



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I574453 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 11 日

(21) 申請案號：102116624

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 10 日

(51) Int. Cl. : **H01M4/96 (2006.01)**

(30) 優先權：2012/05/14 日本 2012-110240

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

(72) 發明人：宇都宮將道 UTSUNOMIYA, MASAMICHI (JP)；釜江俊也 KAMAE, TOSHIYA (JP)

(74) 代理人：丁國隆

(56) 參考文獻：

WO 2011074327A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 41 頁

(54) 名稱

燃料電池用氣體擴散電極基材

GAS DIFFUSION ELECTRODE SUBSTRATE FOR FUEL CELL

(57) 摘要

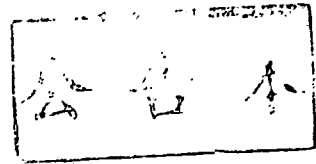
提供一種面內的氣體透過性低、排水性良好、而且導電性高，可涵蓋低溫到高溫的溫度範圍展現高發電性能之燃料電池用氣體擴散電極基材。

一種燃料電池用氣體擴散電極基材，其特徵為：在電極基材的至少單面配置有微孔部，且在微孔部含有縱橫比為 50~5000 之範圍內的薄片石墨。

This invention provides a gas diffusion electrode substrate for a fuel cell with low in-plane gas permeability, good drainage, high conductivity, and capability of expressing high power performance over a wide temperature range from low temperature to high temperature.

A gas diffusion electrode substrate for a fuel cell is characterized in that microporous portions are disposed on at least one surface of the electrode substrate, and flake graphite with an aspect ranging from 50 to 5000 is included in the microporous portions.

發明摘要



※ 申請案號：102116624

※ 申請日：

102.5.10

※IPC 分類：H01M4/96 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

燃料電池用氣體擴散電極基材

GAS DIFFUSION ELECTRODE SUBSTRATE FOR FUEL CELL

【中文】

提供一種面內的氣體透過性低、排水性良好、而且導電性高，可涵蓋低溫到高溫的溫度範圍展現高發電性能之燃料電池用氣體擴散電極基材。

一種燃料電池用氣體擴散電極基材，其特徵為：在電極基材的至少單面配置有微孔部，且在微孔部含有縱橫比為 50~5000 之範圍內的薄片石墨。

【英文】

This invention provides a gas diffusion electrode substrate for a fuel cell with low in-plane gas permeability, good drainage, high conductivity, and capability of expressing high power performance over a wide temperature range from low temperature to high temperature.

A gas diffusion electrode substrate for a fuel cell is characterized in that microporous portions are disposed on at least one surface of the electrode substrate, and flake graphite with an aspect ranging from 50 to 5000 is included in the microporous portions.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

燃料電池用氣體擴散電極基材

GAS DIFFUSION ELECTRODE SUBSTRATE FOR FUEL CELL

【技術領域】

【0001】本發明是關於一種非常適合使用於燃料電池，特別是固體高分子型燃料電池的氣體擴散電極基材。更詳細地說，是關於一種氣體擴散電極基材，其耐汨流性、耐阻塞性及耐乾化性優，可涵蓋低溫至高溫的廣泛溫度範圍而展現高度發電性能，而且機械特性、導電性及熱傳導性也優。

【先前技術】

【0002】固體高分子型燃料電池將含氫氣的燃料氣體供給至陽極，將含氧氣的氧化氣體供給至陰極，藉由在兩極所引起的電化學反應而得到起電力，一般而言，該固體高分子型燃料電池依序積層隔離件、氣體擴散電極基材、觸媒層、電解質薄膜、觸媒層、氣體擴散電極基材、隔離件而構成。氣體擴散電極基材需要高氣體擴散性，以使隔離件所供給的氣體擴散至觸媒，也需要高排水性，以將伴隨電化學反應而產生的液態水朝隔離件排出，又需要高導電性，以提取出所產生的電流，於是，由碳纖維等所構成的電極基材受到廣泛的使用。

【0003】然而，已知(1)當使固體高分子型燃料電池在小於 70°C 的相對低溫且高電流密度區域作動時，大量

產生的液態水導致電極基材塞住，然後燃料氣體的供給不足，結果，產生發電性能降低的問題(以下記載為氾流(flooding))；(2)當使固體高分子型燃料電池在小於 70℃ 的相對低溫且高電流密度區域作動時，大量產生的液態水導致隔離件的氣體流路(以下記載為流路)塞住，然後氣體供給不足，結果，產生發電性能瞬間降低的問題(以下記載為阻塞(blocking))；(3)當在 80℃ 以上的相對高溫作動時，水蒸氣擴散導致電解質薄膜乾燥，質子傳導性下降，結果，產生發電性能下降的問題(以下記載為乾化(dry up))，為解決 (1)至(3)的問題，而構成有很多組合。

【0004】專利文獻 1 提出一種氣體擴散電極基材，其在電極基材的觸媒層側形成由碳黑及撥水性樹脂所構成的微孔部。根據採用此氣體擴散電極基材的燃料電池，由於微孔部形成具有撥水性的小細孔構造，所以，可促進液態水朝陰極側排放，有抑制阻塞的傾向。又，由於生成水被推回電解質薄膜側(以下記載為逆擴散)，所以，具有電解質薄膜呈溼潤狀態而得以抑制乾化的傾向。

【0005】專利文獻 2 提出一種氣體擴散電極基材，其在電極基材的觸媒層側形成由鱗片狀石墨、碳黑及撥水性樹脂所構成的微孔部。根據使用此氣體擴散電極基材的燃料電池，可藉由鱗片狀石墨調整排水性、撥水性，所以，有抑制氾流現象及乾化現象的傾向。

【0006】專利文獻 3 及專利文獻 4 提出使用一種氣體擴散電極基材的燃料電池，該氣體擴散電極基材在電極基材的兩面形成由碳黑、疏水性樹脂所構成的微孔部。

根據使用此氣體擴散電極基材的燃料電池中，藉由使隔離件側的微孔部平滑且具有高度撥水性，具有液態水難以在流路中滯留，而能抑制汨流現象的傾向。又，藉由觸媒層側的微孔部促進水分對電解質薄膜的逆擴散，並且，藉由隔離件側的微孔部抑制水蒸氣的擴散，結果，具有電解質薄膜呈溼潤狀態而得以抑制乾化現象的傾向。

先前技術文獻

● 專利文獻

【0007】

專利文獻 1 特開 2000-123842 號公報

專利文獻 2 特開 2008-059917 號公報

專利文獻 3 特開平 9-245800 號公報

專利文獻 4 特開 2008-293937 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

● 【0008】然而，在專利文獻 1 及 2 所記載的技術中，汨流現象及乾化現象的抑制尚不充分，會有怎樣都無法改善阻塞現象的問題。

【0009】又，在專利文獻 3 及 4 所記載的技術中，從電極基材到隔離件的排水會受到隔離件側的微孔部阻礙，所以，有汨流現象變得顯著的問題。

【0010】像許多這種技術雖然被提出來，但目前尚未看到有耐汨流性及耐阻塞性優且耐乾化性優的氣體擴散電極基材的出現。

【0011】因此，本發明的目的在提供一種氣體擴散電極基材，該氣體擴散電極基材的耐汨流性及耐阻塞性優且耐乾化性優，可涵蓋低溫至高溫如此寬廣的溫度範圍展現高度的發電性能，再者，機械特性、導電性、熱傳導性也優。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明之氣體擴散電極基材為解決相關課題，而採用如下的手段。亦即，本發明為一種燃料電池用氣體擴散電極基材，其特徵為，在電極基材的至少單面配置有微孔部而成，且在微孔部含有縱橫比為 50~5000 之範圍內的薄片石墨。

