



(21)申請案號：101140296

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01M8/02 (2016.01)**

(30)優先權：2011/11/14 日本

2011-248697

(71)申請人：日本輕金屬股份有限公司 (日本) NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：川村洋介 KAWAMURA, YOSUKE (JP)；畠沢良之 HATAZAWA, YOSHIYUKI (JP)；田口喜弘 TAGUCHI, YOSHIHIRO (JP)；中川稔啟 NAKAGAWA, TOSHIHIRO (JP)；太田篤史 OOTA, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 513824

TW I311831

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：14 共 40 頁

(54)名稱

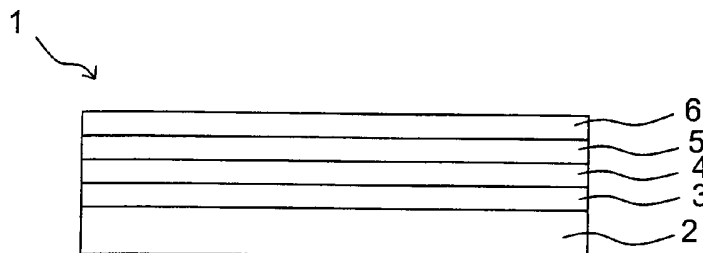
燃料電池用集電板及其製造方法

(57)摘要

本發明之課題為提供一種成本性為優異之同時，接觸電阻為小，且耐蝕性優異可持續長期間信賴性良好使用的燃料電池用集電板，以及提供其製造方法。解決課題之手段為一種燃料電池用集電板，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之兩端，且用於將電流取出之燃料電池用集電板 1，其特徵為於由鋁或鋁合金所成的鋁基材 2 之單側表面具備有鍍 Ni 皮膜 4、鍍貴金屬皮膜 5 與鍍 Au 皮膜 6，前述鍍貴金屬皮膜為含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬。

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

1 . . . 燃料電池用集電板

2 . . . 鋁基材

3 . . . 取代鋅層

4 . . . 鍍 Ni 皮膜

5 . . . 鍍貴金屬皮膜

6 . . . 鍍 Au 皮膜

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為有關一種燃料電池用集電板，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之兩端，且用於將電流取出者，以及關於該燃料電池用集電板之製造方法。

【先前技術】

燃料電池通常為在由陽極及陰極所成的一對電極間挾持著電解質膜，並分別於陽極側及陰極側層合複數個配置有分隔板（separator）的燃料電池單位晶胞，以使電流取出之方式而於此晶胞層合體之層合方向之兩端設置集電板。

之中關於此集電板，為了有效率地回收電流，要求著小的接觸電阻，而使用於金屬製基材之表面為實施有鍍金（Au）的集電板。例如，以具備有鍍 Au 皮膜的銅製集電板（參考例如專利文獻 1～4）為首，除了銅以外亦已知有使用不銹鋼或鋁板來作為基材（參考例如專利文獻 5、6）。

然而，隨著燃料電池之廣泛實用化，如何降低成本已成為大課題，而有盡可能抑制高價的鍍 Au 皮膜之使用之期望。特別是，由於近年的金價格之大漲，該傾向漸趨明顯。然而，以往所設置的鍍 Au 皮膜，一般為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 左右，若較此為薄時，有金屬製基材腐蝕、或與分隔

板之接觸電阻增加之虞。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本國特開 2003-217644 號公報（段落 0056）

[專利文獻 2] 日本國特開 2008-78104 號公報（段落 0090）

[專利文獻 3] 日本國特開 2008-146866 號公報（段落 0027）

[專利文獻 4] 日本國特開 2010-287542 號公報（段落 0149）

[專利文獻 5] WO2003/088395 號說明書（第 3 頁第 10 行）

[專利文獻 6] 日本國特開 2009-152112 號公報（段落 0141）

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

如上述般地，以往的集電板難以使成本性與品質同時得到滿足。此外，經本發明團隊重複檢討之結果，了解即便是僅確保鍍 Au 皮膜之膜厚，視情況在隨著燃料電池之使用之進行，集電板之接觸電阻亦有增加之可能性。

在此，本發明之目的為提供一種成本性為優異之同時

，接觸電阻為小，且耐蝕性優異可持續長期間信賴性良好使用的燃料電池用集電板。

又，本發明之其他目的為提供一種能以低成本來製造具備有如上述般品質的燃料電池用集電板之燃料電池用集電板之製造方法。

[解決課題之手段]

● 本發明團隊為了解決以往技術之課題，經深入研究之結果得到下述之見解，即，集電板之接觸電阻之增加為起因於設置於鍍 Au 皮膜之基底之鍍 Ni (Ni) 皮膜，特別以抑制 Ni 之氧化為重要者。在此發現，只要是使用由鋁或鋁合金所成的鋁基材，並於其單側表面以隔著鍍貴金屬皮膜來形成鍍 Au 皮膜之集電板，可防止起因為鍍 Ni 皮膜之性能之降低，且即使是鍍 Au 皮膜之膜厚為較以往為薄，亦能持續長期間信賴性優異地使用，遂而完成本發明。

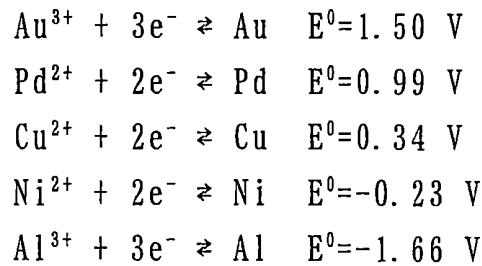
● 即，本發明為一種燃料電池用集電板，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之兩端，且用於將電流取出之燃料電池用集電板，其特徵為於由鋁或鋁合金所成的鋁基材之單側表面具備有鍍 Ni 皮膜、鍍貴金屬皮膜與鍍 Au 皮膜，前述鍍貴金屬皮膜為含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬。

