



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 00 636 T2 2005.06.09**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 283 556 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 00 636.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 017 532.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **06.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.02.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.06.2005**

(51) Int Cl.7: **H01M 8/02**

H01M 8/10, C08G 8/10, H01B 1/24

(30) Unionspriorität:

2001240254 08.08.2001 JP

(73) Patentinhaber:

**Nippon Pillar Packing Co., Ltd., Osaka, JP; Toyota
Jidosha Kabushiki Kaisha, Toyota, Aichi, JP**

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Yoshida, Tsunemori, Shimouchigami, Hyogo
669-1333, JP; Sugita, Katsunori, Shimouchigami,
Hyogo 669-1333, JP**

(54) Bezeichnung: **Kohlenstoffgefüllter Phenolharz-Separator für Brennstoffzellen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

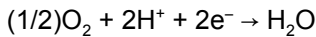
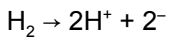
Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Separator für Brennstoffzellen und insbesondere einen Separator für Brennstoffzellen des Typs mit Festpolymerelektrolyt, wobei es sich um einen geformten Gegenstand aus einer Kohlenstoff-Phenolharzformmasse handelt.

Stand der Technik

[0002] In herkömmlichen Brennstoffzellen werden ein Wasserstoff enthaltendes Brenngas zu einer Anode und Sauerstoff enthaltende Luft zu einer gegenüber der Anode durch einen Elektrolytfilm beabstandeten Kathode zugeführt. Die folgenden elektrochemischen Reaktionen finden auf der Anoden- bzw. Kathodenseite statt.



[0003] Somit liefert diese Brennstoffzelle elektrische Energie gemäß der elektrochemischen Reaktion $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

[0004] In [Fig. 1](#) ist eine vergrößerte Querschnittsansicht einer Brennstoffzelle der Bauart mit Festpolymerelektrolyt gezeigt. Diese Brennstoffzelle umfaßt einen durch eine Ionenaustauschmembran aus einem fluoridierten Harz gebildeten Elektrolytfilm, eine Anode **2** und eine Kathode **3**, die aus einem Kohlenstoffgewebe oder -papier hergestellt sind, und ein Paar von Separatoren **4** mit Flußkanälen (**5**, **6**). Die Kathode und Anode (**2**, **3**) sind auf beiden Seiten des Elektrolytfilms angeordnet. Die Separatoren **4** sind auf der Anode und Kathode (**2**, **3**) so angeordnet, daß das Wasserstoff enthaltende Brennstoffgas zur Anode **2** durch die Flußkanäle **5** eines der Separatoren und die Sauerstoff enthaltende Luft zur Kathode **3** durch die Flußkanäle **6** des anderen Separators zugeführt wird. Für die in den herkömmlichen Brennstoffzellen verwendeten Separatoren stellen die elektrische Leitfähigkeit und die Gasdichtigkeit wichtige Eigenschaften dar. Wie beispielsweise in den früheren japanischen veröffentlichten Patentmeldungen Nr. 11-195422, 2000-21421 und 2000-77079 beschrieben wird, wurde vorgeschlagen, einen geformten Gegenstand aus einer ein Kohlenstoffpulver und als Separator ein Phenolharz enthaltenden Formmasse zu verwenden.

[0005] Jedoch besteht bei herkömmlichen Separatoren das Problem, daß elektrische Eigenschaften, wie beispielsweise der Volumenwiderstand nicht zufriedenstellend sind, da mit der Zunahme der Menge des Kohlenstoffpulvers in der Formmasse zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, die Menge des Phenolharzes in der Formmasse relativ abnimmt. In einem derartigen Fall besteht die Gefahr, daß Aussparungen zwischen Kohlenstoffpartikeln nicht gleichmäßig mit Phenolharz ausgefüllt werden können, da die Fließbarkeit der Formmasse in der Formungsphase abnimmt, so daß geformte Gegenstände mit restlichen Poren erhalten werden. Im Ergebnis führt dies zu einer Verringerung der mechanischen Stärke und zu einer Verschlechterung der Gasdichtigkeit des Separators.

[0006] Somit besteht ein primärer Aspekt der vorliegenden Erfindung darin, einen Separator für Brennstoffzellen mit einer hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit, mechanischen Stärke und Gasdichtigkeit bereitzustellen.

[0007] Bei dem erfindungsgemäßen Separator handelt es sich um einen geformten Gegenstand aus einer mit Hilfe einer Reaktion eines Phenolharzes mit einem Aldehyd in Anwesenheit eines Katalysators erhaltenen Formmasse aus Kohlenstoffphenolharz, wobei diese während der Reaktion mit einem Kohlenstoffpulver gemischt werden.

[0008] Es wird bevorzugt, daß der Separator die Form einer dünnen Platte mit einem Flußkanal aufweist.

[0009] Zusätzlich wird bevorzugt, daß der Kohlenstoffgehalt in der Formmasse in einem Bereich von 75 bis 97 Gewichts-% liegt.

[0010] Als für die vorliegende Erfindung bevorzugter Katalysator wird zumindest einer aus der Gruppe bestehend aus tertiären Aminen, Carbonaten, Hydroxiden und Oxiden aus Alkalimetallen oder Alkalierdmetallen be-

vorzugt.

[0011] Darüber hinaus wird bevorzugt, daß die Menge des Stickstoffanteils in der Formmasse 0,3 Gewichts-% oder weniger beträgt.

