

(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2008-66293

(P2008-66293A)

(43) 公開日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5HO18
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B	5HO26
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 C	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-198915 (P2007-198915)
 (22) 出願日 平成19年7月31日 (2007.7.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-216697 (P2006-216697)
 (32) 優先日 平成18年8月9日 (2006.8.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 宇佐見 祐章
 千葉県佐倉市坂戸631 大日本インキ化学工業株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 原田 哲哉
 千葉県佐倉市坂戸631 大日本インキ化学工業株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 松本 広臣
 千葉県佐倉市坂戸631 大日本インキ化学工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

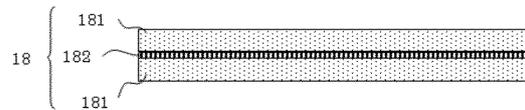
(54) 【発明の名称】 燃料電池ガス拡散層用部材、その製造方法および燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 良好な排水性とガス拡散性および導電性、触媒層との高い密着性、更に触媒層電解質膜接合体への損傷防止により、発電効率に優れた高分子型燃料電池ガス拡散層用部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 複数の多孔質導電性基材181を積層し、その基材間に導電性粒子182を挟持させる。製造方法は多孔質導電性基材の少なくとも片面に導電性粒子を均一に散布した後、さらに導電性粒子を有する面に、多孔質導電性基材を積層する。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質導電性基材からなる燃料電池ガス拡散層用部材であって、

該ガス拡散層用部材が複数の多孔質導電性基材を積層してなり、基材間に導電性粒子が挟持されていることを特徴とする燃料電池ガス拡散層用部材。

【請求項 2】

前記ガス拡散層用部材が複数の多孔質導電性基材を積層してなり、少なくとも 1 組の基材間に導電性粒子が挟持されている請求項 1 に記載の燃料電池ガス拡散層用部材。

【請求項 3】

前記導電性粒子の平均粒径が該多孔質導電性基材の平均孔径よりも大きいことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池ガス拡散層用部材。

10

【請求項 4】

前記多孔質導電性基材が、炭素繊維の不織布、織布またはカーボンペーパーを主体とする基材である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の燃料電池ガス拡散層用部材。

【請求項 5】

前記導電性粒子が炭素材料から成る粒子である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の燃料電池ガス拡散層用部材。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の燃料電池ガス拡散層用部材を備えたことを特徴とする膜電極接合体。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の前記燃料電池ガス拡散層用部材を備えたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 8】

多孔質導電性基材の少なくとも片面に導電性粒子を均一に散布した後、さらに導電性粒子を有する面に、多孔質導電性基材を積層する工程を有することを特徴とする燃料電池ガス拡散層用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は燃料電池ガス拡散層用部材およびその製造方法、該ガス拡散層用部材を用いた燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水素と酸素との電気化学反応により生じるエネルギーを電力として取り出す固体高分子型燃料電池は、自動車などの種々の用途に適用されつつある。

図 1 は、従来の固体高分子型燃料電池を示す概略断面図である。

この固体高分子型燃料電池は、高分子電解質膜 11 を燃料極（電極）12 と酸化剤極（電極）13 で挟持して構成される膜電極接合体（membrane electrode assembly、MEA）14 の両面に、さらにセパレータ 15、15 を接合した構造をなしている。また、膜電極接合体 14 の燃料極 12 と酸化剤極 13 は、高分子電解質膜 14 に接合された触媒層 17 と、この触媒層 17 の高分子電解質膜 14 と接する面とは反対の面に接合されたガス拡散層 18 とから構成されている。

40

【0003】

図 2 は、固体高分子型燃料電池の発電の原理を示す模式図である。

図 2 に示すように、燃料極 12 にて水素が白金などの触媒に触れると、水素から電子（ e^- ）が飛び出て、プロトン（ H^+ ）が残る。電子は外部回路 110 へと流れ、プロトンは高分子電解質膜 11 を通って酸化剤極 13 へ移動する。酸化剤極 13 にて、移動してきたプロトンと酸素が結合するが、このとき、外部回路 110 を通って酸化剤極 13 へ移動した電子が結合して、水が生成する。生成した水は、セパレータ 15 に設けられた流路 1

50

6 (図1参照)を通過して、外部に排出される。また、外部回路110へ流れた電子は外部負荷111に電力として仕事をする。

【0004】

ところでガス拡散層は、水素と酸素を触媒層へ供給、生成した水の排出、高分子電解質膜への湿潤性、導電性、更に触媒層との密着性などが求められている。このような要求に対し様々な検討が行われている。

【0005】

例えば、特許文献1に開示されているガス拡散層では、多孔質基体にカーボン粒子を充填するように含有させ、その上に前記カーボン粒子より大きいカーボン粒子を付着させて気孔の平均孔径が異なる2層にし、水素と酸素を触媒層へ供給、高分子電解質膜への湿潤性を保つ方法が開示されている。

