



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105229833 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201480026414. X

(72) 发明人 隅冈和宏

(22) 申请日 2014. 05. 02

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

2013-100109 2013. 05. 10 JP

2013-233850 2013. 11. 12 JP

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 10

H01M 4/88(2006. 01)

H01M 4/86(2006. 01)

H01M 4/96(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/062158 2014. 05. 02

H01M 8/10(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/181771 JA 2014. 11. 13

(71) 申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京都

权利要求书2页 说明书32页

(54) 发明名称

多孔电极基材、其制造方法以及固体高分子型燃料电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供制造成本低、具有充分的导电性和气体扩散性、多孔电极基材的结构变化小且显示良好的发电性能的多孔电极基材及其制造方法。此外，其它目的在于提供含有该多孔电极基材的膜—电极接合体和固体高分子型燃料电池。本发明涉及一种多孔电极基材的制造方法、利用该制造方法制造的多孔电极基材以及使用其的固体高分子型燃料电池，其中，该多孔电极基材的制造方法具有如下工序：工序(1)，在前体片的单面或两面的表面上涂布含有碳粉(C)和氟系树脂的分散液，从而使含有上述碳粉(C)的上述氟系树脂偏在于上述前体片的单面或两面的表层附近制成氟系树脂偏在前体片，上述前体片是使碳短纤维(A1)在平面方向分散而成的，上述平面方向是各纤维的纤维方向分别在几乎同一平面上的平面方向；和工序(2)，在上述工序(1)之后，将上述氟系树脂偏在前体片在150℃以上且低于400℃的温度进行热处理。

1. 一种多孔电极基材的制造方法,具有如下工序:

工序 1,在前体片的单面或两面的表面上涂布含有碳粉 C 和氟系树脂的分散液,从而使含有所述碳粉 C 的所述氟系树脂偏在于所述前体片的单面或两面的表层附近来制成氟系树脂偏在前体片,所述前体片是使碳短纤维 A1 在平面方向分散而成的,所述平面方向是各纤维的纤维方向分别在几乎同一平面上的平面方向;和

工序 2,在所述工序 1 之后,将氟系树脂偏在前体片在 150℃ 以上且低于 400℃ 的温度进行热处理。

2. 根据权利要求 1 所述的多孔电极基材的制造方法,其中,所述含有碳粉 C 和氟系树脂的分散液是固体成分浓度为 2%~20% 的所述分散液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的多孔电极基材的制造方法,其中,含有所述碳粉 C 和所述氟系树脂的所述分散液的粘度为 1000cP~10000cP。

4. 根据权利要求 1~3 中任 1 项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 2 中,从所述前体片的一个表面上涂布含有碳粉 C 和氟系树脂的分散液而使所述碳粉 C 和所述氟系树脂浸渗于所述前体片的所述表面的几乎整面,由此在所述单面的表层附近形成由碳粉 C 和氟系树脂构成的饼层,使碳粉 C 和氟系树脂偏在于单面的表层附近。

5. 根据权利要求 1~4 中任 1 项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 1 之前还具有工序 3,即,将碳短纤维 A1 和氧化纤维前体纤维 b1 以各纤维的纤维方向成为所述平面方向的方式分散而制造前体片 X-1。

6. 根据权利要求 5 所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 3 与所述工序 1 之间还具有工序 4,即,在所述前体片 X-1 上层叠前体片 X-2 并进行一体化而制造前体片 X-3,所述前体片 X-2 分散有碳短纤维 A2 和氧化纤维前体纤维 b2。

7. 根据权利要求 5 所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 3 与所述工序 1 之间还具有工序 5,即,对所述前体片 X-1 进行缠结处理而在所述前体片 X-1 内形成三维缠结结构。

8. 根据权利要求 6 所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 4 与所述工序 1 之间具有工序 5,即,将所述前体片 X-3 进行缠结处理而形成三维缠结结构。

9. 根据权利要求 1~7 中任 1 项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 1 之前还具有工序 6,即,将所述前体片在低于 200℃ 的温度进行加热加压成型。

10. 根据权利要求 1~9 中任 1 项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在所述工序 1 中,将所述碳粉 C 和所述氟系树脂涂布多次。

11. 一种多孔电极基材,是用权利要求 1~10 中任 1 项所述的多孔电极基材的制造方法制造的。

12. 一种多孔电极基材,具有碳短纤维彼此被含有碳粉 C 的氟系树脂接合的结构,在所述结构中含有碳粉 C 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面或两面的表层附近。

13. 一种多孔电极基材,具有碳短纤维彼此被氧化纤维粘结且所述碳短纤维与氧化纤维被含有碳粉 C 的氟系树脂接合的结构,在所述结构中含有碳粉 C 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面或两面的表层附近。

14. 一种多孔电极基材,由层 A 和层 B 构成,所述层 A 实质上仅由含有碳粉 C 的氟系树脂构成,所述层 B 实质上是碳短纤维被含有碳粉 C 的氟系树脂接合而成的,

所述层 B 在单面或两面设有层 A,

所述层 B 中的含有碳粉 C 的氟系树脂的由下述式 I 表示的占有率为 20%~80%,且所述层 B 的厚度方向的含有碳粉 C 的氟系树脂的由下述式 II 表示的占有率变化为 $\pm 3\% \sim \pm 15\%$,

层 B 中的含有碳粉 C 的氟系树脂的占有率:含有碳粉 C 的氟系树脂在层 B 中所占的体积/(层 B 的体积-层 B 中的空间所占的体积)···I

占有率变化:(分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉 C 的氟系树脂的占有率)-(邻接的分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉 C 的氟系树脂的占有率)···II。

15. 一种固体高分子型燃料电池,使用了权利要求 11~14 中任 1 项所述的多孔电极基材。

多孔电极基材、其制造方法以及固体高分子型燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于燃料电池的多孔电极基材、其制造方法、含有该多孔电极基材的膜-电极接合体以及固体高分子型燃料电池。

[0002] 本申请基于 2013 年 5 月 10 日在日本申请的特愿 2013 - 100109 号和 2013 年 11 月 12 日在日本申请的特愿 2013 - 233850 要求优先权,并在此引用其内容。

背景技术

[0003] 以往,为了提高机械强度,设置于燃料电池的气体扩散电极基材是由纸状的碳/碳复合体构成的多孔电极基材,所述碳/碳复合体是在抄造碳短纤维后,用热固性树脂使其粘结,将其在高温下煅烧使有机高分子碳化而成的(参照专利文献 1)。

[0004] 另外,出于降低成本的目的,提出了在抄造氧化短纤维后,将其在高温下煅烧而使氧化短纤维碳化而成的多孔电极基材,但由于在煅烧时氧化短纤维收缩,所以电极基材的尺寸稳定性和表面精度有问题。另外,出于进一步降低成本的目的,提出了在由碳短纤维和粘结剂构成的片材涂覆由碳粉和氟系树脂构成的浆料,从而省略了碳化工序的多孔电极基材,但该多孔电极基材难以在保持充分的多孔性的同时呈现导电性。

[0005] 专利文献 1 中公开了一种燃料电池用多孔碳电极基材,其特征在于,厚度为 0.05 ~ 0.5mm,堆积密度为 0.3 ~ 0.8g/cm³,且在形变速度 10mm/min、支点间距离 2cm 和试验片宽度 1cm 的条件下的 3 点弯曲试验中,弯曲强度为 10MPa 以上且弯曲时的挠曲为 1.5mm 以上。专利文献 2 中公开了一种碳纤维片,其厚度为 0.15 ~ 1.0mm,堆积密度为 0.15 ~ 0.45g/cm³,碳纤维含有率为 95 质量%以上,压缩变形率为 10 ~ 35%,电阻值为 6mΩ 以下,质量风格度(風合度)为 5 ~ 70g。专利文献 3 中记载了一种燃料电池用气体扩散层,包含含有多个碳纤维而成的垫片和编入该碳纤维垫片的多个腈纶浆粕(acrylic pulp)纤维,该腈纶浆粕纤维在编入碳纤维垫片后被固化、碳化。

[0006] 专利文献 4 中记载了一种气体扩散基材,其具备碳纤维的无纺布网状组织、配置于上述无纺布网状组织内的石墨粒子和疏水性聚合物的混合物,其中,上述碳纤维被石墨化,但上述无纺布网状组织没有被实施石墨化处理,上述石墨粒子的至少 90% 的最长尺寸低于 100 μm。专利文献 5 中记载了一种使燃料电池的发电反应中使用的反应流体扩散的燃料电池用扩散层,其特征在于,具备以第 1 导电纤维和第 2 导电纤维为基材的导电纤维集体,上述第 1 导电纤维的线性比上述第 2 导电纤维高,上述第 2 导电纤维的卷曲性比上述第 1 导电纤维高。

[0007] 但是,专利文献 1 中公开的多孔碳电极基材虽机械强度和表面平滑性高,具有充分的气体透气度和导电性,但存在制造成本高的问题。专利文献 2 中公开的碳纤维片的制法虽能够降低成本,但存在煅烧时的收缩大,得到的多孔电极基材的厚度不均大,片材的起伏大这样的问题。专利文献 3 中公开的多孔电极基材虽能够降低成本,但存在片材化时的碳纤维和腈纶浆粕的缠绕少,操作困难这样的问题。另外,由于腈纶浆粕与纤维状材料相比几乎没有聚合物的分子取向,所以碳化时的碳化率低,为了提高操作性,必须添加大量的腈

纶浆粕。专利文献 4 和 5 中公开的多孔电极基材由碳短纤维、碳粉和氟系树脂形成,虽因省略在高温下煅烧的碳化工序而能够降低成本,但为了提高厚度方向的导电性需要增多碳粉和氟系树脂量,存在难以兼得导电性和气体扩散性的问题。

[0008] 此外,燃料电池单元中几乎不直接使用多孔电极基材,通常是在实施过使用氟树脂的防水处理、由碳粒子构成的表面致密化(MPL:Micro Porous Layer)处理的基础上,搭载于电池单元。也就是说,从燃料电池整体来看,与降低多孔电极基材的固有电阻相比,降低与邻接部件的接触电阻是更重要的,目前为止从未以这样的观点提出过多孔电极基材。

[0009] 另外由于 MPL 与多孔电极基材的层间结构变化大,所以在该 2 层的界面阻碍导电性和气体扩散性,另外,阻碍发电时生成水的排水性,有时发电性能大大降低。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1: 国际公开第 2002/042534 号小册子

[0013] 专利文献 2: 国际公开第 2001/056103 号小册子

[0014] 专利文献 3: 日本特开 2007 — 273466 号公报

[0015] 专利文献 4: 日本特表 2008 — 503043 号公报

[0016] 专利文献 5: 日本特开 2009 — 87614 号公报

发明内容

[0017] 本发明是鉴于上述的点而进行的,其目的在于提供制造成本低、具有充分的导电性和气体扩散性、多孔电极基材的结构变化小且显示良好的发电性能的多孔电极基材及其制造方法。此外,其它的目的在于提供含有该多孔电极基材的膜—电极接合体 and 固体高分子型燃料电池。

[0018] 本发明人等发现通过以下发明的实施方式能够解决上述课题。

[0019] < 1 > 一种多孔电极基材的制造方法,具有如下工序:工序(1),在前体片的单面或两面的表面上涂布含有碳粉(C)和氟系树脂的分散液,从而使含有上述碳粉(C)的上述氟系树脂偏在于上述前体片的单面或两面的表层附近来制成氟系树脂偏在前体片,所述前体片是使碳短纤维(A1)在平面方向分散而成的,上述平面方向是各纤维的纤维方向分别在几乎同一平面上的平面方向;和工序(2),在上述工序(1)之后,将上述氟系树脂偏在前体片在 150℃ 以上且低于 400℃ 的温度进行热处理。

[0020] < 2 > 根据< 1 >所述的多孔电极基材的制造方法,其中,上述含有碳粉(C)和氟系树脂的分散液是固体成分浓度为 2% ~ 20% 的上述分散液。

[0021] < 3 > 根据< 1 >或< 2 >所述的多孔电极基材的制造方法,其中,含有上述碳粉(C)和上述氟系树脂的上述分散液的粘度为 1000cP ~ 10000cP。

[0022] < 4 > 根据< 1 > ~ < 3 > 中任一项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上述工序(2)中,从上述前体片的一个表面上涂布含有碳粉(C)和氟系树脂的分散液而使上述碳粉(C)和上述氟系树脂浸渗于上述前体片的上述表面的几乎整面,由此在上述单面的表层附近形成由碳粉(C)和氟系树脂构成的饼层,使碳粉(C)和氟系树脂偏在于单面的表层附近。

[0023] < 5 > 根据< 1 > ~ < 4 > 中任一项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上

述工序(1)之前还具有工序(3),即,将碳短纤维(A1)和氧化纤维前体纤维(b1)以各纤维的纤维方向成为上述平面方向的方式分散而制造前体片X-1。

[0024] <6>根据<5>所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上述工序(3)与上述工序(1)之间还具有工序(4),即,在上述前体片X-1上层叠前体片X-2并进行一体化而制造前体片X-3,上述前体片X-2分散有碳短纤维(A2)和氧化纤维前体纤维(b2)。

[0025] <7>根据<5>所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上述工序(3)与上述工序(1)之间还具有工序(5),即,对上述前体片X-1进行缠结处理而在上述前体片X-1内形成三维缠结结构。

[0026] <8>根据<6>所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上述工序(4)与上述工序(1)之间还具有工序(5),即,将上述前体片X-3进行缠结处理而形成三维缠结结构。

