



(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 201703326 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：105118473 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 14 日
(51) Int. Cl. : *H01M4/86 (2006.01)* *H01M8/10 (2016.01)*
(30) 優先權：2015/06/26 日本 2015-128653
(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)；
堀之内綾信 HORINOUCI, AYANOBU (JP)；堀口智之 HORIGUCHI, TOMOYUKI (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：14 項 圖式數：3 共 39 頁

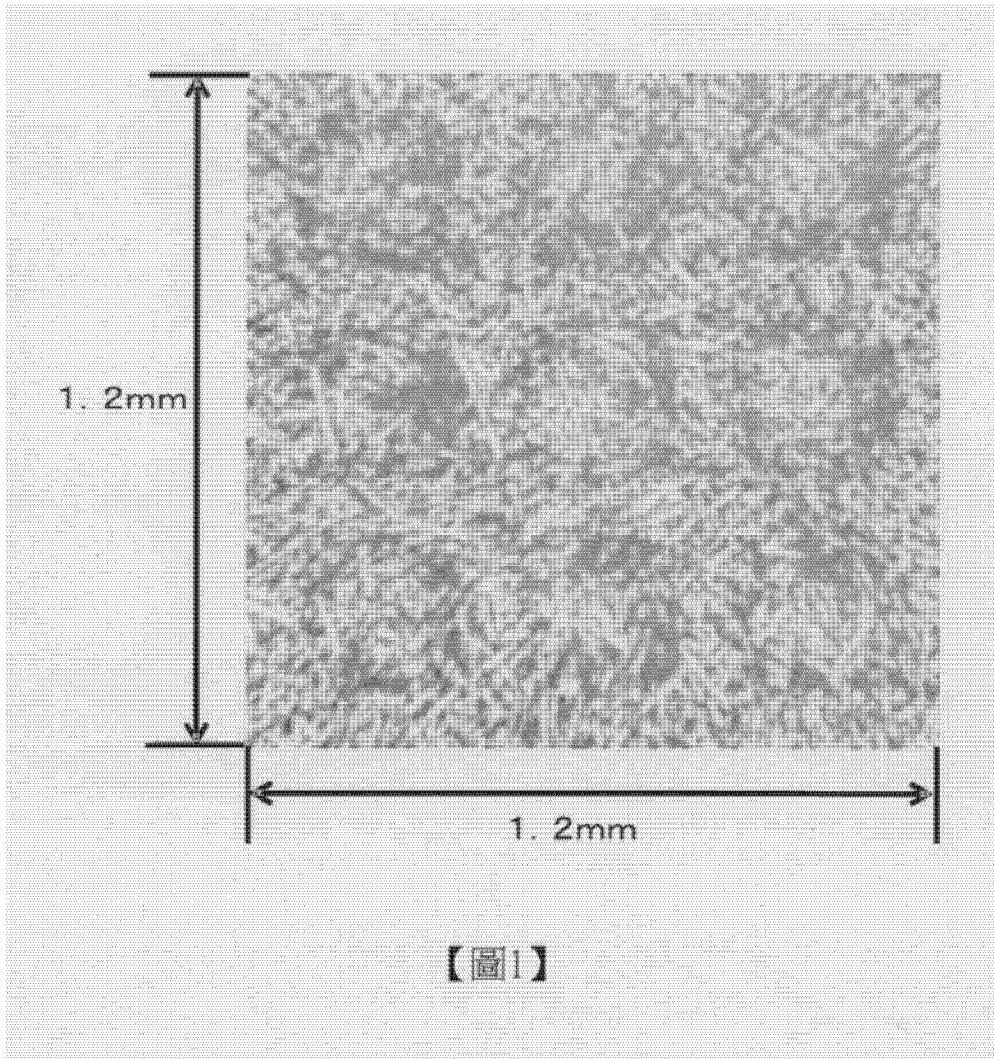
(54) 名稱

氣體擴散電極基材及其製造方法、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供一種氣體擴散電極基材，其可同時良好地進行反應氣體對氣體擴散電極的供給、以及作為反應產物的水的排出。本發明的氣體擴散電極基材是對在至少一面以 30 個/cm² ~ 5000 個/cm² 分散形成有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。

指定代表圖：





申請日: 105.6.14

201703326

【發明摘要】

IPC分類:

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

H1M 4/86 (2016.01)
H1M 8/10 (2016.01)

【中文】

本發明的課題在於提供一種氣體擴散電極基材，其可同時良好地進行反應氣體對氣體擴散電極的供給、以及作為反應產物的水的排出。本發明的氣體擴散電極基材是對在至少一面以 30 個/cm²~5000 個/cm² 分散形成有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。

【指定代表圖】圖1。

【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、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的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若出於提高導電性或導熱度的目的而使氣體擴散電極緻密化，則存在反應所需的氫與空氣的擴散變得不充分的情況。另外，由於產生所謂的溢流（flooding），即，反應中產生的水塞滿觸媒層或氣體擴散電極的空隙而妨礙氫或空氣的輸送，因此存在難以獲得高發電效率的情況。另一方面，於加濕不充分，電解質膜或觸媒層的離子聚合物的乾燥得到推進的情況，即產生乾涸（dry out）的情況下，亦未獲得高發電效率。因此，需要利用所供給的氫或空氣中所添加的水分以及反應中產生的水來維持電解質膜或觸媒層的離子聚合物的濕潤狀態，而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中排出。因此，雖利用以氟樹脂等對氣體擴散電極進行撥水處理的方法、或於氣體擴散電極上形成包含氟樹脂及導電粒子的微小孔層的方法，來嘗試改善水的排出，但其效果並不充分，要求進一步提高性能。

【0003】 例如非專利文獻 1 中記載有：藉由使氣體流路的壁面親水化，則液水擴展為膜狀而不會妨礙氧的供給。

【0004】 專利文獻 1 中揭示有如下技術：藉由對碳纖維紙(carbon fibre paper)或碳布(carbon cloth)進行槽加工，在與形成於分離器中的氣體流路不同的方向上配置槽，可對氣體不流動的部分(肋部)供給氣體，使反應氣體的供給與反應產物的去除變得容易。

【0005】 專利文獻 2 中揭示有如下技術：於將碳纖維進行製紙而成的片上，利用噴水沖孔法(water jet punching method)形成正弦波狀的槽，然後對黏結樹脂進行煅燒而獲得氣體擴散電極，根據與形成於分離器中的氣體流路的方向來控制反應產物的去除與保濕。

【0006】 專利文獻 3 及專利文獻 4 中揭示有如下技術：利用帶有槽的輥，對聚丙烯腈系氧化纖維片進行壓製而形成槽，與此同時或者繼而進行煅燒而獲得氣體擴散電極。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特表平 11-511289 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2013-020843 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2003-17076 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2005-206968 號公報

[非專利文獻]

【0008】 非專利文獻 1：石崎等人，化學工學論文集，2014 年，

第 40 卷，第 320-326 頁

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決的課題]

非專利文獻 1 中記載的經親水化的氣體流路雖具有於氣體流動的方向上不會妨礙氣體供給的效果，但氣體擴散電極內與氣體擴散電極表面的排水不充分。

【0010】 專利文獻 1~專利文獻 4 中記載的形成有槽的氣體擴散電極中，於分離器所形成的氣體流路與氣體擴散電極的槽的方向偏離的情況下，於氣體擴散電極的槽形成面上出現的反應產物即水無法有效率地排出，於方向一致的情況下，無法對氣體不流動的部分（肋下）供給氣體。

【0011】 若為專利文獻 3 及專利文獻 4 中記載的方法，則雖然基本上不產生碳粉的混入、以及斷裂部分的導電性下降，但如上所述，反應氣體的供給與反應產物的去除不充分。

【0012】 本發明的課題在於提供一種能夠同時良好地進行反應氣體對氣體擴散電極的供給、以及作為反應產物的水的排出的氣體擴散電極基材。

[解決課題的手段]

【0013】 用以解決所述課題的本發明為一種氣體擴散電極基材，其是對在至少一面以 30 個/cm²~5000 個/cm² 分散形成有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。

用以解決所述課題的本發明為一種氣體擴散電極，其是於如

所述的氣體擴散電極基材上形成觸媒層而成。

用以解決所述課題的本發明為一種膜電極接合體，其是使用如所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

用以解決所述課題的本發明為一種固體高分子型燃料電池，其是使用如所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

用以解決所述課題的本發明為一種氣體擴散電極基材的製造方法，其為於至少一面具有多個非連續突起的氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：

步驟 A：利用具有凹凸的構件來按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面而形成非連續突起的步驟；

步驟 B：對步驟 A 中所獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟；以及

步驟 C：對步驟 B 中所獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。

[發明的效果]

【0014】 本發明的氣體擴散電極基材可同時良好地進行反應氣體對氣體擴散電極的供給、以及作為反應產物的水的排出。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 是實施例 1 中所獲得的本發明的氣體擴散電極基材的表面的光學顯微鏡照片（高倍率）。

圖 2 是實施例 1 中所獲得的本發明的氣體擴散電極基材的表

面的光學顯微鏡照片（低倍率）。

圖 3 是實施例 1 中使用的具有凹部的賦形構件的表面的光學顯微鏡照片。

【實施方式】

【0016】 < 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是對具有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。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。所謂碳纖維是將碳纖維前驅物纖維於惰性氣體環境下加熱，使其碳化而成者；所謂不織布是藉由機械性交纏、利用加熱的熔著、利用黏合劑的黏接等方法，使網的構成纖維固定而成者。另外，所謂網是積層碳纖維前驅物纖維而形成為片狀者。

【0017】 本發明中使用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，則構成後述非連續突起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。此外，本發明中，纖維長度是指數量平均纖維長度。

【0018】 碳纖維的纖維徑越小，越容易達成高的表觀密度，獲得導電性或導熱性優異的碳纖維不織布，另一方面，碳纖維不織布的平均孔徑變小，存在排水性或氣體擴散性下降的傾向。因此，

碳纖維的纖維徑較佳為 $3\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 。

【0019】 碳纖維不織布的平均孔徑較佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $25\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以上。另外，上限並無特別限定，較佳為 $80\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $70\ \mu\text{m}$ 以下。若平均孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以上，則於氣體的擴散與排水方面獲得高性能。另外，若平均孔徑為 $80\ \mu\text{m}$ 以下，則容易防止乾涸。此外，本發明中，碳纖維不織布的平均孔徑是指利用水銀壓入法來測定的值。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 $480\ \text{dyn/cm}$ ，且將水銀與碳纖維不織布的接觸角設為 140° 來計算而得的值。

【0020】 若氣體擴散電極基材的厚度變厚，則燃料電池大型化，因此氣體擴散電極基材只要發揮其功能，則較佳為薄者，通常為 $30\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 左右。本發明中，氣體擴散電極基材的厚度較佳為 $300\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $250\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $200\ \mu\text{m}$ 以下。另外，氣體擴散電極基材的厚度更佳為 $50\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $70\ \mu\text{m}$ 以上。若氣體擴散電極基材的厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 以上，則面內方向的氣體擴散進一步提高，對位於分離器的肋下的觸媒，氣體的供給亦可變得更容易，因此，於低溫、高溫的任一者下，發電性能均進一步提高。另一方面，若氣體擴散電極基材的厚度為 $300\ \mu\text{m}$ 以下，則氣體的擴散路徑與排水路徑變短，而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高。此外，本發明中，氣體擴散電極基材的厚度設為於以面壓 $0.15\ \text{MPa}$ 對 $\phi 5\ \text{mm}$

