



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 09 312 T2 2007.05.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 506 585 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 09 312.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/12856

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 733 893.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/100892

(86) PCT-Anmeldetag: 25.04.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 04.12.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.02.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 25.10.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.05.2007

(51) Int Cl.⁸: H01M 4/94 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

155469 23.05.2002 US

(73) Patentinhaber:

Albany International Techniweave, Inc.,
Rochester, N.H., US

(74) Vertreter:

Scharlach, D., Rechtsanw., 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

(72) Erfinder:

LECOSTAOUEC, Jean-Francois, Hooksett, NH
03106, US

(54) Bezeichnung: KOHLENSTOFFFASERVERSTÄRKTE BIPOLARE KUNSTSTOFFPLATTEN MIT KONTINUIERLICHEN ELEKTRISCHEN VERBINDUNGSGEWEGEN

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 eingelebt, 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**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer mit Kohlenstofffasern verstärkten thermoplastischen bipolaren Platte für eine Elektrode in einer Brennstoffzelle oder einer Brennstoffzellenbatterie.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Materialien in Verbindung mit der Sammlung von Elektronen ist bekannt. Dabei war es zunächst die Aufgabe des Kohlenstoffes oder des Graphits, den elektrischen Strom (eine Teilchenbewegung) zu sammeln. Es wurden normalerweise für solche Anwendungen Platten verwendet, die durch Bearbeitung von Graphitblöcken erhalten wurden. Diese Methode ist teuer und bezüglich der Dimensionen begrenzt. Man kann keine dünnen Wandungen mit einer ausreichenden mechanischen Festigkeit erhalten. Der Stroomsammler, auch unter der Bezeichnung "bipolare Platte" bekannt, ist bereits aus einer ganzen Anzahl leitfähiger Materialien in den verschiedensten Größen und Geometrien hergestellt worden. Die sekundäre Aufgabe einer bipolaren Platte ist es, eine undurchdringliche Sperré für Gase zu bilden, die sich auf beiden Seiten der Platte befinden. Dabei sind normalerweise auf einer oder beiden Oberflächen der bipolaren Platte feine Vertiefungen vorgesehen, um die zwei verschiedenen Gase, die beim Betrieb der Vorrichtung eine Rolle spielen, zuzuführen und abzuführen.

[0003] Wie es bekannt ist, werden Brennstoffzellen und -batterien normalerweise aufgebaut, indem bipolare Platten oder Elektroden und Gasdiffusionschichten zusammengesetzt werden. Normalerweise wird die Diffusionsschicht von einer Anordnung kohlenstoffhaltiger Fasern gebildet (Papier oder Gewebe aus Kohlenstofffasern), welche mit einem Ionenaustauschpolymer, beispielsweise fluorierten Polymeren, und Katalysatoren imprägniert werden. Eine Vorrichtung dieser Art ist beispielsweise aus der US-Patentschrift Nr. 4'830'938 ersichtlich.

[0004] Gemäß dieser Patentschrift wird ein kohlenstoffhaltiges Material zur Herstellung der bipolaren Materialien verwendet. Für diese bipolaren Platten wurde eine ganze Anzahl von Materialien eingesetzt. Diese umfassen Kohlenstoff-Kohlenstoffverbundwerkstoffe aus festem oder biegsamem Graphit (siehe US Patentschrift Nr. 5'532'083) und wärmegehärtete und mit Kohlenstoff verstärkte Verbundmaterialien, in denen beispielsweise eine Verstärkung mittels Kohlenstofffasern in einem Epoxyharz oder Phenolharz vorhanden ist; und mit Kohlenstofffasern verstärkten Fluorkohlenstoff-Graphit (siehe US-Patentschrift Nr. 4'339'322).

[0005] Andere Autoren (US-Patentschrift Nr. 6'248'467) haben die Verwendung leitfähiger verformbarer Verbindungen vorgeschlagen, in denen ein Gemisch aus einem Vinyllesterharz, Graphitpulver mit verschiedenen Körnungen und kurzen Kohlenstofffasern vorhanden ist.

[0006] Die elektrischen Leitwege in diesen unterschiedlichen Materialsystemen sind von einem optimalen Verhalten weit entfernt. So erfordern beispielsweise Materialien wie Verbundwerkstoffe aus Graphit und Kunstharz einen hohen Anteil an Graphitpulver, um eine annehmbare elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. Die globale Leitfähigkeit des Materials wird schliesslich von den kunststoffreichen Bereichen begrenzt, die sich zwischen den Graphitaggregaten befinden.

[0007] Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bipolarer Platten sind bereits Verstärkungsmaterialien aus kurzen Kohlenstofffasern verwendet worden. Obwohl diese verstärkten Verbundstoffe eine höhere Festigkeit aufweisen, sind sie mit bestimmten Nachteilen behaftet. Beispielsweise wird das Verstärkungsmaterial in Form von ungeordneten, kurzen Kohlenstofffasern oder orientierten ebenen Geweben eingebracht. Diese Auswahl von Materialien und deren Herstellung ergeben Verbundstoffe, bei denen die Fasern parallel zur Richtung der bipolaren Platte orientiert sind. Bei diesen Materialien, bei denen nur wenige Fasern in Richtung der Dicke der Platten angeordnet sind, tragen die Kohlenstofffasern nur wenig zur elektrischen Leitfähigkeit in Richtung der Dicke bei. Zusätzlich zeigen Verbundwerkstoffe, die mit kurzen Fasern verstärkt sind, sowie unverstärkte Materialien aus festem Graphit nur geringe, unzureichende mechanische Eigenschaften. Die Fabrikationstechniken, welche bei einigen dieser Materialien erforderlich sind, können nicht leicht an eine Formbildung kleiner Details angepasst werden, beispielsweise für die Rillen, welche typischerweise auf der Oberfläche der bipolaren Platten vorhanden sind. Demgemäß haben die üblichen bipolaren Platten entweder elektrische oder thermische Eigenschaften, die begrenzt sind, und/oder sie sind teuer herzustellen. Überdies erfordert das Endprodukt normalerweise viele Fabrikationsschritte bei seiner Herstellung. Ein Versuch, die Anzahl dieser Fabrikationsschritte bei der Herstellung zu verringern, findet sich beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 5'798'188. Dieses Verfahren besteht darin, dass eine Bearbeitung der Gasdurchlässe einer bipolaren Platte nicht mehr ausgeführt wird. Die Patentschrift diskutiert die Verwendung des Spritzgusses eines niederviskosen Polymers auf einer Aluminiumplatte, um die Gasdurchlässe einer bipolaren Platte gleichzeitig einzubauen. Die Oberflächen, welche eine elektrische Leitfähigkeit erfordern, werden danach mit einem Metall behandelt. Unter diesen Bedingungen ergibt

die Aluminiumplatte das Strukturelement der bipolaren Platte. Das geschmolzene Harz wird zur Ausbildung der Oberflächendetails eingesetzt.

