

(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2012-199237

(P2012-199237A)

(43) 公開日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B	5 H O 1 8
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	5 H O 2 6
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 H	
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 C	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-59967 (P2012-59967)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成24年3月16日 (2012. 3. 16)		大日本印刷株式会社
(62) 分割の表示	特願2011-61988 (P2011-61988) の分割	(74) 代理人	110000796 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 特許業務法人三枝国際特許事務所
原出願日	平成23年3月22日 (2011. 3. 22)	(72) 発明者	竹内 直也 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	岸本 比呂志 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		Fターム (参考)	5H018 AA06 BB00 BB01 BB03 BB06 BB08 CC06 DD06 DD10 EE05 EE17 EE18 HH08 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB03 BB04

(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜－電極接合体及びその製造方法、並びに該膜－電極接合体を用いた固体高分子形燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 触媒層と導電性多孔質層との密着性が高い膜－電極接合体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の膜－電極接合体は、触媒層、電解質膜及び触媒層が順次積層された触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、燃料電池用ガス拡散層が積層されている燃料電池用膜－電極接合体であって、前記燃料電池用ガス拡散層は、導電性多孔質層を有し、且つ、前記触媒層と前記導電性多孔質層とが接するように前記触媒層－電解質膜積層体上に積層されており、前記導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体を含み、前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体は、触媒層と接しない表面よりも触媒層と接する表面に密に存在するものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒層、電解質膜及び触媒層が順次積層された触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、燃料電池用ガス拡散層が積層されている燃料電池用膜－電極接合体であって、前記燃料電池用ガス拡散層は、導電性多孔質層を有し、且つ、前記触媒層と前記導電性多孔質層とが接するように前記触媒層－電解質膜積層体上に積層されており、前記導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも 1 つを満たす高分子重合体を含み、前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体は、触媒層と接しない表面よりも触媒層と接する表面に密に存在する、燃料電池用膜－電極接合体。

10

【請求項 2】

前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体のガラス転移温度が、前記触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、前記電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、請求項 1 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項 3】

前記導電性多孔質層の上に、導電性多孔質基材が積層されている、請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

20

【請求項 4】

前記導電性多孔質基材が、カーボンペーパー、カーボクロス又はカーボン不織布である、請求項 3 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項 5】

前記導電性多孔質基材が、フッ素系樹脂により撥水性が付与されている、請求項 3 又は 4 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法であって、

(I) 基材上に、少なくとも導電性炭素粒子、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも 1 つを満たす高分子重合体を含む導電性多孔質層形成用ペースト組成物を塗布及び乾燥させた後に、基材から導電性多孔質層を剥離し、片側表面に反対側表面よりも高分子重合体が密に存在する導電性多孔質層を作製する工程、及び

30

(II) 前記触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、前記導電性多孔質層の前記高分子重合体が密な表面と触媒層が対向するように前記導電性多孔質層を配置し、熱プレスして一体化する工程

を備える、燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

【請求項 7】

工程 (II) において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも 1 つを満たす、請求項 6 に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

40

【請求項 8】

工程 (II) において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、請求項 6 又は 7 に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用膜－電極接合体及びその製造方法、並びに該膜－電極接合体を用いた固体高分子形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池を構成する膜－電極接合体（MEA）は、ガス拡散層、触媒層、イオン伝導性固体高分子電解質膜、触媒層及びガス拡散層が順次積層された構造を有している。

10

【0003】

この固体高分子形燃料電池の反応は、触媒層内の、触媒粒子、電解質及び燃料ガスが接触する三相界面において進行する。高い発電性能を得るためには、この三相界面において電極反応により生じた水分を電極系外へ効率的に排出させ、燃料ガスが滞りなく供給されるようにすると共に、供給された燃料ガスを電極触媒層面へ均一に拡散させることが重要である。そのため、触媒面に対して効率的に燃料ガスを供給し、電極内での排水性を高めるためのガス拡散層を触媒層近傍に配置する必要がある。

【0004】

このガス拡散層には、一般的にカーボンペーパー、カーボンクロス等の導電性多孔質基材が使用される。更に、この導電性多孔質基材の導電性、ガス拡散性、水の排出性等を向上させる目的から、導電性炭素粒子、撥水性樹脂等を含む導電性多孔質層を導電性多孔質基材上に形成する場合がある。

20

【0005】

しかしながら、従来の導電性多孔質層は、特許文献1及び2のようにガラス転移温度の高いフッ素系樹脂のみを使用しているため、導電性多孔質層－触媒層間の密着性が悪く、電池性能が安定しないといった問題があった。また、密着性を向上させるためには260℃以上の高温で接合する必要があるため、このような工程を経た場合、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質、電解質膜を構成する樹脂等が変質し、電池性能に悪影響を与えるため、実際にそのような条件下で接合することは困難であった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-278037号公報

【特許文献2】特開2006-339018号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、触媒層とガス拡散層との密着性が高い膜－電極接合体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明者らは、上記課題に鑑み、膜－電極接合体に所望の性能を付与すべく、鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定の成分を含む導電性多孔質層をガス拡散層に適用することにより、一体化した膜－電極接合体を提供できることを見出した。具体的には、導電性多孔質層が触媒層と接し、且つ、導電性多孔質層中の高分子重合体（ガラス転移温度は触媒層中に含まれる電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する樹脂以下の少なくとも1つを満たす）が、触媒層と接しない表面よりも触媒層に接する表面に密に存在するように、ガス拡散層を触媒層－電解質膜積層体に積層させることで、触媒層－電解質膜積層体と一体化した膜－電極接合体を提供できる。本発明は、このような知見に基づき完成されたものである。

