



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 963 615 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.07.2003 Patentblatt 2003/28

(21) Anmeldenummer: **98904005.0**

(22) Anmeldetag: **07.01.1998**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE98/00027

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/033224 (30.07.1998 Gazette 1998/30)

(54) **BRENNSTOFFZELLE UND VERWENDUNG VON LEGIERUNGEN AUF DER BASIS VON EISEN FÜR DIE KONSTRUKTION VON BRENNSTOFFZELLEN**

FUEL CELL AND USE OF IRON-BASED ALLOYS IN THE CONSTRUCTION OF FUEL CELLS

PILE A COMBUSTIBLE ET UTILISATION D'ALLIAGES A BASE DE FER POUR LA PRODUCTION DE PILES A COMBUSTIBLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **22.01.1997 DE 19702119**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.1999 Patentblatt 1999/50

(73) Patentinhaber: **SIEMENS
AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **HORNUNG, Regina
D-91052 Erlangen (DE)**

• **WIDHAS, Manfred
D-90427 Nürnberg (DE)**
• **BIRKLE, Siegfried
D-91315 Höchstadt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 629 015 US-A- 5 565 167

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 668 (C-1289), 16.Dezember 1994 & JP 06 264193 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 20.September 1994,**

EP 0 963 615 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, die eine Membran-Elektroden-Einheit, zwei Stromkollektoren und/oder einen Zellrahmen oder eine bipolare Platte umfaßt, wobei zumindest ein festes Konstruktionsteil

sich durch geringes Gewicht und hohe Korrosionsbeständigkeit des verwendeten Materials auszeichnet.
[0002] Bislang bekannt sind Zellrahmen, Bipolarplatten, Kollektorplatten und/oder sonstige feste Konstruktionsteile von Brennstoffzellen, insbesondere von Niedertemperatur-Brennstoffzellen wie der PEM-Brennstoffzelle, die aus Graphit oder anderen Kohlewerkstoffen hergestellt sind. Die Dicke der beispielsweise daraus hergestellten Platten beträgt aufgrund der eingearbeiteten Gas- und Flüssigkeitsverteilungsstruktur mindestens 2 bis 2,5 mm und somit resultiert trotz geringer Dichte des Materials ein vergleichsweise hohes Gewicht und großes Volumen der konstruierten Brennstoffzellen.

[0003] In der EP 0 629 015 A1 werden als Materialien für Bipolarer oder Kollektorplatten folgende Legierungen oder Metalle offenbart: Aluminium, Titan oder Legierungen daraus, Zirkon, Niob, Tantal oder wiederum Legierungen aus einem dieser fünf Elemente. Weiterhin wird dort offenbart, daß diese Elemente durch schützende elektrisch isolierende Oxide passiviert werden können und daß alternativ zu den obengenannten Metallen die Platten auch noch aus korrosionsbeständigeren Materialien wie Graphit, hochlegiertem, rostfreiem Stahl oder Nickel-Chrom-Legierungen sein können. Genauere Angaben über die Zusammensetzung gut geeigneter Legierungen aus diesen Metallen sind aber bislang nicht bekannt.

[0004] Für eine Massenanfertigung sind die Kohlewerkstoffe zu schwer und zu teuer bei der Herstellung von Zellrahmen, Stromkollektoren und/oder bipolaren Platten etc.. Die Metalle wiederum haben zu hohe Korrosionsanfälligkeit und weisen, wegen ihrer Passivierung durch Oxidschichtbildung zu hohe Verluste beim Stromtransport innerhalb der Brennstoffzelle auf.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine massenfertigungstaugliche Brennstoffzelle zur Verfügung zu stellen, bei der die Kollektorplatten und/oder Zellrahmen und/oder sonstige Konstruktionsteile der Brennstoffzelle aus einem Material beschaffen sind, das

