

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4890724号
(P4890724)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/52 (2006.01)

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 7/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00 (2006.01)

H O 1 M 8/02 (2006.01)

C O 4 B 35/54 A

C O 8 K 3/04

C O 8 K 7/00

C O 8 L 101/00

H O 1 M 8/02 B

請求項の数 30 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-514824 (P2002-514824)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成13年7月23日 (2001.7.23)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2004-505001 (P2004-505001A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成16年2月19日 (2004.2.19)		フランス国 エフー75015 パリ,
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/002392		パティマン 「 ル ボナン デー 」,
(87) 国際公開番号	W02002/009219		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002.1.31)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成20年6月12日 (2008.6.12)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	00/09666	(74) 代理人	100108578
(32) 優先日	平成12年7月24日 (2000.7.24)		弁理士 高橋 詔男
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱圧縮によって形成された複合導電材料ならびにそのような材料を使用した燃料電池用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレーク状グラファイトと熱可塑性ポリマー粉末とを含有して高圧で焼成された混合物から構成された複合導電材料であって、

前記混合物が、

10～100 μmという範囲の粒度分布を有したフレークからなる第1タイプのフレーク状グラファイトと；

主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第2タイプのフレーク状グラファイトであって、前記クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが10 μm～1 mでありかつ厚さが5～50 μmであるような、第2タイプのフレーク状グラファイトと；

の一方または双方を備え、

前記混合物が、さらに、10～200 μmという粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備え、

前記フレークおよび／または前記クラスターの各主面が、互いに平行とされていることを特徴とする複合導電材料。

【請求項 2】

請求項1記載の複合導電材料において、

前記第1タイプのフレーク状グラファイトが、20～50 μmという粒度分布を有した

フレークを備えていることを特徴とする複合導電材料。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の複合導電材料において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトの前記クラスターが、長さが $5 \sim 20 \mu\text{m}$ でありかつ厚さが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるような粒子を備えていることを特徴とする複合導電材料。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の複合導電材料において、

前記熱可塑性ポリマー粉末が、 $50 \mu\text{m}$ 未満という粒度分布を有していることを特徴とする複合導電材料。

10

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の複合導電材料において、

前記熱可塑性ポリマーが、フッ素化されたタイプのものであることを特徴とする複合導電材料。

【請求項 6】

請求項 5 記載の複合導電材料において、

前記熱可塑性ポリマーが、P V D F であることを特徴とする複合導電材料。

【請求項 7】

複合導電材料を製造するための方法であって、

10 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ という粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備えるとともに、 $0 \sim 100 \mu\text{m}$ という範囲の粒度分布を有したフレークからなる第 1 タイプのフレーク状グラファイトと；主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第 2 タイプのフレーク状グラファイトであって、前記クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ でありかつ厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるような、第 2 タイプのフレーク状グラファイトと；の一方または双方を備えた混合物を準備し、

20

前記フレークおよび／または前記クラスターの各主面が互いに平行となるよう高圧でもって前記混合物を焼成することによって、前記複合導電材料の形成を行う、ことを特徴とする方法。

【請求項 8】

30

請求項 7 記載の方法において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトを、固相または液相内におけるグラファイトシートの微粉化およびその後の分級によって準備し、

その場合のグラファイトシートを、該グラファイトシートに対して平行な主面を有したグラファイト粒子からなるものとすることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の方法において、

前記グラファイトシートの前記微粉化に際しては、天然グラファイトまたは膨張させたグラファイトのカレンダ加工および／またはラミネート加工によって製造されたグラファイトシートを微粉化することを特徴とする方法。

40

【請求項 10】

請求項 7 記載の方法において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトを、圧縮によって得られたグラファイト塊の、固相または液相内における微粉化、および、その後の分級によって準備することを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 7 記載の方法において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトの準備に際しては、

有機溶媒中に、広げグラファイトからなる小プレートまたはグラファイトシートの微粉化によって得られた小プレートを分散させて、一様なペーストを形成し；

50

そのようにして得られた一様なペーストを乾燥させ；
乾燥させたペーストを破碎することによって、グラファイト粒子からなるクラスターを形成し；
グラファイト粒子からなるそのクラスターを分級する；
 ことを特徴とする方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 記載の方法において、
 前記乾燥ステップにおいては、前記溶媒を濾過した後に、真空容器内において脱ガスを
 行うことを特徴とする方法。

【請求項 1 3】

請求項 7 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法において、
 前記複合導電材料の前記成形を、モールド内において行うことを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

請求項 7 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法において、
 前記焼成を、 $0.25 \sim 1 \text{ ton/cm}^2$ という圧力下で行うことを特徴とする方法