10

【0006】

特許文献2に開示されているガス拡散層では、カーボン繊維に膨張黒鉛を含有させて導電性向上させる方法が開示されている。

【0007】

特許文献3に開示されているガス拡散層では、異なる空隙率を有する多孔質基材を張り合わせ生成した水の排出、高分子電解質膜への湿潤性を保つ方法が開示されている。

【0008】

【特許文献1】特許3594533号公報

【特許文献2】特開2004-55393号公報

【特許文献3】特開2005-228755号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら特許文献1および特許文献3に開示されているガス拡散層では、発電により生成した水分により固体高分子膜の湿潤性は良好に保たれるものの、過剰の水分排出の阻害により気孔が閉塞され水素と酸素の触媒層への供給阻害が起こり、結果として発電効率の低下を招くおそれがあった。

【0010】

特許文献2に開示されているガス拡散層では、導電性は向上するものの含有する導電性粒子が基材の気孔を塞ぎ、よってガス透過性および排水性の低下が起こる。また、図3に示すように導電性粒子の含有は導電性粒子と基材繊維および導電性粒子同士の接触より基材本来の特性、特に柔軟性が損なわれ、発電状態によって生じる触媒層高分子電解質膜接合体19の膨張・収縮に追従できずに触媒層からはがれが起こる。更にガス拡散層が圧縮されたとき、含有する導電性粒子が触媒層電解質膜接合体19に損傷を与え、結果として発電効率の低下を招くおそれがあった。また、抄紙時に導電性粒子を添加するなど製造工程が煩雑であった

30

【0011】

本発明は、前記事情を鑑みてなされたもので、良好な排水性とガス拡散性および導電性、触媒層との高い密着性、更に触媒層電解質膜接合体への損傷防止により発電効率に優れた燃料電池用、好適には固体高分子型燃料電池用のガス拡散層に用いる部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、複数の多孔質導電性基材を積層してなり、各基材間に導電性粒子が挟持される構造を有する部材が、燃料電池ガス拡散層として用いた場合に、良好な排水性とガス拡散性および導電性、触媒層との高い密着性、更に触媒層電解質膜接合体への損傷防止により優れた発電効率を示すことを見出し、本発明を解決するに至った。

【0013】

50

即ち、本発明は多孔質導電性基材からなる燃料電池ガス拡散層用部材であって、

該ガス拡散層用部材が複数の多孔質導電性基材を積層してなり、基材間に導電性粒子が狭持されていることを特徴とする燃料電池ガス拡散層用部材を提供する。また、本発明の発明は、該ガス拡散層用部材を備えたことを特徴とする膜電極接合体を提供する。さらに、本発明の発明は、該ガス拡散層用部材を備えたことを特徴とする燃料電池を提供する。

【0014】

さらにまた、本発明は、多孔質導電性基材の少なくとも片面に導電性粒子を均一に散布した後、さらに導電性粒子を有する面に、多孔質導電性基材を積層する工程を有することを特徴とする燃料電池ガス拡散層用部材の製造方法を提供する。

【発明の効果】

10

【0015】

本発明のガス拡散層用部材によれば、多孔質導電性基材間への導電性粒子狭持により優れた導電性が得られるとともに、基材本来が有する気孔が保持され良好な排水性とガス拡散性が得られる。

【0016】

前記ガス拡散層用部材の多孔質導電性基材が燃料電池稼動時および/または停止時に生じる触媒層電解質膜接合体の膨張収縮による変形を多孔質導電性基材自身が吸収することができる。従って、多孔質導電性基材の柔軟性を損なわせる事がないので、触媒層電解質膜接合体の膨張および収縮に追従し触媒層からはがれが起こらず高い密着性が得られる。更にガス拡散層が圧縮されたとき、該部材に含有される導電性粒子が触媒層電解質膜接合体に損傷を与える事がない。

20

【0017】

本発明のガス拡散層用部材の製造方法によれば、簡便に多孔質導電性基材の間に導電性粒子を狭持できる。

【0018】

したがって、このガス拡散層用部材を用いた燃料電池によれば優れた発電効率を得られる燃料電池を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明を実施した燃料電池ガス拡散層用部材およびその製造方法について詳細に説明する。

30

なお、これら燃料電池ガス拡散層用部材およびその製造方法によって、本発明は限定されるものではない。

【0020】

図4は本発明に係るガス拡散層用部材を用いた固体高分子型燃料電池の構造の一実施形態を示す概略斜視図である。図4は固体高分子型燃料電池の基本構成単位である単セルを示している。図5は、図4の破線で囲んだ領域Aを拡大した概略断面図である。

図4および図5中、符号10は固体高分子型燃料電池の単セル、11は高分子電解質膜、12は燃料極、13は酸化剤極、14は膜電極接合体、15はセパレータ、16は流路、17は触媒層、18はガス拡散層の各部位を示している。

40

この固体高分子型燃料電池の単セル10は、固体高分子電解質膜11を燃料極12と酸化剤極13で狭持して構成される膜電極接合体14の両面に、さらにセパレータ15、15を接合した構造をなしている。

