



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101971399 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 200980108979. 1  
 (22) 申请日 2009. 03. 11  
 (30) 优先权数据  
 066537/2008 2008. 03. 14 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2010. 09. 14  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2009/055226 2009. 03. 11  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02009/113717 JA 2009. 09. 17  
 (73) 专利权人 昭和电工株式会社  
 地址 日本东京都  
 (72) 发明人 饭野匡 泉善一郎  
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
 11247  
 代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.  
*H01M 8/02* (2006. 01)  
*H01M 8/00* (2006. 01)  
*H01M 8/10* (2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 US 2002/0127457 A1, 2002. 09. 12,  
 审查员 李发喜

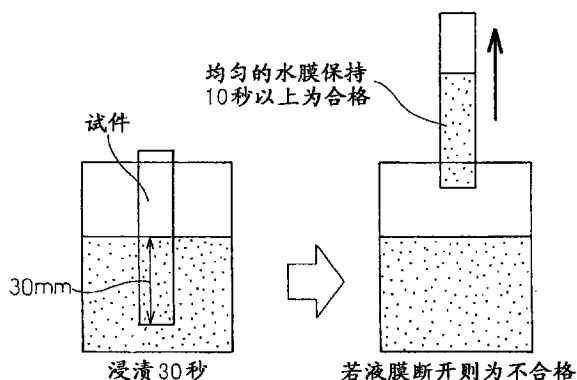
权利要求书1页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

燃料电池用隔板及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供能够长期地实现稳定的发电的燃料电池用隔板及其制造方法。将具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板的气体流路用凹部的表面粗糙化成算术平均粗糙度为0.5~10μm,进而使气体流路用凹部与含氟气体、或者与一同含有氟和氧的气体接触。形成最适于防止溢流的亲水性表面,得到能够长期地实现稳定的发电的燃料电池用隔板。得到的燃料电池用隔板,其试件在水中浸渍30秒钟后,在1秒以内提拉至距水面1cm以上,在表面形成的均匀的液膜能够保持10秒钟以上。



1. 一种燃料电池用隔板的制造方法,是由含有碳质材料(A)和树脂(B)的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用凹部的燃料电池用隔板的制造方法,其特征在于,具有:

将上述气体流路用凹部的表面粗糙化成算术平均粗糙度 Ra 为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  的工序;以及,

采用含氟气体对上述气体流路用凹部表面按照总氟原子比率成为  $2 \sim 45$  原子%那样进行亲水化的工序,

上述总氟原子比率是通过 X 射线电子分光法即 ESCA 来分析导入到隔板表面的  $20 \sim 50$  埃的深度的氟原子的含有率而获得的,

其中,所述燃料电池用隔板中含有  $0.5$  质量%  $\sim$   $30$  质量%的选自 1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯、线型环氧树脂、线型酚醛树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚环烯烃、聚丁烯-1、聚亚苯基醚或聚醚醚酮中的 1 种成分以上。

2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池用隔板的制造方法,上述气体流路用凹部表面的 Ra 为  $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或者 2 所述的燃料电池用隔板的制造方法,通过喷丸加工和激光加工的至少一方来进行对上述气体流路用凹部的表面的粗糙化。

4. 根据权利要求 1 或者 2 所述的燃料电池用隔板的制造方法,采用在成形加工的工序中转印已粗糙化的隔板成形模具表面的方法,对上述气体流路用凹部的表面进行粗糙化。

5. 一种燃料电池用隔板,是由含有碳质材料(A)和树脂(B)的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板,其特征在于,上述气体流路用凹部表面具有算术平均粗糙度 Ra 为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  的表面粗糙度,上述气体流路用凹部表面的总氟原子比率为  $2 \sim 45$  原子%,上述总氟原子比率是通过 X 射线电子分光法即 ESCA 来分析导入到隔板表面的  $20 \sim 50$  埃的深度的氟原子的含有率而获得的,

其中,所述燃料电池用隔板中含有  $0.5$  质量%  $\sim$   $30$  质量%的选自 1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯、线型环氧树脂、线型酚醛树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚环烯烃、聚丁烯-1、聚亚苯基醚或聚醚醚酮中的 1 种成分以上。

6. 一种燃料电池用隔板,是由含有碳质材料(A)和树脂(B)的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板,其特征在于,上述气体流路用凹部表面具有算术平均粗糙度 Ra 为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  的表面粗糙度,上述气体流路用凹部表面的总氟原子比率为  $2 \sim 45$  原子%、总氧原子比率为  $1 \sim 60$  原子%,上述总氟原子比率是通过 X 射线电子分光法即 ESCA 来分析导入到隔板表面的  $20 \sim 50$  埃的深度的氟原子的含有率而获得的,

其中,所述燃料电池用隔板中含有  $0.5$  质量%  $\sim$   $30$  质量%的选自 1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯、线型环氧树脂、线型酚醛树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚环烯烃、聚丁烯-1、聚亚苯基醚或聚醚醚酮中的 1 种成分以上。

7. 根据权利要求 5 或者 6 所述的燃料电池用隔板,上述气体流路用凹部表面的 Ra 为  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

8. 一种燃料电池隔板的评价方法,所述燃料电池隔板是根据权利要求 5 或者 6 所述的燃料电池用隔板,所述燃料电池隔板的评价方法的特征在于,将所述燃料电池用隔板切断成矩形的试件,在常温下在水中浸渍 30 秒钟后,在 1 秒以内沿垂直方向提拉至距水面 1cm 以上,测定在表面形成的均匀的液膜保持的时间。

## 燃料电池用隔板及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池用隔板及其制造方法,详细地讲,涉及轻量、紧凑并且导电性、气体供给性、排水性优异的含碳(碳质材料)的树脂制燃料电池用隔板及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,从环境问题、能源问题的观点考虑,燃料电池受到注目。燃料电池是通过利用了氢和氧的水电解的逆反应进行发电,没有水以外的排放物的清洁的发电装置。

[0003] 燃料电池根据其电解质的种类可分类为数种,其中,固体高分子型燃料电池由于可在低温工作,因此作为汽车和民生用是最有希望的。该燃料电池通常以单元电池为基本单位,通过层叠多个该单元电池,能够实现高输出的发电,所述单元电池具有与搭载了夹持作为固体高分子电解质发挥作用的固体高分子膜的一对催化剂的气体扩散电极一体化了的膜电极接合体(MEA:Membrane-Electrode Assembly)以及进而从其外侧夹持并将燃料气体和氧化性气体分离的隔板。

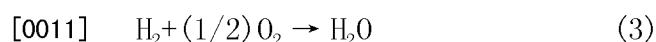
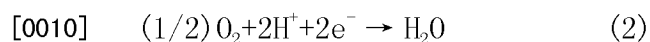
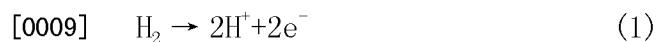
[0004] 在该隔板的与MEA接触的表面,设置有:用于对气体扩散电极面供给反应气体,并运出生成气体和/或剩余气体的气体流路(沟槽)。利用这样的气体流路,对一方的气体扩散电极侧供给作为燃料的氢,对另一方的气体扩散电极侧供给氧和空气等的氧化剂气体,在两气体扩散电极间连接外部负载电路,由此使具有上述构成的装置作为燃料电池发挥作用。

[0005] 因此,对于燃料电池隔板,不但要求能够完全分离这些气体的高的气体不透过性、和用于减小内部电阻的高的导电性,还要求热传导性、强度等优异。

[0006] 出于达到这些要求的目的,迄今为止从金属材料 and 碳质材料两方面研究了这样的燃料电池用隔板。金属材料比重大,但由于机械特性优异,因此作为优点可举出:能够加工出薄的隔板,而且导电性高。可是,关于金属材料,其耐腐蚀性存在课题,因此曾研究了耐腐蚀性优异的表面处理和组成等。

[0007] 另一方面,关于碳质材料也进行了很多研究,作为燃料电池用隔板用材料的例子,可举出:将膨胀石墨片压制成形而得到的成形品、使碳烧结体浸渗树脂并固化而成的成形品、对热固性树脂进行烧成而得到的玻璃状碳、碳粉末和树脂混合后成形而成的成形品等。

[0008] 上述燃料电池,在进行以下的电化学反应时产生生成水。



[0012] 上述的(1)式表示燃料极(阳极)上的反应,(2)式表示氧化剂极(阴极)上的反应,作为电池整体,进行(3)式所示的反应。向阳极侧供给的燃料(氢)气体,在电极上被离子化( $\text{H}^+$ ),经由高分子电解质膜向阴极侧移动,但一般地为了使该燃料气体移动容易进行,以在气体中混合了水蒸气的状态来供给。

