

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4559767号
(P4559767)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/88 (2006.01)

HO 1 M 4/88

C

HO 1 M 4/96 (2006.01)

HO 1 M 4/96

M

HO 1 M 8/10 (2006.01)

HO 1 M 8/10

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2004-117818 (P2004-117818)

(22) 出願日

平成16年4月13日 (2004.4.13)

(65) 公開番号

特開2005-302558 (P2005-302558A)

(43) 公開日

平成17年10月27日 (2005.10.27)

審査請求日

平成19年4月10日 (2007.4.10)

(73) 特許権者 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

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72) 発明者 菊屋 信之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内

(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 大竹事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素電極基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 抄造に用いる網板の下側に、平板に孔部を形成した多孔板を設置した状態で、炭素短纖維を抄造して、炭素纖維紙とする工程と、

(b) 該炭素纖維紙に熱硬化性樹脂を含浸して、樹脂含浸炭素纖維紙とする工程と、

(c) 該樹脂含浸炭素纖維紙を加熱プレスして、樹脂硬化炭素纖維紙とする工程と、

(d) 該樹脂硬化炭素纖維紙を、窒素雰囲気下1200℃以上の温度で焼成して、炭素電極基材とする工程と

を有することを特徴とする炭素電極基材の製造方法。

【請求項 2】

前記多孔板の孔径が4~10mm、かつ、該多孔板のピッチ間距離が6~12mmである請求項1記載の炭素電極基材の製造方法。

【請求項 3】

前記工程(a)において、前記炭素短纖維に対して5質量%までの結着剤を使用する請求項1または2記載の炭素電極基材の製造方法。

【請求項 4】

前記工程(b)~(d)の各工程を、それぞれ連続的に行う請求項1~3のいずれか1項記載の炭素電極基材の製造方法。

【請求項 5】

前記工程(c)において、前記樹脂含浸炭素纖維紙を予備加熱可能な加熱ゾーンと、前

記樹脂含浸炭素纖維紙をプレスしつつ前記熱硬化性樹脂を硬化可能な硬化ゾーンとを具備する連続ベルト装置を用いる請求項4記載の炭素電極基材の製造方法。

【請求項6】

前記加熱ゾーンの温度が120～300、前記加熱ゾーンの通過時間が1～6分、前記硬化ゾーンの温度が250～400（但し前記加熱ゾーンの温度より高い温度）、前記硬化ゾーンでのプレス圧が1～20MPaである請求項5記載の炭素電極基材の製造方法。

【請求項7】

前記連続ベルト装置におけるベルトの速度を0.1～6.0m/minとする請求項5または6記載の炭素電極基材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【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層などに使用される、強度・柔軟性の高い炭素電極基材およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素電極基材は、導電性・ガス透過性のみならず、耐腐食性・機械的強度・柔軟性にも優れているため、固体高分子型燃料電池用のガス拡散層など、ガス・電気の伝達能力を必要とするものに広く使用されている。しかしながら、例えば固体高分子型燃料電池用のガス拡散層として使用した場合、次第に反応ガスの拡散が阻害され、場合によってはガス拡散層の気孔が閉塞してしまう問題（フラッディング）が発生していた。この理由として、電気化学反応によって生成する水が効率よく排出されず、炭素電極基材に水が滞留すること等が考えられる。このようなフラッディングが発生すると、特に高電流密度領域において急激な出力低下が見られる。従って、特に固体高分子型燃料電池に使用する炭素電極基材としては、水が滞留しにくい水管機能を有することが求められている。

20

【0003】

また、特許文献1では、気孔の面積が一端から他端に向かって大きくなる炭素電極基材を製作している。しかし、この炭素電極基材の製作はバッチ製作で行っており、連続的にロール状に巻き取られた炭素電極基材と比較して、燃料電池として組み立てる際の加工の自由度が低下する。この炭素電極基材を、連続的にロール状に巻き取られた形態とともに原理的には可能と考えられるが、工程が複雑になりコスト増につながる。

