

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5356540号
(P5356540)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/96 (2006. 01)	HO 1 M 4/96 M
HO 1 M 4/88 (2006. 01)	HO 1 M 4/88 C
HO 1 M 8/10 (2006. 01)	HO 1 M 8/10
CO 1 B 31/02 (2006. 01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 Z
CO 4 B 35/83 (2006. 01)	CO 4 B 35/52 E
請求項の数 12 (全 30 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2011-546507 (P2011-546507)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成23年10月26日 (2011. 10. 26)		三菱レイヨン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/074671		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02012/060258	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012. 5. 10)		弁理士 宮崎 昭夫
審査請求日	平成24年2月9日 (2012. 2. 9)	(74) 代理人	100106138
(31) 優先権主張番号	特願2010-245133 (P2010-245133)		弁理士 石橋 政幸
(32) 優先日	平成22年11月1日 (2010. 11. 1)	(74) 代理人	100127454
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	隅岡 和宏
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	佐古 佳弘
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社中央技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質電極基材、その製造方法、多孔質電極基材前駆体シート、膜－電極接合体、および固体高分子型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素短繊維（A1）が炭素（D）によって接合されてなる3次元構造体Y-1と、炭素短繊維（A2）が炭素（D）によって接合されてなる3次元構造体Y-2とが積層一体化された多孔質電極基材であって、3次元構造体Y-1中で炭素短繊維（A1）は3次元交絡構造を形成しており、3次元構造体Y-2中で炭素短繊維（A2）は3次元交絡構造を形成していない多孔質電極基材。

【請求項2】

3次元構造体Y-1が、炭素短繊維（A1）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体であり、3次元構造体Y-2が、炭素短繊維（A2）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体である請求項1に記載の多孔質電極基材。

【請求項3】

炭素短繊維（A1）と、炭素繊維前駆体短繊維（b1）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b1'）とを分散させた前駆体シートX-2'と、炭素短繊維（A2）と、炭素繊維前駆体短繊維（b2）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b2'）とを分散させた前駆体シートX-3'とが積層一体化された多孔質電極基材前駆体シートであって、

10

20

前駆体シートX-2'中で炭素短繊維(A1)は3次元交絡構造を形成しており、前駆体シートX-3'中で炭素短繊維(A2)は3次元交絡構造を形成していないことを特徴とする多孔質電極基材前駆体シート。

【請求項4】

前記炭素短繊維(A1)の量と、前記炭素繊維前駆体短繊維(b1)および前記フィブリル状炭素前駆体繊維(b1')の合計量との質量比が、20:80~80:20であり、
前記炭素短繊維(A2)の量と、前記炭素繊維前駆体短繊維(b2)および前記フィブリル状炭素前駆体繊維(b2')の合計量との質量比が、20:80~80:20である
請求項3に記載の多孔質電極基材前駆体シート。

10

【請求項5】

炭素短繊維(A1)を分散させ、炭素短繊維(A1)の3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-1を製造する工程(1)と、
前記前駆体シートX-1を交絡処理することにより、炭素短繊維(A1)の3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2を得る工程(2)と、
前記前駆体シートX-2上に、炭素短繊維(A2)を分散させ、炭素短繊維(A2)の3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化することにより、多孔質電極基材前駆体シートX-4を得る工程(3)と、
前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を1000℃以上の温度で炭素化処理する工程(4)と
を有する多孔質電極基材の製造方法。

20

【請求項6】

工程(3)において、前駆体シートX-2上に、炭素短繊維(A2)を液体の媒体中に分散させたスラリーを供給し、抄造することにより、炭素短繊維(A1)の3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2と、炭素短繊維(A2)の3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化させる請求項5に記載の多孔質電極基材の製造方法。

【請求項7】

工程(1)において、炭素短繊維(A1)と共に炭素繊維前駆体短繊維(b1)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b1')を分散させ、工程(3)において炭素短繊維(A2)と共に炭素繊維前駆体短繊維(b2)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b2')を分散させることを特徴とする請求項5または6に記載の多孔質電極基材の製造方法。

30

【請求項8】

前記工程(3)の後で前記工程(4)の前に、前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃未満の温度で加熱加圧成型する工程(5)をさらに有する請求項5~7のいずれかに記載の多孔質電極基材の製造方法。

【請求項9】

前記工程(5)の後で前記工程(4)の前に、加熱加圧成型した前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃以上300℃未満の温度で酸化処理する工程(6)をさらに有する請求項8に記載の多孔質電極基材の製造方法。

40

【請求項10】

請求項5~9のいずれかに記載の方法により得られる多孔質電極基材。

【請求項11】

請求項1、2または10に記載の多孔質電極基材を含む膜-電極接合体。

【請求項12】

請求項11に記載の膜-電極接合体を含む固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる多孔質電極基材およびその製造方法に関

50

する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性の高分子電解質膜を用いることを特徴としており、水素等の燃料ガスと酸素等の酸化ガスを電気化学的に反応させることにより起電力を得る装置である。このような固体高分子型燃料電池は、貴金属系触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層とガス拡散電極基材とを有する2組のガス拡散電極が、その各触媒層側を内側にして、高分子電解質膜の両面に接合された構造を有する。

【0003】

ガス拡散電極基材は、一般的に、炭素質材料から構成されており、例えば以下に示すガス拡散電極基材が知られている。

特許文献1：厚みが0.05～0.5mmで嵩密度が0.3～0.8g/cm³であり、かつ、歪み速度10mm/min、支点間距離2cmおよび試験片幅1cmの条件での3点曲げ試験において、曲げ強度が10MPa以上でかつ曲げの際のたわみが1.5mm以上であることを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材。

特許文献2：複数の炭素繊維を含んで成るマット；および該炭素繊維マットに組み込まれた複数のアクリルパルプ繊維を含んでなり、該アクリルパルプ繊維は、炭素繊維マットに組み込まれた後に硬化され炭化される燃料電池用ガス拡散層。

特許文献3：厚さ0.15～1.0mm、嵩密度0.15～0.45g/cm³、炭素繊維含有率95質量%以上、圧縮変形率10～35%、電気抵抗値6mΩ以下、風合度5～70gの炭素繊維シート。

特許文献4：厚さが0.15～0.60mm、目付が50～150g/m²、厚さ方向の比抵抗値が0.20Ωcm以下、表面ケバ数が15ヶ/mm²以下である高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維不織布。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2001/056103号パンフレット

【特許文献2】特開2007-273466号公報

【特許文献3】国際公開第2002/042534号パンフレット

【特許文献4】特開2003-45443号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1に開示されている多孔質炭素電極基材は、機械的強度および表面平滑性が高く、十分なガス透気度および導電性を有しているが、製造コストが高い。特許文献2に開示されている燃料電池用ガス拡散層は、低コストでの製造は可能であるが、シート化する際の炭素繊維とアクリルパルプの絡みが少なく、ハンドリングが困難なることがあった。また、アクリルパルプは繊維状材料と比較してポリマーの分子配向が小さいため、炭素化時の炭素化率が低く、ハンドリング性を高めるためには、多くのアクリルパルプを添加する必要があった。特許文献3および4に開示されている炭素繊維シート及び炭素繊維不織布は、低コストでの製造は可能であるが、焼成時の収縮が大きく、得られるシート等のうねり（シート断面が波打った状態または反った状態）が大きいことがあった。さらに繊維交絡によりハンドリング性を改善させているため、シート表面が炭素繊維によって毛羽立ち、シートを燃料電池に組み込んだ際に高分子電解質膜へダメージを与えることがあった。

【0006】

本発明は、ハンドリング性に優れ、シートのうねりが改善され、且つ十分なガス透気度および導電性を持ち、さらに燃料電池に組み込んだ際、高分子電解質膜へダメージを与えることのない多孔質電極基材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

また本発明は、上記多孔質電極基材を得るために好適に用いることのできる多孔質電極基材前駆体シート、ならびに、上記多孔質電極基材を用いた膜－電極接合体および固体高分子型燃料電池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】

【0008】

本発明により、以下の発明〔1〕～〔12〕が提供される。

【0009】

〔1〕炭素短繊維（A1）が炭素（D）によって接合されてなる3次元構造体Y-1と、炭素短繊維（A2）が炭素（D）によって接合されてなる3次元構造体Y-2とが積層一体化された多孔質電極基材であって、3次元構造体Y-1中で炭素短繊維（A1）は3次元交絡構造を形成しており、3次元構造体Y-2中で炭素短繊維（A2）は3次元交絡構造を形成していない多孔質電極基材。

10

【0010】

〔2〕3次元構造体Y-1が、炭素短繊維（A1）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体であり、3次元構造体Y-2が、炭素短繊維（A2）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体である前記〔1〕に記載の多孔質電極基材。

