



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102024959 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201010293241. 1

(22) 申请日 2010. 09. 21

(30) 优先权数据

12/564, 344 2009. 09. 22 US

(73) 专利权人 通用汽车环球科技运作公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 G·V·达希奇 M·J·卢基特施

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 张群峰 谭祐祥

US 2003/0129407 A1, 2003. 07. 10, 全文.
CN 101223668 A, 2008. 07. 16, 权利要求 1.
CN 101248551 A, 2008. 08. 20, 权利要求
1-3.

CN 1557990 A, 2004. 12. 29, 摘要.

CN 101160675 A, 2008. 04. 09, 全文.

审查员 华亮

(51) Int. Cl.

H01M 8/02(2006. 01)

H01M 4/86(2006. 01)

H01M 8/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0003815 A1, 2007. 01. 04, 说明书第
[0021]-[0024] 段, 图 3.

CN 101439283 A, 2009. 05. 27, 权利要求
3-4, 说明书 [0024]-[0025] 段.

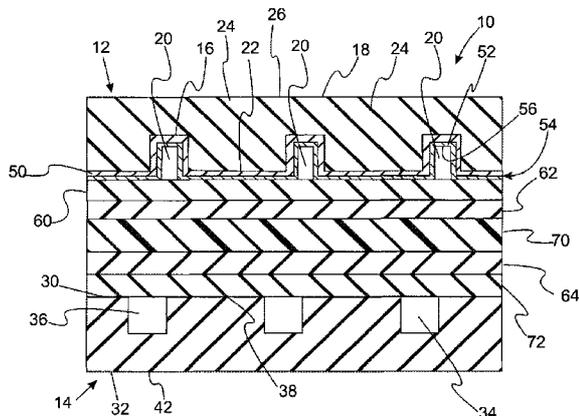
权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

传导性和亲水性双极板涂层及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及传导性和亲水性双极板涂层及其制造方法。具体地, 提供了一种用于燃料电池应用的流场板, 其包括金属板, 在该金属板的至少一部分上置有碳层。该碳层被涂覆以钛氧化物层以形成钛氧化物/碳双层。该钛氧化物/碳双层可以被活化以增加亲水性。该流场板被包含到燃料电池中, 具有最小限度的接触电阻增加。还提供了用于形成该流场板的方法。



1. 一种用于燃料电池的流场板,包括:
具有第一表面和第二表面的金属板,所述第一表面限定了用于引导第一气态成分流动的多个通道;
置于所述金属板的至少一部分上的碳层;
置于所述碳层的至少一部分上的钛氧化物层,以便形成钛氧化物 / 碳双层 ;和
置于所述钛氧化物 / 碳双层的至少一部分上的一个或多个另外的钛氧化物 / 碳双层。
2. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,涂覆有钛氧化物的所述碳层具有接触角小于 40 度的表面。
3. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,当所述流场板以 200psi 被夹在碳纸之间时,接触电阻小于 $40\text{mohm} \cdot \text{cm}^2$ 。
4. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层被选择性地沉积在所述通道的多个壁上。
5. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括在量上小于所述钛氧化物层的总重量的 40% 重量百分数的碳氢化合物。
6. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括在量上小于所述钛氧化物层的总重量的 20% 重量百分数的碳氢化合物。
7. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述碳层包括无定形碳。
8. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述碳层包括结晶碳。
9. 如权利要求 7 所述的流场板,其中,所述碳层具有平均每平方厘米包括至少 5 个孔隙的表面。
10. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括选自 TiO_2 、钛的低价氧化物、钛氧化物水合物、以及它们的混合物组成的组中的组分。
11. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括无定形钛氧化物或者多晶钛氧化物。
12. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物 / 碳双层通过 UV 或者等离子源被活化,以使所述表面变得清洁并且保持亲水性。
13. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物 / 碳双层在利用含氮气体处理之后由可见光来活化。
14. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物 / 碳双层是水解稳定的。
15. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述金属板具有第二表面,所述第二表面限定了用于引导第二气态成分流动的第二多个通道。
16. 如权利要求 1 所述的流场板,其中,所述第二表面是第二非结晶碳层。
17. 一种燃料电池,包括:
第一流场板,包括:
具有第一表面和第二表面的金属板,所述第一表面限定了用于引导第一气态成分流动的多个通道;
置于所述金属板的至少一部分上的碳层;
置于所述碳层的至少一部分上的钛氧化物层,以便形成钛氧化物 / 碳双层 ;和
置于所述钛氧化物 / 碳双层的至少一部分上的一个或多个另外的钛氧化物 / 碳双

层；

置于所述第一流场板上的第一催化剂层；

置于所述第一催化剂层上的离子导体层；

置于所述离子导体层上的第二催化剂层；和

置于所述第二催化剂层上的第二流场板。

18. 如权利要求 17 所述的燃料电池,当所述流场板以 200psi 被夹在碳纸之间时,具有小于 $40\text{mohm} \cdot \text{cm}^2$ 的接触电阻。

19. 如权利要求 17 所述的燃料电池,其中,所述碳层表面具有小于 30 度的接触角。

20. 如权利要求 17 所述的燃料电池,其中,所述钛氧化物层包括选自 TiO_2 、钛的低价氧化物、钛氧化物水合物、以及它们的混合物组成的组中的组分。

21. 一种制造流场板的方法,所述流场板包括具有第一表面和第二表面的金属板,所述第一表面限定了用于引导第一气态成分流动的多个通道,碳层被置于所述金属板的至少一部分上,并且钛氧化物层被置于所述碳层的至少一部分上,以便形成钛氧化物 / 碳双层,所述方法包括:

将碳层沉积在所述金属板上；

将钛氧化物层沉积在所述碳层上以形成所述钛氧化物 / 碳双层；

活化所述钛氧化物 / 碳双层；和

在所述钛氧化物 / 碳双层的至少一部分上沉积一个或多个另外的钛氧化物 / 碳双层。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中,利用等离子体来活化钛氧化物 / 碳双层表面。

传导性和亲水性双极板涂层及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及 2009 年 9 月 22 日提交的共同待决的美国申请 No. 12/564, 339, 在此通过引用将其全部公开内容并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及导电性流体分配板、制造导电性流体分配板的方法、以及使用根据本发明的导电性流体分配板的系统。更具体地,本发明涉及在燃料电池及其他类型的装置中应对接触电阻难题的导电性流体分配板的使用。

背景技术

[0004] 燃料电池在许多应用中被用作电源。特别地,燃料电池被提议用在汽车中以代替内燃发动机。通常使用的燃料电池设计采用固态聚合物电解质 (SPE) 膜或质子交换膜 (PEM) 来提供阳极和阴极之间的离子传输。