【0021】

また、セパレータ15の両面にはそれぞれお互いに直行するように流路16が形成される。この流路16は、燃料や酸化剤を、燃料極12および酸化剤極13に安定に供給するため、また生成した過剰な水を速やかに排出するために用いられる。さらに、燃料極(電極)12および酸化剤極(電極)13は高分子電解質膜11の両面に触媒層17およびガス拡散層18から構成されている。

【0022】

50

図6に本発明のガス拡散層用部材を用いたガス拡散層の概略を示す。図中、符号181は多孔質導電性基材、182は導電性粒子を示している。本発明のガス拡散層18は多孔質導電性基材181の間に導電性粒子182が挟持されている。

【0023】

図7は本発明のガス拡散層用部材を備えた触媒層電解質膜接合体19の膨張・収縮変化時の様子を示す。本発明のガス拡散層用部材は導電性粒子を多孔質導電性基材中に含有させないので、多孔質導電性基材本来が有している特性、特に柔軟性を損なわせる事がない。したがって、触媒層電解質膜接合体の膨張・収縮に追従し触媒層からはがれが起らず高い密着性が得られる。更にガス拡散層が圧縮されたとき、該ガス拡散層用部材に含有される導電性粒子が触媒層電解質膜接合体に損傷を与える事がない。

10

【0024】

多孔質導電性基材の柔軟性は、厚さ方向に低い圧力を付加して測定した多孔質導電性基材の厚さ(t_0)と厚さ方向に高い圧力を付加して測定した多孔質導電性基材の厚さ(t_1)の差(t)で現すことができる。本発明で用いる多孔質導電性基材は、厚さ方向の応力に対して柔軟性を保持する基材が好ましい。厚さ測定に用いる測定子に掛かる圧力を0.02MPaとした場合の厚さ(t_0)と、厚さ測定子に掛かる圧力を0.5MPaとした場合の厚さ(t_1)の差($t_0 - t_1$)を t とした場合に、該 t が10から500 μm の範囲のものを、ガス拡散層と触媒層のはがれ防止の観点から好ましいものとして例示することができる。更に t が20 μm から400 μm の範囲のものをより好適なものとして例示することができる。尚、多孔質導電性基材の厚さ測定には、公知公用の厚さ測定計器が使用でき、例えば、ソニーマニファクチュアリングシステムズ株式会社製のデジタルインジケータ(最小表示量:0.001mm)や株式会社ミットヨ製デジマチックインジケータ(最小表示量:0.001mm)などが例示できる。

20

【0025】

多孔質導電性基材181は、導電性を有し、触媒層18に燃料や酸化剤を安定供給し、生成した過剰な水を速やかに流路16に導く性状であれば、如何なるで性状あってもよい。このような多孔質導電性基材としては炭素繊維を用いた多孔質導電性基材などが挙げられ、例えば、炭素繊維を用いた不織布、織布、またはカーボンペーパーを主体とする基材が挙げられる。これら炭素繊維を用いた基材を単独で、もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、膜電極接合体の膨張収縮による変形の吸収、すなわち、密着性を考慮した場合は炭素繊維を用いた不織布又は織布が好ましい。

30

【0026】

多孔質導電性基材の厚み、平均孔径、気孔率、空隙率などは特に限定されるものではなく、膜電極接合体の用途、要求特性などに応じて適宜調整される。

さらに多孔質導電性基材181は、撥水処理が施されている方が膜電極接合体の保水性を高められる点で好ましい。撥水処理剤としてはフッ素樹脂が好ましく、例えば、PTFE、FEP、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどである。なかでも好ましいフッ素樹脂は、PTFE、FEPである。

40

【0027】

導電性粒子182については、導電性を有していれば材質・形状等は特に限定されるものではない。例えば、炭素材料、金属、金属酸化物の1種または2種以上が用いられる。導電性炭素材料として使用可能な炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、ガラス状カーボンカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。これら炭素材料を単独で、もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの炭素材料の粒子の形状は、特に制限されず、板状、球状などの何れであってもよい。また、黒鉛を化学処理して得られる膨張黒鉛も用いられる。これらの中でも、導電性を考慮すれば、より少量で高度の導電性を有するという点で、人造黒鉛、天然黒鉛、膨張黒鉛などが好適である。

50

【 0 0 2 8 】

導電性粒子の平均粒径、担持量、アスペクト比などは特に限定されるものではなく、膜電極接合体の用途、要求特性などに応じて適宜調整される。但し、導電性粒子の平均粒径は多孔質導電性基材の平均孔径より大きいものとする。従って、基材の孔径よりも大きな導電性粒子が多孔質導電性基材間の表面に狭持されていればよく、該基材の孔径よりも粒子の小さな導電性粒子が、基材に一部侵入していてもかまわない。

【 0 0 2 9 】

高分子電解質膜 1 1 の材質は、特に限定されるものではなく、種々の組成、種々の分子構造（例えば、直鎖状、分枝状等）を備えた高分子電解質から適宜選択される。このような高分子電解質としては、例えば、（ 1 ）パーフルオロカーボン含有ポリマー系電解質、