以上的面積加壓的狀態下測定而得的厚度。另外，形成有後述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。

【0021】 碳纖維不織布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，則機械強度得到提高，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氣體透擴散性進一步提高。

【0022】 另外，碳纖維不織布的表觀密度較佳為 $0.10 \text{ g/cm}^3 \sim 1.00 \text{ g/cm}^3$ 。藉由設為 0.10 g/cm^3 以上，則可提高導電性或導熱性，而且於用作燃料電池時藉由所賦予的壓力，結構亦難以破壞。另外，藉由設為 1.00 g/cm^3 以下，可提高氣體或液體的透過性。表觀密度更佳為 $0.20 \text{ g/cm}^3 \sim 0.80 \text{ g/cm}^3$ ，尤佳為 $0.25 \text{ g/cm}^3 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ 。此處，表觀密度是將單位面積重量除以厚度而得者。

【0023】 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，導電性與導熱性得到提高，因此發電效率得到提高。賦予此種黏合劑的方法可列舉如下方法：對碳化處理後的碳纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液，於惰性氣體環境下再次進行加熱處理而使黏合劑碳化。該情況下，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，如後所述，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，因此存在柔軟、製造步驟中的操作變得容易的優點。

【0024】 本發明的氣體擴散電極基材中，使用多個非連續突起分散形成於表面的碳纖維不織布。所謂非連續突起，是指來自碳纖維不織布的一端連續至另一端的凸部。藉由形成非連續突起，則凸部不會成為反應氣體的供給及水的排出的障礙，可同時良好地進行反應氣體的供給與水的排出。另外，所謂分散形成，是指於碳纖維不織布的表面，以非連續突起的周圍不相互接觸的方式配置有多個非連續突起的狀態。

【0025】 該多個非連續突起的配置圖案並無特別限定，較佳為以非連續突起大致均勻地分佈於面內的方式來形成。另外，該多個非連續突起較佳為各向同性地形成於碳纖維不織布表面，更佳為形成為各向同性且等間隔的點狀。此外，本說明書中的所謂「各向同性」是指非連續突起的分佈不會因 90 度的旋轉而變化，特別是於碳纖維不織布於俯視時為四邊形狀的情況下，是指無論自哪一邊側觀察，非連續突起的形成圖案均相同。另一方面，假定以排水性為優先的部位與以反應氣體的供給為優先的部位分別不同，反應氣體的入口附近由於作為反應產物的水滴小，而且反應氣體濃度高，故而密密地配置非連續突起，反應氣體的出口附近由於水滴大，而且反應氣體濃度低，故而疏散地配置非連續突起，所述情況亦為較佳形態。

【0026】 本發明中，碳纖維不織布的每單位面積的非連續突起的個數為 30 個/cm²~5000 個/cm²，更佳為 100 個/cm²~1500 個/cm²。其原因在於：若非連續突起的個數為 30 個/cm² 以上，則比較小的水滴亦容易於以非連續突起的頂面作為底面的氣體流路中移動，若為 5000 個/cm² 以下，則容易減少突起與水滴的相互作用。

【0027】 以下，對非連續突起的形狀進行說明，但本說明書中的非連續突起的描寫由於排除由碳纖維其本身帶來的表面凹凸的影響，故而除了特別提及的情況以外，設為對如下情況的形狀的描寫：假定為對碳纖維不織布的非連續突起面進行修整，直至成為與當以 1 MPa 對碳纖維不織布於厚度方向上加壓時的碳纖維不織布的厚度（以下，有時簡稱為「加壓時厚度」）相同的厚度。加壓時厚度是將切割為 2.5 cm×2.5 cm 的碳纖維不織布，以表面為 3 cm 以上×3 cm 以上且厚度為 1 cm 以上的金屬板夾持，對碳纖維不織布賦予 1 MPa 的壓力而求出。另外，於藉由對碳纖維不織布的非連續突起形成面進行修整，直至成為與加壓時厚度相同的厚度，從而使非連續突起消失、或者無法識別為非連續突起的情況下，判斷為未形成非連續突起。

【0028】 非連續突起的橫剖面形狀（以與碳纖維不織布表面平行的面來切割時的剖面形狀）並無特別限定，可任意地選擇圓形、橢圓形、環形（doughnut）型、四邊形、三角形、多邊形、星型等。

【0029】 非連續突起的縱剖面形狀（以與碳纖維不織布表面垂直的面來切割時的剖面形狀）亦無特別限定，可為於高度方向上大

小不變化的大致四邊形，亦可為於高度方向上大小變化的大致梯形、大致三角形、大致圓弧形，但若構成為隨著變高而寬度變窄的梯形或弓形等，則就可提高排水效率的方面而言較佳。就形成的容易性的方面而言，非連續突起最佳為高度方向的剖面為下弦的弓形。

【0030】 非連續突起的大小可利用與形成於分離器中的氣體流路的尺寸的關係來適當調整。其中，目前一般的分離器的氣體流路的寬度為數百 μm 至數 mm ，因此一個非連續突起的頂面的最小外接圓的直徑較佳為 1 cm 以下。此處，所謂非連續突起的頂面，是指由所述加壓時厚度的修整面所引起的非連續突起的切斷面。一個非連續突起的頂面的最小外接圓的直徑更佳為 5 mm 以下，尤佳為 1 mm 以下。另外，一個非連續突起的最大內接圓的直徑較佳為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上。

【0031】 就確保導電性的觀點而言，一個非連續突起的頂面的面積較佳為 $1000\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上，更佳為 $2000\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上。另外，就確保排水性的觀點而言，較佳為 100 mm^2 以下，更佳為 10 mm^2 以下，尤佳為 1 mm^2 以下。

【0032】 每單位面積中存在的非連續突起的頂面的周長較佳為 $0.1\text{ km/m}^2\sim 20\text{ km/m}^2$ ，更佳為 $0.5\text{ km/m}^2\sim 10\text{ km/m}^2$ 。其原因在於，若頂面的周長為 0.1 km/m^2 以上，則獲得高的排水效果，若為 10 km/m^2 以下，則反應氣體的供給變得容易。

【0033】 非連續突起的高度較佳為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下。藉

由非連續突起的高度為該範圍，可保持碳纖維不織布的強度，而且可兼具氣體供給的均勻性與水的排出性。非連續突起的高度更佳為 10 μm 以上，尤佳為 15 μm 以上。另外，更佳為 200 μm 以下，尤佳為 150 μm 以下。另外，就確保排水性的觀點而言，相對於碳纖維不織布的加工時厚度，非連續突起的高度較佳為 5%以上，更佳為 10%以上。非連續突起的高度可藉由如下方式來求出：利用雷射顯微鏡等進行觀察，使用形狀分析應用，測量該非連續突起的非突起形成面、與僅以與碳纖維不織布的加工時厚度相當的高度存在於開口面側的平面（頂面）的高度。

【0034】 如上所述，非連續突起較佳為於碳纖維不織布表面形成為各向同性且等間隔的點狀。於該情況下，非連續突起的間距較佳為 1 mm 以下，更佳為 0.8 mm 以下。另外，非連續突起的間距較佳為 0.1 mm 以上，更佳為 0.2 mm 以上。

【0035】 碳纖維不織布較佳為於俯視時，於非連續突起的壁面未觀察到斷裂纖維。藉由不存在斷裂纖維，而獲得高的導電性。於非連續突起的壁面未觀察到斷裂纖維的情況可藉由如下方式來確認：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，於各非連續突起的周圍，未觀察到以自非連續突起的外部朝向內部的方式配向的碳纖維、且由非連續突起的壁面所中斷的碳纖維。此外，本發明中，於在非連續突起的壁面未觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量多於在非連續突起的壁面觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量的情況下，視為「在非連續突起的壁面未觀

察到斷裂纖維」。亦可能存在無法對斷裂纖維的斷裂部、與未斷裂的纖維的端部進行嚴格區分的情況，於該情況下，將後者包含於前者中來判斷。此外，非連續突起通常形成相當多的數量，因此本發明中，於觀察到鄰接的 20 處以上的非連續突起，且其過半數的非連續突起中於壁面上未觀察到斷裂纖維的情況下，判斷為：在非連續突起的壁面上未觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量多於在非連續突起的壁面上觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量。如上所述的於壁面上未觀察到斷裂纖維的非連續突起較佳為存在全部非連續突起中的 70%以上，更佳為存在 80%以上，尤佳為存在 90%以上。

【0036】 另外，碳纖維不織布中，較佳為構成非連續突起的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維配向於非連續突起的高度方向上。所謂構成非連續突起的壁面的碳纖維，是纖維的至少一部分於非連續突起的壁面露出的碳纖維。而且，所謂該碳纖維配向於非連續突起的高度方向上，是指當將非連續突起在高度方向上三等分時，碳纖維貫通兩個等分面（與碳纖維不織布底面平行的平面）的兩者。通常，若形成突起，則較未形成突起的情況而言，與氣體供給側的構件（例如分離器）的接觸面積變小，造成導電性或導熱性下降。但，碳纖維由於較纖維剖面方向而言，纖維軸方向的導電性、導熱性優異，故而於構成非連續突起的壁面的碳纖維配向於非連續突起的高度方向上的情況下，碳纖維不織布的厚度方向的導電性、導熱性提高，可彌補由孔形成所引起的導電

性或導熱性的下降。

【0037】 配向於非連續突起的高度方向上的碳纖維存在的情況可藉由如下方式來確認：利用雷射顯微鏡等來觀察碳纖維不織布表面，使用形狀分析應用，觀察到將非連續突起的 1/3 高度的等分面與非連續突起內壁面的交線、以及非連續突起的 2/3 高度的各等分面與非連續突起內壁面的交線的兩者同時橫切的碳纖維。另外，亦可藉由如下方式來確認：利用掃描型電子顯微鏡等對碳纖維不織布的包含非連續突起的任意剖面進行觀察，於非連續突起的高度的 1/3 與 2/3 的位置上描畫與橫切該非連續突起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。此種碳纖維較佳為於一個非連續突起中存在兩根以上，尤佳為存在五根以上。

【0038】 另外，配向於非連續突起的高度方向上的碳纖維若連續至非連續突起的頂面，則使非連續突起於高度方向上的導電性、導熱性提高的效果提高，因此較佳。所謂該碳纖維連續至非連續突起的頂面，是指構成非連續突起的壁面的碳纖維的碳纖維不織布頂面側的前端屈曲或彎曲，該碳纖維的至少一部分亦於非連續突起頂面露出的狀態。當對碳纖維不織布進行觀察時，較佳為構成非連續突起的其中一個壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維連續至非連續突起的頂面，而且進而亦構成其他壁面。即，較佳為存在於非連續突起內的兩處構成壁面，且連續至頂面的碳纖維。

【0039】 [撥水劑]

通常，氣體擴散電極基材中，為了不會妨礙氣體的供給而對氣體流路實施親水處理的情況多，但就減小非連續突起的頂面中的水的移動阻抗的觀點而言，本發明的氣體擴散電極基材對如上所述的碳纖維不織布賦予撥水劑。作為撥水劑，就耐腐蝕性優異的方面而言，較佳為使用氟系的聚合物。氟系的聚合物可列舉：聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（fluorinated ethylene propylene，FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物（polyfluoroalkoxy，PFA）等。

