

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4591128号  
(P4591128)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.

F I

**B29C 70/06 (2006.01)**

B29C 67/14

G

**D21H 13/50 (2006.01)**

D21H 13/50

**D21H 25/06 (2006.01)**

D21H 25/06

**H01M 4/86 (2006.01)**

H01M 4/86

M

**H01M 8/02 (2006.01)**

H01M 8/02

E

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-67711 (P2005-67711)  
 (22) 出願日 平成17年3月10日(2005.3.10)  
 (65) 公開番号 特開2005-297547 (P2005-297547A)  
 (43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)  
 審査請求日 平成19年10月23日(2007.10.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-76483 (P2004-76483)  
 (32) 優先日 平成16年3月17日(2004.3.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (74) 代理人 100091384  
 弁理士 伴 俊光  
 (72) 発明者 岡田 賢也  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社 滋賀事業場内  
 (72) 発明者 井上 幹夫  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社 滋賀事業場内  
 (72) 発明者 千田 崇史  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 炭素短繊維を抄紙して熱可塑性樹脂により炭素短繊維を結着して炭素繊維紙を得る工程、

(2) 前記炭素繊維紙に熱硬化性樹脂溶液を含浸させ、加熱して乾燥させ炭素繊維シートを得る工程、

(3) 前記炭素繊維シートを加熱し熱硬化性樹脂を炭化させて多孔質炭素板を得る工程、を含む多孔質炭素板の製造方法であって、前記(2)の工程において前記(1)の工程の抄紙時の裏面が上になるように乾燥を行う、多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 2】

前記炭素繊維シートを加熱加圧して熱硬化性樹脂を硬化させる工程を含み、該加熱加圧工程において、前記(1)の工程における抄紙時の裏面が上になるように加熱加圧する、請求項 1 に記載の多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 3】

前記炭素繊維シートを2枚以上積層して加熱加圧する、請求項 2 に記載の多孔質炭素板の製造方法。

【請求項 4】

前記炭素繊維紙に熱硬化性樹脂と炭素質粉末を含浸する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔質炭素板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池のガス拡散体を構成するのに好適な多孔質炭素板の中間基材となる炭素繊維シートから得られる多孔質炭素板の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

固体高分子型燃料電池電極のガス拡散体には、導電性が高いこと、機械的強度が高いこと、好適な気体透過性を持つことなどの特性が要求される。このような燃料電池電極のガス拡散体の材料としては、炭素短繊維が炭素で結着された多孔質炭素板、炭素繊維織物、炭素繊維不織布などがある。例えば炭素短繊維が炭素で結着された多孔質炭素板を得る方法としては、抄造によって得た炭素短繊維が実質的に二次元ランダムな方向に分散した炭素繊維集合体にレゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂を所定の比率で混合した樹脂を含浸して二枚もしくは四枚重ねて乾燥あるいは加熱加圧して炭素繊維シートからなる中間基材を得、この中間基材を加熱し樹脂を炭素化して多孔質炭素板を得ている（例えば特許文献1）。

10

## 【0003】

この多孔質炭素板は、曲げ強さが14.7MPa以上、厚さ方向の圧縮強さが0.49MPa以上、厚さ方向の比抵抗が0.01mと、機械的強度、導電性を高く保ちながら、厚さ方向の気体透過性が3000ml・mm/cm<sup>2</sup>/hr/mmAq以上と高い気体透過性を持った多孔質炭素板が得られるとしている。

20

## 【0004】

このような多孔質炭素板は、樹脂の炭素化の際、中間基材を押さえつけず、無荷重で加熱するとそりが生じてしまう。バッチ式の炉で炭素化する場合には基材を重ねたり、炭素板を上に乗せるなどして荷重をかけることで、そりをある程度抑制することができるが、完全に無くすることはできず問題であった。連続式の炉で炭素化する場合は、加熱時に荷重をかけることが難しく、そりが生じてしまうという問題があった。

## 【0005】

このそりの原因は、多孔質炭素板は炭素繊維紙の抄造の際もしくは抄造の後に熱可塑性樹脂であるポリビニルアルコールなどのバインダーを付着させて炭素繊維を結着させるが、その際に炭素繊維紙の厚さ方向にバインダー付着量の分布ができる。さらに、炭素繊維紙に熱硬化性樹脂溶液を含浸させて乾燥させる工程においても、熱硬化性樹脂の炭素繊維紙の厚さ方向での付着量の分布ができる。これを加熱して熱硬化性樹脂を炭素化させると、樹脂の分布があることから、炭化収縮時の炭素繊維紙の収縮度合いが炭素繊維紙の表面と裏面とで異なるためそりが生じる。

30

【特許文献1】特開平9-157052号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

そこで本発明の課題は、上記のような従来技術における問題点を解決し、導電性が高く、機械的強度が高く、好適な気体透過性を保ちながら、そりの無い多孔質炭素板の製造方法を提供することにある、そのような多孔質炭素板を得ることが可能な炭素繊維シートを含む技術を提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記課題を解決するために、本発明における炭素繊維シートは、例えば、炭素短繊維と熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる炭素繊維シートにおいて、フーリエ変換型赤外吸光分析-ATR法により得られる、一方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積をそれぞれA、Bとしたときの、次の式で示す熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積強度比C、