[0013] 另外,通过上述电化学反应生成水分(水蒸气)。因此,在形成于隔板上的流路(沟

槽)中,燃料气体和/或氧化剂气体、和混合的水蒸气以及通过上述电化学反应生成的水分(水蒸气)通过。隔板表面通常以一定的温度来控制以使得生成的水不会结露至必要以上,但根据已发电的电力的消耗量和气体的供给量的变化,燃料电池内部的发生热量变化,内部温度和生成水的量变动。当因这些变动而发生结露时,水的表面张力大,因此水滴阻塞流路(沟槽),发生损害气体流动的溢流(flooding)现象,由此,反应不能顺利地进行,存在发电性能降低的问题。

[0014] 为了抑制该溢流,以往就通过控制水对构成燃料电池的部件的润湿性来谋求提高生成水的排出性。例如,有:对将预先在碳材料中混合亲水性物质而调制的原材料粉末压制成形而成的隔板材质自身进行亲水化的方法(特开平 10-3931 号公报);对表面赋予了亲水性树脂的隔板(特开 2000-251903 号公报);将凹凸状的反应气体流路的凹部内壁选择性地氟化,形成了氟化石墨被膜的叠层型燃料电池(特开昭 59-146168 号公报);通过将由各种材料构成的隔板的表面在亲水化气体中进行等离子体处理、电晕处理、紫外线照射等的处理来赋予亲水性的方法(国际公开第 99/40642 号小册子)。

[0015] 该国际公开第 99/40642 号小册子记载了:通过亲水化处理,使基于采用水的液滴法的隔板表面的表面接触角为  $3^{\circ} \sim 70^{\circ}$ ,但同样地,也有:将与水的接触角规定为 40 度以下的情况(特开 2000-311695 号公报)、设定在  $80^{\circ} \sim 120^{\circ}$  的范围的情况(特开 2005-216678 号公报)。另外,有:将隔板表面进行空气喷丸处理来亲水化的方法(特开 2005-302621 号公报);作为通过对表面赋予凹凸来提高亲水化的情形,规定基于喷丸处理(喷砂处理;blast treatment)的表面粗糙度的情形(特开 2005-197222 号公报)。

[0016] 此外,作为将上述处理组合使用的情况,公开了:通过喷丸处理,在气体流路面形成凹凸后,实施含氟气体的等离子体照射,由此形成含氟的碳层后,除去气体流路面以外的含氟的碳层的方法(特开 2003-123780 号公报);在隔板的气体流路的一部分形成规定的凹凸形状,进而在亲水化气体中进行亲水化处理(特开 2006-66138 号公报)。

[0017] 专利文献 1:特开平 10-3931 号公报

[0018] 专利文献 2:特开 2000-251903 号公报

[0019] 专利文献 3:特开昭 59-146168 号公报

[0020] 专利文献 4:国际公开第 99/40642 号小册子

[0021] 专利文献 5:特开 2000-311695 号公报

[0022] 专利文献 6:特开 2005-216678 号公报

[0023] 专利文献 7:特开 2005-302621 号公报

[0024] 专利文献 8:特开 2005-197222 号公报

[0025] 专利文献 9:特开 2003-123780 号公报

[0026] 专利文献 10:特开 2006-66138 号公报

## 发明内容

[0027] 可是,上述的特开平 10-3931 号公报的方法,出于提高亲水性的目的,通过添加无机纤维或有机纤维,导电性降低和杂质溶出成为问题。特开 2000-251903 号公报的隔板,对表面赋予的亲水性树脂一般因吸水而膨润(溶胀),容易引起体积变化,具有从基材剥离的可能性。特开昭 59-146168 号公报的燃料电池,是利用氟化石墨被膜来提高疏水性的。国际

公开第 99/40642 号小册子的处理,其效果随时间而降低。特开 2000-311695 号公报和特开 2005-216678 号公报,针对平板测定了规定的表面接触角,但流路凹部和平板不能达到相同的评价结果,得不到充分的效果。特开 2005-302621 号公报和特开 2005-197222 号公报,通过在表面设置凹凸来谋求亲水化,但只这样的话得不到充分的亲水性。特开 2003-123780 号公报和特开 2006-66138 号公报,组合了表面化学处理和对表面的凹凸形成,但即使那样也得不到充分的效果。作为得不到良好的评价结果的原因是:以往的评价方法,评价了成形体平面上的水的静态接触角,但与实际的水的液滴的流动性不对应的可能性高,希望确立更适当的评价方法。另外,特开 2003-123780 号公报的对表面实施的含氟气体的等离子体处理以疏水处理为目的,与作为本申请专利的目的的亲水性赋予不同。

[0028] 因此,本发明的目的在于提高导电性、气体供给性、排水性优异的燃料电池用隔板及其制造方法。

[0029] 即,本发明例如包括以下的 [1] ~ [8] 的方案。

[0030] [1] 一种燃料电池用隔板的制造方法,是由含有碳质材料 (A) 和树脂 (B) 的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用凹部的燃料电池用隔板的制造方法,其特征在于,具有:

[0031] 将上述气体流路用凹部的表面粗糙化成算术平均粗糙度 (以下简记为「Ra」) 为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  的工序;以及,

[0032] 采用含氟气体对上述气体流路用凹部进行亲水化的工序。

[0033] [2] 根据 [1] 所述的燃料电池用隔板的制造方法,上述气体流路用凹部表面的 Ra 为  $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 。

[0034] [3] 根据 [1] 或者 [2] 所述的燃料电池用隔板的制造方法,通过喷丸加工和激光加工的至少一方来进行对上述气体流路用凹部的表面的粗糙化。

[0035] [4] 根据 [1] 或者 [2] 所述的燃料电池用隔板的制造方法,采用在成形加工的工序中转印已粗糙化的隔板成形模具表面的方法,对上述气体流路用凹部的表面进行粗糙化。

[0036] [5] 一种燃料电池用隔板,是由含有碳质材料 (A) 和树脂 (B) 的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板,其特征在于,上述气体流路用凹部表面具有 Ra 为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  的表面粗糙度,上述气体流路用凹部表面的总氟原子比率为  $2 \sim 45$  原子%。

[0037] [6] 一种燃料电池用隔板,是由含有碳质材料 (A) 和树脂 (B) 的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板,其特征在于,上述气体流路用凹部表面具有 Ra 为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  的表面粗糙度,上述气体流路用凹部表面的总氟原子比率为  $2 \sim 45$  原子%、总氧原子比率为  $1 \sim 60$  原子%。

[0038] [7] 根据 [5] 或者 [6] 所述的燃料电池用隔板,上述气体流路用凹部表面的 Ra 为  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0039] [8] 一种燃料电池隔板的评价方法,是由含有碳质材料 (A) 和树脂 (B) 的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板的评价方法,其特征在于,将由上述组成物形成的燃料电池用隔板 (切断成矩形的试件) 在常温下在水中浸渍 30 秒钟后,在 1 秒以内沿垂直方向提拉到距水面 1cm 以上,测定在表面形成的均匀的液膜保持的时间。

[0040] 本发明的燃料电池用隔板,由含有碳质材料 (A) 和树脂 (B) 的树脂组成物形成,对

气体流路用的凹部表面进行加工使得达到特定的算术平均粗糙度,并且将凹部表面利用含氟气体进行了亲水化处理,因此在燃料电池被使用的期间能够防止溢流现象,防止能量效率的降低。

#### 附图说明

[0041] 图 1 是用于说明本发明的燃料电池用隔板的水润湿性评价方法的模式截面图。

[0042] 图 2 是表示本发明的燃料电池用隔板的水润湿性评价中的合格、不合格判断例(水润湿性的评价基准例)的照片。

[0043] 图 3 是表示本发明的燃料电池用隔板的发电试验结果的一例的曲线图。

[0044] 图 4 是表示本发明的燃料电池用隔板的利用动态接触角进行的滞后(hysteresis)评价结果的曲线图。

[0045] 图 5 是表示本发明的燃料电池用隔板的水润湿性的持续性评价结果的曲线图。

#### 具体实施方式

[0046] 以下更具体地说明本发明。

[0047] (燃料电池用隔板的制造方法)

[0048] 本发明的制造方法,是由含有碳质材料(A)和树脂(B)的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用凹部的燃料电池用隔板的制造方法。本发明的方法,其特征在于,具有:将上述气体流路用凹部的表面粗糙化成算术平均粗糙度(以下简记为「Ra」)为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的工序;以及,采用含氟气体对上述气体流路用凹部进行亲水化的工序。

[0049] (粗糙化工序)

[0050] 首先,对本发明中的粗糙化工序进行说明。

[0051] (表面粗糙度的规定:喷丸、激光)

[0052] 在本发明中,气体流路用凹部表面的粗糙化,可通过喷丸加工和激光加工的至少一方来实施。本发明中的表面粗糙度,用算术平均粗糙度 Ra 计,为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。但是,在采用上述加工法进行粗糙化的场合,若使 Ra 增大下去,则存在隔板表面的研磨量变多的倾向,因此从厚度精度的观点出发,优选 Ra 为 $6 \mu\text{m}$ 以下。另外,在凹凸小的场合也存在如下倾向:在溢流防止方面存在偏差,因此优选 Ra 为 $3 \mu\text{m}$ 以上。

