

质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展

赵秋萍¹ 牟志星^{1,2} 张 斌^{2*} 郭军红¹ 杨 柳¹

(1.兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050;

2.中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000)

摘 要 质子交换膜燃料电池具有高效环保、使用寿命长、操作温度低等特点,发展前景广阔。双极板作为质子交换膜燃料电池的核心部件,对其总体性能、使用寿命影响巨大,因此制备高效率、低成本的双极板对推进其商业化应用具有重要意义。综述了质子交换膜燃料电池双极板材料及其表面改性的研究进展,并展望了这些材料的未来发展趋势。

关键词 燃料电池,质子交换膜,双极板,表面改性

Research progress of bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cell

Zhao Qiuping¹ Mu Zhixing^{1,2} Zhang Bin² Guo Junhong¹ Yang Liu¹

(1.College of Petrochemical Technology,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050;

2.State Key Laboratory of Solid Lubrication,Lanzhou Institute of Chemical Physics,Chinese Academy of Sciences,Lanzhou 730000)

Abstract Proton exchange membrane fuel cell has the characteristics of high efficiency, environmental protection, long life and low operating temperature. Bipolar plate, as its core component, has great influence on its overall performance and life. The preparation of bipolar plates with high efficiency and low cost is very important for commercialization. The research progress of bipolar plate materials and surface modification of proton exchange membrane fuel cell were reviewed, and prospected the future development trend of these materials.

Key words fuel cell, proton exchange membrane, bipolar plate, surface modification

随着人们环境保护意识的逐步增强以及自然资源的日渐匮乏,质子交换膜燃料电池(PEMFC)受到了社会越来越多的关注。相比传统能源,PEMFC具有效率高、使用寿命长、零排放、低温快速启动等特点,可同时解决节能和环保两大世界难题,是未来最有前景的能源来源之一^[1-2]。美国《时代周刊》社会调查结果显示,PEMFC被列为 21 世纪十大科技新技术之首。目前 PEMFC 的开发和商业化进程受限主要源于其可靠性、耐久度较差以及较高的成本。双极板作为 PEMFC 的重要组成部分,其材料的选择与 PEMFC 电化学性能密切相关。因此,对双极板材料的研究已成为 PEMFC 研究中的热点之一。

双极板作为 PEMFC 的核心部件,隔离了单个燃料电池又将其串联起来,通过流道输送阴极(H_2)和阳极(O_2 或空气)的反应气,完成散热和排水等功能,其质量约占电池堆的 80%,成本约占 38%,几乎占据了燃料电池堆的所有体积^[3-4]。因此,开发具有良好导电性、气密性、机械性能、耐腐蚀性能以及低成本的双极板成为科研人员奋斗的目标。美国能源部对未来双极板材料提出如下要求^[5]:成本 $<3 \$ / kW$,耐腐蚀性(阳极) $<1 \mu A / cm^2$,耐腐蚀性(阴极) $<1 \mu A / cm^2$,电导率 $>100 S / cm$,接触电阻 $<0.01 \Omega \cdot cm^2$,氢气渗透率 $<1.3 \times 10^{-14} cm^3$,抗弯强度 $>25 MPa$,可延长率为 40%。目前有关双极板材料的研究已趋于成熟且部分材料已具备商业化条件。