【請求項 1 5】

請求項 7 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法において、
 前記焼成に際しては、
前記混合物を、前記熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに低い温度とし；
前記混合物を、焼成に必要な圧力にまで、しだいに圧縮し；
圧縮した前記混合物の温度を、所定時間にわたって、前記熱可塑性ポリマーの融点より
もわずかに高い温度とし；
圧縮した前記混合物の温度を、所定時間にわたって、前記熱可塑性ポリマーの融点より
も低い温度へと戻し；
焼成した混合物を、徐々に、常温常圧へと戻す；
 ことを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

燃料電池のための電極 (1) であって、
 複数の主面のうちの少なくとも 1 つの主面 (2) においてガス状流体の循環を可能とする
 手段 (3 , 4 , 5 , 6) を具備しているとともに、
 フレーク状グラファイトと熱可塑性ポリマー粉末とを含有する混合物を高圧で焼成する
 ことによって形成され、
 前記混合物が、

10 ~ 100 μm という範囲の粒度分布を有したフレークからなる第 1 タイプのフレ
 ーク状グラファイトと；

主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結さ
 れた複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第 2 タイプのフレーク状グラ
 ファイトであって、前記クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが 10 μm ~ 1 m
 m でありかつ厚さが 5 ~ 50 μm であるような、第 2 タイプのフレーク状グラファイトと
 ；

の一方または双方を備え、

前記混合物が、さらに、10 ~ 200 μm という粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉
 末を備え、

前記フレークおよび / または前記クラスターの各主面が、互いに平行であるとともに前
 記電極の前記主面に対しても平行とされていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 記載の燃料電池用電極 (1) において、
 前記第 1 タイプのフレーク状グラファイトが、20 ~ 50 μm という粒度分布を有した
 フレークを備えていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 18】

請求項 16 または 17 記載の燃料電池用電極 (1) において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトの前記クラスターが、長さが 5 ~ 20 μm でありかつ厚さが 0.1 ~ 5 μm であるような粒子を備えていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 19】

請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用電極 (1) において、

前記熱可塑性ポリマー粉末が、50 μm 未満という粒度分布を有していることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 20】

請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用電極 (1) において、

前記熱可塑性ポリマーが、フッ素化されたタイプのものであることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 21】

請求項 20 記載の燃料電池用電極 (1) において、

前記熱可塑性ポリマーが、P V D F であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 22】

請求項 16 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用電極 (1) において、

前記ガス状流体の循環を可能とする前記手段が、チャネル (3, 4, 5, 6) とされていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 23】

複数の主面のうちの少なくとも 1 つの主面 (2) においてガス状流体の循環を可能とする手段 (3, 4, 5, 6) を具備しているような燃料電池用電極 (1) を製造するための方法であって、

10 ~ 200 μm という粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備えるとともに、10 ~ 100 μm という範囲の粒度分布を有したフレークからなる第 1 タイプのフレーク状グラファイトと；主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第 2 タイプのフレーク状グラファイトであって、前記クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが 10 μm ~ 1 mm でありかつ厚さが 5 ~ 50 μm であるような、第 2 タイプのフレーク状グラファイトと；の一方または双方を備えた混合物を準備し、

前記フレークおよび / または前記クラスターの各主面が互いに平行となるようさらに前記電極の前記主面に対しても平行となるよう高圧でもって前記混合物を焼成することによって、モールド内において前記電極の成形を行い、

この場合、前記ガス状流体の循環を可能とする前記手段を、前記高圧焼成時に形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 24】

請求項 23 記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトを、固相または液相内におけるグラファイトシートの微粉化およびその後の分級によって準備し、

その場合のグラファイトシートを、該グラファイトシートの面に対して平行な主面を有したグラファイト粒子からなるものとすることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 25】

請求項 24 記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、

前記グラファイトシートの前記微粉化に際しては、天然グラファイトまたは膨張させたグラファイトのカレンダ加工および / またはラミネート加工によって製造されたグラファイトシートを微粉化することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 26】

請求項 23 記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、

前記第 2 タイプのフレーク状グラファイトを、圧縮によって得られたグラファイト塊の

10

20

30

40

50

、固相または液相内における微粉化、および、その後の分級によって準備することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 27】

請求項 23 記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、
前記第 2 タイプのフレック状グラファイトの準備に際しては、
有機溶媒中に、広げグラファイトからなる小プレートまたはグラファイトシートの微粉化によって得られた小プレートを分散させて、一様なペーストを形成し；
そのようにして得られた一様なペーストを乾燥させ；
乾燥させたペーストを破碎することによって、グラファイト粒子からなるクラスターを形成し；
グラファイト粒子からなるそのクラスターを分級する；
ことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

