

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 8/02



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99817090.9

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229886C

[22] 申请日 1999.12.6 [21] 申请号 99817090.9

[86] 国际申请 PCT/JP1999/006817 1999.12.6

[87] 国际公布 WO2001/043217 日 2001.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.6

[71] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田代了嗣 藤田淳 关智宪

莲田春文

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

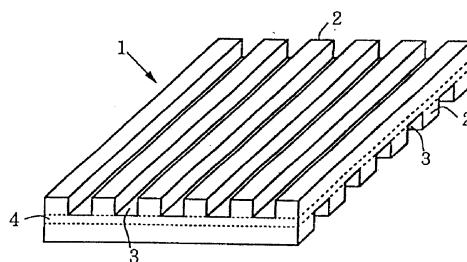
代理人 胡 烨

权利要求书 4 页 说明书 48 页 附图 6 页

[54] 发明名称 燃料电池、燃料电池隔板及其制造方法

[57] 摘要

对含有导电体和树脂的混合物进行热成形处理使导电体分散于树脂中而制得燃料电池隔板。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 燃料电池隔板，其特征在于，由 A) 膨胀石墨粉或者膨胀石墨粉和碳纤维分散于 B) 酚醛树脂硬化物中而形成，其中，所述的膨胀石墨粉由膨胀石墨成形体粉碎而得，所述的酚醛树脂硬化物通过含二氢苯并噁嗪环的酚醛树脂开环聚合而硬化形成。
5
2. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述的膨胀石墨粉是平均粒径在 $25\mu\text{m}$ 以上的粉状导电体。
3. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，膨胀石墨粉中的硫酸根离子浓度在 500ppm 以下。
10
4. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，所述隔板具有带棱条的平板形状，且棱条和平板一体化成形。
5. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，具有高度在 0.3mm 以上的棱条。
- 15 6. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，具有高度在 0.6mm 以上的棱条。
7. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，棱条高度和平板厚度之比在 0.5 以上。
8. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，棱条配置在平板的一面。
- 20 9. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，棱条配置在平板的两面。
10. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，平板厚度在 0.25mm 以上 2.0mm 以下。
11. 如权利要求 4 所述的燃料电池隔板，其中，棱条具有 2 度以上 30 度以下的斜度。
- 25 12. 如权利要求 11 所述的燃料电池隔板，其中，棱条具有 2 度~20 度的斜度。
13. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，其弯曲强度在 30MPa 以上。
14. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述的 A) 为碳纤维和膨胀石墨粉。
- 30 15. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述膨胀石墨粉的形状为薄片针枝状或树枝状。

16. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述膨胀石墨粉的分散状态具有沿燃料电池隔板的厚度方向定向的部分和沿与厚度方向垂直的方向定向的部分。
17. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，在燃料电池隔板的表面附近，所述膨胀石墨粉的分散状态具有沿隔板形状表面定向的部分。
18. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述膨胀石墨粉呈纤维状定向。
19. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述膨胀石墨粉的分散状态具有所述膨胀石墨粉以连成纤维状的形态缠结分散的部分。
20. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，所述隔板被用于固体高分子型燃料电池。
21. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，燃料电池隔板中残留的苯酚浓度在 100ppm 以下。
22. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，燃料电池隔板中残留的硫酸根离子浓度在 200ppm 以下。
23. 如权利要求 2 所述的燃料电池隔板，其中，所述膨胀石墨粉中的硫酸根离子浓度在 500ppm 以下。
24. 如权利要求 16 所述的燃料电池隔板，其中，所述的膨胀石墨粉呈纤维状定向。
25. 如权利要求 1 所述的燃料电池隔板，其中，所述的 A) 膨胀石墨粉、或膨胀石墨粉和碳纤维与 B) 酚醛树脂硬化物的重量比为 95/5~30/70。
26. 如权利要求 25 所述的燃料电池隔板，其中，所述的重量比为 90/10~70/30。
27. 磷酸型燃料电池隔板，其特征在于，使权利要求 1 所述的燃料电池隔板中的酚醛树脂硬化物碳化而制得。
28. 权利要求 1 所述的燃料电池隔板的制造方法，其特征在于，使含有 A) 膨胀石墨粉或者膨胀石墨粉和碳纤维、和 B) 酚醛树脂的混合物热成形而制得，其中，所述的膨胀石墨粉由膨胀石墨成形体粉碎而得，所述的酚醛树脂含有二氢苯并噁嗪环，在热成形中通过开环聚合而硬化形成酚醛树脂硬化物。
29. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法，其中，膨胀石墨粉的堆积密度为 0.1~1.0g/cm³。

30. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 所述的 A) 为碳纤维和膨胀石墨粉。
31. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 膨胀石墨粉的平均粒径在 $25\mu\text{m}$ 以上。
- 5 32. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 膨胀石墨成形体的密度为 $0.6\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。
33. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 酚醛树脂的软化点在 300°C 以下。
34. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 膨胀石墨粉
10 中的硫酸根离子浓度在 500ppm 以下。
35. 如权利要求 34 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 膨胀石墨粉通过粉碎膨胀石墨成形体, 然后水洗干燥而制得。
36. 如权利要求 34 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 膨胀石墨粉通过在 350°C 以上的温度下对膨胀石墨成形体进行热处理, 然后冷却、粉碎而
15 制得。
37. 如权利要求 34 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 膨胀石墨粉通过粉碎膨胀石墨成形体后, 在 350°C 以上的温度下对其进行热处理而制得。
38. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 所述隔板具有带棱条的平板形状, 利用金属模具对棱条和平板进行一体化热压成形处理而
20 形成燃料电池隔板。
39. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 包括对所述的混合物在酚醛树脂熔融且不硬化的温度下进行压缩的预成形工序, 以及对预成形工序中得到的预成形品在酚醛树脂熔融及硬化的温度下进行压缩的热成形工序。
- 25 40. 如权利要求 39 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 预成形温度在 0°C 以上 80°C 以下。
41. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 对所述的混合物进行压片成形之后, 在比前述压片成形时的温度和压力更高的温度和压力下, 对含有导电体和树脂的混合物进行热成形处理。
- 30 42. 如权利要求 41 所述的燃料电池隔板的制造方法, 其中, 压片成形温度是使部分酚醛树脂热熔融或反应的温度。

43. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法，其中，所述燃料电池隔板被用于固体高分子型燃料电池。
44. 如权利要求 28 所述的燃料电池隔板的制造方法，其中，在 200℃～300℃的温度下对经过热成形得到的成形体进行热处理。
- 5 45. 权利要求 27 所述的燃料电池隔板的制造方法，所述燃料电池隔板被用于磷酸型燃料电池，其特征在于，在含有 A) 由膨胀石墨粉或者膨胀石墨粉和碳纤维、和 B) 酚醛树脂的混合物热成形之后使树脂碳化而制得，其中，所述的膨胀石墨由粉膨胀石墨成形体粉碎而得，所述的酚醛树脂含有二氢苯并噁嗪环、在热成形中通过开环聚合而硬化形成酚醛树脂硬化物。
- 10 46. 燃料电池，其特征在于，具有权利要求 1 所述的燃料电池隔板。
47. 如权利要求 46 所述的燃料电池，所述电池为固体高分子型燃料电池。
48. 燃料电池，其特征在于，具有权利要求 27 所述的燃料电池隔板。
49. 燃料电池，其特征在于，具有权利要求 13 所述的燃料电池隔板。
50. 如权利要求 49 所述的燃料电池，所述电池为固体高分子型燃料电池。
- 15 51 燃料电池，其特征在于，具有利用权利要求 28 所述的方法制得的燃料电池隔板。
52. 如权利要求 51 所述的燃料电池，所述电池为固体高分子型燃料电池。
53. 燃料电池，其特征在于，具有利用权利要求 45 所述的方法制得的磷酸型燃料电池隔板。

20

燃料电池、燃料电池隔板及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及燃料电池、分隔燃料电池的燃气和氧化剂气体(空气或氧气)的燃料电池隔板及其制造方法。

背景技术

10 现在,以汽车为代表的石化燃料消耗显著增加,由燃烧产生的多种大量废气成分引起的各种环境破坏已日益成为问题。燃料电池是一种安全无公害的能源发电系统,它正作为解决上述问题的方法受到世人注目。目前,世界规模的研究开发竞相进行,且有部分付诸实用。

由于燃料电池可提高能量效率、减少环境污染,所以将来可望在小型发电
15 机和EV用电源中广泛使用。燃料电池的原理是,电解质层的上下配有电极(正负极),电极的上下有燃气和氧化剂气体(空气或氧气)通过,籍电极中的氧化还原反应、电解质层的阳离子和电子定向迁移反应,由化学能转换成电能,从而得到电位差。因为燃料电池是按上述电极、电解质层交互层叠的构造制成的,所以在层叠的正负极之间要设置分隔燃气和氧化剂气体的隔离板(隔板)。
20 另外,为确保气体的供应通道,一般使用附加棱条(突起部分,棱条间形成的槽成为氢气、氧气等气体和生成水的通道)的结构。另外,单电池所得电位差一般做成在多段层叠集电板外侧上集电的构造。

在构成燃料电池的部件中,作用重要而且占大部分的是上述隔板,它起到把用气(氧气、氢气等)稳定供给催化剂与电解质层、把产生的水快速排出系统
25 外等作用。还起到决定燃料电池特性的重要作用。为此,要求隔板具有1)隔离燃气和氧化剂气体(气体不浸透性)、2)导电性、3)不为负极生成水所溶胀等特性。

以往的隔板一般都采取在石墨块、玻璃状碳上,用机械加工方法开槽,形成棱条,确保燃气和氧化剂气体供应通道的方法制成。另外,还有用酸处理磷
30 片状天然石墨后再进行加热处理得到膨胀石墨、再利用高压成形为膨胀石墨薄片的方法,或为防止在溶液中溶胀而在上述膨胀石墨成形体中浸渍硬化液状热

固性树脂的方法(日本专利公开公报昭 60-65781 号、日本专利公开公报昭 60-12672 号等)。

另外,在国际公开号为 W097/02612 的说明书,记载了把特定粒径膨胀石墨粉分散在热塑性树脂或热固性树脂中,得到块状成形体后,通过机械加工形成沟槽的方法。

但是,在上述各种机械加工制造方法都需要高精度的切削机械和技术,加工时间也非常长,而且切削得到的隔板树脂浸渍也要使用减压干燥机等,非常麻烦,所以存在成本高、切出来的隔板厚、每块板重量大等缺点,装在汽车上等情况下,存在诱发能量损失的问题。另外,切削石墨片得到的隔板,存在又硬又脆的缺点,为防止数百张隔板层叠一起造成气体泄漏而进行紧固作业时,经不起紧固压力而破损几张隔板的情况时有发生。另外,在上述使用膨胀石墨的制造方法中,存在着可制尺寸有限、进一步成形时因为会产生气体,所以存在容易使制品出现溶胀、不能稳定提供制品等问题。

另外,上述在国际公开号 W097/02612 的说明书中公开的隔板,因为使用粒径小、非常脆的膨胀石墨粉,存在着与树脂混合时完成了膨胀石墨粉粉碎的成品的强度不足的问题。

发明的揭示

鉴于上述问题,本发明的目的在于提供电阻性、透气性、溶液中的溶胀性、机械强度等燃料电池隔板特性良好、成形性良好,经济性也优异的燃料电池隔板。

在上述课题基础上,本发明的目的还在于提供在较高的棱条中能够形成较薄的平板部分,附有重量较轻的棱条的燃料电池隔板。

另外,在上述课题基础上,本发明的目的还在于提供尺寸精度高的燃料电池隔板。

在上述课题基础上,本发明的目的还在于提供一种电特性和机械强度良好的燃料电池隔板。

本发明的目的还在于提供一种能够以简单的工艺和较低的成本稳定地生产电阻性、透气性、溶液中溶胀性、机械强度等燃料电池隔板特性良好,成形性良好的燃料电池隔板的方法。

本发明的目的还在于提供一种树脂硬化性良好、不存在腐蚀成形模具等问

题的燃料电池隔板的制造方法。

本发明的目的还在于在上述课题基础上，提供一种电特性和机械强度良好的燃料电池隔板的制造方法。

5 本发明的目的还在于提供一种燃料电池隔板的电阻、透气性、溶液中溶胀性、机械强度等特性良好的高性能燃料电池。

本发明的目的还在于，在上述课题基础上，提供一种燃料电池隔板长期使用也能确保电池特性稳定的燃料电池。

也就是说，本发明涉及以下内容：

(1)一种导电体分散在树脂中形成的燃料电池隔板。

10 (2)一种如上述(1)记载的燃料电池隔板，其中的导电体为平均粒径在 25 μm 以上的粉状导电体。

(3)一种如上述(1)或(2)记载的燃料电池隔板，其中的导电体为膨胀石墨粉。

15 (4)一种如上述(3)记载的燃料电池隔板，其中的膨胀石墨粉中的硫酸根离子(SO_4^{2-})浓度在 500 ppm 以下。

(5)一种如上述(1)~(3)中的任何一项所记载的燃料电池隔板，其中的树脂为酚醛树脂硬化物。

(6)一种如上述(5)记载的燃料电池隔板，其中的树脂是通过开环聚合而硬化形成的酚醛树脂硬化物。

20 (7)一种如上述(1)~(6)中的任何一项所记载的燃料电池隔板，该隔板具有带棱条的平板形状，且棱条与平板一体化成形。

(8)一种如上述(7)记载的燃料电池隔板，该隔板具有高度在 0.3mm 以上的棱条。

25 (9)一种如上述(7)记载的燃料电池隔板，该隔板具有高度在 0.6mm 以上的棱条。

(10)一种如上述(7)~(9)中的任何一项所记载的燃料电池隔板，其中，棱条高度(A)和平板厚度(B)之比(A/B)在 0.5 以上。

(11)一种如上述(7)~(10)中的任何一项所记载的燃料电池隔板，其中，棱条配置在平板的一面。

30 (12)一种如上述(7)~(11)中的任何一项所记载的燃料电池隔板，其中，棱条配置在平板的两面。

(13)一种如上述(7)~(12)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,平板厚度在0.25mm以上2.0mm以下。

(14)一种如上述(7)~(13)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,棱条具有2度以上、30度以下的斜度。

5 (15)一种如上述(14)记载的燃料电池隔板,其中,棱条具有2度~20度的斜度。

(16)一种如上述(1)~(15)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,隔板的弯曲强度在30MPa以上。

10 (17)一种如上述(16)记载的燃料电池隔板,其中,导电体为碳纤维和膨胀石墨粉。

(18)一种如上述(1)~(16)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,导电体是薄片针枝状或树枝状的粉状导电体。

15 (19)一种如上述(1)~(18)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,导电体的分散状态具有沿燃料电池隔板厚度方向定向的部分和沿与厚度方向垂直的方向定向的部分。

(20)一种如上述(1)~(19)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,在燃料电池隔板的表面附近,导电体的分散状态具有沿隔板形状表面定向的部分。

20 (21)一种如上述(19)或(20)中所记载的燃料电池隔板,其中的导电体呈纤维状定向。

(22)一种如上述(1)~(21)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中的导电体的分散状态具有导电体以连成纤维状的形态缠结分散的部分。

(23)一种如上述(1)~(22)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,该隔板被用于固体高分子型燃料电池。

25 (24)一种如上述(1)~(23)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,残留在燃料电池隔板中的苯酚浓度在100ppm以下。

(25)一种如上述(1)~(24)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,残留在燃料电池隔板中的硫酸根离子(SO_4^{2-})浓度在200ppm以下。

30 (26)磷酸型燃料电池隔板,该隔板通过使上述(1)~(25)中的任何一项所记载的燃料电池隔板中的树脂成分碳化而得到。

(27)一种弯曲强度在30MPa以上的燃料电池隔板。

(28)一种如上述(27)项所记载的燃料电池隔板,该隔板具备带有棱条的平板形状,由棱条和平板一体化而形成。

(29)一种如上述(28)项所记载的燃料电池隔板,该隔板具有高度在0.3mm以上的棱条。

5 (30)一种如上述(29)项所记载的燃料电池隔板,该隔板具有高度在0.6mm以上的棱条。

(31)一种如上述(28)~(30)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,棱条高度(A)和平板厚度(B)之比(A/B)在0.5以上。

10 (32)一种如上述(28)~(31)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,棱条配置在平板的一面。

(33)一种如上述(28)~(31)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,棱条配置在平板的两面。

(34)一种如上述(28)~(33)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,平板的厚度在0.25mm以上2.0mm以下。

