

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/24

H01M 8/02

H01M 8/10 C25B 9/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94105381.4

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1076887C

[22] 申请日 1994.4.29

[21] 申请号 94105381.4

[30] 优先权

[32] 1993.4.30 [33] IT [31] 000857A/1993

[73] 专利权人 德·诺拉燃料电池股份公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 菲塔·格斯普 曼特格兹·科劳迪

[56] 参考文献

UA 4339314 1982. 7. 13 C25B1/34

US 3895960 1975. 7. 22 H01M35/04

审查员 刘玉华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

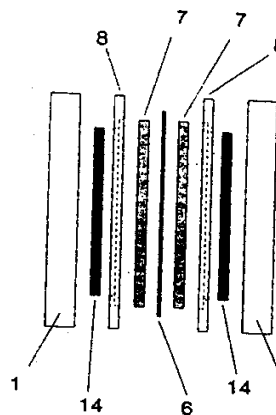
代理人 冯庚宜

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 设有离子交换膜的和双极金属板的改进电化学电池

[57] 摘要

一种改进型隔膜式电化学电池,包括多个电池单元,每个单元均由双极板、集电器、电极和隔膜构成,其中经各电池单元的电传输、向外界热排放、电极和膜的电流分配、热从电极和膜的排放以及反应剂和产物的分配各功能,均由不同的部件执行,特别是由双极板执行前两个功能,并由多孔导电性集电器执行其他的功能。双极板可具有不带凹槽的平整表面,并优选由铝、钛或其合金;双极板与具有可变形和残余回弹性以及高孔隙度的集电器一起使用。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种电池单元，供有至少一种气态反应物并包含在电化学电池中，所述电池单元包括带有用于供给气态反应物并除去产物和残余反应物的孔（2）的一对双极板或端板（1，18）、一对气体可透过的电流收集器（14）、一对电催化多孔电极（7）、一个离子交换膜（6）和一对垫密框（8），其特征在于至少一个所述电流收集器（14）由在受压时具有残余可变形性和弹性的多孔材料构成并带有用于所述双极板或端板（1，18）和所述电催化多孔电极（7）之间的电接触的多个接触点，所述电流收集器与所述双极板或端板（1，18）之间的电接触电阻在 $100 - 5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 范围内，施加到所述双极板或端板（1，18）上的接触压力为 $0.1 - 80\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

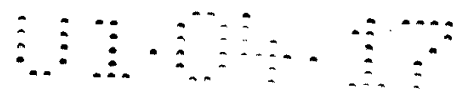
2. 根据权利要求 1 的单元，其中所述具有残余可变形性和弹性的收集器（14）是金属丝的三维网络，所述网络的表面包含至少部分所述金属丝的端部（15）。

3. 根据权利要求 2 的单元，其中所述三维网络具有至少等于 50% 的孔隙度且该金属丝的直径在 0.01 和 1mm 之间。

4. 根据权利要求 1 的单元，其中所述具有残余可变形性和弹性的收集器（14）由至少两个重叠的网组成。

5. 根据权利要求 4 的单元，其中所述网具有不同的网眼尺寸，其中较小的网眼被用于与电极（7）接触的网而较粗的网眼被用于与双极板或端板（1，18）相接触的网。

6. 根据权利要求 4 的单元，其中网是从包括交织金属丝或拉



制金属板的组中选出。

7. 根据权利要求 6 的单元，所述金属丝具有多边形的横截面。

8. 根据权利要求 1 的单元，其中所述具有残余可变形性和弹性的收集器 (14) 由用相互交织的金属螺旋圈构成的垫子或多层布组成。

9. 根据权利要求 1 的单元，其中两个收集器 (14) 都具有残余可变形性和弹性。

10. 根据权利要求 1 的单元，其中其他收集器 (14) 是刚性多孔板。

11. 根据权利要求 10 的单元，其中刚性多孔板是烧结金属层。

12. 根据权利要求 2、4 或 8 的单元，其中所述收集器 (14) 具有尺寸在 0.1 至 3mm 之间的空隙。

13. 根据权利要求 2 或 8 的单元，其中所述收集器 (14) 具有 0.5 至 5mm 之间的厚度。

14. 根据权利要求 2 或 8 的单元，其中所述收集器 (14) 另外还包括面对所述电极 (7) 的细金属网。

15. 根据权利要求 1 的单元，其中所述收集器 (14) 是选自包括不锈钢、高合金钢、镍-铬合金组的抗腐蚀材料构成的。

16. 根据权利要求 1 的单元，其中所述收集器 (14) 和双极板或端板 (1, 18) 是疏水的。

17. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 具有平整表面。

18. 根据权利要求 17 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 是通过在不进行最后的表面加工的情况下模制或切割可商业获得

的板材而获得的。

19. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 具有带槽的表面。

20. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 进一步带有用于分配和排出反应物和产物的通道 (3)。

21. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 进一步设有用于用气态或液态冷却剂进行冷却的内部管道。

22. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 的外部尺寸增大到允许借助气态或液态冷却剂进行冷却。

23. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 是从包括铝、钛、锆、铌、钽和它们的合金的组中选出的可钝化的产生电绝缘氧化物的金属或合金制成的。

24. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 是用从包括石墨、不锈钢、高合金钢、镍-铬合金的组中选出的抗腐蚀材料制成的。

25. 根据权利要求 23 的单元，其中所述双极板或端板 (1, 18) 带有一涂覆层，该涂覆层是用从铬、铂族金属或它们的氧化物、导电聚合物组成物组中选出的导电材料构成的。

26. 根据权利要求 25 的单元，其中所述导电聚合物是从包含导电颗粒的聚合物基质和本征导电聚合物组成的组中选出的。

27. 根据权利要求 1 的单元，其中所述垫框 (8) 是用可铸造的弹性材料制成的，且包括用于分配和排出反应物和产物的孔 (9) 和用于容纳所述电极 (7) 的阶梯 (13) 和用于密封和分离反应剂和产物的肋 (12)。

28. 根据权利要求 1 的单元，其中所述电极（7）是用多孔导电层构成，该层具有包含催化剂的一个表面和包含疏水材料的一个表面，所述导电层含有导电和电催化材料粉末和聚合物粘合剂。

29. 根据权利要求 28 的单元，其中所述层是柔性碳布。

30. 根据权利要求 28 的单元，其中所述层是碳纸。

31. 根据权利要求 28 的单元，其中所述层是用从包括不锈钢、高合金钢、镍-铬合金的组中选出的抗腐蚀金属制成的柔性布。

32. 根据权利要求 28 的单元，其中所述电极（7）还带有施加到包含催化剂的表面上的聚合物涂层，该聚合物具有离子交换特性。

33. 根据权利要求 1 的单元，其中所述电极（7）在电化学电池组装之前未被接合到膜上。

34. 根据权利要求 1 的单元，其中所述电极（7）在电化学电池组装之前被接合到膜上并形成一整体结构。

35. 根据权利要求 1 的单元，其中所述双极板或端板（1，18）具有适于短路的外部连接器或槽（16）。

36. 根据权利要求 1 的单元，其中所述电化学电池是被提供有包含氢和氧的气态反应剂的燃料电池。

37. 根据权利要求 1 的单元，其中所述电化学电池是用于富集氢或氧的电池。

38. 根据权利要求 1 的单元，其中所述电化学电池是用所述电极（7）去极化的用于对盐溶液进行电解的电池。

说 明 书

设有离子交换膜的和双极金属板的改进电化学电池

在阳极(负极)室和阴极(正极)室中分别供以含氢反应剂和含氧反应剂的燃料电池,是这样的装置,其特征在于,它们产生电流的能量转换效率,就燃料的发热值来说,两倍甚至三倍于通常的内燃机的效率。另外,有些燃料电池还可在较低的温度(诸如 50—200°C)下工作,这使它们特别适用于诸如小规模就地发电(例如机械加工所需要的)和机(或车等)上发电的间断运行。对这些应用来说,燃料电池的好处还在于燃料电池绝对没有噪音,只是辅助装置(如风扇或用于冷却回路的泵)的运行有微小的噪音。在各种低温燃料电池中,对于上述目的来说特别有吸引力的,是基于使用离子交换膜,特别是全氟化磺化膜的那类。使用离子交换膜,取代传统液态电解液,使燃料电池的结构能够非常简单,这是因为没有了液态电解质所需要的循环和补充系统以及电解质本身所造成的腐蚀问题。由于没有液态电解质,故而能在更广泛地选用尽可能更轻和更经济的材料。离子交换膜(它实际上须被视为固体电解质)的使用,在与供以氢和氧的多孔电极的界面性质方面出现问题。在液态电解质的情况下,由于毛细现象作用力,它们透入多孔电极的孔中,从而

