

(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
2025年3月6日(06.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/047587 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/96 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)
D04H 1/4342 (2012.01) H01M 4/88 (2006.01)
D21H 13/26 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
D21H 17/34 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
D21H 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/029893

(22) 国際出願日: 2024年8月22日(22.08.2024)

(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 2023-137521 2023年8月25日(25.08.2023) JP
特願 2024-077513 2024年5月10日(10.05.2024) JP

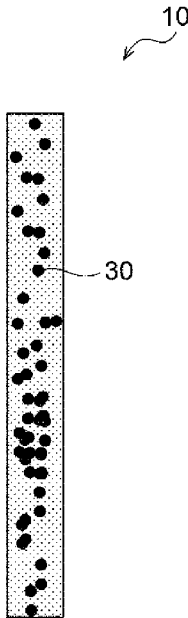
(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 豊 開 真 之 (CHOKAI, Masayuki); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 水田 悠生(MIZUTA, Yuki); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 赤松 哲也(AKAMATSU, Tetsuya); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE SHEET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 導電シート及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is an electroconductive sheet 10 comprising an aromatic polyamide pulp, a fluororesin, a carbon-based electroconductive substance, and an electrode catalyst. Also provided is a production method for the electroconductive sheet, the method comprising: a step X1, in which a slurry X1 including an aromatic polyamide pulp, a fluororesin, a carbon-based electroconductive substance, and an electrode catalyst is prepared and the slurry X1 is formed into a sheet by wet laying to obtain an electroconductive-sheet precursor X1; and a step Y1, in which the electroconductive-sheet precursor X1 is hot-pressed in air at a temperature of 100-350 °C and a linear pressure of 10-50 N/m and thereafter fired in an inert gas at 200-500 °C. Use may be made of a method in which either one of a slurry X2-1 containing no electrode catalyst and a slurry X2-2 containing the electrode catalyst is formed into a sheet by wet laying to obtain the electroconductive-sheet precursor, and the other slurry is formed into a sheet by wet laying on one surface of the electroconductive-sheet precursor.

(57) 要約: 芳香族ポリアミドパルプと、フッ素樹脂と、炭素系導電性物質と、電極触媒とを含んで成る導電シート10。芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX1を調製し、スラリーX1を抄造して導電シート前駆体X1を得る工程X1と、導電シート前駆体X1を、空気中で、温度100～350℃、線圧10～50N/mで熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する工程Y1と、を含む、導電シートの製造方法。電極触媒を含まないスラリーX2-1と電極触媒を含むスラリーX2-2の一方のスラリーを抄造して導電シート前駆体とし、該導電シート前駆体の一方の面に他方のスラリーを抄造してもよい。

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：導電シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、導電シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は使用される電解質の種類によって、熔融炭酸塩型燃料電池（M C F C）、固体酸化物型燃料電池（S O F C）、リン酸型燃料電池（P A F C）、固体高分子型燃料電池（P E F C）の4種類に分類される。最近は、酵素や微生物を触媒とする燃料電池（バイオ電池）の開発が進められている。

[0003] 固体高分子型燃料電池は、薄板状の高分子電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を備えるガス拡散層（G a s s D i f f u s i o n L a y e r : G D L）を配してなる膜電極接合体（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 : M E A）から構成される。触媒層を備えるG D Lは、ガス拡散電極（G a s s D i f f u s i o n E l e c t r o d e : G D E）と呼ばれる。

[0004] 上記高分子電解質膜は、水素イオン（ H^+ ）や水酸化イオン（ OH^- ）などのイオンを選択的に伝導させる機能を有する。また、上記触媒層は、白金等から成る貴金属系触媒を担持する炭素微粒子や、炭素触媒、あるいは酵素を主成分として構成されている。

[0005] 上記G D Lには、触媒層に燃料ガスや空気を導くとともに生成ガスや過剰ガスを排出するガス拡散性能と、発生した電流を損失なく外部に取り出す高い導電性と、生成するイオンに起因する強酸性及び強塩基性雰囲気に対する耐性が要求される。

このような要求特性から、G D Lの材料には、機械的特性、耐酸性及び導電性に優れ、軽量である炭素繊維クロス、炭素繊維フェルト、炭素繊維ペーパー等の炭素繊維シートが用いられることが多い。

[0006] 炭素繊維シートの製造方法としては、以下の方法が例示される。

フィラメント糸やステープル糸、カットファイバー等の炭素繊維を、製織や抄紙等によりシート加工することにより、炭素繊維シートを製造する方法がある。また、炭素繊維の前駆体繊維である耐炎化繊維を予めシート加工し、このシートを1000℃以上で焼成することにより、炭素繊維シートを製造する方法がある（例えば、特許文献1）。

さらには、炭素繊維と抄造用バインダーとを混合してシートを抄造し、得られたシートにフェノール等の熱硬化性樹脂を含浸させて硬化させた後、1000℃以上の温度で焼成することにより、炭素繊維シートを製造する方法がある（例えば、特許文献2）。

[0007] また、ガス拡散層（GDL）には、発電反応により発生する生成水をセパレータに排出する機能を有していることが要求される。このために、ガス拡散電極を構成する炭素繊維シートには撥水性が付与されているのが一般的である。炭素繊維シートへの撥水性付与方法としては、炭素繊維シートなどの導電シートにポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの撥水性物質を含浸させ、200～500℃で焼結処理する方法が一般的である（例えば、特許文献3）。

[0008] また、GDLには、触媒層に燃料ガスを均一に拡散させる機能や、MEA内の湿潤性をコントロールする機能も要求される。GDLに上述の機能を付与するために、炭素繊維シートの表面上に微多孔質層（Micro P o r o u s L a y e r : MPL）を設けることが一般的である。このMPLは、カーボンブラック等の炭素質粒子とフッ素系樹脂とから構成されており、平均径が数 μ m程度の孔を有する。MPLは、炭素質粒子とフッ素系樹脂とを適度な濃度で含むスラリーを、スプレーやナイフコートする方法等により形成される。塗工方法は、炭素繊維シートの表面に塗工して形成するのが一般的である（例えば、特許文献4）。

[0009] 上述のように、固体高分子型燃料電池用のGDEは、炭素繊維シートに撥水加工を行い、次いでMPLを形成することにより製造される撥水性の導電

シートが使用されるのが一般的である。

しかし、この撥水性導電シートは、先に記載したように、多くの工程を経て製造されるため、生産効率が悪い。その結果、この導電シートが電極材として使用される燃料電池は高価である。

さらに、GDLに触媒としての機能を有するGDEを作製する場合、上述のような多くの工程によって得られたGDLの表面にさらに触媒層を塗工する必要がある（例えば、特許文献5）。

[0010] 簡便なGDLの作製方法として、導電性の炭素材料、撥水性のフッ素系樹脂、および結着剤として芳香族ポリアミドからなるフィブリル状物質を用い、これらの物質を溶媒に分散させて抄造し、得られた前駆体を熱プレスした後、焼成を行うことにより、単純な工程で電導性、撥水性、ガスの均一な拡散機能、湿潤性の調整機能を併せ持つGDLを得る方法が提案されている（例えば、特許文献6）。

しかしながら、このような作製方法でもGDEを作製する際にはさらなる工程が必要となる。

[0011] 特許文献1：特開2003-268651号公報

特許文献2：特開2001-196085号公報

特許文献3：特開平6-203851号公報

特許文献4：特開平7-220734号公報

特許文献5：特開2015-162279号公報

特許文献6：国際公開第2012-026498号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本開示は、ガス拡散電極として使用することができ、かつ簡便に製造することができる導電シート及びそ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

[0013] 上記課題は、以下の手段により解決される。

<1> 芳香族ポリアミドパルプと、フッ素樹脂と、炭素系導電性物質と、

電極触媒とを含んで成る導電シート。

<2> 前記炭素系導電性物質が、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛粒子、カーボンナノチューブ、カーボンミルドファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、及びグラフェンから成る群から選択される1種又は2種以上である<1>に記載の導電シート。

<3> 前記電極触媒が、白金触媒、イリジウム触媒、炭素触媒、及び酵素から成る群から選択される1種又は2種以上である<1>又は<2>に記載の導電シート。

<4> 前記電極触媒が、炭素原子100原子%に対して0.1原子%以上10原子%以下の窒素原子を含む炭素触媒を含む<1>~<3>のいずれか1つに記載の導電シート。<5> 前記炭素触媒が、前記炭素原子に対する質量比で0.1以下の金属原子を含む<4>に記載の導電シート。

