

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月28日 (28.09.2006)

PCT

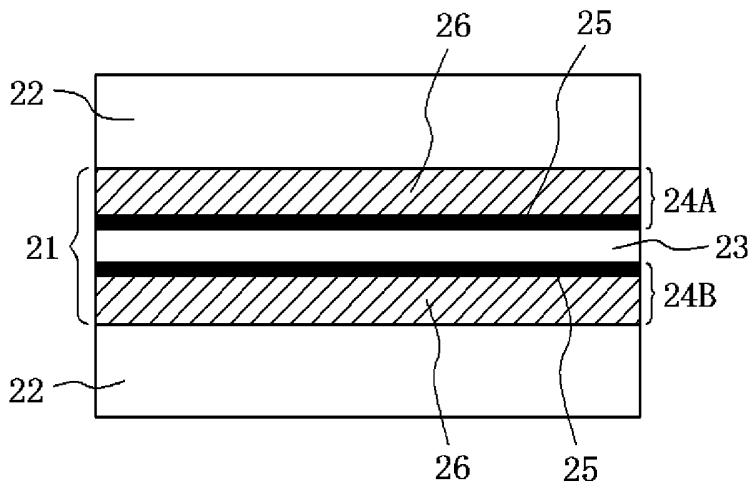
(10) 国際公開番号
WO 2006/101084 A1

- (51) 国際特許分類: *D01F 9/24* (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
B01J 21/18 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305571
- (22) 国際出願日: 2006年3月20日 (20.03.2006)
- (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2005-083968 2005年3月23日 (23.03.2005) JP
 特願2005-094003 2005年3月29日 (29.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩淵 芳典 (IWABUCHI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 杉 信一郎 (SUGI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 豊澤 真一 (TOYOSAWA, Shinichi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 吉川 雅人 (YOSHIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBER AND PROCESSES FOR (CONTINUOUS) PRODUCTION THEREOF, AND CATALYST STRUCTURES, ELECTRODES FOR SOLID POLYMER FUEL CELLS, AND SOLID POLYMER FUEL CELLS, MADE BY USING THE CARBON FIBER

(54) 発明の名称: 炭素繊維及びその (連続) 製造方法、並びにそれを用いた触媒構造体、固体高分子型燃料電池用電極及び固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: The invention relates to processes for the (continuous) production of carbon fiber which enable the production of carbon fiber having three-dimensional continuous structure in a short time, more specifically, a process (A) for the production of carbon fiber, characterized by heating a fibrilliform polymer having three-dimensional continuous structure by irradiation with a microwave to carbonize the polymer, and thus obtaining carbon fiber having three-dimensional continuous structure; and a process (B) for the continuous

production of carbon fiber with a continuous baking apparatus equipped with a heating chamber (1), a microwave generator (2), and a conveyor (3), characterized by conveying a sheet- or plate-like fibrilliform polymer having three-dimensional continuous structure into the heating chamber (1), irradiating the polymer with a microwave generated by the microwave generator (2) to bake and carbonize the polymer, and thus obtaining carbon fiber having three-dimensional continuous structure.

(57) 要約: 本発明は、短時間で3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることが可能な炭素繊維の (連続) 製造方法に関し、より詳しくは、(A) 3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して、該ポリマーを加熱し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする炭素繊維の製造方法と、(B) 加熱チャンバー(1)と、マイクロ波発生装置(2)と、搬送機構(3)とを備えた連続焼成装置を用いた炭素繊維の連続製造方法であって、シート状又は板状の3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーを連続焼成装置の加熱チャンバー(1)に搬入し、該フィブリル状ポリマーにマイクロ波発生装置(2)で発生させたマイクロ波を照射して、該ポリマーを焼成し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする炭素繊維の連続製造方法に関するものである。

WO 2006/101084 A1



(74) 代理人: 杉村 興作, 外(SUGIMURA, Kosaku et al.);
〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞
山ビルディング 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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,
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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

炭素繊維及びその(連続)製造方法、並びにそれを用いた触媒構造体、
固体高分子型燃料電池用電極及び固体高分子型燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維及びその(連続)製造方法、並びに該炭素繊維を用いた触媒構造体、固体高分子型燃料電池用電極及び固体高分子型燃料電池に関し、特に生産性の高い炭素繊維の(連続)製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、炭素繊維としては、液相炭素化によるピッチ系炭素繊維、固相炭素化によるポリアクリロニトリル系及びレーヨン系炭素繊維、気相炭素化による気相成長炭素繊維、並びにレーザー法やアーク放電法によるカーボンナノチューブ類等が知られている。これらのうち、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維及びレーヨン系炭素繊維の製造工程においては、繊維状の前駆体を得るために紡糸工程が必要であり、製造工程が複雑となると共に、 $1\mu\text{m}$ より細い繊維を得ることが困難である。また、気相成長炭素繊維の製造においては、製造設備が高価で且つ収率が低いなど量産方法が必ずしも確立されているとはいえないという問題がある。更に、カーボンナノチューブ類の製造についても製造設備が高価である上、効率的な量産技術は検討段階にあり、 $0.1\mu\text{m}$ を超える繊維径のものを得ることが難しいという問題がある。

[0003] 一方、特開平5-178603号公報には、不融化工程を必要とせず、導電率等の電気特性を制御することが可能で、残炭率が高く且つ導電性に優れた炭素質粉末を得る方法が記載されているが、該方法ではポリアニリン粉末を原料とするため、紡糸工程を経ずに炭素繊維を得ることができない。

[0004] これに対して、国際公開第2004/063438号パンフレットには、紡糸工程及び不融化工程を必要とせず、残炭率が高く且つ導電性に優れ、特に30～数百nmの繊維径の炭素繊維を効率良く得ることができ、更に得られる炭素繊維の導電率等の電気特性を制御することが可能な炭素繊維の製造方法が開示されている。該方法によれ

ば、芳香環を有する化合物を電解重合してフィブリル状ポリマーを得、該フィブリル状ポリマーを非酸化性雰囲気中で焼成することで3次元連続状の炭素繊維を得ることができる。

発明の開示

- [0005] 上述のように、国際公開第2004/063438号パンフレットに記載の方法によれば、残炭率が高く且つ導電性に優れた3次元連続状の炭素繊維を得ることができるが、該方法では、フィブリル状ポリマーを焼成して3次元連続状の炭素繊維とするのに非常に時間がかかり、生産性の点で問題があった。より具体的には、国際公開第2004/063438号に記載の焼成プロセスでは、焼成炉中、不活性ガス(Ar、N₂等)雰囲気下にて、ヒータ等の外部加熱によってフィブリル状ポリマーを加熱するが、例えば、850°Cでフィブリル状ポリマーを焼成する場合、昇温に2時間、焼成に1時間、更に、冷却及び取り出しに数時間を要していた。また、ヒータ等による外部加熱では、フィブリル状ポリマーを均一に加熱することが難しく、更に、焼成によって反りが発生する等といった問題も有った。
- [0006] また、従来、上記フィブリル状ポリマーを加熱し、分解させて炭素繊維を製造するためには、電気ヒータに代表される外部加熱方式の炉が一般に使用されているが、該外部加熱方式の炉でフィブリル状ポリマーを加熱する場合、被加熱体であるフィブリル状ポリマーの加熱を熱伝導に頼らざるを得ないため、急速加熱が難しく、焼成時間が長くなるという問題がある。また、外部加熱方式の炉でフィブリル状ポリマーを加熱する場合、加熱中に、被加熱体であるフィブリル状ポリマーの表面と内部とで温度差が生じてしまい、均一に加熱することが難しいという問題もある。更に、外部加熱方式の炉でフィブリル状ポリマーを加熱する場合、投入エネルギーが被加熱体であるフィブリル状ポリマーの温度上昇以外にも用いられ、例えば、周辺雰囲気全体の加熱に費やされるため、エネルギー効率が悪いという問題もある。また更に、上記外部加熱方式の炉でフィブリル状ポリマーを連続焼成する場合には、さらに問題が多く、例えば、熱の逃げによる温度レベルの限界や、熱の逃げを防ぐための断熱材の配置や、ヒータとの位置関係等を詳細に検討する必要があり、装置が複雑化するという問題もある。

- [0007] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、短時間でフィブリル状ポリマーを焼成して3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることが可能な、生産性に優れた炭素繊維の製造方法、及び炭素繊維の連続製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該炭素繊維を用いた触媒構造体、該触媒構造体を用いた固体高分子型燃料電池用電極、並びに該電極を備えた固体高分子型燃料電池を提供することにある。
- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、フィブリル状ポリマーの焼成をマイクロ波照射で行うことで、フィブリル状ポリマーがマイクロ波を吸収し、自己発熱することで、高い効率で加熱及び炭化させることができ、また、加熱用のチャンバーにフィブリル状ポリマーを連続的に搬入及び搬出し、該チャンバー内でマイクロ波照射を行い、フィブリル状ポリマーを焼成し炭化させることで、炭素繊維を連続的に製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0009] 即ち、本発明の炭素繊維の製造方法は、3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して、該ポリマーを加熱し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする。
- [0010] また、本発明の炭素繊維の連続製造方法は、加熱チャンバーと、マイクロ波発生装置と、搬送機構とを備えた連続焼成装置を用いた炭素繊維の連続製造方法であって、シート状又は板状の3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーを前記連続焼成装置の前記加熱チャンバーに搬入し、該フィブリル状ポリマーに前記マイクロ波発生装置で発生させたマイクロ波を照射して、該ポリマーを焼成し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする。上記連続焼成装置を用いて、フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して連続焼成する場合、フィブリル状ポリマーがマイクロ波を吸収し自己発熱することで、高い効率でフィブリル状ポリマーを加熱し、炭化させることができる。
- [0011] 本発明の炭素繊維の(連続)製造方法の好適例においては、前記フィブリル状ポリマーに対するマイクロ波照射を真空中又は不活性ガス雰囲気中で行う。この場合、マイクロ波照射によるフィブリル状ポリマーの消失を抑制することができる。
- [0012] 本発明の炭素繊維の(連続)製造方法の他の好適例においては、前記マイクロ波