15 (35)一种如上述(28)~(34)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,棱条具有2度以上30度以下的斜度。

(36)一种如上述(35)项所记载的燃料电池隔板,其中,棱条具有2度~20度的斜度。

20 (37)一种如上述(27)~(36)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,所述隔板通过使纤维状物质及膨胀石墨粉分散在树脂中而形成。

(38)一种如上述(37)项所记载的燃料电池隔板,其中,膨胀石墨粉的平均粒径在 $2.5\mu\text{m}$ 以上。

(39)一种如上述(37)或(38)项所记载的燃料电池隔板,其中,膨胀石墨粉中的硫酸根离子(SO_4^{2-})浓度在500ppm以下。

25 (40)一种如上述(37)~(39)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中的树脂是酚醛树脂硬化物。

(41)一种如上述(40)项所记载的燃料电池隔板,其中的树脂是通过开环聚合而硬化形成的酚醛树脂硬化物。

30 (42)一种如上述(37)~(41)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中的膨胀石墨粉具有薄片针枝状或树枝状的形状。

(43)一种如上述(37)~(42)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,

膨胀石墨粉的分散状态具有沿燃料电池隔板厚度方向定向的部分和沿与厚度方向垂直的方向定向的部分。

5 (44)一种如上述(37)~(44)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,在燃料电池隔板的表面附近,膨胀石墨粉的分散状态具有沿隔板形状的表面定向的部分。

(45)一种如上述(43)或(44)项所记载的燃料电池隔板,其中,膨胀石墨粉呈纤维状定向。

10 (46)一种如上述(37)~(45)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,其中,膨胀石墨粉的分散状态具有膨胀石墨粉以连成纤维状的形态缠结分散的部分。

(47)一种如上述(27)~(46)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,该隔板被用于固体高分子型燃料电池。

(48)一种如上述(27)~(47)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,该隔板中残留的苯酚浓度在100ppm以下。

15 (49)一种如上述(27)~(48)中的任何一项所记载的燃料电池隔板,该隔板中残留的硫酸根离子(SO_4^{2-})浓度在200ppm以下。

(50)磷酸型燃料电池隔板,该隔板通过使上述(27)~(49)中的任何一项所记载的燃料电池隔板中的树脂成分碳化而得到。

20 (51)一种上述(1)所记载的燃料电池隔板的制造方法,该方法的特征是,使含有导电体和树脂的混合物热成形。

(52)一种如上述(51)所记载的燃料电池隔板的制造方法,其中的导电体为膨胀石墨粉。

(53)一种如上述(51)所记载的燃料电池隔板的制造方法,其中的导电体为碳纤维和膨胀石墨粉。

25 (54)一种如上述(52)或(53)所记载的燃料电池隔板的制造方法,其中的膨胀石墨粉的堆积密度为 $0.1\sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(55)一种如上述(52)~(54)中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法,其中的膨胀石墨粉的平均粒径在 $25\mu\text{m}$ 以上。

30 (56)一种如上述(52)~(55)中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法,其中的膨胀石墨粉由膨胀石墨成形体粉碎而制得。

(57)一种如上述(56)所记载的燃料电池隔板的制造方法,其中的膨胀石墨

成形体的密度为 $0.6 \sim 2.0 \text{g/cm}^3$ 。

(58) 一种如上述 (51) ~ (57) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中的树脂软化点在 300°C 以下。

(59) 一种如上述 (52) ~ (58) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中的膨胀石墨粉中的硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 浓度在 500 ppm 以下。

(60) 一种如上述 (59) 所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中的膨胀石墨粉是由膨胀石墨成形体经粉碎、水洗、干燥而制得的。

(61) 一种如上述 (59) 所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中的膨胀石墨粉是在 350°C 以上的温度下对膨胀石墨成形体进行热处理，冷却后经粉碎而制得的。

(62) 一种如上述 (59) 所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中的膨胀石墨粉是在膨胀石墨成形体粉碎后，在 350°C 以上的温度下对其进行热处理而制得的。

(63) 一种如上述 (51) ~ (62) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法，所述隔板具有带棱条的平板形状，用金属模具对棱条和平板进行一体化热压成形处理而得到燃料电池隔板。

(64) 一种如上述 (51) ~ (63) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法，该方法包括在树脂熔融且不硬化的温度下压缩含导电体和树脂的混合物的预成形工序，对预成形工序得到的预成形品在树脂熔融及硬化的温度下进行压缩的热成形工序。

(65) 一种如上述 (64) 所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中，预成形温度在 0°C 以上、 80°C 以下。

(66) 一种如上述 (51) ~ (63) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中，对含导电体和树脂的混合物进行压片成形之后，在比上述压片成形时的温度及压力更高的温度和压力下，进行含导电体和树脂的混合物的热成形。

(67) 一种如上述 (66) 所记载的燃料电池隔板的制造方法，其中，压片成形温度是使一部分树脂热熔融或反应的温度。

(68) 一种如上述 (51) ~ (67) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造方法，该燃料电池隔板被用于固体高分子型燃料电池。

(69) 一种如上述 (51) ~ (68) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板的制造

方法，其中，在 200℃ 以上的温度下，对通过热成形得到的成形体进行热处理。

(70) 一种上述 (50) 所记载的燃料电池隔板的制造方法，该燃料电池隔板被用于磷酸型燃料电池，在含导电体和树脂的混合物热成形之后使树脂碳化而制得。

5 (71) 燃料电池，该电池具有上述 (1) ~ (25) 中的任何一项所记载的燃料电池隔板。

(72) 一种如上述 (71) 项所记载的燃料电池，该燃料电池为固体高分子型。

(73) 燃料电池，该电池具有上述 (26) 项所记载的燃料电池隔板。

(74) 一种如上述 (73) 项所记载的燃料电池，该燃料电池为固体高分子型。

10 (75) 燃料电池，该电池具有上述 (27) ~ (49) 项所记载的燃料电池隔板。

(76) 一种如上述 (75) 项所记载的燃料电池，该燃料电池为固体高分子型。

(77) 燃料电池，该电池具有上述 (50) 项所记载的燃料电池隔板。

(78) 一种如上述 (77) 项所记载的燃料电池，该燃料电池为固体高分子型。

15 (79) 燃料电池，具有采用上述 (51) ~ (69) 中的任何一项所记载的制造方法得到的燃料电池隔板。

(80) 一种如上述 (79) 项所记载的燃料电池，该燃料电池为固体高分子型。

(81) 燃料电池，具有采用上述 (70) 项所记载的制造方法得到的磷酸型燃料电池隔板。

(82) 一种如上述 (81) 项所记载的燃料电池，该燃料电池为固体高分子型。

20

对附图的简单说明

图 1A 及图 1B 分别为本发明燃料电池隔板的立体图，图 1A 表示两面有棱条的燃料电池隔板，图 1B 表示单面有棱条的燃料电池隔板。

图 2 为本发明燃料电池隔板的截面图。

25 图 3 为本发明燃料电池隔板的截面图。

图 4 为使用本发明燃料电池隔板的燃料电池的局部截面图。

图 5 为本发明的燃料电池的立体图。

图 6 是制造本发明燃料电池隔板用的粗粒型膨胀石墨粉的放大倍数为 50 倍的电子显微镜照片。

30 图 7 是制造本发明燃料电池隔板用的微粒型膨胀石墨粉的放大倍数为 100 倍的电子显微镜照片。

图 8A 是本发明燃料电池隔板的截面图，图 8B 是图 8A 的虚线所框棱条部分切断面的放大倍数为 70 倍的电子显微镜照片，图 8C 是其棱条部分的中心部分的放大倍数为 300 倍的电子显微镜照片。

图 9A 是表示图 8A 的燃料电池隔板用点划线所框沟槽下部切断面的放大倍数为 70 倍的电子显微镜照片，图 9B 是沟槽下中心部分的放大倍数为 300 倍的电子显微镜照片。

图 10 是本发明燃料电池隔板中的导电体的分散状态的模拟图。

(符号说明)

1、1a、1b 表示燃料电池隔板，2 表示棱条，3 表示沟槽，4 表示平板，5 表示正极，6 表示燃气通道，7 表示负极，8 表示氧化剂气体通道，9 表示电解质层，10 表示电池，11 表示固体高分子电解质膜，12 表示燃料极，13 表示空气极，14 表示三层膜，15 表示电池组。

实施发明的最佳方式

在本发明的燃料电池隔板中，通常设置 1 条或多条形成沟槽、确保反应气体流路的棱条。图 1A 及图 1B 为本发明的燃料电池隔板的立体图。图 1A 的燃料电池隔板 1 具有点划线间的平板 4、从平板 4 两面直立设置的多根棱条 2 组成的形状。在平板 4 的单面(上面)平行排列多根棱条 2，另一面(下面)在与上面棱条成直角的方向上平行排列多根棱条 2。在相邻的棱条 2 之间形成沟槽 3，起到确保反应气体流路的作用。对上棱条和下棱条的伸展方向没有特别的限制，例如，如图 1A 所示，既可以沿互不相同的方向伸展也可以沿相同的方向伸展。图 1B 所示燃料电池隔板单面设有多根棱条。本发明中，这些形状的东西也没有必要预先制造成形品，再进行于其上开槽的机械加工，而可以用具有所需形状的金属模具直接成形为形状良好的燃料电池隔板。

本发明的燃料电池隔板是由导电体分散在树脂中形成的成形体构成的。作为上述导电体，可以举出各种金属粉、碳材等，但最好是采用既廉价又能提供良好导电性的碳材。作为碳材，以天然石墨粉、膨胀石墨粉、碳纤维等几种为佳，但因膨胀石墨粉的机械强度、电阻率和不透气性等性能优异，所以最好用膨胀石墨粉。

膨胀石墨粉可以按公知的方法，例如按以下所述，通过酸性物质和氧化剂处理原料石墨的方法制造。

作为膨胀石墨粉原料的石墨，可以用天然石墨、原生石墨、热解石墨等结晶性良好的石墨。从能得到的特性和经济性方面考虑，最好用天然石墨。对所用天然石墨没有特别的限制，可以选用 F48C(日本石墨(株)制造，商品名)、H-50(中越石墨(株)制造，商品名)、599(中国产，商品名)等市售品。

5 用于处理原料石墨的酸性物质，一般可以采用硫酸、硝酸或硫酸和硝酸的混合液。酸性物质中的酸浓度最好在 95 重量%以上。其使用量没有特别的限制，一般由作为目标的膨胀倍数来决定，例如，可以相对于 100 重量份的石墨加 100~1000 重量份的酸。另外，与上述酸性物质一道使用的氧化剂，可以使用过氧化氢、氯酸钾、过锰酸钾、重铬酸钾等，不过，最好使用过氧化氢，用它
10 能得到良好的膨胀石墨粉。对过氧化氢的浓度没有特别的限制，但最好为 20~40 重量%。另外，对其量也没有特别的限制，但最好相对于 100 重量份石墨使用 5~60 重量份的过氧化氢。

作为处理膨胀石墨的方法，可以使用如下方法：将上述石墨浸渍在酸性物质的溶液中，再添加上述氧化剂进行处理，生成石墨层间化合物，然后，经水
15 洗之后急速加热，对石墨结晶的 C 轴方向进行膨胀处理。急速加热的方法最好选用把水洗干燥过的石墨层间化合物放入 800~1000℃的加热炉中，加热 5 秒~5 分钟的方法。用此方法，具有在 C 轴方向延伸膨胀延伸的压缩特性的各种膨胀石墨粉可形成没有方向性的复杂的缠结形式。

上述工序所得膨胀石墨就这样使用即可，但最好先压缩成形、用轧辊加工成
20 片状等成形体，调到最佳密度后，使用粉碎的膨胀石墨粉。

在此，膨胀石墨粉等的粉状导电体的平均粒径以 25 μm 以上为佳，50 μm 以上更好，进一步为 50~500 μm，再进一步为 80~500 μm，特别好是在 80~200 μm 之间，这样不仅电阻、气体透过性、溶液中的溶胀性、机械强度等特性优异，而且成本较低。另外，这里的平均粒径是指数均粒径，例如，可以用(株)
25 岛津制作所制、SALD-3000J 型等各种粒度分布测定仪来测定(在后述实施例中，使用了上述 SALD-3000J 型)。

测定所得燃料电池隔板中粉状导电体平均粒径的方法如下。先把燃料电池隔板切断，对显现于断面的粉状导电体用电子显微镜观察，任意挑选 10~100 颗粒子，按常规方法，求出各粒子大小，再计算出平均值。或者从燃料电池隔
30 板中提取粉状导电体，使用上述粒度分布测定装置，求得平均粒径。当树脂溶解于溶剂的情况下，可溶解树脂抽取粉状导电体。当树脂不溶解于溶剂的情况

下, 根据粉状导电体的种类不同, 可以采取使树脂成分碳化, 将其过筛除去, 提取粉状导电体的方法。

在燃料电池隔板中的粉状导电体为粒状的情况下, 其平均粒径以 $25\ \mu\text{m}$ 以上为佳。平均粒径小于 $25\ \mu\text{m}$ 时, 燃料电池隔板的电阻率较大, 还有机械特性变差的倾向。粉状导电体的平均粒径以小于 $1000\ \mu\text{m}$ 为佳, 控制在 $80\sim 800\ \mu\text{m}$ 之间更好, $100\sim 500\ \mu\text{m}$ 还要好, $120\sim 300\ \mu\text{m}$ 之间极好, $150\sim 300\ \mu\text{m}$ 之间最好。另外, 当粉状导电体是上述膨胀石墨粉的情况下, 由于热成形, 粒子被挤碎, 燃料电池隔板中会出现比与树脂相混合时的粒径更大(约 $1\sim 3$ 倍)的倾向。另外, 膨胀石墨粉缠结成纤维状态时, 电子显微镜照片上往往出现粒子分辨不清的状态。在此情况下, 通过碳化树脂和筛分等方法, 可以求得粒径。

另外, 作为膨胀石墨粉, 希望密度在 $0.6\text{g}/\text{cm}^3\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、最好用 $0.6\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨成形体(例如膨胀石墨薄片)粉碎而得。因为, 使用密度小于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨成形体的磨细粉来制造燃料电池隔板的情况下, 膨胀石墨粉的结构变成虫状石墨复杂缠结的状态, 粉粒之间缠结也多, 其结果是成形时树脂产生的内部气体(缩合水、甲醛等)难以排出系统外, 从而造成内部空隙。另一方面, 使用密度超过 $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨成形体的情况下, 则粉体颗粒变得非常硬, 几乎没有虫状膨胀石墨的缠结, 存在成形得到的燃烧电池隔板机械强度下降的倾向。上述更好是密度在 $0.7\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。另外这里所说的密度是根据成形体的体积和重量计算出来的。调整到最佳密度的成形体, 可用各种粉碎装置粉碎得到膨胀石墨粉。另外, 粉碎得到的膨胀石墨粉的堆积密度以 $0.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间为佳, $0.1\ \text{g}/\text{cm}^3\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 之间更好, $0.1\ \text{g}/\text{cm}^3\sim 0.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 之间最好。另外, 堆积密度可用如下方法求得: 把膨胀石墨粉倒入 200ml 玻璃量筒, 至满瓶口, 但不外撒, 然后从约 2cm 高处桌面墩实 50 次, 由其体积和重量算出。

本发明所用膨胀石墨粉, 从不对树脂硬化产生不良影响和不对成形模具产生腐蚀等不良影响这一点来看, 硫酸根离子(SO_4^{2-})的浓度以 500ppm 以下($0\sim 500\text{ppm}$) 为佳, 控制在 400 以下更好, 300ppm 以下还更好, 200ppm 以下尤其好。

另外, 硫酸根离子浓度可以使用诸如离子色谱分析仪等进行定量分析。该方法是先把膨胀石墨粉到入温水中, 把残留的硫酸根离子充分提取, 提取后温水中硫酸根离子浓度用离子色谱分析仪进行定量, 并经计算得到。

具有上述硫酸根离子浓度的膨胀石墨粉，可以用各种方法制得。

例如，为减少硫酸根离子浓度，可以用水把所得到的膨胀石墨粉洗净，然后进行干燥，最好是减压干燥。对洗涤用水的温度没有特别的限制，可用冷水洗，也可用温水洗。对洗涤方法也没有特别的限制，但最好采用把搅拌桨叶装在马达上，在水中搅拌膨胀石墨粉的方法。对使用水量也没有特别的限制，一般控制在膨胀石墨粉重量的 20~100 倍为佳。对处理时间也没有特别的限制，最好待洗净液在膨胀石墨粉中溶化之后再搅拌 5~10 分钟。

