

(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2015-191826

(P2015-191826A)

(43) 公開日 平成27年11月2日(2015.11.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88	C 5H018
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	M 5H026
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96	M
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
	HO 1 M 4/86	H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-69244 (P2014-69244)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)	(72) 発明者	三宅 徹 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
		(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
		(72) 発明者	岨手 勝也 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
		F ターム (参考)	5H018 AA06 BB00 BB01 BB06 BB08 DD06 EE05 EE08 EE18 EE19 5H026 AA06

(54) 【発明の名称】ガス拡散電極の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】設備が簡略で工程ロスが少なく、導電性多孔質基材の撥水性に傾斜を持たせることが容易な燃料電池ガス拡散電極の製造方法を提供する。

【解決手段】導電性多孔質基材の少なくとも片面に、微多孔層が形成された、高分子電解質型電池に用いるガス拡散電極の製造方法であって、導電性多孔質基材に、撥水材および分散媒を含む撥水材ディスパージョンで撥水処理を施す工程(a)、および導電性多孔質基材に、導電性微粒子、撥水性樹脂および分散媒が混練された微多孔層塗液を塗布する工程(b)を、順不同で連続的に行ったのち、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液を一括して乾燥する工程(c)を行う、ガス拡散電極の製造方法およびその製造装置。

【選択図】なし

【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、微多孔層が形成された、高分子電解質型電池に用いるガス拡散電極の製造方法であって、導電性多孔質基材に、撥水材および分散媒を含む撥水材ディスパージョンで撥水処理を施す工程(a)、および導電性多孔質基材に、導電性微粒子、撥水性樹脂および分散媒が混練された微多孔層塗液を塗布する工程(b)を、順不同で連続的に行ったのち、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液を一括して乾燥する工程(c)を行う、ガス拡散電極の製造方法。

【請求項 2】

工程(a)の前に、長尺に巻かれた導電性多孔質基材巻回体から導電性多孔質基材を巻きだす工程(A)を有し、工程(c)の後に、ガス拡散電極を巻き取る工程(B)を有する、請求項1に記載のガス拡散電極の製造方法。 10

【請求項 3】

工程(c)の後に、撥水材ディスパージョンに含有される撥水材および微多孔層塗液に含有される撥水性樹脂を溶融してそれぞれ導電性多孔質基材、導電性微粒子に結着させる工程(d)を有する、請求項1または2に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 4】

導電性多孔質基材の少なくとも片面に微多孔層が形成された、高分子電解質型燃料電池に用いるガス拡散電極の製造装置であって、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を備えるとともに、撥水材および分散媒を含有する撥水材ディスパージョンで撥水処理するための第1のコーティング装置と、導電性微粒子、撥水性樹脂および分散媒を含有する微多孔層塗液を塗布するための第2のコーティング装置を備え、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液が塗布された導電性多孔質基材から分散媒を一括して乾燥するための乾燥機、乾燥機を経由して得られるガス拡散電極を巻き取るための巻き取り機を備える、ガス拡散電極の製造装置。 20

【請求項 5】

乾燥機を経由した導電性多孔質基材をさらに熱処理し撥水性樹脂を焼結するための焼結炉を備える、請求項4に記載のガス拡散電極の製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

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、エネルギー効率が高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およびその製造方法に関し、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の製造方法および製造装置に関する。 30

【背景技術】**【0001】**

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に、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。 40

【0002】

導電性多孔質基材としては、具体的には、炭素纖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。 50

【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（この現象をフラッディングという）。

【0005】

このフラッディングを可能な限り発生させないように、逆に言うとフラッディングを起こす電流値を出来る限り大きくするために、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基材を用いて撥水性を高めている（特許文献1，2，3参照）。撥水処理については、撥水材を水あるいは有機溶媒に分散したディスページョンに上記導電性多孔質基材を浸漬する技術が一般的である（特許文献1，2，3参照）。

10

【0006】

また、特許文献4には、導電性多孔質基材の厚み方向に撥水性の傾斜をつけて、さらに排水性を高める技術が記載されている。

【0007】

また、上記のような撥水処理が施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、フラッディングを完全に抑制するには不十分である。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ヤーともいう）を設ける場合がある。この微多孔層にも撥水性を付与するため、撥水材としてフッ素系樹脂を含有させている（特許文献1、2、3参照）。

20

【0008】

今後、燃料電池あるいは燃料電池車が普及していくためには、高性能であるとともに低コストで生産できることが必須である。燃料電池システムの中では、触媒のコストの比重が大きいが、現行のガソリン車に匹敵するコストを実現するためには、全ての部材の低コスト化を図る必要があり、このことはガス拡散電極についても例外ではない。ガス拡散電極に好適なカーボンクロス、カーボン不織布、カーボンペーパーなどは高価な炭素繊維から構成されており、これらに微多孔層を形成するにあたっては、極力効率よく、量産における損失を最低限に抑えることが重要となる。本発明はこのような技術的、市場的な背景のもとに考案されたものである。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0009】**

【特許文献1】特許第3382213号公報

【特許文献2】特開2000-123842号公報

40

【特許文献3】特許第3773325号公報

【特許文献4】特許第5079195号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

しかし、上記のように高性能なガス拡散電極を得るために、撥水処理、あるいは撥水処理の傾斜構造、微多孔層の形成、さらにそれらを乾燥・焼結するにあたり、量産性を考慮したプロセスは十分に検討されていなかった。

【0011】

カーボンペーパーに代表される導電性多孔質基材は一般的に高価であり、また多孔質であるがゆえに機械強度的に脆弱であるため、量産においては搬送などの取り扱いが難しい

50

。工程中に基材の一部に何らかの原因で傷や裂け目が入るとそれをきっかけに基材が破断したりする可能性がある。そのため工程は極力簡略化されるべきものである。

【0012】

本発明における課題は、ガス拡散性、排水性に優れるガス拡散電極を量産性よく、設備を簡素化し、低コストで提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明のガス拡散電極の製造方法は、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。すなわち、導電性多孔質基材の少なくとも片面に、微多孔層が形成された、高分子電解質型電池に用いるガス拡散電極の製造方法であって、導電性多孔質基材に、撥水材および分散媒を含む撥水材ディスパージョンで撥水処理を施す工程(a)、および導電性多孔質基材に、導電性微粒子、撥水性樹脂および分散媒が混練された微多孔層塗液を塗布する工程(b)を、順不同で連続的に行ったのち、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液を一括して乾燥する工程(c)を行う、ガス拡散電極の製造方法である。

