

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 11 月 13 日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/136236 A1

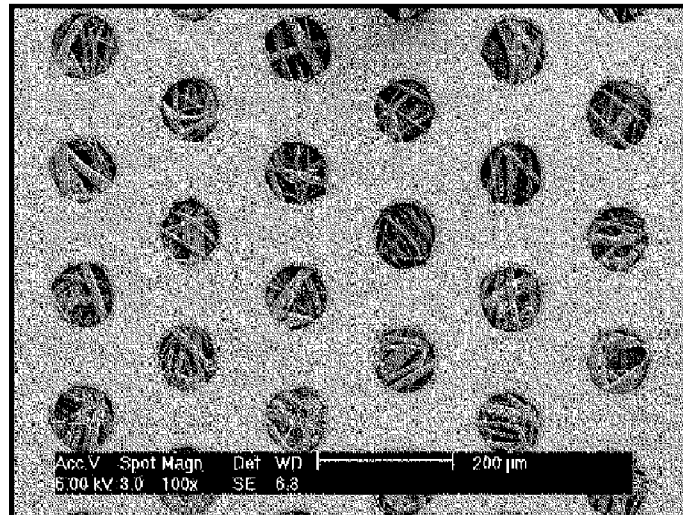
- (51) 国際特許分類:
H01M 8/04 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056707
- (22) 国際出願日: 2008 年 4 月 3 日 (03.04.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-116425 2007 年 4 月 26 日 (26.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 哲朗 (SATO, Tetsuro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原
- 市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 松永 哲広 (MATSUNAGA, Tetsuhiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiro); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 2 丁目 5 - 4 大宮 F ビル 吉村国際特許事務所 Saitama (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: CLAD FILTER MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCTION OF CLAD FILTER

(54) 発明の名称: クラッドフィルター材及びクラッドフィルター材の製造方法

[図3]



(57) Abstract: Disclosed are: a clad filter material, which is applicable to any field in which a conventional porous material has been used, can control the permeation rate of a gas or a liquid, and can be reduced in size; and a method for producing the clad filter material. Specifically disclosed are: a plate-like clad filter material which can penetrate a gas or a liquid from one face side toward the other face side, and which comprises a composite multi-layer material produced by cladding one surface or both surfaces of a felt-like fibrous layer with a porous metal layer; and a method for producing a clad filter material, which comprises the steps of cladding a felt-like fibrous layer with a porous metal layer and thermally compressing the resulting product to produce the clad filter material.

[続葉有]

WO 2008/136236 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

(57) 要約: 従来の多孔質体が用いられてきた分野に適用可能であり、気体や液体の透過速度を制御でき、小型化を図ることができるクラッドフィルター材とそのクラッドフィルター材の製造方法を提供することを目的とする。この目的を達成するために、一面側から他面側に向けて気体又は液体を透過させることのできる板状のフィルター材であって、フェルト状繊維層の片面又は両面に多孔金属層を張り合わせた複合多層材であるクラッドフィルター材を採用する。また、フェルト状繊維層と多孔金属層とを積層させて熱圧着させるクラッドフィルター材の製造方法を採用する。

明 細 書

クラッドフィルター材及びクラッドフィルター材の製造方法

技術分野

- [0001] 本件発明は、多孔金属層とフェルト状繊維層とを張り合わせたクラッドフィルター材とその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 多孔質体は、多孔であるが故の細孔性と大きな表面積と表面特性、透過性等が特徴であり、分離膜、吸着剤、触媒、電池部材等、多様な分野で利用されている。多孔質体の例としては、多孔質カーボン、発泡金属、めっきされた不織布、電鍍材料、エキスパンドメタル、ポリビニルホルマール等の高分子多孔質体等が挙げられる。例えば、特許文献1には、排煙脱硝触媒に適した触媒用基材として、網状物と無機繊維とを複合多孔質化させた触媒用基材が開示されている。この他、電池部材としても、多孔質体が注目されており、ダイレクトメタノール形燃料電池の透過膜として用いられている。
- [0003] ここで、ダイレクトメタノール形燃料電池では、液体燃料であるメタノールから分解した水素イオンを電解質膜に透過させる。ところが、メタノールが分解しないままで電解質膜を透過して、空気極に達し、酸素と反応するクロスオーバー現象により、出力電圧低下や燃料損失が発生する場合があります、これらの解決方法が課題となっている。例えば、特許文献2には、固体高分子形燃料電池、直接液体形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の構成材料となる膜－電極接合体に関し、メタノール遮断性を有するプロトン伝導性高分子膜を用いて、メタノールのクロスオーバーを低減させるとともに、十分な接合強度を有する膜－電極接合体が開示されている。

- [0004] 特許文献1:特開2007－90319号公報

特許文献2:特開2006－278193号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上記従来技術において、物質の透過速度を所望の状態に制御する技術が望まれ

ていた。そこで、本発明は、従来の多孔質体がいわれてきた分野に適用可能であり、気体や液体の透過速度を制御でき、小型化の可能なクラッドフィルター材とそのクラッドフィルター材の製造方法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

- [0006] 本発明者等は、鋭意研究を行った結果、以下のクラッドフィルター材と、このクラッドフィルター材の製造方法を採用することで上記目的を達成するに到った。
- [0007] クラッドフィルター材：本発明に係るクラッドフィルター材は、一面側から他面側に向けて気体又は液体を透過させることのできる板状のフィルター材であって、当該フィルター材は、フェルト状繊維層の片面又は両面に多孔金属層を張り合わせた複合多層材であることを特徴とする。
- [0008] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記多孔金属層は、孔開き金属箔を用いたものが好ましい。
- [0009] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記多孔金属層は、多孔質のスポンジ状金属シート材を用いたものが好ましい。
- [0010] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記多孔金属層は、銅、銅合金、チタン、チタン合金、タンタル、タンタル合金、ニオブ、ニオブ合金、ニッケル、ニッケル合金、バナジウム、白金、パラジウム、耐熱アルミニウム、ステンレス鋼のいずれかの材質からなるものが好ましい。
- [0011] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記多孔金属層は、その厚さが $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であるものが好ましい。
- [0012] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記フェルト状繊維層は、金属繊維からなる金属製不織布を用いたものが好ましい。
- [0013] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記フェルト状繊維層は、樹脂繊維からなる樹脂製不織布を用いたものが好ましい。
- [0014] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記樹脂繊維が自己融着性不織布であるものが好ましい。
- [0015] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記フェルト状繊維層は、その繊維表面を白金系触媒成分、パラジウム系触媒成分、金系触媒成分、鉄系触媒成分のいずれか

を担持した触媒担持繊維を用い、これらの1種又は2種以上を組み合わせ得られる触媒担持不織布を用いたものが好ましい。

[0016] 本発明に係るクラッドフィルター材は、前記フェルト状繊維層は、前記樹脂繊維、前記触媒担持繊維、前記金属繊維の2種以上を組み合わせた複合繊維製不織布を用いたものが好ましい。

[0017] クラッドフィルター材の製造方法： 本発明に係るクラッドフィルター材の製造方法は、上記クラッドフィルター材の製造方法であって、以下の工程A及び工程Bを経てクラッドフィルター材とすることを特徴とする。

工程A： フェルト状繊維層の片面又は両面に、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又は多孔質のスポンジ状金属シート材を当接させ、積層状態とする。

工程B： 当該積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。

[0018] 本発明に係るクラッドフィルター材の製造方法は、上記クラッドフィルター材の製造方法であって、以下の工程a～工程cを経てクラッドフィルター材とすることを特徴とする。

工程a： フェルト状繊維層を構成するための樹脂繊維、触媒担持繊維、金属繊維のいずれか1種又は2種以上を用いて、フェルト状繊維層を構成するための原料繊維の選択又はブレンドを行い、原料繊維の調整を行う。

工程b： 製造しようとするクラッドフィルター材の層構成(多孔金属層／フェルト状繊維層、又は、多孔金属層／フェルト状繊維層／多孔金属層)に合わせて、フェルト状繊維層を構成する原料繊維と、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又はスポンジ状金属シート材とを当接させ、積層状態とする。

工程c： 前記工程bで得られた積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。

発明の効果

[0019] 本発明に係るクラッドフィルター材は、フェルト状繊維層と多孔金属層とを積層した

構成により、透過速度が異なる層を、気体又は液体が順次透過することとなるので、単層からなる透過材と比べて、透過速度を任意の状態に制御することが容易になる。すなわち、多孔金属層は多孔形状の設計が容易であり、フェルト状繊維層は繊維の充填密度を任意に調整することができるので、気体や液体の透過速度を高精度に制御することができる。また、フェルト状繊維層は比表面積が大きいため、気体又は液体との接触面積を確保できる。したがって、本発明に係るクラッドフィルター材は、透過速度が制御でき、その表面形状が安定し、耐熱性にも優れたクラッドフィルター材として提供できる。また、本発明のクラッドフィルター材の製造方法によれば、フェルト状繊維層と多孔金属層との積層状態を維持したままで、加熱によりフェルト状繊維層の表面を軟化させた状態で、プレス圧によりフェルト状繊維層と多孔金属層とを張り合わせるので、フェルト状繊維層と多孔金属層とが接触していない多孔金属層の孔部分においては、フェルト状繊維層の繊維間の空隙が熱により溶融することなく、気体又は液体の透過性を保ちながら、簡易な方法で製造することができるのである。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明に係るクラッドフィルター材と、クラッドフィルター材の製造方法の最良の実施の形態に関して説明する。

