

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 59/02

B29C 70/64 H01M 2/16

H01M 8/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00810304.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189310C

[22] 申请日 2000.7.10 [21] 申请号 00810304.6

[30] 优先权

[32] 1999.7.15 [33] US [31] 60/143,967

[86] 国际申请 PCT/US2000/018840 2000.7.10

[87] 国际公布 WO2001/005571 英 2001.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.14

[71] 专利权人 泰勒戴尼能源系统公司

地址 美国马里兰州

[72] 发明人 杰姆斯·C·布朗

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

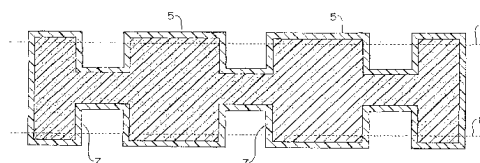
代理人 崔晓光

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 7 页

[54] 发明名称 改进传导性的燃料电池集流板及其制备方法

[57] 摘要

公开了制备 PEM 燃料电池集流板的改进方法。模制期间，形成高传导性聚合物，沿其外表面具有相对高的聚合物浓度。模制之后，通过机加工、研磨或类似工艺，从台阶区去除富聚合物层(5)。该层去除在降低的高度(6)上留下台阶区，导致模制集流板的整个传导性提高。富聚合物表面保留在集流板通道(7)中，为通道(7)提供提高的机械强度以及其它益处，而台阶区具有与集流板大部分(8)类似的浓度。改进的方法也允许更大的型腔厚度，在模制工艺期间提供许多优点。



ISSN 1008-4274

1、制备用于燃料电池的集流板的方法，所述方法包括如下步骤：

提供集流板形状的传导性材料-粘合剂组合物，集流板在至少一个表面上
5 具有台阶区，所述组合物具有粘合剂浓度朝所述台阶区增加的梯度；和
从至少一个所述台阶区中除去所述组合物层，从而提供粘合剂浓度降低
的新台阶区。

2、按照权利要求1的方法，其中提供集流板形状的所述组合物的步骤，
包括：

10 将组合物注模到型腔中；
将组合物形成集流板形状；和
取出集流板形状组合物。

3、按照权利要求2的方法，其中粘合剂是热塑性塑料。

4、按照权利要求3的方法，其中热塑性塑料是液晶聚合物。

15 5、按照权利要求1的方法，其中所去除的层在0.001-0.5cm厚之间。

6、按照权利要求5的方法，其中所去除的层在0.015-0.06cm厚之间。

7、按照权利要求1的方法，其中利用机加工、喷砂和表面研磨中的一种，
完成去除步骤。

8、按照权利要求1的方法，其中层去除之前的台阶区确定了初始台阶区，
20 层去除之后暴露的台阶区确定了后处理台阶区，其中当接触初始台阶区时测
量的子单元电阻比接触后处理台阶区时测量的子单元电阻大至少38%。

9、按照权利要求1的方法，其中层去除之前的台阶区确定了初始台阶区，
层去除之后暴露的台阶区确定了后处理台阶区，其中接触后处理台阶区时测
量的子单元电阻小于25 mOhm-cm²。

25 10、按照权利要求1的方法，其中所述去除层具有一厚度，所述厚度是
在层去除之前的台阶区上测量的集流板厚度的0.09-0.50。

11、按照权利要求1的方法，其中所述至少一个表面提供从所述台阶区
凹进该集流板的通道。

12、按照权利要求1的方法，其中在所述板的每个相对表面上去除层。

13、按照权利要求1的方法，其中传导性材料是碳。

14、按照权利要求13的方法，其中传导性材料是石墨。

15、按照权利要求13的方法，其中传导性材料是粉末。

16、按照权利要求13的方法，其中传导性材料包括纤维。

5 17、燃料电池集流板，包括：

集流板形状的传导性材料-粘合剂组合物，该集流板具有间距为板厚度的相对平面，所述组合物具有粘合剂浓度朝所述平面增加的梯度；所述平面的至少一个具有通道和在所述通道之外的台阶区，至少所述通道具有通道基底表面，所述组合物在所述通道基底表面比在所述台阶区具有更高的粘合剂浓度。

10

18、燃料电池系统，包括：

具有一组通道的一对集流板，该通道用于来自经集流板形成的入口的反应物流动；

第一和第二气体扩散层，位于所述集流板之间；和

15 膜电极组件，包括夹在两个电极层之间的膜，所述膜电极组件位于所述气体扩散层之间；

每个所述集流板由传导性材料-粘合剂组合物制成，该集流板具有间距为板厚度的相对平面，所述组合物具有粘合剂浓度朝所述平面增加的梯度；所述通道限定在所述平面内，所述平面在所述通道之外具有台阶区，所述通道具有通道基表面，所述组合物在所述通道基底表面比在所述台阶区具有更高的粘合剂浓度。

20

改进传导性的燃料电池集流板及其制备方法

5 发明领域

本发明涉及传导性聚合物复合结构及其制备方法。本发明尤其是涉及注模或压模的传导性聚合物合成物及其制备方法。

背景技术

10 聚合物实际上有不同的结构并且区别为热固性聚合物和热塑性聚合物。通过使用热量和化学物质，热固性聚合物随时间固化而形成化学键。该过程不可逆，并且除非水解作用、化学浸蚀或高温氧化使该结构键裂解，所得到的结构则是永久性的。另一方面，热塑性塑料由简单的熔化和冷却工艺形成。在冷却时，该聚合物固化成想要的形状。特别重要的是，包含热塑性聚合物的部分具有可再循环的优点，并且在总循环时间通常低于30秒时就能制造。15 为了用作电子、电化学、热和热电装置应用方面的耐蚀结构，例如 PEM燃料电池中的集流板，正开发和制造具有复杂几何形状的高传导性聚合物复合结构。

