

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208324 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
D04H 1/4242 (2012.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065725
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 27 日(27.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-128653 2015 年 6 月 26 日(26.06.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梶原健太郎(KAJIWARA, Kentaro); 〒
5208558 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 Shiga (JP). 下山悟
(SHIMOYAMA, Satoru); 〒5208558 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 Shiga (JP). 堀之内綾信(HORINOUCHI, Ayan-
obu); 〒5208558 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 Shiga (JP). 堀
口智之(HORIGUCHI, Tomoyuki); 〒5208558 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 Shiga (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

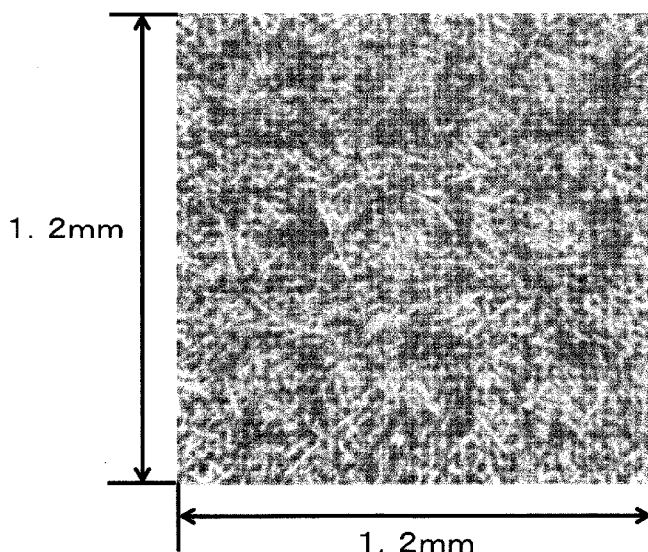
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODE SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, GAS DIFFUSION ELECTRODE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: ガス拡散電極基材およびその製造方法、ガス拡散電極、膜電極接合体ならびに固体高分子形燃料電池

図 1



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a gas diffusion electrode substrate with which it is possible to feed a reaction gas to a gas diffusion electrode and discharge water produced by the reaction in a satisfactory manner. The present invention is a gas diffusion electrode substrate in which a water repellent preparation is imparted to a carbon fiber non-woven in which non-continuous protrusions are dispersedly formed on at least one surface at a density of 30/cm² to 5000/cm².

(57) 要約: 本発明は、ガス拡散電極への反応ガスの供給と、反応生成物である水の排出とをともに良好に行うことができるガス拡散電極基材を提供することを課題とする。本発明は、少なくとも一方の面に非連続突起が 30 個/cm² ~ 5000 個/cm² で分散形成された炭素繊維不織布に、撥水剤が付与されるガス拡散電極基材である。

明 細 書

発明の名称：

ガス拡散電極基材およびその製造方法、ガス拡散電極、膜電極接合体ならびに固体高分子形燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池用のガス拡散電極基材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池は、導電性や熱伝導度を高くする目的で、ガス拡散電極を緻密化すると、反応に必要な水素と空気の拡散が不十分になる場合がある。また、反応で生じる水が触媒層やガス拡散電極の空隙を塞ぎ、水素や空気の輸送を妨げてしまう、いわゆるフラッディングの発生により、高い発電効率を得難くなる場合がある。一方、加湿が十分でなく、電解質膜や触媒層のアイオノマーの乾燥が進んだ場合、すなわちドライアウトが生じた場合も高い発電効率を得られない。このことから、供給する水素や空気に加える水分と反応で生じる水で、電解質膜や触媒層のアイオノマーの湿潤状態を維持するとともに、過剰な水は水素や空気の輸送を妨げないように速やかにチャンネルへ排出する必要がある。そこで、ガス拡散電極にフッ素樹脂等で撥水処理する方法や、ガス拡散電極にフッ素樹脂と導電粒子からなる微小孔層を形成する方法によって水の排出改善が試みられているが、その効果は十分でなく、更なる性能向上が求められている。

[0003] 例えば非特許文献 1 には、ガス流路の壁面を親水化することにより、液水が膜状に広がって酸素の供給を妨げないことが記載されている。

[0004] 特許文献 1 には、カーボンファイバーペーパーやカーボンクロスに溝加工し、セパレーターに形成されたガス流路と異なる方向に溝を配置することで、ガスの流れない部分（リブ部）にガスを供給可能とし、反応ガスの供給と反応生成物の除去を容易にする技術が開示されている。

[0005] 特許文献2には、炭素繊維を抄紙したシートにウォータージェットパンチング法で正弦波状の溝を形成し、その後結着樹脂を焼成してガス拡散電極を得、セパレーターに形成されたガス流路との方向によって反応生成物の除去と保湿を制御する技術が開示されている。

[0006] 特許文献3および4には、ポリアクリロニトリル系酸化繊維シートを溝付ローラーでプレスして溝形成し、それと同時に、または続いて焼成してガス拡散電極を得る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表平11-511289号公報

特許文献2：特開2013-020843号公報

特許文献3：特開2003-17076号公報

特許文献4：特開2005-206968号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：石崎ら、化学工学論文集、2014年、第40巻、p. 320-326

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 非特許文献1に記載されている親水化されたガス流路は、ガスが流れる方向でガス供給を妨げない効果があるが、ガス拡散電極内とガス拡散電極表面での排水が十分ではない。

[0010] 特許文献1～4に記載されている溝を形成したガス拡散電極では、セパレーターの形成されたガス流路とガス拡散電極の溝の方向がずれている場合は、ガス拡散電極の溝形成面に出現する反応生成物である水が効率的に排出できず、方向が揃っている場合は、ガスの流れない部分（リブ下）にガスを供給できない。

[0011] 特許文献3および4に記載の方法であれば、炭素粉の混入と、破断部分に

よる導電性低下はほとんど生じないものの、前記のとおり、反応ガスの供給と反応生成物の除去が十分ではない。

[0012] 本発明は、ガス拡散電極への反応ガスの供給と、反応生成物である水の排出とをともに良好に行うことができるガス拡散電極基材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

[0013] 上記課題を解決するための本発明は、少なくとも一方の面に非連続突起が $30\text{個}/\text{cm}^2 \sim 5000\text{個}/\text{cm}^2$ で分散形成された炭素繊維不織布に、撥水剤が付与されてなるガス拡散電極基材である。

発明の効果

[0014] 本発明のガス拡散電極基材は、ガス拡散電極への反応ガスの供給と、反応生成物である水の排出とをともに良好に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1で得られた本発明のガス拡散電極基材の表面の光学顕微鏡写真（高倍率）である。

[図2]実施例1で得られた本発明のガス拡散電極基材の表面の光学顕微鏡写真（低倍率）である。

[図3]実施例1で用いた凹部を有する賦形部材の表面の光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0016] <ガス拡散電極基材>

〔炭素繊維不織布〕

本発明のガス拡散電極基材は、非連続突起を有する炭素繊維不織布に撥水剤が付与されてなるものである。炭素繊維不織布とは、炭素繊維前駆体繊維不織布を不活性ガス雰囲気下で加熱して炭化させたものである。炭素繊維とは、炭素繊維前駆体繊維を不活性ガス雰囲気下で加熱して炭化したものであり、不織布とは、ウェブの構成繊維を機械的な交絡、加熱による融着、バイン

ダーによる接着といった方法で固定させたものである。また、ウェブとは炭素繊維前駆体繊維を積層してシート状にしたものである。

[0017] 本発明に用いられる炭素繊維不織布は、繊維長 3 mm を超える炭素繊維からなるものが好ましい。繊維長が 3 mm を超えるものであると、後述する非連続突起の壁面を構成する炭素繊維が厚さ方向へ配向しやすく、電極の厚さ方向の導電性を高めることができる。炭素繊維の繊維長は 10 mm を超えることがより好ましい。また繊維長の上限は特に限定されないが、一般に 100 mm 以下であることが好ましい。なお、本発明において、繊維長は数平均繊維長を意味するものとする。

[0018] 炭素繊維の繊維径は、小さいほど高い見かけ密度を達成しやすく、導電性や熱伝導が優れる炭素繊維不織布が得られる一方、炭素繊維不織布の平均孔径が小さくなって、排水性やガス拡散性は低下する傾向がある。そのため、炭素繊維の繊維径は、3 ~ 30 μm が好ましく、5 ~ 20 μm がより好ましい。

