



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920977 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710257220.6

(22)申请日 2017.04.19

(71)申请人 大连交通大学

地址 116028 辽宁省大连市沙河口区黄河
路794号

(72)发明人 田如锦

(74)专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

代理人 王颖 李馨

(51)Int.Cl.

H01M 8/0228(2016.01)

H01M 8/0206(2016.01)

H01M 8/1018(2016.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板,金属双极板表面为2~6 μm 的ITO/Nb复合改性层,腐蚀速度低于10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,接触电阻低于10 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在保证足够强度的前提下,本发明采用磁控溅射方法能同步改善金属双极板的耐蚀性和表面导电性,并实现提高聚合物电解质膜燃料电池性能的目的。该制备方法具有工艺成熟、可连续生产、改性层表面质量优良等优点,能实现双极板规模批量生产。

1. IT0/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板的制备方法,其特征在于:采用磁控溅射方法在金属双极板表面制备IT0/Nb复合改性层;按照以下具体步骤制备:

1) 预处理:金属基体经400~2500[#]砂纸依次打磨、金刚石研磨膏抛光;再依次用丙酮、酒精溶液进行超声波清洗15min,去除表面油脂;

2) 将上述预处理后的金属基体放入样品室,预热至250℃;通入Ar和H₂的混和气体,对金属基体表面进行离子轰击以清洁表面和除去表面氧化物,时间为15min;

3) 制备Nb过渡层:脉冲频率为120kHz,衬底偏压为-50V,Ar气分压为0.7Pa,功率为4kW,沉积60~90min;

4) 制备IT0改性层:Ar气流量为75sccm,O₂流量为3sccm,脉冲频率为75kHz,Ar气分压为0.3Pa,功率为1.5kW,沉积10~150min。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述金属基体材料为奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢或双相不锈钢。

3. 如权利要求1或2所述方法制备的IT0/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板,其特征在于:所述IT0/Nb复合改性层中IT0改性层厚度为0.2~3.5μm,Nb过渡层厚度为1.5~2.5μm;改性后的金属双极板腐蚀速度低于10μA/cm²,接触电阻低于10mΩ·cm²。

ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池技术领域。特别涉及聚合物电解质膜燃料电池金属双极板及其表面改性。

背景技术

[0002] 聚合物电解质膜燃料电池具有能量转化效率高、寿命长、工作温度低、环境友好和低温快速启动等特点,是一种军民通用的可移动电源,尤其适合建设分散电站和用作交通运输工具的动力源。然而,相对较高的成本、重量和体积等诸多因素在很大程度上限制了聚合物电解质膜燃料电池的规模商业化生产和应用。因此,降低其各组件材料和制备成本一直是各国政府和研究者关注和急待解决的热点问题。

[0003] 作为聚合物电解质膜燃料电池的多功能组件之一,双极板的功能主要包括分隔反应气体、集流导电、支撑膜电极、为反应气体提供通道并使其分布均匀、方便电池组的水热管理。石墨具有良好的导电性和化学稳定性,是一种理想的聚合物电解质膜燃料电池双极板材料。然而,高脆性、低强度以及结构疏松多孔等不足使其难以生产低重量、低体积的高性能燃料电池组。此外,在石墨板表面加工流场时所需工艺复杂且费用高昂,约占聚合物电解质膜燃料电池总成本的80%左右。与传统石墨相比,金属材料在强韧性、导电性和气密性等方面具有明显优势。值得注意的是,可以采用机械加工和冲压的方法在金属表面加工各种形状的流场,尤其适合于批量生产,能够大幅度提高聚合物电解质膜燃料电池的质量比功率和体积比功率。目前常用的金属双极板材料主要包括铁基合金、镍基合金和铝、钛及其合金等。