形成新月形,其中发生液体、气体和电极催化剂的三重接触,就象使氢和氧各自高速消耗所需要的那样。

在离子交换膜的情况下,膜本身和多孔电极的接触必然受到这一事实的影响,即这两种部件是固体物质,而且所产生的三重接触仅限于实际的物理接触区。因而不可能发生液态电解质情况下一定会出现的毛细现象。结果,氢和氧的消耗速度相当小。这种问题可通过把用电催化颗粒制成的多孔电极热压到膜上来克服,就象在美国专利第 3,134,697 号中所描述的那样。进一步的改进已通过加入导电颗粒、聚合物粘合剂以及特别是能有利于质子迁移的材料而获得,如美国专利第 4,876,115 号中所描述的。

然而,虽有这些改进和补充,离子交换膜燃料电池还未获得工业上的成功。这种困难的一个原因,是现有技术中已知的隔膜燃料电池的设计,对安全和制造成本方面的问题,以及大规模生产和组装简易性方面的要求,还未能给出令人满意的回答。这种情况是由于这样的事实,即隔膜燃料电池的设计,必须解决复杂的实际问题,这种问题就是,同时为阳极提供电流和反应剂的均匀分布、与膜的完全接触和对由于系统的无效性(过电压、欧姆压降)而产生的热量的有效排出。现有技术的燃料电池设计,通常是基于这种事实,即必须如所述地那样通过热压各种部件,使电极与膜构成一个单一的结构。这种单一的结构本身保证了膜和电极之间的最佳连续接触。在这些基础上,已完成双极板的设计,未执行气体和电流分布

以及排热的其他任务。最佳的几何形状是带有凹槽的双极板,特别是带有一侧的凹槽与另一侧的凹槽成 90° 的双极板,如美国专利第4,175,165号中所述的。更具体地,其中形成水且更容易出现液态凝聚物的阴极(正)室的特征在于,凹槽被保持为竖直方向,以便能进行最佳排放。在由多个电池单元制成的燃料电池中,各所述电池单元包括单一的电极—隔膜结构,该结构被刚性地压在两个相邻双极板的两个侧面之间。具体地,由于凹槽相交成 90° ,具有显著接触压力的区域是其中凹槽彼此交叠的那些区域,更具体地,它们由一个矩阵形成,该矩阵由多个边长等于槽顶宽度的正方形组成,这些正方形的间距等于槽的“谷”宽度。其结果,只能通过采用非常细的凹槽并尽可能地增加电极的横向导电性和导热性,才可以使具有较大接触压力的局部区域的电流分布和排热变得足够均匀。因而,鉴于对表面进行精确机械加工以获得凹槽并保证基本刚性体系所需的平面性的需要,该双极板的生产成本相当高,所述基本刚性体系中,仅有的至少部分地具有回弹性的元件,是电极/膜结构。所要求的机加工种类难以适合大规模生产,大大地限制了双极板的尺寸,使该尺寸只能容许小尺寸的电力系统(诸如输电所需要者)的生产,但这对于其他要求现场固定发电(例如对机械车间用的本车间发电机所要求的)的重要应用来说,当然是太小了。限制机加工成本的需要,已经迫使人们选择能被模制或挤压的材料,特别是石墨和聚合粘合剂的混合物,如上述美国专利第4,175,165号中所明确描

述的。

由于双极板必须呈现足够的导电性和导热性,与石墨混合的聚合粘合剂的含量必须保持最小,但该含量同时又必须能保证必需的可模塑性。结果,该双极板的韧性不太高,肯定不能与一般金属材料的相比。另外,也不能排除气体的渗透性,即使它很小。因此,装有石墨双极板的燃料电池的固有安全性的明显缺点,与抗机械震荡和可能的氢释放有关,特别是当在压力下运行时。另一方面,习常采用的金属,即钛、铌、钽(被称为电子管金属,它能随着时间的推移而形成电绝缘的保护性氧化物)、不锈钢和超级合金(例如各种类型的哈斯特洛伊(R)级耐蚀镍基合金),都具有高成本、高比重和有限导电性和导热性的特点。另外,电子管金属至少得设有能保持低电阻率的导电覆层,所述需要进一步增加了已经很高的成本。还可能的是,着眼于凹槽的设计,可能引起异常的运行,因为气体的分布仅纵向地沿着凹槽进行,而没有所希望的横向混合。

至于电极,对高的横向导电和导热性的需要,使选择减少到少数几种,而且单一的电极/膜结构的使用,还要涉及热压生产步骤。该步骤在人力和所需要的设备(诸如强力压力机)方面是双倍地昂贵的,因为要控制板的温度且对平面性的要求非常严格。

美国专利第 4,224,121 号公开的一种结构改进,包括在带凹槽的双极板和电极/膜单一结构之间加上一或多个金属网。若至少与电极的表面接触的这种网具有细小的网孔尺寸,则即使这种设置

不能实现微观上的均匀电流分布,它也能改进电流分布。实际上,重要的区域是那些与凹槽的相交处对应的、受到较高接触压力的区域。增加一个包括一定数目网状物的组件,又为系统提供了一定的弹性,并因而对双极板的平面性的要求将不再那么严格。

一种能避免凹槽机械加工复杂性的双极板设计,如 DE 4120359 所述,预计采用波纹板;该波纹板可以是带孔的,并被用于电极表面和平面双极板表面间的电接触。该波纹板可被焊接在双极板或电极的表面上,或被焊接到两者之上。在一个更简单和成本低廉的实施方案中,该波纹板被简单地压在双极板和单一的电极/膜结构之间。在最后这种情况下,各个单一的电极/膜结构两侧的两块板片,必须得到适当的定位,使之跨过相应的波纹,而且具有显著接触压力的区域,是波纹被重叠的那些区域。具有上述波纹板的装置,在电流和气体的分布方面,基本上具有与上述带凹槽的情况同样的缺点,并且在排热方面有更严重的缺点,因为为了保证一定的弹性而减小了板的厚度。另外,显而易见的是,波纹板的使用,要求电极和膜形成单一的结构,这可如上所述地通过热压来获得。

现有技术描述的另一结构解决方案,涉及采用多孔烧结金属板,该板同时被用作电流和气体分布器。在此情况下,如 DE 4027655. C. 1 中所述的,电池元件由压在两块烧结金属板之间的电极/膜单一结构构成,而该烧结金属板又被压在两块平面双极板之间。

在另一实施方案中,该单一结构仅由膜和一个电极构成;第二个电极作为电催化覆层被覆到烧结金属板表面上的。因而电池元件由电极/膜单一结构、与所述电极接触的第一烧结金属板、以及具有覆于其一侧上的电催化覆层并与不带电极的膜的一面接触的第二烧结金属板构成,整个组件被插到两块双极板之间。

由于烧结金属板基本上是刚性的,双极板平面性的不可避免的损失,可能只能通过膜的变形来补偿,这从机械强度的观点来看是较薄弱的元件。该膜因而受到更大的应力,并可能引起缺陷,特别是出现局部的几何不规则性,例如烧结金属板的突出峰和膜本身的内部多孔性。这种不利的现象,只能通过双极板表面的极其精确的机械平整来避免。另外,烧结金属板的空隙率一般较低,因而气体通过所述板的流动,会有高的压降。结果,烧结金属板可取代美国专利第4,224,121号的网,用作电流分配器但却不能用作气体分配器。因此,仍然需要采用带有凹槽的双极板,随之又产生上述的与机械加工和相应的成本有关的问题。

