



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 015 744.9**

(22) Anmeldetag: **21.04.2010**

(43) Offenlegungstag: **05.01.2011**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 8/02** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**12/429,161 23.04.2009 US**

(71) Anmelder:  
**GM Global Technology Operations, Inc., Detroit,  
Mich., US**

(74) Vertreter:  
**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336  
München**

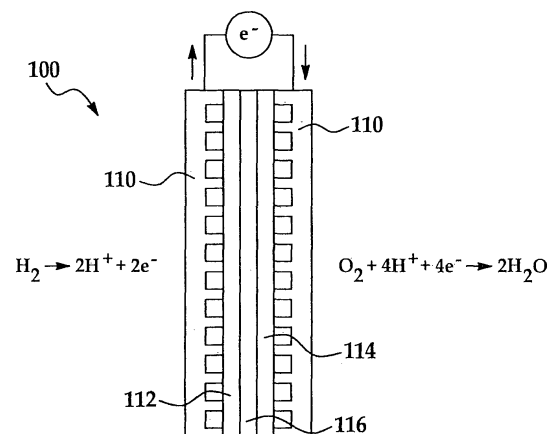
(72) Erfinder:  
**Li, Wen, El Segundo, Calif., US; Lui, Ping, Irvine,  
Calif., US; Zinck, Jennifer J., Calbasas, Calif., US;  
Salguero, Tina T., Encino, Calif., US; Blunk,  
Richard H., Macomb Township, Mich., US**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche einer Brennstoffzellenplatte**

(57) Zusammenfassung: Es wird hier ein Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche einer Brennstoffzellenplatte offenbart und dieses umfasst das Ausbilden einer Sol-Gel-Mischung durch Vermischen einer schwachen Säure und einer Zusammensetzung, welche wenigstens zwei Metalloxidvorläufer enthält. Einer der Metalloxidvorläufer ist so ausgestaltet, dass dieser durch die schwache Säure hydrolysiert wird, um mit einem anderen der Metalloxidvorläufer mit wenigstens einer organischen funktionellen Gruppe, welche durch die schwache Säure nicht hydrolysiert wird, ein gemischtes Metalloxid-Netzwerk auszubilden. Die Mischung wird auf die Oberfläche aufgebracht und wird durch die Aussetzung gegenüber Luft für wenigstens eine vorbestimmte Temperatur und für eine vorbestimmte Zeit kondensiert. Die Sol-Gel-Mischung wird bei einer vorbestimmten Temperatur und für eine vorbestimmte Zeit in Wasser eingetaucht, um auf der Oberfläche einen porösen, hydrophilen und leitfähigen Film auszubilden.



**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Patentanmeldung betrifft im Allgemeinen Brennstoffzellen und insbesondere ein Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche einer Brennstoffzellenplatte.

## HINTERGRUND

**[0002]** Eine bipolare Platte ist ein Bauteil in einer PEM(Protonenelektrolytmembran)-Brennstoffzelle. Die bipolare Platte macht ungefähr 80% des Gesamtgewichts der Brennstoffzelle aus und macht ungefähr 45% der Stapelkosten aus. Die bipolare Platte ist im Allgemeinen so ausgestaltet, dass diese Reaktanden gleichmäßig über die aktiven Gebiete verteilt, dass diese Hitze von den aktiven Gebieten entfernt, dass diese Strom von einer Zelle zu einer anderen trägt, und, dass diese eine Leckage von Reaktanden und Kühlmittel verhindert.

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0003]** Es wird hier ein Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche einer Brennstoffzellenplatte offenbart. Das Verfahren umfasst das Ausbilden einer Sol-Gel-Mischung durch Mischen einer schwachen Säure und einer Zusammensetzung, welche wenigstens zwei Metalloxidvorläufer enthält. Einer der Metalloxidvorläufer ist so ausgestaltet, dass dieser durch eine schwache Säure hydrolysiert wird, um mit einem anderen der Metalloxidvorläufer mit wenigstens einer organischen funktionellen Gruppe, welche nicht durch die schwache Säure hydrolysiert wird, ein vermischtes Metalloxid-Netzwerk auszubilden. Das Verfahren umfasst des Weiteren das Aufbringen der Sol-Gel-Mischung auf die Oberfläche der Brennstoffzellenplatte, das Kondensieren der Sol-Gel-Mischung durch Aussetzen derselben gegenüber Luft bei wenigstens einer vorbestimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeitdauer und das Eintauchen der Sol-Gel-Mischung in Wasser bei einer vorbestimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeit, um einen porösen, hydrophilen und leitfähigen Film auf der Oberfläche der Brennstoffzellenplatte auszubilden, wodurch die schwache Säure verursacht, dass der eine der Metalloxidvorläufer hydrolysiert wird und das vermischte Metalloxid-Netzwerk ausbildet.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0004]** Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch Bezugnahme auf die nachfolgende detaillierte Beschreibung und die Zeichnungen offensichtlich werden, in denen gleiche Bezugszeichen ähnlichen, aber möglicherweise nicht identischen Bauteilen entsprechen. Zum Zwecke der Kürze können Bezugszeichen oder Merkmale mit einer zuvor beschriebenen Funktion in Verbindung mit anderen Zeichnungen, in denen diese auftauchen, beschrieben werden oder nicht beschrieben werden.

**[0005]** Die [Fig. 1](#) ist eine schematische Querschnittsansicht einer Ausführungsform einer PEM-Brennstoffzelle.

**[0006]** Die [Fig. 2A](#) bis [Fig. 2D](#) sind schematische Diagramme, welche zusammen eine Ausführungsform einer beschichteten bipolaren Platte ([Fig. 2A](#)) zeigen und Explosionsansichten eines Verfahrens zum Herstellen und Stapeln derselben ([Fig. 2B](#) bis [Fig. 2D](#)) zeigen.

**[0007]** Die [Fig. 3](#) ist ein Flussdiagramm, welches eine Ausführungsform eines Verfahrens zum Ausbilden eines Ausführungsbeispiels des Beschichtens auf einer Brennstoffzellenplatte zeigt.

**[0008]** Die [Fig. 4A](#) und [Fig. 4B](#) zeigen zusammen vier Fotografien, welche Vergleichsergebnisse aus einer Beschichtungsgleichmäßigkeitsuntersuchung und einer Wasserhydrophilizitätsuntersuchung zeigen, wobei die [Fig. 4A](#) die Ergebnisse der  $\text{TiO}_2$ , Ti/Si (1:4) und  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Beschichtungen zeigt, und, wobei die [Fig. 4B](#) die Ergebnisse einer Ti/Si (1:2) enthaltenden Beschichtung zeigt.

**[0009]** Die [Fig. 5](#) ist eine Darstellung, welche die Verringerung in der Veränderung des normalisierten Kontaktwiderstands (%) unter zunehmendem Druck (psi) gemäß einer Ausführungsform der hier offenbarten Beschichtung zeigt, wobei BA die Ergebnisse vor der Aktivierung zeigt und AA die Ergebnisse nach der Aktivierung zeigt.

