质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性研究进展

冯利利¹, 汤思遥¹, 陈越¹, 李栓², 李彤岩^{3*}, 李星国^{2*}

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

3. 北京华胜信安电子科技有限公司, 北京 100085

*通信作者, E-mail: litongyan@huasun-is.com; xgli@pku.edu.cn

收稿日期: 2021-04-08; 接受日期: 2021-05-31; 网络版发表日期: 2021-06-15

民航安全工程技术研究中心开放课题(编号: 20200116)和北京市科学技术委员会(编号: Z191100004619011)资助项目

摘要 双极板是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心组件之一, 其质量的好坏直接决定电池堆输出功率的大小和使用寿命的长短. 金属双极板因具有优异的力学性能和导电性能, 成为当前PEMFC双极板研究中关注的焦点. 但是, 纯金属双极板在质子交换膜燃料电池环境中易受腐蚀, 金属板腐蚀后, 释放出可能毒害催化剂的金属离子, 或形成可增加界面接触电阻的致密氧化膜, 影响燃料电池的输出功率和使用寿命, 对金属双极板进行表面改性可以有效解决上述问题. 本文首先概述了双极板的种类、优缺点; 然后, 系统总结了金属双极板表面改性涂层的制备方法、性能与最新研究进展, 主要涉及金属基涂层、碳基涂层和导电聚合物涂层; 最后分析了改性涂层国产商业化面临的挑战及国内外产业化现状, 从成本和寿命出发展望了金属双极板表面改性的发展方向.

关键词 质子交换膜燃料电池, 金属双极板, 表面改性, 金属基涂层, 碳基涂层

1 引言

质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)具有能量转换效率高、工作温度低(<100℃)、启动速度快、绿色无污染等优点, 是目前固定式、便捷式电源系统领域中最有前途和最具竞争力的能量转换技术之一^[1,2]. 双极板是质子交换膜燃料电池系统中的一个关键零部件, 能够使活性气体均匀分布于活性区域, 传导电流和支撑膜电极以保持电堆结构的稳定性, 并移出燃料电池产生的热量和水^[3]. 为

了实现上述功能, 双极板应具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性和抗气体渗透性^[4], 以及较高的机械性能和较低的生产成本.

双极板主要包括石墨双极板、石墨复合双极板和金属双极板三种^[5], 表1归纳了不同种类双极板的优缺点. 石墨因具有较高的导电性和优异的化学稳定性, 最早用于双极板, 技术成熟, 已实现大规模商业化应用. 但是, 石墨抗弯强度低, 材料脆性大, 导致石墨双极板具有厚度大、电池体积比功率低、加工成本高等缺点^[6]. 石墨复合双极板一般由高分子树脂材料和石墨

引用格式: Feng L, Tang S, Chen Y, Li S, Li T, Li X. Research progress in surface modification of metal bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1018–1028, doi: 10.1360/SSC-2021-0079

表 1 不同种类双极板的优缺点

Table 1 Merits and disadvantages of different types of bipolar plates

Bipolar plates	Merits	Disadvantages
Graphite bipolar plates	Excellent corrosion resistance, high thermal and electrical conductivity, stable chemical properties, mature manufacture technology	Low mechanical properties (brittleness), large weight and volume, poor machinability, high processing cost
Composite bipolar plates	Excellent corrosion resistance, small volume, light weight, high strength	Poor mechanical strength, low electrical conductivity, difficult mass production, high price
Metal bipolar plates	High thermal and electrical conductivity, superior mechanical properties, easy fabrication, low cost, excellent structural durability against shock and vibration, ultra-thin BP	Prone to corrosion (membrane and catalyst poisoning, passive film formation)

等导电材料混合热压固化而成,但是,在燃料电池工作温度下,高分子材料可能发生蠕变、部分降解、离子渗出等问题,从而影响电池的性能^[7].金属双极板具有良好的导电性、导热性、阻气性以及机械加工性能,厚度可以达到0.07~0.1 mm,大功率金属板电堆的体积因而比石墨板电堆更小,功率密度更大,成为车用堆的主流^[8~10],丰田Mirai、本田Clarity和现代NEXO等乘用车均使用金属双极板.然而,纯金属双极板在质子交换膜燃料电池环境中易受腐蚀,金属板腐蚀后释放出可能毒害催化剂的金属离子,或形成可增加界面接触电阻(ICR)的致密氧化膜,从而影响燃料电池的输出功率和使用寿命.因此,开发具有高耐腐蚀性、低界面接触电阻、低重量、低体积、高机械制造性能及低成本金属双极板成为行业研发的目标.美国能源部(DOE)根据燃料电池的使用环境及领域,2020年对金属双极板提出了评价标准,即腐蚀电流密度 $\leq 1 \mu\text{A cm}^{-2}$,接触电阻 $\leq 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (压紧力1.4 MPa),电导率 $>100 \text{ S cm}^{-1}$,短堆测试寿命 $>5000 \text{ h}$ ^[5].

