

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129224 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050216
- (22) 国際出願日: 2014年1月9日(09.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-034629 2013年2月25日(25.02.2013) JP
- (71) 出願人: 日清紡ケミカル株式会社(NISSHINBO CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 丹野 文雄(TANNO Fumio); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-4-1 日清紡ケミカル株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目1番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FUEL CELL SEPARATOR

(54) 発明の名称: 燃料電池セパレーター

(57) Abstract: A fuel cell separator obtained by: roughening the surface of a compact formed by molding a composition containing graphite powder, an epoxy resin, and a phenol resin; treating the compact with infrared laser irradiation; and then performing a hydrophilizing treatment, wherein a fuel cell separator is provided having the characteristics that (1) the initial static contact angle is no greater than 20°, and (2) after manufacture, the static contact angle after being stored in atmospheric air for 3000 hours is no greater than 30°. This fuel cell separator has high hydrophilicity, allowing water generated during the electrical generation of the fuel cell to be easily discharged, and the hydrophilicity is maintained over a long period of time.

(57) 要約: 黒鉛粉末、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含む組成物を成形してなる成形体の表面を粗面化処理した後、赤外線レーザー照射処理し、更に親水化処理して得られる燃料電池セパレーターであって、(1)初期の静的接触角が20°以下、及び(2)製造後、大気中で3,000時間保存した後の静的接触角が30°以下という特性を備える燃料電池セパレーターを提供する。本発明の燃料電池セパレーターは、燃料電池の発電により生じた水を容易に排水可能な高い親水性を有しており、しかもその親水性が長期間持続する。

WO 2014/129224 A1

明 細 書

発明の名称：燃料電池セパレータ

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池セパレータに関する。

背景技術

[0002] 燃料電池セパレータは、各单位セルに導電性を持たせる役割並びに単位セルに供給される燃料及び空気（酸素）の通路を確保する役割とともに、それらの分離境界壁としての役割を果たす。このため、セパレータには高導電性、高ガス不浸透性、化学的安定性、耐熱性、親水性等の諸特性が要求される。これらの諸特性のうち、親水性を高めるための手法として特許文献1～4に開示された方法等が知られている。

[0003] 特許文献1、2には、燃料電池セパレータ表面をフッ素ガスやSO₃ガス処理により親水化する方法が開示されている。これらのセパレータの静的接触角は、初期は20°と良好な親水性を示しているが、90℃の熱水に2,000時間浸漬した後は35°まで上昇しており、親水性が持続しないという問題があった。

[0004] 特許文献3には、燃料電池セパレータの表面を粗面化した後大気圧プラズマ処理により親水化する方法が開示されている。このセパレータの接触角は、製造直後は20°と良好な親水性を示しているが、大気中で1ヵ月保存後の接触角は67°まで上昇しており、この場合も親水性が持続しないという問題があった。

[0005] また、特許文献1～3に開示された方法で得られた燃料電池セパレータは、燃料電池セパレータ表面のバインダー成分の低分子量成分及び離型剤成分のブリードアウトによりセパレータ表面が汚染されるため、親水性が低下するという問題があった。

[0006] 特許文献4には、燃料電池セパレータの表面を赤外線レーザーの照射により親水化する方法が開示されている。セパレータ表面のバインダー成分が消失

しているため、バインダー成分中の低分子量成分及び離型剤成分のブリードアウトによるセパレータの汚染はないが、初期の接触角が 30° 以上であり、親水性が十分ではないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2011-060667号公報
特許文献2：特開2011-076989号公報
特許文献3：特開2006-331673号公報
特許文献4：国際公開第2012/032922号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、親水性が高く、その親水性が長期間持続する燃料電池セパレータを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、黒鉛粉末、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含む組成物を成形してなる成形体の表面を粗面化処理した後、赤外線レーザー照射処理し、更に親水化処理して得られる燃料電池セパレータが、親水性が高く、その親水性が長期間持続することを見出し、本発明を完成した。

- [0010] すなわち、本発明は、下記燃料電池セパレータを提供する。

1. 黒鉛粉末、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含む組成物を成形してなる成形体の表面を粗面化処理した後、赤外線レーザー照射処理し、更に親水化処理して得られる燃料電池セパレータであって、下記(1)及び(2)の特性を備えることを特徴とする燃料電池セパレータ。