基金项目:中国科学院青年创新促进会(2017459);兰州理工大学中青年教师出国(境)交流项目

作者简介:赵秋萍(1978-),女,博士,副教授,硕士研究生导师,从事化工新能源材料研究工作。

联系人:张斌(1982-),男,博士,研究员,硕士研究生导师,从事低摩擦与固体超滑、等离子镀膜技术与装备研究工作。

1 PEMFC 双极板材料的类型及研究进展

目前,国内外对于 PEMFC 双极板材料的研究主要集中在石墨、金属和聚合物复合材料方面。

1.1 石墨双极板

石墨是出现最早也是最常见的双极板材料。Emanuelson 等^[6]将提纯石墨粉与碳化热固性酚醛树脂混合,通过注塑成型工艺制备双极板,虽然产品的可承受强度符合要求,但其电阻率远远大于纯石墨双极板。此种双极板保留了石墨的多种优点,具有良好的热稳定性、导电性和较强的耐腐蚀性能,但其成本很高,难以大规模生产。在生产过程中,仍存在许多问题^[7-8],尤其在机加工过程中容易产生气孔,使双极板的气密性变差,导致 H_2 和 O_2 互相渗透,降低了电池性能。为降低双极板孔隙率,王明华等^[9]通过真空加压,采用偏硅酸钠($NaSiO_3$)溶液加酸加热生成 SiO_2 的方法制备石墨双极板。结果表明,采用上述方法制备的石墨双极板孔隙率降低了 70%,在氢气压力为 0.3MPa 下不透气,对石墨双极板的电阻没有影响,并保证了燃料电池的性能。Guo 等^[10]通过选择性激光烧结法制备了石墨双极板,相比传统方法(如压缩模塑和注塑成型)更省时经济。据文献^[11]报道,天然石墨(NG)、人造石墨(SG)、炭黑和碳纤维等石墨材料都可用于制作双极板。目前制备石墨双极板的技术基本成熟,但石墨的脆性导致双极板体积变大,成本增加,以至于石墨渐渐被金属和复合材料所替代。

1.2 金属双极板

与石墨相比,金属具有良好的导电、导热性能和机械性能,成本较低,具备商业化条件。制备双极板的金属材料主要包括 Au、Pt、Ti 及不锈钢等^[8]。其中贵金属双极板成本太高,难以实现商业化,纯金属双极板会在酸性环境中发生氧化,生成一层致密的氧化膜进而与酸液反应生成金属离子,使金属双极板接触电阻增大,从而影响燃料电池的性能。Huang 等^[12]以耐高温材料作为膜电极,与 316 不锈钢极板组装的 PEMFC 性能得到明显提升。Baik 等^[13]研发了一种新型多孔金属双极板,该双极板可以提高燃料电池在高电流密度下的性能。与无孔双极板相比,在 0.4V 电压下,多孔金属双极板电流密度由 $1.60A/cm^2$ 提高到 $2.22A/cm^2$,且多孔金属双极板可降低燃料电池的传质阻力,在阴极具有更

低的压降。Gutiérrez 等^[14]通过化学镀和物理气相沉积法在 6061 铝合金双极板表面先后镀上一层 Ni-P 层和 Au 层。在 H_2SO_4 浓度为 0.5mol/L 条件下,通入 H_2 和 O_2 模拟燃料电池环境。结果表明,金属双极板腐蚀电流密度从 $51\mu A/cm^2$ 降至 $5.21\mu A/cm^2$,在开路电位下观测 4h 后金属双极板表现稳定,具有良好的耐久性。Lyons 等^[15]直接对金属 Ti 进行激光烧结,先在 Ti 表面烧制一层超塑性材料,再沉积一层 Au/ TiO_2 薄膜提高耐腐蚀性能,制备出一种轻薄型金属 Ti 双极板,但成本太高。因此,降低镀层金属双极板的制备成本以及提升其耐久性依然是目前金属类双极板亟待解决的问题^[16]。

1.3 复合双极板

复合双极板由 2 种或 2 种以上的材料组成,通过复合其他材料优化了其机械性能,克服了石墨及金属材料的缺陷,具有制备简单、成本低廉、质轻且耐腐蚀等优点。目前主要有碳/碳复合双极板和石墨/聚合物复合双极板。

Yao 等^[17-18]将 SG、NG 和膨胀石墨(EG)分别与酚醛树脂混合,通过压缩模塑工艺制备了 3 种复合双极板。研究发现使用 EG 与酚醛树脂复合制备的双极板性能最佳,密度仅为 $1.55g/cm^3$,抗弯强度为 109MPa,板厚 0.9mm,导电率达到 182S/cm。为了增强 EG/酚醛树脂复合双极板的性能,在材料中又添加了碳纳米管,但制备流程较为复杂。Kang 等^[19]将环氧-碳纤维预浸材料与石墨树脂复合,通过机械棒压(20MPa)以及热压法(150℃)制备了超薄超轻的复合双极板。测试结果表明,制备的复合双极板板厚 0.6mm,平面电导率为 172S/cm,具有良好的可塑性,但加工周期较长。

