

2007-11-28

A New Method to Reduce the Contact Resistance Between Metal Current Collector and Graphite Plate for PEMFC

Hao SUN

Ming HAN

Meng-kai LIU

Jun-bo JIA

Yao-tian ZHAN

Recommended Citation

Hao SUN, Ming HAN, Meng-kai LIU, Jun-bo JIA, Yao-tian ZHAN. A New Method to Reduce the Contact Resistance Between Metal Current Collector and Graphite Plate for PEMFC[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 392-397.

DOI: 10.61558/2993-074X.1840

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0392-06

一种降低质子交换膜燃料电池不锈钢集流板
与石墨单极板接触电阻的方法孙昊¹, 韩明^{1*}, 刘孟恺², 贾俊波², 湛耀添²

(1. 西南交通大学 电气工程学院, 四川 成都 610034)

(2. 新加坡淡马锡理工学院燃料电池应用中心, 529757 新加坡)

摘要: 建立一种降低质子交换膜燃料电池金属集流板与石墨单极板接触电阻的新方法. 电化学方法 (电压降法) 测试 数学模型分析表明, 在不锈钢集流板和石墨单极板间嵌入金属拉伸网 碳胶聚合物复合体可消除金属集流板与石墨单极板间的接触电阻, 从而能够有效降低燃料电池的内阻, 提高燃料电池的性能.

关键词: 质子交换膜燃料电池; 不锈钢集流板; 石墨单极板; 金属拉伸网 碳胶聚合物导电复合体

中图分类号: TM934

文献标识码: A

燃料电池可称为继火力发电、水利发电和核电之后的第 4 种发电方式, 它具有发电效率高, 可长期连续工作, 无污染, 无噪音等显著特点^[1].

现今燃料电池按电解质的不同可分为: 碱性燃料电池 (AFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)、固体氧化物燃料电池 (SOFC)、磷酸盐燃料电池 (PAFC) 和质子交换膜燃料电池 (PEMFC). 其中, 质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell) 技术发展迅速, 尤其是近 10 年来, PEMFC 的各项关键技术日益成熟, 并已达到批量生产的要求. 与其他种类燃料电池相比, PEMFC 具有工作温度低, 启动快, 工作寿命长等特点. 因而, 在固定式电源, 电动汽车和便携式发电装置中得到了广泛的应用.

质子交换膜燃料电池以固体聚合物为电解质, 铂 碳或铂 钌 碳为电催化剂. 氢气或净化重整气为燃料. 典型的质子交换膜燃料电池主要由膜电极“三合一”、密封圈、双极板 (用石墨或改性金属板制作, 并带有导气通道)、金属集流板和端板组成. 图 1 为 PEMFC 的结构示意图^[1-5].

电池最大的输出电压是表征其性能的重要指标, 输出电压 U_0 可用下式表示:

$$U_0 = U_i - IR_i \quad (1)$$

式中, U_i —电源产生的总电压, R_i —电源内阻消耗电压.

为了提高燃料电池的实际输出电压, 应尽可能减少它的内阻, 根据典型单体 PEMFC 的结构分析, PEM 燃料电池内阻由以下几个部分组成:

$$R_T = R_{BT} + R_{CT} \quad (2)$$

式中, R_T —电池总内阻, R_{BT} —电池内部总的体电阻, 包括膜, 电极, 双极板和金属集流板的体电阻, R_{CT} —电池内部总的接触电阻, 包括膜与电极之

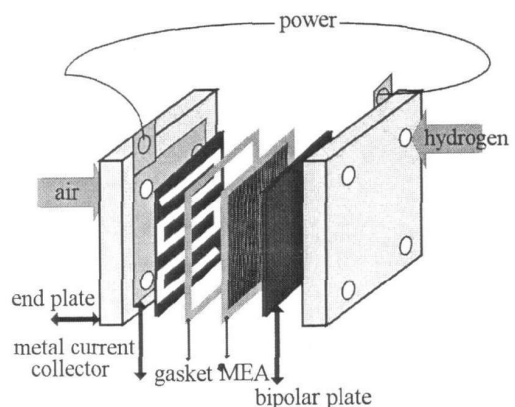


图 1 PEMFC 结构示意图

Fig 1 The structure of a single PEMFC

间,电极和双极板之间,单极板与金属集流板之间的接触电阻。

从现代 PEM 燃料电池技术发展来看,其自身内部各组成部件的体电阻已经达到了很低的水准^[6-8]。膜与电极之间的接触也已得到很好的解决,同时石墨双极板与碳纸之间的接触电阻也有了新的测量方法^[8],但燃料电池中金属集流板与石墨单极板之间的接触电阻却鲜有文献涉及。