又，本發明為一種燃料電池用集電板之製造方法，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之

兩端，且用於將電流取出之燃料電池用集電板之製造方法，其特徵為具備有下述步驟：將由鋁或鋁合金所成的鋁基材浸漬於鋅浸漬浴中來進行鋅取代處理之步驟，及將鍍 Ni 皮膜形成於所得到的鋁基材之單側表面之步驟，及將含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬之鍍貴金屬皮膜形成於鍍 Ni 皮膜上之步驟，及將鍍 Au 皮膜形成於鍍貴金屬皮膜上之步驟。

[實施發明之的最佳形態]

在本發明為使用由鋁或鋁合金所成的鋁基材作為金屬製基材，並於其單側表面形成鍍 Ni 皮膜、鍍貴金屬皮膜及鍍 Au 皮膜。由如下述所示各金屬之標準氧化還原電位 E^0 (25℃) 可得知般，只要將各鍍敷皮膜形成於鋁基材之單側，即使在燃料電池之使用時集電板為曝露於濕潤氣氛中，由於 Al 會成為最卑金屬，故 Al 會優先被氧化。意即，假設即便是鍍 Ni 皮膜為通過鍍 Au 皮膜及鍍貴金屬皮膜而被曝露於氧化氣氛中時，亦由於 Al 會作用作為犧牲陽極，而對於鍍 Ni 皮膜供給電子，抑制了鍍 Ni 皮膜之氧化。由於在集電板之結構上未具有鍍敷皮膜之部分為不參與導電，故假設該部分被氧化亦對於集電板之性能未有影響。



尚，若作為金屬製基材為例如使用銅時，由於 Cu 較 Ni 為貴之金屬（貴金屬），故基材無法成為犧牲陽極，無法得到抑制 Ni 氧化之效果。另一方面，當鋁基材之表面、背面之整面為以各鍍敷皮膜所包覆時，假設鍍 Ni 皮膜為被曝露於氧化氣氛中時，由於在各鍍敷皮膜之中 Ni 會成為最卑金屬，故因為局部電池反應而鍍 Ni 層之 Ni 會被氧化，而有引發接觸電阻增加之虞。

關於使用於鋁基材之鋁或鋁合金，未特別限制者，可例舉例如高純度鋁（JIS H4170; 1N99）、或 A1100、A3003、A5052、A5005、A5652、A6063、A6061、A6101、AA5252 等各種的鋁合金。之中，就耐蝕性、成形性、強度、成本之觀點而言，以 5000 系之鋁合金為合適。

接著，將鍍 Ni 皮膜形成於鋁基材之單側表面。此鍍 Ni 皮膜主要為擔任防止鋁基材腐蝕之角色，同時擔任防止鋁基材之 Al 熱擴散至鍍 Au 皮膜表面之角色。又，使之後所形成的鍍 Au 皮膜以藉由取代反應來進行無電解鍍敷處理時，鍍 Ni 皮膜為利用於該取代反應。

關於鍍 Ni 皮膜之膜厚宜為 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ，較佳為 $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ 。當膜厚較 $1\mu\text{m}$ 為薄時，會產生無法被鍍敷之部分，在形成後述的鍍貴金屬皮膜或鍍 Au 皮膜之際，

鋁基材有露出之虞。相反地，當變得較 $10\ \mu\text{m}$ 為厚時，成本會上昇而經濟面為不利。又，此鍍 Ni 皮膜可藉由習知之方法來形成，可為電解鍍敷處理，亦可為還原鍍敷或取代鍍敷之無電解鍍敷處理，惟就成本性或膜厚均勻性等之觀點而言，較佳為藉由無電解鍍敷處理來形成。關於鍍敷處理之條件，依鍍敷處理之種類而有所差異，例如無電解鍍敷處理之情形時，只要浴溫度為 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 左右、浸漬時間為 10 分鐘 $\sim$ 100 分鐘左右即可。

在形成鍍 Ni 皮膜後，形成含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬之鍍貴金屬皮膜。此鍍貴金屬皮膜除了擔任更提高集電板之耐蝕性之角色外，亦防止 Ni 從鍍 Au 皮膜之晶界或針孔 (pin hole) 等中溶出而在鍍 Au 皮膜析出 Ni 氧化物。由於鍍貴金屬皮膜為擔任此等角色，故即便是形成於鍍貴金屬皮膜上的鍍 Au 皮膜之膜厚為較以往為薄之情形，亦可具備有優異的耐蝕性，又，可抑制集電板之接觸電阻之增加。就鍍貴金屬皮膜之耐蝕性之觀點而言，較佳為使用 Pd、Rh、Pt、Ru 或此等貴金屬之合金所形成者，更佳為使用 Pd、Rh、Ru 或此等合金所形成者。

鍍貴金屬皮膜之膜厚宜為 $0.01\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $0.02\ \mu\text{m}\sim 0.08\ \mu\text{m}$ 。若膜厚為較 $0.01\ \mu\text{m}$ 薄時，會產生未被鍍敷之部位，而鍍 Ni 皮膜露出之面積會變得過廣，有鍍 Ni 皮膜之耐蝕性不足之虞。相反地，當變得較 $0.1\ \mu\text{m}$ 為厚時，除了成本會上昇、經濟性不利以外，藉由取代反

