

文章编号:1673-9981(2014)04-0211-05

质子交换膜燃料电池双极板的研究进展

王海鹏,王海人,屈钧娥,曹志勇

湖北大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430062

摘要:质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有使用寿命长,比功率和比能量高,室温下启动速度快等优点,已经成为燃料电池行业研究的热点.如何制得低成本高效率且使用寿命长的双极板是质子交换膜燃料电池商业化的关键.本文归纳了国内外有关质子交换膜燃料电池双极板材料的研究进展,并重点综述了金属双极板的优缺点和表面改性技术.

关键词:双极板;腐蚀;接触电阻;表面改性

中图分类号: TG178

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种将燃料和氧化剂中的化学能转化为电能的发电装置.由于质子交换膜燃料电池具有运行过程能量转化率高,绿色环保,携带方便等优点,它的开发与应用受到了各国政府与各大公司的重视^[1].

双极板是将 PEMFC 单电池串联起来组成电池堆的关键部件,其主要作用是分隔氧化剂和还原剂,收集电流,分导原料气体及产生物^[2].双极板对其构建的质子交换膜燃料电池的运行和效率也有很大的影响.目前,对双极板的研究主要集中在双极板材料的选择和流场设计方面,特别是基体材料的选用和基体材料的表面改性方面.本文分析阐述了近几年国内外对双极板材料的研究进展,并重点对金属双极板的表面改性做了探讨和阐述.

1 双极板材料

目前质子交换膜燃料电池的双极板广泛采用的基体材料主要有石墨材料、金属材料以及复合型材料.

1.1 石墨双极板

石墨是较早应用于制作质子交换膜燃料电池双极板的材料.美国的 Emanuelson R C 等人^[3]使用石

墨粉和炭化热固性酚醛树脂混合注塑制备双极板.采用这种方法制得的双极板的强度达到了燃料电池所需的要求,但其电阻率较大,比纯石墨双极板大 10 倍左右. JI SANGHOON 等人^[4]采用将石墨薄片叠加的方式,将石墨与支撑材料板组合在一起制作双极板材料,在电流密度和电池电压方面有明显的提高. Lawrance R J^[5]采用在阳极侧石墨板上涂覆薄层金属的方法来避免材料中的树脂降解. BALKO E N 等人^[6]将碳纤维加入石墨粉和含氟聚合物中,提高了双极板的柔韧性和化学稳定性,但成本较高. 天津大学的李国华等人^[7]制成了柔性石墨板. 上海交通大学的王明华等人^[8]在真空加压的环境下,采用硅酸钠溶液浸泡石墨双极板,制得的双极板性能同样表现优良.

1.2 金属基体材料双极板

1.2.1 不锈钢

不锈钢具有价格低廉,坚固耐用,加工性能好等优点,是适合做双极板的材料. Davies D P 等人^[9]的研究结果表明, 904 L, 310 及 316 L 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. 适当提高不锈钢中的镍、铬含量可使不锈钢表面的钝化

膜变薄,降低其接触电阻.在这三种不锈钢双极板中,采用 904 L 双极板组装的电池性能最优,316L 双极板组装的电池性能最差.湖北大学的杨春^[10]和大连交通大学的田如锦等人^[11]也分别研究了 316 L 和 904 L 不锈钢在甲醇碱性燃料电池和质子交换膜燃料电池中的腐蚀行为,研究结果表明,采用不锈钢取代石墨材料做双极板是可行的,但还需要作更深入的研究.

1.2.2 轻金属

轻金属材料主要用于制造具有特殊要求和特殊用途的燃料电池双极板.通常情况下,轻金属材料容易生成钝化膜,另外,在运行过程中会由于腐蚀电离而产生对 MEA 组件有毒的金属离子,轻金属材料双极板的这些不足之处会降低燃料电池 MEA 组件的性能,限制了其商业应用.目前,主要是对轻金属材料双极板进行表面改性以提高其性能,满足燃料电池对双极板的需要^[12].专利 1421946A^[13]是以铝合金或不锈钢薄板为基体材料并在其表面制备导电抗腐蚀涂层来制得轻金属双极板.该专利提供的轻金属双极板的加工方法加工成本低,适用于实际的商业生产.Hornung R 等人^[14]分别对含 Ni 铁基合金双极板和镍基合金双极板进行了研究.结果表明,镍基合金双极板的接触电阻比铁基合金双极板的要小,更适合做双极板材料.LI Yang^[15]采用化学气相沉积法和物理气相沉积法,以铝和钛作为双极板基体材料,先在基体材料上镀一层合金,在合金之上再镀一层 TiN 层,致密的合金层克服了 TiN 层膜易产生小孔腐蚀的缺点.WENG D^[16]在铝板上涂覆某种非贵金属,制得的双极板有非常好的抗腐蚀性能.由此可见,轻金属材料通过表面改性后,有望在双极板领域获得更广泛的应用.