[0027] <9>根据<1>~<7>中任一项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上述工序(1)之前还具有工序(6),即,将上述前体片在低于200℃的温度进行加热加压成型。

[0028] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的多孔电极基材的制造方法,其中,在上述工序(1)中,将上述碳粉(C)和上述氟系树脂涂布多次。

[0029] <11>一种多孔电极基材,是用上述<1>~<10>中任一项所述的多孔电极基材的制造方法制造的。

[0030] <12>一种多孔电极基材,具有碳短纤维彼此被含有碳粉(C)的氟系树脂接合的结构,在上述结构中含有碳粉(C)的氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面或两面的表层附近。

[0031] <13>一种多孔电极基材,具有碳短纤维彼此被氧化纤维粘结且上述碳短纤维和氧化纤维被含有碳粉(C)的氟系树脂接合的结构,在上述结构中含有碳粉(C)的氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面或两面的表层附近。

[0032] <14>一种多孔电极基材,由层A和层B构成,上述层A实质上仅由含有碳粉(C)的氟系树脂构成,上述层B实质上是碳短纤维被含有碳粉(C)的氟系树脂接合而成的,上述层B在单面或两面设有上述层A,上述层B中的含有碳粉(C)的氟系树脂的由下述式(I)表示的占有率为20%~80%,且上述层B的厚度方向的含有碳粉(C)的氟系树脂的由下述式(II)表示的占有率变化为 $\pm 3\% \sim \pm 15\%$ 。

[0033] 层B中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率:含有碳粉(C)的氟系树脂在层B中所占的体积/(层B的体积-层B中的空间所占的体积)···(I)

[0034] 占有率变化:(分割成20 μm 厚度的层B中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率)-(邻接的分割成20 μm 厚度的层B中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率)···(II)

[0035] <15>一种固体高分子型燃料电池,使用了<11>~<14>中任一项所述的多孔电极基材。

[0036] <16>一种膜-电极接合体,使用了上述<11>~<14>中任一项所述的多孔电极基材。

[0037] <17>一种固体高分子型燃料电池,使用了上述<16>所述的膜-电极接合体。

[0038] 根据本发明,能够提供制造成本低、具有充分的导电性和气体扩散性、多孔电极基材的结构变化小且显示良好的发电性能的多孔电极基材及其制造方法。此外,能够提供含有该多孔电极基材的膜-电极接合体和固体高分子型燃料电池。

具体实施方式

[0039] <多孔电极基材>

[0040] 本发明的一个实施方式的多孔电极基材具体而言可举出下述 [1] ~ [3] 的多孔电极基材。

[0041] [1] 一种多孔电极基材,是具有碳短纤维彼此被含有碳粉 (C) 的氟系树脂接合的结构的多孔电极基材,在上述结构中含有碳粉 (C) 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面或两面的表层附近

[0042] [2] 一种多孔电极基材,是具有碳短纤维彼此被氧化纤维粘结且上述碳短纤维和氧化纤维被含有碳粉 (C) 的氟系树脂接合的结构的多孔电极基材,在上述结构中含有碳粉 (C) 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面或两面的表层附近。

[0043] [3] 一种多孔电极基材,是由层 A 和层 B 构成的多孔电极基材,上述层 A 实质上仅由含有碳粉 (C) 的氟系树脂构成,上述层 B 实质上是碳短纤维被含有碳粉 (C) 的氟系树脂接合而成的,上述层 B 在单面或两面设有层 A,上述层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的由下述式 (I) 表示的占有率为 20% ~ 80%,且层 B 的厚度方向的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的由下述式 (II) 表示的占有率变化为 $\pm 3\% \sim \pm 15\%$ 。

[0044] 层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率:含有碳粉 (C) 的氟系树脂在层 B 中所占的体积 / (层 B 的体积 - 层 B 中的空间所占的体积) $\cdots$ (I)

[0045] 占有率变化: (分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率) - (邻接的分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率) $\cdots$ (II)

[0046] 在该结构体中形成碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面的表层附近的部分结构。

[0047] 本实施方式中“碳粉 (C) 和氟系树脂偏在 (不均匀地存在) 于多孔电极基材的单面的表层附近”是指与在多孔电极基材内部 (内层) 所存在的碳粉 (C) 和氟系树脂相比,在多孔电极基材的单面的表面或者表面和表面附近所存在的碳粉 (C) 和氟系树脂较多。具体而言,是指 (i) 观察多孔电极基材的截面时,表面附近的空隙的占有率相对低,难以辨别一根根纤维,与此相对,远离表面的内层的空隙的占有率相对高,容易辨别一根根纤维的状态。另外,从多孔电极基材的表面观察时,优选 (ii) 多孔电极基材的表面几乎被碳粉 (C) 和氟系树脂覆盖而成为如下状态,即观察表面时对纤维及空隙除最表层所存在的以外难以看到。更具体而言,上述偏在的状态由下述的从多孔电极基材的截面观察照片判断的空隙的占有率定义。

[0048] 上述 (i) 的“表面附近的空隙的占有率相对低,难以辨别一根根纤维,与此相对,内层的空隙的占有率相对高,容易辨别一根根纤维的状态”可以从多孔电极基材的截面观察照片判断。如果将多孔电极基材的距最表层深度为 30 μm 的区域设为 X,另外在多孔电极基材中心部的厚度方向中设定 50 μm 的区域 Y,则区域 X 的空隙的占有率优选低于 30%,且区域 Y 的空隙的占有率优选为 30 ~ 90%,更优选为 50 ~ 80%。此外,上述的“空隙的占有率”是利用后面叙述的计算方法算出的值。

[0049] 进行多孔电极基材的截面观察或者表面的观察时,如下进行。对于多孔电极基材的截面切出,如果是通常的机械研磨则容易产生研磨伤痕、材料接合界面的松弛,所以优选

使用基于离子蚀刻法的截面离子抛光仪 (CP)、聚焦离子束装置 (FIB)。对于多孔电极基材的截面或者表面的观察,只要是能够容易辨别纤维、粒子的方法,就没有特别限定,优选使用景深度深的扫描式电子显微镜。截面的观察倍率优选为至少在厚度方向覆盖整体(从一个表层到另一个表层容纳在一张照片中)且能够辨别纤维和空隙的倍率。具体为 200 倍~500 倍左右。另外,观察照片中的空隙率的计算优选使用能够通过灰阶图像的二值化将空隙部和空隙部以外划分而计算各部面积的图像解析软件。

[0050] 上述 (ii) 的“对纤维及空隙除最表层所存在的以外难以看到的状态”是指在多孔电极基材的表面观察照片中,碳粉 (C) 和氟系树脂的占有面积比最表层以外的纤维、空隙的占有面积大。此时,可以部分看到最表层以外的纤维、空隙。如果进行数值化,则表面观察照片中的碳粉 (C) 和氟系树脂的占有面积优选为整体的 50% 以上,更优选为 70% 以上,特别优选为 90% 以上。

[0051] 碳短纤维 (A) 彼此在前体片内可以被后面叙述的树脂碳化物接合也可以不被接合。

[0052] 另外,碳短纤维 (A) 彼此即使进行热处理也不会接合,但是在后面叙述的工序 (2) 中将前体片在 150℃ 以上且低于 400℃ 的温度进行热处理时,前体片中的氟系树脂在 150℃ 以上且低于 400℃ 的温度被热处理时作为粘结剂发挥作用,而形成碳短纤维 (A) 彼此被碳粉 (C) 和氟系树脂接合的结构(部分结构)。

[0053] 此外,在后面叙述的工序 (3) 或者 (4) 中使用氧化纤维前体纤维 (b) 时,工序 (2) 中,前体片中的氧化纤维前体纤维 (b) 部分熔解而发挥粘接成分的作用,形成碳短纤维 (A) 彼此介由氧化纤维 (B) 接合的部分结构。该状态下,碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 粘结。这里粘结是指纤维彼此邻接、粘着而各个纤维不易移动,纤维所形成的结构体实质上保持形状的状态。

[0054] 此外,碳短纤维 (A) 与氧化纤维 (B) 在后面叙述的工序 (1) 中因氧化纤维前体纤维 (b) 自身的融合而被接合,通常还会进一步被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。碳短纤维 (A) 与氧化纤维 (B) 接合的部分也被“碳粉 (C) 和氟系树脂”接合,从而该部分的电阻下降,并且强度也增加。

[0055] 另外,在工序 (3) 或者 (4) 中使用氧化纤维前体纤维 (b) 时,工序 (1) 中在“碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体纤维 (b) 之间”夹有“碳粉 (C) 和氟系树脂”时,有时形成“碳短纤维 (A) 与氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合的部分结构”。

[0056] 此外,前体片中,氧化纤维前体纤维 (b) 彼此相接时,工序 (2) 中形成“氧化纤维 (B)”彼此接合的部分结构。有时该接合部分进一步被“碳粉 (C) 和氟系树脂”接合。

[0057] 另外,工序 (1) 中,在氧化纤维前体纤维 (b) 彼此之间夹有“碳粉 (C) 和氟系树脂”时,形成“氧化纤维 (B)”彼此被“碳粉 (C) 和氟系树脂”接合的部分结构。

[0058] 多孔电极基材的形状可以在燃料电池的领域中根据需要从公知的形状选择,例如,可以采用片状、漩涡状等形状。

[0059] 从气体透气度和操作性的观点考虑,片状的多孔电极基材的单位面积重量优选为 $15\text{g}/\text{m}^2 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 。另外,从气体透气度和导电性的观点考虑,片状的多孔电极基材的通过上述的截面观察可测定的空隙率优选为 50%~90%。此外,从气体透气度、导电性和操作性的观点考虑,片状的多孔电极基材的厚度优选为 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 。另外,片状的多孔电极

基材的起伏优选低于 5mm。

[0060] 另外,从呈现燃料电池内部的气体扩散性的观点以及使碳粉(C)和氟系树脂偏在于多孔电极基材的单面的表层附近从而呈现 MPL 同等的发电性能的观点考虑,多孔电极基材的气体透气度优选为 $10\text{ml/hr/cm}^2/\text{mmAq} \sim 3000\text{ml/hr/cm}^2/\text{mmAq}$ 。

[0061] 另外,从减少燃料电池内部的电阻损失的观点考虑,多孔电极基材的厚度方向的电阻(贯通方向电阻)优选为 $50\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。此外单位厚度方向的电阻(贯通方向电阻率)优选为 $150\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{mm}$ 以下。应予说明,多孔电极基材的气体透气度和贯通方向电阻的测定方法在后面叙述。

[0062] <三维缠结结构体>

[0063] 本实施方式中,多孔电极基材形成三维缠结结构。形成三维缠结结构(为三维缠结结构体)是指构成结构体的碳短纤维与氧化纤维(B)相互缠绕,碳短纤维和氧化纤维(B)在多孔电极基材的厚度方向也取向的结构。更具体而言,形成三维缠结结构是指如上所述利用截面观察照片以倍率 200 ~ 500 倍(例如 300 倍)观察多孔电极基材的截面时,可观察到的纤维相互交叉的状态,测定的碳短纤维与水平面之间的角度的平均值为 3° 以上或者测定的氧化纤维(B)与水平面(片表面)之间的角度的最大值为 10° 以上的状态。应予说明,确定角度的平均值和最大值时的测定点数例如可以设为 50 点。直截地说明相互交叉,是指纤维为相互接触,其中纤维方向所呈的角度中锐角侧为 10° 以上的角度。三维缠结结构可以通过后面叙述的缠结处理使构成结构体的碳短纤维与氧化纤维前体纤维相互缠绕而成型。

[0064] 本实施方式的多孔电极基材可以用作固体高分子型燃料电池中使用的固体高分子型燃料电池用多孔电极基材。应予说明,从操作性、导电性的观点考虑,优选具有如下结构:多孔电极基材中的碳短纤维彼此被氧化纤维(B)接合、碳短纤维彼此被碳粉(C)和氟系树脂接合、碳短纤维与氧化纤维(B)的接合部进一步被“碳粉(C)和氟系树脂”接合的结构。另外,更优选具有碳短纤维和氧化纤维(B)在厚度方向也相互缠绕的结构的多孔电极基材。

[0065] <碳短纤维(A)>

[0066] 本实施方式的多孔电极基材中使用的碳短纤维是将碳纤维在 1mm ~ 20cm 的范围切割成特定长度的短纤维。作为这样的碳短纤维的构成材料,可举出聚丙烯腈系碳纤维(以下称为“PAN 系碳纤维”)、沥青系碳纤维、人造丝系碳纤维等碳纤维,作为碳短纤维,可举出将这些碳纤维切割成适当的长度而成的碳短纤维。从多孔电极基材的机械强度的观点考虑,碳短纤维的构成材料优选为 PAN 系碳纤维。碳短纤维(A)(例如,后面叙述的碳短纤维(A1)和碳短纤维(A2)等。以下的说明中也是同样的)可以使用一种碳短纤维,也可以使用不同的多种碳短纤维。

[0067] 从分散性的观点考虑,碳短纤维的平均纤维长度优选为 2 ~ 12mm 左右。从碳短纤维的生产成本和分散性的方面考虑,碳短纤维的平均纤维直径优选为 $3 \sim 9\mu\text{m}$,从多孔电极基材的平滑性的方面考虑,更优选为 $4 \sim 8\mu\text{m}$ 。碳短纤维(A)的平均纤维长度和平均纤维直径可以使用一种碳短纤维,也可以使用不同的多种碳短纤维。

[0068] 多孔电极基材中的碳短纤维的含有率相对于碳短纤维和氧化纤维(B)的合计的整体质量,优选为 40 ~ 90 质量%。为了保持多孔电极基材的机械强度充分且形成充分的

