



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101123314 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200710146422. X

(22) 申请日 2007. 06. 27

(30) 优先权数据

11/475499 2006. 06. 27 US

(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 F·钟 T·谢 R·H·布伦克

M·H·阿布德 埃尔哈米德

B·K·布拉迪 T·J·福勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006. 01)

H01M 4/86 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

C09D 183/00 (2006. 01)

C09D 5/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005/027248 A1, 2005. 03. 24, 说明书第 3 页第 4-5 段, 第 7 页第 7 段至第 8 页第 2 段.

CN 1771351 A, 2006. 05. 10, 全文.

US 6372376 B1, 2002. 04. 16, 说明书第 7 栏 第 19-23 行.

审查员 崔琳

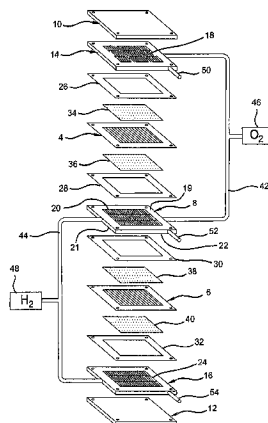
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 5 页

(54) 发明名称

使用硅烷偶合剂改善聚合物涂层对双极板表面的粘附性

(57) 摘要

本发明提供了用于电化学电池元件的导电元件, 该导电元件具有提高的对表面易于形成金属氧化物的下面的金属基材的保护作用。表面的一个或多个区域由覆盖有粘附性增强涂层的金属涂层涂覆, 其中粘附性增强涂层包括由有机硅烷衍生的含硅材料。粘附性增强涂层由导电的、保护性聚合物涂层覆盖。本发明还提供制造这种电化学电池元件以改善导电的、保护性聚合物涂层粘附性的方法。



1. 一种用于电化学电池的导电元件,包括:  
导电基材,其包括在氧存在时易于形成氧化物的金属表面;  
覆盖所述表面一个或多个区域的金属涂层,其中所述金属涂层上包括所述金属的氧化物层;  
覆盖所述一个或多个区域上的所述金属涂层上的氧化物层的粘附性增强涂层,其中所述涂层包括含硅聚合物;和  
覆盖所述一个或多个区域的所述粘附性增强涂层的抗腐蚀保护性聚合物涂层,其中氧化物层的量足以有效粘附粘附性增强涂层。
2. 根据权利要求1的导电元件,其中所述金属表面基材选自由不锈钢、镍、铝、钛、及其合金和混合物组成的组。
3. 根据权利要求1的导电元件,其中所述金属涂层是选自由钛、钽和锆组成的组中的金属。
4. 根据权利要求1的导电元件,其中所述金属涂层基本覆盖所述金属表面基材的整个表面。
5. 根据权利要求1的导电元件,其中所述金属涂层具有小于大约50纳米的厚度。
6. 根据权利要求1的导电元件,其中所述含硅聚合物由含选自下组中的至少一种化合物的初始组合物形成,该组由有机官能化硅烷、氨基官能化硅烷、氯代硅烷、氟代硅烷、硅氮烷以及它们的共聚物和混合物组成。
7. 根据权利要求1的导电元件,其中所述含硅聚合物由含选自下组中至少一种化合物的初始组合物形成,该组由6-叠氮硫酰己基三乙氧基硅烷;双[(3-乙氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺;N-[3-三乙氧基甲硅烷基丙基]-4,5-二氢咪唑;3-氨基丙基三乙氧基硅烷;二乙氧基磷酸酯乙基三乙氧基硅烷;5,6-环氧己基三乙氧基硅烷;双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺;3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷;双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物;双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物;3-巯基丙基三乙氧基硅烷;氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;氯代丙基三乙氧基硅烷;氯代丙基三甲氧基硅烷;缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷;3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷;3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷;巯基丙基三甲氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;甲基三乙酰氧基硅烷(MTAS);甲基三甲氧基硅烷(MTMS);甲基三-(丁酮肟)硅烷(MOS);甲基肟基硅烷(MOS);甲基三-(甲基乙基酮肟)硅烷(MOS);四乙氧基硅烷(TEOS);四甲氧基硅烷(TMOS);乙烯基三乙氧基硅烷;乙烯基三甲氧基硅烷;乙烯基三-(丁酮肟)硅烷(VOS);乙烯基肟基硅烷(VOS);乙烯基三-(甲基乙基酮肟)硅烷(VOS)以及它们的共聚物和混合物组成。
8. 根据权利要求1的导电元件,其中所述的含硅聚合物由含3-氨基丙基三乙氧基硅烷的初始组合物形成。
9. 根据权利要求1的导电元件,其中所述粘附性增强涂层基本上覆盖所述基材的整个表面。
10. 根据权利要求1的导电元件,其中所述粘附性增强涂层具有小于大约10纳米的厚度。
11. 根据权利要求1的导电元件,其中所述保护聚合物涂层是导电的并且包括含有机

聚合物和大量导电颗粒的聚合物基质。

12. 一种制造用于燃料电池的元件的方法,包括:

提供在氧存在时易于形成氧化物的金属基材表面;

在基材的一个或多个区域上涂覆金属涂层,其中所述金属涂层上包括所述金属的氧化物层;

在所述金属涂层上的氧化物层上涂覆包括含硅聚合物的粘附性增强涂层;以及

用抗腐蚀保护性聚合物涂层覆盖所述粘附性增强涂层,

其中氧化物层的量足以有效粘附粘附性增强涂层。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中涂覆所述金属涂层是通过选自物理气相沉积、化学气相沉积和卷材涂漆法组成的组的至少一种工艺进行。

14. 根据权利要求 12 的方法,其中所述基材表面在氧存在时易于形成氧化物并且在所述涂覆之前,通过选自下列工艺组成的组的至少一种工艺处理所述表面以部分除去所述氧化物:等离子刻蚀、溅射、阴极清洁、机械研磨、涂覆碱性清洁剂、涂覆酸性试剂以及涂覆酸洗液。

15. 根据权利要求 12 的方法,还包括在所述覆盖之后,施加热以促进涂覆到所述基材上的所述粘附性增强涂层和所述抗腐蚀保护性聚合物涂层的固化。

16. 一种制造用于燃料电池的元件的方法,包括:

混合水解剂和粘附性增强溶液以形成混合物;其中所述粘附性增强溶液包括官能化硅烷和含水溶剂,其中所述水解剂水解至少部分所述官能化硅烷以形成含硅聚合物;

将所述混合物涂覆到金属涂层的一个或多个区域,所述金属涂层覆盖金属基材,并且所述金属涂层上包括所述金属的氧化物层,其中部分所述溶剂和部分所述水解剂从所述混合物中除去,其中所述含硅聚合物保持在基本固相中,覆盖所述金属涂层上的氧化物层以形成粘附性增强涂层;以及

在所述一个或多个区域用抗腐蚀保护性聚合物涂层覆盖所述粘附性增强涂层,

其中氧化物层的量足以有效粘附粘附性增强涂层。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所述官能化硅烷经历自交联并且所述溶液还包括减缓所述自交联速率的稳定剂。

18. 根据权利要求 16 的方法,其中所述粘附性增强溶液还包括选自由醇、烷烃及其混合物组成的组中的湿润剂。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中所述湿润剂选自由丙酮、乙醇、甲醇、异丙醇、1-丙醇、庚烷及其混合物组成的组。

## 使用硅烷偶合剂改善聚合物涂层对双极板表面的粘附性

### 技术领域

[0001] 本发明涉及 PEM 燃料电池,更具体地,涉及用于其中的抗腐蚀导电元件。

### 背景技术

[0002] 已经提出燃料电池作为电动汽车和其他应用的能源。一种已知的燃料电池是包括所谓 MEA(膜电极组件)的 PEM(即,质子交换膜)燃料电池,MEA 包括在一个面上具有阳极而相对面上具有阴极的固体聚合物薄膜电解质。阳极和阴极通常包括细碎的碳颗粒、担载在碳颗粒内外表面上的非常细碎的催化剂颗粒和与催化剂和碳颗粒混合的质子导电材料。MEA 夹在作为阳极和阴极集电器的一对导电接触元件之间,导电接触元件可以在其中包括适当的通道和开口以用来分配燃料电池的气体反应物(即,  $H_2$  和  $O_2$ /空气)分别通过阳极和阴极表面。

[0003] 双极板 PEM 燃料电池包括多个电串联堆叠在一起的 MEA,所述 MEA 通过称为双极板或隔膜的不透气、导电接触元件彼此分隔。堆中的双极板有两个工作面,一个面对一个电池的阳极,另一个面对堆叠中下一个相邻电池的阴极。双极板在相邻电池之间传导电流。在堆末端的接触元件仅接触末端的电池,并称为端板。

[0004] 接触元件通常由导电金属材料构成。在  $H_2$  和  $O_2$ /空气 PEM 燃料电池的环境中,双极板和其他的接触元件(例如,端板)持续与高酸性溶液(pH3-5)接触,并在极化到最大大约 +1V(相对于标准氢电极)的高氧化性环境中运行。在阴极侧上,接触元件暴露在加压的空气中,在阳极侧上,接触元件暴露在氢气中。遗憾地,很多金属易于在恶劣的 PEM 燃料电池环境下被腐蚀,一些(例如,不锈钢、镍、镁、铝、钛或合金的情况)还在它们表面形成高电阻、钝化氧化物膜,这增加了燃料电池的内阻并降低了它的性能。