[0005] 在质子交换膜类型的燃料电池中,氢被作为燃料供应给阳极,而氧被作为氧化剂供应给阴极。氧可以是以纯氧的形式 (O_2) 或者是空气 (O_2 和 N_2 的混合物)。PEM 燃料电池通常具有膜电极组件 (MEA), 其中固态聚合物膜在一面上具有阳极催化剂, 在相对的面上具有阴极催化剂。典型的 PEM 燃料电池的阳极层和阴极层是由多孔的传导性材料形成, 例如, 编织石墨 (woven graphite)、石墨化片、或碳纸, 以便使燃料能够散布在该膜面对燃料供应电极的表面上。每个电极都具有磨碎的催化剂颗粒 (例如, 铂颗粒), 催化剂颗粒被支撑在碳颗粒上, 以便促进氢在阳极处的氧化以及氧在阴极处的还原。质子从阳极流动穿过离子传导聚合物膜到达阴极, 在阴极处它们与氧结合以形成水, 该水从电池中排出。MEA 被夹在一对多孔气体扩散层 (GDL) 之间, 气体扩散层又被夹在一对无孔的导电元件或板之间。所述板充当用于阳极和阴极的集电器, 并且包含形成在其中的适当的通道和开口, 用于在相应的阳极和阴极催化剂的表面上分配燃料电池的气态反应物。为了有效地产生电, PEM 燃料电池的聚合物电解质膜必须薄、化学稳定、能透过质子、非导电的、以及不透气的。在典型应用中, 为了提供高的电力电平, 燃料电池是以许多个体燃料电池堆的阵列的形式来提供。

[0006] 一般来说, 用于燃料电池应用的双极板需要是抗腐蚀的、导电的、并且具有用于有效的水管理的低接触角。诸如不锈钢之类的金属通常被用于双极板, 这是因为它们的机械强度以及被冲压的能力。然而, 这样的金属在它们的表面上常常具有钝化的氧化膜, 从而需要导电性涂层来最小化接触电阻。这样的导电性涂层包括金和聚合物碳涂层。通常, 这些涂层需要昂贵的设备, 其增加了成品双极板的成本。而且, 在操作期间金属双极板还遭受腐蚀。该退化机理包括来自所述聚合物电解质的氟化物离子释放。双极板的金属溶解通常导致在各种氧化状态下的铁、铬和镍离子的释放。

[0007] 为了水管理, 期望金属双极板在双极板 / 水的边界处具有低的接触角; 也就是说, 小于 40° 的接触角。已经提出将氮化钛涂层作为用于双极板的抗腐蚀镀层。虽然氮化钛涂层是有成本效益的, 但是这样的涂层并没有为双极板材料提供令人满意的保护。而且, 氮化

钛涂层显现出相对低的亲水性,具有接近于 60° 的接触角。

[0008] 因此,需要用于在燃料电池应用中所用的双极板的表面处降低接触电阻的改进方法。

发明内容

[0009] 通过在至少一个实施例中提供了用于在燃料电池中使用的流场板,本发明解决了现有技术的一个或多个问题。该实施例的流场板包括具有第一表面和第二表面的金属板。第一表面限定了用于引导第一气态成分流动的多个通道。碳层被置于金属板的至少一部分上,而钛氧化物层被置于该碳层的至少一部分上,以形成涂覆有钛氧化物的碳双层。

[0010] 在至少一个实施例中,涂覆有钛氧化物的碳双层具有这样的表面,即:该表面具有小于大约 30° 的接触角,并且当流场板以 200psi 被夹在碳纸之间时,具有小于 $40\text{mohm}\cdot\text{cm}^2$ 的接触电阻。

[0011] 在另一个实施例中,提供了包含上述流场板的燃料电池。该燃料电池包括具有涂覆了钛氧化物的碳双层的第一流场板。第一催化剂层被置于第一流场板上。离子导体层被置于第一流场板上,并且第二催化剂层被置于离子导体层上。最后,第二流场板被置于第二催化剂层上。气体扩散层则根据需要来提供。

[0012] 在又一个实施例中,提供了用于形成上述流场板的方法。该方法包括在金属板上沉积碳层,然后在该碳层上沉积钛氧化物层,以便形成涂覆有钛氧化物的碳的双层。

[0013] 本发明还涉及以下技术方案:

[0014] 方案 1. 一种用于燃料电池应用的流场板,包括:

[0015] 具有第一表面和第二表面的金属板,所述第一表面限定了用于引导第一气态成分流动的多个通道;

[0016] 置于所述金属板的至少一部分上的碳层;和

[0017] 置于所述碳层的至少一部分上的钛氧化物层,以便形成钛氧化物/碳双层。

[0018] 方案 2. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述涂覆有钛氧化物的碳层具有接触角小于 40° 的表面。

[0019] 方案 3. 如方案 1 所述的流场板,其中,当所述流场板被以 200psi 夹在碳纸之间时,接触电阻小于 $40\text{mohm}\cdot\text{cm}^2$ 。

[0020] 方案 4. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层被选择性地沉积在所述通道的多个壁上。

[0021] 方案 5. 如方案 1 所述的流场板,还包括置于所述钛氧化物/碳层的至少一部分上的一个或多个另外的钛氧化物/碳双层。

[0022] 方案 6. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括在量上小于所述钛氧化物层的总重量的 40% 重量百分数的碳氢化合物。

[0023] 方案 7. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括在量上小于所述钛氧化物层的总重量的 20% 重量百分数的碳氢化合物。

[0024] 方案 8. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述碳层包括无定形碳。

[0025] 方案 9. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述碳层包括结晶碳。

[0026] 方案 10. 如方案 8 所述的流场板,其中,所述碳层具有平均每平方厘米包括至少 5

个孔隙的表面。

[0027] 方案 11. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括选自由 TiO_2 、钛的低价氧化物、钛氧化物水合物、以及它们的混合物组成的组中的组分。

[0028] 方案 12. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物层包括无定形钛氧化物或者多晶钛氧化物。

[0029] 方案 13. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物 / 碳双层通过 UV 或者等离子源被活化,以使所述表面变得清洁并且保持亲水性。

[0030] 方案 14. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物 / 碳双层在利用含氮气体处理之后由可见光来活化。

[0031] 方案 15. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述钛氧化物 / 碳双层是水解稳定的。

[0032] 方案 16. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述金属板具有第二表面,所述第二表面限定了用于引导第二气态成分流动的第二多个通道。

[0033] 方案 17. 如方案 1 所述的流场板,其中,所述第二表面是第二非结晶碳层。

[0034] 方案 18. 一种燃料电池,包括:

[0035] 第一流场板,包括:

[0036] 具有第一表面和第二表面的金属板,所述第一表面限定了用于

[0037] 引导第一气态成分流动的多个通道;

[0038] 置于所述金属板的至少一部分上的碳层;

[0039] 置于所述碳层的至少一部分上的钛氧化物层,以便形成钛氧化物 / 碳双层;

[0040] 置于所述第一流场板上的第一催化剂层;

[0041] 置于所述第一催化剂层上的离子导体层;

[0042] 置于所述离子导体层上的第二催化剂层;和

[0043] 置于所述第二催化剂层上的第二流场板。

[0044] 方案 19. 如方案 18 所述的燃料电池,当所述流场板被以 200psi 夹在碳纸之间时,具有小于 $40\text{mohm}\cdot\text{cm}^2$ 的接触电阻。

[0045] 方案 20. 如方案 18 所述的燃料电池,其中,所述碳层表面具有小于 30 度的接触角。

[0046] 方案 21. 如方案 18 所述的燃料电池,其中,所述钛氧化物层包括选自由 TiO_2 、钛的低价氧化物、钛氧化物水合物、以及它们的混合物组成的组中的组分。

