



(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 201622220 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：104133612

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 14 日

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

H01M8/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/17 日本

2014-212422

(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)；橋本勝 HASHIMOTO, MASARU (JP)；岨手勝也 SODE, KATSUYA (JP)；釜江俊也 KAMAE, TOSHIYA (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 47 頁

(54)名稱

碳薄片、氣體擴散電極基材及燃料電池

(57)摘要

本發明係提供一種碳薄片，其耐溢流性(flooding resistance)優良，可適宜地使用於氣體擴散電極基材上。本發明的其他態樣係提供一種使用上述碳薄片作為基材而成的氣體擴散電極基材及一種包含氣體擴散電極的燃料電池。

用以達成上述目的之本發明碳薄片係一種碳薄片，其特徵在於，其係包含碳纖維及結著材之多孔質碳薄片；在從離一表面最近之具有 50%平均氣強度的面至離另一表面最近之具有 50%平均氣強度的面為止的區間中，針對將前述區間在前述碳薄片的垂直面方向上 3 等分所獲得之層，在離一表面近的層與離另一表面近的層之中，當將層的平均氣強度較大的層設為層 X，將較小的層設為層 Y、將層 X 與層 Y 之間的層設為層 Z 時，層的平均氣強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 碳薄片
- 2 . . . 面 X
- 3 . . . 面 Y
- 4 . . . 低於 50% 平均氮強度的層
- 5 . . . 面 XX
- 6 . . . 面 YY
- 7 . . . 層 X
- 8 . . . 層 Z
- 9 . . . 層 Y
- 10 . . . 區間

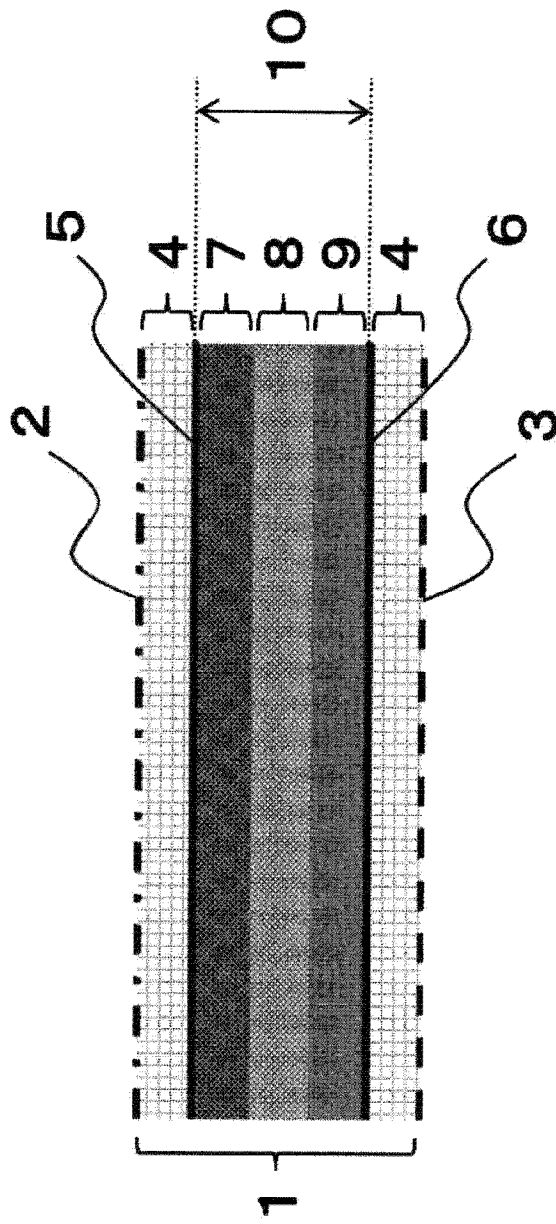


圖 1

201622220

發明摘要

※ 申請案號：104133612

※ 申請日：104.10.14

※IPC 分類：H01M 4/96 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

碳薄片、氣體擴散電極基材及燃料電池

【中文】

本發明係提供一種碳薄片，其耐溢流性(flooding resistance)優良，可適宜地使用於氣體擴散電極基材上。本發明的其他態樣係提供一種使用上述碳薄片作為基材而成的氣體擴散電極基材及一種包含氣體擴散電極的燃料電池。

用以達成上述目的之本發明碳薄片係一種碳薄片，其特徵在於，其係包含碳纖維及結著材之多孔質碳薄片；在從離一表面最近之具有 50%平均氟強度的面至離另一表面最近之具有 50%平均氟強度的面為止的區間中，針對將前述區間在前述碳薄片的垂直面方向上 3 等分所獲得之層，在離一表面近的層與離另一表面近的層之中，當將層的平均氟強度較大的層設為層 X，將較小的層設為層 Y、將層 X 與層 Y 之間的層設為層 Z 時，層的平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 碳薄片
- 2 面 X
- 3 面 Y
- 4 低於 50%平均氟強度的層
- 5 面 XX
- 6 面 YY
- 7 層 X
- 8 層 Z
- 9 層 Y
- 10 區間

【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)

碳薄片、氣體擴散電極基材及燃料電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於可適宜地使用於燃料電池，尤其是固體高分子型燃料電池的碳薄片，還有關於包含微孔層的氣體擴散電極基材及包含該氣體擴散電極基材的燃料電池。

【先前技術】

【0002】將包含氫之燃料氣體供給至陽極，將包含氧之氧化氣體供給至陰極，藉由在兩極發生的電化學反應而獲得電動勢之固體高分子型燃料電池，一般來說，係依序積層隔板、氣體擴散電極基材、觸媒層、電解質膜、觸媒層、氣體擴散電極基材隔板而構成。就上述氣體擴散電極基材來說，必要的是：用以將從隔板所供給的氣體朝向觸媒層來擴散的高氣體擴散性、用以將伴隨電化學反應而生成之水往隔板排出的高排水性及用以將所產生之電流取出的高導電性；因此，廣泛使用以由碳纖維等所構成的碳薄片作為基材，並於其表面形成有微孔層的氣體擴散電極基材。

【0003】惟，就此類氣體擴散電極基材的課題來說，例如，已知：當使固體高分子型燃料電池在低於 70℃ 之相對低溫且高電流密度區域中運行時，氣體擴散電極基材會因大量地生成的水而堵塞，氣體供給不足，結果有

發電性能降低的課題(以下，有時記載為溢流)。又，不單係低溫，即便在高溫中，於高電流密度區域中，亦會生成大量的水。因此，就氣體擴散電極基材來說，需求更高的排水性。

【0004】於是，提案有一種氣體擴散電極基材：重疊塗布撥水性不同的微孔層，讓撥水性有連續性變化，以使得越往觸媒層側則撥水性變得越高(參照專利文獻 1)。

【0005】又，提案有一種方法：從氣體擴散電極基材之欲形成觸媒層之面側，塗布粒子尺寸不同之至少 2 種撥水材，以使得越接近觸媒層之側則氣體擴散電極基材的撥水性變得越高(參照專利文獻 2)。

先行技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1 日本特開平 07-134993 號公報

專利文獻 2 日本特開 2005-116338 號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

【0007】就專利文獻 1、2 中記載之發明而言，藉著將撥水性設為連續變化，而能夠使生成出的水從形成氣體擴散電極基材的觸媒層之面迅速地移動至相反側的面。惟，即便是依據於專利文獻 1、2 中記載的發明，亦無法充分地抑制溢流，發電性能依然不充分。

【0008】有鑑於上述習知技術的背景，本發明的目的係在於提供一種碳薄片，其係迄今仍屬困難之耐溢流性優良，可適宜地使用於氣體擴散電極基材上。

【0009】再者，本發明的其他目的係在於提供一種使用上述碳薄片作為基材而成的氣體擴散電極基材及一種包含該氣體擴散電極基材的燃料電池。

用以解決課題之手段

【0010】本發明之發明人等反覆深入探討，發現到：即便是於專利文獻 1、2 記載之發明亦無法充分地抑制溢流的原因，係因為在前述相反側的面上的撥水性低，故而生成的水在氣體擴散電極基材內部迅速地移動之後，會積存在前述相反側之面，尤其是與隔板凸條部相接的部分的緣故。

【0011】為了解決前述課題，本發明係具有以下的構成。

【0012】一種碳薄片，其特徵在於，其係包含碳纖維及結著材的多孔質碳薄片；

在從離一表面最近之具有 50%平均氟強度的面至離另一表面最近之具有 50%平均氟強度的面為止的區間中，針對將前述區間在前述碳薄片的垂直面方向上 3 等分所獲得之層，在離一表面近的層與離另一表面近的層之中，當將層的平均氟強度較大的層設為層 X，將較小的層設為層 Y，並將層 X 與層 Y 之間的層設為層 Z 時，層的平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小。

發明效果

【0013】依據本發明的話，能夠獲得迄今仍屬困難之耐溢流性優良的碳薄片。本發明碳薄片尤其能夠使在低溫下的發電性能提升，而可適宜地使用於氣體擴散電極基材。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 為用以說明本發明碳薄片之構成的示意剖面圖。

