



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101496193 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 200680009504. 3

(22) 申请日 2006. 01. 23

(30) 优先权数据

11/089, 526 2005. 03. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/002238 2006. 01. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02006/104542 EN 2006. 10. 05

(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·维亚斯

M·H·阿布德埃尔哈密德

T·A·特拉波尔德 K·E·纽曼

R·H·布伦克 Y·M·米克黑尔

R·L·达塔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周铁 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01M 2/00(2006. 01)

H01M 2/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1409879 A, 2003. 04. 09,

WO 9821774 A1, 1998. 05. 22,

CN 1409879 A, 2003. 04. 09,

审查员 张晓琳

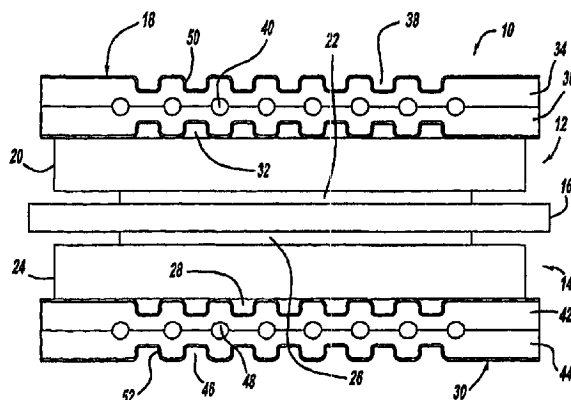
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

PEM 燃料电池双极板用金属氧化物基亲水涂层

(57) 摘要

一种燃料电池用流场板,其包含使该板亲水的金属氧化物层。在一实施方式中,所述金属氧化物涂层是薄膜以维持流场板的导电性能。所述金属氧化物可与导电氧化物结合。根据另一实施方式,所述金属氧化物层可在流场板上沉积为海岛,以使海岛之间的流场板得以露出。根据另一实施方式,流动通道之间的槽脊可进行抛光以除去金属氧化物层并露出流场板。根据另一实施方式,用氧化铝对流场板进行喷沙,从而嵌入的氧化铝颗粒和粗糙化的板表面提供亲水性。



1. 一种燃料电池,包含由导电板材料制成的流场板,所述流场板包括多个由槽脊分开的流动通道,其中所述流动通道对应于反应气体,所述流场板进一步包括使流场板亲水的外金属氧化物层,所述外金属氧化物层是限定所述金属氧化物海岛的间断的层,在所述金属氧化物的海岛之间具有暴露的板材料区域。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述板材料包括不锈钢、钛、铝、它们的合金和聚合物-碳复合基材料中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述金属氧化物包含 HfO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MoO_2 、 IrO_2 、 RuO_2 和它们的混合物中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述外金属氧化物层是厚度为 5-50nm 的薄膜。

5. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述海岛具有的厚度范围为 50-100nm。

6. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述外金属氧化物层已经被从所述槽脊上除去以露出槽脊处的板材料,从而仅所述流动通道包含所述外金属氧化物层。

7. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述外金属氧化物层是含有该金属氧化物颗粒的嵌入层。

8. 根据权利要求7所述的燃料电池,其中,所述金属氧化物是氧化铝。

9. 根据权利要求7所述的燃料电池,其中,所述嵌入层产生所述流场板的结构化外表面。

10. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述金属氧化物与导电氧化物混合。

11. 根据权利要求10所述的燃料电池,其中,所述导电氧化物是氧化钨。

12. 根据权利要求1所述的燃料电池,其中,所述外金属氧化物层通过选自以下的方法沉积在所述流场板上:电子束蒸发法、磁控溅射法、脉冲等离子体法、等离子体加强的化学气相沉积法、原子层沉积法、热喷涂法和溶胶-凝胶法。

13. 一种制造燃料电池用流场板的方法,该方法包括:

提供包括多个被槽脊分开的流动通道的导电流场板,其中所述流动通道对应于反应气体;和

在所述板上沉积外金属氧化物层以使所述流场板亲水,所述沉积外金属氧化物层包括:将外金属氧化物层沉积为限定所述金属氧化物海岛的间断的层,在所述金属氧化物的海岛之间具有暴露的板材料区域。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中沉积外金属氧化物层包括沉积包含以下至少之一的金属氧化物: HfO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MoO_2 、 IrO_2 、 RuO_2 和它们的混合物。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中沉积外金属氧化物层包括沉积外金属氧化物层为厚度在 5-50nm 范围内的薄膜。

16. 根据权利要求13的方法,其中沉积外金属氧化物层包括沉积所述海岛到 50-100nm 的厚度。

17. 根据权利要求13所述的方法,进一步包括从所述槽脊除去所述外金属氧化物层以露出槽脊处的板材料,从而仅所述流动通道包括所述外金属氧化物层。

18. 根据权利要求13所述的方法,其中沉积外金属氧化物层包括将所述金属氧化物的颗粒喷沙进入到所述板的上表面中。

19. 根据权利要求 13 所述的方法,其中沉积外金属氧化物层包括将所述金属氧化物与导电氧化物相混合。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述导电氧化物为氧化钎。

21. 根据权利要求 13 所述的方法,其中沉积外金属氧化物层包括通过选自以下的方法将所述外金属氧化物层沉积在所述流场板上:电子束蒸发法、磁控溅射法、脉冲等离子体法、等离子体加强的化学气相沉积法、原子层沉积法、热喷涂法和溶胶-凝胶法。

PEM 燃料电池双极板用金属氧化物基亲水涂层

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明一般涉及燃料电池用双极板, 具体来说, 涉及包含沉积在板上使板亲水的金属氧化物层的燃料电池用双极板。

[0004] 2. 相关技术讨论

[0005] 氢气是一种很有吸引力的燃料, 因为它是清洁的并且在燃料电池中能够用于高效发电。汽车工业花费大量资源开发作为汽车动力源的氢燃料电池。与目前使用内燃机的汽车相比, 这些汽车会更有效, 并且产生更少的排放。

[0006] 氢燃料电池是一种电化学装置, 它包括其间具有电解质的阳极和阴极。阳极接收氢气, 阴极接收氧气或空气。氢气在阳极解离并产生游离质子和电子。质子通过电解质到达阴极。质子与氧和电子在阴极中反应产生水。来自阳极的电子不能通过电解质, 因此在传送到阴极之前被引导通过载荷来做功。该功用于操作汽车。

[0007] 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是用于汽车的常见燃料电池。PEMFC 通常包括固态聚合物电解质质子传导膜, 例如全氟磺酸 (perfluorosulfonic acid) 膜。阳极和阴极通常包括负载于碳颗粒上并与离聚物 (ionomer) 混合的细分散的催化颗粒, 通常为铂 (Pt)。该催化混合物沉积在膜的相对侧上。阳极催化混合物、阴极催化混合物和膜的组合限定了膜电极组件 (MEA)。MEA 的制备是相对昂贵的, 并需要某些有效操作的条件。这些条件包括适当的水管理和润湿, 以及控制催化剂毒化成分, 例如一氧化碳 (CO)。

[0008] 多个燃料电池通常组合在燃料电池堆中来产生所需的功率。对于上述汽车燃料电池堆, 该堆可能包括大约两百个双极板。燃料电池堆接收阴极反应气体, 通常是由压缩机驱动穿过堆的空气流。并非所有的氧气都被堆消耗, 一些空气作为阴极废气被输出, 该废气可包括作为堆副产物的水。燃料电池堆也接收流入该堆阳极侧的阳极氢气反应气体。

[0009] 燃料电池堆包括设置在堆内的多个 MEA 之间的一系列的流场板 (flow field plate) 或双极板。双极板包括用于堆内的相邻燃料电池的阳极侧和阴极侧。阳极气体流动通道设置在双极板的阳极侧, 允许阳极气体流到 MEA 的阳极侧。阴极气体流动通道设置在双极板的阴极侧, 允许阴极气体流到 MEA 的阴极侧。双极板也包括冷却流体流经的流动通道。