注模法是批量生产塑料元件的公知方法。使用该方法，能够廉价地制造20 具有良好细部和容差控制的复杂部件。此外，即使在中等温度下，由某些塑料模制的部件仍具有很好的耐化学浸蚀和耐化学腐蚀性。注模制造法仅限于导电率和导热率相对差的材料。该限制源于对富聚合物成分的需要，以保证模制过程期间的充分流动；并且聚合物导热性和导电性差。结果，对于电子、电化学、热和热电装置方面的应用，研制低成本且耐腐蚀的结构需要在高传导性聚合物复合物领域进行创新。高传导性聚合物组合物和模制包含有高流25 动性、高导电性和高导热性的该组合物的工艺已由本作者等开发并在1998年11月18日提交的U.S.专利申请序号NO.195307中详细描述。该组合物虽然高度填充，但可注模并设计成用于PEM燃料电池，起导体、传热材料和透气隔板的作用，耐塑性变形。水解作用 and 高温化学浸蚀。该组合物用来模制集流

板，该集流板构成最高达每个燃料电池的90wt%。通常PEM燃料电池的构成在图1中示出。注模复合双极板（特别是包含热塑性塑料的那些）在模制期间产生电阻性的富聚合物表面层，并且这些表面层影响运行期间的燃料电池性能。正如在燃料电池中，如果电流通过包含该表面层的界面，极大部分电流将转换成热量，这会降低燃料电池的电效率。与现有技术的模制聚合物复合物相比，根据本发明模制工艺模制的聚合物复合物具有高传导性。由于在模制复合物结构的外表面处更高的聚合物树脂浓度，该传导性受到限制。

发明内容

因此，本发明的目的是提供利用注模或压模的高传导性聚合物复合结构。

本发明的另一目的是进一步提高该模制聚合物复合结构的传导率。本发明的又一目的是利用模制高传导性聚合物复合物作为燃料电池的集流板。

本发明的再一目的是提供模制的高传导性聚合物复合集流板，该集流板具有聚合物增强通道表面，导致机械强度更高、渗透率和孔隙率降低、耐浸蚀和耐腐蚀性更好、以及通道中的流动阻力降低。

本发明的还一目的是提供模制的高传导性聚合物复合物的制造方法，利用更大的型腔来使模制压力要求降低。

本发明的又一目的是提供厚度降低的模制高传导性聚合物复合物的制造方法。

本发明的再一目的是利用相对低成本的制造工艺来提高模制聚合物复合结构的传导率。

通过在燃料电池中使用的集流板的制造方法来实现本发明的这些和其它目的。该方法优选包括步骤：提供加工成集流板形状的优选石墨填充聚合物组合物，在相对表面上具有台阶区域；从至少一个所述台阶区域中除去所述组合物层。模制后的组合物具有粘合剂例如聚合物粘合剂的浓度朝所述台阶区域增加的梯度。在该层除去后，提供聚合物浓度降低的新台阶区域。利用注模、压模或两者结合来模制高填充聚合物。该组合物可以包括各种聚合物，但优选热塑性聚合物。该热塑性聚合物优选是液晶聚合物，优选使用相

对低成本的制造工艺例如机加工、喷砂或表面研磨来除去该层。

考虑多种因素就能确定要除去的该层厚度。希望该厚度足够大以便除去高聚合物浓度的区域。甚至希望除去更大厚度以改进模制工艺。所除去层的厚度应当在0.001-0.5cm，优选在0.015-0.06cm之间的范围内。

- 5 本发明还旨在由上述制造工艺而得到的、改进的燃料电池集流板。该改进的燃料电池集流板优选包括石墨填充的聚合物组合物，该组合物具有间距为板厚度的相对平面。首先，在模制后，组合物具有聚合物浓度朝所述平面增加的梯度。该平面具有通道和在通道外面的台阶区域。在台阶区域上的层除去之后，集流板在台阶区域中提供更高浓度的导电石墨填料，同时在通道
- 10 内保持富聚合物表面。这些聚合物增加的通道表面在通道内产生许多益处，例如机械强度改进、渗透率和孔隙率降低。

根据本发明的另一方面，通过实验来确定传导率变化的速度从快速变化转换成中等变化时的厚度，就能预定除去表面层的厚度。

- 本发明的表面层除去工艺产生的另一优点在于该复合结构能模制成初始厚度大于最终产品例如集流板的厚度。在注模中，所需注入压力通常正比于流动长度与型腔的横截面积之比。由此，通过增加型腔厚度就能得到许多好处。由于横截面积增加，所需注入压力降低。另一方面，由于更大的流动长度，因此在给定注入压力下能模制更大的部件。当与本发明的表面层除去
- 15 工艺相结合时，能得到长宽比增加的最终集流板产品。

- 20 本发明方法得到传导性聚合物组合物，特别适用于功能改进的燃料电池集流板。该改进功能包括很高的导电率和导热率、在薄部分处的高强度和低渗氢率、以及优良的高温耐浸蚀-腐蚀性。