20

【0011】

〔3〕炭素短繊維（A1）と、炭素繊維前駆体短繊維（b1）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b1'）とを分散させた前駆体シートX-2'と、炭素短繊維（A2）と、炭素繊維前駆体短繊維（b2）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b2'）とを分散させた前駆体シートX-3'とが積層一体化された多孔質電極基材前駆体シートであって、前駆体シートX-2'中で炭素短繊維（A1）は3次元交絡構造を形成しており、前駆体シートX-3'中で炭素短繊維（A2）は3次元交絡構造を形成していないことを特徴とする多孔質電極基材前駆体シート。

30

【0012】

〔4〕前記炭素短繊維（A1）の量と、前記炭素繊維前駆体短繊維（b1）および前記フィブリル状炭素前駆体繊維（b1'）の合計量との質量比が、20：80～80：20であり、前記炭素短繊維（A2）の量と、前記炭素繊維前駆体短繊維（b2）および前記フィブリル状炭素前駆体繊維（b2'）の合計量との質量比が、20：80～80：20である前記〔3〕に記載の多孔質電極基材前駆体シート。

【0013】

〔5〕炭素短繊維（A1）を分散させ、炭素短繊維（A1）の3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-1を製造する工程（1）と、前記前駆体シートX-1を交絡処理することにより、炭素短繊維（A1）の3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2を得る工程（2）と、前記前駆体シートX-2上に、炭素短繊維（A2）を分散させ、炭素短繊維（A2）の3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化することにより、多孔質電極基材前駆体シートX-4を得る工程（3）と、前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を1000℃以上の温度で炭素化処理する工程（4）とを有する多孔質電極基材の製造方法。

40

【0014】

〔6〕工程（3）において、前駆体シートX-2上に、炭素短繊維（A2）を液体の媒

50

体中に分散させたスラリーを供給し、抄造することにより、炭素短繊維（A1）の3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2と、炭素短繊維（A2）の3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化させる前記〔5〕に記載の多孔質電極基材の製造方法。

【0015】

〔7〕工程（1）において、炭素短繊維（A1）と共に炭素繊維前駆体短繊維（b1）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b1'）を分散させ、工程（3）において炭素短繊維（A2）と共に炭素繊維前駆体短繊維（b2）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b2'）を分散させることを特徴とする前記〔5〕または〔6〕に記載の多孔質電極基材の製造方法。

【0016】

〔8〕前記工程（3）の後で前記工程（4）の前に、前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃未満の温度で加熱加圧成型する工程（5）をさらに有する前記〔5〕～〔7〕のいずれかに記載の多孔質電極基材の製造方法。

【0017】

〔9〕前記工程（5）の後で前記工程（4）の前に、加熱加圧成型した前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃以上300℃未満の温度で酸化処理する工程（6）をさらに有する前記〔8〕に記載の多孔質電極基材の製造方法。

【0018】

〔10〕前記〔5〕～〔9〕のいずれかに記載の方法により得られる多孔質電極基材。

【0019】

〔11〕前記〔1〕、〔2〕または〔10〕に記載の多孔質電極基材を含む膜-電極接合体。

【0020】

〔12〕前記〔11〕に記載の膜-電極接合体を含む固体高分子型燃料電池。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、ハンドリング性に優れ、シートのうねりが改善され、且つ十分なガス透気度および導電性を持ち、さらに燃料電池に組み込んだ際、高分子電解質膜へダメージを与えることのない多孔質電極基材およびその製造方法が提供される。

【0022】

また本発明によれば、上記多孔質電極基材を得るために好適に用いることのできる多孔質電極基材前駆体シート、ならびに、上記多孔質電極基材を用いた膜-電極接合体および固体高分子型燃料電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例1で得られた多孔質電極基材の3次元交絡構造を持つ3次元構造体の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られた多孔質電極基材の3次元交絡構造を持たない3次元構造体の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】（a）は実施例1で得られた多孔質電極基材の観察面（A面）を説明する図であり、（b）はA面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】（a）は実施例1で得られた多孔質電極基材の観察面（B面）を説明する図であり、（b）はB面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】炭素短繊維と水平面との角度を測定するために、図1に示した走査型電子顕微鏡写真に、測定する炭素繊維に点線にて直線を引いた図である。

【図6】炭素短繊維と水平面との角度を測定するために、図2に示した走査型電子顕微鏡写真に、測定する炭素繊維に点線にて直線を引いた図である。

【図7】炭素短繊維（A1）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体の模式図である。

【図8】炭素短繊維（A2）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された、3

10

20

30

40

50

次元交絡構造を持たない３次元構造体の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

＜多孔質電極基材＞

本発明の多孔質電極基材は、炭素短繊維（Ａ１）が炭素（Ｄ）によって接合されてなる３次元構造体Ｙ－１と、炭素短繊維（Ａ２）が炭素（Ｄ）によって接合されてなる３次元構造体Ｙ－２とが積層一体化された構造体からなる。３次元構造体Ｙ－１中で炭素短繊維（Ａ１）は３次元交絡構造を形成している。３次元構造体Ｙ－２中で炭素短繊維（Ａ２）は３次元交絡構造を形成していない。なお、炭素短繊維（Ａ１）および炭素短繊維（Ａ２）（以下、まとめて「炭素短繊維（Ａ）」と称することがある。）は、同一でもよく、異なっているもよい。

10

【００２５】

３次元構造体Ｙ－１は、炭素短繊維（Ａ１）が炭素（Ｄ）によって接合されてなる３次元構造体であって、構造体Ｙ－１を構成する炭素短繊維（Ａ１）が、構造体Ｙ－１の中で３次元交絡している構造体である。

【００２６】

また３次元構造体Ｙ－２は、炭素短繊維（Ａ２）が炭素（Ｄ）によって接合されてなる３次元構造体であって、構造体Ｙ－２を構成する炭素短繊維（Ａ２）が、構造体Ｙ－２の中で３次元交絡していない構造体である。

【００２７】

20

３次元構造体Ｙ－１は、炭素短繊維（Ａ１）同士が３次元網目状炭素繊維（Ｂ）によって接合された３次元構造体であってもよく、３次元構造体Ｙ－２は、炭素短繊維（Ａ２）同士が２次元網目状炭素繊維（Ｃ）によって接合された３次元構造体であってもよい。

【００２８】

３次元構造体Ｙ－１と３次元構造体Ｙ－２とが積層一体化された多孔質電極基材は、シート状、渦巻き状等の形状をとることができる。シート状にした場合、多孔質電極基材の目付は $15 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましく、空隙率は $50 \sim 90 \%$ 程度が好ましく、厚みは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、うねりは 5 mm 以下が好ましい。多孔質電極基材のガス透気度は、 $50 \sim 3000 \text{ ml/hr/cm}^2/\text{Pa}$ であることが好ましい。また、多孔質電極基材の厚さ方向の電気抵抗（貫通方向抵抗）は、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。なお、多孔質電極基材のガス透気度および貫通方向抵抗の測定方法は後述する。

30

【００２９】

多孔質電極基材における３次元網目状炭素繊維（Ｂ）と２次元網目状炭素繊維（Ｃ）の合計含有率は、多孔質電極基材の機械的強度の観点から、 $5 \sim 90 \%$ 質量％であることが好ましく、 $10 \sim 60 \%$ 質量％であることがより好ましい。すなわち、多孔質電極基材における炭素短繊維（Ａ）の含有率は、 $10 \sim 95 \%$ 質量％であることが好ましく、 $40 \sim 90 \%$ 質量％であることがより好ましい。

【００３０】

＜３次元交絡構造の有無＞

40

本発明において、炭素短繊維（Ａ）が３次元交絡構造を形成しているか否かは、シート状の測定対象物（３次元構造体Ｙ－１、３次元構造体Ｙ－２、多孔質電極基材、前駆体シートＸ－２'、前駆体シートＸ－３'、多孔質電極基材前駆体シート、前駆体シートＸ－１、前駆体シートＸ－２、前駆体シートＸ－３）の断面観察を行い、断面における各炭素短繊維とシート面との角度を測定することにより判定できる。なお、断面観察を行う断面は、シート状の測定対象物のシート面に対して垂直方向の断面である。

【００３１】

測定した炭素短繊維の水平面（シート面）との角度の平均が 3° 以上、または測定した炭素短繊維と水平面との角度の最大値が 10° 以上である場合は、炭素短繊維が３次元交絡構造を形成している（測定対象物が３次元交絡構造を持つ）と判定され、そうでない場

50

合は炭素短繊維が3次元交絡構造を形成していない（測定対象物が3次元交絡構造を持たない）と判定される。具体的には、図5、図6のように、シート面に対して垂直方向の断面のSEM写真を用い、測定する炭素短繊維に点線で示すような線を引き、この線とシート面との角度を測定すればよい（図5、6における直線1はシート面と並行な線である。）。なお、角度の平均値および最大値を決める際の測定点数は例えば50点とすることができる。

【0032】

＜炭素短繊維（A1）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体＞

炭素短繊維（A1）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体の模式図を図7に示す。この3次元構造体においては、炭素短繊維（A1）同士が、3次元網目状炭素繊維（B）を構成する各炭素繊維2によって接合されている。

