



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103931034 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201280055735.3

(22)申请日 2012.10.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103931034 A

(43)申请公布日 2014.07.16

(30)优先权数据

2011-248697 2011.11.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/076939 2012.10.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/073330 JA 2013.05.23

(73)专利权人 日本轻金属株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 西川洋介 畠沢良之 田口喜弘

中川稔启 太田笃史

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡烨

(51)Int.Cl.

H01M 8/0204(2016.01)

H01M 8/0206(2016.01)

H01M 8/0208(2016.01)

H01M 8/0228(2016.01)

C23C 18/16(2006.01)

C23C 18/36(2006.01)

C23C 18/44(2006.01)

C23C 18/54(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2002-75393 A,2002.03.15,说明书第4-23段.

JP 特开2007-113080 A,2007.05.10,全文.

JP 特开2001-15126 A,2001.01.19,全文.

审查员 张建强

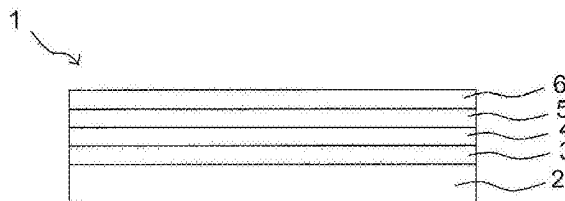
权利要求书1页 说明书11页 附图9页

(54)发明名称

燃料电池用集电板及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种在成本性优良的同时,接触电阻小,且耐腐蚀性优良的可以长期可信赖地使用的燃料电池用集电板及其制造方法。本发明是一种配置于将燃料电池单位单元进行多层层叠而得的单元层叠体的两端的、用于取出电流的燃料电池用集电板1,其特征在于,在由铝或者铝合金构成的铝基材2的单侧表面上,具备Ni镀膜4、含有选自Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os及Ru中的任意一种以上贵金属的贵金属镀膜5和Au镀膜6。



1. 一种燃料电池用集电板,它是配置于将燃料电池单元进行多层层叠而得的单元层叠体的两端的、用于取出电流的燃料电池用集电板,其特征在于,在由铝或者铝合金构成的铝基材的单侧表面上形成有Ni镀膜,在该Ni镀膜上形成有含有选自Pd、Pt、Rh、Ir、Os及Ru中的任意一种以上的贵金属的贵金属镀膜,在该贵金属镀膜上形成有Au镀膜,所述贵金属镀膜为结晶质,含有超过0质量%且在3质量%以下的选自P、B及W的任意一种以上的共析元素。

2. 如权利要求1所述的燃料电池用集电板,其特征在于,Au镀膜是通过利用了与Ni镀膜的Ni的取代反应的非电解镀覆处理而形成的。

3. 如权利要求1或2所述的燃料电池用集电板,其特征在于,贵金属镀膜的膜厚为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$,Au镀膜的膜厚为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1或2所述的燃料电池用集电板,其特征在于,Au镀膜的表面上实质上不存在NiO。

5. 如权利要求1或2所述的燃料电池用集电板,其特征在于,铝基材由5000系铝合金构成。

6. 一种燃料电池用集电板的制造方法,它是配置于将燃料电池单元进行多层层叠而得的单元层叠体的两端的、用于取出电流的燃料电池用集电板的制造方法,

其特征在于,具备以下工序:将由铝或者铝合金构成的铝基材浸渍于锌浸渍浴中进行锌取代处理的工序;在得到的铝基材的单侧表面上形成Ni镀膜的工序;在Ni镀膜上形成含有选自Pd、Pt、Rh、Ir、Os及Ru的任意一种以上的贵金属的贵金属镀膜的工序;在贵金属镀膜上形成Au镀膜的工序;

在形成贵金属镀膜的工序中得到结晶质的贵金属镀膜,所述贵金属镀膜含有超过0质量%且在3质量%以下的选自P、B及W的任意一种以上的共析元素。

7. 如权利要求6所述的燃料电池用集电板的制造方法,其特征在于,在形成Au镀膜的工序中,通过利用了与Ni镀膜的Ni的取代反应的非电解镀覆处理而形成Au镀膜。

8. 如权利要求6或7所述的燃料电池用集电板的制造方法,其特征在于,贵金属镀膜的膜厚为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$,Au镀膜的膜厚为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 。

9. 如权利要求6或7所述的燃料电池用集电板的制造方法,其特征在于,形成Ni镀膜、贵金属镀膜及Au镀膜的各个工序都以非电解镀覆处理的方式进行。

10. 如权利要求6或7所述的燃料电池用集电板的制造方法,其特征在于,铝基材由5000系铝合金构成。

燃料电池用集电板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种配置于将燃料电池单位单元进行多层层叠而得的单元层叠体的两端的、用于取出电流的燃料电池用集电板及其制造方法。

背景技术

[0002] 燃料电池通常在由阳极和阴极构成的一对电极间夹有电解质膜,在阳极侧和阴极侧将各自配置了隔膜的燃料电池单位单元进行多层层叠,在该单元层叠体的层叠方向的两端设置集电板取出电流。

[0003] 其中对于集电板,为了高效地回收电流而要求接触电阻小,使用在金属制基材的表面上实施了镀金(Au)的集电板。例如,已知有具备Au镀膜的铜制集电板(例如参考专利文献1~4),在铜之外也使用不锈钢或铝板作为基材(例如参考专利文献5,6)。

[0004] 但是,在对燃料电池进行的广泛实际应用中,如何降低成本是重大课题,希望尽可能抑制昂贵的Au镀膜的使用。尤其由于近年来金的价格高涨,该倾向越加显著。然而,目前,通常将Au镀膜设为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右,如果将其制薄则金属制基材被腐蚀,与隔膜的接触电阻有增大的可能性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开2003-217644号公报(段落0056)

[0008] 专利文献2:日本专利特开2008-78104号公报(段落0090)

[0009] 专利文献3:日本专利特开2008-146866号公报(段落0027)

[0010] 专利文献4:日本专利特开2010-287542号公报(段落0149)

[0011] 专利文献5:W02003/088395号文本(第3页第10行)

[0012] 专利文献6:日本专利特开2009-152112号公报(段落0141)

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 如上所述,目前的集电板难以同时满足成本性和品质。并且,本发明人反复研究的结果发现,即使单纯确保Au镀膜的膜厚,根据情况随着燃料电池的使用集电板的接触电阻也有增加的可能性。

[0015] 接着,本发明的目的是提供一种成本性优良,同时,接触电阻小,且耐腐蚀性优良的可以长期可信赖地使用的燃料电池用集电板。

[0016] 此外,本发明的另一个目的在于提供一种可以以低成本制造具备上述品质的燃料电池用集电板的燃料电池用集电板的制造方法。

[0017] 解决技术问题所采用的技术方案

[0018] 本发明人在为了解决目前的技术问题进行认真研究后,得到了以下发现:设为Au镀膜的基底的镍(Ni)镀膜引起了集电板的接触电阻的增加,尤其重要的是抑制Ni的氧化。

接着,发现了如果采用的集电板是使用由铝或者铝合金构成的铝基材并在其单侧表面上介由贵金属镀膜形成Au镀膜的集电板,则可防止由Ni镀膜引起的性能降低,并且,在Au镀膜的膜厚与目前相比更薄的同时还可长期可信赖地使用,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明是一种配置于将燃料电池单位单元进行多层层叠而得的单元层叠体的两端的、用于取出电流的燃料电池用集电板,其特征在于,在由铝或者铝合金构成的铝基材的单侧表面上,具备Ni镀膜、含有选自Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os及Ru中的任意一种以上贵金属的贵金属镀膜和Au镀膜的燃料电池用集电板。

[0020] 此外,本发明是一种配置于将燃料电池单位单元进行多层层叠而得的单元层叠体的两端的、用于取出电流的燃料电池用集电板的制造方法,其特征在于,具备以下工序:将由铝或者铝合金构成的铝基材浸渍于锌浸渍浴中进行锌取代处理的工序;在得到的铝基材的单侧表面上形成Ni镀膜的工序;在Ni镀膜上形成含有选自Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os及Ru中的任意一种以上贵金属的贵金属镀膜的工序;在贵金属镀膜上形成Au镀膜的工序。

[0021] 本发明使用由铝或者铝合金构成的铝基材作为金属制基材,在其单侧表面上形成Ni镀膜、贵金属镀膜及Au镀膜。由下述所示的各金属的标准氧化还原电势 E^0 (25℃)可知,如果在铝基材的单侧形成各个镀膜,即使在燃料电池使用时集电板暴露于湿润气氛中,也由于Al是最易于被氧化的金属(日文:最も卑な金属)而优先氧化Al。也就是说,假使穿过Au镀膜和贵金属镀膜而使Ni镀膜暴露在氧化气氛中,也由于Al作为牺牲阳极起作用,向Ni镀膜供给电子,因此抑制了Ni镀膜的氧化。集电板的构造上,由于不具有镀膜的部分与导电无关,假使这部分被氧化也不影响集电板的性能。



