

# 燃料电池不锈钢双极板表面改性研究进展

郭平

(南京市锅炉压力容器检验研究院, 江苏南京210019)

**摘要：**不锈钢具有良好的导电性和耐蚀性、优异的机械性能和加工性能及较低的成本，是燃料电池双极板传统材料石墨的合适替代材料。然而，不锈钢双极板在燃料电池环境中容易形成钝化膜导致电池性能的减低；此外，在长时间电池运行过程中，不锈钢双极板容易发生腐蚀，其腐蚀产物容易造成催化剂中毒，从而导致电池性能的大幅降低。因此，不锈钢双极板必须经过表面处理或改性，以满足使用性能。本文详细描述了目前不锈钢双极板表面处理的研究现状，并对不锈钢双极板表面处理技术的发展方向做了展望。

## 引言

大规模无节制的使用化石能源造成了当今世界范围的严重污染，同时也导致了化石能源的严重枯竭。随着全球工业化进程的推进，这些不可再生能源将无法满足与日俱增的能源需求。特别是经历了1973年的能源危机之后，各国政府大力推进和扶持新型替代能源的开发，这一领域也成了当今科研学术界的研究热点。

在众多的替代材料中，奥氏体不锈钢因其良好的导电性和耐蚀性，优异的机械性能和加工性能以及较低的成本得到了国内外众多科研单位的重视。但是，有研究表明不锈钢双极板在酸性工作环境中容易形成钝化膜导致电池性能的减低；在长时间电池运行过程中，不锈钢双极板容易发生腐蚀，其腐蚀产物容易造成催化剂中毒，从而导致电池性能的大幅降低。

众多研究证明，不锈钢双极板必须经过表面处理或改性，已满足使用性能。本文综述了近年来不锈钢双极板表面处理的相关研究，并对未来的研究方向做了展望。

## 1表面镀膜

镀膜材料应具有良好的耐蚀性和导电性，热膨胀系数要与不锈钢基体接近，同时与基体的结合力要强。镀膜材料大致可以分为两类：金属基材料和碳基镀膜材料。

### 1.1金属基镀层

贵金属因其出众的导电性以及化学稳定性，被众多研究人员选择作为不锈钢双极板的镀层材料。

早期，电化学镀膜技术被广泛应用于贵金属镀层的制备，例如金镀层，银镀层，钯镀层以及铂镀层。这些贵金属镀层可以有效的提高表面电导率以及耐蚀性。但是电化学镀膜技术的缺点，如工作环境危险、过程复杂、膜层质量不稳定以及与基体的结合力较差，极大制约了该方法的广泛使用。

与电化学镀膜相比，物理气相沉积技术（physical vapour deposition）具有操作简便，控制精确且对环境友好，这一技术越来越受到各国研究人员的青睐，并被广泛应用于制备不锈钢双极板的镀层。Hentall等研究发现，镀金316不锈钢具有极佳的化学稳定性以及良好的表面导电性。

以该材料为双极板的电池组的性能优异，甚至优于商业化的石墨电极板（Poco<sup>TM</sup> graphite）。虽然镀金316不锈钢表现出优异的性能，但是贵金属的使用大大增加了材料的成本。

减小金镀层的厚度可以有效的减低金的用量，从而降低成本。Yoon等人的研究表明1 μm厚的镀金层就足以大幅度的提高316不锈钢的耐蚀性。Kumar等成功制备出纳米尺度的金镀层，研究表明10nm厚的金镀层仍可以保持金的贵金属特性，改善导电性和耐蚀性，同时大大减低了金的用量降低了成本。Sun利用PVD方法同样在316不锈钢表面制备出了10nm厚的金镀层，性能测试结果表明该镀金316不锈钢双极板已达到美国能源部（Department of Energy,US）的技术要求。

