

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/02

H01M 8/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804734.0

[43] 公开日 2002年6月5日

[11] 公开号 CN 1352812A

[22] 申请日 2000.7.13 [21] 申请号 00804734.0

[30] 优先权

[32] 1999.7.19 [33] JP [31] 204173/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/04719 2000.7.13

[87] 国际公布 WO01/06585 日 2001.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.7

[71] 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 奥田伸之 松井康之 曾我部浩一
日方威 大久保总一郎 大原久典
织田一彦 辻冈正宪
上村卓

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

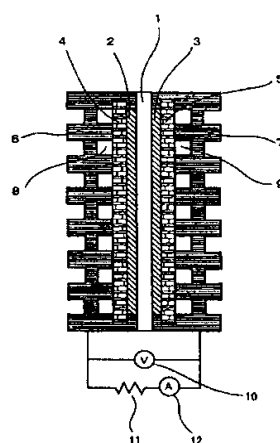
代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器

[57] 摘要

一种用于包括多个叠层单元电池的固体聚合物电解质型燃料电池的分离器,每个单元电池都包括固体聚合物电解质膜,排列在膜两侧的催化剂 电极层,气体扩散电极和分离器,其特征在于:至少一部分和气体扩散电极接触的分隔器上覆盖有包括导电硬碳膜的涂层。通过使用该分离器,可以产生具有优良抗腐蚀性并有很小内电阻的固体聚合物电解质型燃料电池



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，所述燃料电池中多个单电池层叠在一起，单个电池由固体聚合物电解质层和置于该固体聚合物电解质层两侧的催化剂电极层，气体扩散电极及分离器构成，其中和气体扩散电极接触的分离器至少一部分覆盖有导电硬碳膜。

2、根据权利要求 1 所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中中间层包括选自金属碳化物，金属氮化物和金属碳氮化物中的一种化合物的单层膜或包括选自金属碳化物，金属氮化物和金属碳氮化物中的两种或多种化合物的层叠膜或混合膜，所述中间层置于导电的硬碳膜和分离器衬底之间。

3、根据权利要求 2 所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中中间层中的金属碳化物，金属氮化物或碳氮化物中的金属是 Iva, Va 或 Via 族的一种或两种或多种元素。

4、根据权利要求 1-3 任一所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中导电硬碳膜的微维克斯硬度或努普硬度是不低于 8GPa 的硬度。

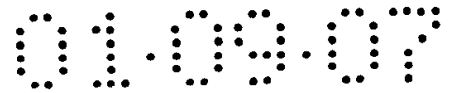
5、根据权利要求 1-4 任一所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中导电硬碳膜的电阻率是 5×10^{-4} - $10 \Omega \text{cm}$ 。

6、根据权利要求 1-5 任一所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中导电硬碳膜的氢含量低于 1atom%。

7、根据权利要求 1-6 任一所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中导电硬碳膜中包括构成分离器衬底或中间层的这些元素中的至少一种元素。

8、根据权利要求 1-7 任一所述的用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，其中导电硬碳膜是通过用固体碳作为加工材料的阳极溅射法或阴极箱离子电镀法或者是通过用烃气体作为加工材料的等离子体 CVD 或离子化气相沉积法形成的。

9、一种固体聚合物电解质型燃料电池，其使用权利要求 1-8 任一所述的分离器。



说明书

用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器

5 技术领域

本发明涉及一种用于燃料电池，能够降低燃料电池内电阻的分离器，及使用该分离器的一种固体聚合物电解质型燃料电池。

背景技术

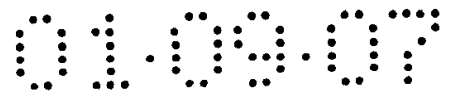
10 图 1 示出单个固体聚合物电解质型燃料电池的示意图。该单个电池由固体聚合物电解质膜 1；置于固体聚合物电解质膜 1 两侧的催化剂电极层 2，3；置于催化剂电极层 2，3 外侧的气体扩散电极 4，5；和置于气体扩散电极 4，5 外侧的分离器 6，7 所组成。

