质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性涂层研究进展*

闫维卿[1)] 张 岚[1)] 袁 恒[1)] 陈淑年[1)] 李 倩[1)]
张一凡[1)] 张志强[1)] 陈 琳[2)] 吴先映[1)]
张 旭[1)] 欧阳潇[1)] 英敏菊[1)] 廖 斌[1,3)†]
(1)北京师范大学核科学与技术学院,100875,北京; 2)北京市科学技术研究院,100875,北京;
3)北京师范大学珠海校区,自然科学高等研究院,519087,广东珠海)

摘要 用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)的金属双极板,因其可加工性强、导热导电性优而受到广泛关注. 作为燃料电池的重要组成部分,双极板的生产成本和性能是电堆投入实际应用、扩大应用范围的关键. 金属双极板在PEMFC酸性且润湿的环境中,受到的侵蚀及其表面氧化带来的接触电阻的降低对其实际应用产生了挑战. 本文简述了制备双极板表面改性涂层的方法,对比了用于极板改性的多类型涂层(金属基涂层、非晶碳涂层和氮化物涂层)在膜基结合力、界面导电性、耐腐蚀性能和疏水性等方面的差别,分析了改性涂层的腐蚀机制和影响涂层性能表现的因素,探讨了涂层在结构设计、失效机制、元素选择等方面存在的问题,讨论了降低极板成本、提高耐久性这一极板改性研究的主要趋势.

关键词 质子交换膜燃料电池;金属双极板;表面改性;耐腐蚀性;界面导电性
中图分类号 TM911.4; TG174.4 **DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2022141

0 引言

能源是人类社会赖以生存和发展的重要基础,随着人类社会的稳步发展和科学技术的迅速进步,人们对能源的需求逐渐由化石能源向清洁能源转变[1−2]. 而氢能由于较高的发热值、清洁的燃烧过程和多样的利用形式而在能源领域具有重要地位[3−4],氢能的制备、存储、输运以及应用等相关技术也得到了广泛关注. 质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)作为一种理想化氢能转化装置,成为氢能实际应用的重要技术之一. PEMFC是能量转换效率和功率密度较高的第5代燃料电池,其技术特点带来了低温启动且产物环保等明显优点,因而可应用在动力能源、航空能源、便携能源等方面,并已成为相关领域的研究重点[5−7]. 在PEMFC的电堆结构中,双极板占据了电堆整体质量的60%~80%、整体成本的15%~20%[8],其在电堆中的重要地位使得降低双极板材料成本、提高双极板性能和耐久性成为当前研究趋势.

质子交换膜燃料电池的基本作用原理可以归结为:H_2通入阳极侧双极板,经过气体扩散层到达电池阳极,发生氧化反应:$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$;随后电子经由双极板和外电路传导至阴极侧,而$H^+$通过质子交换膜到达阴极侧,与通入阴极侧双极板的氧气发生还原反应:$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$;最终的完整反应为$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$,同时电子在阳极侧产生,经由外电路回到阴极侧,形成电流,产生电能驱动外电路. 由此可见,双极板在电堆中承担着分配反应气体、传导电流、排出反应物(水)以及隔离电池单体等重要作用[9]. 此外,由于其在酸性润湿的环境中运行,因此,双极板的耐腐蚀性、导电性、疏水性和一定的机械性能成为对其必不可少的要求. 美国能源部(DOE)针对上述特点提出了较为具体的要求(表1)[10]. 目前,传统的石墨双极板由于脆性较大、体积较大且制造成本高昂而逐渐被易加工、高强度、性能良好的金属双极板所代替[11]. 然而,金属双极板容易被腐蚀,且腐蚀产物易与气体扩散层(GDL)、膜电极(MEA)等部件接触,导致电堆效率和性能的下降,并且在应用过程中其表面产

* 国家自然科学基金资助项目(U1865206)
† 通信作者:廖斌(1984—),男,教授级高工,博士生导师. 研究方向:核技术及应用. E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn
收稿日期:2022-05-02

生的钝化膜/氧化膜会导致导电性的降低,使得双极板失效[12]. 因此,如何提高金属双极板耐腐蚀性能、降低腐蚀前后接触电阻并提升耐久性,成为研究重点.

表 1 美国能源部(DOE)双极板技术目标[10]

性能	单位	2015 标准	2020目标
成本 [a]	美元/kW	7 [b]	3
极板质量	kg/kW	<0.4 [c]	0.4
极板H_2渗透率[d]	Std cm^3 / (s · cm^2 · Pa) @ 80 ℃, 3 atm, RH 100%	0 [e]	$<1.3\times10^{-14}$ [f]
腐蚀电流密度(阳极) [g]	μA · cm^{-2}	No active peak [h]	<1 an d no active peak
腐蚀电流密度(阴极) [i]	μA · cm^{-2}	<0.1 [c]	<1
电导率	S · cm^{-1}	>100 [j]	>100
表面接触电阻 [k]	Ω · cm^2	0.006 [h]	<0.01
抗弯强度 [l]	MPa	>34 (石墨板) [m]	>25
成型延伸率 [n]	%	20~40 (°)	40

[a] Costs projected to high volume production (500 000 80 kW systems per year), assuming MEA meets performance target of 1 000 mW · cm^{-2}; [b] Cost when producing sufficient plates for 500 000 systems per year. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record 15015, "Fuel Cell System Cost—2015"; [c] Wang C H (Treadstone), "Low-cost PEM Fuel Cell Metal Bipolar Plates", 2012 Annual Progress Report; [d] Per the standard gas transport test (ASTM D1434); [e] Wang C H (Treadstone), private communication, October 2014; [f] Blunk et al. J. Power Sources, 2006 (159): 533–542; [g] pH 3 0.1 ppm HF, 80 °C, peak active current $<1\times10^{-6}$ A · cm^{-2} (potentiodynamic test at 0.1 mV · s^{-1}, −0.4 V to +0.6 V (Ag/AgCl)), de-aerated with Ar purge; [h] Kumar M Ricketts, Hirano S, "Ex-situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate", Journal of Power Sources, 2010 (195): 1401–1407, September 2009; [i] pH 3 0.1×10^{-6} HF, 80 °C, passive current $<5\times10^{-8}$ A · cm^{-2} (potentiostatic test at +0.6 V (Ag/AgCl) for >24 h, aerated solution; [j] Adrianowycz O (GrafTech), "Next Generation Bipolar Plates for Automotive PEM Fuel Cells", 2009 Annual Progress Report; [k] Includes interfacial contact resistance (on as received and after potentiostatic test) measured both sides per Wang et al. J. Power Sources, 2003 (115): 243–251 at 200 psi (138 N · cm^{-2}); [l] ASTM-D 790-10 Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials; [m] D. Haack et al. (Porvair), "Carbon-Carbon Bipolar Plates", 2007 Annual Progress Report; [n] Per ASTM E8M-01 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, or demonstrate ability to stamp generic channel design with width, depth, and radius; [o] Brady M, et al. (Oak Ridge National Laboratory), "Nitrided Metallic Bipolar Plates", 2010 Annual Progress Report.

为了解决金属双极板所面临的问题,表面改性涂层技术得到了关注并成为主要方向[1, 8–9, 12]. 表面改性涂层可以使金属双极板本身所具有的良好性能不被破坏,同时提高双极板的导电性、耐腐蚀性、疏水性和耐久性. 目前在研究过程中产生了包括金属基涂层(贵金属[13]、合金[14])、非晶碳涂层(本征非晶碳[15]、金属/非金属掺杂非晶碳[16–17])以及氮化物涂层[18–22]等多类型涂层. 本文从不同种类表面改性涂层的制备手段、组分结构设计和腐蚀机制等角度出发,综述了表面改性涂层在双极板应用中取得的进展.