[0012] Des weiteren wird ebenfalls bevorzugt, daß das Kohlenstoffpulver 90 Gewichts-% oder mehr an fixem (festem) bzw. gebundenen Kohlenstoff enthält.

[0013] Diese und weitere Gegenstände und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der detaillierten Beschreibung und anhand von im nachfolgenden erläuterten Beispielen verständlich.

[0014] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf den in der japanischen Patentanmeldung Nr. 2001-240254 mit Anmeldetag vom 8. August 2001 enthaltenen Gegenstand, deren Offenbarung ausdrücklich durch Bezugnahme vollumfänglich miteinbezogen wird.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

[0015] In [Fig. 1](#) ist eine vergrößerte Ansicht im Querschnitt einer Brennstoffzelle der Bauart mit Festpolymer-elektrolyt gezeigt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0016] Ein Separator für Brennstoffzellen gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein geformter Gegenstand aus einer mit Hilfe einer Reaktion von Phenol und einem Aldehyd in Gegenwart eines Katalysators, während der diese mit einem Kohlenstoffpulver gemischt werden, erhaltenen Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz. Da Kohlenstoffpartikel während der Reaktion als Keime dienen, wird aus dem Kohlenstoffpulver und dem erzeugten Phenolharz ein feuchtes granulares Material erhalten. Durch Filtern und Trocknen des feuchten granularen Materials ist es möglich, ein trockenes granulares Pulver der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten.

[0017] Da bei der vorliegenden Erfindung Kohlenstoffpulver verwendet wird, ist die Verwendung von natürlichem, künstlichem Graphit, Garschaum (Kish-Graphit), abgeschiefertem Graphit, Kohlen schwarz, Mesophasen-Graphit, Koks, Aktivkohle, Schalenkohle (Husk-Carbon), Kohlefaserpulver oder dergleichen möglich. Zusätzlich wird die Verwendung von Kohlenstoffpulver mit einem Anteil von 90 Gewichts-% oder mehr an gebundenem Kohlenstoff bevorzugt. Mit zunehmendem Anteil an gebundenem Kohlenstoff enthält das Kohlenstoffpulver einen höheren Anteil an Kohlenstoff und die Zahl der Verunreinigungen im Kohlenstoffpulver nimmt ab. Daher können die Eigenschaften des Separators für Brennstoffzellen deutlich verbessert werden. Eine obere Grenze für den Anteil an gebundenem Kohlenstoff ist 100 Gewichts-%. Die Partikelgröße des Kohlenstoffpulvers ist nicht begrenzt. Jedoch wird vorzugsweise Kohlenstoffpulver mit einer Partikelgröße von 1 bis 200 µm verwendet.

[0018] Da Phenol einer der grundlegenden Inhaltsstoffe des Phenolharzes ist, wird bei der vorliegenden Erfindung die Verwendung von hydrophobem, in Wasser schwer löslichem Phenol bevorzugt. Zusätzlich wird bevorzugt, daß die Wasserlöslichkeit des hydrophoben Phenols bei Normaltemperatur (30°C) 5 oder weniger beträgt. Der Ausdruck „Löslichkeit in Wasser“ ist definiert als die maximale Menge (g) eines in 100 Gramm Wasser gelösten Stoffes. So bedeutet eine Wasserlöslichkeit von hydrophobem Phenol von 5 oder weniger, daß ein gesättigter Zustand erreicht wird, wenn 5 g des hydrophoben Phenols in 100 g Wasser gelöst sind. Bei der Verwendung von hydrophobem Phenol liegt die untere Grenze der Löslichkeit bei 0.

[0019] Insbesondere kann als hydrophobes Phenol beispielsweise o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, p-t-Butyl-Phenol, 4-t-Butyl-Catechol, m-Phenyl-Phenol, p-Phenyl-Phenol, p-(α-Cumyl)-Phenol, p-Nonyl-Phenol, Guaiacol, Bisphenol-A, Bisphenol-S, Bisphenol-F, o-Chloro-Phenol, p-Chloro-Phenol, 2,4-Dichloro-Phenol, O-Phenyl-Phenol, 3,5-Xylenol, 2,3-Xylenol, 2,5-Xylenol, 2,6 Xylenol, 3,4-Xylenol, p-Octylphenol oder dergleichen verwendet werden. Als hydrophobes Phenol kann eine dieser Verbindungen oder eine Kombination aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen verwendet werden.

[0020] Zusätzlich kann zusammen mit dem oben beschriebenen hydrophoben Phenol hydrophiles Phenol mit einer Wasserlöslichkeit von mehr als 5 bei Normaltemperatur (30°C) verwendet werden. Als ein derartiges wasserlösliches Phenol kann beispielsweise Phenol, Catechol, Tannin, Resorcin, Hydroquinon, Pyrogallol oder ähnliches verwendet werden. Eine dieser Verbindungen oder eine Kombination aus zwei oder mehreren dieser

Verbindungen kann als hydrophiles Phenol verwendet werden.

[0021] Mit zunehmender Menge des verwendeten hydrophoben Phenols nimmt der Effekt einer Vermeidung einer Aggregation des feuchten granularen Materials aus Kohlenstoffpulver und Phenolharz zu. Beispielweise wird bevorzugt, daß das hydrophobe Phenol aus 5 Gewichts-% oder mehr des bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Phenols gebildet wird. Wenn die für das hydrophobe Phenol verwendete Menge weniger als 5 Gewichts-% beträgt, kann eine Aggregation des feuchten granularen Materials auftreten. Eine obere Grenze für die für das hydrophobe Phenol verwendete Menge liegt bei 100 Gewichts-%.