附图说明

- 25 参考附图，通过如下详细描述，解释本发明的优选实施例。

图1是示意说明典型PEM燃料电池的传导组件的横截面图；

图2是按照本发明的注模集流板的横截面图，表示模制表面层和要去除的台阶表面部分：

图3是对于按照本发明的注模集流板的子单元电阻与每侧台阶表面去除

深度之间的曲线图；

图4是注模集流板的初始厚度和机加工厚度与子单元电阻之间的曲线图；

图5是包括两面的要去除层的厚度与子单元电阻随板厚度变化而改变之间的曲线图；

图6是通过表面处理去除的板厚度的分数与子单元电阻之间的曲线图；

图7是通过表面处理去除的板厚度的分数与注模期间横向流动方向上的体电阻率之间的曲线图。

10 具体实施方式

本发明旨在利用注模和其它模制形式，相对低成本地制造高传导性聚合物复合结构。本发明的方法特别适用于PEM电池所用的集流板的制备，因此，如下讨论旨在集流板的应用。然而，应理解所公开的制备工艺可适用于其它环境，不应认为限定于集流板的制备。

15 通常参考附图，图1是示意说明典型PEM燃料电池的传导组件的横截面图。燃料电池的组件包括集流板1，集流板被气体扩散层2所围绕。每个气体扩散层与电极3面接。电极3夹在质子交换膜4之间。串联组装燃料电池，提高所形成的电池组的电压。按照本发明，利用低成本的后处理来降低模制集流板1的电阻，而不改变关键性能例如高机械强度、高热和化学稳定性、低
20 透气性和在模制通道内的适当疏水性。

参考图2，注模集流板的横截面图表示按照本发明的模制表面层和要去除的台阶表面部分。在模制之后，富聚合物表面层5覆盖集流板的台阶表面。去除表面材料之后，台阶区域降低到高度6。集流板的通道壁7保留其富聚合物表面层，而新形成的台阶区域一般具有类似于集流板大部分8的富填料浓
25 度。

该聚合物成分包含导电材料和粘合剂。该导电材料可以是碳。在一个优选实施例中，该导电材料是石墨。该导电材料可以是碳粉或者可以包含纤维。

简而言之，利用机加工、表面研磨、喷砂或类似工艺，从集流板台阶区域去除0.001-0.5cm，理想0.015-0.06cm的模制表面，以此确保成品板中高水

平的平坦度和平行度。在研磨工艺之后，台阶区域具有燃料电池运行所需的最佳高度。该高度一般在0.05-0.15cm之间，但在某些设计中可小于0.05cm。

5 通过从板上的突起去除富树脂层，与原有注模成品的表面相比，所得的台阶表面包含更高的填料含量，使得导电率和导热率更高。通道表面包含注模工艺期间形成的富聚合物层，提供高机械强度、优良隔离性能、耐蚀和化学性能以及疏水性。

10 研磨操作能制备各向异性的燃料电池集流板，在台阶表面和板的大部分具有低浓度的聚合物（高浓度的传导性填料），而在板内的通道表面具有高浓度聚合物（低浓度的传导性填料）。该工艺的益处在于各向异性结构是集流板的永久性特征。反之，通道或台阶区的涂覆随着时间和温度将导致过度退化。

15 使用表面去除方法，台阶区具有类似于大部分材料中的成分的高填料含量，提供优良的导热性和导电性。由于台阶区与燃料电池元件例如扩散层和电极电连接，该处理足以极大降低电池内电阻。与单步骤模制工艺得到的相比，该工艺导致燃料电池板达到50%低电阻。在一个实施例中，当接触初始台阶区时（即层去除之前）测量的子单元电阻比层去除后接触后处理台阶区时测量的子单元电阻大至少38%。

20 利用两种方法测量集流板材料的电阻。第一种方法测量子单元集流板组件的整板电阻。该组件由无特色的（平的）注模板组成，夹在两个接触材料之间，表示燃料电池内双极性集流板的结构。该方法测量材料的总电阻（包括接触和体电阻）。接触电阻受材料的表面性能影响，而体电阻受内结构影响。

25 图3表示表面去除对子单元集流板组件的总电阻的影响。图3是对于按照本发明注模集流板，子单元电阻与每侧台阶表面去除深度之间的曲线图。子单元电单元由夹在气体扩散层之间的集流板材料组成。在测试电阻期间，以递增层来去除该板表面。起初，电阻随着表面材料的去除而快速下降，但在一定深度之后，电阻值只适中地下降。在从模制板表面去除0.025-0.030cm之后，表面去除与电阻的曲线斜率极大改变。在一个实施例中，接触层去除后露出的后处理台阶区时测量的子单元电阻小于25mOhm-cm²。图3（和图4-7

的其它曲线图)表示3个测试板的测试数据图,一个用实测试点和实线描绘,一个用空心测试点和实线描绘,一个用虚线描绘。利用3个不同气体扩散层材料-ELAT、Grafoil和Carbon Fiber Paper (CFP),测试每个测试板。

5 通过从板表面机加工递增层和测量总子单元电阻,可发现电阻表面层厚度,如图4所示。在表面去除深度的较窄范围内,斜率极剧变化。斜率极大改变处的深度与实际板厚度无关,表示电阻表面层的深度。图5表示斜率变化与从测试板每侧的两个去除层的总厚度之间的函数关系。在去除电阻表面层之后,总板电阻随着去除材料的增加而适度下降。这归结于板厚度的下降,表示材料更均匀。图6表示当去除该层时子单元电阻的变化,该层由原板厚度的分数或百分比而测量。在一个实施例中,所去除的层厚在层去除之前的台阶区上测量的集流板厚度的0.09-0.50。

15 如图7所示,采用单独平行测试,测量集流板的体电阻。该测量对表面性能极不敏感。在整个表面去除范围内体电阻率只下降几个百分比。结果,体电阻率的改变并不归结于所观察到的总子单元电阻的改变。因此,推论电阻下降有两个原因。首先,通过暴露更多电路径,电阻表面层的去除能使样品的导电性更好。其次,每次表面去除操作之后,整个板厚度下降,导致相应的电阻下降。对于均匀材料,该变化是线性的。