[0019] 炭素繊維不織布の平均孔径は、20 μm 以上であることが好ましく、25 μm 以上がより好ましく、30 μm 以上がさらに好ましい。また、上限は特に限定されないが、80 μm 以下が好ましく、70 μm 以下がより好ましい。平均孔径が 20 μm 以上であれば、ガスの拡散と排水で高い性能が得られる。また、平均孔径が 80 μm 以下であれば、ドライアウトを防止しやすい。なお、本発明において、炭素繊維不織布の平均孔径は、水銀圧入法により測定される値をいう。これは、例えば、PoreMaster (Quantachrome 社製) などを用いて測定でき、本発明においては、水銀の表面張力 σ を 480 dyn/cm、水銀と炭素繊維不織布との接触角を 140° として計算した値を用いる。

[0020] ガス拡散電極基材の厚さが厚くなると燃料電池が大型化してしまうため、ガス拡散電極基材はその機能を発揮する限りにおいて薄い方が好ましく、一般的には 30 μm ~ 500 μm 程度である。本発明において、ガス拡散電極基材の厚さは 300 μm 以下であることが好ましく、250 μm 以下である

ことがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。また、ガス拡散電極基材の厚さは $50\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $70\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。ガス拡散電極基材の厚さが $50\mu\text{m}$ 以上であると、面内方向のガス拡散がより向上し、セパレーターのリブ下にある触媒へもガスの供給がより容易にできるため、低温、高温のいずれにおいても発電性能がより向上する。一方、ガス拡散電極基材の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下であると、ガスの拡散パスと排水パスが短くなるとともに、導電性と熱伝導性を高くでき、高温、低温のいずれにおいても発電性能がより向上する。なお、本発明において、ガス拡散電極基材の厚さは、 $\phi 5\text{mm}$ 以上の面積を、面圧 0.15MPa で加圧した状態で測定した厚さとする。また、後述するマイクロポラス層を形成したガス拡散電極基材の厚さは、マイクロポラス層を含めた厚さを意味する。

[0021] 炭素繊維不織布の目付は特に限定されないが、 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上がより好ましい。 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上とすることで、機械強度が向上し製造工程での搬送性を良好にすることができる。一方、目付は $150\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $120\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。 $150\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることにより、炭素繊維不織布の面直方向のガス透拡散性がより向上する。

[0022] また、炭素繊維不織布の見かけ密度は $0.10\sim 1.00\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上とすることで、導電性や熱伝導性を向上させることが可能となるとともに、燃料電池として使用する際に付与される圧力によっても構造が破壊され難い。また、 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以下とすることで、気体や液体の透過性を向上させることができる。見かけ密度は $0.20\sim 0.80\text{g}/\text{cm}^3$ がより好ましく、 $0.25\sim 0.60\text{g}/\text{cm}^3$ がさらに好ましい。ここで、見かけ密度は、目付を厚さで除したものである。

[0023] また、炭素繊維同士の接点にバインダーとして炭化物が付着していると、炭素繊維同士の接点で接触面積が大きくなり、導電性と熱伝導性が向上する

ため、発電効率が高くなる。このようなバインダーを付与する方法としては、炭化処理後の炭素繊維不織布にバインダー溶液を含浸またはスプレーし、不活性雰囲気下で再度加熱処理してバインダーを炭化する方法が挙げられる。この場合、バインダーとしては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂といった熱硬化性樹脂を用いることができ、中でも、炭化収率が高い点でフェノール樹脂が特に好ましい。また、後述するように、熱可塑性樹脂を炭素繊維前駆体不織布に混綿しておく方法も好ましい。一方、バインダーとして炭化物が付着していないと、炭素繊維同士が移動しやすいため、柔軟で、製造工程での取り扱いが容易となる利点がある。

[0024] 本発明のガス拡散電極基材には、複数の非連続突起が表面に分散形成された炭素繊維不織布が用いられる。非連続突起とは、炭素繊維不織布の一端から他端まで連続していない凸部を言うものとする。非連続突起を形成することで、凸部が反応ガスの供給および水の排出の障害となることがなく、反応ガスの供給と水の排出をともに良好に行うことができるようになる。また、分散形成されている、とは、炭素繊維不織布の表面に、複数の非連続突起が、非連続突起の周が互いに接することなく配置されている状態を言う。

[0025] 当該複数の非連続突起の配置パターンは特に限定されないが、非連続突起が面内に略均一に分布するように形成されていることが好ましい。また、当該複数の非連続突起は炭素繊維不織布表面において等方的に形成されていることが好ましく、等方的かつ等間隔のドット状に形成されていることがより好ましい。なお、本明細書における「等方的」とは、90度の回転により非連続突起の分布が変化しないことを言い、特に、炭素繊維不織布が平面視において四角形状の場合には、どの辺の側から見ても非連続突起の形成パターンが同じになっていることを言う。一方、排水性を優先する部位と反応ガスの供給を優先する部位がそれぞれ異なることを想定し、反応ガスの入口付近は反応生成物である水滴が小さいとともに反応ガス濃度が高いため、非連続突起を密に配置し、反応ガスの出口付近は水滴が大きいため、反応ガス濃度が低いため、非連続突起を疎に配置することも好ましい態様である。

- [0026] 本発明において、炭素繊維不織布の単位面積当たりの非連続突起の個数は $30\text{個}/\text{cm}^2 \sim 5000\text{個}/\text{cm}^2$ であり、 $100\text{個}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{個}/\text{cm}^2$ がより好ましい。非連続突起の個数が $30\text{個}/\text{cm}^2$ 以上では、比較的小さな水滴も非連続突起の頂面を底面とするガス流路で移動しやすく、 $5000\text{個}/\text{cm}^2$ 以下では、突起と水滴の相互作用を減らしやすいためである。
- [0027] 以下、非連続突起の形状について述べるが、本明細書における非連続突起の描写は、炭素繊維そのものによる表面凹凸の影響を排除するため、特に言及した場合を除き、炭素繊維不織布を厚さ方向に 1MPa で加圧した際の炭素繊維不織布の厚さ（以下、単に「加圧時厚さ」ということがある。）と同じ厚さになるまで炭素繊維不織布の非連続突起面をトリミングしたと仮定した場合の形状についての描写であるものとする。加圧時厚さは、 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ にカットした炭素繊維不織布を、表面が 3cm 以上 $\times$ 3cm 以上で厚さが 1cm 以上の金属板で挟み、炭素繊維不織布に対して 1MPa の圧力を付与して求めるものとする。また、なお、加圧時厚さと同じ厚さになるまで炭素繊維不織布の非連続突起形成面をトリミングすることにより、非連続突起がなくなるか、あるいは非連続突起として認識できなくなる場合は、非連続突起は形成されていないものと判断するものとする。
- [0028] 非連続突起の横断面形状（炭素繊維不織布表面と平行な面で切ったときの断面形状）は特に限定されず、円形、楕円形、ドーナツ型、四角形、三角形、多角形、星型等任意に選択できる。
- [0029] 非連続突起の縦断面形状（炭素繊維不織布表面と垂直な面で切ったときの断面形状）も特に限定されず、高さ方向で大きさが変化しない略四角形であっても、高さ方向で大きさが変化する略台形、略三角形、略円弧形であってもよいが、高くなるにつれて幅が狭くなる台形または弓形等に構成すると、排水効率を向上できる点で好ましい。形成の容易性の点からは、非連続突起は、高さ方向の断面が下弦の弓形であることが最も好ましい。
- [0030] 非連続突起の大きさは、セパレーターに形成されたガス流路のサイズとの関係で適宜調整されるべきものである。ただし、現在一般的なセパレーター

のガス流路の幅は数百 μm から数 mm であることから、1個の非連続突起の頂面の最小外接円の直径は1 cm 以下であることが好ましい。ここで、非連続突起の頂面とは、上記加圧時厚さのトリミング面による非連続突起の切断面を意味する。1個の非連続突起の頂面の最小外接円の直径は5 mm 以下がより好ましく、1 mm 以下がさらに好ましい。また、1個の非連続突起の最大内接円の直径は50 μm 以上であることが好ましく、100 μm 以上であることがより好ましい。

[0031] 1個の非連続突起の頂面の面積は、導電性を確保する観点から、1000 μm^2 以上であることが好ましく、2000 μm^2 以上であることがより好ましい。また、排水性を確保する観点から、100 mm^2 以下であることが好ましく、10 mm^2 以下であることがより好ましく、1 mm^2 以下であることがさらに好ましい。