圖 2 係顯示本發明碳薄片之氟強度之求出方法的概略圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0015】本發明碳薄片為一種碳薄片，其特徵在於，其係包含碳纖維及結著材的多孔質碳薄片；在從離一表面最近之具有 50%平均氟強度的面至離另一表面最近之具有 50%平均氟強度的面為止的區間中，針對將前述區間在前述碳薄片的垂直面方向上 3 等分所獲得之層，在離一表面近的層與離另一表面最近的層之中，當將層的平均氟強度較大的層設為層 X、將較小的層設為層 Y、將層 X 與層 Y 之間的層設為層 Z 時，層的平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小。於此，所謂 50%平均氟強度係指：沿著從碳薄片一表面朝向另一表面之碳薄片垂直面方向的直線來測定出之氟強度平均值之 50% 的值。又，所謂「離一表面最近之具有 50%平均氟強度的

面」係包含在上述測定中碳薄片垂直面方向的直線上離一表面最近之顯示 50%平均氟強度之點的集合，表示與碳薄片的表面略平行之假想的面，無需在碳薄片內實際地成為連續面。所謂「層的平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小」係指各層的平均氟強度為層 $X > 層 Y > 層 Z$ 的關係。

【0016】以下，針對本發明碳薄片、氣體擴散電極基材及燃料電池詳細地進行說明。

【0017】首先，使用圖式說明在本發明中之碳薄片的構成。圖 1 為用以例示說明有關本發明之 1 個實施形態之碳薄片的示意剖面圖。

【0018】在圖 1 中，在從離一表面(面 X(2))最近之具有 50%平均氟強度的面(面 XX(5))至離另一表面(面 Y(3))最近之具有 50%平均氟強度的面(面 YY(6))為止的區間(10)中，針對將前述碳薄片在垂直面方向上 3 等分所獲得之層，當將離一表面(面 X(2))近且層的平均氟強度最大的層設為層 X、將離另一表面(面 Y(3))近且層的平均氟強度小於層 X 的層設為層 Y、將位於層 X 與層 Y 之間的層設為層 Z 時，層的平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小。如此，本發明碳薄片(1)係以層 X(7)、層 Y(9)、層 Z(8)及低於 50%平均氟強度的層(4)所構成。

[碳薄片]

【0019】本發明碳薄片係例如可藉由下述步驟製作：包含後述碳纖維之多孔體的製作；樹脂組成物的含浸；因應需要所進行的貼合與熱處理、碳化；及因應需要而

進行撥水加工。本發明碳薄片係指包含碳纖維及結著材之多孔質者，亦可因應需要進行撥水加工。

【0020】重要的係本發明碳薄片為多孔質。藉由碳薄片為多孔質，則能兼具優良的氣體擴散性與排水性。為了將碳薄片作成多孔質，宜使用多孔體來作為用以製作碳薄片時所使用的材料。

【0021】本發明碳薄片係除了兼具上述優良的氣體擴散性與排水性之外，宜亦具有用以取出產生之電流的高導電性。為了獲得此類碳薄片，宜使用具有導電性的多孔體來作為用以製作碳薄片時所使用的材料。更具體而言，較佳樣態為使用碳纖維織物、碳紙及碳纖維不織布等包含碳纖維的多孔體、及碳質發泡多孔體。其中，因耐腐蝕性優良，更佳態樣為使用包含碳纖維的多孔體；因為吸收電解質膜垂直面方向之尺寸變化的特性，即，「彈力性」優良，所以再更佳的態樣係使用以碳化物(結著材)來結合碳纖維抄紙體而成的碳紙。

【0022】本發明碳薄片係由於層 Z 的平均氟強度小於層 X 的平均氟強度的緣故，所以因發電所產生的生成水會迅速地從層 X 往層 Z 移動。又，由於層 Y 的平均氟強度大於層 Z 的緣故，生成水變得不易積存於層 Y 與隔板凸條部相接的部分，溢流受到抑制。又，在隔板流路內流動的生成水變得不易返回至碳薄片。如此一來，相較於層 X>層 Z>層 Y 之狀況等，藉由以使得層的平均氟強度按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小的方式來配置各層，係變得能提升耐溢流性。

【0023】在將層 Y 的平均氟強度設為 1 時，本發明碳薄片之層 X 的平均氟強度宜為 1.30~9.00，較佳為 1.40~8.00，更佳為 1.50~7.00。藉由相對於層 Y 的平均氟強度之層 X 的平均氟強度為 1.30 以上，較佳為 1.40 以上，更佳為 1.50 以上，則生成水變得易被從層 X 側向層 Y 側排出。又，藉由在將層 Y 的平均氟強度設為 1 時之層 X 的平均氟強度為 9.00 以下，較佳為 8.00 以下，更佳為 7.00 以下，而相對地層 Y 的平均氟強度升高。在此情形下，可認為層 Y 具有一定程度以上的平均氟強度，所以具有一定程度以上的撥水性。其結果，生成水變得不易積存在層 Y 與隔板凸條部相接的部分，溢流受到抑制。

【0024】在將層 Y 的平均氟強度設為 1 時，本發明碳薄片之層 Z 的平均氟強度宜為 0.10~0.90，較佳為 0.30~0.80，更佳為 0.50~0.70。藉由將層 Y 的平均氟強度設為 1 時之層 Z 的平均氟強度為 0.90 以下，較佳為 0.80 以下，更佳為 0.70 以下，則本發明碳薄片的平均氟強度具有層 X>層 Y>層 Z 的關係，所以能夠減小層 Z 相對於層 X 的平均氟強度的比。藉此，因層 X 與層 Z 的平均氟強度的差變大，故而因發電所產生的生成水變得易迅速地從層 X 向層 Z 移動。其結果，來自層 X 之生成水的排水速度顯著地提升，發電性能變得易提升。又，藉由相對於層 Y 的平均氟強度之層 Z 的平均氟強度為 0.10 以上，較佳為 0.30 以上，更佳為 0.50 以上，則相對地層 Z 的撥水性升高，所以生成水變得不易積存在層 Z，溢流受到抑制。

【0025】又，本發明碳薄片的厚度宜為 $50\sim 230\mu\text{m}$ ，較佳為 $70\sim 180\mu\text{m}$ ，更佳為 $90\sim 130\mu\text{m}$ 。藉由碳薄片的厚度為 $230\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $180\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $130\mu\text{m}$ 以下，則氣體的擴散性易變大，又，生成水亦變得易被排出。再者，燃料電池整體係尺寸亦變得易減小。另一方面，藉由碳薄片的厚度為 $50\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $70\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $90\mu\text{m}$ 以上，則碳薄片內部在面內方向的氣體擴散效率佳地進行，發電性能變得易提升。

【0026】再者，本發明碳薄片的厚度係以如下的方法求得。即，將碳薄片及氣體擴散電極基材載置於平滑的平臺，在施加壓力 0.15MPa 之狀態下，測定從有測定物的狀況到沒有的狀況高度的差。在不同的部位，進行 10 處取樣，將高度之差的測定值予以平均而得者設為厚度。

【0027】在本發明中，碳薄片的密度宜在 $0.20\sim 0.40\text{g/cm}^3$ 的範圍內，較佳在 $0.22\sim 0.35\text{g/cm}^3$ 的範圍內，更佳在 $0.24\sim 0.30\text{g/cm}^3$ 的範圍內。要是密度為 0.20g/cm^3 以上，較佳為 0.22g/cm^3 以上，更佳為 0.24g/cm^3 以上，則碳薄片的機械特性提升，變得易支撐電解質膜與觸媒層。除此之外，導電性高，發電性能變得易提升。另一方面，要是密度為 0.40g/cm^3 以下，較佳為 0.35g/cm^3 以下，更佳為 0.30g/cm^3 以下，則排水性提升，變得易抑制溢流。

【0028】具有這般密度的碳薄片，如於在後述碳薄片的製法中說明般，可藉由控制碳纖維的單位面積重量、相對於碳纖維之樹脂成分的附著量及碳薄片的厚度而獲

得。於此，碳薄片的密度係可將使用電子天平所秤量出之碳薄片的單位面積重量(每單位面積的質量)，除以經以面壓 0.15MPa 所加壓時之碳薄片的厚度來求得。

【0029】在本發明中，所謂結著材係表示碳薄片中的碳纖維以外的成分。就結著材來說，包含爲了發揮使碳纖維彼此結合之作用的材料的樹脂組成物或其碳化物。又，當在本發明碳薄片上使用撥水材時，撥水材係包含於結著材。再者，在本發明中，「樹脂組成物」係爲了方便，而有表示樹脂組成物的狀況、表示樹脂組成物及其碳化物的狀況、及表示樹脂組成物之碳化物的狀況。又，所謂樹脂組成物的碳化物，係樹脂組成物中的樹脂成分經碳化者。

【0030】將層的平均氟強度按層 X、層 Y、層 Z 的順序減小之本發明碳薄片，能夠藉由在垂直面方向上控制構成碳薄片之碳纖維的纖維徑及密度、結著材的分佈而獲得，但較佳係控制結著材的分佈。

【0031】就使樹脂組成物含浸於依後述方法之在垂直面方向上控制結著材分佈之方法所製作之碳纖維抄紙體等多孔體而成之預備含浸體來說，其係可依如下方法而獲得：準備樹脂組成物含浸量不同的 3 片預備含浸體，藉由將該等予以積層成型再進行碳化來獲得；或者是，準備 1 片預備含浸體，不積層地進行成型並予碳化而獲得，該預備含浸體係在將樹脂組成物含浸於碳纖維抄紙體等多孔體之際，藉著使用會在樹脂組成物的附著量上形成分佈的樹脂賦予方法，而在樹脂附著量帶有分佈；