[0021] クラッドフィルター材： 本発明に係るクラッドフィルター材は、一面側から他面側に向けて気体又は液体を透過させることのできる板状のフィルター材であって、当該フィルター材は、フェルト状繊維層の片面又は両面に多孔金属層を張り合わせた複合多層材である。

[0022] 多孔金属層は、孔開き金属箔を用いることが好ましい。孔開き金属箔は、任意の形状及び開口率で厚さ方向に貫通する開口を有する金属箔を指す。開口の形状は、円形、楕円形、スリット等、用途に応じて形成することができる。孔開き金属箔は、開口の位置、形状、数及び開口率等、パターン形成精度に優れるので、精度良く設計でき、透過させる気体又は液体や、所望の透過速度等の条件に対する適応性に優れている。孔開き金属箔の開口パターンは、例えば、図2(a)～(e)に示すように、開口のピッチを等間隔としても(図2(a), (b))、開口を偏在させる((c), (d))ことも可能であり、また、各々の孔の開口面積を均一としたり((a), (c))、孔の開口面積や形

状が不均一((b), (d), (e))とすることも可能である。更に、多孔金属層の厚さを薄くするのに適している。したがって、薄い上に、透過速度を精度良く制御することができる。

[0023] 孔開き金属箔の開口形状は用途に応じて選択可能であるが、開口形状を維持可能な大きさとしては、開口径(開口部の最大幅)は $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。

[0024] また、孔開き金属箔の開口率は、用途に応じて適宜設定可能である。しかし、孔開き金属箔の形状を維持可能な強度を考慮すると最大開口率は60%程度と考えられる。なお、開口率の下限については、特に限定はなく、所望の物質を透過可能であれば良い。

[0025] 孔開き金属箔は、パンチング、レーザー穿設、印刷法、乾式薄膜形成法、エッチング、液体レジスト法等の方法を用いて製造することができる。加工性及び作業効率の点を考慮すると、開口の数が少ない場合は、レーザー穿設により製造することが好ましい。開口幅が $15\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の開口を形成する場合にはエッチング法が好適である。なお、微細貫通孔の開口形状をテーパ状に形成する場合には、金属箔の片面側からエッチングすると、テーパ状の開口形状が容易に形成できる。また、 $10\mu\text{m}$ 前後の貫通孔を形成した後に、めっき処理によりその開口径を $1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 程度に小さくすることもできる。そして、開口幅が $50\mu\text{m}$ 以下の微細な開口形状を加工する場合は、以下に示すレジスト法により製造すると、形状設計の自由度を高め、形状や大きさ等の幅広い設計条件に対応可能であり、且つ、微細孔を美麗に形成することができ、幅広い材料で経済的に製造可能である。

[0026] レジスト法を用いた孔開き金属箔の製造方法は、まず、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法等の印刷法やフォトリジストを用いて、厚みを有し、作製すべき孔開き金属箔の孔部分の形状に対応し、型枠となるエッチングレジスト層を支持金属表面に形成する。このエッチングレジスト層が支持金属表面に形成された状態で、電解めっき法により型枠となるエッチングレジスト層以外の部分に金属めっき層を電析させる。続いて、エッチングレジスト層を除去し、支持金属を剥離することにより、孔開き金属箔が得られる。このようにして得られた孔開き金属箔は、本発明に係る多孔金属層として、透過速度を調整可能な厚さが、後述するスポンジ状金

属シート材の厚さよりも薄いものとすることができる。

[0027] 上記孔開き金属箔の他に、多孔金属層は、多孔質のスポンジ状金属シート材を用いることも好ましい。スポンジ状金属シート材は、いわゆる発泡金属を指し、多孔質形状であり、表面積が大きいので、多孔金属層内に気体又は液体を分散させられ、気体又は液体と多孔金属層との接触面積が広がる。また、一つの孔が厚さ方向に貫通して開口している孔開き金属箔の場合と異なり、多孔金属層の透過経路が長くなる。このため、スポンジ状金属シート材を透過する気体又は液体の透過圧力を低減することができる。したがって、スポンジ状金属シート材を多孔金属層としてフェルト状繊維層に張り付けると、クラッドフィルター材からの気体又は液体の流入若しくは流出に際して、スポンジ状金属シート材が緩衝材となり、高圧で流入する気体又は液体を減圧して透過させることが可能で、物質流通量の制御が可能になる。

[0028] 上記多孔金属層は、銅、銅合金、チタン、チタン合金、タンタル、タンタル合金、ニオブ、ニオブ合金、ニッケル、ニッケル合金、バナジウム、白金、パラジウム、耐熱アルミニウム、ステンレス鋼のいずれかの材質からなるものが好ましく、クラッドフィルター材の用途に応じて選択することができる。例えば、本発明に係るクラッドフィルター材自体を反応触媒として使用する場合には、触媒反応に応じて、バナジウム、白金、パラジウムを用いることが好ましい。

[0029] なお、多孔金属層とフェルト状繊維層との組み合わせによっては両層の接着面に空隙が多くなり、十分な密着性が得られない場合がある。この場合、多孔金属層の表面を粗化处理することにより、密着強度を高めることができる。多孔金属層の粗化处理は、少なくとも、フェルト状繊維層との接着面側に施せば良い。

[0030] 多孔金属層の粗化处理は、表面をエッチング粗化したり、めっき処理等を行う方法を採用することができる。しかし、多孔金属層は、薄く、微細な多孔金属であることから、めっき処理を採用すると、接着面側の表面の粗化处理を均質に施すことが容易であるので好ましい。

[0031] めっきによる粗化处理は、最も一般的には多孔金属層の表面に微細金属粒を析出付着させ、その後当該微細金属粒の脱落を防ぐために被せめっきを行う方法が採用される。すなわち、多孔金属層の表面への微細金属粒の付着形成には、多孔金属

層自体をカソード分極して、ヤケめっきの条件を採用して行う。このヤケめっき条件は、特に限定されるものではなく、生産ラインの特質を考慮して定められるものである。例えば、硫酸銅系溶液を用いて銅めっきして微細銅粒を形成するのであれば、濃度が銅5g/L～20g/L、硫酸50g/L～200g/L、その他必要に応じた添加剤(α-ナフトキノリン、デキストリン、ニカワ、チオ尿素等)、液温15℃～40℃、電流密度10A/dm²～50A/dm²の条件とする等である。

[0032] そして、微細金属粒の脱落を防止するための被せめっきとしては、析出付着させた微細金属粒の脱落を防止するために、平滑めっき条件で微細金属粒を被覆するように均一析出させるのである。したがって、微細金属粒を析出させる場合に比べ高濃度の電解液が用いられる。この平滑めっき条件は、特に限定されるものではなく、生産ラインの特質を考慮して定められるものである。例えば、硫酸銅系溶液を用いる銅めっきであれば、濃度が銅50g/L～80g/L、硫酸50g/L～150g/L、液温40℃～50℃、電流密度10A/dm²～50A/dm²の条件とする等である。

[0033] また、本発明に係るクラッドフィルター材は、気体又は液体を透過させることに伴い、多孔金属層が浸食される場合がある。そのため、多孔金属層は、多孔金属層の構成材料と、透過物との関係を考慮しながら、表面処理を行い耐食性を向上させることが好ましい。そこで、孔開き金属層の最外層には、長期保存性を確保する意味から、イミダゾール系剤やトリアゾール系剤を用いた有機防錆処理、亜鉛、真鍮等の亜鉛合金、ニッケル系合金、クロムめっき、クロメート等の組成を用いた無機防錆処理を施すことも可能である。例えば、本発明に係るクラッドフィルター材を、ダイレクトメタノール形燃料電池の燃料透過膜に用いた場合には、多孔金属層の表面に、すず-ニッケル合金めっき皮膜を形成させると、ギ酸、ホルムアルデヒド等に対する耐食性を向上させることができる。

[0034] なお、孔開き金属層は、フェルト状繊維層との接着面に粗化処理、防錆処理を任意に施したものをを用いることができる。すなわち、粗化処理を単独で施した場合、粗化処理を行うことなく防錆処理のみを施した場合、粗化処理及び防錆処理の双方を施した場合の概念を含むものである。

[0035] また、多孔金属層は、その厚さが1 μm～500 μmであることが好ましい。多孔金属

層の厚さは、クラッドフィルター材の用途、気体又は液体の透過速度等により上記範囲で任意に設定できる。多孔金属層の厚さは、孔開き金属箔の場合には $1\text{ }\mu\text{ m}$ 未満であると強度が不足し、スポンジ状金属シート材の場合には、透過性にムラが生じ易く、また流入する気体又は液体の圧力損失が大きすぎて、あらゆる用途での透過速度調整が困難になる。一方、 $500\text{ }\mu\text{ m}$ を上回る厚さの多孔金属層は、この厚さを超えるようにしてまでもクラッドフィルター材としての強度を向上させる必要もなく、小型軽量化の点でも実用に適さない。なお、多孔金属層のより好ましい厚さは、孔開き金属箔を用いる場合は $3\text{ }\mu\text{ m}\sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ であり、スポンジ状金属シート材を用いる場合は、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である。