(1) 初期の静的接触角が 20° 以下。

(2) 製造後、大気中で3,000時間保存した後の静的接触角が 30° 以

下。

2. 更に、下記(3)の特性を備える1の燃料電池セパレータ。

(3) 90℃のイオン交換水に10,000時間浸漬した後の静的接触角が30°以下。

3. 前記親水化処理が、三酸化硫黄ガス処理、フッ素ガス処理、真空プラズマ処理又は大気圧プラズマ処理である1又は2の燃料電池セパレータ。

4. 前記粗面化処理が、ブラスト処理、バレル研磨処理又はブラシ研磨処理である1～3のいずれかの燃料電池セパレータ。

発明の効果

[0011] 本発明の燃料電池セパレータは、燃料電池の発電により生じた水を容易に排水可能な高い親水性を有しており、しかもその親水性が長期間持続する。したがって、本発明の燃料電池セパレータを備えた燃料電池は、長期にわたって安定した発電効率を維持することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の燃料電池セパレータは、黒鉛粉末、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含む組成物（以下、燃料電池セパレータ用組成物と称する。）を成形してなる成形体の表面を粗面化処理した後、赤外線レーザー照射処理し、更に親水化処理して得られるものである。

[0013] 前記黒鉛粉末としては、例えば、天然黒鉛、針状コークスを焼成した人造黒鉛、塊状コークスを焼成した人造黒鉛等の黒鉛粉末が挙げられる。これら黒鉛粉末は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、これら黒鉛粉末には、電極を粉砕したもの、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、コークス、活性炭、ガラス状カーボン、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料粉末を混合してもよい。

[0014] 黒鉛粉末の平均粒径 d_{50} は特に限定されるものではないが、黒鉛粒子間の空隙を適度に保ち、黒鉛粒子同士の接触面積をより大きくし、かつ樹脂消失後の凹凸の発生を抑制して導電性を高める（接触抵抗を低下させる）ことを考

慮すると、 $10\sim 130\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $20\sim 110\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\sim 70\ \mu\text{m}$ がより一層好ましく、 $30\sim 60\ \mu\text{m}$ が更に好ましい。すなわち、黒鉛粉末の平均粒径 d_{50} が $10\ \mu\text{m}$ 以上であれば、成形体に赤外線レーザーを照射した際に、成形体表層の樹脂を消失させてセパレータ表面の導電性を向上させることができるとともにセパレータ内部の黒鉛粒子同士の接触面積を十分に保てるため、セパレータの厚み方向の導電性をも改善し得る。また、平均粒径が $130\ \mu\text{m}$ 以下であれば、黒鉛粒子間の空隙が適度であるため、セパレータ表面上の黒鉛粒子間の空隙に充填されていた樹脂がレーザー照射により消失してもセパレータ表面に大きな凹凸が形成されることはなく、その結果、セパレータの接触抵抗が低くなり、セパレータ自体の導電性が悪化することもない。

[0015] 更に、平均粒径 d_{50} が $10\sim 130\ \mu\text{m}$ であれば、成形体に赤外線レーザー照射することにより、その表層の黒鉛粒子間の樹脂を消失させることで、親水性に優れるとともに接触抵抗の低いセパレータとすることができる。

[0016] 本発明の燃料電池セパレータの親水性向上の効果及び接触抵抗低減の効果をより一層高めるためには、使用する黒鉛粉末の平均粒径 d_{50} が $10\sim 130\ \mu\text{m}$ の範囲であれば、黒鉛粉末において粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の微粉の含有量が5質量%以下かつ粒径 $200\ \mu\text{m}$ 以上の粗粉の含有量が3質量%以下であるものがより好ましい。更に、平均粒径 d_{50} が $30\sim 60\ \mu\text{m}$ の範囲であれば、黒鉛粉末において粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の微粉の含有量が3質量%以下かつ粒径 $200\ \mu\text{m}$ 以上の粗粉が1質量%以下であるものが一層好ましい。

なお、本発明における平均粒径 d_{50} は、レーザー回折法による粒度分布測定におけるメジアン径として表される。

[0017] エポキシ樹脂は、エポキシ基を有するものであれば特に限定されず、例えば、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ジシクロペンタ

ジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。

[0018] 得られる燃料電池セパレータの耐熱性をより高めるためには、エポキシ樹脂のエポキシ当量は $158 \sim 800 \text{ g/e q}$ が好ましく、 $185 \sim 450 \text{ g/e q}$ がより好ましく、 $190 \sim 200 \text{ g/e q}$ がより一層好ましい。

[0019] 更に、得られる燃料電池セパレータの耐熱性をより高めるとともに成形加工性を良好にするためには、エポキシ樹脂の 150°C における $|C|$ 粘度は、 $0.01 \sim 5.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $0.17 \sim 1.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $0.24 \sim 0.70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより一層好ましい。この範囲の $|C|$ 粘度のエポキシ樹脂を用いることで、樹脂の分子量が適性になり、得られる燃料電池セパレータの耐熱性が良好になるとともに樹脂の流動性が良好になるため、成形時の圧力を低くできる等成形加工性も良好になる。

[0020] フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、クレゾール型フェノール樹脂、アルキル変性フェノール樹脂、ビフェニルアルキル型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0021] 本発明の燃料電池セパレータにおいて、フェノール樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として作用する。フェノール樹脂の水酸基当量は特に限定されないが、得られるセパレータの耐熱性をより高めるためには、水酸基当量は $95 \sim 240 \text{ g/e q}$ が好ましく、 $103 \sim 115 \text{ g/e q}$ がより好ましい。

[0022] 更に、得られる燃料電池セパレータの耐熱性をより高めるとともに成形加工性を良好にするためには、フェノール樹脂の 150°C における $|C|$ 粘度は、 $0.02 \sim 0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $0.20 \sim 0.60 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $0.30 \sim 0.50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより一層好ましい。この範囲の $|C|$ 粘度のフェノール樹脂を用いることにより、樹脂の分子量が適正になり、得られる燃料電池セパレータの耐熱性が良好になるとともに樹脂の流動性が良好になるため、成形時の圧力を低くできる等成形加工性も良好にな

る。

[0023] 本発明の組成物は、更に硬化促進剤及び内部離型剤を含むことが好ましい。硬化促進剤は、エポキシ基と硬化剤との反応を促進するものであれば特に限定されず、例えば、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフィン、ジアザビスクロウンデセン、ジメチルベンジルアミン、2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-イミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] 内部離型剤も特に限定されず、従来セパレータの製造に用いられている内部離型剤を使用できる。例えば、ステアリン酸系ワックス、アマイド系ワックス、モンタン酸系ワックス、カルナバワックス、ポリエチレンワックス等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0025] 燃料電池セパレータ用組成物中におけるエポキシ樹脂及びフェノール樹脂の総含有量は、特に限定されないが、黒鉛粉末100質量部に対して10～30質量部、特に15～25質量部であることが好ましい。

[0026] また、燃料電池セパレータ用組成物中における内部離型剤の含有量は、特に限定されないが、黒鉛粉末100質量部に対して0.1～1.5質量部、特に0.3～1.0質量部であることが好ましい。内部離型剤の含有量が0.1質量部未満では離型不良を招くおそれがあり、1.5質量部を超えると樹脂の硬化を妨げる等の問題が生じるおそれがある。

[0027] 燃料電池セパレータ用組成物において、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤は、バインダー成分を構成する。この場合、エポキシ樹脂とフェノール樹脂との混合物100質量部に対して、硬化促進剤を0.5～1.2質量部配合することが好ましい。硬化促進剤の配合量が0.5質量部未満であると、バインダー成分の硬化反応が遅くなったり硬化反応が不十分になったりするおそれがあり、1.2質量部を超えると、バインダー成分の硬化

反応が過敏になるためポットライフが短くなるおそれがある。

[0028] また、エポキシ樹脂に対してフェノール樹脂を0.98～1.02水酸基当量配合することが好ましい。フェノール樹脂が0.98水酸基当量未満になると、未反応のエポキシ樹脂が残存し発電中に未反応成分が溶出するおそれがあり、1.02水酸基当量を超えると、未反応のフェノール樹脂が残存し発電中に未反応成分が溶出するおそれがある。

[0029] 燃料電池セパレータ用組成物は、例えば、上述のバインダー成分、黒鉛粉末及び内部離型剤を任意の順序で所定割合混合して調製すればよい。この際、混合機としては、例えば、プラネタリミキサ、リボンブレンダ、レディゲミキサ、ヘンシェルミキサ、ロッキングミキサ、ナウターミキサ等を用いることができる。