其中，當藉由將樹脂組成物之含浸量不同的預備含浸體予以積層而獲得時，因有在積層界面產生氟強度的急遽變化，生成水沒被順暢地排出而易滯留於界面的狀況，因而較佳的是由不會產生急遽變化的 1 片預備含浸體來製作。又，不是積層多個預備含浸體，而是從 1 片預備含浸體製作，此係由於可輕易減小所獲得碳薄片厚度的緣故，亦適合將厚度調整為前述較佳範圍。

【0032】又，在本發明中，當將具有徑為 $1\sim100\mu\text{m}$ 之範圍之細孔容積的和設為 100%時，具有徑為 $50\sim100\mu\text{m}$ 之範圍之細孔容積的和要是為 17~50%，則排水性明顯提升，且顯示出高耐溢流性之故，故為佳。具有徑為 $50\sim100\mu\text{m}$ 之範圍的細孔，對發電時之水及水蒸氣的控制具有重要的作用。又，於該範圍之大的細孔的比例亦與質地不均等碳薄片的均勻性有關。在將具有徑為 $1\sim100\mu\text{m}$ 之範圍之細孔容積的和設為 100%時，具有徑為 $50\sim100\mu\text{m}$ 之範圍之細孔容積的和為 17%以上的話，排水性會提升且能夠抑制溢流。又，為 50%以下的話，由於在由抄紙等所構成的碳薄片能夠沒有質地不均等而均勻地製作的緣故，能夠使拉伸強度等機械特性提升。

【0033】又，本發明碳薄片，具有徑為 $1\sim100\mu\text{m}$ 之範圍之細孔的徑的峰值宜在 $30\sim50\mu\text{m}$ 的範圍內，更佳在 $35\sim45\mu\text{m}$ 的範圍內。具有徑為 $1\sim100\mu\text{m}$ 之範圍之細孔的徑的峰值為 $30\sim50\mu\text{m}$ 的範圍的話，能夠更有效地顯現出溢流的抑制與機械特性的提升。

【0034】其次，以碳纖維抄紙體作為多孔體來使用之碳紙為代表例，具體說明對製作本發明碳薄片適宜的方法如下。

<包含碳纖維之多孔體的製作>

【0035】針對為了製作多孔質碳薄片所使用的多孔體進行說明。本發明之多孔質碳薄片宜具有：用以將從隔板所供給的氣體朝向觸媒層擴散的高氣體擴散性、用以將伴隨電化學反應生成的水往隔板排出的高排水性、及用以將所產生的電流取出的高導電性。因此，為了獲得多孔質碳薄片，宜使用具有導電性的多孔體。更具體而言，為了獲得多孔質碳薄片所使用的多孔體，較佳態樣例如：使用碳纖維抄紙體、碳纖維織物及氈型(felt type)的碳纖維不織布等包含碳纖維的多孔體。其中，在將多孔體作為多孔質碳薄片之際，因吸收電解質膜在垂直面方向之尺寸變化的特性，即，「彈力性」優良，故宜使用碳纖維抄紙體作為多孔體。以下，以碳纖維抄紙體作為代表例進行說明。

【0036】就本發明碳薄片及為了獲得其所使用的多孔體中的碳纖維而言，可列舉：聚丙烯腈(PAN)系、瀝青系及嫫縈系等碳纖維。其中，因機械強度優良，宜使用PAN系碳纖維、瀝青系碳纖維。

【0037】本發明碳薄片及為了獲得其所使用的多孔體中的碳纖維係單纖維的平均直徑(以下，稱為碳纖維徑)宜為 $3\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍內，較佳為 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的範圍內。要是碳纖維徑為 $3\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，則細孔的徑變

大且排水性提升，變得易抑制溢流。另一方面，要是碳纖維徑為 $20\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以下，則厚度不均變小，變得容易控制在後述較佳碳薄片的厚度範圍。於此，碳纖維徑係利用掃描式電子顯微鏡等顯微鏡，將碳纖維放大到 1000 倍，進行照片拍攝，隨機選擇不同的 30 根單纖維，計量其直徑，而求得其平均值者。就掃描式電子顯微鏡而言，可使用日立製作所(股)製 S-4800 或者其同級品。

【0038】可於本發明使用之碳纖維係單纖維的平均長度(以下，稱為碳纖維長)宜為 3~20mm 的範圍內，較佳為 5~15mm 的範圍內。要是碳纖維長為 3mm 以上，較佳為 5mm 以上，則碳薄片易成為機械強度、導電性及導熱性優良者。另一方面，碳纖維長要是為 20mm 以下，較佳為 15mm 以下，則抄紙時之碳纖維的分散性優良，變得易獲得均質的碳薄片。具有這般碳纖維長的碳纖維，可藉由將連續的碳纖維切割為所期待長度的方法等來獲得。

【0039】碳纖維單纖維的平均長度(碳纖維長)，係利用掃描式電子顯微鏡等顯微鏡，將碳纖維放大至 50 倍，進行照片拍攝，隨機選擇不同的 30 根單纖維，計量其長度並求得平均值者。就掃描式電子顯微鏡來說，可使用日立製作所(股)S-4800 或者其同級品。

【0040】碳纖維徑及碳纖維長，通常係可針對屬於原料之碳纖維，直接觀察該碳纖維而測定，但亦可觀察碳薄片來測定。

【0041】屬於爲了獲得碳薄片所使用之多孔體的一形態之藉由抄紙所形成的碳纖維抄紙體，係依在作成碳薄片時可等向性保持面內的導電性與導熱性之目的，而以碳纖維已在二維平面內無規地分散的薄片狀爲佳。獲得碳纖維抄紙體時之碳纖維的抄紙係可僅進行一次，亦可多次積層來進行。

【0042】在本發明中，碳纖維抄紙體係碳纖維的單位面積重量宜在 $10\sim 50\text{g/m}^2$ 的範圍內，較佳爲 $15\sim 35\text{g/m}^2$ 的範圍內，更佳爲 $20\sim 30\text{g/m}^2$ 的範圍內。要是在碳纖維抄紙體中碳纖維的單位面積重量爲 10g/m^2 以上，較佳爲 15g/m^2 以上，更佳爲 20g/m^2 以上，則從該碳纖維抄紙體所獲得之碳薄片易成爲機械強度優良者。又，要是在碳纖維抄紙體中碳纖維的單位面積重量爲 50g/m^2 以下，較佳爲 35g/m^2 以下，更佳爲 30g/m^2 以下，則從該碳纖維抄紙體所獲得之碳薄片易成爲面內方向的氣體擴散性與排水性優良者。當藉由貼合多片抄紙體來作成碳纖維抄紙體時，貼合後碳纖維抄紙體之碳纖維的單位面積重量宜爲 $10\sim 50\text{g/m}^2$ 的範圍內。

【0043】於此，碳薄片之碳纖維的單位面積重量係能夠透過下述求得：將已切成 10cm 四角形的碳纖維抄紙體，在氮氣環境下，保持在溫度 450°C 的電爐內 15 分鐘，將除去有機物而獲得之殘渣的質量除以碳纖維抄紙體的面積 (0.01m^2)。

<樹脂組成物的含浸>

【0044】在獲得本發明碳薄片之際，成為結著材的樹脂組成物被含浸於包含碳纖維抄紙體等碳纖維的多孔體。

【0045】在本發明中，碳薄片中的結著材係指碳薄片中的碳纖維以外的成分，主要是發揮使碳纖維彼此結著的作用。作為發揮使碳纖維彼此結著之作用的材料，可列舉：被含浸於多孔體的樹脂組成物或其碳化物。再者，在以下說明中，有時會將在包含碳纖維的多孔體含浸有成為結著材的樹脂組成物者記載為「預備含浸體」。

【0046】就把成為結著材的樹脂組成物含浸於包含碳纖維的多孔體的方法而言，可使用下述方法：將多孔體浸漬於添加有溶媒的樹脂組成物的方法；將添加有溶媒之樹脂組成物塗布至多孔體的方法；及將具有由樹脂組成物所構成之層的薄膜中的前述層，轉印至多孔體的方法等。其中，因生產性優良，特佳的是使用將多孔體浸漬於添加有溶媒之樹脂組成物的方法。

【0047】本發明碳薄片之特徵為層的平均氟強度依層 X、層 Y、層 Z 的順序而變小。就調整各層的平均氟強度的方法而言，並未特別限定，宜使用後述的撥水加工。

【0048】以下，針對使用撥水加工的情形進行說明。當使用包含氟原子之撥水材進行撥水加工時，前述撥水材有相較於碳纖維的表面，量多附著在結著材表面，尤其是樹脂成分經碳化過之結著材表面的傾向。因此，前述平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小的碳薄

片係能夠藉由在使樹脂組成物含浸於多孔體之際，使樹脂組成物的量按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小而獲得。就控制樹脂組成物的分佈的方法而言，可考慮如下方法：使成為結著材的樹脂組成物藉由浸漬等而整體均勻地含浸於碳纖維抄紙體，獲得預備含浸體之後，藉由在乾燥前從單面除去過度附著的樹脂組成物，控制碳薄片垂直面方向之樹脂組成物或其碳化物的量並使之分佈。

