

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4168341号
(P4168341)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl.	F I
CO 1 B 31/04 (2006.01)	C O 1 B 31/04 I O 1 B
HO 1 M 8/02 (2006.01)	H O 1 M 8/02 B

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-566923 (P2003-566923)	(73) 特許権者	591150395
(86) (22) 出願日	平成14年12月27日 (2002.12.27)		コミサリア タ レネルジー アトミック
(65) 公表番号	特表2005-517272 (P2005-517272A)		フランス国 7 5 0 1 5 パリ, リュ・ル
(43) 公表日	平成17年6月9日 (2005.6.9)		ブラン 2 5, インムーブル “ル・ボナン
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/004569		デ”
(87) 国際公開番号	W02003/067686	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開日	平成15年8月14日 (2003.8.14)		弁理士 越場 隆
審査請求日	平成16年9月14日 (2004.9.14)	(72) 発明者	ボネ, アントニ
(31) 優先権主張番号	02/00374		フランス国 2 7 1 7 0 ボーモン ル
(32) 優先日	平成14年1月14日 (2002.1.14)		ロジェ リュ デュ モン ロティ 1 4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	サラ, ジャン-フェリックス
			フランス国 3 7 2 5 0 モンバゾン リ
			ュ デ キャール 1 6
		審査官	前田 寛之
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイトフレークとフルオロポリマーとをベースにしたマイクロ複合粉末と、この粉末を用いて製造される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単位グラファイト粒子群が主平面を互いに平行にして重なった凝集体から成る、一辺が 5 0 ~ 1 0 0 0 μm で厚さが 5 ~ 5 0 μm のグラファイトフレーク (G L P) と、このグラファイトフレーク (G L P) を被覆した粒径が 0 . 1 ~ 0 . 5 μm のフルオロポリマーの粒子とから成ることを特徴とするマイクロ複合粉末。

【請求項 2】

粒径が 0 . 1 ~ 0 . 5 μm のフルオロポリマーの粒子で被覆された粒径が 1 0 ~ 6 0 0 μm の天然または合成の層状グラファイト (G 1) をさらに含む請求項 1 に記載のマイクロ複合粉末。

【請求項 3】

上記層状グラファイト (G 1) の粒子の粒径が 1 0 ~ 1 5 0 μm である請求項 2 に記載のマイクロ複合粉末。

【請求項 4】

粒径が 0 . 1 ~ 0 . 5 μm のフルオロポリマーの粒子で被覆された少なくとも 1 種の他の導電性材料をさらに含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のマイクロ複合粉末。

【請求項 5】

フルオロポリマーが P V D F (ポリフッ化ビニリデン) のホモポリマーか、少なくとも 6 0 重量 % の V F 2 (ビニリデンフルオリド) を含む P V D F のコポリマーである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のマイクロ複合粉末。

【請求項 6】

グラファイトフレーク (G L P) が一辺が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ で厚さが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の膨張したグラファイトの単位フレークから成る請求項 1～5 のいずれか一項に記載のミクロ複合粉末。

【請求項 7】

90～60 重量%のグラファイトフレーク (G L P) に対して 10～40 重量%のフルオロポリマー粒子を含む請求項 1～6 のいずれか一項に記載のミクロ複合粉末。

【請求項 8】

85～70 重量%のグラファイトフレーク (G L P) に対して 15～30 重量%のフルオロポリマー粒子を含む請求項 7 に記載のミクロ複合粉末。

10

【請求項 9】

フルオロポリマー粒子とグラファイトフレーク (G L P) との合計 100 重量部に対して 5 重量部以下の増孔剤 (agent porogene) をさらに含む請求項 1～8 のいずれか一項に記載のミクロ複合粉末。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のミクロ複合粉末を押出成形または射出成形して得られる物品。

【請求項 11】

燃料電池の双極板、スーパーキャパシター要素または熱交換器の交換面である請求項 10 に記載の物品。

20

【請求項 12】

グラファイトフレーク (G L P) とフルオロポリマー粒子とを含む一種または複数の水性懸濁液またはエマルジョンを噴霧することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載のミクロ複合粉末の製造方法。

【請求項 13】

90～60 重量%のグラファイトフレーク (G L P) と上記層状グラファイト (G 1) との混合物に対して 10～40 重量%のフルオロポリマー粒子を含む請求項 2 に記載のミクロ複合粉末。

【請求項 14】

85～70 重量%のグラファイトフレーク (G L P) と上記層状グラファイト (G 1) との混合物に対して 15～30 重量%のフルオロポリマー粒子を含む請求項 13 に記載のミクロ複合粉末。

30

【請求項 15】

フルオロポリマー粒子と、グラファイトフレーク (G L P) と、上記層状グラファイト (G 1) との合計 100 重量部に対して 5 重量部以下の増孔剤 (agent porogene) を含む請求項 2 に記載のミクロ複合粉末。

【請求項 16】

グラファイトフレーク (G L P) と、上記層状グラファイト (G 1) と、上記フルオロポリマー粒子とを含む一種または複数の水性懸濁液またはエマルジョンを噴霧する請求項 2 に記載のミクロ複合粉末の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はグラファイトのフレーク (plaquettes de graphite) とフルオロポリマーとをベースにしたミクロ複合粉末 (poudre microcomposite) と、この粉末を用いて製造される物品とに関するものである。

