

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610143160.7

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 2/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100539272C

[22] 申请日 2006.9.19

[21] 申请号 200610143160.7

[30] 优先权

[32] 2005.9.19 [33] US [31] 11/229822

[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 M·H·艾伯特埃哈米德

J·N·奥文斯 D·J·里斯

R·H·布伦克 Y·M·米克哈尔

[56] 参考文献

CN1630952A 2005.6.22

WO2005/018032A1 2005.2.24

WO2004/066414A2 2004.8.5

WO2004/082043A2 2004.9.23

CN1202984A 1998.12.23

审查员 李清娜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭祐祥

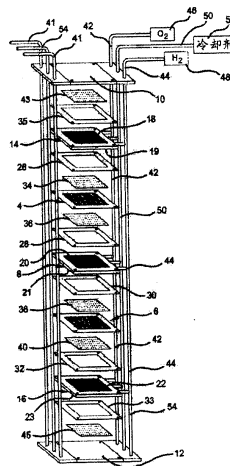
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 6 页

[54] 发明名称

用于燃料电池隔板的持久耐用的导电粘合接头

[57] 摘要

本发明涉及一种用于具有改进的粘合剂接头的燃料电池的导电元件，例如双极板。该导电元件通常包括第一导和第二导电片，每个导电片具有彼此面对的表面。第一和所述第二涂敷表面在一个或多个接触区域通过提供到该片的第一和所述第二表面的粘附的导电环氧粘合剂而彼此连接。



- 1、一种用于燃料电池的导电元件，包括：  
具有第一表面的第一导电片；  
具有第二表面的第二导电片，其中所述第一表面面对所述第二表面；  
设置在所述第一表面和所述第二表面之间并在一个或多个接触区域与所述第一表面和所述第二表面相接触的导电粘合剂，该导电粘合剂在所述第一和第二表面之间形成耐久的接头，其中所述接头在大于1400kPa 的压缩力下、暴露于燃料电池操作状况下超过 500 小时后，具有小于或等于 $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的电阻，其中所述导电粘合剂由环氧树脂形成并包括含有石墨和碳黑的多个导电颗粒。
- 2、如权利要求 1 的元件，所述石墨和所述碳黑的重量比为1：6 到35：1。
- 3、如权利要求 1 的元件，其中所述导电粘合剂包括小于或等于20 重量 % 的所述导电颗粒。
- 4、如权利要求 1 的元件，其中在大于1400kPa 的压缩力下暴露于燃料电池操作状况下超过 500 小时后，所述接头电阻小于或等于 $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。
- 5、如权利要求 1 的元件，其中所述第一和第二导电片包括导电金属。
- 6、如权利要求 1 的元件，其中所述第一和第二导电片包括导电聚合合成材料。
- 7、如权利要求 1 的元件，其中所述石墨从膨胀石墨、石墨粉末、石墨薄片和其混合物中选择一个或多个。
- 8、如权利要求 1 的元件，其中所述石墨是膨胀石墨。
- 9、如权利要求 1 的元件，其中所述导电粘合剂由固化的双组分环氧粘合剂系统形成。
- 10、如权利要求 9 的元件，其中所述双组分环氧粘合剂系统包括环氧树脂和胺固化剂，其中所述环氧树脂包括双酚 A 二环氧甘油醚。
- 11、如权利要求 1 的元件，其中所述第一和第二表面在所述一个或多个接触区域通过形成流体密封的所述导电粘合剂而彼此连接。
- 12、一种形成用于 PEM 燃料电池的耐用的导电接触元件的方法，所述方法包括：  
将双组分环氧粘合剂系统与含有石墨和碳黑的多个导电颗粒混合；

将所述双组分环氧粘合剂系统应用于其中至少一个中：具有第一表面的元件的第一导电片和具有第二表面的元件的第二导电片；

将所述第一表面与所述第二表面相接触，其中所述双组分环氧粘合剂系统设置在所述第一表面和所述第二表面之间并在一个或多个接触区域与第一表面和第二表面相接触；并且

固化所述双组分环氧粘合剂系统以在所述第一和第二表面之间的所述一个或多个接触区域处形成导电耐用的接头，

其中所述接头在大于1400kPa的压力下、暴露于燃料电池操作状况下超过500小时后具有小于或等于 $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的电阻。

13、如权利要求12的方法，其中所述固化包括应用热和压力的至少一个。

14、如权利要求12的方法，其中所述石墨和所述碳黑的重量比在从1:6到35:1。

15、如权利要求12的方法，其中所述双组分环氧粘合剂系统包括环氧树脂和胺固化剂，其中所述环氧树脂包括双酚A二环氧甘油醚。

16、一种包括多个燃料电池和夹在相邻燃料电池的阳极和阴极之间的导电元件的燃料电池堆，其包括：

具有阳极面对表面和第一热交换表面的第一导电片；

具有阴极面对表面和第二热交换表面的第二导电片；

其中所述第一和第二热交换表面彼此面对，从而使其间确定一条适于接收液体冷却剂的冷却剂流动通道，并经过导电粘合剂在多个接触区域彼此电连接，该导电粘合剂包括多个分散在具有粘合剂特性的环氧聚合物中的导电颗粒，其中所述导电粘合剂确定了在所述第一导电片和第二导电片之间的导电路径，该导电粘合剂在所述第一和第二热交换表面之间形成耐久的接头，其中所述接头在大于1400kPa的压缩力下、暴露于燃料电池操作状况下超过500小时后，具有小于或等于 $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的电阻。

17、如权利要求16的燃料电池堆，其中越过所述导电路径的电阻足够低，使得阳极和阴极产生的电流以足够的值传导以防止所述冷却剂过热。

18、如权利要求17的燃料电池堆，其中所述导电粘合剂形成流体密封装置。

## 用于燃料电池隔板的 持久耐用的导电粘合接头

### 技术领域

本发明涉及一种 PEM 燃料电池，尤其是一种导电隔板和用于制造该隔板的方法。

### 背景技术

燃料电池已被提出作为一种用于机动车辆和其它应用的电源。一种已知的燃料电池是质子交换膜 (PEM) 燃料电池，其包括所谓的膜电极组件 (MEA)，该膜电极组件包含薄的、固体聚合物隔膜电解质，在隔膜的一个表面上具有阳极，在隔膜的相对表面上具有阴极。

该 MEA 被夹入一对用作阳极和阴极的集电器的导电接触元件之间。集电器可以包含适当的通道和开口，其中在各阳极和阴极的表面上分布燃料电池的气体反应物 (即， $H_2$  &  $O_2$ /空气)。

多个 MEA 电串联地堆叠在一起，它们被不可渗透的、通称为双极板或隔板的导电接触元件所依次隔离。隔板或双极板具有两个工作表面，一个工作表面面对一个电池的阳极而另一个工作表面面对电池堆中下一个相邻电池的阴极。每个双极板在相邻电池之间电传导电流。电池堆端部的接触元件称作端部、端子或集电器板。导电的隔板元件经常具有内部通道，其中冷却剂流过该内部通道以除去电池堆的热量。

双极板通常由两个分离的导电片制造而成，该分离的导电片必须以一个或更多的接合点连接在一起。该接合点必须承受燃料电池的苛刻条件。双极板必须提供高导电性以减少电压损耗，必须具有轻的重量以提高重量效率，以及必须体现用于长期操作效率的耐用性。对燃料电池中导电隔板元件的单一组分的连接进行优化以尽可能地提高成本效率，这仍然是一个挑战。

### 发明内容

在一实施例中，本发明涉及一种用于燃料电池的导电元件，该导电元件包括具有第一表面的第一导电片和具有第二表面的第二导电片。第一表面面对第

二表面。导电粘合剂设置在第一表面和第二表面之间并在一个或多个接触区域与第一表面和第二表面相接触。该粘合剂在第一和第二表面之间形成耐久的接头。该接头在大于或等于约 1000kPa 的压力下具有小于或等于约  $5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的电阻。在某一实施例中，该电阻在同样的状态下小于或等于约  $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。并且，该导电粘合剂优选包括环氧树脂前体。在某一优选实施例中，该环氧粘合剂是用二元胺固化的聚环氧氧化物的聚合物，因此反应产物由两部分环氧粘合剂系统形成。在一实施例中，环氧粘合剂由双酚 A 双环氧化物树脂形成。该粘合剂还包括多个导电颗粒，其中导电颗粒优选包括石墨和碳黑。