Lee 等^[20-21]将氰酸酯与缩水双酚环氧树脂混合,得到氰化酯改性环氧树脂,在改性环氧树脂中添加氟乙烯丙烯共聚物(FEP),通过碳板热压法得到 FEP 膜。

将环氧胶粘剂膜浸入无纺碳毡,通过热压法制备复合双极板。热压前在环氧胶粘剂膜和压缩模具之间嵌入了一层厚度 $25\mu m$ 的 FEP 膜作为软质层,软质层极大地提高了复合双极板的机械性能(抗弯强度 79.3MPa,杨氏模量 25.1GPa)和导电性。测试结果表明,双极板在 200℃ 工作温度下能承受 2MPa 的组装力,双极板在 1.38MPa 的组装力下接

电阻为 $15.5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;在工作温度 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 条件下,单电池厚度仅为 1.7mm ,质量为 1.7g ,功率为 11.2W ,功率密度为 $0.45\text{W}/\text{cm}^2$ 。此外,为了缩小 PEMFC 的厚度和减轻其质量,课题组将电池的两极通过随机定向无纺碳毡集成到一个极板上,这种做法降低了成本,有望在双极板领域得到更广泛的应用。

Raunija 等^[22]制备了一种新型的碳/碳化硅复合材料双极板。制备过程如下:利用光纤铣床将连续的碳纤维切成离散的长度,接着去角质并分散,随后与碳化硅粉末混合,通过热压法于 2200°C 、 15MPa 条件下制备出碳纤维含量不同的碳/碳化硅复合双极板。测试结果表明:碳纤维质量分数为 50% 时复合双极板性能最佳,电导率为 $200\text{S}/\text{cm}$,抗弯强度为 757MPa ,抗压强度为 346.6MPa ,气体渗透率达 $2.2\times 10^{-7}\text{cm}^3$;在 H_2SO_4 浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 条件下、于 80°C 浸渍 300h 后,复合双极板质量和体积无明显变化。

在石墨双极板逐渐被替代,金属双极板无法满足燃料电池要求的情况下,复合双极板还需进一步降低成本满足商业化生产。因此,对双极板进行表面改性是解决当前问题的最佳方案。

2 表面改性的双极板材料

目前,对以金属合金和不锈钢为基体的双极板进行表面改性成为研究热点。为防止金属双极板被腐蚀,可采用磁控溅射法、闭合场非平衡磁控溅射离子镀(CFUMSIP)、电弧离子镀、化学镀、气相沉积法等技术对基体镀层^[23]。常见的金属合金有铝合金、碳钢等;不锈钢有 316L、310L 等^[24] 型号。对金属合金和不锈钢为基体的双极板进行表面改性主要有以下三类。

2.1 碳基镀层表面改性

Zhao 等^[25]采用 CFUMSIP 法将多层碳铬膜沉积在 316L 不锈钢片上进行表面改性,镀层由金属铬、金属碳化物以及非晶体碳组成。通过对比不同碳铬比($\text{Cr}_{0.5}\text{C}_5$, $\text{Cr}_{0.75}\text{C}_5$, Cr_1C_5 , $\text{Cr}_{1.5}\text{C}_5$ 和 Cr_2C_5) 条件下镀层对双极板性能的影响,发现碳铬比为 $\text{Cr}_{0.75}\text{C}_5$ 时双极板性能最佳,在模拟燃料电池环境 [$0.5\text{mol}/\text{L}\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg}/\text{L}$ 氢氟酸(HF), 70°C] 中进行动电位测试。结果表明,镀层双极板在腐蚀电位为 $0.113\text{V}(\text{vs. SCE})$ (SCE 为氧化汞)和 $0.6\text{V}(\text{vs.}$