【0040】 通常，於在碳纖維不織布的表面載置 10 μ L 的水滴時的接觸角超過 120°的情況下，判斷為已賦予撥水劑。另外，特別是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而成的熱重量-質譜法（thermogravimetry - mass spectrometry，TG-MS）來檢測出氟碳，從而可確認已賦予撥水劑。

【0041】 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，較佳為 1 質量%~20 質量%，更佳為 3 質量%~10 質量%。

【0042】 另外，撥水材中亦可包含其他的添加物。例如，包含導電性的碳粒子的情況由於可兼具撥水性與導電性而為較佳的形態。

【0043】 [微孔層]

本發明的氣體擴散電極基材亦可為更包括微孔層者。微孔層是於氣體擴散電極中形成於與觸媒層接觸的面上的包含碳材料的層，設置於未形成非連續突起的面、即碳纖維不織布的底面。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，而且促進水分於電解質膜中的逆擴散而抑制乾枯 (dry up)。

【0044】 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。另外，較佳為使用：氣相沉積碳纖維、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)、杯積層型碳奈米管、竹狀碳奈米管及石墨奈米纖維等線狀碳。

【0045】 另外，為了促進液水的排水，微孔層較佳為包含撥水劑。撥水劑較佳為使用耐腐蝕性高的氟系聚合物。氟系的聚合物可列舉：聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙基醚共聚物 (PFA) 等。

【0046】 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，尤佳為在 70%~75% 的範圍內。若空隙率為 60% 以上，則排水性進一步提高，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

倍以上來進行照片攝影，測量空隙部分的面積，求出空隙部分的面積相對於觀察面積的比。

【0047】 具有所述空隙率的微孔層是藉由控制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、以及微孔層的厚度而獲得。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。藉由增多撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量而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而獲得低空隙率的微孔層。

【0048】 微孔層的單位面積重量較佳為在 $10 \text{ g/m}^2 \sim 35 \text{ g/m}^2$ 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，促進生成水的逆擴散。另外，藉由微孔層的單位面積重量設為 35 g/m^2 以下，來抑制凹部或空隙的閉塞，排水性進一步提高。微孔層的單位面積重量更佳為 30 g/m^2 以下，尤佳為 25 g/m^2 以下。另外，更佳為 14 g/m^2 以上，尤佳為 16 g/m^2 以上。另外，形成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 $25 \text{ g/m}^2 \sim 185 \text{ g/m}^2$ 。

【0049】 另外，就降低分離器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滲透碳纖維不織布。

【0050】 < 氣體擴散電極、膜電極接合體、固體高分子型燃料電池 >

藉由在本發明的氣體擴散電極基材上形成觸媒層，可形成氣

體擴散電極。觸媒層較佳為包含表面擔載有過渡金屬、特別是鉑或其合金來作為觸媒金屬的多孔質碳粒子。觸媒層形成於碳纖維不織布的底面側，於包括微孔層的情況下形成於微孔層的表面。

【0051】 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來接合，或於高分子電解質膜的兩側配置在氣體擴散電極基材上形成有觸媒層的本發明的氣體擴散電極來積層，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離器，可獲得固體高分子型燃料電池的一單元。

【0052】 <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利用包括以下步驟的氣體擴散電極基材的製造方法來製造：步驟 A：利用具有凹凸的構件來按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面，形成非連續突起的步驟；步驟 B：對步驟 A 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟；以及步驟 C：對步驟 B 中獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。

【0053】 [碳纖維前驅物纖維不織布]

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、瀝青系纖維、木質素（lignin）系纖維、聚乙炔系纖維、聚乙烯系纖維、以及將該些纖維進行不

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間點可為製作不織布的前後的任一者，但就容易均勻地控制不融化處理的方面而言，較佳為對片化之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，亦可於後述步驟 A 之後進行不融化處理，就使步驟 A 中的不均勻變形成為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給至步驟 A。

此外，碳化率可由以下的式子來求出。

$$\text{碳化率 (\%)} = \text{碳化後重量} / \text{碳化前重量} \times 100$$

碳纖維前驅物纖維不織布是藉由交纏、加熱熔著、黏合劑黏接等，將由碳纖維前驅物纖維所形成的網結合而形成布帛狀者。網可使用：乾式的平行鋪置網 (parallel laid web) 或者布鋪置網 (cloth laid web)、氣紡網 (air laid web)、濕式的抄造網、擠出法的紡黏網 (spunbond web)、熔流網 (melt flow web)、電紡絲網 (electro spinning web)。於將利用溶液紡絲法來獲得的 PAN 系纖維進行不融化而網化的情況下，就容易獲得均勻的片的方面而言，較佳為使用乾式網或者濕式網。另外，就容易獲得步驟中的形態穩定性的方面而言，特佳為使乾式網進行機械性交纏而成的不織布。

【0054】 另外，如上所述，若於碳纖維不織布的碳纖維彼此的交

點上附著有碳化物，則導電性與導熱性優異，因此碳纖維前驅物纖維不織布亦可為包含黏合劑者。使碳纖維前驅物纖維不織布中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；或預先於碳纖維前驅物纖維不織布中混棉成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維的方法。

【0055】 於對碳纖維前驅物纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液的情況下，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來作為黏合劑，就碳化產率高的方面而言，較佳為酚樹脂。但，於含浸有黏合劑樹脂溶液的情況下，藉由於碳化步驟中產生碳纖維前驅物纖維與黏合劑樹脂的收縮行為的差異，則碳纖維不織布的平滑性容易下降，另外，於黏合劑的乾燥時亦容易於碳纖維不織布表面產生溶液移動的遷移現象，因此存在變得難以進行均勻處理的傾向。

【0056】 與此相對，預先於碳纖維前驅物纖維不織布中混棉成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維的方法可使碳纖維前驅物纖維與黏合劑樹脂的比例於不織布內均勻，亦難以產生碳纖維前驅物纖維與黏合劑樹脂的收縮行為的差異，因此為最佳的方法。此種熱塑性樹脂製纖維較佳為比較廉價的聚酯纖維、聚醯胺纖維、聚丙烯腈纖維。

【0057】 為了提高碳纖維不織布的強度、導電性、導熱性，相對於碳纖維前驅物纖維 100 質量份，黏合劑的調配量較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 1 質量份以上。另外，為了提高排水性，較佳為

80 質量份以下，更佳為 50 質量份以下。

【0058】 此外，黏合劑的賦予亦可藉由在後述步驟 A 中對碳纖維前驅物纖維不織布賦形非連續突起後，含浸或噴射黏合劑溶液而進行。另外，亦可藉由經過如下步驟來進行：對在後述步驟 B 中進行碳化處理後的碳纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液，再次進行碳化處理。然而，若於非連續突起形成後賦予黏合劑，則存在黏合劑溶液積存於突起以外的部分，附著量變得不均勻的傾向，因此較佳為於非連續突起的形成前進行。

【0059】 若於成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維、或者含浸或噴射的溶液中添加導電助劑，則就導電性提高的觀點而言尤佳。此種導電助劑可使用：碳黑、碳奈米管、碳奈米纖維、碳纖維的研磨纖維 (milled fibre)、黑鉛等。

【0060】 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，故而具有柔軟、且製造步驟中的操作變得容易的優點，因此不含黏合劑、或者不使黏合劑碳化的情況亦為較佳形態。

【0061】 [步驟 A]

步驟 A 是對碳纖維前驅物纖維不織布的表面賦形非連續突起，獲得於表面具有非連續突起的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟。此種非連續突起可藉由對碳化後的碳纖維不織布進行雷射加工或機械加工而形成，但該方法無法避免於孔形成時由非連續突起的壁面來切斷碳纖維，因此導致導電性與導熱性的下降，欠佳。

【0062】 於步驟 A 中，按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面而形

成非連續突起。按壓的方法若為不伴隨碳纖維的切斷的方法，則並無特別限定，可使用：擠壓具有與非連續突起對應的凹部的賦形構件的方法；或利用針狀構件來按壓的方法；或者利用水來按壓的方法等。

【0063】 其中較佳為如下方法：將具有與所形成的非連續突起對應的凹部的賦形構件擠壓於所述碳纖維前驅物纖維不織布的表面。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，可防止碳纖維前驅物纖維的切斷，而且可形成非連續突起。藉此，可獲得於所述非連續突起的周緣部未觀察到斷裂纖維的碳纖維前驅物纖維不織布。

【0064】 如上所述的凹部的形狀是與非連續突起的橫剖面形狀（以與賦形構件表面平行的面來切割時的剖面形狀）對應的形狀，可任意地選擇圓形、橢圓形、環形型、四邊形、三角形、多邊形、星型等。

【0065】 凹部的縱剖面形狀（以與賦形構件表面垂直的面來切割時的剖面形狀）亦無特別限定，可為於深度方向上大小不會變化的大致長方形，亦可為於深度方向上大小變化的大致梯形、大致三角形、大致圓弧形，但若構成為隨著變深而寬度變寬的梯形或弓形等，則就可提高排水效率的方面而言較佳。

【0066】 賦形構件表面的凹部的深度並無特別限定，但由於後述步驟 B 中碳纖維前驅物纖維不織布容易收縮，故而較佳為與形成氣體擴散電極的狀態下的非連續突起的高度同等、或更深。

【0067】 更具體的方法並無特別限定，較佳為壓紋加工，可列舉：利用形成有與非連續突起對應的凸形狀的壓紋輥(emboss roll)與平滑輥(flat roll)來連續壓製的方法；或利用形成有同樣的凸形狀的板與平板來進行批量壓製的方法。壓製時，為了於後述步驟 B 中的碳化處理中使形態不會復原(非連續突起消失)，輥或板較佳為使用經加熱者。就碳纖維前驅物纖維的不織布結構體中所形成的非連續突起的形態穩定性的方面而言，此時的加熱溫度較佳為 200°C ~ 300°C，更佳為 220°C ~ 280°C。

【0068】 另外，為了控制最終獲得的氣體擴散電極基材的密度或厚度，於步驟 A 之前或後實施利用無凹部的輥或板的壓製亦為較佳形態。

【0069】 此外，為了於不產生纖維斷裂的情況下賦形非連續突起，較佳為使密度比較低的碳纖維前驅物纖維不織布變形，因此供給至步驟 A 中之前的碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度較佳為 0.02 g/cm³ ~ 0.20 g/cm³，更佳為 0.05 g/cm³ ~ 0.15 g/cm³。

【0070】 另外，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/cm³ 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/cm³ 以下。因此，較佳為將碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度預先設為 0.20 g/cm³ ~ 0.80 g/cm³。為了控制碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度，亦可於進行步驟 A 之後，利用平滑輥或平板進行壓製來調整，但就控制非連續突起的形狀的觀點而言，較佳為

於步驟 A 中，藉由不僅對非連續突起部分，而且對碳纖維前驅物不織布整體同時按壓，來調整碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度。

【0071】 [步驟 B]

步驟 B 是對步驟 A 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方法，但較佳為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氫或氫等惰性氣體，一邊於 800°C 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°C 以上，更佳為 1900°C 以上。另一方面，若考慮到加熱爐的運轉成本的觀點，較佳為 3000°C 以下。