[0032] 単位面積あたりに存在する非連続突起の頂面の周長は、0.1~20 km/m^2 であることが好ましく、0.5~10 km/m^2 であることがより好ましい。頂面の周長が0.1 km/m^2 以上であると、高い排水効果が得られ、10 km/m^2 以下であれば、反応ガスの供給が容易になるためである。

[0033] 非連続突起の高さは5 μm 以上250 μm 以下であることが好ましい。非連続突起の高さが当該範囲であることで、炭素繊維不織布の強度を保ちつつ、ガス供給の均一性と水の排出性を両立することができる。非連続突起の高さは10 μm 以上であることがより好ましく、15 μm 以上であることがさらに好ましい。また、200 μm 以下であることがより好ましく、150 μm 以下であることがさらに好ましい。また、排水性を確保する観点からは、非連続突起の高さは炭素繊維不織布の加圧時厚さに対して5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。非連続突起の高さは、レーザー顕微鏡等で観察し、形状解析アプリケーションを用いて、当該非連続突起の非突起形成面と、炭素繊維不織布の加圧時厚さに相当する高さだけ開口面側に存在する平面（頂面）の高さを計測することで求めることができる。

[0034] 前述のように、非連続突起は炭素繊維不織布表面に等方的かつ等間隔のドット状に形成されていることが好ましい。この場合、非連続突起のピッチは1 mm以下であることが好ましく、0.8 mm以下であることがより好ましい。また、非連続突起のピッチは0.1 mm以上が好ましく、0.2 mm以上がより好ましい。

[0035] 炭素繊維不織布は、平面視において非連続突起の壁面に破断繊維が観察されないことが好ましい。破断繊維がないことによって、高い導電性が得られる。非連続突起の壁面に破断繊維が観察されないことは、光学顕微鏡、電子顕微鏡等で炭素繊維不織布の表面観察を行い、各非連続突起の周囲に、非連続突起の外部から内部へと向かうよう配向している炭素繊維であって、かつ非連続突起の壁面で途切れている炭素繊維が観察されないことにより確認することができる。なお、本発明においては、非連続突起の壁面に破断繊維が観察されない非連続突起の数が、非連続突起の壁面に破断繊維が観察される非連続突起の数よりも多い場合には、「非連続突起の壁面に破断繊維が観察されない」とみなすものとする。破断繊維の破断部と、破断していない繊維の端部を厳密に区別することができない場合もあり得るが、その場合、後者を前者に含めて判断するものとする。なお、非連続突起は通常かなり多数形成されるため、本発明においては、隣接する20箇所以上の非連続突起を観察し、その過半数の非連続突起において壁面に破断繊維が観察されない場合には、非連続突起の壁面に破断繊維が観察されない非連続突起の数が、非連続突起の壁面に破断繊維が観察される非連続突起の数よりも多いと判断するものとする。このような壁面に破断繊維が観察されない非連続突起は、全非連続突起中の70%以上存在することが好ましく、80%以上存在することがより好ましく、90%以上存在することがさらに好ましい。

[0036] また、炭素繊維不織布においては、非連続突起の壁面を構成している炭素繊維のうち少なくとも一部の炭素繊維が非連続突起の高さ方向に配向していることが好ましい。非連続突起の壁面を構成している炭素繊維とは、繊維の少なくとも一部が非連続突起の壁面に露出している炭素繊維である。そして

、当該炭素繊維が非連続突起の高さ方向に配向している、とは、非連続突起を高さ方向に3等分したときに、炭素繊維が2つの等分面（炭素繊維不織布底面と平行な平面）の両方を貫通していることを意味する。一般に、突起を形成すると、突起を形成しない場合よりもガス供給側の部材（例えばセパレーター）との接触面積が小さくなり、導電性や熱伝導性が低下してしまう。ところが、炭素繊維は、繊維断面方向よりも繊維軸方向の導電性、熱伝導性が優れているため、非連続突起の壁面を構成している炭素繊維が非連続突起の高さ方向に配向している場合、炭素繊維不織布の厚さ方向の導電性、熱伝導性が向上し、孔形成による導電性や熱伝導性の低下を補うことができる。

[0037] 非連続突起の高さ方向に配向している炭素繊維が存在することは、レーザー顕微鏡等で炭素繊維不織布表面を観察し、形状解析アプリケーションを用いて、非連続突起の1/3高さの等分面と非連続突起内壁面との交線、および非連続突起の2/3高さの各等分面と非連続突起内壁面との交線の両方を共に横切る炭素繊維が観察されることにより確認することができる。また、炭素繊維不織布の非連続突起を含む任意の断面を走査型電子顕微鏡等で観察し、非連続突起の高さの1/3と2/3の位置で当該非連続突起を横切る炭素繊維不織布表面と平行な2直線を描画した上で、当該2直線の両方と交わる炭素繊維が観察されることによっても確認することができる。このような炭素繊維は、一つの非連続突起中に2本以上存在することが好ましく、5本以上存在することがさらに好ましい。

[0038] また、非連続突起の高さ方向に配向している炭素繊維は、非連続突起の頂面まで連続していると、非連続突起の高さ方向への導電性、熱伝導性を向上させる効果が高くなるので好ましい。当該炭素繊維が非連続突起の頂面まで連続している、とは、非連続突起の壁面を構成している炭素繊維の炭素繊維不織布頂面側の先端が屈曲もしくは湾曲し、当該炭素繊維の少なくとも一部が非連続突起頂面にも露出している状態を指す。炭素繊維不織布を観察したときに、非連続突起の一の壁面を構成している炭素繊維のうち少なくとも一部の炭素繊維が、非連続突起の頂面まで連続するとともに、さらに他の壁面

をも構成していることが好ましい。すなわち、非連続突起内の2箇所では壁面を構成し、かつ頂面まで連続している炭素繊維が存在することが好ましい。

[0039] 〔撥水剤〕

一般的に、ガス拡散電極基材においては、ガスの供給を妨げないようにするためにガス流路に親水処理を実施することが多いが、本発明のガス拡散電極基材は、非連続突起の頂面における水の移動抵抗を小さくする観点から、上記のような炭素繊維不織布に撥水剤を付与する。撥水剤としては、耐腐食性が優れることから、フッ素系のポリマーを用いることが好ましい。フッ素系のポリマーとしては、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）などが挙げられる。

[0040] 一般的に、炭素繊維不織布の表面に10 μ Lの水滴を載置した際の接触角が120°を超えている場合、撥水剤が付与されていると判断される。また、特に撥水剤としてフッ素系ポリマーを用いる場合には、X線分光法で炭素繊維不織布を構成する繊維の表面にフッ素原子が存在することを確認するか、あるいは熱重量測定と質量測定を組み合わせたTG-MSによってフルオロカーボンを検出することによって、撥水剤が付与されていることが確認できる。

[0041] ガス拡散電極基材中の撥水剤の含有量は特に限定されないが、例えば、炭素繊維不織布に対して、1質量%～20質量%が好ましく、3質量%～10質量%がより好ましい。

[0042] また、撥水材にはその他の添加物が含まれていても良い。例えば、導電性のカーボン粒子を含むことは、撥水性と導電性を両立できるため好ましい態様である。

[0043] 〔マイクロポーラス層〕

本発明のガス拡散電極基材は、さらにマイクロポーラス層を有するものであってもよい。マイクロポーラス層は、ガス拡散電極において触媒層と接す

る面に形成される炭素材料を含む層であり、非連続突起を形成していない面、すなわち炭素繊維不織布の底面に設けられる。マイクロポーラス層は、触媒層と炭素繊維不織布との間からの水の排除を促進することでフラッディングを抑制するとともに、電解質膜への水分の逆拡散を促進してドライアップを抑制する。

[0044] マイクロポーラス層を構成する炭素材料としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラックや、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、薄片グラファイトが挙げられる。また、気相成長炭素繊維、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、多層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およびグラファイトナノファイバー等の線状カーボン好ましく用いられる。

[0045] また、液水の排水を促進するため、マイクロポーラス層は撥水剤を含むことが好ましい。撥水剤としては、耐腐食性が高いフッ素系のポリマーを用いることが好ましい。フッ素系のポリマーとしては、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）などが挙げられる。