- kostengünstig und korrosionsbeständig (auch in direktem Kontakt mit dem aciden Membranelektrolyten) und
- gut umformbar (gute Tiefziehgüte) ist und
- einen geringen Übergangswiderstand besitzt, und schließlich
- bei der Verarbeitung zu Platten trotz eingearbeiteter Gas und Flüssigkeitsverteilungsstruktur eine geringe Dicke und vor allem ein geringes Gewicht hat.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstoffzelle, die eine Membranelektrodeneneinheit, zwei Stromkollektoren und/oder einen Zellrahmen und/oder eine bipolare Platte umfaßt, wobei das Material zumindest einer der festen Konstruktionsteile aus einem Fe-Basis-Werkstoff gemacht ist, der aus den Legierungen mit folgenden Zusammensetzungen ausgewählt ist:

Gehalt an C	0 - 0,06 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 2 Gew.-%
Gehalt an Cr	8,25 - 46,5 Gew.-%
Gehalt an Mo	1,25 - 14,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	2,25 - 40,5 Gew.-%
Gehalt an Cu	0 - 4,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	0 - 13 Gew.-%
Gehalt an N	0,02 - 1 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,5 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,09 Gew.-%
Gehalt an S	0 - 0,06 Gew.-%
Gehalt an Fe	ehlender Rest zu 100 Gew.-%.

[0007] Als Werkstoff auf der Basis von Eisen ist Fe grundsätzlich Hauptbestandteil der erfindungsgemäß eingesetzten Legierung, wobei die Bezeichnung Hauptbestandteil nicht über Prozentangaben definierbar ist, sondern relativ zu den anderen Bestandteilen gesehen wird.

[0008] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Legierung auf der Basis von Eisen mit einer der oben genannten Zusammensetzungen bei der Konstruktion einer Brennstoffzelle.

[0009] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der Beschreibung und den Beispielen.

[0010] Bevorzugt wird der Fe-Basis-Werkstoff für die Stromkollektoren und/oder den Zellrahmen und/oder die bipolare Platte aus folgenden Legierungen ausgewählt:

Gehalt an C	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 1 Gew.-%
Gehalt an Cr	16,5 - 25,0 Gew.-%
Gehalt an Mo	2,5 - 7,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	4,5 - 26,0 Gew.-%
Gehalt an Cu	0 - 2,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	0 - 6,5 Gew.-%
Gehalt an N	0,04 - 0,5 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,25 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,045 Gew.-%
Gehalt an S	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Fe	ehlender Rest zu 100 Gew.-%

[0011] Bei homogener Legierungselementverteilung kann die relative Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit eines nicht rostenden Stahles durch die Wirksumme

(Wirksumme $W = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 30 \times \% N$) abgeschätzt werden. Bei einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist der Fe-Basis-Werkstoff für das zumindest eine feste Konstruktionsteil aus einer Legierung ausgewählt, deren Wirksumme $\geq 26,9$ und besonders bevorzugt aus einer, deren Wirksumme > 30 ist.

[0012] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Fe-Basis-Werkstoff noch zusätzlich oberflächenbehandelt, um den Übergangswiderstand zu verringern. Eine Möglichkeit derartiger Oberflächenbehandlungen stellt die Vergoldung oder auch die Behandlung z.B. mit Titanitrid dar. Die Oberflächenbehandlung kann aber auch durch Überzug mit leitenden polymeren Kunststoffen realisiert werden. Grundsätzlich können alle bekannten Oberflächenbehandlungen zur Herabsetzung des Übergangswiderstandes bei gleicher oder verbesserter Korrosionsbeständigkeit hier Anwendung finden.

[0013] Unter "festem Konstruktionsteil" werden z.B. Zellrahmen, Stromkollektoren und/oder Kollektor-, Bipolar-, Abschlußund/oder Polplatten oder ein sonstiges Konstruktionsteil, wie ein Rahmenelement etc., verstanden, das sinnvollerweise aus einem, unter Normalbedingungen formstabilen, Material beschaffen ist. Dabei kann es sich um eckige, runde, rohrförmige und sonstige Konstruktionsteile, die ihrerseits beliebige aufgeprägte oder sonst gebildete Oberflächen-Strukturen haben können, handeln, in denen dann entweder Kühlmedium oder Reaktionsmedium fließt oder auch in das die Membran-Elektroden-Einheit eingespannt ist. Schließlich kann es auch ein Dichtelement sein. Praktisch kann auch ein Axialkanal oder ein Zuganker oder ein Teil eines Axialkanals oder eines Zugankers aus dem erfindungsgemäß eingesetzten Material beschaffen sein.