の周波数が28GHz(ミリ波)である。この場合、フィブリル状ポリマーがマイクロ波(周波数28GHzのミリ波)を十分に吸収し、また、熱暴走することがなく、均一な加熱が可能であり、更に、アーキングの発生も防止することができる。

[0013] 本発明の炭素繊維の(連続)製造方法の他の好適例においては、前記フィブリル状ポリマーが芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーである。即ち、本発明の炭素繊維の製造方法は、芳香環を有する化合物を電解重合してフィブリル状ポリマーを生成させる工程と、該フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して、該ポリマーを加熱し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させる工程とを含むことが好ましい。ここで、該フィブリル状ポリマーが、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン又はそれらの誘導体からなることが更に好ましい。

[0014] 本発明の炭素繊維の(連続)製造方法においては、前記フィブリル状ポリマーが導電性基板上に支持されていることが好ましい。また、前記フィブリル状ポリマーが導電性基板上で芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーであることが更に好ましく、即ち、本発明の炭素繊維の製造方法は、芳香環を有する化合物の電解重合を導電性基板上で行い、該導電性基板上にフィブリル状ポリマーを生成させる工程を含むことが好ましい。ここで、前記導電性基板としては、カーボンペーパーが好ましい。また、導電性基板の形状としては、シート状又は板状が好ましい。

[0015] 本発明の炭素繊維の連続製造方法の他の好適例においては、前記フィブリル状ポリマーがシート状であって、前記搬送機構がロール・トゥ・ロール方式の搬送機構である。

[0016] 本発明の炭素繊維の連続製造方法の他の好適例においては、前記フィブリル状ポリマーが板状であって、前記搬送機構が複数の駆動ロールから構成されている。

[0017] 本発明の炭素繊維の連続製造方法の他の好適例においては、前記加熱チャンバーが、前記フィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に断熱材又は真空断熱層を有する。この場合、サンプルであるフィブリル状ポリマーからの放熱による温度低下を避けることができる。ここで、前記断熱材中に加熱ヒータが埋設されていることが更に好ましく、この場合、速やかに昇温することができる。また、前記断熱材の前記フィブリル状ポリマーに対面する側の表面上に、更にマイクロ波吸収体層が配設されて

いることも好ましい。この場合、フィブリル状ポリマーのマイクロ波吸収量を制限して、フィブリル状ポリマーの加熱温度を容易にコントロールすることができる。

- [0018] 本発明の炭素繊維の連続製造方法においては、前記連続焼成装置が、更に、前記加熱チャンバーの後段に、マイクロ波照射によって生成した炭素繊維を冷却するための冷却チャンバーを備えることが好ましい。加熱チャンバーを通過した炭素繊維は高温であるため、大気雰囲気下にさらすと該炭素繊維が酸化するおそれがあるが、連続焼成装置が冷却チャンバーを備え、該冷却チャンバー内で炭素繊維を十分に冷却することで、大気雰囲気下において炭素繊維が酸化するのを防止することができる。
- [0019] 本発明の炭素繊維の連続製造方法においては、前記連続焼成装置が、更に、前記加熱チャンバーの前段に芳香環を有する化合物を電解重合してフィブリル状ポリマーを生成させるための電解重合槽を備えることが好ましい。ここで、生成したポリマーは、前記フィブリル状ポリマーとして加熱チャンバーに搬入される。また、前記連続焼成装置が電解重合槽を備える場合、該電解重合槽と前記加熱チャンバーとの間に、更に前記ポリマーの洗浄装置及び乾燥装置を備えることが好ましい。
- [0020] また、本発明の炭素繊維は、上記の方法で製造されたことを特徴とし、3次元連続構造を有し、本発明の触媒構造体は、該炭素繊維に触媒を担持してなることを特徴とする。本発明の触媒構造体は、加熱チャンバー、マイクロ波発生装置及び搬送機構を備えた連続焼成装置と、該連続焼成装置の加熱チャンバーの後段に配置された触媒担持装置とを備える触媒構造体の連続製造装置を用いて、炭素繊維に触媒を担持することで、連続的に製造することもできる。ここで、前記触媒構造体の連続製造装置は、更に、前記触媒担持装置の後段に触媒が担持された炭素繊維の洗浄装置及び乾燥装置を備えることが好ましい。
- [0021] 更に、本発明の固体高分子型燃料電池用電極は、ガス拡散層と、該ガス拡散層の上に配置された触媒層とからなり、該触媒層に上記触媒構造体を用いたことを特徴とする。また更に、本発明の固体高分子型燃料電池は、上記電極を備えることを特徴とする。
- [0022] 本発明によれば、フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して加熱し炭化させるこ

とで、短時間で3次元連続構造を有する炭素繊維を製造することができる。また、本発明によれば、加熱チャンバーと、マイクロ波発生装置と、搬送機構とを備えた連続焼成装置を用いて、シート状又は板状の3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーを連続焼成装置の加熱チャンバーに搬入し、該フィブリル状ポリマーにマイクロ波発生装置で発生させたマイクロ波を照射して、該ポリマーを焼成し炭化させることで、3次元連続構造を有する炭素繊維を連続的に製造することが可能となる。また、これらの方法で製造した炭素繊維、該炭素繊維を用いた触媒構造体、該触媒構造体を用いた固体高分子型燃料電池用電極、並びに該電極を備えた固体高分子型燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明の実施に好適な連続焼成装置の一例の概略図である。
- [図2]シート状のフィブリル状ポリマーの連続焼成に好適な連続焼成装置の一例を示す概略図である。
- [図3]板状のフィブリル状ポリマーの連続焼成に好適な連続焼成装置の一例を示す概略図である。
- [図4]本発明の実施に好適な連続焼成装置のその他の好適例を示す概略図である。
- [図5]本発明の実施に好適な触媒構造体の連続製造装置の一例を示す概略図である。
- [図6]本発明の固体高分子型燃料電池の一例の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] <炭素繊維の製造方法>

以下に、本発明の炭素繊維の製造方法を詳細に説明する。本発明の炭素繊維の製造方法は、3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して、該ポリマーを加熱し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする。本発明の炭素繊維の製造方法では、フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射することにより、フィブリル状ポリマーがマイクロ波を吸収し自己発熱することで、高い効率でフィブリル状ポリマーを加熱し、炭化させることができる。また、本発明の炭素繊維の製造方法は、熱源からの熱伝導に頼らないために、短時間で昇温が可

能であり、短時間・省エネルギープロセスでもある。更に、本発明で利用するマイクロ波加熱は、温度の制御性にも優れ、応答性が高い利点もある。また更に、マイクロ波加熱では、フィブリル状ポリマーの自己発熱で加熱されるため、均一加熱が可能であり、従来法で問題となっていた焼成によるサンプルの反りや応力発生を防止することもできる。

[0025] 本発明の炭素繊維の製造方法において、原料として用いるフィブリル状ポリマーは、3次元連続構造を有する。該フィブリル状ポリマーは、芳香環を有する化合物を重合、好ましくは、電解重合、より好ましくは、電解酸化重合させて得ることができる。ここで、芳香環を有する化合物としては、ベンゼン環を有する化合物、芳香族複素環を有する化合物を挙げることができ、ベンゼン環を有する化合物として、具体的には、アニリン及びアニリン誘導体が好ましく、芳香族複素環を有する化合物として、具体的には、ピロール、チオフェン及びこれらの誘導体が好ましい。これら芳香環を有する化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。また、フィブリル状ポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン又はそれらの誘導体からなることが好ましい。

[0026] 上記フィブリル状ポリマーは、直径が30nm～数百nmで、好ましくは40nm～500nmであり、長さが0.5 μ m～100mmで、好ましくは1 μ m～10mmである。

[0027] 例えば、上記フィブリル状ポリマーを電解酸化重合法で製造する場合、原料の芳香環を有する化合物と共に、酸を混在させることが好ましい。この場合、酸の負イオンがドーパントとして合成されるフィブリル状ポリマー中に取り込まれ、導電性に優れたフィブリル状ポリマーが得られ、このフィブリル状ポリマーを用いることにより最終的に得られる炭素繊維の導電性を向上させることができる。なお、重合の際に混在させる酸としては、特に限定されるものではなく、 HBF_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HClO_4 等を例示することができ、該酸の濃度は、0.1～3mol/Lの範囲が好ましく、0.5～2.5mol/Lの範囲が更に好ましい。

[0028] 上記電解酸化重合によりフィブリル状ポリマーを得る場合には、芳香環を有する化合物を含む溶液中に、作用極及び対極を浸漬し、両極間に上記芳香環を有する化合物の酸化電位以上の電圧を印加するか、または該芳香環を有する化合物が重合

するのに十分な電圧が確保できるような条件の電流を通電すればよく、これにより作用極上にフィブリル状ポリマーが生成する。ここで、作用極及び対極としては、ステンレススチール、白金、カーボン等の良導電性物質からなる板や多孔質材などを用いることができる。また、電解酸化重合における電流密度は、 $0.1\sim 1000\text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましく、 $0.2\sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲が更に好ましく、芳香環を有する化合物の電解溶液中の濃度は、 $0.05\sim 3\text{mol}/\text{L}$ の範囲が好ましく、 $0.25\sim 1.5\text{mol}/\text{L}$ の範囲が更に好ましい。なお、電解溶液には、上記成分に加え、pHを調製するために可溶性塩等を適宜添加してもよい。