30

【0004】

さらに、特許文献2では、炭素纖維が密な部分（例えばカーボンクロスにおいて炭素纖維が重なり合った部分）を電子伝導経路、疎な部分（例えばカーボンクロスにおいて炭素纖維が重なり合っていない部分）をガス透過経路、炭素纖維が存在しない部分（例えばカーボンクロスにおいて炭素纖維が存在しない部分）を生成水排出経路となるように炭素電極基材を製作している。しかし、この場合、炭素纖維の重なり合いにより炭素電極基材の厚さに斑が生じるため、燃料電池として組み立てた際、隣り合う電解質膜およびセパレーターとの接触抵抗が増大する恐れがある。

40

【特許文献1】特開2002-319411号公報

【特許文献2】特開2003-142110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、炭素電極基材が有する優れた導電性、ガス透過性、機械的強度及び柔軟性を損なうことなく、連続的にロール状に巻き取ることが可能で、かつ水管機能の優れた炭素電極基材およびその製造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】

50

本発明の要旨は、(a)抄造に用いる網板の下側に、平板に孔部を形成した多孔板を設置した状態で、炭素短纖維を抄造して、炭素纖維紙とする工程と、
 (b)該炭素纖維紙に熱硬化性樹脂を含浸して、樹脂含浸炭素纖維紙とする工程と、
 (c)該樹脂含浸炭素纖維紙を加熱プレスして、樹脂硬化炭素纖維紙とする工程と、
 (d)該樹脂硬化炭素纖維紙を、窒素雰囲気下1200℃以上の温度で焼成して、炭素電極基材とする工程と
 を有することを特徴とする炭素電極基材の製造方法。

【0007】

前記多孔板の孔径が4～10mm、かつ、該多孔板のピッチ間距離が6～12mmであること、

10

前記工程(a)において、前記炭素短纖維に対して5質量%までの結着剤を使用すること、

前記工程(b)～(d)の各工程を、それぞれ連続的に行うこと、

前記工程(c)において、前記樹脂含浸炭素纖維紙を予備加熱可能な加熱ゾーンと、前記樹脂含浸炭素纖維紙をプレスしつつ前記熱硬化性樹脂を硬化可能な硬化ゾーンとを具備する連続ベルト装置を用いること、さらに、前記加熱ゾーンの温度が120～300℃、前記加熱ゾーンの通過時間が1～6分、前記硬化ゾーンの温度が250～400℃(但し前記加熱ゾーンの温度より高い温度)、前記硬化ゾーンでのプレス圧が1～20MPaであること、

20

前記連続ベルト装置におけるベルトの速度を0.1～6.0m/minとすることがそれぞれ好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、炭素電極基材が有する優れた導電性、ガス透過性、機械的強度及び柔軟性を損なうことなく、また連続的にロール状に巻き取ることが可能で、かつ水管機能の優れた炭素電極基材およびその製造方法を提供可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

30

【0010】

炭素電極基材は、一次電池、二次電池、燃料電池等、電気二重層キャパシター、コンデンサーなどの電池部材の電極に使用することが可能で、酸に腐食されず、電気を通したり蓄えたりすることができるものである。本発明における炭素電極基材は、炭素短纖維と炭化樹脂とからなる炭素電極基材であって、面方向における任意の一方向において、炭素短纖維の含有率が高い部分と、炭素短纖維を含有しない又は炭素短纖維の含有率が低い部分とが、繰り返し現れることを特徴とするものである。面方向における任意の一方向において、炭素短纖維の含有率が高い部分と、炭素短纖維を含有しない又は炭素短纖維の含有率が低い部分とが、規則的に繰り返し現れることが好ましい。本発明の炭素電極基材は、特に固体高分子型燃料電池の炭素電極基材として好適である。

