

质子交换膜燃料电池金属 双极板的腐蚀与表面防护研究进展

任延杰¹, 张春荣^{1,2}, 刘光明², 曾潮流¹

1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016;

2. 南昌航空工业学院 材料科学与工程系, 南昌 330034

摘要:双极板是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心多功能部件, 占据电池组重量和成本的绝大部分。目前 PEMFC 双极板材料主要有石墨、金属及相关复合材料。与石墨类材料相比, 金属材料在强度、抗气体渗透、规模化生产及加工成薄板以提高电池比功率等方面显示明显优势, 但其面临的主要挑战是腐蚀问题, 这导致电池性能下降。为此, 国内外围绕金属双极板的腐蚀与防护问题开展了广泛研究, 并取得了长足进展。本文对此进行了简要评述。

关键词:质子交换膜燃料电池; 金属双极板; 腐蚀与防护

中图分类号: TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)04-0388-05

A REVIEW ON CORROSION AND PROTECTION OF METALLIC BIPOLAR PLATES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

REN Yan-jie¹, ZHANG Chun-rong², LIU Guang-ming², ZENG Chao-liu¹

1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;

2. Department of Materials Science and Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034

Abstract: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is considered as one promising clean and highly efficient power conversion system with wide applications, such as portable power, automobiles as well as on-site power generation system. Bipolar plates are a key multifunctional component of PEMFCs, accounting for a significant part of total weight and cost of the PEMFC stack. The candidate materials investigated for bipolar plates so far include graphite, metals and composites. Metals exhibit higher mechanical strength, no gas permeability, much superior manufacturability, and can be machined to be thin plates to achieve the higher power density when compared to graphites. The main disadvantage of metals, however, is the corrosion in PEMFC environments, which causes considerable power degradation. Thus, the corrosion and protection of metals in PEMFC environments have received wide attention, with great progresses. This paper makes a brief review of the research works on metallic bipolar plates.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; metallic bipolar plates; corrosion and protection

随着经济的发展、社会的进步和人口的增长, 世界的能源消耗也不断增加, 而这仍将主要由矿物燃料来满足。矿物燃料资源是有限的, 矿物燃料的高额消耗将加深世界能源危机, 同时带来日益严重的环境污染问题。因此, 高效、节能、安全、环保的能源系统受到各国政府、研究机构及企业的广泛重视。

燃料电池是一种通过电化学反应直接将化学能转化为电能的装置。按电解质的不同, 燃料电池可以分为碱性燃料电池(AFC)、磷酸型燃料电池(PAFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)和质子交换膜燃料

电池(PEMFC)。PEMFC是以全氟磺酸型固体聚合物为电解质, 以铂/碳或铂-钌/碳为电催化剂, 以氢气或净化重整气为燃料, 以空气或纯氧为氧化剂, 它不仅具有一般燃料电池所具有的高效率, 无污染, 无噪声, 可连续工作的特点, 而且还具有功率密度高, 工作温度低, 启动快, 使用寿命长等优点。在固定电站、电动车、军用特种电源、可移动电源等方面都有广阔的应用前景, 已引起越来越多国家和企业的重视。目前, 国内外均已成功地将 PEMFC 应用于载人的公共汽车和轿车上。

尽管目前有关 PEMFC 的基础与应用研究已取得了长足进展, 但离商业化仍有相当的距离, 成本与寿命是关键制约因素。除膜与催化剂外, 作为 PEMFC 关键部件之一的双极板在整个电池重量与成本控制方面起着非常重要的作用, 它占据电堆重量的 70%~80% 和成本的 45%^[1]。因此, 开发易于实现大规模生产的轻型、薄层双极板对于提高电堆比功率,

收稿日期: 2007-11-21 初稿; 2008-02-19 修改稿

作者简介: 任延杰(1979-), 女, 博士, 研究方向为质子交换膜燃料电池金属双极板防护涂层。

Tel: 024-23915910 E-mail: yjren@imr.ac.cn

降低电堆成本,进而推动 PEMFC 商业化具有重要意义.为此,各国学者开展了广泛研究,并取得了很大进展.国内外一些学者对此也作了相应评述^[2-4].本文将结合中国科学院金属研究所在这方面的研究成果,简要评述金属双极板及其表面防护技术的研究进展.

