



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102306804 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201110235087. 7

CN 101257118 A, 2008. 09. 03, 说明书第 1-5

(22) 申请日 2011. 08. 16

页.

(73) 专利权人 上海交通大学

CN 101521281 A, 2009. 09. 02, 全文.

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

审查员 徐国祥

专利权人 浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司

(72) 发明人 蔡珣 孙海林 李铸国 冯凯

周丹华

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 王毓理

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101258624 A, 2008. 09. 03, 说明书摘要、
说明书第 1-5 页.

US 6726993 B2, 2004. 04. 27, 说明书第 1-6
栏.

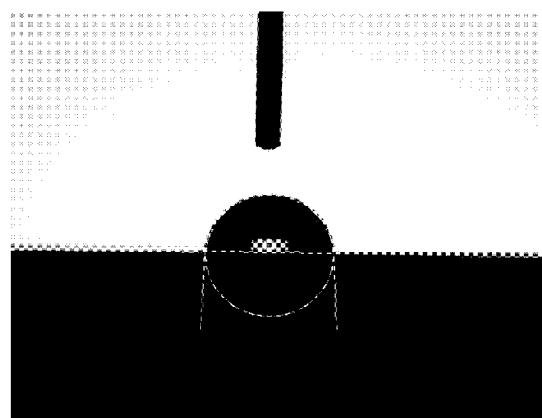
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp2 杂化致密碳镀层及其制备方法

(57) 摘要

一种燃料电池技术领域的用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp2 杂化致密碳镀层及其制备方法，制备得到具有接触角大于 90° 疏水性的碳膜镀层以利于排水和降低腐蚀概率；无需金属掺杂原子；无需表面活化处理；微观结构主要是非晶态且具有高 sp2 键合的碳结构。本发明能够在金属表面实现直接沉积且结合力好，导电性好，疏水性好且耐腐蚀的碳膜，能够显著降低双极板成本。



1. 一种用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp₂ 杂化致密碳镀层的制备方法，其特征在于，所述的碳镀层的碳膜直接沉积在双极板表面且孔隙率小于等于 5 个孔 /mm²；

所述的碳膜的厚度为 5nm–5000nm，碳膜表面具有高于 70° 的接触角，与碳纸接触电阻小于 20 毫欧 • cm² 的导电性；

所述的碳膜在典型燃料电池压力条件下，与碳纸接触电阻小于 20 毫欧 • cm² 的导电性；

所述制备方法包括以下步骤：

第一步、将清洗干净的不锈钢双极板放入镀膜设备中，开始进行抽真空，使本底真空度低于 1×10^{-3} Pa，开始通入氩气，使真空度维持在 1.2×10^{-1} Pa；

第二步、清理工件：使用等离子体清洗枪对工件表面进行清洗；

第三步、离子镀的方法制备的碳膜：离子腔中的压力为 1×10^{-5} – 1×10^{-1} Pa，偏压为 -500V–0V，石墨靶的电流为 4A–40A，氩气流速为 400sccm–10sccm，持续时间为 5 分钟–500 分钟。

用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp2 杂化致密碳镀层 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种燃料电池技术领域的镀层及方法,具体是一种用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp2(含量为 80% -90%)杂化致密碳镀层及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球环境污染的日益严重、石化能源日趋枯竭,寻找一种能够代替传统能源的新能源成为世界各国面临的首要紧迫问题。燃料电池因其具有高效、节能、安全、环保等优点而备受各国政府和研究机构的重视。其中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)是以全氟磺酸型固体聚合物为电解质,铂 / 碳或铂 - 钯 / 碳为电催化剂,氢或净化重整气为燃料,空气或纯氧为氧化剂,工作温度一般在 60 ~ 100℃的将燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。随着 PEMFC 在汽车等交通工具中的应用,它作为新一代能源技术,会逐渐渗透到社会各行各业乃至普通家庭。但 PEMFC 过高的成本限制其大规模的推广应用。双极板作为 PEMFC 关键部件之一,不仅占据电堆重量的 70% -80%,而且在电堆的生产成本中也占据相当大的比例。因此,寻求一种低成本、能够大批量生产,生产工艺较简单的材料与工艺,对于 PEMFC 燃料电池的进一步商业化应用推广具有非常重要的意义。

