

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 8/02

H01M 8/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410092260.2

[43] 公开日 2005 年 5 月 11 日

[11] 公开号 CN 1614803A

[22] 申请日 2004.11.5

[21] 申请号 200410092260.2

[30] 优先权

[32] 2003.11.7 [33] JP [31] 378533/2003

[71] 申请人 大同特殊钢株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 久田建男 金田安司 高木忍

布施直纪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

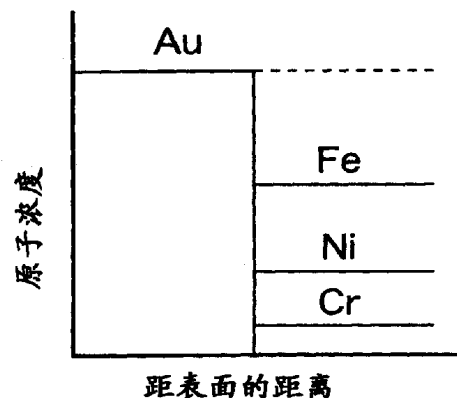
代理人 王永刚

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称 抗腐蚀导电部件

[57] 摘要

公开了一种抗腐蚀导电部件，通过在不锈钢片上形成厚度 100nm 或更小的镀金薄层而制作并且即使金层很薄也能保证高的抗腐蚀性。该部件的特征在于：在从表面到金层和金属基底的界面范围内的金薄层中，由俄歇分析给出的金的原子浓度的最大值“v”是所有元素的总原子浓度的至少 98%，所有元素的总原子浓度被认为是 100%，在界面处，金的下降曲线与基底金属的最主要成分的上升曲线交叉。



ISSN 1008-4274

1. 一种抗腐蚀导电部件，通过在至少一部分金属基底上形成厚度100nm或更小的金薄层而制作，特征在于：在从表面到金层和金属基底的界面范围内的金薄层中，由俄歇分析给出的金的原子浓度的最大值“v”是所有元素的总原子浓度的98%或更高，所有元素的总原子浓度被认为是100%。

2. 根据权利要求1的抗腐蚀导电部件，其中 $(M/L) \times 100 (\%)$ 是90%或更高，其中“M”是通过对在从表面到金层和金属基底的界面的范围内由俄歇分析给出的金的原子浓度积分而得到的值，而“L”是通过对在从表面到金基本上消失的界面的范围内由俄歇分析给出的金的原子浓度积分而得到的值。

3. 根据权利要求1的抗腐蚀导电部件，其中 $[p/(p+q)] \times 100 (\%)$ 是90%或更高，其中“p”是在表面处由俄歇分析给出的金的原子浓度，而“q”是在表面处由俄歇分析给出的除金之外其它的元素的总原子浓度。

4. 根据权利要求1的抗腐蚀导电部件，其中所述基底金属是奥氏体不锈钢。

5. 根据权利要求1的抗腐蚀导电部件，其中所述部件是燃料电池的金属隔层。

## 抗腐蚀导电部件

### 技术领域

本发明涉及抗腐蚀导电部件。更具体地，本发明涉及通过在如不锈钢的金属基带上直接镀（下文中简称为“镀覆”或“镀”）金（下文中称作“Au”）而制作的抗腐蚀并导电的部件。“直接”镀覆表明在贵金属和金属基底之间没有任何其它的镀层的镀覆。根据本发明的抗腐蚀导电部件的主要用途是燃料电池的金属隔层。

### 背景技术

为了维持燃料电池的金属隔层以及集电器的抗腐蚀性并降低接触电阻，已经提出在诸如不锈钢的金属基底上镀 Au 作为薄层（日本专利公开第 10-228914 号）。根据这样的建议，直接镀在不锈钢基底上的 0.01 到 0.06 微米厚的 Au 层可以承受硝酸曝气测试（JIS H8621）。即使在经过一个小时之后，也没有观察到铬的溶解，因此，认为没有形成针孔。

然而，在实际的聚合物电解质燃料电池中，金属隔层由于接近 100℃ 的高工作温度而经受苛刻的环境，因此，需要这样的较高的抗腐蚀性，即隔层承受 PH 2 的沸腾硫酸，并且即使经过 168 小时浸入之后，也没有发生金属离子的实质性溶解。该问题可以通过增加镀层的厚度来解决。然而，燃料电池堆要求堆起多个金属隔层，从而考虑到制造成本，实际应用中镀层的厚度必须是 100 nm 或更小。镀层的目标厚度是 20 nm 或更小。

