

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 8/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480002499.4

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100337357C

[22] 申请日 2004.5.7

[21] 申请号 200480002499.4

[30] 优先权

[32] 2003.5.8 [33] JP [31] 130170/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/006468 2004.5.7

[87] 国际公布 WO2004/100296 日 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.20

[73] 专利权人 大日本油墨化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 蒋建业 原田哲哉 井筒齐

[56] 参考文献

JP10-334927A 1998.12.18

JP2000-182630A 2000.6.30

JP6-290796A 1994.10.18

JP2000-133281A 2000.5.12

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 陈长会

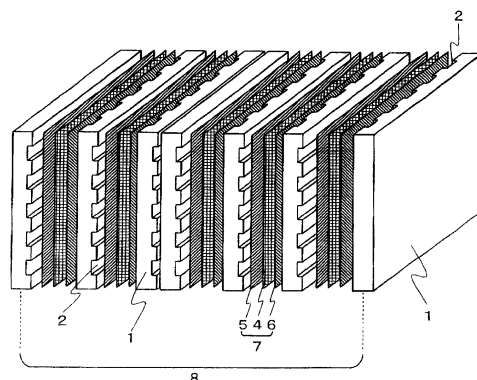
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

燃料电池双极板的生产方法、燃料电池双极板
和燃料电池

[57] 摘要

一种燃料电池双极板的生产方法，该方法涉及到将包括导电粉末和直径为 $0.1 - 20 \mu m$ 的热塑性树脂纤维的无纺布加热软化，然后将软化的无纺布成型。



- 1、一种燃料电池双极板的生产方法，该方法包括：将包括导电粉末和直径为 $0.1-20\mu\text{m}$ 的热塑性树脂纤维的无纺布加热和软化，然后将软化的无纺布成型。
- 2、根据权利要求 1 的燃料电池双极板的生产方法，其中，无纺布中导电粉末的含量是 70wt%或更高。
- 3、根据权利要求 1 的燃料电池双极板的生产方法，其中，导电粉末的平均粒度至少是热塑性树脂纤维直径的十倍，但是不能超过热塑性树脂纤维长度的三分之一。
- 4、根据权利要求 1 的燃料电池双极板的生产方法，其中，无纺布的孔隙率是 50%或更高。
- 5、根据权利要求 1 的燃料电池双极板的生产方法，其中，热塑性树脂纤维是聚苯撑硫树脂纤维。
- 6、根据权利要求 1 的燃料电池双极板的生产方法，其中，导电粉末均匀地分布在无纺布内。
- 7、根据权利要求 1 的燃料电池双极板的生产方法，其中，用模具对无纺布成型。
- 8、一种燃料电池双极板，是用下述方法得到的：将包括导电粉末和直径为 $0.1-20\mu\text{m}$ 的热塑性树脂纤维的无纺布加热并软化，然后将软化的无纺布成型。
- 9、根据权利要求 8 的燃料电池双极板，其厚度方向上的体积电阻率是 $30\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更小。
- 10、一种燃料电池，其包括堆叠结构，在所述堆叠结构中有多个电解质-膜-电极组件，每一个组件都有一对相互面对的电极和放置在这一对电极之间的电解质膜，所述多个电解质-膜-电极组件被堆叠，使得每一个电解质-膜-电极组件都保持在双极板之间，
其中，双极板是权利要求 8 的燃料电池双极板。

燃料电池双极板的生产方法、燃料电池双极板和燃料电池

技术领域

本发明涉及用在燃料电池如用作汽车电源、便携式电源和应急电源的磷酸燃料电池和固体聚合物燃料电池中的燃料电池双极板的生产方法。本发明还涉及燃料电池。

背景技术

将氢和氧进行电化学反应得到的能量提取出来作为电能的燃料电池开始应用在包括汽车的多个领域中。这些燃料电池一般包括串联堆叠的基本结构单元(单元电池)，单元电池包括电介质膜、电极和双极板。这样能够保证得到电能(发电)。

用在这些燃料电池中的双极板需要具有导电性，以提高燃料电池的发电效率，需要具有气密性，以防止燃料泄漏和氧化剂气体进入电池。所以双极板的厚度误差必须很小。

燃料电池双极板还需要具有包括在燃料电池工作环境中的耐热性和耐化学性的性能。近来，特别是在汽车及相关领域中，需要尺寸更小的燃料电池，从而需要更薄的双极板。从经济前景分析，还需要生产率(生产能力)更大且生产成本更低的工艺方法。

例如，JP-A 5-307967 公开了一种能够生产既有优异的气密性又很薄的双极板的生产方法。在该方法中，由母体纤维如丙烯酸纤维和通过烘烤转化成碳纤维的纸浆组成并通过造纸法形成的薄片用其中悬浮有碳质粉末的有机聚合物溶液浸泡和涂覆。将多个浸泡和涂覆后的薄片层叠，然后进行旨在稳定化的热处理及加热和烘烤处理。

但是，因为该现有技术的双极板生产方法包括烘烤步骤，所以在烘烤步骤中有机物会挥发，有时候会形成细微的针孔。因此，为了达到足够

的气密性，双极板必须有更大的厚度，这会降低导电性。另外，因为双极板易碎，易于损坏，所以会出现难以将其安装在活动平台如汽车上或难以携带它们的问题。生产这些双极板还需要一系列复杂的操作，其中，用其中悬浮有碳质粉末的有机聚合物溶液将形成的薄片浸泡和涂覆。将得到的浸泡和涂覆后的薄片层叠，加热使其稳定化，然后再加热和烘烤。

JP-B 64-340 和 JP-A 10-334927 公开了没有这些复杂操作的双极板生产方法。在这些方法中，双极板是通过将石墨粉和热固性树脂的捏合混合物模塑得到的。

但是，这些现有技术使用了热固性树脂，一般需要几分钟的固化时间，这就延长了模塑周期，从而在生产率方面有缺点。

另外，这些现有技术使用热固性树脂如通用的酚醛树脂。当使用热固性树脂时，因为在反应过程中产生了产品水和副产品气体，所以在双极板内部和表面处形成气泡和气孔。因此，除厚度误差大以外，双极板还具有诸如翘曲和膨胀的缺陷。所以，将这样的双极板用在燃料电池中会出现问题。

为了解决这些问题，JP-A 2000-133281 公开了用通过粘结和固定导电性纤维和热塑性树脂纤维制备的薄片状材料生产燃料电池双极板的方法。

用该现有技术的生产方法可以得到既薄又具有良好机械性能的燃料电池双极板；但是，为了保证双极板的气密性，导电纤维在燃料电池双极板中的含量必须不高于 55wt%。在导电纤维含量如此低的双极板中，作为导电性指标的厚度方向上的电阻率约为 $500\text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 。

这些燃料电池双极板肯定没有足够高的导电性。近年来，有时候需要厚度方向上的体积电阻率不超过几十 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 的燃料电池双极板，所以需要改善导电性。

