

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5106808号
(P5106808)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/96	(2006.01)	HO 1 M 4/96 H
HO 1 M	4/88	(2006.01)	HO 1 M 4/88 C
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M 8/10
CO 4 B	41/91	(2006.01)	CO 4 B 41/91 Z
請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-208168 (P2006-208168)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成18年7月31日(2006.7.31)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2008-34295 (P2008-34295A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年2月14日(2008.2.14)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成21年7月2日(2009.7.2)		弁理士 官崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	隅岡 和宏
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	中村 誠
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社中央技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素電極基材およびそれを用いた固体高分子型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素短繊維を炭素により結着した炭素シートの少なくとも一方の表面に対して、一端が炭素により結着していない繊維部分を取り除くための表面処理を行い、その際、該表面処理として、該炭素シートの少なくとも一方の表面を、吸引仕事率が100～700Wの吸引装置によって、1～20秒吸引する多孔質炭素電極基材の製造方法。

【請求項2】

前記吸引装置が、該吸引装置の吸引口の周囲に固定される刷毛、および該吸引装置の吸引口の内部に取り付けられる回転する刷毛から選ばれる刷毛を備える請求項1に記載の多孔質炭素電極基材の製造方法。

【請求項3】

前記表面処理として、前記炭素シートの少なくとも一方の表面を、吸引仕事率が100～700Wの吸引装置によって、1～20秒吸引しつつ、該表面を刷毛で刷く請求項1または2に記載の多孔質炭素電極基材の製造方法。

【請求項4】

前記炭素短繊維の平均直径が3～30μmであって、かつ、該炭素短繊維の長さが2mm以上12mm以下である請求項1～3のいずれかに記載の多孔質炭素電極基材の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の方法により製造される多孔質炭素電極基材。

【請求項 6】

前記表面処理を行った表面から前記炭素短繊維の平均直径の3倍以内の厚み範囲内に存在する炭素短繊維のうち、両端が炭素により結着している繊維部分が80本数%以上である請求項5に記載の多孔質炭素電極基材。

【請求項 7】

高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の両面にそれぞれ設けられたカソード側触媒層およびアノード側触媒層と、該カソード側触媒層および該アノード側触媒層のそれぞれの外側に設けられたアノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材とを有する膜-電極接合体であって、

前記アノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材の少なくとも一方として、請求項5または6記載の多孔質炭素電極基材が、表面処理された面を内側に向けて配置されている膜-電極接合体。

10

【請求項 8】

高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の両面にそれぞれ設けられたカソード側触媒層およびアノード側触媒層と、該カソード側触媒層および該アノード側触媒層のそれぞれの外側に設けられたアノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材と、該アノード側多孔質炭素電極基材および該カソード側多孔質炭素電極基材のそれぞれの外側に設けられたアノード側セパレーターおよびカソード側セパレーターと、を有する固体高分子型燃料電池であって、

前記アノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材の少なくとも一方として、請求項5または6記載の多孔質炭素電極基材が、表面処理された面を内側に向けて配置されている固体高分子型燃料電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に好適に用いられる多孔質炭素電極基材とそれを用いた固体高分子型燃料電池等に関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池はプロトン伝導性の高分子電解質膜を用いることを特徴としており、水素等の燃料ガスと酸素等の酸化ガスを電気化学的に反応させることにより起電力を得る装置である。固体高分子型燃料電池は、自家発電装置や、自動車等の移動体用の発電装置として利用可能である。

30

【0003】

このような固体高分子型燃料電池は、水素イオン（プロトン）を選択的に伝導する高分子電解質膜を有する。また、貴金属系触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層と多孔質炭素電極基材とを有するガス拡散電極が、触媒層側を内側にして、高分子電解質膜の両面に接合された構造となっている。

【0004】

このような高分子電解質膜と2枚のガス拡散電極からなる接合体は膜電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）と呼ばれている。またMEAの両外側には燃料ガスまたは酸化ガスを供給し、かつ生成ガスおよび過剰ガスを排出することを目的としたガス流路を形成したセパレーターが設置されている。