1 金属双极板及其表面改性涂层制备方法

如前所述,双极板在 PEMFC 中占据重要地位,其性能和稳定性在一定程度上决定了电堆的整体状态. 在电堆工作的过程中,双极板要在酸性(pH = 2~3)潮湿温热(80 ℃)的环境中长期运行,而且需要承担多种重要角色,还需要在氢气(阳极)或氧气(阴极)气氛下保持耐久性[23]. 这使得高导电和导热性、优良耐腐蚀性、强机械强度、良好气密性和疏水性成为高性能双极板必备的条件,同时还要以低成本、易加工等特点来适应商业大规模应用. 目前,双极板的基材主要分为石墨、金属和复合材料 3 大类[24].

石墨双极板是最早用于产业化的一类材料,其优异的化学稳定性和层间导电性使其在 PEMFC 中的耐腐蚀性和界面导电性得到了保证[25–26]. 然而,石墨材料本身脆性大,机械强度低,导致其在实际应用过程中容易出现裂纹,且制备的电堆体积较大,影响其在移动能源领域的应用[27]. 随着对 PEMFC 电堆的性能要求进一步增加,石墨材料已不能完全满足双极板的指标. 复合材料双极板的开发在一定程度上提升了机械强度和致密性,但是受限于其本身缺陷,复合双极板的导电性较差,生产过程复杂,不适应于大批量生产应用[28]. 而金属材料在双极板上的应用,既满足了机械性能高、加工性能好且储量丰富的商业应用要求,又满足了导电和导热性优异的实际应用需求[29]. 使用金属可以有效控制双极板的厚度,进而降低 PEMFC 的质量和体积,有助于提高电池的功率密度以及 PEMFC 在移动电源领域的应用[30]. 同时,由于双极板表面需要设计流场来有效增加燃料和氧化剂的

利用效率, 金属双极板现有的成熟加工工艺也有助于实现高精度、高复杂度的流场设计和制备[31]. 此外, 启动温度低也是质子交换膜燃料电池的特点之一, 金属双极板较小的热容使得导热速度更快, 有效地提升了电堆的冷启动性能.

金属双极板表现出的巨大应用潜能使得其逐渐脱颖而出, 成为目前双极板材料的主要开发方向. 目前, 实际应用的金属双极板材料主要有不锈钢(SS)和钛合金等. 二者的优异耐腐蚀性、良好导电性、较低的成本和多种成熟的加工手段, 使其更有希望工业化应用因而成为主流. 不锈钢和钛金属在 PEMFC 的运行环境中的腐蚀钝化行为, 使得二者在上述严苛的环境中可以保持稳定, 此外二者还具有优良的机械性能和较低的气体渗透率. 当前的研究报道也表明, 经过表面改性的不锈钢和钛合金是 PEMFC 在各种商业发电应用中的极具潜力和价值的选择[32].

金属双极板虽然具有一定的优势, 但是其在 PEMFC 运行环境中受到的腐蚀作用及其表面钝化膜引起的导电性降低等问题, 使其在实际应用过程中依然面临着巨大挑战. 当金属双极板暴露在酸性潮湿的操作环境中时, 容易发生腐蚀或溶解, 随着表面的金属离子被溶解进环境中, 金属离子会进入电堆中的其他部件, 导致电堆性能的下降. 此外, 随着腐蚀过程的进行, 金属双极板表面形成的钝化膜会降低界面导电性, 导致电池功率的明显下降[33−34]. 目前的广泛研究提出了一个切实可行的技术方案来提升极板性能, 即在金属双极板上涂覆表面改性涂层.

对金属双极板进行表面处理所应用的常见涂层包括金属基涂层(贵金属涂层[13]、合金涂层[14])、非晶碳涂层(本征/金属掺杂/非金属掺杂非晶碳涂层[15−17]等)以及金属氮化物涂层[18−22]等, 这些涂层可通过多种工艺制备, 包括热处理(渗碳法、渗氮法)、离子注入法、电镀法、物理气相沉积技术(PVD)和化学气相沉积技术(CVD)等. 但对于商业应用来说, 制备技术必须在成本、可靠性和可承受性等方面有巨大优势. PVD 技术得益于其无气体污染、环境友好、致密性高、成膜效率高和成膜温度低等特点, 相较于其他技术, 更适于作为制备用于金属双极板表面改性用涂层的实际应用技术. 当前制备各类非晶碳涂层以及金属氮化物涂层的主要方法也集中在 PVD 技术, 包括磁控溅射技术(MS)[35]、多弧离子镀技术(AIP)[36]、高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)[37]、磁过滤阴极真空弧技术(FCVA)[38]等.

对质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性涂层的性能表征, 主要集中在接触电阻(interfacial contact resistance, ICR)测试和耐腐蚀性测试. 其测试方法为: 接触电阻当前的测试方法主要为伏安法[39], 测试原理可分 2 步, 首先将制备的样品夹在模拟气体扩散层(GDL)的 2 片碳纸之间, 并对测试系统逐渐施加压力, 范围一般为 0.5~2.5 MPa, 此步骤是为了模拟 PEMFC 内部的组装力, 该力普遍认为是 1.4 或 1.5 MPa, 此时获得的电阻为 R_1; 再将碳纸单独放在测试系统内, 施以相同步骤, 此时获得的电阻为 R_2. 将接触部分的面积记为 A_c, 则可简单计算出 R_{IC} 为

$$R_{IC} = A_c(R_1 - R_2)/2.$$

耐腐蚀性测试主要采用在三电极电化学工作站中进行的电化学测试, 包括动电位极化和恒电位极化等. 在测试过程中, 通常在 80 ℃ 的(pH 3) H_2SO_4+1×10^{-7} HF 溶液中分别鼓入 H_2 和空气来模拟 PEMFC 的阳极和阴极运行环境, 动电位扫描过程中, 扫描电位通常为−0.4~0.6 V(vs. Ag/AgCl), 扫描速率为 0.1 mV·s^{-1}; 恒电位极化测试则通常采用恒电位 0.6 V(vs. Ag/AgCl)在阴极环境(溶液中鼓入空气)中极化至少 10 h, 以测试样品的稳定性.

除了上述对接触电阻和耐腐蚀性的测试外, 研究人员往往会对双极板改性涂层的疏水性进行测试. 这是由于在燃料电池内部, 反应气体经常需要加湿, 导致大量液态水的产生, 如果液态水不能及时排出, 会进入多孔电极堵塞反应气体孔隙, 从而减少催化剂的反应活性面积, 导致电池性能下降. 同时, 液态水会粘附在金属双极板表面, 加速双极板的腐蚀. 而更好的疏水性将有助于液态水的排出.

2　金属双极板表面改性涂层

2.1　金属基涂层　贵金属 Au、Ag 和 Pt 具有一定的耐腐蚀性和导电性而适合作为金属双极板涂层材料[40]. 研究人员通过离子注入过程在 SS316L 上注入了一层薄薄的 Ag, 恒电位测试结果显示电流密度从 10 μA·cm^{-2} 降低到了 0.7 μA·cm^{-2}, 结果还表明 R_{IC} 从 312.8 mΩ·cm^2 降低到了 78.8 mΩ·cm^2[13]. 但无论是 Au、Ag 或者 Pt, 其成本要远高于其他涂层或合金, 且其储量也相对有限, 因此不适合于大规模商业应用.