[0005] 由于这些金属容易被腐蚀,已经致力于发展导电聚合物保护性涂层。一种努力包括在电阻方面有最小影响并维持可接受水平的导电性的保护性聚合物涂层,然而由于元件暴露在潮湿的气体、高温和工作燃料电池的压力环境下这些涂层的粘附性可能减小,因此这些涂层具有剥落或碎裂的可能性。涂层的分离可以潜在地使下面的金属基材遭到腐蚀和/或导电性降低。

[0006] 因此,需要增加保护性聚合物和导电涂层与基材的粘附性,同时维持导电性,以抵抗燃料电池的恶劣环境并且改善电化学电池的整体效率、耐用性和寿命。

### 发明内容

[0007] 本发明提供用于电化学电池的导电元件,其包括含有在氧存在时易于形成氧化物的金属表面的导电基材。表面具有一个或多个被金属涂层覆盖的区域。金属涂覆区域用粘附性增强涂层覆盖,其中粘附性增强涂层包括含硅的聚合物。用抗腐蚀保护性聚合物涂料涂覆一个或多个含硅聚合物涂覆区域。

[0008] 另外一方面,本发明涉及制造用于燃料电池的元件的方法,该方法包括提供在氧存在时易于形成氧化物的金属基材表面,将金属涂料涂覆到基材的一个或多个区域,将包

括含硅聚合物的粘附性增强涂料涂覆到基材表面的金属涂覆区域,以及在一个或多个区域上用抗腐蚀涂料覆盖粘附性增强涂层上。

[0009] 本发明还涉及制造用于燃料电池的元件的方法。水解剂与粘附性增强溶液混合以形成混合物。粘附性增强溶液包括官能化硅烷和含水溶剂。水解剂水解至少部分含官能化硅烷的混合物以形成含硅聚合物。然后将水解后的混合物涂覆到金属涂层的一个或多个区域上,以使部分溶剂和部分水解剂从混合物中除去并使含硅聚合物以基本固相的形式覆盖金属涂层,从而形成粘附性增强涂层。用抗腐蚀保护性聚合物涂料覆盖粘附性增强涂层,所述抗腐蚀保护性涂料涂覆在一个或多个区域。

[0010] 从下面提供的详细说明中本发明的其他应用领域将变得更加明显。可以理解详细的说明和具体的实施例,虽然表示本发明的优选实施方案,但仅意在解释本发明而并不限定本发明的范围。

### 附图说明

[0011] 参见附图和下面详细的说明将更加充分地理解本发明,其中:

[0012] 图 1 是在液冷 PEM 燃料电池堆中两个电池的示意图;

[0013] 图 2 是用于像图 1 中所示 PEM 燃料电池堆的双极板的分解等轴视图;

[0014] 图 3 是图 2 中 3-3' 方向的剖面图;

[0015] 图 4 是图 3 所示本发明优选实施方案的示出钛涂层、金属涂层氧化物层、硅烷粘附性增强涂层和保护性聚合物涂层的双极板的放大部分;

[0016] 图 5 是本发明优选实施方案的示出具有覆盖有金属涂层、粘附性增强涂层和导电保护性聚合物涂层的连续区域的基材的工作面的部分截面图;

[0017] 图 6 是本发明另一优选实施方案的示出具有覆盖有金属涂层、覆盖以保护性聚合物涂层的粘附性增强涂层的连续区域的基材的工作面的部分截面图,所述保护性聚合物涂层具有导电区域和不导电区域;

[0018] 图 7 是本发明另一优选实施方案的示出形成在基材表面的多个脊面 (land) 和凹槽的工作面的部分截面图,其中对应于凹槽的区域用金属涂层和以保护性聚合物涂层覆盖的粘附性增强涂层涂覆,脊面由导电层涂覆;

[0019] 图 8 是本发明的备选优选实施方案的示出其中具有多个脊面和凹槽的基材的工作面的局部截面图,其中在表面上对应于脊面的区域除去金属氧化物,在对应于凹槽的区域保留金属氧化物,脊面和凹槽都还具有涂覆钛涂层和粘附性增强涂层和导电保护性聚合物涂层的连续区域;以及

[0020] 图 9 是本发明优选实施方案的工作面的局部截面图,其中多个脊面和凹槽形成在表面中,脊面由保护性聚合物涂层覆盖,凹槽由金属涂层、粘附性增强涂层和保护性聚合物涂层覆盖。

### 具体实施方式

[0021] 下面对优选实施方案的说明事实上仅仅是示例性的,并不意在限定本发明、其应用或使用。

[0022] 本发明涉及电化学电池中的导电元件。该导电元件包括具有在氧存在时易于形成

金属氧化物的表面的金属基材,该基材具有一个或多个被金属涂层涂覆的区域并且至少一个金属涂层区域覆盖有硅烷粘附性增强涂层。导电抗腐蚀聚合物保护性涂层覆盖粘附性增强次层(sub-layer)。粘附性增强涂层和金属涂层的结合增强了下面的金属基材和导电抗腐蚀聚合物保护性涂层之间的粘附性。以这种方式,下面的基材在燃料电池的腐蚀环境中得到保护。金属涂层例如可以选自钛、锆和钽。尽管公开的各个部分可以特别重点地使用钛作为金属涂层,但是可以理解可以使用上述金属中的任何一种或其他金属。

[0023] 首先,为了更好地理解本发明,在这里提供示例性燃料电池和堆的说明。图1描述连接在一起形成堆的两个独立的质子交换膜(PEM)燃料电池,该堆具有一对被导电的、液冷的双极隔板8彼此分隔的膜电极组件(MEA)4和6。在堆中没有串联连接的独立的燃料电池具有带单个电活性面的隔板8。在堆中,优选双极隔板8通常具有两个在堆内的电活性面19、21,每个活性面19、21分别面对分开的载有相反电荷的MEA4、6,因此称为“双极”板。当在此处描述时,燃料电池堆被描述为具有导电双极板;然而,本发明可等同应用到单个燃料电池中的导电板。

[0024] MEA4和6以及双极板8一起堆叠在不锈钢夹固板10和12以及端接触元件14和16之间。端接触元件14和16、与双极板8的两个工作面一样,包括多个用来将燃料和氧化剂气体(即, $H_2$ 和 $O_2$ )分配给MEA4和6的通道18、20、22和24。不导电的垫圈或密封件26、28、30和32向电池堆的多个部件之间提供密封和电绝缘。透气导电扩散介质34、36、38和40压在MEA4和6的电极表面。端接触元件14和16分别压在扩散介质34和40上,而双极板8压在MEA4的阳极面的扩散介质36和MEA6的阴极面的扩散介质38上。

[0025] 氧通过适当的供应管道42由存储罐46供给燃料电池堆的阴极侧,而氢通过适当的供应管道44由存储罐48供给燃料电池堆的阳极侧。可选择地,空气可以由环境供给阴极侧,而氢由甲醇或汽油重整器等供给阳极。还可以设置用于MEA的 $H_2$ 和 $O_2$ /空气两侧的废气排出管道(未示出)。设置额外的管道50、52、54用于循环通过双极板8和端板14和16的冷却剂。

[0026] 图2是示例性双极板56的分解等轴视图,双极板56包括第一外金属片58、第二外金属片60和内联接第一金属片58和第二金属片60的内间隔金属片62。尽可能薄(例如,大约50微米到大约500微米厚)地制造外金属片58和60,并且可以通过冲压、光刻蚀(即,通过光刻掩模)或其他任何常规工艺形成片材金属。

[0027] 外片58具有在其外表面的第一工作面59,第一工作面59面对膜电极组件(未示出)并形成,以提供多个脊面64,脊面64之间限定出多个凹槽66,凹槽66被认为是燃料电池的反应物气体(即, $H_2$ 或 $O_2$ )从双极板的入口侧68到其出口侧70沿迂回路径流动通过的“流场”。当燃料电池完全组装在一起时,脊面64压在扩散介质36、38(图1)上,进而分别压在MEA4和6。为了简化绘制,图2仅描述了两组脊面和凹槽。实际上,脊面和凹槽覆盖接合扩散介质36和38的金属片58和60的整个外表面。反应物气体由位于燃料电池一侧68的集管(header)或歧管凹槽72供给凹槽66,并通过相邻位于燃料电池的相对侧70的另一集管/歧管凹槽74流出凹槽66。

[0028] 金属片60与片58相似。图2中示出片60的内面61(即,冷却剂侧)。在这方面,描述了多个脊80,在多个脊80之间限定了多个通道82,冷却剂通过通道82从双极板的一侧69流到另一侧71。与片58类似并最好如图3中所示(该图是图2中沿3-3'线的截面

图),片 60 的外侧具有其上有多脊面 64 的工作面 63,其中脊面 64 限定出反应物气体通过的多个凹槽 66。定位内金属间隔片 62 内连接外片 58 和 60,内金属间隔片 62 中包括多个允许冷却剂在片 60 中的通道 82 和片 58 中的通道 78 之间流动的孔 88,从而打破成层边界层并提供分别提高与外片 58 和 60 的内面 90 和 92 的热交换的紊流。本领域技术人员可以理解,相似的构造可以用在单个燃料电池的导电板中,单个燃料电池的导电板内界为 MEA 而外界为端板,其中冷却剂场可以沿活性表面使用。

