

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 748**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0202 (2006.01) **H01M 8/10** (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)
C25D 11/34 (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01)
H01M 8/021 (2006.01)
H01M 8/0226 (2006.01)
H01M 8/0228 (2006.01)
H01M 8/0232 (2006.01)
H01M 8/0243 (2006.01)
H01M 8/0245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2016 PCT/JP2016/087451**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17110656**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016 E 16878546 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3396758**

54 Título: **Chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible y método para producir la misma**

30 Prioridad:
24.12.2015 JP 2015252293

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2020

73 Titular/es:
**JFE STEEL CORPORATION (100.0%)
2-3, Uchisaiwaicho 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-0011, JP**

72 Inventor/es:
**YANO TAKAYOSHI;
ISHIKAWA SHIN y
KAMI CHIKARA**

74 Agente/Representante:
MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 738 748 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible y método para producir la misma

5 **Campo técnico**

Esta divulgación se refiere a una chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible excelente en términos de resistencia eléctrica de contacto (a continuación en el presente documento también denominada "resistencia de contacto") y un método para producir la chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible.

Antecedentes

En años recientes, se están desarrollando pilas de combustible que presentan una excelente eficiencia de generación y no emiten dióxido de carbono para la protección del medioambiente global. Una pila de combustible de este tipo genera electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno por medio de una reacción electroquímica. La pila de combustible presenta una estructura básica de tipo *sándwich*, e incluye una membrana electrolítica (membrana de intercambio de iones), dos electrodos (electrodo de combustible y electrodo de aire), capas de difusión de gas de oxígeno (aire) e hidrógeno, y dos separadores.

Las pilas de combustible se clasifican como pilas de combustible de ácido fosfórico, pilas de combustible de carbonato fundido, pilas de combustible de óxido sólido, pilas de combustible alcalinas y pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFC: pilas de combustible de membrana de intercambio de protones o pilas de combustible de electrolito polimérico) según el tipo de membrana de electrolito usada, las cuales se están desarrollando.

De estas pilas de combustible, las pilas de combustible de electrolito polimérico presentan, por ejemplo, las siguientes ventajas sobre otras pilas de combustible.

(a) La temperatura de funcionamiento de una pila de combustible es aproximadamente 80°C, de modo que se puede generar electricidad a una temperatura significativamente baja.

(b) Se puede reducir el cuerpo de pila de combustible en peso y tamaño.

(c) Se puede encender rápidamente la pila de combustible, y presenta una alta eficiencia de combustible y densidad de potencia.

Por tanto, se espera que las pilas de combustible de electrolito polimérico se usen como fuentes de energía en vehículos eléctricos, generadores fijos domésticos o industriales, y generadores pequeños portátiles.

Una pila de combustible de electrolito polimérico extrae electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno por medio de una membrana polimérica. Tal como se ilustra en la figura 1, se intercala un cuerpo 1 unido de membrana-electrodo entre unas capas 2 y 3 de difusión de gas (por ejemplo, papel carbón) y separadores 4 y 5 (placas bipolares), que forman un solo componente (una sola pila). Se genera una fuerza electromotriz entre los separadores 4 y 5.

El cuerpo 1 unido de membrana-electrodo se denomina un conjunto de membrana-electrodo (MEA). El cuerpo 1 unido de membrana-electrodo es un conjunto de una membrana polimérica y un material de electrodo tal como negro de carbón que porta un catalizador de platino en las superficies frontal y posterior de la membrana, y presenta un grosor de varios 10 µm a varios 100 µm. Las capas 2 y 3 de difusión de gas se integran habitualmente con el cuerpo 1 unido de membrana-electrodo.

En el caso de usar realmente pilas de combustible de electrolito polimérico, se conectan en serie normalmente varias decenas hasta varias centenas de pilas individuales tales como las anteriores para formar un apilamiento de pilas de combustible y se ponen en uso.

Se requiere que los separadores 4 y 5 funcionen no sólo como

(a) paredes divisorias que separan pilas individuales, sino también como

(b) conductores que portan electrones generados,

(c) pasos 6 de aire a través de los que fluye oxígeno (aire) y pasos 7 de hidrógeno a través de los que fluye hidrógeno, y

(d) pasos de escape a través de los que se hace escapar agua o gas generados (los pasos 6 de aire o los pasos 7 de hidrógeno también sirven como los pasos de escape).

Por tanto los separadores necesitan presentar una durabilidad y una conductividad eléctrica excelentes.

5 En cuanto a la durabilidad, se esperan aproximadamente 5000 horas en el caso de usar la pila de combustible de electrolito polimérico como fuente de energía en un vehículo eléctrico, y se esperan aproximadamente 40000 horas en el caso de usar la pila de combustible de electrolito polimérico como generador fijo doméstico o similar. Dado que la conductividad de protones de la membrana polimérica (membrana de electrolito) disminuye si los iones de metal se lixivian debido a la corrosión, los separadores necesitan ser duraderos para una generación a largo plazo.