【0049】作為控制各層之樹脂組成物及平均氟強度的分佈之方法的一例，可列舉以下的方法。在使碳纖維抄紙體浸漬於含有樹脂組成物的溶液而獲得預備含浸體之後，藉由在使乾燥之前從一表面吸取含有樹脂組成物的溶液，或者是藉由將壓輥(squeeze roll)僅按壓至碳纖維抄紙體一表面，則能夠使面 Y 附近的附著量，相對面 X 附近的附著量而減少。另一方面，由於樹脂組成物在乾燥步驟中溶劑會從表面揮發之故，能夠使樹脂組成物相較於預備含浸體的內部而更多地分佈在表面。其結果，在預備含浸體中，能夠使成為結著材之樹脂組成物的量按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小的方式來變化，藉由將其碳化，進行撥水加工，而能夠以使得平均氟強度按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小的方式來控制。

【0050】又，作為控制各層的樹脂組成物及平均氟強度的分佈之方法的另一例，可列舉：在使碳纖維抄紙體浸漬於含有樹脂組成物的溶液，而獲得預備含浸體之後，僅在該碳纖維抄紙體一表面以追加的方式利用噴霧器及凹版輥等來塗布樹脂組成物，再進行碳化、撥水加

工，藉以使得平均氟強度按碳薄片之層 X、層 Y、層 Z 的順序變小的方式來控制的方法。

<於製作預備含浸體之際所使用的樹脂組成物>

【0051】於製作預備含浸體之際使用的樹脂組成物係因應需要而於樹脂成分中添加溶媒等而成者。於此，所謂樹脂成分係包含熱硬化性樹脂及熱塑性樹脂等樹脂，進一步可因應需要而為包含碳粉末及界面活性劑等添加物者。

【0052】於前述樹脂組成物所含之樹脂成分的碳化產率宜為 40 質量%以上。碳化產率要是為 40 質量%以上，則碳薄片易成為機械特性、導電性及導熱性優良者。就於樹脂組成物所含之樹脂成分的碳化產率來說，無特別的上限，通常為 60 質量%左右。

【0053】就構成前述樹脂組成物中樹脂成分的樹脂而言，可列舉：酚樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂及呋喃樹脂等熱硬化性樹脂等。其中，因碳化產率高，宜使用酚樹脂。

【0054】又，作為前述樹脂組成物中的樹脂成分，就因應需要所添加的添加物而言，以使得碳薄片的機械特性、導電性及導熱性提升的目的，能夠使用碳粉末。於此，就碳粉末而言，可使用爐黑、乙炔黑，燈黑及熱碳黑等碳黑；鱗片狀石墨、鱗狀石墨、土狀石墨、人造石墨、膨脹石墨及薄片石墨等石墨；奈米碳管、奈米碳纖維、碳纖維的磨碎纖維(milled fiber)等。

【0055】前述樹脂組成物亦能夠將前述樹脂成分照原樣使用，因應需要，以提高對於碳纖維抄紙體等多孔體的含浸性之目的，能夠包含各種溶媒。於此，就溶媒而言，可使用：甲醇、乙醇及異丙醇等。

【0056】前述樹脂組成物係在 25℃、0.1MPa 的狀態下宜為液狀。樹脂組成物要是為液狀，則對於碳纖維抄紙體等多孔體的含浸性優良，所獲得之碳薄片會成為機械特性、導電性及導熱性優良者。

【0057】在進行含浸時，相對於預備含浸體中之碳纖維 100 質量份，較佳的是以使樹脂成分成為 30~400 質量份的方式來含浸前述樹脂組成物，較佳係以使成為 50~300 質量份的方式來進行含浸。相對於預備含浸體中之碳纖維 100 質量份之樹脂成分的含浸量要是為 30 質量份以上，較佳為 50 質量份以上，則碳薄片會成為機械特性、導電性及導熱性優良者。另一方面，相對於預備含浸體中之碳纖維 100 質量份之樹脂成分的含浸量要是為 400 質量份以下，較佳為 300 質量份以下，則碳薄片會成為氣體擴散性優良者。

<貼合與熱處理>

【0058】就本發明來說，於形成將樹脂組成物含浸於碳纖維抄紙體等多孔體而成之預備含浸體後，在進行碳化之前，或可貼合預備含浸體，或可對預備含浸體進行熱處理。

【0059】在本發明中，以將碳薄片作成既定厚度之目的，能夠貼合多片預備含浸體。此狀況時，可貼合多片

具有同一性質的預備含浸體，亦可貼合多片具有不同性質的預備含浸體。具體而言，亦可貼合碳纖維徑及碳纖維長、於獲得預備含浸體之際所使用之碳纖維抄紙體等多孔體之碳纖維的單位面積重量、及樹脂成分的含浸量等為不同的多個預備含浸體。

【0060】另一方面，因貼合而變得會在垂直面方向上形成不連續的面，排水性會降低，因此，就本發明來說，較佳的是不貼合碳纖維抄紙體等多孔體而僅使用一片，並對其進行熱處理。

【0061】又，以使預備含浸體中的樹脂組成物增黏及硬化的目的，能夠將預備含浸體進行熱處理。就進行熱處理的方法來說，可使用：噴吹熱風的方法、夾於壓製裝置等之熱板來加熱的方法、及夾於連續皮帶來加熱的方法等。

<碳化>

【0062】在本發明中，將樹脂組成物含浸於碳纖維抄紙體等多孔體而作成預備含浸體之後，為了碳化樹脂成分，而在惰性氣體環境下進行燒成。此燒成能使用批次式的加熱爐，亦可使用連續式的加熱爐。又，惰性氣體環境係可藉由將氮氣及氫氣等惰性氣體流至爐內而獲得。

【0063】燒成的最高溫度宜為 1300~3000℃ 的範圍內，較佳為 1700~3000℃ 的範圍內，更佳為 1900~3000℃ 的範圍內。最高溫度要是為 1300℃ 以上，則預備含浸體中樹脂成分的碳化會持續進行，碳薄片會成為導電性與

導熱性優良者。另一方面，最高溫度要是為 3000°C 以下，則加熱爐的運轉成本變低。

<撥水加工>

【0064】在本發明中，以使排水性提升的目的，較佳的是對碳纖維燒成體施行撥水加工。撥水加工，例如可藉由將撥水材塗布至碳纖維燒成體並進行熱處理而進行。再者，當使用撥水材進行撥水加工時，前述撥水材係作為結著材被包含於碳薄片。

【0065】本發明碳薄片，在面 Y 中之水的滑落角宜為 40° 以下。藉著在本發明碳薄片的面 X 側形成微孔層，可作成本發明氣體擴散電極基材，而當將此氣體擴散電極基材作為燃料電池使用時，碳薄片的面 Y 側會成為隔板側。藉由將該面 Y 的滑落角作成 40° 以下，則在隔板流路部流動的生成水不會附著於面 Y，可順利地排水，變得能提升耐溢流性。面 Y 的滑落角越低越佳， 1° 時即能獲得最良好的排水性。

【0066】就將面 Y 的滑落角控制在 40° 以下的方法而言，可列舉：在撥水加工步驟中熱處理之際，使撥水材熔融並作成低黏度的方法。藉由使撥水材熔融，撥水材在碳薄片內的碳纖維表面會均勻地擴展，能夠將水的滑落角作成 40° 以下，而變得能提升耐溢流性。於此，所謂在面 Y 中之水的滑落角，係意味從碳薄片面 Y 之側進行測定所獲得的滑落角。

【0067】在撥水加工中使用之撥水材的熔點，宜為 $200\sim 320^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，較佳為 $230\sim 310^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，更佳

爲 250~300℃ 的範圍內。藉由撥水材的熔點爲 320℃ 以下，較佳爲 310℃ 以下，更佳爲 300℃ 以下，則在撥水加工步驟中熱處理之際，撥水材易熔融，且撥水材會在碳薄片內的碳纖維表面均勻地擴展，能夠獲得撥水性高的碳薄片，變得能夠提升耐溢流性。又，藉著撥水材的熔點爲 200℃ 以上，較佳爲 230℃ 以上，更佳爲 250℃ 以上，則在撥水加工步驟中熱處理之際，撥水材不易熱分解，且能夠獲得撥水性高的碳薄片，變得能提升耐溢流性。

【0068】就在撥水加工中使用之撥水材的種類而言，因耐腐蝕性優良，宜使用氟系的聚合物。就氟系的聚合物而言，可列舉：聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 及 / 或四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 等。其中，較佳的是使用：四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 及 / 或四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA)。藉著使用四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 及 / 或四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 作為在撥水加工中使用的撥水材，則撥水材易熔融，且撥水材會在碳薄片內的碳纖維表面均勻地擴展，能夠獲得撥水性高的碳薄片。又，因著撥水材在碳薄片內的碳纖維表面均勻地擴展，碳纖維表面的撥水材變薄的緣故，隔板與碳薄片的接觸電阻變小，故較佳。藉由使用該等材料作為撥水材，因能夠將面 Y 之水的滑落角作成 40 度以下，能夠使碳薄片的排水性大幅增加，能夠減少在經撥水處理過之碳薄片內部之水的積存，故而氣體的擴散性亦能夠大大地改善。因此，可導致大幅度的發電性能的提升。

【0069】相對於碳纖維燒成體 100 質量份，撥水加工時之撥水材的附著量宜為 1~50 質量份，較佳為 2~40 質量份。相對於碳纖維燒成體 100 質量份，要是撥水材的附著量為 1 質量份以上，較佳為 2 質量份以上，則碳薄片會成為排水性優良者。另一方面，相對於碳纖維燒成體 100 質量份，要是撥水材的附著量為 50 質量份以下，較佳為 40 質量份以下，則碳薄片會成為導電性優良者。