1.3 复合材料

除石墨双极板和金属双极板之外,还有石墨/高分子聚合物类复合材料双极板.树脂作为增强剂和粘结剂,不仅可增强石墨板的强度,还可提高石墨板的阻气性.Lawrance 等人采用氟塑料与石墨制成的复合材料,力学强度表现优异,导电、导热及耐腐蚀性都达到了燃料电池的要求,但这种双极板的加工周期长,制板成本高,不适用于商业化生产.Pellegrini A 等人^[17]采用环氧树脂等热固性树脂制作复合材料双极板,获得的复合材料双极板的力学强度优异,但它的自身电阻较大.Wilson M S 等人^[18]用石墨/

乙烯基酯树脂制备的双极板具有低成本、高导电性及制备简单等优点,但生产周期长,稳定性不够好.阴强等人^[19]采用碳纤维/酚醛树脂复合材料制作的双极板具有良好的导电性与力学性能,但制作工艺复杂,价格昂贵.Kuan Hsuchiang 等人^[20]采用压膜工艺将石墨和乙烯基树脂混合,当复合材料中的石墨达到一定含量后,复合材料双极板的导电性等电性能与石墨双极板相当.华东理工大学的张世渊等人^[21]采用粉体聚芳基乙炔树脂作为粘接剂,以石墨作为导电填充物,混合热压成型制备了聚芳基乙炔/石墨复合双极板.结果表明:当复合双极板中石墨的质量分数为 70% 时,其密度、导电性、透气性和弯曲等方面的综合表现最佳.近年来,新兴一种高性能碳-碳复合材料,黄明宇等人^[22]采用凝胶注模工艺将中间相碳微球和碳纤维共混,制备出了碳-碳复合材料双极板,这种双极板的性能稳定,而且制作成本低.

在上述三种制作双极板的材料中,最具潜力的是金属材料,降低制作成本是金属材料双极板实用的决定因素.而单纯的金属并不能满足燃料电池双极板的要求,金属表面改性是制作金属双极板材料的最佳途径.

2 双极板材料的表面改性

2.1 电沉积贵金属镀层

贵金属(如金、银、铂等)具有优良的导电性和抗腐蚀性能.选用纯贵金属做双极板基体材料,由于其成本高昂,只能应用于航天、航空等特殊领域中.采用超薄镀覆技术在普通金属基体表面镀覆一层超薄贵金属,使普通金属双极板的性能接近纯贵金属双极板的性能,这项技术已在高端领域得到了较好的应用.Wind J 等人^[23]在不锈钢表面电镀一层超薄金层以防止不锈钢双极板表面生成钝化膜,对采用改性后的不锈钢双极板组装的单电池进行了电流-电压曲线测试,测试结果表明:电池长时间运行后,其输出电压没有明显衰减,表明薄金层可阻止不锈钢表面生成钝化膜.大连交通大学的梁鹏等人^[24]采用在 316L 不锈钢表面预先镀薄层银再在银表面喷涂导电石墨涂层的方法制得复合双极板,这种双极板的接触电阻可降低到 $19.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$,抗腐蚀性能均比镀银不锈钢和原 316L 不锈钢的好.然而,由于采用了贵金属,使得电沉积贵金属制作双极板的成

本较高,这种方法不适宜商业应用。

2.2 沉积金属化合物薄膜

某些过渡金属的碳化物、氮化物和硼化物等的抗腐蚀性 with 贵金属相当而导电性与金属导电性相当.Wang Yan 等人^[25]采用物理气相沉积法在不锈钢表面沉积一层超薄 TiN 薄膜.对比实验结果表明,其抗腐蚀性明显好于未改性的不锈钢双极板;Cho E A 等人^[26]证实,表面镀有 TiN 薄膜的不锈钢双极板的接触电阻和与水的接触角都与石墨双极板相近.通过对组装的单电池测定发现,采用改性不锈钢双极板组装的单电池的性能明显有所提高,但在实际操作中与石墨双极板相比仍有明显的差距,Cho E A 解释说,这是因为化合物镀层中的 Ti 离子进入了膜电极组件中,导致燃料电池的内阻增加,从而影响了燃料电池的性能.南京工业大学的姚振虎等人^[27]针对不锈钢双极板存的接触电阻过高的问题,通过化学镀 Ni-Cu-P 对不锈钢进行表面改性.结果表明,改性过后的不锈钢双极板的接触电阻大大降低,且在模拟燃料电池腐蚀环境下,抗腐蚀性能有较大的提高,腐蚀电流下降了 2 个数量级,腐蚀电位提高了 100~200 mV.虽然在不锈钢表面沉积金属化合物薄膜可以满足燃料电池对双极板材料的要求,但由于金属化合物中的金属离子比不锈钢中的金属离子更容易电离析出,渗透进入 MEA 组件中,导致 MEA 组件中毒,所以还需对采用沉积金属化合物薄膜改性的方法作进一步的研究。

