



(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 201224057 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100130680

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L77/00 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01B1/24 (2006.01)

H01M4/94 (2006.01)

H01M8/10 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/27 日本

2010-191353

2011/04/05 日本

2011-083237

2011/08/12 日本

2011-176966

(71)申請人：東邦帝那克斯股份有限公司 (日本) TOHO TENAX CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：黑川一真 KUROKAWA, KAZUMA (JP)；赤松哲也 AKAMATSU, TETSUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：4 共 81 頁

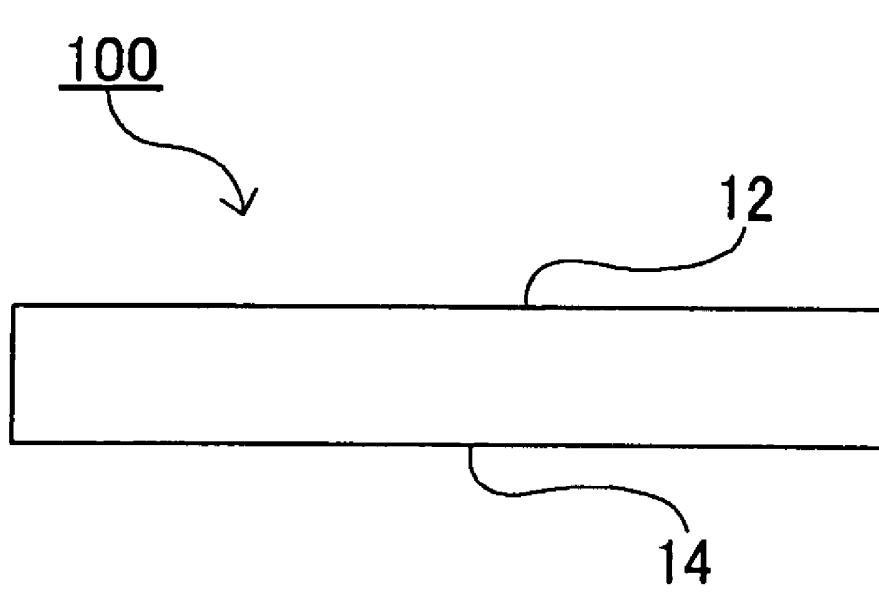
(54)名稱

導電薄片及其製造方法

CONDUCTIVE SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

根據本發明，提供(1)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質而成的導電薄片(2)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且導電薄片的第一面之水的靜止接觸角比第一面之相反面亦即第二面之水的靜止接觸角大，且第一面之水的靜止接觸角與第二面之水的靜止接觸角之差為 20 ~ 180 度之導電薄片(3)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且導電薄片的第一面之水的注入壓力比第一面之相反面即第二面之水的注入壓力小，且第一面之水的注入壓力與第二面之水的注入壓力差為 20 ~ 50kPa 的導電薄片。



12：第一面

14：第二面

100：導電薄片



(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 201224057 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100130680

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L77/00 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01B1/24 (2006.01)

H01M4/94 (2006.01)

H01M8/10 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/27 日本

2010-191353

2011/04/05 日本

2011-083237

2011/08/12 日本

2011-176966

(71)申請人：東邦帝那克斯股份有限公司 (日本) TOHO TENAX CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：黑川一真 KUROKAWA, KAZUMA (JP)；赤松哲也 AKAMATSU, TETSUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：4 共 81 頁

(54)名稱

導電薄片及其製造方法

CONDUCTIVE SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

根據本發明，提供(1)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質而成的導電薄片(2)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且導電薄片的第一面之水的靜止接觸角比第一面之相反面亦即第二面之水的靜止接觸角大，且第一面之水的靜止接觸角與第二面之水的靜止接觸角之差為 20 ~ 180 度之導電薄片(3)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且導電薄片的第一面之水的注入壓力比第一面之相反面即第二面之水的注入壓力小，且第一面之水的注入壓力與第二面之水的注入壓力差為 20 ~ 50kPa 的導電薄片。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於導電薄片及其製造方法。更詳言之係關於含有氟樹脂與導電物質之導電薄片及其製造方法。本發明之導電薄片可用於電極材、尤其燃料電池用電極材。

【先前技術】

燃料電池依使用電解質的種類而分類為熔融碳酸鹽型燃料電池（MCFC）、固體氧化物型燃料電池（SOFC）、磷酸型燃料電池（PAFC）、固體高分子型燃料電池（PEFC）之4種類。最近不斷開發以酵素或微生物為觸媒之燃料電池（生物電池）。

構成固體高分子型燃料電池的單電池係在薄板狀高分子電解質膜之兩面上各自堆疊具備觸媒層之氣體擴散電極而成。又，將具備觸媒層的氣體擴散電極稱為膜-電極接合體（以下、亦稱為「MEA」）。固體高分子燃料電池具有透過間隔器層合複數層前述單電池的堆疊構造。上述高分子電解質膜為選擇性使氫離子（質子）通過者。上述觸媒層係以載持由白金等所成的貴金屬系觸媒之碳微粒子為主成分者。上述氣體擴散電極要求觸媒層有將燃料氣體或空氣導入且使生成氣體或過剩氣體排出之氣體擴散性能、使產生電流無損失地排至外部的高導電性、對生成質子造成的強酸性環境之耐性。

該氣體擴散電極之材料因機械特性、耐酸性及導電性

優異、輕量的理由，常使用碳纖維布或碳纖維氈、碳纖維紙等碳纖維薄片。

碳纖維薄片之製造方法可舉例如以下方法。有將單纖維絲或短絲、切斷纖維等碳纖維以機織或造紙等進行薄片加工以製造碳纖維薄片之方法。又有使碳纖維之前驅體纖維的耐炭化纖維預先進行薄片加工，使該薄片在 1000°C 以上進行燒成以製造碳纖維薄片的方法（例如專利文獻1）。進而有將碳纖維與抄造用黏合劑混合後製成薄片，於得到薄片含浸酚等熱硬化性樹脂予以硬化後，以 1000°C 以上之溫度進行燒成，以製造碳纖維薄片的方法（例如專利文獻2）。

氣體擴散電極要求具有將發電反應產生的生成水排出至間隔器之機能。其理由係因生成水滯留在MEA內則阻礙對觸媒層之燃料氣體供給（以下、亦將該現象稱為「氾流」）。為了促進發電反應之生成水排出而抑制氾流，一般係賦予構成氣體擴散電極的碳纖維薄片撥水性。賦予碳纖維薄片撥水性方法，一般為於碳纖維薄片等導電薄片含浸聚四氟乙烯（PTFE）或聚偏二氟乙烯（PVDF）等撥水性物質，在 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 進行燒結處理之方法（例如專利文獻3）。

氣體擴散電極要求有在觸媒層使燃料氣體均勻擴散的機能或控制MEA內濕潤性的機能。燃料氣體均勻擴散至觸媒層則燃料氣體與觸媒層的反應面積增加。又，MEA內的濕潤性被控制則抑制高分子電解質膜之乾燥，高分子電解

質膜之電阻降低。結果，使用該氣體擴散電極構成的燃料電池可產生高電壓。

爲了賦予氣體擴散電極能使燃料氣體均勻擴散的機能，一般於碳纖維薄片表面上設置微多孔質層（Micro Porous Layer (MPL)）。此MPL係由碳黑等碳質粒子與氟系樹脂所構成，具有平均徑數 μm 左右的孔。具有MPL之碳纖維薄片與不具有MPL的碳纖維薄片相比，可使氣體均勻擴散。又，具有MPL之碳纖維薄片因可維持水分而能控制濕潤性。MPL係藉由使含有適當濃度的碳質粒子與氟系樹脂的料漿以噴霧塗佈或刮刀塗佈之方法等形成。塗佈方法一般係於碳纖維薄片表面塗佈而形成（例如專利文獻4）。

如上述般，固體高分子型燃料電池用之氣體擴散電極一般係使用在碳纖維薄片進行撥水加工，接著形成MPL而製造的撥水性導電薄片。

上述撥水性導電薄片不僅固體高分子型燃料電池，亦廣用於生物燃料電池或空氣鋅電池等追求兼具燃料氣體或燃料液體的擴散性與排水性的燃料電池用電極材。

但是，因該撥水性導電薄片如上述般經過許多步驟而製造，生產效率差。結果，使用該薄片作為電極材的燃料電池很貴。而對此等問題，有種種提案。

專利文獻5記載氟樹脂與碳黑等碳材料分散而成的料漿中，浸漬聚芳香酯不織布所成的基材後、使乾燥的燃料電池用電極材之製造方法。

專利文獻6記載於玻璃纖維不織布所成的基材上附著丙烯酸樹脂或乙酸乙烯樹脂，接著將PVDF或PTFE與碳粒子加入溶劑的導電性糊料被覆後使其乾燥的燃料電池用電極材之製造方法。

專利文獻5、6記載的製造方法與以往方法相比，生產效率佳。但是，因基材之聚芳香酯不織布及玻璃纖維不織布的導電性低，使用該電極材構成的燃料電池之內部電阻高。結果，無法得到高電池性能。

又，作為具有導電性且生產性高之燃料電池用電極材，有種種提案（例如專利文獻7、專利文獻8）。

專利文獻7中記載在金屬網目施加貴金屬覆膜來使金屬網目之耐酸性提高的燃料電池用電極材。但是，覆膜使用之貴金屬材料很貴，故燃料電池變成高價格。不施加貴金屬覆膜的金屬網目伴隨腐蝕而溶出之金屬離子會使電解質膜劣化。因此，金屬網目需要實施貴金屬覆膜等耐酸處理。

專利文獻8記載於玻璃纖維等無機纖維或有機纖維所成的織布或不織布、或金屬網目所成的基材薄片上附著碳纖維、碳微粒子及樹脂而製造的燃料電池用電極材。該電極材因在碳纖維間有碳微粒子，與專利文獻5或專利文獻6記載的電極材相比，導電性高。但是，在製造導電性高的電極材時，需要含浸充分量的碳纖維及碳微粒子在基材薄片內部。含浸碳纖維及碳微粒子之充分量在基材薄片內部，係將分散有碳纖維及碳微粒子的稀薄樹脂溶液塗佈於基

材薄片後使其乾燥，且重複至達到特定的含浸量為止。但是，該方法係重複樹脂溶液之塗佈與乾燥，故生產效率差。

作為以抄造製造的具撥水性薄片有種種提案。以抄造製造的薄片生產效率佳。專利文獻9中記載使芳香族聚醯胺與氟樹脂粒子分散於水中而進行抄造的撥水性薄片之製造方法。以該方法得到的薄片不具有導電性。因此，使用該薄片構成的燃料電池，電池性能低。

燃料電池因其用途或發電方法而可以種種發電條件使用。因此，構成燃料電池之氣體擴散電極在種種發電條件中要求高性能。其中尤其要求在低溫加濕條件之高性能。

有製作碳纖維薄片後，於其進行撥水加工再形成MPL所製造的撥水性導電薄片（例如專利文獻4）。該撥水性導電薄片，薄片全體的撥水性過高。因此，尤其在低溫加濕條件下，高分子膜乾燥而電池性能降低（以下、亦將該現象稱為「dryingout」）。為了抑制dryingout而降低撥水性之場合，產生氾流而電池性能降低。

如此，為了使在種種加濕條件、尤其低溫加濕條件中具有良好性能，而追求燃料電池內部的水分管理。對該問題，有種種提案（例如專利文獻10、11）。

專利文獻10中記載層合撥水性不同的導電性多孔質基材之多孔質碳電極基材之製造方法。但是，該方法與先前專利文獻3同樣地步驟繁瑣且生產效率差。又，因層間有接觸點而接觸電阻變高、電池性能低。又，因層間易滯留

水，故易因氾流而造成性能降低。

專利文獻 11 中記載將碳粉末與撥水性樹脂粉末與碳纖維以空氣吹附至具通氣性的薄片上，進而由其上將碳粉末與撥水性樹脂粉末吹附以製作二層構造的薄片之製造方法。但是，該方法因於薄片不含黏合劑，薄片強度低、操作性差。因此，電池組裝困難。又，以空氣吹附因碳纖維的剛性高，含有第 1 層之碳纖維的薄片之體積密度低。因此，產生第 2 層構成成分的碳粉末與撥水性樹脂粉末含浸至第 1 層內的部分，斑變大，電池性能低。又，無法製作厚度薄的薄片。

〔先行技術文獻〕

〔專利文獻〕

專利文獻 1：特開 2003-268651 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 2：特開 2001-196085 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 3：特開平 6-203851 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 4：特開平 7-220734 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 5：特開 2008-210725 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 6：特開 2008-204945 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 7：特開 2008-103142 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 8：特開 2010-153222 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 9：特開平 9-188767 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 10：特開 2007-227009 號公報 (申請專利範圍)

專利文獻 11：特開 2011-108438 號公報 (申請專利範圍)

【發明內容】

〔發明所欲解決課題〕

本發明之第一目的在於提供可解決上述先前技術之問題點，可以抄造來製造，且適用在燃料電池用電極材之撥水性導電薄片及其製造方法。

本發明之第二目的在於提供燃料電池中兼具使發電反應所生成的水充分排出的撥水性與防止高分子電解質膜dryingout的保水性之導電薄片及其製造方法。

本發明之第三目的在於提供燃料電池中具有使發電反應所生成的水充分排出的排水性、與為了防止電解質膜dryingout的抑制水浸透至氣體擴散層（GDL）的遮水性之導電薄片及其製造方法。

〔解決課題的手段〕

本發明者們發現，在以芳香族聚醯胺漿與氟樹脂粒子與碳系導電物質為原料的料漿中，使氟樹脂粒子沈附在芳香族聚醯胺漿後，將該料漿進行抄造而得到導電薄片前驅體。之後，將該導電薄片前驅體以特定條件進行熱加壓，接著使該薄片以特定的溫度進行燒成。藉此，可得到有撥水性的導電薄片而完成本發明。