[0030] 本発明の燃料電池セパレータは、燃料電池セパレータ用組成物を成形した後、その表面を粗面化処理、赤外線レーザ照射処理及び親水化処理して得られる。この場合、組成物の調製方法及び成形体の成形方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。

[0031] 成形体の成形方法としては、射出成形、トランスファー成形、圧縮成形、押出成形、シート成形等を採用することができる。成形時に金型を使用する際は、成形体の表面の一方の面又は両面にガス供給排出用流路となる溝を形成できる燃料電池セパレータ作製の金型を使用するとよい。

[0032] 成形体の粗面化処理としては、エアブラスト、ウェットブラスト等のブラスト処理、バレル研磨、ブラシ研磨等の研磨処理等を採用することができるが、ブラスト処理が好ましく、ウェットブラスト処理がより好ましい。粗面化の程度は特に限定されないが、次工程の赤外線レーザ照射処理を考慮すると、算術平均粗さ R_a が0.2～1.2 μm 、粗さ曲線要素の平均長さ R_{Sm} が100～200 μm 、及び局部山頂の平均間隔 S が20～80 μm になるように粗面化することが好ましい。

[0033] R_a 、 R_{Sm} 及び S が下限よりも小さい場合、成形体の表層にバインダー成分や離型剤成分が多く残存するため、この表面に赤外線レーザを照射する

と、煤が大量に発生し、成形体及びレーザ加工機が汚染されるおそれがある。一方、 R_a 、 R_{S_m} 及び S が上限よりも大きい場合、表層の凹凸が大きいため、この表層に赤外線レーザを照射すると、レーザ光が散乱し、十分な照射ができなくなるおそれがある。

[0034] 赤外線レーザ照射処理に用いるレーザは特に限定されるものではなく、例えば、YAGレーザ、炭酸ガスレーザ、色素レーザ、半導体レーザ等が挙げられる。また、焦点深度、集光性、発信機の寿命の点からファイバーレーザが好ましい。赤外線レーザの波長は特に限定されないが、780~10,600nmが好ましく、808~1,095nmがより好ましく、920~1,070nmがより一層好ましい。

[0035] 赤外線レーザのパルスエネルギーは、5~30mJが好ましく、5~20mJがより好ましく、7~15mJがより一層好ましく、10~12mJが更に好ましい。パルスエネルギーが5mJ未満であると、セパレータ表層の樹脂成分を除去することが不十分となり、その結果親水性や導電性の低下を招くおそれがある。一方、パルスエネルギーが30mJを超えると、加工中にセパレータが加熱されて反りが発生し、その結果接触抵抗が高くなるおそれがある。

[0036] 赤外線レーザのスポット径は、50~800 μ mが好ましく、100~700 μ mがより好ましく、200~600 μ mがより一層好ましく、300~500 μ mが更に好ましい。レーザのスポット径が50 μ m未満であると、パワー密度が過剰になり、加工中にセパレータが加熱されて反りが発生し、その結果接触抵抗が高くなるおそれがある。一方、800 μ mを超えると、パワー密度が低くなり、セパレータ表層の樹脂成分を除去することが不十分となり、その結果親水性や導電性の低下を招くおそれがある。

[0037] 赤外線レーザのオーバーラップ率は5~50%が好ましく、10~40%がより好ましく、20~30%がより一層好ましい。オーバーラップ率が5%未満であると、セパレータの表層の樹脂の除去が不十分となって導電性や親水性が低下するおそれがあり、オーバーラップ率が50%を超えると、照