【0070】在本發明中，碳薄片的氟強度係依下述而求得。以下，使用圖 2 來說明。首先，將碳薄片(1)一表面暫定為面 X(2)，並將另一表面暫定為面 Y(3)之後，透過鋒利的刀具隨機製作 50 個碳薄片(1)之垂直面方向的剖面觀察用樣本。對前述 50 個碳薄片(1)之剖面，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)-能量分散型 X 射線分析(EDX)裝置，在碳薄片(1)的垂直面方向上進行線性掃描，求得氟強度(氟的信號強度)的分佈(11)。氟強度的測定係設為加速電壓 7kV、擴大倍率 300 倍，且線寬 20 μ m 的條件。求得沿著從碳薄片(1)一表面朝向另一表面之碳薄片垂直面方向的直線所測定出之氟強度平均值(12)之 50%的值(13)，在從離暫定之面 X(2)最近之具有 50%平均氟強度的面(面 XX(5))至離暫定之面 Y(3)最近之具有 50%平均氟強度的面(面 YY(6))為止的區間(10)中，針對將前述碳薄片在垂直面方向上 3 等分所獲得之層，將包含面 XX(5)之層暫定為層 X(7)、將包含面 YY(6)之層暫定為層 Y(9)，並將夾於層 X(7)與層 Y(9)之中央層設為層 Z(8)。

【0071】算出前述 50 個碳薄片個別在層 X 中之氟強度的平均值，獲得 50 個「在層 X 中之氟強度的平均值」。將所獲得之 50 個「在層 X 中之氟強度的平均值」的平均值設為層 X 的平均氟強度。針對層 Y、層 Z，亦以同樣的方法算出平均氟強度。在暫定之層 X、層 Y 之中，將平均氟強度較大的層設為層 X、較小的層設為層 Y，並將碳薄片層 X 側的表面設為面 X、層 Y 側的表面設為面 Y。

【0072】在本發明中，碳纖維燒成體係相當於「碳薄片」。如上述般，碳纖維燒成體雖因應需要被施行撥水加工，但就本發明來說，經施行撥水加工過之碳纖維燒成體亦當作相當於「碳薄片」。未施行撥水加工之碳纖維燒成體當然相當於「碳薄片」。

[氣體擴散電極基材]

【0073】其次，針對本發明氣體擴散電極基材進行說明。

【0074】本發明氣體擴散電極基材，可藉由將後述微孔層形成在上述碳薄片來製作。

<微孔層的形成>

【0075】本發明碳薄片，藉著將微孔層形成在一表面，而能夠作為氣體擴散電極基材來使用。而且本發明之氣體擴散電極基材，宜在碳薄片的面 X 之側具有微孔層。藉由於面 X 之側具有微孔層，則用以形成微孔層之含有填料的塗液會因碳薄片變得不易滲入，而含有填料的塗液往面 Y 之的滲出更受到抑制。其結果，碳薄片之

面內方向的氣體擴散性更加提升，燃料電池的發電性能更加提升。又，由於含有填料的塗液會因碳薄片變得不易滲入，微孔層以較佳的厚度被形成在碳薄片的表層的緣故，藉由生成水的逆擴散，而電解質膜的乾燥進而受到抑制。

【0076】微孔層的單位面積重量未被特別限定，但宜為 $10\sim 35\text{g/m}^2$ 的範圍內，較佳為 $14\sim 30\text{g/m}^2$ ，更佳為 $16\sim 25\text{g/m}^2$ 。

【0077】要是微孔層的單位面積重量為 10g/m^2 以上，較佳為 14g/m^2 以上，更佳為 16g/m^2 以上，則能夠藉微孔層覆蓋碳薄片一表面，生成水的逆擴散更受到促進，而能夠更加抑制電解質膜的乾燥。又，要是微孔層的單位面積重量為 35g/m^2 以下，較佳為 30g/m^2 以下，更佳為 25g/m^2 以下，則排水性更為提升，能夠更加抑制溢流。

【0078】微孔層宜包含填料。就填料而言，較佳的是碳粉末。就碳粉末而言，可列舉：爐黑、乙炔黑，燈黑及熱碳黑等碳黑；鱗片狀石墨、鱗狀石墨、土狀石墨、人造石墨、膨脹石墨及薄片石墨等石墨；奈米碳管、奈米碳纖維、碳纖維的磨碎纖維等。該等之中，就屬於填料之碳粉末而言，較佳使用碳黑，因不純物少，最佳使用乙炔黑。

【0079】在本發明中，從提升導電性與排水性這樣的觀點來看，亦可使用在微孔層包含線狀碳與撥水材的多孔體。

【0080】在本發明中，微孔層包含碳粉末，該碳粉末為線狀碳，藉由設該線狀碳的縱橫比為 30~5000，由於能夠適度地抑制屬於微孔層前驅物的含有填料的塗液往碳薄片的滲入，並使面內方向的氣體擴散性與排水性改善，故能夠抑制溢流，進而，由於在碳薄片表層形成具有充分厚度之微孔層，生成水的逆擴散受到促進的緣故，能夠抑制電解質膜的乾燥。

【0081】在本發明中，從促進排水這觀點來看，較佳態樣為在微孔層中包含撥水材。其中，因耐腐蝕性優良，就撥水材來說，宜使用氟系的聚合物。就氟系的聚合物而言，可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)及四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)等。

【0082】含有填料的塗液，可包含水及有機溶媒等分散媒，亦可使含有界面活性劑等分散助劑。就分散媒來說，宜為水；就分散助劑來說，宜使用非離子性的界面活性劑。又，亦可使含有如前述般之各種碳粉末等填料及撥水材。

【0083】微孔層可藉由在碳薄片的單面，較佳為在碳薄片的面 X 側，塗布前述包含填料的塗液(含有填料的塗液)而形成。要是將微孔層形成在碳薄片的兩面，則由於具有細孔徑小於碳薄片之微孔層會阻礙從氣體擴散電極基材往隔板的排水及氣體之擴散的緣故，所以宜將微孔層形成在碳薄片的單面。

【0084】微孔層，宜藉由多次塗布前述包含填料的塗液(含有填料的塗液)而形成。藉著多次塗布，因層 X 的平均氟強度變大，層 X 與層 Z 之平均氟強度的差變大，故藉由發電而產生的生成水變得易迅速地從層 X 往層 Z 移動。其結果，來自層 X 之生成水的排水速度顯著提升，發電性能變得易提升。

【0085】含有填料的塗液往碳薄片的塗布，可使用市售的各種塗布裝置來進行。就塗布方式來說，可使用網版印刷、旋轉式網版印刷、噴灑式噴霧、凹版印刷(intaglio printing)、凹版印花(gravure printing)、模頭塗布機塗布、棒塗布及刮刀塗布等塗布方式。於上例示出的塗布方法終歸係例示，並非一定被限定於該等。

【0086】含有填料的塗液往碳薄片的塗布後，宜以 80~180℃ 的溫度來烘乾塗液。即，將塗布物投入至已設定於 80~180℃ 之溫度的乾燥器，以 5~30 分鐘的範圍來乾燥。乾燥風量可適宜決定，但急遽的乾燥有引發表面之微小裂痕的狀況。乾燥塗布物後，較佳的是投入灰化爐及燒成爐或高溫型的乾燥機，宜在 300~380℃ 的溫度下加熱 5~20 分鐘來熔融撥水材，作成碳粉末等填料彼此的黏合劑來形成微孔層。

[膜電極接合體]

【0087】在本發明中，藉由將前述之氣體擴散電極基材，接合至在兩面具有觸媒層的固體高分子電解質膜的至少單面，則能夠形成膜電極接合體。此時，藉由在觸媒層側配置氣體擴散電極基材的微孔層，除了生成水的

逆擴散變得更易發生之外，觸媒層與氣體擴散電極基材的接觸面積會增大，能夠使接觸電阻降低。

[燃料電池]

【0088】本發明之燃料電池係包含本發明氣體擴散電極基材者，亦即，係在上述膜電極接合體的兩側具有隔板者。也就是說，藉由在上述膜電極接合體的兩側配備隔板而構成燃料電池。通常，藉由積層複數個在此類膜電極接合體的兩側隔著墊片以隔板夾住而得者，來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與擔載觸媒的碳的層所構成。就觸媒來說，通常使用白金。在包含一氧化碳之改質氣體被供給至陽極側的燃料電池的情況下，就陽極側的觸媒來說，宜使用白金及鈦。固體高分子電解質宜使用質子傳導性、耐氧化性及耐熱性高之全氟磺酸系的高分子材料。此類燃料電池單元及燃料電池的構成本身是廣為知悉的。

[實施例]

【0089】接著，藉由實施例，針對本發明碳薄片與氣體擴散電極基材具體地進行說明。把於實施例所使用的材料、碳薄片及氣體擴散電極基材的製作方法與燃料電池的電池性能評價方法顯示如下。

<碳薄片的製作>

・厚度 220 μ m 之碳薄片的製作

【0090】使碳纖維徑 7 μ m、碳纖維長 12mm 之東麗(股)製聚丙烯腈系碳纖維“TORAYCA”(註冊商標)T300，分散於水中，並藉由濕式抄紙法連續地進行抄紙。接著，將