SCE)条件下,极化电流密度为 $1.046\mu\text{A}/\text{cm}^2$,在组装力为 1.4MPa 下其接触电阻为 $1.4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。镀层双极板性能的提高源于其低温、致密层以及少量液滴,有利于提高基底金属的抗腐蚀性。Bi 等^[26]采用 CFUMSIP 法在 316L 不锈钢表面先后沉积了 Ti、Nb、Cr 和非晶碳膜。实验结果表明,Cr 可以促进非晶碳膜的石墨化,进而降低界面接触电阻,双极板在组装力为 1.4MPa 下的接触电阻为 $2.3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,在模拟燃料电池环境 ($\text{pH} = 3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{mg}/\text{L}\text{HF}$, 80°C) 中,腐蚀电位为 $0.24\text{V}(\text{vs. SCE})$ 、 $0.34\text{V}(\text{vs. SCE})$ 、 $0.3\text{V}(\text{vs. SCE})$ 时,双极板腐蚀电流密度分别为 $0.76\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.35\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.54\mu\text{A}/\text{cm}^2$,Ti 和 Nb 的表面钝化有效提高了双极板的耐腐蚀性能,为延长车用燃料电池寿命提供了新的思路。

Wu 等^[27-28]以 304 不锈钢片为基底,采用直流磁控溅射制备了由缓冲层(分别使用 Cr、Ti 和 W 作为缓冲层)以及非晶碳构成的双极板。拉曼光谱分析表明,Cr 与非晶碳组成的镀层 sp^2 杂化比最高,从而提高了双极板电导率,其电阻率为 $2.73\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$ 。在组装力为 $150\text{N}/\text{cm}^2$ 条件下,304 不锈钢、非晶碳膜和 Cr/非晶碳膜的接触电阻分别为 124.4 、 52.65 、 $16.65\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。改性双极板在腐蚀电位 $-0.32\text{V}(\text{vs. SCE})$ 和 $0.25\text{V}(\text{vs. SCE})$ 条件下,腐蚀电流密度分别为 $1.22\times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $0.894\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。透射电子显微镜观察到缓冲层和碳膜间存在明显的连锁结构,这是双极板具有良好耐腐蚀性能的主要原因。实验发现,改性双极板表面与水的接触角为 89.5° ,具有良好疏水性,单电池功率密度为 $1.123\text{W}/\text{cm}^2$,维持 12h 无明显降解。

Chen 等^[29]将铝板浸在氧化石墨烯水溶液中,使铝离子基质分离在铝板表面形成一层交联的氧化石墨烯凝胶,通入 H_2 加热至 400°C ,制备出石墨烯作为保护层的新型双极板。在模拟燃料电池环境 ($0.5\text{mol}/\text{L}\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg}/\text{L}\text{HF}$, 70°C) 中进行动电位测试。结果表明,在腐蚀电位为 $-0.1\text{V}(\text{vs. SCE})$ 和 $0.6\text{V}(\text{vs. SCE})$ 条件下,镀层双极板阳极腐蚀电流密度为 $5.89\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$,阴极腐蚀电流密度为 $9.29\times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$,在 $120\text{N}/\text{cm}^2$ 组装力下接触电阻为 $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。据文献报道,采用不同方法制备的碳基镀层双极板均表现出良好的耐腐蚀性能和低界面接触电阻,目前采用磁控溅射制备的多层镀层改

性不锈钢双极板性能更优异,应用前景广阔。

2.2 金属氮化物镀层表面改性

Wang 等^[30]采用电弧离子在 316L 不锈钢双极板表面沉积了 Ti/(Ti,Cr)N/CrN 镀层,在模拟燃料电池环境(H_2SO_4 浓度为 0.5mol/L,温度 70℃)中进行动电位测试。测试结果表明,双极板改性前后腐蚀电流密度分别为 177.83 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 -0.3V(vs.SCE)] 和 0.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 0.075V(vs.SCE)],极化 2h 后通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪观察发现,改性双极板表面仍具有较好致密层。在组装机力为 150N/cm² 条件下,改性双极板接触电阻为 4.9m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Jin 等^[31]通过化学镀与 CFUMSIP 法,在低碳钢双极板表面沉积了一层光滑致密的 Ni 和 CrN 镀层,在模拟燃料电池环境中($\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.07\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg/L HF}$, pH=4.0, 70℃)进行动电位测试。测试结果表明:在腐蚀电位为 -395.7mV(vs.SCE)以及 -220.3mV(vs.SCE)条件下,双极板阳极和阴极腐蚀电流密度分别为 6.762 $\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 、1.290 $\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$;组装机力为 140N/cm² 时,接触电阻为 3.3m $\Omega\cdot\text{cm}^2$,纳米压痕硬度为 10.68GPa,金属氮化物镀层提升了双极板的硬度和附着力,缓解了燃料电池堆在装配过程中带来的磨损和冲击。