贯通方向电阻,碳短纤维的含有率相对于碳短纤维和氧化纤维 (B) 的合计更优选为 50 ~ 90 质量%。

[0069] <氧化纤维 (B)>

[0070] 本实施方式的多孔电极基材所含的氧化纤维 (B) 是将碳短纤维 (A) 彼此接合的纤维。氧化纤维 (B) 在将碳短纤维 (A) 接合的部位以呈屈曲状或弯曲状的状态存在,彼此间可以形成纤维结构,也可以形成三维的网络结构。从操作性、导电性的观点考虑,优选氧化纤维 (B) 形成在厚度方向相互缠绕的网络结构。

[0071] 多孔电极基材中的氧化纤维 (B) 的含有率相对于碳短纤维和氧化纤维 (B) 的合计的整体质量,优选为 10 ~ 60 质量%。为了保持多孔电极基材的机械强度充分且形成充分的贯通方向电阻,氧化纤维 (B) 的含有率相对于碳短纤维和氧化纤维 (B) 的合计的整体质量,更优选为 10 ~ 50 质量%。

[0072] 如后面叙述的制造方法所示,氧化纤维 (B) 是通过利用热处理将氧化纤维前体纤维 (b) 进行氧化处理而得到的。因此,氧化纤维 (B) 是来自氧化纤维前体纤维 (b) 的氧化纤维,例如如下所述是将聚合物氧化而成的氧化纤维等。

[0073] 从导电性、生产率的观点考虑,也优选氧化纤维 (B) 含有后面叙述的导电性粒子。该导电性粒子是来源于各氧化纤维前体纤维 (b) 所含有的导电性粒子,从导电性的观点考虑,氧化纤维 (B) 中的导电性粒子的含量相对于氧化纤维 (B) 的整体质量优选为 10 质量%以上,从生产率的观点考虑优选为 90 质量%以下。

[0074] 应予说明,对于氧化纤维前体纤维 (b) 在后面叙述。另外,对于本实施方式中可使用的导电性粒子、碳粉 (C),也在后面叙述。

[0075] 氧化纤维 (B) 是将后面叙述的氧化纤维前体纤维 (b) 进行氧化处理而得的纤维,由将可用于氧化纤维前体纤维 (b) 的聚合物进行氧化处理而得的聚合物构成。作为这样的聚合物,如下所述,可举出丙烯酸系聚合物、纤维素系聚合物、酚系聚合物的氧化处理聚合物。

[0076] <氧化纤维前体纤维 (b)>

[0077] 作为氧化纤维前体纤维 (b),可以使用氧化纤维前体短纤维 (b-1) 和原纤状氧化纤维前体纤维 (b-2) 中的一者或两者。

[0078] 氧化纤维前体纤维 (b) 分别可以仅使用相同的氧化纤维前体纤维,也可以混合多种排水度、纤维直径、纤维长度或者聚合物种类等不同的这些氧化纤维前体纤维而使用。此外,还可以混合氧化纤维前体短纤维和原纤状氧化纤维前体纤维而使用。从确保多孔电极基材的气体扩散性充分的观点考虑,作为氧化纤维前体纤维 (b),优选仅使用氧化纤维前体短纤维 (b-1)。另外,从前体片的操作性的观点考虑,作为氧化纤维前体纤维 (b),优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b-2)。

[0079] 如果氧化纤维前体纤维 (b) 中使用的聚合物在热处理工序中的残留质量相对于热处理前的聚合物的整体质量为 60 质量%以上,则在确保多孔电极基材的机械强度充分且低环境负荷的方面是优选的。此外,热处理工序中的残留质量优选为 80 质量%以上。

[0080] 作为这样的聚合物,可举出丙烯腈系聚合物(丙烯腈系聚合物)、纤维素系聚合物、酚系聚合物。这些聚合物可以以单体使用,也可以以由多个聚合物种类构成的混合物的形式使用。以混合物的形式使用时,对于 1 种以上的聚合物,当热处理工序中的残留质量

相对于热处理前的聚合物的整体质量为 60 质量%以上时,混合的聚合物在热处理工序中的残留质量可以为 60 质量%以下。这样的聚合物没有特别限定,可以使用甲基丙烯酸系聚合物、丙烯酸系聚合物、乙烯基系聚合物、纤维素系聚合物或者苯乙烯系聚合物等。若从成为热处理工序中的残留质量达到 60 质量%以上的聚合物、纺丝性和从低温到高温都能使碳短纤维彼此接合、且热处理工序中的残留量大的观点以及与碳短纤维混合时缠结的容易性、片材强度的增强的观点考虑,优选使用丙烯腈系聚合物。

[0081] 丙烯腈系聚合物可以是丙烯腈均聚而成的丙烯腈系聚合物(均聚物),也可以是丙烯腈与其它的单体共聚而成的丙烯腈系聚合物(共聚物)。但是,从纺丝性和热处理后的多孔电极基材的机械强度的观点考虑,丙烯腈系聚合物相对于共聚物的整体质量优选含有 50 质量%以上的丙烯腈单元,更优选含有 80 质量%以上。作为与丙烯腈共聚的单体,只要为一般的构成丙烯酸系纤维的不饱和单体就没有特别限定,例如,可举出以丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-羟基乙酯或丙烯酸羟基丙酯等为代表的丙烯酸酯类;以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯或甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯等为代表的甲基丙烯酸酯类;丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏氯乙烯、偏溴乙烯、氟乙烯或者偏氟乙烯等。优选丙烯腈系聚合物在热处理工序中的残留质量为 60 质量%以上。

[0082] 丙烯腈系聚合物的重均分子量没有特别限定,优选为 5 万~100 万。通过使丙烯腈系聚合物的重均分子量为 5 万以上,有在纺丝性提高的同时,纤维的丝质变好的趋势。另外,通过使丙烯腈系聚合物的重均分子量为 100 万以下,有赋予纺丝原液最佳粘度的聚合物浓度变高,生产率提高的趋势。

[0083] 应予说明,氧化纤维前体纤维(b)的制造方法没有特别限定,例如可以将用后面叙述的方法制造的氧化纤维前体短纤维、原纤状氧化纤维前体纤维用作氧化纤维前体纤维(b)。

[0084] 这样的氧化纤维前体纤维(b)根据其种类、混合比等,最终得到的多孔电极基材中氧化纤维(B)残留的比例不同。前体片中的氧化纤维前体纤维(b)的含有率相对于碳短纤维和氧化纤维前体纤维的合计的整体质量,优选为 10 质量%~90 质量%。为了保持多孔电极基材的机械强度充分且形成充分的贯通方向电阻,前体片中的氧化纤维前体纤维的含有率相对于碳短纤维和前体片中的氧化纤维前体纤维的合计的整体质量,更优选为 10 质量%~60 质量%。

[0085] <氧化纤维前体短纤维>

[0086] 氧化纤维前体短纤维可以用作氧化纤维前体纤维(b),用作氧化纤维前体纤维(b)时记载为氧化纤维前体短纤维(b-1)。该氧化纤维前体短纤维是将长纤维状的氧化纤维前体纤维在 1mm~20cm 的范围切割成适当的长度而得的。从分散性的观点考虑,氧化纤维前体短纤维的纤维长度优选为 2~20mm 左右。氧化纤维前体短纤维的截面形状没有特别限定,从碳化后的机械强度、制造成本的方面考虑,优选圆度高的形状(近似于圆的形状)。另外,为了抑制在 150℃以上且低于 400℃的温度进行热处理时的收缩引起的断裂,氧化纤

维前体短纤维的直径更优选为 $5\ \mu\text{m}$ 以下。

[0087] 从确保多孔电极基材的机械强度充分且低环境负荷的方面考虑,优选用作氧化纤维前体短纤维的聚合物在热处理工序中的残留质量相对于热处理前的聚合物的整体质量为 60 质量%以上。并且,热处理工序中的残留质量优选为 80 质量%以上。

[0088] 作为这样的聚合物,可举出丙烯腈系聚合物(丙烯腈系聚合物)、纤维素系聚合物、酚系聚合物。这些聚合物可以以单体使用,也可以以由多个聚合物种类构成的混合物的形式使用。以混合物的形式使用时,1 种以上的聚合物在热处理工序中的残留质量为 60 质量%以上时,混合的聚合物在热处理工序中的残留质量可以为 60 质量%以下。这样的聚合物没有特别限定,可以使用甲基丙烯酸系聚合物、丙烯酸系聚合物、乙烯基系聚合物、纤维素系聚合物或者苯乙烯系聚合物等。若从能够成为热处理工序中的残留质量达到 60 质量%以上的聚合物、纺丝性和从低温到高温均能使碳短纤维彼此接合、且热处理工序中的残留量大的观点以及与碳短纤维混合时的缠结的容易性、片材强度的增强的观点考虑,优选使用丙烯腈系聚合物。作为该丙烯腈系聚合物,可以使用与在上述的<氧化纤维前体纤维(b)>栏列举的丙烯腈系聚合物相同的物质。

[0089] 使用氧化纤维前体短纤维作为氧化纤维前体纤维时,可以仅使用相同的氧化纤维前体纤维,也可以混合纤维直径、聚合物种类不同的 2 种以上的氧化纤维前体短纤维而使用。根据这些氧化纤维前体短纤维、后面叙述的原纤状氧化纤维前体纤维的种类以及与碳短纤维的混合比,最终得到的多孔电极基材中氧化纤维(B) 残留的比例不同,因此可以根据所使用的氧化纤维前体纤维在热处理工序中的残留质量适当地调整配合量以达到目标的氧化纤维(B) 的含量。

[0090] <原纤状氧化纤维前体纤维>

[0091] 原纤状氧化纤维前体纤维可以用作氧化纤维前体纤维,用作氧化纤维前体纤维(b) 时记载为原纤状氧化纤维前体纤维(b-2)。作为原纤状氧化纤维前体纤维,可以使用具有从纤维状的干分支出多个直径为数 μm 以下(例如 $0.1 \sim 3\ \mu\text{m}$) 的原纤的结构氧化纤维前体纤维,通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维。通过使用该原纤状氧化纤维前体纤维,在前体片中碳短纤维与原纤状氧化纤维前体纤维良好地缠绕,容易得到机械强度优异的前体片。原纤状氧化纤维前体纤维的排水度没有特别限定,一般而言,如果使用排水度高的原纤状纤维则前体片的机械强度提高,但多孔电极基材的气体透气度降低。

[0092] 作为原纤状氧化纤维前体纤维,也可以使用排水度、纤维直径或者聚合物种类不同的、具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体纤维中的 1 种或者 2 种以上,也可以使用排水度、纤维直径或者聚合物种类不同的、通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维中的 1 种或者 2 种以上,也可以组合它们而使用。

[0093] <具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体纤维>

[0094] 从确保多孔电极基材的机械强度充分且低环境负荷的观点考虑,优选用作具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体纤维的聚合物在热处理工序中的残留质量为 60 质量%以上。进一步优选热处理工序中的残留质量为 80 质量%以上。

[0095] 作为这样的聚合物,可举出丙烯腈系聚合物(丙烯腈系聚合物)、纤维素系聚合物或者酚系聚合物。这些聚合物可以以单体使用,也可以以由多个聚合物种类构成的混合物的形式使用。以混合物的形式使用时,1 种以上的聚合物在热处理工序中的残留质量为 60

质量%以上时,混合的聚合物在热处理工序中的残留质量可以为60质量%以下。这样的聚合物没有特别限定,可以使用甲基丙烯酸系聚合物、丙烯酸系聚合物、乙烯基系聚合物、纤维素系聚合物或者苯乙烯系聚合物等。若从能够成为热处理工序中的残留质量达到60质量%以上的聚合物、纺丝性和从低温到高温均能使碳短纤维彼此接合、且热处理工序中的残留量大的观点以及与碳短纤维混合时的缠结的容易性、片材强度的增强的观点考虑,优选使用丙烯腈系聚合物。作为该丙烯腈系聚合物,可以使用与在上述的<氧化纤维前体纤维(b)>栏列举的丙烯腈系聚合物相同的物质。

[0096] 具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体纤维的制造方法没有特别限定,优选采用容易控制排水度的喷射凝固法。

[0097] <通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维>

[0098] 通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维是将在1mm~20cm的范围切割成适当长度的长纤维状的易割纤性海岛复合纤维经过利用了匀浆机、碎浆机等打浆机构的打浆操作进行原纤化而成的。通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维使用溶解于共同的溶剂且为不相容性的2种以上的不同种类的聚合物来制造。从确保多孔电极基材的机械强度充分且低环境负荷的观点考虑,优选该至少1种聚合物在热处理工序中的残留质量相对于热处理前的聚合物的整体质量为60质量%以上。进一步优选热处理工序中的残留质量为80质量%以上。

[0099] 作为这样的聚合物,可举出丙烯腈系聚合物(丙烯腈系聚合物)、纤维素系聚合物或者酚系聚合物。这些聚合物可以以单体使用,也可以以由多个聚合物种类构成的混合物的形式使用。以混合物的形式使用时,1种以上的聚合物在热处理工序中的残留质量为60质量%以上时,混合的聚合物在热处理工序中的残留质量可以为60质量%以下。这样的聚合物没有特别限定,可以使用甲基丙烯酸系聚合物、丙烯酸系聚合物、乙烯基系聚合物、纤维素系聚合物或者苯乙烯系聚合物等。如果从能够成为热处理工序中的残留质量达到60质量%以上的聚合物、纺丝性和从低温到高温均能使碳短纤维彼此接合、且热处理工序中的残留量大的观点以及与碳短纤维混合时的缠结的容易性、片材强度的增强的观点考虑,优选使用丙烯腈系聚合物。作为该丙烯腈系聚合物,可以使用与在上述的<氧化纤维前体纤维(b)>栏列举的丙烯腈系聚合物相同的物质。