本发明人寻求传统的镀 Au 产品的抗腐蚀性不佳的原因，并发现在金属基底的表面上和在镀覆的 Au 薄层中存在着不希望有的大量杂质，杂质导致在 Au 薄层中形成针孔，从而降低该薄层的抗腐蚀性，并且发现在 Au 薄层和金属基底之间有包含杂质的中间层，中间层削弱了

薄层和金属基底之间的粘附性。

本发明人进行了研发，寻找抗腐蚀导电部件，具体地寻找通过在金属基底上设置其中针孔很少的贵金属薄层来制备的燃料电池的金属隔层，该贵金属薄层具有致密结构并牢固地粘附在金属基底上，因此可以承受苛刻的使用环境。他们发现 Au 层中的杂质量必须调整到下列极限，C：最高达 1.5%，P：最高达 1.5%，O：最高达 1.5%，S：最高达 1.5%，并且 C + P + O + S：最高达 4.0%。发明中完成的该发现已经公开了（日本专利申请 2002 - 312226）。

为了获得这样的合适的 Au 镀层，清洁表面的技术很重要。必须通过物理和/或化学装置去除覆盖金属基底的受污染的薄膜，使得可以露出清洁的表面，并随后在发生表面的二次污染之前立即形成 Au 镀层。通过电抛光的清洁对该目的是合适的。这些因素结合上述发明也公开了。

在发明人寻找用于为具有厚度 20 微米或更小的 Au 镀层的抗腐蚀导电部件提供高抗腐蚀性的条件的进一步研究中，发明人获得了一些新知识。

### 发明内容

本发明的目的是通过使用发明人的上述新知识，即使采用很薄的 Au 层，通过应用保证所述部件的高抗腐蚀性的条件，也能提供抗腐蚀导电部件。

本发明的抗腐蚀导电部件是通过在至少一部分金属基底的表面上形成厚度 100nm 或更小的 Au 薄层而制作的抗腐蚀部件，特征在于：在从表面到 Au 层和金属基底的界面范围的 Au 薄层中，通过俄歇分析给出的 Au 原子浓度的最大值“v”是所有元素的总原子浓度的 98% 或更大，所有元素的总原子浓度应当为 100%。

这里，“Au 层和金属基底的界面”表示被认为是当通过抗腐蚀导电部件的俄歇分析而获得的原子浓度绘成图中的曲线时，Au 的下降曲线与最主要成分的上升曲线交叉的位置处的界面。这样的界面存在于

图 3 中标记“B”表示的位置处。

“Au 原子浓度的最大值 ‘v’ ”是图 2 中点 ‘v’ 处的值。同样，“在从表面到 Au 层和金属基底的界面范围的 Au 薄层中所有元素的总原子浓度”对应于该图的纵轴中原子浓度为 100%处的数值。由“ ‘v’ 是 98%或更大”表示的意思是在最高纯度的点处 Au 的纯度是 98%或更大。

#### 附图说明

图 1 说明俄歇分析概念图，其中进行理想的镀覆，并且用于解释本发明与抗腐蚀导电部件的表面畴结构相关的原理；

图 2 是对应于图 1 在实际的 Au 镀覆中获得的俄歇分析图；

图 3 是对应于图 2 表示本发明的优选实施方式的另一个俄歇分析概念图；

图 4 是表示本发明的仍另一个优选实施方式的另一个俄歇分析概念图；

图 5 是在实例 1 中给出的本发明的第 1 工作实例的俄歇分析图；

图 6 是在实例 1 中给出的本发明的第 13 工作实例的俄歇分析图；

图 7 是在实例 2 中给出的本发明的第 14 工作实例的俄歇分析图；

图 8 是在实例 2 中给出的本发明的第 22 工作实例的俄歇分析图。

#### 具体实施方式

为了实现上述“在 Au 的最高纯度的点处 Au 的纯度是 98%或更大”，必须抑制 Au 镀液中的杂质含量。并且，要求通过诸如电抛光的合适方式，在镀 Au 之前的处理步骤中金属基底的表面足够平整和光洁。在电抛光之后，要实现的光洁度将是在 50 平方微米的测量范围内作为平均粗糙度“Ra”为 50nm 或更小。