射部を深く削ってしまうことがある。

- [0038] 親水化処理としては、特に限定されないが、本発明では三酸化硫黄ガス処理、フッ素ガス処理及びプラズマ処理が好ましい。
- [0039] 三酸化硫黄ガス処理によって親水化する方法は公知の方法でよく、例えば、無水硫酸ガス、発煙硫酸ガス等を含む気体中でセパレータ材を接触させる方法が挙げられる。これらのうち、基材との反応性が高い点で無水硫酸ガスを含む気体中で接触させる方法が好ましい。
- [0040] フッ素ガス処理によって親水化する方法は公知の方法でよく、例えば、フッ素ガス又はフッ素ガスを含む混合ガスを接触させてセパレータの表面を改質する方法が挙げられる。混合ガスとしては、フッ素ガスと不活性ガス及び／又は酸素ガスとの混合ガスが挙げられる。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。
- [0041] プラズマ処理によって親水化する方法は公知の方法でよく、例えば、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理が挙げられる。これらのうち、大気圧プラズマ処理は装置が簡便で、生産性がよく、その中でもリモート方式常圧グロー放電プラズマ処理が好ましい。
- [0042] プラズマの生成に用いるガスとしては、酸素原子を含む酸素ガス、オゾンガス、水、窒素原子を含む窒素ガス、アンモニアガス、硫黄原子を含む二酸化硫黄ガス、三酸化硫黄ガス等が挙げられる。また、空気を使用することもできる。これらガスを用いてプラズマ処理することにより、成形体表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基、スルホ基等の親水性官能基を導入して、表面に親水性を付与することができる。中でも、窒素ガスを80体積%以上含むガスが好ましく、窒素ガス80体積%以上、残部酸素ガスから構成されるガスがより好ましい。
- [0043] なお、本発明の燃料電池セパレータにおいて、粗面化処理、赤外線レーザー照射処理及び親水化処理の各表面処理は、少なくとも発電水と接触するガス流路面に施されていればよいが、セパレータ全表面に施されていてもよい。ガス流路面にのみ表面処理を施す場合、表面処理の不要な部位はマスキング

しておくことになる。この場合、マスキング材及びマスキング法は、公知の材料及び方法から適宜選択すればよい。

[0044] このようにして得られる本発明の燃料電池セパレータは、（１）初期の静的接触角が 20° 以下、及び（２）製造後、大気中で3,000時間保存した後の静的接触角が 30° 以下という特性を有する。ここで、初期の静的接触角とは、製造後、1時間後に測定した静的接触角をいう。また、本発明において大気中とは、大気圧下、温度 25°C 、相対湿度50%の環境のことをいう。

更に、本発明の燃料電池セパレータは、（３）イオン交換水：セパレータ＝9：1（質量比）の条件で、 90°C のイオン交換水に10,000時間浸漬した後の静的接触角が 30° 以下であることが好ましい。

[0045] また、導電性の観点から、本発明の燃料電池セパレータは、接触抵抗が $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

[0046] 本発明の燃料電池セパレータは、高い親水性を有する上、その親水性が長期間持続する。したがって、このセパレータを備えた燃料電池は、長期にわたって安定した発電効率を維持することができる。このような特性を有する本発明の燃料電池セパレータは、特に固体高分子型燃料電池のセパレータとして好適に用いることができる。

[0047] 固体高分子型燃料電池は、一般的に固体高分子膜を挟む一对の電極とこれらの電極を挟んでガス供給排出用流路を形成する一对のセパレータとから構成される単位セルが多数並設されてなるものであるが、これら複数個のセパレータの一部又は全部に本発明の燃料電池セパレータを用いることができる。

実施例

[0048] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、平均粒径は、粒度分布測定装置（日機装（株）製マイクロトラックMT3000）により測定した値である。

[0049] [実施例1]

天然黒鉛粉末（平均粒径 $d_{50} = 30 \mu\text{m}$ ）100質量部、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量：199、ICI粘度 $0.29 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、加水分解性塩素 370 ppm ）18.3質量部とノボラック型フェノール樹脂（水酸基当量：103、ICI粘度 $0.22 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）9.6質量部と2-フェニルイミダゾール 0.19 質量部とからなるバインダー成分、及び内部離型剤であるカルナバワックス 0.5 質量部をヘンシェルミキサ内に投入し、 500 rpm で3分間混合して燃料電池セパレータ用組成物を調製した。得られた組成物を、ガス流路の溝に対応するリブを有する $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ の金型に投入し、金型温度 180°C 、成形圧力 29.4 MPa 、成形時間2分間にて圧縮成形し、ガス流路溝を有する板状成形体を得た。

