい一実施形態では、ポリマー成分 b 2）は、少なくとも 1 つのポリアリールエーテルケトンを含む。特に、ポリマー成分 b 2）は、少なくとも 1 つのポリアリールエーテルケトンからなる。ポリアリールエーテルケトン（PAEK）は、アリール基にそれぞれケト基（カルボニル基）またはエーテル基が続く交互構造を有し、その際、ケト基およびエーテル基の割合が変化し、アリール環上の置換パターンに違いがあってもよい半結晶性熱可塑性樹脂である。好適なポリアリールエーテルケトン b 2）は、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）等である。好ましくは、ポリマー成分 b 1）は、少なくとも 1 つのポリエーテルエーテルケトンを含むか、または少なくとも 1 つのポリエーテルエーテルケトンからなる。

【0050】

好適な半芳香族（コ）ポリアミド b 2）は、高温ポリアミド（HTPA）と称されるポリマーである。これは、半結晶性または非結晶性の熱可塑性の半芳香族ポリアミドである。好ましくは、これは、特にテレフタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸とイソフタル酸との混合物から選択される少なくとも 1 つの芳香族ジカルボン酸が重合したものを含む。好ましい半芳香族（コ）ポリアミド b 2）は、PA6.T、PA10.T、PA12.T、PA6.I、PA10.I、PA12.I、PA6.T/6.I、PA6.T/6、PA6.T/10.T、PA10.T/6.T、PA6.T/12.T、PA12.T/6.T およびそれらの混合物から選択される。ポリアミド b 2）のさらなる特定の一実施形態は、ポリフタルアミド（PPA）である。

【0051】

好適なポリイミド b 2）は、ポリスクシンイミド（PSI）、ポリビスマレインイミド（PBM I）、ポリイミドスルホン（PISO）およびポリメタクリルイミド（PMI）である。

【0052】

10

20

30

40

50

好ましくは、ポリマー b 2 ) の質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 . 5 ~ 4 0 %、好ましくは 1 ~ 2 0 % である。特定の一実施形態では、ポリマー b 2 ) は、P E E K、P P S およびそれらの混合物から選択され、ポリマー b 2 ) の質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 . 5 ~ 4 0 %、好ましくは 1 ~ 2 0 % である。

#### 【 0 0 5 3 】

##### その他の添加剤

多くの場合、繊維材料 a ) は、導電性向上添加剤がなくても、使用されている炭素繊維により良好な電気伝導性および熱伝導性をすでに有している。しかし、電気伝導性および熱伝導性を向上させるために、繊維材料 a ) に、少なくとも 1 つの導電性向上添加剤 b 3 ) をさらに含めることができる。好ましくは、導電性向上添加剤 b 3 ) は、金属粒子、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ ( C N T )、カーボンナノファイバー、およびそれらの混合物から選択される。好ましくは、導電性向上添加剤 b 3 ) は、カーボンブラックを含むか、またはカーボンブラックからなる。少なくとも 1 つの導電性向上添加剤 b 3 ) による繊維材料 a ) の処理は、例えば、ポリマー b 1 ) および / もしくは b 2 ) ならびに / またはさらなる添加剤と共に実施することができる。好ましくは、繊維材料 a ) の処理に水性分散液が使用される。

#### 【 0 0 5 4 】

好ましくは、導電性向上添加剤 b 3 ) の質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 . 5 ~ 4 5 %、好ましくは 1 ~ 2 5 % である。特定の一実施形態では、導電性向上添加剤 b 3 ) は、カーボンブラックを含むか、またはカーボンブラックからなり、質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 . 5 ~ 4 5 %、好ましくは 1 ~ 2 5 % である。

#### 【 0 0 5 5 】

好ましくは、成分 b 1 )、b 2 ) および b 3 ) の総重量は、(未処理)繊維材料 a ) の総重量に対して 3 ~ 5 0 重量%、好ましくは 5 ~ 3 5 重量% である。

#### 【 0 0 5 6 】

好ましくは、繊維材料 a ) は、成分 b 1 )、b 2 ) および b 3 ) の総重量に対して

- 少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー b 1 ) 1 0 ~ 5 0 重量%
- b 1 ) 以外の少なくとも 1 つのポリマー b 2 ) 5 ~ 4 0 重量%、および
- 少なくとも 1 つの導電性向上添加剤 b 3 ) 2 0 ~ 8 0 重量%