在本发明的另一实施例中，提供一种用于 PEM 燃料电池的耐用的导电接触元件的形成方法。该方法包括具有多个含有石墨和碳黑的导电颗粒的双组分环氧粘合剂系统。该双组分环氧粘合剂系统应用于其中至少一个中：具有第一表面的元件的第一导电片和具有第二表面的元件的第二导电片。第一表面与第二表面相接触，其中应用的粘合剂系统设置在第一表面和第二表面之间并在一个或多个接触区域与第一表面和第二表面相接触。粘合剂聚合物系统被固化以在第一和第二表面之间的一个或多个接触区域处形成导电耐用的接头。

在本发明的再一实施例中，燃料电池堆包括多个燃料电池和夹在相邻燃料电池的阳极和阴极之间的导电元件。该电池堆包括具有阳极面对表面和第一热交换表面的第一导电片和具有阴极面对表面和第二热交换表面的第二导电片。第一和第二热交换表面彼此面对，从而使其间确定一条适于接收液体冷却剂的冷却剂流动通道，并通过导电粘合剂在多个接触区域彼此电连接，该粘合剂包括多个分散在具有粘合剂特性的固化环氧聚合物中的导电颗粒。该导电粘合剂确定了在第一和第二片之间的导电路径。

从下文提供的详细描述中，本发明应用的更多区域将变得显而易见。应该理解的是，在表示本发明的优选实施例时，详细的描述和特定的实例旨在仅仅用于解释而不是限制本发明的范围。

#### 附图说明

从详细的描述和附图中将更充分地理解本发明，其中：

图 1 是液冷 PEM 燃料电池堆中两电池的示意图；

图 2 是示出本发明一优选实施例的典型导电隔板元件；

图 3 是沿图 2 的线 3-3 的横截面视图，示出本发明优选实施例导电元件；

图 4 是图 3 所示的接触区域的放大视图；

图 5 是本发明接触区域的可选实施例的放大视图，其中中间隔板配置在导电元件的第一和第二片之间；且

图 6 是用于测量样品的接触电阻的典型测试装置。

具体实施方式

优选实施例的下列描述实际上仅仅是示例性的，而并不在于限制本发明及其应用或使用。本发明旨在公开一种用于具有改进的粘合剂接头的燃料电池的导电元件（例如双极板）。该导电元件一般包括第一和第二导电片；每个导电片具有彼此面对的表面。该彼此面对的表面在一个或多个接触区域通过导电粘合剂相互粘合在一起，该粘合剂提供强效、持久的、燃料电池使用中所期望得到的具有低接触电阻的接头。并且，本发明公开了一种方法用于在导电元件中形成这种改进的接头。

首先，为了更好地理解本发明，提供了典型的燃料电池和电池堆的描述。图 1 描述了连接而形成电池堆的两种单独的质子交换膜（PEM）燃料电池，其具有一对膜电极组件（MEA）4、6，该膜电极组件 4、6 通过导电的、液冷的、双极性的隔板导电元件 8 彼此分离。不串联在电池堆中的单个燃料电池具有带有单个电活性面的隔板 8。在电池堆中，优选的双极性隔板 8 在电池堆中典型地具有两个电活性面 20、21，每个活性面 20、21 分别面对彼此分离的具有相反电荷的 MEA 4、6，也就是所谓的“双极”板。正如在此所描述的，燃料电池堆描述为具有导电双极板；然而本发明同样应用于单个燃料电池。

MEA 4、6 和双极板 8 在不锈钢固定端板 10、12 和端部接触流体分配元件 14、16 之间堆叠在一起。该端部流体分配元件 14、16，以及双极板 8 的两个工作表面或侧面 20、21，包含与活性表面 18、19、20、21、22 和 23 上的沟槽或通道相邻的多个连接盘，用于分配燃料和氧化剂气体（即  $H_2$  和  $O_2$ ）给 MEA 4、6。不导电的密封垫或密封装置 26、28、30、32、33 和 35 提供了燃料电池堆的几个部件之间的密封和电绝缘。气透性的导电扩散介质 34、36、38 和 40 压在 MEA 4、6 的电极表面上。导电介质 43、45 的附加层放置在端部接触流体分配元件 14、16 和端子集电极板 10、12 之间，用以在电池堆在正常操作状况下被压缩时提供其间的导电路径。端部接触流体分配元件 14、16 分别压在扩散介质 34、43 和 40、45 上。

通过适当的供应管道 42 将氧气从储存罐 46 供应给燃料电池堆的阴极侧，同时通过合适的供应管道 44 将氢气从储存罐 48 供应给燃料电池的阳极侧。可选择地，可以将周围环境的空气供应给阴极侧，并将来自甲醇或汽油重整器等的氢气供应给阳极。还提供了用于 MEA 的  $H_2$  和  $O_2$ /空气侧的排气管道 41。提供了附加管道 50 用于循环来自储存区域 52 的冷却剂，通过双极板 8 和端板 14、16 并从出口管道 54 排出。

本发明涉及燃料电池中的导电元件，例如图 2 所示的液冷双极性隔板 56，其分隔 PEM 燃料电池堆的相邻电池，导通相邻电池堆之间的电流，并冷却电池堆。分隔体双极板 56 包括第一外部片 58 和第二外部片 60。该片 58、60 可以由金属、金属合金或合成材料形成，优选为导电的。合适的金属、金属合金或合成材料具有充分的耐久性和刚度以在燃料电池导电元件中起到片的功能。选择板体材料时考虑到的额外设计性能包括透气性、导电性、密度、导热性、抗腐蚀性、图案清晰度、热和图案稳定性、机械加工性、成本和可用性。可得到的金属和合金包括钛、铂、不锈钢、镍基合金和其组合。合成材料可以包括石墨、石墨箔、聚合基体中的导电颗粒（例如石墨粉末）、碳纤纸和聚合物层压板、具有金属芯的聚合物板、导电涂层的聚合物板和其组合物。

在特定实施例中，单片 58、60 可以制得尽可能薄（例如约 0.002—0.02 英寸或 0.05—0.5mm 厚）。该片 58、60 可以由现有技术中已知的任何一种方法形成，包括机械加工、模制、切割、雕刻、冲压、例如通过光刻用掩模进行光蚀刻或者任何其它合适的设计和制造工序。片 102、104 可以包括含有扁平片和含有外部流体流动通道的附加片的层状结构。

外部片 58 具有外部的第一工作表面 59，其中第一工作表面 59 面对 MEA 的阳极（未示出）并形成以提供多个连接盘 64，其间确定多个称为“流场”的沟槽 66，燃料电池的反应气体（即  $H_2$  和  $O_2$ ）通过流场从双极板的一侧 68 到其另一侧 70 流过曲折路径。当燃料电池完全安装时，连接盘 64 压住碳 / 石墨纸（例如图 1 中的 36 或 38），碳 / 石墨纸依次压住 MEA（分别例如图 1 中的 4 或 6）。为了制图简单，图 2 仅仅描述了两列连接盘 64 和沟槽 66。实际上，连接盘和沟槽 64、66 将覆盖接合碳 / 石墨扩散介质的片 58、60 的整个外部表面。反应气体供应到顶盖的沟槽 66 或位于沿着燃料电池一侧 68 的歧管沟槽 72，并通过位于邻近燃料电池对侧 70 的另一顶盖 / 歧管沟槽 74 排出沟槽 66。

如图3更好所示,片58的下侧包括多个脊76,在其间限定了多个在燃料电池运行期间通过冷却剂的通道78。如图3所示,冷却剂通道78位于每个连接盘64之下,而反应气体沟槽66位于每个脊76之上。可选地,片58可以是扁平的,且该流场形成在材料的分隔片中。片60类似于片58。在这点上,描述了其间限定多个通道82的多个脊80,冷却剂通过该通道82从双极板的一侧69向另一侧71流动。第一和第二片58、60的热交换(冷却剂侧)表面90、92彼此面对,从而在其间限定了适于接收液体冷却剂的冷却剂流动通道93,并且在多个接合点或接触区域100彼此电连接。类似于片58并如图3中更好所述,片60的外侧具有面对另一MEA的阴极的工作表面63,该MEA具有其上限定反应气体通过的多个沟槽86的多个连接盘84。

