

质子交换膜燃料电池金属双极板表面碳基防护镀层研究进展

赵秋萍¹ 钱庆一^{1,2} 张斌² 牟志星¹ 张兴凯²✉

1 兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050

2 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000

质子交换膜燃料电池作为第五代燃料电池,因具有工作温度低、启动速度快、功率密度高等优点而引起了人们的广泛关注。双极板在质子交换膜燃料电池中扮演着重要角色。石墨因具有良好的化学稳定性和导电性,一度被广泛用于制备双极板。但石墨双极板存在制造成本高和材质脆等不足,近年来逐步被金属双极板所代替。与石墨双极板相比,金属双极板虽然具有良好的力学性能、易加工性和低渗透性等优点,但其易在酸性工作环境中发生腐蚀,且产生的腐蚀产物会毒化催化剂,使燃料电池的性能变差。通过在金属双极板表面制备防护镀层,可显著提高金属双极板的耐腐蚀性和导电性,进而延长燃料电池的使用寿命。其中,碳基防护镀层具有较理想的耐腐蚀性和可调控的导电性,且成本较低,有望规模化应用于金属双极板表面。本文介绍了近年来金属双极板用石墨、导电聚合物、石墨烯、非晶碳等碳基防护镀层的研究进展。

关键词 质子交换膜燃料电池 双极板 碳基镀层 耐腐蚀性 导电性

中图分类号: TG174 文献标识码: A

Research Progress of Carbon-based Protective Coatings on Metallic Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

ZHAO Qiuping¹, QIAN Qingyi^{1,2}, ZHANG Bin², MOU Zhixing¹, ZHANG Xingkai²✉

1 School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

As the fifth-generation fuel cells, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted much attention due to their low operating temperature, high starting speed, high power density and other advantages. Bipolar plates play an important role in PEMFCs. Graphite has good chemical stability and electrical conductivity, and can be used to prepare bipolar plates. However, graphite bipolar plates are expensive and brittle, and therefore have been gradually replaced by metallic bipolar plates in recent years. Compared with graphite bipolar plates, metallic bipolar plates have good mechanical properties, good processability, low permeability, etc. However, metallic bipolar plates are easily corroded in the acidic working environment, and the generated corrosion products can poison the catalyst and degrade the performance of fuel cells. The corrosion resistance and electrical conductivity of metallic bipolar plates can be significantly improved by preparing protective coatings on their surface, thus prolonging the service life of PEMFCs. Among various protective coatings, because carbon-based protective coatings possess the ideal corrosion resistance, adjustable electrical conductivity and low cost, they are expected to be applied as protective coatings on metallic bipolar plates. In this article, the recent researches related to carbon-based protective coatings on metallic bipolar plates, such as graphite, conducting polymer, graphene and amorphous carbon coatings, are reviewed.

Key words proton exchange membrane fuel cells, bipolar plates, carbon-based coatings, corrosion resistance, electrical conductivity

0 引言

随着化石能源储量的日益减少和人们环保意识的提高,开发新型清洁能源迫在眉睫。燃料电池作为一种把化学能直接转化为电能的新型清洁能源,近年来得到了越来越多的关注。目前,燃料电池主要可分为碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池和质子交换膜燃料电池五大类。其中,质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)作为第五代燃料电池,具有工作温度低、启动速度快、功率密度和能源转化效率高等优点,被认为是最有发展前景和吸引力的新型清洁能源之一^[1]。双极板作为 PEMFC 的重要组成部分,其质量约占 PEMFC 整体的 70%~80%,成本约占 30%~50%^[2-4]。双极板在 PEMFC 的工作过程中发挥至关重要的作用,主要体现在分隔单个燃料电池、收集电流、输送反应气体、支撑膜电极以

及去除热和反应产物(水)等^[5]。为延长 PEMFC 的使用寿命,双极板应具有良好的导电性、耐腐蚀性和低渗透性等。同时,双极板材料需满足来源丰富、价格低廉且制备过程简单等条件,从而能够降低 PEMFC 的制造成本,推动其商业化进程。

石墨作为传统的双极板材料,具有良好的导热、导电、耐腐蚀性能等优点,但其存在孔隙大、质地脆、力学性能差等缺陷。当石墨双极板厚度较小时,易发生渗透、漏液等现象^[6],导致 PEMFC 性能变差,因而传统的石墨双极板逐渐被金属双极板所代替。不锈钢、钛合金等金属双极板具有良好的机械强度、可塑性、导电性、防渗透性、资源丰富和制造成本低等优点^[7],但在酸性(pH=2~4)、高温(60~90℃)等苛刻工作环境中,金属双极板易发生腐蚀,且腐蚀析出的金属离子会使催化剂中毒失活,削弱燃料电池的性能。此外,腐蚀产物会堆积在膜电极上,增大界面接触电阻^[8]。仅使用常规金

基金项目:国家自然科学基金(51901233);中国科学院青年创新促进会(2019412);甘肃省自然科学基金(18JR3RA380);兰州市人才创新创业项目(2019-RC-16);兰州市城关区人才创新创业项目(2019-4-1)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (51901233), Youth Innovation Promotion Association CAS (2019412), Natural Science Foundation of Gansu Province (18JR3RA380), Science and Technology Planning Project of Lanzhou City (2019-RC-16), Science and Technology Planning Project of Chengguan District, Lanzhou City (2019-4-1).