應來形成後述的鍍 Au 皮膜時，亦由於鍍 Ni 皮膜會被完全地被覆而有 Au 變得不易析出之虞。即，以利用與 Ni 之取代反應之無電解鍍敷處理來形成鍍 Au 皮膜之情形時，只要鍍貴金屬皮膜之膜厚為上述範圍，就抑制伴隨著 Ni 氧化（其係藉由幾乎使鍍 Ni 皮膜包覆之 Ni 之露出所成）之集電板之性能之降低，及同時可使取代鍍 Au（其係藉由使鍍 Ni 皮膜從鍍貴金屬皮膜之晶界露出所成）進行之點，故為合適。

又，當考量鍍 Au 皮膜為使用藉由取代反應之無電解鍍敷處理而形成時，此鍍貴金屬皮膜較佳以得到結晶質的鍍貴金屬皮膜之方式來予以設定。即，使鍍貴金屬皮膜成為結晶質，並使具有晶界之方式來予以設定，使 Ni（其係被利用於形成鍍 Au 皮膜者）以隔著貴金屬皮膜來進行供給之方式予以設定。為了得到如此般的結晶質鍍貴金屬皮膜，就膜厚均勻性或成本性之觀點而言，宜藉由無電解鍍敷處理來形成，作為此時之處理條件，依採用的貴金屬種類而有所差異，例如鍍 Pd 皮膜之情形時，宜為浴溫度 40～80℃ 左右、浸漬時間 1 分鐘～10 分鐘左右。

又，在得到結晶質的鍍貴金屬皮膜之際，可使成為不含有共析元素，或可使成為含有選自於由 P、B 及 W 所成之群之任一種以上之共析元素 0～3 質量%。即，為了得到結晶質的鍍貴金屬皮膜，只要使上述任一種以上之共析元素之含有量成為 0～3 質量%之範圍內即可。若共析元素之含有量過度增加時，鍍貴金屬皮膜有變成非晶質之虞

，惟當存在著微量時晶界會變小，可期待使鍍貴金屬皮膜成為更緻密之效果。

形成鍍貴金屬皮膜後，將鍍 Au 皮膜形成於其上方。就降低集電板之接觸電阻觀點而言，希望鍍 Au 皮膜為最適合者，就更提高耐蝕性等而言，希望使其膜厚變厚，惟鍍 Au 皮膜會因為材料之因素而使集電板之價格變貴。在本發明，如上述般地，由於是以隔著鍍貴金屬皮膜來形成鍍 Au 皮膜，故可使鍍 Au 皮膜之膜厚相較於以往為更薄者，考量成本性時，宜使鍍 Au 皮膜之膜厚成為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下。惟，當過薄時，由於會有針孔等缺陷頻頻產生之虞，故宜使鍍 Au 皮膜之膜厚成為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上，又，就鍍敷外觀之均勻性等觀點而言，較佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.08\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.02\ \mu\text{m} \sim 0.06\ \mu\text{m}$ 。

在形成此鍍 Au 皮膜之際，就形成均勻皮膜之點或於成本性為有利之點等而言，宜以使用無電解鍍敷處理來進行，之中又較佳為利用鍍 Ni 皮膜之 Ni 之藉由取代反應所形成者。即，在形成鍍貴金屬皮膜之步驟中，藉由得到結晶質的鍍貴金屬皮膜，可利用通過鍍貴金屬皮膜之粒界而從基底之鍍 Ni 皮膜中所溶出的 Ni。作為藉由取代鍍敷之無電解鍍敷處理之處理條件，宜為浴溫度 $70 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 左右、浸漬時間 10 分鐘 $\sim$ 70 分鐘左右。

利用取代反應來形成鍍 Au 皮膜之情形時，由於鍍貴金屬皮膜之晶界會成為取代反應之起點，而在鍍貴金屬皮膜之表面可均勻地形成鍍 Au 皮膜，故即使是鍍 Au 皮膜

之膜厚為較以往為薄，在耐蝕性或接觸電阻之點亦能展現出更充足之性能。又，即便是鍍 Au 皮膜本身為具有晶界或多少存在有針孔，由於鍍貴金屬皮膜之粒界為被鍍 Au 皮膜所堵塞，故可抑制鍍 Au 皮膜上之 Ni 之溶出。即，亦可使鍍 Au 皮膜之表面成為實質上為未存在有 Ni 氧化物（NiO）者，可防止集電板之接觸電阻之增加。尚，所謂的實質上為未存在有 Ni 氧化物（NiO），在如下述實施例所示般，為依據藉由 EDX（能量分散型 X 射線分光法）分析之 Ni 與 O 之強度比，意味著無法稱得上是形成 NiO 之狀態。

在本發明中，在製造集電板之際，於形成鍍 Ni 皮膜之前，只要先將鋁基材浸漬於鋅浸漬浴中來使進行鋅取代處理即可。作為鋅浸漬浴，可例如將含有氧化鋅 4.1 質量%及氫氧化鈉 25 質量%等之氧化鋅鹼水溶液，以離子交換水稀釋成 400ml/L 使用，浸漬溫度為 15～30℃左右，浸漬時間為 10 秒～3 分鐘左右。又，就形成更緻密的取代鋅層為目的，可在浸漬於鋅浸漬浴中，一旦在鋁基材之表面形成取代鋅層後，使浸漬於酸洗浴中以除去此取代鋅層，並再次浸漬於鋅浸漬浴中來形成取代鋅層。作為此時的酸洗浴，可使用例如酸為硝酸、硫酸、鹽酸等，濃度為 10～65 質量%之酸水溶液，浸漬溫度為 15～30℃左右，浸漬時間為 10 秒～1 分鐘左右。