冷却剂在片58、60分别形成的通道93之间流过,由此破坏了层流边界层并提供紊流,分别增强了与外部片58、60的内表面90、92的热交换。正如本领域的技术人员所公认的,本发明的集电器可以从上述描述的设计中有所改变,例如,在流场配置中,流体传送歧管的布置和数目,以及冷却剂循环系统,然而,通过集电器的表面和主体进行的电流的传导功能在所有设计之间起类似的作用。在本发明的优选实施例中,越过接触区域100形成具有良好耐用性的导电路径。越过接触区域100的电阻太高的情况下,在接触区域100产生大量的热量,该热量被转移到冷却剂。优选的是,越过导电路径的合适的电阻足够低,使得不会引起冷却剂的过热。此外,越过导电路径的高电阻引起电池堆中的电压损耗。

从而根据本发明,由于接合点的导热率高并倾向与接合点的高电导率相关联,因此防止了MEA冷却剂的过热或者至少减少了它的发生。通过本发明,由跨越接合点的过多电压降所产生的电池堆能量损耗得以改善。由于粘合层电阻引起的电池堆电压损耗优选少于或等于电池堆产生能量的10%,期望为5%或更少,更优选为1%的数量级或更少。接触区域100通常指的是“粘合剂”或“粘合剂层”。根据本发明的各种实施例,粘合剂层的劣化得以减少和/或防止。

图4是图3的部分放大视图,并示出第一片58上的脊76和第二片60上的脊80,二者在接触区域100彼此连接以确保分隔元件56的结构完整性。通过分散的接触区域100中的多个导电接头将第一片58在接触区域100直接(即

没有中间片) 连接到第二片 60。接触区域 100 提供了用作集电器双极板元件所需的导电路径。

根据本发明的各种实施例, 在接触区域 100 的粘合接头在燃料电池苛刻的操作状况下坚固而耐用。例如, 由于燃料电池通过与正常运行相联系的温度变化而循环, 本发明的粘合剂可以具有类似形成元件 58、60 的材料的导热系数, 以使粘合剂层劣化最小化。并且, 本发明将需要给予跨越接头所期望的导电率的导电颗粒的数量最小化, 以提高接头的粘附性。因此, 本发明将粘合剂层的劣化最小化, 并保持跨越接触区域 100 的低接触(粘合剂层)电阻, 以保持甚至在长期操作(即, 大于 500 操作小时)后的容许水平。

燃料电池中的典型状况包括约 200 psi (约 1400kPa) 在 80°C 和 100% 相对湿度下的压缩负载, 从而使压缩力补偿了通常的“脱胶”或在接触区域 100 的粘合接头劣化。因此, 接头完整性的缺陷通常出现在更长的持续操作之后, 并且整个长期的接头稳定性降低, 例如从燃料电池的 500 操作小时到 6000 操作小时之间。因此, 关于接头耐用性的任何争论不能变得显而易见, 直到 500 操作小时之后, 并且在某些情况下直到 6000 操作小时之后。

本发明的各实施例提供了具有高导电率的耐用接头, 与将板相互连接的常规方法相比较(例如, 使用底涂层和粘合剂和高导电颗粒装载), 该接头将材料需求和工艺步骤最小化。根据本发明, 可得到用于隔板的低电阻接头, 其具有简化的材料需求而保持耐用性和长期的寿命。

本发明还应用于燃料电池内彼此连接的任何导电元件。根据本发明如图 4 所示, 当第一和第二片 58、60 可以直接彼此粘附时, 在双极板组件 56 中, 第一和第二片 58、60 可以选择性地胶粘到分散的中间分隔导电片 101 (图 5), 该导电片 101 可以间隔冷却剂流动通道 93。中间分隔片 101 可以被打孔以允许冷却剂在更小的冷却剂流动通道 93 之间移动。在这种实施例中, 根据本发明, 通过将分隔片 101 的接触表面 103 粘附到各第一和第二导电片 58、60 来加工分隔片 101。分隔片 101 可以被弄皱以提供冷却剂流动通道 93 中的多个冷却管道 105, 或者分隔片 101 可以是连接到第一和第二外部片的扁平片, 例如通过弄皱外部片, 使第一和第二外部片的每个具有多个形成在其中的冷却剂流动管道。

外部片 58、60 (和在使用时的内部分隔片) 的所有互相接触区域 100 粘附

在一起以确保冷却剂通道 93 被密封, 优选在针对冷却剂泄漏而流体密封的持续的密封接合中, 并提供在相邻电池之间的低阻电传导。持续的密封接合是一种在承受燃料电池操作条件下持续优选超过 500 操作小时, 并优选超过 6000 操作小时的配置。流体密封装置是形成在接触区域 100 的密封装置, 防止或至少阻碍流体和气体穿过其进行传输。导电粘合剂还用作导电填充物以填充片 58、60 间的由片的不规则性导致的任何间隙。本发明还应用于在提供冷却和集电的电池堆的端部的端子导电元件 (例如图 1 中的 14、16)。

本发明提供燃料电池中的导电元件, 其中第一片 58 和第二片 60 的各表面 90、92 在一个或多个接触区域 100 彼此面对, 如图 4 所示。导电粘合剂 112 设置在第一和第二表面 90、92 之间, 使得在接触区域 100 形成的接头具有提高的超过 500 操作小时的长期耐久性和可承受的接触 (粘合剂层) 电阻。作为本发明的一部分, 优选的是, 将所有金属氧化物从表面 90、92 除去, 尤其是在接触区域 100, 其片 58、60 是金属, 以在片 58、60 之间通过粘合剂层的粘合剂 112 电连接产生的电阻尽可能低。非金属片 (例如聚合物合成材料或石墨) 不需要除去氧化物, 但可能需要砂纸研磨或除去在模制期间形成在片表面的富含聚合物的绝缘膜。

根据本发明, 在粘合剂 112 中所需的导电颗粒的量比较的导电粘合剂显著减小。在特定实施例中, 选择导电颗粒以具有非常高的电导率 (以及期望的导热率), 相应地具有低的电阻率。而且通过包含高导电颗粒, 与传统导电粘合剂相比, 所需要的用以保持通过接触区域的电导率的颗粒数量显著地减少。本发明的特征允许包含更高数量的粘合剂树脂, 提高了粘合剂的粘性和粘附特性。而不限制本发明到任何一个理论, 这表明更高数量的粘合剂保持了持久和坚固的连结。当粘合剂含有环氧树脂时, 这点尤其正确。

在本发明的各种实施例中, 导电粘合剂 112 包括固化的聚合树脂基体和导电颗粒。在粘合剂 112 中, 优选的是导电颗粒小于或等于粘合剂重量的约 30%, 更优选的是小于或等于粘合剂重量的约 20%, 甚至更优选的是小于或等于粘合剂重量的约 10%, 且在特定实施例中小于或等于粘合剂重量的约 5%, 这取决于选择的各导电颗粒的相对导电性。

在本发明的优选实施例中, 导电颗粒包括与由环氧树脂形成的粘合剂混合的石墨和碳黑, 其中导电颗粒用产生的粘合剂所期望的总碳含量的数量表示。

在优选实施例中，总碳量小于或等于重量的 25%，且尤其是小于或等于总的碳重量的约 10%。使用与聚合物混合的石墨和碳的涂层成分的范例可以在 Abd Elhamid 等的美国专利公开号 No. 2004/0091768 中找到，其全部内容包含于此作为参考。

在特定实施例中，粘合剂 112 包括重量比范围从约 1: 6 到约 35: 1 的石墨和碳黑。在特定优选实施例中，石墨和碳黑的以重量为基础的比例为约 2: 1。在一个实施例中，尤其参考粘合剂 112 中石墨的数量，粘合剂可以包括在约 3.0 重量%到约 50 重量%之间的石墨。尤其参考粘合剂 112 中碳黑的数量，粘合剂可以包括在约 1.5 重量%到约 20 重量%之间的碳黑。