[0003] 双极板在燃料电池中的作用在于作阳极和阴极的集流器,同时在阳极表面均匀地分配燃料气体,在阴极表面均匀分配氧气 / 空气。它还必需有冷却流体通过电堆的通道并保证冷流体和反应物气体分离。因此,双极板材料要具有良好的耐腐蚀性,导电性,疏水性,隔气性,机械性能和低制造成本等特点。石墨材料由于具有优秀的电化学性能和导电性能而被用于燃料电池双极板。但是加工石墨双极板流道的成本高,且机械性能不好,通常石墨双极板要几个毫米厚度,这些缺点十分不利于降低燃料电池的成本和应用。而金属材料由于其较好的机械性能,气密性,低成本和容易加工等优点正在逐步取代石墨双极板。但是由于金属双极板的电化学不稳定性和表面氧化层的存在,其耐腐蚀和导电性不能够满足燃料电池的使用要求。因此,PEMFC 金属双极板通常需要进行表面改性或镀膜来提高耐腐蚀和表面导电性能。镀金板和镍板由于其优异的耐腐蚀性能和低的表面接触电阻而被用于质子交换膜燃料电池的金属双极板,但是其缺点是成本过高,商业化生产有很大困难。

[0004] 在不锈钢表面沉积耐腐蚀性好,导电性好的碳膜能够结合金属材料和碳材料的优点,是一种非常有应用前景的方法。但是,由于碳和金属材料较大的物理性能差异,沉积的碳膜往往结合性能不好,容易脱层。因此,镀碳膜需要预先在金属材料表面沉积一层过渡层以增强结合力。经对现有技术的文献检索发现,(Y. Fu et al.) 在《International Journal of Hydrogen Energy》(国际氢能)(2009 年 34 期 405-409 页) 上发表的(“Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells”)(镀碳基薄膜的 316L 不锈钢用作质子交换膜燃料电池双极板) 中用脉冲偏压弧离子镀的方法制备了碳基薄膜,指出 C-Cr 薄膜(即用 Cr 作掺杂金属) 的镀层具有良好的导电性和耐腐蚀性。该研究与本发明的主要区别为该专利沉积碳膜无需添加金属元素,

制备的碳膜为纯碳元素镀层。G. V. 达希奇等在发明专利（申请号：200910164680. X）中指出在双极板表面沉积一层具有亲水性，有过渡催化层和金属掺杂的无定形碳涂层，该涂层包括亲水的活化表面。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足，提供一种用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp₂ 杂化致密碳镀层及其制备方法，制备得到具有接触角大于 90 度疏水性的碳膜镀层以利于排水和降低腐蚀概率；无需金属掺杂原子；无需表面活化处理；微观结构主要是非晶态且具有高 sp₂ 键合的碳结构。本发明能够在金属表面实现直接沉积且结合力好，导电性好，疏水性好且耐腐蚀的碳膜，能够显著降低双极板成本。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0007] 本发明涉及一种用于质子交换膜燃料电池双极板的高 sp₂ 杂化致密碳镀层，其碳膜直接沉积在双极板表面且孔隙率小于等于 5 个孔 /mm²；

[0008] 所述的碳膜的厚度为 5nm~5000nm，并具有高 sp₂ 键杂化，同时含有大量无序键的结构；

[0009] 所述的碳膜在典型燃料电池压力条件下，与碳纸接触电阻小于 20 毫欧 · cm² 的导电性；

[0010] 所述的碳膜表面具有高于 70° 的接触角。

[0011] 本发明涉及上述高 sp₂ 杂化致密碳镀层的制备方法，包括以下步骤：

[0012] 第一步、将清洗干净的不锈钢双极板放入镀膜设备中，开始进行抽真空，使本底真空气度低于 1×10^{-3} Pa，开始通入氩气，使真空气度维持在 1.2×10^{-1} Pa。