を、該繊維材料 a ) 上に施与された状態で、および / または該繊維材料 a ) 中に組み込まれた状態で含む。

#### 【 0 0 5 7 】

繊維材料 a ) は、さらに、少なくとも 1 つのさらなる添加剤 b 4 ) を含んでいてもよい。これらには、例えば、成分 b 1 ) および b 2 ) 以外のポリマーバインダー b 4 1 )、界面活性剤 b 4 2 ) 等が含まれる。好適なバインダー b 4 1 ) は、例えば、フラン樹脂、ポリイミド樹脂等である。少なくとも 1 つのさらなる添加剤 b 4 ) による繊維材料 a ) の処理は、ポリマー b 1 ) および / もしくは b 2 ) ならびに / またはさらなる添加剤と共に実施することができる。バインダー b 4 1 ) は、必要であれば、その後、硬化させることができる。これは、例えば、ポリマー b 1 ) および b 2 ) による処理の後の乾燥および / または焼結と一緒に実施することも、それとは別個に実施することもできる。

#### 【 0 0 5 8 】

好ましくは、さらなる添加剤 b 4 ) の総質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 ~ 8 0 %、好ましくは 0 ~ 5 0 % である。繊維材料 a ) がさらに少なくとも 1 つのさらなる添加剤 b 4 ) を含む場合、さらなる添加剤 b 4 ) の総質量割合は、繊維材料 a ) の質量に対して 0 . 1 ~ 8 0 %、好ましくは 0 . 5 ~ 5 0 % である。

#### 【 0 0 5 9 】

特に、繊維材料 a ) は、フッ素含有ポリマー b 1 ) およびポリマー b 2 ) 以外のさらなるポリマー b 4 1 ) を、繊維材料 a ) の総重量に対して多くても 5 %、好ましくは多くても 1 %、特に好ましくは多くても 0 . 5 %、特に多くても 0 . 1 % の重量割合で、該繊維材料 a ) 上に施与された状態で、および / または該繊維材料 a ) 中に組み込まれた状態で

含む。さらに特に、繊維材料 a ) は、フッ素含有ポリマー b 1 ) およびポリマー b 2 ) 以外のさらなるポリマー b 4 1 ) の添加剤を含まない。

【 0 0 6 0 】

繊維材料 a ) は、好ましくは 5 0 ~ 5 0 0  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 1 0 0 ~ 4 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲の厚さを有する。この厚さは、繊維材料 a ) の未処理の非圧縮状態、すなわち G D L が燃料電池に組み込まれる前の状態に関するものである。

【 0 0 6 1 】

繊維材料 a ) は、従来のプロセスにより、成分 b 1 )、b 2 ) および必要に応じて b 3 ) および / または b 4 ) で処理することができる。適切な被覆および含浸プロセスにつき、以下で詳細に説明する。

【 0 0 6 2 】

特定の一実施形態では、成分 b 1 )、b 2 ) および任意で b 3 ) および / または b 4 ) で処理された繊維材料 a ) は、熱処理 ( 焼結 ) に供される。

【 0 0 6 3 】

好ましい一実施形態は、少なくとも 2 5 0、好ましくは少なくとも 3 0 0、特に 3 0 0 ~ 4 5 0、殊に 3 5 0 ~ 4 5 0 の範囲の温度で熱処理して得られた A ) の焼結体を含むガス拡散層である。

【 0 0 6 4 】

好ましい一実施形態では、本発明によるガス拡散層は、面状の導電性材料 A ) またはその焼結体と、繊維材料 a ) の 1 つの面上に設けられたマイクロポラス層 ( M P L ) B ) とをベースとする 2 層状の層複合体からなる。

【 0 0 6 5 】

マクロポラス繊維材料 a ) とは対照的に、M P L は、通常は 1 マイクロメートルを明らかに下回る、好ましくは最大で 9 0 0 n m、特に好ましくは最大で 5 0 0 n m、特に最大で 3 0 0 n m の孔径を有するマイクロポラス状である。M P L B ) の平均孔径は、好ましくは 5 ~ 2 0 0 n m、特に好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 n m の範囲にある。平均孔径の測定は、この場合にも水銀ポロシメトリーによって行うことができる。M P L は、ポリマーバインダーのマトリックス中に導電性炭素粒子、好ましくはカーボンブラックまたはグラファイトを含む。好ましいバインダーは、先に述べたフッ素含有ポリマー、特にポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) である。