解决导电性与耐蚀性合理匹配的最有效方法是对金属表面涂层改性,国内外学者在燃料电池金属双极板表面改性涂层技术方面开展了大量研究工作.常用的改性涂层制备方法有磁控溅射、闭合场非平衡磁控溅射离子镀、电弧离子镀、电镀、化学镀和气相沉积等^[11],其中,磁控溅射是涂层制备最常用且相对成熟的一种方法,具有成本低、沉积速度快及可大批量生产等优点,本课题组^[12]采用磁控溅射法制备 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 双层复合介电膜,用于新型栅介质.等离子体增强化学气相沉积(PECVD)是将前驱体气体在低压下等离子体化并在较低的反应温度下在基底上沉积出大面积均匀致密的涂层,本课题组^[13]采用等离子体增强化学气

相沉积纳米叶片 In_2O_3 薄膜,薄膜表现出优越的锂存储性能.目前,金属双极板表面改性涂层主要分为金属基涂层和碳基涂层两类,金属基涂层常见的有贵金属涂层和金属化合物涂层,碳基涂层主要有石墨涂层、导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯)涂层、类金刚石涂层^[14].两类涂层各有优缺点,金属基涂层与基底结合更紧密,金和铂完全耐腐蚀,但金属化合物涂层长期使用不耐氢氟酸腐蚀;碳基涂层耐腐蚀,但涂层附着力较差.在应用中根据不同场景需要,调节涂层材料的组分,合理优化涂层结构.本文主要总结了金属基涂层、碳基涂层和导电聚合物涂层的制备方法、性能及最新研究进展,对金属双极板改性涂层国产商业化面临的挑战进行了分析,并展望了金属双极板表面改性材料的发展趋势.

2 金属双极板改性涂层

2.1 金属基改性涂层

贵金属涂层技术的研究主要在不锈钢和钛板等金属表面镀一层金、银或铂等贵金属.例如,在316L不锈钢表面镀一层薄金,可以避免双极板表面氧化膜的生成及镍的分解^[15],镀金或镀银的改性钛双极板的性能优于未改性双极板的.贵金属优越的耐蚀性以及石墨类接触电阻使其在特殊领域仍有使用,但成本较高,难以商业化应用.根据DOE的要求,双极板的成本要降至 $3 \$ \text{ kW}^{-1}$ ^[5].目前,国内外关于金属双极板改性材料的研究集中在价格更低的金属化合物方面,钛和铬等多种过渡金属氮化物及碳化物因具有良好的耐腐蚀性、高导电性和低接触电阻等特性,被科研人员广泛用于金属双极板的表面改性^[16].金属化合物涂

层按组分可分为二元涂层和多元涂层, 按结构分为单层膜结构和多层膜结构。

2.1.1 二元涂层

二元涂层是一种比较常见的改性涂层。郝凯歌等^[17]利用脉冲偏压电弧离子镀技术, 在TC4钛合金基底上制备了 $\text{Cr}_{0.21}\text{C}_{0.79}$ 涂层, 该涂层兼具高导电和高耐腐蚀性能, 在 -0.1 V 阳极工作电压下具有阴极保护性, 在 0.6 V 阴极工作电压下腐蚀电流密度为 $0.10\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, 在 0.6 MPa 压力下接触电阻达 $0.45\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 。Emile^[18]等采用磁控溅射法在316L不锈钢表面制备了厚度为 50 nm 的CrN涂层。涂层制备前, 对不锈钢基底刻蚀去除界面氧化物, 使涂层附着力更好, 涂层的耐腐蚀性和导电性均得到提高。涂层沉积180天后, 其界面接触电阻仍未发生明显变化(图1), 满足DOE要求。

与物理气相沉积(PVD)法相比, 等离子电解氮化处理是一种经济、简单、有前景的表面改性技术, 且不存在因附着力差而导致镀层剥落的问题。Yi等^[19]采用等离子体电解氮化技术和退火处理技术对钛合金双极板进行改性, 双极板表面的氮化层由多孔火山状微纳米结构表层和致密内层组成, 在模拟燃料电池工作环境下, 氮化30 min的涂层的腐蚀电流密度降至 $0.195\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, 电位极化后, 其接触电阻为 $3.91\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ (1.5 MPa)。Jin等^[20]采用液相等离子体电解氮化技术对质子交换膜燃料电池Ti-6Al-4V合金双极板进行改性, 电解液中 CH_4NO_2 浓度为 600 g L^{-1} 时制备的涂层在模

拟燃料电池阴极工作环境($0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4+5\text{ mg L}^{-1}\text{ HF}$)中具有最低的腐蚀电流密度($0.57\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$), 0.6 V (vs. SCE)恒电位极化后, 电流密度稳定在 $0.09\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ (图2), 接触电阻由 $6\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 增加至 $10\pm 0.5\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ (1.4 MPa) (图3)。

传统薄膜沉积技术制备的耐蚀涂层中可能存在针孔、晶界等缺陷, 为腐蚀物质向内迁移到金属基底提供了通道, 而原子层沉积技术生长的薄膜却没有针孔缺陷, 从而有效地遏制了腐蚀性物质的迁移。Lee等^[21]通过等离子体增强原子层沉积(PEALD)技术在316L不锈钢双极板上制备了超薄($25\sim 67\text{ nm}$)TiN涂层, 如图4

图2 模拟质子交换膜燃料电池阴极环境中Ti-6Al-4V合金和氮化样品的动电位极化曲线^[20] (网络版彩图)

Figure 2 The potentiodynamic polarization curves of the Ti-6Al-4V alloy and the nitriding samples in the simulated PEMFC cathode environment [20] (color online).

图1 氮化铬涂层界面接触电阻值随时间的变化^[18] (网络版彩图)

Figure 1 Evolution of the ICR value of the chromium nitride coating [18] (color online).

图3 Ti-6Al-4V合金和氮化样品腐蚀前和极化6 h后的界面接触电阻^[20]

Figure 3 ICR of the Ti-6Al-4V alloy and the nitriding samples before corrosion and after polarization for 6 h [20].

图 4 SS316L 基底上 TDMAT-TiN 薄膜的截面高分辨透射电镜图像^[21]

Figure 4 Cross-sectional HRTEM images of the TDMAT-TiN thin films on SS316L substrates [21].