各种类型的石墨尤其优选用于粘合剂 112。石墨可以从膨胀石墨、石墨粉末、石墨薄片和其组合中选择。石墨的特征在于其颗粒尺寸（在最长尺寸上测量）在约 5  $\mu\text{m}$  和约 90  $\mu\text{m}$  之间。石墨可以具有低的松装密度，其通常小于 1.6g/cm<sup>3</sup>，且尤其小于约 0.3 g/cm<sup>3</sup>。其真实密度可以在约 1.4 g/cm<sup>3</sup> 和约 2.2 g/cm<sup>3</sup> 范围之内。石墨可以具有相对高的纯度并实质上免受污染。根据本发明，用于粘合剂 112 的具有上述任何一种特征的膨胀石墨可以由任何适当的方法制造。在一实施例中，可以使用的合适的石墨材料可以从北卡罗莱纳州的 Sigi Great Lakes of Charlotte 的商品名称为 SIGRIFLEX 得到。

此外，各种类型的碳黑适于使用在粘合剂中。作为例证且不限于此，碳黑可以从乙炔黑、KETJEN<sup>TM</sup> 黑、弗尔肯黑、REGAL<sup>TM</sup>、厨黑、黑珠和其组合中选择。碳黑的特征在于其颗粒尺寸在约 0.05  $\mu\text{m}$  和约 0.2  $\mu\text{m}$  之间。碳黑优选包含极少的杂质。

根据本发明的优选实施例，导电粘合剂 112 包括碳的重量百分比为约 5% 到约 30%，且石墨导电颗粒的颗粒尺寸在约 10 微米到约 50 微米之间变化。优选的是，粘合剂 112 的电接触电阻维持在约 15 m $\Omega$ .cm<sup>2</sup> 之下，而减小微粒的实际数量以最大化该组分的粘性。

除了石墨和碳黑的量不同，粘合剂 112 还可以包括不同量的粘合剂聚合物基体。粘合剂聚合物的量可以根据粘合剂组分 112 中使用的导电颗粒的量而改变。通常，期望有更高聚合物含量以提高粘性、耐蚀性和应用流。在一实施例中，粘合剂 112 包括聚合物基体的重量在约 1% 到 95% 之间，更优选的是大于或等于约 70 重量%。甚至更优选为 80 重量%。在某些实施例中，粘合剂聚合

物为大于或等于粘合剂 112 重量的约 90%。在特定实施例中，粘合剂 112 包括约 90%到约 95%的粘合剂聚合物。在优选实施例中，粘合剂 112 的聚合物包括环氧树脂粘合剂。

用作粘合剂 112 的基体聚合物的各种不同的粘合剂组分被本发明所考虑。在一实施例中，粘合剂 112 为凝胶的形式。尤其是在一优选实施例中，该涂层包括约 6.7 重量%的膨胀石墨，其具有的颗粒尺寸从约  $5\ \mu\text{m}$  到约  $90\ \mu\text{m}$ ，乙炔黑为约 3.3 重量%，其具有的颗粒尺寸约  $0.05\ \mu\text{m}$  到约  $0.2\ \mu\text{m}$ ，而且环氧聚合物为约 90 重量%。

而且，在特定实施例中，可以制造粘合剂 112 使得它包括少于 200 ppm 的金属杂质。在一实施例中，与粘合剂 112 连接的板在 25 psi 到约 200 psi (170 到 1400kPa) 之间的接触压力下表现出的总电阻从约  $5\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  到约  $60\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (毫欧姆平方厘米)。总电阻表示越过整个组件 56 从第一表面 59 到第二表面 63 的电阻，包括每个隔板片 58、60 材料的容积和接触电阻，以及通过接触区域 100 的粘合剂层电阻。在一个或多个接触区域 100 的越过粘合剂接头 112 的粘合剂层电阻优选小于约  $5\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

在本发明的各种实施例中，粘合剂 112 接头具有小于或等于约  $5\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的电阻，优选小于或等于约  $5\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，更优选小于或等于约  $4\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，在特定实施例中更优选小于或等于约  $3\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，在另一实施例中，小于或等于约  $2\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，并在特定实施例中小于约  $1\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，其中接头承受大于或等于约 150 psi (约 1000kPa) 的压缩力，尤其在燃料电池操作超过 500 小时之后，更优选在 1400 小时之后。

在特定实施例中，在大于或等于约 1400kPa 的压缩力下暴露于燃料电池操作状况下超过 500 小时后，接头电阻小于或等于约  $4\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。在另一实施例中，在大于或等于约 1400kPa 的压缩力下暴露于燃料电池操作状况下超过 500 小时后，接头电阻小于或等于约  $1\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

在粘合剂 112 中选择石墨和碳黑作为导电颗粒的优选实施例中，发现在膨胀石墨和碳黑之间存在增效作用。具有低的总含碳量的粘合剂接头的接触电阻优选保持在小于  $5\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的较低值。“增效作用”指的是石墨和碳黑的结合比在相同的总碳含量下石墨或碳黑单独使用时产生更低的接触电阻。在特定实施例中，这种增效作用比仅仅单独添加碳黑和膨胀石墨的效果更大。因此，在优

选实施例中，粘合剂基体 112 包括石墨和碳黑；然而其它的显示出相对低的电阻的导电颗粒粘合剂基体 112 中粘合剂的组合也是合适的，并被本发明所考虑。

可以通过本领域技术人员已知的常规方法置备导电粘合剂 112 以覆盖或涂敷导电元件 58、60 的表面 90、92 的接触区域 100。这种置备方法的例子包括将导电颗粒和未固化的环氧树脂聚合物基体（即粘合剂前体）一起研磨。该研磨优选持续发生一段时间，约 1 小时到约 20 小时之间，优选为约 2 小时或更少。研磨条件，例如研磨粘合剂前体的时间，可以取决于涂层中使用的材料和粘合剂 112 所期望的特性而改变。

制备后，接着将粘合剂前体 / 导电颗粒混合物施加于第一导电片 58 的表面 90 的接触区域 100，该第一导电片 58 与相对的导电片 60 的另一表面 92 连接。为了确保根据本发明具有特定导电片组分（例如金属）的粘合剂 112 的良好粘附，优选的是，清洗（例如通过研磨和 / 或化学蚀刻）导电片 58、60 的表面 90、92，用以从使用粘合剂基体 112 的区域除去所有的表面氧化物和其它杂质。因此，在导电片 58、60 由金属制成的情况下，可以通过用（1）甲基乙基酮脱脂，和（2）在包括（a）40%的硝酸、（b）2%到5%的氢氟酸、（c）4克/加仑的氟化氢铵和水的溶液中浸蚀 2 到 5 分钟来化学清洗表面 90、92。可选择地，可以通过用 100 到 200 粗砂磨料来打磨该表面，紧接着用丙酮来清洗和脱脂，或者在金属清洗电解质存在的情况下用阴极清洗该基底来物理清洗导电片 58、60 的表面 90、92。

在图 4 所示的实施例中，导电粘合剂 112 施加在第一片 58 的第一冷却剂侧接触表面 90 和第二片 60 的第二冷却剂侧接触表面 92，因此在应用粘合剂 112 之前清洗两表面 90、92。因此粘合剂 112 可以用于涂敷导电片 58、60 的整个表面 90、92 以提供侵蚀防护，或在可选实施例中其可用于电和物理接触点的分散的区域（即接触区域 100）。

导电粘合剂 112 前体可以刷、涂、层压（例如用热轧）、喷射、扩展（比如用刮刀）、卷或辊涂、丝网印刷、丝绢网印或轧制到片 58、60 的表面，但优选的是粘合剂 112 的前体应用到片之间出现接触的限制位置 100。在特定实施例中，粘合剂 112 的前体应用于第一片 58 的第一接触表面 90 和第二片 62 的第二接触表面 92。在可选实施例中，粘合剂 112 可以仅应用于片 58、60 之一的一个表面 90 或 92。在优选实施例中，首先将掩模应用于片 58、60 上。该掩模