40

【0005】

多孔質炭素電極基材は主に次の3つの機能を持つ。第1に多孔質炭素電極基材の外側に配置されたセパレーターに形成されたガス流路より触媒層中の貴金属系触媒に均一に燃料ガスまたは酸化ガスを供給する機能である。第2に触媒層で反応により生成した水を排出する機能である。第3に触媒層での反応に必要な電子または生成される電子をセパレーターへ導電する機能である。

【0006】

50

したがって、多孔質炭素電極基材には、高い反応ガスおよび酸化ガス透過能、水の排出色、および電子導電性が必要とされる。また、一般的な固体高分子型燃料電池では、多孔質炭素電極基材はMEA作製時に高分子電解質膜の両側に加圧により接合され、これを2枚のセパレーターではさみ締結されるため、多孔質炭素電極基材中の炭素材料が高分子電解質膜へ突き刺さることによる反応ガスのクロスリークや、アノード、カソード両極間での微小ショートなどを引き起こす高分子電解質膜へのダメージを低減することが求められている。

【0007】

反応ガスのクロスリークや、アノード、カソード両極間での微小ショートなどを抑制し、高分子電解質膜へのダメージを低減するための最も一般的な手法として、フッ素樹脂やカーボンブラックなどからなる緻密な層を多孔質炭素電極基材上へ塗布する手法が用いられている。その他の方法として、特許文献1には、合成樹脂からなる多孔質のシート状支持体、並びに導電性カーボン粒子および熱可塑性樹脂からなり、前記シート状支持体を被覆する被覆層からなることを特徴とする燃料電池用ガス拡散層が開示されている。また、特許文献2には、高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の表面に設けられた触媒層と、該触媒層の表面に設けられた拡散層と、からなる膜-電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池において該触媒層が、繊維状の導電材を有し、かつ該触媒層の厚さ方向の該拡散層の端部の領域の近傍の導電材の含有量が、該高分子電解質膜の端部の近傍の領域の該導電材の含有量より多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池が開示されている。

【特許文献1】特開2004-152744号公報

【特許文献2】特開2005-228601号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、緻密な層を多孔質炭素電極基材上へ塗布する手法では、緻密な層を形成することにより多孔質炭素電極基材のガス透気度等の物性が変化するという問題があり、この緻密な層の組成や構造、厚みに制限が生じている。特許文献1記載の方法では、反応ガスのクロスリークや、アノード、カソード両極間での微小ショートなどを引き起こす高分子電解質膜のダメージを低減するために、多孔質炭素電極基材を用いず、合成樹脂からなる多孔質シート状に導電性カーボン粒子と熱可塑性樹脂からなる被覆層によりガス拡散電極を形成しているため、十分なガス拡散性と電気導電性を得ることが困難となる。また、特許文献2記載の方法では、触媒層中に高分子電解質膜と接する領域においても少量の繊維状の物質が含まれていることより、反応ガスのクロスリークや、アノード、カソード両極間での微小ショートなどを引き起こす高分子電解質膜のダメージを十分に低減することは困難である。

【0009】

また、高分子電解質膜へのダメージを低減するためには、高分子電解質膜の機械的強度を上げることや膜厚を厚くすることも可能ではあるが、一般的には機械的強度を上げることや膜厚を厚くすることによりプロトン伝導抵抗が増加し、固体高分子型燃料電池に用いた場合、発電性能が低下するため、固体高分子型燃料電池に用いられる高分子電解質膜の機械的強度や膜厚には制限が生じている。

【0010】

本発明はこれら上記従来技術の課題を解決するもので、固体高分子型燃料電池に用いられる高分子電解質膜へのダメージを低減することができる多孔質炭素電極基材およびその製造方法、また、それを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、以下の本発明により解決できる。

【0012】

本発明の多孔質炭素電極基材の製造方法では、炭素短繊維を炭素により結着した炭素シート of の少なくとも一方の表面に対して、一端が炭素により結着していない繊維部分を取り除くための表面処理を行い、その際、前記表面処理は、前記炭素シート of の少なくとも一方の表面を吸引仕事率が 100 ~ 700 W の吸引装置によって 1 ~ 20 秒吸引する方法により行う。前記吸引装置は、該吸引装置の吸引口の周囲に固定される刷毛、および該吸引装置の吸引口の内部に取り付けられる回転する刷毛から選ばれる刷毛を備えることができる。また、前記表面処理として、前記炭素シート of の少なくとも一方の表面を、吸引仕事率が 100 ~ 700 W の吸引装置によって、1 ~ 20 秒吸引しつつ、該表面を刷毛で刷くこともできる。さらに、前記炭素短繊維の平均直径は 3 ~ 30 μm であって、かつ、該炭素短繊維の長さは 2 mm 以上 12 mm 以下であることができる。