【0013】本發明的較佳型態係在電極基材的雙面配置有微孔部。又，本發明的較佳型態為，薄片石墨的平均厚度是在 0.001~0.5 μm 的範圍內。又，本發明的較佳型態為，薄片石墨藉由 X 射線光電子光譜法所測量的表面氧濃度 {O/C} 是在 0.01~0.1 的範圍內。又，本發明的較佳型態為，含有薄片石墨的微孔部進一步含有乙炔黑，且乙炔黑相對於薄片石墨的混合質量比是在 0.1~4 的範圍內。

[發明的效果]

【0014】根據本發明，可降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性。其結果，可確保足夠的氣體量以帶走隔離件流路的液態水，液態水難以滯留於流路，可抑制阻塞。此外，藉由促進電極基材之液態水的排出，可抑制汨流，且藉由抑制水蒸氣擴散，可抑制乾化。因

此，若使用本發明的氣體擴散電極基材，可涵蓋低溫到高溫如此廣的溫度範圍展現高發電性能。此外，本發明的氣體擴散電極基材，其機械強度、導電性、熱傳導性皆良好。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0015】本發明的氣體擴散電極基材係在電極基材的至少單面配置有微孔部，且在微孔部含有縱橫比為50~5000之範圍內的薄片石墨。以下，說明各個要素。

【0016】本發明的電極基材需要高氣體擴散性，以使從隔離件所供給的氣體擴散至觸媒，也需要高排水性，以將伴隨電化學反應而產生的液態水朝隔離件排出，又需要高導電性，以提取出所產生的電流。

【0017】因此，作為電極基材，宜使用碳纖維織物、碳纖維不織布、碳纖維抄紙體等含有碳纖維的多孔體、發泡燒結金屬、金屬網、膨脹金屬等金屬多孔體，其中，若要耐腐蝕性優，宜使用含有碳纖維的多孔體，再者，若要機械強度優，宜使用以碳化物結着碳纖維抄紙體而成的基材，亦即，宜使用「碳紙」。在本發明中，以碳化物結着碳纖維抄紙體而成的基材通常如後所述，是藉由將樹脂含浸於碳纖維的抄紙體中以將之碳化而獲得者。

【0018】碳纖維包括了聚丙烯腈(PAN)系、瀝青系及嫘縈系等碳纖維。其中，若要機械強度優，宜在本發明中使用聚丙烯腈(PAN)系、瀝青系碳纖維。

【0019】本發明的碳纖維為，單纖維的平均直徑宜在 $3\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍內，若在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的範圍內則更好。當平均直徑在 $3\mu\text{m}$ 以上時，細孔徑較大，排水性提高，於是可進一步抑制汨流現象。另一方面，當平均直徑為 $20\mu\text{m}$ 以下時，水蒸氣擴散性變小，可進一步抑制乾化現象。又，若使用具有不同平均直徑之2種以上的碳纖維，由於可提高電極基材的表面平滑性，所以較佳。

【0020】在此，針對碳纖維中的單纖維的平均直徑，藉由掃描型電子顯微鏡等的顯微鏡將碳纖維放大到1000倍以上，進行照相攝影，隨機選取30根不同的單纖維，測量其直徑，再求出其平均值。作為掃描型電子顯微鏡，可採用(股)日立製作所製S-4800或與其同等的產品。

【0021】本發明中碳纖維，其單纖維的平均長度宜在 $3\sim 20\text{mm}$ 的範圍內，若在 $5\sim 15\text{mm}$ 的範圍內則更好。當平均長度在 3mm 以上時，電極基材的機械強度、導電性及熱傳導性優，較為理想。另一方面，當平均長度為 20mm 以下時，進行抄紙時的碳纖維的分散性優，可得到均質的電極基材，故較佳。至於具有平均長度的碳纖維，可藉由將連續的碳纖維切割成所期望的長度等方法來得到。

【0022】在此，針對碳纖維的平均長度，係藉由掃描型電子顯微鏡等的顯微鏡將碳纖維放大到50倍以上，以進行照相攝影，隨機選取30根單纖維，測量其長度，再求出其平均值。作為掃描型電子顯微鏡，可採用(股)日立製作所製S-4800或與其同等的產品。此外，碳纖維中

的單纖維的平均直徑及平均長度通常會針對作為原料的碳纖維直接觀察來測量，但也可觀察電極基材來測量。

【0023】在本發明中，電極基材的密度宜在 $0.2 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 的範圍內，若在 $0.22 \sim 0.35 \text{ g/cm}^3$ 的範圍內則更好。再者， $0.24 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ 的範圍內又更好。當密度為 0.2 g/cm^3 以上時，水蒸氣擴散性小，可進一步抑制乾化現象。又，電極基材的機械特性提高，可充分支撐電解質薄膜及觸媒層。此外，導電性較高，無論在高溫或低溫下，發電性能都提高。另一方面，當密度為 0.4 g/cm^3 以下時，排水性提高，可進一步抑制汨流現象。具有該密度的電極基材可藉由在後述的製法中控制預備含浸體中的碳纖維單位面積質量、樹脂成分相對於碳纖維的摻合量及電極基材的厚度而得到。

【0024】此外，在本發明中，將樹脂組成物含浸於含碳纖維的抄紙體中所構成者記載為「預備含浸體」。其中，控制預備含浸體中的碳纖維單位面積質量、樹脂成分相對於碳纖維的摻合量是有效果的。在此，藉由減少預備含浸體的碳纖維單位面積質量可得到低密度的基材，藉由增加預備含浸體的碳纖維單位面積質量可得到高密度的基材。又，藉由減少樹脂成分相對於碳纖維的摻合量可得到低密度的基材，藉由增加樹脂成分的摻合量可得到高密度的基材。又，藉由增加電極基材的厚度可得到低密度的基材，藉由減少厚度可得到高密度的基材。

【0025】在此，關於電極基材的密度，可藉由將使用電子天秤所秤出的電極基材料之每單位面積的質量除以用表面壓力 0.15MPa 進行加壓時的電極基材的厚度而求出。

【0026】本發明中，電極基材的細孔徑係以在 30~80 μm 的範圍內較佳，在 40~75 μm 的範圍內更佳，在 50~70 μm 的範圍內更佳。當細孔徑為 30 μm 以上時，排水性得以提升，可更進一步抑制汨流。當細孔徑為 80 μm 以下時，導電性高，無論是在高溫或低溫下，發電性能都能提升。欲設計成此細孔徑的範圍時，以包含單纖維的平均直徑為 3 μm 以上 8 μm 以下的碳纖維、和單纖維的平均直徑超過 8 μm 的碳纖維兩者較有效果。

【0027】此處，關於電極基材的細孔徑，係藉由水銀壓入法，求得在測定壓力 6kPa~414MPa(細孔徑 30nm~400 μm)的範圍所測得之細孔徑分布的峰直徑。此外，出現複數個峰時，採用最高峰的峰直徑。關於測定裝置，可採用島津製作所公司製 Auto Pore 9520 或與其同等的產品。

【0028】本發明中，電極基材的厚度較佳為 60~200 μm 。更佳為 70~160 μm ，最佳為 80~110 μm 。若電極基材的厚度為 60 μm 以上，機械強度會變高，操作性(handling)變容易。當厚度為 200 μm 以下時，由於電極基材的剖面積變小，所以帶走隔離件流路的液態水之氣體量變多，液態水難以滯留於流路，可進一步抑制阻塞。又，排水用的通路(pass)變短，可進一步抑制汨流。