[0053] (表面粗糙度的规定:转印)

[0054] 另外,作为别的方法,通过采用将已粗糙化的隔板成形模具表面在成形加工的工序中进行转印的方法,能够对上述气体流路用凹部的表面进行粗糙化。该场合下,与喷丸处理、激光加工不同,没有实质的磨损,因此粗糙度的上限可以宽松,作为能够最稳定地防止溢流的 Ra 范围,优选 Ra 为 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0055] (氟处理)

[0056] 在由含有碳质材料(A)和树脂(B)的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板中,不仅上述气体流路用凹部表面具有算术平均粗糙度为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的表面粗糙度,而且通过将上述气体流路用凹部表面用含氟气体进行处理来对表面进行亲水化是达到本发明的目的所必需的。

[0057] (亲水化)

[0058] 所谓固体表面的亲水化,是指:使对水的润湿方式比现状好,或者,减小接触角。相反地,将使对水的润湿方式比现状差、增大接触角的情形称为疏水化。为了使固体表面成为亲水性,将表面改变成已电极化的分子结构是有效的,因此,优选平衡性好地导入极性高的羧基、羰基、羟基、氨基、磺基、氰基等的官能基、电阴性度高的元素。作为其方法,有:在规定的的气氛下进行等离子体处理、电晕处理、臭氧处理、UV 处理等的高能量处理的方法;与反应性的气体接触的方法;另外,浸渍于强酸等的化学药品的方法;等等。此外,还有:将亲水性的涂覆剂进行表面涂覆的方法、通过溅射来进行表面改性的方法等等。

[0059] 另外,在为本来存在极性基的材料、表面的静态接触角为  $80^\circ$  以下的材料等的场合,也有时只是将表面通过喷丸加工等进行粗糙化处理来亲水化。

[0060] 本发明者发现,将粗糙化处理和用含氟气体进行的处理并用的方法能够最持续地抑制溢流。由该方法处理过的隔板流路面的亲水性的持续性极大,与上述的现有专利文献中公开的处理相比,能够保持巨大的持续性。

[0061] (喷丸加工)

[0062] 在本发明中,用于上述的粗糙化和/或者亲水化的喷丸加工条件,没有特别的限制。从容易得到所希望的处理结果的方面来看,优选例如从距离表层面  $20 \sim 1000\text{mm}$  的位置,使用平均粒径  $5 \sim 200 \mu\text{m}$  的磨削材料,在喷射压力  $0.1 \sim 1.0\text{MPa}$ 、处理时间  $0.05 \sim 5$  秒/ $\text{cm}^2$ 、喷射量  $0.1 \sim 5\text{kg/分钟}$  的条件下进行空气喷丸处理。此外,也能够采用湿喷丸处理。

[0063] (激光加工)

[0064] 在本发明中,关于用于上述的粗糙化和/或者亲水化的激光加工,没有特别的限制。从容易得到所希望的处理结果的方面出发,例如,能够利用受激准分子激光、半导体激光、YAG 激光、 $\text{CO}_2$  激光、飞秒激光等。特别是优选能够在热损伤少的紫外区域的波长下加工的受激准分子激光和/或 UV-YAG 激光。与喷丸加工相比,激光加工在得到规定的表面粗糙度时能够抑制隔板的壁厚减少,工序管理容易。

[0065] (通过转印进行的粗糙化处理)

[0066] 本发明的通过转印进行的隔板的粗糙化处理,可采用下述方法:预先将成形模具的至少与隔板的凹部对应的部分的表面进行喷丸处理和光蚀刻处理等的粗糙化处理,使用该模具成形出隔板,从而转印至表面。该方法在隔板成形后不实施粗糙化处理,因此可实现低成本化。

[0067] (含氟气体处理)

[0068] 在本发明中,作为含氟气体,例如可使用氟气体、氟化氢气体等。本发明中的用于亲水化的含氟气体处理方法,没有特别的限制。从简便的亲水化处理方法这方面来看,优选:例如将隔板装入耐腐蚀性的密闭容器中,容器内的气氛设为用氮气等稀释成低浓度的氟气体,通过进行规定温度、规定时间的浸渍,在隔板表面附近使氟逐渐向分子内导入从而亲水化。

[0069] (氟处理条件)

[0070] 距离隔板表面的氟的浸渗深度、氟处理后的材料中的氟含有率,通常依赖于氟处理中的氟气体浓度、氟处理温度、氟处理时间而变化。关于这些条件,没有特别限制,但在氟浓度高的场合、处理时间长的场合、处理温度高的场合,具有氟含有率变高的倾向,也有隔

板表面未被充分亲水化的可能性。为了本发明的目的,优选:在由氟气和氮气组成的混合气体中氟气浓度为 0.01 ~ 20 体积%的气氛下,在温度 10 ~ 100℃、处理时间 1 分 ~ 30 分、压力 0.9 ~ 1.2atm 的条件下进行处理。进而,优选:在由氟气、氧气、氮气组成的混合气体中氟气浓度为 0.01 ~ 10 体积%、氧气浓度为 1 ~ 90 体积% (氟气浓度 + 氧气浓度 < 100 体积%) 的气氛下,在温度 10 ~ 100℃、处理时间 1 分 ~ 30 分、压力 0.9 ~ 1.2atm 的条件下进行处理。在此,更优选:在由氟气、氧气、氮气组成的混合气体中氟气浓度为 0.01 ~ 10 体积%、氧浓度为氟浓度的 1 ~ 100 倍的气氛下,在温度 10 ~ 100℃、处理时间 1 分 ~ 30 分、压力 0.9 ~ 1.2atm 的条件下进行处理。当为含有较多的氧气的气氛时,具有对隔板表面除了导入氟以外还导入氧的倾向,因此从更提高亲水性的方面看是优选的。

[0071] (氟原子等的含有率)

[0072] 通过含氟气体处理,导入到隔板表面(例如,约 20 ~ 50 埃的深度)的氟原子和氧原子的含有率,可通过例如 X 射线电子分光法 (ESCA) 来分析。本发明的含氟气体处理后的隔板表面的总氟原子比率,优选为 2 ~ 45 原子%。进一步优选为 4 ~ 30 原子%。特别优选为 5 ~ 20 原子%。该总氟原子比率低于 2 原子%时,具有基本不被亲水化的倾向。另一方面,总氟原子比率超过 45 原子%时,具有接触角容易恢复到原先的倾向,因此不优选。

[0073] (总氧原子比率)

[0074] 在本发明中,优选:在隔板表面还含有总氧原子比率为 1 ~ 60 原子%的氧原子。该总氧原子比率更优选为 5 ~ 60 原子%,进一步优选为 5 ~ 40 原子%。总氧原子比率超过 60 原子%时,表面变得易水解,在燃料电池的运行中具有杂质离子游离的倾向,因此不优选。

[0075] (亲水性的评价方法)

[0076] 亲水性的评价方法有各种的方法,一般采用通过测定液滴的静态接触角来评价的方法。可是,从实用性的观点出发,只测定静态的接触角的话,未必能够进行充分的性能评价,只能达到一个目标,因此根据用途考察了实用性评价。此外,动态接触角的测定、JIS K6768 所述的利用润湿试剂进行的表面能的测定等一般被进行。

[0077] 所谓亲水性,一般并不具有具体的定义,作为在本发明中对燃料电池中的溢流防止具有实用性的亲水性,定义了由以下的评价方法评价出的结果。

[0078] (本发明中的亲水性的评价方法)

[0079] 在本发明中,为由含有碳质材料 (A) 和树脂 (B) 的树脂组成物形成的在表面具有气体流路用的凹部的燃料电池用隔板的气体流路的亲水性评价方法,将由上述组成物形成的试件在水中浸渍 30 秒钟后,在 1 秒以内提拉至距离水面 1cm 以上,在表面形成的均匀的液膜能保持 10 秒以上这一情况作为达到本发明的目的的评价是最简便有效的。因此,在本发明的目的中,定义为:具有满足该条件的表面的隔板,被赋予了对溢流防止具有实用性的亲水性。在试件的表面形成的均匀的液膜的保持时间,优选为 30 秒以上、更优选为 60 秒以上、进一步优选为 90 秒以上。

[0080] 作为防止溢流所需要的表面润湿特性,若出于增大亲水性的目的只是减小静态接触角、使容易润湿的话,是不充分的,极其优选液滴不闭塞流路。为此,必须减小动态接触角测定中的滞后(后退接触角和前进接触角的差)。因此,采用例如威廉密型动态接触角测定装置进行滞后测定来评价的方法也有效。



[0081] 可是,若采用本发明的评价法,则能够非常简便且再现性好地评价对溢流防止有效的亲水性。

[0082] ((A) 成分)

[0083] 作为本发明的碳质材料的(A)成分,可举出:从炭黑、碳纤维、无定形碳(非晶质碳;amorphous carbon)、膨胀石墨、人造石墨、天然石墨、集结石墨、气相法碳纤维、碳纳米管、富勒烯中选出的1种或两种以上的组合。其中,可特别适合地使用含有硼的人造石墨。