[0010] Ausführungsformen der hier offenbarten Beschichtung der bipolaren Metallplatte sind leitend und weisen ebenfalls vorteilhafterweise eine sehr stabile Hydrophilizität auf. Als solche verbessert die hier offenbarte Beschichtung auch das Wassermanagement für herkömmliche PEM-Brennstoffzellensysteme zusätzlich zu den herkömmlichen Funktionen von bipolaren Platten, wie beispielsweise die gleichmäßige Verteilung von Reaktanden über die aktiven Gebiete, das Entfernen von Hitze aus den aktiven Gebieten, das Tragen von Strom von Zelle zu Zelle und das Verhindern von Leckage von Reaktanden und Kühlmittel. Dies verbessert wiederum die Leistungsfähigkeit und die Langlebigkeit der Brennstoffzelle, in welche diese eingebaut ist.

[0011] Es wird erachtet, dass die hier offenbarte Beschichtung wenigstens einen bemerkenswerten Vorteil aufweist, nämlich aufgrund von verbesserter chemischer Robustheit eine robuste Hydrophilizität in einer Brennstoffzellenumgebung. Die verbesserte chemische Robustheit ist wenigstens teilweise auf die gemischte Oxidzusammensetzung sowie auf das Verfahren zum Herstellen der Beschichtung zurückzuführen. Wie zuvor erwähnt, trägt die Hydrophilizität zu dem Wassermanagement in dem PEM-Brennstoffzellensystem bei. Beispielsweise liefert die Beschichtung einen bestimmten Grad an relativer Feuchtigkeit in der Brennstoffzelle, welche die Protonenleitfähigkeit unter verschiedenen Brennstoffzellenbedingungen verbessert. Die Beschichtung liefert ebenfalls Pfade zur schnellen Entfernung von Wasser, um dadurch ein Fluten bei niedrigen Stromdichtebedingungen zu verringern oder zu verhindern. Ferner verhindert die Leitfähigkeit der Beschichtung einen möglichen Abfall in der Zellspannung, welche andernfalls resultieren kann, wenn eine Beschichtungsschicht auf der bipolaren Platte vorliegt.

[0012] Bezug nehmend nunmehr auf die [Fig. 1](#) ist eine typische PEM-Brennstoffzelle **100** dargestellt. Die Brennstoffzelle **100** umfasst eine Anodenelektrodenschicht **112**, eine Protonenaustauschmembran **116** und eine Kathodenelektrodenschicht **114**, welche allesamt zwischen zwei bipolaren Platten **110** angeordnet sind.

[0013] In der hier offenbarten Brennstoffzelle **100** ist auf den bipolaren Platten **110** eine Beschichtung (in der [Fig. 1](#) nicht gezeigt) vorgesehen. Diese Beschichtung ist eine gemischte Oxidschicht, welche durch einen Gelsynthesansatz erzeugt wird, bei welchem eine schwache Säure zur Hydrolyse der Alkoxidvorläufer eingesetzt wird. Dies erlaubt die Ausbildung eines gemischten Oxid-Netzwerks bei niedriger Temperatur in situ auf der Oberfläche der bipolaren Metallplatten **110**. Wie zuvor erwähnt und wie nachfolgend weiter erörtert, verschafft dieses gemischte Oxidnetzwerk der Brennstoffzelle **100** Hydrophilizität und Stabilität.

[0014] In einer Ausführungsform ist die Beschichtung aus einer Mischung aus Titanoxid und aus Siliziumdioxid hergestellt, was, verglichen mit Siliziumdioxid alleine, eine stabile Hydrophilizität in einer Brennstoffzellenumgebung liefert. In einer anderen Ausführungsform sind in einigen der Metallalkoxidvorläufer spezielle funktionelle Gruppen enthalten und es wird erachtet, dass diese funktionellen Gruppen zu einer verbesserten Partikelhaftung der Beschichtung auf der Oberfläche der bipolaren Metallplatten **110** beiträgt. Ferner werden Elektronen leitende Pfade erzeugt, und zwar durch eine dünne Beschichtungsschicht und einen Aktivierungsprozess, welcher zu einer Morphologie führt, welche es erlaubt, dass die Gasdiffusionsmedien in die bipolaren Platten **110** eindringen können und diese kontaktieren.

[0015] Die [Fig. 2A](#) bis [Fig. 2D](#) und [Fig. 3](#) illustrieren eine Ausführungsform des Verfahrens zum Ausbilden der Beschichtung. Wie in der [Fig. 3](#) dargestellt, umfasst das Verfahren im Allgemeinen, wie an dem Bezugszeichen **300** gezeigt, das Ausbilden einer Sol-Gel-Mischung durch Vermischen einer schwachen Säure und einer Zusammensetzung, welche wenigstens zwei Metalloxidvorläufer enthält, wobei einer der Metalloxidvorläufer so ausgestaltet ist, dass dieser durch die schwache Säure hydrolysiert wird, um mit einem anderen der Metalloxidvorläufer mit wenigstens einer organischen funktionellen Gruppe, welche durch die schwache Säure nicht hydrolysiert wird (oder nicht hydrolysiert werden kann), ein gemischtes Metalloxid-Netzwerk auszubilden. Das Verfahren umfasst dann, wie bei dem Bezugszeichen **302** gezeigt, das Aufbringen der Sol-Gel-Mischung auf die Oberfläche der bipolaren Platte der Brennstoffzelle und dann, wie bei dem Bezugszeichen **304** gezeigt, das Kondensieren der Sol-Gel-Mischung durch Aussetzen der aufgetragenen Mischung gegenüber Luft bei einer oder mehreren vorbestimmten Temperaturen für eine vorbestimmte Zeit. Die kondensierte Sol-Gel-Mischung wird dann, wie bei dem Bezugszeichen **306** gezeigt, bei einer vorbestimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeit in Wasser eingetaucht, um auf der Oberfläche der bipolaren Platte der Brennstoffzelle einen porösen, hydrophilen und leitfähigen Film auszubilden. Vor, während oder nach dem Eintauchschritt und wie zuvor erwähnt verursacht die schwache Säure, dass der eine Metalloxidvorläufer hydrolysiert wird und mit dem anderen Metalloxidvorläufer das gemischte Metalloxid-Netzwerk ausbildet.

[0016] Die [Fig. 2A](#) bis [Fig. 2C](#) illustrieren das in der [Fig. 3](#) gezeigte Verfahren und es wird eine zusätzliche

Beschreibung unter Bezugnahme auf diese Figuren dargestellt. Die [Fig. 2A](#) zeigt eine bipolare Platte **210** für eine PEM-Brennstoffzelle (beispielsweise in der [Fig. 1](#) als **100** gezeigt), welche mit einer Ausführungsform der hier offenbarten leitfähigen, hydrophilen Schicht/Beschichtung **212** beschichtet ist. Während die Beschichtung **212** entlang der Oberfläche S der bipolaren Platte **210** als im Wesentlichen kontinuierlich gezeigt ist, ist es zu verstehen, dass die Beschichtung **212** porös ist und folglich bei bestimmten Gebieten Teile der leitfähigen bipolaren Plattenoberfläche S (oder einer darauf aufgebracht leitfähigen Beschichtung (nicht gezeigt)) freiliegt. Insbesondere werden während der Kondensation/dem Wasserbehandlungsverfahren (nachfolgend weiter beschrieben) auf der Oberfläche S (wie in der [Fig. 2C](#) dargestellt) kleine poröse Partikel **212** gebildet, welche die Beschichtung **212** ausbilden, und die Poren oder Räume zwischen den porösen Partikeln **212** liefern während des Zusammenbaus des Stapels eine Kontaktfläche für die Ausbildung von Elektronen leitenden Pfaden (wie in der [Fig. 2D](#) gezeigt). Während die Beschichtung **212** auf der Oberfläche S einheitlich ausgebildet sein kann, umfasst solch eine Beschichtung **212** Poren/Räume darin.

