



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103484910 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201310229879.2

CN 101404336 A, 2009.04.08,

(22) 申请日 2013.06.09

CN 101656319 A, 2010.02.24,

(30) 优先权数据

US 2008/0038619 A1, 2008.02.14,

13/493113 2012.06.11 US

审查员 李皓

(73) 专利权人 通用汽车环球科技运作有限责任
公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 M.P. 巴洛 G.V. 达希奇

N.P. 伊里什 M.M. 特塞马

D.P. 米勒 M.H. 阿布德埃尔哈米德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 韦欣华 梁谋

(51) Int. Cl.

G25D 5/50(2006.01)

H01M 8/0206(2016.01)

H01M 8/0228(2016.01)

(56) 对比文件

CN 102191499 A, 2011.09.21,

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

在燃料电池双极板上沉积耐久性薄金涂层的方法

(57) 摘要

在用于燃料电池的双极板基材上沉积薄金涂层的方法,包括在该双极板基材的至少一个表面上沉积金涂层,随后在大约 200°C -500°C 的温度使该金涂层退火。与未经退火的涂层相比,经退火的金涂层具有降低的孔隙率,并为其下的构成双极板的金属提供了改善的耐腐蚀性。

1. 在用于燃料电池的双极板上沉积金涂层的方法,其包括:
提供具有第一和第二表面的双极板基材;
在所述基材的至少一个表面上沉积金涂层;以及
将所述基材上的所述金涂层退火,
其中所述金涂层是通过电镀沉积的,并且电镀后的金涂层包含金纳米粒子或由其组成;和
其中与退火之前的所述金涂层相比,所述的经退火的金涂层具有降低的孔隙率。
2. 权利要求1的方法,其中所述电镀金涂层包含粒度为1-12nm的纳米粒子。
3. 权利要求1的方法,其中所述双极板基材包含不锈钢。
4. 权利要求1的方法,其中所述金涂层在200°C-500°C的温度退火。
5. 权利要求1的方法,其中所述金涂层在250°C-300°C的温度退火。
6. 权利要求3的方法,其中所述金涂层在 $\geq 500^\circ\text{C}$ 的退火温度与所述的不锈钢形成合金。
7. 权利要求1的方法,其中所述涂层在干燥的无氧气氛中退火。
8. 权利要求1的方法,其中所述涂层在氢气或者惰性气体存在下退火。
9. 权利要求8的方法,其中所述涂层在氩气存在下退火。
10. 权利要求1的方法,其中所述的经退火的金涂层的厚度是3nm-10nm。
11. 权利要求1的方法,其中所述的经退火的金涂层包含粒度为15-30nm的纳米粒子。
12. 权利要求1的方法,其中在所述双极板基材上的所述经退火的金涂层在200psi的施加压力和 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度时表现出15至 $22\text{m}\Omega\text{-cm}^2$ 的接触电阻。
13. 权利要求1的方法,其中所述的经退火的金涂层的孔隙率小于1体积%。
14. 权利要求1的方法,其中与退火之前的所述金涂层相比,所述的经退火的金涂层表现出减小的晶格参数。
15. 用于燃料电池的双极板,所述的双极板在其上包括经退火的金涂层,其中所述金涂层是通过电镀沉积的,并且电镀后的金涂层包含金纳米粒子或由其组成;和其中与退火之前的所述金涂层相比,所述的经退火的金涂层具有降低的孔隙率。
16. 权利要求15的双极板,其中所述的经退火的金涂层的孔隙率小于1体积%。
17. 权利要求15的双极板,其中所述的经退火的金涂层在200psi的施加压力和 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度时表现出15至 $22\text{m}\Omega\text{-cm}^2$ 的接触电阻。
18. 权利要求15的双极板,其包含不锈钢。

在燃料电池双极板上沉积耐久性薄金涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明的实施方案涉及燃料电池所用的双极板,和更具体地,涉及用于在双极板上沉积薄金涂层的改进的方法,其降低了所形成的金涂层的孔隙率,改善了金涂层的耐久性,并降低了其下的双极板的腐蚀。