聚乙烯醇的 10 質量 % 水溶液作為黏合劑來塗布至該抄紙並使乾燥，製作碳纖維的單位面積重量為 44.0 g/m^2 的碳纖維抄紙體。相對於碳纖維抄紙體 100 質量份，聚乙烯醇的附著量為 22 質量份。

【0091】接著，使用將可溶型(resol type)酚樹脂與酚醛清漆型(novolac type)酚樹脂以 1:1 的質量比來混合的樹脂作為熱硬化性樹脂、使用鱗片狀石墨(平均粒徑 $5\mu\text{m}$)作為碳粉末、使用甲醇作為溶媒，以熱硬化性樹脂/碳粉末/溶媒=10 質量份/5 質量份/85 質量份的摻合比混合該等，使用超音波分散裝置進行 1 分鐘攪拌，獲得經均勻地分散的樹脂組成物。

【0092】接著，將經切割為 $15\text{ cm}\times 12.5\text{ cm}$ 之碳纖維抄紙體水平地浸漬於充滿鋁槽的樹脂組成物中之後，以已水平配置的 2 根輥來夾住並絞擠。此時，相對於碳纖維抄紙體之樹脂成分的附著量係透過改變已水平配置的 2 根輥間的縫隙(clearance)來進行調整。又，使用：2 根中之一輥係帶有能夠以刮刀片來除掉多餘樹脂之結構的平滑金屬輥，而另一輥為帶有凹凸之凹版輥之構成的輥。藉著將碳纖維抄紙體一表面側以金屬輥，將另一表面側以凹版輥夾住，來絞擠樹脂組成物的含浸液，可使碳纖維抄紙體一表面與另一表面的樹脂成分的附著量有所差異。使進行含浸之後，在 100°C 的溫度下加熱 5 分鐘來使乾燥，製作預備含浸體。其次，一邊以平板壓製機進行加壓，一邊在 180°C 的溫度下進行 5 分鐘熱處理。在加壓時，於平板壓製機上配置分隔件，調整上下壓製機面板的間隔。

【0093】在加熱爐中，將熱處理過該預備含浸體而得之基材導入至被保持在氮氣環境之最高溫度為 2400°C 的加熱爐，獲得了由碳纖維燒成體所構成之厚度為 $220\mu\text{m}$ 的碳薄片。

・厚度 $150\mu\text{m}$ 之碳薄片的製作

【0094】除了設碳纖維的單位面積重量為 $30.0\text{g}/\text{m}^2$ ，並調整在平板壓製機的熱處理中，上下壓製機面板的間隔以外，係按照於上述厚度 $220\mu\text{m}$ 之碳薄片的製作中所記載之方法，製作厚度為 $150\mu\text{m}$ 的碳薄片。

・厚度 $100\mu\text{m}$ 之碳薄片的製作

【0095】除了設碳纖維的單位面積重量為 $22.0\text{g}/\text{m}^2$ ，並調整在平板壓製機的熱處理中，上下壓製機面板的間隔以外，係按照於上述厚度 $220\mu\text{m}$ 之碳薄片的製作中所記載的方法，製作厚度為 $100\mu\text{m}$ 的碳薄片。

<撥水加工>

【0096】藉由將在上述製作出的碳薄片浸漬於作為撥水材之 PTFE 樹脂 (“Polyfuron”(註冊商標)PTFE DISPERSION D-1E(DAIKIN 工業(股)製))的水分散液中，或者是 FEP 樹脂 (“Neoflon”(註冊商標)FEP DISPERSION ND-110(DAIKIN 工業(股)製))的水分散液中，來將撥水材含浸於碳纖維燒成體。其後，在溫度為 100°C 的乾燥機爐內加熱 5 分鐘，進行乾燥，製作經撥水加工過的碳薄片。再者，進行乾燥之際係垂直地配置碳薄片，每 1 分鐘變更上下方向。又，撥水材的水分散液係稀釋為適當的濃度來使用，以使得在乾燥後相對於碳薄片 95 質量份，撥水材被賦予 5 質量份。

<氣體擴散電極基材的製作>

【0097】

<材料>

- 碳粉末 A：乙炔黑“DENKA BLACK”(註冊商標)(電氣化學工業(股)製)

- 碳粉末 B：線狀碳：氣相成長碳纖維 “VGCF”(註冊商標)(昭和電工(股)製)縱橫比 70

- 材料 C：撥水材：PTFE 樹脂(使用屬於包含 60 質量份 PTFE 樹脂之水分散液的“Polyfuron”(註冊商標)PTFE DISPERSION D-1E(DAIKIN 工業(股)製))

- 材料 D：界面活性劑“TRITON”(註冊商標)X-100(Nacalai Tesque(股)製)

將上述各材料使用分散機來混合，製作了含有填料的塗液。使用狹縫模塗布機，將該含有填料的塗液，面狀地塗布於經撥水加工過之碳薄片一表面上之後，在 120℃ 的溫度下加熱 10 分鐘，並在 380℃ 的溫度下加熱 10 分鐘。如此進行，而在經撥水加工過的碳薄片上形成微孔層，製作氣體擴散電極基材。就於此處所使用之含有填料的塗液來說，係採用：使用碳粉末、撥水材、界面活性劑及純化水，並以於表所示之將摻合量以質量份記載之含有填料的塗液的組成的方式而調整者。於表所示之材料 C(PTFE 樹脂)的摻合量，並不是 PTFE 樹脂之水分散液的摻合量，而係表示 PTFE 樹脂本身的摻合量。

<固體高分子型燃料電池的發電性能評價>

【0098】藉由按順序添加載持白金的碳(田中貴金屬工業(股)製，載持白金量：50 質量%)1.00g、純化水1.00g、“Nafion”(註冊商標)溶液(Aldrich 公司製“Nafion”(註冊商標)5.0 質量%)8.00g 與異丙醇(Nacalai Tesque 公司製)18.00g，製作觸媒液。

【0099】接著，利用噴霧器將觸媒液塗布在經切割為5cm×5cm之“Nafuron”(註冊商標)PTFE帶“TOMBO”(註冊商標)No.9001(NICHIAS(股)製)，在常溫下使乾燥，製作附有白金量為0.3mg/cm²之觸媒層的PTFE薄片。接著，將經切割為8cm×8cm之固體高分子電解質膜“Nafion”(註冊商標)NRE-211CS(DuPont 公司製)，以2片附有觸媒層的PTFE薄片夾住，一邊以平板壓製機來加壓至5MPa，一邊在130℃的溫度下壓製5分鐘，將觸媒層轉印至固體高分子電解質膜。壓製後，剝下PTFE薄片，製作附有觸媒層的固體高分子電解質膜。

【0100】接著，以經切割為5cm×5cm之2片氣體擴散電極基材夾住附有觸媒層的固體高分子電解質膜，一邊以平板壓製機加壓至3MPa，一邊在130℃的溫度下壓製5分鐘，製作膜電極接合體。氣體擴散電極基材係配置成為具有微孔層之面會與觸媒層側相接。

【0101】將所獲得之膜電極接合體裝入至燃料電池評價用單電池，測定使電流密度變化時之電壓。於此，就隔板而言，使用了溝寬、溝深度、凸條寬皆為1.0mm的一條流路的蛇形管型隔板。又，對陽極側供給無加壓的氫，對陰極側供給無加壓的空氣，進行評價。

【0102】爲了確認耐滲流性，氫與空氣皆藉由已設定在 40°C 之溫度的加溼壺進行加溼過。此時的溼度爲 100% 。又，氫與空氣中之氧的利用率分別設爲 $70\text{mol}\%$ 、 $40\text{mol}\%$ 。測定電流密度 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的輸出電壓，將之使用作爲耐滲流性的指標。

<單位面積重量的測定>

【0103】碳薄片及氣體擴散電極基材的單位面積重量係將經切成 10cm 四角形之樣本的質量除以樣本的面積 (0.01m^2) 來求得。

<厚度的測定>

【0104】將碳薄片及氣體擴散電極基材載置於平滑的平臺，測定在施壓 0.15MPa 之狀態下，從有測定物的狀況到沒有的狀況之高度的差。在不同部位進行 10 處取樣，將高度之差的測定值予以平均而得者設爲厚度。

<滑落角的測定>

【0105】經撥水加工過之碳薄片的滑落角係藉由使用自動接觸角計的滑落法而求得。就裝置而言，使用協和界面科學(股)製的自動接觸角計 DM-501。將經撥水加工過之碳薄片的面 Y 設爲上側(測定側)並固定至裝置臺，使離子交換水 $10\mu\text{L}$ 的液滴滴落在碳薄片的面 Y，待機 1 秒鐘後，使經撥水加工過的碳薄片與裝置臺一起傾斜，將液滴開始滑落碳薄片表面時之裝置臺的傾斜角度設爲滑落角。

<撥水材熔點的測定>

【0106】在本發明中，撥水材的熔點係藉由示差掃描熱量測定來進行。裝置係使用 Seiko Instruments 股份有限公司(SII 公司)製 DSC6220，在氮中，以升溫速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，使從 30°C 變化至 400°C 的溫度，觀察此時的吸放熱峰，將在 150°C 以上之溫度下的吸熱峰設為撥水材的熔點。