中具有位于接触区域 100 上或者胶粘或粘附发生位置的开口。接着将粘合剂 112 的前体通过掩模中的开口加以应用。粘合剂 112 的前体优选以约 0.001 到约 0.002 英寸的厚度进行应用。片 58、60 通过合适的夹具夹在一起，其对片 58、60 施加均匀的压力。

在各种实施例中，优选含有环氧粘合剂树脂的粘合剂 112 的前体可以在应用于形成粘合剂 112 的聚合物之后被固化。根据本发明的特定优选实施例，粘合剂基体的前体树脂被固化给予粘合剂 112 本身结构上的粘结性。固化防止 112 被在冷却剂流动管道 93 中的冷却循环侵蚀或冲走。因此，在特定实施例中，通过将夹在一起的夹片 58、60 在热压中加热来实现固化，该压力应用来将聚合物粘合剂基体材料固化以形成组件。

必须选择粘合剂 112 使得其可以承受高电势并暴露于冷却剂中，该冷却剂在通过把第一片 58 耦合到第二片 60 上而形成的冷却剂流动管道中流动。而且，根据本发明用于粘合剂 112 基体的优选粘合剂聚合物具有必要的粘性以在长时间承受燃料电池的操作状况下粘附并将第一和第二导电片 58、60 彼此连接。根据本发明的各种实施例，覆盖导电片 58、60 的接触表面 90、92 的粘合剂 112 包括环氧粘合剂，其被发现特别地耐用、坚固并很适合燃料电池的苛刻的环境。

优选的，这种环氧粘合剂可由双组分系统的前体材料形成，该双组分系统被固化以使基体内的聚合物树脂交联。通常，该双组分系统的一个组成部分是环氧树脂而另外一个组成部分是环氧固化剂。环氧树脂是公知的，而且包括如双酚 A 二环氧甘油醚（也称为 DGEBA），和由双酚 A 和 DGEBA 冷凝形成的树脂。其它的环氧树脂包括双酚 F 二环氧甘油醚（也称为 DGEBF）和其通过与双酚 F 冷凝形成的低聚物。固化剂可由任何数量的本领域公知的环氧固化剂组成，优选的是从线性脂族胺和环脂族胺中选取。合适的线性脂族胺的例子包括二亚乙基三胺（DETA）、三亚乙基四胺（TETA）和四亚乙基五胺（TEPA）。类似的，合适的环脂族胺的例子包括异氟乐酮二胺（IPDA）、N-氨基对二氮己环（AEP）、P-氨基环己基甲烷（PACM-20）和 1、2-氨基环己胺。

在特定实施例中，交联要求应用粘合剂并把板 58、60 连接并组合在一起后固化。在特定优选实施例中，固化在从环境温度到约 100°C 的温度间实施，更优选的是在环境温度到 90°C 之间，而且在特定实施例中，优选的是低于 70°C。在特定优选实施例中，低热应用（即 60°C—90°C）可以用于促进粘合剂 112

基体的固化。在把粘合剂 112 的前体接触到适当的提前选好的接触区域 100 后，应用加热和任意的压力把粘合剂 112 中的聚合基体树脂固化到完全固化的水平。具有设置在其间的粘合剂 112 的前体的板 58、60 固化大约 3 分钟到约 30 分钟，更优选的是大约 5 分钟。

粘合剂 112 与板本身一样，实质上不溶于在板 58 和 60 间流动的冷却剂，其中的导电粒子不会溶解并提供金属粒子到冷却剂，金属粒子会导致另外的本质上绝缘的（即电阻率大于 200000 ohm-cm）冷却剂变成非正常地导电的。如果冷却剂变成导电的，泄漏电流就通过冷却剂流过电池堆而短路、电蚀和冷却剂电解都可能发生。如果导电粒子的长时间地溶入冷却剂不会导致冷却剂的电阻率下降到低于 200000 ohm-cm，就认为导电粒子本质上是不溶的。因此当使用水作为冷却剂时，金属如铜、铝、锡、锌和铅都要避免采用，或者是完全封装在粘合剂基体 112 中。在特定优选实施例中，粘合剂基体 112 将是高度耐氢气和弱酸的（pH 值在 3 到 4 间的 HF），而且在 100°C 时对如去离子水、乙二醇和甲醇等溶剂是惰性的（即不释放离子）。因此，导电粒子和粘合剂聚合物 112 的选择取决于与燃料电池中使用的冷却剂的兼容性。

粘合剂层的耐用性解释为一个或多个接触区域 100 的粘结剂，在经受燃料电池工作和温度波动很多小时以后，不会老化或接触电阻不会增加到不许可的程度。根据本发明，环氧树脂粘合剂 112 的使用延长了燃料电池系统的寿命，并维持了工作效率。如上所描述的，特别地优选由环氧树脂组成的粘合剂。

本发明将进一步通过范例进行解释。需要注意的是本发明并不限于该范例。

#### 范例 1

乙炔黑和膨胀性石墨混合物按照重量比 1: 2 添加到一起，并彻底混合以产生两种材料的均相混合物。在一个分离的容器中，环氧树脂的两种组成部分与固化剂（即一种固化剂）混合以制备环氧粘合剂。按照 9: 1 的比例（环氧树脂：碳总量的重量比）把环氧树脂添加到膨胀性石墨/碳混合物中来制备导电粘合剂基体。导电粘合剂基体充分混合以在环氧树脂中得到均相的碳混合物。两个合成材料板由一个由聚乙烯酯和石墨形成的商业的导电成型混合物（可以从伊利诺斯州西芝加哥的 Bulk 成型混合物公司“BMCI”购得）铸造而成。该具有预铸造的脊面和凹槽的板的厚度为约 0.5mm。该板被本发明的导电环氧树脂粘合剂刷在接触区域或脊面而覆盖。这两个板联接到一起并且粘合剂在所采

用的 300 psi 的压力下、90°C 固化 5 分钟。

该样品在图 6 所示的装置中进行测试。包含表面间夹入粘合剂的导电片的导电元件组件的粘合剂层电阻测量如图 6 所示进行了测量。测试装置包括具有金涂层压板 202 的和第一和第二导电的活性碳纸介质分别为 204、206 的的雕刻器压力机 200，第一和第二导电活性碳纸压在样品 208 和金涂层压板 202 之间。用由直流电源供给的  $1\text{A}/\text{cm}^2$  的电流对  $6.45\text{ cm}^2$  的表面进行了测试。用四点法对电阻进行测量并通过测量的电压降和已知的采用的电流和样品 208 的体积进行计算。对体电阻可忽略的金属样品，越过样品表面 210、210 上的粘合剂连接处测量电压降（接触电阻加粘合剂体电阻）。如图 6 所示，样品 208 优选的由具有两个耦合在一起的片 210 的导电元件（如双极板）组成。

粘合剂层电阻测量作为接触电阻（从纸到纸的  $\text{mOhm. cm}^2$ ）进行测量，测量时采用如下所示逐渐增加的压力：25 psi（约 175 kPa）、50 psi（约 350 kPa）、75 psi（约 525 kPa）、100 psi（约 675 kPa）、150 psi（约 1025 kPa）、200 psi（约 1400 kPa）和 300 psi（约 2075 kPa）。如本领域的技术人员所评价的，这儿所提供的值是越过隔板的整个组件的接触电阻，且比只越过涂层的大，因此该值表明越过整个组件的电阻比较高。

需要注意的是导电碳纸 204、206 的接触电阻通常是已知值，其可以从测量值中减去以只得到金属板 210 的接触电阻。在样品的测试过程中，采用一种 1mm 厚的 Toray 碳纸（型号为 TGP-H-0.1T 商业上可以从 Toray 获得）作为第一和第二碳纸介质 204、206。然而，在很多情况下导电纸 204、206 的接触电阻是可以忽略的，且增加了如此小的一个值到接触电阻上，因此其不需减去。这儿所指的是越过样品 208 的体接触电阻。在表 1 中，例子 1 是根据范例 1 中所描述的本发明制备的导电元件。对比例 1 是没有连接到一起的合成的双极板，但只是在接触区域压在了一起。对比例 2 有两个用传统方式粘合而成的合成材料，称为传统的导电粘合剂，可以从 BMCI 得到，其含有从大约 40 到大约 70% 的不饱和乙烯基酯和从大约 10 到大约 30% 的苯乙烯，含有的石墨从大约 25 到 50%。