[0029] 构造燃料电池中所有元件,尤其是双极板例如在 56 中(例如,58 和 60)的那些,材料的选择,包括重量参数例如总密度(质量和体积)、在表面测量的基材的电接触阻抗、体积电导率和抗腐蚀性和抗氧化性。例如,不锈钢是特别理想的用于燃料电池的金属,这是由于它相对高的体积电导率和由于表面致密的钝化层(即,金属氧化物)提供的抗腐蚀性。不锈钢材料具有相对高的强度、物理耐用性、与聚合物涂层的粘附性、以及比其他可选择的导电金属成本低并且可以形成薄片以提高重量效率。然而,不锈钢元件表面的大范围的厚的氧化物层不允许地增加了基材的电接触阻抗,这预先造成难于使用它独立作为电接触元件或集电器。另外,许多其他轻金属易于遭受腐蚀(例如,铝),和在表面形成金属氧化物的钝化。此处,“腐蚀”是指材料的非故意的并且是破坏性的侵害或失活(inactivation),这通常是由于电化学溶解发生的。因此,易于腐蚀的材料,例如金属,是在运行燃料电池的环境中遭到退化和/或钝化。

[0030] 根据这种腐蚀敏感性和类似的氧化倾向的启发,优选各种保护涂层用于保护下面的金属基材 58、60。一些保护性涂层可能增加金属板 58、60 的表面(例如,59、63)电阻到不可接受的程度或者是非常昂贵,例如涂覆厚的金或铂涂层。更经济的可选方案,例如某些聚合物保护性涂层,在电化学电池条件下长时间使用可能剥落或破碎,特别是涂覆在不锈钢基材上时,由此会使下面的金属基材遭受腐蚀/氧化侵害。因此,在导电和腐蚀保护之间存在权衡。本发明的一个方面是提高保护性聚合物涂层对金属基材(例如,58、60)的粘附性,同时维持导电元件 56 理想的电接触阻抗。

[0031] 图 4 是图 3 的截面图的放大图,示出了结合(例如,通过钎焊 85)到隔离片 62 的第一片 58 上的脊 76 和第二片 60 上的脊 80。本发明包括金属基材,其形成接触元件片 58、60,所述金属基材包括在氧存在时易于形成氧化物的金属。在一些优选实施方案中,金属还是易腐蚀的金属。

[0032] 如图 4 所示,本发明的各种实施方案通过提供金属涂层 98 和粘附性增强涂层 101(通常指粘结层或偶连剂)的次层保护第一和第二片 58、60 的工作面 59、63,这提高了预防保护性聚合物涂层 102 的粘附。在这里钛涂层 98 是金属涂层的实例。可以理解金属涂层 98 例如可以由钛、锆或钽制成。

[0033] 在各种实施方案中,基材和金属涂层可以由相同的材料制成。例如,在实施方案中基材是钛,钛涂层 98 可以是基材 58、60 的上表面或者钛涂层 98 可以是施加到基材 58、60 上的钛的额外的层。保护性聚合物涂层 102 保护下面的基材 58、60,并可以是抗氧化或者抗腐蚀的,或者是即可抗氧化也可以抗腐蚀,一般通过增加预防涂层 102 对金属基材表面 59、60 的粘附性来保护下面的基材 58、60 避免暴露在燃料电池环境受到额外的氧化和/或酸的侵害。这种保护性聚合物涂层 102 对基材 59、60 的增加的粘附性被强化到超过没有其间的钛涂层和/或粘附性增强次层但具有保护性聚合物涂层(与 102 相似)的比较金属基材(与

58、60 相似)(未示出该结构)的粘附性。不作为对本发明的限定,认为钛涂层 98 还提高了粘附性增强涂层 102 的耐久性,这时因为可能形成于钛涂层 98 上的钛氧化物被认为对粘附性增强次层 102 具有特别的亲和力和强化学吸引力或者是与粘附性增强次层 102 形成化学结合。

[0034] 可以通过任何适当的方式涂覆钛涂层 98。涂覆可以在钛涂层 98 和金属基材 58 之间形成强结合。产生结合的适当的技术包括,但不限于,浸镀、化学转化、卷材涂漆法、机械镀、爆炸喷涂(detonation gun)、等离子弧、真空等离子、线弧(wire arc)、化学气相沉积、电子束蒸发、离子束辅助沉积(ion beamassisted deposition)、离子注入、离子镀、物理气相沉积、溅射和真空金属化。在某些优选实施方案中,通过化学气相沉积、物理气相沉积或卷材涂漆法将钛涂层 98 涂覆到金属基材 58 上,因为这些工艺成本低并且容易用于涂覆钛涂层 98。在使用卷材涂漆法的实施方案中,卷材涂漆工艺可以有利地结合到化学气相沉积或物理气相沉积中以有效沉积钛涂层 98。卷材涂漆法是用于在制造之前涂覆金属的连续进料工艺。提供片金属原料的卷材并进料到卷材涂覆机中,在卷材涂覆机中用目标材料涂覆片金属原料(这里,这种目标材料可以选择为钛涂层 98、粘附性增强涂层 101 和 / 或保护性涂层 102)。片金属原料被展开,钛涂层 98 通过辊涂连续地涂覆到片金属原料的两面。另外,卷材涂覆装置可以包括多个涂覆和 / 或处理步骤以预处理、清洁、固化、层叠或后处理片金属原料。在完成卷绕涂漆法之后,钛涂覆片金属原料例如可以回到卷绕形状,或被压制或冲压成导电单元理想的形状。

[0035] 在可替换的实施方案中,钛层 98 可以通过将钛箔冲压到金属片基材 58 上来形成。合适的冲压技术包括那些实用的机器例如机械压制、液压或逐步模压。根据金属基材 58 和所用的钛涂层 98 的特性(例如:冲压片的厚度和理想的端部形状)确定冲压技术中的热和压力的施加。

[0036] 钛涂层 98 的厚度小于大约 50 纳米。在不同实施方案中,该厚度小于大约 30 纳米或者小于大约 10 纳米。根据期望的最后导电元件的形状和下面金属基材 58、60 的易腐蚀程度确定钛涂层 98 的适当厚度。钛涂层 98 作为燃料电池中的条件和下面的金属基材 58、60 之间的附加的保护阻挡层。认为钛涂层 98 还能通过增加粘附性增强涂层 101 和任何保护涂层 102 的粘附性来提高导电元件的寿命,从而增加例如燃料电池可以顺利运行的时间,并改善燃料电池的电导率。

[0037] 本领域技术人员可以理解,本公开详细描述增加用于保护暴露在燃料电池条件下的燃料电池元件的任何保护性涂层 102 的粘附性有用的方法。例如,如图 4 所示,每个面对双极板 56 的冷却剂通道 78 的板 58、60 的内表面 90、92 也涂覆有钛涂层 98、粘附性增强涂层 101 和保护性聚合物涂层 102。

[0038] 在本发明的各种实施方案中,基材 58、60 的表面(例如,59、63、90、92)在氧存在时易于形成氧化物,这可以导致电化学电池中的腐蚀问题。至少一个钛金属氧化物区域 100 沿金属基材表面 59、63、90、92 存在于保护性钛涂层 98 上,在钛金属氧化物区域 100 上涂覆粘附性增强涂层 101。这些金属氧化物层还可以指钝化区域 100,这里“钝化”指与没有金属氧化物的金属区域相比在表面存在金属氧化物。钝化区域 100 可以包括沿钛涂层 98 存在各种浓度的金属氧化物,范围从低浓度(除去了大部分金属氧化物)到高浓度(形成厚连续层)。此处,术语“钝化层”与具有金属氧化物的表面区域同义,并指存在金属氧化物的钛



涂层 98 的区域 100。这种覆盖钛涂层 98 的金属氧化物钝化层 100 可以覆盖基材表面（例如，59、63、90、92）的不连续的区域或整个连续区域。

[0039] 暴露在环境空气中一般足以在易于形成金属氧化物的基材上形成钝化金属氧化物区域 100。而且，有目的地处理，例如阳极氧化，在易于形成金属氧化物的基材上形成优选性钝化区域 100。在本发明的一个优选实施方案中，涂覆在基材（例如，58、60）表面（例如，59、63）的钛涂层 98 至少存在小浓度的钛氧化物。应该注意钛氧化物一般比基底钛的电化学活性小。然而，钛氧化物层便于形成硅烷粘附性增强次层涂层 101 和之前描述的覆盖保护性聚合物涂层 102 更好的粘附性。提高的粘附性使得可能在覆盖的保护涂层中潜在缺陷最小化，例如暴露未涂覆金属下面区域的针孔。这些针孔形成金属表面小的、未受保护区域，并可能成为腐蚀的生长点，特别是不锈钢基材上。因此，在导电区域优选除去金属基材 58、60 上足够量的钛氧化物和任何氧化物来减少电阻，但确保存在足够的钛氧化物以有效粘附粘附性增强次层涂层 101。

[0040] 根据它们经受极端燃料电池条件的能力和对所选择金属组合物的粘附性选择保护性聚合物涂层 102，金属组合物包括金属基材（简要地说，这个讨论集中在半个双极板组件 56，即导电元件 / 基材 58 的实例，但其在本文中作为实施例使用，不限于本发明的应用性）的金属氧化物区域。然而，这些聚合物以前被限制为与金属和金属氧化物具有良好粘附性的聚合物。本发明允许使用具有理想导电性和成本，但是以前缺少与金属的相容性和足够的粘附性的其他种类保护性聚合物用于保护性聚合物涂层 102。本发明还提供聚合物性能的改善，该聚合物通过粘附性增强涂层 101 的使用增加对基材 58 表面 59 的粘附性而用于保护性聚合物涂层 102 中。