[0022] Da Aldehyd der andere grundlegende Inhaltsstoff des Phenolharzes ist, wird die Verwendung von Formalin in einem Zustand einer wäßrigen Lösung aus Formaldehyd besonders bevorzugt. Alternativ ist es beispielsweise möglich, Trioxan, Tetraoxan, Paraformaldehyd oder ähnliches zu verwenden. Zusätzlich kann zumindest ein Teil des Formaldehyds durch Furfural- oder Furfuryl-Alkohol ersetzt werden.

[0023] Als Katalysator für die zusätzliche Kondensationsreaktion zwischen dem Phenol und dem Aldehyd kann bei der vorliegenden Erfindung ein Basis-Katalysator zur Synthetisierung eines Phenolharzes der Resolart verwendet werden. Jedoch ist es notwendig, den Basis-Katalysator so zu wählen, daß ein Anstieg des Stickstoffgehalts in der Formmasse verhindert wird. Wird ein Katalysator zur Synthetisierung eines Phenolharzes der Ammoniak-Resol-Art verwendet, d. h. wird eine Stickstoff, wie beispielsweise Ammoniak, oder primäre oder sekundäre Amine enthaltende Verbindung zur Synthetisierung des Phenolharzes verwendet, besteht die Gefahr, daß eine große Menge an Stickstoffverunreinigungen im Phenolharz zurückbleibt.

[0024] Mit zunehmendem Anteil der Stickstoffverunreinigungen in der Formmasse kann der folgende Nachteil auftreten. Im allgemeinen ist es notwendig, während des Betriebs der Brennstoffzelle ein Kühlwasser mit Frostschutzeigenschaften und einer geringen elektrischen Leitfähigkeit durch den Brennstoffzellenstapel laufen zu lassen. Es wird bevorzugt, daß die elektrische Leitfähigkeit des Kühlwassers im Bereich von 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oder weniger gehalten wird. Dabei werden die im Separator enthaltenen Stickstoffverunreinigungen ionisiert, so daß die ionisierten Stickstoffverunreinigungen in das Kühlwasser eluieren. Dies führt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Kühlwassers. Schließlich treten Probleme bezüglich des Auftretens elektrischer Verluste in der Brennstoffzelle und einer Reduzierung der elektromotorischen Kraft (EMF) in der Brennstoffzelle auf. Somit kann aufgrund der Elution von Stickstoffverunreinigungen aus dem Separator die Funktionszuverlässigkeit der Brennstoffzelle abnehmen.

[0025] Unter dem obigen Gesichtspunkt wird bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Menge des Stickstoffanteils in der Formmasse 0,3 Gewichts-% oder weniger beträgt. Insbesondere wird zur Reduzierung der Menge des Stickstoffanteils bevorzugt, zumindest einen Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, Hydroxiden und Oxiden von Alkalimetallen, wie beispielsweise Natrium, Kalium, Lithium usw., Carbonaten, Hydroxiden und Oxiden von Alkalierdenmetallen, wie beispielsweise Kalzium, Magnesium, Barium usw., und tertiären Aminen zu verwenden. Beispielsweise ist es möglich, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natriumkarbonat, Kalziumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bariumhydroxid, Kalziumkarbonat, Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Trimethylamin, Triethylamin, Triethanolamin, 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecene-7 oder dergleichen zu verwenden.

[0026] Diese Carbonate, Hydroxide und Oxide von Alkalimetallen oder Alkalierdenmetall enthalten keine Stickstoffbestandteile. Andererseits enthalten die tertiären Amine einen Stickstoffbestandteil. Jedoch wird der Stickstoffbestandteil nicht in das Phenolharz integriert. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Verbindungen können gegebenenfalls ein Schmiermittel, Fasern, Epoxyharz und/oder ein Haftvermittler beigemischt werden.

[0027] Bei der vorliegenden Erfindung werden das Phenol, Aldehyd, der Katalysator, das Kohlenstoffpulver und die optionalen Komponenten in ein Reaktionsgefäß eingebracht. Zusätzlich wird Wasser in ausreichender Menge zum Rühren zum Reaktionsgefäß hinzugefügt. Durch Rühren der resultierenden Mischung im Reaktionsgefäß läuft die zusätzliche Kondensationsreaktion zwischen dem Phenol und dem Aldehyd ab.

[0028] Im Anfangsstadium der Reaktion befindet sich die resultierende Mischung in einem mayonnaiseartigen Zustand mit geringer Viskosität. Jedoch wird durch Rühren die Fließbarkeit der resultierenden Mischung graduell erhöht. Mit fortschreitender Reaktion beginnt die Trennung des Kondensationsproduktes aus Phenol und Aldehyd einschließlich des Kohlenstoffpulvers vom Wasser. Nachfolgend tritt plötzlich eine Zustandsänderung auf. Plötzlich wird durch die Kondensationsreaktion ein gleichmäßig dispergierter Zustand agglomerierter Partikel des Phenolharzes im Reaktionsgefäß erhalten.