在合金方面, 不同的研究者在金属双极板表面进行了合金的氮化, 或涂覆了合金涂层, 此外, 还有研究者探究了近来较为新兴的高熵合金涂层在 PEMFC 运行环境中的性能表现. Brady 等[41]在商用的 Ni-Cr 合金和 Fe-Cr 合金上进行含 Cr 合金的氮化, 产生导电和耐腐蚀的 CrN 或 Cr_2N 界面, 结果表明, 氮化环境中的氧杂质在形成的氮化表面结构中起着重要作用, 对

Ni-Cr 基合金有不利影响,但对 Fe-Cr 不锈钢合金有有利影响,有效提升了耐腐蚀性能和导电性能. 此外, Rajaei 等[14] 在 304 不锈钢表面涂覆了 Ni 基纳米晶(Ni-Mo)/非晶(Ni-Mo-P)合金涂层,涂覆后的双极板的耐腐蚀性能和疏水性明显增强,R_{IC} 降低至45 mΩ · cm^2. 近年来兴起的高熵合金体系,得益于其高熵效应、晶格畸变、缓慢扩散和鸡尾酒效应,在耐腐蚀方面表现出了巨大潜力. Wang 等[42] 在不锈钢表面制备了 CrNbTiVZr 高熵合金涂层,其在 PEMFC 的电化学测试环境中表现出了自钝化特性和良好的耐腐蚀性能. 应用在 PEMFC 双极板表面的合金涂层往往制备过程较为复杂,不利于商业大规模应用,且腐蚀后的导电性往往不满足美国能源部(DOE)提出的要求,这也导致了研究合金涂层的人员数量较少.

2.2 非晶碳涂层 非晶碳(amorphous carbon, a-C)材料的结构主要包括类石墨结构(sp^2 杂化)和类金刚石结构(sp^3 杂化)[43]. sp^2 杂化中,3 个价电子形成 σ 键,另 1 个价电子在垂直于 σ 键的方向上形成 p_z 轨道,再与其他原子的 p_z 轨道结合形成 π 键;而 sp^3 杂化中,4 个价电子形成能态相同、空间均匀分布的杂化轨道,与其他原子结合时会形成 σ 键[44]. π 键影响材料的光电学性质,而 σ 键主要影响材料的力学性质. 非晶碳材料中既含有影响导电性能的 π 键,也含有影响力学性能的 σ 键,由此可以预见,通过调控 sp^2 和 sp^3 的比例,可以对涂层材料的性能产生影响,进而得到在 PEMFC 运行环境中具有良好耐腐蚀性和导电性的金属极板表面改性用非晶碳涂层. 非晶碳涂层又可具体分为本征非晶碳涂层、金属/非金属元素掺杂非晶碳涂层等.

2.2.1 *本征非晶碳涂层* 近年来,国内外众多研究团队应用包括物理气相沉积和化学气相沉积等方法在内的多种手段,制备了用于金属双极板表面改性的本征 a-C 涂层. 日本 Hyogo 大学团队[45] 利用 CVD 方法在 304 不锈钢表面制备了 a-C 涂层,并在 0.5 mol · L^{-1} H_2SO_4 + 2 mg · L^{-1} HF, 80 °C 的环境中测试,实验结果表明耐腐蚀性能有所提升;Chung 等[46] 利用 CVD 方法在不锈钢表面制备碳涂层,并通过对气相组成的调控实现了梯度层或复合层的制备. CVD 虽然可以在金属双极板表面制备满足性能要求的 a-C 涂层,但其方法本身沉积效率低,且工作温度高,不利于实际应用和大规模生产.

在 PVD 技术制备非晶碳涂层的研究方面,Lee 等[47] 在 316L 不锈钢表面制备了纳米复合碳涂层,并分别在阴、阳极环境中获得 0.23 和 0.05 μA · cm^{-2} 的腐蚀电流密度,但接触电阻仍高于 10 mΩ · cm^2; Bi 等[15] 利用非平衡磁控溅射方法制备了用于不锈钢双极板的较为致密的、满足美国能源部要求的 a-C 涂层;此外,Feng 等[48] 在 316L 不锈钢表面制备了 a-C 涂层,在加速溶液中的电化学测试结果表明,其腐蚀电流密度降低至 1.85 μA · cm^{-2}, R_{IC} 也相较于不锈钢有明显降低;Yi 等[49] 进一步探究了膜厚度对 a-C 涂层中缺陷和石墨化的影响,采用较为成熟的磁控溅射技术沉积的 a-C 涂层具有类石墨簇嵌入 a-C 基质中的结构特征(图 1),测试结果表明,沉积时间仅为 15 min 的约 69 nm 的 a-C 层可以满足美国能源部的技术要求.

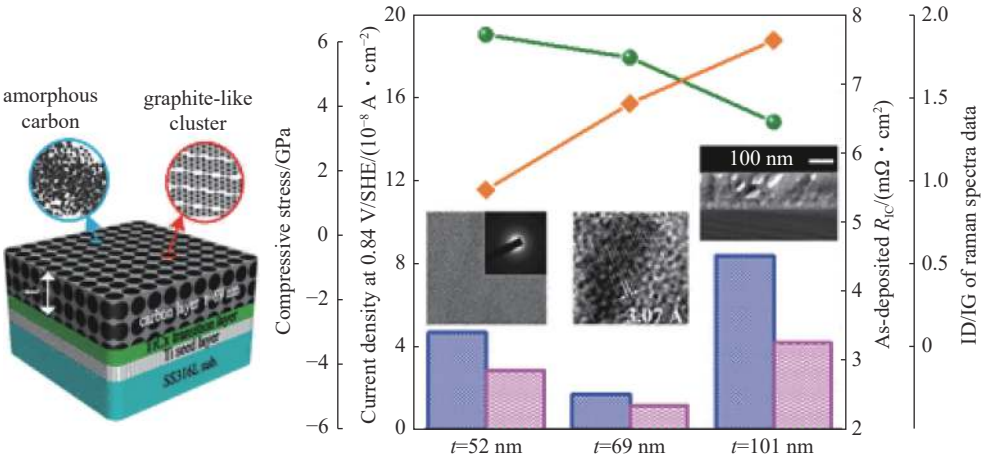

图 1 不同膜厚度的非晶碳涂层的结构、腐蚀电流密度、R_{IC} 和 ID/IG[49]

非晶碳涂层与不锈钢的结合力往往并不很好,这是涂层与基体之间的热膨胀系数的差异等因素导致的. 因此,为了提高膜基结合力、调控非晶碳涂层的结构,研究人员往往在涂层与基体之间增加过渡层. 本征非晶碳涂层与不锈钢之间的过渡层包括金属层和金属元素掺杂的非晶碳涂层,包括 W、Cr、Ti 等.

Wang 等[16]的研究中涉及了以 Ti、Cr 金属，厚度梯度 Cr/C 或成分梯度 Cr/C 为过渡层的类石墨非晶碳涂层(graphite-like carbon, GLC)的结合力性能，结果表明，成分梯度 Cr/C 为过渡层的 GLC 涂层的临界载荷(与涂层第一次剥落相对应的载荷，记为 L_c)超过了 50 N，远超 Ti 或 Cr 金属过渡层的 L_c(分别为 12 和 14 N)以及厚度梯度 Cr/C 的 L_c(16 N)，这表明了 Cr 元素在 GLC 薄膜中的掺杂有助于提高非晶碳涂层的结合强度. 此外，不同元素及其掺杂的非晶碳过渡层对 a-C 涂层的结构也有着明显的影响. Li 等[50]利用模拟计算的手段分析了上述 3 种元素对非晶碳涂层结构的影响. 图 2 的结果表明：在温度较低时(<900 K)，Ti/a-C 涂层中的 sp^2 含量增加；而对 Cr/a-C 和 W/a-C涂层来说，在≈1 500 K 时涂层石墨化程度会增强. 上述结果表明了在不同温度范围内 W、Cr、Ti 对 a-C 涂层结构石墨化的影响. 此外，Wu 等[51]研究并评估了具有包含 Ti、Cr 和 W 的缓冲层的 a-C 薄膜的微观结构和性能. 结果表明，缓冲层有效促进了 a-C 薄膜的石墨化，其中包含 Cr 缓冲层的 a-C 膜 sp^2 杂化程度最高，对导电性产生了直接影响，其界面接触电阻为 16.65 mΩ·cm^2. 此外，涂层在模拟 PEMFC 工作环境(0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 + 5×10^{-6} HF)中的动电位极化曲线表明耐腐蚀性能大大提高，疏水性也得到了改善. 因此，金属缓冲层使 a-C 薄膜更适于 304SS 双极板的表面改性.