<6> 下記式(1)を満たす、<1>~<4>のいずれか1つに記載の導電シート。

$$0 \leq M/N < 1 \quad (1)$$

(式中、Mは導電シートの一方向の面の導電シートの厚みに対して表面から深さ10%までの部分における電極触媒の含有量を表し、Nは導電シートの他方向の面の導電シートの厚みに対して表面から深さ10%までの部分における電極触媒の含有量を表す。)

<7> <1>~<5>のいずれか1つに記載の導電シートを製造する方法であって、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX1を調製し、前記スラリーX1を抄造して導電シート前駆体X1を得る工程X1と、

前記導電シート前駆体X1を、空気中で、温度100~350℃、線圧10~50N/mで熱プレスした後、200~500℃の不活性ガス中で焼成する工程Y1と、

を含む、導電シートの製造方法。

<8> <6>に記載の導電シートを製造する方法であって、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、及び炭素系導電性物質を含むスラリーX2-1を調製し、前記スラリーX2-1を抄造して導電シート前駆体X1を得る工程X2-1と、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX2-2を調製し、前記スラリーX2-2を、前記導電シート前駆体X2-1の一方の面に抄造して導電シート前駆体X2-2を得る工程X2-2と、

前記導電シート前駆体X2-2を、空气中で、温度100～350℃、線圧10～50N/mで熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する工程Y2と、

を含む、導電シートの製造方法。

<9> <6>に記載の導電シートを製造する方法であって、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX2-2を調製し、前記スラリーX2-2を抄造して導電シート前駆体X2-3を得る工程X2-3と、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、及び炭素系導電性物質を含むスラリーX2-1を調製し、前記導電シート前駆体X2-3の一方の面に抄造して導電シート前駆体X2-4を得る工程X2-4と、

前記導電シート前駆体X2-4を、空气中で、温度100～350℃、線圧10～50N/mで熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する工程Y3と、

を含む、導電シートの製造方法。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、ガス拡散電極として使用することができ、かつ簡便に製造することができる導電シート及びその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本開示の第1実施形態に係る導電シートの構成の一例を示す概略図であ

る。

[図2]本開示の第2実施形態に係る導電シートの構成の一例を示す概略図である。

[図3]本開示の第1実施形態に係る導電シートを適用した固体高分子型燃料電池の構成の一例を示す概略図である。

[図4]本開示の第2実施形態に係る導電シートを適用した固体高分子型燃料電池の構成の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示の導電シート及び導電シートの製造方法について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明において符号を省略する場合がある。

また、本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0017] 本発明者らは、燃料電池に用いられるガス拡散電極を簡便に製造する方法について鋭意検討を重ねたところ、燃料電池に用いられる電極触媒が、フィブリル状物質により他の構成材料と同様、抄造可能であることを見出し、本開示に係る発明に至った。

[0018] [導電シート]

本開示の導電シート（以下、「本導電シート」と称する場合がある。）は、芳香族ポリアミドパルプと、フッ素樹脂と、炭素系導電性物質と、電極触媒とを含んで構成される。

[0019] 芳香族ポリアミドパルプの表面には、フッ素樹脂が融着されている。このフッ素樹脂により、本導電シートは撥水性が付与されている。また、芳香族ポリアミドパルプの繊維同士の間には、炭素系導電性物質が分散されている。この炭素系導電性物質により、本導電シートはシートの厚さ方向に導電性が付与されている。さらに、芳香族ポリアミドパルプの繊維同士の間には、電極触媒が分散されている。この電極触媒により、本導電シートは、触媒性能も付与されている。

このような構成を有する本導電シートは、ガス拡散層と触媒層とが一体となって構成されるガス拡散電極として使用することができ、しかも簡便に製造することができる。

[0020] 図1は、本開示の第1実施形態に係る導電シート（以下、「第1導電シート」と称する場合がある。）の一例を概略的に示している。第1導電シート10は、シートの厚さ方向全体に電極触媒30が分散している。第1導電シート10は、後述するように芳香族ポリアミドパルプと、芳香族ポリアミドパルプに定着されたフッ素樹脂と、炭素系導電性物質と、電極触媒とを含むスラリーを用いて1回の抄造により簡便に製造することができる。

[0021] 本導電シートを燃料電池におけるガス拡散電極として用いる場合、電解質膜側に電極触媒が存在していればよい。そのため、各面における単位面積当たりの電極触媒の量が異なってもよい。すなわち、導電シートの一方向の面の導電シートの厚みに対して表面から深さ10%までの部分における電極触媒の含有量をM、他方の面の導電シートの厚みに対して表面から深さ10%までの部分における電極触媒の含有量をNとした場合に、下記式（1）を満たす関係であってもよい。

$$0 \leq M/N < 1 \quad (1)$$

導電シートの厚みに対して表面から深さ10%までの部分における電極触媒の含有量の測定方法としては、例えば、導電シートの表面を削りだし、元素分析等にて測定する方法や、導電シートの断面を作成し、X線光電子分光法（XPS）、電子線マイクロアナライザー（EPMA）、走査型電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）等にて測定する方法が挙げられる。

[0022] 図2は、本開示の第2実施形態に係る導電シート（以下、「第2導電シート」と称する場合がある。）の一例を概略的に示している。第2導電シート20は、電極触媒30を含まない触媒非含有層20Aと、電極触媒30を含む触媒含有層20Bとが積層された構成を有する。第2導電シート20の一方向の面（第1の面）には電極触媒30が存在せず、他方の面（第2の面）に

は電極触媒30が分散している。電極触媒30は、通常、導電シートの他の構成材料に比べて高価である。第2導電シート20のように第2の面側（触媒含有層20B）だけに電極触媒30が配置されていることで、製造コストを低く抑えることができる。なお、本導電シートは、電極触媒の含有量が、シートの厚さ方向に段階的に又は連続的に変化して式（1）を満たしてもよい。

[0023] 本導電シート10、20の厚さは特に限定されないが、例えば、50～500 μm が好ましく、100～400 μm が特に好ましい。導電シート10、20の厚さが50 μm 以上であれば、高いシート強度が得られ、取扱い性が容易である。導電シート10、20の厚さが500 μm 以下であれば、厚さのバラつきを低く抑え易い。

本導電シート10、20の厚さは、導電シートを製造する際、シートの目付、熱プレスの際の温度や圧力を調整することにより制御できる。

なお、第2導電シート20の場合、強度の観点から、触媒非含有層20A、触媒含有層20Bの各厚みは5 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることが好ましい。また、コスト抑制の観点から、電極触媒30を含む触媒含有層20Bの厚みは、電極触媒30を含まない触媒非含有層20Aの厚みよりも薄いことが好ましい。

また、上記式（1）の関係を満たすため、触媒非含有層20A、触媒含有層20Bの各厚みは、第2導電シート20全体の厚みに対してそれぞれ10%以上であることが好ましく、コスト抑制の観点から、触媒含有層20Bの厚みは第2導電シート20の厚みに対して40%以下でもよく、30%以下でもよい。

[0024] 以下、本導電シートの構成材料、製造方法などについて説明する。

[0025] （芳香族ポリアミドパルプ）

本導電シートに用いられる芳香族ポリアミドパルプ（以下、「アラミドパルプ」ともいう。）は、例えば、アミド結合の85モル%以上が芳香族ジアミン成分と芳香族ジカルボン酸成分との脱水縮合により形成されるアミド結

合を有する芳香族ポリアミドパルプである。

本導電シートに用いられるアラミドパルプは、繊維が高度にフィブリル化されていることが好ましい。

アラミドとしては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、コポリパラフェニレンー3, 4'-オキシジフェニレンーテレフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリパラベンズアミド、ポリー4, 4'-ジアミノベンズアニリド、ポリパラフェニレンー2, 6-ナフタリックアミド、コポリパラフェニレン／4, 4'-（3, 3'-ジメチルビフェニレン）テレフタルアミド、ポリオルソフェニレンテレフタルアミド、ポリパラフェニレンフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミドが例示される。

[0026] フィブリル化とは、繊維の表面に微小単繊維をランダムに形成させる方法をいう。本開示において、アラミドパルプのフィブリル化は公知の方法で行われる。例えば、特公昭35-11851号公報、特公昭37-5752号公報などに記載される有機高分子重合体溶液に沈澱剤を加え、剪断力の生ずる系で混合することによって行われる。また、特公昭59-603号公報に記載される光学的異方性を示す高分子重合体溶液から形成した分子配向性を有する成形物に、叩解等の機械的剪断力を与えて、ランダムに微小単繊維を付与させることによって行われる。

[0027] 本導電シートに使用されるアラミドパルプの平均繊維長は特に限定されないが、0.1～100mmが好ましく、0.5～10mmがさらに好ましく、0.5～5mmが特に好ましい。

[0028] (フッ素樹脂)

