

低成本PEM电解水不锈钢双极板研究进展

丁逸洲 陈桢鹏

中国联合工程有限公司 浙江杭州 310000

摘要: 质子交换膜 (PEM) 电解水技术由于其对波动电流的快速响应及较宽的工作范围, 最适合利用可再生能源制取氢气。然而与传统的碱法制氢相比, PEM的高成本仍然是制约其规模化的瓶颈。本文对不锈钢双极板 (BPP) 及其涂覆材料进行了汇总与分类。并对Ti、Ti/Pt、TiN、TiN/PEI和Au涂层的涂料性能进行了汇总和比较。

关键词: 质子交换膜电解水; 不锈钢双极板; 涂料性能

Research progress of low cost PEM electrolytic water stainless steel bipolar plate

Yizhou Ding, Zhenpeng Chen

China United Engineering Co., Ltd. Hangzhou, Zhejiang Province 310000

Abstract: Proton exchange membrane (PEM) water electrolysis technology is the most suitable for hydrogen production from renewable energy because of its fast response to fluctuating currents and wide operating range. However, compared with traditional alkaline hydrogen, the high cost of PEM is still the bottleneck restricting its scale. In this paper, the stainless steel bipolar plate (BPP) and its coating materials are summarized and classified. It summarizes and compares the coating properties of Ti, Ti/Pt, TiN, TiN/PEI, and Au coatings.

Keywords: proton exchange membrane electrolysis of water; stainless steel bipolar plate; coating performance

质子交换膜 (PEM) 水电解制氢技术因其较高的电流密度、较高的电压效率、较大的负载范围、较快的反应速度以及较高的气体纯度在众多的水电解制氢技术中脱颖而出。相比于较为成熟的ALK工艺, PEM能较好的与可再生发电系统耦合, 实现可再生能源到氢气储能的转换。然而PEM的高投资成本使得其商业化困难重重。PEM制氢系统组件很多, 其核心组件为膜电极 (MEA)。MEA由质子交换膜及附着在两边的阴阳极催化剂构成。集电器 (CC) 在MEA的两侧, 并被双极板 (BPP) 包裹住。据研究报道^[1]规模效益只能减少30%的投资成本。故而找到关键组件材料的低成本替代方案成了降本的重中之重。

双极板工作环境恶劣一般用钛材制作而成, 故价格昂贵, 投资占总成本的30%~48%, 重量占总质量的60%。^[2]而低成本的不锈钢材料 (如30408、31603等) 可以大大降低双极板的制作成本。本文重点对PEM双极板材料的研究进展做了汇总与分类。

一、不锈钢双极板的研究进展

由于燃料电池和PEN电解槽有许多组件非常相似, 故而许多组件可以作为参考。在燃料电池领域, 采用不锈钢加涂层的方式代替钛材已经得到了广泛的认可。Husby等^[3]发现碳聚合物涂层在较低的电极点位下具有良好的抗腐蚀性能。Kumar等^[4]发现不锈钢表面采用10纳米Au材料包覆, 在60Ncm⁻²的压力下, 双极板面电阻可达6.3mΩcm⁻²。W Yan等^[5]发现使用物理气相沉积法制得的TiN涂层对提高不锈钢双极板的耐腐蚀性能有很大帮助。在燃料电池领域的应用使得不锈钢双极板在PEM电解槽的双极板材替代中受到了广泛关注。

二、不锈钢双极板在PEM电解槽中的研究进展

目前PEM电解槽不锈钢双极板涂层的研究方向主要是: 通过热喷涂技术在不锈钢上制备Ti、Pt、TiN、Au等涂层, 增加其抗腐蚀和电化性能。

P.Lettenmeier等^[7]将钛粉涂覆在事先经过喷砂处理的不锈钢板上。然后通过磁控溅射气相沉积 (PVD) 的方

法,在钛涂层上再镀一层1.5 μm Pt层。之后被封装至商用PEM电解槽(产气0.75–2.5 Nm^3/h)中,与钛涂层不锈钢双极板及Hydrogenics生产的钛双极板进行试验对比。系统在38 $^\circ\text{C}$ 、 6.5×10^5 Pa、 1Acm^{-2} 条件下运行,集电器采用钛粉材料(阳极)和碳基材料(阴极)。实验进行了连续运行、停机、再次运行等共1000h工况。结果表明(图1),横截面扫描电镜显示Ti涂层可以均匀的包裹在不锈钢表面。实验组4和5电阻更高。在Pt改性后,电解性能提升明显。钛涂层不锈钢双极板不影响最低产气电压。在停运期间容易发生双极板性能衰退。实验组4和5在停运期性能衰退明显。总体而言,由钛制成的双极板和Ti/Pt不锈钢双极板性能最为突出。但出于成本考虑Ti涂层不锈钢双极板在阳极与金属集电器相连时,可不对Ti涂层进行Pt金属改性。而在阴极与碳基材料集电器相连时候,建议使用Ti/Pt涂层不锈钢双极板。作者对使用了1000h后的Ti/Pt不锈钢双极板进行了扫描电镜截面分析,没有发现有涂层脱落和基材腐蚀的情况。也证实了Ti/Pt不锈钢双极板在PEM电解槽中代替传统钛材双极板的可行性。