**[0017]** Es wird erachtet, dass die Beschichtungsschicht **212** kostengünstige Materialien und einen kostengünstigen Ansatz zum Verbessern des Wassermanagements unter PEM-Brennstoffzellenbedingungen liefert. Die zur Ausbildung der Beschichtung **212** eingesetzten Materialien umfassen, sind aber nicht beschränkt auf eine schwache Säure und auf zwei Metalloxidvorläufer, welche zusammen eine Sol-Gel-Mischung ausbilden. Die schwache Säure wird aus den nachfolgenden Säuren ausgewählt: Sulfonsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Borsäure oder andere organische Säuren (beispielsweise Phenylsulfonsäure (PSA)) und Mischungen hiervon. Die Metalloxidvorläufer werden aus den Vorläufern der nachfolgenden Metalloxide ausgewählt: Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinndioxid, Tantaloxid, Hafniumdioxid, Zirkoniumdioxid, Niobdioxid, Molybdänoxid, Iridiumoxid, Rutheniumoxid, Aluminiumoxid oder deren Mischungen. Spezifische, nicht beschränkende Beispiele für geeignete Metalloxidvorläufer schließen N-Triethoxysilylpropylharnstoff (TEOSPU) als ein Vorläufer für Siliziumdioxid sowie Titanetraisisopropanoxid (TTIP) als ein Vorläufer für Titandioxid ein.

**[0018]** Die Menge der Vorläufer und der Säure, welche eingesetzt werden, können abhängig von den Syntheseprozessbedingungen, den eingesetzten Materialien etc. variieren. Theoretisch und in einer Ausführungsform werden dieselben Mole der sauren funktionellen Gruppe und der alkoxyfunktionellen Gruppe eingesetzt, um ein perfektes (oder so perfektes wie möglich) Metalloxid-Netzwerk auszubilden. Allerdings kann in vielen Fällen die Menge von Säure leicht höher als ihre theoretische Zahl sein.

**[0019]** Wenigstens einer der Metalloxidvorläufer in der Sol-Gel-Mischung ist so ausgestaltet, dass dieser während des Verfahrens durch die schwache Säure hydrolysiert wird. Die schwache Säure initiiert vorteilhafterweise die Ausbildung des gemischten Metalloxid-Netzwerks und trägt dazu bei. Es ist zu verstehen, dass die sauren funktionellen Gruppen chemisch nicht an die Oberfläche des Metalloxidvorläufers oder des resultierenden gemischten Metalloxid-Netzwerks anhaftet. Vielmehr werden die sauren funktionellen Gruppen während des Wasserbehandlungsverfahrens ausgewaschen. Es wird erachtet, dass das resultierende poröse gemischte Metalloxid-Netzwerk die Hydrophilizität, die Haftung, die Stabilität und die Dispergierbarkeit der Komponenten der Sol-Gel-Beschichtung **212** erhöht.

**[0020]** In einer Ausführungsform umfasst der andere der Metalloxidvorläufer eine organische funktionelle Gruppe. Es wird erachtet, dass solche funktionelle Gruppe(n) eine bessere Haftung für die Beschichtungsschicht **212** erzeugen. Nicht beschränkende Beispiele für solche organische funktionelle Gruppen schließen Amide, Epoxide, Acrylate und Acrylharnstoffe (wie beispielsweise in einer nicht beschränkenden Ausführungsform Propylharnstoff) ein. Es sollte verstanden werden, dass diese organischen funktionellen Gruppen so ausgewählt werden, dass diese während des Sol-Gel-Verfahrens nicht hydrolysieren und auch nicht hydrolysieren können.

**[0021]** In einem nicht beschränkenden Beispiel wird die Sol-Gel-Mischung durch Vermischen einer vorbestimmten Menge von Essigsäure und von N-Triethoxysilylpropylharnstoff in Methanol, um dadurch eine Lösung zu erzeugen, und durch Zugabe einer vorbestimmten Menge von Titanetraisisopropanoxid zu der Lösung, um dadurch ein Titandioxid-Siliziumdioxid-Sol-Gel auszubilden, erzeugt.

**[0022]** Unter Bezugnahme nunmehr auf die [Fig. 2B](#) umfasst das relativ kostengünstige und einfache Beschichtungsverfahren, welches hier offenbart wird, einen Aufbringschritt, bei dem die Sol-Gel-Mischung auf die bipolare Platte **210** aufgebracht wird, um eine poröse Dünnschicht-Cogel-Beschichtung **214** auszubilden. Die Dünnschicht-Cogel-Beschichtung **214** wird so aufgebracht, dass diese eine Dicke im Nanomaßstab oder im Mikromaßstab aufweist. Ferner kann die Dicke basierend auf den Leistungsanforderungen der Brennstoffzelle **100** variiert werden. Es kann jede geeignete Abscheidetechnik eingesetzt werden, um die Beschichtung auszubilden, und in einem nicht beschränkenden Beispiel ist die Technik eine Eintauchtechnik.

**[0023]** Nach dem Aufbringschritt erfolgt die Kondensation der Dünnfilm-Cogel-Beschichtung **214**. Die Kondensation wird über die Aussetzung der Beschichtung **214** gegenüber Luft bei Umgebungstemperatur (beispielsweise in einem Bereich zwischen ungefähr 20°C und ungefähr 30°C) für eine vorbestimmte Zeit erreicht. Die Zeit der Kondensation wird zumindest abhängig von den Metalloxidvorläufern, welche eingesetzt werden, variieren. In einem nicht beschränkenden Beispiel beträgt die Zeit weniger als oder gleich 2 Stunden. Das Kondensationsverfahren kann gefolgt werden durch Aussetzen der Beschichtung **214** gegenüber Luft für eine vorbestimmte Zeit bei einer erhöhten Temperatur (d. h. bei jeder Temperatur, welche höher ist als Umgebungstemperatur), welche in einem nicht beschränkenden Beispiel ungefähr 100°C beträgt. Wiederum wird die Aussetzungszeit gegenüber der erhöhten Temperatur von den eingesetzten Materialien abhängen.