【0072】 此外，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來形成的情況下，較佳為於步驟 B 之前進行不融化步驟。如上所述的不融化步驟通常於空氣中，將處理時間設為 10 分鐘～100 分鐘，且將溫度設為 150°C～350°C 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/cm³～1.50 g/cm³ 的範圍的方式來設定。

【0073】 [步驟 C]

步驟 C 是對步驟 B 中獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。撥水劑的賦予較佳為藉由於碳纖維不織布上塗佈撥水劑後，進行熱處理而進行。

就耐腐蝕性優異的方面而言，撥水劑較佳為使用氟系的聚合

物。氟系的聚合物可列舉：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。

【0074】 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，故而較佳。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，故而較佳。

【0075】 [微孔層形成步驟]

於利用所述方法而獲得的碳纖維不織布上，亦可進而形成微孔層。

【0076】 微孔層的形成中使用的包含碳材料的碳塗液可包含水或有機溶媒等分散介質，亦可包含界面活性劑等分散助劑。分散介質較佳為水，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。

【0077】 碳塗液的塗敷方式使用：網版印刷、旋轉網版印刷、噴射噴霧、凹版印刷、照相凹版印刷（gravure printing）、模塗佈機塗敷、棒塗敷、刀片塗敷等。

【0078】 另外，於碳纖維不織布上塗敷碳塗液後，較佳為於 80℃～120℃ 的溫度下使塗液乾燥。即，將塗敷物投入至設定為 80℃～120℃ 的溫度的乾燥器中，於 5 分鐘～30 分鐘的範圍內進行乾燥。乾燥風量只要適當決定即可，但急遽的乾燥存在引發表面的

微小裂紋的情況，故而不理想。

【0079】 [觸媒層形成步驟]

可藉由於利用所述方法而獲得的氣體擴散電極基材上進而形成觸媒層而形成氣體擴散電極。觸媒層可藉由利用印刷法、噴射法、噴墨法、模塗佈機法、轉印法等，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（Nafion）等電解質的觸媒漿料塗佈於氣體擴散電極基材上而形成。

[實施例]

【0080】 1.氣體擴散電極基材的結構

(1) 厚度

厚度是使用厚度規，於以面壓 0.15 MPa 對 $\phi 5$ mm 的測定子進行加壓的狀態下測定。

【0081】 (2) 突起的形狀、突起的高度、頂面的最小外接圓的直徑

突起的形狀是利用雷射顯微鏡（VK-9710，基恩斯（Keyence）股份有限公司製造）來觀察，使用形狀分析應用（VK-Analyzer Plus，基恩斯（Keyence）股份有限公司製造）來測定。於 $1000\ \mu\text{m} \times 1400\ \mu\text{m}$ 的視野中進行凹凸部的測量分析，將突起的頂面假定為與氣體擴散電極基材的加壓時厚度相當的高度後，對該頂面的形狀進行觀察。突起的高度設為頂面、與非突起形成面的高度的差。使用相同的頂面，測定最小外接圓的直徑。

【0082】 (3) 突起的個數

突起的個數是利用 3D 測定顯微鏡 (VR3050, 基恩斯 (Keyence) 股份有限公司製造) 來觀察, 使用分析應用 (VR-H1A) 來測定。於 8 mm×6 mm 的視野中進行測量分析, 測定在與氣體擴散電極基材的加壓時厚度相當的高度所存在的突起的頂面的數量。

【0083】 (4) 非連續突起的壁面中的碳纖維的高度方向上的配向性

構成非連續突起的壁面的碳纖維是否配向於高度方向上, 是利用雷射顯微鏡 (VK-9710, 基恩斯 (Keyence) 股份有限公司製造) 來觀察, 使用形狀分析應用 (VK-Analyzer Plus, 基恩斯 (Keyence) 股份有限公司製造) 來判斷。對 1000 μm×1400 μm 的視野進行觀察, 若觀察到如下的碳纖維即便是一根, 即, 將非連續突起的 1/3 深度的等分面與非連續突起壁面的交線、以及 2/3 深度的等分面與非連續突起壁面的交線同時橫切的碳纖維, 則判斷為存在配向於非連續突起的高度方向上的纖維。

【0084】 2.發電性能

於氟系電解質膜納菲 (Nafion) 212 (杜邦公司製造) 的兩面, 藉由熱壓而接合包含鉑擔載碳與納菲 (Nafion) 的觸媒層 (鉑量為 0.2 mg/cm²), 製成觸媒層被覆電解質膜 (觸媒塗佈膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM))。於該 CCM 的兩面配置氣體擴散電極基材, 再次進行熱壓, 形成膜電極接合體 (膜電極組 (Membrane Electrode Assembly, MEA))。將於氣體擴散電極基材的周圍配置

有墊片 (gasket) (厚度為 70 μm) 的 MEA 設置於電化學 (Electrochem) 公司製造的單個單元 (5 cm^2 , 蛇紋 (serpentine) 流路) 中。

【0085】 將單元溫度設為 60°C，將氫與空氣的露點設為 60°C，流量分別設為 100 cc/min 與 250 cc/min，氣體出口設為開放 (無加壓)，以 0.6 A/ cm^2 的電流密度使其發電，測定此時的電壓。

【0086】 [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 76 mm 後，以梳棉 (card)、交叉層疊 (cross layer) 進行片化而獲得網，對所述網進行針密度為 250 根/ cm^2 的針紮 (needle punching) 而形成碳纖維前驅物纖維不織布。

【0087】 於該碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層圖 3 所示的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 300 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於縱向 (machine direction, MD)、橫向 (cross direction, CD) 上均以 420 μm 的間距，以 565 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。

【0088】 然後，於氮氣環境下，花 3 小時自室溫升溫至 1500°C，於 1500°C 下加熱 15 分鐘來進行碳化處理，獲得圖 1 及圖 2 所示的碳纖維不織布，所述碳纖維不織布具有非連續突起，碳纖維於突起壁面上配向於高度方向上，並且連續至頂面。根據碳化處理前後的重量變化來求出的碳化率為 52%。

【0089】 於該碳纖維不織布中，含浸以固體成分濃度由重量分率計成為 3%的方式來製備的 PTFE 樹脂的水分散液（「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）PTFE 分散液（dispersion）D-1E（大金（Daikin）工業（股）製造））後，於 90°C 下乾燥 30 分鐘，藉此對碳纖維不織布賦予 5 重量%的 PTFE。

【0090】 繼而，於碳纖維不織布的單面上，使用狹縫模塗佈機來塗佈如下的混合物，所述混合物包含：7.7 重量%的乙炔黑「電化黑（Denka Black）」（註冊商標）（電氣化學工業（股）製造）與 2.5 重量%的 PTFE 樹脂（使用包含 60 質量份的 PTFE 樹脂的水分散液即「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）PTFE 分散液 D-1E（大金（Daikin）工業（股）製造））、14.0 重量%的界面活性劑「崔坦（TRITON）」（註冊商標）X-100（納卡萊依特斯克（Nacalai Tesque）（股）製造）、75.8 重量%的純水。塗敷碳塗液後，於 120°C 下加熱 10 分鐘，於 380°C 下加熱 10 分鐘，於碳纖維不織布上形成單位面積重量為 20 g/m² 的微孔層而獲得氣體擴散電極基材。

【0091】 [實施例 2]

除了積層三片網來提高單位面積重量以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0092】 [實施例 3]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 1000 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於 MD、

CD 上均以 1500 μm 的間距，以 45 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。除此以外，以與實施例 1 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0093】 [實施例 4]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 140 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於 MD、CD 上均以 200 μm 的間距，以 2500 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。除此以外，以與實施例 1 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0094】 [實施例 5]

於以與實施例 2 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 300 μm 的正方形開口且深度為 250 μm 的凹部於 MD、CD 上均以 420 μm 的間距，以 650 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 來加壓 3 分鐘。除此以外，以與實施例 2 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0095】 [實施例 6]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布

上積層厚度為 1 mm 的平滑的賦形構件，使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。

【0096】 繼而，藉由對以與實施例 1 相同的方式進行煅燒而獲得的碳纖維不織布表面進行切削加工，從而形成非連續突起。除此以外，以與實施例 1 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0097】 [實施例 7]

除了不形成微孔層以外，以與實施例 1 相同的方式進行處理，獲得氣體擴散電極基材。

【0098】 [比較例 1]

於以與實施例 2 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有直徑為 5 mm 的圓形開口且深度為 300 μm 的凹部於 MD、CD 上均以 1 cm 間距，分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。

【0099】 不進行撥水劑的賦予，以與實施例 1 相同的方式形成微孔層，從而形成氣體擴散電極基材。

【0100】 [比較例 2]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層壟寬為 500 μm 、槽寬為 500 μm 、間距為 1 mm、壟的高度為 100 μm 的賦形構件，使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘，獲得具有連續突起的碳纖維不織布。

【0101】 對該碳纖維不織布，以與實施例 1 相同的方式進行撥水

劑的賦予與微孔層的形成，獲得氣體擴散電極基材。

【0102】 用於發電試驗中時，使形成於氣體擴散電極基材上的連續突起的延在方向，與形成於分離器中的蛇紋型反應氣體流路的非屈曲距離長的方向相同而設置。

【0103】 [比較例 3]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 1500 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於 MD、CD 均以 2.1 mm 的間距，分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250 $^{\circ}\text{C}$ 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘，獲得具有連續突起的碳纖維不織布。

【0104】 對於該碳纖維不織布，以與實施例 1 相同的方式進行撥水劑的賦予與微孔層的形成，獲得氣體擴散電極基材。

【0105】 [比較例 4]

除了不實施撥水處理與微孔層的形成以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0106】 將各實施例、比較例中製成的氣體擴散電極基材的構成以及使用該氣體擴散電極基材而構成的燃料電池的發電性能的評價結果示於表 1 中。

【0107】 [表 1]

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
厚度	μm	200	600	200	200	600
突起的形狀	-	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 900 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 126 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)
突起高度	μm	72	72	72	72	230
突起的形成間距	μm	380	380	1350	180	380
突起的個數	個/cm ²	690	690	55	3090	690
突起的最小外接圓的直徑	μm	380	380	1270	180	380
配向於厚度方向上的纖維	-	有	有	有	有	有
撥水處理	-	有	有	有	有	有
微孔層	-	有	有	有	有	有
發電性能	V	0.52	0.41	0.42	0.54	0.44

	單位	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
厚度	μm	200	200	600	200	200	200
突起的形狀	-	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (直徑為 4.5 mm 的圓形)	連續突起 (寬度為 450 μm 的直線)	非連續突起 (一邊為 1350 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)
突起高度	μm	72	72	270	90	72	72
突起的形成間距	μm	380	380	9000	900	1890	380
突起的個數	個/cm ²	690	690	1	11	28	690
突起的最小外接圓的直徑	μm	380	380	4500	-	1910	380
配向於厚度方向上的纖維	-	無	有	有	有	有	有
撥水處理	-	有	有	無	有	有	無
微孔層	-	有	無	有	有	有	無
發電性能	V	0.35	0.37	0.15	0.22	0.25	0.18