[0100] 易割纤性海岛复合纤维所使用的聚合物中,作为热处理工序中的残留质量相对于热处理前的聚合物的整体质量为6质量%以上的聚合物,使用上述的丙烯酸系聚合物时,作为其它的聚合物,必须与该丙烯腈系聚合物溶解于共同的溶剂并在制成纺丝原液时稳定存在。即,纺丝原液中,2种聚合物的不相容性的程度大时,纤维变得不均质,并且成为纺丝时断丝的原因,所以有时无法对纤维赋形。因此,其它的聚合物需要与丙烯腈系聚合物溶解于共同的溶剂时与丙烯腈系聚合物不相容但在纺丝时能够形成海岛结构的程度的混合性。另外,湿式纺丝的情况下,如果在凝固槽和清洗槽中其它的聚合物溶解于水,则会引起脱落,在制造上出现问题,因此其它的聚合物需要难溶于水。

[0101] 作为满足这些要求的其它的聚合物,例如,可举出聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮、乙酸纤维素、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂或者酚醛树脂等,从使上述要件平衡的观点考虑,可优选使用乙酸纤维素、丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂。其它的聚合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0102] 用作通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的易割纤性海岛复合纤维可以用通常的湿式纺丝法来制造。作为碳化处理的工序中的残留质量为 60 质量%以上的聚合物,使用丙烯腈系聚合物时,与其它的聚合物混合后,溶解于溶剂而制成易割纤性海岛复合纤维的纺丝原液。或者可以将丙烯腈系聚合物溶解于溶剂而得的纺丝原液与其它的聚合物溶解于溶剂而得的纺丝原液用静态混合器等混合而制成易割纤性海岛复合纤维的纺丝原液。作为溶剂,可以使用二甲基酰胺、二甲基甲酰胺或者二甲基亚砷等有机溶剂。通过这些纺丝原液从喷嘴纺丝,并实施湿热拉伸、清洗、干燥和干热拉伸,由此能够得到易割纤性海岛复合纤维。

[0103] 通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的截面形状没有特别限定。为了分散性和抑制由热处理时的收缩引起的断裂,通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的纤度优选为 1 ~ 10dtex。

[0104] 从分散性的观点考虑,通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的平均纤维长度优选为 1 ~ 20mm。

[0105] 通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维介由机械外力剥离相分离界面并进行打浆,其至少一部分割纤、原纤化。打浆方法没有特别限定,例如,可举出利用匀浆机、碎浆机、打浆机或者加压水流的喷射(水刺)进行原纤化的方法。

[0106] 根据将通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维介由机械外力剥离相分离界面进行打浆时的打浆方法、打浆时间,原纤化的状态发生变化。作为评价原纤化的程度的方法,可以采用排水度评价(ISO-5636-5)。通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的排水度没有特别限定,随着排水度变小,容易形成具有三维网络结构的氧化纤维(B),不实施充分的打浆而直接使用排水度大的通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维时,容易形成具有纤维结构的氧化纤维(B)。

[0107] <树脂碳化物>

[0108] 树脂碳化物是粘结碳短纤维(A)间的碳化物,可以使用通过加热将树脂碳化而得的碳材料。作为树脂,可以从在碳化阶段能够粘结碳短纤维(A)间的公知的树脂中适当地选择使用。从碳化后容易作为导电性物质残留的观点考虑,作为树脂,优选酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂或者沥青等,特别优选加热碳化时的碳化率高的酚醛树脂。作为上述酚醛树脂,可以使用在碱性催化剂存在下使酚类与醛类反应而得的甲阶型酚醛树脂。另外,甲阶型的流动性酚醛树脂中也可以溶解混入利用公知的方法在酸性催化剂下使酚类与醛类反应而生成的显示固体热融性的酚醛清漆型的酚醛树脂,此时优选含有固化剂例如己二胺的自交联型的酚醛树脂。作为酚醛树脂,可以使用溶解于醇、酮类的溶剂而得的酚醛树脂溶液,分散于水等分散介质而得的酚醛树脂分散液等。

[0109] 前体片中的树脂碳化物的含有率相对于前体片的整体质量优选为 10 ~ 90 质量%。为了确保多孔电极基材的导电性和机械强度充分,树脂碳化物的含有率更优选为 15 ~ 80 质量%。

[0110] <碳粉(C)>

[0111] 作为与氟系树脂一起涂布于前体片并偏在于前体片的单面的表层附近的碳粉(C),没有特别限定,可以使用炭黑、石墨粉、碳纤维磨碎纤维、活性炭或者纳米碳等。从呈现导电性的方面以及成本和维持片状的方面考虑,优选使用炭黑或者炭黑与石墨粉的混合

物。

[0112] 炭黑一般以如下形式存在,即,平均粒径为数十纳米的一次粒子相互融合而形成组织、进而组织彼此利用范德华力结合而形成结构体(凝聚物)。炭黑的每单位质量的粒子数与黑铅粉相比明显要多,在某临界浓度以上凝聚物连成三维网络状而形成宏观的导电路径。因此,优选碳粉(C)至少含有炭黑。碳粉所含的炭黑的比例相对于碳粉的整体质量更优选为70~100质量%的范围,特别优选为80~100质量%的范围。通过使炭黑的比例为70质量%以上,容易在多孔电极基材中和多孔电极基材的单面的表面附近形成三维网络状的导电路径。

[0113] 另一方面,由于仅含有炭黑作为碳粉的分散液的粘度容易变高,所以为了在维持碳粉的浓度的状态下控制分散液的粘度,还优选添加石墨粉。石墨粉由高结晶性的石墨结构构成,其一次粒子的平均粒径一般为数微米~数百微米。混合石墨粉时,碳粉所含的石墨粉的比例相对于碳粉的整体质量优选为10~20质量%的范围。

[0114] 石墨粉的高结晶性的石墨结构的一次粒子的平均粒径一般为数微米~数百微米。

[0115] 由于石墨粉由高结晶性的石墨结构构成,所以显示高导电性。该石墨粉的一次粒子的平均粒径一般为数微米~数百微米。如果将在后面叙述的氟系树脂中混合炭黑和石墨粉而成的添加液加入到后面叙述的前体片,则氟系树脂和炭黑的一部分在片状物的厚度方向贯通而渗透到背面,但石墨粉因其大小而能够在厚度方向几乎不渗透,容易偏在于表面。作为石墨粉,可以使用热解石墨、球状石墨、鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨、人造石墨或者膨胀石墨等,但从呈现导电性的观点考虑,优选热解石墨、球状石墨或者鳞片状石墨。碳粉所含的石墨粉的比例相对于碳粉的整体质量优选为10~20质量%的范围。

[0116] 作为炭黑,可以使用炉法炭黑、槽法炭黑、乙炔黑、灯黑、热裂法炭黑或者科琴黑等,更优选导电性优异的乙炔黑或者科琴黑,从导电性的观点考虑,特别优选科琴黑。作为石墨粉,可以使用热解石墨、球状石墨、鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨、人造石墨或者膨胀石墨等,优选导电性优异的热解石墨或者球状石墨。

[0117] 从呈现导电性以及确保多孔电极基材的强度和气体扩散性的观点考虑,将碳短纤维和氧化纤维(B)的合计设为100质量份时,多孔电极基材中的碳粉(C)的含有率相对于多孔电极基材的整体质量优选为10~100质量份,更优选为10~60质量份。

[0118] 磨碎纤维可以使用将未使用的碳纤维粉碎而制造的纤维,也可以使用由碳纤维强化热固性树脂成型品、碳纤维强化热塑性树脂成型品、预浸料等回收品制造的纤维。

[0119] <氟系树脂>

[0120] 作为氟系树脂,没有特别限定,可以使用四氟乙烯、六氟丙烯、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、氟乙烯、全氟丙基乙烯基醚或者全氟乙基乙烯基醚等氟系单体的均聚物或者共聚物。另外,也可以使用作为它们与以乙烯为代表的烯烃类的共聚物的四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)或者四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)等。作为这些氟系树脂的形态,从能够呈现导电性以及将碳短纤维(A)与氧化纤维(B)接合时能够呈现粘结剂性能的观点考虑,优选溶解于溶剂的状态,以粒状的形态分散于水、醇等分散介质的状态。应予说明,这些氟系树脂具有疏水性。

[0121] 从呈现导电性和多孔电极基材的强度的观点考虑,将碳短纤维和氧化纤维(B)的合计设为100质量份时,多孔电极基材中的氟系树脂的含有率优选为10~100质量份,更

优选为 10 ~ 60 质量份。

[0122] <碳粉 (C)、氟系树脂>

[0123] 从呈现导电性和呈现粘结剂性能的观点考虑,热处理工序 (3) 后的碳粉 (C) 与氟系树脂的质量比优选为 2 : 8 ~ 8 : 2,更优选为 4 : 6 ~ 7 : 3。

[0124] 从呈现导电性和多孔电极基材的强度的观点考虑,将碳短纤维和氧化纤维 (B) 的合计设为 100 质量份时,多孔电极基材中的碳粉 (C) 和氟系树脂的合计的含有率优选为 15 ~ 150 质量份,更优选为 15 ~ 90 质量份。

[0125] <含有碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液>

[0126] 从将碳粉 (C) 和氟系树脂浸渗于后面叙述的由碳短纤维 (A) 和氧化纤维前体纤维 (b) 构成的前体片时的浸渗性的观点考虑,优选为浆状。将碳粉 (C) 或者氟系树脂分散于分散溶剂而制成浆状的分散液时,作为分散溶剂,从操作性、制造成本的观点考虑,优选使用水、醇或者它们的混合物。

[0127] 使用水作为分散溶剂时,为了使碳粉 (C)、氟系树脂分散,可以使用表面活性剂等分散剂。作为分散剂,没有特别限定,可以使用聚氧乙烯烷基苯基醚等聚醚类、萘磺酸盐等芳香族磺酸盐类等。

[0128] 碳粉 (C) 和氟系树脂在分散液中的固体成分浓度根据碳粉 (C) 的粒径分布、体积大小、凝聚容易度和氟系树脂的粒径分布而不同,从呈现导电性、操作性的观点以及使碳粉 (C) 和氟系树脂浸渗于前体片整面并使碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于单面的表层附近的观点考虑,相对于分散液的整体质量优选为 2 ~ 20 质量%,更优选为 5 ~ 15 质量%。如果该浓度过小则得不到充分的导电性,或者碳粉 (C) 和氟系树脂透过到前体片背面而无法偏在于表面。如果该浓度过大,则碳粉 (C) 和氟系树脂的任何组合都会使分散液的粘度过高,几乎使碳粉 (C) 和氟系树脂仅在于前体片表面,在前体片中不存在碳粉 (C) 和氟系树脂,使多孔电极基材的导电性降低。

[0129] 含有碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液的粘度根据碳粉 (C) 的粒径分布、体积大小、凝聚容易度和氟系树脂的粒径分布而不同,从呈现导电性、操作性的观点以及使碳粉 (C) 和氟系树脂浸渗于前体片整面并使碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于单面的表层附近的观点考虑,优选为 1000cP ~ 10000cP,更优选为 2000cP ~ 6000cP%。如果该粘度过小,则得不到充分的导电性,或者碳粉 (C) 和氟系树脂透过到前体片背面而无法偏在于表面。如果该粘度过大,则碳粉 (C) 和氟系树脂的任何组合都会使分散液的粘度过高,使碳粉 (C) 和氟系树脂几乎都偏在于前体片表面,在前体片中不存在碳粉 (C) 和氟系树脂,使多孔电极基材的导电性降低。

[0130] 从呈现导电性和呈现粘结剂性能的观点考虑,在碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液中的碳粉 (C) 与氟系树脂的质量比优选为 2 : 8 ~ 8 : 2,更优选为 4 : 6 ~ 7 : 3。

[0131] 对于碳粉 (C) 和氟系树脂的实质的粒子或者凝聚体的平均粒径,从留在由碳短纤维和氧化纤维前体纤维构成的前体片状物上并偏在于表面的观点考虑,优选为 0.01 ~ 50 μm 左右,更优选为 0.1 ~ 20 μm 。上述“实质的粒子”是指在碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液中,在没有破坏凝聚体的强剪切的环境下稳定存在的粒子。作为碳粉 (C),为石墨粉、磨碎纤维的情况下,相当于一次粒子,为炭黑的情况下,指一次粒子凝聚而成的组织、凝聚物。此外也可以是碳粉 (C) 的一次粒子或其凝聚结构体与氟系树脂凝聚而成的结构体。

[0132] <导电性粒子>

[0133] 从导电性、生产率的观点考虑,也优选氧化纤维(B)含有导电性粒子。该导电性粒子是来源于各氧化纤维前体纤维(b)所含的导电性粒子,氧化纤维(B)中的导电性粒子的含量在氧化纤维(B)中从导电性观点考虑,相对于氧化纤维(B)的整体质量优选为10质量%以上,从生产率的观点考虑优选为90质量%以下。

[0134] 氧化纤维(B)是将后面叙述的氧化纤维前体纤维(b)进行氧化处理而得的纤维,由将可用于氧化纤维前体纤维(b)的聚合物进行氧化处理而得的聚合物构成。作为这样的聚合物,如下所述,可举出丙烯酸系聚合物、纤维素系聚合物或者酚系聚合物的氧化处理聚合物。