**[0024]** Nachdem der Kondensationsschritt abgeschlossen ist, wird die Dünnfilm-Cogel-Beschichtung **214** für eine vorbestimmte Zeit in Wasser eingetaucht. Während dieses Schritts kann das Wasser auf eine Temperatur von ungefähr 80°C erhitzt werden. Im Allgemeinen liegt die Wassertemperatur in einem Bereich zwischen ungefähr 50°C und ungefähr 100°C. Diese Heißwasserbehandlung aktiviert die Sol-Gel-Mischung und erzeugt die poröse, hydrophile, gemischte Metalloxid-Sol-Gel-Beschichtung **212**. Das Erzeugen der porösen Beschichtung **212** setzt ebenfalls die leitfähige Oberfläche S der bipolaren Platte **210** frei. Die Beschichtung **212** nach der Kondensation und der Wasserbehandlung ist schematisch in der [Fig. 2C](#) gezeigt.

**[0025]** Um Hydrophilizität zu erzeugen, wird die Dünnfilm-Cogel-Beschichtung **214** ([Fig. 2B](#)) durch das Sol-Gel-Verfahren und das Nassaktivierungsverfahren behandelt, welche sowohl die zuvor beschriebene Kondensationsbehandlung als auch die Wasserbehandlung einschließen. In einigen Fällen kann es wünschenswert sein, dass die Beschichtungsschicht **212** nicht bei einer hohen Temperatur kalziniert wird, welche oftmals in herkömmlichen Ansätzen für poröse Materialien eingesetzt wird. Es ist herausgefunden worden, dass das Nassaktivierungsverfahren ohne Kalzination bei der Herstellung von porösen Filmen **212** mit guter Stabilität hilft.

**[0026]** In einigen Ausführungsformen kann vor der Aktivierung der Sol-Gel-Mischung (d. h. vor dem Eintauchen derselben in Wasser) die Brennstoffzellenplatte **212** mit der Beschichtung **214** weiter getrocknet werden. Der zusätzliche Schritt des Trocknens wird in einem Beispiel durch Aussetzen der beschichteten Brennstoffzellenplatte **210**, **214** gegenüber Umgebungsluft für eine vorbestimmte Zeitspanne und dann durch Aussetzen der beschichteten Brennstoffzellenplatte **210**, **214** gegenüber einer Temperatur, welche höher als die Umgebungsluft ist, für eine andere vorbestimmte Zeitspanne erreicht. In einer Ausführungsform liegt die höhere Temperatur zwischen ungefähr 80°C und ungefähr 200°C und die Umgebungstemperatur ist niedriger als 80°C.

**[0027]** Während dem Zusammenbau des PEM-Brennstoffzellenstapels wird normalerweise Druck auf die Beschichtung **212** auf der bipolaren Platte **210** aufgebracht, um eine bessere Leitfähigkeit zwischen dem Kohlenstoffdiffusionspapier **218** und den bipolaren Platten **210** zu erreichen (siehe [Fig. 2D](#)). Im Hinblick auf die Brennstoffzelle **100** der [Fig. 1](#) werden in jeder der Anodenschicht **112** und der Kathodenschicht **114** Kohlenstoffdiffusionspapiere **218** (in der [Fig. 1](#) nicht dargestellt) eingesetzt und diese kontaktieren jeweils die bipolaren Platten **110**, **210**, welche benachbart zu der Anodenschicht **112** und der Kathodenschicht **114** sind. Wiederum auf die [Fig. 2C](#) und [Fig. 2D](#) zusammen Bezug nehmend, kann durch diese Maßnahme die Gasdiffusionsschicht (beispielsweise das Kohlenstoffdiffusionspapier **218**) durch den Hohlraum **220** in die gemischten Metalloxid-Sol-Gel-Beschichtung **212** eindringen und in direkten Kontakt mit der Oberfläche S der bipolaren Platten **210** kommen, um so elektronische Pfade **222** dahin und davon weg zu liefern. Die Leitfähigkeit wird durch die operative Verbindung zwischen dem Kohlenstoffdiffusionspapier **218** und der Oberfläche S der bipolaren Platten **210** erzeugt.

**[0028]** Die elektronisch leitfähigen Pfade **222**, welche nach dem Nassaktivierungsverfahren und während dem Stapelzusammenbauverfahren erzeugt werden, reduzieren oder eliminieren eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes, welcher durch die Metalloxidbeschichtungsschicht **212** verursacht wird. Wenn die bipolare Platte **210** mit SiO<sub>2</sub> oder mit anderen Metalloxiden beschichtet wird, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Grenzfläche nicht leitend wird. Allerdings verbessert die hier beschriebene Beschichtung **212** die Grenzflächenleitfähigkeit beträchtlich. Daher ermöglichen die hier offenbarten Ausführungsformen das Aufbringen einer sehr hydrophilen Beschichtung **212** auf die hydrophobe Oberfläche der bipolaren Metallplatten **210**, während eine gewünschte Leitfähigkeit der bipolaren Platten **210** aufrechterhalten wird.

**[0029]** Vor dem Beschichtungsverfahren, welches in den [Fig. 2B](#) bis [Fig. 2D](#) dargestellt ist, kann die Oberfläche S der bipolaren Metallplatte **210** in einigen Fällen vorbehandelt werden. In einer Ausführungsform wird die Vorbehandlung durch Oberflächenätzen mit Säure, wie beispielsweise mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erreicht, um eine raue und saubere Oberfläche zu erzeugen. Bei dieser Ausführungsform wird die Platte **210** in eine Lösung der Säure

bei Raumtemperatur oder bei einer erhöhten Temperatur für eine geeignete Zeit eingetaucht, um die gewünschte Oberflächenbehandlung zu erreichen. Die vorbehandelte Oberfläche wird dann mit Wasser gespült, bevor die Sol-Gel-Mischung darauf aufgebracht wird.

**[0030]** In einer anderen Ausführungsform kann die Vorbehandlung der Oberfläche S der metallischen bipolaren Platte **210** vor dem Beschichten der Oberfläche S mit der Sol-Gel-Mischung durch teilweises oder vollständiges Beschichten der Oberfläche S mit einem anderen, leitfähigeren Metall, wie beispielsweise mit Pt, Cu etc., erreicht werden. Es kann ein Elektroplattierverfahren eingesetzt werden, um diese leitfähige Metallbeschichtung aufzubringen. Das Elektroplattierverfahren nutzt elektrischen Strom, um die Kationen eines gewünschten Materials, typischerweise Metall, aus einer Lösung zu reduzieren, und, um einen leitfähigen Gegenstand (beispielsweise die Oberfläche S) mit einer dünnen Schicht des anderen Materials (in diesem Beispiel ein leitfähigeres Metall als das Metall der bipolaren Platte **210**) zu beschichten. Insbesondere werden eine Anode, welche durch ein elektrisch leitendes Metall gebildet wird, wie beispielsweise Pt, Cu etc., sowie eine Kathode, welche durch die bipolare Platte **210** gebildet wird, zusammen mit einer äußeren Versorgung für direkten Strom verbunden, während sowohl die Anode als auch die Kathode in eine Elektrolytlösung eingetaucht sind. Die Anode wird mit dem positiven Ende der Versorgung verbunden und die Kathode wird mit dem negativen Ende verbunden. Wenn die externe Stromversorgung angeschaltet ist, wird das Metall an der Anode von dem Valenzzustand null oxidiert, um Kationen mit einer positiven Ladung zu bilden. Diese Kationen verbinden sich mit den Anionen in der Elektrolytlösung. Die Kationen werden dann an der Kathode (d. h. der Oberfläche S der Platte **210**) reduziert, um eine weitere zusätzliche leitfähige Schicht in dem metallischen Valenzzustand null abzuscheiden.