由上述方法得到的洗净膨胀石墨粉，经减压过滤能够很容易地与洗净液分离。分离后的洗净膨胀石墨粉使用升温到 150℃~400℃的真空干燥器，在 700~760mmHg 的条件下干燥为佳，对干燥时间也没有特别的限制，但最好干燥 30 分钟~2 小时。由此即可得到硫酸根离子较少的膨胀石墨粉。

除上述方法之外，作为减少硫酸根离子的方法，还可以采取先把膨胀石墨压缩成形，然后在 350℃以上、较好是 400℃以上、更好是 500~2500℃、最好是 550~1000℃的温度范围内进行热处理，冷却后粉碎制得膨胀石墨粉的方法。或者采取把膨胀石墨压缩成形后的粉碎物作为膨胀石墨粉，在与上述相同的温度下，进行热处理的方法。另外，热处理的温度低于 350℃的情况下，几乎没有减少硫酸根离子的效果。还有，对于进行热处理时的氛围气没有特别的限制，但如果考虑膨胀石墨的氧化劣化，最好在成本比较低的氮气氛围气或者在氮气和氧气的混合氛围气下进行热处理。

另外，本发明所用的膨胀石墨粉等导电体的形状有球状、板状、鳞片状、鳞状、纤维状等各种各样的形态，但如果是薄片针枝状或树枝状等具有许多锐角的形状(例如薄片针枝状或树枝状的粉状导体)，则离子间的相互接触点增多，成形后导体之间能充分接触，结果能得到良好的导电性，所以最好采用这种形状。这里，所谓薄片针枝状或树枝状是如图 6 及图 7 所示的形状。图 6 是平均粒径大约为 250 μm 的粗粒型膨胀石墨粉的放大倍数为 50 倍的电子显微镜照片，图 7 是平均粒径大约为 150 μm 的微粒型膨胀石墨粉的放大倍数为 100 倍的电子显微镜照片。另外，如上所述，平均粒径可以用各种粒度分布测定仪测定。

在本发明燃料电池隔板的制造中，对于与上述导体一起使用的树脂，没有特别的限制，可以是热固性树脂，也可以是热塑性树脂。对其性状(液体、粉状)及其构造也没有特别的限制。例如可以使用无溶剂液状环氧树脂、固型

环氧树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、可溶性酚醛树脂型和酚醛清漆树脂型等各种酚醛树脂，聚酰胺树脂、粉状聚酰胺亚胺树脂、苯氧基树脂。这些树脂，根据需要还可与硬化剂、硬化促进剂、硬化催化剂等联用。例如，酚醛清漆树脂型酚醛树脂可使用乌洛托品等作为硬化催化剂。另外，使用热固性树脂制造本发明的燃料电池隔板的情况下，燃料电池隔板中的树脂会转变成原料树脂的硬化物。

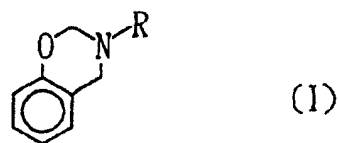
在这些树脂中，从特性平衡、成本和作业性等考虑，最好采用酚醛树脂。

原料树脂的分子量只要是热成形常用树脂的分子量即可，没有特别的限制。例如，热固性树脂的情况下，通常，数均分子量(例如由气相色谱法测定)以 100~10000 之间为佳，250~4000 之间更好。

另外，树脂形态最好采用粉末状树脂。

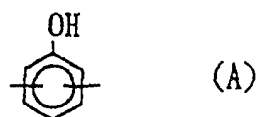
对酚醛树脂没有特别的限制，作为其一例，通过使用开环聚合硬化的酚醛树脂，可以减少硬化反应生成的气体，另外还能以良好的作业性成形性，制造出特性良好的燃料电池隔板。

上述通过开环聚合硬化的酚醛树脂最好是粉末状树脂，最好是具有通式 I

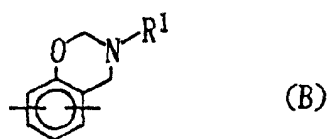


所示二氢苯并咪唑环(式中，R 表示氢原子或 1 价的取代基，二氢苯并咪唑环上可以带有 1~5 个 1 价取代基)的树脂这样的成形性和耐热性等都好的树脂。该树脂通过加热引起开环聚合反应，不用催化剂和硬化剂也可以形成不产生挥发成分的具有优异特性的交联结构。

上述具有二氢苯并咪唑环的树脂如果含有通式(A)



所示的化学结构单元(式中，与芳香环结合的氢除了羟基的邻位上的一个之外，其他都可被取代基取代)和通式(B)

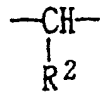


所示的化学结构单元(式中, R^1 为烃基, 与芳香环结合的氢可被取代基取代), 则具有抑制挥发性气体发生的效果, 所以比较理想。通式(A)/通式(B)的摩尔比在 4/1~1/9 之间, 从耐热性方面考虑, 更好为 3/1~1/8。另外, 该比率可以通过所用材料的比率等来调整。

5 对在上述通式(A)及通式(B)所表示的化学结构单元中可取代与芳香环结合的氢的取代基没有特别的限制, 可以举出诸如甲基、乙基、丙基等烷基等的例子, 最好是碳原子数为 1~10 的烷基。另外, 在通式(A)中的羟基的邻位上至少有一个可用于硬化反应的氢。通式(B)中, R^1 表示的烃基具体包括甲基、乙基、环己基、苯基、取代的苯基等碳原子数 1~10 的烷基。

10 上述各化学结构单元数, 如果把 1 分子中所含的通式(A)的数目设为 m 、通式(B)的数目设为 n , 则只要 m 在 1 以上、 n 在 1 以上即可。从硬化物的特性, 例如耐热性等方面考虑, 以数均计 $m+n$ 最好为 3~10。

上述各化学结构单元可以相互直接结合, 也可以是通过各种基团结合。这些基团包括有机基团, 如亚烷基和亚二甲苯基。具体包括下式:



15

表示的基团(式中, R^2 表示氢原子或甲基、乙基、丙基、异丙基、苯基、取代的苯基等碳原子数为 1~20 的烃基)、碳原子数为 5~20 的亚烷基等。这可以根据作为原料使用的具有酚性羟基的化合物的种类等作选择。

20 上述具有二氢苯并噁嗪环的树脂可由具有酚性羟基的化合物、甲醛类及伯胺类合成。由这些原料合成具有二氢苯并噁嗪环的树脂的方法包括将具有酚性羟基的化合物和伯胺类的混合物添加到已加热到 70°C 以上的甲醛类物质中, 在 70~110°C 的温度范围内、更好是 90~100°C 的范围内使之反应 20 分钟~120 分钟, 然后最好在 120°C 以下的温度下进行减压干燥。

25 上述具有酚性羟基的化合物包括双酚 A、双酚 F、联苯酚等双酚化合物, 三苯酚化合物、四苯酚化合物等低分子苯酚化合物和酚醛树脂。作为酚醛树脂, 包括由苯酚或二甲苯酚、叔丁基苯酚、辛基苯酚等烷基苯酚等 1 价苯酚化合物, 间苯二酚、双酚 A 等多价苯酚化合物和甲醛类反应而得到的酚醛清漆树脂或可溶性酚醛树脂、苯酚改性的二甲苯树脂、三聚氰胺改性的酚醛树脂、聚丁二烯改性的酚醛树脂等。

另外作为酚醛树脂，可以使用市售品，例如可以使用可溶性酚醛树脂 TD2040C(商品名，大日本油墨化学工业(株)制造)、酚醛清漆树脂 TD697(商品名，大日本油墨化学工业(株)制造)和 HP491UP(商品名，日立化成工业(株)制造)等。

- 5 作为上述甲醛类化合物，除了甲醛之外，还可以使用福尔马林、多聚甲醛、乌洛托品之类能产生甲醛的化合物。

所用伯胺包括甲胺、环己胺等脂肪族胺，苯胺和取代的苯胺等芳香族胺。从耐热性方面看，以芳香族胺为佳。

- 10 对这些化合物的配比没有特别的限制，例如，相对于具有酚性羟基的化合物中的 1 摩尔羟基(其邻位至少一个是氢)，最好以伯胺 0.2~0.9 摩尔、0.3~0.8 摩尔更好，甲醛类为伯胺的 2 倍摩尔量以上这样的比例进行反应。

- 15 使用粉末状树脂的情况下，对其粒度分布没有特别的限制，但是如果考虑到与膨胀石墨粉等导电体的混合性(特别是干混法的情况下)和成形时树脂的流动性，则数均粒径以 $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 为佳， $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 更好， $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 还更好， $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 特别好， $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 极好。

另外，在本发明中，可以使用热固性树脂或热塑性树脂等各种树脂，但若使用软化点在 300°C 以下、更好为 $60^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、最好为 $80^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的树脂，则成形时与导电体的粘合性良好。这里的软化点可以用环球法测定。

- 20 另外，树脂的凝胶化时间按 180°C 下的热板法测，以 20 秒~250 秒为佳，15 秒~180 秒更好。

- 25 将所用树脂和上述导电体混合后，用金属模具使其成形硬化就可制得本发明的燃料电池隔板。在使用酚醛树脂的情况下，如果考虑到成形不良、生产性等问题，成形温度最好在 $160 \sim 190^\circ\text{C}$ 范围内。热成形时的压力通常设在 $4\text{MPa} \sim 30\text{MPa}$ (表面压力)之间，设在 $6\text{MPa} \sim 25\text{MPa}$ 之间更好。热成形时的加热加压保持时间大致上由所用树脂成形温度下的反应时间来决定，通常以 1~30 分钟为佳，1~20 分钟更好，5~15 分钟最佳。更理想的是 1~10 分钟。此时，最好预先将金属模具升温到上述温度之后，充填混合物，然后加压成形。这样可以防止金属模具升温时产生的树脂熔融不均及硬化等现象。

- 30 热成形之后，可以在 $180^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ ，较好是 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 左右的温度下保持 20~240 分钟，最好是 30~240 分钟进行硬化。

导电体和树脂的混合比例以导电体/树脂=95/5~30/70(重量比)的范围为

佳, 95/5~40/60 的范围更好, 90/10~60/40 的范围还更好, 90/10~70/30 的范围特别好。因为, 当混合的导电体的量超过 95/5 的情况下, 存在机械强度急剧下降的趋势。另一方面, 在小于 30/70 的情况下, 则存在导电体下降的趋势。

5 对导电体和树脂的混合方法没有特别的限制, 可以采用把粉末状的树脂溶于溶剂中, 与导电体充分混合, 在粉末状树脂不反应的条件下脱溶剂, 所得混合物粉碎成适合于成形的大小, 还可采用把导电体和粉末状树脂进行干压的方法(用混合器和搅拌器等进行无溶剂混合的方法)。考虑到成本和作业性, 最好用干混的方法。

10 所得混合物可以用热成形的方法进行成形。对热成形的方法没有特别的限制, 可以使用燃料电池隔板形状的金属模具等, 通过压缩成形、挤出成形等方法简便成形。另外, 还可以采取预先制作成形体, 再切削成所需大小的燃料电池隔板的方法。对燃料电池隔板的大小、厚度、形状等没有特别的限制, 如图 1A 或图 1B 所示, 做成两面或单面具有供气体通过的沟槽部和棱条部的形状。

15 还可以根据需要在成形体的一部分上形成孔部(贯通孔)。

作为本发明的燃料电池隔板的另一种制造方法, 可以举出诸如将导电体和树脂的混合物进行预成形后再进行热成形的方法的例子。按此方法, 可减少成形混合物的体积, 不仅可以提高操作性, 还可大大减少混合时带进材料内部的空气, 消灭最终成形品中的空隙等, 还可以预先增大树脂中膨胀石墨粉之间的接触面, 提高电特性。按此方法, 所得的混合物先在树脂尚不熔融及硬化的温度下, 例如 0°C~80°C, 最好是 0°C~75°C 的温度下进行压缩和预成形。对预成形的方法没有特别的限制, 例如可以采用冷压法(使用室温的金属模具进行成形)等。

25 对冷压的条件没有特别的限制, 例如, 把规定量的混合物分成数次填入室温下的燃料电池隔板成形用金属模具中并加压, 将此操作重复数次, 即可得到燃料电池隔板的预成形品。对加压的压力没有特别的限制, 例如, 采用 0.1MPa~3Mpa 的表面压力, 更好为 0.1MPa~2Mpa, 最好为 0.1MPa~1MPa。温度只要是树脂不熔融及硬化的温度即可, 没有特别的限制, 但通常采用 0°C~30°C 的室温。

30 由此得到的预成形品在树脂不熔融或硬化温度下进行热成形。热成形可以把制作预成形品的金属模具原封不动(不取出预成形品)地加热, 再度进行加

压,例如,在温度升至 140℃~200℃的成形机热板上夹紧燃料电池隔板成形用金属模具,当金属模具达到上述温度时,取出金属模具,装填上述燃料电池隔板的预成形品,再进行加压成形的办法。因为该法能避免金属模具升温时树脂的不均匀熔融和硬化,所以最好采用此法。在此,因为最好是充填的预成形品整体均匀加热后进行,所以在装填预成形品之后,在无压的状态下宜在热板上放置 1 分钟左右然后成形。对加压压力没有特别的限制,例如可以采用表面压力 4MPa ~30Mpa,最好 6 MPa ~20MPa 这样的条件。

热成形时的加压加热保持时间由所用树脂的成形温度下的反应时间来决定,通常 1~30 分钟,1~20 分钟更好,5~15 分钟最好。另外,为了提高生产效率,还可以进行多次加压。

热成形后可以进一步置于 180~250℃,最好 200~250℃左右的温度下加热 20~240 分钟,最好是 30~240 分钟进行硬化。

另外,本发明的还有一种形式是,在低温下对导电体和树脂的混合物进行加压成形之后,再在高于压片成形时的高温及高压力下,进行正式成形的办法。按此方法,生产效率可以提高,可以制造出尺寸精度、电特性、机械强度、不透性、溶胀性等特性优异且价格低廉的燃料电池隔板。

按此方法,在导电体和树脂的混合粉成为燃料电池隔板成形品的正式成形(热成形)前进行压片化。对压片成形的办法没有特别的限制,如果使用辊压或压缩成形机成形,则成本低、压片尺寸精度高,大大影响最终燃料电池隔板成形品的质量。

压片成形必须在比后续正式成形更低的温度及更低的压力下进行。由于为了得到在常温下成形能耐处理的压片,必须要有比较高的压力,这样就难以调整密度(高度),压片自身变薄,往往发生正式成形品的棱条(突起)部顶点充填不足的现象,使产品质量的稳定性方面出现问题。另外,如果在与正式成形时相同的温度下进行成形,则此时的树枝完全熔融,所用树脂的反应太快,这样在正式成形时即使加压,也往往得不到象燃料电池隔板这样形状复杂的成形体。

在进行压片成形时,可以根据压片成形时间、压力、最终成形品中的树脂成分的熔点(软化温度)及凝胶时间、设定密度、尺寸等任意进行设定,但如果考虑到上述事项,作为含普通热固性树脂的压片成形条件(压缩成形)时的温度最好在 80~160℃的范围内。特别是压片中混入的部分树脂,如果在热熔融的

温度下成形，会起到赋予树脂粘着性，增加和树脂与膨胀石墨粉等导体之间的粘合的效果，与此同时，压片成形的压力也可以减小，其结果是，能进行厚压片的成形，不会产生因充填量不足而形成的缺陷。

另外，压片成形时，考虑到材料的流动性等，在不影响正式成形的前提下，使成形用树脂的一部分反应(B阶段化)，可以增加压片强度，提高处理能力。

在压片的成形条件(压缩条件)中，理想的成形时间是1分钟~3分钟、成形压力在0.1MPa~3MPa的范围内，更好的是0.1MPa~2MPa。

对压片的形状没有特别的限制，例如，以厚度为1~10mm的平板状为佳，更好是2~5mm。平板的大小取决于所要制作的燃料电池隔板的大小，一般以一边为50~500mm的长方形或正方形为佳，更好的是100~300mm的长方形或正方形。

所得压片进行正式成形(热成形)。正式成形必须比按通常压缩成形进行压片成形时的温度及压力更高的温度和更高的压力条件下进行，例如，可以在升温至150℃~200℃、更好是60℃~190℃的燃料电池隔板成形用金属模具中插设上述压片，施加4MPa~30MPa、最好是6MPa~2MPa的压力进行成形。另外，正式成形时的加热加压保持时间，可以根据所用树脂的成形温度下的反应时间来决定，通常为1~30分钟，更好为1~20分钟，特别好为5~15分钟。正式成形后，再于180~250℃，最好是200~250℃左右的温度下，加热20~240分钟，最好是加热30~240分钟进行硬化。