又，亦發現若以薄片燒成溫度分解的物質含於料漿，可得到通氣性及排水性極高的導電薄片，而完成本發明。

進而本發明者們亦發現以芳香族聚醯胺漿與氟樹脂粒子與碳系導電性物質作為原料，使氟樹脂含有率不同的2

種類以上之料漿進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體。亦發現藉由使該導電薄片前驅體以特定的條件進行熱處理，可得到表裏面撥水性或表裏面遮水性不同的導電薄片而完成本發明。

解決上述課題之本發明為以下記載者。

[1]一種導電薄片，其特徵係含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質而成。

[2]前述碳系導電性物質為碳纖維、碳黑、石墨粒子、碳奈米管、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角所成的群中選出的1或2種以上的[1]記載之導電薄片。

[3]面間電阻值為 $6500\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下、且水之靜止接觸角為 120° 以上的[1]記載之導電薄片。

[4]以調製含有芳香族聚醯胺漿與沈著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂與碳系導電物質的料漿，使前述料漿進行抄造得到導電薄片前驅體，將前述導電薄片前驅體在空氣中，在溫度 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 、接觸壓 $0.1\sim 50\text{ MPa}$ 進行 $1\sim 300$ 分鐘熱加壓後，在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之惰性氣體中進行燒成為特徵的[1]記載之導電薄片之製造方法。

[5]以調製含有芳香族聚醯胺漿與沈著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂與碳系導電物質、與在惰性環境下分解溫度比之後實施的燒成步驟之燒成溫度低 30°C 以上的物質的料漿，使前述料漿進行抄造得到導電薄片前驅體，將前述導電薄片前驅體在空氣中，在溫度 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 、接觸壓 0.1

～50MPa進行1～300分鐘熱加壓後，在200～500℃之惰性氣體中進行燒成爲特徵的[1]記載之導電薄片之製造方法。

基於上述[1]～[5]之發明而成者爲以下記載的[6]～[25]之發明。

[6]爲含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且以前述導電薄片的第一面之水的靜止接觸角比第一面之相反面亦即第二面之水的靜止接觸角大，且第一面之水的靜止接觸角與第二面之水的靜止接觸角之差爲20～180度爲特徵的導電薄片。

[7]第一面之水的靜止接觸角爲100～150度的[6]記載之導電薄片。

[8]第二面之水的靜止接觸角爲50～130度的[6]記載之導電薄片。

[9]前述碳系導電性物質爲碳纖維、碳黑、石墨粒子、碳奈米管、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角、石墨薄膜所成的群中選出的1或2種以上的[6]記載之導電薄片。

[10]面間電阻值爲 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下的[6]記載之導電薄片。

[11]厚度方向具有2層以上之層構造的導電薄片且在前述導電薄片一面的最外層具有形成由含有芳香族聚醯胺漿12.5～50質量%、氟樹脂12.5～50質量%、碳系導電性物質0～75質量%而成的第一面之層，在前述導電薄片另一面的最外層具有形成由含有芳香族聚醯胺漿0～33質量%、氟樹

脂 0 ~ 33 質量 %、碳系導電性物質 34 ~ 100 質量 % 而成的第二面之層，且形成第一面之層的氟樹脂之含有率比形成第二面之層的氟樹脂之含有率高的 [6] 記載之導電薄片。

[12] 調製含有芳香族聚醯胺漿 12.5 ~ 50 質量 %、碳系導電性物質 0 ~ 75 質量 %、氟樹脂 12.5 ~ 50 質量 %，且於前述芳香族聚醯胺漿沈著前述氟樹脂而成的料漿 I、以及含有碳系導電性物質但不含氟樹脂或氟樹脂含有率比料漿 I 中之氟樹脂含有率少的料漿 II，使料漿 I 與料漿 II 進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體，使前述導電薄片前驅體在空氣中，以溫度 120 ~ 250℃、接觸壓 0.1 ~ 100 MPa 進行 1 ~ 300 分鐘熱加壓後，在 200 ~ 500℃ 之惰性氣體中進行燒成的 [6] 記載之導電薄片之製造方法。

[13] 含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且以前述導電薄片的第一面之水的注入壓力比第一面之相反面即第二面之水的注入壓力小，且第一面之水的注入壓力與第二面之水的注入壓力差為 20 ~ 50 kPa 為特徵的導電薄片。

[14] 前述第一面之水的注入壓力為 1 kPa 以上的 [13] 記載之導電薄片。

[15] 前述第二面之水的注入壓力為 20 ~ 50 kPa 的 [13] 記載之導電薄片。

[16] 前述碳系導電性物質為由石墨粒子、碳黑、碳奈米管、碳纖維、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角、石墨薄膜所成的群中選出的 [13] 記載之導電薄片。

[17]面間電阻值為 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下的[13]記載之導電薄片。

[18]厚度方向具有2層以上之層構造的導電薄片且在前述導電薄片一面的最外層，具有形成由含有芳香族聚醯胺漿0～45質量%、氟樹脂1～45質量%、碳系導電性物質10～99質量%而成的第一面之層，在前述導電薄片的另一面之最外層具有形成由含有芳香族聚醯胺漿0～30質量%、氟樹脂10～50質量%、碳系導電性物質20～90質量%而成的第二面之層的[13]記載之導電薄片。

[19]形成第二面之層的氟樹脂之含有率比形成第一面之層的氟樹脂之含有率高的[18]記載之導電薄片。

[20]形成第二面之層的碳系導電性物質的含有率比形成第一面之層的碳系導電性物質的含有率高的[18]記載之導電薄片。

[21]形成第一面之層的碳系導電性物質與形成第二面之層的碳系導電性物質為不同的物質的[18]記載之導電薄片。

[22]調製含有芳香族聚醯胺漿0～45質量%、與氟樹脂1～45質量%、與碳系導電性物質10～99質量%而成的料漿I、以及含有芳香族聚醯胺漿0～30質量%、與氟樹脂10～50質量%、與碳系導電性物質20～90質量%而成的料漿II，使料漿I與料漿II進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體，使前述導電薄片前驅體在空氣中，以溫度 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 、接觸壓 $0.1\sim 100\text{MPa}$ 進行1～300分鐘熱加壓後，在 $200\sim$

500℃之惰性氣體中進行燒成的[13]記載之導電薄片之製造方法。

[23]使用[1]、[6]或[13]中任一項記載之導電薄片的電極材。

[24]層合使用[1]、[6]或[13]中任一項記載之導電薄片的電極材與電解質膜之燃料電池。

[25]層合使用[6]或[13]記載之導電薄片的電極材與電解質膜的燃料電池且前述電極材為前述導電薄片的第二面向前述電解質膜層合的燃料電池。

〔發明之效果〕

本發明之第1實施形態的導電薄片具有導電性與氣體擴散性，可適用作為燃料電池的電極材。進而因該薄片具有撥水性，使用此構成的電極之排水性優。

本發明之第2實施形態的導電薄片具有撥水性與保水性。因此，可進行MEA的適當水分管理。以該導電薄片為電極材的燃料電池尤其在低溫加濕條件下，發揮良好的電池性能。

本發明之第3實施形態的導電薄片，水之注入壓力在表裏面不同。使水之注入壓力高的面面向電解質膜層合則可抑制由電解質膜至GDL的反應水浸透。因此，可進行電解質膜之適當水分管理，尤其在低溫加濕條件下可防止電解質膜之dryingout。因此，適合用作為燃料電池電極材用之導電薄片，其中適用作為固體高分子型燃料電池電極材

用的導電薄片。因本發明之導電薄片係以抄造法做成一體，故生產性高。

〔實施發明之最佳形態〕

[第1實施形態]

本發明之第1實施形態如以下說明。

(導電薄片)

本發明之第1實施形態的導電薄片(以下、亦稱「本導電薄片」)係含有芳香族聚醯胺漿與氟樹脂與碳系導電性物質所構成。芳香族聚醯胺漿的纖維表面融著氟樹脂。藉由此氟樹脂，本導電薄片被賦予撥水性。芳香族聚醯胺漿的纖維彼此間分散有碳系導電物質。因該碳系導電物質而本導電薄片在薄片的厚度方向被賦予導電性。

本導電薄片的厚度以 $50\sim 500\mu\text{m}$ 為佳、 $100\sim 400\mu\text{m}$ 特別佳。厚度未達 $50\mu\text{m}$ 之場合，薄片的強度低、操作變難。厚度超過 $500\mu\text{m}$ 之場合，薄片的厚度容易變得不均勻。

本導電薄片的厚度可藉由調整薄片總重量或熱加壓時的溫度或壓力而控制(後述)。

本導電薄片總重量以 $30\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ 為佳、 $50\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ 更佳。總重量未達 $30\text{g}/\text{m}^2$ 之場合，薄片強度低、操作變難。總重量超過 $200\text{g}/\text{m}^2$ 之場合難以得到所期望厚度之薄片。

本導電薄片的體積密度以 $0.2\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 為佳。體積密

度未達 0.2g/cm^3 之場合，薄片強度低、操作變難。體積密度超過 0.7g/cm^3 之場合，薄片的厚度容易變得不均勻。

本導電薄片內具有在芳香族聚醯胺漿、氟樹脂、碳系導電物質等間的空隙形成的細孔。進而具有後述消失物質造成的空隙。

本導電薄片的平均細孔徑以 $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ 為佳、 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 更佳。平均細孔徑未達 $0.1\mu\text{m}$ 之場合，薄片的排水性不足。使用該薄片構成的電極在發電時，生成水容易滯留。結果，電池性能降低。平均細孔徑超過 $20\mu\text{m}$ 之場合，燃料氣體或燃料液體的擴散性差、電池性能降低。

本導電薄片的通氣度以 $3\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 以上為佳、 $5\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 以上更佳。通氣度未達 $3\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 之場合，燃料氣體或燃料液體的擴散性差、電池性能降低。

本導電薄片的靜止接觸角以 120 度以上為佳。

本導電薄片的面間電阻值以 $6500\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下為佳、 $4000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下特別佳。面間電阻超過 $6500\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 之場合，電池性能降低。以該薄片作為電極材構成的燃料電池難以得到高發電性能。

（芳香族聚醯胺漿）

本發明使用的芳香族聚醯胺漿（以下、亦稱「芳綸漿」）為具有醯胺鍵結之 85 莫耳 % 以上為芳香族二胺成分與芳香族二羧酸成分脫水縮合所形成的醯胺鍵結之芳香族聚醯胺漿。

本發明使用的芳綸漿以纖維被高度原纖化為佳。圖3為經原纖化的芳綸漿的圖式代替用照片。圖3中、2為經原纖化的芳綸漿。芳香族聚醯胺漿2由軀幹部4、與由軀幹部4使纖維經原纖化的原纖部6所成。軀幹部4纖維徑為3~70 μm 、長度為1~500mm。原纖部6之纖維徑為0.01~2 μm 。

芳綸可舉例如聚對苯二甲醯對苯二胺、共聚對伸苯基-3,4'氧基二伸苯基-對醯醯胺、聚美沙芬林異醯醯胺、聚對苯醯胺、聚-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、聚對伸苯基-2,6-納福塔立刻醯胺、共聚對伸苯基/4,4'-(3,3'-二甲基伸聯苯基)對醯醯胺、聚鄰伸苯基對醯醯胺、聚對伸苯基醯醯胺、聚美沙芬林異醯醯胺。

原纖化係指於纖維表面形成無規微小短纖維的方法。本發明中，芳綸漿的原纖化以習知方法進行。例如特公昭35-11851號公報、特公昭37-5732號公報等記載的可藉由在有機高分子聚合物溶液加入沈澱劑，在產生剪斷力的系統進行混合而進行。又，特公昭59-603號公報記載的藉由對由具有光學異方性的高分子聚合物溶液形成的具有分子配向性之成形物施加叩解等機械的剪斷力，無規地賦予微小單纖維而進行。

本發明所使用的芳綸漿的平均纖維長以0.1~100mm為佳、0.5~10mm更佳、0.5~5mm特別佳。

作為原纖化的指標係使用BET比表面積。芳綸漿的BET比表面積以3~25 m^2/g 為佳、5~20 m^2/g 特別佳、9~

16m²/g更佳。芳綸漿的BET比表面積未達3m²/g之場合，無法充分產生料漿彼此之絡合。因此，得到的薄片的機械強度低。進而在漿表面沈著氟樹脂粒子（後述）變得困難。芳綸漿的BET比表面積超過25m²/g之場合，在薄片的抄造時濾水性變低。結果，薄片的抄造需要長時間，製造花費上昇。

（ 氟樹脂 ）

本發明使用的氟樹脂可舉例如四氟化乙烯樹脂（以下、簡稱「PTFE」）、全氟烷氧樹脂（以下、簡稱「PFA」）、四氟化乙烯-六氟化丙烯共聚物樹脂（以下、簡稱「FEP」）、四氟化乙烯-乙烯共聚物樹脂（以下、簡稱「ETFE」）、聚偏二氟乙烯樹脂（以下、簡稱「PVDF」）、三氟化氮化乙烯（以下、簡稱「PCTFE」）。PTFE因耐熱性及摺動特性優異，特別佳。

氟樹脂粒子的平均粒徑以0.01～10μm為佳、0.1～1μm特別佳。平均粒徑未達0.01μm之場合，氟樹脂粒子難以沈著於芳綸漿表面。另一方面，平均粒徑超過10μm之場合，難以調製氟樹脂粒子的安定分散液。結果，薄片中的氟樹脂容易局部分佈。

（ 碳系導電物質 ）

本發明使用的碳系導電物質，為碳含有率在94質量%以上且比電阻為100Ω·cm以下的物質。作為該碳系導電物

質，可舉例如碳纖維、碳黑、石墨粒子、碳奈米管、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角。此等可單獨使用或2種以上併用。