【0029】在此，電極基材的厚度，係可在以表面壓力 0.15MPa 加壓的狀態下，使用測微計求得。

【0030】本發明中，必須在電極基材的至少單面配置有微孔部。微孔部必須具有用以將供給自隔離件的氣體朝觸媒擴散之高氣體擴散性、用以將伴隨電化學反應而產生的液態水朝隔離件排出之高排水性、用以取出所產生的電流之高導電性。再者，亦具有促進水分朝電解質膜的逆擴散，並將電解質膜溼潤之功能。因此，較佳為使用含導電性填料與撥水材的多孔體。

【0031】本發明中，微孔部中必須含有導電性填料，導電性填料必須使用縱橫比為 50~5000 的薄片石墨。藉由此薄片石墨，可減低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性。其結果，可確保用以帶走隔離件流路的液態水之足夠的氣體量，液態水不易滯留於流路，可抑制阻塞。

【0032】藉由使用縱橫比較一般的石墨大的薄片石墨，氣體必須迂迴於薄片石墨，故可明顯降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性。其結果，帶走隔離件流路之液態水的氣體量變多，可抑制阻塞。此外，藉由促進電極基材之液態水的排出，可抑制汩流，又藉由抑制水蒸氣擴散，可抑制乾化。

【0033】若薄片石墨的縱橫比小於 50，將無法抑制面內方向的氣體透過性，無法獲得阻塞的抑制效果。另一方面，若大於 5000，則與撥水材等混鍊而形成糊時的黏度上昇較大，無法形成微孔部。本發明中，縱橫比以

100 以上較佳，以 200 以上更佳。又，縱橫比以 3000 以下較佳，以 1000 以下更佳。

【0034】在此，薄片石墨的縱橫比係指：平均粒徑(μm)/平均厚度(μm)。平均粒徑係使用雷射繞射式粒度分布計進行測量，求得體積換算之 50% 累積直徑。平均厚度係利用掃描型電子顯微鏡、透過型電子顯微鏡等的顯微鏡，放大成 1000 倍以上以進行照相攝影，隨機選取 10 個不同的薄片石墨，測量其厚度，求出平均值。作為掃描型電子顯微鏡，可使用(股)日立製作所製 S-4800 或與其同等的產品。

【0035】在難以使用雷射繞射式粒度分布計測量薄片石墨的平均粒徑之情況，可利用掃描型電子顯微鏡、透過型電子顯微鏡等的顯微鏡，放大成 1000 倍以上以進行照相攝影，隨機選取 10 個不同的薄片石墨，測量其長度，求出平均值，來代替平均粒徑。作為掃描型電子顯微鏡，可使用(股)日立製作所製 S-4800 或與其同等的產品。

【0036】本發明中，薄片石墨的平均厚度係以在 $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的範圍內較佳，為 $0.003 \mu\text{m}$ 以上更佳，為 $0.005 \mu\text{m}$ 以上又更佳。此外，平均厚度為 $0.2 \mu\text{m}$ 以下較佳，為 $0.1 \mu\text{m}$ 以下更佳。當平均厚度為 $0.001 \mu\text{m}$ 以上時，與撥水材等混鍊而形成糊時的黏度上昇小，容易形成微孔部。平均厚度為 $0.5 \mu\text{m}$ 以下時，少量的薄片石墨，便可降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性。其結果，可確保用於沖洗隔離件流路的液態水之充足的氣體量，液態水不易滯留於流路，可進一步抑制阻塞。

【0037】本發明中，薄片石墨中藉由 X 射線光電子光譜法所測定之氧(O)與碳(C)之原子數的比之表面氧濃度 { O/C }，亦以在 0.01~0.1 的範圍內較佳，以 0.02 以上更佳，以爲 0.03 以上又更佳，以 0.04 以上更理想。此外，以 0.08 以下較佳，以 0.06 以下更佳。當表面氧濃度 { O/C } 爲 0.01 以上時，薄片石墨的分散性佳，可降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性。其結果，可確保足夠的氣體量以帶走隔離件流路的液態水，液態水不易滯留於流路，可進一步抑制阻塞。當表面氧濃度 { O/C } 爲 0.1 以下時，微孔部的導電性高，不論是在高溫或低溫下發電性能皆能提升。

【0038】薄片石墨的表面氧濃度 { O/C }，係利用 X 射線光電子光譜法依據以下的順序求出者。將薄片石墨固定於銅製的試料支持台後，使用 AlK α 1、2 作爲 X 射線源，將試料處理室中保持在 1×10^{-8} Torr。將 C_{1s} 的主峰的動能值 (K.E.) 對準 1202eV，作爲伴隨測定時的帶電所產生之峰的補正值。藉由在 K.E. 之 1191~1205eV 的範圍內畫直線基線而求出 C_{1s} 峰面積。藉由在 K.E. 之 947~959eV 的範圍內畫直線的基線而求出 O_{1s} 峰面積。

【0039】此處，表面氧濃度 { O/C } 係指：由上述的 O_{1s} 峰面積與 C_{1s} 峰面積的比，使用裝置固有的感度補正值算出作爲原子數比者。作爲 X 射線光電子光譜法裝置，係使用國際電氣公司製型號 ES-200，感度補正值設爲 1.74。

【0040】本發明中，含薄片石墨的微孔部，可進一步含有前述薄片石墨以外的各種導電性填料。其中，基於耐腐蝕性優異之點，係以使用碳系的導電性填料較佳。作為碳系的導電性填料，可列舉：爐黑、乙炔黑、燈煙、熱裂解碳黑等的碳黑、鱗片狀石墨、鱗狀石墨、土狀石墨、人造石墨、膨脹石墨等的石墨、奈米碳管、奈米碳纖維、汽相法成長碳纖維(VGCF)、碳纖維磨碎纖維(milled fiber)等的直鏈碳(linear carbon)等。其中，由處理的容易度來看，以使用乙炔黑較佳。乙炔黑相對於薄片石墨的混合質量比較佳是在 0.1~4 的範圍內，更佳是在 0.2~2 的範圍內，又更理想是在 0.3~1 的範圍內。當此混合質量比為 0.1 以上時，含薄片石墨與乙炔黑之微孔部的強度得以提升，耐久性優異。另一方面，為 4 以下時，可降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性。其結果，可確保足夠的氣體量以帶走隔離件流路的液態水，液態水難以滯留於流路，可抑制阻塞。

【0041】本發明中，基於促進液態水排出的觀點，較佳為於微孔部中使用撥水材而與導電性填料組合。其中，由耐腐蝕性佳這點來看，較佳為使用氟系聚合物作為撥水材。作為氟系聚合物，可列舉：聚氫三氟乙烯樹脂(PCTFE)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯樹脂(PVDF)、四氟乙烯與六氟丙烯的共聚物(FEP)、四氟乙烯與全氟烷基(perfluoroalkyl)乙烯基醚的共聚物(PFA)、四氟乙烯與乙烯的共聚物(ETFE)等。

【0042】本發明中，相對於含薄片石墨的導電性填料 100 質量份，較佳為調配 1~60 質量份的撥水材，更佳為調配 3~50 質量份的撥水材，再更佳為調配 5~40 質量份的撥水材。當撥水材的摻合量為 1 質量份以上時，微孔部的機械強度優異，是較佳的。另一方面，為 60 質量份以下時，微孔部的導電性、熱傳導性優異，是較佳的。

