



引用格式:王利霞,王诗文,马伟伟,等. DEFC 不锈钢双极板的电化学反应行为研究[J]. 轻工学报,2017,32(4):16-20.

中图分类号:TK91;TB332 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.003

文章编号:2096-1553(2017)04-0016-05

# DEFC 不锈钢双极板的电化学反应行为研究

## Research on electrochemical behaviour of stainless steel bipolar plate

王利霞,王诗文,马伟伟,樊凯奇

WANG Li-xia, WANG Shi-wen, MA Wei-wei, FAN Kai-qi

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

直接乙醇燃料电池;  
304 不锈钢双极板;电  
化学行为;耐蚀性

### Key words:

DEFC; 304SS bipolar  
plate; electrochemical  
behaviour; corrosion  
resistance

**摘要:**为评估金属双极板在直接乙醇燃料电池(DEFC)环境中的耐蚀性能,采用 50 °C 的 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 溶液来模拟 DEFC 的阳极运行环境,在该环境中对 304 不锈钢(304SS)的表面形貌进行表征,并对其进行极化、恒电位时间-电流密度等电化学测试.结果表明,在高浓度的乙醇腐蚀溶液中,304SS 表面局部腐蚀的现象有所缓和,其耐蚀性能较好;乙醇起到减缓 304SS 在 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀速率的作用;304SS 在乙醇浓度高的 DEFC 运行环境中具有较高的稳定性.

收稿日期:2017-05-03

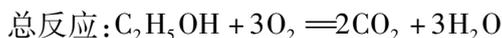
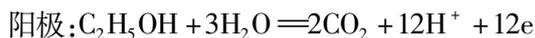
基金项目:国家自然科学基金项目(21506198);国家大学生创新创业训练计划项目(201510462065)

作者简介:王利霞(1984—),女,河南省开封市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为燃料电池金属双极板表面改性.

**Abstract:** In order to evaluate the corrosion resistance of metal bipolar plate in direct ethanol fuel cell (DEFC) environment, a solution of 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + x$  mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $x = 0, 1, 5, 10, 13$ ) was used to simulate DEFC anode operating environment. In the environment, the surface morphology of 304 stainless steel (304SS) was characterized, and the electrochemical tests were carried out for polarization and constant current time-current density. The results showed that ethanol had not much effect on 304SS corrosion potential. Ethanol played a role in slowing the corrosion rate of 304SS in 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. 304SS had a high stability in DEFC operating environment with high ethanol concentration.

## 0 引言

燃料电池是一种将化学能转化为电能电化学装置<sup>[1-2]</sup>,其作为 21 世纪新型清洁能源,越来越受到人们的广泛关注. 燃料电池按照其电解质的区别分为碱性燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、磷酸燃料电池、固体氧化物燃料电池和质子交换膜燃料电池 5 类. 直接乙醇燃料电池 (DEFC) 是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的一种,可直接利用乙醇水溶液作为燃料,在阳极电催化剂的作用下发生氧化反应,生成电子、质子和  $\text{CO}_2$ ,电子通过外部电路传递到阴极,所产生的  $\text{CO}_2$  从阳极出口排出;由阳极产生的质子通过全氟磺酸膜转移到阴极,并在电催化剂的作用下与从阴极催化层过来的  $\text{O}_2$  发生还原反应生成  $\text{H}_2\text{O}$  并随反应尾气从阴极出口排出. 如此阳极失去电子,阴极得到电子,电子于外电路中从阳极转移到阴极形成电流<sup>[3]</sup>. 其间发生的主要反应如下.



$\text{H}_2$  是燃料电池理想的燃料,但是  $\text{H}_2$  的制备、存储和运输等都存在技术难题. 与  $\text{H}_2$  等气体燃料相比,液态醇更易于储存和运输,并且能量密度高,价格便宜;与甲醇相比,乙醇价格便宜,来源广泛,并且毒性更低. 因此,DEFC 除具有 PEMFC 的特点之外,还具有结构简单、燃料来源丰富、价格低廉、安全性高等优势,是一种极有发展前途的清洁能源,尤其适合作为便携

式电源和电动汽车电源.