[0029] 上記のようにして作用極上に得られたフィブリル状ポリマーを、水や有機溶剤等の溶媒で洗浄し、乾燥させることで、本発明の製造方法に好適に用いることができるフィブリル状ポリマーを得ることができる。ここで、乾燥方法としては、特に制限されるものではないが、風乾、真空乾燥の他、流動床乾燥装置、気流乾燥機、スプレードライヤー等を使用した方法を例示することができる。

[0030] 本発明の炭素繊維の製造方法では、上記フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射する。ここで、照射するマイクロ波の周波数は、通常、 $300\text{MHz}\sim 300\text{GHz}$ の範囲であり、 28GHz (ミリ波)が特に好ましい。マイクロ波としては、電子レンジに代表される周波数 2.45GHz のものが広く普及しているが、 2.45GHz のマイクロ波を用いた場合は、以下のような問題がある。(i)フィブリル状ポリマーが 2.45GHz のマイクロ波をほとんど吸収しない。(ii)フィブリル状ポリマーが複雑な形状を有する場合に、突起部に電界が集中し、熱暴走して均一な加熱が難しい。(iii)導電性材料ではアーキングが発生する(電子レンジでアルミホイルから火花が飛ぶ現象)。これらのデメリットを解決すべく鋭意検討した結果、マイクロ波の周波数を高めることで上記問題を解決することができ、 28GHz のマイクロ波(ミリ波)が特に好適に使用できることが分かった。また、 28GHz のマイクロ波を用いた場合、フィブリル状ポリマー自体の加熱も可能となり、その他の特長としては、導電性材料であってもアーキングが極めて生じ難い点が挙げられる。なお、本発明の製造方法では、ポリマーが炭化して導電性グラファイト化した場合でも、 28GHz のマイクロ波を用いることで、アーキングの発生を防止できる。

[0031] マイクロ波照射によるフィブリル状ポリマーの加熱温度は、フィブリル状ポリマーから

の放熱を断熱材等により抑制することにより、2000℃以上とすることも可能である。ここで、使用する断熱材としては、1800℃程度まではアルミナが好適に使用でき、1800℃以上では、ボロンナイトライド(BN)等が好適に使用できる。また、マイクロ波を発生させるために用いるマイクロ波発生装置としては、特に制限は無く、一般的なものを使用することができる。

- [0032] 本発明の製造方法においては、上記フィブリル状ポリマーに対するマイクロ波照射を真空中又は不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。この場合、ポリマーの燃焼による消失を抑制することができる。なお、ここで、真空中でマイクロ波照射を行う場合、系を 3×10^2 Pa以下とすることが好ましく、また、不活性ガス雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気等を挙げることができる。
- [0033] 本発明の炭素繊維の製造方法においては、上記フィブリル状ポリマーが導電性基板上に支持されていることが好ましい。導電性基板上に支持されたフィブリル状ポリマーをマイクロ波加熱する場合、導電性基板が効率よくマイクロ波を吸収し発熱するため、フィブリルポリマーの自己発熱以外に、導電性基板から伝導してくる熱が加わり、いわばハイブリッド加熱となり、更に効率的な焼成が可能となる。ここで、導電性基板としては、カーボンペーパー、カーボン不織布、カーボンクロス、カーボンネット及びメッシュ状カーボン等が挙げられ、これらの中でも、カーボンペーパーが好ましい。
- [0034] 例えば、カーボンペーパー上で電解重合したフィブリル状ポリアニリンをマイクロ波照射により焼成した場合、数分で容易に850℃まで昇温でき、10分程度の保持時間で従来法と同等の残炭率の炭素繊維が得られ、短時間で炭化プロセスを完了できることが確認された。また、焼成後の冷却時間についても、従来法では炉全体が高温で、冷却に長時間を要していたのに対し、本発明の方法ではサンプルおよび周辺断熱材の限られた部分のみが加熱されるため、冷却時間の短縮も可能となる。そのため、本発明の炭素繊維の製造方法は、従来法に対して非常に短時間で炭素繊維を製造することができ、また、省エネルギーなプロセスであり、生産性に非常に優れる利点を有している。
- [0035] <炭素繊維の連続製造方法>
- 以下に、図を参照しながら本発明の炭素繊維の連続製造方法を詳細に説明する。

図1は、本発明の実施に好適な連続焼成装置の一例である。図1に示す連続焼成装置は、加熱チャンバー1と、該加熱チャンバー中でシート状又は板状のフィブリル状ポリマーをマイクロ波照射により焼成し炭化させて炭素繊維とするためのマイクロ波発生装置2と、前記加熱チャンバーに前記フィブリル状ポリマーを搬入し該加熱チャンバーからマイクロ波照射によって生成した炭素繊維を搬出するための搬送機構3とを備える。

[0036] 図1の(A)に示す連続焼成装置の搬送機構3は、ロール・トゥ・ロール方式の搬送機構であり、シート状のフィブリル状ポリマーが巻かれたロール3Aと、マイクロ波照射によって生成したシート状の炭素繊維が巻かれるロール3Bとを備える。また、図1の(A)に示す連続焼成装置は、加熱チャンバー1とマイクロ波発生装置2とを連結し、マイクロ波発生装置2で発生したマイクロ波を加熱チャンバー1に導くための導波管4Aと、加熱チャンバー1に不活性ガス等のガスを導入するための導入ライン4Bと、加熱チャンバー1からガスを排気するための排気ライン4Cとを備える。

[0037] 図1の(A)に示す連続焼成装置においては、ロール3Aからシート状のフィブリル状ポリマーが加熱チャンバー1に供給され、該加熱チャンバー1内でマイクロ波発生装置2で発生したマイクロ波がシート状のフィブリル状ポリマーに照射され、シート状のフィブリル状ポリマーが炭化してシート状の炭素繊維となり、該シート状の炭素繊維が、ロール3Bに巻き取られ、ロール・トゥ・ロール方式でシート状の炭素繊維を連続的に製造することができる。上記シート状のフィブリル状ポリマーは、シート状の基板に積層されていてもよく、ここで、シート状の基板としては、カーボンペーパー等が好ましい。

[0038] また、図1の(B)に示す連続焼成装置の搬送機構3は、複数の駆動ロール3Cから構成されており、該駆動ロール3Cによって、板状のフィブリル状ポリマーが搬送される。なお、図1の(B)に示す連続焼成装置も、図1の(A)に示す装置と同様に、導波管4Aと、導入ライン4Bと、排気ライン4Cとを備える。

[0039] 図1の(B)に示す連続焼成装置においては、駆動ロール3Cによって板状のフィブリル状ポリマーが加熱チャンバー1に供給され、該加熱チャンバー1内でマイクロ波発生装置2で発生したマイクロ波が板状のフィブリル状ポリマーに照射され、板状のフィ

ブリル状ポリマーが炭化して板状の炭素繊維となり、該板状の炭素繊維が、駆動ロール3Cによって加熱チャンバー1の外部へ搬出されることにより、板状の炭素繊維を連続的に製造することができる。上記板状のフィブリル状ポリマーは、板状の基板に積層されていてもよく、ここで、板状の基板としては、ガラス基板等が挙げられる。

[0040] 上記連続焼成装置を用いて、フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して連続焼成する場合、フィブリル状ポリマーがマイクロ波を吸収し自己発熱することで、高い効率でフィブリル状ポリマーを加熱し、炭化させることができる。また、熱源からの熱伝導に頼らないために、短時間で昇温が可能であり、短時間・省エネルギープロセスを実現することができる。更に、マイクロ波加熱では、フィブリル状ポリマーの自己発熱で加熱されるため、均一加熱が可能である。また更に、フィブリル状ポリマーは温度が上がる程、また炭化が進む程マイクロ波を吸収するようになり良好に加熱が出来る。更にまた、マイクロ波加熱は、温度の制御性にも優れ応答性が高いことも特徴といえる。

[0041] 上記連続焼成装置を用いてフィブリル状ポリマーを連続焼成する場合、照射するマイクロ波の周波数は、通常、300MHz～300GHzの範囲であり、28GHz(ミリ波)が特に好ましい。マイクロ波としては、電子レンジに代表される周波数2.45GHzのものが広く普及しているが、2.45GHzのマイクロ波を用いた場合は、以下のような問題がある。(i)フィブリル状ポリマーが2.45GHzのマイクロ波をほとんど吸収しない。(ii)フィブリル状ポリマーが複雑な形状を有する場合に、突起部に電界が集中し、熱暴走して均一な加熱が難しい。(iii)導電性材料ではアーキングが発生する(電子レンジでアルミホイールから火花が飛ぶ現象)。これらのデメリットを解決すべく鋭意検討した結果、マイクロ波の周波数を高めることで上記問題を解決することができ、28GHzのマイクロ波(ミリ波)が特に好適に使用できることが分かった。また、28GHzのマイクロ波を用いた場合、フィブリル状ポリマー自体の加熱も容易となり、その他の特長としては、導電性材料であってもアーキングが極めて生じ難い点が挙げられる。なお、フィブリル状ポリマーが炭化して導電性グラファイト化した場合でも、28GHzのマイクロ波を用いることで、アーキングの発生を防止できる。また、投入電力やラインスピードを調整することで、フィブリル状ポリマーの連続焼成条件を最適化することができる。なお、マイクロ波を発