10

【請求項 28】

請求項 27 記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、
前記乾燥ステップにおいては、前記溶媒を濾過した後に、真空容器内において脱ガスを行うことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 29】

請求項 23 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、
前記焼成を、 $0.25 \sim 1 \text{ ton/cm}^2$ という圧力下で行うことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

20

【請求項 30】

請求項 23 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用電極 (1) の製造方法において、
前記焼成に際しては、
前記混合物を、前記熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに低い温度とし；
前記混合物を、焼成に必要な圧力にまで、しだいに圧縮し；
圧縮した前記混合物の温度を、所定時間にわたって、前記熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに高い温度とし；
圧縮した前記混合物の温度を、所定時間にわたって、前記熱可塑性ポリマーの融点よりも低い温度へと戻し；
焼成した混合物を、徐々に、常温常圧へと戻す；
ことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合導電材料およびその製造方法に関するものである。本発明は、さらに、燃料電池のための電極、および、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

電気伝導性複合材料は、有機マトリクス中に電気伝導性粒子が分散されることによって構成されている。電気伝導の開始すなわち浸透の開始（絶縁状態から導電状態への移行）は、電気伝導性粒子が複合材料の体積全体にわたって連結された導電パスからなるグリッドを形成した時点で得られる。

40

【0003】

導電粒子は、金属とすることができ、金属は、良好な電気伝導度を有している点において有利である。しかしながら、そのような金属性導電粒子は、密度が大きくなるという欠点と、電池内の化学的雰囲気に対して腐食を起こしやすいと欠点と、を示す。非金属性導電粒子は、密度が小さいことと化学耐性とにより、特に興味深い。最も使用されている非金属性導電材料は、カーボンブラック粉末やグラファイトといったようなカーボンベースの粉末製品、および、カーボンフィラメントである。

【0004】

50

粒子のモルフォロジー（形状の比、比表面積）に依存して、浸透開始は、ファイバ形状に関しては数容量%というフィラー比で得られ、球形状に関しては20容量%～30容量%というフィラー比で得られる。このような材料においては、典型的には、材料の体積内において $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ という程度の導電率を得ることができる。よって、導電材料の比を浸透開始よりも大きくした場合でも、複合材料の導電率が、使用されている導電材料の導電率（グラファイトの場合には、 1000 S/cm という程度の導電率）よりも、ずっと小さいことがわかる。この結果は、隣接粒子どうしの間の接触抵抗がかなり大きいことによって説明される。このような接触抵抗は、一方においては、2つの粒子の間の接触面積が小さいことに関係しており（圧縮抵抗）、他方においては、有機バインダ内への分散時に導電材料表面に絶縁膜が形成されることに関係している（トンネル抵抗）。 10

【0005】

圧縮抵抗は、 ρ_i を材料の抵抗率とし、 d を導電粒子どうしの間の接触表面の直径としたときに、 $R_{cr} = \rho_i / d$ という関係式によって表される。導電材料の重なり面積は、導電材料の幾何形状と、粘弾性すなわち応力下での変形可能性と、によって制御される。

【0006】

トンネル抵抗は、粒子の表面をカバーし得るすべての絶縁膜に関連している。絶縁膜は、吸着した張力活性物質に関係することができる。あるいは、より単純には、材料が分散された後に材料を被覆することとなる有機マトリクスに関係することができる。この配位において、導電粒子どうしの間の導電機構は、もはやオーミックなものではなく、絶縁粒子どうしの間の電子跳躍によってもたらされる。ポリマーの電子輸送特性が小さいことにより、導電粒子どうしの間の局所電界は、材料からなる導電堆積物全体内において電流の流通を得るためには、非常に大きくなければならない。実際には、局所電界は、ポリマー膜を介して電気的には絶縁されつつ連結されている各粒子間において電子跳躍を引き起こすには、全く不十分である。導電パスの中のわずかのものだけが機能しており、実際に電流流通に寄与している。トンネル抵抗は、 ρ_t を膜の厚さと絶縁性有機マトリクスの電気特性とに関連したトンネル抵抗とし、 a を接触面積を定量化したものとしたときに、 $R_t = \rho_t / a$ という関係式によって表される。 20

【0007】

2つの粒子の間の界面に関する抵抗は、圧縮抵抗とトンネル抵抗との和である。大多数の場合には、トンネル抵抗が、異質成分からなる媒体のマクロ的導電率を支配する。実際、トンネル抵抗は、接触状態の導電粒子をカバーしている絶縁膜の厚さが $0.5 \sim 12 \text{ nm}$ の範囲で変化する場合には、 $10^{-8} \sim 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ となる。数 nm というこの絶縁厚さは、古典的には、分散時に導電材料表面に対して吸着したポリマーマトリクス層に対応する。 30

