

质子交换膜燃料电池双极板的研究进展

黄天纵^{1,2}, 陈 辉^{1,2}, 吴 勇^{1,2}, 陶冠羽^{1,2}, 夏思瑶^{1,2}, 夏春怀^{1,2}

(1. 武汉材料保护研究所有限公司, 湖北 武汉 430030;

2. 特种表面保护材料及应用技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430030)

[摘 要] 质子交换膜燃料电池(PEMFC)以氢能为主要能源,具有能量转换效率高、对环境友好、工作温度低等优点,有着广阔的应用前景,但PEMFC技术在成本和性能指标方面还面临着严峻的挑战。双极板是PEMFC的重要组成部分,在其重量和成本中占有很大比例,并且具有诸多无可替代的作用。总结了3种常用的双极板基体材料(石墨材料、复合材料、金属材料)及其常用的几种改性方式的特点,重点综述了近几年应用较多、成本低廉的不锈钢双极板及其常用的改性手段。

[关键词] 质子交换膜燃料电池; 双极板; 表面改性; 耐腐蚀性; 导电性

[中图分类号] TG178 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0080

[文章编号] 1001-1560(2022)03-0136-10

Research Progress of Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

HUANG Tian-zong^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}, WU Yong^{1,2}, TAO Guan-yu^{1,2}, XIA Si-yao^{1,2}, XIA Chun-huai^{1,2}

(1. Wuhan Material Protection Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430030, China;

2. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, Wuhan 430030, China)

Abstract: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with hydrogen energy as the main energy, has the advantages of high energy conversion efficiency, environmental friendliness, and low working temperature, indicating the broad application prospects. However, PEMFC technology still faces severe challenges in cost and performance index. Bipolar plate is an important part of PEMFC, which accounts for a large proportion in its weight and cost, and has many irreplaceable functions. Three kinds of commonly used bipolar plate substrate materials (graphite material, composite material, and metal material) and the characteristics of several commonly used modification methods were summarized. And the stainless steel bipolar plate with more applications and low cost in recent years and its common modification methods were summarized emphatically.

Key word: proton exchange membrane fuel cell; bipolar plates; surface modification; corrosion resistance; conductivity

0 前 言

近些年来交通运输业发展迅速,导致了化石能源的消耗逐年增加,产生了大量的CO₂、SO₂、NO_x等对环境有危害的气体^[1],给环境带来了空前巨大的压力。根据统计数据显示^[2,3],运输业的能源消耗约占世界能源消耗的50%,CO₂排放量占其总排放量的30.9%,危害环境并严重制约了工业与科技的进一步发展^[4-6]。而氢的储量大、成本低廉、燃烧产物仅有水和热,是一种清洁能源,并且其燃烧值高,是汽油的3倍,因此被认为是有可能代替化石燃料的资源^[7-9]。燃料电池是将燃料的化学能直接转化为电能^[10]的电化学装置,使用氢能作为能源,具有效率高、噪音小、工作温度低

以及对环境友好等优点^[1]。表1为燃料电池对比传统热机的性能优势。但燃料电池的成本是其在工业应用中面临的阻碍之一^[3],当下的研究关键在于提高燃料电池的效率,降低燃料电池的成本。

表1 燃料电池与传统热机性能对比

Table 1 Comparison of fuel cell and conventional thermal engine performance

燃料电池	热机
能量转化效率高	能量转化效率低
排放的温室气体少	排放大量CO ₂ 、SO _x 、NO _x 等温室气体
噪音小,运行流畅	噪音大
很少需要定期维护	需要定期维护
工作温度低(可以低至60~80℃)	工作温度高

[收稿日期] 2021-10-26

[通信作者] 吴 勇,研究员,主要从事表面热处理研究,E-mail: ywurimp@sina.com

1 质子交换膜燃料电池工作原理

燃料电池通常依据所使用的不同电解质将其进行分类,如碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池以及质子交换膜燃料电池等。质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)是一种常用的燃料电池,具有工作温度低、工作压力低、效率高、废物产量小等优点,适用于各种移动电源和固定电源。在交通运输业中,PEMFC被视作是化石能源发动机的替代品,技术日趋成熟,应用逐渐增多^[11-13]。PEMFC的结构如图1^[14]所示,由双极板、气体扩散层、催化层和质子交换膜几部分组成^[15],其中气体扩散层、催化层和质子交换膜又称为膜电极组件^[16]。

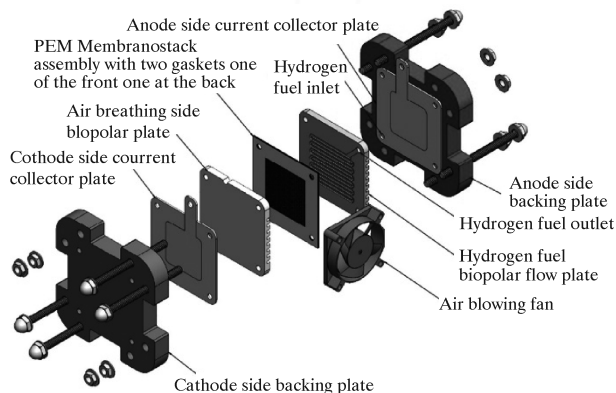
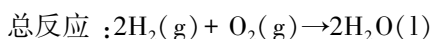
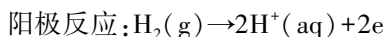


图1 PEMFC结构

Fig. 1 The structure chart of PEMFC

燃料电池开始工作后, O_2 和 H_2 作为反应气体分别从阴极流道和阳极流道进入扩散层, H_2 进入阳极的催化层在催化剂的作用下分解为 H^+ 和电子, H^+ 与水分子形成 H_3O^+ , H_3O^+ 可以通过扩散作用从浓度较高的阳极顺浓度梯度穿过质子交换膜到达阴极,与阴极催化层的 O_2 发生反应,生成 H_2O 从阴极排出,而电子无法穿过质子交换膜,便会顺着外部电路到达阴极,产生电流,将燃料的化学能转化为电能^[17,18]。该过程涉及的反应式如下:



PEMFC商业化面临的主要问题是设备昂贵^[19],其主要影响因素有以下2个方面:(1)PEMFC使用Pt作为电极反应的催化剂,但Pt成本较高,需要设计更合理的燃料电池结构来提升Pt的使用效率,或者寻找其他可以代替Pt的催化剂来降低成本^[12,16];(2)双极板占

PEMFC电堆重量的80%以上,占电池总成本的20%~30%^[20,21],选择价格低廉的双极板原材料以及采用合理的改性方式对于降低PEMFC的成本有着至关重要的意义。

2 双极板及其分类

2.1 双极板概述

双极板是PEMFC的核心元件,主要具有以下几项关键的作用^[9,17]:

(1)隔绝氧化剂及气体燃料,避免氧化剂与气体燃料发生渗透;(2)在氧化剂与燃料进入电池后起着输送作用,保证其可以顺利进入电极;(3)可以及时排出反应产物以及热量;(4)在各个电池单元之间传导电流;(5)对整个电池组件起着支撑作用,夹紧电堆其他组件;(6)可以在酸性条件下长时间工作,并保护其他组件。

因此,合适的双极板材料必须具有以下性能:

(1)气体透过性必须足够低,不能使 H_2 和 O_2 相互渗透;(2)加工性能好,有合理的结构设计;(3)良好的导热性;(4)良好的导电性;(5)机械强度高;(6)耐腐蚀性好,在酸性介质中不易被腐蚀。

美国能源部(United States Department of Energy, DOE)于2017年和2020年对用于双极板材料的性能做出了要求,如表2^[16]所示。

表2 美国能源部发布的双极板材料各项性能要求

Table 2 Performance requirements for bipolar materials issued by DOE

性能	2017年	2020年
质量/($kg \cdot kW^{-1}$)	<0.4	0.4
氢气渗透率/($cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)	< 1.3×10^{-14}	1.3×10^{-14}
成本/($\$ \cdot kW^{-1}$)	3	3
阴极腐蚀电流密度/($\mu A \cdot cm^{-2}$)	<1	<1
阳极腐蚀电流密度/($\mu A \cdot cm^{-2}$)	<1	<1
电导率/($S \cdot cm^{-1}$)	>100	>100
表面接触电阻/($\Omega \cdot cm^2$)	0.02	0.01
抗弯强度/MPa	>25	>25

目前较常用的双极板有石墨双极板、复合材料双极板、金属双极板。

2.2 石墨双极板

石墨是最早用来做双极板的材料,其密度低,具有极佳的耐腐蚀性和导电性^[15,18,22],可以保证燃料电池的稳定运行。纯石墨板的制作方法是由碳粉或石墨粉与沥青或可石墨化的树脂制备而成^[18]。根据制备方式

的不同可将石墨板分为 2 大类:无孔石墨板和柔性石墨板。无孔石墨板是将碳粉置于高温下发生石墨化制成的双极板。石墨化的过程严格,有着规范化的升温工序,最高温度要达到 2 500 ℃,石墨化的时间很长,并且难以在表面加工复杂的流场结构,导致无孔石墨板的生产成本十分昂贵^[23]。柔性石墨板的制备则要简便许多,可膨胀石墨在不同的压力下即可压制成密度与力学性能各不相同的柔性石墨板。这样制成的石墨板不仅具有良好的耐腐蚀性与导电性,并且结构更加稳定,易于后续的流场结构加工^[24]。Luo 等^[25]的研究表明,柔性石墨板在受到垂直方向的压应力时,电阻会发生可逆性的降低,这是因为柔性石墨具有可逆构象,由此会导致柔性石墨之间的接触电阻降低。Bi 等^[26]将多片柔性石墨箔薄片压紧,使用聚碳酸酯作为支撑,将两者组合在一起制作双极板,这种双极板可以长期稳定运行,对电堆的支撑作用有了极大的改善。但是石墨的脆性大,硬度低,难以进行机械加工,无法满足支撑电堆的要求^[27],还会严重影响燃料电池的寿命。另外石墨的表面结构疏松多孔,容易导致 H₂ 和 O₂ 的相互渗透。为了解决这些问题,只能提高石墨双极板的厚度,导致最终的电池体积太大,无法应用于家用车辆。石墨双极板制作过程中还需要进行多次浸渍处理来减少气体透过率,其生产周期长,大大增加了生产成本^[28]。

2.3 复合材料双极板

复合材料双极板是指以高分子树脂等为基质,添加石墨等导电填料,通过注塑等方式制成的双极板^[15]。导电填料起着连接与传导的作用,占整个双极板体积分数的 50%以上,要求材料具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性以及较低的密度和成本等。常用作导电填料的材料有石墨、碳纤维、石墨箔、碳黑和巴基纸等^[29]。高分子树脂主要有热固性树脂和热塑性树脂 2 大类,热固性树脂在目前复合材料双极板的制备中使用较多,相较于热塑性树脂,热固性树脂的硬度较高,在燃料电池的工作温度下稳定性好、黏度低。常见的热固性树脂有环氧树脂、乙烯基酯树脂和酚醛树脂。热塑性树脂的最高使用温度与其玻璃化转变温度(T_g)有关。聚丙烯是一种常用的制作双极板的热塑性树脂,具有优秀的耐腐蚀性和抗冲击性,但其 T_g 较低,因而无法应用于高温燃料电池^[30]。