10

【0013】

本発明の多孔質炭素電極基材は、前記の方法により製造されるものである。このようにして製造される多孔質炭素電極基材は、前記表面処理を行った表面から前記炭素短繊維の平均直径の 3 倍以内の厚み範囲内に存在する炭素短繊維のうち、両端が炭素により結着している繊維部分が 80 本数% 以上であることが好ましい。

【0014】

本発明の膜 - 電極接合体は、高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の両面にそれぞれ設けられたカソード側触媒層およびアノード側触媒層と、該カソード側触媒層及び該アノード側触媒層のそれぞれの外側に設けられたアノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材とを有する膜 - 電極接合体であって、前記アノード側多孔質炭素電極基材および前記カソード側多孔質炭素電極基材の少なくとも一方として、前記の多孔質炭素電極基材が、表面処理された面を内側に向けて配置されている。

20

【0015】

本発明の固体高分子型燃料電池は、高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の両面にそれぞれ設けられたカソード側触媒層およびアノード側触媒層と、該カソード側触媒層および該アノード側触媒層のそれぞれの外側に設けられたアノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材と、該アノード側多孔質炭素電極基材および該カソード側多孔質炭素電極基材のそれぞれの外側に設けられたアノード側セパレーターおよびカソード側セパレーターと、を有する固体高分子型燃料電池であって、前記アノード側多孔質炭素電極基材および前記カソード側多孔質炭素電極基材の少なくとも一方として、前記の多孔質炭素電極基材が、表面処理された面を内側に向けて配置されている。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、固体高分子型燃料電池に用いられる高分子電解質膜へのダメージを低減することができる多孔質炭素電極基材およびその製造方法、また、それを用いた固体高分子型燃料電池を提供できる。

【0017】

より具体的には、炭素短繊維を炭素により結着した炭素シート of の少なくとも一方の表面に対して、一端が炭素により結着していない繊維部分を取り除くための特定の表面処理を行うことで、表面近傍において炭素短繊維の両端が炭素によって結着している多孔質炭素電極基材を得ることが可能となり、多孔質炭素電極基材の物性値を変化させることなく、接合する高分子電解質膜へのダメージを低減し、これらを用いた固体高分子型燃料電池のリーク電流を低減し発電特性の低下を抑制でき、さらに固体高分子型燃料電池の耐久性を向上させることが可能となる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら、さらに詳細に説明する。

【0019】

図 1 は本発明に係る多孔質炭素電極基材を用いた膜 - 電極接合体および固体高分子型燃料電池の概略的構成図である。図 1 に示されるように、本実施形態に係る膜 - 電極接合体

50

および固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜 1 の一方の面に酸化ガス用触媒からなるカソード側触媒層 2 を、もう一方の面に燃料ガス用触媒からなるアノード側触媒層 3 を備えており、それぞれの触媒層 2, 3 の外側には、カソード側多孔質炭素電極基材 4 およびアノード側多孔質炭素電極基材 5 が備えられている。ここで、高分子電解質膜 1、触媒層 2, 3、および多孔質炭素電極基材 4, 5 からなる部分が、膜 - 電極接合体 6 である。さらに、この膜 - 電極接合体 6 を挟持するように、カソード側ガス流路 13 が形成されたカソード側セパレーター 7、およびアノード側ガス流路 14 が形成されたアノード側セパレーター 8 を備えている。また、それぞれのセパレーター 7, 8 には、酸化ガス導入部 9 と酸化ガス排出部 10、および燃料ガス導入部 11 と燃料ガス排出部 12 が備えられている。