所示, 以四(二甲氨基)钛(TDMAT)为前驱体制备的 TiN 涂层中形成了约 5 nm 厚的超薄非晶界面层, 其耐蚀性更优异, 在模拟双极板工作环境($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ HF}$, 70°C)中, 涂层的腐蚀电流密度约为 $0.3 \mu\text{A cm}^{-2}$, 0.6 V (vs. SCE) 恒电位极化 1 h 后腐蚀电流密度稳定在 $0.84 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。

脉冲偏压电弧离子镀、等离子电解氮化处理技术和原子层沉积技术均能制备满足 DOE 要求的金属双极板二元改性涂层, 不同技术的难度和成本不同, PVD 技术是沉积方法的首选, 原子层沉积技术对沉积设备要求较高, 适用于特殊用途的金属双极板表面改性。

2.1.2 多元涂层

当在二元膜层中加入其它组元时, 可以改善膜层的性能, 且能满足应用中特殊性能的要求^[22], 如, 纳米化 MAX 相材料的结构中存在两种不同类型的键(M-A 键和 M-X 键), 其具有高度的各向异性, 良好的耐腐蚀性、抗热震性、导电性和导热性, 简单的机械加工性能等特点, 适用于薄膜材料的应用。初敏等^[23]通过真空溅射镀膜法在 316L 不锈钢板表面制备了 TiN 和 TiCrN 膜层, 在模拟燃料电池腐蚀溶液($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ HF}$, 80°C)中进行动电位极化测试, 与 316L 不锈钢基板相比, 镀 TiCrN、TiN 膜层的双极板的耐蚀性分别提高了 20 倍和 10 倍, 腐蚀电流密度分别

为 0.242 和 $0.435 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。Lu 等^[24]采用直流脉冲磁控溅射的方法在不锈钢基体上制备了 Ti-Si-C 涂层, 采用真空热处理的方法制备了 Ti_3SiC_2 , 通过改变薄膜中 TiC 和 Ti_3SiC_2 的比例, 可以调节 Ti-Si-C 薄膜的耐蚀性和导电性, 从而获得综合性能更好的涂层。Wang 等^[25]通过等离子体增强原子层沉积技术在不锈钢上制备了 ZrN 涂层, 进一步采用氧等离子体处理 ZrN, 在 304 SS 基板上成功制备了 36 nm 厚的 $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ 涂层; 模拟阴极工作电位 0.6 V 条件下, 测得 $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ 涂层的腐蚀电流密度约为 $0.02 \mu\text{A cm}^{-2}$, 较 ZrN 涂层的腐蚀电流密度 ($0.46 \mu\text{A cm}^{-2}$) 低一个数量级; 恒电位 0.6 V 极化测试 42 小时后, $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ 涂层的电流密度最终稳定在 $0.091 \mu\text{A cm}^{-2}$, 表明将一定量氧气掺入导电涂层是实现涂层超高耐腐蚀性能的可行策略; 同时, 涂层还保持着较高的导电性(图 5)。

在二元涂层的基础上, 制备 MAX 相导电陶瓷材料或者掺入其它元素可以进一步提高涂层的综合性能, 归因于合适的元素加入后能够形成更稳定且导电的化学键。

2.1.3 多层膜结构涂层

针对部分涂层和基底结合力差的问题, 可在涂层和基底之间增加过渡层。李慧哲等^[26]采用脉冲偏压电弧离子镀技术, 在 316L 不锈钢表面制备多层改性薄膜, 先沉积 Cr 过渡层, 然后对其表面进行氧等离子体注入处理, 再沉积制备 Cr/C 薄膜, 该改性薄膜表面完整致密, 在 1.2 MPa 压力下与碳纸间的 ICR 为 $16 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, 低

图 5 ZrN 和 $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ 在 H_2SO_4 溶液中的电化学过程(a)及其对测试后界面接触电阻的影响(b)^[25] (网络版彩图)

Figure 5 The electrochemical process of the ZrN and $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ (a) and the effect on the ICR after test in H_2SO_4 solution (b) [25] (color online).

于未改性不锈钢基底ICR两个数量级, 动电位极化曲线测得涂层的腐蚀电流密度为 $0.3 \mu\text{A cm}^{-2}$, 0.6 V 恒电位下, 涂层的电流密度稳定在 $0.4 \mu\text{A cm}^{-2}$, 耐蚀性显著优于不锈钢的。通用公司为了解决铝表面TiN涂层因微孔而发生腐蚀的问题, 将铝板表面化学镀镍作为过渡层, 有效解决了上述问题^[27]。张广孟等^[28]采用多弧离子镀膜技术在316L不锈钢片上制备了系列Cr的氮化物和碳氮化物单层膜和多层膜, 对组分不同的涂层进行了接触电阻与电化学耐腐蚀性测试, 结果表明, 多层薄膜结构以及合适C、N化学计量比的镀膜的抗侵蚀性优于单层膜的; 当碳含量(摩尔比)为30%时, Cr/CrN/CrCN多层膜在 1.5 MPa 下的接触电阻为 $14.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, 腐蚀电流密度小于 $1 \mu\text{A cm}^{-2}$, 保持着较好的疏水特性。Jannat等^[29]采用阴极电弧蒸发等离子体沉积技术在316L不锈钢上沉积Ti/TiN多层涂层, 在模拟电池($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm F}^-$)条件下进行动电位测试, 70°C 下氧气气氛中改性钢板的腐蚀电流密度接近 $0.94 \mu\text{A cm}^{-2}$, 恒电位极化前后涂层的接触电阻分别为 11 和 $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, 沉积了涂层的316L不锈钢具有更高的疏水性(图6)。

多层结构涂层的设计可使改性钢板表现出高的耐腐蚀性, 同时具有较低的接触电阻, 应用前景良好, 但涂层的稳定性有待进一步研究。

基板的选择对涂层的附着力、内应力、膨胀系数和晶体结构均有较大影响。涂层与基板的结合有物理和化学结合两种方式, 当涂层与基板具有相同金属元素时, 能形成较强的结合键, 如, 过渡金属钛基涂层在钛合金表面有更强的附着力。基底的材料与表面状态对基底表面的涂层的成核率有一定影响, 当基底材料选择合适时, 涂层在基底表面成核率高, 涂层晶粒细

图6 316L不锈钢无涂层(a)和有Ti/TiN涂层(b)的水接触角^[29] (网络版彩图)

Figure 6 Water contact angles of the uncoated (a) as well as the Ti/TiN coated (b) 316L [29] (color online).