背景技术

[0002] 近年来,车辆制造商越来越多地追求燃料电池动力源,这归因于它们的高效运行和低排放。用于运输应用的一种主要候选燃料是氢气/空气质子交换膜燃料电池(PEMFC),其包含位于一对气体扩散介质层和催化剂层之间的聚合物膜(例如质子交换膜)。阴极板和阳极板位于与气体扩散介质层相邻的最外侧。催化涂层沉积在所述膜的相对侧上,形成膜电极组件(MEA)。全部这些部件一起形成了电池单元。

[0003] 典型地,几个燃料电池在燃料电池堆中组合来产生期望的电输出。对于汽车燃料电池堆来说,该电池堆可以包括大约二百或更多个燃料电池。在这种布置中,两个相邻的电池单元可以共享共同的极板,其充当了由它串联的两个相邻电池单元的阳极和阴极。这样的板通常被称作双极板,其典型地在其中包括流场来增强反应物气体如氢气和氧气向相关联的电池的传递。

[0004] 金属双极板是优选使用的,因为它们电化学稳定的,导电性的和廉价的。另外,它们可以制得非常薄(例如 $<0.25\text{mm}$)和可以通过廉价的金属成形技术如冲压形成为最终形状。不锈钢通常用于形成双极板。但是,不锈钢易于在潮湿的燃料电池堆环境(包括氧化性和还原性条件二者)中发生腐蚀。

[0005] 在燃料电池堆中活性腐蚀过程会增大膜电阻和双极板的接触电阻,降低电池堆的导电性/功率密度。所形成的腐蚀产物还会导致其他燃料电池部件的化学降解。为了保护金属双极板抗腐蚀和降低接触电阻,所述板经常电镀上薄贵金属涂层例如金或者选自铂金属族(PGM)的金属。该保护性涂层是导电性的,厚度为5-10nm。但是,已经发现甚至具有保护性贵金属涂层时,其下的双极板随时间流逝也会遭受腐蚀。此外,该薄涂层会遭受明显的降解,特别是在燃料电池的阴极侧更是如此,在此空气与对所述涂层具有潜在溶解能力的污染物例如碘化物、溴化物、氯化物、硫代硫酸盐、硫脲或它们的混合物一起进入电池堆,影响了随时间流逝双极板的完整性。

发明内容

[0006] 本发明的实施方案提供了使用受控的退火过程来改善不锈钢双极板上的薄金涂层的耐久性的方法。经退火的金涂层具有降低的孔隙率,这改善了涂层的稳定性并为其下的双极板提供了改善的耐腐蚀性。已经发现退火过程降低了铁阳离子的产生,铁阳离子会不利地影响燃料电池性能,这归因于膜化学降解和膜离子交换能力的损失。

[0007] 根据本发明的一方面,提供了将金涂层沉积到燃料电池所用的双极板上的方法,其包括提供具有第一和第二表面的双极板基材,将金涂层沉积到该基材的至少一个表面

上,以及在受控的环境中使基材上的所述金涂层退火。用“双极板基材”表示双极板或者冲压到或施用到双极板上的基材。例如,金涂层可以直接施用到双极板上或者可以薄条金属的形式施用到双极板基材上,其然后在退火步骤之前或之后施用到双极板上。

[0008] 在一种实施方案中,金涂层是通过电镀方法沉积的。电镀后的金涂层包含粒度为大约1-5nm的纳米粒子。

[0009] 电镀后的金涂层然后优选在大约200°C-500°C的温度,和更优选在大约250°C-300°C的温度退火。该涂层优选在干燥无氧气氛中退火。用“干燥”和“无氧”表示该气氛包含小于2ppm的氧气和小于2ppm的水。优选该涂层是在氢气或惰性气体如氩气和/或氦气存在下退火的。

[0010] 该方法优选使用包含不锈钢或由其组成的双极板基材,但是该基材也可以包含其他金属如钛、铝和镍基合金或由其组成。

[0011] 在退火后,金涂层优选的厚度是大约3nm-10nm且粒度是大约10-30nm。在双极板两侧上的经退火的金涂层在200psi的施加压力和1A/cm²的电流密度时表现出大约15至大约22mΩ-cm²的总接触电阻。