10

【0014】

また、本発明のガス拡散電極の製造装置は、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。すなわち、導電性多孔質基材の少なくとも片面に微多孔層が形成された、高分子電解質型燃料電池に用いるガス拡散電極の製造装置であって、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を備えるとともに、撥水材および分散媒を含有する撥水材ディスパージョンで撥水処理するための第1のコーラーと、導電性微粒子、撥水性樹脂および分散媒を含有する多孔層塗液を塗布するための第2のコーラーを備え、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液が塗布された導電性多孔質基材から分散媒を一括して乾燥するための乾燥機、乾燥機を経由して得られるガス拡散電極を巻き取るための巻き取り機を備える、ガス拡散電極の製造装置である。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明のガス拡散電極の製造方法および製造装置を用いることにより、以下の効果が期待できる。

30

- ・工程が簡略で短いため、基材を安定に搬送することができ、ガス拡散電極を製造する際にロスが少ない(従い低コストに寄与できる)。
- ・工程が簡略なため製造設備コストが低減できる。
- ・導電性多孔質基材の撥水性の傾斜が簡略に形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に用いるガス拡散電極の製造装置の一例を示す概略配置図

【図2】本発明に用いるガス拡散電極の製造装置の他の一例を示す概略配置図

【図3】本発明に用いるガス拡散電極の製造装置の他の一例を示す概略配置図

【図4】本発明に用いるガス拡散電極の製造装置の他の一例を示す概略配置図

40

【図5】従来技術と本発明について概要を対比したフロー図

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明において製造するガス拡散電極は、フッ素樹脂などの撥水材による撥水処理を施した導電性多孔質基材の少なくとも片面に導電性微粒子からなる微多孔層を形成してなる。

【0018】

固体高分子型燃料電池において、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、高い導電性が必要である。即ち、ガスを厚み方向に透過させつつ電気伝導性に優れたシート状の材料が求められる。こ

50

のため、ガス拡散電極には、導電性を有し、平均細孔径が通常 $10 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下の多孔体からなる基材である導電性多孔質基材を用いる。導電性多孔質基材としては、具体的には、例えば炭素纖維抄紙体、カーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボンクロスなどの炭素纖維を含む多孔質基材、発泡焼結金属、金属メッシュ、エキスピ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、炭素纖維を含むカーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボンクロスなどの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、炭素纖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。

【0019】

カーボンペーパーは機械特性が優れる反面、脆弱であり搬送、巻き取りなど量産における取り扱いは困難な材料である。このため、製造工程は極力簡略なものが望ましい。

【0020】

本発明では、燃料電池内部で生成する水を排出するため即ち排水性を高めるため、撥水材および分散媒を含む撥水材ディスパージョンで導電性多孔質基材に撥水処理を施す工程(a)を有する。分散媒としては、水やアルコールなどが用いられ、特に水を用いることが設備を簡素化でき好ましい。撥水材としてはフッ素樹脂を用いることが好ましく、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。

【0021】

撥水材の付着量(撥水材量ともいう)については、導電性多孔質基材の100質量部あたり、0.1質量部以上、20質量部以下が好ましく、さらに好ましくは0.5質量部以上、10質量部以下である。撥水材量が0.1質量部未満では、撥水性が十分に得られず、また20質量部を超えると、導電性多孔質基材の細孔を塞いでガス拡散性が低下したり、導電性が低下したりする可能性がある。

【0022】

導電性多孔質基材の厚み方向に対して、撥水材の付着量に傾斜を(即ち撥水性に傾斜をつけ、導電性多孔質基材内部の(特に水の生成するカソード側で)排水性を高めたり、逆に(特にアノード側において)保湿性を高めたりすることも可能である。

【0023】

排水性を高めたい場合には、導電性多孔質基材の撥水性を、水の生成する触媒層側から反対側のセパレータ側に向けて撥水性を徐々に低くしていく(即ち撥水材量を徐々に少なくしていく)とよい。逆に燃料電池の高温運転時に保湿性を高めたいような場合には、水の生成する触媒層側から反対側のセパレータ側に向けて撥水性を徐々に高くしていく(即ち撥水材量を徐々に多くしていく)とよい。

【0024】

撥水処理の方法は一般的には、撥水材ディスパージョンに浸漬する処理技術が知られているが、撥水材の導電性多孔質基材への付着量を制御することが困難であることから、本発明においては、ダイコート、スプレーコートなどの塗布技術も撥水処理の方法として適用することが好ましい。撥水材ディスパージョンは市販される原液を適度に希釈して使用してもよい。通常、ディスパージョンの粘度は数 $mPa \cdot s$ から数十 $mPa \cdot s$ であるが基材への滲み込みの度合いをコントロールするなどの目的で増粘剤を添加して粘度を上昇させて使用しても良い。ただし、基材の細孔にディスパージョンが進入していく必要があるので、粘度の上限は $200 mPa \cdot s$ 程度である。

【0025】

本発明の製造方法においては、および導電性多孔質基材に、導電性微粒子、撥水性樹脂および分散媒が混練された微多孔層塗液を塗布する工程(b)を有する。それにより、導

10

20

30

40

50

電性多孔質基材の少なくとも片面に、微多孔層が形成されたガス拡散電極を製造できる。

【0026】

微多孔層は、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、炭素繊維のショップドファイバー、グラフェン、黒鉛などの導電性微粒子を含んでなる。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。

【0027】

また、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、微多孔層には、導電性微粒子に加えて、フッ素樹脂をはじめとする撥水性樹脂を含んでいる。微多孔層に用いられる撥水性樹脂としては、撥水処理で用いられる撥水材と同様、PTFE、FEP、PFA、ETFA等のフッ素樹脂が挙げられる。撥水性が特に高いという点でPTFE、あるいはFEPが好ましい。

10

【0028】

導電性多孔質基材に微多孔層を設けるために、導電性多孔質基材を微多孔層塗液で塗工する。微多孔層塗液は、前記した導電性微粒子と水やアルコールなどの分散媒を含んでなり、通常、導電性微粒子を分散するための界面活性剤が配合されることが多い。