属双极板难以实现美国能源部(Department of Energy ,DOE) 提出的 2020 年目标: 接触电阻不高于 $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流密度不大于 $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2[9]}$ 。因此, 提高金属双极板的耐腐蚀性能是 PEMFC 规模化应用面临的主要问题。通过在金属双极板表面制备防护镀层, 可显著改善其在苛刻工作环境中的耐蚀性和导电性, 从而实现金属双极板在 PEMFC 中的规模化应用。

目前, 通过在金属双极板表面制备金属基防护镀层(金、铂等贵金属镀层; 金属碳化物和氮化物等镀层; 合金镀层等) 和碳基防护镀层(石墨、导电聚合物、石墨烯、非晶碳镀层等) 等, 可改善金属双极板的耐蚀性和导电性。虽然金属基防护镀层具有较好的耐蚀性和导电性, 但其成本尤其是贵金属镀层的成本较高, 难以规模化推广应用。碳基防护镀层自身具有较理想的耐蚀性和可调控的导电性, 且成本较低, 有望规模化应用于金属双极板表面。近年来, 国内外研究人员已对石墨、导电聚合物、石墨烯、非晶碳等碳基防护镀层在金属双极板材料表面的制备工艺、结构分析和性能评价等方面进行了研究, 验证了碳基防护镀层的应用可能性。本文总结了金属双极板材料表面碳基防护镀层的耐蚀性和导电性等相关研究的现状, 并展望了其未来发展方向。

1 石墨镀层

传统的石墨双极板具有低密度、高耐蚀性和导电性等优点。但石墨的孔隙率高、脆性大、加工难度高, 造成制造成本过高。虽然金属双极板在酸性环境中易发生腐蚀, 且腐蚀离子渗入膜电极降低了电池的输出功率, 但是金属双极板具有高导电性、优良的力学性能和低渗透性等优点。因此, 将石墨和金属的优点相结合, 通过在金属双极板表面沉积制备石墨镀层, 可在保留金属双极板较高导电性、力学性能和低渗透性的基础上, 显著提升其耐蚀性。

梁鹏等^[10]采用喷涂技术在 316L 不锈钢表面制备了导电石墨镀层, 并通过预镀银使其接触电阻降低至 $19.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在模拟 PEMFC 工作环境中的电化学测试表明, 镀层样品在阴极条件下的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 0.18 V 和 $5.01 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在阳极条件下的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 0.07 V 和 $1.58 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表现出较好的耐蚀性。另外, 石墨镀层表现出良好的疏水性能, 其接触角为 112.50° , 有利于燃料电池内部液态水的及时排出。

2 导电聚合物镀层

导电聚合物如聚苯胺(Polyaniline ,PANI)、聚噻吩(Polythiophene ,POT) 以及聚吡咯(Polypyrrole ,PPY) 等^[11-12], 具有较好的导电性和耐蚀性, 可用于金属双极板表面的防护镀层。此外, 由于采用喷涂或浸涂等较简便工艺即可在金属双极板表面制备导电聚合物防护镀层, 因此导电聚合物防护镀层受到广泛关注。

Jiang 等^[13]将氧化石墨烯(Graphene oxide ,GO) 引入 PPY, 然后基于电泳方法在 304 不锈钢表面沉积了 PPY-GO 复合镀层。研究发现, GO 提高了镀层的结合强度, 并延长了腐蚀介质的扩散路径, 进一步限制了腐蚀介质的渗透, 使得