50

【0009】

すなわち、本発明は、下記の燃料電池用膜－電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池に係る。

項1．触媒層、電解質膜及び触媒層が順次積層された触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、燃料電池用ガス拡散層が積層されている燃料電池用膜－電極接合体であって、前記燃料電池用ガス拡散層は、導電性多孔質層を有し、且つ、前記触媒層と前記導電性多孔質層とが接するように前記触媒層－電解質膜積層体上に積層されており、

前記導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体を含み、

前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体は、触媒層と接しない表面よりも触媒層と接する表面に密に存在する、燃料電池用膜－電極接合体。

項2．前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体のガラス転移温度が、前記触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、前記電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、項1に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項3．前記導電性多孔質層の上に、導電性多孔質基材が積層されている、項1又は2に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項4．前記導電性多孔質基材が、カーボンペーパー、カーボンクロス又はカーボン不織布である、項3に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項5．前記導電性多孔質基材が、フッ素系樹脂により撥水性が付与されている、項3又は4に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項6．項1～5のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法であって、

(I) 基材上に、少なくとも導電性炭素粒子、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体を含む導電性多孔質層形成用ペースト組成物を塗布及び乾燥させた後に、基材から導電性多孔質層を剥離し、片側表面に反対側表面よりも高分子重合体が密に存在する導電性多孔質層を作製する工程、及び

(II) 前記触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、前記導電性多孔質層の前記高分子重合体が密な表面と触媒層が対向するように前記導電性多孔質層を配置し、熱プレスして一体化する工程

を備える、燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項7．工程(I I)において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす、項6に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項8．工程(I I)において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、項6又は7に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項9．項1～5のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。

【0010】

1．燃料電池用膜－電極接合体

本発明の膜－電極接合体は、導電性多孔質層を有するガス拡散層が、触媒層、電解質膜及び触媒層が順次積層された触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に積層されている。そして、前記ガス拡散層は、本発明の膜－電極接合体では、触媒層－電解質膜積層体の触媒層と、ガス拡散層が有する導電性多孔質層とが接するように積層されている。

【0011】

(1) 燃料電池用ガス拡散層

本発明で使用する燃料電池用ガス拡散層は、導電性多孔質層を有する。導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子及び高分子重合体を含有する層である。

【0012】

<導電性多孔質層>

導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子及び高分子重合体を含有する。また、導電性多孔質層の厚みは限定的ではないが、通常 $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度とすればよい。本発明では、導電性多孔質層を設けることで、ガス拡散特性や水管理特性に優れたガス拡散層を形成することができる。

【0013】

導電性炭素粒子

導電性炭素粒子は、導電性を有する炭素材であれば特に限定されず、公知又は市販のものを使用できる。例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等のカーボンブラック；黒鉛；活性炭等が挙げられる。これらは、1種単独又は2種以上で用いることができる。これらの導電性炭素粒子を含有することにより、ガス拡散層の導電性を向上させることができる。

【0014】

導電性炭素粒子としてカーボンブラックを使用する場合には、カーボンブラックの平均粒子径（算術平均粒子径）は限定的でなく、通常 $5\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 程度、好ましくは $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 程度とすればよい。またカーボンブラックの凝集体を使用する場合は、 $10\sim 600\text{nm}$ 程度、好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 程度とすればよい。また、黒鉛、活性炭等を使用する場合は、平均粒子径は $500\text{nm}\sim 40\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ 程度とすればよい。この導電性炭素粒子の平均粒子径は、例えば、粒子径分布測定装置 LA-920：（株）堀場製作所製等により測定できる。

【0015】

高分子重合体

高分子重合体としては、ガラス転移温度（ T_g ）が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以下の少なくとも1つを満たす樹脂（本発明にいう樹脂とは、エラストマー等も含む概念である）であれば限定的ではなく、公知又は市販のものを使用できる。なお、高分子重合体のガラス転移温度は、具体的には、 $-30\sim 220^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、 $-20\sim 210^\circ\text{C}$ 程度がより好ましい。例えば、後述の電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂と同一のものを使用してもよいし、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質等の樹脂成分と同一のものを使用してもよい。具体的には、イオン伝導性高分子樹脂（Nafion等）、酢酸ビニル樹脂、スチレンーアクリル共重合体樹脂、スチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエステルーアクリル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等が挙げられる。また、六フッ化プロピレンーフッ化ビニリデン共重合体、三フッ化塩化エチレンーフッ化ビニリデン共重合体等のフッ素ゴム、シリコンゴム等も挙げられる。これらの高分子重合体は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

【0016】

高分子重合体としてフッ素ゴム等のエラストマーを使用すれば、導電性多孔質層の柔軟性を向上させ、さらに、エラストマーの T_g が低いために他層との接着性を向上させられる。他にも、弾性と強度とを発現させることもできる。なお、本明細書において、フッ素ゴムとは、 T_g が $-30\sim 100^\circ\text{C}$ 程度のものである。したがって、導電性多孔質層を有するガス拡散層を用いる膜ー電極接合体等を作製しやすい。

【0017】

また、上記エラストマーは、エラストマーエマルジョン（エラストマー粒子を分散させた懸濁液）を使用してもよいし、分散媒に溶解させたエラストマーを用いてもよい。エラ

10

20

30

40

50

ストマーエマルジョンを使用する場合には、分散媒にエラストマーを分散させて調整するか、市販のものを使用すればよい。分散媒としては、例えば、水、エタノール、プロパノール等が挙げられる。また、分散媒に溶解させたエラストマーを使用する場合の分散媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、メチルエチルケトン（MEK）、トルエン、酢酸ビニル、ジメチルアセトアミド（DMA）、イソプロピルアルコール（IPA）等が挙げられる。