【符號說明】

【0108】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種氣體擴散電極基材，其是對在至少一面以 $30 \text{ 個}/\text{cm}^2 \sim 5000 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 分散形成有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述非連續突起的高度為 $5 \text{ }\mu\text{m} \sim 250 \text{ }\mu\text{m}$ 。

【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，其中所述非連續突起是分散形成為各向同性且等間隔的點狀而成。

【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述的氣體擴散電極基材，其中多個所述非連續突起的形成間距為 1 mm 以下。

【第 5 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，其中所述非連續突起的最小外接圓的直徑為 1 cm 以下。

【第 6 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，其中每單位面積中存在的所述非連續突起的頂面的周長為 $0.1 \text{ km}/\text{m}^2 \sim 20 \text{ km}/\text{m}^2$ 。

【第 7 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，其中俯視時，於所述非連續突起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 項或第 2 項所述的氣體擴散電極基材，其中構成所述非連續突起的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維配向於所述非連續突起的高度方向上。

【第 9 項】如申請專利範圍第 8 項所述的氣體擴散電極基材，其中配向於所述非連續突起的高度方向上的碳纖維連續至所述非連續突起的頂面為止。

【第 10 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，其更包括微孔層。

【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上形成觸媒層而成。

【第 12 項】一種膜電極接合體，其是使用如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

【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 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

【第 14 項】一種氣體擴散電極基材的製造方法，其為於至少一面具有多個非連續突起的氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：

步驟 A：利用具有凹凸的構件來按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面而形成非連續突起的步驟；

步驟 B：對步驟 A 中所獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟；以及

步驟 C：對步驟 B 中所獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。

【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、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的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若出於提高導電性或導熱度的目的而使氣體擴散電極緻密化，則存在反應所需的氫與空氣的擴散變得不充分的情況。另外，由於產生所謂的溢流（flooding），即，反應中產生的水塞滿觸媒層或氣體擴散電極的空隙而妨礙氫或空氣的輸送，因此存在難以獲得高發電效率的情況。另一方面，於加濕不充分，電解質膜或觸媒層的離子聚合物的乾燥得到推進的情況，即產生乾涸（dry out）的情況下，亦未獲得高發電效率。因此，需要利用所供給的氫或空氣中所添加的水分以及反應中產生的水來維持電解質膜或觸媒層的離子聚合物的濕潤狀態，而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中排出。因此，雖利用以氟樹脂等對氣體擴散電極進行撥水處理的方法、或於氣體擴散電極上形成包含氟樹脂及導電粒子的微小孔層的方法，來嘗試改善水的排出，但其效果並不充分，要求進一步提高性能。

【0003】 例如非專利文獻 1 中記載有：藉由使氣體流路的壁面親水化，則液水擴展為膜狀而不會妨礙氧的供給。

【0004】 專利文獻 1 中揭示有如下技術：藉由對碳纖維紙(carbon fibre paper)或碳布(carbon cloth)進行槽加工，在與形成於分離器中的氣體流路不同的方向上配置槽，可對氣體不流動的部分(肋部)供給氣體，使反應氣體的供給與反應產物的去除變得容易。

【0005】 專利文獻 2 中揭示有如下技術：於將碳纖維進行製紙而成的片上，利用噴水沖孔法(water jet punching method)形成正弦波狀的槽，然後對黏結樹脂進行煅燒而獲得氣體擴散電極，根據與形成於分離器中的氣體流路的方向來控制反應產物的去除與保濕。

【0006】 專利文獻 3 及專利文獻 4 中揭示有如下技術：利用帶有槽的輥，對聚丙烯腈系氧化纖維片進行壓製而形成槽，與此同時或者繼而進行煅燒而獲得氣體擴散電極。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特表平 11-511289 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2013-020843 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2003-17076 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2005-206968 號公報

[非專利文獻]

【0008】 非專利文獻 1：石崎等人，化學工學論文集，2014 年，

第 40 卷，第 320-326 頁

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決的課題]

非專利文獻 1 中記載的經親水化的氣體流路雖具有於氣體流動的方向上不會妨礙氣體供給的效果，但氣體擴散電極內與氣體擴散電極表面的排水不充分。

【0010】 專利文獻 1~專利文獻 4 中記載的形成有槽的氣體擴散電極中，於分離器所形成的氣體流路與氣體擴散電極的槽的方向偏離的情況下，於氣體擴散電極的槽形成面上出現的反應產物即水無法有效率地排出，於方向一致的情況下，無法對氣體不流動的部分（肋下）供給氣體。

【0011】 若為專利文獻 3 及專利文獻 4 中記載的方法，則雖然基本上不產生碳粉的混入、以及斷裂部分的導電性下降，但如上所述，反應氣體的供給與反應產物的去除不充分。

【0012】 本發明的課題在於提供一種能夠同時良好地進行反應氣體對氣體擴散電極的供給、以及作為反應產物的水的排出的氣體擴散電極基材。

[解決課題的手段]

【0013】 用以解決所述課題的本發明為一種氣體擴散電極基材，其是對在至少一面以 30 個/cm²~5000 個/cm² 分散形成有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。

用以解決所述課題的本發明為一種氣體擴散電極，其是於如

所述的氣體擴散電極基材上形成觸媒層而成。

用以解決所述課題的本發明為一種膜電極接合體，其是使用如所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

用以解決所述課題的本發明為一種固體高分子型燃料電池，其是使用如所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

用以解決所述課題的本發明為一種氣體擴散電極基材的製造方法，其為於至少一面具有多個非連續突起的氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：

步驟 A：利用具有凹凸的構件來按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面而形成非連續突起的步驟；

步驟 B：對步驟 A 中所獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟；以及

步驟 C：對步驟 B 中所獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。

[發明的效果]

【0014】 本發明的氣體擴散電極基材可同時良好地進行反應氣體對氣體擴散電極的供給、以及作為反應產物的水的排出。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 是實施例 1 中所獲得的本發明的氣體擴散電極基材的表面的光學顯微鏡照片（高倍率）。

圖 2 是實施例 1 中所獲得的本發明的氣體擴散電極基材的表

面的光學顯微鏡照片（低倍率）。

圖 3 是實施例 1 中使用的具有凹部的賦形構件的表面的光學顯微鏡照片。

【實施方式】

【0016】 < 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是對具有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。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。所謂碳纖維是將碳纖維前驅物纖維於惰性氣體環境下加熱，使其碳化而成者；所謂不織布是藉由機械性交纏、利用加熱的熔著、利用黏合劑的黏接等方法，使網的構成纖維固定而成者。另外，所謂網是積層碳纖維前驅物纖維而形成為片狀者。

【0017】 本發明中使用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，則構成後述非連續突起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。此外，本發明中，纖維長度是指數量平均纖維長度。

【0018】 碳纖維的纖維徑越小，越容易達成高的表觀密度，獲得導電性或導熱性優異的碳纖維不織布，另一方面，碳纖維不織布的平均孔徑變小，存在排水性或氣體擴散性下降的傾向。因此，

碳纖維的纖維徑較佳為 $3\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 。

【0019】 碳纖維不織布的平均孔徑較佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $25\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以上。另外，上限並無特別限定，較佳為 $80\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $70\ \mu\text{m}$ 以下。若平均孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以上，則於氣體的擴散與排水方面獲得高性能。另外，若平均孔徑為 $80\ \mu\text{m}$ 以下，則容易防止乾涸。此外，本發明中，碳纖維不織布的平均孔徑是指利用水銀壓入法來測定的值。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 $480\ \text{dyn/cm}$ ，且將水銀與碳纖維不織布的接觸角設為 140° 來計算而得的值。

【0020】 若氣體擴散電極基材的厚度變厚，則燃料電池大型化，因此氣體擴散電極基材只要發揮其功能，則較佳為薄者，通常為 $30\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 左右。本發明中，氣體擴散電極基材的厚度較佳為 $300\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $250\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $200\ \mu\text{m}$ 以下。另外，氣體擴散電極基材的厚度更佳為 $50\ \mu\text{m}$ 以上，尤佳為 $70\ \mu\text{m}$ 以上。若氣體擴散電極基材的厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 以上，則面內方向的氣體擴散進一步提高，對位於分離器的肋下的觸媒，氣體的供給亦可變得更容易，因此，於低溫、高溫的任一者下，發電性能均進一步提高。另一方面，若氣體擴散電極基材的厚度為 $300\ \mu\text{m}$ 以下，則氣體的擴散路徑與排水路徑變短，而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高。此外，本發明中，氣體擴散電極基材的厚度設為於以面壓 $0.15\ \text{MPa}$ 對 $\phi 5\ \text{mm}$

以上的面積加壓的狀態下測定而得的厚度。另外，形成有後述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。

【0021】 碳纖維不織布的單位面積重量並無特別限定，較佳為 15 g/m² 以上，更佳為 20 g/m² 以上。藉由設為 15 g/m² 以上，則機械強度得到提高，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/m² 以下，更佳為 120 g/m² 以下。藉由設為 150 g/m² 以下，則碳纖維不織布的垂直方向的氣體透擴散性進一步提高。

【0022】 另外，碳纖維不織布的表觀密度較佳為 0.10 g/cm³~1.00 g/cm³。藉由設為 0.10 g/cm³ 以上，則可提高導電性或導熱性，而且於用作燃料電池時藉由所賦予的壓力，結構亦難以破壞。另外，藉由設為 1.00 g/cm³ 以下，可提高氣體或液體的透過性。表觀密度更佳為 0.20 g/cm³~0.80 g/cm³，尤佳為 0.25 g/cm³~0.60 g/cm³。此處，表觀密度是將單位面積重量除以厚度而得者。

【0023】 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，導電性與導熱性得到提高，因此發電效率得到提高。賦予此種黏合劑的方法可列舉如下方法：對碳化處理後的碳纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液，於惰性氣體環境下再次進行加熱處理而使黏合劑碳化。該情況下，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，如後所述，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，因此存在柔軟、製造步驟中的操作變得容易的優點。

【0024】 本發明的氣體擴散電極基材中，使用多個非連續突起分散形成於表面的碳纖維不織布。所謂非連續突起，是指來自碳纖維不織布的一端連續至另一端的凸部。藉由形成非連續突起，則凸部不會成為反應氣體的供給及水的排出的障礙，可同時良好地進行反應氣體的供給與水的排出。另外，所謂分散形成，是指於碳纖維不織布的表面，以非連續突起的周圍不相互接觸的方式配置有多個非連續突起的狀態。

【0025】 該多個非連續突起的配置圖案並無特別限定，較佳為以非連續突起大致均勻地分佈於面內的方式來形成。另外，該多個非連續突起較佳為各向同性地形成於碳纖維不織布表面，更佳為形成為各向同性且等間隔的點狀。此外，本說明書中的所謂「各向同性」是指非連續突起的分佈不會因 90 度的旋轉而變化，特別是於碳纖維不織布於俯視時為四邊形狀的情況下，是指無論自哪一邊側觀察，非連續突起的形成圖案均相同。另一方面，假定以排水性為優先的部位與以反應氣體的供給為優先的部位分別不同，反應氣體的入口附近由於作為反應產物的水滴小，而且反應氣體濃度高，故而密密地配置非連續突起，反應氣體的出口附近由於水滴大，而且反應氣體濃度低，故而疏散地配置非連續突起，所述情況亦為較佳形態。