上述的问题还影响其他类型的电化学电池;这些电池设有供以氢和氧的、类似于燃料电池中所用的电极。典型的例子是用于氢或氧的富集或带有气体去极化电极的、用于盐溶液电解的电化学电池。

本发明的主要目的,是提供一种改进的、诸如燃料电池的电化学电池,它能克服现有技术的问题和缺点。特别是,电流经电池元件

的传输、向外部环境排热、电流在电极和膜中的分布、从电极和膜中排热，以及反应剂和产物的分配这些功能，都由不同的部件执行，特别是，双极板执行前两个功能，多孔导电性收集器执行其他的功能。由于功能的这种分离，该双极板可具有平整表面，不带凹槽。因此，本发明的电化学电池包括优选由铝、钛或其合金并用低成本的生产技术(例如切割工业片材或在适当的模具中进行铸造)制成的双极板。特别是，该双极板不要求表面的机械平整或用导电保护膜覆盖。本发明的双极板被与诸收集器一起使用，该等收集器具有可变形性、残余弹性并能同时在与电极和双极板接触的区域施加高的压力。本发明的收集器还以高孔孔隙度为特征，因而也起着反应剂和产物的分配器作用。考虑到其高导电和导热性，所述收集器能够把热从膜和电极中排出，并有效地将之传导到设有散热装置的双极板。以下的详细说明和有关的例子，将会更好地阐明本发明的这些特征和其他特征；但这些说明和例子绝不应被理解为对本发明的限制。

本发明特别适于构成用于电化学隔膜电池的改进电池元件，特别是用于低温燃料电池的电池元件，更具体地是用于离子交换膜燃料电池的电池元件。本发明的所述电池被供以反应剂，该反应剂可以是包含氢或氧并分别被供到各个电池元件中阳极室(负极)和阴极室(正极)的气体，其反应产物是气体和诸如水的液体。正如本领域专门技术人员将会弄清楚的那样，本发明还可被用于燃料电池

以外的其他领域,特别是用于无电解质时也以蒸汽形式存在的纯水直接进行电解,用于由包含甚至较低百分含量氢、氧的气体反应剂进行氢和氧的电化学富集,用于通过氧的还原来产生过氧化氢,并用于以气体去极化阳极或阴极来对各种溶液进行电解,只要上述各过程在所包括的电池元件的结构类似本发明中电池元件的电池中进行。

为了更好地理解本发明,请参考附图,其中相同的元件被用相同的标号表示。在附图中:

图 1 是本发明电池中一个电池元件的剖视图;

图 2 和 3 是本发明中电池元件细节的三向投影图。

图 4 是与电极和收集器耦合的垫密框(*gasket-frame*)的剖视图;

图 5 是本发明中收集器的三向投影图;

图 6 是本发明电池的一个实施例的剖视图。

参见图 1,本发明电池的电池元件,包括一对双极板(1)、一对收集器(*collectors*)(14)、一对垫密框(8)、一对电催化电极(7)以及一块交换膜(6)。

参见图 2,双极板(1)由一种金属板制成,该金属板在与收集器(14)接触的区域具有平整的表面。双极板(1)的周边框区域设有多个孔(2)并可任选地设有供气体进出的分配通道(3)、供系杆(图中未显示)通过的孔(4)和任选的供适当冷却剂通过的内部管道(5)

。因此，双极板的尺寸由容纳膜(6)的一定有效面积和连带相关收集器(14)的电极(7)，以及孔(2,4)和通道(3)的需要来确定。本发明的双极板的主要特征，是它可通过切割工业片材或通过用适当模具进行铸造，来以合理的成本大量地生产，而不需要对表面作任何进一步的机械平整加工。该双极板可由铝、钛或它们的合金制成，不需要导电性保护膜。这最后一个方面将在以下的描述中作更详细的说明。显然，也可采用其他的金属或合金，诸如其他的电子管金属(铌,钽)、不锈钢，另外还有高合金钢、镍—铬合金，虽然它们在成本效果比方面差一点，而且由于这些金属的比重较大而较重一些。当构成材料是铝或其合金时，高导热率使之能够通过只冷却双极板的周边部分而将电池运行期间产生的热排出。因此，该周边部分被适当地加大，且排热可通过强制空气循环或通过其他冷却剂(在图中未显示)来进行。根据该实施例，由铝或其合金制成的双极板(1)，未设有内部管道(5)，因而其结构简单且成本显著降低。

在图3中，垫密框(8)包括供反应剂和产物的进出的孔(9)和可选的、供系杆通过的孔(10)；孔(9)与双极板的孔(2)相配合。在其中角被弄圆的另一实施例中，孔(10)不是必需的。孔(9)与在垫密框的厚度上切成的适当的通道(11)相连，并与通道(3)对准并连接，以便均匀分配和收集电池内的反应剂和产物。虽然不是必须的，但产物的出口最好位于下部，以便于排放可能在运行期间在电池中产生的、凝聚水。

垫密框的两面可以不相同,与电极(7)和膜(6)相接触的一面可以是平的,而与双极板相接触的一面则设有如上所述的通道(11)和肋(12),后者为线形突出部分,经校正后可保证必要的密封,以防止各气体泄漏到外界或在电池内部混合。电极侧的密封是借助各个垫密框/膜对的固有回弹性而得到保证的。为此,垫框用弹性可铸造材料制成。所要求的回弹性必须足以允许在没有过量机械负荷情况下能安全密封,以避免受压时的变形使通道(3)和(11)阻塞以及膜的周边区域受到过大的压力。垫密框的厚度不仅按机械上的考虑,而且还根据限定可用作气体通道的内部空间的需要来加以校正。图3和4的垫密框还沿着内部边界设有阶梯(13),以允许电极(7)装入,并同时保证膜(6)沿着收集器(14)的周边不会出现不规则,诸如使残余的峰或毛刺不会对工业板材切成的、具有所希望尺寸的零部件造成损坏。

图4更详细地显示了由垫密框(8)/收集器(14)/电极(7)制成的组件。

本发明的收集器(14)用来同时提供:

—多个与电极的接触点,以尽量减小与电极内部过长的横向电流路径有关的能量损耗;

—与双极板表面之间的低接触电阻值,该双极板优先由诸如铝、钛或它们的合金的可钝化材料制成,并且不带保护性导电膜;

—从电极/膜结构至双极板(1)的热传递,该双极板(1)可任选

地设有其中流有冷却剂的管道(5)；

—反应剂以小的压降纵向流动和由于横向混合的可能性大而造成的电极(7)整个表面上的均匀分布；

—在运行期间对凝聚在收集器内部的液态水的方便排放；

—在受压时具有足够残余回弹性的可变形性，如补偿电池的各种部件(特别是双极板，它在理想的情况下其表面不用进行最后的精密机械加工)不可避免的平面性缺陷所要求的。一定程度的残余回弹性也是必要的，以在恒定压力下使电极/膜能对各个部件在启动、关闭和电负荷变化期间的热膨胀进行补偿。

上述的优点，可通过采用一种收集器来获得，该收集器具有类似于金属丝的三维网络的结构，这些金属丝最好在相互连接点彼此固定。通过适当选择连丝的直径和互连点之间的距离，可容易地获得最佳空隙比，这种空隙比最好应具有较高的值。该空隙的所希望尺寸应充分地小，以提供所需要的多个接触点，但也应足够地大，以尽量减小可能会对凝聚的水的排放造成问题的毛细现象。如果金属丝网络和通道(3和11)被制成疏水性的，例如通过浸泡在包含适当疏水剂的溶液中并随后进行干燥，则所述毛细现象可得到进一步的减小。一种具体的最佳溶液，是聚四氟乙烯颗粒的乳化液。上述类型的三维网络，是美国专利第4,340,452号中所述的垫子(mattresses)，它被用于电解电池中，以在有电解质存在的情况下，保证刚性的电流分配器和用薄片制成的电极之间的电连续性；该电

