

# 质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性研究进展

李伟<sup>1,2</sup>, 李争显<sup>2</sup>, 刘林涛<sup>2</sup>, 王浩楠<sup>2</sup>

(1.西安建筑科技大学 冶金学院, 西安 710055; 2.西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘 要:** 双极板是质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的关键部件, 对燃料电池的寿命、成本及性能具有重要影响。相比于石墨双极板和碳基复合材料双极板, 金属双极板体积小、强度高、导电性能优异, 已成为 PEMFC 双极板的主流材料。然而金属双极板易在 PEMFC 两极环境中产生腐蚀, 且极板表面生成的氧化膜会降低其导电性, 严重阻碍了金属双极板的进一步应用。从金属双极板基材选材、涂层结构设计及其性能等方面综述了金属双极板表面改性研究进展, 特别探讨了金属双极板金属基涂层 (贵金属、金属碳/氮化物、合金等) 和碳基涂层 (石墨、导电聚合物、无定型碳等) 的最新研究成果, 从涂层的膜基结合强度、耐蚀性、导电性和疏水性等方面探讨了现有涂层的优劣, 涂层结构复合和纳米化有助于提升涂层的致密性, 同时可进一步提升涂层导电性和耐蚀性。如何降低金属双极板材料和表面改性成本, 提高极板耐蚀性、导电性和可靠性成为双极板研究的趋势, 其对 PEMFC 性能提升和产业化推进具有重大意义。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 金属双极板; 表面改性; 耐蚀性; 氢能源

**中图分类号:** TG174.4; TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0081-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.011

## Research Progress on Surface Modification of Metal Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

LI Wei<sup>1,2</sup>, LI Zheng-xian<sup>2</sup>, LIU Lin-tao<sup>2</sup>, WANG Hao-nan<sup>2</sup>

(1.School of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2.Northwest Institute of Nonferrous Metals, Xi'an 710016, China)

**ABSTRACT:** Bipolar plate (BP) is the key multifunctional component in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and has significant influence on the service life, cost and performance of PEMFC. Compared with graphite and carbon-based composite bipolar plates, metal bipolar plate has become the mainstream material of BP due to small volume, high strength and excellent electrical conductivity. However, metal BP are prone to corrosion in the environment of PEMFC, and the oxide film generated on the surface of metal BP reduce its electrical conductivity, which seriously hinders the further application of the metal BP. The research progress of surface modification in metal BP was explored from aspects of material selection, coating structure design and characteristics. Furthermore, the latest results of metal-based coatings (precious metals, metal carbon/nitrides, alloy,

收稿日期: 2018-05-30; 修订日期: 2018-07-28

**Received:** 2018-05-30; **Revised:** 2018-07-28

**基金项目:** 科技部国际合作项目 (2014DFR50450); 陕西省创新人才推进计划项目 (2017KCT-06)

**Fund:** Supported by the International Cooperation Project in Ministry of Science and Technology (2014DFR50450); Shaanxi Province Innovative Talent Promotion Program (2017KCT-06)

**作者简介:** 李伟 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为金属表面改性。

**Biography:** LI Wei (1989—), Male, Doctor, Research focus: metal surface modification.

**通讯作者:** 李争显 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。邮箱: lzxqy725@163.com

**Corresponding author:** LI Zheng-xian (1962—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: material corrosion and protection. E-mail: lzxqy725@163.com

etc.) and carbon-based coatings (graphite, conductive polymers, amorphous carbon, etc.) on metal BP were discussed especially. Moreover, the performances of various coatings were valued according coatings binding strength, corrosion resistance, electrical conductivity and wettability. Coatings with multilayer composite and nanoscale structure could improve its denseness, conductivity and corrosion resistance. Obviously, how to reduce BP's cost and improve the corrosion resistance, electrical conductivity and reliability of BP becomes the research trend of BP and has a significant impact on performance improvement and industrialization of PEMFC.

**KEY WORDS:** proton exchange membrane fuel cells; metal bipolar plate; surface modification; corrosion resistance; hydrogen energy

能源与人类社会发展密切相关,可持续发展是人类共同目标和奋斗愿望。当前人类消费的能源仍然以不可再生能源(如石油、天然气、煤炭)为主,然而不可再生能源的储存量有限,且其使用时会向环境中排放有害气体( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$ 等),对环境造成严重污染<sup>[1-2]</sup>。化石燃料时代向绿色能源时代转变是必然的,转变主要有两个方面:一个是化石能源消耗向绿色能源再生转变,另一个是从高碳燃料向低碳燃料转变,所以本质上是燃料的加氢减碳过程。

氢能,是公认的清洁能源,被誉为21世纪最具发展前景的二次能源,而燃料电池是氢理想的转化装置,是氢能终端应用的关键技术<sup>[3-4]</sup>。燃料电池是一种将化学能直接转换为电能的发电装置,具有能量转换效率高、污染小、噪音低等优点。从燃料电池概念的提出,已发展了碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池以及质子交换膜燃料电池,其中质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)作为第五代燃料电池,具有功率密度高、能量转换效率高、工作温度低和启动快速等优点,是很有潜力的汽车动力源,近年来已成为电化学和能源科学领域中的研究热点,然而距离商业化需要进一步降低电池成本,提高运行稳定性及电池寿命<sup>[5-7]</sup>。

## 1 质子交换膜燃料电池结构及原理

图1是PEMFC的结构示意图。单电池的主体为“三明治”结构,主要由两块双极板和夹在中间的膜电极组(Membrane electrode assembly, MEA)构成,MEA是由质子交换膜、催化剂层、气体扩散层所形成的三合组件。质子交换膜阳极燃料气体可为氢气、甲醇和天然气等可燃气,阴极通入空气即可,其中阳极通入氢气可以做到对环境零污染,氢气在阳极催化剂作用下分解为氢离子,并与水结合形成水合氢离子,在浓度梯度和电势差的作用下通过质子交换膜到达阴极,与氧气反应生成水。额定工作条件下,单体电池工作电压仅为0.7V左右,实际应用时,为了满足一定的功率需求,需要将数百个单电池串联起来形成电堆。