生させるために用いるマイクロ波発生装置2としては、特に制限は無く、一般的なものを使用することができ、例えば、ジャイロトロン発振機等を例示することができる。

[0042] 上記連続焼成装置の加熱チャンバー1は、サンプルであるフィブリル状ポリマーからの放熱による温度低下をさけるために、前記フィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方にマイクロ波を透過する断熱材5を有することが好ましい。使用する断熱材としては、1800°C程度まではアルミナが好適に使用でき、1800°C以上では、ボロンナイトライド(BN)等が好適に使用できる。例えば、シート状のフィブリル状ポリマーをロール・トゥ・ロール方式でシート状の炭素繊維にする場合は、図2の(A)に示すように、シート状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に断熱材5を配置することで、また、板状のフィブリル状ポリマーを炭素繊維にする場合は、図3の(A)に示すように、板状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び板状フィブリル状ポリマーを載せた駆動ロール3Cの下方に断熱材5を配置することで、フィブリル状ポリマーからの放熱による温度低下を抑制して、マイクロ波照射によるフィブリル状ポリマーの加熱温度を容易に上昇させることができる。

[0043] 上記連続焼成装置の加熱チャンバー1は、前記フィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に真空断熱層6を有することも好ましい。この場合も、真空断熱(魔法瓶の原理)により、サンプルであるフィブリル状ポリマーからの放熱による温度低下を防止することができる。該真空断熱層としては、マイクロ波を透過する石英等で構成された真空断熱層等を用いることができる。例えば、シート状のフィブリル状ポリマーをロール・トゥ・ロール方式でシート状の炭素繊維にする場合は、図2の(B)に示すように、シート状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に真空断熱層6を配置することで、また、板状のフィブリル状ポリマーを炭素繊維にする場合は、図3の(B)に示すように、板状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び板状のフィブリル状ポリマーを載せた駆動ロール3Cの下方に真空断熱層6を配置することで、フィブリル状ポリマーからの放熱による温度低下を抑制して、マイクロ波照射によるフィブリル状ポリマーの加熱温度を容易に上昇させることができる。なお、上記加熱チャンバー1は、断熱材5と真空断熱層6の両方を有してもよい。

[0044] 上記連続焼成装置において、上記加熱チャンバー1が断熱材5を有する場合、該

断熱材5中には加熱ヒータ7が埋設されていることが好ましい。連続焼成装置の稼動時にはサンプルであるフィブリル状ポリマーがマイクロ波を吸収するため、急速加熱しても周囲の断熱材5に熱を奪われてしまうことがある。これに対し、断熱材5中に加熱ヒータ7を埋設することで、速やかに昇温することができ、装置をより速やかに安定化することができる。例えば、シート状のフィブリル状ポリマーをロール・トゥ・ロール方式でシート状の炭素繊維にする場合は、図2の(C)に示すように、シート状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に加熱ヒータ7が埋設された断熱材5を配置することで、また、板状のフィブリル状ポリマーを炭素繊維にする場合は、図3の(C)に示すように、板状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び板状のフィブリル状ポリマーを載せた駆動ロール3Cの下方に加熱ヒータ7が埋設された断熱材5を配置することで、加熱チャンバー1内のフィブリル状ポリマーにマイクロ波が照射される部分の温度を速やかに上昇させて、装置を速やかに安定化することができる。

[0045] 上記連続焼成装置を用いてフィブリル状ポリマーを連続焼成する場合において、前記断熱材5の前記フィブリル状ポリマーに対面する側の表面上に、更にマイクロ波吸収体層8を配設することが好ましい。この場合、フィブリル状ポリマーのマイクロ波吸収量を制限して、加熱温度のコントロールが容易になり、熱暴走を防止することができる。該マイクロ波吸収体層としては、カーボン薄膜やSiC薄膜等を用いることができる。例えば、シート状のフィブリル状ポリマーをロール・トゥ・ロール方式でシート状の炭素繊維にする場合は、図2の(D)に示すように、シート状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に、フィブリル状ポリマーと対向する面にマイクロ波吸収体層8が配設された断熱材5を配置することで、また、板状のフィブリル状ポリマーを炭素繊維にする場合は、図3の(D)に示すように、板状のフィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び板状のフィブリル状ポリマーを載せた駆動ロール3Cの下方に、フィブリル状ポリマーと対向する面にマイクロ波吸収体層8が配設された断熱材5を配置することで、フィブリル状ポリマーのマイクロ波吸収量を制限して、加熱温度を容易にコントロールすることができる。

[0046] また、加熱チャンバー1の断熱材5に開口を設け、非接触温度計で加熱チャンバー1の温度を計測し、マイクロ波電力にフィードバックする制御機構を設けることで、様

々な処理条件に適宜対応することが容易となる。なお、焼成温度は、特に制限されるものでなく、目的に応じて適宜設定でき、マイクロ波電力を調整する等してコントロールすることができる。

[0047] 上記連続焼成装置を用いてフィブリル状ポリマーを連続焼成する場合、上記加熱チャンバー1中におけるフィブリル状ポリマーに対するマイクロ波照射を、真空下又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。この場合、フィブリル状ポリマーの燃焼による消失を抑制することができる。ここで、不活性ガスの導入には、上記導入ライン4Bを、不活性ガスの排気には、上記排気ライン4Cを用いることができる。また、加熱チャンバー1を真空にする場合は、上記排気ライン4Cに真空ポンプ等を連結して加熱チャンバー1を減圧すればよい。なお、真空中でマイクロ波照射を行う場合、加熱チャンバー1を 3×10^2 Pa以下に維持することが好ましく、また、不活性ガス雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気等を挙げることができる。

[0048] 不活性ガス雰囲気下でマイクロ波照射を行う場合には、加熱チャンバー1に一定流量の不活性ガスを流し、ガス置換しながら焼成することで、ロール・トゥ・ロール方式でシート状のフィブリル状ポリマーを焼成する場合は、ロール3A, 3Bの部分を通常の大気雰囲気とすることもできる。また、真空下の場合も同様で、加熱チャンバー1を大容量の真空排気ポンプで排気することにより、加熱チャンバー1のみを真空とし、ロール・トゥ・ロール方式の場合は、ロール3A, 3B部分を通常の大気雰囲気とし、エア・トゥ・エアとすることもできる。なお、当然のことながら、ロール3A, 3B部分も加熱チャンバー1と同様に真空下又は不活性ガス雰囲気下に設置してもよい。また、板状サンプルの場合も同様であり、加熱チャンバー1を真空下又は不活性ガス雰囲気下にすることで、フィブリル状ポリマーの燃焼による消失を抑制することができる。

[0049] 上記加熱チャンバー1を通過した炭素繊維は高温であるため、大気にさらした場合には該炭素繊維が酸化してしまうおそれがある。そのため、上記連続焼成装置は、前記加熱チャンバー1の後段に、更に、マイクロ波照射によって生成した炭素繊維を冷却するための冷却チャンバー9を備えることが好ましい。冷却チャンバー9において、不活性ガス冷風の吹きつけを行うことで、炭素繊維を十分に冷却し、大気雰囲気下において炭素繊維が酸化するのを防止することができる。また、冷却チャンバー9

を真空あるいは不活性ガスを充填しつつ、冷却ドラム等へ炭素繊維を接触させることで、炭素繊維を十分に冷却し、大気雰囲気下において炭素繊維が酸化するのを防止することができる。なお、冷却チャンバー9に流通させる不活性ガスとしては、加熱チャンバー1と同様の不活性ガスを用いることができ、冷却チャンバー9を真空にする場合の真空度は、加熱チャンバー1と同様のレベルにすることができる。

[0050] 例えば、シート状のフィブリル状ポリマーをロール・トゥ・ロール方式でシート状の炭素繊維にする場合は、図4の(A)に示すように、シート状のフィブリル状ポリマーを焼成する加熱チャンバー1の後段に、焼成によって高温となったシート状の炭素繊維を冷却する冷却チャンバー9を設け、該冷却チャンバー9に不活性ガスを流通させることで、また、図示しないが、フィブリル状ポリマーが板状の場合も、加熱チャンバー1の後段に冷却チャンバー9を設け、該冷却チャンバー9に不活性ガスを流通させることで、生成した炭素繊維を十分に冷却することができる。なお、図4の(A)に示す冷却チャンバー9は、加熱チャンバー1と同様に、冷却チャンバー9に不活性ガス等のガスを導入するための導入ライン10Aと、冷却チャンバー9からガスを排気するための排気ライン10Bとを備える。

[0051] また、図4の(B)に示すように、シート状のフィブリル状ポリマーを焼成する加熱チャンバー1の後段に、焼成によって高温となったシート状の炭素繊維を冷却する冷却チャンバー9を設け、該冷却チャンバー9を真空、あるいは不活性ガスで充填し、炭素繊維を冷却ドラム11へ接触させることで、生成した炭素繊維を十分に冷却することができる。なお、上記連続焼成装置においては、図4の(B)に示すように、冷却チャンバー9中にシート状の炭素繊維を巻き取るロール3Bを配置してもよい。また、図示しないが、フィブリル状ポリマーが板状の場合も、加熱チャンバーの後段に冷却チャンバーを設け、該冷却チャンバーを真空、あるいは不活性ガスで充填し、炭素繊維を冷却板へ接触させることで、生成した炭素繊維を十分に冷却することができる。なお、図4の(B)に示す冷却チャンバー9は、冷却チャンバー9からガスを排気するための排気ライン10Bを備える。

[0052] シート状又は板状のフィブリル状ポリマーの搬送は、一定スピードの連続搬送であってもよいし、あるいは一定長搬送後に停止させ焼成し、その後、再び搬送するよう

な搬送・焼成(停止)を繰り返すプロセスであってもよい。搬送・停止を繰り返す方式では、加熱チャンバー1を真空下や不活性ガス雰囲気下に保つために、加熱チャンバー1の前後にロードロック室(図示せず)を設けて、予備排気やガス置換を行い、加熱チャンバー1を所望の条件下に保つ方式を採ってもよい。