[0036] なお、厚さが $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以上のスポンジ状金属シート材からなる多孔金属層を用いたクラッドフィルター材は、メタノールのクロスオーバーを防ぐことができるだけでなく、ダイレクトメタノール形燃料電池のメタノール透過膜に用いた場合に、メタノールの分解で生じる二酸化炭素の脱ガス性能が良好になる。

[0037] 次に、フェルト状繊維層に使用可能な繊維又は不織布について説明する。本発明で用いるフェルト状繊維層は、複数の繊維を構成材料として、これらを不規則に混ぜ合わせた状態で堆積する不織布が好ましい。このような不織布の繊維層を備えると、気体又は液体の流通経路を確保できるだけでなく、気体又は液体との広い接触面積を確保して液体を保持することができ、且つ、毛管力によって隅々まで液体を浸透させることができる。

[0038] フェルト状繊維層には、金属繊維をプレス加工して得られる金属製不織布を用いることができる。例えば、メタルウール等が挙げられる。金属製不織布を用いると、耐熱性と耐久性とに優れたフェルト状繊維層とすることができ、金属製不織布をフェルト状繊維層としたクラッドフィルター材は、乗用車等の排煙脱硝触媒部材、排ガス脱臭触媒部材、燃焼触媒部材として好適である。

[0039] また、前記フェルト状繊維層は、樹脂繊維からなる樹脂製不織布を用いることができる。樹脂製不織布を形成する樹脂繊維としては、レーヨン繊維、セルロース繊維、架橋ポリビニルアルコール繊維、液晶ポリマー、ポリエステル等が挙げられる。特に、ポリエステル、液晶ポリマーを用いた自己融着性不織布はバインダーを用いなくても

、繊維同士の十分な接着強度を得ることができるので好適である。すなわち、自己融着性不織布は、融点が高く、必然的に表面の軟化温度も高くなるので、高温下での熱圧着に適しており、バインダーを用いなくても多孔金属層と十分な接着強度を得ることができ、且つ、繊維層を維持できるので好適である。従来、樹脂繊維層と金属層とを張り合わせる場合に、バインダーとしては、エポキシやアクリル系の樹脂を一般的に使用しているが、クラッドフィルター材のバインダーにこのような自己融着性樹脂を用いると、メタノールを透過させる場合には、メタノールにバインダー成分が溶出する点が課題となる。しかし、自己融着性不織布を採用することにより、上述のようなバインダーが不要となり、バインダー成分がメタノールへ溶出することがない。

[0040] 更に、フェルト状繊維層は、その繊維表面を白金系触媒成分、パラジウム系触媒成分、金系触媒成分、鉄系触媒成分のいずれかを担持した触媒担持繊維であり、これらの1種又は2種以上を組み合わせ用いた触媒担持不織布を用いることができる。本発明に係るクラッドフィルター材は、気体又は液体の透過速度の制御が可能であるので、触媒担持不織布からなるフェルト状繊維層を用いると、フェルト状繊維層に気体又は液体を滞留させている間に触媒担持繊維の触媒作用を効果的に発揮させることができる。触媒担持不織布からなるフェルト状樹脂層を用いたクラッドフィルター材は、例えば、燃料の改質効果が得られる透過膜、乗用車等の排煙脱硝触媒部材、排ガス脱臭触媒部材、燃焼触媒部材として小型化、高機能化を図ることができる。

[0041] そして、フェルト状繊維層は、樹脂繊維、触媒担持繊維、金属繊維の2種以上を組み合わせた複合繊維製不織布を用いることができる。例えば、フェルト状繊維層に金属繊維を含む場合に、樹脂繊維を組み合わせ、フェルト状繊維層の目付量を調整したり、耐食性、触媒量の調整等を考慮した配合とすることができる。

[0042] クラッドフィルター材は、その用途に応じて、フェルト状繊維層の一面側のみに、孔開き金属箔又はスポンジ状金属シート材を張り合わせた構成、フェルト状繊維層の両面に孔開き金属箔又はスポンジ状金属シート材を張り合わせた構成、フェルト状繊維層の一面に孔開き金属箔、他面にスポンジ状金属シート材を張り合わせた構成のいずれを用いても良い。

[0043] また、多孔金属層を両面に張り合わせる場合に、各面の開口率(空孔率)や厚さ等

は個別に設定可能である。なお、フェルト状繊維層の両面に孔開き金属箔を張り合わせる場合には、各面に張り合わせる孔開き金属箔の孔の位置、大きさ、形状はそれぞれ任意に設定可能である。フェルト状繊維層の両面に設ける各孔開き金属箔の孔の位置や大きさを変えることにより、透過速度を細かく調整することができる。また、二酸化炭素等のガスを抜けやすくする場合や、逆に、滞留させたりするような場合等、必要に応じて任意のパターンを形成することができる。

[0044] また、フェルト状繊維層及び／又は多孔金属層に、親水化处理、極性基の導入、物理的粗化处理等の表面改質処理を施しても良い。このような表面改質処理により、例えば、触媒担持性、保水性や、フェルト状繊維層と多孔金属層との密着性を向上させることができる。表面改質処理の例としては、グラフト化处理、スルホン化处理、プラズマ処理、UV処理、化学薬品処理、表面の機械研磨等が挙げられる。この他、多孔金属層には、目的に応じて、例えば、クロメート処理等の表面処理を施しても良い。

[0045] また、フェルト状繊維層との接触面における孔開き金属箔の表面に粗化处理を施して、親水性を付与することができる。孔開き金属箔の表面に親水性を付与することにより、フェルト状繊維層との接触面付近まで液体が行き渡りやすくなる。例えば、クラッドフィルター材を、ダイレクトメーセル型燃料電池の燃料供給量の調整フィルターとして用いる場合には、燃料がクラッドフィルター材内部に隅々まで行き渡り、燃料保持の均一化を図ることができ、燃料電池の出力特性の向上が期待できる。

[0046] そして、本発明に係るクラッドフィルター材の厚さは、 $25\mu\text{m}$ ～ $600\mu\text{m}$ であることが好ましい。クラッドフィルター材の強度を考慮すると、厚さの下限は $25\mu\text{m}$ である。そして、本発明に係るクラッドフィルター材は、薄くて軽量でありながら、透過速度を制御可能であることが特徴であるので、 $600\mu\text{m}$ を上回るクラッドフィルター材は、小型化の課題が解決し難い。なお、フィルター材として炭素質多孔体を用いた場合、強度の問題で薄くすることが難しいが、本発明に係るクラッドフィルター材は、十分な強度を備えながら薄化できる点が特徴の一つである。

[0047] クラッドフィルター材の製造方法：本発明に係るクラッドフィルター材の第一製造形態並びに第二製造形態を順に示す。

[0048] [クラッドフィルター材の第一製造形態]

本発明に係るクラッドフィルター材の第一製造形態は、以下の工程A及び工程Bを経て上記クラッドフィルター材とする。図1は、フェルト状繊維層2の両面に多孔金属層3を張り付ける工程を示す模式図であり、この図を参照しながら説明する。

[0049] 工程A: 予め成形されているフェルト状繊維層の片面又は両面に、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又は多孔質のスポンジ状金属シート材を当接させ積層状態とする。例えば、プレスプレート5の上に、離形フィルム6、多孔金属層3、フェルト状繊維層2、多孔金属層3の順に積層する(図1(1)～(3)参照)。

[0050] 前記離形フィルム6は、プレス加圧により、プレスプレート5と多孔金属箔3とが接合するのを防ぎ、剥離後の仕上がりを良くするために用いる。なお、プレス時に、プレスプレート5と離形フィルム6との間に、プレス加工補助材として、銅箔(不図示)を挟むと、熱伝導性に優れる効果を奏するので、プレス処理の仕上がりが良好となり好ましい。

[0051] 工程B: この積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。フェルト状繊維層表面の軟化温度とは、フェルト状繊維層の構成成分の軟化が始まり、少なくとも物理的な力を加えなくてもフェルト状繊維層の表面の変形が始まる温度を言う。

[0052] 例えば、図1(3)に示すように、構成材の積層体の最上面に、更に、離形フィルム6、プレスプレート(鏡板、ステンレス板等)5を順に載せ、この状態で、図1(4)に示すように、プレス機4に載置して、プレス圧をかける。このとき、フェルト状繊維層と多孔金属層とを接合しやすくするために、加熱によりフェルト状繊維層の表面が軟化した状態で、プレス圧をかけて多孔金属層との密着性を高める。例えば、両面に多孔金属層3を備えている場合は、上下両面のプレスプレート5、5を所望の温度に加熱した状態でプレス圧をかける。これにより、フェルト状繊維層と多孔金属層とを熱圧着させる。そして、その後降温することで、図1(5)に示す様に、フェルト状繊維層2と多孔金属層3とが張り合わせられたクラッドフィルター材1を得る。