解质在适中电流密度下具有高导电性。在这些条件下,借助加在收集器上的适中的压力(每平方厘米几千克)和由具有较大间距(几毫米)的互连点的网络,已获得了最佳的结果。

这些垫子最好是金属丝织物或筛网,其中金属丝形成一系列的圈、波浪、或卷曲或其他波纹形状。更好的是,该垫子由一系列金属丝螺旋柱形螺旋组成,这些金属丝螺圈与相邻的螺旋体彼此缠绕在一起,形成相互结网和相互成环的关系。

在这种情况下,已发现,为获得最佳性能,网络的空隙必须是这样的,即当加在双极板上的压强被保持在 0.1 和 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 之间时,它在压力敏感纸上留下 $0.1-3\text{mm}$ 的印记。在另一解决方案中,该三维网络的特征还在于,包含至少部分金属丝的端部的表面:该特征使得能够以非常近的限定区域点获得局部高压,并因而获得低的接触电阻值。

在图 5 中,收集器(14)由一个网络代表,该网络具有一个设有端部(15)的表面,其效率已经通过对模拟本发明的电池中电池元件组件的电阻测量而得到了显示,该组件包括:通过铸造但未经任何进一步的机械加工而获得的两块铝合金平板;两个镍制成的、 2mm 厚的收集器,该收集器具有等于 $100/\text{cm}^2$ 的若干空隙(空隙的平均尺寸: 1mm);两个由美国 E-TEK 以商品名 ELAT 销售的、被设置在由美国 Du Pont 提供的 Nafion(R) 膜之间的电极。测量到的电阻在 $100-5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的范围内,其中对铝板分别施加了 $0.$

1—80kg/cm² 的压力。即使把组件置于 100°C 的蒸汽环境中——就象在实际运行中可能发生的那样，测量到的值也保持恒定。

对于用钛制成的金属板，也获得了类似的结果。在不用本发明的收集器的情况下，用相同的组件在相同的条件下测量到的电阻，呈介乎 200 和 1000mΩ/cm² 的值，这是工业上有价值的电池所绝对不能接受的。在有蒸汽的情况下电阻非常地低而且对时间稳定这一事实表明，与现有技术中已知的相反，当与本发明的收集器一起使用时，双极板可以用铝、钛或它们的合金制成，而不用导电保护覆层。正如已知的那样，铝、钛及其合金随着时间的推移被覆上一层电绝缘性氧化物薄膜，在不使本发明局限于任何理论的情况下，可以假定本发明收集器和双极板之间的有限区域接触点的高压力使这种膜受到了破坏或阻止了其生长。所述接触压力的幅度可能比加在双极板上的压力大约高一个量级。

另外，如上所述，该双极板可在铸造或从工业板材切割下来之后，不经任何随后的机械平整加工，而被有效地使用。这种结果可能是由收集器的可变形性及其残余回弹性保证的，这种弹性使得能够对相对于平面性的可能偏离（这对未加工的产品是常见的）进行补偿。由于本发明的收集器的可变形性在通常施加在双极板上的压力下较小（在厚度的百分之几的量级），可以假定电极对于补偿双极板的平面性偏离也是有贡献的。特别是，为把膜上的应力保持在可接受的值，电极必须呈现显著的可变形性。因此，已经发现，当电极包

括可变形层(诸如碳布)时,在使膜不受到机械损坏方面可得到最好的结果。该双极板可以是带槽和平整类型的,考虑到较低的制造成本,后一种是较佳的。至于图5中收集器的结构,该三维网络可这样地获得,即从一种在塑料材料中具有连通泡室的膨胀泡沫材料开始,这种塑料材料是诸如聚氨酯,它受到了预处理以获得一定的导电率(例如现有技术中已知的真空金属化或借助化学镀镀液的金属淀积,或在惰性环境或真空中的热解以形成碳素物,可以是部分地石墨化的)。如此预处理的材料随后被电镀上所希望的金属或合金,诸如镍、铜或它们与其他金属的合金,直到获得所希望的厚度。该材料的空隙最好在0.1和3mm之间,且金属丝的直径从0.01至1mm变化。图5中的标号(15)表示金属丝的端部,正如所示,该端部保证了在这些端部的横截面所代表的小区域中有多个具有高局部压强的接触点。正如图1所示,收集器的厚度由垫密框的厚度减去电极的厚度而得。收集器的厚度一般在0.5和5mm之间,且最好在1和2mm之间。图5的网络在EP公开0266312.A1中进行了描述,该说明书声称其应用是用于金属离子的稀释水溶液的电解的多孔电极;图5的网络还在美国专利第4,657,650号中进行了描述,该专利将其应用描述为用于电解装置中的基本电池的连接的外部电触头。

作为选择,根据本发明的三维网络(网状材料)还可被用于与设置在网状材料和电极/膜结构之间的金属网或石墨化的碳网的连

接。在这种双层结构的收集器中，可以是很细的网(例如网孔小于1mm)，保证了必要大量的与电极的接触点，同时对网状材料的选择更为自由，例如可以选择具有很大的空隙的材料以允许可能在内部凝聚水的渗透。在网状材料具有特别增强的尖端的表面情况下，采用此网还可进一步保证对膜的有效保护

在另一实施例中，本发明的收集器简单地由一或多个重叠的网构成，这些网由具有特征为小于3mm且最好小于1mm的网孔的交织金属丝构成，以保证在电极和双极板之间有大量接触点。当用于制作网的金属丝具有四边形的横截面时，可获得对于双极板侧面特别有用的高接触压力，但也可以采用其他的多边形横截面。在此情况下，金属丝的纵边在重叠点处形成了特别有用的压印在双极板的金属表面上的凹凸排列。另一实施例中的同样有用的网是由一种多孔金属提供的，该多孔金属是通过对薄板进行预切割并随后进行拉制而获得的。以这种方式，获得了带有具有各种形式(如平行四边形)的孔的网，确定网孔的金属部分相对于薄板本身所在的平面是旋转的。因此当此多孔金属板压在平的表面上时，金属的所述的金属可旋转部分的尖峰成为了接触点。使用至少一对上述的网，以提供更高的弹性和可变形性、对气体反应剂的可渗透性和水凝聚物的渗透性。对于后一种情况，网可具有不同的孔，具体地说与电极接触用精细网规格而与双极板接触用略粗大的网。

本发明的另一实施例涉及同时采用本发明的上述收集器和尤

其是在膜一侧的网状材料及在另一侧的一或多个可选用不同网尺寸的网。

另外,本发明的由网状材料或重叠网构成的收集器可以只被用于膜的一侧,而另一侧上可采用了刚性、导电和多孔的材料,诸如烧结金属层。但这层必须充分地薄,以便在施有压力的条件下与并不是完全平的双极板的轮廓相一致。烧结金属层的孔的空隙比率和尺寸必须是以上为本发明的收集器所述的那样类型的,以允许反应剂和产物的流动、水凝结物的渗透以及与电极和双极板的大量的接触点。

构成本发明的收集器的金属必须能抵抗恶劣的条件,在电池的正极室供有空气和/或其负极室充有二氧化碳和氢的混合物时条件特别地恶劣。在这些条件下,水的凝结物或许是酸性的。考虑到这种可能性以及使用温度高于室温这一事实,金属最好是 $Cr_{18} Ni_{10}$ 类的不锈钢,优选是高合金钢、镍铬合金、钛、铌或其他电子管金属。本发明的收集器和双极板可选择地涂覆导电保护膜,例如由铂族金属或其氧化物构成的导电保护膜。或者,该保护膜可由含有本征导电材料的如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺等导电聚合物类型或包含导电粉末(例如石墨粉末)的塑料材料制成;

图1和6清楚地显示出,由铝或其它钝化金属或其合金制成的各对双极板(1)被压在本发明的一对收集器(14)、一对电极(7)和膜(6)内。如先有技术中已知的,所述电极在被插入双极板和收集器