[0053] 上記連続焼成装置を用いて炭素繊維を連続製造する場合、上記フィブリル状ポリマーとしては、芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーが挙げられ、該ポリマーは、通常、フィブリル状で且つ3次元連続構造を有する。該フィブリル状で且つ3次元連続構造を有するポリマーの直径及び長さは、上述の通りであり、また、原料の芳香環を有する化合物についても、上述の通りである。

[0054] 上記連続焼成装置を用いてフィブリル状ポリマーを連続焼成する場合、該フィブリル状ポリマーは、シート状又は板状の導電性基板上に支持されていることが好ましい。シート状又は板状の導電性基板上に支持されたフィブリル状ポリマーをマイクロ波加熱する場合、導電性基板が効率よくマイクロ波を吸収し発熱するため、フィブリル状ポリマーの自己発熱以外に、導電性基板から伝導してくる熱が加わり、いわばハイブリッド加熱となり、更に効率的な焼成が可能となる。ここで、導電性基板としては、カーボンペーパー、カーボン不織布、カーボンクロス、カーボンネット及びメッシュ状カーボン等が挙げられ、これらの中でも、カーボンペーパーが好ましい。なお、導電性基板上で芳香環を有する化合物を電解重合してポリマーを導電性基板上に生成させ、ポリマー・導電性基板複合体をサンプルとして、連続焼成装置に供給することも好ましい。

[0055] 上記連続焼成装置は、図5に示すように、更に、前記加熱チャンバー1の前段に芳香環を有する化合物を電解重合してポリマーを生成させる電解重合槽12を備え、生成したフィブリル状ポリマーを前記加熱チャンバー1に搬入できることが好ましい。なお、電解重合でポリマーを製造する場合、上記炭素繊維の製造方法と同様に、原料の芳香環を有する化合物と共に酸を混在させることが好ましい。ここで、重合の際に混在させる酸の種類及び酸の濃度は、上述の通りである。

[0056] 上記電解重合によりポリマーを得る場合には、芳香環を有する化合物を含む溶液中に、作用極及び対極を浸漬し、両極間に上記芳香環を有する化合物の酸化電位

以上の電圧を印加するか、または該芳香環を有する化合物が重合するのに十分な電圧が確保できるような条件の電流を通電すればよく、これにより作用極上にポリマーが生成する。ここで、作用極及び対極としては、ステンレススチール、白金、カーボン等の良導電性物質からなる板や多孔質材などを用いることができる。また、作用極として、シート状の基板を用いることで、該シート状基板の上にポリマーを連続的に生成させ、シート状のポリマー・基板複合体を製造することができる。なお、電解重合における電流密度及び電解溶液中の芳香環を有する化合物の濃度は、上述の通りであり、また、電解溶液には、上記成分に加え、pHを調製するために可溶性塩等を適宜添加してもよい。

[0057] また、上記連続焼成装置が電解重合槽12を備える場合、図5に示すように、電解重合槽12と加熱チャンバー1との間に、更に前記ポリマーの洗浄装置及び乾燥装置13Aを配置してもよく、この場合、ポリマーに電解重合に由来する残留物及び水分が付着するのを防止することができる。洗浄装置としては、一般的なものを利用することができ、また、乾燥装置としては、真空乾燥機、流動床乾燥装置、气流乾燥機、スプレードライヤー等が例示できる。

[0058] <炭素繊維>

本発明の方法で製造される炭素繊維は、フィブリル状で且つ3次元連続構造を有し、直径が30nm～数百nmであることが好ましく、40nm～500nmであることが更に好ましく、長さが0.5 μ m～100mであることが好ましく、1 μ m～10mmであることが更に好ましく、表面抵抗が $10^6\sim 10^{-2}\Omega$ であることが好ましく、 $10^4\sim 10^{-2}\Omega$ であることが更に好ましい。また、該炭素繊維は、残炭率が95～30%、好ましくは90～40%である。ここで、残炭率は、下記式：

$$\text{残炭率} = (\text{焼成後の炭素繊維の質量}) / (\text{焼成前のポリマーの質量}) \times 100$$

から算出される。なお、上記のようにして得られる炭素繊維は、カーボン全体が3次元に連続した構造を有するため、粒状カーボンよりも導電性が高い。

[0059] <触媒構造体>

本発明の触媒構造体は、上述した3次元連続構造を有する炭素繊維に金属、好ましくは貴金属を担持してなる。該触媒構造体は、固体高分子型燃料電池の触媒層の

他、水素化反応等の種々の化学反応の触媒として用いることができる。ここで、炭素繊維に担持される貴金属としては、Ptが特に好ましい。なお、本発明においては、Ptを単独で用いることも好ましいし、Ru等の他の金属との合金として用いることも好ましい。貴金属としてPtを用い、本発明の触媒構造体を固体高分子型燃料電池の触媒層として用いることで、100°C以下の低温でも水素を高効率で酸化することができる。また、PtとRu等の合金を用いることで、COによるPtの被毒を防止して、触媒の活性低下を防止することができる。なお、炭素繊維上に担持される金属は、微粒子状であることが好ましく、該微粒子の粒径は、0.5～100nmの範囲が好ましく、1～50nmの範囲がより好ましい。また、該金属の担持率は、炭素繊維1gに対して0.05～5gの範囲が好ましい。ここで、上記金属の炭素繊維上への担持法としては、特に限定されるものではなく、例えば、含浸法、電気メッキ法(電解還元法)、無電解メッキ法、スパッタ法等が挙げられる。

[0060] 上記触媒構造体は、加熱チャンバー、マイクロ波発生装置及び搬送機構を備えた連続焼成装置と、該連続焼成装置の加熱チャンバーの後段に配置された触媒担持装置とを備える触媒構造体の連続製造装置を用いて、炭素繊維に触媒を担持することで、連続的に製造することもできる。以下、本発明の触媒構造体の連続製造方法を詳細に説明する。図5に本発明の実施に好適な触媒構造体の連続製造装置の一例を示す。該触媒構造体の連続製造装置は、上述した連続焼成装置と、該連続焼成装置のチャンバー1、9、好ましくは、冷却チャンバー9の後段に炭素繊維に触媒を担持するための触媒担持装置14とを備えることを特徴とする。また、上記触媒構造体の連続製造装置は、前記触媒担持装置14の後段に、触媒が担持された炭素繊維(即ち、触媒構造体)の洗浄装置及び乾燥装置13Bを備えることが好ましく、この場合、触媒構造体に触媒担持に由来する残留物及び水が付着するのを防止することができる。

[0061] 図5に示す触媒構造体の連続製造装置によれば、電解重合槽12で生成したフィブリ状ポリマーが洗浄装置及び乾燥装置13Aを経て加熱チャンバー1に供給され、該加熱チャンバー1でマイクロ波照射され、炭素繊維となる。また、生成した炭素繊維は、冷却チャンバー9に送られ、該冷却チャンバー9で冷却された後に、触媒担持装置

14に送られ、該触媒担持装置14で、炭素繊維に触媒が担持され、触媒構造体が製造される。その後、製造された触媒構造体を洗浄装置及び乾燥装置13Bで洗浄及び乾燥し、ロール3Bにシート状の触媒構造体を巻き取る。

[0062] <固体高分子型燃料電池用電極>

本発明の固体高分子型燃料電池用電極は、ガス拡散層と、該ガス拡散層の上に配置された触媒層とからなり、該触媒層に上述した触媒構造体を用いたことを特徴とする。

[0063] 上記触媒層には、高分子電解質を含浸させるのが好ましく、該高分子電解質としては、イオン伝導性のポリマーを使用することができ、該イオン伝導性のポリマーとしては、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸等のイオン交換基を有するポリマーを挙げることができ、該ポリマーはフッ素を含んでも、含まなくてもよい。該イオン伝導性のポリマーとして、具体的には、ナフィオン(登録商標)等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー等が好ましい。該高分子電解質の含浸量は、触媒層の炭素繊維100質量部に対して10~500質量部の範囲が好ましい。なお、触媒層の厚さは、特に限定されるものではないが、0.1~100 μm の範囲が好ましい。また、触媒層の金属担持量は、前記担持率と触媒層の厚さにより定まり、0.001~0.8mg/cm²の範囲が好ましい。

[0064] 上記ガス拡散層は、上記触媒層へ水素ガス或いは、酸素や空気等の酸化剤ガスを供給し、発生した電子の授受を行うための層であり、ガスの拡散層としての機能と集電体としての機能を担う。ガス拡散層に用いる材質としては、上述した導電性基板が好ましく、カーボンペーパーが特に好ましい。なお、導電性基板上で芳香環を有する化合物を電解重合してフィブリル状ポリマーを生成させ、該フィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して、導電性基板上に3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させ、更に、その炭素繊維部分に、金属、好ましくは、Pt等の貴金属を担持することで、固体高分子型燃料電池用電極を作製することができる。

[0065] <固体高分子型燃料電池>

本発明の固体高分子型燃料電池は、上記固体高分子型燃料電池用電極を備えることを特徴とする。以下に、本発明の固体高分子型燃料電池を、図6を参照しながら

詳細に説明する。図示例の固体高分子型燃料電池は、膜電極接合体(MEA) 21とその両側にそれぞれ位置するセパレータ22とを備える。膜電極接合体(MEA) 21は、固体高分子電解質膜23とその両側に位置する燃料極24A及び空気極24Bとからなる。燃料極24Aでは、 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ で表される反応が起こり、発生した H^+ は固体高分子電解質膜23を経て空気極24Bに至り、また、発生した e^- は外部に取り出されて電流となる。一方、空気極24Bでは、 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ で表される反応が起こり、水が発生する。燃料極24A及び空気極24Bの少なくとも一方は、上述した本発明の固体高分子型燃料電池用電極である。また、燃料極24A及び空気極24Bは、それぞれ触媒層25及びガス拡散層26からなり、触媒層25が固体高分子電解質膜23に接触するように配置されている。

