

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5369492号  
(P5369492)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

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

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-127970 (P2008-127970)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成20年5月15日(2008.5.15)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2009-32671 (P2009-32671A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年2月12日(2009.2.12)	(74) 代理人	100095463
審査請求日	平成23年3月10日(2011.3.10)		弁理士 米田 潤三
(31) 優先権主張番号	特願2007-167300 (P2007-167300)	(74) 代理人	100098006
(32) 優先日	平成19年6月26日(2007.6.26)		弁理士 皿田 秀夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	八木 裕
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	内田 泰弘
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用のセパレータおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基体と、第1中間層、第3中間層、第2中間層を介して前記金属基体を被覆するように電着により形成された導電性の樹脂層とを備え、前記金属基体はアルミニウムまたはアルミニウム合金であり、前記第1中間層はニッケルめっき層または銅めっき層であり、前記第2中間層はスズめっき層またはスズ合金めっき層であり、前記第3中間層は前記第1中間層と前記第2中間層との間に介在し、銅めっき層またはニッケルめっき層であるとともに、前記第1中間層とは異なる金属からなり、前記樹脂層は導電材料を含有することを特徴とする燃料電池用のセパレータ。

【請求項2】

前記金属基体は、少なくとも一方の面に溝部を有することを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用のセパレータ。

【請求項3】

前記金属基体は、複数の貫通孔を有することを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用のセパレータ。

【請求項4】

前記導電材料は、カーボン粒子、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、耐食性金属の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の燃料電池用のセパレータ。

【請求項5】

前記スズ合金めっき層は、スズ - ニッケル、スズ - 銅、スズ - コバルト、スズ - 銀、スズ - 亜鉛、スズ - 金、スズ - ビスマスのいずれかのスズ合金めっき層であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池用のセパレータ。

【請求項 6】

前記スズ合金めっき層は、スズ - ニッケルからなり厚みが  $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池用のセパレータ。

【請求項 7】

アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属基体にジケート処理を施し、次いで、ニッケルめっき層または銅めっき層からなる第 1 中間層を前記金属基体上に形成し、該第 1 中間層上に銅めっき層またはニッケルめっき層からなり、かつ、前記第 1 中間層とは異なる金属からなる第 3 中間層を形成し、スズめっき層またはスズ合金めっき層からなる第 2 中間層を前記第 3 中間層上に形成し、その後、前記第 2 中間層上に、電着性を有する樹脂中に導電材料を分散させた電着液を用いて電着にて樹脂層を形成することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用のセパレータに関し、特に固体高分子電解質膜の両側に電極を配した単位セルを複数個接続した燃料電池の各単位セルに使用するセパレータと、このようなセパレータの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、簡単には、外部より燃料（還元剤）と酸素または空気（酸化剤）を連続的に供給し、電気化学的に反応させて電気エネルギーを取り出す装置で、その作動温度、使用燃料の種類、用途などで分類される。また、最近では、主に使用される電解質の種類によって、大きく、固体酸化物型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、リン酸型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池、アルカリ水溶液型燃料電池の 5 種類に分類させるのが一般的である。

これらの燃料電池は、メタン等から生成された水素ガスを燃料とするものであるが、最近では、燃料としてメタノール水溶液をダイレクトに用いるダイレクトメタノール型燃料電池（以下、DMFCとも言う）も知られている。

このような燃料電池のなかで、固体高分子膜を 2 種類の触媒で挟み込み、更に、これらの部材をガス拡散層（GDL: Gas Diffusion Layer）とセパレータで挟んだ構成の固体高分子型燃料電池（以下、PEFCとも言う）が注目されている。

【0003】

この PEFC においては、固体高分子電解質膜の両側に、空気極（酸素極）、燃料極（水素極）を配置した単位セルを、所望の起電力を得るために、複数個積層したスタック構造、あるいは、平面状に複数個を直列に接続した構造がとられている。例えば、上記のスタック構造の場合、単位セル間に配設されるセパレータは、その一方の面に、隣接する一方の単位セルに燃料ガスを供給するための燃料ガス供給用溝部が形成され、他方の面に、隣接する他方の単位セルに酸化剤ガスを供給するための酸化剤ガス供給用溝部が形成されている。

このようなセパレータとしては、コスト、強度の点から、金属製のセパレータが好ましいが、耐食性に問題があった。このため、導電性の電着塗膜を形成して耐食性を付与した金属セパレータが開発されている（特許文献 1、2、3）。

【特許文献 1】特開 2004 - 31166 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 249240 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 197225 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0004】

しかしながら、上述のような電着塗膜を金属基材上に直接形成した金属セパレータでは、金属基材として、酸化被膜を生じ易いアルミニウムのような基材を使用した場合、酸化被膜を除去する工程中、若しくは、除去後の洗浄、搬送中に酸化被膜が再生され、金属基材と電着塗膜との接続抵抗が大きいものになるという問題があった。さらに、アルミニウムに電着塗膜を直接形成する場合、電着塗膜にムラ、カケ、ピンホール等の欠陥が生じ易く均一な電着塗膜の形成が困難であるとともに、電着塗膜にピンホールがあると電着工程中にアルミニウムが急激に腐食され危険であるという問題があった。

本発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものであり、強度、耐食性に優れ、接続抵抗が小さい燃料電池用のセパレータとその製造方法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】

## 【0005】

このような目的を達成するために、本発明のセパレータは、金属基体と、第1中間層、第3中間層、第2中間層を介して前記金属基体を被覆するように電着により形成された導電性の樹脂層とを備え、前記金属基体はアルミニウムまたはアルミニウム合金であり、前記第1中間層はニッケルめっき層または銅めっき層であり、前記第2中間層はスズめっき層またはスズ合金めっき層であり、前記第3中間層は前記第1中間層と前記第2中間層との間に介在し、銅めっき層またはニッケルめっき層であるとともに、前記第1中間層とは異なる金属からなり、前記樹脂層は導電材料を含有するような構成とした。

## 【0006】

本発明の他の態様として、前記金属基体は、少なくとも一方の面に溝部を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属基体は、複数の貫通孔を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記導電材料は、カーボン粒子、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、耐食性金属の少なくとも1種であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記スズ合金めっき層は、スズ - ニッケル、スズ - 銅、スズ - コバルト、スズ - 銀、スズ - 亜鉛、スズ - 金、スズ - ビスマスのいずれかのスズ合金めっき層であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記スズ合金めっき層は、スズ - ニッケルからなり厚みが0.3 ~ 2  $\mu\text{m}$ の範囲であるような構成とした。

