



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935880 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710135669.5

(22)申请日 2017.03.08

(71)申请人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

(72)发明人 万云霄 徐群杰 陈晓航 杨灵慧

秦真兰 闵宇霖 沈喜训

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

H01M 8/0228(2016.01)

H01M 8/0208(2016.01)

H01M 8/0213(2016.01)

H01M 4/88(2006.01)

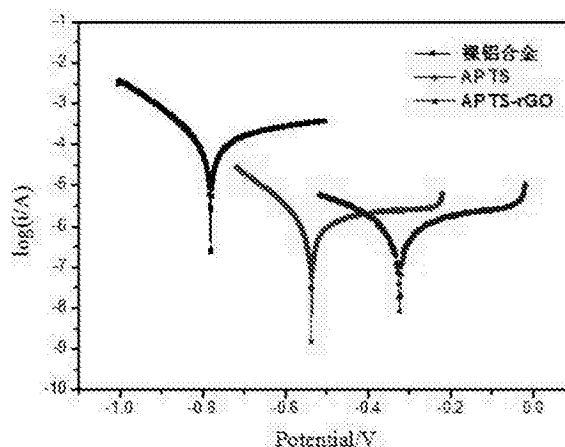
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法

(57)摘要

本发明提供了一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,以NaOH水溶液作为刻蚀液,对铝合金先进行预处理,以使其表面羟基化,然后在3-氨基丙基三乙氧基硅烷的水-乙醇混合溶液中进行自组装,接下来再在石墨烯水溶液中进行自组装,再在干燥箱中进行热处理,最后在水合肼蒸汽中还原氧化石墨烯,即得到3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还原氧化石墨烯复合膜改性的铝合金双极板。本发明极大地提高铝合金双极板在质子交换膜燃料电池模拟液中的耐腐蚀性能,接触电阻较小,而且,本发明成本低,操作简单,可工业化批量生产。



1. 一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 其特征在于: 以NaOH水溶液作为刻蚀液, 对铝合金先进行预处理, 以使其表面羟基化, 然后在3-氨基丙基三乙氧基硅烷的水-乙醇混合溶液中进行自组装, 接下来再在石墨烯水溶液中进行自组装, 再在干燥箱中进行热处理, 最后在水合肼蒸汽中还原氧化石墨烯, 即得到3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还原氧化石墨烯复合膜改性的铝合金双极板。

2. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 其特征在于包括以下步骤:

1) 一个制备刻蚀液的步骤, 所述的刻蚀液为NaOH溶液, 所述的NaOH溶液的浓度为0.01-0.2M;

2) 一个配制3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液的步骤, 所述3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液由水、乙醇和3-氨基丙基三乙氧基硅烷组成, 所述的水、乙醇和3-氨基丙基三乙氧基硅烷的体积比为75:22:3或97:0:3或0:97:3, 采用醋酸调PH为3-6, 30-60℃下水解10-30h;

3) 一个配制氧化石墨烯水溶液的步骤, 所述的氧化石墨烯水溶液的浓度为0.5-3 mg/ml, 采用NaOH溶液调节氧化石墨烯溶液的PH为9-13;

4) 一个对铝合金进行预处理的步骤, 将铝合金经打磨处理后, 置于丙酮中, 超声清洗, 氮气吹干, 再依次用无水乙醇、去离子水冲洗, 氮气吹干, 以除去纯铜表面油污和油脂;

5) 一个化学刻蚀的步骤, 将经预处理后的铝合金置于刻蚀液中进行化学刻蚀, 刻蚀后经超声清洗, 氮气吹干, 即得到表面羟基化的铝合金;

6) 一个在3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中进行自组装的步骤, 将经化学刻蚀后的铝合金置于3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装, 即得3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的铝合金表面;

7) 一个自组装氧化石墨烯的步骤, 将3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的铝合金置于氧化石墨烯溶液中, 自组装, 暖风吹干, 备用;

8) 一个热处理的步骤, 将经过上一步处理后的铝合金置于干燥箱中热处理, 备用;