【0018】

また、導電性多孔質層に撥水性を付与するため、本発明の効果を妨げない程度においてフッ素系樹脂等の撥水性樹脂を使用することができる。特に、高分子重合体として、撥水性に劣る高分子重合体を使用する場合には、撥水性を向上させるために有効である。この

10

【0019】

本発明において、導電性多孔質層形成用ペースト組成物には、上記の導電性炭素粒子及び高分子重合体以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、導電性炭素繊維、分散剤、アルコール等を含ませることもできる。なお、T_gの大きい高分子重合体も、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、含ませてもよい。

【0020】

導電性炭素繊維

20

導電性炭素繊維を配合することにより、導電性多孔質層形成用ペースト組成物の塗布表面の面質を向上させることができるだけでなく、強度の高いシート状の導電性多孔質層を作製することも可能となる。導電性多孔質層で使用される導電性炭素繊維としては、特に制限されるわけではないが、例えば、気相成長法炭素繊維（VGCF（登録商標））、カーボンナノチューブ、カーボンナノウォール、カーボンナノカップ等が挙げられる。これらの導電性炭素繊維は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

導電性炭素繊維の繊維径は、特に制限されないが、平均が50～450nm程度、好ましくは100～250nm程度とすればよい。このような導電性炭素繊維を使用することで、ナノオーダーの細かい細孔容積を増加させることができ、ガス拡散性能、排水性向上

30

【0022】

分散剤

分散剤は、導電性炭素粒子及び高分子重合体を水中で分散させることができるものである限り限定されず、公知又は市販のものが使用できる。このような分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレン

40

【0023】

アルコール

アルコールとしては、特に限定されることはなく、公知又は市販のものを使用すればよく、例えば、炭素数1～5程度の1価又は多価のアルコールが挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-

50

ペンタノール等が挙げられる。

【0024】

＜導電性多孔質層の特徴＞

本発明において、導電性多孔質層は、表裏で高分子重合体成分の存在割合が異なるものである。つまり、導電性多孔質層において、ある片側表面に存在する高分子重合体が、反対側表面よりも密に存在しているものである。なお、本発明では、上記した高分子重合体を2種以上含む場合には、そのうち少なくとも1種の高分子重合体が、ある片側表面に反対側表面よりも密に存在していればよい。導電性多孔質層の高分子重合体成分の分布状態は、例えば、エネルギー分散型蛍光X線分析等で両表面を分析することにより確認することができる。また、層断面方向でのエネルギー分散型蛍光X線分析を行うことでも高分子重合体成分の分布を分析することができる。なお、スチレンーアクリル酸系のゴムを使用する場合等、エネルギー分散型蛍光X線分析では、高分子重合体特有の元素を検出できない場合には、フーリエ変換赤外分光光度計等により当該高分子重合体に起因する官能基を観察すればよい。

10

【0025】

＜導電性多孔質層の製造方法＞

本発明において、導電性多孔質層は、例えば、導電性多孔質層形成用ペースト組成物を、基材上に塗布及び乾燥し、基材を剥離することにより得ることができる。

【0026】

そして、上記のような方法で導電性多孔質層を形成する場合は、導電性多孔質層形成用ペースト組成物中に含まれる高分子重合体成分が、ペースト組成物の乾燥時に基材と接していない表面側から基材と接する表面側にかけて偏析を起こす現象を利用して、導電性多孔質層の表面に存在する高分子重合体成分の割合を調整することができる。そのため、使用する高分子重合体の量、ペースト組成物の粘度、高分子重合体としてエラストマーエマルジョンを用いる場合の粒径、乾燥時間、炭素材料（導電性炭素粒子、導電性炭素繊維等）の比重、炭素材料（導電性炭素粒子、導電性炭素繊維等）表面の官能基等を調節することで、高分子重合体成分の密度を一方の表面に高めることができる。特に、ペースト組成物の粘度が低く、乾燥時間が長い程、樹脂は偏析を起こし易くなる傾向にある（表1参照）。

20

【0027】

含有量

導電性多孔質層形成用ペースト組成物の配合割合は、例えば、導電性炭素粒子（導電性炭素繊維を含む場合には、導電性炭素粒子と導電性炭素繊維との合計量）100重量部に対して、高分子重合体30～200重量部（好ましくは40～150重量部）程度、分散剤0～100重量部（好ましくは5～50重量部）程度、アルコール又は水0～1100重量部（好ましくは100～1000重量部）程度とすればよい。なお、導電性炭素繊維を含む場合には、導電性炭素粒子と導電性炭素繊維との含有量の比は9：1（重量比）～1：9（重量比）程度、特に8：2（重量比）～2：8（重量比）程度が好ましい。また、撥水性向上のため、フッ素系樹脂を5～250重量部（好ましくは10～200重量部）程度含ませてもよい。なお、高分子重合体としてエラストマーエマルジョンを使用する場合には、固形分を上記範囲内とすればよい。なお、導電性多孔質層形成用ペースト組成物中に、フッ素系樹脂等のTgが大きい樹脂成分を含ませる場合には、高分子重合体とTgが大きい樹脂成分との含有量の比は9：1（重量比）～4：6（重量比）程度、特に8：2（重量比）～5：5（重量比）程度が好ましい。

40

【0028】

導電性多孔質層形成用ペースト組成物は、上述した成分を含有するものである。

【0029】

基材は、ペースト組成物を塗布できるものであれば特に限定されず、公知又は市販の基材を広く使用することができる。このような基材としては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリパラバン酸アラミド、ポリアミド（ナイロン）、ポリサルホ

50

ン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン等の高分子フィルム等を挙げることができる。また、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（E 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共重合体（F E P）、テトラフルオロフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等も用いることができる。これらの中でも、耐熱性に優れ、入手のしやすい高分子フィルムが好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリイミド等のフィルムが好ましい。