[0053] 工程Bにおけるプレス圧は、積層材料の種類によって異なるが、多孔金属層とフェ

ルト樹脂層との接触面の部分が熱圧着され、且つ、フェルト樹脂の繊維質が保たれた状態にするために、 $1\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 60\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲で圧力をかける。より好ましくは $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 前後の圧力をかけるのが好ましい。

[0054] 上述の通り、プレス加圧時の加熱温度は、フェルト状繊維層の表面の軟化温度以上とする必要があるが、フェルト状繊維層の軟化温度は、フェルト状繊維層の構成成分、繊維の径や、不織布の密度等の諸条件によって異なる。したがって、加熱温度は、採用する材料、圧力、湿度、雰囲気(大気、真空)時間等に応じて、フェルト状繊維層表面の軟化点より $5^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$ 高温、好ましくは $5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 高温の範囲で、適宜設定することが好ましい。加熱温度を上記範囲とすることにより、フェルト状繊維層の加熱された側の表面のみが熔融するので、繊維層が維持された状態で、多孔金属層に融着する。また、開口部へのフェルト状繊維層の染み出しを防ぐことができる。

[0055] このとき、金属の熱伝導性を利用して多孔金属層側から加熱すると、多孔金属層とフェルト状繊維層との当接部分では両層が接合するのに対し、多孔金属層の開口部分は、金属がフェルト状繊維層に接していないためにフェルト状繊維層が溶けないので、当該開口部分におけるフェルト状繊維層の透過性は確保される。なお、フェルト状繊維層と多孔金属層との接触面付近のみを熱圧着すべく、加熱時間は10秒～5分程度とすることが望ましい。

[0056] ここで、上記方法と異なり、金属層とフェルト状繊維層とを接合させた後、レーザー等により金属層に開口を設ける方法を用いると、金属層の開口部分におけるフェルト状繊維層が加熱により熔融し、開口部分におけるフェルト状繊維層の熔融状態にバラツキが生じ易く、透過性能の精度が劣るものとなる。

[0057] [クラッドフィルター材の第二製造形態]

本発明に係るクラッドフィルター材の第二製造形態は、以下の工程a～工程cを経てクラッドフィルター材とする。

[0058] 工程a: フェルト状繊維層を構成するための樹脂繊維、触媒担持樹脂繊維、金属繊維のいずれか1種又は2種以上を用いて、フェルト状繊維層を構成するための原料繊維の選択又はブレンドを行い、原料繊維の調整を行う。クラッドフィルター材の用途に応じて原料繊維を選択する。このように原料繊維から調整すると、使用条件に最

適なフェルト状繊維層を形成することができる。また、第一製造形態の様に、予め繊維層を形成する場合と比べ、プレス成形が一度で済むので、工程が簡略化できるだけでなく、フェルト状繊維層に対する加熱の影響を低減することができる。

- [0059] 工程b: 製造しようとするクラッドフィルター材の層構成(多孔金属層／フェルト状繊維層、又は、多孔金属層／フェルト状繊維層／多孔金属層)に合わせて、フェルト状繊維層を構成する原料繊維と、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又はスポンジ状金属シート材とを当接させて、積層状態とする。このとき、型枠を用意して、この型枠内でクラッドフィルター材の構成材料を積層させると、プレス時の形状安定性が向上するので好ましい。
- [0060] 工程c: 工程bで得られた積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。
- [0061] なお、フェルト状繊維層の繊維質を維持するために、フェルト状繊維層を構成する材料は、多孔金属層を構成する材料より融点の低いものを選択することが好ましい。フェルト状繊維層の材料として、多孔金属層より高い融点の金属繊維を用いる場合は、金属繊維をプレス加工して得られる金属製不織布を用意して、上記第一の形態に示した製造方法により形成すると、多孔金属層とフェルト状繊維層との接触面付近だけが軟化して接合するので、繊維層を維持できる。
- [0062] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

実施例 1

- [0063] 実施例1は、自己融着性不織布からなるフェルト状繊維層の両面に、多孔金属層として孔開きニッケル箔を張り付けたクラッドフィルター材を示す。
- [0064] 自己融着性不織布は、株式会社クラレ製 ベクルスMBBK(商品名)(厚さ $116\mu\text{m}$ 、目付量 $40\text{g}/\text{m}^2$ 、密度 $0.341\text{g}/\text{m}^3$)を用いた。多孔金属層としての孔開きニッケル箔は、厚さ $9\mu\text{m}$ であり、直径 $95\mu\text{m}$ の円形の貫通孔を複数有し、当該貫通孔の中心間の距離が等間隔となるように形成され、開口率が24%であるものを用いた。なお、孔開きニッケル箔は、簡易な方法であるスクリーン印刷法を用いて基板上に略

半球状に突起したレジスト型枠を形成した後、電解めっきし、レジスト型枠を除去して作製した孔開きニッケル箔を用いた。

[0065] 図1(1)～(3)に示すように、プレスプレート5(ステンレス板)の上に、プレス加工補助材としての銅箔、離形フィルム6としてのポリイミドフィルムを順に載置した。そして、離形フィルム6の上に孔開きニッケル箔3／自己融着性不織布2／孔開きニッケル箔3の順に積層し、更に、最上層の孔開きニッケル箔3の上面に、再度、離形フィルム6とプレスプレート5とを積層した(工程A)。

[0066] プレスプレート5に挟まれた状態の上記材料を、その積層状態を維持したままプレス機4に載置した。プレス圧 $8.5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ、自己融着性不織布の表面の軟化温度を試験により測定した結果に基づいて、自己融着性不織布の軟化温度より高い 250°C で5分間加熱を行った。なお、プレス機は、温度プログラム制御式の加熱冷却成形機 PY-30EA型(株式会社小平製作所製)を使用した。その後、降温することで、フェルト状繊維層2と孔開きニッケル箔3, 3(多孔金属層)とが張り合わせられたクラッドフィルター材1を得た(工程B)。

[0067] 実施例1で得られたクラッドフィルター材を、孔開きニッケル箔形成面側から撮影したSEM観察像を図3に示す。図3を見ると、孔開きニッケル箔の開口部から、繊維質を維持し、空隙を有する液晶ポリマー不織布が露出しているのが分かる。

[0068] 実施例1のクラッドフィルター材の透過性を検証するため、ダイレクトメタノール形燃料電池の燃料として用いられるメタノール水溶液を、実施例1のクラッドフィルター材に透過させて液透過速度を測定した。詳細には、ガラスタイプの減圧濾過用フィルターホルダー(ADVANTEC社製 KG25)に、クラッドフィルター材を、孔開きニッケル箔(多孔金属層)が上下面となるように挟んで固定した。固定したクラッドフィルター材の上面側に配置された容量22mlのファンネルに濃度 $12.3\text{mol}/\text{L}$ のメタノール水溶液(液温 25°C)20mlを入れて、減圧せずに透過させ、透過時のファンネルの目盛りで15mlから5mlにメタノール水溶液が減るまでの時間、すなわち、メタノール水溶液10mlが透過するのに要する時間を計測した。また、多孔金属層として用いた上記孔開きニッケル箔単体並びにフェルト状繊維層として用いた上記自己融着性不織布についても、上記と同じ条件で個別にメタノール水溶液の透過速度を測定した。

[0069] その結果、実施例1のクラッドフィルター材は、ファンネルのメタノール水溶液が15 mlから5mlに減るのに139秒を要した。一方、孔開きニッケル箔の透過時間は25秒、自己融着性不織布の透過時間は30秒となった。この結果から、実施例1のクラッドフィルター材のメタノール水溶液透過時間は、当該クラッドフィルター材の使用材料としての自己融着性不織布と、孔開きニッケル箔2枚分の透過速度の単純合算値である80秒よりも大幅に長い時間を要した。

[0070] 更に、孔開きニッケル箔の耐食性について試験した。すなわち、メタノール50vol%と水49vol%とギ酸1vol%とからなる試験液100mlを200mlのコニカルビーカー中に入れ、この中に3.5cm角の孔開きニッケル箔を入れ、27℃(室温)で1週間放置した。1週間放置後の試験液中への溶解量について、ICP法により測定し、定量分析した。その結果、ニッケルの溶解量は、230ppm以下だった。

実施例 2

[0071] 実施例2は、実施例1の孔開きニッケル箔よりも、開口がより少ない孔開きニッケル箔を、フェルト状繊維層の両面に張り付けたクラッドフィルター材の例を示す。

[0072] フェルト状繊維層は、実施例1と同じ自己融着性不織布を同じ条件で用いた。そして、多孔金属層としての孔開きニッケル箔は、厚さ9 μ mであり、直径50 μ mの円形の貫通孔を複数有し、当該貫通孔の中心間の距離が等間隔となるように形成され、開口率が5%であるものを用いた。

[0073] 孔開きニッケル箔は、より微細加工に優れ、微細形状の孔開き金属箔の製造に適したドライフィルムを用いたフォトレジスト法により製造したものを用いた。すなわち、表面処理を施した基板上にドライフィルム(厚さ25 μ m)を張り付け、このドライフィルム上面に作製すべき孔開き金属箔の表面形状に対応したフォトマスクを配置した後、紫外線を照射して前記ドライフィルムを露光現像してフォトレジストを部分的に硬化させ、不要部分を除去して突起状の型枠を製造し、電解めっき後、前記型枠を除去する方法により製造した。

