

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/159352 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
D04H 13/00 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060930
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 1 日(01.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-075672 2015 年 4 月 2 日(02.04.2015) JP
特願 2016-026631 2016 年 2 月 16 日(16.02.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秀島 幸太(HIDESHIMA Kota); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POROUS ELECTRODE BASE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 多孔質電極基材およびその製造方法

(57) Abstract: There has been a demand for providing a porous electrode base material having reduced bulk density, having good handling properties and gas permeability, which has conventionally been difficult to produce. A porous electrode base material having a structure wherein carbon fibers (A) are joined by carbides, the porous electrode base material having a bulk density of $1.0\text{--}2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ or less when a pressure of $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ is applied, and having a bending strength of at least 10 MPa.

(57) 要約: 従来では作製困難なハンドリング性、ガス透過性が良い、低嵩密度化した多孔質電極基材を提供することが求められていた。炭素繊維 (A) が炭化物により接合された構造を有する多孔質電極基材であって、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力加印時の嵩密度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上 $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以下、曲げ強度が 10 MPa 以上である、多孔質電極基材。



WO 2016/159352 A1

明 細 書

発明の名称：多孔質電極基材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に用いられる多孔質電極基材の製造方法、その製造方法で製造された多孔質電極基材、この多孔質電極基材を含む膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池に関する。

本願は、2015年4月2日に、日本出願された特願2015-075672号及び、2016年2月16日に、日本出願された特願2016-026631号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 固体高分子型燃料電池は、一般的に、セパレーター、電解質膜、触媒層、そして、多孔質電極基材により構成される。その中で多孔質電極基材は、主に以下の役割をもつ。第一に多孔質電極基材の外側に配置されたセパレーターに形成されたガス流路から、触媒層中の貴金属系触媒へ、極力均一に燃料ガスまたは酸化ガスを供給する機能である。第二に触媒層で反応により生成した水を排出する機能である。第三に触媒層での反応に必要な電子または生成される電子をセパレーターへ導電する機能である。したがって、多孔質電極基材には、反応ガスおよび酸化ガス透過性、水の排出性、および電子導電性に優れることが望まれ、これらを高めることで、発電性能の向上が期待される。

[0003] 製造コストが低く、かつ、高ガス透過性および電子導電性を付与するため、炭素繊維を抄造後、水溶性フェノール樹脂及び水分散性フェノール樹脂のうち的一方または両方を添加し、連続的な加熱加圧処理による成型を行い、さらに高温で焼成して炭素化させることにより製造された多孔質電極基材が提案されている（特許文献1参照）。

同様に、炭素繊維を抄造後、フェノール樹脂を添加し、上下の熱板による加熱加圧処理を行い、さらに高温で焼成して炭素化させることにより製造さ

れた多孔質電極基材が提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2010/102195号

特許文献2：国際公開2014/126002号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 多孔質電極基材のガス透過性を高める手法として、多孔質電極基材の低嵩密度化が挙げられる。特許文献1、特許文献2、共にフェノール樹脂を添加後に加熱加圧処理を行っているが、この手順では、一般的に加熱加圧処理の際に樹脂が面内方向へ広がりやすく、面直方向へ広がりにくい。従来のように多孔質電極基材を高嵩密度化した場合は、面内方向と面直方向の繊維間距離が短いため、樹脂付着方向に偏りが生じて、面内方向と面直方向の繊維間接着は容易であり、結果としてハンドリング良好な多孔質電極基材が得られる。一方で、多孔質電極基材を低嵩密度化した場合は、面内方向と面直方向の繊維間距離が長いため、樹脂による面内方向と面直方向の繊維間接着は困難となり、結果としてハンドリングが困難な多孔質電極基材が得られる。
- [0006] 本発明は、従来とは異なる製法で多孔質電極基材を作製することで、従来では作製困難なハンドリング性、ガス透過性が良い、低嵩密度化した多孔質電極基材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の要旨は、以下の[1]～[14]に存する。

[1] 炭素繊維（A）が炭化物により接合された構造を有する多孔質電極基材であって、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力加印時の嵩密度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上 $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以下、曲げ強度が 10 MPa 以上である、多孔質電極基材。

[2] $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みが $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$

m以下である、上記〔1〕に記載の多孔質電極基材。

〔3〕 厚さ方向の通気度が、 $500\text{ ml} / \text{cm}^2 / \text{hr} / \text{Pa}$ 以上である、上記〔1〕または〔2〕に記載の多孔質電極基材。

〔4〕 3 MPa の圧力印加時の厚みが、 $5.0 \times 10^{-2}\text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの 10% 以上 70% 以下である、上記〔1〕から〔3〕のいずれか一項に記載の多孔質電極基材。

〔5〕 3 MPa の圧力印加後、 $5.0 \times 10^{-2}\text{ MPa}$ まで除圧した際の厚みが、 3 MPa 加圧印加前の $5.0 \times 10^{-2}\text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの 40% 以上 95% 以下である、上記〔1〕から〔4〕のいずれか一項に記載の多孔質電極基材。

〔6〕 3 MPa の圧力印加時の厚さ方向の電気抵抗値が $1.0\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上、 $10.0\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、上記〔1〕から〔5〕のいずれか一項に記載の多孔質電極基材。

〔7〕 上記〔1〕から〔6〕いずれか一項に記載の多孔質電極基材を含む膜－電極接合体。

〔8〕 上記〔7〕に記載の膜－電極接合体を含む固体高分子型燃料電池。

〔9〕 以下の工程（1）～（5）の順で製造する、多孔質電極基材の製造方法。

工程（1）：炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）が分散した前駆体シート状物を製造する工程、

工程（2）：前記前駆体シート状物を加熱加圧し、熱可塑性樹脂含有繊維（B）を溶かして、熱可塑性樹脂含有繊維（B）と炭素繊維（A）とを融着して成形処理し、前駆体シート状成形体1を得る工程、

工程（3）：得られた前駆体シート状成形体1に、熱硬化性樹脂を添加する工程、

工程（4）：熱硬化性樹脂を添加した前駆体シート状成形体1を加熱処理し、含有している前記熱硬化性樹脂を硬化させ、前駆体シート状成形体2を

得る工程、

工程（５）：得られた前駆体シート状成形体２を１０００℃以上の温度で炭素化处理して多孔質電極基材を得る工程。

〔１０〕 工程（４）において、樹脂を添加した前駆体シート状成形体１を加熱処理し、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）を熔融して前記前駆体シート状成形体１の厚みを増しつつ含有している前記熱硬化性樹脂を硬化させ、前駆体シート状成形体２を得る、上記〔９〕に記載の製造方法。

〔１１〕 前記工程（１）において、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と共に、更に炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）が分散した前駆体シート状物を製造する、上記〔９〕または〔１０〕に記載の製造方法。

〔１２〕 前記工程（１）において炭素粉（Ｄ）を添加する、上記〔９〕から〔１１〕のいずれか一項に記載の製造方法。

〔１３〕 前記工程（３）において、熱硬化性樹脂とともに炭素粉（Ｄ）を添加する、上記〔９〕から〔１２〕のいずれか一項に記載の製造方法。

〔１４〕 前記熱硬化性樹脂が、水溶性フェノール樹脂および／または水分散性フェノール樹脂である、上記〔９〕から〔１３〕のいずれか一項に記載の製造方法。

発明の効果

〔０００８〕 本発明による多孔質電極基材は、従来の「シート状物抄造」から「熱硬化性樹脂添加」をして、その後「加熱加圧処理」を経て「高温焼成による炭素化」による製造方法とは異なり、シート状物抄造時に熱可塑性樹脂含有繊維を混合することで、「シート状物抄造」から「加熱加圧処理」をして、その後「熱硬化性樹脂添加」を経て「高温焼成による炭素化」の順で製造される。熱硬化性樹脂添加後に加熱加圧処理を実施しないことで、熱硬化性樹脂が面内方向と面直方向とで均等に付着し、従来では作製困難なハンドリング性、ガス透過性が良い、低嵩密度化した多孔質電極基材を提供することができる。また、この多孔質電極基材を含む膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]アノードに水素を、カソードに空気を用いて60℃にて発電した場合の、実施例及び比較例のセルスタックの発電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] <<多孔質電極基材>>

本発明により得られる多孔質電極基材は、炭素繊維（A）が炭化物により接合された構造を有する。また、多孔質電極基材中で炭素繊維（A）は3次元交絡構造を形成している。多孔質電極基材の形状は、燃料電池の分野で公知の形状から必要に応じて選択することができ、たとえば、平板状、渦巻き状等の形状をとることができる。

本発明の多孔質電極基材を構成する炭素繊維（A）としては、後述の多孔質電極基材の製造方法に関する説明にて挙げるものが挙げられる。

また、炭素繊維（A）を接合する炭化物としては、高分子化合物を原料とし1000℃以上の高温で炭化することで得られるガラス状炭化物、炭素繊維前駆体繊維（C）を原料とし1000℃以上の高温で炭化することで得られる繊維状炭化物が挙げられる。炭化物の形状は特に限定されず、炭素繊維（A）をガラス状炭化物で接合してもよく、炭素繊維（A）を繊維状炭化物で接合しても良く、さらにこれらの組み合わせを用いることもできる。

[0011] 本発明における「炭素繊維（A）が炭化物により接合された構造」とは、炭素繊維（A）同士が炭化物により接合された構造を示し、炭素繊維（A）同士の接点部分に炭化物が接合してもよく、炭素繊維（A）同士を繋ぐように炭化物が接合してもよく、さらにこれらの組み合わせでもよい。