本導電シートに含まれるフッ素樹脂は、好ましくは前記芳香族ポリアミドパルプに定着されている。

本導電シートに含まれるフッ素樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（以下、「PTFE」と記す場合がある。）、パーフルオロアルコキシ樹脂、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体樹脂、四フッ化エチレンーエチレン共重合体樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレンが例

示される。P T F Eは耐熱性及び摺動特性に優れるため、特に好ましい。

[0029] (炭素系導電性物質)

本導電シートに含まれる炭素系導電性物質としては、例えば、炭素含有率が94質量%以上であり、比抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質を用いることができる。具体的な炭素系導電性物質として、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛粒子、カーボンナノチューブ、カーボンミルドファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、及びグラフェンが例示される。これらの炭素系導電性物質は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] 炭素繊維及びカーボンミルドファイバーとしては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、フェノール系炭素繊維が例示される。これらの中でも、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維が好ましく、PAN系炭素繊維が特に好ましい。

[0031] 炭素繊維及び／又はカーボンミルドファイバーを用いる場合、その繊維径は $3\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 13\mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、扁平な繊維横断面の炭素繊維の場合、繊維横断面の長径と短径との平均値を繊維径とする。繊維径が $5\mu\text{m}$ 以上であれば、単繊維の強度が高く、導電シートの強度を向上させ易い。一方、繊維径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、シートを構成する炭素単繊維の外周の形状がシート表面に浮き上がり難い。そのため、シート表面に凹凸が形成され難く、シートの表面平滑性が良好となり、シートの接触電気抵抗が小さくなる。

[0032] 炭素繊維やカーボンミルドファイバーの平均繊維長（カット長）は、 20mm 以下が好ましい。平均繊維長が 20mm 以下であれば、繊維の均一分散性が向上して、シートの強度が向上し易い。

[0033] 炭素繊維やカーボンミルドファイバーの炭素含有率は94質量%以上が好ましい。炭素含有率が94質量%以上であれば、シートの通電性が向上する。さらに、この導電シートを組み込んだ電池を長期間に亘って作動させても、シートの劣化が抑制される。

- [0034] カーボンプラックとしては、アセチレンブラック、中空シェル状の構造を持つケッチェンブラック（登録商標）が例示される。特に、ケッチェンブラックが好ましい。
- [0035] カーボンプラックの1次粒子の平均粒子径は1～500nmであることが好ましく、1～200nmであることがより好ましく、10～100nmであることがさらに好ましい。また、カーボンプラックの1次粒子が凝集した際の2次粒子の平均粒径は0.5～20 μ mであることが好ましい。2次粒子の平均粒径が0.5 μ m以上であれば、カーボンプラックの分散液を調製する際にカーボンプラックがさらに凝集することが抑制される。平均粒径が20 μ m以下であれば、炭素系導電性物質がシートの内部まで入り易く、シートの導電性が向上する。
- [0036] 黒鉛粒子としては、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、膨張化黒鉛、葉片状黒鉛、塊状黒鉛、球状黒鉛が例示される。特に、形状が球状、鱗片状の黒鉛が好ましい。黒鉛粒子の平均粒径は0.05～300 μ mが好ましい。
- [0037] カーボンナノファイバーとしては、単繊維でもよいし、集合体でもよい。
- カーボンナノファイバー（単繊維又は集合体）の平均繊維径は、例えば100～1000nmである。カーボンナノファイバーの平均繊維径が100nm以上であればハンドリング性が良好であり、1000nm以下であれば繊維密度を高くし易い。カーボンナノファイバーの平均繊維径は、900nm以下であることが好ましく、800nm以下であることがより好ましく、600nm以下であることがさらに好ましく、500nm以下であることがさらにより好ましく、400nm以下であることがさらにより好ましく、300nm以下であることがよりさらに好ましい。カーボンナノファイバーの平均繊維径は、110nm以上であることが好ましく、120nm以上であることがより好ましく、150nm以上であることがさらに好ましく、200nm以上であることがさらに好ましく、200nmを超えることが特に好ましい。

[0038] また、カーボンナノファイバー（単繊維又は集合体）の平均繊維長は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。平均繊維長が $1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、導電性、強度、及び保液性が低くなることを抑制することができる。また、平均繊維長が $30\ \mu\text{m}$ 以下の場合、炭素繊維の分散性が損なわれ難く、炭素繊維が導電シートの面内方向に配向し難くなる。その結果、導電シートの厚さ方向への導電パスを形成し易い。

カーボンナノファイバーの平均繊維長は、 $10\sim30\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $12\sim28\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0039] カーボンナノファイバーは、例えば、国際公開第2020/045243号に開示されている方法によって製造することができる。具体的には、

（１）熱可塑性樹脂と、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して30～150質量部のメソフェーズピッチと、からなる樹脂組成物を溶融状態で成形することにより前記メソフェーズピッチを繊維化して樹脂複合繊維を得る繊維化工程と、

（２）前記樹脂複合繊維を安定化し、樹脂複合安定化繊維を得る安定化工程と、

（３）前記樹脂複合安定化繊維から前記熱可塑性樹脂を除去して安定化繊維を得る熱可塑性樹脂除去工程と、

（４）前記安定化繊維を不活性雰囲気下で加熱して炭素化乃至黒鉛化し、炭素繊維集合体を得る炭化焼成工程と、

を含む炭素繊維集合体の製造方法が挙げられる。

[0040] （電極触媒）

本導電シートに含まれる電極触媒としては、固体高分子型燃料電池（PEFC）、リン酸型燃料電池（PAFC）、バイオ電池などの公知の燃料電池に用いられる触媒を用いることができる。電極触媒の種類、含有量は本導電シートの用途に応じて選択すればよく、例えば、白金触媒、イリジウム触媒、炭素触媒、及び酵素が挙げられる。本導電シートに用い得る電極触媒の代表例として、炭素触媒について以下に説明する。

[0041] 炭素触媒としては、炭素原子と窒素原子を含む炭素化合物、具体的には炭素原子100原子%に対して0.1原子%以上10原子%以下の窒素原子を含む炭素化合物から主として構成される粒子状の炭素触媒が挙げられる。ここで、「主として構成される」とは、炭素触媒に含まれる炭素化合物のうち、炭素原子100原子%に対して0.1原子%以上10原子%以下の窒素原子を含む炭素化合物が占める割合（体積分率）が最も大きいことを意味する。

また、炭素触媒は、20nm以上1μm以下の粒子径を有する粒子の体積分率が45%以上であることが好ましい。

粒子の体積分率とは、炭素触媒の粒度分布を、レーザー回折式粒度分布測定法にて測定して得られる体積分率のことを指す。

[0042] 炭素触媒はその触媒作用を発現させるために、窒素原子の含有量が炭素原子100原子%に対して0.1原子%以上10原子%以下であることが好ましい。窒素原子の含有量が炭素原子100原子%に対して0.1原子%以上であれば、触媒作用が十分となり、炭素触媒として有用である。一方、窒素原子の含有量が炭素原子100原子%に対して10原子%以下であれば、十分なグラファイト化が進み、触媒内の電子伝導が損なわれず、触媒特性の高いものが得られる。

[0043] 炭素触媒は、金属原子の存在量が、炭素原子に対して質量比で0.1以下であると好ましい。このように金属量が少ない炭素触媒を含む導電シートを燃料電池の電極材として使用すると、金属による副反応、例えば、過酸化水素の生成、ヒドロキシラジカルの生成反応が進行しにくく、燃料電池の電解質の劣化を抑制することができる。当該金属量の下限は特に限定されないが、炭素触媒の製造容易性などの観点から、炭素原子に対する金属原子の質量比が0.001以上であってもよい。

[0044] なお、上記の金属原子としては公知の種々の金属が対象となるが、代表的なものとしては、高活性の炭素触媒を得るために製造時に添加されることがある、鉄、コバルト、ニッケル、銅、スズ、マンガン、亜鉛などが挙げられ

る。

[0045] 上記のような炭素触媒は、公知の方法、例えば国際公開第2012/161335号に開示されている方法によって製造することができる。

[0046] 酵素としては、例えば、酸素を還元するビリルビンオキシダーゼ、乳酸を酸化する酵素・乳酸オキシダーゼなどが挙げられる。

[0047] (本導電シートの用途)

本導電シートは、電気分解、フロー電池、燃料電池の電極材、特に燃料電池用のガス拡散電極材に好ましく用いられる。

[0048] 図3は、本開示の第1導電シート10を適用した固体高分子型燃料電池の構成の一例を概略的に示している。薄板状の高分子電解質膜40の一方の面にアノードとして機能する第1導電シート12、他方の面にカソードとして機能する第1導電シート14が配置されている。各導電シート12, 14には、それぞれ要求される機能に応じた電極触媒32, 34がシート全体に分散している。