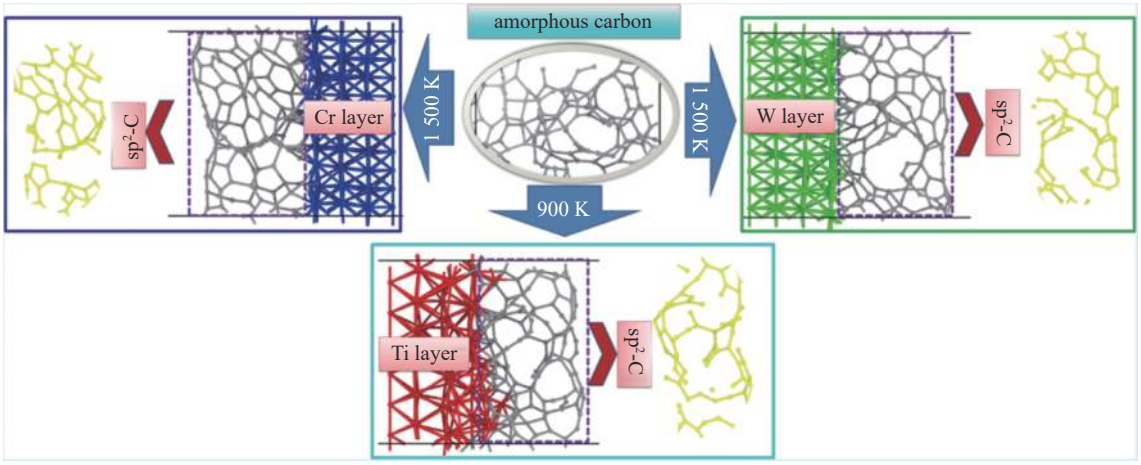

图 2　不同温度范围内，W、Cr、Ti 对 a-C 涂层结构石墨化的影响[50]

2.2.2　*金属/非金属元素掺杂非晶碳涂层*　本征非晶碳涂层虽然可以通过调节涂层中 sp^2 和 sp^3 的含量来获得致密的、耐腐蚀性优良的、界面接触电阻较低的金属双极板表面改性涂层，然而，本征非晶碳涂层的内应力高、结合强度差等问题使其实际使用寿命受到重大影响. 本征非晶碳涂层的残余应力会引起涂层表面产生裂纹，腐蚀性介质(SO_4^{2-}、F^-等)会通过裂纹进入涂层内部，在膜基结合处形成点蚀，裂纹严重时甚至会加速涂层剥落，由此可见，残余应力会显著影响涂层的结合力、耐腐蚀性等重要性能. 而金属原子的掺杂可对键的方向性和键角畸变产生影响，进而使得非晶碳涂层中的残余应力显著降低[52−53]. 金属元素的掺杂除了可以降低残余应力外，还可以有效降低涂层的界面接触电阻，优化涂层与基体间的亲和程度. Yan 等[37]利用高功率脉冲磁控溅射技术在非晶碳涂层中掺杂 Ti 元素，获得了较为致密、性能优良的钛双极板表面改性用 a-C:H/TiC 涂层，其在加速溶液中的腐蚀电流密度以及 1.4 MPa 下的界面接触电阻均达到美国能源部的要求；W 元素的掺杂可在非晶碳涂层中形成 WC 相，有助于涂层耐腐蚀性的进一步提升，且掺杂后的涂层具备自钝化能力[54]；Zr 元素的掺杂可促进非晶碳涂层的石墨化程度，有助于提升涂层的界面导电性[55]；Hou 等[56]在非晶碳涂层中掺杂了 Nb 元素，掺杂后的非晶碳涂层具有更低的腐蚀电流密度和更好的耐久性，界面导电性也得到了增强. 此外，Cr 元素掺杂的非晶碳涂层也得到了众多研究者的关注，Zhao 等[57]利用封闭场非平衡磁控溅射离子镀(CFUBMSIP)技术制备了具有不同碳含量的 Cr 掺杂非晶碳涂层，结果表明，耐腐蚀性随着碳元素的增多而增强. 众多实验结果表明(表 2)，金属元素的掺杂可以有效增强非晶碳涂层的耐腐蚀性，降低涂层的界面接触电阻，同时可以提升涂层的膜基结合强度，有效提升涂层在 PEMFC 酸性潮湿环境中的耐久性.

对单一金属元素掺杂的非晶碳涂层的研究表明，不同的金属元素对非晶碳涂层的影响有着明显的差异，因此，研究者们对多元金属元素掺杂的非晶碳涂层也展开了深入的研究.

Zhang 等[58]在非晶碳涂层中掺杂了 Ag 和 Cr 元

表 2 不同金属元素掺杂 a-C 涂层在 PEMFC 模拟环境中的性能

a-C涂层掺杂	阴极腐蚀电流密度/(μA · cm^{-2})	接触电阻(1.4 MPa)/(mΩ · cm^2)	文献
Ti	0.66	1.60	[37]
W	0.07	6.25	[54]
Zr	0.49	3.63	[55]
Nb	0.36	1.22	[56]
Cr	1.05	1.40	[57]

素,并利用分子动力学模拟了元素掺杂后的涂层微观结构,模拟结果表明:未掺杂的 a-C 涂层呈现非晶结构,Ag 原子的掺杂导致了镶嵌在非晶相中的纳米团簇的形成,而 Cr 原子会在非晶相中均匀分布;而掺杂后的非晶碳涂层致密性提高,耐腐蚀性能略有提升,且其分子动力学模拟结果表明,非晶碳涂层的内应力由于 Ag 和 Cr 的掺杂而明显降低,致密性也有所提高. 此外,还有众多学者研究了 Ti/Al、Cr/Al 或 W/Al 等多元金属元素掺杂的非晶碳涂层. 其中,Li 等 [59] 计算了 Ti/Al、Cr/Al 或 W/Al 掺杂非晶碳涂层的残余应力和成键特征,掺杂后的涂层中 C—C 键长受到影响,并在金属元素和 C 元素间形成离子相互作用,使得多元金属元素掺杂的非晶碳涂层的应力整体呈降低趋势.

金属元素掺杂对非晶碳涂层的性能提升有所助益,但是随着导电性的增加,电化学反应也有可能增强,进而对耐腐蚀性和耐久性产生影响. 而非金属元素如 N 元素的掺杂可以有效提升非晶碳涂层中的 sp^2 的含量,在提升导电性的同时,抑制电化学反应的发生. Dong 等[17] 在 316L 不锈钢表面制备了 N 掺杂和 Cr/N 共掺杂的 DLC 涂层,实验结果表明:Cr/N 共掺杂的 DLC 涂层具有较好的导电性(9.20 mΩ · cm^2, 150 N · cm^{-2} 压力下),而二者的耐腐蚀性相比不锈钢均有明显提升.

显然,与其他涂层相比,碳基涂层可以为金属极板提供有效、长期的保护,并且具有较低的 R_{IC}. 同时,碳基涂层的制备方法简单、制备所需的碳来源也十分丰富,可以有效降低生产成本,因此是保护金属双极板的理想涂层. 此外,由于 sp^2 键 sp^3 键的特殊性质及其对碳基涂层性能的影响,使得碳基涂层的性能变得可调控. 这也为未来研究人员开发更高性能的碳基涂层提供了必要的理论指导.