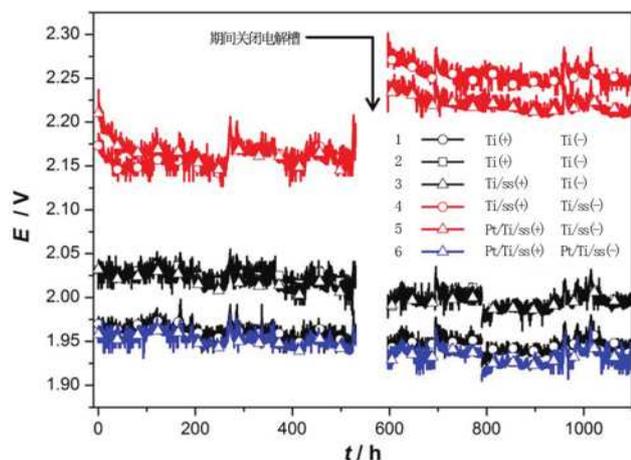


图1

Manuel Langemann等^[8]将Au和TiN分别涂覆在不锈钢双极板上,并对涂层保护性能做了测试。所用的不锈钢双极板采用PVD技术分别涂覆了Au(0.2 mm)和TiN(0.5 mm)。集电器采用钛粉材料(阳极)和碳基材料(阴极)。试验引入了反应水pH值对双极板性能衰退的影响。分别在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸反应水中测试,测试电压保持2.00V。结果发现高pH($0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸)反应水中,Au和TiN涂层均能较好的保护不锈钢双极板,未见明显腐蚀情况。低pH($0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸)反应水中,Au和TiN涂层不锈钢板有明显腐蚀情况。试验证实了Au和TiN不锈钢双极板在低酸性运行工况下的

可行性。

单等^[9]将聚乙烯亚胺(PEI)通过阴极电泳的方法对TiN涂层双极板进行表面电荷修饰。发现质量比为1:0.14的TiN+PEI双极板涂层在 0.5mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4+2\text{mg/LF}^-$ 的溶液中表现出更高的腐蚀电位和更低的接触电阻。为TiN不锈钢双极板在低pH环境下的运行提供了改进方向。

Yang等^[2]采用激光打印技术,将双极板、集电器等组件一体化制造。用于替换传统阴极分体式设备。由于消除了分布式组件之间的界面接触电阻,在 2A/cm^2 和 80°C 条件下,AM电池的能量效率高达86.48%。与传统电解槽相比,产氢率提高了61.81%。

三、结束语

综上,不锈钢基材双极板经过涂料改性后可以满足PEM电解槽的恶劣工作环境。并保持优异的优异,与钛材双极板相比没有明显劣势。考虑到氢脆现象对双极板阴极的衰退影响可能远大于涂层氧化产生的影响。奥氏体不锈钢因其氢脆耐性更好,故在阴极存在不需要涂附Ti,直接使用Pt涂附不锈钢双极板的可能。^[10]随着对涂层的性能研究更为深入,铝等更便宜的金属也成为了潜在的基材替代选项。此外核心部件一体化也是另一个降低电解槽重量和成本的新方向。

从涂层材料成本来看,现阶段主要研究方向是降低涂层中贵金属的用量,或者找到替代的非贵金属涂料。同时找到更为经济的喷涂方式也是进一步降低PEM电解槽的投资成本的重要方法。

参考文献:

- [1]Schmidt O , Gambhir A , et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(52):30470–30492.
- [2]Yang G , Mo J , et al. Fully printed and integrated electrolyzer cells with additive manufacturing for high-efficiency water splitting[J]. Applied Energy, 2018, 215(APR.1):202–210.
- [3]Husby H , Kongstein O E , et al. Carbon-polymer composite coatings for PEM fuel cell bipolar plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(2):951–957.
- [4]Kumar A , Ricketts M , Hirano S . Ex situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(5):1401–1407.
- [5]Yan W , Northwood D O . Effect of substrate material

on the corrosion of TiN-coated stainless steels in simulated anode and cathode environments of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2):483-488.

[6]Sun H , Cooke K , et al. Development of PVD coatings for PEMFC metallic bipolar plates[J]. Thin Solid Films, 2013, 528:199-204.

[7]P. Lettenmeier, R.Wang, et al. Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163 (11) F3119-F3124.

[8]Langemann M , Fritz D L , et al. Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(35):11385-11391.

[9]单东方, 申桂鑫, 彭善龙, 等.电泳沉积制备质子交换膜水电解用钛双极板氮化钛涂层[J].电镀与涂饰, 2022, 41 (7): 5.

[10]史言, 胡晓宏, 周元全.PEM水电解器中阴极钛集电器、双极板的氢脆防护.航天医学与医学工程, 2015, 28 (1): 44-47.