【0029】

微多孔層塗液における導電性微粒子の濃度は生産性の点から塗液全量に対して5質量%以上、好ましくは10質量%以上である。粘度、導電性粒子の分散安定性、塗液の塗布性などが適性であれば濃度に上限はないが、実際的には50質量%を超えると塗液としての適性が損なわれる可能性がある。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、本発明者らの検討では水系塗液の場合、25質量%程度が上限であり、これ以上の濃度になるとアセチレンブラックどうし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。

20

【0030】

微多孔層の役割としては、(1)触媒の保護、(2)目の粗い導電性多孔質基材の表面が電解質膜に転写しないようにする化粧直し効果、(3)カソードで発生する水蒸気が触媒層近傍において凝縮することを防止する効果などである。上記のうち、(2)化粧直し効果を発現するためにはある程度の厚みが必要となる。

30

微多孔層の厚み(片面の厚み)については、現状の導電性多孔質基材の粗さを考慮すれば、乾燥膜厚で10μm以上は必要であるが、60μm以上になるとガス拡散電極自体の電気抵抗が高くなるため好ましくない。

【0031】

微多孔層塗液は、前記したように導電性微粒子を分散媒(水系の場合には水)に分散して調製する。導電性微粒子を分散媒に分散させるためには、分散剤として界面活性剤を添加するのが一般的である。導電性微粒子を分散媒に分散させるためだけであれば、導電性微粒子の100質量部あたり0.1質量部ないし高々5質量部も分散剤を添加すれば良い。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するために分散剤を使用し、その添加量を增量することが有効である。

40

【0032】

また、前記したように微多孔層の厚みを乾燥塗膜で10μm以上にする場合、塗液の粘度を少なくとも1000mPa·s以上に保つことが好ましい。粘度がこれより低いと塗液が導電性多孔質基材表面上で流れてしまい、また細孔に塗液が流入して裏抜けを起こしてしまう。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25Pa·s程度である。好ましい粘度の範囲としては、3000mPa·s以上、20Pa·s以下、さらに好ましく刃5000mPa·s以上、15Pa·s以下である。

【0033】

上記のように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

50

、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の界面活性剤が好適に用いられる。

【0034】

上記のように、撥水材ディスパージョン、微多孔層塗液には、分散媒に加えて、分散剤や増粘剤として作用する界面活性剤やその他添加剤が添加されるが、これらはガス拡散電極中に残存するとガス拡散性や導電性を損なう可能性があるため、撥水材ディスパージョンや微多孔層塗液の分散媒を乾燥させると同時に、あるいは乾燥後に熱処理（焼結）などの手段により除去されることが望ましい。

【0035】

上記のように本発明において製造されるべき好ましいガス拡散電極の様態は、撥水処理が適性量施された導電性多孔質基材の少なくとも片面に、導電性微粒子と、導電性微粒子のバインダーとして寄与する撥水性樹脂、および導電性微粒子や撥水性樹脂を分散媒に分散するための分散剤、塗液の粘度を適正化するための増粘剤、基材に対する濡れ性調整剤などの添加材を水などの分散媒に含有させた塗液を塗布したのち乾燥、焼結により分散媒、添加剤を除去してなるガス拡散電極である。

10

【0036】

本発明の製造方法においては、前記した工程（a）と、前記した工程（b）を順不同で連続して行なった後、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液を一括して乾燥する工程（c）を有する。ここで、順不同とは、工程（a）、工程（b）をこの順で実施してもよいし、工程（b）を先に行い、工程（a）を後に実施する、あるいは、基材の両面から工程（a）と工程（b）を同時に行なっても良いことを意味する。また、「連続して」とは、工程（a）と工程（b）の間で巻き取り工程を有しないことを意味する。

20

【0037】

一つの片面に対してのみ、工程（a）による撥水処理の前に、工程（b）による微多孔層塗液の塗布を行うことはないが、図2、図3に示すように、工程（a）による撥水処理と、工程（b）による微多孔層塗液の塗布を別の片面ごとに行う場合には、工程（b）を行なう工程（a）を後に実施する、あるいは、基材の両面から工程（a）と工程（b）を同時に行なうことができる。

【0038】

図1に示すように基材の片面に工程（a）、工程（b）の順で実施する場合、撥水材ディスパージョンは通常、高々粘度が $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ と低粘度であり、微多孔層塗液は通常、最低 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ と高粘度であり、通常のプラスチックフィルム上の塗布では撥水材ディスパージョンのような低粘度の塗液を乾燥させないまま、上に微多孔層塗液のような高粘度の塗液を塗布すると高粘度塗液が下の低粘度塗液を押しのけてしまい、うまく塗布膜が形成されない。しかし、多孔質基材の場合は、基材に対して塗液の濡れ性を合わせることにより塗布直後、瞬時に塗液が多孔質基材に滲みこむため、後の高粘度塗液の塗布が可能となる。

30

【0039】

撥水処理の塗布方法としては、撥水材ディスパージョンに基材を浸漬させることが一般的に知られており、それをコーティングとして用いても良いが、撥水材ディスパージョンの基材への付着量を定量的に制御することが難しいため、ダイコーティング塗工あるいはスプレーコーティング塗工が好ましい。さらに広幅の基材に塗布する場合には、幅方向の塗布量の均一性の点からダイコーティング塗工が最も好ましい。

40

【0040】

微多孔層形成のための塗布方式には、市販されている各種のコーティングを用いて行なうことができる。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、スプレーコーティング塗工、凹版印刷、グラビア印刷、ダイコーティング塗工、バー塗工、ブレード塗工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工量の定量化を図るために、ダイコーティング塗工が好ましい。以上例示した塗工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

【0041】

本発明においては、工程(a)および工程(b)の両方の加工が行なわれた後、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液を一括して乾燥する工程(c)が行なわれる。乾燥の温度は 50 以上 120 以下、好ましくは 60 以上 100 以下の範囲で行われる。

