

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/86

H01M 8/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03156680.4

[43] 公开日 2005年3月9日

[11] 公开号 CN 1591941A

[22] 申请日 2003.9.5 [21] 申请号 03156680.4

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

[72] 发明人 辛勤 陈维民 孙公权 梁振兴
任素贞

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 周国城

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称 燃料电池复合材料双极板及其制作
方法

[57] 摘要

本发明涉及燃料电池技术，特别是一种燃料电池的复合材料双极板及其制作方法。本复合材料双极板，由热固性树脂和填料组成，双极板的上下表面有均匀分布的流场，在复合材料内部嵌置金属板。其制作方法为：(1)先将热固性树脂与固化剂混合，再加入填料混合；(2)将一定量的上述混合料转入模压模具中，并合模；若制作夹心结构的复合双极板，则需在混合料的中心部位放置金属嵌板，使其被混合料均匀包裹，然后合模；(3)将模具置于带有加热和温控装置的液压机中，模压成型，形成上下表面均带有均匀分布流场的双极板；(4)成型后，继续固化，得成品。本发明的双极板特别适用于聚合物电解质膜燃料电池，也可用于其它电化学设备。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于燃料电池的复合材料双极板，由热固性树脂和填料组成，其特征在在于，双极板的上下表面有均匀分布的流场，在复合材料内部嵌
- 5 置金属板。
2. 如权利要求 1 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，其热固性树脂选自环氧树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂之一，含量为 5~50wt.%。
3. 如权利要求 1 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，
- 10 其填料包括导电填料和增强填料，含量为 50~95wt.%。
4. 如权利要求 3 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，导电填料，选自石墨、炭黑、碳纤维、碳纳米管、金属、金属碳化物、金属氮化物之一或几种。
5. 如权利要求 3 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，
- 15 增强填料，选自碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维、植物纤维之一。
6. 如权利要求 1 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，其内部嵌置的金属板为无孔或有孔金属板，金属板的材质选自铝、钛、铁、铜、镍、锌、银、金之一或其合金，厚度为 0.01~3mm；有孔金属板
- 20 的孔垂直穿透金属板平面，孔径为 0.1~10mm，孔距为 0.1~10mm，孔在金属板平面上呈均匀网状分布。
7. 如权利要求 6 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，金属板表面有一层导电且耐腐蚀的覆盖层，覆盖层由贵金属、金属碳化物或金属氮化物构成。
- 25 8. 如权利要求 1 所述的燃料电池的复合材料双极板，其特征在在于，特别适用于聚合物电解质膜燃料电池，也可用于其它电化学设备。

9. 一种用于燃料电池复合材料双极板的制作方法，其特征在于，按以下步骤制备：

(1) 先将热固性树脂与固化剂混合，加入填料，再混合 5~60 分钟；

5 (2) 将一定量的上述混合料转入模压模具中，并合模；若制作夹心结构的复合双极板，则需在混合料的中心部位放置金属嵌板，使其被混合料均匀包裹，然后合模；

(3) 将模具置于带有加热和温控装置的液压机中，于温度 60~200°C，压力 1~100Mpa 下模压成型，形成上下表面均带有均匀分布流场的双极板；成型时间为 2 分钟~12 小时；

10 (4) 成型过程结束后，取出制品，于 60~120°C 温度下继续固化 1~48 小时，得成品。

15

燃料电池复合材料双极板及其制作方法

5 技术领域

本发明涉及燃料电池技术，特别是一种燃料电池的复合材料双极板及其制作方法。

背景技术

- 10 聚合物电解质膜燃料电池是一种清洁、高效的新型能源。它采用固态聚合物电解质膜，取代了传统的液态电解质。电池具有体积小、重量轻、清洁、高效、运行条件温和等特点，有望取代内燃机，成为交通运输、发电、航空航天、潜艇驱动等领域的主要能源；也可用于小型电子通讯设备、野外设备等的供电以及作为军用电源。其应用对于能源、环
- 15 境等领域意义重大。根据采用燃料的不同，聚合物电解质膜燃料电池通常包括氢燃料电池和直接醇类燃料电池等。

氢燃料电池以氢气为“燃料”，电极反应活性高，因而能量密度高，在交通运输等大功率应用领域有广阔的发展前景。

- 直接醇类燃料电池直接以醇溶液为“燃料”，氧气或空气为氧化剂。
- 20 与氢燃料电池相比，其优点在于所使用的“燃料”为液体，贮存、运输都很方便，适用于小型设备、野外装置的能源供应。其开发和应用对于便携式电子通讯设备、轻便动力交通工具、野外军事作战等领域极具实用价值。