金属集流板处于 PEM 燃料电池的两端端板与石墨单极板之间(见图 1),主要起着集流导电的作用。作为燃料电池的输出极,集流板必须具备的特点有:1.平滑的表面(无氧化膜)和合理的厚度;2.较高的导电性;3.较强的耐腐蚀性;4.一定的可塑性;5.尽可能轻。

目前燃料电池金属集流板主要采用铜($\rho = 0.0185 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$),铝($\rho = 0.0294 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$)或不锈钢为制作材料,但都存在的问题:铜的导电性很高,但密度大,易腐蚀;铝虽然比重轻,但极易被氧化,且材料偏软,固定时容易变形;尽管不锈钢的耐腐蚀性较铜,铝高,但其导电性较铜,铝低,且接触电阻较大。因此,如何找到一种能尽可能满足以上要求的材料来制作金属集流板,成为了 PEM 燃料电池发展的一个重要方面^[9]。

为解决上述问题,本文提出一种新的金属集流板与石墨单极板的接触方式。用不锈钢制作金属集流板,从降低不锈钢板接触电阻的角度出发,利用碳胶聚合物导电复合材料,在不锈钢+金属网的接触表面,连接集流板和石墨单极板。测定两板之间的接触电阻,并与原接触结构和直接网接触两种接

触方式进行比较。

1 实验部分

1.1 金属集流板制备

材料:不锈钢,面积($7 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$);不锈钢网,网孔为菱形(单网孔面积 2.25 mm^2 ,厚度 0.4 mm),一面尖刺,一面平滑;石墨单极板由新加坡 GasHub 公司提供;考虑混合物导电性和胶的强度要求,将碳粉和环氧树脂按 1:3 比例混合。四电极法测得碳胶聚合物导电复合体的体电阻率为 $0.17 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

样品 A 将不锈钢板与石墨单极板直接叠放在一起(传统制作方法),不经过热压机压制。

样品 B 不锈钢+金属网:将金属网焊接在钢板上,不经过热压机压制,外观见图 2(a)。

样品 C 不锈钢+金属网+碳胶聚合物导电复合体:碳胶聚合物导电复合体均匀涂抹在垫网的金属板上,保证各个网孔添满混合物,且厚度与金属网相同,然后将石墨极板放在金属板上,在热压机上压制($P: 35.85 \text{ bar}$; $T: 80 \text{ }^\circ\text{C}$)1h 见图 2(b)。

1.2 电阻测试

图 3 为电阻测量电路示意图,上端部分为实验样品,下部的金属板和单极板是电路另一端引出极,整个部分用热压机固定,并提供实验压力变化。

以电压降法测量两板间的电阻,由 DC power supply (ZHONGCE ELECTRONICS 公司),提供稳定电流,GW GDM354A 型 MULTIMETER 万用表(台湾),测量两板间(图中 1,2 两点间)电压,根据

