

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5882472号  
(P5882472)

(45) 発行日 平成28年3月9日 (2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日 (2016.2.12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 C
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06 F
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K
請求項の数 16 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-530165 (P2014-530165)	(73) 特許権者	512298708
(86) (22) 出願日	平成24年9月7日 (2012.9.7)		エスゲーエル カーボン ソシエタス ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2014-531710 (P2014-531710A)		SGL Carbon SE
(43) 公表日	平成26年11月27日 (2014.11.27)		ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン ゼー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/067536		ンラインシュトラッセ 8
(87) 国際公開番号	W02013/041393		Soehnleinstr. 8, D-
(87) 国際公開日	平成25年3月28日 (2013.3.28)		65201 Wiesbaden, Ge
審査請求日	平成26年3月18日 (2014.3.18)		rmany
(31) 優先権主張番号	102011083118.5		
(32) 優先日	平成23年9月21日 (2011.9.21)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 改善された導電率およびガス透過性を有するガス拡散層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素含有材料からなる基層と、微小多孔層とを含むガス拡散層を製造する方法であって、

i) 最大で  $200\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を持つカーボンブラックと、少なくとも  $200\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積を持ち、平均外径 ( $d_{50}$ ) が最大で  $25\text{ nm}$  であるカーボンナノチューブと、分散媒体とを含む混合物を、少なくとも  $1000\text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で、生成された分散物において、全カーボンナノチューブの少なくとも  $90\%$  の平均凝集体サイズが最大で  $25\text{ }\mu\text{m}$  となるように、分散させるステップと、

ii) 上記ステップ i) にて生成された分散物を、上記基層の少なくとも 1 つの側面の少なくとも 1 つの部分に塗布するステップと、

iii) 上記ステップ ii) にて塗布した上記分散物を乾燥させるステップと、を含むガス拡散層を製造する方法。

【請求項 2】

上記ステップ iii) における上記分散物を、 $40$  以上  $150$  以下の温度で乾燥させることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

さらに、iv) 上記ステップ iii) にて乾燥された上記ガス拡散層を、 $150$  を超える温度で焼結させるステップを含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法

## 【請求項 4】

上記ステップ i) において、平均外径 ( $d_{50}$ ) が 8 nm 以上 25 nm 以下であるカーボンナノチューブが用いられることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

上記ステップ i) において、BET 比表面積が  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きく  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であるカーボンナノチューブが用いられることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

上記ステップ i) にて用いられる混合物は、該混合物の炭素部分に対して、10 質量% 以上 50 質量% 以下であるカーボンナノチューブを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

上記ステップ i) において、BET 比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であるカーボンブラックが用いられることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

上記ステップ i) にて用いられる混合物は、分散媒体として水を含み、該分散媒体の量は、上記混合物の総量に対して、50 質量% 以上 98 質量% 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

上記ステップ ii) にて塗布された混合物は、

総量が 1 質量% 以上 15 質量% 以下である、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブであって、上記カーボンブラックは、BET 比表面積が最大で  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、上記カーボンナノチューブは、BET 比表面積が少なくとも  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ、平均外径 ( $d_{50}$ ) が最大で 25 nm であり、上記カーボンナノチューブの量は、上記混合物の炭素部分に対して、10 質量% 以上 50 質量% 以下であり、上記炭素部分の 100 質量% のうち、上記の残りがカーボンブラックである、上記カーボンブラックおよび上記カーボンナノチューブと、

50 質量% 以上 98 質量% 以下の、分散媒体としての水と、

0.1 質量% 以上 10 質量% 以下の、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレンと

、

0 質量% 以上 5 質量% 以下の、被膜形成剤としてのポリエチレングリコールと、

0 質量% 以上 5 質量% 以下の、粘度調整剤としてのヒドロキシプロピルセルロースと

、

からなることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

上記ステップ i) において、上記混合物は、少なくとも  $2000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で分散されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 11】

上記ステップ i) において、上記混合物は、生成された分散物において、全カーボンナノチューブの少なくとも 90% の平均凝集体サイズが、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  未満となるように、分散されることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 12】

上記ステップ ii) における分散は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ニーダ、ローラーミル、スタティックミキサ、超音波分散器、高い圧力、高い加速度および/または強い衝突により剪断力を与える装置、または、上述した装置を 2 つ以上の任意に組合せたものにおいて実施されることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 13】

100 N / cm<sup>2</sup> の圧縮時で、電気抵抗が、8 · cm<sup>2</sup> 未満であることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 14】

炭素含有材料からなる基層と、微小多孔層とを含むガス拡散層であって、

a) 上記微小多孔層は、50 質量%以上 99.9 質量%以下の、カーボンブラックとカーボンナノチューブとの総量からなり、100 質量%のうちの上記の残りが結合剤からなり、上記カーボンブラックは、BET 比表面積が最大で 200 m<sup>2</sup> / g であり、上記カーボンナノチューブの BET 比表面積が少なくとも 200 m<sup>2</sup> / g、かつ、平均外径 (d<sub>50</sub>) が最大で 25 nm であり、カーボンナノチューブの量が、微小多孔層の炭素部分に対して、10 質量%以上 50 質量%以下であり、

b) 上記ガス拡散層の電気抵抗は、100 N / cm<sup>2</sup> の圧縮時で、8 · cm<sup>2</sup> 未満であり、

c) 上記ガス拡散層のガーレーのガス透過率は、2 cm<sup>3</sup> / cm<sup>2</sup> / s より大きい、前記ガス拡散層。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載のガス拡散層を含むガス拡散電極であって、上記微小多孔層の上に触媒層が設けられている、ガス拡散電極。

## 【請求項 16】

燃料電池、電解槽、または電池、あるいは、高分子電解質膜燃料電池、直接メタノール燃料電池、空気亜鉛電池、またはリチウム硫黄電池に使用するための、請求項 14 に記載のガス拡散層、または、請求項 15 に記載のガス拡散電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガス拡散層、該ガス拡散層の製造方法、該ガス拡散層の使用、ガス拡散電極、および該ガス拡散電極の使用に関する。