9) 一个采用水合肼蒸汽还原的步骤, 将经过上一步处理的铝合金悬挂于一个容器中, 所述的容器中加入质量分数为50%的水合肼溶液, 所述的水合肼溶液的体积与容器的体积比在1:500到1:25之间, 所述的容器密封后置于干燥箱中加热以将氧化石墨烯还原为还原氧化石墨烯, 冷却至室温后取出, 即得到3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还原氧化石墨烯复合膜改性的铝合金双极板。

3. 根据权利要求2所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 其特征在于: 步骤(4)的铝合金为铝合金5052或铝合金6061, 步骤4) 铝合金依次经过1#、3#、6#金相砂纸打磨。

4. 根据权利要求2所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 其特征在于: 步骤5) 化学刻蚀的刻蚀时间为10-60s。

5. 根据权利要求2所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 其特征在于: 步骤6) 所述的3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装的条件为: 于20-60℃下反应10-60min。

6. 根据权利要求2所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 其特征在于: 步骤7) 所述的自组装氧化石墨烯的条件为: 于60-120℃下反应10-60min。

7. 根据权利要求2所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法，其特征在于：步骤8)所述热处理条件：120-180℃下热处理1-5h。

8. 根据权利要求2所述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法，其特征在于：步骤9)水合肼蒸汽还原的条件为：于80-120℃反应5-10h。

一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,涉及一种质子交换膜燃料电池技术,具体来说是一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法。

背景技术

[0002] 作为绿色能源之一的燃料电池以其能量转化效率高、无污染等优点,在交通、军事和便携式电源等方面有着广泛的应用前景。其中质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)具有功率密度高,工作温度低,启动快,使用寿命长等优势,最有希望取代化石燃料成为汽车等运载工具的动力源。双极板是PEMFC中除膜和催化剂外的另一关键材料,它占据电池重量70%~80%和成本的45%,起着隔离并均匀分配反应气体、收集并导出电流、串联各个单电池等作用,对保障电池的稳定运行和推广应用起着非常重要的作用。

[0003] 现在使用最广泛的双极板是石墨双极板,采用的加工方法是精密的机械加工,加工费用相当高(每块500cm²双极板加工费大于100美元),占双极板费用的80%以上,而且加工时间比较长,不容易大批量生产。因此需要寻求一种成本低,高性能,加工简单可大批量生产的双极板,以降低PEMFC的成本、促进其的商业化发展。

[0004] 铝合金材料密度小、强度高、易加工,是潜在的理想的双极板材料。然而,铝的化学性质活泼,在空气中易氧化,表面易生成氧化膜导致双极板接触电阻增大;而且,金属铝在PEMFC环境下易发生腐蚀,腐蚀产物易在表面附着,降低电池性能和寿命。这是由于质子交换膜燃料电池的工作介质比较苛刻,呈弱酸性,其pH值为3-5,并含有一定量的SO₄²⁻, F⁻和少量的NO₃⁻, Cl⁻等腐蚀性离子,电池的运行温度一般在60-100℃,如何解决铝合金双极板在PEMFC工作环境中的腐蚀问题和导电问题仍是当今研究的重点和难点。

[0005] 近年来,国内外学者围绕铝合金表面的改性开展了许多新的探索研究,致力于增强铝合金材料在PEMFC环境下的耐蚀性能。申请号为201510937054.5的中国发明专利公布了一种石墨烯掺杂导电聚合物修饰的质子交换膜燃料电池金属双极板及其制备方法,该方法制备的双极板是在0.01mol/L Na₂SO₄+0.01mol/L HCl的比较温和的模拟溶液中测试的且腐蚀电流密度仅降低2个数量,而本发明的方法改性的铝合金双极板在0.5mol/L H₂SO₄+2ppmHF的强酸环境下腐蚀电流密度降低3个数量级保护效率高达99.06%。申请号为201610223097.1的中国发明专利公布了一种质子交换膜燃料电池的不锈钢双极板表面改性的方法,该方法在改性的双极板时需要用到大量HNO₃、HCl、HF等强酸且需要进行电化学极化,该方法污染环境且消耗电能。本发明采用的是密度小、强度高、易加工、成本低铝合金材料作为双极板材料且改性方法简单、绿色环保便于大规模工业化生产。