20 除降低集流板的电阻之外,表面去除工艺可提高注模工艺的几何形状包封。该注模和表面去除工艺能一起协同工作。设计注模型腔,使得模制板的台阶突起高于成品部件所需的。根据用于发现电阻层厚度的电阻曲线,部分确定过量高度。过量台阶高度值(第二工艺步骤中要去除)至少等于电阻表面层厚度。

25 对于大批量生产,用适当粉末处理系统有利于收回研磨的过量材料,回收循环到模制工艺中。可简单提供设计来处理大量粉末材料的真空系统。如果该方法不适当,则应限制表面去除,以避免材料浪费。为正确权衡这些选择,必须考虑加工能力和模制设计复杂性,看看过量台阶高度(超过电阻表面层高度)是否极大有利于模制操作。

集流板中台阶区域的过量高度设计起到提高注模型腔尺寸的作用。例如,提高集流板的横截面积。这减少了注模工艺期间集流板间的压力下降。

当板横截面积更大时，利用等注模压力和夹持吨数就能模制大面积集流板。另一方面，利用注模和表面材料去除工艺，用更小注模压力和更小夹持吨数就能最终制备非常薄的集流板。

5 由于集流板构成燃料电池叠层的大部分，能模制非常薄、大面积和高传导性的集流板将极大提高电池叠层的功率密度，降低每千瓦燃料电池所需的板数目。因此，集流板的值与其长宽比和性能极为有关。

除提高注模薄的大面积板的能力之外，模制和表面去除工艺增强了燃料电池内这些板的功能。传导性和功能的改进是新型集流板结构的主要优点。当利用非常薄的板时，形成通道壁的富聚合物层将防止气体在电池之间穿越或渗透。这源于有效密封板内所有孔隙的高水平聚合物。由于这些层是板的一个整体部分，隔离将不会退化或失去。这使得燃料电池安全并高效率地运行相当长的时间。

通过消除导致破裂现象的孔隙并在表面下形成对齐的加强层，通道壁上的富聚合物层也提供高机械强度。集流板的通道板之间的肋条一般是板的最薄部分，表示传统的集流板的最薄弱部件。借助富聚合物通道表面，可使用非常薄的板，而在燃料电池处理、组装或运行期间没有损害发生。

20 这些层也提供优良的耐蚀和耐化学性，在严重腐蚀性的条件下能设计用于50-100千工作小时。集流板的通道壁光滑且无孔。它们保持了注模突起(芯)的表面光洁度，导致疏水性，起到防水剂的作用，增强了燃料电池运行期间水传输和去除。

保证整板的台阶区和内部结构的传导性提高，并保证通道壁的结构和隔离性能提高，从而优化集流板的结构。利用表面去除技术，使注模工艺能制备由于机加工和材料流动限制而使单步骤工艺不可能制备的部件。总之对于加工来说，本发明对在高传导性聚合物复合物领域的批量生产表现出极大创新，尤其是在用于产生电能的PEM燃料电池领域。

尽管上面相对详细和具体地描述了本发明方法和产品的优选实施例，但这些实施例只是作为例子。在阅读本公开之后，本领域技术人员可在本发明范围内容易进行改型和变化。授权的本发明的适当范围由如下权利要求来确定，而不是由上述详细描述来确定。