## 【0002】

このようなガス拡散層およびガス拡散電極は、様々な使用、特に、燃料電池、電解槽、および電池において用いられる。燃料電池は電気化学電池であり、その電気化学電池は、例えば、内燃機関のための代用品としての、自動車のための動力源として提案されていた。燃料電池を稼働させると、燃料、例えば水素またはメタノールが、酸化剤、通常は、空気を用いて、触媒において電気化学的に変換される。詳しく言うと、燃料が水素である場合は、水に変換され、燃料がメタノールである場合は、水および二酸化炭素に変換される。そのために、高分子電解質型燃料電池 (PEM 燃料電池) は、膜電極接合体 (MEA) を含み、当該膜電極接合体は、プロトン透過させる、電気伝導性がない、薄くて硬い高分子電解質膜で構成される。ここで、上記膜の片側においてアノード触媒、該膜の反対側においてカソード触媒が設けられる。PEM 燃料電池を稼働させると、カソードにおいて酸素と反応して水を生成するプロトンおよび電子が、アノードにおいて燃料から遊離する。プロトンがアノードから高分子電解質膜を通してカソードに移動させられる間、電子は、外部の電気回路を経由してアノードからカソードに移る。アノードとカソードとの間に発生する電圧は、例えば、電動機を動かすために用いられ得る。

## 【0003】

燃料電池において、効率的でとりわけ均一なガス移動を保証するために、すなわち、反応ガスである水素のアノードへの効率的かつ均一な移動、および、反応ガスである酸素のカソードへの効率的かつ均一な移動を保証するために、MEA の 2 つの対向する側面において、通常、それぞれ 1 つの多孔ガス拡散媒体、より詳しくいうと、ガス拡散層 (GDL) が設けられている。上記各ガス拡散層は、上記 MEA の対向する側面において、バイポーラプレートと接触する。該バイポーラプレートは、上記燃料電池を、隣接する燃料電池から遮断する。反応ガスの効率的かつ均一な電極への移動を保証することとは別に、ガス

拡散層は、燃料電池において発生する生成物である水が燃料電池から搬出されることも保証しなければならない。さらに、ガス拡散層は、集電器および電気の導体として機能する。これにより、アノードにおいて発生した電子を、該電子に対応するバイポーラプレートに輸送し、該バイポーラプレートを経由して燃料電池の外へ搬出すること、および、燃料電池の反対の側面に備えられているバイポーラプレートを経由して、上記電子をカソードに供給することが可能となる。上記機能を果たすために、ガス拡散層は、できるだけ高い導電率および高いガス透過性を有していなければならない。

#### 【 0 0 0 4 】

このようなガス拡散層は、通常、多孔カーボンファイバー紙またはカーボンファイバーフリースから構成されている。燃料電池の稼働時、ガス拡散層内のガス移動を遮る水でガス拡散層の細孔が満たされるのを阻止するために、通常、少なくともMEAに向いているガス拡散層側面は、疎水性を有するように形成されている。該疎水性は、例えば、上記側面を、疎水性物質を用いて被覆すること、または、ガス拡散層に疎水性物質を浸透させることにより実現される。そのうえ、カーボンファイバー紙またはカーボンファイバーフリースの、MEAに向いた側面において、従来は、微小多孔層(MPL)が備えられる。該微小多孔層は、燃料電池内の水の輸送を行いやすくし、ガス拡散層を、隣接する触媒層に電気によって連結させ、これによって、ガス拡散層の能率および寿命だけではなく、燃料電池の能率および寿命をも高める。このような微小多孔層は、通常、カーボンブラックと疎水性ポリマー(例えば、ポリテトラフルオロエチレン)との混合物からなる。これにより、カーボンブラックが導電率を生じさせ、疎水性ポリマーが、ガス拡散層における水の充満を阻止する。通常、このような微小多孔層は以下のように生成される。すなわち、カーボンブラック、疎水性ポリマー、および水を分散媒体として含む分散物が、カーボンファイバー紙またはカーボンファイバーフリースからなる基層に塗布され、次に、上記分散媒体を取り除くために乾燥されることにより生成される。微小多孔層の特性を向上させるために、カーボンブラックと疎水性ポリマーとからなる混合物にカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバーを加えることは既に提案された。微小多孔層の機能を果たすために、微小多孔層は、できるだけ高い導電率および高いガス透過性を有していなければならない。

#### 【 0 0 0 5 】

しかし、従来、公知のガス拡散層および、特に、該ガス拡散層の微小多孔層には、導電率およびガス透過性に関して向上が必要である。この2つの特性を同時に向上させることは困難である。なぜなら、上述のような層のガス透過性と導電率との間には相関関係がなく、まさにその反対の関係にあり、例えば、多孔性を高めることによってガス透過性が向上すると、通常、導電率が減少し、逆に、導電率を高めると、通常、ガス透過性が減少するためである。自動車における動力源として用いるためには、従来の燃料電池が達成している $1.5 \text{ A/cm}^2$ の電流密度を、 $2 \text{ A/cm}^2$ を超える値にまで高めなければならない。同時に、燃料電池のコストを許容できる程度にまで減らすために、高価な触媒材料(従来はプラチナ)を用いた触媒層の量を減らさなければならない。しかし、特に高い電流密度の場合、燃料電池の能率は、その燃料電池の電気抵抗と、触媒層に向けての反応ガスの大量輸送とにより限定される。それゆえに、電流密度の必要な増加および触媒量の減少は、ガス拡散層の導電率とガス透過性との両方を高めることによってのみ達成できる。

#### 【 0 0 0 6 】

それゆえに、本発明の課題は、高められた導電率と同時に高められたガス透過性を有することを特徴とするガス拡散層を提供することである。

#### 【 0 0 0 7 】

本発明によればその課題は、炭素含有材料からなる基層と微小多孔層とを含むガス拡散層により解決され、該ガス拡散層は、以下のステップを含む方法によって得られ、当該方法は、

i) 最大で $200 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を持つカーボンブラックと、少なくとも $200 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を持ち、平均外径( $d_{50}$ )が最大で $25 \text{ nm}$ であるカーボ