[0008] Andere Vorschläge zur Herstellung einer bipolaren Platte, welche darauf abzielen, die Verwendungen der Platte und deren Herstellung zu verbessern, sind beispielsweise in der oben erwähnten US-Patentschrift Nr. 5'532'083 zu finden. Diese Patentschrift beschreibt eine flexible kohlenstoffhaltige Komponente, bei der, wenn eine Kunststofffaser mit einem niedrigen Modul (Modul nach Young) Verwendung findet, der niedrige Modul der Faser in ihrem endgültigen Zustand in der biegsamen Platte aufrecht erhalten wird. Diese besondere Auslegung mit einer ebenen Anordnung kontinuierlicher Fasern weist in der Ebene der bipolaren Platte eine gute elektrische Leitfähigkeit auf, ist jedoch bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit in Querrichtung der Platte, d.h. in Richtung ihrer Dicke, unzureichend, wie auch bei den Produkten, die nach den anderen vorstehenden Vorschlägen erhalten werden.

[0009] Demgemäß sind trotz der bisher erreichten Verbesserungen der Struktur und der Herstellung bipolarer Platten weitere Verbesserungen dieser Eigenschaften wünschenswert.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Es ist daher eine erste Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte anzugeben, bei der die Kohlenstofffasern vorzugsweise in der Dickenrichtung angeordnet sind, um elektrisch leitfähige Wege ohne Unterbrechung und eine höchste elektrische Leitfähigkeit durch einen Stapel von Platten zu erzeugen.

[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte zu schaffen, welche eine erhöhte Festigkeit und Dauerhaftigkeit aufweist, wobei die Platte jedoch relativ dünn ist, was die Einfügung einer grösseren Anzahl von Platten in ein gegebenes Volumen erlaubt.

[0012] Eine zusätzliche Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte anzugeben, welche eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit und dadurch eine verbesserte Wärmeableitung aufweist.

[0013] Eine noch andere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung einer bipolaren Platte, bei der die Einzelheiten der Gestaltung leicht geändert werden können, um sie an besondere Aufgaben anzupassen.

[0014] Schliesslich besteht eine weitere Aufgabe der Erfindung darin, die Verfahren mit verringerten

Herstellungskosten ausführen zu können.

[0015] Die vorliegende Erfindung erfüllt diese Aufgaben und bietet Vorteile. In dieser Hinsicht schafft die vorliegende Erfindung eine mit Kohlenstofffasern verstärkte thermoplastische bipolare Platte, bei der die kontinuierliche Faser vorzugsweise so orientiert ist, dass die Platte für Brennstoffzellen oder -zellbatterien verwendbar ist. Die Faserverstärkungsmaterialien, von denen man ausgeht, können eine ganze Reihe verschiedener Formen aufweisen, bestehen jedoch im wesentlichen aus Matten aus Kohlenstofffasern, die gewebt, nicht gewebt, gestrickt, vernadelt oder eine Kombination von gewebten, gestrickten, nähgewirkten Fasern oder Stapelfasern sein können. Die Matte wird anschliessend vernadelt, um einen grossen Anteil der Kunststofffasern in der Dickenrichtung der Platte zu orientieren, wodurch die grösste elektrische Leitfähigkeit in derjenigen Richtung auftritt, in der sie am wichtigsten ist. Bei der bipolaren Platte ist der bevorzugte Leitweg parallel zur Dicke der Platte. Eine derartige kohlenstoffhaltige Matte kann thermoplastische Fasern enthalten, die dann in der Wärme zur gewünschten Form verformt werden, um Rillen und andere Oberflächenbildungen zu erzeugen, die bisher normalerweise durch eine Nachbearbeitung erzeugt wurden. Als alternatives Verfahren können die Matten mit einem thermoplastischen Harz imprägniert werden (das als Pulver oder als Lösung vorliegt) und dann unter Anwendung geeigneter Temperaturen und Drücke verformt werden. Auf diese Weise können bequem eine grosse Anzahl verschiedener Verstärkungsmaterialien und -formen erzeugt werden, je nach der besonderen Anwendung. Darüber hinaus wird die Notwendigkeit, die Oberfläche der Platte nachzubearbeiten, beseitigt und damit werden komplizierte und schwierige Vorgänge bei der Herstellung eliminiert. Ausserdem kann die Dicke der Platte vermindert werden, weil die neuen Platten eine höhere Festigkeit aufweisen, die auf der angegebenen Konstruktion beruht, so dass eine grössere Anzahl von Elementen zu einem Stapel gegebener Höhe vereinigt werden können.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0016] Die vorliegende Erfindung erbringt die Lösung der oben bezeichneten Aufgaben sowie zusätzliche Vorteile, und die Erfindung soll nun unter Bezugnahme auf die Zeichnungen im einzelnen beschrieben werden. In den Zeichnungen stellen dar:

[0017] [Fig. 1A](#)–[Fig. 1D](#): eine Brennstoffzellenbatterie und Beispiele der Auslegung bipolarer Platten;

[0018] [Fig. 2](#): einen Querschnitt einer Batterie des Standes der Technik, aus der ihre allgemeine Konstruktion hervorgeht;

[0019] [Fig. 3](#): einen Querschnitt einer Vliesmatte

zur Verstärkung, welche Kohlenstofffasern enthält, vor dem Vernadeln gemäss der Lehre der vorliegenden Erfindung;

[0020] [Fig. 4](#): einen Querschnitt der Matte gemäss [Fig. 2](#) nach dem Vernadeln nach der Lehre der vorliegenden Erfindung;

[0021] [Fig. 5](#): einen Querschnitt einer gewebten Matte mit eingewebten Kohlenstofffasern und Stapelfasern vor dem Vernadeln gemäss der Lehre der vorliegenden Erfindung;

[0022] [Fig. 6](#): einen Querschnitt der Matte gemäss [Fig. 4](#) nach dem Vernadeln unter Anwendung der Lehre der vorliegenden Erfindung; und

[0023] [Fig. 7](#): einen Querschnitt der mit Kohlenstofffasern verstärkten bipolaren Platte nach dem Verformen zu einem Verbundmaterial unter Verwendung thermoplastischer Fasern oder thermoplastischer Harze zur Erzeugung der gewünschten Form, alles nach der Lehre der vorliegenden Erfindung.

Einzelbeschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0024] Es wird nun auf die Zeichnungen Bezug genommen, und zwar insbesondere auf die [Fig. 1A](#) bis [Fig. 1D](#) und [Fig. 2](#), welche als Beispiel eine Brennstoffzellenbatterie zeigen, die aus dem Stand der Technik bekannt ist. Dabei beschreiben die [Fig. 1A](#) bis [Fig. 1D](#) einen typischen Brennstoffzellenstapel **10**, bei dem eine Membran **12**, zwei katalysierte Gasdiffusionsschichten **14** und zwei bipolare Platten **16**, eine Anode **18** und eine Kathode **19** eine einzelne Zelleneinheit bilden. Wenn nun Wasserstoff durch die Rillen der anodischen bipolaren Platte eingespeist wird und in die Poren der GDS (gas diffusion layer; Gasdiffusionsschicht) eindiffundiert, so trennt sich der Wasserstoff in Protonen (Wasserstoffionen) und Elektronen. Die Elektrolytmembran **12** in der Mitte gestattet nur den Protonen einen Durchgang durch die Membran **12** zur Kathode **19** der Brennstoffzelle. Da Sauerstoff in den Rillen der Kathode der bipolaren Platte zirkuliert, hilft die Platinbeschichtung der GDS den Protonen, dem Sauerstoff und den Elektronen, miteinander zu reagieren und Wasser und Wärme zu erzeugen. Die an der Anode **18** freigesetzten Elektronen können nicht durch die Membran **12** hindurchtreten, sondern sie durchsetzen die Wandung der Anode der bipolaren Platte und gelangen in die nächste Zelle. Die Gleichförmigkeit der Gasströmung in der GDS wird durch die unterschiedliche Ausgestaltung der Rillen erzielt, die in die Oberfläche der bipolaren Platten eingearbeitet sind.

[0025] [Fig. 2](#) veranschaulicht eine Batterie, wie sie in der US-Patentschrift Nr. 4'830'938 beschrieben ist. Es soll nun zwecks allgemeiner Veranschaulichung

eine kurze Beschreibung des Inhalts dieser Patentschrift folgen.

[0026] Zunächst ist normalerweise ein Gehäuse oder ein Behälter vorgesehen, welcher gegenüber Gasen undurchlässig ist, insbesondere einschließlich Wasserdampf. Das Gehäuse weist zwei innere Zellenseparatoren auf, wodurch drei Zellen definiert werden. Im Inneren der Zellen befinden sich Paare von Elektroden, die aus einem kohlenstoffhaltigen Material hergestellt sind, welches von der nachstehend beschriebenen Art sein kann. Die Elektroden haben derartige Abmessungen, dass sie in zwei benachbarte Zellen eingeführt werden können, derart, dass der Teil der Elektrode in der benachbarten Zelle eine entgegengesetzte Polarität aufweist. Es ist dargestellt, dass die Elektroden aus einem einzigen Stück bestehen, welches umgebogen ist, damit es in benachbarte Zellen eingesetzt werden kann. Die Elektroden können aber ebenfalls aus zwei einzelnen Elektroden bestehen, die derart miteinander verbunden sind, dass elektrischer Strom auf die gleiche Weise fliessen kann, wie er es in einer einzigen Elektrode tun würde. Die beiden Elektroden werden in einer Zelle gegen elektrischen Kontakt durch ein poröses Element gehalten, welches zumindest ionendurchlässig ist. Verschiedene Formen von membranähnlichen Stoffen können verwendet werden, beispielsweise eine Matte aus Glasfasern, ein Gitter oder Film aus Polypropylen, Ionenausschlussmembranen und ähnliche Materialien.

[0027] Der bevorzugte Elektrolyt in einer derartigen sekundären Zelle ist normalerweise ein Gemisch enthaltend ein ionisierbares Salz, welches in einer nichtwässrigen und nichtleitenden Flüssigkeit oder Paste gelöst ist. Alternativ kann der Elektrolyt auch in gewissem Masse ionisierbar sein, und man kann ebenfalls beliebige nichtleitende Feststoffe verwenden, durch welche Ionen unter dem Einfluss einer elektrischen Ladung und Entladung transportiert werden können.

[0028] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung speziell ausgelegter fasriger Kohlenstoff-Vorformen, die, wenn man sie mit einem thermoplastischen Polymer kombiniert, unter Bildung einer preisgünstigen faserverstärkten bipolaren Platte aus Kohlenstoff in einem Einstufenverfahren hergestellt werden können. Thermoplastische Polymere werden bevorzugt, denn sie erlauben eine schnelle Formgebung verstärkter Kunststoffe und geben als Harz keine toxischen Verbindungen ab, wie es bei manchen wärmehärtbaren Harzen der Fall ist. Diese Platten können in Brennstoffzellen und -batterien der beispielweise in den [Fig. 1A](#) bis [Fig. 1D](#) und [Fig. 2](#) gezeigten Art Verwendung finden. Wenn die leitfähigen Fasern in derjenigen Richtung angeordnet werden, die am besten geeignet ist, so erhält man bipolare Platten, die eine höhere elektrische Leistungsfähigkeit aufweisen.

higkeit als diejenige üblicher Platten besitzen.

