201810783

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201810783 A

(43)公開日： 中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：106123303 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl.： *H01M4/96 (2006.01)* *H01M4/86 (2006.01)*
H01M8/10 (2016.01) *D04H1/4242 (2012.01)*
D04H1/44 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/14 日本 2016-139221

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：梶原健太郎 KAJIWARA, KENTARO (JP)；下山悟 SHIMOYAMA, SATORU (JP)；
渡邊史宜 WATANABE, FUMITAKA (JP)；谷村寧昭 TANIMURA, YASUAKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

氣體擴散電極基材及其製造方法以及氣體擴散電極、膜電極接合體及固體高分子型燃料電池

(57)摘要

本發明的課題在於提升包含碳纖維不織布的氣體擴散電極的排水性。本發明是一種氣體擴散電極基材，其由碳纖維不織布構成本質，碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，並且於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

201810783
專利案號：106123303
申請日：106/07/12
IPC分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】氣體擴散電極基材及其製造方法以及氣體擴散電極、膜電極接合體及固體高分子型燃料電池

【中文】

本發明的課題在於提升包含碳纖維不織布的氣體擴散電極的排水性。本發明是一種氣體擴散電極基材，其由碳纖維不織布構成本質，碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，並且於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】氣體擴散電極基材及其製造方法以及氣體擴散電極、膜電極接合體及固體高分子型燃料電池

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極基材及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 固體高分子型燃料電池具有環境負荷小、且發電效率高的特徵，因而期待擴大在台數多、小型且要求高輸出的汽車用途等中的應用。

【0003】 關於燃料電池，需要利用所供給的氫或空氣中所添加的水分以及反應中生成水來維持電解質膜或觸媒層的離子聚合物的濕潤狀態，並且需要以不妨礙氫或空氣的輸送的方式將過剩的水快速地向通道排出。

【0004】 作為發揮此種功能的基材，廣泛使用將切割得很短的碳纖維利用抄紙法片化，並利用黏結樹脂將其固定後加以碳化、石墨化而獲得的碳紙（carbon paper）。進而，嘗試藉由以下方法來改善水的排出：利用氟樹脂等對碳紙進行撥水處理的方法、或於碳紙上形成包含氟樹脂與導電粒子的微小孔層的方法。

【0005】 作為提升氣體擴散電極的排水性的另一途徑，並不利用抄紙法將碳纖維片化，而正研究將使碳纖維彼此交纏而成的碳纖

維不織布用作氣體擴散電極基材。

【0006】 例如，於專利文獻 1 中揭示有一種氣體擴散電極基材，其藉由使碳纖維前驅物纖維彼此交纏並且進行輥壓製（calender press）而固定形態，從而大幅減少固定中使用的黏結樹脂，並且提升了氣體的擴散性與排水性。

【0007】 另外，於專利文獻 2 及專利文獻 3 中揭示有一種藉由對使碳纖維前驅物纖維彼此交纏而成的片進行壓製加工而形成有槽或非貫通孔的氣體擴散電極基材。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 專利文獻 1：日本專利特表 2004-511672 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2003-17076 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2015-143404 號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之課題]

專利文獻 1 中記載的預先使碳纖維前驅物纖維彼此交纏的技術由於不使用黏結樹脂而容易透過氣體或水。進而，專利文獻 2、專利文獻 3 中記載的形成有槽或非貫通孔的氣體擴散電極基材中，容易於基材表面向平面方向排出水，不易妨礙氣體的供給。

【0010】 尤其，如專利文獻 3 般，若藉由碳纖維前驅物纖維（例如耐火絲）階段的壓紋（emboss）加工而形成凹凸，則凹部正下方的孔徑變小而透水壓變高，因而於凹部正下方難以存在水。因

此，水於面內經過而移動至孔徑大的凸部，自凸部的頂部排出至面外。

【0011】 另一方面，為了使燃料電池普及或擴大應用範圍，藉由高輸出密度化實現的小型化成為重要課題。若推進高輸出密度化，則發電中產生的水增加，因此預計氣體流路閉塞對發電性能的貢獻變大，而要求氣體擴散電極基材的排水性的進一步提升。

【0012】 本發明的課題在於關於包含碳纖維不織布的氣體擴散電極，進一步提升排水性。

[解決課題之手段]

【0013】 為了於氣體擴散電極基材的面內使水更容易自孔徑小的部分向孔徑大的部分移動，有效的是使孔徑的變化盡可能連續。但是，將壓紋加工微細化存在極限，因而難以藉由壓紋加工來形成更細微的孔徑分佈。本發明中，進而藉由於面內形成配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，而使孔徑進一步具有分佈。

【0014】 即，本發明是一種氣體擴散電極基材，其由碳纖維不織布構成本質，碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，並且於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

[發明的效果]

【0015】 本發明的氣體擴散電極基材中，水容易向面內方向移動，藉此來自氣體擴散電極基材的水的排出良好，另外反應氣體對觸媒層的供給亦變良好。

【圖式簡單說明】

【0016】 無

【實施方式】

【0017】 ＜氣體擴散電極基材＞

〔碳纖維不織布〕

本發明的氣體擴散電極基材由碳纖維不織布構成本質。所謂由碳纖維不織布構成本質，是指可為僅包含碳纖維不織布者，亦可為後述的賦予有撥水劑者或形成有微孔（microporous）層者等施加有不阻礙作為氣體擴散電極的功能的附加的修飾者。

【0018】 所謂碳纖維不織布是將碳纖維前驅物纖維不織布於惰性氣體環境下加熱，使其碳化而成者。此處，所謂不織布是藉由機械性交纏、利用加熱的熔接、利用黏合劑的接著等方法，使網（web）的構成纖維固定而成者。另外，所謂網是將碳纖維前驅物纖維積層而形成為片狀者。關於碳纖維前驅物纖維將後述。

【0019】 構成氣體擴散電極基材的碳纖維不織布較佳為包含纖維長度超過 3 mm 的碳纖維者。若為纖維長度超過 3 mm 者，則後述的構成凹凸的壁面的碳纖維容易向厚度方向配向，可提高電極的厚度方向的導電性。碳纖維的纖維長度更佳為超過 10 mm。另

外，纖維長度的上限並無特別限定，通常較佳為 100 mm 以下。再者，本發明中，纖維長度是指數量平均纖維長度。

【0020】 構成碳纖維不織布的碳纖維的纖維徑越小則相同單位面積重量下的表面積越大，因而可獲得導電性或導熱優異的碳纖維不織布，但另一方面，操作變難。因此，碳纖維的纖維徑較佳為 3 μm～30 μm，更佳為 5 μm～20 μm。

【0021】 碳纖維不織布的平均孔徑較佳為 20 μm 以上，更佳為 25 μm 以上，進而佳為 30 μm 以上。另外，上限並無特別限定，較佳為 80 μm 以下，更佳為 70 μm 以下。若平均孔徑為 20 μm 以上，則於氣體的擴散及排水方面可獲得高性能。另外，若平均孔徑為 80 μm 以下，則容易防止乾涸（dryout）。再者，本發明中，碳纖維不織布的平均孔徑是指藉由水銀壓入法所測定的值。所述平均孔徑可使用例如珀萊馬斯塔（PoreMaster）（康塔（Quantachrome）公司製造）等來測定，本發明中，使用將水銀的表面張力 σ 設為 480 dyn/cm（達因/公分）、將水銀與碳纖維不織布的接觸角設為 140°而計算出的值。

【0022】 另外，碳纖維不織布的表觀密度（apparent density）較佳為 0.10 g/cm^3～1.00 g/cm^3。藉由設為 0.10 g/cm^3 以上，則能夠提升導電性或導熱性，並且於用作燃料電池時藉由所賦予的壓力，結構亦不易被破壞。另外，藉由設為 1.00 g/cm^3 以下，可提升氣體或液體的透過性。表觀密度更佳為 0.20 g/cm^3～0.80 g/cm^3，進而佳為 0.25 g/cm^3～0.60 g/cm^3。此處，表觀密度是單位面積重

量除以厚度而得者。

【0023】 碳纖維不織布整體的單位面積重量並無特別限定，較佳為 15 g/m^2 以上，更佳為 20 g/m^2 以上。藉由設為 15 g/m^2 以上，則機械強度提升，可使製造步驟中的搬送性良好。另一方面，單位面積重量較佳為 150 g/m^2 以下，更佳為 120 g/m^2 以下。藉由設為 150 g/m^2 以下，則碳纖維不織布的垂直方向的透氣擴散性進一步提升。

【0024】 另外，若於碳纖維彼此的接點上附著作為黏合劑的碳化物，則於碳纖維彼此的接點上，接觸面積變大，導電性與導熱性提升，因而發電效率提高。作為賦予此種黏合劑的方法，可列舉對碳化處理後的碳纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液，於惰性環境下再次進行加熱處理而將黏合劑碳化的方法。該情況下，作為黏合劑，可使用酚樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、呋喃樹脂等熱硬化性樹脂，其中，就碳化產率高的方面而言，特佳為酚樹脂。另外，如後述般，預先將熱塑性樹脂混棉於碳纖維前驅物不織布中的方法亦較佳。另一方面，若未附著碳化物作為黏合劑，則碳纖維彼此容易移動，因而有柔軟、且製造步驟中的操作變容易的優點。

【0025】 本發明中，碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案。

【0026】 碳纖維不織布具有單位面積重量圖案的情況可以如下

方式來確認。

1.於光學顯微鏡的載台上載置碳纖維不織布，於自下表面側向碳纖維不織布垂直地照射光的狀態下，自上表面側對碳纖維不織布進行拍攝。若於面內纖維密度不同，則光的透射率不同，因而於透光觀察圖像中，觀察到纖維密度低的區域明亮、纖維密度高的區域陰暗的明暗圖案。以下，將以該方式拍攝到的圖像稱為「透光觀察圖像」。再者，關於觀察時所照射的光的光強度，設為為了顯現出如上所述的明暗而適當進行調整者，於在任一光強度下均未觀察到明暗圖案的情況下，判斷為不存在單位面積重量圖案。

2.其次，使用圖像處理軟體算出透光觀察圖像整體的明度的平均值，將該平均值作為平均明度。此處，明度是於紅綠藍（RGB）顏色模式（red-green-blue color mode）下以 0～255 的 256 個等級呈現出的數值。並且，當能夠根據彩色等對明度高於平均明度的區域與明度低於平均明度的區域加以區別地進行圖像處理時，於顯現出條紋狀、方格花紋狀或點狀等的圖案的情況下，判斷為存在單位面積重量圖案。

【0027】 作為單位面積重量圖案，自形成容易的方面而言，較佳為規則性圖案，即由高單位面積重量區域與低單位面積重量區域的邊界所劃分的直線、曲線、方形、圓形等圖形以一定的規則性顯現出的圖案。其中，作為單位面積重量圖案，較佳為條紋狀，即直線狀的高單位面積重量區域與同樣為直線狀的低單位面積重

量區域交替地配置的圖案。該情況下，條紋狀單位面積重量圖案的間距（自一高單位面積重量區域的中心線至其相鄰的高單位面積重量區域的中心線為止的距離）越小則水越容易向面內方向移動，因而較佳。條紋狀單位面積重量圖案的間距較佳為 5 ｍｍ 以下，更佳為 3 ｍｍ 以下，進而佳為 2 ｍｍ 以下。另一方面，難以以低於碳纖維的纖維徑的間距形成單位面積重量圖案，因而條紋狀單位面積重量圖案的間距較佳為 0.01 ｍｍ 以上，更佳為 0.05 ｍｍ 以上，進而佳為 0.1 ｍｍ 以上。再者，間距無需於整個面均勻，可根據燃料電池的尺寸或氣體流路的形態、溫度或濕度、供給量等運轉條件進行適當調整。

【0028】 本發明中，構成氣體擴散電極基材的碳纖維不織布於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與所述單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

【0029】 碳纖維不織布具有凹凸圖案的情況可以如下方式來確認。

1.以著眼面（欲判斷有無凹凸圖案的面）為上，利用雷射顯微鏡等對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用（application）製作使凹凸可視化的立體圖像。

2.於 1 的碳纖維不織布的圖像中，假定利用形狀解析應用算出的高度的平均值即平面（基準面），將較基準面靠上的部分設為凸部，將較基準面靠下的部分設為凹部，以能夠區別凹部與凸部的方式進行圖像處理。於較基準面靠上的部分與較基準面靠下的

部分的兩者未顯現出的情況下，判斷為未形成有凹凸。

4.於該圖像處理中顯現出條紋狀、方格花紋狀或點狀等的圖案的情況下，判斷為存在凹凸圖案。

【0030】 再者，凹凸圖案更佳為進而亦可藉由以下方法來確認。

1.以著眼面（欲判斷有無凹凸圖案的面）為上，利用雷射顯微鏡等對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用製作使凹凸可視化的立體圖像。

2.求出於厚度方向上以 1 MPa 對碳纖維不織布進行加壓時的碳纖維不織布的厚度（以下簡稱為「加壓時厚度」）。

3.於 1 的碳纖維不織布的立體圖像中，假定自著眼面的相反側的面（下表面）算起以相當於加壓時厚度的高度存在於著眼面側的平面（基準面），將較基準面靠上的部分設為凸部，將較基準面靠下的部分設為凹部，以能夠區別凹部與凸部的方式進行圖像處理。於較基準面靠上的部分與較基準面靠下的部分的兩者未顯現出的情況下，判斷為未形成有凹凸。