## 【0007】

本発明の燃料電池用セパレータの製造方法は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属基体にジンケート処理を施し、次いで、ニッケルめっき層または銅めっき層からなる第1中間層を前記金属基体上に形成し、該第1中間層上に銅めっき層またはニッケルめっき層からなり、かつ、前記第1中間層とは異なる金属からなる第3中間層を形成し、スズめっき層またはスズ合金めっき層からなる第2中間層を前記第3中間層上に形成し、その後、前記第2中間層上に、電着性を有する樹脂中に導電材料を分散させた電着液を用いて電着にて樹脂層を形成するような構成とした。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明のセパレータは、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属基体と導電性の樹脂層との間に、ニッケルめっき層または銅めっき層からなる第1中間層とスズめっき層またはスズ合金めっき層からなる第2中間層とが介在するので、金属基体と樹脂層との接続抵抗が小さく、燃料電池の発電能力向上が可能であるとともに、高い強度と優れた耐食性を具備する。また、スズ合金めっき層がスズ - ニッケルからなり、その厚みが0.3 ~ 2  $\mu\text{m}$ の範囲である場合、本発明のセパレータは良好な折り曲げ加工適性を具備したものとなる。さらに、第3中間層を備える場合、耐食性が更に向上し、燃料電池の発電能力、耐久性が更に向上するという効果が奏される。

本発明のセパレータの製造方法では、導電性の樹脂層を金属基体上に電着により形成す

10

20

30

40

50

る前に、金属基体上に第1中間層と第2中間層を形成するので、電着工程での金属基体の腐食が防止されるとともに、均一な樹脂層が形成され、これにより、金属基体と樹脂層との接続抵抗が小さく密着強度が高いものとなる。また、第1中間層と第2中間層との間に第3中間層を形成する場合、第1中間層と第2中間層との密着性が更に向上し、より耐久性の高いセパレータの製造が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

[セパレータ]

図1は、本発明の燃料電池用のセパレータの一実施形態を示す部分断面図である。図1において、本発明のセパレータ1は、金属基体2と、この金属基体2の両面に形成された溝部3と、金属基体2の両面を被覆するように第1中間層4、第2中間層5を介して電着により形成された樹脂層6とを備えており、樹脂層6は導電材料を含有するものである。

金属基体2が有する溝部3は、セパレータ1が燃料電池に組み込まれたときに、一方が、隣接する単位セルに燃料ガスを供給するための燃料ガス供給用溝部となり、他方が、隣接する別の単位セルに酸化剤ガスを供給するための酸化剤ガス供給用溝部となるものである。また、溝部3の一方が燃料ガス供給用溝部、酸化剤ガス供給用溝部のいずれかとなり、他方が冷却水用溝となるものであってもよい。さらに、金属基体2の一方の面のみに溝部3を備えるものであってもよい。このような溝部3の形状は、特に制限はなく、蛇行した連続形状、楕形状等であってよく、また、深さ、幅、断面形状も特に制限はない。また、金属基体2の表裏で、溝部3の形状が異なるものであってもよい。

【0010】

図2は、本発明の燃料電池用のセパレータの他の実施形態を示す部分断面図である。図2において、本発明のセパレータ11は、金属基体12と、この金属基体12に形成された複数の貫通孔13と、これらの貫通孔13の内壁面を含む金属基体12の両面を被覆するように第1中間層14、第2中間層15を介して電着により形成された樹脂層16とを備え、樹脂層16は導電材料を含有している。

金属基体12が有する貫通孔13は、セパレータ11が燃料電池に組み込まれたときに、燃料ガス、あるいは、酸化剤ガスを単位セルに供給するための流路となるものである。このような貫通孔13の大きさ、個数、配設密度には特に制限はない。

【0011】

本発明のセパレータ1, 11を構成する金属基体2, 12の材質は、純アルミニウム(1000系)、アルミニウム合金である。アルミニウム合金としては、例えば、アルミニウムの2000系、5000系、6000系、7000系等が挙げられる。

セパレータ1, 11を構成する第1中間層4, 14は、金属基体2, 12と第2中間層5, 15、樹脂層6, 16との接続抵抗を低減する作用をなし、また、金属基体2, 12に酸化被膜が生じることを防止する作用をなすものである。このような第1中間層4, 14は、ニッケルめっき層あるいは銅めっき層とすることができ、厚みは、例えば、0.1~10 $\mu$ m程度の範囲で適宜設定することができる。第1中間層4, 14の厚みが0.1 $\mu$ m未満であると、上記のような作用が十分に発現されず、一方、厚みが10 $\mu$ mを超えると、平坦性、作業性が低下し、また、製造コストも高くなり好ましくない。

また、セパレータ1, 11を構成する第2中間層5, 15は、金属基体2, 12と樹脂層6, 16との密着性を向上させ、セパレータの強度、耐久性を向上させる作用をなすものである。このような第2中間層5, 15は、スズめっき層またはスズ合金めっき層とすることができ、スズ合金めっき層としては、スズ-ニッケル、スズ-銅、スズ-コバルト、スズ-銀、スズ-亜鉛、スズ-金、スズ-ビスマスのいずれかのスズ合金めっき層とすることが好ましい。第2中間層5, 15の厚みは、例えば、0.3~5 $\mu$ m程度の範囲で適宜設定することができる。第2中間層5, 15の厚みが0.3 $\mu$ m未満であると、上記のような作用が十分に発現されず、一方、厚みが5 $\mu$ mを超えると、平坦性、作業性が低下し、また、割れが発生し易くなり好ましくない。特に、第2中間層5, 15がスズ-ニ

10

20

30

40

50

ツケルのスズ合金めっき層である場合、厚みを $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲とすることによりセパレータ1, 11に良好な折り曲げ加工適性を付与することができる。

#### 【0012】

セパレータ1, 11を構成する樹脂層6, 16は、導電性を有するとともに、金属基体2, 12に耐食性を付与するためのものである。この樹脂層6, 16は、電着性を有する各種アニオン性、またはカチオン性の合成高分子樹脂中に導電材料を分散させた電着液を用いて電着により成膜し、その後、硬化させて形成することができる。

アニオン性合成高分子樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン化油樹脂、ポリブタジエン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等を挙げることができ、これらを単独で、あるいは任意の組み合わせによる混合物として使用することができる。また、上記のアニオン性合成高分子樹脂とメラミン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂等の架橋性樹脂とを併用してもよい。一方、カチオン性合成高分子樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等を挙げることができ、これらを単独で、あるいは任意の組み合わせによる混合物として使用することができる。また、上記のカチオン性合成高分子樹脂とポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等の架橋性樹脂とを併用してもよい。

