

电化学蚀刻-掺杂 316L 不锈钢制备 PEMFC 双极板

崔红兵^{1,2}, 田世艳³, 张茂彩^{1,2}, 王誉^{1,2}, 杨金梦⁴, 辛博^{1,2}

(1.包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;

2.瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心有限公司, 内蒙古 包头 014030;

3.中核北方核燃料元件有限公司, 内蒙古 包头 014035; 4.北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 目的 研究在 0.5 mol/L KNO_3 和 0.1 mol/L HNO_3 混合溶液中, 电极电位对 316L 不锈钢 (316LSS) 表层微观形貌、化学组成、耐腐蚀性能和界面接触电阻的影响, 以解决 316LSS 双极板在质子交换膜燃料电池中服役时腐蚀和表面接触电阻较大的问题。方法 借助于电化学交流阻抗、循环伏安、计时电流和动电位极化测试, 对 316LSS 表面发生的电化学反应及改性后性能进行研究。利用电化学工作站、扫描电镜及 X 射线光电子能谱分析仪, 对 316LSS 的耐腐蚀性能、微观形貌及化合价进行表征, 并测量界面接触电阻和反应后溶液中铁铬金属离子浓度进行测量。结果 在 0.5 mol/L KNO_3 +0.1 mol/L HNO_3 的混合溶液中, 316LSS 表面发生的反应为不可逆过程, 当改性电位为 -0.5 V (vs. SCE) 时, 交流阻抗低频区出现了代表物质吸附的感抗弧, 电位负移到 -0.6 V (vs. SCE) 和 -0.7 V (vs. SCE) 时, 表面发生点腐蚀和晶界腐蚀, 膜层的完整性被破坏。最佳电位 -0.5 V (vs. SCE) 改性后 316LSS 表面出现凸起结构, 表层元素分析发现关键合金元素铬主要以氧化铬和氮化铬形式存在, -0.5 V (vs. SCE) 对应的氮化铬占比达 54.8%。在 140 N/cm² 的压力下界面接触电阻与施加电位呈现抛物线关系, 最小电阻值为 8.7 m Ω ·cm² (-0.5 V (vs. SCE))。改性后的 316LSS 耐腐蚀性能显著提升, 最佳样品的腐蚀电流密度和腐蚀电位分别为 0.065 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 136.738 mV, 在模拟燃料电池中运行 650 h 时, 腐蚀电流密度为 3.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。结论 电化学改性 316LSS 的物理化学性能与施加电位大小密切相关。由于 316LSS 表层钝化膜在电化学反应过程中发生选择性溶解以及原位氮掺杂, 促使钝化膜厚度减薄, 掺杂氮元素稳定了膜层结构和提高了导电性能, 消除了钝化膜对双极板性能的不利影响。最佳改性电位下 316LSS 表面发生选择性蚀刻形成致密的凸起状氮掺杂膜层, 改善了 316L 不锈钢双极板综合性能。

关键词: 金属双极板; 316L 不锈钢; 电化学处理; 耐腐蚀; PEMFC

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0110-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.011

Preparation of PEMFC Bipolar Plates by Electrochemical Etching-doping 316L Stainless Steel

收稿日期: 2020-09-16; 修订日期: 2021-01-15

Received: 2020-09-16; Revised: 2021-01-15

基金项目: 北京市重点研究项目 (Z17110000917010); 白云稀土资源研究与综合利用国家重点实验室独立项目 (2020Z2135)

Fund: Supported by the Beijing's Key Research Program (Z17110000917010) and the Independent Project of State Key Laboratory of Research and Comprehensive Utilization of Rare Earth Resources in Baiyun Ebo (2020Z2135)

作者简介: 崔红兵 (1992—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为金属腐蚀防护。

Biography: CUI Hong-bing (1992—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion protection of metals.

通讯作者: 辛博 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为磁控溅射及腐蚀防护。邮箱: xinbo@brire.com

Corresponding author: XIN Bo (1985—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: magnetron sputtering and corrosion protection. E-mail: xinbo@brire.com

引文格式: 崔红兵, 田世艳, 张茂彩, 等. 电化学蚀刻-掺杂 316L 不锈钢制备 PEMFC 双极板[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 110-118.