[0074] 実施例1と同様に、プレスプレート(ステンレス板)の上に、プレス加工補助材としての銅箔、離形フィルムとしてのポリイミドフィルムを順に載置した。そして、離形フィルムの上に孔開きニッケル箔／自己融着性不織布／孔開きニッケル箔の順に積層し、

更に、最上層の孔開きニッケル箔の上面に、再度、離形フィルム、銅箔、プレスプレートの順に積層した(工程A)。

[0075] プレスプレートに挟まれた状態の上記材料を、その積層状態を維持したままプレス機に載置し、プレス圧 $8.5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ、 250°C で5分間加熱を行った。その後、降温することで、フェルト状繊維層と孔開きニッケル箔(多孔金属層)とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得た(工程B)。

[0076] 実施例2で得られたクラッドフィルター材を、孔開きニッケル箔形成面側から撮影したSEM観察像を図4に示す。図4を見ると、実施例1と同様に、孔開きニッケル箔の開口部から、繊維質を維持し、空隙を有する自己融着性不織布が露出しているのが分かる。

[0077] 実施例2のクラッドフィルター材を、実施例1と同じ方法で、濃度 $12.3\text{mol}/\text{L}$ のメタノール水溶液(液温 25°C)を透過させて、液透過速度を測定した。その結果、実施例2のクラッドフィルター材は、ファンネルのメタノール水溶液が 15ml から 5ml に減るのに 650 秒を要した。また、実施例1と同様に、孔開きニッケル箔のみの液透過速度を計測したところ、 27 秒を要した。この結果から、実施例2のクラッドフィルター材のメタノール水溶液の透過時間は、当該クラッドフィルター材の使用材料としての自己融着性不織布と、孔開きニッケル箔2枚分の透過速度の単純合算値である 84 秒よりも大幅に長い時間を要した。

[0078] 更に、孔開きニッケル箔の耐食性について試験した。実施例1と同じ条件で 3.5cm 角の孔開きニッケル箔を試験液中に入れ、 27°C (室温)で1週間放置した。1週間放置後の試験液中への溶解量について、ICP法により測定し、定量分析した。その結果、ニッケルの溶解量は 156ppm だった。

[0079] 実施例2のクラッドフィルター材は、実施例1の場合と比べて、液透過速度が大幅に遅くなり、透過速度の長時間化を図ることができた。この結果、多孔金属層の開口条件を調整することによって、透過速度を調整可能であることが示された。

実施例 3

[0080] 実施例3は、実施例1と同じ自己融着性樹脂からなるフェルト状繊維層の両面に、多孔金属層として孔開き銅箔を張り付けたクラッドフィルター材を示す。

[0081] 最初に、孔開き銅箔について説明する。孔開き銅箔は、直径が平均 $15\mu\text{m}$ の円形の孔を複数設け、開口率1%のものを、ドライフィルムを用いたフォトレジスト法により製造したものをを用いた。まず、孔開き銅箔の作製方法について説明する。

[0082] キャリア銅箔(厚さ $35\mu\text{m}$)に、ドライフィルム(厚さ $15\mu\text{m}$)を張り付け、次いで、このドライフィルム上面に、作製すべき孔開き金属箔の表面形状に対応したフォトマスクを配置した後、紫外線を照射して前記ドライフィルムを露光現像してフォトリジストを部分的に硬化させ、不要部分を除去して直径 $15\mu\text{m}$ の円柱状の突起からなるレジスト型枠を形成した。

[0083] レジスト型枠が形成されたキャリア銅箔上に剥離層を形成した。剥離層は、キャリア銅箔と孔開き銅箔との間に形成することにより、最終的に孔開き銅箔からキャリア銅箔を除去する際に、容易に剥離するために形成する。剥離層は、3.5g/Lのカルボキシベンゾトリアゾールを、硫酸を用いてpH5.0に調整し、浴温40℃とし、この溶液中に15秒浸漬させて形成した。

[0084] 続いて、レジスト型枠上に、電解銅めっきにより厚さ10 μ mの銅めっき層を形成した。電解銅めっきの浴組成及び電解条件を以下に示す。

[0085] 浴組成：硫酸銅5水和物 250g/L

硫酸銅 192g/L

電解条件: 液温 40°C

電流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$

アノード電極は不溶性電極(DSE)を使用し、直流電源を使用した。

[0086] 次に、アミン系レジスト剥離剤(メルテックス社製 メルストリップ DF3820)を使用し、レジスト型枠を剥離除去した。この結果、銅箔に直径 $15\mu\text{m}$ の円形の孔が複数形成された。

[0087] レジスト剥離後の孔あき銅箔を酸洗処理し、その後、粗化処理を行った。粗化処理は、第1粗化処理層と、第2粗化処理層とからなる二段粗化処理とした。第1粗化処理層は、被せめっき処理した。以下に、第1粗化処理層の被せめっきの浴組成及び電解条件を示す。

[0088] 浴組成：銅 13.7g/L

硫酸 150g/L

電解条件： 液温 25°C

電流密度 30A/dm²

静止浴、5秒間

[0089] 第1粗化处理層を形成後、更に、第2粗化处理層を形成した。第2粗化处理層の浴組成及び電解条件を以下に示す。

[0090] 浴組成： 銅 65g/L

硫酸 90g/L

電解条件： 液温 48°C

電流密度 20A/dm²

角槽で空気攪拌、10秒間

[0091] 上記第1粗化处理層と第2粗化处理層のめっき処理を順に繰り返して2回行い、粗化处理後、この孔開き銅箔の粗化处理面側の表面粗さ(Rzjis)は5.8 μmとした。なお、表面粗さ(Rzjis)はJIS B 0601に準拠してTD方向に測定している。

[0092] 粗化处理後の孔開き銅箔の粗化处理面側を撮影したSEM観察像を図5に示す。図5を見ると、孔開き銅箔の表面に凹凸が形成されて粗く処理されていることが瞭然である。

[0093] 次に、キャリア銅箔表面に、予め形成しておいた剥離層部分で、孔開き金属箔からキャリア銅箔を物理的に剥離した。

[0094] キャリア銅箔剥離後の孔開き銅箔の両面に、すず-ニッケル合金めっき処理を行い、片面あたり2 μm厚さですず-ニッケル合金めっきを被覆した。すず-ニッケル合金めっきの浴組成及び電解条件を以下に示す。

[0095] 浴組成： 塩化すず 28g/L

塩化ニッケル 30g/L

ピロリン酸カリウム 200g/L

グリシン 20g/L

電解条件： 液温 50°C

pH 8

陰極電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$

- [0096] なお、内部応力の発生状況に応じて、アンモニア水を適量添加した。すずーニッケル合金めっき被膜は、電析重量比で $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Ni})=0.73$ であった。また、すずーニッケル合金めっき被覆後の孔開き銅箔の両面の表面粗さ (R_{zjs}) は $7.3\mu\text{m}$ とした。
- [0097] また、各工程間では、適宜酸洗及び水洗を行い、形成する各層間の定着性の向上を図った。具体的には、希硫酸又は希硫酸と過酸化水素との混合液等の酸溶液で酸洗し、その後、純水やイオン交換水等の水で水洗し、乾燥させる方法を採用した。
- [0098] 実施例1と同様に、プレスプレート(ステンレス板)の上に、プレス加工補助材としての銅箔、離形フィルムとしてのポリイミドフィルムを順に載置した。そして、離形フィルムの上に孔開き銅箔/自己融着性不織布/孔開き銅箔の順に積層し、更に、最上層の孔開き銅箔の上面に、再度、離形フィルム、銅箔、プレスプレートの順に積層した(工程A)。
- [0099] プレスプレートに挟まれた状態の上記材料を、その積層状態を維持したままプレス機に載置し、プレス圧 $8.5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ、 250°C で5分間加熱を行った。その後、降温することで、フェルト状繊維層と孔開き銅箔(多孔金属層)とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得た(工程B)。このとき、液晶ポリマー不織布の樹脂成分の染み出しは殆ど見られなかった。実施例3で得られたクラッドフィルター材を多孔金属層側から撮影したSEM観察像を図6に示す。
- [0100] 実施例3のクラッドフィルター材を、実施例1と同じ方法で、濃度 $12.3\text{mol}/\text{L}$ のメタノール水溶液(液温 25°C)を透過させて、液透過速度を測定した。その結果、実施例3のクラッドフィルター材は、ファンネルのメタノール水溶液が 15ml から 5ml に減るのに 2000 秒を要した。また、実施例1と同様に、孔開き銅箔のみの液透過速度を計測したところ、 35 秒を要した。この結果から、実施例3のクラッドフィルター材のメタノール水溶液の透過時間は、当該クラッドフィルター材の使用材料としての自己融着性不織布と、孔開き銅箔2枚分の透過速度の単純合算値である 105 秒よりも大幅に長い時間を要した。
- [0101] また、実施例3のクラッドフィルター材において、孔開き銅箔と自己融着性不織布と