【0008】

現在開発されているポリマーメンブラン燃料電池は、バイポーラ型セパレータプレートが必要としている。一連をなす複数の電気化学電池からなる完成品アセンブリにおいては、バイポーラプレートは、アノード電極とカソード電極とを分離するという機能と、カソードに対して水素ガスを供給することを可能とするとともにアノードに対して酸素ガスを供給することを可能とする機能と、生成された電流を収集するという機能と、を有しており、場合によっては、電池を冷却することを可能とするという機能を有している。 40

【0009】

このようなバイポーラ型セパレータプレートをなす材料は、以下の基準を満たさなければならない。

- 表面導電率および体積導電率が大きいこと。 10 S/cm よりは、少なくとも大きいこと。
- 水素ガスおよび酸素ガスに対しての不浸透性を有していること。
- 機械的耐性が大きいこと。
- 電気化学電池の酸性雰囲気内において化学耐性を有していること。すなわち、バイポーラプレート材料の劣化によって、電気化学電池の汚染を引き起こすようなことになっては 50

ならない。

【 0 0 1 0 】

このような材料は、プレートを構成するためには、表面にガス供給チャネルが配置されているような形態でなければならない。実施のための技術およびバイポーラプレートのコストは、自動車製造に関連する制約に適合したものでなければならない。

【 0 0 1 1 】

現在では、バイポーラプレートは、機械加工されたグラファイトプレートを使用して、あるいは、プレス加工された非腐食性金属プレート（チタンで被覆されているような、非酸化性のスチールまたはアルミニウム）を使用して、製造されている。機械加工グラファイトを使用するという方法は、高価であって、大規模生産にはあまり適合していない。金属粒子を使用するという方法は、プレートの重量を比較的重いものとしてしまう。

10

【 0 0 1 2 】

改良のための一手法は、導電性複合体を成形することによって、バイポーラ型セパレータプレートを直接的に製造することである。

【 0 0 1 3 】

上記一般原理は、良好な導電性の複合材料の実現のためには、一方においては導電粒子どうしの間の接触数を増大させるために、他方においては隣接部材どうしの間の接触面積を増大させるために、古典的なポリマー変換技術を使用することによって、導電材料を高濃度で含有した材料を利用することが必要であることを、示唆している。

【 0 0 1 4 】

20

このような原理は、燃料電池の重量を減らすための部材開発に関連して使用され、欧州特許出願公開明細書第 0 7 7 4 3 3 7 号、国際特許出願公開第 9 6 / 1 2 3 0 9 号、欧州特許出願公開明細書第 0 9 3 3 8 2 5 号、および、国際特許出願公開第 9 8 / 5 3 5 1 4 号の出願がもたらされた。

【 0 0 1 5 】

欧州特許出願公開明細書第 0 7 7 4 3 3 7 号には、導電材料（フレーク状グラファイトあるいは非フレーク状グラファイト、導電性ファイバ、等）を 5 0 容量 % 以上（好ましくは、6 5 ~ 9 0 容量 %）というフィラー含有量でもって含有したプラスチック材料を押出成形することによって所定形状ボディを製造するための方法が開示されている。開始時点において、構成材料どうしの混合物が、混合機内において形成され、その後、破碎または粒状化した後に、混合物が、プレートまたはチューブの形態で押し出される。得られた複合材料は、任意のタイプの市販の導電性フィラーを使用して製造される。

30

【 0 0 1 6 】

国際特許出願公開第 9 6 / 1 2 3 0 9 号には、フレーク状グラファイトとフッ素化樹脂（PTFE）との熱圧縮混合物によって得られた導電性複合材料を使用することによって、燃料電池用のスタックを実現することが開示されている。この方法によって得られた複合材料は、多孔性ではなく、圧縮によって直接的に成型することができる。導電性複合材料、および、フィラーのタイプは、得られたガスに対しての不浸透性を制御するには、また、電池の冷却のためには、最適化されていない。アセンブリのシールのために、表面上にバリア材料を設ける必要がある。

40

【 0 0 1 7 】

欧州特許出願公開明細書第 0 9 3 3 8 2 5 号には、フレーク状グラファイトを使用するかどうかは別として、熱硬化性ボンダー（フェノール樹脂およびエポキシ樹脂）をベースとしたような、燃料電池のためのセパレータプレートを製造するための方法が開示されている。混合物は、製造すべきセパレータプレートの形状を有したモールド内において、熱的にプレスされる。多孔度およびガスに対する不浸透性の初期的概算は、細網化時に形成された水分やガスの排気を行うことによって、最適化される。しかしながら、樹脂からなる絶縁層が、プレートの表面をカバーする。そのため、剥がすことによって除去しなければならない。