また本発明における3次元交絡構造とは、多孔質電極基材の水平面に対し炭素繊維（A）が垂直面に平均3°以上、または、最大値が10°以上の角度で存在する構造を示す。測定方法の詳細は、国際公開第2012/060258号の通りである。

本発明の多孔質電極基材は、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力加印時の嵩密度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上 $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以下、曲げ強度が10M

Pa以上である。当該嵩密度が低すぎるとハンドリングが困難であり、好ましくは $1.1 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上である。また、当該嵩密度が高すぎるとガス透過性が悪化するため、好ましくは $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以下である。更に好ましくは、 $1.2 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上、 $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以下である。

[0012] また、本発明の多孔質電極基材は、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みが $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚みが薄すぎるとハンドリングが困難であり、より好ましくは $60 \mu\text{m}$ 以上である。また、厚みが厚すぎるとロール巻きが困難であり、より好ましくは $450 \mu\text{m}$ 以下である。更に好ましくは、 $80 \mu\text{m}$ 以上、 $400 \mu\text{m}$ 以下である。

また、本発明の多孔質電極基材は、厚さ方向の通気度が、 $500 \text{ ml/cm}^2/\text{hr}/\text{Pa}$ 以上であることが好ましい。通気度が低すぎると燃料ガスまたは酸化ガスの拡散性が悪化するため、より好ましくは $600 \text{ ml/cm}^2/\text{hr}/\text{Pa}$ 以上である。通気度の上限は特にないが、電解質膜の乾燥を防ぐ観点から $3000 \text{ ml/cm}^2/\text{hr}/\text{Pa}$ 以下であることが好ましい。

[0013] また、本発明の多孔質電極基材は、 3 MPa の圧力印加時の厚みが、 $5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの 10% 以上 70% 以下であることが好ましい。この値が低すぎるとセパレーターのガス流路へのたわみ量が増加するため、より好ましくは 20% 以上である。また、この値が高すぎると燃料電池を組む際に他部材の厚み精度を吸収するのが困難になるため、より好ましくは 60% 以下である。

また、上記多孔質電極基材は、 3 MPa の圧力印加後、 $5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ まで除圧した際の厚みが、 3 MPa 加圧印加前の $5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの 40% 以上 95% 以下であることが好ましい。この値が低すぎると圧縮時の機械的破壊が懸念されるため、より好ましくは 40% 以上である。また、この値に上限はないが、より好ましくは 95% 以下である。

[0014] また、本発明の多孔質電極基材は、 3 MPa の圧力印加時の厚さ方向の電気抵抗値が $1.00 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上、 $10.00 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であること

が好ましい。当該電気抵抗値に下限はないが、より好ましくは $1.00 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上である。また、この値が高すぎると電極触媒で生じた電子の集電効率が悪化するため、より好ましくは $10.00 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。

[0015] 多孔質電極基材の $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚み、嵩密度、厚さ方向の通気度、曲げ強度、 $5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚み、 3 MPa の圧力印加時の厚み、厚さ方向の電気抵抗値、及び、 3 MPa の圧力印加後に測定した $5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの測定方法は、実施例の欄で後述する。

[0016] <<多孔質電極基材の製造方法>>

前述の多孔質電極基材は、以下の工程（１）～（５）の順で製造することにより作製できる。

工程（１）：炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）が分散した前駆体シート状物を製造する工程。

工程（２）：前記前駆体シート状物を加熱加圧し、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）を溶かして、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維（Ａ）とを融着して成形処理し、前駆体シート状成形体１を得る工程。

工程（３）：得られた前駆体シート状成形体１に、熱硬化性樹脂を添加する工程。

工程（４）：熱硬化性樹脂を添加した前駆体シート状成形体１を加熱処理し、含有している前記熱硬化性樹脂を硬化させ、前駆体シート状成形体２を得る工程。

工程（５）：得られた前駆体シート状成形体２を 1000°C 以上の温度で炭素化処理して多孔質電極基材を得る工程。

[0017] 前記工程（１）における前駆体シート状物が、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）に加えて更に炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）を含むことができる。

前記工程（１）と前記工程（２）の間に、前駆体シート状物を交絡処理する工程（６）を含むことができる。

更に、前記工程（６）と前記工程（２）の間に、前駆体シート状物を加熱処理する工程（７）を含むことができる。

[0018] <工程（１）：炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）が分散した前駆体シート状物を製造する工程>

例えば、炭素繊維（Ａ）と、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）を分散させ、次いでシート化して前駆体シート状物を抄造すればよい。前駆体シート状物の抄造には、炭素繊維（Ａ）、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と共に炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）を分散させることが好ましく、炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）が絡み合うことで前駆体シート状物の強度を向上することができる。即ち、前駆体シート状物は、炭素繊維（Ａ）、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）からなることもできるし、炭素繊維（Ａ）、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）とからなることもできる。

前駆体シート状物を抄造するにあたっては、液体の媒体中に、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）を分散させて抄造する湿式法、空気中に、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）を分散させて降り積もらせる乾式法などの抄紙方法を適用できる。前駆体シート状物の強度や繊維分散の均一性の観点から、好ましくは湿式法である。

[0019] 炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）を混合する方法としては、水中で攪拌分散させる方法、これらを直接混ぜ込む方法が挙げられるが、均一に分散させる観点から、水中で拡散分散させる方法が好ましい。炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）を混合し、抄紙して前駆体シート状物を製造することにより、前駆体シート状物の強度が向上する。また、抄造途中で、前駆体シート状物から炭素繊維（Ａ）が剥離し、炭素繊維（Ａ）の配向が変化することを防止することができる。

炭素繊維（Ａ）、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）等の繊維状物を分散させる媒体としては、例えば、水、アルコールなど、これらの繊維状物が溶解しない媒体が挙げられるが、生産性の観点から、水が好ましい。

[0020] 前駆体シート状物は、連続法とバッチ法のいずれによっても抄造できるが、前駆体シート状物の生産性および機械的強度の観点から、連続法で抄造することが好ましい。前駆体シート状物の目付は、 $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度であることが好ましい。また、前駆体シート状物の厚みは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0021] <工程（２）：前記前駆体シート状物を加熱加圧し、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）を溶かして、熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維（Ａ）とを融着して成形処理し、前駆体シート状成形体１を得る工程>

加熱加圧処理には、一般的に、前駆体シート状物を連続的に加熱加圧成型できるロールプレス装置や、連続ベルトプレス装置が用いられるが、本発明では、ロール対を一对以上有する連続式加熱ロールプレス装置を用いることが好ましい。

[0022] 加熱加圧処理における加熱温度は、前駆体シート状物内での炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）および炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）の間での融着を促進するために、 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ がより好ましい。

[0023] 加熱加圧処理における処理速度は、前駆体シート状物内での炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）および炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）の間での融着が十分に進行するために、 $1 \sim 15 \text{ m/min}$ が好ましく、 $3 \sim 9 \text{ m/min}$ がより好ましい。

[0024] 前駆体シート状物の加熱加圧処理は、 10 kg/cm 以上、 300 kg/cm 以下の線圧で加圧することが好ましい。ロール間の線圧を 10 kg/cm 以上とすることで、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、また

は、炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）と炭素繊維前駆体繊維（C）の間での融着を容易に進行させることができる。300kg/cm以下とすることで、加熱加圧成型時の炭素繊維（A）の破断を容易に抑制できる。加熱加圧成型を連続で行うことにより、炭素化処理も連続で行うことができる。

[0025] 前駆体シート状物の厚みは、加熱温度、処理速度、線圧の制御の他に、ロール間のクリアランス制御によって調整できる。前駆体シート状物の厚み調整のために、クリアランスを設定して成型を行ってもよいし、クリアランスを設定せずに押切で成型を行っても良い。

[0026] 前駆体シート状物を加熱加圧処理する際は、炭素繊維（A）、熱可塑性樹脂含有繊維（B）、炭素繊維前駆体繊維（C）が付着しないように、あらかじめ各ロールに剥離剤を塗っておくことや、前駆体シート状物と各ロールとの間に離型紙を挟んでもよい。

上述のようにして、前駆体シート状成形体1を得る。

[0027] <工程（3）：得られた前駆体シート状成形体1に、熱硬化性樹脂を添加する工程>

熱硬化性樹脂を前駆体シート状成形体1に添加する方法としては、前駆体シート状成形体1に熱硬化性樹脂を付与することができる方法であれば特に限定されない。

熱硬化性樹脂としては、後述の多孔質電極基材の製造方法に関する説明にて挙げるものが挙げられる。残炭効率、及び、取扱い性の観点から、水分散性フェノール樹脂および／または水溶性フェノール樹脂が好ましい。

[0028] 例えば、コーターを用いて前駆体シート状成形体1の表面に熱硬化性樹脂を均一にコートする方法や、熱硬化性樹脂を浸した浴槽に前駆体シート状成形体1を含浸する方法を用いることができる。

また、前駆体シート状成形体1に熱硬化性樹脂を吐出（噴霧、滴下または流下）して付与することもできる。例えばスプレーノズルを用いて、前駆体シート状成形体1の表面に熱硬化性樹脂を噴霧または滴下する方法、カーテ

ンコーター等の吐出タイプのコーターを用いて、前駆体シート状成形物 1 の表面に熱硬化性樹脂を流下して均一にコートする方法などを用いることができる。熱硬化性樹脂を含む液剤の供給方法は特に制限されないが、たとえば加圧タンクによる圧送、ポンプによる定量供給、自吸圧力を利用した液剤吸上げ方式、などを用いることができる。