[0013] 第二步、清理工件。使用等离子体清洗枪对工件表面进行清洗。

[0014] 第三步、控制偏压在 50V，碳靶电流 2~6A，进行镀膜 3 小时。

[0015] 本发明与现有技术相比的显著区别在于：本发明的碳膜镀层具有疏水性（接触角大于 90 度）以利于排水和降低腐蚀概率；无需金属掺杂原子；无需表面活化处理；微观结构主要是非晶态且具有高 sp₂ 键合的碳结构。因此本发明所述碳膜与 G. V. 达希奇等发明专利中的碳涂层本质上不是一种薄膜。

附图说明

[0016] 图 1 是沉积在不锈钢双极板表面上的高 sp₂ 杂化致密碳镀层的表面形貌和横截面形貌。

[0017] 图 2 是沉积在不锈钢双极板表面上的高 sp₂ 杂化致密碳镀层的拉曼光谱。

[0018] 图 3 是沉积在不锈钢双极板表面上的高 sp₂ 杂化致密碳镀层与碳纸的表面接触电阻。

[0019] 图 4 是不锈钢和沉积在不锈钢双极板表面上的高 sp₂ 杂化致密碳镀层在燃料电池模拟环境中的腐蚀行为曲线。

[0020] 图 5 是沉积在不锈钢双极板表面上的高 sp₂ 杂化致密碳镀层的接触角。

[0021] 图 6 是未沉积和沉积有高 sp₂ 杂化致密碳镀层的不锈钢双极板装堆的质子交换膜燃料电池的电流密度 - 输出电压和电流密度 - 功率密度曲线。

[0022] 图 7 是未沉积和沉积有高 sp2 杂化致密碳镀层的不锈钢双极板装堆的质子交换膜燃料电池的整体性能。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0024] 实施例

[0025] 本实施例通过以下步骤实现:

[0026] 第一步、将清洗干净的不锈钢双极板放入镀膜设备中,开始进行抽真空,使本底真空度低于 1×10^{-3} Pa,开始通入氩气,使真空度维持在 1.2×10^{-1} Pa。

[0027] 第二步、清理工件。使用等离子体清洗枪对工件表面进行清洗。

[0028] 第三步、控制偏压在 50V, 碳靶电流 6A, 进行镀膜 3 小时。

[0029] 实施例 2

[0030] 实施例 2 中第一步和第二步和实施例 1 完全相同,区别在于实施例 2 的碳靶电流为 2A。实施例 2 制备的样品命名为 S2。

[0031] 实施例 3

[0032] 实施例 3 中第一步和第二步和实施例 1 完全相同,区别在于实施例 3 的碳靶电流为 5A。实施例 3 制备的样品命名为 S5。

[0033] 在实施方案中提供了用于燃料电池应用中的双极板。其中包括金属双极板,在该金属双极板上用离子镀的方法沉积有高 sp2 杂化致密碳镀层。

[0034] 图 1 提供了沉积在不锈钢表面上的高 sp2 杂化致密碳镀层的扫描电子显微照片。该碳膜可以通过 PVD 技术中的多种沉积方式制备。这种技术的实例包括但不限于离子镀,磁控溅射等。实施例中材料离子镀的方法制备的碳膜具有致密的特点,表面包括小于等于 5 个孔 / 微米² 的孔隙率。孔数 / 微米² 的孔隙率值是通过计算扫描电子显微照片中观察到的给定面积中的孔数来计算的。离子镀过程中,离子腔中的压力可以为 1×10^{-5} – 1×10^{-1} Pa, 偏压为 -500V–0V, 石墨靶的电流可以为 4A–40A, 氩气流速为 400sccm–10sccm, 持续时间可以为 5 分钟 –500 分钟。该膜层厚度可以为 5nm–5000nm。在该实施例中,碳膜的厚度约为 3 微米,与不锈钢基体结合效果良好。