10

【 0 0 3 0 】

（ 2 ）芳香族エーテルまたはチオエーテルポリマー系電解質、または、（ 3 ）芳香族炭化水素ポリマー系電解質などが挙げられる。

また、高分子電解質に含まれる電解質基の種類についても、特に限定されるものではなく、例えば、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、カルボキシル基などが挙げられる。高分子電解質には、これらの電解質基のうち、いずれか 1 種または 2 種以上が含まれているが、スルホン酸基が最も好ましい。

【 0 0 3 1 】

（ 1 ）パーフルオロカーボン含有ポリマー系電解質としては、具体的には、デュボン社の「ナフィオン」に代表されるスルホン化パーフルオロビニルエーテルポリマー、スルホン化パーフルオロビニルエーテルと含フッ素または非フッ素化オレフィンとの共重合体や多元共重合体などが挙げられる。

20

（ 2 ）芳香族エーテルまたはチオエーテルポリマー系電解質としては、具体的には、芳香環がスルホン化されたポリアリーールエーテル、ポリアリーールチオエーテル（＝ポリアリーールサルファイド）、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリアリーールスルホン、ポリアリーールエーテルケトン、ポリアリーールサルファイドスルホン、ポリアリーールスルホンアミドなどが挙げられる。

（ 3 ）芳香族炭化水素ポリマー系電解質としては、具体的には、芳香環がスルホン化されたポリフェニレン、ポリアルキルフェニレン、ポリピフェニレン、ポリアルキルピフェニレン、ポリナフチレンなどが挙げられる。

30

また、上記の（ 1 ）～（ 3 ）の高分子電解質の誘導体も好適に用いられる。

【 0 0 3 2 】

また、高分子電解質膜 1 1 は、上記の高分子電解質のいずれか 1 種から構成されていてもよく、あるいは、2 種以上から構成されていてもよい。また、高分子電解質膜 1 1 は、上記の高分子電解質と他の材料との複合体であってもよい。

触媒層 1 7 は、触媒と、触媒にプロトンを受受するための高分子電解質（以下、「触媒層内電解質」という。）とから構成されている。

【 0 0 3 3 】

触媒としては、例えば、白金黒、白金若しくは白金合金、またはこれらを担持したカーボンなどが用いられる。

40

触媒層 1 7 に含まれる触媒の量は、特に限定されるものではなく、触媒の種類、膜電極接合体 1 4 の用途、要求特性、電極の種類（燃料極 1 2 または酸化剤極 1 3 ）などに応じて適宜調整される。

【 0 0 3 4 】

また、触媒層内電解質は、高分子電解質膜 1 1 と触媒との間におけるプロトンの授受を促進させる作用を有するものであり、触媒の周囲を包むように配置されている。触媒層内電解質としては、通常、上記の高分子電解質膜 1 1 と同一の材質が用いられるが、異なる材質であってもよい。

【 0 0 3 5 】

触媒層 1 7 に含まれる触媒層内電解質の量は、特に限定されるものではなく、触媒層内

50

電解質の種類、膜電極接合体 14 の用途、要求特性、電極の種類（燃料極 12 または酸化剤極 13）などに応じて適宜調整される。

【0036】

セパレータ 15 は、機械加工で表面に流路を形成した黒鉛板や、金属板や、導電性材料と樹脂とからなる組成物を所定の形状に成形してなるものである。

金属板としては、材質に特に限定されないが、耐食性を考慮して、ステンレスやチタン材あるいは表面に樹脂をコーティングしたり、金やチタンなどの耐食性の鍍金処理を施したステンレスなどが例示できる。導電性材料と樹脂からなる組成物を成形して製造されるセパレータは、一般にモールドセパレータと呼ばれるものであり、例えば、導電性粉粒体と熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂あるいはこれらの樹脂を併用した組成物を、金型を用いて成形したものが用いられる。

10

【0037】

導電性粉粒体としては、例えば、炭素材料、金属、金属化合物などの粉粒体などが挙げられ、これらの導電性粉粒体の 1 種または 2 種以上が用いられる。

【0038】

導電性粉粒体として使用可能な炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、ガラス状カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。これらの炭素材料を単独で、もしくは 2 種以上を組み合わせる。これらの炭素材料の粉粒体の形状は、特に制限されず、板状、球状、無定形などの何れであってもよい。また、黒鉛を化学処理して得られる膨張黒鉛も用いられる。これらの中でも、導電性を考慮すれば、より少量で高度の導電性を有するセパレータが得られるという点で、人造黒鉛、天然黒鉛、膨張黒鉛などが好適である。

20

【0039】

また、金属、金属化合物としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅、金、ステンレス、パラジウム、チタンなど、さらには、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどのホウ化物などが挙げられる。これらの金属、金属化合物を単独で、もしくは 2 種以上を組み合わせる。これらの金属、金属化合物の粉粒体の形状は、特に限定されず、板状、球状、無定形などの何れであってもよい。さらに、これらの金属、金属化合物が非導電性あるいは半導電性材料の粉粒体により表面処理されたものも用いられる。