10

【0033】

＜炭素短繊維（A2）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体＞

炭素短繊維（A2）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体の模式図を図8に示す。この3次元構造体においては、炭素短繊維（A2）同士が、2次元網目状炭素繊維（C）を構成する各炭素繊維3によって接合されている。

＜炭素短繊維を接合する網目状炭素繊維が2次元か3次元かの判断＞

炭素短繊維を接合する網目状炭素繊維が2次元か3次元かの判断は、シート状の測定対象物（3次元構造体Y-1、3次元構造体Y-2）の断面観察を行い、断面において、炭素短繊維を接合する網目状炭素繊維を構成する各炭素繊維（図7に示される炭素繊維2、図8に示される炭素繊維3）とシート面との角度を測定することにより判定できる。なお、断面観察を行う断面は、シート状の測定対象物のシート面に対して垂直方向の断面である。（以下「炭素短繊維を接合する網目状炭素繊維を構成する炭素繊維」を「網目構成炭素繊維」という。）

20

測定した網目構成炭素繊維の水平面との角度の平均が3°以上である場合は3次元と判定され、一方、測定した網目構成炭素繊維の水平面との角度の平均が2°より小さい場合は2次元と判定される。具体的には、3次元交絡構造の有無の測定と同様に、シート面に対して垂直方向の断面のSEM写真を用い、測定する網目構成炭素繊維に図5、6における点線と同様の点線を引き、この線とシート面との角度を測定すればよい。なお、角度の平均値を決める際の測定点数は例えば50点とすることができる。

30

【0034】

＜炭素短繊維（A）＞

炭素短繊維（A）としては、ポリアクリロニトリル系炭素繊維（以下「PAN系炭素繊維」という。）、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。炭素短繊維（A）の平均繊維長は、分散性の点から、2～12mm程度であることが好ましい。炭素短繊維（A）の平均繊維径は、炭素短繊維の分散性の面から、3～9μm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、4～8μmであることがより好ましい。

40

【0035】

＜炭素（D）＞

炭素（D）は、炭素短繊維（A）間を結着するために用いられ、炭素（D）として炭化物を用いることができる。炭化物として、高分子化合物を加熱によって炭素化して得られる炭素材を用いることができる。炭素（D）の形状は特に限定されない。後述する炭素短繊維（A）間を網目状の形状を持つ炭素で結着してもよく、炭素短繊維（A）間を炭化した樹脂で結着してもよく、さらにこれらの組合せを用いることもできる。また、炭素（D）が炭化した樹脂である場合は、その原料として加熱によって炭素化可能な樹脂（f）を用いることができる。

50

【0036】

この加熱によって炭素化可能な樹脂（f）としては、炭素化した段階で炭素短繊維（A）間を結着することのできる公知の樹脂から適宜選んで用いることができる。炭素化後に導電性物質として残存しやすいという観点から、樹脂（f）としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ピッチ等が好ましく、加熱による炭素化の際の炭化率の高いフェノール樹脂が特に好ましい。前記フェノール樹脂としては、アルカリ触媒存在下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることができる。また、レゾールタイプの流動性フェノール樹脂に、公知の方法によって酸性触媒下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって生成する、固体の熱融着性を示すノボラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることもできるが、この場合は硬化剤、例えばヘキサメチレンジアミンを含有した、自己架橋タイプのものが好ましい。フェノール樹脂としては、アルコールやケトン類の溶媒に溶解したフェノール樹脂溶液や、水などの分散媒に分散したフェノール樹脂分散液などを用いることができる。

10

【0037】

<3次元網目状炭素繊維（B）>

3次元網目状炭素繊維（B）は、炭素短繊維（A）同士を接合する繊維であり、接合部において屈曲状または湾曲状になっている状態で存在することによって、3次元的な網目構造を形成することができる。

【0038】

<2次元網目状炭素繊維（C）>

20

2次元網目状炭素繊維（C）は、炭素短繊維（A）同士を接合する繊維であり、接合部において屈曲状または湾曲状になっている状態で存在し、2次元平面内において形成した網目構造を形成することができる。

【0039】

<多孔質電極基材の製造方法>

本発明の多孔質電極基材は、例えば、次のような方法により製造することができる。

【0040】

第1の製法は、

炭素短繊維（A1）を分散させた、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-1を製造する工程（1）と、

30

前記前駆体シートX-1を交絡処理して、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2を得る工程（2）と、

前記前駆体シートX-2上に、炭素短繊維（A2）を分散させた、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化して、多孔質電極基材前駆体シートX-4を得る工程（3）と、

前記多孔質電極基材前駆体シートX-4を1000℃以上の温度で炭素化処理する工程（4）と

を順次行う方法である。

【0041】

この製法によって、炭素短繊維（A1）が炭素（D）によって接合され、3次元交絡構造を持つ3次元構造体Y-1と、炭素短繊維（A2）が炭素（D）によって接合され、3次元交絡構造を持たない3次元構造体Y-2とが積層一体化された多孔質電極基材を得ることができる。

40

【0042】

この製法においては、工程（1）において炭素短繊維（A1）と共に炭素繊維前駆体短繊維（b1）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b1'）を分散させること、また、工程（3）において炭素短繊維（A2）と共に炭素繊維前駆体短繊維（b2）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b2'）を分散させることが好ましい。なお、上記に変えて、工程（4）より前に加熱によって炭素化可能な樹脂（f）に含浸させてもよいし、上記に加えて、工程（4）より前に加熱によって炭素化可能な樹脂（f）に含浸

50

させてもよい。これら繊維（b 1）（b 1'）（b 2）および（b 2'）、ならびに樹脂（f）は、炭素化処理を経た後に、多孔質電極基材において炭素（D）として機能することが可能である。

【0043】

第2の製法は、上記第1の製法における工程（3）の後で工程（4）の前に、多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃未満の温度で加熱加圧成型する工程（5）をさらに行う方法である。

【0044】

第3の製法は、上記第2の製法における工程（5）の後で工程（4）の前に、加熱加圧成型した多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃以上300℃未満の温度で酸化処理する工程（6）をさらに行う方法である。

10

【0045】

なお上記の製法において、工程（1）で炭素短繊維（A 1）と共に炭素繊維前駆体短繊維（b 1）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b 1'）を分散させること、また、工程（3）において炭素短繊維（A 2）と共に炭素繊維前駆体短繊維（b 2）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b 2'）を分散させることが好ましい。こうして、炭素短繊維（A 1）と炭素繊維前駆体短繊維（b 1）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b 1'）とを分散させた、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2'を工程（1）において得ることができ、また、炭素短繊維（A 2）と炭素繊維前駆体短繊維（b 2）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b 2'）とを分散させた、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3'を工程（3）において得ることができる。なお、前駆体シートX-2'は工程（2）において交絡処理されるため、3次元交絡構造を持つ。

20

【0046】

なお、炭素繊維前駆体短繊維（b 1）および炭素繊維前駆体短繊維（b 2）（以下、まとめて「炭素繊維前駆体短繊維（b）」と称することがある。）は、同一でもよく、異なってもよい。また、フィブリル状炭素前駆体繊維（b 1'）およびフィブリル状炭素前駆体繊維（b 2'）（以下、まとめて「フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）」と称することがある。）は、同一でもよく、異なってもよい。

【0047】

<樹脂含浸>

炭素（D）が炭化した樹脂である場合は、加熱によって炭素化可能な樹脂（f）を多孔質電極基材前駆体シートX-4に含浸し、その後、加熱加圧により硬化し、次いで炭素化することにより多孔質電極基材とすることができる。

30

【0048】

炭素化可能な樹脂（f）を前駆体シートに含浸する方法としては、絞り装置を用いる方法もしくは樹脂フィルムを前駆体シートに重ねる方法が好ましい。絞り装置を用いる方法は樹脂溶液に前駆体シートを含浸し、絞り装置で取り込み液が炭素シート全体に均一に塗布されるようにし、液量は絞り装置のロール間隔を変えることで調節する方法である。比較的粘度が低い場合はスプレー法等も用いることができる。

40

【0049】

樹脂フィルムを用いる方法は、まず炭素化可能な樹脂（f）を離型紙に一旦コーティングし、炭素化可能な樹脂（f）フィルムとする。その後、前駆体シートに前記フィルムを積層して加熱加圧処理を行い、炭素化可能な樹脂（f）を転写する方法である。

【0050】

<炭素繊維前駆体短繊維（b）>

炭素繊維前駆体短繊維（b）は、長繊維状の炭素繊維前駆体繊維を適当な長さにカットして得ることができる。炭素繊維前駆体短繊維（b）の繊維長は、分散性の点から、2～20mm程度が好ましい。炭素繊維前駆体短繊維（b）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。また