15 在这种电池中，当燃料气(如：氢气)通过气体扩散电极 4 且氧化气(如：氧气)通过气体扩散电极 5 时，就会通过固体聚合物电解质发生电化学反应，产生电子。这些电子通过由催化剂电极层至气体扩散电极并由气体扩散电极至分离器的路径排到外电路中，就产生了电能。单个电池能产生约 1 伏的电压，实际上将多个电池堆积形成燃料电池堆。

20 这种燃料电池的运行原理是分离器表面必须有良好的导电性。并且因为分离器表面暴露于燃料气或氧化气中，所以分离器必须用具有高抗腐蚀性的材料制成。鉴于此，已经研究过用碳材料作为分离器(TOYOTA Technical Review Vol.47, No.2, PP70-75, 1997 年 11 月，及日本待审公开专利 H.7-272731)。但是，因为碳材料机械强度低，所以其缺点是必须用较厚的分离器，结果，电池堆就长而大。同时，当该燃料电池安装在汽车等上面时，
25 由振动所造成的分离器的破碎也应当作为一个问题考虑。

鉴于此，研究过使用金属板的方法；但是，具有所需抗腐蚀性的金属及合金通常很贵。相对价格较低的不锈钢和铝合金的缺点是没有充分的抗腐蚀性，这会造成接触电阻增加，结果使燃料电池的内电阻升高。

30 关于这个问题，例如，日本待审公开专利 H.10-308226 提出了一种固体聚合物电解质型燃料电池，其中的分离器衬底由铝，铁或不锈钢等制成，包含碳的膜粘结在衬底表面的至少正面上，以与气体扩散电极接触。日本



待审公开专利 2000-67881 还提出了一种用于燃料电池的分离器，它是用氢含量是 1atom%-20atom% 的无定形碳膜覆盖具有低电阻的金属板制成的。但是，因为这样的碳膜和无定形碳膜的机械强度低，即，因为其膜的硬度低，所以，当将其安装在汽车上面时，碳膜或无定形碳膜就出现由于振动而造成
5 的损坏问题，就会失去抗腐蚀性。

发明公开

因此，本发明的目的是提供一种具有优良抗腐蚀性的分离器和具有极小内电阻的燃料电池。

10 为了达到这个目的及其它目的，本发明提供一种用于固体聚合物电解质型燃料电池的分离器，所述燃料电池中多个单电池层叠在一起，单电池由固体聚合物电解质层和置于固体聚合物电解质层两侧的催化剂电极层，气体扩散电极及分离器构成，其中的分离器具有由高机械强度的金属等制成的分离器衬底，并且和气体扩散电极接触的分离器衬底的表面至少一
15 部分覆盖有具有优良导电性和抗腐蚀性的导电硬碳膜，本发明还提供一种使用该分离器的固体聚合物电解质型燃料电池。

在本发明中，尽管分离器衬底的材料和形状没有特别限定，但是，优选使用其机械强度足以用于机动车上的燃料电池中的材料。导电硬碳膜可以直接在分离器衬底的表面上形成，也可以和其间的一个中间层一起形成。
20 用微维克斯硬度或努普硬度表示的导电硬碳膜的硬度不低于 8GPa。导电硬碳膜的电阻率是 5×10^{-4} - $10 \Omega \text{cm}$ 。导电硬碳膜的氢含量低于 1atom%。导电硬碳膜中包括构成分离器衬底或中间层的至少一种元素。

中间层是选自金属碳化物，氮化物和碳氮化物中的一种的单层膜或是包括选自金属碳化物，氮化物和碳氮化物中的两种或多种的层叠膜或混合
25 膜，所述金属是元素周期表中的 IVa, Va 或 VIa 族的金属元素。

所述导电硬碳膜是通过用固体碳作为加工材料的阳极溅射法或阴极箱离子电镀法或者是通过用烃气体作为加工材料的等离子体 CVD 或离子化气相沉积法形成的。

根据本发明，因为自由选择的分离器衬底上涂覆有优良抗腐蚀性的导电硬碳膜，所以就防止了由于腐蚀造成的分离器表面处接触电阻的增加。
30 这是因为导电硬碳膜本身具有极好的抗腐蚀性并且在其表面上不会形成有