【0040】

前記熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、例えばポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂などを挙げることができる。これらの中でもビニルエステル樹脂が好ましい。また、熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、液晶ポリマー、ポリエステルなどを挙げることができる。これらのうち、耐熱性や耐酸性に優れることから特にポリフェニレンスルフィドが好ましい。これらの熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂は、使用用途、要求性能に応じて適宜選択して、使用される。

30

【0041】

本発明のガス拡散層用部材を、この実施形態のガス拡散層 18 として用いると、多孔質導電性基材間への導電性粒子の狭持により多孔質導電性基材の特性を損なわせる事なしに良好な排水性とガス拡散性および優れた導電性を付与でき、さらに触媒層との高い密着性、触媒層電解質膜接合体の損傷防止性を持たせることができる。従って、このガス拡散層用部材を用いた膜電極接合体 14 によれば、発電効率に優れる固体高分子型燃料電池を形成することができる。

40

【0042】

また、ガス拡散層 18 の一方の面上には、別途、撥水層が配されていてもよい。

撥水層の材質は、特に限定されるものではなく、例えば、フッ素樹脂とカーボンブラックからなる撥水層などが用いられる。

50

また、撥水層の厚みは、特に限定されるものではなく、膜電極接合体 14 の用途、要求特性などに応じて適宜調整される。

【0043】

次に、本発明に係るガス拡散層用部材の製造方法、および、ガス拡散層用部材を備えた固体高分子型燃料電池の製造方法の一例を説明する。

【0044】

まず、多孔質導電性基材に対して、撥水剤を塗布あるいは含浸させるにより、撥水性を付与する。なお、撥水剤を塗布あるいは含浸させる方法は、従来公知の方法であればとくに限定することなく用いることができる。例えば、撥水剤を含む溶液をスプレー法等で多孔質導電性基材に塗布する。また撥水剤を含む溶液に多孔質導電性基材を含浸させる。

10

【0045】

撥水処理された多孔質導電性基材の片面に導電性粒子を均一に散布した後、さらに導電性粒子を有する面に、多孔質導電性基材重ねた後、ホットプレスすることにより接着させ、基材間に導電性粒子を挟持させたガス拡散層用部材を製造する。この際、撥水処理に用いたフッ素樹脂が接着剤として作用する。

【0046】

次いで、ガス拡散層用部材の片面に触媒層の一方の面に接合することにより、ガス拡散電極（燃料極または酸化剤極）を得る。次いで、ガス拡散電極の触媒層面を、上記の高分子電解質膜に接合することにより、膜電極接合体を得る。

【0047】

さらに、この膜電極接合体の両面にセパレータを接合すれば、固体高分子型燃料電池の単セルが得られる。この際、ガス拡散電極に設けられた撥水部を、セパレータの流路が設けられていない部分に対向するように、膜電極接合体とセパレータを接合することもできる。

20

【0048】

この例の固体高分子型燃料電池用のガス拡散層用部材、膜電極接合体、燃料電池の製造方法によれば、簡便に多孔質導電性基材の間に導電性粒子を挟持でき良好な排水性とガス拡散性および優れた導電性が得られる。また、多孔質導電性基材が有する特性、特に柔軟性を損なわせる事なしに良好な排水性とガス拡散性および優れた導電性を付与でき、触媒層との高い密着性、触媒層電解質膜接合体への損傷防止性を持たせることができるガス拡散層が得られる。したがって、発電効率に優れた固体高分子型燃料電池を実現することができる。

30

【実施例】

【0049】

以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

【0050】

(製造例1) 触媒層電解質膜接合体の製造

高分子電解質膜の両面に触媒層を形成した。高分子電解質膜には、米国デュボン社製 N a f i o n 1 1 2 膜を用いた。また、触媒は田中貴金属株式会社製の白金担時カーボン（「T E C 1 0 E 5 0 E」）を用いた。さらに、触媒 1 0 0 重量部に対して、米国デュボン社製の高分子電解質の分散液（20% N a f i o n 溶液）2 5 0 重量部を混合し、触媒組成物を調製した。この触媒組成物を用いて、N a f i o n 1 1 2 膜の両面に厚さ 0 . 0 2 m m の触媒層を形成して、触媒層電解質膜接合体を製造した。

40

【0051】

(実施例1) ガス拡散層の製造

ダイキン工業製 F E P 分散液（商品名：N D - 1）を、N D - 1 と水との重量比が 1 : 9 となるように水で希釈して、F E P 分散希釈水溶液を調製した。多孔質基材として、炭化不織布（厚さ 0 . 1 2 m m 、密度 0 . 2 4 g / c m ³、目付 2 8 . 5 g / m ²）を用いた。この多孔質基材（2 0 c m × 2 0 c m）を前記 F E P 分散希釈水溶液に、室温、1 分