[0010] 双极板通常是由如不锈钢、钛、铝、聚合物碳复合材料等的导电材料制成, 以使它们能从一个电池到另一个电池传导燃料电池所产生的电并导出所述堆。金属双极板通常在其外表面上产生天然的氧化物以使其耐腐蚀。然而, 该氧化物层是不导电的, 因此增加了燃料电池的内阻, 降低其电学性能。另外, 该氧化层使板更加疏水。

[0011] 转让给本申请的受让人并在此以引用并入本文的美国专利申请公开 2003/0228512, 公开了在流场板上沉积导电外层的方法, 该层可防止板氧化并增加其欧姆接触 (ohmic contact)。也转让给本申请的受让人的美国专利 6, 372, 376 公开了在流场板上沉积导电、抗氧化和耐酸的涂层。也转让给本申请的受让人的美国专利申请公开 2004/0091768 公开了在流场板上沉积石墨和碳黑涂层, 以使流场板耐腐蚀、导电并导热。

[0012] 正如现有技术中已知的那样,燃料电池中的膜需要具有一定的相对湿度,以便横穿该膜的离子电阻足够低以能有效地传导质子。在燃料电池的工作过程中,来自 MEA 的水分和外部潮气可能进入阳极和阴极流动通道。在通常低于 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 的低电池功率需求下,水聚积在流动通道中,因为反应气体的流动速度太低,无法驱动水离开通道。随着水的积聚,因为板材料的疏水性水形成不断扩大的液滴。水滴的接触角通常约为 90° ,从而在流动通道中形成的水滴基本上垂直于反应气体流。随着液滴的尺寸增加,流动通道被封闭,因为这些通道在公共的入口和出口总管 (manifolds) 之间平行流动,所以反应气体转到其它流动通道。因为反应气体不能流过被水阻塞的流动通道,所以反应气体不能驱动水离开通道。通道被阻塞的结果是,不能接收反应气体的那些膜区域将不能产生电,因而导致非均匀的电流分布并且降低燃料电池的整体效能。随着越来越多的流动通道被水阻塞,燃料电池所产生的电减少,其中电池电势低于 200mV 就被认为是电池失效。因为燃料电池是串连电学耦合的,所以如果燃料电池之一停止工作,整个燃料电池堆就会停止工作。

[0013] 通过定期强制反应气体在较高的流速经过流动通道,通常可清除流动通道中的积水。然而,在阳极侧,这会增加施加到空气压缩机的寄生功率 (parasitic power),从而减少总系统效率。此外,还有很多不使用氢燃料作为清除气体的原因,包括降低了经济性、降低了系统效率并为了处理在废气流中升高的氢气浓度而增加了系统复杂性。

[0014] 减少通道中的积水也能够通过降低入口湿度而实现。然而,在阳极和阴极反应气体中提供一定相对湿度是期望的,以便燃料电池中的膜保持水合。干燥的入口气体对膜具有干燥作用,会增加电池的离子电阻和限制膜的长期耐用性。

[0015] 本发明人已经提出,将燃料电池用双极板制成亲水性的以改进通道水的运输。亲水性板使通道中的水形成薄膜,其不太倾向于改变沿着连接到公共入口和出口集管 (headers) 的通道阵列的流动分布。如果板材料是充分可润湿的,那么输送通过扩散介质的水将接触通道壁,随后通过毛细管力 (capillary force) 沿着通道的长度被运输到通道底角 (bottom corner)。支持在流动通道的角落自发润湿的物理要求由 Concus-Finn 条件描述, $\beta + \alpha / 2 < 90^\circ$, 其中 β 是静态接触角, α 是通道角落角。对于矩形通道 $\alpha / 2 = 45^\circ$, 这表明当静态接触角小于 45° 时,发生自发润湿。对于用在目前具有复合双极板的燃料电池堆设计中的大体为矩形的通道来说,这设定了用以实现亲水板表面对通道水传输和低负荷稳定性的有益影响所需要的接触角的大约的上限。