は、ハンドリング上、問題のない密着性を示した。

[0102] 更に、孔開き銅箔の耐食性について試験した。実施例1と同じ条件で、3.5cm角の孔開き銅箔を試験液中に入れ、27℃(室温)で1週間放置した。1週間放置後の試験液中への溶解量について、ICP法により測定し、定量分析した。その結果、溶解量は、すず、ニッケルともに0.5ppm以下だった。

[0103] 実施例3のクラッドフィルター材は、実施例1、実施例2の場合と比べて、液透過速度が大幅に遅くすることができた。この結果、多孔金属層の開口条件を調整することによって、透過速度を調整可能であることが示された。

[0104] 以上より、実施例1～実施例3に示したクラッドフィルター材は、高濃度のメタノール水溶液の透過速度を抑制できることが示された。このようなクラッドフィルター材をダイレクトメタノール形燃料電池の透過膜として用いると、メタノールのクロスオーバーを抑制可能な速度に物質透過速度を調整することができる。また、触媒を担持したクラッドフィルター材として、燃料貯蔵部内の燃料排出部に配置すると、効率良くメタノールの分解を進められ、クロスオーバーを抑制できる。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明に係るクラッドフィルター材及びクラッドフィルター材の製造方法は、従来技術では難しかった透過速度の制御が可能となり、その結果、クラッドフィルター材内の物質(液体、気体)の滞留時間を制御可能であり、且つ、小型化を実現できる。したがって、例えば、ダイレクトメタノール形燃料電池等のメタノールを使用する燃料電池の構成部材、二次電池やキャパシタの集電体、化学反応を促進する触媒の担持体、微粉分級用スクリーン装置、固液分離処理用のスクリーン装置、各種容器や設備の通気口、防塵フィルター、液体抗菌フィルター、液体に金属イオンを付与し飲料水等の液体を改質するための液体改質用フィルター、サイレンサー、熱交換機、電磁波シールド、磁性用材料、導電用材料、その他広範囲な分野に使用可能なものである。

図面の簡単な説明

[0106] [図1]本発明に係るクラッドフィルター材の製造工程例を示す模式図である。

[図2]本発明に係るクラッドフィルター材において用いられる孔開き金属箔の開口形状の例を示す模式図である。

[図3]実施例1のクラッドフィルター材を多孔金属層側から撮影したSEM観察像である。

[図4]実施例2のクラッドフィルター材を多孔金属層側から撮影したSEM観察像である。

[図5]実施例3のクラッドフィルター材に用いた孔開き金属箔における粗化処理面の状態を撮影したSEM観察像である。

[図6]実施例3のクラッドフィルター材を多孔金属層側から撮影したSEM観察像である。

符号の説明

- [0107]
- | | |
|---|---------------|
| 1 | ・・・クラッドフィルター材 |
| 2 | ・・・フェルト状繊維層 |
| 3 | ・・・多孔金属層 |

請求の範囲

- [1] 一面側から他面側に向けて気体又は液体を透過させることのできる板状のフィルター材であって、
- 当該フィルター材は、フェルト状繊維層の片面又は両面に多孔金属層を張り合わせた複合多層材であることを特徴としたクラッドフィルター材。
- [2] 前記多孔金属層は、孔開き金属箔を用いた請求項1に記載のクラッドフィルター材。
- [3] 前記多孔金属層は、多孔質のスポンジ状金属シート材を用いた請求項1に記載のクラッドフィルター材。
- [4] 前記多孔金属層は、銅、銅合金、チタン、チタン合金、タンタル、タンタル合金、ニオブ、ニオブ合金、ニッケル、ニッケル合金、バナジウム、白金、パラジウム、耐熱アルミニウム、ステンレス鋼のいずれかの材質からなる請求項1～請求項3のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
- [5] 前記多孔金属層は、その厚さが $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である請求項1～請求項4のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
- [6] 前記フェルト状繊維層は、金属繊維からなる金属製不織布を用いた請求項1～請求項5のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
- [7] 前記フェルト状繊維層は、樹脂繊維からなる樹脂製不織布を用いた請求項1～請求項5のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
- [8] 前記樹脂繊維が自己融着性不織布である請求項7に記載のクラッドフィルター材。
- [9] 前記フェルト状繊維層は、その繊維表面を白金系触媒成分、パラジウム系触媒成分、金系触媒成分、鉄系触媒成分のいずれかを担持した触媒担持繊維を用い、これらの1種又は2種以上を組み合わせ得られる触媒担持不織布を用いた請求項6～請求項8のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
- [10] 前記フェルト状繊維層は、前記樹脂繊維、前記触媒担持繊維、前記金属繊維の2種以上を組み合わせた複合繊維製不織布を用いた請求項1～請求項5のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
- [11] 請求項1～請求項10のいずれかに記載のクラッドフィルター材の製造方法であって、以下の工程A及び工程Bを経てクラッドフィルター材とすることを特徴とするクラッド

フィルター材の製造方法。

工程A： フェルト状繊維層の片面又は両面に、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又は多孔質のスポンジ状金属シート材を当接させ、積層状態とする。

工程B： 当該積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。

[12] 請求項1～請求項10のいずれかに記載のクラッドフィルター材の製造方法であって、以下の工程a～工程cを経てクラッドフィルター材とすることを特徴とするクラッドフィルター材の製造方法。

工程a： フェルト状繊維層を構成するための樹脂繊維、触媒担持繊維、金属繊維のいずれか1種又は2種以上を用いて、フェルト状繊維層を構成するための原料繊維の選択又はブレンドを行い、原料繊維の調整を行う。

工程b： 製造しようとするクラッドフィルター材の層構成(多孔金属層／フェルト状繊維層、又は、多孔金属層／フェルト状繊維層／多孔金属層)に合わせて、フェルト状繊維層を構成する原料繊維と、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又はスポンジ状金属シート材とを当接させ、積層状態とする。

工程c： 前記工程bで得られた積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。

補正された請求の範囲

[2008年9月4日 (04.09.2008) 国際事務局受理]

1. 一面側から他面側に向けて気体又は液体を透過させることのできる板状のフィルター材であって、
当該フィルター材は、フェルト状繊維層の片面又は両面に多孔金属層を張り合わせた複合多層材であることを特徴としたクラッドフィルター材。
2. 前記多孔金属層は、孔開き金属箔を用いた請求項1に記載のクラッドフィルター材。
3. 前記多孔金属層は、多孔質のスポンジ状金属シート材を用いた請求項1に記載のクラッドフィルター材。
4. 前記多孔金属層は、銅、銅合金、チタン、チタン合金、タンタル、タンタル合金、ニオブ、ニオブ合金、ニッケル、ニッケル合金、バナジウム、白金、パラジウム、耐熱アルミニウム、ステンレス鋼のいずれかの材質からなる請求項1～請求項3のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
5. 前記多孔金属層は、その厚さが1 μ m～500 μ mである請求項1～請求項4のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
6. (削除)
7. 前記フェルト状繊維層は、樹脂繊維からなる樹脂製不織布を用いた請求項1～請求項5のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
8. 前記樹脂繊維が自己融着性不織布である請求項7に記載のクラッドフィルター材。
9. (補正後) 前記フェルト状繊維層は、その繊維表面を白金系触媒成分、パラジウム系触媒成分、金系触媒成分、鉄系触媒成分のいずれかを担持した触媒担持繊維を用い、これらの1種又は2種以上を組み合わせ得られる触媒担持不織布を用いた請求項7又は請求項8に記載のクラッドフィルター材。
10. 前記フェルト状繊維層は、前記樹脂繊維、前記触媒担持繊維、前記金属繊維の2種以上を組み合わせ得られる複合繊維製不織布を用いた請求項1～請求項5のいずれかに記載のクラッドフィルター材。
11. 請求項1～請求項10のいずれかに記載のクラッドフィルター材の製造方法であって、以下の工程A及び工程Bを経てクラッドフィルター材とするこ

とを特徴とするクラッドフィルター材の製造方法。

工程 A： フェルト状繊維層の片面又は両面に、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又は多孔質のスポンジ状金属シート材を当接させ、積層状態とする。

工程 B： 当該積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。

- 1 2. 請求項 1～請求項 10 のいずれかに記載のクラッドフィルター材の製造方法であって、以下の工程 a～工程 c を経てクラッドフィルター材とすることを特徴とするクラッドフィルター材の製造方法。

工程 a： フェルト状繊維層を構成するための樹脂繊維、触媒担持繊維、金属繊維のいずれか 1 種又は 2 種以上を用いて、フェルト状繊維層を構成するための原料繊維の選択又はブレンドを行い、原料繊維の調整を行う。

工程 b： 製造しようとするクラッドフィルター材の層構成（多孔金属層／フェルト状繊維層、又は、多孔金属層／フェルト状繊維層／多孔金属層）に合わせて、フェルト状繊維層を構成する原料繊維と、多孔金属層を構成する孔開き金属箔又はスポンジ状金属シート材とを当接させ、積層状態とする。

工程 c： 前記工程 b で得られた積層状態を維持したまま、プレス圧をかけ、フェルト状繊維層表面の軟化温度以上の温度で加熱を行い、その後降温することで、フェルト状繊維層と多孔金属層とが張り合わせられたクラッドフィルター材を得る。