复合镀层具有更好的耐蚀性。当电泳沉积液中 GO 的含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 所制备的 PPY-GO 复合镀层结构最为致密, 表面粗糙度最低。该复合镀层在 0.6 V (vs. SCE) 下进行恒电位极化测试 10 h 后, 腐蚀电流密度仍为 $0.059 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。周东浩等^[14]采用循环伏安法在不锈钢基体上制备了以 PANI 为底层、还原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide ,rGO) 为顶层的双层复合镀层。结果表明, 与空白不锈钢和单层 PANI 镀层覆盖的不锈钢相比, PANI/rGO 复合镀层覆盖的 316L 不锈钢耐蚀性明显提高。Wang 等^[15]在 316L 不锈钢表面制备了由铌(Nb) 掺杂的 TiO_2 内层和 PANI 外层所组成的双层镀层, 并与 316L 不锈钢基底及单一 PANI 镀层进行了对比。30 d 暴露实验表明, Nb 掺杂 TiO_2 /PANI 双层镀层能够更好地抵挡腐蚀离子入侵, 呈现更好的耐腐蚀性能。在 80°C 下, 将三种样品浸入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中并鼓入空气 1 h 后, 进行动电位极化试验。试验结果表明, 316L 不锈钢基底的腐蚀电势以及腐蚀电流密度分别为 46 mV 和 $24 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 单一 PANI 镀层的腐蚀电位为 184 mV , 腐蚀电流密度为 $20 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 而 Nb 掺杂 TiO_2 /PANI 双层镀层的腐蚀电位最高, 达 400 mV , 腐蚀电流密度最低($13.8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。Tüken 等^[16]采用循环伏安法在低碳钢表面合成了 PPY 镀层, 并在此基础上又合成了一层多酚(Polyphenol ,PPHE) 镀层, 制备了 PPY/PPHE 复合镀层。利用电化学测试研究了该复合镀层和单 PPY 镀层在中性硫酸盐溶液中的耐蚀性, 结果表明, 相对于单 PPY 镀层, PPY/PPHE 复合镀层具有更好且更长时间的防护效果, 240 h 后的腐蚀抑制效率仍高达 98.3%。王宇玲等^[17]在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺组成的溶液体系中, 采用循环伏安法在 316L 不锈钢双极板表面合成了导电 PANI 镀层。电化学研究结果表明, 当循环周期为 20 圈时, 所制备的 PANI 镀层的开路电位最高, 腐蚀速率最低, 其具有最佳的耐腐蚀性能。

3 石墨烯镀层

石墨烯及还原氧化石墨烯等具有良好的导电性和抗离子渗透性能, 是一种理想的可提高金属双极板耐蚀性和导电性等综合性能的碳基防护镀层材料^[18]。已有文献表明, 石墨烯或 rGO 薄膜可以抑制铜、镍、铁、铝等金属的腐蚀^[19-20]。石墨烯或 rGO 的掺入还可改善金属镀层的耐蚀性, 如镍-石墨烯^[21]、钴-石墨烯^[22]、铁-石墨烯^[23] 等复合镀层均具有优于纯金属镀层的耐腐蚀性能。

Kirkland 等^[24]在镍和铜表面沉积了石墨烯镀层, 然后将其暴露在腐蚀性环境中。虽然观察到石墨烯镀层对镍和铜具有不同的影响(石墨烯镀层分别减缓了镍的阳极溶解反应、铜的阴极还原反应), 但由于石墨烯具有抗渗透性能, 显著提高了镍和铜的耐蚀性。Stoot 等^[25]使用化学气相沉积(Chemical vapor deposition ,CVD) 在带有镍种子层的不锈钢基底表面沉积了多层石墨烯镀层, 并对比研究了试样的耐蚀性。结果表明, 在中短期腐蚀试验中, 沉积石墨烯镀层的基底与未沉积石墨烯镀层的基底表面没有明显差别; 但在长期腐蚀试验中, 沉积有石墨烯镀层的基底表面未出现腐蚀迹

象,而未沉积石墨烯镀层的基底表面腐蚀现象明显。Pu等^[26]采用CVD在304不锈钢表面沉积了石墨烯镀层,在3.5%(质量分数)盐溶液中的电化学测试表明,如果未使用镍过渡层,直接沉积石墨烯镀层的304不锈钢的腐蚀电流密度较基底有一定提高。但使用镍过渡层后,由于其一方面可避免金属碳化物的形成,另一方面催化了石墨烯的沉积,因此使用镍过渡层并沉积石墨烯镀层的304不锈钢基底耐蚀性得到显著提高。此外,由于石墨烯镀层的存在,304不锈钢基底表面不会形成可降低导电性的钝化层,其导电性仍保持较低的界面接触电阻($36\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$),而且还具有优异的疏水特性。杨芸芸^[27]利用电泳沉积方法在不锈钢双极板表面制备了rGO镀层,其亦表现出较好的耐蚀性。

4 非晶碳镀层

非晶碳是由 sp^2 碳和 sp^3 碳杂化而成的,其中 sp^2 碳具有良好的导电性, sp^3 碳具有致密的结构,可有效抑制腐蚀离子侵入金属基底,降低金属被腐蚀的速度。因而,非晶碳镀层可改善金属双极板的导电性和耐蚀性,是理想的金属双极板表面防护材料之一^[28]。通过控制沉积参数获得合适的 sp^2 和 sp^3 分配比例,并提高非晶碳镀层的致密性,降低其表面粗糙度,可改善双极板在PEMFC环境中的耐蚀性,延长PEMFC的使用寿命。

Feng等^[29]采用闭合场非平衡磁控溅射离子镀(Close field unbalanced magnetron sputter ion plating, CFUBMSIP)技术在316L不锈钢表面沉积了一层厚度约为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的非晶碳镀层。在 $120\sim 210\text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力下,其界面接触电阻在 $8.3\sim 5.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 范围内,显著低于不锈钢基底。在模拟阴极环境中,镀有非晶碳镀层的不锈钢双极板钝化电流密度由 $11.26\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降低至 $3.56\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Yi等^[30-31]使用CFUBMSIP方法在304L双极板上沉积了非晶碳镀层,单电池试验结果表明,当电池电压为 0.6 V 时,峰值功率密度为 $1\ 150.6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,输出电流密度为 $923.9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,约为未镀非晶碳镀层单电池的3.02倍。此外,非晶碳镀层显著延长了单电池的寿命,200次连续测试后性能衰减从28.7%降低至3.9%。