高电阻的物质如钝化膜。

5 具有优良粘结强度的硬碳膜还具有高膜硬度，又因为机动车等中的振动所造成的破碎不易发生，所以可以生产出高度可靠性的分离器。用微维克斯硬度或努普硬度表示的导电硬碳膜的硬度不低于 8GPa。通过使用该高硬度膜，可以达到与汽车等中的振动相关的耐久性。测量硬度时，用维克斯压头在 0.49N 或更低的压力载荷下测出微维克斯硬度或者用努普压头在 0.49N 或更低的压力载荷下测出努普硬度。

10 对于硬碳膜，金刚石状碳(DLC)是典型的材料；但是，已知普通 DLC 具有高电阻，并且通常显示出绝缘性。这样的绝缘性或高电阻 DLC 不适合此应用。需要低电阻 DLC。电阻值优选是 5×10^{-4} - $10 \Omega \text{cm}$ 。低于 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 的硬碳膜不合适，因为其膜硬度也低(用微维克斯硬度表示的硬度低于 8GPa)。其值高于 $10 \Omega \text{cm}$ 也不合适，因为接触电阻高。在电阻测试方法中，绝缘性衬底(例如石英玻璃)表面涂覆有要测试的物体的膜。所用的测试方法称为四端子法。

15 该低电阻硬碳膜的氢含量优选低于 1atom%。氢含量高于 1atom%的硬碳膜不合适，因为其不会有低的接触电阻。另外，通过形成硬碳膜以至分离器衬底或中间层中的一种元素和膜混合，可以使导电硬碳膜中包括构成分离器衬底或中间层的至少一种元素，这样就可以形成粘结性高且不易脱落的高质量导电硬碳膜。

20 特别是当用软金属作为分离器衬底时，由硬材料制成的中间层优选置于分离器衬底和硬碳膜之间。该硬中间层优选是选自元素周期表中的 IVa, Va 或 VIa 族的金属元素的碳化物，氮化物和碳氮化物中的一种的单层膜或是包括选自元素周期表中的 IVa, Va 或 VIa 族的金属元素的碳化物，氮化物和碳氮化物中的两种或多种的多层膜或混合膜。这些中间层材料具有
25 10GPa 或更高的高微维克斯硬度并且能够提高与破碎相关的硬碳膜的耐久性。

30 涂覆高硬度的导电硬碳膜的优选方法是用固体碳作为加工材料的阳极溅射法或阴极箱离子电镀法或者是用烃气体作为加工材料的等离子体 CVD 或离子化气相沉积法。使用这些方法中的一种就可以同时得到优良的粘结强度。

附图简述

图 1 是单个固体聚合物电解质型燃料电池的示意图；和

图 2 是示出在与本发明的第四个优选实施方案相关的样品中的 Cr 密度分布的曲线图。

5

图号说明

1 是固体聚合物电解质膜；2, 3 是催化剂电极层；4, 5 是气体扩散电极；6, 7 是分离器；8 是燃料气；9 是

10

实施本发明的最佳方式

现在描述本发明的具体优选实施方案；但是，本发明不限定为这些优选实施方案。

实施方案 1

15 用不同的方法在由 SUS 304 制成的分离器衬底的一侧上涂覆具有表 I 所示的膜材料和膜结构的表面涂层。在该表中，涂覆方法栏中的“箱”是阴极箱离子电镀法的简写。为了对比，还制备在由 SUS 304 制成的分离器衬底的一侧上通过电镀金或电镀铅-碳化合物而形成的样品。通过这些分离器，气体扩散电极(用四氟乙烯作为粘结剂的多孔石墨板)和固体聚合物
20 电解质(在正电极侧覆盖有 Pt 催化剂，在负电极侧覆盖有 Pt-Ru 催化剂)接触以形成图 1 所示的结构来组装成单个电池，用氢气和氧气来实际发电。