[0016] 发明概述

[0017] 按照本发明的教导,公开了一种燃料电池用流场板或者双极板,其包括使该板亲水的金属氧化物涂层。适合的金属氧化物包括 SiO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MoO_2 、 IrO_2 、 RuO_2 、亚稳氧氮化物、非化学计量金属氧化物、氧氮化物及它们的混合物中的至少一种。在一实施方式中,金属氧化物涂层是很薄的膜,以致流场板材料的导电性能允许从燃料电池到燃料电池适当地导电。根据另外的实施方式,金属氧化物涂层可与导电氧化物相结合以提供亲水性和导电性。根据另一实施方式,金属氧化物涂层作为海岛 (islands) 沉积在流场板上,使得流场板在海岛之间露出,以使得能够通过燃料电池导电。根据本发明的另一实施方式,对流动通道之间的槽脊 (lands) 进行抛光,以除去金属氧化物层并露出流场板,从而流动通道是亲水性的并且槽脊能够通过燃料电池导电。根据本发明的另一实施方式,用氧化铝对流场板进行喷沙 (blasted),从而嵌入的 (embedded) 氧化铝颗粒和粗

糙化的板表面提供亲水性,且板仍保持适当导电。

[0018] 本发明的其它优点和特征将从以下的描述和附加的权利要求并结合附图而变得显而易见。

[0019] 附图简述

[0020] 图 1 是根据本发明的一实施方式的燃料电池堆中的燃料电池的截面图,包括具有使板亲水的金属氧化物层的双极板;

[0021] 图 2 是根据本发明的另一实施方式的燃料电池用双极板的断开 (broken-away) 截面图,包括由被开口区域分开的金属氧化物海岛限定的金属氧化物层。

[0022] 图 3 是根据本发明另一实施方式的包括金属氧化物层的燃料电池用双极板的断开截面图,其中在所述板中的流动通道之间的槽脊处的金属氧化物层已经被除去;

[0023] 图 4 是根据本发明另一实施方式的燃料电池用双极板的断开截面图,其中该板的外层已经用氧化铝进行喷沙,使板的表面更结构化 (textured) 并提供嵌入的氧化铝以使板亲水;和

[0024] 图 5 是用于在本发明的双极板上沉积各种层的系统的平面图。

[0025] 实施方式的详细描述

[0026] 涉及包含使所述双极板亲水的外金属氧化物层的燃料电池用双极板的本发明实施方式的以下讨论本质上仅仅是示例性的,决不旨在限制本发明或其应用或用途。

[0027] 图 1 是上述类型的燃料电池堆一部分的燃料电池 10 的截面图。燃料电池 10 包括由电解质膜 16 隔开的阴极侧 12 和阳极侧 14。阴极侧扩散介质层 20 设置在阴极侧 12,阴极侧催化剂层 22 设置在膜 16 和扩散介质层 20 之间。类似地,阳极侧扩散介质层 24 设置在阳极侧 14,阳极侧催化剂层 26 设置在膜 16 和扩散介质层 24 之间。催化剂层 22 和 26 以及膜 16 限定 MEA。扩散介质层 20 和 24 是多孔层,用于将输入气体传输到 MEA 和从 MEA 传输水。分别在扩散介质层 20 和 24 上或者在膜 16 上沉积催化剂层 22 和 26 的各种技术在现有技术中是公知的。

[0028] 阴极侧流场板或者双极板 18 设置在阴极侧 12,阳极侧流场板或者双极板 30 设置在阳极侧 14。双极板 18 和 30 设置在燃料电池堆内的燃料电池之间。来自双极板 30 内的流动通道 28 流出的氢反应气体流与催化剂层 26 反应解离出氢离子和电子。来自双极板 18 内的流动通道 32 的空气流与催化剂层 22 反应。氢离子能够扩散穿过膜 16,其中它们与空气流中的氧和返回的电子在催化剂层 22 中进行电化学反应,产生作为副产物的水。

[0029] 在这个非限定性的实施方式中,双极板 18 包括两个片 34 和 36,它们被压制并焊接在一起。片 36 限定流动通道 32,片 34 限定与燃料电池 10 相邻的燃料电池阳极侧的流动通道 38。正如所示,冷却流体流动通道 40 设置在片 34 和 36 之间。类似地,双极板 30 包括限定流动通道 28 的片 42、限定相邻燃料电池阴极侧的流动通道 46 的片 44 以及冷却流体流动通道 48。在本文所描述的实施方式中,片 34、36、42 和 44 由导电材料制成,例如不锈钢、钛、铝、聚合物碳复合材料等。