[0023] 此外,例如在使用铜作为金属制基材的情况下,由于与Ni相比Cu是不易氧化的金属(日文:貴な金属),基材不能作为牺牲阳极,因此不能得到抑制Ni的氧化的效果。另一方面,如果在铝基材的正反面全部覆盖上各个镀膜,假如在Ni镀膜暴露于氧化气氛中的情况下,由于在各个镀膜中Ni是最易于被氧化的金属,通过局部电池反应Ni镀膜的Ni被氧化,有引起接触电阻增加的可能性。

[0024] 对于用于铝基材的铝或者铝合金,没有特别的限制,例如可例举高纯度铝(JISH4170标准;1N99),A1100、A3003、A5052、A5005、A5652、A6063、A6061、A6101、AA5252等各种铝合金。其中,从耐腐蚀性、成形性、强度、成本的观点来看,优选5000系铝合金。

[0025] 接着,在铝基材的单侧表面上形成Ni镀膜。该Ni镀膜在主要起到防止铝基材腐蚀的作用的同时,还起到防止铝基材的Al热扩散至Au镀膜的表面的作用。此外,在之后形成的Au镀膜通过取代反应而进行非电解镀覆处理的情况下,用于其取代反应。

[0026] Ni镀膜的膜厚可为 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,优选 $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ 。如果膜厚薄于 $1\mu\text{m}$ 则会产生没有镀覆的部分,在形成后述的贵金属镀膜和Au镀膜时铝基材有暴露的可能。反之如果厚于 $10\mu\text{m}$ 则成本上升而不经济。此外,该Ni镀膜可通过公知的方法形成,可以是电解镀覆处理,也可

以是还原镀覆或者取代镀覆这样的非电解镀覆处理,从成本性和膜厚的均匀性等观点来看,优选通过非电解镀覆处理形成。镀覆处理的条件根据镀覆处理的种类而不同,例如在非电解镀覆处理的情况下,浴温可为70~100℃左右,浸渍时间可为10分钟~100分钟左右。

[0027] 形成Ni镀膜之后,形成含有选自Pd、Pt、Ag、Rh、Ir、Os及Ru的任意一种以上贵金属的贵金属镀膜。该贵金属镀膜在起到进一步提高集电板的耐腐蚀性的作用之外,还防止Ni从Au镀膜的结晶粒界或气孔等溶出,从Au镀膜析出Ni氧化物。由于贵金属镀膜起到这些作用,因此在贵金属镀膜上形成的Au镀膜的膜厚即使与目前相比更薄也可具备优良的耐腐蚀性,并且,可抑制集电板的接触电阻的增加。从耐腐蚀性的观点来看,贵金属镀膜优选使用Pd、Rh、Pt、Ru或这些贵金属的合金形成的镀膜,更优选Pd、Rh、Ru或它们的合金形成的镀膜。

[0028] 贵金属镀膜的膜厚可为0.01μm~0.1μm,优选0.02μm~0.08μm。如果膜厚薄于0.01μm,则会产生没有镀覆的部分而使Ni镀膜暴露的面积过大,有使Ni镀膜的耐腐蚀性不足的可能性。反之如果厚于0.1μm,则在成本上升而不经济之外,在通过取代反应形成后述的Au镀膜的情况下,还有Ni镀膜被完全覆盖,Au难以析出的可能性。即,在利用与Ni的取代反应而通过非电解镀覆处理形成Au镀膜的情况下,如果贵金属镀膜的膜厚在上述范围内,则可在通过几乎覆盖Ni镀膜而抑制伴随着由暴露Ni引起的Ni的氧化而产生的集电板的性能下降,同时,还可以通过从贵金属镀膜的结晶粒界暴露Ni镀膜而进行Au镀覆的取代,因而理想。

[0029] 此外,如果考虑到通过取代反应以非电解镀覆处理形成Au镀膜的情况,则该贵金属镀膜优选能够得到结晶质贵金属镀膜的贵金属镀膜。即,贵金属镀膜变为结晶质而具有晶粒边界,介由贵金属膜供给在形成Au镀膜的过程中所要利用的Ni。为了得到这样的结晶质贵金属镀膜,从膜厚的均匀性和成本性的观点来看可通过非电解镀覆处理形成镀膜,作为此时的处理条件,根据采用的贵金属的种类而不同,例如在Pd镀膜的情况下浴温可在40~80℃左右,浸渍时间可在1分钟~10分钟左右。

[0030] 此外,在得到结晶质的贵金属镀膜时可不含有共析元素,或者,也可含有0~3质量%的选自P、B及W的任意一种以上共析元素。即,为了得到结晶质的贵金属镀膜,可使上述任意一种以上共析元素的含量在0~3质量%的范围内。如果共析元素的含量增加过多则贵金属镀膜有变为非晶质的可能性,如果以微量存在则晶粒边界小,可有望使贵金属镀膜得到更加致密的效果。

[0031] 形成贵金属镀膜之后,在其上形成Au镀膜。从降低集电板的接触电阻的观点来看Au镀膜最适合,虽然由于进一步提高耐腐蚀性等的原因而希望增加其膜厚的厚度,但Au镀膜会因材料而引起集电板的价格变高。本发明中,由于如上所述介由贵金属镀膜形成Au镀膜,因而与目前相比能够使其膜厚更薄,考虑到成本性则可使Au镀膜的膜厚为0.1μm以下。但是,由于如果镀膜过薄则有气孔等缺陷多发的可能性,因此可使Au镀膜的膜厚为0.01μm以上,并且,从镀覆外观的均匀性等观点来看,优选0.01μm~0.08μm,更优选0.02μm~0.06μm。

[0032] 在形成该Au镀膜时,从形成均匀的膜和对成本性有利等方面考虑可进行非电解镀覆处理,其中优选利用Ni镀膜的Ni通过取代反应而形成的镀膜。即,通过在形成贵金属镀膜的工序中不断得到结晶质的贵金属镀膜,可利用穿过贵金属镀膜的晶界从基础的Ni镀膜溶出的Ni。作为通过取代镀覆的非电解镀覆处理的处理条件,浴温可在70~95℃左右,浸渍时

间可在10分钟~70分钟左右。

[0033] 在利用取代反应形成Au镀膜的情况下,由于能够使贵金属镀膜的晶粒边界成为取代反应的起点,在贵金属镀膜的表面上均匀地形成Au镀膜,因此即使比目前的Au镀膜的膜厚更薄,也可在耐腐蚀性和接触电阻上呈现足够的性能。此外,Au镀膜自身具有晶粒边界,即使存在些微气孔,也由于贵金属镀膜的晶界堵塞住Au镀膜的原因,可以抑制Au镀膜上的Ni溶出。即,能够使Au镀膜的表面上实质上不存在Ni的氧化物(NiO),可防止集电板的接触电阻的增加。另外,所谓的实质上不存在Ni的氧化物,是指如下述的实施例所示的状态,通过EDX(能量色散X射线光谱法)分析,从Ni与O的强度比而言不能认为形成了NiO。

[0034] 本发明中制造集电板时,也可在形成Ni镀膜之前,将铝基材浸渍于锌浸渍浴中进行锌取代处理。作为锌浸渍浴,例如可将含有氧化锌4.1质量%及氢氧化钠25质量%等的氧化锌碱水溶液用离子交换水稀释为400ml/L使用,浸渍温度为15~30℃左右,浸渍时间为10秒~3分钟左右。此外,为了达到形成更致密的取代锌层的目的,可在浸渍了锌浸渍浴、在铝基材的表面暂时形成取代锌层之后,浸渍于酸浴中除去该取代锌层,并再次浸渍于锌浸渍浴中形成取代锌层。此时作为酸浴,例如可使用浓度在10~65质量%的硝酸、硫酸、盐酸等酸的水溶液,浸渍温度为15~30℃左右,浸渍时间为10秒~1分钟左右。

[0035] 此外,在锌取代处理之前,可以通过公知的脱脂处理或除垢处理等方法对铝基材进行前处理,通过冲压加工在铝基材上形成连接端子等。然后,在形成Au镀膜之后,可以通过水洗并干燥的方式得到本发明的集电板。

[0036] 以本发明的在铝基材的单侧表面上具备Ni镀膜、贵金属镀膜及Au镀膜的方式,可使耐腐蚀性优良,且即使长期使用也能够抑制接触电阻的增加。本发明的集电板,在最外表面的Au镀膜的膜厚为0.01 μ m~0.1 μ m,贵金属镀膜的膜厚为0.01 μ m~0.1 μ m的情况下,使用5%硫酸水溶液以电势扫描速度20mV/分钟从自然电势到2V为止求出阳极分极曲线,在腐蚀电流试验中测定的电势1V时的阳极电流优选1mA/cm²以下,更优选0.1mA/cm²以下。此外,将刚刚制成的集电板的接触电阻作为100,在温度85℃、相对湿度95%的恒温高湿环境下经过1500小时后的接触电阻较好在100~1000,更好在100~500。