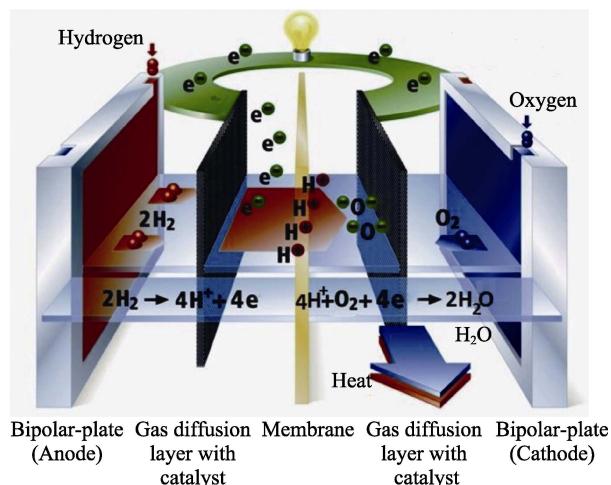


图1 PEMFC 结构图<sup>[8]</sup>

Fig.1 Schematic figure of PEMFC<sup>[8]</sup>

## 2 金属双极板

双极板是PEMFC的核心部件之一,其质量占电堆总质量的70%以上,体积达到总体积50%左右,成本为电池成本的30%~50%左右<sup>[9-10]</sup>。双极板有均匀分配燃料气体和氧化剂、收集并传导电流、排出反应产物及热量、分隔并串联单电池等四个作用,并且双极板需要在燃料电池酸性( $\text{pH}=2\sim3$ )、湿热( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,气液)和氢气及氧气气氛下保持化学稳定性,为了满足这些功能,理想的双极板应具有很高的导电导热性、耐腐蚀性、机械强度、气密性和疏水性,以及低成本、易加工等特点,同时受制于汽车轻量化要求,双极板要满足薄( $<1\text{ mm}$ )和轻( $<0.4\text{ kg/kW}$ )的特点。表1列举了美国能源局对双极板的性能指标要求<sup>[11]</sup>。双极板由极板和其表面的流场组成,极板的材料分为石墨、金属和复合材料三大类。

石墨是最初用作双极板的一种材料,具有良好的耐蚀性和导电性,然而其体积大、脆性高、机械强度低,在服役过程中易出现裂纹或碎裂,已经不能进一步满足双极板的性能指标。复合材料双极板是为了弥补石墨双极板的缺点而开发的,其机械强度、致密性和加工性能都得到提升,但其导电性下降,且加工过程较为复杂,成本也较高。而金属材料的导电导热性能好,资源丰富,且强度高,可以显著降低双极板厚

表 1 双极板性能指标  
Tab.1 Technical targets for bipolar plates

Characteristic (units)	Status	2020 target
Cost(\$/kW)	4	3
Weight/(kg·kW <sup>-1</sup> )	<0.4	0.4
H <sub>2</sub> permeation coefficient(Std cm <sup>3</sup> /(s·cm <sup>2</sup> ·Pa) @80 °C, 3 atm 100% RH)	<2×10 <sup>6</sup>	<1.3×10 <sup>-14</sup>
Corrodion anode/(μA·cm <sup>-2</sup> ) Corrodion anthode/(μA·cm <sup>-2</sup> )	No active peak 1 <0.1	No active peak <1
Electrical conductivity/ (S·cm <sup>-1</sup> )	>100	100
Flexural strength/MPa	>34(carbon plate)	>25
Areal specific resistance/ (Ω·cm <sup>2</sup> )	0.006	0.01

度 (0.1~0.3 mm),降低电堆质量和体积,提高电池功率密度,同时金属材料加工工艺成熟,可利用冲压、压铸和激光等方式加工复杂、高精度的流场,容易实现极板的量化生产。另外,金属双极板比热小,传热快,能够进一步提升电池的冷启动性能,增强了 PEMFC 的环境适应性。如日本丰田 MIRAI 燃料电池汽车采用钛材双极板将电池体积功率密度提升到 3.1 kW/L,同时将电池总功率提升到 114 kW;英国 Intelligent Energy 的新一代 EC200-192 金属双极板燃料电池模块的功率密度可达 5 kW/L<sup>[12-13]</sup>。目前国外金属双极板研究较为成熟,已经可以产业化,主要的供应商为瑞士 Cellimpact、德国 SGL 和 DANA、英国 Bac2、美国 Graftech 公司等,而国内主要以石墨双极板为主,金属双极板处于研发阶段,并未形成量产。

然而金属双极板在使用过程中也存在一定缺陷,如金属易在 PEMFC 强酸性及高湿度环境下发生腐蚀,产生的金属离子进入气体扩散层、多孔电极和质子交换膜,降低气体和离子的传质效率,降低了电池的性能。此外金属表面形成的钝化膜可以提高其耐蚀性,然而钝化膜基本为导电性差的氧化物,会显著增加极板的接触电阻,且随着钝化膜厚度的增加,其接触电阻越来越大,使电池能量以热的形式耗散掉,从而降低电池功率。因此如何降低双极板表面接触,同时提高其耐蚀性,是金属双极板应用面临的主要问题。

2.1 无涂装金属

无涂装金属双极板主要集中在不锈钢材料上,其价格低廉、坚固耐用、耐蚀性好和可量化生产等优点,使其成为双极板材料的不二之选,并且不锈钢加工性能优越,可采用冲压方式制备复杂精细的流道,进一步降低了加工成本。KUMAGAI M 等人<sup>[14]</sup>研究了 19Cr2Mo 和 22CrMo 两种不同 Cr 含量的不锈钢在模拟 PEMFC 环境下的性能,1000 h 运行测试后,X 射线荧光测试表明,以 19Cr2Mo 不锈钢为极板的质子

交换膜中,Cr 离子和 Fe 离子的含量远高于 22Cr2Mo,并且 22Cr2Mo 不锈钢表面形成富 Cr 钝化层,而 19Cr2Mo 不锈钢表面钝化层的主要成分为氧化铁。DAVIES D P 等人<sup>[15]</sup>的研究结果表明,904L、310 和 316L 等不锈钢双极板都具有较好的抗腐蚀性,但不锈钢表面的钝化膜会导致双极板的接触电阻升高,影响电池的性能,在不减小其耐蚀性的前提下,适当降低不锈钢中的镍、铬含量,可使不锈钢表面的钝化膜厚度减小,降低其接触电阻,从而提升电池性能。无涂装金属双极板的优势在于不需要外加涂层这一步工序,可以明显降低极板生产周期和成本,然而其耐蚀性和导电性较差,并不能满足高性能燃料电池的需求。