[0135] 从充分的纤维强度和抑制热处理时的收缩以及热处理后的导电性的观点考虑,也优选本实施方式的氧化纤维前体纤维(b)含有导电性粒子。作为该导电性粒子,没有特别限定,可以使用炭黑、石墨粉、碳纤维磨碎纤维、活性炭或者纳米碳等碳粉。从生产率和呈现导电性的方面以及成本的方面考虑,优选使用炭黑或者炭黑和石墨粉的混合物。

[0136] 炭黑一般以如下形式存在,即,平均粒径为数十纳米的一次粒子相互融合而形成组织,进而组织彼此利用范德华力结合而成的结构体(凝聚物)。炭黑的每单位质量的粒子数与石墨粉相比明显要多,在某临界浓度以上凝聚物连成三维网络状而形成宏观的导电路径。因此,优选导电性粒子至少含有炭黑。碳粉所含的炭黑的比例相对于碳粉的整体质量更优选为70~100质量%的范围,相对于碳粉的整体质量特别优选为80~90质量%的范围。通过使炭黑的比例相对于碳粉的整体质量为70质量%以上,容易形成三维网络状的导电路径。

[0137] 另一方面,还优选添加石墨粉作为碳粉。由于石墨粉由高结晶性的石墨结构构成,所以显示高导电性。石墨粉的一次粒子的平均粒径一般为数微米~数百微米。碳粉所含的石墨粉的比例相对于碳粉的整体质量优选为10~20质量%的范围。

[0138] 作为炭黑,可以使用炉法炭黑、槽法炭黑、乙炔黑、灯黑、热裂法炭黑或者科琴黑等,更优选导电性和分散性优异的乙炔黑或者科琴黑,从导电性的观点考虑,特别优选科琴黑。作为石墨粉,可以使用热解石墨、球状石墨、鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨、人造石墨或者膨胀石墨等,优选导电性优异的热解石墨或者球状石墨。

[0139] 含有导电性粒子的氧化纤维(B)是通过对含有导电性粒子的氧化纤维前体纤维(b)进行基于热处理的氧化处理而得的。因此,含有导电性粒子的氧化纤维(B)是来自含有导电性粒子的氧化纤维前体纤维(b)的氧化纤维。从导电性、生产率的观点考虑,优选氧化纤维(B)含有导电性粒子。使用碳粉作为导电性粒子时,从导电性的观点考虑,氧化纤维(B)中的碳粉的含量相对于氧化纤维(B)的整体质量优选为10质量%以上,从生产率的观点考虑,优选为90质量%以下。

[0140] 作为通过对含有导电性粒子的氧化纤维前体纤维(b)进行热处理而得的“含有导电性粒子的氧化纤维(B)”中的导电性粒子,使用碳粉时,碳粉中,一次粒子各自可以均匀分散,一次粒子也可以凝聚,另外一次粒子及其凝聚体可以均匀分散于氧化纤维(B)中,也可以在氧化纤维(B)中局部存在。作为在氧化纤维(B)中局部存在的碳粉,可以使用形成有局部存在于纤维中心部的核-壳结构的碳粉、相反形成有局部存在于纤维表层部的核-壳结构的碳粉等。从提高多孔电极基材的导电性、机械强度的观点考虑,优选形成碳粉局部存

在于纤维表层部的核-壳结构。

[0141] 从充分的纤维强度和抑制热处理时的收缩以及热处理后的导电性的观点考虑,作为该导电性粒子,使用碳粉时,含有碳粉的氧化纤维前体纤维中的碳粉的平均含量相对于氧化纤维前体纤维的整体质量优选为 10 质量%~90 质量%。另外碳粉的平均含量的上限在可纺丝的范围以内越高越好,但从在纤维的制造阶段的纺丝稳定性的观点考虑,特别优选为 70 质量%以下。

[0142] 氧化纤维前体纤维中的碳粉局部存在时,从导电性的观点考虑,局部存在部分(即碳粉含量最多的部位)的碳粉的含量相对于氧化纤维前体纤维的该部分的整体质量优选为 60 质量%~90 质量%。并且,特别优选为 70 质量%~90 质量%。

[0143] <含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率>

[0144] 优选本实施方式的多孔电极基材由层 A 和层 B 形成,该层 A 实质上仅由含有碳粉(C)的氟系树脂构成,该层 B 实质上是碳短纤维被含有碳粉(C)的氟系树脂接合而成的,在层 B 的单面或两面设有层 A。这里,实质上仅由含有碳粉(C)的氟系树脂构成是指除杂质等以外的大部分含有成分是含有碳粉(C)的氟系树脂,更具体而言是指约 95~100%是碳粉(C)和氟系树脂。同样,实质上是碳短纤维被含有碳粉(C)的氟系树脂接合而成是指除杂质等以外的大部分含有成分是碳短纤维、碳粉(C)和氟系树脂,更具体而言是指约 95~100%是碳短纤维、碳粉(C)和氟系树脂。

[0145] 另外从多孔电极基材的气体扩散性、导电性和发电时生成水的排水性的观点考虑,该层 B 中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率优选为 20%~80%。并且,从抑制由层 B 内的大的结构变化引起的气体扩散性和导电性被阻碍的观点以及抑制发电时生成水的排水性被阻碍的观点考虑,层 B 的厚度方向的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率变化优选为 $\pm 3\% \sim \pm 15\%$ 。含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率和占有率变化利用下述方法的式(I)和式(II)计算。

[0146] 层 B 中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率:含有碳粉(C)的氟系树脂在层 B 中所占的体积/(层 B 的体积-层 B 中的空间所占的体积)···(I)

[0147] 占有率变化:(分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率)-(邻接的分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率)···(II)

[0148] 另外含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率利用下述的方法测定。

[0149] 层 A 或者层 B 中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率通过如下方式计算,即,将以倍率 300 倍拍摄用截面离子抛光仪切出的多孔电极基材的截面而得的截面扫描式电子显微镜照片划分成碳短纤维(A1)、氧化纤维(B)、含有碳粉(C)的氟系树脂和空隙部,计算层 B 中的含有碳粉(C)的氟系树脂的占有率。

[0150] <多孔电极基材的制造方法>

[0151] 本实施方式的多孔电极基材例如可以通过以下的制法来制造。

[0152] 第一制法是依次进行如下工序(1)和工序(2)的方法,即,工序(1):从前体片的单面或两面的表面上涂布含有碳粉(C)和氟系树脂的分散液,从而使含有碳粉(C)的氟系树脂偏在于上述前体片的单面或两面的表层附近而制成氟系树脂偏在前体片,上述前体片是使碳短纤维(A1)在平面方向分散而成的,该平面方向是各纤维的纤维方向分别在几乎同一平面上的平面方向;工序(2):在上述工序(1)之后,将氟系树脂偏在前体片在 150℃

以上且低于 400℃ 的温度进行热处理。

[0153] 第二制法是使用上述含有碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液的固体成分浓度为 2%~20% 的上述分散液的方法。

[0154] 第三制法是使用含有上述碳粉 (C) 和上述氟系树脂的上述分散液的粘度为 1000cP~10000cP 的含有碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液的方法。

[0155] 第四制法是在上述工序 (2) 中,从上述前体片的一个表面上涂布含有碳粉 (C) 和氟系树脂的分散液而使碳粉 (C) 和氟系树脂浸渗于上述前体片的上述表面的几乎整面,由此在单面的表层附近形成由碳粉 (C) 和氟系树脂构成的饼层,使碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于单面的表层附近的方法。

[0156] 第五制法是在上述工序 (1) 之前依次进行工序 (3) 的方法,即将碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 以各纤维的纤维方向在平面方向的方式分散而制造前体片 X-1。

[0157] 第六制法是在上述工序 (3) 与上述工序 (1) 之间依次进行工序 (4) 的方法,即,在上述前体片 X-1 上层叠前体片 X-2 并进行一体化而制造前体片 X-3,上述前体片 X-2 分散有碳短纤维 (A2) 和氧化纤维前体纤维 (b2)。

[0158] 第七制法是在上述工序 (3) 与上述工序 (1) 之间依次进行工序 (5) 的方法,即,对上述前体片 X-1 进行缠结处理而形成三维缠结结构。

[0159] 第八制法是在上述工序 (4) 与上述工序 (1) 之间依次进行工序 (5) 的方法,即,对上述前体片 X-3 进行缠结处理而形成三维缠结结构。

[0160] 第九制法是在上述工序 (1) 之前依次进行上述工序 (6) 的方法,即将前体片在低于 200℃ 的温度进行加热加压成型。

[0161] 第十制法是在上述工序 (1) 中将上述碳粉 (C) 和上述氟系树脂涂布多次的方法。

[0162] <前体片>

[0163] 本实施方式的前体片是成为多孔电极基材的前体的片材,由碳短纤维构成。另外,前体片可以由碳短纤维和氧化纤维前体纤维构成。因此,作为本实施方式的前体片,可以使用由碳短纤维 (A) 构成的前体片或者由碳短纤维 (A) 和氧化纤维前体纤维 (b) 构成的前体片。并且,还可以使用由碳短纤维 (A) 和树脂碳化物构成的前体片。

[0164] <前体片>

[0165] 前体片是使碳短纤维 (A) 或者使碳短纤维 (A) 和氧化纤维前体纤维 (b) 在平面方向分散而成的。使纤维在平面方向分散是指各纤维的纤维方向分别在几乎同一平面上、纤维的长度方向几乎平行。几乎平行具体而言是指如下状态:与上述的多孔电极基材的截面同样地用扫描式电子显微镜以 200~500 倍 (例如 300 倍) 的倍率观察前体片的截面时,测定的碳短纤维与水平面之间的角度的平均值低于 3° 且测定的氧化纤维 (B) 与水平面 (片表面) 之间的角度的最大值低于 10°。应予说明,确定角度的平均值和最大值时的测定点数例如可以设为 50 点。该前体片可以不具有上述的三维缠结结构。该前体片可以通过后面叙述的缠结处理形成三维缠结结构。

[0166] 构成前体片的碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体纤维 (b) 的质量比优选为 40:60~90:10,更优选为 50:50~90:10。

[0167] 对于前体片,还优选将碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体纤维 (b) 的质量比、种类不同的多个片层叠并进行一体化。通过如此构成,能够有效地使上述的碳粉 (C) 和氟系树脂偏

在于前体片表面。

[0168] 在本实施方式中,使用由碳短纤维和氧化纤维前体纤维构成的前体片时,作为本实施方式的前体片,可以使用由碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 构成的前体片 X-1、或者在由碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 构成的前体片 X-1 上层叠分散有碳短纤维 (A2) 和氧化纤维前体纤维 (b2) 的前体片 X-2 并进行一体化而制成的前体片 X-3。

[0169] <前体片 X-1 >

[0170] 前体片 X-1 是使碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 在平面方向分散而成的,不具有三维缠结结构。可以通过对该前体片 X-1 进行后面叙述的缠结处理而形成三维缠结结构。

[0171] 构成前体片 X-1 的碳短纤维 (A1) 与氧化纤维前体纤维 (b1) 的质量比优选为 40 : 60 ~ 90 : 10,更优选为 50 : 50 ~ 90 : 10。不使用后面叙述的前体片 X-2、前体片 X-3 时,从使上述的碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片表面的观点考虑,优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b1-2) 作为氧化纤维前体纤维 (b1)。

[0172] <前体片 X-2、前体片 X-3 >

[0173] 前体片 X-2 是在上述前体片 X-1 上使碳短纤维 (A2) 和氧化纤维前体纤维 (b2) 在平面方向分散而成的,通过层叠一体化而制成前体片 X-3。可以通过对该前体片 X-3 进行后面叙述的缠结处理而形成三维缠结结构。

[0174] 构成前体片 X-2 的碳短纤维 (A2) 与氧化纤维前体纤维 (b2) 的质量比优选为 40 : 60 ~ 90 : 10,更优选为 50 : 50 ~ 90 : 10。因此构成前体片 X-3 的碳短纤维 (A1) 和 / 或碳短纤维 (A2) 与氧化纤维前体纤维 (b1) 和 / 或氧化纤维前体纤维 (b2) 的质量比优选为 40 : 60 ~ 90 : 10,更优选为 50 : 50 ~ 90 : 10。使用前体片 X-2、前体片 X-3 时,从使上述的碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片表面的观点考虑,与前体片 X-1 中使用的氧化纤维前体纤维 (b1) 相比,优选前体片 X-2 中使用的氧化纤维前体纤维 (b2) 的纤维直径小,且混合比率大,另外,使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b2-2) 时,优选排水度小。

[0175] <前体片的制造工序 (1) >

[0176] 制造前体片时,可采用如下方法:使碳短纤维 (A) 或者使碳短纤维 (A) 和氧化纤维前体纤维 (b) 分散于液体的介质中进行抄造的湿式法;使碳短纤维 (A) 或者使碳短纤维 (A) 和氧化纤维前体纤维 (b) 分散于空气中并使其下降堆积的干式法等抄纸方法,优选湿式法。为了帮助碳短纤维 (A) 开纤成单纤维,并防止开纤的单纤维再收束,以及通过使碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体纤维 (b) 缠绕而提高片材强度,实现实质上无粘结剂,优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b-2),进行湿式抄纸。另外,实施后面叙述的缠结处理时,即便使用氧化纤维前体短纤维 (b-1),也可以实现实质上无粘结剂。另外从使上述的碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片表面的观点考虑,优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b-2) 作为氧化纤维前体纤维 (b)。