【0042】

工程(c)の後、撥水材ディスパージョンに含有される撥水材や微多孔層塗液に含有される撥水性樹脂を溶融して導電性多孔質基材や導電性微粒子に結着させる、いわゆる焼結を行なう工程(d)を有することが好ましい。焼結の温度は撥水性樹脂の融点などにより適宜設定するが、250 以上、400 以下が適切である。250 未満であると撥水性樹脂が溶融結着せず、また 400 を超えると、撥水性樹脂が分解する恐れがある。なお、撥水材ディスパージョンや微多孔層塗液に界面活性剤を用いた場合でも通常、界面活性剤は工程(d)により除去される。

10

【0043】

前記したように、撥水材ディスパージョン、微多孔層塗液には、分散媒に加えて、分散剤や増粘剤として界面活性剤が添加されることが多いので、その場合、界面活性剤を除去することを目的として、工程(c)の後、工程(d)の前に、界面活性剤を除去するために熱処理する工程(e)を別途設けても良い。

【0044】

20

本発明における焼結工程には、上記のように二つの意味がある。一つは、微多孔層塗液や撥水材ディスパージョンに界面活性剤やその他の添加剤が含まれている場合、それらを除去することである。界面活性剤やその他の添加剤を除去しないと微多孔層の空隙をこれらの物質が埋めてしまい、ガスの拡散性や、排水性が損なわれる。しかし、これらを熱処理すると分解してガスが発生する。このガスの多くは可燃性であり、製造工程においてはこれらの可燃性ガスが発火あるいは爆発しないような手立てが必要になる。焼結のもう一つの意味は、撥水性樹脂や撥水材を一度融解して導電性微粒子や導電性多孔質基材に結着させバインダーとしての機能を発揮させるとともに、微多孔層、導電性多孔質基材にできるかぎり均一に存在させるようにして、その撥水性を有效地に発揮されることである。この二つ目の意味における撥水性樹脂や撥水材の融解温度は通常、界面活性剤の沸点あるいは分解温度よりも高い。この二つの作業を同時に行なうと界面活性剤の分解ガスが撥水性樹脂の融解のための高温にさらされ、発火あるいは爆発の危険性が高くなる。このことを鑑み、焼結工程を二つに機能分離し、第一段階で界面活性剤の除去、第二段階で撥水性樹脂の結着を行なうことが好ましい。

30

【0045】

導電性多孔質基材は、長尺に巻かれた導電性多孔質基材巻回体として入手することができる、本発明における製造工程においては、量産の効率を上げるために、前記工程(a)の前に、導電性多孔質基材巻回体から導電性多孔質基材を巻き出す工程(A)を有するとともに、前記工程(c)の後に、ガス拡散電極を巻き取り機などにより巻き取る工程(B)を有するようにし、いわゆるロールトゥロールでの加工を行うことが望ましい。それにより連続した工程とすることができ、量産性を高めることができる。さらに好ましくは工程(c)の後、工程(B)の前に、工程(d)を組み込むことである。

40

【0046】

図 1 ~ 4 には、本発明における好ましい製造装置の様態が例示してある。

【0047】

図 1 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 が巻きだされ、第1のダイコーター 4 により片面に撥水処理が施される。ついで撥水処理に用いたダイコーター 4 と同じ側に設置された第 2 のダイコーター 5 により微多孔層塗液が基材上に塗布された後、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。

【0048】

50

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が巻きだされ、片面に第1のダイコーダー4により微多孔層塗液が基材1上に塗布される。ついで第1のダイコーダー4と反対側に設置された第2のダイコーダー5により撥水処理が施された後、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。

【0049】

図3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が巻きだされ、片面に第1のダイコーダー4により撥水処理が施される。ついで撥水処理に用いた第1のダイコーダー4と反対側に設置された第2のダイコーダー5により微多孔層塗液が基材1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。

10

【0050】

図4に示す製造装置においては、図1に示す製造装置において、第1のダイコーダーを、撥水材ディスパージョンを満たした浸漬槽15に基材を浸漬させるコーダーに変更したものである。

【0051】

ダイコーダーでの塗布では、必要に応じてバックロール6によって基材を支える。また、これらの工程において基材を円滑に搬送させるため、ガイドロール3を適宜設けることが好ましい。バックロール6は通常、駆動するものであり、ガイドロール3は非駆動であってよい。なお、図ではコーダーとしてダイコーダーを用いているが、ダイコーダーに代えてその他のコーダーを用いても良い。

20

【0052】

これら図1～4に示された製造装置において、乾燥機7と巻き取り機9の間に300以上の温度に設定可能な焼結炉8を設置して、必要に応じて焼結工程を行えるようになっている。前述したとおり、焼結に用いる加熱炉である焼結炉は、界面活性剤除去の目的と撥水性樹脂の結着の目的に分けて、複数設置するか、または炉長を長くして、前半と後半でそれぞれに最適な温度分布を設定することが好ましい。

【0053】

ダイコーダー4やダイコーダー5には撥水材ディスパージョンや塗液を塗液タンク12から送液ポンプ13を用いて供給するが、このときフィルター14を通してろ過することが好ましい。

30

【0054】

撥水処理、塗布乾燥を終えて、巻き取られるガス拡散電極を巻き取る際には、塗布面保護のため合い紙10を共巻きにすると良い。そのために合い紙の巻き取り機11を設置する。

【0055】

また、多孔質基材の場合、適宜ロールに対する清掃機構を設置することも好ましい。清掃機構としては、各種ブレードや不織布タイプの清掃布をガイドロール3の少なくとも1つに押しあてるなど市販の各種のものを使用することができる。

40

【0056】

このように、撥水材ディスパージョンによる撥水処理、微多孔層塗液の塗布の後で、撥水材ディスパージョンおよび微多孔層塗液の乾燥ならびに必要に応じて焼結を一括で行なうことにより、乾燥のための乾燥機および焼結のための焼結炉はそれぞれ1基で済み設備コストが下がるばかりか、工程が短くなるため、基材の前後ロスもなく、工程のトラブルで基材が破断したような場合にも基材のロスが少なくて済む。

【0057】

また、導電性多孔質基材の厚み方向に対して撥水処理の傾斜を付ける事が望まれる場合、本発明の製造工程により簡略にその目的を達成することができる。微多孔層の側から反対側（燃料電池に組み込まれた際にはセパレータ側）にむけて撥水性を低くしていきたい場合には、図1に示すプロセスにおいて撥水処理液の粘度を高めに設定して多孔質基材に