[0066] ここで、本発明の固体高分子型燃料電池においては、燃料極24A及び空気極24Bの少なくとも一方に、上述の固体高分子型燃料電池用電極を用いることを特徴とする。上記電極は、電子伝導性が高いため、燃料電池の内部抵抗を増大させることができなく、電気エネルギーを有効に取り出すことができる。

[0067] なお、固体高分子電解質膜23としては、イオン伝導性のポリマーを使用することができ、該イオン伝導性のポリマーとしては、上記触媒層に含浸させることが可能な高分子電解質として例示したものをを用いることができる。また、セパレータ22としては、表面に燃料、空気及び生成した水等の流路(図示せず)が形成された通常のセパレータを用いることができる。

[0068] <実施例>

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0069] (比較例1)

アニリンモノマー 0.5mol/Lと HBF_4 1.0mol/Lとを含む酸性水溶液中にカーボンペーパー[東レ製]からなる作用極を設置し、対極として白金板を使用し、室温にて15mA/cm²の定電流で3分間電解重合を行い、ポリアニリンを作用極上に電析させた。得られたポリアニリンをイオン交換水で洗浄後、24時間真空乾燥した後、焼成炉中にセットしAr雰囲気中7°C/分の昇温速度で2時間で850°Cまで昇温し、その後850°Cで1

時間保持して焼成処理した。3時間の冷却時間を経て、得られた焼成物を取り出しSEMで観察したところ、直径が40～100nmの炭素繊維が、カーボンペーパー上に得られていることを確認した。この炭素繊維の残炭率を計測したところ43.7%であった。また、サンプルにはポリアニリンの加熱工程での収縮・炭化プロセスに起因すると考えられる反りが発生していた。

[0070] (実施例1)

比較例1と同様の手法にてポリアニリンをカーボンペーパー上に電析、洗浄、乾燥させた。次に、28GHzのジャイラトロン発振機が導波管でつながったマイクロ波焼成炉中に、厚さ50mmのアルミナ断熱材で周囲を囲んで、ポリアニリン／カーボンペーパーからなるサンプルをセットし、真空ポンプにて約10Paまで排気した。その後、サンプルにマイクロ波を照射して85°C/分の昇温速度で10分で850°Cまで昇温し、その後850°Cで10分間保持して焼成処理した。30分の冷却時間を経て、得られた焼成物を取り出し、SEMで観察したところ、従来の焼成法と同様に直径が40～100nmの炭素繊維が、カーボンペーパー上に得られていることを確認した。この炭素繊維の残炭率を計測したところ40.5%であった。また、サンプルに反り等は発生しておらず、フラットな形状を保っていた。

[0071] 以上の結果から、28GHzのマイクロ波(ミリ波)加熱により、アーキングを発生させることなく、非常に短時間で、効率的に(省エネルギーで)フィブリル状ポリマーを焼成して炭化させられ、プロセスの生産性を大幅に改善できることが分かる。また、焼成後のサンプルの内部応力も緩和することができた。

[0072] (実施例2)

連続電解重合槽にてカーボンペーパー上にポリアニリンの3次元連続状構造体を生成させ、ポリアニリン／カーボンペーパー構造の長尺ロールを作製した。なお、連続電解重合槽では、アニリンモノマー 0.5mol/Lと HBF_4 1.0mol/Lを含む酸性水溶液中にカーボンペーパーを作用極とし、対極として白金板を使用し、室温にて15mA/cm²の定電流で3分間電解重合が行えるように、カーボンペーパーの搬送スピードを調整し、ポリアニリンを作用極上(カーボンペーパー上)に電析させ、その後、イオン交換水で洗浄、乾燥させた。得られた幅30cmの長尺ロールサンプルを、28GHzのジ

マイクロ波発振機が導波管で連結された連続焼成装置にセットし、加熱チャンバーに窒素ガスを導入してガス置換した。最高温度が850°Cとなるようにマイクロ波電力を調整し、0.25m/minのスピードでシート状の長尺ロールサンプルを搬送し、巻き取った。この焼成により長尺の炭素繊維シートを得ることができた。また、得られた焼成物を取り出しSEMで観察したところ、連続式でない従来の焼成法と同様に直径が40~200nmの炭素繊維が、カーボンペーパー上に得られており、また、該炭素繊維が3次元連続構造を有することを確認した。この炭素繊維の残炭率を計測したところ40.5%であり、従来炉を用いてバッチ処理にて焼成したサンプルと同等の残炭率となり、連続焼成においても十分に炭化できることを確認した。

請求の範囲

- [1] 3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーにマイクロ波を照射して、該ポリマーを加熱し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする炭素繊維の製造方法。
- [2] 前記フィブリル状ポリマーに対するマイクロ波照射を真空中又は不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維の製造方法。
- [3] 前記マイクロ波の周波数が28GHzであることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維の製造方法。
- [4] 前記フィブリル状ポリマーが芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維の製造方法。
- [5] 前記フィブリル状ポリマーが、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン又はそれらの誘導体からなることを特徴とする請求項4に記載の炭素繊維の製造方法。
- [6] 前記フィブリル状ポリマーが導電性基板上に支持されていることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維の製造方法。
- [7] 前記フィブリル状ポリマーが導電性基板上で芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の炭素繊維の製造方法。
- [8] 前記導電性基板がカーボンペーパーであることを特徴とする請求項6に記載の炭素繊維の製造方法。
- [9] 加熱チャンバーと、マイクロ波発生装置と、搬送機構とを備えた連続焼成装置を用いた炭素繊維の連続製造方法であって、
シート状又は板状の3次元連続構造を有するフィブリル状ポリマーを前記連続焼成装置の前記加熱チャンバーに搬入し、該フィブリル状ポリマーに前記マイクロ波発生装置で発生させたマイクロ波を照射して、該ポリマーを焼成し炭化させて3次元連続構造を有する炭素繊維を生成させることを特徴とする炭素繊維の連続製造方法。
- [10] 前記加熱チャンバー中における前記フィブリル状ポリマーに対するマイクロ波照射を真空下又は不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [11] 前記マイクロ波の周波数が28GHzであることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維