### 1.2金属氮化物镀层

金属氮化物因其良好的耐蚀性、化学稳定性和导电性成为热门的不锈钢双极板表面镀层材料。其中，铬的氮化物以及钛的氮化物镀层受到了广泛的研究。

Fu等采用脉冲偏压电弧离子镀技术

，在316L不锈钢表面制得三种不同成分的Cr<sub>x</sub>N镀层。综合表面接触电阻以及电化学腐蚀的结果，表面镀有Cr<sub>0.49</sub>N<sub>0.51</sub> Cr<sub>0.43</sub>N<sub>0.57</sub>

渐变层的不锈钢试样具有较高的导电率以及良好的耐蚀性，同时其表面接触角为90.5°，十分有利于电池运行过程中水的及时排出。Pozio等通过对比普通不锈钢、Ni合金以及氮化铬镀膜不锈钢的表面接触电阻和耐蚀性，得出利用PVD方法制备的氮化铬镀覆不锈钢是参比试样中唯一表现出良好的导电性及耐蚀性的试样。Tian利用PVD方法在316L不锈钢表面沉积CrN镀层，结果表明CrN镀覆不锈钢的表面接触电阻较原始试样降低了一个数量级，同时其在恒电位极化试验中表现出了良好的稳定性。

### 1.3 碳基镀层

Feng等利用非平衡磁控溅射方法在316L不锈钢表面制备了非晶态碳镀层，该镀层可以显著提高表面导电性，其导电性甚至优于石墨双极板；同时提高了耐蚀性以及化学稳定性。Matsuo等利用等离子辅助化学气相沉积技术在不锈钢表面制备碳镀层，结果表明基体的表面形貌会影响制得膜层的耐蚀性和导电性，基体表面的缺陷有利于碳膜的生长。Lee等在304不锈钢表面制备了碳纳米管多层膜，结果表明该镀层能够有效提高表面导电性和耐蚀性。

## 2 表面合金化

表面合金化可以在不改变基体成分的前提下，有效的改变材料表面的成分，从而影响表面的理化性能。不锈钢双极板的表面性能，如导电性和耐蚀性，可以利用表面合金化技术，通过改变不锈钢表面的成分及结构来改善。

### 2.1 非金属合金化

表面氮化是提高材料表面硬度的有效途径，常用方法有高温氮化和等离子氮化。众多研究表明，表面氮化技术还可以应用于不锈钢双极板的表面改性。Wang等首次将氮化技术应用于不锈钢双极板的表面改性。经过高温氮化处理（高于1000℃）后，不锈钢双极板的表面导电性有一定程度的提高。但是高温处理导致的铬化物析出，大幅降低了其耐蚀性。

与高温氮化技术相比，低温等离子氮化技术具有节能、环保、无毒等优点。有研究证明，低温等离子氮化处理可以提高316奥氏体不锈钢的耐蚀性。因此，近年来报道了众多应用低温等离子氮化技术处理不锈钢双极板的研究。

Tian等研究了低温等离子氮化处理后的304不锈钢的表面性能。结果表明该处理可以一定程度的提高304不锈钢双极板在模拟电池工作环境中的耐蚀性，同时能显著的提高不锈钢双极板的表面导电性。低温等离子氮化处理后的316不锈钢双极板上也得到了相似的结论。

Wang等研究了不同氮化气氛对349不锈钢表面性能的影响。结果指出，在纯氮气气氛中处理的试样，其表面导电性劣于原始试样，而在氨气气氛中处理的试样的导电性显著提高。无论在何种气氛中处理，处理后试样的耐蚀性与未处理试样相当。Hong等利用电感耦合等离子（inductively coupled plasma）氮化技术处理316不锈钢双极板。虽然处理后表面导电性提升显著，但是由于高温造成的铬贫化导致了耐蚀性的减低。