40

【0011】

本発明の炭素電極基材においては、炭素短纖維が比較的少ない部分をガスが通過しやすく、炭素短纖維が比較的多い部分は水が通過しやすくなる。すなわち、例えば固体高分子型燃料電池に使用した際には、炭素短纖維が比較的少ない部分を通って燃料ガスが供給され、炭素短纖維が比較的多い部分を通って生成水が排出される。したがって、炭素電極基材中に水が滞留しにくくなり、例えば固体高分子型燃料電池用のガス拡散層として使用した場合、特に高電流密度領域における急激な出力低下が起こりにくくなる。このような機能の発現には、炭素短纖維の含有率によって表面張力、毛細管現象の起こりやすさ等が異なることが影響していると考えられる。

【0012】

50

炭素短纖維とは、炭素纖維糸または炭素纖維のトウを短くカットして得られるものである。ここでは、長さ100mm以下の炭素纖維を炭素短纖維とする。炭素纖維の種類には、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、フェノール系、グラファイト系などがあるが、曲げ強度、引張強度がより高い炭素電極基材になることから、ポリアクリロニトリル系の炭素纖維をカットした炭素短纖維を使用することが好ましい。また、用いる炭素短纖維の70質量%以上がポリアクリロニリル系炭素短纖維であることがより好ましい。

【0013】

ポリアクリロニトリル系の炭素纖維は、その前駆体（プレカーサー）であるポリアクリロニトリル系纖維を製造する紡糸工程、200～400の空気雰囲気中で該纖維を加熱焼成して酸化纖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に加熱して炭素化する炭素化工程を経て得られる纖維で、複合材料強化纖維として一般的に使用されているものを使用できる。

10

【0014】

本発明で使用する炭素短纖維は、纖維径の最小値が5μm以下であり、かつ纖維長15mm以下であることが好ましい。纖維径が5μm以下の炭素短纖維が含まれることによって、炭素電極基材の柔軟性が向上する。炭素短纖維の平均纖維径が5μm以下であることがより好ましく、炭素短纖維の纖維径の最大値が5μm以下であることが特に好ましい。纖維径の下限は特に制限はないが、纖維径の最小値が3μm以上であることが好ましい。なお、炭素短纖維の纖維径は、JIS R-7601記載のヘリウム-ネオンレーザー（Anritsu社製、商品名：SLB DIA MEASURING SYSTEM）により測定を行った。また、平均纖維径は、100本の炭素纖維について前記測定を行い、その平均値をもって炭素纖維の平均纖維径とした。また、纖維長を15mm以下とすることで、抄紙時の紙料液中の分散性が良好となり、より均質な紙が製作できるため好ましい。9mm以下であることがより好ましい。纖維長の下限は特に制限はないが、3mm以上とすることが好ましい。

20

【0015】

本発明の炭素電極基材の構成成分である炭化樹脂とは、樹脂を炭化処理して得られるものである。炭化する樹脂としては、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でも良い。高温にする際に液化しないことから、熱硬化性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等を用いることができる。炭化効率が高いことから、フェノール樹脂が好ましい。炭化処理は、例えば後述する焼成工程によって行うことができる。

30

【0016】

本発明の炭素電極基材において、上記の炭化樹脂は、炭素短纖維に対して20～70質量%含まれていることが好ましい。炭化樹脂比率が20質量%以上とすることで炭素電極基材の強度がより高くなる。また70質量%以下とすることで炭素電極基材の空孔率がより高くなり、ガス透過性能がより向上する。より好ましくは、30～50質量%である。

【0017】

本発明の炭素電極基材としては、柔軟性が高く、取り扱いが容易な点を考慮して、その厚さが0.3mm以下であることが好ましい。より好ましくは、0.25mm以下である。また、強度の観点から0.05mm以上であることが好ましく、0.1mm以上であることがより好ましい。また、本発明の炭素電極基材としては、燃料電池部材として組み込まれたときの電池性能の観点から、厚さ方向の貫通抵抗は10m⁻¹・cm²以下であることが好ましい。より好ましくは、8m⁻¹・cm²以下である。また、下限については特に制限はないが、通常は3m⁻¹・cm²以上である。