本発明のミクロ複合粉末はグラファイトフレーク表面上に固定された粒径が約 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ のフルオロポリマー (好ましくは P V D F) の粒子から成り、この粉末は共噴霧 (coatomisation) で作ることができる。

本発明粉末は燃料電池で用いられる双極板 (plaques bipolaires) の製造で用いられる

50

。

【背景技術】

【0002】

燃料電池の双極板は使用時に過酷な圧力、温度、薬品および電気化学作用の攻撃条件下に置かれるので、これらの各種条件下に耐えることができ、しかも燃料電池の組立て時に容易に取り扱うことができるものでなければならない。機能上から燃料電池には種々の形式が存在するため、双極板に要求される導電性、機械強度および透過性の各特性は種々様々である。

【0003】

導電性複合材料は有機マトリックス中に導電性粒子が分散したものである。この複合材料の全容積中で導電性粒子が互いに連結して網状構造の導電経路が形成されたときに導電閾値すなわちパーコレーション(percolation)閾値(絶縁体/導電体の遷移状態)に達する。

10

導電性粒子は金属粒子にすることができる。この金属粒子は導電率が高いという利点があるが、密度が高く、電池の化学的環境に弱いという欠点がある。従って、密度が小さく、耐薬品性のある非金属粒子が有用である。一般に用いられる非金属導電性充填材はカーボンをベースにした微粉末、例えばグラファイトまたはカーボンブラックの粉末と、炭素繊維である。

【0004】

粒子の形態(アスペクト比、比表面積)によって上記パーコレーション閾値は、繊維の場合には充填材の体積分率が数vol%で達成され、球の場合には20~30vol%で達成される。一般に、上記の体積率でこれら充填材を用いた場合に得られる導電率(conductivity)は約 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ である。すなわち、充填材の体積分率がパーコレーション閾値よりも上であるにもかかわらず、複合材料の導電率は用いた充填材の導電率(グラファイトの場合は約 1000 S/cm)よりはるかに低い。このことは互いに隣接する粒子間の接触抵抗が大きいことで説明される。この接触抵抗は2つの粒子間の接触面積が低いこと(構造抵抗)に起因し、さらには、充填材が有機バインダ中に分散して充填材表面上に絶縁フィルムが作られること(トンネル抵抗)に起因する。

20

【0005】

構造抵抗は式： $R_{cr} = r_i / d$ で定義される(ここで、 r_i は充填材の抵抗率を表し、 d は粒子間の接触面の直径を表す)。充填材の被覆面積は充填材の幾何形状と粘弾性すなわち応力下での変形能によって決まる。

30

【0006】

トンネル抵抗は粒子表面を被覆する全ての絶縁フィルムに関係する。このトンネル抵抗は吸収された界面活性剤(簡単にいうと、分散した充填材を覆う有機マトリックス)に起因する。この場合の導電性粒子間の導電機構はオーム性ではなく、絶縁粒子間を電子が飛ぶことで説明される。ポリマーは電子輸送性が低いため、充填材で形成される導電性クラスタ全体に電流を流すのに必要な導電性粒子間の局部電界が極めて高いことが必要である。しかし、ポリマーフィルムで結合された各粒子は絶縁されており、各粒子間を電子が実際に飛ぶことができるほど局部電界は高くない。実際には導電路の一部だけ通じ、電流の流れに参与している。顕微鏡的な導電率ははるかに低い。トンネル抵抗は $R_t = r_t / a$ で表される(ここで、 r_t はフィルムの厚さと絶縁有機マトリックスの電気的特性とに依存するトンネル抵抗を表し、 a は接触面積を表す)。

40

【0007】

粒子-粒子の界面抵抗は構造抵抗とトンネル抵抗との合計である。大抵の場合はトンネル抵抗が不均質媒体の顕微鏡的な導電率を支配する。事実、互いに接触した導電性粒子を被覆した絶縁フィルムの厚さが0.5nmから12nmに変わるとトンネル抵抗は $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ に変化する。一般に、この数ナノメートルの絶縁厚さが分散時に充填材表面に吸収されたポリマーマトリックス層に対応する。

【0008】

50

上記の一般的原理が示唆していることは、高い導電性を有する複合材料を製造するためには公知のポリマー成形方法を用いて導電性要素を十分に充填して、導電性粒子間の接点数を増やし且つ互いに隣接する導電性要素間の接触面積を増やす必要があるということである。

この原理は燃料電池用の導電性要素の開発で採用され、下記のような多くの特許が成立している。

【0009】

下記文献には導電性要素（層状または非層状のグラファイト、導電性繊維等）が50vol%以上（好ましくは65～90vol%）充填されたプラスチックを押出して成形体を製造する方法が記載されている。

10

【特許文献1】欧州特許第0,774,337号公報

【0010】

この特許ではミキサーで混合した混合物を破碎・粉碎した後にシートまたは管の形に押し出す。この特許には実際の処理方法と使用した特殊な押出機の運転条件が記載されている。配合物で使用されている導電性充填材は市販の任意の材料である。

熱可塑性樹脂中にグラファイト（層状または非層状）の粉末を混合する加熱加圧方法に関する特許も多数出願されている。それらの特許で請求されていることは十分な導電性を有する成形可能な材料を製造することである。

【0011】

下記文献には層状グラファイトと弗素樹脂（PTFE）との混合物を加熱加圧して得られる導電性複合材料をベースにしたDMFC燃料電池用積層体が記載されている。

20

【特許文献2】国際特許第WO-A-96/12309号公報

【0012】

この特許の方法で製造された材料は無孔であり、直接圧縮成形できる。この特許ではガス不透過性にし、電池の冷却制御に導電性材料の構造および充填材の種類を必ずしも最適化する必要はない（組立体を密封するのには表面に障壁を付着させる）。