化, 进而影响涂层的晶格常数和热膨胀系数, 从而改善涂层的内应力与耐腐蚀性能。因此, 选择合适的基底材料, 在涂层中引入其它元素, 在基底和涂层之间制备合适的过渡层, 均能改善涂层的性能, 强化涂层与基底的适应性。

2.2 碳基改性涂层

2.2.1 碳膜涂层

碳膜涂层改性金属极板具有价格低、机械性能良好、耐腐蚀和导电性能优异的优点, 适合大批量商业生产^[30]。非晶碳涂层中, 碳原子有 sp^2 和 sp^3 两种杂化类型, 涂层同时具有石墨和金刚石的性能, 组织结构致密, 化学稳定性好。调节非晶碳涂层中 sp^2 与 sp^3 杂化的比例, 可提高非晶碳涂层的导电和抗腐蚀性能, 满足金属极板在质子交换膜燃料电池中的使用要求^[31]。Han等^[32]采用离子束增强沉积法以不同比例的 CH_4 和 H_2 为气源, 在SUS316L不锈钢表面制备类金刚石(DLC)涂层, 研究了不同气体比例(CH_4/H_2)和沉积时间下DLC涂层的腐蚀特征和腐蚀行为, 拉曼光谱(图7)显示, CH_4/H_2 为 $1:1$ 时, 薄膜中 sp^3 键含量最高, 与无涂层的SUS316L相比, 有涂层的SUS316L表现出更好的耐腐蚀和导电性能, 腐蚀电流密度降低至 $0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$, 界面接触电阻减小至 $12.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, 但是, 涂有DLC膜的SUS316L钢仍然不能满足DOE对接触电阻的要求。因

图7 不同条件下沉积在SUS316L上的DLC涂层腐蚀测试后的拉曼光谱。(a) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:1$, 6 h; (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:1$, 12 h; (c) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:0$, 6 h; (d) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:0$, 12 h^[32] (网络版彩图)

Figure 7 Raman spectra of DLC films deposited on SUS316L at (a) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:1$, 6 h; (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:1$, 12 h; (c) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:0$, 6 h; (d) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1:0$, 12 h after corrosion tests [32] (color online).

此, 未来的工作需要通过在DLC薄膜上增加更多的导电通道来改善DLC薄膜涂层的接触电阻, 同时降低制造成本。

铝比不锈钢轻65%, 导电率是不锈钢的21~44倍, 导热率是不锈钢的10~29倍^[33]。Chen等^[34]将铝片浸入氧化石墨烯(GO)水溶液中, 利用离解的铝离子作为交联剂, 在铝片上形成一层交联的GO凝胶层, GO凝胶层在氢气气氛中于400℃下还原为石墨烯(图8)。FTIR和XPS揭示了自组装GO层的化学性质及其向石墨烯膜的转化。在模拟燃料电池环境下, 涂有石墨烯的铝板的腐蚀电流密度 $<1 \mu\text{A cm}^{-2}$, 比纯铝板的低四个数量级, 界面接触电阻 $<5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, 较纯铝板的更低、更稳定, 满足DOE要求。

2.2.2 碳基复合涂层

碳膜涂层虽然使金属极板具有良好的导电、耐蚀性能, 但是大量研究表明柱状结构和孔洞等缺陷会导致涂层耐蚀性能明显降低^[35,36], 涂层中的柱状晶结构被认为存在腐蚀介质扩散的有效通道, 腐蚀介质因此更容易穿过涂层与金属基底反应^[37]; 而细晶结构涂层在腐蚀过程中, 腐蚀介质经过更加曲折的路线, 扩散速度变得缓慢和困难, 因而具有更好的耐腐蚀性能^[38]; 涂层的针孔等缺陷则会导致涂层的屏蔽机制失效, 增大腐蚀介质与金属基底直接接触的概率^[39]。复合涂层能够较好地解决上述问题。王骏斌等^[40]以碳涂层为基底, 采用水热浸渍两道工序在Ti双极板上浸渍氧化石墨烯(GO)和聚四氟乙烯(PTFE)混合液制备了GO-

PTFE-C复合改性涂层, 通过GO、PTFE的浸渍, 碳涂层中的孔洞被有效填充, 涂层耐蚀性得以提高。Liu等^[41]采用循环伏安法将聚吡咯/石墨烯复合涂层直接电沉积在304不锈钢上, 在质子交换膜燃料电池的环境中研究了复合涂层双极板的性能, 发现复合涂层改性双极板具有更好的耐腐蚀性、化学稳定性和导电性。

2.3 导电聚合物涂层

除了在金属双极板表面制备金属基涂层和碳基涂层, 研究人员还制备了导电聚合物涂层用于金属双极板的表面改性。Shanmugham等^[42]采用循环伏安法在316L不锈钢表面制备了聚(*m*-苯二胺)涂层, 扫描电镜结果显示聚(*m*-苯二胺)涂层具有均匀致密的形貌, 研究发现聚(*m*-苯二胺)改性涂层可使316L不锈钢在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的腐蚀电流密度降至 $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。Zeng等^[43]通过阳极氧化在铝合金(AA5052)双极板上构造了蜂窝结构, 并在表面注入聚丙烯腈(PAN)溶液制备了PAN膜; 图9中的扫描电镜图片可见, PAN膜致密光滑, 铝合金表面的多孔结构有利于增强PAN和铝合金间的机械接合; 电化学测试发现, PAN膜在PEMFC的阴极环境下大大提高了铝合金双极板的耐腐蚀性, 改善了电荷传递电阻, 延长了富氧酸性条件下涂层的稳定性。