[0012] 与退火前的金涂层相比,经退火的金涂层具有降低的孔隙率并优选表现出小于大约1体积%的孔隙率。所形成的双极板在其上包括经退火的金涂层,该双极板适用于PEM燃料电池。

[0013] 因此,本发明实施方案的特征是提供改善用于PEM燃料电池组件的金属双极板上的薄金涂层的耐久性的方法。依据详细说明和所附的权利要求本发明的其他特征将变得显而易见。

[0014] 具体地,本发明提供了以下方面的技术方案:

[0015] ● 1. 在用于燃料电池的双极板上沉积金涂层的方法,其包括:

[0016] 提供具有第一和第二表面的双极板基材;

[0017] 在所述基材的至少一个表面上沉积金涂层;以及

[0018] 将所述基材上的所述金涂层退火。

[0019] ● 2. 方面1的方法,其中所述金涂层是通过电镀沉积的。

[0020] ● 3. 方面2的方法,其中所述电镀金涂层包含粒度为大约1-12nm的纳米粒子。

[0021] ● 4. 前述方面中任一项的方法,其中所述双极板基材包含不锈钢。

[0022] ● 5. 前述方面中任一项的方法,其中所述金涂层在大约200°C-500°C的温度退火。

[0023] ● 6. 前述方面中任一项的方法,其中所述金涂层在大约250°C-300°C的温度退火。

[0024] ● 7. 方面4的方法,其中所述金涂层在≥500°C的退火温度与所述的不锈钢形成合金。

[0025] ● 8. 前述方面中任一项的方法,其中所述涂层在干燥的无氧气氛中退火。

[0026] ● 9. 前述方面中任一项的方法,其中所述涂层在氢气或者惰性气体存在下退火。

[0027] ● 10. 方面9的方法,其中所述涂层在氩气存在下退火。

[0028] ● 11. 前述方面中任一项的方法,其中所述的经退火的金涂层的厚度是大约

3nm-10nm。

[0029] ● 12. 前述方面中任一项的方法,其中所述的经退火的金涂层包含粒度为大约15-30nm的纳米粒子。

[0030] ● 13. 前述方面中任一项的方法,其中在所述双极板基材上的所述经退火的金涂层在200psi的施加压力和1A/cm²的电流密度时表现出大约15至大约22mΩ-cm²的接触电阻。

[0031] ● 14. 前述方面中任一项的方法,其中与退火之前的所述金涂层相比,所述的经退火的金涂层具有降低的孔隙率。

[0032] ● 15. 前述方面中任一项的方法,其中所述的经退火的金涂层的孔隙率小于大约1体积%。

[0033] ● 16. 前述方面中任一项的方法,其中与退火之前的所述金涂层相比,所述的经退火的金涂层表现出减小的晶格参数。

[0034] ● 17. 用于燃料电池的双极板,所述的双极板在其上包括经退火的金涂层。

[0035] ● 18. 方面17的双极板,其中所述的经退火的金涂层的孔隙率小于大约1体积%。

[0036] ● 19. 方面17或18的双极板,其中所述的经退火的金涂层在200psi的施加压力和1A/cm²的电流密度时表现出大约15至大约22mΩ-cm²的接触电阻。

[0037] ● 20. 方面17-19中任一项的双极板,其包含不锈钢。

附图说明

[0038] 当结合下面的附图来阅读时,能够对下面详细说明书的本发明具体实施方案作出最佳的理解,其中同样的结构用同样的附图标记来表示,在此附图中各个部件不必按照尺寸示出,并且在其中:

[0039] 图1是根据本发明实施方案的其上包括金涂层的双极板的示意图;