[0177] 作为使碳短纤维 (A) 或者使碳短纤维 (A) 和氧化纤维前体纤维 (b) 分散的介质,例如,可举出水或者醇等不溶解氧化纤维前体纤维 (b) 的介质,从生产率的观点考虑,优选水。

[0178] 使用连续法和分批法均可制造前体片,但从前体片的生产率和机械强度的观点考虑,优选连续法制造。前体片的单位面积重量优选为 10 ~ 200g/m²左右。另外,前体片

的厚度优选为 20 ~ 400 μm 左右。

[0179] <前体片 X-1 的制造工序 (1)>

[0180] 制造前体片 X-1 时,可采用如下方法:使碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 分散于液体的介质中进行抄造的湿式法;使碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 分散于空气中并使其下降堆积的干式法等抄纸方法,但优选湿式法。特别优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b1-2),进行湿式抄纸。利用该方法,能够帮助碳短纤维 (A1) 开纤成单纤维,并防止开纤的单纤维再收束,并且通过使碳短纤维 (A1) 与氧化纤维前体纤维 (b1) 缠绕而提高片材强度,实现实质上无粘结剂。另外,实施后面叙述的缠结处理时,即便使用氧化纤维前体短纤维 (b1'-1),也可以实现实质上无粘结剂。另外不使用后面叙述的前体片 X-2、前体片 X-3 时,从使上述的碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片表面的观点考虑,优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b1-2) 作为氧化纤维前体纤维 (b1)。

[0181] 作为使碳短纤维 (A1) 和氧化纤维前体纤维 (b1) 分散的介质,例如,可举出水或者醇等不溶解氧化纤维前体纤维 (b1) 的介质,从生产率的观点考虑,优选水。

[0182] 利用连续法和分批法均可制造前体片 X-1,但从前体片 X-1 的生产率和机械强度的观点考虑,优选连续法制造。前体片 X-1 的单位面积重量优选为 10 ~ 200g/m² 左右。另外,前体片 X-1 的厚度优选为 20 ~ 400 μm 左右。

[0183] <前体片 X-3 的制造工序 (4)>

[0184] 制造前体片 X-3 时,可采用如下方法:使碳短纤维 (A2) 和氧化纤维前体纤维 (b2) 分散于液体的介质中并抄造在前体片 X-1 上进行层叠一体化的湿式法;使碳短纤维 (A2) 和氧化纤维前体纤维 (b2) 分散于空气中并使其下降堆积在前体片 X-1 上进行层叠一体化的干式法等抄纸方法,但优选湿式法。优选使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b2-2) 作为氧化纤维前体纤维 (b2),进行湿式抄纸。利用该方法,能够帮助碳短纤维 (A2) 开纤成单纤维,并防止开纤的单纤维再收束,并且通过使碳短纤维 (A2) 与氧化纤维前体纤维 (b2) 缠绕而提高片材强度,实现实质上无粘结剂。另外,实施后面叙述的缠结处理时,即便使用氧化纤维前体短纤维 (b2-1),也能够实现实质上无粘结剂。

[0185] 使用前体片 X-2、前体片 X-3 时,与前体片 X-1 中使用的氧化纤维前体纤维 (b1) 相比,优选前体片 X-2 中使用的氧化纤维前体纤维 (b2) 的纤维直径小,并且混合比率大。从使上述的碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片表面的观点考虑,优选这些条件。另外,使用原纤状氧化纤维前体纤维 (b2-2) 时,优选排水度小。

[0186] 作为使碳短纤维 (A2) 和氧化纤维前体纤维 (b2) 分散的介质,例如,可举出水或者醇等不溶解氧化纤维前体纤维 (b1) 和氧化纤维前体纤维 (b2) 的介质,从生产率的观点考虑,优选水。

[0187] 利用连续法和分批法均可制造前体片 X-2 和前体片 X-3,与前体片 X-1 同样,从生产率和机械强度的观点考虑,优选连续法制造。前体片 X-2 的单位面积重量优选为 5 ~ 100g/m² 左右。另外,前体片 X-2 的厚度优选为 5 ~ 100 μm 左右。因此,前体片 X-3 的单位面积重量优选为 10 ~ 200g/m² 左右。另外,前体片 X-3 的厚度优选为 20 ~ 400 μm 左右。

[0188] <缠结处理工序 (5)>

[0189] 使前体片中的碳短纤维与氧化纤维前体纤维缠结的缠结处理只要是形成三维缠结交结构的方法就没有特别限定,可用下述方法进行:针刺法等机械缠结法、水刺 (water

jet punching) 法等高压液体喷射法、蒸汽刺 (steam jet punching) 法等高压气体喷射法或者它们组合的方法。从能够抑制缠结处理工序中的碳短纤维的断裂, 且得到充分的缠结性的观点考虑, 优选高压液体喷射法。

[0190] 高压液体喷射处理是指在实质上表面平滑的支撑部件上载置前体片, 使以 0.1MPa 以上的压力喷射的液体柱状流、液体扇形流或者液体狭缝流等作用, 从而使前体片中的碳短纤维与氧化纤维前体纤维缠结的处理。这里, 实质上表面平滑的支撑部件只要是不会在所得的三维缠结结构体上形成支撑部件的花纹、且被喷射的液体能被迅速除去的支撑部件便可使用。作为其具体例, 可举出 30 ~ 200 目的金属丝网或者塑料网或者辊等。

[0191] 在实质上表面平滑的支撑部件上, 将由碳短纤维和氧化纤维前体纤维构成的前体片进行片化后, 通过高压液体喷射处理等进行前体片中的碳短纤维与氧化纤维前体纤维的缠结处理, 由此能够连续地制造三维缠结结构前体片, 从生产率的观点考虑是优选的。

[0192] 高压液体喷射处理所使用的液体只要是不溶解所处理的纤维的溶剂就没有特别限制, 通常优选使用水。水可以为温水。在为柱状流的情况下, 高压液体喷射喷嘴中的各喷射喷嘴的孔径优选为 0.06 ~ 1.0mm, 更优选为 0.1 ~ 0.3mm。喷嘴喷射孔与层叠体之间的距离优选为 0.5 ~ 5cm 左右的范围。液体的压力为 0.1MPa 以上, 优选为 0.5MPa 以上, 缠结处理可以 1 列进行也可以多列进行。多列进行时, 有效的是与第 1 列相比提高第 2 列以后的高压液体喷射处理的压力。

[0193] 前体片的利用高压液体喷射进行的缠结处理可以重复多次。即, 可以对前体片 X-1 进行高压液体喷射处理后, 进一步对层叠前体片 X-2 并进行一体化而得的前体片 X-3 进行高压液体喷射处理, 也可以将正在制作的三维缠结结构前体片翻过来, 从相反侧进行高压液体喷射处理。另外, 可以重复这些操作。

[0194] 连续制造三维缠结结构前体片时, 通过使具备 1 列或者多列喷嘴孔的高压液体喷射喷嘴在片的宽度方向振动, 能够在片化方向抑制由片形成疏密结构所产生的条纹状的轨迹图案。通过抑制片化方向的条纹状的轨迹图案, 能够呈现片宽度方向的机械强度。另外使用多根具备 1 列或者多列喷嘴孔的高压液体喷射喷嘴时, 也可以通过控制使高压液体喷射喷嘴根数在片的宽度方向振动的振动数及其相位差来抑制在三维缠结结构前体片出现的周期性的花纹。

[0195] <从前体片的一个表面上涂布碳粉 (C) 和氟系树脂而使碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片的单面的表层附近的工序 (1)>

[0196] 作为涂布碳粉 (C) 和氟系树脂并使碳粉 (C) 偏在于前体片的单面的表层附近的方法, 只要是能够从一个表面上将碳粉和氟系树脂涂布于前体片的方法就没有特别限定, 可以使用如下方法: 使用涂布机在前体片表面均匀涂布碳粉和氟系树脂的方法; 使用节流装置的浸渍 - 夹捏 (dip-nip) 方法等。作为涂布碳粉 (C) 和氟系树脂并使碳粉 (C) 偏在于前体片的单面或两面的表面附近的方法, 优选使用涂布机在前体片表面涂布碳粉和氟系树脂的方法。

[0197] 在涂布上述碳粉 (C) 和氟系树脂的操作中, 涂布次数没有特别限定, 从使碳粉 (C) 偏在于前体片的单面或两面的表层附近的观点考虑, 优选涂布多次。但如果涂布次数过多, 则在制造成本方面不利, 因此优选涂布 2 ~ 4 次。涂布多次的情况下, 每次涂布时, 浸渗的碳粉 (C) 和氟系树脂的浆料可以使用相同的浆料, 也可以使用浆料浓度以及碳粉 (C) 和氟

系树脂的种类、混合比不同的浆料。

[0198] 在上述涂布的操作中,作为再涂布的方法,可以使用相同的涂布方法,也可以使用不同的涂布方法。

[0199] 另外,前体片内部的厚度方向的碳粉和氟系树脂的浸渗量可以均匀,也可以具有浓度梯度,本实施方式中,由于碳粉(C)和氟系树脂偏在于前体片的单面或两面的表面上,所以对于在片表面和片内部的浸渗量而言,通常片表面的浸渗量更高。

[0200] 另外,对于碳粉(C)和氟系树脂,从后面叙述的浸渗于由碳短纤维(A)和氧化纤维前体纤维(b)构成的前体片时的浸渗性的观点考虑,优选为浆状。作为分散溶剂,从操作性、制造成本的观点考虑,优选使用水、醇或者它们的混合物。

[0201] 此外,涂布含有碳粉(C)和氟系树脂的分散液并使碳粉(C)偏在于前体片的单面的表层附近时,优选使含有碳粉(C)和氟系树脂的、优选实质上由碳粉(C)和氟系树脂构成的分散液浸渗于前体片的表面的几乎整面,并且在单面的表层附近形成由碳粉(C)和氟系树脂构成的饼层,由此使碳粉(C)和氟系树脂偏在于单面的表层附近。该饼层是碳粉(C)和氟系树脂堆积在由形成前体片的碳短纤维(A)和氧化纤维前体纤维(b)构成的多孔结构体表面上而形成的,通过形成该饼层,进而,成为碳粉(C)和氟系树脂被过滤而留在饼层上的形态,结果碳粉(C)和氟系树脂偏在于前体片的单面的表层附近。

[0202] 通过基于这些操作的工序(1),使各前体片成为浸渗有碳粉和氟系树脂的氟系树脂偏在前体片。

[0203] <热处理工序(2)>

[0204] 接下来,进行将浸渗有碳粉和氟系树脂的氟系树脂偏在前体片在150℃以上且低于400℃的温度进行热处理的操作。通过热处理,很好地进行氧化纤维前体纤维与碳短纤维的融合,且能够烧结粘结剂成分的氟系树脂,从而很好地进行碳短纤维与氧化纤维(B)的接合。热处理的温度优选为200℃以上且低于400℃的温度,更优选为300~370℃的温度。

[0205] 作为热处理的方法,没有特别限定,可采用利用高温气氛炉进行热处理的方法,利用热板、热辊等直接加热处理的方法等。热处理的时间例如可以为1分钟~2小时。

[0206] 对连续制造的前体片进行热处理时,从减少制造成本的观点考虑,优选对前体片的全长连续进行热处理。特别是多孔电极基材为长条状时,如果连续进行上述热处理,则能够提高多孔电极基材的生产率,并且还能够连续地进行其后的MEA制造,因此能够减少燃料电池的制造成本。另外,从多孔电极基材、燃料电池的生产率和减少制造成本的观点考虑,优选连续卷绕所制造的多孔电极基材。

[0207] <加热加压成型工序(6)>

[0208] 在进行上述碳粉和氟系树脂的浸渗的工序(1)之后、上述加热工序(2)之前,优选还进行将前体片在低于200℃的温度进行加热加压成型的工序。通过进行上述加热加压成型的工序,能够用氧化纤维前体纤维使碳短纤维融合,且能够减少多孔电极基材的厚度不均,此外,能够抑制因缠结处理而在片表面成为起毛的状态的碳短纤维和氧化纤维前体纤维在片表面附近起毛,抑制组装成燃料电池时的短路电流、气体泄漏。

[0209] 作为加热加压成型的方法,只要是能够将前体片均匀加热加压成型的技术,任何技术均可采用。例如,可举出在前体片的两面抵接平滑的刚性板进行热压的方法、使用热辊压装置或者连续带式加压装置的方法。将连续制造的前体片进行加热加压成型时,优选使

用热辊压装置或者连续带式加压装置的方法。由此,能够连续地进行热处理。

[0210] 为了有效地使前体片的表面平滑,加热加压成型中的加热温度优选低于 200℃,更优选为 120 ~ 190℃。加热加压成型的时间例如可以为 1 秒 ~ 10 分钟。

[0211] 成型压力没有特别限定,但前体片中的氧化纤维前体纤维的含有比率多时,即便成型压力低也能够容易使前体片的表面平滑。此时如果将加压压力提高到所需压力以上,则可能产生在加热加压成型时碳短纤维被破坏的问题以及多孔电极基材的组织变得过于致密的问题等。成型压力优选为 20kPa ~ 10MPa 左右。

[0212] 用 2 片刚性板夹持前体片、或者用热辊压装置、连续带式加压装置进行加热加压成型时,为了不使氧化纤维前体纤维等附着于刚性板、辊、带,优选预先涂布剥离剂,或者在前体片与刚性板、热辊、带之间夹持脱模纸。