对本发明中的燃料电池隔板的形状没有特别的限制，但以带棱条的平板状的形状为佳。特别理想的是棱条和平板成一體化的燃料电池隔板。一般考虑影响气体供应量的流路截面积、影响垂直方向导电的棱条和电极的接触面积、电极和气体的接触面积等，将棱条形状设定为最佳。棱条的高度(A)以0.3mm以上为佳，更好是在0.6mm以上，进一步是在0.6~3mm的范围内，特别好的是在0.6~1.5mm的范围内。如果在0.3mm以下，因为电极和燃料电池隔板的平板部的间隔狭窄，流路阻力变大，所以气体的供应量很难达到稳定化。另一方面，如果超过3mm，则电池的尺寸就会太大，所以不理想。

棱条的高度(A)和平板厚度(B)的比(A/B)希望在0.5以上，更好的是0.5~5，特别好的是0.5~2.5，这样电池可以更小更轻。A/B小于0.5时，为了确保稳定的流量，平板厚度要超过需要的厚度，所以有在厚度方向上导电性变差的倾向。另一方面，如果该比值超过5，燃料电池隔板的棱条相对于板厚太高

的话,则燃料电池隔板的刚性不足,在组装电池组时,往往会发生燃料电池隔板破损等不良现象。棱条底部的宽度(X)以 0.4~3mm 为佳,更好是 0.5~2.5mm,最好为 1.0~1.5mm。另外,由相邻棱条间形成的沟槽的底部宽度(Y)以 0.4~3mm 为佳,更好为 0.5~2.5mm,最好为 1.0~1.5mm。(X)和(Y)之比(X/Y)以 0.5~3.0 为佳,更好为 0.8~1.5。另外,棱条的高度(A)、平板厚度(B)、棱条的底部宽度(X)及沟槽的底部宽度(Y)的定义如图 2 及图 3 所示。图 2 是本发明的一种两面都有棱条的燃料电池隔板的截面图。平板 4 的两面分别配置多根棱条 2,相邻的棱条 2 之间形成沟槽 3。两面的棱条 2 沿同一方向伸展。图 3 是本发明的一种单面具有棱条的燃料电池隔板的截面图。平板 4 的单面配置多根棱条 2,形成沟槽 3。

另外,图 4 是两面都有棱条的燃料电池隔板 1、电解质层 9 及电极(5 及 7)组成的燃料电池的部分截面图。燃料电池隔板 1 设置在隔离流过正极 5 的燃料气体和流过负极 7 的氧化剂气体(空气或氧气)处,形成燃料气体通道 6 和氧化剂气体通道 8。

棱条既可配置成图 2 所示的在平板的两面都配置棱条的双棱条结构,也可以配置成图 3 所示的在平板的单面配置棱条的单棱条结构。双棱条结构因为只要一张平板就可以,所以与单棱条结构相比,可以实现燃料电池的小型轻量化。

平板厚度(B)以 0.25~2.0mm 为佳,更好是 0.25~1.5mm,特别好的是 0.25~1.0mm。如果低于 0.25mm,则燃料电池隔板的气体密封水平有下降的趋势。另一方面,如果超过 2.0mm,则不能实现燃料电池隔板的轻量化,同时有电阻率增大的趋势。

另外,棱条上最好带有 2 度以上 30 度以下的斜度(C),更好是带 2 度~20 度的斜度(C)。C 角的定义如图 2 及图 3 所示。斜度小于 2 度时,存在一体成形的制品难以从金属模具中脱离的倾向。另一方面,如果棱条的角度超过 30 度,则因为电极的接触面积和流路的截面图减小,所以不利于小型轻量化。

另外,本发明的燃料电池隔板必须具备较高的机械强度,例如其弯曲强度达到 30Mpa 以上。较好的是在 35 Mpa 以上,更好的是在 40 MPa 以上。这种燃料电池隔板最好也是由导电体分散在树脂中做成的。

另外,弯曲强度可以使用自动绘图仪((株)岛津制作所制,AG-5000B),按三点法测定。测定条件是对长度 20mm、宽度 20mm、厚度 1.5mm 的试样以 1 mm/

分钟的速度进行试验(23℃)。

采用前述方法测定弯曲强度时,使用把纤维状物质及膨胀石墨粉分散在树脂中而形成的结构。按此方法,在达到优异的机械特性同时,还可达到其他要求的特性。

- 5 对上述纤维状物质没有特别的限制,以使用有导电性的纤维状物质为佳,如果考虑到机械强度、电特性,则以碳纤维为佳,尤其是短纤维状的碳纤维。短纤维的碳纤维可以使用把市售的短纤维和碳纤维织物、编带、毡制品等进行短纤维化后的制品。另外也可以使用浸渍有粘接剂的短纤维状的碳纤维。

- 10 对短纤维状的碳纤维的种类没有特别的限制,一般以平均直径在 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 及平均长度在 $3\text{mm}\sim 15\text{mm}$ 的短纤维为佳。如果使用平均直径小于 $3\mu\text{m}$ 及平均纤维长度小于 3mm 的短纤维,则很难得到提高机械强度的效果。另一方面,如果使用平均直径超过 $20\mu\text{m}$ 及平均纤维长度超过 15mm 的短纤维,则存在成形性劣化的趋势。

- 15 上述短纤维可使用S-231、S-232、S-233、S-234、S-331、S-332、S-333、S-334(ドナク(株)制,商品名),A-6000、A-9000、S-3000(旭化成碳纤维(株)制,商品名)等。

- 20 使用的膨胀石墨粉和纤维状物质的配比,以膨胀石墨粉/纤维状物质=90/10~50/50(重量比)为佳,更好是80/20~60/40(重量比)。在此,混合的纤维状物质的配合量如果小于10重量份(即上述重量比超过90/10),则机械强度很难得到提高。另一方面,配合量如果超过50重量份(即上述重量比低于50/50),则有成形性下降的趋势。

- 25 另外,上述膨胀石墨粉和纤维状物质的总量与上述树脂的配合比最好在膨胀石墨粉和纤维状物质的总量/树脂=85/15~55/45(重量比)的范围内。混合的膨胀石墨粉和纤维状物质的总量与树脂的重量比如果超过85/15,则机械强度有下降的倾向,如果小于55/45,则有导电性下降的倾向。

另外,本发明中的燃料电池隔板可以使用导电体和树脂,所得燃料电池隔板的状态为导电体分散在树脂基体中的状态。

- 30 作为导电体使用的膨胀石墨粉的平均粒径一般在 $25\mu\text{m}$ 以上,最好是在 $50\mu\text{m}$ 以上,膨胀石墨粉以连成纤维状的形式互相缠结,呈分散于作为基体的树脂中的状态,这样的状态正是本发明所希望的。

而且,按照上述本发明的燃料电池隔板的制造方法,其导电体的分散状态

具有沿燃料电池隔板厚度方向(参照图 10)定向的部分和沿与厚度方向垂直的方向(即面宽的方向)定向的部分。

尤其是棱条(突起部)和平板(平面部),采用根据需要可形成其他形状的金属模具中使上述具有特定粒径的膨胀石墨粉和粉状的树脂一起热压成型的方法,使导电体的分散状态在燃料电池隔板成形品的表面附近具有沿燃料电池隔板形状的表面定向的部分。该状态的模拟图如图 10 所示。也就是说,导电体按图 10 的箭头方向定向。由图 10 可知,在棱条 2 的侧壁部分,沿着棱条 2 的壁面在燃料电池隔板的厚度方向定向。箭头 A 表示燃料电池隔板的厚度方向,箭头 B 表示与厚度方向垂直的方向。

表示这些定向的实际的燃料电池隔板的电子显微镜照片示于图 8B、图 8C、图 9A 及图 9B。图 8B 是图 8A 的虚线框起来的棱条部的切断面放大倍数为 70 倍的电子显微镜照片,图 8C 是其棱条部的中心部放大倍数为 300 倍的电子显微镜照片。图 9A 是图 8A 的燃料电池隔板的用点划线框起来的沟槽部的下切断面放大倍数为 70 倍的电子显微镜照片,图 9B 是其中心部放大倍数为 300 倍的电子显微镜照片。黑色部分是作为基体的树脂部分,灰色部分是膨胀石墨粉。在燃料电池隔板的表面附近,膨胀石墨粉沿燃料电池隔板形状的表面互相缠结成纤维状而定向。另外,如图 8C 所示,其中有一部分以纤维状的形态无方向性的互相缠结。

由于具备上述形态,所以本发明的燃料电池隔板具有良好的导电性,而且在厚度方向和与厚度方向垂直的方向上的导电性差别不太大。

另外,本发明的燃料电池隔板中使用膨胀石墨粉作为导电体的情况下,残留在燃料电池隔板中的硫酸根离子(SO_4^{2-})的浓度以 200ppm 以下为佳,更好的是 0~150ppm,再好的是 0~100ppm,特别好的是 0~50ppm,极好的是 0~30ppm。该浓度如果超过 200ppm,则会产生燃料电池隔板的电特性变差,成形金属模具被腐蚀等不良倾向。

对硫酸根离子浓度的定量方法没有特别的限制,例如,可以采用把成形体的一部或全部制成粉末状,然后用离子交换水(温水)提取溶出物,再用离子色谱仪对该提取液中的硫酸根离子浓度进行测定,由该值进行定量分析。

对调节硫酸根离子浓度所用的方法没有特别的限制,例如,在热成形之前,采用如前所述的将热成形中使用的膨胀石墨粉的硫酸根离子(SO_4^{2-})浓度调到 500ppm 以下的方法。即,用相对于膨胀石墨粉的重量 20~100 倍的水或温

水对膨胀石墨粉进行 10~30 分钟的搅拌处理的膨胀石墨粉的洗涤法等。这时的干燥处理可以在 50~150℃、真空度 700~760mmHg 的条件下进行。也可采用前述热处理方法。

在本发明的燃料电池隔板使用酚醛树脂的情况下，残留在燃料电池隔板中的苯酚的浓度以 100 ppm 以下为佳，更好为 0~50ppm，最好为 0~30ppm。苯酚的浓度如果超过 100ppm，则存在耐吸水性下降的趋势，其结果是导致电特性、不透气性、溶胀性等特性不佳。

对苯酚浓度的定量方法无特别限定，例如，可以采用把成形体的一部或全部制成粉末状，然后用温水提取溶出物，再用气体色谱仪对该提取液中的苯酚量行测定，由该值进行定量分析。

使用酚醛树脂的情况下，对苯酚达到上述浓度的方法无特别限定，例如，在树脂不劣化的热成形时或热成形后使温度升高进行热处理而减少苯酚浓度的方法。此时的热处理温度一般在 200℃ 以上，较好为 200~300℃。从所得成形体的特性及成本考虑，处理时间一般为 30 分钟~4 小时。在 200℃ 以上的温度下处理 3 小时以上时，为了减少酚醛树脂的氧化劣化，最好在氮氛围气中进行处理。处理温度如果不足 200℃，则为使苯酚浓度降至 100ppm 以下需要较长时间，出现生产性下降的倾向。如果超过 300℃，则树脂的热劣化更严重，很难获得稳定的成形体。此外，如果处理时间不足 30 分钟，则热量完全未传递到成形体中心部分，其结果是导致苯酚大量残存，如果处理时间超过 4 小时，则有酚醛树脂劣化加快的倾向。如果在 200℃ 以下的温度下完成热成形获得燃料电池隔板，则前述热处理可作为后硬化工序进行。

本发明的燃料电池隔板由膨胀石墨粉和酚醛树脂制得时，如果残留的硫酸根离子浓度在 200ppm 以下、且苯酚浓度在 100ppm 以下，则能够获得良好的电特性、不透气性、溶胀性和耐久性等。

本发明的燃料电池隔板可用作固体高分子型、固体氧化物型、熔融碳酸盐型、碱性水溶液型、磷酸型等酸水溶液型等各种形式的燃料电池隔板。

作为燃料电池的电解质，在碱性水溶液型的情况下，可以用氢氧化钾等，酸水溶液型的情况下，可以使用磷酸等，固体高分子型的情况下，可以使用离子交换膜等，熔融碳酸盐型的情况下，可以使用碳酸锂等，固体氧化物型的情况下，可以使用稳定的氧化锆等。

作为电极的基材，可以使用碳纤维等碳材等。根据需要，可以使用表面设

有铂、钯、银、镍等催化剂层的材料。使水的分解物和天然气、石油、煤、甲醇等原料及根据需要使用的水等反应而生成富氢改性气体，将该气体作为燃料气体的氢气使用。

本发明的燃料电池隔板特别适用于固体高分子型燃料电池。

5 另外，本发明的燃料电池隔板用作磷酸型等酸水溶液型的情况下，因为暴露在强酸氛围气及高温下，所以含有一般树脂的硬化物的燃料电池隔板的情况下，耐酸性和耐热性变差，燃料电池的电特性下降。因此，最好把上述所得的所用树脂几乎完全硬化的成形品，再于 200℃ 以上的惰性气体中进行热处理，使树脂硬化物碳化。

10 对上述热处理使用的炉子没有特别的限制，可以使用间歇炉或连续炉。另外，对热处理时间也没有特别的限制，可根据炉的体积、升温速度、使用温度范围、处理张数等任意设定。通常，加热温度以 200~2000℃ 为佳，300~1500℃ 更好，加热时间以 1~72 小时为佳，5~48 小时更好。作为最佳的热处理条件(温度、时间)的设定方法，所得到的热处理成形品的机械强度、电特性及尺寸测定是有效的。对热处理使用的惰性气体没有特别的限制，但从成本上考虑最好用氮气。

燃料电池中一般包含燃料极及空气极等各电极层夹着电解质层、其两侧又有燃料电池隔板夹着的电池单元。

图 5 是表示固体高分子型燃料电池的电池构造的立体图。

20 引起电池反应的最小电池单元 10 由固体高分子型电解质膜 11、燃料极 12、空气极 13 构成的三层膜 14 和从两侧夹住它的燃料电池隔板 1a、1b 所构成。如图 5 所示，将这样结构的电池 10 由多个层叠，得到作为集合体的电池组 15。

25 (实施例)

以下，说明本发明的实施例。以下的%表示重量%。

例 1~2(使用通过开环聚合而硬化的酚醛树脂的例子)

例 1

30 (1) 膨胀石墨粉的制造

将硫酸(浓度 99%)600g 和硝酸(浓度 99%)200g 加入 3 升玻璃烧瓶中。在其

中混入石墨 F48C(固定碳 99%以上, 日本石墨(株)制, 商品名)400g, 用安装了玻璃桨叶的搅拌马达(60rpm)搅拌 5 分钟, 然后, 添加过氧化氢水(浓度 35%)32 g, 搅拌 15 分钟。搅拌结束后, 用减压过滤法分离氧化石墨和酸成分, 所得到的氧化石墨移入别的容器内, 加 5 升水, 搅拌 10 分钟, 用减压过滤法分离洗净氧化石墨和洗净水。所得到的洗净氧化石墨转移到搪瓷大缸中, 摊平, 在升温到 110℃的干燥器中, 进行热处理 1 小时, 干燥水分。将其再送入升温到 800℃的加热炉中加热 5 分钟, 即得到膨胀石墨。将此膨胀石墨用轧辊进行压延, 加工成板厚 0.7mm、密度 1.0g/cm³的薄片, 所得薄片用粗粉碎机(ホンカワミクロン(株)制, ロートプレクス, 商品名)粉碎后, 再用微细粉碎机(奈良机械制作所(株)制, 自由粉碎机 M-3, 商品名)磨细, 得到平均粒径 150 μm、堆积密度 0.15g/cm³的膨胀石墨粉。

(2) 开环聚合的酚醛树脂(含二氢苯并噁嗪环的树脂)的制造

将苯酚 1.9kg、福尔马林(37%水溶液)1.0kg 及草酸 4g 装入 5 升的烧瓶中, 在回流温度下反应 6 小时。继续对内部减压至 6666.1Pa(5mmHg)以下, 除去未反应的苯酚和水, 合成酚醛清漆树脂。所得到的树脂的软化点为 84℃(环球法)、3 核体~多核体/2 核体的比为 92/18(用凝胶渗透色谱法所得到的峰面积比)。