为了生产厚度方向上的体积电阻率不超过几十 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 的燃料电池双极板，必须将导电材料如碳材料在燃料电池双极板中的含量设置为约 70wt%或更高。但是，在 JP-A 2000-133281 公开的双极板生产方法中，在导电纤维含量设置为 70wt%或更高的情况下，同样在该现有技术的公开文本中，我们注意到，作为燃料电池双极板基本性能之一的气密性显著下降。

除上述生产方法外，例如 JP-A 2001-122677 教导了使用热塑性树脂

的生产方法,该方法具有优异的生产率,该方法涉及到将用包括热塑性树脂和导电材料的组合物制成的复合薄片压印,形成燃料电池双极板。

在该方法中,在加热条件下将含有热塑性树脂和导电材料的树脂组合物捏合。然后用合适的方法如挤压、研光或滚压法对树脂组合物加热加压,使其孔隙率为 20%或更小,从而形成厚度为 1-10mm 的可压印薄片(复合薄片)。然后用压印法将可压印薄片成型,产生燃料电池双极板。

但是在该方法中,形成孔隙率为 20%或更小的薄片需要在热塑性树脂和导电材料上施加很大的剪切力和压力。在这样的条件下,导电材料被压碎,致使得到的双极板导电性下降。

当为提高导电性而将导电材料的含量设置为 80wt%或更高时,用挤压法或滚压法难以平滑地形成薄片。因此,为了在压印过程中具有更好的处理性能及由于其他原因,必须形成厚片。事实证明,很难降低双极板的厚度。

另外,即使用具有凸凹形状的模具如用于形成气流通道的模具压印导电材料的含量为 80wt%或更高的薄片,也难以保证模具图案的稳定转印。所以易于出现差的尺寸精确度,厚度误差变大。最终如此得到的双极板在厚度方向上没有良好的体积电阻率。

还可以将热塑性树脂粉末和导电材料粉末混合,至少将混合物加热到热塑性树脂的熔融温度,在不施加很大剪切力或压力的条件下使混合物形成薄片。但是,因为用这种方法得到的薄片孔隙率高,不易于保持薄片形式,所以难以将它们用作可压印模塑的薄片。

如上所述,目前尚不存在满足所有性能要求的燃料电池双极板,这些性能要求包括厚度误差、导电性、气密性、厚度,还要有优异的生产率。

为了提高燃料电池双极板生产方法的生产率,我们认为:使用热塑性树脂是有利的,因为在模塑过程中这种树脂不需要固化反应时间。所以我们预制了包括树脂组合物的薄片状材料,树脂组合物含有热塑性树脂和导电材料,对用已知模塑法如压模法使这种薄片状材料成型的技术进行了反复研究。

但是,我们用上述现有技术不能解决(减轻)某些问题,例如,当为了生产高导电性双极板而提高导电材料的含量时出现的由于厚度变化导致

的双极板气密性下降和尺寸精确度下降的问题。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种燃料电池双极板的生产方法，该方法的工艺复杂性低，具有良好的生产率，其中，即使导电粉末的含量至少是 70wt% 时，生产的燃料电池双极板能比以前的都薄，在尺寸上很精确，例如特别是厚度误差小，具有优异的导电性和气密性。本发明的其他目的是提供这样的燃料电池双极板和使用该燃料电池双极板的燃料电池。

我们对现有技术中出现的这些问题审视后发现：在上述现有技术 JP-A 2000-133281 公开的技术中，使用通过粘结和固定导电性纤维和热塑性树脂纤维得到的薄片状材料，当导电性纤维的含量超过 55wt% 时，在热塑性树脂纤维和导电性纤维之间形成间隙。气体流经这些间隙，使双极板的气密性下降。

在上述 JP-A 2001-122677 公开的方法中，该方法涉及到用含有热塑性树脂和导电材料的树脂组合物制成的薄片的使用，在加热加压条件下生产可压印薄片，例如，将其孔隙率设置为 20% 或更小。在对该树脂组合物加热加压过程中，必须在热塑性树脂和导电材料上施加很大的剪切力和压力。我们发现：在这些条件下，导电材料如石墨被压碎，使其粒度下降，从而不可能达到需要的电阻率。

另外，为了提高诸如气流通道的形状的尺寸精确度而用模具印模 (stamp-mold) 上述薄片 (可压印薄片) 时，必须施加压力，挤压加热软化的薄片。但是，在树脂组合物含有高浓度的导电材料的情况下，该组合物的流动性能极差。当在施加很大压力条件下将这种树脂组合物填入具有凸凹图案的模具时，难以进行稳定的模具转印。尺寸精确度通常也很差，厚度误差将变大。我们发现：如此生产的双极板不具有所需要的厚度方向上的体积电阻率，在用该双极板生产的燃料电池中不能达到很高的发电效率。

在基于上述结果的深入研究过程中我们发现：当使用不是纤维的非纤维导电粉末时，即使导电粉末的含量很高，气密性下降的程度也很小。

我们还认识到：在生产薄片状材料的过程中，通过避免在热塑性树脂和导电粉末上施加大的剪切力和压力可以在不降低导电粉末平均粒度

的情况下形成薄片。我们还认识到：在能够减小施加在熔融或乳化树脂组合物的应力的条件下进行模塑，即使用模具将薄片状材料成型，与施加大压力以将流动性差的树脂组合物强制填入凸凹形状的模具的现有方法相比，得到的成型物品(薄片状材料)的尺寸精确度也能够得到提高，厚度误差也能够减小。

从基于这些思想的各种研究中，我们发现了一种有效的生产方法，其中，将包括导电粉末和热塑性树脂纤维的无纺布加热软化，然后将软化的无纺布模塑。使用该方法时，导电粉末在整个无纺布内均匀地保持在高度多孔无纺布内的间隙中，粉末基本没有被压碎。

因为是其中使用了热塑性树脂纤维的无纺布，所以高浓度的导电粉末可以均匀地保持在非常少量的热塑性树脂纤维上。另外，其具有优异的处理性，即使厚度很小，薄片的形状也不会破坏。因此，该方法完全能够满足近来日益增长的对更薄燃料电池双极板的要求。

另外，即使用具有精细的用于气流通道的凸凹图案或其他特征的模具形成含有高浓度如 70wt%或更高的导电粉末的无纺布，也易于在短时间内得到尺寸精确度高、厚度误差非常小的双极板。得到的双极板具有优异的气密性，厚度方向上的体积电阻率非常小。用这些双极板生产的燃料电池也具有优异的发电效率。我们发现了上述结果，从而完成了本发明。

因此，本发明提供一种燃料电池双极板的生产方法，其涉及到：将包括导电粉末和直径为 0.1-20 μm 的热塑性树脂纤维的无纺布加热软化，然后将软化的无纺布成型。

根据本发明的这一方面，可以有效生产燃料电池双极板，其厚度能够前所未有地薄，其厚度误差很小，其导电性和气密性优异。

导电粉末在无纺布中的含量可以是 70wt%或更高，在这种情况下，可以达到更高的导电性。

导电粉末的平均粒度至少是热塑性树脂纤维直径的十倍，但是不能超过热塑性树脂纤维长度的三分之一。在这种情况下，导电粉末可以更均匀地分布在热塑性树脂纤维中。

无纺布的孔隙率可以是 50%或更高。在这种情况下，即使将其中保持有导电粉末的无纺布热轧，保持在无纺布中的导电粉末也不会因热轧而

破碎。相反，导电粉末的粒度将保持不变。因此，双极板能够保持很高的导电性。

热塑性树脂纤维可以是聚芳撑硫树脂纤维。熔融状态的聚芳撑硫树脂纤维对导电粉末有很大的亲和力。因此，当将聚芳撑硫树脂纤维和导电粉末混合，然后在至少加热到熔点和施加压力的条件下将其成型时，导电粉末可以均匀分布。用这种方法可以得到具有优异导电性和机械强度的双极板。