また、上記の電着性を有する合成高分子樹脂に粘着性を付与するために、ロジン系、テルペン系、石油樹脂等の粘着性付与樹脂を必要に応じて添加してもよい。

#### 【0013】

このような電着性の合成高分子樹脂は、アルカリ性または酸性物質により中和して水に可溶化された状態、あるいは水分散状態で電着に供される。すなわち、アニオン性合成高分子樹脂は、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアミン類、アンモニア、苛性カリ等の無機アルカリで中和する。また、カチオン性合成高分子樹脂は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸等の酸で中和する。そして、中和された水可溶の高分子樹脂は、水分散型または溶解型として水に希釈された状態で使用される。

電着により形成された樹脂層6, 16の厚みは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲とすることができる。樹脂層6, 16の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、ピンホール等の発生により、良好な耐食性が確保できないことがあり、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、乾燥固化後のヒビ割れ等の発生や、生産性の低下、コスト高といった問題が発生し好ましくない。

#### 【0014】

樹脂層6, 16に含有される導電材料としては、例えば、カーボン粒子、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等のカーボン素材、耐食性金属等が挙げられるが、耐酸性かつ導電性が所望のものが得られれば、これらの導電材料に限定されない。特に、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等の微細繊維状炭素材料は、樹脂層6, 16に導電性を付与するために好適である。樹脂層6, 16における導電材料の含有量は、樹脂層6, 16に要求される導電性に応じて適宜設定することができ、例えば、 $10 \sim 90$ 重量%の範囲で設定することができる。

#### 【0015】

尚、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等の微細繊維状炭素材料は、ナノテクノロジーの素材として、複合材料、電子デバイス等の種々の分野に適用が期待されているものであり、これらをフィラーとして複合材料に用いた場合には、これらが有する物性を複合材料に付与することができる。例えば、カーボンナノチューブは、導電性、耐酸性、加工性、機械的強度等の面で優れており、フィラーとして複合材料に用いられた場合には、このようなカーボンナノチューブの優れた物性を複合材料に付与することができる。

上述の本発明のセパレータの実施形態は例示であり、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

#### 【0016】

例えば、上述のセパレータ 1, 11 において、第 1 中間層 4, 14 と第 2 中間層 5, 15 との間に、銅めっき層またはニッケルめっき層である第 3 中間層であって、第 1 中間層 4, 14 とは異なる金属からなる層を介在させてもよい。したがって、金属基体上に、ニッケルめっき層（第 1 中間層）、銅めっき層（第 3 中間層）、スズめっき層またはスズ合金めっき層（第 2 中間層）の順に積層されているセパレータ、あるいは、金属基体上に、銅めっき層（第 1 中間層）、ニッケルめっき層（第 3 中間層）、スズめっき層またはスズ合金めっき層（第 2 中間層）の順に積層されているセパレータとすることができる。このように第 3 中間層が第 1 中間層と第 2 中間層との間に介在することにより、第 1 中間層と第 2 中間層との密着性が向上してセパレータの耐食性が更に向上する。これにより、燃料電池の発電能力、耐久性が更に向上する。このような第 3 中間層の厚みは、例えば、0.03 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度の範囲で適宜設定することができる。第 3 中間層の厚みが 0.03  $\mu\text{m}$  未満であると、第 3 中間層を設けたことによる上記のような作用が十分に発現されず、一方、厚みが 5  $\mu\text{m}$  を超えると、平坦性、作業性が低下し、また、製造コストも高くなり好ましくない。

【0017】

[セパレータの製造方法]

次に、本発明の燃料電池用のセパレータの製造方法について説明する。

図 3 は、図 1 に示されるセパレータ 1 を例として本発明の製造方法を説明するための工程図である。本発明では、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属板材 2 の両面にフォトリソグラフィにより所望のパターンでレジスト 7, 7 を形成し、このレジスト 7, 7 をマスクとして両面から金属板材 2 をエッチングして溝部 3, 3 を形成する（図 3 (A)）。その後、レジスト 7, 7 を剥離して金属基体 2 を得る（図 3 (B)）。

次に、この金属基体 2 の両面に、ニッケルめっき層あるいは銅めっき層である第 1 中間層 4 を形成する（図 3 (C)）。この第 1 中間層 4 は、まず、金属基体 2 にジンケート処理を施し、次いで、無電解めっき、あるいは電気めっきを行うことにより形成する。このように形成された第 1 中間層 4 は、金属基体 2 に酸化被膜が再生されることを防止し、後工程で形成される第 2 中間層 5 および樹脂層 6 と、金属基体 2 との接続抵抗を低減する。

【0018】

次いで、第 1 中間層 4 上に、スズめっき層あるいはスズ合金めっき層である第 2 中間層 5 を形成する（図 3 (D)）。この第 2 中間層 5 は、無電解めっき、あるいは電気めっきにより形成することができる。このように形成された第 2 中間層 5 は、後工程で電着形成される樹脂層 6 にムラ、カケ、ピンホール等の欠陥が発生するのを抑制し、また、樹脂層 6 の密着性を向上させる。

次に、第 2 中間層 5 上に、電着性を有する各種アニオン性、またはカチオン性の合成高分子樹脂中に導電材料を分散させた電着液を用いて電着により成膜し、その後、硬化させて樹脂層 6 を形成する（図 3 (E)）。このように形成された樹脂層 6 は、良好な導電性と高い耐食性を具備したものとなる。これにより、本発明のセパレータ 1 が得られる。

【0019】

図 4 は、図 2 に示されるセパレータ 11 を例として本発明のセパレータの製造方法を説明するための工程図である。本発明では、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属板材 12 の両面に、フォトリソグラフィにより複数の開口部を有するレジスト 17, 17 を形成し、このレジスト 17, 17 をマスクとして両面から金属板材 12 をエッチングして複数の貫通孔 13 を穿設する（図 4 (A)）。レジスト 17, 17 の複数の開口部は、それぞれ金属板材 12 を介して対向するように位置している。その後、レジスト 17, 17 を剥離して金属基体 12 を得る（図 4 (B)）。

貫通孔 13 の形成は、上述のエッチングによる方法の他に、サンドブラスト法、レーザー加工法、ドリル加工法等により行うことも可能である。

次に、貫通孔 13 の内壁面を含む金属基体 12 に、ニッケルめっき層あるいは銅めっき層である第 1 中間層 14 を形成する（図 4 (C)）。この第 1 中間層 14 の形成は、上述の実施形態での第 1 中間層 4 の形成と同様に行うことができる。