10

20

30

40

50

ンナノチューブと、分散媒体とを含む混合物を、少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で、および/または、生成された分散物において、全カーボンナノチューブの少なくとも90%の平均凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように、分散させるステップと、  
ii) 上記ステップ i) にて生成された分散物を、上記基層の少なくとも1つの側面の少なくとも1つの部分に塗布するステップと、  
iii) 微小多孔層を形成しながら、少なくとも部分的に上記分散媒体を取り除くために、上記ステップ ii) にて塗布した上記分散物を乾燥させるステップとを含む。

【0008】

上記の解決方法は、以下の予期し得ない見識に基づく。まず第1に、特定のカーボンブラック、すなわち、比較的小さい特定の比表面積を持つカーボンブラックを使用することと、第2に、特定のカーボンナノチューブ、すなわち、比較的大きい特定の比表面積および比較的小さい平均外径を持つカーボンナノチューブを使用することと、第3に、微小多孔層の生成のために用いられる、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび分散媒体を含む分散物の比較的高い均質化度との組み合わせにより、微小多孔層を含むガス拡散層が得られるという見識である。当該ガス拡散層は、従来公知のガス拡散層に比べて、導電率が高められているだけではなく、特に、ガス透過性が向上させられていることを特徴とする。ここで、上述した3つの解決手段は、驚くことに、共に相乗的に作用する。本発明によれば、カーボンブラックと、カーボンナノチューブと、分散媒体とを含む混合物が、少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で、および/または、生成された分散物において全カーボンナノチューブの少なくとも90%の平均凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように、分散されること、すなわち、ある意味でカーボンブラックおよびカーボンナノチューブの並列分散が行われることが重要である。そのことは、驚くことに、同じ原料を用いて行われている以下の比較対象の方法と比べて、微小多孔層を含む、より高い導電率およびより高いガス透過性を有するガス拡散層を生じさせる。当該比較対象の方法では、上述した並列分散の代わりに、第1に、分散媒体内のカーボンブラックの分散物と、第2に、分散媒体内のカーボンナノチューブの分散物とが、互いに分離して生成される。その後、上記2つの分散物が、均質化されず、すなわち、高い剪断力を用いずに混合される。または、まず、分散媒体内にカーボンナノチューブの分散物が生成され、続けて、該分散物に、カーボンブラックが、さらなる均質化をされることなく、すなわち、高い剪断力を用いずに加えられる。上記のことは、一つの理論に結び付けられるべきではなく、以下のことにも起因して成り立つ。すなわち、充分高い剪断速度で行われた、カーボンブラックとカーボンナノチューブのとの並列分散により、カーボンブラックとカーボンナノチューブとの最適な混合が達成されることだけではなく、微小多孔層内に、特にガス透過性を高める多孔性および向上された導電率に関して、一つ一つのカーボンナノチューブが互いに最適に配置されることと、一つ一つのカーボンナノチューブと一つ一つのブラックカーボン粒子との間が最適に配置されることと、一つ一つのカーボンナノチューブ凝集体の大きさが最適な大きさであることに起因して成り立つと考えられている。特定のカーボンブラック、特定のカーボンナノチューブ、および並列分散の組合せにより、その結果総合的に、微小多孔層内に単独の粒子の卓越した境界面構造が得られる。上記境界面構造によって、ガス拡散層の導電率が向上すると同時に、ガス透過性が向上する。特に、並列分散は、かなり大量のカーボンナノチューブを、分散物に組み入れることを可能にし、それによって、微小多孔層に組み入れることをも可能にする。これに対して、分離された各分散物を利用して生成される方法、すなわち、上述した並列分散の代わりに、分散媒体内のカーボンブラックの第1の分散物と、分散媒体内のカーボンナノチューブの第2の分散物とが互いに分離されて生成された後、当該2つの分散物が、互いに均質化されずに混合される該方法では、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブの量の増加を伴った、分散物内の激しい粘性層化が原因で、カーボンナノチューブの、相当する量が制限される。上述した好ましい特性のため、本発明のガス拡散層は、 $1.5 \text{ A/cm}^2$  を超える、特に  $1.6 \text{ A/cm}^2$  を超える高い電流密度で稼働する燃料電池に用いることに特に適合する。

10

20

30

40

50

## 【0009】

パラメータの通常の見義と一致して、本発明によるカーボンナノチューブの平均外径 ( $d_{50}$ ) は、存在するカーボンナノチューブの50%がそれを下回るような外径値であると理解される。すなわち、存在するすべてのカーボンナノチューブの50%が、上記  $d_{50}$  の値より小さい外径を有する。カーボンナノチューブの平均外径の測定は、透過電子顕微鏡法 (TEM) により行われる。その際、異なるサンプル領域の少なくとも3つのTEM画像が撮影されて評価される。ここで、各TEM画像では、カーボンナノチューブの少なくとも10本の外径が測定され、上記3つのTEM画像の場合、合計で少なくとも50本のカーボンナノチューブの外径が測定される。このように測定された個別の値に基づいてサイズ分布は決定され、そのサイズ分布に基づいて平均外径は計算される。

10

## 【0010】

なお、本発明では、カーボンナノチューブの平均凝集サイズは、Quantachrome GmbH社製Akustik-Spektrometer (Acoustic-Spectrometer) DT-1201を用いて、1 MHz から 100 MHz までの周波数帯域に亘って測定される。

## 【0011】

カーボンナノチューブおよびカーボンブラックのBET比表面積を測定するために、本発明によれば、DIN ISO 9277:2003-05により規定されている方法が採用される。