又，鋅取代處理之前可藉由進行脫脂處理或除污處理等習知之方法來將鋁基材予以前處理，亦可藉由壓製加工

來使鋁基材形成連接端子等。然後，在形成鍍 Au 皮膜後，水洗並藉由使乾燥，可得到本發明的集電板。

如本發明般地，藉由使鋁基材之單側表面具備有鍍 Ni 皮膜、鍍貴金屬皮膜及鍍 Au 皮膜，耐蝕性為優異，且即使是長期間持續使用亦可抑制接觸電阻之增加。合適地，在本發明之集電板之最表面之鍍 Au 皮膜之膜厚為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，鍍貴金屬皮膜之膜厚為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 之情形之中，使用 5% 硫酸水溶液並以電位掃描速率 $20\text{mV}/\text{min}$ 來求得從自然電位至 2V 為止的陽極極化曲線之腐蝕電流試驗，所測定的電位 1V 時之陽極電流以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下為宜，更佳為 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下。又，使製造後不久的集電板之接觸電阻設定為 100 時，在溫度 85°C 、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下經過 1500 小時後之接觸電阻宜為 $100 \sim 1000$ ，更佳為 $100 \sim 500$ 。

[發明的效果]

藉由本發明，即使是鍍 Au 皮膜為較以往為更薄，亦能得到耐蝕性為優異之同時，抑制了接觸電阻增加之集電板。因此，本發明之燃料電池用集電板為成本性優異之同時，可持續長期間信賴性良好地使用。

[實施發明之的最佳形態]

以下，基於實施例及比較例來具體說明本發明之合適的實施形態。

【實施方式】**[實施例]****(實施例 1)****[試驗用集電板之製作]**

從板厚 3mm 之鋁合金 5052-H34 材中裁切出大小 30mm×60mm×厚度 3mm 之鋁基材，使浸漬於弱鹼性脫脂劑（奧野製藥工業公司製商品名：Topalclean 161）為稀釋成濃度 30g/L 之水溶液中，並以 55℃ 進行 5 分鐘之脫脂洗淨。水洗後，使浸漬於含硝酸之除污液（奧野製藥工業公司製商品名：Topdesmut N-20）為稀釋成濃度 100ml/L 之水溶液中，並以 25℃ 進行 30 秒鐘之除污處理。

接著，水洗後將鋁基材之單側表面及外周端面遮蔽（masking），並使用含有氫氧化鈉 25 質量%及氧化鋅 4.1 質量%之鋅處理液（奧野製藥工業公司製商品名：Subster Zn-8）為稀釋成濃度 400ml/L 之鋅浸漬浴，以 22℃ 浸漬上述鋁基材 30 秒鐘。水洗後，將濃度 62 質量%之硝酸水溶液作為酸洗浴，以 25℃ 浸漬鋁基材 30 秒鐘，將一旦形成於鋁基材表面的取代鋅層予以剝離。水洗後，再次使用鋅浸漬浴，以 22℃ 浸漬鋁基材 30 秒鐘，並使形成大約 1 μm 之取代鋅層之方式來進行鋅取代處理。

接著，水洗後，使用鍍 Ni 浴（其係將含有次亞磷酸鈉 19 質量%與乙酸 3.9 質量%之藥劑（奧野製藥工業公

司製商品名：Topnico RCH-MLF）、及含有乙酸鎳 36 質量%之鍍 Ni 液（同公司製商品名：Topnico RCH-1LF）以水稀釋使濃度分別成為 130ml/L 及 40ml/L 之方式，並使兩者混合而得到者），以 90℃使浸漬 35 分鐘來進行無電解鍍 Ni 處理。藉此，使膜厚 5 μ m 之鍍 Ni 皮膜形成於與已遮蔽之面為相反側的鋁基材之單側表面。

如上述地形成鍍 Ni 皮膜並於水洗後，使用鍍 Pd 浴（其係將含有螯合劑之藥劑（奧野製藥工業公司製商品名：Pallatop LP-M）、含有鈀鹽 7 質量%之藥劑（同公司製商品名：Pallatop LP-A）、含有還原劑 41 質量%之藥劑（同公司製商品名：Pallatop LP-B）、及含有錯化劑 4.4 質量%之藥劑（同公司製商品名：Pallatop LP-C）以水稀釋使濃度分別成為 200ml/L、20ml/L、70ml/L、10ml/L 之方式，並使此等混合而得到者），以 60℃使浸漬 5 分鐘來進行無電解鍍 Pd 處理。藉此，使膜厚 0.05 μ m 之鍍 Pd 皮膜形成於鍍 Ni 皮膜之上。又，如後述般地，此鍍 Pd 皮膜為具有含有 P 作為共析元素之結晶質者。尚，關於鍍 Pd 皮膜之膜厚，如另外所進行的相同操作，在無電解鍍 Pd 處理中以浸漬時間為 1 分鐘時，由於為析出 0.01 μ m 之鍍 Pd 皮膜，故為藉由浸漬時間而計算之值。

接著，水洗後，使用鍍 Au 浴（其係將含有氰化亞金鉀（potassium aurous cyanide）4 質量%之鍍 Au 液（奧野製藥工業公司製商品名：OPC Munden Gold）以水稀釋使濃度成為 100ml/L 者），以 90℃使浸漬 45 分鐘來進行

無電解鍍 Au 處理。藉此，藉由與鍍 Ni 皮膜之 Ni 之取代反應而在鍍 Pd 皮膜上形成膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ 的鍍金皮膜。在無電解鍍 Au 處理後予以水洗，並於熱水洗淨後進而藉由使乾燥，遂而完成如圖 1 所示本發明之實施例相關的試驗用集電板 1，其係在鋁基材 2 之單側表面以隔著取代鋅層 3 而具備有鍍 Ni 皮膜 4、鍍 Pd 皮膜 5、及鍍 Au 皮膜 6 者。

[接觸電阻測定]