发明内容

[0006] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明提供了一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,所述的这种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方

法要解决现有技术中的质子交换膜燃料电池铝合金双极板表面技术存在的处理工序复杂、成本较高和环境污染等技术问题。

[0007] 本发明提供了一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,以NaOH水溶液作为刻蚀液,对铝合金先进行预处理,以使其表面羟基化,然后在3-氨基丙基三乙氧基硅烷的水-乙醇混合溶液中进行自组装,接下来再在石墨烯水溶液中进行自组装,再在干燥箱中进行热处理,最后在水合肼蒸汽中还原氧化石墨烯,即得到3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还原氧化石墨烯复合膜改性的铝合金双极板。

[0008] 进一步的,上述的一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 一个制备刻蚀液的步骤,所述的刻蚀液为NaOH溶液,所述的NaOH溶液的浓度为0.01-0.2M;

[0010] 2) 一个配制3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液的步骤,所述3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液由水、乙醇和3-氨基丙基三乙氧基硅烷组成,所述的水、乙醇和3-氨基丙基三乙氧基硅烷的体积比为75:22:3或97:0:3或0:97:3,采用醋酸调PH为3-6,30-60℃下水解10-30h;

[0011] 3) 一个配制氧化石墨烯水溶液的步骤,所述的氧化石墨烯水溶液的浓度为0.5-3mg/ml,采用NaOH溶液调节氧化石墨烯溶液的PH为9-13;

[0012] 4) 一个对铝合金进行预处理的步骤,将铝合金经打磨处理后,置于丙酮中,超声清洗,氮气吹干,再依次用无水乙醇、去离子水冲洗,氮气吹干,以除去纯铜表面油污和油脂;

[0013] 5) 一个化学刻蚀的步骤,将经预处理后的铝合金置于刻蚀液中进行化学刻蚀,刻蚀后经超声清洗,氮气吹干,即得到表面羟基化的铝合金;

[0014] 6) 一个在3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中进行自组装的步骤,将经化学刻蚀后的铝合金置于3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装,即得3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的铝合金表面;

[0015] 7) 一个自组装氧化石墨烯的步骤,将3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的铝合金置于氧化石墨烯溶液中,自组装,暖风吹干,备用;

[0016] 8) 一个热处理的步骤,将经过上一步处理后的铝合金置于干燥箱中热处理,备用;

[0017] 9) 一个采用水合肼蒸汽还原的步骤,将经过上一步处理的铝合金悬挂于一个容器中,所述的容器中加入质量分数为50%的水合肼溶液,所述的水合肼溶液的体积与容器的体积比在1:500到1:25之间,所述的容器密封后置于干燥箱中加热以将氧化石墨烯还原为还原氧化石墨烯,冷却至室温后取出,即得到3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还原氧化石墨烯复合膜改性的铝合金双极板。

[0018] 进一步的,步骤(4)的铝合金为铝合金5052或铝合金6061,步骤4)铝合金依次经过1#、3#、6#金相砂纸打磨。

[0019] 进一步的,步骤5)化学刻蚀的刻蚀时间为10-60s。

[0020] 进一步的,步骤6)所述的3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装的条件为:于20-60℃下反应10-60min。

[0021] 进一步的,步骤7)所述的自组装氧化石墨烯的条件为:于60-120℃下反应10-60min。

[0022] 进一步的,步骤8)所述热处理条件:120-180℃下热处理1-5h。

[0023] 进一步的,步骤9)水合肼蒸汽还原的条件为:于80-120℃反应5-10h。

[0024] 硅烷偶联剂的水解机理为:

[0025] $R-Si-(OR)_3+H_2O \rightarrow R-Si-(OR)_2(OH)+ROH$

[0026] $R-Si-(OR)_2(OH)+H_2O \rightarrow R-Si-(OR)(OH)_2+ROH$

[0027] $R-Si-(OR)(OH)_2+H_2O \rightarrow R-Si-(OR)(OH)_3+ROH$

[0028] 步骤(2)醋酸调PH=4

[0029] 步骤(2)水解条件为35℃,20h。

[0030] 优选地,步骤(3)所述的氧化石墨烯(GO)水溶液配制浓度为1mg/ml。

[0031] 步骤(3)所述的氧化石墨烯(GO)水溶液的PH=12。

[0032] 化学刻蚀机理:

[0033] $2Al+2NaOH+6H_2O=2Na[Al(OH)_4]+3H_2\uparrow$

[0034] 优选地,步骤(5)所述的刻蚀时间为40s。

[0035] 3-氨基丙基三乙氧基硅烷与羟基化的铝合金表面的自组装机理:

[0036] $M-OH+R-Si-OH \rightarrow M-O-Si-R+H_2O$

[0037] $R-Si-OH+M-OH \rightarrow R-Si-O-Si-R+H_2O$

[0038] 优选地,步骤(6)所述的自组装条件为:35℃条件下自组装10min。

[0039] 自组装氧化石墨烯机理:即3-氨基丙基三乙氧基硅烷的-NH₂与氧化石墨烯的-COOH、C-O-C、-CHO反应:

[0040] $-NH_2+C-O-C \rightarrow -NH-C-C-OH$

[0041] $-NH_2+-COOH \rightarrow -COONH_4^+$

[0042] $-NH_2+-CHO \rightarrow -N=CH-$

[0043] 优选地,步骤(7)所述的自组装氧化石墨烯的条件为:80℃下反应10min。

[0044] 优选地,步骤(8)所述热处理条件:160℃热处理2h。

[0045] 反应原因:用水合肼蒸汽将氧化石墨烯还原为导电性优异的还原氧化石墨烯。

[0046] 优选地,步骤(9)水合肼蒸汽还原的条件为:90℃反应6h。

[0047] 本发明制备所得的3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还原氧化石墨烯(APTS-rGO)复合膜改性的铝合金双极板,其在0.5mol/LH₂SO₄+2ppmHF的模拟液中的腐蚀电流密度 $9.583 \times 10^{-7} A/cm^2$ 与裸铝合金相比降低3个数量且腐蚀电位正移457mv,其缓蚀效率η高达达到了99.06%。APTS-rGO复合膜改性的铝合金相比于仅有APTS膜改性的铝合金的阻抗值极大地降低了。

[0048] 本发明由于采用NaOH溶液作为刻蚀液,使铝合金表面羟基化,再与水解后3-氨基丙基三乙氧基硅烷通过化学键的作用自组装,能极大地增强膜层与铝合金基底的附着力,在此基础上通过3-氨基丙基三乙氧基硅烷上的-NH₃与氧化石墨烯的C=O、-COO⁻、C-O-C的反应并经过进一步还原,就制备了APTS-rGO复合膜层从而进一步增加了耐蚀性和导电性。该方法是一种比较简单,廉价易控制及绿色环保的新型制备方法,通过本发明的制备方法最终所得的质子交换膜燃料电池用铝合金双极板具有较高的防腐性能。

[0049] 本发明和已有技术相比,其技术进步是显著的。本发明是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种绿色环保,处理工序简单,成本低,稳定性好的质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法。本发明采用自组合法制备3-氨基丙基三乙氧基硅烷-还

原氧化石墨烯 (APTS-rGO) 复合膜改性的铝合金双极板, 是一种新颖的方法。目前较少有人使用铝合金作双极板材料, 致力于增强铝合金材料在 PEMFC 环境下的耐蚀性的研究较少。本发明的制备工艺简单, 条件温和, 成本较低, 附着力好, 绿色环保, APTS-rGO 复合膜改性的铝合金的腐蚀密度降低 3 个数量级, 具有优异的耐蚀性能。本发明极大地提高铝合金双极板在质子交换膜燃料电池模拟液中的耐腐蚀性能, 接触电阻较小, 且本发明成本低, 操作简单, 可工业化批量生产。