1 双极板的功能及双极板材料

PEMFC 单体电池之间是通过双极板联接的.双极板是 PEMFC 的关键材料之一,它主要起支撑膜电极、集流导电、分隔燃料与氧化剂,以及管理电池工作过程中产生的水与热等作用. Borup^[5] 和 Mehta 等^[6] 提出双极板材料应满足如下性能要求:(1)平板电阻 $< 0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (2)尽可能高的热导率(3)氢气渗透率 $< 10^{-4} \text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ (4)腐蚀速率 $< 0.016 \text{A}/\text{cm}^2$ (5)抗压强度大于 0.15MPa (6)密度小于 $5 \text{g}/\text{cm}^3$.此外,为降低电池成本,双极板材料宜适于批量化生产要求.

目前,PEMFC 双极板材料主要包括碳(石墨)材料、金属材料和复合材料.由于石墨类材料具有良好的导电性和化学稳定性,是目前 PEMFC 广泛采用的极板材料.但石墨材料较脆、气密性差、机械强度低,且不适合于大规模极板生产,因而限制了其工业化应用;与石墨类材料相比,金属材料具有机械强度高、良好导电与导热性能,同时易于被加工成薄板,因而能大幅度地提高电堆的比功率,是极有竞争力的双极板材料.然而,由于双极板处于酸性腐蚀性环境,金属材料在此环境中将面临腐蚀问题(溶解或钝化),这是金属双极板面临的重大问题.目前,金属双极板仍处于试验研究阶段.

2 金属双极板的腐蚀与表面防护

2.1 双极板的工作环境

一般而言,PEMFC 的工作介质呈微弱酸性,并含有微量的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等腐蚀性的离子.引起 PEMFC 生成水呈微弱酸性的原因有两个:一是质子交换膜离子交换基团降解产生的磺酸基和氢离子降低了电池生成水的 pH 值;二是对质子交换膜进行除金属预处理过程中使用的硫酸会有一部分残留在质子交换膜中,PEMFC 生成水的酸性会由于这种残留硫酸在电池运行过程中的浸出而提高.

PEMFC 生成水中的 F^- 离子主要来自于质子交换膜中 C-F 键的断裂,膜结构中 C-F 键的断裂在热力学上是可能发生的^[7]:



残留在质子交换膜中的硫酸在 PEMFC 运行中的浸出,一方面提高了电池生成水的酸性,另一方面向电池环境中引入了 SO_4^{2-} 离子. Cl^- 离子主要来自于电池催化层的制备等过程.此外,当 PEMFC 的氧化剂使用压缩空气时,空气中污染物也会在电池生成水中出现和积累.

可见,PEMFC 中的各种腐蚀性离子主要来自于膜电极的质子交换膜和催化剂层,这些离子溶解在电池生成水中会导致 PEMFC 金属双极板发生腐蚀.实际水介质的 pH 值及腐蚀性离子浓度大小与电池制造工艺过程密切相关.在实际应用中,为了减小双极板与腐蚀介质的接触机会,提高极板的抗腐蚀能力,一般使用预处理、涂层或垫片来防止金属双极板与质子交换膜和催化剂层直接接触^[8],并通过适当设计

减少电池内的滞留水.如果能将双极板工作环境的 pH 值保持在 6~7 间,则较为低廉的合金或涂层也可用于制作双极板^[9].

除上述腐蚀介质外,PEMFC 阳极一侧的双极板暴露于氢气环境中,工作电位约为 -0.1V (相对于饱和甘汞电极, SCE).显然,这样一种还原气氛不利于金属表面钝化膜的形成,一些金属可能发生活性溶解,从而会污染膜电极;PEMFC 阴极一侧的双极板则暴露于空气或纯氧气氛中,工作电位约为 $0.6 \text{V}_{\text{SCE}}$.阴极一侧的氧化性气氛则有利于金属表面钝化膜的形成.显然,双极板同时暴露于不同的环境给材料的选择及表面防护都带来了困难.