[0041] 一般使用粘附性增强涂层 101 以获得两个不同元件（例如，基材 58 和聚合物涂层 102）之间的粘附性的提高。“底漆”一般是指在施加其它聚合物涂层之前涂覆到表面用来提高表面（例如，58）和聚合物涂层（例如，102）之间的结合性能的涂层。采用钛涂层 98 还提高了粘附性增强涂层 101 到下面的金属基材 58 的固定作用。粘附性增强底涂层 101 优选是能通过表面连接将材料粘结在一起的物质。粘附性增强涂层 101 优选与钛涂层 98、基材 58 和保护性聚合物涂层 102 相容，即使它们具有不同的特性。粘附性增强涂层 101 一般通过范德华引力、氢键和化学键起作用。由于共价键与氢键和范德华引力相比具有更强抵抗环境变化和不利环境的能力，所以优选化学共价键。在某些实施方案中，粘附性增强涂层 101 与钛涂层 98 和覆盖保护性聚合物涂层 102 共价结合以改善在燃料电池的高压、热和潮湿条件下的耐用性。

[0042] 在本发明的某些实施方案中，粘附性增强涂层 101 包括含硅聚合物。一般，这种硅粘附性增强聚合物由包括经处理以形成粘附性增强聚合物的硅烷化合物的原料组合物形成。此处，硅烷指具有  $\text{SiH}_4$  一般结构的化合物。硅烷可以是官能化的，其中一个或多个氢原子被组成 (constituent) 基团取代。根据化合物中存在的所选组成基团，硅烷还可以分为有机官能化硅烷、氨基 - 官能化硅烷、卤代硅烷和硅氮烷的子类。例如，卤代硅烷包括为带有氯官能团的硅烷的氯代硅烷、以及带有氟官能团的氟代硅烷。本领域技术人员可以理解，各种用于本发明的组成基团和硅烷的可应用种类的可能组合是广泛的。硅烷是优选用于偶联剂的原料。处理之后，粘附性增强聚合物由于他们双重的有机和无机特性而连接两种不同基材的界面。由于经处理的硅烷容易作为薄层涂覆到基材上，因此经处理的硅烷也是具

有吸引力的。

[0043] 最广泛使用的硅烷粘附性增强偶联剂涂层 101 由广泛认同的标称式  $YRSiX_3$  表示的有机官能化硅烷形成, 其中 X 表示可水解基团例如烷氧基 (例如, 甲氧基、乙氧基、苯氧基、乙酰氧基或卤素卤化物), 而 Y 表示不可水解有机官能基团例如, 氨基、酰胺基、丙烯酸酯、羟基、烷氧基、卤代、巯基、羧基、酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基、环氧基、异氰酸酯、缩水甘油基氧基、甲基丙烯酰氧基和叠氮基乙基丙烯酰氧基。R 是有机官能基团和硅之间的小脂族键。R 可以包括具有式  $-(CH_2)_n-$  (作为非限定实例) 的基团, 例如甲基、乙基、丙基和丁基基团。借助它们的有机和无机特性, 有机官能化硅烷用作钛层 98 和聚合物保护性涂层 102 之间的粘附性增强涂层 101。作为另一实例, 如果官能化硅烷包括可聚合的官能团例如乙烯基, 它可以聚合以进一步提高粘附性增强涂层和 / 或聚合物涂层的强度。

[0044] 尽管不希望被任何特定理论束缚 (通过所述特定理论操作本发明), 认为粘附性增强涂层 101 中的有机官能化硅烷的可水解有机部分与沿钛涂层 98 存在的钛氧化物 100 (或钽或锆氧化物) 互相作用并键合, 粘附性增强涂层 101 的不可水解有机部分与聚合物涂层 102 相互作用并键合。

[0045] 各种硅烷还能够交联。本发明希望使用自交联硅烷, 只要保持足够的有机基团用于与钛涂层 98 和 / 或聚合物涂层 102 相互作用即可。在某些实施方案中, 发生一定程度的交联以提高硅烷粘附性增强涂层 101 的物理整体性。在一些实施方案中, 本发明构思了给自交联硅烷添加稳定剂以控制 (一般通过降低) 自交联的速率。而且, 优选选择稳定剂以使在运行期间不留下可能污染燃料电池的残余物。

[0046] 根据本发明的用于形成粘附性增强聚合物涂层 101 的优选的有机官能化硅烷包括下列非限制性基团: 6- 叠氮硫酰己基三乙氧基硅烷; 双 [(3- 乙氧基甲硅烷基) 丙基] 乙二胺; N-[3- 三乙氧基甲硅烷基丙基]-4,5- 二氢咪唑; 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷; 3- 异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、二乙氧基磷酸酯乙基三乙氧基硅烷; 5,6- 环氧己基三乙氧基硅烷; 双-[3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 胺; 3- 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷; N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基丙基-三甲氧基硅烷; N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷; 双-[3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 二硫化物; 双-[3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 四硫化物; 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷; 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷; 氯代丙基三乙氧基硅烷; 氯代丙基三甲氧基硅烷; 缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷; 3- 异氰酸酯-丙基三甲氧基硅烷; 3- 异氰酸酯-丙基三乙氧基硅烷; 巯基丙基三甲氧基硅烷; 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷; 甲基三乙酰氧基硅烷 (MTAS); 甲基三甲氧基硅烷 (MTMS); 甲基三-(丁酮肟) 硅烷 (MOS); 甲基肟基硅烷 (MOS); 甲基三-(甲基乙基肟) 硅烷 (MOS); 四乙氧基硅烷 (TMOS); 四甲氧基硅烷 (TMOS); 乙烯基三乙氧基硅烷; 乙烯基三甲氧基硅烷; 乙烯基三-(丁酮肟) 硅烷 (VOS); 乙烯基肟基硅烷 (VOS) 和乙烯基三-(甲基乙基肟) 硅烷 (VOS)。在优选实施方案中, 有机官能化硅烷是 6- 叠氮硫酰己基三乙氧基硅烷; 双 [(3- 乙氧基甲硅烷基) 丙基] 乙二胺; N-[3- 三乙氧基甲硅烷基丙基]-4,5- 二氢咪唑; 3- 氨基-丙基三乙氧基硅烷; 二乙氧基磷酸酯乙基三乙氧基硅烷; 5,6- 环氧己基三乙氧基硅烷; 及其共聚物和混合物。用于本发明的特别优选的硅烷聚合物选自 6- 叠氮硫酰己基三乙氧基硅烷; 双 [(3- 乙氧基甲硅烷基) 丙基] 乙二胺; N-[3- 三乙氧基甲硅烷基丙基]-4,5- 二氢咪唑; ; 3- 氨基-丙基三乙氧基硅烷; 二乙氧基磷酸酯乙基三乙氧基硅烷; 5,6- 环氧己基三乙氧基硅烷; 及其

共聚物和混合物。最优选硅烷聚合物包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷。应当注意本,发明的某些实施方案构思了上述没有列出的其他聚合物,所述其他聚合物是本领域技术人员熟知的作为金属和聚合物界面之间的粘附性增强剂,并适合用于粘附性增强涂层 101。

[0047] 水解有机官能化硅烷的可水解 X 组成侧链基团(例如,烷氧基)以形成硅烷醇,其中可水解基团通过与水解剂反应被羟基取代。当将粘附性增强涂层涂覆到具有金属氧化物层 100 的钛涂层 98 上时,由于共价键合或范德华吸引力,认为这些硅烷醇上的羟基朝向钛涂层表面 98 上的金属氧化物区域 100。如之前所讨论的,通过下面详细描述机理认为本发明的粘附性增强涂层 101 起作用,该机理并不意在限定本发明是如何起作用的。

[0048] 官能化硅烷(例如,  $\text{YRSiX}_3$ ) 中 X 表示的可水解官能基团变成可用于反应的相应的硅烷醇(例如,  $\text{YRSi(OH)}_3$ ) 中的羟基。如上述, X 基团优选是烷氧基(即,甲氧基)。在一个实例中,烷氧基水解形成相应 X 基团的醇(例如,甲醇)副产物,因此产生具有三个可与基材区域的金属氧化物反应的羟基的  $\text{RSi(OH)}_3$ 。水解反应新形成的醇副产物可以被蒸发并不影响涂层的制备或涂覆。

[0049] 认为硅烷分子( $\text{YRSi(OH)}_3$ ) 中三个可用羟基之后的缩水反应形成两类共价键。第一类是硅烷醇基团之间自键合,建立了硅-氧骨架。并不意在通过特定的机理限定,认为硅烷分子的缩合使得第一硅烷醇的硅与第二硅烷醇分子的氧键合。硅-氧骨架作为新形成的金属-氧化物键和骨架中有用的 R 基团之间的键。在硅烷分子形成硅-氧骨架连续的键合之后,在硅烷醇中的可利用的羟基与钛层 98 中的金属氧化物之间形成第二类共价键。可利用 R 基团的有机特性与带有涂覆到粘附性增强涂层 101 上的保护性聚合物涂层 102 的硅烷粘附性增强涂层 101 连接,最可能是通过保护性聚合物涂层树脂链中的羧基之间的共价键合,因此在保护性聚合物涂层 102 和钛层 98 之间提供强化学键。

