

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6834486号
(P6834486)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月8日(2021.2.8)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	M
HO 1 M	4/96	(2006.01)	HO 1 M	4/86	B
HO 1 M	8/10	(2016.01)	HO 1 M	4/96	M
			HO 1 M	8/10	I O I

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-541448 (P2016-541448)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成28年6月14日 (2016.6.14)	(72) 発明者	橋本 勝 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社瀬田工場内
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/067680	(72) 発明者	若田部 道生 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社瀬田工場内
(87) 国際公開番号	W02017/033536	(72) 発明者	谷村寧昭 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(87) 国際公開日	平成29年3月2日 (2017.3.2)		
審査請求日	平成31年4月25日 (2019.4.25)	審査官	守安 太郎
(31) 優先権主張番号	特願2015-167424 (P2015-167424)		
(32) 優先日	平成27年8月27日 (2015.8.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性多孔質基材の少なくとも片面に、微多孔層を有する、ガス拡散電極であって、前記微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、及び前記導電性多孔質基材側から見て前記第1の微多孔層の外側に存在する第2の微多孔層を少なくとも有し、前記第1の微多孔層が、粒子径が3nm以上500nm以下の導電性微粒子および撥水性樹脂を含み、

前記第2の微多孔層が、アスペクト比が30以上5000以下の線状部分を有する導電性材料および撥水性樹脂を含み、かつ

前記微多孔層の最表層における表面粗さが0.1μm以上4μm以下であることを特徴とする、ガス拡散電極。

【請求項2】

前記線状部分を有する導電性材料は、線状カーボンである、請求項1に記載のガス拡散電極。

【請求項3】

前記撥水性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体、ペルフルオロアルコキシフッ化樹脂、エチレン四フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、およびポリフッ化ビニルからなる群より選択されるフッ素樹脂である、請求項1または2に記載のガス拡散電極。

【請求項4】

前記第2の微多孔層は、微多孔層の最表層にある、請求項1～3のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項5】

第2の微多孔層中の、長さが100μm以上かつ幅が10μm以上のクラックの数が、第2の微多孔層の表面1cm²あたり10個以下である、請求項1～4のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項6】

厚み方向のガス拡散性が30%以上である、請求項1～5のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項7】

厚み方向の電気抵抗が、2.4MPa加圧時に4.0m²以下である、請求項1～6のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載のガス拡散電極を含む、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

燃料電池は、水素と酸素を反応させて水が生成する際に生起するエネルギーを電気的に取り出す機構であり、エネルギー効率がよく、排出物が水しかないことから、クリーンエネルギーとしてその普及が期待されている。本発明は、燃料電池に用いられるガス拡散電極に関し、特に、燃料電池の中でも燃料電池車などの電源として使用される高分子電解質型燃料電池に用いるガス拡散電極に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子電解質型燃料電池に使用される電極は、高分子電解質型燃料電池において2つのセパレータで挟まれてその間に配置されるもので、高分子電解質膜の両面において、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層と、この触媒層の外側に形成されるガス拡散層とからなる構造を有する。電極でのガス拡散層を形成するための個別の部材として、ガス拡散電極が流通している。そして、このガス拡散電極に求められる性能としては、例えばガス拡散性、触媒層で発生した電気を集電するための導電性、および触媒層表面に発生した水分を効率よく除去する排水性などがあげられる。このようなガス拡散電極を得るため、一般的に、ガス拡散能および導電性を兼ね備えた導電性多孔質基材が用いられる。

【0003】

導電性多孔質基材としては、具体的には、炭素繊維からなるカーボンフェルト、カーボンペーパーおよびカーボンクロスなどが用いられ、中でも機械的強度などの点からカーボンペーパーが最も好ましいとされる。

【0004】

また、燃料電池は水素と酸素が反応し水が生成する際に生じるエネルギーを電気的に取り出すシステムであるため、電気的な負荷が大きくなると、即ち電池外部へ取り出す電流を大きくすると多量の水（水蒸気）が発生し、この水蒸気が低温では凝縮して水滴になり、ガス拡散電極の細孔を塞いでしまうと、ガス（酸素あるいは水素）の触媒層への供給量が低下し、最終的に全ての細孔が塞がれてしまうと、発電が停止することになる（この現象をフラディングという）。

【0005】

このフラディングを可能な限り発生させないように、ガス拡散電極には排水性が求められる。この排水性を高める手段として、通常、導電性多孔質基材に撥水処理を施したガス拡散電極を用いて撥水性を高めている。

【0006】

また、上記のような撥水処理された導電性多孔質基材をそのままガス拡散電極として用いると、その繊維の目が粗いため、水蒸気が凝縮すると大きな水滴が発生し、フラディ

10

20

30

40

50

ングを起こしやすい。このため、撥水処理を施した導電性多孔質基材の上に、カーボンブラックなどの導電性微粒子を分散した塗液を塗布し乾燥焼結することにより、微多孔層と呼ばれる層（マイクロポーラスレイヤーともいう）を設ける場合がある。微多孔層の役割としては、上記の他、触媒層の目の粗い導電性多孔質基材への貫入防止、触媒層との接触抵抗低減、導電性多孔質基材の粗さが電解質膜に転写されることによる電解質膜の物理的損傷防止がある。

【0007】

導電性多孔質基材の粗さを微多孔層により緩和したとしても、微多孔層の表面が粗い、または表面にクラックがあると、電解質膜の物理的損傷は不可避である。したがって、微多孔層には表面平滑であると共にクラックがないことが求められる。

10

【0008】

電解質膜の物理的損傷を防ぐために、たとえば特許文献1では、触媒層がカソード側より薄いために、よりガス拡散電極が電解質膜に与える影響の大きい、アノード側の微多孔層の表面粗さを低減したガス拡散電極が提案されている。また、特許文献2では、微多孔層を2層とすることにより微多孔層の表面粗さを低減したガス拡散電極が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2015-79639号公報

20

【特許文献2】特開2014-239028号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1で開示される技術では、ブレード塗布およびプレス成形による微多孔層を形成するとしているが、1層のみのブレード塗布による表面粗さの低減では不十分で、またプレス成形では表面粗さは低減できるものの微多孔層の空隙がつぶれてガス拡散性能が低下する。特許文献2で開示される技術では、微多孔層を2層塗布することにより表面粗さは低減できるものの、微多孔層を形成するものとしてカーボン粉を用いているため、微多孔層にクラックが発生する。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は上記の課題を解決するため、次のような手段を採用するものである。

【0012】

導電性多孔質基材の少なくとも片面に、微多孔層を有する、ガス拡散電極であって、前記微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、及び第2の微多孔層を少なくとも有し、