## 【 0 0 2 0 】

次いで、第 1 中間層 1 4 を被覆するように、第 2 中間層 1 5 を形成する（図 4（D））。この第 2 中間層 1 5 の形成も、上述の実施形態での第 2 中間層 5 の形成と同様に行うことができる。

次に、第 2 中間層 1 5 上に、電着性を有する各種アニオン性、またはカチオン性の合成高分子樹脂中に導電材料を分散させた電着液を用いて電着により成膜し、その後、硬化させて樹脂層 1 6 を形成する（図 4（E））。これにより、セパレータ 1 1 が得られる。

上述のセパレータの製造方法の実施形態は例示であり、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

## 【 0 0 2 1 】

例えば、上述のように、第 1 中間層 4 , 1 4 と第 2 中間層 5 , 1 5 との間に、銅めっき層またはニッケルめっき層である第 3 中間層であって、第 1 中間層 4 , 1 4 とは異なる金属からなる層を介在させる場合、第 1 中間層 4 , 1 4 を形成した後、この第 1 中間層 4 , 1 4 上に銅めっき層またはニッケルめっき層からなる第 3 中間層を形成し、その後、第 3 中間層上に第 2 中間層 5 , 1 5 を形成する。第 3 中間層の形成は、無電解めっき、あるいは電気めっきにより行うことができ、この第 3 中間層は、第 1 中間層 4 , 1 4 と第 2 中間層 5 , 1 5 との密着性を向上させる。

## 【 0 0 2 2 】

[ 本発明のセパレータを用いた燃料電池の例 ]

ここで、本発明のセパレータを用いた高分子電解質型燃料電池の一例を、図 5 ~ 図 8 を参照して説明する。図 5 は高分子電解質型燃料電池の構造を説明するための部分構成図であり、図 6 は高分子電解質型燃料電池を構成する膜電極複合体を説明するための図である。また、図 7 および図 8 は、それぞれ高分子電解質型燃料電池のセパレータと膜電極複合体を離間させた状態を異なった方向から示す斜視図である。

図 5 ~ 図 8 において、高分子電解質型燃料電池 2 1 は、膜電極複合体（M E A : Membrane-Electrode Assembly）3 1 とセパレータ 4 1 とからなる単位セルが複数個積層されたスタック構造を有している。

## 【 0 0 2 3 】

M E A 3 1 は、図 6 に示されるように、高分子電解質膜 3 2 の一方の面に配設された触媒層 3 3 とガス拡散層（G D L : Gas Diffusion Layer）3 4 とからなる燃料極（水素極）3 5 と、高分子電解質膜 3 2 の他方の面に配設された触媒層 3 6 とガス拡散層（G D L : Gas Diffusion Layer）3 7 とからなる空気極（酸素極）3 8 を備えている。

セパレータ 4 1 は、一方の面に燃料ガス供給用溝部 4 3 a を備え、他方の面に酸化剤ガス供給用溝部 4 4 a を備えたセパレータ 4 1 A と、一方の面に燃料ガス供給用溝部 4 3 a を備え、他方の面に冷却水用溝部 4 4 b を備えたセパレータ 4 1 B と、一方の面に冷却水用溝部 4 3 b を備え、他方の面に酸化剤ガス供給用溝部 4 4 a を備えたセパレータ 4 1 C とからなっている。このようなセパレータ 4 1 A , 4 1 B , 4 1 C は、本発明のセパレータであり、その両面に、図 1 に示されるように第 1 中間層、第 2 中間層を介して樹脂層が形成されているが、図示例では、省略している。

## 【 0 0 2 4 】

各セパレータ 4 1 A , 4 1 B , 4 1 C と上記の高分子電解質膜 3 2 の所定位置には、2 個の燃料ガス供給孔 4 5 a , 4 5 b 、2 個の酸化剤ガス供給孔 4 6 a , 4 6 b 、2 個の冷却水供給孔 4 7 a , 4 7 b が貫通孔として形成されている。そして、セパレータ 4 1 A の酸化剤ガス供給用溝部 4 4 a が形成されている面に、M E A 3 1 の空気極（酸素極）3 8 が当接し、セパレータ 4 1 B の燃料ガス供給用溝部 4 3 a が形成されている面に、M E A 3 1 の燃料極（水素極）3 5 が当接するように、また、セパレータ 4 1 B の冷却水用溝部 4 4 b が形成された面とセパレータ 4 1 C の冷却水用溝部 4 3 b が形成された面とが当接するように、各セパレータ 4 1 A , 4 1 B , 4 1 C と単位セルである M E A 3 1 が積層され、この繰り返しで高分子電解質型燃料電池 2 1 が構成されている。このように積層された状態で、上記の 2 個の燃料ガス供給孔 4 5 a , 4 5 b はそれぞれ積層方向に貫通する燃

10

20

30

40

50

料ガスの供給路を形成し、2個の酸化剤ガス供給孔46a, 46bはそれぞれ積層方法に貫通する酸化剤ガスの供給路を形成し、2個の冷却水供給孔47a, 47bはそれぞれ積層方向に貫通する冷却水の供給路を形成している。

【0025】

また、本発明のセパレータを用いた高分子電解質型燃料電池の他の例を、図9～図11を参照して説明する。図9は、高分子電解質型燃料電池の構造を説明するための平面図であり、図10は、図9に示される高分子電解質型燃料電池のA-A線での縦断面図である。また、図11は高分子電解質型燃料電池を構成する膜電極複合体を説明するための図である。

【0026】

図9および図10に示されるように、高分子電解質型燃料電池51は、膜電極複合体(MEA:Membrane-Electrode Assembly)61とセパレータ71A, 71Bとからなる単位セル52を平面状に複数個配列し、これらを電氣的に直列に接続し、単位セルの個数分(図9では4個分)の電圧を取り出す高分子電解質型燃料電池である。また、各単位セル52の周りには、これと略同じ厚さの絶縁部55を設け、全体を平面状にしている。すなわち、平板状の絶縁部55のくり抜き部に単位セル52を嵌め込んだ状態とすることにより、単位セル52と絶縁部55とを平面状に設けているものである。

【0027】

この高分子電解質型燃料電池51は、絶縁部55のうち、隣接する単位セル間に位置する絶縁部55に、貫通してその表裏の接続を行うための表裏接続部57cを設けている。そして、この表裏接続部57cを、接続配線57aを介して、隣接する一方の単位セルのセパレータ71A(例えば、燃料極側セパレータ)に接続し、また、接続配線57bを介して、隣接する他方の単位セルのセパレータ71B(例えば、空気極側セパレータ)に接続している。これにより、隣接する単位セル間が電氣的に直列に接続されている。そして、直列に接続された一方の端部に位置する単位セル52のセパレータ71Aと、他方の端部に位置する単位セル52のセパレータ71Bには、配線75, 76が接続されている。