发电时的电流密度是 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 。对于分离器和气体扩散电极之间的电阻随时间的变化，测出图 1 中 2 和 6 之间的电阻在发电开始前和发电预定时间段后的值并列成表格，其中开始电阻是 1。在燃料电池实际组装之前，
25 轻微摩擦分离器和气体扩散电极上的根据本发明的所有样品及对比样品，以模拟汽车中由于振动所造成的涂层表面的损坏。结果示于表 I。从表 I 可以清楚地看出：根据本发明的样品在延时发电操作中具有稳定的内电阻。

表 I

样品号	中间层		导电硬碳膜					内电阻随时间的变化(开始值是 1)		
	材料	厚度(μm)	方法	厚度(μm)	方法	硬度(GPa)	电阻(Ωcm)	开始前	5 小时后	100 小时后
1	-	-	-	1.2	溅射	10	3×10^{-3}	1.00	1.00	1.03
2	-	-	-	0.5	箱	18	5×10^{-2}	1.00	1.02	1.05
3	TiN	1.5	箱	0.2	溅射	13	6×10^{-4}	1.00	1.01	1.07
4	ZrCN	2.5	箱	0.3	箱	15	4	1.00	1.00	1.03
5	HfC	3.5	溅射	1.6	溅射	9	5	1.00	1.00	1.02
6	VN	0.8	箱	1.4	等离子体 CVD	30	3	1.00	1.00	1.05
7	NbC	1.3	溅射	1.5	溅射	8.5	8×10^{-2}	1.00	1.00	1.02
8	TaCN	2	箱	1.1	离子化气相沉积	22	7	1.00	1.03	1.07
9	CrN	1.5	箱	0.9	溅射	17	2×10^{-2}	1.00	1.00	1.03
10	MoC	3	溅射	2.5	箱	16	4×10^{-1}	1.00	1.00	1.01
11	WC	2	溅射	2.4	等离子体 CVD	25	5×10^{-1}	1.00	1.00	1.02
12	CrN	0.7	离子化气相沉积	1.2	离子化气相沉积	11	2×10^{-2}	1.00	1.00	1.01
13	-	-	-	1.1	箱	12	7×10^{-2}	1.00	1.05	1.40
14	-	-	-	1.3	等离子体 CVD	28	5	1.00	1.25	1.50
15	CrCN	1.5	箱	1.2	溅射	16	7×10^{-3}	1.00	1.02	1.06
16	NbC	2.5	箱	1.1	箱	9	4	1.00	1.40	1.75
17	WC	3.5	溅射	1.3	等离子体 CVD	30	3	1.00	1.30	1.43
18	CrN	0.5	箱	0.5	箱	20	5×10^{-1}	1.00	1.00	1.01
19	镀金	5	湿法电镀	-	-	-	-	1.00	5.05	*
20	镀 Pb-C	10	分散电镀	-	-	-	-	1.00	5.35	*
21								1.00	9.86	*

-(只有衬底)

*由于内电阻升高而不可能发电

实施方案 2

象第一个优选实施方案一样，用不同的方法在由 SUS 316 制成的分离器衬底的一侧上涂覆具有表 II 所示的膜材料和膜结构的表面涂层。为了对比，还制备在由 SUS 316 制成的分离器衬底的一侧上通过电镀金或电镀铅
5 碳化合物而形成的样品。通过这些分离器，气体扩散电极(用四氟乙烯作为粘结剂的多孔石墨板)和固体聚合物电解质(在正电极侧覆盖有 Pt 催化剂，在负电极侧覆盖有 Pt-Ru 催化剂)接触以形成图 1 所示的结构来组装成单个电池，用氢气和氧气来发电。

发电时的电流密度是 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 。用与第一个优选实施方案一样的方法
10 测出分离器和气体扩散电极之间的电阻随时间的变化。在燃料电池实际组装之前，轻微摩擦分离器和气体扩散电极上的根据本发明的所有样品及对比样品，以模拟汽车中由于振动所造成的涂层表面的损坏。结果示于表 II。从表 II 可以清楚地看出：根据本发明的样品在延时发电操作中具有稳定的内电阻。