前記第2の微多孔層が、線状部分を有する導電性材料を含むことを特徴とする、ガス拡散電極。

【発明の効果】

40

【0013】

本発明のガス拡散電極を用いることにより、高ガス拡散性、高導電性を確保しつつ、表面粗さが小さくクラックの少ない微多孔層となり、性能と耐久性を両立させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明のガス拡散電極の構成を示す概略図。

【図2】本発明のガス拡散電極の製造装置の好ましい態様例を示す概略配置図。

【図3】本発明のガス拡散電極の製造装置のもう一つの好ましい態様例を示す概略配置図

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のガス拡散電極は、導電性多孔質基材の少なくとも片面に微多孔層を有する。そして微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、及び第2の微多孔層を少なくとも有する。

【0016】

このような本発明のガス拡散電極に関し、初めに導電性多孔質基材について説明する。

【0017】

固体高分子形燃料電池において、ガス拡散電極は、セパレータから供給されるガスを触媒へと拡散するための高いガス拡散性、電気化学反応に伴って生成する水をセパレータへ排出するための高い排水性、発生した電流を取り出すため、高い導電性が要求される。このためガス拡散電極には、導電性を有し、通常10 μ m以上100 μ m以下の領域に細孔径を有する多孔体からなる基材である導電性多孔質基材を用いる。

10

【0018】

導電性多孔質基材としては、具体的には、例えば、炭素繊維織物、炭素繊維抄紙体、炭素繊維不織布、カーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボクロスなどの炭素繊維を含む多孔質基材、発泡焼結金属、金属メッシュ、エキスパンドメタルなどの金属多孔質基材を用いることが好ましい。中でも、耐腐食性が優れることから、炭素繊維を含むカーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボクロスなどの導電性多孔質基材を用いることが好ましく、さらには、電解質膜の厚み方向の寸法変化を吸収する特性、すなわち「ばね性」に優れることから、炭素繊維抄紙体を炭化物で結着してなる基材、すなわちカーボンペーパーを用いることが好適である。

20

【0019】

このような導電性多孔質基材を用いてガス拡散電極を効率よく製造するためには、このような導電性多孔質基材を長尺に巻いた状態のものを巻き出して、巻き取るまでの間に連続的に微多孔層を形成することが好ましい。

【0020】

本発明において、導電性多孔質基材は、フッ素樹脂を付与することで撥水処理が施されたものが好適に用いられる。フッ素樹脂は撥水性樹脂として作用するので、本発明において用いる導電性多孔質基材は、フッ素樹脂などの撥水性樹脂を含むことが好ましい。導電性多孔質基材が含む撥水性樹脂、つまり導電性多孔質基材が含むフッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）（たとえば“テフロン”（登録商標））、FEP（四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体）、PFA（ペルフルオロアルコキシフッ化樹脂）、ETFA（エチレン四フッ化エチレン共重合体）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVF（ポリフッ化ビニル）等が挙げられるが、強い撥水性を発現するPTFE、あるいはFEPが好ましい。

30

【0021】

撥水性樹脂の量は特に限定されないが、導電性多孔質基材の全体100質量%中に0.1質量%以上20質量%以下程度が好ましい。0.1質量%より少ないと撥水性が十分に発揮されないことがあり、20質量%を越えるとガスの拡散経路あるいは排水経路となる細孔を塞いでしまったり、電気抵抗が上がる可能性がある。

40

【0022】

導電性多孔質基材を撥水処理する方法は、一般的に知られている撥水性樹脂を含むディスプレイに導電性多孔質基材を浸漬する処理技術のほか、ダイコート、スプレーコートなどによって導電性多孔質基材に撥水性樹脂を塗布する塗布技術も適用可能である。また、フッ素樹脂のスパッタリングなどのドライプロセスによる加工も適用できる。なお、撥水処理の後、必要に応じて乾燥工程、さらには焼結工程を加えても良い。

【0023】

次いで、微多孔層について説明する。本発明では、導電性多孔質基材の少なくとも片面

50

に微多孔層を有するが、微多孔層は、導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、及び第2の微多孔層を少なくとも有する。なお、微多孔層は、少なくとも2層以上であれば特に限定されないが、より好ましくは第2の微多孔層が微多孔層の最表層にある態様であり、特に好ましくは導電性多孔質基材に接する第1の微多孔層、及び、第1の微多孔層に接して最表層にある第2の微多孔層の2層構成の態様である。

【0024】

まず、第1の微多孔層について説明する。第1の微多孔層は、導電性多孔質基材に接する層であり、複数の孔を有する層である。

【0025】

そして第1の微多孔層は、導電性微粒子を含むことが好ましい。導電性微粒子を含みさえすればその粒子径は特に限定されないが、第1の微多孔層中の導電性微粒子は、その粒子径が3nm以上500nm以下であることが好ましい。粒子径が3nm未満だと、第1の微多孔層の気孔率が低くなり、ガス拡散性が低くなることもある。一方、粒子径が500nmより大きいと、第1の微多孔層中の導電パスが少なくなり、電気抵抗が高くなることもある。本発明において、第1の微多孔層中の導電性微粒子は、その粒子径が20nm以上200nm以下であることがより好ましい。

10

【0026】

ここで、導電性微粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡により求めた粒子径を言う。測定倍率は50万倍で透過型電子顕微鏡による観察を行い、その画面に存在する100個の粒子径の外径を測定してその平均値を導電性微粒子の粒子径とする。ここで外径とは、粒子の最大の径（つまり粒子の長径であり、粒子中の最も長い径を示す）を指す。透過型電子顕微鏡としては、日本電子（株）製JEM-4000EX、あるいはその同等品を用いることができる。

20

【0027】

本発明において、導電性微粒子としては、「粒状の導電性材料」であるカーボンブラック、「線状部分を有する導電性材料」であるカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維のチョップドファイバー、「鱗片状の導電性材料」であるグラフェン、黒鉛などが挙げられる。第1の微多孔層が含む導電性微粒子としては、これらの中でも「粒状の導電性材料」が好ましく、コストが低く、安全性や製品の品質の安定性の点から、カーボンブラックが特に好適に用いられる。つまり本発明においては、第1の微多孔層はカーボンブラックを含むことが好ましい。カーボンブラックとしては、不純物が少なく触媒の活性を低下させにくいという点でアセチレンブラックが好適に用いられる。またカーボンブラックの不純物の含有量の目安として灰分が挙げられるが、灰分が0.1質量%以下のカーボンブラックを用いることが好ましい。なお、カーボンブラック中の灰分は少ないほど好ましく、灰分が0質量%のカーボンブラック、つまり、灰分を含まないカーボンブラックが特に好ましい。

