

# 质子交换膜燃料电池金属 双极板表面防护技术

任延杰 李聪 陈荐 陈亚庆 编著



化学工业出版社

# 质子交换膜燃料电池金属 双极板表面防护技术

任延杰 李聪 陈荐 陈亚庆 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本文主要介绍了质子交换膜燃料电池金属双极板的表面防护技术。概述了质子交换膜燃料电池的工作原理、组成部件及其失效机制和现有的双极板材料；对比阐述了合金元素及腐蚀介质对于金属双极板腐蚀行为的影响；主要论述了金属双极板表面导电聚合物涂层、过渡金属碳/氮化物涂层、氧化物及贵金属涂层、碳（石墨）涂层的制备及性能。

本书可供从事质子交换膜燃料电池、新能源材料、金属的腐蚀防护等领域的科研人员与技术人员参考，也可供高等学校相关专业的师生参阅。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

质子交换膜燃料电池金属双极板表面防护技术/任延杰等编著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 3  
ISBN 978-7-122-26024-6

I. ①质… II. ①任… III. ①质子交换膜燃料电池-保护电路-金属表面保护-研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 004634 号

---

责任编辑: 张双进

文字编辑: 李 玥

责任校对: 吴 静

装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京京华虎彩印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 11½ 字数 220 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 被认为是 21 世纪一种极具前景的清洁、高效的发电装置, 在可移动电源、电动车、固定电站等方面具有广阔的应用前景。目前, 成本仍是质子交换膜燃料电池商业化的主要瓶颈。双极板是 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出明显优势, 但其面临的主要挑战是腐蚀问题, 这导致电池性能下降。

现在关于金属的腐蚀、薄膜涂层的制备、表面处理技术等领域的书籍较多。然而, 在质子交换膜燃料电池的工作环境中, 对金属双极板的防护涂层提出了新的要求, 目前, 相关领域的书籍较少。本书主要论述了金属双极板在模拟燃料电池环境中, 合金元素、腐蚀离子、溶液浓度等对金属双极板的腐蚀性能和接触电阻的影响。对于金属双极板的表面防护涂层, 本书主要对合成工艺、表面活性剂等掺杂的导电聚合物在 PEMFC 模拟环境中的腐蚀行为进行了探索。针对导电聚合物本体存在微观缺陷, 化学稳定性能较差的缺陷, 对其结构及合成工艺改进也是本书讨论的重点。另外, 过渡金属陶瓷涂层是国内外近年来研究较多的一种金属双极板防护涂层, 本书讨论了其制备方法及涂层的防护性能, 并对一种新的技术——高能微弧合金化技术制备的过渡金属陶瓷性能进行了详细的讨论。

本书共分为 7 章: 第 1 章概述了质子交换膜燃料电池; 第 2 章讨论了金属双极板的腐蚀行为; 第 3 章、第 4 章探索了金属双极板表面导电聚合物涂层及复合导电聚合物涂层的制备原理、工艺、性能及研究进展; 第 5 章探索了金属双极板表面过渡金属碳/氮化物涂层的制备方法及其性能; 第 6 章、第 7 章分别论述了金属双极板表面贵金属涂层、氧化物涂层及碳/石墨涂层的制备工艺及性能。值得一提的是, 本书所述的金属双极板表面导电聚合物复合涂层的设计与制备为提高导电聚合物涂层的稳定性提供了思路及方法。

本书的编著情况如下。第 1 章、第 7 章由陈亚庆编写, 第 2 章由陈荐编写, 第 3 章、第 4 章、第 5 章由任延杰编写, 第 6 章由李聪编写。全书由任延杰统稿。

本书的出版得到长沙理工大学出版基金、国家自然科学基金 (编号: 51301026)、湖南省自然科学基金 (编号: 14JJ6019)、湖南省教育厅项目的资助 (编号: 13B128)。长沙理工大学陈建林博士、李微博士参与了本书的编著。化学工业出版社的有关同志为本书的出版付出了辛勤的劳动, 在此一并表示诚挚的谢意!

由于本书中很多内容正处于发展和研究阶段, 作者学识有限, 不妥之处在所难免, 敬请读者批评指正!