[0050] 本发明的可选择优选实施方案涉及制备粘附性增强涂层 101 的优选方法。根据本发明的一个这样的方法包括将水解剂导入或混合到包括官能化硅烷和溶剂的溶液中。在特别优选实施方案中,粘附性增强溶液包括有机官能化硅烷。水解剂用于水解官能化硅烷中某些可水解基团(即, X),并且所得水解产物促进了钛涂层 98 和聚合物涂层 102 之间的相互作用。如果这种官能化硅烷包括可聚合的官能团例如乙烯基,它可以聚合形成粘附性增强涂层。适当的水解剂包括酸。在一些实施方案中,优选的水解剂包括有机酸。水解剂包括有机酸是优选的。在一个实施方案中,有机酸是冰醋酸。

[0051] 而且,本发明的粘附性增强溶液优选包括一种或多种溶剂。一种适当的溶剂是水。在添加水解剂之后,优选充分混合粘附性增强涂料溶液并使其具有大约 3 到大约 5 的 pH 值以促进水解反应。在某些优选实施方案中,混合具有水解酸试剂的溶液较短时间(例如,大约 10 分钟)。如上详细的描述,水解剂水解官能化硅烷(例如,  $\text{YRSiX}_3$ ) 的可水解官能团形成相应的硅烷醇。

[0052] 在另一优选实施方案中,粘附性增强涂料溶液还包括任选的湿润剂。优选的湿润剂便于或提高粘附性增强聚合物溶液涂覆到基材上。特别优选湿润剂在涂覆粘附性增强溶液之后离开基材,使其不含湿润剂残留物。在一些实施方案中,湿润剂包括低分子量醇,作为非限定实例为,乙醇、甲醇、丙醇(例如异丙醇、1-丙醇、1-丁醇等)以及它们的混合物。湿润剂还可以是丙酮。在一个实施方案中,湿润剂包括乙醇。在另一实施方案中,湿润剂包括烷烃。优选,烷烃具有含少于 15 个碳原子的碳骨架。在某些实施方案中,烷烃包括庚烷。

优选碳骨架具有小于 15 个碳原子以便于在粘附性增强涂覆溶液 101 涂覆到钛涂层 98 之后从蒸发溶剂中的该烷烃。在某些实施方案中,添加湿润剂容易将硅烷粘附性增强涂层溶液涂覆到基材上。非极性烷烃湿润剂提供涂层更加良好的表面张力的均匀性。对于某些溶剂聚合物体系,表面张力可能不足而涂层可能脱落并形成称为“鱼眼”的缺少涂层的圆点或区域。

[0053] 粘附性增强涂层 101 的溶液可以用熟知的涂覆方法涂覆到钛涂层 98 上,熟知的涂覆方法包括照相凹版式涂覆、反转辊涂 (reverse roller coating)、刮刀涂覆、浸渍、刷漆、喷镀、刷涂、电沉积、气相沉积等。粘附性增强涂层 101 的溶液可以使用上述的卷材涂漆技术。以液相涂覆粘附性增强涂层溶液 101 之后,优选溶剂和基本上所有的溶于其中的组合物从液层中除去,优选通过蒸发除去,从而留下聚合物成为沿表面 59 区域的干燥涂层 101,其中在表面 59 上涂覆了钛涂层 98 和粘附性增强涂层 101 溶液。因此,涂覆粘附性增强溶液 101 到导电元件 58 之后,进行加热和 / 或减压以蒸发溶剂、湿润剂和由水解工艺保留的化合物或副产物。优选的施加热的方法包括将涂覆后的基材放置到炉中并在大约 85°C 到大约 150°C 的温度范围内干燥 10 到 15 分钟。任何类型的炉都是适合的,包括无论是非真空还是真空或者是通风炉。优选炉是非真空炉。在一个使用通风炉的实施方案中,元件在抽真空下干燥一段时间,该段时间足以干燥溶液并除去所有溶剂和附加组分,一般是 30 分钟到 16 小时。在完成干燥之后,硅烷粘附性增强聚合物涂层 101 的固态涂层形成在金属基材 58 上的钛涂层 98 上。

[0054] 在优选的实施方案中,干燥的粘附性增强涂层 101 具有小于 100 埃 (10 纳米) 的厚度。在特别优选的实施方案中,硅烷粘附性增强涂层 101 具有大约一到几个单分子层之间的厚度。这种厚度可以通过在钛层 98 上单次涂覆粘附增强剂液体溶液 101 获得。粘附性增强涂层 101 的理想厚度大于几个单分子层,通过以分步顺序涂覆的方式涂覆中涂覆多层涂层溶液获得较厚的涂层 101。

[0055] 在具有粘附性增强涂层 101 的基材 58 上的一个或多个钛氧化物区域 100 还被保护性聚合物涂层 102 覆盖。本发明的保护性聚合物涂层 102 优选即是抗氧化的又是抗腐蚀的,由此保护下面的金属基材 58 免于暴露在腐蚀剂中。由钛涂层 98 的额外的安全性和键合强度提高了保护涂层的抗腐蚀和抗氧化性并且也保护的下面的金属基材 58。在某些区域 100 形成燃料电池中的导电路径的优选实施方案中,也优选覆盖基材 58 的表面 59 的保护涂层 101、102 是导电的并且小于大约 50 欧姆 - 厘米 ( $\Omega\text{-cm}$ ) 的体电阻率。在某些实施方案中不同材料例如燃料电池中涂层具有与相邻元件之间界面的接触电阻,应当小于大约 50 毫欧姆  $\text{-cm}^2$ , 优选小于 25 毫欧姆  $\text{-cm}^2$ 。

[0056] 在某些实施方案中,保护涂层 102 是导电的并且包括分散在整个抗酸、抗氧化聚合物基质中的大量抗氧化、不溶于酸的导电颗粒 (即,小于大约 50 微米),其中聚合物基质与颗粒连接在一起。优选涂层 102 包括足够的导电填料颗粒以使产生的电阻率不大于大约 50 欧姆 - 厘米。较薄的保护性聚合物涂层 102 (即,大约 15-25 微米) 是最优选的用于使通过堆的 IR 降最小化。在本发明的各种实施方案中,根据涂层的组成、电阻率和整体性,保护涂层 102 具有大约 5 微米到大约 75 微米之间的厚度,优选具有大约 5 到大约 30 微米的厚度。不渗透的保护性涂层 102 优选用于本发明,以保护下面的金属基材 58 表面免于腐蚀剂的渗透。

[0057] 这种导电聚合物涂层 102 直接涂覆到金属表面 59 上的钛层 98 上的干燥的硅烷聚合物粘附性增强涂层 101 上,并让其在其上干燥并固化。涂层 102 可以以各种方式涂覆,这种方法的实例在 Fronk 等人的美国专利 No. 6372376 中有详细的描述,可以包括 (1) 电泳沉积、(2) 刷涂、喷涂或展涂,或 (3) 层叠。由于电泳沉积涂层在自动工艺中能够快速沉积几乎不浪费,并且能够基本上均一地沉积到像那些用于在导电元件的工作表面上形成有反应物流场的具有复杂和凹进的表面上,所以电泳沉积涂层是特别有利的。电泳沉积是用于将聚合物涂覆到导电基材上的熟知的工艺。当使用可交联聚合物时,悬浊液还优选包括用于促进交联的催化剂和 / 或固化剂。阴极沉积涂层通过带有正电荷的聚合物沉积到带有负电荷的基材上的工艺沉积。阴极 (cathodic) 环氧类、丙烯酸类、氨基甲酸乙酯类和聚酯类适用于这种沉积涂层的方法。适当的聚合物的其他的实例包括热固性和热塑性树脂,例如 Fronk 等人的美国专利 No. 6, 372, 376 中公开的,在此引为参考。随后的处理导电元件固化并增密涂层,例如,处理包括施加加热和 / 或 UV 光。

[0058] 根据本发明的其他实施方案,保护性聚合物涂层 102 通过喷涂、刷涂或展涂 (例如,用刮刀) 涂覆到硅烷粘附性增强涂层 101 上。在这些实施方案中,通过将聚合物溶解于适当的溶剂中、任选地将导电填料颗粒 97 和溶解的聚合物 (聚合物涂层 102 是导电的) 混合并将其作为湿润的浆料涂覆到硅烷粘附性增强涂层 101 上来形成保护性聚合物涂层 102 的前体。然后干燥 (即,除去溶剂) 湿润的涂层并且在需要时使其固化 (例如,对于热固化)。导电颗粒 97 以无溶剂聚合物的方式通过钛涂层 98 粘附到金属表面 59 上并且钛涂层 98 与粘附性增强涂层 101 相互作用。如上所详述的卷材涂漆法还可以用来将湿润的浆料放置在金属表面 59 上,并在卷材涂漆法工艺的各个处理阶段干燥湿润的涂层。

[0059] 如图 5 所示,在优选实施方案中,保护性涂层 102 覆盖在基材 58 上具有钛氧化物 100 的表面的连续区域上,例如,涂覆区域 100 对应于包括脊面 64 和凹槽 66 的整个流场。涂覆具有其中分散了导电颗粒 97 的导电保护性聚合物涂层 102 遍及整个流动区域的连续区域 100,并覆盖粘附性增强涂层 101。