4.於該圖像處理中顯現出條紋狀、方格花紋狀或點狀等的圖案的情況下，判斷為存在凹凸圖案。

【0031】 本發明中，碳纖維不織布的凹凸圖案與所述單位面積重量圖案獨立地形成。本說明書中，所謂凹凸圖案與單位面積重量圖案獨立地形成，是指當對單位面積重量圖案與凹凸圖案加以比較時，並非呈低單位面積重量區域完全對應於凹部、高單位面積重量區域完全對應於凸部的狀態。即，於單位面積重量圖案為條

紋狀且凹凸圖案為點狀的情況等兩者的圖案不同的情況下，或者單位面積重量圖案與凹凸圖案均為相同的圖案但凹凸圖案的凹部、凸部與單位面積重量圖案的低單位面積重量區域、高單位面積重量區域的尺寸不完全對應而偏離的情況下，可判斷為凹凸圖案與單位面積重量圖案獨立地形成。換言之，所述單位面積重量圖案完全根據凹凸的存在而顯現者並非本發明的範疇。如後述般，此種凹凸圖案可藉由利用於碳纖維不織布的煅燒前進行壓紋加工等不伴有碳纖維不織布表面的切削的方法來形成凹部及凸部而賦予。

【0032】 凹凸圖案的形狀並無特別限定，較佳為規則性圖案，即由凹部與凸部的邊界所劃分的直線、曲線、方形、圓形等圖形以一定的規則性顯現出的圖案。其中，作為凹凸圖案，較佳為條紋狀（直線狀的凹部與直線狀的凸部交替地配置的圖案）、點狀（凹部成片而凸部呈島狀存在的形狀、或者凸部成片而凹部呈島狀存在的形狀）、或方格花紋狀（大致方形的交替地配置凹部與凸部的形狀）。於點狀的凹凸圖案的情況下，較佳為包含凹部或凸部的點以於面內大致均勻地分佈的方式形成。

【0033】 本發明的氣體擴散電極中，典型而言，水於和分隔件接觸的面的凸部的表面自氣體擴散基材排出，在凸部表面移動並向系外排出。因此，若俯視時與和分隔件接觸的面的凸部位於相同位置的相反面側（觸媒層形成面）凹陷，則聚集於該凹陷部的水容易自分隔件側的凸部排出，因而較佳。即，碳纖維不織布中，

較佳為俯視時與其中一個面的凸部位於相同位置的相反面側凹陷。

【0034】 如上所述，於將本發明的碳纖維不織布作為氣體擴散電極基材的燃料電池中，意圖使反應中生成的水在凸部表面移動而被排出而非在凹部移動。為了發揮此種排水效果，於凹凸圖案為條紋形狀的情況下，凸部的形成間距較佳為 5 mm 以下，更佳為 3 mm 以下，進而佳為 2 mm 以下。另外，於凹凸圖案為點狀的情況下，點的形成間距較佳為縱橫均為 2 mm 以下，更佳為 1 mm 以下，進而佳為 0.5 mm 以下。

【0035】 進而，於凹凸圖案為點狀的情況下，點的形成密度較佳為 30 個/cm^2～5000 個/cm^2，更佳為 100 個/cm^2～1500 個/cm^2。其原因在於：若非連續突起的個數為 30 個/cm^2 以上，則較小的水滴亦容易於將非連續突起的頂面作為底面的氣體流路中移動，若為 5000 個/cm^2 以下，則容易減少突起與水滴的相互作用。所述個數是測定 100 個凹凸於連續的區域中所佔的面積而算出。

【0036】 凹凸圖案的凹凸的高度較佳為 5 μm 以上且 250 μm 以下。藉由凹凸的高度為該範圍，可保持碳纖維不織布的強度，並且可兼具氣體供給的均勻性與水的排出性。另外，更佳為 200 μm 以下，進而佳為 150 μm 以下。另外，自確保排水性的觀點而言，相對於碳纖維不織布的加壓時厚度，凹凸的高度較佳為 5%以上，更佳為 10%以上。再者，所謂碳纖維片的凹凸的高度，是指對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用所算出的凸部的平均高

度與凹部的平均高度的差。

【0037】 另外，較佳為俯視時於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維。藉由不存在斷裂纖維，可獲得高導電性。於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維的情況可藉由利用光學顯微鏡、電子顯微鏡等進行碳纖維不織布的表面觀察，而未觀察到於各凹凸的壁面中斷的碳纖維來確認。本發明中，於點狀圖案的情況下，對鄰接的 20 處以上的凹部或凸部進行觀察，於其過半數的凹部或凸部中於壁面未觀察到斷裂纖維的情況下，判斷為於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維。另外，於條紋狀圖案的情況下，對直線狀的凸部中直線方向 5 ｍｍ的長度進行觀察，於凸部的壁面上斷裂纖維為 10 根以下的情況下，判斷為於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維。此種斷裂纖維較佳為 5 根以下，更佳為 3 根以下。

【0038】 另外，較佳為構成凹凸的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維於凹凸的高度方向上配向。所謂構成凹凸的壁面的碳纖維，是纖維的至少一部分於凹凸的壁面露出的碳纖維。並且，所謂該碳纖維於凹凸的高度方向上配向，是指當將凹凸於高度方向上三等分時，碳纖維貫穿兩個等分面（與碳纖維不織布底面平行的平面）的兩者。一般而言，若形成凹凸，則與不形成凹凸的情況相比，與氣體供給側的構件（例如分隔件）的接觸面積變小，導電性或導熱性下降。然而，就碳纖維而言，纖維軸方向的導電性、導熱性優於纖維剖面方向，因而於構成凹凸的壁面的碳纖維於凹凸的高度方向上配向的情況下，碳纖維不織布的厚度方向的

導電性、導熱性提升，可彌補由孔形成所導致的導電性或導熱性的下降。

【0039】 於凹凸的高度方向上配向的碳纖維存在的情況可藉由以下方式來確認：利用雷射顯微鏡等對碳纖維不織布表面進行觀察，使用形狀解析應用，觀察到將凹凸的 1/3 高度的等分面與凹凸壁面的交線、及凹凸的 2/3 高度的各等分面與凹凸壁面的交線此兩者同時橫切的碳纖維。另外，亦可藉由以下方式來確認：利用掃描型電子顯微鏡等對碳纖維不織布的包含凹凸的任意剖面進行觀察，於凹凸的高度的 1/3 與 2/3 的位置描繪出與橫切該凹凸的碳纖維不織布表面平行的兩條直線後，觀察到與該兩條直線的兩者相交的碳纖維。就此種碳纖維而言，於點狀圖案的情況下，較佳為於一個凹部或凸部中存在 2 根以上，進而佳為存在 5 根以上。於條紋狀圖案的情況下，對直線狀凸部的 1 ｍｍ 長度進行觀察，較佳為存在 2 根以上，更佳為存在 5 根以上。

【0040】 另外，關於凹凸圖案，藉由跨越單位面積重量圖案中的低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線地形成凹部，若俯視時低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線的總長的 10%以上與凹部重疊，則凹部可於面內方向形成多種孔徑區域，可促進水向面內方向移動，因而較佳。低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線更佳為 30%以上與凹部重疊，進而佳為 50%以上與凹部重疊。

【0041】 若氣體擴散電極基材變厚，則燃料電池大型化，因而氣

體擴散電極基材只要發揮其功能，則較佳為薄者，一般而言為 30 μm～500 μm 左右。本發明中，氣體擴散電極基材的厚度較佳為 300 μm 以下，更佳為 250 μm 以下，進而佳為 200 μm 以下。另外，氣體擴散電極基材的厚度更佳為 50 μm 以上，進而佳為 70 μm 以上。若氣體擴散電極基材的厚度為 50 μm 以上，則面內方向的氣體擴散進一步提升，對位於分隔件的肋下的觸媒，亦可更容易地達成氣體的供給，因而於低溫、高溫的任一者下發電性能均進一步提升。另一方面，若氣體擴散電極基材的厚度為 300 μm 以下，則氣體的擴散路徑與排水路徑變短，並且可提高導電性與導熱性，於高溫、低溫的任一者下發電性能均進一步提升。再者，本發明中，氣體擴散電極基材的厚度設為於以表面壓力 0.15 MPa 對 ϕ5 mm 以上的面積進行加壓的狀態下測定出的厚度。另外，形成有後述的微孔層的氣體擴散電極基材的厚度是指包含微孔層在內的厚度。

【0042】〔撥水劑〕

一般而言，對於氣體擴散電極基材，就不妨礙氣體的供給的觀點而言，對氣體流路實施親水處理的情況多。另一方面，自減小非連續突起的頂部的水的移動阻力的觀點而言，本發明的氣體擴散電極基材較佳為對如上所述的碳纖維不織布進一步賦予撥水劑。作為撥水劑，自耐腐蝕性優異的方面而言，較佳為使用氟系聚合物。作為氟系聚合物，可列舉聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（fluorinated ethylene propulene，FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯

基醚共聚物（polyfluoroalkoxy，PFA）等。

【0043】 一般而言，於在碳纖維不織布的表面載置 10 μL 的水滴時的接觸角超過 120°的情況下，判斷為賦予有撥水劑。另外，尤其於使用氟系聚合物作為撥水劑的情況下，利用 X 射線分光法來確認於構成碳纖維不織布的纖維的表面存在氟原子，或者藉由利用將熱重量測定與質量測定組合的熱重量-質譜法（thermogravimetric-mass spectroscopy，TG-MS）來檢測出氟碳（fluorocarbon），從而可確認賦予有撥水劑。

【0044】 氣體擴散電極基材中的撥水劑的含量並無特別限定，例如相對於碳纖維不織布而言，較佳為 1 質量%～20 質量%，更佳為為 3 質量%～10 質量%。

【0045】 另外，撥水材中亦可包含其他添加物。例如，包含導電性的碳粒子則可兼具撥水性與導電性，因而為較佳態樣。

【0046】 〔微孔層〕

本發明的氣體擴散電極基材亦可為進而於碳纖維不織布的表面具有微孔層者。微孔層是於氣體擴散電極中形成於與觸媒層接觸的面（於在其中一面具有凹凸圖案的碳纖維不織布的情況下為未形成凹凸圖案的面）上的包含碳材料的層。微孔層藉由促進來自觸媒層與碳纖維不織布之間的水的排除，而抑制溢流（flooding），並且促進水分於電解質膜中的逆擴散從而抑制乾枯（dry up）。

【0047】 作為構成微孔層的碳材料，可列舉：爐黑（furnace

black）、乙炔黑（acetylene black）、燈黑（lamp black）、熱碳黑（thermal black）等碳黑；或鱗片狀黑鉛、鱗狀黑鉛、土狀黑鉛、人造黑鉛、膨脹黑鉛、薄片石墨（graphite）。另外，可較佳地使用氣相沈積碳纖維、單層碳奈米管、雙層碳奈米管、多層碳奈米管、碳奈米角（carbon nanohorn）、碳奈米卷（carbon nanocoil）、疊杯型碳奈米管、竹狀碳奈米管及石墨奈米纖維等線狀碳。

【0048】 另外，為了促進液態水的排水，微孔層較佳為包含撥水劑。作為撥水劑，較佳為使用耐腐蝕性高的氟系聚合物。作為氟系聚合物，可列舉聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）等。

【0049】 微孔層的空隙率較佳為在 60%～85%的範圍內，更佳為在 65%～80%的範圍內，進而佳為在 70%～75%的範圍內。若空隙率為 60%以上，則排水性進一步提升，可進一步抑制溢流。另外，若空隙率為 85%以下，則水蒸氣擴散性更小，可進一步抑制乾枯。此處，微孔層的空隙率是使用利用離子束剖面加工裝置的剖面觀察用樣品，利用掃描型電子顯微鏡等顯微鏡，將剖面放大至 1000 倍以上進行照片拍攝，測定空隙部分的面積，求出空隙部分相對於觀察面積的比。

【0050】 具有所述空隙率的微孔層可藉由對微孔層的單位面積重量、撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量、碳材料的種類、及微孔層的厚度進行控制而獲得。其中，有效的是控制撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量、碳材料的種類。藉由增加撥水

劑、碳材料相對於其他材料的調配量，可獲得高空隙率的微孔層，藉由減少撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量，可獲得低空隙率的微孔層。

【0051】 微孔層的單位面積重量較佳為 10 g/m^2～35 g/m^{2}的範圍內。若微孔層的單位面積重量為 10 g/m^{2}以上，則可確實地覆蓋碳纖維不織布表面，從而促進生成水的逆擴散。另外，藉由將微孔層的單位面積重量設為 35 g/m^{2}以下，而抑制凹部或空隙的閉塞，排水性進一步提升。微孔層的單位面積重量更佳為 30 g/m^{2}以下，進而佳為 25 g/m^{2}以下。另外，更佳為 14 g/m^{2}以上，進而佳為 16 g/m^2 以上。另外，形成有微孔層的本發明的氣體擴散電極基材的單位面積重量較佳為 25 g/m^2～185 g/m^2。

【0052】 另外，自可降低分隔件與氣體擴散電極間的電阻的觀點而言，較佳為微孔層的一部分或全部浸透於碳纖維不織布。

【0053】 ＜固體高分子型燃料電池＞

藉由將觸媒層形成於本發明的氣體擴散電極基材，可製成氣體擴散電極。觸媒層較佳為包含表面擔載有過渡金屬、尤其是鉑或其合金作為觸媒金屬的多孔質碳粒子。於具有微孔層的情況下，觸媒層形成於微孔層的表面。另外，於僅於其中一面形成有凹凸圖案的情況下，觸媒層形成於未形成凹凸圖案的面。