【0026】 本發明中，碳纖維不織布的每單位面積的非連續突起的個數為 30 個/cm²~5000 個/cm²，更佳為 100 個/cm²~1500 個/cm²。其原因在於：若非連續突起的個數為 30 個/cm² 以上，則比較小的水滴亦容易於以非連續突起的頂面作為底面的氣體流路中移動，若為 5000 個/cm² 以下，則容易減少突起與水滴的相互作用。

【0027】 以下，對非連續突起的形狀進行說明，但本說明書中的非連續突起的描寫由於排除由碳纖維其本身帶來的表面凹凸的影響，故而除了特別提及的情況以外，設為對如下情況的形狀的描寫：假定為對碳纖維不織布的非連續突起面進行修整，直至成為與當以 1 MPa 對碳纖維不織布於厚度方向上加壓時的碳纖維不織布的厚度（以下，有時簡稱為「加壓時厚度」）相同的厚度。加壓時厚度是將切割為 2.5 cm×2.5 cm 的碳纖維不織布，以表面為 3 cm 以上×3 cm 以上且厚度為 1 cm 以上的金屬板夾持，對碳纖維不織布賦予 1 MPa 的壓力而求出。另外，於藉由對碳纖維不織布的非連續突起形成面進行修整，直至成為與加壓時厚度相同的厚度，從而使非連續突起消失、或者無法識別為非連續突起的情況下，判斷為未形成非連續突起。

【0028】 非連續突起的橫剖面形狀（以與碳纖維不織布表面平行的面來切割時的剖面形狀）並無特別限定，可任意地選擇圓形、橢圓形、環形（doughnut）型、四邊形、三角形、多邊形、星型等。

【0029】 非連續突起的縱剖面形狀（以與碳纖維不織布表面垂直的面來切割時的剖面形狀）亦無特別限定，可為於高度方向上大

小不變化的大致四邊形，亦可為於高度方向上大小變化的大致梯形、大致三角形、大致圓弧形，但若構成為隨著變高而寬度變窄的梯形或弓形等，則就可提高排水效率的方面而言較佳。就形成的容易性的方面而言，非連續突起最佳為高度方向的剖面為下弦的弓形。

【0030】 非連續突起的大小可利用與形成於分離器中的氣體流路的尺寸的關係來適當調整。其中，目前一般的分離器的氣體流路的寬度為數百 μm 至數 mm ，因此一個非連續突起的頂面的最小外接圓的直徑較佳為 1 cm 以下。此處，所謂非連續突起的頂面，是指由所述加壓時厚度的修整面所引起的非連續突起的切斷面。一個非連續突起的頂面的最小外接圓的直徑更佳為 5 mm 以下，尤佳為 1 mm 以下。另外，一個非連續突起的最大內接圓的直徑較佳為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上。

【0031】 就確保導電性的觀點而言，一個非連續突起的頂面的面積較佳為 $1000\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上，更佳為 $2000\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上。另外，就確保排水性的觀點而言，較佳為 100 mm^2 以下，更佳為 10 mm^2 以下，尤佳為 1 mm^2 以下。

【0032】 每單位面積中存在的非連續突起的頂面的周長較佳為 $0.1\text{ km/m}^2 \sim 20\text{ km/m}^2$ ，更佳為 $0.5\text{ km/m}^2 \sim 10\text{ km/m}^2$ 。其原因在於，若頂面的周長為 0.1 km/m^2 以上，則獲得高的排水效果，若為 10 km/m^2 以下，則反應氣體的供給變得容易。

【0033】 非連續突起的高度較佳為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下。藉

由非連續突起的高度為該範圍，可保持碳纖維不織布的強度，而且可兼具氣體供給的均勻性與水的排出性。非連續突起的高度更佳為 10 μm 以上，尤佳為 15 μm 以上。另外，更佳為 200 μm 以下，尤佳為 150 μm 以下。另外，就確保排水性的觀點而言，相對於碳纖維不織布的加工時厚度，非連續突起的高度較佳為 5%以上，更佳為 10%以上。非連續突起的高度可藉由如下方式來求出：利用雷射顯微鏡等進行觀察，使用形狀分析應用，測量該非連續突起的非突起形成面、與僅以與碳纖維不織布的加工時厚度相當的高度存在於開口面側的平面（頂面）的高度。

【0034】 如上所述，非連續突起較佳為於碳纖維不織布表面形成為各向同性且等間隔的點狀。於該情況下，非連續突起的間距較佳為 1 mm 以下，更佳為 0.8 mm 以下。另外，非連續突起的間距較佳為 0.1 mm 以上，更佳為 0.2 mm 以上。

【0035】 碳纖維不織布較佳為於俯視時，於非連續突起的壁面未觀察到斷裂纖維。藉由不存在斷裂纖維，而獲得高的導電性。於非連續突起的壁面未觀察到斷裂纖維的情況可藉由如下方式來確認：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，於各非連續突起的周圍，未觀察到以自非連續突起的外部朝向內部的方式配向的碳纖維、且由非連續突起的壁面所中斷的碳纖維。此外，本發明中，於在非連續突起的壁面未觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量多於在非連續突起的壁面觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量的情況下，視為「在非連續突起的壁面未觀

105-8-10

察到斷裂纖維」。亦可能存在無法對斷裂纖維的斷裂部、與未斷裂的纖維的端部進行嚴格區分的情況，於該情況下，將後者包含於前者中來判斷。此外，非連續突起通常形成相當多的數量，因此本發明中，於觀察到鄰接的 20 處以上的非連續突起，且其過半數的非連續突起中於壁面上未觀察到斷裂纖維的情況下，判斷為：在非連續突起的壁面上未觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量多於在非連續突起的壁面上觀察到斷裂纖維的非連續突起的數量。如上所述的於壁面上未觀察到斷裂纖維的非連續突起較佳為存在全部非連續突起中的 70%以上，更佳為存在 80%以上，尤佳為存在 90%以上。

【0036】另外，碳纖維不織布中，較佳為構成非連續突起的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維配向於非連續突起的高度方向上。所謂構成非連續突起的壁面的碳纖維，是纖維的至少一部分於非連續突起的壁面露出的碳纖維。而且，所謂該碳纖維配向於非連續突起的高度方向上，是指當將非連續突起在高度方向上三等分時，碳纖維貫通兩個等分面（與碳纖維不織布底面平行的平面）的兩者。通常，若形成突起，則較未形成突起的情況而言，與氣體供給側的構件（例如分離器）的接觸面積變小，造成導電性或導熱性下降。但，碳纖維由於較纖維剖面方向而言，纖維軸方向的導電性、導熱性優異，故而於構成非連續突起的壁面的碳纖維配向於非連續突起的高度方向上的情況下，碳纖維不織布的厚度方向的導電性、導熱性提高，可彌補由孔形成所引起的導電

性或導熱性的下降。

【0037】 配向於非連續突起的高度方向上的碳纖維存在的情況可藉由如下方式來確認：利用雷射顯微鏡等來觀察碳纖維不織布表面，使用形狀分析應用，觀察到將非連續突起的 1/3 高度的等分面與非連續突起內壁面的交線、以及非連續突起的 2/3 高度的各等分面與非連續突起內壁面的交線的兩者同時橫切的碳纖維。另外，亦可藉由如下方式來確認：利用掃描型電子顯微鏡等對碳纖維不織布的包含非連續突起的任意剖面進行觀察，於非連續突起的高度的 1/3 與 2/3 的位置上描畫與橫切該非連續突起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。此種碳纖維較佳為於一個非連續突起中存在兩根以上，尤佳為存在五根以上。

【0038】 另外，配向於非連續突起的高度方向上的碳纖維若連續至非連續突起的頂面，則使非連續突起於高度方向上的導電性、導熱性提高的效果提高，因此較佳。所謂該碳纖維連續至非連續突起的頂面，是指構成非連續突起的壁面的碳纖維的碳纖維不織布頂面側的前端屈曲或彎曲，該碳纖維的至少一部分亦於非連續突起頂面露出的狀態。當對碳纖維不織布進行觀察時，較佳為構成非連續突起的其中一個壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維連續至非連續突起的頂面，而且進而亦構成其他壁面。即，較佳為存在於非連續突起內的兩處構成壁面，且連續至頂面的碳纖維。

【0039】 [撥水劑]

通常，氣體擴散電極基材中，為了不會妨礙氣體的供給而對氣體流路實施親水處理的情況多，但就減小非連續突起的頂面中的水的移動阻抗的觀點而言，本發明的氣體擴散電極基材對如上所述的碳纖維不織布賦予撥水劑。作為撥水劑，就耐腐蝕性優異的方面而言，較佳為使用氟系的聚合物。氟系的聚合物可列舉：聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（fluorinated ethylene propylene，FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物（polyfluoroalkoxy，PFA）等。

【0040】通常，於在碳纖維不織布的表面載置 10 μ L 的水滴時的接觸角超過 120°的情況下，判斷為已賦予撥水劑。另外，特別是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而成的熱重量-質譜法（thermogravimetry - mass spectrometry，TG-MS）來檢測出氟碳，從而可確認已賦予撥水劑。

【0041】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，較佳為 1 質量%~20 質量%，更佳為 3 質量%~10 質量%。

【0042】另外，撥水材中亦可包含其他的添加物。例如，包含導電性的碳粒子的情況由於可兼具撥水性與導電性而為較佳的形態。

【0043】 [微孔層]

105-8-10

本發明的氣體擴散電極基材亦可為更包括微孔層者。微孔層是於氣體擴散電極中形成於與觸媒層接觸的面上的包含碳材料的層，設置於未形成非連續突起的面、即碳纖維不織布的底面。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，而且促進水分於電解質膜中的逆擴散而抑制乾枯 (dry up)。

【0044】 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。另外，較佳為使用：氣相沉積碳纖維、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)、杯積層型碳奈米管、竹狀碳奈米管及石墨奈米纖維等線狀碳。

【0045】 另外，為了促進液水的排水，微孔層較佳為包含撥水劑。撥水劑較佳為使用耐腐蝕性高的氟系聚合物。氟系的聚合物可列舉：聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙基醚共聚物 (PFA) 等。

【0046】 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，尤佳為在 70%~75%的範圍內。若空隙率為 60%以上，則排水性進一步提高，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

倍以上來進行照片攝影，測量空隙部分的面積，求出空隙部分的面積相對於觀察面積的比。

【0047】 具有所述空隙率的微孔層是藉由控制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、以及微孔層的厚度而獲得。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。藉由增多撥水劑、碳材料相對於其他材料的調配量而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而獲得低空隙率的微孔層。

【0048】 微孔層的單位面積重量較佳為在 $10 \text{ g/m}^2 \sim 35 \text{ g/m}^2$ 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，促進生成水的逆擴散。另外，藉由微孔層的單位面積重量設為 35 g/m^2 以下，來抑制凹部或空隙的閉塞，排水性進一步提高。微孔層的單位面積重量更佳為 30 g/m^2 以下，尤佳為 25 g/m^2 以下。另外，更佳為 14 g/m^2 以上，尤佳為 16 g/m^2 以上。另外，形成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 $25 \text{ g/m}^2 \sim 185 \text{ g/m}^2$ 。