【0043】本發明中，基於促進液態水的排出且抑制水蒸氣擴散之觀點，可在微孔部使用各種材料而與導電性填料組合。例如，為了加大微孔部的細孔徑，促進液態水的排水，可使用消失材。在此，消失材係指一種材料，其係加熱到 200~400℃，將撥水材熔融而呈現撥水性之際，經由燒乾而消失，以形成空隙之材料。具體而言，可列舉：聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等的粒子、纖維等。

【0044】本發明中，微孔部的空隙率係以在 60~85% 的範圍內較佳，在 65~80% 的範圍內更佳，在 70~75% 的範圍內又更佳。當空隙率為 60% 以上時，排水性得以提升，可抑制汨流。當空隙率為 85% 以下時，水蒸氣擴散性小，可抑制乾化。此外，導電性高，無論是在高溫或低溫下發電性能皆可提升。具有此空隙率的電極基材，可藉由在後述的製法中，控制微孔部之每單位面積的質量、撥水材、導電性填料相對於其他材料的摻合量、導電性填料的種類、及微孔部的厚度而獲得。其中，控制撥水材、導電性填料相對於其他材料的摻合量、導電

性填料的種類是有效的。在此，藉由減少撥水材、導電性填料相對於其他材料的摻含量，可獲得高空隙率的微孔部，藉由增加撥水材、導電性材料相對於其他材料的摻含量，可獲得低空隙率的微孔部。此外，藉由選擇乙炔黑、VGCF 等作為導電性填料，可獲得高空隙率的微孔部，藉由選擇爐黑等作為導電性填料，可獲得低空隙率的微孔部。

【0045】此處，微孔部的空隙率，係使用利用離子束剖面加工裝置之剖面觀察用樣本，利用掃描型電子顯微鏡等的顯微鏡，將剖面放大到 1000 倍以上以進行照相攝影，測量空隙部分的面積，求得空隙部分相對於觀察面積的面積比。作為掃描型電子顯微鏡，可使用(股)日立製作所製 S-4800 或與其同等的產品。

【0046】本發明中，微孔部係以厚度為 $5\sim 50\mu\text{m}$ 較佳，為 $10\sim 40\mu\text{m}$ 更佳，為 $15\sim 30\mu\text{m}$ 更理想。當厚度為 $5\mu\text{m}$ 以上時，可促進生成水的逆擴散，進而使微孔部的表面變平滑，將作為燃料電池之氣體擴散電極基材的微孔部朝向觸媒層側使用時，可降低觸媒層與氣體擴散電極基材的接觸電阻。當厚度為 $50\mu\text{m}$ 以下時，微孔部的導電性高，不論是在高溫或低溫下發電性能皆可提升。

【0047】本發明中，必須在電極基材的至少單面配置有微孔部，惟從降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性、可確保用以帶走隔離件流路的液態水之充足的氣體量、可進一步抑制阻塞之觀點考量，較佳為將微孔部的一部含浸於電極基材。

【0048】又，本發明中，從降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性、可確保充足的氣體量以帶走隔離件流路的液態水、可進一步抑制阻塞之觀點考量，較佳為在電極基材的雙面配置有微孔部。在電極基材的雙面配置微孔部時，亦可僅於單面的微孔部含有縱橫比為50~5000的薄片石墨，亦可於雙面的微孔部都含有縱橫比為50~5000的薄片石墨。

【0049】再者，在電極基材的雙面配置微孔部時，單面的微孔部的面積率較佳為在5~70%的範圍內，更佳為在10~60%的範圍內，更理想為在20~40%的範圍內。當微孔部的面積率為5%以上時，液態水難以滯留於流路，可進一步抑制阻塞，且水蒸氣擴散性小，亦可進一步抑制乾化。當微孔部的面積率為70%以下時，微孔部覆蓋電極基材表面的比例不會過高，排水性得以提升，亦可進一步抑制汨流。

【0050】然而，會有微孔部的面積率愈小，愈難降低面內方向的氣體透過性之傾向。於是，使用縱橫比為50~5000的薄片石墨作為導電性填料更有效。此乃因氣體必須迂迴於薄片石墨，故可明顯降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性之故。

【0051】在此，面積率係指，在氣體擴散電極基材的一表面中被微孔部所覆蓋的面積相對於電極基材的面積之比例(%)，可藉由如次的式子算出。

面積率(%) = 被微孔部所覆蓋的面積 / 電極基材的面積 × 100

此處，面積率係可依據如下的順序求得。

【0052】首先，利用數位相機、數位顯微鏡等對氣體擴散電極基材的一表面進行照相攝影，而獲得影像。此處，作為數位顯微鏡，可使用 Keyence (股)製數位 HD 顯微鏡 VH-7000 或與其同等的產品。較為由氣體擴散電極基材隨機選取 10 個不同的部位，分別以 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 左右的範圍進行照相攝影。其次，使用所獲得的影像，二值化成被微孔部覆蓋的部分、與沒有被微孔部覆蓋的部分。二值化的方法有各式各樣的方法，在可明確地判別有被微孔部覆蓋的部分、與沒有被微孔部覆蓋的部分的情況，亦可採用以目視判別的方法，惟在本發明中係以採用使用影像處理軟體等的方法較佳。此處，作為影像處理軟體，可使用 Adobe System 公司製 Adobe Photoshop(登錄商標)。在各影像中，算出被微孔部所覆蓋的面積相對於電極基材的面積(被微孔部覆蓋的部分和沒有被微孔部覆蓋的部分之面積的和)之比例(%), 求出其平均值。

【0053】另一方面，在使用氣體擴散電極基材，設成膜電極接合體等的狀態後進行測量之情況，面積率可依據如次的步驟求得。首先，利用掃描型電子顯微鏡等的顯微鏡，從氣體擴散電極基材剖面隨機選取 100 個不同的部位，分別以 40 倍左右放大並進行照相攝影，而獲得影像。此處，作為掃描型電子顯微鏡，可使用(股)日立製作所製 S-4800 或其同等的產品。其次，使用所得到的影像，以各影像，對微孔部測量電極基材表面被微孔部所覆蓋的面積之比例(%), 求出其平均值。

【0054】本發明中，由降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性、確保用以帶走隔離件流路的液態水之足夠的氣體量、可抑制阻塞、提升排水性，並可抑制汨流之觀點看來，較佳為將面積率為5~70%的微孔部配置於隔離件側。

【0055】本發明中，微孔部係以在電極基材上形成有微孔部的圖案較佳。本發明中，圖案樣式或圖案係以一定周期反覆的模樣。較佳為在 100cm^2 以下的面積中有重複的周期，更佳為在 10cm^2 以下的面積有重複的周期。因周期小，可減少導電性或排水性等面內性能的偏差不均。作成複數片氣體擴散電極基材時，亦可在薄片(sheet)間進行比較以確認周期的有無。作為圖案，可列舉：格子、條紋、同心圓、島狀等。

【0056】本發明中，由可降低氣體擴散電極基材之面內方向的氣體透過性，確保用以帶走隔離件流路的液態水之足夠的氣體量，一面抑制阻塞、一面提升排水性並抑制汨流之觀點看來，較佳為將形成微孔部的圖案的那側配置於隔離件側。