[0029] Eine Ausrichtung der leitfähigen Kunststofffasern in der Richtung parallel zur Dicke der Platte erzeugt eine verbesserte elektrische und thermische Leitfähigkeit quer zur bipolaren Platte, und eingeförmte feine Oberflächendetails erübrigen nachfolgende Bearbeitungsvorgänge und schaffen zwei wichtige Eigenschaften, indem sie die Leistungsfähigkeit und die Kosten einer Brennstoffzelle optimieren. Dies wird dadurch erreicht, dass man eine dreidimensionale, genadelte Matte aus Kohlenstofffasern, welche thermoplastische Teilchen enthält, in der Wärme zu einer Verbundplatte verformt. Die überall über die Dicke der Platte verteilten Kohlenstofffasern ergeben ebenfalls eine mechanische Verstärkung der Konstruktion der bipolaren Platte wegen ihres hohen Moduls und ermöglichen dünnere bipolare Platten, wodurch kompaktere Brennstoffzellen zusammengebaut werden können.

[0030] Gleichzeitig mit der privilegierten Ausrichtung der Kunststofffasern wird die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzellen gesteigert, wenn eine thermoplastische Matrix ausgewählt wird, welche ähnliche physikalische Eigenschaften wie ein Membranmaterial aufweist. Dieser Kunststoff schafft wegen einer ähnlichen thermischen Ausdehnung eine bessere Berührungsfläche, was zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit und einer guten chemischen und physikalischen Verträglichkeit führt. Beispielsweise können Membranen auf der Grundlage von porösem Polyether-etherketon (PEEK) in der Industrie leicht so angepasst werden, dass sie sich zur Herstellung einer bipolaren Platte aus PEEK mit Kohlenstofffasern eignen.

[0031] Die Erfindung verwendet einen dreidimensionalen textilen Kohlenstoffartikel, beispielsweise ein Nadelvlies, um die bevorzugte Ausrichtung der leitfähigen Fasern in derjenigen Richtung zu erzielen, die die höchste elektronische Leitfähigkeit ergibt. Im Falle einer bipolaren Platte ist der bevorzugte elektronische Leitungsweg die Dicke der Platte. Eine Nadelung kurzer Fasern und/oder kontinuierlicher Fasern ermöglicht die Orientierung einer grossen Menge von Fasern in die Richtung, die parallel zur Dicke der Vorformen verläuft. Auch ergibt die Verwendung voroxidiertener Kohlenstofffasern, wärmebehandelter und wärmegehärteter Pechfasern, Kohlenstoff-PAN-Fasern oder Pechfasern über die Dicke der bipolaren Platte eine Optimierung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit.

[0032] Die Kombination von Kohlenstofffasern und einem thermoplastischen Harz oder thermoplastischen Fasern zur einstufigen Herstellung einer strukturierten, leitfähigen Platte ermöglicht die Fabrikation einer dünnwandigen bipolaren Platte und optimiert auf diese Weise die Abmessungen von Brennstoff-

zell-Packungen. Die thermoplastischen Fasern bzw. das thermoplastische Harz schaffen die Mittel zur Erzielung einer undurchlässigen Wandung zwischen den zugeführten Gasen. Die Kombination von Kohlenstofffasern mit einer Polymermatrix ergibt einen Verbundwerkstoff, der eine ausgezeichnete Festigkeit und eine Toleranz gegen Beschädigungen zeigt. Das Polymer kann je nach der beabsichtigten besonderen Anwendung ausgewählt werden, um die Betriebsumgebung der Brennstoffzelle auszuhalten, und es sollte in dieser Hinsicht widerstandsfähig gegen Wärme und Chemikalien sein.

[0033] Beispielsweise kann das Polymer, welches zusammen mit der Kohlenstoff-Verstärkung verwendet wird, ein beliebiges Polymer aus der folgenden Gruppe sein: Polypropylen, Polyamid, Polyester, fluorierte Polymere, Polyphenylensulfid (PPS), Polyetherimid (PEI), Polyether-etherketon (PEEK) und andere thermoplastische Polymere, die für den beabsichtigten Zweck geeignet sind und in Faserform extrudiert werden können, und es kommen auch Harze in Frage, die als Lösung vorliegen oder in Pulverform erhältlich sind.

[0034] Faserige Kohlenstoff-Vorformen können Kurzfasern, Papier, unidirektionale Bänder, gewebte und nicht gewebte Textilware einschliesslich Gestricken, Nähgewirken, multiaxialen Gebilden, zwei- und dreidirektionalen Fasergeweben usw. sein. Preisgünstige Fasern wie Glasfasern und andere Füllstoffe (kohlenstoffhaltige leitfähige und nicht leitfähige Füllstoffe) können mit den Kohlenstofffasern im Nadelvlies vermischt werden, um die Kosten zu vermindern. Die Verarbeitung des Endproduktes wird dadurch erreicht, dass eine Anzahl von Wärmeformverfahren (Anwendung von Temperatur und Druck) ausgeführt werden: Membranformen, Druckguss, Formen durch Druck und Vakuum, Harzübertragungsformen, Laminieren und Prä gepressen, um die thermoplastische Matrix zu verfestigen.

[0035] Um die erwünschte Ausrichtung der Fasern zu erzielen, wird das Kohlenstofffaservlies einer Nadelung zugeführt. Eine Nadelung von Kohlenstofffasern wird gegenwärtig dazu benutzt, um dicke Klötze für Bremsscheiben an Flugzeugen herzustellen oder zur Erzeugung von Raketenbauteilen. Diese faserigen Vorformen aus Kohlenstoff werden üblicherweise aus Faservorprodukten voroxidiert PAN-Fasern hergestellt, und diese Vorprodukte werden anschliessend bei hohen Temperaturen wärmebehandelt, um den niedrigen Kohlenstoffgehalt der Fasern in Kohlenstofffasern umzuwandeln. Die Temperatur der Karbonisierung oder Graphitierung bestimmt den Kohlenstoffgehalt der Fasern. Bei der Vernadelung (zur mechanischen Verfilzung der Fasern) wird ein bestimmter Prozentsatz der Fasern in der Richtung parallel zur Dicke der Vorform ausgerichtet. Der Anteil der Fasern, die in Richtung der Dicke ausgerichtet

werden, hängt von der Art der Nadeln und der Intensität der Nadelung ab. Kohlenstoffhaltige, genadelte Vorformen können ebenfalls unmittelbar aus PAN-Fasern und karbonisierten Pechfasern hergestellt werden.