[0047] 方案 22. 一种制造流场板的方法,所述流场板包括具有第一表面和第二表面的金属板,所述第一表面限定了用于引导第一气态成分流动的多个通道,碳层被置于所述金属板的至少一部分上,并且钛氧化物层被置于所述碳层的至少一部分上,以便形成钛氧化物 / 碳双层,所述方法包括:

[0048] 将碳层沉积在所述金属板上;

[0049] 将钛氧化物层沉积在所述碳层上以形成所述钛氧化物 / 碳层;和

[0050] 活化所述钛氧化物 / 碳层。

[0051] 方案 23. 如方案 22 所述的方法,其中,利用等离子体来活化所述碳层表面。

[0052] 从下文提供的详细说明,本发明的其它示例性实施例将变成明显。应当理解的是,该详细说明和具体示例尽管公开了本发明的示例性实施例,但是意在仅仅用于说明之目

的,而并不意图限制本发明的范围。

附图说明

[0053] 从详细说明和附图,本发明的示例性实施例将被更充分地理解,附图中:

[0054] 图 1A 提供了在单极板上包含了钛氧化物 / 碳双层的示例性实施例的燃料电池的剖视图;

[0055] 图 1B 提供了在双极板上包含了钛氧化物 / 碳双层的示例性实施例的燃料电池的剖视图;

[0056] 图 2 示出了涂覆有钛氧化物 / 碳双层的双极板通道的剖视图;

[0057] 图 3 提供了在双极板上包含了钛氧化物 / 碳双层的另一个示例性实施例的燃料电池的剖视图;

[0058] 图 4 示出了涂覆有多个钛氧化物 / 碳层的双极板通道的剖视图;

[0059] 图 5A-5B 提供的流程图示出了用于制造涂覆有钛氧化物 / 碳双层的双极板的示例性方法;和

[0060] 图 6 是用来沉积碳和钛氧化物层的溅射系统的示意图。

具体实施方式

[0061] 现在将详细参考本发明当前的优选组成、实施例以及方法,其构成了当前为发明人所知的实施本发明的最佳方式。这些图都不必是按比例的。然而,要理解的是,所公开的实施例都仅仅是本发明的示例,其可以以各种的以及替代性的形式来实施。因此,本文公开的具体细节不应被解释为限制性的,而是仅仅作为关于本发明任何方面的代表性基础,和 / 或作为用于教导本领域技术人员来以各种方式使用本发明的代表性基础。

[0062] 除非在示例中,或者以另外的方式明确地指明,否则在本说明书中指示了材料量、或反应和 / 或使用条件的全部数字量在描述本发明的最宽范围时都应被理解为由措词“大约”加以修饰。在所述数字限制内的实施通常是优选的。同样,除非明确相反地声明,否则:“百分比”、“... 的部分”、以及比值都是按照重量计的;术语“聚合物”包括“低聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”等;将一组或一类材料描述为用于与本发明有关的给定目的是合适或优选的,暗示了这组或这类中的任何两个或更多个成员的混合物同样是合适的或优选的;对化学术语中的成分的描述涉及在添加到该描述中指定的任何组合中时的成分,并且不必排除混合后混合物成分间的化学相互作用;首字母缩写或其他缩写的第一次定义适用于本文中随后使用的全部相同的缩写,并且经必要修正后适用于最初定义的缩写的正常语法变化;并且,除非明确相反地声明,否则对特性的测量通过如前文或后文关于该相同特性而提及的相同技术来加以确定。

[0063] 还要理解的是,本发明不局限于如下所述的具体实施例和方法,这是因为具体的部件和 / 或情况当然可能会有所变化。此外,本文中使用的术语仅仅用于对本发明的特定实施例进行描述的目的,而不意图以任何方式进行限制。

[0064] 还必须注意的是,如在说明书和所附权利要求中所使用的那样,单数形式“一”、以及“该”都包括复数对象,除非上下文清楚地另外进行了指示。例如,以单数形式对部件的提及意在包括多个部件。

[0065] 在整个本申请中,当参考了出版物时,这些出版物的全部公开内容通过引用并入到本申请中,以便更完全地描述本发明所属技术领域的现状。

[0066] 如本文中所述的,术语“粗糙度平均值”或“表面粗糙度平均值”是指轮廓(profile)高程偏差的绝对值的算术平均值。粗糙度平均值可以根据 ANSI B46.1 来确定。在此,通过引用将该参考文献的全部公开内容并入。

[0067] 在本发明的实施例中,提供了一种用于在燃料电池应用中使用的流场板。该实施例的流场板包括金属板,所述金属板的至少一部分上布置了涂覆有钛氧化物的碳的双层。涂覆有钛氧化物的碳双层具有这样的表面,即:该表面具有小于大约 30 度的接触角,并且当流场板以 200psi 被夹在碳纸之间时,具有小于 40mohm-cm² 的接触电阻。本实施例既涵盖单极板,也涵盖双极板。

[0068] 参考图 1A 和图 1B,其提供了包含有本实施例的流场板的燃料电池的示意性剖视图。燃料电池 10 包括流场板 12、14。通常,流场板 12、14 由诸如不锈钢之类的金属制成。流场板 12 包括表面 16 和表面 18。表面 16 限定通道 20 和槽脊(land)22。在图 1A 提供的图示中流场板 12 是单极板。在图 1B 提供的图示中流场板 12 是双极板。在该变型中,表面 18 限定了通道 24 和槽脊 26。类似地,流场 14 包括表面 30 和表面 32。表面 30 限定了通道 36 和槽脊 38。在图 1A 提供的图示中流场板 14 是单极板。在图 1B 提供的图示中表面 32 限定了通道 40 和槽脊 42。

[0069] 仍参照图 1A 和图 1B,碳层 50 被置于表面 16 上并且接触表面 16。钛氧化物层 52 被置于碳层 50 上以形成钛氧化物/碳双层 54。碳层 50 可以是无定形的、结晶的、或者它们的组合。通常,钛氧化物/碳双层 54 的总厚度小于 200nm。在另一个改进中,钛氧化物/碳双层 54 的总厚度小于 100nm。在又一个变型中,钛氧化物/碳双层 54 的总厚度大于大约 10nm。在再一个改进中,钛氧化物/碳双层 54 的总厚度大于大约 30nm。在再一个变型中,钛氧化物/碳双层 54 的总厚度是从大约 20nm 到大约 80nm。在一个变型中,钛氧化物/碳双层 54 包括具有小于大约 40 度的接触角的表面 56。本实施例与使用含有碳氢化合物的硅烷偶联剂来产生亲水性涂层的现有技术方法相比,区别在于钛氧化物层包括在量上小于该钛氧化物层总重量的大约 40%重量百分数的碳氢化合物。在另一个改进中,钛氧化物层包括在量上小于该钛氧化物层的总重量的大约 20%重量百分数的碳氢化合物。在又一个改进中,钛氧化物层包括在量上小于该钛氧化物层的总重量的大约 10%重量百分数的碳氢化合物。在再一个改进中,钛氧化物层包括在量上小于该钛氧化物层的总重量的大约 50%重量百分数的碳氢化合物。在该语境中,术语“碳氢化合物”是指任何具有碳氢键的组成部分(moiety)。