[0084] (炭黑)

[0085] 作为上述的碳质材料的一例的炭黑,可举出:通过天然气等的不完全燃烧、乙炔的热分解而得到的科琴炭黑、乙炔炭黑、通过烃油或天然气的不完全燃烧而得到的炉法炭黑(furnace carbon)、通过天然气的热分解而得到的热解炭黑(thermal carbon)等。

[0086] (碳纤维)

[0087] 作为上述的碳纤维,可举出由重质油、副产油、煤焦油等制作的沥青系、和由聚丙烯腈制作的PAN系。

[0088] (无定形碳)

[0089] 为得到上述的无定形碳,有:使酚醛树脂固化,进行烧成处理、粉碎制成粉末的方法,或者,使酚醛树脂以球状、不定形的粉末的状态固化,进行烧成处理的方法等。为了得到导电性高的无定形碳,优选在2000℃以上进行加热处理。

[0090] (膨胀石墨粉末)

[0091] 上述的膨胀石墨粉末,例如是:将天然石墨、热分解石墨等高度地晶体结构发达的石墨在浓硫酸与硝酸的混合液、浓硫酸与过氧化氢水的混合液的强氧化性的溶液中浸渍处理,使生成石墨层间化合物,水洗后进行急速加热,将石墨晶体的C轴方向膨胀处理,从而得到的粉末、将其一次轧制成片状后进行粉碎而成的粉末。

[0092] (集结石墨)

[0093] 上述的集结石墨(kish graphite),是熔融的生铁在铁液预处理等中随着温度降低而析出的平面性地结晶化了的碳。该集结石墨,作为混合于炉渣或氧化铁中的物质而发生,因此是通过选矿来回收纯度高的集结石墨,进而粉碎,加工成符合用途的尺寸的粉末。

[0094] (人造石墨)

[0095] 为得到上述的人造石墨,通常首先制造焦炭。焦炭的原料可使用石油系沥青、煤系的沥青等。将这些原料进行碳化来制成焦炭。为了由焦炭制成石墨化粉末,一般地有:将焦炭粉碎后石墨化处理的方法;将焦炭自身石墨化后粉碎的方法;或者,在焦炭中加入粘合剂,进行成形、烧成而形成烧成品(将焦炭和该烧成品一并称为焦炭等),将该烧成品石墨化处理后进行粉碎制成粉末的方法等等。原料焦炭等尽可能晶体不发达为好,因此在2000℃以下、优选在1200℃以下加热处理为宜。

[0096] 石墨化方法,可采用:使用将粉末放入石墨坩埚并直接通电的艾奇逊炉(acheson furnace)的方法、利用石墨发热体将粉末加热的方法等。

[0097] (含有硼的碳质材料)

[0098] 在本发明中,优选在碳质材料中还含有0.05~5质量%硼。硼量低于0.05质量%时,具有难以得到作为目的的高导电性的石墨粉末的倾向。硼量超过5质量%而含有时,具有难以有助于碳材料的导电性提高的倾向。作为碳质材料中所含的硼的量的测定方

法,没有特别的限制。在本发明中,使用采用感应型等离子体发光分光分析法(以下简称为「ICP」。)或者感应型等离子体发光分光质量分析法(以下简称为「ICP-MS」。)测定出的值。具体地,向试样加入硫酸和硝酸,进行微波加热(230℃)来分解(浸煮法),进而添加高氯酸( $\text{HClO}_4$ ),进行分解后得到的物质用水稀释,将其放置于ICP发光分析装置中,测定硼量。

[0099] 作为使含有硼的方法,在天然石墨、人造石墨、集石墨、膨胀石墨、炭黑、碳纤维、气相法碳纤维、碳纳米管等的单品、或者它们的一种以上的混合物中,添加作为硼源的B单质、 $\text{B}_4\text{C}$ 、BN、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 等,充分混合,在约2300~3200℃进行石墨化处理,由此能够使碳质材料中含有硼。在硼化合物的混合不均匀的场合,不仅石墨粉末变得不均匀,石墨化时烧结的可能性变高。为了均匀地混合硼化合物,优选:这些硼源制成粒径为50 $\mu\text{m}$ 以下、优选为20 $\mu\text{m}$ 以下程度的粉未来混合到焦炭等的粉末中。

[0100] 另外,只要石墨中混合有硼和/或者硼化合物,则硼的含有的形态没有特别的限制,但存在于石墨晶体的层间的情形、形成石墨晶体的碳原子的一部分被硼原子置换的情形也作为更适合的形态举出。另外,碳原子的一部分被硼原子置换了的场合的硼原子与碳原子的结合可以是共价键合、离子键合等任何的键合方式。

[0101] (焦炭等的粉碎)

[0102] 焦炭、人造石墨和天然石墨等的粉碎可使用高速旋转粉碎机(锤磨机、针磨机、笼式磨机)、各种球磨机(转动磨机、振动磨机、行星磨机)、搅拌磨机(珠磨机(bead mill)、超微粉碎机(attritor)、流通管型磨机、环隙式砂磨机(annular mill))等が使用できる。另外,即使是作为微粉碎机的筛磨机、涡轮研磨机(turbo mill)、超微粉碎机(super micron mill)、喷磨机,通过选定条件也能够使用。使用这些粉碎机来粉碎焦炭和天然石墨等,根据此时的粉碎条件的选定和需要来将粉末分级,控制平均粒径和粒度分布。

[0103] (焦炭等的分级)

[0104] 作为将焦炭粉末、人造石墨粉末和天然石墨粉末等分级的方法,只要能够进行分离则可以是任何的方法,例如,可使用筛分法或强制涡流型离心分级机(微粉分离机、超细粉分级机(turboplex)、涡流分级机(turboclassifier)、超级分离机(super separator))、惯性分级机(改良型虚拟冲击器、弯管喷射分离器(elbow jet))等的气流分级机。另外,湿式的沉降分离法和离心分级法等也能够使用。

[0105] (气相法碳纤维、碳纳米管)

[0106] 在本发明的(A)成分中,优选含有0.1~50质量%的气相法碳纤维和/或者碳纳米管。更优选含有0.1~45质量%,进一步优选含有0.2~40质量%。

[0107] 进而,在气相法碳纤维或者碳纳米管中,优选含有0.05~5质量%的硼。更优选为0.06~4质量%,进一步优选为0.06~3质量%。低于0.05质量%时,通过添加硼来提高导电性的效果小。另外,添加量超过5质量%时,杂质质量变多,容易产生造成其他的物性的降低的倾向。

[0108] (气相法碳纤维)

[0109] 所谓气相法碳纤维,是:将例如苯、甲苯、天然气、烃系气体等的有机化合物作为原料,在二茂铁等的过渡金属催化剂的存在下,与氢气一起在800~1300℃发生热分解反应而得到的、纤维长为约0.5~10 $\mu\text{m}$ 、纤维直径为200nm以下的碳纤维。纤维直径的更优选

的尺寸为 160nm 以下,更优选为 120nm 以下。当为大于 200nm 的尺寸时,得到高导电性的效果变小,因此不优选。进而,优选在其后将纤维在约 2300 ~ 3200°C 进行石墨化处理。更优选:与硼、碳化硼、铍、铝、硅等的石墨化催化剂一起在约 2300 ~ 3200°C、在惰性气体气氛中进行石墨化处理。

#### [0110] (碳纳米管)

[0111] 所谓碳纳米管,在近年不仅其机械强度,其场致发射功能、储氢功能在产业上也受到关注,而且在磁功能方面也开始受到关注。该种的碳纳米管,也称为石墨晶须、丝状(filamentous)碳、石墨纤维、极细碳管、碳管、碳原纤维(carbon fibrils)、碳微管、碳纳米纤维等,纤维直径为约 0.5 ~ 100nm。碳纳米管有:形成管的石墨膜为一层的单层碳纳米管和为多层的多层碳纳米管。在本发明中,单层和多层的碳纳米管均能够使用。但使用单层碳纳米管时,具有可得到更高的导电性和机械强度的组成物的倾向,因此优选。

[0112] 碳纳米管,例如,采用齐藤·板东「碳纳米管基础」(23 ~ 57 页、コロナ社出版、1998 年发行)所记载的电弧放电法、激光蒸发法和热分解法等来制作,为了进一步提高纯度,采用水热法、离心分离法、超过滤法、和氧化法等来精制(纯化),由此得到。更优选:为了消除杂质而在约 2300 ~ 3200°C 的惰性气体气氛中进行高温处理。进一步优选:与硼、碳化硼、铍、铝、硅等的石墨化催化剂一起在惰性气体气氛中在约 2300 ~ 3200°C 进行高温处理。