[0050] 得られた板状成形体の全表面に対し、平均粒径 d_{50} が $6 \mu\text{m}$ のアルミナ研削材を用いて圧力 0.25 MPa のウェットブラストによる粗面化処理を施した。次いで、パルスエネルギー 10 mJ 、出力 200 W 、スポット径 $300 \mu\text{m}$ 、オーバーラップ率 30% 、波長 $1.064 \mu\text{m}$ の条件で赤外線レーザー照射処理を施した。その後、反応面に、リモート方式常圧グロー放電プラズマ処理装置（積水化学工業（株）製 AP-T03 ）を用いて、周波数 30 kHz 、パルス幅 $5 \mu\text{s}$ 、プラズマ電極幅 450 mm 、セパレータの電極接触部とプラズマ電極との距離 1 mm 、セパレータ搬送速度 $1000 \text{ mm}/\text{min}$ 、窒素ガス 100 体積%、ガス流量 $350 \text{ L}/\text{min}$ の条件で大気圧プラズマ処理による親水化処理を施し、燃料電池セパレータを得た。

[0051] [実施例2]

大気圧プラズマ処理に代えて、真空プラズマ処理装置（（株）ニッシン製 MT110-ST ）を用いて、セパレータ搬送速度 $500 \text{ mm}/\text{min}$ 、窒素ガス 100 体積%、ガス流量 $200 \text{ L}/\text{min}$ の条件で真空プラズマ処理によって親水化処理を施した以外は、実施例1と同じ方法で燃料電池セパレータを得た。

[0052] [実施例 3]

大気圧プラズマ処理に代えて、50℃に加熱した3,000mLの耐酸耐圧容器に赤外線レーザー照射処理した板状成形体を收容し、窒素ガスで10倍に希釈された三酸化硫黄ガスを用いて、流速5,000mL/分で15分間の条件で親水化処理を施し、次いで炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、更にイオン交換水にて洗浄し、乾燥した以外は、実施例1と同じ方法で燃料電池セパレータを得た。

[0053] [実施例 4]

大気圧プラズマ処理に代えて、3,000mLの真空容器に赤外線レーザー照射処理した板状成形体を收容し、容器内を減圧した後、処理容器内を窒素ガスで置換し、更にこの処理容器内にフッ素ガスを供給することで、処理容器内のフッ素ガス分圧を30kPa、窒素ガス分圧を70kPaとし、25℃で15分間の条件で親水化処理を施した以外は、実施例1と同じ方法で燃料電池セパレータを得た。

[0054] [比較例 1]

親水化処理を施さなかった以外は、実施例1と同様の方法で燃料電池セパレータを得た。

[0055] [比較例 2]

赤外線レーザー照射処理を施さなかった以外は、実施例1と同様の方法で燃料電池セパレータを得た。

[0056] [比較例 3]

赤外線レーザー照射処理を施さなかった以外は、実施例2と同様の方法で燃料電池セパレータを得た。

[0057] [比較例 4]

赤外線レーザー照射処理を施さなかった以外は、実施例3と同様の方法で燃料電池セパレータを得た。

[0058] [比較例 5]

赤外線レーザー照射処理を施さなかった以外は、実施例4と同様の方法で燃

料電池セパレータを得た。

[0059] [比較例6]

粗面化処理を施さなかった以外は、実施例1と同様の方法で燃料電池セパレータを得た。

[0060] [表面性状 R_a 、 R_{Sm} 、 S 値の測定]

赤外線レーザー照射処理前の成形体の表面性状を、表面粗さ計（（株）東京精密製、サーフコム14000型）を用い、プローブ先端径 $5\mu\text{m}$ で、算術平均粗さ R_a 及び粗さ曲線要素の平均長さ R_{Sm} はJIS B 0601-2001に、局部山頂の平均間隔 S はJIS B 0601-1994にそれぞれ準拠して測定した。

[0061] [静的接触角の測定]

接触角計（協和界面化学（株）製、CA-DT・A型）を用いて、下記（1）～（3）の状態のセパレータ表面に、大気中でイオン交換水 $5\mu\text{L}$ を滴下し、静的接触角を測定した。結果を表1に示す。

（1）初期（製造後1時間後）。

（2）製造後、大気中で3,000時間保存後。

（3）イオン交換水：セパレータ＝9：1（質量比）の条件で 90°C のイオン交換水に10,000時間浸漬した後、取り出したセパレータ表面の水分をブローアーで除去後。

[0062]

[表1]