活性屏等离子氮化（Active Screen Plasma

Nitriding, ASPN）技术是一种新兴的渗氮方法。该技术可以克服传统直流等离子氮化（Direct current plasma nitriding）技术的诸多缺点，如边缘效应，空心阴极效应，表面打弧以及渗氮层不均匀等。Lin等利用低温活性屏等离子氮化技术处理316不锈钢双极板，并研究了处理后试样的表面结构及性能。结果表明，处理后316不锈钢试样表面生成了氮过饱和奥氏体，即S相（S-phase）。这一表面组织结构的变化显著提高了表面导电性，同时提高了在模拟工作溶液中的耐蚀性。于传统直流等离子氮化相比，活性屏等离子氮化处理试样的耐蚀性更高。

### 2.2 金属合金化

铌(Nb)，因其良好的耐蚀性和优异的导电性，受到各领域研究人员的关注。不锈钢双极板表面铌合金化也得到了大量的研究。Feng等采用等离子浸没离子注入技术（Plasma immersion ion implantation）将铌引入316不锈钢基体中。

处理后，不锈钢表面形成一层几十纳米的富铈层。该富铈层一定程度上提高了表面导电性，但是还远不能达到要求。离子注入时间的长短直接影响了处理后试样的耐蚀性，长时间的离子注入引入了大量的表面缺陷及辐照损失，导致了耐蚀性的降低。Wang等利用等离子表面扩散合金化（plasma surface diffusion alloying method）技术向304不锈钢表面加入铈元素，处理后不锈钢表面形成了一层约3 μm厚的铈富集层。与304不锈钢相比，处理后的试样具有更强的疏水性，更好的表面导电性以及更高的耐蚀性。经过4小时的腐蚀极化后，处理试样的表面无明显的腐蚀发生。

Feng等采用离子注入表面改性技术成功将银注入到316不锈钢基体中。成分与结构分析显示，银的引入减小了不锈钢表面钝化层的厚度。处理后试样的耐蚀性得到了显著提高。虽然处理后，试样的表面导电性得到了改善，但是与性能指标相差甚远。

Cho等利用高温包渗法（pack cementation）将316L不锈钢表面铬化。短时间的铬化处理能一定程度地改善耐蚀性，但是铬化处理后试样的表面接触电阻依然难以满足性能要求。

Wang等采用等离子表面扩散合金化法将钨和钼引入304不锈钢表面。不同合金化处理后，试样的耐蚀性和表面导电性都有不同程度的提高。其中钨合金化试样的耐蚀性和表面导电性得到了显著提高，表面接触电阻由处理前的100m<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>降至处理后的12m<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>。

。Wang等利用等离子表面扩散合金化技术实现了铈元素氮元素以及铈元素碳元素在304不锈钢表面的共合金化。在模拟燃料电池的工作环境中，共合金化处理后的304不锈钢双极板均显示出了优秀的耐蚀性及长期稳定性。表面导电性也有很大程度的提高，达到了美国能源部（Department of Energy, DOE）的性能指标，且在长时间的腐蚀极化后，导电性只有轻微的降低。

### 3结束语

通过以上研究可以看出，通过表面镀层及表面合金化等表面改性手段，能够提高不锈钢的耐蚀性、降低表面接触电阻，从而使不锈钢双极板满足燃料电池的应用。随着燃料电池技术日益成熟，其应用领域已不再局限于航天、国防等领域，正逐步向汽车、家用小型电站等民用领域拓展。为了与锂电、超级电容器等储能技术竞争，必须要降低燃料电池的成本。对于不锈钢双极板的表面改性技术而言，在保障不锈钢性能提升的前提下，如何控制制造成本、实现规模化、批量化生产将是未来的主要发展方向。表面镀层技术对设备要求较高，特别是表面镀贵金属层的成本过于高昂，难以满足大批量、低成本不锈钢双极板的表面改性。相比于表面镀层技术，表面合金化对设备要求较低，可用的合金元素选择范围广、能够较好的控制成本、易于大规模生产；而且，表面合金化的改性层与基体为冶金结合，不存在镀层剥落的风险，使用寿命更长。因此，表面合金化技术有望成为燃料电池不锈钢双极板表面改性的有效途径。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/162851.html>