[0037] 发明的效果

[0038] 如果采用本发明,可以得到即使使Au镀膜与目前相比更薄耐腐蚀性也优良,同时,抑制了接触电阻的增加的集电板。为此,本发明的燃料电池用集电板在成本性优良的同时,可以长期可信赖地使用。

附图说明

[0039] 图1是对本发明的燃料电池用集电板进行说明的侧面示意图。

[0040] 图2是对由实施例和比较例得到的试验用集电板的接触电阻进行测定的情况进行说明的示意图[(a)侧面图,(b)立体图]。

[0041] 图3是表示实施例和比较例所得到的试验用集电板的接触电阻的图。

[0042] 图4是表示实施例和比较例所得到的试验用集电板的根据恒温高湿试验的接触电阻的图。

[0043] 图5是表示对实施例和比较例所得到的试验用集电板进行腐蚀电流试验的结果的图。

[0044] 图6是显示实施例1所得到的试验用集电板的硝酸曝气试验前后的Au镀膜的情况的光学显微镜照片(倍数300倍)[(a)试验前,(b)试验后]。

[0045] 图7表示实施例1所得到的试验用集电板在85℃、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后的EDX定性分析结果。

[0046] 图8表示实施例1所得到的试验用集电板在85℃、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后的Au镀膜的SEM观察结果(倍数2000倍)。

[0047] 图9是显示实施例1所得到的试验用集电板的Ni镀膜和Pd镀膜的截面的情况的TEM照片(倍数45000倍)。

[0048] 图10表示共析元素的含量对Pd镀膜的结晶性的影响以XRD进行评价的结果[(a)含有1%的P的情况,(b)含有5%的P的情况]。

[0049] 图11是显示比较例1所得到的试验用集电板的硝酸曝气试验前后的Au镀膜的情况的光学显微镜照片(倍数300倍)[(a)试验前,(b)试验后]。

[0050] 图12表示比较例1所得到的试验用集电板在85℃、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后的EDX定性分析结果。

[0051] 图13表示比较例1所得到的试验用集电板在85℃、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后的Au镀膜的SEM观察结果。

[0052] 图14是显示,为了确认铝基材的牺牲阳极效应而进行的硝酸曝气试验的结果的光学显微镜照片(倍率300倍)[(a)实施例样品,(b)比较例样品]。

具体实施方式

[0053] 以下,基于实施例及比较例对本发明的优选实施方式进行具体说明。

[0054] 实施例

[0055] (实施例1)

[0056] [试验用集电板的制作]

[0057] 从板厚3mm的铝合金5052-H34材料中切割出30mm×60mm×厚度3mm大小的铝基材,使其浸渍于浓度稀释为30g/L的弱碱性脱脂剂(奥野制药工业株式会社制(奥野製薬工業社)商品名:トップアルクリン161)水溶液中,以55℃进行5分钟的脱脂清洗。水洗后,使其浸渍于浓度稀释为100ml/L的含有硝酸的除垢液(奥野制药工业株式会社制商品名:トップデスマットN-20)水溶液中,以25℃进行30秒的除垢处理。

[0058] 接着,水洗后,掩盖铝基材的一侧表面及外周端面,使用将含有氢氧化钠25质量%以及氧化锌4.1质量%的锌处理液(奥野制药工业株式会社制商品名:サブスターZn-8)的浓度稀释为400ml/L的锌浸渍浴,将上述铝基材以22℃浸渍30秒。水洗后,以浓度为62质量%的硝酸水溶液作为酸浴,将铝基材以25℃浸渍30秒,剥离暂时在铝基材的表面形成的取代锌层。水洗后,再次使用锌浸渍浴,将铝基材以22℃浸渍30秒并形成1μm的取代锌层,以此进行锌取代处理。

[0059] 接着,水洗后,分别用水将含有次磷酸钠19质量%及乙酸3.9质量%的药剂(奥野制药工业株式会社制商品名:トップニコロンRCH-MLF)和含有乙酸镍36质量%的Ni镀液(同公司制商品名:トップニコロンRCH-1LF)的浓度稀释为130ml/L和40ml/L并混合,使用由此而得的Ni镀浴,以90℃浸渍35分钟进行非电解Ni镀覆处理。由此,在掩盖的面和反面侧的铝基

材的一侧表面上形成膜厚 $5\mu\text{m}$ 的Ni镀膜。

[0060] 在形成上述的Ni镀膜并水洗之后,分别用水将含有螯合剂的药剂(奥野制药工业株式会社制商品名:パラトップLP-M)、含有钯盐7质量%的药剂(同公司制商品名:パラトップLP-A)、含有还原剂41质量%的药剂(同公司制商品名:パラトップLP-B)、含有络合剂4.4质量%的药剂(同公司制商品名:パラトップLP-C)的浓度稀释为200ml/L、20ml/L、70ml/L、10ml/L并将这些药剂混合,使用由此而得的Pd镀浴,以 60°C 浸渍5分钟进行非电解Pd镀覆处理。由此,在Ni镀膜上形成膜厚 $0.05\mu\text{m}$ 的Pd镀膜。此外,该Pd镀膜,是如后所述的含有P作为共析元素的具有结晶质的镀膜。另外,关于Pd镀膜的膜厚,是另外以同样方式进行的非电解Pd镀覆处理中以浸渍时间1分钟析出Pd镀膜 $0.01\mu\text{m}$ 为依据,根据浸渍时间计算而得的值。

[0061] 接着,水洗后,用水将含有氰化亚金钾($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$)(日文:シアン化第一金カリウム))4质量%的Au镀液(奥野制药工业株式会社制商品名:OPCムデンゴールド)的浓度稀释为100ml/L,使用由此而得的Au镀浴,以 90°C 浸渍45分钟进行非电解Au镀覆处理。由此,通过与Ni镀膜的Ni的取代反应在Pd镀膜上形成膜厚 $0.03\mu\text{m}$ 的金镀膜。非电解Au镀覆处理后进行水洗、热水清洗进而干燥,如图1所示,完成了在铝基材2的单侧表面上介由取代锌层3具备Ni镀膜4、Pd镀膜5、以及Au镀膜6的本发明的实施例的试验用集电极1。

[0062] [接触电阻测定]

[0063] 对上述得到的试验用集电极,如下测定接触电阻。如图2(a)所示,使Au镀膜侧与比较板8接触并将这两者夹持在上板7和下板9之间,一边从上下方向施加表面压力一边测定试验用集电极1的接触电阻值。结果示于图3中。另外,上板7、比较板8、以及下板9是分别是在 $30\text{mm}\times 60\text{mm}\times$ 厚度 3mm 的铝板(A5052材料)的正反两面上介由膜厚 $5\mu\text{m}$ 的Ni镀膜具有膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 的Au镀膜的部件,如图2(b)所示,准备这些在纵横方向上交叠的接触电阻测定试料,使试验用集电极1和比较板8的接触面积 S 为 $3\text{mm}\times 3\text{mm}=9\text{cm}^2$ 。此外,接触电阻($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)通过在上板7与下板9之间流过2A的电流 I 来测定试验用集电极1与比较板8之间的电压 V ,由 $R=V\times S/I=V\times 9/2$ 算出。

[0064] 通常,考虑到通常的使用状态下燃料电池用集电极所要求的接触电阻在表面压力为 1MPa 的情况下为 $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右的话,由图3所示的结果可知本实施例1所得的试验用集电极显示出非常良好的接触电阻。此外,将上述得到的试验用集电极放入恒温高湿试验机,在温度 85°C 、湿度95%的环境下保持1500小时进行恒温高湿试验,随着经过的时间,准备接触电阻测定试料以表面压力 1MPa 测定接触电阻。其结果,如图4所示,即使经过1500小时后本实施例1得到的试验用集电极的接触电阻仍为 $0.15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,相对于刚刚制成的接触电阻($0.05\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)而言,可将增加抑制在300%(将刚刚制成的接触电阻作为100时,经过1500小时后为300)。

[0065] [腐蚀电流试验]

[0066] 对与上述同样得到的试验用集电极,进行如下的腐蚀电流试验。在5质量%的硫酸水溶液中(400ml , 30°C)将试验用集电极与铂对置电极相向设置,使用饱和甘汞电极作为参比电极,将该参比电极浸渍于饱和氯化钾水溶液中。接着,在饱和氯化钾水溶液和试验用集电极之间以盐桥连接,将集电极、铂对置电极、以及饱和甘汞电极与恒电位仪连接,将Au镀膜的 1cm^2 作为测定面积,置于空气中的条件下不特地进行搅拌,使集电极的电势相对于饱和甘汞电极从自然电极电势至2V为止,以电势扫描速度 $20\text{mV}/\text{分钟}$ 在阳极一侧进行扫描,通