- 在聚合物电解质膜燃料电池中，双极板承担着以下几方面的重要作用：
- 25 用：对电池的空间结构提供机械支持；对电池的内部空间提供密封手段；为电池提供电子传导通道；为反应物和产物提供流入流出通道；为反应

物提供合理的流场分布。燃料电池内部的工作环境为潮湿、酸性、氧化性环境，这对于双极板材料的选择提出了极为苛刻的要求。通常采用石墨、不锈钢等材料制作双极板。石墨的导电性、耐腐蚀性优良，但质脆，加工难度大，故石墨双极板的成本较高；不锈钢材料导电性好且可加工成薄片，但在酸性、氧化性环境中发生腐蚀或钝化，影响电池的耐久性。目前的研究更多地集中于采用复合材料制作双极板的方法。其中包括制作表面覆层金属双极板、碳/碳复合材料双极板、聚合物-填料复合双极板等。

美国专利 4,592,968、4,670,300、4,737,421 等公开了碳-石墨复合材料极板的制作方法：“由可碳化树脂和填料经混合模塑成型、碳化、石墨化等过程制得。”其导电性能良好，但其制作过程需要高温处理，较为复杂，成本较高。

美国专利 5,798,188 公开了一种金属核心双极板的制作方法：“以铝板为内核，在其上以可熔化加工聚合物形成流场，然后形成一层由金属、金属氮化物或金属碳化物构成的导电层。”其导电完全由表面覆盖层来实现，对覆盖层的要求极高，制作难度较大。

美国专利 6,248,467 公开了一种热固性树脂-导电填料复合材料双极板的制作方法：“由乙烯基酯树脂和石墨粉模塑而成，通过加入增强纤维和其它添加剂，可以改善复合材料的性能。”其工艺简便，但高填料载量复合材料在长期使用过程中，有发生形变的趋势。

美国专利 6,379,795 公开了一种以注塑成型手段制作高导电复合双极板的方法。“以注塑成型方法，制得电导率大于 10^2s/cm 的芳香族热塑性液晶聚合物-涂镍石墨纤维复合双极板。”注塑成型手段对填料载量有一定的限制，且聚合物和涂镍石墨纤维的稳定性和耐腐蚀性不十分理想。

美国专利 2002/0001743 公开了一种复合材料双极板的制作方法：“以金属板为内核，在其上覆盖导电聚合物并形成流场，其导电聚合物由聚

丙烯和石墨构成。”其加工较为简便，但复合材料的机械强度和稳定性稍差。

美国专利 2002/0127457 公开了一种树脂-石墨复合材料双极板的制作方法：“采用氟树脂与石墨粉模塑成型，并进行表面研磨处理。”氟树脂的加工性能和耐腐蚀性能较好，但其本身成本较高。

有关复合材料双极板制作技术目前需要进一步解决的问题主要有以下几方面：1、尽可能选用价廉易得的材料；2、简化加工过程，快速成型；3、提高制品的稳定性和耐久性。

10 发明内容

本发明的目的在于，提供一种具有高导电性、高机械强度、耐腐蚀、气密性好的复合材料双极板；本发明的另一目的在于提供一种简单、低成本的制作复合材料双极板的方法。

为达到上述目的，本发明的技术解决方案是：

15 采用聚合物-导电填料直接混合并模塑成型的方法，省去了在材料表面机械加工流场的过程，可以大幅度地降低双极板的制作成本，且加工出的双极板的表面流场结构具有高度的一致性，这对于电池组内部反应物的均匀分配极为重要。其中注塑成型方法虽然成本低，但对于原料流动性的要求较高，一般要求固体填料含量不超过 50wt.%；而要达到高电导率，需要高填料载量。因此本发明选用模压成型方法。

20 为进一步提高模压制品的机械强度和气密性，可在预制料的内部嵌置无孔或有孔金属板，通过模压成型，使之与树脂-填料复合物形成紧密结合的夹心结构。

25 本发明采用聚合物基体与填料直接混合并模压成型的方法制作复合材料双极板。聚合物为热固性树脂，选自环氧树脂、不饱和聚酯树脂、

乙烯基酯树脂，含量为 5~50wt.%。填料包括导电填料和增强填料，含量为 50~95wt.%。其中导电填料包括石墨、炭黑、碳纤维、碳纳米管、金属、金属碳化物、金属氮化物等，增强填料包括碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维、植物纤维等。