2.3 高分子聚合物成膜改性

近年来,在不锈钢等金属基体材料表面上制备高分子导电聚合物膜成为研究的热点.黄乃宝等人^[28]采用动电位跃阶沉积法在不同种类不锈钢上电沉积了导电高分子化合物聚苯胺,对不锈钢双极板进行改性,并以此双极板组装了燃料电池.Joseph S 等人^[29]采用循环伏安法在不锈钢上分别沉积了聚苯胺和聚吡咯,改性之后的不锈钢双极板在抗腐蚀性能和导电性方面均表现良好.在不锈钢表面沉积高分子化合物虽然提高了不锈钢的抗腐蚀性能,但其导电性能与不锈钢双极板相比还是有所降低,这是因为普通导电类高分子化合物的导电性比金属差,因此,采用高分子聚合物成膜对金属双极板进行改性还需提高改性后的双极板的导电性能。

2.4 表面渗氮处理

金属表面渗氮是一种优良的金属表面改性方

法.Brady M P 等人^[30]采用等离子渗氮在一些合金表面制备出了无缺陷的铬氮化物膜,测试结果显示,改性之后的合金双极板在 80 ℃,硫酸环境下浸泡 4100 h 后,接触电阻增加很少,表明铬氮化物膜具有很好的抗腐蚀性能.Nam D G 等人^[31]在 316 L 不锈钢表面采用先电镀铬层,再对铬层进行渗氮的方法进行表面处理,发现当复合覆层中氮/铬含量比为 1:2 时,改性的不锈钢双极板的性能最优.Wang Heli 等人^[32]采用表面化学热处理技术对特种不锈钢表面进行渗氮处理.改性后的不锈钢双极板的接触电阻明显减小,抗腐蚀性能也有所提高.大连海事大学朱凤强^[33]采用等离子渗铝后再进行等离子渗氮对 304 不锈钢进行复合表面改性.结果表明,改性后的主要表面成分为 Mo_2N ,在高温环境下不锈钢试样表现出良好的导电性和抗腐蚀性。

虽然经表面渗氮处理后材料的耐腐蚀性能和导电性能均有所提高,但由于渗氮处理的操作复杂,同时会涉及到一些有毒的污染性原料,使得这种改性方法在商业应用和环境保护方面不能被接受。

3 结 语

随着材料科学的发展,对双极板材料及加工技术的研究也在不断发展.研究高性价比、适合商业化的双极板加工方法是重要的研究方向。

目前,在对双极板的研究方面,国内外还存在较大的差距.国内燃料电池的有关研究起步较晚,在技术和思路上还处于参考国外的状态中,所以对国内的研究而言,不仅是材料的选择,对双极板的生产工艺和流场设计等方面都需要有较大的突破。

参考文献:

- [1] 何忠志. 电工钢[M].北京:冶金工业出版社,1996.
- [2] 毛卫民.晶体材料织构定量分析[M].北京:北京工业出版社,1995.
- [3] ROGER C E,WARREN L L,WILLIAM A T. Separator plate for electrochemical cells; US, 4197178 [P]. 1980-04-08.
- [4] JI Sanghoon, WANG Yongsheon, PARK T, et al. Graphite foil based assembled bipolar plates for polymer electrolyte fuel cells[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(12): 2183-2186.
- [5] LAWRENCE R J. Low cost bipolar current collector-