导电粉末可以均匀地分布在无纺布内。

可以用模具将无纺布成型。

可以用下述方法得到本发明的燃料电池双极板：将包括导电粉末和直径为 $0.1-20\ \mu\text{m}$ 的热塑性树脂纤维的无纺布加热软化，然后将软化的无纺布成型。

根据本发明的这一方面，燃料电池双极板的厚度前所未有地薄，其厚度误差很小，其导电性和气密性优异。另外，其强度足以在汽车上车载使用和携带使用。

本发明的燃料电池双极板在厚度方向上的体积电阻率是 $30\text{m}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 或更小。将这种燃料电池双极板用在燃料电池中时，可以降低燃料电池的内阻，能够得到很高的发电效率。

本发明的燃料电池具有堆叠结构，其中有多组电解质-膜-电极组件，每一个组件都具有一对相互面对的电极，在这一对电极之间设置电解质膜。将电解质-膜-电极组件堆叠，使每一个电解质-膜-电极组件都保持在双极板之间。用于此目的的双极板是上述本发明的燃料电池双极板。

根据本发明的这一方面，可以得到小型燃料电池，其强度足以在汽车上车载使用和携带使用，还具有优异的发电效率。

附图说明

图1是本发明一个实施方案的燃料电池双极板的局部透视图。

图2是本发明一个实施方案的燃料电池单元结构的局部透视图。

图3是本发明一个实施方案的燃料电池堆叠结构的局部透视图。

图4A示出本发明一个实施方案的燃料电池双极板的形状，其中标出

了厚度测量点。

图 4B 示出本发明一个实施方案的燃料电池双极板的横截面图，其中标出了厚度测量点。

具体实施方式

下面参照附图说明本发明的优选实施方案。但是，本发明不限于下面所述的实施方案。例如，这些实施方案的不同要素可以适当地相互结合。

在本发明的燃料电池双极板的生产方法中，将包括导电粉末和直径为 $0.1\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 的热塑性树脂纤维的无纺布加热软化，然后将软化的无纺布成型。

首先说明无纺布和无纺布的生产方法。

在本发明中，可以用在无纺布内的导电粉末的例子有碳材料、金属和金属化合物的粉末。这些粉末可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。

对导电粉末的粒度没有特别限制，只要粉末能够均匀地分布在热塑性树脂纤维中即可。但是，因为要考虑形成的双极板的导电性和机械性能，所以其平均粒度优选是 $1\text{--}800\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选 $50\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$ 。

优选地是，用在本发明中的导电粉末的平均粒度相对于热塑性树脂纤维(将在后面说明)的直径足够大，而相对于热塑性树脂纤维的长度足够小。这样能够使导电粉末易于保持和均匀分布在热塑性树脂纤维中。

更优选地是，导电粉末的平均粒度至少是热塑性树脂纤维(将在后面说明)直径的十倍，但是不能超过热塑性树脂纤维长度的三分之一。这样能够使导电粉末更均匀地分布在热塑性树脂纤维中。

用在本发明中的导电粉末可以是任意形状，即，是非纤维的。但是，为了防止导电粉末从无纺布中流失，优选纵横比为 5 或更小的颗粒形状。这里用“纵横比”表示颗粒纵向上的尺寸与其横向上的尺寸之比；即，将颗粒的表观长度除以其表观宽度(厚度)得到的数值。

可以用作导电粉末的碳材料的例子包括合成石墨、天然石墨、玻璃化碳黑、碳黑、乙炔黑和 Ketjen 黑。这些物质可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。也可以使用通过化学处理石墨得到的膨胀石墨。

从导电性的观点看，优选的碳材料包括合成石墨、天然石墨和膨胀石墨，因为用较少这样的碳材料就可以得到高导电性的双极板。

碳材料可以具有任意颗粒形状，对此没有特别限制，这些形状例如包括板状、球状或不规则形状。

可以用作导电粉末的金属粉末包括诸如铝、锌、铁、铜、金、不锈钢、钨和钛的金属粉末。可以用作导电粉末的金属化合物粉末包括金属如钛、锆和钨的溴化物粉末。金属或金属化合物粉末可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。这些金属或金属化合物粉末可以具有任意颗粒形状，对此没有特别限制，这些形状例如包括板状、球状或不规则形状。也可以使用由非导电性材料或半导体材料制成并且用上述金属或金属化合物粉末进行了表面处理的粉末。

适当设置导电粉末在无纺布中的含量，使其具有能够满足目标燃料电池双极板所需的导电性、机械强度、气密性和其他性能。但是，其含量优选是 70wt%或更高，更优选 80wt%或更高。将导电粉末的含量设置在上述范围内时，可以生产厚度方向上的体积电阻率为 $30\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更小的低电阻燃料电池双极板。用这种燃料电池双极板可以得到发电效率更高的燃料电池。

在本发明中，只要能够实现发明目的，可以将非导电性粉末或半导体粉末与上述导电粉末混合使用。可以使用的非导电性粉末的演示性的例子包括碳酸钙、二氧化硅、高岭土、粘土、云母、玻璃片、玻璃珠、玻璃粉和水滑石。可以使用的半导体粉末的演示性的例子包括氧化锌、氧化锡和氧化钛。

下面说明用在本发明中的直径为 $0.1\text{-}20\mu\text{m}$ 的热塑性树脂纤维。制备热塑性树脂纤维的热塑性树脂的演示性的例子包括聚芳撑硫如聚苯撑硫；氟树脂如聚四氟乙烯共聚物和聚偏二氟乙烯；热塑性弹性体如聚酯-聚酯弹性体和聚酯-聚醚弹性体；树脂如聚乙烯、聚丙烯、环烯烃聚合物、聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯、聚氯乙烯、ABS 树脂、聚酰胺树脂、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯撑醚、改性聚苯撑醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸环己二酯、聚硫醚砜、聚醚醚酮、聚醚腈、多芳基化合物、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚

酰胺-酰亚胺、热塑性聚酰亚胺、液晶聚合物、全芳香聚酯、半芳香聚酯和聚乙酸。选择合适的热塑性树脂，使其具有在生产燃料电池的工作温度下的耐久性和耐热性，这些热塑性树脂可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。

热塑性树脂纤维优选是包括低弹性模量热塑性树脂的纤维，以保证热塑性树脂纤维的交联和导电粉末的均匀分布。弹性模量特别低的热塑性树脂的演示性的例子包括聚烯烃树脂和热塑性弹性体。