之间之前,被在加压和加热的情况下接合到膜上,尽可能在给电极表面施加了包含成膜聚合物的悬浮液或溶液之后进行,其目的便于使电极接合在膜上及便于形成气体、膜和电极的催化颗粒之间的大面积三部分接触。如果膜和电极被接合在一起形成整体的结构,则本发明的双极板和收集器将不会在电池性能方面相对于先有技术产生任何有意义的改进。因此,本发明在此情况下的优点,被局限于较高的简易性和较低的生产成本,特别是对于由不带保护涂层的铝或其他可钝化金属制成的双极板。

一个令人意外的发现是本发明的双极板和收集器,在电极没有预先接合到膜上时,也能得到最佳的电池性能,这与先有技术所述相反,结果可显著地降低生产成本和减少精细膜被损坏的危险。在不使本发明的正确性局限于任何理论的前提下,可以假定大量接触点和在所述点上的高压、典型的上述收集器能使电极面积的很大部分保持与膜的密切机械接触。结果,在本发明的电极仅放置在膜上的情况下,嵌在膜表面(三部分接触区)内的催化颗粒的数目与先有技术中描述的电极被接合在膜上的情况下是相类似的。相反,已经发现,当收集器如先有技术中已知的那样由波纹板或简单地由带槽的双极板组成时,其性能仅当电极被接合在膜上时才是可接受的。如上所述;对于这些收集器,在充分高的压力下的接触面积仅限于槽或波纹的交叉点,因而仅涉及电极表面的有限部分,该部分是唯一与膜接触的部分。在电极表面的其余部分,与膜的接触压力是零,

而且在运行期间,膜和电极的不同的膨胀会使这些表面发生分离。因此,该其余部分对电池的性能没有任何贡献。这些考虑可以解释为什么先有技术将电极与膜的接合看成是具有带槽和波纹的收集器的电池的良好性能的一个重要因素。

根据本发明的在电极未被接合到膜上的情况下获得的最佳结果还可能由于收集器的第二个特性,即在受压时的可变形性和残余弹性。该特性使得在实际上能够对未经过表面机械平整加工的平面双极板的平面性上的小偏离进行补偿。

对平面性缺陷的补偿,使得能够在整个双极板表面上保持电极和膜的均匀分布的接触,从而通过电流的均匀分布来保证最佳的性能。如前所述,为了尽可能增加可变形性,电极(7)最好具有可变形的结构。因此,即使该电极可按照先有技术的教导制作,即通过对包括导电和电催化材料的粉末、聚合物粘合剂以及可选的有利于形成孔的试剂的混合物进行烧结而获得的多孔板的形式,但它们最好被制成多孔可变形导电材料层。在所述层上,借助喷涂或刷涂或类似的技术,施用一种悬浮液。该悬浮液包括液状载体、电催化和导电材料粉末和聚合物粘合剂,并可选地包括具有疏水或亲水特性的离子团,以控制体系的润湿性。该多孔层随后被干燥并进行热处理,以使所施加的材料达到机械稳定。适当的层是由碳布或纸制成的,可选择被石墨化。碳布是较好的,因为其可变形性和柔性较高,这有利于操作和装入电池中。这种包含作为催化剂的铂和作为聚合物组分

的聚四氟乙烯的产品,被很多公司销售,诸如美国的 E-TEK 以商品名 ELAT 销售的。这些产品可原样地使用,或在涂上包含与成膜离子聚合物类似的聚合物的悬浮液或漆之后使用。其他类型的多孔层由金属烧结层或细网或多层布制成,例如由各种类型不锈钢、高合金钢、或镍、铬及钛的合金制成。通常,多层布是最好的,这是由于它们的可变形性。在另一实施例中,当上述的层是用多层布制成时,它们可同时起收集器和电极的作用。在此情况下,前述的包含电催化颗粒的悬浮液仅被施加到将与膜接触表面上。

图 6 描述了由多个图 1 的电池元件构成的组件,它构成了本发明的电池,包括双极板(1)、收集器(14)、电极(7)、垫密框(8)、离子交换膜(6)、端板(18)、压板(17)。双极板(1)带有外部连接(16),后者一旦被连接上,将在故障的情况下使两或多个双极板短路。同样的结果可用带有适当形式的槽的双极板获得。这种作用使得包括很多串联电池元件的电池能够安全地运行,因而它在实际中是非常有用的。还应注意的是,短路仅在短路的被电流横向地通过的双极板上的电压降可忽略时才是有效的;这是通过采用高导电材料(诸如铝或其合金)制成的双极板而获得的。

以下的例子将更好地解释本发明,但它们并不对本发明的目的构成任何限制。为方便起见,这些例子仅限于燃料电池。

例 1

四个燃料电池、每个电池由三组电池单元构成，包括两个压板（图 6 中 17）、两端板（图 6 中 18）和两个双极板（1）、三对收集器（14）、三对电极（7）、三个膜以及三对垫框（8），按如图 6 所示地组装。一般的操作条件在所有测试中被保持恒定，并且这些条件如下：

—电极和收集器的尺寸： $10 \times 10 \text{cm}^2$

—膜美国杜邦公司提供的 *Nafion(R)*117

—膜的活性面积： $10 \times 10 \text{cm}^2$

—模铸的垫框，具有 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 的内部尺寸和 $20 \times 20 \text{cm}^2$ 的外部尺寸， 2mm 的厚度，带有孔（9）和孔（10）、通道（11）、 0.1mm 高的肋（12）、 0.5mm 深且外部尺寸为 $11 \times 11 \text{cm}^2$ 的内部阶梯（13），如图 13 所示。结构材料：美国杜邦销售的 *Hytrel(R)*；

—双极板和外部尺寸为 $20 \times 20 \text{cm}^2$ 端板，并带有孔（2）和（4）以及以下所述的其他特性。

—向阳极（负）室提供 2 atm 的、在一外部饱和器中在 70°C 下预热和预湿化的纯氢，其流量为反应的当量比的两倍；

—向阴极（正）室提供 2.1 atm 的、在一外部饱和器中 50°C 下预热和预湿化的纯化空气，其流量为反应的当量比的三倍；

操作温度： 80°C

—总电流： 50 安培 ，对应于电极的活性区的电流密度等于 $5000 \text{ 安培}/\text{m}^2$

—每此测试的总操作时间如下所述，但在任何情况下都在 300

至 400 小时之间,并在每个工作日的开始和结束时开始和关闭。

各个燃料电池均具有以下部件组合:

A. 双极板和端板,它们是用铝合金的 UNI 5076 型(意大利标准),用具有 5mm 厚度的压铸获得的,并带有用于冷却的内部管道(5)和通道(3),管道(5)是用 $Cr_{18}Ni_{10}$ 型不锈钢制成的并具有 3mm 的内径,如图 1 和 2 所示。

B. 与 A 中相同的双极板和端板,唯一的不同的是结构材料,用钛取代了铝合金。

C. 用铝合金制成的双极板和端板, Anticorodal 100 TA16 型(意大利标准),它是通过切割厚度为 3mm 的市售薄板而获得的,且没有内部冷却管道(5)和通道(3)。在此情况下,板的外部尺寸被增加到 $30 \times 30 \text{cm}^2$, 以通过强制空气来进行冷却。

D. 与 C 中相同的双极板,但与收集器接触的表面被覆着了通过电镀获得的铬膜;

E. 与 C 中相同的双极板,但与收集器接触的表面被涂覆了属于聚苯胺类的聚合物导电薄膜。

F. 电极用柔性导电碳布制成,其一侧上涂覆有包含有支撑在活性炭上的电催化铂颗粒和聚合物粘合剂的膜,且其另一侧上涂覆有一疏水多孔和导电膜;该导电膜是聚四氟乙烯基的,并由美国 E-TEK 公司以 ELAT 的商品名提供,且厚度为 0.5mm,其铂含量为 $0.5 \text{mg}/\text{cm}^2$;

G. 电极与 F 中的相同, 在包含催化剂的一侧上也使用了与膜的聚合物类似的聚合物, 它是通过刷涂或喷涂包含磺基的过氟化聚合物的溶液而被加上的, 该溶液是由美国 *Solution Technology* 公司以 *Nafion Solution 5%* 的商品名来销售的。