30

【0028】

次に、第2の微多孔層について説明する。第2の微多孔層は、線状部分を有する導電性材料を含み、複数の孔を有する層である。そして第2の微多孔層は、ガス拡散電極中において導電性多孔質基材側から見て第1の微多孔層の外側に存在する。そして第2の微多孔層は、微多孔層の最表層にあることが特に好ましい。

40

【0029】

ここで線状とは、線のような細長い形で、具体的にはアスペクト比が10以上の形状のものを言う。そのため線状部分を有するとは、アスペクト比が10以上の形状の部分を持つことを意味する。

【0030】

第2の微多孔層中の線状部分を有する導電性材料は、アスペクト比が30以上5000以下の線状部分を有する導電性材料を用いることが望ましい。線状部分のアスペクト比が30未満であると、第2の微多孔層中の導電性材料の絡まり合いが少なくなり、第2の微

50

多孔層中にクラックが形成されることがある。一方、線状部分のアスペクト比が5000より大きいと、第2の微多孔層中の導電性材料の絡まりあいが過剰となり、第2の微多孔層中で固形分が凝集し、第2の微多孔層の表面が粗くなるという問題が発生することがある。本発明において、第2の微多孔層中の線状部分を有する導電性材料は、その線状部分のアスペクト比が35以上3000以下であることがより好ましく、40以上1000以下であることがさらに好ましい。

【0031】

ここで、導電性材料の線状部分のアスペクト比は次のように求める。アスペクト比は、平均長さ(μm)/平均直径(μm)を意味する。平均長さは、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの顕微鏡で、1000倍以上に拡大して写真撮影を行い、無作為に異なる10箇所の線状部分を選び、その長さを計測し、平均値を求めたものであり、平均直径は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの顕微鏡で、前記平均長さを求めるために無作為に選んだ10箇所の線状部分を、それぞれ10000倍以上に拡大して写真撮影を行い、前記10箇所の線状部分の直径を計測し、平均値を求めたものである。走査型電子顕微鏡としては、(株)日立製作所製SU8010、あるいはその同等品を用いることができる。

10

【0032】

本発明において、線状部分を有する導電性材料としては、線状カーボン、酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。そして線状部分を有する導電性材料としては線状カーボンが好ましく、線状カーボンとしては、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カップ積層型カーボンナノチューブ、竹状カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、炭素繊維のチョップドファイバーなどが挙げられる。中でも、線状部分のアスペクト比を大きくでき、導電性、機械特性が優れることから、線状部分を有する導電性材料としてはVGCFが好適に用いられる。つまり本発明においては、第2の微多孔層はVGCFを含むことが好ましい。

20

【0033】

また、第1の微多孔層および第2の微多孔層には、導電性、ガス拡散性、水の排水性、あるいは保湿性、熱伝導性といった特性、さらには燃料電池内部のアノード側での耐強酸性、カソード側での耐酸化性が求められるため、第1の微多孔層および第2の微多孔層は、導電性微粒子および線状部分を有する導電性材料に加えて、フッ素樹脂をはじめとする撥水性樹脂を含むことが好ましい。第1の微多孔層および第2の微多孔層が含むフッ素樹脂としては、導電性多孔質基材を撥水する際に好適に用いられるフッ素樹脂と同様、PTFE、FEP、PFA、ETFA等が上げられる。撥水性が特に高いという点でPTFE、あるいはFEPが好ましい。

30

【0034】

ガス拡散電極が微多孔層を有するためには、導電性多孔質基材に、微多孔層を形成するための塗液、すなわち微多孔層形成用塗液(以下、微多孔層塗液という)を塗布することが一般的である。微多孔層塗液は通常、前記した導電性微粒子や線状部分を有する導電性材料と水やアルコールなどの分散媒を含んでなり、導電性微粒子や線状部分を有する導電性材料を分散するための分散剤として、界面活性剤などが配合されることが多い。また、微多孔層に撥水性樹脂を含ませる場合には、微多孔層塗液には予め撥水性樹脂を含ませておくことが好ましい。

40

【0035】

微多孔層塗液における導電性微粒子および線状部分を有する導電性材料の濃度は、生産性の点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。粘度、導電性粒子および線状部分を有する導電性材料の分散安定性、塗液の塗布性などが好適であれば濃度に上限はないが、実際的には50質量%を越えると塗液としての適性が損なわれることがある。特に導電性微粒子としてアセチレンブラックを用いた場合には、本発明者の検討では水系塗液の場合、25質量%程度が上限であり、これを越える濃度になると

50

、アセチレンブラック同士が再凝集し、いわゆるパーコレーションが発生し、急激な粘度増加で塗液の塗布性が損なわれる。

【0036】

微多孔層の役割としては、(1)カソードで発生する水蒸気を凝縮防止の効果、(2)触媒層の目の粗い導電性多孔質基材への貫入防止、(3)触媒層との接触抵抗低減、(4)導電性多孔質基材の粗さが電解質膜に転写されることによる電解質膜の物理的損傷防止の効果などである。また、導電性多孔質基材の粗さを微多孔層により緩和したとしても、微多孔層の表面が粗い、または表面にクラックがあると、電解質膜の物理的損傷は不可避である。したがって、微多孔層には表面平滑であると共にクラックがないことが求められる。

10

【0037】

微多孔層塗液は、前記したように導電性微粒子又は線状部分を有する導電性材料を、分散剤を用いて分散して調製する。導電性微粒子又は線状部分を有する導電性材料を分散させるためには、導電性微粒子又は線状部分を有する導電性材料と分散剤の合計の含有量100質量%に対して、分散剤を0.1質量%以上5質量%以下用いて分散させることが好ましい。しかし、この分散を長時間安定させて塗液粘度の上昇を防ぎ、液が分離したりしないようにするために、分散剤の添加量を増量することが有効である。

【0038】

また、微多孔層塗液が導電性多孔質基材の細孔に流入して裏抜けを起こしてしまうことを防ぐためには、微多孔層塗液の粘度を少なくとも1000 mPa・s以上に保つことが好ましい。逆に、あまり高粘度になると塗布性が悪くなるため、上限は25 Pa・s程度である。好ましい粘度の範囲としては、3000 mPa・s以上、20 Pa・s以下、より好ましくは5000 mPa・s以上、15 Pa・s以下である。本発明において、第1の微多孔層を形成した後、次いで、第2の微多孔層塗液を塗布して第2の微多孔層を形成するが、その際、第2の微多孔層塗液の粘度は、さらに低く、10 Pa・s以下であることが望ましい。

20

【0039】

上記のように微多孔層塗液の粘度を高粘度に保つためには、増粘剤を添加することが有効である。ここで用いる増粘剤は、一般的に良く知られたもので良い。例えば、メチルセルロース系、ポリエチレングリコール系、ポリビニルアルコール系などが好適に用いられる。

