

## 质子交换膜燃料电池双极板用金属改性的研究

付宇<sup>1,2</sup>, 侯明<sup>1</sup>, 林国强<sup>3</sup>, 邵志刚<sup>1</sup>, 衣宝廉<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 116023, 大连; 2. 中国科学院研究生院, 100049, 北京;  
3. 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 116024, 大连)

**摘要:** 通过脉冲偏压电弧离子镀工艺, 在 316L 不锈钢表面上沉积出致密的 Cr 的氮化物梯度薄膜 ( $\text{Cr}_x\text{N}$ ). 表面改性后的不锈钢双极板界面导电性能良好, 在质子交换膜燃料电池电堆的组装力范围内, 与 Toray 碳纸的接触电阻为  $7.9 \sim 11.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . 双极板的耐腐蚀性能相对于未处理的 316L 不锈钢基体有了显著的增强: 在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-6} \text{ mol/L F}^-$  的模拟电池环境腐蚀溶液中, 室温下改性后双极板的腐蚀电流约为  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 比基体的小了 2 个数量级;  $70^\circ\text{C}$  时在相同的腐蚀环境下, 虽然腐蚀电流有所增大, 但仍然比不锈钢基体的腐蚀电流小 1~2 个数量级. 改性双极板有很高的表面能, 与水的接触角达  $90^\circ$ , 这有利于电池内部液态水的排出. 通过表面改性获得的具有耐蚀-导电-憎水综合性能的金属双极板材料, 在质子交换膜燃料电池中有很大的应用潜力.

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 金属双极板; 表面改性

**中图分类号:** TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0364-04

## Research of Metal Bipolar Plates with Surface Treatment for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

FU Yu<sup>1,2</sup>, HOU Ming<sup>1</sup>, LIN Guoqiang<sup>3</sup>, SHAO Zhigang<sup>1</sup>, YI Baolian<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical & Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The stainless steel (316L) bipolar plate was coated with a film of  $\text{Cr}_x\text{N}$  by the pulsed bias arc ion plating method. The bipolar plate showed low interfacial contact resistance after surface treatment. In the range of stack compacting pressures, the contact resistance between the bipolar plate and Toray carbon paper was  $7.9 \sim 11.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . The 316L stainless steel bipolar plate also showed improved corrosion resistance in simulated proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) environment after surface treatment. The corrosion current density of the bipolar plate in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-6} \text{ mol/L F}^-$  was about  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , two orders of magnitude lower than that of the base metal. The corrosion experiment conducted at  $70^\circ\text{C}$  indicated that the corrosion current density of the bipolar plate was about one or two orders of magnitude lower than that of the base metal. In addition, the treated bipolar plate had very high surface energy. The contact angle of the bipolar plate with water was  $90^\circ$ , which is beneficial for water management of the stack. The present metal bipolar plate with good corrosion resistance, good interfacial conductivity and high surface energy might have great potential of application in PEMFC.

**Keywords:** proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); metal bipolar plate; surface treatment

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是将燃料中的化学能直接转化为电能的发电装置<sup>[1]</sup>,具有高功率密度、低环境污染等优点,是汽车发动机的理想替代能源。双极板是 PEMFC 的核心部件之一,占电池质量和成本的很大部分,具有隔离并均匀分配反应气体、收集并导出电流、串联各个单电池等功能。不锈钢是理想的 PEMFC 双极板材料,被认为是产业化的必然选择。但是,不锈钢易发生腐蚀进而污染电池的膜电极<sup>[2]</sup>,而表面钝化膜的存在,也会使电池内部的接触电阻增加。通过表面改性,在不锈钢表面形成导电性好的耐腐蚀薄膜,可望解决这一问题。

金属氮化物的耐腐蚀性能和导电性能都很好,是理想的 PEMFC 金属双极板表面改性材料。文献[3]在不锈钢基体上通过磁控溅射方法分别制备了 CrN 和 Cr<sub>2</sub>N 膜,发现这 2 种化合物的耐腐蚀性能在硫酸或盐酸中都很好。文献[4-8]通过高温氮化的方法,首先在 Ni50Cr 合金上制备出了无缺陷的 Cr 的氮化物膜,成分包括 CrN 和 Cr<sub>2</sub>N 等,其耐腐蚀性能和导电性能都很理想。在此基础上,又在 349TM、AISI446 以及其他的 Ni-Cr 系和 Fe-Cr 系商品化合金上采用同样的工艺制备出了改性薄膜,都获得了比较理想的效果。

脉冲偏压电弧离子镀是近年发展迅速的一种表面改性工艺。该工艺既利用了离子的轰击效果,又保持了基体平均低温,所以晶粒不致长大,可获得细小均匀的组织结构<sup>[9]</sup>,因此具有以下优点:薄膜致密无缺陷;沉积温度低;薄膜内应力小;膜基结合力提高;大颗粒减少。

本文利用脉冲偏压电弧离子镀工艺,在 316L 不锈钢上沉积出 Cr 的氮化物梯度薄膜(Cr<sub>x</sub>N),并对其界面的导电性能、在模拟 PEMFC 条件下的耐腐蚀性能,以及表面接触角等进行了研究。