CUI Hong-bing, TIAN Shi-yan, ZHANG Mao-cai, et al. Preparation of PEMFC bipolar plates by electrochemical etching-doping 316L stainless steel[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 110-118.

CUI Hong-bing^{1,2}, TIAN Shi-yan³, ZHANG Mao-cai^{1,2}, WANG Yu^{1,2}, YANG Jin-meng⁴, XIN Bo^{1,2}

(1.Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, China; 2.State Engineering Research Center of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China; 3.China North Nuclear Fuel Co., Ltd, Baotou 014035, China; 4.University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The effects of potential on the surface morphology, chemical composition, corrosion resistance, and interfacial contact resistance of 316L stainless steel (316LSS) in a mixed solution of 0.5 mol/L KNO_3 and 0.1 mol/L HNO_3 were studied to solve the problems of corrosion and high surface contact resistance of 316LSS bipolar plate in PEMFC. The electrochemical reaction and properties of 316LSS were studied by electrochemical impedance (EIS), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry, and potentiodynamic polarization tests. Electrochemical workstation, scanning electron microscope and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize the corrosion resistance, microscopic morphology, and elemental valence of 316LSS, and the interface contact resistance and the concentration of Fe, Cr metal ions in the solution were measured. The reaction on the 316LSS surface is irreversible in the mixed 0.5 mol/L KNO_3 + 0.1 mol/L HNO_3 solution. EIS showed that there is an inductive impedance arc in the low frequency, and the 316LSS surface appeared to a convex structure under -0.5 V (vs. SCE). When the potential shifted to -0.6 V (vs. SCE) and -0.7 V (vs. SCE), pitting corrosion, and grain boundary corrosion occurred, and the integrity of the 316LSS surface is destroyed. The element analysis shows that the key alloy element chromium mainly exists in the chromium oxide and chromium nitride, the chromium nitride accounted for 54.8% (-0.5 V (vs. SCE)). The minimum resistance is $8.7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 140 N/cm^2 (-0.5 V (vs. SCE)). The corrosion resistance of modified 316LSS is significantly improved, and the corrosion current density and corrosion potential of the best sample are $0.065 \mu\text{A/cm}^2$ and 136.738 mV , respectively. The corrosion current density was $3.4 \mu\text{A/cm}^2$ after 650 h operation in the durability test. The physical and chemical properties of modified 316LSS are closely related to the applied potential. Due to the selective dissolution of the 316LSS passivation film during the electrochemical reaction, and the thickness is reduced. The nitrogen doping stabilizes the passive film and improves the conductivity, thus eliminating the adverse effect of the passive film on the performance of the 316LSS bipolar plate. Under the optimal modified potential, the surface of 316LSS was selectively etched to form a dense nitrogen-doped film, which improved the comprehensive properties of 316L stainless steel bipolar plate.

KEY WORDS: metal bipolar plate; 316L stainless steel; electrochemical treatment; corrosion resistance; PEMFC

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)以其效率高、绿色环保、工作温度低和启动快等优势而受到科研人员的广泛关注,典型的 PEMFC 由膜电组件(MEA)、双极板和外围辅助设备组成^[1-5]。双极板是电堆的骨架、集电器和“循环供料系统”,其上分布的流场(道)将气体(氧气或空气、氢气)均匀分布到 MEA 使反应顺利进行,同时把生成的水和热量带出反应区,避免引起催化剂被淹和质子交换膜脱水而增加电池内阻,从而降低电池输出功率^[6-9]。石墨及其复合材料制成的双极板因为具有优异的导电、导热性能及耐腐蚀性能而广泛使用,但随着电堆功率的持续增大和便携式可移动电源的发展,石墨材料本征脆性导致的加工困难及服役损坏问题日益严峻,为此人们开始了对金属双极板的研制^[10-12]。

金属特别是不锈钢等耐腐蚀合金具有优异的材料综合性能,是替换石墨作为制备双极板的潜在材料^[13-15]。目前,主要限制金属双极板大规模应用的技术难题概括为:1)耐腐蚀金属表面氧化形成的钝化膜增加了电池内阻,降低了电池实际输出功率;2)在