表 II

样品号	中间层			导电硬碳膜					内电阻随时间的变化(开始值是1)		
	材料	厚度(μm)	方法	厚度(μm)	方法	硬度(GPa)	电阻(Ωcm)	开始前	5小时后	100小时后	
											厚度(μm)
22	-	-	-	1.2	溅射	11	2×10^{-3}	1.00	1.00	1.01	
23	-	-	-	0.5	箱	18	5×10^{-2}	1.00	1.00	1.02	
24	TiN	1.5	箱	0.2	溅射	13	6×10^{-4}	1.00	1.01	1.08	
25	ZrCN	2.5	箱	0.3	箱	17	7	1.00	1.00	1.01	
26	HfC	3.5	溅射	1.6	溅射	8	5	1.00	1.00	1.01	
27	VN	0.8	箱	1.4	等离子体 CVD	28	4	1.00	1.00	1.02	
28	NbC	1.3	溅射	1.5	溅射	8.5	9×10^{-2}	1.00	1.00	1.01	
29	TaCN	2	箱	1.1	离子化气相沉积	22	6	1.00	1.01	1.05	
30	CrN	1.5	箱	0.9	溅射	10	3×10^{-2}	1.00	1.00	1.02	
31	MoC	3	溅射	2.5	箱	16	4×10^{-1}	1.00	1.00	1.01	
32	WC	2	溅射	2.4	等离子体 CVD	25	5	1.00	1.00	1.01	
33	CrN	0.7	离子化气相沉积	1.2	离子化气相沉积	12	6×10^{-3}	1.00	1.00	1.02	
34	-	-	-	1.1	箱	11	5×10^{-2}	1.00	1.05	1.38	
35	-	-	-	1.3	等离子体 CVD	30	8	1.00	1.15	1.40	
36	CrCN	1.5	箱	1.2	溅射	16	6×10^{-2}	1.00	1.02	1.07	
37	NbC	2.5	箱	1.1	箱	9	6	1.00	1.40	1.75	
38	WC	3.5	溅射	1.3	等离子体 CVD	32	5	1.00	1.30	1.41	
39	CrN	0.5	箱	0.5	箱	19	7×10^{-1}	1.00	1.00	1.01	
40	镀金	5	湿法电镀	-	-	-	-	1.00	4.80	*	
41	镀 Pb-C	10	分散电镀	-	-	-	-	1.00	5.12	*	
42								1.00	8.50	*	

-(只有衬底)

*由于内电阻升高而可能发电

实施方案 3

象第一个和第二个优选实施方案一样，用不同的方法在由包括 96wt% 铝的铝合金，即在 JIS-H4000 中编号为 A5052 的合金所制成的分离器衬底的一侧上涂覆具有表 III 所示的膜材料和膜结构的表面涂层。为了对比，还

5 制备在由同样的铝合金制成的分离器衬底的一侧上通过电镀金或电镀铅-碳化合物而形成的样品。通过这些分离器，气体扩散电极(用四氟乙烯作为粘结剂的多孔石墨板)和固体聚合物电解质(在正电极侧覆盖有 Pt 催化剂，在负电极侧覆盖有 Pt-Ru 催化剂)接触以形成图 1 所示的结构来组装成单个

10 电池，用氢气和氧气来实际发电。

15 发电时的电流密度是 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 。用与第一个优选实施方案一样的方法测出分离器和气体扩散电极之间的电阻随时间的变化。在燃料电池实际组装之前，轻微摩擦分离器和气体扩散电极上的根据本发明的所有样品及对比样品，以模拟汽车中由于振动所造成的涂层表面的损坏。结果示于表 III。从表 III 可以清楚地看出：根据本发明的样品在延时发电操作中具有稳定的