2.2 金属双极板的腐蚀行为

与石墨类材料相比,金属材料尽管具有如前所述的一些优点,是一类极具竞争力的双极板材料,但其在 PEMFC 环境中面临的最大问题是腐蚀,这对双极板及电池可能造成多种不利影响:一是金属双极板的腐蚀穿孔使双极板两侧的氧化剂和燃料发生混合,产生爆炸危险;二是金属溶解(特别是在电池阳极侧)产生的金属离子扩散到达电极,与质子交换膜进行离子交换,降低膜内通量与离子电导率,使欧姆极化作用增强,从而使电池总体性能下降.同时金属离子可能影响催化剂的性能;三是金属表面易于形成钝化膜(特别是在电池阴极一侧).钝化膜本身导电性差,同时也显著增大了双极板与电池扩散层的接触电阻,最终增大了电池内阻,降低电池输出性能.显然,就金属双极板材料选择而言,除考虑成本外,其核心关键是如何平衡金属材料的耐蚀与导电性能.

美国通用电器公司早在 20 世纪 60 年代就使用镀金的钛板和铌板作双极板^[10],后来出于降低成本与减轻重量考虑,采用了石墨复合材料.随着技术的发展和低成本的需要,目前国内外正在努力研究具有高耐蚀性能、低表面接触电阻和廉价的适宜规模化生产的金属双极板.就金属材料选择而言,贵金属如金、铂无疑具有优异的性能,但其高成本决定了无法满足商业化应用要求.因此,目前研究的主要金属材料包括不锈钢、镍基合金、铝、钛和镍等.

由于具有较高的强度、化学稳定性和相对较低的成本,不锈钢是目前研究较多的一类双极板材料.不锈钢的腐蚀与表面接触电阻是研究的主要焦点问题.李谋成较系统地研究了 316, 316 Ti, 304, 1 Cr18Ni9Ti, 310, 904, SAF 2205 等不锈钢在模拟 PEMFC 阴、阳极环境中的腐蚀行为^[11].在模拟 PEMFC 阴极环境中,这些不锈钢均能够自钝化.但 310 的钝态电流密度较大,钝态稳定性明显较差.304 的点蚀电位较低.除 310 和 304 外,其它合金的点蚀电位均在 650mV (SCE) 以上,但 316 Ti, 1 Cr18Ni9Ti 和 SAF2205 的钝态稳定性电极电位在 410mV (SCE) 左右存在劣化现象.综合来看,316 和 904 的钝化性能较好,316 的钝态电流密度虽较大,约为 $6.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,但稳定钝态电位区较宽.在 PEMFC 阴极环境中,不锈钢均易形成钝化膜,且钝化膜随时间会增厚,从而增大电阻.不锈钢的腐蚀速率与接触电阻与其表面钝化膜的组成密切相关. Davies 等^[12] 提出合金中铬和镍含量的增加可使不锈钢表面钝化膜变薄,且 321、304、316、347、310、904、Incoloy 800 和 Inconel 601 合金表面钝化膜的厚度依次减小,界面接触电阻则按 321、304、347、316、310、904、Incoloy 800