双极板是 DEFC 电池堆的重要多功能组件,其作用主要包括连接单电池、传导电子、传导热量、在阳极和阴极均匀分配燃料和氧化气体等. 这就要求双极板既要有良好的导热性、导电性和耐腐蚀性,还要有良好的机械强度、机械加工和阻气渗透性能. 在 DEFC 电堆中,双极板占总体积的 60% ~ 80%,占总成本的 25% ~ 40%<sup>[4]</sup>. 传统的石墨双极板存在机械强度不够、易碎、体积大、加工成本高等问题,直接影响便携式 DEFC 的发展. 而不锈钢由于具有良好的机械性能、易加工等优点,可作为石墨双极板的替代材料. 目前的研究主要集中在对氢-氧 PEMFC 不锈钢双极板的开发和研究<sup>[5-6]</sup>,然而,针对 DEFC 双极板的研究鲜有报道.

在电池运行过程中,由于酸性的全氟磺酸膜的降解,燃料电池运行环境中含有  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等酸性离子<sup>[7-8]</sup>. 奥氏体不锈钢在酸性水溶液中具有较好的耐蚀性,但是由于有机溶剂(如乙醇)与水相比,具有不同的物理化学性质(如介电常数、黏度和对反应产物的溶解度等),所以不锈钢在有机溶剂中会表现出不同的腐蚀行为. 本文拟通过研究 304 不锈钢 (304SS) 在模拟 DEFC 环境中的电化学反应行为,分析乙醇浓度对其电化学反应行为的影响,以期高性能不锈钢双极板的研发,以及 DEFC 的推广使用提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:无水乙醇(分析纯),浓硫酸(分

析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司产;义齿基树脂,上海博尔化工有限公司产。

主要仪器:KQ-50B 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器公司产;XSP-2C 金相显微镜,奥特光学有限公司产。

## 1.2 样品的制备

本文所选用的实验材料为商用奥氏体不锈钢 AISI 304 (304SS),厚度为 1.5 mm,尺寸为 10 mm × 10 mm. 电化学测试前,在试样的一面焊接铜导线,然后用义齿基托树脂将其非工作面密封. 将试样工作面用金相磨抛机经 360<sup>#</sup>—1200<sup>#</sup>砂纸打磨、抛光,并用丙酮、蒸馏水清洗,最后吹干放在干燥器中备用。

## 1.3 表征

利用金相显微镜对 304SS 在模拟 DEFC 环境中恒电位极化后的表面形貌进行表征。

## 1.4 电化学测试

选择测试温度为 50 °C 的 0.05 mol/L  $H_2SO_4 + x$  mol/L  $CH_3CH_2OH$  ( $x = 0, 1, 5, 10, 13$ ) 溶液模拟 DEFC 运行环境。

采用传统的三电极法测量试样在模拟 DEFC 环境中的电化学行为,测试在电化学工作站上进行. 三电极系统由试样组成的工作电极、铂片组成的辅助电极和饱和甘汞电极 SCE (saturated calomel electrode) 组成的参比电极构

成. 本文所指电位均相对于 SCE. 为了减小参比电极与工作电极间溶液的欧姆电位降对电位测量和控制的影响,参比电极通过 Luggin 管与测试溶液接触。

极化曲线测试:先将试样在开路电位下稳定 0.5 h,然后从低于开路电位 0.2 V 的电极电位开始扫描至 1.2 V,扫描速度为 1 mV/s. 为研究 304SS 在 DEFC 运行环境中的稳定性,对其进行恒电位极化测试. 恒电位时间-电流曲线可显示在腐蚀溶液中,某一特定电极电位下,材料的腐蚀电流随测试时间的变化规律. 测试时,恒电位设置为 -0.1 V,测试时间为 4 h.

## 2 结果与讨论

### 2.1 304SS 在模拟 DEFC 环境中恒电位极化后的表面形貌

图 1 为 304SS 在模拟 DEFC 环境中经 4 h 恒电位极化测试后的金相显微镜图. 由图 1 可以看出,304SS 在模拟溶液中发生了点蚀和晶间腐蚀. 在不含和含有 1 mol/L 乙醇的腐蚀溶液中,304SS 表面发生了严重的局部腐蚀,整个表面均匀分布着点蚀坑和明显的晶间腐蚀(见图 1a)和图 1b)). 随着腐蚀溶液中乙醇浓度的逐渐增加,304SS 表面的点蚀坑有所减少,这表明在高浓度的乙醇腐蚀溶液中,304SS 表面局部