非晶碳镀层的沉积工艺和自身特征等均会影响其导电性和耐蚀性等,下文将分别进行介绍。

4.1 非晶碳镀层沉积厚度的影响

非晶碳镀层在沉积过程中容易产生柱状结构和微孔,在服役过程中发生点蚀,严重影响双极板的稳定性和燃料电池的综合性能^[32]。适当增加非晶碳镀层的厚度,可有效抑制镀层中连续柱状结构和微孔的出现,提高镀层的耐蚀性。

Yi等^[33]首先在316L不锈钢上沉积了约 30 nm 厚的钛种子层,然后制备了非晶碳镀层,还在非晶碳镀层和钛种子层之间沉积了 TiC_x 梯度界面层。在镀层沉积起始阶段,通过离子轰击镀层表面形成致密的非晶碳镀层;随着镀层厚度的增加,高能离子继续轰击非晶碳镀层,形成微孔和缺陷;随着离子的不断轰击和镀层的持续沉积,带有微孔和缺陷的非晶碳镀层再次形成致密镀层。通过动态和静态极化测试对镀层在模拟PEMFC工作环境($\text{pH}=3$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4+1\times 10^{-6}\text{ HF}$ (质

量分数,下同)中的耐蚀性进行分析发现:当非晶碳镀层厚度为 101 nm 时,双极板耐蚀性最差。这是因为随着能量粒子不断轰击镀层表面,形成了新的缺陷和微孔。当非晶碳镀层厚度为 52 nm 和 69 nm 时,双极板耐蚀性最好,腐蚀电流密度为 $0.5\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,符合DOE的2020年目标要求。非晶碳镀层的厚度影响其致密性和石墨化程度,进而影响镀层的耐蚀性。

4.2 非晶碳镀层沉积基底偏压的影响

研究发现,在不锈钢基底表面沉积非晶碳镀层时,改变基底偏压能够增加离子的轰击强度,使镀层上的弱键分子脱落,而且能够抑制非晶碳镀层表面的柱状结构,促进 sp^2 簇的形成,从而增加镀层的导电性能。同时,使非晶碳镀层变得更加致密、均匀,显著改善其在PEMFC工作环境中的耐蚀性能。

Zhang等^[34]采用自行设计的平衡直流磁控溅射系统,将 $\text{TiC}_x/\text{a-C}$ 沉积在316L不锈钢表面。在沉积过程中,通过改变偏压(150 V 和 600 V)交变周期,促进 sp^2 含量的提高,增强镀层的导电性能。当偏压交变周期为0(即偏压固定为 150 V)时,镀层表面晶粒尺寸较大。随着偏压交变周期的增加, $\text{TiC}_x/\text{a-C}$ 镀层的柱状晶结构逐渐消失,结构愈加致密,这主要是采用 600 V 偏压时产生的大量高能离子对镀层的不断轰击引起。在模拟PEMFC工作环境($\text{pH}=3$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4+0.1\times 10^{-6}\text{ HF}$)中的电化学腐蚀测试实验表明,随着偏压交变周期的增加,所沉积镀层的腐蚀电流密度略有降低(由 $4.56\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降低至 $2.97\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$),但均低于DOE的2020年目标要求($1\times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。Hou等^[35]分别在不同偏压条件下,在不锈钢基底表面沉积了非晶碳镀层。当偏压为 0 V 时,非晶碳镀层存在较多针孔和柱状晶结构;当偏压为 60 V 时,非晶碳镀层表面没有明显的缺陷且变得光滑,其横断面也愈加致密;当偏压提高至 90 V 和 120 V 时,非晶碳镀层变得更加均匀和连续。虽然当偏压由 0 V 提高至 120 V 后,镀层的厚度由 474 nm 降低为 304 nm ,但由于镀层的结构愈加致密,其耐蚀性显著提高,界面接触电阻明显降低。

Jin等^[36]在不同偏压和靶电流条件下,采用CFUBMSIP技术在304不锈钢基底上沉积了非晶碳镀层,并通过电化学方法测试了不同非晶碳镀层的耐蚀性,分析了阴极工作电压为 0.6 V 时,不同非晶碳镀层在模拟PEMFC工作环境($0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4+2\times 10^{-6}\text{ HF}$)中的腐蚀电势和钝化电流密度。结果发现,304不锈钢基底的腐蚀电势为 -356 mV ,钝化电流密度为 $38.01\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。当非晶碳镀层沉积偏压由 20 V 提高至 60 V 时,钝化电流密度降低;当偏压进一步增大时,钝化电流密度又增加。当偏压为 60 V 时,沉积有非晶碳镀层的304不锈钢具有最高的腐蚀电势(257 mV)和最小的腐蚀电流密度($5.76\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$);而且其在 $135\text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力下,界面接触电阻为 $5.37\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。张海峰等^[37]用直流磁控溅射技术在304不锈钢基体上制备了导电非晶碳镀层,并研究了基体偏压对非晶碳镀层微结构、导电性和耐蚀性的影响。当基体偏压为 -200 V 时,所沉积非晶碳镀层的 sp^2 含量最高,此时不锈钢双极板具有最低的接触电阻($16.65\text{ m}\Omega\cdot$