尚、図示例では単位セルの個数を4個としているが、単位セルの個数には制限はない。

【0028】

絶縁部55は、接続部57(接続配線57a, 57bおよび表裏接続部57c)で接続される以外は、隣接する単位セル間を互いに絶縁するものである。このような絶縁部55の材質は、処理性、耐久性の面で優れたものであれば特に限定はされず、例えば、ガラスエポキシ、ポリイミド樹脂等が使用される。また、絶縁部55は、絶縁性材料のみからなるものでも、導電性材料を一部含むものでもよい。

接続部57の表裏接続部57cとしては、スルホール接続部、あるいは、充填ビア接続部、パンプ接続部のいずれかを、隣接する単位セル間に位置する絶縁部55中に設けたものとすることができる。これらの表裏接続部57cは、従来の配線基板技術の応用として形成できる。

【0029】

また、MEA61は、図11に示されるように、高分子電解質膜62の一方の面に配設された触媒層63とガス拡散層(GDL:Gas Diffusion Layer)64とからなる燃料極(水素極)65と、高分子電解質膜62の他方の面に配設された触媒層66とガス拡散層(GDL:Gas Diffusion Layer)67とからなる空気極(酸素極)68を備えている。

セパレータ71A, 71Bは、図2に示されるような本発明のセパレータであり、複数の貫通孔を備えた金属基体に第1中間層、第2中間層を介して導電性の樹脂層を有するものである。

【実施例】

【0030】

次に、具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

[参考例1]

金属材料として、80mm×80mm、厚み0.8mmのアルミニウム合金(A505

10

20

30

40

50

2 P)を準備し、表面の脱脂処理を行った。

次に、このアルミニウム合金の両面に、ドライフィルムレジスト(ニチゴー・モートン(株)製)をラミネートして35 $\mu$ m厚の感光性レジスト層を形成し、その後、溝部形成用のフォトマスクを介して露光(5kW水銀灯により15秒間照射)、現像(30の2%炭酸水素ナトリウム水溶液をスプレー)してレジストを形成した。

#### 【0031】

次いで、上記のレジストを介してアルミニウム合金の両面から45 $^{\circ}$ に加熱した塩化第二鉄水溶液をスプレーして、所定の深さまでハーフエッチングを行った。その後、50の5%炭酸水素ナトリウム水溶液でレジストを剥離し、洗浄処理を施した。これにより、幅が1mm、深さが0.3mmのほぼ半円形状の断面を有し、振れ幅50mm、ピッチ2mmで蛇行した長さ1300mmの溝部を備えた金属基体を得た。

次に、上記の金属基体に対して、硝酸水溶液を用いて前処理を施し、次いで、下記の条件で亜鉛置換処理を施して亜鉛合金層(厚み0.05 $\mu$ m)を、溝部を含めた金属基体上に形成した。

(亜鉛置換処理の条件)

- ・使用浴 : ジンケート浴(メルテックス(株)製 アルモンEN)
- ・液温 : 30
- ・処理時間 : 20秒

#### 【0032】

次いで、亜鉛合金層上に、下記の電気めっき条件でニッケルめっき層(厚み1 $\mu$ m)を形成して第1中間層とした。

(電気めっき条件)

- ・使用浴 : 塩化ニッケル浴(シプレイ(株)製 AZ111)
- ・pH : 2~5
- ・電流密度 : 10A/dm<sup>2</sup>
- ・液温 : 40

#### 【0033】

次に、上記の第1中間層上に、下記の電気めっき条件でスズ-ニッケル合金めっき層(厚み1 $\mu$ m)を形成して第2中間層とした。

(電気めっき条件)

- ・使用浴 : スズ-ニッケル浴(荏原ユーザライト(株)製 EBALLOY SNI)
- ・pH : 2
- ・電流密度 : 0.3A/dm<sup>2</sup>
- ・液温 : 55

#### 【0034】

次いで、エポキシ電着液に、導電材料としてカーボンブラック(Cabot(株)製 Vulcan XC-72)を樹脂固形分に対して75重量%添加し分散させて、電着液とした。この電着液を20 $^{\circ}$ に保って攪拌し、この中に上記の金属基体を浸漬し、極間40mm、電圧50Vで1分間電着を行い、引き上げた金属基体を純水洗浄した。その後、ドライヤーで熱風乾燥(150 $^{\circ}$ 、3分間)し、さらに、窒素雰囲気中で180 $^{\circ}$ 、1時間の加熱硬化処理を施した。これにより、第2中間層上に厚み15 $\mu$ mの樹脂層が形成され、セパレータが得られた。

#### 【0035】

尚、使用したエポキシ電着液は下記のようにして調製した。

まず、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(エポキシ当量910)1000重量部を攪拌下に70 $^{\circ}$ に保ちながら、エチレングリコールモノエチルエーテル463重量部に溶解させ、さらに、ジエチルアミン80.3重量部を加えて100 $^{\circ}$ で2時間反応させてアミンエポキシ付加物(A)を調製した。

また、コロネートL(日本ポリウレタン(株)製 ジイソシアネート:NC013%の不揮発分75重量%)875重量部にジブチル錫ラウレート0.05重量部を加え50

10

20

30

40

50

に加熱し、これに2-エチルヘキサノール390重量部を添加し、その後、120で90分間反応させた。得られた反応生成物をエチレングリコールモノエチルエーテル130重量部で希釈した成分(B)を得た。

次に、上記のアミンエポキシ付加物(A)1000重量部と成分(B)400重量部からなる混合物を、氷酢酸30重量部で中和した後、脱イオン水570重量部を用いて希釈し、不揮発分50重量%の樹脂Aを調製した。この樹脂A200.2重量部(樹脂成分86.3容量)、脱イオン水583.3重量部、およびジブチル錫ラウレート2.4重量部を配合してエポキシ電着液を調製した。

#### 【0036】

作製した上記のセパレータの樹脂層におけるピンホールの有無を下記の条件で観察した。その結果、ピンホールが存在しないことが確認された。

(ピンホールの観察条件)

80、1モル硫酸水溶液中で、-2V~+2V VS.NHEの範囲で貴な方向に電位を走査させて電流応答を調査し、電流応答が $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の場合をピンホールなしと判断する。