2.2 有涂装金属

为了提高金属极板耐蚀性,减少其接触电阻,可在其表面涂覆一层或多层耐蚀、导电的涂层,从而进一步提升 PEMFC 功率和使用寿命。涂层除了具有耐蚀性和优良的导电性外,还需要与基体具有良好的结合强度,同时由于 PEMFC 的温度会在室温和 80 °C 左右变换,涂层需要和基体材料具有相近的热膨胀系数,以避免涂层在温度变换过程中产生分层和裂纹,从而失去对材料的保护作用。如表 2 所示,常用涂层主要分为两类,即金属基涂层(贵金属、金属碳/氮化物、合金涂层)和碳基涂层(石墨、导电聚合物、无定型碳等)。

有涂装金属的基体材料主要有不锈钢、钛合金、铝合金、镍合金和镁合金。图 2 表示了铝合金、不锈钢和钛合金在 PEMFC 环境中的腐蚀形貌。其中铝合金腐蚀较轻,腐蚀以点蚀和晶界腐蚀为主;不锈钢表面虽然形成了氧化膜,然而其并不完整,基体局部仍然产生较大腐蚀;而纯钛表面几乎没有变化,只出现轻微的腐蚀<sup>[33]</sup>。研究发现,腐蚀产生的金属离子浓度达到 0.0005%~0.001%时就会降低质子交换膜的离子传导率,影响催化电极的催化效率,从而使电池性能产生衰减。虽然金属双极板在使用过程中需要外加涂层,但所用涂层往往存在一定孔隙,使电解液进入,从而使基体产生腐蚀,导致涂层与基体界面结合失效,进而产生更加严重的腐蚀,因此在选择金属双极板材料时,必须考虑材料本身的耐蚀性。选用耐蚀性好的不锈钢钢种和钛及其合金可为极板运行的可靠性及耐久性提供保障。

2.2.1 金属基涂层

贵金属在 Pt 和 Au 湿热强酸条件下的腐蚀速率低,导电性优良,因此在金属双极板上制备一层贵金属膜可以提高双极板耐蚀性,同时增加其导电性。WANG S H 等人<sup>[34]</sup>选用轻质的纯 Ti 作为基体材料,在表面涂覆了一层 2.5 μm 的 Au,并将其与纯 Ti 双极板和石墨双极板进行对比,表面接触电阻优于纯钛双极板,接近于石墨双极板,在 40、50、60 °C 的测试温度下,电池性能接近甚至优于石墨双极板和纯 Ti

表 2 有涂装金属双极板性能  
Tab.2 Performance index of coated metal bipolar plate

Material	Coating(methods)	Interfacial contact resistance/( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Corrosion	Ref.
SS304	TiN ( Dc magnetron sputtering )	10.2(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	-0.179 V(Anode), 0.113 V(Cathode)	[16]
SS304	Cr-C(Electroplating)	19.52(138 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.0731 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (0.28 V)	[17]
SS304	ZrMoN(Physical-vapor-deposition technology)		0.069 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (0.0347)	[18]
SS304	NbC(Plasma surface diffusion alloying)	8.47(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.058 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 0.257 V(Cathode) 0.051 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; -0.272 V(Anode)	[19]
SS316	Ti/(Ti,Cr)N/CrN(Arc ion plating)	4.9(150 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.075 V; 0.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[20]
SS316	ZrC/a-C(Physical-vapor-deposition technology)	3.63(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.49 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Anode) 0.18 V(Cathode)	[21]
SS316	Cr-N-C(Closed field unbalanced magnetron sputter ion plating)	2.11(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.308 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Anode)	[22]
SS316	ZnSnO <sub>x</sub> -F(CVD)	35(150 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	1.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[23]
SS316	AlN-TiN(Plasma focus device)	6(200 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.53 V, 2.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Anode)	[24]
TC4	ZrCN(Double cathode glow discharge)	11.2(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.09 V, 0.124 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Anode) 0.11 V, 0.0432 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Cathode)	[25]
TA1	Ti-Ag-N(Pulsed bias arc ion plating)	2(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[26]
Ti	(Ti,Zr)N(PVD)		0.43 V, 0.212 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[27]
TC4	ZrC(Double cathode glow discharge)	13.1(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.10 V, 0.502 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[28]
Ti	TiN(Arc ion plating)	2.4(200 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.18 V, 0.0086 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[29]
Aluminum alloy	Graphene(-)	4(120 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	-0.0975 V, 1.06 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Cathode) -0.247 V, 0.72 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Anode)	[30]
Aluminum alloy	Au/Ni-P(-)	4(140 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	-0.194 V, 8.43 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[31]
Magnesium alloy	Ag(PVD)	<20(>80 $\text{N}/\text{cm}^2$ )	0.316 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[32]

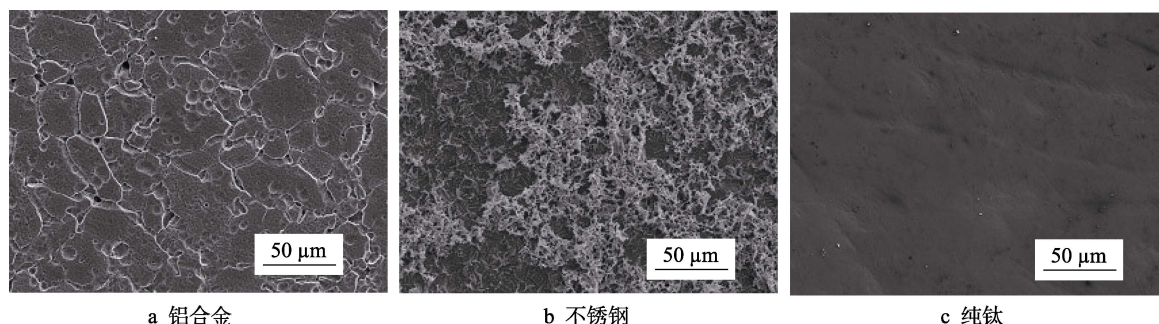


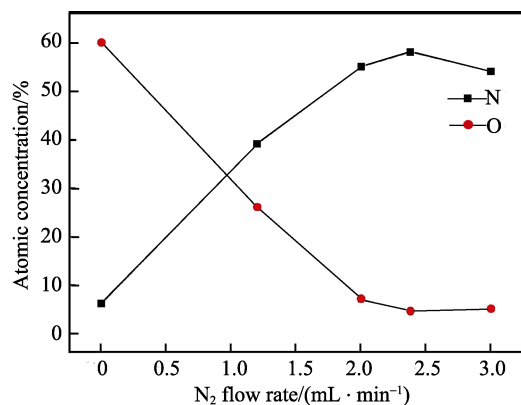
图 2 金属腐蚀形貌<sup>[33]</sup>  
Fig.2 Metal corrosion morphology: (a) aluminum alloy; (b) stainless steel; (c) titanium<sup>[33]</sup>