附图说明

[0050] 图 1 裸铝合金、APTS 膜改性铝合金、APTS-rGO 复合膜改性铝合金在 0.5H₂SO₄+2ppmHF 的模拟液中的动电位极化曲线图。

[0051] 图 2 裸铝合金、APTS 膜改性铝合金、APTS-rGO 复合膜改性铝合金在 0.5H₂SO₄+2ppmHF 的模拟液中的 Nyquist 图。

[0052] 图 3 分别为 10000、50000 倍率下 APTS-rGO 复合膜改性铝合金表面形貌表征图。

具体实施方式

[0053] 下面通过实施案例并结合附图对本发明进一步阐述, 但并不限制本发明。

[0054] 本发明的 APTS-rGO 复合膜改性铝合金表面形貌表征的测定方法用扫描电子显微镜 (SU-1500, 日本 Hitachi 公司) 观察试样的表面形貌。

[0055] 电化学分析

[0056] 交流阻抗测试和极化曲线的测量都在三电极体系中完成, 工作电极为 APTS-rGO 复合膜改性铝合金电极, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 片电极和饱和甘汞电极 (SCE)。电化学测试采用仪器为辰华 CHI660E 电化学工作站。交流阻抗频率范围为 100kHz-0.01Hz, 交流激励信号峰值为 10mV; 极化曲线扫描范围开路电位 $E \pm 250\text{mV}$ (vs. SCE), 扫描速度为 1mV/s。

[0057] 缓蚀效率 (η) 按照如下公式计算:

$$[0058] \quad \eta = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100\%$$

[0059] 其中 I_0 和 I 分别为未处理和处理后的铝合金电极的腐蚀电流密度。

[0060] 实施例 1:

[0061] 一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法, 包括如下步骤:

[0062] (1) 刻蚀液的制备: 配制浓度为 0.025M 的 NaOH 溶液;

[0063] (2) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 溶液的配制: 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 溶液的配制比为: V(水):V(乙醇):V(APTS) = 75:22:3, 醋酸调 pH=4, 水解条件为 35℃, 20h。

[0064] (3) 氧化石墨烯 (GO) 水溶液配制: 配制浓度为 1mg/ml 的氧化石墨烯水溶液, 调氧化石墨烯溶液的 pH=12。

[0065] (4) 铝合金的预处理: 将 3 片 (①、②、③) 规格为 130mm×400mm×3mm 铝合金 5052 分别经 1#、3#、6# 金相砂纸打磨后, 置于丙酮中, 超声清洗 5min, 氮气吹干, 再依次用无水乙醇、去离子水冲洗, 氮气吹干, 以除去纯铜表面油污和油脂;

[0066] (5) 化学刻蚀: 将 3 片 (①、②、③) 预处理过的铝合金置于 0.025M 的 NaOH 溶液中刻蚀

40s。

[0067] (6) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装:将2片(②、③) 35℃下将刻蚀后的铝合金置于配制好的溶液中自组装反应10min,暖风吹干。

[0068] (7) 氧化石墨烯溶液中自组装:将一片(③)经步骤(6)处理的试样于80℃下置于配制好的氧化石墨烯溶液中反应10min,暖风吹干。

[0069] (8) 所述热处理条件:将经过上述步骤处理后的2片(②、③)铝合金试样于160℃条件下热处理2h。

[0070] (9) 水合肼蒸汽还原:将经过步骤(8)的1片(③)试样悬挂于含有2ml水合肼的50ml蓝盖瓶中90℃反应6h。

[0071] 图1和图2分别为经过上述步骤处理后得到的裸铝合金(①)、APTS膜改性铝合金(②)、APTS-rGO复合膜改性铝合金(③)在0.5mol/LH₂SO₄+2ppmHF的质子交换膜燃料电池模拟液中测试得到的动电位极化曲线图和交流阻抗图。表1为图1的相关化学参数的列表,由表1知裸铝合金、APTS膜改性铝合金、APTS-rGO复合膜改性铝合金的腐蚀电流密度分别为 $1.024 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 、 $1.159 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 、 $9.583 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$,腐蚀电位分别为-0.781V、-0.537V、-0.324V,APTS-rGO复合膜改性铝合金相对裸铝合金的腐蚀电流密度降低3个数量级,腐蚀电位正移457mV,缓蚀效率高达99.06%。由图2知APTS膜改性的铝合金的阻抗值最大。而APTS-rGO复合膜改性的铝合金的阻抗值远小于APTS膜改性的铝合金,这说明rGO的加入可极大地降低复合膜层的电阻。