[0046] マイクロポーラス層の空隙率は60～85%の範囲内であることが好ましく、65～80%の範囲内であることがより好ましく、70～75%の範囲内であることがさらに好ましい。空隙率が60%以上であると、排水性がより向上し、フラッディングをより抑制することができる。また、空隙率が85%以下であると、水蒸気拡散性がより小さく、ドライアップをより抑制することができる。ここで、マイクロポーラス層の空隙率は、イオンビーム断面加工装置を用いた断面観察用サンプルを用い、走査型電子顕微鏡などの顕微鏡で、断面を1000倍以上に拡大して写真撮影を行い、空隙部分の面積を計測し、観察面積に対する空隙部分の面積の比を求めたものである。

- [0047] かかる空隙率を有するマイクロポーラス層は、マイクロポーラス層の目付、撥水剤、その他材料に対する炭素材料の配合量、炭素材料の種類、および、マイクロポーラス層の厚さを制御することにより得られる。中でも、撥水剤、その他材料に対する炭素材料の配合量、炭素材料の種類を制御することが有効である。撥水剤、その他材料に対する炭素材料の配合量を多くすることにより高空隙率のマイクロポーラス層が得られ、少なくすることにより低空隙率のマイクロポーラス層が得られる。
- [0048] マイクロポーラス層の目付は $10 \sim 35 \text{ g/m}^2$ の範囲内であることが好ましい。マイクロポーラス層の目付が 10 g/m^2 以上であると、炭素繊維不織布表面を確実に覆うことができ、生成水の逆拡散が促進される。また、マイクロポーラス層の目付が 35 g/m^2 以下とすることで、凹部や空隙の閉塞を抑制し、排水性がより向上する。マイクロポーラス層の目付は 30 g/m^2 以下であることがより好ましく、 25 g/m^2 以下であることがさらに好ましい。また、 14 g/m^2 以上であることがより好ましく、 16 g/m^2 以上であることがさらに好ましい。また、マイクロポーラス層を形成した本発明のガス拡散電極基材の目付は $25 \sim 185 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。
- [0049] また、セパレーターとガス拡散電極間の電気抵抗を低減することができるとの観点から、マイクロポーラス層の一部または全部が炭素繊維不織布に浸透していることが好ましい。
- [0050] <ガス拡散電極、膜電極接合体、固体高分子形燃料電池>
- 本発明のガス拡散電極基材に触媒層を形成することで、ガス拡散電極とすることができる。触媒層は、触媒金属として、遷移金属、特に白金またはその合金が表面に担持された多孔質カーボン粒子からなることが好ましい。触媒層は、炭素繊維不織布の底面側に形成され、マイクロポーラス層を有する場合にはマイクロポーラス層の表面に形成される。
- [0051] また、高分子電解質膜の両側に触媒層を形成し、さらにその外側に本発明のガス拡散電極基材を用いたガス拡散電極を配置して接合するか、高分子電解質膜の両側に、ガス拡散電極基材に触媒層を形成した本発明のガス拡散電

極を配置して積層することで、膜電極接合体を得ることができる。また、さらに膜電極接合体の両側にセパレーターを配置することで、固体高分子形燃料電池の1セルを得ることができる。

[0052] <ガス拡散電極基材の製造方法>

本発明のガス拡散電極基材は、一例として、工程A：炭素繊維前駆体繊維不織布の表面を、凹凸を有する部材で押圧して非連続突起を形成する工程と、工程B：工程Aで得られた炭素繊維前駆体繊維不織布を炭化処理する工程と、工程C：工程Bで得られた炭素繊維不織布に撥水剤を付与する工程とを有するガス拡散電極基材の製造方法により製造することができる。

[0053] [炭素繊維前駆体繊維不織布]

炭素繊維前駆体繊維とは、炭化処理により炭素繊維化する繊維であり、炭化率が15%以上の繊維であることが好ましく、30%以上の繊維であることがより好ましい。本発明に用いられる炭素繊維前駆体繊維は特に限定されないが、ポリアクリロニトリル(PAN)系繊維、ピッチ系繊維、リグニン系繊維、ポリアセチレン系繊維、ポリエチレン系繊維、および、これらを不融化した繊維、ポリビニルアルコール系繊維、セルロース系繊維、ポリベンゾオキサゾール系繊維などを挙げることができる。中でも強伸度が高く、加工性の良いPANを不融化したPAN系耐炎繊維を用いることが特に好ましい。繊維を不融化するタイミングは、不織布を作製する前後いずれでもよいが、不融化処理を均一に制御しやすいことから、シート化する前の繊維を不融化処理することが好ましい。また、不融化していない炭素繊維前駆体繊維不織布を用いる場合、後述する工程Aの後で不融化処理を行うこともできるが、工程Aにおける不均一な変形を最小限にする観点からは、不融化した炭素繊維前駆体繊維不織布を工程Aに供することが好ましい。

なお、炭化率は、以下の式から求めることができる。

$$\text{炭化率}(\%) = \text{炭化後重量} / \text{炭化前重量} \times 100$$

炭素繊維前駆体繊維不織布は、炭素繊維前駆体繊維により形成されたウェブを、交絡、加熱融着、バインダー接着等により結合して布帛状としたもの

である。ウェブとしては、乾式の平行レイドウェブまたはクロスレイドウェブ、エアレイドウェブ、湿式の抄造ウェブ、押出法のスパンボンドウェブ、メルトブローウェブ、エレクトロスピニングウェブを用いることができる。溶液紡糸法で得たPAN系繊維を不融化してウェブ化する場合は、均一なシートを得やすいことから、乾式ウェブまたは湿式ウェブを用いることが好ましい。また、工程での形態安定性を得やすいことから、乾式ウェブを機械的に交絡させた不織布が特に好ましい。

[0054] また、前述のように、炭素繊維不織布の炭素繊維同士の交点に炭化物が付着していると導電性と熱伝導性に優れるため、炭素繊維前駆体繊維不織布はバインダーを含むものであってもよい。炭素繊維前駆体繊維不織布にバインダーを含ませる方法は特に限定されないが、炭素繊維前駆体繊維不織布にバインダー溶液を含浸またはスプレーする方法や、予め炭素繊維前駆体繊維不織布にバインダーとなる熱可塑性樹脂製繊維を混綿しておく方法が挙げられる。

[0055] 炭素繊維前駆体繊維不織布にバインダー溶液を含浸またはスプレーする場合には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂といった熱硬化性樹脂をバインダーとして用いることができ、炭化収率が高いことからフェノール樹脂が好ましい。ただし、バインダー樹脂溶液を含浸した場合は、炭化工程で炭素繊維前駆体繊維とバインダー樹脂の収縮の挙動の差異が生じることによって、炭素繊維不織布の平滑性が低下しやすく、また、バインダーの乾燥時に炭素繊維不織布表面に溶液が移動するマイグレーション現象も生じ易いため、均一な処理が難しくなる傾向がある。

[0056] これに対し、予め炭素繊維前駆体繊維不織布にバインダーとなる熱可塑性樹脂製繊維を混綿しておく方法は、炭素繊維前駆体繊維とバインダー樹脂の割合を不織布内で均一にすることができ、炭素繊維前駆体繊維とバインダー樹脂の収縮挙動の差異も生じにくいことから、最も好ましい方法である。このような熱可塑性樹脂製繊維としては、比較的安価なポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維が好ましい。

[0057] バインダーの配合量は、炭素繊維不織布の強度、導電性、熱伝導性の向上のため、炭素繊維前駆体繊維 100 質量部に対し、0.5 質量部以上であることが好ましく、1 質量部以上であることがより好ましい。また、排水性向上のため、80 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましい。

[0058] なお、バインダーの付与は、後述する工程 A において炭素繊維前駆体繊維不織布に非連続突起を賦形した後に、バインダー溶液を含浸またはスプレーすることにより行うこともできる。また、後述する工程 B において炭化処理を行った後の炭素繊維不織布にバインダー溶液を含浸またはスプレーし、再度炭化処理する工程を経ることによっても行うことができる。しかしながら、非連続突起形成後にバインダーを付与すると、突起以外の部分にバインダー溶液が溜まって付着量が不均一になる傾向があるため、非連続突起の形成前に行うことが好ましい。

[0059] バインダーとなる熱可塑性樹脂製繊維や、含浸またはスプレーする溶液に導電助剤を添加しておくこと、導電性向上の観点からさらに好ましい。このような導電助剤としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維のミルドファイバー、黒鉛等を用いることができる。