50

間含浸させた後、引き上げた。さらにその後 110、10 分間乾燥させ、FEP 処理済み多孔質基材を製造した。

次いで、360 で 15 分間、該 FEP 処理多孔質基材を焼成して、多孔質導電性基材を製造した。

【0052】

続いて、300 のホットプレート上に前記多孔質導電性基材を載せ、その片面に導電性粒子としてグラファイト（株式会社 SEC 社製「SEC ファインパウダー SGP-100」平均粒径 100 μm ）を 20 g/m^2 の割合で均一に散布した後、300 で 1 分間熱処理した。その後、該グラファイトを散布した面に、さらに前記多孔質導電性基材を積層して 300 で 1 分間ホットプレスを行い、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されたガス拡散層用部材（1）を製造した。

10

【0053】

（実施例 2）

導電性粒子としてグラファイト（株式会社 SEC 社製「SEC ファインパウダー SGP-100」平均粒径 100 μm ）を 10 g/m^2 の割合で均一に散布した以外は（実施例 1）と同様に行い、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されたガス拡散層用部材（2）を製造した。

【0054】

（実施例 3）

導電性粒子としてグラファイト（株式会社 SEC 社製「SEC ファインパウダー SGP-100」平均粒径 100 μm ）を 50 g/m^2 の割合で均一に散布した以外は（実施例 1）と同様に行い、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されたガス拡散層用部材（3）を製造した。

20

【0055】

（実施例 4）

多孔質基材として、炭化不織布（厚さ 0.20 mm、密度 0.32 g/cm^3 、目付 62.1 g/m^2 ）を用いた以外は（実施例 1）と同様に行い、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されたガス拡散層用部材（4）を製造した。

【0056】

（実施例 5）

多孔質基材として、カーボンペーパー（東レ株式会社製「TGP-H-060」厚さ 0.19 mm、密度 0.44 g/cm^3 ）と導電性粒子としてグラファイト（株式会社 SEC 社製「SEC ファインパウダー SGP-30」平均粒径 30 μm ）を用いた以外は（実施例 1）と同様に行い、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されたガス拡散層用部材（5）を製造した。

30

【0057】

（比較例 1）

グラファイトを分散させなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されていないガス拡散層用部材（6）を製造した。

【0058】

（比較例 2）

多孔質基材として、カーボンペーパー（東レ株式会社製「TGP-H-060」厚さ 0.19 mm、密度 0.44 g/cm^3 ）を用い、かつグラファイトを分散させなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、多孔質導電性基材間に導電性粒子が挟持されていないガス拡散層用部材（7）を製造した。

40

【0059】

（比較例 3）

ノニオン型界面活性剤を加えた水 100 g に対してグラファイト（株式会社 SEC 社製「SEC ファインパウダー SGP-30」平均粒径 30 μm ）を 15 g、PTFE ディスパーションを樹脂分で 7 g 加えてよく混合させた分散液を用意した。この分散液を炭化不

50

織布（厚さ0.12mm、密度0.24g/cm³、目付28.5g/m²）に含浸させた後、150℃で乾燥処理を行った。乾燥後の重量を測定したところ、導電性粒子の含有量は0.5gであった。これを2枚重ねプレスした後さらに360℃で15分間、焼成処理を行い多孔質導電性基材内に導電性粒子が充填するように含有されているガス拡散層用部材（8）を製造した。

【0060】

（比較例4）

多孔質基材として、カーボンペーパー（東レ株式会社製「TGP-H-060」厚さ0.19mm、密度0.44g/cm³）と、グラファイト（日本カーボン株式会社製「NICABEADS」平均粒径3μm）を用いた以外は比較例3と同様にして、多孔質導電性基材内に導電性粒子が充填するように含有されているガス拡散層用部材（9）を製造した。なお、ガス拡散層用部材1枚中の導電性粒子は0.7gであった。

【0061】

（測定例1）柔軟性の評価

ソニーマニュファクチュアリングシステムズ株式会社製のデジタルインジケータU30A（最小表示量：0.001mm）を用い、ガス拡散層用部材上に1cm³の金属板を置きその上から測定子にて0.02MPaと0.5MPaの荷重をかけ基材のそれぞれの厚さ（t0）と（t1）を測定し、（t0）と（t1）の差（Δt）で柔軟性を評価した。

【0062】

【表1】

No.	ガス拡散層用部材 (No.)	Δt (μm)
実施例1	1	115
実施例2	2	130
実施例3	3	110
実施例4	4	292
実施例5	5	38
比較例1	6	110
比較例2	7	35
比較例3	8	18
比較例4	9	10

【0063】

更に同じ炭化不織布を用いて製造されたガス拡散層用部材同士で実施例/比較例を比較すると、本発明のガス拡散層用部材（1）～（4）は、比較例1の導電性粒子の無いガス拡散層用部材（6）とは同等の柔軟性を有し、一方、比較例3の導電性粒子を充填するように含有するガス拡散層用部材（8）よりも、より優れた柔軟性を有することがわかった。

一方、カーボンペーパーを用いて製造されたガス拡散層用部材同士で実施例/比較例を比較しても、上記同様、本発明のガス拡散層用部材（5）は、比較例2の導電性粒子の無いガス拡散層用部材（7）とは同等の柔軟性を有し、一方、比較例4の導電性粒子を充填するように含有するガス拡散層用部材（9）よりも、より優れた柔軟性を有することがわかった。