10 En cuanto a la conductividad eléctrica, es deseable que la resistencia de contacto entre el separador y la capa de difusión de gas sea tan baja como sea posible, porque un incremento en la resistencia de contacto entre el separador y la capa de difusión de gas provoca una eficiencia de generación inferior de la pila de combustible de electrolito polimérico. Una resistencia de contacto inferior entre el separador y la capa de difusión de gas contribuye a una mejor propiedad de generación de energía

15 Ya se han comercializado pilas de combustible de electrolito polimérico que usan grafito como separadores. Los separadores realizados de grafito son ventajosos en cuanto a que la resistencia de contacto es relativamente baja y tampoco tiene lugar corrosión. Los separadores realizados de grafito, sin embargo, se rompen fácilmente con el impacto, y así presentan una desventaja en cuanto a que la reducción de tamaño es difícil y el coste de procesamiento para formar pasos de flujo de gas es alto. Estos inconvenientes de los separadores realizados de grafito dificultan el uso generalizado de pilas de combustible de electrolito polimérico.

20 Se han realizado intentos para usar un material metálico como el material de separador en vez de grafito. En particular, se han llevado cabo diversos estudios para comercializar separadores realizados de acero inoxidable, titanio, una aleación de titanio, o similar para una durabilidad mejorada y una resistencia de contacto reducida.

25 Por ejemplo, el documento JP H8-180883 A (PTL 1) describe una técnica de uso, como separador, de un metal tal como acero inoxidable o una aleación de titanio que forma fácilmente una película pasiva. Con la técnica descrita en PTL 1, sin embargo, la formación de la película pasiva provoca un incremento en la resistencia de contacto, y conduce a una eficiencia de generación inferior. Por tanto el material metálico descrito en PTL 1 presenta problemas tales como una alta resistencia de contacto en comparación con el material de grafito.

30 El documento JP H10-228914 A (PTL 2) describe una técnica de revestir la superficie de separador de metal tal como una chapa de acero austenítico (SUS304) de oro para reducir la resistencia de contacto y asegurar una salida alta. Sin embargo, el revestimiento de oro incrementa el coste.

35 Los documentos JP 2010-13684 A (PTL 3) y WO 2013/080533 (PTL 4) describen una técnica para reducir la resistencia de contacto conteniendo flúor en una película pasiva en una superficie de acero inoxidable, lo que se logra sumergiendo el acero inoxidable en una disolución de tratamiento que contiene iones de fluoruro tales como ácido fluorhídrico, y proporcionando una estructura texturizada fina predeterminada en una región de la superficie del acero inoxidable. Desafortunadamente, disoluciones de tratamiento que contienen iones de fluoruro tales como ácido fluorhídrico son muy activas químicamente, lo que provoca problemas de seguridad durante las operaciones de procesamiento y durante el tratamiento del líquido residual descargado a partir del procesamiento.

Lista de referencias

- 45 Bibliografía de patentes
- PTL 1: JP H8-180883 A
- 50 PTL 2: JP H10-228914 A
- PTL 3: JP 2010-13684 A
- PTL 4: WO 2013/080533

Sumario

(Problema técnico)

60 En vista de las circunstancias anteriores, puede ser de ayuda proporcionar una chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible capaz de obtener una excelente resistencia de contacto a un bajo coste y de manera segura, así como un método para producir la chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible.

65 (Solución al problema)

Con el fin de solucionar los problemas anteriores, se han llevado a cabo estudios intensivos sobre la mejora de la propiedad de resistencia de contacto de una chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible.

5 Primero se intentó reducir la resistencia de contacto revistiendo la superficie de la chapa de acero inoxidable con diversos metales de resistividad eléctrica baja bajo diversas condiciones.

10 Sin embargo, un simple procedimiento de revestir con metal de resistividad eléctrica baja no pudo reducir la resistencia de contacto tanto como lo hizo el revestimiento de oro, sin importar cómo se ajustaran las condiciones de procesamiento o el metal usado.

15 Por tanto se realizó un estudio más profundo sobre cómo reducir adicionalmente la resistencia de contacto usando el metal de resistividad eléctrica baja.

20 Como resultado, se ha descubierto que la resistencia de contacto puede reducirse significativamente formando una estructura texturizada predeterminada en la superficie de un sustrato de chapa de acero inoxidable, uniendo una cantidad predeterminada de partículas de metal de baja resistividad eléctrica a la superficie que presenta una estructura texturizada (a continuación en el presente documento "superficie texturizada") del sustrato, y controlando apropiadamente la razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes.

25 Se consideran los motivos por los que la resistencia de contacto puede ser significativamente reducida formando una estructura texturizada predeterminada en la superficie de un sustrato de chapa de acero inoxidable, uniendo una cantidad predeterminada de partículas de metal de baja resistividad eléctrica a la superficie texturizada del sustrato, y controlando apropiadamente la razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes, como se describe a continuación.

30 El acero inoxidable presenta una película pasiva en su superficie. Cuando se usa el acero inoxidable como separadores de pila de combustible, la película pasiva incrementa la resistencia de contacto. Con respecto a las partículas de metal de resistividad eléctrica baja tales como partículas de Ag o partículas de Cu, un procedimiento simple de unir tales partículas de metal a la superficie del sustrato de chapa de acero inoxidable no puede producir una resistencia de contacto tan baja como la resistencia de contacto inherente del metal de resistividad eléctrica baja, porque se forma una película de óxido en la superficie de las partículas de metal en la atmósfera. Esto también incrementa la resistencia de contacto.