- 5 在复合材料内部嵌置金属板，可制得具有紧密夹心结构的复合材料双极板，显著提高机械强度和气密性。其中金属板的材质选自铝、钛、铁、铜、镍、锌、银、金等金属及其合金。金属板的表面可覆盖贵金属、金属碳化物、金属氮化物层。金属板的厚度为 0.01~3mm。采用有孔结构的金属板，可使模压过程中的排气更为顺畅，且形成的夹心结构更加紧密。
- 10 有孔金属板的孔垂直穿透金属板平面，孔径为 0.1~10mm，孔距为 0.1~10mm，孔在金属板平面上呈均匀网状分布。

本发明的复合材料双极板的制作方法为：

- 1、先将热固性树脂与固化剂混合，加入填料，再混合 5~60 分钟。
- 2、将一定量的上述混合料转入模压模具中并合模。若制作夹心结构的复合双极板，则需在混合料的中心部位放置金属嵌板，使其被混合料均匀包裹，然后合模。
- 15 3、将模具置于带有加热和温控装置的液压机中，于温度 60~200℃，压力 1~100Mpa 下模压成型，形成上下表面均带有均匀分布流场的双极板，成型时间为 2 分钟~12 小时。
- 20 4、成型过程结束后，取出制品，于 60~120℃温度下继续固化 1~48 小时，得成品。

本发明所制作的复合材料双极板，体电导率（不含金属嵌板）可达

100s/cm 以上。材料具有良好的耐酸、耐醇、抗氧化性能，能有效地防止气体和液体渗透；材料结构致密，表面光滑平整。

具体地说，与现有技术相比，本发明的制作方法具有以下优点：

- 1、所用原材料价格低廉；
- 5 2、采用高填料载量，以达到高电导率；
- 3、加工工艺简便易行，加工成本较低；
- 4、本发明制作的复合材料双极板，其导电性好、耐腐蚀、气密性良好并具有足够的机械强度；
- 5、本发明制作的双极板，其流场分布具有极高的重现性，可确保
- 10 反应物在电池组内的各单电池之间均匀分配。

本发明所制作的复合材料双极板，适用于各种规格的聚合物电解质膜燃料电池（包括氢燃料电池和直接醇类燃料电池等）的组装。其较高的综合性能、较好的实用性及低成本使其有可能取代传统的双极板材料。

本发明方法适用于电池、电解等领域极板的制作，特别适用于聚合

15 物电解质膜燃料电池双极板的制作，也可用于其它电化学设备的制作。

附图说明

图 1 为夹心结构复合材料双极板的有孔金属板示意图（无孔金属板的示意图省略）；

20 图 2 为夹心结构复合材料双极板的截面结构示意图。

具体实施方式

在图 1 中，金属板 1 厚度 0.01~3mm，有孔金属板 1 的孔 2 垂直穿

透金属板 1 平面，孔径为 0.1~10mm，孔距为 0.1~10mm；在金属板 1 平面上，孔 2 呈均匀网状分布。由图 2 可见，在夹心结构复合材料双极板中，树脂-填料复合物层 3 将金属板 1 完全覆盖，以避免其被腐蚀。

为了进一步说明本发明，列举以下实施例，并不限制发明的范围。

5 实施例 1

(1) 将双酚 A 型环氧树脂 100g 与三乙醇胺 16g 混合均匀，加入试剂石墨粉 125g，混合 15 分钟。(2) 将一定量的上述混合料转入模压模具中，并合模。(3) 将模具置于带有加热和温控装置的液压机中，于 120℃ 温度，10Mpa 压力下成型，成型时间为 2 小时。(4) 成型过程结束后，取出制
10 品，于 100℃ 温度下继续固化 24 小时，得成品。

实施例 2

同实施例 1，只是步骤 (2) 中将混合料平均分成两份，取其中一份装入压模模具的下模中，并铺展平整；在其上放置 1.5mm 厚的有孔锌板；装入另一份混合料，并铺展平整；将上模合上。步骤 (3) 中温度为 80℃，
15 成型时间为 4 小时。

实施例 3

同实施例 2，只是步骤 (1) 中加入试剂石墨粉 480g，聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 纤维 20 g。步骤 (2) 中的 1.5mm 厚的有孔锌板改为 1mm 厚的有孔铜板。步骤 (3) 中温度为 150℃，成型时间为 30 分钟。