#### [0113] ((A) 成分的平均粒径)

[0114] 在本发明中,(A) 成分的平均粒径,用激光衍射散射法(日机装(株)制的マイクロトラック HRA 装置)测定。其测定条件是,称量样品 50mg,添加到 50ml 的蒸馏水中。进而,添加 2% Triton(表面活性剂;和光纯药工业制社制)水溶液 0.2ml,进行 3 分钟的超声波分散后,测定了数均粒径。

[0115] 另外,A 成分中所含的碳质纤维的平均纤维长的测定,通过将使用 SEM(日本电子社制、JSM-5510)观察到的 100 根的纤维长进行图像解析,来测定数均纤维长。(在此所说的纤维,是指长轴的长度/短轴的长度的比为 10 以上的纤维。)

#### [0116] ((B) 成分)

[0117] 作为本发明中的树脂成分的(B)成分,没有特别的限制。该(B)成分,例如可由热固性树脂、热塑性树脂构成。从耐久性的观点出发,优选是隔板成形品的熔点或者玻璃化转变温度为 120°C 以上的树脂。

[0118] 此外,为了提高耐热水性,优选:在隔板成形品中含有 0.5 质量% ~ 30 质量%的选自 1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯、线型环氧树脂、线型酚醛树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚环烯烃、聚丁烯-1、聚亚苯基醚、聚醚醚酮、氟树脂或者液晶聚合物中的 1 种成分以上,特别优选 1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1。

#### [0119] (其他的添加剂)

[0120] 作为本发明的隔板树脂组成物的成分,除了上述的(A)成分、(B)成分以外,还可含有单体、反应引发剂、弹性体、橡胶和树脂改性剂等。

[0121] 本发明的(A)成分和(B)成分的组成比,优选为:(A)成分为 60 ~ 98 质量%、(B)成分为 40 ~ 2 质量%。另外,更优选(A)成分为 70 ~ 98 质量%、(B)成分为 30 ~ 2 质量%,进一步优选(A)成分为 80 ~ 98 质量%、(B)成分为 20 ~ 2 质量%。当(A)成分低

于 60 质量%或者 (B) 成分超过 40 质量%时,具有难以得到作为燃料电池隔板所需要的导电性的倾向。另外,当 (A) 成分超过 98 质量%或者 (B) 成分低于 2 质量%时,具有成形加工性差、厚度精度易恶化的倾向。

[0122] 作为本发明的隔板树脂组成物的成分,进而出于改善硬度、强度、导电性、成形性、耐久性、耐气候性、耐水性等的目的,可以根据需要添加玻璃纤维、晶须、金属氧化物、有机纤维、紫外线稳定剂、抗氧化剂、脱模剂、润滑剂、疏水剂、增粘剂、低收缩剂、亲水性赋予剂等等的添加剂。

[0123] 本发明中的隔板树脂组成物的制造方法,没有特别的限制,例如,在该树脂组成物的制造方法中,优选:将上述的各成分使用辊磨机、挤压机、捏合机、班伯里混炼机等在树脂领域一般所用的混炼机尽量均匀地混合。

[0124] (粉碎、造粒)

[0125] 本发明中的隔板树脂组成物,在混炼或者混合后,出于容易向成形机和模具供给材料的目的,可进行粉碎或者造粒。粉碎时可使用高速搅拌器(匀化器;homogenizer)、威廉(Wiley)粉碎机、高速旋转粉碎机(锤磨机、针磨机、笼式磨机、捣碎器(blender))等,为了防止材料相互的凝聚,优选一边冷却一边进行粉碎。对于造粒,有使用挤压机、路达(ruder)挤压机、共捏合机等进行丸粒化的方法、或者使用盘型造粒机等的方法。

[0126] (成形法)

[0127] 进而,为了使隔板的尺寸精度良好,优选采用轧辊成形出预赋形片。

[0128] 作为隔板的成形加工方法,没有特别的限制,例如可通过注射成形、压缩成形、注射压缩成形、片冲压成形、或者片压制成形来成形出隔板。

## 实施例

[0129] 以下通过实施例更详细地说明本发明,但本发明毫不被实施例限定。

[0130] <水润湿性评价方法>

[0131] 在燃料电池的使用环境下,特别是在气体的利用率高的条件下水滴在隔板流路中形成,容易引起溢流现象。作为其对策,通过将流路亲水化,形成均匀的薄水膜,改善流路的润湿性,不会因水滴而堵塞流路。以往,作为隔板材料的评价方法,通过测定静态接触角来评价水润湿性的情况较多,但静态接触角只能成为初期的润湿方式的评价,不能进行在隔板的表面均匀的水膜是否持续地不发生液断开而润湿的评价。重要的是,从干的状态立即均匀地润湿表面整体,能将该状态持续到任何时候,这在溢流对策上是最有效的。因此,作为水润湿性评价,采用以下的方法评价在样品表面形成的均匀的液膜的保持性。

[0132] 试件形状:50mm×10mm×0.5mm<sup>†</sup>

[0133] 水:蒸馏水(温度 23℃、导电率 10 μ S 以下)

[0134] 测定环境:23℃、RH50%

[0135] 步骤:(参照图 1)

[0136] 1) 在 100cc 的蒸馏水中将试件浸渍到 30mm,放置 30 秒钟;

[0137] 2) 浸渍 30 秒钟后,如图 1 所示,将试件在 1 秒以内沿垂直方向提拉至距水面 10mm 以上的空气中;

[0138] 3) 测量从刚提拉后到浸渍于水的部分(均匀的水膜)发生液断开的时间。

[0139] 判断为液断开的时机：

[0140] 在以下的任一情况下，判断为「液断开」。

[0141] (i) 水弹开的瞬间；

[0142] (ii) 润湿了的部分分离成两个部分以上的瞬间；

[0143] (iii) 润湿了的宽度、或者润湿了的面积变为一半以下的瞬间。

[0144] 评价基准：(参照图 2)

[0145] 将均匀地形成有水膜的时间为 10 秒以上（试件 5 个的平均值）的情形设为合格。

[0146] 对于实现了依本评价法水膜保持时间为 10 秒以上的水膜保持的材料，在固体高分子型燃料电池 (PEFC) 10 单元电池组中，在燃料利用率 85%、空气利用率 70%、电池温度 70℃、电流密度 0.4A/cm<sup>2</sup> 的运行条件下持续进行 24 小时的全负荷发电，得到了稳定的输出。另一方面，水膜保持时间低于 10 秒钟的材料，输出不稳定，有溢流倾向。图 3 表示出其结果。

[0147] <材料>

[0148] 表 1

物质名称		组成比 (质量%)
[0149] 粘合剂	1, 2-聚丁二烯 <sup>a)</sup>	7.09
	1, 2-聚丁二烯 <sup>b)</sup>	3.54
	低密度聚乙烯 <sup>c)</sup>	3.54
石墨	人造石墨 <sup>d)</sup>	85.1
反应引发剂	2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷 <sup>e)</sup>	0.71

[0150] a) NISSO-PB B-3000、日本曹达制

[0151] b) JSR RB-810、JSR 制

[0152] c) ノバテック® LD LJ802、日本聚乙烯制

[0153] d) 昭和电工制

[0154] e) カヤヘキサ AD、化药アクゾ制

[0155] 实施例 1

[0156] 作为碳质材料，将作为非针状焦炭的エム・シー・碳（株）制的 MC 焦炭用粉磨机（ホソカワミクロン（株）制）粗粉碎成 3mm 以下的大小。将该粗粉碎品用喷磨机（IDS2UR、日本ニューマチツク（株）制）进行了微粉碎。其后，通过分级调整成所希望的粒径。5 μm 以下的粒子除去是使用涡流分级机（TC15N、日清エンジニアリング（株）制）进行气流分级。向该调整后的微粉碎品的一部分 14.85kg 添加碳化硼 (B<sub>4</sub>C) 0.15kg，用亨舍尔混合机以 800rpm 混合 5 分钟。将其 1kg 封入容积 1.5 升的带盖的石墨坩埚中，装入使用石墨加热器的石墨化炉中，将炉内先抽成真空，进行氩气置换，在内压 1.2atm、氩气气氛的气流下在 2800℃ 的温度进行了石墨化。将其在氩气气氛中自然冷却后，取出粉末，得到了 0.94kg 的石墨微粉 (A1)。得到的石墨微粉的平均粒径为 20 μm。

[0157] 接着,将使用上述石墨微粉,按表 1 的组成比混合而成的材料采用ラボプラスト磨机 (Laboplastomill) (东洋精机制) 在温度 100°C、转速 40rpm 下混炼 5 分钟,得到了石墨树脂组成物。进而,采用威廉粉碎机 (吉田制作所制) 粉碎石墨树脂组成物,得到筛下 2mm 以下的微粉。将该微粉在烘箱中加热到 90°C,向辊表面温度调整为 30°C 的 10 英寸辊 (ダイハン制) 供给,得到了厚度 0.8mm 的均匀的生片。