编著者

2016 年 1 月



<b>第1章 质子交换膜燃料电池概述</b> .....	001
1.1 引言 .....	001
1.2 燃料电池及其分类 .....	001
1.2.1 碱性燃料电池 .....	002
1.2.2 磷酸燃料电池 .....	002
1.2.3 熔融碳酸盐燃料电池 .....	003
1.2.4 固态氧化物燃料电池 .....	003
1.2.5 质子交换膜燃料电池 .....	004
1.3 质子交换膜燃料电池 .....	004
1.3.1 质子交换膜燃料电池的工作原理 .....	004
1.3.2 质子交换膜燃料电池的特性 .....	005
1.3.3 质子交换膜燃料电池的组成及失效机制 .....	007
1.4 双极板材料 .....	012
1.4.1 碳(石墨材料) .....	012
1.4.2 复合双极板 .....	013
1.4.3 金属双极板 .....	013
1.5 金属双极板的腐蚀与防护 .....	014
1.5.1 金属双极板的腐蚀 .....	014
1.5.2 金属双极板的表面防护涂层 .....	015
参考文献 .....	017
<b>第2章 金属双极板的腐蚀行为</b> .....	021
2.1 引言 .....	021
2.2 质子交换膜燃料电池金属双极板的腐蚀性离子来源 .....	021
2.3 合金元素对金属双极板腐蚀行为的影响 .....	023
2.4 腐蚀离子浓度及 pH 值对不锈钢腐蚀行为的影响 .....	035
2.5 加工方法对金属双极板腐蚀行为的影响 .....	045
2.6 其他金属双极板的腐蚀行为 .....	048
2.6.1 非晶合金 .....	048
2.6.2 钛 .....	049
2.6.3 铝 .....	049
2.6.4 铜 .....	050
参考文献 .....	051
<b>第3章 导电聚合物涂层/金属双极板的制备及性能</b> .....	054

3.1 引言 .....	054
3.2 导电聚合物的结构及分类 .....	054
3.3 导电聚合物材料的合成 .....	055
3.3.1 化学合成 .....	055
3.3.2 电化学合成 .....	055
3.4 导电聚合物的掺杂机制 .....	056
3.5 导电聚合物的耐蚀和导电机理 .....	057
3.5.1 导电聚合物的耐蚀机理 .....	057
3.5.2 导电聚合物的导电机理 .....	058
3.6 电化学合成方法对导电聚合物涂层/不锈钢双极板腐蚀性能的影响 .....	059
3.6.1 电化学合成方法对聚苯胺涂层/金属双极板性能的影响 .....	060
3.6.2 电化学合成方法对聚吡咯涂层/金属双极板性能的影响 .....	067
3.7 表面活性剂掺杂导电聚合物涂层/不锈钢双极板的制备与性能 .....	071
3.7.1 表面活性剂掺杂的聚苯胺涂层/不锈钢双极板的制备与性能 .....	071
3.7.2 表面活性剂掺杂的聚吡咯涂层/不锈钢双极板腐蚀性能的影响 .....	077
3.8 热处理对导电聚合物性能的影响 .....	083
参考文献 .....	083
<b>第4章 复合导电聚合物涂层/不锈钢双极板的制备与性能 .....</b>	<b>087</b>
4.1 引言 .....	087
4.2 复合导电聚合物涂层/不锈钢双极板的制备工艺 .....	088
4.3 复合导电聚合物涂层/不锈钢双极板的性能 .....	089
4.3.1 电化学性能 .....	089
4.3.2 腐蚀性能 .....	090
4.3.3 接触电阻 .....	096
4.3.4 腐蚀机理 .....	096
4.4 复合导电聚合物涂层/不锈钢双极板在模拟 PEMFC 环境中的腐蚀行为 .....	097
4.4.1 复合导电聚合物涂层/不锈钢双极板在模拟 PEMFC 阴极环境中的 腐蚀行为 .....	098
4.4.2 复合导电聚合物涂层/不锈钢双极板在模拟 PEMFC 阳极环境中的 腐蚀行为 .....	101
参考文献 .....	104
<b>第5章 金属双极板表面过渡金属碳/氮化物涂层的制备、结构及特性 .....</b>	<b>106</b>
5.1 引言 .....	106
5.2 金属双极板表面过渡金属碳/氮化物涂层的制备技术及性能 .....	106
5.2.1 金属双极板表面过渡金属碳/氮化物涂层的制备技术 .....	106
5.2.2 金属双极板表面过渡金属碳/氮化物涂层的结构及特性 .....	108
5.3 氮化处理工艺及氮化、铬化处理的金属双极板的表面结构与特性 .....	134

5.3.1 金属双极板表面氮化处理工艺 .....	134
5.3.2 氮化及铬化处理的金属双极板的表面结构及特性 .....	135
参考文献 .....	150
<b>章 6 章 贵金属及氧化物涂层/金属双极板的制备与性能 .....</b>	<b>154</b>
6.1 前言 .....	154
6.2 氧化物涂层/金属双极板的制备与性能 .....	154
6.3 贵金属涂层/金属双极板的制备与性能 .....	158
参考文献 .....	162
<b>第 7 章 碳(石墨)涂层/金属双极板的制备与性能 .....</b>	<b>164</b>
7.1 前言 .....	164
7.2 碳(石墨)涂层/金属双极板的制备方法 .....	164
7.2.1 离子束沉积法 .....	164
7.2.2 等离子体增强化学气相沉积法 .....	165
7.3 碳(石墨)涂层/金属双极板的制备与性能 .....	165
参考文献 .....	175