【0030】

基材には離型層が積層されていることが好ましい。離型層としては、例えば、公知のワックスから構成されたものが挙げられる。また、離型層が積層された基材として、S i O_x、フッ素樹脂等でコーティングされたフィルム等を使用してもよい。

【0031】

基材の厚みは、取り扱い性及び経済性の観点から、通常6～100 μm程度、好ましくは10～60 μm程度とするのが好ましい。

【0032】

塗布方法としては、公知又は市販のドクターブレード等のブレード、ワイヤーバー、スキージ等の器具やアプリケーター、ダイコート等を用いて塗布すればよい。

【0033】

ペースト組成物の塗布量は限定的でないが、例えば、厚みが1～150 μm程度、好ましくは5～100 μm程度となるようにすればよい。

【0034】

また、乾燥条件も限定的ではなく、使用する溶剤（アルコール等）の揮発温度、高分子重合体のガラス転移温度等の条件により適宜変更すればよい。

【0035】

<燃料電池用ガス拡散層の特徴>

本発明において、燃料電池用ガス拡散層は、上述の導電性多孔質層を有する。そして、導電性多孔質層は、存在する高分子重合体が、表裏で高分子重合体の存在割合が異なるものである。なお、導電性多孔質層中に、複数の高分子重合体が含まれている場合には、導電性多孔質層中に含まれる少なくとも1種の高分子重合体（Tgが触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体）が、表裏で存在割合が異なっていればよい。なお、本発明では、前記導電性多孔質層をそのままガス拡散層として使用することもできる。

【0036】

<導電性多孔質基材>

前記ガス拡散層は、その上に、公知又は市販のガス拡散層（カーボンペーパー、カーボンのクロス、カーボンフェルト等）を導電性多孔質基材として形成させてもよい。

【0037】

通常用いられるカーボンペーパーの特性について、東レ（株）製のTGP-H-060を例にとり言及すると、厚み：190 μm、電気抵抗：厚み方向80 mΩ・cm、面方向5.8 mΩ・cm、気孔率：78%、嵩密度：0.44 g/cm³、表面粗さ：8 μm等である。カーボンペーパー等の厚みは限定的ではないが、通常50～1000 μm程度、好ましくは100～400 μm程度とすればよい。

【0038】

導電性多孔質基材は、予め撥水処理が施されたものであることが好ましい。これにより、さらに一段と、導電性多孔質基材の撥水性を向上させることができる。

【0039】

撥水処理としては、例えば、上記の導電性多孔質基材をフッ素系樹脂等が分散した水分

10

20

30

40

50

散体中に浸漬する方法等が挙げられる。フッ素系樹脂としては、上述したもの等が挙げられる。なお、この際には、水中にフッ素系樹脂を分散させるために、上述した分散剤を用い、フッ素系樹脂及び水系分散剤を含む水系懸濁液として使用することが好ましい。

【0040】

水分散体中のフッ素系樹脂の含有量は限定的でないが、例えば、水100重量部に対して、1～30重量部程度、好ましくは2～20重量部程度とすればよい。

【0041】

(2) 触媒層－電解質膜積層体

<電解質膜>

電解質膜は、水素イオン伝導性のものであれば限定的ではなく、公知又は市販のものを使用できる。電解質膜の具体例としては、例えば、デュポン社製の「Nafion」（登録商標）膜、旭硝子（株）製の「Flemion」（登録商標）膜、旭化成（株）製の「Aciplex」（登録商標）膜、ゴア（Gore）社製の「Gore Select」（登録商標）膜等が挙げられる。

【0042】

電解質膜の膜厚は、通常20～250 μm 程度、好ましくは20～150 μm 程度とすればよい。

【0043】

<触媒層>

触媒層は、公知又は市販の白金含有の触媒層（カソード触媒又はアノード触媒）を使用することができる。具体的には、触媒層は、（1）触媒粒子を担持させた炭素粒子及び（2）水素イオン伝導性高分子電解質を含有する触媒層形成用ペースト組成物の乾燥物から構成されるものである。

【0044】

触媒粒子としては、酸化還元反応（アノードでの水素の酸化及びカソードでの酸素の還元）を起こし触媒活性を有するものであれば限定されるものではなく、例えば、白金、白金合金、白金化合物等が挙げられる。白金合金としては、例えば、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、イリジウム、鉄、コバルトから選ばれる少なくとも1種の金属と、白金との合金等が挙げられる。

【0045】

また、水素イオン伝導性高分子電解質としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂、より具体的には、炭化水素系イオン交換膜のC-H結合をフッ素で置換したパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー（PF₆S系ポリマー）等が挙げられる。

【0046】

触媒層の厚みは限定的ではないが、通常1～100 μm 程度、好ましくは2～50 μm 程度とすればよい。

【0047】

なお、触媒層には、撥水剤として、フッ素樹脂や非ポリマー系フッ素材料であるフッ化ピッチ、フッ化カーボン、フッ化黒鉛等を添加することもできる。

【0048】

<触媒層－電解質膜積層体の製造方法>

触媒層－電解質膜積層体は、例えば、触媒層と電解質膜とが対面するように触媒層転写フィルムを配置し、加温条件下で加圧して触媒層を電解質膜に転写した後、転写フィルムを剥離することにより製造することができる。なお、この操作を2回繰り返せば、電解質膜の両面に触媒層が積層された触媒層－電解質膜積層体を製造することができるが、作業性等を考慮すると、触媒層を電解質膜の両面に同時に積層するのがよい。

