

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-40886

(P2006-40886A)

(43) 公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int.CI.

HO1M 4/96
HO1M 8/10(2006.01)
(2006.01)

F 1

HO1M 4/96
HO1M 8/10

B

テーマコード(参考)

5HO18
5HO26

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-181151 (P2005-181151)
 (22) 出願日 平成17年6月21日 (2005.6.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-182408 (P2004-182408)
 (32) 優先日 平成16年6月21日 (2004.6.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (72) 発明者 中村 誠
 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
 大橋 英彦
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
 浜田 光夫
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
 (72) 発明者 三原 和茂
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔質電極基材およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 従来の問題点を克服し、安価でかつ反応に使用される水やガスの供給および排出がスムーズに行なわれ、セル性能を発揮できる固体高分子型燃料電池用電極基材を提供する。

【解決手段】 実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散した纖維直径が3~9 μmの炭素短纖維同士が不定形の樹脂炭化物で結着され、さらに前記炭素短纖維同士が最小纖維径3 μm以下で網状の樹脂炭化物により架橋された多孔質電極基材である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散した纖維直径が3～9μmの炭素短纖維同士が不定形の樹脂炭化物で結着され、さらに前記炭素短纖維同士が最小纖維径3μm以下で網状の樹脂炭化物により架橋された多孔質電極基材。

【請求項 2】

実質的に二次元平面においてランダムな方向に分散せしめられた纖維直径が3～9μmの炭素短纖維、および、纖維素纖維以外の濾水度が400～900mlのフィブリル状物からなる炭素纖維紙に樹脂を含浸したのち樹脂を炭素化する多孔質電極基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、多孔質電極基材およびその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

多孔質電極基材は、固体高分子型燃料電池中で、セパレーターと触媒層の間に位置する部材である。同材は、セパレーターと触媒層間の電気伝達体としての機能だけでなく、セパレーターから供給される水素や酸素などのガスを触媒層に分配する機能と触媒層で発生した水を吸収して外部に排出する機能を併せ持つことを求められている。現在のところ一般的に炭素質が有効とされている。

従来は、機械強度を強くするために、炭素短纖維と樹脂炭化物とを密に結着させるなどの方法がとられていたが、ガス透過度が小さくなり、燃料電池に組んだ時の性能が落ちてしまうことが多かった。一方、ガス透過度を大きく維持しようとすると機械強度が弱くなり、取り扱い方法に制限があるものとなった。

【0003】

特許文献1には、有機纖維を用い、有機纖維が電極基材の炭素化により消失することを使って細孔を形成した多孔質電極基材が記載されている。しかし、このようにして形成される細孔は、気孔率は高いものの平均径が小さく、固体高分子型燃料電池に用いるには、ガス透過度が低すぎる。また、厚みが厚く、大型でコストが高くなってしまうという問題があった。

特許文献2には、安価な多孔質電極基材の製造方法が記載されている。この方法で得られる多孔質電極基材は、ウェブが厚み方向にも配向しているため、厚み方向の導電性やガス透過度は、満足できる値であるが、機械強度が弱く、厚み方向に配向した纖維が電解質膜を突き破ってしまう、一度プレスすると脆くなってしまうなど取り扱いの面で課題があった。

特許文献3には、多孔質炭素基材のひび割れを防止し、機械強度を上げるため、細孔直径10μm以下の細孔容積が0.05～0.16cc/gである多孔質電極基材が記載されている。しかし、このように10μm以下の細孔が少ないものでは、保水性が小さいため水分管理が難しく、燃料電池の発電が十分に行えないと考えられる。

【0004】

【特許文献1】特開平9-278558号公報

【特許文献2】WO2001/04980号公報(特表2003-504822公報)

【特許文献3】WO2004/085728号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、上記のような問題点を克服し、安価でかつ反応に使用される水やガスの供給および排出がスムーズに行なわれ、セル性能を発揮できる固体高分子型燃料電池用電極基材及びこの電極基材の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本発明の第一の要旨は、実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散した纖維直径が3～9μmの炭素短纖維同士が不定形の樹脂炭化物で結着され、さらに前記炭素短纖維同士が最小纖維径3μm以下で網状の樹脂炭化物により架橋された多孔質電極基材にある。

【 0 0 0 7 】

また、本発明の第二の要旨は、実質的に二次元平面においてランダムな方向に分散せしめられた纖維直径が3～9μmの炭素短纖維、および、纖維素纖維以外の濾水度が400～900m¹のフィブリル状物、からなる炭素纖維紙に樹脂を含浸したのち樹脂を炭素化する多孔質電極基材の製造方法にある。

10

【 発明の効果 】**【 0 0 0 8 】**

本発明によれば、上記のような問題点を克服し、安価でかつ反応に使用される水やガスの供給および排出がスムーズに行なわれ、セル性能を発揮できる固体高分子型燃料電池用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生産することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】**【 0 0 0 9 】****< 炭素短纖維 >**