[0029] Nachdem die Reaktion zur Erzeugung des Phenolharzes ein bestimmtes Niveau erreicht hat, wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und das Rühren beendet. Da sich die agglomerierten Partikel im Wasser ablagern, können sie leicht vom Wasser durch Filtern getrennt werden, wobei das feuchte granulare Material erhalten wird. Zusätzlich wird im feuchten granularen Material verbleibendes Wasser einfach durch Trocknen entfernt. Schließlich wird ein trockenes granuläres Pulver erhalten, das sich in einem bevorzugten Zustand zur Handhabung der Formmasse gemäß der vorliegenden Erfindung befindet.

[0030] Das erhaltene granulare Pulver ist dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Kohlenstoffpulver und Phenolharz in jedem Partikel des granularen Pulvers im wesentlichen konstant ist. Da das als Bindemittel wirkende Phenolharz eine äußerste Schicht des granularen Pulvers mit einer extrem geringen Dicke bildet, kann die Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz unter Verwendung einer reduzierten Menge an Phenolharz erhalten werden. Im Ergebnis ist es möglich, den relativen Gehalt an Kohlenstoffpulver in der Formmasse zu erhöhen.

[0031] Daher wird bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Menge des Kohlenstoffpulvers in der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz 75 Gewichts-% oder mehr beträgt. Da die Menge des Kohlenstoffpulvers ansteigt, wird die elektrische Leitfähigkeit des durch Formen der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz erhaltenen Separators weiter verbessert. Andererseits wird zur Aufrechterhaltung einer hohen mechanischen Stärke und Gasdichtigkeit des Separators bevorzugt, daß die Menge des Kohlenstoffpulvers in der Formmasse 97 Gewichts-% oder weniger beträgt.

[0032] Es sei angemerkt, daß bei der Verwendung von hydrophobem Phenol das erhaltene Phenolharz mit dem Fortschreiten der zusätzlichen Kondensationsreaktion hydrophob wird. Damit kann das feuchte granulare Material, bei dem es sich um eine Mischung aus Phenolharz und Kohlenstoffpulver handelt, einfach aus dem Wasser entfernt werden. Zusätzlich kann, da das Reaktionsprodukt eine geringe Hygroskopizität und Wasserabsorptionseigenschaft aufweist, das Auftreten einer Zusammenballung zum Zeitpunkt des Filterns des feuchten granularen Materials aus dem Wasser oder beim Trocknen des feuchten granularen Materials, um das trockene granulare Pulver zu erhalten, vermieden werden.

[0033] Bei der vorliegenden Erfindung kann als Separator durch Formen der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz ein geformter Gegenstand in Form einer dünnen Platte mit den erforderlichen Flußkanälen erhalten werden, durch die das Wasserstoff enthaltende Brennstoffgas oder die Sauerstoff enthaltende Luft hindurchtreten kann. Somit können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Separators Brennstoffzellen hergestellt werden.

[0034] Beispielhaft wird ein Verfahren zum Formen der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zur Herstellung des Separators gemäß der vorliegenden Erfindung erläutert. Die Formmasse wird in eine erforderliche Form eingebracht und dann bei einer Erwärmungstemperatur unter Druck geformt. Beispielsweise wird für den Formungsschritt eine Erwärmungstemperatur von 130 bis 250°C bei einem Oberflächendruck von 10 bis 200 MPa bevorzugt.

[0035] Insbesondere wird bevorzugt, daß der Separator mit Hilfe eines zweistufigen Formungsverfahrens gebildet wird, das die Schritte aufweist: Vorbereiten einer Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz durch eine Reaktion eines Phenols und eines Aldehyds in Gegenwart eines Katalysators, während der diese mit einem Kohlenstoffpulver vermischt werden, so daß die Menge des Kohlenstoffpulvers in der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz 75 Gewichts-% oder mehr beträgt; Pressen der Formmasse in einer ersten Form bei einer Vorformungstemperatur, um einen vorgeformten Gegenstand mit einer Form zu erhalten, die der endgültigen Form des Separators nahekommt; und Pressen des vorgeformten Gegenstands in einer zweiten Form bei einer höheren Formungstemperatur als der Vorformungstemperatur, um den Separator mit der endgültigen Form zu erhalten.

[0036] Insbesondere wird beim ersten Formungsschritt bevorzugt, den Wert des Oberflächendrucks innerhalb eines Bereichs von 5 bis 25 MPa einzustellen. Der erste Formungsschritt kann für gewöhnlich bei Raumtemperatur ausgeführt werden. Selbst wenn der erste Formungsschritt bei einer Erwärmungstemperatur ausgeführt wird, ist es erforderlich, daß die Erwärmungstemperatur 100°C oder weniger beträgt. Dann wird der vorgeformte Gegenstand in eine erwärmte Form eingebracht und dann gepreßt, um den geformten Gegenstand mit der endgültigen Form zu erhalten. Für den zweiten Formungsschritt wird das Einstellen der Erwärmungstemperatur innerhalb eines Bereichs von 130 bis 250°C bevorzugt. Bei dieser Erwärmungstemperatur kann der vorgeformte Artikel vollkommen getrocknet bzw. gehärtet werden. Zusätzlich wird beim zweiten Formungsschritt die Anwendung eines Oberflächendrucks mit einem Wert im Bereich von 10 bis 200 MPa und

insbesondere von 25 bis 200 MPa bevorzugt. Selbst wenn eine aus einer großen Menge von Kohlenstoffpulver und einer kleinen Menge von Phenolharz gebildete Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz mit einer niedrigen Fließbarkeit verwendet wird, ist es möglich, den Separator gemäß dem obigen zweistufigen Formungsverfahren mit hoher Qualität zu erhalten.