2.3 氮化物涂层 金属氮化物由于普遍具有稳定的化学性质且是热电的良导体而广泛应用于许多场景. 其表现出来的一定的导电性、较好的耐腐蚀性和与金属极板之间的良好的膜基结合力,也使得多种的金属氮化物涂层被广泛研究并用于极板表面改性,如 TiN、NbN、ZrN、TaN、CrN 和多元氮化物如 TiAlN 等[18−22].

由于氮化钛等含氮涂层是非常常见的不锈钢保护性涂层,因此,Pozio 等 [60] 较早地研究了使用氮化钛涂覆的不锈钢作为双极板的可行性,结果表明,不同种类的氮化钛(TiN 和 Ti_3N_2)涂层的界面接触电阻分别为 25 和 26 mΩ · cm^2, 并将 I_{corr} 降低至 0.0131 和 0.0145 μA · cm^{-2}. 可见,其耐腐蚀性虽然较好,但是接触电阻值仍需进一步降低. 随着对氮化钛涂层的研究进一步加深,Li 等 [61] 通过调节衬底偏压,优化了 TiN 涂层的微观形貌,使得 R_{IC} 降低到 3 mΩ · cm^2, 腐蚀电流密度达到 0.47 μA · cm^{-2}, 进一步满足了要求. 此外,国内外众多学者利用 PVD 方法在金属双极板表面沉积了不同的过渡金属氮化物涂层,并研究了它们在 PEMFC 环境中的性能表现. 其中,Chen 等 [21] 利用多弧离子镀技术在 SS316 表面制备了 NbN 涂层,测试表明,接触电阻达到了 12.75 mΩ · cm^2, 而腐蚀电流密度为 2.619 μA · cm^{-2}; Yi 等 [62] 利用磁控溅射技术制备的 ZrN 涂层的接触电阻在极化前后由 18.86 增长到了 109.2 mΩ · cm^2, 腐蚀电流密度为 0.209 μA · cm^{-2}, 这表明,尽管锆是很好的抗腐蚀涂层材料,但其界面接触电阻会增加.

除了单一金属氮化物外,研究人员经过多种尝试和研究,开发了具有复合结构或多元金属的氮化物涂层以获得更好的性能. Jannat 等 [63] 将 Ti/TiN 多层涂层沉积到 SS316 上,在 0.5 mol · L^{-1} H_2SO_4+2×10^{-6} HF 的溶液中测试 1 h 后,涂层样品的 R_{IC} 为 18 mΩ · cm^2, 在 +0.6 V_{SCE} 的工作电压下相应的腐蚀电流密度为 0.93 μA · cm^{-2}; Wang 等 [36] 通过电弧离子镀在 SS316L 表面制备了 Ti/(Ti, Cr)N/CrN 多层涂层,涂层在 150 N · cm^{-2} 的压强下的 R_{IC} 为 4.9 mΩ · cm^2, 而在 70 °C 下的 0.5 mol · L^{-1} H_2SO_4 溶液中的腐蚀电流密度为 0.12 μA · cm^{-2}; Jin 等 [19] 通过 CFUBMSIP 将 CrMoN 膜沉积在 SS316L 上,通过调控 Mo 含量获得了 5.8 mΩ · cm^2 的理想 R_{IC}, 并通过掺入 Mo 元素明显提高了涂层的耐腐蚀性. Ingle 等 [64] 研究了 SS316L 上的非晶态 Al-Cr-Mo-N 涂层,在 0.5 mol · L^{-1} H_2SO_4+2×10^{-6} NaF 溶液中进行电化学测试,腐蚀电流密度为 0.02 μA · cm^{-2}, 极化后的 R_{IC} 约为 30 mΩ · cm^2, 接触角也从 71°增加到 106°; 此外,由于近些年高熵合金及其碳氮化物的迅速发展,作者探讨了高熵合金氮化物涂层作为双极板表面改性涂层的可行性[38]. 实验利用共沉积磁过滤阴极真空弧(Co-FCVAD)技术在钛双极板表面制备了 AlTiVCrMo 高熵合金及其氮化物涂层,涂层较基体表现出良好的

耐腐蚀性、优良的导电性和一定的疏水性. 由此可见, 通过对氮化物涂层进行结构设计或进行元素的掺杂, 均可以实现涂层导电性和耐腐蚀性能的提升, 而高熵合金氮化物也表现出良好的应用潜力. 然而为了有效验证涂层的实际应用情况, 必须进行更长时间的稳定性测试或在实际电堆中进行测试, 并根据结果进行涂层结构设计或元素选择的调整, 以进一步适应实际需求.

3　金属双极板表面改性涂层腐蚀机制及影响因素

经过研究人员的长期探索和工业应用的长期实践, 虽然利用涂层对双极板进行表面处理的方式已经在性能上取得了长足的进步, 但是成本和耐用性仍然是 PEMFC 领域面临的两大挑战: 首先, 必须充分降低 PEMFC 材料的大体量供应和电堆的大批量生产的成本, 以使 PEMFC 具备充分的经济可行性, 并进一步使其投入能源市场并与其他电堆系统竞争; 其次, 质子交换膜燃料电池的耐久性是另一个重要参数, 必须对双极板的腐蚀机制加以探索, 进而提高双极板可靠性. 目前, 已有研究者对双极板腐蚀机制进行了探索, 并提出无论燃料电池是否运行, 都会发生腐蚀过程, 除非采取极端措施排空燃料电池堆中的溶液. 在 PEMFC 电堆的运行环境中, 腐蚀失效模式主要包括点蚀, 工业上可以接受的腐蚀速率约为 25 μm · a^{-1}, 相应的腐蚀电流密度为 2~3 μA · cm^{-2} [9]. 为了有效提升双极板表面改性涂层的可靠性, 满足工业化实际应用的需求, 研究者们多从计算与模拟的角度出发, 探究在 PEMFC 的酸性环境中碳基涂层和过渡金属氮化物涂层的腐蚀机制.

在碳基涂层方面, Zhang 等 [65] 制备了性能较优的类石墨纳米晶碳膜(GNCFs), 并利用 DFT-MD 模拟计算了不同碳表面对 PEMFC 环境中存在的典型粒子的化学活性. 动电位测试表明, 在 a-C 涂层中构建类石墨纳米晶可以提高其自腐蚀电位, 但也会导致较高的钝化电流密度. 这是由于优先腐蚀或吸附可能会沿着包含一些较大狭缝孔的晶界发生(图 3), 从而导致 GNCFs 的腐蚀电流密度高于纯 a-C 膜. 然而, 嵌入的类石墨纳米晶很难被 PEMFC 环境因素氧化, 并且可以作为高速电子传输方式保证 ICR 的稳定性, 以提升双极板性能和耐久性. 此外, Li 等 [66] 制备了不同氮含量掺杂的非晶碳涂层, 并利用第一性原理计算探究了氮元素掺杂的非晶碳涂层在 PEMFC 环境中的结构和性能的机制. 其结果表明: 1)氮元素的掺杂提高了涂层中 sp^2 的含量, 促进了石墨微晶的形成, 提高了涂层的界面导电性; 2)减少了 a-C 的悬空键的数量, 提升了涂层的稳定性; 3)促进了稳定的 CN_x 相的形成, 有助于耐腐蚀性和致密性的提升.