碳纖維、碳磨碎纖維，可舉例如PAN系碳纖維、瀝青系碳纖維、酚系碳纖維。此等中以PAN系碳纖維特別佳。

使用碳纖維、碳磨碎纖維之場合，該纖維徑以 $5\sim 20\mu\text{m}$ 為佳、 $6\sim 13\mu\text{m}$ 特別佳。又，為扁平斷面之碳纖維之場合，以長徑與短徑之平均值作為纖維徑。纖維徑未達 $5\mu\text{m}$ 之場合，因單纖維強度低，得到的薄片的強度容易不足。又，有由薄片脫落的碳纖維對人體有不良影響之可能性。纖維徑超過 $20\mu\text{m}$ 之場合，構成薄片之碳單纖維的外周形狀浮於薄片表面。結果，薄片表面形成凹凸而薄片的表面平滑性惡化。進而因薄片表面形成的凹凸而薄片的接觸電阻變大。因此，不適用於電極材用途。又，導電薄片前驅體的燒成時纖維強度降低產生大量碳纖維微粉末。

碳纖維或碳磨碎纖維的平均綿長（切斷長）以 20mm 以下為佳。平均綿長超過 20mm 之場合，纖維的均勻分散性降低而得到的薄片的強度容易不足。

碳纖維或碳磨碎纖維的碳含有率以94質量%以上為佳。碳含有率未達94質量%之場合，薄片的通電性降低。進而使組合有該薄片的電池長期間運作則薄片變得容易劣化。

碳黑，可舉例如乙炔黑、具有中空殼狀構造的科琴黑（登錄商標）。尤以科琴黑為佳。

碳黑的平均粒徑以 $0.5 \sim 20\mu\text{m}$ 為佳。平均粒徑未達 $0.5\mu\text{m}$ 之場合，調製碳黑的分散液時，碳黑容易凝集。平均粒徑超過 $20\mu\text{m}$ 之場合，碳系導電物質無法進入到薄片的內層部。因此，得到的薄片的導電性降低。

石墨粒子，可舉例如鱗片狀石墨、鱗狀石墨、土狀石墨、人造石墨、膨脹石墨、膨脹化石墨、葉片狀石墨、塊狀石墨、球狀石墨。尤以形狀為球狀、鱗片狀的石墨為佳。石墨粒子的平均粒徑以 $0.05 \sim 300\mu\text{m}$ 為佳。

（在燒成溫度以下分解的物質）

在燒成溫度以下分解的物質（以下、亦稱「消失物質」）為在惰性環境下之分解溫度未達 500°C 、在後述燒成溫度以下分解消失的物質。消失物質可依燒成溫度適宜選擇。可舉例在抄造步驟之產量良好且分解溫度低的漿形狀或者纖維形狀的有機物為佳。消失物質，可舉例如木材漿、棉絨漿等電池 RoHS 系漿。消失物質的形狀以長度 $0.1 \sim 100\text{mm}$ 、徑為 $0.1 \sim 50\mu\text{m}$ 為佳。

該消失物質在燒成步驟進行分解而消失，於本導電薄片內形成空隙。搭配消失物質製造本導電薄片之場合，得到的導電薄片的通氣度或排水性、氣體擴散性能變高。

消失物質以其分解溫度比燒成溫度低 30°C 以上的物質為佳。在燒成溫度與分解溫度差未達 30°C 之物質的場合，燒成步驟中未分解的消失物質易殘留薄片內。該場合，薄片的通氣度或排水性、氣體擴散性無法充分提高。

(本導電薄片之製造方法)

本導電薄片之製造方法不特別限定。例如可用以下的方法製造。

首先，調製芳香族聚醯胺漿（以下、亦稱「芳綸漿」）與氟樹脂粒子分散的溶液（以下、亦稱「芳綸漿-氟樹脂分散液」）。芳綸漿-氟樹脂分散液係藉由各自調製芳綸漿的分散液與氟樹脂粒子的分散液，再將此等分散液混合而調製。又，亦可藉由在氟樹脂粒子的分散液中加入芳綸漿進行分散而調製。進而相反亦可。此等調製法中，最好者為在氟樹脂粒子的分散液添加芳綸漿進行分散的方法。

芳綸漿與氟樹脂之搭配比率因應目的最終製品，而適宜選擇。芳綸漿/氟樹脂（質量比）以10/90～50/50的範圍為佳、20/80～40/60的範圍特別佳。芳綸漿/氟樹脂比10/90低之場合，芳綸漿之薄片的補強效果不足。另一方面，芳綸漿/氟樹脂比50/50高的場合，氟樹脂的賦予薄片撥水性不足。

氟樹脂粒子的分散液可以習知方法調製。例如可藉由在界面活性劑的存在下、使氟樹脂的原料單體進行自由基聚合而調製。或可直接使用市售的氟樹脂粒子的分散液。市售的氟樹脂粒子的分散液，可舉例如旭硝子股份公司製的Fluon PTFE分散劑AD911L（製品名）或大金工業股份公司製的Poly-Flon PTFE D-1E（製品名）。

分散媒以水為佳。

氟樹脂粒子的分散液在後步驟被解分散（後述）。使用離子性的界面活性劑而分散的氟樹脂粒子的分散液比使用非離子性的界面活性劑來分散的氟樹脂粒子的分散液容易解分散。但是，使用離子性的界面活性劑分散的氟樹脂粒子的分散液若解分散則易形成氟樹脂粒子的大絮凝物。氟樹脂粒子的大絮凝物形成之場合，難以得到均勻含浸氟樹脂的薄片。另一方面，使用非離子性的界面活性劑分散的氟樹脂粒子的分散液難解分散。但是，可解分散之場合，可使細緻氟樹脂粒子在芳綸漿的纖維表面均勻沈著。由該理由，本發明中以使用非離子性的界面活性劑分散的氟樹脂粒子的分散液為佳。

芳綸漿的分散方法亦為習知。例如在使木質漿進行抄造時可直接使用先前所用的分散方法。可使用各種離解機（絞碎機）、Niagara打漿機等各種打漿機、或單盤磨漿機等各種精製機將芳綸漿分散。

分散媒以水為佳。

本發明中藉由將上述氟樹脂粒子的分散液與上述芳綸漿的分散液混合，可調製芳綸漿-氟樹脂分散液。藉由使芳綸漿的分散液與氟樹脂的分散液混合，氟樹脂粒子凝集而沈著於芳綸漿的表面。

芳綸漿-氟樹脂分散液的調製方法不限於前述方法。例如可利用種種習知方法將芳綸漿與氟樹脂同時分散在媒體。進而亦可使用將後述碳系導電物質預先分散的媒體，

使此等分散。

芳綸漿-氟樹脂分散液中的芳綸漿或氟樹脂的濃度並未特別限制。在不損及芳綸漿-氟樹脂分散液的流動性範圍儘可能為高濃度在製造花費觀點來看為佳。

接著，為了在該芳綸漿的表面使氟樹脂粒子有效率地凝集，可於分散液中加入凝集劑。凝集劑使芳綸漿-氟樹脂分散液中的氟樹脂粒子解分散。藉由在芳綸漿-氟樹脂分散液中加入凝集劑，氟樹脂粒子被解分散而凝集，在芳綸漿的纖維表面變得易沈著為粒子狀。凝集劑的種類或添加量因應氟樹脂粒子的分散所使用的界面活性劑的種類或芳綸漿的比表面積而適宜決定。

芳綸漿-氟樹脂分散液中的氟樹脂粒子使用陰離子性的界面活性劑分散的場合，作為凝集劑使用強酸、強電解質、聚丙烯醯胺系凝集劑或聚丙烯酸鹽般高分子凝集劑。

芳綸漿-氟樹脂分散液中的氟樹脂粒子使用陽離子性的界面活性劑分散之場合，作為凝集劑使用鹼、強電解質或聚丙烯醯胺系凝集劑或聚甲基丙烯酸酯般高分子凝集劑。

芳綸漿-氟樹脂分散液中的氟樹脂粒子使用非離子性的界面活性劑分散之場合，作為凝集劑，使用強電解質或聚丙烯醯胺系高分子凝集劑。

於芳綸漿-氟樹脂分散液添加凝集劑時，以加入氫氧化鈣或銨等鹼成分使芳綸漿-氟樹脂分散液的pH調整至3.5～6.0的範圍為佳。

上述凝集劑亦可組合使用。

芳綸漿-氟樹脂分散液中的氟樹脂粒子以實質上全量沈著於芳綸漿為佳。不沈著於芳綸漿的氟樹脂粒子，流出至抄造時的廢水。因氟樹脂為高價格，氟樹脂流出至廢水中在經濟性之觀點來看不佳。又，氟樹脂流出至廢水中，則變得需要廢水處理，製造花費上昇。亦即，「實質上全量」係指不需廢水處理之程度。

芳綸漿-氟樹脂分散液中加入碳系導電性物質。碳系導電性物質的添加可在氟樹脂粒子沈著於芳綸漿前或後。將碳系導電性物質與芳綸漿-氟樹脂分散液搭配的方法可為使碳系導電性物質的分散液搭配芳綸漿-氟樹脂分散液、或使碳系導電性物質搭配芳綸漿-氟樹脂分散液後進行分散。藉此，可得到含有芳綸漿與碳系導電性物質與沈著於芳綸漿之氟樹脂的料漿（以下、單稱「料漿」）。

芳綸漿與碳系導電性物質之搭配比率因應目的最終製品，而適宜設定。芳綸漿與碳系導電性物質之搭配比率（芳綸漿/碳系導電性物質）以質量比90/10～10/90的範圍為佳、85/15～15/85的範圍特別佳。芳綸漿/碳系導電性物質比10/90低的場合，得到的導電薄片的芳綸漿之補強效果變得不足。芳綸漿/碳系導電性物質比90/10高的場合，得到的導電薄片的導因碳系導電性物質之導電性變得不足。

上述料漿中亦可混合前述消失物質。

芳綸漿與消失物質之搭配比率因應目的最終製品，而適宜設定。芳綸漿與消失物質之搭配比率（芳綸漿/消失

物質)以質量比在95/5~40/60為佳、70/30~50/50特別佳。芳綸漿/消失物質比較95/5高的場合，得到的薄片的通氣度不足，燃料氣體或燃料液體的擴散性能或排水性難以提升。另一方面，芳綸漿/消失物質比若比40/60低的場合，芳綸漿之薄片的補強效果不足。

消失物質搭配料漿之方法，消失物質的分散液可搭配料漿、或將消失物質搭配料漿後分散。

以使得到的薄片的性能提升、賦予其他特性為目的，亦可在料漿中搭配石墨或青銅粉般充填材或添加劑等。

接著，使該料漿進行抄造得到導電薄片前驅體。抄造可以習知方法進行。例如可使用長網式或丸網式的抄造機。得到的導電薄片前驅體因應必要，可進行脫水、乾燥。

接著，使導電薄片前驅體在空氣中進行熱加壓。經熱加壓，對導電薄片前驅體賦予導電性。熱加壓的溫度為120~250℃、以140~230℃為佳、160~200℃特別佳。熱加壓時的接觸壓為0.1~50MPa、以1~30MPa為佳、5~20MPa特別佳。熱加壓的時間為1~300分鐘、以2.5~60分鐘為佳、5~30分鐘特別佳。熱加壓可以連續式、或批次式進行。

該經熱加壓的導電薄片前驅體因碳系導電性物質而賦予薄片的厚度方向之導電性。但是，該經熱加壓的導電薄片前驅體中的氟樹脂僅以粒子狀態沈著在芳綸漿。因此，該經熱加壓的導電薄片前驅體撥水性不足。

接著，使該經熱加壓的導電薄片前驅體在惰性氣體中

進行燒成。藉此，沈著於芳綸漿的氟樹脂粒子熔融後融著在芳綸漿表面。結果，得到有撥水性的本導電薄片。燒成溫度需要在氟樹脂的熔融溫度以上。具體的燒成溫度在 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、以 $230\sim 430^{\circ}\text{C}$ 為佳。燒成溫度未達 200°C 之場合，沈著於芳綸漿的氟樹脂粒子不熔融，得到的薄片的撥水性變得不足。燒成溫度超過 500°C 之場合，氟樹脂分解產生氟酸。結果，在製造裝置等產生不期望情形。

燒成時間為 $10\sim 120$ 分鐘、以 $30\sim 90$ 分鐘為佳。

導電薄片可邊賦予表面壓力邊進行燒成。表面壓力為 1.0kPa 以下、以 $0.1\sim 0.5\text{kPa}$ 為佳。表面壓力可使用例如批次加壓、間歇加壓、壓延加壓、帶狀加壓、輥等來賦予。

（本導電薄片的用途）

本導電薄片宜用在固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極或生物燃料電池用電極等燃料電池用電極材。其中更宜用於固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極。

[第2實施形態]

本發明之第2實施形態如以下說明。

（導電薄片）

圖1為本發明之第2實施形態之導電薄片的例的側面圖。

本實施形態的導電薄片100由含有芳香族聚醯胺漿與

氟樹脂與碳系導電性物質所構成。芳香族聚醯胺漿的纖維間分散有碳系導電性物質。因該碳系導電性物質而導電薄片100在其厚度方向被賦予導電性。芳香族聚醯胺漿的纖維表面融著氟樹脂。藉由此氟樹脂，導電薄片100被賦予撥水性。

導電薄片100之一面的面的第一面12、與第一面12的相反面之第二面14在其表面存在之氟樹脂的量不同。因此，導電薄片100的第一面12與第二面14之撥水性能不同。

本發明中，撥水性能係藉由後述記載方法所測定之水的靜止接觸角（以下、單稱「接觸角」）之大小來評估。接觸角愈大，撥水性愈高。

接觸角在100度以上之導電薄片的面之撥水性高、保水性低。如此之導電薄片用作為燃料電池的電極材，則高分子電解質膜容易乾燥、產生dryingout。因此，尤其在低溫加濕條件中之電池性能變低。接觸角未達100度之導電薄片的面之撥水性低、保水性高。如此之導電薄片用作為燃料電池電極材，則即使低溫加濕條件亦容易產生氾流。結果，電池性能變低。