复合材料双极板具备石墨双极板的优点,添加高分子树脂之后,还可以提升双极板的强度,改善其加工性能,降低气体透过率。但是高分子树脂的添加会导

致加工工艺复杂,加工成本提高,石墨与树脂材料之间存在的加工间隙容易造成燃料的泄露^[7],并且聚合物的电阻较大,会导致双极板的电阻过高^[17]。邹彦文等^[31]以不同的树脂和天然石墨、人造石墨、碳黑为导电填料,研究了不同的导电填料和树脂的种类及用量对双极板性能的影响,发现使用天然石墨和人造石墨混合的导电填料配以树脂制得的双极板性能最佳,其电导率可达 179 S/cm。Chen 等^[32]使用酚醛环氧树脂与天然石墨和碳黑复合制作双极板,并研究了双极板的电性能和化学性能,结果表明树脂含量为 15%(质量分数)的双极板性能最好,在成分为 5.0×10^{-3} mol/L H₂SO₄+ 2.0×10^{-6} mol/L HF 的腐蚀溶液中具有较好的耐腐蚀性,25 d 后在溶液中仅有 0.1% 的质量损失,在 PEMFC 的工作温度(80~100 ℃)失重仅为 0.6%。Yu 等^[33]在碳和环氧树脂复合双极板上涂覆了一层石墨,发现涂覆 50 μm 石墨的双极板的电阻仅为未涂覆石墨的双极板电阻的 14%。Kim 等^[34]使用碳纤维和酚醛树脂制作了双极板,考虑到酚醛树脂在固化后会变脆,他们在其中加入了纳米级的碳黑来增加延展性,试验表明当碳黑的添加量为 4%(质量分数)时,碳纤维和酚醛树脂复合双极板的电阻最小。

2.4 金属双极板

金属双极板因其具有成本低、力学性能好、易于加工、导电性和导热性好、气体透过率低等优点,逐渐取代了石墨双极板,是当今使用最为广泛的双极板材料。常用于制作双极板的金属材料有不锈钢、镍基合金、钛合金和铝合金等。不锈钢的成本较低,具有良好的力学性能,是应用最早也是应用最广的金属双极板材料。表 3 是常用的不锈钢材料 SS304、SS316 和 SS446 的主要性能对比。

表 3 SS304、SS316 和 SS446 的主要性能对比

Table 3 Main performance comparison of SS304、SS316 and SS446

材料	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	接触电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	成本
SS304	2.6	140	低
SS316	5.7	123	低
SS446	10.0~15.0	190	较高

Davies 等^[35]测试了 310、316 和 904L 不锈钢作为双极板材料的性能,结果表明其接触电阻由低到高的排序是 904L<310<316,这可能与 904L 不锈钢中的 Cr 和 Ni 含量较高有关。在 3 000 h 的稳定性测试之后,3

种材料制成的双极板均没有发生明显的腐蚀现象,没有发生质子交换膜中毒,但使用不锈钢双极板的电池性能有些许下降。Wang^[36]设定温度为 70 ℃,用通氢气或加压空气的 1 mol/L H₂SO₄+2 mg/L F⁻溶液来模拟 PEMFC 的环境,在其中测试了 316L、317L、904L 和 349TM 不锈钢的性能,结果表明,349TM 不锈钢拥有最佳的综合性能,在 140 N/cm² 的压实力下,接触电阻由低到高的顺序是 349TM<904L<317L<316L;349TM 不锈钢的腐蚀电流密度也很小,在外加电位为 -0.1 V 的模拟阳极环境中,20 min 可以形成稳定的钝化膜,外加电位为 0.6 V 的模拟阴极环境中,15 min 可以形成稳定的钝化膜。Wang^[36]认为是不锈钢的性能会随着 Cr 含量的增大而获得提升,在这 4 种材料中,349TM 的 Cr 含量最高,Cr 含量越高的不锈钢在腐蚀环境下越容易发生钝化,保护了内部的基体材料。但更多的试验表明,表面无涂覆保护层的不锈钢双极板难以满足双极板材料的性能要求。Kumagai 等^[37]使用 304 和 310S 不锈钢作为 PEMFC 的双极板材料,在 2 种材料单电池运行 1 000 h 之后,310S 不锈钢的稳定性良好,而 304 不锈钢的阴极侧普遍发生了腐蚀,但也不能由此得出结论 310S 不锈钢适合作为双极板材料长期运行。2 种材料双极板的排气区均比进气区与中心区域的酸化程度严重。Makkus 等^[38]测试了 7 种无涂层的不锈钢材料,结果显示不锈钢双极板的接触电阻与石墨双极板的接近,但长期的稳定性测试中,不锈钢双极板接触电阻表现出了不可逆增加的趋势,并且在不锈钢表面也观察到了明显的腐蚀现象,与 Kumagai 等的结论不同,他们发现双极板的阳极受腐蚀尤其严重,因为氢的存在,腐蚀速率会大大加快。

不锈钢等金属材料在 PEMFC 的酸性工作环境中容易被腐蚀,溶解的金属离子会导致膜电极中毒,降低燃料电池的工作效率^[39]。有研究表明,当溶液中的铁含量为 5 mg/L 时,燃料电池的性能会下降 34%^[40];并且金属表面钝化之后形成的钝化膜持续增厚会导致双极板的接触电阻升高^[41]。Sliva 等^[42]对比了普通无涂覆不锈钢(304、310S、316L、904)、镍基合金和使用 PVD 方式镀氮化物涂层的不锈钢(304)3 者接触电阻的区别,结果表明普通无涂覆不锈钢的接触电阻过大,因为其中含有过多的不导电氧化物;镍基合金的接触电阻很低,与石墨相当,但耐腐蚀性较差;表面有氮化物涂层的 304 不锈钢的接触电阻明显低于未经处理的 304 不锈钢的,不仅其接触电阻与石墨的接触电阻接近,其耐腐蚀性也很好。

与不锈钢双极板相比,铝制双极板有着更低的密度与电阻率(约为不锈钢的 25%)、更高的导热系数(约为不锈钢的 8.5 倍)和更低的加工制造成本,但铝的腐蚀电流密度约为 SS316L 的 10 倍,在腐蚀环境中生成的钝化膜表面电阻过大,会严重影响燃料电池的性能^[43]。铝制双极板在 PEMFC 的工作环境下会发生严重的腐蚀现象,必须要进行改性才可能实现商业化应用^[44]。Mawdsley 等^[45]在铝双极板表面涂覆了一层由导电填料和含氟聚合物的涂层,经化学稳定性测验后证明石墨和 TiC 是最适合的导电填料,由此制成的双极板可以满足 DOE 对双极板电导率的要求和阴极工作条件下的耐腐蚀性要求,但在阳极环境中其耐腐蚀性目标仍无法达到。