【0049】

転写する際には、触媒層転写フィルムの基材フィルム側から、公知のプレス機等を用いて加圧すればよい。その際の加圧レベルは、転写不良を避けるために、通常0.5～10

10

20

30

40

50

MPa程度、好ましくは1～8MPa程度がよい。また、この加圧操作の際に、転写不良を避けるために、加圧面を加熱するのが好ましい。加熱温度は、使用する電解質膜の種類により適宜変更すればよい。

【0050】

なお、基材フィルムとしては、特に制限されることはなく、上述の基材と同様のものを使用できる。例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン等の高分子フィルムを挙げることができる。また、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の耐熱性フッ素樹脂を用いることもできる。これらのなかでも、安価で入手が容易な高分子フィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレート等がより好ましい。

10

【0051】

基材フィルムの厚さは、基材フィルム上に触媒層を形成させる作業性、経済性等の観点から、通常6～150μm程度、好ましくは12～75μm程度とするのがよい。

【0052】

また、基材フィルムは、離型層が積層されたものであってもよい。離型層としては、例えば、公知のワックスから構成されたもの、公知のSiO_x、フッ素系樹脂でコーティングされたプラスチックフィルム等が挙げられる。また、基材フィルム上に離型性の高いフィルムを積層して構成されたもの、例えば、PET基材と耐熱フッ素樹脂基材との積層体等の構造を有しているものでもよい。

20

【0053】

（3）燃料電池用膜－電極接合体の製造方法

本発明では、まず、

（I）基材上に、少なくとも導電性炭素粒子、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体を含む導電性多孔質層形成用ペースト組成物を塗布及び乾燥させた後に、基材から導電性多孔質層を剥離し、片側表面に反対側表面よりも高分子重合体が密に存在する導電性多孔質層を作製する工程

30

により導電性多孔質層を形成する。

【0054】

さらに、

（II）前記触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、前記導電性多孔質層の前記高分子重合体が密な表面と触媒層が対向するように前記導電性多孔質層を配置し、熱プレスして一体化する工程

により、本発明の膜－電極接合体が得られる。

【0055】

上記工程（II）において、熱プレスの温度は、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たせばよいが、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下であることが好ましい。具体的には、触媒層中に含まれる電解質及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂がナフィオンである場合には、30～130℃程度が好ましく、50～120℃程度がより好ましい。また、リン酸形燃料電池で使用される電解質樹脂の場合では、130～220℃程度が好ましく、140～210℃程度がより好ましい。熱プレス温度を上記範囲内とすることで、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質、電解質膜を構成する樹脂等を変質させることなく、一体化し

40

50

た膜－電極接合体を作製することができる。

【0056】

2. 固体高分子形燃料電池

本発明の膜－電極接合体に公知又は市販のセパレータを設けることにより、本発明の膜－電極接合体を具備する、固体高分子形燃料電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0057】

本発明によれば、導電性多孔質層を有するガス拡散層を用いて触媒層－電解質膜積層体と一体化させ、触媒層とガス拡散層との密着性が高い膜－電極接合体を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0058】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0059】

＜材料＞

導電性多孔質層形成用ペースト組成物の調製には、特に断る場合を除き、以下に示す材料を使用した。

導電性炭素粒子：ファーネスブラック（バルカンXC72R：キャボット社製）、平均分子量1000～3000

20

フッ素系樹脂：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（AD911L：旭硝子（株）製）

高分子重合体（1）：Nafion（デュポン社製の5wt％Nafion溶液「DE-520」を使用した）、Tg：130℃

高分子重合体（2）：AP-2675（昭和電工（株）製；スチレン－アクリル酸系共重合体樹脂を使用したエマルジョン；固形分50wt％）、Tg：0℃

導電性炭素繊維：VGC F（VGC F（登録商標）（標準品）：昭和電工（株）製；平均繊維径150nm、平均繊維長10～20μm、平均アスペクト比10～500）

分散剤：エマルゲンA60（花王（株）製）

【0060】

30

＜触媒層－電解質膜積層体の製造＞

公知の材料を用いて、公知の方法により、触媒層－電解質膜積層体を作製した。具体的には、以下のとおりである。

【0061】

白金触媒担持炭素粒子4g（田中貴金属工業（株）製、「TEC10E50E」）、イオン伝導性高分子電解質溶液40g（Nafion5wt％溶液：「DE-520」デュポン社製）、蒸留水12g、n-ブタノール20g及びt-ブタノール20gを配合し、分散機にて攪拌混合することにより、アノード触媒層形成用ペースト組成物及びカソード触媒層形成用ペースト組成物を得た。

【0062】

40

アノード触媒層形成用ペースト組成物及びカソード触媒層形成用ペースト組成物を、それぞれアプリーターを用いて転写基材（材質：ポリエチレンテレフタレートフィルム）上に塗工し、95℃で30分程度乾燥させることにより触媒層を形成させて、アノード触媒層形成用転写シート及びカソード触媒層形成用転写シートを作製した。なお、触媒層の塗工量は、アノード触媒層、カソード触媒層共に白金担持量が0.45mg/cm²程度となるようにした。

【0063】

上記で作製したアノード触媒層形成用転写シート及びカソード触媒層形成用転写シートを用いて、電解質膜（デュポン社製の「NR-212」；膜厚50μm）各面に、135℃、5MPaで2分間熱プレスを行った後、転写基材のみを剥がすことにより、電解質膜

50

—触媒層積層体を作製した。

【0064】

実施例1～6及び比較例1～6

＜実施例1＞

導電性炭素粒子100重量部、フッ素系樹脂50重量部、導電性炭素繊維75重量部、高分子重合体(1)1250重量部(固形分62.5重量部)、分散剤25重量部及び水350重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアプリケーターを用いて約50μmの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約150mPa・sの値であった。ペースト組成物の粘度の測定方法は、Anton Paar社製のhysica MCR301を使用して測定した(治具には、直径50mm、角度1°の円錐型治具を使用)。なお、他の実施例及び比較例のペースト組成物についても同様の測定を実施した。その後、95℃に設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