[0040] 图2A和2B是表示退火前后镀金双极板的扫描电子显微镜(SEM)图像的图示;和

[0041] 图3是根据本发明实施方案的燃料电池组件中的金涂覆的双极板的示意图。

具体实施方式

[0042] 虽然金属双极板上的金涂层已经表现为改善耐腐蚀性,但是已经发现随时间流逝双极板仍然会遭受腐蚀。此外,金涂层本身易于由于燃料电池阴极侧的空气污染以及能够潜在地使所述涂层降解的污染物例如溴化物、碘化物、氯化物、硫代硫酸盐和硫脲而降解,随时间流逝降低了它对所述板的附着性并增大了所述板的电阻。不希望受限于理论,据信导致腐蚀的一个原因是薄的(5-10nm)电解沉积的金涂层的高孔隙率。薄金涂层的这种高孔隙率使得其下的金属/不锈钢板在燃料电池运行期间发生腐蚀,导致金膜/涂层的聚结(coalescence)和水合铁氧化物的形成,该铁氧化物导致了腐蚀和降低的电导率以及铁离子在燃料电池环境中的释放,这对于膜耐久性具有不利的作用。

[0043] 通过将薄金涂层沉积到双极板基材表面上,其随后曝露于退火条件,所形成的金涂层具有降低的孔隙率和对于不锈钢基材更好的附着性。这改善了金层在板表面上的稳定性,保持了所述涂层的良好接触电阻,降低了双极板的腐蚀,降低了腐蚀性化合物例如铁氧化物引入到所述涂层中,进而降低了铁离子在燃料电池环境中的释放。

[0044] 我们还发现该退火过程减小了金涂层的晶格参数,通过消除内应力改善了整体涂层结构,这还改善了所述涂层的冷加工性能和延展性。例如当在大约230°C的温度退火时,晶格参数是大约4.07Å。在大约500°C的退火温度时,该晶格参数是大约4.02Å,且在650°C时,该晶格参数是大约3.95Å。晶粒大小也随着退火温度而增大。在230°C的温度,晶粒大小是大约12.23-12.48nm;在500°C,晶粒大小是大约15.14-15.40nm;且在650°C,晶粒大小是大约15.40-16.02nm。

[0045] 除非另有表示,否则说明书和权利要求中所公开的任何范围应理解为包括了该范围本身以及其中所包容的任何数值和范围,以及端点。

[0046] 现在参见图1,显示了根据本发明实施方案的金涂覆且经退火的双极板10。双极板10优选包含铁素体或者奥氏体不锈钢,但是可以包含其他金属材料或由其组成,包括铝、钛、钛合金、镍基合金和铁基合金。如所示,双极板10包括在该板的两个表面上的薄金涂层12。

[0047] 金涂层12优选通过电镀方法,使用包含金在盐酸/氰化物中的溶液的电镀浴来沉积在双极板上。用于本发明的优选的溶液是Goldbond TCL,市售自Grauer & Weil (印度) Ltd.,其包含金、基础金属(base metal)和盐酸。Goldbond TCL的应用称作酸金穿透方法(acid gold strike process),其预期用在不锈钢上,但是也可以用在金属如镍上。

[0048] 电镀后的金涂层基本上包含金纳米粒子或由其组成。粒度和形状可以变化,这取决于电镀浴参数例如预处理、温度和电流密度。电镀后,金纳米粒子典型地为大约1-12nm的尺寸,且在退火后,粒度是大约15-30nm。

[0049] 金涂层溶液优选是以连续辊涂方法来施涂的,其中将薄的金属轧卷如不锈钢箔连续进给到含有金溶液的浴中,使得它被薄金层涂覆。所形成的金涂层由纯金和其他成分组成,所述其它成分占涂层的小于0.01wt%。然后将金涂层在所述箔上干燥,随后放入炉子中,并且经受退火条件。

[0050] 退火过程优选在干燥无氧气氛中进行,以防止不锈钢的热氧化并防止形成铁氧化物和铬氧化物。所述涂层优选在氩气氛中退火,但是氢气和其他惰性气体(不包括氮气)也是适用的。该涂层也可以在真空条件下退火。该涂层优选在大约200°C-500°C的温度,和更优选在大约250°C-300°C的温度退火。应当注意的是在高于400°C的温度下,在涂层中开始重结晶。在500°C或更高的温度下,该金涂层可能与不锈钢基材形成合金。虽然合金化提供了金涂层对不锈钢的良好附着性,但是如果发生深表面合金化例如在高于600°C的退火温度时,可能会降低接触电阻。