cm^2), 且在该偏压下沉积的薄膜具有最佳的致密性, 其在模拟 PEMFC 工作环境 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-6} \text{ HF}$ (质量分数)) 中的腐蚀电位为 0.25 V , 腐蚀电流密度为 $1.22 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 耐蚀性最佳。

4.3 非晶碳镀层沉积工艺的影响

沉积工艺对基底表面非晶碳镀层的性能具有一定的影响, 通过采用合适的沉积工艺并优化沉积参数, 可显著改善金属双极板在 PEMFC 工作环境中的导电性和耐蚀性。

Chung 等^[38]采用化学气相沉积方法在镀有镍的 304 不锈钢表面沉积了非晶碳镀层。在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中进行动电位极化测试的结果表明, 镀镍后沉积非晶碳镀层的双极板在 PEMFC 正极和负极的反应电势分别为 0 V 和 1.229 V , 均低于直接沉积非晶碳镀层 304 不锈钢, 呈现出良好的耐蚀性。Fukutsuka 等^[39]采用等离子体增强化学气相沉积方法在 304 不锈钢表面沉积了非晶碳镀层。结果发现, 沉积非晶碳镀层后, 不锈钢基底在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的腐蚀电流密度为 $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在 $100 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力下, 其界面接触电阻为 $8.95 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

Wu 等^[40]通过直流磁控方法在 304 不锈钢基底表面沉积了 Cr/a-C 镀层, 扫描电镜和透射电镜结果表明, Cr 过渡层和碳镀层间存在互锁结构, 该结构显著提升了 304 不锈钢基底的耐蚀性, 其在模拟 PEMFC 工作环境 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-6} \text{ HF}$) 中的腐蚀电位为 0.25 V , 腐蚀电流密度为 $0.894 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 明显低于不锈钢基底的 -0.23 V 和 $7.336 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。沉积 Cr/a-C 镀层的 304 不锈钢在 $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 压力下的界面接触电阻为 $16.65 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Yi 等^[30]采用 CFUBM-SIP 方法在 304 不锈钢表面沉积了非晶碳镀层, 在 1.5 MPa 压力下, 其界面接触电阻值仅为 $5.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

Gao 等^[41]采用水热和浸渍两步法在钛基底表面制备了碳/聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, PTFE)/氮化钛 (TiN) 镀层。利用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液对碱液处理过的钛基底进行水热处理, 之后再经 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理即可在其表面获得碳镀层; 然后在含不同浓度 PTFE 和 TiN 的悬浮液中对其进行浸渍与 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 即在碳镀层表面制备了 PTFE/TiN 镀层。该复合镀层在模拟 PEMFC 环境 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-6} \text{ HF}$) 中的腐蚀电流密度为 $0.009 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 界面接触电阻为 $13 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 即使在真实工况下, 复合镀层的腐蚀电流密度仍低至 $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。另外, 在极化测试前后, 该复合镀层均呈现出较好的疏水性能, 静态接触角分别为 120.2° 和 115.5° 。

4.4 过渡层的影响

由于碳镀层和金属基底间的结合力较差, 因此在金属基底表面沉积非晶碳镀层时通常需要在其表面首先制备一层过渡层以提高金属基底和非晶碳镀层间的结合力, 避免非晶碳镀层的脱落。

Bi 等^[42]分别采用 Cr、Ti、Nb 作为非晶碳镀层与不锈钢基底间的过渡层, 使沉积的非晶碳镀层致密度均有所提高, 其中使用 Ti 作为过渡层时所沉积的非晶碳镀层具有最致密的结构。使用 Cr、Ti、Nb 作为过渡层时所沉积的非晶碳镀层的

界面接触电阻分别为 $2.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $5.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $5.58 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, Cr 作为过渡层时的界面接触电阻最低主要是由于其有利于非晶碳镀层的石墨化转变。在模拟 PEMFC 环境 ($\text{pH}=3$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \times 10^{-6} \text{ HF}$) 中, 当电势为 0.84 V (vs. SHE) 时, 使用 Cr、Ti、Nb 作为过渡层时所沉积的非晶碳镀层的腐蚀电流密度分别为 $0.76 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.35 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.54 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 均低于 DOE 的 2020 年目标要求。但在电压为 1.1 V (vs. SHE) 的高电势下进行测试发现, 使用 Cr、Ti、Nb 作为过渡层时所沉积的非晶碳镀层的腐蚀电流密度分别为 $12.8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.31 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这主要是由于 Cr 过渡层在高电势下容易发生腐蚀, 而 Ti 和 Nb 过渡层易形成钝化层, 因此依旧能够保持较低的腐蚀电流密度。