【 0 0 1 8 】

50

国際特許出願公開第 9 8 / 5 3 5 1 4 号には、熱圧縮によってバイポーラ型セパレータプレートを製造するための方法が開示されている。このプレートは、様々な熱可塑性材料から形成され、50～95%の導電材料を含有している。導電材料は、グラファイトや、カーボンブラックや、カーボンフィラメントとすることができる。ガスに対しての不浸透性という問題点が、材料のポア内への水分の移動を起こしやすい親水性物質の添加によって、発生する。この構成は、結局のところ、電池内で形成された水分の除去に適しており、電池の冷却を可能とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性複合材料に関する上記様々な欠点を除去するために、創出されたものである。本発明においては、非常に小さな表面電気抵抗と、表面に対して平行な方向において最適化された熱伝導度と、を有した軽量材料を得ることができる。

10

【0020】

本発明の第1目的は、フレーク状グラファイトと熱可塑性ポリマー粉末とを含有して高压で焼成された混合物から構成された複合導電材料であって、混合物は、10～100 μ mという範囲の粒度分布を有したフレークからなる第1タイプのフレーク状グラファイトと；主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第2タイプのフレーク状グラファイトであって、クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが10 μ m～1mmでありかつ厚さが5～50 μ mであるような、第2タイプのフレーク状グラファイトと；の一方または双方を備え、混合物は、さらに、10～200 μ mという粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備え、フレークおよび/またはクラスターの各主面が、互いに平行とされている。

20

【0021】

好ましくは、第1タイプのフレーク状グラファイトは、20～50 μ mという粒度分布を有したフレークを備えている。

【0022】

第2タイプのフレーク状グラファイトのクラスターは、長さが5～20 μ mでありかつ厚さが0.1～5 μ mであるような粒子を備えることができる。

【0023】

好ましくは、熱可塑性ポリマー粉末は、50 μ m未満という粒度分布を有している。この熱可塑性ポリマーは、例えばPVDfといったような、フッ素化されたタイプのものとすることができる。

30

【0024】

本発明の第2目的は、複合導電材料を製造するための方法に関するものであって、

- 10～200 μ mという粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備えるとともに、10～100 μ mという範囲の粒度分布を有したフレークからなる第1タイプのフレーク状グラファイトと；主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第2タイプのフレーク状グラファイトであって、クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが10 μ m～1mmでありかつ厚さが5～50 μ mであるような、第2タイプのフレーク状グラファイトと；の一方または双方を備えた混合物を準備し；
- フレークおよび/またはクラスターの各主面が互いに平行となるよう高压でもって混合物を焼成することによって、複合導電材料の成形を行う；

ことを特徴としている。

40

【0025】

第2タイプのフレーク状グラファイトは、固相または液相内におけるグラファイトシートの微粉化およびその後の分級によって準備することができ、その場合のグラファイトシートは、そのグラファイトシートの面に対して平行な主面を有したグラファイト粒子から構成される。このグラファイトシートの微粉化に際しては、天然グラファイトまたは膨張さ

50

せたグラファイトのカレンダ加工および／またはラミネート加工によって製造されたグラファイトシートを微粉化することができる。

【0026】

また、第2タイプのフレーク状グラファイトは、圧縮によって得られたグラファイト塊の、固相または液相内における微粉化、および、その後の分級によっても、準備することができる。

【0027】

その場合、第2タイプのフレーク状グラファイトの準備に際しては、以下の各ステップを行う。すなわち、

- 有機溶媒中に、広げグラファイト（あるいは、展開されたグラファイト）からなる小プレートまたはグラファイトシートの微粉化によって得られた小プレートを分散させて、一様なペーストを形成し；
- そのようにして得られた一様なペーストを乾燥させ；
- 乾燥させたペーストを破碎することによって、グラファイト粒子からなるクラスターを形成し；
- グラファイト粒子からなるそのクラスターを分級する。

【0028】

乾燥ステップにおいては、溶媒を濾過した後に、真空容器内において脱ガスを行うことができる。

【0029】

有利には、複合導電材料の成形は、モールド内において行われる。焼成は、 $0.25 \sim 1 \text{ ton/cm}^2$ という圧力下で行うことができる。