50

滲み込みにくくしておくことにより、基材の厚み方向に対して撥水剤量に傾斜をつけることが可能である。さらに微多孔層の撥水性を高めておき、微多孔層塗液が基材に若干滲みこむことにより、基材の微多孔層側近傍はさらに撥水性が高まるため、より基材の厚み方向に撥水性の傾斜を強くすることができる。

【0058】

逆に、微多孔層の側から撥水性を徐々に高くしていきたい場合には、図3に示すプロセスを用いて、撥水剤の粘度を高めに設定して撥水剤が基材に滲み込みにくくすることにより達成することが可能である。

【実施例】

【0059】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。実施例で用いた材料、各種評価方法を次に示した。

【0060】

<材 料 >

A : 導電性多孔質基材（東レ（株）製、TGP-R-060）

B : 分散媒 イオン交換水

C : 撥水性樹脂

・ PTFE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）

D : その他

・界面活性剤 “TRITON”（登録商標）X-100（ナカライトスク（株）製）

E : 導電性微粒子（炭素質粉末）

・カーボンブラック “デンカブラック”（登録商標）（電気化学工業（株）製）

【0061】

<基材および微多孔層の膜厚測定>

基材（ガス拡散電極および導電性多孔質基材）の厚みについては、ミツトヨ製デジマイクロを用い、基材に0.15MPaの荷重を加えながら測定を行った。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測定した。

【0062】

<粘度測定>

スペクトリス社製ボーリン回転型レオメーターの粘度測定モードにおいて、直径40mm、傾き2°の円形コーンプレートを用いプレートの回転数を増加させながら（シェアレートを上昇）応力を測定していく。このとき、シェアレート0.17/秒における粘度の値を塗液の粘度とした。

【0063】

<フッ素樹脂の付着量F/C比率>

ガス拡散電極を水平に置き、片刃を用いて水平面に対して約10°の角度で斜めにスライスして断面を出し、SEM-EDX（エネルギー分散型蛍光X線）を用いて、基材の一方の表面に近い部分から他方の表面に近い部分までの視野を、約3分の1ずつ3視野（微多孔層側、中央部、非微多孔層側）に分けて、それぞれがモニター画面に收まるよう拡大倍率を調整し、加速電圧10KeV、スキャン幅20μm、ラインスキャン間隔50μmでガス拡散電極の厚み方向に炭素及びフッ素の元素分布測定を5回行い、フッ素原子および炭素原子に対応するX線量（カウント数）を定量し、F/C比率（%）を求めた。

【0064】

なお、SEM-EDXとしては、日立製SEM-H-3000にエネルギー分散型蛍光X線分析装置SEMDEX Type-Hを付加した装置を用いた。

【0065】

<発電性能>

得られたガス拡散電極を、電解質膜・触媒層一体化品（日本ゴア製の電解質膜“ゴアセレクト”（登録商標）に、日本ゴア製触媒層“PRIMEA”（登録商標）を両面に形成

したもの)の両側に、触媒層と微多孔層が接するように挟み、ホットプレスすることにより、膜電極接合体(MEA)を作製した。この膜電極接合体を燃料電池用単セルに組み込み、電池温度40℃、燃料利用効率を70%、空気利用効率を40%、アノード側の水素、カソード側の空気をそれぞれ露点が75℃、60℃となるように加湿して発電させ、電流密度を高くしていって発電が停止する電流密度の値(限界電流密度)を耐フラッディング性の指標とした。また、通常の運転条件(電池温度70℃)での発電性能も測定した。

【0066】

(実施例1)

図1に示すようなダイコーターを2基装備する巻き取り式の製造装置を用い、最初のダイコーター(第1のダイコーター4)で撥水材ディスパージョンによる撥水処理を行ない、続いて2基目のダイコーター(第2のダイコーター5)により微多孔層塗液の塗布を行なった後、乾燥機7で一括して乾燥し、焼結炉8で焼結を行ってガス拡散電極を得た。

10

【0067】

撥水材ディスパージョンはPTFEディスパージョン(ダイキン工業D-210C PTFE60質量%)を水でPTFE10質量%濃度になるように薄めたものを用いた。撥水材の付着量は基材100質量部に対して5質量部であった。

【0068】

微多孔層塗液の組成は以下の通りである。

【0069】

電気化学工業(株)製“デンカブラック”(登録商標)7.7質量部、PTFEディスパージョン(ダイキン工業株式会社製ポリフロンD210-C)3.0質量部、界面活性剤(ナカライトスク(株)製、“TRITON”(登録商標)X-100)14質量部、精製水75.3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。塗液の粘度は、10Pa·sであった。

20

【0070】

塗布後の乾燥温度は90℃とし、焼結温度は380℃とした。

【0071】

(実施例2)

図2に示す装置を用い、第2のダイコーター5により微多孔層塗液を塗布し第1のダイコーター4により反対側の面から撥水処理を行なった以外は実施例1と同様にして、ガス拡散電極を得た。

30

【0072】

(実施例3)

図3に示す装置を用い、第1のダイコーター4により撥水処理を行ない、第2のダイコーター5により反対側の面から微多孔層塗液を塗布した以外は実施例1と同様にして、ガス拡散電極を得た。

【0073】

(実施例4)

実施例1で調製したガス拡散電極を燃料電池のカソード側に組み込み、実施例3で調製したガス拡散電極をアノード側に組み込んで発電性能評価を行なった。

40

【0074】

(比較例1)

図1の装置の配置を変更し、巻き出し機2とダイコーター5の間に浸漬槽15および乾燥機7を設けた図4に示す装置を用いた。浸漬槽15に撥水材ディスパージョンを注入して浸漬処理ができるようにした。この装置を用いて、巻き出し機2から巻きだされた基材に撥水処理を浸漬槽15において行ない、前方の乾燥機7で乾燥を行なって、焼結はせずに、一度巻き取った。巻き取った基材を再度巻き出し機2に装着して、搬送巻取りを行ないながらダイコーター5により微多孔層塗液を塗布以降、焼結工程までを一貫で行なった以外は、実施例1と同様にしてガス拡散電極を得た。すなわち、比較例1では、撥水材ディスパージョンを前の乾燥機7で一旦乾燥しているため、撥水材ディスパージョンおよび