【0049】 另外，就降低分離器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滲透碳纖維不織布。

【0050】 < 氣體擴散電極、膜電極接合體、固體高分子型燃料電池 >

藉由在本發明的氣體擴散電極基材上形成觸媒層，可形成氣

體擴散電極。觸媒層較佳為包含表面擔載有過渡金屬、特別是鉑或其合金來作為觸媒金屬的多孔質碳粒子。觸媒層形成於碳纖維不織布的底面側，於包括微孔層的情況下形成於微孔層的表面。

【0051】 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來接合，或於高分子電解質膜的兩側配置在氣體擴散電極基材上形成有觸媒層的本發明的氣體擴散電極來積層，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離器，可獲得固體高分子型燃料電池的一單元。

【0052】 <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利用包括以下步驟的氣體擴散電極基材的製造方法來製造：步驟 A：利用具有凹凸的構件來按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面，形成非連續突起的步驟；步驟 B：對步驟 A 中獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟；以及步驟 C：對步驟 B 中獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。

【0053】 [碳纖維前驅物纖維不織布]

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、瀝青系纖維、木質素（lignin）系纖維、聚乙炔系纖維、聚乙烯系纖維、以及將該些纖維進行不

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間點可為製作不織布的前後的任一者，但就容易均勻地控制不融化處理的方面而言，較佳為對片化之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，亦可於後述步驟 A 之後進行不融化處理，就使步驟 A 中的不均勻變形成為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給至步驟 A。

此外，碳化率可由以下的式子來求出。

$$\text{碳化率 (\%)} = \text{碳化後重量} / \text{碳化前重量} \times 100$$

碳纖維前驅物纖維不織布是藉由交纏、加熱熔著、黏合劑黏接等，將由碳纖維前驅物纖維所形成的網結合而形成布帛狀者。網可使用：乾式的平行鋪置網 (parallel laid web) 或者布鋪置網 (cloth laid web)、氣紡網 (air laid web)、濕式的抄造網、擠出法的紡黏網 (spunbond web)、熔流網 (melt flow web)、電紡絲網 (electro spinning web)。於將利用溶液紡絲法來獲得的 PAN 系纖維進行不融化而網化的情況下，就容易獲得均勻的片的方面而言，較佳為使用乾式網或者濕式網。另外，就容易獲得步驟中的形態穩定性的方面而言，特佳為使乾式網進行機械性交纏而成的不織布。

【0054】 另外，如上所述，若於碳纖維不織布的碳纖維彼此的交

點上附著有碳化物，則導電性與導熱性優異，因此碳纖維前驅物纖維不織布亦可為包含黏合劑者。使碳纖維前驅物纖維不織布中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；或預先於碳纖維前驅物纖維不織布中混棉成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維的方法。

【0055】 於對碳纖維前驅物纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液的情況下，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來作為黏合劑，就碳化產率高的方面而言，較佳為酚樹脂。但，於含浸有黏合劑樹脂溶液的情況下，藉由於碳化步驟中產生碳纖維前驅物纖維與黏合劑樹脂的收縮行為的差異，則碳纖維不織布的平滑性容易下降，另外，於黏合劑的乾燥時亦容易於碳纖維不織布表面產生溶液移動的遷移現象，因此存在變得難以進行均勻處理的傾向。

【0056】 與此相對，預先於碳纖維前驅物纖維不織布中混棉成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維的方法可使碳纖維前驅物纖維與黏合劑樹脂的比例於不織布內均勻，亦難以產生碳纖維前驅物纖維與黏合劑樹脂的收縮行為的差異，因此為最佳的方法。此種熱塑性樹脂製纖維較佳為比較廉價的聚酯纖維、聚醯胺纖維、聚丙烯腈纖維。

【0057】 為了提高碳纖維不織布的強度、導電性、導熱性，相對於碳纖維前驅物纖維 100 質量份，黏合劑的調配量較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 1 質量份以上。另外，為了提高排水性，較佳為

80 質量份以下，更佳為 50 質量份以下。

【0058】 此外，黏合劑的賦予亦可藉由在後述步驟 A 中對碳纖維前驅物纖維不織布賦形非連續突起後，含浸或噴射黏合劑溶液而進行。另外，亦可藉由經過如下步驟來進行：對在後述步驟 B 中進行碳化處理後的碳纖維不織布含浸或噴射黏合劑溶液，再次進行碳化處理。然而，若於非連續突起形成後賦予黏合劑，則存在黏合劑溶液積存於突起以外的部分，附著量變得不均勻的傾向，因此較佳為於非連續突起的形成前進行。

【0059】 若於成為黏合劑的熱塑性樹脂製纖維、或者含浸或噴射的溶液中添加導電助劑，則就導電性提高的觀點而言尤佳。此種導電助劑可使用：碳黑、碳奈米管、碳奈米纖維、碳纖維的研磨纖維 (milled fibre)、黑鉛等。

【0060】 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，故而具有柔軟、且製造步驟中的操作變得容易的優點，因此不含黏合劑、或者不使黏合劑碳化的情況亦為較佳形態。

【0061】 [步驟 A]

步驟 A 是對碳纖維前驅物纖維不織布的表面賦形非連續突起，獲得於表面具有非連續突起的碳纖維前驅物纖維不織布的步驟。此種非連續突起可藉由對碳化後的碳纖維不織布進行雷射加工或機械加工而形成，但該方法無法避免於孔形成時由非連續突起的壁面來切斷碳纖維，因此導致導電性與導熱性的下降，欠佳。

【0062】 於步驟 A 中，按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面而形

成非連續突起。按壓的方法若為不伴隨碳纖維的切斷的方法，則並無特別限定，可使用：擠壓具有與非連續突起對應的凹部的賦形構件的方法；或利用針狀構件來按壓的方法；或者利用水來按壓的方法等。

【0063】 其中較佳為如下方法：將具有與所形成的非連續突起對應的凹部的賦形構件擠壓於所述碳纖維前驅物纖維不織布的表面。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，可防止碳纖維前驅物纖維的切斷，而且可形成非連續突起。藉此，可獲得於所述非連續突起的周緣部未觀察到斷裂纖維的碳纖維前驅物纖維不織布。

【0064】 如上所述的凹部的形狀是與非連續突起的橫剖面形狀（以與賦形構件表面平行的面來切割時的剖面形狀）對應的形狀，可任意地選擇圓形、橢圓形、環形型、四邊形、三角形、多邊形、星型等。

【0065】 凹部的縱剖面形狀（以與賦形構件表面垂直的面來切割時的剖面形狀）亦無特別限定，可為於深度方向上大小不會變化的大致長方形，亦可為於深度方向上大小變化的大致梯形、大致三角形、大致圓弧形，但若構成為隨著變深而寬度變寬的梯形或弓形等，則就可提高排水效率的方面而言較佳。

【0066】 賦形構件表面的凹部的深度並無特別限定，但由於後述步驟 B 中碳纖維前驅物纖維不織布容易收縮，故而較佳為與形成氣體擴散電極的狀態下的非連續突起的高度同等、或更深。

【0067】 更具體的方法並無特別限定，較佳為壓紋加工，可列舉：利用形成有與非連續突起對應的凸形狀的壓紋輥(emboss roll)與平滑輥(flat roll)來連續壓製的方法；或利用形成有同樣的凸形狀的板與平板來進行批量壓製的方法。壓製時，為了於後述步驟 B 中的碳化處理中使形態不會復原(非連續突起消失)，輥或板較佳為使用經加熱者。就碳纖維前驅物纖維的不織布結構體中所形成的非連續突起的形態穩定性的方面而言，此時的加熱溫度較佳為 200°C ~ 300°C，更佳為 220°C ~ 280°C。

【0068】 另外，為了控制最終獲得的氣體擴散電極基材的密度或厚度，於步驟 A 之前或後實施利用無凹部的輥或板的壓製亦為較佳形態。

【0069】 此外，為了於不產生纖維斷裂的情況下賦形非連續突起，較佳為使密度比較低的碳纖維前驅物纖維不織布變形，因此供給至步驟 A 中之前的碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度較佳為 0.02 g/cm³ ~ 0.20 g/cm³，更佳為 0.05 g/cm³ ~ 0.15 g/cm³。

【0070】 另外，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/cm³ 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/cm³ 以下。因此，較佳為將碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度預先設為 0.20 g/cm³ ~ 0.80 g/cm³。為了控制碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度，亦可於進行步驟 A 之後，利用平滑輥或平板進行壓製來調整，但就控制非連續突起的形狀的觀點而言，較佳為

於步驟 A 中，藉由不僅對非連續突起部分，而且對碳纖維前驅物不織布整體同時按壓，來調整碳纖維前驅物纖維不織布的表觀密度。

【0071】 [步驟 B]

步驟 B 是對步驟 A 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方法，但較佳為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氫等惰性氣體，一邊於 800°C 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°C 以上，更佳為 1900°C 以上。另一方面，若考慮到加熱爐的運轉成本的觀點，較佳為 3000°C 以下。

【0072】 此外，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來形成的情況下，較佳為於步驟 B 之前進行不融化步驟。如上所述的不融化步驟通常於空氣中，將處理時間設為 10 分鐘～100 分鐘，且將溫度設為 150°C～350°C 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/cm³～1.50 g/cm³ 的範圍的方式來設定。

【0073】 [步驟 C]

步驟 C 是對步驟 B 中獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。撥水劑的賦予較佳為藉由於碳纖維不織布上塗佈撥水劑後，進行熱處理而進行。

就耐腐蝕性優異的方面而言，撥水劑較佳為使用氟系的聚合

物。氟系的聚合物可列舉：聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-全氟烷基乙基醚共聚物（PFA）等。

【0074】 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，故而較佳。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，故而較佳。

【0075】 [微孔層形成步驟]

於利用所述方法而獲得的碳纖維不織布上，亦可進而形成微孔層。

【0076】 微孔層的形成中使用的包含碳材料的碳塗液可包含水或有機溶媒等分散介質，亦可包含界面活性劑等分散助劑。分散介質較佳為水，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。

【0077】 碳塗液的塗敷方式使用：網版印刷、旋轉網版印刷、噴射噴霧、凹版印刷、照相凹版印刷（gravure printing）、模塗佈機塗敷、棒塗敷、刀片塗敷等。

【0078】 另外，於碳纖維不織布上塗敷碳塗液後，較佳為於 80℃～120℃的溫度下使塗液乾燥。即，將塗敷物投入至設定為 80℃～120℃的溫度的乾燥器中，於 5 分鐘～30 分鐘的範圍內進行乾燥。乾燥風量只要適當決定即可，但急遽的乾燥存在引發表面的

微小裂紋的情況，故而不理想。

【0079】 [觸媒層形成步驟]

可藉由於利用所述方法而獲得的氣體擴散電極基材上進而形成觸媒層而形成氣體擴散電極。觸媒層可藉由利用印刷法、噴射法、噴墨法、模塗佈機法、轉印法等，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（Nafion）等電解質的觸媒漿料塗佈於氣體擴散電極基材上而形成。

[實施例]