30

【0040】

これらの分散剤や増粘剤は、同じ物質に二つの機能を持たせても良く、またそれぞれの機能に適した素材を選んでも良い。ただし、増粘剤と分散剤を別個に選定する場合には、導電性微粒子の分散系および撥水性樹脂であるフッ素樹脂の分散系を壊さないものを選ぶことが好ましい。上記分散剤と増粘剤は、ここでは界面活性剤と総称する。本発明は、界面活性剤の総量が、導電性微粒子又は線状部分を有する導電性材料の添加質量の50質量部以上が好ましく、より好ましくは100質量部以上、さらに好ましくは200質量部以上である。界面活性剤の添加量の上限としては、通常導電性微粒子又は線状部分を有する導電性材料の添加質量の500質量部以下であり、これを越えるようだと後の焼結工程において多量の蒸気や分解ガスが発生し、安全性、生産性を低下させる可能性がある。

40

【0041】

微多孔層塗液の導電性多孔質基材への塗布は、市販されている各種の塗布装置を用いて行うことができる。塗布方式としては、スクリーン印刷、ロータリースクリーン印刷、スプレー噴霧、凹版印刷、グラビア印刷、ダイコーター塗布、バー塗布、ブレード塗布、コンマコーター塗布などが使用できるが、導電性多孔質基材の表面粗さによらず塗布量の定量化を図ることができるため、ダイコーター塗布が好ましい。また、燃料電池にガス拡散電極を組み込んだ場合に触媒層との密着を高めるため塗布面の平滑性を求める場合にはブレードコーター、コンマコーターが好適に用いられる。以上例示した塗布方法はあくまでも例示のためであり、必ずしもこれらに限定されるものではない。

50

【0042】

微多孔層塗液を塗布した後、必要に応じ、微多孔層塗液の分散媒（水系の場合は水）を乾燥除去する。塗布後の乾燥の温度は、分散媒が水の場合、室温（20 前後）から150 以下が望ましく、さらに好ましくは60 以上120 以下が好ましい。この分散媒（たとえば水）の乾燥は後の焼結工程において一括して行なっても良い。

【0043】

微多孔層塗液を塗布した後、微多孔層塗液に用いた界面活性剤を除去する目的および撥水性樹脂を一度溶解して導電性微粒子および線状部分を有する導電性材料を結着させる目的で、焼結を行なうことが一般的である。

【0044】

焼結の温度は、添加されている界面活性剤の沸点あるいは分解温度にもよるが、250 以上、400 以下で行なうことが好ましい。焼結の温度が250 未満では界面活性剤の除去が十分に達成し得ないかあるいは完全に除去するために膨大な時間がかかり、400 を越えると撥水性樹脂の分解が起こる可能性がある。

【0045】

焼結時間は生産性の点からできるかぎり短時間、好ましくは20分以内、より好ましくは10分以内、さらに好ましくは5分以内であるが、あまり短時間に焼結を行なうと界面活性剤の蒸気や分解性生物が急激に発生し、大気中で行なう場合には発火の危険性が生じる。

【0046】

焼結の温度と時間は、撥水性樹脂の融点あるいは分解温度と界面活性剤の分解温度に鑑みて最適な温度、時間を選択する。なお、乾燥や焼結は、第1の微多孔層塗液の塗布後や第2の微多孔層塗液の塗布後のそれぞれに行ってもよいが、後述するように、第1の微多孔層塗液の塗布および第2の微多孔層塗液の塗布後に、一括して行うのが好ましい。

【0047】

本発明においては、上記の導電性多孔質基材の上に設けられる微多孔層を、導電性多孔質基材の少なくとも片面に、少なくとも2層以上積層する。導電性多孔質基材に接する微多孔層を第1の微多孔層、導電性多孔質基材側から見て第1の微多孔層の外側に積層される微多孔層を第2の微多孔層と称する。

【0048】

微多孔層に関して図1を用いてより詳細に説明する。

【0049】

本発明の第1の微多孔層101は、第1の微多孔層を形成するための塗液（以下、第1の微多孔層塗液）を、導電性多孔質基材に直接塗布して設けられる。

【0050】

本発明の第1の微多孔層の厚み103については、導電性多孔質基材の粗さが電解質膜に転写されることによる電解質膜の物理的損傷防止の効果を発現させるために、微多孔層の合計の厚みが10 μm以上であることが好ましいが、より好ましくは第1の微多孔層の厚みだけで9.9 μm以上、より好ましくは10 μm以上である。ただし、第2の微多孔層が上に積層されても、ガス拡散性を確保する必要性から、第1の微多孔層の厚みは50 μm未満であることが好ましい。

【0051】

本発明の第2の微多孔層100は、導電性多孔質基材側から見て第1の微多孔層の外側に、第2の微多孔層を形成するための塗液（以下、第2の微多孔層塗液）を塗布することにより形成される。微多孔層が第1の微多孔層と第2の微多孔層の2層のみからなる場合には、第2の微多孔層塗液が第1の微多孔層の表面に塗布される。第2の微多孔層の役割は、触媒層の目の粗い導電性多孔質基材への貫入防止と、触媒層との接触抵抗低減である。

【0052】

10

20

30

40

50

第2の微多孔層が、触媒層の貫入防止と触媒層との接触抵抗低減の効果を有するためには、本発明の第2の微多孔層は、長さが100 μm 以上かつ幅が10 μm 以上のクラックの数が、第2の微多孔層の表面1 cm^2 あたり10個以下であることが好ましい。特に好ましくは、このようなクラックがない、0個の態様である。

【0053】

さらに第2の微多孔層が、触媒層の貫入防止と触媒層との接触抵抗低減の効果を有するためには、微多孔層の表面粗さを0.1 μm 以上4 μm 以下とすることも好ましい。ここで微多孔層の表面粗さは、微多孔層の最表層における表面粗さを意味する。

【0054】

表面粗さの測定には各種の表面粗さ計が適用できるが、微多孔層は比較的脆弱であるので、非接触タイプの計測器を用いるのが好ましい。非接触タイプの測定器の例としてはキーエンス社のレーザー顕微鏡VX-100などがある。

【0055】

さらに第2の微多孔層が、触媒層の貫入防止と触媒層との接触抵抗低減の効果を有するためには、第2の微多孔層の厚み102が0.1 μm 以上、10 μm 未満であることが好ましい。第2の微多孔層の厚みが、0.1 μm 未満では、第1の微多孔層の表面を第2の微多孔層が完全に覆うことができないため第1の微多孔層に存在するクラックを隠すことができず、第2の微多孔層の表面を平滑にすることができない場合がある。またこれが10 μm 以上だと、ガス拡散性が低下してしまうことがある。第2の微多孔層の厚みは、好ましくは、7 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下である。