炭素纖維、ピッチ系炭素纖維、レーヨン系炭素纖維などいずれであって良いが、ポリアクリロニトリル系炭素纖維が好ましく、特に用いる炭素纖維がポリアクリロニトリル(PAN)系炭素纖維のみからなることが多孔質炭素電極基材の機械的強度が比較的高くすることができるので好ましい。

20

炭素短纖維の直径は、3～9μmであることが、炭素短纖維の生産コスト、分散性、最終多孔質炭素電極基材の平滑性の面から必要である、4μm以上、8μm以下であることが好ましい。

炭素短纖維の纖維長は、後述のバインダーとの結着性や分散性の点からは、2～12mmが好ましい。

【 0 0 1 0 】**< 分散 >**

30

本発明において、「実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散」とは、炭素短纖維がおおむね一つの面を形成するように横たわっているという意味である。これにより炭素短纖維による短絡や炭素短纖維の折損を防止することができる。

【 0 0 1 1 】**< 樹脂炭化物 >**

本発明において、樹脂炭化物は、樹脂を炭化してできた、炭素短纖維同士を結着する物質である。樹脂としては、フェノール樹脂など炭素纖維との結着力が強く、炭化時の残存重量が大きいものが好ましいが、特に限定はされない。

この樹脂炭化物は、樹脂の種類や炭素纖維紙への含浸量により、最終的に多孔質炭素電極基材に炭化物として残る割合が異なる。

40

多孔質電極基材を100質量%とした時に、その中の樹脂炭化物が25～40質量%であることが好ましく、更に好ましい下限及び上限は、それぞれ28質量%および34質量%である。

炭素短纖維同士を完全に結着し多孔質電極基材の機械的強度を十二分なものに保つためには、樹脂炭化物が25質量%以上必要である。完全に結着されなかつた炭素短纖維は、多孔質電極基材から脱落し、電解質膜に刺さり短絡の原因となることがある。一方、多孔質電極基材中の炭素短纖維の比率を高く保ち、樹脂の硬化時の加圧により細孔が樹脂により埋められることがないよう、40質量%以下とすることが有利である。

【 0 0 1 2 】**< 不定形の樹脂炭化物 >**

50

本発明では、まず、従来の多孔質電極基材と同様に、炭素短纖維同士が不定形の樹脂炭化物で結着されていることが必要である。

【0013】

<網状の樹脂炭化物>

本発明では、不定形の樹脂炭化物とともに、機械強度と反応ガス・水分管理を両立させるという観点から、炭素短纖維と炭素短纖維とを架橋する最小纖維径 $3 \mu\text{m}$ 以下で網状の樹脂炭化物の存在が必要である。

この網状の樹脂炭化物は、炭素短纖維とは外観が異なり、さらに、網状の樹脂炭化物を構成する炭素の配向は、炭素短纖維中の炭素の配列が非常によく配向しているのに対して、上述の不定形の樹脂炭化物と同様である。

炭素短纖維と炭素短纖維が最小纖維径 $3 \mu\text{m}$ 以下で網状の樹脂炭化物で架橋されている様子を図1に示した。図1のように炭素短纖維間に網状の樹脂炭化物を架橋させることにより、直径 $2 \mu\text{m}$ 程度の小さな孔と直径 $50 \mu\text{m}$ 程度の大きな孔両方を混在させることができる。細い網状の樹脂炭化物は、炭素纖維に比して補強効果はあまり大きくないが、細孔を細分化するため、ガス透過度を小さくする傾向にある。しかし、高加湿条件下で小さな孔が発生水を吸収しても比較的大きな孔が存在しているため、ガスが流れなくなり性能が急に悪くなる（いわゆるフラッディング）ことはない。ガス透過度の高い従来の多孔質電極基材は、その上に形成される触媒層や高分子膜が乾きやすい問題があったが、網状の樹脂炭化物の架橋を有する本発明の多孔質電極基材では、網状の樹脂炭化物が多数の小さい孔を形成しているので、保水性が良く、反応ガスの供給および排出のバランスも安定なので、燃料電池に組んだときの性能を向上させることができる。

【0014】

<細孔半径の分布>

本発明の多孔質電極基材は、水銀圧入法によって細孔の半径の分布を測定したとき、細孔の半径が $10 \mu\text{m}$ 以下にも、 $50 \mu\text{m}$ 以上にも分布のピークを有することが好ましい。これにより本発明の多孔質電極基材は、反応ガスを反応部（触媒層）に効率よく送り届ける機能だけでなく、反応ガスに含まれている水や発電により発生する水を効率よく排出する機能も有することとなる。反応ガスを効率よく反応部（触媒層）に送り届けるためには $50 \mu\text{m}$ 以上の半径を有する細孔の存在が有効であり、効率よく水を排出するためには、大量に水分が発生した時に水分を一時的に取り込むための孔として $10 \mu\text{m}$ 以下の半径を有する細孔の存在が有効である。