表 1

采用的压力	总电阻 (mOhm. cm <sup>2</sup> —纸到纸)		
	对比例 1	对比例 2	例 1
25 psi (~175 kPa)	56	39	39
50 psi (~350 kPa)	37.5	27	27
75 psi (~525 kPa)	29.8	23	21.5
100 psi (~675 kPa)	25.5	20.5	19.5
150 psi (~1025 kPa)	21.1	17.9	16.5
200 psi (~1400 kPa)	17	17.1	16.2
300 psi (~2075 kPa)	14.6	16	14.1

如表 1 所示可知, 例子 1 表明使用本发明的粘结剂基体的连接板具有与对比例 1 可比较的电阻, 这表明粘结剂没有通过粘合剂层引入额外的电阻, 而采用传统粘结剂的对比例 2 通常具有与例子 1 可比较的或更高的电阻。燃料电池典型地工作在压力负载为约 200 psi 到 400 psi (~1400—2750 kPa), 因此在所采用的模拟燃料电池的工作在从 200 到 300 psi (~1400—2075 kPa) 压力范围内, 例子 1 的粘合剂层电阻比对比例 2 的低。

根据本发明各种实施例制备的在燃料电池中使用的导电元件证明了在燃料电池环境中具有更大粘结性和长耐久期限的改进的接头。另外, 根据本发明的导电流体分配板提供了越过沿着粘结剂的接触区域的长期低接触电阻, 这增加了燃料电池堆的工作效率并进一步允许使用低压力以增加燃料电池堆的寿命。

在双极板中的该耐用、坚固的粘结剂密封了冷却剂的流动通道并阻止了任何潜在泄漏或由粘结剂浸出或老化引起的分路电流损坏。类似的，本发明改进的接头通过减小越过粘合剂层的热及电损耗所产生能量的消耗，减小了燃料电池的无效操作。

虽然已经根据其特定实施例描述了本发明，但是本发明并不限于此，而只是在以下的权利要求中提出的范围。本发明的描述实际上仅仅是示例性的，因此不脱离本发明要点的各种变化规定为在本发明的范围内。那些变化不视为脱离本发明的精神和范围。

