

(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2010-3564

(P2010-3564A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------|-------------|-------------|
| HO 1 M 4/88 (2006.01) | HO 1 M 4/88 | 5HO18 |
| HO 1 M 4/96 (2006.01) | HO 1 M 4/96 | 5HO26 |
| HO 1 M 8/10 (2006.01) | HO 1 M 8/10 | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-161976 (P2008-161976) | (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 |
| (22) 出願日 | 平成20年6月20日 (2008.6.20) | (74) 代理人 | 100123788 弁理士 官崎 昭夫 |
| | | (74) 代理人 | 100106138 弁理士 石橋 政幸 |
| | | (74) 代理人 | 100127454 弁理士 緒方 雅昭 |
| | | (72) 発明者 | 浜田 光夫 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 中村 誠 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 最終頁に続く |

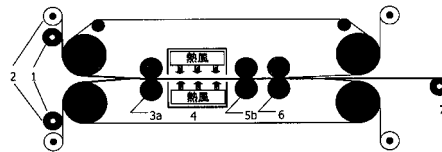
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】加熱プレス工程後の樹脂硬化時における樹脂含浸紙の皺の発生を抑制し、高い生産性で電極基材を製造する方法を提供することにある。

【解決手段】熱硬化性樹脂を炭素繊維紙に含浸した樹脂含浸紙を連続的に加熱プレスして樹脂硬化シートを作製する加熱プレス工程と、前記樹脂硬化シートを連続的に焼成する炭素化工程とを有する固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法において、前記加熱プレス直後の樹脂硬化シートを引き取る際の引き取り張力が、10MPa以上、150MPa以下である固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化性樹脂を炭素繊維紙に含浸した樹脂含浸紙を連続的に加熱プレスして樹脂硬化シートを作製する加熱プレス工程と、

前記樹脂硬化シートを連続的に焼成する炭素化工程とを有する固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法において、

前記加熱プレス直後の樹脂硬化シートを引き取る際の引き取り張力（（引き取り張力（Pa））＝（引き取り応力（N））／（樹脂硬化シートの断面積（ m^2 ）））が、10MPa以上、150MPa以下である固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【請求項 2】

10

前記加熱プレス工程が、前記樹脂含浸紙を一对のエンドレスベルトにより搬送しながら行う請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【請求項 3】

前記加熱プレス工程において、加熱プレス前に前記樹脂含浸紙を予熱処理する請求項 1 又は 2 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【請求項 4】

前記炭素化工程が、予備炭素化工程と炭素化工程とから構成される請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【請求項 5】

前記予備炭素化工程の最高温度が、600 以上である請求項 4 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

20

【請求項 6】

前記炭素化工程の最高温度が、1500 以上である請求項 4 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【請求項 7】

前記予備炭素化工程の昇温速度が、40 から 300 /min である請求項 4 又は 5 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【請求項 8】

前記炭素化工程の昇温速度が、50 から 500 /min である請求項 4 又は 6 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

30

【請求項 9】

前記炭素繊維紙が、バインダーとして有機高分子化合物を含み、該有機高分子化合物がポリエチレンのパルプ状物である請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は外観が優れた固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

固体高分子型燃料電池に用いられる電極基材は電極反応に関わる物質の拡散性、高い導電性といった特性が求められている。これら機能の他に電極部材の加工性を高めるために、ハンドリング性の高いロール形態の電極基材が求められている。

【0003】

このような固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法としては、例えば特許文献 1 や 2 などのように、炭素短繊維を主成分とする炭素繊維紙に熱硬化性樹脂を含浸させ、この樹脂含浸紙を連続で加熱プレス成型し、炭素化する方法が開示されている。また、特許文献 3 には、前記方法で得られた電極基材を巻き崩れなく巻取り体に巻き取る方法が示されている。