提高导电聚合物涂层的长期耐蚀性对质子交换膜燃料电池金属双极板的保护至关重要。Deyab等^[44]研究了聚苯胺/锌-卟啉复合涂层在提高燃料电池性能和保护不锈钢双极板免受腐蚀方面的作用, 研究表明, 添加1.0%的锌-卟啉后, 聚苯胺/锌-卟啉复合材料的耐蚀性能优异, 腐蚀电流密度从 $5.9 \mu\text{A cm}^{-2}$ 下降至 $0.15 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。Chen等^[45]在304不锈钢表面沉积导电聚吡咯(PPy)过程中添加多巴胺(PDA)功能化的碳粉, 以提高导电聚合物在钢板上的附着力, 阻止涂层缺陷, 与PPy涂层相比, PPy/C-PDA涂层表面均匀光滑, 热稳定性和附着力好, ICR值低。电化学测量和浸泡实验表明, PPy/C-PDA涂层在模拟质子交换膜燃料电池环境中具有720小时的长期耐腐蚀性能, PPy/C-PDA涂层可避免304SS的点蚀(图10)。物理屏障效应、阳极保护效应和附着力的协同作用是PPy/C-PDA涂层具有优异的防腐能力的主要原因。以上结果初步表明, 导电聚合物涂层改性能够增强不锈钢的耐腐蚀性能, 但是还需在燃料电池运行条件下长期考察涂层的实际耐腐蚀效果。

图8 铝板上石墨烯的制备示意图^[33] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic diagram of preparation of graphene films on aluminum plates^[33] (color online).

图9 (a, b) 铝合金的SEM图像; (c, d) 电化学抛光铝合金表面的SEM图像; (e, f) 阳极氧化铝合金表面的SEM图像; (g) PAN膜的SEM图像; (h) PAN膜截面的SEM图像^[43] (网络版彩图)

Figure 9 (a, b) SEM images of the bare aluminum alloy; (c, d) SEM images of the electrochemical polished aluminum alloy surface; (e, f) SEM images of the anodized aluminum alloy surface; (g) SEM images of the PAN film; and (h) SEM cross-sectional images of the PAN film^[43] (color online).

图10 在0.1 M H_2SO_4 溶液中浸渍720 h后, (a) 304SS及304SS上沉积(b) PPy、(c) PPy/C和(d) PPy/C-PDA涂层的扫描电镜微观图像^[41]

Figure 10 SEM images of (a) bare 304SS, (b) PPy, (c) PPy/C and (d) PPy/C-PDA coated 304SS after 720 h immersion in 0.1 M H_2SO_4 solution^[41].

3 金属双极板面临的挑战与产业化现状

3.1 面临的挑战

涂层改性金属双极板在保证导电性下, 明显提高了耐腐蚀性, 从而使燃料电池的服役寿命大幅提升, 但金属表面镀膜无疑增加了制造成本和工艺复杂性^[46], 因此, 降低成本、简化工艺、提高涂层寿命是金属双极板商业化面临的主要挑战。

燃料电池车辆的燃料电池系统和电堆组件在降低

总成本和改善性能中起重要作用, 金属双极板成本是电堆成本的重要组成部分。而双极板的成本下降空间巨大, 金属双极板有望通过改善涂层制备工艺以及研发新涂层材料来降低成本。制备工艺上, 金属双极板成本较高的主要原因在于当前涂层工艺耗时长、设备投入高、生产效率低。相比国外, 我国镀膜设备生产效率低、良率低, 主要原因在于圆形腔体装炉量小, 腔体体积大, 抽气系统单一等, 国内外的代表性镀膜设备如图11所示。国内相关设备制造公司为工艺改进做出了很多努力, 上海福宜吸取国际知名真空镀膜设备的技术经验, 自主研发优化, 制造的设备达到了同类设备国际先进水平, 生产的涂层经检测, 达到了“接触电阻 $<3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、腐蚀电流为 $0.2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ”的技术水平, 立式镀膜流水线FE-1350产量可达100万片/年以上。国外代表企业有瑞士IMPACT COATINGS公司, 其镀膜设备可量产MAXPHASE™涂层(陶瓷材料)用于金属板表面改性, 涂层的接触电阻 $<3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流 $<1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。涂层材料上, 非贵金属和碳基涂层是未来的发展趋势, 为了降低成本, 涂层的厚度还要尽量减薄, 但要避免针孔。因此, 在保证金属双极板良好的性能下, 实现大批量低成本制造是未来需要解决的问题^[47]。在涂层材料技术成熟时, 可以进一步扩大生产规模, 在新材料基础上实现低成本改性金属双极板的目标。

使用寿命方面的挑战在于涂层满足耐腐蚀的同时尽可能无针孔、无裂痕。针孔是涂层材料普遍存在的

图 11 国内外代表性镀膜设备: (a) FE-1350 (上海福宜), (b) INLINECOATER™FC (IMPACT 涂层公司) (网络版彩图)

Figure 11 Representative coating equipment in China and abroad: (a) FE-1350 (Fuyi, Shanghai) and (b) INLINECOATER™FC (IMPACT COATINGS) (color online).