本発明の多孔質電極基材は、炭素短纖維と炭素短纖維とが不定形の樹脂炭化物で結着されてできる大きい細孔と、炭素短纖維と炭素短纖維とが網状の樹脂炭化物で架橋されて形成される小さい孔と、を有するため、上述の細孔半径の分布を有することが可能となる。

【0015】

<ガス透過度>

本発明におけるガス透過度とは、JIS規格P-8117に準拠した方法によって求められる値で、多孔質電極基材のガスの抜けやすさを表す。多孔質電極基材を 3mm の孔のあいたセルに挟み、孔から 1.29kPa の圧力で 200mL のガスを流し、ガスが透過するのにかかった時間を測定することで算出できる。

本発明の多孔質電極基材の好ましいガス透過度は、 2000m/sec/MPa 以下で、さらに好ましくは、 1900m/sec/MPa 以下である。本発明の多孔質電極基材では、網状の樹脂炭化物の存在により比較的ガスの透気度が小さくなっている。本発明の多孔質電極基材のガス透過度を大きくするためには、かなり目付を小さくするか嵩密度を下げる必要がある。本発明では、多孔質電極基材のガス透過度が 2000m/sec/MPa 以下とすることにより、目付が小さくても割づらく、また、嵩密度が小さくても炭素短纖維が厚み方向に立ってないものとすることができます。

【0016】

<巻形態>

本発明の多孔質電極基材は、3インチ以下の直径を有する紙管に巻けることが、製造に

10

20

30

40

50

用いる設備、梱包品のコンパクト化が図れるという点から好ましい。紙管サイズが小さい場合は、持ち運びが容易であるという点でも好ましい。

【0017】

< 製造方法 >

本発明の多孔質電極機材の製造方法は、実質的に二次元平面においてランダムな方向に分散せしめられた纖維直径が3～9μmの炭素短纖維および纖維素纖維以外の濾水度が400～900mlのフィブリル状物からなる炭素纖維紙に樹脂を含浸したのち樹脂を炭素化する多孔質電極基材の製造方法である。

製造コストの低下ができるという点から全工程にわたり多孔質電極基材の製造が連続的に行なわれることが好ましい。

【0018】

< フィブリル状物 >

本発明では、上述の樹脂炭化物による、

- 1) 炭素短纖維同士が不定形の樹脂炭化物で結着
- 2) 最小纖維径3μm以下で網状の樹脂炭化物により架橋された構造をとるためにフィブリル状物を使用する。

フィブリル状物は、樹脂の炭素化により消失するが、フィブリル状物の周りに付着した樹脂が樹脂炭化物として残り、樹脂炭化物の網状構造形成に寄与する。

フィブリル状物としては、濾水度が400～900ml、纖維素纖維以外のフィブリル状物であることが必要である。濾水度を400ml以上とすることにより、多孔質電極基材の表面状態を良好なものとすることができます。また、炭素纖維紙を抄紙によって製造する場合には、抄紙時の水抜けが良好なものとなる。一方、900ml以下とすることにより、フィブリル状物を形成する纖維の直径を適切なものとることができ、多孔質電極基材の表面が粗になることがなく、燃料電池としたときに他の部材との接触を良好に保つことができる。

フィブリル状物は、炭素短纖維と一緒に分散し、炭素短纖維の再収束を防止する役割も果たす。また、樹脂によっては、樹脂の硬化に縮合水を生成するものもあるが、フィブリル状物には、その水を吸収、排出する役割も期待できる。そのため、水との親和性にも優れているものが好ましい。具体的なフィブリル状物としては、フィブリル化されたポリエチレン纖維、アクリル纖維、アラミド纖維などの合成パルプが用いられる。炭素纖維との親和性、取り扱い性、コストの点からフィブリル化されたポリエチレン纖維が好ましい。纖維素纖維のフィブリル状物は、樹脂の炭素化時に多孔質電極基材に炭素として残るため、網状の樹脂炭化物の形成が難しい。

炭素纖維紙の製造を抄紙によって行う場合は、フィブリル状物が抄紙時の分散媒に不溶かつ膨潤しないことが必須である。分散媒に溶解するフィブリル状物を用いた場合は、樹脂が付着する段階で形状が既に変化しているため網状の樹脂炭化物を形成することができない。

架橋構造を効率的に形成するという点からフィブリル状物を構成する纖維の表面自由エネルギーが使用する炭素短纖維の表面自由エネルギーより大きいものが好ましい。フィブリル状物を構成する纖維の表面自由エネルギーが炭素短纖維より大きいことで、含浸樹脂が纖維に優先的に付着し、炭素化後、網状の架橋構造が形成されやすくなる。

炭素纖維紙中のフィブリル状物の重量比率は、10～70質量%であることが好ましい。フィブリル状物が10質量%以上とすることで、網状の樹脂炭化物を十分に発達させることができ、多孔質電極基材に十分な機械強度とガス透過度を付与できる。また、フィブリル状物は、樹脂を押圧下で硬化するときに生じるうねりやシワ等の外力に打ち勝つための補強材としてもはたらくすため、10質量%以上であることが好ましい。一方、フィブリル状物が70質量%以下としておけば、炭素短纖維に付着する樹脂の不足により多孔質電極基材が崩れやすくなったり、厚み制御が難しくなるのを防ぐことができる。