接着, 把合成得到的酚醛清漆树脂 1.7kg(相当于羟基 16 摩尔)与苯胺 0.93kg(相当于 10 摩尔)混合, 在 80℃下搅拌 5 小时, 配得均匀的混合溶液。然后, 于 5 升烧瓶中加入福尔马林 1.62kg, 加热到 90℃, 再将上述酚醛清漆树脂/苯胺混合溶液慢慢加入其中, 历时 30 分钟。加完后, 在回流温度下保持 30 分钟, 然后在 100℃下用 2 小时减压到 6666.1Pa(50mmHg)以下, 除去缩合水, 得到含有可进行反应的羟基的 71 摩尔%已二氢苯并噁嗪化的二氢苯并噁嗪环的树脂(数均粒径: 20 μm、软化点: 约 120℃、凝胶化时间: 110 秒(180℃, 热板法)。也就是说, 上述含二氢化苯并噁嗪环的树脂是上述通式(A)和通式(B)的摩尔比为 1/2.45 的树脂。

另外, 上述酚醛清漆树脂中可进行反应的羟基的量按下述方法算出。

也就是说, 使上述酚醛清漆树脂 1.7kg(相当于羟基 16 摩尔)与苯胺 1.4kg(相当于 16 摩尔)、福尔马林 2.59kg 反应, 合成得到能反应的羟基全部二氢苯并噁嗪环化的树脂。过剩的苯胺及甲醛在干燥过程中被除去, 收量为 3.34 kg。由此表明, 在上述酚醛清漆树脂中, 14 摩尔可反应的羟基完成了二

氢苯并噁嗪环化。

(3) 燃料电池隔板的制造

称取例 1(1)中所得到的膨胀石墨粉 64g 和例(2)制得的粉末酚醛树脂 16g(比率 80/20)，装入塑料薄膜袋中，放进空气让袋子鼓起，进行干混 30 秒
5 钟。

将上述干混粉均匀充填到升温至 180℃的燃料电池隔板成形用金属模具中，在表面压力 6Mpa、成形时间 10 分(脱气 1 次)的条件下，用升温到上述温度的压缩成形机，制得图 1B 所示的形状和外观良好的单面有棱条的纵 140mm、横 180mm 的燃料电池隔板(棱条的高度 A: 2 mm、平板厚度 B: 0.5mm、凹部 Y: 10 1.0mm、凸部 X: 1.0mm、棱条斜度: 5 度)。将其用 2 张 3mm 厚的铁板夹紧，放入到升温至 200℃的干燥机中，进行 30 分钟的热处理。

例 2

除了使用在例 1(1)制造的膨胀石墨粉 50g 和在例 1(2)制造的粉末酚醛树脂以外，其他操作与例 1(3)相同，制得外观良好、单面形成高 2mm 的棱条状突起物的纵 140mm、横 180mm 的燃料电池隔板。
15

评估

对上述例 1 和 2 所得到的燃料电池隔板的外观以及内部状态进行了评估。
20 另外，还把上述例 1 和 2 调制的混合粉，除使用凹型金属模具之外，其他条件均与各例相同的热成形条件下进行成形，制得厚度为 1.5mm 的平板，对弯曲强度和电阻率进行了评估。其结果示于表 1。

表 1

	例 1	例 2
外观	良好	良好
内部状态	良好	良好
弯曲强度(MPa)	45	60
电阻率($\mu\Omega \cdot m$)	30	95

25 *外观、内部状态: 目视判定。弯曲强度: 使用自动绘图仪((株)岛津制作所制, AG-5000B), 设定跨度 20mm, 使用宽 20mm、厚度 1.5mm 的试样, 以 1mm/

分的速度进行试验, 计算得到弯曲强度。电阻率: 依据电压下降法(面方向)JIS R 7202。

例 3~6(探讨膨胀石墨粉粒径之例)

5

例 3

(1) 膨胀石墨粉的制造

与例 1 的(1)同样, 得到平均粒径为 $150\ \mu\text{m}$ 的膨胀石墨粉 90g。

(2) 燃料电池隔板的制造

10 称取例 3(1)中制得的膨胀石墨粉 56g 和可溶性酚醛树脂粉末(TD2040、大日本油墨(株)制, 商品名, 数均粒径: $30\ \mu\text{m}$ 、软化点: 约 110°C 、凝胶化时间: 100 秒(180°C , 热板法))24g (比率 70/30), 装入塑料薄膜袋中, 放进空气让袋子鼓起进行干混 30 秒钟。

15 上述干混粉, 均匀充填到升温至 180°C 的燃料电池隔板成形用金属模具中, 用升温到上述温度的压缩成形机, 以表面压力 6Mpa、成形时间 10 分(脱气 3 次)的条件下, 制得图 1(b)所示的形状和外观良好的单面有棱条的纵 140mm、横 180mm 的燃料电池隔板(棱条的高度 A: 2 mm、平板厚度 B: 0.5mm、凹部 Y: 1.0mm、凸部 X: 1.0mm、棱条斜度: 5 度)。将其用 2 张 3mm 厚的铁板夹紧, 放入升温到 200°C 的干燥机中, 进行 30 分钟的热处理。

20

例 4

(1) 膨胀石墨粉的制造

将例 3(1)所得到的膨胀石墨片的一部分用同样的粉碎机粉碎成平均粒径 $250\ \mu\text{m}$ 的粒子, 制得 90g 膨胀石墨粉(堆积密度: $0.12\text{g}/\text{cm}^3$)。

25

(2) 燃料电池隔板的制造

除使用例 4(1)所得到的膨胀石墨粉 56g 之外, 其他操作与例 3 同样, 制得形成了外观良好的棱条状突起物的燃料电池隔板。

例 5

30

(1) 膨胀石墨粉的制造

将例 3(1)所得到的膨胀石墨片的一部分用同样的粉碎机粉碎成平均粒径

为 $400\ \mu\text{m}$ 的粒子，制得 90g 膨胀石墨粉（堆积密度： $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ ）。

(2) 燃料电池隔板的制造

除使用例 5(1)所得到的膨胀石墨粉 56g 之外，其他操作与例 3 同样，制得形成了外观良好的棱条状突起物的燃料电池隔板。

5

例 6

(1) 膨胀石墨粉的制造

将例 3(1)所得到的膨胀石墨片的一部分用同样的粉碎机粉碎成平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子，制得 90g 膨胀石墨粉（堆积密度： $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）。

10

(2) 燃料电池隔板的制造

除使用例 6(1)所得到的膨胀石墨粉 56g 之外，其他操作与例 3 同样，制得形成了外观良好的棱条状突起物的燃料电池隔板。

对上述例 3~6 制造的燃料电池隔板的外观进行了评估。另外，对上述例 3~6 调制的混合粉，除使用凹型金属模具之外，其他条件均与各例相同的热成形条件下进行成形，制得厚度为 1.5mm 的平板，对弯曲强度和电阻率进行了评估。其结果示于表 2。

15

表 2

	例 3	例 4	例 5	例 6
燃料电池隔板的外观	良好	良好	良好	良好
弯曲强度 (MPa)	47	52	59	25.3
电阻率 ($\mu\ \Omega \cdot \text{m}$)	36	30	29	54

*外观、内部状态：目视判定。弯曲强度：使用自动绘图仪（(株)岛津制作所制，AG-5000B），设定跨度 20mm，使用宽 20mm、厚度 1.5mm 的试样，以 1mm/分的速度进行试验，计算得到弯曲强度。电阻率：电压下降法（面方向）。

另外，把所得到的燃料电池隔板沿厚度方向切断，将其断面拍成放大 70~500 倍的电子显微镜照片进行观察，结果发现例 3~例 5 的隔板中的膨胀石墨缠结成纤维状而分散，粒子难以辩清。选定某种程度上聚集在一起而存在的粒子，提取 20 个粒子，求出其粒子系，得到平均值，得知例 3~例 6 的任何一种的粒径都是混合前的 1~2 倍。

25

例 7~9(探讨膨胀石墨粉密度的例子)

例 7

(1) 膨胀石墨粉的制造

5 将硫酸(浓度 99%)600g 和硝酸(浓度 99%)200g 加入 3 升玻璃烧瓶中。

在其中加入石墨 F48C(固定碳 99%以上, 日本石墨(株)制, 商品名)400g, 用安装了玻璃桨叶的搅拌马达(60rpm)搅拌 5 分钟, 然后, 添加过氧化氢水(浓度 35%)32 g, 搅拌 15 分钟。搅拌结束后, 用减压过滤法分离氧化石墨和酸成分, 将所得到的氧化石墨移入别的容器内, 加 5 升水, 搅拌 10 分钟, 用减压
10 过滤法分离洗净的氧化石墨和洗净水。

将所得到的洗净氧化石墨转移到搪瓷大缸中, 摊平, 在升温到 110℃的干燥器中, 进行热处理 1 小时, 干燥水分。再将其送入升温到 800℃的加热炉中, 进行 5 分钟的热处理, 即得到膨胀石墨。所得膨胀石墨的密度为 0.01g/cm³。

将此膨胀石墨的一部分用轧辊进行压延, 加工成密度 0.8g/cm³的薄片, 所
15 得到的薄片用粗粉碎机(ホンカワミクロン(株)制, ロートプレックス, 商品名)粉碎后, 再用微细粉碎机(奈良机械制作所(株)制, 自由粉碎机 M-3, 商品名)磨细, 得到堆积密度 0.15g/cm³、平均粒径 150 μm 的膨胀石墨粉 90g。

(2) 燃料电池隔板的制造

称取例 7(1)制得的膨胀石墨粉 56g 和可溶性酚醛树脂粉末(TD2040、大日
20 本油墨(株)制, 商品名)24g(比率 70/30), 装入塑料薄膜袋中, 放进空气让袋子鼓起, 进行干混 30 秒钟。

把上述干混粉均匀充填到升温至 180℃的燃料电池隔板成形用金属模具
中, 用升温到上述温度的压缩成形机, 以表面压力 6Mpa、成形时间 10 分
(脱气 3 次)的条件下, 制得外观良好的单面有棱条的纵 140mm、横 180mm 的燃
25 料电池隔板(棱条的高度 A: 2 mm、平板厚度 B: 1.5mm、凹部宽 Y: 1.0mm、凸
部宽 X: 1.0mm、棱条斜度: 5 度)。将其用 2 张 3mm 厚的铁板夹紧, 放入升温
到 200℃的干燥机中, 进行 30 分钟的热处理。

例 8

30 (1) 膨胀石墨粉的制造

将例 7(1)所得到的密度为 1.2g/cm³的膨胀石墨用轧辊压延, 制成膨胀

石墨薄片，然后与例 7(1)同样进行粉碎，制得堆积密度为 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $150\ \mu\text{m}$ 的膨胀石墨粉 90g。

(2) 燃料电池隔板的制造

除使用上述膨胀石墨粉之外，其他操作都与例 7(2)相同，制得混合粉，
5 同样进行成形和热处理，得到燃料电池隔板的成形品。

例 9

(1) 膨胀石墨粉的制造

10 将例 7(1)所得到的密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨用轧辊压延，制成膨胀石墨薄片，然后与例 7(1)同样进行粉碎，制得平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ 、堆积密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨粉 90g。

(2) 燃料电池隔板的制造

除使用上述膨胀石墨粉 56g 之外，其他操作与例 7(2)同样，制得混合粉，同样进行成形和热处理，得到燃料电池隔板的成形品。

15 对上述例 7~9 制造的燃料电池隔板的外观进行了评估。还将各燃料电池隔板的棱条磨平，制得厚度为 1.5mm 的平板，测定弯曲强度和电阻率。其结果示于表 3。

表 3

	例 7	例 8	例 9
燃料电池隔板的外观	良好	良好	良好
弯曲强度 (MPa)	52	48	45
电阻率 ($\mu\ \Omega \cdot \text{m}$)	32	37	55

20 *外观、内部状态：目视判定。弯曲强度：使用自动绘图仪((株)岛津制作所制，AG-5000B)，设定跨度 20mm，使用宽 20mm、厚度 1.5mm 的试样，以 1mm/分的速度进行试验，计算得到弯曲强度。电阻率：电压下降法(面方向)。

例 10~14(一体成形的探讨)

25

例 10

将板厚 1.0mm、密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨片(日立化成工业(株)制，商

品名, カーボフイ, ト HGP-105)用粗粉碎机、细粉碎机进行粉碎, 得到平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ 的膨胀石墨粉(堆积密度 $0.18\text{g}/\text{cm}^3$)700g。再加入可溶性酚醛树脂粉末(大日本油墨(株)制, 商品名, TD2040C)300g, 用小型 V 型混料机进行干混, 得到 1000g 混合粉。

- 5 为了成形得到具有棱条高度(A)2.5mm、平板厚度 0.5mm、棱条的凹部宽(Y)2mm、凸部宽(X)2mm 的等距形状、斜度(C)10 度的 $100\ \text{mm} \times 100\text{mm}$ 的燃料电池隔板(单面棱条), 把具有燃料电池隔板形状的金属模具预先加热到 $180\ ^\circ\text{C}$, 将上述混合粉进行纸的重量 $2000\text{g}/\text{m}^2$ 、重量 20g 的计量后, 均匀地投入金属模具中。用 $180\ ^\circ\text{C}$ 的热压机, 以 6Mpa 的表面压力、成形时间 10 分钟、抽气
- 10 3 次的条件, 进行压缩成形, 得到具有规定的棱条形状的密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的燃料电池隔板。

例 11

(1) 开环聚合的酚醛树脂(含二氢苯并咪唑环的树脂)的制造

- 15 与例 1 的(2)同样, 得到含有 71 摩尔%的可反应的羟基己二氢苯并咪唑化的二氢苯并咪唑环的树脂(数均粒径: $20\ \mu\text{m}$ 、软化点: 约 $120\ ^\circ\text{C}$ 、凝胶化时间: 110 秒($180\ ^\circ\text{C}$, 热板法)。

(2) 燃料电池隔板的制造

- 20 将板厚 1.0mm、密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨片(日立化成工业(株)制, 商品名, カーボフイ, ト HGP-105)用粗粉碎机、细粉碎机进行粉碎, 得到平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ 的造粒粉(膨胀石墨粉)700g(堆积密度 $0.19\text{g}/\text{cm}^3$)。然后加入按上述方法制造的酚醛树脂粉末 300g, 用小型 V 型混料机进行干混, 得到 1000g 混合粉。

- 25 为了成形得到具有棱条高度(A)1.0mm、平板厚度(B)0.5mm、棱条的凹部宽(Y)2mm、凸部宽(X)2mm 的等距形状、斜度(C)10 度的 $100\ \text{mm} \times 100\text{mm}$ 的燃料电池隔板(单面棱条), 把具有燃料电池隔板形状的金属模具预先加热到 $180\ ^\circ\text{C}$, 将上述混合粉进行纸的重量 $2000\text{g}/\text{m}^2$ 、重量 20g 的计量后, 均匀地投入金属模具中。用 $180\ ^\circ\text{C}$ 的热压机, 以 6Mpa 的表面压力、成形时间 10 分钟、抽气 1 次的条件, 进行压缩成形, 得到具有规定的棱条形状的密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的燃料电池隔板。

例 12

使用例 11(2)制得的混合粉, 为了成形得到具有棱条高度(A)0.5mm、平板厚度(B)0.25mm、棱条的凹部宽(Y)0.4mm、凸部宽(X)0.4mm的等距形状、斜度(C)29度的100mm×100mm的燃料电池隔板, 把具有燃料电池隔板形状的金属模具预先加热到180℃, 将上述混合粉进行纸的重量2000g/m²、重量4.43g的计量后, 均匀地投入金属模具中。用180℃的热压机, 以6Mpa的表面压力、成形时间10分钟、抽气1次的条件, 进行压缩成形, 得到具有规定的棱条形状的密度为1.4g/cm³的燃料电池隔板。

10 例 13(比较例)

称量例 11 所用的膨胀石墨片化前的膨胀石墨(平均粒径: 100 μm, 堆积密度: 0.19g/cm³)14g, 均匀地投入例 1 所用的金属模具中, 在常温条件下, 以6Mpa的表面压力加压成形, 得到密度为1.4g/cm³的膨胀石墨单体的燃料电池隔板(棱条高度A: 1.0mm, 平板厚度B: 0.5mm, 棱条的凹部宽(Y)2mm, 凸部宽(X)2mm, 棱条斜度: 10度)。

例 14(比较例)

把例 13 得到的燃料电池隔板浸在三聚氰胺改性的酚醛树脂(日立化成工业(株)制, 商品名, PR-4060、液状、溶剂: 水/异丙醇=50/5(重量比)、固形成分(树脂成分)50重量%, 数均分子量: 450, 凝胶化时间: 60秒(160℃, 热板法))中, 历时12小时。然后在升温到40℃的减压干燥器内干燥30分钟, 除去溶剂。接着, 从25℃升温到160℃, 加压硬化, 得到树脂含浸率30重量%、密度1.3g/cm³的燃料电池隔板。