钛合金的密度低,耐腐蚀性好,具有较高的钝化电流密度和更好的钝化层稳定性,但钛合金双极板的成本较高,与铝类似,生成的钝化物会极大程度地增大双极板与气体扩散层之间的接触电阻^[46]。Aukland 等^[47]设计了 5 种 Ti/Ta 或 Ti/Nb 合金作为双极板材料,在 PEMFC 长期运行后,5 种合金表面都形成了钝化膜并且钝化膜的表面电阻均低于纯 Ti 的,其中表面电阻最低的是 Ti-3Ta 和 Ti-3Nb,在腐蚀环境中可以长期保持导电性和化学稳定性。

3 表面改性方式

PVD 是工业上应用最多的沉积具有导电性和耐腐蚀性薄膜的方式。磁控溅射是 Ar⁺在强电场的作用下发生离化并轰击靶材,使靶材原子发生溅射,沉积到基体表面形成薄膜,这种方式尤其适合于制备碳膜和各类金属膜,沉积的薄膜晶粒细小,导电性、耐蚀性和稳定性较好。在沉积过程中,沉积粒子的能量决定了薄膜的结构和性能,但沉积粒子的能量受电源的显著影响。通常来说,直流磁控溅射生成的等离子体离子通量和离子能量都较低,沉积的薄膜表面形貌呈块状,效果较差。脉冲直流磁控溅射因为有着高能粒子轰击,制备的薄膜致密性较高^[48],沉积的薄膜表面呈细小的颗粒状。射频电源也可以通过高能粒子轰击绝缘基板,提高等离子体的电离程度,提升沉积薄膜的质量。高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)技术是近期研究的热点,HiPIMS 可以生成超高密度的等离子体,从而使得沉积的薄膜更加坚硬、光滑、致密^[49,50]。多弧离子镀的离化率高,沉积速率快,沉积的薄膜与基体结合力好,设备与工艺简单,但多弧离子镀电离出的离子颗粒较大,与溅射镀相比,沉积的薄膜耐蚀性稍差。PVD 的特

点会导致涂层中不可避免地出现缺陷,图2是涂覆了TiN涂层的316SS的SEM形貌,从图2可知,PVD方式沉积的薄膜有着大颗粒和针孔等缺陷,这些缺陷往往会加速腐蚀,削弱涂层的防护作用^[51]。

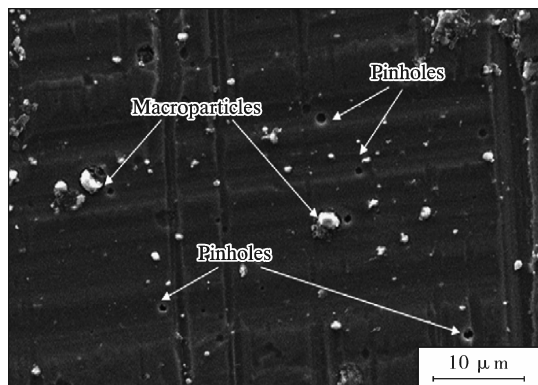


图2 PVD方式在SS316表面沉积TiN的SEM形貌

Fig. 2 SEM micrographs of TiN deposited on SS316 surface by PVD method

为了克服这些缺点,科研人员也在双极板上测试了其他的沉积工艺。等离子体化学气相沉积适于在金属基体上沉积碳膜,具有工艺简单成熟、成本低廉、薄膜与基体的结合力强等优点。Paul等^[52]以 CH_4 为碳源,用等离子体增强化学气相沉积的方式沉积了DLC(a-C:H)薄膜。Viana等^[53]在Ti双极板上通过等离子体化学气相沉积的方式沉积了不同体积分数的Au-DLC薄膜。Chung等^[54]使用化学气相沉积的方式,以 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 的混合气为碳源在304SS上成功沉积了碳膜。 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 混合气体的体积比为0.45时,制得的碳膜结构致密,化学稳定性好。电镀和化学镀经常用来在基材表面沉积金属薄膜,工艺成熟稳定。Lin等^[55]在铝双极板上通过电镀的方式成功沉积了Ni-P镀层,其腐蚀电流密度从 $14.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到了 $2.72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

高温元素扩散是一项非常成熟的表面改性技术,具有成本低、可批量化生产等优点,能够在形状复杂的工件表面获得成分均匀的涂层,并且涂层与基体的结合强度较高。Dong等^[56]通过高温元素扩散的方式在SS316L渗铬,在 $140 \text{ N}/\text{cm}^2$ 的压实力作用下,材料的接触电阻为 $1.4 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$;在模拟PEMFC阴极和阳极的工作环境下,渗铬不锈钢的腐蚀电流密度分别为 $0.264 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $0.222 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。试样有着很好的耐腐蚀性和接触电阻,这可以归因于表面形成的钝化膜不完整,并且表面会生成导电的碳化铬,碳化铬具有优良的耐腐蚀性,不易被氧化形成氧化膜,分布在钝化膜有缺陷的位置为碳纸和材料表面提供导电通路,从而大幅度降

低材料的表面接触电阻。

4 双极板表面改性

金属材料在PEMFC的工作环境下的耐腐蚀性差,随着对燃料电池性能要求的逐步提高,必须要对双极板材料进行表面改性,在其表面覆盖性能优异的涂层以保护金属基体。涂层必须要具有良好的导电性,与金属基体有很强的结合力,不会在电池的运行中破损导致金属基体在腐蚀环境中暴露,同时还要避免在表面形成加速腐蚀的微孔^[57]。

4.1 碳表面改性

碳是十分优秀的双极板材料表面改性元素,具有良好的耐腐蚀性和导电性,但碳膜的内应力较大,与金属基体间的结合力较差,通常需要在基体和碳膜之间加一层过渡层。碳膜的性能与其结构中 sp^2 和 sp^3 杂化键的比例相关,用作PEMFC双极板材料的改性元素时,往往需要在沉积过程中对工艺参数进行调控,制备 sp^2 结构含量较高的碳膜以获得优良的电化学性能,但 sp^2 结构较疏松,也需要有一定量的 sp^3 结构来提升涂层的致密性,从而获得良好的耐腐蚀性。