なお、電解質膜40は、公知の燃料電池に使用されているものを用いることができる。

[0049] 図4は、本開示の第2導電シート20を適用した固体高分子型燃料電池の構成の一例を概略的に示している。薄板状の高分子電解質膜40の一方の面にアノードとして機能する第2導電シート22、他方の面にカソードとして機能する第2導電シート24が配置されている。各導電シート22, 24は、それぞれ要求される機能に応じた電極触媒32, 34を含む側の層（触媒含有層）22B, 24Bが電解質膜40と接触し、電極触媒32, 34を含まない側の層（触媒非含有層）22A, 24Aが外側となるように配置されている。

[0050] 本導電シートの製造方法は特に限定されない。以下、本開示の第1実施形態に係る導電シート10及び第2実施形態に係る導電シート20の各製造方法の一例について説明する。

[0051] [第1導電シートの製造方法]

図1に示す第1導電シート10は、例えば、下記工程X1及び工程Y1を経て製造することができる。

[0052] <工程X1>

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX1を調製し、前記スラリーX1を抄造して導電シート前駆体X1を得る。

[0053] (スラリーX1の調製)

先ず、芳香族ポリアミドパルプ（アラミドパルプ）とフッ素樹脂粒子とが分散する液（以下、「アラミドパルプーフッ素樹脂分散液」ともいう）を調製する。

アラミドパルプーフッ素樹脂分散液は、アラミドパルプの分散液とフッ素樹脂粒子の分散液とを各々調製し、これらの分散液を混合することによって調製される。また、フッ素樹脂粒子の分散液にアラミドパルプを添加して分散させてもよいし、アラミドパルプの分散液にフッ素樹脂粒子を添加して分散させてもよい。

[0054] (芳香族ポリアミドパルプ分散液)

アラミドパルプの分散液は、公知の方法、例えば、木質パルプを抄造する際に従来から用いられている分散方法を適用することができる。各種の離解機（パルパー）、ナイアガラビーター等の各種のビーター、又はシングルディスクリファイナー等の各種のリファイナーを用いてアラミドパルプを分散させることができる。

なお、各種分散液における分散媒は、イオン交換水等の水が好ましい。

[0055] (フッ素樹脂分散液)

フッ素樹脂の分散液は、公知の方法、例えば、界面活性剤の存在下、フッ素樹脂の原料モノマーをラジカル重合させることにより調製することができる。あるいは、市販のフッ素樹脂分散液を用いてもよい。市販のフッ素樹脂分散液としては、AGC株式会社製 Fluon（登録商標）PTFEディスパージョンAD911L（製品名）、ダイキン工業株式会社製 ポリフ

ロン P T F E D - 1 E (製品名) が例示される。

[0056] フッ素樹脂の分散液に含まれるフッ素樹脂粒子の平均粒径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が特に好ましい。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、フッ素樹脂粒子はアラミドパルプ表面に沈着し易い。一方、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、フッ素樹脂粒子の安定な分散液を調製し易い。その結果、シート中でフッ素樹脂が偏在し難い。

[0057] フッ素樹脂粒子の分散液は、適宜界面活性剤を添加してもよい。フッ素樹脂粒子は凝集することがある。界面活性剤を添加することで、凝集したフッ素樹脂粒子を分散させ、アラミドパルプの繊維表面への均一な沈着を促進することができる。イオン性の界面活性剤は、ノニオン性の界面活性剤を用いる場合よりも凝集したフッ素樹脂粒子を分散させ易い。しかし、イオン性の界面活性剤を用いて分散させたフッ素樹脂粒子の分散液は、フッ素樹脂粒子の大きなフロックが形成され易く、均一にフッ素樹脂が含浸されたシートが得られ難い。一方、ノニオン性の界面活性剤を用いる場合、凝集したフッ素樹脂粒子を分散させ難い。凝集したフッ素樹脂粒子を分散できる場合は、細かなフッ素樹脂粒子をアラミドパルプの繊維表面に均一に沈着させることができる。そのため、ノニオン性の界面活性剤を用いて分散させたフッ素樹脂粒子の分散液が好ましく用いられる。

[0058] 上記フッ素樹脂粒子の分散液と上記アラミドパルプの分散液とを混合することにより、アラミドパルプーフッ素樹脂分散液を調製する。アラミドパルプの分散液とフッ素樹脂の分散液を混合することにより、フッ素樹脂粒子が凝集してアラミドパルプの表面に付着（沈着）する。

[0059] アラミドパルプとフッ素樹脂との配合比率は、目的とする最終製品に応じて適宜選択される。アラミドパルプ／フッ素樹脂（質量比）として、 $10/90 \sim 70/30$ の範囲であることが好ましく、 $20/80 \sim 60/40$ の範囲であることが特に好ましい。アラミドパルプ／フッ素樹脂が $10/90$ 以上であれば、アラミドパルプによるシートの高い補強効果が得られる。一方、アラミドパルプ／フッ素樹脂が $70/30$ 以下であれば、フッ素樹脂に

よる高い撥水性が得られる。

- [0060] なお、アラミドパルプーフッ素樹脂分散液の調製方法は上記方法に限定されず、例えば、アラミドパルプとフッ素樹脂粒子とを同時に媒体に分散させてもよい。また、後述する炭素系導電性物質の分散液、電極触媒の分散液、あるいは、炭素系導電性物質と電極触媒を分散させた分散液を用いて、アラミドパルプとフッ素樹脂粒子とを分散させてもよい。
- [0061] アラミドパルプーフッ素樹脂分散液中のアラミドパルプ及びフッ素樹脂の各濃度は特に制限されない。アラミドパルプーフッ素樹脂分散液の流動性を損なわない範囲でできるだけ高い濃度とするのが製造コストの観点から好ましい。
- [0062] アラミドパルプの表面にフッ素樹脂粒子を効率よく定着させるために、分散液に凝集剤を添加してもよい。アラミドパルプーフッ素樹脂分散液中に凝集剤を添加することにより、フッ素樹脂粒子は、アラミドパルプの繊維表面に粒子状に沈着されやすくなる。凝集剤の種類や添加量は、フッ素樹脂粒子の分散に用いられている界面活性剤の種類や、アラミドパルプの比表面積に応じて適宜決定される。
- [0063] アラミドパルプーフッ素樹脂分散液中のフッ素樹脂粒子がアニオン性の界面活性剤を用いて分散されている場合には、凝集剤として、強酸、強電解質、ポリアクリルアミド系凝集剤やポリアクリル酸塩のような高分子凝集剤が用いられる。
- [0064] アラミドパルプーフッ素樹脂分散液中のフッ素樹脂粒子がカチオン性の界面活性剤を用いて分散されている場合には、凝集剤として、塩基、強電解質、ポリアクリルアミド系凝集剤やポリメタクリル酸エステルのような高分子凝集剤が用いられる。
- [0065] アラミドパルプーフッ素樹脂分散液中のフッ素樹脂粒子がノニオン性の界面活性剤を用いて分散されている場合には、凝集剤として、強電解質やポリアクリルアミド系高分子凝集剤が用いられる。
- [0066] アラミドパルプーフッ素樹脂分散液に凝集剤を添加する際には、水酸化カ

ルシウムやアンモニア等のアルカリ成分を加えて、アラミドパルプーフッ素樹脂分散液のpHを3.5～6.0の範囲に調整することが好ましい。

[0067] 上記の凝集剤は、組み合わせて用いることもできる。

[0068] なお、アラミドパルプに沈着されないフッ素樹脂粒子は、抄造時の廃水に流出される。廃水中にフッ素樹脂が流出されることは経済性や環境の観点から好ましくない。フッ素樹脂が廃水中に流出されると、廃水処理が必要になり、製造コストを上昇させる。そのため、アラミドパルプーフッ素樹脂分散液中のフッ素樹脂粒子は、実質的に全量のアラミドパルプに沈着されることが好ましい。ここで「実質的に全量」とは、廃水処理が不要になる程度をいう。

[0069] アラミドパルプーフッ素樹脂分散液に、炭素系導電性物質と電極触媒が添加される。

炭素系導電性物質と電極触媒の配合順序も限定されない。アラミドパルプーフッ素樹脂分散液に炭素系導電性物質を配合した後、電極触媒を配合してもよい。電極触媒を配合した後、炭素系導電性物質を配合してもよい。炭素系導電性物質と電極触媒を同時に配合してもよい。

[0070] 炭素系導電性物質の添加は、フッ素樹脂粒子をアラミドパルプに沈着させる前であっても後であってもよい。炭素系導電性物質をアラミドパルプーフッ素樹脂分散液へ配合する方法は、炭素系導電性物質の分散液をアラミドパルプーフッ素樹脂分散液に配合してもよいし、炭素系導電性物質をアラミドパルプーフッ素樹脂分散液に配合した後に分散させてもよい。