【0054】 另外，藉由於高分子電解質膜的兩側形成觸媒層，進而於其外側配置使用本發明的氣體擴散電極基材的氣體擴散電極並進行接合，或者於高分子電解質膜的兩側配置已於氣體擴散電極

基材形成有觸媒層的本發明的氣體擴散電極並進行積層，而可獲得膜電極接合體。另外，藉由進而於膜電極接合體的兩側配置分隔件，可獲得固體高分子型燃料電池的一單元。

【0055】 ＜氣體擴散電極基材的製造方法＞

作為一例，本發明的氣體擴散電極基材可藉由包括以下步驟的氣體擴散電極基材的製造方法而製造：步驟 A：對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而於面內形成配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案的步驟；步驟 B：利用具有凹凸的構件對步驟 A 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟；以及步驟 C：對在步驟 B 中形成有凹凸圖案的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。

【0056】 〔步驟 A〕

步驟 A 是對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而獲得於面內具有配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟。

【0057】 所謂碳纖維前驅物纖維是藉由碳化處理而碳纖維化的纖維，較佳為碳化率為 15%以上的纖維，更佳為 30%以上的纖維。本發明中所使用的碳纖維前驅物纖維並無特別限定，可列舉：聚丙烯腈（polyacrylonitrile，PAN）系纖維、瀝青（pitch）系纖維、

木質素（lignin）系纖維、聚乙炔系纖維、聚乙烯系纖維、及將該些進行不融化而成的纖維、聚乙烯醇系纖維、纖維素系纖維、聚苯并噁唑系纖維等。其中，特佳為使用將強伸度高、加工性良好的 PAN 進行不融化而成的 PAN 系耐火纖維。將纖維進行不融化的時機可為製作不織布前後的任一者，自容易均勻地控制不融化處理的方面而言，較佳為對片化前的纖維進行不融化處理。另外，於使用未經不融化的碳纖維前驅物纖維不織布的情況下，亦可於後述的步驟 B 之後進行不融化處理，自將步驟 C 中的不均勻的變形保持在最小限度的觀點而言，較佳為將不融化的碳纖維前驅物纖維不織布供於步驟 B 中。

再者，碳化率可根據以下式子求出。

碳化率（%）=碳化後重量/碳化前重量×100

作為網，可使用乾式的平行鋪置網（parallel-laid web）或交叉鋪置網（cross-laid web）、氣紡網（air-laid web）、濕式的抄造網、擠出法的紡絲黏合網（spunbond web）、熔噴網（melt blown web）、電紡絲網（electro-spinning web）、離心式紡絲網（centrifugal spinning web）。於將利用溶液紡絲法所獲得 PAN 系纖維進行不融化而網化的情況下，自容易獲得均勻的片的方面而言，較佳為使用乾式網或濕式網。另外，自容易獲得步驟中的形態穩定性的方面而言，特佳為使乾式網機械性交纏所得的不織布。

【0058】 另外，若於碳纖維不織布的碳纖維彼此的交點附著有碳化物，則導電性與導熱性優異，因而碳纖維前驅物纖維不織布亦可包含黏合劑。使碳纖維前驅物纖維不織布包含黏合劑的方法並無特別限定，可列舉對碳纖維前驅物纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液的方法、或預先將成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維混棉於碳纖維前驅物纖維不織布中的方法。

【0059】 另一方面，若未附著碳化物作為黏合劑，則碳纖維彼此容易移動，因而有柔軟、且製造步驟中的操作變容易的優點，因此不含黏合劑、或者不使黏合劑碳化的情況亦為較佳態樣。

【0060】 用以對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流而形成單位面積重量圖案的詳細方法並無特別限定，較佳為進行水刺（water jet punching），即，將網保持為支撐體狀，並且於與該網的面垂直的方向上配置多個噴嘴，自噴嘴向網連續或間歇地噴水。根據此種方法，藉由水流而碳纖維被向面方向推開，被推開的部分成為低單位面積重量區域並且其以外的部分成為高單位面積重量區域。另外，藉由連續地噴射水流，可獲得條紋狀的單位面積重量圖案，藉由間歇性噴射水流，可獲得點狀或方格花紋狀的單位面積重量圖案。再者，特佳為設定為於藉由水刺來形成單位面積重量圖案的同時，亦進行碳纖維前驅物纖維彼此的交纏。

【0061】 關於水刺，自能量的傳達效率的觀點而言，較佳為水是以柱狀流的狀態被噴射。柱狀流通常可藉由以壓力 1 MPa～60 MPa 自孔徑（直徑）60 μm～1000 μm 的噴嘴噴出而產生。

【0062】 作為支撐體，一般而言，可使用包含金屬或合成樹脂等的線條體的編織物、或具有項的板狀物。支撐體的形狀一般而言為傳送帶（conveyor）狀或圓筒（cylinder）狀，可兼作搬送裝置。

【0063】 根據該支撐體具有的凹凸的形狀或尺寸的不同，衝擊水流時被向面方向推開的纖維的量或移動距離發生變化。若支撐體的凹凸的高低差大，則纖維的移動量容易變多，若支撐體的凹凸的形成間距大，則纖維容易大幅移動。

【0064】 作為水刺的一態樣，可列舉因線條體的交點而產生的凹凸小的平滑支撐體上所保持的網藉由水流而將纖維向面方向推開的態樣。該態樣中，噴嘴的孔徑越大越佳，因而噴嘴的孔徑較佳為 105 μm 以上，更佳為 125 μm 以上。另一方面，若孔徑小則可抑制水量並且容易獲得平滑的表面，因此噴嘴的孔徑較佳為 200 μm 以下，更佳為 180 μm 以下。另外，噴嘴的孔間隔較佳為 5 mm 以下，更佳為 3 mm 以下，進而佳為 1 mm 以下。另外，支撐體的網格尺寸（mesh size）較佳為 30 以上，更佳為 50 以上，進而佳為 70 以上。另外，支撐體的網格尺寸較佳為 200 以下，更佳為 180 以下，進而佳為 160 以下。

【0065】 作為水刺的另一態樣，可列舉因線條體的交點而產生的凹凸上所保持的網藉由水流而使纖維向厚度及面方向自線條體的交點（凸部）向周圍的凹部移動的態樣。該情況下，噴嘴的孔徑較佳為 55 μm 以上，更佳為 65 μm 以上。其原因在於：藉由孔徑大，而不存在噴嘴堵塞的問題，可進行穩定的處理。另外，孔徑

較佳為 125 μm 以下，更佳為 105 μm 以下。該態樣中，噴嘴的孔間隔較佳為 2 ｍｍ 以下，更佳為 1 ｍｍ 以下，進而佳為 0.5 ｍｍ 以下。另外，支撐體的網格尺寸較佳為 5 以上，更佳為 10 以上。另外，較佳為 70 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 30 以下。

【0066】 水刺的水流壓力可根據進行處理的不織布的單位面積重量而適當選擇，較佳為單位面積重量越高越設為高壓力。水流壓力的下限較佳為 10 MPa 以上，更佳為 15 MPa 以上。另外，作為水流壓力的上限，較佳為 40 MPa 以下，更佳為 35 MPa 以下。

【0067】 為了使低單位面積重量區域的形成圖案產生變化，亦可實施以下方法：使噴嘴頭、及搬送不織布的傳送帶及/或圓筒的前進方向以不同的朝向進行相對移動、或於交纏後於不織布與噴嘴之間插入金屬絲網等而進行噴水處理等。

【0068】 再者，所屬技術領域中具有通常知識者可根據所欲形成的單位面積重量圖案來適當設定所述水刺的各種條件。另外，水刺視需要而進行多次的情況亦較佳。

【0069】 〔步驟 B〕

步驟 B 是利用具有凹凸的構件，對步驟 A 中所獲得碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟。

【0070】 按壓的方法只要為不會產生因碳纖維前驅物纖維的切斷等而引起的單位面積重量變動的方法則並無特別限定，可利用：對具有與所欲形成的凹凸圖案對應的反轉的凹凸圖案的賦形構件進行按壓的方法（壓紋加工）、或藉由針狀構件進行按壓的方

法等。

【0071】 其中，較佳為壓紋加工的方法。該方法中，藉由利用賦形構件物理性地擠入碳纖維前驅物纖維不織布的表面的一部分，而可不會於面內產生單位面積重量變動地形成凹凸。

【0072】 賦形構件表面的凹凸的高度並無特別限定，但由於後述的步驟 C 中碳纖維前驅物纖維不織布容易收縮，因此較佳為與製成氣體擴散電極的狀態下所欲形成的凹凸的高度相等、或更深。

【0073】 更具體的方法並無特別限定，可列舉利用形成有與凸部對應的凹形狀、或者與凹部對應的凸形狀的壓紋輥（emboss roll）與平滑輥（flat roll）進行連續壓製的方法；或利用形成有同樣的凹形狀的板與平板進行批次壓製（batch press）的方法。於壓製時，為了於後述的步驟 C 中的碳化處理中不會產生形態復原（凹凸消失），輥或板較佳為使用經加熱者。關於此時的加熱溫度，自碳纖維前驅物纖維的不織布結構體中形成的凹凸的形態穩定性的方面而言，較佳為 200℃～300℃，更佳為 220℃～280℃。另外，於重視生產性的態樣中，較佳為 250℃～350℃，更佳為 270℃～330℃。

【0074】 另外，為了控制最終所獲得的氣體擴散電極基材的密度或厚度，於步驟 B 之前或之後實施利用無凹部的輥或板進行的壓製亦為較佳態樣。

【0075】 再者，為了不產生單位面積重量變動地賦形非連續突起，較佳為使密度較低的碳纖維前驅物纖維不織布變形，因而供於步驟 B 之前的碳纖維前驅物纖維不織布較佳為表觀密度為 0.02

g/cm^3～0.20 g/cm^3，更佳為 0.05 g/cm^3～0.15 g/cm^3。

【0076】 另外，關於氣體擴散電極基材中使用的碳纖維不織布，為了獲得優異的導電性與導熱度，較佳為將表觀密度設為 0.20 g/cm^3 以上，為了獲得優異的氣體擴散性，較佳為將表觀密度設為 0.80 g/cm^3 以下。為此，較佳為將即將實施步驟 C 之前的碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度預先設為 0.20 g/cm^3～0.80 g/cm^3。碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度的調整較佳為與壓紋加工同時進行，亦可於進行了凹凸的賦予後另行利用平滑輥或平板進行壓製而加以調整。

【0077】 〔步驟 C〕

步驟 C 是對步驟 B 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。碳化處理的方法並無特別限定，可使用碳纖維材料領域中的公知的方法，可較佳地使用惰性氣體環境下的煅燒。惰性氣體環境下的煅燒較佳為一邊供給氮或氬等惰性氣體，一邊以 800℃ 以上進行碳化處理。為了容易獲得優異的導電性與導熱性，煅燒的溫度較佳為 1500℃ 以上，更佳為 1900℃ 以上。另一方面，若考慮到加熱爐的運轉成本的觀點，則較佳為 3000℃ 以下。

【0078】 另外，步驟 C 中，較佳為於將碳纖維前驅物纖維不織布碳化的同時使面積收縮。若於步驟 C 中使面積收縮，則步驟 B 中安裝有賦形構件的面上所形成的凹部正下方的密度變高，因而隨著收縮而該高密度部略微膨脹，於俯視時與該凹部位於相同位置的相反面側產生突起。即，俯視時與其中一個面的凸部位於相同

位置的相反面側凹陷。因此，步驟 C 中，較佳為 3%以上面積收縮，更佳為 5%以上面積收縮，進而佳為 7%以上面積收縮。收縮率的調整可以不融化的程度、或步驟中的緊張程度進行控制。

【0079】 再者，於碳纖維前驅物不織布是由不融化前的碳纖維前驅物纖維形成的情況下，較佳為於步驟 B 之前進行不融化步驟。此種不融化步驟通常於空氣中，將處理時間設為 10 分鐘～100 分鐘、將溫度設為 150℃～350℃的範圍。於 PAN 系不融化纖維的情況下，較佳為以密度成為 1.30 g/cm^3～1.50 g/cm^3的範圍的方式進行設定。

【0080】 〔撥水處理步驟〕

撥水劑的賦予較佳為藉由於將撥水劑塗佈於碳纖維不織布後，進行熱處理來進行。

【0081】 作為撥水劑，自耐腐蝕性優異的方面而言，較佳為使用氟系聚合物。作為氟系聚合物，可列舉聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）等。

【0082】 相對於碳纖維不織布 100 質量份，撥水劑的塗佈量較佳為 1 質量份～50 質量份，更佳為 3 質量份～40 質量份。若撥水劑的塗佈量為 1 質量份以上，則碳纖維不織布成為排水性優異者。另一方面，若為 50 質量份以下，則碳纖維不織布成為導電性優異者。

【0083】 〔微孔層形成步驟〕

藉由所述方法而獲得的碳纖維不織布中亦可進而形成微孔層。

【0084】 微孔層的形成中所使用的包含碳材料的碳塗液可包含水或有機溶劑等分散媒，亦可包含界面活性劑等分散助劑。作為分散媒，較佳為水，分散助劑中更佳為使用非離子性的界面活性劑。另外，亦可含有碳以外的各種碳材料或撥水劑。

【0085】 作為碳塗液的塗敷方式，可使用網版印刷、旋轉網版印刷（rotary screen printing）、噴射噴霧、凹版印刷、照相凹版印刷（gravure printing）、模塗機塗敷、棒塗敷、刀片塗敷等。