[0029] 噴霧ノズルは、液剤流路と気体流路が分かれている二流体ノズルを用いることが、流路が詰まりにくく、メンテナンスが容易となる観点で好ましい。そのようなノズルとして、例えば二重管ノズルや、特開 2007-244997 号公報等 に示される渦流式ノズルなどを使うことができる。噴霧に用いる気体は、熱硬化性樹脂と反応したり熱硬化性樹脂の硬化を促進したりしなければ特に制限されないが、通常は圧縮空気を用いることが好ましい。

滴下ノズルは、一般に滴下用ニードルとして知られる針管状のノズルや、前記噴霧ノズルのほか、高圧液体噴射ノズルを用いることができる。

なお、吐出された熱硬化性樹脂を前駆体シート状成形体 1 の内部に均一に浸透させたり、余分な熱硬化性樹脂を除去したりするために、絞り（ニップ）装置を併用することができる。絞りの代わりに、熱硬化性樹脂を吐出（例えば噴霧）した前駆体シート状成形体 1 の表面に気体を吹きつけたり、吐出した前駆体シート状成形体 1 の裏面から吸引したりすることによって、熱硬化性樹脂を前駆体シート状成形体 1 の内部に浸透させてもよい。

熱硬化性樹脂の添加は、複数回繰り返してもよい。即ち、熱硬化性樹脂の添加を行った後、分散媒を乾燥させた後にさらに熱硬化性樹脂の添加を行ってもよいし、できつつある樹脂添加シート（熱硬化性樹脂を添加した前駆体シート状成形体 1）を裏返し、反対側から、熱硬化性樹脂の添加を行ってもよい。また、これらの操作を繰り返してもよい。熱硬化性樹脂の添加回数は特に限定されないが、添加回数を少なくする方が、製造コスト低減の観点で好ましい。添加回数を複数回とする場合、添加する熱硬化性樹脂は同一のものを用いても、樹脂組成や濃度が異なるものを用いても良い。また、熱硬化性樹脂の添加量は前駆体シート状成形体 1 の厚さ方向に均一であっても、濃

度勾配があっても良い。

[0030] <工程（４）：熱硬化性樹脂を添加した前駆体シート状成形体１を加熱処理し、含有している前記熱硬化性樹脂を硬化させ、前駆体シート状成形体２を得る工程>

加熱処理によって熱硬化性樹脂の三次元的な網状架橋構造が発達し、炭素化処理工程（５）後の残炭率を高めることができる。

熱硬化性樹脂の三次元的な網状架橋構造が発達するために、３０～３００℃の温度で前駆体シート状成形体１を加熱処理することが好ましい。加熱処理の時間は、例えば３０秒間～２４時間とすることができる。

加熱処理の方法としては、特に限定されないが、熱板や熱ロールなどによる直接加熱処理や、高温熱風炉や遠赤外線加熱炉による加熱処理などが適用できる。添加した熱硬化性樹脂の付着を抑制できる点で、高温熱風炉や遠赤外線加熱炉による加熱処理が好ましい。連続的に製造された前駆体シート状成形体１を加熱処理する場合は、製造コストの観点から、前駆体シート状成形体１全長にわたって連続で加熱処理を行うことが好ましい。

[0031] <工程（５）：得られた前駆体シート状成形体２を１０００℃以上の温度で炭素化処理して多孔質電極基材を得る工程>

前駆体シート状成形体２を炭素化処理する方法としては、室温からの連続昇温により炭素化するような方法であればよく、１０００℃以上の温度で行う。なお、十分な導電性付与の観点から、炭素化処理は、不活性雰囲気下にて１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲で行うことが好ましい。なお、炭素化処理工程を行う前に、不活性雰囲気下にて３００℃以上１０００℃未満の温度範囲で前炭素化処理を行っても良い。前炭素化処理を行うことで炭素化初期段階において発生する分解ガスを容易に出し切ることができ、炭素化炉内壁への分解物の付着や堆積を容易に抑制することができるため好ましい。

不活性雰囲気とは窒素やアルゴンなど、反応性の低いガスで充填された雰囲気をいう。製造コストの観点から、本工程では窒素雰囲気化で行う

のが好ましい。

[0032] 連続的に製造された前駆体シート状成形体 2 を炭素化処理する場合は、製造コストの観点から、前駆体シート状成形体 2 の全長にわたって連続で熱処理を行うことが好ましい。多孔質電極基材が長尺であれば、多孔質電極基材の生産性が高くなり、かつその後の膜－電極接合体（M E A : M e m b r a n e E l e c t r o d e A s s e m b l y）製造も連続で行うことができるので、燃料電池の製造コストを低減できる。また、多孔質電極基材や燃料電池の生産性および製造コストの観点から、製造された多孔質電極基材を連続的に巻き取ることが好ましい。

[0033] <工程（6）：前駆体シート状物を交絡処理する工程>

前駆体シート状物を交絡処理することで、炭素繊維（A）と、熱可塑性樹脂含有繊維（B）が 3 次元に交絡した構造を有する前駆体シート状物を形成することができる。工程（1）において、炭素繊維（A）と、熱可塑性樹脂含有繊維（B）と共に、炭素繊維前駆体繊維（C）を分散させた場合は、前駆体シート状物を交絡処理することで、炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）、および炭素繊維前駆体繊維（C）とが 3 次元に交絡した構造を有する前駆体シート状物を形成することができる。

前駆体シート状物中の炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）、または、炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）と炭素繊維前駆体繊維（C）とを交絡させる交絡処理は、交絡構造が形成される方法で特に限定されず、例えば、ニードルパンチング法などの機械交絡法、ウォータージェットパンチング法などの高圧液体噴射法、スチームジェットパンチング法などの高圧気体噴射法、或いはこれらの組み合わせによる方法を用いることができる。交絡工程での炭素繊維（A）の破断を容易に抑制でき、かつ適度な交絡性が容易に得られるという点から、高圧液体噴射法が好ましい。以下、この方法について詳しく説明する。

[0034] 高圧液体噴射処理法とは、実質的に表面平滑な支持部材上に前駆体シート状物を載せ、例えば、1 M P a の圧力で噴射される液体柱状流、液体扇形流

、液体スリット流等を作用させることによって、前駆体シート状物中の炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）、または、炭素繊維（Ａ）と熱可塑性樹脂含有繊維（Ｂ）と炭素繊維前駆体繊維（Ｃ）とを交絡させる処理方法である。ここで、実質的に表面平滑な支持部材としては、支持部材の模様が得られる交絡構造体に形成されることなく、かつ噴射された液体が速やかに除かれるようなものから必要に応じて選択して用いることができる。その具体例としては３０～２００メッシュの金網又はプラスチックネット或いはロール等を挙げるができる。

[0035] 実質的に表面平滑な支持部材上で前駆体シート状物を抄造した後、高圧液体噴射処理することが、交絡構造を有する前駆体シート状物を連続的に製造でき、生産性の観点から好ましい。

高圧液体噴射処理に用いる液体としては、前駆体シート状物を構成する繊維を溶解する溶剤以外なら何でもよいが、通常は水或いは温水を用いることが好ましい。高圧液体噴射ノズル中のそれぞれの噴射ノズルの孔径は、柱状流の場合、観点から、０．０６ｍｍ以上１．０ｍｍ以下が好ましく、０．１ｍｍ以上０．３ｍｍ以下がより好ましい。ノズル噴射孔と積層体の間の距離は、０．５ｃｍ以上５ｃｍ以下が好ましい。液体の圧力は、１ＭＰａ以上が好ましく、１．５ＭＰａ以上がより好ましい。交絡処理は、１列でもよく複数列で行ってもよい。複数列で行なう場合、１列目よりも２列目以降の高圧液体噴射処理の圧力を高めることが有効である。

[0036] 前駆体シート状物の高圧液体噴射による交絡処理は、複数回繰り返してもよい。即ち、前駆体シート状物に高圧液体噴射処理を行った後、更に前駆体シート状物を積層し、高圧液体噴射処理を行ってもよいし、出来つつある前駆体シート状物を裏返し、反対側から、高圧液体噴射処理を行ってもよい。また、これらの操作を繰り返してもよい。

交絡構造を有する前駆体シート状物を連続的に製造する場合、１列または複数列のノズル孔を備える高圧液体噴射ノズルをシートの幅方向に振動させることにより、シート化方向にシートの疎密構造の形成に由来する筋状の軌跡

パターンが形成されることを抑制することができる。シート化方向の筋状の軌跡パターンを抑制することにより、シート幅方向の機械的強度を発現することができる。また1列または複数列のノズル孔を備える高圧液体噴射ノズルを複数本使用する場合、高圧液体噴射ノズルをシートの幅方向に振動させる振動数、またその位相差を制御することにより交絡構造を有する前駆体シート状物に現れる周期的な模様を抑制することもできる。

[0037] <工程（7）：前駆体シート状物を加熱処理する工程>

前駆体シート状物を交絡処理する工程（6）と前記前駆体シート状物を加熱加圧し、熱可塑性樹脂含有繊維（B）を溶かして、熱可塑性樹脂含有繊維（B）と炭素繊維（A）とを融着して成形処理し、前駆体シート状成形体1を得る工程（2）の間で、前駆体シート状物を加熱処理することができる。これにより、前駆体シート状物の強度が高まり、後工程におけるハンドリング性が向上する。

前駆体シート状物から分散媒を除去する観点から、30～300℃の温度でシート状物を加熱処理することが好ましい。加熱処理の時間は、例えば30秒間～24時間とすることができる。

加熱処理の方法としては、特に限定されないが、熱板や熱ロールなどによる直接加熱処理や、高温熱風炉や遠赤外線加熱炉による加熱処理などが適用できる。前駆体シート状物を構成する繊維の付着を抑制できる点で、高温熱風炉や遠赤外線加熱炉による加熱処理が好ましい。連続的に製造された前駆体シート状物を加熱処理する場合は、製造コストの観点から、前駆体シート状物全長にわたって連続で加熱処理を行うことが好ましい。