双极板。贵金属涂层完全可以满足金属双极板对耐蚀性和表面接触电阻的要求,然而由于贵金属的成本昂贵,限制了其商业应用。

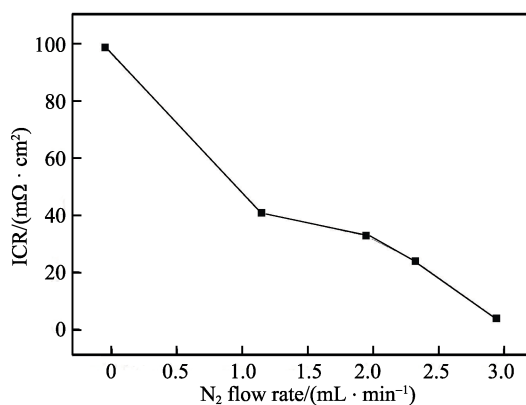
金属碳化物和氮化物的导电性较好,耐蚀性好,用金属碳化物和氮化物作为涂层可以满足双极板需求,且其成本低廉,适合商业化推广。JIN C K 等人<sup>[35]</sup>利用磁控溅射技术,分别在 304 不锈钢表面制备出 TiN、CrN 和 CrN/TiN 涂层,在 140  $\text{N}/\text{cm}^2$  压力作用下,其接触电阻分别为 10.2、26.4、23.5  $\text{m}\Omega$ ,并且 TiN 涂层无论在阴极,还是在阳极,都具有最低的腐蚀速率,在 0.6 V 的标准阴极电压作用下,涂覆 TiN 涂层的 304 不锈钢的电流密度高于其他两组。CHOI H S 等人<sup>[36]</sup>通过电感耦合等离子体辅助直流磁控溅射技术,在 316L 不锈钢表面制备出纳米(Ti,Cr)<sub>x</sub>N 涂层,

并通过研究发现,随着磁控溅射气氛中 N 浓度的增大,涂层中 N 含量急剧增加, O 浓度急剧下降,有效阻止了不锈钢表面氧化物的形成,增加了涂层导电特性(如图 3 所示),同时随着 N<sub>2</sub> 浓度的增加,会产生  $\beta$ -(Ti,Cr)<sub>2</sub>N 和(Ti,Cr)N 相,可以显著降低涂层的腐蚀速率。

为了进一步降低电池堆的质量和体积,人们开展了以钛合金、铝合金和镁合金等轻金属为基体的研究。此外,单一涂层表面往往存在微孔等缺陷,采用多种涂层复合或纳米晶涂层的方法可以提升涂层的致密性,减少涂层缺陷,从而进一步提升涂层的耐蚀性。钛合金在强酸环境下的耐蚀性优异,且比强度高,可以进一步减小双极板厚度及质量,提升电池的质量和体积功率密度。日本丰田公司已从之前的不锈钢镀



a 涂层氮/氧浓度

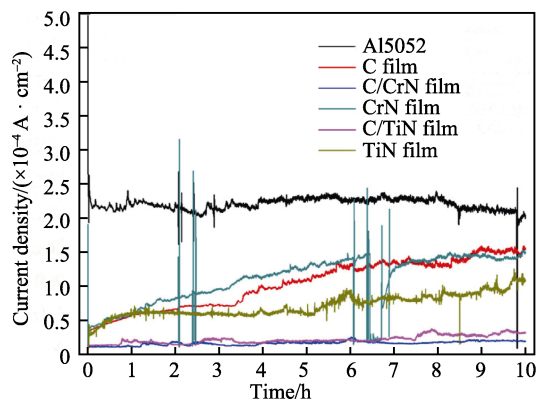


b 接触电阻

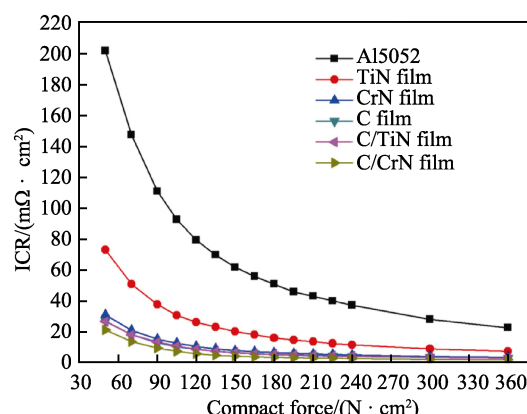
图 3 氮气速率对涂层成分和表面接触电阻的影响<sup>[36]</sup>  
Fig.3 The influence of nitrogen rate on composition (a) and surface contact resistance (b) of coating<sup>[36]</sup>

金双极板转变为钛基碳膜双极板, 不仅降低了成本, 还提升了电池功率密度。XU Jiang 等人<sup>[37]</sup>利用双阴极辉光放电技术, 在 TC4 表面沉积了一层厚度为 15  $\mu\text{m}$  的 ZrCN 涂层, 该涂层具有纳米复相结构, 由非晶态的 C 和  $\text{CN}_x$  以及 ZrCN 纳米晶体组合而成, 电化学测试表明, ZrCN 涂层可以使 TC4 的接触电阻降低一个数量级, 同时提升其耐蚀性, 并且涂层具有更低的表面能 (疏水), 能够迅速地排出反应生成的水。相比于不锈钢, 铝合金密度更低并具有高的热导率 (不锈钢的 8.5 倍), 并可采用压铸工艺生产铝合金双极板的流场, 减少冲压加工产生的回弹, 提高了材料尺寸精度。LI Zhu-guo 等人<sup>[38]</sup>利用非平衡磁控溅射离子镀, 在 AA-5502 铝合金表面分别制备出 TiN、CrN、C、C/TiN 和 C/CrN 五种涂层, SEM 微观形貌表明, TiN 和 CrN 单相涂层表面具有许多微孔和缺陷。C/TiN 和 C/CrN 双层涂层得益于致密的碳层和复相结构的交互作用, 其表面致密性优于 TiN 和 CrN 单相涂层, 电化学测试结果 (如图 4 所示) 表明, C/CrN 涂层的腐蚀电流略小于 C/TiN 涂层, 远小于 TiN、CrN 和 C 涂层, 接触电阻由 61.58  $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$  (无涂装) 降低到 4.08  $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ , 结果表明 C/CrN 涂层是铝合金表面改性的一个不错选择。