[0036] Die vorliegende Erfindung beabsichtigt die Herstellung dünner Nadelvliese unmittelbar aus graphitisierten PAN-Fasern und/oder karbonisierten Pechfasern. Ein alternatives Verfahren ist die Herstellung aus voroxidierten PAN-Fasern oder wärmegehärteten Pechfasern. Die Ausgangfasern können in zwei allgemeinen Formen vorliegen; die eine Form wird durch voroxidierte Fasern oder wärmegehärtete Fasern gebildet, bei denen die Fasern nur teilweise wärmebehandelt sind. Diese Fasern nennt man manchmal "grüne" Fasern. Die voroxidierten Fasern erfordern eine vollständige Wärmebehandlung (Karbonisierung und Graphitierung) vor dem Vermischen mit dem thermoplastischen Kunststoff. Die zweite Form von Fasern sind diejenigen, die bereits bei hohen Temperaturen vollständig wärmebehandelt wurden und das Vermischen mit dem thermoplastischen Kunststoff in einer Vorstufe ermöglichen. Je nach dem Zustand der Kunststofffasern wird die Kunststoffkomponente der bipolaren Platte in einer bestimmten Fabrikationsstufe zugeführt.

[0037] In diesem Zusammenhang werden die Art, die Länge und die Geometrie der voroxidierten oder wärmegehärteten Fasern, die Nadelparameter und die Art der Nadeln derart ausgewählt, dass genadelte Vorformen erzeugt werden, welche spezifische Anteile von Fasern enthalten, die in Richtung der Dicke orientiert sind und die ein bestimmtes Faservolumen aufweisen. Nach einer Wärmebehandlung des Nadelvlieses aus voroxidierten PAN-Fasern oder dem Pechfaser-Vorprodukt bei ausgewählten Temperaturen kann die Nadelvliesmatte mit einer Anzahl von thermoplastischen Polymeren imprägniert werden. Dies wird in einem Verfahren der Lösungsbeschichtung oder der Pulverbeschichtung ausgeführt. Anorganische Pulver mit hoher thermischer Leitfähigkeit, welche in dieser Fabrikationsstufe die Porenvolumina der Kohlenstoff-Vorform ausfüllen, können ebenfalls zugegeben werden. Die vorimprägnierte Matte ist nun zur Wärmeverformung in die endgültige Geometrie der bipolaren Platte bereit, wobei eine Anzahl Verfahren zur Wärmeverformung angewendet werden können: Membranverformung, Kompressionsverformung, Verformung unter Druck und Vakuum, Harzübertragungsverformung oder beliebige andere Verformungsverfahren, die für diesen Zweck geeignet sind. Die vorimprägnierte Nadelvliesmatte kann aber ebenfalls zunächst in eine vorverfestigte Platte überführt werden, die als Laminat bezeichnet wird, und dieses wird dann beispielsweise durch Prägen in die endgültige Form gebracht.

[0038] Wenn PAN-Fasern oder karbonisierte Pech-

fasern, die einen hohen Modul besitzen, für das Faservlies verwendet werden, so sind diese Fasern schwieriger zu vernadeln, können jedoch unter Anwendung geeigneter Techniken und unter Verwendung passender Rohmaterialien gleichwohl verarbeitet werden. Zwei Möglichkeiten bestehen zur Einführung der Polymerkomponente in die Vorform. Wenn die Fasern keine Hochtemperatur-Behandlungen mehr benötigen, können die Kohlenstofffasern vor der Herstellung der vernadelten Vorform mit dem thermoplastischen Fasern vermisch werden. Die thermoplastischen Fasern können aus einem der folgenden Polymere bestehen: Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyphenylensulfid (PPS), Polyether-Etherketon (PEEK), Polyetherketon-Keton (TEKK) oder anderen Faserzusammensetzungen, die für den beabsichtigten Zweck geeignet sind. Die Faser kann zuvor mit der Kohlenstofffaser vermisch werden (zu Garnmischungen, unidirektionale Mischbändern, Mischgeweben usw.) oder zusammen mit dem Kohlenstoffgarn der Vernadlungsmaschine zugeführt werden, worin die Komponenten vermisch werden. Wenn die thermoplastische Faser aufgeschmolzen und unter Druck gesetzt wird, werden die Kohlenstofffasern eingehüllt und ermöglichen beim Formen die Bildung sehr feiner Oberflächendetails. Die thermoplastischen Fasern bilden dann das Gerüst der bipolaren Verbundplatte.

[0039] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kohlenstoff-PAN-Fasern zu vernadeln und danach die Porosität der Kohlenstoff-Vorform mit einem gewählten thermoplastischen Polymer der oben genannten Typen, die sich auf das voroxidierte Nadelvlies beziehen, zu imprägnieren. Dies kann durch Lösungsmittelbeschichtung oder Pulverbeschichtung geschehen. Das vorimprägnierte Vlies kann nun zur Ausbildung der endgültigen Geometrie der bipolaren Platte in der Wärme verformt werden, wobei eine Anzahl von Verformungsverfahren Anwendung finden kann, beispielsweise das Membranverformen, das Verformen unter Druck, die Harzübertragungs-Verformung oder die Verformung unter Druck und Vakuum. Zusätzlich kann das vorimprägnierte Vlies in eine vorverfestigte Platte umgewandelt werden, beispielsweise ein Laminat, das seine endgültige Form durch Prägeverformen erhält.

[0040] Das Nadelvlies aus Kohlenstoff-PAN-Fasern kann gewisse Anteile an Füllstoff enthalten, beispielsweise Glasfasern, um die Kosten der vorgeformten Artikel zu vermindern.

[0041] Wie oben schon erwähnt wurde, kann die Herstellung bipolarer Platten mit einer anderen Art von Kohlenstofffaser-Vorformen ausgeführt werden. Beispiele sind zerhackte Kohlenstofffasern in Mischung mit einem thermoplastischen Harz; unidirektionale Bänder, bidimensionale Gewebe, dreidimensionale Gewebe, welche unmittelbar in einem organi-

sierten Hybrid-Textilmaterial, einschliesslich thermoplastischer Fasern, eingearbeitet oder anschliessend mit einem thermoplastischen Harz imprägniert sind, und alle diese Produkte können zur Herstellung verstärkter thermoplastischer Bipolarplatten mit feinen Details eingesetzt werden.