50

$$C = B / A$$

と、他方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積をそれぞれ D、E としたときの次の式で示すピーク面積強度比 F、

$$F = E / D$$

とが次の式、

$$0.7 < F / C \text{ (ただし、} C > F \text{ とする)}$$

を満たすことを特徴とするものからなる。

#### 【0008】

この炭素繊維シートは、炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる炭素繊維紙に熱硬化性樹脂溶液を含浸後に加熱して、熱硬化性樹脂溶液の溶媒を蒸発させてなるものとして構成することができる。

10

#### 【0009】

また、上記炭素繊維シートは、炭素質粉末を含むものとして構成することができる。炭素質粉末の粒径としては、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲内にあることが好ましい。また、炭素質粉末としては、例えば黒鉛またはカーボンブラックを用いることができる。炭素質粉末の重量分率としては、 $1 \sim 50\%$  の範囲内にあることが好ましい。

#### 【0010】

炭素繊維の平均繊維長としては、 $3 \sim 20 \text{ mm}$ 、繊維径としては、 $4 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲内にあることが好ましい。

#### 【0011】

20

本発明における多孔質炭素板は、このような炭素繊維シートから得られたものからなる。例えば、上記のような炭素繊維シートを加熱して熱硬化性樹脂を炭化させてなる多孔質炭素板である。また、そりのないことを特徴とする多孔質炭素板であり、とくに、長さが  $10 \text{ m}$  以上の長尺の多孔質炭素板とすることができる。とくに、後述の如く、炭素化した多孔質炭素板から無作為で  $20 \text{ cm}$  角を  $100$  枚切り出し、1枚毎に平板上に無荷重下で置いたときに平板から最も浮き上がっている点の平板上からの高さ  $H (\text{mm})$  を測定し、厚さ方向に  $0.15 \text{ MPa}$  の一様な面圧をかけたときの多孔質炭素板の厚さ  $T (\text{mm})$  より、下記(式1)を満たすものが、該  $100$  枚の  $20 \text{ cm}$  角の多孔質炭素板のうち  $95$  枚以上であることが好ましい。

$$H - T < 4 (\text{mm}) \text{ (式1)}$$

30

(但し、前記多孔質炭素板を平板上に乗せたときに、一方の面を上にした場合と、他方の面を上にした場合で高さ  $H$  が異なる場合は、 $H$  の値が大きい方を用いる。)

さらに、撥水撥水性の物質を含んでいる多孔質炭素板とすることもできる。

#### 【0012】

本発明におけるガス拡散電極は、上記のような多孔質炭素板の少なくとも片面に、導電性を有するガス拡散層を形成してなることを特徴とするものからなる。両面に触媒層を有する固体高分子電解質膜の少なくとも片面に、このようなガス拡散電極をガス拡散層側において接合することによって、膜-電極接合体とした燃料電池ユニットを構成できる。

#### 【0013】

さらに、このような燃料電池ユニットを複数個積層することにより燃料電池を構成できる。つまり、上記膜-電極接合体の両側にガスを介してセパレータで挟んだものを複数個積層することによって固体高分子型燃料電池を構成することができる。

40

#### 【0014】

本発明に係る多孔質炭素板の製造方法は、

(1) 炭素短繊維を抄紙して熱可塑性樹脂により炭素短繊維を結着して炭素繊維紙を得る工程、

(2) 前記炭素繊維紙に熱硬化性樹脂溶液を含浸させ、加熱して乾燥させ炭素繊維シートを得る工程、

(3) 前記炭素繊維シートを加熱し熱硬化性樹脂を炭化させて多孔質炭素板を得る工程、を含む多孔質炭素板の製造方法であって、前記(2)の工程において前記(1)の工程の

50

抄紙時の裏面が上になるように乾燥を行うことを特徴とする方法からなる。

【0015】

この多孔質炭素板の製造方法は、上記炭素繊維シートを加熱加圧して熱硬化性樹脂を硬化させる工程を含み、該加熱加圧工程において、上記(1)の工程における抄紙時の裏面が上になるように加熱加圧することを特徴とする方法とすることができる。このとき、炭素繊維シートを2枚以上積層して加熱加圧することができる。

【0016】

また、本発明に係る多孔質炭素板の製造方法においては、炭素繊維紙に熱硬化性樹脂と炭素質粉末を含浸することができる。

【発明の効果】

10

【0017】

本発明は、炭素短繊維と熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる炭素繊維シートにおいて、フーリエ変換型赤外吸光分析 - ATR法により得られる、一方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積をそれぞれA、Bとしたときの、次の式で示す熱硬化性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積強度比C、

$$C = B / A$$

と、他方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積をそれぞれD、Eとしたときの次の式で示すピーク面積強度比F、

$$F = E / D$$

とが次の式、

20

$$0.7 < F / C \text{ (ただし } C > F \text{ とする)}$$

を満たすことを特徴とする炭素繊維シートとこれを加熱して熱硬化性樹脂を炭素化して得る多孔質炭素板とその製造方法の技術、とくに多孔質炭素板の製造方法を提供するものであり、以下に詳述するように、炭素繊維シートの表裏の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比が近いことから炭素化しても表裏で炭化収縮の差が小さいためそりがなく、導電性が高い多孔質炭素板を得ることができる。そのため、燃料電池のガス拡散体を構成するのに好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に、本発明の望ましい実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