在使用高弹性模量的热塑性树脂纤维的情况下，优选使用小直径的纤维，以使纤维易于弯曲。合适的高弹性模量的热塑性树脂纤维包括直径为 $5\mu\text{m}$ 或更小的各种热塑性树脂纤维。

例如，在生产用于磷酸燃料电池的双极板时，从耐蚀性和耐热性方面考虑，需要用聚苯撑硫树脂作为热塑性树脂。

在生产用于固体聚合物燃料电池的双极板和用甲醇作为燃料的直接甲醇燃料电池的双极板时，从耐蚀性和机械强度方面考虑，需要用聚苯撑硫树脂或聚丙烯作为热塑性树脂，特别是聚苯撑硫树脂。

熔融状态的聚苯撑硫树脂纤维对导电粉末有很大的亲和力。因此，当将聚苯撑硫树脂纤维和导电粉末混合，至少加热到熔点和在压力下成型时，导电粉末可以均匀分布。用这种方法可以得到具有优异导电性和机械强度的双极板。

因为用在本发明中的热塑性树脂纤维是直径为 $0.1\text{--}20\mu\text{m}$ 的较纤细纤维，所以热塑性树脂纤维能够使导电粉末有效而均匀地分布。热塑性树脂纤维的直径优选是 $0.5\text{--}10\mu\text{m}$ 。这能够产生良好的无纺布生产率，使高含量的导电粉末保持在无纺布内。用扫描电子显微照片易于测量热塑性树脂纤维的直径。

热塑性树脂纤维的直径优选小于导电颗粒的直径。这样能够使导电颗粒均匀地分布在无纺布中。

在本发明使用的无纺布中，用直径为 $0.1\text{--}20\mu\text{m}$ 的热塑性树脂纤维作为必要组分；但是并不限制较大直径的热塑性树脂纤维的共用。

对热塑性树脂纤维的形状没有特别限制，可以选择其形状，使其适合于热塑性树脂自身的弹性模量、导电粉末的粒度、其中均匀分布有导电

粉末的无纺布生产方法。

热塑性树脂纤维的长度优选是 0.5mm 或更大。这样能够保证纤维在所得无纺布中互联，使无纺布易于保持形状。

本申请中用“无纺布”表示用化学方法、机械方法或其组合方法将纤维粘结在一起和互联得到的结构。

另外，本申请中用“包括导电粉末和直径为 0.1-20 μm 的热塑性树脂纤维的无纺布”表示通过粘结和互联纤维形成的无纺布，保持在纤维之间的间隙中的导电粉末和如此保持的导电粉末均匀地分布在整個无纺布中。

可以用已知的制备无纺布的方法如湿法或干法生产用在本发明中的保持有导电粉末的无纺布。下面说明生产方法的具体例子。

(i)说明的一个例子是用湿法生产用在本发明中的无纺布

将热塑性树脂纤维和导电粉末混合后分散在水中，制备浆液。在制备该浆液的过程中，热塑性树脂纤维缠结在水中，形成缠结体(纤维网)，导电粉末颗粒保持在该网内。此时可以适当加入表面活性剂和增稠剂以稳定浆液。

然后将浆液浇注在金属筛网上，在筛网上均匀地收集纤维和粉末。接下来用脱水辊、加热干燥器和/或真空脱水法将收集得到的材料脱水，从而可以得到在缠结的热塑性树脂纤维(纤维网)中保持有导电粉末颗粒的无纺布。

此时还可以用温度高于热塑性树脂熔点的加热辊对得到的无纺布进行处理(加热和压缩)。在这种情况下，粉末熔融在热塑性树脂上，使纤维网内保持粉末的强度得以提高。

(ii)说明的一个例子是用干法生产用在本发明中的无纺布

用喷嘴将热塑性树脂纤维和导电粉末与压缩空气一起喷入空气。压缩空气的作用是使热塑性树脂纤维缠结。此时，导电粉末保持在缠结的热塑性树脂纤维(纤维网)中。

在用喷嘴喷射前，优选将热塑性树脂纤维和导电粉末预混在空气流中。这样能够使热塑性树脂纤维和导电粉末处于更好(更均匀)的缠结状态。以片状形式收集缠结的热塑性树脂纤维和导电粉末的这种混合物，从而得到保持有导电粉末的无纺布(该方法一般称为“空气铺置”)。

接下来使片状材料通过至少加热到热塑性树脂纤维熔点的压力辊，从而能够保证用热塑性树脂纤维将导电粉末固定。

(iii)下面说明的一个方法是，用已知方法如湿法或干法将热塑性树脂纤维形成无纺布，然后将导电粉末粘结在无纺布上。

具体来说，生产热塑性树脂纤维的无纺布，将导电粉末掺入无纺布。然后有针刺法将导电粉末物理地密封在纤维之间，从而得到保持有导电粉末的无纺布。

与上述方法(i)和(ii)一样，使得到的无纺布通过至少加热到热塑性树脂纤维熔点的压力辊，从而能够保证用热塑性树脂纤维将导电粉末固定。

上述方法是用在本发明中的无纺布的生产方法的例子，但是本发明不限于这些方法。不管用湿法还是用干法，用下述方法都可以生产保持有导电粉末的无纺布：在形成纤维网的同时加入导电粉末，或者在纤维网形成后用物理方法如针刺法将导电粉末嵌入纤维网。用上述任一方法都可以得到用在本发明中的无纺布；但是，上述方法(ii)是优选的。该方法具有优异的无纺布生产率，不需要使用燃料电池双极板原本就不需要的表面活性剂和增稠剂。另外，与使用针刺法相比，还更能够保证将用作原料的导电粉末保持在无纺布中。

根据燃料电池双极板所需的形状，可以将用在本发明中的无纺布用作单片或多个堆叠片。对无纺布的厚度没有特别限制。

为了保证双极板具有所需的导电性，无纺布的厚度优选是不致于使导电粉末的粒度在无纺布生产过程中减小；即，厚度是0.05mm-3mm。无纺布的厚度是0.05mm-3mm时，在无纺布生产过程中不需要施加很大的压力，从而能够避免导电粉末破碎和粒度减小。

无纺布的孔隙率优选是50%或更大。孔隙率是50%或更大时，即使无纺布通过加热辊进行加热加压时，加热辊也不会将保持在无纺布中的导电粉末压碎，从而使粉末粒度保持不变。从而使双极板保持高导电性。

无纺布的孔隙率更优选是50%或更大且85%或更小。这样能够使双极板保持高导电性，还能够使导电粉末均匀且高含量地保持在无纺布中。

用下面的公式(I)可以计算无纺布的孔隙率。

孔隙率(%)=[1-(无纺布中导电粉末和热塑性树脂纤维的体积)/(无纺布的表

观体积) $\times 100$

(I)