[0070] 在本实施例的变型中,钛氧化物/碳双层 54 仅仅沉积在通道的壁上,而不沉积在槽脊上。在另一个变型中,钛层仅仅沉积在通道的壁上,而碳层可以沉积在槽脊上。

[0071] 仍参照图 1A 和图 1B,燃料电池 10 进一步包括气体扩散层 60 和催化剂层 62、64。聚合物离子传导膜 70 介于催化剂层 62 和 64 之间。最后,燃料电池 10 还包括定位在催化剂层 64 和流场板 14 之间的气体扩散层 72。

[0072] 在本发明的变型中,第一气体被引入到通道 20 中,第二气体被引入到通道 36 中。通道 20 引导第一气体的流动,通道 36 引导第二气体的流动。在典型燃料电池应用中,含氧气体被引入通道 20 中,燃料被引入到通道 36 中。有用含氧气体的示例包括分子氧(例如,

空气)。有用燃料的示例包括但不限于氢。当含氧气体被引入通道 20 中时,通常产生作为副产品的水,该水必须经由通道 20 被去除。在该变型中,催化剂层 62 是阴极催化剂层,而催化剂层 64 是阳极催化剂层。

[0073] 参考图 2,其提供了通道 20 的放大剖视图。钛氧化物层 / 碳双层 54 的表面 80、82、84 提供了通道 20 中的暴露表面。有利地,钛氧化物层 / 碳双层 54 的这些表面都是亲水性的,具有小于大约 40 度的接触角。在另一个改进中,接触角小于大约 30 度。在又一个改进中,接触角小于大约 20 度。在再一个改进中,接触角小于大约 10 度。钛氧化物层 / 碳双层 54 的亲水性本性防止了水聚集在通道 20 中。在本实施例的改进中,通过活化表面 56 (即,表面 80、82、84、86) 来改善钛氧化物层 / 碳双层 54 的亲水性。在本实施例的变型中,通过紫外线 (UV) 或者等离子体 (例如, RF 等离子体、DC 等离子体、微波等离子体、热丝等离子体、常压等离子体 (open air plasma), 等等) 来活化表面。在一个改进中,该活化是通过将钛氧化物层 / 碳双层 54 暴露给紫外光源来实现的,其中钛氧化物的 3 到 3.2eV 的低能带隙吸收紫外辐射并且导致电子跃迁到该导带里,从而在价带中产生空穴。该已知的钛氧化物在 UV 活化下的光催化能力使得它能够不仅保持表面亲水,并且还能氧化有机残余物,从而保持表面永久清洁。因此,这样的层在典型的燃料电池工况下是水解稳定的。

[0074] 在另一个改进中,该后处理是通过将钛氧化物 / 碳双层暴露给诸如氮、一氧化二氮、二氧化氮、氨、或者它们的混合物这样的反应气体来实现的,这些反应气体通过断开键并形成氮基衍生物 (如胺、酰胺以及重氮官能团) 来活化该钛氧化物层 / 碳双层。因此,该后处理活化能增加钛氧化物层 / 碳双层 54 中的氮的量。这进一步改善了钛氧化物在可见光范围中的光催化的氧化,而不需要任何 UV 活化源。在另一个改进中,钛氧化物 / 碳双层在利用含氮气体进行处理后由可见光活化。在又一个改进中,表面 56 的活化导致了其孔隙度 (porosity) 与活化前的表面相比有所增加。在进一步的改进中,表面 56 包括每平方厘米的表面积中存在至少 10 个孔隙的区域。而且,平均来说,表面 56 在每平方厘米的表面积中包括至少 5 个孔隙。通过对在扫描电子显微图片中观察的给定区中的孔隙数目进行计数来计算每平方厘米的孔隙数目。

[0075] 钛氧化物层 / 碳双层 54 的孔隙度还以表面 56 的粗糙度平均值来表征。在一个变型中,表面 56 的粗糙度平均值是从大约 200nm 到大约 1000nm。在另一个变型中,表面 56 的粗糙度平均值是从大约 300nm 到大约 900nm。在又一个变型中,表面 56 的粗糙度平均值是从大约 400nm 到大约 700nm。

[0076] 在一个变型中,本发明的碳层是导电的。碳层 50 的导电率使得燃料电池 10 的接触电阻小于大约 20mohm-cm²。在示例性实施例的变型中,碳层 50 被掺杂以便增大导电率。在一个改进中,碳层 50 被掺杂。在进一步的改进中,掺杂物是金属。合适的金属掺杂物的示例包括但不限于 :Pt、Ir、Pd、Au、Ag、Co、Fe、Cu、Si、Ti、Zr、Al、Cr、Ni、Nb、Zr、Hf、Mo、W、以及 Ta。在另一个改进中,掺杂物是非金属,例如氮。

[0077] 参考图 3,其提供的示意性剖视图示出了涂覆有钛氧化物 / 碳双层的燃料电池双极板的另外的表面。在该变型中,表面 18、30、以及 32 中的一个或多个被涂覆以碳层 50。如上所述,并且结合对图 1A 和图 1B 的描述,燃料电池 10 包括流场板 12、14。双极板 12 包括表面 16 和表面 18。表面 16 限定了通道 20 和槽脊 22。表面 18 限定了通道 24 和槽脊 26。类似地,双极板 14 包括表面 30 和表面 32。表面 30 限定通道 36 和槽脊 38。表面 32 限定

通道 40 和槽脊 42。

[0078] 仍参照图 3, 碳层 50 被置于表面 16 上并且接触表面 16。钛氧化物层 52 被置于碳层 50 上以形成钛氧化物层 / 碳双层 54。在一个变型中, 钛氧化物层 / 碳双层 54 包括具有小于大约 40 度的接触角的表面 56。在一个改进中, 接触角小于 20 度。在又一个改进中, 接触角小于 10 度。类似地, 钛氧化物层 / 碳双层 90 被置于表面 18 上并且接触表面 18, 碳层 92 被置于表面 30 上并且接触表面 30, 且碳层 94 被置于表面 32 上并且接触表面 32。燃料电池 10 进一步包括气体扩散层 60 和催化剂层 62、64。聚合物离子传导膜 70 介于催化剂层 62 和 64 之间。最后, 燃料电池 10 还包括定位在催化剂层 64 和双极板 14 之间的气体扩散层 72。钛氧化物层 / 碳双层 90、92、94 的细节与前面结合对图 1A 和图 1B 的描述而阐述的钛氧化物层 / 碳双层 54 的细节相同。

[0079] 参照图 4, 其提供了涂覆有多个钛氧化物 / 碳层的双极板通道的剖视图。流场板 12' 涂覆有钛氧化物 / 碳双层 54^1 、 54^2 、 54^3 , 其中每一个都具有上文关于钛氧化物 / 碳层 54 所述的设计。在该设计中, 层 50^1 、 50^2 、 50^3 是碳层, 而层 52^1 、 52^2 、 52^3 是钛层。离金属板最近的钛氧化物 / 碳双层通常被如上所述那样活化。虽然图 4 的具体示例包括三个钛氧化物 / 碳双层, 但应当认识到的是, 该变型可以包括两个钛氧化物 / 碳双层。而且, 该变型还可以包括四个或更多个钛氧化物 / 碳双层。