【0086】 另外，於將碳塗液塗敷於碳纖維不織布後，較佳為於 80℃～120℃的溫度下將塗液烘乾。即，將塗敷物投入至設定為溫度 80℃～120℃的乾燥器中，以 5 分鐘～30 分鐘的範圍進行乾燥。乾燥風量只要適當決定即可，但急劇的乾燥有時會誘發表面的微小裂紋，故並不理想。

【0087】 ＜氣體擴散電極的製造方法＞

可藉由進而將觸媒層形成於利用所述方法所獲得的氣體擴散電極基材而製成氣體擴散電極。觸媒層可藉由以下方式而形成：將擔載有包含鉑或其合金的觸媒金屬粒子的載體粒子、與包含納菲薄膜（Nafion）等電解質的觸媒漿料，利用印刷法、噴射法、噴墨法、模塗機法、轉印法等塗佈於氣體擴散電極基材上。

[實施例]

【0088】 實施例及比較例中的資料藉由以下方法而測定。

【0089】 1.凹凸形成的判定

（1）以著眼面（欲判斷有無凹凸圖案的面）為上，利用雷射顯微鏡（VK-9710、基恩士（KEYENCE）股份有限公司公司製造）對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用（VK 分析器+（VK-Analyzer Plus）、基恩士股份有限公司公司製造）製作使凹凸可視化的立體圖像。

（2）求出於厚度方向上以 1 MPa 對碳纖維不織布進行加壓時的碳纖維不織布的厚度。

（3）於（1）的碳纖維不織布的立體圖像中，假定自著眼面的相反側的面（下表面）算起以相當於加壓時厚度的高度存在於著眼面側的平面（基準面），將較基準面靠上的部分設為凸部，將較基準面靠下的部分設為凹部，以能夠區別凹部與凸部的方式進行圖像處理。於較基準面靠上的部分與較基準面靠下的部分的兩者未顯現出的情況下，判斷為未形成有凹凸。

【0090】 2.低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的判定

（1）於光學顯微鏡的載台上載置碳纖維不織布，於自下表面側向碳纖維不織布垂直地照射光的狀態下，自上表面側對碳纖維不織布進行拍攝。

（2）其次，使用圖像處理軟體算出透光觀察圖像整體的明度的平均值，將該平均值作為平均明度。此處，明度是於 RGB 顏色模式下以 0～255 的 256 個等級呈現出的數值。並且，當能夠根據彩色等對明度高於平均明度的區域與明度低於平均明度的區域加

以區別地進行圖像處理時，於顯現出條紋狀的規則性圖案的情況下，判斷為存在單位面積重量圖案。

【0091】 3.低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線與凹部的重疊

（1）根據所述 2 中觀察到的圖像，測定低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線的總長。

（2）將所述 1、2 中觀察到的圖像重合，測定凹部重疊的低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線的總長，計算相對於邊界線的總長的百分率。

【0092】 4.凹凸的壁面的斷裂纖維的有無

利用掃描型電子顯微鏡，若於鄰接的 20 處以上的凹部中，過半數的凹部中於壁面未觀察到斷裂纖維，則判斷為不存在斷裂纖維。

【0093】 5.凹凸的壁面中碳纖維於高度方向上的配向性

構成凹凸的壁面的碳纖維是否於凹凸的高度方向上進行配向是利用雷射顯微鏡（VK-9710、基恩士股份有限公司公司製造）進行觀察，使用形狀解析應用（VK-Analyzer Plus、基恩士股份有限公司公司製造）來判斷。對 1000 μm×1400 μm 的視野進行觀察，若觀察到即便存在 1 根將凹凸的 1/3 深度的等分面與凹凸壁面的交線、及 2/3 深度的等分面與凹凸壁面的交線同時橫切的碳纖維，則判斷為存在於凹凸的高度方向上進行配向的纖維。

【0094】 6.發電性能

藉由熱壓，將包含鉑擔載碳與 Nafion 的觸媒層（鉑量 0.4 mg/cm^2）接合於氟系電解質膜 NafionXL（杜邦（Dupont）公司製造）的兩面，製作觸媒層被覆電解質膜（觸媒塗佈膜（Catalyst Coated Membrane，CCM））。於該 CCM 的兩面配置各實施例、比較例中製作的氣體擴散電極基材，再次進行熱壓，製成膜電極接合體（膜電極組（Membrane Electrode Assembly，MEA））。將於氣體擴散電極的周圍配置有墊片（gasket）（氣體擴散電極基材的厚度的 80%）的 MEA 安置於單個單元（25 cm^2、蛇形（serpentine）流路）。此時，將形成有微孔層的面朝向 MEA 側來安置。

【0095】 將單元溫度、氫與空氣的露點設為 80℃，流量分別設為 1000 cc/min 與 2500 cc/min，氣體出口設為開放（無加壓），以 1.5 A/cm^2 的電流密度進行發電，將此時的電壓設為加濕條件下的電壓。

【0096】 [實施例 1]

將 PAN 系耐火絲的捲縮絲切斷為數量平均纖維長度 51 mm 後，藉由梳棉（card）、交叉層疊（cross layer）而網化後，使用將直徑為 0.14 mm 的孔以間隔 0.8 mm 配置的噴嘴板，以 10 m/min 的處理速度且以 20 MPa 的噴射壓力表背交替地進行水刺（WJP）（合計 4 次）。

【0097】 對該碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面，使用分散形成有一邊為 300 μm 的正方形的高度 70 μm 的凸部、且該凸部的間距於縱向（machine direction，MD）、橫向（cross direction，CD）

上均為 0.5 mm 的金屬製壓紋輥及金屬製平滑輥，進行壓紋加工。壓紋輥及平滑輥的加熱溫度設為 290℃、線壓設為 50 kN/m、加工速度設為 50 cm/min。壓紋加工後的表觀密度為 0.40 g/cm^3。

【0098】 其次，於惰性環境下，以 2400℃煅燒 4 小時，藉此而獲得碳纖維不織布。利用雷射顯微鏡對碳纖維不織布進行觀察，結果於未安裝有賦形構件的面，俯視時與安裝有賦形構件的面的凸部位於相同位置的相反面側凹陷。另外，使用透射光進行觀察，結果形成有連續的低單位面積重量區域與連續的高單位面積重量區域。

【0099】 對以所述方式製作的碳纖維不織布，以 PTFE 固體成分附著量成為 5 wt%的方式含浸賦予調整為固體成分濃度 3 wt%的 PTFE 的水分散液，使用熱風乾燥機，於 130℃下進行乾燥，於 380℃下加熱 10 分鐘，藉此而實施撥水處理。

【0100】 繼而，對已實施該撥水處理的碳纖維不織布的未安裝有賦形構件的面進行微孔層（micro-porous layer，MPL）的賦予。首先，使用乙炔黑（電氣化學工業（股）製造的「電化黑（Denka Black）」（註冊商標））、PTFE 樹脂（大金（Daikin）工業（股）製造的「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）D-1E）、界面活性劑（納卡萊依特斯克（Nacalai Tesque）（股）製造的「崔坦（TRITON）」（註冊商標）X-100）、純水，製備以乙炔黑/PTFE 樹脂/界面活性劑/純水=7.7 質量份/2.5 質量份/14 質量份/75.6 質量份的比混合而成的塗液。其後，藉由模塗機將該塗液塗敷於碳纖維不織布的下表面，

於 120℃下加熱乾燥 10 分鐘後，於 380℃下煅燒 10 分鐘，製成氣體擴散電極基材。

【0101】 [實施例 2]

藉由固定於利用碳板製成的框而抑制收縮地進行煅燒，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。此時，於未安裝有賦形構件的面，於俯視時與安裝有賦形構件的面的凸部位於相同位置的相反側未形成有凹陷。

【0102】 [實施例 3]

利用兩根金屬製平滑輥對與實施例 1 同樣地進行 WJP 所獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行壓光加工。平滑輥的加熱溫度設為 290℃、線壓設為 50 kN/m、加工速度設為 50 cm/min。壓紋加工後的表觀密度為 0.40 g/cm^3。

【0103】 其次，藉由於惰性環境下、於 2400℃下煅燒 4 小時而獲得碳纖維不織布。

【0104】 對以所述方式製作的碳纖維不織布，以 PTFE 固體成分附著量成為 5 wt%的方式含浸賦予調整為固體成分濃度 3 wt%的 PTFE 的水分散液，使用熱風乾燥機，於 130℃下進行乾燥，於 380℃下加熱 10 分鐘，藉此而實施撥水處理。

【0105】 接著，對經撥水處理的碳纖維不織布的其中一面，使用分散形成有一邊為 300 μm 的正方形的高度 70 μm 的凸部、且該凸部的間距於 MD、CD 上均為 0.5 mm 的金屬製壓紋輥及金屬製平滑輥，進行壓紋加工。壓紋輥及平滑輥的加熱溫度設為 180℃、線

壓設為 50 kN/m、加工速度設為 50 cm/min。

【0106】 利用雷射顯微鏡對碳纖維不織布進行觀察，結果於未安裝有賦形構件的面，於俯視時與安裝有賦形構件的面的凸部位於相同位置的相反面側未形成有凹陷。

【0107】 繼而，對已實施該撥水處理的碳纖維不織布的未安裝有賦形構件的面進行微孔層（MPL）的賦予。首先，使用乙炔黑（電氣化學工業（股）製造的「電化黑（Denka Black）」（註冊商標））、PTFE 樹脂（大金（Daikin）工業（股）製造的「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）D-1E）、界面活性劑（納卡萊依特斯克（Nacalai Tesque）（股）製造的「崔坦（TRITON）」（註冊商標）X-100）、純水，製備以乙炔黑/PTFE 樹脂/界面活性劑/純水=7.7 質量份/2.5 質量份/14 質量份/75.6 質量份的比混合而成的塗液。其後，藉由模塗機將該塗液塗敷於碳纖維不織布的下表面，於 120℃下加熱乾燥 10 分鐘後，於 380℃下煅燒 10 分鐘，製成氣體擴散電極基材。

【0108】 [實施例 4]

除了不形成微孔層以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0109】 [比較例 1]

利用兩個平滑輥進行壓製加工來代替壓紋加工，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0110】 [比較例 2]

使用將直徑為 0.10 mm 的孔以間隔 0.6 mm 配置的噴嘴板，

以 10 m/min 的處理速度且以 10 MPa 的噴射壓力表背交替地進行水流衝擊處理（合計 4 次）而衝擊水流，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。此時，並非低單位面積重量區域與高單位面積重量區域交替地配置的結構。

【0111】 [比較例 3]

藉由針扎（needle punching，NP）進行不織布加工來代替衝擊水流，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。此時，並非低單位面積重量區域與高單位面積重量區域交替地配置的結構。

【0112】 將各實施例、比較例中製作的氣體擴散電極基材的製造步驟、基材構成以及發電性能示於表 1 中。

【0113】 [表 1]

[表 1]

實施例/比較例		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
製造步驟	單位面積重量圖案的賦予（WJP/NP）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（10 MPa）	NP
	凹凸圖案的賦予	壓紋加工	壓紋加工	壓紋加工	壓紋加工	-	壓紋加工	壓紋加工
基材構成	單位面積重量圖案	條紋狀	條紋狀	條紋狀	條紋狀	條紋狀	-	-
	凹凸圖案	點狀	點狀	點狀	點狀	-	點狀	點狀
	與凸部對應的凹陷	有	無	無	有	-	有	有
	低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線與凹部的重疊	45%	45%	45%	45%	-	-	-
	凹凸壁面的斷裂纖維	未觀察到	未觀察到	觀察到	未觀察到	-	未觀察到	未觀察到
	凹凸壁面的高度方向配向纖維	存在	存在	不存在	存在	-	存在	存在
	微孔層	有	有	有	無	有	有	有
發電性能		0.45	0.40	0.38	0.36	0.23	0.28	0.31

【符號說明】

【0114】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種氣體擴散電極基材，其由碳纖維不織布構成本質，

所述碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，並且

於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與所述單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述凹凸圖案中，所述凹部跨越所述低單位面積重量區域與所述高單位面積重量區域的邊界線而形成，藉此俯視時所述低單位面積重量區域與所述高單位面積重量區域的邊界線的總長的 10% 以上與所述凹部重疊。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述單位面積重量圖案及所述凹凸圖案的至少一者為規則性圖案。

【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述單位面積重量圖案及所述凹凸圖案為規則性圖案。

【第 5 項】如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述單位面積重量圖案為條紋狀。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其中其中一面的俯視時與所述凸部位於相同位置的相反面側凹陷。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其中俯視時，於凹凸的壁面未觀察到碳纖維的斷裂纖維。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其中構成凹凸的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維於凹凸的高度方向上配向。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其是進而賦予撥水材而成。

【第 10 項】如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其進而於表面具有微孔層。

【第 11 項】一種氣體擴散電極，其是於如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材的表面形成觸媒層而成。

【第 12 項】一種膜電極接合體，其包含：高分子電解質膜、觸媒層、及如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材。

【第 13 項】一種固體高分子型燃料電池，其是使用如申請專利範圍第 12 項所述的膜電極接合體而成。

【第 14 項】一種氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：

步驟 A：對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而獲得於面內具有配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單位面積重量區域而成的單位面積

重量圖案的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟；

步驟 B：利用具有凹凸的構件對步驟 A 中獲得的所述碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟；以及