然后将用上述方法得到的单片无纺布或堆叠的多片这种无纺布加热软化,然后在模具中施压模塑。用这种方法可以得到所需的燃料电池双极板。

模塑无纺布的方法的例子包括以前使用的方法,如压模法和印模法。下面说明具体例子。

(1)将单片或堆叠多片的无纺布预热和加压,使构成无纺布的热塑性树脂纤维熔融或软化。然后用模具将具有气流通道的双极板形状转印到至少一个目标侧面上。

(2)用加热至高温的模具,对单片或堆叠多片的无纺布施加压力,在加热的同时将其成型,以将构成无纺布的热塑性树脂纤维熔融或软化。

在上述方法(2)中,为了使模件能够从模具中脱模,必须将模具冷却到能够脱模的温度,这需要时间。相反,在上述方法(1)中,模具的温度设置为从室温至低于热塑性树脂纤维软化点的适当温度,从而能够使已经熔融或软化的热塑性树脂纤维在模具内成型时冷却。所以上述方法(1)是有利的。

在用导电材料和热固性树脂的捏合混合物模塑燃料电池双极板的现有方法中,为了使热固性树脂如酚醛树脂进行固化反应,直至模制件达到能够从保持为高温的模具中脱模的状态为止,原料一般必须在模具中保持几分钟。所以,这一步骤一直是决定能够将模塑周期时间缩短到何种程度的因素。

在本发明中,特别是使用上述方法(1)时,模塑操作仅需要很短时间,所以能够大幅缩短模塑周期时间,从而提高生产率。

燃料电池一般是用多个串联的单元电池组配成的燃料电池垛,每一个单元电池都由保持在燃料电池双极板之间的电解质-膜-电极组件构成。在这样的燃料电池中,电流以双极板的厚度方向流动,所以双极板厚度方向上的导电率很关键。

一般认为,燃料电池双极板厚度方向上的体积电阻率优选是 $30\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更小。当双极板厚度方向上的体积电阻率优选是 $30\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更小时,燃料电池的发电效率升高。

用下述方法可以得到厚度方向上的体积电阻率：在一定的压力下将表面积为 s 、厚度为 t 的双极板夹持在镀金电极之间，当电流通过时测量电阻 c 。用公式(II)计算体积电阻率。

$$\text{厚度方向上的体积电阻率} = c \times s/t \quad (\text{II})$$

燃料电池双极板的厚度误差优选尽可能小。当厚度误差很小时，当组配燃料电池垛时，双极板在一起会配合的更紧密，燃料电池内的内阻很小，所以燃料电池会具有更高的发电效率。相反，当厚度误差很大时，所以燃料电池会具有更低的发电效率。

本发明的燃料电池双极板的生产方法能够使导电粉末均匀且高密度地分布在热塑性树脂基质中。所以能够高生产率地得到厚度误差小、导电性高、气密性好的燃料电池双极板。

在生产燃料电池双极板的过程中，优选使导电粉末在最终得到的燃料电池双极板中尽可能保持原样，使粉末平均粒度没有任何减小。这样能够得到导电性高的燃料电池双极板。因此，对于存在于最终得到的燃料电池双极板中的导电粉末来说有利地是，其平均粒度优选是生产无纺布之前平均粒度的至少 60%，更优选至少 70%，甚至更优选至少 80%。

在本发明中，作为基础材料使用的导电粉末在生产过程中很少破碎，粒度易于保持。

可以用激光衍射法测量导电粉末的平均粒度。

激光衍射法利用了颗粒衍射光的强度分布是颗粒直径的函数这一事实。具体来说，分散有粉末的液体悬浮液流经激光通道时，被连续经过的颗粒衍射的光通过透镜转化为平面波，半径方向上的强度分布通过旋转缝隙投射到光探测器上并进行探测。

为了能够得到薄而小的燃料电池，得到的燃料电池双极板的厚度优选是 0.1-6mm，特别是 0.1-3mm。

本发明的燃料电池双极板的气密性优选是 $10^{-3} \text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ 或更小。

上述得到的燃料电池双极板当然可以用在仅由基本结构单元，即燃料电池的电池单元构成的燃料电池中；但是也可以用在通过将多个这样的单元电池堆叠在一起而组配成的燃料电池垛中。

燃料电池是用重整化石燃料得到的氢作为其初始燃料的发电设施，将这种氢和氧之间的电化学反应产生的能量提取出来作为电能。燃料电池一般都具有其中多个能够这样发电的燃料电池串联堆叠的堆叠结构。在电池垛的两端设置电流收集板，用于收集电流。

对本发明中得到的燃料电池双极板的形状没有特别限制。例如，如图1所示，燃料电池双极板可以具有在其一侧或两侧上有气体或液体流动通道2的形状。本发明的燃料电池双极板的生产方法特别优选用于生产具有这种结构即肋条形状的燃料电池双极板。

图2示出用于固体聚合物燃料电池的单元电池的结构的一个例子。在作为燃料电池基本结构单元的单元电池3的结构中，包括固体聚合物电解质膜4、燃料电极5和氧化剂电极6的电解质-膜-电极组件7夹在双极板1之间的两个侧面上。形成在双极板表面上的气体或液体流动通道2适用于为电极稳定供应燃料或氧化剂。通过将作为冷却剂的水加到远离氧化剂电极6的双极板的氧化剂电极6一侧的表面上，可以除去燃料电池中的热量。图3示出具有该结构的其中多个单元电池3串联相堆叠的燃料电池垛的一个例子。

本发明得到的燃料电池双极板可以在各种燃料电池中用作双极板，这些燃料电池包括肼型、直接甲醇型、碱型、固体聚合物型和磷酸型。

因为本发明的燃料电池具有良好的抗冲击性，还可以小型化，所以除了用作电车电源、可携带电源和应急电源外，还可以用作各种移动平台如卫星、飞行器和空间运载工具的电源。

下面用实施例和对比实施例详述本发明。

将模制件的形状制成尺寸为 $250 \times 250 \times 2\text{mm}$ 的平板，用于评价气密性、测量厚度方向上的体积电阻率、在实施例中进行弯曲试验。用尺寸为 $250 \times 250 \times 2\text{mm}$ 的肋条模制件(图4A和4B)测量厚度误差、测量模塑前后的石墨粒度、评价燃料电池的单元电池的发电性能。

(评价气密性)

从下述实施例得到的平板形模制件上切割直径为60mm、厚度为2mm的试验片，根据JIS K-7126的通过塑料膜和薄片的气体渗透性试验方法评价平板形模制件的气密性。用氢气作为试验气体。

(评价厚度方向上的体积电阻率)

从下述实施例得到的平板形模制件上切割面积为 50mm^2 、厚度为 2mm 的试验片，用上述测量厚度方向上体积电阻率的方法测量模制件厚度方向上的体积电阻率。

(弯曲试验)

从下述实施例得到的平板形模制件上切割宽度为 25mm 、长度为 70mm 、厚度为 2mm 的试验片，根据 JIS K-6911 测量模制件的抗挠强度。

(厚度误差)

本申请中用“厚度误差”表示在下述实施例得到的单个肋条模制件中最大厚度与最小厚度之间的差值。用下面的公式(III)计算该差值。

$$\text{厚度误差} = \text{最大厚度} - \text{最小厚度} \quad (\text{III})$$

用能够以固定压力压在肋条模制件上的线形测量仪在如图 4A 所示以一定方法在长度方向上选取的 64 个地方(一个黑点 • 表示一个地方)上进行测量。线形测量仪使用的探针形状、探针直径和测量压力分别如下：圆柱形、直径为 5mm 和 8 牛顿(N)的压力。