[0158] 将该生片装入表面粗糙度不同的 4 种模具中,用 50t 热压机 (名机制作所制) 在固化温度 180°C、固化时间 8 分钟的条件下进行固化,得到了 100mm×100mm×0.5mm<sup>†</sup> 的表面粗糙度不同的 4 种试件。使用的模具的表面预先通过喷砂来处理,使得算术平均粗糙度为 Ra = 0.57 (μm)、Ra = 1.23、Ra = 2.95、和 Ra = 5.01。由该模具成形出的试件的两面,被转印了模具的表面粗糙度。另外,对成形时的模具表面实施了硅氧烷系脱模剂处理。各试件的表面粗糙度示于表 2。本发明中的算术平均粗糙度 (Ra) 的测定,依据 JIS B0601 (1994),使用キーエンス制的超深度形状测定显微镜 VK8550 作为测定装置,在对物透镜 ×20、无截止的条件下,在测定距离 500 μm 下测定 10 处的线粗糙度的波形,算出其 Ra 的平均值作为算术平均粗糙度 (Ra)。通过 ESCA 分析 (PHI 社制 Quantera SXM) 测定该阶段 (没有进行后述的氟处理) 下的试件的表面的总氟原子比率和总氧原子比率的结果是 F : 0 原子%、O : 0 原子%。

[0159] (氟处理)

[0160] 进而,为了进行氟处理,将这 4 种表面粗糙度不同的试件各 3 枚装入内容积 3 升的特氟隆 (Teflon) (注册商标) 容器中,将容器中用真空泵抽成真空状态后,以氟气 4 体积%、氧气 80 体积%、氮气 16 体积% 的混合比将这些气体导入容器内,在压力 1atm、温度 40°C 的状态下进行 20 分钟的处理。其后,先将容器内进行氮气置换,取出试件,在 60°C 的温水中浸渍 15 小时,用 60°C 的热风干燥机干燥 3 小时。通过 ESCA 分析 (PHI 社制 Quantera SXM),测定氟处理过的试件的表面的总氟原子比率和总氧原子比率的结果是 F : 23.4 原子%、O : 8.5 原子%。

[0161] 将该试件切成 50mm×10mm×0.5mm<sup>†</sup> 的大小,利用水润湿性试验来评价。其结果示于表 2,均匀的水膜的保持时间全部为 10 秒以上,判明了形成了稳定的水膜。特别是判明了:当算术平均粗糙度为 1.0 μm 以上时,水膜可保持 60 秒以上,非常稳定地持续润湿。另外,还判明:当算术平均粗糙度 (Ra) 超过 3 μm 时,表面的保水量增加,因此保持时间达到 90 秒以上。

[0162] 表 2

[0163]

	模具的表面粗糙度 (Ra)	成形品的表面粗糙度 (Ra)	实施例 1
(1)	0.57	0.63	○ (12秒)
(2)	1.23	1.42	○ (78秒)
(3)	2.95	3.11	○ (98秒)
(4)	5.01	5.16	○ (102秒)

[0164] 比较例 1

[0165] 将实施例 1 的石墨树脂组成物的生片,使用在实施例 1 中使用的模具以及镜面加工成  $Ra = 0.016 \mu m$ 、 $R_{max} = 0.186 \mu m$  的模具,用与实施例 1 同样的方法固化,其后,不进行氟处理而得到  $100mm \times 100mm \times 0.5mm^t$  的表面粗糙度不同的 5 种试件。各试件的表面粗糙度示于表 3。

[0166] 将该试件切成  $50mm \times 10mm \times 0.5mm^t$  的大小,通过水润湿性试验 (SDK 法) 来评价。其结果示于表 3。其结果,在 1 秒以下水膜弹开,水膜基本不能保持。

[0167] 比较例 2

[0168] 将在比较例 1 中成形出的表面粗糙度为  $Ra = 0.05 \mu m$  的试件,实施了与实施例 1 同样的氟处理后,切成  $50mm \times 10mm \times 0.5mm^t$  的大小,通过水润湿性试验 (SDK 法) 来评价。其结果示于表 3。

[0169] 比较例 3

[0170] 将在比较例 1 中成形出的表面粗糙度  $Ra$  为  $0.05 \mu m$  的试件各 3 个装入内容积 3 升的特氟隆 (注册商标) 容器中,将容器中用真空泵抽成真空状态后,以氟气 13 体积%、氧气 34 体积%、氮气 53 体积%的混合比将这些气体导入容器内,在压力 1atm、温度  $40^\circ C$  的状态下进行 10 分钟的处理,其后,先进行排气,形成为真空状态,再以氟气 13 体积%、氮气 87 体积%的混合比将这两种气体导入容器内,在压力 1atm、温度  $40^\circ C$  的状态进行 10 分钟的处理。其后,先将容器内进行氮气置换,取出试件,在  $60^\circ C$  的温水中浸渍 15 小时,用  $60^\circ C$  的热风干燥机干燥 3 小时。

[0171] 将由上述处理得到的试件切成  $50mm \times 10mm \times 0.5mm^t$  的大小,通过水润湿性试验来评价。其结果示于表 3。

[0172] 根据表 3,比较例 2、3,比比较例 1 更能保持水膜,但都低于 10 秒钟,为不合格。

[0173] 表 3

[0174]

	模具的表面 粗糙度 (Ra)	成形品的表面 粗糙度 (Ra)	比较例1	比较例2	比较例3
(1)	0.016	0.05	× (<1秒)	× (5秒)	× (6秒)
(2)	0.57	0.63	× (<1秒)		
(3)	1.23	1.42	× (<1秒)		
(4)	2.95	3.11	× (<1秒)		
(5)	5.01	5.16	× (<1秒)		

[0175] 实施例 2

[0176] 将实施例 1 的石墨树脂组成物的生片,使用镜面加工成  $Ra = 0.016 \mu m$ 、 $R_{max} = 0.186 \mu m$  的模具,用与实施例 1 同样的方法固化,得到了  $100mm \times 100mm \times 0.5mm^t$  的表面粗糙度  $Ra$  为  $0.07 \mu m$  的试件。进而,使用不二制作所制的直压式喷砂装置,作为介质统一为フジラシダム C、喷射量统一为 1.5kg/分,在表 4 所示的 4 种条件下对试件的两面进行了处理。喷丸处理后的试件表面粗糙度示于表 4。

[0177] 进而,对通过喷丸处理而使表面粗糙度不同的试件进行了与实施例 1 同样的氟处

理之后,切成  $50\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的大小,通过水润湿性试验 (SDK 法) 来评价。其结果示于表 4。通过 ESCA 分析测定已氟处理了的试件的表面的总氟原子比率和总氧原子比率的结果是 F :18.4 原子%、O :9.1 原子%。

[0178] 比较例 4

[0179] 对于在实施例 2 中喷丸处理过的试件,不进行氟处理而切成  $50\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的大小,通过水润湿性试验来评价。

[0180] 根据表 4 的结果,只有喷丸处理时,水膜的保持性差,但通过在喷丸处理后进行氟处理,水膜的保持性得到大幅度的改善。

[0181]



表 4

	喷丸处理条件				处理后的表面粗糙度 (Ra)	水润湿性评价结果	
	喷射压力 (MPa)	喷射距离 (mm)	处理时间 (秒/cm <sup>2</sup> )	介质粒度		实施例2	比较例4
条件1	0.2	200	0.15	#800	0.61	○ (31秒)	× (<1秒)
条件2	0.2	200	0.3	#600	1.20	○ (86秒)	× (<1秒)
条件3	0.3	100	0.3	#600	1.49	○ (89秒)	× (<1秒)
条件4	0.5	200	0.3	#600	2.77	○ (105秒)	× (<1秒)

[0182] 实施例 3

[0183] 将实施例 1 的石墨树脂组成物的生片,使用镜面加工成 Ra = 0.016 μm、Rmax =

0.186  $\mu\text{m}$  的模具,用与实施例 1 同样的方法固化,得到了  $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的表面粗糙度  $R_a$  为 0.07  $\mu\text{m}$  的试件。进而,使用篠崎制作所制的 KrF 受激准分子激光加工系统,对固化了的试件表面照射激光,得到了表面的算术平均粗糙度为  $R_a = 0.53 \mu\text{m}$  以及  $R_a = 2.11 \mu\text{m}$  的试件。

[0184] 接着,进行了与实施例 1 同样的氟处理之后,切成  $50\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的大小,通过水润湿性试验来评价。其结果示于表 5。通过 ESCA 分析测定进行了氟处理的试件的表面的总氟原子比率和总氧原子比率的结果为 F:12 原子%、O:10 原子%。

[0185] 比较例 5

[0186] 对于在实施例 3 中进行了激光处理的试件,不进行氟处理而切成  $50\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的大小,通过水润湿性试验来评价。其结果示于表 5。

[0187] 表 5

[0188]

激光照射后的试件的表面粗糙度 ( $R_a$ )	实施例3	比较例5
0.53	○ (37秒)	× (<1秒)
2.11	○ (107秒)	× (<1秒)