内电阻。

表 III

样品号	中间层		导电硬碳膜						内电阻随时间的变化(开始值是1)		
	材料	厚度 (μm)	方法	厚度 (μm)	方法	硬度 (GPa)	电阻 (Ωcm)	氢含量 (atom%)	开始前	5小时后	100小时后
43	-	-	-	1.2	溅射	15	2×10^{-3}	0.5	1.00	1.01	1.05
44	-	-	-	0.5	箱	19	5×10^{-2}	0.3	1.00	1.05	1.20
45	TiN	1.5	箱	0.2	溅射	12	6×10^{-4}	0.6	1.00	1.01	1.08
46	ZrCN	2.5	箱	0.3	箱	11	7	0.3	1.00	1.00	1.01
47	HfC	3.5	溅射	1.6	溅射	7	5	0.8	1.00	1.00	1.01
48	VN	0.8	箱	1.4	等离子体CVD	21	4	5.0	1.00	1.00	1.02
49	NbC	1.3	溅射	1.5	溅射	8.5	9×10^{-2}	0.4	1.00	1.00	1.01
50	TaCN	2	箱	1.1	离子化气相沉积	22	6	0.5	1.00	1.01	1.11
51	CrN	1.5	箱	0.9	溅射	12	3×10^{-2}	0.2	1.00	1.00	1.02
52	MoC	3	溅射	2.5	箱	16	4×10^{-1}	0.6	1.00	1.00	1.01
53	WC	2	溅射	2.4	等离子体CVD	27	5	3.8	1.00	1.00	1.01
54	CrN	0.7	离子化气相沉积	1.2	离子化气相沉积	16	6×10^{-3}	0.9	1.00	1.00	1.02
55	-	-	-	1.1	箱	9	5×10^{-2}	0.7	1.00	1.03	1.09
56	-	-	-	1.3	等离子体CVD	31	8	0.9	1.00	1.01	1.03
57	CrCN	1.5	箱	1.2	溅射	10	6×10^{-2}	0.5	1.00	1.02	1.05
58	NbC	2.5	箱	1.1	箱	9	6	0.8	1.00	1.40	1.79
59	WC	3.5	溅射	1.3	等离子体CVD	24	5	4.5	1.00	1.30	1.36
60	CrN	0.5	箱	0.5	箱	22	7×10^{-1}	0.3	1.00	1.00	1.01
61	镀金	5	湿法电镀	-	-	-	-	-	1.00	6.21	*
62	镀Pb-C	10	分散电镀	-	-	-	-	-	1.00	7.51	*
63									1.00	12.30	*

-(只有衬底)

*由于内电阻升高而不可能发电

实施方案 4

用阴极箱离子电镀法在由 SUS 304 制成的分离器衬底的一侧上涂覆具有表 IV 所示的膜材料和膜结构的表面涂层。在 64 号样品中，首先只沉积中间层，然后再同时沉积中间层和导电硬碳膜 1 分钟，然后再只沉积导电硬碳膜。在 65 号样品中，首先只沉积中间层，然后再只沉积导电硬碳膜。当测出各个样品的内电阻随时间的变化时发现：64 号样品中的内电阻即使在 200 小时后也基本上没有增加，这是一个优良的性能。

表 IV

样品号	中间层			导电硬碳膜							内电阻随时间的变化(开始值是 1)		
	材料	厚度 (μm)	方法	厚度 (μm)	方法	硬度 (GPa)	电阻 (Ωcm)	和中间层同时沉积的 时间	氢含量 (atom%)	开始前	5小时后	200小时后	
64	CrN	约 1.0	箱	约 1.0	箱	23	5×10^{-1}	1 分钟	0.6	1.00	1.00	1.01	
65	CrN	1.0	箱	1.0	箱	23	5×10^{-1}	无	0.4	1.00	1.00	1.05	

000000

用次级离子质谱仪(SIMS)分析膜厚度方向上的 Cr 密度时发现：如图 2 所示，在 64 号样品中，Cr 包括在导电碳膜中。相反，在 65 号样品中，导电碳膜中几乎没有包括 Cr。