问题, 由于涂层材料在制备过程中形成了不连续相, 从而导致针孔的存在, 使得涂层的针孔发生基于母材的电化学腐蚀. 另外, 涂层材料与基底膨胀系数不同, 工况循环时的热循环会导致微裂纹, 通过增加过渡层可以缓解该问题^[48]. 此外, 长时间运行时, 改性涂层性能退化和损伤机理不明确, 需要进一步在实际工况下研究影响性能的相关因素及阐明相关的失效模型.

3.2 产业化现状

2014年12月15日, 丰田Mirai氢燃料电池车在日本正式上市, 宣布燃料电池成功商业化^[49]. 随着燃料电池汽车应用增加, 对重量轻、体积小的金属板电堆需求更加明确, 目前包括公交车在内的其它车型正在尝试使用金属板电堆. 虽然贵金属涂层较非贵金属涂层的性能更优异, 但是由于贵金属的成本高, 非贵金属涂层将是未来的发展主流. 国外已经大规模生产金属化合物涂层改性双极板和碳基涂层改性双极板, 代表性企业有德国Dana和Grabener、瑞典Cellimpact、美国treadstone、日本丰田公司等, 其中, 日本丰田的涂层技术较为领先, Mirai第一代产品采用的是神户制钢提供的钛合金双极板和低成本碳基涂层(π 共轭无定形碳, PAC), 通过改进等离子化学沉积设备和工艺流程降低了工艺时间和成本; 第二代Mirai金属双极板采用的是碳纳米复合涂层和钛极板, 神户制钢在轧制钛卷材表面的氧化膜中添加纳米碳, 得到碳纳米复合涂层, 冲压成形后未进行表面处理, 成本得以降低, 生产效率明显提高. 国内金属板制备技术还处于研发试用阶段, 上海治臻新能源、上海佑戈、新源动力和爱德曼等企业研制出车用燃料电池金属双极板, 并尝试在电堆和

整车中应用.

国内主要燃料电池研发单位在金属双极板性能提升上取得了较多突破, 使材料问题不再是制约双极板性能的主要因素. 在耐久性方面, 近年来, 上海交大、大连理工、常州翊迈等研究单位开发了石墨基、钛铬基等多种复合涂层, 并在平衡涂层性能与成本方面做了许多努力, 极板性能持续提升. 大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室在不锈钢双极板的表面改性方面取得重大突破, 该课题组^[50]采用脉冲偏压电弧离子镀膜法制备了碳铬纳米复合薄膜, 压紧力0.6 MPa时 $ICR < 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, 模拟燃料电池环境下腐蚀电流密度 $< 0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$, 该成果已成功应用于上海汽车集团的燃料电池汽车项目. 上海交通大学科研团队发起建立的上海治臻公司, 采用0.075~0.15 mm厚的不锈钢和钛合金超薄板作极板, 利用自主研发的UltraPVD系统, 针对燃料电池的不同应用环境, 开发了MCC、MCD、MCE等多种涂层工艺, 实现了金属双极板高性能、长寿命涂层的批量化生产加工, 使用上海治臻金属极板的车用燃料电池通过了乘用车工况连续5000小时耐久性测试评估. 上海佑戈是中国唯一一家可以利用非真空技术, 在金属基底表面涂镀微米级厚度膜层, 使双极板各项性能优良的公司, 该公司相继开发了第一代“Au-coating”、第二代“MAXphasecoating”和第三代“A-carboncoating”技术, 这些技术已相对成熟, 为了更好地投入商业化应用, 使产品拥有更长的使用寿命和更低的成本, 该公司研制了第四代“CLCcoating”, CLC(Carbon-like Coating)是一种廉价的镀膜方式, 更能适应未来低成本燃料电池的商业化应用. 上海交大、新源动力、上汽集团组成联合攻关团队研发了钛-铬-氮-碳

表 2 燃料电池金属双极板国内外产品的主要性能指标

Table 2 Main performance index of domestic and foreign metal bipolar plate products for fuel cells

Company	Coating material	ICR ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)	Corrosion ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Thickness (μm)	Deposition method
Shanghai Zhizhen	Composite coating	<2	<0.5	0.1	PVD
Shanghai Youge	CLC (Carbon-like coating)	<3	<1	0.2–10	Non-vacuum
Changzhou Yimai	Amorphous carbon films	1.4	0.26	0.1–0.2	Magnetron sputtering
FUYI ZHENKONG	Carbon-based coatings	<3	0.2	–	PVD/PECVD
IMPACT COATINGS	MAXPHASE™ coating	<3	<0.5	<0.5	PVD
PRECORS Technologies	Carbon-based coatings	–	<1	–	PVD
Mirai	Amorphous carbon	6	<1	–	PECVD

多元复合涂层, 提出材料梯度过渡及纳米孔抑制技术, 通过致密复合膜层实现高耐蚀性, 利用纳米点实现高导电性, 涂层的接触电阻和腐蚀电流显著优于其它涂层, 并且在国内通过车用5000小时寿命考核. 表2列出了国内外主要厂家生产的改性金属双极板的性能参数, 其中可见我国主要研发单位开发的金属双极板的性能优异, 但实现金属双极板的大规模商业化尚需解决一些瓶颈问题, 例如进一步提高涂层寿命, 减少涂层沉积设备对国外的依赖, 降低批量化生产成本等.

4 总结与展望

金属板电堆具有体积小、重量轻、功率密度和结构强度高、量产成本低等优势. 研究人员采用多种方法制备金属双极板表面改性涂层, 以保证涂层材料长期保持高耐腐蚀能力和低界面接触电阻. 贵金属涂层、金属化合物涂层、导电碳涂层表现出较好的耐腐

蚀性能和低接触电阻, 具有应用前景. 目前, 大多数涂层的性能指标均符合2020 DOE标准, 通过选择合适的制备工艺、设计多层膜结构、掺杂或制备多元涂层, 可以进一步提升涂层的导电性、耐蚀性及其与基底的结合力.