[0014] Anders ausgedrückt kann bis auf die Polymer-Elektrolyt-Membran und die beiden Elektroden, die an diese Membran anschließen, jedes weitere Konstruktionsmaterial einer Brennstoffzelle aus den erfindungsgemäß genannten Legierungen ausgewählt sein.

[0015] Das in dem Patent DE 44 42 285 festgehaltene Konzept zur Konstruktion einer Brennstoffzelle sieht vor, an den Werkstoffen massenfertigungstaugliche Produktionsverfahren, wie Stanzen und Prägen, einzusetzen. Die erfindungsgemäß genannten Fe-Basis-Werkstoffe sind für solche Verarbeitungen geeignet.

[0016] Für die Anwendung als Platten mit Gas- und/oder Flüssigkeitsverteilungsstruktur haben die erfindungsgemäß eingesetzten Fe-Basis-Werkstoffe eine geringe Dicke von 20 bis 300 μm , bevorzugt 50 bis 200 μm und besonders bevorzugt ungefähr 100 μm . Für die Anwendung als Pol- oder Abschlußplatten oder sonstige Anwendungen sind unter Umständen noch ganz andere Dicken der Platte zweckmäßig. Je nach festem Konstruktionsteil, für das die Legierung erfindungsgemäß verwendet wird, steigt die durch die Erfindung erzielte Gewichtsreduktion der Brennstoffzelle natürlich mit der Dicke des Teils an.

[0017] Aus den Materialien können bei den in dem o.

g. Patent beschriebenen Brennstoffzellen sowohl die Polplatten als auch die Abschlußplatten und die Rahmenelemente beschaffen sein, wobei eine gegenüber dem Stand der Technik deutliche Gewichtsreduktion resultiert.

[0018] Im folgenden wird die Erfindung noch anhand von bevorzugt eingesetzten Legierungen beschrieben:

Legierung 1.4539 (Werkstoff- Nummern)	
Gehalt an C	0 - 0,02 Gew.-%
Gehalt an Cr	19,0 - 21,0 Gew.-%
Gehalt an Mo	4,0 - 5,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	24,0 - 26,0 Gew.-%
Gehalt an Cu	1,0 - 2,0 Gew.-%
Gehalt an N	0,04 - 0,15 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

Legierung 1.4462:	
Gehalt an C	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Cr	21,0 - 23,0 Gew.-%
Gehalt an Mo	2,5 - 3,5 Gew.-%
Gehalt an Ni	4,5 - 6,5 Gew.-%
Gehalt an N	0,08 - 0,2 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

Legierung 1.4439:	
Gehalt an C	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Cr	16,5 - 18,5 Gew.-%
Gehalt an Mo	4,0 - 5,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	12,5 - 14,5 Gew.-%
Gehalt an N	0,12 - 0,22 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

Legierung 1.4565:	
Gehalt an C	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Cr	23,0 - 25,0 Gew.-%
Gehalt an Mo	3,5 - 4,5 Gew.-%
Gehalt an Ni	16,0 - 18,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	5,0 - 6,5 Gew.-%
Gehalt an N	0,4 - 0,5 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,10 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

Legierung 1.4529:	
Gehalt an C	0 - 0,02 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 1 Gew.-%
Gehalt an Cr	19,0 - 21,0 Gew.-%

(fortgesetzt)

Legierung 1.4529:	
Gehalt an Mo	6,0 - 7,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	24,0 - 26,0 Gew.-%
Gehalt an Cu	0,5 - 1,5 Gew.-%
Gehalt an Mn	0 - 2,0 Gew.-%
Gehalt an N	0,1 - 0,25 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an S	0 - 0,015 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

und Legierung 1.3964:	
Gehalt an C	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 1 Gew.-%
Gehalt an Cr	20,0 - 21,5 Gew.-%
Gehalt an Mo	3,0 - 3,5 Gew.-%
Gehalt an Ni	15,0 - 17,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	4,0 - 6,0 Gew.-%
Gehalt an N	0,2 - 0,35 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,25 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,025 Gew.-%
Gehalt an S	0 - 0,001 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

[0019] Mit den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Legierungen lassen sich massenfertigungstaugliche Brennstoffzellen kostengünstig herstellen und es läßt sich dabei eine leichte und kompakte Bauweise realisieren. Die erfindungsgemäß genannten Materialien haben zudem eine vergleichsweise hohe Korrosionsbeständigkeit auch bei direktem Kontakt der Platten und/oder der Rahmenelemente mit dem aciden Elektrolyten. Darüber hinaus besitzen sie eine gute Tiefziehgüte und sind also gut umformbar. Schließlich besitzen sie einen geringen Übergangswiderstand, der durch entsprechende Oberflächenbehandlung noch optimiert werden kann.