【0004】

50

しかしながら、これらの製造方法により電極基材を製造した場合、樹脂含浸紙を加熱プレスする工程において、長手方向あるいは幅方向に熱硬化性樹脂の硬化時の収縮により皺が発生するケースがある。このように皺が生じた電極基材は、このあとの電極を形成した後加工工程（MPL処理や撥水处理）において塗工ムラなどが生じやすく、歩留まり低下をもたらす場合があり、更なる改善が望まれている。

【特許文献1】国際公開第01/056103号パンフレット

【特許文献2】国際公開第02/006032号パンフレット

【特許文献3】特開2002-302557号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明においては、加熱プレス工程後の樹脂硬化シートの皺の発生を抑制し、高い生産性で電極基材を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、熱硬化性樹脂を炭素繊維紙に含浸した樹脂含浸紙を連続的に加熱プレスして樹脂硬化シートを作製する加熱プレス工程と、前記樹脂硬化シートを連続的に焼成する炭素化工程とを有する固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法において、前記加熱プレス直後の樹脂硬化シートを引き取る際の引き取り張力（（引き取り張力（Pa））＝（引き取り応力（N））／（樹脂硬化シートの断面積（m²）））が、10MPa以上、150MPa以下である固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法を提供する。

20

【発明の効果】

【0007】

加熱プレス工程後の樹脂硬化シートに皺が発生せず、外観が優れた固体高分子型燃料電池用電極基材を提供することができ、その後の後加工工程での塗工ムラが生じにくく、生産性向上に寄与する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法は、熱硬化性樹脂を炭素繊維紙に含浸した樹脂含浸紙を連続的に加熱プレスして樹脂硬化シートを作製する加熱プレス工程と、前記樹脂硬化シートを連続的に焼成する炭素化工程とを有する固体高分子型燃料電池用電極基材の製造方法において、前記加熱プレス直後の樹脂硬化シートを引き取る際の引き取り張力（（引き取り張力（Pa））＝（引き取り応力（N））／（樹脂硬化シートの断面積（m²）））が、10MPa以上、150MPa以下であることを特徴とする。

30

【0009】

〔引き取り張力〕

本発明における加熱プレス工程は連続的に行い、加熱プレス直後の引き取り張力は、10MPa以上、150MPa以下にすることが必要である。より好ましくは20MPa以上、140MPa以下である。

40

【0010】

加熱プレス後の引き取り張力が10MPa未満では、樹脂硬化時の収縮により幅方向あるいは長手方向の皺が生じ、好ましくない。また、引き取り張力が150MPaを超えると、製造中の樹脂硬化シートが破断する場合があります好ましくない。ここで、引き取り張力（Pa）とは、引き取り応力（N）を樹脂硬化シートの断面積（m²）で割った値である。

【0011】

加熱プレス工程は熱硬化性樹脂を硬化し、シート厚みを制御する重要な工程であり、本発明における加熱プレス工程は、生産性の観点から、連続的に行われる必要がある。加熱プレス直後の樹脂硬化シートの引き取り張力を調節する手段としては、巻取り機で制御す

50

る方法やプレスと巻取り機の間ニップロールを配置して行う方法などを採用することができる。

【0012】

[加熱プレス工程]

前記加熱プレス工程において使用する加熱プレス装置としては、一对のエンドレスベルトを備えた連続式加熱ダブルベルトプレス装置（以下、ダブルベルト装置とする）、あるいは連続式加熱ロールプレス装置（以下、ロールプレス装置とする）が好ましい。

【0013】

前記ダブルベルト装置としては、一例として、図1に示す装置が挙げられる。

【0014】

前記熱硬化性樹脂を含浸させた炭素繊維紙である2枚の樹脂含浸紙1は、離型材コーティング基材2の間に挟み、ベルトによりダブルベルト装置内に搬送される。押さえロール1(3a)により2枚の樹脂含浸紙1を重ね合わせた後、熱風発生装置4内で熱風により、また予熱ロール2(5b)により予熱処理が行われる。