强腐蚀、高温、高湿和高速气液混合流体冲刷的燃料电池内部,苛刻的环境下即使耐腐蚀金属也会发生腐蚀破坏,反应生成的 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 Ni^{2+} 等金属离子毒害质子交换膜和 Pt 基催化剂,所以金属表面只有覆盖涂层或经过表面改性后才能在 PEMFC 中应用。众所周知,双极板在电堆中服役时只有表层金属与 PEMFC 内的强腐蚀性液体直接接触,且腐蚀是一个由表及里的逐步反应过程。金属表面膜层的物理化学性质直接决定双极板性能的好坏,然而目前常规制膜工艺获得的涂层不可避免地存在各种缺陷,很难满足服役要求^[16],因此必须寻找新的 316LSS 表面改性技术,以期解决其容易腐蚀和钝化的难题。本文结合不锈钢材料特性,采用电化学手段原位选择性蚀刻 316LSS 表层钝化膜,使得膜层厚度减薄的同时实现耐腐蚀合金元素的富集。此外,利用电化学还原 NO_3^- 生成的氮元素对不锈钢内层稳定的富铬钝化膜层进行掺杂改性,改善导电性和耐腐蚀性能。试验原理如图 1 所示,图 1a 和图 1b 为不锈钢外层富含铁的钝化膜在化学和电化学耦合作用下选择性溶解,溶液中 NO_3^- 扩散到 316LSS 电极表面发生吸附,内侧钝化膜层被电化学

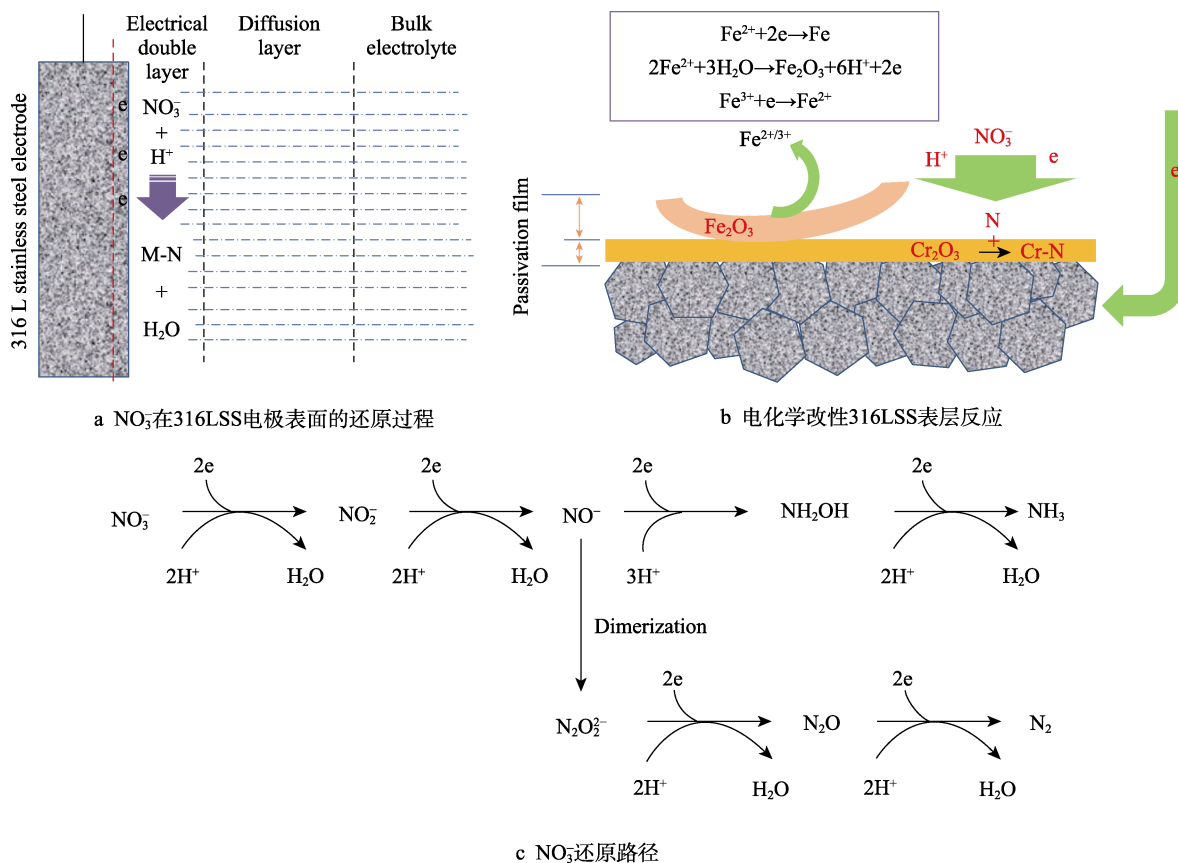
图1 电化学改性316LSS示意图^[17]