50

、炭素繊維前駆体短繊維（b）の直径は、炭素化時の収縮による破断を抑制するため、5 μm 以下であることが好ましい。

【0051】

炭素繊維前駆体短繊維（b）の材料としてポリマーを用いることができ、炭素化処理する工程における残存質量が20質量%以上であるポリマーを用いることが好ましい。このようなポリマーとしては、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。紡糸性および低温から高温にかけて炭素短繊維（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、さらに、後述する交絡処理を行う際の繊維弾性、繊維強度を考慮すると、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。

10

【0052】

炭素繊維前駆体短繊維（b）は、1種類を単独で用いてもよく、繊維直径、ポリマー種が異なるものを複数種類併用してもよい。これらの炭素繊維前駆体短繊維（b）や後述するフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）の種類や炭素短繊維（A）との混合比、200℃以上300℃以下での酸化処理（工程（6））の有無によって、最終的に得られる多孔質電極基材中に3次元網目状炭素繊維（B）もしくは2次元網目状炭素繊維（C）として残る割合が異なる。

【0053】

<フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）>

フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）としては、例えば、直径0.1～10 μm 程度の繊維状の幹から直径が数 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炭素前駆体繊維（b'-1）（以下単に「繊維（b'-1）」という場合がある。）や、叩解によってフィブリル化する炭素前駆体短繊維（b'-2）（以下単に「繊維（b'-2）」という場合がある。）を叩解処理した繊維が挙げられる。

20

【0054】

このフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）を用いることにより、前駆体シート中で炭素短繊維（A）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）が良く絡み合い、ハンドリング性と機械的強度の優れた前駆体シートを得ることが容易となる。フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）の濾水度は特に限定されないが、一般的に、濾水度が小さいフィブリル状繊維を用いると前駆体シートの機械的強度が向上するが、多孔質電極基材のガス透気度が低下する傾向がある。

30

【0055】

フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）としては、繊維（b'-1）1種類、または繊維（b'-2）を叩解処理したもの1種類を使用してもよく、また濾水度、繊維直径、ポリマー種等が異なるこれら繊維の複数種類を併用してもよい。つまり、繊維（b'-1）を二種類以上併用することができ、繊維（b'-2）を叩解処理した繊維を二種類以上併用することができ、あるいは、繊維（b'-1）を一種類以上と繊維（b'-2）を叩解処理した繊維を一種類以上とを併用することができる。

40

【0056】

繊維（b'-1）に用いられるポリマーは、炭素化処理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、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を挙げることができる。紡糸性および低温から高温にかけて炭素短繊維（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、さらに、炭素短繊維（A）との交絡、シート強度を考慮すると、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。繊維（b'-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て製造することが好ましい。

【0057】

50

繊維（b' - 1）の平均繊維長は、1 ～ 20 mmであることが好ましい。

【0058】

繊維（b' - 2）として、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繊維を用いることができる。このような繊維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することができる。繊維（b' - 2）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、その場合、少なくとも1種類のポリマーが、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。

10

【0059】

繊維（b）および繊維（b'）に用いることできるアクリル系ポリマーとしては、アクリロニトリルの単独重合体であっても、アクリロニトリルとその他のモノマーとの共重合体であってもよい。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。

20

【0060】

アク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、5万～100万であることが好ましい。アクリル系ポリマーの重量平均分子量が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。アクリル系ポリマーの重量平均分子量が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。

30

【0061】

繊維（b' - 2）である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、そのアクリロニト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、紡糸原液においては、2種のポリマーの非相溶性の度合いが大きい場合、繊維が不均質となるとともに、紡糸時における糸切れの原因となるため、繊維賦形できない場合がある。したがって、前記他のポリマーとしては、アクリロニトリル系ポリマーと共通の溶剤に溶解した場合に、アクリロニトリル系ポリマーに対して非相溶であるが、紡糸の際に海島構造を形成できる程度の混和性を持つポリマーが望ましい。また、湿式紡糸する場合、凝固槽、および洗浄槽において前記他のポリマーが水に溶解すると、脱落が起こり製造上不利になるため、前記他のポリマーは水に難溶性であることが好ましい。

40

【0062】

これらの要求を満足する前記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

50

ル樹脂およびメタクリル樹脂は、前述要件のバランスの点で、好ましい。前記他のポリマーは、1種でもよく、2種以上でもよい。

【0063】

繊維(b'-2)として用いられ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、アクリロニト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、アクリロニト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。

10

【0064】

繊維(b'-2)の断面形状は、特に限定されない。分散性の観点から、また炭素化時の収縮による破断を抑制するため、繊維(b'-2)の繊維度は、1~10 d t e xであることが好ましい。繊維(b'-2)の平均繊維長は、叩解後の分散性の観点から、1~20 mmが好ましい。

【0065】

繊維(b'-2)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し、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。繊維(b'-2)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(I S O-5267-2 (Canadian Standard freeness method))を用いることができる。繊維(b'-2)の濾水度は特に限定されない。

20

【0066】

<3次元交絡構造を持たない前駆体シート>

前駆体シートX-1は、炭素短繊維(A1)と炭素繊維前駆体短繊維(b1)および/またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b1')とを分散させて得ることができ、3次元交絡構造を持たない。前駆体シートX-3は、炭素短繊維(A2)と炭素繊維前駆体短繊維(b2)および/またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b2')とを分散させて得ることができ、3次元交絡構造を持たない。炭素短繊維(A)は、2次元平面内に分散される。つまり、前駆体シートX-1において炭素短繊維(A1)は2次元平面内に分散され、前駆体シートX-3において炭素短繊維(A2)は2次元平面内に分散される。

30

【0067】

前駆体シートX-1において、炭素短繊維(A1)と、炭素繊維前駆体短繊維(b1)およびフィブリル状炭素前駆体繊維(b1')の合計との質量比は、炭素化処理後の多孔質電極基材ハンドリング性を確保する観点から20:80~80:20が好ましい。前駆体シートX-3において、炭素短繊維(A2)と、炭素繊維前駆体短繊維(b2)およびフィブリル状炭素前駆体繊維(b2')の合計との質量比は、炭素化処理後の多孔質電極基材ハンドリング性を確保する観点から20:80~80:20が好ましい。

40

【0068】

前駆体シートX-1およびX-3は、湿式法や乾式法によって製造することができる。湿式法は、液体の媒体中に炭素短繊維(A)と炭素繊維前駆体短繊維(b)および/またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')を分散させて前駆体シートを抄造する方法である。乾式法は、空気中に炭素短繊維(A)と炭素繊維前駆体短繊維(b)および/またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')を分散させて降り積もらせて前駆体シートを得る方法である。炭素短繊維(A)が単繊維に開繊するのを助け、開繊した単繊維が再収束することを防止するために、さらに炭素短繊維(A)と炭素繊維前駆体短繊維(b)とが絡み合

50

前駆体繊維（b'）を使用して、湿式法によって前駆体シートを製造することが好ましい。

【0069】

炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）を分散させる媒体としては、例えば、水、アルコールなど、繊維炭素繊維前駆体短繊維（b）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）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。

【0070】

前駆体シートX-1およびX-3は、連続法とバッチ法のいずれによっても製造できるが、前駆体シートX-1およびX-3の生産性および機械的強度の観点から、連続法で製造することが好ましい。

10

【0071】

<交絡処理>

前駆体シートX-2は、前駆体シートX-1を交絡処理して得られる。前駆体シートX-1中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）を交絡させる交絡処理は、3次元交絡交構造が形成される方法であればよく、公知の方法で実施できる。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、また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。交絡工程での炭素短繊維（A）の破断を抑制でき、かつ十分な交絡性が得られるという点から、高圧液体噴射処理法が好ましい。

20

【0072】

<高圧液体噴射処理法>

高圧液体噴射処理法は、実質的に表面平滑な支持部材上に前駆体シートを載せ、例えば1MPa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、前駆体シート中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）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には、支持部材の模様が、得られる3次元交絡構造を持つ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であればどのような支持部材でも用いることができる。その具体例としては、30～200メッシュの金網またはプラスチックネット或いはロール等を挙げることができる。

30

【0073】

本発明では、実質的に表面平滑な支持部材上で、前駆体シートX-1を連続的に製造した後、高圧液体噴射処理によって3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2を連続的に製造することが、生産性の観点から好ましい。

【0074】

高圧液体噴射処理に用いる液体としては、前駆体シートX-1を構成する繊維を溶解しない溶剤なら何でもよいが、通常は水を用いることが好ましい。噴射する水の温度には特に制限はなく、室温の水を用いてもよい。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、0.06～1.0mmの範囲が好ましく、0.1～0.3mmの範囲がより好ましい。ノズル噴射孔と前駆体シートX-1の間の距離は、0.5～5cm程度の範囲が好ましい。液体の圧力は、1MPa以上7MPa以下が好ましく、1MPa以上5MPa以下がより好ましい。交絡処理は、1列で行ってもよく、複数列で行ってもよい。複数列で行う場合、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。