## 【0012】

剪断速度の測定はDIN 1342-1に準拠して実施される。

20

## 【0013】

本発明の意図するところでは、カーボンナノチューブは、当該分野においてその概念通常の見義と一致して、炭素からなる管形状の形成物として理解される。該管形状の形成物は、外径が1000 nmより小さい。上記炭素は、原則として、アモルファスまたは結晶性の炭素であってもよく、ここでは、結晶性の炭素が好ましい。特に好ましくは、カーボンナノチューブの炭素の結晶度の高さは、加熱率が10であって、周囲のガスが空気である場合に熱質量分析 (TGA) を行う際、サンプルの少なくとも90質量%が、550の温度、好ましくは570の温度でもまだ固体の状態を保てるように、カーボンナノチューブの高い耐酸化性が維持される、高さである。極めて好ましくは、カーボンナノチューブの上記耐酸化性の高さは、TGAを行う際、サンプルの少なくとも50質量%が、615の温度でまだ固体の状態を保てるような高さである。

30

## 【0014】

基本的には、当該カーボンナノチューブは、閉塞または開通している、管形状の形成物であり得る。該管形状の形成物は、閉塞しているか、開通しているかにかかわらず、充てんされていなくても、ガスまたは金属により充てんされていてもよい。

## 【0015】

本発明によれば、本発明のガス拡散層の微小多孔層を生成するために使用したカーボンナノチューブは、平均外径 ( $d_{50}$ ) が最大で25 nmである。導電率に関して特に好ましい成果は、カーボンナノチューブの平均外径 ( $d_{50}$ ) が、8 nm以上25 nm以下、好ましくは10 nm以上20 nm未満、特に好ましくは12 nm以上18 nm以下、極めて特に好ましくは約15 nmである場合に得られる。

40

## 【0016】

本発明の概念の発展形態によれば、上記方法のステップi) では、BET比表面積が、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きく  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、好ましくは  $210 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、特に好ましくは  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である、カーボンナノチューブが用いられる。微小多孔層内にこのようなカーボンナノチューブを含むガス拡散層は、とりわけ高い導電率を有する。

## 【0017】

基本的に、本発明の範囲では、単層および/または多層のカーボンナノチューブが用いられ得る。しかし、本発明の範囲では、上記方法のステップi) にて、多層カーボンナノ

50

チューブ、特に好ましくは、それぞれ5層以上12層以下の層を含むカーボンナノチューブを用いることが有利であるということが明らかになった。層数の測定はTEMにより行われる。その測定では、サンプルの異なる領域の少なくとも3つのTEM画像が撮影されて評価される。ここで、各TEM画像では、少なくとも10本のカーボンナノチューブの層数が測定され、上記3つのTEM画像の場合、合計で少なくとも50本のカーボンナノチューブの層数が測定される。このように測定された個別の値に基づいてサイズ分布が決定され、該サイズ分布に基づいて平均層数は計算される。

#### 【0018】

原則として本発明は、ガス拡散層内の微小多孔層に含まれているカーボンナノチューブの長さに関して限定されていない。しかし、高い導電率に関して好ましい成果は、特に、微小多孔層のカーボンナノチューブの平均の長さが、最大で20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下である場合に、または、平均の長さが最大で20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下であるカーボンナノチューブが、上記方法のステップi)にて用いられている場合に得られる。本発明によれば、平均の長さとは、存在するカーボンナノチューブの50%がそれを下回るような長さの値であると理解される。すなわち、存在するすべてのカーボンナノチューブの50%が、上述した平均の長さより短い長さを有する。

#### 【0019】

本発明のさらなる好ましい一実施形態によれば、上記方法のステップi)では、混合物が分散される。上記混合物は、該混合物の炭素部分に対して、すなわち、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、および、場合によって、さらに含まれている炭素、の総量に対して10質量%以上50質量%以下、好ましくは20質量%以上40質量%以下、特に好ましくは25質量%以上35質量%以下、および、極めて特に好ましくは約30質量%であるカーボンナノチューブを含む。これにより、許容できるコストであっても、極めて高い導電率を達成することができる。

#### 【0020】

本発明によれば、本発明のガス拡散層の微小多孔層を生成するために用いられるカーボンブラック粒子は、BET比表面積が、最大で200 $\text{m}^2/\text{g}$ である。高い導電率に関して好ましい成果は、特に、BET比表面積が、20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上100 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは40 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上80 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるカーボンブラック粒子が用いられている場合に得られる。

#### 【0021】

本発明の概念の発展形態では、上記方法のステップi)にて、平均粒径( $d_{50}$ )が30nm以上100nm以下であるカーボンブラックが用いられることが提案される。

#### 【0022】

好ましくは、上記方法のステップi)にて用いられる混合物は該混合物の炭素部分に対して50質量%以上90質量%以下、好ましくは60質量%以上80質量%以下、特に好ましくは65質量%以上75質量%以下のカーボンブラックを含む。ここで、特に極めて好ましくは、上記方法のステップi)にて用いられる混合物が、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブの他に別の炭素を含んでいないことである。すなわち、上記混合物は該混合物の炭素部分に対して50質量%以上90質量%以下のカーボンブラックと、10質量%以上50質量%以下のカーボンナノチューブとからなり、好ましくは、60質量%以上80質量%以下のカーボンブラックと、20質量%以上40質量%以下のカーボンナノチューブとからなり、特に好ましくは65質量%以上75質量%以下のカーボンブラックと、25質量%以上35質量%以下のカーボンナノチューブとからなる。

#### 【0023】

本発明のさらなる好ましい一実施形態によれば、上記方法のステップi)では、混合物が分散される。上記混合物において、カーボンブラックとカーボンナノチューブとの量の合計が、該混合物の総量に対して、1質量%以上15質量%以下、好ましくは2質量%以上12質量%以下、特に好ましくは4質量%以上8質量%以下である。上記で説明されているように、上記方法のステップi)にて用いられる混合物は、カーボンブラックおよび

カーボンナノチューブの他に別の炭素を含まず、これにより、特に好ましくは、上記混合物の炭素部分は、該混合物の総量に対して、好ましくは1質量%以上15質量%以下、特に好ましくは2質量%以上12質量%以下、極めて特に好ましくは4質量%以上8質量%以下である。