[0060] 在备选实施方案中,如图 6 所示,一个或多个涂覆区域 100 包括粘附性增强涂层层 100 并且一个或多个涂覆区域 100 由保护性聚合物涂层 102 覆盖。在示出的实施方案中,保护性聚合物涂层 102a 的某些区域是导电的,因此还包括沿导电区域也即脊面 66 分散的大量抗氧化、不溶于酸的导电颗粒 97 (即,小于大约 50 微米),以确保电导率。导电颗粒 97 仅存在于电导率是必要的脊面 64 区域 (即,保护性涂层 102a 的导电区域),但是通常不存在于非导电性的凹槽区域 66。涂覆聚合物基质横跨脊面和凹槽 64、66 的整个流场,以使凹槽 66 涂覆有非导电保护性聚合物涂层 102b (没有导电颗粒 97)。这种导电颗粒 97 的选择性施加可以通过将导电颗粒 97 仅仅喷洒在脊面 64 (而不在凹槽区域 66) 上获得。

[0061] 如图 6 所示,在不同的涂料组合物用于脊面 64 和凹槽 66 中的制造情况下,掩模也是理想的。在根据图 6 所示的实施方案的备选方法中,掩模特别有用并且可以用于将没有导电颗粒 97 的第一非导电聚合物涂层 102 涂覆到针对对应于凹槽 66 的选定区域 120 上。第一聚合物涂层 102 涂覆之后,可以除去第一掩模 106 并且新涂覆区域 120 可以之后用第二掩模 (未示出) 掩蔽。其中分散有导电颗粒 97 的第二导电聚合物涂层 102,可以涂覆到用第一掩模 106 预先掩蔽的暴露区域 120 上。本领域技术人员可以得知,在不连续区域涂料不同的实施方案中,保护性聚合物涂层 102 的组成可以彼此不同。

[0062] 以这种方式,不同组成的聚合物涂层可以涂覆于钛层 98 的不同区域,例如,由于仅仅脊面 66 与燃料电池组件中的其他元件建立导电路径,所以具有较高电导率的涂层可以涂覆到脊面 64,具有较低电导率的聚合物涂层 102 可以施加到凹槽 66 上。备选地,如图 7 所示,其他的导电材料 122 可以涂覆到脊面 64 上,例如不氧化金属,包括例如,金、铂、铈或其混合物。在凹槽 66 中,涂覆区域 100 包括覆盖有非导电保护性涂层 102 的粘附性增强涂层 101。

[0063] 在如图 8 所示的备选实施方案中,金属氧化物涂层 100 仅存在于流场金属基材工作表面 59 的凹槽 66 对应的区域。为了选择性地从基材 58 上除去金属氧化物 100,凹槽 66 在处理之前用掩模材料(未示出)掩蔽以从中除去金属氧化物(例如,通过等离子刻蚀)。除去金属氧化物的选择区域(使金属氧化物保留在凹槽 66 上)之后,除去掩蔽材料。将粘附性增强涂层 101 涂覆到未处理的凹槽 66 和处理的脊面 64 上。根据凹槽 66 中粘附性增强涂层 101 和/或保护性聚合物涂层 102 的理想的最终厚度,涂覆工艺还可以经适应,从而通过多次涂覆而掩蔽材料 106 保持在脊面 64 上而将粘附性增强涂层 101 的厚涂层涂覆到凹槽 66 上。将导电保护性聚合物涂层 102 涂覆到脊面 64 和凹槽 66 上。

[0064] 应当注意本发明构思了备选的实施方案,例如图 9 所示,一个或多个区域 250 即包括粘附性增强涂层 101 又包括保护涂层 102,而其他区域 252 可以仅包括保护涂层 102 没有粘附性次层 101 和钛层 98。带有粘附性增强涂层 101 和保护性涂层 102 的区域 250 确保了提高的粘附性和保护性,而单一涂层区域 252 通过仅有保护涂层 102 具有足够的保护。在这个实施方案中,单一涂覆区域 252 通过消除额外的与额外次层,即钛层 98 和粘附性增强涂层 101 有关的接触电阻和体电阻而减小了电阻。单一涂覆区域 252 一般对应于表面 59 的导电区域,这里对应于脊面 64。

[0065] 优选,用于导电保护性聚合物涂层 102 的导电填料颗粒 97 选自由金、铂、石墨、碳、氮化物和碳化物(例如,氮化钛、碳化钛)、钛与铬和/或镍的合金、钇、铈、铈、稀土金属和其他贵金属组成的组。非常优选,颗粒包括碳或石墨(即,六方晶体碳)。根据颗粒的密度和电导率,颗粒 97 包括保护性涂层 102 的各种重量百分含量(即,具有高电导率和低密度的颗粒可以以低重量百分比使用)。含碳/石墨涂层 102 一般包含 25 重量百分比的碳/石墨颗粒。

[0066] 本发明的保护涂层 102 的聚合物基质优选包括任何不溶于水的聚合物,该聚合物能够形成薄粘附性膜并且能够承受燃料电池中恶劣的氧化和酸性环境。而且,优选选择的聚合物与粘附性增强涂层 101 相容。因此,这种聚合物如环氧类、硅酮类、聚酰胺-酰亚胺类、聚醚-酰亚胺类、聚酚(酚醛塑料)、含氟弹性体(例如,聚 1,1-偏二氟乙烯)、聚酯、苯氧基-酚醛塑料、环氧-酚醛塑料、丙烯酸类、氨基甲酸酯类,及其混合物等等,被认为对本发明是有利的。交联聚合物优选用于生产不渗透保护性涂层 102。

[0067] 用于这个实施方案的聚合物实例包括聚酰胺-酰亚胺热固性聚合物。如本领域技术人员所知,优选聚酰胺-酰亚胺溶于使用的相容的溶剂载体中。例如,在一个优选实施方案中,聚酰胺-酰亚胺溶于包括 N-甲基吡咯烷酮、丙二醇和甲基醚乙酸酯的混和物的溶剂中。向这种溶液中添加大约 21%到大约 23%重量百分比的石墨和炭黑颗粒混合物,其中石墨颗粒的尺寸范围在大约 5 微米到大约 20 微米,炭黑颗粒的尺寸范围在大约 0.5 微米到大约 1.5 微米,使用小的炭黑颗粒填充大的石墨颗粒之间的空隙,因此与都是石墨的涂层相

比增加了涂层的电导率。

[0068] 在本发明优选的实施方案中,将保护性聚合物涂层 102 涂覆到硅烷粘附性增强涂层 101 和基材 58 的钛涂层 98 上,并将其干燥和固化。优选涂覆聚合物涂层 102 以提供大约 15-30 微米(优选大约 17 微米)的涂层厚度,具有大约 38wt%的碳-石墨的含量。在低温(即,<200℃)下可以缓慢固化,或在两步工艺中可以更快速地固化,其中首先在大约 150℃到 175℃下加热 10 分钟除去溶剂(即,干燥),随后通过更高的温度加热(250℃到 400℃)来固化,一般进行大约 30 秒到大约 15 分钟,最终的时间由固化每个特定的聚合物所使用的温度决定。

[0069] 如上所述,金属氧化物显著地增加了金属基材的电阻,在优选实施方案中,大部分这种金属氧化物从有待涂覆有聚合物的金属基材表面上除去。金属氧化物可以通过等离子体刻蚀或者溅射除去。构思了本领域技术人员所知的不破坏性损害金属物理特性的任何一种方法用于本发明。

[0070] 在本发明的某些特定的备选实施方案中,金属基材在涂覆粘附性增强溶液之前是预先清洁的。这种清洁一般用于除去任何松散粘附的污染物,例如油、油脂、蜡固体、颗粒(包括金属颗粒、碳颗粒、灰尘和污物)、氧化硅、水垢及其混合物。在金属材料的制造期间增加许多污染物,并且在运输或储藏期间也可能在表面累积。因此,优选在用于处理的金属基材被污染物污染的情况下进行预清洁。预清洁可以借助机械磨蚀;用传统的碱清洁剂、表面活性剂、弱酸洗剂;或超声波清洗。适当的清洁工艺或清洁工艺顺序的选择是根据污染物和金属的本质选择的。