30

本発明における炭素繊維シートは、前述のように炭素短繊維と熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなるものである。ここで用いられる炭素短繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維が好ましいが、基材の曲げ強度を高くするために、PAN系炭素繊維またはピッチ系炭素繊維を用いるのがより好ましく、PAN系炭素繊維を用いることがさらに好ましい。

【0019】

炭素繊維の長さとしては、3~20mmの範囲とすることが好ましく、5~15mmとするのがさらに好ましい。繊維の長さが20mmより長くなると炭素短繊維を分散させて抄紙し炭素繊維シートを得る際に、炭素繊維の分散性が悪くなり、得られる炭素繊維紙の目付のばらつきが大きくなり品質が悪くなることがある。逆に、3mmより短くなると多孔質炭素板の引張強さ、曲げ強さが低くなり好ましくない。

40

【0020】

炭素短繊維の繊維径は4~20μmとすることが好ましく、5~13μmとすることが、特に6~10μmとすることが好適な気体透過性を得るためより好ましい。扁平な断面の炭素繊維の場合は、長径と短径の平均を繊維径とする。繊維径が細すぎる場合には気体透過性が小さくなりすぎるため好ましくない。また、太すぎる場合にも気体透過性が大きくなりすぎ好ましくない。

【0021】

熱可塑性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリエステル等を用いることができるが、ポリビ

50

ニルアルコールが接着性が良く、扱いやすいことから好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

熱硬化性樹脂としては、常温において粘着性、あるいは流動性を示すもので、炭素化後も導電性物質として残存し、炭素繊維との密着性がよいものが好ましく、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、アラミド樹脂などが使用できるが、フェノール樹脂が炭化後の残存量が多く、扱いやすいことから好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

炭素短繊維と熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる炭素繊維シートにおいて、フーリエ変換型赤外吸光分析 - A T R 法により得られる、一方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積をそれぞれ A、B としたときの、次の式で示す熱硬化性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積強度比 C、

$$C = B / A$$

と、他方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク面積をそれぞれ D、E としたときの次の式で示すピーク面積強度比 F、

$$F = E / D$$

とが次の式、

$$0.7 < F / C \text{ (ただし } C > F \text{ とする)}$$

を満たすことが必要である。

#### 【 0 0 2 4 】

前述のように、炭素短繊維を抄紙して熱可塑性樹脂のバインダーで炭素短繊維を結着させると、厚み方向に付着量の分布ができる。また、炭素繊維紙に熱硬化性樹脂溶液を含浸させて、加熱して乾燥させて炭素繊維シートを得る工程においても、工程中に熱硬化性樹脂が自重により移動するため厚さ方向での付着量の分布が出来る。このような炭素繊維シートを加熱して熱硬化性樹脂を炭素化すると、熱硬化性樹脂が炭化収縮を起こすため、熱硬化性樹脂が多く付着している面では収縮が大きくなる。熱可塑性樹脂は加熱によりほぼ分解してしまうため、炭素短繊維と熱硬化性樹脂の間に隙間ができる。このため熱可塑性樹脂が多く付着している面では収縮が小さくなる。このことから、炭素繊維シートの表裏で熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比率が大きく異なると、表裏で熱硬化性樹脂の炭化収縮の度合いが異なるため、多孔質炭素板にそりが発生する。このことから、表裏の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のフーリエ変換型赤外吸光分析 - A T R 法により得られるピーク面積強度比の比  $F / C$  が 0.7 以下になると表裏で熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比率が大きく異なるため炭化収縮が異なり、そりが発生してしまうため好ましくない。

#### 【 0 0 2 5 】

ピーク面積強度比はフーリエ変換赤外吸光分析 - A T R 法を用いてその吸光スペクトルから、炭素繊維シートの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂それぞれに由来する特徴的なピークを選びそのピーク面積の比を用いる。その際にそれぞれ最もピーク強度が高い特徴的なピークを選ぶのが好ましいが、それぞれのピークが重なって分離しにくい場合などは、他の特徴的なピークを選んでもよい。例えば、熱可塑性樹脂がポリビニルアルコールなら  $2940 \text{ cm}^{-1}$  付近の C - H 伸縮振動に起因するピークやケン化度が低いポリビニルアルコールなら  $1738 \text{ cm}^{-1}$  付近の C = O 伸縮振動を用いることができる。熱硬化性樹脂がフェノール樹脂なら  $1510 \text{ cm}^{-1}$  付近の C = C 環振動に起因するピークの面積から面積強度比を求めることができる。この際に、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂にそれぞれ由来する特徴的なピークは波数の異なる独立したピークをそれぞれ用いることが好ましいが、波数が近くピークが重なるような場合はピーク分割を行いピーク面積を計算したものをを用いてもよい。

#### 【 0 0 2 6 】

炭素繊維シートは導電性向上のため炭素質粉末を含むことが好ましい。また、上記の炭素繊維シートは加熱して熱硬化性樹脂を炭素化することで多孔質炭素板とし、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池のガス拡散体を構成するのに好適に用いられる。とくに、上記