#### 【0037】

また、作製した上記のセパレータにおける表裏導通の電気抵抗を下記の方法で測定した結果、3.5mであり、電気抵抗が低いことが確認された。

(電気抵抗の測定方法)

セパレータをガス拡散層(東レ(株)製 TGP-H-060 190 $\mu\text{m}$ 厚)で両側から挟み込み、さらに、これらを銅に金めっきを施した厚さ5mmの電極で挟み込んで圧着(圧力:20kgf/cm<sup>2</sup>)し、電極間の抵抗を測定する。

#### 【0038】

##### [参考例2]

第2中間層として、下記の電気めっき条件でスズめっき層(厚み1 $\mu\text{m}$ )を形成した他は、参考例1と同様にして、セパレータを作製した。

(電気めっき条件)

- ・使用浴 : スルホン酸塩浴(メルテックス(株)製 ソルダロンST-200)
- ・pH : 4.5~6.0
- ・電流密度 :  $1\text{A}/\text{dm}^2$
- ・液温 : 40

作製したセパレータの樹脂層におけるピンホールの有無を、参考例1と同様の条件で観察した結果、ピンホールが存在しないことが確認された。

また、このセパレータにおける表裏導通の電気抵抗を参考例1と同様の方法で測定した結果、4.6mであり、電気抵抗が低いことが確認された。

#### 【0039】

##### [参考例3]

第2中間層として、下記の電気めっき条件でスズ-コバルトめっき層(厚み1 $\mu\text{m}$ )を形成した他は、参考例1と同様にして、セパレータを作製した。

(電気めっき条件)

- ・使用浴 : 硫酸第一スズ浴(日本化学産業(株)製 ピロアイSCプロセス)
- ・pH : 1~2
- ・電流密度 :  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$
- ・液温 : 40

作製したセパレータの樹脂層におけるピンホールの有無を、参考例1と同様の条件で観察した結果、ピンホールが存在しないことが確認された。

また、このセパレータにおける表裏導通の電気抵抗を参考例1と同様の方法で測定した結果、3.1mであり、電気抵抗が低いことが確認された。

#### 【0040】

10

20

30

40

50

## [ 参考例 4 ]

第 1 中間層として、下記の無電解銅めっき条件で銅めっき層（厚み 1  $\mu\text{m}$ ）を形成した他は、参考例 1と同様にして、セパレータを作製した。

（無電解銅めっき条件）

・使用浴 : 無電解銅めっき浴（メルテックス（株）製 メルプレートCV-5100）

・液温 : 50

・めっき時間 : 900 秒

作製したセパレータの樹脂層におけるピンホールの有無を、参考例 1と同様の条件で観察した結果、ピンホールが存在しないことが確認された。

また、このセパレータにおける表裏導通の電気抵抗を参考例 1と同様の方法で測定した結果、2.8 mΩであり、電気抵抗が低いことが確認された。

【0041】

## [ 比較例 1 ]

第 2 中間層を形成せず、ニッケルめっき層（参考例 1の第 1 中間層）のみを中間層とした他は、参考例 1と同様にして、セパレータを作製した。

作製したセパレータの樹脂層におけるピンホールの有無を、参考例 1と同様の条件で観察した結果、ピンホールの存在が確認され、さらに、金属基体が一部腐食されていることが確認された。

【0042】

## [ 比較例 2 ]

第 1 中間層、第 2 中間層を形成せず、代わりに中間層として下記の電気めっき条件でニッケル - 銅めっき層（厚み 3  $\mu\text{m}$ ）を形成した他は、参考例 1と同様にして、セパレータを作製した。

（電気めっき条件）

・使用浴 : 硫酸銅浴（日本化学産業（株）製 硫酸銅）

・pH : 2

・電流密度 : 0.3 A /  $\text{dm}^2$

・液温 : 50

作製したセパレータの樹脂層におけるピンホールの有無を、参考例 1と同様の条件で観察した結果、ピンホールの存在が確認され、さらに、金属基体が一部腐食されていることが確認された。

【0043】

## [ 実施例 1 ]

第 1 中間層（ニッケルめっき層）上に、下記の電気めっき条件で銅めっき層（厚み 0.5  $\mu\text{m}$ ）を形成して第 3 中間層とし、この第 3 中間層上に第 2 中間層（スズ - ニッケル合金めっき層）を形成した他は、参考例 1と同様にして、セパレータを作製した。

（電気めっき条件）

・使用浴 : 硫酸銅浴（日本化学産業（株）製 硫酸銅）

・pH : 2

・電流密度 : 0.3 A /  $\text{dm}^2$

・液温 : 50

このように作製したセパレータを用いて下記のように燃料電池を作製し I - V 特性の評価を行って出力を測定した結果、0.61 Wであった。

【0044】

一方、上述の参考例 1で作製したセパレータを用いて同様に燃料電池を作製し、出力を測定した結果、0.38 Wであった。

この結果から、第 1 中間層と第 2 中間層の間に第 3 中間層を介在させることにより燃料電池の発電能力が更に向上することが確認された。

（I - V 特性の評価）

10

20

30

40

50

作製したセパレータと下記の膜電極複合体 (MEA) と燃料電池セルとを使用して単セル構造の燃料電池を作製し、下記の実験条件にて I - V 特性の評価を行った。

(使用材料)

- ・ MEA : アノード触媒 = Pt / C 50 重量% (田中貴金属工業 (株) 製)  
Pt 担持量 = 0.3 mg / cm<sup>2</sup>
- カソード触媒 = Pt / C 50 重量% (田中貴金属工業 (株) 製)  
Pt 担持量 = 0.3 mg / cm<sup>2</sup>
- 電解質 = Nafion 112 (デュポン (株) 製)
- 電極面積 = 25 cm<sup>2</sup>

10

- ・ 燃料電池セル : JARI (財団法人 日本自動車研究所) 製標準セル

(実験条件)

- ・ アノードガス : 純水素 (利用率 70%、露点 80 )
- ・ カソードガス : 空気 (利用率 40%、露点 70 )
- ・ セル温度 : 80
- ・ 電流密度 : 0 ~ 1 A / cm<sup>2</sup>

【0045】

[実施例 2]

第 1 中間層 (銅めっき層) 上に、下記の電気めっき条件でニッケルめっき層 (厚み 0.5 μm) を形成して第 3 中間層とし、この第 3 中間層上に第 2 中間層 (スズ - ニッケル合金めっき層) を形成した他は、参考例 4 と同様にして、セパレータを作製した。

20

(電気めっき条件)