和 Inconel 601 的顺序逐渐减小, 电池性能则按 316、310 和 904 的顺序增加^[13]. 很明显, 金属双极板的性能与其表面钝化层的厚度及接触电阻密切相关; 各不锈钢在模拟阳极环境中均处于活化状态, 但活化电位区较窄. 极化曲线上均有氢的阳极氧化峰^[11]. 吸附的氢原子能进入不锈钢表面破坏钝化膜, 降低合金的耐蚀性能. 几种不锈钢的腐蚀电位较为接近, 活化区电位宽度不大于 45 mV, 但致钝电流密度的差别较大. 904 的致钝电流密度最大, 316 和 316 Ti 的致钝电流密度次之, 304, 1 Cr18Ni9Ti 和 SAF 2205 不锈钢的致钝电流密度均较小. 显然, 在 PEMFC 阳极一侧, 由于不锈钢不易自钝化, 这可能使得不锈钢在电池非工作状态下更易发生活性溶解, 从而影响电池性能. Makkus 等^[14] 的研究表明, 阳极侧不锈钢对膜电极污染相对较重, 且与膜电极直接接触使污染加重. 而阴极侧不锈钢对膜电极的污染程度与石墨极板相当, 且和极板与膜电极是否直接接触关系不大.

根据 Davies 等^[12] 的观点, 增加合金中的镍和铬的含量有助于减小合金表面钝化膜的厚度, 提高电池性能, 但这无疑会增加双极板的成本; 与不锈钢、镍基合金相比, 轻金属双极板如铝、钛在提高 PEMFC 比功率方面具有明显的优势. 钛在电池阴、阳极环境中均具有优异的耐蚀性能^[11], 但其突出问题是表面形成绝缘的钛氧化膜. 而 Al 则在 PEMFC 环境中的活性较高, 必须施加表面防护涂层. 尽管国内外研究人员仍在努力开发新的材料, 但综合来看, 不锈钢具有明显的优势, 仍是目前研究的重点.

2.3 金属双极板的表面防护

金属双极板要获得商业应用, 必须解决其耐蚀与导电问题. 就金属或合金本身而言, 其耐蚀性能与导电性能(由表面氧化膜导电性及氧化膜与膜电极接触电阻决定)往往是一对矛盾. 对轻金属如钛、铝等而言, 施加防护涂层可能是解决其耐蚀与导电性能的主要途径; 而对于不锈钢、镍基合金而言, 尽管通过合金成分优化可能使合金综合具有一定的耐蚀与导电性能, 但这需要大量的研究工作, 实验周期长. 目前, 还没有能满足商业应用要求的合金报道. 同时, PEMFC 阳极还原气氛也不利于合金表面形成保护性钝化膜. 增加合金中的镍、铬含量对其耐蚀、导电性能是有益的, 但这会增加合金成本. 因此, 对金属双极板进行表面防护处理可能是较为简单、易行的解决方案. 涂层应具有良好耐蚀与导电性能, 与基体合金结合良好, 涂层的热膨胀系数应尽可能接近基体合金以避免因电池频繁启动与关闭而可能导致的涂层失效. 国内外围绕金属双极板表面耐蚀、导电涂层开展了广泛研究. 目前研究的涂层主要包括二类: 一是碳基涂层, 如石墨涂层、导电聚合物涂层、类金刚石涂层, 以及自组装单聚合物涂层. 二是金属基涂层, 如贵金属涂层、金属碳化物或氮化物涂层及金属氧化物涂层.

2.3.1 金属基涂层 贵金属涂层如 Au、Ag 等无疑具有优异的耐蚀与导电性能. Wind 等^[15] 和 Hental 等^[16] 的研究表明了镀金的 316 不锈钢双极板的性能与石墨双极板没有差别. Hental 等^[16] 同时也发现, 镀金的铝极板的初始性能与石墨相当, 但衰减很快, 这是由于镀金层与极板部分分离. 仍需改进镀贵金属涂层工艺以增强涂层与基体合金的结合强度. 贵金属涂层的劣势在于其高成本, 难以满足商业化要求, 故

不具实用价值.