[0189] 根据表 5,当只有激光照射处理时,水膜的保持性差,通过利用激光照射在表面形成了凹凸之后进行氟处理,水膜的保持性得到大幅度改善。

[0190] <利用动态接触角进行的滞后评价>

[0191] 根据在实施例 1 中制作的试件两面的算术平均粗糙度  $R_a(\mu\text{m}) = 1.42$ 、 $R_a(\mu\text{m}) = 3.11$ 、和  $R_a(\mu\text{m}) = 5.16$  的试件、和在比较例 1 中试件两面的算术平均粗糙度  $R_a(\mu\text{m}) = 1.42$  的试件的动态接触角评价,比较研究了滞后之差。动态接触角装置使用 Cahn 社制 DCA-315,在移动速度 80mm/分钟、作为浸渍移动距离为距水面 6mm、停留 (Dwell) 30 秒的条件下,使试件向蒸馏水中前进、从蒸馏水中后退,调查了 5 循环的滞后行为。测定环境是在室温 23°C、湿度 RH50% 的条件下进行。在试件的大小为  $50\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的情形下进行。图 4 是第 2 循环以后的的重复所导致的滞后行为。根据图 4,与实施例 1 的试件相比,比较例 1 的试件,其滞后之差大,判明了难以形成水膜。而且判明了:在实施例 1 中,算术平均粗糙度  $R_a(\mu\text{m})$  为大于 1.42 的 3.11 和 5.16 的场合,滞后之差小。这告诉我们,通过对粗糙化成  $R_a$  为约 3  $\mu\text{m}$  以上的表面实施氟处理,亲水性更加提高。

[0192] 实施例 4、比较例 6

[0193] <水润湿性的持续性评价>

[0194] 将实施例 1 的石墨树脂组成物的生片,使用模具表面的算术平均粗糙度为  $R_a 1.23$  的模具,用与实施例 1 同样的方法固化,得到了成形品的两面算术平均粗糙度  $R_a 1.47$ 、尺寸  $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  的试件。将该试件切成  $50\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}^{\dagger}$  尺寸,得到了实施了氟处理、等离子体处理、UV- $\text{O}_3$  处理、和受激准分子灯处理的试件和未进行任何处理的试件。对于各自的处理条件,如下述所示。已表面处理和未处理的试件,在 23°C、湿度 50% 的环境中进行 12 小时的状态调整之后,放入装有 500mL 水的 700mL 的不锈钢制密闭容器中,在 90°C 的烘箱中进行状态调整,通过静态接触角评价来评价了水润湿性的持续性。试件的浸

渍时间与静态接触角的关系示于图 5。静态接触角测定,使用协和界面科学社制接触角计 CA-DT,在 23℃、RH50%的条件下进行。对于从 90℃的热水取出的样品,将表面的水分用无尘擦拭纸 (Kimwipe) 轻轻地吸取,在 100℃烘箱中进行 30 分钟的干燥之后,测定了静态接触角。

[0195] (氟处理条件)

[0196] 将试件装入内容积 3 升的特氟隆 (注册商标) 容器中,将容器中用真空泵抽成真空状态后,以氟气 4 体积%、氧气 80 体积%、氮气 16 体积%的混合比将所述气体导入容器内,在压力 1atm、温度 40℃的状态下进行了 20 分钟的处理。其后,先将容器内进行氮气置换,取出试件,在 60℃的温水中浸渍 15 小时,用 60℃的热风干燥机进行 3 小时的干燥。

[0197] (等离子体处理条件)

[0198] 使用サムコ社制等离子体洗涤装置 SAMCO PC-1000,高频输出为 500W,气体使用氧气,气体流量保持在 100SCCM、内压保持在 15Pa,进行了 180 秒的处理。

[0199] (UV-O<sub>3</sub> 处理条件)

[0200] 使用岩崎电气社制 UV-O<sub>3</sub> 洗涤改性装置 OC2503,在 25W 灯为 3 个灯、照射距离 25mm、紫外线照度 (254nm 照度) 9mW/cm<sup>2</sup>、臭氧浓度 300ppm、处理时间 900 秒的条件下进行。

[0201] (受激准分子灯处理)

[0202] 使用岩崎电气社制受激准分子灯装置 UEEX204/UBEX204,在灯 EX240-1 为 4 个灯、照射距离 2mm、紫外线照度 (172nm 照度) 15mW/cm<sup>2</sup>、处理时间 180 秒的条件下进行。

[0203] 根据图 5,当为等离子体处理、UV-O<sub>3</sub> 处理、和受激准分子灯处理时,刚处理后的静态接触角非常小,很被亲水化,若浸渍于 90℃的热水中,则静态接触角经过一星期恢复到处理前的接触角附近。另一方面,氟处理品具有静态接触角随着时间经过而变小的倾向,判明了被持续性地赋予了亲水性。