大多数金属氧化物的导电性较差, 不能作为双极板的涂层, 然而  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$  和  $\text{PbO}_2$  的导电性较好,



a 腐蚀电流



b 接触电阻

图 4 涂层腐蚀电流和接触电阻测试<sup>[38]</sup>  
Fig.4 Test of corrosion current (a) and contact resistance (b) in coating<sup>[38]</sup>

在金属双极板涂层方面具有一定的应用潜力。 $\text{IrO}_2$  属于过渡金属导电氧化物, 并具有良好的电导率、催化活性以及耐腐蚀性等性能。WANG S H 等人<sup>[39]</sup>通过在纯钛表面烧结形成一层  $\text{IrO}_2$  涂层, 极板耐蚀性提升且表面接触电阻下降, 电池性能与石墨双极板接近。JI H P 等人<sup>[40]</sup>利用电子回旋共振金属有机化学气相沉积法, 在 316 不锈钢表面沉积了一层致密的氟掺杂氧化锡膜层, 同时研究了沉积电压和清洗过程等工艺参数对双极板耐蚀性和表面接触电阻的影响, 发现随着沉积电压的升高, 其耐蚀性得到提升, 表面接触电阻减小, 当电压超过 1000 V 时, 极板性能有所下降。MOHAMMADI N 等人<sup>[41]</sup>在含氟铅酸盐溶液中通过恒电位沉积方法, 在 316 不锈钢表面制备出氟掺杂氧化铅涂层, 发现氧化铅中掺杂氟后可以增加晶体结构中的缺陷, 从而进一步提升涂层导电性, 同时氟掺杂还可以进一步提升涂层的致密性, 电化学测试结果表明, 涂层的腐蚀电流下降了至少 3 个数量级。

## 2.2.2 碳基涂层

石墨、导电聚合物和无定型碳等碳基涂层具有优良的导电性和耐蚀性, 将其涂覆在致密、强度高的金属表面, 可以凸显金属和石墨的优点, 提升电池输出功率和稳定性。LEE S H 等人<sup>[42]</sup>在低温下 (300  $^{\circ}\text{C}$ ), 利用加速富勒烯离子束, 在不锈钢表面沉积一层厚度

为 200 nm 的特定织构石墨纳米晶, 电化学研究表明, 石墨涂层在阴极和阳极腐蚀速率远小于美国能源部双极板腐蚀指标, 在 150 N/cm<sup>2</sup> 压力下, 接触电阻由 350 Ωm/cm<sup>2</sup> (无涂装不锈钢) 降低到 12 Ωm/cm<sup>2</sup>, 且石墨涂层表面的疏水性好, 有助于 PEMFC 阴极生成水的排出。

无定型碳是 sp<sup>2</sup> 碳和 sp<sup>3</sup> 碳杂化而成, 其中 sp<sup>2</sup> 碳具有良好的导电性, 但其结构疏松, 而 sp<sup>3</sup> 碳具有优异的耐蚀性且结构致密, 因此合理的 sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 比率对涂层的致密性、导电性和耐蚀性至关重要。无定型碳沉积方法主要包括化学沉积法、物理气相沉积方法, 在碳膜沉积过程中可以通过调整工艺参数来获得合理的 sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 比率。YARI M<sup>[43]</sup> 等人利用磁控溅射法, 在 304 不锈钢表面制备出无定型碳膜, 并研究了溅射温度对膜层组成和厚度的影响, 发现随着溅射温度的升高, 膜层的石墨化程度提高, 膜层导电性也不断提高, 在 400 °C 时, 非晶碳开始转变为具有纳米结构的石墨, 而低温沉积时, 膜层内会出现高的内应力, 使膜层产生裂纹, 甚至剥落。

然而无定型碳与基体金属的结合性能往往很差, 并且无定型碳涂层表面松散不致密, 不能够对基体形成保护作用。通过无定型碳层和金属表面之间加入过渡层, 可以增加无定型碳和基体之间的兼容性, 增加其结合强度, 并且过渡层与碳之间往往会形成致密的纳米非晶相, 可以对基体形成保护。WU M 等人<sup>[44]</sup> 通过直流溅射法在沉积不同过渡层 (Ti、W、Cr) 的 304 不锈钢表面沉积了一层无定型碳膜, 所有的无定

型碳膜都属于类石墨型碳, 并且过渡层促进了碳膜的石墨化。Cr 对石墨化的促进程度最大 (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 比率大), 且 Cr 和 Ti 在石墨接触面形成的互锁结构有助于提高膜层的结合强度, 而石墨化程度高有利于降低碳膜的表面能, 使碳膜疏水性增加。为了进一步提高无定型碳膜的耐蚀性、导电性及结合强度, 还可以在碳膜沉积过程中掺杂 W、Ti、Zr、Ag 等金属粒子<sup>[45-47]</sup>。掺杂 W 元素, 会在碳膜中形成 WC 相, 提升了碳膜的耐蚀性, 并可使碳膜在 PEMFC 环境中产生自钝化能力。掺杂 Ti、Zr 元素会促进碳膜的石墨化, 增加碳膜的导电能力, 此外 Ti 的掺杂可以在碳膜中形成导电坚硬的 TiC 陶瓷相, 可以进一步增强无定型碳膜的致密性和强度。