【0019】

< 有機高分子化合物 >

10

20

30

40

50

本発明の多孔質電極機材の製造方法では、炭素纖維紙の構成材料として有機高分子化合物を加えることができる。有機高分子化合物は、炭素纖維紙中で各成分をつなぎとめるバインダーとしてはたらく。有機高分子化合物としては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル、などを用いることができる。その中でも、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリ酢酸ビニル等が好ましく用いられる。特にポリビニルアルコールは抄紙工程での結着力に優れるため、炭素短纖維の脱落が少なくバインダーとして好ましい。本発明では、有機高分子化合物を纖維状として用いることも可能である。

【0020】

<炭素纖維紙の抄紙>

炭素纖維紙は抄紙によって好適に得られる。抄紙方法としては、液体の媒体中に炭素短纖維を分散させて抄造する湿式法や、空気中に炭素短纖維を分散させて降り積もらせる乾式法が適用できる。中でも湿式法が好ましい。また、前述したように炭素短纖維同士の開織、再収束を防止する役割を果たすフィブリル状物合成纖維を適当量混ぜることが必要であり、炭素短纖維同士を結着させるバインダーとして適当量の有機高分子物質を混ぜることが好ましい。

フィブリル状物および必要に応じて有機高分子化合物を炭素短纖維に混入する方法としては、炭素短纖維とともに水中で攪拌分散させる方法と、直接混ぜ込む方法があるが、均一に分散させるためには水中で拡散分散させる方法が好ましい。このように有機高分子化合物を混ぜることにより、炭素纖維紙の強度を保持し、その製造途中で炭素纖維紙から炭素短纖維が剥離したり、炭素短纖維の配向が変化したりするのを防止することができる。

また、抄紙は連続で行なう方法やバッチ式で行なう方法があるが、本発明において行なう抄紙は、特に目付のコントロールが容易であるという点と生産性および機械的強度の観点から連続抄紙が好ましい。

【0021】

<樹脂>

本発明で樹脂として用いる樹脂組成物は、常温において粘着性、あるいは流動性を示す物でかつ炭素化後も導電性物質として残存する物質が好ましく、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、ピッチ等を単体もしくは混合物として用いることができる。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。

又、レゾールタイプの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。

フェノール類としては、例えば、フェノール、レゾルシン、クレゾール、キシロール等が用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール等が用いられる。また、これらを混合物として用いることができる。これらはフェノール樹脂として市販品を利用することも可能である。

【0022】

<樹脂量>

炭素纖維紙に付着する樹脂の樹脂量は、炭素短纖維100質量部に対し、70~120質量部の樹脂を付着させる。前述した、水やガスの供給および排出がスムーズに行なわれ、曲げ強度に優れた電極基材を製造するには、樹脂炭化物の比率が20~30質量%になるように樹脂を付着しておくため、70~120質量部の樹脂を付着させる。

【0023】

<樹脂の含浸方法>

炭素纖維紙に樹脂を含浸する方法としては、炭素纖維紙に樹脂を含浸させることができればよく、特段の制限はないが、コーティングを用いて炭素纖維紙表面に樹脂を均一にコート

する方法、絞り装置を用いる dip-nip 方法、もしくは炭素纖維紙と樹脂フィルムを重ねて、樹脂を炭素纖維紙に転写する方法が、連続的に行なうことができ、生産性および長尺ものも製造できるという点で好ましい。

【0024】

<樹脂の硬化、炭素化>

樹脂を含浸された炭素纖維紙は、そのまま炭素化することも可能である。しかし、炭素化する前に樹脂を硬化することが樹脂の炭素化時の気化を抑制し、多孔質電極基材の強度向上のために好ましい。硬化は、樹脂を含浸された炭素纖維紙を均等に加熱できる技術であれば、いかなる技術も適用できる。その例としては、樹脂を含浸された炭素纖維紙の上下両面から剛板を重ね、加熱する方法や上下両面から熱風を吹き付ける方法、また連続ベルト装置や連続熱風炉を用いる方法が挙げられる。

硬化された樹脂は、続いて炭素化される。多孔質電極基材の導電性を高めるために、不活性ガス中で炭素化する。炭素化は、炭素纖維紙の全長にわたって連続で行なうことが好ましい。電極基材が長尺であれば、電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後工程の Membrane Electrode Assembly (MEA) 製造も連続で行なうことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。

炭素化は、不活性処理雰囲気下にて 1000 ~ 3000 の温度範囲で、炭素纖維紙の全長にわたって連続して焼成処理することが好ましい。本発明の炭素化においては、不活性雰囲気下にて 1000 ~ 3000 の温度範囲で焼成する炭素化処理の前に行われる、300 ~ 800 の程度の不活性雰囲気での焼成による前処理を行っても良い。