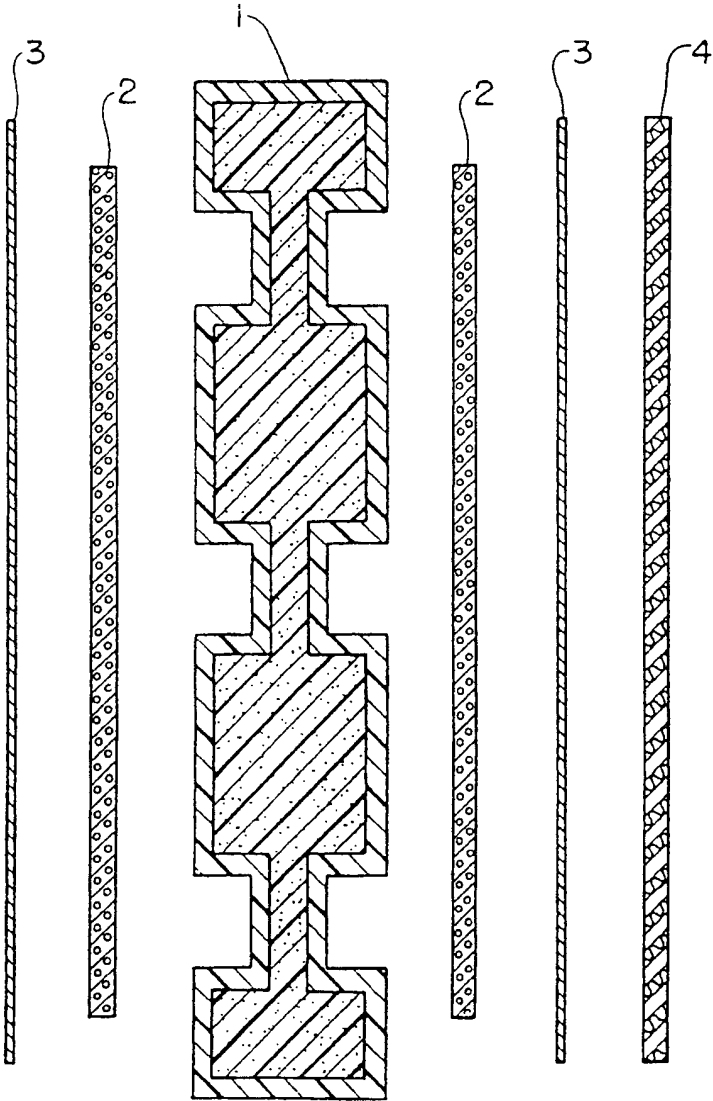


图 1

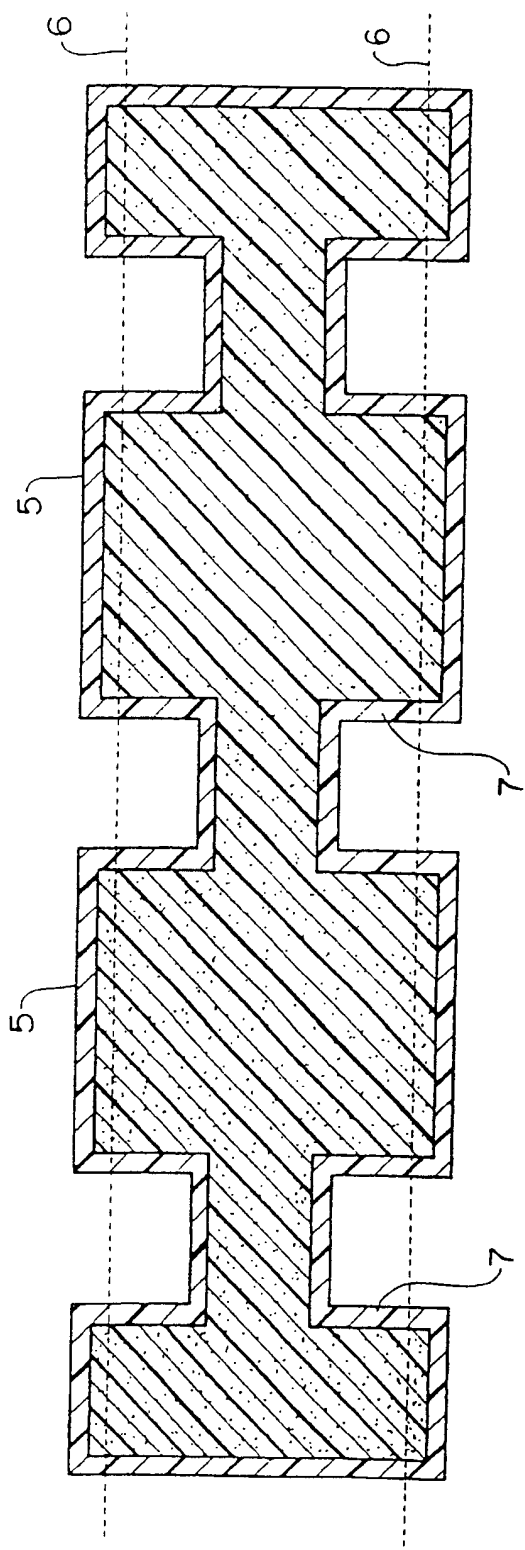