35 Tal como se ilustra en la figura 1, los separadores de pila de combustible aplican una carga predeterminada a las capas de difusión de gas realizadas de, por ejemplo, papel carbón o una lámina de fibra de carbono cuando entran en contacto con las capas de difusión de gas. Por tanto, tal como se ilustra en la figura 2, formando una estructura texturizada predeterminada en la superficie de un sustrato de chapa de acero inoxidable, uniendo una cantidad predeterminada de partículas de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie texturizada del sustrato, y controlando apropiadamente la razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes, se presionan las partículas de metal de resistividad eléctrica baja hacia las partes salientes y entrantes en la superficie de sustrato y las partes salientes se enganchan con las partículas de metal cuando el separador entra en contacto con la capa de difusión de gas. Entonces, se rompe una parte de la película pasiva en la superficie de la chapa de acero inoxidable, particularmente en las partes salientes, y también se rompe una parte de la película de óxido delgada formada en la superficie de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja. Las partes rotas actúan como uniones, de modo que se conectan (entran en contacto) el acero inoxidable y las partículas de metal de resistividad eléctrica baja entre sí no a través de la película pasiva o de la película de óxido. Como resultado, se reduce significativamente la resistencia de contacto.

50 Esta divulgación se basa en los descubrimientos y estudios adicionales mencionados anteriormente.

Específicamente, las características principales de esta divulgación son tal como se describen a continuación.

55 1. Una chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible que incluyen un sustrato realizado de chapa de acero inoxidable, y partículas de metal de baja resistividad eléctrica, en la que el sustrato presenta una estructura texturizada en una superficie del mismo, en la que la estructura texturizada incluye partes salientes y partes entrantes, y un intervalo medio entre las partes salientes es 10 nm o más y 300 nm o menos, las partículas de metal de resistividad eléctrica baja presentan un tamaño de partícula medio de 50 nm a 1,0 μm , y las partículas de metal de baja resistividad eléctrica están unidas a la superficie del sustrato que presenta la estructura texturizada en una densidad de 1,0 partícula o más para 1 μm^2 , y una razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes es 1,0 a 15,0.

65 2. Un método para producir la chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible según 1, que incluye someter a un sustrato realizado de chapa de acero inoxidable a un tratamiento electrolítico anódico y después a un tratamiento de revestimiento, en el que se realiza el tratamiento de revestimiento en una disolución que contiene iones de metal de baja resistividad eléctrica.

(Efecto ventajoso)

Según la presente divulgación, es posible obtener una chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible que tenga una excelente resistencia de contacto. Además, según la presente divulgación, no hay necesidad de tratar con, por ejemplo, ácido fluorhídrico durante la producción o líquido residual descargado a partir del procesamiento, lo que es extremadamente ventajoso en términos de seguridad de producción. Además, la presente divulgación no requiere unir partículas de metal de resistividad eléctrica baja a toda la superficie de sustrato, lo que es muy ventajoso en términos de coste.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

la figura 1 ilustra esquemáticamente una estructura básica de una pila de combustible; y

la figura 2 ilustra esquemáticamente el mecanismo de la presente chapa de acero inoxidable divulgada para separadores de pila de combustible en la que resistencia de contacto se reduce significativamente.

Descripción detallada

Lo siguiente describe la divulgación en detalle.

(1) Chapa de acero inoxidable usada como sustrato

Chapa de acero inoxidable usada como sustrato en la divulgación no está limitada particularmente. Sin embargo, una chapa de acero inoxidable excelente en resistencia a la corrosión tal como una chapa de acero inoxidable ferrítica, una chapa de acero inoxidable austenítica o una chapa de acero inoxidable de fase dual es especialmente ventajosa.

Por ejemplo, pueden usarse adecuadamente SUS447J1 que contiene el 30% en masa de Cr y el 2% en masa de Mo, SUS445J1 que contiene el 22% en masa de Cr y el 1% en masa de Mo, SUS443J1 que contiene el 21% en masa de Cr, SUS430J1L que contiene el 18% en masa de Cr, SUS316L que contiene el 18% en masa de Cr, el 12% en masa de Ni y el 2% en masa de Mo, y otras chapas de acero inoxidable. En particular, SUS447J1 que contiene aproximadamente el 30% en masa de Cr presenta una alta resistencia a la corrosión, y es por tanto especialmente ventajoso como sustrato de separador de pilas de combustible de electrolito polimérico cuyo ambiente de trabajo requiere una alta resistencia a la corrosión.

En vista del espacio de instalación y del peso cuando se apilan pilas de combustible, el grosor de chapa del acero inoxidable para separadores está preferiblemente en un intervalo de 0,03 mm a 0,3 mm. Cuando el grosor de chapa del acero inoxidable para separadores es menos de 0,03 mm, la eficiencia de producir acero inoxidable disminuye. Por otro lado, un grosor de chapa que excede 0,3 mm incrementa el espacio de instalación y el peso cuando se apilan pilas de combustible. El grosor de chapa está más preferiblemente en un intervalo de 0,03 mm a 0,1 mm.

(2) Estructura texturizada en la superficie del sustrato de chapa de acero inoxidable

Es importante formar una estructura texturizada predeterminada que incluye partes salientes y partes entrantes en la superficie del sustrato de chapa de acero inoxidable para la presente chapa de acero inoxidable divulgada para separadores de pila de combustible. Lo siguiente describe la estructura texturizada.