	実施例				比較例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
粗面化処理	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
Ra(μm)	0.43	0.42	0.33	0.52	0.41	0.38	0.42	0.44	0.55	0.18
RSm(μm)	158	137	140	156	139	135	142	151	162	96
S(μm)	57	46	58	56	45	42	52	45	66	18
レーザー処理	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	あり
親水化処理	大気圧 プラズマ	真空 プラズマ	三酸化 硫黄ガス	フッ素 ガス	なし	大気圧 プラズマ	真空 プラズマ	三酸化 硫黄ガス	フッ素 ガス	大気圧 プラズマ
初期接触角 (°)	10	12	10	10	31	10	16	10	10	10
大気中 3,000時間後 の接触角(°)	26	30	24	28	46	35	35	40	40	35
90℃熱水 10,000時間 浸漬後の 接触角(°)	20	26	24	20	40	40	40	42	40	40

[0063] 表1に示したように、粗面化処理、赤外線レーザー照射処理及び親水化処理を施した実施例1~4では、静的接触角が初期で10~12°、大気中3,000時間保存後で24~30°、90℃熱水10,000時間浸漬後で20~26°と良好な親水性を長時間保持していた。

[0064] 一方、親水化処理を施さなかった比較例1では、初期の静的接触角が30°以上であり、実施例と比べて親水性が低かった。赤外線レーザー照射処理を施さなかった比較例2~5では、初期の静的接触角は10~16°と良好であったが、セパレータ表層に残存するバインダー成分からの汚染により、大気中下で3,000時間保存後の接触角は35~40°、90℃熱水10,000時間浸漬後では40~42°となり、長時間経過後の親水性が低下した。また、粗面化処理を施さなかった比較例6では、初期の静的接触角は10°と良好であったが、セパレータ表層に発生した煤からの汚染により、大気中下で3,000時間保存後の静的接触角は35°、90℃熱水10,000時間浸漬後では40°となり、長時間経過後の親水性が低下した。

請求の範囲

- [請求項1] 黒鉛粉末、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含む組成物を成形してなる成形体の表面を粗面化処理した後、赤外線レーザー照射処理し、更に親水化処理して得られる燃料電池セパレータであって、下記（１）及び（２）の特性を備えることを特徴とする燃料電池セパレータ。
- （１）初期の静的接触角が 20° 以下。
 - （２）製造後、大気中で3,000時間保存した後の静的接触角が 30° 以下。
- [請求項2] 更に、下記（３）の特性を備える請求項1記載の燃料電池セパレータ。
- （３） 90°C のイオン交換水に10,000時間浸漬した後の静的接触角が 30° 以下。
- [請求項3] 前記親水化処理が、三酸化硫黄ガス処理、フッ素ガス処理、真空プラズマ処理又は大気圧プラズマ処理である請求項1又は2記載の燃料電池セパレータ。
- [請求項4] 前記粗面化処理が、ブラスト処理、バレル研磨処理又はブラシ研磨処理である請求項1～3のいずれか1項記載の燃料電池セパレータ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-335121 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), claim 3; paragraph [0026] (Family: none)	1-4
A	WO 2007/018185 A1 (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claim 1; paragraphs [0019], [0021] & US 2010/0099000 A1 paragraphs [0049], [0051]	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 March, 2014 (24.03.14)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-331673 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims 1, 5, 6; paragraph [0024] & US 2006/0263670 A1 claims 1, 5, 6; paragraph [0051]	1-4
A	WO 2005/117180 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), paragraphs [0015], [0016], [0104] to [0106] & US 2005/0287415 A1 paragraphs [0054], [0055], [0159] to [0161]	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-335121 A（松下電器産業株式会社）2004. 11. 25, 請求項 3, [0026]（ファミリーなし）	1-4
A	WO 2007/018185 A1（三菱鉛筆株式会社）2007. 02. 15, 請求項 1, [0019], [0021] & US 2010/0099000 A1, [0049], [0051]	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 24. 03. 2014	国際調査報告の発送日 08. 04. 2014
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	9 3 4 7
--	---	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-331673 A (日清紡績株式会社) 2006. 12. 07, 請求項 1, 5, 6, [0024] & US 2006/0263670 A1, Claim 1, 5, 6, [0051]	1-4
A	WO 2005/117180 A1 (松下電器産業株式会社) 2005. 12. 08, [0015], [0016], [0104]~[0106] & US 2005/0287415 A1, [0054], [0055], [0159] to [0161]	1-4