10

【0020】

このような固体高分子型燃料電池において、燃料ガスは、燃料ガス導入部 11 から導入され、アノード側セパレーター 8 に形成されたアノード側ガス流路 14 からアノード側多孔質炭素電極基材 5 を介してアノード側触媒層 3 に供給され、プロトンと電子に解離される。この電子は、アノード側触媒層 3 からアノード側多孔質炭素電極基材 5 を介してアノード側セパレーター 8 に伝導され、外部の負荷に供給される。またプロトンは、高分子電解質膜 1 中を伝導し、カソード側へ移動する。一方、酸化ガスは、酸化ガス導入部 9 から導入され、カソード側セパレーター 7 に形成されたカソード側ガス流路 13 からカソード側多孔質炭素電極基材 4 を介してカソード側触媒層 2 に供給され、高分子電解質膜 1 中を伝導してきたプロトンと結合して水を生成する。このようにして所望の起電力が取り出せる。

20

【0021】

高分子電解質膜 1 としては、プロトン解離性の基、例えば -OH 基、 $-OSO_3H$ 基、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基等が導入された高分子を用いることが好ましく、パーフルオロスルホン酸系の膜を用いることが、化学的安定性、プロトン伝導性の点よりさらに好ましい。

【0022】

カソード側触媒層 2 およびアノード側触媒層 3 を構成する触媒としては、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、バナジウム等があるが、白金または白金合金を用いることが好ましい。この触媒は、炭素粉末等の担体に担持されている状態で、各触媒層を構成していることが好ましい。

30

【0023】

カソード側セパレーター 7 およびアノード側セパレーター 8 としては、従来と同様のセパレーターを用いることができる。

【0024】

アノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材の少なくとも一方には、本発明に係る多孔質炭素電極基材を使用する。ここで、本発明に係る多孔質炭素電極基材は、炭素短繊維を炭素により結着した炭素シートの少なくとも一方の表面に対して、一端が炭素により結着していない繊維部分を取り除くための特定の表面処理を行うことで製造される。そして、アノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材の少なくとも一方として、本発明に係る多孔質炭素電極基材が、表面処理された面を内側に向けて配置される。アノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材の両方に、本発明に係る多孔質炭素電極基材が、表面処理された面を内側に向けて配置されていることが好ましい。アノード側多孔質炭素電極基材およびカソード側多孔質炭素電極基材の一方に本発明に係る多孔質炭素電極基材を使用する場合、他方には従来と同様の多孔質炭素電極基材を用いることもできる。

40

【0025】

本発明に係る炭素電極基材は、炭素短繊維を炭素により結着した炭素シートの少なくとも一方の表面に対して、一端が炭素により結着していない繊維部分を取り除くための特定の表面処理を行うことで製造されるものである。

50

【0026】

炭素シートとしては、炭素短繊維を炭素により結着したものであれば用いることができるが、炭素多孔質フィルム、複数の炭素繊維が集合してなる織物や、複数本の炭素短繊維が集合してなる抄紙体が好ましく、表面平滑性が高く、電氣的接触が良好で、かつ機械的強度が高い抄紙体がより好ましい。

【0027】

炭素短繊維としては、その原料によらず用いることができるが、ポリアクリロニトリル（以後PANと略す。）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維から選ばれる1つ以上の炭素繊維を含むことが好ましく、PAN系炭素繊維を含むことがより好ましい。

10

【0028】

炭素短繊維の平均直径は、表面平滑性、導電性の付与のためには3～30μm程度が好ましく、4～20μmがより好ましく、4～8μmがさらに好ましい。また、異なる平均直径の炭素短繊維を2種類以上用いることも、表面平滑性、導電性の両立のために好ましい。

【0029】

炭素短繊維の長さは、抄紙時の分散性、および機械的強度を高めるために、2mm以上12mm以下が好ましく、3mm以上9mm以下がさらに好ましい。

【0030】

炭素短繊維を互いに結着させるための炭素材としては、樹脂を加熱によって炭素化して得られる炭素材を用いることができる。このために用いる樹脂としては、炭素化した段階で多孔質炭素電極基材の炭素繊維を結着することのできる公知の樹脂から適宜選んで用いることができる。炭素化後に導電性物質として残存しやすいという観点から、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ピッチ等が好ましく、加熱による炭素化の際の炭化率の高いフェノール樹脂が特に好ましい。