# 第1章

## 质子交换膜燃料电池概述

### 1.1 引言

随着社会的发展和人类物质文明的进步，人们对自身生活环境的要求也越来越高。人类社会赖以生存的矿物燃料越来越少，传统矿物能源的消耗也造成了严重的环境污染，传统能源大多属于不可再生能源，虽然煤、石油和天然气的储量丰富，但由于其不可再生性，这些能源总有消耗完的一天，这促使人类努力开发一种新的能源结构，也就是太阳能-水-氢能源。

氢是洁净能源的载体之一，相对于其他载体，如汽油、乙烷和甲烷而言，它具有如下特点<sup>[1]</sup>。

- ① 可以方便高效地与电互相转换，互为补充；
- ② 制氢所用的物质——水在自然界大量存在，并且氢无论以燃烧还是电化学反应方式利用后的最终产物只有纯水或水蒸气；
- ③ 可采取气态、液态和固态（氢的固态化合物）的方式来储存；
- ④ 可以采用地下管线、车载气罐或火车来长途运输；
- ⑤ 可以灵活高效地转化为其他形式的能量，如燃烧、电化学反应和氢化等。

### 1.2 燃料电池及其分类

燃料电池是一种通过电极反应将氢和氧的化学能直接转换成电能的装置。与传统电池不同的是，燃料电池不需要充电，只要在其阳极侧连续输入氢气等燃料，再在阴极侧通入氧化剂气体（如空气或氧气），电能就能源源不断地输出。因可将化学能直接转变为电能输出，不需经过多次转换，无卡诺循环限制，因而能量转换效率显著高于普通的内燃机，目前效率可达70%。使用氢气与氧气作为燃料，生成物只有水和热，无污染物，因此属于清洁环保型能源。另外，电池本体在发电时，不需其他运转机件的配合，因此没有噪声问题。目前，燃料电池在固定电



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，并纷纷斥巨资于这一项目，目前已接近于商业化应用。

燃料电池根据电解质的种类不同，可分为碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池。

### 1.2.1 碱性燃料电池

碱性燃料电池（AFC）使用的电解质为氢氧化钾水溶液，工作温度约  $80^{\circ}\text{C}$ ，属于低温燃料电池，对  $\text{CO}_2$  敏感。阴阳极发生的电化学反应如下。



由于氧在碱性介质中的还原反应比在酸性介质中快，因而其效率较高；但是因其电解质为碱性，易与  $\text{CO}_2$  生成  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉淀，严重影响电池性能，所以必须除去  $\text{CO}_2$ ，这给其在常规环境中应用带来很大的困难；而其电池的水平衡问题很复杂，影响电池的稳定性；在燃料电池中，碱性燃料电池的生产成本最低，可用于小型的固定发电装置，其结构如图 1-1 所示。

### 1.2.2 磷酸燃料电池

磷酸燃料电池（PAFC）的电解质为磷酸，工作温度为  $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以白金催化剂来加速反应。由于其工作温度较高，所以其电极上的反应速率较快。且较高的工作温度也使其对杂质的耐受性较强。磷酸燃料电池可以不使用纯氧作氧化剂，但其对  $\text{CO}$  敏感。当温度低于  $80^{\circ}\text{C}$  时，电池将停止运行，因此，电池工作温度需维持在  $200^{\circ}\text{C}$ 。PAFC 的效率仅为 40% 左右，且启动时间长，不适宜用作移动电源。磷酸燃料电池的基本组成和反应原理如图 1-2 所示。

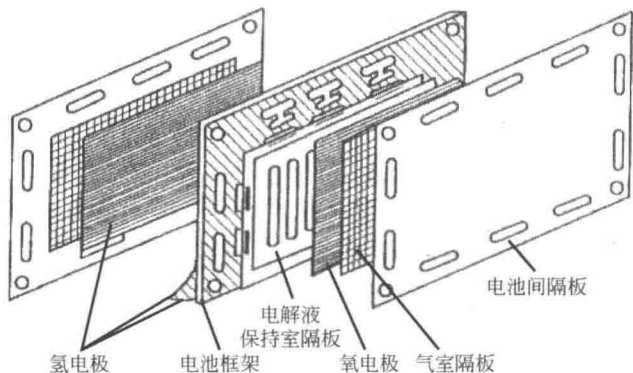


图 1-1 碱性燃料电池的结构

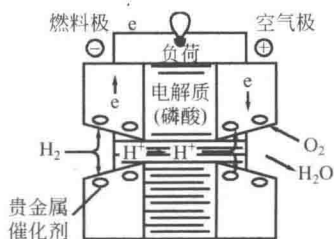


图 1-2 磷酸燃料电池的基本组成和反应原理

### 1.2.3 熔融碳酸盐燃料电池

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 以熔融的含锂、钾的碳酸盐为电解质, 阴极为镍的氧化物, 阳极为镍基合金, 正常工作温度为  $650^{\circ}\text{C}$ 。在反应过程中, 阴极产生的碳酸根离子流向阳极, 并与氢结合生成水、二氧化碳和电子, 电子通过外部回路返回到阴极, 在此过程中产生电流。反应式如下。