20 实施例 4

同实施例 2，只是步骤 (1) 中的试剂石墨粉 125g 改为：碳化钛 250g，玻璃纤维 50g。步骤 (2) 中的 1.5mm 厚的有孔锌板改为 0.5mm 厚的有孔铝镁合金板。

实施例 5

(1) 将丙烯酸型乙烯基酯树脂 100g 与过氧化苯甲酰 2.2g 充分混合，加入试剂石墨粉 100g 和 XC-72 炭黑 2.5g，混合 10 分钟。(2) 将一定量的上述混合料转入模压模具中，并合模。(3) 将模具置于带有加热和温控装置的液压机中，于 110℃ 温度、20Mpa 压力下成型，成型时间为 20 分钟。(4) 成型过程结束后，取出制品，于 100℃ 温度下继续固化 2 小时，得成品。

实施例 6

同实施例 5，只是步骤 (2) 中将混合料平均分成两份，取其中一份装入压模模具的下模中，并铺展平整；在其上放置 0.05mm 厚无孔金箔；装入另一份混合料，并铺展平整；将上模合上。步骤 (3) 中压力为 4Mpa。

实施例 7

同实施例 6，只是步骤 (1) 中的试剂石墨粉 100g 和 XC-72 炭黑 10g 改为：钛粉 400g，碳纤维 25g。步骤 (2) 中的 0.05mm 厚无孔金箔改为 0.1mm 厚无孔银箔。

实施例 8

同实施例 6，只是步骤 (1) 中的试剂石墨粉 100g 和 XC-72 炭黑 10g 改为：钼粉 300g，金粉 5g，碳化硅纤维 50g。步骤 (2) 中的 0.05mm 厚无孔金箔改为 0.5mm 厚的表面覆盖碳化钛的无孔不锈钢板。

实施例 9

(1) 将间苯二甲酸型不饱和聚酯树脂 100g 与过氧化丁酮 2g 充分混合，再加入试剂石墨粉 100g，碳纳米管 10g，混合 10 分钟。(2) 将一定

量的上述混合料转入模压模具中，并合模。(3) 将模具置于带有加热和温控装置的液压机中，于 120℃ 温度、40Mpa 压力下成型，成型时间为 10 分钟。(4) 成型过程结束后，取出制品，于 100℃ 温度下继续固化 1 小时，得成品。

5 实施例 10

同实施例 9，只是步骤 (2) 中将混合料平均分成两份，取其中一份装入压模模具的下模中，并铺展平整；在其上放置 1mm 厚的表面覆盖氮化钛的无孔钛板；装入另一份混合料，并铺展平整；将上模合上。步骤 (3) 中压力为 80Mpa。

10 实施例 11

同实施例 10，只是步骤 (1) 中的试剂石墨粉 100g，碳纳米管 10g 改为：氮化钛 300g，银粉 20g。步骤 (2) 中的 1mm 厚的表面覆盖氮化钛的无孔钛板改为 1mm 厚的无孔镀金铝板。步骤 (3) 中温度为 140℃，成型时间为 5 分钟。

15 实施例 12

同实施例 10，只是步骤 (1) 中的试剂石墨粉 100g，碳纳米管 10g 改为：钼粉 400g，黄麻纤维 20g。步骤 (2) 中的 1mm 厚的表面覆盖氮化钛的无孔钛板改为 1mm 厚的无孔镀银镍板。

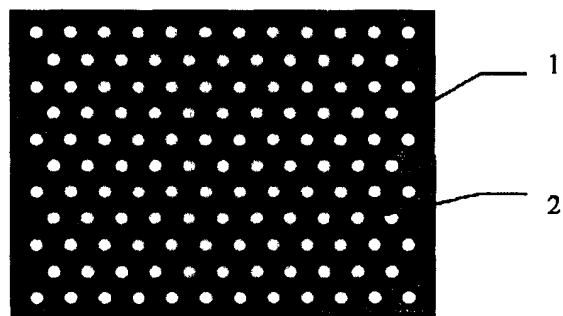


图 1

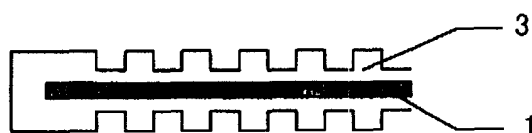


图 2