



Chiya Nishimura<sup>1</sup>, Tzu-Hsuan Wu<sup>1</sup>, Eishi Iso<sup>1</sup>, Akira Fujimoto<sup>1</sup>, Patrick Chapon<sup>2</sup>, Jun Hirose<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>HORIBA Techno Service Co., Japan, <sup>2</sup>HORIBA FRANCE SAS, France, <sup>3</sup>HORIBA, Ltd., Japan

**摘要：**双极板是质子交换膜燃料电池的关键部件，它主要作用是传输燃料气体和空气并导电。人们开发了各种材料和表面处理来提升它的性能。本文利用辉光放电光谱仪(GD-OES)和拉曼光谱仪对一辆商用燃料电池车的双极板进行了逆向工程研究。分析表明，在钛基板上有一层非晶态碳涂层。

**关键词：**质子交换膜燃料电池，双极板，GD-OES，拉曼光谱

### 引言

燃料电池是通过氢气和氧气的化学反应来发电的装置，工作时不会排放温室气体等副产物。因此，它是清洁能源的重要组成。在众多燃料电池中，质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)作为内燃机的替代已经在汽车上得到了广泛的应用。双极板是 PEMFC 的主要组成部分之一(图 1)，它需要连接每个电池，保证电池之间的传导，防止电解质泄漏。因此，要求双极板具有优良的电导率、导热性、气密性和良好的力学性能，并能有效地排出多余的水<sup>[1]</sup>。为了满足这些要求，众多研究人员致力于开发各种双极板及其表面处理工业，以改善其性能。

辉光放电光谱仪(Glow Discharge Optical Emission Spectrometer, GD-OES)是一种用于燃料电池双极板的元素分析技术<sup>[2-6]</sup>。它可以在不进行切面预处理的情况下，直接测量双极板从表面到基板的元素深度分布。GD-OES 的特点是分析速度快、多种元素可以检测，包括氢。拉曼光谱是一种化学分析技术，可以对材料的化学结构和结晶度进行无损分析。特别适用于双极板分析中碳涂层的表征<sup>[6-9]</sup>。

本文利用 GD-OES 和拉曼光谱对商用车的燃料电池双极板进行了材料鉴定。

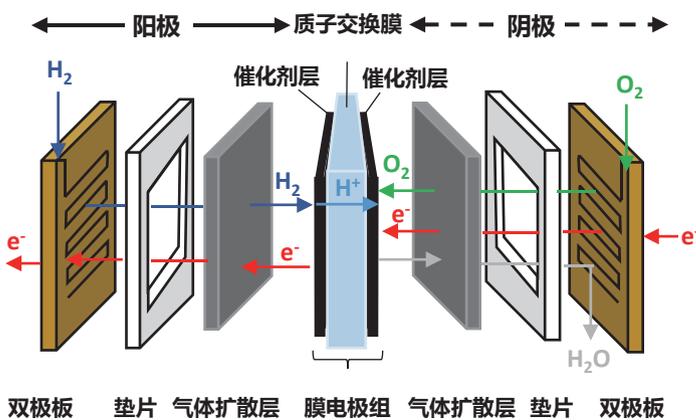


图1. 质子交换膜燃料电池的结构

参考文献	基底	表面处理	GD-OES	拉曼光谱
[2] Barranco et al. (2010)	Al-5083	CrN	✓	
[3] Ouyang et al. (2020)	Ti	NiP-TiN coating	✓	
[4] Park et al. (2014)	Ni	Cr-coating	✓	
[5] Shironita and Umeda (2019)	SUS445	Nitriding treatment	✓	
[6] Chung et al. (2008)	SUS304	Carbon coating on Ni coating	✓	✓
[7] Jang and Lee (2015)	SUS316L	Diamond-like carbon coating		✓
[8] Che et al. (2020)	SUS316L	Amorphous hydrogenated coating		✓
[9] Show (2007)	Ti	Amorphous coating		✓

表1 此前使用GD-OES和拉曼光谱对PEMFC双极板进行分析的研究

## 样品信息

测试的样品为从商用车质子交换膜燃料电池上拆卸下来的双极板。图 2 显示了双极板（阳极侧）外观。双极板的全尺寸是 425 毫米 × 147 毫米，表面看起来青铜色。剪切了一块双极板（图 2b）用于 GD-OES 分析。表面不平坦，分析时需要特殊的固定方式。