[0071] 对本发明的描述实质上仅为示例性的,因此,在不脱离本发明要点的各种变形方案应包括在本发明的范围内。这些变形方案不视为是脱离本发明的精神和范围的。

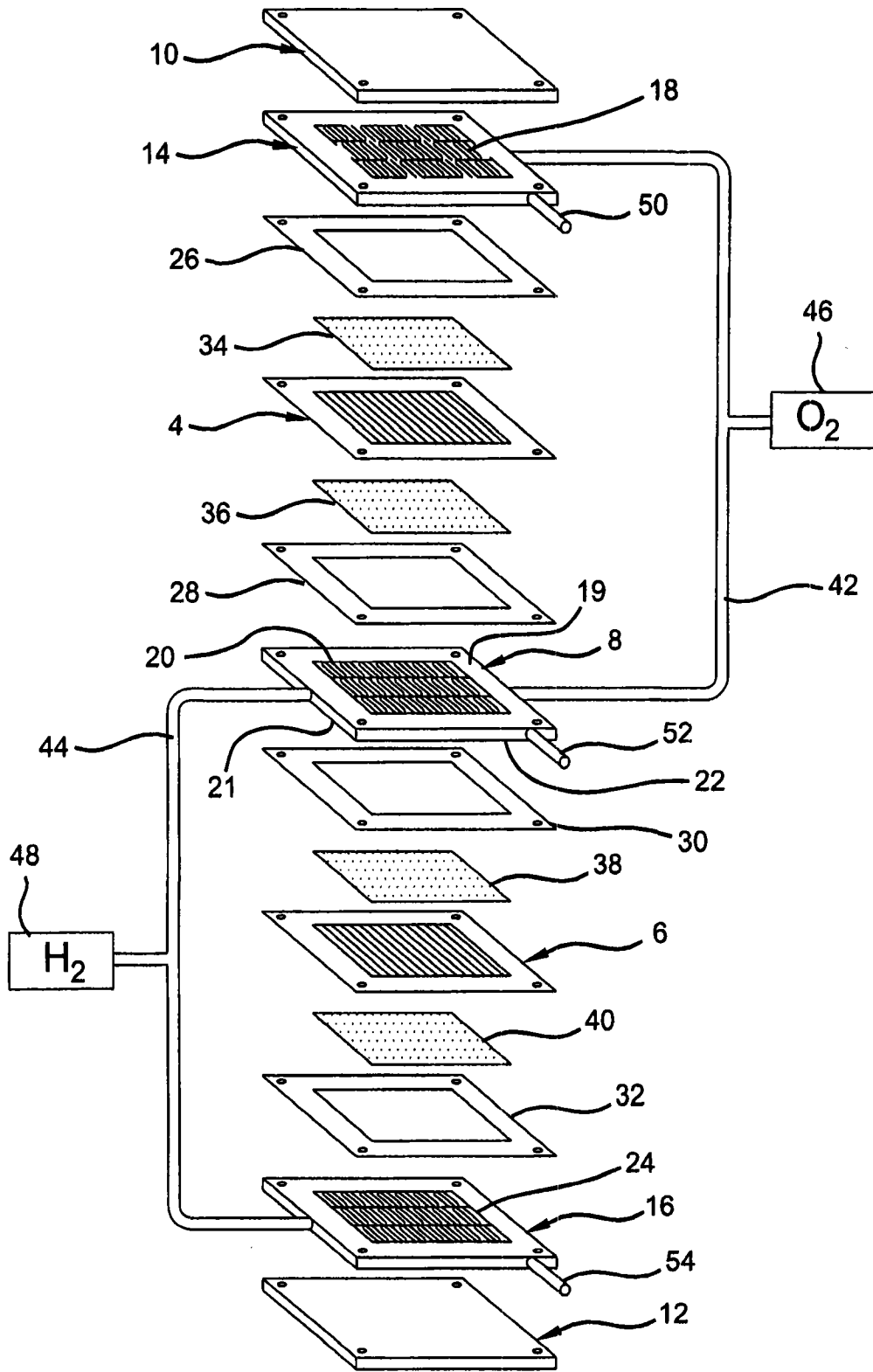


图 1



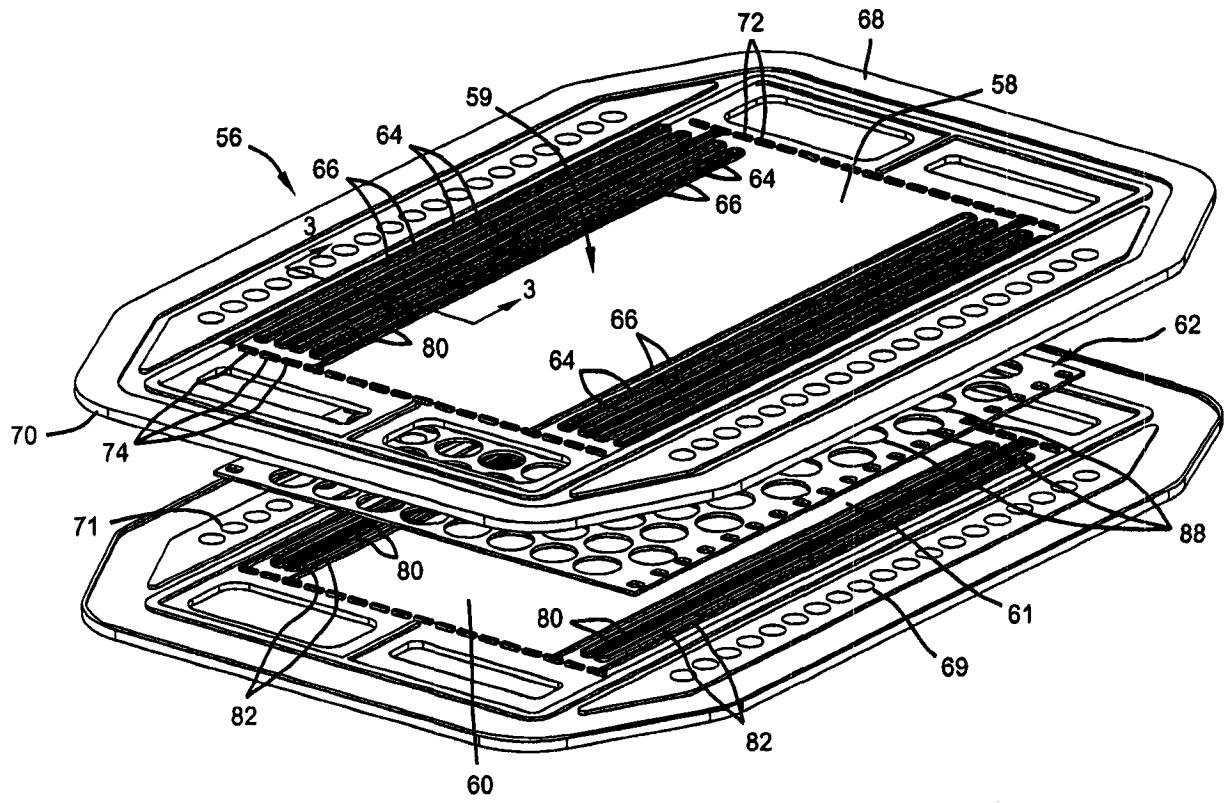


图 2

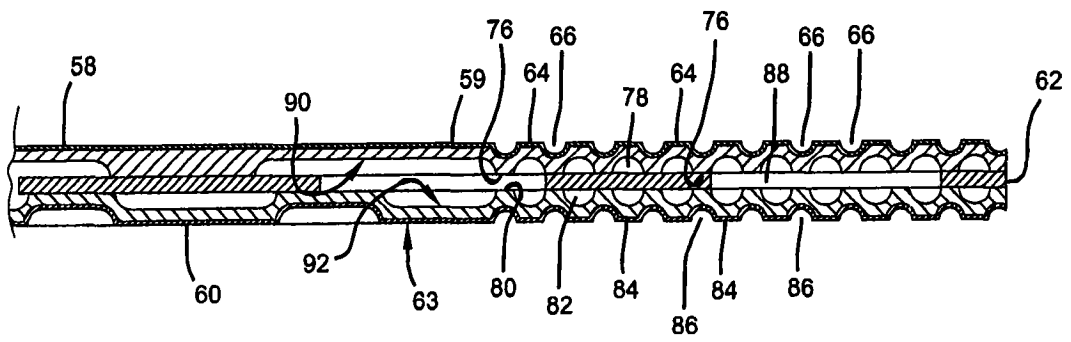


图 3

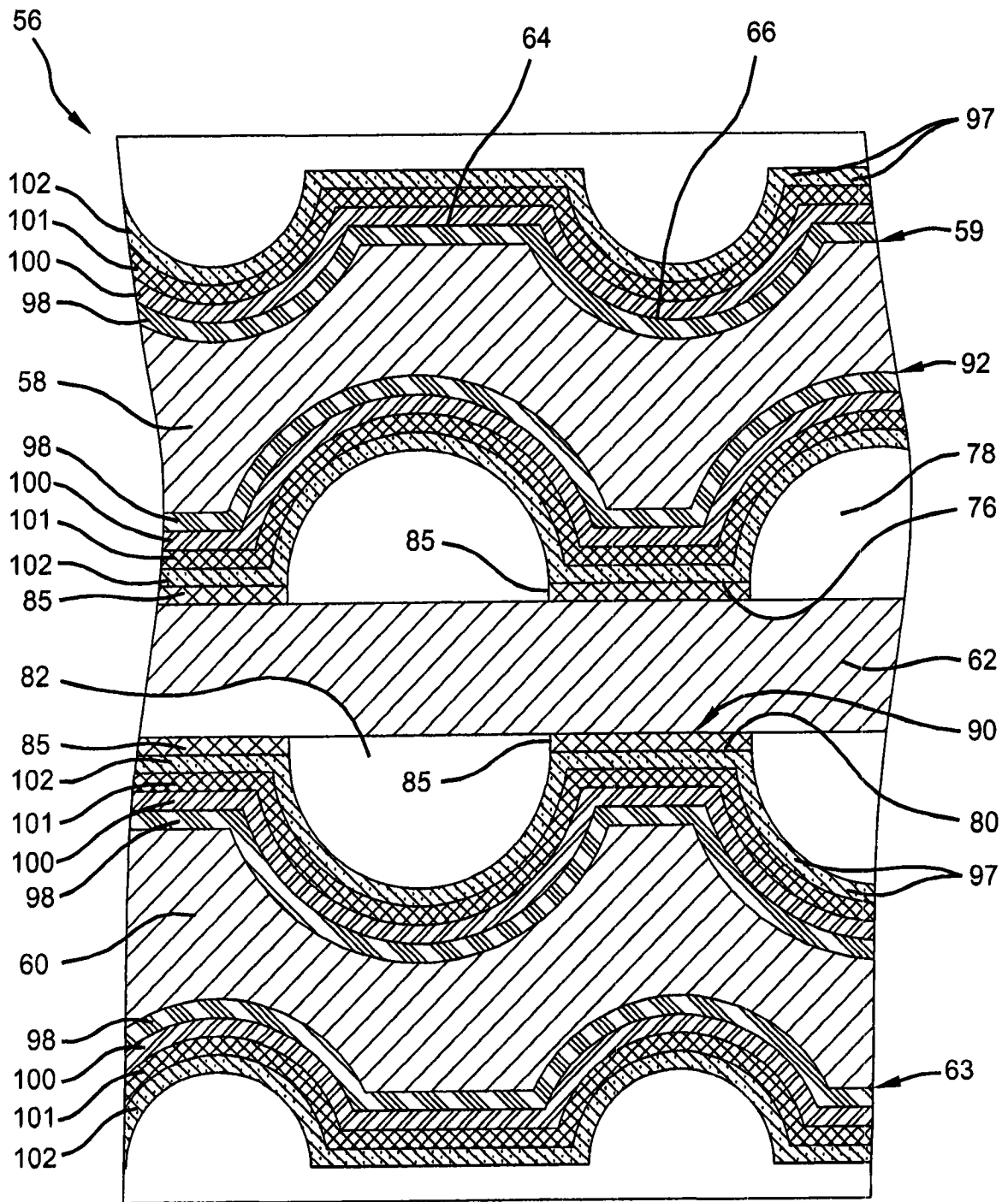