【0030】

ある特別の方法においては、焼成は、以下のサイクルに従って行われる。

- 混合物を、熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに低い温度とし；
- 混合物を、焼成に必要な圧力にまで、しだいに圧縮し；
- 圧縮した混合物の温度を、所定時間にわたって、熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに高い温度とし；
- 圧縮した混合物の温度を、所定時間にわたって、熱可塑性ポリマーの融点よりも低い温度へと戻し；
- 焼成した混合物を、徐々に、常温常圧へと戻す。

【0031】

本発明の第3目的は、燃料電池のための電極であって、複数の主面のうちの少なくとも1つの主面においてガス状流体の循環を可能とする手段を具備しているとともに、フレーク状グラファイトと熱可塑性ポリマー粉末とを含有する混合物を高圧で焼成することによって形成され、混合物が、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ という範囲の粒度分布を有したフレークからなる第1タイプのフレーク状グラファイトと；主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第2タイプのフレーク状グラファイトであって、クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ でありかつ厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるような、第2タイプのフレーク状グラファイトと；の一方または双方を備え、混合物が、さらに、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ という粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備え、フレークおよび／またはクラスターの各主面が、互いに平行とされているとともに、電極の主面に対しても平行とされている。

【0032】

この電極に関し、第1タイプのフレーク状グラファイトは、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ という粒度分布を有したフレークを備えることができる。第2タイプのフレーク状グラファイトのクラスターは、有利には、長さが $5 \sim 20 \mu\text{m}$ でありかつ厚さが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるような粒子を備えている。熱可塑性ポリマー粉末は、 $50 \mu\text{m}$ 未満という粒度分布を有することができる。熱可塑性ポリマーは、有利には、フッ素化されたタイプのものとするこ

10

20

30

40

50

き、例えばP V D Fとすることができる。

【0033】

好ましくは、ガス状流体の循環を可能とする手段は、チャネルとされる。

【0034】

本発明の第4目的は、複数の主面のうちの少なくとも1つの主面においてガス状流体の循環を可能とする手段を具備しているような燃料電池用電極を製造するための方法に関するものであって、

- 10 ~ 200 μm という粒度分布を有した熱可塑性ポリマー粉末を備えるとともに、10 ~ 100 μm という範囲の粒度分布を有したフレークからなる第1タイプのフレーク状グラファイトと；主面どうしが互いに平行となるようにして互いに重ね合わされたような互いに連結された複数のグラファイト粒子からなるクラスターを備えた第2タイプのフレーク状グラファイトであって、クラスターが、平面的異方性を示すとともに長さが10 μm ~ 1 mmでありかつ厚さが5 ~ 50 μm であるような、第2タイプのフレーク状グラファイトと；の一方または双方を備えた混合物を準備し、

- フレークおよび/またはクラスターの各主面が互いに平行となるようさらに電極の主面に対しても平行となるよう高圧でもって混合物を焼成することによって、モールド内において電極の成形を行い、

この場合、ガス状流体の循環を可能とする手段を、高圧焼成時に形成することによって特徴としている。

【0035】

一実施形態においては、第2タイプのフレーク状グラファイトは、固相または液相内におけるグラファイトシートの微粉化およびその後の分級によって準備され、その場合のグラファイトシートは、グラファイトシートの面に対して平行な主面を有したグラファイト粒子からなるものとされる。グラファイトシートの微粉化は、天然グラファイトまたは膨張させたグラファイトのカレンダ加工および/またはラミネート加工によって製造されたグラファイトシートを微粉化することによって行うことができる。

【0036】

他の実施形態においては、第2タイプのフレーク状グラファイトは、圧縮によって得られたグラファイト塊の、固相または液相内における微粉化、および、その後の分級によって準備される。

【0037】

さらに他の実施形態においては、第2タイプのフレーク状グラファイトは、以下の各ステップによって準備される。すなわち、

- 有機溶媒中に、広げグラファイトからなる小プレートまたはグラファイトシートの微粉化によって得られた小プレートを分散させて、一様なペーストを形成し；
- そのようにして得られた一様なペーストを乾燥させ；
- 乾燥させたペーストを破碎することによって、グラファイト粒子からなるクラスターを形成し；
- グラファイト粒子からなるそのクラスターを分級する。

【0038】

乾燥ステップにおいては、溶媒を濾過した後に、真空容器内において脱ガスを行うことができる。

【0039】

電極の焼成は、0.25 ~ 1 t o n / c m² という圧力下で行うことができる。

【0040】

特別の実施形態においては、電極の焼成は、以下のサイクルに従って行われる。

- 混合物を、熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに低い温度とし；
- 混合物を、焼成に必要な圧力にまで、しだいに圧縮し；
- 圧縮した混合物の温度を、所定時間にわたって、熱可塑性ポリマーの融点よりもわずかに高い温度とし；