下記文献にはグラファイト（層状または非層状）が充填された熱硬化性バインダー（フェノール/エポキシ樹脂）をベースにした燃料電池用セパレータの製造方法が開示されている。

【特許文献3】欧州特許出願第0,933,825A2号公報

30

【0013】

この特許では金型内で製造すべきセパレータの幾何形状へ混合物を加熱加圧する。多孔度すなわちガスに対する不透過性の第1近似は架橋中に生じる水およびガスの除去を良くすることで最適化される。しかし、セパレータ表面を被覆した絶縁樹脂層を剥離して除去しなければならない。

下記文献には各種の熱可塑性樹脂中に50～95%の導電性充填材を含む双極セパレータを加熱加圧で製造する方法が開示されている。

【特許文献4】PCT国際出願第WO98/53514号

【0014】

ガスに対する不透過性の問題は材料の孔中への水の移行を促進する親水化剤の添加で回避している。この構成によって電池中に生じる水を除去でき、電池を冷却することができる。

40

下記文献には高い導電率、低いガス透過性および高い機械特性を有する燃料電池用のセパレータの製造方法が開示されている。

【特許文献5】欧州特許出願第0,935,303,A1号

【0015】

この双極板の材料はポリマーベースの化合物とアスペクト比が4～60（好ましくは10～30）のグラファイト粉末とから成る。充填材をこの形態にすることによってガス不透過性および導電性を向上させることができる。しかし、充填材の構造は記載がない。

導電性材料が充填された双極板用材料の分野の従来技術では基本的にグラファイトをベ

50

ースにした材料が説明されているが、その形態および構造については明確な説明がない。

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、より一般的にはフルオロポリマーをベースとする双極板用材料の分野では下記の特許が挙げられる。

【0016】

まず、下記文献には30 μ m~300 μ mの粒径を有する70~80重量%の炭素粉末と、DMF(ジメチルホルムアミド)中に4~8重量%のPVDFを含む10~20重量%のPVDF溶液と、10~100 μ mの粒径の少なくとも5重量%のPTFEとで構成される塗布可能なペーストからなる電極が開示されている。

【特許文献6】ドイツ国特許第3538732号公報

【0017】

このペーストをアルミ基材上に塗布し、赤外線ランプで1/2時間~4時間乾燥して得られるPVDFと炭素とをベースとするこの電極は気体透過性と液体透過性とを有している。

下記文献には球状グラファイトと、熱硬化性材料または熱可塑性材料と、導電性ケッチェンブラック型カーボンブラックとをベースとする配合物が開示されている。

【特許文献7】特開平8-031231号公報

【0018】

この材料は良好な機械強度を示し、成形およびカレンダー加工で用いることができる。この材料は燃料電池の分野で用いられる。

下記文献には60~80%の多孔度の3次元多孔度を有する炭素板が開示されている。

【特許文献8】特開平4-013287号公報

【0019】

下記文献には熱分解した異方性炭素の多孔質織布上にテフロン(登録商標)(PTFE)の水性分散液を塗布し、全体を乾燥して疎水性の多孔層を形成した電極が記載されている。

【特許文献9】特開昭52-122276号公報

【0020】

下記文献にはビニルエステル樹脂とグラファイト粉末とを成形して得られる少なくとも10S/cmの導電率を有する燃料電池で用いられる双極板が記載されている。

【特許文献10】国際特許第WO2000/25372号公報

【0021】

この双極板は20~95%のグラファイトと、0~5%の綿繊維およびカーボンブラックとを含むことができる。さらに、金型からの取出しを良くし、疎水度を良くするためにフッ素化合物を用いることも開示されている。

下記文献にはセパレータの製造方法が開示されている。

【特許文献11】米国特許第5,268,239号

【0022】

このグラファイトベースのセパレータは25~75重量%のグラファイトと、25~75重量%のフェノール樹脂とを含む混合物を800~1,000で熱分解し、次いで2,300~3,000でグラファイト化处理する。

この特許にはフルオロポリマーフィルムを電解液の滲出防止に用いることも開示されている。

下記文献にはメンブレンに用いられる多孔質繊維マトリックスを有する基板の製造方法が記載されている。

【特許文献12】国際特許第WO-2000/24075号公報

【0023】

この特許の特徴は上記繊維をシリカとフルオロポリマーとで結合することにある。この特許の製造方法の第1段階では繊維を水中に分散させ、第2段階でこの分散液を塗布して網状構造を形成し、得られた繊維の網状構造を乾燥、圧縮する。この乾燥または圧縮段階の前または後にフルオロポリマーの水性分散液を用いることもできる。

10

20

30

40

50

下記文献には燃料電池の電極の製造方法が記載されている。

【特許文献 1 3】フランス国特許第 2, 3 5 5, 3 8 1 号公報

【0 0 2 4】

この特許の特徴は(i)陽イオン界面活性剤を加えて触媒粒子の水性懸濁液を作り、(ii)疎水性ポリマーの第 2 のコロイド水性懸濁液を作り、(iii)これら 2 つの懸濁液を混合して触媒粒子と疎水性ポリマー粒子とを均一な水性懸濁液にする。この懸濁液を導電性支持体上に塗布し、加熱して触媒とポリマー層とを焼結する。