图2

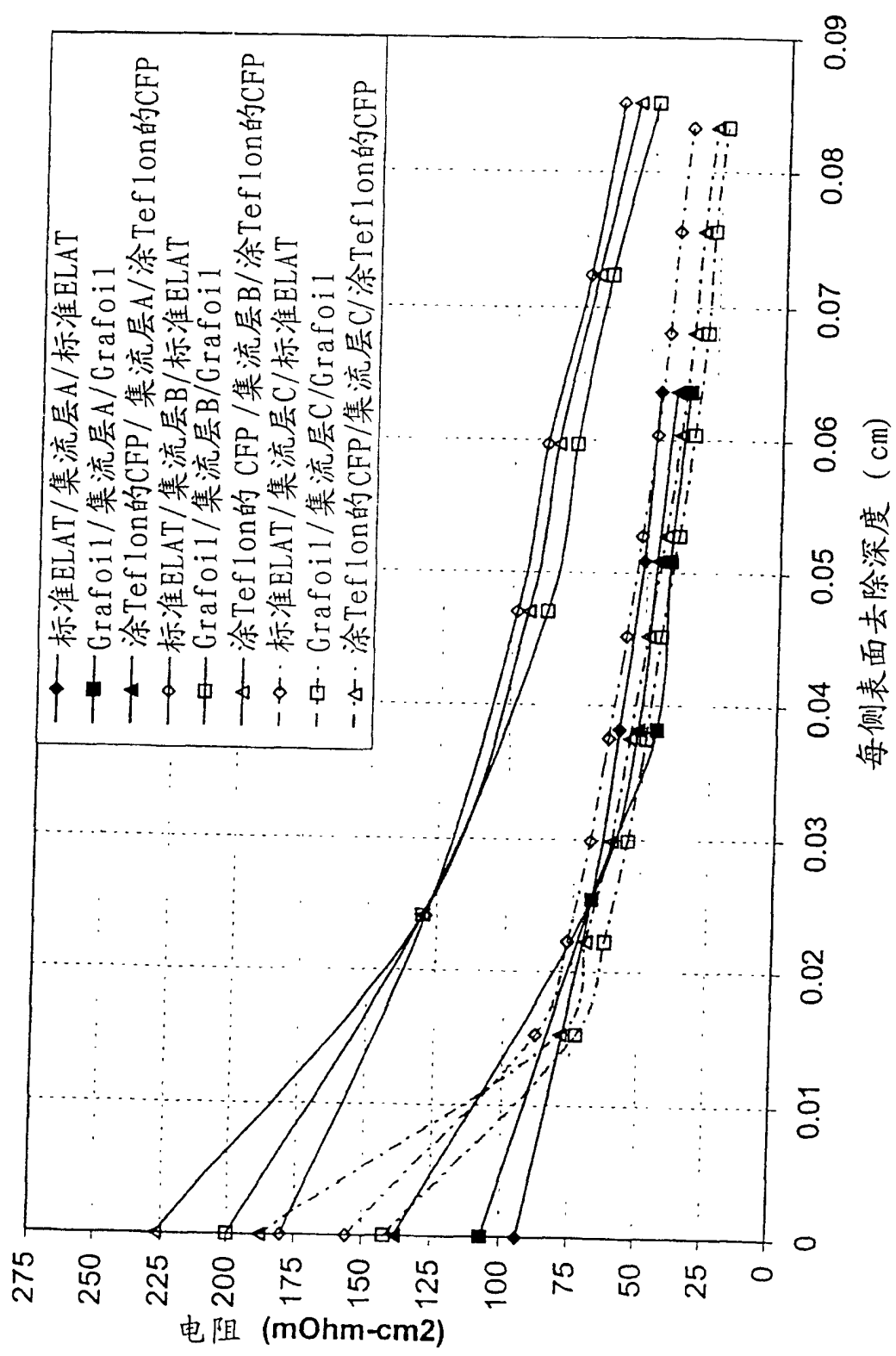


图3

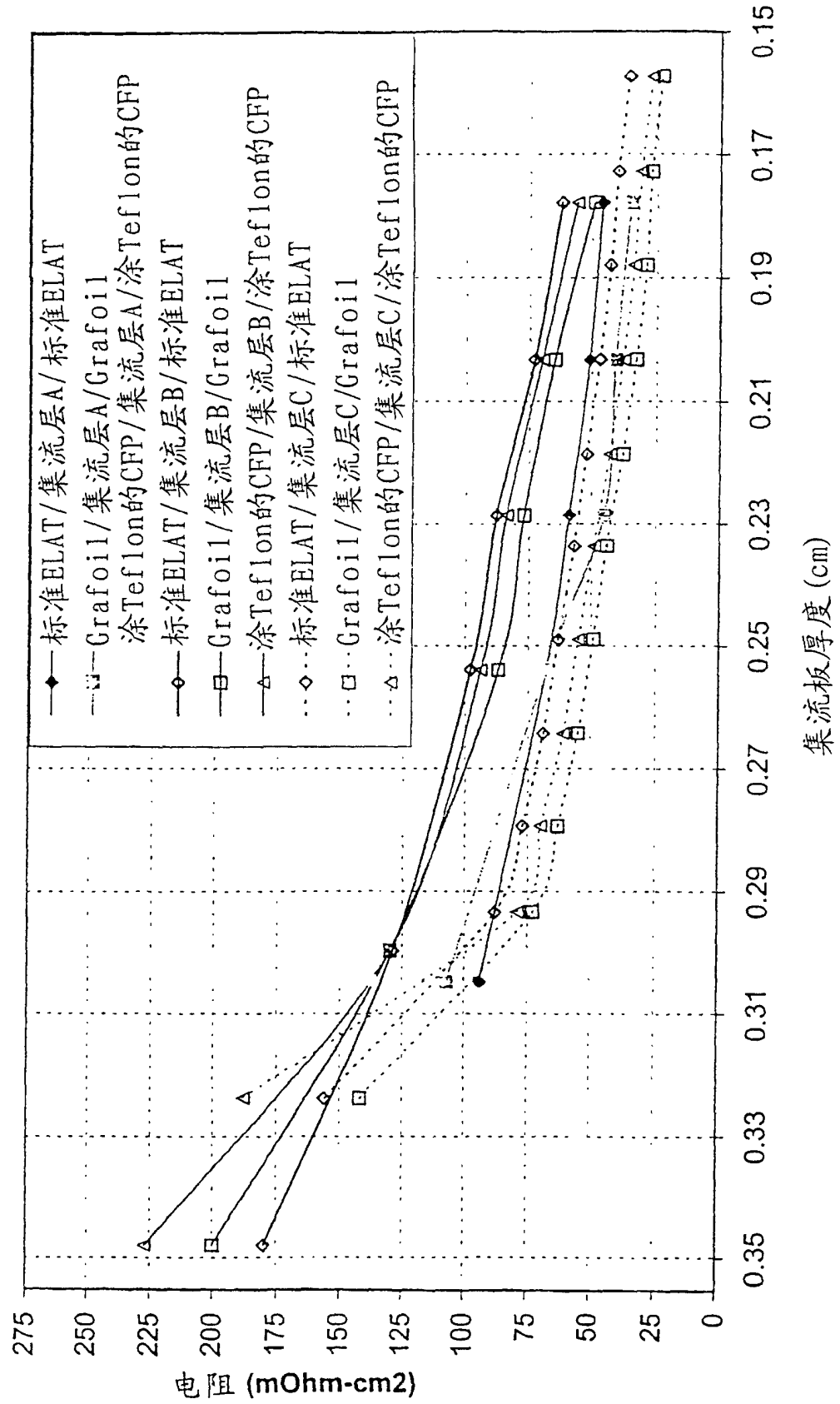