[0035] 图 2 提供了沉积在不锈钢表面的碳镀层的拉曼光谱。该结果表明实例中沉积的碳膜为具有高 sp2 键杂化,同时含有大量无序键的结构。

[0036] 图 3 为表面镀有高 sp2 杂化致密碳镀层的不锈钢与碳纸的接触电阻与压力的关系曲线图。这些结果表明在燃料电池应用的典型压力下 (90–180 牛顿 / 平方厘米), 该双极板与碳纸的接触电阻小于 10 毫欧 · 平方厘米, 低于美国能源部要求的 20 毫欧 · 平方厘米。这主要是因为该碳膜主要是由含有高 sp2 杂化的结构组成的。

[0037] 图 4 提供了 304 不锈钢和实施例 1,2,3 中不同碳靶电流条件下沉积高 sp2 杂化致密碳镀层的不锈钢在燃料电池模拟环境中的腐蚀极化曲线。结果表明镀有该碳膜的不锈钢的耐腐蚀性能有很大的提高。腐蚀电位从 -0.3V 左右提高到 0.25–0.4V 左右。特别是在燃料电池阴极工作电势 (0.6V) 下, 腐蚀电流从 25 毫安 / 平方厘米下降到 1 毫安 / 平方厘米。

这说明该致密碳膜在燃料电池模拟环境中能有效保护金属双极板，延长其使用寿命。

[0038] 图5提供了高sp₂杂化致密碳镀层的接触角。结果表明该碳膜具有很好的疏水性。

[0039] 图6是未沉积和沉积有高sp₂杂化致密碳镀层的不锈钢双极板装堆的质子交换膜燃料电池的电流密度-输出电压和电流密度-功率密度曲线。从图中可以看出，不锈钢双极板装堆电池的峰值功率密度是566.5毫瓦每平方厘米，该值位于1655.2毫安每平方厘米的电流密度处，而在0.6伏特电压下的功率密度是299.7毫瓦每平方厘米。而对于使用本发明碳膜镀层的不锈钢双极板装堆电池来说，峰值功率密度是1054.0毫瓦每平方厘米，该值位于2530.0毫安每平方厘米的电流密度处，在0.6伏特工作电压下的功率密度为610毫瓦每平方厘米。这说明使用本发明的碳膜作为金属双极板的镀层可以有效的提高燃料电池的功率密度和输出电压。

[0040] 图7为未沉积和沉积有高sp₂杂化致密碳镀层的不锈钢双极板装堆的质子交换膜燃料电池的整体性能。该结果表明沉积有该碳膜的双极板装堆的燃料电池的电流密度很大，比不锈钢双极板的电流密度提高了3倍以上，且电流稳定，不会随工作时间的增加而性能下降。