【 0 0 6 6 】

マイクロポラス層 B ) は、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 2 0 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  の範囲の厚さを有する。この厚さは、マイクロポラス層 B ) の非圧縮状態、すなわち G D L が燃料電池に組み込まれる前の状態に関するものである。

【 0 0 6 7 】

本発明によるガス拡散層は、好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 0  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 1 0 0 ~ 5 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲の厚さ ( 繊維材料 a ) と M P L B ) との合計厚さ ) を有する。この厚さは、G D L の非圧縮状態、すなわち G D L が燃料電池に組み込まれる前の状態に関するものである。

【 0 0 6 8 】

製造方法

本発明による方法のステップ i ) において、炭素繊維不織布、炭素繊維織布およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの繊維材料を提供する。適切で好ましい繊維材料に関しては、先に述べた説明が全面的に参照される。

【 0 0 6 9 】

ステップ i ) で提供された繊維材料を、ステップ i i ) において、少なくとも 1 つのフッ素含有ポリマー b 1 ) と、ポリアリールエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、半芳香族 ( コ ) ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびそれらの混合物から選択される、b 2 ) 以外の少なくとも 1 つのポリマーとを含む水性組成物で被覆し、かつ / または該繊維材料に該組成

10

20

30

40

50

物を含浸させる。

【0070】

適切で好ましいポリマー b 1 ) および b 2 ) に関しては、先に述べた説明が全面的に参照される。

【0071】

被覆および/または含浸による繊維材料の処理は、当業者に知られている従来の施与方法に従って行われる。好ましくは、繊維材料の被覆および/または含浸には、パディング、ドクターブレードによる加工、吹付け、スローパディングおよびそれらの組み合わせから選択される方法が使用される。

【0072】

パディングプロセスでは、繊維材料を、添加剤を含有する溶液や分散液と共にパダー（浸漬槽）に通し、次いで圧力および必要に応じてギャップの調整が可能な一対のローラーで絞って、添加剤を所望の施与量とする。

【0073】

ドクターブレードによるプロセスでは、グラビア印刷とスクリーン印刷とが区別される。グラビア印刷では、ドクターブレードとして、例えば、研磨された刃状の鋼板にバックアップブレードを備えたもの、あるいは備えていないものが使用される。これは、圧胴のウェブに付着した、添加剤を含有する余分な溶液や分散液を掻き取るために使用される（ドクターブレードによる除去）。一方、スクリーン印刷では、ドクターブレードは通常、ゴムやプラスチックからなり、縁部は、鋭利に、または丸みを帯びるように研磨されている。

【0074】

吹付け塗布では、添加剤を含有する溶液や分散液をスロットノズルにより被処理繊維材料に施与する。

【0075】

スローパディングプロセス（キスロール）は、水平に延在するウェブの材料の下側を被覆するために使用される。被覆媒体を、ウェブに対して反対方向に施与することも同一方向に施与することも可能である。転写ローラーにより、少量の施与で間接的な被覆を実現することができる。

【0076】

特別な一実施形態において、パディングプロセスは、本発明による清浄化物品の処理に用いられる。

【0077】

本発明による方法のステップ i i i ) において、被覆および/または含浸された繊維材料を乾燥および/または焼結に供する。添加剤を含有する溶液や分散液を被覆および/または含浸させた不織布または織布を乾燥させるための適切なプロセスは、原理的に知られている。施与後、例えば、溶媒、特に水の少なくとも一部を吸引により繊維材料から除去することができ、これは、例えば、繊維材料を吸引口に通し、負圧をかけてこの吸引口から液体を排出することによって行われる。これに代えて、またはこれに加えて、繊維材料を高温で乾燥させることができる。さらに、乾燥を減圧で行うことも可能である。好ましくは、繊維材料の乾燥は、20 ~ 250 、より好ましくは40 ~ 200 の範囲の温度で行われる。