车用燃料电池商业化的挑战在于解决改性金属双极板的成本和寿命问题. 成本方面, 制备更薄、无针孔的致密涂层是未来的发展方向, 这对涂层的制备工艺与设备提出了更高的要求, 国内目前需要更多降低成本的解决方案, 期待国产镀膜设备在自主创新与研发上获得更多突破. 打造“技术国产化—降低成本—规模化—进一步降低成本”的良性循环, 才能实现氢燃料汽车产业的商业化. 寿命方面, 车用燃料电池的目标寿命为5000 h, 由于乘用车经常发生启动停车及负载变化, 真实的运行条件比实验室中复杂的多. 因此, 将涂层改性金属双极板组装成电池, 开展实际工况下的性能评价是实现商业化推广的关键.

参考文献

1 Show Y, Takahashi K. *J Power Sources*, 2009, 190: 322–325
2 Lee KH, Chu JY, Kim AR, Yoo DJ. *Int J Energy Res*, 2019, 43: 5333–5345
3 Marcinkoski J, Kopasz J, Benjamin T. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 3894–3902
4 Cunningham BD, Baird DG. *J Power Sources*, 2007, 168: 418–425
5 Zhao QP, Qian QP, Zhang B, Mou ZX, Zhang XK. *Mater Rev*, 2020, 34(S1): 395–399 (in Chinese) [赵秋萍, 钱庆一, 张斌, 牟志星, 张兴凯. 材料导报, 2020, 34(S1): 395–399]
6 de las Heras N, Roberts EPL, Langton R, R. Hodgson D. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 206–214
7 Lee HE, Han SH, Song SA, Kim SS. *Composite Struct*, 2015, 134: 44–51
8 Jiang L, Syed JA, Lu H, Meng X. *J Alloys Compd*, 2018, 770: 35–47
9 Shanmugham C, Rajendran N. *Prog Org Coatings*, 2015, 89: 42–49
10 Wu S, Yang W, Yan H, Zuo X, Cao Z, Li H, Shi M, Chen H. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46: 8672–8701

- 11 Zhao Q, Mou Z, Zhang B, Zhang X, Wang Z, Wang K, Gao K, Jia Q. *Diamond Related Mater*, 2020, 102: 107692
- 12 Li S, Lin Y, Li G, Yu H, Tang S, Wu Y, Li X, Tian W. *Vacuum*, 2020, 178: 109448
- 13 Zheng J, Yang R, Lou Y, Li W, Li X. *Thin Solid Films*, 2012, 521: 137–140
- 14 Song Y, Zhang C, Ling CY, Han M, Yong RY, Sun D, Chen J. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 29832–29847
- 15 Zhang C, Feng Q, Yao L. *Prot Met Phys Chem Surf*, 2019, 55: 535–538
- 16 Xu J, Huang HJ, Li ZY, Xu S, Tao H, Munroe P, Xie ZH. *J Alloys Compd*, 2016, 663: 718–730
- 17 Hao KG, Wu AM, Wang MC, Lin GQ. *Battery*, 2019, 49: 270–273 (in Chinese) [郝凯歌, 吴爱民, 王明超, 林国强. 电池, 2019, 49: 270–273]
- 18 Haye E, Deschamps F, Caldarella G, Piedboeuf ML, Lafort A, Cornil H, Colomer JF, Pireaux JJ, Job N. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 15358–15365
- 19 Yi P, Dong C, Zhang T, Xiao K, Ji Y, Wu J, Li X. *J Power Sources*, 2019, 418: 42–49
- 20 Jin J, He Z, Zhao X. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 12489–12500
- 21 Lee WJ, Yun EY, Lee HBR, Hong SW, Kwon SH. *Appl Surf Sci*, 2020, 519: 146215
- 22 Liang JJ, Chen SM, Kong SY. *J Lingnan Normal Univ*, 2017, 38: 44–50 (in Chinese) [梁进觉, 陈诗敏, 孔少于. 岭南师范学院学报, 2017, 38: 44–50]
- 23 Chu M, Zhu YG, Liu Q, Li SJ, Wang HW, Wu YW. *PTCA (Part A: Phys Test)*, 2019, 55(4): 236–239 (in Chinese) [初敏, 朱亚冠, 刘倩, 李思瑾, 汪宏斌, 吴益文. 理化检验(物理分册). 2019, 55(4): 236–239]
- 24 Lu JL, Abbas N, Tang J, Hu R, Zhu GM. *Electrochem Commun*, 2019, 105: 106490
- 25 Wang XZ, Muneshwar TP, Fan HQ, Cadien K, Luo JL. *J Power Sources*, 2018, 397: 32–36
- 26 Li HZ, Fu Y, Hou ZJ, Yi BL. Cr/C coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. In: *Abstracts of the 30th Annual Conference of the Chinese Chemical Society-29th Session: Electrochem Mater*, Dalian, 2016: 1 (in Chinese) [李慧哲, 付宇, 侯中军, 衣宝廉. 燃料电池不锈钢双极板表面Cr/C薄膜改性研究. 见: 中国化学会第30届学术年会摘要集-第二十九分会: 电化学材料. 大连, 2016: 1]
- 27 Li Y, Meng WJ. US Patent, 5624769, 1997–04–29
- 28 Zhang GM, Huang SQ, Tian ZH. *J Tongji Univ (Nat Sci)*, 2017, 45: 105–109 (in Chinese) [张广孟, 黄淑清, 田中辉. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45: 105–109]
- 29 Jannat S, Rashtchi H, Atapour M, Golozar MA, Elmkhah H, Zhiani M. *J Power Sources*, 2019, 435: 226818
- 30 Xin Y, Guo P, Li H, Chen RD, Sun LL, Ma GS, Wang AY. *Surf Technol*, 2020, 49: 22–33 (in Chinese) [辛洋, 郭鹏, 李昊, 陈仁德, 孙丽丽, 马冠水, 汪爱英. 表面技术, 2020, 49(06): 22–33]
- 31 Yi P, Zhang D, Qiu D, Peng L, Lai X. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 6813–6843
- 32 Han BB, Ju DY, Chai MR, Zhao HJ, Sato S. *Adv Mater Sci Eng*, 2019, 2019: 1–13
- 33 Ross RB. *Metallic Materials Specification Handbook*. London: E. & F.N. Spon, 1980. 550–642
- 34 Chen P, Fang F, Zhang Z, Zhang W, Wang Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 12593–12600
- 35 Ding X, Tan ALK, Zeng XT, Wang C, Yue T, Sun CQ. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5716–5720
- 36 Lin CH, Duh JG. *Surf Coatings Tech*, 2009, 204: 784–787
- 37 Huang HY, Nie MQ, Luan YY, Xie JX. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22: 2469–2476. (in Chinese) [黄海友, 聂铭君, 栾燕燕, 谢建新. 中国有色金属学报, 2012, 22(09): 2469–2476]
- 38 Wang XM. *Corrosion & Protection*, 2015, 36: 695–699. (in Chinese) [王晓梅. 腐蚀与防护, 2015, 36: 695–699]
- 39 Ni Y, Zhang F, Njoku DI, Yu Y, Pan J, Meng M, Li Y. *J Mater Sci Tech*, 2021, 88: 258–269
- 40 Wang JB, Xie ZY, Gao PP, Wu XB, Tao TT, Ouyang T, Hang QZ. *Surf Technol*, 2019, 48: 149–154 (in Chinese) [王骏斌, 谢志勇, 高平平, 伍小波, 陶韬, 欧阳涛, 黄启忠. 表面技术, 2019, 48: 149–154]
- 41 Liu S, Pan TJ, Wang RF, Yue Y, Shen J. *Prog Org Coatings*, 2019, 136: 105237
- 42 Shanmugham C, Rajendran N. *Mater Corrosion*, 2019, 70: 1646–1656
- 43 Zeng Y, He Z, Hua Q, Xu Q, Min Y. *ACS Omega*, 2020, 5: 16976–16985
- 44 Luethy S, Tulman DB, Brown JQ. *Sci Rep*, 2020, 10: 131–146
- 45 Chen Z, Zhang G, Yang W, Xu B, Chen Y, Yin X, Liu Y. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124675
- 46 Liang P, Xu HF, Liu M, Lu L, Fu J. *Acta Physico-Chim Sin*, 2010, 26: 595–600 [梁鹏, 徐洪峰, 刘明, 卢璐, 傅杰. 物理化学学报, 2010, 26(03): 595–600]