50

微多孔層塗液を後の乾燥機 7 で一括して乾燥しなかった。

【 0 0 7 5 】

図 5 に、従来技術と本発明について概要を対比したフロー図を示す。図 5 に示すように本発明では、撥水処理の後で、かつ微多孔層塗液塗布前に、乾燥を行わないことに特徴がある。

【 0 0 7 6 】

これら実施例、比較例において作製したガス拡散電極ないしガス拡散電極についての加工条件および特性を表 1 にまとめて示す。本発明の範囲内の実施例 1 から 3 までのものは、簡略化された工程において製造されたにもかかわらず、いずれも従来技術に基づく比較例でのガス拡散電極に比べ発電性能、低温発電性能において、同等以上の性能を示すことがわかる。

10

【 0 0 7 7 】

撥水剤量の付着量の指標としての F / C 比率を見ると、実施例 1 では微多孔層側から反対側に向けて、基材内部の撥水剤量が徐々に減少する傾向がありこのため排水性が向上して低温 (40) での発電性能が向上したものと考えられる。実施例 3 では、逆に微多孔層側から反対側に向けて、基材内部の撥水剤量が徐々に増加する傾向がありこのため電解質膜に対する保湿性が向上して高温 (80) での発電性能が向上したものと考えられる。実施例 4 において、実施例 1 で調製したガス拡散電極を燃料電池のカソード側に組み込み、実施例 3 で調製したガス拡散電極をアノード側に組み込んだものは、低温および高温の発電性能がバランスしていることが分かる。

20

【 0 0 7 8 】

【表1】

	実施例1 図1	実施例2 図2	実施例3 図3	実施例4 図1／図3	比較例1 PTFE
装置					
撥水材種類	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
微多孔層厚み μm	30	30	30	30	30
微多孔層目付け g/m^2	15	15	15	15	15
F/C比率					
微多孔層側近傍 %	5.1	4.6	3.9	5.1/3.9	4.3
基材中央部 %	4.2	4.4	4.2	4.2/4.2	3.7
非微多孔層側 %	3.5	4.1	4.8	3.5/4.8	4.1
発電性能(@80°C) A/cm^2	1.55	1.54	1.57	1.61	1.46
発電性能(@70°C) A/cm^2	1.85	1.76	1.74	1.83	1.76
発電性能(@40°C) A/cm^2	1.43	1.4	1.45	1.47	1.31

【符号の説明】

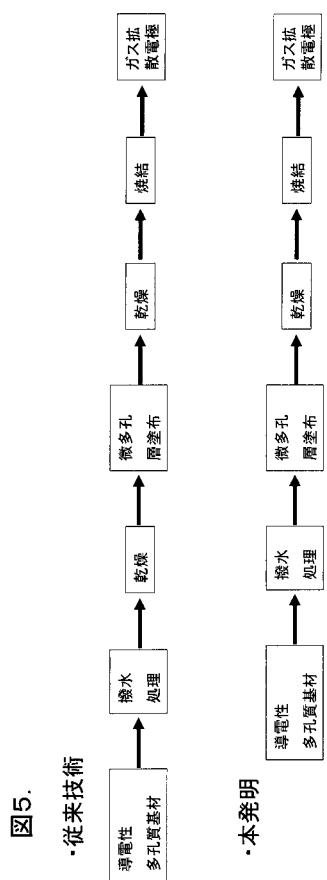
【0 0 7 9】

- 1 横材
2 壁面圧着膜
3 ガイドロール

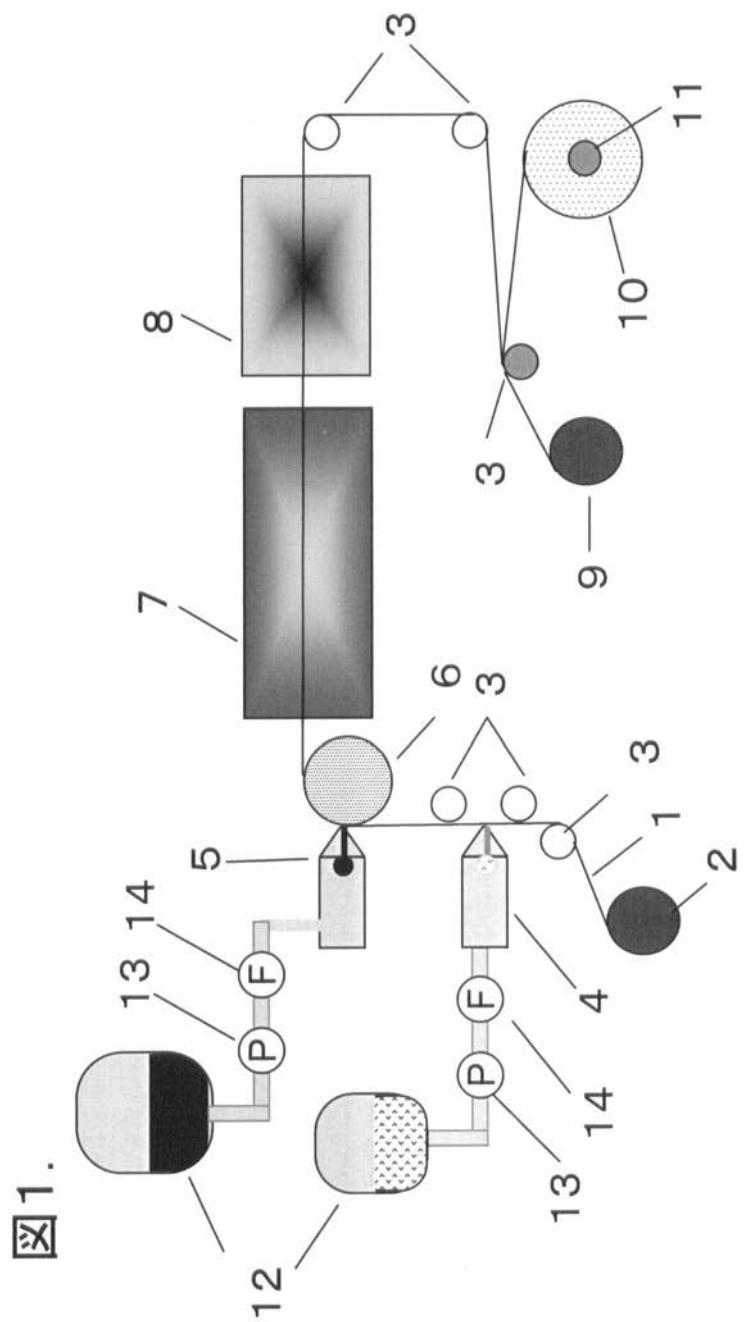
- 4 第1のダイコーター
 5 第2のダイコーター
 6 バックロール
 7 乾燥機
 8 焼結炉
 9 巻き取り機
 10 合い紙
 11 合い紙の巻き出し機
 12 塗液タンク
 13 送液ポンプ
 14 フィルター
 15 浸漬槽