**[0031]** Als ein nicht beschränkendes Beispiel für dieses Vorbehandlungsverfahren wird das Kupfer, wenn das Plattierungsmetall Kupfer ist, in einer sauren Lösung an der Anode durch Verlieren von zwei Elektronen zu  $\text{Cu}^{2+}$  oxidiert. Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Anion verbindet sich mit dem Anion  $\text{SO}_4^{2-}$  in der Lösung, um Kupfersulfat zu bilden. An der Kathode wird das  $\text{Cu}^{2+}$  durch Aufnahme von zwei Elektronen zu metallischem Kupfer reduziert. Das Ergebnis ist der wirksame Transfer von Kupfer von der Anodenquelle, um eine Metallplattierungsschicht auszubilden, welche die Oberfläche S der bipolaren Platte **210** beschichtet.

**[0032]** Um Ausführungsform(en) der vorliegenden Erfindung weiter zu illustrieren, werden nachfolgend verschiedene Beispiele wiedergegeben. Es ist zu verstehen, dass diese lediglich für illustrative Zwecke wiedergegeben werden und nicht dazu gedacht sind, den Schutzbereich der offenbarten Ausführungsform(en) zu beschränken.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

**[0033]** Gemäß der nachfolgenden Beschreibung wurde auf einem 304 SS- (eine Art von standardisiertem rostfreiem Stahl) Formling eine  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Beschichtung ( $\text{Ti/Si} = 1:2$ ) gebildet und aufgebracht.

**[0034]** Es wurden 2,4 g TEOSPU (N-Triethoxysilylpropylharnstoff in 50% Methanol (United Chemical Tech. Inc.)) und 5,0 g Essigsäure (99,8% Reagenz Plus, Aldrich) zusammen unter Rühren für 10 Min. bei Raumtemperatur zugegeben. In die zuvor genannte Lösung wurde unter kontinuierlichem Rühren für 30 Min. bei Raumtemperatur 4,4 g TTIP (Titanetraisopropanoxid, 97%, Aldrich) zugegeben. Die erhaltene Lösung betrug ungefähr 11,8 g  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Sol-Gel. Das Sol-Gel wurde nach Stunden bei Raumtemperatur kondensiert.

**[0035]** Ein blanker 304 SS-Formling wurde in die Sol-Gel-Mischung eingetaucht, bevor diese kondensierte. Der beschichtete Formling wurde dann bei Raumtemperatur für 2 Stunden in Luft getrocknet. Dann wurde der beschichtete Formling bei  $100^\circ\text{C}$  in Luft über Nacht getrocknet. Schließlich wurde der getrocknete Formling in Wasser platziert und bei  $80^\circ\text{C}$  für wenigstens 4 Stunden gehalten.

### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

**[0036]** Auf einem 304 SS-Formling wurde gemäß der nachfolgenden Beschreibung eine  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung gebildet und aufgebracht.

**[0037]** Es wurden 7,1 g TTIP (Titanetraisopropanoxid, 97%, Aldrich) und 6,0 g Essigsäure (99,8% Reagenz Plus, Aldrich) zusammen unter Rühren für 30 Min. bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene Lösung betrug ungefähr 11,8 g  $\text{TiO}_2$ -Sol-Gel. Das Sol-Gel könnte nach Stunden bei Raumtemperatur kondensiert wer-

den.

**[0038]** Dann wurde ein blanker 304 SS-Formling in das Sol-Gel eingetaucht, bevor dieses kondensierte. Der kondensierte Formling wurde dann bei Raumtemperatur für 2 Stunden in Luft getrocknet. Dann wurde der getrocknete Formling bei 100°C in Luft über Nacht getrocknet. Schließlich wurde der getrocknete Formling in Wasser platziert und bei 80°C für wenigstens 4 Stunden gehalten.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

**[0039]** Gemäß der nachfolgenden Beschreibung wurde eine SiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf einen 304 SS-Formling gebildet und aufgebracht.

**[0040]** Es wurden 7,4 g TEOSPU (N-Triethoxysilylpropylharnstoff in 50% Methanol (United Chemical Tech. Inc.)) und 4,5 g Essigsäure (99,8% Reagenz Plus, Aldrich) zusammen unter Rühren für 30 Min. bei Raumtemperatur zugegeben.

**[0041]** Dann wurde ein blanker 304 SS-Formling in das Sol-Gel eingetaucht, bevor dieses kondensierte. Der beschichtete Formling wurde dann bei Raumtemperatur für 2 Stunden in Luft getrocknet. Dann wurde der beschichtete Formling bei 100°C in Luft über Nacht getrocknet.

**[0042]** Schließlich wurde der getrocknete Formling in Wasser platziert und bei 80°C für wenigstens 4 Stunden gehalten.

#### Beispiel 4

**[0043]** Auf Basis der in dem Beispiel 1 und in den Vergleichsbeispielen 2 und 3 beschriebenen Verfahren wurden Formlinge hergestellt. Insbesondere wurden verschiedene Formlinge mit den nachfolgenden Mol-Verhältnissen von Ti/Si hergestellt: 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:0 und 0:1. Die erhaltenen Hydrophilizitätsdaten basierten auf dem Durchmesser eines 10 µl Wassertropfens. Ein Tropfen ist dann hydrophil, wenn sich der Tropfen auf der gesamten Oberfläche des Formlings (1 Quadratinch) ausbreitet. Es wurden ebenfalls Leitfähigkeitsdaten auf Basis des Kontaktwiderstandes, welcher unter einer fixen Stromdichte unter verschiedenen Drücken gemessen wurde, erhalten.

**[0044]** Nachdem alle der beschichteten Formlinge (ausgenommen Ti/Si = 1:8) bei 100°C über Nacht getrocknet wurden, waren alle die TiO<sub>2</sub> enthaltenden Beschichtungen hydrophil. Die SiO<sub>2</sub>-Beschichtung (Ti/Si = 0:1) ist, nachdem diese getrocknet ist, hydrophob. Es wurde beobachtet, dass die SiO<sub>2</sub>-Lösung nicht kondensiert werden konnte, was zeigt, dass die Essigsäure den SiO<sub>2</sub>-Vorläufer, TEOSPU, nicht hydrolysieren konnte. Andererseits wurden offensichtlich alle der TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Sol-Gele aufgrund der Gegenwart des Titanvorläufers (TTIP) durch Essigsäure hydrolysiert.