[0051] 在退火过程之后,经金涂覆的箔可以使用常规技术例如使用冲模冲压(stamp)到双极板的一个或两个表面上。可选择地,经金涂覆的箔可以在电镀后直接冲压到双极板上,随后将所述板堆叠在炉子/烤箱中并退火。

[0052] 现在参见图2A和2B,图示了退火在金涂层上的作用。图2A显示了在电镀之后但退火之前,不锈钢双极板上的金涂层的扫描电子显微镜(SEM)图像。可以看到,涂层表面具有许多可见的孔。图2B是同一金涂层在退火后的SEM,并显示出孔隙率的明显降低。在退火前,孔隙率是大约15-20体积%,并且通过退火降低到小于大约1体积%。双极板上经退火的金涂层表现出接触电阻为大约15-22mΩ-cm²。

[0053] 现在参见图3,示意了根据本发明实施方案的燃料电池组件20的剖视图,其包括金

涂覆的双极板10。该燃料电池组件可以是上述燃料电池堆的一部分。燃料电池20包括气体扩散层,其包括阳极侧22和阴极侧24,它们分别通过全氟磺酸膜26和阳极及阴极催化剂层28和30隔开。催化剂层28和30以及膜26限定了膜电极组件(MEA)。扩散层22和24是多孔层,其提供用于将输入气体传输到MEA并将水从MEA传输出来。虽然本发明不限制到任何具体的反应物组合物,但是本领域技术人员将理解该反应物典型地包含氧气和氢气。

[0054] 如所示地,双极板10与燃料电池20的阳极和阴极侧上的气体扩散层22、24接触。氢气反应物气体从双极板中的流道32流出,与阳极催化剂层28反应以解离氢离子产生游离质子和电子。来自双极板中的流道34的空气流(氧气)与质子和阴极催化剂层30反应,产生作为最终产物的水,它是所期望的因为它对环境没有不利的影晌。

[0055] 应当理解可以使用多种转化组件构造,只要该组件在一些或全部的相应燃料电池20之间采用一个或多个双极板10即可。

[0056] 根据本发明实施方案的双极板典型地限定了大约75-100 μm 的厚度,而耐腐蚀性金涂层的厚度是大约3nm至大约10nm。

[0057] 已经参考其具体实施方案详细描述了本发明,但是很显然在不脱离所附权利要求所定义的本发明范围的情况下可以有各种变型和变体。更具体地,虽然本发明的一些方面在此定义为优选的或者特别有利的,但是可以预期本发明不必局限于本发明的这些优选的方面。