[0038] <炭素繊維（A）>

多孔質電極基材を構成する1つの繊維である炭素繊維（A）は、前駆体シート状物、ならびに多孔質電極基材中で厚み方向に交絡させることができる。炭素繊維（A）としては、例えば、ポリアクリロニトリル系炭素繊維（以下「PAN系炭素繊維」と称する）、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等の炭素繊維を適当な長さに切断したものが挙げられる。多孔質電極基材

の機械的強度の観点から、PAN系炭素繊維が好ましい。

炭素繊維（A）の平均繊維長は、分散性の点から、2～12mmであることが好ましい。炭素繊維（A）の平均繊維径は、炭素短繊維の生産コストおよび分散性の面から、3～20μmであることが好ましく、多孔質電極基材の平滑性の面から、4～18μmであることがより好ましい。なお、平均繊維径は、光学顕微鏡および電子顕微鏡により測定することができる。

[0039] <熱可塑性樹脂含有繊維（B）>

熱可塑性樹脂含有繊維（B）とは、熱可塑性樹脂成分を20%以上有する繊維のことを示す。熱可塑性樹脂成分を有する原料としては、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリフェニレンオキシド、ポリウレタン、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、レーヨン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、等が挙げられる。

[0040] 熱可塑性樹脂含有繊維（B）は、上記原料単体より構成される繊維を使用しても良いし、上記原料を含む2種類以上の原料により構成される繊維を使用しても良い。熱可塑性樹脂成分を有する原料を含む2種類以上の原料により構成される繊維の例として、芯と鞘の二層構造を有する繊維や、後述する海島構造を有するフィブリル状繊維（E-2）が挙げられる。

前駆体シート状物の抄造には、少なくとも1種類の熱可塑性樹脂含有繊維（B）混抄が必須であるが、2種類以上の熱可塑性樹脂含有繊維（B）を混抄しても良い。熱可塑性樹脂含有繊維（B）の平均繊維長は、分散性の点から、2mm以上20mm以下が好ましい。なお、平均繊維長は、光学顕微鏡および電子顕微鏡により測定することができる。

[0041] <炭素繊維前駆体繊維（C）>

炭素繊維前駆体繊維（C）は、後述するポリマー（例えば、アクリル系ポ

リマー)を用いて作製した炭素繊維前駆体長繊維を適当な長さにカットしたものであることができる。炭素繊維前駆体繊維(C)の平均繊維長は、分散性の点から、2mm以上20mm以下が好ましい。なお、平均繊維長は、光学顕微鏡および電子顕微鏡により測定することができる。炭素繊維前駆体繊維(C)の断面形状は特に限定されないが、炭素化した後の機械的強度、製造コストの面から、真円度の高いものが好ましい。

炭素繊維前駆体繊維(C)に用いるアクリル系ポリマーは、アクリロニトリルの単独重合体でもよく、アクリロニトリルとその他のモノマーとを共重合体でもよい。アクリロニトリルと共重合されるモノマーとしては、一般的なアクリル系繊維を構成する不飽和モノマーであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルなどに代表されるアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどに代表されるメタクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどが挙げられる。

[0042] 炭素繊維前駆体繊維(C)を構成するポリマーは、炭素化後にシート形態を維持する観点から、炭素化処理する工程における残存質量が20質量%以上であることが好ましい。このようなポリマーとしては、例えばアクリル系ポリマー、セルロース系ポリマー、フェノール系ポリマーが挙げられる。紡糸性および低温から高温にかけて炭素繊維(A)同士を接合させることがで

き、炭素化時の残存質量が大きい点を考慮すると、アクリロニトリル単位を50質量%以上含有するアクリル系ポリマーを用いることが好ましい。

炭素繊維前駆体繊維（C）に用いるアクリロニトリル系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、5万～100万が好ましい。重量平均分子量が5万以上であることで、紡糸性が向上すると同時に、繊維の糸質が良好になる傾向にある。重量平均分子量が100万以下であることで、紡糸原液の最適粘度を与えるポリマー濃度が高くなり、生産性が向上する傾向にある。

炭素繊維（A）、炭素繊維前駆体繊維（C）の混合比によって、最終的に得られる多孔質電極基材中の残炭繊維の割合を調整することができる。

本発明で使用する炭素繊維前駆体繊維（C）は、フィブリル状を有するもの（フィブリル状繊維（E））を使用しても良いし、フィブリル状を有さないものを使用してもよい。

[0043] <フィブリル状繊維（E）>

フィブリル状繊維（E）とは、毛羽による微起毛を有する繊維であり、フィブリル状繊維（E）は、混抄する炭素繊維（A）の再集束を防止すると共に、シート状物の強度を向上する役割を果たすことができる。また、使用する熱硬化性樹脂によっては、樹脂硬化の際に縮合水を生成するものもあるが、フィブリル状繊維（E）には、その水を吸収、排出する役割も期待できる。そのため、水との親和性にも優れているものが好ましい。具体的なフィブリル状繊維（E）としては、例えば、フィブリル化されたポリエチレン繊維、アクリル繊維、アラミド繊維、セルロース繊維などが挙げられる。

[0044] フィブリル状繊維（E）としては、繊維状の幹より直径が数 μm 以下（例えば0.1～3 μm ）のフィブリルが多数分岐した構造を有する繊維、あるいは易割繊維性海島複合繊維の叩解処理によってフィブリル化させた繊維等を用いることができる。フィブリル状繊維（E）を用いることにより、シート状物中で炭素繊維（A）とフィブリル状繊維（E）とが良く絡み合い、機械的強度の優れたシート状物を得ることが可能になる。フィブリル状繊維（E

）の濾水度は特に限定されないが、一般的に濾水度が低いフィブリル状繊維（E）を用いるとシート状物の機械的強度が向上するが、多孔質電極基材のガス透過度が低下する傾向がある。なお、以下、この2つのフィブリル状繊維（E）をそれぞれ、繊維（E-1）、繊維（E-2）と称し、詳しく説明する。

[0045] ・フィブリルが多数分岐した構造を有するフィブリル状繊維（E-1）

繊維（E-1）の製造方法は、特に限定されないが、濾水度のコントロールが容易な噴射凝固法を用いることが好ましい。噴射凝固法による繊維（E-1）は例えば以下の方法で製造できる。

[0046] まず、アクリロニトリル系共重合体を溶媒に溶解させて紡糸原液を調製する。この溶媒としては、例えば、ジメチルアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドなどを用いることができる。ついで、この紡糸原液を紡糸吐出口に通して混合セル内に吐出すると同時に、水蒸気を紡糸原液の吐出線方向に対して0度以上、90度未満の角度で混合セル内に噴出し、混合セル内でこのアクリロニトリル系共重合体を剪断流速の下で凝固させる。形成された凝固体を前記溶媒と水蒸気と共に混合セルから凝固液中に排出することで繊維（E-1）が得られる。凝固液としては水または、水と前記溶媒との混合液を用いることができる。

このようにして得られた繊維（E-1）は、繊維径の細い繊維が集合したフィブリル部と水蒸気にあまり触れることなく凝固した繊維径の太い芯部（幹）を有している。繊維（E-1）のフィブリル部は炭素繊維（A）や繊維（E-1）のフィブリル部同士との絡みを良好とし、繊維（E-1）の芯部はバインダーとしての強度を発現することができる。

繊維（E-1）のフィブリル部の繊維径は混合する炭素繊維（A）との絡みを良好にするため、2 μ m以下が好ましい。

[0047] 芯部は、多孔質電極基材の均質化の観点から直径100 μ m以下であることが好ましい。直径を100 μ m以下とすることにより、繊維（E-1）が偏在することを容易に抑制でき、比較的少量の繊維（E-1）によって容易

に炭素繊維（A）を結着することができる。また、強度を発現する観点から、芯部の直径は10 μ m以上であることが好ましい。

繊維（E-1）が炭素繊維（A）に絡む機能の観点から、一つの芯部に対して繊維（E-1）のフィブリル部が複数存在することが好ましく、一つの芯部に対してフィブリル部が多いほど好ましいと考えられる。

一本の繊維（E-1）において、芯部の太さは、一定であるか、あるいは無段階に変化するものが好ましい。このような繊維（E-1）を用いることにより、芯部の太さの段階的な変化により段差の部分が弱くなることを容易に防ぐことができ、強度が低下することを容易に防ぐことができる。なお、上記方法で繊維（E-1）を製造した場合、水蒸気がランダムに飛び散ることにより芯部の太さを一定に保つことが困難な場合があり、芯部の太さに変化することがある。しかし、芯部の太さの段階的な変化は、噴射する水蒸気が冷えて液滴状になった場合に見られる傾向があるため、水蒸気の噴出圧および温度を高くするなどの方法で芯部の太さが段階的に変化することを容易に防止することができる。

[0048] ・ 叩解処理によってフィブリル化させたフィブリル状繊維（E-2）

繊維（E-2）は、長繊維状の易割繊維性海島複合繊維を適当な長さにカットしたものを、リファイナーやパルパーなどによって叩解しフィブリル化したものである。長繊維状の易割繊維性海島複合繊維は、共通の溶剤に溶解し、かつ非相溶性である2種類以上の異種ポリマーを用いて製造することができ、少なくとも1種類のポリマーが残炭素化をし、炭素化処理工程における残存質量20質量%以上であることが好ましい。易割繊維性海島複合繊維に用いられるポリマーのうち、炭素化処理工程における残存質量が20質量%以上であるものとしては、アクリル系ポリマー、セルロース系ポリマー、フェノール系ポリマーが挙げられる。中でも、紡糸性および炭素化処理工程における残存質量の観点から、アクリロニトリル単位を50質量%以上含有するアクリル系ポリマーを用いることが好ましい。