導電薄片100的第一面12的接觸角比第二面14的接觸角大。亦即，第一面12比第二面14撥水性高、保水性低。第二面14比第一面12撥水性低、保水性高。第一面12的接觸角與第二面14的接觸角之差為20～180度、以35～180度為佳。差未達20度之場合，無法期待改善發電效率。此般導電薄片並非具有撥水性與保水性的本發明之第2實施形

態的導電薄片。

第一面12的接觸角以 $100\sim 150$ 度為佳、 $120\sim 150$ 度特別佳。接觸角未達 100 度之場合在低溫加濕條件中亦產生氾流。因此，以該薄片作為電極材構成的電池的性能為低。

第二面14的接觸角比第一面12的接觸角小。第一面12的接觸角與第二面14的接觸角之差同前述。第二面14的接觸角以 $50\sim 130$ 度為佳、 $80\sim 130$ 度特別佳。水的靜止接觸角在 50 度以上之場合，不僅在約 45°C 的低溫加濕條件、在約 70°C 的高溫加濕條件中亦難以產生氾流。因此，以該薄片作為電極材構成的電池在高溫加濕條件的電池性能高。

本發明之第2實施形態中之導電薄片較佳厚度、總重量及密度與前述第1實施形態中說明之值相同。

本發明之第2實施形態中之導電薄片的第一面12與第二面14之間的面間電阻值以 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下為佳、 $1500\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下特別佳。面間電阻超過 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 之場合，難以得到高發電性能。

本發明之第2實施形態中之導電薄片100如圖2所示，具有2層以上之層合構造。層合方向之兩端各自層合形成導電薄片的第一面12之層22、與形成導電薄片的第二面14之層24。層22與層24之間，形成中間層26。

各層係由含芳香族聚醯胺（成分A）、氟樹脂（成分B）、碳系導電性物質（成分C）之任1種以上而構成。形成導電薄片的第一面12之層22係由至少含成分A與成分B所構

成。形成導電薄片的第二面14之層24係由至少含成分C所構成。

各層22、24的、成分A、成分B及成分C之含有率互為相異。形成導電薄片的第一面12之層22的前述各成分之含有率，成分A為12.5～50質量%、成分B為12.5～50質量%、成分C為0～75質量%。形成導電薄片的第二面14之層24的前述各成分之含有率，成分A為0～33質量%、成分B為0～33質量%、成分C為34～100質量%。層22的成分B之含有率比層24的成分B之含有率高。因此，層22與層24的撥水性及保水性各自相異。該使用層22及24所構成的導電薄片100可具備具有高撥水性的第一面12、與具有高保水性的第二面14。

構成中間層26的成分A、成分B及成分C之含有率可取層22與層24之間的任意值。

形成第一面12之層22的成分B（氟樹脂）之含有率比12.5質量%低的場合或形成第二面14之層24的成分B之含有率比33質量%高的場合，層22與層24之撥水性能不會產生大的差異。亦即，層22的成分B之含有率比12.5質量%低的場合，層22與層24同樣地撥水性低。結果，燃料電池的電池反應所生成的水無法進行充分排水。層24的成分B之含有率超過33質量%之場合，層24與層22同樣地撥水性高。結果，容易產生高分子膜電解質層的drying out。

以下說明本發明之第2實施形態中使用之各構成成分。

(碳系導電性物質)

本發明之第2實施形態的導電薄片所使用的碳系導電性物質與前述第1實施形態中使用的碳系導電性物質相同。

(芳香族聚醯胺漿)

本發明之第2實施形態的導電薄片所使用的芳香族聚醯胺漿與前述第1實施形態中使用的芳香族聚醯胺漿相同。

(氟樹脂)

本發明之第2實施形態的導電薄片所使用的氟樹脂與前述第1實施形態中使用的氟樹脂相同。

(第2實施形態的導電薄片之製造方法)

本發明之導電薄片之製造方法雖未特別限制，例如可用以下的方法製造。該製造方法中，說明製造圖1記載之導電薄片之場合。

首先，調製氟樹脂的含有量不同的2種類之料漿（料漿I、料漿II）。接著，使該料漿I及料漿II進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體。之後，藉由將該導電薄片前驅體以特定的條件進行熱加壓後進行燒成，可製造本發明之導電薄片。藉由進行複合式層壓，層間不產生接點。

料漿 I、料漿 II 除以下點外，可與前述第 1 實施形態的料漿同樣地調製。

以料漿 I 的 A 成分之搭配率為 12.5～50 質量 %、B 成分之搭配率為 12.5～50 質量 %、C 成分之搭配率為 0～75 質量 % 為佳。B 成分之搭配率為 20～50 質量 % 特別佳。

以料漿 II 的 A 成分之搭配率為 0～33 質量 %、B 成分之搭配率為 0～33 質量 %、C 成分之搭配率為 34～100 質量 % 為佳。B 成分之搭配率為 4～10 質量 % 更佳。

料漿 I 與料漿 II 可同時調製、或一者先調製。

料漿 I 與料漿 II 之外，在形成圖 2 的中間層 26 之場合，調製氟樹脂量係料漿 I 與料漿 II 之間的中間層形成用料漿。

以料漿 I 與料漿 II 為必須，因應需要使用中間層形成用料漿，使此等料漿進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體。複合式層壓可以習知方法進行。例如可使用長網式或丸網式的抄造機。製造具有中間層的導電薄片之場合，在料漿 I 與料漿 II 之造紙間，使中間層形成用料漿進行造紙。得到的導電薄片前驅體因應必要而脫水、乾燥。

接著，使導電薄片前驅體在空氣中進行熱加壓。熱加壓的溫度為 120～250℃、以 140～230℃ 為佳、160～200℃ 特別佳。熱加壓的接觸壓為 0.1～100 MPa、以 1～30 MPa 為佳、5～20 MPa 特別佳。熱加壓的時間為 1～300 分鐘、以 2.5～60 分鐘為佳、5～30 分鐘特別佳。熱加壓可以連續式、或批次式進行。

因熱加壓而該薄片被賦予薄片的厚度方向之導電性。

但是，該經熱加壓的導電薄片前驅體的氟樹脂僅以粒子的狀態沈著於芳綸漿。因此，該經熱加壓的導電薄片前驅體，撥水性不足。

接著，使該經熱加壓的導電薄片前驅體在惰性氣體中進行燒成。藉此，沈著於芳綸漿的氟樹脂粒子熔融後於芳綸漿融著。結果，得到有撥水性的本導電薄片。燒成溫度需要在氟樹脂的熔融溫度以上。具體的燒成溫度、燒成時間、表面壓力，與前述第1實施形態說明者相同。

（本發明之導電薄片的用途）

本發明之第2實施形態的導電薄片具有撥水性與保水性。因此，本發明之第2實施形態的導電薄片具備電池反應的生成水之排水機能、與抑制電解質膜之dryingout的機能，適合用作為燃料電池用電極材。因此，本發明之第2實施形態的導電薄片適合用於固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極或生物燃料電池用電極或空氣鋅電池用電極等。此等中，尤適用在固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極。燃料，可舉例如甲醇或乙醇等有機化合物或氫。

[第3實施形態]

本發明之第3實施形態如下說明。

（導電薄片）

將本發明之第3實施形態中之導電薄片以圖1進行說明

。本實施形態的導電薄片100係含有芳香族聚醯胺漿與氟樹脂與碳系導電性物質而成。碳系導電性物質分散於芳香族聚醯胺漿的纖維間，在導電薄片100的厚度方向賦予導電性。氟樹脂融著於芳香族聚醯胺漿的纖維，對導電薄片100賦予撥水性。芳香族聚醯胺漿與氟樹脂與碳系導電性物質在該導電薄片100之一面的面的第一面12、與第一面12的相反面的第二面14，各成分之含有率不同。因此，在導電薄片的第一面12與第二面14，水之浸透性不同。

本發明中，水之浸透性藉由後述記載之方法所測定的水之注入壓力大小來評估。本發明中，水之注入壓力係指使水含浸薄片內所要壓力。水之注入壓力愈大，水愈難浸透薄片，亦即評估為遮水性高。

水之注入壓力未達20kPa的導電薄片，水之浸透性高（亦即，遮水性低）。如此之導電薄片用作為燃料電池電極材，則電解質膜乾燥、產生dryingout，尤其在低溫加濕條件下電池性能變低。另一方面，水之注入壓力超過50kPa之導電薄片，因係緻密性高的構造，燃料氣體的透過性低。結果，供給觸媒層的燃料氣體量變少、電池性能變低。

本發明之導電薄片100，第二面14的水之注入壓力比第一面12的水之注入壓力大。亦即，第一面12比第二面14的水之浸透性高、具有將浸透水排出系外之排水機能。第一面12的水之注入壓力與第二面14的水之注入壓力之差為

20~50kPa。差未達20kPa之場合，無法達到本發明目的之改善發電效率。此般導電薄片無法成為兼具遮水性與排水性的本實施形態的導電薄片。

第二面14為被賦予遮水性的面。其水之注入壓力以20~50kPa為佳。未達20kPa之場合，在低溫加濕條件產生dryingout，電池性能降低。

第一面12為賦予排水性之面。其水之注入壓力以1kPa以上為佳。水之注入壓力未達1kPa之場合，產生汜流、電壓變低。又，第一面12的水之注入壓力比第二面14小。

本發明之第3實施形態中之導電薄片較佳厚度、總重量及密度與前述第1實施形態中說明之值相同。

本發明之第3實施形態中之導電薄片的第一面12與第二面14之間的面間電阻值以 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下為佳、 $1500\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下特別佳。以面間電阻超過 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 之薄片作為電極材而構成的燃料電池難以得到高發電性能。

本發明之第3實施形態中之導電薄片100如圖2所示，具有2層以上之層合構造。層合方向之兩端各自層合形成導電薄片的第一面12之層22、與形成導電薄片的第二面14之層24。層22與層24之間所表示符號26為中間層。中間層26可以複數層構成或省略。

導電薄片100係由含有芳香族聚醯胺（以下、亦稱「成分A」）、氟樹脂（以下、亦稱「成分B」）、碳系導電性物質（以下、亦稱「成分C」）所成。形成導電薄片的第一面12之層22至少含有成分B與成分C。形成第二面14之

層 24 至少含有成分 B 與成分 C。

在上述特定的含有率的範圍內藉由使層 22 所含的成分 B 之含有率比層 24 所含的成分 B 之含有率少，而在導電薄片 100 形成水之注入壓力不同的第一面 12 與第二面 14。層 22 的前述各成分之含有率，成分 A 為 0～45 質量 %、成分 B 為 1～45 質量 %、成分 C 為 10～99 質量 %。層 24 的前述各成分之含有率，成分 A 為 0～30 質量 %、成分 B 為 10～50 質量 %、成分 C 為 20～90 質量 %。上述特定的含有率的範圍內，藉由使層 22 所含的成分 B 之含有率比層 24 所含的成分 B 之含有率少，在導電薄片 100 形成水之注入壓力不同的第一面 12 與第二面 14。亦即可得到兼具遮水性與排水性的導電薄片 100。

又，上述特定的含有率的範圍內，藉由使層 22 所含的成分 C 之含有率或者種類與層 24 所含的成分 C 之含有率或者種類相異，可在導電薄片 100 形成水之注入壓力不同的第一面 12 與第二面 14。

形成中間層 26 之層的成分 A～C 之含有率係取層 22 與層 24 之間的任意值。

層 22 的成分 B 之含有率、成分 C 之含有率及成分 C 的種類與層 24 的成分 B 之含有率、成分 C 之含有率及成分 C 的種類相同的場合，在第一面 12 與第二面 14 不產生水之注入壓力差。

層 22 的成分 A 超過 45 質量 % 之場合，有電阻變高、電池性能降低之傾向。又，層 22 的成分 B 未達 1 質量 % 之場合

，撥水性變低、無法使燃料電池的電池反應所生成的水充分遮水。

層24的成分A超過30質量%之場合，有無法得到充分遮水性之傾向。又，層24的成分B未達10質量%之場合，撥水性變低、無法使燃料電池的電池反應所生成的水充分遮水。另一方面，超過50質量%之場合，因成分B以膜狀存在，氣體的透過性變低、電池性能降低。

層24的成分C未達20質量%之場合，有無法得到充分導電性、或遮水性之傾向。層24的成分C超過90質量%之場合，有無法得到充分強度、或撥水性之傾向。

以下說明本發明之第3實施形態中使用的各構成成分

。

（碳系導電性物質）

本發明之第3實施形態的導電薄片所使用的碳系導電性物質與前述第1實施形態中使用的碳系導電性物質相同。

（芳香族聚醯胺漿）

本發明之第3實施形態的導電薄片所使用的芳香族聚醯胺漿與前述第1實施形態中使用的芳香族聚醯胺漿相同。

（氟樹脂）

本發明之第3實施形態的導電薄片所使用的氟樹脂與前述第1實施形態中使用的氟樹脂相同。

(第3實施形態的導電薄片之製造方法) 本發明之第3實施形態的導電薄片(以下、亦稱「本導電薄片」)之製造方法雖未特別限制，例如可用以下的方法來製造。該製造方法中說明製造圖1記載之導電薄片之場合。

首先，調製氟樹脂的含有率、碳系導電性物質的含有率或碳系導電性物質的種類不同的2種類之料漿(料漿I、料漿II)。接著，使該料漿I及料漿II進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體。之後，藉由將該導電薄片前驅體以特定的條件進行熱加壓後進行燒成，可製造本導電薄片。藉由進行複合式層壓，在層間不產生接點。