这里的“厚度”表示试验片水平部分的厚度，是从一个表面的水平面至另一个表面的水平面的距离。图 4B 是沿图 4A 中的箭头剖开的截面图，在图 4B 所示的肋条和凹槽部分中，“厚度”指的是从一个肋条高点 9 至另一个肋条高点 10 的厚度。

(测量模塑前后的石墨颗粒直径)

用模塑前的石墨粉作为样品，通过激光衍射法测量平均粒度。将下述实施例得到的肋条模制件在约 500°C 下烘烤，除去树脂部分，用这样制备的试验片通过激光衍射法以与前述相同的方式测量石墨的平均粒度。

(评价单元电池的发电性能)

将电解质-膜-电极组件放在下述实施例得到的两个肋条模制件之间，用 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力夹持，形成用于燃料电池的单元电池，对发电性能进行评价。将加湿的氢气和空气供给该单元电池，在电池温度为 80°C 、电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的条件下测试电压。

(实施例 1)

将 80 重量份的作为导电粉末的合成石墨(不规则形状，平均粒度为

88 μm) 和 20 重量份的作为热塑性树脂纤维的聚苯撑硫树脂人造短纤维(直径为 1 μm ; 长度为 1mm)在空气混合器中混合, 同时将热塑性树脂纤维纤丝化。将得到的混合物供给具有圆环直径小孔的喷嘴, 同时从正好在喷嘴上游的压缩空气入口喷入压缩空气。使混合物穿过位于喷嘴前的导流片, 从而将热塑性树脂纤维纤丝化, 并且使导电粉末分散。然后收集热塑性树脂纤维和导电粉末, 形成含导电粉末的纤维网。该纤维网通过加热至 300 $^{\circ}\text{C}$ 的压力辊, 300 $^{\circ}\text{C}$ 高于树脂的熔融温度(280 $^{\circ}\text{C}$), 从而得到厚度为 0.25mm 的无纺布(孔隙率是 75%)。

将无纺布切割成与双极板形状一致的具有给定尺寸(250 $\times$ 250mm)的 30 个片, 将这 30 个片堆叠后在炉子中加热到 300 $^{\circ}\text{C}$, 从而将聚苯撑硫树脂熔融。然后迅速将熔融状态的无纺布供入装载在压模机中并且已加热至 150 $^{\circ}\text{C}$ 的模具, 在 60MPa 的压力下进行模塑, 然后冷却和固化。这样生产出图 4 所示形状的宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的肋条模制件。模塑周期是 30 秒。类似地模制出宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的平板状模制件。该模制件的氢气渗透率是 $3.0 \times 10^{-5} \text{cm}^3/\text{sec. cm}^2 \cdot \text{atm}$, 体积电阻率是 5m $\Omega \cdot \text{cm}$, 抗挠强度是 50MPa。当用上述方法测量时, 在温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为 100mA/cm 2 条件下单元电池产生的电压是 783mV。(实施例 2)

除了用 70 重量份的合成石墨(不规则形状, 平均粒度为 88 μm)作为导电粉末和用 30 重量份的聚苯撑硫树脂人造短纤维(直径为 1 μm ; 长度为 1mm)作为热塑性树脂纤维外, 用与实施例 1 相同的方法和条件得到无纺布。

将无纺布切割成与双极板形状一致的具有给定尺寸(250 $\times$ 250mm)的 30 个片, 将这 30 个片堆叠后在炉子中加热到 300 $^{\circ}\text{C}$, 从而将聚苯撑硫树脂熔融。然后迅速将熔融状态的无纺布供入装载在压模机中并且已加热至 150 $^{\circ}\text{C}$ 的模具, 在 60MPa 的压力下进行模塑, 然后冷却和固化。这样生产出图 4 所示形状的宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的肋条模制件。模塑周期是 30 秒。

类似地模制出宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的平板状模制件。该模制件的氢气渗透率是 $1.5 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{sec. cm}^2 \cdot \text{atm}$, 体积电阻率是

15mΩ.cm, 抗挠强度是 56MPa。当用上述方法测量时, 在温度为 80℃、电流密度为 100mA/cm² 条件下单元电池产生的电压是 720mV。

(实施例 3)

除了用 80 重量份的合成石墨(不规则形状, 平均粒度为 88μm)作为导电粉末和用 20 重量份的聚烯烃树脂人造短纤维(直径为 1μm; 长度为 1mm)作为热塑性树脂纤维外, 用与实施例 1 相同的方法和条件形成纤维网。该纤维网通过加热至 190℃的压力辊, 得到规定厚度的无纺布(厚度为 0.25mm; 孔隙率是 75%)。

将无纺布切割成与双极板形状一致的具有给定尺寸(250×250mm)的 30 个片, 将这 30 个片堆叠在一起后在炉子中加热到 190℃, 从而将聚烯烃树脂人造短纤维完全熔融。然后迅速将熔融状态的无纺布供入已加热至 100℃的模具, 然后在压模机中用 60MPa 的压力模塑, 然后冷却和固化。这样生产出宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的肋条模制件。模塑周期是 30 秒。类似地模制出宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的平板状模制件。

这些模制件的氢气渗透率是 $3.0 \times 10^{-5} \text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$, 体积电阻率是 7mΩ.cm, 抗挠强度是 40MPa。当用上述方法测量时, 在温度为 80℃、电流密度为 100mA/cm² 条件下单元电池产生的电压是 780mV。

(对比实施例 1)

将包括 80 重量份沥青基碳纤维和 20 重量份聚苯撑硫树脂纤维的混合毛毡通过加热至 300℃的压力辊, 从而形成无纺布(厚度为 6.5mm; 孔隙率是 60%)。与实施例 1 一样用这样的无纺布进行同样的模塑操作, 得到肋条模制件和平板状模制件。

这些模制件的氢气渗透率是 $5.0 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$, 体积电阻率是 60mΩ.cm, 抗挠强度是 80MPa。

在前面实施例所述的条件下, 即, 在温度为 80℃、电流密度为 100mA/cm² 条件下开始对单元电池的发电性能进行评价。但是, 气体从组装的单元电池中泄漏, 不可能评价发电性能。因为用这种方法生产的肋条模制件的气密性差, 所以用于燃料电池的单元电池很可能发生气体泄漏。

(对比实施例 2)

将 80 重量份的与实施例中使用的相同的合成石墨和 20 重量份的聚苯撑硫树脂在混合器中干燥混合 10 分钟。在造型压力为 20MPa、温度为 320℃的条件下对该混合物进行压模模塑，得到厚度为 4mm(孔隙率是 15%)的可压印薄片。将得到的可压印薄片切割成给定的尺寸(200×200mm)，然后将这些切片堆叠在一起，在 320℃的炉子中加热 10 分钟，从而将聚苯撑硫树脂熔融。然后迅速将熔融状态的无纺布供入装载在压模机中并且已加热至 200℃的模具，用 100MPa 的压力模塑，然后冷却和固化。这样生产出宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的肋条模制件。模塑周期是 30 秒。类似地模制出宽度为 25cm、厚度为 2mm、长度为 25cm 的平板状模制件。