[0037] Bei der Reaktion des Phenols mit dem Aldehyd in der Gegenwart des Katalysators, während der diese Reaktanten mit dem Kohlenstoffpulver gemischt werden, wird eine dünne äußerste Schicht aus Phenolharz gleichförmig auf der gesamten Oberfläche jedes Kohlenstoffpartikels des Kohlenstoffpulvers ausgebildet. Mikroskopisch gesehen befindet sich in der Phenolharzschicht eine Vielzahl feiner Poren. Wenn das trockene granulare Pulver der Formmasse bei einer Erwärmungstemperatur unter Druck geformt wird, werden die Kohlenstoffpartikel über die dünne Phenolharzschicht miteinander verbunden, so daß zwischen den mit Phenolharz beschichteten Kohlenstoffpartikeln eine hohe elektrische Leitfähigkeit erhalten wird.

[0038] Zusätzlich ist es bei der vorliegenden Erfindung möglich, Separatoren für Brennstoffzellen mit gleichbleibender Qualität zu erhalten, da ohne weiteres ein gleichmäßiger Mischzustand aus Kohlenstoffpartikeln und Phenolharz erhalten wird. Darüber hinaus wird das Phenolharz auf den Kohlenstoffpartikeln bei einer Erwärmungstemperatur unter Druck beim Formungsschritt weich, so daß das erweichte Phenolharz dann in die Aussparungen zwischen benachbarten Kohlenstoffpartikeln fließt. Daher ist es möglich, das Auftreten restlicher Poren im hergestellten geformten Gegenstand im wesentlichen zu vermeiden.

[0039] Somit ist die zur Ausbildung des erfindungsgemäßen Separators verwendete Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz dadurch gekennzeichnet, daß jeder Kohlenstoffpartikel gleichförmig mit der dünnen Phenolharzschicht überzogen ist. Daher können die Kohlenstoffpartikel, wenn der Kohlenstoffgehalt in der Formmasse zunimmt, durch die Existenz der dünnen Phenolharzschicht eng aneinander gebunden werden. Folglich ist es möglich, den Separator mit hervorragender mechanischer Stärke, elektrischer Leitfähigkeit und Gasdichtigkeit in stabiler Weise bereitzustellen.

[0040] Insbesondere, wenn der Kohlenstoffgehalt in der Formmasse 75 Gewichts-% oder mehr beträgt, kann der Separator mit einer Biegestärke von 40 MPa oder mehr, einer Gasdichtigkeit von 10×10^{-8} cc-cm/cm²s-atm oder weniger und einem spezifischen Widerstand von 10×10^{-3} Ω-cm oder weniger erhalten werden. Diese Eigenschaften sind für einen Separator für Brennstoffzellen besonders günstig.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0041] 14 Gewichtsanteile von o-Kresol, 256 Gewichtsanteile eines Phenols, 380 Gewichtsanteile eines 37 Gewichts-%igen Formalins, 5,4 Gewichtsanteile von Kaliumhydroxid, 1620 Gewichtsanteile von Graphitpulver und 1500 Gewichtsanteile von Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß mit einer Rührvorrichtung eingebracht. Die Löslichkeit des o-Kresols in Wasser beträgt bei Normaltemperatur 2,0. Bei dem Graphitpulver handelt es sich um ein Schuppen-ähnliches Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 100 µm, das 95,3 Gewichts-% an gebundenem Kohlenstoff enthält. Der Anteil an hydrophobem o-Kresol im Phenol beträgt 5 Gewichts-%. Die resultierende Mischung wurde unter Rühren auf 90°C erwärmt. Zur Erwärmung der Mischung auf 90°C wurden 60 Min. benötigt. Die Mischung wurde zum Abschluß der Reaktion über vier Stunden bei 90°C gehalten. Darauf folgend wurde das Reaktionsprodukt im Reaktionsgefäß auf 20°C abgekühlt und mit Hilfe von Nutsche-Filtern wurde eine Filterung durchgeführt, um ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 19 Gewichts-% zu erhalten.

[0042] Das feuchte granulare Material wurde auf eine Polyethylenschicht in einer nicht rostenden Wanne aufgebracht, um eine aufgetragene Schicht mit einer Dicke von ungefähr 2 cm zu erhalten. Die aufgetragene Schicht wurde in einem Trockner der Bauart mit Heißluftzirkulation bei einer Temperatur von 45°C für ungefähr 48 Stunden getrocknet, um ein trocknes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% in der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 85,8 Gewichts-%. Die Menge an Phenolharz in der Formmasse betrug 14,2 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,02 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0043] Das erhaltene trockene granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erhitzte Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß dem Beispiel 1 zu erhalten.

Beispiel 2

[0044] 175 Gewichtsanteile von o-Kresol, 175 Gewichtsanteile eines Phenols, 480 Gewichtsanteile eines 37 Gewichts-%igen Formalins, 7 Gewichtsanteile von Kaliumhydroxid, 1560 Gewichtanteile eines Graphitpulvers und 1500 Gewichtsanteile von Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß eingebracht. Die Löslichkeit des o-Kresols in Wasser beträgt bei Normaltemperatur 2,0. Bei dem Graphitpulver handelt es sich um ein schuppenähnliches Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 6 µm, das 95,3 Gewichts-% gebundenen Kohlenstoff enthält. Der Gehalt an hydrophobem o-Kresol im Phenol beträgt 50 Gewichts-%. Gemäß einer zum Beispiel 1 ähnlichen Prozedur wurde ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 21 Gewichts-% erhalten.