【0056】

ガス拡散電極または導電性多孔質基材の厚みについては、マイクロメーターなどを用い、基材に0.15MPaの荷重を加えながら測定を行なうことができる。また、微多孔層の厚みについては、ガス拡散電極の厚みから導電性多孔質基材の厚みを差し引いて求めることができる。さらに、微多孔層が2層構成の場合の第2の微多孔層の厚みについては、図1に示すように、第1の微多孔層を塗布した導電性多孔質基材の上に第2の微多孔層を塗布する際に、第2の微多孔層が塗布されている部分と第2の微多孔層が塗布されていない部分との差を第2の微多孔層の厚みとすることができる。基材に第1の微多孔層、第2の微多孔層を塗布により形成する際、各層の厚みを調整する場合には、上記マイクロメーターによる測定法を用いる。

【0057】

なお、導電性多孔質基材、第1の微多孔層、及び第2の微多孔層を有するガス拡散電極の状態、各層の厚みを求める場合には、(株)日立ハイテクノロジーズ製IM4000などのイオンリング装置を用いて、ガス拡散電極を厚み方向にカットし、その面直断面(厚み方向の断面)を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したSEM像から算出する方法が採用できる。

【0058】

本発明のガス拡散電極は、発電性能を確保するために、厚み方向のガス拡散性は30%以上であることが好ましく、さらに好ましくは32%以上である。厚み方向のガス拡散性は高いほど良いが、燃料電池に組み込んだ際に、細孔容積が大きすぎて、電池内部に圧力がかかったときにその構造を維持できる前提での上限値は40%程度と考えられる。

【0059】

本発明のガス拡散電極は、発電性能を確保するために、厚み方向の電気抵抗が2.4MPa加圧時に4.0 m^2/cm^2 以下であることが好ましい。厚み方向の電気抵抗は小さいほど好ましいが、現実的には2.4MPa加圧時に0.5 m^2/cm^2 未満とすることは容易でないので、下限は2.4MPa加圧時に0.5 m^2/cm^2 程度である。

【0060】

本発明においては、導電性多孔質基材の表面に第1の微多孔層塗液を塗布し、その上に第2の微多孔層塗液を、第2の微多孔層の厚みが10 μm 未満となるように塗布すること

10

20

30

40

50

が好ましい。このような薄膜を均一に塗布するためには、第1の微多孔層塗液を導電性多孔質基材上に塗布した後、乾燥させずに連続して第2の微多孔層塗液を塗布するWet on Wetの重層技術を適用することも有効である。導電性多孔質基材の表面は一般的に粗く、凹凸の差が $10\mu\text{m}$ 近くにもなる場合がある。このように凹凸の大きい表面に第1の微多孔層塗液を塗布しても、乾燥後は完全にはその凹凸を解消しきれない。第2の微多孔層は $10\mu\text{m}$ 未満という薄膜が好適なため、第2の微多孔層塗液の粘度はある程度低くすることが好ましい。そのような低粘度の塗液で上記のような凹凸のある面の上に薄膜を形成しようとする、凹凸の凹部には液が溜まりやすく（即ち厚膜になる）、凸部には液が乗らずに、極端な場合には第2の微多孔層の薄膜が形成できない。これを防ぐために、乾燥する前に、第1の微多孔層塗液と第2の微多孔層塗液を重ねてしまい、後から一括して乾燥させることにより、第1の微多孔層の表面に均一に第2の微多孔層の薄膜を形成することができる。

10

【0061】

このように、多層塗布の際に各層の塗布後に乾燥せず、多層塗布完了後に一括して乾燥することは、乾燥機が一つで済み、塗布工程も短くなるので、設備コストや生産スペースの節約にもなる。また、工程が短くなることで、工程における、一般的に高価な導電性多孔質基材のロスを低減することも可能となる。

【0062】

上記の多層塗布においては、第1の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行い、さらに第2の微多孔層塗液の塗布もダイコーターで行う方法、第1の微多孔層塗液の塗布を各種のロールコーターで行い、第2の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行なう方法、第1の微多孔層塗液の塗布をコンマコーターで行い、第2の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行なう方法、第1の微多孔層塗液の塗布をリップコーターで行い、第2の微多孔層塗液の塗布をダイコーターで行なう方法、スライドダイコーターを用いて、基材に塗布する前に第1の微多孔層塗液と第2の微多孔層塗液を重ねてしまう方法などが適用できる。特に、高粘度の塗液を均一に塗布するためには、第1の微多孔層塗液の塗布をダイコーターまたはコンマコーターで行なうことが好ましい。

20

【0063】

上記ダイコーター、コンマコーターの塗布方法については、「コンバーティングのすべて」（株）加工技術研究会編）など、既存の多数の文献に記載されている。ダイコーターとはあらかじめ計量された塗液を幅方向に均一に分配するためのダイを経由して基材上に塗布する形式である。また、コンマコーターとは、ナイフコーターと同じようにあらかじめ厚く盛っておいた塗液を一定の高さに設定したロールナイフで削ぎ落して基材の凹凸に関わらず塗布面を平滑にする塗布方式である。

30

【0064】

本発明の好適な態様は、まず第1に、第2の微多孔層のような表層を、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満という薄膜に可能な限り均一に形成することであるが、触媒が両面に塗布された電解質膜とガス拡散電極の密着性（触媒層表面とガス拡散電極の微多孔層表面との接触面積）を出来る限り大きくすることが望ましい。そのためには、できるかぎり、ガス拡散電極の微多孔層表面を平滑にすることが望ましい。また、ガス拡散電極側に触媒インクを塗布する方法も一般的に知られている（GDE法）が、この場合にも、触媒インクを均一に塗布するために、ガス拡散電極の微多孔層の表面は、できるかぎり平滑にしておくことが望ましい。このように、平滑性が求められる場合には、コンマコーターなどで第1の微多孔層塗液を塗布して、一旦基材の粗さをならした上で、ダイコーターで第2の微多孔層塗液を塗布すると、より高い平滑性が得られる。

40

【0065】

平滑性の指標としては、表面粗さRaが用いられ、本発明のガス拡散電極は、第2の微多孔層が微多孔層の最表層にあり、第2の微多孔層の表面粗さRaが $4\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。Raが $4\mu\text{m}$ より大きいと触媒層との密着性が悪く、また、触媒インクを微多孔層表面に塗布する場合などを考慮すると、表面

50

粗さ R_a の下限としては、 $0.1 \mu\text{m}$ 程度が限界と考えられる。また、導電性多孔質基材としてカーボンペーパーを用いる場合には、基材粗さが一般的に $10 \mu\text{m}$ 以上と大きいため、その上に第1、第2の微多孔層を設けても、最表層にある第2の微多孔層の表面粗さ R_a の値は $2 \mu\text{m}$ 未満とすることは困難である。