这些模制件的氢气渗透率是 $8.0 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ ，体积电阻率是 110mΩ.cm，抗挠强度是 50MPa。

为了评价发电性能，我们企图组配燃料电池的单元电池。但是，当将电解质-膜-电极组件放置在两个肋条模制件之间后将这两个模制件夹持在一起时，肋条模制件发生了断裂，所以不可能组配燃料电池。因此，无法评价发电性能。该方法生产的肋条模制件的厚度精确度差，这在夹持肋条模制件过程中最可能造成压力的不平衡，从而使其断裂。

上述实施例得到的结果示于表 1 和 2。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
石墨(%)	80	70	80
碳纤维	--	--	--
热塑性树脂纤维	20(PPS)	30(PPS)	20(PP/PE)
孔隙率(%)	75	75	75
气密性的评价 气密性 ¹⁾	3.0×10^{-5}	1.5×10^{-6}	3.0×10^{-5}
厚度方向上的体积电 阻率 ²⁾	5	15	7
抗挠强度(MPa)	50	56	40
产品厚度(mm)	2	2	2
厚度误差(μm)	9	7	10
石墨粒度的评价			
模塑前的粒度(μm)	88	88	88
模塑后的粒度(μm)	80	78	78
单元电池产生的电压 (mV)	783	720	780

1) 气密性的单位是 $\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ 。

2) 厚度方向上的体积电阻率的单位是 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 2

	对比实施例 1	对比实施例 2
石墨(%)	--	80
碳纤维	80	--
热塑性树脂纤维	20	--
热塑性树脂粉末	--	20
孔隙率(%)	60	15
气密性的评价		
气密性 ¹⁾	5.0×10^{-3}	8.0×10^{-7}
厚度方向上的体积电阻率 ²⁾	60	110
抗挠强度(MPa)	80	50
产品厚度(mm)	2	2
厚度误差(μm)	60	130
石墨粒度的评价		
模塑前的粒度(μm)	--	88
模塑后的粒度(μm)	--	11
单元电池产生的电压(mV)	无法测量	无法测量

1) 气密性的单位是 $\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$ 。

2) 厚度方向上的体积电阻率的单位是 $\text{m} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