Mirzaee等^[58]采用直流磁控溅射物理气相沉积的方式在SS-316L和AA-6061基体上制备了不同厚度的碳涂层。为了增强基体与碳膜的结合力,他们在沉积薄膜前将基体加热到 100°C 。对于SS-316L,制备了200 nm和600 nm 2种厚度的碳涂层与无涂覆涂层的SS-316L作性能对比,3者的腐蚀电流密度分别为 $91.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (无涂覆涂层)、 $1.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (200 nm)和 $157.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (600 nm),最佳的涂层厚度应在200 nm左右;对于AA-6061,制备了100 nm、200 nm和600 nm 3种厚度的碳涂层与无涂覆涂层的AA-6061作性能对比,4者的腐蚀电流密度分别为 $237.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (600 nm)、 $289.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (200 nm)、 $380.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (100 nm)和 $401.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (无涂覆涂层),涂层越厚,材料的耐腐蚀性越好。Alaefour等^[59]使用等离子体增强化学气相沉积的方式在SS316基材上沉积了DLC薄膜,研究了沉积功率、电压、前驱气体种类以及氩气含量等因素对DLC薄膜制备的影响。结果表明,沉积DLC薄膜后,材料的耐腐蚀性有了明显的提升,较高的氩气含量(体积分数30%、60%)和使用 C_2H_2 作为前驱气体会导致DLC涂层与基体的结合力下降,而 CH_4 作为前驱气体制得的DLC薄膜与基体的结合力会好很多。氩气含量太低会导致DLC中 sp^3 结构占C-C键比例增大,当氩气含

量提升到 30% 时, sp^3 结构占 C-C 键比例从 78% 下降到了 34%, 同时将沉积功率从 1 000 W 降到 250 W, sp^2 结构占 C-C 键比例从 66% 升至 80%, 试样的接触电阻也是最低的, 仅有 $2.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 材料的疏水性也最好。

Yi 等^[60]研究了不同氩气流量对于沉积非晶碳膜性能的影响。在沉积碳膜之前, 先沉积了 20 nm 厚的 Cr 作为过渡层, 氩气的流量调控范围在 11 ~ 70 mL/min。试验表明适当的离子轰击有利于提升碳膜中 sp^2 结构的含量, 并且会使碳膜更加致密; 氩气流量在 15 ~ 30 mL/min 时, 制得的碳膜具有良好的导电性和耐腐蚀性, 在 1.4 MPa 的载荷作用下, 接触电阻仅为 $1.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流密度仅为 $0.11 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 氩气流量大于 30 mL/min 时, 碳膜中 sp^3 结构含量迅速增大, 导致其导电性下降很明显; 氩气流量小于 15 mL/min 时, 因为离子轰击的作用过于强烈, 碳膜的质量较差, 表面粗糙并且有明显缺陷。Li 等^[61]使用脉冲直流磁控溅射的方式在 SS316L 沉积非晶碳膜, 试验表明随着脉冲直流溅射功率频率的增加, 沉积颗粒的能量逐渐增加, 促进了沉积颗粒在基片上的扩散, 进一步提高了薄膜的致密性。同时, 适中的频率有利于纳米石墨团簇的形成。镶嵌在非晶碳中的纳米碳团簇同时提高了薄膜的 sp^2 含量和界面电导率, 还可以与非晶碳形成原电池, 提高薄膜的耐蚀性能。在 200 kHz 频率下制备的碳膜的 sp^2 结构含量最高, 综合性能最佳, 表面接触电阻为 $1.39 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

4.2 铬及铬化物表面改性

Cr 作为不锈钢的成分组元之一, 已经有大量的试验证明, 不锈钢中 Cr 的含量越高, 其耐腐蚀性越好、接触电阻越低^[62]。Cr 作为改性元素加入, 可以极大提升双极板的导电性, 改善双极板的耐腐蚀性, 并且 Cr 与金属基体的结合力好, 是十分优秀的改性元素。CrN 为面心立方结构, 硬度高, 具有良好的耐腐蚀性和化学稳定性, 在 PEMFC 的工作温度下有着很低的氢气透过率^[63], 是最常用的不锈钢双极板涂层材料之一。Haye 等^[64]使用磁控溅射的方式在 SS316L 上制备了 CrN 薄膜, 通过调整工作压力、氩气和氮气流量等工艺参数来确保沉积涂层的厚度为 50 nm 左右。双极板的耐腐蚀性能和表面接触电阻得到明显的提升: 在 $100 \text{ N}/\text{cm}^2$ 的压实力下, 表面接触电阻为 $8.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流密度为 $0.10 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 并且可以长期保持 (200 d)。对沉积 CrN 的不锈钢板施加 5% ~ 20% 的双向变形后, 涂层的破损程度较低, 仍能满足 DOE 的要求。Lavigne 等^[65]使用 PVD 的方式, 通过调节 N_2 流量制备了 2 种氮化铬涂层

(厚度为 100 nm 左右)。第 1 种为 Cr_2N 和 Cr 质量比为 1 : 4 的混合物, 第 2 种为单相 CrN。涂覆 CrN 的不锈钢具有特别低的界面接触电阻 ($10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)。在 5 节单电池电堆上进行了 200 h 的动态循环试验, 结果表明, 电堆的平均电压在 200 h 内没有明显衰退, 涂层没有随时间的变化而溶解。此外, CrN 涂层不锈钢双极板的性能与 Au 涂层不锈钢双极板的非常接近。

4.3 氮化物表面改性

不锈钢双极板也经常使用氮化物涂层来保护基体, 例如 CrN、TiN 等。Mani 等^[66]使用恒电位的方法在 SS316 表面沉积了氮化物涂层, 根据 XPS 的检测结果, 其表面生成了 2 种类型的氮化物: N-NH₃、CrN 和 Cr_2N 的混合物; 氮化后不锈钢的腐蚀电流密度降低, 耐蚀性得到了提升, 随着氮浓度的增加, 含氮不锈钢的接触角也会增大, 有利于 PEMFC 中的水管理。