[0071] アラミドパルプと炭素系導電性物質との配合比率は、目的とする最終製品に応じて適宜設定される。アラミドパルプと炭素系導電性物質との配合比率（アラミドパルプ／炭素系導電性物質）は、質量比で90／10～10／90の範囲であることが好ましく、85／15～15／85の範囲であることが特に好ましい。アラミドパルプ／炭素系導電性物質が10／90以上であれば、製造される導電シートは、アラミドパルプによる高い補強効果が得られる。アラミドパルプ／炭素系導電性物質が90／10以下であれば、製造

される導電シートは、炭素系導電性物質による高い導電性が得られる。

[0072] 電極触媒の添加は、フッ素樹脂粒子をアラミドパルプに沈着させる前であっても後であってもよい。電極触媒をアラミドパルプフッ素樹脂分散液に配合する方法は、電極触媒の分散液をアラミドパルプフッ素樹脂分散液に配合してもよいし、電極触媒をアラミドパルプフッ素樹脂分散液に配合した後に分散させてもよい。

[0073] 電極触媒の種類、アラミドパルプと電極触媒との配合比率は、目的とする最終製品に応じて適宜設定される。アラミドパルプと電極触媒との配合比率（アラミドパルプ／電極触媒）は、例えば、質量比で100～10000の範囲が挙げられる。

[0074] これにより、アラミドパルプと、アラミドパルプに付着（沈着）するフッ素樹脂と、炭素系導電性物質と、電極触媒とを含むスラリーX1（以下、単に「スラリー」ともいう）が得られる。

[0075] 上記スラリーには、焼成温度以下で分解する物質を混合することもできる。

[0076] （焼成温度以下で分解する物質）

焼成温度以下で分解する物質（以下、「消失物質」ともいう）は、不活性雰囲気下での分解温度が500℃未満であり、後述の焼成温度以下で分解して消失する物質である。消失物質は、焼成温度により適宜選択される。抄造工程での歩留りが良好で且つ分解温度が低いパルプ形状若しくは繊維形状の有機物が好ましい。消失物質としては、木材パルプ、リントーパルプ等のセルロース系パルプが例示される。消失物質の形状は、長さ0.1～100mm、径が0.1～50μmが好ましい。

[0077] 消失物質は、焼成工程において分解して消失し、本導電シート内に空隙を形成させる。消失物質を配合して本導電シートを製造する場合、得られる導電シートの通気度や排水性、ガス拡散性能が高くなる。

[0078] 消失物質は、その分解温度が焼成温度よりも30℃以上低い物質であることが好ましい。分解温度が焼成温度よりも30℃以上低い物質であれば、焼成

工程において消失物質が、シート内に残存し難く、シートの通気度や排水性、ガス拡散性を十分に高めることができる。

[0079] アラミドパルプと消失物質との配合比率は、目的とする最終製品に応じて適宜設定される。アラミドパルプと消失物質との配合比率（アラミドパルプ／消失物質）は、質量比で95／5～40／60であることが好ましく、70／30～50／50であることが特に好ましい。アラミドパルプ／消失物質比が95／5以下であれば、製造される導電シートの通気度が高くなり、燃料ガスや燃料液体の拡散性能や排水性が向上し易い。一方、アラミドパルプ／消失物質比が40／60以上であれば、アラミドパルプによる導電シートの高い補強効果が得られる。

[0080] 消失物質のスラリーへの配合方法は、消失物質の分散液をスラリーに配合してもよいし、消失物質をスラリーに配合した後に分散させてもよい。

[0081] 得られるシートの性能を向上させたり、その他の特性を付与させたりする目的で、スラリーにグラファイトやブロンズ粉のような充填材や添加剤等を配合することもできる。

[0082] （抄造）

次に、このスラリーを抄造して導電シート前駆体X1（以下、単に「導電シート前駆体」ともいう）を得る。抄造は、公知の方法、例えば、長網式や丸網式の抄造機を用いることができる。得られる導電シート前駆体は必要に応じて脱水、乾燥される。

[0083] ＜工程Y1＞

抄造により得られた導電シート前駆体X1を、空气中で、温度100～350℃、線圧10～50N／mで熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスなどを用いることができる。

[0084] （熱プレス）

工程X1で得られた導電シート前駆体X1を空气中で熱プレスする。熱プレスにより、導電シート前駆体には導電性が付与される。熱プレスの温度は

、 $100\sim350^{\circ}\text{C}$ であり、 $200\sim340^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $250\sim330^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。熱プレス時の線圧は、 $10\sim50\text{N}/\text{m}$ であり、 $15\sim45\text{N}/\text{m}$ が好ましく、 $20\sim40\text{N}/\text{m}$ が特に好ましい。熱プレスは、連続式、バッチ式の何れで行ってもよい。

[0085] 熱プレスされた導電シート前駆体は、炭素系導電性物質により、シートの厚さ方向における導電性が付与されている。一方、この熱プレスされた導電シート前駆体中のフッ素樹脂は、粒子の状態でアラミドパルプに沈着しているだけであり、このままでは撥水性が不十分である。

[0086] (焼成)

次に、熱プレスされた導電シート前駆体を不活性ガス中で焼成する。

焼成温度は、 $200\sim500^{\circ}\text{C}$ であり、 $230\sim430^{\circ}\text{C}$ が好ましい。焼成温度が 200°C 以上であれば、アラミドパルプに沈着されているフッ素樹脂粒子が熔融し、得られるシートの撥水性が十分となる。焼成温度が 500°C 以下であれば、フッ素樹脂が分解してフッ酸が発生することを防ぐことができる。

[0087] 焼成時間は、例えば $10\sim120$ 分間であり、 $30\sim90$ 分間が好ましい。

[0088] 導電シートは、面圧を付与しながら焼成してもよい。面圧は、例えば 1.0kPa 以下であり、 $0.1\sim0.5\text{kPa}$ が好ましい。面圧は、例えばバッチプレス、間欠プレス、カレンダープレス、ベルトプレス、ローラー等を用いて付与される。

[0089] 焼成により、アラミドパルプに沈着されているフッ素樹脂粒子が熔融してアラミドパルプ表面に融着される。その結果、電極触媒を含み、撥水性が付与された第1導電シート10が得られる。

[0090] [第2導電シートの製造方法]

図2に示す第2導電シート20は、例えば、下記工程X2-1、X2-2、及び工程Y2を経て製造することができる。

[0091] <工程X2-1>

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、及び炭素系導電性物質を含むスラリーX2-1を調製し、前記スラリーX2-1を抄造して導電シート前駆体X2-1を得る。

[0092] (スラリーX2-1の調製)

工程X2-1におけるスラリーX2-1は、電極触媒を含まないこと以外は第1実施形態におけるスラリーX1と同様であり、電極触媒を添加しないこと以外はスラリーX1と同様にして調製することができる。

[0093] (抄造)

スラリーX2-1を抄造して導電シート前駆体X2-1を得る。スラリーX2-1を用い、第1実施形態の工程X1と同様にして抄造することにより導電シート前駆体X2-1を得ることができる。

[0094] <工程X2-2>

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX2-2を調製し、前記スラリーX2-2を、前記導電シート前駆体X2-1の一方の面に抄造して導電シート前駆体X2-2を得る。

[0095] (スラリーX2-2の調製)

工程X2-2におけるスラリーX2-2は、第1実施形態におけるスラリーX1と同様であり、スラリーX1と同様にして調製することができる。

[0096] (抄造)

調製したスラリーX2-2を導電シート前駆体X2-1の一方の面に抄造して導電シート前駆体X2-2を得る。

スラリーX2-2の抄造は、スラリーX2-2を導電シート前駆体X2-1の一方の面に抄造すること以外は、第1実施形態における導電シート前駆体X1の抄造と同様にして行うことができる。

[0097] <工程Y2>

前記導電シート前駆体X2-2を、空气中で、温度100～350℃、線圧10～50N/mで熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する。

[0098] (熱プレス)

工程 Y 2 における熱プレスは、導電シート前駆体 X 2-2 を用いること以外は第 1 実施形態における熱プレスと同様にして行うことができる。

[0099] 熱プレスされた導電シート前駆体 X 2-2 の一方の面は、電極触媒により触媒性能が付与されている。

[0100] (焼成)

次に、熱プレスされた導電シート前駆体 2-2 を不活性ガス中で焼成する。導電シート前駆体 2-2 を用いること以外は、第 1 実施形態と同様にして焼成することができる。

焼成により、アラミドパルプに沈着されているフッ素樹脂粒子が熔融してアラミドパルプ表面に融着される。その結果、一方の面側に電極触媒を含み、撥水性が付与された第 2 導電シート 20 が得られる。