- 圧縮した混合物の温度を、所定時間にわたって、熱可塑性ポリマーの融点よりも低い温度へと戻し；
- 焼成した混合物を、徐々に、常温常圧へと戻す。

【 0 0 4 1 】**【 発明の実施の形態 】**

添付図面を参照しつつ、本発明を何ら限定するものではなく単なる例示としての以下の説明を読むことにより、本発明が完全に理解され、本発明の他の利点や特徴点が明瞭となるであろう。

【 0 0 4 2 】

以下においては、第 1 タイプのフレーク状グラファイトと第 2 タイプのフレーク状グラファイトとを含有した混合物を使用した燃料電池用電極の実現について、説明する。

【 0 0 4 3 】

第 1 タイプのグラファイトは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ という粒度分布を有している。好ましくは、平均粒度は、 $23 \mu\text{m}$ である。この第 1 タイプのグラファイトの比表面積は、 $6 \sim 25 \text{m}^2/\text{g}$ であり、導電率は、 $1,000 \text{S}/\text{cm}$ の程度である。この第 1 タイプのグラファイトは、市販されている。

【 0 0 4 4 】

第 2 タイプのグラファイトは、膨張させたグラファイトのカレンダ加工によって予め形成されたグラファイトシートに起因する粒子から構成することができる。このシートの密度は、 1.1 である。このようなシートのヘリウム透過性は、 $10^5 \text{cm}^2/\text{s}/\text{atm}$ である。グラファイトシートは、溶媒中であるいは固体相中で微粉化（グラインド）され、これにより、グラファイトフレークからなるクラスターが得られる。このようなクラスターは、長さが $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ である。大部分のクラスターは、長さが $100 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 4 5 】

第 2 タイプのグラファイトは、また、有機溶媒中に分散させた広げグラファイトからなる小プレートを使用することによっても、得ることができる。溶媒中におけるグラファイトの比率は、グラファイトの寸法特性に応じて（比表面積の大きなグラファイトの場合には低希釈率、また、 $\text{数m}^2/\text{g}$ という比表面積の小プレートの場合には、より大きな希釈率）、 $10 \sim 50$ 容量%という範囲とされる。これにより、低粘度ペーストが得られる。この混合物を攪拌して、一様な分散液を得る。その後、溶媒を濾過することによってペーストを乾燥させ、真空容器内において脱ガスする。これらの操作においては、有利には、溶媒を回収することができる。このようにして得られたドライペーストは、グラファイト製小プレートからなる大きなクラスターを備えて構成されている。大部分の小プレートは、オーバーラップしている。クラスター中において、小プレートどうしは、一列をなすようにして互いに重なり合っており、それらの主面は、全体的に互いに平行である。このペーストを、その後破碎し、分級することによって、 $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ という粒度分布を有したグラファイトクラスターを得ることができる。

【 0 0 4 6 】

第 2 タイプのグラファイトは、固体グラファイト材料を微粉化（グラインド）することによって得ることができる。微粉化は、固相または液相において行われる。得られた粉末は、第 2 タイプのグラファイトとして特定された所定の粒度分布が得られるように、分級される。異方性出発構造を有するように、出発原料として、圧縮によって得られたグラファイト塊を使用することが、好ましい。

【 0 0 4 7 】

混合物は、さらに、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ という粒度分布を有した、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 未満という粒度分布を有した、熱可塑性ポリマー粉末を備えている。本発明においては、P V D F が、最も興味深いポリマーであると考えられる。

【 0 0 4 8 】

混合物は、第 1 タイプのグラファイトと、第 2 タイプのグラファイトと、を互いに同程度

10

20

30

40

50

の重量で、備えることができる。グラファイト材料の比率は、非常に大きなものとする
ことができ、70～85容量%とすることができる。

【0049】

混合物をなす各成分は、予め乾燥させた後に、混合される。組成は、振動プレート上にお
いて一様化される。

【0050】

複合導電材料の成形は、モールドを使用して行われ、混合物は、モールド内において高圧
で焼成される。

【0051】

モールド内において得られた混合物は、ポリマーの融点よりもわずかに低い温度とされる
(例えば、ポリマーの融点よりも20 だけ低い温度とされる)。その後、0.25～1
ton/cm² という圧力にまで、しだいに圧縮される。その後、混合物の温度を、10
分間にわたって、ポリマーの融点よりもわずかに高い温度とする(例えば、ポリマーの融
点よりも20 だけ高い温度とする)。その後、加圧下において、混合物を、ポリマーの
融点よりも40 だけ低い温度へと冷却する。焼成混合物は、その後、徐々に、常温常圧
へと戻される。