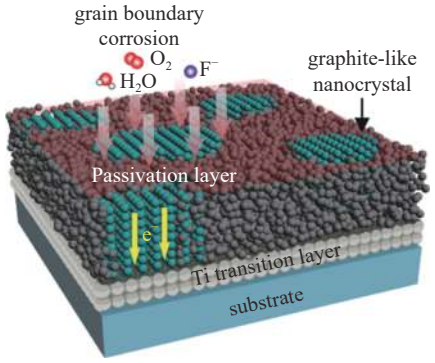

图 3　类石墨纳米晶碳膜的微观结构及其晶界腐蚀示意[65]

对氮化物涂层来说, 以 NbN 涂层为例[21], 其相组成包括 β-Nb2N、δ′-NbN 和 δ-NbN 等防腐相, 这是涂层具有优异耐腐蚀性的重要原因之一. 此外, 随着氮含量的增加, 涂层表现出明显的晶粒细化, 更致密的微观结构可以有效防止腐蚀介质渗透到涂层和基体之间的界面, 减少涂层和缺陷之间的电偶腐蚀, 从而进一步提高耐腐蚀性. Pugal 等[67] 利用动态电化学阻抗谱(DEIS)对涂覆在 SS 316L 双极板表面的 TiN 涂层的腐蚀行为进行了评估. 在 PEMFC 阴极和阳极环境中极化后, Bode 图(图 4-b、c)的结果表明了 TiN 涂层较高的保护效率. 而在模拟运行环境中经过长时间的浸泡后, TiN 涂层具有更高的电化学阻抗(图 4-a), 能够对 316L 不锈钢提供长时间保护. 而对其他过渡金属氮化物的耐腐蚀机制的研究也表现出了类似的规律. 一般来说, 过渡金属氮化物涂层成本较低. 制备工艺简单, 导电性好, 可有效防止金属双极板的腐蚀, 具有良好的应用潜力. 然而, 氮化物涂层的柱状生长导致腐蚀性溶液与基体之间的腐蚀, 降低了涂层的长期应用前景[68]. 如何抑制柱状结构是今后金属氮化物涂层研究中不可忽视的问题.

由于双极板要在 70~80℃ 的酸性(pH 2~4)湿润温热的环境中运行, 因此, 其涂层耐蚀性也受到了 pH 和温度变化的影响. 为了探究其影响, Ma 等 [69] 在 Ti-6Al-4V 极板上制备了 Ta_2N 纳米陶瓷涂层, 并在模拟 PEMFC 运行环境中研究了 Ta_2N 涂层上生长的钝化膜的电化学行为和电子特性. 结果表明, 无论是提高溶液的酸度还是温度, 腐蚀电位都会降低, 腐蚀电流密度会增加. 此外, 界面 R_{IC} 随 pH 的增加或溶液温度的降低而增加. 上述实验直观地表明了 PEMFC 运行环境的 pH 和温度对表面改性涂层性能所产生的影

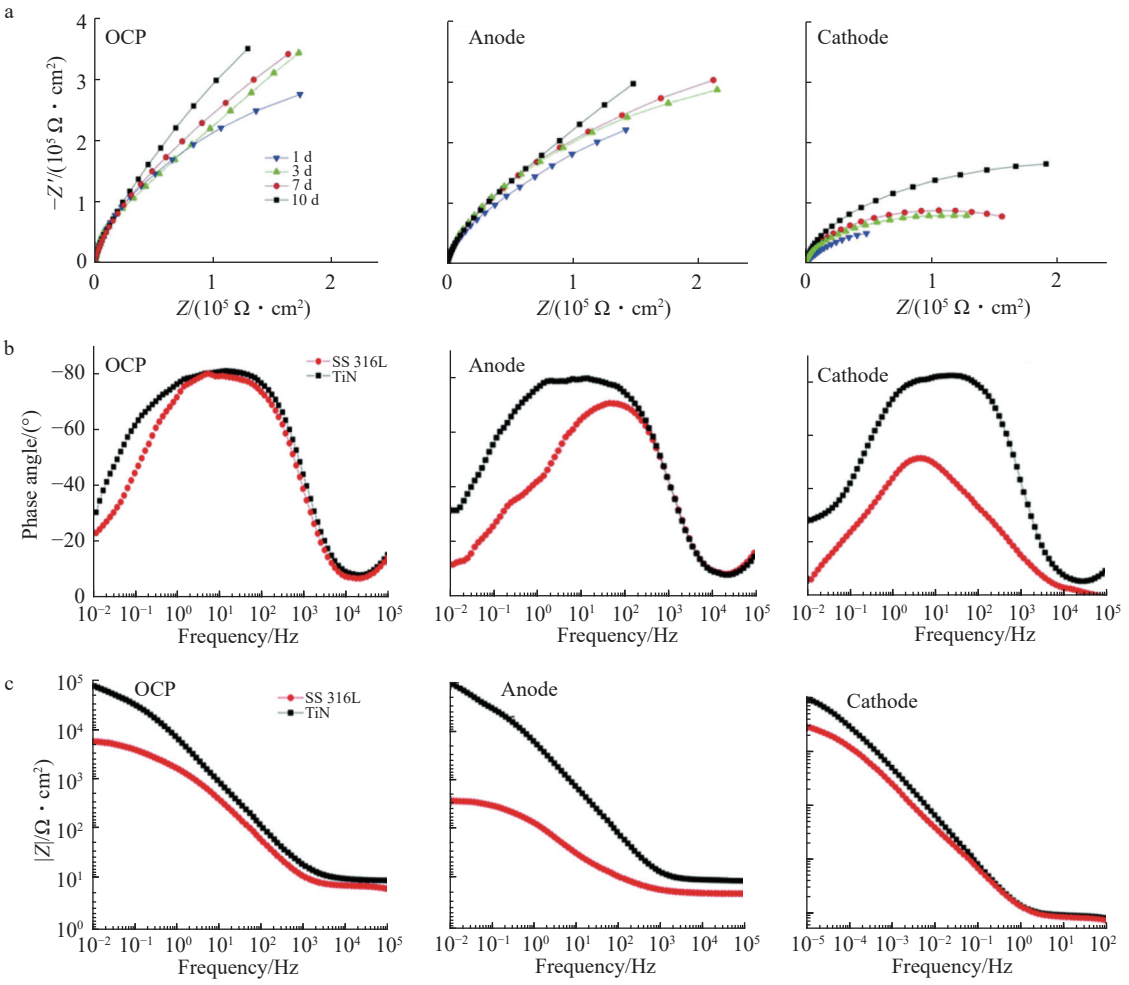

图 4 a 涂覆 TiN 涂层的 SS 316L 经浸泡后在开路电位(OCP)、阳极和阴极条件下的 Nyquist 图; b、c 涂覆 TiN 涂层的 SS 316L 经浸泡前在开路电位(OCP)、阳极和阴极条件下的 Bode 图[67]

响. 因此, 如何通过涂层结构和组分的设计而克服环境 pH 和温度的变化带来的负面影响, 提高双极板的可靠性也是不可忽视的挑战.

4 结论与展望

随着能源技术和应用的转型以及燃料电池技术的进步, PEMFC 由于其近零排放和高能量转换效率而被认为是解决能源问题和环境污染的颇具前景的技术方案之一, 并得到了各界人士的广泛关注和深入研究. 而耐用性、成本和批量生产能力则是 PEMFC 需要克服的 3 个主要问题. 尽管目前金属和石墨材料在双极板制造方面继续占据着燃料电池市场的主导地位, 但经过长时间的研究和论证, 对金属进行涂层这一方法不仅可以有效延长燃料电池的寿命, 还可以进一步降低燃料电池的实际成本, 这有助于燃料电池进一步扩大市场, 占据重要地位. 因此, 金属双极板作为 PEMFC 的重要组成部件, 其在耐腐蚀性、成本降低和生产能力方面的改善, 将是决定 PEMFC 工业化应用和商业化进程的关键挑战. 本文详细讨论了用于金属双极板表面改性的金属基涂层、碳基涂层和氮化物涂层在膜基结合力、耐腐蚀性、界面导电性和疏水性等方面的研究进展, 探讨了用于金属双极板表面改性的涂层在结构设计、失效机制、元素选择等方面存在的问题, 讨论了降低金属双极板基材和改性成本, 提高耐久性、耐腐蚀性和界面导电性的必要性.