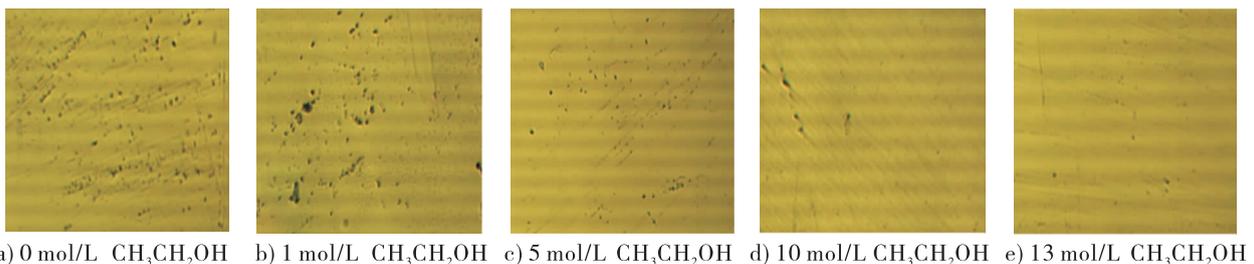


图 1 304SS 在模拟 DEFC 环境 0.05 mol/L  $H_2SO_4 + x$  mol/L  $CH_3CH_2OH$  ( $x = 0, 1, 5, 10, 13$ ) 中恒电位极化后的表面形貌

Fig. 1 The surface morphology of 304SS tested after potentiostatic test in 0.05 mol/L  $H_2SO_4 + x$  mol/L  $CH_3CH_2OH$  ( $x = 0, 1, 5, 10, 13$ ) simulated DEFC environment

腐蚀的现象有所缓和,其耐蚀性能较好.

### 2.2 304SS 在模拟 DEFC 环境中的耐蚀性能分析

304SS 在模拟 DEFC 环境中的极化曲线如图 2 所示. 对图 2 中的极化曲线进行分析,可以得出相应的腐蚀参数(见表 1). 从图 2 可以看出,所有的极化曲线均表现出钝化的特性,说明 304SS 在模拟 DEFC 环境中容易钝化. 由表 1 可知,随着乙醇浓度的升高,304SS 的腐蚀电位变化不明显,即乙醇对 304SS 腐蚀电位影响较小. DEFC 阳极运行电位( -0.1 V)位于极化曲线

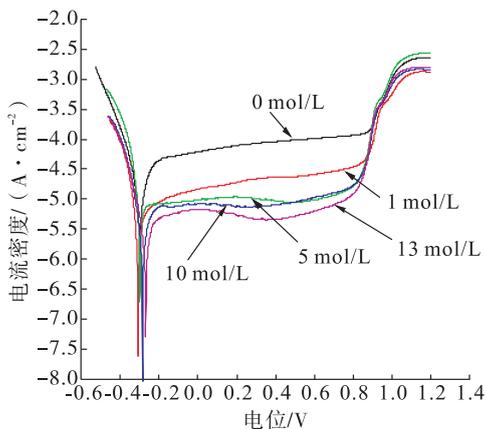


图 2 304SS 在 50 °C 的 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarisation curves for 304SS tested in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) solutions at 50 °C

表 1 304SS 在 50 °C 的 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 溶液中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters for 304SS tested in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) solutions at 50 °C

乙醇浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	腐蚀电位 E <sub>corr</sub> /V	阳极电位下腐蚀 电流密度 I <sub>(-0.1V)</sub> / (μA · cm <sup>-2</sup> )	维钝电流密度 I <sub>pas</sub> / (μA · cm <sup>-2</sup> )
0	-0.299	53.55	54 ~ 142
1	-0.308	12.09	12 ~ 45
5	-0.299	8.91	9 ~ 22
10	-0.285	7.66	8 ~ 22
13	-0.269	6.03	6 ~ 12

的阳极钝化区,在该电位下,304SS 在含有 0 mol/L, 1 mol/L, 5 mol/L, 10 mol/L, 13 mol/L 乙醇的腐蚀溶液中, 腐蚀电流密度分别为 53.55 μA/cm<sup>2</sup>, 12.09 μA/cm<sup>2</sup>, 8.91 μA/cm<sup>2</sup>, 7.66 μA/cm<sup>2</sup>, 6.03 μA/cm<sup>2</sup>, 即腐蚀电流密度随着乙醇浓度的升高逐渐减小,表明 304SS 在高浓度乙醇溶液中耐蚀性能提高. 维钝电流密度随着乙醇浓度的升高逐渐减小,说明高浓度乙醇更有利于 304SS 钝化. 由以上分析结果可知,乙醇具有降低 304SS 在 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀速率的作用.