【0080】 1.氣體擴散電極基材的結構

(1) 厚度

厚度是使用厚度規，於以面壓 0.15 MPa 對 $\phi 5$ mm 的測定子進行加壓的狀態下測定。

【0081】 (2) 突起的形狀、突起的高度、頂面的最小外接圓的直徑

突起的形狀是利用雷射顯微鏡（VK-9710，基恩斯（Keyence）股份有限公司製造）來觀察，使用形狀分析應用（VK-Analyzer Plus，基恩斯（Keyence）股份有限公司製造）來測定。於 $1000\ \mu\text{m}\times 1400\ \mu\text{m}$ 的視野中進行凹凸部的測量分析，將突起的頂面假定為與氣體擴散電極基材的加壓時厚度相當的高度後，對該頂面的形狀進行觀察。突起的高度設為頂面、與非突起形成面的高度的差。使用相同的頂面，測定最小外接圓的直徑。

【0082】 (3) 突起的個數

105-8-10

突起的個數是利用 3D 測定顯微鏡 (VR3050, 基恩斯 (Keyence) 股份有限公司製造) 來觀察, 使用分析應用 (VR-H1A) 來測定。於 8 mm×6 mm 的視野中進行測量分析, 測定在與氣體擴散電極基材的加壓時厚度相當的高度所存在的突起的頂面的數量。

【0083】 (4) 非連續突起的壁面中的碳纖維的高度方向上的配向性

構成非連續突起的壁面的碳纖維是否配向於高度方向上, 是利用雷射顯微鏡 (VK-9710, 基恩斯 (Keyence) 股份有限公司製造) 來觀察, 使用形狀分析應用 (VK-Analyzer Plus, 基恩斯 (Keyence) 股份有限公司製造) 來判斷。對 1000 μm×1400 μm 的視野進行觀察, 若觀察到如下的碳纖維即便是一根, 即, 將非連續突起的 1/3 深度的等分面與非連續突起壁面的交線、以及 2/3 深度的等分面與非連續突起壁面的交線同時橫切的碳纖維, 則判斷為存在配向於非連續突起的高度方向上的纖維。

【0084】 2. 發電性能

於氟系電解質膜納菲 (Nafion) 212 (杜邦公司製造) 的兩面, 藉由熱壓而接合包含鉑擔載碳與納菲 (Nafion) 的觸媒層 (鉑量為 0.2 mg/cm²), 製成觸媒層被覆電解質膜 (觸媒塗佈膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM))。於該 CCM 的兩面配置氣體擴散電極基材, 再次進行熱壓, 形成膜電極接合體 (膜電極組 (Membrane Electrode Assembly, MEA))。將於氣體擴散電極基材的周圍配置

有墊片 (gasket) (厚度為 70 μm) 的 MEA 設置於電化學 (Electrochem) 公司製造的單個單元 (5 cm^2 , 蛇紋 (serpentine) 流路) 中。

【0085】 將單元溫度設為 60°C，將氫與空氣的露點設為 60°C，流量分別設為 100 cc/min 與 250 cc/min ，氣體出口設為開放 (無加壓)，以 0.6 A/cm^2 的電流密度使其發電，測定此時的電壓。

【0086】 [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 76 mm 後，以梳棉 (card)、交叉層疊 (cross layer) 進行片化而獲得網，對所述網進行針密度為 250 根/ cm^2 的針紮 (needle punching) 而形成碳纖維前驅物纖維不織布。

【0087】 於該碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層圖 3 所示的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 300 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於縱向 (machine direction, MD)、橫向 (cross direction, CD) 上均以 420 μm 的間距，以 565 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。

【0088】 然後，於氮氣環境下，花 3 小時自室溫升溫至 1500°C，於 1500°C 下加熱 15 分鐘來進行碳化處理，獲得圖 1 及圖 2 所示的碳纖維不織布，所述碳纖維不織布具有非連續突起，碳纖維於突起壁面上配向於高度方向上，並且連續至頂面。根據碳化處理前後的重量變化來求出的碳化率為 52%。

【0089】 於該碳纖維不織布中，含浸以固體成分濃度由重量分率計成為 3%的方式來製備的 PTFE 樹脂的水分散液（「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）PTFE 分散液（dispersion）D-1E（大金（Daikin）工業（股）製造））後，於 90°C 下乾燥 30 分鐘，藉此對碳纖維不織布賦予 5 重量%的 PTFE。

【0090】 繼而，於碳纖維不織布的單面上，使用狹縫模塗佈機來塗佈如下的混合物，所述混合物包含：7.7 重量%的乙炔黑「電化黑（Denka Black）」（註冊商標）（電氣化學工業（股）製造）與 2.5 重量%的 PTFE 樹脂（使用包含 60 質量份的 PTFE 樹脂的水分散液即「坡利氟龍（Polyflon）」（註冊商標）PTFE 分散液 D-1E（大金（Daikin）工業（股）製造））、14.0 重量%的界面活性劑「崔坦（TRITON）」（註冊商標）X-100（納卡萊依特斯克（Nacalai Tesque）（股）製造）、75.8 重量%的純水。塗敷碳塗液後，於 120°C 下加熱 10 分鐘，於 380°C 下加熱 10 分鐘，於碳纖維不織布上形成單位面積重量為 20 g/m² 的微孔層而獲得氣體擴散電極基材。

【0091】 [實施例 2]

除了積層三片網來提高單位面積重量以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0092】 [實施例 3]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 1000 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於 MD、

CD 上均以 1500 μm 的間距，以 45 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。除此以外，以與實施例 1 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0093】 [實施例 4]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 140 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於 MD、CD 上均以 200 μm 的間距，以 2500 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。除此以外，以與實施例 1 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0094】 [實施例 5]

於以與實施例 2 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 300 μm 的正方形開口且深度為 250 μm 的凹部於 MD、CD 上均以 420 μm 的間距，以 650 個/ cm^2 分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 來加壓 3 分鐘。除此以外，以與實施例 2 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0095】 [實施例 6]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布

上積層厚度為 1 mm 的平滑的賦形構件，使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。

【0096】 繼而，藉由對以與實施例 1 相同的方式進行煅燒而獲得的碳纖維不織布表面進行切削加工，從而形成非連續突起。除此以外，以與實施例 1 完全相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0097】 [實施例 7]

除了不形成微孔層以外，以與實施例 1 相同的方式進行處理，獲得氣體擴散電極基材。

【0098】 [比較例 1]

於以與實施例 2 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層厚度為 1 mm 的賦形構件，所述賦形構件中，具有直徑為 5 mm 的圓形開口且深度為 300 μm 的凹部於 MD、CD 上均以 1 cm 間距，分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘。

【0099】 不進行撥水劑的賦予，以與實施例 1 相同的方式形成微孔層，從而形成氣體擴散電極基材。

【0100】 [比較例 2]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層壟寬為 500 μm 、槽寬為 500 μm 、間距為 1 mm、壟的高度為 100 μm 的賦形構件，使用加熱至 250°C 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘，獲得具有連續突起的碳纖維不織布。

【0101】 對該碳纖維不織布，以與實施例 1 相同的方式進行撥水

劑的賦予與微孔層的形成，獲得氣體擴散電極基材。

【0102】 用於發電試驗中時，使形成於氣體擴散電極基材上的連續突起的延在方向，與形成於分離器中的蛇紋型反應氣體流路的非屈曲距離長的方向相同而設置。

【0103】 [比較例 3]

於以與實施例 1 相同的方式獲得的碳纖維前驅物纖維不織布的其中一面上，積層賦形構件，所述賦形構件中，具有一邊為 1500 μm 的正方形開口且深度為 80 μm 的凹部於 MD、CD 均以 2.1 mm 的間距，分散形成為各向同性且等間隔的點狀；使用加熱至 250 $^{\circ}\text{C}$ 的壓製機，以 1 MPa 加壓 3 分鐘，獲得具有連續突起的碳纖維不織布。

【0104】 對於該碳纖維不織布，以與實施例 1 相同的方式進行撥水劑的賦予與微孔層的形成，獲得氣體擴散電極基材。

【0105】 [比較例 4]

除了不實施撥水處理與微孔層的形成以外，以與實施例 1 相同的方式獲得氣體擴散電極基材。

【0106】 將各實施例、比較例中製成的氣體擴散電極基材的構成以及使用該氣體擴散電極基材而構成的燃料電池的發電性能的評價結果示於表 1 中。

【0107】 [表 1]

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
厚度	μm	200	600	200	200	600
突起的形狀	-	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 900 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 126 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)
突起高度	μm	72	72	72	72	230
突起的形成間距	μm	380	380	1350	180	380
突起的個數	個/cm ²	690	690	55	3090	690
突起的最小外接圓的直徑	μm	380	380	1270	180	380
配向於厚度方向上的纖維	-	有	有	有	有	有
撥水處理	-	有	有	有	有	有
微孔層	-	有	有	有	有	有
發電性能	V	0.52	0.41	0.42	0.54	0.44

	單位	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
厚度	μm	200	200	600	200	200	200
突起的形狀	-	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)	非連續突起 (直徑為 4.5 mm 的圓形)	連續突起 (寬度為 450 μm 的直線)	非連續突起 (一邊為 1350 μm 的正方形)	非連續突起 (一邊為 270 μm 的正方形)
突起高度	μm	72	72	270	90	72	72
突起的形成間距	μm	380	380	9000	900	1890	380
突起的個數	個/cm ²	690	690	1	11	28	690
突起的最小外接圓的直徑	μm	380	380	4500	-	1910	380
配向於厚度方向上的纖維	-	無	有	有	有	有	有
撥水處理	-	有	有	無	有	有	無
微孔層	-	有	無	有	有	有	無
發電性能	V	0.35	0.37	0.15	0.22	0.25	0.18

【符號說明】

【0108】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種氣體擴散電極基材，其是對在至少一面以 $30 \text{ 個}/\text{cm}^2 \sim 5000 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 分散形成有非連續突起的碳纖維不織布賦予撥水劑而成。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的氣體擴散電極基材，其中所述非連續突起的高度為 $5 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ 。

【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，其中所述非連續突起是分散形成為各向同性且等間隔的點狀而成。

【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述的氣體擴散電極基材，其中多個所述非連續突起的形成間距為 1 mm 以下。

【第 5 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，其中所述非連續突起的最小外接圓的直徑為 1 cm 以下。

【第 6 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，其中每單位面積中存在的所述非連續突起的頂面的周長為 $0.1 \text{ km}/\text{m}^2 \sim 20 \text{ km}/\text{m}^2$ 。

【第 7 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，其中俯視時，於所述非連續突起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 項或第 2 項所述的氣體擴散電極基材，其中構成所述非連續突起的壁面的碳纖維中至少一部分的碳纖維配向於所述非連續突起的高度方向上。

105-8-10

【第 9 項】如申請專利範圍第 8 項所述的氣體擴散電極基材，其中配向於所述非連續突起的高度方向上的碳纖維連續至所述非連續突起的頂面為止。

【第 10 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，其更包括微孔層。

【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上形成觸媒層而成。

【第 12 項】一種膜電極接合體，其是使用如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

【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 1 項至第 10 項中任一項所述的氣體擴散電極基材來構成而成。

【第 14 項】一種氣體擴散電極基材的製造方法，其為於至少一面具有多個非連續突起的氣體擴散電極基材的製造方法，其包括：

步驟 A：利用具有凹凸的構件來按壓碳纖維前驅物纖維不織布的表面而形成非連續突起的步驟；

步驟 B：對步驟 A 中所獲得的碳纖維前驅物纖維不織布進行碳化處理的步驟；以及

步驟 C：對步驟 B 中所獲得的碳纖維不織布賦予撥水劑的步驟。