[0072] 表1裸铝合金、APTS膜改性铝合金、APTS-rGO复合膜改性铝合金在0.5mol/LH₂SO₄+2ppmHF的模拟液中的动电位极化曲线图对应的相关化学参数列表;

[0073] 表1裸铝合金、APTS膜改性铝合金、APTS-rGO复合膜改性铝合金的电化学参数

[0074]

Sample	E _{corr} , V	I _{corr} , A/cm ²	η, %
空白	-0.781	1.024×10^{-4}	/
APTS膜	-0.537	1.159×10^{-6}	98.87
APTS-rGO	-0.324	9.583×10^{-7}	99.06

[0075] 实施例2:

[0076] 一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,包括如下步骤:

[0077] (1) 刻蚀液的制备:配制浓度为0.025M的NaOH溶液;

[0078] (2) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)溶液的配制:3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)溶液的配制比为:V(水):V(乙醇):V(APTS)=75:22:3,醋酸调PH=4,水解条件为35℃,20h。

[0079] (3) 氧化石墨烯(GO)水溶液配制:配制浓度为1mg/ml的氧化石墨烯水溶液,调氧化石墨烯溶液的PH=12。

[0080] (4) 铝合金的预处理:将规格为130mm×400mm×3mm铝合金6061分别经1#、3#、6#金相砂纸打磨后,置于丙酮中,超声清洗5min,氮气吹干,再依次用无水乙醇、去离子水冲洗,氮气吹干,以除去纯铜表面油污和油脂;

[0081] (5) 化学刻蚀:将预处理过的铝合金置于0.025M的NaOH溶液中刻蚀40s。

[0082] (6) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装:将2片35℃下将刻蚀后的铝合金置于

配制好的溶液中自组装反应10min,暖风吹干。

[0083] (7) 氧化石墨烯溶液中自组装:将经步骤(6)处理的试样于80℃下置于配制好的氧化石墨烯溶液中反应10min,暖风吹干。

[0084] (8) 所述热处理条件:将经过上述步骤处理后的铝合金试样于160℃条件下热处理2h。

[0085] (9) 水合肼蒸汽还原:将经过步骤(8)的试样悬挂于含有2ml水合肼的50ml蓝盖瓶中90℃反应6h。

[0086] APTS-rGO复合膜改性铝合金6061在相同条件下测试的腐蚀电流密度为 $7.382 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 与裸铝合金6061的 $5.124 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 相比也降低了3个数量级,说明该方法适用于铝合金6061的表面改性。如图3所示,图(a)、(b) APTS-rGO复合膜改性铝合金6061的表面放大10000倍和50000倍的SEM图。图中的褶皱为石墨烯的特征结构,由于石墨烯和硅烷偶联剂APTS之间的化学键作用石墨烯可以均匀完整的附着在铝合金6061表面因而起到保护基底不被腐蚀的作用。

[0087] 实施例3:

[0088] 一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,包括如下步骤:

[0089] (1) 刻蚀液的制备:配制浓度为0.1的NaOH溶液;

[0090] (2) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)溶液的配制:3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)溶液的配制比为:V(水):V(乙醇):V(APTS)=97:0:3,醋酸调PH=4,水解条件为35℃,20h。

[0091] (3) 氧化石墨烯(GO)水溶液配制:配制浓度为1mg/ml的氧化石墨烯水溶液,调氧化石墨烯溶液的PH=12。

[0092] (4) 铝合金的预处理:将3规格为130mm×400mm×3mm铝合金5052分别经1#、3#、6#金相砂纸打磨后,置于丙酮中,超声清洗5min,氮气吹干,再依次用无水乙醇、去离子水冲洗,氮气吹干,以除去纯铜表面油污和油脂;

[0093] (5) 化学刻蚀:将预处理过的铝合金置于0.025M的NaOH溶液中刻蚀40s。

[0094] (6) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装:将35℃下将刻蚀后的铝合金置于配制好的溶液中自组装反应10min,暖风吹干。