H. 与 G 中相同的电极, 其中柔性的碳布被日本的 *Toray* 公司以 *TGHP 030* 的商品名提供的导电碳刚性石墨纸所取代;

I. 与 G 中相同的电极, 其中柔性的碳布被 $Cr_{18} Ni_{10} Mo_2$ 型的不锈钢制成的多层布所取代;

L. 如图 5 所示的网状材料制成的收集器, 它由 $Cr_{50} Ni_{50}$ 合金制成, 并具有约 $0.2mm$ 平均直径的孔和 $2mm$ 的厚度。这种类型的材料现在由多个公司提供且通常被称为金属泡沫;

M. 与 L 中相同的收集器, 具有约 $1mm$ 平均直径的孔

N. 与 L 中相同的收集器, 具有约 $3mm$ 平均直径的孔;

O. 由三个重叠的网组成的收集器, 这些网由 $Cr_{18} Ni_{10}$ 不锈钢金属丝制成, 该不锈钢金属丝具有 $0.3mm$ 的直径并形成了网孔为 $0.5 \times 0.5mm$ 的网;

P. 由 2 块钛拉制板组成的收集器, 该拉制板具有呈菱形的孔且其主要尺寸分别为 $1mm$ (电极一侧的拉制板) 和 $3mm$ (双极板一侧的拉制板), 这些板是从 $0.5mm$ 厚的板得到的并通过电镀覆着了 $0.3mm$ 厚的铂层;

Q. 由多层织布组成的收集器, 该织布是从具有 $0.15mm$ 直径

的金属丝获得的,且其在受压时的厚度为 2mm 并且是由意大利的 *Costacurta* 公司销售的;所述金属丝是用 $Cr_{18} Ni_{10} Mo_2$ 型不锈钢制成的;

R. 由诸如 $Cr_{18} Ni_{10}$ 不锈钢且厚度为 2mm 的烧结金属层制成的收集器。

在表 1 中给出了电池元件的平均电压(用伏特表示),燃料电池装有 A 型双极板。

通过强制循环软化水把板的温度控制在 $75^{\circ}C$ 。

表 1

电极	F	G	H	I (**)
收集器				
L (*)	0,65	0,7	0,7	==
L	0,6	0,7	0,6	==
M	0,6	0,7	0,6	==
N	0,55	0,65	0,6	==
O	0,6	0,7	0,65	==
P	0,6	0,7	0,6	==
Q	0,6	0,7	0,65	0,7
R	0,45	0,5	0,45	==
L + P (***)	0,6	0,7	0,6	==
L + R (***)	0,6	0,65	0,6	==

(*)用接合到膜上的电极获得的数据

(**)多层布同时起收集器和电极的作用

(***)收集器用 R 型烧结材料制成及在阳极(负)室中装有 P 型重叠控制网。

表 1 中列出的数据可作如下的评论:

—用接合到膜上的电极获得的数据(L*行)代表了与先有技术的比较。显然,用与膜类似的聚合物溶液对电极进行的预处理,使得性能有了一定的改善。

—每单位表面上大量的接触点对于最佳的性能来说是很重要的。以平均尺寸为 3mm 的孔为特征的 N 型的三维网络,实际上

总是导致过低的电压。

—收集器和电极的可变形性是一个关键因素,如用烧结材料(R行)和用作电极基体的刚性石墨纸(H列)得到的不令人满意的电压所证实的。

—在收集器用烧结材料制成的情况下(R行),这种不令人满意的性能至少也是因为室(可能是阴极正室)由于在操作期间形成的水凝聚物并被烧结材料的小孔的毛细现象所保持的水的部分涌出而造成的。

—对于所有测试都是典型的最佳且稳定的电压值,表明在本发明的收集器和用铝合金制成的不带导电保护覆层的平面双极板之间的电阻被极大地减小了。考虑到铝及其合金认为会被覆上一自然生成的电绝缘氧化物(特别是在有热蒸汽存在的情况下,这是燃料电池运行的典型情况),这一结果是非常令人意外的。对这一结论的证实,是由电压与用覆有铬保护膜(D型)和导电聚合物材料(E型)的双极板获得的电压相类似这一事实给出的。

例 2

在通过在聚四氟乙烯(杜邦公司以商品名 *Teflon 30N* 销售的))的悬浮液浸泡并随后在 150°C 下进行热处理而使已制成的双极板、端板和收集器疏水之后,与例 1 相同的、其特征在于采用了 G 型电极和 R 型(烧结材料)的收集器的测试被重复。在与例 1 相

同的条件下测量到的电压在 0.55 和 0.65 伏特之间。这种改进可能是由于烧结材料在运行期间保持凝聚的水的倾向性较小的结果。

例 3

与例 1 的相同的、其特征在于具有 G 型电极和 L 型收集器的电池，通过借助夹子连接在图 1 中用标号 16 表示的外部连接装置，而经受第二电池单元的反复的短路。在短路期间其他电池单元的平均电压没有改变，且被短路的电池单元在夹子被断开之后很快达到正常电压。在短路期间被短路的电池单元的的双极板之间的最大电压在 20—30mV 的范围内。

例 4

通过用 G 型的电极和 L 型的收集器并用与用钛制成的双极板和端板(B 型)来取代铝合金制成的铸造双极板和端板(A 型)，重复例 1 的测试，以检验不同类型的双极板和端板对电压的影响。检测到的单个单元的平均电压在 0.68 和 0.71 之间，这与装有铝合金双极板和端板的燃料电池的典型值大体类似。通过进一步用 C 型的铝合金板来取代 B 型的双极板，得到了类似的结果。冷却是通过强制循环预冷却空气经过位于各电池单元下的分离管道来实现的。

例 5

进行了一系列的测试,以获得与先有技术的进一步的比较数据。两个燃料电池由三个电池单元制成,该电池单元包括带有用作电流分配器的槽的、分别由石墨和 UNI 5076 型铝合金组成的双极板和端板。该双极板和端板还设有用于冷却的内部管道。

槽具有适当的取向,以对于双极板和端板的每一对相对侧面以 90° 相交。

电极是例 1 的 G 型的,且膜是 Nafion(R)117 型的。装有石墨端板和双极板并具有接合到膜上的电极的燃料电池,在与例 1 相同的条件下运行,其结果是得到了表 1 中所示的各种条件下测量到的对每个电池单元的最佳平均电压(0.7 伏特)。然而,带有未与膜接合的 G 型电极的同样的燃料电池,则显示了不令人满意的平均电压,即在 0.5 至 0.55 伏特之间,从而表明,只有本发明的具有多个接触点的收集器,能够在预先未接合膜表面和电极表面时,保证这些表面之间令人满意的扩展连续性。

如上所述,包括带槽的铝合金双极板和端板及与膜接合的 G 型电极的燃料电池,在测试开始时呈现出非常令人满意的性能。然而,在大约一百小时中,电压迅速减小到很低的值(0.4 伏特),从而表明只有本发明的收集器能够把接触电阻长时间地保持在可忽略的值以下。

作为对这一事实的证实,用一种燃料电池进行了进一步的测试,该燃料电池包括铝合金的带槽双极板和端板、不与膜接合的 G 型

电极(例1)和本发明的M型收集器(例1)。所得到的电压是令人满意的(0.60至0.65伏特)并且随时间是稳定的。另外,该实施例在排放阴极(正)室形成的水凝结物方面是非常有效的;在该阴极室中双极板和端板的槽是沿竖直方向设置的。