下記文献には最大寸法が約 5 μm の粒子から成る微粉碎した乾燥粉末の製造方法が開示されている。

【特許文献 1 4】フランス国特許第 2, 4 3 0, 1 0 0 号公報

【0 0 2 5】

この粉末は予め触媒化された炭素と疎水性フルオロカーボン、例えば P T F E をベースにしたポリマーとからなる。この粉末は予め触媒化された炭素粒子とポリマー粒子との共懸濁液を凝集することで得られる。

下記文献には燃料電池用の電極と触媒粉末の製造方法とが開示されている。

【特許文献 1 5】欧州特許第 0, 9 4 8, 0 7 1 号公報

【0 0 2 6】

触媒粉末は触媒金属を担持した微細な炭素粉末とコロイド分散したポリマーとを混合して得られる。得られた懸濁液を乾燥する。

下記文献には電気化学電池の気体拡散電極の製造が開示されている。

【特許文献 1 6】欧州特許第 0, 5 5 7, 2 5 9 号公報

【0 0 2 7】

この電極はカーボンブラックの粉末を可溶性ポリエチレンの存在下に有機溶剤中に分散し、分散系を乾燥してポリエチレンでカーボンブラックの表面を被覆し、ポリエチレンをフッ素化する。この疎水性カーボンブラック粉末を金属触媒および P T F E を担持するアセチレンタイプのカーボンブラックと混合して凝集体とし、この凝集体を 2 0 k g / c m² で加圧し、3 4 0 で 2 0 分間焼結する。

下記文献には気体透過性電極の製造方法が開示されている。

【特許文献 1 7】欧州特許第 9 2 8, 0 3 6 号公報

【0 0 2 8】

この方法では触媒を担持するカーボンブラック粒子またはカーボンブラックの分散系を作り、高剪断機械を用いて均一化し、得られた分散系に結合剤、次いで安定剤を添加する。この混合物を導電性織物上に塗布し、乾燥し、3 0 0 ~ 4 0 0 で焼結する。

下記文献には圧縮成形または射出成形によって集電板を製造するための成形用組成物が開示されている。

【特許文献 1 8】国際特許第 W O 2 0 0 0 / 3 0 2 0 2 号公報

【0 0 2 9】

この組成物は非フルオロポリマー結合剤を含む。使用可能なポリマーとしてはポリフェニレンスルフィド、変性ポリフェニレンエーテル、液晶ポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂およびビニルエステルが挙げられる。導電性粒子としてはカーボン粒子が挙げられ、このカーボン粒子は少なくとも 4 5 重量 % の比率で存在する。

下記文献で Makoto Ushida は触媒層のネットワーク形成を最適化し、M E A (メンブレン / 電極集成体) の製造を単純化した、コロイド形成をベースにした M E A の製造方法を記載している。

【非特許文献 1】Makoto Ushida の「J. Electrochem. Soc., vol. 142, No.12, December 1995」

【0 0 3 0】

例えばエタノールに溶解したペルフルオロスルホネートのアイオノマー (P F S I) の混合物にブチルアセテート (乏溶媒) を加えてコロイド溶液する。次に、白金を担持した

10

20

30

40

50

炭素を P T F E 被覆炭素と混合する。この P T F E 被覆炭素は炭素の懸濁液と P T F E の懸濁液とを界面活性剤と一緒に混合し、空気中で 2 9 0 ° で界面活性剤を除去する。得られた 2 種類の粉末混合物 P t / C および C / P T F E を P F S I コロイド溶液に加えると、炭素に吸着された P F S I 鎖が架橋する。この架橋は超音波処理で促進される。得られたコロイド懸濁液をカーボン紙上に塗布し、1 3 0 ° C、7 . 5 M P a で 1 分間加圧する。

下記文献において Fischer は M E A の製造方法を記載している。

【非特許文献 2】Fischer の「Applied Electrochemistry 28 (1998), 277-282」

【0 0 3 1】

金属触媒のスラリー（懸濁液）と、Nafion(登録商標)(フルオロアクリレート)の水溶液と、グリセロールの混合物とを加熱した Nafion 117(登録商標)のメンブレン上に噴霧する。1 5 0 ° C に加熱して溶媒を蒸発させる。

10

下記文献にはグラファイトとフルオロポリマーとを 2 . 5 : 1 ~ 1 6 : 1 の比率にした燃料電池の双極板が開示されている。この双極板は $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{in}$ の容積導電率を示す。

【特許文献 1 9】米国特許第 4 , 2 1 4 , 9 6 9 号明細書

【0 0 3 2】

グラファイトとフルオロポリマーの混合物をブレンダーで 2 5 分間ドライブレンドし、加熱した金型に加圧導入する。

下記文献には合成ラテックスの粒子で均等に被覆されたカーボンブラック粉末の製造方法が開示されている。

20

【特許文献 2 0】英国特許第 2 , 2 2 0 , 6 6 6 号公報

【0 0 3 3】

しかし、フルオロポリマーに関する説明はなく、実施例でも全く触れられていない。

以上のとおり、従来法は主として溶媒を用いた回分法で双極板を製造する方法か、各種化合物の混合物のみを用いる双極板の製造方法であり、共噴霧法を開示した従来技術でフルオロポリマーに関するものはない。さらに、不透過性が高く、表面導電率および熱伝導率に優れた複合板を成形で直接製造することができるモルホロジー（形態）を有するグラファイトを記載した文献はない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0 0 3 4】