- ・ 使用浴 : 塩化ニッケル浴 (シプレイ (株) 製 AZ111)
- ・ pH : 2 ~ 5
- ・ 電流密度 : 10 A / dm<sup>2</sup>
- ・ 液温 : 40

このように作製したセパレータを用いて、実施例 1 と同様に燃料電池を作製し、出力を測定した結果、0.61 W であった。

一方、上述の参考例 4 で作製したセパレータを用いて同様に燃料電池を作製し、出力を測定した結果、0.44 W であった。

30

この結果から、第 1 中間層と第 2 中間層の間に第 3 中間層を介在させることにより燃料電池の発電能力が更に向上することが確認された。

【0046】

[参考例 5]

電気めっき条件を下記のように変更し、第 2 中間層 (スズ - ニッケル合金めっき層) の厚みを 2 μm とした他は、参考例 1 と同様にして、セパレータを作製した。

(電気めっき条件)

- ・ 使用浴 : スズ - ニッケル浴 (荏原ユーザライト (株) 製 EBALLOY SNI)
- ・ pH : 2
- ・ 電流密度 : 0.3 A / dm<sup>2</sup>
- ・ 液温 : 55

40

作製したセパレータの折り曲げ加工適性を下記の方法で評価した。その結果、第 1 中間層および第 2 中間層に割れを生じることなく折り曲げることが可能であり、良好な折り曲げ加工適性を具備していることが確認された。

【0047】

また、上述の参考例 1 で作製したセパレータについて、同様に折り曲げ加工適性を評価した結果、良好な折り曲げ加工適性を具備していることが確認された。

(折り曲げ加工適性の評価方法)

折り曲げ部の半径が 0.1 mm となるようにセパレータを 90° 折り曲げ、光学顕微鏡を用いて、第 1 中間層および第 2 中間層における割れの有無を確認する。

50

【 0 0 4 8 】

[ 参考例 6 ]

電気めっき条件を下記のように変更し、第 2 中間層（スズ - ニッケル合金めっき層）の厚みを  $3 \mu\text{m}$  とした他は、参考例 1 と同様にして、セパレータを作製した。

（電気めっき条件）

- ・使用浴 : スズ - ニッケル浴（荏原ユーザライト（株）製 EBALLOY SNI）
- ・pH : 2
- ・電流密度 :  $0.3 \text{ A} / \text{dm}^2$
- ・液温 : 55

作製したセパレータの折り曲げ加工適性を参考例 5 と同様に評価した。その結果、第 2 中間層に割れが見られ、参考例 1、5 のセパレータに比べて折り曲げ加工適性が劣ることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 9 】

本発明は、固体高分子電解質膜の両側に電極を配した単位セルを複数個接続した燃料電池の製造に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 0 】

【図 1】本発明の燃料電池用のセパレータの一実施形態を示す部分断面図である。

【図 2】本発明の燃料電池用のセパレータの他の実施形態を示す部分断面図である。

【図 3】本発明のセパレータの製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

【図 4】本発明のセパレータの製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図 5】本発明のセパレータを使用した高分子電解質型燃料電池の一例を説明するための部分構成図である。

【図 6】図 5 に示される高分子電解質型燃料電池を構成する膜電極複合体を説明するための図である。

【図 7】図 5 に示される高分子電解質型燃料電池のセパレータと膜電極複合体を離間させた状態を示す斜視図である。

【図 8】図 5 に示される高分子電解質型燃料電池のセパレータと膜電極複合体を離間させた状態を図 7 とは異なった方向から示す斜視図である。

【図 9】本発明のセパレータを使用した高分子電解質型燃料電池の他の例を説明するための平面図である。

【図 10】図 9 に示される高分子電解質型燃料電池の A - A 線での縦断面図である。

【図 11】図 9 に示される高分子電解質型燃料電池を構成する膜電極複合体を説明するための図である。

【符号の説明】

【 0 0 5 1 】

1 ... セパレータ

2 ... 金属基体

3 ... 溝部

4 ... 第 1 中間層

5 ... 第 2 中間層

6 ... 樹脂層

1 1 ... セパレータ

1 2 ... 金属基体

1 3 ... 貫通孔

1 4 ... 第 1 中間層

1 5 ... 第 2 中間層

1 6 ... 樹脂層

2 1 , 5 1 ... 高分子電解質型燃料電池

10

20

30

40

50

3 1 , 6 1 ... 膜電極複合体 ( M E A )