【0064】

（測定例2）ガス拡散層用部材の導電性評価

ガス拡散層用部材の導電性は、抵抗を測定することにより評価した。実際には、ガス拡散層を5cm角に切り取り、続いて、同寸法の金メッキ電極2枚を用意し、該金メッキ電極2枚で、前記ガス拡散層用部材をはさみ、更に、油圧プレスにて0.5MPaの圧力下、

10 mA の交流を印加した。この時の電極間の電圧降下 V (μV) を電圧計で測定し、導電性の指標とした。なお、測定結果は、測定 3 回の平均値を結果とした。

【0065】

【表 2】

No.	ガス拡散層用部材 (No)	電圧降下 ΔV (μV)
実施例 1	1	30
実施例 2	2	39
実施例 3	3	25
実施例 4	4	32
実施例 5	5	28
比較例 1	6	70
比較例 2	7	55
比較例 3	8	28
比較例 4	9	25

10

【0066】

同じ炭化不織布を用いて製造されたガス拡散層用部材同士で実施例 / 比較例を比較すると、本発明のガス拡散層用部材 (1) ~ (4) は、膜厚に比例して、また、単位面積当たりの導電性粒子の散布量に比例して、抵抗値が高くなる傾向にあることがわかった。また、本発明のガス拡散層用部材 (1) ~ (4) は、比較例 1 の導電性粒子の無いガス拡散層用部材 (6) よりも抵抗値が低く、優れた導電性を有することがわかった。一方、導電性粒子を充填するように含有している比較例 3 のガス拡散層用部材 (8) と比べても同等乃至やや高い抵抗値を示す程度であり、本発明のガス拡散層用部材が優れた導電性を有することがわかった。

20

【0067】

また、同じカーボンペーパーを用いて製造されたガス拡散層用部材同士で実施例 / 比較例を比較しても、上記同様に、本発明のガス拡散層用部材 (5) は、比較例 2 で製造された導電性粒子の無いガス拡散層用部材よりも抵抗値が低く、優れた導電性を有することがわかった。一方、導電性粒子を充填するように含有している比較例 4 のガス拡散層 (9) と比べても、同等乃至やや高い抵抗値を示し、本発明のガス拡散層用部材が比較的優れた導電性を有することがわかった。

30

【0068】

(実施例 6) 膜電極接合体と燃料電池の製造

ノニオン型界面活性剤を加えた水 100 g に対してカーボンブラックを 15 g、PTFE ディスパーションを樹脂分で 7 g 加えてよく混合させた分散液を用意した。この分散液を、実施例 1 で製造されたガス拡散層用部材 (1) の片面に塗布した。その後、150 で乾燥処理を行い、さらに 360 で 15 分間、焼成処理を行い、前記ガス拡散層用部材に撥水層を設けた。続いて、該ガス拡散層用部材と製造例 1 で製造した触媒層電解質膜接合体とを撥水層を介して接合させ、120 で 1 分間ホットプレスを行い、膜電極接合体を製造した。

40

【0069】

(実施例 7)

得られた膜電極接合体を用いて、図 5 の模式図のとおりセパレータと組み合わせ、燃料電池 (A) を組み立てた。以下、ガス拡散層用部材 (2) から (9) を用いて同様に行い、燃料電池 (B) から (I) を組み立てた。

【0070】

(測定例 3) 電池特性を評価

50

試験方法は、各燃料電池のアノードに純水素ガスを、カソードに空気をそれぞれ75のバブラーを通して供給し、電池温度を75、燃料ガス利用率を75%、空気利用率を40%、電流密度を0.2 A/cm²として作動させた。こうして、水素-空気燃料電池としての電池電圧でガス拡散性やガス拡散層用部材の強度を判断した。試験開始から10時間後(初期特性)と1000時間後(耐久試験)の電池電圧の結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

No.	ガス拡散層用部材 (No.)	燃料電池 (No.)	10時間後の電池電圧 (mV)	1000時間後の電池電圧 (mV)
実施例1	1	A	753	747
実施例2	2	B	746	743
実施例3	3	C	747	740
実施例4	4	D	749	745
実施例5	5	E	750	741
比較例1	6	F	659	613
比較例2	7	G	739	701
比較例3	8	H	722	606
比較例4	9	I	701	594

10

20

【0072】

この結果から、本発明の燃料電池A~Eは、比較例と比べ、それ以上の優れた電池特性を示した。比較例1と比較例2の燃料電池FとGは低い電圧を示したがガス拡散層の導電性が悪いためだと考える。

【0073】

比較例3と4の燃料電池HとIは、1000時間後、極端に低い電圧を示した。この原因は、本来基材が有しているガス拡散機能を発揮する為の気孔が、含有する導電性粒子により塞がれガスの供給及び拡散性の安定性の欠如や過剰な水の排出といったガス拡散層本来の仕事を果たせなくなった為、また触媒層電解質膜接合体の膨張・収縮に追従できず触媒層とガス拡散層にはがれが生じた為と考えられる。