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle, die eine Membranelektrodeneinheit, zwei Stromkollektoren und/oder einen Zellrahmen und/oder eine bipolare Platte umfaßt, wobei das Material zumindest eines der festen Konstruktionsteile einen Fe-Basis-Werkstoff umfaßt, der aus einer Legierung mit folgender Zusammensetzung besteht:

Gehalt an C	0 - 0,06 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 2 Gew.-%
Gehalt an Cr	8,25 - 46,5 Gew.-%

(fortgesetzt)

Gehalt an Mo	1,25 - 14,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	2,25 - 40,5 Gew.-%
Gehalt an Cu	0 - 4,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	0 - 13 Gew.-%
Gehalt an N	0,02 - 1 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,5 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,09 Gew.-%
Gehalt an S	0 - 0,06 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei der die Fe-Basis-Legierung folgende Zusammensetzung aufweist:

Gehalt an C	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 1 Gew.-%
Gehalt an Cr	16,5 - 25,0 Gew.-%
Gehalt an Mo	2,5 - 7,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	4,5 - 26,0 Gew.-%
Gehalt an Cu	0 - 2,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	0 - 6,5 Gew.-%
Gehalt an N	0,04 - 0,5 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,25 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,045 Gew.-%
Gehalt an S	0 - 0,03 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

3. Brennstoffzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 oder 2, bei der der Fe-Basis-Werkstoff eine Wirksumme $\geq 26,9$ aufweist.
4. Brennstoffzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der der Fe-Basis-Werkstoff oberflächenbehandelt ist.
5. Brennstoffzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der die Brennstoffzelle eine PEM-Brennstoffzelle ist.
6. Verwendung einer Legierung auf Fe-Basis mit der Zusammensetzung

Gehalt an C	0 - 0,06 Gew.-%
Gehalt an Si	0 - 2 Gew.-%
Gehalt an Cr	8,25 - 46,5 Gew.-%
Gehalt an Mo	1,25 - 14,0 Gew.-%
Gehalt an Ni	2,25 - 40,5 Gew.-%
Gehalt an Cu	0 - 4,0 Gew.-%
Gehalt an Mn	0 - 13 Gew.-%
Gehalt an N	0,02 - 1 Gew.-%
Gehalt an Nb	0 - 0,5 Gew.-%
Gehalt an P	0 - 0,09 Gew.-%

(fortgesetzt)

Gehalt an S	0 - 0,06 Gew.-%
Gehalt an Fe	fehlender Rest zu 100 Gew.-%

für die Konstruktion einer Brennstoffzelle.

Claims

1. Fuel cell which has a membrane electrode unit, two current collectors and/or a cell frame and/or a bipolar plate, the material of at least one of the solid structural parts comprising an Fe-based material which consists of an alloy with the following composition:

C content	0 - 0.06 weight %
Si content	0 - 2 weight %
Cr content	8.25 - 46.5 weight %
Mo content	1.25 - 14.0 weight %
Ni content	2.25 - 40.5 weight %
Cu content	0 - 4.0 weight %
Mn content	0 - 13 weight %
N content	0.02 - 1 weight %
Nb content	0 - 0.5 weight %
P content	0 - 0.09 weight %
S content	0 - 0.06 weight %
Fe content	remainder to 100 weight %.

2. Fuel cell according to Claim 1, in which the Fe-based alloy has the following composition:

C content	0 - 0.03 weight %
Si content	0 - 1 weight %
Cr content	16.5 - 25.0 weight %
Mo content	2.5 - 7.0 weight %
Ni content	4.5 - 26.0 weight %
Cu content	0 - 2.0 weight %
Mn content	0 - 6.5 weight %
N content	0.04 - 0.5 weight %
Nb content	0 - 0.25 weight %
P content	0 - 0.045 weight %
S content	0 - 0.03 weight %
Fe content	remainder to 100 weight %.