對於上述所得到的試驗用集電板，以如下述般來測定接觸電阻。如圖 2 (a) 所示，使鍍 Au 皮膜側接觸於比較板 8 並使此等挾持於上板 7 與下板 9 之間，由上下方向施加面壓，同時測定試驗用集電板 1 之接觸電阻值。結果如圖 3 所示。尚，上板 7、比較板 8、及下板 9 分別為在 $30\text{mm}\times 60\text{mm}\times$ 厚度 3mm 之鋁板 (A5052 材) 之表背雙面以隔著膜厚 $5\ \mu\text{m}$ 之鍍 Ni 皮膜而具有膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ 之鍍 Au 皮膜者，如圖 2 (b) 所示般地準備此等縱橫方向為相互重疊的接觸電阻測定試料，並使試驗用集電板 1 與比較板 8 之接觸面積 S 設定為 $3\text{mm}\times 3\text{mm}=9\text{cm}^2$ 。又，接觸電阻 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) 為將 2A 之電流 I 流通於上板 7 與下板 9 之間，測定試驗用集電板 1 與比較板 8 之間之電壓 V ，並由 $R=V\times S/I=V\times 9/2$ 而求得。

一般，燃料電池用集電板所要求的接觸電阻，在假定通常之使用態樣之面壓為 1Mpa 時，由於為 $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左

右，於如此般之情況下，由圖 3 所示之結果可得知，本實施例 1 所得到的試驗用集電板展現出極良好的接觸電阻。又，將上述所得到的試驗用集電板置入於恆溫高濕試驗機中，以溫度 85°C 、濕度 95% 之環境下保持 1500 小時來進行恆溫高濕試驗，準備各種經過時間之接觸電阻測定試料，並以面壓 1Mpa 來測定接觸電阻。其結果如圖 4 所示，即便已是 1500 小時經過後，本實施例 1 所得到的試驗用集電板之接觸電阻亦為 $0.15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，相對於製作後不久的接觸電阻（ $0.05\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ），可抑制為 300% 之增加（將製作後不久的接觸電阻設定為 100 時，1500 小時經過後為 300）。

[腐蝕電流試驗]

對於與上述為相同操作而得到的試驗用集電板，以如下述般來進行腐蝕電流試驗。使試驗用集電板在 5 質量% 硫酸水溶液中（ 400ml 、 30°C ）與白金對極對向設置，作為參考極為使用飽和甘汞電極，並將此參考極浸漬於飽和氯化鉀水溶液中。然後，將飽和氯化鉀水溶液與試驗用集電板之間以鹽橋連結，使集電板、白金對極、及飽和甘汞電極與恆電位儀（potentiostat）連接，以鍍 Au 皮膜之 1cm^2 作為測定面積，於大氣開放下未特別攪拌地，使集電板之電位以相對於飽和甘汞電極為從自然電極電位至 2V 為止，使用電位掃描速率 $20\text{mV}/\text{min}$ 於陽極側掃描，並藉由電化學性極化特性之評價法，將流通於集電板之峰

電流 (peak current) 作為極化電流測定，來進行腐蝕電流試驗。其結果如圖 5 所示，於電位 1V 時所測定的陽極電流密度為 $0.013\text{mA}/\text{cm}^2$ ，耐蝕性確認為優異。

[硝酸氣曝試驗]

對於與上述為相同操作而得到的試驗用集電板，依據 JIS-H8620 附錄 1 來進行硝酸氣曝試驗。首先，為慎重起見以乙醇將鍍 Au 皮膜之表面之髒污除去，使乾燥後，在容積 2L 之乾燥器底部置入 5ml 之硝酸，並使所得到的試驗用集電板放置於陶瓷板上予以蓋上蓋子。然後，以約 23°C 放置 1 小時後，取出試驗用集電板後安靜地進行水洗，並使乾燥。將此試驗前的集電板之鍍 Au 皮膜，以光學顯微鏡所觀察之照片表示於圖 6 (a)，又，將試驗後的鍍 Au 皮膜以光學顯微鏡所觀察之照片表示於圖 6 (b) (倍率皆為 300 倍)。由此等照片可明瞭般，即使是硝酸氣曝試驗後，試驗用集電板之鍍 Au 皮膜亦未特別觀察到外觀不良。

[EDX 分析・SEM 觀察]

對於與上述為相同操作而得到的試驗用集電板，於 85°C 、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下放置 750 小時後，使用搭載有 EDX 的掃描型電子顯微鏡 (SEM) 來分析鋁基材上的鍍敷皮膜中所含有化合物之化學組成。定性分析結果如圖 7 所示，又，鍍 Au 皮膜之 SEM 觀察結果如圖

8 所示。尚，測定為使用 FE-SEM 及 EDX（日立製作所公司製 S-4500 及 EMAX-7000）。圖 7 之定性分析之縱軸示為計數（-），橫軸示為能量（eV）。又，SEM 觀察為以加速電壓 15kV 之條件來進行，圖 8 所示之照片為以倍率 2000 倍所觀察者。

藉由圖 7 所示的 EDX 之定性分析，幾乎未檢測出 O（氧），由 Ni 與 O 之強度比為未確認到有形成 Ni 氧化物（NiO）之跡象。又，由圖 8 所示 SEM 照片，鍍 Au 皮膜之外觀亦未特別觀察到有不良。由此等結果可明確得知，導致使接觸電阻增加般的 Ni 氧化物當然不會形成於鍍 Au 皮膜之表面，亦未形成於各鍍敷皮膜內。尚，EDX 之檢測深度為約 $1\mu\text{m}$ 左右，由於鍍 Ni 皮膜之膜厚為厚的 $5\mu\text{m}$ ，故未檢測出基底之 Zn 或基材之 Al。

[鍍 Pd 皮膜之評價]