过电化学的分极特性评价法,对流经集电板的峰电流作为分极电流进行测定,进行腐蚀电流试验。其结果,如图5所示,在电势1V时测定到的阳极电流密度为 $0.013\text{mA}/\text{cm}^2$,确认其耐腐蚀性优良。

[0067] [硝酸曝气试验]

[0068] 对上述同样得到的试验用集电板,根据JIS-H8620的附件1进行硝酸曝气试验。首先,为求谨慎,将Au镀膜的表面的污渍用乙醇除去,干燥后,在容积2L的干燥器的底部加入5ml的硝酸,将得到的试验用集电板置于瓷板上,盖上盖子。接着,以约 23°C 下放置1小时后,取出试验用集电板轻轻地水洗并干燥。用光学显微镜观察该试验前的集电板的Au镀膜,照片示于图6(a),并用光学显微镜观察试验后的Au镀膜,照片示于图6(b)(倍数均为300倍)。由这些照片可知,在硝酸曝气试验后,没有观察到试验用集电板的Au镀膜有特别的外观不良。

[0069] [EDX分析・SEM观察]

[0070] 对与上述同样得到的试验用集电板,在 85°C 、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后使用搭载了EDX的扫描型电子显微镜(SEM),对铝基材上的镀膜中所含的化合物的化学组成进行分析。定性分析结果示于图7,此外,Au镀膜的SEM观察结果示于图8。另外,测定中使用FE-SEM及EDX(株式会社日立制作所(日立製作所社)制S-4500及EMAX-7000)。图7的定性分析中纵轴表示计数(-),横轴表示能量(eV)。此外,SEM观察在加速电压15kV的条件下进行,图8所示的照片是在倍数2000倍下观察的照片。

[0071] 根据图7所示的EDX的定性分析,O(氧)几乎未检出,由Ni与O的强度比没有确认到有Ni的氧化物(NiO)形成的迹象。此外,由图8所示的SEM照片也没有观察到特别的Au镀膜的外观不良。由这些结果可知,无论是Au镀膜的表面还是各镀膜内都没有形成使接触电阻增加的Ni的氧化物。此外,EDX的检出深度约 $1\mu\text{m}$ 左右,由于Ni镀膜的膜厚厚达 $5\mu\text{m}$,作为基底的Zn和基材的Al未检出。

[0072] [Pd镀膜的评价]

[0073] 在得到上述同样的试验用集电板的过程中,在通过非电解Pd镀覆处理形成膜厚 $0.05\mu\text{m}$ 的Pd镀膜,通过透射型电子显微镜(TEM)进行了截面观察(倍数45000倍)。在Pd镀膜的表面上形成树脂保护膜后,以FIB(聚焦离子束)法观察成为薄片的Ni镀膜和Pd镀膜的截面。结果示于图9中。由该截面照片可知Ni镀膜为非晶质。另一方面,可知Pd镀膜为具有晶粒边界的结晶质。

[0074] 此外,使用电子探针显微分析仪(EPMA)对Pd镀膜的构成元素进行分析后,确认Pd镀膜中含有1质量%作为共析元素的P。另外,EPMA的分析使用岛津制作所株式会社(島津製作所)制EPMA1610,在加速电压15kV的条件下进行分析。

[0075] 此外,为了调查Pd镀膜中所含的共析元素的影响,如下通过XRD确认Pd镀膜的结晶性。首先,使用与实施例1同样的Pd镀浴,将另外准备的Ni板以 60°C 浸渍5分钟来进行非电解Pd镀覆,在Ni板上形成含有1质量%作为共析元素的P的、膜厚 $0.05\mu\text{m}$ 的Pd镀膜。此外,分别用水将奥野制药工业株式会社制商品名ムデンノーブルPD-1、ムデンノーブルPD-2、ムデンノーブルPD-3的浓度稀释至 $50\text{ml}/\text{L}$ 、 $50\text{ml}/\text{L}$ 、 $100\text{ml}/\text{L}$ 并混合,使用由此而得的Pd镀浴,将另外准备的Ni板以 50°C 浸渍12分钟来进行非电解Pd镀覆处理,在Ni板上形成含有5质量%作为共析元素的P的、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 的Pd镀膜。此处,使用Ni板来避免P的衍射峰与Ni的衍射峰

的重叠。XRD的分析结果示于图10。如图10(a)所示,在含有1%P的Pd镀膜的情况下在衍射角 40° 附近得到了尖锐的Pd的峰,但如图10(b)所示,在含有5%P的Pd镀膜的情况下观测到非晶质Pd引起的X射线散乱的晕(halo,日文:ハロー)。由此,确认了共析元素的含量对贵金属镀膜的结晶性有影响。

[0076] (比较例1)

[0077] 形成Ni镀膜后,除了不形成Pd镀膜(贵金属镀膜)并以膜厚 $0.08\mu\text{m}$ 形成Au镀膜之外,其余与实施例1相同,得到比较例1的试验用集电板。对得到的试验用集电板,如下与实施例1同样进行评价。

[0078] 首先,虽然如图3所示,刚刚制成的集电板的接触电阻对于任一个表面压力与实施例1所得的集电板相比接触电阻值都更低,但如图4所示,在恒温高湿试验中大约经过500小时开始,接触电阻开始增加,经过1500小时后到达 $0.45\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,相对于刚刚制成的接触电阻($0.04\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)而言增大了1000%。此外,如图5所示,在腐蚀电流试验中电势1V时测定的阳极电流密度为 $2.8\text{mA}/\text{cm}^2$,可知耐腐蚀性差。

[0079] 此外,根据硝酸曝气试验,如图11(b)所示,确认到试验后的Au镀膜的镀层上有数个破裂。此外,Au镀膜的表面存在膨起的地方,与实施例1所得的集电板相比,Au镀膜的外观差。

[0080] 进一步,对上述同样得到的比较例1的试验用集电板,在 85°C 、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后使用搭载了EDX的扫描型电子显微镜(SEM),对铝基材上的镀膜中所含的化合物的化学组成进行分析。根据EDX的定性分析结果示于图12,并且SEM观察结果示于图13。根据SEM观察,可知在Au镀膜的表面上存在大量圆形膨起处和皱褶状的析出物。此外,根据EDX的定性分析可知,确认到O(氧)的峰,由于其与Ni有相同程度的强度比,因此认为形成了Ni的氧化物 NiO 。与实施例1的EDX分析结果相比较,判断该比较例1的试验用集电板的Au镀膜的褶皱状物和肿大的原因,是由Ni的氧化物的析出引起的。

[0081] (实施例2)

[0082] 除了使用Pd镀浴,以 60°C 浸渍10分钟进行非电解Pd镀覆处理,在Ni镀膜的上形成膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 的Pd镀膜之外,其他与实施例1相同,得到实施例2的试验用集电板。对得到的试验用集电板,如下与实施例1同样进行评价。

[0083] 如图3所示,刚刚制成的接触电阻对于任一个表面压力都比通常的燃料电池用集电板所要求的接触电阻更低,并且,如图4所示,即使经过1500小时后本实施例2所得到的试验用集电板的接触电阻为 $0.09\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,相对于刚刚制成的接触电阻($0.05\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)而言,可将增加抑制在180%。此外,如图5所示,在腐蚀电流试验中电势1V时测定的阳极电流密度为 $0.0028\text{mA}/\text{cm}^2$,可知耐腐蚀性优良。

[0084] 此外,根据硝酸曝气试验的前后,没有确认到Au镀膜的外观上的特别变化。进一步,在将得到的试验用集电板在 85°C 、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时后通过EDX进行定性分析,与实施例1同样,没有确认到Ni的氧化物(NiO)的形成,通过SEM观察也没有确认到特别的Au镀膜的外观不良。

[0085] 此外,得到该实施例2的试验用集电板的过程中,在通过非电解Pd镀覆处理形成膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 的Pd镀膜后,与实施例1同样通过TEM进行截面观察,确认Pd镀膜为具有结晶粒界的结晶质。

[0086] (实施例3、比较例2~3)

[0087] 作为铝基材,使用30mm×60mm×厚度3mm的AA5252材料,形成如表1所示的各个镀膜,得到实施例3及比较例2~3的各试验用集电板。即,在实施例3中除了使用上述的铝基材以外,其他与实施例1同样,得到了与实施例1几乎相同评价的试验用集电板。

[0088] 另一方面,比较例2~3中,除了铝基材的变更和改变Au镀膜的膜厚以外,其他和比较例1同样操作,在恒温高湿试验中经过1500小时之后的接触电阻相对于刚刚制成的接触电阻,比较例2~3都增大1000%以上,并且,由腐蚀电流试验的结果可知耐腐蚀性差。进一步,对于在85℃、相对湿度95%的恒温高湿环境下放置750小时之后的Au镀膜,通过SEM观察确认到大量的膨起和褶皱状的析出物。而且此外,硝酸曝气试验后的Au镀膜确认到破裂和剥离的迹象,外观上差。