3. Fuel cell according to one of the preceding Claims 1 and 2, in which the Fe-based material has a Wirksumme index ≥ 26.9 .
4. Fuel cell according to one of the preceding claims, in which the Fe-based material is surface-treated.
5. Fuel cell according to one of the preceding claims, in which the fuel cell is a PEM fuel cell.

6. Use of an Fe-based alloy with the composition

C content	0 - 0.06 weight %
Si content	0 - 2 weight %
Cr content	8.25 - 46.5 weight %
Mo content	1.25 - 14.0 weight %
Ni content	2.25 - 40.5 weight %
Cu content	0 - 4.0 weight %
Mn content	0 - 13 weight %
N content	0.02 - 1 weight %
Nb content	0 - 0.5 weight %
P content	0 - 0.09 weight %
S content	0 - 0.06 weight %
Fe content	remainder to 100 weight %

for the construction of a fuel cell.

Revendications

1. Pile à combustible, qui comprend une unité membrane-électrodes, deux collecteurs de courant et/ou un cadre de pile et/ou une plaque bipolaire, la matière d'au moins l'une des parties rigides de construction étant un matériau à base de Fe qui est en un alliage ayant la composition suivante :

teneur en C	de 0 à 0,06 % en poids
teneur en Si	de 0 à 2 % en poids
teneur en Cr	de 8,25 à 46,5 % en poids
teneur en Mo	de 1,25 à 14,0 % en poids
teneur en Ni	de 2,25 à 40,5 % en poids
teneur en Cu	de 0 à 4,0 % en poids
teneur en Mn	de 0 à 13 % en poids
teneur en N	de 0,02 à 1 % en poids
teneur en Nb	de 0 à 0,5 % en poids
teneur en P	de 0 à 0,09 % en poids
teneur en S	de 0 à 0,06 % en poids
teneur en Fe	pour compléter à 100 % en poids.

2. Pile à combustible suivant la revendication 1, dans laquelle l'alliage à base de Fe a la composition suivante :

teneur en C	de 0 à 0,03 % en poids
teneur en Si	de 0 à 1 % en poids
teneur en Cr	de 16,5 à 25,0 % en poids
teneur en Mo	de 2,5 à 7,0 % en poids
teneur en Ni	de 4,5 à 26,0 % en poids
teneur en Cu	de 0 à 2,0 % en poids
teneur en Mn	de 0 à 6,5 % en poids
teneur en N	de 0,04 à 0,5 % en poids
teneur en Nb	de 0 à 0,25 % en poids

(suite)

teneur en P	de 0 à 0,045 % en poids	5
teneur en S	de 0 à 0,03 % en poids	
teneur en Fe	pour compléter à 100 % en poids.	

3. Pile à combustible suivant l'une des revendications 1 ou 2 précédentes, dans laquelle le matériau à base de Fe a une somme active $\geq 26,9$. 10

4. Pile à combustible suivant l'une des revendications précédentes, dans laquelle le matériau à base de Fe est traité en surface. 15

5. Pile à combustible suivant l'une des revendications précédentes, dans laquelle la pile à combustible est une pile à combustible PEM. 20

6. Utilisation d'un alliage à base de Fe ayant la composition 25

teneur en C	de 0 à 0,06 % en poids	25
teneur en Si	de 0 à 2 % en poids	
teneur en Cr	de 8,25 à 46,5 % en poids	
teneur en Mo	de 1,25 à 14,0 % en poids	30
teneur en Ni	de 2,25 à 40,5 % en poids	
teneur en Cu	de 0 à 4,0 % en poids	
teneur en Mn	de 0 à 13 % en poids	35
teneur en N	de 0,02 à 1 % en poids	
teneur en Nb	de 0 à 0,5 % en poids	
teneur en P	de 0 à 0,09 % en poids	40
teneur en S	de 0 à 0,06 % en poids	
teneur en Fe	pour compléter à 100 % en poids	

pour la construction d'une pile à combustible. 45

40

45

50

55