[0042] Verwendet man Kohlenstofffasern, welche in ihrer endgültigen Form einen hohen Modul aufweisen (d.h. grösser als 33 MSI), ist es erwünscht, mit einer Faser mit einem niedrigen Modul zu beginnen und eine genadelte Vorform mit einem höchstmöglichen Anteil von Fasern, die in Dickenrichtung ausgerichtet sind, zu erzeugen, da die Haken der Nadeln die Tendenz haben, Fasern mit hohem Modul zu zertrennen, und dann wird die Übertragungsausbeute ziemlich schlecht.

[0043] Demgemäß ist das Vernadeln der Kohlenstofffasern zu einer Vorform günstiger, wenn man Fasern mit einem niedrigen Modul verwendet. Voroxydierte PAN-Fasern, wärmegehärtete Pechfasern oder Pechfasern, die bei niedrigen Temperatur karbonisiert wurden, sind erwünschte Fasern mit einem niedrigen Modul, die als Ausgangsprodukte einzusetzen sind, wenn man die Umschichtung der Fasern mit einer höchstmöglichen Ausrichtung auf die Plattendicke einsetzt. Einige spezifische PAN-Fasern mit höherem Modul können aber ebenfalls verwendet werden, wobei jedoch die Effizienz abnimmt. Je nach den Ausgangsfasern können die Vorformen einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden, um den Kohlenstoffgehalt der Fasern zu erhöhen.

[0044] Die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstofffasern gründet sich sowohl auf die Art der Kohlenstoffquelle als auch auf das Graphitierungsniveau, dem die Faser ausgesetzt wurde. Beispielsweise sind Fasern auf der Grundlage von Pech bessere Leiter als Fasern auf der Grundlage von PAN, und die Wärmebehandlung der Vorform ergibt einen doppelten Vorteil: nämlich die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und außerdem die Erhöhung des Moduls. Bei Anwendungen in Brennstoffzellen sind schliesslich Fasern mit einem endgültig höheren Modul erwünscht, um die Steifigkeit der bipolaren Platten zu erhöhen.

[0045] Unter Berücksichtigung des Vorstehenden zeigen die [Fig. 3](#) bis [Fig. 7](#) das Kohlenstoffvlies **20** der vorliegenden Erfindung. [Fig. 3](#) zeigt ein Vlies **22** aus Kohlenstofffasern. Die Kohlenstofffasern **22** sind regellos angeordnet. Nun können in das Vlies, wie vorstehend erwähnt, die thermoplastischen Fasern oder die Füllstofffasern eingearbeitet werden. Um nun die Fasern, insbesondere die Kohlenstofffasern **22**, passend auszurichten, wird das Vlies **20** mit Hilfe einer Nadelungsvorrichtung **24** genadelt, welche schematisch dargestellt ist und in der Technik bekannt ist. In [Fig. 4](#) wird allgemein die Faserausrich-

tung nach dem Vernadeln eines Teils des Vlieses **20** dargestellt. Dabei sind die Fasern, insbesondere die Kohlenstofffasern **22**, parallel zur Dicke T des Vlieses **20** ausgerichtet. Die Anzahl derart ausgerichteter Fasern hängt von der Intensität ab, mit welcher die Nadelung durchgeführt wird. Natürlich ist es erwünscht, wenn die Anzahl derart angeordneter Kohlenstofffasern möglichst gross ist, und das gesamte Vlies **22** wird der Nadelung unterworfen. Falls das Vlies **20** Fasern aufweist, die noch stärker karbonisiert werden müssen, kann dies durch entsprechende Behandlung erreicht werden. Wenn eine solche Wärmebehandlung beendet ist, wird das Vlies **20**, wenn es thermoplastische Fasern enthält, durch Wärmeverformung oder andere zweckdienliche Mittel zu einem Verbundwerkstoff verformt.

[0046] Wenn zur Herstellung der Matrix des Verbundwerkstoffs nicht thermoplastische Fasern verwendet werden, kann das Vlies **20** alternativ mit einem geeigneten thermoplastischen Polymer imprägniert werden, welches dann wie oben beschrieben weiter verarbeitet wird, um einen Verbundwerkstoff zu bilden. Der Verbundwerkstoff bildet die bipolare Platte **26**, die in [Fig. 7](#) allgemein dargestellt ist. Diese Platte **26** kann als Teil des Formverfahrens (beispielsweise Wärmeverformen) mit einer beliebig ausgebildeten Oberflächenkonfiguration **28** hergestellt werden. Das erhaltene Produkt ist eine bipolare Platte **26**, die ausgerichtete Kohlenstofffasern in einer Matrix enthält und die erwünschte Oberflächenkonfiguration aufweist. Die Platte **22** ist mechanisch unflexibel, undurchlässig, hochleitend und weist die gewünschte Form auf, wobei jegliche Nachbearbeitung wegfällt.

[0047] Nun wird auf die [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) verwiesen, in denen eine Matte **30** dargestellt ist, die gewebt, gestrickt oder anderweitig konstruiert sein kann und in welcher Garne geeigneter Materialien (beispielsweise Kohlenstoff usw.) verarbeitet sind. Das Webmuster wird zweckdienlich ausgewählt. Die Matte **30** enthält Stapelfasern **32** aus Kohlenstoff und/oder, wie oben erwähnt, einem anderen Material. Die Matte **30** wird nun mit Hilfe der Nadelvorrichtung **24** vernadelt, wodurch die Fasern in der gewünschten Richtung ausgerichtet werden (d.h. parallel zur Dicke T der Matte). Das dadurch erzeugte Produkt ist in [Fig. 6](#) dargestellt. Die Matte **30** kann dann so weiter verarbeitet werden, wie es oben unter Bezugnahme auf das Vlies **20** beschrieben wurde.

[0048] Aus der oben stehenden Beschreibung geht hervor, dass eine bipolare Platte hergestellt werden kann, die eine überlegene Struktur und verbesserte Eigenschaften aufweist, wobei eine nachträgliche Oberflächenbearbeitung wegfällt. Die Platte kann ebenfalls wegen der erhöhten mechanischen Festigkeit einer derart verstärkten Verbundstruktur relativ dünn gemacht werden, so dass ein kompakter Stapel

gebildet werden kann und die Grösse der Brennstoffzelle vermindert wird. Da ausserdem die gewünschte Oberflächenkonfiguration durch Verformen gebildet wird, kann die Platte selbst in unterschiedliche Formen gebracht werden, um in den verschiedensten Anwendungen verwendet zu werden, was die Vielseitigkeit der Konfiguration noch erhöht.