石墨烯的蜂巢结构使其内部杂质和缺陷都极少, 极大程度上地减少了电子迁移过程中的散射, 促使石墨烯在室温条件下电子迁移率达到 15 000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 电阻率约为 10<sup>-8</sup> Ω·m, 远小于石墨的 (8~13)×10<sup>-6</sup> Ω·m, 同时石墨烯能够阻隔水分和气体, 具有优异的耐蚀性<sup>[48-50]</sup>。人们已经在 Cu 和 Ni 表面利用化学气相沉积制备出完整致密的石墨烯薄膜。LEE Y H 等人<sup>[51]</sup> 通过化学气相沉积的方法, 在多孔金属镍制备的流场表面, 制备了缺陷少的多层石墨烯膜层, 并将其与 Au 和 TiN 涂层进行对比, 在不同温度 (50、80 °C) 的电解液中测试其耐蚀性, 发现 Au 和 TiN 涂层的耐蚀性随着温度的升高而降低, 而石墨烯涂层的耐蚀性不随温度变化, 始终保持最高, 长时间 (50 h) 测试腐蚀形貌如图 5 所示, Au 和 TiN 涂层变粗糙, 发生了

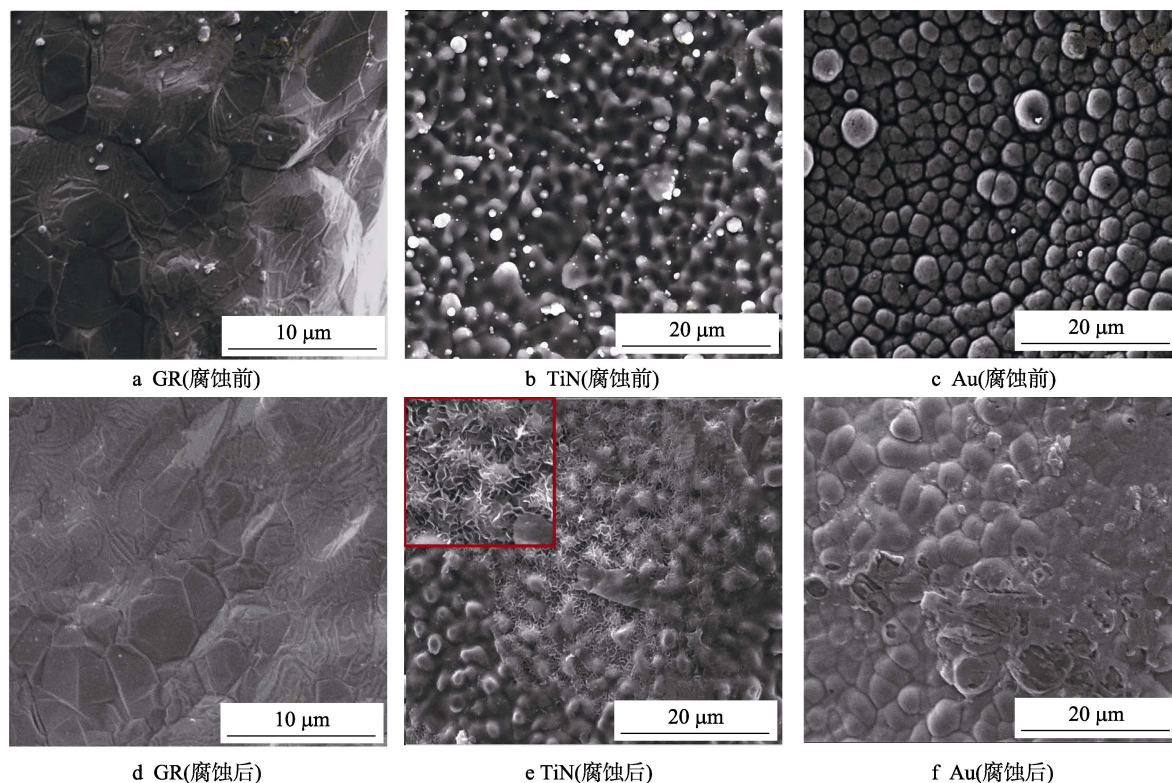


图 5 涂层腐蚀测试前后扫描图片<sup>[51]</sup>

Fig.5 SEM images of coating before and after corrosion test<sup>[51]</sup>

较为严重的腐蚀, 石墨烯涂层表面几乎不发生改变。此外, 石墨烯涂层还具有强疏水性 (接触角为  $123^\circ$ , 远高于无涂层金属), 可以加速排出阴极反应产生的水。陈鹏等人<sup>[30]</sup>将 Al 薄板浸入氧化石墨烯的水溶液中, 在其表面形成一层相互交联的氧化石墨烯, 然后将其在  $400^\circ\text{C}$  氢气氛围中转化为石墨烯。在模拟 PEMFC 环境下, 测试了石墨烯、Al 基石墨烯涂层、Al 基氧化石墨烯涂层和无涂装 Al 板在阳极和阴极的腐蚀速率, 以及其测试前后的接触电阻, 发现采用石墨烯涂装的 Al 板的腐蚀速率下降了 4 个数量级, 并且其表面接触电阻也有明显的下降, 达到了美国能源部的要求。石墨烯涂层虽然性能优异, 但制备成本较高, 且高完整度的石墨烯制备难度大, 如果石墨烯涂层存在缺陷, 反而会加速基材腐蚀, 因此石墨烯涂层距离实际应用还需要进一步的研究<sup>[52-53]</sup>。

### 3 结语

双极板作为 PEMFC 的一个重要组成部分, 对电池的稳定性、寿命和成本有着至关重要的作用, 造价低、耐腐蚀性好、质轻、薄以及导电性优异成为双极板追求的目标。石墨和复合材料双极板在追求燃料电池高比功率密度、电池运行稳定和低成本等方面, 已经难以满足双极板的要求, 而金属双极板以其强度高、导电性能好以及加工工艺成熟等特点, 能够显著降低极板厚度和质量, 大幅提升燃料电池的功率密度, 已成为车用燃料电池主流双极板。目前金属双极板表面金属基涂层和碳基涂层不可避免会存在一些针孔缺陷, 短时间内可以达到耐蚀导电的目的, 然而在长期 ( $>1000\text{ h}$ ) 往复启动停止和冷启动等严苛服役条件下, 电解质会穿过涂层对金属基体产生腐蚀, 从而导致涂层失效, 因此研制致密、耐蚀导电涂层对推进金属双极板的应用意义重大。

对于金属双极板研发应注意以下 3 个方面:

1) 金属基材选取。金属基材的选取需要进一步降低极板质量和体积, 以提升 PEMFC 比功率密度, 在此基础上需进一步优化金属组分, 提升金属基材自身耐蚀性及导电导热性, 同时在材料及其加工成本方面需要加以控制, 金属中不锈钢和钛具有较强应用价值。

2) 涂层制备。应合理设计涂层结构, 进行多层复合结构及纳米级涂层的研发, 增强涂层的膜基结合强度、致密性、导电性和耐蚀性。此外需特别注意提升涂层的疏水性, 这对高功率密度电池水管理至关重要, 其中无定形碳和导电陶瓷 (金属碳/氮化物) 具有较强的综合应用价值。

3) 服役性能测试。利用金属双极板组装电堆, 模拟服役条件, 测试在冷热交替 ( $20\sim 80^\circ\text{C}$ ) 以及高电位 ( $1.0\text{ V}$ ) 环境下极板涂层对基体的保护能力, 同时研究涂层的失效机制, 以及腐蚀产物种类和含量

对质子交换膜和催化电极性能衰减的影响机制, 从而为涂层制备及其改性提供指导性建议。

总之, 如何降低金属双极板材料和表面改性成本, 提高极板耐蚀性、导电性和可靠性, 成为双极板研究的趋势, 其对 PEMFC 性能提升和产业化推进具有重大意义。

### 参考文献:

- [1] BENMOUIZ K, CHEKNAN A. Analysis of proton exchange membrane fuel cells voltage drops for different operating parameters[J]. International journal of hydrogen energy, 2018(43): 3512-3519.
- [2] DAFALLA A M, JIANG F. Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: A review[J]. International journal of hydrogen energy, 2018(43): 2327-2348.
- [3] LU J, ZAHEDI A, YANG C, et al. Building the hydrogen economy in China: Drivers, resources and technologies[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2013, 23(23): 543-556.
- [4] 王赓, 郑津洋, 蒋利军, 等. 中国氢能发展的思考[J]. 科技导报, 2017, 35(22): 105-110.  
WANG Geng, ZHENG Jin-yang, JIANG Li-jun, et al. The development of hydrogen energy in china[J]. Science & technology review, 2017, 35(22): 105-110.
- [5] CHEN B, WANG M, TU Z, et al. Moisture dehumidification and its application to a 3 kW proton exchange membrane fuel cell[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40 (2): 1137-1144.
- [6] HWANG S H, MIN S K. An experimental study on the cathode humidification and evaporative cooling of polymer electrolyte membrane fuel cells using direct water injection method at high current densities[J]. Applied thermal engineering, 2016, 99(25): 635-644.
- [7] SI C, WANG X D, YAN W M, et al. A comprehensive review on measurement and correlation development of capillary pressure for two phase modeling of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of chemistry, 2015: 876-821.
- [8] TAHERIAN R. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection[J]. Journal of power sources, 2014, 256: 370-390.
- [9] LEE S H, WOO S P, KAKATI N, et al. Corrosion and electrical properties of carbon/ceramic multilayer coated on stainless steel bipolar plates[J]. Surface & coatings technology, 2016, 303(15): 162-169.
- [10] ASRI N F, HUSAINI T, SULONG A B, et al. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(14): 9135-9148.
- [11] 国思茗, 朱鹤. 锂电池极片辊压工艺变形分析[J]. 精密成形工程, 2017, 9(5): 225-229.

- GUO Si-ming, ZHU He. Rolling deformation of lithium battery electrode[J]. Netshape forming engineering, 2017, 9(5): 225-229.
- [12] 李建秋, 方川, 徐梁飞. 燃料电池汽车研究现状及发展[J]. 汽车安全与节能学报, 2014, 5(1): 17-29.
- LI Jian-qiu, FANG Chuan, XU Liang-fei. Current status and trends of the research and development for fuel cell vehicles[J]. Journal of automotive safety & energy, 2014, 5(1): 17-29.
- [13] PARK T, CHANG I, LEE Y H, et al. Analysis of operational characteristics of polymer electrolyte fuel cell with expanded graphite flow-field plates via electrochemical impedance investigation[J]. Energy, 2014, 66(2): 77-81.
- [14] KUMAGAI M, MYUNG S T, ICHIKAWA T, et al. Applicability of extra low interstitials ferritic stainless steels for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of power sources, 2010, 195(21): 7181-7186.
- [15] DAVIES D P, ADCOCK P L, TURPIN M, et al. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells[J]. Journal of power sources, 2000, 86(1): 237-242.
- [16] JIN C K, LEE K H, KANG C G. Performance and characteristics of titanium nitride, chromium nitride, multi-coated stainless steel 304 bipolar plates fabricated through a rubber forming process[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(20): 6681-6688.
- [17] WANG H C, SHEU H H, LU C E, et al. Preparation of corrosion-resistant and conductive trivalent Cr-C coatings on 304 stainless steel for use as bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells by electro deposition[J]. Journal of power sources, 2015, 293(20): 475-483.
- [18] ZHENG C B, CHEN X. ZrMoN films on 304 stainless steel as bipolar plates for PEMFCs using physical-vapor-deposition (PVD) technology[J]. Materiali in tehnologije, 2017, 51(4): 699-705.
- [19] WANG L, SUN J, KANG B, et al. Electrochemical behaviour and surface conductivity of niobium carbide-modified austenitic stainless steel bipolar plate[J]. Journal of power sources, 2014, 246(3): 775-782.
- [20] WANG S L, HOU M, ZHAO Q, et al. Ti/(Ti,Cr)N/CrN multilayer coated 316L stainless steel by arc ion plating as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of energy chemistry, 2017, 26(1): 168-174.
- [21] BI F F, PENG L F, YI P Y, et al. Multilayered Zr-C/a-C film on stainless steel 316L as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2016, 314(15): 58-65.
- [22] YI P, PENG L, ZHOU T, et al. Composition optimization of multilayered chromium-nitride-carbon film on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2013, 236(16): 47-53.
- [23] JI H P, BYUN D, LEE J K. Employment of fluorine doped zinc tin oxide ( $\text{ZnSnO}_x\text{:F}$ ) coating layer on stainless steel 316 for a bipolar plate for PEMFC[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 128 (1): 39-43.
- [24] OMRANI M, HABIBI M, BIRJANDI M S M. Enhanced electrical conductivity of two layers AlN-TiN coating on ss316L as bipolar plate using plasma focus device[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(9): 5028-5036.
- [25] XU Jiang, HUANG Hao-jie, LI Zheng-yang, et al. Corrosion behavior of a ZrCN coated Ti alloy with potential application as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 663(5): 718-730.
- [26] ZHANG Min, HU Lin, LIN Guo-qiang, et al. Honeycomb-like nanocomposite Ti-Ag-N films prepared by pulsed bias arc ion plating on titanium as bipolar plates for unitized regenerative fuel cells[J]. Journal of power sources, 2012, 198(15): 196-202.
- [27] LIN M T, WAN C H, WU W T. Comparison of corrosion behaviors between SS304 and Ti substrate coated with (Ti,Zr)N thin films as metal bipolar plate for unitized regenerative fuel cell[J]. Thin solid films, 2013, 544(10): 162-169.
- [28] XU Jiang, LI Zheng-yang, XU Song, et al. A nanocrystalline zirconium carbide coating as a functional corrosion-resistant barrier for polymer electrolyte membrane fuel cell application[J]. Journal of power sources, 2015, 297: 359-369.
- [29] ZHANG Dong-ming, DUAN Liang-tao, GUO Lu. TiN-coated titanium as the bipolar plate for PEMFC by multi-arc ion plating[J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36(15): 9155-9161.
- [30] CHEN Peng, FANG Fei-fei, ZHANG Zhan-nan, et al. Self-assembled graphene film to enable highly conductive and corrosion resistant aluminum bipolar plates in fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(17): 12593-12600.
- [31] TSAI S Y, BAI C Y, LIN C H, et al. The characteristics and performance of electroless nickel and immersion Au plated aluminum alloy bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2012, 214(4): 51-58.
- [32] PARK T, OH T P, KIM K, et al. Evaluation of silver-coated magnesium bipolar plate for lightweight PEM fuel cell stack[J]. International journal of green energy, 2014, 41(10): 788-795.
- [33] WANG Y, NORTHWOOD D. An investigation on metallic bipolar plate corrosion in simulated anode and cathode environments of PEM fuel cells using potential-pH diagrams[J]. International journal of electrochemical science, 2006, 1(8): 447-455.
- [34] WANG S H, PENG J, LUI W B. Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells[J]. Journal of power sources, 2006, 160(1): 485-489.
- [35] JIN C K, LEE K H, KANG C G. Performance and characteristics of titanium nitride, chromium nitride, multi-coated