4 1 A , 4 1 B , 4 1 C , 7 1 A , 7 1 B ... セパレータ

【 図 1 】

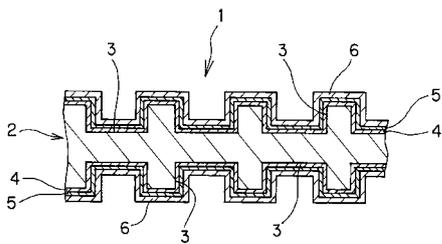


FIG. 1

【 図 2 】

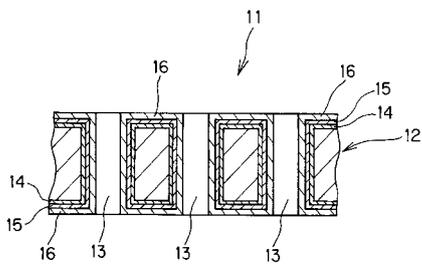


FIG. 2

【 図 3 】

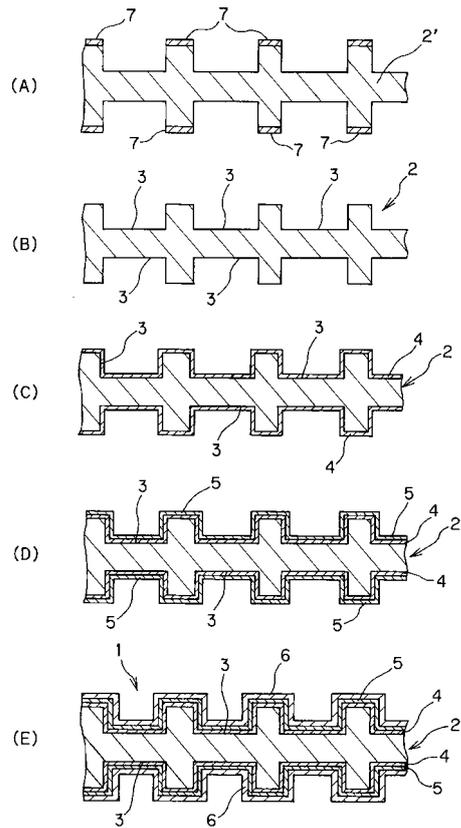


FIG. 3

【 図 4 】

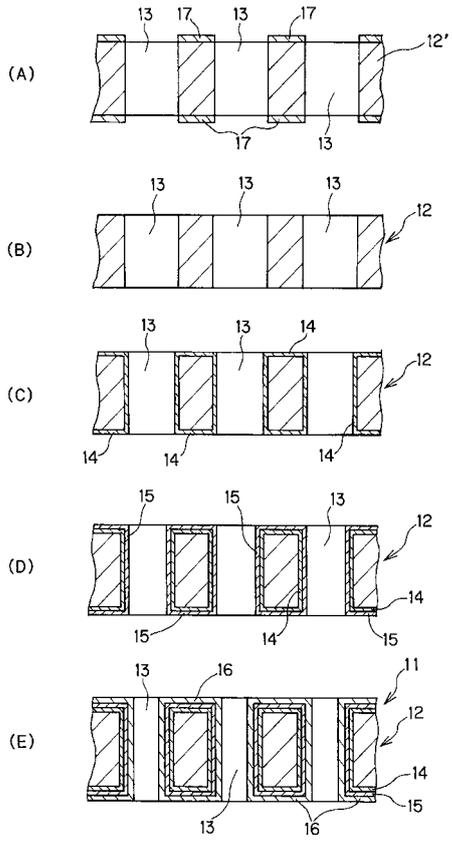


FIG. 4

【 図 5 】

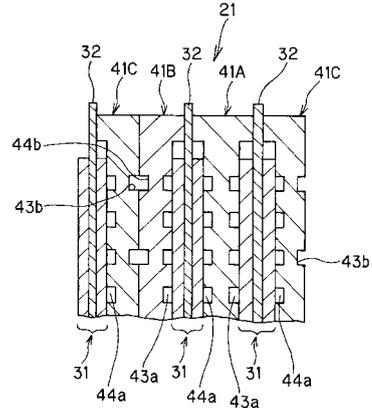


FIG. 5

【 図 6 】

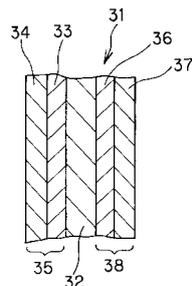


FIG. 6

【 図 7 】

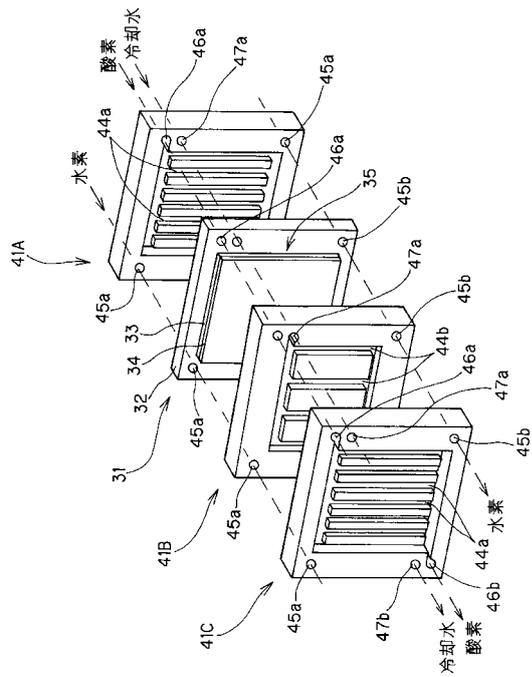


FIG. 7

【 図 8 】

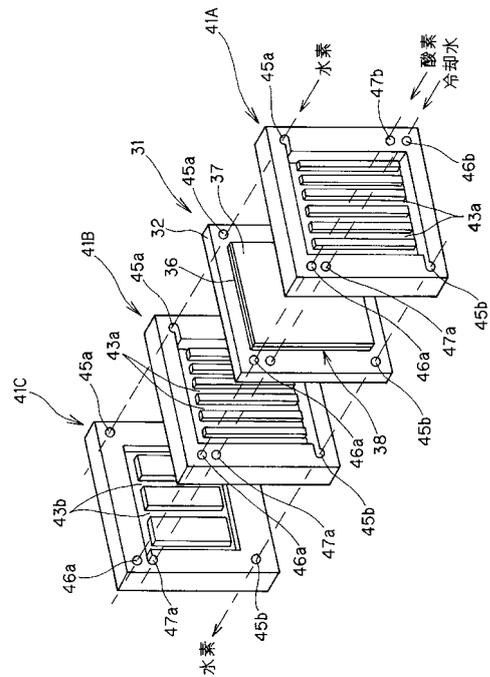


FIG. 8

【 図 9 】

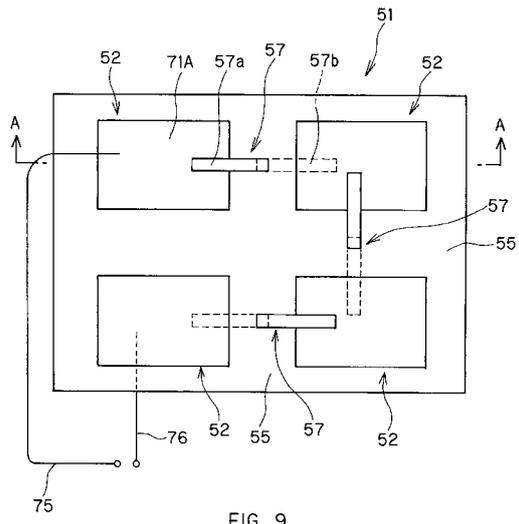


FIG. 9

【 図 10 】

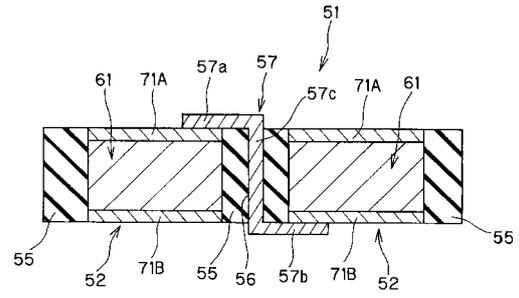


FIG. 10

【 図 11 】

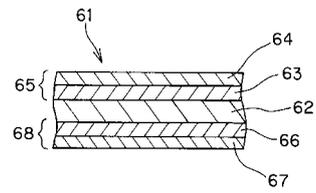


FIG. 11

---

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 綱一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 芹澤 徹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 岸 智之

(56)参考文献 特開2002-075393(JP,A)

特開2007-280637(JP,A)

特開2003-331859(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 8/10