40

【0075】

前駆体シートX-1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X-1の高圧液体噴射処理を行った後、高圧液体噴射処理を終えた前駆体シートX-1の上に、さらに別の前駆体シートX-1を積層して高圧液体噴射処理を行ってもよい。高圧液体噴射により3次元交絡交構造が形成されつつある前駆体シートX-1

50

を裏返し、さらに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。

【0076】

前駆体シートX-2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高圧液体噴射処理に由来する筋状の軌跡パターンの形成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3次元交絡構造前駆体シートに現れる周期的な模様を抑制することも

10

【0077】

<積層一体化>

多孔質電極基材前駆体シートX-4は、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2上に、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化したものである。積層一体化方法としては、前駆体シートX-2と前駆体シートX-3をそれぞれ別に製造した後、重ね合わせる方法や、前駆体シートX-2の上に前駆体シートX-3を直接製造する方法などが挙げられる。前駆体シートX-2と前駆体シートX-3との間の接合が容易であり、さらにシート間の接合力が強いことから、前駆体シートX-2の上に前駆体シートX-3を直接製造する方法が好ましい。例えば湿式法で抄造する場合は、あらかじめ製造した

20

【0078】

多孔質電極基材前駆体シートX-4の目付は $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましく、厚みは $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。なお、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3の目付は、多孔質電極基材前駆体シートX-4および多孔質電極基材のハンドリング性を高くする点で、多孔質電極基材前駆体シートX-4の70%以下が好ましく、多孔質電極基材の燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージを低減する点で、多孔質電極基材前駆体シートX-4の20%以上が好ましい。すなわち、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2の目付は、多孔質電極基材前駆体シートX-4の30~80%が好ましい。

30

【0079】

<炭素化处理>

多孔質電極基材前駆体シートX-4は、そのまま炭素化处理することができ、加熱加圧成型後に炭素化处理することもでき、加熱加圧成型とそれに続く酸化処理後に炭素化处理することもできる。そのまま炭素化处理することによって製造コストを低減できる。炭素短繊維(A)を炭素繊維前駆体短繊維(b)および/またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')

40

で融着させ、かつ炭素繊維前駆体短繊維(b)および/またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')を炭素化して3次元網目状炭素繊維(B)や2次元網目状炭素繊維(C)とすることにより、得られる多孔質電極基材の機械的強度および導電性を高めることができる。

【0080】

炭素化处理は、多孔質電極基材の導電性を高めるために、不活性ガス中で行うことが好ましい。炭素化处理は、通常 1000°C 以上の温度で行なわれる。炭素化处理の温度範囲は、 $1000 \sim 3000^\circ\text{C}$ が好ましく、 $1000 \sim 2200^\circ\text{C}$ がより好ましい。炭素化处理の時間は、例えば10分間~1時間程度である。また、炭素化处理の前に、300~8

50

00℃の程度の不活性雰囲気での焼成による前処理を行うことができる。

【0081】

連続的に製造された多孔質電極基材前駆体シートX-4を炭素化処理する場合は、製造コスト低減化の観点から、多孔質電極基材前駆体シートX-4の全長にわたって連続で炭素化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ハンドリング性が高く、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(MEA)の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低減化の観点から、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。

＜加熱加圧成型＞

多孔質電極基材前駆体シートX-4中の炭素短繊維(A)を炭素繊維前駆体短繊維(b)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')で融着させ、かつ多孔質電極基材の厚みムラを低減させ、さらに、交絡処理によるシート片側表面近傍における各繊維の毛羽立ちを抑制するという観点から、炭素化処理の前に、多孔質電極基材前駆体シートX-4を200℃未満の温度で加熱加圧成型することが好ましい。加熱加圧成型は、多孔質電極基材前駆体シートX-4を均等に加熱加圧成型できる技術であれば、いかなる技術も適用できる。例えば、多孔質電極基材前駆体シートX-4の両面に平滑な剛板を当てて熱プレスする方法や、連続ロールプレス装置または連続ベルトプレス装置を用いる方法が挙げられる。

【0082】

連続的に製造された多孔質電極基材前駆体シートX-4を加熱加圧成型する場合には、連続ロールプレス装置や連続ベルトプレス装置を用いる方法が好ましい。これによって、炭素化処理を連続で行うことが容易となる。連続ベルトプレス装置におけるプレス方法としては、ロールプレスによりベルトに線圧で圧力を加える方法、液圧ヘッドプレスにより面圧でプレスする方法などが挙げられる。後者の方がより平滑な多孔質電極基材が得られるという点で好ましい。

【0083】

加熱加圧成型時の温度は、多孔質電極基材前駆体シートX-4の表面を効果的に平滑にするために、200℃未満が好ましく、120～190℃がより好ましい。

【0084】

加熱加圧成型時の圧力は特に限定されないが、加熱加圧成型時の炭素短繊維(A)破壊防止の観点、多孔質電極基材の緻密化防止の観点より、20kPa～10MPa程度が好ましい。多孔質電極基材前駆体シートX-4中における炭素繊維前駆体短繊維(b)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')の含有比率が多い場合は、成型圧が低くても容易に前駆体シートYの表面を平滑にすることができる。

【0085】

加熱加圧成型の時間は、例えば30秒～10分とすることができる。多孔質電極基材前駆体シートX-4を2枚の剛板に挟んでまたは連続ロールプレス装置や連続ベルトプレス装置で加熱加圧成型する時は、剛板またはロールやベルトに、炭素繊維前駆体短繊維(b)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')などが付着しないように、あらかじめ剥離剤を塗っておくことや、前駆体シートと剛板またはロールやベルトとの間に離型紙を挟むことが好ましい。

【0086】

＜酸化処理＞

炭素繊維前駆体短繊維(b)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')による炭素短繊維(A)の融着を良好に行い、かつ、炭素繊維前駆体短繊維(b)および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維(b')の炭素化率を向上させるという観点から、加熱加圧成型によって得られた多孔質電極基材前駆体シートX-4を大気中で200℃以上300℃未満の温度で酸化処理することが好ましい。酸化処理は、240～270℃で行うことがより好ましい。

【0087】

加熱多孔板を用いた加圧直接加熱による連続酸化処理、または加熱ロール等を用いた間欠的な加圧直接加熱による連続酸化処理が、低コストで、炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）および／またはフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）を融着させることができるという点で好ましい。

【0088】

酸化処理の時間は、例えば1分間～2時間とすることができる。連続的に製造された多孔質電極基材前駆体シートX-4を酸化処理する場合は、多孔質電極基材前駆体シートX-4の全長にわたって連続で酸化処理を行うことが好ましい。これによって、炭素化処理を連続で行うことが容易となり、多孔質電極基材、膜-電極接合体および燃料電池の生産性を向上させ製造コストを低減することができる。

10

【0089】

＜膜-電極接合体（MEA）＞

本発明の多孔質電極基材は、膜-電極接合体に好適に用いることができる。膜-電極接合体は、高分子電解質膜、触媒層、および多孔質炭素電極基材からなり、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜の一方の面に酸化ガス用触媒からなるカソード側触媒層を備え、もう一方の面に燃料ガス用触媒からなるアノード側触媒層を備えており、それぞれの触媒層の外側には、カソード側多孔質電極基材およびアノード側多孔質電極基材が備えられている。多孔質電極基材の高分子電解質膜へのダメージを低減するために、多孔質電極基材の3次元交絡構造を持たない3次元構造体Y-2側を高分子電解質膜と接する面に配置することが好ましい。

20

【0090】

＜固体高分子型燃料電池＞

本発明の膜-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。固体高分子型燃料電池は、膜-電極接合体を挟持するように、カソード側ガス流路が形成されたカソード側セパレーター、およびアノード側ガス流路が形成されたアノード側セパレーターを備えている。また、それぞれのセパレーターには、酸化ガス導入部と酸化ガス排出部、および燃料ガス導入部と燃料ガス排出部が備えられている。

【0091】

本発明によれば、ハンドリング性に優れ、シートのうねりが改善され、且つ十分なガス透気度および導電性を持ち、さらに燃料電池に組み込んだ際、高分子電解質膜へダメージを与えることのない多孔質電極基材を得ることができる。また、本発明の多孔質電極基材の製造方法によれば、前記多孔質電極基材を低コストで製造することができる。

30

【実施例】

【0092】

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。「部」は「質量部」を意味する。

【0093】

（1）ガス透気度

ISO-5636-5に準拠し、ガーレーデンソメーターを使用して200mLの空気が透過するのにかかった時間を測定し、多孔質電極基材のガス透気度（ $\text{ml} / \text{hr} / \text{cm}^2 / \text{Pa}$ ）を算出した。

40

【0094】

（2）厚み

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1.5kPaとした。

【0095】

（3）貫通方向抵抗

多孔質電極基材の厚さ方向の電気抵抗（貫通方向抵抗）は、金メッキした銅板に多孔質

50

電極基材を挟み、銅板の上下から1 MPaで加圧し、 10 mA/cm^2 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。