[0101] なお、第 2 導電シート 20 は、例えば、スラリー X 2-2 を抄造した後、スラリー X 2-1 を抄造する手順で製造してもよい。すなわち、スラリー X 2-2 を抄造して導電シート前駆体 X 2-3 を得た後、スラリー X 2-1 を、導電シート前駆体 X 2-3 の一方の面に抄造して導電シート前駆体 X 2-4 とし、導電シート前駆体 X 2-4 を工程 Y 2 と同じ条件で熱プレス及び焼成して製造してもよい。

実施例

[0102] 以下、実施例により本開示の導電シート及びその製造方法について具体的に説明する。ただし、本開示の範囲は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0103] 実施例では、以下の方法により分析及び測定を行った。

[0104] <炭素触媒の元素分析>

Perkin Elmer 社製 2400 II を用いて測定を行った。得られた炭素、水素、窒素の元素の組成から窒素原子の炭素原子に対するモル比率（窒素／炭素原子比率、又は N／C 比と略記する場合がある）を百分率にて算出した。

[0105] <炭素触媒のE P M A分析>

炭素触媒における炭素原子に対する鉄原子のモル比率を電子プローブマイクロアナライザ（E P M A、島津製作所製E P M A - 1 4 0 0）による元素分析結果から求めた。E P M Aによる元素分析は、得られた粒子状炭素触媒の粉末を、バインダーを用いずにペレット状に加工したものを用いて行った。得られた炭素、鉄の元素の組成から鉄原子の炭素原子に対するモル比率（鉄／炭素原子比率、又はF e ／C比と略記する場合がある）を百分率にて算出した。

[0106] <ポリマーの粘度測定>

溶媒としてN - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）を用いて調製したポリマー濃度0. 5 g ／ d Lの試料溶液の3 0 °Cにおける相対粘度（溶液の粘度を溶媒の粘度で割った値： η_{rel} ）を求め、これを基に下記式により還元粘度 η_{sp}/C を求めた。

$$\eta_{sp}/C = (\eta_{rel} - 1) / C$$

（上記式中、 η_{sp}/C は還元粘度、 η_{rel} は相対粘度、Cは溶液中ポリマー濃度を表す。）

[0107] [参考例1]

（ポリアクリロニトリルの合成）

窒素気流下、トルエン2 8 0 m lが入ったフラスコにアクリロニトリル5 6. 3 5 質量部を加え溶解させた後、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル0. 7 5 質量部を加えた。6 5 °Cに昇温攪拌し、3. 5 時間反応させ、白色沈澱が発生したのを確認した後、反応を終了した。

反応物にテトラヒドロフランを加え、ろ過し、ろ物をテトラヒドロフランにて洗浄、ろ過乾燥を行うことで、ポリアクリロニトリルを得た。

得られたポリアクリロニトリルの濃度が0. 5 g ／ d LとなるようにN M Pを加え、試料溶液を調製し、上記の方法で測定した還元粘度（ η_{sp}/C ）は1. 3 4 d L ／ gであった。

[0108] [参考例2]

(炭素触媒の作製)

参考例1で得られたポリアクリロニトリル粒子を190℃から徐々に昇温し、230℃で、1時間空气中で熱処理することにより、ポリアクリロニトリル粒子の不融化体を得た。得られた不融化体に対し、鉄原子が0.3質量%の組成になるよう塩化鉄(II)4水和物を担持し、得られたポリアクリロニトリルの不融化体-塩化鉄(II)4水和物組成物を窒素気流下600℃で5時間熱処理した後、ボールミルによる分散処理を施した。次に、アンモニア気流下800℃で1時間、アンモニア気流下1000℃で1時間、熱処理(賦活処理)を行うことで粒子状の炭素触媒を得た。

得られた粒子状の炭素触媒の元素分析による窒素/炭素原子比率(N/C比)は3.22%、EPMA測定による鉄/炭素原子比率(Fe/C比)は0.24%、EPMA測定による鉄/炭素質量比は0.011であった。

[0109] [参考例3]

(各分散液の調製)

<芳香族ポリアミドパルプ分散液「A-1」の調製>

フィブリル化されたパラ系芳香族ポリアミドパルプとしてトワロン(登録商標)パルプ(製品名、テイジン・アラミド B. V. 製、BET比表面積: 13.5 m²/g、濾水度: 100 ml、長さ加重平均繊維長: 1.5 mm) 0.2 g(乾燥質量)を、イオン交換水に分散後、攪拌して分散液A-1を調製した。

[0110] なお、芳香族ポリアミドパルプの濾水度は、JIS P8121-2: 2012「パルプの濾水度試験方法」のカナダ標準ろ水度法に準拠して測定した。

[0111] <フッ素樹脂分散液「B-1」の調製>

PTFEの分散液として、AD911E(AGC株式会社製、PTFEの平均粒径: 250 μm、PTFEを61質量%含有) 0.33 g(固形分: 0.2 g)を、100 mlのイオン交換水に投入後、攪拌してフッ素樹脂PTFEの分散液B-1を調製した。

[0112] <炭素系導電性物質分散液「C-1」の調製>

カーボンプラック（ケッチェンブラック（登録商標）EC600JD：製品名、ライオン株式会社製、一次粒子径：34 nm）0.2 gを100 mlのイオン交換水に投入後、攪拌してカーボンプラックの分散液C-1を調製した。

[0113] <炭素系導電性物質分散液「C-2」の調製>

カーボンナノファイバー（PotenCia（登録商標）：帝人株式会社製品、平均繊維径120 nm 平均繊維長3 μ m）0.2 gを、100 mlのイオン交換水に投入後、攪拌してカーボンナノファイバーの分散液C-2を調製した。

<炭素系導電性物質分散液「C-3」の調製>

カーボンナノファイバー（PotenCia（登録商標）：帝人株式会社製品、平均繊維径260 nm 平均繊維長13.5 μ m）0.2 gを、100 mlのイオン交換水に投入後、攪拌してカーボンナノファイバーの分散液C-3を調製した。

<炭素系導電性物質分散液「C-4」の調製>

カーボンナノファイバー（PotenCia（登録商標）：帝人株式会社製品、平均繊維径260 nm 平均繊維長16.9 μ m）0.2 gを、100 mlのイオン交換水に投入後、攪拌してカーボンナノファイバーの分散液C-4を調製した。

[0114] <炭素触媒分散液「D-1」の調製>

参考例2で作製した炭素触媒0.96 mgを、10 mlのイオン交換水に投入後、攪拌して炭素触媒の分散液D-1を調製した。

[0115] [実施例1]

（酸素還元触媒を含有する導電シートの作製）

<工程X1>

分散液A-1、B-1を表1の組成で混合し、アラミドパルプにフッ素樹脂粒子が凝集して付着した凝集液1を得た。

さらに表 1 の組成で各分散液 C-1、C-2、D-1 を混合し、凝集液 1 に加えることでスラリー 1 を得た。このスラリー 1 を湿式抄紙して表 1 に記載の組成の導電シート前駆体を得た。

[0116] <工程 Y 1>

この導電シート前駆体を温度 300℃、線圧 32.4 N/m の条件下でメタルメタル製のカレンダーロールに通した。その後、窒素雰囲気下で 400℃で 60 分間、焼成処理することにより、酸素還元触媒（炭素触媒）を含有する導電シートが得られた。

[0117] [実施例 2]

（一方の面に酸素還元触媒を含有する導電シートの作製）

[0118] <工程 X 2-1>

分散液 A-1、B-1 を表 1 の組成で混合し、アラミドパルプにフッ素樹脂粒子が凝集して付着した凝集液 2-1 を得た。

さらに表 1 の組成で各分散液 C-1、C-2 を混合し、凝集液 2-1 に加えることでスラリー 2-1 を得た。このスラリー 2-1 を湿式抄紙して表 1 に記載の組成の触媒を含有しない導電シート前駆体（触媒非含有層 X 2-1）を得た。

[0119] <工程 X 2-2>

分散液 A-1、B-1 を表 1 の組成で混合し、アラミドパルプにフッ素樹脂粒子が凝集して付着した凝集液 2-2 を得た。

さらに表 1 の組成で各分散液 C-1、C-2、D-1 を混合し、凝集液 2-2 に加えることでスラリー 2-2 を得た。

このスラリー 2-2 を工程 X 2-1 で得られた導電シート前駆体の一方の面に湿式抄紙することで、一方の面に表 1 に記載の触媒含有層 X 2-2 の組成の炭素触媒を含有する導電シート前駆体を得た。