【0024】

基本的に、分散媒体として、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブの分散に適合する、すべての流動的な液体を用いることができる。ここで、当該液体は、カーボンブラックもカーボンナノチューブも、溶解および/または分解しない液体である。上記液体としては一例に過ぎないが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールなどのアルコールおよび類似のアルコール、水、または、水とアルコールとの混合物などが挙げられる。ここで、水は分散媒体として特に好ましい。

10

【0025】

原則として本発明は、上記方法のステップi)にて用いられる分散媒体の量に関して限定されていない。特に好ましい成果は、上記方法のステップi)にて用いられる分散媒体、特に、水の量が、混合物の総量に対して、50質量%以上98質量%以下、好ましくは85質量%以上95質量%以下、特に好ましくは87質量%以上94質量%以下、極めて特に好ましくは約89質量%である場合に得られる。

【0026】

本発明のガス拡散層の微小多孔層を疎水性があるように形成するために、特に、例えばPEM燃料電池において本発明のガス拡散層を用いる場合に上記微小多孔層に水が充満することを確実に阻止するために、本発明の概念の発展形態では、上記方法のステップii)にて基層に塗布されている混合物が、さらに結合剤を含むことが提案される。その場合、上記結合剤は、上記方法のステップi)(すなわち、切断速度がかかる前)において用いられていた混合物に含まれているか、または、上記結合剤は、ステップi)において分散された混合物(すなわち、分散後つまり、切断速度がかかった後の混合物)に対して、上記方法のステップii)が実施されるよりも前に加えられる。基本的に、結合剤としては、カーボンブラックとカーボンナノチューブとに対して親和性がある、すべての疎水性物質を用いることができる。好ましい成果は、例えば、フルオロポリマーおよび、特に、ペルフルオロポリマーで得られる。極めて特に好ましくは、結合剤として、ポリテトラフルオロエチレンが用いられる。

20

30

【0027】

基本的に、本発明は、上記方法のステップi)にて用いられる結合剤の量に関して限定されない。特に好ましい成果は、上記方法のステップi)にて用いられる結合剤、特に、ポリテトラフルオロエチレンの量が、混合物の総量に対して、0.1質量%以上10質量%以下、好ましくは0.5質量%以上5質量%以下、特に好ましくは1質量%以上3.5質量%以下、極めて特に好ましくは約1.3質量%である場合に得られる。

【0028】

カーボンブラック、カーボンナノチューブ、分散媒体、および任意の結合剤に加えて、上記方法のステップii)にて基層に塗布される混合物は、1つまたは複数の被膜形成剤を含んでいてもよい。そのために、上記方法の上記ステップにて用いられる混合物、すなわち、切断速度がかかる前の混合物は、1つまたは複数の被膜形成剤を含んでいてもよい。あるいは、既に分散された混合物(すなわち、分散後つまり、切断速度がかかった後の混合物)に対して、上記方法のステップii)が実施されるよりも前に、1つまたは複数の被膜形成剤が加えられていてもよい。被膜形成剤として、特に、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール400が適している。

40

【0029】

上記被膜形成剤に加えて、あるいは、代えて、上記方法のステップii)にて基層に塗布されている混合物は、1つまたは複数の粘度調整剤を含んでもよい。すなわち、上記方法のステップi)にて用いられる混合物に、1つまたは複数の粘度調整剤が含まれていて

50



もよいし、または、既に分散された混合物に、上記方法のステップ i i ) が実施されるよりも前に、1つまたは複数の粘度調整剤が加えられてもよい。粘度調整剤としては、特に、多糖類および、好ましくは、セルロースまたはセルロース誘導体が適している。これに関して特に好ましい成果は、上記方法のステップ i i ) にて基層に塗布されている混合物が、粘度調整剤として、ヒドロキシプロピルセルロースを含む場合に得られる。

#### 【0030】

本発明の好ましい一実施形態によれば、上記方法のステップ i i ) にて塗布された混合物は、：

総量が1質量%以上15質量%以下である、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブであって、ここで、上記カーボンブラックは、BET比表面積が最大で $200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、上記カーボンナノチューブは、BET比表面積が少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ、平均外径( $d_{50}$ )が最大で25nmであり、上記カーボンナノチューブの量は、上記混合物の炭素部分に対して、10質量%以上50質量%以下であり、上記炭素部分の100質量%のうち、上記の残りがカーボンブラックである、上記カーボンブラックおよび上記カーボンナノチューブと、

50質量%以上98質量%以下の分散媒体と、

0.1質量%以上10質量%以下の結合剤と、

0質量%以上5質量%以下の被膜形成剤と、

0質量%以上5質量%以下の、粘度調整剤としてのヒドロキシプロピルセルロースとからなる。

#### 【0031】

特に好ましくは、上記方法のステップ i i ) にて塗布される混合物は、：

総量が1質量%以上12質量%以下である、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブであって、ここで、上記カーボンブラックは、BET比表面積が最大で $200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、上記カーボンナノチューブは、BET比表面積が少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ、平均外径( $d_{50}$ )が最大で25nmであり、上記カーボンナノチューブの量は、上記混合物の炭素部分に対して、20質量%以上40質量%以下であり、上記炭素部分の100質量%のうち、上記の残りがカーボンブラックである、上記カーボンブラックおよび上記カーボンナノチューブと、

85質量%以上95質量%以下の分散媒体と、

0.5質量%以上5質量%以下の結合剤と、

1質量%以上4質量%以下の被膜形成剤と、

0.5質量%以上2.5質量%以下の、粘度調整剤としてのヒドロキシプロピルセルロースとからなる。

#### 【0032】

極めて特に好ましくは、上記方法のステップ i i ) にて塗布される混合物は、：

総量が4質量%以上8質量%以下である、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブであって、ここで、上記カーボンブラックは、BET比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、上記カーボンナノチューブは、BET比表面積が $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ、平均外径( $d_{50}$ )が10nm以上20nm未満であり、上記カーボンナノチューブの量は、上記混合物の炭素部分に対して、25質量%以上35質量%以下であり、上記炭素部分の100質量%のうち、上記の残りがカーボンブラックである、上記カーボンブラックおよび上記カーボンナノチューブと、