[0080] 如上所述, 本发明的各种实施例包括一个或多个钛氧化物层。钛性质的化学性质包括各种结晶形式的钛氧化物、无定形钛氧化物、以及具有化学式 TiO_2 的材料和钛的低价氧化物、钛氧化物的水合物、以及它们的混合物。结晶形式的示例包括但不限于金红石、锐钛矿和板钛矿。

[0081] 参照图 5, 其提供的图示流程图示出了形成上述流场板的示例性方法。在步骤 a) 中, 在碳层 50 的沉积之前对金属板 12 进行预处理。在这样的预处理期间, 金属板 12 表面上的氧化物通常被去除, 或者至少被减少。这样的预处理可以包括清洗步骤。在步骤 b) 中, 将碳层 50 沉积在金属板 12 上。碳层可以通过本领域中技术人员所已知的许多技术来形成。这样的技术的示例包括但不限于: 溅射 (例如, 磁控管溅射、非平衡磁控管溅射等等), 化学气相沉积 (CVD) (例如, 低压 CVD、常压 CVD、等离子体增强的 CVD、激光辅助 CVD 等等), 蒸发 (热蒸发、电子束蒸发、电弧蒸发等) 等等。美国专利 No. 5, 314, 716 公开了一种用于形成非结晶碳膜的 CVD 技术。在此通过引用将该专利的全部公开内容并入。在步骤 c) 中, 将钛氧化物层 52 沉积在碳层 50 上。钛氧化物层可以通过本领域中技术人员所已知的许多技术来形成。这样的技术的示例包括但不限于: 溅射 (例如, 磁控管溅射、非平衡磁控管溅射等等), 化学气相沉积 (CVD) (例如, 低压 CVD、常压 CVD、等离子体增强的 CVD、激光辅助 CVD 等等), 蒸发 (热蒸发、电子束蒸发、电弧蒸发等), 溶胶-凝胶涂覆技术, 逐层沉积工艺, 等等。

[0082] 在步骤 d) 中, 将钛氧化物层 / 碳双层 54 的表面 56 进行活化。图 5B 示出了 UV 活化、可见光活化、以及经由高密度等离子体 100 进行的等离子体活化。还应当认识到的是, 可以使用另外的活化方法。这样的方法包括但不限于化学活化, 例如用酸对该表面进行处理 (例如, 蚀刻), 所述酸例如硫酸、氢氟酸、铬酸、高锰酸钾, 等等。

[0083] 在本实施例的变型中, 通过溅射来沉积碳层和钛氧化物层。在一个改进中, 使用闭合场非平衡磁控管系统来沉积碳层。为此, 在美国专利 No. 6, 726, 993 ('933 专利) 中阐述了该方法和设备的变型。在此通过引用将 '933 专利的全部公开内容并入。

[0084] 参照图 6,其提供了用于沉积上述碳层的溅射沉积系统的一种改进。图 6 提供了该溅射系统的示意性顶视图。溅射系统 102 包括沉积室 103 和溅射靶 104、106、108、110,这些溅射靶接近磁体组 112、114、116、118。用形成闭合场的磁控管之间延伸的场线来表征产生在靶 104、106、108、110 之间的磁场。该闭合场形成了防止含等离子体区域 122 内的电子逃脱的屏障。而且,该结构用增加的离子轰击强度来促进闭合场内空间中的离子化。由此,实现了高的离子电流密度。基底 124(即,金属板 12)被保持在沿方向 d_1 旋转的台 126 上。在台 126 的循环期间,挡板 (Flipper) 132 引起基底 124 围绕方向 d_2 转动。当使用系统 102 时,通过在沉积室 103 内进行离子蚀刻来有利地执行预处理步骤 a)。

[0085] 在本实施例的一个变型中,石墨靶在闭合非平衡磁控场的影响下在室中被溅射。一种有用的溅射系统是 Teer UDP 650 系统。石墨靶被放置在强磁控管上,其可以在闭合场磁控管布置中以 5A ~ 50A 的电流被溅射。溅射室中的压力可以在 1×10^{-6} 到 1×10^{-4} 范围内,偏压可在 -400V 到 -20V 范围内,脉冲宽度可以在 250 纳秒到 2000 纳秒范围内,DC 脉冲的频率可以在 400KHz 到 50KHz 范围内,氩气的流率可以在 200sccm 到 20sccm 范围内,并持续 10 分钟到 500 分钟的时间段。在一个改进中,以从 5nm 到 1000nm 的厚度来沉积碳膜。在另一个变型中,以从 10nm 到 50nm 的厚度来沉积碳膜。然后,在存在含氧气体的情况下通过使用钛靶将钛氧化物层溅射沉积在碳层上,来形成上述钛氧化物 / 碳双层。在形成钛氧化物层之后,在相同的溅射室中有利地进行该钛氧化物 / 碳双层的活化。

[0086] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,但是并不意指这些实施例就示出和描述了本发明的全部可能形式。相反地,在本说明书中使用的措词都是说明性措词而不是限制性措词,并且要理解的是,在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以做出各种变化。