料漿I、料漿II除以下點外，可與前述第1或第2實施形態的料漿同樣地調製。

以料漿I的A成分之搭配率為0~45質量%、B成分之搭配率為1~45質量%、C成分之搭配率為10~99質量%為佳。

料漿II的搭配成分方面，至少含有氟樹脂與碳系導電性物質。料漿II中，芳香族聚醯胺漿、與氟樹脂、與碳系導電性物質之含有率，以芳香族聚醯胺漿為0~30質量%、氟樹脂為10~50質量%、碳系導電性物質為20~90質量%為佳。料漿II的氟樹脂的含有率以與料漿I中之氟樹脂的含有率相異為佳。藉由使用氟樹脂的含有率不同的料漿進行抄造，可製造具有遮水性高的面與排水性高的面之導電薄

片。

又，即使料漿I所含有的碳系導電物質的種類或者量與料漿II所含有的碳系導電物質的種類或者量相異之場合，亦可製造具有遮水性高的面與排水性高的面之導電薄片。

料漿I與料漿II可同時調製、或一者先調製。

料漿I及料漿II的組成比（除水外）與導電薄片的第一面及第二面之組成比實質上相同。

料漿I與料漿II之外，在形成圖2的中間層26之場合，調製氟樹脂量在料漿I與料漿II之間的中間層形成用料漿。

以料漿I與料漿II為必須，因應需要使用中間層形成用料漿，使此等料漿進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體。複合式層壓可以習知方法進行。例如可使用長網式或丸網式的抄造機。製造具有中間層的導電薄片之場合，在料漿I與料漿II之造紙間，使中間層形成用料漿進行造紙。得到的導電薄片前驅體因應必要而脫水、乾燥。

接著，使導電薄片前驅體在空氣中進行熱加壓。熱加壓的溫度為 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、以 $140\sim 230^{\circ}\text{C}$ 為佳、 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 特別佳。熱加壓的接觸壓為 $0.1\sim 100\text{MPa}$ 、以 $1\sim 50\text{MPa}$ 為佳、 $5\sim 20\text{MPa}$ 特別佳。熱加壓的時間為 $1\sim 300$ 分鐘、以 $2.5\sim 60$ 分鐘為佳、 $5\sim 30$ 分鐘特別佳。熱加壓可以連續式、或批次式進行。

藉由熱加壓，該薄片被賦予薄片的厚度方向之導電性。但是，該經熱加壓的導電薄片前驅體的氟樹脂僅以粒子

的狀態沈著於芳綸漿。因此，該經熱加壓的導電薄片前驅體，撥水性不足。

接著，使該經熱加壓的導電薄片前驅體在惰性氣體中進行燒成。藉此，沈著於芳綸漿的氟樹脂粒子熔融後於芳綸漿融著。結果，得到有撥水性的本導電薄片。

燒成溫度需要在氟樹脂的熔融溫度以上。具體的燒成溫度、燒成時間、表面壓力，與前述第1實施形態說明者相同。

（本發明之導電薄片的用途）

本發明之第3實施形態的導電薄片具備燃料電池電極材所要求的、提升生成水之排水機能的撥水性、與防止電解質膜之dryingout之遮水性。因此，第3實施形態的導電薄片以在固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極或生物燃料電池用電極或空氣鋅電池用電極等使用者為佳。其中以固體高分子型燃料電池用氣體擴散電極所使用者更佳。燃料，可舉例如甲醇或乙醇等有機化合物或氫。

【實施方式】

實施例

以下以實施例將本發明更具體說明，但本發明不限於此等實施例。

各物性的測定、評估使用以下的方法。

[總重量]

將 10cm 方形的薄片在 120℃ 進行 1 小時加熱，由加熱前後之質量值算出。

[厚度]

薄片的厚度為使用直徑 5mm 之圓形壓板，在薄片的厚度方向施加 1.2N 的荷重（61.9kPa）時的薄片厚度。厚度為將 10cm 方形的薄片的面區分為 9 面之正方形（亦即，以約 3.33cm 方形區分為 9 面），該經區分各面之中心部之厚度測定值的平均值。

[面間電阻]

使 50mm 方形的導電薄片以 50mm 方形（厚度 10mm）之金鍍敷的 2 片電極挾持。此時，以導電薄片與電極係以相互對應各邊切齊的方式重疊。以 2 片電極在導電薄片的厚度方向施加荷重 1MPa，以該狀態測定導電薄片的電阻值 R （ Ω ）。基於電阻值 R 與測定面積算出面間電阻值。

[平均細孔徑]

平均細孔徑係基於 JIS K 3832「精密過濾膜元件及組件之起泡點試驗方法」進行測定。測定使用 Perm-Porometer [PMI (Porous Material, Inc.) 公司製：商品名 CFP-1100AEX]。以起泡點法，使用濕潤流量與乾燥流量測定薄片的細孔分布。由細孔分布算出體積平均細孔徑。

[通氣度]

通氣度係依據 JIS K 3832「精密過濾膜元件及組件的起泡點試驗方法」進行測定。測定係使用 Perm-Porometer [PMI (Porous Material, Inc.) 公司製：商品名 CFP-1100AEX]。在乾燥流量測定時的 100mmH₂O 壓力下之每 1cm²之通氣量作為通氣度。

[平均粒徑]

依據 JIS Z 8825-1「粒子徑解析-雷射繞射法」進行測定。測定使用雷射繞射·散亂式粒度分析計[日機裝公司製、商品名：microtrack]。

[撥水性]

撥水性係藉由測定對水之靜止接觸角而評估。接觸角之測定係如以下般進行。首先，溫度 20℃ 中、將蒸餾水 10mL 裝入微吸量管，使水滴附著在導電薄片表面。測定附著該導電薄片的水滴之接觸角。接觸角之測定，使用光學顯微鏡 [KEYENCE 公司製、商品名：DIGITAL MICROSCOPE VHX-500]。對附著於導電薄片的任意水滴 20 個測定接觸角，以此等測定值的平均值作為接觸角。

[水之注入壓力]

將導電薄片使用內徑 2.54cm 之環狀的 2 個夾具挾持，

作為測定用試料。在該測定用試料的單面之上述環內形成水之膜。水之膜係使用微吸量管將 $50\mu\text{L}$ 之蒸餾水滴下至上述環內而形成。形成該測定用試料之水的膜之面在空氣（ 20°C ）下進行加壓。藉由加壓，水之膜含浸於測定用試料內、於試料內擴散。結果，水之膜中產生間隙而使空氣能通過。此時，如圖4所示，空氣流量急遽變化。使該時點之壓力作為水之注入壓力。測定，使用Perm-Porometer [PMI公司製、商品名：Automated Capillary Flow Porometer]。

[界限電流密度]

在 50mm 方形的導電薄片的第二面（撥水性較小的面、或水之注入壓力較大的面）上載持觸媒（Pt-Rt） $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在聚合物電解質膜（Nafion117（商品名））之兩面各自接合載持上述觸媒的導電薄片的觸媒載持面（第二面）後構成電池。各自在該電池的陽極側供給水蒸氣飽和的氫氣體、在陰極側供給水蒸氣飽和的空氣。以陰極極之燃料利用率為40%、陽極極之燃料利用率為70%，進行電池性能測定。電池溫度設定高溫加濕條件為 70°C 、低溫加濕條件為 45°C 。將電池電壓為 0V 之電流密度作為界限電流密度。

為了用於種種用途，界限電流密度以 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上為佳。

以下用實施例將本發明之第1實施形態具體說明。

[實施例 1]

作為經原纖化的對系芳香族聚醯胺漿係將 Twaron1094 (製品名、帝人・芳綸 B.V.製、BET比表面積： $13.5\text{m}^2/\text{g}$ 、濾水度：100ml、長度加重平均纖維長：0.91mm) 0.97g (乾燥質量) 在離子交換水中分散後、攪拌調製分散液 (以下、亦稱「分散液 A-1」)。作為 PTFE 的非離子系分散液，係將 AD911L (製品名、旭硝子股份公司製、PTFE 的平均粒徑： $0.25\mu\text{m}$ 、含 PTFE60 質量%) 3.20g (固形分：1.92g) 投入離子交換水後、攪拌而調製 PTFE 的分散液 (以下、亦稱「分散液 B-1」)。混合該分散液 A-1、分散液 B-1，使氟樹脂凝集於芳綸漿。

接著，將碳纖維 (Tohotenax 股份公司製、平均纖維直徑 $7\mu\text{m}$ 、比重 1.76) 切斷成長度 3mm，使其 1.92g 投入離子交換水。進行 1 分鐘攪拌調製碳纖維的分散液 (以下、亦稱「分散液 C-1」)。

又，將碳黑 (科琴黑 EC600JD：製品名、Lion 股份公司製、一次粒子徑 34.0nm) 1.88g 投入離子交換水後，進行攪拌調製碳黑的分散液 (以下、亦稱「分散液 C-2」)。

將各分散液混合後得到料漿。使該料漿進行濕式造紙而得到導電薄片前驅體。使該導電薄片前驅體在溫度 200°C 、壓力 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的條件下進行 10 分鐘熱加壓。之後，藉由在氮環境下、 400°C 、60 分鐘、燒成處理，得到撥

水性的導電薄片。該導電薄片為總重量 136g/m^2 、厚度 $210\mu\text{m}$ 、體積密度 0.66g/cm^3 、面間電阻 $5800\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 、平均細孔徑 $2.6\mu\text{m}$ 、通氣度 $10\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 、接觸角 140° 。

[實施例 2]

與實施例 1 同樣地調製分散液 A-1、分散液 B-1、分散液 C-1 及分散液 C-2。各分散液的固形分，分散液 A-1 為 0.78g 、分散液 B-1 為 0.78g 、分散液 C-1 為 2.35g 、分散液 C-2 為 2.35g 。接著，將作為消失物質的棉絨漿（分解溫度約 350°C ） 2.35g （固形分）投入離子交換水後，進行 3 分鐘攪拌後調製分散液（以下、亦稱「分散液 D-1」）。之後，將分散液 B-1 與分散液 C-2 混合、攪拌後，使分散液 A-1 進行混合，使氟樹脂凝集於芳綸漿。接著依分散液 C-1、分散液 D-1 之順序混合、攪拌得到料漿。

使該料漿以與實施例 1 同條件，進行濕式造紙、熱加壓、燒成處理，得到撥水性的導電薄片。該薄片為總重量 74g/m^2 、厚度 $270\mu\text{m}$ 、體積密度 0.27g/cm^3 、面間電阻 $3800\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 、平均細孔徑 $4.2\mu\text{m}$ 、通氣度 $650\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 、接觸角 135° 。

[實施例 3]

與實施例 1 同樣地調製分散液 A-1 與分散液 B-1。各分散液的固形分，分散液 A-1 為 1.56g 、分散液 B-1 為 1.56g 。接著，將人造石墨 SGP（SEC 碳公司製、平均粒徑 $2.5\mu\text{m}$ ）

4.70g投入離子交換水後，進行1分鐘攪拌後調製分散液（以下、亦稱「分散液C-3」）。之後，將分散液B-1與分散液C-3混合，接著，使分散液A-1進行混合攪拌，使氟樹脂凝集於芳綸漿而得到料漿。

使該料漿以與實施例1同條件，進行濕式造紙、熱壓縮處理、燒成處理，而得到撥水性導電薄片。該薄片的特性為總重量 69g/m^2 、厚度 $180\mu\text{m}$ 、體積密度 0.38g/cm^3 、面間電阻 $1000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 、平均細孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 、通氣度 $10\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 、接觸角 140° 。

[比較例1]

與實施例1同樣地調製分散液A-1與分散液B-1。各分散液的固形分，分散液A-1為 3.12g 、分散液B-1為 3.12g 。混合該分散液A-1、分散液B-1，使氟樹脂凝集於芳綸漿而得到料漿。

使該料漿以與實施例1同條件，進行進行濕式造紙、熱加壓、燒成處理，得到薄片。該薄片總重量 71g/m^2 、厚度 $200\mu\text{m}$ 、體積密度 0.36g/cm^3 、面間電阻 $20000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以上（無法測定）、平均細孔徑 $0.08\mu\text{m}$ 、通氣度 $2\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 、接觸角 145° 。

[比較例2]

與實施例1同樣地調製分散液B-1與分散液C-1。各分散液的固形分，分散液B-1為 0.78g 、分散液C-1為 2.35g 。

接著，將切斷成長度 3mm 的棉纖維（分解溫度約 345℃）2.35g 分散於離子交換水，進行 3 分鐘攪拌後調製分散液（以下、亦稱「分散液 D-2」）。之後，依分散液 C-1、分散液 D-2、分散液 B-1 順序混合而得到料漿。

使該料漿以與實施例 1 同條件，進行進行濕式造紙、熱加壓、燒成處理，得到薄片。該薄片總重量 53 g/m²、厚度 160 μm、體積密度 0.33 g/cm³、面間電阻 135 mΩ/cm² 以上、平均細孔徑 23.4 μm、通氣度 9700 ml/min.·cm²、接觸角 110 度。

[比較例 3]

將丙烯酸漿（東洋紡公司製 BEPAL）3.3g（乾燥質量）混合於離子交換水後調製分散液 A-2。其他與實施例 1 同樣地調製分散液 B-1、分散液 C-1 及分散液 C-2。各分散液的固形分，分散液 B-1 為 2.6g、分散液 C-1 為 1.0g、分散液 C-2 為 1.7g。之後，混合分散液 B-1、分散液 C-2 後，使分散液 A-2 混合，將氟樹脂凝集於丙烯酸漿。接著以分散液 C-1 之順序混合而得到料漿。

使該料漿以與實施例 1 同條件，進行進行濕式造紙、熱加壓、燒成處理，得到薄片。該薄片總重量 60 g/m²、厚度 170 μm、體積密度 0.35 g/cm³、面間電阻 3500 mΩ/cm² 以上、平均細孔徑 0.2 μm、通氣度 200 ml/min.·cm²、接觸角 105 度。該薄片在燒成處理後於薄片產生皺折。