40

【0018】

本発明の炭素電極基材としては、全長が20m以上であるものが好ましい。また、ロール状に巻き取られた状態で提供されることが好ましい。これは、大きさや形状を自由に加工が可能であること等、連続体起因による生産性の向上が見られるためである。長さの上限については特に制限はないが、ロール状に巻き取られた状態での作業性の観点から、5

50

0.0 m 以下であることが好ましい。

【0019】

上記のような炭素電極基材は、

(a) 抄造に用いる網板の下側に多孔板を設置した状態で、炭素短纖維を抄造して、炭素纖維紙とする工程と、

(b) 該炭素纖維紙に熱硬化性樹脂を含浸して、樹脂含浸炭素纖維紙とする工程と、

(c) 該樹脂含浸炭素纖維紙を加熱プレスして、樹脂硬化炭素纖維紙とする工程と、

(d) 該樹脂硬化炭素纖維紙を、窒素雰囲気下、1200 以上的温度で焼成して、炭素電極基材とする工程と

を有する方法により好適に製造できる。以下、その方法を説明する。

10

【0020】

まず、炭素短纖維を抄造して炭素纖維紙を作製する。このとき、抄造に用いる網板の下側に多孔板を設置した状態で、炭素短纖維を抄造する。こうすることで、多孔板の孔となる部分は炭素短纖維が比較的多くなり、一方多孔板の孔が無い部分は炭素短纖維が比較的少なくなり、炭素短纖維の含有率が多孔板の配置にならって変化した炭素纖維紙となる。すなわち、面方向における任意の一方向において、炭素短纖維密度が高い部分と、炭素短纖維を含有しない又は炭素短纖維密度が低い部分とが、繰り返し現れる炭素纖維紙となる。この炭素短纖維紙における炭素短纖維の分布状態は、その後に行う工程において維持されるため、最終的に得られる炭素電極基材は、面方向における任意の一方向において、炭素短纖維の含有率が高い部分と、炭素短纖維を含有しない又は炭素短纖維の含有率が低い部分とが、繰り返し現れるようになる。

20

【0021】

より具体的に説明すると、炭素短纖維を含んだ液体は、網板上にて炭素短纖維と水分とに分離され、炭素短纖維のみが網板上に残る(図4(a)参照)。この際、網板の下部に多孔板を配置することにより、積極的に水分が通過する部分(多孔板の孔の部分)とそうでない部分(多孔板の孔のない部分)ができる。その結果、積極的に水分が通過する部分は炭素短纖維が比較的多く集まり、そうでない部分には炭素短纖維は比較的少なくなる(図4(b)参照)。

【0022】

上記の多孔板としては、孔径4~10 mm、ピッチ間距離6~12 mmの多孔板が好ましい。ここでいうピッチ間距離とは、孔と孔のそれぞれの中心点を結んだ距離である。また、孔の部分が一部閉塞した網板を使用することにより、網板と多孔板を併用する際と同じ状況を作り出すことも可能である。孔は規則的に配置されていることが好ましい。

30

【0023】

炭素短纖維を抄造する際、炭素短纖維同士を決着させる目的で、バインダー(接着剤)を使用することが好ましい。多すぎると焼成して得られる電極基材の電気抵抗が高くなるため、炭素短纖維に対して5質量%までの量のバインダーを使用することがより好ましい。これにより、得られる炭素纖維紙の強度を保持し、生産の途中で炭素纖維紙からの炭素短纖維の剥離・脱落、炭素短纖維の配向の変化を防ぐことが可能となる。バインダーとしては高分子化合物が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、あるいはアクリルニトリル系ポリマーのパルプ状物もしくは短纖維等を使用できる。また、バインダーの状態としては特に制限は無く、纖維状、ペレット状、粉末状等、いずれでも構わない。