工业应用性

可以用本发明提供用于包括磷酸燃料电池、固体聚合物燃料电池和直接甲醇燃料电池的各种燃料电池的双极板，还可以提供使用这些双极板的燃料电池。

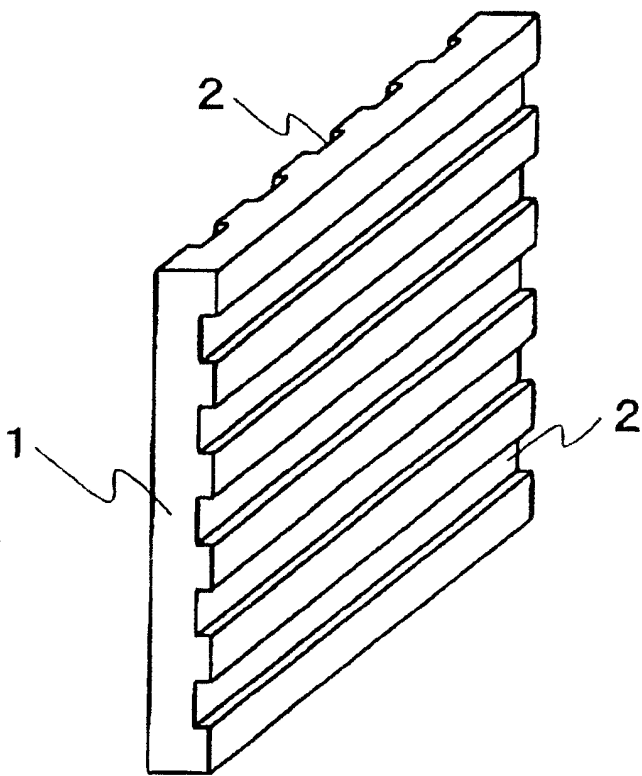


图 1

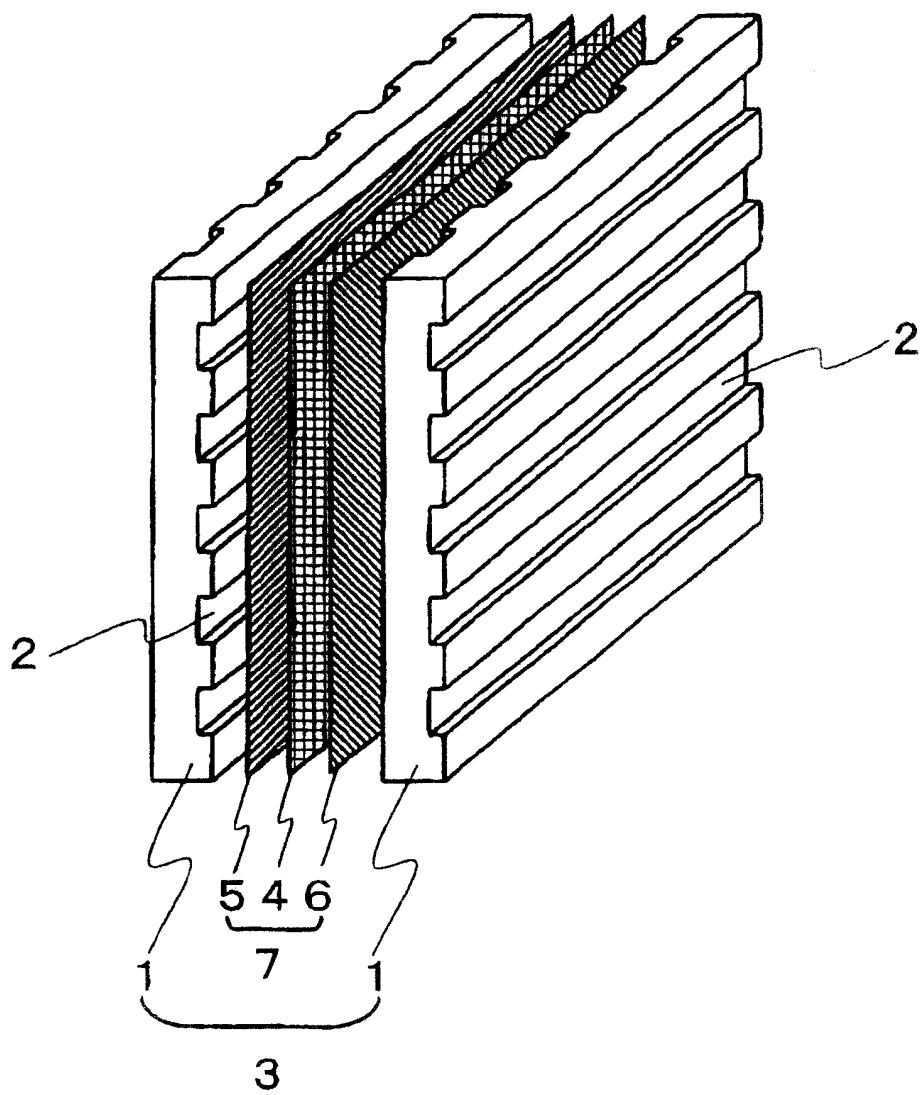
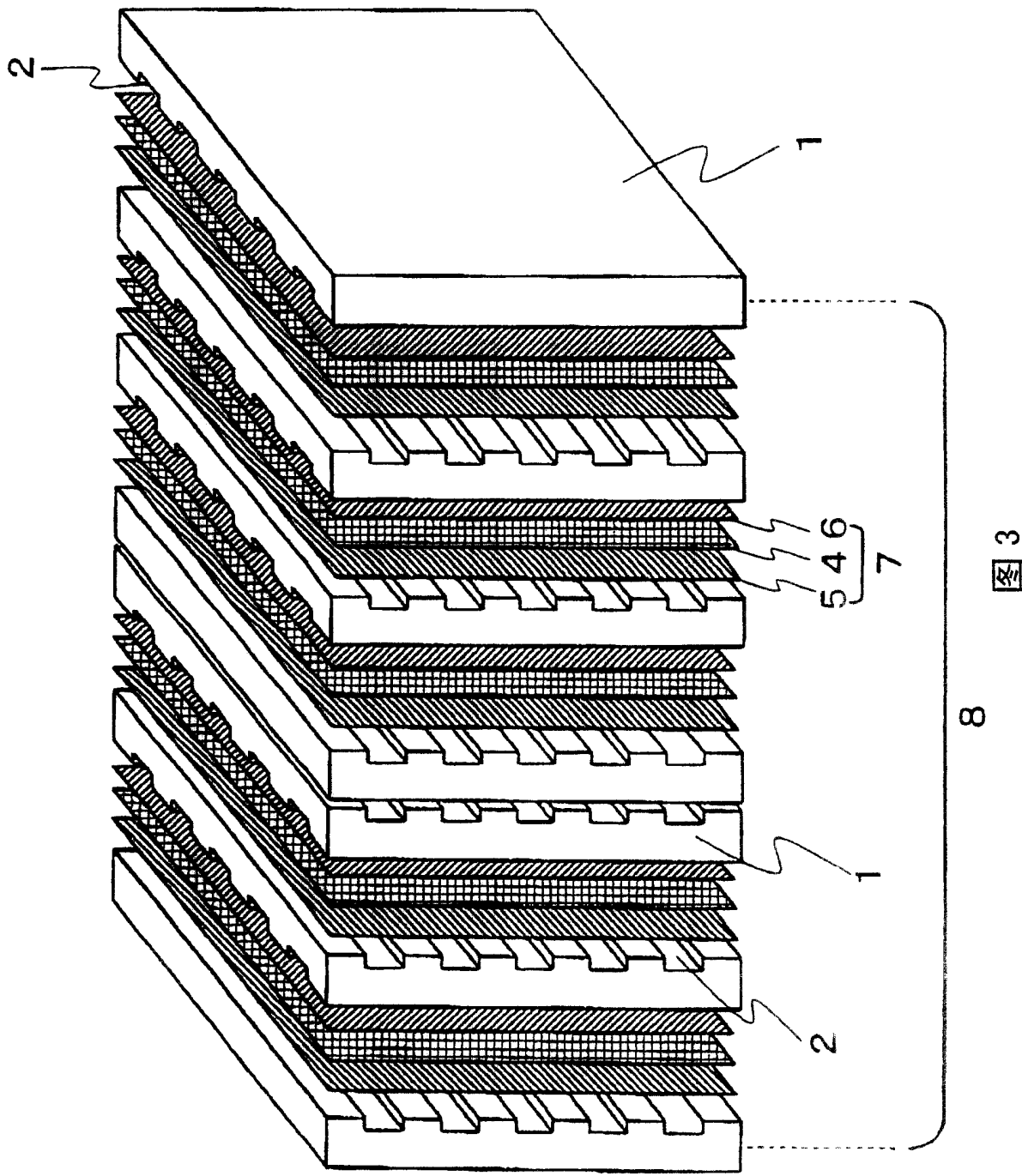


图 2



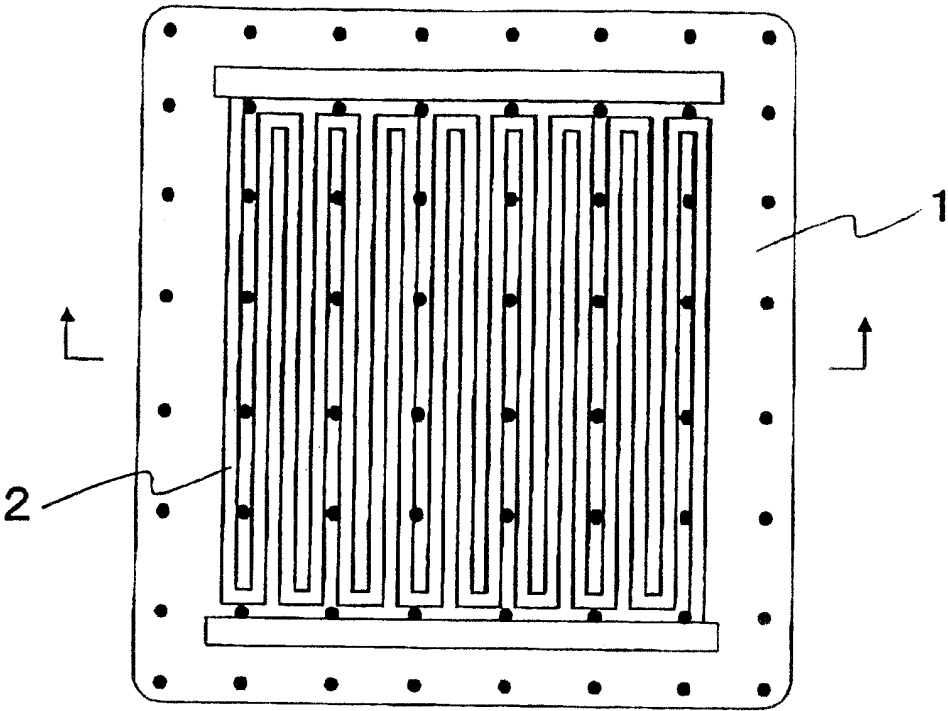


图 4A

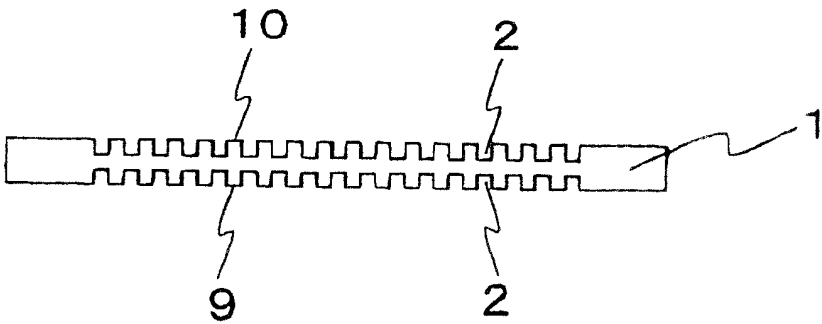


图 4B