- separator for electrochemical cells: US, 4214969 [P]. 1980-07-29.
- [6] BALKO E N, LAWRENCE R J. Carbon fiber reinforced fluorocarbon-graphite bipolar current collector-separator: US, 4339322 [P]. 1982-07-13.
- [7] 李国华, 潘朝光, 许莉, 等. 柔性石墨板的氢气透过率研究[J]. 材料导报, 2004, 18(1): 97-99.
- [8] 王明华, 曹广益, 朱新坚, 等. 一种浸渍燃料电池用石墨双极板的新方法[J]. 电源技术, 2003, 27(6): 492-493.
- [9] DAVIES D P, ADCOCK P L, TURPIN M, et al. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells[J]. Power Sources, 2000, 86(1/2): 237.
- [10] 杨春, 王海人, 王金海, 等. 金属双极板在模拟直接甲醇碱性燃料电池环境中的电化学反应[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1457.
- [11] 田如锦, 刘德义. 904L 不锈钢双极板的电化学反应[J]. 大连交通大学学报, 2011, 32(2): 55-58.
- [12] 何广利. PEMFC 金属双极板[J]. 化工装备技术, 2003, 24(3): 53.
- [13] 李谋成. 质子交换膜燃料电池双极板: 中国, 1421946A [P]. 2003-04-06.
- [14] HORNUNG R, KAPPELT G. Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 1998, 72(1): 20-21.
- [15] LI Yang. Corrosion resistant PEM fuel cell: US, RE37284 [P]. 2001-01-17.
- [16] WENG D, WOODCOCK G, REHG T, et al. Low cost-high performance PEM fuel cell bipolar plates [C]//Fuel Cells-Powering the 21st Century. Portland Oregon: Oregon Convention Center, 2000: 106-109.
- [17] PELLEGRINI A, PLACIDO M, SPAZIANTE. Bipolar separator for electrochemical cells and method of preparation thereof: US, EP0007078A2 [P/OL]. 1980-07-29 [2013-05-23]. <http://www.freepatentsonline.com/4214969.html>.
- [18] WILSON M S, BUSICK D N. Composite bipolar plate for electrochemical cells: US, 6248467 [P/OL]. 2001-06-19 [2013-05-23] <http://www.freepatentsonline.com/6248467.html>.
- [19] 阴强, 李爱菊, 邵磊, 等. 碳纤维增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料性能及其界面结合[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 23-24.
- [20] KUAN Hsueh-chiang, MA Chen-chi, CHEN Kehong, et al. Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134(1): 7-17.
- [21] 张世渊, 李富国, 吴一宁, 等. 新型石墨基复合材料双极板的制备[C]//第六届全国化学工程与生物化工年会论文集. 长沙: 中国化工学会, 2011.
- [22] 黄明宇, 倪红军, 朱昱, 等. 中间相碳微球/石墨材料燃料电池双极板的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(1): 484-488.
- [23] WIND J, SPAH R, KAISER W, et al. Metallic bipolar plates for PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2002, 105(2): 256-260.
- [24] 梁鹏, 徐洪峰, 刘明, 等. 镀银-石墨涂层 316L 不锈钢双极板的电化性能测试及表征[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 595-600.
- [25] WANG Yan, NORTHWOOD D O. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(1): 293-298.
- [26] CHO E A, JEON U S, HONG S A, et al. Performance of a 1kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates [J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1): 177-183.
- [27] 姚振虎, 张振忠, 赵芳霞, 等. 质子交换膜燃料电池双极板化学镀 Ni-Cu-P 表面改性[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(6): 431-433.
- [28] 黄乃宝, 衣宝廉, 梁成浩, 等. 聚苯胺改性钢在模拟 PEMFC 环境下的电化学反应[J]. 电源技术, 2007, 31(3): 217-219.
- [29] JOSEPH S, MCCLURE J C, CHIANELLI R, et al. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(12): 1339-1344.
- [30] BRADY M P, WEISBROD K, PAULASKAS I, et al. Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(7): 1017-1022.
- [31] NAM D G, LEE H C. Thermal nitridation of chromium electroplated AISI 316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate [J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(2): 268-274.
- [32] WANG Heli, TURNER J A. On the passivation of 349TM stainless steel in simulated PEMFC cathode environment[J]. ECS Transactions, 2006, 1(6): 263-272.
- [33] 朱凤强. PEM 燃料电池不锈钢双极板的表面改性研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2010.

Research on and application of borate ester containing nitrogen

XIE Wu ,YANG Gaixia ,HE Jiazheng ,SU Dong

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals) ,Guangzhou 510650 ,China

Abstract: The paper expounds recent domestic research on and application of borate ester containing nitrogen , pointing out that it is environment friendly lubricant additive with good extreme pressure , antiwear , and antirust properties , etc . Borate ester containing nitrogen , with a prosperous future in application , has been widely applied in lubricant oil and lubricant cooling fluid .

Key words: the borate ester containing nitrogen ; extreme-pressure property ; antiware property ; antirust property

(上接第 214 页)

Research progress on bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells

WANG Haipeng ,WANG Hairen ,QU June ,CAO Zhiyong

Materials Science and Engineering College Hubei University ,Wuhan 430062 ,China

Abstract: Research on proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) is a hot issue in the field of fuel cell . PEMFC possess normal characteristics (high efficiency in energy transformation , environmental friendliness , broad application , and so on) of fuel cells , as well as many prominent properties such as easy start-up at room temperature , longevity , high specific power and energy . Development of low-cost and high-efficient long-life bipolar plates is crucial to the realization of commercial value of PEMFC . This paper is the conclusion of worldwide research on bipolar plate materials . It has mainly reviewed studies on the surface modification methods as well as the merits and defects of metallic bipolar plates .

Key words: bipolar plate ; corrosion ; contact resistance ; surface modification