10

【0065】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層—電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に、導電性多孔質層の高分子重合体(高分子重合体(1))が密に存在する表面を接触させて、プレス温度100℃、プレス圧7.5kN、プレス時間2分の条件で熱プレスを行うことにより、実施例1の膜—電極接合体を作製した。

20

【0066】

＜実施例2＞

導電性炭素粒子100重量部、フッ素系樹脂50重量部、導電性炭素繊維75重量部、高分子重合体(1)1250重量部(固形分62.5重量部)、高分子重合体(2)200重量部(固形分100重量部)、分散剤25重量部及び水350重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーターを用いて約50μmの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約130mPa・sの値であった。その後、95℃に設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

30

【0067】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層—電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に、導電性多孔質層の高分子重合体(高分子重合体(1)及び(2))が密に存在する表面を接触させて、プレス温度100℃、プレス圧7.5kN、プレス時間2分の条件で熱プレスを行うことにより、実施例2の膜—電極接合体を作製した。

【0068】

＜実施例3＞

導電性炭素粒子100重量部、フッ素系樹脂50重量部、導電性炭素繊維75重量部、高分子重合体(1)1250重量部(固形分62.5重量部)、高分子重合体(2)200重量部(固形分100重量部)、及び水350重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーターを用いて約50μmの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約130mPa・sの値であった。その後、95℃に設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

40

【0069】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層—電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体(高分子重合体(1

50

）及び（２））が密に存在する表面を接触させて、プレス温度１００℃、プレス圧７．５ｋＮ、プレス時間２分の条件で熱プレスをすることにより、実施例３の膜－電極接合体を作製した。

【００７０】

<実施例４>

導電性炭素粒子５０重量部、フッ素系樹脂５０重量部及び高分子重合体（１）２０００重量部（固形分１００重量部）をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたＰＥＴフィルム上にアプリケーターを用いて約５０μｍの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度１０００（１／ｓ）でせん断粘度が約

10

【００７１】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたＰＥＴフィルムから剥離させ、触媒層－電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体（高分子重合体（１））が密に存在する表面を接触させて、プレス温度１００℃、プレス圧７．５ｋＮ、プレス時間２分の条件で熱プレスをすることにより、実施例４の膜－電極接合体を作製した。

【００７２】

<実施例５>

導電性炭素粒子５０重量部、フッ素系樹脂５０重量部、高分子重合体（１）２０００重量部（固形分１００重量部）及び分散剤２５重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたＰＥＴフィルム上にアプリケーターを用いて約５０μｍの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度１０００（１／ｓ）でせん断粘度が約２５０ｍＰａ・ｓの値であった。その後、９５℃に設定した乾燥炉中で約１５分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

20

【００７３】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたＰＥＴフィルムから剥離させ、触媒層－電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体（高分子重合体（１））が密に存在する表面を接触させて、プレス温度１００℃、プレス圧７．５ｋＮ、プレス時間２分の条件で熱プレスをすることにより、実施例５の膜－電極接合体を作製した。

30

【００７４】

<実施例６>

導電性炭素粒子１００重量部、フッ素系樹脂５０重量部、導電性炭素繊維７５重量部、高分子重合体（１）１２５０重量部、分散剤２５重量部及び水１０５０重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたＰＥＴフィルム上にアプリケーターを用いて約５０μｍの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度１０００（１／ｓ）でせん断粘度が約６０ｍＰａ・ｓの値であった。その後、９５℃に設定した乾燥炉中で約３０分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

40

【００７５】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたＰＥＴフィルムから剥離させ、触媒層－電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に、導電性多孔質層の高分子重合体（高分子重合体（１））が密に存在する表面を接触させて配置し、プレス温度１００℃、プレス圧７．５ｋＮ、プレス時間２分の条件で熱プレスをすることにより、実施例６の膜－電極接合体を作製した。

【００７６】

<比較例１>

導電性炭素粒子１００重量部、フッ素系樹脂５０重量部、導電性炭素繊維７５重量部、高分子重合体（１）１２５０重量部（固形分６２．５重量部）、分散剤２５重量部及び水

50

350重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーションターを用いて約50 μ mの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約150mPa $\cdot$ sの値であった。その後、95 $^{\circ}$ Cに設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

【0077】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層—電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体(高分子重合体(1))が疎な表面を接触させて、プレス温度100 $^{\circ}$ C、プレス圧7.5kN、プレス時間2分の条件で熱プレスを行うことにより、比較例1の膜—電極接合体を作製した。

10

【0078】

<比較例2>

導電性炭素粒子100重量部、フッ素系樹脂50重量部、導電性炭素繊維75重量部、高分子重合体(1)1250重量部(固形分62.5重量部)、高分子重合体(2)200重量部(固形分100重量部)、分散剤25重量部及び水350重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーションターを用いて約50 μ mの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約130mPa $\cdot$ sの値であった。その後、95 $^{\circ}$ Cに設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

20

【0079】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層—電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体(高分子重合体(1)及び(2))が疎な表面を接触させて、プレス温度100 $^{\circ}$ C、プレス圧7.5kN、プレス時間2分の条件で熱プレスを行うことにより、比較例2の膜—電極接合体を作製した。

【0080】

<比較例3>

導電性炭素粒子100重量部、フッ素系樹脂50重量部、導電性炭素繊維75重量部、高分子重合体(1)1250重量部(固形分62.5重量部)、高分子重合体(2)200重量部(固形分100重量部)、及び水350重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーションターを用いて約50 μ mの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約130mPa $\cdot$ sの値であった。その後、95 $^{\circ}$ Cに設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