Lee 等^[32]使用电泳沉积法在 316L 不锈钢双极板表面沉积了 TiN 镀层,在模拟燃料电池环境(H_2SO_4 浓度为 0.5mol/L、温度 70℃)中进行动电位测试。测试结果表明,改性前后双极板的腐蚀电流密度分别为 134 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 -263mV(vs. Ag/AgCl)] 和 64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 -203mV(vs. Ag/AgCl)],镀层前后双极板的电导率分别为 1.334 $\times 10^6\text{S}/\text{m}$ 和 1.48 $\times 10^6\text{S}/\text{m}$ 。Mendizabal 等^[33]通过高功率脉冲磁控溅射在 316L 不锈钢双极板表面沉积了 TaN 镀层。在模拟燃料电池环境(H_2SO_4 浓度为 1mol/L、温度 80℃、pH=3)中进行动电位测试。结果表明:N/Ta 原子比不同的双极板性能各异,测试开始 3min 后,双极板接触电阻大小为 Ta< TaN-1< TaN-0.625< TaN-0.25< SS316L(316L 不锈钢型号),组装机力为 140N/cm² 时,Ta 双极板接触电阻为 8m $\Omega\cdot\text{cm}^2$;在 1.4V(vs. SHE)恒电位极化 3h 发现,腐蚀电流密度为 TaN-0.25< TaN-0.625< Ta< TaN-1< SS316L, TaN-0.25 双极板腐蚀电流密度约为 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。Mani

等^[34]采用恒电位法在 316L 不锈钢双极板表面沉积了 $\text{HNO}_3\text{-KNO}_3$ 镀层。通过 X 射线光电子能谱(XPS)发现镀层中含多种氮化物(CrN、Cr₂N 氮氧化物)。改性双极板在电压 -0.5V、组装机力 150N/cm² 条件下,接触电阻为 7m $\Omega\cdot\text{cm}^2$;在模拟燃料电池环境(0.5mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg/L HF}$, 70℃)中进行动电位测试。测试结果表明,双极板阳极、阴极腐蚀电流密度分别为 0.136 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 -0.029V(vs.SCE)] 和 0.145 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 -0.031V(vs.SCE)]。

以上研究发现,不锈钢基体表面沉积多层金属氮化物镀层后,改性双极板表现出高耐腐蚀性能,具有较好的致密层结构以及较强的力学性能,有一定的商业推广价值。

2.3 聚合物镀层表面改性

Li 等^[35]通过电化学沉积法在 316L 不锈钢双极板表面沉积了一层聚苯胺镀层。在模拟燃料电池环境(0.5mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg/L HF}$, 80℃)中进行动电位测试。测试结果表明,镀层双极板的性能明显优于未镀层双极板的性能,腐蚀电位从 -93.2mV(vs.SCE)提高到 338.9mV(vs.SCE),开路电位从 -170mV 提高到 -30mV,腐蚀电流密度从 216.24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 0.093 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,降低了近 4 个数量级。实验证实,聚苯胺薄膜作为一种有效的屏障可以防止腐蚀环境的内渗透。Zhang 等^[36]将 8g/L 平均直径为 1 μm 的 TiN 粉末与 6g/L 的乳化丁苯橡胶加水混合,所得悬浮液超声分散 30min,采用电泳沉积法在 310 不锈钢双极板表面沉积了一层 TiN-丁苯橡胶镀层,在 H_2SO_4 浓度为 1mol/L、温度 298K 条件下进行恒电位极化实验。结果表明:镀层前后双极板的腐蚀电流密度分别为 1.61093 $\times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ 和 3.4902 $\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$,丁苯橡胶的弹性增加了碳纸与极板间的接触,减小了双极板的接触电阻;在组装机力为 200N/cm² 条件下,双极板接触电阻为 25m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

Tsai 等^[37]采用化学镀和浸渍法在 5052 铝合金双极板表面沉积了一种疏水的 Au-聚四氟乙烯(PTFE)/Ni-P 镀层。在模拟燃料电池环境(0.5mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{mg/L HF}$, 室温)中进行动电位测试。测试结果表明,双极板的腐蚀电流密度为 7.58 $\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$,界面接触电阻为 6m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (组装机力 140N/cm²),加入 PTFE 的改性双极板与水的接触角