10

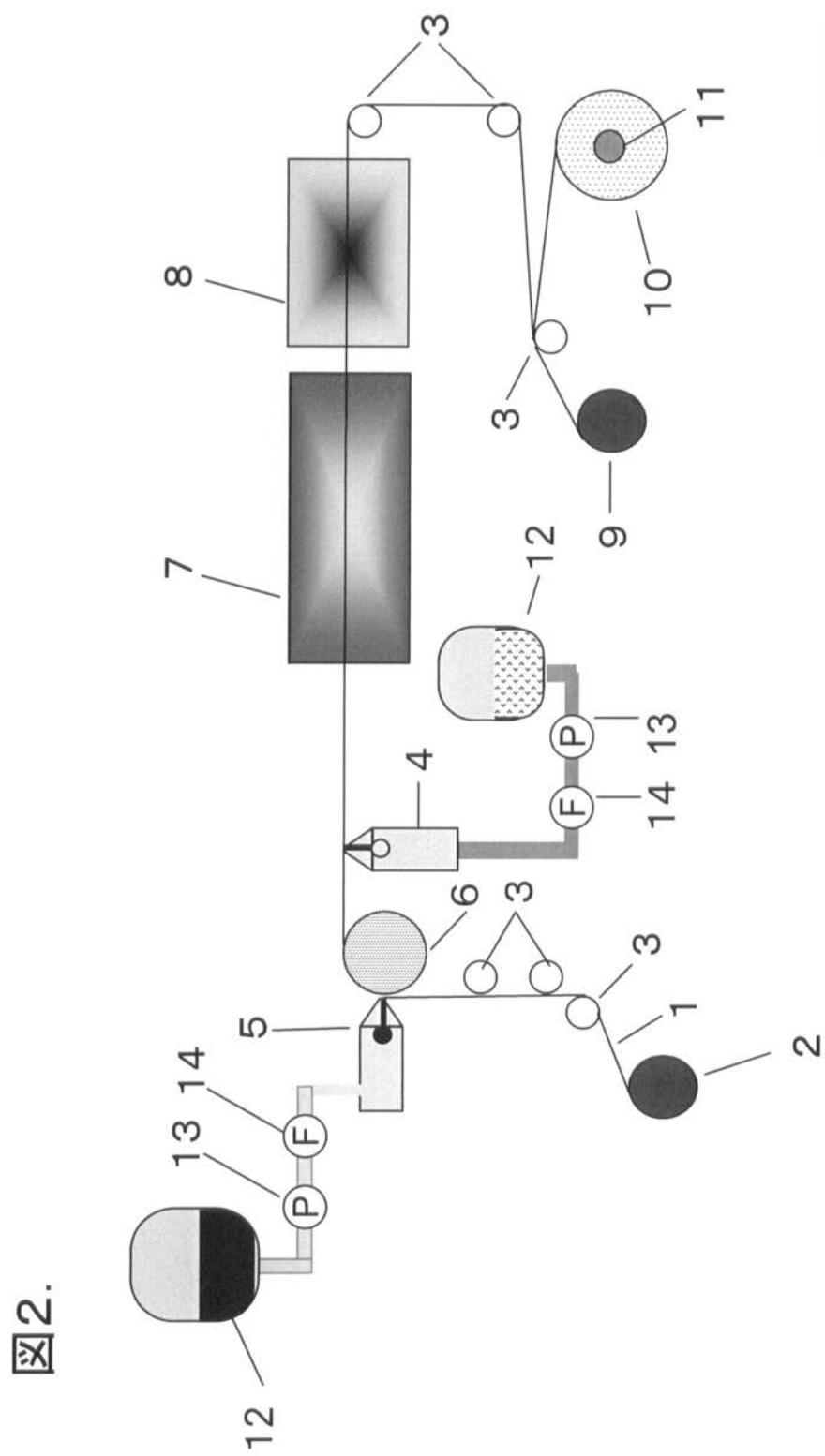
【図5】



【図1】



【図2】



【図3】

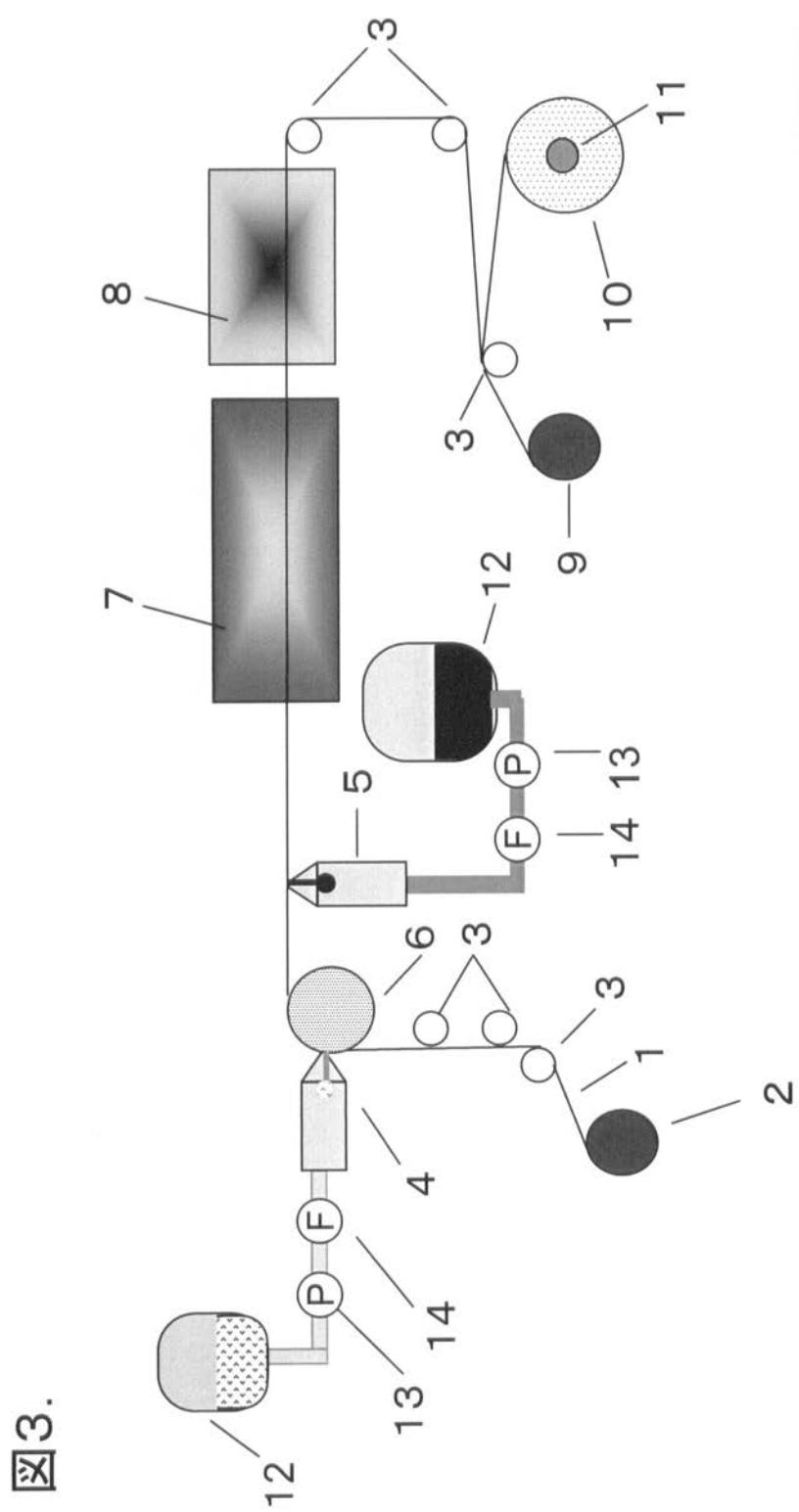


図3.

【図4】