[0045] Darauffolgend wurde, wie im Fall des Beispiels 1, das feuchte granulare Material getrocknet, um ein trocknes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 81,7 Gewichts-%. Der Gehalt an Phenolharz in der Formmasse betrug 18,3 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,01 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0046] Das erhaltene trockene granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß dem Beispiel 2 zu erhalten.

Beispiel 3

[0047] 385 Gewichtsanteile eines gemischten Kresols aus o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol, 490 Gewichtsanteile aus 37 Gewichts-%igem Formalin, 7,7 Gewichtsanteile von Kaliumhydroxid, 1540 Gewichtsanteile eines Graphitpulvers und 1500 Gewichtsanteile an Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß eingebracht. Die Löslichkeit des gemischten Kresols im Wasser beträgt bei Normaltemperatur 2,0. Das Graphitpulver besteht aus einem schuppenähnlichen Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 6 µm und einem Gehalt von 95,3 Gewichts-% an gebundenem Kohlenstoff. Das gemischte Kresol ist hydrophob. Damit wurde gemäß einem dem Beispiel 1 ähnlichen Verfahren ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 21 Gewichts-% erhalten.

[0048] Als nächstes wurde, wie im Fall des Beispiels 1, das feuchte granulare Material getrocknet, um ein trocknes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 79,9 Gewichts-%. Der Gehalt des Phenolharzes in der Formmasse betrug 20,1 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,02 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0049] Das erhaltene trockene granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß dem Beispiel 3 zu erhalten.

Beispiel 4

[0050] 385 Gewichtsanteile eines gemischten Kresols aus o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol, 490 Gewichtsanteile eines 37 Gewichts-%igen Formalins, 7,7 Gewichtsanteile von Natriumhydroxyd, 1540 Gewichtsanteile eines Graphitpulvers und 1500 Gewichtsanteile an Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß eingebracht. Die Löslichkeit des gemischten Kresols in Wasser betrug bei Normaltemperatur 2,0. Das Graphitpulver besteht aus einem schuppenähnlichen Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 6 µm und enthält 95,3 Gewichts-% an gebundenem Kohlenstoff. Das gemischte Kresol ist hydrophob. Damit wurde gemäß einem dem Beispiel 1 ähnlichen Verfahren ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 21 Gewichts-% erhalten.

[0051] Zusätzlich wurde, wie im Fall des Beispiels 1, das feuchte granulare Material getrocknet, um ein trocknes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% der Formmasse mit Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 79,7 Gewichts-%. Der Gehalt des Phenolharzes in der Formmasse betrug 20,3 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,02 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0052] Das erhaltene getrocknete granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form ein-

gebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß Beispiel 4 zu erhalten.

Beispiel 5

[0053] 439 Gewichtsanteile eines gemischten Kresols aus o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol, 560 Gewichtsanteile eines 37 Gewichts-%igen Formalins, 9,0 Gewichtsanteile von Trimethylamin, 1370 Gewichtsanteile eines Graphitpulvers und 1300 Gewichtsanteile Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß eingebracht. Die Löslichkeit des gemischten Kresols in Wasser beträgt bei Normaltemperatur 2,0. Das Graphitpulver besteht aus einem schuppenähnlichen Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 6 µm und enthält 95,3 Gewichts-% gebundenen Kohlenstoff. Das gemischte Kresol ist hydrophob. Dann wurde gemäß einer dem Beispiel 1 ähnlichen Prozedur ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 21 Gewichts-% erhalten.

[0054] Zusätzlich wurde, wie im Fall des Beispiels 1, das feuchte granulare Material getrocknet, um ein trockenes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 75,7 Gewichts-%. Der Gehalt des Phenolharzes in der Formmasse betrug 24,3 Gewichts-%. Der Sauerstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,02 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0055] Das erhaltene trockene granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß Beispiel 5 zu erhalten.

Beispiel 6

[0056] Das gemäß Beispiel 1 erhaltene trockene granulare Pulver wurde bei einem Oberflächendruck von ungefähr 10 MPa bei Raumtemperatur geformt, um einen vorgeformten Gegenstand mit einer der endgültigen Form eines Separators nahekommenden Form zu erhalten. Dann wurde der vorgeformte Gegenstand in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form eingebracht und bei einem Druck von ungefähr 50 MPa für drei Minuten geformt, um den Separator für Brennstoffzellen gemäß Beispiel 6 zu erhalten.

Beispiel 7

[0057] 505 Gewichtsanteile eines gemischten Kresols aus o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol, 644 Gewichtsanteile eines 37 Gewichts-%igem Formalins, 10,1 Gewichtsanteile von Kaliumhydroxyd, 1300 Gewichtsanteile eines Graphitpulvers und 1300 Gewichtsanteile Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß eingebracht. Die Löslichkeit des gemischten Kresols im Wasser beträgt bei Raumtemperatur 2,0. Das Graphitpulver besteht aus einem schuppenähnlichen Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 6 µm und enthält 95,3 Gewichts-% gebundenen Kohlenstoff. Das gemischte Kresol ist hydrophob. Damit wurde gemäß einer dem Beispiel 1 ähnlichen Prozedur ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 21 Gewichts-% erhalten.