步驟 C：對在步驟 B 中形成有所述凹凸圖案的所述碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。

【第 15 項】如申請專利範圍第 14 項所述的氣體擴散電極基材的製造方法，其中於所述步驟 A 中，以壓力 15 MPa 以上對網衝擊水流。

【發明說明書】

【中文發明名稱】氣體擴散電極基材及其製造方法以及氣體擴散電極、膜電極接合體及固體高分子型燃料電池

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極基材及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 固體高分子型燃料電池具有環境負荷小、且發電效率高的特徵，因而期待擴大在台數多、小型且要求高輸出的汽車用途等中的應用。

【0003】 關於燃料電池，需要利用所供給的氫或空氣中所添加的水分以及反應中生成水來維持電解質膜或觸媒層的離子聚合物的濕潤狀態，並且需要以不妨礙氫或空氣的輸送的方式將過剩的水快速地向通道排出。

【0004】 作為發揮此種功能的基材，廣泛使用將切割得很短的碳纖維利用抄紙法片化，並利用黏結樹脂將其固定後加以碳化、石墨化而獲得的碳紙（carbon paper）。進而，嘗試藉由以下方法來改善水的排出：利用氟樹脂等對碳紙進行撥水處理的方法、或於碳紙上形成包含氟樹脂與導電粒子的微小孔層的方法。

【0005】 作為提升氣體擴散電極的排水性的另一途徑，並不利用抄紙法將碳纖維片化，而正研究將使碳纖維彼此交纏而成的碳纖

維不織布用作氣體擴散電極基材。

【0006】 例如，於專利文獻 1 中揭示有一種氣體擴散電極基材，其藉由使碳纖維前驅物纖維彼此交纏並且進行輥壓製（calender press）而固定形態，從而大幅減少固定中使用的黏結樹脂，並且提升了氣體的擴散性與排水性。

【0007】 另外，於專利文獻 2 及專利文獻 3 中揭示有一種藉由對使碳纖維前驅物纖維彼此交纏而成的片進行壓製加工而形成有槽或非貫通孔的氣體擴散電極基材。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 專利文獻 1：日本專利特表 2004-511672 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2003-17076 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2015-143404 號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之課題]

專利文獻 1 中記載的預先使碳纖維前驅物纖維彼此交纏的技術由於不使用黏結樹脂而容易透過氣體或水。進而，專利文獻 2、專利文獻 3 中記載的形成有槽或非貫通孔的氣體擴散電極基材中，容易於基材表面向平面方向排出水，不易妨礙氣體的供給。

【0010】 尤其，如專利文獻 3 般，若藉由碳纖維前驅物纖維（例如耐火絲）階段的壓紋（emboss）加工而形成凹凸，則凹部正下方的孔徑變小而透水壓變高，因而於凹部正下方難以存在水。因

此，水於面內經過而移動至孔徑大的凸部，自凸部的頂部排出至面外。

【0011】 另一方面，為了使燃料電池普及或擴大應用範圍，藉由高輸出密度化實現的小型化成為重要課題。若推進高輸出密度化，則發電中產生的水增加，因此預計氣體流路閉塞對發電性能的貢獻變大，而要求氣體擴散電極基材的排水性的進一步提升。

【0012】 本發明的課題在於關於包含碳纖維不織布的氣體擴散電極，進一步提升排水性。

[解決課題之手段]

【0013】 為了於氣體擴散電極基材的面內使水更容易自孔徑小的部分向孔徑大的部分移動，有效的是使孔徑的變化盡可能連續。但是，將壓紋加工微細化存在極限，因而難以藉由壓紋加工來形成更細微的孔徑分佈。本發明中，進而藉由於面內形成配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，而使孔徑進一步具有分佈。

【0014】 即，本發明是一種氣體擴散電極基材，其由碳纖維不織布構成本質，碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，並且於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

本發明是一種氣體擴散電極，其是於所述氣體擴散電極基材的表面形成觸媒層而成。

本發明是一種膜電極接合體，其包含：高分子電解質膜、觸媒層、及所述氣體擴散電極基材。

本發明是一種固體高分子型燃料電池，其是使用所述膜電極接合體而成。

本發明是一種氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：步驟A：對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而獲得於面內具有配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟；步驟 B：利用具有凹凸的構件對步驟 A 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟；以及步驟 C：對在步驟 B 中形成有凹凸圖案的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。

[發明的效果]

【0015】 本發明的氣體擴散電極基材中，水容易向面內方向移動，藉此來自氣體擴散電極基材的水的排出良好，另外反應氣體對觸媒層的供給亦變良好。

【圖式簡單說明】

【0016】 無

【實施方式】

【0017】 ＜氣體擴散電極基材＞

〔碳纖維不織布〕

本發明的氣體擴散電極基材由碳纖維不織布構成本質。所謂由碳纖維不織布構成本質，是指可為僅包含碳纖維不織布者，亦可為後述的賦予有撥水劑者或形成有微孔（microporous）層者等施加有不阻礙作為氣體擴散電極的功能的附加的修飾者。

【0018】 所謂碳纖維不織布是將碳纖維前驅物纖維不織布於惰性氣體環境下加熱，使其碳化而成者。此處，所謂不織布是藉由機械性交纏、利用加熱的熔接、利用黏合劑的接著等方法，使網（web）的構成纖維固定而成者。另外，所謂網是將碳纖維前驅物纖維積層而形成為片狀者。關於碳纖維前驅物纖維將後述。

【0019】 構成氣體擴散電極基材的碳纖維不織布較佳為包含纖維長度超過 3 mm 的碳纖維者。若為纖維長度超過 3 mm 者，則後述的構成凹凸的壁面的碳纖維容易向厚度方向配向，可提高電極的厚度方向的導電性。碳纖維的纖維長度更佳為超過 10 mm。另外，纖維長度的上限並無特別限定，通常較佳為 100 mm 以下。再者，本發明中，纖維長度是指數量平均纖維長度。

【0020】 構成碳纖維不織布的碳纖維的纖維徑越小則相同單位面積重量下的表面積越大，因而可獲得導電性或導熱性優異的碳纖維不織布，但另一方面，操作變難。因此，碳纖維的纖維徑較佳為 3 μm～30 μm，更佳為 5 μm～20 μm。

【0021】 碳纖維不織布的平均孔徑較佳為 20 μm 以上，更佳為 25 μm 以上，進而佳為 30 μm 以上。另外，上限並無特別限定，較佳

為 80 μm 以下，更佳為 70 μm 以下。若平均孔徑為 20 μm 以上，則於氣體的擴散及排水方面可獲得高性能。另外，若平均孔徑為 80 μm 以下，則容易防止乾涸（dryout）。再者，本發明中，碳纖維不織布的平均孔徑是指藉由水銀壓入法所測定的值。所述平均孔徑可使用例如珀萊馬斯塔（PoreMaster）（康塔（Quantachrome）公司製造）等來測定，本發明中，使用將水銀的表面張力 σ 設為 480 dyn/cm（達因/公分）、將水銀與碳纖維不織布的接觸角設為 140°而計算出的值。

【0022】 另外，碳纖維不織布的表觀密度（apparent density）較佳為 0.10 g/cm^3～1.00 g/cm^3。藉由設為 0.10 g/cm^3 以上，則能夠提升導電性或導熱性，並且於用作燃料電池時藉由所賦予的壓力，結構亦不易被破壞。另外，藉由設為 1.00 g/cm^3 以下，可提升氣體或液體的透過性。表觀密度更佳為 0.20 g/cm^3～0.80 g/cm^3，進而佳為 0.25 g/cm^3～0.60 g/cm^3。此處，表觀密度是單位面積重量除以厚度而得者。

【0023】 碳纖維不織布整體的單位面積重量並無特別限定，較佳為 15 g/m^2 以上，更佳為 20 g/m^2 以上。藉由設為 15 g/m^2 以上，則機械強度提升，可使製造步驟中的搬送性良好。另一方面，單位面積重量較佳為 150 g/m^2 以下，更佳為 120 g/m^2 以下。藉由設為 150 g/m^2 以下，則碳纖維不織布的垂直方向的透氣擴散性進一步提升。

【0024】 另外，若於碳纖維彼此的接點上附著作為黏合劑的碳化

物，則於碳纖維彼此的接點上，接觸面積變大，導電性與導熱性提升，因而發電效率提高。作為賦予此種黏合劑的方法，可列舉對碳化處理後的碳纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液，於惰性環境下再次進行加熱處理而將黏合劑碳化的方法。該情況下，作為黏合劑，可使用酚樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、呋喃樹脂等熱硬化性樹脂，其中，就碳化產率高的方面而言，特佳為酚樹脂。另外，如後述般，預先將熱塑性樹脂混棉於碳纖維前驅物不織布中的方法亦較佳。另一方面，若未附著碳化物作為黏合劑，則碳纖維彼此容易移動，因而有柔軟、且製造步驟中的操作變容易的優點。

【0025】 本發明中，碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案。

【0026】 碳纖維不織布具有單位面積重量圖案的情況可以如下方式來確認。

1.於光學顯微鏡的載台上載置碳纖維不織布，於自下表面側向碳纖維不織布垂直地照射光的狀態下，自上表面側對碳纖維不織布進行拍攝。若於面內纖維密度不同，則光的透射率不同，因而於透光觀察圖像中，觀察到纖維密度低的區域明亮、纖維密度高的區域陰暗的明暗圖案。以下，將以該方式拍攝到的圖像稱為「透光觀察圖像」。再者，關於觀察時所照射的光的光強度，設為為了顯現出如上所述的明暗而適當進行調整者，於在任一光強度

下均未觀察到明暗圖案的情況下，判斷為不存在單位面積重量圖案。

2.其次，使用圖像處理軟體算出透光觀察圖像整體的明度的平均值，將該平均值作為平均明度。此處，明度是於紅綠藍（RGB）顏色模式（red-green-blue color mode）下以 0～255 的 256 個等級呈現出的數值。並且，當能夠根據彩色等對明度高於平均明度的區域與明度低於平均明度的區域加以區別地進行圖像處理時，於顯現出條紋狀、方格花紋狀或點狀等的圖案的情況下，判斷為存在單位面積重量圖案。

【0027】 作為單位面積重量圖案，自形成容易的方面而言，較佳為規則性圖案，即由高單位面積重量區域與低單位面積重量區域的邊界所劃分的直線、曲線、方形、圓形等圖形以一定的規則性顯現出的圖案。其中，作為單位面積重量圖案，較佳為條紋狀，即直線狀的高單位面積重量區域與同樣為直線狀的低單位面積重量區域交替地配置的圖案。該情況下，條紋狀單位面積重量圖案的間距（自一高單位面積重量區域的中心線至其相鄰的高單位面積重量區域的中心線為止的距離）越小則水越容易向面內方向移動，因而較佳。條紋狀單位面積重量圖案的間距較佳為 5 mm 以下，更佳為 3 mm 以下，進而佳為 2 mm 以下。另一方面，難以以低於碳纖維的纖維徑的間距形成單位面積重量圖案，因而條紋狀單位面積重量圖案的間距較佳為 0.01 mm 以上，更佳為 0.05 mm 以上，進而佳為 0.1 mm 以上。再者，間距無需於整個面均勻，可

根據燃料電池的尺寸或氣體流路的形態、溫度或濕度、供給量等運轉條件進行適當調整。

【0028】 本發明中，構成氣體擴散電極基材的碳纖維不織布於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與所述單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

【0029】 碳纖維不織布具有凹凸圖案的情況可以如下方式來確認。

1.以著眼面（欲判斷有無凹凸圖案的面）為上，利用雷射顯微鏡等對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用（application）製作使凹凸可視化的立體圖像。

2.於 1 的碳纖維不織布的圖像中，假定利用形狀解析應用算出的高度的平均值即平面（基準面），將較基準面靠上的部分設為凸部，將較基準面靠下的部分設為凹部，以能夠區別凹部與凸部的方式進行圖像處理。於較基準面靠上的部分與較基準面靠下的部分的兩者未顯現出的情況下，判斷為未形成有凹凸。

3.於該圖像處理中顯現出條紋狀、方格花紋狀或點狀等的圖案的情況下，判斷為存在凹凸圖案。

【0030】 再者，凹凸圖案更佳為進而亦可藉由以下方法來確認。

1.以著眼面（欲判斷有無凹凸圖案的面）為上，利用雷射顯微鏡等對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用製作使凹凸可視化的立體圖像。

2.求出於厚度方向上以 1 MPa 對碳纖維不織布進行加壓時的

碳纖維不織布的厚度（以下簡稱為「加壓時厚度」）。

3.於 1 的碳纖維不織布的立體圖像中，假定自著眼面的相反側的面（下表面）算起以相當於加壓時厚度的高度存在於著眼面側的平面（基準面），將較基準面靠上的部分設為凸部，將較基準面靠下的部分設為凹部，以能夠區別凹部與凸部的方式進行圖像處理。於較基準面靠上的部分與較基準面靠下的部分的兩者未顯現出的情況下，判斷為未形成有凹凸。

4.於該圖像處理中顯現出條紋狀、方格花紋狀或點狀等的圖案的情況下，判斷為存在凹凸圖案。

【0031】 本發明中，碳纖維不織布的凹凸圖案與所述單位面積重量圖案獨立地形成。本說明書中，所謂凹凸圖案與單位面積重量圖案獨立地形成，是指當對單位面積重量圖案與凹凸圖案加以比較時，並非呈低單位面積重量區域完全對應於凹部、高單位面積重量區域完全對應於凸部的狀態。即，於單位面積重量圖案為條紋狀且凹凸圖案為點狀的情況等兩者的圖案不同的情況下，或者單位面積重量圖案與凹凸圖案均為相同的圖案但凹凸圖案的凹部、凸部與單位面積重量圖案的低單位面積重量區域、高單位面積重量區域的尺寸不完全對應而偏離的情況下，可判斷為凹凸圖案與單位面積重量圖案獨立地形成。換言之，所述單位面積重量圖案完全根據凹凸的存在而顯現者並非本發明的範疇。如後述般，此種凹凸圖案可藉由利用於碳纖維不織布的煅燒前進行壓紋加工等不伴有碳纖維不織布表面的切削的方法來形成凹部及凸部