- 1 3. (追加) 前記孔開き金属箔は、以下のいずれかの方法を用いて製造したものである請求項 2 に記載のクラッドフィルター材。

(a) パンチング、レーザー穿設又はエッチングにより金属箔に孔開け加工を施す方法。

(b) エッチングレジスト層からなる型枠を用い、エッチングレジスト層以外の部分に金属めっき層を電析させた後、エッチングレジスト層を除去することにより孔開き金属箔を形成する方法。

条約第 19 条（1）に基づく説明書

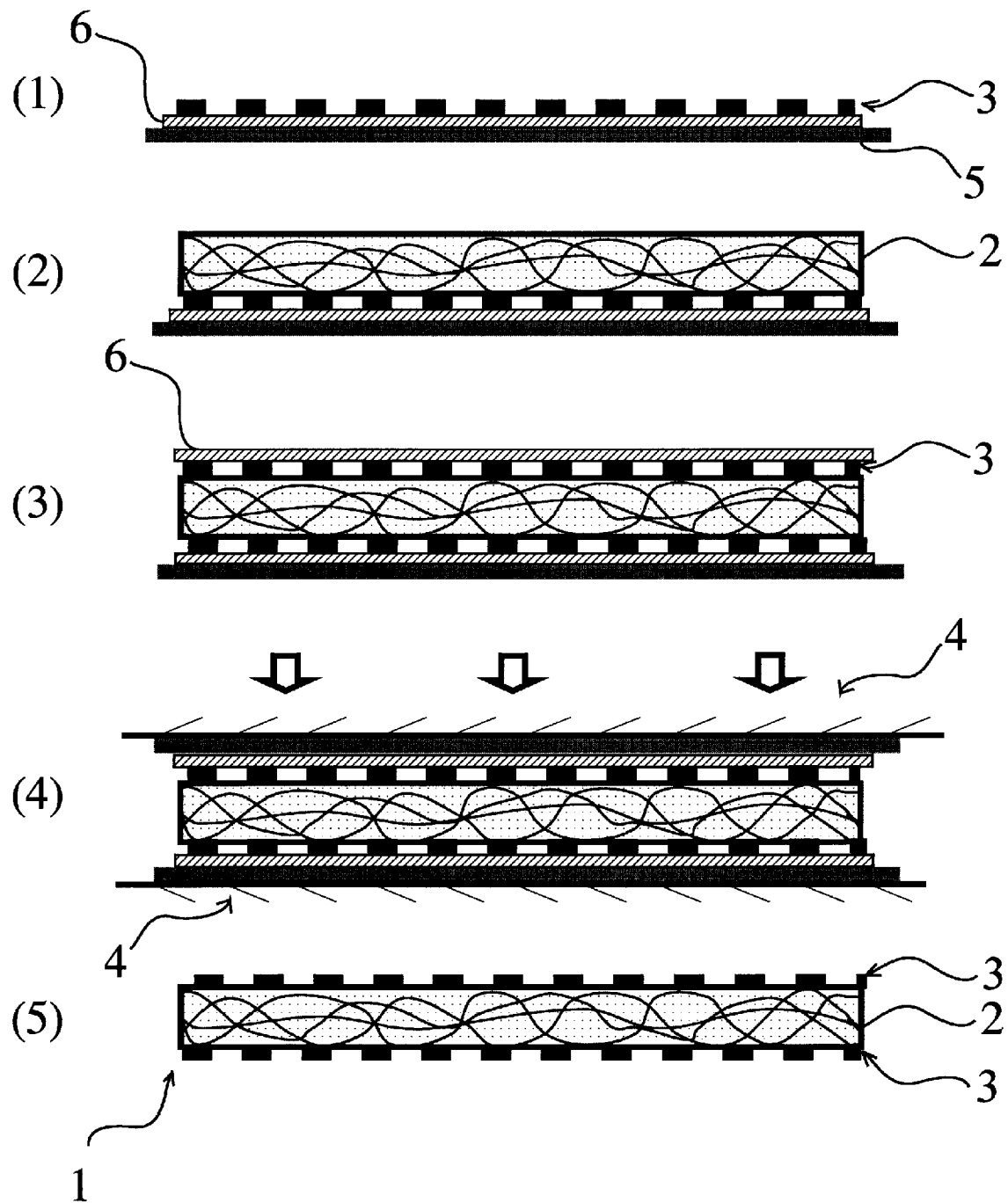
請求の範囲第 13 項を、明細書の段落 0025、段落 0026 の記載に基づき追加した。

補正前の請求の範囲第 6 項を削除した。

請求の範囲第 6 項の削除に伴い、請求の範囲第 9 項の従属の記載を補正した。

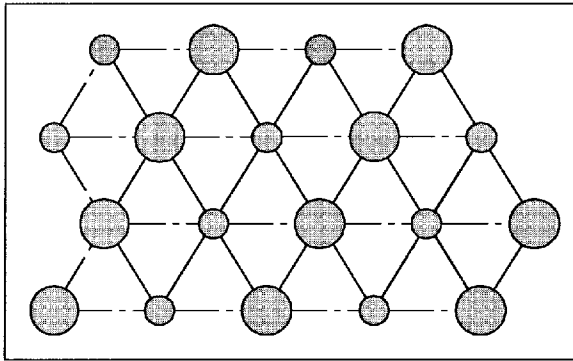
請求の範囲第 1 項～第 5 項、第 7 項、第 8 項、第 10 項～第 12 項に関しては、一切の補正は行っていない。

[図1]

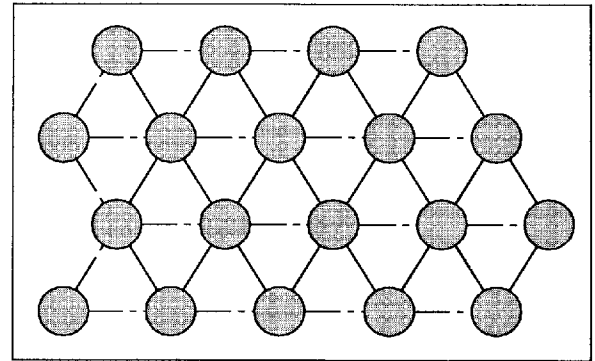


[図2]

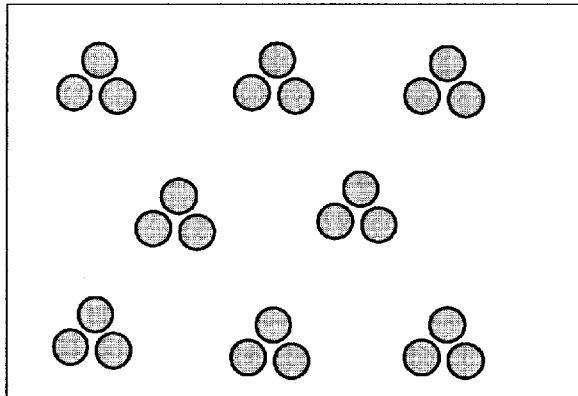
(a)



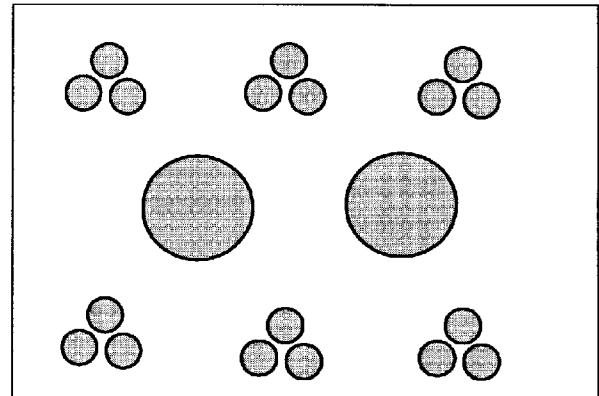
(b)



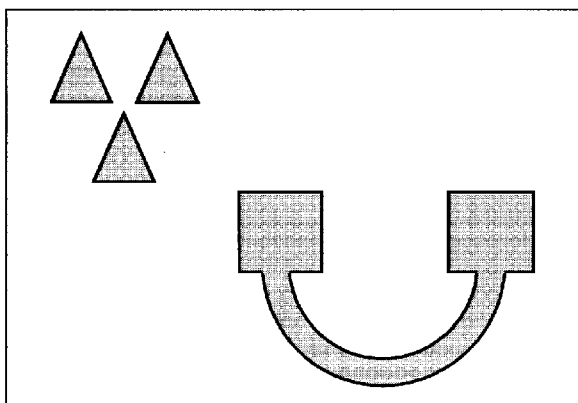
(c)