【0078】

乾燥に加えて、または乾燥に代えて、被覆および/または含浸された繊維材料は、ステップ i i i ) において焼結に供することができる。焼結は有利には、少なくとも250 、好ましくは少なくとも300 、特に300 ~ 450 、殊に350 ~ 450 の範囲の温度で熱処理することにより行われる。

【0079】

最後に、処理および乾燥および/または焼結された繊維材料を、ステップ i v ) においてマイクロポラス層で被覆することができる。マイクロポラス層の適切で好ましい実

10

20

30

40

50

施形態に関しては、先に述べた説明が全面的に参照される。

【0080】

#### 燃料電池

本発明のさらなる主題は、先に定義した、または先に定義した方法によって得ることができるガス拡散層を少なくとも1つ備えた、燃料電池である。

【0081】

原理的には、本発明によるガス拡散層は、従来のすべてのタイプの燃料電池に適しており、特に低温プロトン交換膜型燃料電池（PEMFC）に適している。燃料電池の構造についての前述の実施形態が全面的に参照される。

【0082】

本発明の利点の1つは、ガス拡散層を、燃料電池の構造条件、該ガス拡散層を流れる作動媒体および/または燃料電池の運転パラメータに狙いどおりに適合させることができることである。

【0083】

本発明を以下の実施例によって説明するが、これらは限定的な例と理解されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】本発明による3つのGDLと、以下に詳述する7つの比較GDLとについてそれぞれ、曲げ剛性と、試験体が破断するまで、または支持点から滑り落ちるまでの最大たわみ量とを示す図である。

【図2】本発明による3つのGDLと7つの比較GDLとについてそれぞれ、曲げ剛性および最大たわみ角を示す図である。

【図3】本発明による3つのGDLと7つの比較GDLとについてそれぞれ、曲げ弾性率と、試験体が破断するまで、または支持点から滑り落ちるまでの最大たわみ量とを示す図である。

【図4】本発明による3つのGDLと7つの比較GDLとについてそれぞれ、曲げ弾性率と、試験体が破断するまで、または支持点から滑り落ちるまでの最大たわみ量とを示す図である。

【0085】

#### 実施例

曲げ特性の測定は、DIN EN ISO 178:2019-08に準拠して実施した。後述のように、本発明による面状の導電性材料と、比較としての面状の導電性材料とを製造した。さらに、一部の材料にはマイクロポラス層（MPL）を設けた。これらの材料から、試験体幅50mm、試験体長さ100mmの試験体を得た。

【0086】

曲げ応力は、支持幅を32mm、試験速度を最初は2mm/min、後に50mm/minとして、試験体が破断に達するか、または支持点から滑り落ちるまで3点曲げ試験で行った。曲げ剛性[N/mm]および曲げ弾性率E[N/mm<sup>2</sup>]は、中央のたわみ量の測定から求めた。

【0087】

最大たわみ量と2つの支持点間の距離の半分とから、最大たわみ角 を算出した：

$$= \arctan(\text{最大たわみ量} / \text{支持幅の半分})$$

【0088】

#### I) ガス拡散層の製造

##### 製造例1

面状の導電性材料の製造に、目付63g/m<sup>2</sup>の炭素繊維100%の不織布を使用した。この不織布を処理するために、固形分基準でカーボンブラック60%、PTFE22%およびPEEK18%を含む含浸組成物を混合した。処理を、GDL基材の質量に対して処理重量が15%となるように水性分散液をパッド含浸させることにより行った(9.5

10

20

30

40

50

g / m<sup>2</sup>に相当)。次いで、さらに160 で5分間乾燥し、400 で10分間焼結させた。次に、このようにして得られた剛化された基材に、本発明による材料2)および3)の製造のためにさらにMPLを施与してから、応用技術的特性を測定した。

【0089】

製造例2

面状の導電性材料の製造に、目付40 g / m<sup>2</sup>の炭素繊維100%の不織布を使用した。この不織布を処理するために、固形分基準でカーボンブラック40%、PTFE20%およびPPS (Celanese社製 Fortron (登録商標) 0205B4) 40%を含む含浸組成物を混合した。処理を、GDL基材の質量に対して処理重量が15%となるように水性分散液をパッド含浸させることにより行った(6.0 g / m<sup>2</sup>に相当)。次いで、さら