### 2.3 304SS 在模拟 DEFC 环境中的稳定性分析

304SS 在模拟 DEFC 环境中的时间 - 电流密度曲线如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 304SS 的电流密度在所有的腐蚀溶液中均经历了测试初始阶段急剧减小、然后逐渐趋于稳定的变化,所施加的恒定电压 -0.1 V 位于极化曲线的阳极钝化区,因此电流密度的变化反映了 304SS 在腐蚀溶液中表面钝化膜的形成过程和溶解达到动态平衡,此时的电流密度维持在较低的稳定值. 在不含乙醇的溶液中,304SS 的稳定电流密度为 25 ~ 28 μA/cm<sup>2</sup>,随着乙醇浓

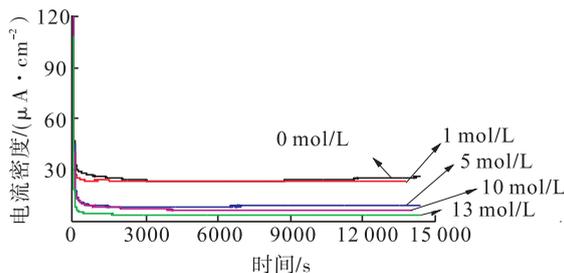


图 3 304SS 在 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 溶液中的时间 - 电流密度曲线

Fig. 3 The time-current density curves of 304SS tested in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and x mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (x = 0, 1, 5, 10, 13)

度的升高,其稳定电流密度值逐渐减小.在含 13 mol/L 乙醇的腐蚀溶液中,304SS 的电流密度为  $3 \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,比不含乙醇的腐蚀溶液所测的电流密度值降低了一个数量级.因此,随着乙醇浓度的升高,304SS 在模拟 DEFC 运行环境中的稳定性有所提高.

### 3 结论

本文研究了 304SS 双极板在 DEFC 运行环境中的腐蚀行为,采用电化学方法在模拟 DEFC 运行环境(50 °C 的 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $x$  mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $x = 0, 1, 5, 10, 13$ ) 溶液)中对 304SS 进行了极化、恒电位时间 - 电流密度等电化学测试.研究表明,在高浓度的乙醇腐蚀溶液中,304SS 表面局部腐蚀的现象有所缓和,其耐蚀性能较好;乙醇对 304SS 腐蚀电位影响不大.但是随着乙醇浓度的增加,304SS 的维钝电流密度和 DEFC 阳极运行电位(-0.1 V)下的腐蚀电流密度值减小,说明乙醇起到了减缓 304SS 在 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中腐蚀速率的作用;304SS 在乙醇浓度高的 DEFC 运行环境中具有较高的稳定性.本文的实验结果可为高性能不锈钢双极板的研发和 DEFC 的推广使用提供理论依据.

#### 参考文献:

- [1] KIMIAIE N, WEDICH K, HEHEMANN M, et al. Results of a 20 000 h lifetime test of a 7 kW direct methanol fuel cell (DMFC) hybrid system-degradation of the DMFC stack and the energy storage [J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(9):3013.
- [2] PAPADIAS D D, AHLUWALIA R K, THOMSON J K, et al. Degradation of SS316L bipolar plates in simulated fuel cell environment: Corrosion rate, barrier film formation kinetics and contact resistance [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273:1237.
- [3] AN L, ZHAO T S. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341:199.
- [4] WANG L X, KANG B, GAO N, et al. Corrosion behaviour of austenitic stainless steel as a function of methanol concentration for direct methanol fuel cell bipolar plate [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 253:332.
- [5] STEIN Z, GILEADI E. Proton conductivity in mixed solvents [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132(9):2166.
- [6] 王利霞, 方华, 孙俊才. PEMFC 渗铈改性不锈钢双极板的耐蚀性研究 [J]. *电源技术*, 2016, 40(5):1004.
- [7] NAKAGAWA N, TSUJIGUCHI T, SAKURAI S, et al. Performance of an active direct methanol fuel cell fed with neat methanol [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219:325.
- [8] SINGH V B, RAY M. Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  addition on the corrosion behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel in methanol-HCl solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2007(2):329.