El intervalo medio entre las partes salientes: 10 nm o más y 300 nm o menos

Tal como se ha mencionado anteriormente y tal como se ilustra en la figura 2, se presionan las partículas de metal de resistividad eléctrica baja hacia las partes salientes y entrantes en la superficie de sustrato y las partes salientes se enganchan con las partículas de metal cuando el separador que usa la presente chapa de acero inoxidable divulgada para separadores de pila de combustible entra en contacto con la capa de difusión de gas. Entonces, se rompe una parte de la película pasiva en la superficie de la chapa de acero inoxidable, particularmente en las partes salientes, y también se rompe una parte de la película de óxido delgada formada en la superficie de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja. Las partes rotas actúan como uniones, de modo que se conectan (se ponen en contacto) el acero inoxidable y las partículas de metal de resistividad eléctrica baja entre sí no a través de la película pasiva o de la película de óxido. Como resultado, se reduce significativamente la resistencia de contacto. Por tanto, considerando las condiciones tales como el tamaño de partícula de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja tal como se describe a continuación, la forma de la estructura texturizada, particularmente es importante el intervalo medio entre las partes salientes para reducir la resistencia de contacto.

Cuando el intervalo medio entre las partes salientes es menos de 10 nm, las partes salientes y entrantes son

demasiado finas de modo que las partes salientes en la superficie de sustrato no pueden engancharse suficientemente con las partículas de metal de resistividad eléctrica baja. Como resultado, no puede obtenerse una resistencia de contacto deseada. Por otro lado, cuando el intervalo medio entre las partes salientes es más de 300 nm, que es demasiado grande en comparación con el tamaño de partícula de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja unidas a la superficie de sustrato, no se puede obtener el efecto descrito anteriormente de reducir la resistencia de contacto. Como resultado, tampoco puede obtenerse una resistencia de contacto deseada.

Por tanto, el intervalo medio entre las partes salientes es 10 nm o más y 300 nm o menos. El intervalo medio entre las partes salientes es preferiblemente 20 nm o más. El intervalo medio entre las partes salientes es preferiblemente 200 nm o menos.

Se calcula el intervalo medio entre las partes salientes mediante el siguiente método. Se observa la superficie del sustrato de chapa de acero inoxidable bajo un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM, S-4100 realizado por Hitachi) con 30000 aumentos para 10 ubicaciones para recoger imágenes electrónicas secundarias (fotografías SEM), en las que el microscopio electrónico de barrido está equipado con una fuente electrónica de emisión de campo frío y la tensión de aceleración se establece en 3 kV. Para cada ubicación en las imágenes electrónicas secundarias (fotografías SEM), se dibujan tres líneas rectas en intervalos de 1 μm en la dirección de laminación y en la dirección ortogonal a la dirección de laminación, respectivamente, se mide cada distancia de centro a centro entre las partes salientes en las líneas rectas, y se promedian los resultados para obtener el intervalo medio entre las partes salientes.

En las imágenes electrónicas secundarias (fotografías SEM), se observan las partes entrantes (partes distintas a las salientes) como áreas oscuras mientras que se observan las partes salientes como áreas brillantes, así que es posible distinguir entre las partes entrantes y las partes salientes.

Es preferible someter al sustrato de chapa de acero inoxidable al tratamiento electrolítico anódico para formar la estructura texturizada descrita anteriormente en la superficie del sustrato de chapa de acero inoxidable. Controlando la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis durante el tratamiento electrolítico, es posible obtener una estructura texturizada tal como se ha descrito anteriormente. Unos ejemplos preferibles de la disolución de tratamiento electrolítico anódico incluyen una disolución de ácido sulfúrico, una disolución de ácido fosfórico acuosa, y disolución de sulfato de sodio acuosa. El control del tiempo de electrólisis puede controlar el intervalo entre partes. Específicamente, un tiempo de electrólisis más largo produce un intervalo entre partes más amplio.

(3) Partículas de metal de resistividad eléctrica baja

Es importante para la presente chapa de acero inoxidable divulgada para separadores de pila de combustible unir una cantidad predeterminada de partículas de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie texturizada del sustrato y controlar apropiadamente la razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes. De esta manera, se presionan las partículas de metal de resistividad eléctrica baja en las partes salientes y entrantes en la superficie de sustrato y las partes salientes se enganchan con las partículas de metal cuando el separador entra en contacto con la capa de difusión de gas, que se ilustra en la figura 2. Entonces, se rompe una parte de la película pasiva en la superficie de la chapa de acero inoxidable, particularmente en las partes salientes y también se rompe una parte de la película de óxido delgada formada en la superficie de las partículas de metal de baja resistividad eléctrica. Las partes rotas actúan como uniones, de modo que se conectan (entran en contacto) la chapa de acero inoxidable y las partículas de metal de resistividad eléctrica baja entre sí no a través de la película pasiva o de la película de óxido. Como resultado, se reduce significativamente la resistencia de contacto.

Son preferibles las partículas de metal de resistividad eléctrica baja, por ejemplo, partículas de Cu, Ag y Au. También es aceptable usar estas partículas de metal combinadas entre sí. Considerando el coste, son más preferibles las partículas de metal de resistividad eléctrica baja de partículas de Cu y de Ag.

El tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja: 50 nm o más y 1,0 μm o menos

Con el fin de obtener el efecto de reducir la resistencia de contacto tal como se ha descrito anteriormente, el tamaño de partícula medio (diámetro circular equivalente medio) de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja se establece en 50 nm o más y 1,0 μm o menos. El tamaño de partícula medio es preferiblemente 100 nm o más. El tamaño de partícula medio es preferiblemente 500 nm o menos.