[0120] <工程 Y 2>

この導電シート前駆体を温度 300℃、線圧 32.4 N/m の条件下でメタルメタル製のカレンダーロールに通した。その後、窒素雰囲気下で 40

0℃で60分間、焼成処理することにより酸素還元触媒（炭素触媒）を含有する導電シートが得られた。得られた導電シートは片面だけ炭素触媒が存在しており、前述した式（1） $0 \leq M/N < 1$ を満足した。

[0121] [表1]

			実施例 1	実施例 2	
				触媒非含有層 X 2-1	触媒含有層 X 2-2
目付 (g/m ²)			100	80	20
組成 (質量部)	Potencia (登録商標) (炭素系導電性物質)	C-2	40	40	40
	ケッチェンブラック (登録商標) (炭素系導電性物質)	C-1	20	20	20
	PTFE (フッ素樹脂)	B-1	20	20	20
	アラミドパルプ	A-1	20	20	20
	炭素触媒 (電極触媒)	D-1	0.01	0	0.01

[0122] [実施例 3]

実施例 2 において、炭素系導電性物質分散液 C-2 を C-3 に変更した以外は同様の方法にて導電シートを作製したところ、問題なく作製することができた。

[0123] [実施例 4]

実施例 2 において、炭素系導電性物質分散液 C-2 を C-4 に変更した以外は同様の方法にて導電シートを作製したところ、問題なく作製することができた。

[0124] 実施例 1～4 で得られた導電シートをガス拡散層として用いて燃料電池を構成したところ、問題なく発電することができた。

[0125] 2023 年 8 月 25 日に出願された日本特許出願 2023-137521 及び 2024 年 5 月 10 日に出願された日本特許出願 2024-77513 の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載

された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

- [0126] 1 0, 1 2, 1 4 導電シート
2 0, 2 2, 2 4 導電シート
3 0, 3 2, 3 4 電極触媒
4 0 電解質膜

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ポリアミドパルプと、フッ素樹脂と、炭素系導電性物質と、電極触媒とを含んで成る導電シート。
- [請求項2] 前記炭素系導電性物質が、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛粒子、カーボンナノチューブ、カーボンミルドファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、及びグラフェンから成る群から選択される１種又は２種以上である請求項１に記載の導電シート。
- [請求項3] 前記電極触媒が、白金触媒、イリジウム触媒、炭素触媒、及び酵素から成る群から選択される１種又は２種以上である請求項１に記載の導電シート。
- [請求項4] 前記電極触媒が、炭素原子１００原子％に対して０．１原子％以上１０原子％以下の窒素原子を含む炭素触媒を含む請求項１に記載の導電シート。
- [請求項5] 前記炭素触媒が、前記炭素原子に対する質量比で０．１以下の金属原子を含む請求項４に記載の導電シート。
- [請求項6] 下記式（１）を満たす、請求項１に記載の導電シート。
- $$0 \leq M/N < 1 \quad (1)$$
- （式中、Mは導電シートの一方向の面の導電シートの厚みに対して表面から深さ１０％までの部分における電極触媒の含有量を表し、Nは導電シートの他方向の面の導電シートの厚みに対して表面から深さ１０％までの部分における電極触媒の含有量を表す。）
- [請求項7] 請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の導電シートを製造する方法であって、
- 芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリーX１を調製し、前記スラリーX１を抄造して導電シート前駆体X１を得る工程X１と、
- 前記導電シート前駆体X１を、空気中で、温度１００～３５０℃、線圧１０～５０N/mで熱プレスした後、２００～５００℃の不活性

ガス中で焼成する工程 Y 1 と、
を含む、導電シートの製造方法。

[請求項8]

請求項 6 に記載の導電シートを製造する方法であって、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、及び炭素系導電性物質を含むスラリー X 2 - 1 を調製し、前記スラリー X 2 - 1 を抄造して導電シート前駆体 X 2 - 1 を得る工程 X 2 - 1 と、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリー X 2 - 2 を調製し、前記スラリー X 2 - 2 を、前記導電シート前駆体 X 2 - 1 の一方の面に抄造して導電シート前駆体 X 2 - 2 を得る工程 X 2 - 2 と、

前記導電シート前駆体 X 2 - 2 を、空气中で、温度 100～350℃、線圧 10～50 N/m で熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する工程 Y 2 と、
を含む、導電シートの製造方法。

[請求項9]

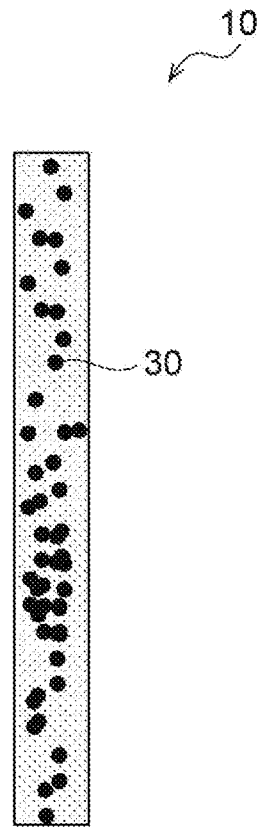
請求項 6 に記載の導電シートを製造する方法であって、

芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、炭素系導電性物質、及び電極触媒を含むスラリー X 2 - 2 を調製し、前記スラリー X 2 - 2 を抄造して導電シート前駆体 X 2 - 3 を得る工程 X 2 - 3 と、

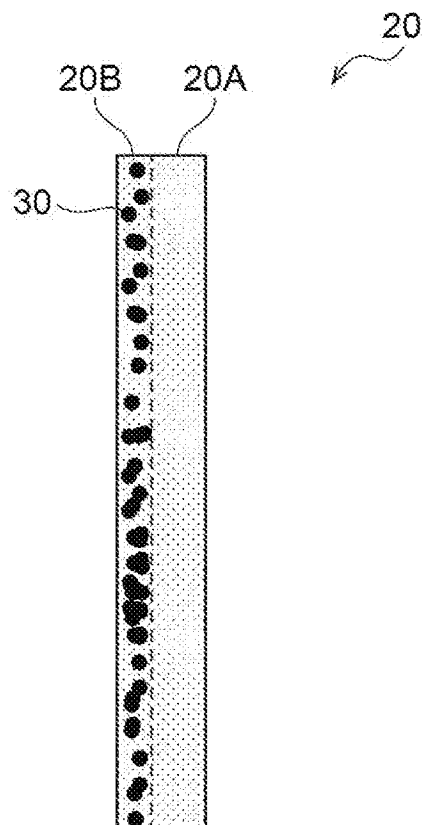
芳香族ポリアミドパルプ、フッ素樹脂、及び炭素系導電性物質を含むスラリー X 2 - 1 を調製し、前記導電シート前駆体 X 2 - 3 の一方の面に抄造して導電シート前駆体 X 2 - 4 を得る工程 X 2 - 4 と、

前記導電シート前駆体 X 2 - 4 を、空气中で、温度 100～350℃、線圧 10～50 N/m で熱プレスした後、200～500℃の不活性ガス中で焼成する工程 Y 3 と、
を含む、導電シートの製造方法。

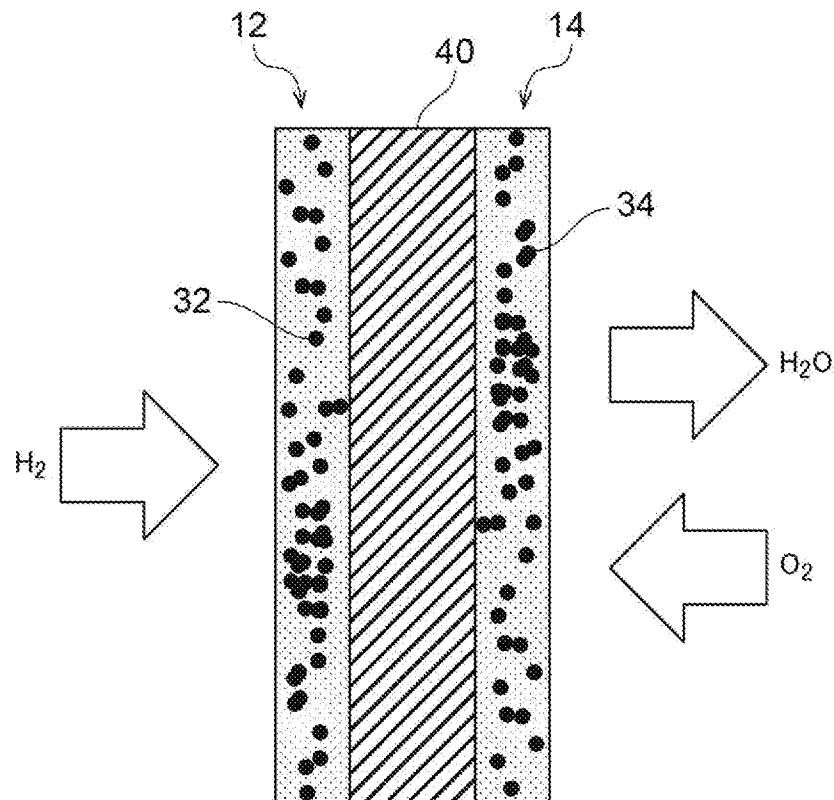
[図1]