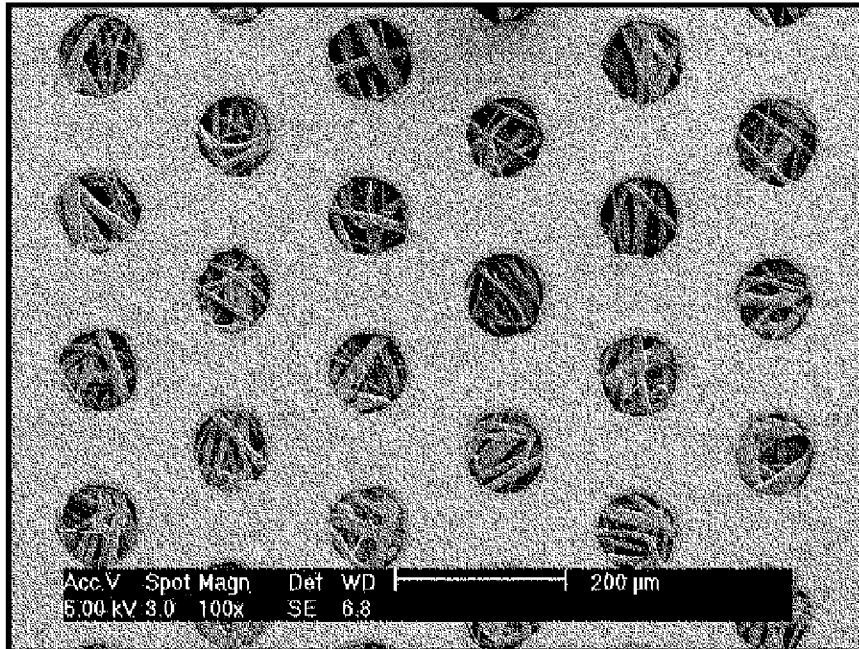
(d)



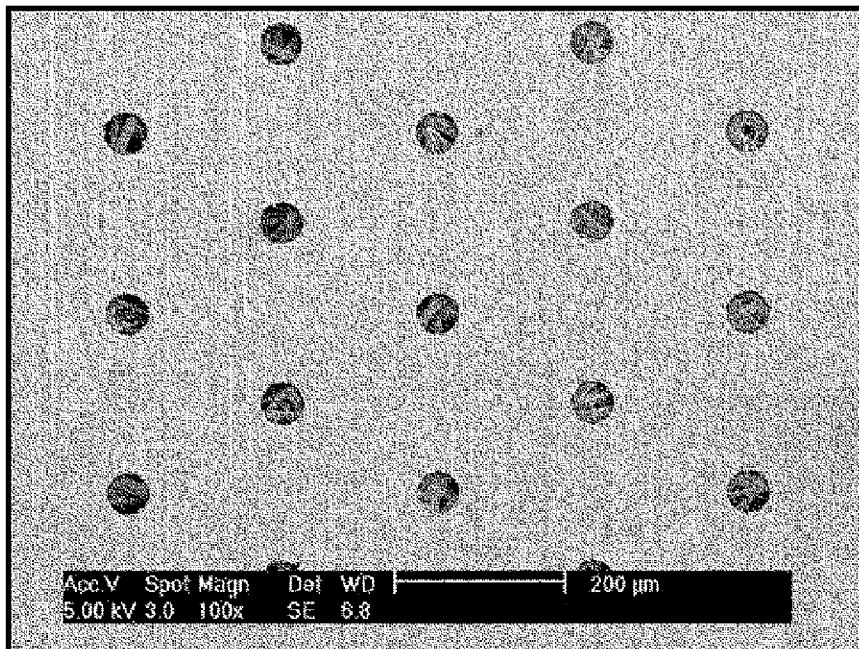
(e)



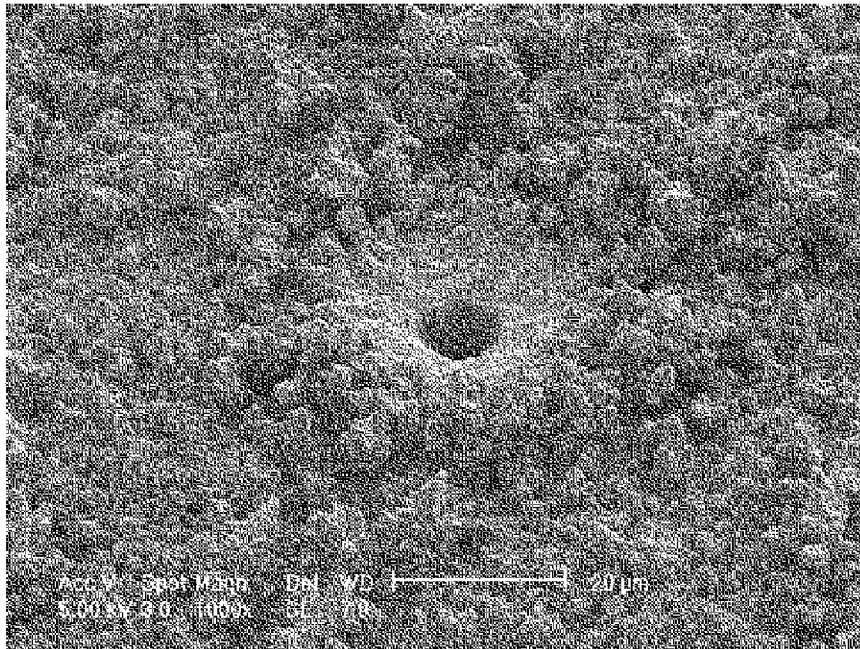
[図3]



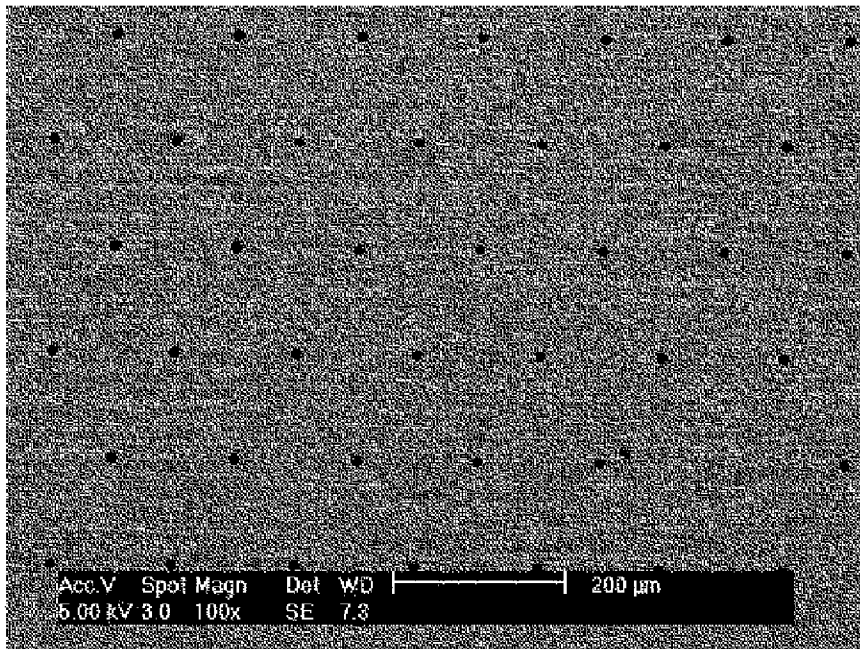
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/04 (2006.01) i, H01M8/10 (2006.01) 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)

H01M8/04, 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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 A	JP 2005-280164 A (Seiren Co., Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims; Par. Nos. [0002], [0023] to [0028], [0037]; Fig. 1 (Family: none)	1-2, 4-9 3, 10-12
X A	JP 4-346824 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 December, 1992 (02.12.92), Claims; Par. Nos. [0016] to [0021] (Family: none)	1-2, 4-6, 9 3, 7-8, 10-12
X A	JP 5-85702 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93), Claims; Par. Nos. [0016] to [0022] (Family: none)	1-2, 4-6, 9 3, 7-8, 10-12



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

24 June, 2008 (24.06.08)

Date of mailing of the international search report

08 July, 2008 (08.07.08)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-220734 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 18 August, 1995 (18.08.95), Claims; Par. Nos. [0014] to [0018] (Family: none)	1-2, 4-6, 11 3, 7-10, 12
X A	JP 2005-251562 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; Par. Nos. [0018] to [0027] (Family: none)	1-2, 4-6 3, 7-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M8/04(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)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. H01M8/04, 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 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号	
X A	JP 2005-280164 A（セーレン株式会社）2005. 10. 13, 【特許請求の範囲】、【0 0 0 2】、【0 0 2 3】－【0 0 2 8】、【0 0 3 7】、【図 1】（ファミリーなし）	1-2, 4-9 3, 10-12	
X A	JP 4-346824 A（三菱重工業株式会社）1992. 12. 02, 【特許請求の範囲】、【0 0 1 6】－【0 0 2 1】（ファミリーなし）	1-2, 4-6, 9 3, 7-8, 10-12	
☒ 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 4 . 0 6 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 0 8 . 0 7 . 2 0 0 8	
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） 前田 寛之 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 2 9 3 0

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 請求の範囲の番号
X A	JP 5-85702 A (三菱重工業株式会社) 1993. 04. 06, 【特許請求の範囲】、【0016】－【0022】 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 9 3, 7-8, 10-12
X A	JP 7-220734 A (三菱重工業株式会社) 1995. 08. 18, 【特許請求の範囲】、【0014】－【0018】 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 11 3, 7-10, 12
X A	JP 2005-251562 A (日産自動車株式会社) 2005. 09. 15, 【特許請求の範囲】、【0018】－【0027】 (ファミリーなし)	1-2, 4-6 3, 7-12