在不脱离本发明的精神和范围的前提下,可对本发明的电池进行各种变化,而且应理解的是,本发明只受到所附权利要求书的限制。

说明书附图

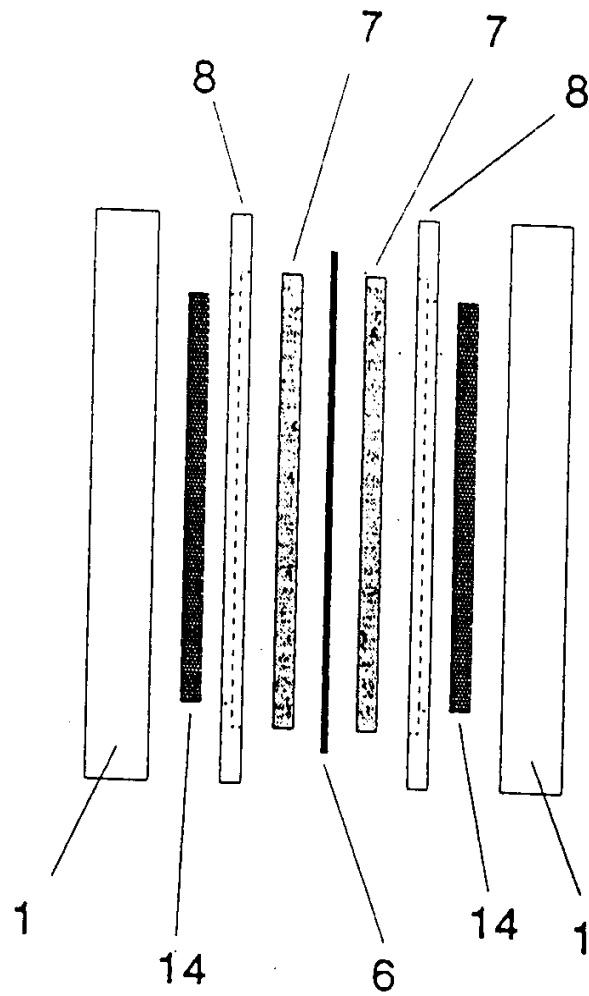


图1

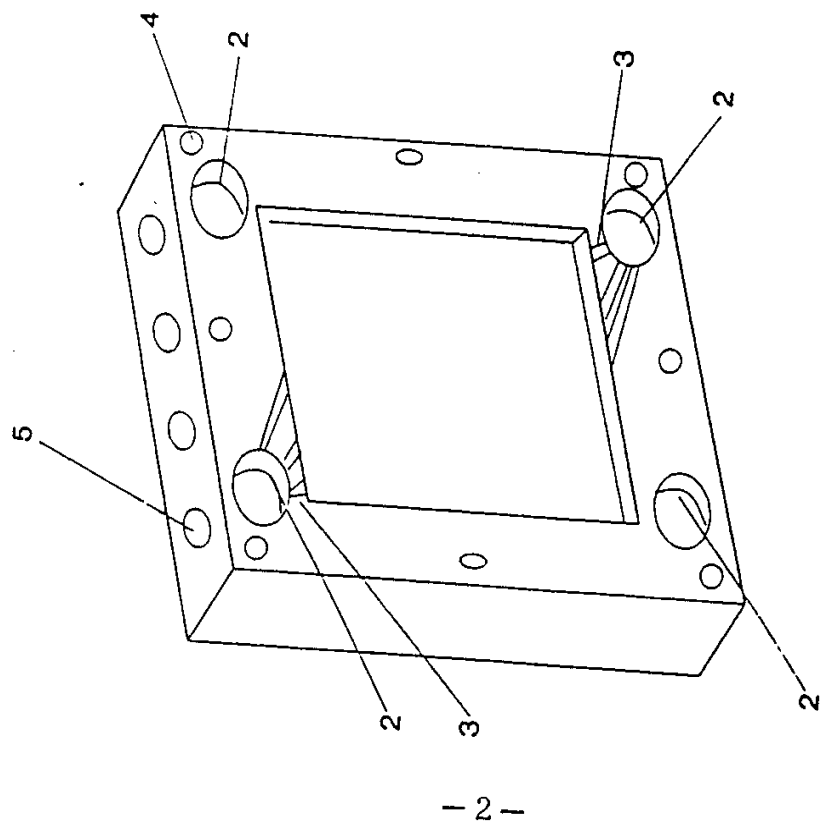


图 2