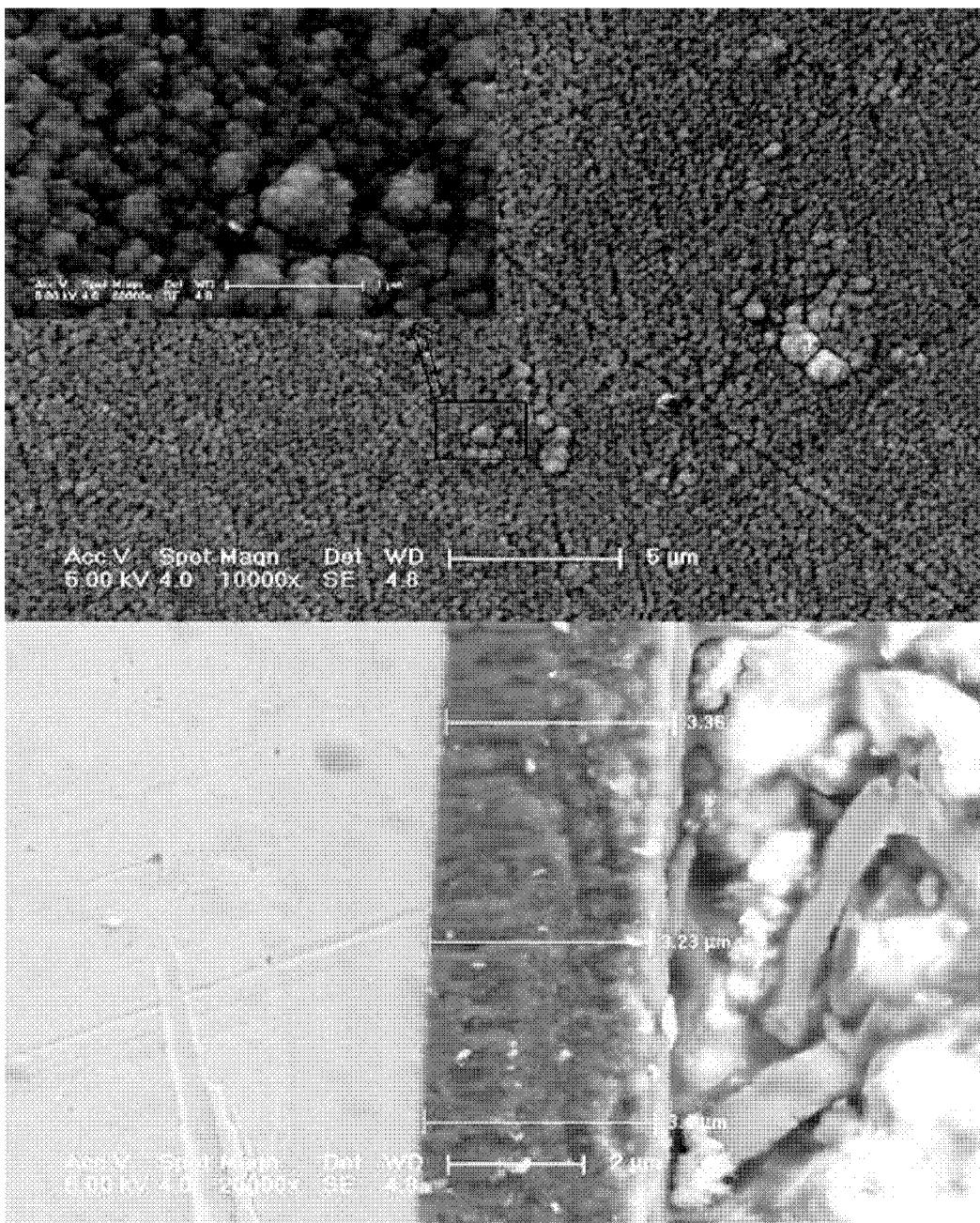


图 1

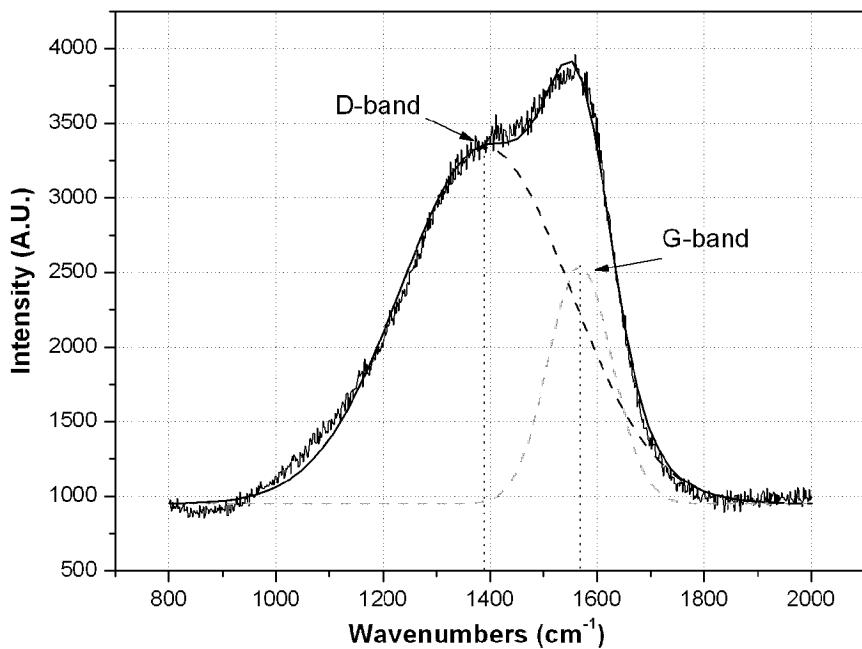