在  $650^{\circ}\text{C}$  时, 电池的阴阳极反应速率很快, 不需使用贵金属作为催化剂。在电池工作温度下, 一氧化碳会随时氧化成二氧化碳。因而可使用天然气和石油的烃类化合物作为燃料, 通过内部重整, 在燃料电池结构内生成氢, 燃料的转换效率高, 产生的多余热量还可被联合热电厂利用。这种燃料电池的效率最高可达  $60\%$ 。如果其产生的热量能够加以利用, 其潜在的效率可高达  $80\%$ <sup>[2]</sup>。然而, 高温也会带来一些问题。电池需要较长的时间方能达到工作温度, 因此不能用作移动电源。另外, 在工作温度下, 熔融的电解质对电池的金属基阴阳极材料都有较强的腐蚀性。

### 1.2.4 固态氧化物燃料电池

固态氧化物燃料电池 (SOFC) 以氧化钇稳定氧化锆电解质, 工作温度在  $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。与其他的燃料电池不同, SOFC 中的电解质不允许电子和氢离子通过, 而是带负电的氧离子在电极两边自由通过。在这种燃料电池中, 当氧离子从阴极移动到阳极, 与阳极燃料气体反应 (主要是氢和一氧化碳的混合物), 产生电量。阳极生成的电子通过外部电路移动返回到阴极上, 与氧反应生成氧离子, 从而完成循环, 如图 1-3 所示。

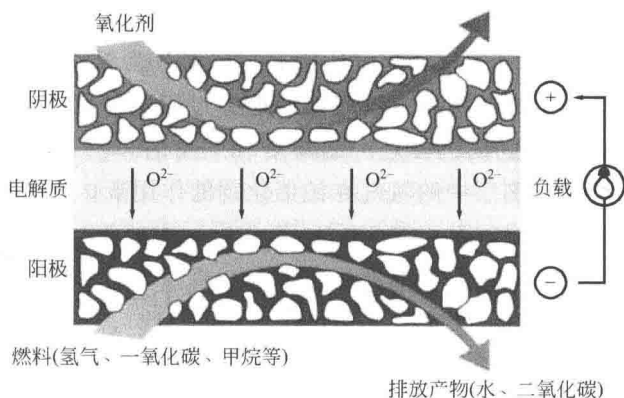


图 1-3 固态氧化物燃料电池



阴极反应： $O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$

由于工作温度高，能提供高质余热，实现热电联产，燃料利用率高，能量利用率高达 80% 左右；可采用 CO 或煤气化的气体作为燃料；可直接使用氢气、烃类（甲烷）、甲醇等作燃料，且不必使用贵金属作催化剂；SOFC 的工作温度较高，普通的金属材料在这一温度下极易发生相变或者高温氧化，因此电池全部采用陶瓷材料，具有全固态结构，不存在电解质的蒸发现象，避免了中、低温燃料电池的酸碱电解质或熔盐电解质的腐蚀及封接问题；与其他燃料电池相比，发电系统相对简单。

### 1.2.5 质子交换膜燃料电池

质子交换膜燃料电池（PEMFC）是以固体聚合物为电解质，工作温度为 80~100℃，属于低温燃料电池。质子交换膜燃料电池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。

## 1.3 质子交换膜燃料电池

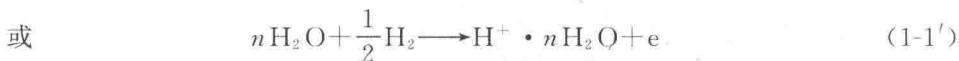
### 1.3.1 质子交换膜燃料电池的工作原理

PEMFC 的工作方式不同于常规的化学电源，而是类似汽油、柴油发电机。它的燃料和氧化剂需要从外部连续不断地输送到电池内，同时为了维持电池工作系统的平衡，反应得到的产物和废热需要被不断地排出。PEMFC 本身只决定输出功率的大小，而电池储存的能量由燃料和氧化剂的量决定。

PEMFC 的工作原理如下（以氢气为燃料，以氧气为氧化剂）。

① 增湿后的氢气通过双极板上的气体通道穿过阳极扩散层，到达电池的阳极催化剂层，并吸附于催化剂层中。

② 吸附于阳极催化剂层中的氢气在铂催化剂的作用下，发生阳极反应<sup>[3]</sup>：



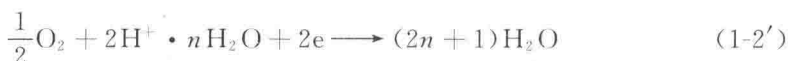
在阳极上产生电子。

③ 随后， $H^+$  或  $H^+ \cdot nH_2O$  进入质子交换膜，通过与膜中磺酸基上的  $H^+$  进行质子交换到达电池阴极。与此同时，增湿的氧气也穿过双极板上的气体通道和扩散层，吸附于阴极电催化剂层中。