【0057】其次，就適合於獲得本發明之氣體擴散電極基材的方法進行具體說明。

【0058】〈抄紙體、及抄紙體的製造方法〉

本發明中，為了獲得含碳纖維的抄紙體，可使用使碳纖維分散於液中而製造的濕式抄紙法、或分散於空氣中而製造的乾式抄紙法等，由生產性優這點考量，較佳為使用濕式抄紙法。

【0059】本發明中，爲了提升電極基材的排水性、氣體擴散性，可在碳纖維中混合有機纖維來進行抄紙。作爲有機纖維，可使用聚乙烯纖維、維尼綸纖維、聚縮醛(polyacetal)纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、嫻綵纖維、乙酸纖維等。

【0060】又，本發明中，爲了提升抄紙體的形態保持性、操作性，可包含有機高分子作爲黏合劑。此處，作爲有機高分子，可使用聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯腈、纖維素等。

【0061】本發明的抄紙體，爲了將面內的導電性、熱傳導性各向同性地保持，係以碳纖維隨機分散於二維平面內而成的片狀較佳。

【0062】以抄紙體所得到的細孔徑分布，雖會受到碳纖維的含有率、分散狀態的影響，但可形成爲大致 20 ~ 500 μm 左右的大小。

【0063】本發明中，抄紙體係以碳纖維的每單位面積的質量在 10 ~ 60 g/m^2 的範圍內較佳，在 20 ~ 50 g/m^2 的範圍內更佳。當碳纖維的每單位面積的質量爲 10 g/m^2 以上時，電極基材的機械強度優，故是理想的。爲 60 g/m^2 以下時，電極基材的氣體擴散性與排水性優，故是理想的。此外，貼合複數片抄紙體時，貼合後之碳纖維的每單位面積的質量係以在上述範圍內較佳。

【0064】此處，電極基材中之碳纖維的單位面積質量，係可藉由將切成 10cm 方形的抄紙體，在氮氣環境下保持於溫度 450 $^{\circ}\text{C}$ 的電爐內 15 分鐘，將去除有機物所得的殘渣的重量除以抄紙體的面積(0.1 m^2)而求得。

【0065】 < 樹脂組成物的含浸 >

本發明中，作為將樹脂組成物含浸於含碳纖維的抄紙體之方法，係可使用：將抄紙體浸漬於含樹脂組成物的溶液中之方法、將含樹脂組成物的溶液塗布於抄紙體之方法、將由樹脂組成物所構成的薄膜重疊於抄紙體來進行轉印之方法等。其中，由生產性佳這點來看，較佳為使用將抄紙體浸漬於含樹脂組成物的溶液中之方法。

【0066】使用於本發明的樹脂組成物，係以燒成時進行碳化而成為導電性碳化物者較佳。樹脂組成物係指可依需要於樹脂成分中添加溶劑等而成者。此處，樹脂成分係指：包含熱硬化性樹脂等的樹脂，且亦可依需要包含碳系填料、界面活性劑等的添加物者。

【0067】本發明中，更詳言之，樹脂組成物所含之樹脂成分的碳化產率係以 40 質量%以上較佳。當碳化產率為 40 質量%以上時，電極基材的機械特性、導電性、熱傳導性優異，故是理想的。

【0068】本發明中，作為構成樹脂成分的樹脂，可列舉：酚樹脂(phenol resin)、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、呋喃樹脂等的熱硬化性樹脂等。其中，由碳化產率高這點來看，較佳為使用酚樹脂。又，作為可依需要添加於樹脂成分的添加物，為了提升電極基材的機械特性、導電性、熱傳導性，可包含碳系填料。此處，作為碳系填料，可使用碳黑、奈米碳管、奈米碳纖維、碳纖維的磨碎纖維、石墨等。

【0069】使用於本發明的樹脂組成物，可原樣使用藉由前述構成所獲得的樹脂成分，亦可依需要，以提高對於抄紙體的含浸性為目的而包含各種溶劑。此處，作為溶劑，可使用甲醇、乙醇，異丙醇(isopropyl alcohol)等。

【0070】本發明的樹脂組成物，係以在 25°C 且 0.1MPa 的狀態下為液狀較佳。為液狀時，對於抄紙體的含浸性優異，電極基材的機械特性、導電性、熱傳導性佳，所以是理想的。

● 【0071】本發明中，相對於 100 質量份的碳纖維，較佳為含浸 30~400 質量份的樹脂成分，更佳為含浸 50~300 質量份的樹脂成分。當樹脂成分的含浸量為 30 質量份以上時，電極基材的機械特性、導電性、熱傳導性佳，所以是理想的。另一方面，當樹脂成分的含浸量為 400 質量份以下時，電極基材的氣體擴散性佳，所以是理想的。

【0072】< 貼合、熱處理 >

● 本發明中，係在形成於含碳纖維的抄紙體中含浸有樹脂組成物而成的預備含浸體後，在進行碳化之前，可先進行預備含浸體的貼合或熱處理。

【0073】本發明中，為了將電極基材設成既定的厚度，可貼合複數片的預備含浸體。於此情況，可貼合複數片具有同一性狀的預備含浸體，也可貼合複數片具有不同性狀的預備含浸體。具體而言，亦可貼合碳纖維的平均直徑、平均長度、抄紙體的碳纖維單位面積質量、樹脂成分的含浸量等不同的複數片預備含浸體。

【0074】本發明中，爲了將樹脂組成物進行增稠、部分交聯，可將預備含浸體進行熱處理。熱處理的方法，係可使用噴吹熱風之方法、夾持在加壓裝置等的熱板以進行加熱之方法，夾持在連續帶以進行加熱之方法等。

【0075】< 碳化 >

本發明中，將樹脂組成物浸漬於含碳纖維的抄紙體後，爲了進行碳化，在惰性氣體環境下進行燒成。此燒成，可使用批次式加熱爐，亦可使用連續式加熱爐。又，惰性氣體環境係可藉由將氮氣、氫氣等的惰性氣體流通於爐內而獲得。

【0076】本發明中，燒成的最高溫度較佳係在 1300 ~ 3000°C 的範圍內，更佳係在 1700 ~ 3000°C 的範圍內，再更佳係在 1900 ~ 3000°C 的範圍內。當最高溫度爲 1300°C 以上時，樹脂成分就會進行碳化，電極基材的導電性、熱傳導性優異，所以是良好的。另一方面，當最高溫度爲 3000°C 以下時，加熱爐的運轉成本變低，故較佳。

【0077】本發明中，在燒成之際，昇溫速度較佳係在 80 ~ 5000°C / 分的範圍內。當昇溫速度爲 80°C 以上時，由於生產性優異，故較佳。另一方面，爲 5000°C 以下時，由於樹脂成分的碳化緩和地進行而形成緻密的構造，所以電極基材的導電性、熱傳導性優異，故較佳。

【0078】此外，本發明中，係將樹脂組成物含浸於含碳纖維的抄紙體後，進行碳化者記載爲「碳纖維燒成體」。

【0079】 <撥水加工>

本發明中，爲了提升排水性，較佳爲對碳纖維燒成體實施撥水加工。撥水加工係可藉由將撥水材塗布於碳纖維燒成體並施以熱處理來進行。此處，由耐腐蝕性佳這點來看，較佳爲使用氟系聚合物作爲撥水材。作爲氟系聚合物，可列舉：聚氫三氟乙烯樹脂(PCTFE)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯樹脂(PVDF)、四氟乙烯與六氟丙烯的共聚物(FEP)、四氟乙烯與全氟烷基(perfluoroalkyl)乙烯基醚的共聚物(PFA)、四氟乙烯與乙烯的共聚物(ETFE)等。撥水材的塗布量係以相對於碳纖維燒成體 100 質量份，爲 1~50 質量份較佳，爲 2~40 質量份更佳，爲 3~30 質量份更理想。當撥水材的塗布量爲 1 質量份以上時，電極基材的排水性優異，故較佳。另一方面，爲 50 質量份以下時，電極基材的導電性優異，故較佳。