Wu 等^[43]采用直流磁控溅射技术, 分别以 Cr、Ti、W 作为过渡层在 304 不锈钢表面沉积了非晶碳镀层。在模拟 PEMFC 工作环境 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-6} \text{ HF}$) 下进行电化学测试发现, 不锈钢基底的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.32 V 和 $14.5 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 采用 Cr、Ti、W 作为过渡层并沉积非晶碳镀层后, 其腐蚀电位分别提高至 0.25 V 、 0.18 V 、 0.13 V , 腐蚀电流密度分别降低至 $1.22 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $2.0 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.25 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由此可知, 使用 Cr 作为过渡层时所沉积的非晶碳镀层具有最优的耐蚀性。当压力为 $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 304 不锈钢的界面接触电阻为 $124.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 使用过渡层并沉积非晶碳镀层后界面接触电阻均有所降低, 其中使用 Cr 过渡层时沉积的非晶碳镀层界面接触电阻最小, 为 $16.65 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 原因是其表面沉积的非晶碳镀层具有最高的 sp^2 含量。

4.5 其他因素影响

Hou 等^[35]通过 CFUBMSIP 方法在 316L 不锈钢表面沉积了非晶碳镀层, 并将金属铌 (Nb) 掺杂到非晶碳镀层中。结果发现, 在非晶碳镀层中掺杂 Nb 后, 其 sp^2/sp^3 比率提高, 界面接触电阻从 $4.41 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $1.22 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这是因为 Nb 的掺杂能够细化晶粒尺寸, 提高镀层的致密度, 使镀层在模拟 PEMFC 环境 ($\text{pH}=3$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-6} \text{ HF}$) 中的电荷转移电阻从未掺杂非晶碳镀层的 $1.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高至 $3.29 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 0.84 V 的电压下进行动电位极化检测, Nb 掺杂非晶碳镀层的腐蚀电流密度为 $3.59 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 略小于非晶碳镀层的 $4.59 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Yi 等^[44]采用 CFUBMSIP 技术在不锈钢基底表面沉积了非晶碳镀层, 研究发现氩气流量对原子自由程和偏压离子电流有显著影响, 从而改变非晶碳镀层的微观结构。氩气流量高于标准状态 $30 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 镀层中 sp^3 的含量过高, 镀层致密性降低; 而氩气流量低于 $15 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 由于强烈的离子轰击, 镀层变得粗糙且缺陷增多。氩气流量在 $15 \sim 30 \text{ mL}/\text{min}$ 之间时, 所沉积的镀层具有最优的导电性和耐蚀性。在不同氩气流量下沉积的碳镀层的界面接触电阻均低于 $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通过电化学方法分析镀层在模拟 PEMFC 环境 ($\text{pH}=3$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \times 10^{-6} \text{ HF}$) 中的耐蚀性发现, 除了在 $70 \text{ mL}/\text{min}$ 氩气流量下沉积的非晶碳镀层外, 其余非晶碳镀层在 0.6 V (vs. Ag/AgCl) 电压下的腐蚀电流密度均满足 DOE

的2020年目标要求。其中,氩气流量为15 mL/min时沉积的非晶碳镀层的腐蚀电流密度最小,为 $0.1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Afshar等^[45]采用直流磁控溅射技术在316L不锈钢表面沉积了碳镀层,研究了衬底温度(100~500℃)对所沉积镀层的结构、化学和电学性能的影响。当衬底温度低于300℃时,镀层呈非晶态结构,然而当衬底温度高于300℃后,所沉积的镀层发生石墨化。当衬底温度低于400℃时,所沉积镀层呈现出较高的耐蚀性,但在较高的衬底温度下,由于形成了裂缝和孔隙,镀层质量降低,其耐蚀性也随之变差。此外,镀层的电阻率随衬底温度的上升急剧降低,直至达到300℃后基本稳定。

5 结语与展望

不锈钢、钛合金等金属材料因具有良好的机械强度、抗冲击振动性、导电性和制造成本低等优点,有望成为理想的双极板材料。但金属双极板材料的主要缺点是在其在燃料电池工作环境下容易发生腐蚀,导致燃料电池性能和耐久性变差甚至失效。除开发新型金属双极板材料外,使用兼具优异导电性和耐蚀性的防护镀层成为解决金属双极板材料耐蚀性不足这一问题的主要途径。其中,碳基镀层由于具有良好的耐蚀性、导电性,可作为金属双极板的防护镀层被广泛应用。而开发应用于金属双极板的导电耐蚀碳基镀层还需注意以下问题:

(1) 目前,碳基镀层的耐蚀性研究大多在模拟PEMFC条件下进行,但燃料电池在实际长时间应用时,碳基防护镀层自身会发生氧化腐蚀,使其耐蚀性降低。因此,为验证碳基镀层的真实防护效果,还需进行实际工况下的耐蚀性测试,并设计加速试验考察其在数千小时工作寿命下的可靠性。