[0049] 易割繊維性海島複合繊維に用いられるポリマーのうちの1種類に、炭素化処

理工程における残存質量が20質量%以上であるポリマーとして、上述するアクリル系ポリマーを用いた場合、他のポリマーとしては、そのアクリル系ポリマーと共通の溶剤に溶解し、両ポリマーを溶解した紡糸原液が安定に存在することが望まれる。すなわち、他のポリマーは、アクリル系ポリマーと共通の溶剤に溶解した場合に、アクリル系ポリマーに対して非相溶であり、紡糸の際に海島構造を形成できる程度の混和性を有することが望まれる。これにより、紡糸原液とした際に、2種のポリマーの非相溶性の度合いが大きい場合に生じる繊維の不均質性を容易に防ぐとともに、紡糸時における糸切れを容易に防ぐことができ、さらに、繊維賦形を容易にすることができる。また、他のポリマーは水に難溶性であることが望まれ、これにより湿式紡糸する場合に、凝固槽、および洗浄槽において他のポリマーが水に溶解して脱落が起こることを容易に防ぐことができる。

[0050] これらの要望を満足する他のポリマーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、酢酸セルロース、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂などが挙げられるが、酢酸セルロース、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂は、前述した要望のバランスの点で、好ましい。他のポリマーは、1種でもよく、2種以上でもよい。

繊維（E-2）に用いる易割繊維性海島複合繊維は、通常の湿式紡糸法で製造することができる。まず、アクリル系ポリマーと他のポリマーとを溶剤に溶解して紡糸原液を調製する。または、アクリル系ポリマーを溶剤に溶解して得られる紡糸原液と、他のポリマーを溶剤に溶解して得られる紡糸原液とを、スタティックミキサー等で混合して紡糸原液としてもよい。溶剤としては、ジメチルアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドなどを用いることができる。これらの紡糸原液を紡糸機に供給してノズルより紡糸し、湿熱延伸、洗浄、乾燥および乾熱延伸を施すことで、易割繊維性海島複合繊維を得ることができる。

[0051] 易割繊維性海島複合繊維の断面形状は、特に限定されない。分散性、炭素化

時の収縮による破断を抑制するため、易割繊維性海島複合繊維の繊度は、1 d t e x 以上 1 0 d t e x 以下であることが好ましい。易割繊維性海島複合繊維の平均繊維長は、叩解後の分散性の観点から、1 m m 以上 2 0 m m 以下が好ましい。

易割繊維性海島複合繊維は、機械的外力により相分離界面の剥離により叩解して、その少なくとも一部分が割繊維、フィブリル化する。叩解方法は、特に限定されないが、例えば、リファイナーやパルパー、ビーター、または加圧水流の噴射（ウォータージェットパンチング）によりフィブリル化することが可能である。易割繊維性海島複合繊維を機械的外力により相分離界面の剥離により叩解する際には、叩解方法、叩解時間に依存して、フィブリル化の状態は変化する。フィブリル化の度合いを評価する方法として、濾水度評価（J I S P 8 1 2 1（パルプ濾水度試験法：カナダ標準型））を用いることができる。繊維（E-2）の濾水度は特に限定されない。

[0052] <熱硬化性樹脂>

本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、等が挙げられるが、コスト、残炭効率、及び、取扱い性の観点から、水溶性フェノール樹脂および／または水分散性フェノール樹脂が好ましい。

[0053] <水溶性フェノール樹脂>

本発明で使用する水溶性フェノール樹脂は、例えば特開 2 0 0 9 - 8 4 3 8 2 号公報等に表示される水溶性が良好なレゾール型フェノール樹脂のような、公知の水溶性フェノール樹脂を使うことができる。具体的には、D I C（株）製の商品名：フェノライト G G - 1 4 0 2 や、群栄化学（株）製の商品名：レヂトップ P L - 5 6 3 4、P L - 6 7 8 1 や、住友ベークライト（株）製の商品名：スミライトレジン P R - 5 0 7 8 1、P R - 9 8 0 0 D、P R - 5 5 3 8 6、P R - 5 0 6 0 7 B や、昭和電工（株）製の商品名：ショウノール B R L - 1 5 8 3、B R L - 1 2 0 Z、B R L - 2 8 5 4 等である。水溶性フェノール樹脂は、メタノールやメチルエチルケトンを溶媒とする

一般的なフェノール樹脂と同様に、炭素化した段階で炭素繊維（A）を結着しやすく、かつ導電性物質として残存しやすい。

[0054] 水溶性フェノール樹脂の入手形態としては、水溶液の形態で市販品の調達が容易なものを用いることが、取り扱い性、製造コストの観点から好ましい。市販の水溶性フェノール樹脂は、製造時に除去されずに残った有機溶媒や未反応モノマーが、一般的なフェノール樹脂に比べ少ない。すなわち、乾燥処理や加熱加圧処理の際に揮発する有機溶媒や未反応モノマーが少ないため、排気設備を簡素化できるなど、製造コストを低減することができる。

[0055] <水分散性フェノール樹脂>

本発明で使用する水分散性フェノール樹脂は、例えば特開2004-307815号公報、特開2006-56960号公報等に表示されるレゾール型フェノール樹脂乳濁液、あるいは水系ディスパージョンとも呼ばれる公知の水分散性フェノール樹脂を使うことができる。具体的には、DIC（株）製の商品名：フェノライトTD-4304、PE-602や、住友ベークライト（株）製の商品名：スミライトレジンPR-14170、PR-55464や、昭和電工（株）製の商品名：ショウノールBRE-174等である。水分散性フェノール樹脂は、メタノールやメチルエチルケトンを溶媒とする一般的なフェノール樹脂と同様に、炭素化した段階で炭素繊維（A）を結着しやすく、かつ導電性物質として残存しやすい。

[0056] 水分散性フェノール樹脂の入手形態としては、水分散液、あるいは粒状の形態で市販品の調達が容易なものを用いることが、取り扱い性、製造コストの観点から好ましい。市販の水分散性フェノール樹脂は、製造時に除去されずに残った有機溶媒や未反応モノマーが、一般的なフェノール樹脂に比べ少ない。すなわち、乾燥処理や加熱加圧処理の際に揮発する有機溶媒や未反応モノマーが少ないため、排気設備を簡素化できるなど、製造コストを低減することができる。

[0057] 上述した樹脂添加工程（3）で使用する熱硬化性樹脂は、シートへの浸透性の点より、分散液状または水溶液状であることが好ましい。分散液中また

は水溶液中の熱硬化性樹脂の固形分の濃度は、多孔質電極基材の強度と導電性発現の観点から、1質量%以上が好ましく、低粘度で浸透性が高い分散液とするために50質量%以下が好ましい。

入手した熱硬化性樹脂を希釈、あるいは分散させる媒体としては、取り扱い性、製造コストの観点から、水、アルコールまたはこれらの混合物を用いることが好ましい。また、生産性の観点、大気環境保護の観点、人体環境保護の観点から、水を主成分とすることがより好ましい。

また、シート強度の向上、および、電気抵抗値の低減を目的として、熱硬化性樹脂に炭素粉(D)を添加してもよい。炭素粉(D)としては単一のものを用いても良いし、異なる種類の炭素粉を複数組み合わせ用いても良い。

[0058] <炭素粉(D)>

炭素粉(D)としては、黒鉛粉、カーボンブラック、ミルドファイバーまたはこれらの混合物を用いることが、電気抵抗値低減の点で好ましい。

黒鉛粉は、高結晶性のグラファイト構造からなり、その一次粒子の平均粒径は一般に数マイクロメートル～数百マイクロメートルである。黒鉛粉としては、熱分解黒鉛、球状黒鉛、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等を用いることができるが、導電性発現の観点から、熱分解黒鉛、球状黒鉛または鱗片状黒鉛が好ましい。

[0059] カーボンブラックは、一般に平均粒径が数十ナノメートルの一次粒子が互いに融着してストラクチャーを形成し、さらにストラクチャー同士がファンデアワールス力により結合した構造体(アグロメート)として存在する。カーボンブラックは、単位質量当たりの粒子数が黒鉛粉に比べて著しく多く、ある臨界濃度以上でアグロメートが3次元ネットワーク状に連なって巨視的な導電経路を形成する。カーボンブラックとしては、フォーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック等を用いることができるが、電気伝導性に優れるアセチレンブラックまたはケッチェンブラックが好ましい。

[0060] ミルドファイバーは、バージンの炭素繊維を粉砕して製造されたものを用いても良いし、炭素繊維強化熱硬化性樹脂成形品、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形品、プリプレグ等のリサイクル品から製造されたものを用いても良い。

[0061] <<膜－電極接合体（MEA）、固体高分子型燃料電池>>

本発明の多孔質電極基材は、固体高分子型燃料電池の膜－電極接合体に好適に用いることができる。また本発明の多孔質電極基材を用いた膜－電極接合体は、固体高分子型燃料電池に好適に用いることができる。

実施例

[0062] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。実施例中の各物性値等は、以下の方法で測定した。結果を表1～2に示す。

（1）厚み（ 1.5×10^{-1} MPaの圧力印加時）

多孔質電極基材の厚みは、厚み測定装置ダイヤルシックネスゲージ（（株）ミットヨ製、商品名：7321）を使用して測定した。測定子の大きさは直径10mmで、測定圧力は 1.5×10^{-1} MPaとした。