[0058] Zusätzlich wurde, wie im Fall des Beispiels 1, das feuchte granulare Material getrocknet, um ein trockenes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 72 Gewichts-%. Der Gehalt des Phenolharzes in der Formmasse betrug 28 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,02 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0059] Das erhaltene trockene granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß Beispiel 7 zu erhalten.

Beispiel 8

[0060] 347 Gewichtsanteile eines Phenols, 448 Gewichtsanteile eines 37 Gewichts-%igen Formalins, 36 Gewichtsanteile von Hexamethylentetramin, 1550 Gewichtsanteile eines Graphitpulvers und 1500 Gewichtsanteile Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß mit einer Rührvorrichtung eingebracht. Das Graphitpulver besteht aus einem schuppenähnlichen Pulver mit einer mittleren Korngröße von ungefähr 6 µm und enthält 95,3 Gewichts-% gebundenen Kohlenstoff. Damit wurde gemäß einer dem Beispiel 1 ähnlichen Prozedur ein feuchtes granulares Material mit einem Wassergehalt von 21 Gewichts-% erhalten.

[0061] Zusätzlich wurde, wie im Fall des Beispiels 1, das feuchte granulare Material getrocknet, um ein trockenes granulares Pulver mit einem Wassergehalt von 0,7 Gewichts-% der Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 81,7 Gewichts-%. Der Gehalt an Phenolharz in der Formmasse betrug 18,3 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,9 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens gemessen.

[0062] Das erhaltene trockene granulare Pulver wurde in eine erforderliche auf 160°C erwärmte Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß Beispiel 8 zu erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

[0063] 240 Gewichtsanteile eines pulverähnlichen Phenolharzes eines Alkali-Resoltyps wurden in einer Kugelmühle bearbeitet. Dann wurde eine erforderliche Menge Methanol zum mit der Kugelmühle bearbeiteten Phenolharz hinzugefügt, um einen Schlamm zu erhalten. Als nächstes wurden 760 Gewichtsanteile eines Graphitpulvers zum Schlamm hinzugefügt und die sich ergebende Mischung wurde mit Hilfe eines Kneters gerührt. Das Graphitpulver besteht aus einem schuppenförmigen Pulver mit einer mittleren Korngröße von 100 µm und enthält 95,3 Gewichts-% gebundenen Kohlenstoff. Nachdem die sich ergebende Mischung bei 60°C getrocknet wurde, wurde eine geringe Menge Magnesiumstearat hinzugefügt und unter Verwendung einer Mischvorrichtung vermischt, um eine Formmasse aus Kohlenstoff-Phenolharz zu erhalten. Der Graphitgehalt in der Formmasse betrug 76 Gewichts-%. Der Gehalt des Phenolharzes in der Formmasse betrug 24 Gewichts-%. Der Stickstoffgehalt in der Formmasse betrug 0,02 Gewichts-%.

[0064] Die Formmasse wurde in eine auf 160°C erwärmte erforderliche Form eingebracht und dann bei einem Oberflächendruck von ungefähr 25 MPa für drei Minuten geformt, um einen Separator für Brennstoffzellen gemäß dem Vergleichsbeispiel 1 zu erhalten.

Beurteilung

[0065] Die Zusammensetzungen der Formmassen aus den Beispielen 1 bis 8 und dem Vergleichsbeispiel 1 sind in der Tabelle 1 gezeigt. Die Biegestärke, der spezifische Widerstand, die Gasdichte und die Eigenschaften der elektromotorischen Kraft (EMF) wurden für die Formmasse gemäß jedem der Beispiele 1 bis 8 und dem Vergleichsbeispiel 1 gemessen. Insbesondere wurde die Biegestärke unter Verwendung einer Probe (10 mm × 4 mm × 80 mm) gemäß dem im JIS (Japanischer Industriestandard) beschriebenen Verfahren K 7171 gemessen. Der spezifische Widerstand wurde unter Verwendung eines Probenstücks mit einer Dicke von 2 mm gemäß dem im JIS K 7194 beschriebenen Verfahren gemessen. Die Gasdichtigkeit wurde unter Bereitstellung eines mit Stickstoffgas gefüllten Raums unter Atmosphärendruck auf der Seite des Probenstücks und unter Messung der durch das Probenstück zur gegenüberliegenden Seite des Probenstücks durchgeleiteten Menge an Stickstoffgas bestimmt. Zusätzlich wurden die EMF-Eigenschaften durch Vorbereiten einer Brennstoffzelle (mit 2 Stapeln) und durch Messen der elektromotorischen Kraft zwischen einem Zellenpaar bei einem Kühlwasserfluß gemessen (Kühlflüssigkeit: Ionenaustausch Wasser mit einem Anteil von 50 Gewichts-%). In der Tabelle 2 gibt das Symbol „O“ an, daß keine Reduktion der EMF erfolgte und das Symbol „X“, daß eine Reduktion der EMF erfolgte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0066] Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, umfaßt der Separator aus jedem der Beispiele 1 bis 8, verglichen mit dem Separator aus dem Vergleichsbeispiel 1, einen geringeren spezifischen Widerstand und eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Zusätzlich weisen die Separatoren dieser Beispiele eine ausgezeichnete Biegestärke und Gasdichtigkeit auf. Da der Kohlenstoffgehalt in der Formmasse aus Beispiel 7 relativ gering ist, ist die elektrische Leitfähigkeit verglichen mit den anderen Beispielen deutlich geringer. Zusätzlich erfolgte beim Beispiel 8 eine Reduktion der EMF, da der Stickstoffgehalt in der Formmasse relativ hoch war.