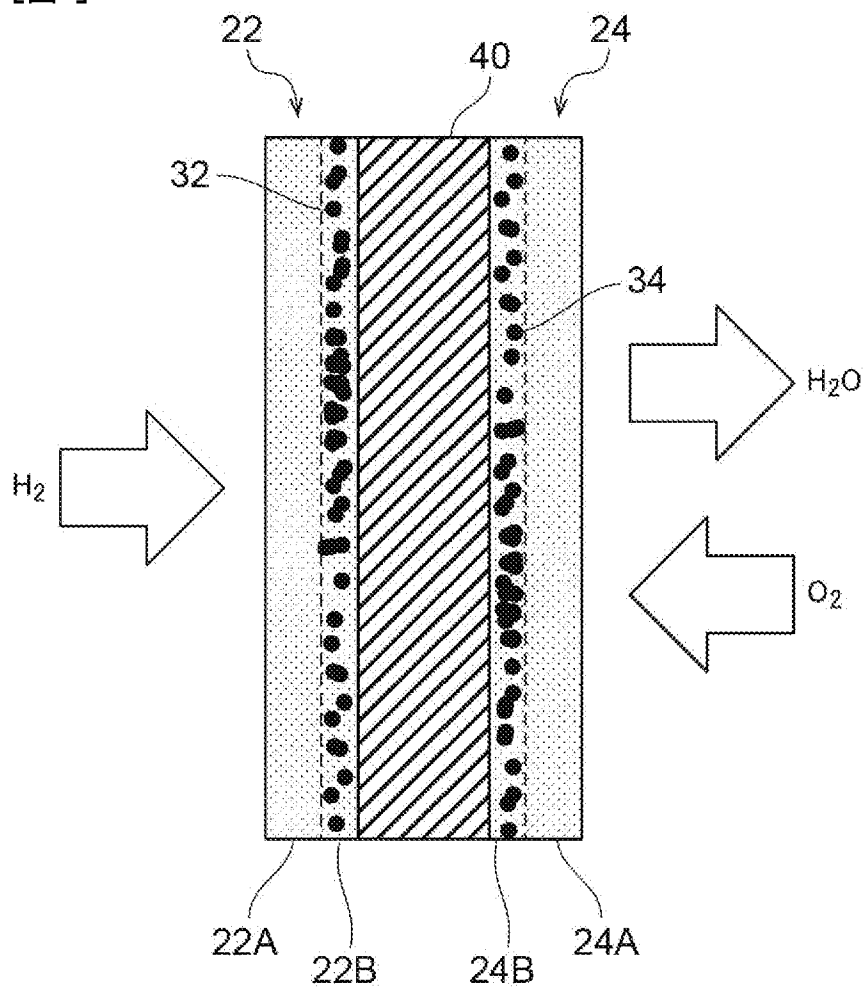
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/029893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/96(2006.01)i; **D04H 1/4342**(2012.01)i; **D21H 13/26**(2006.01)i; **D21H 17/34**(2006.01)i; **D21H 17/67**(2006.01)i; **D21H 27/00**(2006.01)i; **H01B 1/24**(2006.01)i; **H01M 4/88**(2006.01)i; **H01M 4/90**(2006.01)i; **H01M 4/92**(2006.01)i; **H01M 8/10**(2016.01)i

FI: H01M4/96 B; H01M4/88 C; H01M8/10 I01; H01M4/96 H; D21H27/00 Z; D21H17/34 A; D04H1/4342; D21H17/67; H01M4/96 M; H01M4/92; H01M4/90 X; H01M4/90 Y; H01B1/24 B; D21H13/26

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; D04H1/4342; D21H13/26; D21H17/34; D21H17/67; D21H27/00; H01B1/24; H01M4/88; H01M4/90; H01M4/92; H01M8/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2012/026498 A1 (TOHO TENAX CO., LTD.) 01 March 2012 (2012-03-01) paragraphs [0118]-[0122], [0207]-[0210]	1-4, 6-9
Y		5
A	WO 2004/112174 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 23 December 2004 (2004-12-23) paragraphs [0099]-[0104], [0117]-[0120]	1-9
Y	JP 2018-166086 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 25 October 2018 (2018-10-25) claim 4, paragraphs [0022], [0024], [0032]	5
X	JP 51-020541 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 February 1976 (1976-02-18) p. 5, lower left column, line 12 to p. 6, upper left column, line 2	1-3, 6

☒ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

01 November 2024

Date of mailing of the international search report

12 November 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-087142 A (TODA KOGYO CORP.) 25 May 2017 (2017-05-25) paragraphs [0061], [0062]	1-9
A	JP 2008-034176 A (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LIMITED) 14 February 2008 (2008-02-14) paragraphs [0036]-[0039], [0042]-[0044]	1-9
A	JP 2011-006281 A (TEIJIN LIMITED) 13 January 2011 (2011-01-13)	1-9
A	JP 2001-113141 A (TEIJIN LIMITED) 24 April 2001 (2001-04-24)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/029893

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2012/026498	A1	01 March 2012	US 2013/0157171 A1 paragraphs [0151]-[0155], [0239]-[0242] EP 2610952 A1 CA 2809763 A1 CN 103081194 A KR 10-2013-0098309 A	
WO	2004/112174	A1	23 December 2004	US 2005/0281729 A1 paragraphs [0061]-[0069], [0082]-[0086]	
JP	2018-166086	A	25 October 2018	(Family: none)	
JP	51-020541	A	18 February 1976	(Family: none)	
JP	2017-087142	A	25 May 2017	(Family: none)	
JP	2008-034176	A	14 February 2008	(Family: none)	
JP	2011-006281	A	13 January 2011	(Family: none)	
JP	2001-113141	A	24 April 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/96(2006.01)i; D04H 1/4342(2012.01)i; D21H 13/26(2006.01)i; D21H 17/34(2006.01)i; D21H 17/67(2006.01)i; D21H 27/00(2006.01)i; H01B 1/24(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 4/92(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i
FI: H01M4/96 B; H01M4/88 C; H01M8/10 101; H01M4/96 H; D21H27/00 Z; D21H17/34 A; D04H1/4342; D21H17/67; H01M4/96 M; H01M4/92; H01M4/90 X; H01M4/90 Y; H01B1/24 B; D21H13/26

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（IPC））

H01M4/96; D04H1/4342; D21H13/26; D21H17/34; D21H17/67; D21H27/00; H01B1/24; H01M4/88; H01M4/90; H01M4/92; 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1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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	WO 2012/026498 A1（東邦テナックス株式会社）01.03.2012（2012-03-01） [0118]～[0122], [0207]～[0210]	1-4, 6-9
Y		5
A	WO 2004/112174 A1（松下電器産業株式会社）23.12.2004（2004-12-23） [0099]～[0104], [0117]～[0120]	1-9
Y	JP 2018-166086 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）25.10.2018（2018-10-25） 請求項4, [0022], [0024], [0032]	5
X	JP 51-020541 A（東レ株式会社）18.02.1976（1976-02-18） 第5頁第左下欄第12行～第6頁左上欄第2行	1-3, 6

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
01.11.2024

国際調査報告の発送日
12.11.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

守安 太郎 4M 9347

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
A	JP 2017-087142 A (戸田工業株式会社) 25.05.2017 (2017 - 05 - 25) [0061], [0062]	1-9
A	JP 2008-034176 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 14.02.2008 (2008 - 02 - 14) [0036]~[0039], [0042]~[0044]	1-9
A	JP 2011-006281 A (帝人株式会社) 13.01.2011 (2011 - 01 - 13)	1-9
A	JP 2001-113141 A (帝人株式会社) 24.04.2001 (2001 - 04 - 24)	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/029893

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2012/026498	A1	01.03.2012	US 2013/0157171 A1 [0151] to [0155], [0239] to [0242] EP 2610952 A1 CA 2809763 A1 CN 103081194 A KR 10-2013-0098309 A	
WO	2004/112174	A1	23.12.2004	US 2005/0281729 A1 [0061] to [0069], [0082] to [0086]	
JP	2018-166086	A	25.10.2018	(ファミリーなし)	
JP	51-020541	A	18.02.1976	(ファミリーなし)	
JP	2017-087142	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2008-034176	A	14.02.2008	(ファミリーなし)	
JP	2011-006281	A	13.01.2011	(ファミリーなし)	
JP	2001-113141	A	24.04.2001	(ファミリーなし)	