10

【0052】

混合物に対して印加される圧力は、一軸性である。得られた材料は、異方性の大きな構造
を有している。グラファイトフレークは、加圧方向に対しての垂直方向へと配向しており
、焼成操作によって、モールド内への材料の移送が行われることはない。

20

【0053】

この方法においては、特に、燃料電池用電極内においてガス供給チャネルを実現すること
ができる。

【0054】

図1は、本発明による燃料電池用電極の一方の主面を部分的に示している。電極(あるい
は、パイポーラプレート)(1)の主面(2)は、電極の表面(2)上においてガス状流
体を循環させ得るようにして相互連結された複数のグループ(3, 4, 5, 6)を備えて
いる。

【0055】

本発明による導電性複合材料は、層状化された構造を有している。すなわち、グラファイト
フレークまたはクラスターは、電極の形態とされた材料の主面に対して平行な主面を有
している。材料の内部においては、導電率が異方性を有している。導電率は、電極の主面
を横断する方向(圧密方向)においては、材料の比率の関数として、および、焼成時の圧
力の関数として、1～30 S/cmの範囲で変化することができる。電極の主面に対して
平行な方向(すなわち、圧密方向に対して垂直な方向)においては、導電率は、50～2
00 S/cmの範囲で変化することができる。

30

【0056】

本発明に基づいて想定される電極は、熱伝導度に関しても、また、異方性を有している。
熱伝導度は、横断方向においてよりも、主面に対して平行な方向における方が、明らかに
大きい。燃料電池用の電極の場合には、このことは、電池の冷却の最適化を可能とする。

40

【0057】

第1タイプのグラファイトと第2タイプのグラファイトとは、良好な見かけの導電率を有
していると同時に、電極の冷却に対して好適なものである。第2タイプのグラファイトは
、非常に良好なガス不透過性をもたらすことを可能とする。特に、ヘリウムおよび水素に
対しての非常に良好な不透過性をもたらすことを可能とする。第2タイプのグラファイト
のガス透過性は、従来技術によるグラファイト粒子よりも、小さい。しかも、第2タイプ
のグラファイトを備えたクラスタの寸法が大きいこと(長さが数百μm)は、複合材料の
捻れ(あるいは、曲がり)を増大させる。

【0058】

以下の表は、プレートの形態をなす様々な複合材料を比較している。すなわち、熱分解さ

50

れたグラファイトプレートと、第1タイプのグラファイトに基づく複合プレートと、第2タイプのグラファイトに基づく複合プレートと、を比較している。

【表1】

材料	ヘリウム透過性 ($\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{s}$)
熱分解されたグラファイトプレート	10^{-17}
第1タイプのグラファイトに基づく複合プレート	10^{-15}
第2タイプのグラファイトに基づく複合プレート	10^{-18}

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による燃料電池用電極の一方の主面を部分的に示す図である。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 主面
- 3 グループ（チャンネル、ガス状流体の循環を可能とする手段）
- 4 グループ（チャンネル、ガス状流体の循環を可能とする手段）
- 5 グループ（チャンネル、ガス状流体の循環を可能とする手段）
- 6 グループ（チャンネル、ガス状流体の循環を可能とする手段）

20

【図1】

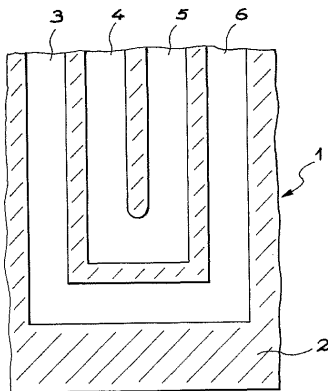


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	8/10	(2006.01)	H 0 1 M 8/02 R
			H 0 1 M 8/02 Y
			H 0 1 M 8/10

(74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義

(74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ピエール・ポーラン
フランス・F - 3 8 5 0 0・クブルヴィ・ロティスマン・ドルジョワーズ・(番地なし)

(72)発明者 エリック・ブルジョワサ
フランス・F - 3 7 3 0 0・ジュー・レ・トゥール・アレ・デュ・トレテ・ドゥ・ローム・2

(72)発明者 フランク・ジュス
フランス・F - 3 7 0 0 0・トゥール・リュ・ダンボワーズ・5 6・テル

(72)発明者 ジャン・フェリックス・サラ
フランス・F - 3 7 2 5 0・モンバゾン・リュ・デ・カルト・1 6

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 3 8 0 6 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 4 0 9 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 9 5 5 6 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 7 4 5 5 9 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 4 2 7 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 0 5 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 5 8 0 8 3 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 1 1 1 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 3 4 9 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C04B 35/52
C08K 3/04
C08K 7/00
C08L101/00
H01M 8/02
H01M 8/10