87質量%以上94質量%以下の、分散媒体としての水と、

1質量%以上3質量%以下の、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレンと、

1質量%以上4質量%以下の、被膜形成剤としてのポリエチレングリコールと、

0.5質量%以上2質量%以下の、粘度調整剤としてのヒドロキシプロピルセルロースとからなる。

#### 【0033】

3つの上述した混合物における各成分の合計は、勿論、それぞれ100質量%である。

## 【 0 0 3 4 】

以上に詳細に説明されたように、本発明の基本的特徴は、本発明のガス拡散層が、以下の方法により得られることである。当該方法では、微小多孔層が、炭素含有材料からなる基層の上に、カーボンブラックと、カーボンナノチューブと、分散媒体とを含む混合物の塗布および乾燥により形成される。該混合物は、上記塗布の前に、少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で分散される。および/または、当該混合物は、生成された分散物において、全カーボンナノチューブの少なくとも90%の平均凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように分散される。カーボンブラックおよびカーボンナノチューブのこのような並列分散により、驚くことに、同じ原料を用いて行われている以下の比較対象の方法と比べて、微小多孔層を含む、より高い導電率およびより高いガス透過性を有するガス拡散層が得られる。当該比較対象の方法では、並列分散の代わりに、第1に、分散媒体内のカーボンブラックの分散物と、第2に、分散媒体内のカーボンナノチューブの分散物とが、互いに分離して生成される。その後、上記2つの分散物が、均質化されずにすなわち、高い剪断力を用いずに混合される。または、まず、分散媒体内にカーボンナノチューブの分散物が生成され、続けて、該分散物に、カーボンブラックが、さらなる均質化をされることなくすなわち、より高い剪断力を用いずに加えられる。特に好ましい成果は、上記方法のステップ i) にて、上記混合物が、少なくとも  $2000 \text{ 秒}^{-1}$ 、好ましくは少なくとも  $5000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で分散される場合に、得られる。

10

## 【 0 0 3 5 】

同様に好ましくは、上記方法のステップ i) にて、上記混合物は、生成された分散物において、当該混合物に含まれている全カーボンナノチューブの少なくとも90%の平均凝集体サイズが、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  未満、好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  未満となるように、分散される。特に好ましくは、上記方法のステップ i) にて、上記混合物は、生成された分散物において、当該混合物に含まれている全カーボンナノチューブの少なくとも95%の平均凝集体サイズが、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  未満、好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  未満となるように、分散される。極めて特に好ましくは、上記方法のステップ i) にて、上記混合物は、生成された分散物において、当該混合物に含まれているカーボンナノチューブのすべての平均凝集体サイズが、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  未満、好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  未満となるように、分散される。

20

## 【 0 0 3 6 】

上述した混合物を、少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で、および/または、生成された分散物において全カーボンナノチューブの少なくとも90%の凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように、分散させることに適した装置は、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ニーダ、ローラーミル、スタティックミキサ、超音波分散器、高い圧力、高い加速度および/または強い衝突により剪断力を与える装置、および上述した装置を2つ以上組合せたものである。

30

## 【 0 0 3 7 】

ここで、上記方法のステップ i) にて用いられる混合物、すなわち、分散された混合物は、さまざまな方法で生成され得る。一方では、最初にカーボンナノチューブが、分散媒体において、例えば、少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度をかけられて分散された後、その分散物にカーボンブラックが加えられ、このようにして得られた混合物が少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で分散される、および/または、生成された分散物において全カーボンナノチューブの少なくとも90%の凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように分散される。あるいは、最初にカーボンナノチューブが、わずかの剪断速度もかけられずに分散媒体に混入された後、その混合物にカーボンブラックが加えられ、このようにして得られた混合物が少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で分散されてもよいし、および/または、生成された分散物において全カーボンナノチューブの少なくとも90%の凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように分散されてもよい。あるいは、最初にカーボンブラックが、わずかの剪断速度もかけられずに分散媒体に混入された後、その混合物にカーボンナノチューブが加えられ、このようにして得られた混合物が少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$

40

50

の剪断速度で分散されてもよいし、および／または、生成された分散物において全カーボンナノチューブの少なくとも90%の凝集体サイズが最大で25 $\mu$ mとなるように分散されてもよい。上述した各添加物、すなわち、結合剤、被膜形成剤、および／または粘度調整剤は、既に分散された混合物または該混合物の個々の成分に、分散前に既に加えられてもよい。

#### 【0038】

上記方法のステップi i)において、上記方法のステップi)にて生成された分散物は、当業者に公知のあらゆる方法によって基層に塗布されてもよい。該方法に関連して、例えば、スプレーイング、水浸、塗付、ロール、ブラッシング、またはスクリーン印刷などが挙げられるが、これらは単なる一例に過ぎない。

10

#### 【0039】

上記方法のステップi i i)にて実施される乾燥処理により、上記分散物は基層表面に付着させられるとともに、その分散媒体は少なくとも部分的に取り除かれる。好ましくは、上記方法のステップi i i)における乾燥処理は、40 以上150 以下、特に好ましくは50 以上130 以下、極めて特に好ましくは60 以上100 以下、そして、最も好ましくは、70 以上90 以下、例えば80 の温度で実施される。その際、乾燥は、分散媒体が充分に取り除かれるまで実施される。すなわち、好ましくは5分以上2時間以下、特に好ましくは10分以上30分以下の間実施される。