<氟強度的測定>

【0107】碳薄片的氟強度係如下進行而求得。以下，使用圖 2 來進行說明。首先，將碳薄片(1)一表面暫定為面 X(2)，並將另一表面暫定為面 Y(3)之後，藉鋒利刀具隨機製作 50 個碳薄片(1)之垂直面方向剖面觀察用樣本。對前述 50 個碳薄片(1)的剖面，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)-能量分散型 X 射線分析(EDX)裝置，在碳薄片(1)的垂直面方向上進行線性掃描，求得氟強度(氟的信號強度)的分佈(11)。氟強度的測定係以加速電壓 7kV 、擴大倍率 300 倍、線寬 $20\mu\text{m}$ 的條件來進行。求得沿著從碳薄片(1)一表面朝向另一表面之碳薄片垂直面方向的直線所測定出之氟強度平均值(12)之 50% 的值(13)，在從離暫定之面 X(2)最近之具有 50% 平均氟強度之面(面 XX(5))至離暫定之面 Y(3)最近之具有 50% 平均氟強度的面(面 YY(6))為止的區間(10)中，針對將前述碳薄片(1)在垂直面方向上 3 等分所獲得之層，將包含面 XX(5)之層暫定為層 X(7)、將包含面 YY(6)之層暫定為層 Y(9)，並將被層 X(7)與層 Y(9)夾住之中央的層設為層 Z(8)。

【0108】算出前述 50 個碳薄片個別在層 X 中之氟強度的平均值，獲得 50 個「在層 X 中之氟強度的平均值」。將所獲得之 50 個「在層 X 中之氟強度的平均值」的平均值設為層 X 的平均氟強度。針對層 Y、層 Z，亦以同樣的方法算出平均氟強度。在暫定之層 X、層 Y 之中，將平均氟強度較大的層設為層 X、將較小的層設為層 Y，並將碳薄片層 X 側的表面設為面 X，將層 Y 側的表面設為面 Y。

【0109】再者，在因無法取得碳薄片單一個體等理由而無法求得在碳薄片中之平均氟強度的狀況時，可使用氣體擴散電極基材中的碳薄片，或者膜電極接合體中的碳薄片在垂直面方向上的剖面觀察用樣本，並藉由上述方法求得平均氟強度。特佳係使用氣體擴散電極基材中之碳薄片在厚度方向上的剖面觀察用樣本，並藉由上述方法而求得平均氟強度。

【0110】又，例如，即便是當撥水加工係格子狀的內側部分或點狀等而不連續性面狀進行時，就上述方法來說，依取隨機製作出的 50 個樣本的平均，而亦包含不連續的部分來進行平均化，而能夠求得平均氟強度。

【0111】就掃描式電子顯微鏡而言，使用日立製作所(股)製 S-3500N，而就能量分散型 X 射線分析裝置而言，使用堀場製作所(股)EX-370。

(實施例 1)

【0112】按照於上述<碳薄片的製作>、<撥水加工>及<氣體擴散電極基材的製作>中記載的方法，獲得使用有

於表 1 所示之層的平均氟強度按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小之多孔質碳薄片的氣體擴散電極基材。

【0113】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性的輸出電壓為 0.4V 以上，極為良好。將結果顯示於表 1。

(實施例 2)

【0114】以於表 1 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。

【0115】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性的輸出電壓為 0.4V 以上，極為良好。將結果顯示於表 1。

(實施例 3)

【0116】以於表 1 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。

【0117】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性的輸出電壓為 0.4V 以上，極為良好。將結果顯示於表 1。

(實施例 4)

【0118】以於表 1 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。此時，藉由從層 Y 除掉許多結著材，以使得層 X 與層 Y 平均氟強度的差相對於實施例 2 變大的方式來進行變更。

【0119】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性的輸出電壓為 0.4V 以上，極為良好。此被認為係由於層 X 的氟強度比層 Y 大，且排水性能變大的緣故。將結果顯示於表 1。

(實施例 5)

【0120】以於表 1 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。此時，將整體樹脂組成物附著量以使得相對於實施例 2 變大的方式來進行變更。

【0121】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓為 0.4V 以上，極為良好。將結果顯示於表 1。

(實施例 6)

【0122】以於表 1 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。此時，藉由一面增加整體樹脂組成物附著量，一面從層 Y 除掉許多結著材，以使得層 X 與層 Y 平均氟強度的差相對於實施例 5 變大的方式進行變更。

【0123】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓低於 0.4V 但有 0.35V 以上，係良好的結果。將結果顯示於表 1。

(實施例 7)

【0124】以於表 1 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。此時，藉著將於碳薄片的撥水加工所使用之撥水材的種類變更為四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)，而使得面 Y 的滑落角成為 40 度以下。

【0125】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓遠高於 0.4V，極為良好。將結果顯示於表 1。

【0126】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	實施例 7
碳薄片	厚度[μm]	220	150	100	150	150	150	150
	單位面積重量[g/m ²]	69	45	35	46	48	51	46
	於撥水加工所使用的樹脂	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	FEP
	平均氟強度的比(層 X/層 Y)	1.45	1.45	1.45	2.03	7.50	8.50	1.45
	平均氟強度的比(層 Z/層 Y)	0.40	0.40	0.40	0.60	0.75	0.85	0.40
	滑落角(面 Y 側)[度]	65	64	67	63	64	65	25
	撥水材的熔點(DSC 法)[度]	331	329	330	331	330	329	309
微孔層含有填料的塗液組成	碳粉末 A[質量份]	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	碳粉末 B[質量份]	-	-	-	-	-	-	-
	材料 C[質量份]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	材料 D[質量份]	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
	純化水[質量份]	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8
氣體擴散電極基材	單位面積重量[g/m ²]	83	59	49	60	63	65	60
	厚度[μm]	240	171	121	169	170	169	170
耐滲流性	輸出電壓[V]	0.40	0.43	0.44	0.45	0.41	0.35	0.46

(實施例 8)

【0127】以於表 2 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。

【0128】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓遠高於 0.4V，極為良好。將結果顯示於表 2。

(實施例 9)

【0129】將聚丙烯腈的長纖維在 200℃的溫度下進行 10 分鐘的耐焰化處理，藉由水流交絡(hydroentanglement)處理製作不織布，並進行輥壓製(roll press)。接著，藉由導入至 2000℃之溫度的加熱爐，並進行碳化處理，獲得由厚度 150 μ m 之不織布的碳纖維燒成體所構成的碳薄片。

接著，以使得固體成分的質量比成為 1：1 的方式，來混合於上述<撥水加工>所使用之 PTFE 樹脂與於<氣體擴散電極基材的製作>所使用之碳粉末 A 作為屬於結著材的撥水材，製作撥水材的水分散液(撥水材的水分散液的濃度係調整為使得在乾燥後相對於碳薄片 95 質量份，撥水材被賦予 5 質量份)。接著，將由不織布的碳纖維燒成體所構成的碳薄片浸漬於充滿鋁槽之撥水材的水分散液中，並夾在已空開一定縫隙並水平配置好之 2 根輥(2 根中的一輥為具有刮刀片的平滑金屬輥，另一輥為帶有凹凸的凹版輥)中來絞擠，使得碳薄片一表面與另一表面的撥水材附著量有所差異。其後，在 380℃的溫度下加熱 10 分鐘，進行乾燥。如此進行，製作表 2 所示之層

的平均氟強度按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小之經撥水加工過的碳薄片。

【0130】接著，按照於上述<氣體擴散電極基材的製作>中記載之方法，以表 2 所示之構成，獲得氣體擴散電極基材。

【0131】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓遠高於 0.4V，極為良好。將結果顯示於表 2。

(實施例 10)

【0132】以於表 2 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。此時，藉由從層 Y 少量除掉結著材，以使得層 X 與層 Y 平均氟強度的差相對於實施例 2 變小的方式來進行變更。

【0133】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性的輸出電壓低於 0.4V 但有 0.35V 以上，係良好的結果。將結果顯示於表 2。

(比較例 1)

【0134】在上述<碳薄片的製作>所記載的方法中，除了在從碳纖維抄紙體將樹脂組成物的含浸液夾於 2 根輥來絞擠的步驟中，使用 2 根相同形狀的金屬輥以外，係以表 2 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。藉此，藉由兩面上均附著接近的結著材量，而層 X 與層 Y 的平均氟強度成為相同值。

【0135】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓低於 0.35V，為不充分的性能。將結果顯示於表 2。

(比較例 2)

【0136】在上述<碳薄片的製作>所記載的方法中，除了在使樹脂組成物含浸於碳纖維抄紙體之際，從一表面側藉由凹板塗布使樹脂組成物附著以外，係以於表 2 所示之構成，與實施例 1 同樣地進行，獲得碳薄片及氣體擴散電極基材。

【0137】評價該氣體擴散電極基材之發電性能的結果，耐溢流性之輸出電壓低於 0.35V，係不充分的性能。將結果顯示於表 2。

【0138】表 2

		實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 1	比較例 2
碳薄片	厚度[μm]	150	150	150	150	150
	單位面積重量[g/m ²]	46	46	45	47	47
	於撥水加工所使用的樹脂	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	平均氟強度的比(層 X/層 Y)	1.45	1.45	1.35	1.00	2.60
	平均氟強度的比(層 Z/層 Y)	0.40	0.85	0.20	0.66	1.40
	滑落角(面 Y 側)[度]	64	65	64	63	68
	撥水材的熔點(DSC 法)[度]	329	331	329	328	330
	碳粉末 A[質量份]	3.5	7.0	7.0	7.0	7.0
	碳粉末 B[質量份]	3.5	-	-	-	-
	材料 C[質量份]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
微孔層用含有填料的塗液組成	材料 D[質量份]	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
	純化水[質量份]	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8
	單位面積重量[g/m ²]	60	60	59	61	61
	厚度[μm]	172	170	169	171	169
氣體擴散電極基材						
耐滲流性	輸出電壓[V]	0.46	0.42	0.35	0.31	0.33