图 4

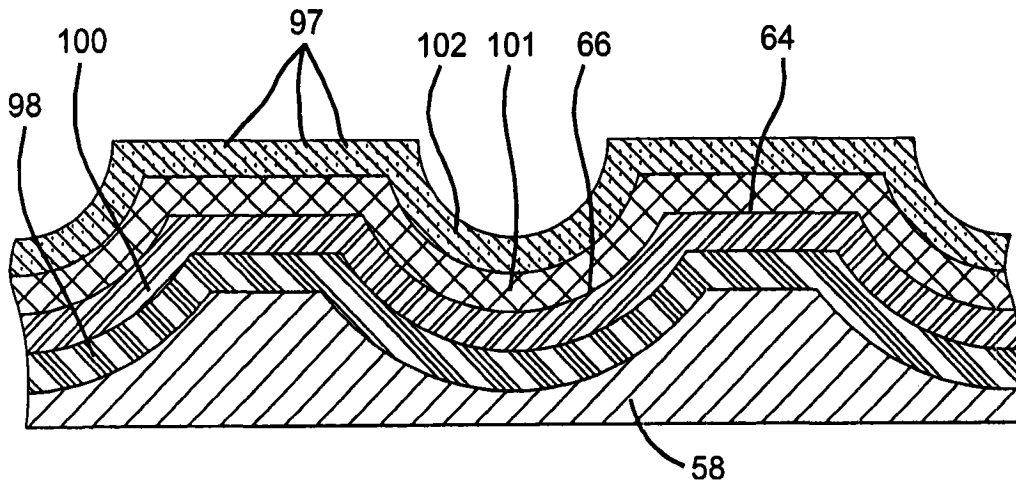


图 5

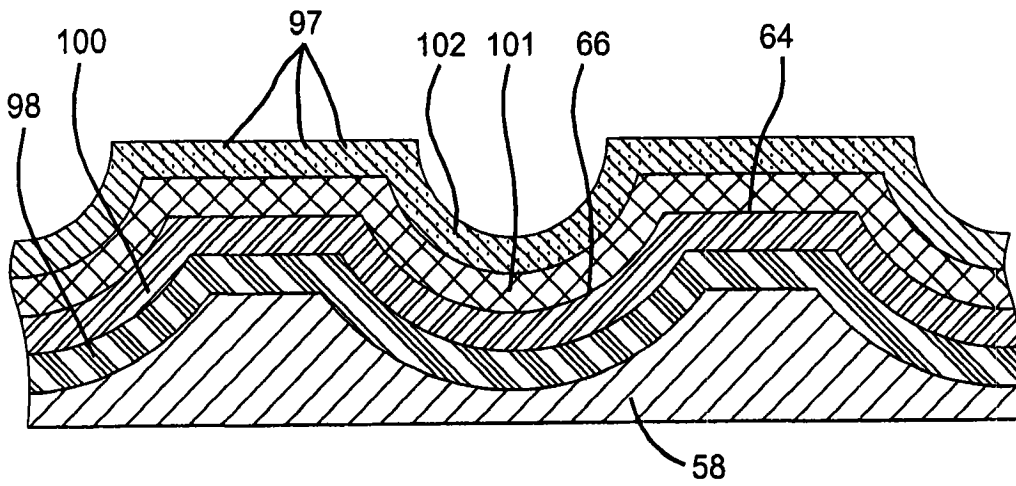


图 6

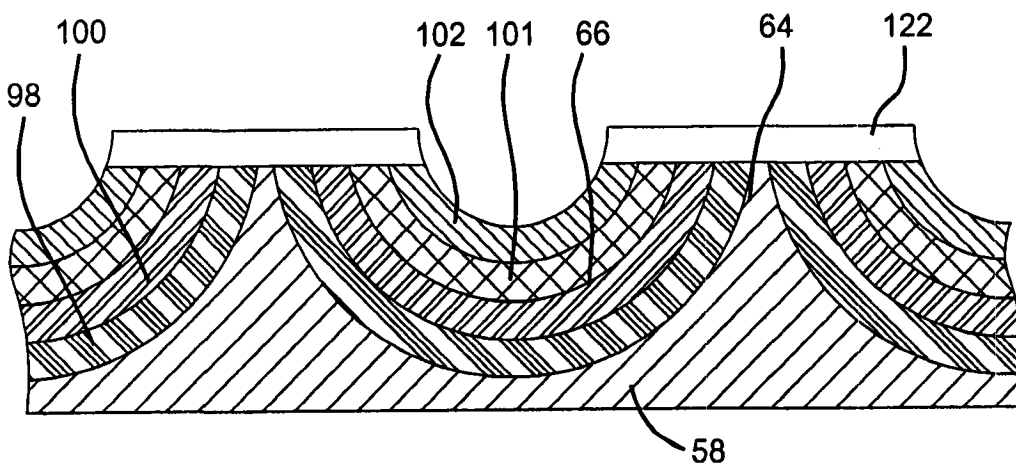


图 7

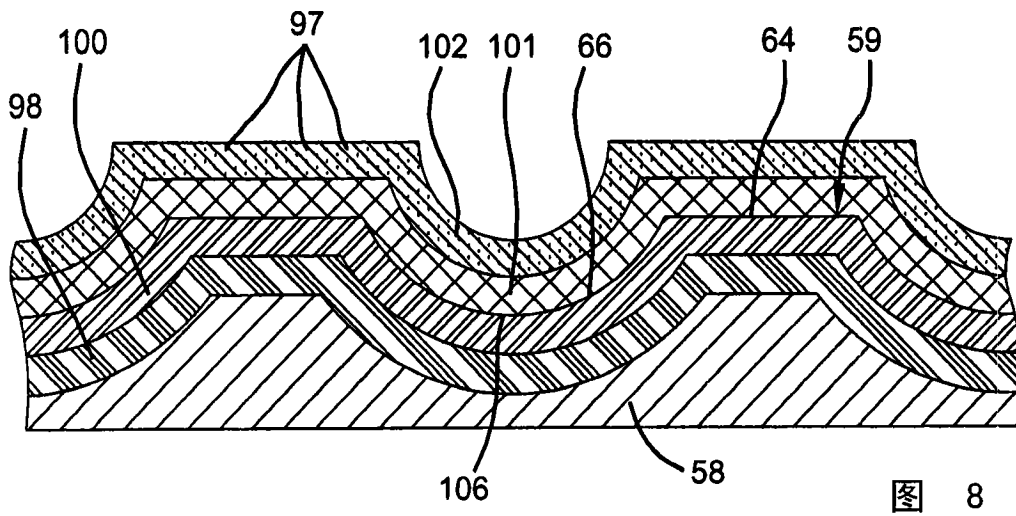


图 8

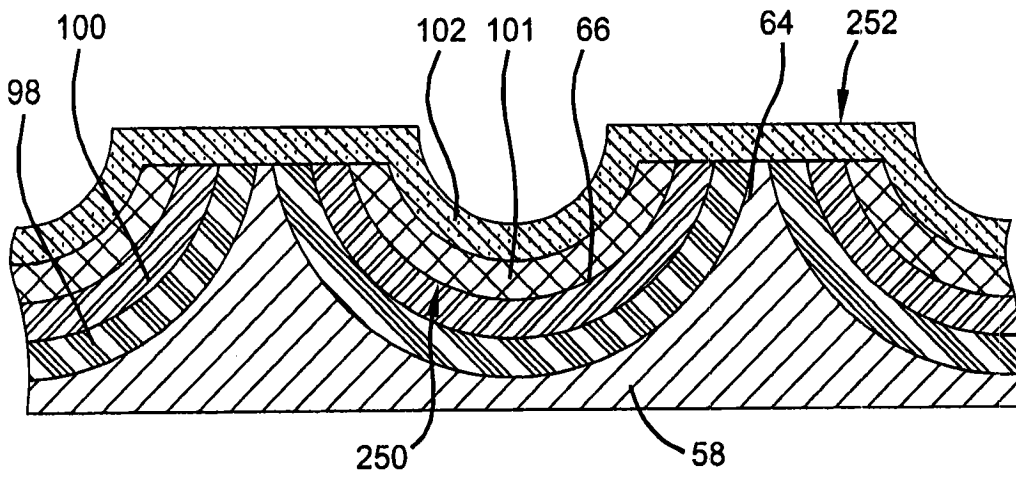


图 9