[0204] 产业上的利用可能性

[0205] 本发明的燃料电池用隔板,能够用于制造可长期地实现稳定的发电的燃料电池。

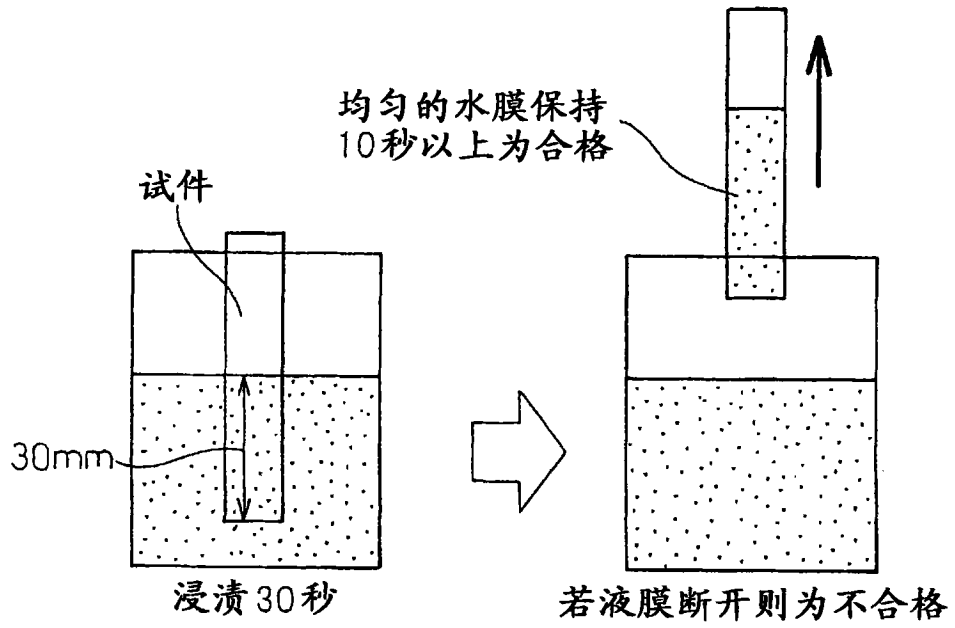


图 1

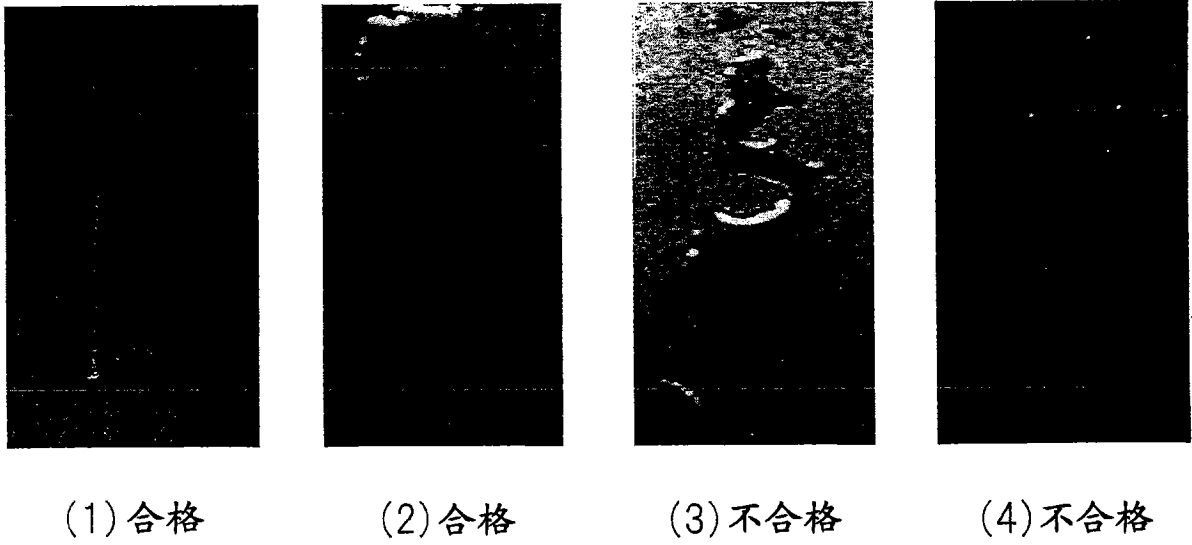


图 2

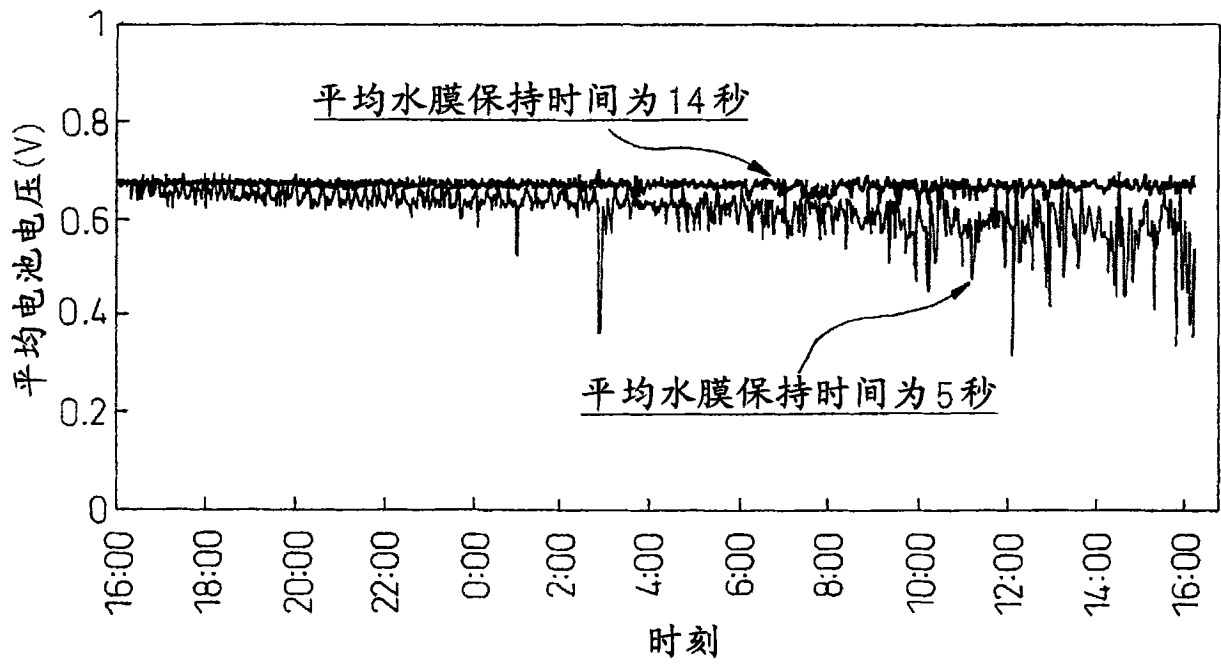


图 3

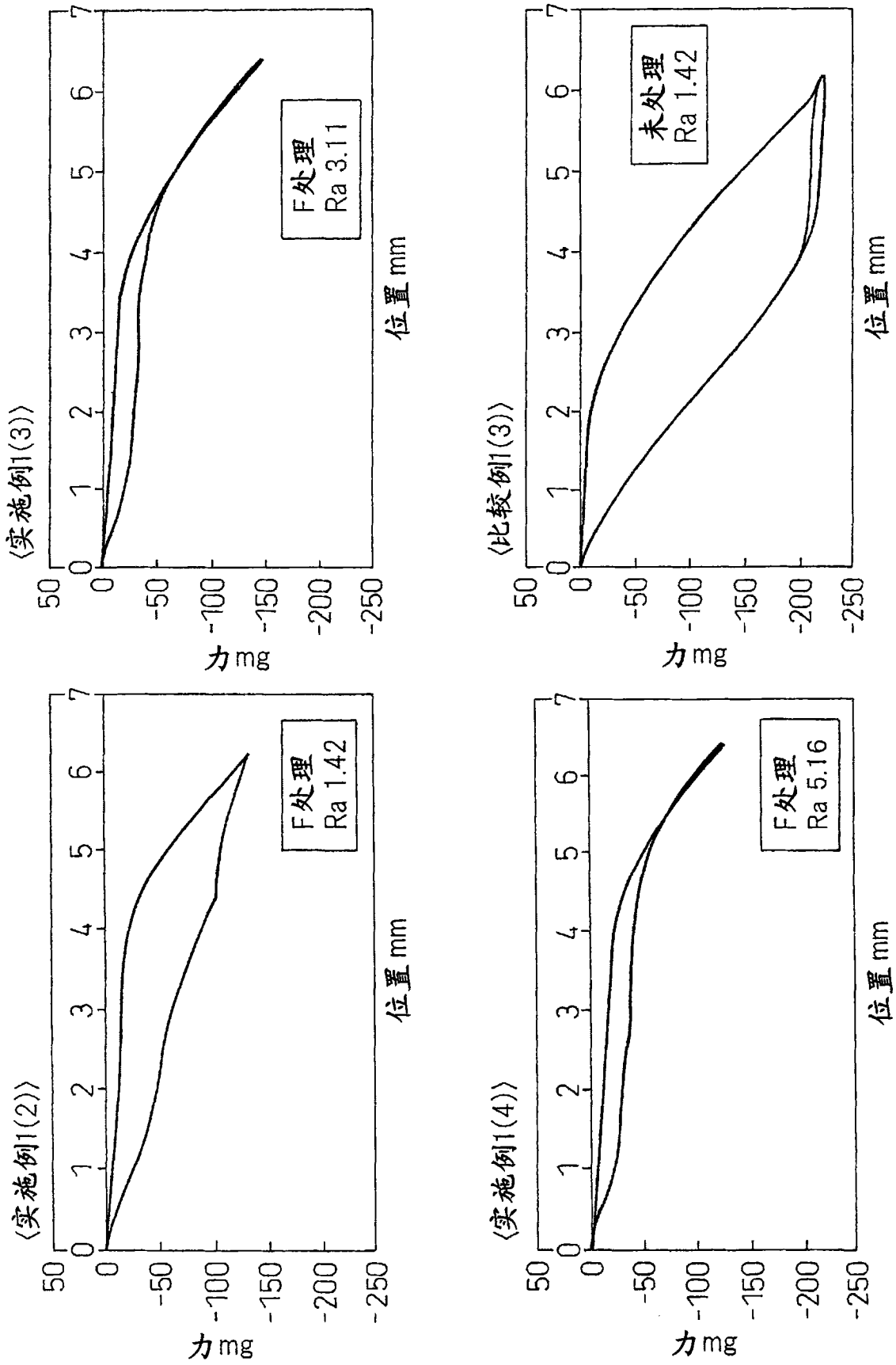


图 4

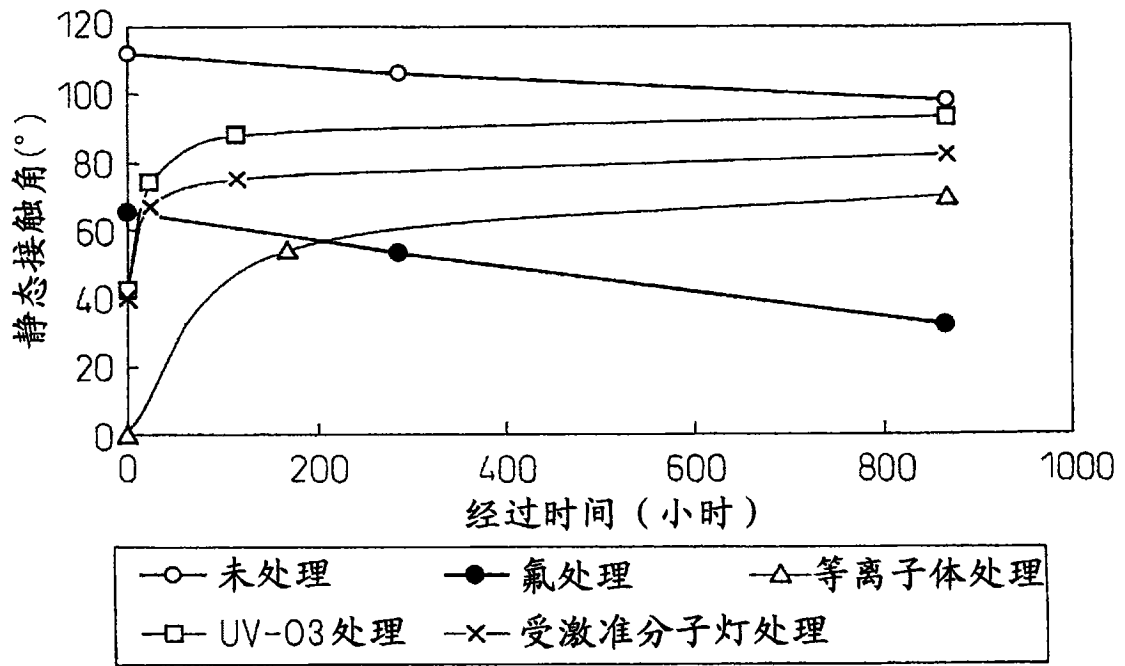


图 5