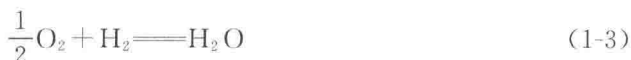
④ 吸附于阴极催化剂中的氧气与交换而来的  $\text{H}^+$  在铂催化剂的作用下, 发生阴极反应<sup>[3]</sup>:



或



在阴极上电子被吸收, 阳极氢在较低电位下氧化, 阴极氧在较高电位下还原, 两极间产生电位差, 将外电路连接就会形成电流, 向外电路输出电能。总的化学反应为:



上述反应过程是理想的工作过程, 实际上, 整个反应过程中存在很多中间步骤和中间产物。由于 PEMFC 直接将化学能转变为电能, 不受卡诺循环限制, 因而理论上 PEMFC 的转化率可超过 80%<sup>[4]</sup>。

## 1.3.2 质子交换膜燃料电池的特性

### 1.3.2.1 质子交换膜燃料电池的伏安特性

质子交换膜燃料电池的伏安特性可通过热力学和电化学理论来理解。假设电池的电极反应完全可逆, 最大的电压即为输出电压。当氢与氧反应生成水的反应过程可逆时, 可以认为反应过程的吉布斯自由能全部转化为电能。

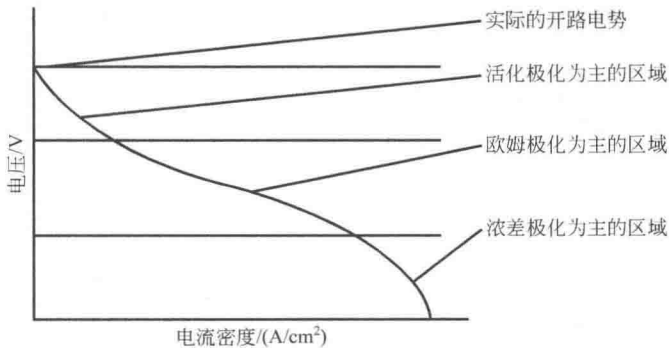
$$\Delta G(T, p, f_n) = nNeE \quad \text{或} \quad E = \Delta G(T, p, f_n)/nNe \quad (1-4)$$

式中,  $\Delta G$  是氢氧反应吉布斯自由能的变化;  $n$  是反应的电荷转移数;  $N$  为阿伏伽德罗常数;  $e$  是电子电荷。

吉布斯自由能由温度、压力和反应气体与产物的状态决定。在大气压力下, 温度为 353K 时, 可计算出电池的最大输出电压为  $E = 1.17\text{V}$ , 这一电压为理想状态下的输出电压值。

燃料电池实际的开路电压低于理论模型, 这种不可逆损失即为极化过电压。极化过电压主要包括活化极化、欧姆极化和浓差极化<sup>[5]</sup>。PEMFC 的典型极化曲线如图 1-4 所示<sup>[6]</sup>。

PEMFC 工作过程中主要依靠电子和质子的传输。导体对电荷流动天生具有阻抗, 这导致电池电压损失, 即产生“欧姆极化”, 它因电池组成部件中的电阻而产生。引起电阻的电池组成部件为电解质、催化剂层、气体扩散层、双极板、界面接触和末端连接等。电压下降主要源自燃料电池中的内部欧姆损失, 包括电子 ( $R_e$ ) 和离子 ( $R_i$ ) 部分对燃料电池电阻的作用。欧姆极化可用欧姆定律描述如下。

图 1-4 质子交换膜燃料电池的典型极化曲线<sup>[6]</sup>

由于电子与质子流动时产生的欧姆电阻同时会产生热量，因此当电流增加时电压会线性的缓慢下降，可表示为：

$$\Delta V_r = I(R_e + R_p) \quad (1-5)$$

$$R_e = R_{\text{cont}} + R_{\text{back}} \quad (1-6)$$

式中， $I$  为电流； $R_e$  为电子电流电阻； $R_p$  为质子流电阻； $R_{\text{cont}}$  为催化剂与极板之间的接触电阻； $R_{\text{back}}$  为极板电阻。

活化损失在 PEMFC 的阴极和阳极都会出现，只是两者所占的比例不同。因为阳极反应速率较快，所产生的活化损失较少；而阴极的反应要慢得多。活化损失造成的电压降主要由阴极反应条件决定。

在电化学反应过程中，电压与电流之间的关系可通过简单的塔菲尔曲线来表示。由于电化学反应在电极表面的电压降称为过电位，反映产物生成时需要能量。这一关系可采用式 (1-7)：

$$\Delta V_{\text{ov}} = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \ln[i/i_0(M, T, S)] \quad (1-7)$$