貫通方向抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) = 測定抵抗値 ($\text{m}\Omega$) $\times$ 試料面積 (cm^2)

(4) 3次元網目状炭素繊維(B)と2次元網目状炭素繊維(C)の合計含有率

3次元網目状炭素繊維(B)と2次元網目状炭素繊維(C)の合計含有率は、得られた多孔質電極基材の目付と、使用した炭素短繊維(A)の目付とから次式より算出した。

3次元網目状炭素繊維(B)と2次元網目状炭素繊維(C)の合計含有率(質量%) = [多孔質電極基材目付 (g/m^2) - 炭素短繊維(A)目付 (g/m^2)] $\div$ 多孔質電極基材目付 (g/m^2) $\times 100$

(5) 多孔質電極基材のうねり

10

多孔質電極基材のうねりは、平板上に縦250mm横250mmの多孔質電極基材を静置した際の高さの最大値と最小値の差より算出した。

【0096】

(6) 燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージ

両面に触媒担持カーボン(触媒: Pt、触媒担持量: 50質量%)からなる触媒層(触媒層面積: 25 cm^2 、Pt付着量: 0.3 mg/cm^2)を形成したパーフルオロスルホン酸系の高分子電解質膜(膜厚: $30 \mu\text{m}$)を、3次元交絡構造を持たない3次元構造体側が高分子電解質膜と接するように2枚の多孔質電極基材で挟持し、これらを接合してMEAを得た。そのMEAを、蛇腹状のガス流路を有する2枚のカーボンセパレーターによって挟み、固体高分子型燃料電池(単セル)を作製した。そして、温度を 80°C にした単セルに、水素ガスと空気を 80°C のバブラーを介して供給したときの開回路電圧(OCV)を測定することで、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージを確認した。

20

【0097】

(実施例1)

炭素短繊維(A)として、平均繊維径が $7 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が3mmのPAN系炭素繊維を用意した。また、炭素繊維前駆体短繊維(b)として、平均繊維径が $4 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が3mmのアクリル短繊維(三菱レイヨン(株)製、商品名: D122)を用意し、フィブリル状炭素前駆体繊維(b')として、叩解によってフィブリル化するアクリル系ポリマーとジアセテート(酢酸セルロース)とからなる易割繊維性アクリル系海島複合短繊維(b'-2)(三菱レイヨン(株)製、商品名: ボンネルM. V. P. -C651、平均繊維長: 3mm)を用意した。

30

【0098】

以下の操作によって、前駆体シートX-1、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2、および、前駆体シートX-2上に3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4を連続的に製造し、炭素電極基材を得た。

【0099】

〔炭素短繊維(A)の離解〕

炭素短繊維(A)を、繊維濃度が1質量%(10 g/L)になるように水中へ分散して、ディスクリファイナ(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。

40

【0100】

〔炭素繊維前駆体短繊維(b)の離解〕

炭素繊維前駆体短繊維(b)を、繊維濃度が1質量%(10 g/L)になるように水中へ分散して、ディスクリファイナ(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(Sb)とした。

【0101】

〔フィブリル状炭素前駆体繊維(b')の離解〕

前記易割繊維性アクリル系海島複合短繊維を、繊維濃度が1質量%(10 g/L)になるように水中へ分散させディスクリファイナ(熊谷理機工業(株)製)を通して叩解・離

50

解処理し、離解スラリー繊維（S b'）とした。

【0102】

〔抄紙用スラリーの調製〕

炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比が50：30：20となり、かつスラリー中の繊維の濃度が1.44 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（Sb'）および希釈水を計量し、スラリー供給タンクに投入した。さらに、ポリアクリルアミドを添加して、粘度22センチポイズ（22 mPa・s）の抄紙用スラリーを調製した。

【0103】

〔前駆体シートX-1の製造〕

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た連続的に回転可能なネットと、ネット駆動部よりなるシート状物搬送装置；スラリー供給部幅が48 cmで供給スラリー量が30 L/minである抄紙用スラリー供給装置；および、ネット下部に配置した減圧脱水装置を備える処理装置を用いた。

【0104】

そして、上述の抄紙用スラリーを定量ポンプにより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、静置し、自然脱水する部分を通過させ、減圧脱水装置により脱水して、前駆体シートX-1を得た。なお、前駆体シートX-1の目標目付は35 g/m²とした。

【0105】

〔3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2の製造〕

前記処理装置の下流に、下記の表1に示す3本のウォータージェットノズルを備えた加圧水流噴射処理装置を配置した。

【0106】

【表1】

表 1

	孔径	孔間ピッチ (幅方向)	配置	ノズル有効幅
ノズル1	φ 0.15mm×501孔	1mm (1001孔/幅1m)	1列配置	500mm
ノズル2	φ 0.15mm×501孔	1mm (1001孔/幅1m)	1列配置	500mm
ノズル3	φ 0.15mm×1002孔	1.5mm	3列配置 列間ピッチ5mm	500mm

前駆体シートX-1を加圧水流噴射処理装置のネット上に積載した。そして、加圧水流噴射圧力を1 MPa（ノズル1）、2 MPa（ノズル2）、1 MPa（ノズル3）に設定し、前駆体シートX-1をノズル1、ノズル2およびノズル3の順で通過させて交絡処理を加え、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2を得た。なお、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2の目標目付は、前駆体シートX-1の目標目付と同じ35 g/m²である。

【0107】

〔前駆体シートX-2上に3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の製造〕

加圧水流噴射処理装置のさらに下流に、前駆体シートX-1の製造に用いた処理装置と同様の処理装置（シート状物搬送装置と、抄紙用スラリー供給装置と、ネット下部に配置した減圧脱水装置とを備える処理装置）を配置した。

【0108】

そして、上述の抄紙用スラリーを定量ポンプにより、平織メッシュ上に積載した3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2の上から供給した。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、静置し、自然脱水する部分を通して、減圧脱水装置により脱水して、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層し、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2と3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化させた多孔質電極基材前駆体シートX-4を得た。なお、前駆体シートX-3の目標目付は 35 g/m^2 としたので、多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付は 70 g/m^2 である。

【0109】

〔乾燥処理〕

多孔質電極基材前駆体シートX-4を、ピンテンター試験機（辻井染機工業（株）製、商品名：PT-2A-400）により 150°C で3分間乾燥させた。多孔質電極基材前駆体シートX-4の目付は 70.2 g/m^2 であった。この多孔質電極基材前駆体シートX-4中での炭素短繊維（A）、炭素繊維前駆体短繊維（b）およびフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）の分散状態は良好であり、さらに前駆体シートX-2中での繊維の絡み合いも良好であり、ハンドリング性も良好であった。

【0110】

〔加熱加圧成型〕

次に、多孔質電極基材前駆体シートX-4の両面を、シリコン系離型剤をコートした紙で挟んだ後、バッチプレス装置にて 180°C 、 3 MPa の条件下で3分間加熱加圧成型した。

【0111】

〔炭素化処理〕

その後、多孔質電極基材前駆体シートX-4をバッチ炭素化炉にて、窒素ガス雰囲気中、 2000°C の条件下で1時間炭素化処理して、多孔質電極基材を得た。

【0112】

〔評価結果〕

得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、うねりも 2 mm 以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。3次元網目状炭素繊維（B）と2次元網目状炭素繊維（C）の合計含有率は24質量%であった。また、得られた多孔質電極基材の断面の走査型電子顕微鏡写真を図1（3次元交絡構造を持つ3次元構造体の断面）、図2（3次元交絡構造を持たない3次元構造体の断面）に示した。また、図3及び図4においては、得られた多孔質電極基材の表裏面の走査型電子顕微鏡写真を示した。図1においては、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合されていることが確認でき、図2においては、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合されていることが確認できた。図3において、A面は交絡構造を持たないため、炭素短繊維（A）、炭化したアクリル繊維の毛羽立ちが抑制されていることを確認できた。一方、図4において、B面は交絡構造を持つため、面から突出している繊維が観察できた（丸枠の箇所）。この多孔質電極基材を用いた単セルのOCVは 0.902 V と高く、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージが小さかった。以上の評価結果を、多孔質電極基材の目付とともに、表2に示した。

【0113】

（実施例2および3）

3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2および3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3の目標目付を、それぞれ 25 g/m^2 および 45 g/m^2 （実施例2）、または 55 g/m^2 および 15 g/m^2 （実施例3）としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも 2 mm 以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気

度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0114】

（実施例4および5）

3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3およびこれらを積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付を、それぞれ 30 g/m^2 、 30 g/m^2 および 60 g/m^2 （実施例4）、または 20 g/m^2 、 20 g/m^2 および 40 g/m^2 （実施例5）としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0115】

（実施例6）

抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比を50：40：10としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0116】