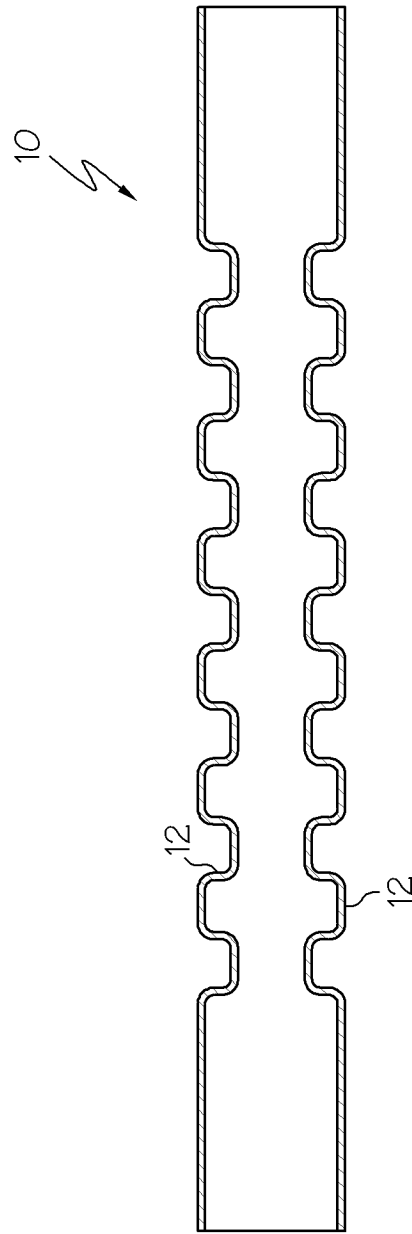


图 1

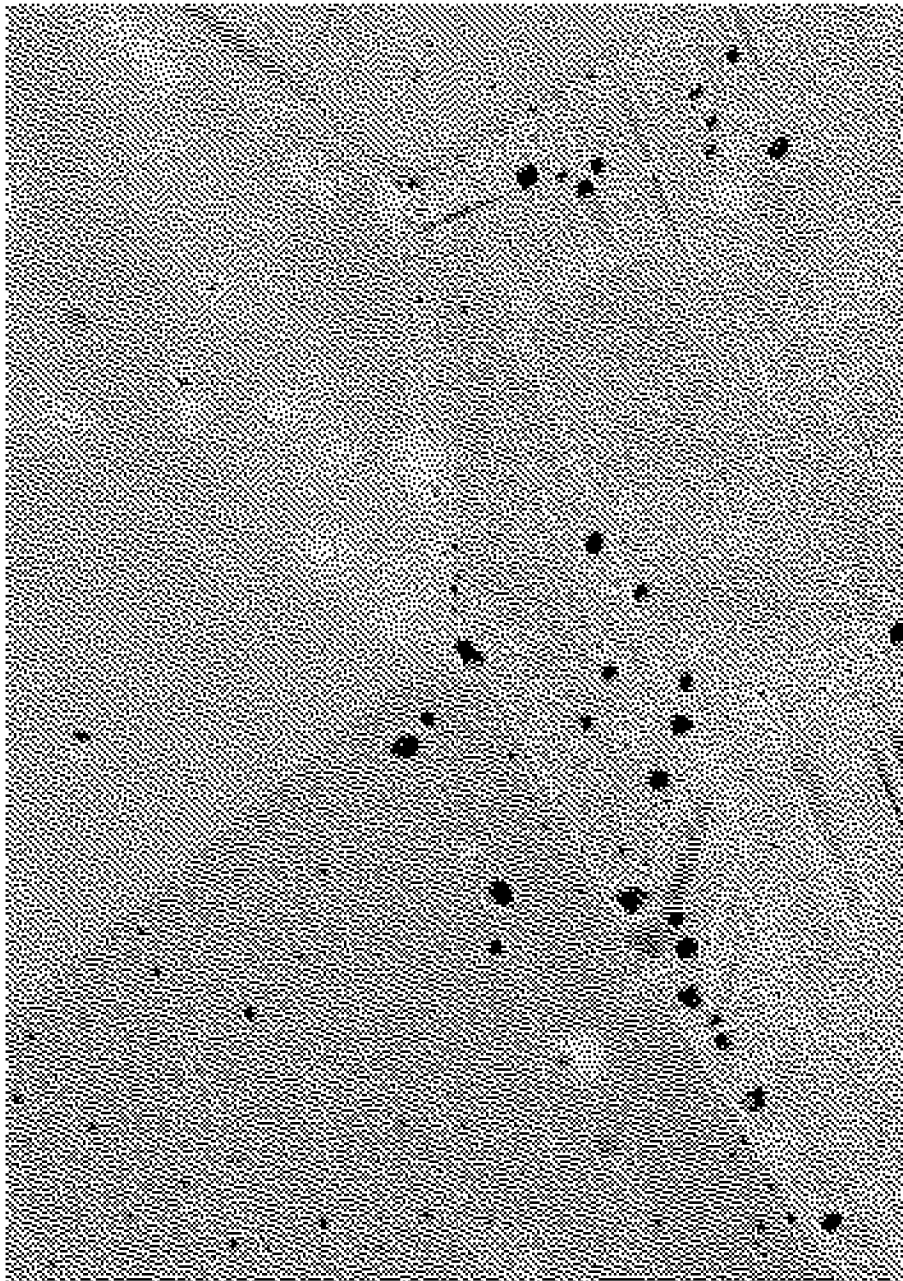