炭素纖維紙に樹脂を付着した後、加熱により、炭素纖維紙表面を平滑にする工程を含んでいることが好ましい。炭素纖維表面を平滑する方法としては、特に限定されないが、上下両面から平滑な剛板にて熱プレスする方法や連続ベルトプレス装置を用いて行なう方法がある。中でも連続ベルトプレス装置を用いて行なう方法が、長尺の多孔質電極基材ができるという点で好ましい。多孔質電極基材が長尺であれば、多孔質電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後の MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY (MEA) 製造も連続で行なうことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。表面を平滑にする工程がない場合も良好な強度とガス透過度とをともに有する多孔質電極基材が得られるが、その多孔質電極基材に大きな起伏があるため、セルを組んだとき多孔質電極基材と周辺基材との接触が十分でなく好ましくない。

連続ベルト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と液圧ヘッドプレスにより面圧でプレスする方法があるが、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。効果的に表面を平滑にするためには、樹脂が最も軟化する温度でプレスし、その後加熱または冷却により樹脂を固定する方法が最もよい。炭素纖維紙に含浸される樹脂の比率が多い場合は、プレス圧が低くても平滑にすることが容易である。このとき必要以上にプレス圧を高くすることは、多孔質電極基材としたときその組織が緻密になりすぎる、激しく変形するなどの問題が生じるのであまり好ましくない。プレス圧が高く緻密になりすぎた場合は、焼成時に発生するガスがうまく排出されず多孔質電極基材の組織を壊してしまうこともある。剛板に挟んで、又、連続ベルト装置で炭素纖維紙に含浸した樹脂の硬化を行う時は、剛板やベルトに樹脂が付着しないようにあらかじめ剥離剤を塗っておくか、炭素纖維紙と剛板やベルトとの間に離型紙を挟んで行なうことが好ましい。

【実施例】

【0025】

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。

【0026】

1) 曲げ破断荷重

多孔質電極基材中の炭素纖維紙の抄紙時の長手方向が試験片の長辺になるように、80 × 10 mm のサイズに 10 枚切り取る。曲げ強度試験装置を用いて、支点間距離を 2 cm

10

20

30

40

50

にし、歪み速度 10 mm / min で荷重をかけていき、試験片が破断したときの荷重を測定した。10枚の試験片の平均値である。

【0027】

2) ガス透過度

JIS 規格 P - 8117 に準拠した方法によって求められる。多孔質電極基材の試験片を 3 mm の孔を有するセルに挟み、孔から 1.29 kPa の圧力で 200 mL のガスを流し、ガスが透過するのにかかった時間を測定するし、以下の式より算出した。

ガス透過度 (m / sec / MPa)

$$= \text{気体透過量 (m}^3\text{)} / \text{気体透過孔面積 (m}^2\text{)} / \text{透過時間 (sec)} / \text{透過圧 (MPa)}$$

10

【0028】

3) 電極基材の平均細孔半径・全細孔容積・半径 10 μm 以下の細孔の容積・半径 5 μm 以下の細孔の容積

水銀圧入法により、細孔容積と細孔半径の細孔分布を求め、その 50 % の細孔容積を示す時の半径を電極基材の平均細孔径とした。なお、用いた水銀ポロシメーターは、Quantachrome 社製 Pore Master - 60 である。

【0029】

4) 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 7321 (ミットヨ製) を使用し、測定した。このときの測定子の大きさは、直径 10 mm で測定圧力は 1.5 kPa で行った。

【0030】

5) 面抵抗

多孔質電極基材中の炭素繊維紙の抄紙時の長手方向が試験片の長辺になるように、100 × 20 mm のサイズに切り取る。電極基材の片面に 2 cm の間隔をあけて銅線をのせ、10 mA / cm² の電流密度で電流を流した時の抵抗を測定した。

【0031】

6) 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、試料を銅板にはさみ、銅板の上下から 1 MPa で加圧し、10 mA / cm² 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。

$$\text{貫通抵抗 (} \cdot \text{cm}^2\text{)} = \text{測定抵抗値 ()} \times \text{試料面積 (cm}^2\text{)}$$

【0032】

7) 樹脂炭化物の重量比

樹脂炭化物の重量比は、得られた多孔質電極基材の目付と使用した炭素短纖維の目付から次式より算出した。

樹脂炭化物重量比 (質量 %)

$$= [\text{多孔質電極基材目付 (g / m}^2\text{)} - \text{炭素短纖維目付 (g / m}^2\text{)}] \times 100 / \text{多孔質電極基材目付 (g / m}^2\text{)}$$

【0033】

(実施例 1)

平均纖維径が 7 μm、平均纖維長が 3 mm のポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素纖維と平均纖維径が 4 μm、平均纖維長が 3 mm の PAN 系炭素纖維を 50 : 50 (質量比) で混合した炭素短纖維を用意した。