[比較例 4]

與實施例 1 同樣地調製分散液 A-1、分散液 C-1 及分散液 C-2。各分散液的固形分，分散液 A-1 為 1.5 g、分散液 C-1 為 1.25 g、分散液 C-2 為 1.47 g。

之後，依分散液 A-1、分散液 C-1、分散液 C-2 的順序混合後得到料漿。

使該料漿以與實施例 1 同條件，進行進行濕式造紙、熱加壓、燒成處理，得到薄片。該薄片總重量 65 g/m^2 、厚度 $180\text{ }\mu\text{m}$ 、體積密度 $0.36/\text{cm}^3$ 、面間電阻 $4000\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 以上、平均細孔徑 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、通氣度 $500\text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 、接觸角 100 度。

表 1 為實施例、表 2 為比較例之導電薄片的特性。

如表 1 所示般，實施例 1～3 所製造的本發明之導電薄片可用作為燃料電池用電極材。進而實施例 2 所製造的本發明之導電薄片與實施例 1 及實施例 3 相比通氣性、平均細孔徑大、用作為燃料電池用電極材特別佳。

如表 2 所示般，比較例 1 所製造的薄片因面間電阻高，而無法用作為燃料電池用電極材。又，比較例 2 所製造的薄片因撥水性低。進而平均細孔徑過大，難以作為燃料電池用電極材。

比較例 3 所製造的薄片因氟無融著，撥水性低、而無法用作為燃料電池用電極材。又，因丙烯酸漿在燒成處理中熔融收縮，在薄片產生縐折。因此，該薄片無法用作為燃料電池用電極材。

比較例 4 所製造的薄片因未搭配氟，撥水性低、而無法用作為燃料電池用電極材。

[表 1]

(表 1)

		實施例 1	實施例 2	實施例 3
成分	分散液 A - 1	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿
	分散液 A - 2	—	—	—
	分散液 B - 1	P T F E	P T F E	P T F E
	分散液 C - 1	碳纖維	碳纖維	—
	分散液 C - 2	碳黑	碳黑	—
	分散液 C - 3	—	—	石墨粒子
	分散液 D - 1 (分解點)	—	棉絨漿 (約 3 5 0 ℃)	—
	分散液 D - 2	—	—	—
燒成溫度	℃	4 0 0	4 0 0	4 0 0
總重量	g / m ²	1 3 6	7 4	6 9
厚度	μ m	2 1 0	2 7 0	1 8 0
體積密度	g / c m ³	0 . 6 6	0 . 2 7	0 . 3 8
面間電阻	m Ω / c m ²	5 8 0 0	3 8 0 0	1 0 0 0
通氣度	ml/min. · cm ²	1 0	6 5 0	1 0
平均細孔徑	μ m	2 . 6	4 . 2	0 . 1
接觸角	度	1 4 0	1 3 5	1 4 0

[表 2]

(表 2)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
成分	分散液 A - 1	對系芳香族聚醯胺漿	—	—	對系芳香族聚醯胺漿
	分散液 A - 2	—	—	丙烯酸漿	—
	分散液 B - 1	P T F E	P T F E	P T F E	—
	分散液 C - 1	—	碳纖維	碳纖維	碳纖維
	分散液 C - 2	—	—	碳黑	碳黑
	分散液 C - 3	—	—	—	—
	分散液 D - 1	—	—	—	—
	分散液 D - 2 (分解點)	—	棉纖維 (約 3 4 5 ℃)	—	—
燒成溫度	℃	4 0 0	4 0 0	4 0 0	4 0 0
總重量	g / m ²	7 1	5 3	6 0	6 5
厚度	μ m	2 0 0	1 6 0	1 7 0	1 8 0
體積密度	g / c m ³	0 . 3 6	0 . 3 3	0 . 3 5	0 . 3 6
面間電阻	m Ω / c m ²	2 0 0 0 0 以上 (無法測定)	1 3 5	3 5 0 0	4 0 0 0
通氣度	ml/min. · cm ²	2	9 7 0 0	2 0 0	5 0 0
平均細孔徑	μ m	0 . 0 8	2 3 . 4	0 . 2	3
接觸角	度	1 4 5	1 1 0	1 0 5	1 0 0
備註				縐折產生	

以下，以實施例將本發明之第2實施形態具體說明。

[實施例 4]

(1) 料漿 I 用分散液的調製

作為經原纖化的對系芳香族聚醯胺漿將 Twaron1094 (製品名、帝人・芳綸 B.V. 製、BET 比表面積：13.5m²/g、濾水度：100ml、長度加重平均纖維長：0.91mm) 0.44g (乾

燥質量)投入離子交換水後，進行攪拌以調製芳綸漿的分散液(以下、亦稱「分散液A-3」)。

作為PTFE的非離子系分散液使AD911L(製品名、旭硝子股份公司製、PTFE的平均粒徑： $0.25\mu\text{m}$ 、含PTFE60質量%)0.52g(固形分：0.31g)投入離子交換水後，進行攪拌以調製PTFE的分散液(以下、亦稱分散液B-2)。

將作為碳黑的科琴黑EC300JD(製品名、Lion股份公司製、一次粒子徑34.0nm)0.44g(固形分)投入離子交換水後，進行攪拌以調製分散液(以下、亦稱「分散液C-4」)。

將碳纖維(Tohotenax股份公司製、平均纖維直徑 $7\mu\text{m}$ 、比重1.76)切斷成3mm後，使1.69g(固形分)投入離子交換水後，進行1分鐘攪拌調製碳纖維的分散液(以下、亦稱「分散液C-5」)。

(2) 料漿I的調製

混合分散液B-2、分散液C-4，並進行15分鐘攪拌。在經混合的分散液中，加入分散液A-3，進行20分鐘攪拌，使氟樹脂凝集於芳綸漿。進而加入分散液C-5進行3分鐘攪拌，調製料漿I。料漿I用於形成本發明之導電薄片的第一面的薄片之製造用。

(3) 料漿II用分散液的調製

以與(1)同樣方法，調製分散有Twaron1094(乾燥

質量：0.44g)的分散液A-4、分散有AD911L0.21g(固形分：0.13g)的分散液B-3、分散有科琴黑EC300JD0.44g(固形分)的分散液C-6、分散有切斷成3mm的碳纖維1.69g(固形分)的分散液C-7。

(4) 料漿II的調製

將在(3)調製的分散液以與(2)同樣方法進行混合調製料漿II。料漿II係用於形成本發明之導電薄片的第二面的薄片之製造用。

(5) 導電薄片之製造

將料漿I與料漿II用一般二層抄造手法進行濕式造紙而得到導電薄片前驅體。使該導電薄片前驅體在溫度200℃、壓力20MPa之條件下進行10分鐘熱加壓。之後，使該導電薄片前驅體在氮氣體環境下、400℃進行60分鐘、燒成處理而得到導電薄片。

[實施例5]

與實施例4同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液A-3為0.50g、分散液B-2為0.38g、分散液C-4為0.50g、分散液C-5為1.50g、分散液A-4為0.50g、分散液C-6為0.50g、分散液C-7為1.50g。未調製分散液B-3。

使用上述各分散液，與實施例4同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 6]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.38 g、分散液 B-2 爲 0.15 g、分散液 C-4 爲 1.88 g、分散液 A-4 爲 0.50 g、分散液 B-3 爲 0.03 g、分散液 C-6 爲 0.50 g、分散液 C-7 爲 1.50 g。未調製分散液 C-5。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 7]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.50 g、分散液 B-2 爲 0.50 g、分散液 C-4 爲 2.00 g、分散液 A-4 爲 0.50 g、分散液 B-3 爲 0.25 g、分散液 C-7 爲 2.00 g。未調製分散液 C-5、分散液 C-6。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 8]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.50 g、分散液 B-2 爲 0.63 g、分散液 C-5 爲 2.00 g、分散液 A-4 爲 0.50 g、分散液 B-3 爲 0.25 g、分散液 C-6 爲 0.50 g、分散液 C-7 爲 1.50 g。未調製分散液 C-4。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 9]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.50 g、分散液 B-2 爲 0.69 g、分散液 C-5 爲 2.00 g、分散液 A-4 爲 0.50 g、分散液 C-6 爲 0.50 g、分散液 C-7 爲 1.50 g。未調製分散液 B-3、分散液 C-4。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 10]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.50 g、分散液 B-2 爲 0.75 g、分散液 C-5 爲 2.00 g、分散液 C-6 爲 0.50 g、分散液 C-7 爲 1.50 g。未調製分散液 A-4、分散液 B-3、分散液 C-4。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 11]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.50 g、分散液 B-2 爲 0.25 g、分散液 C-5 爲 2.00 g、分散液 B-3 爲 0.56 g、分散液 C-6 爲 2.00 g。未調製分散液 A-4、分散液 C-7、分散液 C-4。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[實施例 12]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.50 g、分散液 B-2 爲 0.22 g、分散液 C-4 爲 0.50 g、分散液 C-5 爲 1.50 g、分散液 A-4 爲 0.50 g、分散液 C-6 爲 0.50 g、分散液 C-7 爲 1.5 g。未調製分散液 B-3。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[參考例 1]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.75 g、分散液 B-2 爲 0.94 g、分散液 C-4 爲 0.88 g、分散液 C-5 爲 2.56 g。未調製料漿 II。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[參考例 2]

與實施例 4 同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液 A-3 爲 0.63 g、分散液 B-2 爲 0.13 g、分散液 C-4 爲 0.94 g、分散液 C-5 爲 2.81 g。未調製料漿 II。

使用上述各分散液，與實施例 4 同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

[比較例 5]

與實施例4同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液B-2為0.94g、分散液C-4為2.00g、分散液B-3為0.25g、分散液C-7為2.00g。未調製分散液A-3、分散液C-5、分散液A-4、分散液C-6。

使用上述各分散液，與實施例4同樣地進行濕式造紙，但薄片強度不足無法製作導電薄片前驅體。

[比較例6]

與實施例4同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液B-2為0.75g、分散液C-4為0.50g、分散液C-5為1.50g、分散液B-3為0.31g、分散液C-7為2.00g。未調製分散液A-3、分散液A-4、分散液C-6。

使用上述各分散液，與實施例4同樣地進行濕式造紙，但薄片強度不足無法製作導電薄片前驅體。

[比較例7]

與實施例4同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液B-2為0.63g、分散液C-4為0.50g、分散液C-5為1.50g、分散液C-6為0.50g、分散液C-7為1.5g。未調製分散液A-3、分散液A-4、分散液B-3。

使用上述各分散液，與實施例4同樣地進行濕式造紙，但薄片強度不足無法製作導電薄片前驅體。

[比較例8]

與實施例4同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液B-2為0.50g、分散液C-4為0.50g、分散液C-5為1.50g、分散液B-3為0.25g、分散液C-6為0.50g、分散液C-7為1.5g。未調製分散液A-3、分散液A-4。

使用上述各分散液，與實施例4同樣地進行濕式造紙，但薄片強度不足無法製作導電薄片前驅體。

[參考例3]

與實施例4同樣地調製各種分散液。各分散液的固形分，分散液A-3為0.50g、分散液B-2為0.50g、分散液C-4為0.50g、分散液C-5為1.50g、分散液A-4為0.5g、分散液B-3為0.31g、分散液C-6為0.50g、分散液C-7為1.5g。

使用上述各分散液，與實施例4同樣地進行濕式造紙、熱加壓處理及燒成處理，得到導電薄片。

表3～6為實施例、參考例及比較例之導電薄片的特性。

實施例4～12所得之導電薄片在低溫加濕條件中之界限電流密度皆為 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上。因此，此等導電薄片適用作為燃料電池用電極材。因實施例4、6～8的導電薄片在高溫加濕條件中之界限電流密度亦在 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上，故亦適用在高溫加濕條件使用的燃料電池用電極材。

實施例4～10、實施例12所得之導電薄片，面間電阻值為 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下。因此，尤其可使燃料電池的發電性能提升。

在撥水性與保水性之平衡，以實施例4、7、或實施例8所得之導電薄片為佳。實施例4、7的導電薄片，第一面中之接觸角與第二面中之接觸角差為35度。實施例8的導電薄片，接觸角之差為30度。此等導電薄片除可將電池反應所生成的水充分進行排水，且能防止高分子電解質膜之dryingout。

參考例1所得之導電薄片，第一面及第二面之接觸角皆為135度。任一面撥水性皆高，故在需保水性的低溫加濕條件，界限電流密度為 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

參考例2所得之導電薄片，第一面及第二面之接觸角皆為95度。任一面皆撥水性低，故不僅高溫加濕條件、在低溫加濕條件下亦容易產生氾流。界限電流密度在高溫加濕條件及低溫加濕條件中為 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

比較例5～8所得之導電薄片，因未混合對系芳香族聚醯胺漿，故導電薄片前驅體的強度不足無法進行抄紙。

參考例3所得之導電薄片，第一面及第二面之接觸角皆超過100度，兩面皆撥水性高。因此，低溫加濕條件中、界限電流密度為 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

[表 3]

(表3)

		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
第一面	分散液 A - 3 成分	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	7	8	6	8
	分散液 B - 2 成分	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	5	6	2.5	8
	分散液 C - 4 成分	科琴黑	科琴黑	科琴黑	科琴黑
	添加量 [g/m ²]	7	8	30	32
	分散液 C - 5 成分	碳纖維	碳纖維	---	---
	添加量 [g/m ²]	27	24	---	---
第二面	分散液 A - 4 成分	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	7	8	8	8
	分散液 B - 3 成分	PTFE	---	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	2	---	0.5	4
	分散液 C - 6 成分	科琴黑	科琴黑	科琴黑	---
	添加量 [g/m ²]	7	8	8	---
	分散液 C - 7 成分	碳纖維	碳纖維	碳纖維	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	27	24	24	32
總重量 [g/m ²]		73	69	71	69
厚度平均值 [μm]		230	200	200	260
面間電阻 [mΩ/cm ²]		1350	1550	1050	2100
接觸角	第一面 [度]	135	135	100	140
	第二面 [度]	100	0 (滲入)	55	105
界限電流密度-高溫加濕 [mA/cm ²]		1380	320	1200	1020
界限電流密度-低溫加濕 [mA/cm ²]		1090	1110	1150	1010