10

【0090】

II) 曲げ特性の測定:

応用技術的特性を測定するために、以下の材料を使用した。

1) 製造例1で得られた本発明によるGDLにMPLを施与していないもの

2) 製造例1に類似した本発明によるGDLにMPLを施与したもの

MPL被覆のために、FEP (テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー) 2重量%および炭素7.8重量%を蒸留水中に含むMPLペーストを繊維材料に施与した。その後、この繊維材料を160 で乾燥させ、400 で焼結させた。得られたMPLの担持量は、21 g / m<sup>2</sup>であった。

20

3) 製造例1で得られた本発明によるGDLにMPLを施与したもの

MPL被覆のために、PTFE2.7重量%および炭素10.8重量%を蒸留水中に含むMPLペーストを繊維材料に施与した。その後、この繊維材料を160 で乾燥させ、400 で焼結させた。得られたMPLの担持量は、15 g / m<sup>2</sup>であった。

V4) 比較例: 製造例1による目付63 g / m<sup>2</sup>の炭素繊維100%の不織布に含浸処理を行わないもの

V5) 比較例: 製造例1による目付63 g / m<sup>2</sup>の炭素繊維100%の不織布に、ポリマー剛化を行わずにPTFE/カーボンブラックを含浸させたもの

V6) 比較例: 炭素繊維紙GDLにMPL被覆を施したものの

総厚120 μm、目付103 g / m<sup>2</sup>

30

CeTech GDL 120 (CeTech Co. Ltd., 台湾)

V7) 比較例: 炭素繊維紙GDL、PTFE含浸なし、MPL被覆なし、巻き取り可能な製品ではなくシート製品

総厚120 μm、東レTGP-H030 (東レ株式会社、日本)

V8) 比較例: 炭素繊維紙GDL、MPL被覆あり、PTFE含浸あり、巻き取り可能な製品ではなくシート製品

総厚220 μm、目付91 g / m<sup>2</sup>

SGL 29BC (SGL Carbon SE、ドイツ)

V9) 比較例: 炭素繊維紙GDL、MPL被覆あり、PTFE含浸あり、巻き取り可能な製品ではなくシート製品

40

総厚215 μm、目付: 74 g / m<sup>2</sup>

SGL 22BB (SGL Carbon SE、ドイツ)

V10) 比較例: 炭素繊維紙GDL、MPL被覆あり、PTFE含浸あり、巻き取り可能な製品ではなくシート製品

総厚190 μm、目付: 56 g / m<sup>2</sup>

AVCarb MB030 (AvCarb Material Solutions、米国)

【0091】

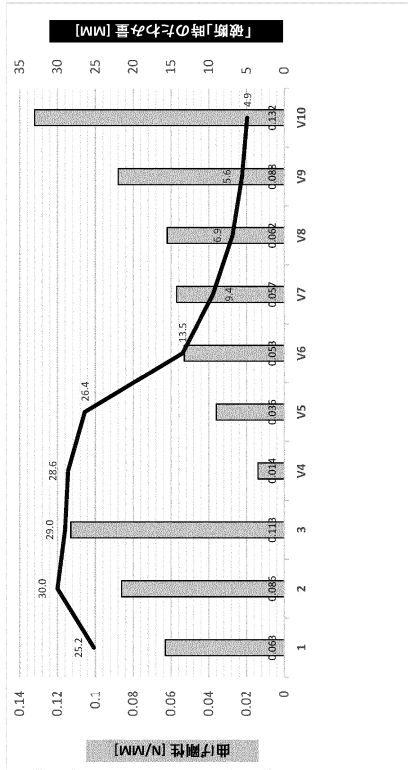
応用技術的測定の結果を図1~図4に示す。本発明により処理されたガス拡散層は、高い曲げ剛性と高いたわみ性という特性の最適な組み合わせを有することが示されている。本発明によるGDLの最大たわみ量は、材料の破断ではなく、支持点からの端部の滑り落