El número de partículas de metal de resistividad eléctrica baja unidas a 1 μm^2 de la superficie de sustrato: 1,0 o más

Con el fin de obtener un efecto suficiente de reducir la resistencia de contacto, el número de partículas de metal de resistividad eléctrica baja unidas a 1 μm^2 de la superficie de sustrato se establece en 1,0 o más. Más preferiblemente el número es 5,0 o más. El límite superior no está particularmente limitado, aunque es preferiblemente 50,0 con el fin de evitar un incremento en el coste.

Puede calcularse el tamaño de partícula medio (diámetro circular equivalente medio) de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el número de partículas de metal de resistividad eléctrica baja unidas a $1 \mu\text{m}^2$ de la superficie de sustrato mediante el siguiente método.

5 Se unen las partículas de metal de resistividad eléctrica baja (a continuación en el presente documento también simplemente denominadas “partícula de metal”) a la superficie de sustrato y se observa la superficie bajo un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) con 30000 aumentos para 10 ubicaciones para recoger imágenes electrónicas secundarias (fotografías SEM), en el que el microscopio electrónico de barrido está equipado con una fuente electrónica de emisión de campo frío y la tensión de aceleración se establece en 3 kV. Se mide el diámetro circular equivalente de cada partícula de metal observada en las imágenes electrónicas secundarias (fotografías SEM), y se promedian los resultados para obtener el diámetro circular equivalente medio de las partículas de metal. Obsérvese que el tamaño de partícula (diámetro circular equivalente) de las partículas de metal medidas aquí presenta un límite inferior de 10 nm.

15 Se obtiene el número de partículas de metal en $1 \mu\text{m}^2$ de la superficie de sustrato contando el número de partículas de metal cuyo tamaño de partícula se ha medido tal como se ha descrito anteriormente en cada ubicación, calculando el número de partículas de metal en $1 \mu\text{m}^2$ y promediando los resultados.

20 Puede usarse un método de revestimiento o un método de deposición de vapor físico (Método PVD) u otros métodos para unir las partículas de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie texturizada del sustrato. En particular, es preferible usar un método de revestimiento, en el que puedan unirse las partículas de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie texturizada del sustrato sumergiendo el sustrato de chapa de acero inoxidable en un baño de revestimiento, que contiene iones de metal de baja resistividad eléctrica y se ha ajustado a una composición predeterminada, y realizando la electrodeposición o la deposición no electrolítica bajo unas condiciones predeterminadas. Se controla el número de partículas de metal unidas a la superficie de sustrato (a continuación en el presente documento también denominadas “número de partículas de metal unidas”) mediante, por ejemplo, densidad de corriente en un caso de formar partículas de metal a través de electrodeposición. Una densidad de corriente más alta puede producir más partículas de metal unidas.

30 La razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes: 1,0 o más y 15,0 o menos

35 Es necesario ajustar apropiadamente la razón entre el tamaño de partícula medio de la partícula de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes con el fin de hacer que las partes salientes en la superficie de sustrato se enganchan suficientemente con las partículas de metal y obteniéndose de ese modo una resistencia de contacto deseada. Específicamente, la razón entre el tamaño de partícula medio de la partícula de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes se establece en 1,0 o más y 15,0 o menos. La razón es preferiblemente 1,3 o más. La razón es preferiblemente 3,0 o menos. Cuando la razón entre el tamaño de partícula medio de la partícula de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes es menos de 1,0, las partes salientes en la superficie de sustrato no pueden engancharse suficientemente con las partículas de metal, dando como resultado el fallo en obtener una resistencia de contacto deseada. Por otro lado, cuando la razón entre el tamaño de partícula medio de la partícula de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes excede 15,0, las partículas de metal son demasiado grandes en comparación con el intervalo medio entre las partes salientes. Por consiguiente, el efecto de formar partes salientes y entrantes en la superficie es demasiado pequeño para obtener una resistencia de contacto deseada. Además, a tamaño más grande de partícula de metal requiere un tiempo de formación más largo, lo que incrementa el coste.

50 (4) Otras características

Puede proporcionarse además una capa de recubrimiento de superficie después de unir la partícula de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie texturizada del sustrato tal como se ha descrito anteriormente.

55 La capa de recubrimiento de superficie no está particularmente limitada. Sin embargo, es preferible usar un material que tenga una resistencia excelente a la corrosión y una excelente conductividad en el ambiente de trabajo de separadores de pila de combustible. Unos ejemplos preferibles de tal capa de recubrimiento de superficie incluyen una capa de metal, una capa de aleación, una capa de óxido metálico, una capa de carburo de metal, una capa de nitruro de metal, una capa de material de carbono, una capa de polímero conductor, una capa de resina orgánica que contiene una sustancia conductora, y una capa mixta de estos materiales.