20

【0031】

炭素材の炭素化は、不活性ガス中において1500～2200で焼成することで行うことができる。

【0032】

図2は、本発明に係る多孔質炭素電極基材の一例を示す略斜視図である。図2に示すように、炭素シートは複数の炭素短繊維が炭素による結着部17で結着しており、両端が炭素により結着している繊維部分16と、一端が炭素により結着していない繊維部分15とを有している。本発明に係る多孔質炭素電極基材は、この炭素シートの少なくとも一方の表面に対して、一端が炭素により結着していない繊維部分15を取り除くための特定の表面処理を行うことで製造する。すなわち、本発明に係る多孔質炭素電極基材の少なくとも一方の表面部分では、一端が炭素により結着していない繊維部分15の大部分が取り除かれており、少なくとも一方の表面部分に存在する炭素短繊維のほとんどが両端を炭素によって結着されている繊維部分16となっている。膜-電極接合体や固体高分子型燃料電池において、このような本発明に係る多孔質炭素電極基材を、表面処理された面を内側に向けて配置することで、膜-電極接合体の組み立て時、固体高分子型燃料電池セルの作製時または発電時の加圧による炭素短繊維および炭素化された樹脂の脱落や突き刺さりによる高分子電解質膜へのダメージを低減できる。

30

40

【0033】

なお、両端が炭素により結着している繊維部分であるか、一端が炭素に結着していない繊維部分であるかは、光学顕微鏡観察を行うことにより判別することができる。

【0034】

一端が炭素により結着していない繊維部分を取り除くための表面処理の方法としては、例えば、炭素シートの少なくとも一方の表面を吸引する方法、炭素シートの少なくとも一方の表面を刷毛で刷く方法、が挙げられる。しかしながら、本発明では、上記表面処理の方法として、炭素シートの少なくとも一方の表面を吸引仕事率が100～700Wの吸引

50

装置によって、1～20秒吸引する方法を用いる。特に、一端が炭素により結着していない繊維部分をより効率的かつ十分に取り除くため、炭素シートの少なくとも一方の表面を吸引しつつ、その表面を刷毛で刷く方法が好ましい。

【0035】

表面を吸引する方法としては、吸引装置を用いる。具体的には、吸引仕事率が100～700Wの吸引装置を用いて、1～20秒吸引する。

【0036】

刷毛は、多孔質炭素電極基材を構成する炭素材料と同等またはそれよりやわらかい材質が好ましく、例えば、獣毛や合成繊維の刷毛が好適である。

【0037】

表面を吸引しつつ刷毛で刷く方法としては、吸引装置の吸引口の周囲に刷毛を固定し、炭素シートの表面を掃きながら吸引することが好ましい。また、吸引装置の吸引口の内部に回転する刷毛を取り付け、炭素シートの表面を吸引することも好ましい。

【0038】

本発明に係る多孔質炭素電極基材は、少なくとも一方の表面から炭素短繊維の平均直径の3倍以内の厚み範囲内に存在する炭素短繊維に対して、表面処理がされることが好ましい。これにより、炭素シートの物性値を変化させることなく、高分子電解質膜へのダメージが低減され、高分子電解質膜の両面に配置されたアノードとカソード間を高分子電解質膜を介して短絡するリーク電流を抑制することができる。

【0039】

より具体的には、本発明に係る多孔質炭素電極基材において、表面処理を行った表面から炭素短繊維の平均直径の3倍以内の厚み範囲内に存在する炭素短繊維のうち、両端が炭素により結着している繊維部分が80本数%以上であることが好ましい。この割合は90本数%以上がより好ましく、95本数%以上がさらに好ましい。これにより、高分子電解質膜へのダメージが低減され、高分子電解質膜の両面に配置されたアノードとカソード間を高分子電解質膜を介して短絡するリーク電流を抑制することができる。また、高分子電解質膜のダメージを低減することより、発電時の耐久性の向上にも寄与することが予想される。さらに高分子電解質膜へのダメージが低減することにより、厚みが薄い膜を用いることが容易になり、固体高分子型燃料電池の発電性能を高めることが可能となる。