（実施例7）

抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比を40：40：20とし、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3およびこれらを積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付を、それぞれ 40 g/m^2 、 40 g/m^2 および 80 g/m^2 としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0117】

（実施例8）

抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比を30：50：20とし、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3およびこれらを積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付を、それぞれ 45 g/m^2 、 45 g/m^2 および 90 g/m^2 としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た

。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0118】

（実施例9）

抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比を70：10：20とし、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3およびこれらを積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付を、それぞれ30 g/m²、30 g/m²および60 g/m²としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0119】

（実施例10）

加圧水流噴射圧力を2 MPa（ノズル1）、3 MPa（ノズル2）、2 MPa（ノズル3）に設定したこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0120】

（実施例11）

加圧水流噴射圧力を3.5 MPa（ノズル1）、4.5 MPa（ノズル2）、3.5 MPa（ノズル3）に設定したこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

【0121】

（実施例12）

フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）として、繊維状の幹より直径3 μm以下のフィブリルが多数分岐したポリアクリロニトリル系パルプ（b'-1）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。なお、ポリアクリロニトリル系パルプ（b'-1）は、噴射凝固によって製造した。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好で

あり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（Ａ）同士が３次元網目状炭素繊維（Ｂ）によって接合された３次元構造体と、炭素短繊維（Ａ）同士が２次元網目状炭素繊維（Ｃ）によって接合された３次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表２に示した。

【０１２２】**（実施例１３）**

加圧水流噴射による３次元交絡処理を同一面から繰り返し２度実施したこと以外は、実施例１２と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも２ｍｍ以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（Ａ）同士が３次元網目状炭素繊維（Ｂ）によって接合された３次元構造体と、炭素短繊維（Ａ）同士が２次元網目状炭素繊維（Ｃ）によって接合された３次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表２に示した。

10

【０１２３】**（実施例１４）**

加圧水流噴射による３次元交絡処理を表面から実施した後、裏面から再び加圧水流噴射を実施したこと以外は、実施例１２と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも２ｍｍ以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（Ａ）同士が３次元網目状炭素繊維（Ｂ）によって接合された３次元構造体と、炭素短繊維（Ａ）同士が２次元網目状炭素繊維（Ｃ）によって接合された３次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表２に示した。

20

【０１２４】**（実施例１５）**

フィブリル状炭素前駆体繊維（ｂ'）を用いずに、抄紙用スラリー中の炭素短繊維（Ａ）と炭素繊維前駆体短繊維（ｂ）との質量比を５０：５０としたこと以外は、実施例１と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも２ｍｍ以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（Ａ）同士が３次元網目状炭素繊維（Ｂ）によって接合された３次元構造体と、炭素短繊維（Ａ）同士が２次元網目状炭素繊維（Ｃ）によって接合された３次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表２に示した。

30

【０１２５】**（実施例１６）**

炭素繊維前駆体短繊維（ｂ）を用いずに、抄紙用スラリー中の炭素短繊維（Ａ）とフィブリル状炭素前駆体繊維（ｂ'）との質量比を５０：５０としたこと以外は、実施例１と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも２ｍｍ以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（Ａ）同士が３次元網目状炭素繊維（Ｂ）によって接合された３次元構造体と、炭素短繊維（Ａ）同士が２次元網目状炭素繊維（Ｃ）によって接合された３次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表２に示した。

40

【０１２６】**（実施例１７）**

50

フィブリル状炭素前駆体繊維（b'）として、繊維状の幹より直径3 μm以下のフィブリルが多数分岐したポリアクリロニトリル系パルプ（b'-1）を用いたこと以外は、実施例16と同様にして多孔質電極基材を得た。なお、ポリアクリロニトリル系パルプ（b'-1）は、噴射凝固によって製造した。得られた多孔質電極基材は、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

10

【0127】

（実施例18）

炭素化处理の前に、加熱加圧成型した多孔質電極基材前駆体シートX-4の両面を、シリコン系離型剤をコートしたステンレスパンチングプレートで挟んだ後、バッチプレス装置にて大気中、280℃、0.5 MPaの条件下で1分間酸化処理したこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

20

【0128】

（実施例19）

加熱加圧成型しなかったこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化处理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2 mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

30

【0129】

（実施例20）

抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比を20：30：50とし、3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3およびこれらを積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付を、それぞれ45 g/m²、45 g/m²および90 g/m²としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化处理時における面内の収縮により皺が形成される外観となったが、うねりは3 mmと小さく、表面平滑性も良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維（A）同士が3次元網目状炭素繊維（B）によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維（A）同士が2次元網目状炭素繊維（C）によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

40

【0130】

（実施例21）

抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）と炭素繊維前駆体短繊維（b）とフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）との質量比を80：10：10とし、3次元交絡構造を持つ前駆体

50

シートX-2、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3およびこれらを積層一体化した多孔質電極基材前駆体シートX-4の目標目付を、それぞれ30g/m²、30g/m²および60g/m²としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮により皺が形成される外観となったが、うねりは3mmと小さく、表面平滑性も良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維(A)同士が3次元網目状炭素繊維(B)によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維(A)同士が2次元網目状炭素繊維(C)によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

10

【0131】

(実施例22)

3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2と、3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を別々に製造し、乾燥させた後、両者を重ね合わせてバッチプレス装置にて180℃、3MPaの条件下で3分間加熱加圧成型することで、積層一体化した前駆体シート製造したこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。なお、前駆体シートX-3は、実施例1におけるX-1の製造方法と同様にして製造した。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮により皺が形成される外観となり、うねりは2mm以下と小さく、表面平滑性も良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗はそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維(A)同士が3次元網目状炭素繊維(B)によって接合された3次元構造体と、炭素短繊維(A)同士が2次元網目状炭素繊維(C)によって接合された3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

20

【0132】

(実施例23)

炭素繊維前駆体短繊維(b)およびフィブリル状炭素前駆体繊維(b')の離解スラリーSbおよびSb'の代わりに、平均繊維長が3mmのポリビニルアルコール(PVA)短繊維(クラレ(株)製、商品名:VBP105-1)を用いて離解スラリーSbと同様に作成した離解スラリーを用いた。そして、抄紙用スラリー中の炭素短繊維(A)とポリビニルアルコール(PVA)短繊維との質量比を80:20とした。それ以外は、実施例5と同様にして多孔質電極基材前駆体シートX-4を得た。

30

【0133】

その後、多孔質電極基材前駆体シートX-4とフェノール樹脂の不揮発分の質量比が50:50となるように、多孔質電極基材前駆体シートX-4にフェノール樹脂(商品名:フェノライトJ-325、大日本インキ化学株式会社製)のメタノール溶液を含浸させ、室温でメタノールを十分に乾燥させることで、フェノール樹脂を含浸させた多孔質電極基材前駆体シートX-4を得た。その後実施例1と同様の条件で、加熱加圧成型と炭素化処理を行い、多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材は、炭素短繊維(A)同士が炭素(D)によって接合された交絡構造を持つ3次元構造体と、炭素短繊維(A)同士が炭素(D)によって接合された交絡構造を持たない3次元構造体とが積層一体化された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージも小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

40

【0134】

(実施例24)

〔膜-電極接合体(MEA)の製造〕

実施例1で得られた多孔質電極基材の2枚を、カソード用およびアノード用の多孔質炭素電極基材として用い、前述のOCVの測定方法(燃料電池に組み込んだ際の高分子電解

50

質膜へのダメージの評価方法)に記載された手法と同様にして、MEAを得た。

【0135】

〔MEAの燃料電池特性評価〕

得られたMEAを、蛇腹状のガス流路を有する2枚のカーボンセパレーターによって挟み、固体高分子型燃料電池(単セル)を形成した。

【0136】

この単セルの電流密度-電圧特性を測定することによって、燃料電池特性評価を行った。燃料ガスとしては水素ガスを用い、酸化ガスとしては空気を用いた。単セルの温度を80℃とし、燃料ガス利用率を60%とし、酸化ガス利用率を40%とした。また、燃料ガスと酸化ガスへの加湿は、80℃のバブラーにそれぞれ燃料ガスと酸化ガスを通すことによって行った。その結果、電流密度が0.8A/cm²のときの燃料電池セルのセル電圧が0.644Vであり、セルの内部抵抗が2.9mΩであり、良好な特性を示した。

10

【0137】

(比較例1)

加圧水流噴射による3次元交絡処理を実施しなかったこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。すなわち前駆体シートX-1の上に前駆体シートX-3を形成したが、いずれも3次元交絡構造を持たないため、表2には両者の目標目付を合計して「X-3の目付」の欄に示した。

【0138】

得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であったが、多孔質電極基材前駆体シートX-4のハンドリンク性が大きく低下した。また、多孔質電極基材には、3次元網目状炭素繊維(B)は観察されず、炭素短繊維(A)同士が2次元網目状炭素繊維(C)によって接合された構造を有していた。また、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージは小さかった。以上の評価結果を表2に示した。