60 Además, puede realizarse la laminación de endurecimiento después de unir la partícula de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie texturizada del sustrato o después de proporcionar adicionalmente la capa de recubrimiento de superficie. En este caso, las partes salientes en la superficie de sustrato pueden engancharse de manera más profunda con las partículas de metal de resistividad eléctrica baja de modo que provoca la rotura de la película pasiva en la superficie de la chapa de acero inoxidable. Como resultado, el acero inoxidable y las partículas de metal de baja resistividad eléctrica son capaces de conectarse (entrar en contacto) entre sí, no a través de la

película pasiva, de una manera más efectiva. Por consiguiente, puede reducirse adicionalmente la resistencia de contacto. La tasa de elongación de la laminación de endurecimiento es preferiblemente el 1% o más. La tasa de elongación de la laminación de endurecimiento es preferiblemente el 10% o menos.

5 Ejemplos

Los separadores de pilas de combustible de electrolito polimérico requieren una baja resistencia de contacto. En vista de esta propiedad requerida, se ha llevado a cabo la siguiente evaluación en las muestras descritas después.

10 (1) Evaluación de resistencia de contacto

Se ha calculado la resistencia de contacto mediante el siguiente método. Se intercala una muestra predeterminada entre papel carbón (TGP-H-120 de Toray Industries, Inc.). Entonces, se ponen en contacto ambos lados de la muestra intercalada entre papel carbón con electrodos realizados mediante revestimiento de chapa de cobre con oro, se aplica una corriente en la muestra intercalada entre papel carbón bajo una presión de 0,98 MPa por unidad de área, que era equivalente a 10 kg/cm², se mide la diferencia de tensión entre la muestra y un electrodo para calcular la resistencia eléctrica, y se multiplica el valor medido de resistencia eléctrica por el área de la superficie de contacto para obtener la resistencia de contacto. Se ha evaluado la resistencia de contacto en base a los siguientes criterios.

20 - Aprobado (excelente): menos de 10,0 mΩ·cm²

- Aprobado: 10,0 mΩ·cm² o más y 15,0 mΩ·cm² o menos

25 - Suspenso: más de 15,0 mΩ·cm²

(Ejemplo 1)

30 Se usa un SUS447J1 que contiene el 30% en masa de Cr y que presenta un grosor de chapa de 0,1 mm como sustrato, y después de un pretratamiento apropiado tal como desengrasado, se somete el sustrato a un tratamiento de formación de estructura texturizada, que era un tratamiento electrolítico anódico con la siguiente composición de baño electrolítico y bajo las siguientes condiciones de electrólisis, para formar una estructura texturizada en la superficie de sustrato. Posteriormente, se somete el sustrato a un tratamiento de unión de partículas de metal de baja resistividad eléctrica, que era un tratamiento de revestimiento con la siguiente composición de baño de revestimiento y bajo las siguientes condiciones de revestimiento, para unir partículas de metal de resistividad eléctrica baja a la superficie de sustrato, y de ese modo obteniendo una chapa de acero inoxidable para separadores. Obsérvese que la muestra nº 9 se ha sometido a una laminación de endurecimiento con una tasa de elongación del 1%.

40 Las chapas de acero inoxidable obtenidas para separadores se sometieron a una evaluación de propiedades llevada a cabo de la manera mencionada anteriormente.

45 Para comparar, se han preparado las chapas de acero inoxidable para separadores sin someter a ninguno o ambos al tratamiento de formación de estructura texturizada y al tratamiento de unión de partículas de metal de resistividad eléctrica baja, y se ha llevado a cabo una evaluación de resistencia de contacto de la misma manera descrita anteriormente.

50 Se han medido el número de partes salientes en la estructura texturizada, el intervalo medio entre las partes salientes, el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el número de partículas de metal unidas a 1 μm² de la superficie de sustrato mediante los métodos mencionados anteriormente.

<Condiciones del tratamiento de formación de estructura texturizada (tratamiento electrolítico anódico)>

55 Composición de baño: 3% de ácido sulfúrico

Temperatura: 40°C

Tiempo de electrólisis: 5 segundos a 20 segundos

60 Densidad de corriente anódica: 2 A/dm²

<Condiciones del tratamiento de unión de partículas de metal de resistividad eléctrica baja (tratamiento de revestimiento)>

65 Composición de baño: 3% de ácido sulfúrico + 0,2% de ión Ag

ES 2 738 748 T3

Temperatura: 40°C

Tiempo de electrodeposición: 5 segundos a 100 segundos

5 Densidad de corriente catódica: 0,02 A/dm² a 1,50 A/dm²

10 Puede usarse cualquier método conocido distinto a los que tienen las composiciones de baño descritas anteriormente y bajo las condiciones anteriores siempre y cuando pueda formar una estructura fina deseada y unir metal de resistividad eléctrica baja. Por ejemplo, es aceptable un tratamiento de revestimiento con un baño de cianuro alcalino u otros baños.

La tabla 1 resume el resultado de evaluación de resistencia de contacto de cada muestra. Las muestras y los resultados de evaluación se han obtenido tal como se describe anteriormente.