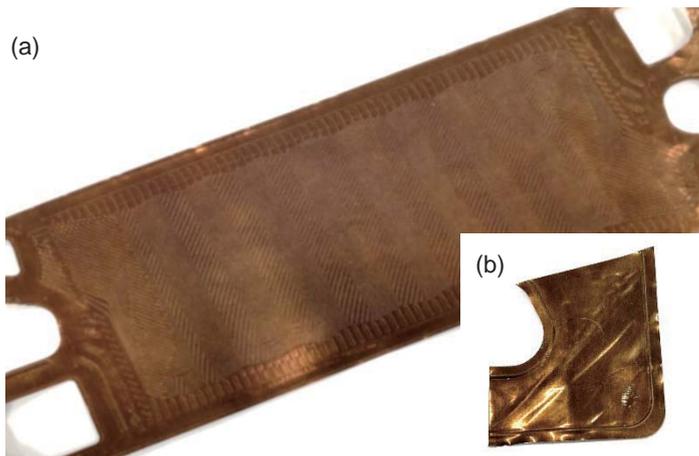


图2. (a)用于分析的双极板。(b)将双极板边缘区域切成小片进行GD-OES分析

## 实验1-GD-OES测试分析

采用 HORIBA GD-Profilier2™ 辉光放电光谱仪（图 3），该仪器可以快速且同时分析所有目标元素。通过氦气等离子体对分析区域进行可控溅射，并同时溅射出的样品颗粒进行发射光谱分析。

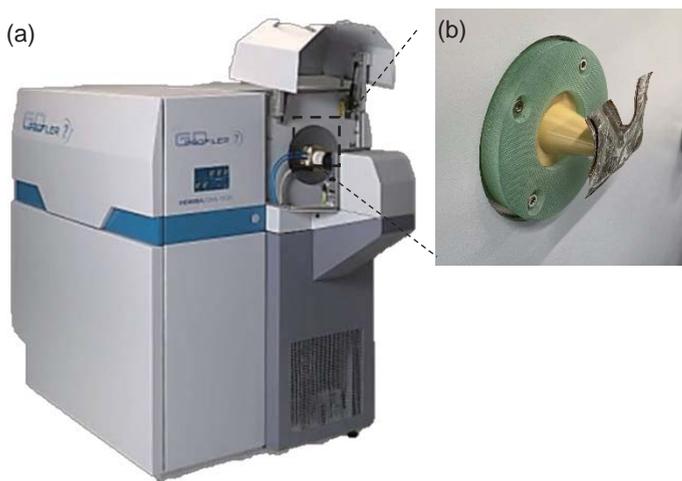


图3. (a) HORIBA GD-Profilier2™ 辉光放电光谱仪。  
(b)样品装载在大象鼻（专用阳极）

GD-Profilier 2™ 配备了射频源，可以在脉冲模式下工作，以提高薄膜分析的深度分辨率。因为样品可用平面的面积有限，使用了一种专用的 2 毫米阳极（称为“大象鼻”，图 3b）进行分析，分析条件为 600Pa 氦气、功率 20 W，脉冲频率为 1000 Hz，占空比为 0.125。

图 4 显示了双极板上的元素深度分布结果。在该 GD-OES 谱图中，分析初期清晰地检测到碳 (C) 信号，然后是钛 (Ti)。图 4 中氮 (N) 信号为背景信号，说明分析过程中没有空气漏入腔体。在表层中，氢 (H) 主要在分析初期检测到。H 的分布与 C 的分布不同，这表明碳涂层没有像 Petry 等人 (2016)<sup>[10]</sup> 报道的那样被氢化（以 C:H 表示）。在基板方面，有文献报道使用钛<sup>[3,9,11]</sup>，也有使用钛合金如 Ti-6Al-4V<sup>[12]</sup>。GD-OES 结果清楚地显示了钛的深度分布，但没有显示铝 (Al) 和钒 (V) 的深度分布。（因为 Al 和 V 的信号为背景信号）。GD-OES 结果证实了被测样品使用的是钛基板，而不是钛合金基板。

通过 GD-OES 分析，可以得出双极板是由碳涂层和钛基板组成。

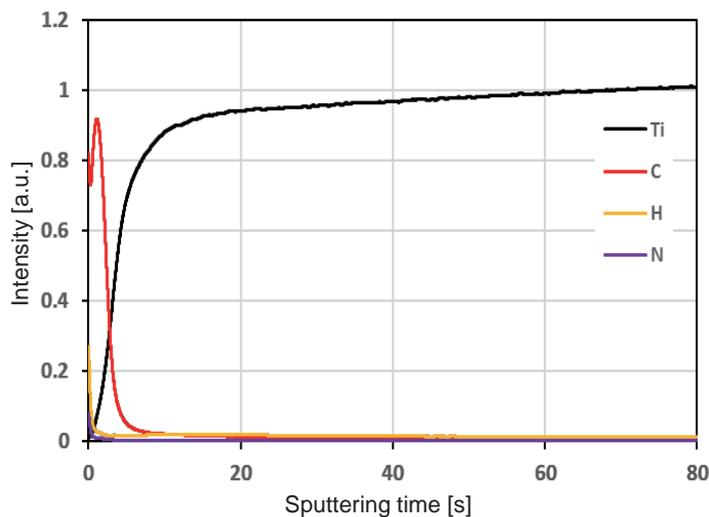


图4. 用GD-Profilier2™分析双极板的元素深度分布图

## 实验2-拉曼光谱分析碳涂层

为了确定双极板碳涂层的化学结构，我们使用 HORIBA LabRAM HR Evolution 高分辨拉曼光谱仪（图 5）进行光谱分析。拉曼光谱可用于分析鉴定材料的有序和无序晶体结构。我们用 100x 物镜和带 10ND 衰减片的 532nm 激光器（到样品功率 6mW）分析了拆解双极板的碳涂层。使用 300 gr/mm 的光栅，光谱范围设置为 600-2200  $\text{cm}^{-1}$ ，以覆盖 D 带和 G 带。采集时间设定 10 秒，累计次数 5 次。