(116.9°) 远大于 Au/Ni-P 镀层与水的接触角 (23.2°)。Lin 等^[38]通过化学镀在 5052 铝合金双极板表面分别沉积了 Ni-P 和 Ni-P-PTFE 镀层。结果表明,双极板接触角从 72°(Ni-P 镀层)提高至 103°(Ni-P-PTFE 镀层)。在模拟燃料电池环境 (0.5 mol/L H₂SO₄ + 2 mg/L HF, 70℃) 中进行动电位测试,发现镀层双极板腐蚀电流密度由 9.22×10^{-4} A/cm² 降为 1.02×10^{-6} A/cm²; 50 h 恒电位极化测试后观察到双极板表面仅有质量分数为 16.8% 的氧化元素,在组装机力为 200 N/cm² 条件下,接触电阻 ($13.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 也比镀层前 ($18.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 减小。Gao 等^[39]在钛双极板表面沉积了 Ni-P/TiN/PTFE 镀层。在模拟燃料电池环境 (0.5 mol/L H₂SO₄ + 2 mg/L HF, 70℃) 中恒电位极化 5 h,发现改性双极板腐蚀电流密度为 $0.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [腐蚀电位 -0.16 V (vs. SHE)], 其接触角和接触电阻分别为 112.4° 和 $5.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (组装机力 140 N/cm²)。经聚合物改性的双极板耐腐蚀性均有所提高,能够达到美国能源部的要求,但其机械性能以及实际工作环境下的耐久性仍需考察。

3 结语与展望

尽管无镀层石墨、金属和复合双极板的制备工艺已较成熟,但仍然存在工艺复杂、成本高和稳定性较差的问题。目前,最具商业推广潜力的是多层氮铬化物镀层和导电碳膜双极板,聚合物镀层双极板虽然表现出较高的耐腐蚀性和导电性,但由于力学性能较差,无法承受燃料电池堆装配过程中造成的磨损和冲击力,生产成本较高,难以大规模商业推广,因此多数工作仍集中在模拟燃料电池环境下改性双极板耐蚀性和导电性的研究。今后需深入研究改性双极板在实际工作环境下的电化学性能,同时进一步考察商业生产条件下镀层制备过程的可靠性、可重复性以及大面积表面改性金属双极板在 PEMFC 实际运行条件下的长期稳定性,优化工艺过程使表面改性过程采用更温和的制备条件、更短的操作时间,逐步降低高性能镀层表面改性金属双极板的成本。

参考文献

[1] 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, 265: 370-390.