【0040】

なお、炭素短繊維の直径は、光学顕微鏡観察又は電子顕微鏡観察により測定できる。また、ランダムに20本の炭素短繊維の直径を測定し、その平均を炭素短繊維の平均直径とした。

【0041】

固体高分子型燃料電池では、カソード側において電極反応生成物としての水や高分子電解質膜を浸透した水が発生する。また、アノード側において高分子電解質膜の乾燥を抑制するために加湿された燃料が供給される。そこで、本発明に係る多孔質炭素電極基材は、加湿ガス雰囲気下でのガス透過性を確保するために、撥水剤として撥水性の高分子を含むこともできる。撥水性の高分子としては、化学的に安定でかつ高い撥水性を有する、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-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-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)などのフッ素樹脂を用いることが好ましい。

【0042】

撥水性の高分子を多孔質炭素電極基材へ導入する方法としては、撥水性の高分子の微粒子が分散した分散液中に多孔質炭素電極基材を浸漬させるディップ法、分散液を噴霧するスプレー法などが好ましい。

【実施例】

【0043】

〔実施例1〕

炭素短繊維として、長さ3mmにカットした平均直径4 μ mのPAN系炭素短繊維を3

10

20

30

40

50

0 質量%と、長さ 3 mm にカットした平均直径 7 μm の P A N 系炭素短繊維を 7 0 質量%とからなる炭素短繊維 1 0 0 質量部と、長さ 3 mm のポリビニルアルコール (P V A) 繊維 (商品名 : V B P 1 0 5 - 1 、クラレ株式会社製) を 2 8 質量部とを水中で分散し、連続的に金網上に抄造した後、乾燥して炭素繊維紙を得た。

【 0 0 4 4 】

この炭素繊維紙 1 0 0 質量部に、フェノール樹脂 (商品名 : フェノライト J - 3 2 5 、大日本インキ化学株式会社製) のメタノール溶液を含浸させ、室温でメタノールを十分に乾燥させ、フェノール樹脂の不揮発分を 9 0 質量部付着させたフェノール樹脂含浸炭素繊維紙を得た。

【 0 0 4 5 】

このフェノール樹脂含浸炭素繊維紙を 2 枚重ねて、2 5 0 の温度で $8 \times 1 0^4 \text{ N / m}$ の線力のロールプレスを行い、フェノール樹脂を硬化させた。その後、不活性ガス (窒素) 雰囲気中、1 9 0 0 で連続的に炭素化して、炭素短繊維の抄紙体からなる炭素シートを得た。

【 0 0 4 6 】

この炭素シートの片方の表面を、羊毛を用いた刷毛 (直径が 2 . 5 c m 、長さ 5 c m の化粧用の刷毛) を吸引口の周りに 3 本取り付け、吸引口がほとんど刷毛で覆われるように固定した吸引装置を用いて、吸引しながら刷毛で同じ箇所を 1 0 回ほど刷くことにより、多孔質炭素電極基材を得た。この吸引装置の吸引仕事率は 2 6 0 W であり、吸引時間は 1 0 秒とした。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が $8 7 \text{ n A / c m}^2$ と低く良好な特性を示した。

【 0 0 4 7 】

なお、各多孔質炭素電極基材について、測定したリーク電流及び厚みの結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 と同様の方法で得られた炭素シートの片方の表面を、合成繊維を用いた刷毛を吸引口の中で回転するように取り付けた吸引装置を用いて、吸引しながら刷毛を回転させることにより、多孔質炭素電極基材を得た。この吸引装置の吸引仕事率は 2 6 0 W であり、吸引時間は 5 秒とした。なお、刷毛が取り付けられた吸引口部分としては、三洋電機製の布団ローラー (商品名 : アトピットターボ (型番 : S C S - A T P 2 0 (L))) を用い、5 回程度同じ箇所を刷いた。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が $8 8 \text{ n A / c m}^2$ と低く良好な特性を示した。

【 0 0 4 9 】

〔 実施例 3 〕

炭素短繊維として、長さ 3 mm にカットした平均直径 4 μm の P A N 系炭素短繊維のみからなる炭素短繊維 1 0 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして多孔質炭素電極基材を得た。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が $7 7 \text{ n A / c m}^2$ と低く良好な特性を示した。