然后, 测定上述例 10~14 各例所得到的燃料电池隔板的电阻率、通气率、溶胀性。电阻率是用另一燃料电池隔板在相同密度下对50mm×50mm、板厚12mm的样品进行压缩成形, 用电压下降法测定板厚方向的电阻率而得到的。通气率是用硅橡胶密封燃料电池隔板的周围, 在单侧施加1g/cm²的空气压, 按水中置换法测定空气的泄漏量Q, 再按下式计算出来的。

$$\text{通气率} = Q / T \times D / S$$

上式中, T是加压时间(秒)、D是试验片的板厚(mm)、S是受压面积(cm²)。溶胀性是燃料电池隔板浸渍在90℃的温水中, 测定板厚变化率而得到的。燃料

电池隔板的外观、物性确认结果示于表 4。

表 4

	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14
外观成形性	无异常	无异常	无异常	棱条前端缺陷	棱条前端缺陷
电阻率($\mu\Omega \cdot m$)	42	36	34	75	83
通气率($cm^2/秒$)	10^{-5} 以下	10^{-5} 以下	10^{-5} 以下	10^{-3} 以下	10^{-1} 以下
溶胀性(%)	0.3	0.3	0.3	5	1

从以上例 10~14 所知，本发明的带棱条的燃料电池隔板在必须小型轻量化的燃料电池中，通过将膨胀石墨粉和热固性或热塑性树脂混合，进行一体化的热压成型的方法可确保棱条的高度在 0.3mm 以上、最好在 0.6mm 以上，平板厚度为 0.25~1.0mm，棱条高度(A)和平板厚度(B)之比在 0.5~5 的范围内。另外，所得到的燃料电池隔板的导电性、通气性、溶胀性优异，长时间使用于燃料电池隔板也能确保稳定的特性。

10

例 15~19(膨胀石墨粉的硫酸根离子浓度的探讨)

例 15

(1) 膨胀石墨粉的制造

15 与例 1 的(1)同样，制得平均粒径为 $150\mu m$ 、密度为 $1.0 g/cm^3$ 的膨胀石墨粉 90g。

(2) 残留硫酸根离子浓度较低的膨胀石墨粉的制造

20 称取例 15(1)中制得的膨胀石墨粉 20g，装入 1 升的玻璃烧杯中，加室温($20^\circ C$)的水 600g，用玻璃棒搅拌 30 秒钟，使膨胀石墨粉浸透水中之后，使用搅拌机搅拌 10 分钟。

搅拌结束后，用装有滤纸的漏斗进行减压过滤，得到洗净的膨胀石墨粉。然后，将所得到的洗净的膨胀石墨粉转移至搪瓷大缸内，摊平后，放入升温到 $200^\circ C$ 的真空干燥器内，在 730mmHg 的真空度下进行干燥 1 小时，即得到硫酸根离子浓度较低的平均粒径为 $150\mu m$ 、堆积密度为 $0.16 g/cm^3$ 的膨胀石墨粉。

25

例 16

除了使用 60℃ 的温水代替 20℃ 的水之外，其他操作都与例 15 相同，得到硫酸根离子浓度较低的平均粒径为 150 μm、堆积密度为 0.15 g/cm³ 的膨胀石墨粉。

5

例 17

采用与例 15 同样的工序制得膨胀石墨粉，加工成薄片之后，将该薄片 40g 放入升温到 600℃ 的氮气氛围气实验炉中，进行热处理 8 小时，冷却后用例 15 所用的粉碎机粉碎，即得到硫酸根离子浓度较低的平均粒径为 150 μm、堆积密度为 0.18 g/cm³ 的膨胀石墨粉。

10

例 18

采用与例 15 同样的工序制得膨胀石墨粉，加工成薄片之后，用例 15 所用的粉碎机粉碎成膨胀石墨粉，将此膨胀石墨粉 40g 放于升温到 60℃ 的氮气氛围气的实验炉中，进行热处理 8 小时，即得到硫酸根离子浓度较低的平均粒径为 150 μm、堆积密度 0.18 g/cm³ 的膨胀石墨粉。

15

例 19(硫酸根离子浓度较高的例子)

将例 15(1) 制得的膨胀石墨粉不用水洗直接使用。

20

评估

对上述例 15~19 制造的膨胀石墨粉中包含的硫酸根离子进行定量分析，确认洗净及真空干燥的效果。其结果示于表 5。

25

表 5

	例 15	例 16	例 17	例 18	例 19
硫酸根离子浓度 (ppm)	185	120	153	145	523

*硫酸根离子的定量分析：将膨胀石墨粉 1g 和纯水 15g 放入特氟隆耐压容器中，在 100℃ 下用温水提取 8 小时后过滤，将此滤液作为试样。测定器使用离子色谱仪 IC-7000(横川电气(株))制)。

(3) 开环聚合的酚醛树脂(含有二氢苯并噁嗪环的树脂)的制造

与例 1 的(2)同样制造树脂。把上述所得到的树脂用粉碎机微粉化制得反应时发生气体较少的粉末酚醛树脂(数均粒径: $20\mu\text{m}$ 、软化点: 约 120°C 、凝胶化时间: 110 秒(180°C , 热板法))。

5

(4) 燃料电池隔板的制造

称取例 15~19 所制得的膨胀石墨粉 64g 及上述通过开环聚合而反应的酚醛树脂 16g, 装于塑料薄膜袋里, 鼓入空气, 在保持塑料袋鼓胀的状态下, 进行干混约 1 分钟。

10 把上述混合粉充填于升温到 180°C 的燃料电池隔板成形金属模具内, 在成形温度 180°C 、成形压力(表面压力: 8MPa)的条件下, 成形 10 分钟, 制得单面有棱条的纵 140 mm、横 180 mm 的燃料电池隔板(棱条高度 A: 2mm, 平板厚度 B: 0.5mm、凹部宽 Y: 2mm、凸部宽 X: 2mm、棱条斜度: 10 度)。

15 将其用 2 张 3mm 厚的铁板夹紧, 放到升温到 200°C 的干燥器内进行热处理 60 分钟。

对各成形体的成形性以及成形后的金属模具的变色情况的评估结果示于表 6。

成形性的判定中, 没有缺陷、通过金属模具得到完整的成形体的记为○, 混合粉在成形过程中硬化、未得到成形体的记为×。

20

表 6

	例 15	例 16	例 17	例 18	例 19
燃料电池隔板的成形性	○	○	○	○	×
金属模具的变色	无	无	无	无	部分变为白色

例 20~例 25(预备成形工艺的探讨)

25 例 20

(1) 膨胀石墨粉的制造

将硫酸(浓度 99 重量%)600g 和硝酸(浓度 99 重量%)200g 加入 3 升的玻璃烧杯中。在其中混入石墨 F48C(固定碳 99%以上, 日本石墨(株)制, 商品名)400g, 用安装了玻璃桨叶的搅拌马达(60rpm)搅拌 6 分钟, 然后, 添加过氧化氢水(浓度 35 重量%)32 g, 搅拌 15 分钟。搅拌结束后, 用减压过滤法分离氧化石墨和酸成分, 将所得到的氧化石墨移入别的容器内, 加 5 升水, 搅拌 10 分钟, 用减压过滤法分离洗净的氧化石墨和洗净水。

将所得到的洗净的氧化石墨转移到搪瓷大缸中, 摊平, 在升温到 120℃的干燥器中进行热处理 1 小时, 除去水分。再将其送入升温到 850℃的加热炉中, 保持 5 分钟, 即得到密度为 1.0g/cm³的膨胀石墨。将此膨胀石墨用轧辊进行压延, 加工成密度为 1.0g/cm³的薄片, 所得到的薄片用粗粉碎机(ホンカワミクロン(株)制, ロートプレックス, 商品名)粉碎后, 再用微细粉碎机(奈良机械制作所(株)制, 自由粉碎机 M-3, 商品名)磨细, 得到平均粒径为 130 μm 的膨胀石墨粉(堆积密度: 0.16g/cm³)。

(2) 开环聚合的酚醛树脂(含有二氢苯并噁嗪环的树脂)的制造
采用与例 1(2)同样的方法制造酚醛树脂。

(3) 成形体的制造

称取前述(1)制得的膨胀石墨粉 105g 及前述(2)制得的粉末酚醛树脂 45g(膨胀石墨粉/树脂=70/30), 装于塑料薄膜袋中, 鼓入空气, 在保持塑料袋鼓胀的状态下, 进行干混约 1 分钟。

把上述混合粉置于容积 578cm³室温凹型金属模具内, 使用升温前的 76 吨压机, 以表面压力 1 Mpa 成形 1 分钟, 再于同一金属模具内形成的空间部倒入剩余的混合粉 75g, 按上述成形条件成形, 制得立方体形的测定电阻用预成形品。

制作好上述预成形品之后, 把凹型金属模具放到压机热板上, 开始升温到 180℃。开始升温后 70 分钟, 当金属模具达到 180℃的时候, 取出金属模具, 均匀地装填上述预成形品。然后, 返回压机在无压状态下放置 1 分钟后, 以表面压力 6MPa 的条件热压成形 15 分钟, 所得到的成形体在 200℃下进行 1 个小时的热处理(后硬化), 即得压缩面积部分为 77cm²(单面)、厚度 18mm、外观良好的成形体。

例 21

除了使用例 20(1)制得的膨胀石墨粉 120g、例 20(2)制得的粉末酚醛树脂 30g(膨胀石墨粉/树脂=80/20)之外,其他操作都与例 20(3)同样,经过预备成形工序、热压成形工序以及后硬化工序,得到压缩面积部分为 77cm²(单面)、
5 厚度 18mm、外观良好的成形体。

例 22

除了使用例 20(1)制得的膨胀石墨粉 135g、例 20(2)制得的粉末酚醛树脂 15g(膨胀石墨粉/树脂=90/10)以外,其他操作都与例 20(3)同样,经过预备
10 成形工序、热压成形工序以及后硬化工序,得到压缩面积部分为 77cm²(单面)、厚度 18mm、外观良好的成形体。

例 23(不进行预成形的例子)

不进行预成形,在升温到 180℃的凹型金属模具中直接用金属汤匙充填例
15 20(3)得到的混合粉,然后在与例 20(3)相同的条件下进行热成形、后硬化,得到相同尺寸的外观良好的成形体。

例 24(不进行预成形的例子)

不进行预成形,在升温到 180℃的凹型金属模具中直接用金属汤匙充填例
20 22 所示量的膨胀石墨粉和粉末酚醛树脂的混合粉,然后在与例 20(3)相同的条件下进行热成形、后硬化,得到相同尺寸的外观良好的成形体。

评估

对上述例 20~24 制得的成形体的外观、电阻、弯曲强度等进行了评估。
25 从成形体切出宽 20mm、厚 1.5 mm 的试验片,测定弯曲强度,其结果列于表 7。

表 7

	例 20	例 21	例 22	例 23	例 24
外观	良好	良好	良好	良好	良好
电阻率($\mu\Omega \cdot m$)	30	27	25	35	30
弯曲强度(MPa)	45	41	33	39	29

* 外观：目视判定。电阻率：采用电压下降法，使用厚度 18mm、宽 15mm 的块状物作为试样，沿厚度方向(压缩方向)进行测定。弯曲强度：使用自动绘图仪((株)岛津制作所制, AG-5000B)，设定跨度 20mm，使用宽 20mm、厚度 1.5mm 的试样，以 1mm/分钟的速度进行试验(23℃)，计算得到弯曲强度。

5

(4) 燃料电池隔板的制造

对例 20~22 制得的成形体进行切削加工，得到棱条高度 2.5mm、平板厚度 0.5mm、棱条的凹部宽 2mm、凸部宽 2mm 的等距离形状、棱条斜度为 10 度的外观良好的燃料电池隔板。

10

例 25

在供成形得到具有棱条高度(A)2.5mm，平板厚度(B)0.5mm、棱条的凹部宽(Y)2mm、凸部宽(X)2mm 的等距离形状、棱条斜度(C)10 度这一形状的燃料电池隔板(单面棱条)用金属模具中，均匀充填 20g 例 20(1)制得的膨胀石墨粉和
15 例 20(2)制得的粉末酚醛树脂的混合粉(膨胀石墨粉/树脂=70/30)，在室温(约 20℃)下使用 76 吨压机，以 2MPa 的表面压力，预备成形 1 分钟，制得预成形品。

从金属模具中取出上述预成形品，然后在压机热板上将上述金属模具升温到 180℃，再次把上述预成形品放入该金属模具内，在表面压力 6MPa 的条件下，成形 10 分钟，将再次制得的成形体用两张金属板夹紧在 200℃下进行 1
20 小时热处理，即得到外观良好、强度也优异的燃料电池隔板。

例 26~28(压片制造的探讨)

25

例 26

(1) 膨胀石墨粉的制造

与例 1 的(1)同样，得到平均粒径 150 μm、密度 1.0g/cm³、堆积密度 0.15g/cm³的膨胀石墨粉。

(2) 开环聚合的酚醛树脂(含二氢苯并噁嗪环的树脂)的制造

30 与例 1 的(2)同样，制得酚醛树脂。

(3) 压片的的成形

称取例 26(1)所制得的膨胀石墨粉 70g 及(2)所制得的粉末状酚醛树脂 30g(膨胀石墨粉/树脂=70/30, 重量比), 装于塑料薄膜袋中, 鼓入空气, 在保持塑料袋鼓胀的状态下进行干混约 30 秒钟。

5 然后, 把上述混合粉 20g(最终成形品密度 1.3g/cm^3) 均匀充填于升温到 100°C 的平板成形用金属模具(纵 150mm 及横 100mm)内, 然后将其置于加热到 100°C 的热板上, 用 70 吨压缩成形机以表面压力 2Mpa、成形时间 20 分钟的条件成形。成形完成后, 脱模, 得到厚度 3.3mm 的易于处理性的压片。

(4) 燃料电池隔板的制造

10 将由(3)制得的压片插设于加热到 180°C 的单面棱条燃料电池隔板成形用金属模具(纵 150 mm、横 100 mm、有 25 根高度(A)2mm 的棱条突起物、平板厚度 B: 0.5mm、凹部宽 Y: 2mm、凸部宽 X: 2mm、棱条斜度: 10 度)内, 置于加热到 180°C 的热板上, 用 70 吨压缩成形机以表面压力 6Mpa 及成形时间 10 分钟的条件成形, 所得到的成形品在 200°C 硬化 30 分钟后, 得到作为最终成形品的燃料电池隔板。

15

例 27

在压片的成形条件中, 除了例 26(3)所得混合粉的充填及成形温度 130°C 、成形压力表面压力 1Mpa 及成形时间 10 分钟之外, 其他操作和所用材料都与例 26 同样, 成形得到厚度为 3.5mm 的压片, 再经过与例 26(4)同样的工
20 序, 制得燃料电池隔板。

例 28

不制作压片, 把例 26(3)所得混合粉 20g 直接充填到加热到 180°C 的单面棱条燃料电池隔板成形用金属模具中, 然后经过与例 26(4)同样的工
25 序, 制得燃料电池隔板。

评估

对上述例 26~28 所得压片的处理性、最终成形时的材料插设或充填时的时间以及燃料电池隔板的外观及尺寸精度等进行了测定, 其结果列于表 8。

表 8

	例 26	例 27	例 28
压片的处理性	○	○	不制作压片
材料的插设或充填时的时间 (最终成形时)	1~2 秒	1~2 秒	30 秒
最终成形品的外观	良好	良好	部分为 低密度部
最终成形品的尺寸精度 棱条高度(2mm)	+0.05 -0.03	+0.03 -0.01	+0.08 -0.06

- *压片的处理性：脱模时的成形体外观、触摸时成形体的脆性。材料的插设或充填所需时间：压片插设到燃料电池隔板成形用金属模具或混合粉充填所需时间。最终成形品的外观：目视判定。最终成形品的尺寸精度：用千分尺测定成形品中的 1 根棱条，分上中下 3 部测定 3 点的高度，共测 10 根，求其平均值。

例 29~32(弯曲强度的探讨)

10 例 29

(1) 膨胀石墨粉的制造

与例 20 的(1)同样，得到平均粒径 $130\ \mu\text{m}$ 、堆积密度 $0.17\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨粉。