过渡金属氮化物、碳化物和硼化物是一类具有优异的耐蚀性能与导电性能的化合物, 是目前公开报道较多的、潜在的 PEMFC 金属双极板的表面防护涂层^[9,16-21]. 李谋成等^[17] 研究了离子镀 TiN 涂层对 316 不锈钢在模拟 PEMFC 环境中 (0.01 mol/L HCl 和 0.0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液, 分别通入 O₂ 和 H₂) 的腐蚀行为. TiN 涂层能显著提高合金的耐蚀性能, 在长时间浸泡过程中也没有发生明显退化. 研究也表明, 尽管腐蚀介质可以沿涂层中的微观缺陷渗透到涂层/基体界面, 但局部暴露的基体能发生钝化, 从而使涂层合金仍具有很低的腐蚀速率. Cho 等^[18] 也观察到由空心阴极离子镀方法制备的 TiN 涂层能显著改善 316 不锈钢双极板的寿命, 同时观察到涂层和基体合金中的元素 Fe、Ni、Cr 和 Ti 的溶解能污染膜电极和催化层, 从而增大了单体电池的欧姆电阻和电荷转移电阻. 需要指出的是, 采用上述离子镀等方法制备的金属陶瓷涂层不可避免地存在一些微观缺陷, 这成为腐蚀介质向内渗透的路径. 当介质经涂层缺陷渗到基体上时, 涂层和基体便构成了一个电偶对. 通常 TiN 等金属陶瓷涂层的电极电位较高, 基体的电极电位较低, 于是在电偶电流的作用下基体被加速腐蚀. 因此, 涂层的腐蚀主要是缺陷部位的基体腐蚀, 并常表现为局部腐蚀. 因此, 基体材料的选择对抑制这种腐蚀行为起着非常重要的作用. 如果基材为钝化性能好的金属或合金如不锈钢, 则暴露于腐蚀介质的局部区域能通过钝化来使涂层/合金体系仍保持较好的耐蚀性能; 对于不能够自钝化的金属, 可采用双层涂层进行防护. 铝的密度远低于不锈钢, 因而用铝代替不锈钢做 PEMFC 双极板基材可以进一步提高电池的重量比输出能量. 但铝即使在涂覆后也易于与电解质反应, 因此要使用铝作双极板必须保证涂层完全无孔隙. 实际工作中一般采用双层涂层进行保护. Li 等^[20] 人先用物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD) 在铝表面涂一层抗腐蚀性能较好的合金涂层 (Cr ≥ 23 ± 2%, Mo ≥ 6 ± 2%, Ni ≥ 21 ± 2%), 然后在合金涂层表面再涂一层 TiN 涂层. 这种双层涂层的腐蚀特征与不锈钢/TiN 涂层相似, 耐腐蚀涂层与穿过 TiN 层的腐蚀介质接触后产生钝化提高了体系抗腐蚀能力, 而合金层的局部钝化不会降低整个体系的导电率.

为了克服上述方法制备 TiN 等金属陶瓷涂层存在的不足, 最近 Brady 等^[21] 采用高温气体氮化工艺在 Ni-Cr 合金表面制备了无缺陷/针孔的 CrN/Cr₂N 涂层. 该涂层具有极好的耐蚀性能和可忽略的接触电阻. 作者认为, 采用这种热扩散工艺可以在含 Cr 量低于 35 mass% 的 Ni-Cr 和 Ni(Fe)-Cr 合金表面形成致密、导电的氮化铬层. 应当指出, 由于镍的成本相对较高, Ni-Cr 基合金难以满足 PEMFC 商业化要求. 为此, 作者进一步选择了 Fe-27Cr 基铁素体合金, 研究了其高温氮化行为. 结果表明, 在某些条件下, 氮化气氛 N₂-4H₂ 中的杂质氧使合金在升温过程中形成一薄 Cr₂O₃ 膜, 这层氧化膜有效地抑制了合金发生内氮化, 使合金表面最终能形成半连续的氮化铬层. 特别地, 对分别含 2 和 6 mass% V 的 Fe-27Cr 合金而言, 上述这种初期氧化膜最终促成了合金表面形成连续、致密的掺杂 V 的氮化铬层, 其耐蚀性能与接触电阻与氮化 Ni-50Cr 合金相当. 上述改性方法无疑为金属双极板的表

面防护提供了新的思路. 需要指出的是, 由于上述氮化处理温度较高, 反应时含有氢气, 操作较为复杂, 能否成为薄金属双极板表面防护处理商业化工艺仍有待作进一步研究.