而賦予。

【0032】 凹凸圖案的形狀並無特別限定，較佳為規則性圖案，即由凹部與凸部的邊界所劃分的直線、曲線、方形、圓形等圖形以一定的規則性顯現出的圖案。其中，作為凹凸圖案，較佳為條紋狀（直線狀的凹部與直線狀的凸部交替地配置的圖案）、點狀（凹部成片而凸部呈島狀存在的形狀、或者凸部成片而凹部呈島狀存在的形狀）、或方格花紋狀（大致方形的交替地配置凹部與凸部的形狀）。於點狀的凹凸圖案的情況下，較佳為包含凹部或凸部的點以於面內大致均勻地分佈的方式形成。

【0033】 本發明的氣體擴散電極中，典型而言，水於和分隔件接觸的面的凸部的表面自氣體擴散基材排出，在凸部表面移動並向系外排出。因此，若俯視時與和分隔件接觸的面的凸部位於相同位置的相反面側（觸媒層形成面）凹陷，則聚集於該凹陷部的水容易自分隔件側的凸部排出，因而較佳。即，碳纖維不織布中，較佳為俯視時與其中一個面的凸部位於相同位置的相反面側凹陷。

【0034】 如上所述，於將本發明的碳纖維不織布作為氣體擴散電極基材的燃料電池中，意圖使反應中生成的水在凸部表面移動而被排出而非在凹部移動。為了發揮此種排水效果，於凹凸圖案為條紋形狀的情況下，凸部的形成間距較佳為 5 mm 以下，更佳為 3 mm 以下，進而佳為 2 mm 以下。另外，於凹凸圖案為點狀的情況下，點的形成間距較佳為縱橫均為 2 mm 以下，更佳為 1 mm 以下，

進而佳為 0.5 mm 以下。

【0035】 進而，於凹凸圖案為點狀的情況下，點的形成密度較佳為 30 個/cm^2～5000 個/cm^2，更佳為 100 個/cm^2～1500 個/cm^2。其原因在於：若非連續突起的個數為 30 個/cm^2 以上，則較小的水滴亦容易於將非連續突起的頂面作為底面的氣體流路中移動，若為 5000 個/cm^2 以下，則容易減少突起與水滴的相互作用。所述個數是測定 100 個凹凸於連續的區域中所佔的面積而算出。

【0036】 凹凸圖案的凹凸的高度較佳為 5 μm 以上且 250 μm 以下。藉由凹凸的高度為該範圍，可保持碳纖維不織布的強度，並且可兼具氣體供給的均勻性與水的排出性。另外，更佳為 200 μm 以下，進而佳為 150 μm 以下。另外，自確保排水性的觀點而言，相對於碳纖維不織布的加壓時厚度，凹凸的高度較佳為 5%以上，更佳為 10%以上。再者，所謂碳纖維片的凹凸的高度，是指對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用所算出的凸部的平均高度與凹部的平均高度的差。

【0037】 另外，較佳為俯視時於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維。藉由不存在斷裂纖維，可獲得高導電性。於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維的情況可藉由利用光學顯微鏡、電子顯微鏡等進行碳纖維不織布的表面觀察，而未觀察到於各凹凸的壁面中斷的碳纖維來確認。本發明中，於點狀圖案的情況下，對鄰接的 20 處以上的凹部或凸部進行觀察，於其過半數的凹部或凸部中於壁面未觀察到斷裂纖維的情況下，判斷為於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維。

另外，於條紋狀圖案的情況下，對直線狀的凸部中直線方向 5 mm 的長度進行觀察，於凸部的壁面上斷裂纖維為 10 根以下的情況下，判斷為於凹凸的壁面未觀察到斷裂纖維。此種斷裂纖維較佳為 5 根以下，更佳為 3 根以下。

【0038】 另外，較佳為構成凹凸的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維於凹凸的高度方向上配向。所謂構成凹凸的壁面的碳纖維，是纖維的至少一部分於凹凸的壁面露出的碳纖維。並且，所謂該碳纖維於凹凸的高度方向上配向，是指當將凹凸於高度方向上三等分時，碳纖維貫穿兩個等分面（與碳纖維不織布底面平行的平面）的兩者。一般而言，若形成凹凸，則與不形成凹凸的情況相比，與氣體供給側的構件（例如分隔件）的接觸面積變小，導電性或導熱性下降。然而，就碳纖維而言，纖維軸方向的導電性、導熱性優於纖維剖面方向，因而於構成凹凸的壁面的碳纖維於凹凸的高度方向上配向的情況下，碳纖維不織布的厚度方向的導電性、導熱性提升，可彌補由孔形成所導致的導電性或導熱性的下降。

【0039】 於凹凸的高度方向上配向的碳纖維存在的情況可藉由以下方式來確認：利用雷射顯微鏡等對碳纖維不織布表面進行觀察，使用形狀解析應用，觀察到將凹凸的 1/3 高度的等分面與凹凸壁面的交線、及凹凸的 2/3 高度的各等分面與凹凸壁面的交線此兩者同時橫切的碳纖維。另外，亦可藉由以下方式來確認：利用掃描型電子顯微鏡等對碳纖維不織布的包含凹凸的任意剖面進行觀

察，於凹凸的高度的 1/3 與 2/3 的位置描繪出與橫切該凹凸的碳纖維不織布表面平行的兩條直線後，觀察到與該兩條直線的兩者相交的碳纖維。就此種碳纖維而言，於點狀圖案的情況下，較佳為於一個凹部或凸部中存在 2 根以上，進而佳為存在 5 根以上。於條紋狀圖案的情況下，對直線狀凸部的 1 mm 長度進行觀察，較佳為存在 2 根以上，更佳為存在 5 根以上。

【0040】 另外，關於凹凸圖案，藉由跨越單位面積重量圖案中的低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線地形成凹部，若俯視時低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線的總長的 10%以上與凹部重疊，則凹部可於面內方向形成多種孔徑區域，可促進水向面內方向移動，因而較佳。低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線更佳為 30%以上與凹部重疊，進而佳為 50%以上與凹部重疊。

【0041】 若氣體擴散電極基材變厚，則燃料電池大型化，因而氣體擴散電極基材只要發揮其功能，則較佳為薄者，一般而言為 30 μm～500 μm 左右。本發明中，氣體擴散電極基材的厚度較佳為 300 μm 以下，更佳為 250 μm 以下，進而佳為 200 μm 以下。另外，氣體擴散電極基材的厚度更佳為 50 μm 以上，進而佳為 70 μm 以上。若氣體擴散電極基材的厚度為 50 μm 以上，則面內方向的氣體擴散進一步提升，對位於分隔件的肋下的觸媒，亦可更容易地達成氣體的供給，因而於低溫、高溫的任一者下發電性能均進一步提升。另一方面，若氣體擴散電極基材的厚度為 300 μm 以下，則氣

體的擴散路徑與排水路徑變短，並且可提高導電性與導熱性，於高溫、低溫的任一者下發電性能均進一步提升。再者，本發明中，氣體擴散電極基材的厚度設為於以表面壓力 0.15 MPa 對ϕ5 mm 以上的面積進行加壓的狀態下測定出的厚度。另外，形成有後述的微孔層的氣體擴散電極基材的厚度是指包含微孔層在內的厚度。

【0042】〔撥水劑〕

一般而言，對於氣體擴散電極基材，就不妨礙氣體的供給的觀點而言，對氣體流路實施親水處理的情況多。另一方面，自減小非連續突起的頂部的水的移動阻力的觀點而言，本發明的氣體擴散電極基材較佳為對如上所述的碳纖維不織布進一步賦予撥水劑。作為撥水劑，自耐腐蝕性優異的方面而言，較佳為使用氟系聚合物。作為氟系聚合物，可列舉聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（fluorinated ethylene propulene，FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（polyfluoroalkoxy，PFA）等。

【0043】一般而言，於在碳纖維不織布的表面載置 10 μL 的水滴時的接觸角超過 120°的情況下，判斷為賦予有撥水劑。另外，尤其於使用氟系聚合物作為撥水劑的情況下，利用 X 射線分光法來確認於構成碳纖維不織布的纖維的表面存在氟原子，或者藉由利用將熱重量測定與質量測定組合的熱重量-質譜法（thermogravimetric-mass spectroscopy，TG-MS）來檢測出氟碳（fluorocarbon），從而可確認賦予有撥水劑。

【0044】 氣體擴散電極基材中的撥水劑的含量並無特別限定，例如相對於碳纖維不織布而言，較佳為 1 質量%～20 質量%，更佳為為 3 質量%～10 質量%。

【0045】 另外，撥水劑中亦可包含其他添加物。例如，包含導電性的碳粒子則可兼具撥水性與導電性，因而為較佳態樣。

【0046】 〔微孔層〕

本發明的氣體擴散電極基材亦可為進而於碳纖維不織布的表面具有微孔層者。微孔層是於氣體擴散電極中形成於與觸媒層接觸的面（於在其中一面具有凹凸圖案的碳纖維不織布的情況下為未形成凹凸圖案的面）上的包含碳材料的層。微孔層藉由促進來自觸媒層與碳纖維不織布之間的水的排除，而抑制溢流（flooding），並且促進水分於電解質膜中的逆擴散從而抑制乾枯（dry up）。

【0047】 作為構成微孔層的碳材料，可列舉：爐黑（furnace black）、乙炔黑（acetylene black）、燈黑（lamp black）、熱碳黑（thermal black）等碳黑；或鱗片狀黑鉛、鱗狀黑鉛、土狀黑鉛、人造黑鉛、膨脹黑鉛、薄片石墨（graphite）。另外，可較佳地使用氣相沈積碳纖維、單層碳奈米管、雙層碳奈米管、多層碳奈米管、碳奈米角（carbon nanohorn）、碳奈米卷（carbon nanocoil）、疊杯型碳奈米管、竹狀碳奈米管及石墨奈米纖維等線狀碳。

【0048】 另外，為了促進液態水的排水，微孔層較佳為包含撥水劑。作為撥水劑，較佳為使用耐腐蝕性高的氟系聚合物。作為氟

系聚合物，可列舉聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）等。

【0049】 微孔層的空隙率較佳為在60%～85%的範圍內，更佳為在65%～80%的範圍內，進而佳為在70%～75%的範圍內。若空隙率為60%以上，則排水性進一步提升，可進一步抑制溢流。另外，若空隙率為85%以下，則水蒸氣擴散性更小，可進一步抑制乾枯。此處，微孔層的空隙率是使用利用離子束剖面加工裝置的剖面觀察用樣品，利用掃描型電子顯微鏡等顯微鏡，將剖面放大至1000倍以上進行照片拍攝，測定空隙部分的面積，求出空隙部分相對於觀察面積的比。

【0050】 具有所述空隙率的微孔層可藉由對微孔層的單位面積重量、撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量、碳材料的種類、及微孔層的厚度進行控制而獲得。其中，有效的是控制撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量、碳材料的種類。藉由增加撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量，可獲得高空隙率的微孔層，藉由減少撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量，可獲得低空隙率的微孔層。

【0051】 微孔層的單位面積重量較佳為10 g/m^2～35 g/m^2的範圍內。若微孔層的單位面積重量為10 g/m^2以上，則可確實地覆蓋碳纖維不織布表面，從而促進生成水的逆擴散。另外，藉由將微孔層的單位面積重量設為35 g/m^2以下，而抑制凹部或空隙的閉塞，排水性進一步提升。微孔層的單位面積重量更佳為30 g/m^2以下，

進而佳為 25 g/m^2 以下。另外，更佳為 14 g/m^2 以上，進而佳為 16 g/m^2 以上。另外，形成有微孔層的本發明的氣體擴散電極基材的單位面積重量較佳為 25 g/m^2～185 g/m^2。

【0052】 另外，自可降低分隔件與氣體擴散電極間的電阻的觀點而言，較佳為微孔層的一部分或全部浸透於碳纖維不織布。

【0053】 ＜固體高分子型燃料電池＞

藉由將觸媒層形成於本發明的氣體擴散電極基材，可製成氣體擴散電極。觸媒層較佳為包含表面擔載有過渡金屬、尤其是鉑或其合金作為觸媒金屬的多孔質碳粒子。於具有微孔層的情況下，觸媒層形成於微孔層的表面。另外，於僅於其中一面形成有凹凸圖案的情況下，觸媒層形成於未形成凹凸圖案的面。

【0054】 另外，藉由於高分子電解質膜的兩側形成觸媒層，進而於其外側配置使用本發明的氣體擴散電極基材的氣體擴散電極並進行接合，或者於高分子電解質膜的兩側配置已於氣體擴散電極基材形成有觸媒層的本發明的氣體擴散電極並進行積層，而可獲得膜電極接合體。另外，藉由進而於膜電極接合體的兩側配置分隔件，可獲得固體高分子型燃料電池的一單元。

【0055】 ＜氣體擴散電極基材的製造方法＞

作為一例，本發明的氣體擴散電極基材可藉由包括以下步驟的氣體擴散電極基材的製造方法而製造：步驟 A：對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而於面內形成配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單