$$R = U / I \quad (3)$$

计算两点间电阻,实验测得电阻 R 包括 3 个部分,

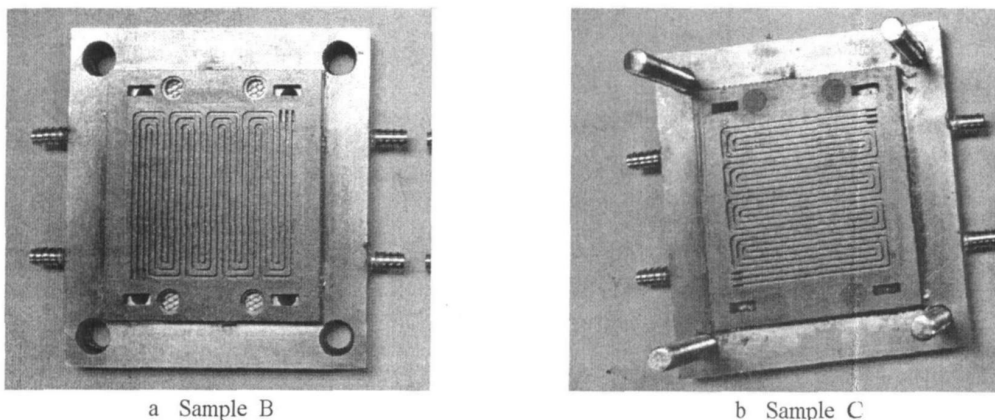


图 2 以不同接触方式构成的不锈钢板-石墨板实验样品

Fig. 2 The experimental stainless steel-graphite plate samples composed by different contact way

不锈钢板体电阻 R_{BA} ($0.035 \text{ m}\Omega$), 石墨单极板体电阻 R_{BC} ($0.045 \text{ m}\Omega$) 和不锈钢和石墨单极板之间的接触电阻 R_{CR} . 接触电阻 R_{CR} 可以由下式求得:

$$R_{CR} = R - R_{BA} - R_{BC} \quad (4)$$

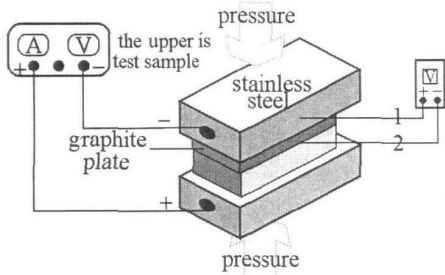


图 3 电阻测试实验电路示意

Fig 3 Circuit diagram for the resistance measurement

2 结果与讨论

2.1 接触电阻与压力关系分析

接触电阻为两表面接触时除接触体体电阻之外的附加电阻, 它主要是由表面粗糙度引起的扩散电阻和表面氧化膜 (或其他导电性差的薄膜) 产生的表面膜电阻组成.

图 4 示出为 3 种集流形式的样品在不同压力下的 $U \sim I$ 曲线. 可以看到, 各样品在不同压力条件下 $U \sim I$ 变化均近似成直线, 表明该接触电阻为线性纯欧姆电阻, 即样品中无极化现象发生 (不存在容性或感性电阻).

图 5 是根据图 4 按式 (3) 计算得到的不同集流 (接触) 形式的样品电阻随施加压力的变化曲线. 由于试验过程中, 不锈钢, 石墨单极板以及中间层的体电阻不因压力的变化而变化, 所以图 5 中曲线的变化趋势完全是由接触电阻的变化而引起的. 如图可见, 样品 A 和样品 B 的接触电阻变化在低压范围内随着施加压力的增加急剧减小, 而在高压范围内接触电阻变化趋于平缓. 这是因为压力的作用使得各物体之间的有效接触面积增大, 从而提高了物体接触面的导电性. 但当压力增至一定程度后, 有效接触面积不再继续增加, 其接触电阻的变化趋于平缓. 对样品 B 由于不锈钢和石墨单极板中间的金属拉伸网在压力作用下能够嵌入石墨单极板, 从而增加了金属拉伸网与石墨单极板的有效接触面积, 同时金属拉伸网的尖刺容易刺穿不锈钢

集流板表面的不良导体薄膜. 其综合结果表现为在相同的压力下, 样品 B 的接触电阻较样品 A 的小.