为了寻求简单、易行的无缺陷金属陶瓷涂层的制备工艺, 我们^[22]最近采用高能微弧合金化技术成功地在 304 不锈钢表面制备了致密的 TiC 涂层. 该工艺优点在于操作简单, 成本低, 涂层与基体金属间为冶金结合, 热影响区很小. 图 1 和图 2 分别是涂层在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的极化曲线及在长期浸泡过程中的腐蚀电位变化曲线. 该涂层经 30 天浸泡后仍保持很高耐蚀稳定性, 没有出现前述离子镀 TiN 涂层因腐蚀介质沿微观缺陷向内渗透而导致的腐蚀电位波动. 涂层使合金的腐蚀电流密度由 8.3 μA/cm² 降低到 0.034 μA/cm². 在 PEMFC 阴极工作电位下, 涂层仍能保持很好的耐蚀稳定性.

最近, Tawfik 及其合作者^[23]采用高速热喷涂技术在铝和不锈钢表面制备了高耐蚀的碳化物基非晶合金涂层, 由该双极板制备的单体电池的输出性能优于石墨复合材料双极板的性能, 并且在长达 1000 小时的测试中基本无能量衰减.

除了上述金属氮、碳化物涂层外, 一些在酸性介质中具有较高稳定性的导电金属氧化物如 SnO₂ 涂层也是研究的一个方向^[24, 25]. 最近, Wang 等^[25]采用低压化学气相沉积方

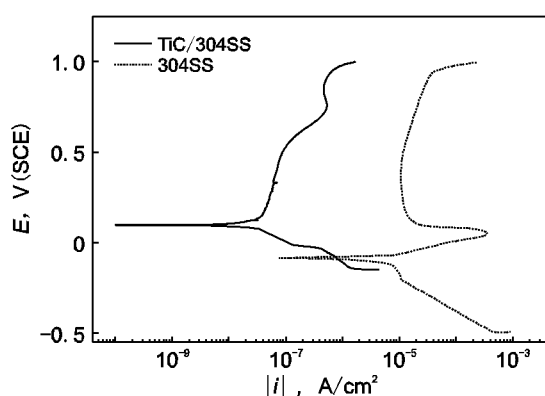


Fig. 1 Polarization curves for 304 stainless steel with and without TiC coating deposited by high energy micro-arc alloying process in 1M H₂SO₄ solution

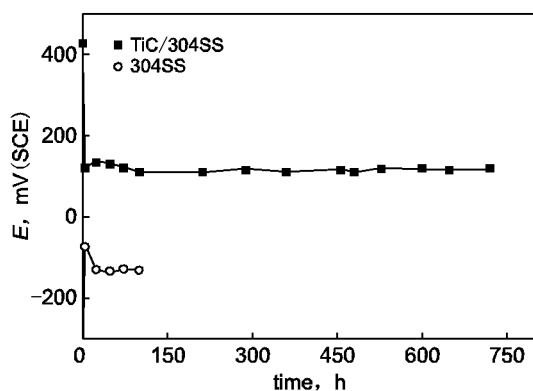


Fig. 2 Free corrosion potential versus exposure time curves for 304 stainless steel with and without TiC coating deposited by high energy micro-arc alloying process in 1M H₂SO₄ solution

法在铁素体不锈钢 441、444 和 446 表面制备了厚度为 0.6 μm 的掺杂氟的 SnO₂ 涂层, 并研究了涂层在 70℃, 1 mol/L H₂SO₄ + 7 × 10⁻⁶ F⁻ 溶液中的腐蚀行为. 结果表明, 涂层均能提高合金的耐蚀性能, 但这随基体合金的不同而变化, 指出这与涂层的多孔结构有关. 涂层合金在电池阴极环境中的腐蚀速率高于阳极环境. 尽管作者没有提供长时间的腐蚀数据, 但可以想象, 涂层的多孔结构会影响涂层的长期腐蚀性能. 值得注意的是, 作者发现表面有涂层的合金的接触电阻显著高于无涂层合金, 认为这与涂层沉积前合金表面有在空气中形成的氧化膜有关. 显然, 这需要采取相应方法加以克服.