多孔質炭素板は炭素繊維シートを2枚以上積層して加熱加圧して成形し、炭化することで、多孔質炭素板の強度や剛性が高くなり、そりにくくなるため好ましい。

【0027】

炭素質粉末の粒径は、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ とすることが、基材の曲げ強度向上や、好適な気体透過性を得るために、さらに好ましい。ここで、炭素質粉末の粒径には体積平均径を用いる。

【0028】

炭素質粉末としては、黒鉛、カーボンブラック(CB)、炭素質ミルド繊維、膨張黒鉛、カーボンナノチューブ等を用いることができるが、導電性向上のために、黒鉛、CBを用いることが好ましい。この炭素繊維シート中の炭素質粉末は重量分率で $1 \sim 50\%$ の範囲内にあることが好ましく、 $3 \sim 40\%$ の範囲内にあることがより好ましく、 $5 \sim 20\%$ の範囲内にあることがさらに好ましい。この炭素繊維シートを加熱して熱硬化性樹脂を炭素化して得た多孔質炭素板は、高い導電性と好適な気体透過性を持つため好ましい。

【0029】

多孔質炭素板中の炭素質粉末の重量分率は $1 \sim 60\%$ の範囲内にあることが好ましく、 $3 \sim 50\%$ の範囲内にあることがより好ましく、 $5 \sim 30\%$ の範囲内にあることがさらに好ましい。炭素質粉末が $1\%$ 未満であると導電性が低くなり好ましくない。 $60\%$ を越える場合には密度が高く気体透過性が低くなり電池特性が低くなる。

【0030】

炭素繊維シートまたは多孔質炭素板中の炭素質粉末の重量分率の測定は、多孔質炭素板作製時に導入した炭素質粉末の重量( $W_c$ )と、炭素繊維シートまたは多孔質炭素板の重量( $W_a$ )から次の式により求める。炭素質粉末は加熱しても重量変化しないとする。

$$\text{炭素質粉末の重量分率} = W_c \div W_a \times 100$$

【0031】

本発明における多孔質炭素板は、固体高分子型燃料電池のガス拡散体の材料として好ましく用いられる。本発明における多孔質炭素板は、燃料電池に用いたときの水詰まりを防止する目的、また固体高分子電解質膜の保水性を向上させる目的で撥水性の物質を含むのが好ましい。撥水性の物質は特に限定されないが、たとえば含フッ素化合物や含珪素化合物などが好ましく使用される。

【0032】

本発明におけるガス拡散体は、上記撥水性物質を含む多孔質炭素板の少なくとも片側表面にフッ素樹脂およびカーボンブラックを含むカーボン層を有することが好ましい。ここで、フッ素樹脂とは、テトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、パーフルオロアルコキシ樹脂(PFA)、フッ化エチレンプロピレン樹脂(FEP)、フッ化エチレンテトラフルオロエチレン樹脂(ETFE)など、その構造中にフッ素原子を含む撥水性を有する樹脂のことをいう。

【0033】

多孔質炭素板の少なくともその片側表面にカーボン層を設けることにより、ガス拡散体の表面は平滑となり、電氣的接触を確保しやすくなるという効果を有する。また、膜-電極接合体を作成する際に、ガス拡散体の凸部が固体高分子電解質膜に突き刺さり短絡を生じるのを防ぐという効果も有する。

【0034】

本発明における膜-電極接合体は、両ガス拡散体のうち少なくとも片側に上記ガス拡散体を用いる。触媒は、固体高分子電解質と触媒担持カーボンを含む層からなる。触媒には白金を用いることが好ましい。

【0035】

また、本発明における膜-電極接合体では、好適な細孔径を持つ多孔質炭素板を電極材料として用いるため、カソードの発電反応により生成した水を効率よく系外に排出し、かつ、カソード触媒へは反応に必要な酸素を十分に供給するため、非常に高い電池特性を示

10

20

30

40

50

す。

【0036】

本発明における固体高分子型燃料電池は、膜 - 電極接合体の両側にガasketを介してセパレータで挟んだものを複数枚重ね合わせたものである。上述したように、非常に高い電池特性を示す上記膜 - 電極接合体を用いるため、本発明で提案する燃料電池は非常に高い性能を示す。