[0030] 根据本发明的一个实施方式,双极板 18 和 30 分别涂覆有使板 18 和 30 亲水的金属氧化物层 50 和 52。层 50 和 52 的亲水性使得流动通道 28 和 32 中的水形成膜,而不是水滴,从而水不会显著地阻塞流动通道。特别地,层 50 和 52 的亲水性降低在流动通道 32、38、28 和 46 中聚积的水的接触角,优选低于 40° ,从而反应气体在低载荷下仍然能够流过

通道 28 和 32。用于层 50 和 52 的适当金属氧化物包括,但不限于二氧化硅 (SiO_2)、二氧化铪 (HfO_2)、二氧化锆 (ZrO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)、氧化锡 (SnO_2)、五氧化二钽 (Ta_2O_5)、五氧化二铌 (Nb_2O_5)、二氧化钼 (MoO_2)、二氧化铱 (IrO_2)、二氧化钌 (RuO_2)、亚稳氧氮化物、非化学计量金属氧化物、氧氮化物及它们的混合物。在一实施方式中,层 50 和 52 是薄膜,例如 5-50nm 范围,以致片 34、36、42 和 44 的导电性仍允许有效地从燃料电池 10 把电导出。

[0031] 根据本发明的另一实施方式,层 50 和 52 中的金属氧化物与增加层 50 和 52 的导电性的导电氧化物如氧化钌结合。通过使双极板 18 和 30 更加导电,降低了燃料电池 10 中的电接触电阻和欧姆损耗,从而增加了电池效率。另外,也能获得电池堆中压缩力的减小,解决堆内的某些耐用性问题。

[0032] 在层 50 和 52 沉积在双极板 18 和 30 上之前,双极板 18 和 30 通过适当工艺如离子束溅射进行清洁,以除去可能已经在板 18 和 30 的外侧形成的电阻性氧化物膜。金属氧化物材料能够通过任何合适的技术沉积在双极板 18 和 30 上,包括但不限于物理气相沉积法、化学气相沉积 (CVD) 法、热喷涂法和溶胶-凝胶法。物理气相沉积法的适当例子包括电子束蒸发法、磁控溅射法和脉冲等离子体法。适当的化学气相沉积方法包括等离子体加强的 CVD 法和原子层沉积法。对于薄膜层 50 和 52 来说,CVD 沉积法可能是更适合的。

[0033] 图 2 是根据本发明的另一实施方式的包括反应气体流动通道 62 和其间的槽脊 64 的双极板 60 的断开截面图。双极板 60 可用于替换燃料电池 10 中的双极板 18 或 30。在该实施方式中,将金属氧化物层作为无规海岛 68 沉积在板 60 上,从而在海岛 68 之间的区域 70 露出板 60 的导电材料。金属氧化物海岛 68 提供板 60 所需的亲水性,露出的区域 70 提供板 60 所需的导电性。在该实施方式中,海岛 68 可最好通过物理气相沉积法进行沉积,例如电子束蒸发法、磁控溅射法和脉冲等离子体法。在一实施方式中,海岛 68 沉积到 50-100nm 之间的厚度。

[0034] 图 3 是根据本发明另一实施方式的包括反应气体流动通道 74 和其间的槽脊 76 的双极板 72 的断开截面图。在该实施方式中,金属氧化物层 78 沉积在双极板 72 上。然后将槽脊 76 上的金属氧化物层 78 通过任何合适的方法如抛光或研磨除去,以露出槽脊 76 处的板 72 的导电材料。因此,流动通道 74 包括亲水涂层且槽脊 76 是导电的以将电导出燃料电池。在该实施方式中,层 78 可以沉积得厚于上述的实施方式,例如 100nm-1 μm , 因为板 72 在通道 74 内可以不太导电。

[0035] 图 4 是根据本发明另一实施方式的包括反应气体流动通道 84 和槽脊 86 的双极板 82 的断开截面图。在该实施方式中,已经用金属氧化物如氧化铝 (Al_2O_3) 对双极板 82 进行喷沙,以使氧化铝的颗粒 88 嵌入到双极板 82 的外表面 90 中。氧化铝颗粒的喷沙在双极板 82 的表面 90 提供了亲水材料,并增加了双极板 82 的表面 90 的粗糙度以进一步增强板 82 的亲水性。另外,因为所述颗粒嵌入板 82 的表面 90 中,可显著地保持板 80 在外表面 90 处的导电性,以便把电导出燃料电池。