式中， $R$  为气体常数； $T$  为温度； $\alpha$  为对称系数； $n$  为交换电子数； $i_0$  为交换电流密度， $i_0$  与使用的电极材料的特性、温度  $T$  与活性面积  $S$  有关。一般的，活性面积指的是质子交换膜的投影面积。然而，实际的质子交换膜的化学活性反应面积远大于膜的投影面积，也就是交换电流与膜的化学活性面积成正比。 $i_0$  的化学意义是指在没有外电流的情况下电化学可逆反应的平衡电流密度。燃料电池的阴、阳极表面发生不同的反应，其电流-电压的变化趋势也不同。相对而言，阳极侧的化学反应速率高于阴极侧的反应速率。因而，阴极侧的电压损失较大。解决这一问题的方式主要是提高催化剂的活性面积或增大催化剂的加载量。另外，当少量的氢气以分子形式通过质子交换膜进入到阴极表面后，阴极催化剂可将其分裂成质子并与阴极的氧反应，产生微电流，因而导致在没有外电流的情况下，电极表面也会产生明显的过电位。

氢与氧反应形成的吉布斯自由能与反应物的分压与温度有关。反应物的分压

及其在通过膜电极后的变化对电池性能有着较大的影响。当燃料电池发生电化学反应时,反应物的浓度会下降,这时会产生浓差损失电动势,这也是高电流密度时电堆电压迅速下降的原因。在阳极,氢的反应较为简单,而在阴极的反应则相对较为复杂,由于氧浓度降低将导致电池电压下降,可采用下式描述由于浓差导致的过电压<sup>[7]</sup>:

$$\Delta V_{\text{los}} = k \exp(ni) \quad (1-8)$$

式中, $i$ 为电极表面电流密度; $k$ 和 $n$ 是经验常数,分别为 $3 \times 10^{-5} \text{ V}$ 和 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$ 。

综上,质子交换膜燃料电池的实际电压可由下式表示:

$$V_{\text{cell}}(i) = E - \Delta V_r - \Delta V_{\text{OV,阳极}} - \Delta V_{\text{OV,阴极}} - \Delta V_{\text{los}} \quad (1-9)$$

目前,燃料电池的输出特性研究方法主要有 $V-i$ 特性法和电堆内阻测试法等<sup>[8]</sup>,国内外研究学者采用上述方法做了大量的研究,取得了一定的阶段性成果。

### 1.3.2.2 质子交换膜燃料电池的温度特性

质子交换膜决定了 PEMFC 的温度特性。对于目前使用较多的 Nafion 系列膜,当电池温度超过  $80^\circ\text{C}$  时,其热稳定性与质子传导性能将明显下降。一般的,随着温度升高,电极的欧姆电阻值下降。在相同的电流密度条件下,燃料电池的电压也随着增大,燃料电池的功率也随着增大。另外,温度升高,可以加快反应气体的扩散速率,加速质子从阳极向阴极运动,同时促进生成物水的排出。Dow 公司开发的新型质子交换膜将 PEMFC 的工作温度提高  $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 。低温 PEMFC 存在很多无法克服的困难,如水热管理系统复杂、其对环境尤其是 CO 的适应性差。高温 PEMFC (工作温度  $>90^\circ\text{C}$ ) 将大大简化电池堆的水热管理系统,提高催化剂活性和利用率,增强催化剂抗 CO 能力<sup>[2]</sup>。

### 1.3.2.3 质子交换膜燃料电池的压力特性

如前所述,电池内的反应气体压力越大,PEMFC 的功率密度越高。一般而言,质子交换膜两侧的气体压力需保持相同,以避免气体扩散通过交换膜,导致电池电压下降,甚至导致氢氧混合爆炸。有研究表明<sup>[9]</sup>:采用  $\text{H}_2/\text{O}_2$  为反应气体时的电池工作电压显著高于  $\text{H}_2$ /空气系统,而且在低电流密度时出现  $V-i$  线性区的偏离,这主要是由于空气中的氧分压较低及“氮阻碍效应”引起的,都将降低 PEMFC 的性能。

## 1.3.3 质子交换膜燃料电池的组成及失效机制

PEMFC 的组成如图 1-5 所示,其基本组成主要是由两个催化剂层和一层质子交换膜组成。通氢气(或含氢的燃料)侧为阳极,通氧气或空气侧为阴极。生成的水和电子被带走。实际上需要强度高且相当复杂的双极板。双极板也有助于高功率的电池散热。根据功率大小,电池的表面积从几平方厘米到  $1\text{m}^2$ 。双极板必