【 0 0 5 0 】

〔 実施例 4 〕

炭素短繊維として、長さ 3 mm にカットした平均直径 7 μm の P A N 系炭素短繊維のみからなる炭素短繊維 1 0 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして多孔質炭素電極基材を得た。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が $8 3 \text{ n A / c m}^2$ と低く良好な特性を示した。

【 0 0 5 1 】

〔 実施例 5 〕

吸引の際に刷毛で刷りなかつたこと以外は、実施例 1 と同様にして多孔質炭素電極基材を得た。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が $1 1 4 \text{ n A / c m}^2$ であり、実施例 1 および 2 と比較して高いリーク電流を示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

〔 実施例 6 〕

吸引せずに刷毛で刷いたこと以外は、実施例 1 と同様にして多孔質炭素電極基材を得た。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が 115 nA/cm^2 であり、実施例 1 および 2 と比較して高いリーク電流を示した。なお、この実施例 6 は参考例である。

【 0 0 5 3 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 と同様の方法で得られた炭素シートを、吸引も刷毛で刷くこともせずに、そのまま多孔質炭素電極基材とした。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が 127 nA/cm^2 であり、実施例 5 および 6 と比較してさらに高いリーク電流を示した。

10

【 0 0 5 4 】

〔 比較例 2 〕

実施例 3 と同様の方法で得られた炭素シートを、吸引も刷毛で刷くこともせずに、そのまま多孔質炭素電極基材とした。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が 148 nA/cm^2 であり、実施例 3 と比較してさらに高いリーク電流を示した。

【 0 0 5 5 】

〔 比較例 3 〕

実施例 4 と同様の方法で得られた炭素シートを、吸引も刷毛で刷くこともせずに、そのまま多孔質炭素電極基材とした。得られた多孔質炭素電極基材は、リーク電流が 95 nA/cm^2 であり、実施例 4 と比較してさらに高いリーク電流を示した。

20

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
リーク電流 (nA/cm^2)	87	88	77	83	114	115	127	148	95
厚み (μm)	120	120	150	200	120	120	120	150	200

30

【 0 0 5 7 】

〔 リーク電流の測定方法 〕

パーフルオロスルホン酸系の高分子電解質膜（膜厚： $30 \mu\text{m}$ ）の両面に、得られた多孔質炭素電極基材の表面処理した面（比較例 1～3 の場合は、いずれか一方の面）が接するように配置し、それを金メッキした銅板電極ではさみ、 1.0 MPa まで加圧した後、超高抵抗/微少電流計 R 8 3 4 0（商品名、アドバンテスト社製）を使用し、高分子電解質膜へのダメージによるリーク電流を測定した。なお、このときの電極間の電位差は 1.0 V で行った。

【 0 0 5 8 】

〔 厚みの測定方法 〕

厚み測定装置ダイヤルシックネスゲージ 7 3 2 1（商品名、ミットヨ社製）を使用し、測定した。なお、このときの測定子の大きさは、直径 10 mm で測定圧力は 1.5 kPa で行った。

40

【 0 0 5 9 】

〔 実施例 7 〕

(1) M E A の作製

実施例 1 で得られた多孔質炭素電極基材をカソード用、アノード用に 2 組用意した。両面に触媒担持カーボン（触媒： Pt 、触媒担持量： $50 \text{ 質量}\%$ ）からなる触媒層（触媒層面積： 25 cm^2 、 Pt 付着量： 0.3 mg/cm^2 ）を形成したパーフルオロスルホン酸

50

系の高分子電解質膜（膜厚：30 μm）を、この2組の多孔質炭素電極基材の表面処理した面を内側として挟持し、これらを接合してMEAを得た。

【0060】

（2）MEAの燃料電池特性評価

前記（1）において作製したMEAを、蛇腹状のガス流路を有する2枚のカーボンセパレーターによってはさみ、固体高分子型燃料電池（単セル）を形成した。

【0061】

この単セルについて、電流密度 - 電圧特性を測定することによって、燃料電池特性評価を行った。燃料ガスとしては水素ガスを用い、酸化ガスとしては空気を用いた。測定条件としては、セル温度を80℃、燃料ガス利用率を60%、酸化ガス利用率を40%とした。また、ガス加湿は、70℃のバブラーにそれぞれ燃料ガスと酸化ガスを通すことによ