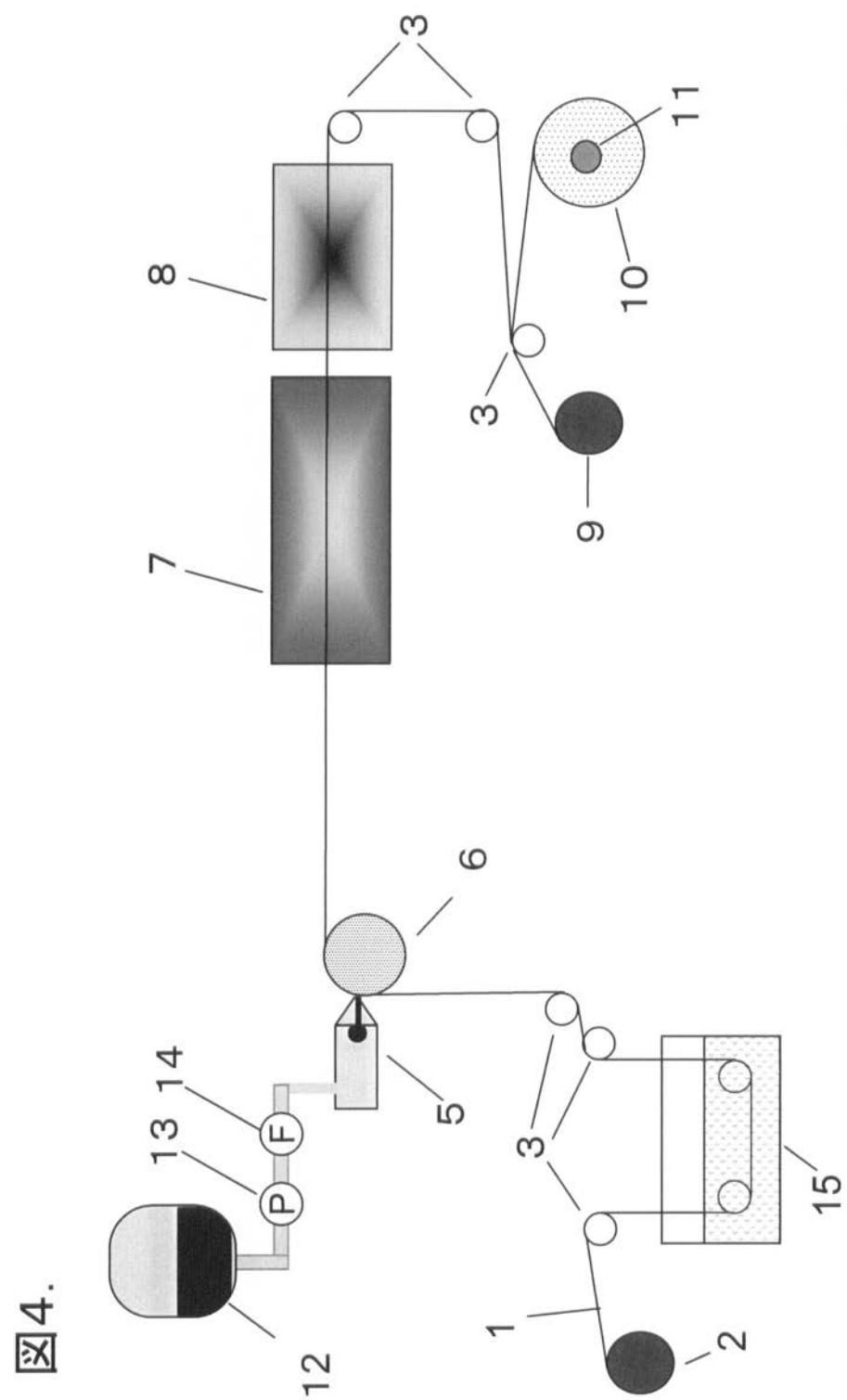


図4.

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

H 01M 4/96

テーマコード(参考)

H