与样品 A 和样品 B 不同, 样品 C 的接触电阻更小, 且几乎不随压力而变化. 其原因归结为该样品金属网与碳胶聚合物导电复合体的相互作用. 上述不锈钢集流板与石墨单极板中间层 (碳胶聚合物导电复合体 + 金属拉伸网) 的导电结构, 可近似等效成两个独立导电体的并联结构^[10] (见图 6),

$$\text{其等效表达式为: } \frac{1}{\rho} = \frac{\chi}{\rho} + \frac{\chi_E}{\rho_{CE}} \quad (5)$$

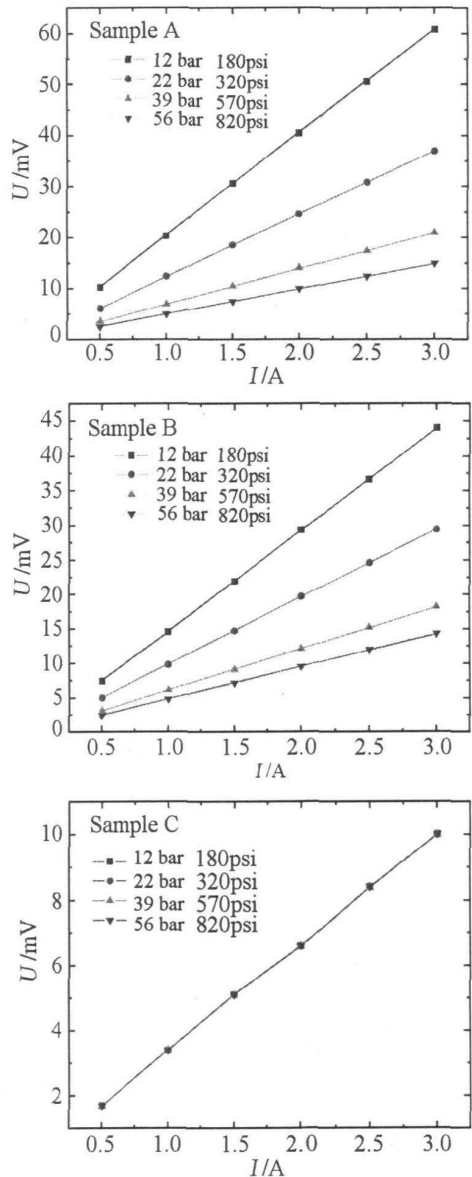


图 4 3 种集流形式样品在不同压力下的 $U \sim I$ 曲线

Fig 4 The $U \sim I$ curves of the three samples under different pressure

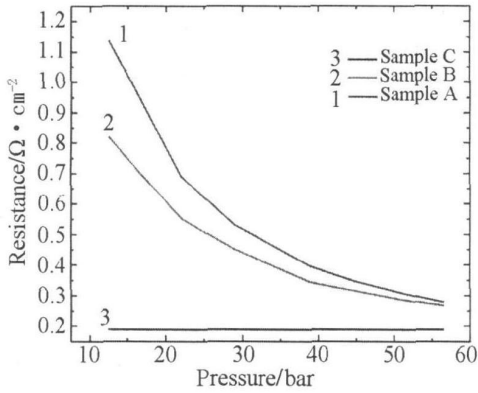


图 5 相同实验条件下, 3 种集流形式样品的接触电阻随施加压力变化关系

Fig 5 P~R curves of three samples under the same experimental condition

ρ , ρ_s , ρ_c 分别为中间层, 金属网和碳胶聚合物导电复合体的电阻系数, V_s , V_c 分别为网和碳胶聚合物复合体的体积. 据上可知, 不仅样品 C 的中间层体电阻要比样品 B 单一金属网的体电阻更小, 而且由于中间层碳胶聚合物复合体能够将集流板与石墨单极板紧密地粘合形成一体, 使其接触电阻影响消失. 此种接触电阻与压力无关的结构特性, 对电池的组装有重要的指导意义. 同时由于胶的密封作用, 金属腐蚀的问题也得到了一定抑制.

2.2 燃料电池性能测试

图 7 示出使用各试验样品组装的单电池的极化曲线 (I~E 曲线) 和功率密度曲线 (I~P 曲线), 各电池均使用由 Nafion 112 (新加坡 Gashub Technology Co 提供) 制备的膜电极 “三合一”, 试验条件为: 电池温度 50°C, H₂ 空气压力 0.3/0.5 bar, H₂

无增湿; 空气增湿 (45°C). 燃料电池测试设备为 Scribner Associates, Inc 890 Cl 燃料电池测试平台.