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical modified 316LSS: (a) NO_3^- reduction process on the surface of 316LSS electrode; (b) chemical reaction process of 316LSS electrode during modification; (c) the reduction pathway of NO_3^- ^[17]

还原生成的氮掺杂,以此提升不锈钢的导电性能和耐腐蚀性能。图1c为 NO_3^- 可能的反应路径^[17]。本文研究了电化学改性对316LSS双极板导电性能、表面形貌、化学组成和耐腐蚀性的影响,为316LSS金属双极板的表面改性及实际应用起到了一定的促进作用。

1 试验

1.1 316LSS表面改性

厚度为1 mm的市售316LSS切割成10 mm×10 mm的方块,背面焊接导线后抛光成镜面作为工作电极。电化学改性试验过程中,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为对电极,在化学组成为0.5 mol/L KNO_3 +0.1 mol/L HNO_3 的混合溶液中构成三电极体系。电极电位由Bio-logic公司VMP3-128多通道电化学工作站控制,电压分别为-0.4、-0.5、-0.6、-0.7 V。为了研究电极电位对试验结果的影响,在电位-0.4、-0.5、-0.6、-0.7 V下用交流阻抗方法测试了反应阻抗和相位角变化。以上过程中所涉及到的电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。

1.2 性能测试及表征

电化学处理后的316LSS用型号为EscaLab的X

射线光电子能谱仪(XPS)测定表层元素组成及化学状态。用德国ZEISS公司Sigma型场发射扫描电子显微镜(SEM)研究改性前后316LSS形貌。不锈钢样品界面接触电阻(ICR)测量方法参考文献[12]。利用成分为0.5 mol/L H_2SO_4 +0.0005% F⁻的混合溶液分别对未处理和电化学改性处理的316LSS进行耐腐蚀性能表征,测试前样品在开路状态下静置到电压波动小于1 mV/h,动电位极化扫描速度固定为20 mV/min。电化学交流阻抗(EIS)测试在开路状态进行,频率范围为 10^{-1} ~ 10^5 Hz。

2 结果及分析

2.1 电化学改性316LSS电压选择

图2a为316LSS电极在0.5 mol/L KNO_3 +0.1 mol/L HNO_3 混合溶液中的循环伏安曲线(CV),图中-0.7 V处出现了还原峰,该峰归属铁氧化物的还原,回扫时未出现对应的氧化峰,表明电极表面发生的反应为不可逆反应^[18]。CV扫描中发现,当电位小于-0.45 V时,不锈钢表面开始析出气泡,继续负移时吸附的气泡逐渐长大、上浮分离,特别是样品边缘气泡上浮最为明显。图2b为316LSS改性过程中电流与电位的对应关系,负号表示还原电流。316LSS在混合溶液