本発明者は、フルオロポリマーと互いに平行に重ね合わされた粒子間接触面積が大きい層状グラファイトの形態を有するグラファイトフレークとをベースにした極めて均質なミクロ複合粉末を発見した。このミクロ複合粉末は熱可塑性樹脂で通常用いられる技術で加工でき、成形によって表面導電率の高い双極板を直接得ることができる。ガスに対する不透過性のレベルは双極板を加工する条件に依存する。本発明のミクロ複合粉末はフルオロポリマーと上記グラファイトフレークとを含む水性分散液を共噴霧して製造できる。

【0 0 3 5】

本発明のミクロ複合粉末の製造方法は水以外の溶媒を全く含まない。得られた物品は燃料電池で有用である。

40

本発明の上記以外の特徴および利点は以下の説明からより良く理解できよう。

【課題を解決するための手段】

【0 0 3 6】

本発明の対象は下記の (1) と (2) とからなるミクロ複合粉末にある：

(1) 主平面が互いに平行になるように重ね合わされたより基本的なグラファイト粒子群の凝集体から成る、一辺が $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ で厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のグラファイトフレーク G L P と、

(2) このグラファイトフレーク G L P を被覆した寸法が $0 . 1 \sim 0 . 5 \mu\text{m}$ のフルオロポリマー粒子。

【0 0 3 7】

50

本発明のさらに他の対象は、上記ミクロ複合粉末から成る物品にある。この物品は上記のミクロ複合粉末を押出成形するか、射出成型機で射出成形して得ることができる。本発明によるこの物品は燃料電池の双極板、スーパーキャパシター要素、熱交換器の交換面に行うことができる。

本発明の双極板は表面導電率が高い。本発明のミクロ複合粉末を用いることによって高い不透過性または多孔性を有するプレートを製造することができる。不透過性または多孔性の程度は処理条件に応じて決まる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

寸法が $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ のグラファイトフレーク (GLP) とはグラファイトフレークの幅および長さが $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ であるということは明らかである。このグラファイトフレークは幅が $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 500 \mu\text{m}$ であるのが有利である。このグラファイトフレークは特定な構造を有するためグラファイト粒子間の接触面積が増加し、ミクロ複合粉末の双極板の導電特性を最適化することができる。本発明のグラファイトフレークは幅が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、厚さが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の膨張した基本的なグラファイトフレーク (単位グラファイトフレーク) から成る。このグラファイトフレーク (GLP) は下記プロセスで製造することができる。

【0039】

1) 溶媒相でのグラファイトフレークの凝集

層状のグラファイトフレークを有機溶媒中に分散させる。溶媒中のグラファイト含有率はグラファイトの寸法特性 (比表面積が大きいグラファイトの場合は希釈度を低くし、比表面積が $\text{数 m}^2/\text{g}$ のグラファイトフレークの場合は希釈度を高くする) に応じて $10 \sim 50 \text{ vol} \%$ にし、低粘度のスラリーを作る。この混合物を攪拌して均質分散液にする。次いで、溶媒を濾過してスラリーを乾燥させ、減圧室で脱気する。この操作は溶媒を回収できる点で有利である。得られた乾燥ペーストは主としてグラファイトフレーク互いに重なった粗凝集体から成る。この凝集体ではグラファイトフレークが互いに重ね合わされ、その主平面の大部分は互いに平行である。次いで、この乾燥ペーストを破碎および篩い分けして粒径が $50 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ のグラファイト (GLP) 粉末を得る。

【0040】

2) グラファイト片の微粉碎

ここでは固体のグラファイト材料を微粉碎して (GLP) タイプのグラファイトを得る。この微粉碎操作は固相または液相で実施される。得られた粉末を上記グラファイト (GLP) に適した特定の粒径に粉碎する。異方性の初期構造を得るためには材料として圧縮して作ったグラファイト片 (ピース) を用いるのが好ましい。

【0041】

3) グラファイトシートの微粉碎

(GLP) タイプのグラファイトフレークを得るのに天然グラファイトまたは膨張したグラファイトをカレンダー加工および/または圧延して作ったグラファイトシートから出発することもできる。異方性グラファイト粒子、理想的にはフレークから出発するのが好ましい。カレンダー加工したグラファイトシートではグラファイトフレークが機械的圧延プロセスによってグラファイトシートの表面に平行になるように互いに重ね合っている。グラファイトシートは次いで固相または溶媒相中で切断され、微粉碎される。得られた粉末を破碎し、篩い分けして特定の寸法のグラファイト (GLP) にする。

【0042】

本発明のミクロ複合粉末は粒径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のフルオロポリマーの粒子で被覆された粒径が $10 \sim 600 \mu\text{m}$ の天然または合成の層状グラファイト (G1) をさらに含むことができる。この (G1) の粒径は $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であるのが有利である。

ミクロ複合粉末がグラファイトフレーク (GLP) に加えて、またはグラファイトフレーク (GLP) およびグラファイト (G1) に加えて、粒径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のフルオロポリマーの粒子で被覆された少なくとも一種の別の導電性要素を含んでいても本発明

10

20

30

40

50

の範囲を逸脱するものではない。

【 0 0 4 3 】

別の導電性化合物とは電気の導体で、例えば金属、金属酸化物、カーボンをベースにした製品が挙げられる。カーボンをベースにした製品の例としてはグラファイト（グラファイトフレーク（G L P）および（G 1）以外のもの）、カーボンブラック凝集体、炭素繊維および活性炭が挙げられる。使用可能なカーボンベースの製品は下記文献に記載されている。