[0060] 一方、バインダーとして炭化物が付着していないと、炭素繊維同士が移動しやすいため、柔軟で、製造工程での取り扱いが容易になる利点があるため、バインダーを含ませないか、あるいはバインダーを炭化させないことも好ましい態様である。

[0061] [工程 A]

工程 A は、炭素繊維前駆体繊維不織布の表面に非連続突起を賦形し、表面に非連続突起を有する炭素繊維前駆体繊維不織布を得る工程である。このような非連続突起は、炭化後の炭素繊維不織布にレーザー加工や機械加工を行うことで形成することが可能だが、この方法は、孔形成時に非連続突起の壁面で炭素繊維が切断されることが避けられないため、導電性と熱伝導性の低

下を招き、好ましくない。

[0062] 工程 A においては、炭素繊維前駆体繊維不織布の表面を押圧して非連続突起を形成する。押圧の方法は、炭素繊維の切断を伴わない方法であれば特に限定されず、非連続突起に対応する凹部を有する賦形部材を押し付ける方法や、針状部材により押圧する方法、あるいは水により押圧する方法等を用いることができる。

[0063] 中でも好ましいのは、形成する非連続突起に対応する凹部を有する賦形部材を前記炭素繊維前駆体繊維不織布の表面に押し付ける方法である。この方法においては、炭素繊維前駆体繊維不織布の表面の一部を賦形部材により物理的に押し込むことで、炭素繊維前駆体繊維の切断を防止しつつ非連続突起を形成することができる。これにより、前記非連続突起の周縁部に破断繊維が観察されない炭素繊維前駆体繊維不織布を得ることができる。

[0064] このような凹部の形状は非連続突起の横断面形状（賦形部材表面と平行な面で切ったときの断面形状）に対応するものであり、円形、楕円形、ドーナツ型、四角形、三角形、多角形、星型等任意に選択できる。

[0065] 凹部の縦断面形状（賦形部材表面と垂直な面で切ったときの断面形状）も特に限定されず、深さ方向で大きさが変化しない略長方形であっても、深さ方向で大きさが変化する略台形、略三角形、略円弧形であってもよいが、深くなるにつれて幅が広がる台形または弓形等に構成すると、排水効率を向上できる点で好ましい。

[0066] 賦形部材表面の凹部の深さは特に限定されないが、後述の工程 B において炭素繊維前駆体繊維不織布が収縮しやすいことから、ガス拡散電極とした状態における非連続突起の高さと同等か、より深いことが好ましい。

[0067] より具体的な手段は特に限定されないが、エンボス加工が好ましく、非連続突起に対応する凸形状を形成したエンボスロールとフラットロールで連続プレスする方法や、同様の凸形状を形成したプレートとフラットプレートでバッチプレスする方法を挙げることができる。プレスの際には、後述する工程 B における炭化処理において形態が復元する（非連続突起がなくなる）こ

とのないように、ロールやプレートは加熱したものをを用いることが好ましい。このときの加熱温度は、炭素繊維前駆体繊維の不織布構造体に形成した非連続突起の形態安定性の点から $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $220^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0068] また、最終的に得られるガス拡散電極基材の密度や厚さを制御するため、凹部の無いロールやプレートでのプレス工程Aの前または後に実施することも好ましい態様である。

[0069] なお、繊維破断を生じることなく非連続突起を賦形するためには、比較的低密度の炭素繊維前駆体繊維不織布を変形させることが好ましいため、工程Aに供される前の炭素繊維前駆体繊維不織布は、見かけ密度が $0.02\sim 0.20\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.05\sim 0.15\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。

[0070] また、ガス拡散電極基材に用いる炭素繊維不織布は、優れた導電性と熱伝導度を得られるため、見かけ密度を 0.20 g/cm^3 以上にすることが好ましく、優れたガス拡散性を得るため、見かけ密度を 0.80 g/cm^3 以下にすることが好ましい。そのためには、炭素繊維前駆体繊維不織布の見かけ密度を $0.20\sim 0.80\text{ g/cm}^3$ にしておくことが好ましい。炭素繊維前駆体繊維不織布の見かけ密度を制御するために、工程Aを行った後、フラットロールやフラットプレートでプレスして調整することもできるが、非連続突起の形状を制御するという観点から、工程Aにおいて、非連続突起部分だけではなく炭素繊維前駆体不織布全体を同時に押圧することによって、炭素繊維前駆体繊維不織布の見かけ密度を調整することが好ましい。

[0071] [工程B]

工程Bは、工程Aで得られた炭素繊維前駆体繊維不織布を炭化処理する工程である。炭化処理の方法は特に限定されず、炭素繊維材料分野における公知の方法を用いることができるが、不活性ガス雰囲気下での焼成が好ましく用いられる。不活性ガス雰囲気下での焼成は、窒素やアルゴンといった不活性ガスを供給しながら、 800°C 以上で炭化処理を行うことが好ましい。焼成

の温度は、優れた導電性と熱伝導性を得やすいために1500℃以上が好ましく、1900℃以上がより好ましい。一方、加熱炉の運転コストの観点から考慮すると、3000℃以下であることが好ましい。

[0072] なお、炭素繊維前駆体不織布が不融化前の炭素繊維前駆体繊維で形成されている場合には、工程Bの前に不融化工程を行うことが好ましい。このような不融化工程は、通常、空气中で、処理時間を10～100分、温度を150～350℃の範囲にする。PAN系不融化繊維の場合、密度が1.30～1.50 g/cm³の範囲となるように設定することが好ましい。

[0073] [工程C]

工程Cは工程Bで得られた炭素繊維不織布に撥水剤を付与する工程である。撥水剤の付与は、炭素繊維不織布に撥水剤を塗布した後、熱処理することにより行うことが好ましい。

撥水剤としては、耐腐食性が優れることから、フッ素系のポリマーを用いることが好ましい。フッ素系のポリマーとしては、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)などが挙げられる。

[0074] 撥水剤の塗布量は、炭素繊維不織布100質量部に対して1～50質量部であることが好ましく、3～40質量部であることがより好ましい。撥水剤の塗布量が1質量部以上であると、炭素繊維不織布が排水性に優れたものとなり好ましい。一方、50質量部以下であると、炭素繊維不織布が導電性の優れたものとなり好ましい。

[0075] [マイクロポラス層形成工程]

上記方法で得られた炭素繊維不織布には、さらにマイクロポラス層を形成してもよい。

[0076] マイクロポラス層の形成に用いられる、炭素材料を含むカーボン塗液は、水や有機溶媒などの分散媒を含んでも良いし、界面活性剤などの分散助剤を含んでもよい。分散媒としては水が好ましく、分散助剤にはノニオン性の

界面活性剤を用いるのがより好ましい。また、カーボン以外の各種炭素材料や撥水剤を含有しても良い。

[0077] カーボン塗液の塗工方式としては、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、ダイコーター塗工、バー塗工、ブレード塗工などが用いられる。

[0078] また、カーボン塗液の炭素繊維不織布への塗工後、80～120℃の温度で塗液を乾かすことが好ましい。すなわち、塗工物を、80～120℃の温度に設定した乾燥器に投入し、5～30分の範囲で乾燥する。乾燥風量は適宜決めればよいが、急激な乾燥は、表面の微小クラックを誘発する場合があるので望ましくない。

[0079] 〔触媒層形成工程〕

上記方法で得られたガス拡散電極基材にさらに触媒層を形成することでガス拡散電極とすることができる。触媒層は、白金やその合金からなる触媒金属粒子を担持した担体粒子と、ナフィオン等の電解質からなる触媒スラリーを、印刷法、スプレー法、インクジェット法、ダイコーター法、転写法などでガス拡散電極基材に塗布することで形成することができる。

実施例

[0080] 1. ガス拡散電極基材の構造

(1) 厚さ

厚さは、厚さゲージを用いて、 $\phi 5\text{ mm}$ の測定子、面圧0.15MPaに加圧した状態で測定した。

[0081] (2) 突起の形状、突起の高さ、頂面の最小外接円の直径

突起の形状は、レーザー顕微鏡(VK-9710、株式会社キーエンス社製)で観察し、形状解析アプリケーション(VK-Analyzer Plus、株式会社キーエンス社製)を用いて測定した。1000 μm ×1400 μm の視野で凹凸部の計測解析を行い、ガス拡散電極基材の加圧時厚さに相当する高さに突起の頂面を想定した上で、当該頂面の形状を観察した。突起の高さは頂面と、非突起形成面の高さの差とした。同じ頂面を用いて、最