近年来, 对各类金属双极板防护涂层的研究表明: 过渡金属氮化物涂层和碳基涂层在导电性和耐腐蚀性方面较为突出, 更容易满足 DOE 提出的性能要求. 显然, 二者已成为目前金属双极板保护涂层的最佳选择. 然而, 对金属双极板表面改性涂层的研究依然不够全面和细致, 需要进一步探寻性能更优、寿命更久、成本更低的涂层材料. 关于双极板的未来发展可考虑以下几个方面:

1)应重视双极板的长期腐蚀试验. 虽然诸多文献报道了耐腐蚀试验, 但其中大部分都缺乏对涂层的耐久性测试. 在实际应用过程中, 燃料电池不可避免地

要长期运行, 而涂层在长期腐蚀过程中可能会由于腐蚀加剧而降解, 导致电极金属离子中毒. 因此, 有必要进行长期腐蚀试验, 这也是金属双极板生产和应用面临的一大挑战.

2)应关注双极板的高电位腐蚀性能. 当燃料电池在移动能源领域如汽车等中实际应用时, 电堆启停的瞬态电位可高达 1.2~1.6 V. 虽然高电位的持续时间并不长, 但仍然很可能会穿透防腐层, 使其失去防护效果. 因此, 在今后的双极板测试工作中, 高电位极化测试也应该受到重视, 目前只有少数文献考虑到这一点.

3)多层涂层和元素掺杂是可行的有效途径. 在设计金属双极板表面改性涂层时, 可以通过对多层涂层进行复合结构设计以提高涂层的导电性, 或在涂层中引入耐蚀元素以提高耐蚀性. 诸多文献已经清晰地表明了通过这 2 种途径提升涂层整体性能的可行性. 因此可以预期, 在未来的工作中, 多层涂层和元素掺杂的结合, 可以获得效果更好的金属双极板防腐涂层.

虽然当前的研究表明, 经过不同元素选择和结构设计的表面改性涂层, 可以有效提升极板的耐腐蚀性能和导电性, 表现出了相当大的潜力, 然而, 极板性能的退化机制、涂层的损伤机制、在不同工况下的性能稳定性和耐久性等问题, 仍然是不可忽视的挑战. 因此, 金属极板表面改性材料仍需创新和进一步的深入研究, 以应对大规模应用和产业化推进过程中的挑战.

5　参考文献

[1] WILBERFORCE T, IJAODOLA O, OGUNGBEMI E, et al. Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance: a review of the effects of bipolar plates coating[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 113: 109286

[2] WILBERFORCE T, ALASWAD A, PALUMBO A, et al. Advances in stationary and portable fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(37): 16509

[3] WILBERFORCE T, EL-HASSAN Z, KHATIB F N, et al. Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(40): 25695

[4] FISCHER F. Photoelectrode, photovoltaic and photosynthetic microbial fuel cells[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90: 16

[5] ISLAM M R, SHABANI B, ROSENGARTEN G, et al. The potential of using nanofluids in PEM fuel cell cooling systems: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 48: 523

[6] OZEN D N, TIMURKUTLUK B, ALTINISIK K. Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel cells[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 59: 1298

[7] WILBERFORCE T, AL MAKKY A, BAROUTAJI A, et al. Optmisation of bipolar plate through computational fluid dynamic simulation and modelling using nickle open pore cellular foam material[J]. Renewable Energy and Power Quality Journal, 2017, 1(15): 886

[8] KARIMI S, FRASER N, ROBERTS B, et al. A review of metallic bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells: materials and fabrication methods[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2012, 2012: 828070

[9] TAWFIK H, HUNG Y, MAHAJAN D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell: a review[J]. Journal of Power Sources, 2007, 163(2): 755

[10] SPENDELOW J S, PAPAGEORGOPOULOS D C. Progress in PEMFC MEA component R&D at the DOE fuel cell technologies program[J]. Fuel Cells, 2011, 11(6): 775

[11] WANG J L, SUN J C, LI S, et al. Surface diffusion modification AISI 304SS stainless steel as bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 1140

[12] ASRI N F, HUSAINI T, SULONG A B, et al. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9135

[13] FENG K, LI Z G, CAI X, et al. Silver implanted 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126(1/2): 6

[14] RAJAEI V, RASHTCHI H, RAEISSI K, et al. The study of Ni-based nano-crystalline and amorphous alloy coatings on AISI 304 stainless steel for PEM fuel cell bipolar plate application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(20): 14264

[15] BI F F, HOU K, YI P Y, et al. Mechanisms of growth, properties and degradation of amorphous carbon films by closed field unbalanced magnetron sputtering on stainless steel bipolar plates for PEMFCs[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 921

[16] WANG Y X, PU J B, WANG J F, et al. Interlayer design for the graphite-like carbon film with high load-bearing capacity under sliding-friction condition in water[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 816

[17] DONG H M, HE S, WANG X Z, et al. Study on conductivity and corrosion resistance of N-doped and Cr/N

co-doped DLC films on bipolar plates for PEMFC[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 110: 108156

[18] CHO E A, JEON U S, HONG S, et al. Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates[J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1/2): 177

[19] JIN J, LIU H J, ZHENG D C, et al. Effects of Mo content on the interfacial contact resistance and corrosion properties of CrN coatings on SS316L as bipolar plates in simulated PEMFCs environment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(21): 10048

[20] MENDIZABAL L, OEDEGAARD A, KONGSTEIN O E, et al. TaN_x coatings deposited by HPPMS on SS 316L bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: correlation between corrosion current, contact resistance and barrier oxide film formation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(5): 3259

[21] CHEN M H, DING J C, KWON S H, et al. Corrosion resistance and conductivity of NbN-coated 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Corrosion Science, 2022, 196: 110042

[22] WANG L, NORTHWOOD D O, NIE X, et al. Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(12): 3814

[23] SHI J F, ZHANG P C, HAN Y T, et al. Investigation on electrochemical behavior and surface conductivity of titanium carbide modified Ti bipolar plate of PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(16): 10050

[24] 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

[25] DHAKATE S R, MATHUR R B, KAKATI B K, et al. Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(17): 4537

[26] ZHANG J, ZOU Y W, HE J. Influence of graphite particle size and its shape on performance of carbon composite bipolar plate[J]. Journal of Zhejiang University Science, 2005, 6A(10): 1080

[27] HU Q H, ZHANG D M, FU H, et al. Investigation of stamping process of metallic bipolar plates in PEM fuel cell—numerical simulation and experiments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(25): 13770

[28] TAHERIAN R. Retraction notice to: a review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: materials, fabrication, and material selection[J]. Journal of Power Sources, 2021, 483: 229239

[29] LIU R, JIA Q, ZHANG B, et al. Protective coatings for metal bipolar plates of fuel cells: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(54): 22915

[30] HUYA-KOUADIO J M, JAMES B D, HOUCHINS C. Meeting cost and manufacturing expectations for automotive fuel cell bipolar plates[J]. ECS Transactions, 2018, 83(1): 93

[31] CHEN X, CHEN Y, LIU Q, et al. Performance study on a stepped flow field design for bipolar plate in PEMFC[J]. Energy Reports, 2021, 7: 336

[32] WILBERFORCE T, IJAODOLA O, BAROUTAJI A, et al. Effect of bipolar plate material on proton exchange membrane fuel cell performance[J]. Energies, 2022, 15(5): 1886

[33] WANG H C, HOU K H, LU C N, et al. The study of electroplating trivalent CrC alloy coatings with different current densities on stainless steel 304 as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cells[J]. Thin Solid Films, 2014, 570: 209

[34] HEINZEL A, MAHLENDORF F, NIEMZIG O, et al. Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1/2): 35