【非特許文献3】Chem Tec Publishing（1999年）出版のHandbook of Fillers の第2版の第62頁、第2．1．2節、92頁の第2．1．33節および第184頁の第2．2．2節

10

【 0 0 4 4 】

フルオロポリマーとは鎖中に重合を開始できるビニル基を含み、このビニル基に直接結合した少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有する化合物の中から選択される少なくとも一種のモノマーを有する任意のポリマーを意味する。

【 0 0 4 5 】

このモノマーの例としてはフッ化ビニル；フッ化ビニリデン（V F 2）；トリフルオロエチレン（V F 3）；クロロトリフルオロエチレン（C T F E）；1，2 - ジフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン（T F E）；ヘキサフルオロプロピレン（H F P）；ペルフルオロ（メチルビニル）エーテル（P M V E）、ペルフルオロ（エチルビニル）エーテル（P E V E）およびペルフルオロ（プロピルビニル）エーテル（P P V E）等のペルフルオロ（アルキルビニル）エーテル；ペルフルオロ（1，3 - ジオキソール）；ペルフルオロ（2，2 - ジメチル - 1，3 - ジオキソール）（P D D）；式 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CFX}$ （ここでXは SO_2F 、 CO_2H 、 CH_2OH 、 CH_2OCN または $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ）の化合物；式 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{F}$ の化合物；式 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ （ここでnは1，2，3，4または5）の化合物；式 $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ （ここで R_1 は水素または $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ であり、zは1，2，3または4）の化合物；式 $\text{R}_3\text{OCF} = \text{CH}_2$ （ここで R_3 は $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - であり、zは1，2，3または4）の生成物；ペルフルオロブチルエチレン（P F B E）；3，3，3 - トリフルオロプロペンおよび2 - トリフルオロメチル - 3，3，3 - トリフルオロ - 1 - プロペンを挙げることができる。

20

30

【 0 0 4 6 】

フルオロポリマーはホモポリマーでもコポリマーでもよく、エチレン等の非フルオロモノマーを含んでいてもよい。フルオロポリマーはP V D Fのホモポリマーまたは少なくとも60重量%のV F 2を含むコポリマーが有利である。コモノマーが上記の任意のフルオロモノマーから選択されるが、H F Pが有利である。フルオロポリマーは可塑剤または他の添加物、例えば周知の可塑剤であるジブチルセバケートを含んでいてもよい。

【 0 0 4 7 】

本発明のミクロ複合粉末は90～60重量%のグラファイトフレーク（G L P）（必要に応じてさらにグラファイト（G 1）および別の導電性化合物を含むことができる）と、10～40重量%のフルオロポリマーとで構成でき、85～70重量%のグラファイトフレーク（G L P）（必要に応じてさらにグラファイト（G 1）および別の導電性化合物を含むことができる）と、15～30重量%のフルオロポリマーとで構成するのが有利である。上記の比率は必要に応じて加えられる可塑剤または添加剤を含むフルオロポリマーの比率である。本発明のミクロ複合粉末はフルオロポリマーと、グラファイトフレーク（G L P）（必要に応じてさらにグラファイト（G 1）および別の導電性化合物を含むことができる）との合計100重量部に対して5重量部以下の増孔剤（agent porogene）を含んでいてもよい。増孔剤の例としては炭酸カルシウムおよびアゾビスカーボンアミドが挙げられる。

40

【 0 0 4 8 】

50

本発明のミクロ複合粉末はフルオロポリマー粒子で均一に被覆されたグラファイトフレークの形をしている。本発明のミクロ複合粉末は必要に応じてさらにグラファイトの粒子（G1）か、別の導電性化合物の粒子か、グラファイトの粒子（G1）と別の導電性化合物の粒子を含むことができる。フルオロポリマーの粒子はグラファイトフレーク（GLP）、グラファイト（G1）および別の導電性化合物を部分的または全体的に被覆する。

【0049】

本発明のミクロ複合粉末は各成分を含んだ一つまたは複数の水性エマルジョンまたは懸濁液を共噴霧（共微粒化）して得られる。例えば、本発明のミクロ複合粉末はフルオロポリマーのラテックス（乳液または懸濁液）と、グラファイトフレーク（GLP）（必要に応じてさらにグラファイト（G1）および別の導電性化合物を含むことができる）の水性分散液とを共噴霧して製造することができる。実際にはラテックスと分散液とを共噴霧装置のヘッドへ一般的な方法で導入する。共噴霧の前にグラファイトフレーク（GLP）（必要に応じてさらにグラファイト（G1）および別の導電性化合物を含むことができる）を直接フルオロポリマーラテックスに導入して混合物を作るか、グラファイトフレーク（GLP）（必要に応じてさらにグラファイト（G1）および別の導電性化合物を含むことができる）の懸濁液とフルオロポリマーラテックスとを混合し、一つの水性分散液（または懸濁液）を加熱した気流中に噴射して水を除去し、分散または懸濁した化合物を回収することもできる。

【0050】

本発明のミクロ複合粉末から成る物品を作る場合には、低剪断率のスクリュース断面形状を有する同方向または逆方向に回転する二軸スクリュース押し機で230で粉末を押出成形するか、PVCタイプの断面形状を有するスクリュースを有する射出成形機で240で射出成形すればよい。