【0015】

本発明では、前記方法のように、加熱プレス前に前記樹脂含浸紙を予熱処理することが好ましい。加熱プレス前に樹脂含浸紙に予熱を加えることで熱硬化性樹脂を一旦軟化させ、炭素繊維紙に良くなじませることができる。その上で加熱プレスを行うことで、炭素繊維同士の間での結着が効果的に行われ、機械特性に優れ、ハンドリング性の高い電極基材を製造することができる。予熱処理において採用される加熱手段は加熱ロールなどの伝熱加熱、加熱領域を設けた対流加熱、遠赤外線等の放射加熱のいずれかあるいはそれらの組み合わせでも良いが、熱ロス低減の観点から加熱ロール等を使用した伝熱加熱であることが好ましい。

【0016】

熱風発生装置4内の熱風の温度としては、100以上、250以下が好ましい。また、予熱ロール2(5b)の温度としては、150以上、300以下が好ましい。

【0017】

前記予熱工程後、プレスロール6により、加熱プレスを行う。プレスロール6の温度としては、熱硬化性樹脂の硬化を進める観点から、200以上、400以下が好ましい。

【0018】

また、プレスロール6の線圧としては、所望の電極基材の厚みになるように調整すれば良いが、電極基材の機械特性向上のために炭素繊維同士の間での結着を進める観点から、 $1 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上、 $1 \times 10^6 \text{ N/m}$ 以下でプレスすることが好ましい。

【0019】

前記得られた樹脂硬化シートを巻取り機により巻き取る。このとき、前述したように、本発明では引き取り張力が10MPa以上、150MPa以下で樹脂硬化シートを引き取る。

【0020】

図1のように、巻取り機により引き取り張力を調節する方法以外にも、図3に示すようにプレスロール6と巻取り機の間ニップロール8を設け、ニップロール8により引き取り張力を調節してもよい。

【0021】

なお、図1、図3の例では得られた樹脂硬化シートを一度巻取り機により巻き取っているが、巻き取らずにニップロール8により引き取り張力を調節し、そのまま連続的に後述する炭素化工程を行ってもよい。

【0022】

前記ロールプレス装置としては、一例として、図2に示す装置が挙げられる。

【0023】

前記熱硬化性樹脂を含浸させた炭素繊維紙である2枚の樹脂含浸紙1は、離型材コーテ

10

20

30

40

50

ィング基材 2 に挟まれた状態でロールプレス装置内に搬送され、予熱ロール 1 (5 a) により、予熱しながら 2 枚の樹脂含浸紙 1 を重ね合わせる。また、熱風発生装置 4 内で熱風により、また予熱ロール 2 (5 b) により予熱処理が行われる。

【 0 0 2 4 】

予熱ロール 1 (5 a) の温度としては、5 0 以上、2 0 0 以下が好ましい。熱風発生装置 4 内の熱風の温度としては、1 0 0 以上、2 5 0 以下が好ましい。また、予熱ロール 2 (5 b) の温度としては、1 5 0 以上、3 0 0 以下が好ましい。

【 0 0 2 5 】

前記予熱工程後、プレスロール 6 により、加熱プレスを行う。プレスロール 6 の温度としては、熱硬化性樹脂の硬化を進める観点から、2 0 0 以上、4 0 0 以下が好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、プレスロール 6 の線圧としては、所望の電極基材の厚みになるように調整すれば良いが、電極基材の機械特性向上のために炭素繊維同士の間を結着を進める観点から、 $1 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上、 $1 \times 10^6 \text{ N/m}$ 以下が好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記加熱プレスの後、ニップロール 8 により引き取り張力を調節し、得られた樹脂硬化シートを巻取り機により巻き取る。このとき、前述したように、本発明では引き取り張力が 10 MPa 以上、 150 MPa 以下で樹脂硬化シートを引き取る。