位面積重量區域而成的單位面積重量圖案的步驟；步驟 B：利用具有凹凸的構件對步驟 A 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟；以及步驟 C：對在步驟 B 中形成有凹凸圖案的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。

【0056】〔步驟 A〕

步驟 A 是對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而獲得於面內具有配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟。

【0057】所謂碳纖維前驅物纖維是藉由碳化處理而碳纖維化的纖維，較佳為碳化率為 15%以上的纖維，更佳為 30%以上的纖維。本發明中所使用的碳纖維前驅物纖維並無特別限定，可列舉：聚丙烯腈（polyacrylonitrile，PAN）系纖維、瀝青（pitch）系纖維、木質素（lignin）系纖維、聚乙炔系纖維、聚乙烯系纖維、及將該些進行不融化而成的纖維、聚乙烯醇系纖維、纖維素系纖維、聚苯并噁唑系纖維等。其中，特佳為使用將強伸度高、加工性良好的 PAN 進行不融化而成的 PAN 系耐火纖維。將纖維進行不融化的時機可為製作不織布前後的任一者，自容易均勻地控制不融化處理的方面而言，較佳為對片化前的纖維進行不融化處理。另外，於使用未經不融化的碳纖維前驅物纖維不織布的情況下，亦可於後述的步驟 B 之後進行不融化處理，自將步驟 C 中的不均勻的變

形保持在最小限度的觀點而言，較佳為將不融化的碳纖維前驅物纖維不織布供於步驟 B 中。

再者，碳化率可根據以下式子求出。

碳化率（%）=碳化後重量/碳化前重量×100

作為網，可使用乾式的平行鋪置網（parallel-laid web）或交叉鋪置網（cross-laid web）、氣紡網（air-laid web）、濕式的抄造網、擠出法的紡絲黏合網（spunbond web）、熔噴網（melt blown web）、電紡絲網（electro-spinning web）、離心式紡絲網（centrifugal spinning web）。於將利用溶液紡絲法所獲得 PAN 系纖維進行不融化而網化的情況下，自容易獲得均勻的片的方面而言，較佳為使用乾式網或濕式網。另外，自容易獲得步驟中的形態穩定性的方面而言，特佳為使乾式網機械性交纏所得的不織布。

【0058】 另外，若於碳纖維不織布的碳纖維彼此的交點附著有碳化物，則導電性與導熱性優異，因而碳纖維前驅物纖維不織布亦可包含黏合劑。使碳纖維前驅物纖維不織布包含黏合劑的方法並無特別限定，可列舉對碳纖維前驅物纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液的方法、或預先將成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維混棉於碳纖維前驅物纖維不織布中的方法。

【0059】 另一方面，若未附著碳化物作為黏合劑，則碳纖維彼此容易移動，因而有柔軟、且製造步驟中的操作變容易的優點，因

此不含黏合劑、或者不使黏合劑碳化的情況亦為較佳態樣。

【0060】 用以對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流而形成單位面積重量圖案的詳細方法並無特別限定，較佳為進行水刺（water jet punching），即，將網保持為支撐體狀，並且於與該網的面垂直的方向上配置多個噴嘴，自噴嘴向網連續或間歇地噴水。根據此種方法，藉由水流而碳纖維被向面方向推開，被推開的部分成為低單位面積重量區域並且其以外的部分成為高單位面積重量區域。另外，藉由連續地噴射水流，可獲得條紋狀的單位面積重量圖案，藉由間歇性噴射水流，可獲得點狀或方格花紋狀的單位面積重量圖案。再者，特佳為設定為於藉由水刺來形成單位面積重量圖案的同時，亦進行碳纖維前驅物纖維彼此的交纏。

【0061】 關於水刺，自能量的傳達效率的觀點而言，較佳為水是以柱狀流的狀態被噴射。柱狀流通常可藉由以壓力 1 MPa～60 MPa 自孔徑（直徑）60 μm～1000 μm 的噴嘴噴出而產生。

【0062】 作為支撐體，一般而言，可使用包含金屬或合成樹脂等的線條體的編織物、或具有孔的板狀物。支撐體的形狀一般而言為傳送帶（conveyor）狀或圓筒（cylinder）狀，可兼作搬送裝置。

【0063】 根據該支撐體具有的凹凸的形狀或尺寸的不同，衝擊水流時被向面方向推開的纖維的量或移動距離發生變化。若支撐體的凹凸的高低差大，則纖維的移動量容易變多，若支撐體的凹凸的形成間距大，則纖維容易大幅移動。

【0064】 作為水刺的一態樣，可列舉因線條體的交點而產生的凹

凸小的平滑支撐體上所保持的網藉由水流而將纖維向面方向推開的態樣。該態樣中，噴嘴的孔徑越大越佳，因而噴嘴的孔徑較佳為 105 μm 以上，更佳為 125 μm 以上。另一方面，若孔徑小則可抑制水量並且容易獲得平滑的表面，因此噴嘴的孔徑較佳為 200 μm 以下，更佳為 180 μm 以下。另外，噴嘴的孔間隔較佳為 5 mm 以下，更佳為 3 mm 以下，進而佳為 1 mm 以下。另外，支撐體的網格尺寸（mesh size）較佳為 30 以上，更佳為 50 以上，進而佳為 70 以上。另外，支撐體的網格尺寸較佳為 200 以下，更佳為 180 以下，進而佳為 160 以下。

【0065】 作為水刺的另一態樣，可列舉因線條體的交點而產生的凹凸上所保持的網藉由水流而使纖維向厚度及面方向自線條體的交點（凸部）向周圍的凹部移動的態樣。該情況下，噴嘴的孔徑較佳為 55 μm 以上，更佳為 65 μm 以上。其原因在於：藉由孔徑大，而不存在噴嘴堵塞的問題，可進行穩定的處理。另外，孔徑較佳為 125 μm 以下，更佳為 105 μm 以下。該態樣中，噴嘴的孔間隔較佳為 2 mm 以下，更佳為 1 mm 以下，進而佳為 0.5 mm 以下。另外，支撐體的網格尺寸較佳為 5 以上，更佳為 10 以上。另外，較佳為 70 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 30 以下。

【0066】 水刺的水流壓力可根據進行處理的不織布的單位面積重量而適當選擇，較佳為單位面積重量越高越設為高壓力。水流壓力的下限較佳為 10 MPa 以上，更佳為 15 MPa 以上。另外，作為水流壓力的上限，較佳為 40 MPa 以下，更佳為 35 MPa 以下。

【0067】 為了使低單位面積重量區域的形成圖案產生變化，亦可實施以下方法：使噴嘴頭、及搬送不織布的傳送帶及/或圓筒的前進方向以不同的朝向進行相對移動、或於交纏後於不織布與噴嘴之間插入金屬絲網等而進行噴水處理等。

【0068】 再者，所屬技術領域中具有通常知識者可根據所欲形成的單位面積重量圖案來適當設定所述水刺的各種條件。另外，水刺視需要而進行多次的情況亦較佳。

【0069】 〔步驟 B〕

步驟 B 是利用具有凹凸的構件，對步驟 A 中所獲得碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟。

【0070】 按壓的方法只要為不會產生因碳纖維前驅物纖維的切斷等而引起的單位面積重量變動的方法則並無特別限定，可利用：對具有與所欲形成的凹凸圖案對應的反轉的凹凸圖案的賦形構件進行按壓的方法（壓紋加工）、或藉由針狀構件進行按壓的方法等。

【0071】 其中，較佳為壓紋加工的方法。該方法中，藉由利用賦形構件物理性地擠入碳纖維前驅物纖維不織布的表面的一部分，而可不會於面內產生單位面積重量變動地形成凹凸。

【0072】 賦形構件表面的凹凸的高度並無特別限定，但由於後述的步驟 C 中碳纖維前驅物纖維不織布容易收縮，因此較佳為與製成氣體擴散電極的狀態下所欲形成的凹凸的高度相等、或更深。

【0073】 更具體的方法並無特別限定，可列舉利用形成有與凸部

對應的凹形狀、或者與凹部對應的凸形狀的壓紋輥（emboss roll）與平滑輥（flat roll）進行連續壓製的方法；或利用形成有同樣的凹形狀的板與平板進行批次壓製（batch press）的方法。於壓製時，為了於後述的步驟 C 中的碳化處理中不會產生形態復原（凹凸消失），輥或板較佳為使用經加熱者。關於此時的加熱溫度，自碳纖維前驅物纖維的不織布結構體中形成的凹凸的形態穩定性的方面而言，較佳為 200℃～300℃，更佳為 220℃～280℃。另外，於重視生產性的態樣中，較佳為 250℃～350℃，更佳為 270℃～330℃。

【0074】 另外，為了控制最終所獲得的氣體擴散電極基材的密度或厚度，於步驟 B 之前或之後實施利用無凹部的輥或板進行的壓製亦為較佳態樣。

【0075】 再者，為了不產生單位面積重量變動地賦形非連續突起，較佳為使密度較低的碳纖維前驅物纖維不織布變形，因而供於步驟 B 之前的碳纖維前驅物纖維不織布較佳為表觀密度為 0.02 g/cm^3～0.20 g/cm^3，更佳為 0.05 g/cm^3～0.15 g/cm^3。

【0076】 另外，關於氣體擴散電極基材中使用的碳纖維不織布，為了獲得優異的導電性與導熱度，較佳為將表觀密度設為 0.20 g/cm^3 以上，為了獲得優異的氣體擴散性，較佳為將表觀密度設為 0.80 g/cm^3 以下。為此，較佳為將即將實施步驟 C 之前的碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度預先設為 0.20 g/cm^3～0.80 g/cm^3。碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度的調整較佳為與壓紋加工同時進行，亦可於進行了凹凸的賦予後另行利用平滑輥或平板進行壓

製而加以調整。

【0077】〔步驟 C〕

步驟 C 是對步驟 B 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。碳化處理的方法並無特別限定，可使用碳纖維材料領域中的公知的方法，可較佳地使用惰性氣體環境下的煅燒。惰性氣體環境下的煅燒較佳為一邊供給氮或氬等惰性氣體，一邊以 800℃以上進行碳化處理。為了容易獲得優異的導電性與導熱性，煅燒的溫度較佳為 1500℃以上，更佳為 1900℃以上。另一方面，若考慮到加熱爐的運轉成本的觀點，則較佳為 3000℃以下。

【0078】 另外，步驟 C 中，較佳為於將碳纖維前驅物纖維不織布碳化的同時使面積收縮。若於步驟 C 中使面積收縮，則步驟 B 中安裝有賦形構件的面上所形成的凹部正下方的密度變高，因而隨著收縮而該高密度部略微膨脹，於俯視時與該凹部位於相同位置的相反面側產生突起。即，俯視時與其中一個面的凸部位於相同位置的相反面側凹陷。因此，步驟 C 中，較佳為 3%以上面積收縮，更佳為 5%以上面積收縮，進而佳為 7%以上面積收縮。收縮率的調整可以不融化的程度、或步驟中的緊張程度進行控制。

【0079】 再者，於碳纖維前驅物不織布是由不融化前的碳纖維前驅物纖維形成的情況下，較佳為於步驟 B 之前進行不融化步驟。此種不融化步驟通常於空氣中，將處理時間設為 10 分鐘～100 分鐘、將溫度設為 150℃～350℃的範圍。於 PAN 系不融化纖維的情況下，較佳為以密度成為 1.30 g/cm^3～1.50 g/cm^3 的範圍的方式進

行設定。

【0080】〔撥水處理步驟〕

撥水劑的賦予較佳為藉由於將撥水劑塗佈於碳纖維不織布後，進行熱處理來進行。

【0081】作為撥水劑，自耐腐蝕性優異的方面而言，較佳為使用氟系聚合物。作為氟系聚合物，可列舉聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）等。

【0082】相對於碳纖維不織布100質量份，撥水劑的塗佈量較佳為1質量份～50質量份，更佳為3質量份～40質量份。若撥水劑的塗佈量為1質量份以上，則碳纖維不織布成為排水性優異者。另一方面，若為50質量份以下，則碳纖維不織布成為導電性優異者。

【0083】〔微孔層形成步驟〕

藉由所述方法而獲得的碳纖維不織布中亦可進而形成微孔層。

【0084】微孔層的形成中所使用的包含碳材料的碳塗液可包含水或有機溶劑等分散媒，亦可包含界面活性劑等分散助劑。作為分散媒，較佳為水，分散助劑中更佳為使用非離子性的界面活性劑。另外，亦可含有碳以外的各種碳材料或撥水劑。

【0085】作為碳塗液的塗敷方式，可使用網版印刷、旋轉網版印刷（rotary screen printing）、噴射噴霧、凹版印刷、照相凹版印刷

（gravure printing）、模塗機塗敷、棒塗敷、刀片塗敷等。

【0086】 另外，於將碳塗液塗敷於碳纖維不織布後，較佳為於 80℃～120℃的溫度下將塗液烘乾。即，將塗敷物投入至設定為溫度 80℃～120℃的乾燥器中，以 5 分鐘～30 分鐘的範圍進行乾燥。乾燥風量只要適當決定即可，但急劇的乾燥有時會誘發表面的微小裂紋，故並不理想。

【0087】 ＜氣體擴散電極的製造方法＞

可藉由進而將觸媒層形成於利用所述方法所獲得的氣體擴散電極基材而製成氣體擴散電極。觸媒層可藉由以下方式而形成：將擔載有包含鉑或其合金的觸媒金屬粒子的載體粒子、與包含納菲薄膜（Nafion）等電解質的觸媒漿料，利用印刷法、噴射法、噴墨法、模塗機法、轉印法等塗佈於氣體擴散電極基材上。