【0037】

次に、本発明の炭素繊維シートと多孔質炭素板の製造方法について説明する。

図1は、多孔質炭素板の製造方法の一例の工程図を示しており、以下、工程ごとに説明する。

本発明の多孔質炭素板の製造方法は、図1に示すように、(1)抄紙工程1、(2)樹脂含浸、乾燥工程2、(3)炭化工程3を含む。

【0038】

抄紙工程1とは、炭素短繊維を抄紙してバインダーにより炭素短繊維を結着して炭素繊維がランダムな方向に分散した炭素繊維紙を得る工程である。ここで炭素繊維紙とは、炭素短繊維が実質的に二次元平面内において無作為な方向に分散し、バインダー等により結着されているものを意味する。炭素繊維紙を作製するための抄紙の方法としては、好適な長さに切断した炭素短繊維を液体中に均一に分散させた後に抄造する湿式法や、空气中に好適な長さに切断した炭素短繊維を分散させて降り積もらせる乾式法が適用できる。炭素繊維は導電性が高く、電気設備の短絡の原因になりやすいため、空气中に炭素短繊維が舞いにくい湿式法が好ましい。バインダーにより炭素短繊維を結着させる手法としては、抄造した炭素短繊維に熱可塑性樹脂であるポリビニルアルコール等のバインダーを付着させる手法や、湿式抄紙の際に炭素短繊維とバインダーを一緒に抄造する手法がある。炭素短繊維のみを抄造して、バインダーを後で付着させる方が、炭素短繊維の分散性向上、炭素繊維紙の目付を管理するのに好ましい。しかしながら、バインダーを付着させるにはバインダー樹脂溶液を抄造した炭素短繊維の上から付着させる手法が採られるが、炭素繊維紙の表面にバインダーが多くなり、厚み方向にバインダーの付着量の分布ができる。

【0039】

樹脂含浸、乾燥工程2とは、炭素繊維紙に熱硬化性樹脂溶液または熱硬化性樹脂溶液と炭素質粉末を混合したものを含浸、乾燥して炭素繊維シートを得る工程である。熱硬化性樹脂溶液を含浸する手法としては、炭素繊維紙を熱硬化性樹脂溶液に浸漬した後に絞り装置を用いて、余分に付着した熱硬化性樹脂を絞り出す手法が炭素繊維紙に均一に熱硬化性樹脂を含浸できるため好ましい。また、絞りロールの間隔を変えることで含浸する樹脂量を変えることができる。熱硬化性樹脂溶液を含浸した炭素繊維紙は溶媒を蒸発させるために熱硬化性樹脂溶液含浸後に乾燥を連続的に行う。この乾燥時に、重力により熱硬化性樹脂溶液が炭素繊維シート内の下方向に動くため、乾燥時の炭素繊維シートの下面に熱硬化性樹脂が多くなり、厚み方向に熱硬化性樹脂の付着量の分布ができる。

【0040】

熱硬化性樹脂含浸、乾燥工程で乾燥を抄紙表面4を上にして行くと、抄紙表面4にはバインダーである熱可塑性樹脂が多く、抄紙裏面5には熱硬化性樹脂が多く付着することになる。この際の抄紙表面4とは抄紙時に上に来ている面であり、裏面5とはその逆の面である。この炭素繊維シートを加熱加圧して成形し、加熱して熱硬化性樹脂を炭素化すると熱可塑性樹脂はほぼ分解してしまう。このため、熱可塑性樹脂が多く付着している面では加熱による収縮の力が小さい。一方、熱硬化性樹脂が多く付着している面では炭化時の収縮の力が大きくなる。そのため、抄紙時の表裏で収縮の力が異なり、表面が凸面となり多孔質炭素板にそりが生じる。パッチ式で炭素化を行うような場合では、炭化収縮時に荷重を付加してそりがある程度は抑制することができるものの、無くすことはできず問題となっていた。また、連続式で炭素化する場合は荷重をかけることが難しく、そりが問題となる。

【0041】

熱硬化性樹脂含浸、乾燥工程 2 で図 1 に示すように乾燥を抄紙表面 4 を下にして行うことで、炭素繊維紙の熱可塑性樹脂が多く付いた抄紙表面 4 に熱硬化性樹脂を多く付けることができる。これを加熱して炭素化するとほぼ分解してしまう熱可塑性樹脂が多く付いている抄紙表面 4 に熱硬化性樹脂が多く付いていることから、表裏の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比率の差が少なくなり、多孔質炭素板のそりが減少する。

【0042】

熱硬化性樹脂溶液の濃度は熱硬化性樹脂が 1 ~ 80 重量%であることが好ましく、10 ~ 60 重量%がさらに好ましい。樹脂溶液の濃度が低くなりすぎると、乾燥時の樹脂の移動が多く、片側に樹脂がよりすぎてしまうため好ましくない。濃度が高くなりすぎると、溶液の粘度が高くなり、含浸しにくくなるため好ましくない。

10

【0043】

乾燥は 80 ~ 120 、10 分以下で行うことが好ましい。温度が低すぎると溶媒を十分に蒸発させることができず、高すぎると熱硬化性樹脂が硬化を始めてしまい好ましくない。乾燥時間が長すぎると連続的に乾燥させる場合には大規模な乾燥炉が必要であったり、生産性が悪くなったりするため好ましくない。

【0044】

熱硬化性樹脂含浸時に熱硬化性樹脂と炭素質粉末を共に含浸することが、多孔質炭素板の導電性向上、機械的強度向上のため好ましい。炭素質粉末としては黒鉛粉、カーボンブラック (CB)、炭素質ミルド繊維、膨張黒鉛、カーボンナノチューブ等を用いることができるが、導電性向上や好適な気体透過性を得るために、黒鉛粉、CB を用いることが好ましい。