(2) 高质量石墨烯是理想的双极板防护镀层材料之一,但是基于化学气相沉积方法在金属双极板表面制备高质量石墨烯镀层的成本较高,需发展在不锈钢、钛合金等金属双极板材料表面沉积石墨烯镀层的低成本工艺。

(3) 非晶碳镀层具有可调的导电性和耐蚀性,是理想的金属双极板表面防护材料之一。但单层非晶碳镀层通常为柱状结构,且可能存在微孔等,易导致点蚀的发生,而且非晶碳镀层与不锈钢、钛合金等基底间的结合力较差。因此,需设计合理的过渡层和进行有效掺杂,并使用多层复合结构,以获得可用于金属双极板表面的高结合、高导电、高耐蚀的非晶碳防护镀层。

参考文献

- de Oliveira M C L, Ett G, Antunes R A. *Journal of Power Sources* 2012, 206 3.
- Bi F F, Peng L F, Yi P Y, et al. *Journal of Power Sources* 2016 314, 58.
- Hu Q H, Zhang D M, Fu H. *Energy* 2015 83, 156.
- Nikam V V, Reddy R G, Collins S R, et al. *Electrochimica Acta* 2008, 53(6) 2743.
- Taherian R. *Journal of Power Sources* 2014 265 370.
- Ijadola O, Ogunbemi E, Khatib F N, et al. *Energies* 2018, 11(11), 3203.
- Mathur R B, Dhakate S R, Gupta D K, et al. *Journal of Materials Pro-*

- cessing Technology* 2008 203(1-3), 184.
- Yang Y, Guo L J, Liu H T. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011 36(2), 1654.
- 李俊超, 王清, 蒋锐, 等. 材料导报: 综述篇 2018 32(8) 2584.
- 梁鹏, 徐洪峰, 刘明, 等. 物理化学学报 2010 26(3) 595.
- Pan T J, Zuo X W, Wang T, et al. *Journal of Power Sources* 2016 302, 180.
- Jiang L, Syed J A, Gao Y Z, et al. *Applied Surface Science* 2017 426, 87.
- Jiang L, Syed J A, Lu H B, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019 770 35.
- 周东浩, 屈钧娥, 王海人, 等. 材料导报 2016 30(专辑28) 504.
- Wang Y L, Zhang S H, Lu Z X, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(35), 19426.
- Tüken T, Yazıcı B, Erbil M. *Progress in Organic Coatings* 2004 50(2), 115.
- 王宇玲, 赵玉明, 刘娇, 等. 辽宁化工 2012 45(12) 1498.
- Böhm S. *Nature Nanotechnology* 2014 9(10) 741.
- Mišković-Stanković V, Jevremović I, Jung I, et al. *Carbon*, 2014 75, 335.
- 顾林, 丁纪恒, 余海斌, 等. 化学进展 2016 28(5) 737.
- Wu H H, Liu F, Gong W B, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2015 272 25.
- Liu C S, Su F H, Liang J Z. *Applied Surface Science* 2015 351 889.
- Zhang X K, Zhou Y, Liang A M, et al. *Surface and Coatings Technology* 2016 304 519.
- Kirkland N T, Schiller T, Medhekar N, et al. *Corrosion Science* 2012, 56 1.
- Stoot A C, Camilli L, Spiegelhauer S A, et al. *Journal of Power Sources*, 2015 293 846.
- Pu N W, Shi G N, Liu Y M, et al. *Journal of Power Sources* 2015 282, 248.
- 杨芸芸. 北京汽车 2016 6 24.
- Bewilogua K, Hofmann D. *Surface and Coatings Technology* 2014 242, 214.
- Feng K, Shen Y, Sun H L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009 34(16) 6771.
- Yi P Y, Peng L F, Feng L Z, et al. *Journal of Power Sources* 2010 195(20) 7061.
- Yi P Y, Peng L F, Lai X M, et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012 37(15) 11334.
- Lee S H, Woo S P, Kakati N, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2016 303 162.
- Yi P Y, Zhang D, Peng L F, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40) 34561.
- Zhang W X, Yi P Y, Peng L F, et al. *Energy* 2018 162 933.
- Hou K, Yi P Y, Peng L F, et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019 44(5) 3144.
- Jin W H, Feng K, Li Z G, et al. *Thin Solid Films* 2013 531 320.
- 张海峰, 张栋, 李晓伟, 等. 材料研究学报 2015 29(10) 751.
- Chung C Y, Chen S K, Chiu P J, et al. *Journal of Power Sources* 2008, 176(1) 276.
- Fukutsuka T, Yamaguchi T, Miyano S I, et al. *Journal of Power Sources*, 2007 174(1) 199.
- Wu M G, Lu C D, Hong T, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2016 307 374.
- Gao P P, Xie Z Y, Wu X B, et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018 43(45) 20947.
- Bi F F, Li X B, Yi P Y, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017 42(20) 14279.
- Wu M G, Lu C D, Tan D P, et al. *Thin Solid Films* 2016 616 507.
- Yi P Y, Zhang W X, Bi F F, et al. *Journal of Power Sources* 2019 410, 188.
- Afshar A, Yari M, Larijani M M, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2010 502(2) 451.