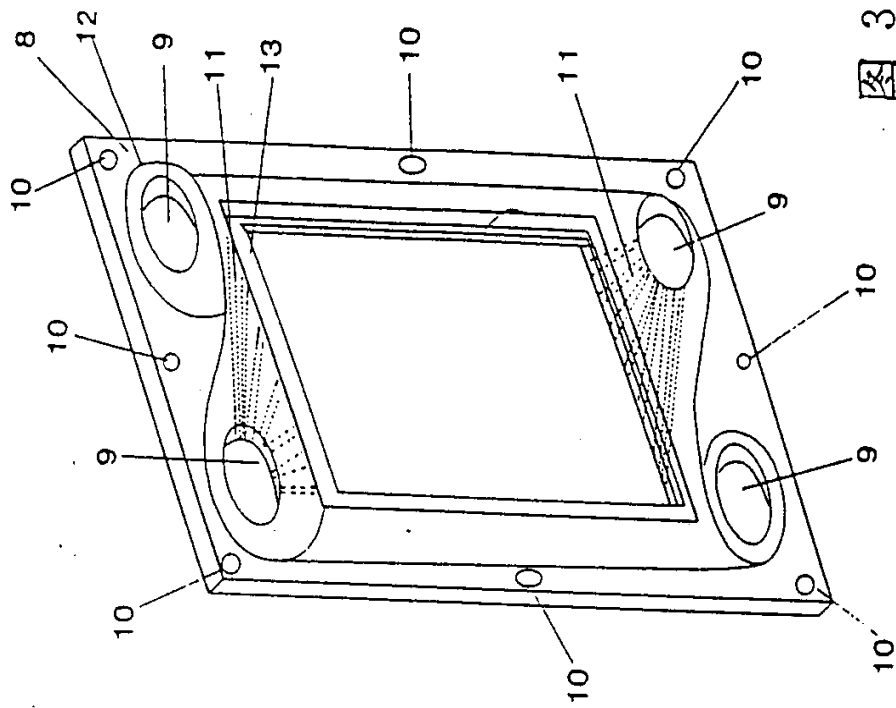


图 3

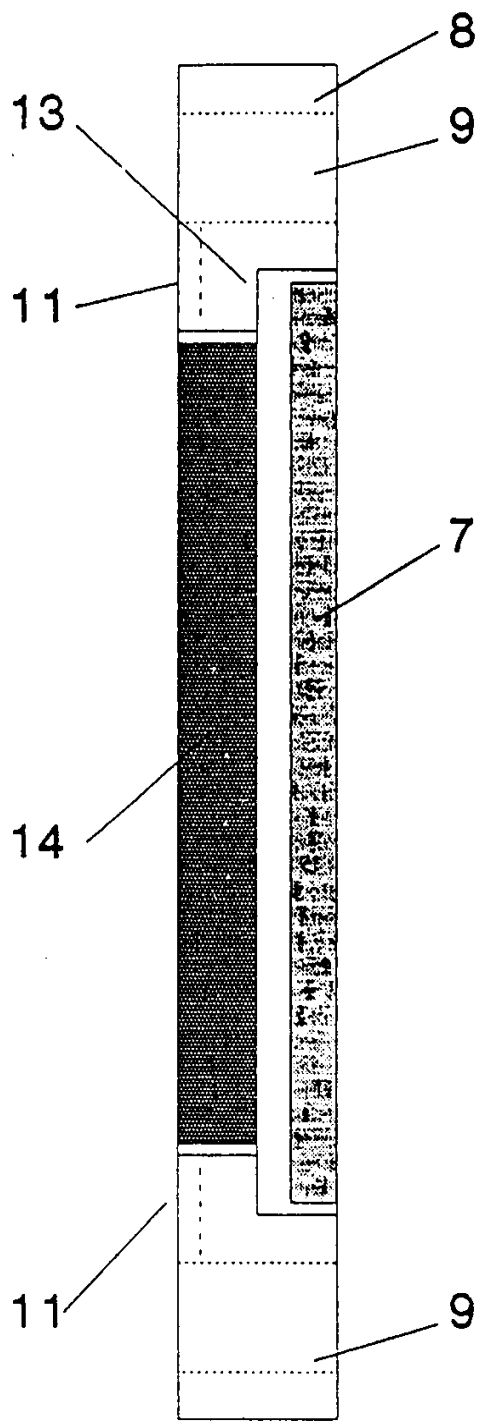


图4

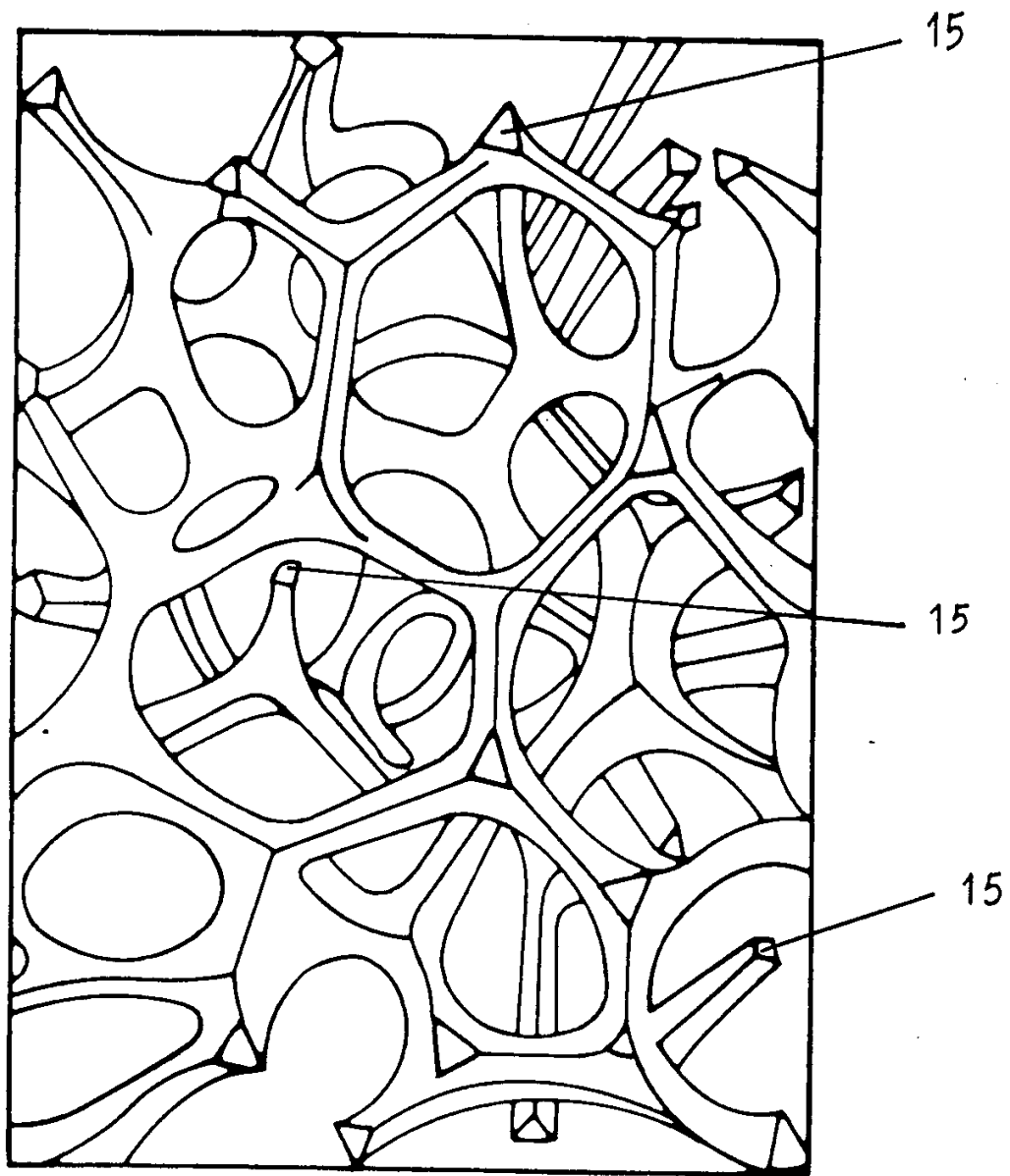


图 5

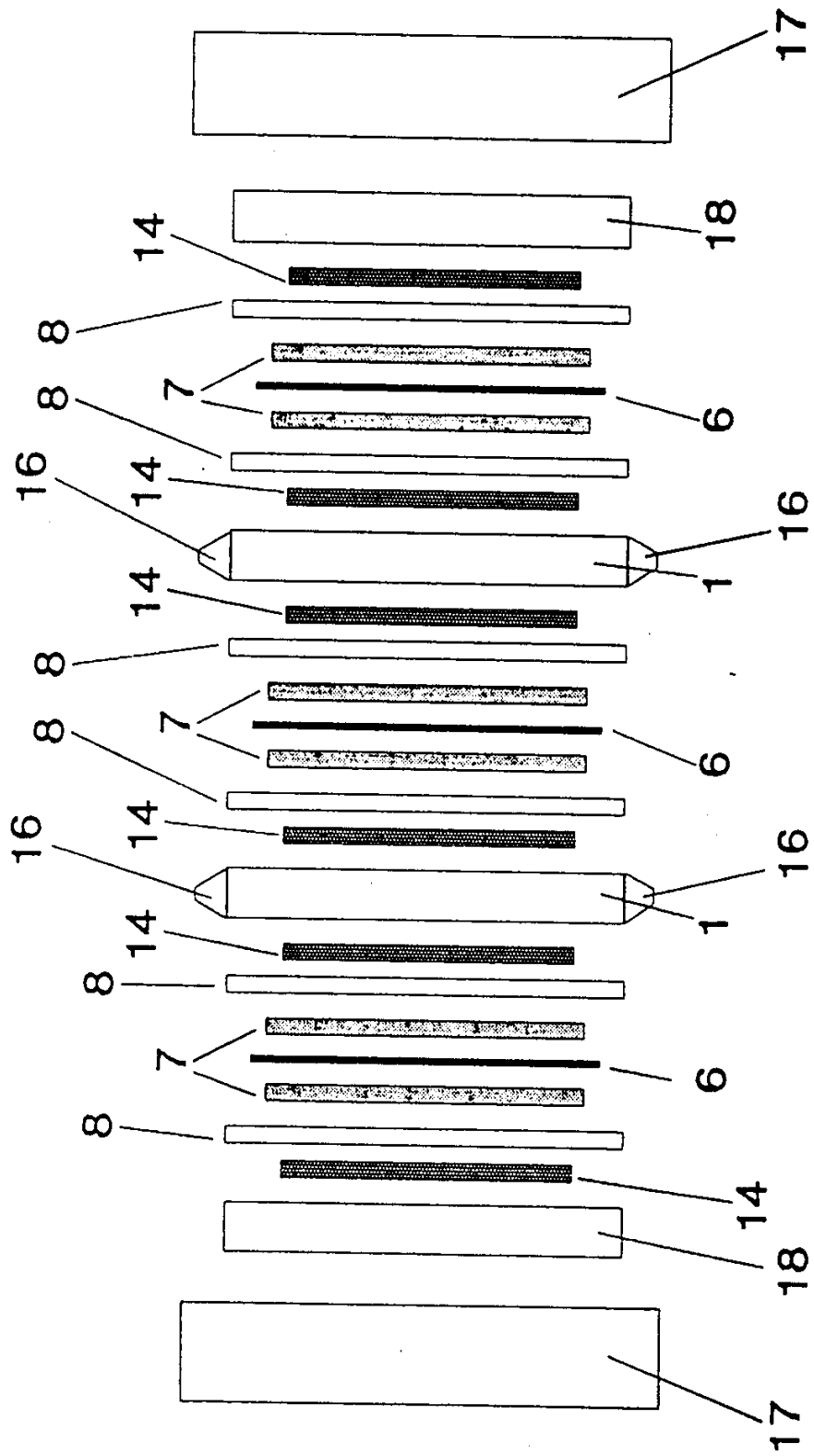


图 6