图 2

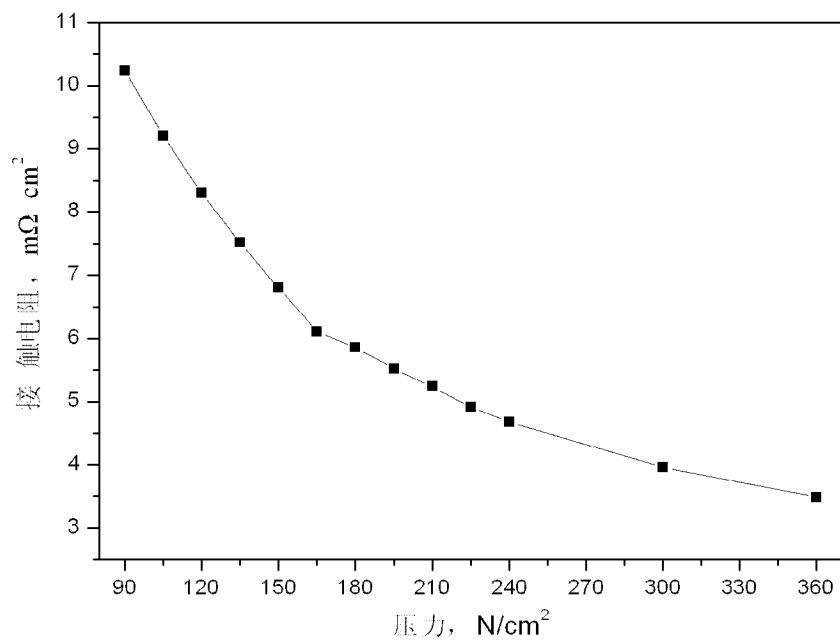


图 3

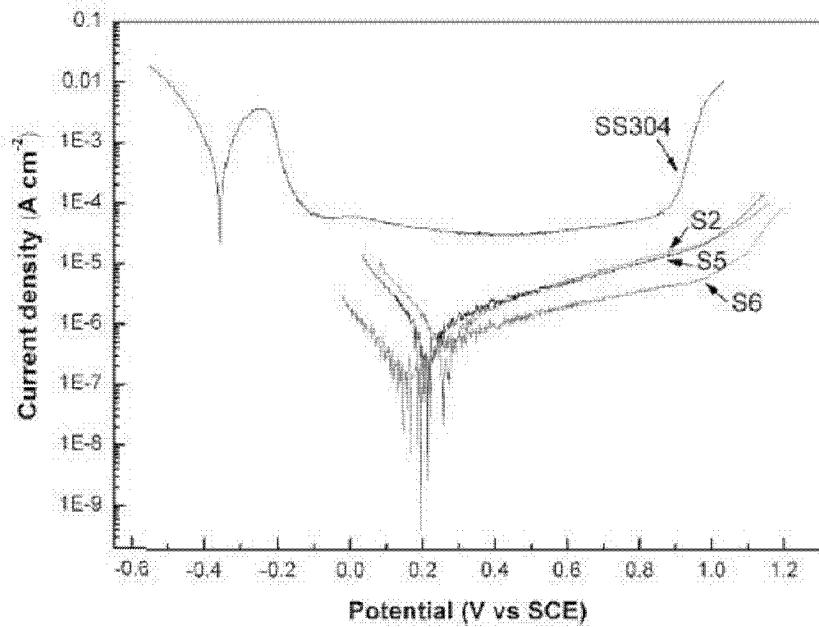