將與上述為相同操作以得到試驗用集電板之操作途中，在藉由無電解鍍 Pd 處理來形成膜厚 $0.05\mu\text{m}$ 之鍍 Pd 皮膜時，使用穿透式電子顯微鏡（TEM）進行斷面觀察（倍率 45000 倍）。於鍍 Pd 皮膜之表面形成樹脂之保護膜後，以 FIB（聚焦離子束）法予以薄片化，並觀察鍍 Ni 皮膜與鍍 Pd 皮膜之斷面。結果如圖 9 所示。由此斷面照片可得知鍍 Ni 皮膜為非晶質。另一方面，得知鍍 Pd 皮膜為具有晶界之結晶質。

又，使用電子探針顯微分析儀（EPMA）來分析鍍 Pd

皮膜之構成元素之結果，確認到鍍 Pd 皮膜中為含有 1 質量 % 之作為共析元素的 P。尚，EPMA 之分析為使用島津製作所公司製 EPMA1610，並以加速電壓 15kV 之條件進行分析。

又，為了調查因鍍 Pd 皮膜中所含有的共析元素所造成之影響，以如下述般地藉由 XRD 來確認鍍 Pd 皮膜之結晶性。首先，使用與實施例 1 為相同的鍍 Pd 浴，將另行準備的 Ni 板浸漬於其中 5 分鐘，以進行無電解鍍 Pd 處理，使 Ni 板上形成含有 1 質量 % 之作為共析元素 P 之鍍 Pd 皮膜（膜厚 $0.05\ \mu\text{m}$ ）。又，將奧野製藥工業公司製商品名 Mudén noble PD-1、Mudén noble PD-2、Mudén noble PD-3 以水稀釋使濃度分別成為 50ml/L、50ml/L、100ml/L 之方式，並使此等混合而得到鍍 Pd 浴，將另行準備的 Ni 板以 50°C 浸漬於其中 12 分鐘，以進行無電解鍍 Pd 處理，使 Ni 板上形成含有 5 質量 % 之作為共析元素 P 之鍍 Pd 皮膜（膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ ）。在此，為了避免與 P 之繞射峰及 Ni 之繞射峰之重疊，因而使用 Ni 板。XRD 之分析結果如圖 10 所示。如圖 10 (a) 所示含有 1 % 之 P 之鍍 Pd 皮膜時，在繞射角 40° 附近可得到尖銳的 Pd 峰；如圖 10 (b) 所示含有 5 % 之 P 之鍍 Pd 皮膜時，可觀測到起因為非晶質 Pd 之 X 射線散射之光暈 (halo)。藉此確認到，因共析元素之含有量會對於鍍貴金屬皮膜之結晶性造成影響。

（比較例 1）

在形成鍍 Ni 皮膜後，除了以未形成鍍 Pd 皮膜（鍍貴金屬皮膜）之方式來形成膜厚 $0.08\ \mu\text{m}$ 的鍍 Au 皮膜以外，與實施例 1 進行相同操作，得到比較例 1 相關的試驗用集電板。對於所得到的試驗用集電板，以如下述般地與實施例 1 進行相同評價。

首先，如圖 3 所示般，製作後不久的接觸電阻，對於任何面壓皆較實施例 1 所得到者為低的接觸電阻值，惟如圖 4 所示般，在以恆溫高濕試驗經過 500 小時左右時，接觸電阻開始增加，經過 1500 小時後已達 $0.45\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，相對於製作後不久的接觸電阻（ $0.04\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ）為增大 1000%。又，如圖 5 所示般，在腐蝕電流試驗以電位 1V 時所測定的陽極電流密度為 $2.8\text{mA}/\text{cm}^2$ ，得知耐蝕性為劣化。

又，藉由硝酸氣曝試驗時，如圖 11（b）所示般，確認到試驗後的鍍 Au 皮膜之鍍敷層有幾個破裂。又，鍍 Au 皮膜之表面亦存在有膨脹之處，相較於實施例 1 所得到的集電板為鍍 Au 皮膜之外觀劣化者。

更，對於與上述為相同操作而得到的比較例 1 之試驗用集電板，以放置於 85°C 、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下 750 小時後，使用搭載有 EDX 的掃描型電子顯微鏡（SEM）來分析鋁基材上的鍍敷皮膜中所含有化合物之化學組成。將藉由 EDX 之定性分析結果表示於圖 12，一併將 SEM 觀察結果表示於圖 13。藉由 SEM 觀察時，可得知在鍍 Au 皮膜之表面存在有多處圓形膨脹之部位或皺褶狀

的析出物。又，藉由 EDX 之定性分析可明確確認到 O（氧）峰，由於具有與 Ni 為相同程度之強度比，故可認為形成 Ni 氧化物之 NiO。只要比較實施例 1 之 EDX 分析結果，即可判斷此比較例 1 相關的試驗用集電板之鍍 Au 皮膜之皺褶狀物或膨脹之原因，為因為 Ni 氧化物之析出所造成者。

（實施例 2）

使用鍍 Pd 浴，並以 60℃ 使浸漬 10 分鐘來進行無電解鍍 Pd 處理，除了在鍍 Ni 皮膜上為形成膜厚 0.1 μm 的鍍 Pd 皮膜以外，與實施例 1 進行相同操作，得到實施例 2 相關的試驗用集電板。對於所得到的試驗用集電板，以如下述般地與實施例 1 進行相同評價。

如圖 3 所示般，製作後不久的接觸電阻，對於任何面壓皆較一般燃料電池用集電板所要求的接觸電阻為更低，又，如圖 4 所示般，即使是經過 1500 小時後，本實施例 2 所得到的試驗用集電板之接觸電阻仍然為 0.09 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，相對於製作後不久的接觸電阻（0.05 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ），可抑制於 180% 之增加。又，如圖 5 所示般，在腐蝕電流試驗以電位 1V 時所測定的陽極電流密度為 0.0028 mA/cm^2 ，得知耐蝕性為優異。