图 7 表明, 各电池在低电流密度区域 (即电极活化控制区) 的性能变化都很接近, 但其后的线性下降区域即欧姆极化控制区出现了明显的差异

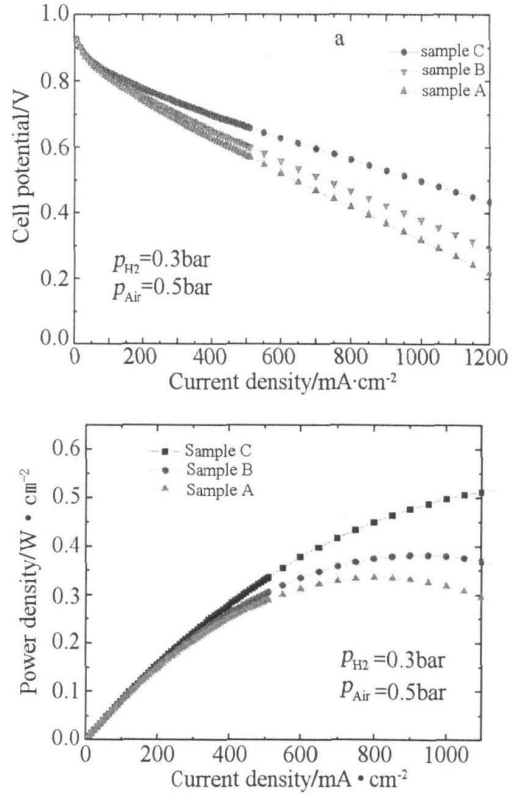


图 7 HEM 燃料电池极化 I~E 曲线和功率密度 I~P 曲线

Fig 7 Polarization curve (I~E) and power density curve (I~P) of the HEM fuel cell

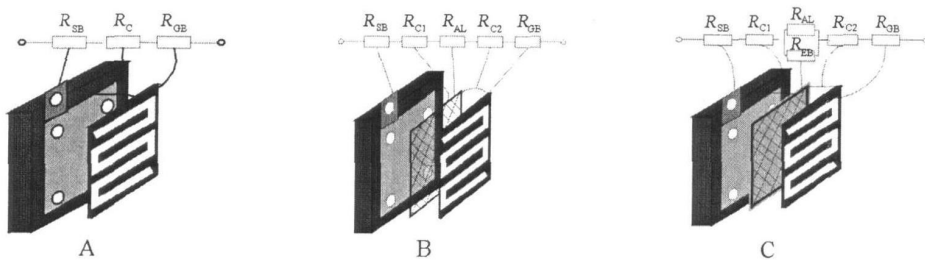


图 6 3 种集流形式样品的电阻结构示意图

Fig 6 Resistance composition of three samples with different contact way

$R_t = R_{Z_BULK} + R_{CONTACT} + R_m$, R_t test resistance, R_{Z_BULK} bulk resistance (the sum of bulk resistances of stainless steel and bipolar plates), $R_{CONTACT}$ contact resistance, R_m the bulk resistances of the middle layer including stainless steel and polymer conductor

(线性段的斜率表征电池的总内阻, 包括膜电极, 单极板, 集流板体电阻以及各类接触电阻). 原因即在各单电池的集流形式不同, 从而导致集流板与单极板的接触电阻互不相同. 据图, 可得如下结论:

$$R_A < R_B < R_C \quad (6)$$

R_A, R_B, R_C 分别对应各测试电池的内阻. 由上面分析可得, 式 (6) 实际表达了 3 种集流形式的接触电阻大小关系, 与电阻测试结果相符 (见图 5). 图 7 b 则从燃料电池输出功率的角度反映了各电池测试结果的差异.

根据图 7 a 的极化曲线, 在忽略传质的影响情况下, 利用下述方程^[11-13]作曲线拟合:

$$E = E_0 - b \cdot \log j - R_f \cdot i \quad (7)$$

结果如表所示, 此处 R_f 为图中线性区的斜率, 代表电池的总内阻, E_0 是该电池在电流密度等于 1 mA/cm^2 时的电压, 它与电极催化剂的材料, 活性以及反应压力有关. b 为氧还原反应的 Tafel 斜率.