小外接円の直径を測定した。

[0082] (3) 突起の個数

突起の個数は、3D測定マイクロスコプ（VR3050、株式会社キーエンス社製）で観察し、解析アプリケーション（VR-H1A）を用いて測定した。8mm×6mmの視野で計測解析を行い、ガス拡散電極基材の加圧時厚さに相当する高さに存在する突起の頂面の数を測定した。

[0083] (4) 非連続突起の壁面における炭素繊維の高さ方向への配向性

非連続突起の壁面を構成している炭素繊維が高さ方向に配向しているかどうかは、レーザー顕微鏡（VK-9710、株式会社キーエンス社製）で観察し、形状解析アプリケーション（VK-Analyzer Plus、株式会社キーエンス社製）を用いて判断した。1000μm×1400μmの視野を観察し、非連続突起の1/3深さの等分面と非連続突起壁面との交線、および2/3深さの等分面と非連続突起壁面との交線を共に横切る炭素繊維が1本でも観察されれば、非連続突起の高さ方向に配向している繊維があると判断した。

[0084] 2. 発電性能

フッ素系電解質膜Nafion212（デュポン社製）の両面に、白金担持炭素とNafionからなる触媒層（白金量0.2mg/cm²）をホットプレスによって接合し、触媒層被覆電解質膜（CCM）を作成した。このCCMの両面にガス拡散電極基材を配して再びホットプレスを行い、膜電極接合体（MEA）とした。ガス拡散電極基材の周囲にガスケット（厚さ70μm）を配したMEAをエレクトロケム社製のシングルセル（5cm²、サーペントイン流路）にセットした。

[0085] セル温度を60℃、水素と空気の露点を60℃とし、流量はそれぞれ100cc/分と250cc/分、ガス出口は開放（無加圧）とし、0.6A/cm²の電流密度で発電させ、そのときの電圧を測定した。

[0086] [実施例1]

PAN系耐炎系のけん縮糸を数平均繊維長76mmに切断した後、カード

、クロスレヤーでシート化して得たウェブを、針密度 $250 \text{ 本}/\text{cm}^2$ のニードルパンチを行って炭素繊維前駆体繊維不織布とした。

[0087] この炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、1辺が $300 \mu\text{m}$ の正方形の開口を有し、深さが $80 \mu\text{m}$ の凹部が、MD、CDとも $420 \mu\text{m}$ ピッチで等方的かつ等間隔のドット状に $565 \text{ 個}/\text{cm}^2$ で分散形成された、図3に示される賦形部材を積層し、 250°C に加熱したプレス機を用いて、 1 MPa で3分間加圧した。

[0088] その後、窒素雰囲気下で、室温から3時間かけて 1500°C まで昇温して15分間 1500°C で加熱して炭化処理を行い、図1および図2に示される、非連続突起を有し、炭素繊維が突起壁面で高さ方向に配向するとともに、頂面まで連続している炭素繊維不織布を得た。炭化処理前後の重量変化から求めた炭化率は、 52% だった。

[0089] 当該炭素繊維不織布に、固形分濃度が重量分率で 3% になるように調製したPTFE樹脂の水分散液（“ポリフロン”（登録商標）PTFEディスパージョンD-1E（ダイキン工業（株）製）を含浸させた後、 90°C で30分乾燥させることで、炭素繊維不織布に対してPTFEを5重量%付与した。

[0090] 次に、炭素繊維不織布の片面に、アセチレンブラック“デンカブラック”（登録商標）（電気化学工業（株）製）7.7重量%とPTFE樹脂（PTFE樹脂を60質量部含む水分散液である“ポリフロン”（登録商標）PTFEディスパージョンD-1E（ダイキン工業（株）製）を使用）2.5重量%、界面活性剤“TRITON”（登録商標）X-100（ナカライテスク（株）製）14.0重量%、純水75.8重量%からなる混合物を、スリットダイコーターを用いて塗布した。カーボン塗液を塗工後、 120°C で10分、 380°C で10分加熱し、炭素繊維不織布上に目付 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ のマイクロポーラス層を形成してガス拡散電極基材を得た。

[0091] [実施例2]

ウェブを3枚積層して目付を高くした以外は実施例1と同様にして、ガス

拡散電極基材を得た。

[0092] [実施例 3]

実施例 1 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、1 辺 1 0 0 0 μm の正方形の開口を有し、深さが 8 0 μm の凹部が、MD、CD とも 1 5 0 0 μm ピッチで等方的かつ等間隔のドット状に 4 5 個 / cm^2 で分散形成された、厚さ 1 mm の賦形部材を積層し、2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧した。それ以外は実施例 1 と全く同様にして、ガス拡散電極基材を得た。

[0093] [実施例 4]

実施例 1 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、1 辺 1 4 0 μm の正方形の開口を有し、深さが 8 0 μm の凹部が、MD、CD とも 2 0 0 μm ピッチで等方的かつ等間隔のドット状に 2 5 0 0 個 / cm^2 で分散形成された、厚さ 1 mm の賦形部材を積層し、2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧した。それ以外は実施例 1 と全く同様にして、ガス拡散電極基材を得た。

[0094] [実施例 5]

実施例 2 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、1 辺 3 0 0 μm の正方形の開口を有し、深さが 2 5 0 μm の凹部が、MD、CD とも 4 2 0 μm ピッチで等方的かつ等間隔のドット状に 6 5 0 個 / cm^2 で分散形成された、厚さ 1 mm の賦形部材を積層し、2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧した。それ以外は実施例 2 と全く同様にして、ガス拡散電極基材を得た。

[0095] [実施例 6]

実施例 1 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布に、厚さ 1 mm のフラットな賦形部材を積層し、2 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧した。

[0096] 続いて、実施例 1 と同様に焼成して得た炭素繊維不織布表面を切削加工することによって非連続突起を形成した。それ以外は実施例 1 と全く同様にし

て、ガス拡散電極基材を得た。

[0097] [実施例 7]

マイクロポラス層を形成しないこと以外は実施例 1 と同様に処理を行い、ガス拡散電極基材を得た。

[0098] [比較例 1]

実施例 2 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、直径 5 mm の円形の開口を有し、深さが 300 μ m の凹部が、MD、CD とも 1 cm ピッチで等方的かつ等間隔のドット状に分散形成された、厚さ 1 mm の賦形部材を積層し、250℃に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧した。

[0099] 撥水剤の付与は行わず、実施例 1 と同様にマイクロポラス層を形成し、ガス拡散電極基材とした。

[0100] [比較例 2]

実施例 1 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、畝幅 500 μ m、溝幅 500 μ m、ピッチ 1 mm、畝の高さが 100 μ m である賦形部材を積層し、250℃に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧し、連続突起を有する炭素繊維不織布を得た。

[0101] 当該炭素繊維不織布に、実施例 1 と同様に撥水材の付与とマイクロポラス層の形成を行い、ガス拡散電極基材を得た。

[0102] 発電試験に用いる際は、ガス拡散電極基材に形成された連続突起の延在方向を、セパレーターに形成されたサーペンタイン型の反応ガス流路の非屈曲距離が長い方向と同一にしてセットした。

[0103] [比較例 3]

実施例 1 と同様にして得た炭素繊維前駆体繊維不織布の一方の面に、1 辺が 1500 μ m の正方形の開口を有し、深さが 80 μ m の凹部が、MD、CD とも 2.1 mm ピッチで等方的かつ等間隔のドット状に分散形成された賦形部材を積層し、250℃に加熱したプレス機を用いて、1 MPa で 3 分間加圧し、連続突起を有する炭素繊維不織布を得た。

[0104] 当該炭素繊維不織布に、実施例 1 と同様に撥水材の付与とマイクロポーラス層の形成を行い、ガス拡散電極基材を得た。

[0105] [比較例 4]

撥水処理とマイクロポーラス層の形成を実施しないこと以外は、実施例 1 と同様にしてガス拡散電極基材を得た。

[0106] 各実施例、比較例で作成したガス拡散電極基材の構成および当該ガス拡散電極基材を用いて構成された燃料電池の発電性能の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0107]