如果在金属基底上的镀 Au 是在理想的状况下进行，则层结构将如图 1 所示，其中纯 Au 层覆盖金属基底的表面。然而，除镀层对基底的粘附之外，发现真实的层结构如图 2 所示，其中存在某一厚度的 Au

和基底金属的成分混合的层。基于俄歇分析的原子浓度图，如图 2 所示，在从 Au 向基底金属的过渡部分，存在着某一厚度的 Au 与基底金属的各种成分的混合层。

根据 Au 的原子浓度，镀覆产品的表面被少量的 C（碳）和/或 O（氧）污染，因此，在某种程度上降低了 Au 的纯度，并且在某一个深度，Au 的纯度达到最大值“v”，并随后逐渐减小到零。另一方面，如果注意基底成分的原子浓度，会认识到作为不锈钢中最主要成分的 Fe 量逐渐增加到大于 Au 量，达到最主要的数值，并最终上升到由合金成分决定的恒定数值。其它合金成分，Ni 和 Cr 表现出类似的趋势。其中 Au 曲线与 Fe 曲线交叉的点是“Au 层和基底金属的界面”。

发现除了本发明的抗腐蚀导电部件的必要条件之外，还要满足一些进一步的条件。下文将对其进行解释。

第一个条件是，当从表面到其中 Au 基本上消失的界面对通过俄歇分析给出的原子浓度进行积分而获得的值“L”与从表面到 Au 和基底金属的界面的 Au 薄层中通过对 Au 的原子浓度进行积分获得的值“M”相比较时， $(M/L) \times 100(\%)$  是 90% 或更高的条件。参照图 3，值 M/L 是由右侧向下的阴影线标出的面积对由右侧向上的阴影线标出的面积的百分比。该值 M/L 是表示由镀覆给出的所有 Au 中有多少存在于 Au 占主导的镀层中的量度。从另一方面看，它是在根据本发明的抗腐蚀部件中 Au 是否有效地对抗腐蚀性作出贡献的量度。也就是说，它是由 Au 表现出的抗腐蚀性在多大程度上由其它成分防止的量度。

为了实现 90% 或更高的  $(M/L) \times 100(\%)$  值，必须如同实现在 Au 层中的 Au 纯度为最高纯度级别的 98% 或更高的必要条件一样注意。尽管只是在不锈钢用作基底金属时的情形下进行确定，然而必须减少镀 Au 中杂质的含量和分散。在其上进行镀覆的金属基底表面应当通过诸如电抛光的合适方式来处理，以提高平整度和光洁度。更具体地，优选在 50 平方微米的测量面积内平均表面粗糙度“Ra”是 50nm 或更小。

进一步的优选实施方式满足如下条件： $[p/(p+q)] \times 100(\%)$  是 90%

或更高，其中“p”是在表面处由俄歇分析给出的 Au 的原子浓度，而“q”是在表面处由俄歇分析给出的除 Au 之外的其它元素的总原子浓度。不用说， $p+q=1.00$ ，数值  $p/(p+q) \times 100 (\%)$  是在图 4 中的纵轴上“p”的百分比。该条件对应于该抗腐蚀导电部件的表面处的 Au 纯度。

实现  $[p/(p+q)] \times 100 (\%)$  为 90% 或更高的条件与关于实现必要条件，或者可选但优选的条件的上述解释并非不同。也即，其中之一是抑制镀液中杂质的含量和分散。另一是增强基底金属的表面平整度和光洁度，更具体地，如上所述，达到 50 微米的测量面积内平均粗糙度“Ra”为 50nm 或更小的程度。并且，推荐缩短在液流清洁之前和之后的时间间隔，或采用喷散清洗液体清洁，这样的清洁尽可能在诸如电抛光的表面光洁处理之后并在镀覆步骤之前。

需要尽可能多地满足以上解释的三个优选条件，与满足的程度成比例，根据本发明的部件的抗腐蚀性将更高。

在具有 Au 镀层的抗腐蚀导电部件中，该 Au 镀层满足本发明的条件，镀层中的 Au 纯度很高，即，杂质的含量很低，因此，破坏抗腐蚀性的缺陷如针孔就很少，使得所述部件总是表现出高的抗腐蚀性。