[35] YAN F Y, JIANG B L, WANG Z Y, et al. Thermal stabilization of nanocrystalline promoting conductive corrosion resistance of TiN-Ag films for metal bipolar plates[J]. Vacuum, 2022, 195: 110631

[36] WANG S L, HOU M, ZHAO Q, et al. Ti/(Ti, Cr)N/CrN multilayer coated 316L stainless steel by arc ion plating as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(1): 168

[37] YAN W Q, ZHANG Y F, CHEN L, et al. Corrosion behavior and interfacial conductivity of amorphous hydrogenated carbon and titanium carbide composite (a-C: H/TiC) films prepared on titanium bipolar plates in PEMFCs[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 120: 108628

[38] YAN W Q, ZHAO Y M, ZHANG Y F, et al. Corrosion-resistant and interfacial conductive AlTiVCrMo high-entropy alloy and $(AlTiVCrMo)N_x$ high-entropy ceramics coatings for surface modification of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2022, 527: 231217

[39] DAVIES D P, ADCOCK P L, TURPIN M, et al. Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells[J]. Journal of

Applied Electrochemistry, 2000, 30(1): 101

[40] WANG S H, PENG J, LUI W B. Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 485

[41] BRADY M P, WANG H, YANG B, et al. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3778

[42] 汪亮兵, 张国庆, 杨倩, 等. 高熵合金CrNbTiVZr的微观组织及其在模拟PEMFC环境中腐蚀行为研究[J]. 金属功能材料, 2020, 27(1): 30

[43] Lewin E. Design of carbide-based nanocomposite coatings[D]. [S. l.]: Acta Universitatis Upsaliensis, 2009

[44] MARKS N A, MCKENZIE D R, PAILTHORPE B A, et al. Microscopic structure of tetrahedral amorphous carbon[J]. Physical Review Letters, 1996, 76(5): 768

[45] FUKUTSUKA T, YAMAGUCHI T, MIYANO S I, et al. Carbon-coated stainless steel as PEFC bipolar plate material[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(1): 199

[46] CHUNG C Y, CHEN S K, CHIU P J, et al. Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate[J]. Journal of Power Sources, 2008, 176(1): 276

[47] LEE S H, PUKHA V E, VINOGRADOV V E, et al. Nanocomposite-carbon coated at low-temperature: a new coating material for metallic bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(33): 14284

[48] FENG K, CAI X, SUN H L, et al. Carbon coated stainless steel bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(11): 1354

[49] YI P Y, ZHANG D, PENG L F, et al. Impact of Film Thickness on Defects and the Graphitization of Nanothin Carbon Coatings Used for Metallic Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(40): 34561

[50] LI X W, LI L, ZHANG D, et al. *Ab initio* study of interfacial structure transformation of amorphous carbon catalyzed by Ti, Cr, and W transition layers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(47): 41115

[51] WU M G, LU C D, TAN D P, et al. Effects of metal buffer layer for amorphous carbon film of 304 stainless steel bipolar plate[J]. Thin Solid Films, 2016, 616: 507

[52] LI X W, KE P L, WANG A Y. Probing the stress reduction mechanism of diamond-like carbon films by incorporating Ti, Cr, or W carbide-forming metals: *ab initio* molecular dynamics simulation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(11): 6086

[53] LI X W, ZHANG D, LEE K R, et al. Effect of metal doping on structural characteristics of amorphous carbon system: a first-principles study[J]. Thin Solid Films, 2016, 607: 67

[54] WANG Z Y, FENG K, LI Z G, et al. Self-passivating carbon film as bipolar plate protective coating in polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(13): 5783

[55] BI F F, PENG L F, YI P Y, et al. Multilayered Zr-C/a-C film on stainless steel 316L as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 314: 58

[56] HOU K, YI P Y, PENG L F, et al. Niobium doped amorphous carbon film on metallic bipolar plates for PEMFCs: first principle calculation, microstructure and performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 3144

[57] ZHAO Y, WEI L, YI P Y, et al. Influence of Cr-C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel as bipolar plates for PEMFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(2): 1142

[58] ZHANG D, YI P Y, PENG L F, et al. Amorphous carbon films doped with silver and chromium to achieve ultra-low interfacial electrical resistance and long-term durability in the application of proton exchange membrane fuel cells[J]. Carbon, 2019, 145: 333

[59] LI X W, SUN L L, GUO P, et al. Structure and residual stress evolution of Ti/Al, Cr/Al or W/Al co-doped amorphous carbon nanocomposite films: insights from *ab initio* calculations[J]. Materials & Design, 2016, 89: 1123

[60] POZIO A, ZAZA F, MASCI A, et al. Bipolar plate materials for PEMFCs: a conductivity and stability study[J]. Journal of Power Sources, 2008, 179(2): 631

[61] LI T, YAN Z, LIU Z Z, et al. Surface microstructure and performance of TiN monolayer film on titanium bipolar plate for PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(61): 31382

[62] YI P, ZHU L J, DONG C F, et al. Corrosion and interfacial contact resistance of 316L stainless steel coated with magnetron sputtered ZrN and TiN in the simulated cathodic environment of a proton-exchange membrane fuel cell[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 363: 198

[63] JANNAT S, RASHTCHI H, ATAPOUR M, et al. Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, 435: 226818

[64] INGLE A V, RAJA V S, RANGARAJAN J, et al. Corrosion resistant quaternary Al-Cr-Mo-N coating on type

316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4): 3094

[65] ZHANG D, PENG L F, YI P Y, et al. Electronic transport and corrosion mechanisms of graphite-like nanocrystalline carbon films used on metallic bipolar plates in proton-exchange membrane fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(3): 3825

[66] LI X B, HOU K, QIU D K, et al. A first principles and experimental study on the influence of nitrogen doping on the performance of amorphous carbon films for proton exchange membrane fuel cells[J]. Carbon, 2020, 167: 219

[67] Pugal M S, Bhavana R, Perumal A, et al. Evaluation of the corrosion behavior of a TiN-coated 316L SS bipolar plate using dynamic electrochemical impedance spectroscopy[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42: 14394

[68] LIU C, LEYLAND A, BI Q, et al. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141(2/3): 164

[69] MA J J, XU J, JIANG S Y, et al. Effects of pH value and temperature on the corrosion behavior of a Ta_2N nanoceramic coating in simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environment[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16833

Modified coatings on metal bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells

YAN Weiqing[1)] ZHANG Lan[1)] YUAN Heng[1)] CHEN Shunian[1)] LI Qian[1)]
ZHANG Yifan[1)] ZHANG Zhiqiang[1)] CHEN Lin[2)] WU Xianying[1)]
ZHANG Xu[1)] OUYANG Xiao[1)] YING Minju[1)] LIAO Bin[1, 3)]

(1)College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;
2)Beijing Academy of Science and Technology, 100875, Beijing, China;
3)Advanced Institute of Natural Sciences, Beijing Normal University at Zhuhai, 519087, Zhuhai, Guangdong, China)

Abstract Metal bipolar plates used in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are under intensive study due to their excellent processability, good electroconductivity, and excellent thermal conductivity. Production cost and performance of bipolar plates are key to practical applications and to expand their application ranges. Erosion of metal bipolar plates in acidic and humid environment of PEMFC and reduction of contact resistance due to surface oxidation are challenges in their practical application. This paper reviews preparation methods of modified coatings. Coatings used for surface modification (metal-based coatings, amorphous carbon coatings and nitride coatings) are compared in their adhesion strength, interfacial conductivity, corrosion resistance and hydrophobicity. Corrosion mechanisms of modified coatings and factors affecting performance are analyzed. Difficulties in structural design, failure mechanism and element selection of coatings are examined. Reducing costs and improving durability should be emphasized in future research.

Keywords proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); metal bipolar plate; surface modification; corrosion resistance; interfacial conductivity

【责任编辑: 武 佳】