20

【0139】

(比較例2)

3次元交絡構造を持つ前駆体シートX-2と3次元交絡構造を持たない前駆体シートX-3を積層一体化させた後に、さらに実施例1と同様の加圧水流噴射による交絡処理を実施して多孔質電極基材前駆体シートX-4を得た以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。すなわち、前駆体シートX-2に加えて前駆体シートX-3も2次元交絡構造を持つ結果となったため、表2には両者の目標目付を合計して「X-2の目付」の欄に示した。

30

【0140】

得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮がほとんどなく、シートのうねりも2mm以下と小さく表面平滑性は良好であり、ガス透気度、厚み、貫通方向抵抗もそれぞれ良好であった。また、多孔質電極基材には、2次元網目状炭素繊維(C)は観察されず、炭素短繊維(A)同士が3次元網目状炭素繊維(B)によって接合された構造を有していた。しかし、この多孔質電極基材を用いた単セルのOCVは0.883Vと低く、燃料電池に組み込んだ際の高分子電解質膜へのダメージが大きかった。以上の評価結果を表2に示した。

40

【0141】

(比較例3)

炭素短繊維(A)を用いずに、抄紙用スラリー中の炭素繊維前駆体短繊維(b)とフィブリル状炭素前駆体繊維(b')との質量比を質量比60:40としたこと以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材は、炭素化処理時における面内の収縮が大きく、シート形態を保つことができなかった。

【0142】

(比較例4)

50

炭素繊維前駆体短繊維（b）およびフィブリル状炭素前駆体繊維（b'）の離解スラリーSbおよびSb'の代わりに、平均繊維長が3mmのポリビニルアルコール（PVA）短繊維（クラレ（株）製、商品名：VBP105-1）を用いて離解スラリーSbと同様にして作成した離解スラリーを用いた。そして、抄紙用スラリー中の炭素短繊維（A）とポリビニルアルコール（PVA）短繊維との質量比を80：20とした。それ以外は、実施例1と同様にして多孔質電極基材を得た。得られた多孔質電極基材には、3次元網目状炭素繊維（B）や2次元網目状炭素繊維（C）が形成されておらず、シート形態を保つことができなかった。

【0143】

【表 2】

表2

表2	前駆体シート										多孔質電極基材					
	炭素短繊維 (A)	炭素繊維前駆体短繊維 (b)	ファイブリル状炭素前駆体繊維 (b')		PVA短繊維	X-4の目付け	X-2の目付け	X-3の目付け	目付け	厚み	3次元網目状炭素繊維 (B)と2次元網目状炭素繊維 (C)を合わせた含有率	ガス透過度	貫通方向抵抗	開回路電圧 (電解質膜へのダメージ)		
			ファイブリルが多数分岐した炭素前駆体繊維 (b'-1)	ファイブリルが分解によってファイブリル化する炭素繊維前駆体短繊維 (b'-2)												
実施例1	部	部	部	部	部	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	μm	%	ml/hr/cm ² /Pa	mΩ・cm ²	V		
実施例2	50	30	0	20	0	70	35	35	46	207	24	1100	12	0.902		
実施例3	50	30	0	20	0	70	25	45	46	205	24	1100	12	0.904		
実施例4	50	30	0	20	0	70	55	15	46	208	24	1100	11	0.900		
実施例5	50	30	0	20	0	60	30	30	39	177	24	1300	10	0.903		
実施例6	50	30	0	20	0	40	20	20	26	111	23	2200	6	0.900		
実施例7	50	40	0	10	0	70	35	35	45	199	22	1000	11	0.904		
実施例8	40	40	0	20	0	80	40	40	46	180	30	800	12	0.908		
実施例9	30	50	0	20	0	90	45	45	46	166	41	700	12	0.910		
実施例10	70	10	0	20	0	60	30	30	47	161	11	900	11	0.905		
実施例11	50	30	0	20	0	70	35	35	46	210	24	1200	11	0.903		
実施例12	50	30	0	20	0	70	35	35	46	211	24	1300	11	0.902		
実施例13	50	30	20	0	0	70	35	35	45	201	22	900	13	0.905		
実施例14	50	30	20	0	0	70	35	35	45	203	22	1000	13	0.906		
実施例15	50	30	20	0	0	70	35	35	45	200	22	1000	13	0.905		
実施例16	50	50	0	0	0	70	35	35	45	198	23	1100	12	0.902		
実施例17	50	0	0	50	0	70	35	35	46	200	23	1000	12	0.904		
実施例18	50	0	50	0	0	70	35	35	46	197	23	900	14	0.901		
実施例19	50	30	0	20	0	70	35	35	48	206	27	1100	11	0.904		
実施例20	50	30	0	20	0	70	35	35	46	215	24	1500	13	0.900		
実施例21	20	30	0	50	0	90	45	45	41	155	56	500	12	0.911		
実施例22	80	10	0	10	0	60	30	30	42	145	5	900	11	0.906		
実施例23	50	30	0	20	0	70	35	35	46	203	24	1000	12	0.903		
比較例1	80	0	0	0	20	40	20	20	48	195	0	800	6	0.904		
比較例2	50	30	0	20	0	70	0	70	46	205	24	1100	12	0.903		
比較例3	0	60	0	40	0	70	35	35	-	-	-	-	-	0.883		
比較例4	80	0	0	0	0	70	35	35	-	-	-	-	-	-		

【符号の説明】

【0 1 4 4】

10

20

30

40

50

- 1 : シート面と並行な線
- 2 : 3次元網目状炭素繊維 (B) を構成する炭素繊維
- 3 : 2次元網目状炭素繊維 (C) を構成する炭素繊維
- A 1 : 炭素短繊維
- A 2 : 炭素短繊維

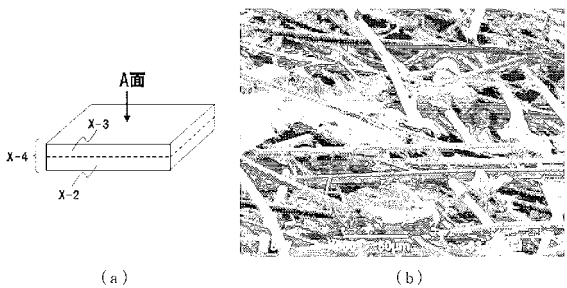
【図 1】



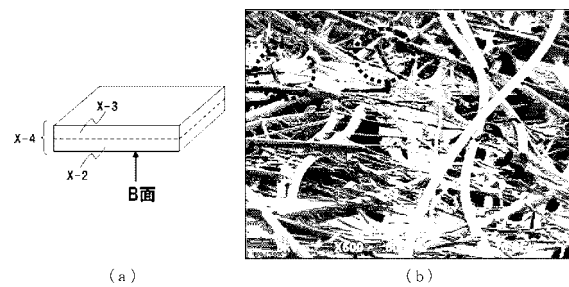
【図 2】



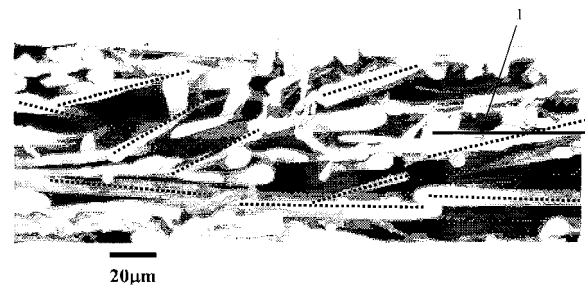
【図 3】



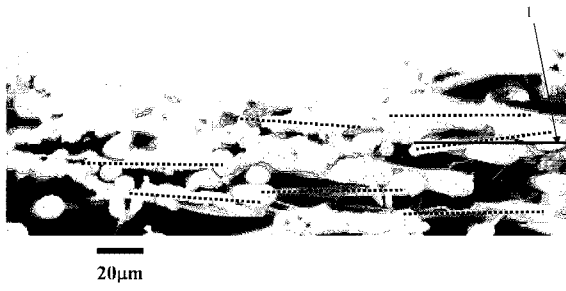
【図 4】



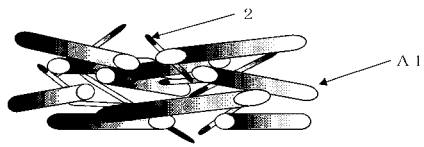
【図 5】



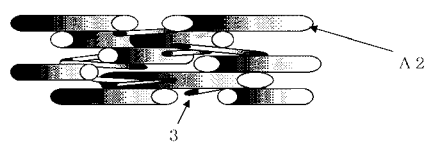
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 41/80 (2006.01) C 0 4 B 41/80 A

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2004-220843 (JP, A)
特開2009-004102 (JP, A)
特開2003-234106 (JP, A)
特開2001-216973 (JP, A)
特開平09-097612 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4 / 9 6
H 0 1 M 4 / 8 8
H 0 1 M 4 / 8 6