(2) 开环聚合的酚醛树脂(含二氢苯并噁嗪环的树脂)的制造

- 15 与例 1 的(2)同样，制得酚醛树脂。将上述所得树脂用粉碎机微粉化，制得反应时产生气体较少的粉末酚醛树脂(数均粒径： $13\ \mu\text{m}$)。

(3) 燃料电池隔板的制造

- 20 称取上述(1)制得的膨胀石墨粉 39.2g、短纤维状碳纤维 A-6000(旭化成碳纤维(株)制，商品名，平均直径 $7\ \mu\text{m}$ 、平均长度 6mm) 16.8g(膨胀石墨粉/短纤维状碳纤维(重量比)=70/30)以及上述(2)制得的通过开环聚合而反应的酚醛树脂 24g(碳成分/树脂=70/30)装于塑料薄膜袋里，鼓入空气，在保持塑料袋鼓胀的状态下进行干混约 1 分钟。

将上述混合粉充填到升温到 180°C 的燃料电池隔板成形用金属模具中，在

成形温度 180℃及成形表面压力 6Mpa 的条件下，成形 10 分钟，即得到单面有棱条的纵 140 mm、横 180 mm 的燃料电池隔板(棱条高度 A: 2mm、平板厚度 B: 0.5mm、凹部宽 Y: 2mm、凸部宽 X: 2mm、棱条斜度: 10 度)。将其用 2 张 3mm 厚的铁板夹紧，放到升温到 200℃的干燥器内，进行热处理 10 分钟。

5

例 30

除了使用 44.8g 例 29(1)所制得的膨胀石墨粉及 11.2g 例 29 所用的短纤维状碳纤维 A-6000(膨胀石墨粉/短纤维状碳纤维=80/20)以外，其他操作都与例 29(3)相同，制得燃料电池隔板。

10

例 31

除了使用 50.4g 例 29(1)制得的膨胀石墨粉及 5.6g 例 29 所用的短纤维状碳纤维 A-6000(膨胀石墨粉/短纤维状碳纤维=90/10)以外，其他操作都与例 29(3)相同，制得燃料电池隔板。

15

例 32

除了使用 56g 例 29(1)制得的膨胀石墨粉及完全不用短纤维状碳纤维以外，其他操作都与例 29(3)相同，制得燃料电池隔板。

20

评估

对上述例 29~32 所得到的燃料电池隔板的外观及成形性进行了评估。还将按上述例 29~32 所调制的混合粉，除使用凹型金属模具外，均用与各例同样的成形方法进行成形，制作厚度为 1.5mm 的平板，测定弯曲强度。其结果列于表 9。

25

表 9

	例 29	例 30	例 31	例 32
燃料电池隔板的外观	○	○	○	○
成形性(从金属模具的脱模性)	○	○	○	○
弯曲强度	65	58	57	45

* 外观(成形性): 目视判定表面状态, 表面平滑的记为○、表面粗糙的记为×。成形性: 良好的记为○、部分产生了裂缝的记为×。弯曲强度: 使用自动绘图仪((株)岛津制作所制, AG-5000B), 设定跨度 20mm, 使用宽 20mm、厚度 1.5mm 的试样, 以 1mm/分的速度进行试验(23℃), 计算得到弯曲强度。

5

例 33~34(磷酸型燃料电池隔板的探讨)

例 33

(1) 膨胀石墨粉的制造

10 与例 20 的(1)同样, 得到平均粒径 130 μm、堆积密度 0.17g/cm³的膨胀石墨粉。

(2) 开环聚合的酚醛树脂(含二氢苯并噁嗪环的树脂)的制造

与例 1 的(2)同样, 制得酚醛树脂。

(3) 磷酸型燃料电池隔板的制造

15 称取例 33(1)制得的膨胀石墨粉 80g 和(2)制得的粉末状酚醛树脂 20g(膨胀石墨粉/酚醛树脂=80/20(重量比)), 装于塑料薄膜袋中, 鼓入空气, 在保持塑料袋鼓胀的状态下, 进行干混约 1 分钟。所得到的混合粉材料之间已均匀混合。

20 取上述混合粉 20g, 均匀充填于升温到 180℃的燃料电池隔板成形用金属模具中, 用升温到 180℃的 70 吨压缩成形机以表面压力 6MPa、成形时间 10 分钟的条件进行成形。

得到的燃料电池隔板成形品是单面具有棱条的纵 140 mm、横 180 mm 及密度 1.8g/cm³的优良品(棱条高度 A: 2mm、平板厚度 B: 0.5mm、凹部宽 Y: 2mm、凸部宽 X: 2mm、棱条斜度: 10 度)。

25 接着, 将上述所得燃料电池隔板成形品用 2 张 3mm 厚的铁板夹紧, 放到升温到 200℃的干燥器内, 进行热处理 1 小时, 使该成形品中的树脂几乎完全反应。然后, 将所得成形品固定在防止变形的夹具中, 再放入使用了升温到 250℃的工业用氮气氛围气的马弗炉内, 用 2 个小时升温到 400℃。然后在 500℃下热处理 10 分钟, 进行树脂成分的碳化。碳化后的磷酸型燃料电池隔板无膨胀、无裂纹等, 外观良好。

30

例 34

除了采用马弗炉的热处理条件、在 3 小时内升温到 800℃、在 800℃下进行

10 小时的热处理之外，使用与例 33 同样的材料，且经过与例 33 同样的
5 工序，制得磷酸型燃料电池隔板。所得磷酸型燃料电池隔板与例 33 一样外观良好，没有特别的问题。

评估

10 将例 33~34 所得到的燃料电池隔板的一部分切出 5mm×5mm×厚度 2mm 的大小，作为试验片，将此试验片浸渍于加热到 200℃的磷酸中，对外观的变化及电阻率进行了评估，其结果列于表 10。另外，磷酸处理是把试验片浸渍在加热到 200℃的磷酸中，8 小时后，将该试验片放置于大量的水中，历时 30 分钟，然后用水充分洗涤，在 110℃下减压干燥 2 小时。

15

表 10

		例 33	例 34
磷酸处理前	外观	良好	良好
	电阻率($\mu\Omega\cdot m$)	22	17
磷酸处理后	外观	良好	良好
	电阻率($\mu\Omega\cdot m$)	18	10

* 外观：目视判定。电阻率：垂直方向。

例 35~36(膨胀石墨的形状和分散状态的探讨)

20

例 35

(1) 膨胀石墨片碎粉(膨胀石墨粉)的制造

将硫酸(浓度 99%)650g 和硝酸(浓度 99%)250g 加入 3 升玻璃烧杯中。

25 在其中混入石墨 F48C(固定碳 99%以上，日本石墨(株)制，商品名)500g，用安装了玻璃桨叶的搅拌马达(60rpm)搅拌 5 分钟，然后，添加过氧化氢水(浓度 35%)32 g，搅拌 15 分钟。搅拌结束后，用减压过滤法分离酸处理石墨和酸成分，将所得到的酸处理石墨移入别的容器内，加 5 升水，用大型搅拌桨叶搅

拌 10 分钟，用减压过滤法分离洗净的酸处理石墨和洗净水。

将所得到的洗净酸处理石墨转移到搪瓷制的大缸中，摊平，在升温到 110℃的减压干燥机中处理 20 分钟，除去水分。再将其送入升温到 800℃的加热炉中进行 5 分钟的热处理，即得到膨胀石墨。冷却后，将此膨胀石墨用轧辊进行压延，制成密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的薄片，所得到的薄片用粗粉碎机(ホソカワミクロン(株)制，ロートプレックス，商品名)粉碎后，再用微细粉碎机(奈良机械制作所(株)制，自由粉碎机 M-3，商品名)磨细，得到平均粒径 $150\mu\text{m}$ ，堆积密度 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨粉。用电子显微镜照片观察该膨胀石墨的磨细粉，确认得到图 7 所示的薄片针枝状或树枝状粉末。

10 (2) 所用树脂

使用粉状可溶性未改性的酚醛树脂 TD-2040C(大日本油墨(株)制，平均粒径： $30\mu\text{m}$)。

(3) 成形用压片的制造

称取例 35(1)制得的膨胀石墨薄片 400g 和(2)制得的粉末状树脂 120g(磨细粉/树脂=70/30(重量比))，装于塑料薄膜袋中，鼓入空气，在保持塑料袋鼓胀的状态下进行干混约 1 分钟。然后使用由带振动机的加料斗(加料容器)、传送皮带和压缩轧辊组成的混合物薄片成形机，制成宽为 150mm、长为 150mm、厚为 3mm 的混合物均匀分散的薄片。

用涂有脱模剂的铁板夹紧该薄片，注意别夹碎，在 $120^\circ\text{C}-5$ 分钟的条件(压力：约 0.5MPa)下，用干燥机进行热处理。

将上述热处理薄片，用切割器制成纵 120 mm、横 100 mm 的成形用压片。

(4) 成形体(燃料电池隔板)的制造

将(3)制得的压片充填于升温到 160°C 的燃料电池隔板制作用金属模具(带 20 根(单面)纵 120 mm、横 100 mm、高(A)1.5mm 的棱条，平板厚度 B: 0.5mm、凹部宽 Y: 2.5mm、凸部宽 X: 1.5mm、棱条斜度: 3 度)中，用 76 吨压缩成形机以表面压力 6Mpa、成形时间 10 分钟(抽气 1 次)的条件进行成形。所得到的成形体用铁板夹紧，在 200°C 下进行 1 小时的后硬化。

上述(4)得到的成形体断面的电子显微镜照片示于图 8B、图 8C、图 9A

和图 9B。从照片可知，作为导电性物质使用的膨胀石墨片的磨细粉成纤维状缠结，而且沿各形状的表面定向。

例 36

除了使用平均粒径约 $65\mu\text{m}$ 的石墨 KS-75(ロンサ株式会社制)代替例 35 中使用的膨胀石墨片的磨细粉之外, 其他材料与例 35(2)、(3)、(4)所用材料相同, 以相同方法制得成形体。在成形体脱模时, 成形体上因出现许多裂纹而
5 碎裂。观察成形体的断面时发现, 尽管石墨在成形体中均匀分散, 但不能确认石墨的定向。

评估

例 35 及例 36 的导电性物质的定向和脱模时的强度示于表 11。

10

表 11

	例 35	例 36
导电性物质的定向	缠结的纤维状物质沿各种形状的表面定向	导电性物质均一分散
脱模时的强度	无问题	出现裂缝而崩解

例 37~40(残留在燃料电池隔板中的苯酚和硫酸根离子浓度的探讨)

15 例 37

(1) 膨胀石墨片的磨细粉的制造

将浓硫酸(浓度 99 重量%)650g 和硝酸(浓度 99 重量%)250g 加入 3 升的玻璃烧杯中。在其中混入石墨 F48C(固定碳 99%重量以上, 日本石墨(株)制, 商品名)500g, 用安装了玻璃桨叶的搅拌马达(60rpm)搅拌 10 分钟, 然后, 添加
20 过氧化氢水(浓度 35%)32 g, 搅拌 15 分钟。搅拌结束后, 用减压过滤法分离酸处理石墨和酸成分, 将得到的酸处理石墨移入别的容器内, 加 3 升水, 用大型搅拌桨叶搅拌 10 分钟, 用减压过滤法分离洗净的酸处理石墨和洗净水。

将所得到的洗净酸处理石墨转移到搪瓷制的大缸中, 摊平, 在升温到 110°C 的减压干燥机中处理 20 分钟, 除去水分。再将其送入升温到 800°C 的加热炉
25 中处理 5 分钟, 即得到膨胀石墨。冷却后, 将此膨胀石墨用轧辊进行压延, 制成密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的薄片。

所得到的薄片用粗粉碎机(ホソカワミクロン(株)制, ロートプレックス, 商品名)粉碎后, 再用微细粉碎机(奈良机械制作所(株)制, 自由粉碎机 M-3, 商品名)磨细, 得到平均粒径 $150\ \mu\text{m}$, 堆积密度 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨薄片的磨细粉。

5 (2) 残留硫酸根离子较少的膨胀石墨粉的制法

将例 37(1)制得的膨胀石墨薄片的磨细粉 100g 装入 5 升的玻璃烧杯中, 加 3 升 60°C 的温水, 用玻璃棒搅拌 30 秒, 待膨胀石墨薄片磨细粉在温水中浸透之后, 用搅拌机以每分钟 30 转的速度搅拌 5 分钟。搅拌结束时, 用放好滤纸的漏斗进行减压过滤, 得洗净的膨胀石墨粉。然后, 把所得到的磨细粉移入
10 搪瓷制大缸内, 摊平后, 放入升温到 130°C 的真空干燥器内, 在 730mmHg 的真空度下干燥 1 小时, 即得到硫酸根离子较少的平均粒径为 $125\ \mu\text{m}$ 、堆积密度为 $0.17\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨粉。

(3) 成形体的制造

称取按例 37(2)的方法制得的膨胀石墨粉 70g 和粉状可溶性未改性的酚醛
15 树脂 TD-2040C(大日本油墨(株)制)30g, 装入塑料薄膜袋中, 鼓入空气, 在保持塑料袋鼓胀的状态下干混约 1 分钟。所得到的混合粉的各种材料之间都已混合均匀。

取上述混合粉 25g, 充填于升温到 180°C 的燃料电池隔板制作用金属模具中, 用升温到 180°C 的 70 吨压缩成形机以表面压力 6Mpa、成形时间 3 分钟的条件, 进行成形。然后, 使得到的成形体在 $220^\circ\text{C}/2$ 小时的条件下进行后硬化。
20 得到在单面有 12 条高度为 1.5mm 的棱条状突起物的纵 140 mm、横 100 mm、密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、外观良好的燃料电池隔板成形体。

例 38

25 (1) 膨胀石墨片磨细粉的制造

使用例 37(1)制得的磨细粉。

(2) 残留硫酸根离子较少的膨胀石墨粉的制造

将例 37(1)制得的膨胀石墨薄片磨细粉 100g 放入升温到 500°C 的马弗炉中, 进行 3 小时 热处理, 即制得硫酸根离子较少的平均粒径 $150\ \mu\text{m}$ 、堆
30 积密度 $0.17\text{g}/\text{cm}^3$ 的膨胀石墨粉。

(3) 成形体的制造

除了使用例 38(2)制得的膨胀石墨粉 70g 以外,在与例 37(3)相同的配比、方法及后硬化条件下,得到外观良好的燃料电池隔板成形体。

例 39

5 (1) 膨胀石墨片磨细粉的制造

使用例 37(1)制造的磨细粉。

(2) 膨胀石墨粉的制法

把例 37(1)制得的产物直接地用作膨胀石墨粉。所用膨胀石墨粉的平均粒径为 150 μm 、堆积密度为 0.15g/cm³。

10 (3) 成形体的制造

除了使用例 37(2)制得的膨胀石墨粉以外,在与例 37(3)相同的配比、方法及后硬化条件下,得到外观良好的燃料电池隔板成形体。

例 40

15 (1) 膨胀石墨片磨细粉的制造

使用例 37(1)制造的磨细粉。

(2) 膨胀石墨粉的制法

把例 37(2)制得的产物直接用作膨胀石墨粉。

(3) 成形体的制造

20 除了把后硬化条件确定为 180℃/1 小时之外,其他条件与例 37(3)相同进行成形,制得带棱条的燃料电池隔板成形体。

例 41

(1) 膨胀石墨片磨细粉的制造

25 使用例 37(1)制造的磨细粉。

(2) 膨胀石墨粉的制法

把例 37(1)制得的产物直接用作膨胀石墨粉。另外,所用的膨胀石墨粉的平均粒径为 150 μm ,堆积密度为 0.15g/cm³。

(3) 成形体的制造

30 除了把后硬化条件确定在 180℃/1 小时之外,其他条件与例 37(3)相同进行成形,制得带棱条的燃料电池隔板成形体。

评估

以下，测定例 37~41 制造的燃料电池隔板成形体中的硫酸根离子和苯酚的浓度。测定结果列于表 12 之中。另外，把这些燃料电池隔板成形体浸渍在 80℃的温水中 24 小时，测定吸水率。

5

表 12

	例 37	例 38	例 39	例 40	例 41
硫酸中的硫 浓度 (ppm)	25	65	230	28	240
苯酚浓度 (ppm)	21	25	23	170	170
吸水率 (%)	0.3	1.1	4.1	2.8	4.7

例 37 与 38 的燃料电池隔板成形品的外观良好。例 39 与 40 的燃料电池隔板与例 37 及 38 的相比，外观稍差一点。例 41 的燃料电池隔板中，可见金属
10 模具内部分变成白色，外观比例 37 与 38 差。