[0095] (7) 氧化石墨烯溶液中自组装:将经步骤(6)处理的试样于80℃下置于配制好的氧化石墨烯溶液中反应10min,暖风吹干。

[0096] (8) 所述热处理条件:将经过上述步骤处理后的铝合金试样于160℃条件下热处理2h。

[0097] (9) 水合肼蒸汽还原:将经过步骤(8)的试样悬挂于含有2ml水合肼的50ml蓝盖瓶中90℃反应6h。

[0098] 实施例4:

[0099] 一种质子交换膜燃料电池用铝合金双极板的表面改性方法,包括如下步骤:

[0100] (1) 刻蚀液的制备:配制浓度为0.025M的NaOH溶液;

[0101] (2) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)溶液的配制:3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)溶液的配制比为:V(水):V(乙醇):V(APTS)=0:97:3,醋酸调PH=4,水解条件为35℃,20h。

[0102] (3) 氧化石墨烯 (GO) 水溶液配制: 配制浓度为 1mg/ml 的氧化石墨烯水溶液, 调氧化石墨烯溶液的 $\text{PH}=12$ 。

[0103] (4) 铝合金的预处理: 将规格为 $130\text{mm} \times 400\text{mm} \times 3\text{mm}$ 铝合金 5052 分别经 1#、3#、6# 金相砂纸打磨后, 置于丙酮中, 超声清洗 5min , 氮气吹干, 再依次用无水乙醇、去离子水冲洗, 氮气吹干, 以除去纯铜表面油污和油脂;

[0104] (5) 化学刻蚀: 将预处理过的铝合金置于 0.025M 的 NaOH 溶液中刻蚀 40s 。

[0105] (6) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液中自组装: 将 2 片 35°C 下将刻蚀后的铝合金置于配制好的溶液中自组装反应 10min , 暖风吹干。

[0106] (7) 氧化石墨烯溶液中自组装: 将经步骤 (6) 处理的试样于 80°C 下置于配制好的氧化石墨烯溶液中反应 10min , 暖风吹干。

[0107] (8) 所述热处理条件: 将经过上述步骤处理后的铝合金试样于 160°C 条件下热处理 2h 。

[0108] (9) 水合肼蒸汽还原: 将经过步骤 (8) 的试样悬挂于含有 2ml 水合肼的 50ml 蓝盖瓶中 80°C 反应 6h 。

[0109] 以上所述内容仅为本发明构思下的基本说明, 而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换, 均应属于本发明的保护范围。