40

【0024】

炭素短纖維の抄造は、バッチ式でも連続式でも実施可能であるが、生産性の観点から、連続式が好ましい。連続式の場合、多孔板は網板と同一速度で移動させつつ行うことが好ましい。連続的に炭素短纖維の抄造する方法としては、パルプなどの纖維から紙を連続抄造する円網式・長網式・短網式等の公知の方法と同様の手法を適用すればよい。円網式はバインダーを相当量必要とするため、製造コストの観点から長網式・短網式の方が好ましい。

【0025】

50

抄造して得られる炭素纖維紙の単位面積当たりの平均質量は $15\text{ g/m}^2 \sim 40\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0026】

次に、抄造して得られた炭素纖維紙に熱硬化性樹脂を含浸して、樹脂含浸炭素纖維紙とする工程を行う。この工程は、バッチ式でも連続式でも実施可能であるが、生産性の観点から、連続式が好ましい。炭素纖維紙に熱硬化性樹脂を含浸する方法としては、絞り装置を用いるdip-nip法、コーティング装置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、樹脂フィルムを炭素纖維紙に転写する方法などの一般的な連続製法で行うことができる。dip-nip法は、熱硬化性樹脂とメタノール、エタノール等のアルコール類等の溶媒との混合溶液中に炭素纖維紙を浸し、絞り装置で混合溶液が炭素纖維紙全体に均一に塗布されるようにし、その塗布量は絞り装置のロール間隔の変更により調節する方法である。熱硬化性樹脂を含む混合溶液の粘度が比較的低い場合は、コーティング装置でコートする方法や樹脂フィルムを転写する方法を用いると、より均一に熱硬化性樹脂を含浸させることができる。粘度が高い場合は、炭素纖維紙の内部までは熱硬化性樹脂が浸透しにくいため、dip-nip法が好ましい。このように、熱硬化性樹脂の粘度により適当な含浸方法を採用する必要がある。10

【0027】

そして、得られた樹脂含浸炭素纖維紙を加熱プレスして、樹脂硬化炭素纖維紙とする工程を行う。この加熱プレス工程は、最終的に得られる炭素電極基材の強度および厚さ精度の向上のために不可欠な工程であり、樹脂含浸炭素纖維紙に熱および圧力を加えることができれば、いかなる技術も適用できる。例えば、上下両面から金属板にてプレスする方法、金型にはめ込んで成型する方法、連続ベルト装置を用いる方法があげられる。この工程は、バッチ式でも連続式でも実施可能であるが、生産性の観点から、連続式が好ましい。連続ベルト装置により加熱プレスする方法が、20m以上の連続した炭素電極基材を製造可能であるという点および高生産性であるという点でより好ましい。20

【0028】

連続ベルト装置の一例の概略図を図3に示す。連続ベルト装置には、上下に1対の金属状のベルト3が配置されており、そのベルト3を稼動させながらその間に樹脂含浸炭素纖維紙1を通す構造となっている。

【0029】

連続ベルト装置には、加熱装置とプレス装置の両方が必要となる。特に、図3に示すように、樹脂含浸炭素纖維紙を予備加熱可能な加熱ゾーン4と、樹脂含浸炭素纖維紙をプレスしつつ熱硬化性樹脂を硬化可能な硬化ゾーン5を具備するものが好ましい。加熱ゾーン4は、熱硬化性樹脂がやわらかくなる温度に設定され、硬化ゾーン5において効果的にプレスができるようにするためのゾーンである。加熱ゾーン4がない場合でも原理的にはプレスは可能ではあるが、炭素電極基材にシワやワレが発生しやすくなり、生産安定性が低下する場合があることから、加熱ゾーン4を具備することが好ましい。30