Jin 等^[67]采用闭合场非平衡磁控溅射离子镀膜 (CFUBMSIP) 的方式在 SS316L 表面沉积了 CrTiN 涂层。使用不同的工艺在 SS316L 基体上制备了如图 3 所示的多层薄膜, 并且通过改变 Ti 靶的溅射电流, 制备了不同 Ti 含量的 CrTiN 薄膜。其中, Ti 靶的溅射电流为 4A (CrTiN-4A) 时制得的薄膜综合性能最佳, 各个涂层之间的结合紧密, 掺 Ti 后, CrN 涂层组织结构更加致密; 表面接触电阻 (ICR) 会随着 Ti 含量的增高先下降后升高, CrTiN-4A 的 ICR 最低, 为 $4.57 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

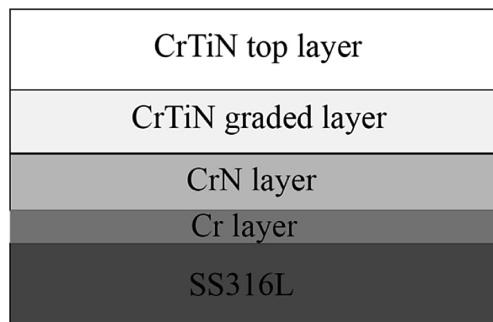


图 3 CrTiN 涂层示意

Fig. 3 Diagram of CrTiN coating

4.4 贵金属表面改性

金、银、铂等贵金属具有很强的耐腐蚀性和极佳的导电性, 十分适合作为不锈钢的涂层材料。但贵金属的价格昂贵, 无法大批量投入生产使用。Zhang 等^[68]采用 CFUBMSIP 的方式在 SS316L 上沉积了含 Ag 的 a-C 薄膜, 结果表明 Ag 的掺入可以提高涂层与基体的结合强度, 增加涂层的稳定性, 降低材料的 ICR, 这可能与 Ag 的掺入提高了原子扩散速率、促进了碳的石墨化与降低了结构的硬度有关。

5 结语与展望

质子交换膜燃料电池是新能源的希望所在,其商业化的主要挑战在于成本与综合性能之间的平衡。要在满足 DOE 的性能要求前提下尽可能降低生产成本,双极板原材料与改性方式的选择是极为关键的一环。石墨双极板虽然工艺成熟,成本低廉,但因脆性大、硬度低等性能缺陷难以改善,逐步被复合材料双极板和金属双极板所替代;复合材料双极板的性能优异,但生产工艺过于复杂,仍需对生产工艺做进一步的研究与优化以降低成本;金属双极板是目前使用最广的双极板,但其耐腐蚀性和导电性还无法完全达标,必须要进行表面改性来提升其性能。改性元素种类繁多,不同的改性元素与基体材料之间的结合力、匹配度等也相差甚远,并且不同的镀膜方式制备出的薄膜在结构与性能方面均有所差异,工艺参数的不同也会很大程度上影响薄膜的性能。对于同种材料来说,其接触电阻与腐蚀电流密度值会随着电解质组成、pH 值和薄膜沉积温度、样品的预处理以及材料本身成分的微小变化而发生变化。另外国内很少有科研机构对质子交换膜燃料电池双极板进行耐久性测试,模拟工作环境中的耐蚀性测试仍有所局限,难以模拟实际服役时的受力条件等情况,双极板的稳定性依然具有一定的未知性,这些性能在双极板的实际应用中也起着至关重要的作用。

[参 考 文 献]

- [1] 李 伟,李争显,刘林涛,等.质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性研究进展[J].表面技术, 2018, 47(10): 81-89.
LI W, LI Z X, LIU L T, et al. Research progress on surface modification of metal bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 81-89.
- [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): 16 509-16 522.
- [3] DAS H S, TAN C W, YATIM A. Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 268-291.
- [4] 陆娇娇,刘智亮,张 威,等. PEMFC 双极板碳基涂层材料研究进展[J].电池, 2020, 50(6): 590-593.
LU J J, LIU Z L, ZHANG W, et al. Research progress in carbon coating materials for PEMFC bipolar plates[J]. Battery, 2020, 50(6): 590-593.
- [5] 秦子威,宓保森,陈 卓,等.不锈钢双极板镀层性能研究[J].上海金属, 2017, 39(5): 5-10.
QIN Z W, MI B S, CHEN Z, et al. Research on properties of coating on stainless steel bipolar plate[J]. Shanghai Metals, 2017, 39(5): 5-10.
- [6] 冯绅绅,汪 亮,李 斌,等.磁控溅射制备不锈钢基耐蚀导电薄膜研究进展[J].真空, 2020, 57(6): 11-17.
FENG S S, WANG L, LI B, et al. Research progress of corrosion-resistant and conductive films on stainless steel substrate prepared by magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2020, 57(6): 11-17.
- [7] 张海峰. PEMFC 不锈钢双极板表面改性碳基薄膜及其特性研究[D].杭州:浙江工业大学, 2015: 1-2.
ZHANG H F. Study on surface modification and characterization of carbon-based films on PEMFC stainless steel bipolar plate[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015: 1-2.
- [8] 文 雯. 不锈钢双极板表面纳米 Cr 及 CrN 涂层的制备与性能研究[D].长沙:长沙理工大学, 2015: 1-4.
WEN W. Preparation and properties of nano-scale Cr and CrN coated stainless steel bipolar plates[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2015: 1-4.
- [9] 史枫桦. 不锈钢双极板复合碳膜改性及低温环境特性研究[D].杭州:浙江工业大学, 2019: 4-6.
SHI F Y. Study on modification of stainless steel bipolar plate by composite carbon film and low temperature environment characteristics[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019: 4-6.
- [10] 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): 25 695-25 734.
- [11] 辛 洋,郭 鹏,李 昊,等. 质子交换膜燃料电池金属双极板改性碳基涂层技术研究进展[J].表面技术, 2020, 49(6): 22-33.
XIN Y, GUO P, LI H, et al. Research progress of carbon-based coating for metal bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 22-33.
- [12] OGUNGBEMI E, IJAODOLA O, KHATIB F N, et al. Fuel cell membranes - Pros and cons[J]. Energy, 2019, 172: 155-172.
- [13] PRIYA K, SATHISHKUMAR K, RAJASEKAR N. Proton Exchange Membrane fuel cell modelling[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 93: 121-144.
- [14] WILBERFORCE T, EL-HASSAN Z, KHATIB F N, et al.