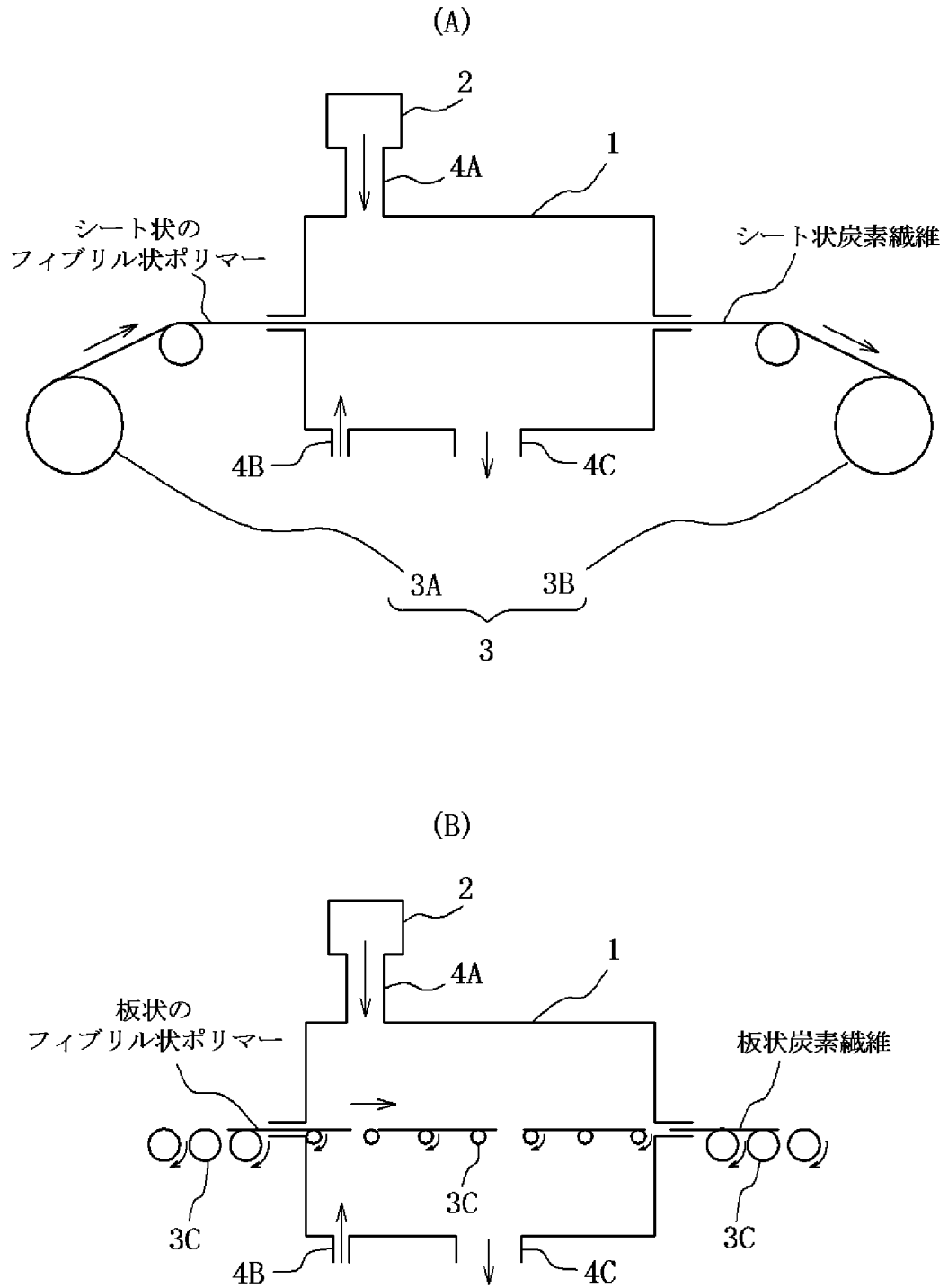
維の連続製造方法。

- [12] 前記フィブリル状ポリマーが芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーであることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [13] 前記フィブリル状ポリマーが、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン又はそれらの誘導体からなることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [14] 前記フィブリル状ポリマーが導電性基板上に支持されていることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [15] 前記フィブリル状ポリマーが、シート状又は板状の導電性基板上で芳香環を有する化合物を電解重合して得たポリマーであることを特徴とする請求項14に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [16] 前記導電性基板がカーボンペーパーであることを特徴とする請求項14に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [17] 前記フィブリル状ポリマーがシート状であって、前記搬送機構がロール・トゥ・ロール方式の搬送機構であることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [18] 前記フィブリル状ポリマーが板状であって、前記搬送機構が複数の駆動ロールから構成されていることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [19] 前記加熱チャンバーが、前記フィブリル状ポリマーの通過位置の上方及び下方に断熱材又は真空断熱層を有することを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [20] 前記断熱材中に加熱ヒータが埋設されていることを特徴とする請求項19に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [21] 前記断熱材の前記フィブリル状ポリマーに対面する側の表面上に、更にマイクロ波吸収体層が配設されていることを特徴とする請求項19に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [22] 前記連続焼成装置が、更に、前記加熱チャンバーの後段にマイクロ波照射によって生成した炭素繊維を冷却するための冷却チャンバーを備えることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。

- [23] 前記連続焼成装置が、更に、前記加熱チャンバーの前段に芳香環を有する化合物を電解重合してフィブリル状ポリマーを生成させるための電解重合槽を備えることを特徴とする請求項9に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [24] 前記連続焼成装置が、更に、前記電解重合槽と前記加熱チャンバーとの間に前記フィブリル状ポリマーの洗浄装置及び乾燥装置を備えることを特徴とする請求項23に記載の炭素繊維の連続製造方法。
- [25] 請求項1～24のいずれかに記載の方法で製造された3次元連続構造を有する炭素繊維。
- [26] 請求項25に記載の炭素繊維に触媒を担持してなる触媒構造体。
- [27] 加熱チャンバー、マイクロ波発生装置及び搬送機構を備えた連続焼成装置と、該連続焼成装置の加熱チャンバーの後段に配置された触媒担持装置とを備える触媒構造体の連続製造装置を用いて、炭素繊維に触媒を担持することを特徴とする触媒構造体の連続製造方法。
- [28] 前記触媒構造体の連続製造装置が、更に、前記触媒担持装置の後段に触媒が担持された炭素繊維の洗浄装置及び乾燥装置を備えることを特徴とする請求項27に記載の触媒構造体の連続製造方法。
- [29] ガス拡散層と、該ガス拡散層の上に配置された触媒層とからなる固体高分子型燃料電池用電極において、
前記触媒層に請求項26に記載の触媒構造体を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。
- [30] 請求項29に記載の電極を備えた固体高分子型燃料電池。

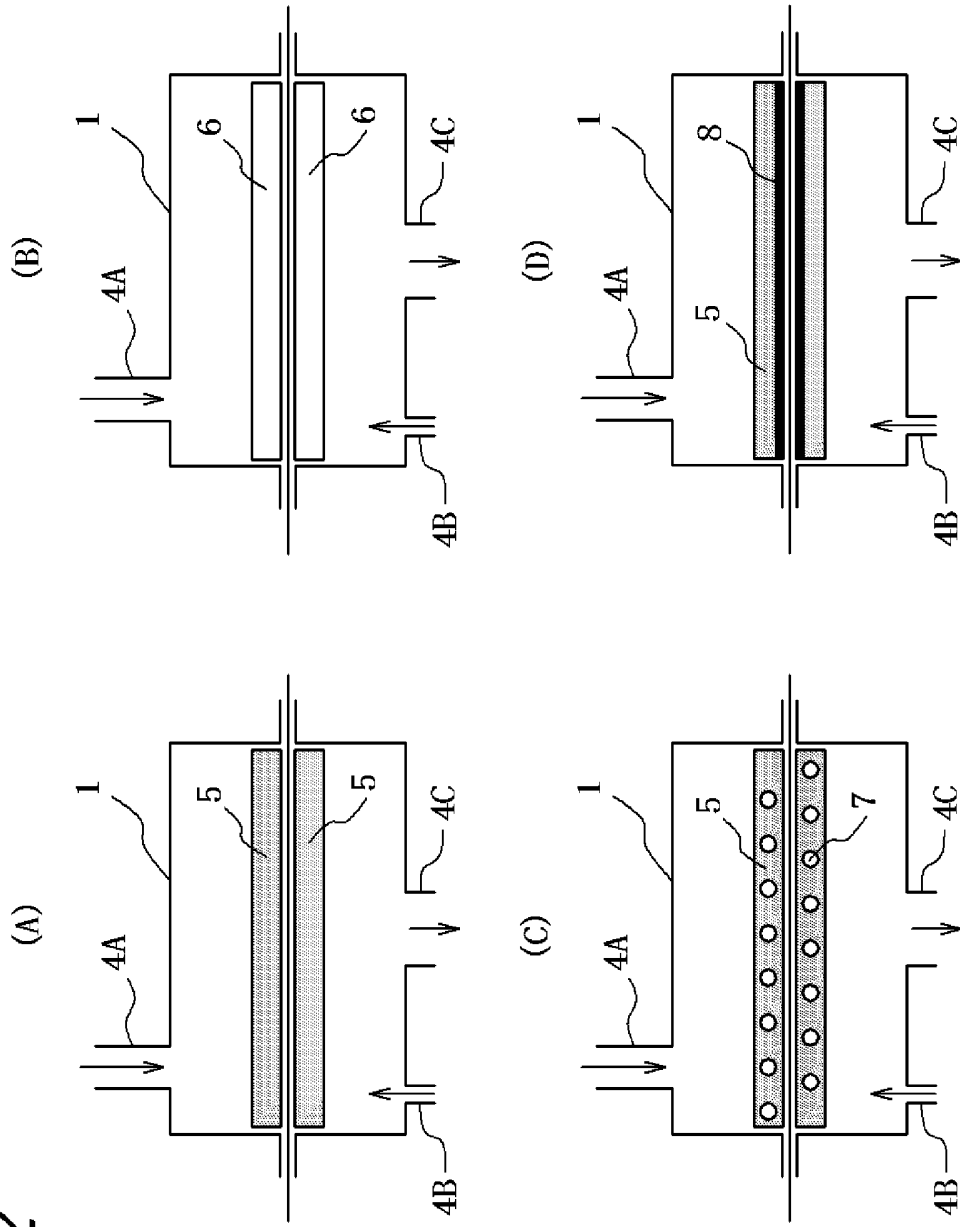
[図1]

FIG. 1



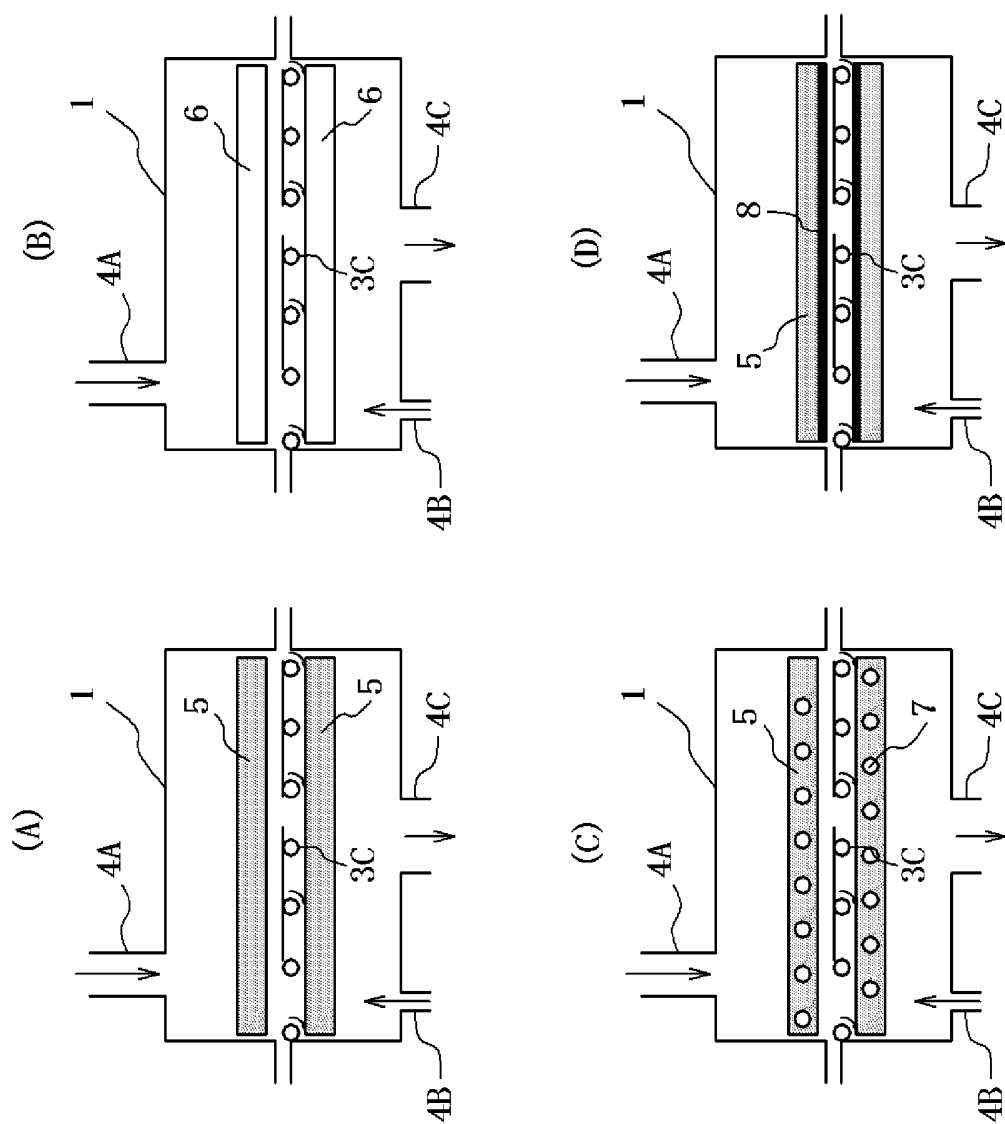
[図2]