【0080】此外，本發明中，係將依需要對碳纖維燒成體實施撥水加工者記載爲「電極基材」。此外，未實施撥水加工時，碳纖維燒成體與「電極基材」係指同一者。

【0081】 <微孔部的形成>

微孔部係可藉由在電極基材的至少單面，至少塗布含縱橫比在 50~5000 範圍內的薄片石墨之碳塗液而形成。

【0082】碳塗液可含有水或有機溶劑等的分散介質，亦可含有界面活性劑等的分散輔助劑。作爲分散介質，較佳爲水，更佳爲分散輔助劑中使用非離子性界面活性劑者。

【0083】對電極基材塗布碳塗液，係可使用市售的各種塗布裝置來進行。作為塗布方式，係可使用網版印刷、旋轉篩印刷、噴灑噴霧、凹版印刷、凹版印刷 (gravure printing)、模塗布機 (die coater) 塗布、棒式塗布 (bar coating)、刀塗布 (blade coating) 等，用以形成微孔部的圖案之圖案塗布，係以網版印刷 (旋轉篩印刷 (rotary screen printing)) 或凹版印刷較佳。以上例示的塗布方法僅為例示，未必受限於此。

● 【0084】較佳為在將碳塗布液塗布於電極基材後，以 80~120°C 的溫度將塗料乾燥。亦即，較佳為將塗布物投入設定在 80~120°C 的溫度之乾燥機中，並在 5~30 分鐘的範圍進行乾燥。乾燥風量只要適當制定即可，急遽的乾燥會有引發表面的微小龜裂之情況，故不理想。乾燥後的塗布物較佳為投入蒙孚爐或燒成爐或高溫型乾燥機，以 300~400°C 加熱 5~20 分鐘的時間，將撥水材熔融，作成導電性填料彼此的黏合劑以形成微孔部。

● 【0085】 <膜電極接合體、燃料電池的製作>

本發明中，可藉由將前述氣體擴散電極基材接合於雙面具有觸媒層之固體高分子電解質膜的至少單面，而構成膜電極接合體。

【0086】藉由在此膜電極接合體的兩側設置隔離件而構成燃料電池。一般而言，係藉由在此膜電極接合體的兩側隔著墊圈積層複數個被隔離件所夾持者，而構成固體高分子型燃料電池。觸媒層係由包含固體高分子電解質和觸媒載持碳的層所構成。作為觸媒，一般係使用白

金。在供給含一氧化碳的改質氣體至陽極側的燃料電池中，較佳為使用白金及鈳作為陽極側的觸媒。固體高分子電解質較佳為使用質子傳導性、耐氧化性、耐熱性高的全氟磺酸系高分子材料。此燃料電池單元和燃料電池的構成本身乃為週知者。

[實施例]

【0087】以下，依據實施例及比較例具體地說明本發明。實施例及比較例中使用的材料、電極基材的製作方法、及氣體擴散電極基材的製作方法、燃料電池的電池性能評價方法係如下所示。

【0088】 <材料>

A：導電性填料(縱橫比為 50~5000 範圍內的薄片石墨)

- “xGnP”(登錄商標)等級 M(薄片石墨，XG Sciences 公司製，平均粒徑：5 μ m，平均厚度：0.006 μ m，縱橫比：830，表面氧濃度 { O/C }：0.04)

- UP-5N(薄片石墨，日本石墨工業(股)製，平均粒徑：7 μ m，平均厚度：0.05 μ m，縱橫比：140，表面氧濃度 { O/C }：0.03)

- BSP-5AK(薄片石墨，(股)中越石墨工業所製，平均粒徑：5 μ m，平均厚度：0.1 μ m，縱橫比：50，表面氧濃度 { O/C }：0.02)

- 熱處理 BSP-5AK(使用蒙煇爐將 BSP-5AK 於氮氣環境下以 500 度進行 1 小時的熱處理)平均粒徑：5 μ m，平均厚度：0.1 μ m，縱橫比：50，表面氧濃度 { O/C }：小於 0.01)

B. 其他的導電性填料

- “DENKA BLACK”(登錄商標)(乙炔黑，電氣化學工業(股)製，平均粒徑：0.035 μm ，縱橫比：1)

- BF-5A(鱗片狀石墨，(股)中越石墨工業所製，平均粒徑：5 μm ，平均厚度：0.25 μm ，縱橫比：20，表面氧濃度 { O/C }：小於 0.01)

- BF-18A(鱗片狀石墨，(股)中越石墨工業所製，平均粒徑：18 μm ，平均厚度：0.45 μm ，縱橫比：40，表面氧濃度 { O/C }：小於 0.01)

C. 撥水材

- “POLYFLON”(登錄商標)D-1E(PTFE 樹脂，Daikin 工業股份有限公司製)

D. 界面活性劑

- “TRITON”(登錄商標)X-100(非離子系界面活性劑，NACALAI TESQUE 股份有限公司製)

< 電極基材的製作 >

將 TORAY (股)製聚丙稀腈系碳纖維“TORAYCA(登錄商標)”T300(平均碳纖維直徑：7 μm)切成平均長度 12mm，使之分散於水中並利用濕式抄紙法連續地抄紙。再者，塗布 10 質量%的聚乙稀醇水溶液作為黏合劑，使之乾燥，而製得碳纖維單位面積質量 15.5g/m² 的抄紙體。相對於 100 質量份的抄紙體，聚乙稀醇的塗布量為 22 質量份。

【0089】使用以 1：1 的重量比混合有可溶型酚樹脂和酚醛清漆型酚樹脂而成的樹脂作為熱硬化性樹脂，使

用鱗片狀石墨(平均粒徑 $5\mu\text{m}$)作為碳系填料，使用甲醇作為溶劑，以熱硬化性樹脂/碳系填料/溶劑 = 10 質量份/5 質量份/85 質量份的調配比將此等加以混合，使用超音波分散裝置進行 1 分鐘的攪拌，而獲得均一分散的樹脂組成物。

【0090】將切成 $15\text{cm}\times 12.5\text{cm}$ 的抄紙體浸漬在裝滿鋁盤的樹脂組成物，以相對於碳纖維 100 質量份，樹脂成分(熱硬化性樹脂 + 碳系填料)為 130 質量份的方式含浸之後，在 100°C 下進行 5 分鐘的加熱並使之乾燥，而製成預備含浸體。其次，一邊利用平板壓機進行加壓，一邊在 180°C 下進行 5 分鐘的熱處理。此外，加壓時將間隔物配置於平板壓機(press)，以熱處理後的預備含浸體的厚度成為 $130\mu\text{m}$ 的方式調整壓機的上下面板的間隔。

【0091】將預備含浸體經熱處理後所得的基材，導入在加熱爐中保持為氮氣環境之最高溫度為 2400°C 的加熱爐，而獲得碳纖維燒成體。

【0092】相對於碳纖維燒成體 95 質量份，賦予 5 質量份的 PTFE 樹脂，以 100°C 進行 5 分鐘的加熱並使之乾燥，而製得厚度 $100\mu\text{m}$ 的電極基材。

【0093】 <微孔部的形成>

(觸媒側)