又，在硝酸氣曝試驗之前後未確認到在鍍 Au 皮膜外觀上之特別變化。更，將所得到的試驗用集電板以放置於 85℃、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下 750 小時後，藉

由 EDX 之定性分析結果，與實施例 1 為相同地未確認到 Ni 氧化物 (NiO) 之形成，藉由 SEM 觀察亦未特別確認到鍍 Au 皮膜之外觀不良。

又，在得到此實施例 2 試驗用集電板之途中，藉由無電解鍍 Pd 處理來形成膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ 之鍍 Pd 皮膜時，與實施例 1 相同地操作使用 TEM 進行斷面觀察之結果，確認到鍍 Pd 皮膜為具有晶界之結晶質。

(實施例 3、比較例 2~3)

使用 $30\text{mm}\times 60\text{mm}\times$ 厚度 3mm 之 AA5252 材作為鋁基材，並如表 1 所示般地形形成各鍍敷皮膜，得到實施例 3、及比較例 2~3 的各試驗用集電板。即，實施例 3 為除了使用上述鋁基材以外，為與實施例 1 進行相同之操作，得到與實施例 1 之情形時為幾乎相同評價結果的試驗用集電板。

另一方面，比較例 2~3 為除了變更鋁基材以外，並變更鍍 Au 皮膜之膜厚以外，與比較例 1 進行相同操作，結果在以恆溫高濕試驗經過 1500 小時後的接觸電阻，相對於製作後不久的接觸電阻皆為增大 1000% 以上，又，腐蝕電流試驗之結果，得知耐蝕性為劣化。更，對於以放置於 85°C 、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下 750 小時後的鍍 Au 皮膜，藉由 SEM 觀察時確認到多數的膨脹或皺褶狀的析出物。更，硝酸氣曝試驗後的鍍 Au 皮膜，亦確認到破裂或如剝離般之跡象，外觀上為劣化者。

[表1]

	鋁基材	鍍敷皮膜之膜厚(μm)			接觸電阻($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)		陽極極化1V 時之電流密度 (mA/cm^2)	鍍Au皮膜之外觀	
		Ni	Pd	Au	製作後不久	恆溫高濕 試驗後		85 °C ,RH95 % -750 小時後	硝酸氣曝 試驗後
實施例1	A5052	5	0.05	0.03	0.05	0.15	0.013	未變化	未變化
實施例2	A5052	5	0.1	0.03	0.05	0.09	0.0028	未變化	未變化
實施例3	AA5252	5	0.05	0.03	0.04	0.13	0.011	未變化	未變化
比較例1	A5052	5	—	0.08	0.04	0.45	2.8	有膨脹、皺褶 狀析出物	有破裂、剝離
比較例2	AA5252	5	—	0.03	0.06	0.63	2.9	有膨脹、皺褶 狀析出物	有破裂、剝離
比較例3	AA5252	5	—	0.05	0.04	0.46	2.7	有膨脹、皺褶 狀析出物	有破裂、剝離

(參考例 1)

[鋁基材之犧牲陽極作用評價]

爲了確認本發明之集電板中鋁基材之犧牲陽極作用，進行如下述般之實驗。對於與實施例 1 爲相同操作而得到的試驗用集電板，以僅使鍍 Au 皮膜之表面露出之方式，使用厚度 0.05mm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 製遮蔽材來將鋁基材之背面側 (與鍍敷皮膜爲相反側) 及外周端面遮蔽。將如此般完全未使鋁基材露出的比較試料，及與實施例 1 爲相同操作而得到的試驗用集電板 (未遮蔽者) ，以與實施例 1 爲相同操作同時置入於乾燥器中，並進行硝酸氣曝試驗。

圖 14 (a) 爲與實施例 1 爲相同操作而得到的試驗用集電板之鍍 Au 皮膜之光學顯微鏡照片，外觀上未確認到有變化。另一方面，圖 14 (b) 爲將鋁基材遮蔽的比較試料之情形，鍍 Au 皮膜之一部份觀察到有隆起般之膨脹，又，一部份確認到有細微的破裂。考量上述實施例及比較例所得到的結果，藉由於鋁基材之單側表面形成鍍敷皮膜之本發明之集電板，得知藉由鋁基材之犧牲陽極作用可抑制 Ni 之氧化。

【圖式簡單說明】

[圖 1]圖 1 爲說明本發明之燃料電池用集電板之側面之示意圖。

[圖 2]圖 2 爲說明測定實施例及比較例所得到的試驗

用集電板之接觸電阻之樣態之示意圖〔（a）側面圖、（b）側視圖〕。

[圖 3]圖 3 示為實施例所得到的試驗用集電板之接觸電阻之曲線。

[圖 4]圖 4 示為將實施例及比較例所得到的試驗用集電板藉由恆溫高濕試驗之接觸電阻之曲線。

[圖 5]圖 5 示為將實施例及比較例所得到的試驗用集電板進行腐蝕電流試驗之結果之曲線。

[圖 6]圖 6 示為將實施例 1 所得到的試驗用集電板在硝酸氣曝試驗前後之鍍 Au 皮膜之樣態之光學顯微鏡照片（倍率 300 倍）〔（a）試驗前、（b）試驗後〕。

[圖 7]圖 7 示為將實施例 1 所得到的試驗用集電板，以在 85℃、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下放置 750 小時後之 EDX 定性分析結果。

[圖 8]圖 8 示為將實施例 1 所得到的試驗用集電板，以在 85℃、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下放置 750 小時後之鍍 Au 皮膜之 SEM 觀察結果（倍率 2000 倍）。