- 47 Zhao JJ, Tu ZK. *Chemical Ind Eng Prog*, 2020, 39: 1722–1733 (in Chinese) [赵俊杰, 涂正凯. 高温车用燃料电池的发展及现状综述. 化工进展, 2020, 39: 1722–1733]
- 48 Hou M, Shao ZZ, Yi BL. *China Eng Sci*, 2019, 21(03): 84–91 (in Chinese) [侯明, 邵志刚, 衣宝廉. 中国工程科学, 2019, 21(03): 84–91]
- 49 Yi BL. *New Energy Automobile News*, 2017, 2 (in Chinese) [衣宝廉. 新能源汽车报, 2017, 2]
- 50 Wu AM, Hao KG, Wang MC, Lin AG, Dong C. Fuel cell metal bipolar plate surface modification material technology: from basic material research to application technology development. In: *Abstracts of TFC'17 National Thin Film Technology Symposium*. Hefei: 2017. 1 (in Chinese) [吴爱民, 郝凯歌, 王明超, 林国强, 董闯. 燃料电池金属双极板表面改性材料工艺技术: 从基础材料研究到应用技术开发. 见: TFC'17全国薄膜技术学术研讨会论文摘要集. 合肥: 2017. 1]

Research progress in surface modification of metal bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells

Lili Feng¹, Siyao Tang¹, Yue Chen¹, Shuan Li², Tongyan Li^{3*}, Xingguo Li^{2*}

¹ School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

² Beijing National Research Center of Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

³ Beijing Huasun Information Security Electronic Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China

*Corresponding authors (email: litongyan@huasun-is.com; xgli@pku.edu.cn)

Abstract: Bipolar plates are the core components of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), and their quality directly determines the output power and service life of the battery stack. Metal bipolar plates have attracted intensive attention and become the research focus of bipolar plates in PEMFC due to their excellent mechanical and electrical performances. Unfortunately, bare metal bipolar plates are prone to corrosion in PEMFC. After the corrosion of metal bipolar plates, the released metal ions could poison the catalyst, and the formed dense oxide film could increase the interface contact resistance, affecting the output power and service life of the PEMFC. Surface modification of metal bipolar plates can effectively tackle the aforementioned problems. In this review, firstly, the types, merits and disadvantages of bipolar plates are introduced. Subsequently, preparation methods, performances and the latest research progress of surface modified coatings, such as metallized coating, carbon based coating and conducting polymer coating, for metal bipolar plates are systematically summarized. Finally, the commercialization challenges of modified coatings in China and current industrialization situation at home and abroad are analyzed. Furthermore, the development direction of surface modification of metal bipolar plates is prospected from the point of view of cost and service life.

Keywords: proton exchange membrane fuel cells, metal bipolar plates, surface modification, metallized coating, carbon-based coating

doi: [10.1360/SSC-2021-0079](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0079)