例 37 与 38 的燃料电池隔板的耐吸水性高，电特性和耐久性也好，与其相比，例 39~41 的燃料电池隔板在这些方面略差。

定量方法

15 1. 硫酸根离子及苯酚的提取

(1) 把各成形体切断成 20mm×40mm 的大小，分别装入 2 个 50ml 的螺旋管瓶内，测定重量。将其粉碎成平均粒径 500 μ m 的磨细粉，加纯水(离子交换水+蒸馏水)32g，密封。将其放入保持在 85℃干燥器内，进行 24 小时的加热提取，得到提取液。

20 (2) 苯酚的定量

用苯酚标准液(10ppm)的气相色谱柱，进行提取液中苯酚的定量。

• 测定装置：日立 G3000 型(气相色谱仪，(株)日立制作所制)。

• 测定条件：

色谱柱：TC-WAX 0.5mm ϕ ×30m，载气：氮气，色谱柱温度：60℃(5min)~

200℃ (15min), 注入口温度: 250℃, 探测器温度: 250℃, 探测器: FID, 试样量: 1.0 μl。

(3) 硫酸根离子的定量

制作硫酸根离子的测定曲线, 对提取液中的硫酸根离子进行定量分析。

- 5 • 测定装置: 横河电机(株)制 IC-7000 型离子色谱仪, 色谱柱: Excelpack ICS-A23, 探测器: 导电率探测器, 洗脱液: 3.0mM 的 Na₂CO₃, 洗脱液: 15mM 的 H₂SO₄、流量: 1.0ml/min, 注入量: 10 μl。

• 追加部分 燃料电池隔板

10 产业上利用的可能性

本发明的燃料电池隔板具备良好的电阻、透气性、溶胀性、机械强度等燃料电池隔板特性, 成形性良好, 且制造成本较低。

此外, 本发明的燃料电池隔板中, 在较高的棱条中能够形成较薄的平板部分, 可实现轻量化。

- 15 此外, 本发明的燃料电池隔板具备良好的尺寸精度。

此外, 本发明的燃料电池隔板具备极佳的电特性和机械强度。

此外, 利用本发明的的制造方法能够以简单的工艺、低廉的成本稳定地制得具备良好的电阻、透气性、溶胀性、机械强度等燃料电池隔板特性, 且成形性良好的燃料电池隔板。

- 20 此外, 利用本发明的方法制造燃料电池隔板时, 树脂的硬化性良好, 成形模具不会被腐蚀。

此外, 本发明的燃料电池中的燃料电池隔板具备良好的电阻、透气性、溶胀性、机械强度等特性, 是一种高性能电池。

- 25 此外, 本发明的燃料电池中的燃料电池隔板即使长期使用也可确保稳定的电池特性。

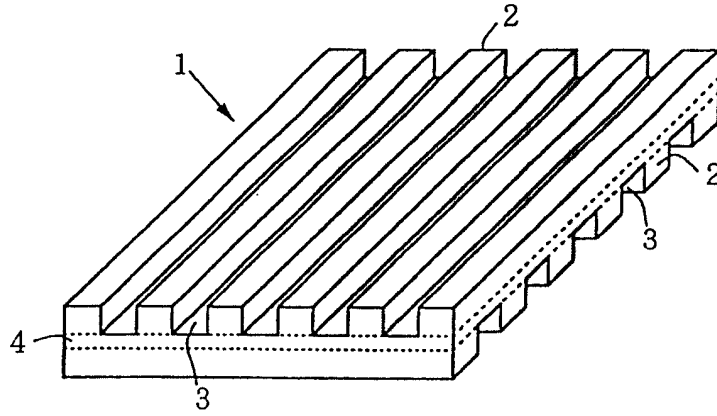


图 1A

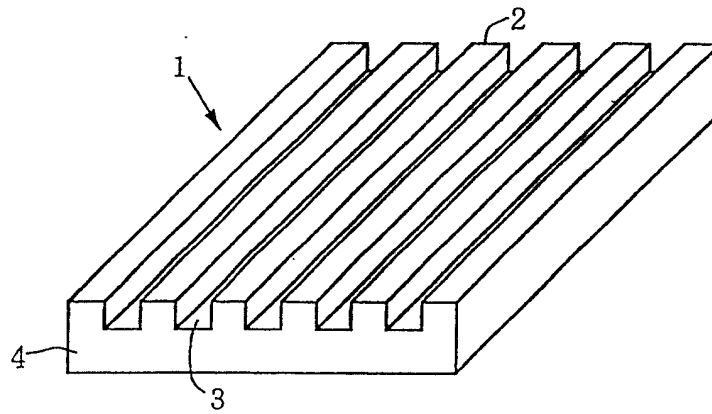


图 1B

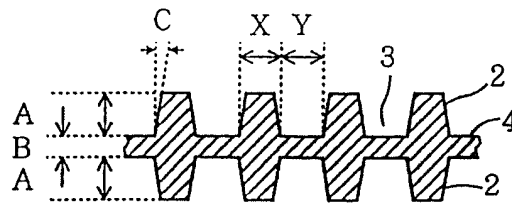


图 2

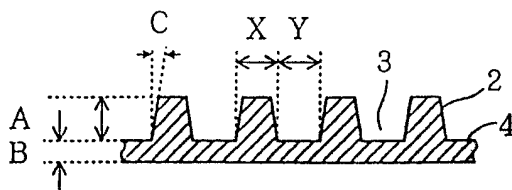


图 3

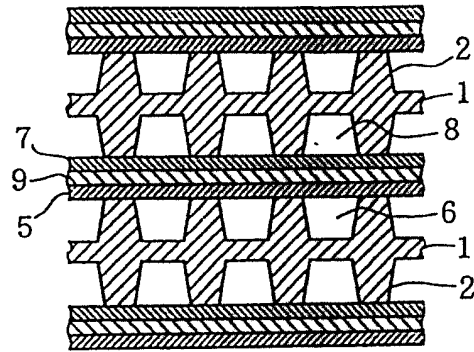


图 4

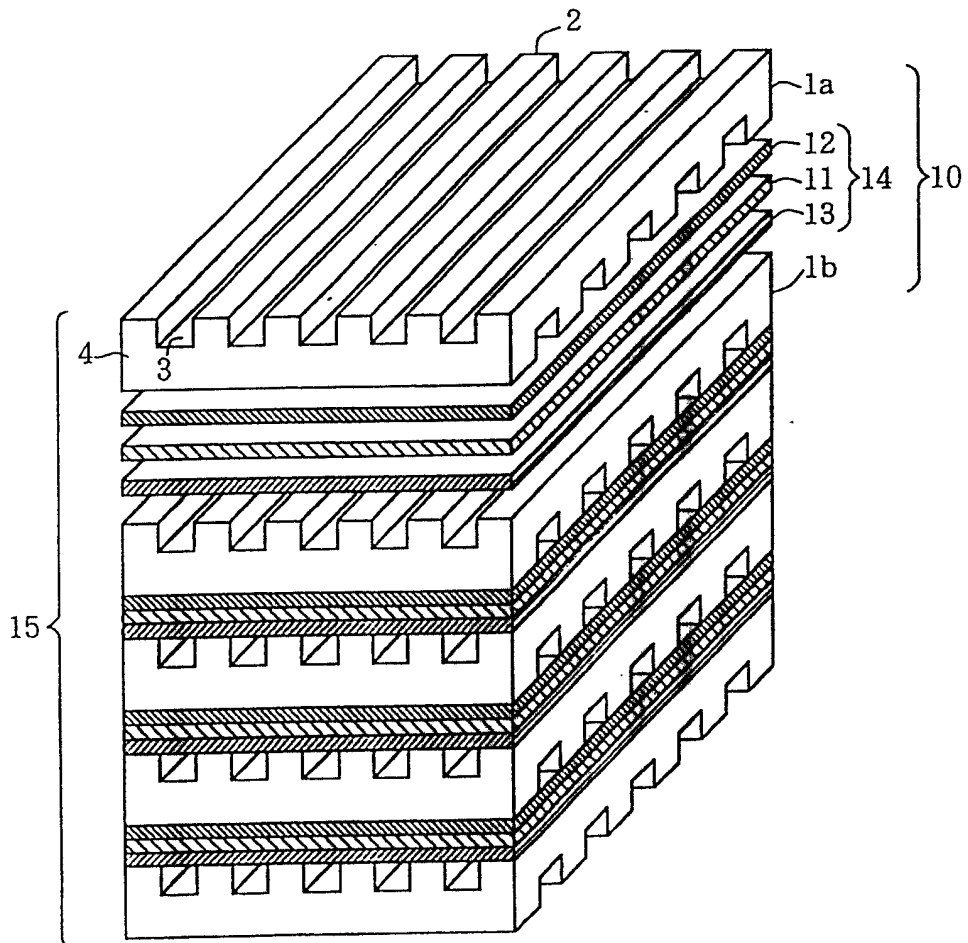


图 5

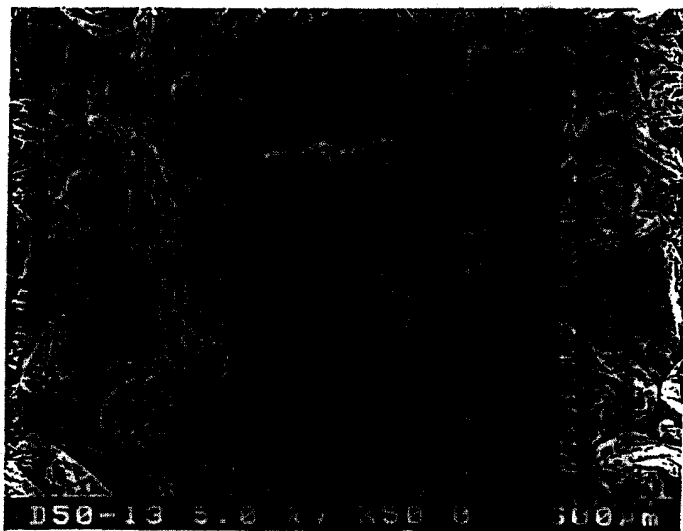


图 6

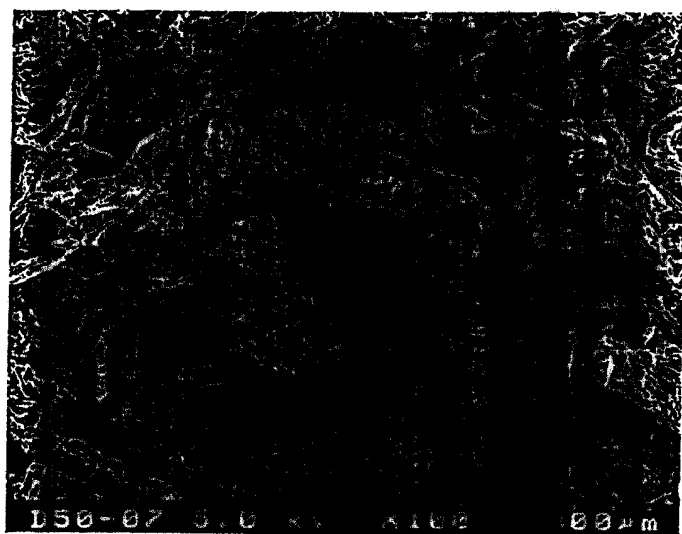


图 7

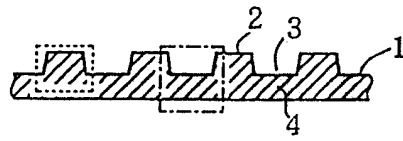


图 8A

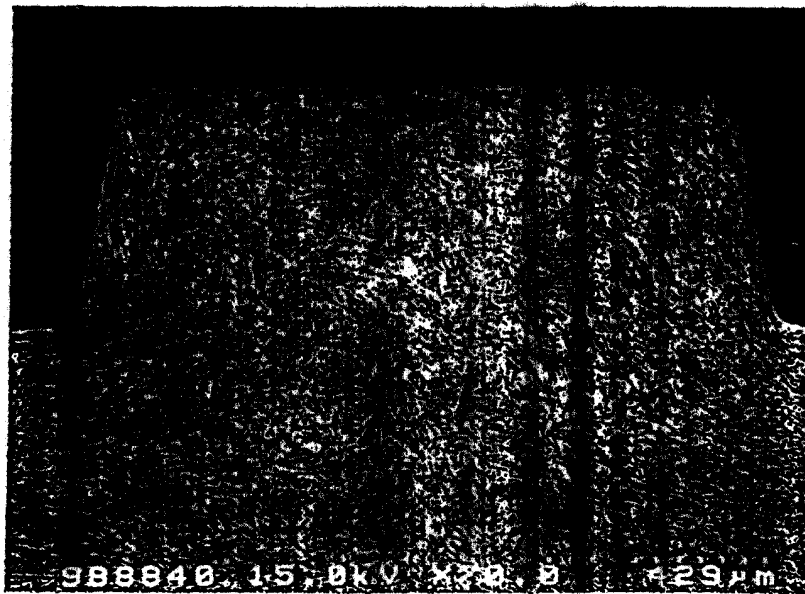


图 8B



图 8C

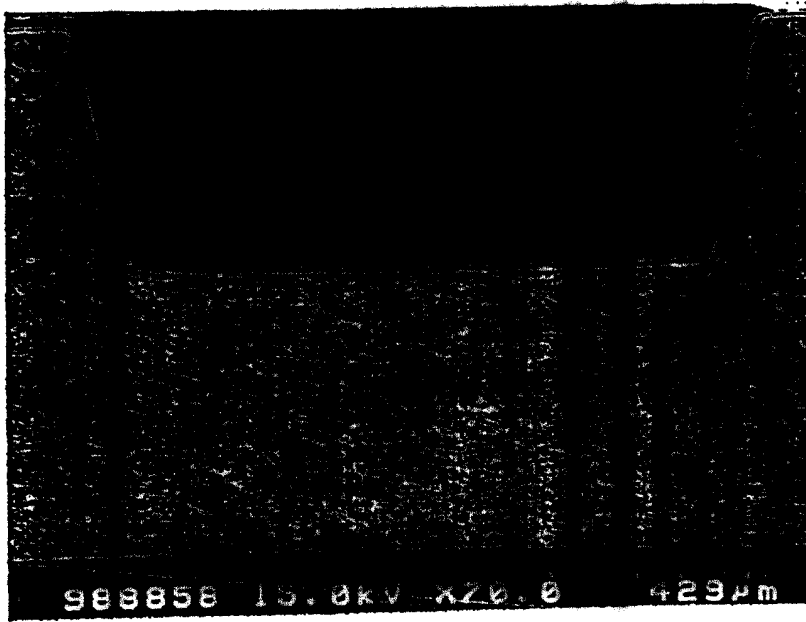


图 9A



图 9B

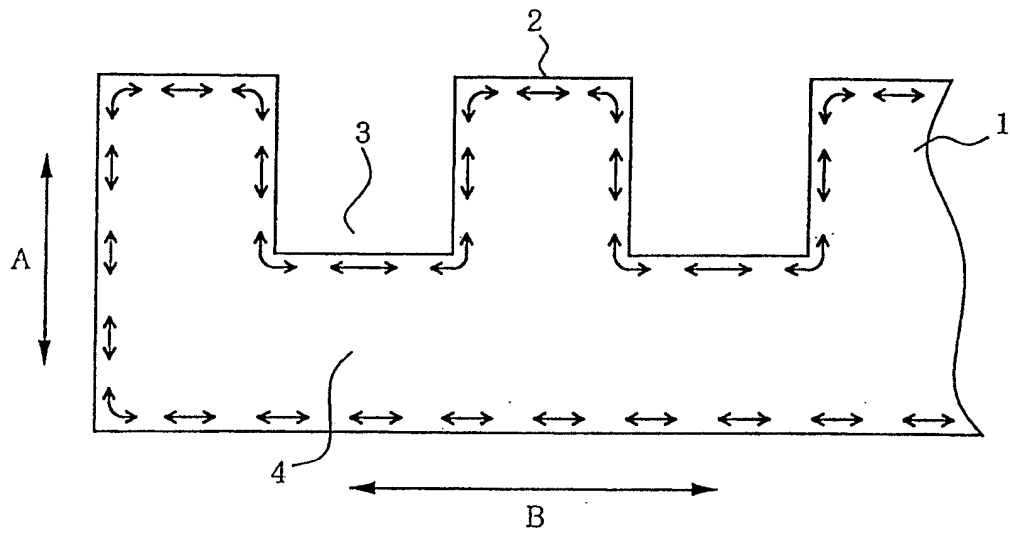


图 10