图 2A



图 2B

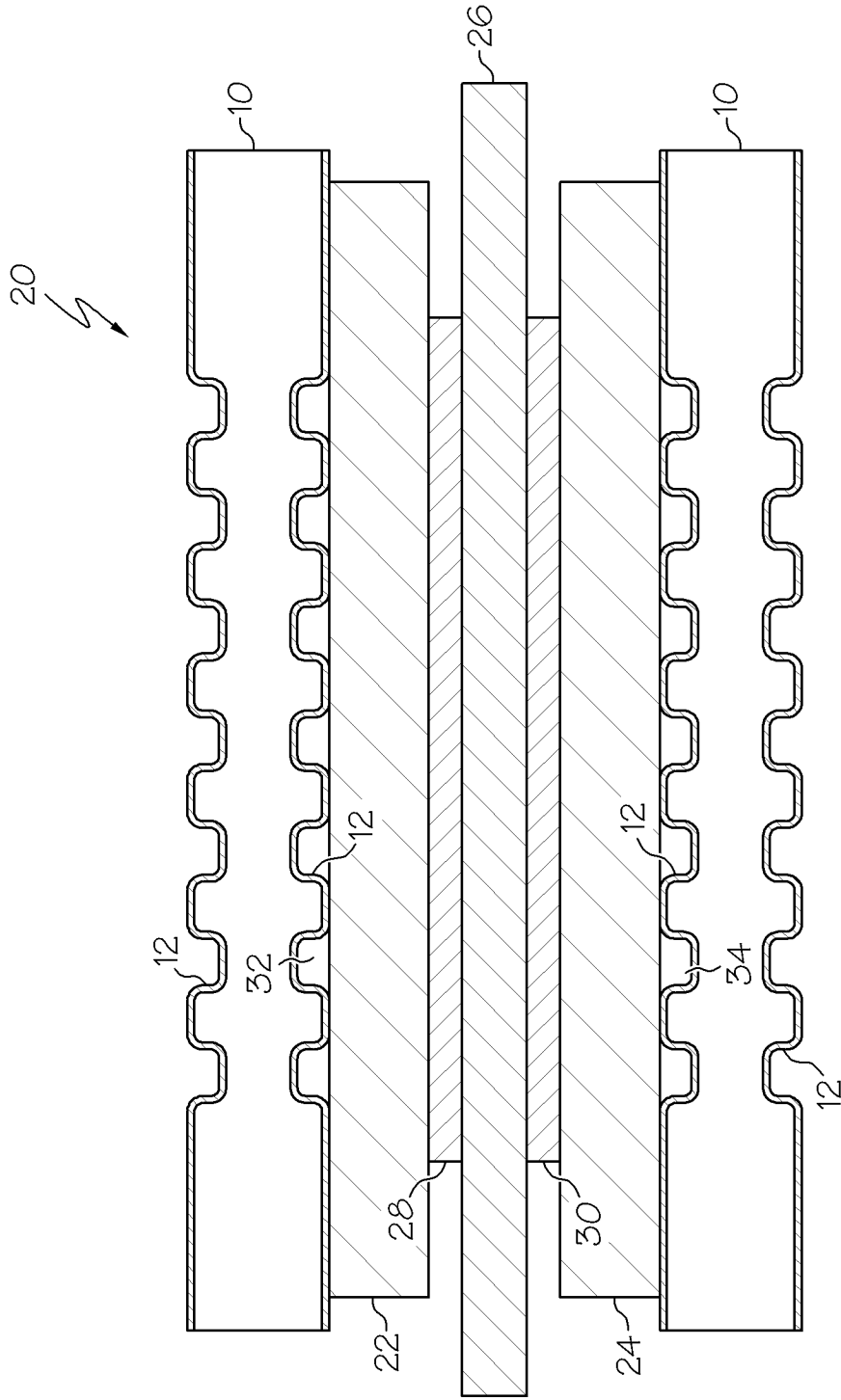


图 3