10

【0062】

その結果、電流密度が0.4 A/cm²のときの燃料電池セルのセル電圧は0.677 Vであり、また開回路電圧が0.941 Vと高く、アノード、カソード間のクロスリークおよび微少ショートが小さく良好な特性を示した。

【0063】

〔比較例4〕

比較例1で得られた多孔質炭素電極基材を用いたこと以外は、実施例7と同様にして単セルを組み立て、燃料電池特性評価を行った。

20

【0064】

その結果、電流密度が0.4 A/cm²のときの燃料電池セルのセル電圧は0.677 Vであったが、開回路電圧が0.918 Vと実施例7より低下しており、アノード、カソード間のクロスリークおよび微少ショートが実施例7より増加した特性を示した。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】本発明の固体高分子型燃料電池の一形態を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の多孔質炭素電極基材の一形態を示す略断面図である。

【符号の説明】

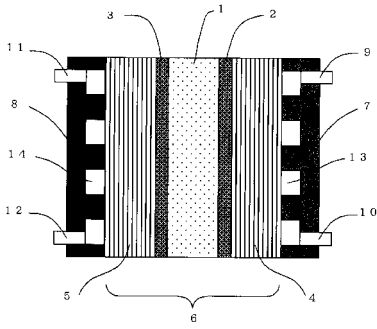
【0066】

- 1：高分子電解質膜
- 2：カソード側触媒層
- 3：アノード側触媒層
- 4：カソード側多孔質炭素電極基材
- 5：アノード側多孔質炭素電極基材
- 6：膜 - 電極接合体（MEA）
- 7：カソード側セパレーター
- 8：アノード側セパレーター
- 9：酸化ガス導入部
- 10：酸化ガス排出部
- 11：燃料ガス導入部
- 12：燃料ガス排出部
- 13：カソード側ガス流路
- 14：アノード側ガス流路
- 15：一端が炭素により結着していない繊維部分
- 16：両端が炭素により結着している繊維部分
- 17：炭素による結着部

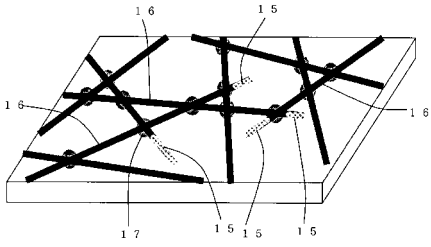
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 38/00 (2006.01) C 0 4 B 38/00 3 0 4 Z
 C 0 4 B 38/00 3 0 2 Z

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 国際公開第03/081700(WO, A1)
 特開2003-282088(JP, A)
 特開2004-006280(JP, A)
 特開2004-259463(JP, A)
 特開2007-149613(JP, A)
 特開平05-283083(JP, A)
 特開2004-256959(JP, A)
 特開2005-197083(JP, A)
 特開2004-140001(JP, A)
 特開2005-183325(JP, A)
 特開昭62-263375(JP, A)
 特開2002-346488(JP, A)
 特開2004-137658(JP, A)
 特開2003-239163(JP, A)
 特開2005-285370(JP, A)
 特開平02-312158(JP, A)
 特開2004-213997(JP, A)
 特開昭63-092319(JP, A)
 特開2003-055878(JP, A)
 特開2002-184413(JP, A)
 特開2004-043204(JP, A)
 特開平01-118664(JP, A)
 特開2001-283878(JP, A)
 特開2003-308851(JP, A)
 国際公開第2005/081339(WO, A1)
 特開2005-228601(JP, A)
 特開2004-152744(JP, A)
 特開2005-297547(JP, A)
 特開2003-234106(JP, A)
 特開2003-147640(JP, A)
 特表2002-534773(JP, A)
 特開平07-220731(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 9 6
 C 0 4 B 3 8 / 0 0
 C 0 4 B 4 1 / 9 1
 H 0 1 M 4 / 8 8
 H 0 1 M 8 / 0 2
 H 0 1 M 8 / 1 0