[0049] Gemäss obiger Beschreibung wurden die Ziele der vorliegenden Erfindung sowie die angestrebten Vorteile erreicht, und obschon bevorzugte Ausführungsformen geoffenbart und beschrieben wurden, wird der Geltungsbereich der Erfindung dadurch nicht eingeschränkt; dieser Geltungsbereich ist vielmehr durch die beigegebenen Ansprüche bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Gegenstandes zur Verwendung als Elektrode in einer Brennstoffzelle oder -zellenbatterie, mit folgenden Schritten:

Erzeugung einer Struktur mit elektrisch leitenden, carbonisierten oder graphitisierten Verstärkungsfasern;

mechanische Orientierung der genannten Fasern durch Vernadeln in einer ersten Richtung, die dem bevorzugten elektrischen Leitungsweg entspricht, wodurch die Leitfähigkeit des genannten Gegenstandes in der genannten ersten Richtung erhöht wird; wobei die carbonisierten oder graphitisierten Verstärkungsfasern eine poröse Struktur aufweisen, die mit einem thermoplastischen Polymer imprägniert ist, wodurch eine Matrix mit einer Dicke gebildet wird und wobei die genannte erste Richtung parallel zu dieser Dicke verläuft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Struktur zusätzlich Füllstofffasern enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die genannten carbonisierten oder graphitisierten Fasern aus der Gruppe entnommen werden, die graphitierte PAN-Fasern und graphitierte Pechfasern umfasst.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Polymer aus der Gruppe entnommen wird, die Polypropylen, Polyester, Polymethylensulfid (PPS), Polyetherimid (PEI), Polyether-etherketon (PEEK), Polyetherketon-keton (PEKK) und andere thermoplastische Polymere umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die genannten carbonisierten oder graphitisierten Fasern in Form einer Matte vorliegen, in der die Fasern mechanisch orientiert werden, derart, dass sie parallel zur Dicke gerichtet sind, wobei die Matte eine Faserkonstruktion aus der Gruppe ist, die

Gewebe, Stapelfasergewebe, Non-wovens, Gestricke, Nähgewirke, unidirektionale Bänder, Papier und andere dreidimensionale (3D-)Strukturen umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Matrix nach einem Verfahren erhalten wird, das aus der Gruppe entnommen wird, die das Warmformen, das Membranformen, den Druckguss, das Harzübertragungsformen, das Formen unter Druck und Vakuum, das Laminieren und das Prägepressen umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Matrix eine Oberfläche aufweist, deren Konfiguration durch ein oder mehrere der genannten Verfahren gebildet wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

FIG. 1A

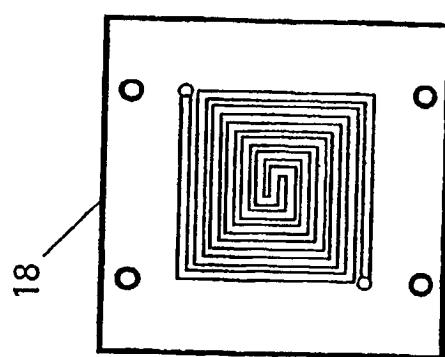
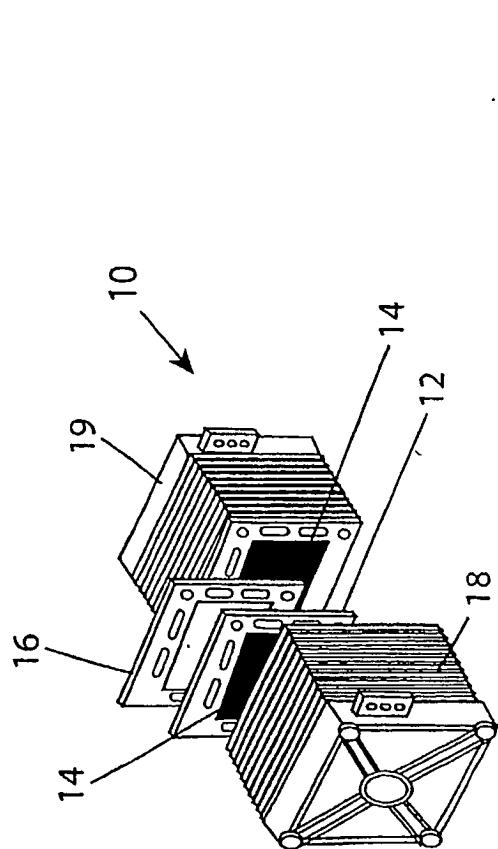