[表 1]

	铝基材	镀膜膜厚 (μm)			接触电阻 (mΩ・cm ²)	阳极分极 1V 时的电流密度 (mA/cm ²)	Au 镀膜的外观		
		Ni	Pd	Au			85℃, RH95% -750 小时后	硝酸曝气试 验后	
实施例 1	A5052	5	0.05	0.03	0.05	0.15	0.013	没有变化	没有变化
实施例 2	A5052	5	0.1	0.03	0.05	0.09	0.0028	没有变化	没有变化
实施例 3	AA5252	5	0.05	0.03	0.04	0.13	0.011	没有变化	没有变化
比较例 1	A5052	5	—	0.08	0.04	0.45	2.8	有肿大、褶皱 状析出物	有破裂、剥离
比较例 2	AA5252	5	—	0.03	0.06	0.63	2.9	有肿大、褶皱 状析出物	有破裂、剥离
比较例 3	AA5252	5	—	0.05	0.04	0.46	2.7	有肿大、褶皱 状析出物	有破裂、剥离

[0089]

[0090] (参考例1)
[0091] [铝基材的牺牲阳极效应评价]

[0092] 在本发明的集电板中,为了确认铝基材的牺牲阳极效应,进行如下的实验。对与实施例1同样得到的试验用集电板,仅暴露Au镀膜的表面,对铝基材的背面(与镀膜相反侧)及外周端面以厚度0.05mm的聚四氟乙烯(PTFE)制掩膜材料进行掩盖。在这样的铝基材完全没有暴露的状态下作为比较试料,和与实施例1同样得到的试验用集电板(无掩盖),以与实施例1同样的方式,同时放入干燥器,进行硝酸曝气试验。

[0093] 图14(a)是与实施例1同样得到的试验用集电板的Au镀膜的光学显微镜照片,认为外观上没有变化。另一方面,图14(b)是掩盖了铝基材的比较试料的情况,观察到Au镀膜的一部分隆起的肿胀,并且,确认到一部分细微的破裂。考虑到上述实施例以及比较例所得到的结果,可知如果采用本发明的在铝基材的单侧上形成镀膜的集电板,由于铝基材的牺牲阳极效应可抑制引起的Ni的氧化。