30

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明は燃料電池ガス拡散層用の部材、好適には固体高分子型燃料電池用のガス拡散層用部材およびその製造方法に利用でき、また、固体高分子型燃料電池以外の電池、たとえばりん酸型燃料電池に用いられるガス拡散用部材などにも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】従来の固体高分子型燃料電池を示す概略断面図である。

【図2】固体高分子型燃料電池の発電の原理を示す模式図である。

【図3】従来のガス拡散層における膜電極接合体の膨張・収縮変化時の様子を示す図である。

40

【図4】本発明の固体高分子型燃料電池を示す概略断面図である。

【図5】図4の破線で囲んだ領域Aを拡大した概略断面図である。

【図6】本発明に係るガス拡散層用部材の概略断面図である。

【図7】本発明のガス拡散層における膜電極接合体の膨張・収縮変化時の様子を示す図である。

【符号の説明】

【0076】

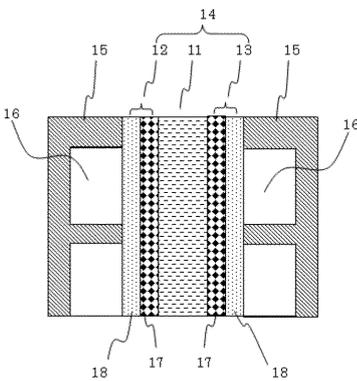
10・・・単セル

11・・・高分子電解質膜

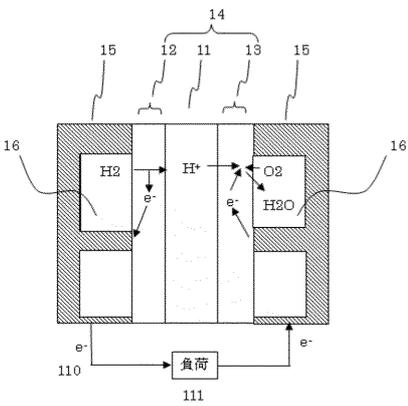
50

- 1 2 . . . 燃料極
- 1 3 . . . 酸化剤極
- 1 4 . . . 膜電極接合体
- 1 5 . . . セパレータ
- 1 6 . . . 流路
- 1 7 . . . 触媒層
- 1 8 . . . ガス拡散層
- 1 8 1 . . . 多孔質導電性基材
- 1 8 2 . . . 導電性粒子
- 1 9 . . . 触媒層電解質膜接合体

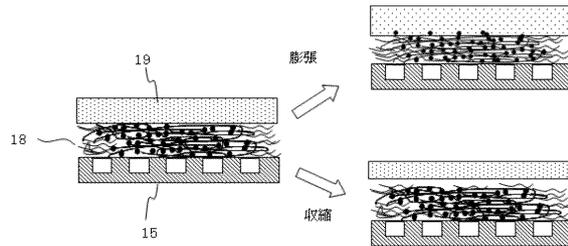
【 図 1 】



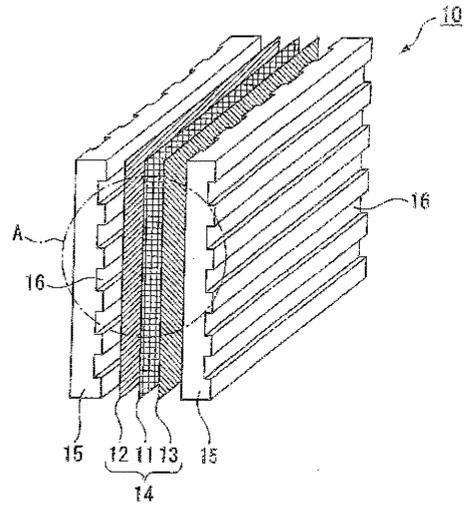
【 図 2 】



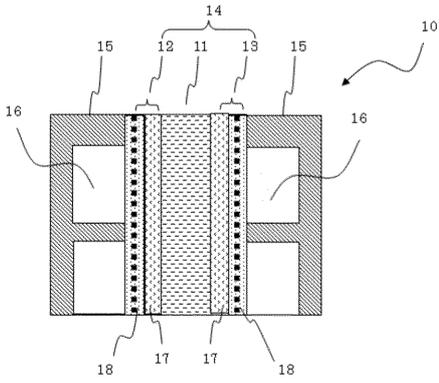
【 図 3 】



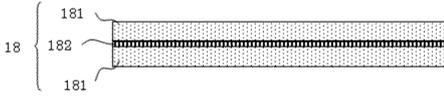
【 図 4 】



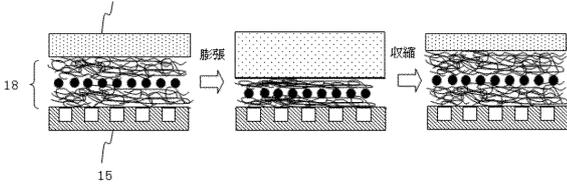
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 充

千葉県佐倉市坂戸631 大日本インキ化学工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB03 BB08 CC06 DD06 EE05

5H026 AA06 BB02 BB04 CC01 CC03 CX03 EE05