须与催化剂有良好的接触。在较宽的温度范围内，双极板保持着较高的催化剂容积率。解决的途径之一就是在双极板之间和催化剂之间加一层碳布。碳布可使气态水到达反应区，且是较好的电子导体。由于材质较软且圆滑，可弥补双极板表面尺寸上的缺陷，降低所需要的容积率，因而可降低双极板的成本。除了 PEMFC 本体外，PEMFC 系统还包括燃料及其循环系统、氧化剂及其循环系统、水/热管理系统等辅助系统。

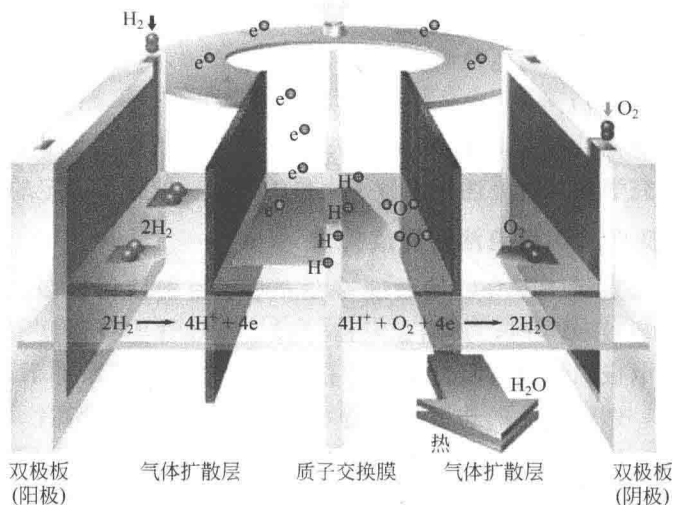


图 1-5 质子交换膜燃料电池的组成

### 1.3.3.1 质子交换膜及其失效机制

质子交换膜 (PEM) 是 PEMFC 的一个核心组成部分，它主要起分隔燃料/氧化剂和传导质子的作用。PEM 为质子导电，而不是电子导电。而且 PEM 应当较薄，以降低质子扩散影响和压降。PEM 应在酸性环境中高温下长期保持较好的活性，且对燃料应当有较低的渗透性。

一般的燃料电池中，膜电极呈三明治的结构特征。质子交换膜夹在两个催化剂层之间，传输质子，支持阳极阴极催化剂层，更重要的是分离阴阳极两侧的氧化剂和还原剂。因此要求膜需具有较高的质子电导率、气体渗透率、热稳定性和化学稳定性。现在应用最为广泛的是 PFSA，如 Nafion、Gore-Select 和 Aciplex-Flemion。膜的可靠性与寿命是 PEMFC 商业化的一个重要因素。

目前，能够商业化的 PEM 只有几种。实际应用较多的仍然是全氟磺酸材料制成的 PEM，如 Nafion<sup>®</sup> 膜和 Dow<sup>®</sup> 膜<sup>[10,11]</sup> 等。20 世纪 70 年代初由美国 DuPont 公司推出的 Nafion<sup>®</sup> 全氟磺酸质子交换膜在离子导电性、电子绝缘性、机械强度以及机械气密性和电化学稳定性等方面均能达到实用要求，寿命长达 10 年。Nafion 膜分子结构可分为 3 个部分：

① 一个类似 Teflon 的主链结构；

② 侧链  $\text{—O—CF}_2\text{—CF—O—CF—CF}_2\text{—}$ ，由它连接带有  $\text{—SO}_3^-$  基团的全氟乙烯基醚和主链；

③ 侧链末端，即带有  $\text{—SO}_3^-$  基团的全氟乙烯基醚。

因为主链是聚四氟乙烯结构，氟原子紧密地包裹在碳碳主链周围，保护主链上的碳在电化学反应中被氧化，所以全氟磺酸型膜具有较好的热稳定性和化学稳定性。美国 Dow 公司 1988 年开发的 Dow<sup>®</sup> 质子交换膜在结构上与 Nafion<sup>®</sup> 膜相似，但因侧链较短而具有更低的等效重量 (EW)。但全氟磺酸膜有成本高、水管理复杂、尺寸稳定性差和氟化过程污染环境等缺点，因而许多科研机构都在从事新型聚合物薄膜的开发<sup>[12,13]</sup>。加拿大 Ecole 公司生产的 NASTA、NASTHI 和 NASTATHI 系列膜，是将 Nafion 树脂与杂多酸及噻吩结合制得的共混膜，膜的电导和电导率都有所提高，膜的吸水能力也比 Nafion 膜和 Dow 膜强。Ballard 公司的 BAM3G 膜是用取代的三氟苯乙烯与三氟苯乙烯共聚制得共聚物，再经磺化得到的部分氟化质子交换膜，这种膜的主要特点是具有非常低的 EW，成本也较 Nafion 膜和 Dow 膜低得多<sup>[14]</sup>。