【符號說明】

【0139】

- 1 碳薄片
- 2 面 X
- 3 面 Y
- 4 低於 50%平均氟強度的層
- 5 面 XX
- 6 面 YY
- 7 層 X
- 8 層 Z
- 9 層 Y
- 10 區間
- 11 氟強度的分佈
- 12 氟強度平均值
- 13 氟強度平均值之 50%的值

申請專利範圍

- 1.一種碳薄片，其特徵在於，其係包含碳纖維及結著材的多孔質碳薄片，

在從離一表面最近之具有 50%平均氟強度的面至離另一表面最近之具有 50%平均氟強度的面為止的區間中，針對將前述區間在前述碳薄片的垂直面方向上 3 等分所獲得之層，在離一表面近的層與離另一表面近的層之中，當將層的平均氟強度較大的層設為層 X、將較小的層設為層 Y、將層 X 與層 Y 之間的層設為層 Z 時，層的平均氟強度係按層 X、層 Y、層 Z 的順序變小。

- 2.如請求項 1 之碳薄片，其中在將層 Y 的平均氟強度設為 1 時，層 X 的平均氟強度為 1.30~9.00。
- 3.如請求項 1 或 2 之碳薄片，其中在將層 Y 的平均氟強度設為 1 時，層 Z 的平均氟強度為 0.10~0.90。
- 4.如請求項 1~3 中任一項之碳薄片，其中在將離層 Y 最近之表面設為面 Y 時，

在面 Y 中之水的滑落角為 40 度以下。

- 5.如請求項 1~4 中任一項之碳薄片，其中碳薄片包含撥水材，

前述撥水材的熔點為 200~320℃ 的範圍內。

- 6.如請求項 5 之碳薄片，其中前述撥水材係包含四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)及/或四氟乙烯-全氟烷基乙氧基醚共聚物(PFA)。

7. 如請求項 1~6 中任一項之碳薄片，其厚度為 50~230 μm 。
8. 一種氣體擴散電極基材，其在將離層 X 最近之表面設為面 X 時，於如請求項 1~7 中任一項之碳薄片的面 X 側具有微孔層。
9. 如請求項 8 之氣體擴散電極基材，其中前述微孔層包含碳粉末，前述碳粉末包含縱橫比 30~5000 的線狀碳。
10. 一種燃料電池，其係包含如請求項 8 或 9 之氣體擴散電極基材。

圖式

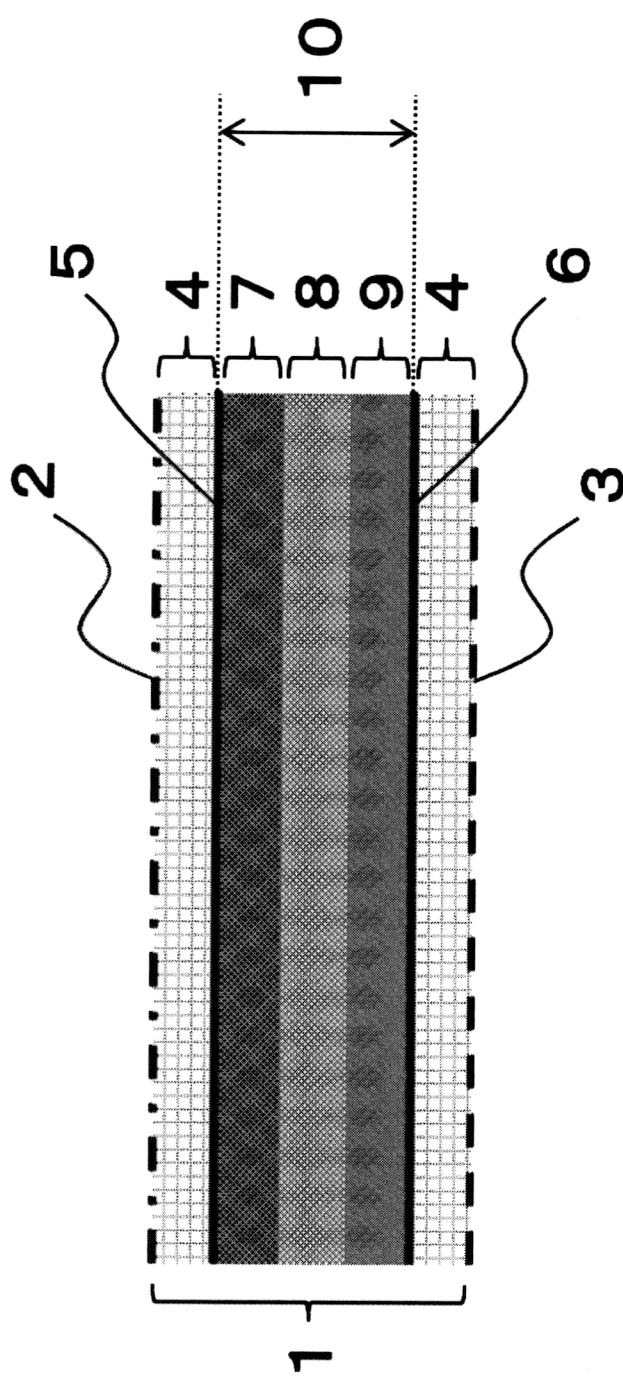


圖 1

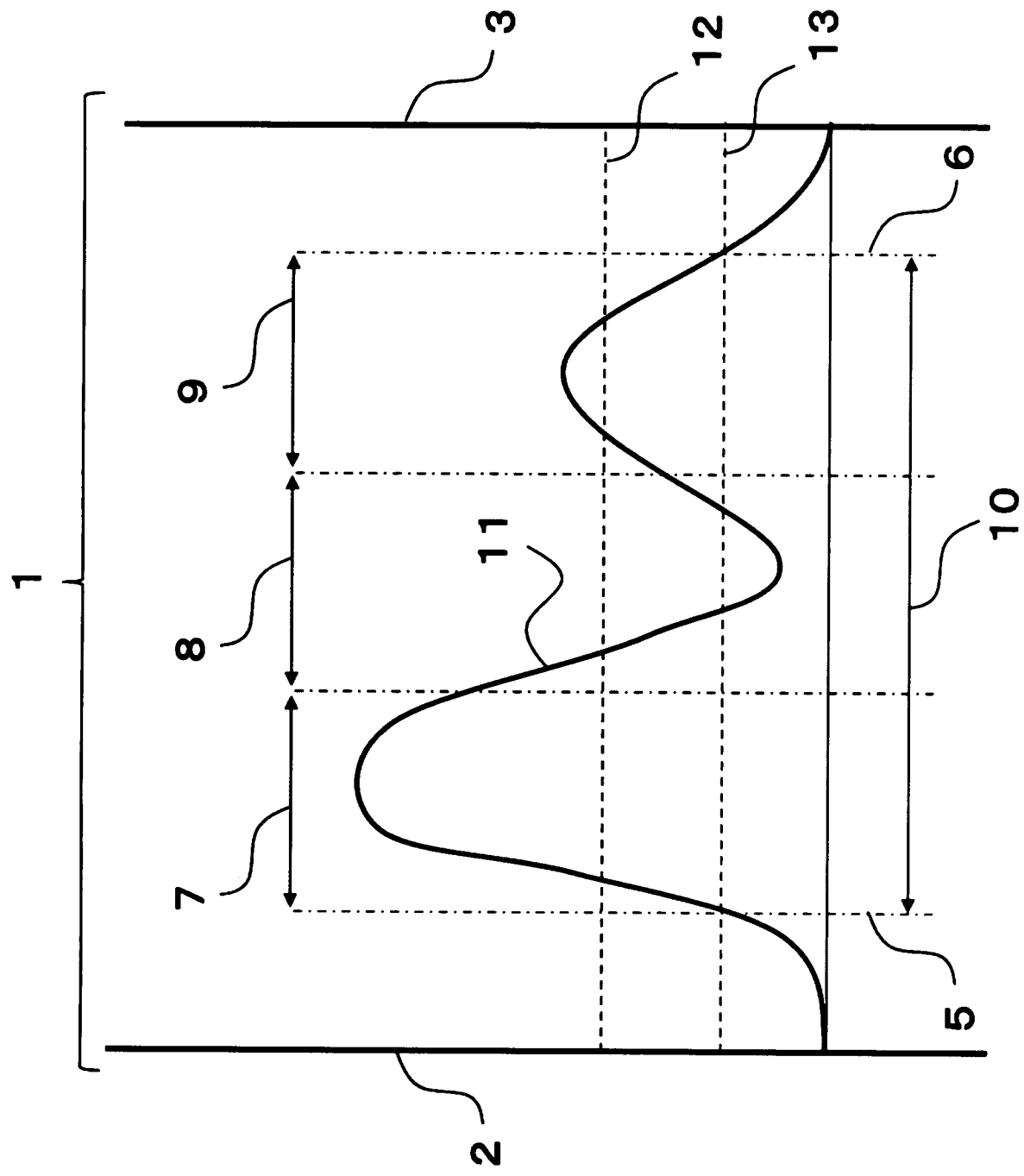


圖 2