2.3.2 碳基涂层 Lee 等^[26]采用物理气相沉积方法在 5052 铝合金和 316 不锈钢表面沉积了 YZU001 类金刚石薄膜, 并将它们的性能与石墨进行比较. 结果显示, 带涂层合金在低电压条件下的性能优于石墨, 但电池寿命短. 并且, 表面有自然生长的钝化膜的 316 不锈钢双极板的耐蚀性能优于带涂层铝合金, 但其接触电阻较大, 因而也降低了单体电池的性能.

自 1985 年 DeBerry^[27]发现在酸性介质中用电化学合成的聚苯胺涂层能使不锈钢表面钝化而提高了其抗腐蚀性性能以来, 导电聚合物涂层的抗腐蚀性性能与机制一直受到人们的关注. 由于该类涂层具有良好的导电性能, 因此从理论上导电聚合物涂层极有潜力充当金属双极板的表面防护涂层. 近年来, 人们也在进行这种尝试^[28-30]. 我们^[28]最近将十二烷基硫酸钠掺杂的聚吡咯涂层用作 316 不锈钢双极板的表面防护涂层. 对该涂层在相对苛刻的 0.3 mol/L HCl 溶液中的腐蚀电化学行为进行了长达 50 天的研究. 结果表明, 该涂层能显著提高合金的耐蚀性能, 并具有长期性能稳定性; Joseph 等^[29]在 304 不锈钢表面电化学合成了聚苯胺和聚吡咯涂层. 两种导电聚合物涂层均能提高合金的耐蚀性能, 并具有较低的接触电阻.

目前一般认为导电聚合物主要是通过“物理阻挡层”和“对基体合金的电化学催化氧化”这二种机制实现对金属或合金的防护. 由于涂层不可避免地存在一些微观缺陷, 腐蚀介质能沿这些缺陷渗透到基体合金表面. 导电涂层充当阴极, 对基体合金起电化学催化氧化作用, 促成合金表面形成保护性氧化膜, 且这种氧化膜的耐蚀性能优于合金在空气中形成的和在阳极氧化过程(无涂层)中形成的氧化膜^[31]. 显然, 这种氧化膜的形成无疑会增加双极板的接触电阻. 导电聚合物涂层的导电性能与其掺杂氧化程度有关, 因此在实际 PEMFC 阴极环境下, 导电聚合物涂层的导电性能应能得到进一步提高. 当然, 在电池频繁启动过程中, 由于其启动电位相对较高(可达 1 V 以上), 可能会使涂层过氧化, 损害其性能; 而在 PEMFC 阳极环境下, 导电聚合物涂层处于还原状态, 使涂层发生去掺杂反应, 损害涂层的导电性能, 因此限制了导电聚合物涂层在 PEMFC 阳极环境中的应用. 目前导电聚合物涂层在 PEMFC 环境中的应用研究才刚刚开展, 仍需进行大量的研究工作, 涉及掺杂剂的选择、涂层在 PEMFC 环境中的耐蚀、导电性能稳定性等诸多问题.

3 结束语

成本与寿命是当前质子交换膜燃料电池工业化所面临的二个最大挑战,必须降低电池材料及其加工的规模化成本.双极板与膜电极是 PEMFC 的二个核心部分.以金属双极板取代石墨双极板,无论是从材料成本、规模化加工,还是从大幅度提高电池比功率等方面看,都显示很好的应用前景.金属双极板材料选择与表面处理是当前及未来研究的一个重要方面.从现有研究成果看,轻金属如铝或其合金尽管在提高电池比功率方面更具优势,但表面处理面临更大的困难,施加单一耐蚀、导电涂层可能难以满足 PEMFC 要求.镍基合金由于较高的成本在商业化应用方面不具竞争力.以不锈钢为主的铁基合金由于具有良好的综合性能及相对较低的成本,显示明显的竞争优势,是当前及未来 PEMFC 薄层金属双极板发展的主流.