[0213] <干燥处理工序 (7)>

[0214] 为了从浸渗有碳粉和氟系树脂的前体片除去分散溶剂,优选在工序 (1) 与工序 (2) 之间还进行将浸渗有碳粉和氟系树脂的前体片在 70℃ 以上且低于 150℃ 的温度进行干燥处理的工序。干燥处理的时间例如可以为 1 分钟 ~ 1 小时。

[0215] 作为干燥处理的方法,没有特别限定,可采用利用高温气氛炉的热处理,利用热板、热辊等的直接加热处理等。从能够抑制碳粉和氟系树脂对加热源的附着观点考虑,优选利用高温气氛炉进行的干燥处理。将连续制造的三维缠结结构前体片进行干燥处理时,从减少制造成本的观点考虑,优选对前体片的全长连续进行干燥处理。由此,能够连续进行热处理。

[0216] 《膜 - 电极接合体 (MEA)、固体高分子型燃料电池》

[0217] 本实施方式的多孔电极基材可适用于膜 - 电极接合体。另外使用了本实施方式的多孔电极基材的膜 - 电极接合体可适用于固体高分子型燃料电池。

[0218] 实施例

[0219] 以下,通过实施例对本发明的实施方式进行更具体的说明。实施例中的各物性值等用以下的方法测定。“份”表示“质量份”。

[0220] (1) 气体透气度

[0221] 根据 ISO-5636-5,使用 Gurley 测试仪测定 200mL 的空气透过所需的时间,计算气体透气度 (ml/hr/cm²/mmAq)。

[0222] (2) 厚度

[0223] 多孔电极基材的厚度使用厚度测定装置刻度盘式测厚仪 (株式会社三丰制,商品名:7321) 测定。测头的大小为直径 10mm,测定压力为 1.5kPa。

[0224] (3) 贯通方向电阻

[0225] 多孔电极基材的厚度方向的电阻 (贯通方向电阻) 如下求出:在镀金的铜板中夹持多孔电极基材,从铜板的上下以 0.6MPa 进行加压,测定以 10mA/cm² 的电流密度流通电流时的电阻值,根据下式求出。

[0226] 贯通方向电阻 (mΩ · cm²) = 测定电阻值 (mΩ) × 试样面积 (cm²)

[0227] (4) 氧化纤维 (B) 的含有率

[0228] 氧化纤维 (B) 的含有率由没有浸渗碳粉和氟系树脂而制作的多孔电极基材的单位面积重量和使用的碳短纤维的单位面积重量根据下述式 1 计算。

[0229] 氧化纤维 (B) 的含有率 (%) = $(W2 - W1) \div W2 \times 100 \cdots (式 1)$

[0230] 上述式中, W2 为没有浸渗碳粉和氟系树脂而制作的多孔电极基材的单位面积重量 (g/m^2), W1 为碳短纤维的单位面积重量 (g/m^2)。

[0231] (5) 多孔电极基材的起伏

[0232] 多孔电极基材的起伏由在平板上静置纵 250mm、横 250mm 的多孔电极基材时的多孔电极基材的高度的最大值与最小值的差计算。

[0233] (6) 含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率和占有率变化

[0234] 将以倍率 300 倍拍摄用截面离子抛光仪切出的多孔电极基材的截面而得的截面扫描式电子显微镜照片划分成碳短纤维 (A1)、氧化纤维 (B)、含有碳粉 (C) 的氟系树脂和空隙部, 计算层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率。

[0235] 层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率 : 含有碳粉 (C) 的氟系树脂在层 B 中所占的体积 / (层 B 的体积 - 层 B 中的空间所占的体积)

[0236] 占有率变化 : (分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率) - (邻接的分割成 20 μm 厚度的层 B 中的含有碳粉 (C) 的氟系树脂的占有率)

[0237] (实施例 1)

[0238] 作为碳短纤维 (A), 准备平均纤维直径为 7 μm 、平均纤维长度为 3mm 的 PAN 系碳纤维。另外, 作为氧化纤维前体短纤维 (b), 准备平均纤维直径为 4 μm 、平均纤维长度为 3mm 的丙烯酸短纤维 (三菱丽阳株式会社制, 商品名 : D122)。另外, 作为通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维, 准备由通过打浆而原纤化的丙烯酸系聚合物和双乙酸酯 (乙酸纤维素) 构成的易割纤性丙烯酸系海岛复合短纤维 (三菱丽阳株式会社制, 商品名 : Vonnel M. V. P. -C651, 平均纤维长度 : 3mm)。

[0239] 前体片的制造和利用缠结处理得到的三维缠结结构前体片通过如下的湿式连续抄纸法和利用连续加压水流喷射处理的缠结处理法进行。

[0240] * 湿式连续抄纸法

[0241] (1) 碳短纤维 (A) 的解离

[0242] 将平均纤维直径为 7 μm 、平均纤维长度为 3mm 的 PAN 系碳纤维以纤维浓度成为 1% (10g/L) 的方式分散于添加有聚丙烯酰胺的水中, 用搅拌机进行解离处理, 制成解离浆料纤维 (SA)。

[0243] (2) 氧化纤维前体短纤维的解离

[0244] 将作为氧化纤维前体短纤维的、平均纤维直径为 4 μm 、平均纤维长度为 3mm 的丙烯酸短纤维 (三菱丽阳株式会社制, 商品名 : D122) 以纤维浓度成为 1% (10g/L) 的方式分散于水中, 制成解离浆料纤维 (Sb-1)。

[0245] (3) 通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的解离

[0246] 将作为通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维的、由通过打浆而原纤化的丙烯酸系聚合物和双乙酸酯 (乙酸纤维素) 构成的易割纤性丙烯酸系海岛复合短纤维 (三菱丽阳株式会社制, 商品名 : Vonnel M. V. P. -C651, 平均纤维长度 : 3mm) 以纤维浓度成为 1% (10g/L) 的方式分散于水中, 通过圆盘匀浆机 (熊谷理机工业株式会社制) 进行解离处理, 制成解离浆料纤维 (Sb-2)。该通过打浆而原纤化的碳纤维前体短纤维的排水度为 60ml。

[0247] (4) 具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体短纤维的解离

[0248] 作为具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体纤维,准备通过喷射凝固而制造的排水度为 130ml 的具有分支出多个原纤的结构聚丙烯腈系浆粕。

[0249] 将上述聚丙烯腈系浆粕以纤维浓度成为 1% (10g/L) 的方式分散于水中,制成解离浆料纤维 (Sb-2)。

[0250] (5) 抄纸用浆料的制备

[0251] 作为原纤状氧化纤维前体纤维,使用通过打浆而原纤化的氧化纤维前体短纤维,以碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体短纤维与原纤状氧化纤维前体纤维的质量比成为 70 :10 :20 的方式,且以浆料中的纤维 (以下,简称为纤维屑 (flock)) 的浓度成为 1.44g/L 的方式,计量解离浆料纤维 (SA)、解离浆料纤维 (Sb-1)、解离浆料纤维 (Sb-2) 和稀释水,投入浆料供给罐,制备抄纸用浆料 1。

[0252] * 处理装置

[0253] 由片状物输送装置、浆料供给部宽度为 48cm 且供给浆料量为 30L/min 的抄纸用浆料供给装置、配置于网下部的减压脱水装置和下述所示的加压水流喷射处理装置构成,上述片状物输送装置由网驱动部和网构成,上述网是将宽度 60cm× 长度 585cm 的塑料网制平织网状物接合成带状并使其连续旋转的网。

[0254] 作为水喷射喷嘴,使用 3 根以下的 2 种喷嘴。

[0255] 喷嘴 1 :孔径 $\phi 0.15\text{mm} \times 501$ 孔,宽度方向孔间间距 1mm (1001 孔 / 宽度 1m),1 列配置,喷嘴有效宽度 500mm

[0256] 喷嘴 2 :孔径 $\phi 0.15\text{mm} \times 501$ 孔,宽度方向孔间间距 1mm (1001 孔 / 宽度 1m),1 列配置,喷嘴有效宽度 500mm

[0257] 喷嘴 3 :孔径 $\phi 0.15\text{mm} \times 1002$ 孔,宽度方向孔间间距 1.5mm,3 列配置,列间间距 5mm,喷嘴有效宽度 500mm

[0258] (6) 前体片的制造和利用加压水流喷射进行的三维缠结处理

[0259] 在试验机的网上通过定量泵向网上供给上述抄纸用浆料 1。抄纸用浆料通过用于整流成均匀液流的流料箱拓宽成规定尺寸而供给。其后静置,使自然脱水的部分通过,利用减压脱水装置进行完全脱水,将目标单位面积重量 35g/m^2 的前体片加载于网上。在该处理结束的同时,使其按加压水流喷射压力 1MPa (喷嘴 1)、压力 1.5MPa (喷嘴 2)、压力 1.5MPa (喷嘴 3) 的顺序通过试验机后方的水喷射喷嘴而施加缠结处理。

[0260] 利用针板拉幅试验机 (辻井染色机制,商品名 :PT-2A-400) 将经缠结处理的前体片以 $150^\circ\text{C} \times 3$ 分钟进行干燥,由此得到单位面积重量为 35g/m^2 的三维缠结结构前体片。在得到的三维缠结结构前体片中碳短纤维 (A1)、氧化纤维前体短纤维和原纤状氧化纤维前体纤维的分散状态良好。

[0261] (7) 加热加压成型

[0262] 用涂布了有机硅系脱模剂的纸夹持该三维缠结结构前体片的两面后,用辊压装置在 180°C 、3MPa 的条件下连续进行加热成型。

[0263] (8) 浸渗和干燥处理

[0264] 接下来,准备作为碳粉 (C) 的科琴黑 (Lion 株式会社制)、作为氟系树脂的聚四氟乙烯粒子分散液 (商品名 :PTFE Dispersion 31-JR, Du Pont-Mitsui Fluorochemicals 株式会社制)、以及作为分散剂的聚氧乙烯辛基苯基醚。

[0265] 如下制备碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物,进行浸渗。

[0266] 以碳粉 (C)、氟系树脂和分散剂相对于混合物的整体质量分别为 6.5 质量%、6.5 质量%和 6.5 质量%的方式制备水分散液,将该水分散液用均质机搅拌 1 小时,由此制备碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液。该分散液的粘度为 2500cP。

[0267] 向经加压加热成型的三维缠结结构前体片的一个表面滴加该分散水溶液后,用涂布机装置除去多余的分散水溶液。此时,该分散水溶液的一部分在三维缠结结构前体片的厚度方向浸渗,从而在三维缠结结构前体片上形成由分散液中的碳粉 (C) 和氟系树脂构成的层。其后,用 100℃的连续式干燥机将浸渗有碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的三维缠结结构前体片干燥 10 分钟。由此,使碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于前体片的单面的表面上。

[0268] (9) 热处理

[0269] 其后,用连续式气氛炉,在大气中、360℃的条件下进行 10 分钟热处理而得到多孔电极基材。

[0270] 得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0271] (实施例 2 ~ 5)

[0272] 使用实施例 1 所示的解离浆料纤维 (SA)、解离浆料纤维 (Sb-1)、解离浆料纤维 (Sb-2),使碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体短纤维与原纤状氧化纤维前体纤维的质量比成为表 1 ~ 3 所示的条件,除此之外,与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,将各氧化纤维 (B) 的含有率示于表 1 ~ 2。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0273] (实施例 6 ~ 11)

[0274] 使碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液的制备成为表 1 ~ 3 所示的条件,除此之外,与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。将各分散液的粘度示于表 3。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0275] (实施例 12)

[0276] 作为碳粉 (C), 使用乙炔黑 (商品名: DENKA BLACK: 电气化学工业株式会社制) 代替实施例 1 的科琴黑, 除此之外, 与实施例 3 同样地进行而得到多孔电极基材。分散液的粘度为 6000cP。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩, 片的起伏也小至 2mm 以下, 气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外, 氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合, 且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且, 能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷, 也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0277] (实施例 13)

[0278] 使用实施例 1 所示的解离浆料纤维 (SA)、解离浆料纤维 (Sb-1)、解离浆料纤维 (Sb-2), 使碳短纤维 (A) 与氧化纤维前体短纤维与原纤状氧化纤维前体纤维的质量比成为表 1~2 所示的条件, 并使碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液的制备成为表 3 所示的条件, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩, 片的起伏也小至 2mm 以下, 气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外, 氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合, 且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且, 能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷, 也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0279] (实施例 14)

[0280] 使用与实施例 1 同样的解离浆料纤维 (SA1)、解离浆料纤维 (Sb1-1)、解离浆料纤维 (Sb2-2), 以与碳短纤维 (A1)、氧化纤维前体短纤维 (b1-1) 和原纤状氧化纤维前体纤维 (b1-2) 相同的碳短纤维 (A2) 与氧化纤维前体短纤维 (b2-1) 与原纤状氧化纤维前体纤维 (b2-2) 的质量比成为 70:0:30 的方式, 且以浆料中的纤维的浓度成为 1.44g/L 的方式, 计量解离浆料纤维 (SA2)、解离浆料纤维 (Sb2-1)、解离浆料纤维 (Sb2-2) 和稀释水, 制备抄纸用浆料 2。

[0281] 除使目标单位面积重量为 28g/m²以外, 与实施例 1 同样地进行而得到前体片 X-1 后, 通过定量泵将上述抄纸用浆料 2 供给到网上的前体片 X-1 上。使抄纸用浆料 2 通过用于整流成均匀液流的流料箱拓宽成规定尺寸而供给。其后静置, 使自然脱水的部分通过, 利用减压脱水装置进行完全脱水, 将目标单位面积重量 7g/m²的前体片 X-2 层叠在前体片 X-1 上并进行一体化, 而得到前体片 X-3。在该处理结束的同时, 使其按加压水流喷射压力 1MPa (喷嘴 1)、压力 1.5MPa (喷嘴 2)、压力 1.5MPa (喷嘴 3) 的顺序通过试验机后方的水喷射喷嘴而施加缠结处理。