[實施例]

【0088】 實施例及比較例中的資料藉由以下方法而測定。

【0089】 1.凹凸形成的判定

（1）以著眼面（欲判斷有無凹凸圖案的面）為上，利用雷射顯微鏡（VK-9710、基恩士（KEYENCE）股份有限公司製造）對碳纖維不織布進行觀察，使用形狀解析應用（VK 分析器+（VK-Analyzer Plus）、基恩士股份有限公司製造）製作使凹凸可視化的立體圖像。

（2）求出於厚度方向上以 1 MPa 對碳纖維不織布進行加壓時的碳纖維不織布的厚度。

（3）於（1）的碳纖維不織布的立體圖像中，假定自著眼面的相反側的面（下表面）算起以相當於加壓時厚度的高度存在於著眼面側的平面（基準面），將較基準面靠上的部分設為凸部，將較基準面靠下的部分設為凹部，以能夠區別凹部與凸部的方式進行圖像處理。於較基準面靠上的部分與較基準面靠下的部分的兩者未顯現出的情況下，判斷為未形成有凹凸。

【0090】 2.低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的判定

（1）於光學顯微鏡的載台上載置碳纖維不織布，於自下表面側向碳纖維不織布垂直地照射光的狀態下，自上表面側對碳纖維不織布進行拍攝。

（2）其次，使用圖像處理軟體算出透光觀察圖像整體的明度的平均值，將該平均值作為平均明度。此處，明度是於 RGB 顏色模式下以 0～255 的 256 個等級呈現出的數值。並且，當能夠根據彩色等對明度高於平均明度的區域與明度低於平均明度的區域加以區別地進行圖像處理時，於顯現出條紋狀的規則性圖案的情況下，判斷為存在單位面積重量圖案。

【0091】 3.低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線與凹部的重疊

（1）根據所述 2 中觀察到的圖像，測定低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線的總長。

（2）將所述 1、2 中觀察到的圖像重合，測定凹部重疊的低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線的總長，計算

相對於邊界線的總長的百分率。

【0092】 4.凹凸的壁面的斷裂纖維的有無

利用掃描型電子顯微鏡，若於鄰接的 20 處以上的凹部中，過半數的凹部中於壁面未觀察到斷裂纖維，則判斷為不存在斷裂纖維。

【0093】 5.凹凸的壁面中碳纖維於高度方向上的配向性

構成凹凸的壁面的碳纖維是否於凹凸的高度方向上進行配向是利用雷射顯微鏡（VK-9710、基恩士股份有限公司製造）進行觀察，使用形狀解析應用（VK-Analyzer Plus、基恩士股份有限公司製造）來判斷。對 1000 μm×1400 μm 的視野進行觀察，若觀察到即便存在 1 根將凹凸的 1/3 深度的等分面與凹凸壁面的交線、及 2/3 深度的等分面與凹凸壁面的交線同時橫切的碳纖維，則判斷為存在於凹凸的高度方向上進行配向的纖維。

【0094】 6.發電性能

藉由熱壓，將包含鉑擔載碳與 Nafion 的觸媒層（鉑量 0.4 mg/cm^2）接合於氟系電解質膜 NafionXL（杜邦（Dupont）公司製造）的兩面，製作觸媒層被覆電解質膜（觸媒塗佈膜（Catalyst Coated Membrane，CCM））。於該 CCM 的兩面配置各實施例、比較例中製作的氣體擴散電極基材，再次進行熱壓，製成膜電極接合體（膜電極組（Membrane Electrode Assembly，MEA））。將於氣體擴散電極的周圍配置有墊片（gasket）（氣體擴散電極基材的厚度的 80%）的 MEA 安置於單個單元（25 cm^2、蛇形（serpentine）

流路）。此時，將形成有微孔層的面朝向 MEA 側來安置。

【0095】 將單元溫度、氫與空氣的露點設為 80℃，流量分別設為 1000 cc/min 與 2500 cc/min，氣體出口設為開放（無加壓），以 1.5 A/cm^2 的電流密度進行發電，將此時的電壓設為加濕條件下的電壓。

【0096】 [實施例 1]

將 PAN 系耐火絲的捲縮絲切斷為數量平均纖維長度 51 mm 後，藉由梳棉（card）、交叉層疊（cross layer）而網化後，使用將直徑為 0.14 mm 的孔以間隔 0.8 mm 配置的噴嘴板，以 10 m/min 的處理速度且以 20 MPa 的噴射壓力表背交替地進行水刺（WJP）（合計 4 次）。

【0097】 對該碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面，使用分散形成有一邊為 300 μm 的正方形的高度 70 μm 的凸部、且該凸部的間距於縱向（machine direction，MD）、橫向（cross direction，CD）上均為 0.5 mm 的金屬製壓紋輥及金屬製平滑輥，進行壓紋加工。壓紋輥及平滑輥的加熱溫度設為 290℃、線壓設為 50 kN/m、加工速度設為 50 cm/min。壓紋加工後的表觀密度為 0.40 g/cm^3。

【0098】 其次，於惰性環境下，以 2400℃煅燒 4 小時，藉此而獲得碳纖維不織布。利用雷射顯微鏡對碳纖維不織布進行觀察，結果於未安裝有賦形構件的面，俯視時與安裝有賦形構件的面的凸部位於相同位置的相反面側凹陷。另外，使用透射光進行觀察，結果形成有連續的低單位面積重量區域與連續的高單位面積重量

區域。

【0099】 對以所述方式製作的碳纖維不織布，以 PTFE 固體成分附著量成為 5 wt%的方式含浸賦予調整為固體成分濃度 3 wt%的 PTFE 的水分散液，使用熱風乾燥機，於 130℃下進行乾燥，於 380℃下加熱 10 分鐘，藉此而實施撥水處理。

【0100】 繼而，對已實施該撥水處理的碳纖維不織布的未安裝有賦形構件的面進行微孔層（micro-porous layer，MPL）的賦予。首先，使用乙炔黑(電氣化學工業(股)製造的「電化黑(Denka Black)」（註冊商標))、PTFE 樹脂（大金（Daikin）工業（股）製造的「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）D-1E）、界面活性劑（納卡萊依特斯克（Nacalai Tesque）（股）製造的「崔坦（TRITON）」（註冊商標）X-100）、純水，製備以乙炔黑/PTFE 樹脂/界面活性劑/純水=7.7 質量份/2.5 質量份/14 質量份/75.6 質量份的比混合而成的塗液。其後，藉由模塗機將該塗液塗敷於碳纖維不織布的下表面，於 120℃下加熱乾燥 10 分鐘後，於 380℃下煅燒 10 分鐘，製成氣體擴散電極基材。

【0101】 [實施例 2]

藉由固定於利用碳板製成的框而抑制收縮地進行煅燒，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。此時，於未安裝有賦形構件的面，於俯視時與安裝有賦形構件的面的凸部位於相同位置的相反側未形成有凹陷。

【0102】 [實施例 3]

利用兩根金屬製平滑輥對與實施例 1 同樣地進行 WJP 所獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行壓紋加工。平滑輥的加熱溫度設為 290℃、線壓設為 50 kN/m、加工速度設為 50 cm/min。壓紋加工後的表觀密度為 0.40 g/cm^3。

【0103】 其次，藉由於惰性環境下、於 2400℃下煅燒 4 小時而獲得碳纖維不織布。

【0104】 對以所述方式製作的碳纖維不織布，以 PTFE 固體成分附著量成為 5 wt%的方式含浸賦予調整為固體成分濃度 3 wt%的 PTFE 的水分散液，使用熱風乾燥機，於 130℃下進行乾燥，於 380℃下加熱 10 分鐘，藉此而實施撥水處理。

【0105】 接著，對經撥水處理的碳纖維不織布的其中一面，使用分散形成有一邊為 300 μm 的正方形的高度 70 μm 的凸部、且該凸部的間距於 MD、CD 上均為 0.5 mm 的金屬製壓紋輥及金屬製平滑輥，進行壓紋加工。壓紋輥及平滑輥的加熱溫度設為 180℃、線壓設為 50 kN/m、加工速度設為 50 cm/min。

【0106】 利用雷射顯微鏡對碳纖維不織布進行觀察，結果於未安裝有賦形構件的面，於俯視時與安裝有賦形構件的面的凸部位於相同位置的相反面側未形成有凹陷。

【0107】 繼而，對已實施該撥水處理的碳纖維不織布的未安裝有賦形構件的面進行微孔層（MPL）的賦予。首先，使用乙炔黑（電氣化學工業（股）製造的「電化黑（Denka Black）」（註冊商標））、PTFE 樹脂（大金（Daikin）工業（股）製造的「坡利氟龍（Polyflon）」

（註冊商標）D-1E）、界面活性劑（納卡萊依特斯克（Nacalai Tesque）（股）製造的「崔坦（TRITON）」（註冊商標）X-100）、純水，製備以乙炔黑/PTFE 樹脂/界面活性劑/純水=7.7 質量份/2.5 質量份/14 質量份/75.6 質量份的比混合而成的塗液。其後，藉由模塗機將該塗液塗敷於碳纖維不織布的下表面，於 120℃下加熱乾燥 10 分鐘後，於 380℃下煅燒 10 分鐘，製成氣體擴散電極基材。

【0108】 [實施例 4]

除了不形成微孔層以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0109】 [比較例 1]

利用兩個平滑輥進行壓製加工來代替壓紋加工，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0110】 [比較例 2]

使用將直徑為 0.10 mm 的孔以間隔 0.6 mm 配置的噴嘴板，以 10 m/min 的處理速度且以 10 MPa 的噴射壓力表背交替地進行水流衝擊處理（合計 4 次）而衝擊水流，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。此時，並非低單位面積重量區域與高單位面積重量區域交替地配置的結構。

【0111】 [比較例 3]

藉由針扎（needle punching，NP）進行不織布加工來代替衝擊水流，除此以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。此時，並非低單位面積重量區域與高單位面積重量區域交

替地配置的結構。

【0112】 將各實施例、比較例中製作的氣體擴散電極基材的製造步驟、基材構成以及發電性能示於表 1 中。

【0113】 [表 1]

106-8-23

[表 1]

實施例/比較例		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
製造步驟	單位面積重量圖案的賦予（WJP/NP）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（20 MPa）	WJP（10 MPa）	NP
	凹凸圖案的賦予	壓紋加工	壓紋加工	壓紋加工	壓紋加工	-	壓紋加工	壓紋加工
基材構成	單位面積重量圖案	條紋狀	條紋狀	條紋狀	條紋狀	條紋狀	-	-
	凹凸圖案	點狀	點狀	點狀	點狀	-	點狀	點狀
	與凸部對應的凹陷	有	無	無	有	-	有	有
	低單位面積重量區域與高單位面積重量區域的邊界線與凹部的重疊	45%	45%	45%	45%	-	-	-
	凹凸壁面的斷裂纖維	未觀察到	未觀察到	觀察到	未觀察到	-	未觀察到	未觀察到
	凹凸壁面的高度方向配向纖維	存在	存在	不存在	存在	-	存在	存在
	微孔層	有	有	有	無	有	有	有
發電性能		0.45	0.40	0.38	0.36	0.23	0.28	0.31

【符號說明】

【0114】

無

106-8-23

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種氣體擴散電極基材，其由碳纖維不織布構成本質，

所述碳纖維不織布於面內具有配置具有相對較高的單位面積重量的高單位面積重量區域與具有相對較低的單位面積重量的低單位面積重量區域而成的單位面積重量圖案，並且

於至少一面具有配置凹部與凸部而成的、與所述單位面積重量圖案獨立地形成的凹凸圖案。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述凹凸圖案中，所述凹部跨越所述低單位面積重量區域與所述高單位面積重量區域的邊界線而形成，藉此俯視時所述低單位面積重量區域與所述高單位面積重量區域的邊界線的總長的 10% 以上與所述凹部重疊。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述單位面積重量圖案及所述凹凸圖案的至少一者為規則性圖案。

【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述單位面積重量圖案及所述凹凸圖案為規則性圖案。

【第 5 項】如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述單位面積重量圖案為條紋狀。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其中其中一面的俯視時與所述凸部位於相同位置的相反面側凹陷。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其中俯視時，於凹凸的壁面未觀察到碳纖維的斷裂纖維。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其中構成凹凸的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維於凹凸的高度方向上配向。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其是進而賦予撥水劑而成。

【第 10 項】如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的氣體擴散電極基材，其進而於表面具有微孔層。

【第 11 項】一種氣體擴散電極，其是於如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材的表面形成觸媒層而成。

【第 12 項】一種膜電極接合體，其包含：高分子電解質膜、觸媒層、及如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材。

【第 13 項】一種固體高分子型燃料電池，其是使用如申請專利範圍第 12 項所述的膜電極接合體而成。

【第 14 項】一種氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：

步驟 A：對包含碳纖維前驅物纖維的網衝擊水流，而獲得於面內具有配置具有相對較高的纖維密度的高單位面積重量區域與具有相對較低的纖維密度的低單位面積重量區域而成的單位面積

重量圖案的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟；

步驟 B：利用具有凹凸的構件對步驟 A 中獲得的所述碳纖維前驅物纖維不織布的表面進行按壓而形成凹凸圖案的步驟；以及

步驟 C：對在步驟 B 中形成有所述凹凸圖案的所述碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟。

【第 15 項】如申請專利範圍第 14 項所述的氣體擴散電極基材的製造方法，其中於所述步驟 A 中，以壓力 15 MPa 以上對網衝擊水流。