30

【0081】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層—電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体(高分子重合体(1)及び(2))が疎な表面を接触させて、プレス温度100 $^{\circ}$ C、プレス圧7.5kN、プレス時間2分の条件で熱プレスを行うことにより、比較例3の膜—電極接合体を作製した。

40

【0082】

<比較例4>

導電性炭素粒子50重量部、フッ素系樹脂50重量部及び高分子重合体(1)2000重量部(固形分100重量部)をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーションターを用いて約50 μ mの厚みとなるように塗布した。該ペースト組成物の粘度は、せん断速度1000(1/s)でせん断粘度が約

50

250 mPa・s の値であった。その後、95℃に設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

【0083】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層－電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体（高分子重合体（1））が疎な表面を接触させて、プレス温度100℃、プレス圧7.5 kN、プレス時間2分の条件で熱プレスをすることにより、比較例4の膜－電極接合体を作製した。

【0084】

<比較例5>

導電性炭素粒子50重量部、フッ素系樹脂50重量部、高分子重合体（1）2000重量部（固形分100重量部）及び分散剤25重量部をメディア分散により分散させることにより導電性多孔質層形成用ペースト組成物を調合した。この導電性多孔質層形成用ペースト組成物を離型層が形成されたPETフィルム上にアプリケーターを用いて約50μmの厚みとなるように塗布した。その後、95℃に設定した乾燥炉中で約15分乾燥させて、導電性多孔質層を作製した。

【0085】

この導電性多孔質層を離型層が形成されたPETフィルムから剥離させ、触媒層－電解質膜積層体のカソード側触媒層表面に導電性多孔質層の高分子重合体（高分子重合体（1））が疎な表面を接触させて、プレス温度100℃、プレス圧7.5 kN、プレス時間2分の条件で熱プレスをすることにより、比較例5の膜－電極接合体を作製した。

【0086】

<比較例6>

導電性炭素粒子100重量部、PTFE250重量部（ダイキン工業（株）製のルブロンLDW-41：175重量部、デュボン社製のPTFE31-JR：75重量部）、導電性炭素繊維25重量部、分散剤25重量部及び水850重量部をメディア分散により分散させることにより、導電性多孔質形成用ペースト組成物を調合した（導電性炭素粒子及び導電性炭素繊維の合計量に対して、導電性炭素繊維20重量％）。

【0087】

また、撥水層の塗工量は約35 g/m²、塗工厚は約35 μmに調節して導電性多孔質基材に撥水处理を施した。導電性多孔質基材にはカーボンペーパーを用い、水100重量部に対して、PTFE懸濁液（PTFE懸濁液100重量部は、PTFE60重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル）2重量部、水38重量部から構成）5重量部を混合させたPTFE水分散液に2分間含浸させた後、大気雰囲気中95℃で15分程度乾燥させ、次いで大気雰囲気中約300℃で2時間程度焼成を行うことにより、撥水处理を施した。

【0088】

上記で調製した導電性多孔質層形成用ペースト組成物を、アプリケーター（Sheen Instruments Ltd製、「Micrometer Adjustable Film Applicator、1117/200」）を用いて塗工量が固形分換算で、35 g/m²程度になるように、上記撥水处理済み導電性多孔質基材の一方の面に均一に塗工した。次いで、大気雰囲気中95℃で約20分乾燥した後、大気雰囲気中300℃で2時間程度焼成することにより、撥水处理済み導電性多孔質基材表面に導電性多孔質層が形成された、ガス拡散層を製造した。この導電性多孔質層を塗布した撥水处理済み導電性多孔質基材の導電性多孔質層面を触媒層に隣接させてプレス温度100℃、プレス圧7.5 kN、プレス時間2分の条件で熱プレスをすることにより、比較例6の膜－電極接合体を作製した。

【0089】

<導電性多孔質層の評価試験>

実施例を代表して、実施例1と実施例6の導電性多孔質層の表裏面を、エネルギー分散型蛍光X線分析により観察した結果を表1に示す。その結果、Nafion樹脂とPTF

E樹脂が保有するF元素とS元素の存在割合が、導電性多孔質層の表裏で差異があり、導電性多孔質層の表裏でP T F E樹脂とN a f i o n樹脂が共に偏析していることが確認できた。また、実施例1の結果に比べ、実施例6の結果はその差が顕著であり、導電性多孔質層形成用ペースト組成物を低粘度にすることにより、樹脂がより偏析しやすくなることが確認できた。なお、実施例2～5についても同様の結果となる。なお、表1において、「P E Tフィルム接触面」とは、導電性多孔質層からP E Tフィルムを剥離する前にP E Tフィルムと接触していた面を示し、「P E Tフィルム非接触面」とは、P E Tフィルム接触面と反対側の面を示す。

【0090】

【表1】

10

評価元素	実施例1		実施例6	
	P E Tフィルム 非接触面	P E Tフィルム 接触面	P E Tフィルム 非接触面	P E Tフィルム 接触面
C	61.32	58.85	62.53	57.72
N	18.81	16.36	18.89	15.98
O	2.8	3.23	2.52	3.41
F	16.68	20.85	15.71	21.97
S	0.39	0.71	0.35	0.92

20

【0091】

＜膜－電極接合体の評価試験＞

中温プレス装置（テスター産業（株）製）を使用して、実施例1～6及び比較例1～6の膜－電極接合体における導電性多孔質層－触媒層間での接着性を測定した。

30

【0092】

なお、接着性の評価は、層同士が剥れない状態で密着したかどうかを主観的に判断した。具体的には、

○：強固に密着しており、手で容易に剥離させることができない状態

×：手により容易に剥離させることができる、又は全く密着していない状態

と判断した。結果を表2に示す。

【0093】

【表 2】

導電性多孔質層－ 触媒層間での接着性		
実施例 1	○	10
実施例 2	○	
実施例 3	○	
実施例 4	○	
実施例 5	○	
実施例 6	○	
比較例 1	×	20
比較例 2	×	
比較例 3	×	
比較例 4	×	
比較例 5	×	
比較例 6	×	