## 1 实验

采用典型的脉冲偏压电弧离子镀工艺在 100 mm×100 mm×0.1 mm 的 316L 不锈钢上沉积了 Cr 的氮化物梯度薄膜(Cr<sub>x</sub>N),然后对其进行性能评价。

### 1.1 接触电阻测量

采用伏安法对试片与碳纸间的接触电阻进行测量,原理如图 1 所示。用 2 片 Toray 碳纸夹住试片,放置在 2 块镀金的铜电极中间,通过 PSP-2010 电源加 5 A 的恒定电流,再通过 EDM-3150 精密万用表测量两铜电极之间的电压变化。测量过程中,由

WDW 电子万能试验机程序控制压力的增加,压力增加速度为 5 N·s<sup>-1</sup>。然后,在相同条件下只测量单片石墨的电压变化。经过计算,即可求出不同压力下试片与碳纸之间的接触电阻。

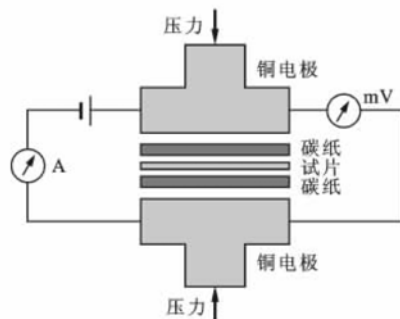


图1 接触电阻测量原理图

### 1.2 腐蚀行为研究

在模拟 PEMFC 环境下(0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 × 10<sup>-6</sup> mol/L F<sup>-</sup>)通过电化学方法研究了试片的腐蚀行为。实验在 Princeton2273A 电化学工作站上进行,采用传统的三电极体系:试片作为工作电极,铂电极为对电极,而饱和氯化钾甘汞电极为参比电极。工作电极采用 15 mm×15 mm 的试片,边缘用环氧树脂封闭,露出 10 mm×10 mm 的表面。实验分别在 25 和 70 °C 下模拟 PEMFC 停机和运行时的情况。将试片在腐蚀溶液中稳定 30 min 后,进行动电位极化扫描。扫描范围为 -0.2~0.8 V,扫描速度为 2 mV·s<sup>-1</sup>。

### 1.3 接触角测量

使用 JC2000A 静滴接触角/界面张力测试仪测量了试片的接触角,研究其表面亲/憎水情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 界面接触电阻

从图 2 可以看出,界面接触电阻随压力的增大而减小,但是当压力达到一定值时,接触电阻的减幅变缓。目前,PEMFC 电堆的组装力通常在 0.8~1.2 MPa 范围内,未处理不锈钢在此范围内的接触电阻为 57.5~70.2 mΩ·cm<sup>2</sup>,而表面改性后接触电阻降低为 7.9~11.2 mΩ·cm<sup>2</sup>。可见,在 316L 上制备的 Cr<sub>x</sub>N 梯度薄膜有很好的导电能力,尤其是界面导电性能。本工艺在 PEMFC 金属双极板的应用将有助于减小电池内部能量损耗,提高整体性能。

### 2.2 耐腐蚀性能评价

在常温下,试片在模拟 PEMFC 环境(0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 × 10<sup>-6</sup> mol/L F<sup>-</sup>)中的动电位腐

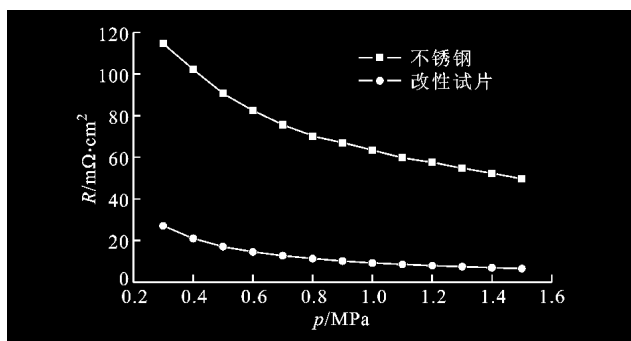


图2 不同压力下改性试片和不锈钢与碳纸的接触电阻比较

蚀行为示于图3.同时,也在相同条件下研究了未处理的316 L不锈钢的腐蚀行为作为参照.显然,经过表面改性以后,不锈钢的耐腐蚀性能有了极大的提高.改性试片在实验条件下的腐蚀电流为  $10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,比未处理的不锈钢低2个数量级.同基体不锈钢类似,改性后试片在0.1~0.8 V的范围内也处于钝化状态,显示了很好的耐腐蚀性能.改性试片的腐蚀曲线有很多波动,这很可能是由于改性薄膜的组分不均匀造成的.相对于常温下的腐蚀结果,在70 °C时改性试片和基体不锈钢的腐蚀电流都有所增加(见图4),但在扫描范围内,改性试片的腐蚀电流仍然比基体不锈钢小1~2个数量级.