Tabla 1

Muestra nº	Condiciones de preparación de muestra						Superficie texturizada en superficie de sustrato	Partículas de metal de resistividad eléctrica baja			Razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes	Resultados de evaluación		Observaciones	
	Sustrato	Tratamiento de formación de estructura texturizada	Condiciones de formación de estructura texturizada		Tratamiento de unión de partículas de metal de baja resistividad eléctrica	Condiciones de revestimiento de partículas de metal de baja resistividad eléctrica		Tipo	Tamaño de partícula medio (nm)	Número de partículas de metal unidades a $1 \mu\text{m}^2$		Resistencia de contacto ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Evaluación		
			Densidad de corriente anódica (A/dm^2)	Tiempo de electrólisis (segundos)		Densidad de corriente catódica (A/dm^2)									Tiempo de revestimiento (segundos)
1		Realizado	2	10	Realizado	0,50	10	66	Ag	120	8,1	6,3	Excelente	Ejemplo comparativo	
2		No realizado	-	-	No realizado	-	-	-	-	-	-	188,1	Suspense	Ejemplo comparativo	
3		Realizado	2	10	No realizado	-	-	71	-	-	-	15,9	Suspense	Ejemplo comparativo	
4		realizado	-	-	Realizado	0,65	10	-	Ag	125	10,2	47,9	Suspense	Ejemplo comparativo	
5		Realizado	2	20	Realizado	0,05	90	165	Ag	430	1,3	9,7	Excelente	Ejemplo comparativo	
6		Realizado	2	10	Realizado	0,40	15	70	Ag	190	3,2	8,6	Excelente	Ejemplo comparativo	
7		Realizado	2	10	Realizado	1,00	5	70	Ag	75	13,8	10,4	Aprobado	Ejemplo comparativo	
8	SUS447J1	Realizado	2	10	Realizado	0,60	10	74	Cu	105	7,2	7,5	Excelente	Ejemplo comparativo	
9		Realizado	2	10	Realizado	0,80	8	68	Ag	100	11,1	6,1	Excelente	Ejemplo comparativo	
10		Realizado	2	8	Realizado	0,30	20	60	Ag	210	2,8	10,6	Aprobado	Ejemplo comparativo	
11		Realizado	2	5	Realizado	0,08	60	35	Ag	325	2,1	12,3	Aprobado	Ejemplo comparativo	
12		Realizado	2	5	Realizado	0,05	90	35	Ag	460	1,3	14,4	Aprobado	Ejemplo comparativo	
13		Realizado	2	10	Realizado	0,10	80	70	Ag	255	0,4	15,1	Suspense	Ejemplo comparativo	
14		Realizado	2	10	Realizado	1,50	5	75	Ag	60	15,7	15,6	Suspense	Ejemplo comparativo	
15		Realizado	2	5	Realizado	0,02	100	35	Ag	540	1,2	38,2	Suspense	Ejemplo comparativo	

La tabla desvela los siguientes puntos.

- 5 (a) los n^{os} de muestra 1, 5 a 12, que son ejemplos de la presente divulgación, presentan una baja resistencia de contacto y una buena conductividad. Además, los n^{os} de muestra 1, 5, 6, 8 y 9, que son ejemplos de la presente divulgación, son particularmente excelentes en resistencia de contacto.
- 10 (b) por otro lado, la muestra n^o 2, que es un ejemplo comparativo, no presenta ni estructura texturizada predeterminada formada en la superficie de sustrato ni partículas de metal de resistividad eléctrica baja unidas a la superficie de sustrato, y por tanto falla en obtener una resistencia de contacto deseada.
- (c) la muestra n^o 3, que es un ejemplo comparativo, no presenta partículas de metal de resistividad eléctrica baja unidas a la superficie de sustrato, y por tanto falla en obtener una resistencia de contacto deseada.
- 15 (d) la muestra n^o 4, que es un ejemplo comparativo, no presenta una estructura texturizada predeterminada formada en la superficie de sustrato, y por tanto falla en obtener una resistencia de contacto deseada.
- 20 (e) el número de partículas de metal de resistividad eléctrica baja unida a $1 \mu\text{m}^2$ de la muestra n^o 13, que es un ejemplo comparativo, es menos de 1,0, y por tanto la muestra n^o 13 falla en obtener una resistencia de contacto deseada.
- 25 (f) la razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes de la muestra n^o 14, que es un ejemplo comparativo, es menos de 1,0, y por tanto la muestra n^o 14 falla en obtener una resistencia de contacto deseada.
- (g) la razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes de la muestra n^o 15, que es un ejemplo comparativo, es más de 15,0, y por tanto la muestra n^o 15 falla en obtener una resistencia de contacto deseada.

30 **Lista de signos de referencia**

- 1 cuerpo unido de electrodo-membrana
- 35 2, 3 capa de difusión de gas
- 4, 5 separador
- 6 paso de aire
- 40 7 paso de hidrógeno

REIVINDICACIONES

1. Chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible que comprenden un sustrato realizado de chapa de acero inoxidable, y partículas de metal de baja resistividad eléctrica, en la que el sustrato presenta una estructura texturizada en una superficie del mismo, en el que la estructura texturizada incluye partes salientes y partes entrantes, y un intervalo medio entre las partes salientes es 10 nm o más y 300 nm o menos, las partículas de metal de resistividad eléctrica baja presentan un tamaño de partícula medio de 50 nm a 1,0 μm , y las partículas de metal de baja resistividad eléctrica están unidas a la superficie del sustrato que presenta la estructura texturizada en una densidad de 1,0 partícula o más por 1 μm^2 , y una razón entre el tamaño de partícula medio de las partículas de metal de resistividad eléctrica baja y el intervalo medio entre las partes salientes es 1,0 a 15,0.
2. Método para producir la chapa de acero inoxidable para separadores de pila de combustible según la reivindicación 1, que comprende someter un sustrato realizado de chapa de acero inoxidable a un tratamiento electrolítico anódico y después a un tratamiento de revestimiento, en el que se realiza el tratamiento de revestimiento en una disolución que contiene iones de metal de baja resistividad eléctrica.