因而，PEM 可像海绵一样吸收水分，由于亲水不均匀，水一般呈离子水形式。离子水是质子移动的通道。从这个简单的模型可推断，质子电导率与水含量成正比。完全水化的 PEM 膜可获得较高的质子电导率。Nafion 膜最高的电导率可达到 0.001S/m。简单的计算表明：厚度为 50 $\mu\text{m}$  的质子交换膜压降为 25mV。脱水膜的电导率可下降两个数量级，压降是影响电池性能的主要因素。另外，如果双极板的流场中水分过多，水发生凝结，电极表面发生淹没，使反应产物与催化剂的接触减少，导致“反应物饥饿”，会产生明显的压降。在很多情况下，膜的亲水性是水平衡的一个决定因素。

质子交换膜的失效主要有三种方式：力学性能、热稳定性、化学/电化学稳定性。其中，力学性能失效是导致膜寿命减少的一个重要原因。膜电极加工过程导致的缺陷，如穿孔、裂纹、孔洞、撕裂等将导致反应气体穿过膜层进入到另外一个电极，氧化剂与还原剂在催化剂表面发生爆炸，产生局部的热点。随着循环的增加，气体的混合量增加，局部孔洞也逐渐增加，加速了膜及电池的失效。Huang<sup>[15]</sup>等提出膜的失效源于膜本身随机的局部缺陷，这些局部缺陷最终导致电池失效。在运行过程中，非湿化、低湿化度和相对湿度循环均对其力学性能有着较大的影响。在电池中，质子交换膜在较低的相对湿度条件下收缩，受到平面拉应力。在湿度较高条件下膨胀，受到压应力。催化剂的分解与堆积以及封装材料分解也将影响膜的电导率与力学性能，使其降低寿命。

为保证 PFSA 膜水化良好，电池的最优工作温度是 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 。一般的，PFSA 的玻璃化温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ ，因而温度较高时导致涂层失效。然而，启动迅速、



性能稳定、在冰点温度下运行是其作为动力电源或移动电源的必要的能力。另外，研究人员致力于研究可在 100℃ 以上工作的 PEMFC，以提高电化学反应动力学，简化水管理与冷却系统，提高系统的 CO 中毒的耐力。

Nafion 膜具有与 PTFE 类似的分子结构，在 150℃ 可保持较好的稳定性，这是由于 C—F 的较强的结合力，以及带负电的 F<sup>-</sup> 的屏蔽作用。高温下，Nafion 侧链的磺酸根开始分解。Surowiec<sup>[16]</sup> 等采用热重分析、差热分析、红外光谱等方法研究了 Nafion 的热稳定性，发现在 280℃ 以下才有水吸附。温度高于 280℃，磺酸根脱落；Chu<sup>[17]</sup> 等发现在 300℃ 加热 15min 后，Nafion 膜的磺酸根消失。Wilkie<sup>[18]</sup> 等详细研究了 PFSA 的热失效机理，其中包括 C—S 键断裂产生 SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>，以及残留的 C 在更高的温度下进一步分解。为了应用于移动电源，质子交换膜需在低温下运行。Kim<sup>[19]</sup> 等发现在膜内水以三种状态存在。其中，未吸附于聚合物链上的水在温度低于 0℃ 时将凝固。Cappadonia<sup>[20]</sup> 等发现凝固后 Nafion 内只有一部分水。McDonald<sup>[21]</sup> 发现在 40~80℃ 间循环 385 次后，Nafion 膜的离子电导率、气体渗透率以及力学性能等均显著下降。在凝固/溶解过程中，水的相变及体积变化对于膜的寿命都有着致命的影响。

反应气体渗透通过膜混合导致的电池效率的下降仅为 1%~3%。然而，H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 反应引发的热爆炸使得膜产生孔洞。更严重的是，阳、阴极催化剂反应生成的过氧化氢和氢过氧化物将会与膜和催化剂发生化学反应。更深入的研究表明：电池在开路电位下和低湿度条件下，将加速这些自由基的生成与化学腐蚀。现存在的争议在于自由基是在阳极还是在阴极或是在两者表面均有生成。吸附在膜或催化剂上的外来的阳离子将显著降低电池的性能。多价态的离子可能来源于组件的腐蚀、空气流中的杂质。

较多的阳离子与 H<sup>+</sup> 有着较好亲和力。当电池运行时，高价阳离子吸附于膜表面，结果导致膜的离子导电性、水含量下降。一般的，不超过 50% 的磺酸根发生污染，对膜性能影响不明显。当 H<sup>+</sup> 被外来的阳离子所代替时，导致水量和质子电导率下降，膜的脱水速率更快，面积更大，这一现象在阳极侧尤为明显。由于金属双极板或端板的腐蚀产生的微量的金属离子，如 Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等，通过如下反应，使得膜本身变薄或形成孔洞，最终导致电池失效<sup>[21]</sup>。



### 1.3.3.2 电催化剂

在 PEMFC 中，催化剂的类型决定于所用的燃料。目前，燃料电池多使用甲