- Development of Bi-polar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(40): 25 663–25 685.
- [15] 李俊超, 王清, 蒋锐, 等. 质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(8): 2 584–2 595.
- LI J C, WANG Q, JIANG R, et al. Research progress of bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(8): 2 584–2 595.
- [16] ANTUNES R A, OLIVEIRA M C L, ETT G, et al. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3 632–3 647.
- [17] 何帅. 不锈钢表面沉积 N 掺杂与 Cr-N 共掺杂 DLC 薄膜的耐腐与导电性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019: 1–7.
- HE S. Study on corrosion resistance and electrical conductivity of N-Doped and Cr/N Co-doped DLC film deposited on stainless steel surface[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019: 1–7.
- [18] 樊润林, 彭宇航, 田豪, 等. 燃料电池复合石墨双极板基材的研究进展: 材料、结构与性能[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 1–16.
- FAN R L, PENG Y H, TIAN H, et al. Graphite - Filled composite bipolar plates for fuel cells: material, structure, and performance[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(9): 1–16.
- [19] 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: 109 286.
- [20] TAHERIAN R. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 265: 370–390.
- [21] GHORBANI M M, TAHERIAN R, BOZORG M. Investigation on physical and electrochemical properties of TiN-coated Monel alloy used for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 238: 121 916.
- [22] JI S, HWANG Y S, LEE Y H, et al. Graphite foil based assembled bipolar plates for polymer electrolyte fuel cells[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2012, 13(12): 2 183–2 186.
- [23] COOKE K E, HAMSPHIRE J, SOUTHALL W, et al. The industrial application of pulsed DC bias power supplies in closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177–178: 789–794.
- [24] 施祥兰, 倪红军, 黄明宇. 质子交换膜燃料电池双极板材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(11): 10–12.
- SHI X L, NI H J, HUANG M Y. Research progress of bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cells[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(11): 10–12.
- [25] LUO, X, CHUNG D. Flexible graphite under repeated compression studied by electrical resistance measurements[J]. *Carbon (New York)*, 2001, 39(7): 985–990.
- [26] BI F, HOU K, YI P, 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(15): 921–931.
- [27] 韩永芹. 质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展[J]. *能源技术*, 2005, 26(4): 155–157.
- HAN Y Q. Research of progress of bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Energy Technology*, 2005, 26(4): 155–157.
- [28] 陈慧. 质子交换膜燃料电池复合材料双极板的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011: 13–14.
- CHEN H. The research on composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[D]. Changsha: Hunan University, 2011: 13–14.
- [29] 胡仁涛. 磁控溅射类石墨碳膜金属双极板的研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2019: 6–7.
- HU R T. Study on graphite-like carbon film coated metallic bipolar plate by magnetron sputtering. [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019: 6–7.
- [30] BOYACI SAN F G, TEKIN G. A review of thermoplastic composites for bipolar plate applications[J]. *International Journal of Energy Research*, 2013, 37(4): 283–309.
- [31] 邹彦文, 张杰, 贺俊, 等. 质子交换膜燃料电池复合材料双极板的研究[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(4): 303–308.
- ZOU Y W, ZHANG J, HE J, et al. A study of a composite bipolar plate for PEMFC[J]. *New Carbon Materials*, 2004, 19(4): 303–308.
- [32] CHEN H, LIU H, YANG L, et al. Study on the preparation and properties of novolac epoxy/graphite composite bipolar plate for PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 3 105–3 109.
- [33] YU H N, LIM J W, SUH J D, et al. A graphite-coated carbon fiber epoxy composite bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*,

- 2011, 196(23): 9 868–9 875.
- [34] KIM M, LIM J W, KIM K H, et al. Bipolar plates made of carbon fabric/phenolic composite reinforced with carbon black for PEMFC[J]. *Composite Structures*, 2013, 96: 569–575.
- [35] DAVIES D P, ADCOCK P L, TUFFIN M, et al. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 86(1/2): 237–242.
- [36] WANG H. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2003, 115(2): 243–251.
- [37] KUMAGAI M, MYUNG S T, KUWATA S, et al. Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(12): 4 205–4 212.
- [38] MAKKUS R C, JANSSEN A, BRUIJN F, et al. Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 86(1/2): 274–282.
- [39] 由宏新, 何广利, 丁信伟, 等. 质子交换膜燃料电池金属双极板材料研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(6): 375–379.
- YOU H X, HE G L, DING W X, et al. Research progress of metal bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2003, 23(6): 375–379.
- [40] SULEK M, ADAMS J, KABERLINE S, et al. In situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(21): 8 967–8 972.
- [41] 范佳臻. 表面改性的金属双极板性能研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2016: 7–9.
- FAN J Z. Investigation on properties of modified metallic bipolar plate[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2016: 7–9.
- [42] SILVA R F, FRANCHI D, LEONE A, et al. et al. Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(17): 3 592–3 598.
- [43] FMADADI F, REZAEIAN A, EDRIS H, et al. Improving performance in PEMFC by applying different coatings to metallic bipolar plates[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 238: 121 911.
- [44] HOU K H, LIN C H, GER M D, et al. Analysis of the Corrosion Behavior of Al Alloy Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Under Operating Thermal Conditions[J]. *International Journal of Green Energy*, 2012, 9(1): 71–83.
- [45] MAWDSLEY J R, CARTER J D, WANG X, et al. Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 106–112.
- [46] XU J, HUANG H J, LI Z Y, et al. Corrosion behavior of a ZrCN coated Ti alloy with potential application as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 663: 718–730.
- [47] AUKLAND N, BOUDINA A, EDDY D S, et al. Alloys that form conductive and passivating oxides for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(6): 1 723–1 729.
- [48] LIN J, MOORE J J, SPROUL W D, et al. The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(14): 2 230–2 239.
- [49] DONG H, HE Z, ZHANG S, et al. Effect of temperature and bias voltage on electrical and electrochemical properties of diamond-like carbon films deposited with HiPIMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 987–993.
- [50] SARAOKINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(11): 1 661–1 684.
- [51] XU J, XU S, MUNROE P, et al. A ZrN nanocrystalline coating for polymer electrolyte membrane fuel cell metallic bipolar plates prepared by reactive sputter deposition[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(82): 67 348–67 356.
- [52] PAUL R, HUSSAIN S, MAJUMDER S, et al. Surface plasmon characteristics of nanocrystalline gold/DLC composite films prepared by plasma CVD technique[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, 164(3): 156–164.
- [53] VIANA G A, MOTTA E F, COSTA M, et al. Diamond-like carbon deposited by plasma technique as a function of methane flow rate[J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(7–9): 756–759.
- [54] 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): 276–281.
- [55] LIN C, TSAI S. An investigation of coated aluminium bipolar plates for PEMFC[J]. *Applied Energy*, 2012, 100: 87–92.
- [56] DONG Z, ZHOU T, LIU J, et al. Performance of surface chromizing layer on 316L stainless steel for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(39): 22 110–22 121.