（2）嵩密度

多孔質電極基材の嵩密度は、多孔質電極基材の目付と、多孔質電極基材の厚み（ 1.5×10^{-1} MPaの圧力印加時）から、以下のように算出した。

嵩密度（ g / cm^3 ）＝目付（ g / m^2 ）／厚み（ μm ）。

（3）厚さ方向の通気度

JIS規格P-8117に準拠した方法によって求められる。ガーレーデソメーターを使用して試験片（多孔質電極基材）を直径3mmの孔を有するセルに挟み、孔から 1.29 kPa の圧力で200mLの空気を流し、その空気が透過するのにかかった時間を測定し、以下の式より算出した。

ガス透過度（ $\text{mL} / \text{hr} / \text{cm}^2 / \text{Pa}$ ）＝気体透過量（mL）／透過時間（hr）／透過孔面積（ cm^2 ）／透過圧（Pa）。

（4）曲げ強度

多孔質電極基材の曲げ強度は、万能試験機（（株）今田製作所、商品名：

SV201NA)を使用して、以下のように測定した。まず、試験片の長辺が、工程(5)より得られる多孔質電極基材の長手方向と平行になるように、縦80mm×横10mmの試験片(多孔質電極基材)を準備し、3点曲げ試験用治具の下部(支点間距離:20mm)に試験片をセットした。次いで、3点曲げ試験用治具の上部を下降させ、支点間の中央部に位置する試験片に荷重を加えた。試験片が破断したら直ちに停止し、破断時の曲げ応力の値を読み取り、その値から次式により曲げ強度を求めた。

曲げ強度(MPa) = $1.5 \times \text{曲げ応力(N)} \times \text{支点間距離(mm)} / \text{横距離(mm)} / (\text{試験片厚み})^2 (\text{mm}^2)$

(5) 5×10^{-2} MPa、 5×10^{-2} MPa(3MPaの圧力印加後)、3MPaの圧力印加時の厚み

多孔質電極基材の上記厚みは、マイクロオートグラフ小形試験片圧縮試験装置((株)島津製作所製、商品名:MST-1)を使用して、以下のように測定した。あらかじめ平行度を調整した直径50mmの上圧盤(固定式)と、直径50mmの下圧盤(球座式)の間に何も挟まず、ストローク速度0.4mm/minにて負荷ロッドを下降させた。 5×10^{-2} MPaの圧力が印加されたら、直ちに負荷ロッドのストロークを停止し、3点の圧盤間変位計の値をすべてゼロに設定した。次いで、上圧盤と下圧盤の間に、直径25mmの試験片(多孔質電極基材)を置き、ストローク速度0.4mm/minにて負荷ロッドを下降させた。試験片に 5×10^{-2} MPa、3MPa、 5×10^{-2} MPa、の順で圧力印加し、それぞれの圧力印加時に負荷ロッドのストロークを停止し、30秒後の圧盤間変位計の値を3点で読み取り、その平均値を 5×10^{-2} MPa、 5×10^{-2} MPa(3MPaの圧力印加後)、3MPaの圧力印加時の厚みとした。

(6) 3MPaの圧力印加時の電気抵抗値

多孔質電極基材の厚さ方向の電気抵抗値(貫通方向抵抗)は、金メッキした銅板に多孔質電極基材を挟み、銅板の上下から3MPaで加圧し、10mA/cm²の電流密度で電流を流したときの抵抗値を測定し、次式より求めた

。

電気抵抗値 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) = 測定抵抗値 ($\text{m}\Omega$) $\times$ 試料面積 (cm^2)。

[0063] (実施例1)

炭素繊維 (A) として、平均繊維径が $7\ \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $3\ \text{mm}$ の PAN 系炭素繊維を用意した。また、熱可塑性樹脂含有繊維 (B) として、アクリル系ポリマーとメタクリル酸メチル (PMMA) とからなる易割繊維性海島複合繊維を叩解によってフィブリル化した易割繊維性アクリル系海島複合短繊維 (三菱レイヨン (株) 製、商品名: ボネル M, V, P, -C300、平均繊維長: $3\ \text{mm}$) を用意した。また、炭素繊維前駆体繊維 (C) として、アクリル短繊維 (三菱レイヨン (株) 製、商品名: H100、平均繊維長: $5\ \text{mm}$) を用意した。シート状物の抄造および交絡処理による 3 次元交絡構造シート状物の製造は、以下のような湿式連続抄紙法と、連続加圧水流噴射処理による交絡処理法により行った。

[0064] 以下の (1) ~ (10) の操作によってシート状物の抄造、及び交絡構造シート状物の製造を行った。

(1) 炭素繊維 (A) の離解

前記炭素繊維 (A) を、繊維濃度が 1% ($10\ \text{g/L}$) になるように水中へ分散して、ディスクリファイナー (熊谷理機工業 (株) 製) を通して離解処理し、離解スラリー繊維 (SA) とした。

(2) 熱可塑性樹脂含有繊維 (B) の叩解および離解

前記熱可塑性樹脂含有繊維 (B) を、繊維濃度が 1% ($10\ \text{g/L}$) になるように水中へ分散して、ディスクリファイナー (熊谷理機工業 (株) 製) を通して叩解および離解処理し、離解スラリー繊維 (SB) とした。

(3) 炭素繊維前駆体繊維 (C) の離解

前記炭素繊維前駆体繊維 (C) を、繊維濃度が 1% ($10\ \text{g/L}$) になるように水中へ分散して、ディスクリファイナー (熊谷理機工業 (株) 製) を通して離解処理し、離解スラリー繊維 (SC) とした。

(4) 抄紙用スラリーの調整

炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）と炭素繊維前駆体繊維（C）とが、質量比60：20：20で、かつスラリー中の繊維の濃度が、0.8 g/Lとなるように離解スラリー繊維（SA）、離解スラリー繊維（SB）、離解スラリー繊維（SC）、希釈水を計量し、スラリー供給タンクに調製した。さらに、ポリアクリルアミドを添加して粘度22 mPa・s（センチポイズ）の抄紙用スラリーを調製した。

（5）前駆体シート状物の製造

ネット駆動部及び幅60 cm×長さ585 cmのプラスチックネット製平織メッシュをベルト状につなぎあわせて連続的に回転させるネットよりなるシート状物搬送装置、スラリー供給部幅が48 cmである抄紙用スラリー供給装置、ネット下部に配置した減圧脱水装置からなる処理装置を用いた。

前記抄紙用スラリーを定量ポンプにより前記平織メッシュ上に供給した。抄紙用スラリーは均一な流れに整流するためのフローボックスを通して所定サイズに拡幅して供給した。その後自然脱水する部分を通過して、減圧脱水装置により脱水し、前駆体シート状物を得た。

（6）前駆体シート状物の交絡処理

前記処理装置の下流に下記の3本ウォータージェットノズル（ノズル1～3）を備えた加圧水流噴射処理装置を配置した。

ノズル1：孔径φ（直径）0.15 mm×501孔、幅方向孔間ピッチ1 mm（1001孔／幅1 m）、1列配置、ノズル有効幅500 mm。

ノズル2：孔径φ0.15 mm×501孔、幅方向孔間ピッチ1 mm（1001孔／幅1 m）、1列配置、ノズル有効幅500 mm。

ノズル3：孔径φ0.15 mm×1002孔、幅方向孔間ピッチ1.5 mm、3列配置、列間ピッチ5 mm、ノズル有効幅500 mm。

前駆体シート状物を加圧水流噴射処理装置のネット上に積載した。加圧水流噴射圧力を1 MPa（ノズル1）、圧力2 MPa（ノズル2）、圧力3 MPa（ノズル3）として、前記湿紙ウェブをノズル1、ノズル2、ノズル3の順で通過させて交絡処理を加えた。

(7) 交絡処理した前駆体シート状物の加熱処理

前記交絡処理後の前駆体シート状物を、熱カレンダーロール機（由利ロール（株）製）により 120°C で約3分間、熱ロールへの接触により乾燥させて目付 48 g/m^2 のシート状物を得た。このシート状物中での炭素繊維（A）、熱可塑性樹脂含有繊維（B）、及び炭素繊維前駆体繊維（C）の分散状態は良好で両繊維の絡み合いも良好であり、ハンドリング性は良好であった。

(8) 前駆体シート状物の成形処理

前記前駆体シート状物を、熱カレンダーロール機（由利ロール（株）製）により、ロール温度を 140°C 、速度を 3.0 m/min 、で連続的に成型し、前駆体シート状成形体1を得た。成型後の表面観察より、炭素繊維（A）の加圧による破断がなく、炭素繊維（A）、熱可塑性樹脂含有繊維（B）、及び炭素繊維前駆体繊維（C）が効果的に融着していることが確認できた。

(9) 熱硬化性樹脂の添加、乾燥、硬化処理

次に、熱硬化性樹脂としてレゾール型フェノール樹脂水溶液（DIC（株）製、商品名：フェノライトGG-1402）、炭素粉として黒鉛粉（伊藤黒鉛工業（株）製、商品名：鱗片状黒鉛Z-5F）を用意し、水溶液中の全固形分のうち樹脂固形分比率70%、黒鉛固形分比率30%になるように樹脂黒鉛添加液を作製した。この樹脂黒鉛添加液を前記前駆体シート状成形体1に含浸させ、IR熱処理炉（日本ガイシ（株）製）を用いてシート中の水を乾燥、さらにシート中の樹脂を硬化させた。その結果、前駆体シート状成形体1の目付に対して、47質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体2を得た。

(10) 炭素化処理

前駆体シート状成形体2を、不活性ガス（窒素）雰囲気中、 2000°C で炭素化して、多孔質炭素電極基材を得た。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化処理時における

面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0065] (実施例 2)

以下の点以外は、実施例 1 と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に $50 \text{ g} / \text{m}^2$ の前駆体シート状物を得た点。