根据本发明的抗腐蚀导电部件的重要性在本发明应用到燃料电池隔层的制造时将非常高。在金属基底上镀 Au 制造的产品用作电路的各种接触部件或端子部件，从而本发明可以用于这样的应用。

奥氏体不锈钢即 SUS 316L (0.15mm 厚) 片的表面通过以下的步骤被清洁。

1) 脱脂：钢片被浸入原硅酸钠 40g/L 和表面活性剂 1g/L 的溶液在 60℃ 下保持 1 分钟；

2) 清洁和干燥：脱脂后的钢片在纯水中采用超声波处理，然后静止搁置在干燥空气中，或向其吹干燥氮气；

3) 去除受污染的薄膜（电抛光）：干燥后的钢片在 10% 硫酸溶液中作为阳极电解，在约  $5A/dm^2$  的电流密度下保持在 60℃ 约 1 分钟；

4) 清洁和干燥：如上所述；以及

5) 活化: 钢片被浸入 10%硫酸溶液中保持在 60℃。约 1 分钟后, 钢片通过在其上喷散纯水而被液流清洁。

### 例 1

在上述活化之后, 立即在不锈钢片上电镀 Au, 以形成厚度 10nm 的 Au 镀层。所得到的抗腐蚀导电部件在清洁和干燥之后进行俄歇分析。从原子浓度可见, Au 的峰值被找到以确定数值“v”, “M”和“L”的积分数值被计算, 以确定比值  $(M/L) \times 100 (\%)$ 。同样, 基于表面处的数值“p”和“q”, 计算比值  $[p/(p+q)] \times 100 (\%)$ 。结果如表 1 所示。

样品通过浸入 pH2 的沸腾硫酸中 168 小时而经受腐蚀测试, 观察到溶解。溶解进入 400mL 硫酸的 Fe、Ni 和 Cr 离子的数量被量化。Fe 离子溶解的数量超过 0.2mg 或 Fe+Ni+Cr 离子溶解的总量超过 0.3mg 的情形被判断为不理想。该判断也表示在表 1 中。试验 No.1(理想)和实验 No.13(不理想)的俄歇分析图分别如图 5 和图 6 所示。

### 例 2

改变电镀的条件, 使得 Au 镀层的厚度为 40nm, 重复例 1 的过程。所得到的抗腐蚀导电部件进行俄歇分析和腐蚀测试。结果如表 2 所示。试验 No.14(理想)和试验 No.22(不理想)的俄歇分析图分别如图 7 和图 8 所示。



表 1

No.	“V” (%)	M/L (%)	p/p+q (%)	离子溶解(mg)				判断
				Fe	Ni	Cr	总计	
1	98.0	92.8	93.4	0.04	0.01	0.01	0.06	好
2	98.1	90.9	91.8	0.03	0.01	0.01	0.05	好
3	98.0	92.4	89.3	0.06	0.02	0.01	0.09	好
4	98.2	91.3	88.7	0.07	0.02	0.01	0.10	好
5	98.2	89.4	90.1	0.08	0.02	0.01	0.11	好
6	98.0	88.3	92.4	0.08	0.03	0.02	0.13	好
7	98.1	83.2	83.0	0.07	0.02	0.03	0.12	好
8	98.0	84.7	87.2	0.08	0.03	0.03	0.14	好
9	96.3	90.1	90.1	0.32	0.07	0.05	0.44	不好
10	95.9	90.3	82.6	0.30	0.07	0.06	0.43	不好
11	97.6	88.8	90.0	0.25	0.05	0.05	0.35	不好
12	97.5	88.9	83.7	0.31	0.09	0.07	0.47	不好
13	95.5	87.9	96.7	0.21	0.09	0.07	0.37	不好