使用模塗布機(die coater)將碳塗液於電極基材的觸媒側塗布成面狀後，以 120°C 進行 10 分鐘的加熱，以 380°C 進行 20 分鐘的加熱，而形成面狀微孔部。此處使用的碳塗液係使用：將導電性填料、撥水材設成如表 1

~ 3 所示的組成比，相對於導電性填料 100 重量份加入界面活性劑 200 重量份，以固體成分濃度成爲 25 重量份的方式以精製水調整後而得者。由於界面活性劑及精製水可藉由加熱而去除，微孔部的組成比係如表 1~ 3 所示的組成比。組成比係以重量份記載。

【0094】(隔離件側)

使用將線寬 0.5mm、線間隔 2mm 的直線構成的格子狀圖案部分以外的部分用樹脂加以遮罩的網版印刷版，在電極基材的隔離件側塗布格子狀的圖案模樣的碳塗液後，於 120℃ 下加熱 10 分鐘，於 380℃ 下加熱 20 分鐘，而形成微孔部。此處所用的碳塗液係使用：將導電性填料、撥水材設成如表 1~ 3 所示的組成比，相對於導電性填料 100 重量份加入界面活性劑 200 重量份，以固體成分濃度成爲 25 重量份的方式用精製水調整而得者。由於界面活性劑及精製水可藉由加熱而去除，故微孔部的組成比係如表 1~ 3 所示的組成比。組成比係以重量份記載。

【0095】< 固體高分子型燃料電池的發電性能評價 >

藉由依序添加白金載持碳(田中貴金屬工業(股)製，白金載持量：50 質量%)1.00g、精製水 1.00g、“Nafion”(登錄商標)溶液(Aldrich 公司製“Nafion”(登錄商標)5.0 質量%)8.00g、異丙醇(NACALAI TESQUE 公司製)18.00g，而作成觸媒液。

【0096】其次，在切成 7cm×7cm 的“NAFLON”(登錄商標)PTFE 帶“TOMBO”(登錄商標)No.9001((NICHIAS

(股)製)上，以噴灑方式塗布觸媒液，在室溫下使之乾燥，而製得帶有白金量為 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 之觸媒層的 PTFE 片。接著，用兩片帶有觸媒層的 PTFE 片夾住切成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的固體高分子電解質膜“Nafion”(登錄商標)NRE-211CS(DuPont 公司製)，一面用平板壓機加壓到 5MPa ，一面於 130°C 下加壓 5 分鐘，而將觸媒層轉印於固體高分子電解質膜。加壓後，將 PTFE 片剝離，而製得帶有觸媒層的固體高分子電解質膜。

● 【0097】其次，用切成 $7\text{cm}\times 7\text{cm}$ 的兩片氣體擴散電極基材夾住帶有觸媒層的固體高分子電解質膜，一面以平板壓機加壓到 3MPa ，一面於 130°C 下加壓 5 分鐘，而製得膜電極接合體。此外，氣體擴散電極基材以其具有面狀微孔部的面與觸媒層側相接的方式配置。

● 【0098】將所得的膜電極接合體組入燃料電池評價用單顆電池，測定使電流密度變化時的電壓。在此，作為隔離件，係使用槽寬度 1.5mm 、槽深度 1.0mm 、肋條寬度 1.1mm 之一條流路的蛇紋石型構成。又，對陽極側供給加壓到 210kPa 的氫，對陰極側供給加壓到 140kPa 的空氣，並進行評價。此外，氫、空氣均是藉由設定為 70°C 的增濕瓶進行增濕。又，氫、空氣中的氧的利用率分別設為 80% 、 67% 。

● 【0099】首先，測定運轉溫度設為 65°C 、增濕溫度設為 70°C 、電流密度設為 $2.2\text{A}/\text{cm}^2$ 時的輸出電壓，作為耐汨流性(低溫性能)的指標使用。又，計數運轉溫度設為 65°C 、增濕溫度設為 70°C 、電流密度設為 $2.2\text{A}/\text{cm}^2$

且保持 30 分鐘時的輸出電壓降低次數，作為耐阻塞性的指標使用。亦即，計數在 30 分鐘內輸出電壓成為 0.2V 以下的次數，設 7 次以上者為 C，5~6 次者為 B，3~4 次者為 A，2 次以下者為 S。接著，將增濕溫度設為 70℃，電流密度設為 1.2A/cm²，將運轉溫度從 80℃保持 5 分鐘，一面反覆進行每 5 分鐘上升 2℃，一面測定輸出電壓，求出可發電的臨界溫度，作為耐乾化性(高溫性能)的指標使用。

● 【0100】(實施例 1、2)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉之方法，獲得表 1 所示之氣體擴散電極基材，其係於電極基材的觸媒側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑之面狀微孔部。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，實施例 1、2 皆為耐阻塞性良好。實施例 1、2 的輸出電壓分別為 0.36V、0.35V(運轉溫度 65℃、增濕溫度 70℃、電流密度 2.2A/cm²)，實施例 1、2 的臨界溫度分別為 91℃、92℃(增濕溫度 70℃、電流密度 1.2A/cm²)，如表 1 所示，耐氾流性、耐乾化性皆良好。

● 【0101】(實施例 3~5)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，獲得如表 1 所示之氣體擴散電極基材，其係於電極基材的觸媒側具有含有乙炔黑的面狀微孔部，且於隔離件側具有含有高有縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的格子狀圖案模樣的微孔部。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，實施例 3~5 皆為耐阻塞性極良好。實

施例 3、4、5 的輸出電壓分別為 0.35V、0.34V、0.35V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C、電流密度 2.2A/cm²)，實施例 3、4、5 的臨界溫度分別為 92°C、92°C、91°C(增濕溫度 70°C、電流密度 1.2A/cm²)，如表 1 所示，耐汨流性、耐乾化性皆良好。

【0102】(實施例 6)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，獲得如表 1 所示之於電極基材的觸媒側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的面狀微孔部，且於隔離件側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的格子狀圖案模樣的微孔部之氣體擴散電極基材。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，耐阻塞性極良好。輸出電壓為 0.33V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C，電流密度 2.2A/cm²)，臨界溫度為 92°C(增濕溫度 70°C、電流密度 1.2A/cm²)，如表 1 所示，耐汨流性、耐乾化性皆良好。

【0103】表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	
微孔部 [觸媒層側]	組成	25	50	-	-	-	25	
		75	50	100	100	100	75	
		33	33	33	33	33	33	
	形狀	面狀	面狀	面狀	面狀	面狀	面狀	
微孔部 [隔離件側]	組成	-	-	25	50	-	50	
		-	-	-	-	50	-	
		-	-	75	50	50	50	
		-	-	33	33	33	33	
		形狀	-	-	格子	格子	格子	格子
			0.36	0.35	0.35	0.34	0.35	0.33
耐汙流性	輸出電壓[V]	A	A	S	S	S	S	
耐堵塞性	電壓降低頻率評價	91	92	92	92	91	92	
耐乾化性	臨界溫度[°C]							

【0104】(實施例 7)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，獲得如表 2 所示之於電極基材的觸媒側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的面狀微孔部之氣體擴散電極基材。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，耐阻塞性良好。輸出電壓為 0.36V(運轉溫度 65℃、增濕溫度 70℃、電流密度 2.2A/cm²)，臨界溫度為 90℃(增濕溫度 70℃、電流密度 1.2A/cm²)，如表 2 所示，耐氾流性、耐乾化性皆良好。

【0105】(實施例 8)