- ・前駆体シート状成形体 1 の目付に対して、51 質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体 2 を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0066] (実施例 3)

以下の点以外は、実施例 1 と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に $42 \text{ g} / \text{m}^2$ の前駆体シート状物を得た点。

- ・熱硬化性樹脂としてレゾール型フェノール樹脂水溶液（住友ベークライト（株）製、商品名：スミライトレジン PR-55464）、炭素粉として黒鉛粉（伊藤黒鉛工業（株）製、商品名：熱分解黒鉛 PC-H）を使用した点。

- ・水溶液中の全固形分のうち、樹脂固形分比率 80%、黒鉛固形分比率 20% になるように樹脂黒鉛添加液を作製した点。

- ・前駆体シート状成形体 1 の目付に対して、72 質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体 2 を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0067] (実施例 4)

以下の点以外は、実施例 1 と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に $39 \text{ g} / \text{m}^2$ の前駆体シート状物を得た点。

- ・熱硬化性樹脂としてレゾール型フェノール樹脂水溶液（住友ベークライ

ト（株）製、商品名：スミライトレジンPR-55464）を使用した点。

- ・水溶液中の全固形分のうち、樹脂固形分比率80%、黒鉛固形分比率20%になるように樹脂黒鉛添加液を作製した点。

- ・前駆体シート状成形体1の目付に対して、52質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体2を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0068] （実施例5）

以下の点以外は、実施例4と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に44g/m²の前駆体シート状物を得た点。

- ・前駆体シート状成形体1の目付に対して、55質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体2を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0069] （実施例6）

以下の点以外は、実施例4と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に44g/m²の前駆体シート状物を得た点。

- ・前駆体シート状成形体1の目付に対して、43質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体2を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0070] （実施例7）

以下の点以外は、実施例4と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に43g/m²の前駆体シート状物を得た点。

- ・前駆体シート状成形体1の目付に対して、72質量%の樹脂黒鉛固形分

が付着した前駆体シート状成形体 2 を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、ハンドリング性、ガス透気度、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。

[0071] (比較例 1)

以下の点以外は、実施例 4 と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に 44 g/m^2 の前駆体シート状物を得た点。

- ・前駆体シート状成形体 1 の目付に対して、66 質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体 2 を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどないが、嵩密度が $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上であった。

[0072] (比較例 2)

以下の点以外は、実施例 4 と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に 43 g/m^2 の前駆体シート状物を得た点。

- ・前駆体シート状成形体 1 の目付に対して、75 質量%の樹脂黒鉛固形分が付着した前駆体シート状成形体 2 を得た点。

得られた多孔質電極基材は、炭素短繊維の破断や、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどないが、嵩密度が $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上であった。

[0073] (比較例 3)

以下の点以外は、実施例 1 と同様にして多孔質電極基材を得た。

- ・抄紙時に 50 g/m^2 の前駆体シート状物を得た点。

- ・熱硬化性樹脂の添加、乾燥、硬化処理を行わない点。

得られた多孔質電極基材は、曲げ強度が低く、炭素繊維及び炭化樹脂の破断によりハンドリングが困難であった。

[0074] (比較例 4)

国際公開第 2010/102195 号に記載された製法により、嵩密度が

1. $6 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ の多孔質電極基材を作製した。得られた多孔質電極基材は、曲げ強度が低く、炭素繊維及び炭化樹脂の破断によりハンドリングが困難であった。

次に、実施例7及び比較例1、比較例2で得られた多孔質電極基材を5 cm四方にカットし、市販のPTFE水溶液（三井・デュポンフロロケミカル（株）社製）を水で15～20質量%まで希釈したものに浸漬し、乾燥後360℃で焼結した後、市販のCCM（Catalyst Coated Membraneの略、日本ゴア（株）社製）へ挟み込み、膜電極接合体を作製した。次に、その膜電極接合体をカーボンセパレーターでさらにはさみこみ、締付けトルク4 N・mで締付け、単セルスタックを製作した。得られた単セルスタックのうち、実施例7の方法で製作した炭素電極基材を使用したものをセルスタックA、比較例1の方法で製作した炭素電極基材を使用したものをセルスタックB、比較例2の方法で製作した炭素電極基材を使用したものをセルスタックCとする。

[0075] アノードに水素を、カソードに空気を用いて60℃にて発電した場合の、上記のセルスタックの発電特性を図1に示す。なお、図1において、記号（○）はセルスタックAの発電特性を、記号（□）はセルスタックBの発電特性を、記号（△）はセルスタックCの発電特性を示す。図1から明らかなように、セルスタックAはセルスタックB、セルスタックCと比較して、特に高電流密度領域において高い出力電圧が得られることが分かった。

これは、比較例1、比較例2の炭素電極基材では、電気化学反応によって発生する水の滞留によりガスの拡散性が妨げられ、高電流密度領域において出力低下が見られるのに対して、本発明による実施例7の炭素電極基材では、低嵩密度であるため電気化学反応によって発生する水の滞留が起こりにくく、かつ、ガスの拡散性も良好であるため、特に高電流密度領域において良好な発電特性を示したと考えられる。

[0076]

[表1]

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
前駆体シート状物	炭素繊維(A)	質量部	60	60	60	60	60	60	60
	熱可塑性樹脂含有繊維(B)	質量部	20	20	20	20	20	20	20
	炭素繊維前駆体繊維(C)	質量部	20	20	20	20	20	20	20
	前駆体シート状物の目付	g/m ²	48	50	42	39	44	44	43
前駆体シート状成形体1	前駆体シート状成形体1の目付	g/m ²	48	50	42	39	44	44	43
	前駆体シート状成形体1の厚み	μm	147	162	176	162	183	162	178
	前駆体シート状成形体1の嵩密度	g/cm ³	0.326	0.310	0.239	0.238	0.240	0.271	0.240
前駆体シート状成形体2	前駆体シート状成形体2の目付	g/m ²	70	76	72	59	68	63	73
	前駆体シート状成形体2中のCF目付	g/m ²	29	30	25	23	26	26	26
	前駆体シート状成形体2中の樹脂目付	g/m ²	16	18	24	16	19	15	25
	前駆体シート状成形体2中の黒鉛目付	g/m ²	7	8	6	4	5	4	6
	添加固形分のうちの樹脂比率	%	70%	70%	80%	80%	80%	80%	80%
	添加固形分のうちの黒鉛比率	%	30%	30%	20%	20%	20%	20%	20%
	前駆体シート状成形体2中の樹脂+黒鉛目付/前駆体シート状成形体2中のCF目付	%	79%	86%	120%	87%	92%	72%	120%
	前駆体シート状成形体2中の樹脂+黒鉛目付/前駆体シート状成形体1の目付	%	47%	51%	72%	52%	55%	43%	72%
多孔質電極基材	多孔質電極基材の厚み(1.5×10 ⁻¹ MPa)	μm	293	275	237	210	235	208	230
	多孔質電極基材の目付	g/m ²	46	48	43	35	40	36	43
	多孔質電極基材の嵩密度(1.5×10 ⁻¹ MPa)	g/cm ³	0.16	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.19
	多孔質電極基材の厚さ方向の通気度	ml/cm ² /hr/Pa	1853	1443	1152	1528	992	1158	957
	多孔質電極基材の曲げ強度	MPa	13	14	24	24	28	28	32
	多孔質電極基材の厚み(a)(5×10 ⁻² MPa)	μm	319	277	245	212	227	196	231
	多孔質電極基材の厚み(b)(3MPa)	μm	83	81	76	62	70	61	82
	多孔質電極基材の厚み(c)(5×10 ⁻² MPa)※3MPa圧力印加後	μm	158	152	142	121	133	121	145
	多孔質電極基材の電気抵抗値(3MPa)	mΩ・cm ²	4.11	3.48	1.49	2.84	2.12	2.45	2.47
	b/a	%	26%	29%	31%	29%	31%	31%	36%
	c/a	%	49%	55%	58%	57%	58%	62%	63%

[0077]

[表2]

			比較例			
			1	2	3	4
前駆体シート状物	炭素繊維(A)	質量部	60	60	60	60
	熱可塑性樹脂含有繊維(B)	質量部	20	20	20	20
	炭素繊維前駆体繊維(C)	質量部	20	20	20	20
	前駆体シート状物の目付	g/m^2	44	43	50	48
前駆体シート状成形体1	前駆体シート状成形体1の目付	g/m^2	44	43	50	48
	前駆体シート状成形体1の厚み	μm	163	147	162	—
	前駆体シート状成形体1の嵩密度	g/cm^3	0.271	0.294	0.309	—
前駆体シート状成形体2	前駆体シート状成形体2の目付	g/m^2	74	76	—	—
	前駆体シート状成形体2中のCF目付	g/m^2	27	26	—	—
	前駆体シート状成形体2中の樹脂目付	g/m^2	23	26	—	—
	前駆体シート状成形体2中の黒鉛目付	g/m^2	6	6	—	—
	添加固形分のうちの樹脂比率	%	80%	80%	—	—
	添加固形分のうちの黒鉛比率	%	20%	20%	—	—
	前駆体シート状成形体2中の樹脂+黒鉛目付/前駆体シート状成形体2中のCF目付	%	110%	125%	—	—
	前駆体シート状成形体2の樹脂+黒鉛目付/前駆体シート状成形体1の目付	%	66%	75%	—	—
多孔質電極基材	多孔質電極基材の厚み($1.5 \times 10^{-1}\text{MPa}$)	μm	205	175	151	320
	多孔質電極基材の目付	g/m^2	43	45	35	47
	多孔質電極基材の嵩密度($1.5 \times 10^{-1}\text{MPa}$)	g/cm^3	0.21	0.26	0.23	0.16
	多孔質電極基材の厚さ方向の通気度	$\text{ml}/\text{cm}^2/\text{hr}/\text{Pa}$	690	457	1212	2088
	多孔質電極基材の曲げ強度	MPa	37	31	7	7
	多孔質電極基材の厚み(a)($5 \times 10^{-2}\text{MPa}$)	μm	202	160	172	365
	多孔質電極基材の厚み(b)(3MPa)	μm	84	88	52	94
	多孔質電極基材の厚み(c)($5 \times 10^{-2}\text{MPa}$)※3MPa圧力印加後	μm	141	129	112	196
	多孔質電極基材の電気抵抗値(3MPa)	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	2.39	2.12	3.13	5.11
	b / a	%	41%	55%	30%	26%
	c / a	%	70%	81%	65%	54%