【0030】

上記のような連続ベルト装置においては、 $1 \sim 20\text{ MPa}$ の圧力でプレスすることが好ましい。また、加熱ゾーンの温度を $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 、加熱処理時間を1~6分、硬化ゾーンの温度を $250 \sim 400^\circ\text{C}$ （但し前記加熱ゾーンの温度より高い温度）、プレス圧を $1 \sim 20\text{ MPa}$ の条件で行うと、炭素電極基材の強度が向上するため、さらに好ましい。加熱ゾーンの温度が低すぎる場合は加熱処理時間が短すぎる場合は、炭素電極基材にシワが発生しやすくなる。また加熱ゾーンの温度が高すぎる場合は、プレスする前に熱硬化性樹脂が硬化してしまうことがある。一方、プレス圧が低すぎる場合は、炭素短纖維同士の接触不足から炭素電極基材の導電性が低下する場合があり、また、厚さが厚くなるため炭素電極基材の柔軟性が低下する傾向がある。プレス圧が高すぎる場合は、炭素電極基材の特性上に問題はないが、過大なプレス設備が必要となり、費用対効果の点であまり好ましくない。40

【0031】

10

20

30

40

50

また、製造効率と炭素電極基材の品質の観点から、ベルト3の速度は0.1~6.0m/m inであることが好ましい。

【0032】

なお、樹脂含浸炭素纖維紙1をそのままベルト3の間に通すと、にじみ出た樹脂によってベルト3と樹脂含浸炭素纖維紙1とが接着することがある。そこで、連続プレス装置のベルト3と接する樹脂含浸炭素纖維紙1表面に、離型剤をコーティングすることが好ましい。離型剤としては、例えば、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂が、離型性の観点から好ましい。或いは、図3に示すように、連続プレス装置のベルト3と樹脂含浸炭素纖維紙1との間に、離型剤がコーティングされた離型剤コーティング基材2を挟み込むことが好ましい。離型剤コーティング基材2としては、例えば、フッ素系樹脂やシリコン系樹脂が塗布された熱安定性および機械強度の優れた紙を使用でき、その表面粗さが1μm以下の平滑なものが離型性の観点から好ましい。10

【0033】

上記の加熱プレスの後、得られた樹脂硬化炭素纖維紙を、窒素雰囲気下、1200以上的温度で焼成する工程により、炭素電極基材が得られる。窒素雰囲気とは、実質的に窒素のみの雰囲気を意味し、若干の酸素や他の気体分子が混在しても良い。焼成温度としては1400~2200が、炭素電極基材の機械的強度および導電性の観点から好ましい。焼成を行う炉は、窒素雰囲気下かつ1200以上で焼成可能な炉であれば、特に制限なく使用できるが、生産性の観点から、連続焼成炉を用いて連続的に焼成することが好ましい。20

【実施例】

【0034】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、本発明の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各物性値等は、以下の方法で測定した。

【0035】

1) 炭素電極基材の曲げ強度

曲げ強度試験装置(A and D社製、商品名:Tension UTM-I-2500)を用いて測定した。具体的には、8cm×1cmに切断した炭素電極基材を試験片として用いて、支点間距離2cm、歪み速度10mm/minで荷重をかけていき、試験片が破断したときの加圧くさびの荷重を測定し、曲げ強度は次式より求めた。30

【0036】

【数1】

$$\text{曲げ強度 (MPa)} = \frac{3PL}{2Wh^2} \quad \dots (1)$$

P: 破断荷重 (N)

L: 支点間距離 (mm)

W: 試験片の幅 (mm)

h: 試験片の高さ (mm)

【0037】

2) 炭素電極基材のたわみ

曲げ強度試験装置(A and D社製、商品名:Tension UTM-I-2500)を用いて測定した。具体的には、8cm×1cmに切断した炭素電極基材を試験片として用いて、支点間距離2cm、歪み速度30mm/minで荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときまでの加圧くさびの移動距離をたわみとした。

【0038】

3) 炭素電極基材の気体透気度

10

20

30

40

50

J I S - P 8 1 1 7 に準拠し、ガーレー式デンソーメーター（熊谷理機社製）を使用し、
2 0 0 m m³の気体（空気）が通過する時間を測定し算出した。