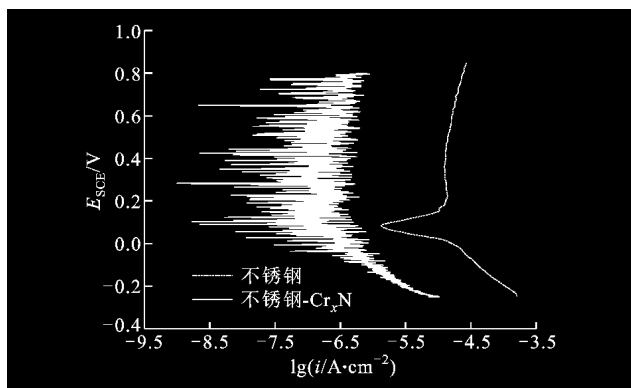


图3 常温下试片在模拟PEMFC环境下的腐蚀行为

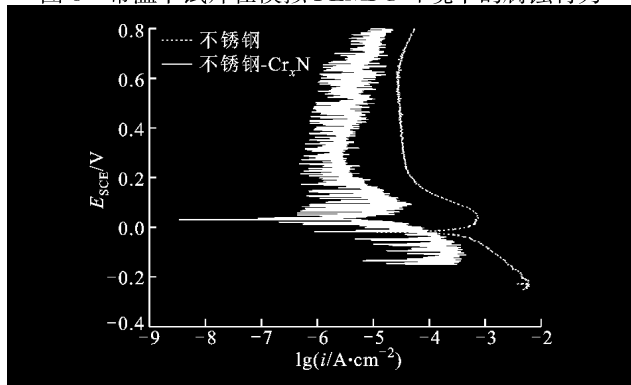


图4 70 °C时试片在模拟PEMFC环境下的腐蚀行为

### 2.3 接触角

在PEMFC内部,反应气体常需要增湿,而且阴

极有大量的液态水生成,因此气、液两相流体同时存在.如果电池内部的液态水无法及时排出,将会进入多孔电极阻塞反应气孔道,从而降低催化剂的反应活性面积,导致电池性能下降,而且液态水附着在金属双极板的表面,会加速双极板的腐蚀.表面改性后,试片与水的接触角是90°(见图5),而未进行表面处理的不锈钢与水的接触角为73°(见图6),说明改性后试片的表面能有了很大的增加.这有助于电池内部液态水的排出,简化水管理过程.

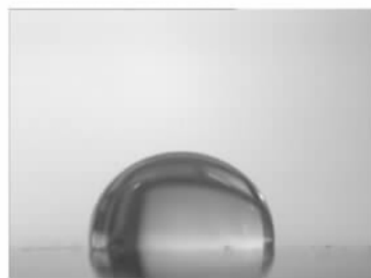


图5 表面改性后试片与水的接触角



图6 未处理试片与水的接触角

## 3 结论

通过脉冲偏压电弧离子镀的方法,在316L不锈钢上沉积出Cr的氮化物梯度薄膜( $\text{Cr}_x\text{N}$ ).经过表面改性后,试片具有很好的导电性能,尤其是界面导电能力.在PEMFC电堆的组装力(0.8~1.2 MPa)范围内,接触电阻为7.9~11.2  $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,显示出良好的界面导电能力.在模拟PEMFC条件下,试片的耐腐蚀性能较基体不锈钢有了很大的提高:室温时腐蚀电流为  $10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,比316L低2个数量级;在70 °C时也低1~2个数量级.此外,经处理后表面憎水,有利于简化电池内部的水管理.因此,制备出的试片具有耐蚀-导电-憎水的综合性能,作为双极板在PEMFC中应用具有很大的潜力.

### 参考文献:

- [1] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用 [M]. 北京:

- 化学工业出版社,2003:220-228.
- [2] KELLY M J, FAFILEK G, BESENHARD J O, et al. Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes [J]. *Journal of Power Sources*, 2005,145(2):249-252.
- [3] BERTRAND G, MAHDJOUB H, MEUNIER C. A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*,2000,126(2/3):199-209.
- [4] PAULAUSKAS I E, BRADY M P, MEYER H M, et al. Corrosion behavior of CrN, Cr<sub>2</sub>N and  $\pi$  phase surfaces on nitrided Ni-50Cr for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates [J]. *Corrosion Science*, 2006,48(10):3157-3171.
- [5] BRADY M P, WEISBROD K, PAULAUKAS 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.
- [6] WANG H, BRADY M P, TEETER G, et al. Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: model Ni-50Cr and austenitic 349 TM alloys [J]. *Journal of Power Sources*, 2004,138(1/2):79-85.
- [7] WANG H, BRADY M P, MORE K L, et al. Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates beneficial modification of passive layer on AISI446 [J]. *Journal of Power Sources*,2004,138(1/2):86-93.
- [8] BRADY M P, WANG H, YANG B, et al. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2007,32(16):3778-3788.
- [9] HUANG M D, LEE Y P, DONG C, et al. Preparation of TiN films by arc ion plating using dc and pulsed biases [J]. *J Vac Sci Technol*,2004,A22(2):250-251.

(编辑 王焕雪 赵大良)