(下转第412页)

- 11 Michal R. *IEEE Transactions* ,1990 ,13(2) ,112.
 12 Wigert R , Allen S , Bevington R. *IEEE Transactions* ,1992 ,15(2) ,154.
 13 陈哲,银-石墨自润滑电接触复合镀层的制备研究. 硕士学位论文,上海交通大学,2008.
 14 李宝增,张柳丽,林生军,等. *电镀与精饰* ,2014 ,36(11) ,8.



Yanshuang Yu , Beijing Institute of Computer Technology and Applications , master , senior engineer. She obtained the master degree from Harbin Engineering University in 2004. Mainly engaged in embedded computer technology research , responsible for the development of computers in many key projects.

于艳爽,北京计算机技术及应用研究所,硕士,高级工程师。2004年硕士毕业于哈尔滨工程大学。主要从事嵌入式计算机技术研究,负责多个国家重点型号计算机的研制。

- 15 李宝增,张柳丽,林生军,等. *电镀与精饰* ,2015 ,37(1) ,35.
 16 张翔,付明,成映星. *材料保护* ,2017 ,50(7) ,68.
 17 李丹红,王福杰. *技术与市场* ,2019 ,26(7) ,A4.
 18 李煦,刘宗杰,李东东,等. *热加工工艺* ,(2019-11-28) . <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1133.TG.20191127.1605.013.html>



Guang Ma , Global Energy Interconnection Research Institute Ltd. , Ph. D. , professor of engineering. He graduated from University of Science and Technology Beijing in 2008. Mainly engaged in new materials and application technology research of the power grid , responsible and participated in 2 national key research projects , 4 provincial projects , more than 20 state grid corporation projects. Received provincial and ministerial level scientific and technological progress awards 12

times.

马光,全球能源互联网研究院有限公司,博士,教授级高级工程师。2008年博士毕业于北京科技大学,主要从事电网新材料及应用技术研究,主持及参与国家重点研发计划项目2项,省部级项目4项,国家电网公司科技项目20多项;曾获省部级科技进步奖12项。

(上接第399页)



Qiuping Zhao received her B.S. degree in Gansu University of Technology in 2001 and received her Ph.D. degree in materials physics and chemistry from Lanzhou University of Technology in 2016. Since 2004 , she has been engaged in the preparation and characterization of new energy materials and nanomaterials in Lanzhou University of Technology. She has hosted two provincial level projects and one horizontal project , and participated in one National Natural Science Foundation Project.

She has published more than 12 papers in *Journal of the Electrochemical Society* , *Journal of Solid State Electrochemistry* , *Ionics* , *Energy Technology* , etc. She has won two third class prizes of the Gansu Province Scientific and Technological Progress Award and one first class prize of Scientific and Technological Progress Award of Metallurgical and Nonferrous Industry Association of Gansu Province.

赵秋萍,兰州理工大学副教授,硕士研究生导师。2001年本科毕业于甘肃工业大学,2016年在兰州理工大学获材料物理与化学专业博士学位。2004年至今在兰州理工大学从事新能源材料的制备与表征、纳米材料的制备与表征等研究工作。主持完成省级课题2项、横向课题1项,参与国家自然科学基金1项。在 *Journal of the Electrochemical Society*、*Journal of Solid State Electrochemistry*、*Ionics*、*Energy Technology* 等国内外期刊发表论文12篇。获甘肃省科技进步三等奖2项,甘肃省冶金有色工业协会工业科技进步奖一等奖1项。



Xingkai Zhang received his B.S. degree from Nankai University in 2004 and received his Ph.D. degree in materials physics and chemistry from Central Iron and Steel Research Institute in 2014. After two-year postdoctoral research at Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , he is currently an associate researcher in this institute. His research focuses on preparation and characterization of anti-corrosion and anti-abrasion metal-based coatings. He hosts or has hosted

eight projects including one National Natural Science Foundation , one Natural Science Foundation of Gansu Province , one Science and Technology Planning Project of Lanzhou City and so on. He has 3 national invention patents , and he has published more than 20 papers. He is a member of Youth Innovation Promotion Association , Chinese Academy of Sciences.

张兴凯,中国科学院兰州化学物理研究所副研究员,中国科学院青年创新促进会会员。2008年本科毕业于南开大学物理学院,2014年在钢铁研究总院获得材料物理与化学专业博士学位,2016年于中国科学院兰州化学物理研究所博士后出站,并留所工作至今。主要从事防腐耐磨金属基镀层制备与性能研究方面的工作。先后主持国家自然科学基金、甘肃省自然科学基金、兰州市人才创新创业项目、甘肃省博士后择优资助项目等8项。在国内外学术刊物上发表论文20多篇,获授权发明专利3项。曾获2017年第二届中国创新挑战赛(浙江)金点子奖。