FIG. 2

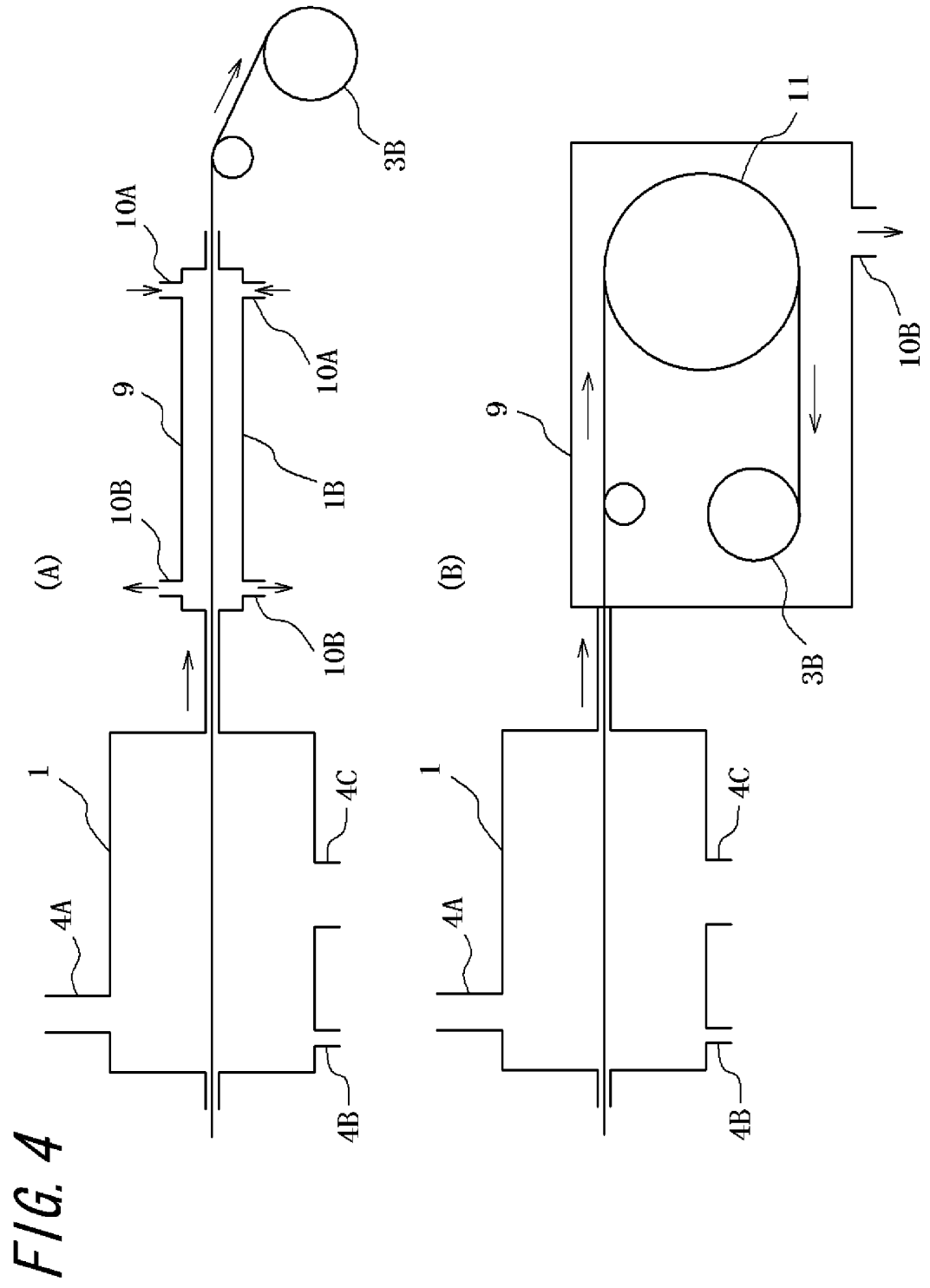


[図3]

FIG. 3

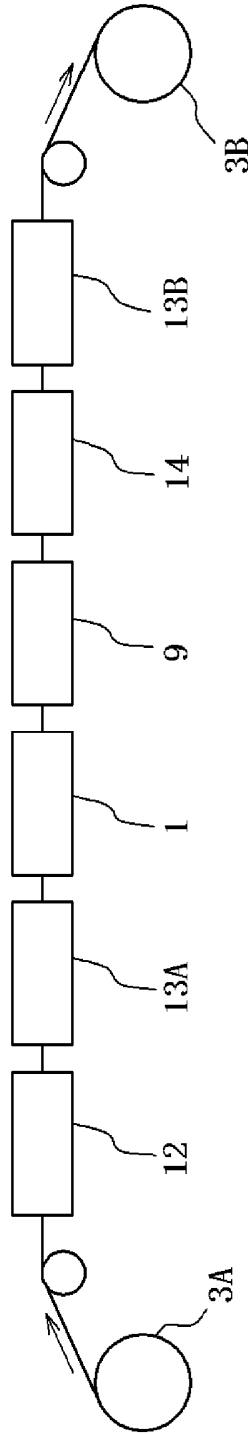


[図4]



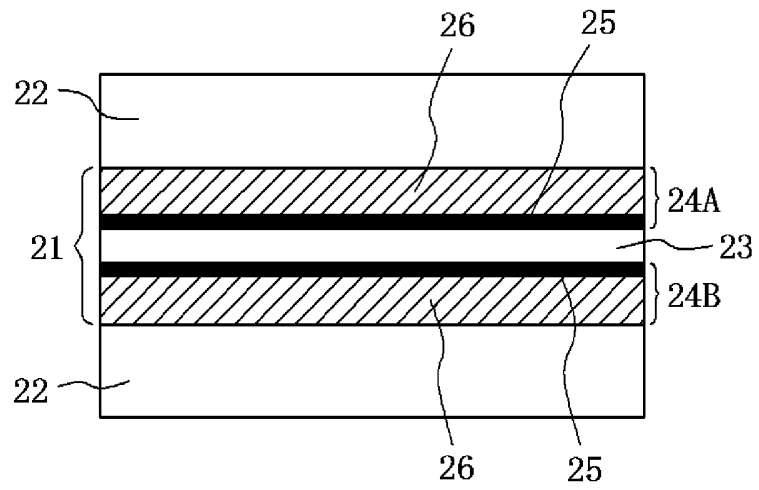
[図5]

FIG. 5



[図6]

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

DO1F9/24(2006.01), **B01J21/18**(2006.01), **B01J32/00**(2006.01), **H01M4/96**
(2006.01), **H01M8/10**(2006.01)

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)

DO1F9/24(2006.01), **B01J21/18**(2006.01), **B01J32/00**(2006.01), **H01M4/96**
(2006.01), **H01M8/10**(2006.01)

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2004/063438 A1 (Bridgestone Corp.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims; page 8; examples 1, 2 & EP 1584713 A1 & US 2006/0051283 A1	25, 26, 29, 30 1-24, 27, 28
Y	JP 62-045725 A (Hirochiku Co., Ltd., New Japan Radio Co., Ltd.), 27 February, 1987 (27.02.87), Claims; page 4, upper right column (Family: none)	1-24, 27, 28
A	JP 8-165111 A (Shingijutsu Kaihatsu Jigyodan, Ken'ichi HASHIDUME), 25 June, 1996 (25.06.96), Claims & US 5766445 A	1-30

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
20 June, 2006 (20.06.06)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2006 (04.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. D01F9/24(2006.01), B01J21/18(2006.01), B01J32/00(2006.01), H01M4/96(2006.01), H01M8/10(2006.01)

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))
 Int.Cl. D01F9/24(2006.01), B01J21/18(2006.01), B01J32/00(2006.01), H01M4/96(2006.01), H01M8/10(2006.01)

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 Y	WO 2004/063438 A1 (株式会社ブリヂストン) 2004.07.29 特許請求の範囲、8頁、実施例1、実施例2 & EP 1584713 A1 & US 2006/0051283 A1	25, 26, 29, 30 1-24, 27, 28
Y	JP 62-045725 A (株式会社広築、新日本無線株式会社) 1987.02.27 特許請求の範囲、4頁右上欄 (ファミリーなし)	1-24, 27, 28

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.06.2006	国際調査報告の発送日 04.07.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 8933
---	--	------------

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
A	JP 8-165111 A (新技術事業団、橋詰賢一) 1996.06.25 特許請求の範囲 & US 5766445 A	1-30