【0094】

30

導電性多孔質層－触媒層間で高い密着性を示すためには、実施例1～6に示すように、導電性多孔質層の高分子重合体が密に存在する表面と触媒層とが隣接するように重ねる必要性が確認できた。

【0095】

以上の結果から、導電性多孔質層の高分子重合体が密に存在する表面と触媒層とが隣接するように重ねることにより、一体化した膜－電極接合体を作製することが可能であり、電極全体の薄層化も行えることが確認できた。

【手続補正書】

【提出日】平成24年3月27日(2012.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒層、電解質膜及び触媒層が順次積層された触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、燃料電池用ガス拡散層が積層されている燃料電池用膜－電極接合体であって、前記燃料電池用ガス拡散層は、導電性多孔質層を有し、且つ、前記触媒層と前記導電性多孔質層とが接するように前記触媒層－電解質膜積層体上に積層されており、

前記導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子、及び／又は平均繊維径が50～450 nmで平均アスペクト比が5～600である導電性炭素繊維からなる炭素材料、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体を含み、

前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体は、触媒層と接しない表面よりも触媒層と接する表面に密に存在する、燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項2】

前記炭素材料は、導電性炭素粒子からなる、請求項1に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項3】

前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体のガラス転移温度が、前記触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、前記電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、請求項1又は2に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項4】

前記導電性多孔質層の上に、導電性多孔質基材が積層されている、請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項5】

前記導電性多孔質基材が、カーボンペーパー、カーボクロス又はカーボン不織布である、請求項4に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項6】

前記導電性多孔質基材が、フッ素系樹脂により撥水性が付与されている、請求項4又は5に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法であって、

(I) 基材上に、少なくとも導電性炭素粒子、及び／又は平均繊維径が50～450 nmで平均アスペクト比が5～600である導電性炭素繊維からなる炭素材料、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす高分子重合体を含む導電性多孔質層形成用ペースト組成物を塗布及び乾燥させた後に、基材から導電性多孔質層を剥離し、片側表面に反対側表面よりも高分子重合体が密に存在する導電性多孔質層を作製する工程、及び

(II) 前記触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、前記導電性多孔質層の前記高分子重合体が密な表面と触媒層が対向するように前記導電性多孔質層を配置し、熱プレスして一体化する工程

を備える、燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

【請求項8】

前記炭素材料は、導電性炭素粒子からなる、請求項7に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

【請求項9】

工程(I I)において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも1つを満たす、請求項7又は8に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

【請求項10】

工程(I I)において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、請求項7～9のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1～6 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

すなわち、本発明は、下記の燃料電池用膜－電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池に係る。

項 1. 触媒層、電解質膜及び触媒層が順次積層された触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、燃料電池用ガス拡散層が積層されている燃料電池用膜－電極接合体であって、前記燃料電池用ガス拡散層は、導電性多孔質層を有し、且つ、前記触媒層と前記導電性多孔質層とが接するように前記触媒層－電解質膜積層体上に積層されており、前記導電性多孔質層は、少なくとも導電性炭素粒子、及び／又は平均繊維径が 50～450 nm で平均アスペクト比が 5～600 である導電性炭素繊維からなる炭素材料、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも 1 つを満たす高分子重合体を含み、

前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体は、触媒層と接しない表面よりも触媒層と接する表面に密に存在する、燃料電池用膜－電極接合体。

項 2. 前記炭素材料は、導電性炭素粒子からなる、項 1 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項 3. 前記導電性多孔質層中の前記高分子重合体のガラス転移温度が、前記触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、前記電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、項 1 又は 2 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項 4. 前記導電性多孔質層の上に、導電性多孔質基材が積層されている、項 1～3 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項 5. 前記導電性多孔質基材が、カーボンペーパー、カーボンクロス又はカーボン不織布である、項 4 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項 6. 前記導電性多孔質基材が、フッ素系樹脂により撥水性が付与されている、項 4 又は 5 に記載の燃料電池用膜－電極接合体。

項 7. 項 1～6 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法であって、

(I) 基材上に、少なくとも導電性炭素粒子、及び／又は平均繊維径が 50～450 nm で平均アスペクト比が 5～600 である導電性炭素繊維からなる炭素材料、並びにガラス転移温度が、触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下の少なくとも 1 つを満たす高分子重合体を含む導電性多孔質層形成用ペースト組成物を塗布及び乾燥させた後に、基材から導電性多孔質層を剥離し、片側表面に反対側表面よりも高分子重合体が密に存在する導電性多孔質層を作製する工程、及び

(II) 前記触媒層－電解質膜積層体の片面又は両面に、前記導電性多孔質層の前記高分子重合体が密な表面と触媒層が対向するように前記導電性多孔質層を配置し、熱プレスして一体化する工程

を備える、燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項 8. 前記炭素材料は、導電性炭素粒子からなる、項 7 に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項 9. 工程 (II) において、熱プレスの温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下、及び電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラ

ス転移温度以下の少なくとも 1 つを満たす、項 7 又は 8 に記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項 10．工程（II）において、熱プレスが温度が触媒層中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質のガラス転移温度以下で、且つ、電解質膜を構成する水素イオン伝導性樹脂のガラス転移温度以下である、項 7 ～ 9 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法。

項 11．項 1 ～ 6 のいずれかに記載の燃料電池用膜－電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。