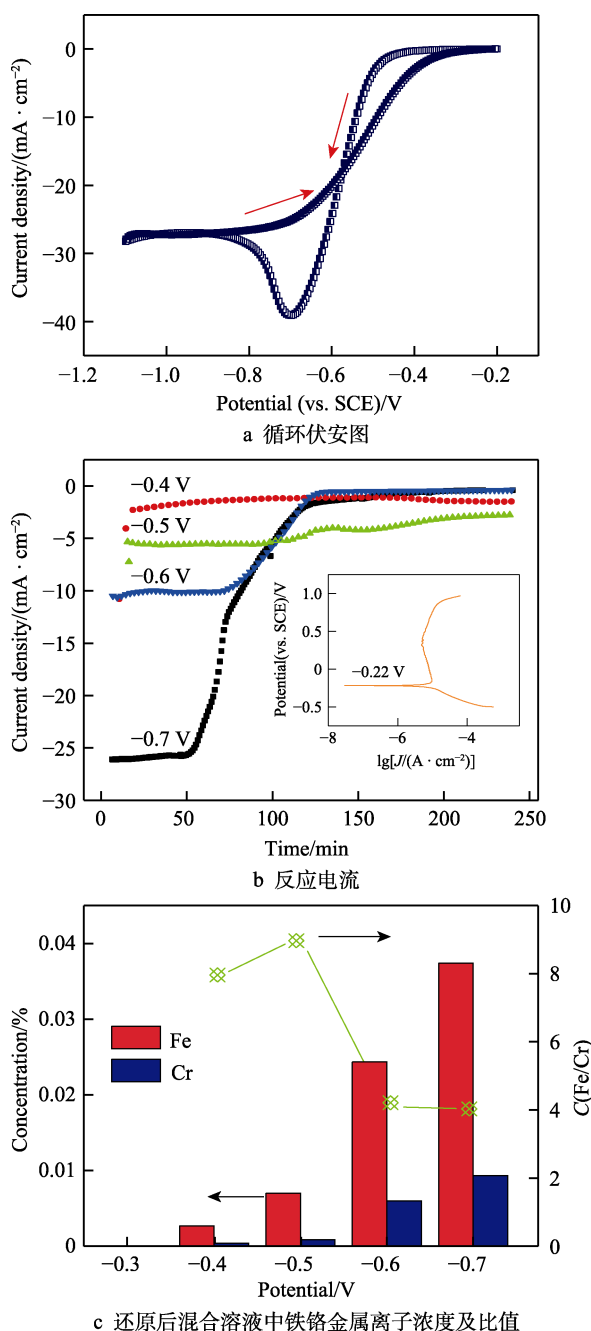


图 2 316LSS 在 0.5 mol/L KNO_3 + 0.1 mol/L HNO_3 混合溶液中循环伏安图、反应电流及还原后混合溶液中铁铬金属离子浓度及比值

Fig.2 316LSS in 0.5 mol/L KNO_3 + 0.1 mol/L HNO_3 mixed solution (a) cyclic voltammogram; (b) reaction current at different voltages; (c) metal ion concentration and ratio in the solution after reduction

中的腐蚀电位 (E_{corr}) 为 -0.22 V (图 2b 小插图)。由图 2b 可知, 当过电位较大 (-0.6 V 和 -0.7 V) 时, 初始电流密度很大, 随着反应进行电流逐渐减小, 最后稳定在 -0.2 mA/cm^2 左右。当电位为 -0.4 V 时, 试验过程中电流未发生明显的改变, 而 -0.5 V 对应的电流密度缓慢减小。电化学反应过程中电流呈现以上特征是因为强酸性电解质溶液 (溶液实测 $\text{pH}=0.7\sim 0.9$) 和较大的过电位共同导致 316LSS 电极表层大量析氢,

但图 2b 中的电流大部分是析氢副反应贡献的, 电化学还原 NO_3^- 和氧化铁电流占比较小。图 2c 为反应后溶液中 Fe、Cr 离子的浓度, 随着电压逐渐负移, Fe 离子浓度明显增加而 Cr 增加速率较小, -0.5 V 时水溶液中 Fe/Cr 离子浓度比值为 9.1, 远高于 316LSS 本体 4.11 的比值, 这说明不锈钢表层的金属元素发生了选择性溶解。

2.2 电化学改性 316LSS 机理

图 3 为 316LSS 在 0.5 mol/L KNO_3 + 0.1 mol/L HNO_3 混合溶液中 Nyquist 图和 Bode 图随电极电位的演变规律。不同电位下 EIS 可分成两组, 即 -0.4 V 和 -0.5 V 为一组, -0.6 V 和 -0.7 V 为另一组, 其中第一组在中高频区域呈现电容特性, 在低频区域出现感抗弧; 第二组在中高频区域显示电容弧, 低频区域出现了代表扩散控制的 Warburg 阻抗。电位为 -0.4 V 或 -0.5 V 时 EIS 低频区出现感抗弧, 这说明物质在电极表面发生了吸附^[19]。对以上测试结果进行拟合, 其中 -0.4 V 和 -0.5 V 选用的等效电路为 $R(\text{CR}(\text{QR})(\text{LR})(\text{CR}))$, -0.6 V 和 -0.7 V 选用的等效电路为 $R(\text{Q}(\text{R}(\text{Q}(\text{RW}))))$, 拟合结果如表 1 所示。在混合溶液中 NO_3^- 首先吸附于不锈钢表面, 接着发生反应(1)和(2), 同时进行的化学反应还有反应(3)—(5)。其中, $\text{M}-\text{NO}_3^{\text{ads}}$ 代表 NO_3^-