【0051】

本発明のミクロ複合粉末を用いて得られる双極板の単位体積当たりの質量は500～3000 kg/m³であり、体積抵抗率は0.01～1 Ω・cmであり、表面抵抗率は0.005～0.5 Ω・cmである。この双極板の曲げ弾性率は1,000～12,000 MPaにすることができ、曲げ強度は1～50 MPa、好ましくは30～50 MPaである。横方向熱伝導率とは材料の厚さ方向で測定した熱伝導率を意味し、2～50 W/m/Kにすることができ、この値はグラファイト含有率および異方性度に応じて変わる。縦方向熱伝導率とは材料の表面に対して平行に測定した熱伝導率を意味し、10～200 W/m/Kにすることができる。これらの特性は構成成分の比率と種類を調整することができる。

【実施例】

【0052】

下記実施例では、一辺の平均が300 μmである寸法特性が100～1000 μmのグラファイトフレークを（GLP）とよび、平均が30 μmである寸法特性が10～80 μmのグラファイトを（G1）とよぶ。

実施例1（本発明）

高密度プレート

用いた出発材料は乾燥固体含有率が25%のアトフィナ社製のカイナー（KYNAR、登録商標）ラテックスと、下記方法で作ったグラファイトG1+GLP分散液である。

下記製品を使用した：

カイナー（KYNAR、登録商標）710は5 kg下、230でのMVFR（メルトポリウムフローレート）が10 cm³/10分のPVDFのホモポリマーである。

カイナー（KYNAR、登録商標）710のラテックス（固体含有率=20%）、元素カーボン、グラファイトGLP+G1、消泡剤（Byk 019）および界面活性剤（Coadis 123K）。

【0053】

水、界面活性剤および消泡剤を混合、溶解し、激しく攪拌しながら乾燥固体含有率（50%）となる充填材を加えてグラファイトGLP+G1分散液を得る。緩やかに攪拌しな

がら上記のラテックスを加える。次にポンプ輸送可能な液体分散液（ $SC = 20\%$ ）が得られるまで、混合物に水を加える。以下、グラファイト分散液の組成を示す：973 gの水、0.5 gの消泡剤、129.8 gの界面活性剤（緩やかな攪拌）、続いて1,040 gのグラファイトを添加。沈降分離しない溶液が得られるまで激しく攪拌。1,040 gのカイナー（KYNAR、登録商標）710 P V D Fラテックスと3,475.1 gの水とを緩やかに攪拌しながら添加。

【0054】

得られたグラファイト分散液 / P V D Fラテックス混合物を緩やかに攪拌しながらポンプ輸送し、以下の操作条件下で共噴霧する：

共アトマイザーの入口温度：170

10

共アトマイザーの出口温度：60

全流速：17 kg / 時

【0055】

NIRO社製のMINOR PRODUCTION アトマイザー（登録商標）でP V D Fラテックス粒子とグラファイト粒子とを共噴霧して、80重量%のグラファイトG1 + G L Pと、20重量%のカイナー（KYNAR）710との組成からなる1,000 gのミクロ複合粉末が製造できる。このミクロ複合粉末を $1 \text{ t} / \text{cm}^2$ 、185 で圧縮して得られるプレートの密度（単位体積当たりの質量）は $2,050 \text{ kg} / \text{m}^3$ である。

【0056】

実施例2（本発明）

20

高密度プレート

用いた出発材料は固体含有率が25%のアトフィナ社製のカイナー（KYNAR、登録商標）710のラテックスと、下記方法で作ったグラファイトG L P + G1分散液である。

下記化合物を用いた：

カイナー（KYNAR、登録商標）710は5 kg下、230 でのM V F R（メルトポリウムフローレート）が $10 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ のP V D Fのホモポリマーである。

カイナー（KYNAR、登録商標）710のラテックス（固体含有率 = 20%）、元素カーボン、グラファイトG1 + G L P、消泡剤（Byk 019）および界面活性剤（Coadis 123K）。

30

【0057】

水、界面活性剤および消泡剤を混合、溶解し、激しく攪拌しながら高い（50%）の乾燥固体含有率が得られまで充填材を加えてグラファイトG1 + G L P分散液を得る。緩やかに攪拌しながら上記のラテックスを加え、混合物に水を加えてポンプ輸送可能な液体分散液（ $SC = 20\%$ ）にする。グラファイト分散液の組成は以下の通り：973 gの水、0.5 gの消泡剤、129.8 gの界面活性剤（緩やかな攪拌）、続いて1,040 gのグラファイトの添加。沈降分離しない溶液が得られるまで激しく攪拌。780 gのカイナー（KYNAR）710 P V D Fラテックスと3,475.1 gの水とを緩やかに攪拌しながら添加。

【0058】

40

得られたグラファイト分散液 / P V D Fラテックス混合物を緩やかに攪拌しながらポンプ輸送し、以下の操作条件下で共噴霧する：

共アトマイザーの入口温度：170

共アトマイザーの出口温度：60

全流速：17 kg / 時

【0059】

NIRO社製のMINOR PRODUCTION アトマイザー（登録商標）でP V D Fラテックス粒子とグラファイト粒子を共噴霧して、87重量%のグラファイトG1 + G L Pと、13重量%のカイナー（KYNAR）710との組成からなる1,000 gのミクロ複合粉末を製造した。このミクロ複合粉末を $1 \text{ t} / \text{cm}^2$ 、185 で圧縮して得たプレ