如图 6 所示，双极板的碳涂层的拉曼光谱存在两个峰值，即 D 带和 G 带。位于 1360  $\text{cm}^{-1}$  左右的 D 带代表环状结构中的  $\text{sp}^2$  碳呼吸模振动式。此外，在有缺陷和不纯的石墨结构中，也会有明显的 D 带<sup>[8,9]</sup>。位于 1580  $\text{cm}^{-1}$  左右的 G 带代表碳的  $\text{sp}^2$  碳的伸缩振动模式，G 带也与相互连接的六角形碳环组成的有序结构相关<sup>[8]</sup>。这两类谱带在非晶碳涂层中很常见<sup>[6,9]</sup>。通过对类似的双极板材料碳涂层的研究<sup>[9]</sup>，我们结果中的光谱形状更接近于在 500-600  $^{\circ}\text{C}$  下沉积的非晶碳涂层，而不是在室温下沉积的非晶碳涂层。

因此，通过拉曼分析，我们可以确定双极板上碳涂层的非晶态形式。



图5. HORIBA LabRAM Evolution 高分辨拉曼光谱仪

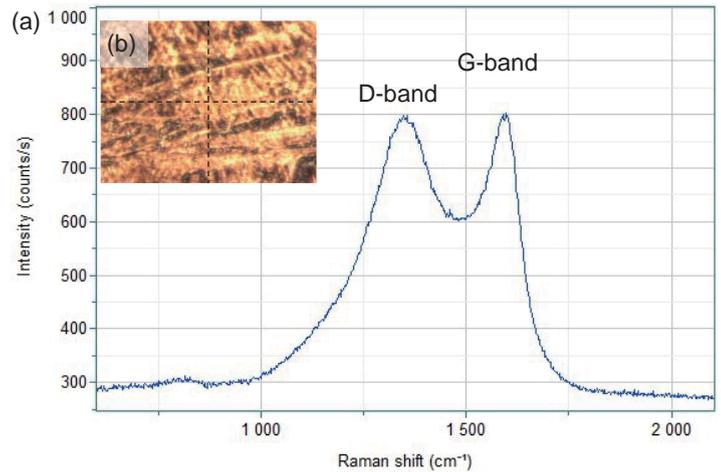


图6. (a)在双极板碳涂层上获得的拉曼光谱，(b)测量区域的光学图像

## 结论

采用 HORIBA GD-Profilier2™ 辉光放电光谱仪和 HORIBA LabRAM Evolution 高分辨拉曼光谱仪分析了从商用燃料电池车拆解下来的未知成分的双极板，在不知晓双极板材料组成信息的前提下，我们能够鉴定出该双极板是由无定形碳涂层覆盖的钛金属板组成。

HORIBA 多种技术为燃料电池双极板的逆向工程材料鉴定提供了完整的解决方案。

## 致谢

感谢日经BP社的日经电子主编Tadashi Nakamichi先生提供的关联信息！

## 参考文献

- [1] Bohackova et al. (2021) Metallic material selection and prospective surface treatments for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates – A Review, *Materials*, 14(10), pp.2682-2722.
- [2] Barranco et al. (2011) Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminum-based bipolar plates. *J. Power. Sources*, 196(9), pp.4283-4289.
- [3] Ouyang et al. (2020) Physical and electrochemical properties of Ni-P/TiN coated Ti for bipolar plates in PEMFCs. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15, pp.80-93.

- [4] Park et al. (2014) Corrosion prevention of chromium nitride coating with an application to bipolar plate materials. *Electrochemistry*, 82(8), pp.658-662.
- [5] Shironita and Umeda (2019) Studies of electrocatalyst and metallic bipolar plate for polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemistry*, 87(6), pp.328-332.
- [6] Chung et al. (2008) Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate. *J. Power Sources*, 176(1), pp.276-281.
- [7] Jang and Lee (2015) Corrosion properties of carbon-coated metallic bipolar plate for PEMFC. *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 48 (3), pp.87-92.
- [8] Che et al. (2020) Impact of pressure on carbon films by PECVD toward high deposition rates and high stability as metallic bipolar plate for PEMFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45(32), pp.16277-16286.
- [9] Show (2007) Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEFC. *Surf. Coat. Technol.*, 202(4-7), pp.1252-1255.
- [10] Crespi et al. (2017) Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature. *Vacuum*, 114, pp.243-246.
- [11] Gao et al. (2018) Development of Ti bipolar plates with carbon/PTFE/TiN composites coating for PEMFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43(45), pp.20947-20958.
- [12] Xu et al. (2016) Corrosion behavior of a ZrCN coated Ti alloy with potential application as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *J. Alloy. Compd.*, 663(5), pp.718-730.