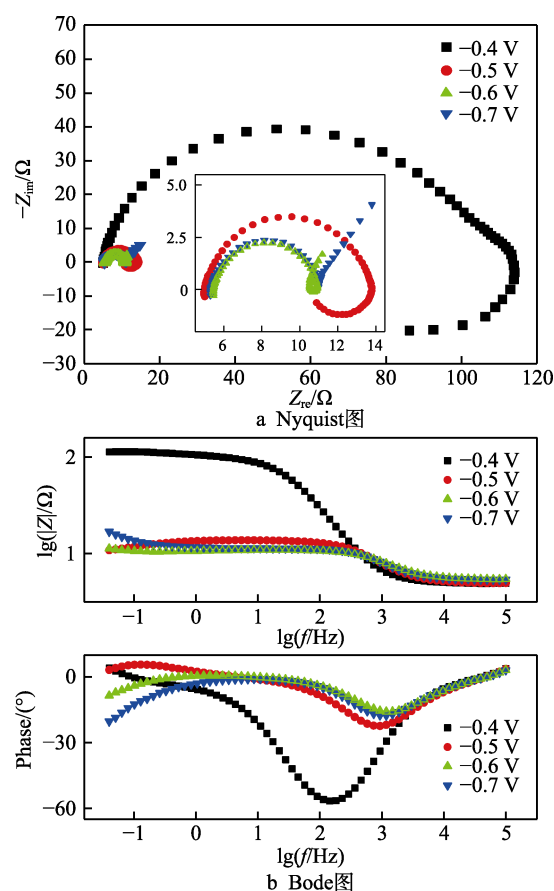
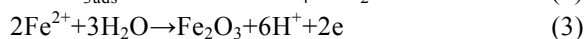
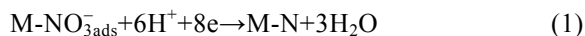


图 3 316LSS 在不同改性电压下的交流阻抗谱图
Fig.3 The EIS spectrum under different potentials: (a) Nyquist plots, (b) Bode plots

表 1 316LSS 在不同改性电压下的交流阻抗谱图拟合结果
Tab.1 Fitting results of EIS of 316LSS under different modified voltages

Voltage/V	R_s/Ω	$C_{dl}/(\times 10^{-5} \text{ F})$	R_{dl}/Ω	Y_1	n_1	$R_{film1}/(\times 10^{-4} \Omega)$	L/H	R_L/Ω	$C_{film2}/(\times 10^{-6} \text{ F})$	R_{film2}/Ω	Y_2	n_2	R_{ct}/Ω	$W/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
-0.4	4.977	3.471	113.5	5.998×10^{-4}	0.41	9.352	365	178.2	9.783	16.13				
-0.5	5.03	2.639	90.2	1.057×10^{-4}	0.89	10.64	22.07	19.41	16.92	65.79				
-0.6	5.331			0.81×10^{-4}	0.89	5.72					0.499	0.89	11.21	5.2×10^4
-0.7	5.435			0.73×10^{-4}	0.92	5.87					0.355	0.64	16260	7.03×10^{-5}

吸附于电极表面, M-N 代表金属氮化物。



由 Butler-Volmer 方程可知, 过电位较小时电化学反应阻抗较大, 抑制了反应的顺利进行; 随着电位负移, 电化学反应的阻抗减小, 反应速率明显加快。众所周知, 物质在电极表面的吸附是电化学反应发生的前提, 且吸附量是由微观粒子与电极表面相互作用决定的。电极与活性粒子相互作用分为两类^[20]——静电吸附和化学特性吸附, 两种相互作用共同决定 NO_3^- 的吸附及还原量。当 316LSS 荷电状态为负 (负电位) 时, NO_3^- 在静电力和化学吸附的共同作用下吸附在电极表面, 接着发生还原反应生成氮, 同时, 钝化膜外

侧的铁氧化物在化学和电化学共同作用下选择性溶解而变薄 (反应方程式(3)~(5))。但随着 316LSS 阴极过电位增大, NO_3^- 由于与电极表面荷电状态相同被排斥而难以吸附, 这可能是电位负移时 EIS 感抗弧消失的原因, 此时主要发生析氢副反应。