有機高分子化合物として、ポリビニルアルコール (PVA) の短纖維 (クラレ株式会社製 VBP105-1 カット長 3 mm) を用意した。

さらにフィブリル状物として、ポリエチレンパルプ (三井化学株式会社製 SWP 濾水度 450 ml、JIS P8121 のパルプ濾水度試験法 (1) カナダ標準型で測定) を用意した。

炭素短纖維を湿式短網連続抄紙装置のスラリータンクで水中に均一に分散解纖し、十分

40

50

に分散したところに PVA 短纖維およびポリエチレンパルプを炭素短纖維 100 質量部に対し、それぞれ 13 質量部、38 質量部となるように均一に分散し、送り出した。

送り出されたウェブを短網板に通し、ドライヤー乾燥後、坪量 28 g/m^2 、長さ 100 m の炭素纖維紙 A を得た（各組成の坪量は表 1 に記載、以下同じ）。分散状態は良好であった。

次に炭素纖維紙 A をフェノール樹脂（フェノライト J - 325・大日本インキ化学株式会社製）の 40 質量 % メタノール溶液が付着したローラーに炭素纖維紙を均一に片面ずつ接触させた後、連続的に熱風を吹きかけ乾燥した。坪量 47 g/m^2 の樹脂付着炭素纖維紙を得た。このとき炭素短纖維 100 質量部に対し、フェノール樹脂を 100 質量部付着した。10

次に、この樹脂付着炭素纖維紙を 2 枚貼り合せて一対のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置（ダブルベルトプレス装置：DBP）にて連続的に加熱し、表面が平滑化されたシートを得た。（シート厚み： $200 \mu\text{m}$ 、幅：30 cm、長さ 100 m）このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 150^o、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 250^o、プレス圧力は線圧 $8.0 \times 10^4 \text{ N/m}$ であった。なお、シートがベルトに貼り付かないように 2 枚の離型紙の間に挟んで DBP を通した。

その後、このシートを、窒素ガス雰囲気中にて 500^o の連続焼成炉にて 5 分間フェノール樹脂の硬化処理および前炭素化したのち、窒素ガス雰囲気中にて 2000^o の連続焼成炉において 5 分間加熱し、炭素化することで長さ 100 m の電極基材を得て、外径 30 cm の円筒型紙管に巻き取った。炭素纖維の分散は良好で、取り扱いやすい電極基材であった。評価結果を表に示した。20

【0034】

（実施例 2～5）

表 1 にそれぞれ記載された条件とする以外は、実施例 1 と同様に操作し、表面が平滑な多孔質電極機材を得た。評価結果を表 2 に示した。実施例 3 で得られた多孔質電極基材の細孔分布を図 3 に示す。網状の樹脂炭化物の存在により 2 本のピークが見られ、細孔の分布範囲が広くなっている。さらに、この多孔質電極基材を用いて固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性を評価したところ 80^o の加湿条件において安定した性能が得られた。結果を図 3 に示す。

【0035】

（比較例 1）

実施例 2 において、ポリエチレンパルプの添加量を 0 とするほかは、実施例 2 と同様にして、坪量 26 g/m^2 、長さ 100 m の炭素纖維紙を得た。分散状態は良好であった。次に、実施例 2 と同様にして坪量 48 g/m^2 の樹脂付着炭素纖維紙を得た。これ以降は、実施例 2 と同様の方法にて電極基材を得た。ガス透過性には優れているが、脆く、纖維の脱落が見られた。30

【0036】

（比較例 2）

バッチの抄紙装置に炭素短纖維 100 質量部に対してポリビニルアルコールの短纖維が 15 質量部になるように調整したスラリーを入れて攪拌し、漉き取り 30 g/m^2 の炭素纖維紙を得た。また、炭素纖維 100 質量部に対し、フェノール樹脂を 150 質量部付着して坪量 69 g/m^2 の樹脂付着炭素纖維紙を得た。この樹脂付着炭素纖維紙を 2 枚張り合わせ、180^o にて 10 分間 0.2 MPa にてプレスし、樹脂を硬化させた。これを不活性ガス中 2000^o にて炭素化処理することにより電極基材を得た。抵抗が低く、ガス透過度も高いサンプルであった。しかし、電池特性を実施例 3 のサンプルと比較したところ性能があまり高くなかった。細孔分布からも分かるが、この電極基材には小さい孔が少ないため電極内の水分の管理能があまり高くないためこのような結果になったと思われる。40

【0037】

（比較例 3）

10

20

30

40

50

フィブリル状物として、木材パルプ（濾水度 550 m¹）を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で電極基材を得た。表面が平滑な電極基材であったが、図 2 からも分かるが、この電極基材には小さい孔が少ないと電極内の水分の管理能があまり高くないため、電池にしたときの性能があまり高くない。評価結果を表に示した。

【0038】

(比較例 4)

炭素短纖維として、平均纖維径が 4 μm、平均纖維長が 3 mm のポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素纖維を使用した以外は、比較例 3 と同様の方法で電極基材を得た。表面が平滑な電極基材であったが、この電極基材には小さい孔が少ないと電極内の水分の管理能があまり高くないため、電池にしたときの性能があまり高くない。評価結果を表に示した。10