[0094] 符号说明

[0095] 1:燃料电池用集电板,2:铝基材,3:取代锌层,4:Ni镀膜,5:贵金属镀膜,6:Au镀膜,7:上板,8:比较板,9:下板。

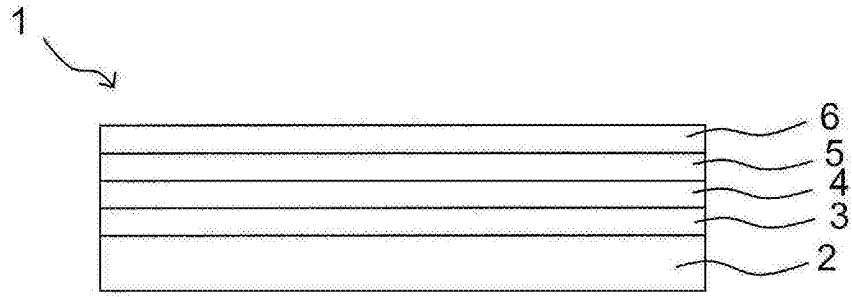


图1

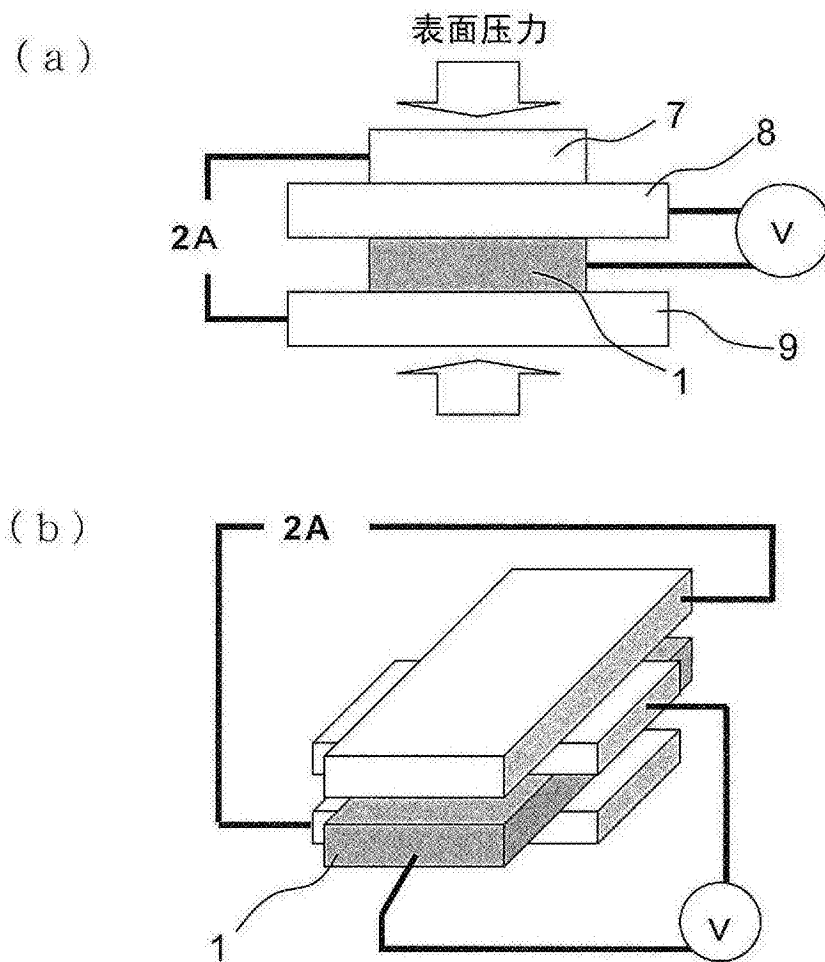


图2

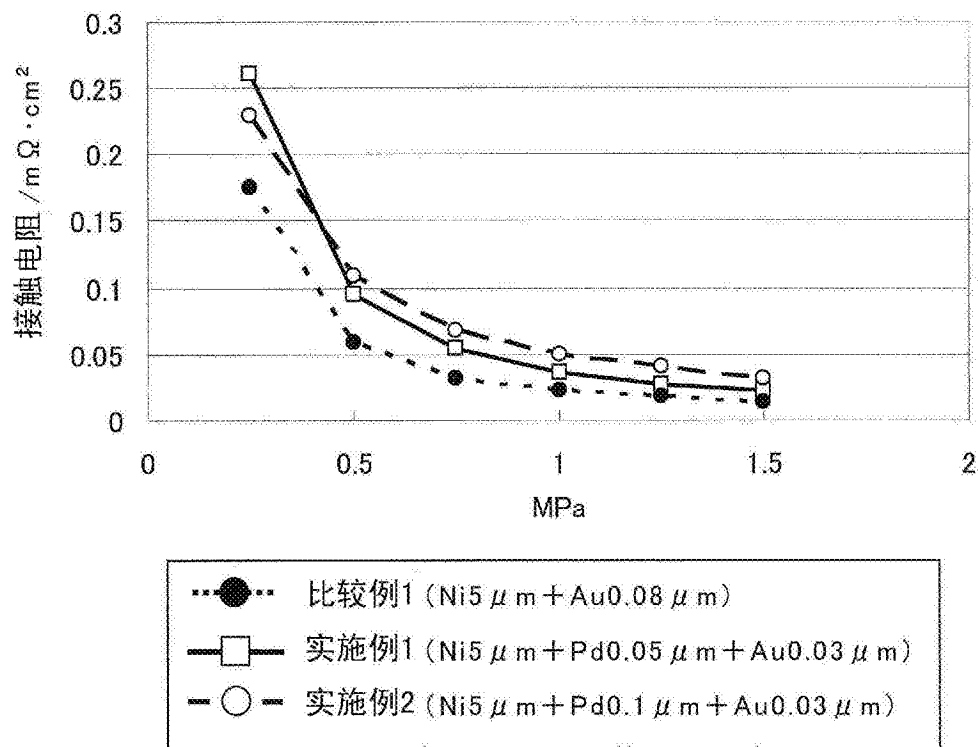


图3

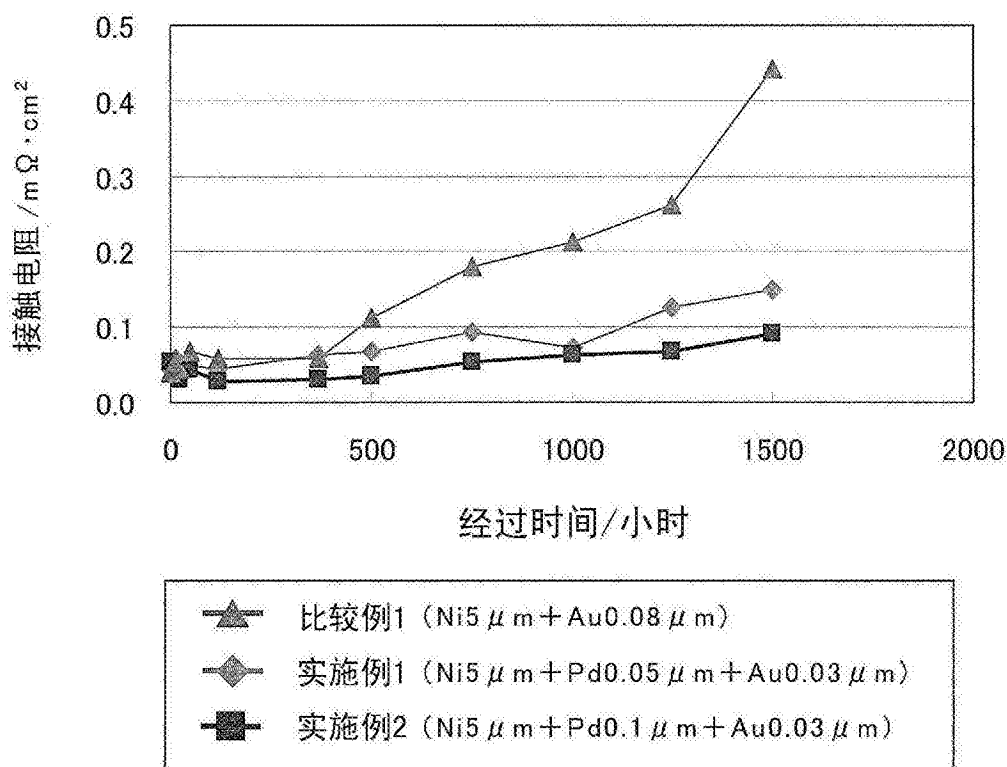


图4

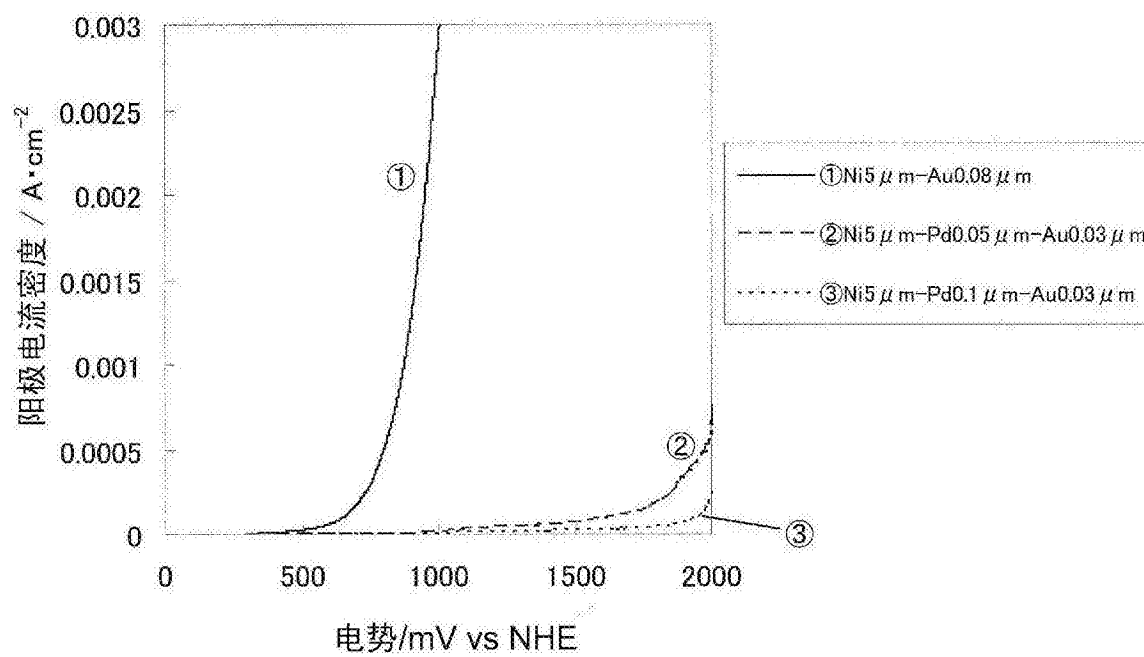
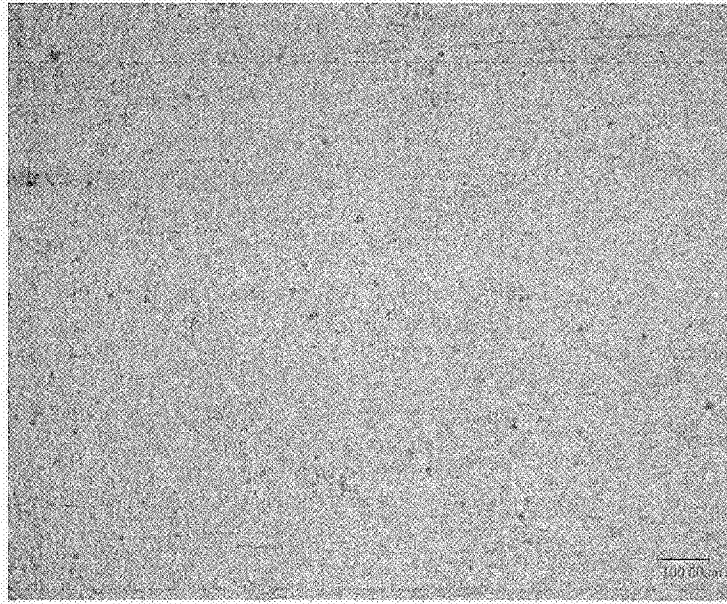


图5

(a)



(b)