图 4

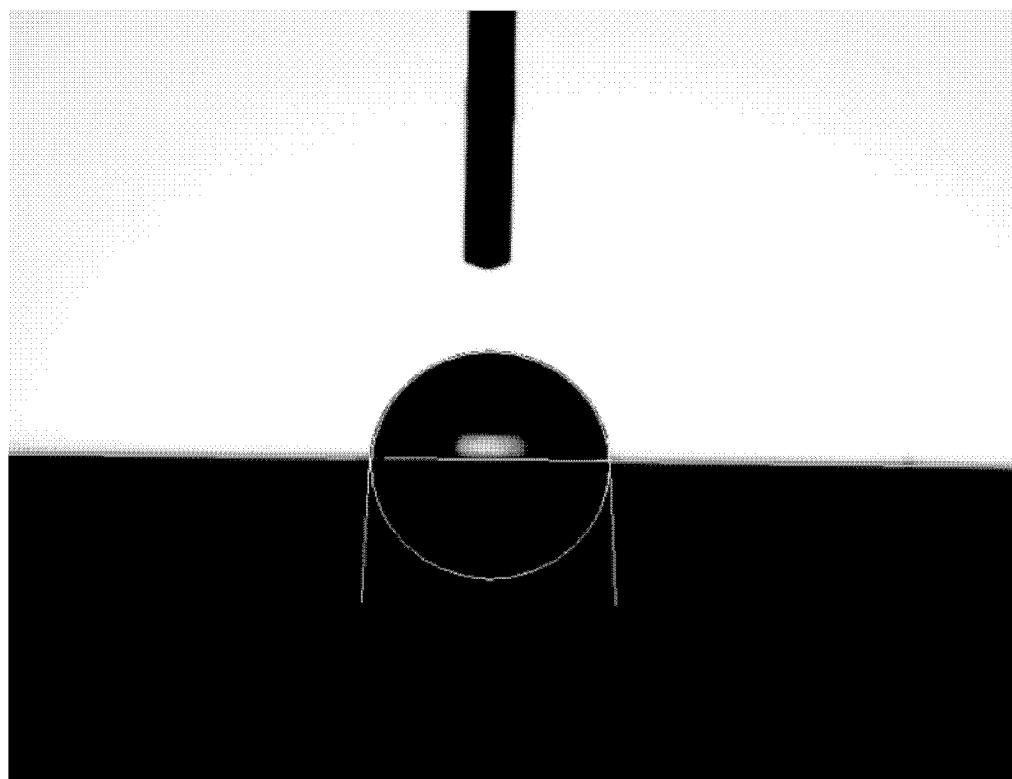


图 5