**[0045]** Die Tabelle 1 fasst die Erkenntnisse von den zuvor beschriebenen Proben, welche sowohl TiO<sub>2</sub> als auch SiO<sub>2</sub> enthalten, zusammen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> beschichteten 304 SS-Formlinge

Formling	Ti/Si (Mol)	Hydrophil nach dem Trocknen?	Hydrophil nach der Wasserbehandlung?	Leitfähig?
1	1:1	Ja	Ja	Ja
2	1:2	Ja	Ja	Ja
3	1:4	Ja	Ja	Ja
4	1:8	Nein	Ja	Ja
5	1:0	Ja	Ja	N/A
6	0:1	Nein	Nein	N/A

**[0046]** Die Beschichtungen auf den Formlingen wurden gemäß dem Verfahren des Trocknens bei 100°C über Nacht in Luft getrocknet. Die Beschichtungen auf den Formlingen wurden gemäß dem Verfahren des Platzie-

rens derselben in Wasser bei 80°C über Nacht, nachdem diese getrocknet waren, mit Wasser behandelt. Die Leitfähigkeit konnte für die 1:0- und für die 0:1 Ti/Si-Formlinge nicht gemessen werden, und zwar aufgrund von Rissen und von Aggregation.

**[0047]** In den wie zuvor beschrieben hergestellten Formlingen wurde die Beschichtungsgleichmäßigkeit und die Wasserhydrophilizität untersucht. Wie in den [Fig. 4A](#) und [Fig. 4B](#) dargestellt, weisen gemischten  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen eine bessere Qualität und eine bessere Gleichmäßigkeit auf (siehe [Fig. 4\(A\)](#) Ti/Si (1:4)). Im Vergleich dazu mangelt es den Beschichtungen in Formlingen mit einem von, aber nicht mit beiden von  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$ , wie in der [Fig. 4A](#) gezeigt, an einigen von für diese gewünschten Qualitäten. Nachdem die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung über Nacht bei 100°C getrocknet worden war, zeigte die Beschichtung eine schlechtere Haftung und tendierte dazu, von der Oberfläche des Formlings abzublättern, wie dies in der [Fig. 4A](#) dargestellt ist. In dem Fall der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung zeigte die Beschichtung nach dem Trocknen der Beschichtung über Nacht bei 100°C eine bessere Haftung, diese war jedoch nicht gleichmäßig, wie dies in der [Fig. 4A](#) ebenfalls dargestellt ist. In der [Fig. 4B](#) ist eine Ti/Si-(1:2)-Beschichtung gezeigt, auf welcher ein Hydrophilizitätstest durchgeführt wurde. Dieser Test wurde durch Platzieren eines Wassertropfens von 10  $\mu\text{l}$  auf der getrockneten Beschichtung mit einem Ti/Si-Verhältnis von 1:2 durchgeführt. Die [Fig. 4B](#) zeigt, dass die Beschichtungsschicht eine höhere Hydrophilizität aufwies, weil sich der Wassertropfen gleichmäßig über die gesamte Oberfläche der Beschichtung ausbreitete, was eine Eigenschaft ist, welche Hydrophilizität anzeigt.

#### Beispiel 5

**[0048]** Im Hinblick auf den Formling  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  (T/Si = 1:2), wie zuvor beschrieben, wurde der beschichtete Formling zunächst (d. h. vor dessen Aktivierung, BA) getrocknet und dieser wurde dann (d. h. nach der Aktivierung, AA) mit Wasser behandelt. In der [Fig. 5](#) sind Vergleichsdaten gezeigt, welche sich auf den Prozentsatz der Veränderung des Kontaktwiderstands für die BA-Probe und die AA-Probe beziehen. Die Daten wurden für den Formling bei 100 psi durch Vergleichen des AA-Widerstands mit dem BA-Widerstand erhalten. Die Ergebnisse zeigen den Unterschied in dem Kontaktwiderstand bei einer Erhöhung des Drucks. Der Widerstand wurde klar drastisch reduziert, nachdem die Probe in Wasser behandelt worden ist.

**[0049]** Als ein Teil des Experiments wurde die Leitfähigkeit des gemischten Metalloxids untersucht, wobei die beschichteten Formlinge zwischen zwei Kohlenstoffpapieren platziert worden waren. Es wurde herausgefunden, dass das gemischte Metalloxid nicht leitfähig war. Dies zeigt, dass die Leitfähigkeit durch die Verbindung des Kohlenstoffpapiers und die blanke Oberfläche des Formlings, wie zuvor beschrieben, erzeugt wird.

**[0050]** Während verschiedene Ausführungsformen im Detail beschrieben worden sind, wird es für einen Fachmann offensichtlich sein, dass die offenbarten Ausführungsformen modifiziert werden können. Damit ist die vorstehende Beschreibung als exemplarisch und nicht als beschränkend anzusehen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche einer Brennstoffzellenplatte, wobei das Verfahren umfasst:
  - Ausbilden einer Sol-Gel-Mischung durch Vermischen einer schwachen Säure und einer Zusammensetzung, welche wenigstens zwei Metalloxidvorläufer enthält, wobei einer der Metalloxidvorläufer so ausgestaltet ist, dass dieser durch die schwache Säure hydrolysiert wird, um mit einem anderen der Metalloxidvorläufer, welcher wenigstens eine organische funktionelle Gruppe aufweist, welche durch die schwache Säure nicht hydrolysiert wird, ein gemischtes Metalloxid-Netzwerk auszubilden,
  - Aufbringen der Sol-Gel-Mischung auf die Oberfläche der Brennstoffzellenplatte,
  - Kondensieren der Sol-Gel-Mischung durch Aussetzen gegenüber Luft bei wenigstens einer vorbestimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeit und
  - Eintauchen der Sol-Gel-Mischung in Wasser bei einer vorbestimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeit, um auf der Oberfläche der Brennstoffzellenplatte einen porösen, hydrophilen und leitfähigen Film auszubilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die wenigstens eine organische funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus Amiden, Acrylen, Epoxiden, Alkylharnstoffen und Mischungen hiervon besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, welches des Weiteren das Vorbehandeln der Oberfläche der Brennstoffzellenplatte durch ein Oberflächenätzverfahren, durch ein Elektrolattierverfahren oder durch eine Mischung hiervon umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die wenigstens zwei Metalloxidvorläufer aus der Gruppe ausgewählt

werden, welche aus Vorläufern von Siliziumdioxid, von Titandioxid, von Zinndioxid, von Tantaloxid, von Hafniumdioxid, von Zirkoniumdioxid, von Niobdioxid, von Molybdänoxid, von Iridiumoxid, von Rutheniumoxid und von Aluminiumoxid besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die schwache Säure aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus Essigsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Borsäure und Mischungen hiervon besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die schwache Säure Essigsäure ist, wobei der andere der Metalloxidvorläufer mit der wenigstens einen organischen funktionellen Gruppe N-Triethoxysilylpropylharnstoff ist, wobei der eine der Metalloxidvorläufer, welcher so ausgestaltet ist, dass dieser durch die schwache Säure hydrolysiert wird, Titantetraisopropanoxid ist, und, wobei die Sol-Gel-Mischung erreicht wird durch:  
Vermischen einer vorbestimmten Menge von Essigsäure und von N-Triethoxysilylpropylharnstoff in Methanol, um dadurch eine Lösung auszubilden, und  
Zugabe einer vorbestimmten Menge von Titantetraisopropanoxid zu der Lösung, um dadurch eine Titandioxid-Siliziumdioxid-Sol-Gel-Mischung auszubilden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Eintauchen die Sol-Gel-Mischung aktiviert, und, wobei vor dem Eintauchen das Verfahren des Weiteren das Trocknen der Brennstoffzellenplatte mit der darauf aufgetragenen Suspension umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Trocknen der Brennstoffzellenplatte mit der Sol-Gel-Mischung, welche darauf aufgebracht ist, erreicht wird durch:  
Aussetzen der Brennstoffzellenplatte gegenüber Umgebungsluft für eine vorbestimmte Zeitspanne und  
daran anschließend Aussetzen der Brennstoffzellenplatte für eine andere Zeitspanne gegenüber einer Temperatur, welche höher als die von der Umgebungsluft ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die höhere Temperatur, gegenüber welcher die Brennstoffzellenplatte ausgesetzt wird, in einem Bereich zwischen ungefähr 80°C und ungefähr 200°C liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die vorbestimmte Temperatur des Wassers in einem Bereich zwischen ungefähr 50°C und ungefähr 100°C liegt.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