表 2

No.	“V” (%)	M/L (%)	p/p+q (%)	离子溶解(mg)				判断
				Fe	Ni	Cr	总计	
14	98.3	93.0	94.1	0.05	0.01	0.01	0.06	好
15	98.2	91.8	93.0	0.07	0.01	0.01	0.09	好
16	98.0	94.3	84.8	0.10	0.06	0.03	0.19	好
17	98.1	97.5	88.4	0.09	0.06	0.02	0.17	好
18	98.3	88.0	90.1	0.09	0.06	0.05	0.20	好
19	98.0	87.3	90.2	0.10	0.08	0.06	0.24	好
20	98.2	88.8	87.7	0.09	0.06	0.05	0.20	好
21	98.2	85.7	87.3	0.10	0.07	0.06	0.23	好
22	97.6	90.1	83.5	0.29	0.07	0.05	0.41	不好
23	96.7	90.3	92.4	0.34	0.09	0.08	0.51	不好

图1

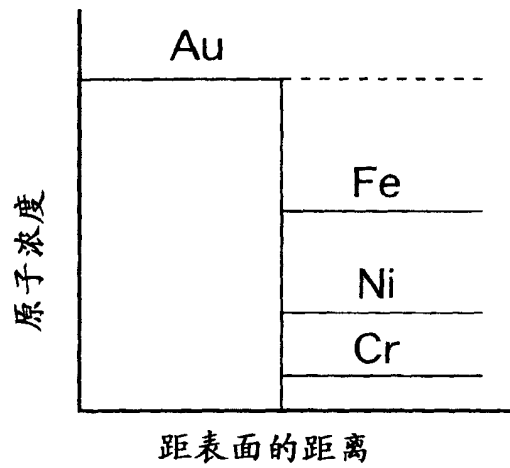


图2

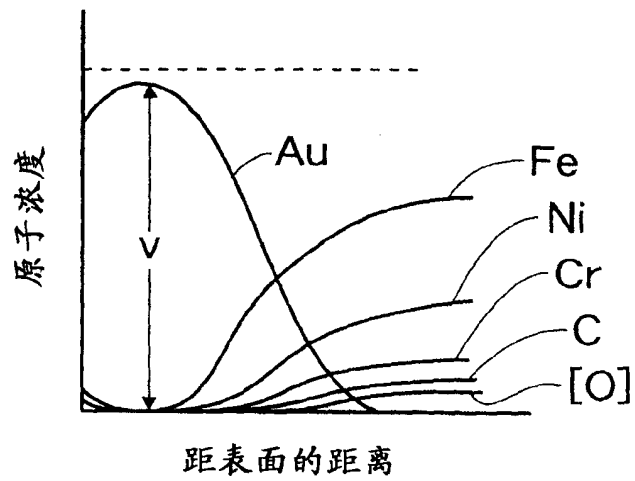


图3

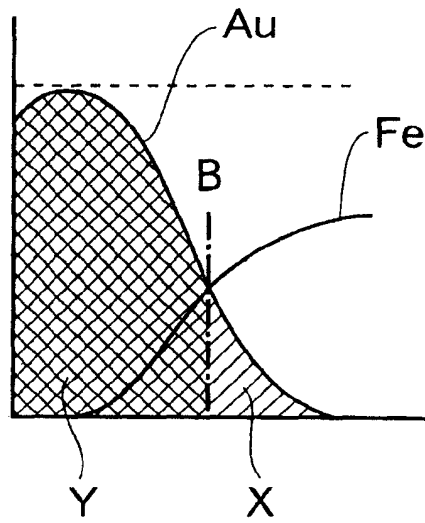


图4

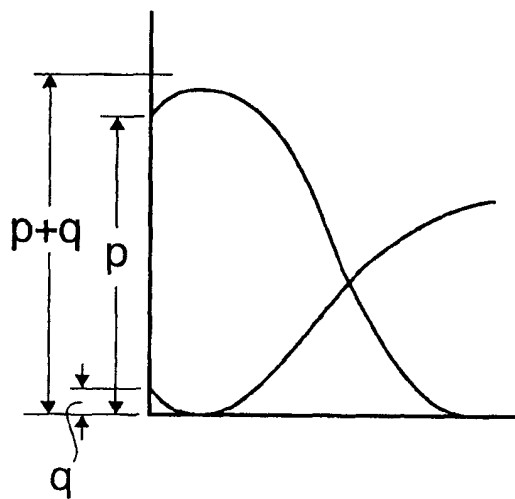


图 5

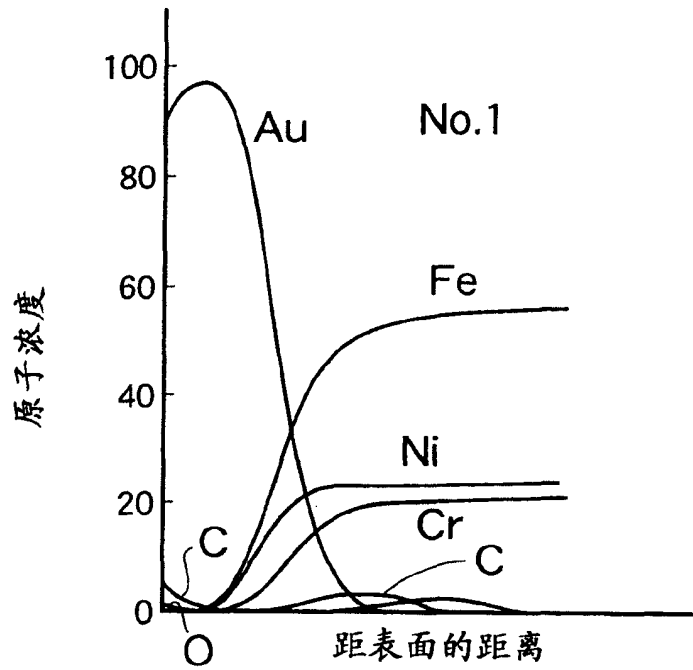


图 6

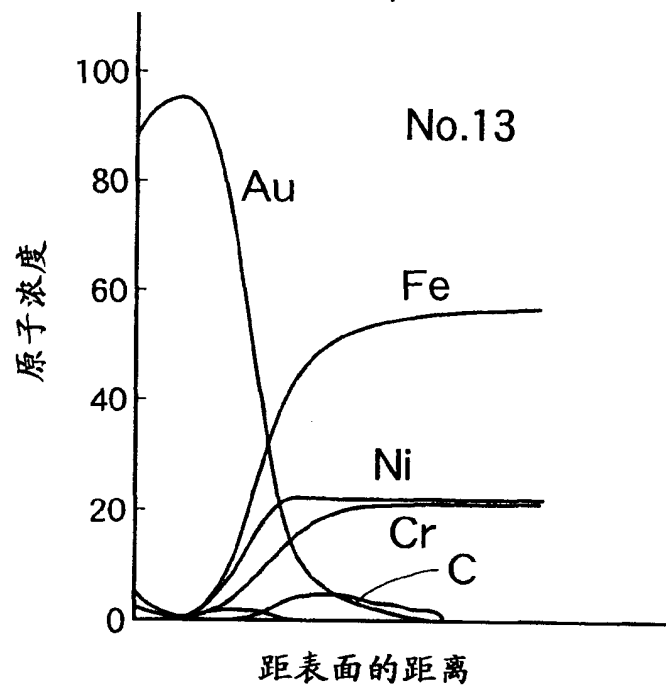


图7

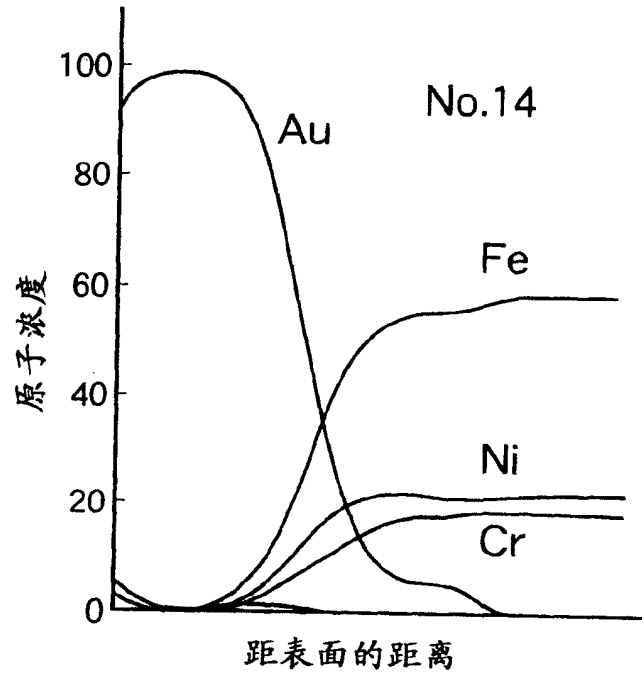


图8