参考文献:

- [1] Tsuchiya H, Kobayashi O. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29: 985.
- [2] 黄乃宝, 依宝廉, 侯明, 等. PEMFC 薄层双极板研究进展 [J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 963.
- [3] Tawfik H, Hung Y, Mahajan D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163: 755.
- [4] Hermann A, Chaudhuri T, Spagnol P. Bipolar plates for PEM fuel cells; A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30: 1297.
- [5] Borup R, Vanderborgh N. Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications [A]. *Materials for Electrochemical Storage and conversion-Batteries, Capacitors and Fuel Cells [C]*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995, 393: 151.
- [6] Mehta V, Cooper J S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 114: 32.
- [7] Stucki S, Scherer G G, Schlagowski S, et al. PEM water electrolyte; evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28: 1041.
- [8] Makkus R C, Janssen A H H, De Bruijn F A, et al. Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC [J]. *Journal of power sources*, 2000, 86: 274.
- [9] Wilson M S, Zawodzinski C, Bender G, et al. PEMFC stacks for power generation [EB/OL]. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/annual_review,2000.html/
- [10] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102: 253.
- [11] 李谋成. 质子交换膜燃料电池金属双极板材料的腐蚀行为研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2002. 80.
- [12] Davies D P, Adcock P L, Turpin P. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 86: 237.
- [13] Davies D P, Adcock P L, Turpin M, et al. Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30: 101.
- [14] Makkus R C, Janssen A H H, Bruijn F A D, et al. Stainless steel for cost-competitive bipolar plates in PEMFCs [J]. *Fuel Cells Bulletin*, 2000, 3(17): 5.
- [15] Wind J, Spah R, Kaiser W, et al. Metallic bipolar plates for PEM fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105: 256.
- [16] Hentall P L, Lakeman J B, Mepsted G O. New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 80: 235.
- [17] Li M C, Luo S Z, Zeng C L, et al. Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 1369.
- [18] Cho E A, Jeon U S, Hong S A, et al. Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142: 177.
- [19] Wang Y, Northwood D O. An investigation into TiN-coated 316 L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165: 293.
- [20] Li Y. Corrosion resistant PEM fuel cell [P]. US: RE37284, 2001.
- [21] Brady M P, Yang B, Wang H, et al. The formation of protective nitride surfaces for PEM fuel cell metallic bipolar plates [J]. *Journal of Minerals, Metals, and Materials Society*, 2006, 58(8): 50.
- [22] Ren Y J, Zeng C L. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171: 778.
- [23] Hung Y, Tawfik H. The 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Ypsilanti Marriott Hotel at Eagle Crest, Ypsilanti, Michigan, May 23 - 25, 2005. <http://catalog.asme.org/conferencepublications/>.
- [24] Matsumoto T, Niikura J, Ohara H, et al. Modified solid high molecule electrolyte fuel cell [P]. *European Patent*; EP1094535, 2001.
- [25] Wang H L, Turner J A. SnO₂:F coated ferritic stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170: 387.
- [26] Lee S H, Huang C H, Chen Y P. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 140: 688.
- [27] DeBerry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1985, 132: 1022.
- [28] Zhang T, Zeng C L. Corrosion protection of 1Cr18Ni9Ti stainless steel by polypyrrole coatings in HCl aqueous solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4721.
- [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: 1339.
- [30] Lucio Garcia M A, Smit M A. Study of electrodeposited polypyrrole coatings for the corrosion protection of stainless steel bipolar plates for the PEM fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158: 397.
- [31] Hermas A A, Nakayama M, Ogura K. Enrichment of chromium-content in passive layers on stainless steel coated with polyaniline [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2001.