50

ートの密度は $2,050 \text{ kg/m}^3$ である。

【0060】

実施例 3 (比較例)

高密度プレート

実施例 1 の操作を繰り返すが、グラファイト G 1 + G L P の代わりにグラファイト G 1 を用いた。

【0061】

実施例 4 (比較例)

高密度プレート

グラファイト G 1 + G L P の混合物をカイナー (K Y N A R、登録商標) 7 1 1 の P V D F 粉末 (寸法が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の粉末状のカイナー (K Y N A R、登録商標) 7 1 0) と配合した。この混合物は T u r b u l a 型の粉末ブレンダーで製造した。この混合法を以下、乾式混合 (ドライブレンド) とよぶ。回収された粉末の組成は 8 0 重量 % のグラファイト G 1 + G L P と、2 0 重量 % の P V D F であった。この粉末を 185 、 1 t/cm^2 で圧縮して密度が 2050 kg/cm^3 のプレートを製造した。

10

【0062】

実施例 5 (比較例)

高密度プレート

グラファイト G 1 + G L P の混合物をカイナー (K Y N A R、登録商標) 7 1 1 の P V D F 粉末 (寸法が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の粉末状のカイナー (K Y N A R、登録商標) 7 1 0) と配合した。この混合物は T u r b u l a 型の粉末ブレンダーで製造した。回収された粉末の組成は 8 7 重量 % のグラファイト G 1 + G L P と、1 3 重量 % の P V D F であった。この粉末を 185 、 1 t/cm^2 で圧縮して密度が 2050 kg/cm^3 のプレートを製造した。

20

。

結果は下記の表に示してある。

【0063】

【表 1】

参照材料	配合方法	プレート上の 4点導電率	プレートの 表面外観 ***	プレートの透過性 $[\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{s}] \times 7.5$ $\times 10^{-18}$	同方向回転する 二軸スクリー 押出機での 加工性*	曲げ強さ	横方向および 縦方向の 熱伝導率	毛管粘度計を用いた 流動学的特性決定**
80/20 (G1+G _{LP}): 実施例 4	乾式混合: 80 wt% G1+G _{LP} および 20 wt% KYNAR(R) 711	50 S/cm	均一	12 bar	押出適性限界 トルク不定 不均一な 外観のロッド			
87/13 (G1+G _{LP}): 実施例 5	乾式混合: - 87 wt% G1+G _{LP} - 13 wt% KYNAR(R) 711	110 S/cm	均一		押出不可能		横: 56 W/m.K 縦: 8 W/m.K	
80/20 (G1+G _{LP}): マイクロ複合粉末: 実施例 1	マイクロ複合粉末: - 80 wt% G1+G _{LP} - 20 wt% KYNAR(R) 710	50 S/cm	均一	5 bar	押出可能; 50 N.m トルク; 均一ロッド	34.9 MPa		1500 N
87/13 (G1+G _{LP}): マイクロ複合粉末: 実施例 2	マイクロ複合粉末: - 87 wt% G1+G _{LP} - 13 wt% KYNAR(R) 710	130 S/cm	均一		押出可能; 110 N.m トルク; 均一ロッド	31 MPa	横: 100 W/m.K 縦: 12 W/m.K	
80/20 G1 マイクロ複合粉末: 実施例 3	マイクロ複合粉末: - 80 wt% G1 - 20 wt% KYNAR(R) 710	30 S/cm	均一	1000 bar	押出可能; 50 N.m トルク; 均一ロッド	29.7 MPa		2500 N

* 参照押出機: RHEODRIVE 5000, L/D = 9.4 to 15, 同方向回転する二軸スクリー

** 230°C, 0.1 s⁻¹ の一定の剪断速度で材料を4mmダイに流すのに必要な力

*** プレートのマクロ的外観

実施例 3 と実施例 1 との比較 :

グラファイト G 1 をグラファイト G 1 + G L P に代えることによって表面導電率が上がる。

実施例 3、2、1 の比較 :

グラファイト G 1 をグラファイト G 1 + G L P に代えることによって曲げ強度が上がる。

実施例 2 と実施例 5 との比較 :

ドライブレンドと比較して共噴霧したミクロ複合粉末を用いることによって横方向および縦方向の導電率が上がる。

【 0 0 6 5 】

実施例 2 と実施例 5 との比較 :

10

ドライブレンドと比較して共噴霧したミクロ複合粉末を用いることによって表面導電率が上がる。

実施例 1、2、3、5 の比較 :

ミクロ複合粉末中でグラファイト G 1 + G L P を用いることによって表面導電率で相乗効果が得られる。

実施例 1 と実施例 3 との比較 :

グラファイト G 1 をグラファイト G 1 + G L P に代えることによってヘリウム透過性が下がる。

【 0 0 6 6 】

実施例 1、2、3、5 の比較 :

20

ミクロ複合粉末を用いることによって充填材を多く含む材料の押出が容易になる。

実施例 1 と実施例 3 との比較 :

グラファイト G 1 + G L P を用いることによって熔融物が低剪断率で流れ易くなる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第04339322(US,A)
特開平02-082455(JP,A)
特表2001-520245(JP,A)
特開2001-167774(JP,A)
特開昭62-254363(JP,A)
特開平03-205763(JP,A)
特開2001-200142(JP,A)
特開2001-243959(JP,A)
特開2002-234946(JP,A)
特表2004-505418(JP,A)
特表2004-511422(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/04

H01M 8/02