[表 4]

(表4)

		實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
第一面	分散液 A - 3 成分	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	8	8	8	8
	分散液 B - 2 成分	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	10	11	12	4
	分散液 C - 4 成分	---	---	---	---
	添加量 [g/m ²]	---	---	---	---
	分散液 C - 5 成分	碳纖維	碳纖維	碳纖維	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	32	32	32	32
第二面	分散液 A - 4 成分	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	---	---
	添加量 [g/m ²]	8	8	---	---
	分散液 B - 3 成分	PTFE	---	---	PTFE
	添加量 [g/m ²]	4	---	---	9
	分散液 C - 6 成分	科琴黑	科琴黑	科琴黑	科琴黑
	添加量 [g/m ²]	8	8	8	32
	分散液 C - 7 成分	碳纖維	碳纖維	碳纖維	---
	添加量 [g/m ²]	24	24	24	---
總重量 [g/m ²]		71	65	60	62
厚度平均值 [μm]		190	200	310	260
面間電阻 [mΩ/cm ²]		1700	1800	2900	5500
接觸角	第一面 [度]	140	145	145	135
	第二面 [度]	110	0 (滲入)	0 (滲入)	105
界限電流密度-高溫加濕 [mA/cm ²]		1380	660	780	980
界限電流密度-低溫加濕 [mA/cm ²]		1010	1050	1030	1000

[表 5]

(表5)

		實施例 1 2	參考例 1	參考例 2	比較例 5
第一面	分散液 A - 3 成分	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿	對系芳香族 聚醯胺漿	---
	添加量 [g/m ²]	8	1 2	1 0	---
	分散液 B - 2 成分	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	3. 5	1 5	2	1 5
	分散液 C - 4 成分	科琴黑	科琴黑	科琴黑	科琴黑
	添加量 [g/m ²]	8	1 4	1 5	3 2
	分散液 C - 5 成分	碳纖維	碳纖維	碳纖維	---
	添加量 [g/m ²]	2 4	4 1	4 5	---
第二面	分散液 A - 4 成分	對系芳香族 聚醯胺漿	---	---	---
	添加量 [g/m ²]	8	---	---	---
	分散液 B - 3 成分	---	---	---	PTFE
	添加量 [g/m ²]	---	---	---	4
	分散液 C - 6 成分	科琴黑	---	---	---
	添加量 [g/m ²]	8	---	---	---
	分散液 C - 7 成分	碳纖維	---	---	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	2 4	---	---	3 2
總重量 [g/m ²]		6 4	6 5	6 9	---
厚度平均值 [μ m]		2 9 0	2 2 0	1 8 0	---
面間電阻 [m Ω /cm ²]		1 9 0 0	1 1 0 0	1 0 5 0	---
接觸角	第一面 [度]	9 5	1 3 5	9 5	---
	第二面 [度]	0 (滲入)	1 3 5	9 5	---
界限電流密度-高溫加濕 [mA/cm ²]		5 6 0	1 3 9 0	6 5 0	---
界限電流密度-低溫加濕 [mA/cm ²]		1 0 2 0	9 2 0	8 6 0	---
備註			單一層	單一層	不可造紙

[表 6]

(表6)

		實施例 6	比較例 7	比較例 8	參考例 3
第一面	分散液 A - 3 成分	---	---	---	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	---	---	---	8
	分散液 B - 2 成分	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	1 2	1 0	8	8
	分散液 C - 4 成分	科琴黑	科琴黑	科琴黑	科琴黑
	添加量 [g/m ²]	8	8	8	8
	分散液 C - 5 成分	碳纖維	碳纖維	碳纖維	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	2 4	2 4	2 4	2 4
第二面	分散液 A - 4 成分	---	---	---	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	---	---	---	8
	分散液 B - 3 成分	PTFE	---	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	5	---	4	5
	分散液 C - 6 成分	---	科琴黑	科琴黑	科琴黑
	添加量 [g/m ²]	---	8	8	8
	分散液 C - 7 成分	碳纖維	碳纖維	碳纖維	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	3 2	2 4	2 4	2 4
總重量 [g/m ²]		---	---	---	7 0
厚度平均值 [μ m]		---	---	---	3 1 0
面間電阻 [m Ω /cm ²]		---	---	---	1 8 0 0
接觸角	第一面 [度]	---	---	---	1 4 5
	第二面 [度]	---	---	---	1 3 0
界限電流密度-高溫加濕 [mA/cm ²]		---	---	---	1 4 0 0
界限電流密度-低溫加濕 [mA/cm ²]		---	---	---	8 9 0
備註		不可造紙	不可造紙	不可造紙	

以下，以實施例將本發明之第3實施形態具體說明。

[實施例 13]

(1) 料漿 I 用分散液的調製

作為經原纖化的對系芳香族聚醯胺漿使 Twaron1094 (製品名、帝人・芳綸 B.V. 製、BET 比表面積： $13.5\text{m}^2/\text{g}$ 、濾水度：100ml、長度加重平均纖維長： 0.91mm) 於離子交換水中混合以調製分散液 (以下、以該分散液為「分散液 A-5」) 。

作為 PTFE 的非離子系分散液將 AD911L (製品名、旭硝子股份公司製、PTFE 的平均粒徑： $0.25\mu\text{m}$ 、固形分：60 質量 %) 於離子交換水中混合以調製分散液 (以下、以該分散液為「分散液 B-4」) 。

作為碳系導電性物質之碳黑，將科琴黑 EC300JD (製品名、Lion 股份公司製、一次粒子徑 34.0nm) 於離子交換水中分散後、進行攪拌以調製分散液 (以下，令該分散液為「分散液 C-8」) 。

使碳纖維 (Tohotenax 股份公司製、平均纖維直徑 $7\mu\text{m}$ 、比重 1.76) 切斷成 3mm 後，分散於離子交換水，進行 1 分鐘攪拌後調製分散液 (以下，令該分散液為「分散液 C-9」) 。

使碳磨碎纖維 (Tohotenax 股份公司製、平均纖維直徑 $7\mu\text{m}$ 、比重 1.76、平均纖維長 $160\mu\text{m}$) 於離子交換水中混合以調製分散液 (以下，令該分散液為「分散液 C-10」) 。

(2) 料漿 I 的調製

混合分散液 B-4、分散液 C-8，進行 15 分鐘攪拌。藉由在經混合的分散液中，加入分散液 A-5 進行 20 分鐘攪拌，使氟樹脂沈著於芳綸漿。進而添加分散液 C-9 進行 3 分鐘攪拌而得到料漿 I。料漿 I 中，各自的成分量，分散液 A-5 成分為 0.75 g、分散液 B-4 成分為 0.50 g、分散液 C-8 成分為 1.90 g、分散液 C-9 成分為 1.38 g。料漿 I 形成具有本發明之導電薄片的第一面之層。

(3) 漿 II 的調製

將各分散液以與料漿 I 同樣方法進行混合，調製料漿 II。料漿 II 用分散液中，各自的成分量，分散液 B-4 成分為 0.50 g、分散液 C-8 成分為 1.31 g。料漿 II 形成具有本發明之導電薄片的第二面之層。

(5) 電薄片的製作

將料漿 I 與料漿 II 以二層抄造進行濕式造紙，得到導電薄片前驅體。使該導電薄片前驅體在溫度 200℃、壓力 20 MPa 之條件下，進行 10 分鐘熱加壓。之後，藉由使該導電薄片前驅體在氮氣體環境下，400℃ 進行 60 分鐘、燒成處理，得到導電薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表 7 記載。

[實施例 14]

以與實施例13同樣方法，調製料漿I及料漿II。料漿I用各分散液中，各自的成分量，分散液A-5成分為0.38g、分散液B-4成分為0.25g、分散液C-8成分為0.94g、分散液C-9成分為0.69g。料漿II用分散液中，各自的成分量，分散液A-5成分為0.38g、分散液B-4成分為0.75g、分散液C-8成分為0.50g、分散液C-10成分為0.19g。藉由以與實施例1同樣方法進行濕式造紙、熱加壓及燒成處理，得到導電薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表7記載。

[實施例15]

以與實施例13同樣方法，調製料漿I及料漿II。料漿I用各分散液中，各自的成分量，分散液A-5成分為0.63g、分散液B-4成分為0.38g、分散液C-8成分為0.94g、分散液C-10成分為0.31g。料漿II用分散液中，各自的成分量，分散液B-4成分為0.38g、分散液C-8成分為2.81g、分散液C-10成分為0.31g。藉由以與實施例13同樣方法進行濕式造紙、熱加壓及燒成處理，得到導電薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表7記載。

[實施例16]

以與實施例13同樣方法，調製料漿I及料漿II。料漿I用各分散液中，各自的成分量，分散液A-5成分為0.50g、

分散液 B-4 成分為 0.63 g、分散液 C-9 成分為 1.25 g。料漿 II 用分散液中，各自的成分量，分散液 A-5 成分為 0.50 g、分散液 B-4 成分為 0.63 g、分散液 C-8 成分為 1.25 g。藉由以與實施例 13 同樣方法進行濕式造紙、熱加壓及燒成處理，得到導電薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表 7 記載。

[參考例 4]

以與實施例 13 同樣方法，僅調製調製料漿 I。料漿 I 用各分散液中，各自的成分量，分散液 A-5 成分為 0.75 g、分散液 B-4 成分為 0.50 g、分散液 C-8 成分為 1.88 g、C-9 成分為 1.38 g。使該料漿 I 進行造紙，以與實施例 13 同樣方法進行熱加壓及燒成處理，得到導電薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表 8 記載。

[參考例 5]

以與實施例 13 同樣方法，調製料漿 I 及料漿 II。料漿 I 用各分散液中，各自的成分量，分散液 A-5 成分為 0.63 g、分散液 B-4 成分為 1.25 g、分散液 C-8 成分為 1.44 g、分散液 C-10 成分為 0.19 g。料漿 II 用分散液中，各自的成分量，分散液 A-5 成分為 0.63 g、分散液 B-4 成分為 0.94 g、分散液 C-8 成分為 0.94 g、分散液 C-10 成分為 0.19 g。藉由以與實施例 13 同樣方法進行濕式造紙、熱加壓及燒成處理，得到導電

薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表8記載。

[參考例6]

以與實施例13同樣方法，調製料漿I及料漿II。料漿I用各分散液中，各自的成分量，分散液A-5成分為0.31g、分散液C-9成分為1.88g。料漿II用分散液中，各自的成分量，分散液A-5成分為0.38g、分散液B-4成分為0.31g、分散液C-8成分為0.63g。藉由以與實施例13同樣方法進行濕式造紙、熱加壓及燒成處理，得到導電薄片。得到的導電薄片的各種物性、構成第一面及第二面的層中之各成分之加入量及含有率如表8記載。

實施例13～16所得之導電薄片在低溫加濕條件及高溫加濕條件中之界限電流密度皆為 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上。因此，此等導電薄片適用作為燃料電池用電極材。

又，面間電阻值為 $2000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下。因此，尤其可使燃料電池的發電性能提升。

參考例4所得之導電薄片，第一面與第二面之注入壓力皆為 17kPa 。因任一面水之注入壓力皆低，故在需要保水性的低溫加濕條件，界限電流密度成為 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

參考例5所製作的導電薄片，第一面與第二面之注入壓力差為 15kPa 。因任一面水之注入壓力皆高，故氣體的透過性差。結果，界限電流密度在高溫加濕條件、低溫加濕條件中皆在 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。

參考例 6 所製作的導電薄片，第一面與第二面之注入壓力差為 18 kPa。任一面水之注入壓力皆低。因此，在高溫加濕條件下產生氾流，在低溫加濕下產生 drying out。結果，界限電流密度在高溫加濕條件、低溫加濕條件中皆在 1000 mA/cm² 以下。

[表 7]

(表 7)

		實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
第一面	分散液 A - 5 成分	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	12	6	10	8
	分散液 B - 4 成分	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	8	4	6	10
	分散液 C - 8 成分	碳黑	碳黑	碳黑	---
	添加量 [g/m ²]	30	15	15	---
	分散液 C - 9 成分	碳纖維	碳纖維	---	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	22	11	---	20
形成第一面之層中含有率 [%]	分散液 C - 10 成分	---	---	碳磨碎纖維	---
	添加量 [g/m ²]	---	---	5	---
	成分 A	17	17	28	21
第二面	成分 B	11	11	17	26
	成分 C	72	72	55	53
	分散液 A - 5 成分	---	對系芳香族聚醯胺漿	---	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	---	6	---	8
	分散液 B - 4 成分	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	8	12	6	10
	分散液 C - 8 成分	碳黑	碳黑	碳黑	碳黑
形成第二面之層中含有率 [%]	添加量 [g/m ²]	21	8	45	20
	分散液 C - 10 成分	---	碳磨碎纖維	碳磨碎纖維	---
	添加量 [g/m ²]	---	3	5	---
薄片全體含有率 [%]	成分 A	0	21	0	21
	成分 B	28	41	11	26
	成分 C	72	28	89	53
總重量 [g/m ²]		79	49	72	54
厚度 [μm]		190	210	160	230
面間電阻 [mΩ/cm ²]		420	560	410	650
水之注入壓力	第一面 [kPa]	17	17	3	12
	第二面 [kPa]	38	40	25	48
界限電流密度	低溫加濕 [mA/cm ²]	1080	1060	1010	1050
	高溫加濕 [mA/cm ²]	1250	1210	1150	1280

[表 8]

(表8)