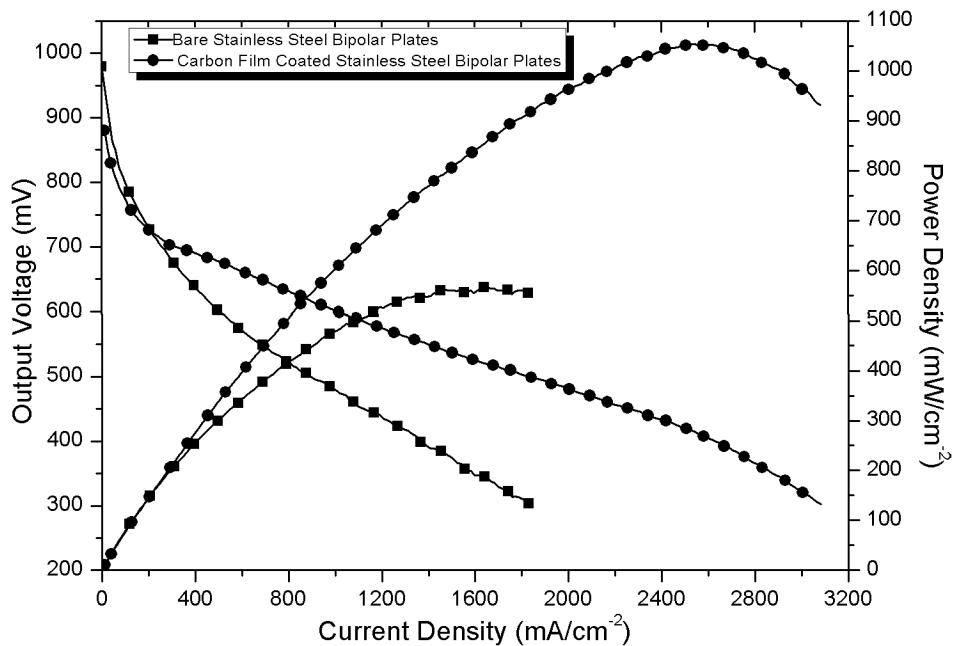


图 6

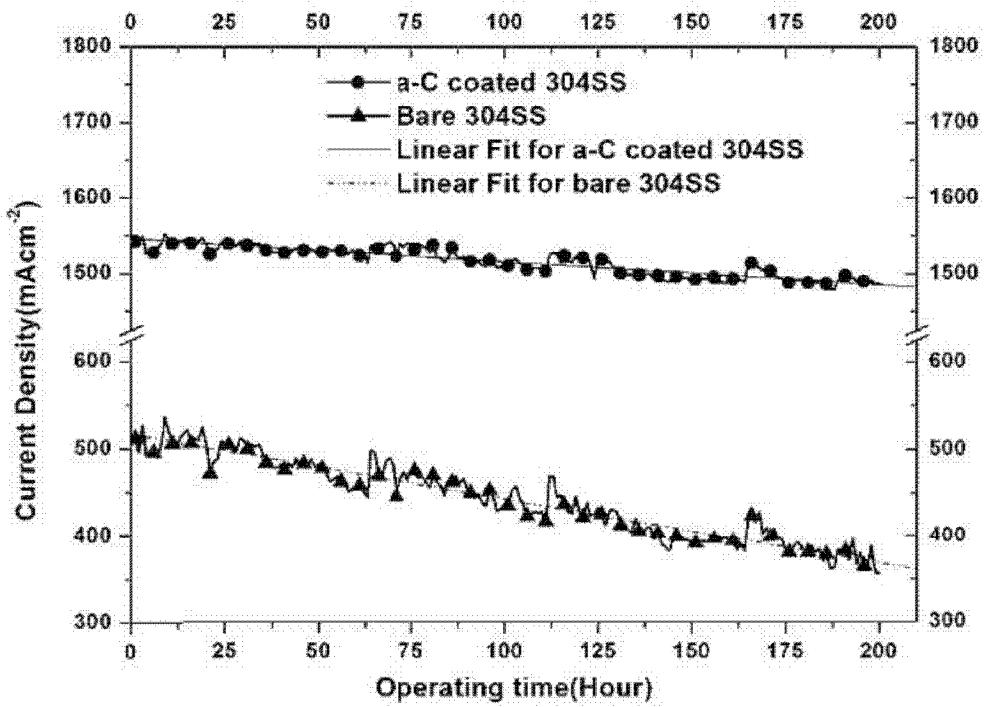


图 7