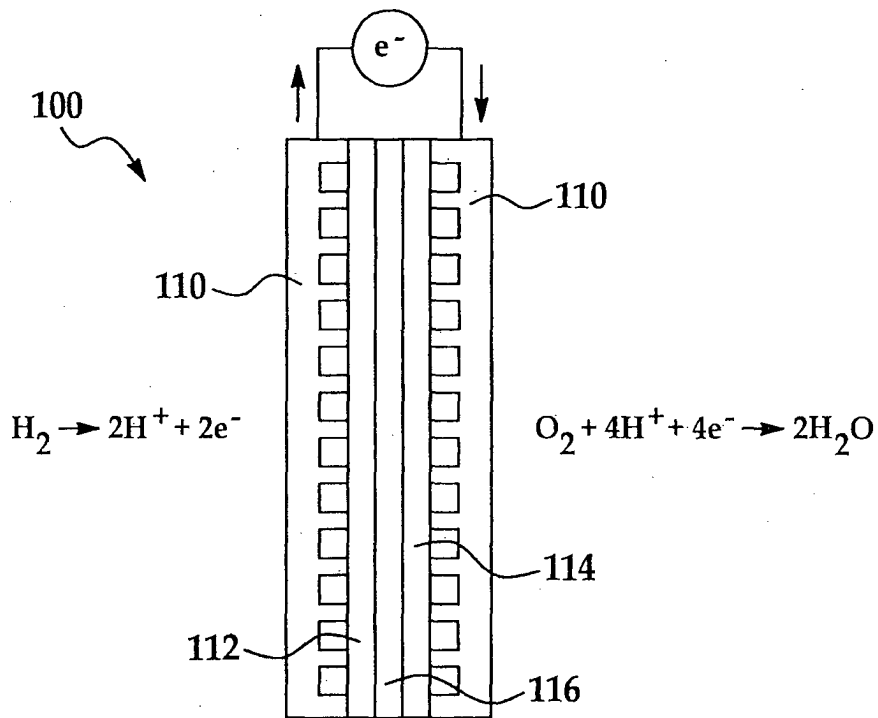


FIG. 1

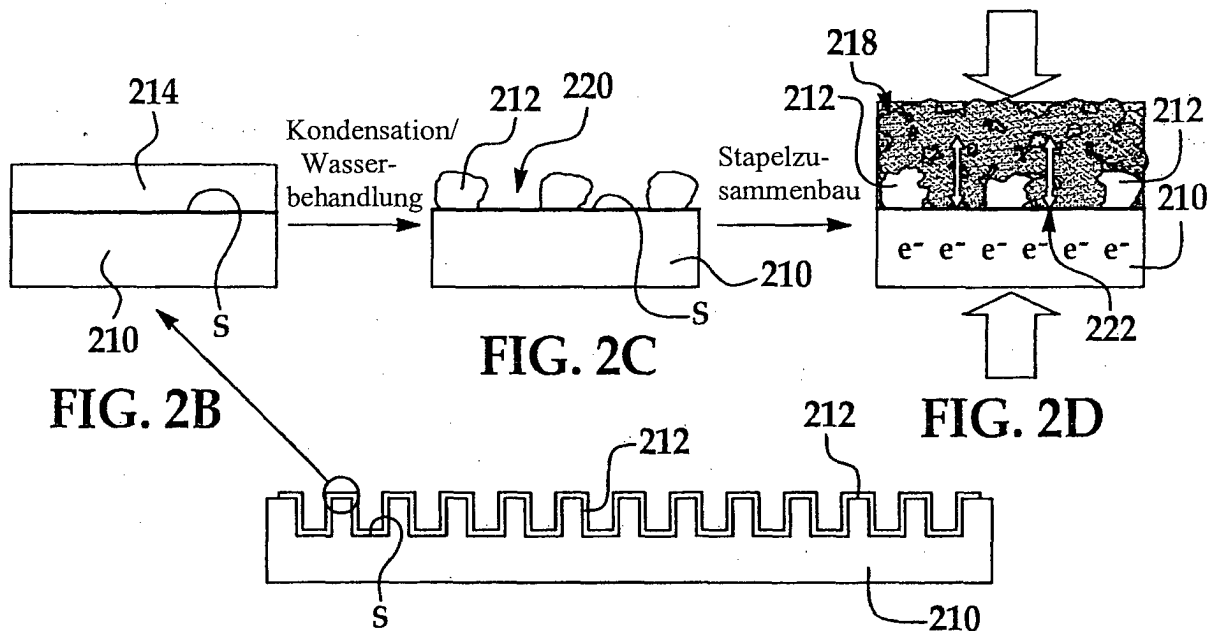


FIG. 2A

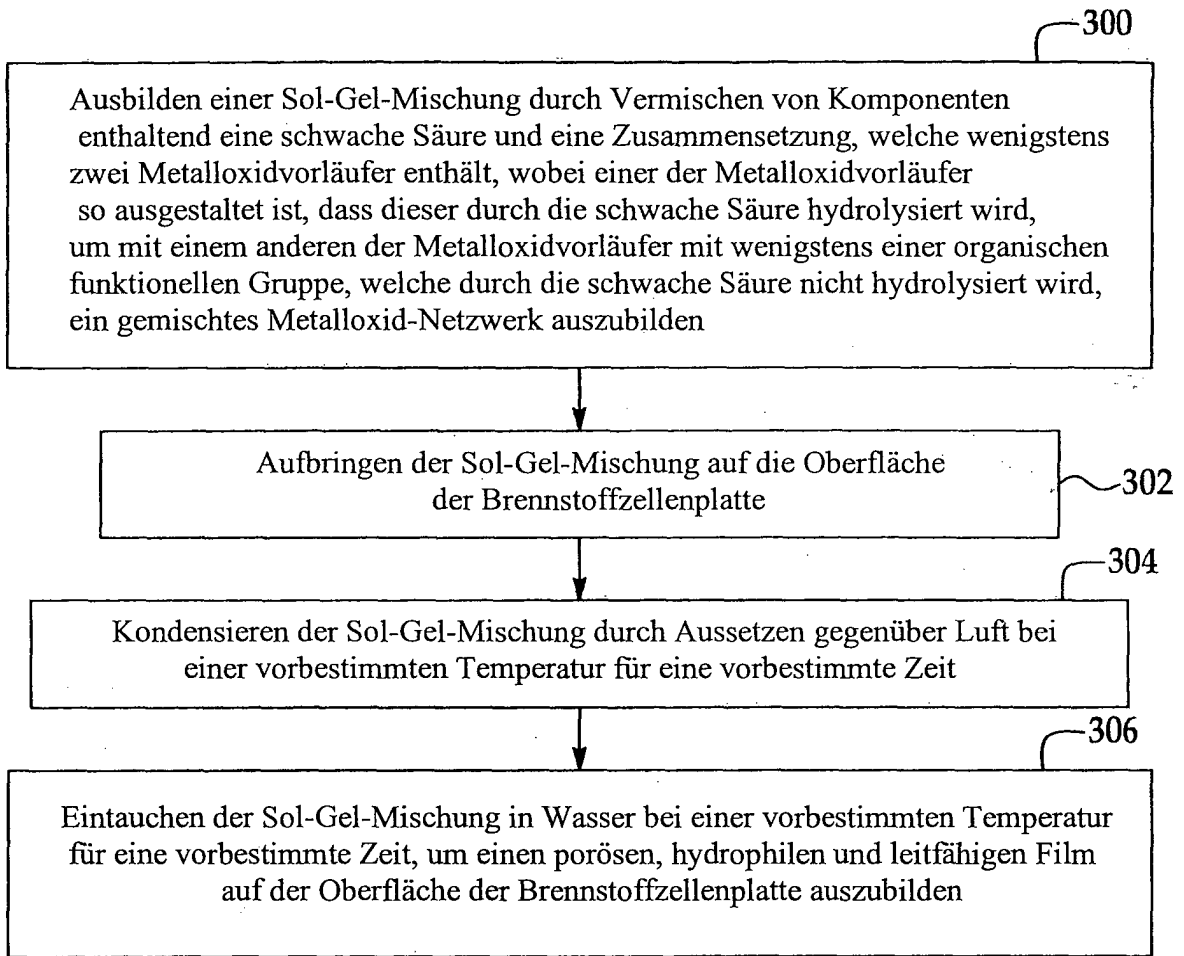


FIG. 3