图4

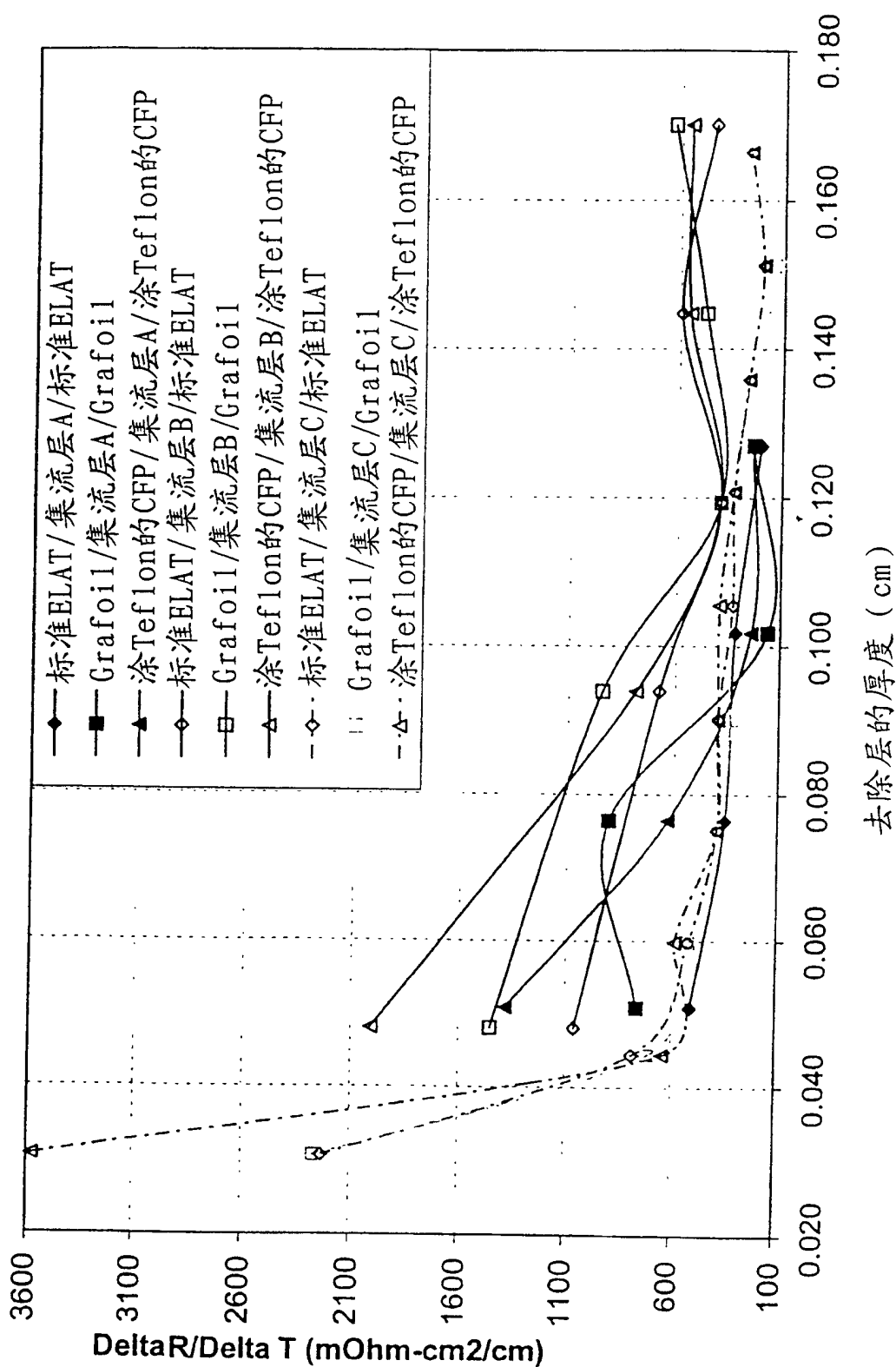


图5