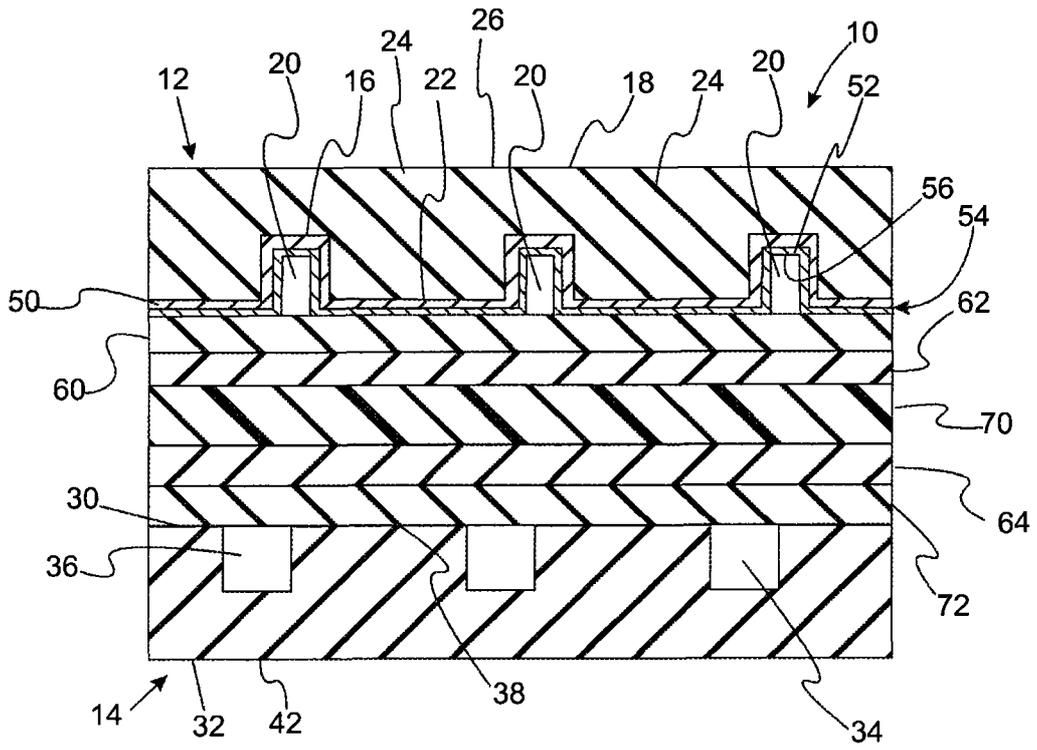


图 1A

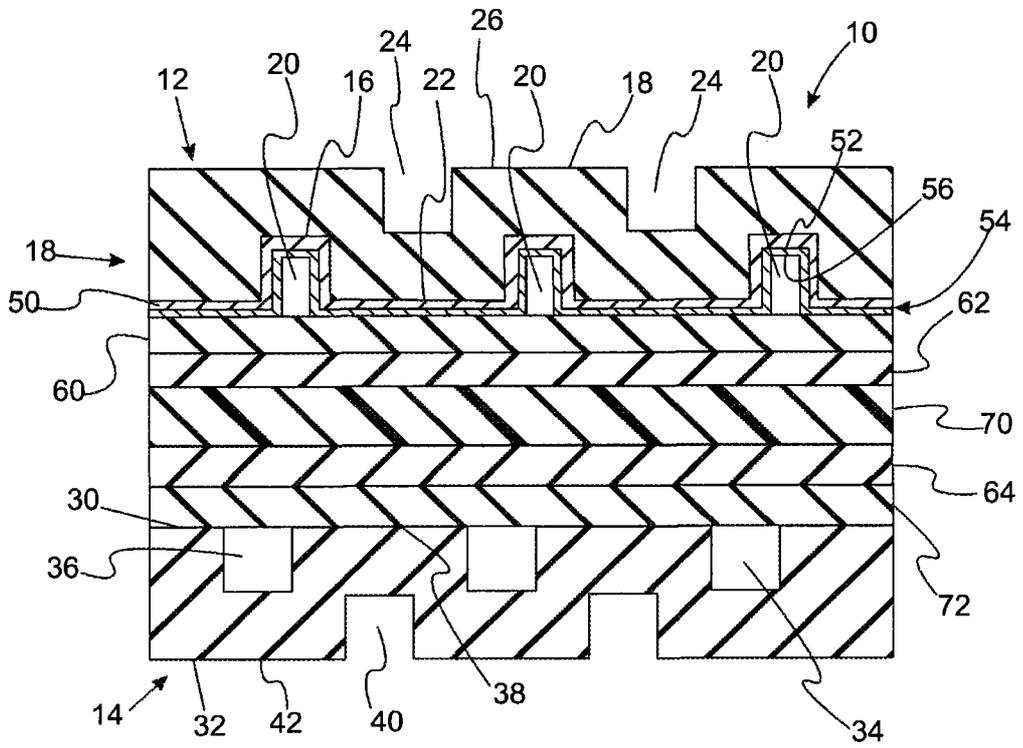


图 1B

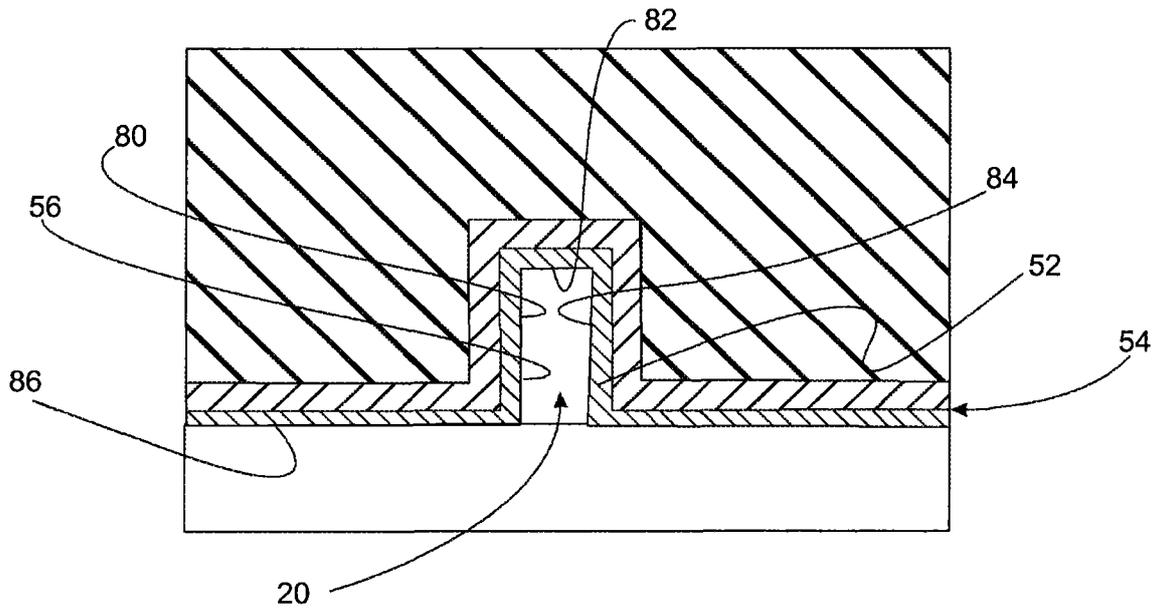