FIG. 1B

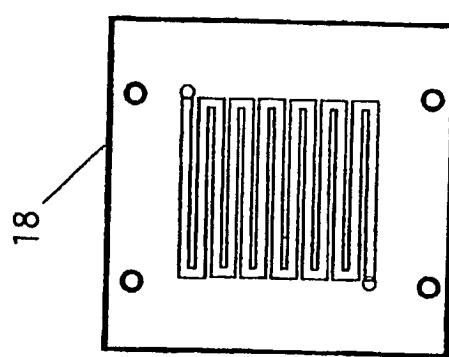


FIG. 1C

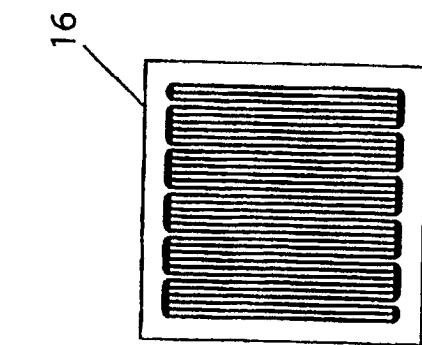


FIG. 1D

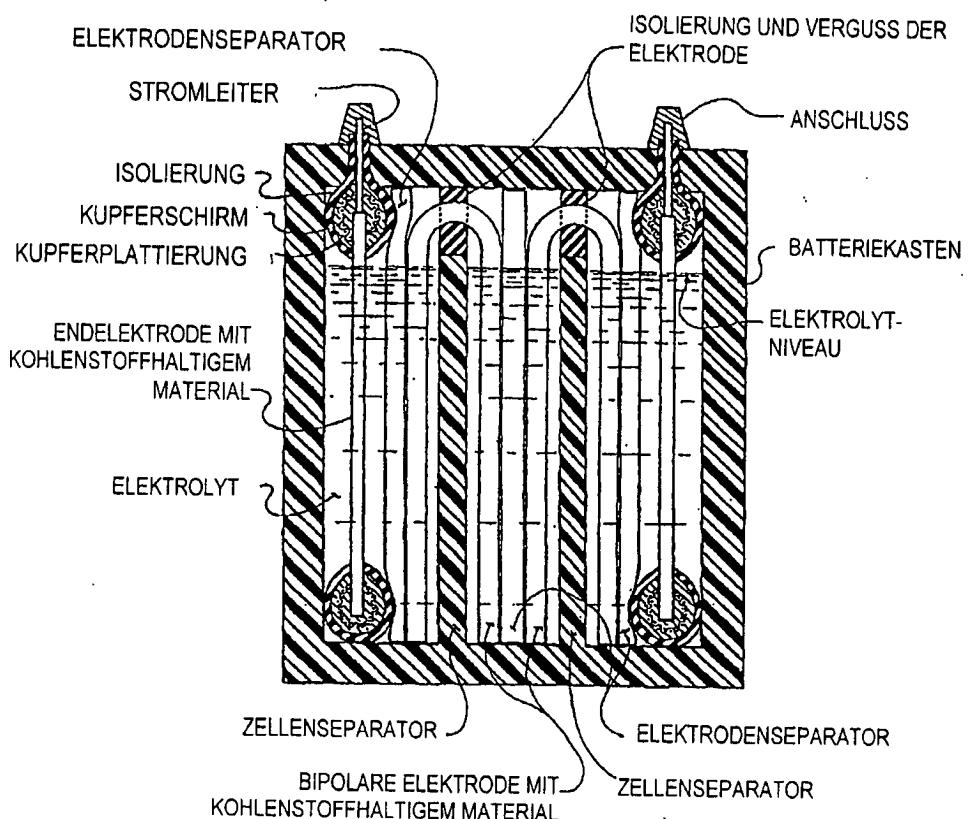


FIG. 2

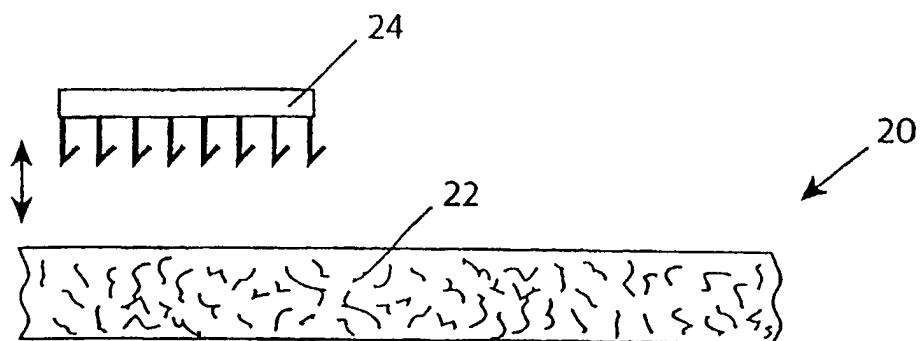


FIG. 3

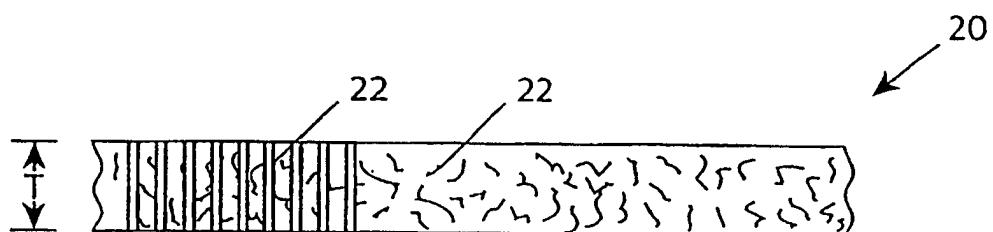


FIG. 4

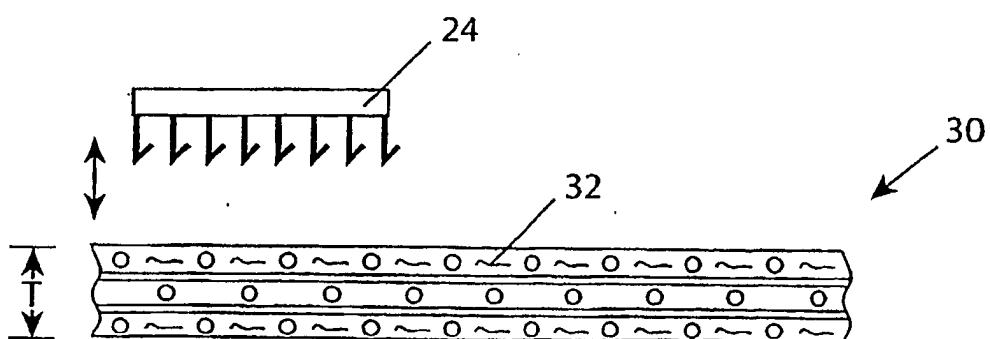


FIG. 5

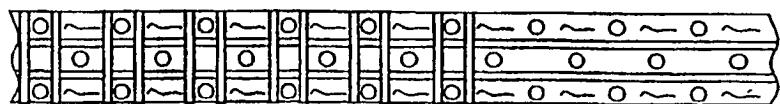


FIG. 6

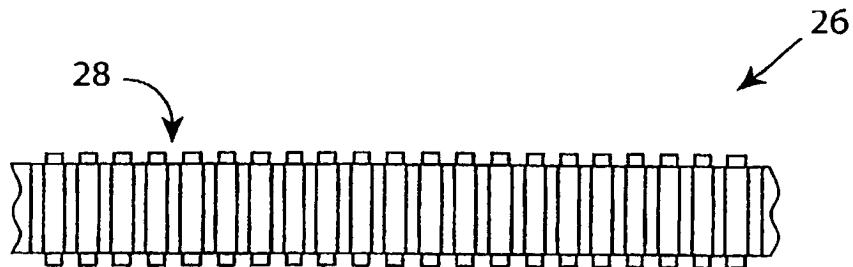


FIG. 7