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
厚さ	μm	200	600	200	200	600
突起の形状	-	非連続突起 (1辺270 μm の正方形)	非連続突起 (1辺270 μm の正方形)	非連続突起 (1辺900 μm の正方形)	非連続突起 (1辺126 μm の正方形)	非連続突起 (1辺270 μm の正方形)
突起高さ	μm	72	72	72	72	230
突起の形成ピッチ	μm	380	380	1350	180	380
突起の個数	個/ cm^2	690	690	55	3090	690
突起の最小外接円の直径	μm	380	380	1270	180	380
厚み方向へ配向した繊維	-	あり	あり	あり	あり	あり
撥水处理	-	あり	あり	あり	あり	あり
マイクローラス層	-	あり	あり	あり	あり	あり
発電性能	V	0.52	0.41	0.42	0.54	0.44

	単位	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
厚さ	μm	200	200	600	200	200	200
突起の形状	-	非連続突起 (1辺270 μm の正方形)	非連続突起 (1辺270 μm の正方形)	非連続突起 (直径4.5mmの円形)	連続突起 (幅450 μm の直線)	非連続突起 (1辺1350 μm の正方形)	非連続突起 (1辺270 μm の正方形)
突起高さ	μm	72	72	270	90	72	72
突起の形成ピッチ	μm	380	380	9000	900	1890	380
突起の個数	個/ cm^2	690	690	1	11	28	690
突起の最小外接円の直径	μm	380	380	4500	-	1910	380
厚み方向へ配向した繊維	-	なし	あり	あり	あり	あり	あり
撥水处理	-	あり	あり	なし	あり	あり	なし
マイクローラス層	-	あり	なし	あり	あり	あり	なし
発電性能	V	0.35	0.37	0.15	0.22	0.25	0.18

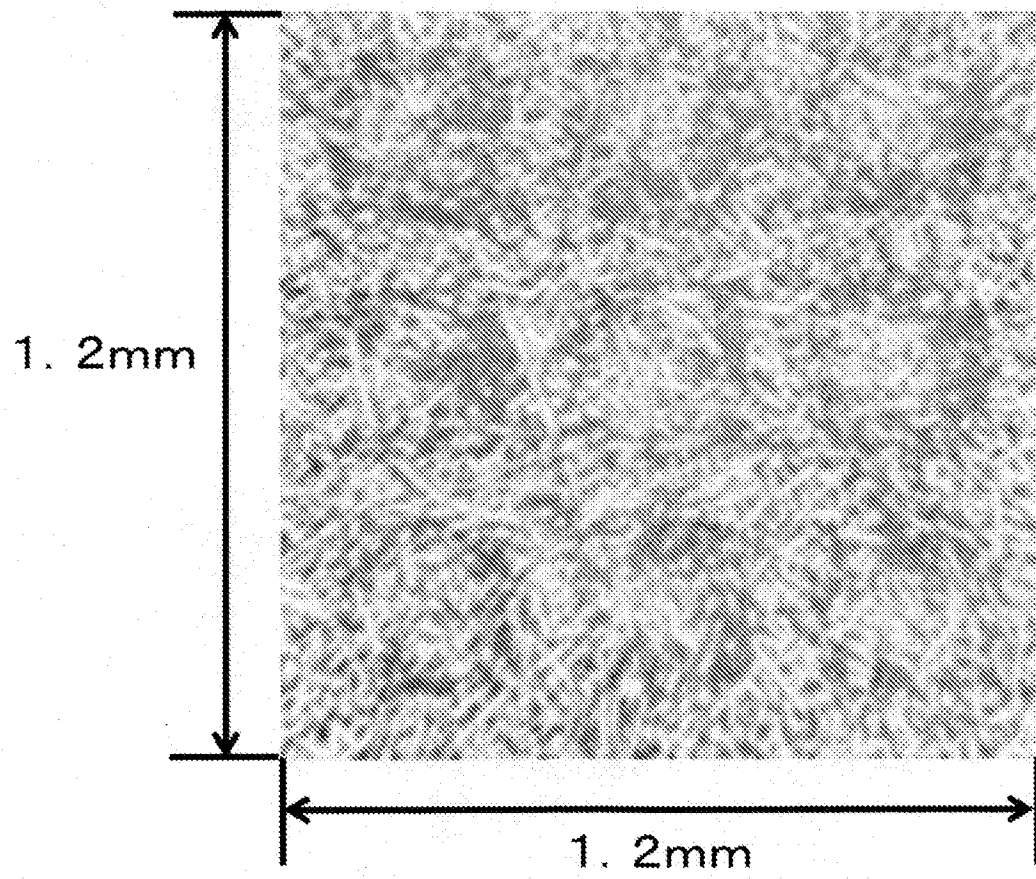
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方の面に非連続突起が30個/cm²～5000個/cm²で分散形成された炭素繊維不織布に、撥水剤が付与されてなるガス拡散電極基材。
- [請求項2] 前記非連続突起の高さが5～250μmである、請求項1に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項3] 前記非連続突起が、等方的かつ等間隔のドット状に分散形成されてなる、請求項1または2に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項4] 前記複数の非連続突起の形成ピッチが1mm以下である、請求項3に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項5] 前記非連続突起の最小外接円の直径が1cm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基材。
- [請求項6] 単位面積あたりに存在する非連続突起の頂面の周長が0.1～20km/m²である、請求項1～5のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項7] 平面視において、前記非連続突起の壁面に炭素繊維の破断繊維が観察されない、請求項1～6のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項8] 前記非連続突起の壁面を構成している炭素繊維のうち少なくとも一部の炭素繊維が、前記非連続突起の高さ方向に配向している、請求項1～7のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項9] 前記非連続突起の高さ方向に配向している炭素繊維が、前記非連続突起の頂面まで連続している、請求項8に記載のガス拡散電極基材。
- [請求項10] さらにマイクロポラス層を有する、請求項1～9のいずれかに記載のガス拡散電極基材。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載のガス拡散電極基材に触媒層を形成してなるガス拡散電極。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれかに記載のガス拡散電極基材を用いて構成されてなる膜電極接合体。

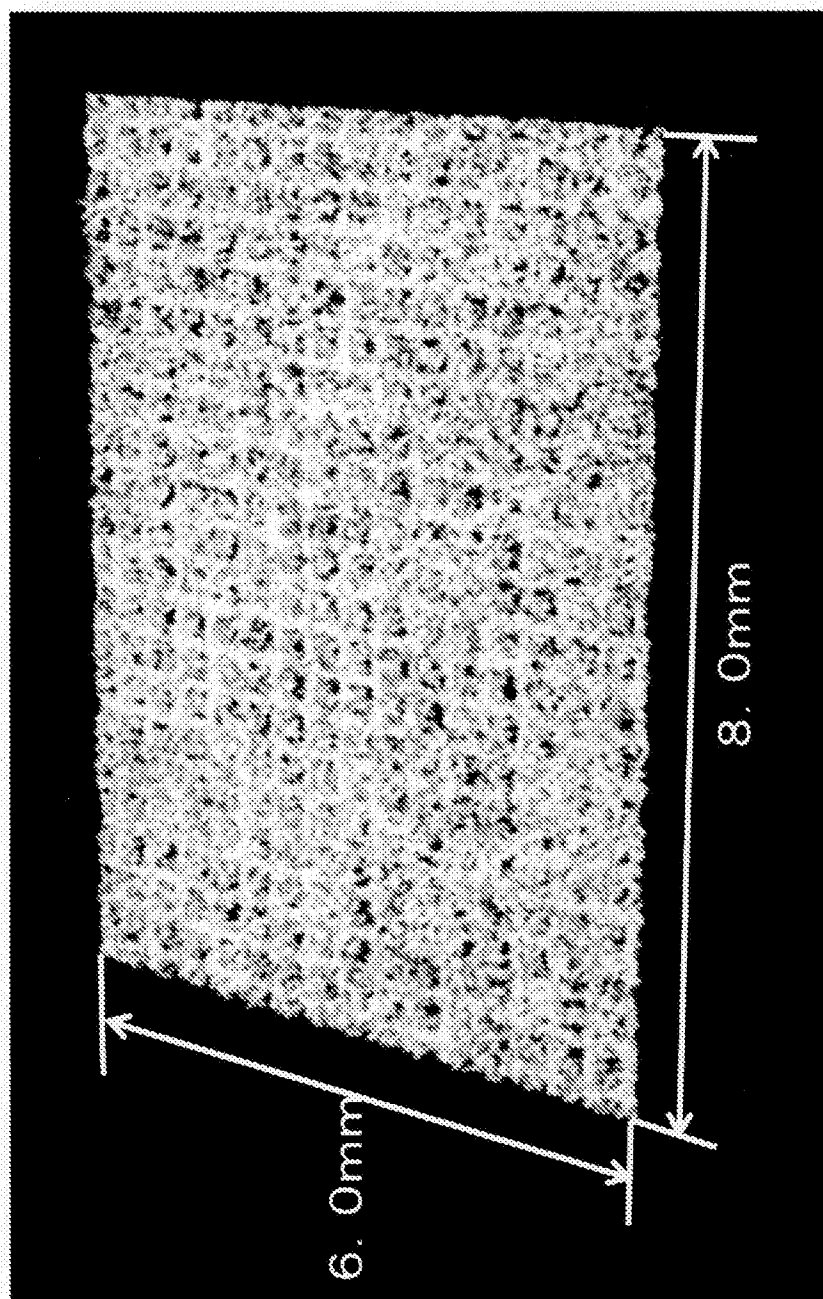
- [請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載のガス拡散電極基材を用いて構成されてなる固体高分子形燃料電池。
- [請求項14] 少なくとも一方の面に複数の非連続突起を有するガス拡散電極基材の製造方法であって、
- 工程A：炭素繊維前駆体繊維不織布の表面を、凹凸を有する部材で押圧して非連続突起を形成する工程と、
- 工程B：工程Aで得られた炭素繊維前駆体繊維不織布を炭化処理する工程と、
- 工程C：工程Bで得られた炭素繊維不織布に撥水剤を付与する工程と、
- を有するガス拡散電極基材の製造方法。