20

【0045】

図 1 におけるプレス工程 6 とは、炭素繊維シート 1 枚もしくは複数枚を積層して加熱して圧力を加えて成型する工程であり、含浸、乾燥工程と同様に成型時に熱硬化性樹脂が移動して下面に熱硬化性樹脂が多くなる。このため、含浸、乾燥工程と同様に成型時に抄紙表面を下にして成型することでバインダーの多く付いた抄紙表面に熱硬化性樹脂を多く付着させることができ炭化後の多孔質炭素板のそりをさらに低減することができるため好ましい。

【0046】

積層する炭素繊維紙の枚数は、2 枚以上が好ましく、2 枚であることが特に好ましい。1 枚で成型する場合には 1 枚の炭素繊維紙の坪量が大きくなる。湿式抄紙の場合、坪量を増やすと抄紙時の濾水が低下し、炭素繊維の分散性が悪く、収束した炭素繊維が炭素繊維紙内に増加してしまう。積層の枚数が多くなると、炭素繊維紙の生産性が低下したり、成型時のプレスミスが発生しやすく好ましくない。

30

【0047】

加熱加圧時の温度は、100 ~ 250 、好ましくは 120 ~ 230 、さらに好ましくは 140 ~ 200 とする。温度が低すぎると熱硬化性樹脂が硬化しない、もしくは硬化までに時間がかかり生産性が悪くなるため好ましくない。また、高すぎると硬化までの時間が短すぎて十分に成型できず、厚さばらつきが生じるため好ましくない。加圧力は、0.01 ~ 20 MPa、好ましくは 0.05 ~ 5 MPa、さらに好ましくは 0.1 ~ 2.0 MPa とする。加圧力が低すぎると十分に成形できず、高すぎると熱硬化性樹脂が流れ出すため好ましくない。

40

【0048】

炭化工程 3 とは、成形した炭素繊維シートを昇温し、加熱して樹脂を炭素化する工程であり、成形した炭素繊維シートを不活性ガス雰囲気下で炭素化することが必要である。本発明の炭素化の工程では不活性雰囲気下で炭素化できる炉であれば特に制限無く用いられ、例えばバッチ式の炭化炉や連続炭化炉を使用できる。不活性雰囲気は炉内に窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを流通させることによって得ることができる。

【0049】

焼成温度は、少なくとも 1,200 とすることが必要であるが、1,500 ~ 3,0

50



00 の最高焼成温度で焼成するのが好ましい。最高焼成温度が1,500 以上であると、熱硬化性樹脂の黒鉛化が進み、得られる基材中における不純物が減少して導電性等の電気的特性がさらに向上するようになる。一方、最高焼成温度が3,000 を超えると、運転コストが上昇するばかりでなく、加熱炉の消耗が激しくなってその維持コストが上昇し、生産コストが上昇するようになる。より好ましい最高焼成温度の範囲は1,600 ~ 2,500 であり、さらに好ましい範囲は1,700 ~ 2,000 である。

#### 【実施例】

#### 【0050】

##### 実施例 1

東レ株式会社製ポリアクリロニトリル系炭素繊維“トレカ”T300（平均繊維径：7  $\mu\text{m}$ ）を長さ12mmに切断し、それを水中に分散させ、金網上に抄造し、さらにそれにポリビニルアルコールの水溶液を付着させて乾燥し、炭素短繊維100重量部に対してバインダーであるポリビニルアルコールが約30重量部付着した炭素繊維紙を得た。

#### 【0051】

次に、レゾール型フェノール樹脂と同重量部のノボラック型フェノール樹脂を含む混合樹脂の6重量%メタノール溶液に樹脂100重量部に対して鱗片状黒鉛（平均粒径5  $\mu\text{m}$ ）20重量部を均一に分散させた液に、上記炭素繊維紙を浸漬し、引き上げて炭素繊維100重量部に対して混合樹脂を100重量部、鱗片状黒鉛23重量部付着させ、さらに抄紙時の裏面が上になるようにしたまま90 で3分間加熱して溶媒のメタノールを乾燥させ、炭素繊維シートを得た。

#### 【0052】

次に炭素繊維シートを2枚積層し、抄紙時の裏面が下になるように145 の温度下に0.69MPaの圧力を25分間加えてレゾール型フェノール樹脂を硬化させた。

#### 【0053】

次に、最高温度2000 の連続炉に処理時間4分で加熱して樹脂を炭化させ、多孔質炭素板を得た。

#### 【0054】

##### <ピーク面積強度比の測定>

熱硬化性樹脂溶液を含浸、乾燥させた炭素繊維シートを切り出し、一方の面、他方の面についてそれぞれATR結晶に圧着し、FTIR-ATRスペクトルを測定した。装置はBIO-RAD DIGILAB社製FTIR：FTS-55Aを用いた。分解能は4  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数64回、ATR結晶はGeを用い、入射角45°で測定を行った。

#### 【0055】

図2には、バインダーとして付着させる熱可塑性樹脂であるポリビニルアルコールのATRスペクトルを示した。このポリビニルアルコールはケン化度が低くC=O伸縮振動に起因するピークが1738  $\text{cm}^{-1}$ に特徴的に現れる。

#### 【0056】

図3には、熱硬化性樹脂であるレゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂の混合樹脂のATRスペクトルを示した。これには、フェノール樹脂のC=C環振動に起因するピークが1510  $\text{cm}^{-1}$ に現れる。