【 0 0 2 8 】

なお、図 2 の例では得られた樹脂硬化シートをニップロール 8 により引き取り張力を調節し、巻取り機により巻き取っているが、ニップロール 8 を用いずに巻取り機により引き取り張力を調節し、直接巻き取ってもよい。

【 0 0 2 9 】

また、巻取り機により巻き取らずに、ニップロール 8 により引き取り張力を調節し、そのまま連続的に後述する炭素化工程を行ってもよい。

【 0 0 3 0 】

前記ロールプレス装置を用いる場合は、1 組あるいは 2 組以上の多段プレスを採用することができる。また、前記ダブルベルト装置を用いる場合は、予熱処理において熱硬化性樹脂が軟化したところで、樹脂含浸紙にほとんど張力をかけずにベルトで搬送することができるため、製造中の樹脂硬化シートの破壊が生じにくく、工程通過性に優れるため好ましい。

【 0 0 3 1 】

[炭素化工程]

本発明において、前記加熱プレス後、樹脂硬化シートを焼成する。前記焼成は、不活性雰囲気中に保たれた加熱炉内に樹脂硬化シートを導き、その加熱炉内を連続的に走行させながら行う。最終的に得られる電極基材の機械特性や導電性の観点から、前記焼成は、最高温度が 6 0 0 以上、好ましくは 7 0 0 以上で熱処理する工程 (予備炭素化工程) と、最高温度が 1 5 0 0 以上、好ましくは 1 6 0 0 以上で熱処理する工程 (炭素化工程) とから構成されることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

前記予備炭素化工程の昇温速度は、 $40 \sim 300 / \text{min}$ が好ましい。また、炭素化工程の昇温速度は、 $50 \sim 500 / \text{min}$ が好ましい。

【 0 0 3 3 】

予備炭素化工程で $40 / \text{min}$ 未満あるいは炭素化工程で $50 / \text{min}$ 未満の昇温速度の場合は、生産性が低い。また、予備炭素化工程で $300 / \text{min}$ を超える昇温速度あるいは炭素化工程で $500 / \text{min}$ を超える昇温速度の場合は、導電性や機械特性が低下する。

【 0 0 3 4 】

[炭素繊維紙]

10

20

30

40

50

本発明に用いることのできる前記炭素繊維紙としては、液体の媒体中に炭素繊維を分散させて抄造する湿式法、又は空気中に炭素繊維を分散させて降り積もらせる乾式法により製造した炭素繊維紙を適用できるが、中でも湿式法により製造した炭素繊維紙の方が繊維の分散性が良好なため好ましい。

【0035】

前記炭素繊維紙に含まれる炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などいずれの炭素繊維であっても良いが、機械的強度が比較的高いポリアクリロニトリル系炭素繊維が好ましい。特に、用いる炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみからなることが好ましい。

【0036】

ここでいうポリアクリロニトリル系炭素繊維とは、原料としてアクリロニトリルを主成分とするポリマーを用いて製造されるものである。具体的には、アクリロニトリル系繊維を紡糸する製糸工程、200～400の空気雰囲気中で該繊維を加熱焼成して酸化繊維に転換する耐炎化工程、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気中でさらに300～2500に加熱して炭化する炭化工程を経て得られる炭素繊維である。前記炭素繊維は、複合材料強化繊維として好適に使用できるものである。そのため、他の炭素繊維に比べて強度が強く、機械的強度の強い炭素繊維紙を形成することができる。

【0037】

前記ポリアクリロニトリル系炭素繊維は、電極基材の機械特性維持の観点から炭素繊維紙中に50質量%以上含まれることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

【0038】

炭素繊維の平均繊維長は、基材の強度や均一な分散性の観点から、2～18mmにすることが好ましく、2～10mmとすることがより好ましく、3～6mmとするのがさらに好ましい。繊維長が2mm未満であると繊維同士の絡み合いが少なくなり、基材の強度が弱くなる場合がある。また、18mmを超えると、繊維の分散媒体中への分散性が低下し、分散斑のある炭素繊維紙となる場合がある。