[圖 9]圖 9 示為實施例 1 所得到的試驗用集電板之鍍 Ni 皮膜及鍍 Pd 皮膜之斷面樣態之 TEM 照片（倍率 45000 倍）。

[圖 10]圖 10 示為因共析元素之含有量而對於鍍 Pd 皮膜之結晶性所造成之影響，以 XRD 所評價之結果〔（a）為含有 P 1% 之情形；（b）為含有 P 5% 之情形〕。

[圖 11]圖 11 示為將比較例 1 所得到的試驗用集電板

在硝酸氣曝試驗前後之鍍 Au 皮膜之樣態之光學顯微鏡照片（倍率 300 倍）〔（a）試驗前、（b）試驗後〕。

[圖 12]圖 12 示為將比較例 1 所得到的試驗用集電板，以在 85℃、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下放置 750 小時後之 EDX 定性分析結果。

[圖 13]圖 13 示為將比較例 1 所得到的試驗用集電板，以在 85℃、相對濕度 95% 之恆溫高濕環境下放置 750 小時後之鍍 Au 皮膜之 SEM 觀察結果。

[圖 14]圖 14 示為將用來確認鋁基材之犧牲陽極作用所進行的硝酸氣曝試驗結果之光學顯微鏡照片（倍率 300 倍）〔（a）實施例品、（b）比較例品〕。

【主要元件符號說明】

- 1：燃料電池用集電板
- 2：鋁基材
- 3：取代鋅層
- 4：鍍 Ni 皮膜
- 5：鍍貴金屬皮膜
- 6：鍍 Au 皮膜
- 7：上板
- 8：比較板
- 9：下板

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101140296

※申請日：101 年 10 月 31 日

※IPC 分類：H01M 8/02 (2016.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

燃料電池用集電板及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供一種成本性為優異之同時，接觸電阻為小，且耐蝕性優異可持續長期間信賴性良好使用的燃料電池用集電板，以及提供其製造方法。

解決課題之手段為一種燃料電池用集電板，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之兩端，且用於將電流取出之燃料電池用集電板 1，其特徵為由鋁或鋁合金所成的鋁基材 2 之單側表面具備有鍍 Ni 皮膜 4、鍍貴金屬皮膜 5 與鍍 Au 皮膜 6，前述鍍貴金屬皮膜為含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬。

三、英文發明摘要：

10,000,000

七、申請專利範圍：

1. 一種燃料電池用集電板，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之兩端，且用於將電流取出之燃料電池用集電板，其特徵為

於由鋁或鋁合金所成的鋁基材之單側表面具備有鍍 Ni 皮膜、鍍貴金屬皮膜與鍍 Au 皮膜，

前述鍍貴金屬皮膜為含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬。

2. 如請求項 1 之燃料電池用集電板，其中，鍍貴金屬皮膜為結晶質，鍍 Au 皮膜為藉由利用與鍍 Ni 皮膜之 Ni 之取代反應之無電解鍍敷處理所形成者。

3. 如請求項 2 之燃料電池用集電板，其中，鍍貴金屬皮膜為含有選自於由 P、B 及 W 所成之群之任一種以上之共析元素 0~3 質量%。

4. 如請求項 1 或 2 之燃料電池用集電板，其中，鍍貴金屬皮膜之膜厚為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，鍍 Au 皮膜之膜厚為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 。

5. 如請求項 1 或 2 之燃料電池用集電板，其中，於鍍 Au 皮膜之表面為實質上未存在有 NiO。

6. 如請求項 1 或 2 之燃料電池用集電板，其中，鋁基材為由 5000 系之鋁合金所成。

7. 一種燃料電池用集電板之製造方法，其係配置於層合有複數個燃料電池單位晶胞之晶胞層合體之兩端，且用於將電流取出之燃料電池用集電板之製造方法，其特徵

爲具備有下述步驟：

將由鋁或鋁合金所成的鋁基材浸漬於鋅浸漬浴中來進行鋅取代處理之步驟，及

將鍍 Ni 皮膜形成於所得到的鋁基材之單側表面之步驟，及

將含有選自於由 Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os 及 Ru 所成之群之任一種以上之貴金屬之鍍貴金屬皮膜形成於鍍 Ni 皮膜上之步驟，及

將鍍 Au 皮膜形成於鍍貴金屬皮膜上之步驟。

8. 如請求項 7 之燃料電池用集電板之製造方法，其中，在形成鍍貴金屬皮膜之步驟得到結晶質的鍍貴金屬皮膜，在形成鍍 Au 皮膜之步驟，藉由利用與鍍 Ni 皮膜之 Ni 之取代反應之無電解鍍敷處理來形成鍍 Au 皮膜。

9. 如請求項 8 之燃料電池用集電板之製造方法，其中，鍍貴金屬皮膜爲含有選自於由 P、B 及 W 所成之群之任一種以上之共析元素 0~3 質量%。

10. 如請求項 7 或 8 之燃料電池用集電板之製造方法，其中，鍍貴金屬皮膜之膜厚爲 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，鍍 Au 皮膜之膜厚爲 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 。

11. 如請求項 7 或 8 之燃料電池用集電板之製造方法，其中，形成鍍 Ni 皮膜、鍍貴金屬皮膜及鍍 Au 皮膜之各步驟皆爲以無電解鍍敷處理來進行。

12. 如請求項 7 或 8 之燃料電池用集電板之製造方法，其中，鋁基材爲由 5000 系之鋁合金所成。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：燃料電池用集電板

2：鋁基材

3：取代鋅層

4：鍍 Ni 皮膜

5：鍍貴金屬皮膜

6：鍍 Au 皮膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無