#### 【0040】

本発明の概念の発展形態では、次に続くステップi v)にて、乾燥させたガス拡散層を焼結させることが提案される。ここで、上記焼結は、好ましくは、150 を超える温度で1分以上60分以下の間実施される。ここで、とりわけ好ましい成果は、上記焼結が、200 以上500 以下の温度で2分以上30分以下の間実施される場合、特に、325 以上375 以下の温度で、例えば、約350 で、5分以上20分以下の間、例えば、10分間実施される場合に、得られる。

20

#### 【0041】

上記焼結では、分散された混合物に含まれている添加物、例えば、被膜形成剤、特にポリエチレングリコール、および粘度調整剤、特にヒドロキシプロピルセルロース、が少なくともほぼ完全に分解され、それにより、焼結後には、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、および任意の結合剤を含む微小多孔層が残る。本発明の好ましい一実施形態によれば、本発明のガス拡散層の、乾燥および場合によって焼結された微小多孔層のうち、50質量%以上99.9質量%以下が、上述したBET比表面積を有するカーボンブラックと、上述したBET比表面積および上述した平均外径を有するカーボンナノチューブとの合計であり、100質量%のうちの上記の残りが結合剤である。ここで、カーボンナノチューブの量は、微小多孔層の炭素部分に対して、10質量%以上50質量%以下である。特に好ましくは、本発明のガス拡散層の乾燥および、場合によって焼結された微小多孔層は、70質量%以上99質量%以下が、上述したBET比表面積を有するカーボンブラックと、上述したBET比表面積および上述した平均外径を有するカーボンナノチューブとの合計であり、100質量%のうちの上記の残りが結合剤であり、ここで、カーボンナノチューブの量は、微小多孔層の炭素部分に対して20質量%以上40質量%以下である。極めて特に好ましくは、本発明のガス拡散層の乾燥および、場合によって焼結された微小多孔層は、75質量%以上95質量%以下、最も好ましくは77質量%以上90質量%以下が、上述したBET比表面積を有するカーボンブラックと、上述したBET比表面積および上述した平均外径を有するカーボンナノチューブとの合計であり、100質量%のうちの上記残りが結合剤であり、ここで、カーボンナノチューブの量は、微小多孔層の炭素部分に対して25質量%以上35質量%以下である。

30

40

#### 【0042】

本発明の概念の発展形態による提案によれば、本発明のガス拡散層の乾燥および、場合によって焼結された微小多孔層の、DIN 66133による水銀ポロシメータを使用して測定された多孔度は、30%以上50%以下、好ましくは35%以上45%以下である

50

。

## 【0043】

さらに好ましいことに、本発明のガス拡散層の乾燥および、場合によって焼結された微小多孔層の平均孔径 ( $d_{50}$ ) は、 $0.05 \mu\text{m}$  以上  $1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは、 $0.25 \mu\text{m}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下である。

## 【0044】

炭素含有材料からなる基層として、従来ガス拡散層の基層として用いられている、あらゆる多孔性の炭素含有材料を採用することができる。それに関しては、基層が、カーボンファイバーフリースと、カーボンファイバー紙と、カーボンファイバー織物と、およびそれらの任意の混合物とからなる群より選択される場合に、特に、好ましい成果が得られる

10

。

## 【0045】

本発明のさらなる好ましい一実施形態によれば、上記基層は、該基層が疎水性を有するように形成されるために、少なくとも部分的に疎水性物質で被覆されているか、または、好ましくは疎水性物質を浸透させている。ここで、疎水性物質としては、特に、フルオロポリマー、特に好ましくは、ペルフルオロポリマー、例えば、特にポリテトラフルオロエチレンなどが適している。特に好ましい成果は、例として、上記基層、例えば、カーボンファイバーフリースに、ポリテトラフルオロエチレンが 例 えば、5 質量%の量で 浸透している場合に得られる。

## 【0046】

20

本発明の概念の発展形態により提案によれば、ガス拡散層の電気抵抗は、 $100 \text{ N} / \text{cm}^2$  の圧縮時で、 $8 \cdot \text{cm}^2$  未満、好ましくは  $7 \cdot \text{cm}^2$  未満、特に好ましくは  $6 \cdot \text{cm}^2$  未満である。

## 【0047】

さらに、好ましくは、ガス拡散層の、DIN ISO 5636 / 5、ASTM D - 726 - 58 により測定されたガーレーのガス透過率は、 $2 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  より大きく、好ましくは  $3 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  より大きく、特に好ましくは  $4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  より大きい。

## 【0048】

本発明のさらなる主題は、炭素含有材料からなる基層および微小多孔層を含むガス拡散層であり、ここで、

30

a) 上記微小多孔層は、50 質量%以上 99.9 質量%以下、好ましくは 70 質量%以上 99 質量%以下、特に好ましくは 75 質量%以上 95 質量%以下、および、極めて特に好ましくは 77 質量%以上 90 質量%以下の、カーボンブラックとカーボンナノチューブとの合計からなり、100 質量%のうちの上記の残りが結合剤からなり、ここで、上記カーボンブラックは、BET 比表面積が最大で  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、上記カーボンナノチューブの BET 比表面積が少なくとも  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、かつ、平均外径 ( $d_{50}$ ) が最大で  $25 \text{ nm}$  であり、カーボンナノチューブの量が、微小多孔層の炭素部分に対して、10 質量%以上 50 質量%以下、好ましくは 20 質量%以上 40 質量%以下、および、特に好ましくは 25 質量%以上 35 質量%以下であり、

40

b) 上記ガス拡散層の電気抵抗は、 $100 \text{ N} / \text{cm}^2$  の圧縮時で、 $8 \cdot \text{cm}^2$  未満であり、

c) 上記ガス拡散層のガーレーのガス透過率は、 $2 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  より大きい。

## 【0049】

好ましくは、上記ガス拡散層の上記電気抵抗は、 $100 \text{ N} / \text{cm}^2$  の圧縮時で、 $7 \cdot \text{cm}^2$  未満、特に好ましくは  $6 \cdot \text{cm}^2$  未満である。