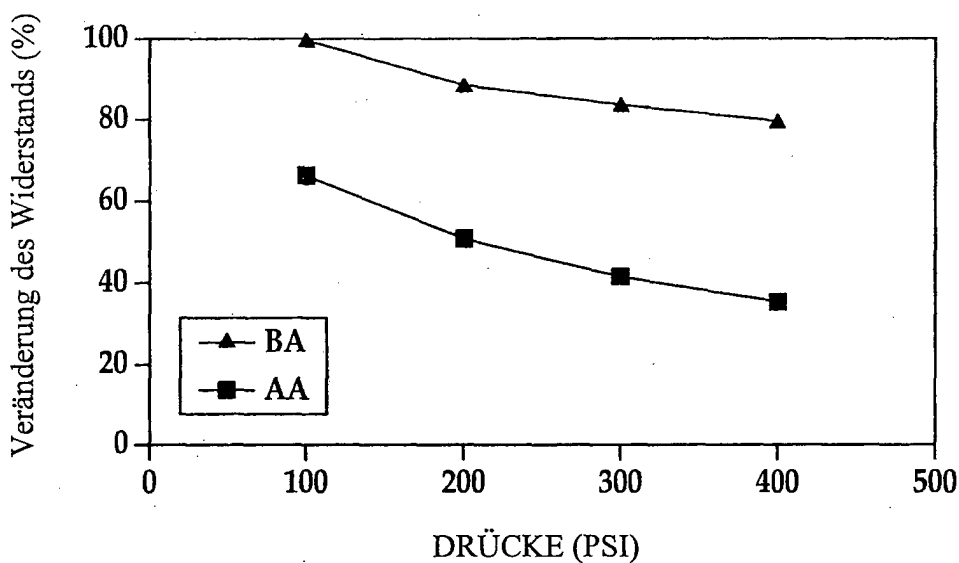
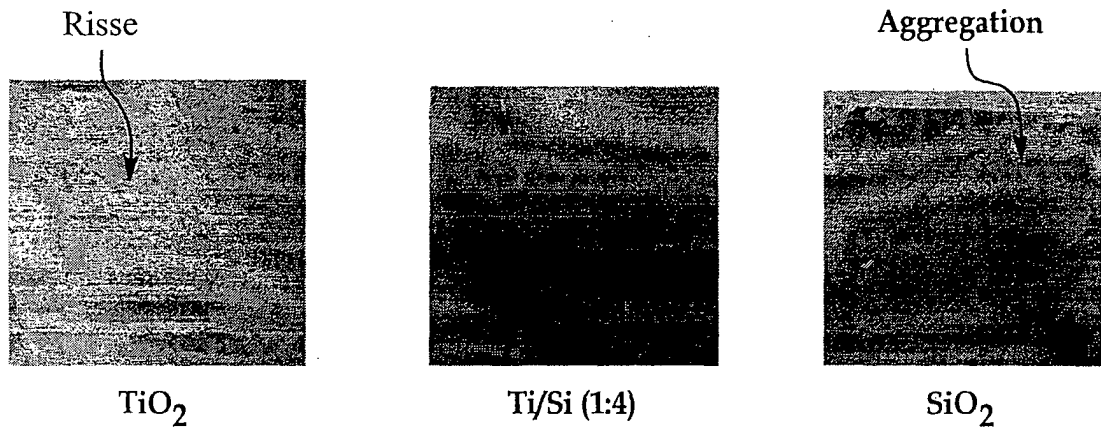
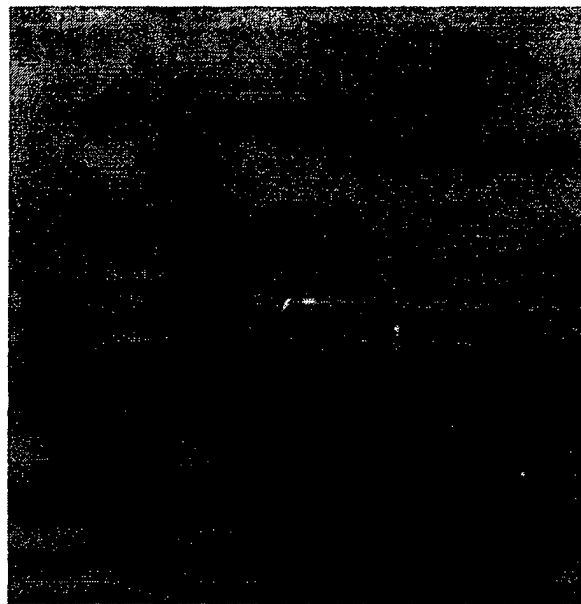


FIG. 5



**FIG. 4A**



Ti/Si (1:2)

**FIG. 4B**