【0066】

本発明のガス拡散電極を製造するに好適な製造装置は、ロール状に巻いた長尺の導電性多孔質基材を巻き出すための巻き出し機、巻き出し機により巻き出された導電性多孔質基材に第1の微多孔層塗液を塗布するための第1の塗布機、第1の微多孔層塗液が塗布され、実質的に乾燥されていない導電性多孔質基材に第2の微多孔層塗液を塗布するための、第1の塗布機が配置された基材面側と同じ面側に配置された第2の塗布機、第1の微多孔層塗液および第2の微多孔層塗液が塗布された導電性多孔質基材を乾燥するための乾燥機、および、得られたガス拡散電極を巻き取る巻き取り機から構成される。

【0067】

図2および3には、本発明のガス拡散電極を製造するに際しての、特に好ましい製造装置が例示してある。

【0068】

図2に示す製造装置においては、巻き出し機2から長尺の導電性多孔質基材1が巻き出され、ガイドロール3で適宜支持されながら搬送され、第1の塗布機である第1のダイコーター4により、導電性多孔質基材の片面に第1の微多孔層塗液が塗布される。このとき第1の微多孔層塗液は通常、塗液タンク12から送液ポンプ13によりダイコーターに供給される。好ましくはフィルター14によりろ過する。第1のダイコーター4と同じ基材面側に設置された、第2の塗布機である第2のダイコーター5により、第2の微多孔層塗液が第1の微多孔層塗液の塗布面上に塗布された後、一括して乾燥機7で乾燥が行われ、ガス拡散電極は巻き取り機9で巻き取られる。なお、第2の微多孔層塗液も通常、塗液タンク12から送液ポンプ13によりダイコーターに供給される。好ましくはフィルター14によりろ過する。また、図2で示すように、乾燥機7の後に焼結機8を設置してインラインで焼結することが好ましい。また、ダイコーターによる微多孔層塗液の塗布に際しては、バックロール6を用いてもよいし、巻き取りに際しては塗布面保護のため、合い紙の巻き出し機11から巻き出された合い紙10を製品と共巻きにしてもよい。

【0069】

図3に示す製造装置においては、図2における第1のダイコーター4の代わりにコンマコーター40を設置してある。コンマコーターで塗布する場合には、液ダム42に塗材を供給しながら基材を搬送させ、ナイフロール41にて所望の塗布量になるように塗材を掻き取る。

【0070】

図2あるいは3に示すように、複数の層を基材の上に設ける際にそれらの複数の層の乾燥を一括して行ってしまうことで、乾燥機を簡略化でき、また巻き出しから巻き取りまでの工程を短くできるため、生産性が高く、基材が破断した際にもロスが少なく済む。

【0071】

本発明のガス拡散電極は、触媒層を両面に設けた電解質膜の両側に触媒層とガス拡散電極が接するように圧着し、さらに、セパレータなどの部材を組みこんで単電池を組み立てて燃料電池として使用される。つまり本発明の燃料電池は、前述の本発明のガス拡散電極を含むものである。なお本発明の燃料電池を製造する際には、第2の微多孔層が、触媒層と接するように組み立てるとよい。

【実施例】

【0072】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例で用いた材料、導電性多孔質基材の作製方法、燃料電池の電池性能評価方法を次に示した。

【0073】

10

20

30

40

50

<材 料>

A：導電性多孔質基材

・厚み150 μm 、空隙率85%のカーボンペーパー：

以下のように調製して得た。

【0074】

東レ(株)製ポリアクリロニトリル系炭素繊維“トレカ”(登録商標)T300-6K(平均単繊維径：7 μm 、単繊維数：6,000本)を6mmの長さにカットし、アラバラリバー社製広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)クラフトマーケットパルプ(ハードウッド)と共に、水を抄造媒体として連続的に抄造し、さらにポリビニルアルコールの10質量%水溶液に浸漬し、乾燥する抄紙工程を経て、ロール状に巻き取って、炭素短繊維の目付けが15g/m²の長尺の炭素繊維紙を得た。炭素繊維紙100質量部に対して、添加したパルプの量は40質量部、ポリビニルアルコールの付着量は20質量部に相当する。

10

【0075】

(株)中越黒鉛工業所製鱗片状黒鉛BF-5A(平均粒子径：5 μm 、アスペクト比：15)、フェノール樹脂およびメタノール(ナカライテスク(株)製)を2：3：25の質量比で混合した分散液を用意した。上記炭素繊維紙に、炭素短繊維100質量部に対してフェノール樹脂が78質量部である樹脂含浸量になるように、上記分散液を連続的に含浸し、90 $^{\circ}\text{C}$ の温度で3分間乾燥する樹脂含浸工程を経た後、ロール状に巻き取って樹脂含浸炭素繊維紙を得た。フェノール樹脂には、荒川化学工業(株)製レゾール型フェノール樹脂KP-743Kと荒川化学工業(株)製ノボラック型フェノール樹脂“タマノル”(登録商標)759とを1：1の質量比で混合したものをを用いた。このフェノール樹脂(レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂の混合物)の炭化収率は43%であった。

20

【0076】

(株)カワジリ製100tプレスに熱板が互いに平行になるようにセットし、下熱板上にスペーサーを配置して、熱板温度170 $^{\circ}\text{C}$ 、面圧0.8MPaでプレスの開閉を繰り返しながら上下から離型紙で挟み込んだ樹脂含浸炭素繊維紙を間欠的に搬送しつつ、同じ箇所がのべ6分間加熱加圧されるよう圧縮処理した。また、熱板の有効加圧長LPは1200mmで、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量LFを100mmとし、LF/LPを0.08とした。すなわち、30秒の加熱加圧、型開き、炭素繊維の送り(100mm)、を繰り返すことによって圧縮処理を行い、ロール状に巻き取った。

30

【0077】

圧縮処理をした炭素繊維紙を前駆体繊維シートとして、窒素ガス雰囲気中に保たれた、最高温度が2400 $^{\circ}\text{C}$ の加熱炉に導入し、加熱炉内を連続的に走行させながら、約500/分(650 $^{\circ}\text{C}$ までは400/分、650 $^{\circ}\text{C}$ を越える温度では550/分)の昇温速度で焼成する炭化工程を経た後、ロール状に巻き取ってカーボンペーパーを得た。得られたカーボンペーパーは、密度0.25g/cm³、空隙率85%であった。

【0078】

・厚み180 μm 、空隙率85%のカーボンペーパー：

炭化後の厚みが180 μm となるように炭素繊維の目付け量、圧縮処理の際のスペーサーの厚みを調整した以外は、厚み150 μm 、空隙率85%のカーボンペーパーと同様にし、厚み180 μm 、空隙率85%のカーボンペーパーを得た。