表 1 3 种样品的曲线拟合结果

Tab 1 The results of curves fitting for the three samples

Ways of contact	E_0/V	$b/V \cdot \text{dec}^{-1}$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Metal net+ carbon polymer conductor	0.98927	0.0673	0.29
Metal net	0.98927	0.0668	0.41
Directly contact	0.98929	0.0671	0.47

由于各电池采用同样的组件 (膜电极, 石墨单极板), 并且在相同的试验条件下测试, 因此得到的各电池的 E_0 值近似相等. 而 Tafel 斜率 b 值也与文献报道数据相符^[11-13]. R_f 值不同则表明各试验电池的内阻不同, 由前述分析可知 (式 6), 各内阻的区别主要在于不同集流形式下的接触电阻. 表 1 数据表明, 由本文提出的集流形式能明显降低不锈钢集流板与石墨单极板之间的接触电阻. 对改善燃料电池的性能和提高电池的效率具有重要的实用价值.

4 结 论

由金属集流板与石墨单极板构成的新型集流方式 (不锈钢 + 金属网 碳胶聚合物导电复合体 + 石墨单极板), 能够有效降低不锈钢集流板和石墨单极板之间的接触电阻, 且能避免金属表面的腐蚀

问题. 在新结构下接触电阻不随压力变化的特性又简化了 PEM 燃料电池的安装问题, 对提高质子交换膜燃料电池的性能有着重要的实际意义.

参考文献 (References):

[1] Yi Bao Jian (衣宝廉). Fuel cell Principle technology and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 160-161.

[2] Yi Bao Jian (衣宝廉). The present and future of fuel cell [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1998, 22 (5): 216-221.

[3] Ren Xue You (任学佑). The development and future of PEM fuel cell [J]. Battery, 2003, 33(6): 395-397.

[4] Yu Jing rong (于景荣), Xing Dan min (邢丹敏), Liu Fu qiang (刘富强), et al. The development of PEM fuel cell [J]. Electrochemistry (in China), 2001, 7 (4): 385-395.

[5] James Lam inie, Andrew Dick's. Fuel cell systems explained (Second edition) [M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003: 67-75.

[6] Lister S, Mclean G. PEM fuel cell electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2004, 130: 61-76.

[7] Blank Richard H, Abd Elhanud Mahnoud H, Lisi Dan iel John. Low contact resistance PEM fuel cell US Patent 6 811, 918 B2 [H]. 2004.

[8] Wang Wen zeng (王文增), Wang Yu xin (王宇新). The measurement of the contact resistance between graphite plate and carbon paper [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2005, 29(9): 599-601.

[9] Joyce S Cooper. Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact [J]. Journal of Power Sources, 2004, 129: 152-169.

[10] Han M, Chan S H, Jiang S P. Development of carbon-filled gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159: 1005-1014.

[11] Oliver J Murphy, Dunca G Hitchers, David J Manko. High power density proton-exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 1994, 47: 353-368.

[12] Antonio E Gorgi L, Pozo A, et al. Influence of nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEMFC [J]. Journal of Power Sources, 1999, 77: 136-142.

- [13] Srinivasan S, Ticianelli E A, Derouin C R, et al. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with platinum loading electrodes. *J. Journal of Power Sources*, 1988, 22: 359-375.

A New Method to Reduce the Contact Resistance Between Metal Current Collector and Graphite Plate for PEMFC

SUN Hao¹, HAN Ming^{*}, LIU Meng-ka², JIA Jun-bo³, ZHAN Yao-tian²

(1. School of Electrical Engineering, Southwest Jiao Tong University, Chengdu 610031, China,

2. Fuel Cell Application Center, Temasek Engineering School, 529757 Singapore)

Abstract A new method to reduce the contact resistance between metal current collector and graphite plate for PEMFC has been proposed. It was found that the contact resistance between the stainless steel current collector and graphite plate after embedding a metal net carbon polymer composition is effective by to eliminate. Fuel cell testing has presented that this new method can effectively reduce the internal resistance of PEMFC and improve the performance of the PEM fuel cell.

Key words PEMFC; stainless steel current collector; graphite plate; metal net carbon polymer conductor