- [2] Miller M, Bazylak A. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(2): 601-613.
- [3] Silva R F, Franchi D, Leone A, et al. Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(17): 3592-3598.
- [4] Taherian R, Nasr M. Performance and material selection of nanocomposite bipolar plate in proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Energy Research, 2014, 38(1): 94-105.
- [5] Włodarczyk R. Carbon based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells—a review[J]. Functional Materials Letters, 2018, 12(2): 1930001.
- [6] Emanuelson R C, Luoma W L, Taylor W A. Separator plate for electrochemical cells; US, 4301222[P]. 1981-11-17.
- [7] Huang J, Baird D G, McGrath J E. Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials[J]. Journal of Power Sources, 2005 (150): 110-119.
- [8] 王静. 碳微球基双极板复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [9] 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.
- [10] Guo N, Leu M C. Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexural strength of bipolar plates fabricated using selective laser sintering [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3558-3566.
- [11] Mathur R B, Dhakate S R, Gupta D K, et al. Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plate[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 203(1/2/3): 184-192.
- [12] Huang K P, Lai W H. Effects of anodic gas conditions on performance and resistance of a PBI/H₃PO₄ proton exchange membrane fuel cell with metallic bipolar plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (39): 24960-24967.
- [13] Baik K D, Seo I S. Metallic bipolar plate with a multi-hole structure in the rib regions for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Applied Energy, 2018, 212: 333-339.
- [14] Gutiérrez A G G, Sebastian P J, Cacho L M, et al. Surface modification of aluminum alloy 6061 for bipolar plate application: adhesion characteristics and corrosion resistance[J]. Int J Electrochem Sci, 2018, 13: 3958-3969.
- [15] Lyons K S, Gould B D. Lightweight titanium metal bipolar plates for PEM fuel cells [C]// Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, 2017: 613-618.
- [16] 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.
- [17] Yao K, Adams D L, Hao A, et al. Highly conductive and strong graphite-phenolic resin composite for bipolar plate applications[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12):14320-14331.
- [18] Yao K, Adams D L, Hao A, et al. Highly conductive, strong, thin and lightweight graphite-phenolic resin composite for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. *ECS Transactions*, 2017, 77(11):1303-1324.
- [19] Kang K, Park S, Jo A, et al. Development of ultralight and thin bipolar plates using epoxy-carbon fiber prepregs and graphite composites[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(3):1691-1697.
- [20] Lee D, Choe J, Nam S, et al. Development of non-woven carbon felt composite bipolar plates using the soft layer method[J]. *Composite Structures*, 2017, 160:976-982.
- [21] Lee D, Lim J W. Cathode/anode integrated composite bipolar plate for high-temperature PEMFC[J]. *Composite Structures*, 2017, 167:144-151.
- [22] Raunija T S K, Gautam R K, Sharma S C, et al. Ultra-thin carbon/silicon carbide composite bipolar plate for advanced fuel cells[J]. *Material Science & Engineering Technology*, 2018, 49(1):12-20.
- [23] 杨超, 王东哲. 质子交换膜燃料电池用金属双极板表面改性的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(21):84-88.
- [24] Wang H, Sweikart M A, Turner J A. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 115(2):243-251.
- [25] Zhao Y, Wei L, Yi P, et al. Influence of Cr-C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel as bipolar plates for PEMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(2):1142-1150.
- [26] Bi F, Li X, Yi P, et al. Characteristics of amorphous carbon films to resist high potential impact in PEMFCs bipolar plates for automotive application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(20):14279-14289.
- [27] Wu Mingge, Lu Congda, Tan Dapeng, 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.
- [28] Wu Mingge, Lu Congda, Hong Tao, et al. Chromium interlayer amorphous carbon film for 304 stainless steel bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307:374-381.
- [29] Chen P, Fang F, Zhang Z, 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.
- [30] Wang S, 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.
- [31] Jin J, Zheng D, Liu H. The corrosion behavior and mechanical properties of CrN/NiP multilayer coated mild steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(48):28883-28897.
- [32] Lee D, Lee E, Yoon J, et al. Electrophoretic deposition of titanium nitride onto 316 stainless steel as a bipolar plate for fuel cell application[J]. *ECS Transactions*, 2017, 80(10):851-857.
- [33] Mendizabal L, Oedegaard A, Kongstein O E, et al. TaNx coatings deposited by HPPMS on SS316L bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: correlation between corrosion current, contact resistance and barrier oxide film formation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(5):3259-3270.
- [34] Mani S P, Rajendran N. Corrosion and interfacial contact resistance behavior of electrochemically nitrated 316L SS bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Energy*, 2017, 133:1050-1062.
- [35] Li P, Ding X, Yang Z, et al. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline-coated PEMFC metal bipolar plates with improved corrosion resistance[J]. *Ionics*, 2018, 24(4):1129-1137.
- [36] Zhang H, Yuan J, Zhu M. Preparation and characterization of TiN-SBR coating on metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2017, 20(4):169-173.
- [37] Tsai S Y, Lin C H, Jian Y J, et al. The fabrication and characteristics of electroless nickel and immersion Au-polytetrafluoroethylene composite coating on aluminum alloy 5052 as bipolar plate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313:151-157.
- [38] Lin C H, Lee J R, Teng P J, et al. A hydrophobic surface based on a Ni-P-PTFE coating on a metallic bipolar plate[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2018, 13:3147-3160.
- [39] Gao Pingping, Xie Zhiyong, Chun Ouyang, et al. Electrochemical characteristics and interfacial contact resistance of Ni-P/TiN/PTFE coatings on Ti bipolar plates[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 7(22):1971-1981.

收稿日期:2018-05-31

修稿日期:2019-07-25