【0039】

(比較例 5)

フィブリル状物として、麻パルプ（濾水度 350 m¹）を使用した以外は、比較例 3 と同様の方法で電極基材を得た。表面が平滑な電極基材であったが、この電極基材には小さい孔が少ないと電極内の水分の管理能があまり高くないため、電池にしたときの性能があまり高くない。評価結果を表に示した。

【0040】

【表 1】

	炭素短纖維 (4 μm/7 μm)	炭素短纖維の 目付 (g/m ²)	フィブリル 状物の種類	フィブリル 状物の目付 (g/m ²)	樹脂含浸紙 目付 (g/m ²)	ロールプレスの 線圧 (N/m)
実施例 1	50/50	19	PE パルプ	7	47	8×10^4
実施例 2	0/100	22	PE パルプ	7	55	8×10^4
実施例 3	0/100	22	PE パルプ	17	65	8×10^4
実施例 4	50/50	26	PE パルプ	10	66	12×10^4
実施例 5	0/100	26	PE パルプ	10	66	12×10^4
比較例 1	0/100	22	-	-	48	8×10^4
比較例 2	0/100	26	-	-	69	パッチプレス 0.2MPa
比較例 3	0/100	22	木材パルプ	7	55	8×10^4
比較例 4	100/0	22	木材パルプ	7	55	6×10^4
比較例 5	0/100	22	麻パルプ	7	55	8×10^4

20

30

40

【0041】

【表2】

	樹脂炭化物比率 (質量%)	細孔の平均半径 (μm)	曲げ 破断荷重 (N)	目付 (g/m ²)	厚み (mm)	ガス透過度 (m/sec/MPa)	面抵抗 (mΩ·cm)	貫通抵抗 (mΩ·cm ²)
実施例 1	25	10	0.3	51	0.16	900	17	5
実施例 2	31	11	0.4	64	0.21	900	13	6
実施例 3	30	10	0.4	63	0.21	500	15	7
実施例 4	27	8	0.5	71	0.20	500	11	5
実施例 5	27	9	0.5	72	0.20	600	11	5
比較例 1	25	24	0.2	59	0.26	3400	19	13
比較例 2	35	19	0.7	80	0.2	2000	11	4
比較例 3	32	13	0.5	65	0.17	1300	12	5
比較例 4	33	9	0.7	66	0.21	600	15	8
比較例 5	33	13	0.5	66	0.18	1500	12	6

【産業上の利用可能性】

【0042】

多孔質電極基材は、安価でかつ反応に使用される水やガスの供給および排出がスムーズに行なわれ、セル性能を発揮できる固体高分子型燃料電池用電極基材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】実施例3で得られた多孔質電極基材表面の電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例4で得られた多孔質電極基材表面の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例5で得られた多孔質電極基材表面の電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例3の多孔質電極基材表面の電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例3、比較例2で得られた多孔質電極基材の細孔分布を示したグラフである