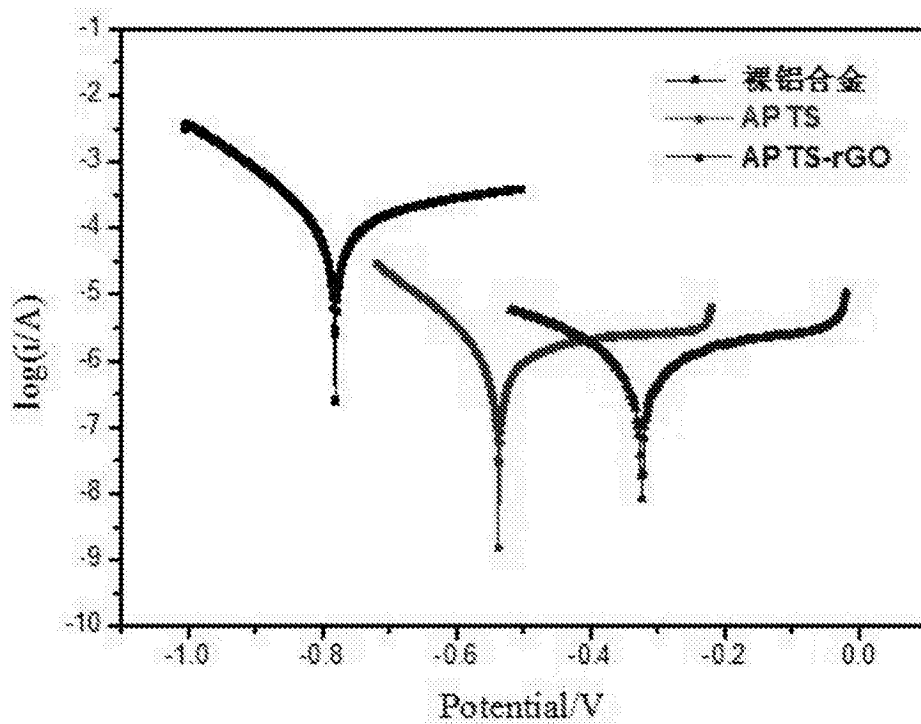


图1

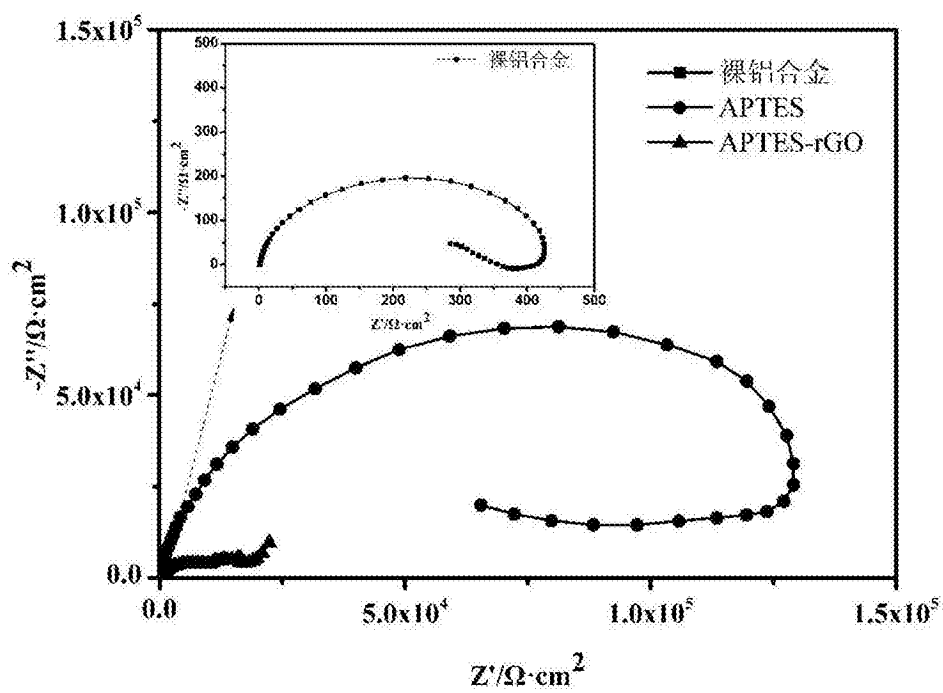


图2

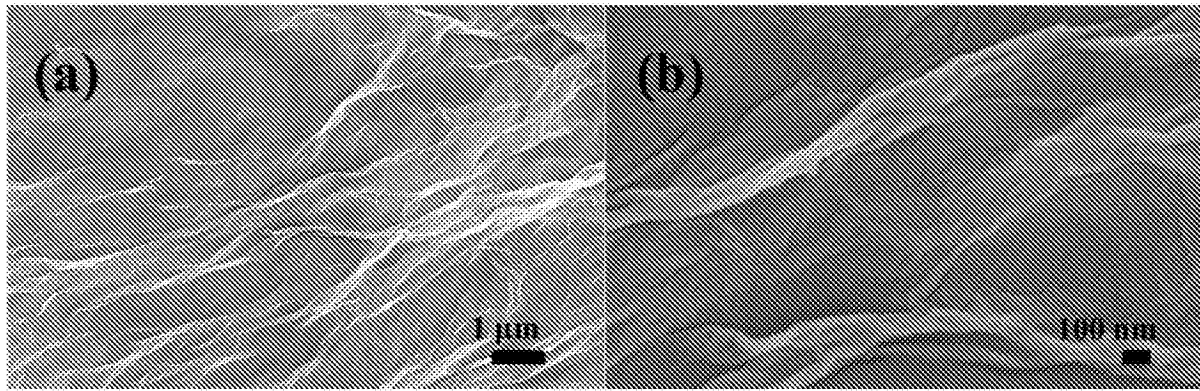


图3