[図1]

図1

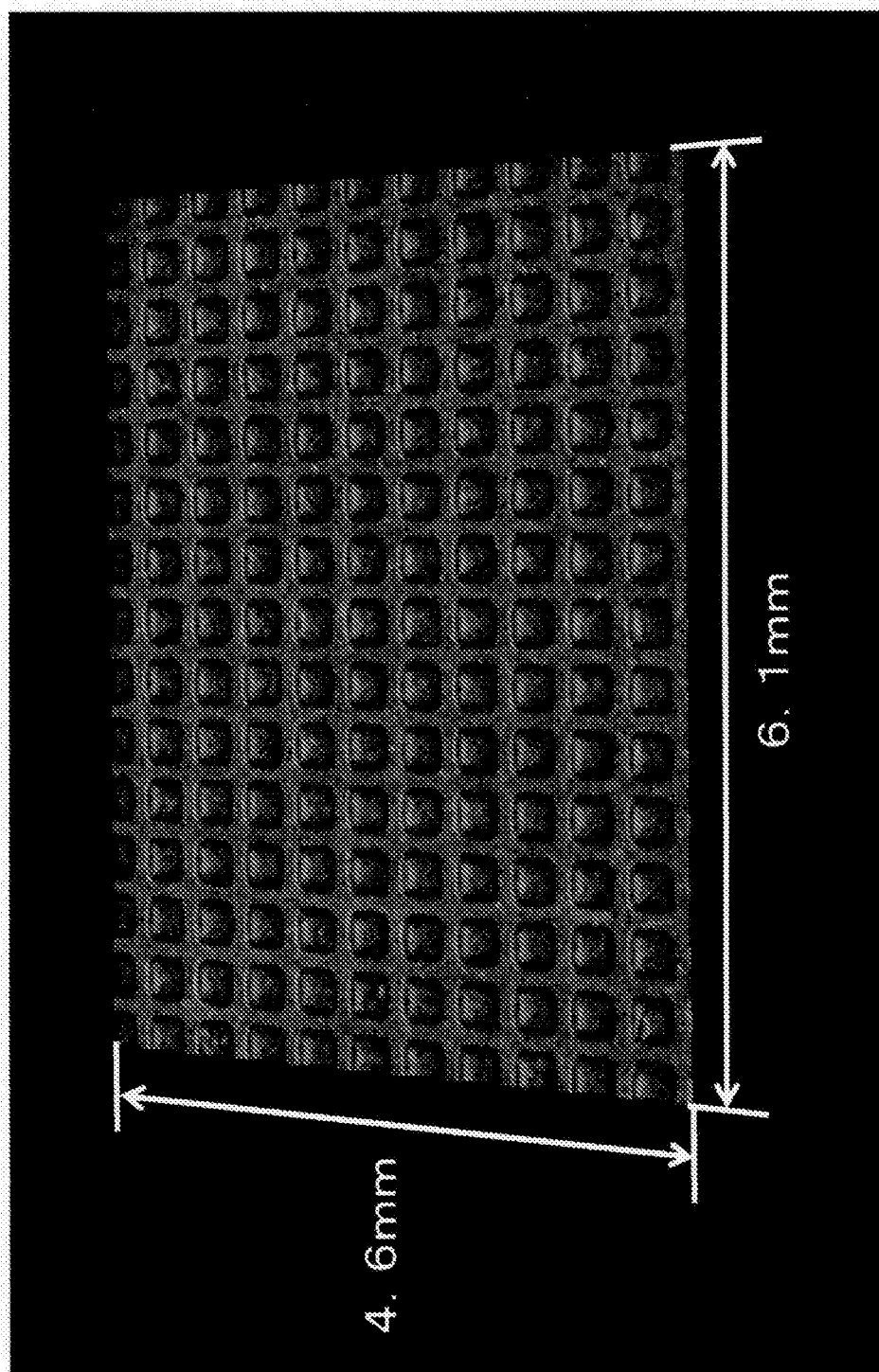


[図2]



[図2]

[図3]



[図3]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/96(2006.01)i, D04H1/4242(2012.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/96, D04H1/4242, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-174621 A (Hitachi, Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims 8, 10; paragraphs [0009], [0012]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-14
A	JP 2007-299654 A (Equos Research Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims 1, 5, 6; paragraphs [0007], [0016] to [0018]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 August 2016 (05.08.16)

Date of mailing of the international search report

16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-283155 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 October 1997 (31.10.1997), claims 1 to 3; paragraphs [0005], [0011]; fig. 2 (Family: none)	1-13
A	JP 2013-20843 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims 1, 2; paragraphs [0008], [0024], [0025], [0039] to [0041], [0052]; fig. 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2003-64566 A (Fujikoh Corp.), 05 March 2003 (05.03.2003), claim 1; paragraphs [0004], [0027]; fig. 1, 2, 6 (Family: none)	14
A	JP 2010-73563 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), claim 1; paragraphs [0016], [0037] to [0040]; fig. 1, 8 (Family: none)	14
E,A	WO 2016/093041 A1 (Toray Industries, Inc.), 16 June 2016 (16.06.2016), claim 1; paragraphs [0010], [0037], [0062]; fig. 1 (Family: none)	1-13
P,A	WO 2015/098530 A1 (Toray Industries, Inc.), 02 July 2015 (02.07.2015), claims 1, 3; paragraphs [0091] to [0097]; fig. 2 & CA 2927098 A1 claims 1, 3; examples 1, 2; fig. 2	14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/96(2006.01)i, D04H1/4242(2012.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/96, D04H1/4242, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-174621 A（株式会社日立製作所）2005.06.30, 請求項 8, 10, [0009], [0012], 図 1～4（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2007-299654 A（株式会社エクオス・リサーチ）2007.11.15, 請求項 1, 5, 6, [0007], [0016]～[0018], 図 1, 図 2 （ファミリーなし）	1-13
A	JP 9-283155 A（田中貴金属工業株式会社）1997.10.31, 請求項 1～3, [0005], [0011], 図 2（ファミリーなし）	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

守安 太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 3 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-20843 A (三菱レイヨン株式会社) 2013.01.31, 請求項 1, 2, [0008], [0024], [0025], [0039]～[0041], [0052], 図 1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-64566 A (株式会社フジコー) 2003.03.05, 請求項 1, [0004], [0027], 図 1, 2, 6 (ファミリーなし)	14
A	JP 2010-73563 A (日産自動車株式会社) 2010.04.02, 請求項 1, [0016], [0037]～[0040], 図 1, 図 8 (ファミリーなし)	14
E, A	WO 2016/093041 A1 (東レ株式会社) 2016.06.16, 請求項 1, [0010], [0037], [0062], 図 1 (ファミリーなし)	1-13
P, A	WO 2015/098530 A1 (東レ株式会社) 2015.07.02, 請求項 1, 3, [0091]～[0097], 図 2 & CA 2927098 A1, Claims 1, 3, [Example 1], [Example 2], Fig. 2	14