【 0 0 3 9 】

4) 炭素電極基材の貫通抵抗

炭素電極基材の試料を銅板にはさみ、銅板の上下より 1 M P a で加圧し、 1 0 m A / c
m² 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。

【 0 0 4 0 】

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

5) 単セルスタックの発電特性

単セルスタックを、 F U E L C E L L T E S T S Y S T E M (S C R I B N E R 10
A S S O C I A T E . I N C 製、商品名： S E R I E S 8 9 0 B) と接続し、発電特性
試験を行った。

【 0 0 4 1 】

〔 実施例 1 〕

平均纖維径が 4 μ m の P A N 系炭素纖維の纖維束を切断し、平均纖維長が 3 m m の短纖
維を得た。これらを湿式連続抄紙装置のスラリータンクで水中に解纖させ、十分に分散したところにバインダーであるポリビニルアルコール（ P V A ）の短纖維を均一に分散させ
、加圧装置にて送り出した。

【 0 0 4 2 】

上記の分散液を、直径 6 m m 、ピッチ間距離 8 m m の孔を有する多孔板（ステンレス製
、厚さ 1 m m ）の上部に配置された網板の上に送り込んで紙状にした後、ドライヤーで乾
燥することで、長さ 2 0 0 m の炭素纖維紙を得た。なお、得られた炭素纖維紙の単位面積
当たりの平均質量は 3 0 g / m² であった。

【 0 0 4 3 】

次にこの炭素纖維紙を、 d i p - n i p 法により熱硬化性樹脂を含浸させた。すなわち
、この炭素纖維紙を、フェノール樹脂（フェノライト J - 3 2 5 （商品名）：大日本イン
キ化学（株）製）の 2 0 質量% エタノール溶液が入ったトレイに連続的に送り込み、絞り
装置にて余分なフェノール樹脂を絞り、連続的に熱風を吹き掛け乾燥させ、樹脂含浸炭素
纖維紙を得た。

【 0 0 4 4 】

次にこの樹脂含浸炭素纖維紙を、連続ベルト装置（三菱レイヨン・エンジニアリング社
製）にて連続的に加熱プレスし、樹脂硬化炭素纖維紙を得た。なお、このときの加熱ゾー
ンの加熱処理温度は 1 6 0 、加熱処理時間は 5 分とし、また、硬化ゾーンの温度は 2 5
0 、プレス圧力は 3 M P a 、プレス時間は 2 秒、ベルトの速度は 0 . 5 m / m i n とし
た。

【 0 0 4 5 】

続いて上記樹脂硬化炭素纖維紙を、連続焼成炉を用いて、 2 0 0 0 の窒素ガス雰囲気
中で 1 0 分間加熱して炭素化することで、長さ 1 9 0 m の炭素電極基材を得た。

【 0 0 4 6 】

得られた炭素電極基材について、曲げ強度・たわみ・気体透気度・貫通抵抗を測定した
。測定結果は表 1 に示した。

【 0 0 4 7 】

〔 比較例 1 〕

多孔板を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様の方法で炭素電極基材を得た。得られ
た炭素電極基材には、炭素短纖維が均一に分布していた。また、得られた炭素電極基材に
ついて、曲げ強度・たわみ・気体透気度・貫通抵抗を測定した。測定結果は表 1 に示した
。

【 0 0 4 8 】

【表1】

	曲げ強度 (MPa)	たわみ (mm)	気体透気度 (ml/cm ² /Hr/mmAq)	貫通抵抗 (mΩ·cm ²)
実施例1	37.4	1.9	2836	7.02
比較例1	35.4	1.9	2421	7.83