[0004] 受质子交换膜部分降解和电极制备工艺特殊性的影响,在聚合物电解质膜燃料电池的工作环境中常存在 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HSO_4^- 和 HSO_3^- 等离子。因此,金属双极板在这种酸性条件下发生电化学腐蚀是不可避免的。尽管金属双极板表面所形成的钝化膜能够有效抑制金属进一步腐蚀,但钝化膜中金属氧化物的半导体性质会导致表面导电性降低。显然,所有这些因素势必造成一些电能的消耗和燃料电池组输出功率的降低,从而影响电池组的耐久性。为了同时满足其在导电性和耐蚀性上的要求,在金属双极板表面制备改性层不失为一种有效方法,这对聚合物电解质膜燃料电池的发展和应用必将产生重要影响。显然,价格高昂的贵金属改性层不适于生产低成本的电池组。受制备工艺条件的限制,采用PVD、CVD、化学镀和电镀等不同的方法制备的氮化物和氧化物改性层常存在难以避免的微孔和微裂纹等组织缺陷。这些缺陷无疑会引起金属双极板局部腐蚀并导致改性层剥落,从而明显缩短聚合物电解质膜燃料电池的使用寿命。基于现有表面改性方法总是存在或多或少的足限性,还没有任何一种通过表面改性处理的金属双极板能够满足目前聚合物电解质膜燃料电池规模化市场应用的要求。因此,发展成本低廉、高表面导电性和耐蚀性的双极板仍旧是聚合物电解质膜燃料电池的必然途径,也必然对其商业化进程产生重要的影响。

发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种聚合物电解质膜燃料电池金属双极板制备方法。采用磁控溅射方法在金属双极板表面制备ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, 90:10wt%)/Nb复合改性层。该方法可以在低温、低损伤的条件下制备改性层,具有易于控制、生产效率高等特点。ITO/Nb改性层表面致密,无孔隙和裂纹,与基体结合紧密。表面改性后的金属双极板具有良好的表面均匀性、耐蚀性和导电性,能够显著提高聚合物电解质膜燃料电池的输出功率和使用寿命,可以满足规模化市场应用的要求。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板采用采用磁控溅射方法,按以下方法制备:

[0007] 1) 预处理:金属基体经400~2500[#]砂纸依次打磨、金刚石研磨膏抛光;再依次用丙酮、酒精溶液进行超声波清洗15min,去除表面油脂;

[0008] 2) 将金属基体放入样品室,预热至250℃;通入Ar和H₂的混和气体,对金属基体表面进行离子轰击以清洁表面和除去表面氧化物,时间为15min;

[0009] 3) 制备Nb过渡层:脉冲频率为120kHz,衬底偏压为-50V,Ar气分压为0.7Pa,功率为4kW,沉积60~90min;

[0010] 4) 制备ITO改性层:Ar气流量为75sccm,O₂流量为3sccm,脉冲频率为75kHz,Ar气分压为0.3Pa,功率为1.5kW,沉积10~150min。

[0011] 本发明所述方法,所述金属基体材料为不锈钢和钛及钛合金等。进一步,所述金属基体材料为奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢或双相不锈钢。

[0012] 本发明还提供一种采用上述方法制备的ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板,其中ITO/Nb复合改性层中ITO改性层厚度为0.2~3.5 μm ,Nb过渡层厚度为1.5~2.5 μm 。

[0013] 本发明方法制备的ITO/Nb复合改性的金属双极板腐蚀速度低于10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,接触电阻低于10 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0014] 本发明提供的金属双极板优点在于:本发明制备的ITO/Nb复合改性的金属双极板可以应用于聚合物电解质膜燃料电池领域。本发明提供的ITO/Nb改性的金属双极板制备方法工艺成熟,易于实现批量化生产。ITO/Nb复合改性层表面均匀致密、低缺陷、与金属基体结合强度高,显著提高了耐蚀性和表面导电性,对于推动聚合物电解质膜燃料电池金属双极板的规模化应用具有重要的实际意义。

具体实施方式

[0015] 实施例1

[0016] 本实施例提供的ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板,按照以下步骤在AISI 316L不锈钢基体上磁控溅射制备ITO/Nb复合改性层:

[0017] 1) 预处理:AISI 316L不锈钢基体经400~2500[#]砂纸依次打磨、金刚石研磨膏抛光。为了除去其表面油脂,依次用丙酮、酒精溶液进行超声波清洗,时间为15min;