産業上の利用可能性

[0078] 本発明による多孔質電極基材は、シート状物抄造時に熱可塑性樹脂含有繊維を混合することで、「シート状物抄造」から「加熱加圧処理」し、「熱硬化性樹脂添加」を経て「高温焼成による炭素化」の順で製造される。熱硬化性樹脂添加後に加熱加圧処理を実施しないことで、熱硬化性樹脂が面内方向と面直方向とで均等に付着し、従来では作製困難なハンドリング性、ガス透過性が良い、低嵩密度化した多孔質電極基材を提供することができる。また、この多孔質電極基材を含む膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維（A）が炭化物により接合された構造を有する多孔質電極基材であって、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力印加時の嵩密度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以上 $2.0 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$ 以下、曲げ強度が 10 MPa 以上である、多孔質電極基材。
- [請求項2] $1.5 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みが $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の多孔質電極基材。
- [請求項3] 厚さ方向の通気度が、 $500 \text{ ml/cm}^2/\text{hr/Pa}$ 以上である、請求項1または2に記載の多孔質電極基材。
- [請求項4] 3 MPa の圧力印加時の厚みが、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの 10% 以上 70% 以下である、請求項1から3のいずれか一項に記載の多孔質電極基材。
- [請求項5] 3 MPa の圧力印加後、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ まで除圧した際の厚みが、 3 MPa 加圧印加前の $5.0 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の圧力印加時の厚みの 40% 以上 95% 以下である、請求項1から4のいずれか一項に記載の多孔質電極基材。
- [請求項6] 3 MPa の圧力印加時の厚さ方向の電気抵抗値が $1.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上、 $10.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項1から5のいずれか一項に記載の多孔質電極基材。
- [請求項7] 請求項1から6いずれか一項に記載の多孔質電極基材を含む膜－電極接合体。
- [請求項8] 請求項7に記載の膜－電極接合体を含む固体高分子型燃料電池。
- [請求項9] 以下の工程（1）～（5）の順で製造する、多孔質電極基材の製造方法。
- 工程（1）：炭素繊維（A）と熱可塑性樹脂含有繊維（B）が分散した前駆体シート状物を製造する工程、
- 工程（2）：前記前駆体シート状物を加熱加圧し、熱可塑性樹脂含有繊維（B）を溶かして、熱可塑性樹脂含有繊維（B）と炭素繊維（

A) とを融着して成形処理し、前駆体シート状成形体 1 を得る工程、

工程 (3) : 得られた前駆体シート状成形体 1 に、熱硬化性樹脂を添加する工程、

工程 (4) : 熱硬化性樹脂を添加した前駆体シート状成形体 1 を加熱処理し、含有している前記熱硬化性樹脂を硬化させ、前駆体シート状成形体 2 を得る工程、

工程 (5) : 得られた前駆体シート状成形体 2 を 1000℃以上の温度で炭素化処理して多孔質電極基材を得る工程。

[請求項10] 工程 (4) において、樹脂を添加した前駆体シート状成形体 1 を加熱処理し、熱可塑性樹脂含有繊維 (B) を熔融して前記前駆体シート状成形体 1 の厚みを増しつつ含有している前記熱硬化性樹脂を硬化させ、前駆体シート状成形体 2 を得る、請求項 9 に記載の製造方法。

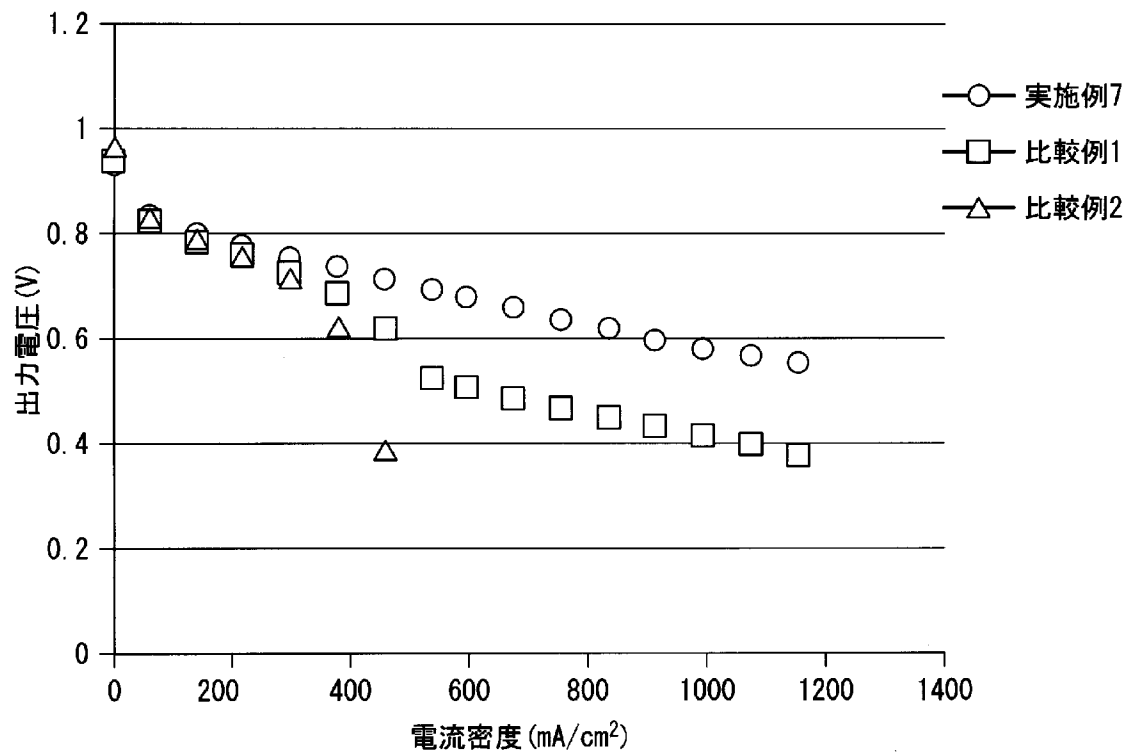
[請求項11] 前記工程 (1) において、炭素繊維 (A) と熱可塑性樹脂含有繊維 (B) と共に、更に炭素繊維前駆体繊維 (C) が分散した前駆体シート状物を製造する、請求項 9 または 10 に記載の製造方法。

[請求項12] 前記工程 (1) において炭素粉 (D) を添加する、請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項13] 前記工程 (3) において、熱硬化性樹脂とともに炭素粉 (D) を添加する、請求項 9 から 12 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記熱硬化性樹脂が、水溶性フェノール樹脂および／または水分散性フェノール樹脂である、請求項 9 から 13 のいずれか一項に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/96(2006.01)i, D04H13/00(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/96, D04H13/00, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-185771 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 09 July 1999 (09.07.1999), paragraphs [0037] to [0038] (Family: none)	9, 10, 14 11-14 1-8
Y	WO 2013/147174 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0005] to [0006], [0065] & JP 2014-207240 A & US 2015/0086901 A1 paragraphs [0006] to [0008], [0118] & EP 2833450 A1 & CN 104205448 A & KR 10-2014-0141607 A	11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June 2016 (21.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060930

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/056103 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 August 2001 (02.08.2001), & JP 2004-259711 A & US 2002/0175073 A1 & EP 1195828 A1 & KR 10-2003-0090793 A & CA 2347432 A1	1-14
A	JP 2004-511672 A (Carl Freudenberg KG.), 15 April 2004 (15.04.2004), & US 2003/0109189 A1 & WO 2002/031841 A2 & DE 10050512 A1 & CA 2396286 A1	1-14
A	JP 2008-204823 A (Toho Tenax Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), (Family: none)	1-14
A	JP 2006-4858 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/96(2006.01)i, D04H13/00(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/96, D04H13/00, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 11-185771 A (大阪瓦斯株式会社) 1999. 07. 09, 段落[0037]-[0038] (ファミリーなし)	9, 10, 14 11-14 1-8
Y	WO 2013/147174 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2013. 10. 03, 段落[0005]-[0006], [0065] & JP 2014-207240 A & US 2015/0086901 A1, 段落[0006]-[0008], [0118] & EP 2833450 A1 & CN 104205448 A & KR 10-2014-0141607 A	11-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 知絵

4 X

4 4 9 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2001/056103 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2001. 08. 02, & JP 2004-259711 A & US 2002/0175073 A1 & EP 1195828 A1 & KR 10-2003-0090793 A & CA 2347432 A1	1-14
A	JP 2004-511672 A (カール・フロイデンベルク・カーゲー) 2004. 04. 15, & US 2003/0109189 A1 & WO 2002/031841 A2 & DE 10050512 A1 & CA 2396286 A1	1-14
A	JP 2008-204823 A (東邦テナックス株式会社) 2008. 09. 04, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-4858 A (三菱レイヨン株式会社) 2006. 01. 05, (ファミリーなし)	1-14