- [57] COLLIER A, WANG H, XIAO Z Y, et al. Degradation of polymer electrolyte membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006,31(13): 1 838-1 854.
- [58] MIRZAEI SISAN M, ABDOLAHI SERESHIKI M, KHORSAND H, et al. Carbon coating for corrosion protection of SS-316L and AA-6061 as bipolar plates of PEM fuel cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014,613:288-291.
- [59] ALAEFOUR I, SHAHGALDI S, ZHAO J, et al. Synthesis and Ex-Situ characterizations of diamond-like carbon coatings for metallic bipolar plates in PEM fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (19): 11 059-11 070.
- [60] YI P, ZHANG W, BI F, et al. Microstructure and properties of a-C films deposited under different argon flow rate on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, 410-411: 188-195.
- [61] LI X, PENG L, ZHANG D, et al. The frequency of pulsed DC sputtering power introducing the graphitization and the durability improvement of amorphous carbon films for metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2020,466:228 346.
- [62] 邹宝捷, 林国强, 吴 博, 等. PEMFC 不锈钢双极板表面改性用 Cr-C 薄膜的成分设计与制备[J]. 表面技术, 2020,49(5): 61-67.
- ZOU B J, LIN G Q, WU B, et al. composition design and preparation of surface modified Cr-C film of stainless steel bipolar plate for PEMFC[J]. Surface Technology, 2020,49 (5): 61-67.
- [63] 张炜鑫. 高功率磁控溅射 CrN 基薄膜的制备及其阻氢性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019:6-8.
- ZHANG W X. Perpartion of CrN based film by high power magnetron sputtering ang its property of hydrogen resistance [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019:6-8.
- [64] HAYE E, DESCHAMPS F, CALDARELLA G, et al. Formable chromium nitride coatings for proton exchange membrane fuel cell stainless steel bipolar plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (30): 15 358 - 15 365.
- [65] LAVIGNE O, ALEMANY-DUMONT C, NORMAND B, et al. Thin chromium nitride PVD coatings on stainless steel for conductive component as bipolar plates of PEM fuel cells: Ex-situ and in-situ performances evaluation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37 (14): 10 789 - 10 797.
- [66] MANI S P, ANANDAN C, RAJENDRAN N. Formation of a protective nitride layer by electrochemical nitridation on 316L SS bipolar plates for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)[J]. Rsc Advances, 2015, 5(79):64 466-64 470.
- [67] JIN J, ZHU Z, ZHENG D. Influence of Ti content on the corrosion properties and contact resistance of CrTiN coating in simulated proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (16): 11 758-11 770.
- [68] ZHANG D, YI P, PENG L, 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: 333-344. [编校: 范宏义]

(上接第 119 页)

- [18] 何建峰. 冷轧板表面凹坑缺陷对磷化的影响[J]. 中国冶金, 2014,24(12): 340-344.
- HE J F. Effect of built-up defect on phosphating process of automotive sheet surface pre-treatment [J]. China Metallurgy, 2014,24(12): 340-344.
- [19] 王永光, 赵永武, 肖卫东. 等离子弧表面淬火钢件的摩擦特性及耐蚀性[J]. 润滑与密封, 2011, 37(2): 23-25.
- WANG Y G, ZHAO Y W, XIAO W D. Frictional features and anticorrosion performance of the steel by plasma arc surface quenching [J]. Lubrication Engineering, 2011, 37 (2): 23-25.
- [20] 张光华, 高文军. 激光表面淬火提高 40Cr 耐蚀性的研究[J]. 化工腐蚀与防护, 1994(3): 13-15.
- ZHANG G H, GAO W J. Study on improving corrosion resistance of 40Cr by laser surface hardening [J]. Chemical Corrosion and Protection, 1994(3): 13-15.
- [21] 陈建民. 钢丝磷化质量差异原因浅析[J]. 金属制品, 2000,26(5): 21-23.
- CHEN J M. Analysis of cause for difference of steel wire phosphatization quality[J]. Steel Wire Products, 2000, 26 (5): 21-23.
- [22] 曹 阳, 殷燕子. 酸洗对中低温锌系磷化膜质量的影响[J]. 电镀与涂饰, 2009,28(6): 31-33.
- CAO Y, YIN Y Z. Effect of pickling on the quality of middle or lowtemperature zinc phosphating film[J]. Electroplating & Finishing, 2009,28(6): 31-33. [编校: 宋 媛]