[0018] 2) 预处理的AISI 316L不锈钢基体放入样品室,预热至250℃;通入Ar和H₂的混和气体,对AISI 316L不锈钢基体表面进行离子轰击以清洁表面和除去表面氧化物,时间为

15min;

[0019] 3) 制备Nb过渡层工艺参数:脉冲频率为120kHz,衬底偏压为-50V,Ar气分压为0.7Pa,功率为4kW,沉积时间为80min;

[0020] 4) 制备ITO改性层工艺参数:Ar气流量为75sccm, O₂流量为3sccm。脉冲频率为75kHz, Ar气分压为0.3Pa, 功率为1.5kW, 沉积时间为120min。

[0021] 本实施例制备的ITO/Nb复合改性的AISI 316L不锈钢双极板, 其中, ITO改性层和Nb过渡层厚度分别为2.4μm和2μm。本发明中ITO/Nb复合改性的金属双极板腐蚀速度为4.5μA/cm², 接触电阻为5.2mΩ · cm²。

[0022] 实施例2:

[0023] 本实施例提供的ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板, 按照以下步骤在AISI 446不锈钢基体上磁控溅射制备ITO/Nb复合改性层:

[0024] 1) 预处理:AISI 446不锈钢基体经400~2500[#]砂纸依次打磨、金刚石研磨膏抛光。为了除去其表面油脂, 依次用丙酮、酒精溶液进行超声波清洗, 时间为15min;

[0025] 2) 预处理的AISI 446不锈钢基体放入样品室, 预热至250℃。通入Ar和H₂的混和气体, 对AISI 446不锈钢基体表面进行离子轰击以清洁表面和除去表面氧化物, 时间为15min;

[0026] 3) 制备Nb过渡层工艺参数:脉冲频率为120kHz, 衬底偏压为-50V, Ar气分压为0.7Pa, 功率为4kW, 沉积时间为60min;

[0027] 4) 制备ITO改性层工艺参数:Ar气流量为75sccm, O₂流量为3sccm。脉冲频率为75kHz, Ar气分压为0.3Pa, 功率为1.5kW, 沉积时间为60min。

[0028] 本实施例制备的ITO/Nb复合改性的AISI 446不锈钢双极板, 其中, ITO改性层和Nb过渡层厚度分别为1.2μm和1.5μm。本发明中ITO/Nb复合改性的金属双极板腐蚀速度为6.4μA/cm², 接触电阻为7.1mΩ · cm²。

[0029] 实施例3:

[0030] 本实施例提供的ITO/Nb复合改性的聚合物电解质膜燃料电池金属双极板, 按照以下步骤在工业纯钛(TA2)基体上磁控溅射制备ITO/Nb复合改性层:

[0031] 1) 预处理:工业纯钛(TA2)基体经400~2500[#]砂纸依次打磨、金刚石研磨膏抛光。为了除去其表面油脂, 依次用丙酮、酒精溶液进行超声波清洗, 时间为15min;

[0032] 2) 预处理的工业纯钛(TA2)基体放入样品室, 预热至250℃。通入Ar和H₂的混和气体, 对工业纯钛(TA2)基体表面进行离子轰击以清洁表面和除去表面氧化物, 时间为15min;

[0033] 3) 制备Nb过渡层工艺参数:脉冲频率为120kHz, 衬底偏压为-50V, Ar气分压为0.7Pa, 功率为4kW, 沉积时间为90min;

[0034] 4) 制备ITO改性层工艺参数:Ar气流量为75sccm, O₂流量为3sccm。脉冲频率为75kHz, Ar气分压为0.3Pa, 功率为1.5kW, 沉积时间为30min。

[0035] 本实施例制备的ITO/Nb复合改性的TA2双极板, 其中, ITO改性层和Nb过渡层厚度分别为0.6μm和2.3μm。本发明中ITO/Nb复合改性的金属双极板腐蚀速度为5.4μA/cm², 接触电阻为7.7mΩ · cm²。