【0039】

本発明の炭素繊維紙は、バインダーとして有機高分子化合物を含むことが好ましい。

【0040】

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、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂やフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱硬化樹脂の他、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体(SBR)、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(NBR)等のエラストマー、ゴム、セルロースなどを用いることができる。また、その形態としては、パルプ状物や短繊維が適している。

【0041】

ここでいうパルプ状物とは、繊維状の幹から直径が数 μm 以下のフィブリルを多数分岐した構造で、このパルプ状物を用いた炭素繊維紙は効率よく繊維同士が絡み合い、薄い炭素繊維紙であってもその取り扱い性に優れている特徴を有している。

【0042】

また、短繊維とは繊維系又は繊維のトウを所定の長さにカットして得られるものである。前記短繊維の長さは、バインダーとしての結着性や分散性の点から、2～12mmが好ましい。

【0043】

特に、有機高分子化合物としてはポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリ酢酸ビニルのパルプ状物若しくは短繊維が好ましく、中でも炭素繊維との取り扱い性、コストの点からポリエチレンのパルプ状物が好まし

10

20

30

40

50

い。

【0044】

これらの有機高分子化合物は抄紙工程での結着力に優れるため、炭素繊維の脱落が少なくバインダーとして好ましい。これらは単一成分で用いても良いし、2種類以上用いることもできる。また、これら有機高分子化合物は電極基材を製造する最終段階の炭素化過程で大部分が分解・揮発し、空孔を形成する。この空孔の存在により、水及びガスの透過性が向上するため好ましい。

【0045】

炭素繊維紙における有機高分子化合物の含有率は、5～60質量%の範囲にあるのが好ましい。より好ましくは10～50質量%の範囲である。炭素繊維紙に後述する熱硬化性樹脂を含浸し、焼成して得られる電極基材の電気抵抗を低くするためには、有機高分子化合物の含有量は少ない方がよく、含有率は60質量%以下が好ましい。炭素繊維紙の強度及び形状を保つという観点から、含有率は5質量%以上が好ましい。

10

【0046】

[熱硬化性樹脂]

本発明で用いられる熱硬化性樹脂は、常温において粘着性、或いは流動性を示し、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、フラン樹脂等を用いることができる。

【0047】

前記フェノール樹脂としては、アルカリ触媒存在下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることができる。また、レゾールタイプの流動性フェノール樹脂に公知の方法によって酸性触媒下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって生成する、固体の熱融着性を示すノボラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることもできる。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。

20

【0048】

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、キシレノ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。

30

【0049】

この熱硬化性樹脂は、その種類や炭素繊維紙への含浸量により、最終的に電極基材に炭化物として残る割合が異なる。電極基材を100質量%とした時、炭素繊維分を除いた熱硬化樹脂由来の炭化物の含有量は、電極基材中の炭素繊維の結着の観点から10質量%以上であることが好ましい。さらに好ましくは20質量%以上である。また熱硬化性樹脂量が多い場合はプレス時の収縮量が大きくなり皺がよりやすいこと、そして電極基材柔軟性発現の観点から、熱硬化性樹脂由来の炭化物含有量は50質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは40質量%以下である。

【0050】

前記熱硬化性樹脂の前記炭素繊維紙への含浸方法としては、特段の制限はないが、コーターを用いて炭素繊維紙表面に樹脂を均一にコートする方法、しぼり装置を用いるディップ・ニップ法、もしくは炭素繊維紙と樹脂フィルムを重ねて、樹脂を炭素繊維紙に転写する方法などが連続的に樹脂を含浸することができ、生産性及び長尺物も製造できるという点で好ましい。