[0282] 使用该前体片 X-3, 除此之外与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。

[0283] 得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩, 片的起伏也小至 2mm 以下, 气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外, 氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A1) 和碳短纤维 (A2) 彼此被氧化纤维 (B) 接合, 且碳短纤维 (A1)、碳短纤维 (A2) 和氧

化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认含有碳粉 (C) 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0284] (实施例 15)

[0285] 使用具有分支出多个原纤的结构氧化纤维前体纤维解离成的解离浆料纤维 (Sb1-2) 和解离浆料纤维 (Sb2-2) 代替实施例 14 的解离浆料纤维 (Sb1-2) 和解离浆料纤维 (Sb2-2),除此之外与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A1) 和碳短纤维 (A2) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A1)、碳短纤维 (A2) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认含有碳粉 (C) 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0286] (实施例 16 ~ 18)

[0287] 使用与实施例 14 同样的解离浆料纤维 (SA1)、解离浆料纤维 (SA2)、解离浆料纤维 (Sb1)、解离浆料纤维 (Sb2),使碳短纤维 (A1) 与碳短纤维 (A2) 与氧化纤维前体短纤维与原纤状氧化纤维前体纤维的质量比成为表 1 ~ 2 所示的条件,除此之外,与实施例 2 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,将氧化纤维 (B) 的含有率分别示于表 1 ~ 2。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A1) 和碳短纤维 (A2) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A1)、碳短纤维 (A2) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认含有碳粉 (C) 的氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0288] (实施例 19)

[0289] 使碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液的制备成为表 1 ~ 2 所示的条件,除此之外,与实施例 14 同样地进行而得到多孔电极基材。将分散液的粘度示于表 3。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0290] (实施例 20)

[0291] 作为碳粉 (C),使用实施例 14 的科琴黑和球状石墨 (商品名:SG-BH8,伊藤黑铅工业株式会社制),并使其混合比为 8:2,除此之外,与实施例 2 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整

体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0292] (实施例 21)

[0293] 不实施利用加压水流喷射进行的缠结处理,除此之外,与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0294] (实施例 22)

[0295] 不实施加压加热成型处理,除此之外,与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。另外,氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合,且碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 1 ~ 4。

[0296] (实施例 23)

[0297] 使用碳短纤维 (A) 被树脂碳化物接合的前体片,除此之外与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩,片的起伏也小至 2mm 以下,气体透气度、厚度和贯通方向电阻均良好。能够确认分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被树脂碳化物接合,且碳短纤维 (A) 和树脂碳化物被碳粉 (C) 和氟系树脂接合。并且,能够确认碳粉 (C) 和氟系树脂偏在于多孔电极基材的表面。即便对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷,也能够保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0298] (实施例 24)

[0299] (1) 膜 - 电极接合体 (MEA) 的制造

[0300] 作为阴极用和阳极用的多孔电极基材,准备 2 组实施例 1 中得到的多孔电极基材。另外,准备在全氟磺酸系的高分子电解质膜 (膜厚:30 μm) 的两面形成有由催化剂担载碳 (催化剂:Pt,催化剂担载量:50 质量%) 构成的催化剂层 (催化剂层面积:25 cm^2 ,Pt 附着量:0.3 mg/cm^2) 的层叠体。用阴极用和阳极用的多孔碳电极基材夹持该层叠体,将它们接合而得到 MEA。

[0301] (2) MEA 的燃料电池特性评价

[0302] 用具有蛇腹状的气体流路的 2 片碳间隔件夹持所得到的 MEA, 形成固体高分子型燃料电池 (单电池单元)。

[0303] 通过测定该单电池单元的电流密度 - 电压特性, 来评价燃料电池特性。使用氢气作为燃料气体, 使用空气作为氧化气体。使单电池单元的温度为 80℃, 燃料气体利用率为 60%, 氧化气体利用率为 40%。另外, 对燃料气体和氧化气体的加湿是分别使燃料气体和氧化气体通过 80℃ 的起泡器而进行的。其结果, 电流密度为 0.8A/cm² 时的燃料电池单元的电池单元电压为 0.632V, 电池单元的内部电阻为 4.1mΩ, 显示了良好的特性。

[0304] (比较例 1)

[0305] 不浸渗碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液, 实施热处理, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩, 片的起伏也小至 2mm 以下, 厚度和气体透气度良好。另外, 氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。但是, 虽然分散于得到的多孔电极基材的三维结构体中的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合, 但碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 没有被碳粉 (C) 和氟系树脂接合, 并且, 碳粉 (C) 和氟系树脂没有偏在于表面附近, 由此可知, 贯通方向电阻与实施例 1 相比非常大。在得到的多孔电极基材的三维结构体中所分散的碳短纤维 (A1) 彼此仅被氧化纤维 (B) 接合。在对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷时可保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0306] (比较例 2)

[0307] 使碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液的制备成为表 1 ~ 3 所示的条件, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。分散液的粘度为 13000cP。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩, 片的起伏也小至 2mm 以下, 厚度和气体透气度良好。另外, 氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。但是, 由于分散液的浓度和粘度高, 所以既然碳粉 (C) 和氟系树脂仅在于多孔电极基材的表面而在多孔电极基材的厚度方向几乎不存在碳粉 (C) 和氟系树脂, 虽然在得到的多孔电极基材的三维结构体中所分散的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合, 但碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合的位置与实施例 3 相比非常少, 由此可知, 贯通方向电阻与实施例 3 相比非常大。在对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷时可保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0308] (比较例 3)

[0309] 使碳粉 (C) 和氟系树脂的混合物的分散液的制备成为表 1 ~ 3 所示的条件, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行而得到多孔电极基材。分散液的粘度为 600cP。得到的多孔电极基材没有热处理时的面内收缩, 片的起伏也小至 2mm 以下, 厚度和气体透气度良好。另外, 氧化纤维 (B) 的含有率相对于多孔性电极基材的整体质量为 29 质量%。但是, 由于分散液的浓度和粘度低, 所以碳粉 (C) 和氟系树脂没有偏在于多孔电极基材的表面, 碳粉 (C) 和氟系树脂几乎均匀地存在于多孔电极基材的厚度方向。在得到的多孔电极基材的三维结构体中所分散的碳短纤维 (A) 彼此被氧化纤维 (B) 接合, 碳短纤维 (A) 和氧化纤维 (B) 被碳粉 (C) 和氟系树脂接合, 但碳粉 (C) 和氟系树脂没有偏在于表面附近, 贯通方向电阻和贯通方向电阻率比实施例 3 大。在对该多孔电极基材施加面压 1.5MPa 的压缩载荷时可保持片形态。将多孔电极基材的组成和评价结果示于表 4。

[0310] [表 1]

[0311]

	前体片 (X-1)				
	碳短纤维 (A1)	氧化纤维前体纤维 (b1)			X-1单位面积 重量
		氧化纤维 前体短纤维 (b1-1)	原纤状氧化纤维 前体纤维 (b1-2)		
			分支出多个 原纤的 氧化纤维 前体纤维	通过打浆 而原纤化的 氧化纤维 前体短纤维	
	(份)	(份)	(份)	(份)	(g/m ²)
实施例1	70	10	0	20	35
实施例2	70	10	20	0	35
实施例3	70	20	0	10	35
实施例4	90	10	0	0	35
实施例5	80	10	0	10	35
实施例6	70	10	0	20	35
实施例7	70	10	0	20	35
实施例8	70	10	0	20	35
实施例9	70	10	0	20	35
实施例10	70	10	0	20	35
实施例11	70	10	0	20	35
实施例12	70	10	0	20	35
实施例13	70	30	0	0	35
实施例14	70	10	0	20	28
实施例15	70	10	20	0	28
实施例16	50	20	0	30	28
实施例17	90	10	0	0	28
实施例18	80	10	0	10	28
实施例19	70	10	0	20	28
实施例20	70	10	0	20	28
实施例21	70	10	0	20	35
实施例22	70	10	0	20	35
实施例23	65	-	-	-	38
比较例1	70	10	0	20	35
比较例2	70	10	0	20	35
比较例3	70	10	0	20	35

[0312] [表 2]

[0313]

	前体片 X-2				
	碳短纤维 (A2)	氧化纤维前体纤维 (b2)			X-2单位面积 重量
		氧化纤维 前体短纤维 (b2-1)	原纤状氧化纤维 前体纤维 (b2-2)		
			分支出多个 原纤的 氧化纤维 前体纤维	通过打浆 而原纤化的 氧化纤维 前体短纤维	
	(份)	(份)	(份)	(份)	(g/m2)
实施例1	-	-	-	-	-
实施例2	-	-	-	-	-
实施例3	-	-	-	-	-
实施例4	-	-	-	-	-
实施例5	-	-	-	-	-
实施例6	-	-	-	-	-
实施例7	-	-	-	-	-
实施例8	-	-	-	-	-
实施例9	-	-	-	-	-
实施例10	-	-	-	-	-
实施例11	-	-	-	-	-
实施例12	-	-	-	-	-
实施例13	-	-	-	-	-
实施例14	70	0	0	30	7
实施例15	70	0	30	0	7
实施例16	50	0	0	50	7
实施例17	90	0	0	10	7
实施例18	60	0	0	40	7
实施例19	70	0	0	30	7
实施例20	70	0	0	30	7
实施例21	-	-	-	-	-
实施例22	-	-	-	-	-
实施例23	-	-	-	-	-
比较例1	-	-	-	-	-
比较例2	-	-	-	-	-
比较例3	-	-	-	-	-

[0314] [表 3]

[0315]

	前体片 X-3	碳粉 (C1) 和 氟系树脂		
	X-3 单位面积 重量	分散液浓度		分散液粘度
		碳粉 (C1)	氟系树脂	
	(g/m ²)	(质量%)	(质量%)	(cP)
实施例1	—	6.5	6.5	2500
实施例2	—	6.5	6.5	2500
实施例3	—	6.5	6.5	2500
实施例4	—	6.5	6.5	2500
实施例5	—	6.5	6.5	2500
实施例6	—	10.0	10.0	9500
实施例7	—	1.0	1.0	1100
实施例8	—	5.0	8.0	1800
实施例9	—	9.0	4.0	7200
实施例10	—	3.0	10.0	1300
实施例11	—	10.0	3.0	8200
实施例12	—	6.5	6.5	6000
实施例13	—	8.0	8.0	7500
实施例14	35	6.5	6.5	2500
实施例15	35	6.5	6.5	2500
实施例16	35	6.5	6.5	2500
实施例17	35	6.5	6.5	2500
实施例18	35	6.5	6.5	2500
实施例19	35	4.0	4.0	1500
实施例20	35	6.5	6.5	1900
实施例21	—	6.5	6.5	2500
实施例22	—	6.5	6.5	2500
实施例23	—	6.5	6.5	2500
比较例1	—	—	—	—
比较例2	—	12.0	12.0	13000
比较例3	—	0.5	0.5	600

[0316]

[表4]

多孔电极基材									
	单位面积重量	碳粉 (C1) 和氟系树脂的单元面积重量	厚度	氧化纤维 (B)	气体透气度	贯通方向电阻	占有率	占有率变化	
	(g/m ²)	(g/m ²)	(μm)	(%)	(ml/hr/cm ² /mmHg)	(mΩ·cm ²)	(%)	(%)	
实施例1	49	14	115	29	120	10.2	35.0	8.0	
实施例2	49	14	116	29	110	10.1	36.0	7.0	
实施例3	49	14	115	29	160	9.8	40.0	8.0	
实施例4	49	14	105	10	400	7.8	51.0	6.0	
实施例5	49	14	110	20	260	8.6	48.0	5.0	
实施例6	60	25	125	29	60	9.4	38.0	16.0	
实施例7	43	8	112	29	230	9.9	21.0	4.0	
实施例8	49	12	114	29	200	9.8	29.0	7.0	
实施例9	49	20	122	29	80	9.3	41.0	13.0	
实施例10	49	10	114	29	120	9.9	25.0	5.0	
实施例11	49	23	123	29	70	9.2	30.0	12.0	
实施例12	54	19	121	29	90	9.8	55.0	13.0	
实施例13	49	21	122	29	70	9.1	42.0	11.0	
实施例14	49	14	116	29	250	9.8	32.0	9.0	
实施例15	49	14	115	29	230	9.6	30.0	8.0	
实施例16	49	14	120	48	100	11.5	25.0	8.0	
实施例17	49	14	105	10	400	9.2	60.0	7.0	
实施例18	49	14	110	26	220	9.4	35.0	6.0	
实施例19	49	13	114	29	230	10.0	28.0	5.0	
实施例20	49	14	115	29	130	8.6	30.0	6.0	
实施例21	49	14	114	29	340	11.3	36.0	8.0	
实施例22	49	14	140	29	400	12.8	34.0	9.0	
实施例23	51	14	115	-	40	4.5	35.0	8.0	
比较例1	35	0	110	29	18000	280.0	-	-	
比较例2	65	30	110	29	20	35.0	15.0	>18	
比较例3	49	14	116	29	5000	13.5	40.0	<2.0	

[0317] 产业上的可利用性

[0318] 根据本发明,能够提供制造成本低、具有充分的导电性和气体扩散性、多孔电极基材的结构变化小且显示良好的发电性能的多孔电极基材及其制造方法。此外,能够提供含有该多孔电极基材的膜-电极接合体和固体高分子型燃料电池。