50

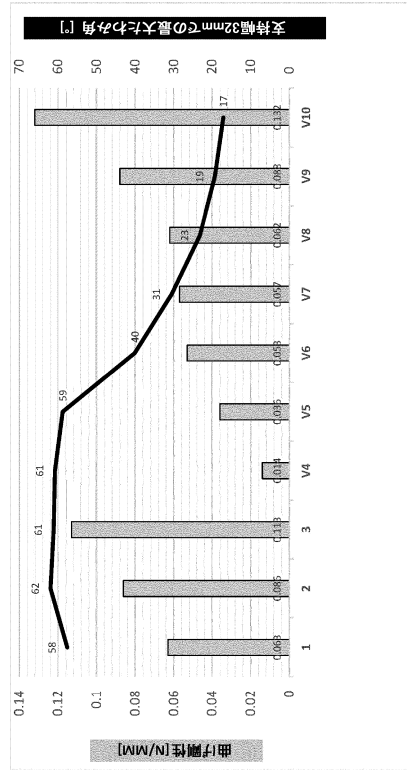
ちによって生じる。本発明により処理されたガス拡散層は、少なくとも先行技術で知られている炭素繊維紙と同等で、しばしばそれを上回る曲げ剛性および曲げ弾性率を有する。ポリエーテルケトンやポリフェニレンスルフィドの例で示されるように、全く処理を行っていない不織布や追加のポリマー剛化を行っていないGDLは、低い曲げ剛性を有している。特に、「脆性破壊挙動」が存在しないことと、最大たわみ角が著しくより大きいことが、特に有利な特性の組み合わせを成している。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

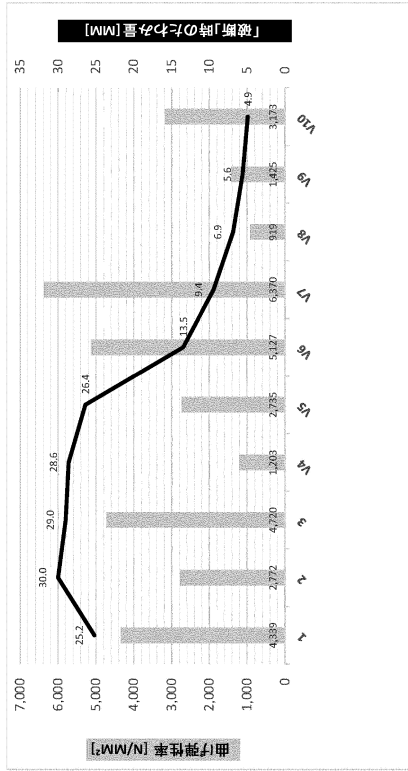
20

30

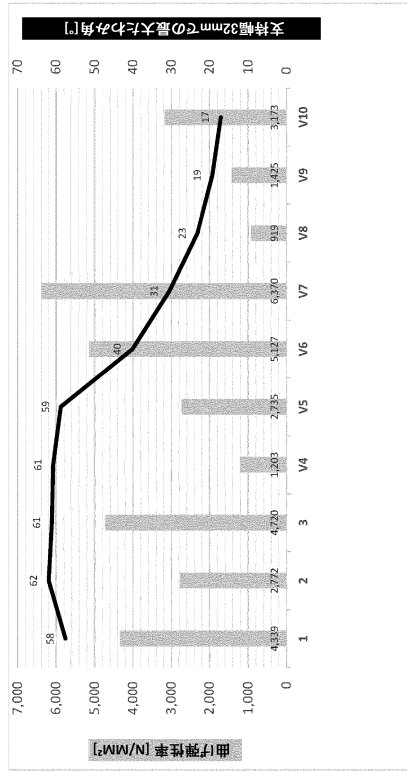
40

50

【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 M 8/10 1 0 1

(74)代理人 100134315  
弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類

(72)発明者 アヒム ボック  
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム フランケンガッセ 1 / 2

(72)発明者 クリストフ クライン  
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム フォンターネシュトラッセ 2 4

(72)発明者 クリストフ ラコウスキー  
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キースシュトラッセ 9 1

(72)発明者 ハネス バルシュ  
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ヴィープリンガー ヴェーク 4 0

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 3 6 5 4 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 3 0 3 5 9 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 8 / 1 0 5 3 3 7 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 8  
H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 0 2 9 7  
H 0 1 M 8 / 0 8 - 8 / 2 4 9 5