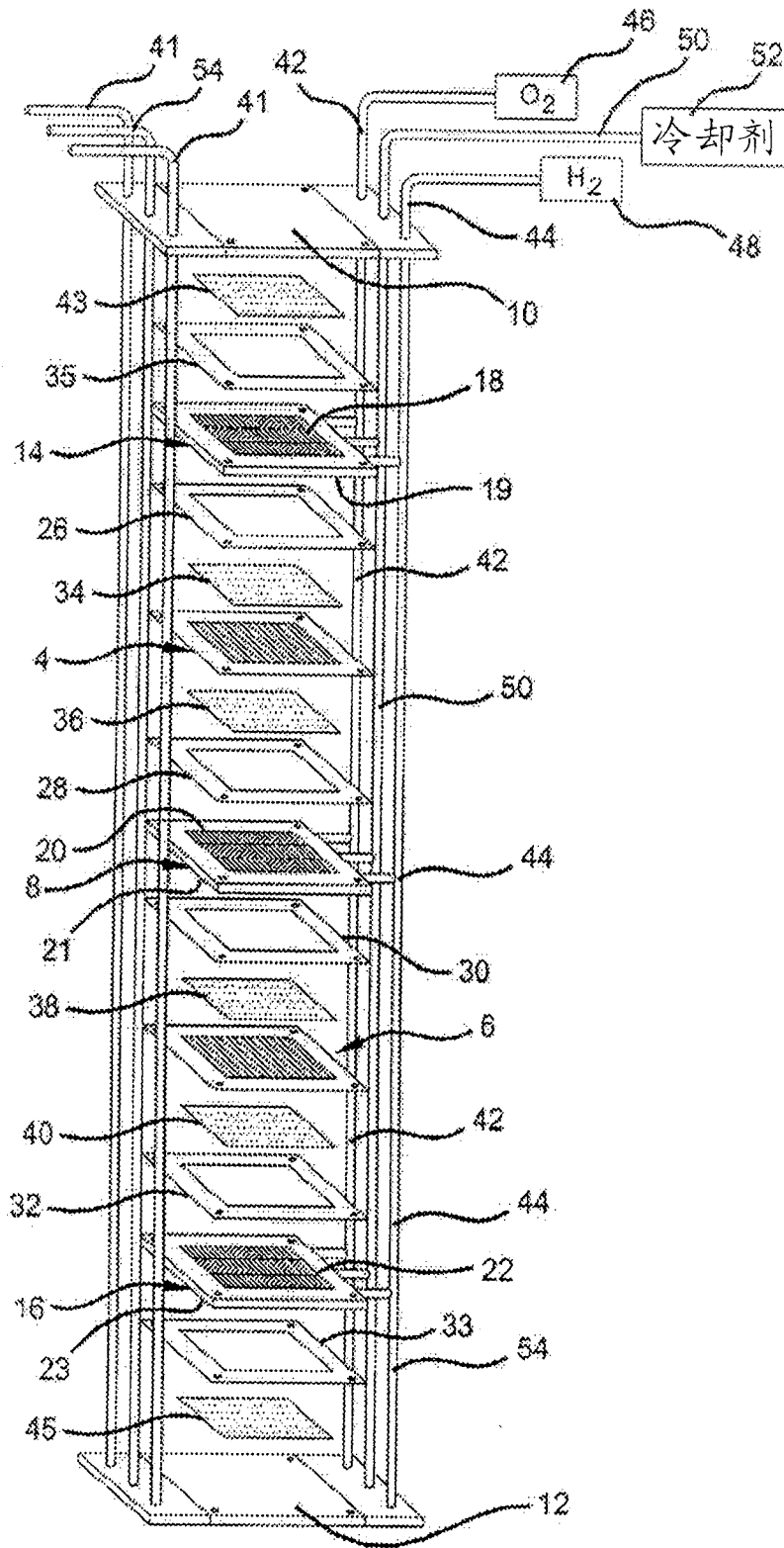


图 1

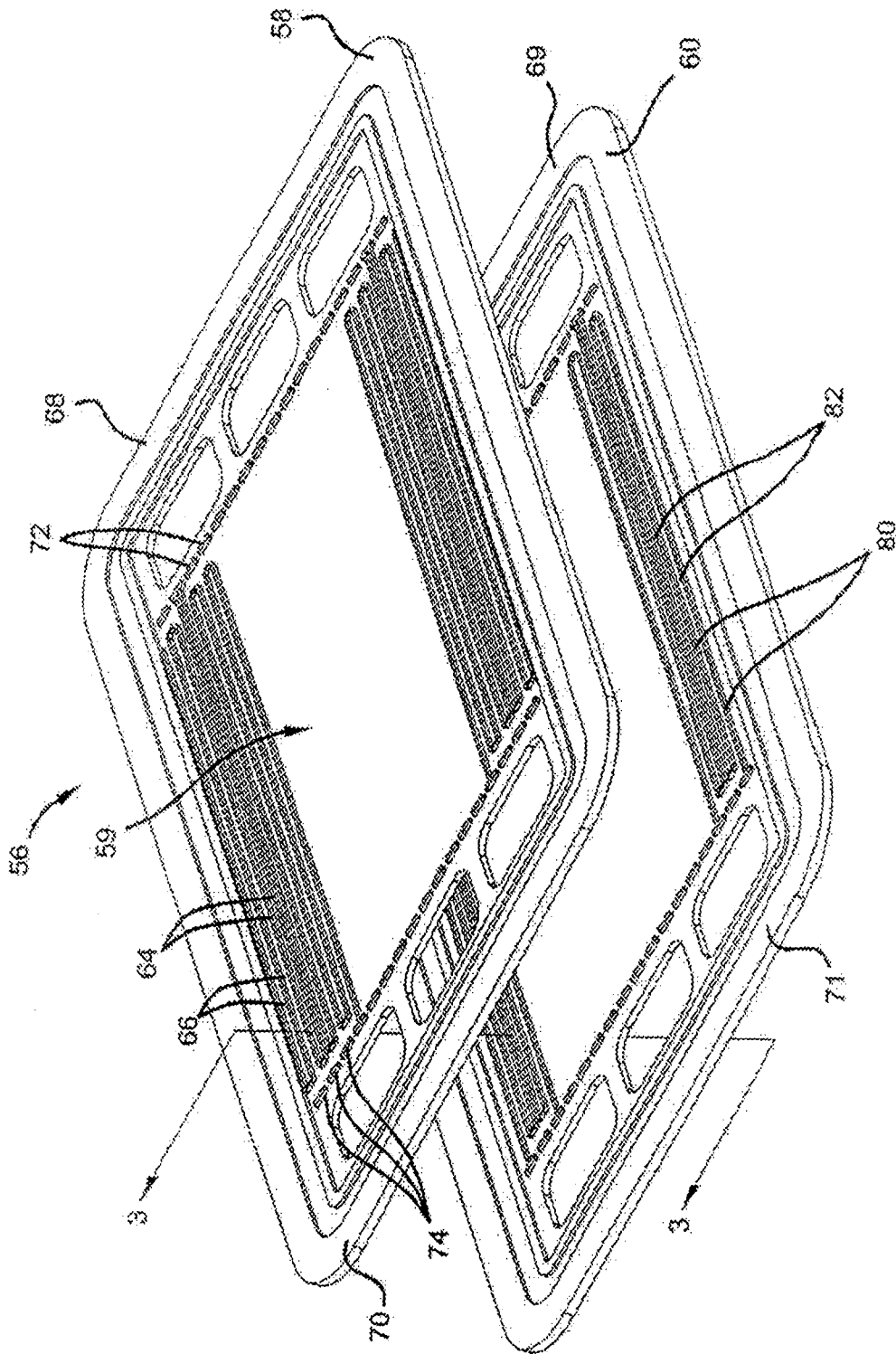


图 2

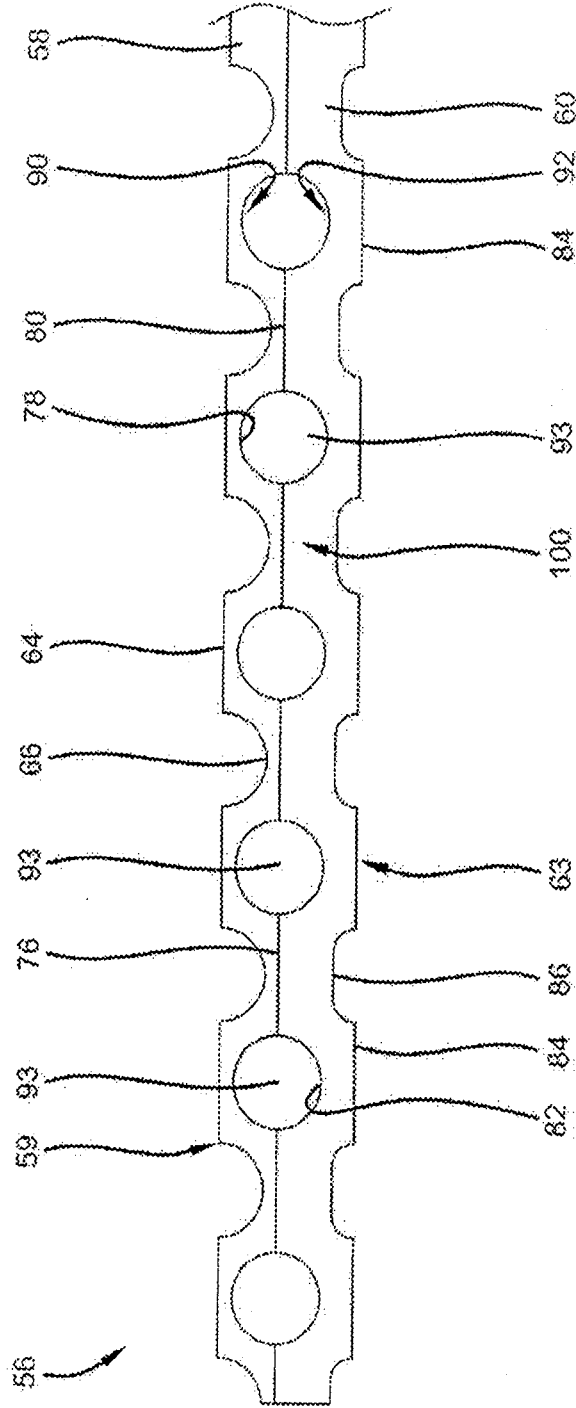


图 3