[0036] 图 5 是将各种层沉积在上述双极板上的系统 100 的平面图。系统 100 旨在表示上述的任何技术,包括但不限于喷沙 (blasting)、物理气相沉积法、化学气相沉积法、热喷涂法和溶胶凝胶法。在系统 100 中,电子枪 102 加热材料 104,使该材料 104 蒸发并沉积在代表双极板的基底 106 上以在其上制备涂层 108。在另一方法中,系统 100 包括将离子束导向溅射表面 112 的离子枪 110,所述溅射表面 112 释放出材料如金属氧化物来沉积涂层

108。

[0037] 上面的讨论仅公开和说明了本发明的示例性实施方式。本领域的技术人员从这些讨论和附图以及权利要求中可认识到在不脱离以下权利要求所限定的本发明的精神和范围下可对其进行多种变化、修改和变型。

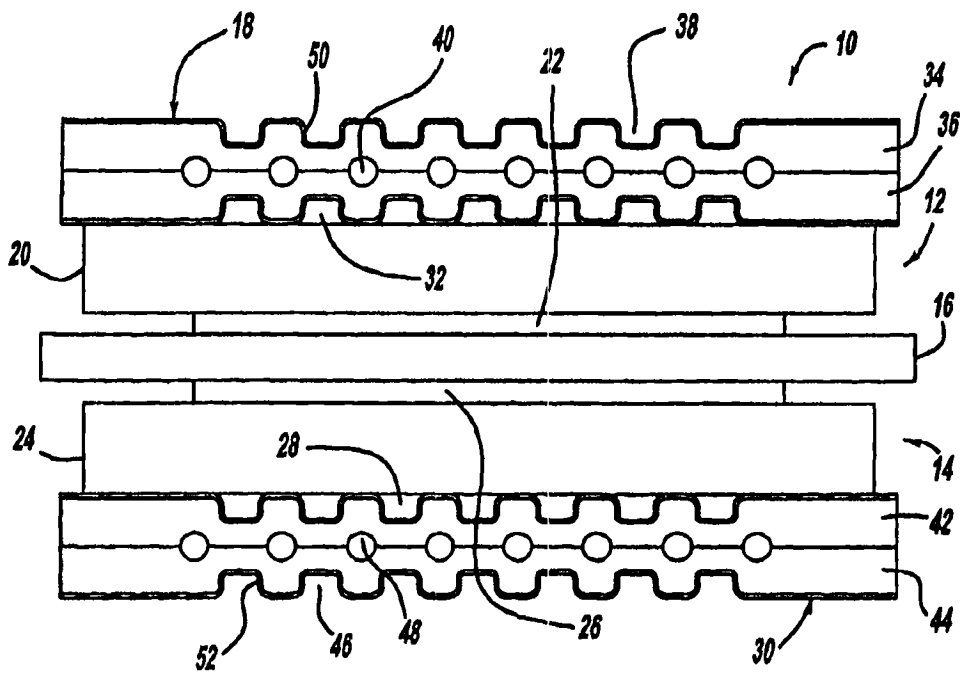


图 1

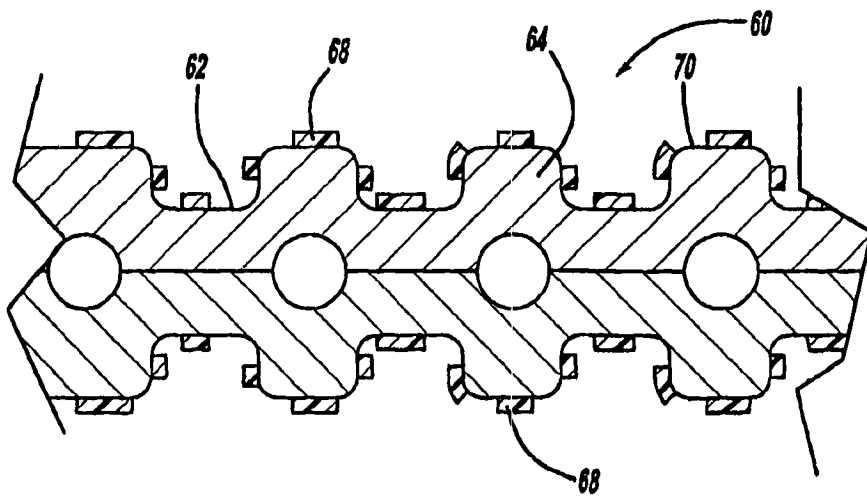


图 2

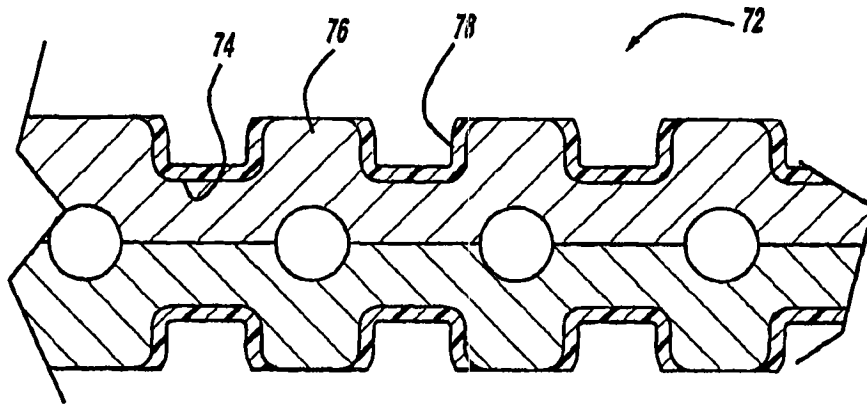


图 3

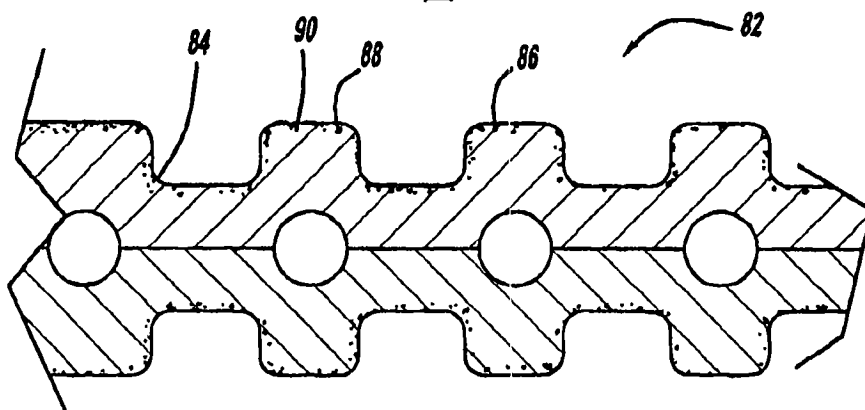


图 4

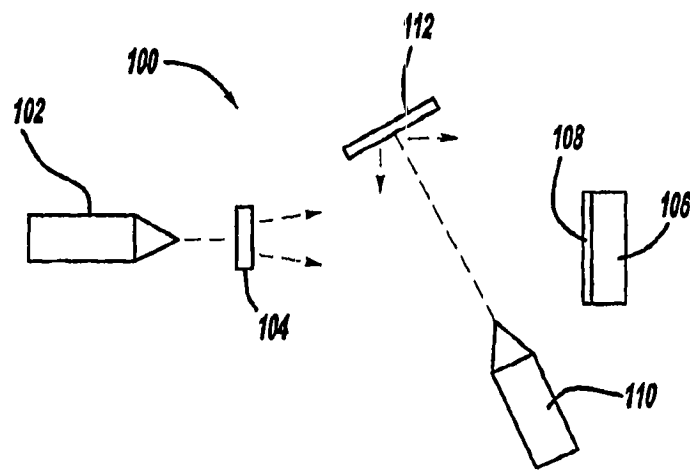


图 5