- stainless steel 304 bipolar plates fabricated through a rubber forming process[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(20): 6681-6688.
- [36] CHOI H S, HAN D H, HONG W H, et al. (Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of power sources, 2009, 189(2): 966-971.
- [37] XU Jiang, HUANG Hao-jie, LI Zheng-yang, et al. Corrosion behavior of a ZrCN coated Ti alloy with potential application as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 663: 718-730.
- [38] LI Zhu-guo, FENG Kai, WANG Zhi-yuan, et al. Investigation of single-layer and multilayer coatings for aluminum bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(16): 8421-8430.
- [39] WANG S H, LUI W B, PENG J, et al. Performance of the iridium oxide ( $\text{IrO}_2$ )-modified titanium bipolar plates for the light weight proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of fuel cell science and technology, 2013, 10(4): 0410021-0410026.
- [40] JI H P, JEON P J, LEE J K. Electrochemical characteristics of fluorine-doped tin oxide film coated on stainless steel bipolar plates[J]. Surface & coatings technology, 2015, 277: 1-6.
- [41] MOHAMMADI N, YARI M, ALLAHKARAM S R. Characterization of  $\text{PbO}_2$  coating electrodeposited onto stainless steel 316L substrate for using as PEMFC's bipolar plates[J]. Surface & coatings technology, 2013, 236: 341-346.
- [42] LEE S H, PUKHA V E, VINOGRADOV V E, et al. Nanocomposite-carbon coated at low-temperature: A new coating material for metallic bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(33): 14284-14294.
- [43] YARI M, LARIJANI M M, AFSHAR A, et al. Physical properties of sputtered amorphous carbon coating[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 513(2): 135-138.
- [44] WU M, LU C, TAN D, et al. Effects of metal buffer layer for amorphous carbon film of 304 stainless steel bipolar plate[J]. Thin solid films, 2016, 616: 507-514.
- [45] WANG Yong-xin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Influence of Ti target current on microstructure and properties of Ti-doped graphite-like carbon films[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(6): 1372-1380.
- [46] BAI W Q, XIE Y J, LI L L, et al. Tribological and corrosion behaviors of Zr-doped graphite-like carbon nanostructured coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Surface & coatings technology, 2017, 320: 235-239.
- [47] 邢益彬, 蒋百灵, 李洪涛, 等. 铝合金双极板磁控溅射 Ag 掺杂类石墨薄膜表面改性研究[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 67-71.
- XING Yi-bin, JIANG Bai-ling, LI Hong-tao, et al. Surface modification of Ag-doped graphite-like films prepared by magnetron sputtering with aluminum alloy bipolar plate[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 67-71.
- [48] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
- HUANG Guo-jia, CHEN Zhi-gang, LI Mao-dong, et al. Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. Acta chimica sinica, 2016, 74(10): 789-799.
- [49] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. Nano letters, 2008, 8(8): 2458-2462.
- [50] 付红丽, 赵继鹏, 方露, 等. 石墨烯在金属防护中的应用与展望[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 203-208.
- FU Hong-li, ZHAO Ji-peng, FANG Lu, et al. Application of graphene in corrosion protection of metals and its prospect[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 203-208.
- [51] LEE Y H, LI S M, TSENG S M, et al. Graphene as corrosion protection for metal foam flow distributor in proton exchange membrane fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42: 22201-22207.
- [52] SCHRIVER M, REGAN W, GANNETT W J, et al. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: worse than nothing[J]. Acs nano, 2013, 7(7): 5763-5768.
- [53] 顾林, 丁纪恒, 余海斌. 石墨烯用于金属腐蚀防护的研究[J]. 化学进展, 2016, 28(5): 737-743.
- GU Lin, DING Ji-heng, YU Hai-bin. Research in graphene-based anticorrosion coatings[J]. Progress in chemistry, 2016, 28(5): 737-743.