Tabelle 1

	Phenol	Hydrophobes Phenol	Aldehyd	Katalysator
Beispiel 1	Phenol	5	Formalin	KOH
Beispiel 2	Phenol	50	Formalin	KOH
Beispiel 3	--	100	Formalin	KOH
Beispiel 4	--	100	Formalin	NaOH
Beispiel 5	--	100	Formalin	Triethylamin
Beispiel 6	Phenol	5	Formalin	KOH
Beispiel 7	--	100	Formalin	KOH
Beispiel 8	Phenol	0	Formalin	Hexamethylentetramin
Vergleichsbeispiel	Phenol	0	Formalin	KOH

Tabelle 2

	Harz (Gew.-%)	Graphitpulver (Gew.-%)	Biegestärke (MPa)	spezifischer Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Gas-Transmissions- grad ($\text{cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$)	Stickstoffanteil (Gew.-%)	Reduktion der EMF
Beispiel 1	14,2	85,8	44	$4,8 \times 10^{-3}$	$< 6 \times 10^{-8}$	0,02	0
Beispiel 2	18,3	81,7	47	$6,3 \times 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,01	0
Beispiel 3	20,1	79,9	51	$8,2 \times 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,02	0
Beispiel 4	20,3	79,7	53	$8,3 \times 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,02	0
Beispiel 5	24,3	75,7	58	$9,8 \times 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,02	0
Beispiel 6	14,2	85,8	58	$4,9 \times 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,02	0
Beispiel 7	28	72	60	$1,2 \times 10^{-2}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,02	0
Beispiel 8	18,3	81,7	50	$5,9 \times 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-8}$	0,9	X
Vergleichs- beispiel 1	24	76	42	$1,6 \times 10^{-2}$	5×10^{-6}	0,02	0

Patentansprüche

1. Separator für Brennstoffzellen, bei dem es sich um einen geformten Gegenstand aus einer Kohlenstoff-Phenol Harzformmasse handelt, die durch eine Reaktion eines Phenols mit einem Aldehyd in der Anwesenheit eines Katalysators erhalten wird, wobei ein Kohlenstoff-Pulver beigemischt wird.

2. Separator nach Anspruch 1, wobei der geformte Gegenstand die Form einer dünnen Platte hat, die einen Flußkanal aufweist.
3. Separator nach Anspruch 1, wobei ein Kohlenstoffanteil in der Formmasse in einem Bereich von 75 Gew.-% bis 97 Gew.-% liegt.
4. Separator nach Anspruch 1, wobei der Katalysator wenigstens eines der folgenden Elemente umfaßt: tertiäre Amine, Carbonate, Hydroxide und Oxide von Alkalimetallen oder Alkalierdmetallen.
5. Separator nach Anspruch 1, wobei die Menge des Stickstoffanteils in der Formmasse bei 0,3 Gew.-% oder weniger liegt.
6. Separator nach Anspruch 1, wobei das Kohlenstoffpulver 90 Gew.-% oder mehr fixen (festen) Kohlenstoff enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

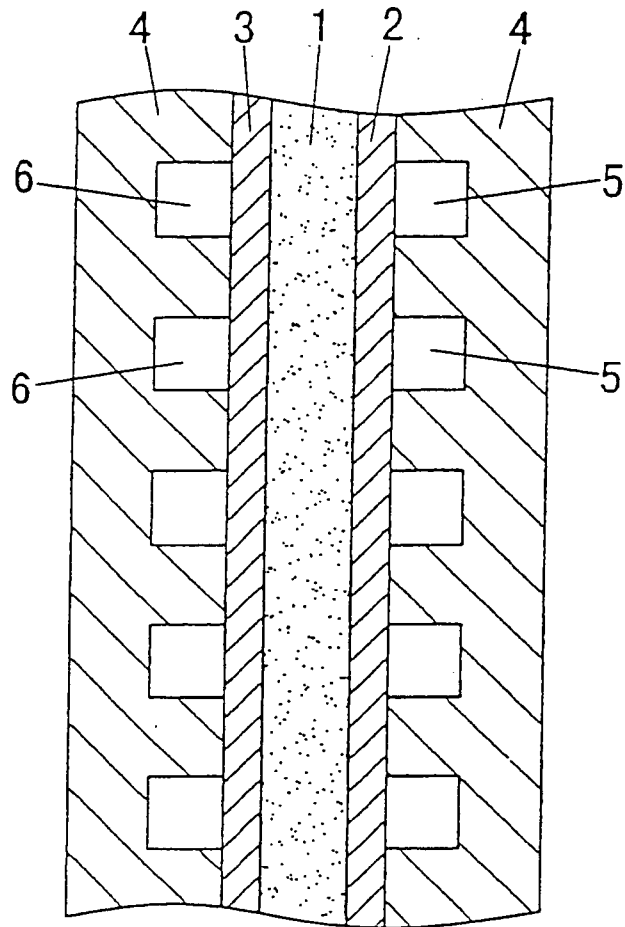


FIG. 1