#### 【0057】

図4には、実施例1の炭素繊維シートの方の面のATRスペクトルとこのATRスペクトルをピーク分割したものを示した。ピーク面積強度比はATRスペクトルの熱可塑性樹脂であるポリビニルアルコールに由来する1738  $\text{cm}^{-1}$ のピーク面積Aと、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂に由来する1510  $\text{cm}^{-1}$ のピーク面積Bとの比Cを以下の式より求めた。

$$C = B / A$$

次に、他方の面のATRスペクトルからポリビニルアルコールに由来する1738  $\text{cm}^{-1}$ のピーク面積Dと、フェノール樹脂に由来する1510  $\text{cm}^{-1}$ のピーク面積Eとの比Fを以下の式より求めた。

$$F = E / D$$

【 0 0 5 8 】

&lt; そりの測定 &gt;

炭素化した多孔質炭素板から無作為で 20 cm 角を 100 枚切り出し、1 枚毎に平板上に無荷重下で置いたときに平板から最も浮き上がっている点の平板上からの高さ H (mm) を測定し、厚さ方向に 0.15 MPa の一様な面圧をかけたときの多孔質炭素板の厚さ T (mm) より、次の式を満たすものが 100 枚の内 95 枚以上である場合をそりが無いとする。なお、多孔質炭素板を平板上に乗せたときに一方の面を上にした場合と他方の面を上にした場合で高さ H が異なる場合は H の値が大きい方を用いる。

$$H - T < 4 \text{ (mm)}$$

【 0 0 5 9 】

実施例 2

熱硬化性樹脂溶液の含浸、乾燥工程において、炭素繊維 100 重量部に対して熱硬化性樹脂のみを 150 重量部付着させ、また、プレス工程で積層枚数を 1 枚とした以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維シート、多孔質炭素板を得た。

【 0 0 6 0 】

実施例 3

プレス工程で積層枚数を 2 枚とし、最高温度 2000 の窒素ガス雰囲気中に保たれたバッチ式の炉で、成形した炭素繊維シートを 400 枚積層し、複数枚の炭素板で成形した炭素繊維シートを挟み込んだ状態で約 1.4 / 分の昇温速度で加熱して樹脂を炭化させた

【 0 0 6 1 】

比較例 1

炭素繊維紙をフェノール樹脂溶液に含浸、乾燥する際に抄紙表面を上にする以外は実施例 2 と同様にして炭素繊維シート、多孔質炭素板を得た。

【 0 0 6 2 】

比較例 2

フェノール樹脂溶液のフェノール樹脂濃度を 50 重量%とした以外は比較例 1 と同様にして炭素繊維シート、多孔質炭素板を得た。

【 0 0 6 3 】

比較例 3

炭素繊維紙をフェノール樹脂溶液に含浸、乾燥する際に抄紙表面を上にする以外は実施例 3 と同様にして炭素繊維シート、多孔質炭素板を得た。以上、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 の結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
フェノール樹脂溶液の濃度 (%)	6	6	6	6	50	6
樹脂含浸、乾燥工程での抄紙表面の向き	下	下	下	上	上	上
炭化工程	連続式	連続式	バッチ式	連続式	連続式	バッチ式
F/C	0.8	0.8	0.8	0.6	0.7	0.6
ソリ	なし	なし	なし	あり	あり	あり

【 0 0 6 5 】

表 1 から明らかなように、本発明の目的とするそりの無い多孔質炭素板を得るには、

10

20

30

40

50

熱硬化性樹脂含浸、乾燥工程後の炭素繊維シートにおける一方の面の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のピーク強度比  $C$  と他方の面のピーク強度比  $F$  の比  $F / C$  が以下の式を満たすことが必要であることが分かった。

$0.7 < F / C$  (ただし  $C > F$  とする)

これに対し、比較例 1、2、3 では上の式を満たしておらず、炭化工程が連続式、バッチ式に関わらずそりが発生している。

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明における炭素繊維シートを加熱して熱硬化性樹脂を炭素化してなる多孔質炭素板は、とくに燃料電池のガス拡散体として好適であるが、これに限らず、各種電池の電極基材や脱水機用電極などにも応用することができ、さらに、その応用範囲はこれらに限られるものではない。