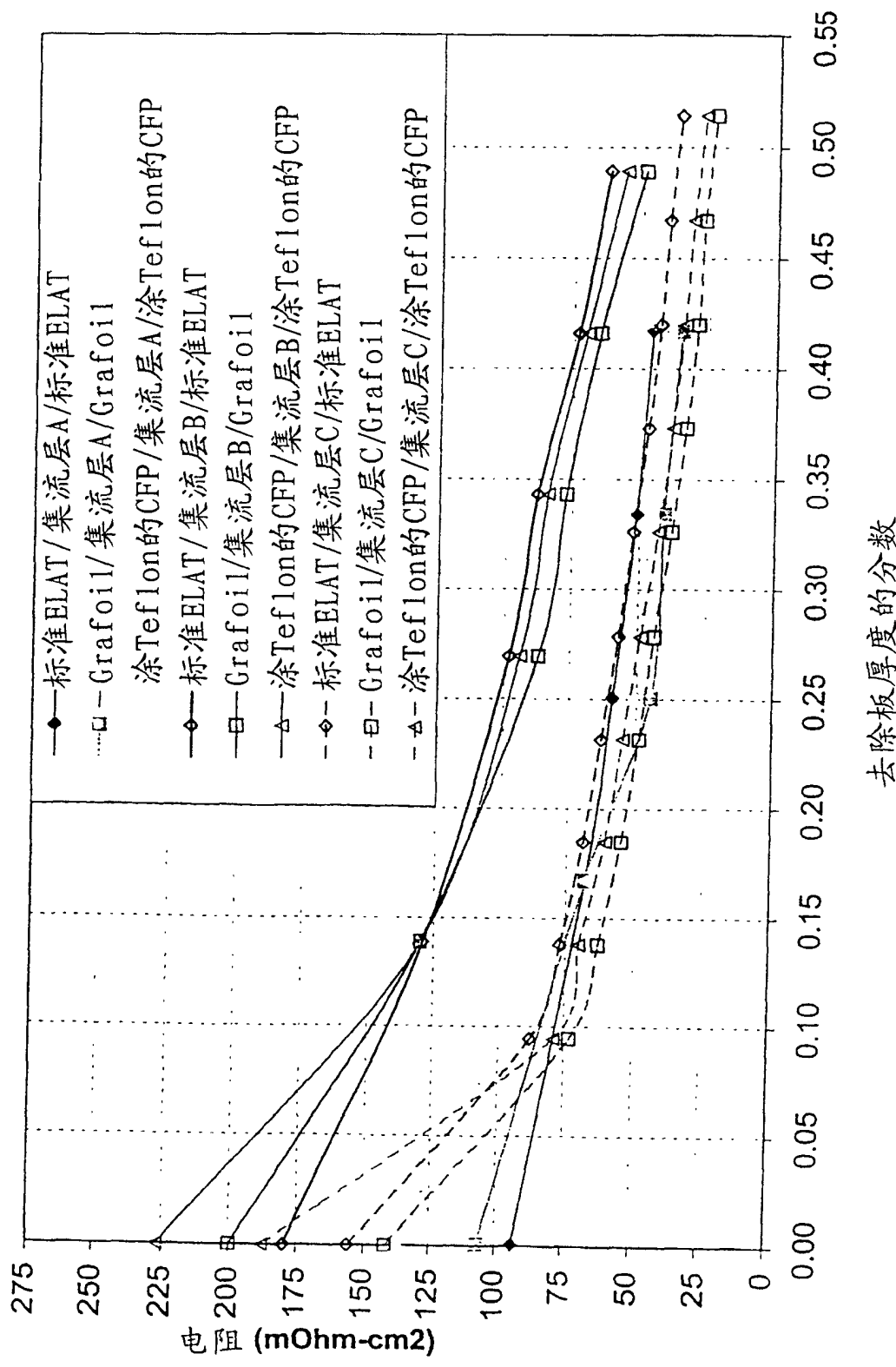


图6

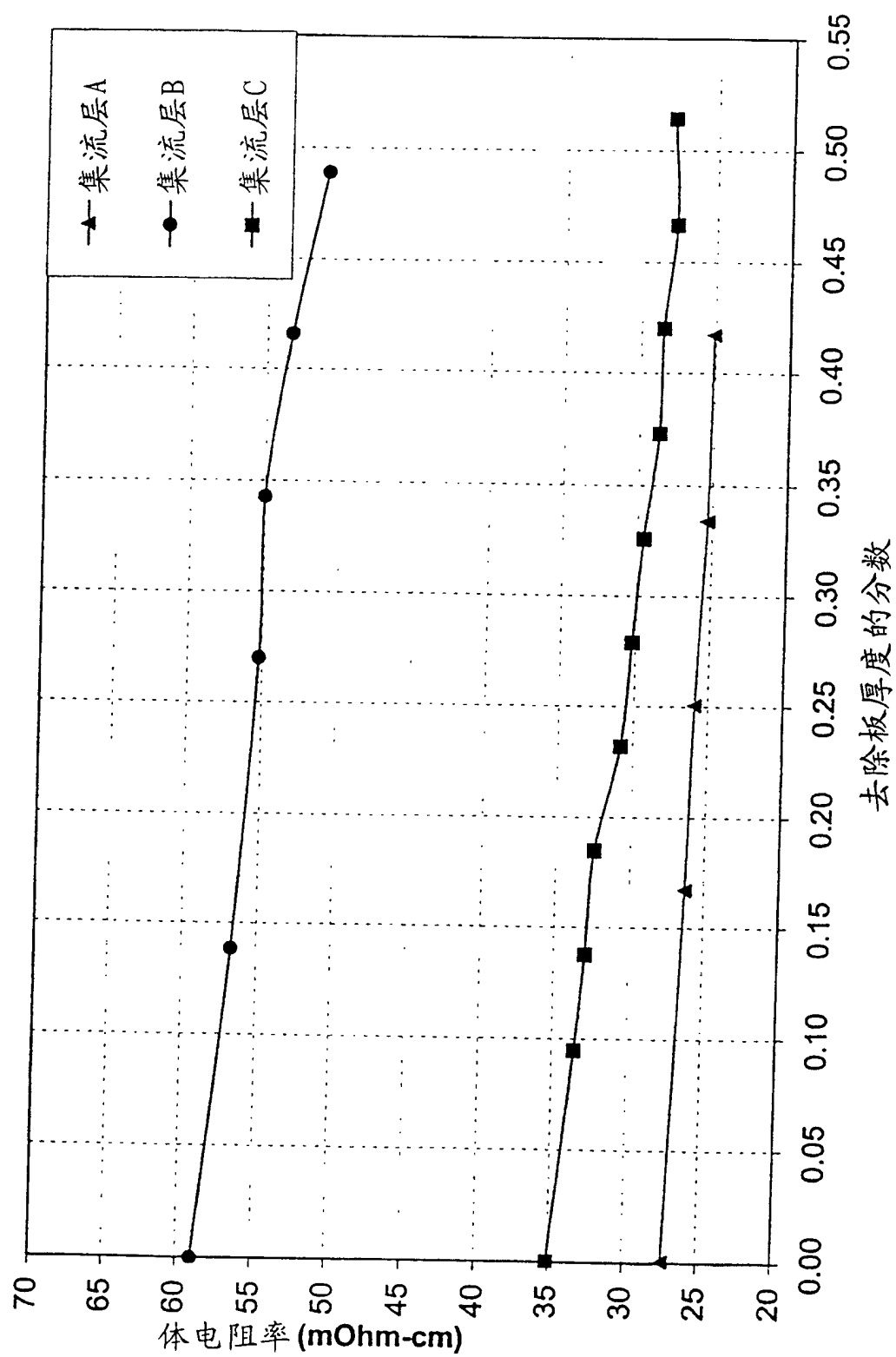


图7