除了使用利用蒙煇爐在氮氣環境下以 500 度經 1 小時熱處理後的熱處理 BSP-5AK(薄片石墨)之外，其餘部分係藉由與實施例 7 同樣的方法，而獲得於電極基材的觸媒側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的面狀微孔部之氣體擴散電極基材。此薄片石墨的表面氧濃度 {O/C} 小於 0.01。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，耐阻塞性較良好。輸出電壓為 0.35V(運轉溫度 65℃、增濕溫度 70℃、電流密度 2.2A/cm²)，臨界溫度為 90℃(增濕溫度 70℃、電流密度 1.2A/cm²)，如表 2 所示，耐氾流性、耐乾化性皆良好。

【0106】(實施例 9)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，而獲得如表 2 所示之於電極基材的觸媒側具有含有乙炔黑的面狀微孔部，且於隔離件側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的格子狀圖案模樣的微孔部

之氣體擴散電極基材。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，耐阻塞性極良好。輸出電壓為 0.35V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C、電流密度 2.2A/cm²)，臨界溫度分別為 91°C(增濕溫度 70°C、電流密度 1.2A/cm²)，如表 2 所示，耐汨流性、耐乾化性皆良好。

【0107】(實施例 10)

除了使用利用蒙煇爐在氮氣環境下以 500 度經 1 小時熱處理後的熱處理 BSP-5AK(薄片石墨)之外，其餘部分係藉由與實施例 9 同樣的方法，而獲得在電極基材的觸媒側具有含有乙炔黑的面狀微孔部，且在隔離件側具有含有高縱橫比的薄片石墨、乙炔黑的格子狀圖案模樣的微孔部之氣體擴散電極基材。使用此氣體擴散電極基材評價發電性能的結果，耐阻塞性良好。輸出電壓為 0.35V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C、電流密度 2.2A/cm²)，臨界溫度分別為 91°C(增濕溫度 70°C、電流密度 1.2A/cm²)，如表 2 所示，耐汨流性、耐乾化性皆良好。

【0108】表 2

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
微孔部[觸媒層側]	組成	25	-	-	-
		-	25	-	-
		75	75	100	100
	組成	33	33	33	33
	形狀	面狀	面狀	面狀	面狀
微孔部[隔離件側]	組成	-	-	50	-
		-	-	-	50
		-	-	50	50
	組成	-	-	33	33
	形狀	-	-	格子	格子
耐汙流性	輸出電壓[V]	0.36	0.35	0.35	0.35
耐堵塞性	電壓降低頻率評價	A	B	S	A
耐乾化性	臨界溫度[°C]	90	90	91	91

【0109】(比較例 1)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，獲得如表 3 所示之於電極基材的觸媒側具有含有乙炔黑的面狀微孔部之氣體擴散電極基材。評價此氣體擴散電極基材的發電性能的結果，耐阻塞性不良。輸出電壓為 0.35V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C、電流密度 2.2A/cm²)，耐氾流性良好，但臨界溫度為 88°C(增濕溫度 70°C、電流密度 1.2A/cm²)，耐乾化性不良。

【0110】(比較例 2、3)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，獲得如表 3 所示之於電極基材的觸媒側具有含有鱗片狀石墨、乙炔黑的面狀微孔部之氣體擴散電極基材。評價此氣體擴散電極基材的發電性能的結果，比較例 2、3 均為耐阻塞性不良。比較例 2、3 的輸出電壓分別為 0.34V、0.34V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C、電流密度 2.2A/cm²)，耐氾流性良好，比較例 2、3 的臨界溫度分別為 88°C、89°C(增濕溫度 70°C、電流密度 1.2A/cm²)，耐乾化性不良。

【0111】(比較例 4)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，而獲得表 3 所示之於電極基材的觸媒側具有含乙炔黑的面狀微孔部，且於隔離件側具有含乙炔黑的格子狀圖案模樣的微孔部之氣體擴散電極基材。評價此氣體擴散電極基材的發電性能的結果，耐阻塞性比較良好。輸出電壓為 0.34V(運轉溫度 65°C、增濕溫度 70°C、

電流密度 $2.2\text{A}/\text{cm}^2$)，耐汨流性良好，但臨界溫度為 88°C (增濕溫度 70°C 、電流密度 $1.2\text{A}/\text{cm}^2$)，耐乾化性不良。

【0112】(比較例 5、6)

依據記載於〈電極基材的製作〉及〈微孔部的形成〉的方法，而獲得表 3 所示之於電極基材的觸媒側具有含乙炔黑的面狀微孔部，且於隔離件側具有含鱗片狀石墨、乙炔黑的格子狀圖案模樣的微孔部之氣體擴散電極基材。評價此氣體擴散電極基材的發電性能的結果，比較例 5、6 均為耐阻塞性比較良好。比較例 5、6 的輸出電壓分別為 0.33V 、 0.33V (運轉溫度 65°C 、增濕溫度 70°C 、電流密度 $2.2\text{A}/\text{cm}^2$)，耐汨流性良好，但比較例 5、6 的臨界溫度分別為 89°C 、 89°C (增濕溫度 70°C 、電流密度 $1.2\text{A}/\text{cm}^2$)，耐乾化性不良。

【0113】表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
微孔部 [觸媒層側]	組成	BF-5A(縱橫比:20) (表面氧濃度 {O/C}:小於 0.01)	25	-	-	-	-
		BF-18A(縱橫比:40) (表面氧濃度 {O/C}:小於 0.01)	-	25	-	-	-
	乙炔黑	100	75	75	100	100	100
	PTFE 樹脂	33	33	33	33	33	33
	形狀	面狀	面狀	面狀	面狀	面狀	面狀
微孔部 [隔離件側]	組成	BF-5A(縱橫比:20) (表面氧濃度 {O/C}:小於 0.01)	-	-	-	25	-
		BF-18A(縱橫比:40) (表面氧濃度 {O/C}:小於 0.01)	-	-	-	-	-
	乙炔黑	-	-	-	100	75	75
	PTFE 樹脂	-	-	-	33	33	33
	形狀	-	-	-	格子	格子	格子
耐汙流性	輸出電壓[V]	0.35	0.34	0.34	0.34	0.33	0.33
耐堵塞性	電壓降低頻率評價	C	C	C	B	B	B
耐乾化性	臨界溫度[°C]	88	88	89	88	89	89

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種燃料電池用氣體擴散電極基材，其特徵為：

在電極基材的至少單面配置有微孔部，電極基材是含有碳纖維的多孔體，電極基材的細孔徑是 30 至 80 μm ，微孔部的空隙率是 60%至 85%，且在微孔部含有縱橫比為 50~5000 之範圍內的薄片石墨，含有薄片石墨的微孔部進一步含有乙炔黑，且乙炔黑相對於薄片石墨的混合質量比是在 1 至 4 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之燃料電池用氣體擴散電極基材，其中在電極基材的雙面配置有微孔部，且在至少單面的微孔部含有縱橫比為 50~5000 之範圍內的薄片石墨。
3. 如申請專利範圍第 1 項之燃料電池用氣體擴散電極基材，其中薄片石墨的平均厚度是在 0.001~0.5 μm 的範圍內。
4. 如申請專利範圍第 1 項之燃料電池用氣體擴散電極基材，其中薄片石墨藉由 X 射線光電子光譜法所測量的表面氧濃度 { O/C } 是在 0.01~0.1 的範圍內。
5. 如申請專利範圍第 1 項之燃料電池用氣體擴散電極基材，其中電極基材的密度是 0.2g/cm³ 至 0.4g/cm³。