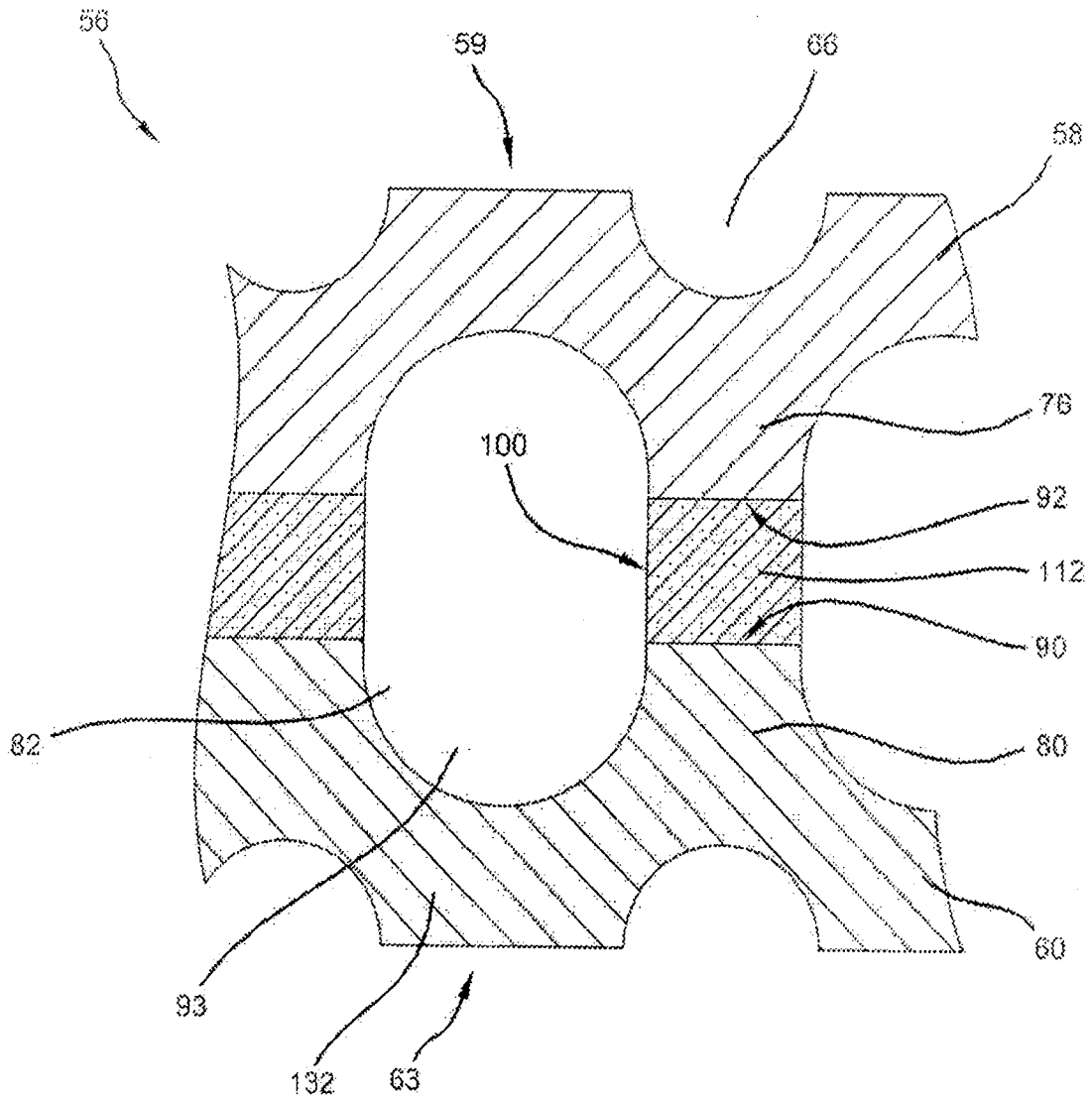


图 4

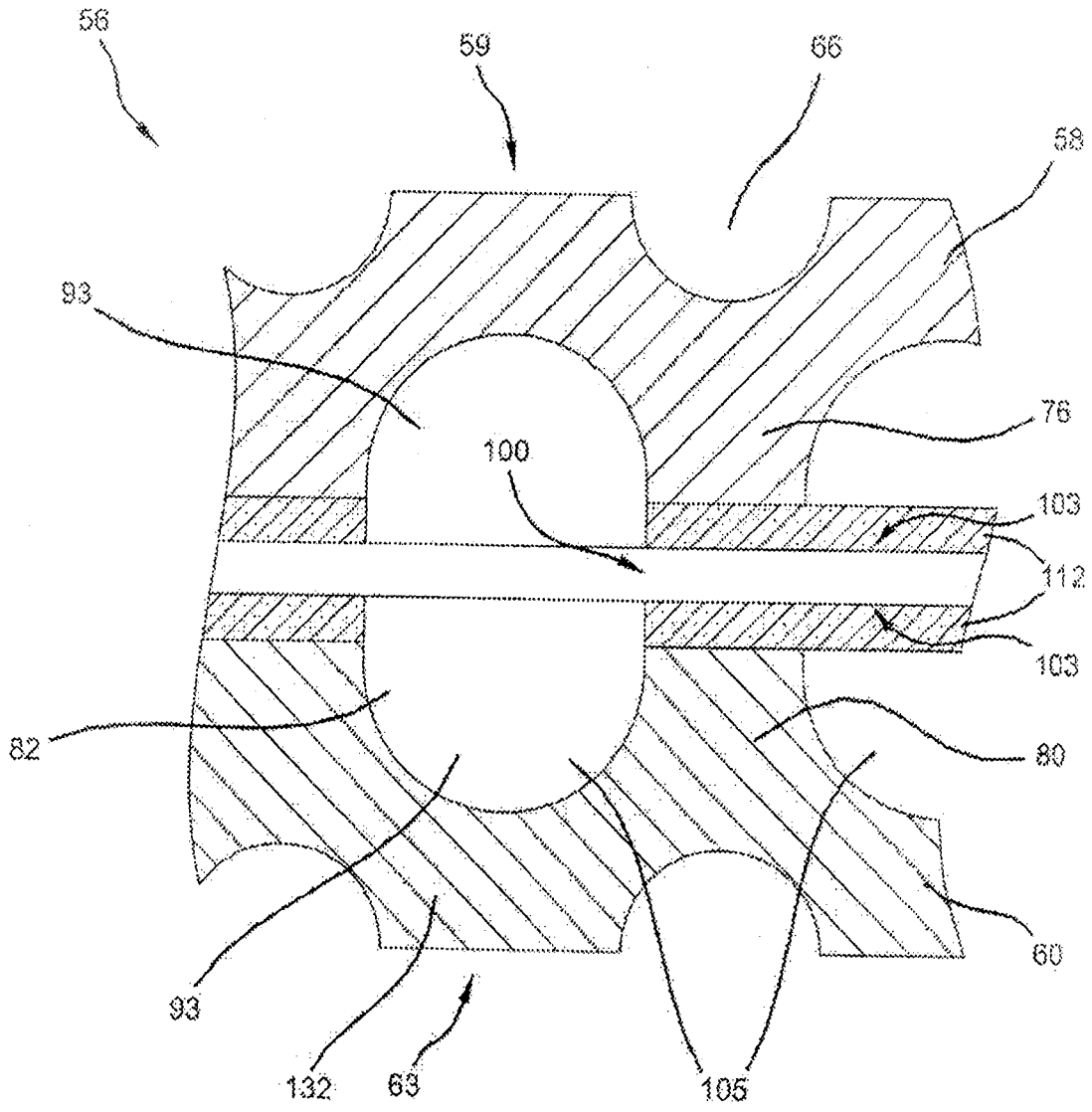


图 5

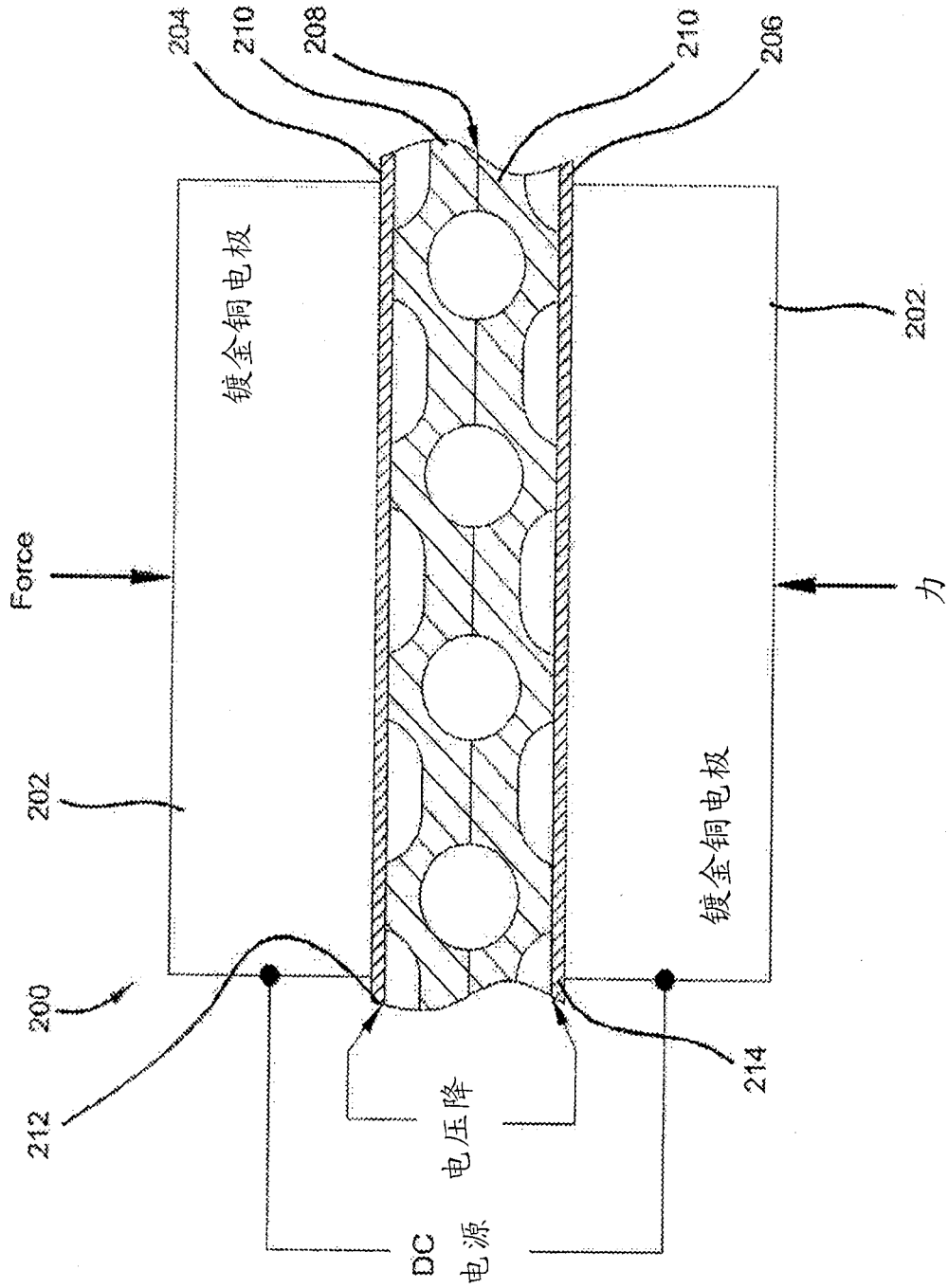


图 6