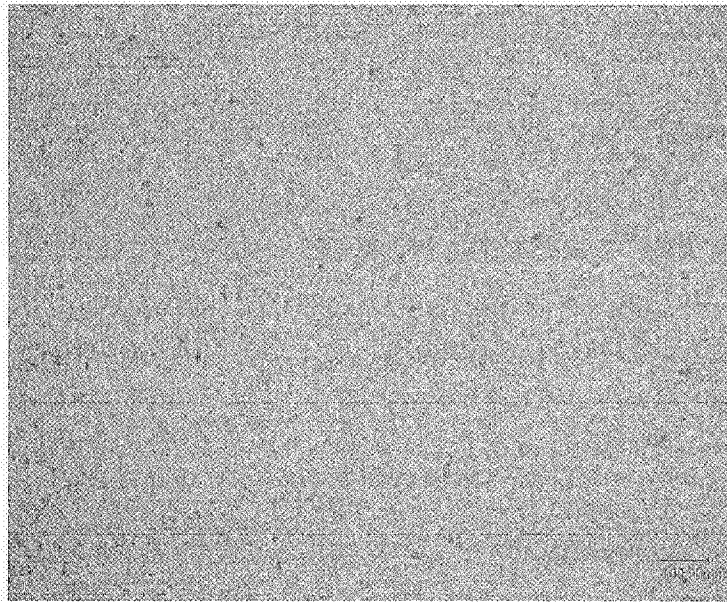


图6

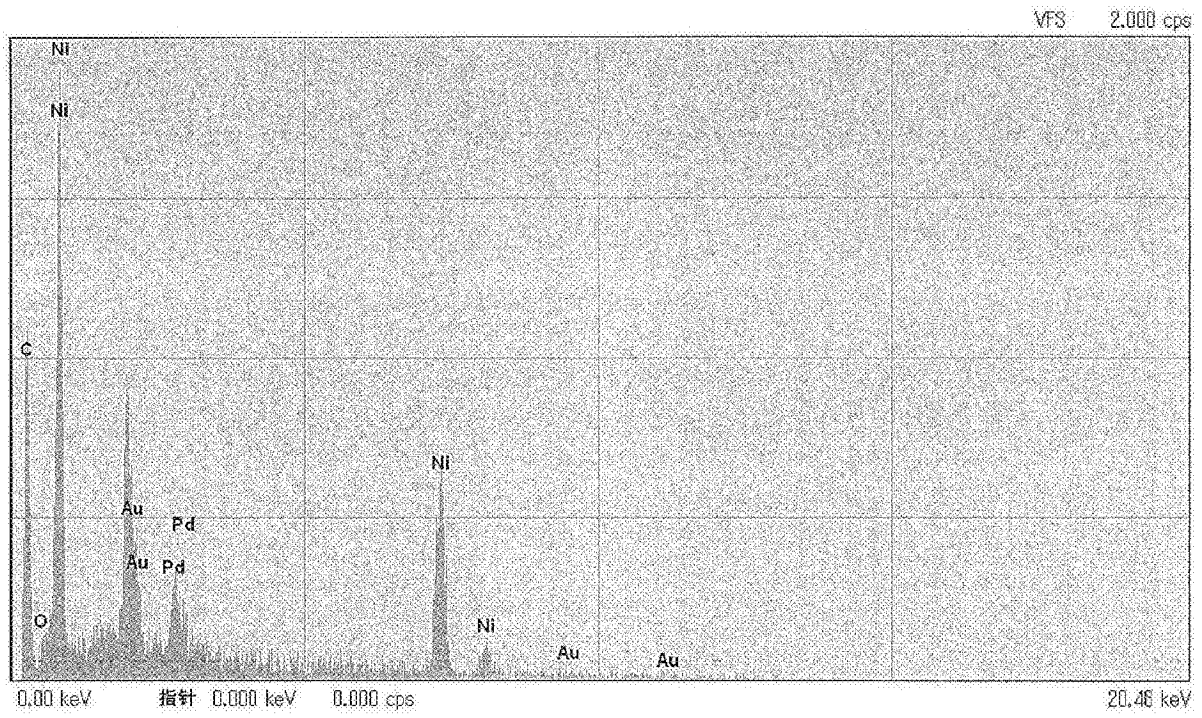


图7

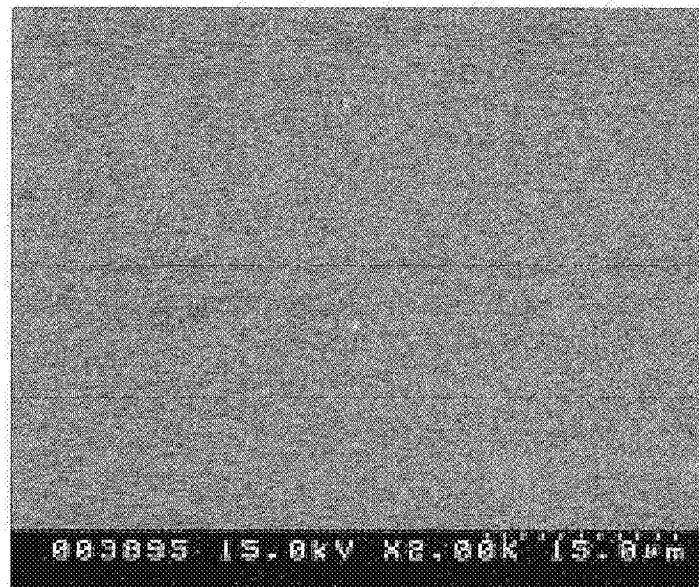


图8

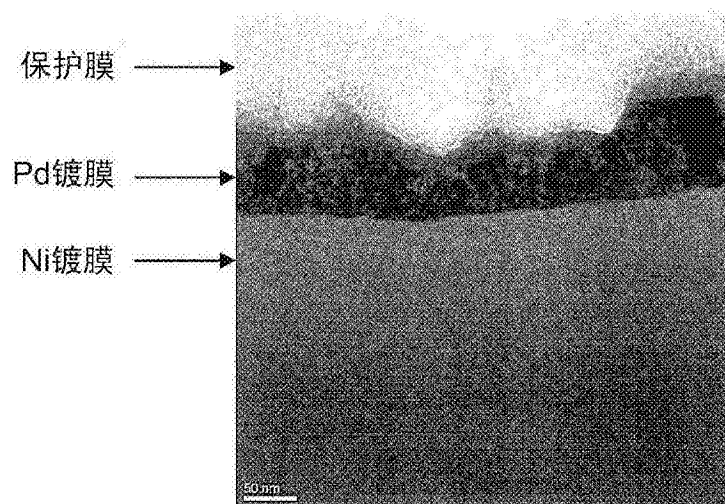
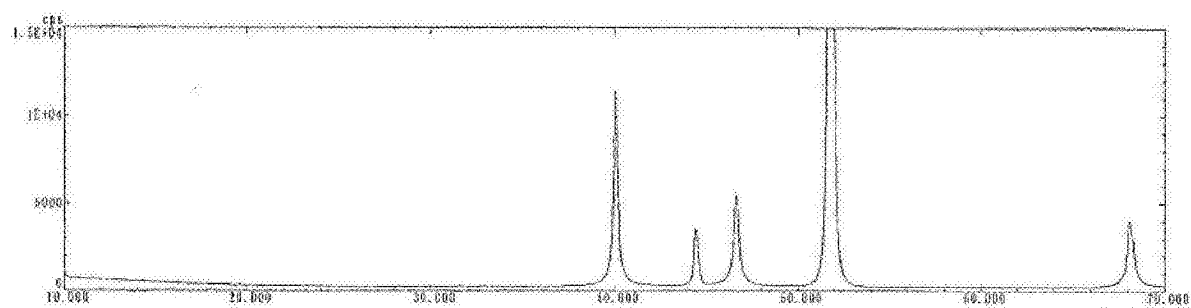


图9

(a)



(b)

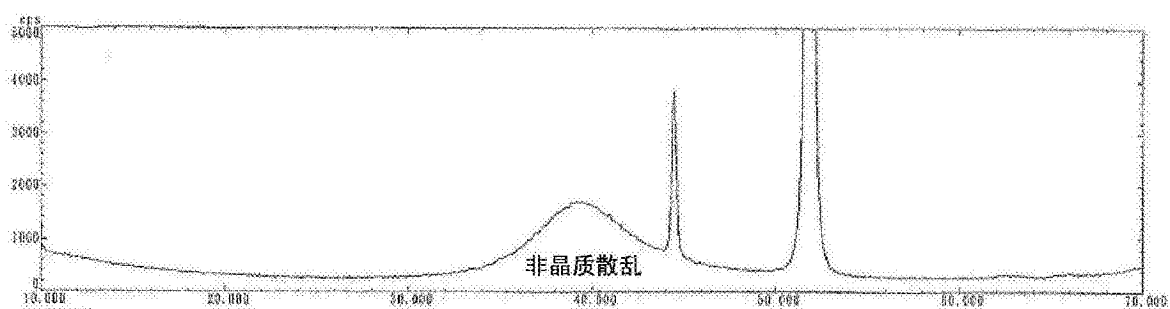
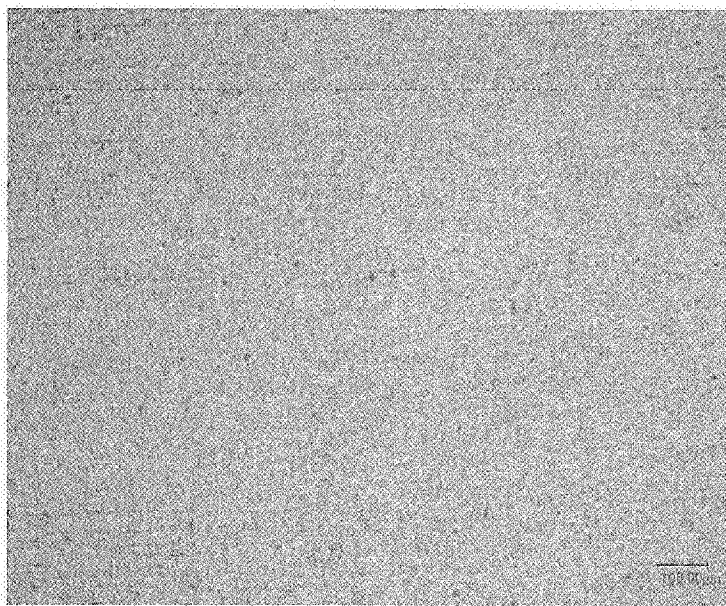


图10

(a)



(b)