		參考例 4	參考例 5	參考例 6
第一面	分散液 A - 5 成分	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	1 2	1 0	5
	分散液 B - 4 成分	PTFE	PTFE	---
	添加量 [g/m ²]	8	2 0	---
	分散液 C - 8 成分	碳黑	碳黑	---
	添加量 [g/m ²]	3 0	2 3	---
	分散液 C - 9 成分	碳纖維	---	碳纖維
	添加量 [g/m ²]	2 2	---	3 0
形成第一面之層中含有率 [%]	分散液 C - 10 成分	---	碳磨碎纖維	---
	添加量 [g/m ²]	---	3	---
	成分 A	1 7	1 8	1 4
第二面	成分 B	1 1	3 6	0
	成分 C	7 2	4 6	8 6
	分散液 A - 5 成分	---	對系芳香族聚醯胺漿	對系芳香族聚醯胺漿
	添加量 [g/m ²]	---	1 0	6
	分散液 B - 4 成分	---	PTFE	PTFE
	添加量 [g/m ²]	---	1 5	5
	分散液 C - 8 成分	---	碳黑	碳黑
形成第二面之層中含有率 [%]	添加量 [g/m ²]	---	1 5	1 0
	分散液 C - 10 成分	---	碳磨碎纖維	---
	添加量 [g/m ²]	---	3	---
薄片全體含有率 [%]	成分 A	---	2 3	2 9
	成分 B	---	3 5	2 1
	成分 C	---	4 2	4 8
總重量 [g/m ²]	成分 A	1 7	2 0	2 0
	成分 B	1 1	3 5	9
	成分 C	7 2	4 4	7 1
厚度 [μm]		1 7 0	1 9 0	1 6 0
面間電阻 [mΩ/cm ²]		3 8 0	3 5 0	6 5 0
水之注入壓力	第一面 [kPa]	1 7	4 5	0
	第二面 [kPa]	1 7	6 0	1 8
界限電流密度	低溫加濕 [mA/cm ²]	8 0 0	8 3 0	7 9 0
	高溫加濕 [mA/cm ²]	1 3 6 0	7 5 0	6 7 0
備註		一層構造	---	---

【圖式簡單說明】

[圖 1]爲本發明之第 2 及第 3 實施形態的導電薄片的一例之側面圖。

[圖 2]爲本發明之第 2 及第 3 實施形態的導電薄片的其他例之側面圖。

[圖 3]爲經原纖化的芳香族聚醯胺漿的圖式代替用照片。

[圖 4]爲使用 Perm-Porometer 測定水之注入壓力的一例之圖表。

【主要元件符號說明】

100：導電薄片

12：第一面

14：第二面

22：形成第一面的層

24：形成第二面的層

26：中間層

2：經原纖化的芳香族聚醯胺漿

4：軀幹部

6：原纖部

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100130680

※申請日：100年08月26日

※IPC分類：

一、發明名稱：(中文／英文)

導電薄片及其製造方法

Conductive sheet and process for producing the same

二、中文發明摘要：

根據本發明，提供(1)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質而成的導電薄片(2)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且導電薄片的第一面之水的靜止接觸角比第一面之相反面亦即第二面之水的靜止接觸角大，且第一面之水的靜止接觸角與第二面之水的靜止接觸角之差為20~180度之導電薄片(3)含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片且導電薄片的第一面之水的注入壓力比第一面之相反面即第二面之水的注入壓力小，且第一面之水的注入壓力與第二面之水的注入壓力差為20~50kPa的導電薄片。

201224057

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種導電薄片，其特徵係含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質而成。

2. 如請求項1記載之導電薄片，其中，前述碳系導電性物質為碳纖維、碳黑、石墨粒子、碳奈米管、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角所成的群中選出的1或2種以上。

3. 如請求項1記載之導電薄片，其中面間電阻值為 $6500\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下、且水之靜止接觸角為120度以上。

4. 如請求項1記載之導電薄片之製造方法，其係調製含有芳香族聚醯胺漿、與沈著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電物質的料漿，使前述料漿進行抄造得到導電薄片前驅體，將前述導電薄片前驅體在空氣中，在溫度 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 、接觸壓 $0.1\sim 50\text{MPa}$ 進行1~300分鐘熱加壓後，在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之惰性氣體中進行燒成。

5. 如請求項1記載之導電薄片之製造方法，其係調製含有芳香族聚醯胺漿、與沈著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電物質、與在惰性環境下分解溫度比之後實施的燒成步驟之燒成溫度低 30°C 以上的物質的料漿，對前述料漿進行抄造得到導電薄片前驅體，將前述導電薄片前驅體在空氣中，在溫度 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 、接觸壓 $0.1\sim 50\text{MPa}$ 進行1~300分鐘熱加壓後，在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之惰性氣體中進行燒成。

6. 一種導電薄片，其係含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片，其特徵係前述導電薄片的第一面之水的靜止接觸角比第一面之相反面亦即第二面之水的靜止接觸角大，且第一面之水的靜止接觸角與第二面之水的靜止接觸角之差為20～180度。

7. 如請求項6記載之導電薄片，其中，第一面之水的靜止接觸角為100～150度。

8. 如請求項6記載之導電薄片，其中，第二面之水的靜止接觸角為50～130度。

9. 如請求項6記載之導電薄片，其中，前述碳系導電性物質為碳纖維、碳黑、石墨粒子、碳奈米管、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角、石墨薄膜（graphene）所成的群中選出的1或2種以上。

10. 如請求項6記載之導電薄片，其中，面間電阻值為3000mΩ/cm²以下。

11. 如請求項6記載之導電薄片，其係在厚度方向具有2層以上之層構造的導電薄片，且在前述導電薄片一面的最外層具有形成由含有芳香族聚醯胺漿12.5～50質量%、氟樹脂12.5～50質量%、碳系導電性物質0～75質量%而成的第一面之層，在前述導電薄片另一面的最外層具有形成由含有芳香族聚醯胺漿0～33質量%、氟樹脂0～33質量%、碳系導電性物質34～100質量%而成的第二面之層，且形成第一面之層的氟樹脂之含有率比形成第二面之層的氟

樹脂之含有率高。

12. 如請求項6記載之導電薄片之製造方法，其係調製含有芳香族聚醯胺漿12.5～50質量%、碳系導電性物質0～75質量%、氟樹脂12.5～50質量%，且於前述芳香族聚醯胺漿沈著前述氟樹脂而成的料漿I、以及含有碳系導電性物質但不含氟樹脂或氟樹脂含有率比料漿I中之氟樹脂含有率少的料漿II，使料漿I與料漿II進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體，使前述導電薄片前驅體在空氣中，以溫度120～250℃、接觸壓0.1～100MPa進行1～300分鐘熱加壓後，在200～500℃之惰性氣體中進行燒成。

13. 一種導電薄片，其係含有芳香族聚醯胺漿、與融著於前述芳香族聚醯胺漿的氟樹脂、與碳系導電性物質之導電薄片，且其特徵為前述導電薄片的第一面之水的注入壓力比第一面之相反面即第二面之水的注入壓力小，且第一面之水的注入壓力與第二面之水的注入壓力差為20～50kPa。

14. 如請求項13記載之導電薄片，其中，前述第一面之水的注入壓力為1kPa以上。

15. 如請求項13記載之導電薄片，其中，前述第二面之水的注入壓力為20～50kPa。

16. 如請求項13記載之導電薄片，其中，前述碳系導電性物質係由石墨粒子、碳黑、碳奈米管、碳纖維、碳磨碎纖維、碳奈米纖維、碳奈米角、石墨薄膜所成的群中選出的。

17. 如請求項13記載之導電薄片，其中，面間電阻值為 $3000\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 以下。

18. 如請求項13記載之導電薄片，其係在厚度方向具有2層以上之層構造的導電薄片，且具有在前述導電薄片一面的最外層，具有形成由含有芳香族聚醯胺漿0～45質量%、氟樹脂1～45質量%、碳系導電性物質10～99質量%而成的第一面之層，在前述導電薄片的另一面之最外層具有形成由含有芳香族聚醯胺漿0～30質量%、氟樹脂10～50質量%、碳系導電性物質20～90質量%而成的第二面之層。

19. 如請求項18記載之導電薄片，其中，形成第二面之層的氟樹脂之含有率比形成第一面之層的氟樹脂之含有率高。

20. 如請求項18記載之導電薄片，其中，形成第二面之層的碳系導電性物質的含有率比形成第一面之層的碳系導電性物質的含有率高。

21. 如請求項18記載之導電薄片，其中，形成第一面之層的碳系導電性物質與形成第二面之層的碳系導電性物質為不同的物質。

22. 如請求項13記載之導電薄片之製造方法，其係調製含有芳香族聚醯胺漿0～45質量%、與氟樹脂1～45質量%、與碳系導電性物質10～99質量%而成的料漿I、以及含有芳香族聚醯胺漿0～30質量%、與氟樹脂10～50質量%、與碳系導電性物質20～90質量%而成的料漿II，並使料漿I

與料漿 II 進行複合式層壓而得到導電薄片前驅體，使前述導電薄片前驅體在空氣中，以溫度 $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、接觸壓 $0.1 \sim 100\text{MPa}$ 進行 $1 \sim 300$ 分鐘熱加壓後，在 $200 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 之惰性氣體中進行燒成。

23. 一種電極材，其特徵係使用請求項 1、請求項 6、請求項 13 中任一項記載之導電薄片。

24. 一種燃料電池，其特徵係層合使用請求項 1、請求項 6、請求項 13 中任一項記載之導電薄片的電極材與電解質膜。

25. 一種燃料電池，其係層合使用請求項 6 或請求項 13 記載之導電薄片的電極材與電解質膜，其特徵係前述電極材係前述導電薄片的第二面面向前述電解質膜層合而成。

圖 1

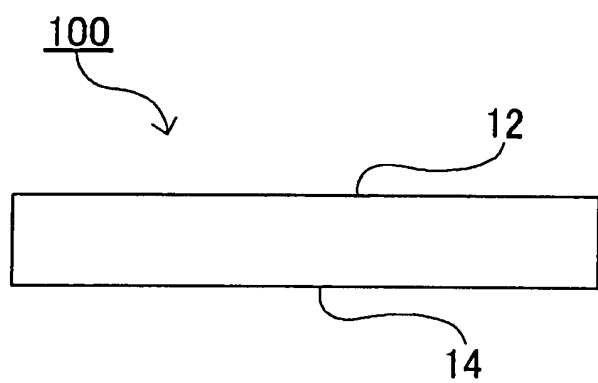


圖 2

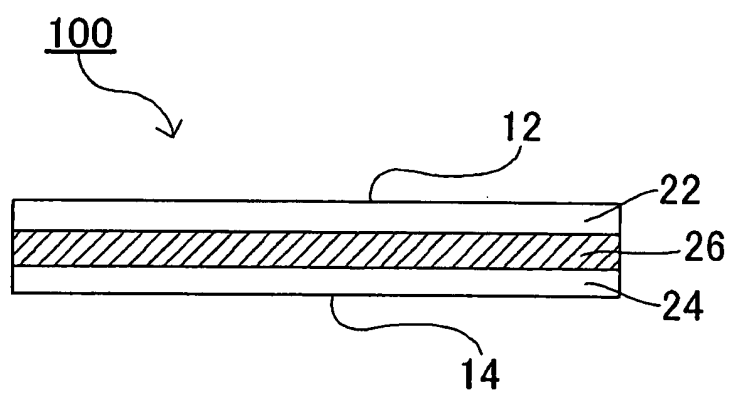


圖3

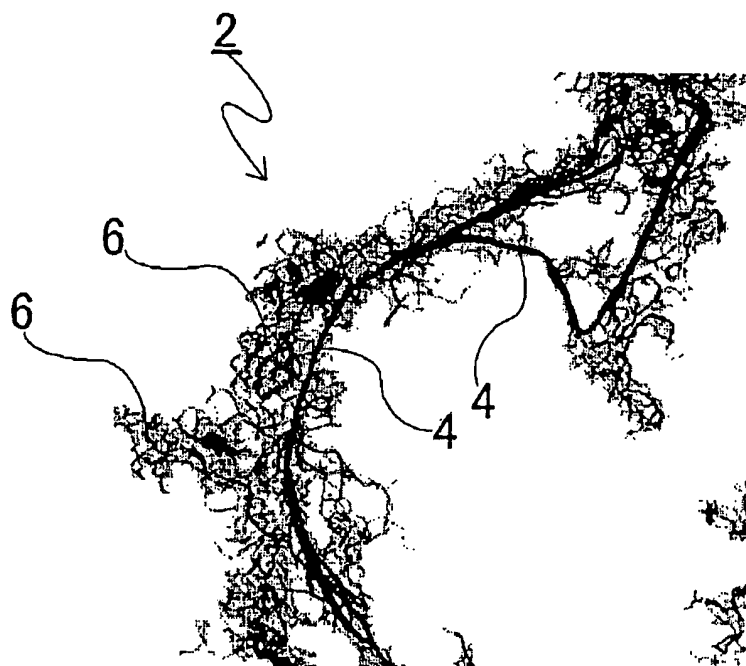
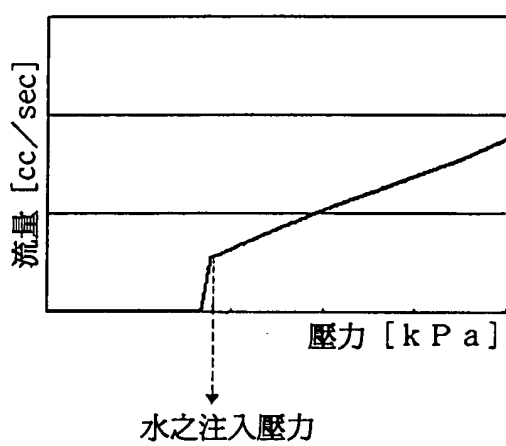


圖4



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100：導電薄片

12：第一面

14：第二面

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無