图 2

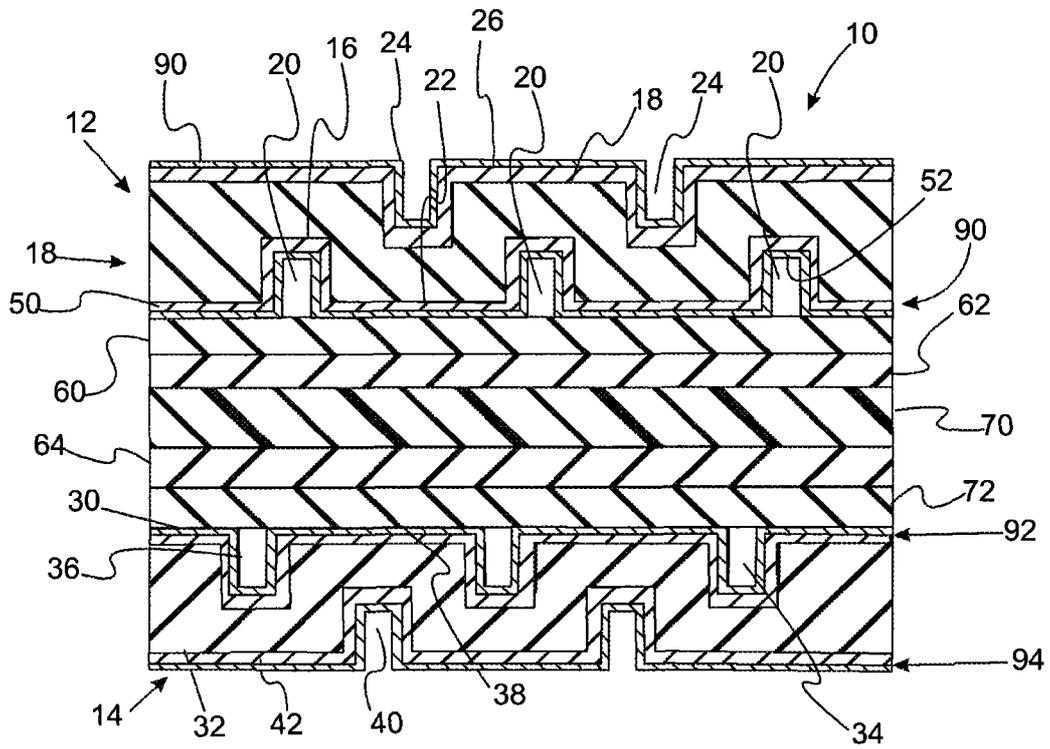


图 3

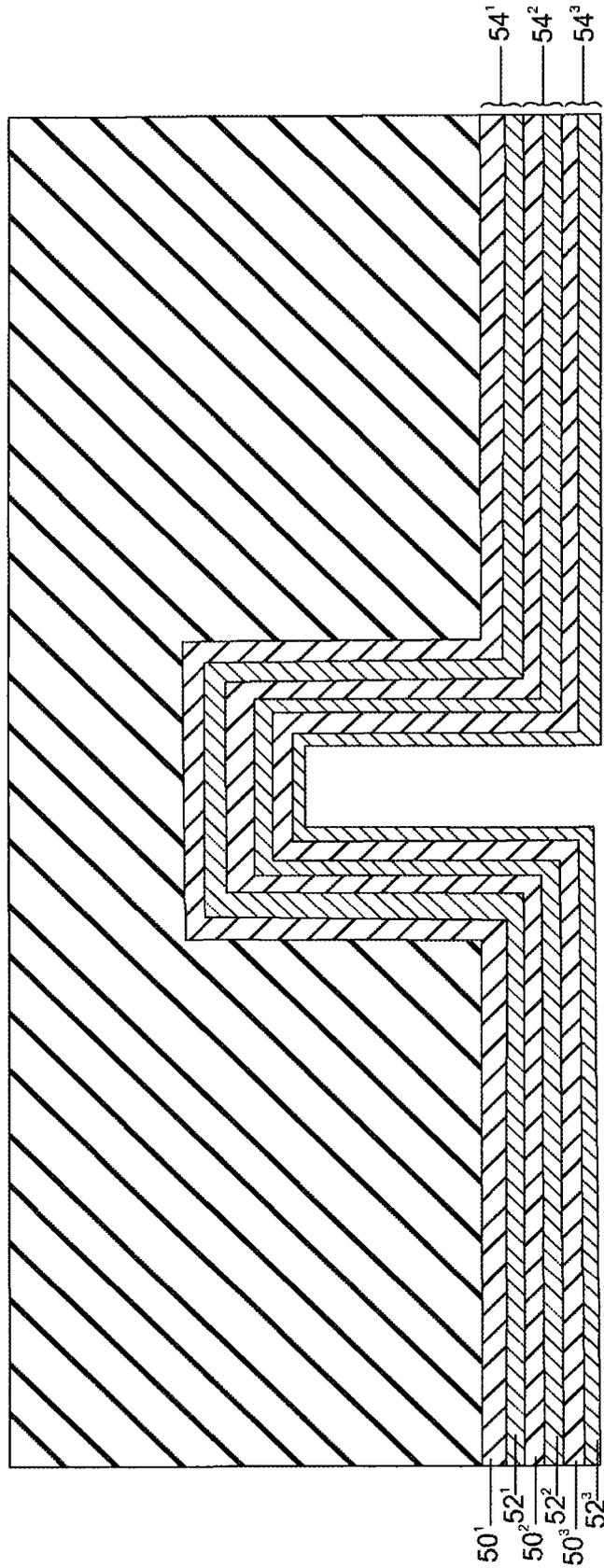


图 4