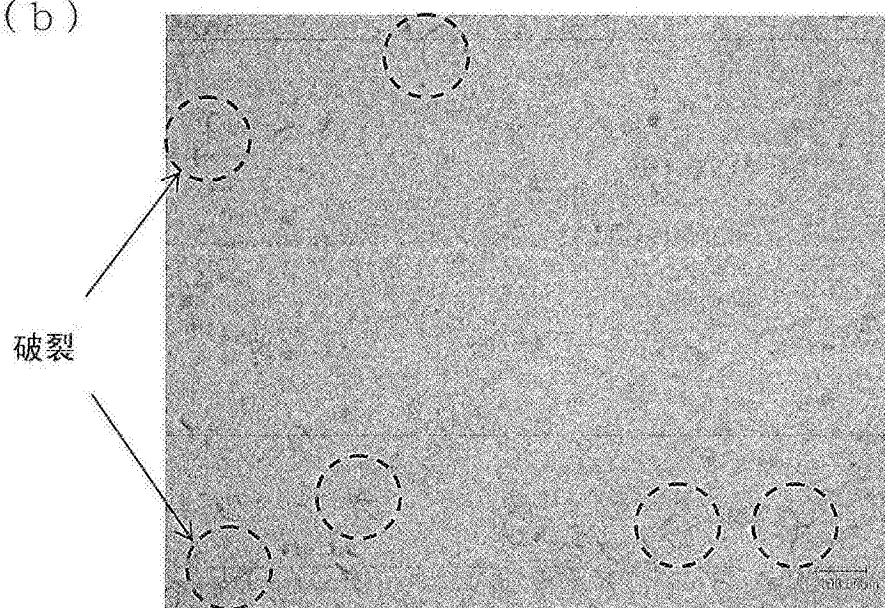


图11

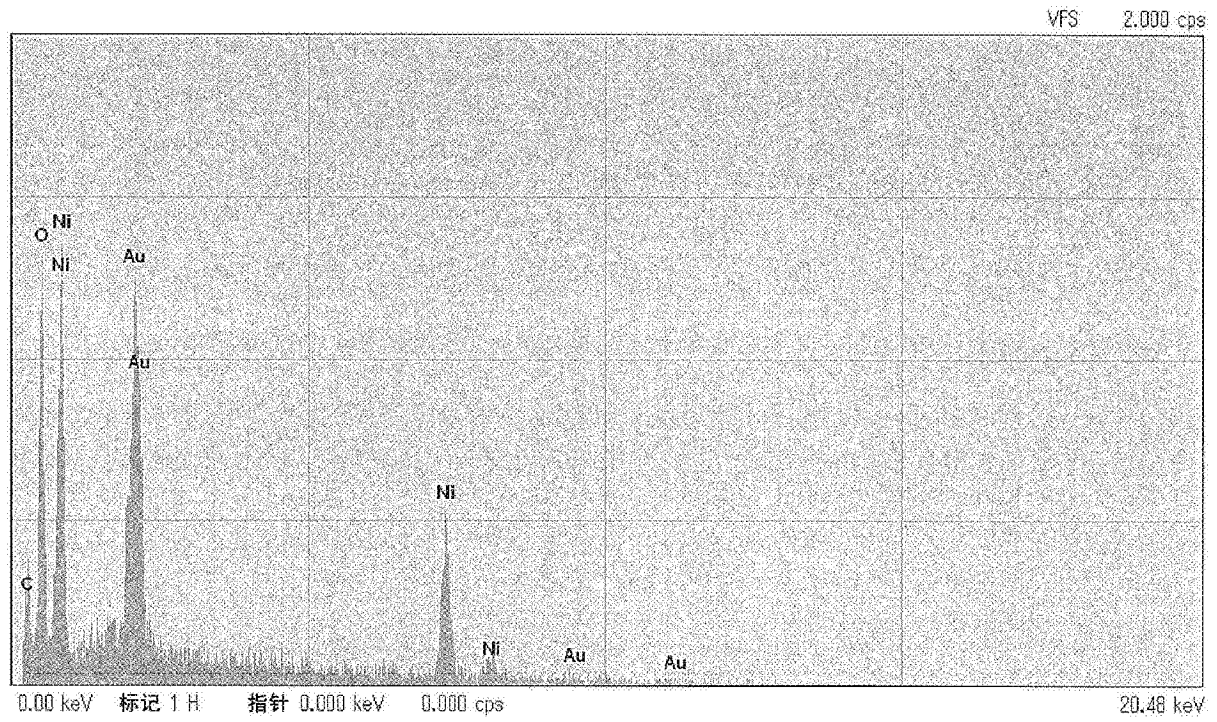


图12

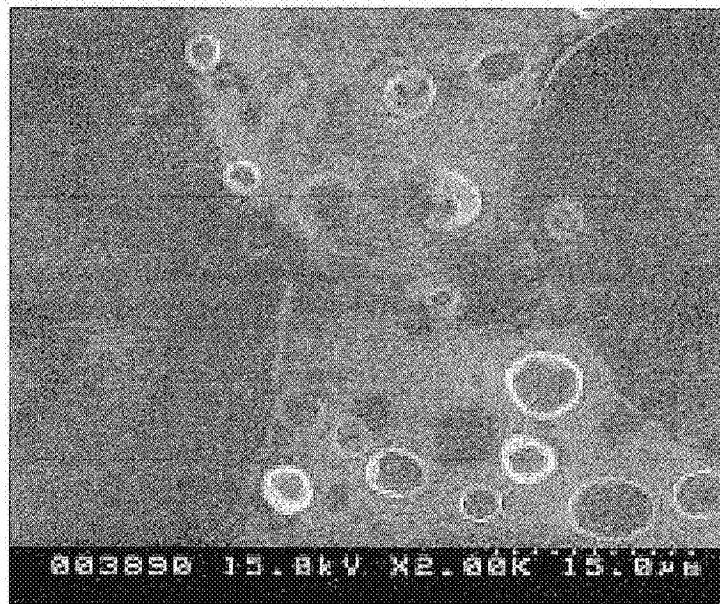


图13

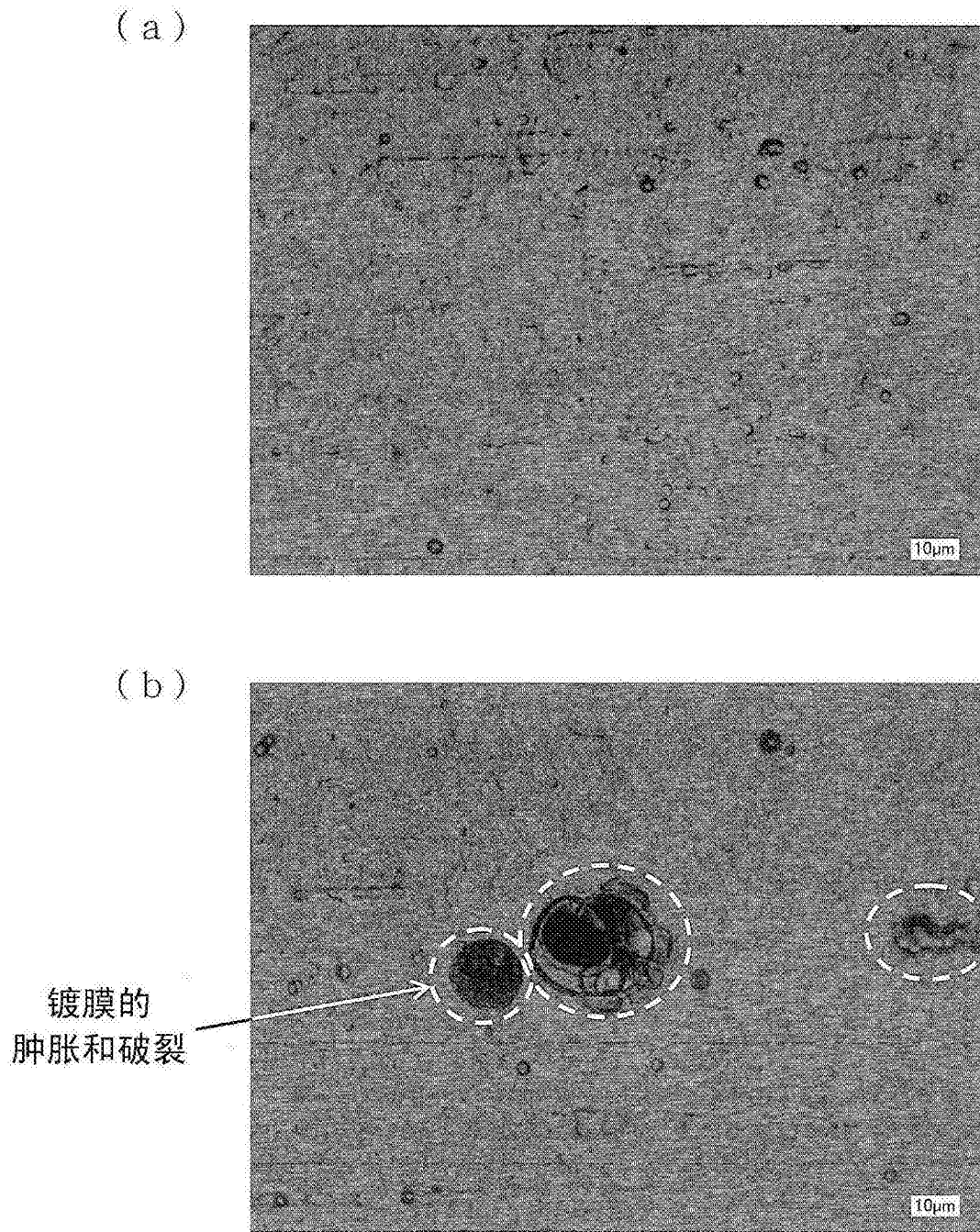


图14