。

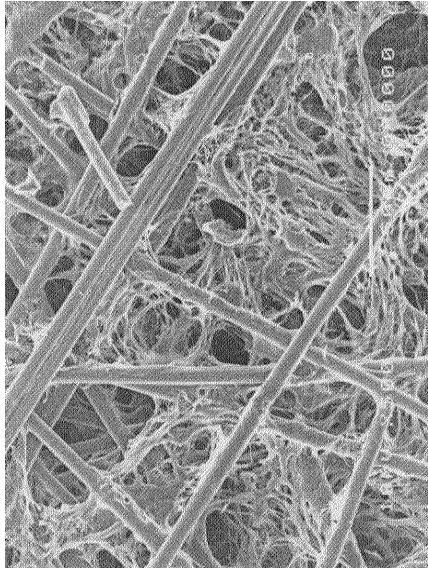
【図6】実施例3、比較例2で得られた多孔質電極基材の電池特性評価結果である。

10

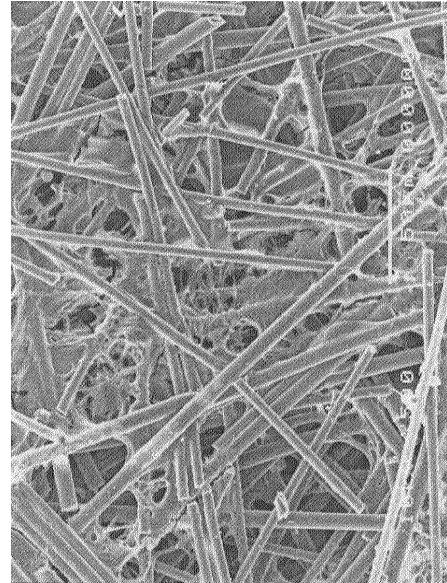
20

30

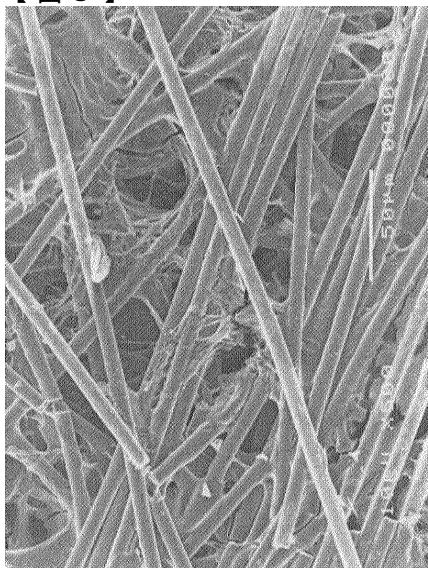
【図1】



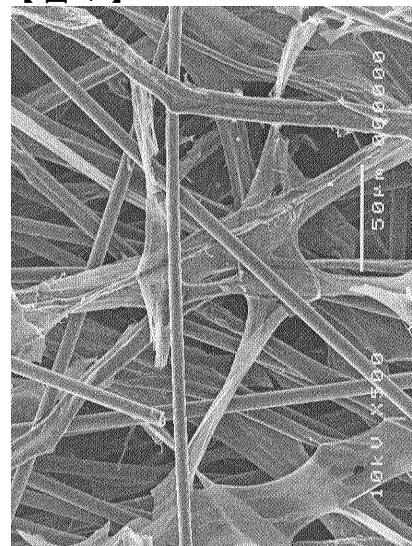
【図2】



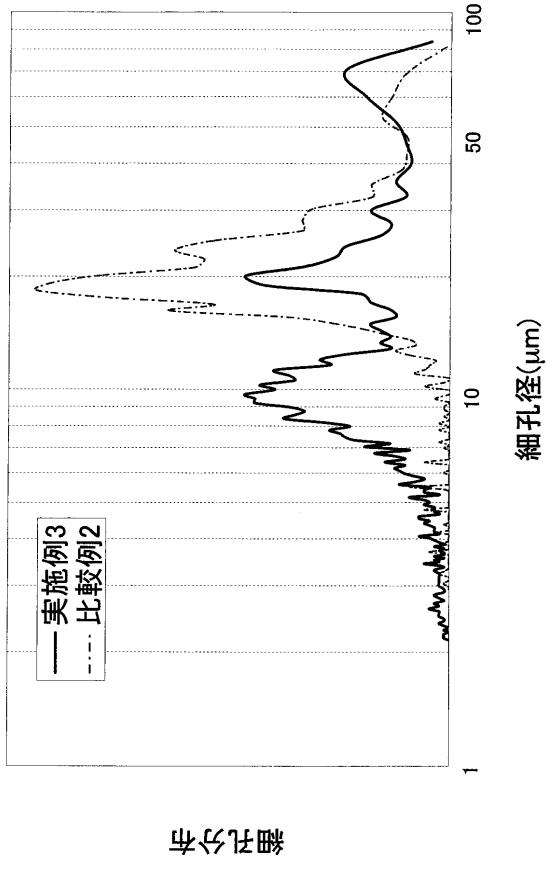
【図3】



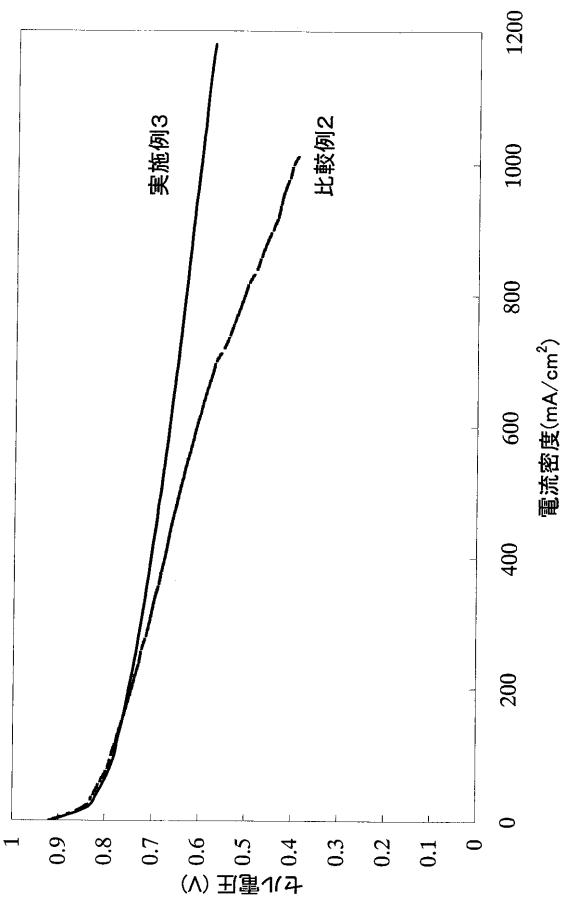
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 隅岡 和宏

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

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB05 BB06 DD03 DD05 DD06 EE05 EE17 HH00

HH01

5H026 AA06 BB01 BB03 CX02 CX03 EE05 EE18 HH00 HH01