40

【0079】

B：撥水性樹脂

・“ポリフロン”(登録商標)PTFEディスパージョンD-210C(ダイキン工業(株)製)

C：界面活性剤

・“TRITON”(登録商標)X-114(ナカライテスク(株)製)

50

< 表面粗さ測定 >

測定すべきガス拡散電極の微多孔層表面について、(株)キーエンス製レーザー顕微鏡 V K - X 1 0 0 を用い、対物レンズ 1 0 倍、カットオフなしで粗さ測定を行うことで算術平均粗さ R a を求め、これを 1 0 視野について行って、その平均値を表面粗さの値とした。

【 0 0 8 0 】

< 第 2 の微多孔層中のクラック数測定 >

測定すべきガス拡散電極の第 2 の微多孔層表面を、(株)日立製作所製 S U 8 0 1 0 走査型電子顕微鏡 (S E M) で 2 0 倍に拡大して観察し、長さが 1 0 0 μm 以上かつ幅が 1 0 μm 以上のクラック数を目視でカウントし、1 0 cm^2 あたりの数を第 2 の微多孔層中のクラック数として定義した。

10

【 0 0 8 1 】

< 厚み方向のガス拡散性 >

西華産業製水蒸気ガス水蒸気透過拡散評価装置 (M V D P - 2 0 0 C) を用い、ガス拡散電極の一方の面側 (1 次側) に拡散性を測定したいガスを流し、他方の面側 (2 次側) に窒素ガスを流す。1 次側と 2 次側の差圧を 0 P a 近傍 ($0 \pm 3 \text{ P a}$) に制御しておき (即ち圧力差によるガスの流れはほとんどなく、分子拡散によってのみガスの移動現象が起こる)、2 次側のガス濃度計により、平衡に達したときのガス濃度を測定し、この値 (%) を厚み方向のガス拡散性の指標とした。

【 0 0 8 2 】

20

< 厚み方向の電気抵抗 >

4 0 $\text{mm} \times 4 0 \text{mm}$ のサイズにガス拡散電極を切り取り、上下を金メッキされた平滑な金属の剛体電極で挟み、2 . 4 M P a の平均圧力をかける。この状態で上下の電極に 1 A の電流を流した時の、上下の電極の電圧を測定することにより、単位面積当たりの電気抵抗を算出し、この値を電気抵抗の指標とした。

【 0 0 8 3 】

(実施例 1)

ロール状に巻き取られた厚み 1 5 0 μm 、空隙率 8 5 % のカーボンペーパーを巻き取り式の搬送装置を用いて、搬送しながら、フッ素樹脂濃度を 2 質量 % になるように水に分散した撥水性樹脂ディスパージョンを満たした浸漬槽に浸漬して撥水処理を行い、1 0 0 に設定した乾燥機 7 で乾燥して巻き取り機で巻き取って、撥水処理した導電性多孔質基材を得た。撥水性樹脂ディスパージョンとして、P T F E ディスパージョン D - 2 1 0 C を水で P T F E が 2 質量 % 濃度になるように薄めたものを用いた。

30

【 0 0 8 4 】

次に、図 2 に概略を示すように、巻き出し機 2、ガイドロール 3、バックロール 6、合紙巻き出し機 1 1、巻き取り機 9 を備えた搬送装置に 2 基のダイコーター (4 , 5)、乾燥機 7 および焼結機 8 を備えた巻き取り式の連続コーターを用意した。

【 0 0 8 5 】

前記撥水処理した導電性多孔質基材として、厚み 1 5 0 μm 、空隙率 8 5 %、幅約 4 0 0 mm のカーボンペーパーを 4 0 0 m ロール状に巻いた原反を巻き出し機 2 にセットした。

40

【 0 0 8 6 】

巻き出し部、巻き取り部、コーター部に設置された駆動ロールにより原反を搬送した。まず、第 1 のダイコーター 4 を用いて第 1 の微多孔層塗液を塗布した後、連続して第 2 のダイコーター 5 により第 2 の微多孔層塗液を塗布し、乾燥機 7 において 1 0 0 の熱風により水分を乾燥、さらに温度を 3 5 0 に設定した焼結機 8 において、焼結を行なった後、巻き取り機 9 にて巻き取った。

【 0 0 8 7 】

なお、微多孔層塗液は以下のように調製した。

50

【 0 0 8 8 】

第 1 の微多孔層塗液：

アセチレンブラック（表においては A B と記す）（粒子径 3 5 n m）7 . 1 質量部、P T F E ディスパージョン 2 . 4 質量部、界面活性剤 1 4 . 2 質量部、精製水 7 6 . 3 質量部をプラネタリーミキサーで混練し、塗液を調製した。この時の塗液粘度は、7 . 5 P a · s であった。

【 0 0 8 9 】

第 2 の微多孔層塗液：

気相成長炭素繊維 “ V G C F ”（アスペクト比 5 0）5 . 0 質量部、P T F E ディスパージョン 0 . 6 質量部、界面活性剤 1 0 . 0 質量部、精製水 8 4 . 4 質量部をプラネタリーミキサーで混練し、塗液を調製した。プラネタリーミキサーでの混練時間は第 1 の微多孔層塗液の場合の 2 倍の時間をかけ、塗液の分散度を上げた。この時の塗液粘度は、1 . 1 P a · s であった。

10

【 0 0 9 0 】

第 1 の微多孔層塗液の塗布にあたっては、焼結後の微多孔層の目付け量が 1 6 g / m ² となるように調整した。このとき、第 1 の微多孔層の厚みは 2 5 μ m であった。さらに、第 2 の微多孔層塗液の塗布にあたっては、第 2 の微多孔層の厚みが 3 μ m となるよう調製した。

【 0 0 9 1 】

このようにして、調製したガス拡散電極の微多孔層の表面粗さ、クラック数、厚み方向ガス拡散性、電気抵抗を測定した結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 9 2 】

（実施例 2）

実施例 1 において、第 1 の微多孔層に用いた導電性微粒子をサーマルブラック（表においては S B と記す）（粒子径 8 5 n m）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。

【 0 0 9 3 】

（実施例 3）

実施例 1 において、第 1 の微多孔層に用いた導電性微粒子を気相成長炭素繊維 “ V G C F ”（粒子径 1 5 0 n m）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。

30

【 0 0 9 4 】

（実施例 4）

実施例 1 において、第 1 の微多孔層に用いた導電性微粒子をカーボンナノチューブ（粒子径 2 n m）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。