40

【実施例】

【0051】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例の方法に限定されるものではない。

【0052】

実施例中の引き取り張力の算出方法及び外観検査の方法については以下の通りである。

50

【0053】

1) 引き取り張力

引き取り応力 (N) を樹脂硬化シートの断面積 (m^2) で割り、引き取り張力 (Pa) を算出した。

【0054】

2) 外観検査

樹脂硬化シートを $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ に切り出し、机上に置き、ライト (商品名: 「National BF-680」、松下電器産業 (株)) を試験片に対し斜め上から照射した。ライトは試験片から 20 cm 離れた所から照射し、照射角度を水平面に対して 30° から 0° までゆっくり変えていき、皺がないか目視にて検査した。さらにライトを樹脂硬化シートの長手方向に照射する場合と、幅方向に照射する場合の2条件で検査した。前記2条件のいずれか1条件でも皺が見えた場合は、外観不良とした。

10

【0055】

3) 熱硬化性樹脂由来炭化物含有量

電極基材を 100 質量%とした時の、炭素繊維分を除いた熱硬化樹脂由来の炭化物の含有量であり、下記式 (1) により算出した。

【0056】

【数1】

$$C = \frac{G_w - P_w \times F / 100}{G_w} \times 100 \dots (1)$$

20

【0057】

C: 電極基材中の熱硬化性樹脂由来炭化物含有量 (質量%)

G_w : 電極基材の目付 (g/m^2)

P_w : 炭素繊維紙の目付 (g/m^2)

F: 炭素繊維紙中の炭素繊維の割合 (質量%)。

【0058】

(実施例1)

平均繊維長 3 mm にカットしたポリアクリロニトリル系炭素繊維 (商品名: 「パイロフィル TR50S」、三菱レイヨン株式会社製 (平均単繊維径: $7\text{ }\mu\text{m}$))、ポリビニルアルコール (PVA) 短繊維 (商品名: 「VBP105-1」、クラレ株式会社製 (繊維長 3 mm))、さらにポリエチレンパルプ (商品名: 「SWP」、三井化学株式会社製) を用意した。前記ポリアクリロニトリル系炭素繊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繊し、十分に分散したところに前記PVA短繊維及びポリエチレンパルプを表1の組成になるように均一に分散し、送り出した。

30

【0059】

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 $25\text{ g}/m^2$ のロール形態の炭素繊維紙Aを得た。

【0060】

次に、炭素繊維紙Aを、フェノール樹脂 (商品名: 「フェノライト」-325、大日本インキ化学 (株) 社製) のメタノール溶液 (フェノール樹脂: 40 質量%) に浸漬し、炭素繊維紙A 100 重量部に対し 84 重量部附着させた。

40

【0061】

前記フェノール樹脂を附着させた樹脂含浸紙を、図1に示したダブルベルトプレス装置を用いて加熱プレスを行った。加熱プレス前の予熱条件として、熱風発生装置4における熱風温度が 150 、予熱ロール2 (5b) の温度が 230 で行った。また、プレスロール6による加熱プレスの条件として、プレスロール6の温度が 260 、線圧が $8 \times 10^4\text{ N}/m$ で行った。プレスロール6通過後の引き取り張力は、巻取り機により調節し、その張力は 21 MPa で行った。得られた樹脂硬化シートは、外観検査において、その外観は良好であった。

50

【0062】

前記樹脂硬化シートを、窒素ガス雰囲気中にて140 /minの昇温速度条件にて、最高温度800 で熱処理を行った。その後、さらに窒素ガス雰囲気中で昇温速度230 /minの昇温速度条件にて、最高温度2000 で熱処理を行い、電極基材を得た。

【0063】

外観検査において、得られた電極基材の外観は良好であった。また、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂）由来の炭化物の含有量は28質量%であった。

【0064】

（実施例2）

実施例1と同様に樹脂硬化シートを作製した。但し、引き取り張力を54MPaで行った。外観検査において、得られた樹脂硬化シートの外観は良好であった。

10

【0065】

前記樹脂硬化シートを窒素ガス雰囲気中にて120 /minの昇温速度条件にて最高温度700 で熱処理を行った。その後、さらに窒素ガス雰囲気中で昇温速度250 /minの昇温速度条件にて最高温度2000 で熱処理を行い、電極基材を得た。