10

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明の一実施態様に係る多孔質炭素板の製造工程図である。

【図2】熱可塑性樹脂であるポリビニルアルコールのATRスペクトルを示す図である。

【図3】熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂のATRスペクトルを示す図である。

【図4】本発明の一実施態様に係る炭素繊維シートのATRスペクトルを示す図である。

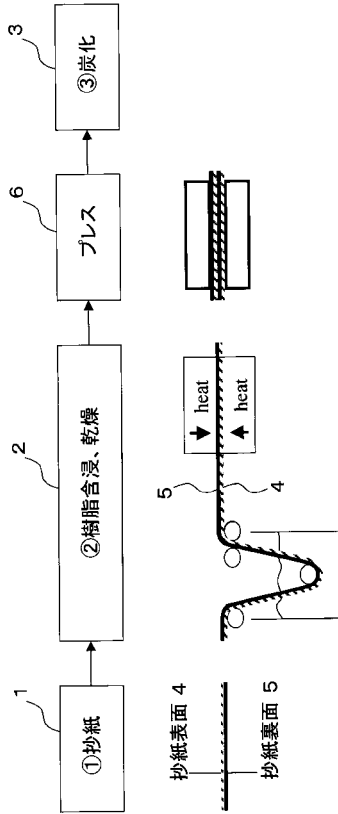
【符号の説明】

【0068】

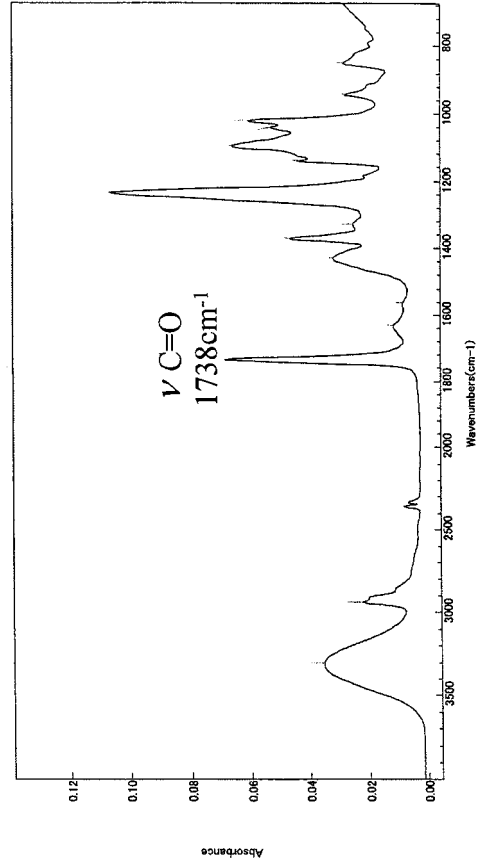
20

- 1 抄紙工程
- 2 樹脂含浸、乾燥工程
- 3 炭化工程
- 4 抄紙表面
- 5 抄紙裏面
- 6 プレス工程

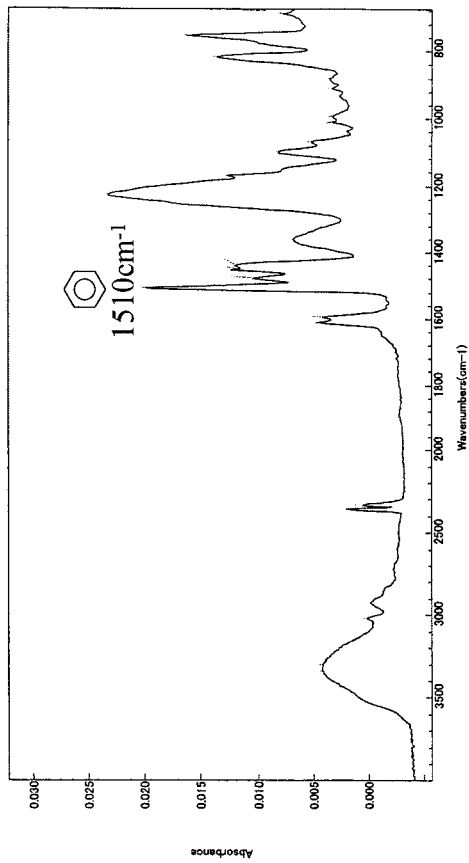
【図 1】



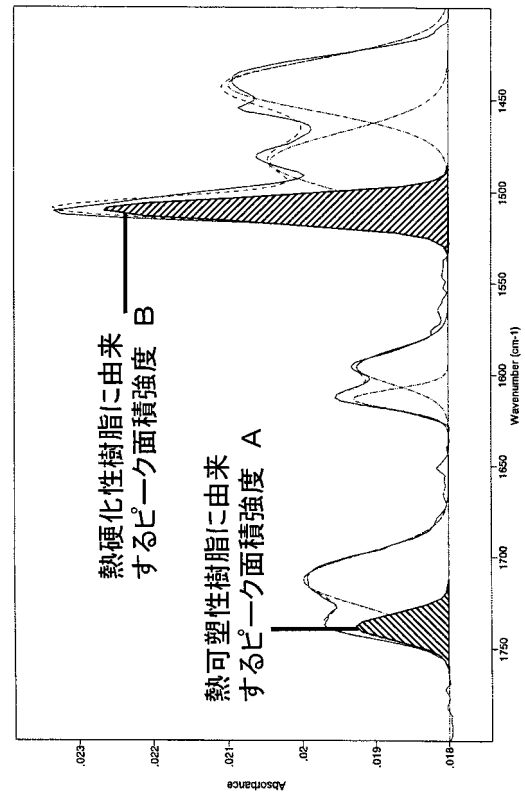
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/10

審査官 鏡 宣宏

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 5 6 1 0 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 3 - 1 1 5 3 0 2 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 5 7 0 5 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 0 1 7 0 7 0 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 7 0 3 3 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 8 3 9 9 4 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 1 6 0 8 6 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 2 9 C 7 0 / 0 0 - 7 0 / 6 8  
D 2 1 H 1 3 / 5 0 , 2 5 / 0 6  
H 0 1 M 4 / 8 6 , 8 / 0 2 , 8 / 1 0