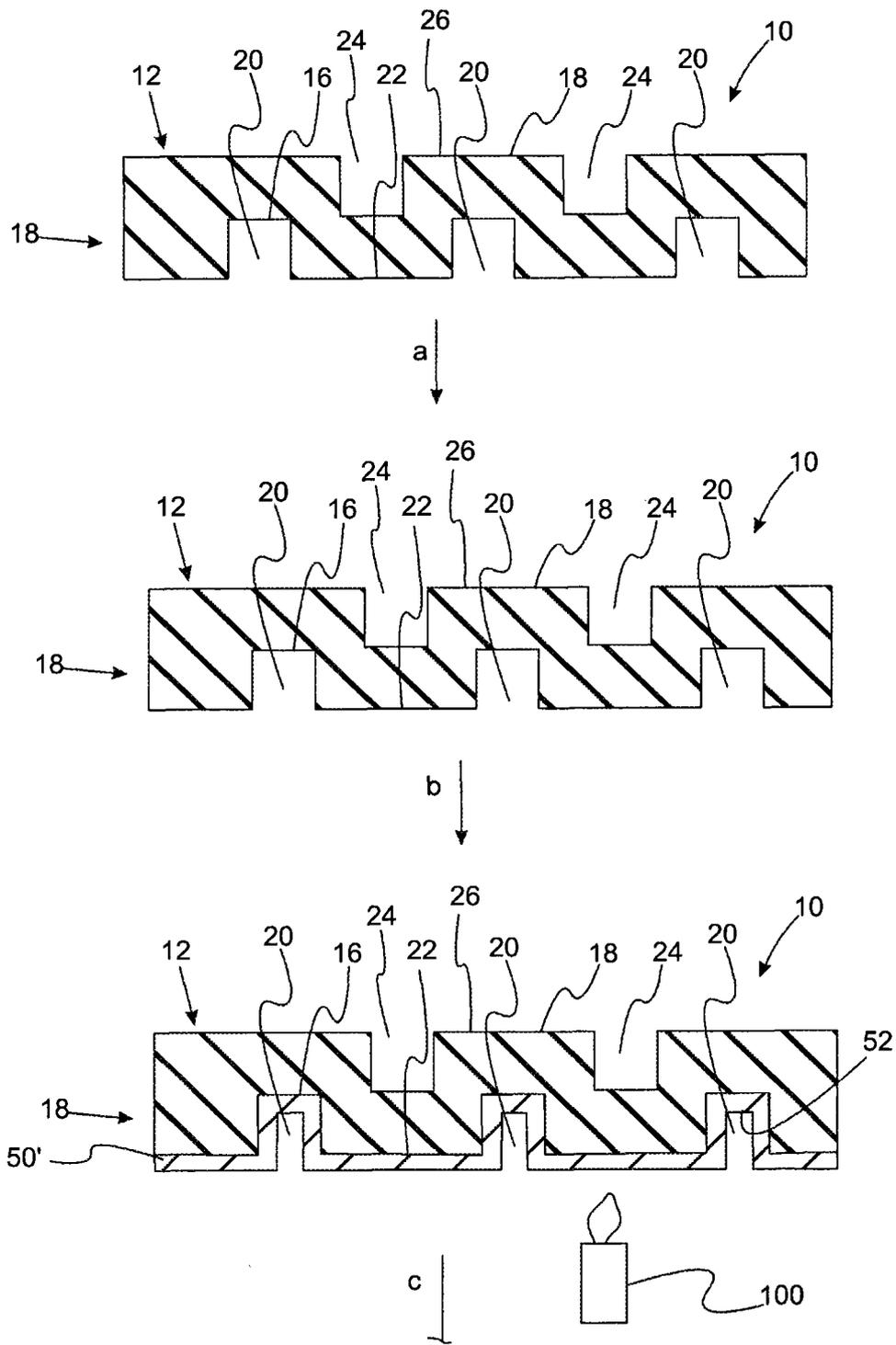


图 5A

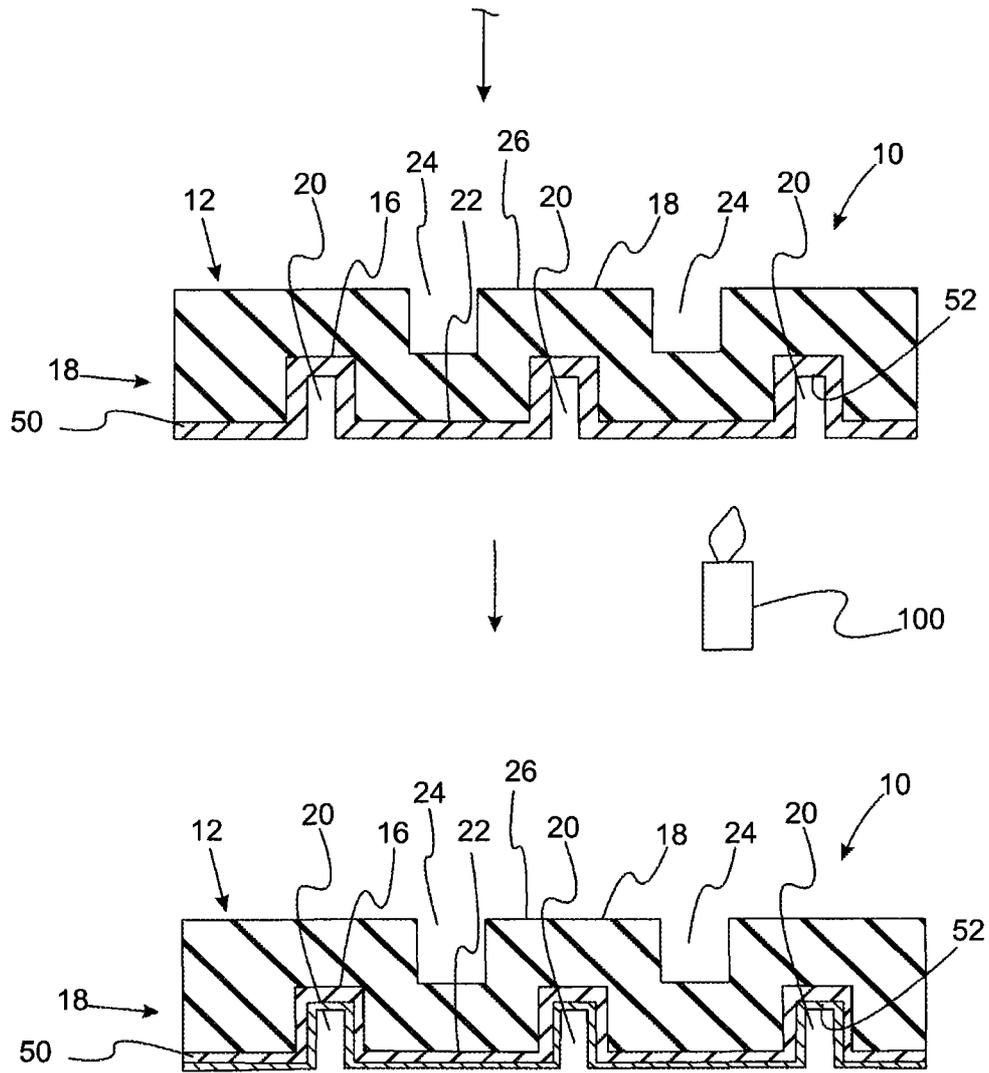


图 5B

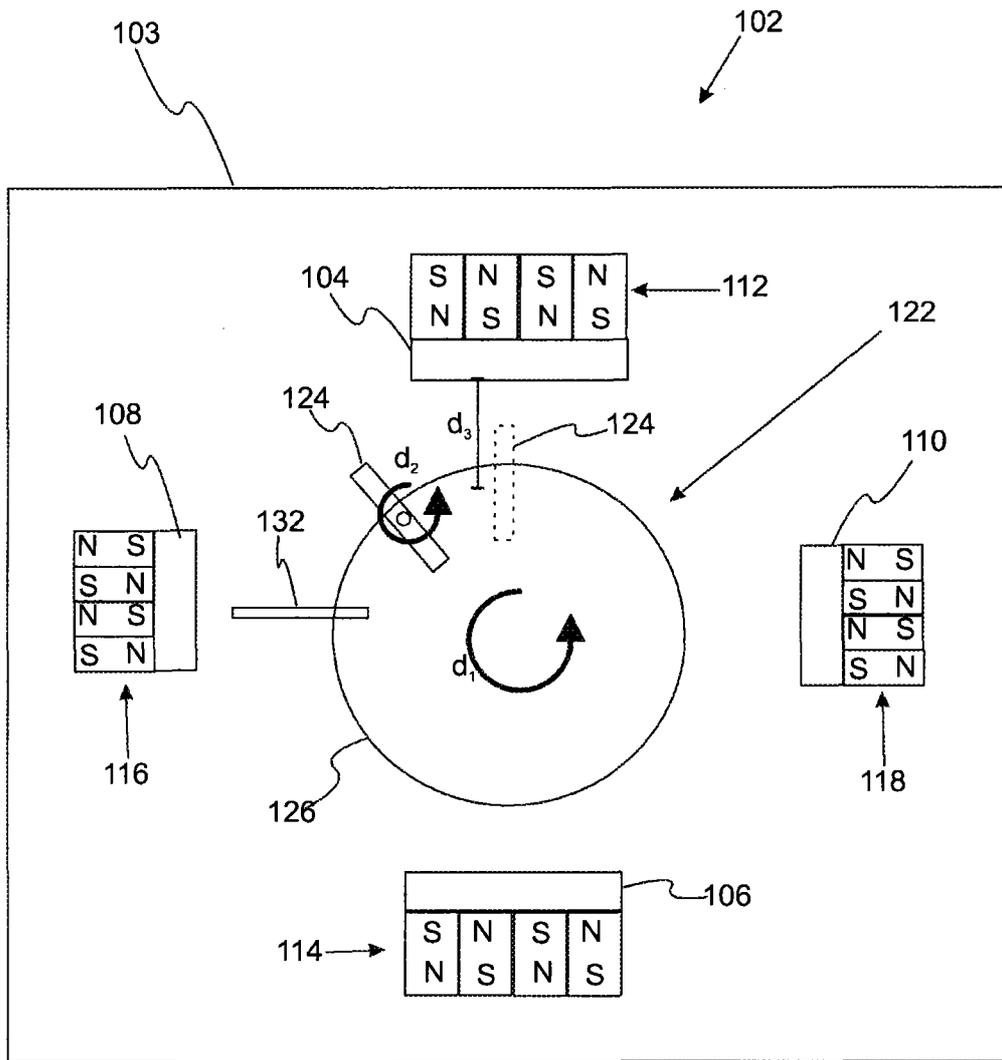


图 6