【0066】

外観検査において、得られた電極基材の外観は良好であった。また、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂）由来の炭化物の含有量は25質量%であった。

【0067】

（実施例3）

実施例1と同様の樹脂含浸紙を図2に示したロールプレス装置を用いて加熱プレスを行った。加熱プレス前の予熱条件として、熱風発生装置4における熱風温度が130、予熱ロール2（5b）の温度が200で行った。また、プレスロール6による加熱プレスの条件として、プレスロール6の温度が230、線圧が $5 \times 10^4 \text{ N/m}$ で行った。加熱プレス直後の樹脂硬化シートの引き取り張力はニップロール8により調節し、その張力は30MPaで行った。その外観は良好であった。

20

【0068】

前記樹脂硬化シートを窒素ガス雰囲気中にて140 /minの昇温速度条件にて最高温度800 で熱処理を行った。その後、さらに窒素ガス雰囲気中で昇温速度230 /minの昇温速度条件にて最高温度2000 で熱処理を行い、電極基材を得た。

30

【0069】

外観検査において、得られた電極基材の外観は良好であった。また、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂）由来の炭化物の含有量は29質量%であった。

【0070】

（実施例4）

実施例1と同様の樹脂含浸紙を図3に示したダブルベルト装置を用いて加熱プレスを行った。本実施例で用いたダブルベルト装置は、実施例1のダブルベルト装置にニップロール8が備えられている。加熱プレス前の予熱条件として、熱風発生装置4における熱風温度が150、予熱ロール2（5b）の温度が230で行った。また、プレスロール6による加熱プレスの条件として、プレスロール6の温度が260、線圧が $8 \times 10^4 \text{ N/m}$ で行った。加熱プレス直後の樹脂硬化シートの引き取り張力はニップロール8により調節し、その張力は15MPaで行った。得られた樹脂硬化シートの外観は良好であった。

40

【0071】

前記樹脂硬化シートを窒素ガス雰囲気中にて140 /minの昇温速度条件にて最高温度800 で熱処理を行った。その後、さらに窒素ガス雰囲気中で昇温速度230 /minの昇温速度条件にて最高温度2000 で熱処理を行い、電極基材を得た。

【0072】

外観検査において、得られた電極基材の外観は良好であった。また、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂）由来の炭化物の含有量は30質量%であった。

50

【0073】

(実施例5)

平均繊維長3mmにカットしたポリアクリロニトリル系炭素繊維(平均単繊維径:4 μ m)、ポリビニルアルコール(PVA)短繊維(商品名:「VBP105-1」、クラレ株式会社製(繊維長3mm))を用意した。前記ポリアクリロニトリル系炭素繊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繊し、十分に分散したところに前記PVA短繊維を表1の組成になるように均一に分散し、送り出した。

【0074】

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30g/m²ロール形態の炭素繊維紙Bを得た。

10

【0075】

次に炭素繊維紙Bにフェノール樹脂(商品名:「フェノライトJ-325」、大日本インキ化学(株)社製)のメタノール溶液(フェノール樹脂:40質量%)に浸漬し、炭素繊維紙B100重量部に対し83重量部附着させた。

【0076】

前記フェノール樹脂を附着させた樹脂含浸紙を図1に示したダブルベルトプレス装置を用いてプレスを行った。加熱プレス前の予熱条件として、熱風発生装置4における熱風温度が180、予熱ロール2(5b)の温度が250で行った。また、プレスロール6による加熱プレスの条件として、プレスロール6の温度が270、線圧が10 \times 10⁴N/mで行った。プレスロール6通過後の引き取り張力は25MPaで行った。得られた樹脂硬化シートの外観は良好であった。