5

工业应用性

使用本发明，可以得到具有长期高可靠性的固体聚合物电解质型燃料电池。

说明书附图

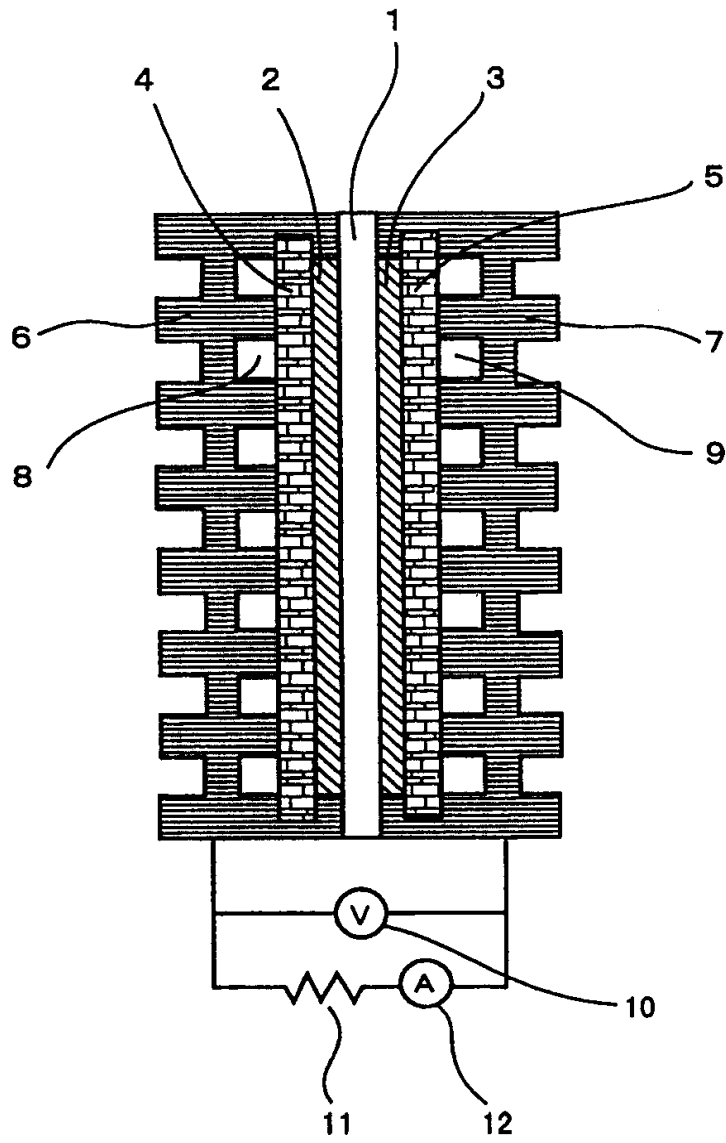


图 1

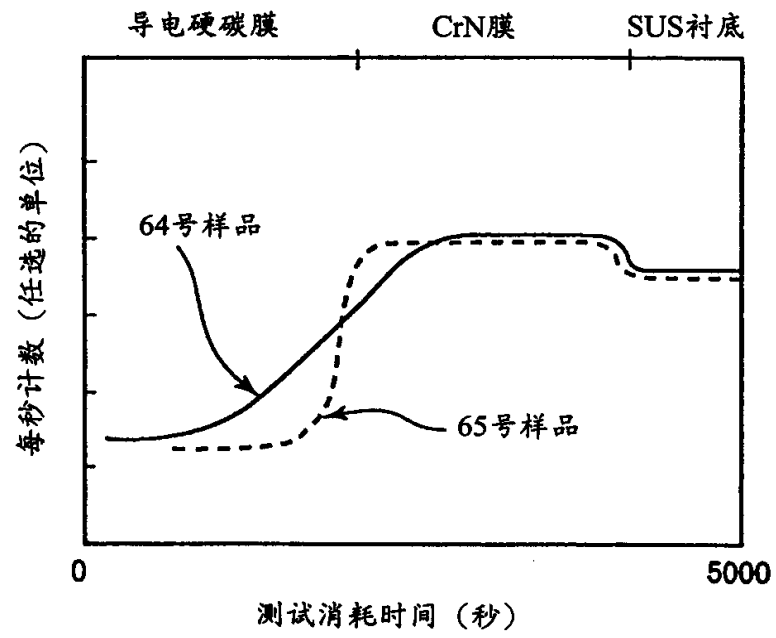


图 2