## 【0050】

さらに好ましくは、上記ガス拡散層の上記ガーレーのガス透過率は、 $3 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  より大きく、特に好ましくは  $4 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  より大きい。

## 【0051】

50

さらに好ましくは、上記結合剤はポリテトラフルオロエチレンである。

【0052】

さらに、本発明は、以上で説明されたガス拡散層を含むガス拡散電極に関し、ここで、上記微小多孔層の上に触媒層が設けられている。該触媒層は、例えば金属層、特に貴金属層、例えば、プラチナ層であってもよく、あるいは、上記触媒層は、担体、例えば炭素粒子の上に保持されている金属粒子、特に貴金属粒子、例えばプラチナ粒子からなっているもよい。

【0053】

本発明のさらなる主題は、以上で説明されたガス拡散層の製造方法であって、該製造方法は、

i) 最大で  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 比表面積を持つカーボンブラックと、少なくとも  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 比表面積を持ち、平均外径 ( $d_{50}$ ) が最大で  $25 \text{ nm}$  であるカーボンナノチューブと、分散媒体とを含む混合物を、少なくとも  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で、および/または、生成された分散物において全カーボンナノチューブの少なくとも  $90\%$  の平均凝集体サイズが最大で  $25 \mu\text{m}$  となるように、分散させるステップと、

ii) 上記ステップ i) にて生成された分散物を、上記基層の少なくとも1つの側面の少なくとも1つの部分に塗布するステップと、

iii) 上記ステップ ii) にて塗布した上記分散物を、 $40$  以上  $150$  以下の温度で乾燥させるステップと、

iv) 場合によって、乾燥された上記ガス拡散層を、 $150$  を超える温度で焼結させるステップとを含む。

【0054】

さらに、本発明は、以上で説明された上記ガス拡散層、または、以上で説明された上記ガス拡散電極の、燃料電池、電解槽、または電池、好ましくは、高分子電解質膜燃料電池、直接メタノール燃料電池、空気亜鉛電池、またはリチウム硫黄電池における使用に関する。

【0055】

以下に、本発明は、純粹に例示として、本発明を説明する実施例に基づいて説明される。しかし、本発明は、当該実施例に限定されない。

【0056】

実施例

BET 比表面積が  $263 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、平均外径 ( $d_{50}$ ) が  $15 \text{ nm}$  であるカーボンナノチューブの  $10 \text{ g}$  と、BET 比表面積が  $62 \text{ m}^2 / \text{g}$  (Timcal Graphite & Carbon's, USA 社製 Super P) であるカーボンブラックの  $30 \text{ g}$  とを、 $10$  分間  $5000 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度で  $490 \text{ g}$  の水の中に分散した。このようにして生成された分散物内に存在する全カーボンナノチューブの約  $90\%$  は、平均凝集体サイズが最大で  $20 \mu\text{m}$  であった。上記分散物 ( $530 \text{ g}$ ) を、さらに  $150 \text{ g}$  の水、 $20 \text{ g}$  のポリエチレングリコール  $400$ 、 $9 \text{ g}$  のヒドロキシプロピルセルロース、および、ポリテトラフルオロエチレン部分が  $59$  質量%である  $16 \text{ g}$  のポリテトラフルオロエチレン分散物 (3M 社製 Dyneon T5050) と混合し、プロペラ型攪拌機を用いて、 $15$  分間、 $200 \text{ UPM}$  未満の回転数で均質化した。

【0057】

このように生成された上記分散物は、研究室用スクイージで、ポリテトラフルオロエチレンが  $5$  質量%で浸透しているカーボンファイバー紙 (SGL Carbon GmbH 社製 Sigracet GD L 25BA) の上に、約  $16 \text{ g} / \text{m}^2$  の量で塗布され、次に、 $80$  で  $10$  分間乾燥された。次に、乾燥された上記ガス拡散層は、 $350$  で  $10$  分間焼結された。

【0058】

得られたガス拡散層は、 $100 \text{ N} / \text{cm}^2$  の圧縮時で、電気抵抗が  $6.1 \cdot \text{cm}^2$  であり、ガーレー法により測定されたガス透過率が  $5.9 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$  であった。当該ガス分散媒体は、孔の比容積が  $3.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であり、多孔度が  $39.7\%$  であり、最も頻繁に現れた孔径が  $0.35 \mu\text{m}$  であった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)		H 0 1 M 10/0562
C 2 5 B 11/03 (2006.01)		C 2 5 B 11/03

(73)特許権者 514067993

フューチャー カーボン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング  
 Future Carbon GmbH  
 ドイツ連邦共和国 バイロイト ゴットリプ - カイム - シュトラーセ 60  
 Gottlieb - Keim - Str. 60, D - 95448 Bayreuth, Germany

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ペーター ヴィルデ

ドイツ連邦共和国 マイティンゲン ヴェアナー - フォン - ズィーメンス - シュトラーセ 18

(72)発明者 リューディガー シュヴァイス

ドイツ連邦共和国 マイティンゲン ヴェアナー - フォン - ズィーメンス - シュトラーセ 19

(72)発明者 シュテファン フォレロ

ドイツ連邦共和国 ヴァイデンベルク トレンクピュール 66

(72)発明者 メラニー ハーバーコアン

ドイツ連邦共和国 ハーグ バイロイター シュトラーセ 8

(72)発明者 ティム シューベアト

ドイツ連邦共和国 バイロイト ヨハン - セバスティアン - バッハ - シュトラーセ 4

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2007-214019(JP,A)

特開2002-216778(JP,A)

特開2006-318707(JP,A)

中国特許出願公開第101771155(CN,A)

中国特許出願公開第101591868(CN,A)

米国特許出願公開第2011/0171559(US,A1)

中国特許出願公開第101717540(CN,A)

中国特許出願公開第101540405(CN,A)

国際公開第03/054990(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 8 6

H 0 1 M 4 / 8 8

H 0 1 M 8 / 1 0

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 1 2 / 0 6

H 0 1 M 1 2 / 0 8

C 2 5 B 1 1 / 0 3