20

【0077】

前記樹脂硬化シートを窒素ガス雰囲気中にて140/minの昇温速度条件にて最高温度800で熱処理を行った。その後、さらに窒素ガス雰囲気中で昇温速度230/minの昇温速度条件にて最高温度2000で熱処理を行い、電極基材を得た。

【0078】

外観検査において、得られた電極基材の外観は良好であった。また、熱硬化性樹脂(フェノール樹脂)由来の炭化物の含有量は28質量%であった。

【0079】

(比較例1)

実施例1と同様に樹脂硬化シートを作製した。但し、引き取り張力を5MPaで行った。外観検査において、得られた樹脂硬化シートに皺が認められた。

30

【0080】

前記樹脂硬化シートを窒素ガス雰囲気中にて120/minの昇温速度条件にて最高温度700で熱処理を行った。その後、さらに窒素ガス雰囲気中で昇温速度250/minの昇温速度条件にて最高温度2000で熱処理を行い、電極基材を得た。

【0081】

外観検査において、得られた電極基材の外観も樹脂硬化シートと同様の皺が認められた。また、熱硬化性樹脂(フェノール樹脂)由来の炭化物の含有量は27質量%であった。

【0082】

40

【表 1】

| | 使用した 加熱プレス 装置 | 原紙タイプ | 引き取り 張力 (MPa) | 樹脂硬化シート 及び電極基材 外観 | 熱硬化性樹脂由来 炭化物含有量 (質量%) |
|-------|---------------------|---|---------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 実施例 1 | 図 1 | 炭素繊維紙A 炭素繊維：50質量% PVA短繊維：10質量% ポリエチレンパルプ：40質量% | 21 | 良好 | 28 |
| 実施例 2 | 図 1 | 炭素繊維紙A | 54 | 良好 | 25 |
| 実施例 3 | 図 2 | 炭素繊維紙A | 30 | 良好 | 29 |
| 実施例 4 | 図 3 | 炭素繊維紙A | 15 | 良好 | 30 |
| 実施例 5 | 図 1 | 炭素繊維紙B 炭素繊維：87質量% PVA短繊維：13質量% | 25 | 良好 | 28 |
| 比較例 1 | 図 1 | 炭素繊維紙A | 5 | 不良 | 27 |

10

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図 1】本発明において加熱プレスに用いるダブルベルト装置の一例である。

20

【図 2】本発明において加熱プレスに用いるロールプレス装置の一例である。

【図 3】本発明において加熱プレスに用いるニップロールを備えたダブルベルト装置の一例である。

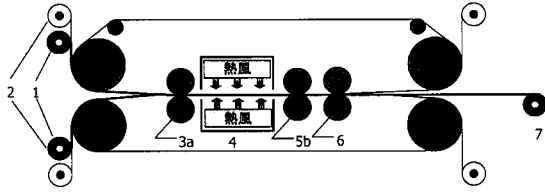
【符号の説明】

【0084】

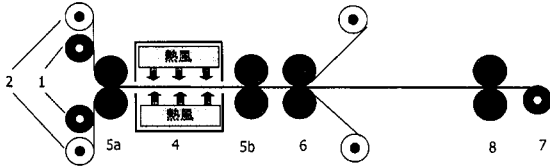
- 1 樹脂含浸紙
- 2 離型剤コーティング基材
- 3 a 押さえロール 1
- 3 b 押さえロール 2
- 4 熱風発生装置
- 5 a 予熱ロール 1
- 5 b 予熱ロール 2
- 6 プレスロール
- 7 樹脂硬化シート
- 8 ニップロール

30

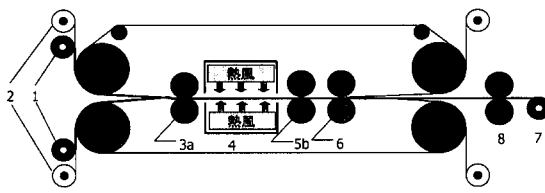
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(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 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB05 DD05 DD06 EE05 EE17 HH08

HH09

5H026 AA06