FIG. 1

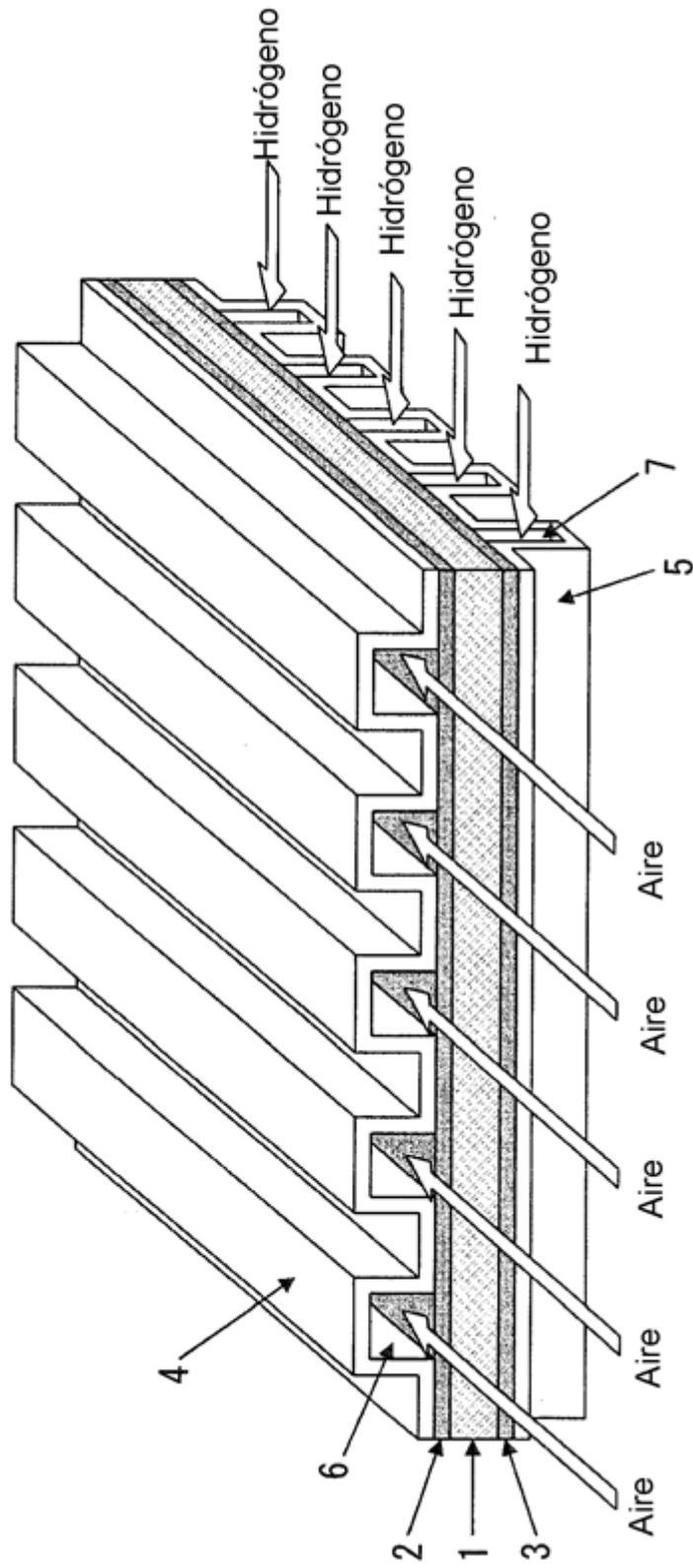
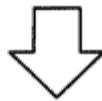
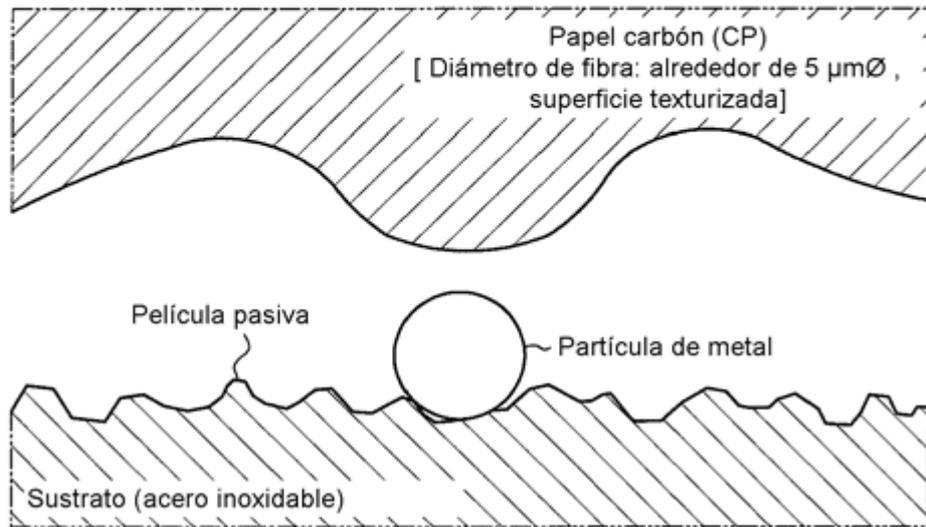


FIG. 2

• Antes de contacto



• En contacto