【 0 0 9 5 】

（実施例 5）

実施例 1 において、第 1 の微多孔層に用いた導電性微粒子を黒鉛（粒子径 8 0 0 0 n m）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。

40

【 0 0 9 6 】

（実施例 6）

実施例 1 において、第 2 の微多孔層に用いた導電性材料をカーボンナノチューブ（アスペクト比 6 0 0 0）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。

【 0 0 9 7 】

（比較例 1）

実施例 1 において、微多孔層を第 1 の微多孔層のみに変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。この例においては、微多孔層の表面粗さが高く、微多孔層のクラック数が多いという結果になった。

【 0 0 9 8 】

（比較例 2）

50

実施例 1 において、微多孔層を第 1 の微多孔層のみに変更し、第 1 の微多孔層に用いた導電性微粒子を気相成長炭素繊維“V G C F”（粒子径 1 5 0 n m）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。この例においては、微多孔層の表面粗さが高いという結果になった。

【 0 0 9 9 】

（比較例 3）

実施例 1 において、第 2 の微多孔層に用いた導電性材料をアセチレンブラック（アスペクト比 1）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。この例においては、微多孔層のクラック数が多いという結果になった。

【 0 1 0 0 】

（比較例 4）

実施例 1 において、第 1 の微多孔層に用いた導電性微粒子を気相成長炭素繊維“V G C F”（粒子径 1 5 0 n m）に変更し、第 2 の微多孔層に用いた導電性材料をアセチレンブラック（アスペクト比 1）に変更した以外は全て、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極を得た。この例においては、微多孔層のクラック数が多いという結果になった。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

【表 1】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
第 1 の微多孔層に含まれる導電性微粒子の種類	—	AB	SB	VGCF	CNT	黒鉛	AB	AB	VGCF	AB	VGCF
導電性微粒子の粒子径	nm	35	85	150	2	8000	35	35	150	35	150
第 2 の微多孔層に含まれる線状部分を有する導電性材料の種類	—	VGCF	VGCF	VGCF	VGCF	VGCF	CNT	—	—	AB	AB
線状部分を有する導電性材料のアスペクト比	—	50	50	50	50	50	6000	—	—	1	1
微多孔層の表面粗さ	μm	3.1	3.5	2.6	3.6	3.8	7.5	8.9	9.6	3.4	3.2
第 2 の微多孔層のクラック数	個/ cm^2	1	2	1	1	2	1	20	1	18	19
厚み方向ガス拡散性	%	3.2	3.3	3.4	2.8	3.4	3.2	3.3	3.5	3.1	3.2
厚み方向電気抵抗	$\text{m}\Omega\text{cm}^2$	3.6	3.7	3.5	3.6	6.5	3.4	3.9	3.4	4.0	3.9

【符号の説明】

10

20

30

40

50

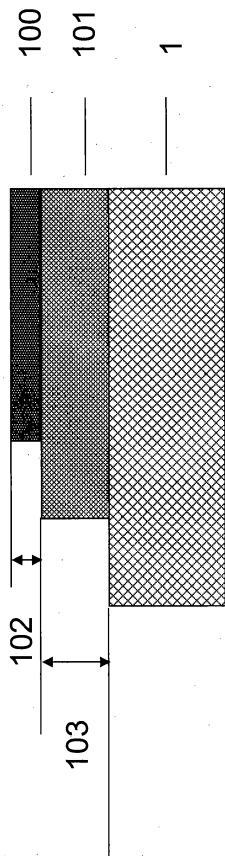
【 0 1 0 2 】

- 1 導電性多孔質基材
- 2 巻き出し機
- 3 ガイドロール (非駆動)
- 4 第1のダイコーター
- 5 第2のダイコーター
- 6 バックロール
- 7 乾燥機
- 8 焼結機
- 9 巻き取り機 (駆動)
- 10 合い紙
- 11 巻き出し機 (合い紙用)
- 12 塗液タンク
- 13 送液ポンプ
- 14 フィルター
- 40 コンマコーター
- 41 ナイフロール
- 42 液ダム
- 100 第2の微多孔層
- 101 第1の微多孔層
- 102 第2の微多孔層の厚み
- 103 第1の微多孔層の厚み

10

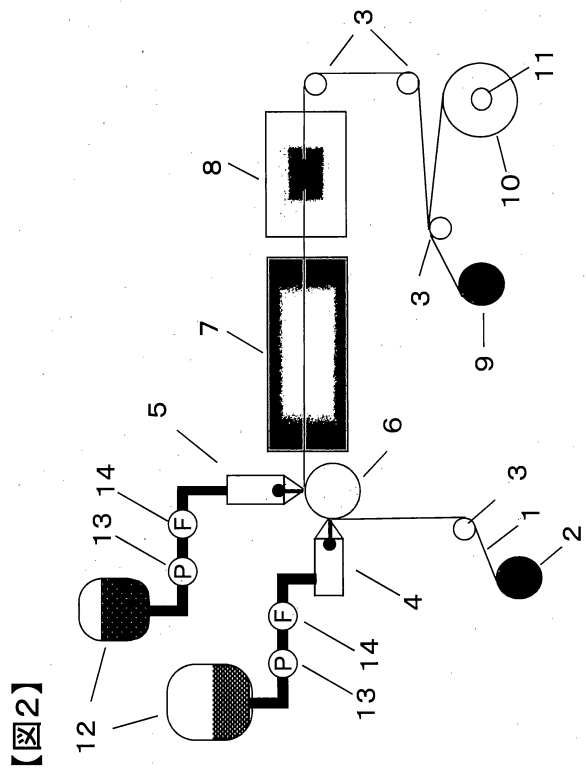
20

【 図 1 】



【 図 1 】

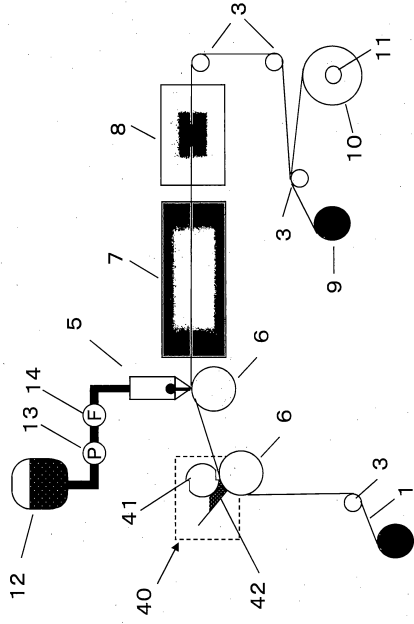
【 図 2 】



【 図 2 】

【図3】

【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-134648(JP,A)
特開2013-201139(JP,A)
特開2004-214173(JP,A)
特開2012-054111(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/86
H01M	4/88
H01M	4/96
H01M	8/10