【0049】

次に、上記実施例1及び比較例1で得られた炭素電極基材を5cm四方にカットし、撥水処理[市販のPTFE水溶液(三井・デュポンフロロケミカル社製)を水で15~20質量%まで希釈したものに浸漬し、乾燥後360℃で焼結させた]を行った後、その上に触媒層(カーボンブラックと白金触媒を混合したもの)を1.0mg/cm²となるよう塗布した炭素電極基材で電解質膜(デュポン社製、商品名:ナフィオン115)をはさみこみ、膜電極接合体を作製した。次に、その膜電極接合体をカーボンセパレーターでさらにはさみこみ、締付けトルク4N·mで締付け、単セルスタックを製作した。得られた単セルスタックのうち、実施例1の方法で製作した炭素電極基材を使用したものをセルスタックAとし、実施例2の方法で製作した炭素電極基材を使用したものをセルスタックBとする。

【0050】

アノードに水素を、カソードに酸素を用いて80℃にて発電した場合の、上記のセルスタックの発電特性を図1に、アノードに水素、カソードに空気を用いて80℃にて発電した場合の、上記のセルスタックの発電特性を図2に示す。なお、図1および図2において、記号(○)はセルスタックAの発電特性を、また記号(△)はセルスタックBの発電特性を示す。図1および図2から明らかなように、セルスタックAはセルスタックBと比較して、特に高電流密度領域において高い出力電圧が得られることが分かった。

【0051】

これは、比較例1の炭素電極基材では、電気化学反応によって発生する水の滞留によりガスの拡散性が妨げられ、高電流密度領域において急激な出力低下が見られるのに対して、本発明による実施例1の炭素電極基材では、燃料ガスが炭素短纖維の比較的少ない構造の部分から供給されるとともに、発生する水は炭素短纖維の比較的多い部分から効率的に排出されるため、特に高電流密度領域において良好な発電特性を示したと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】アノードに水素を、カソードに酸素を用いて80℃にて発電した場合の、セルスタックの発電特性を示す図である。

【図2】アノードに水素を、カソードに空気を用いて80℃にて発電した場合の、セルスタックの発電特性を示す図である。

【図3】本発明で使用可能な連続ベルト装置の一例の概略図である。

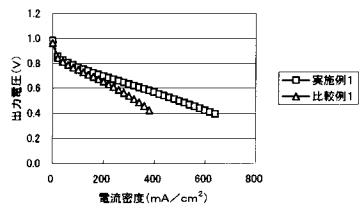
【図4】炭素短纖維を抄造する際の網板と多孔板との配置状況を示す図であり、(a)は鳥瞰図、(b)は平面図である。

【符号の説明】

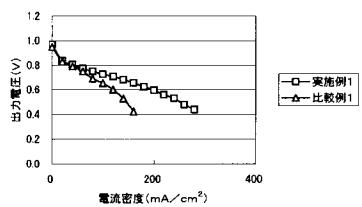
【0053】

- 1...樹脂含浸炭素纖維紙
- 2...離型剤コーティング基材
- 3...ベルト
- 4...加熱ゾーン
- 5...硬化ゾーン

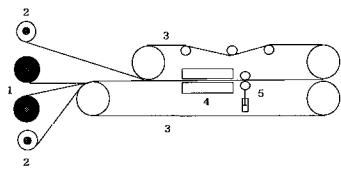
【図1】



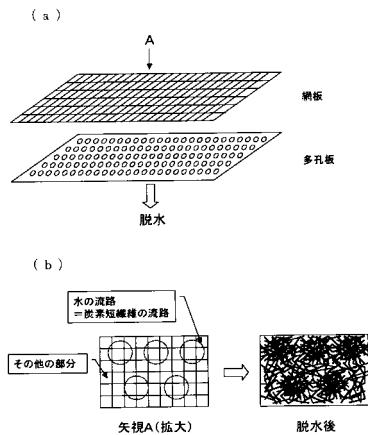
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 田上 茂

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内

(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

審査官 長谷川 真一

(56)参考文献 国際公開第02/006032 (WO, A1)

特開2003-142110 (JP, A)

特開2004-103403 (JP, A)

特開昭47-028203 (JP, A)

特開2000-080600 (JP, A)

特開昭63-219692 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/98

H01M 8/00 - 8/24

D21F 1/00 - 13/12