2.3 表面形貌和元素分析

图 4 为改性 316LSS 样品的表面形貌, 图 4a—d 对应电位分别为 -0.4、-0.5、-0.6、-0.7 V。图 4e 是 -0.5 V 样品的局部放大图, 原始 316LSS 形貌如图 4f 所示, 表面除少量的抛光痕迹外没有其他明显的几何形貌特征。相对于原始样品, 改性电压为 -0.4 V 时, 其形貌无明显变化 (图 4a); 当电压为 -0.5 V 时, 316LSS 表面明显粗糙化 (图 4b)。从图 4e 局部放大图发现膜层表面存在许多微观小凸起, 这种特殊结构在保护基材免受腐蚀的同时降低了界面接触电阻^[21-22]。

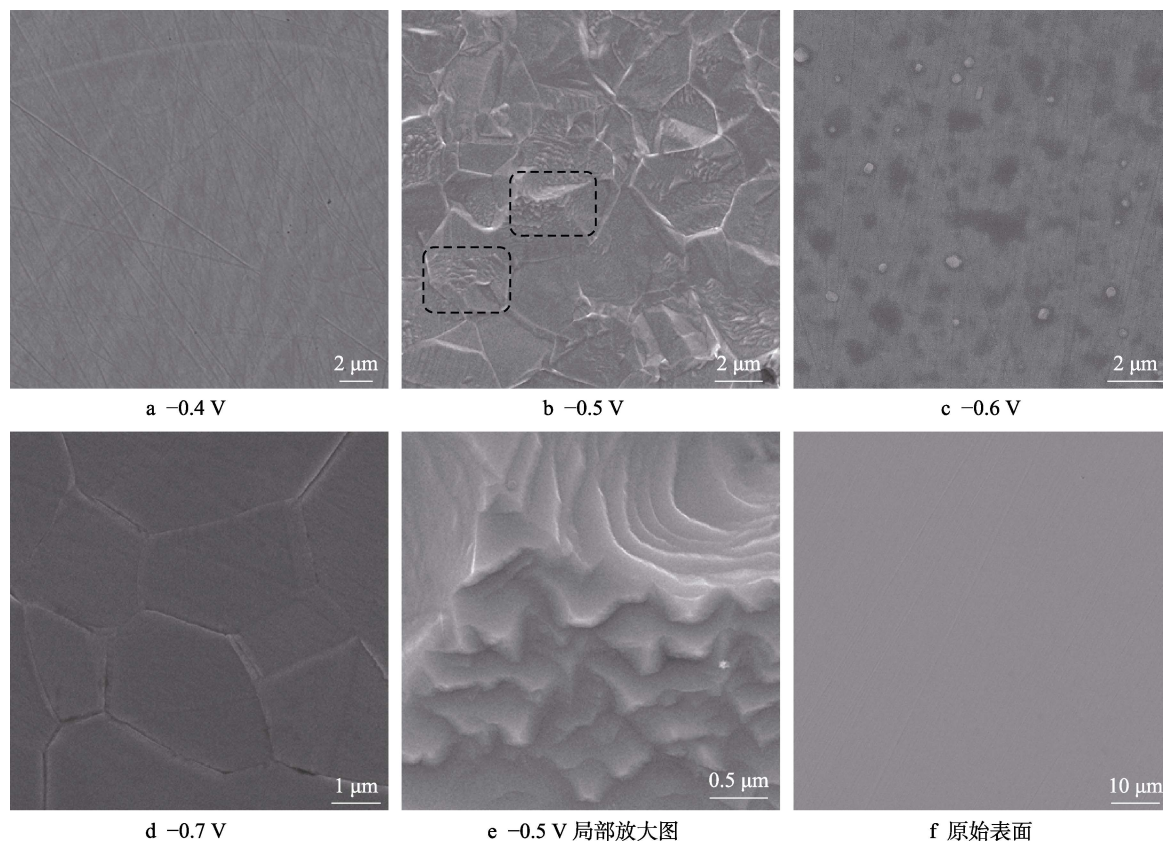


图 4 不同改性电压处理后 316L 不锈钢的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of 316LSS treated under different potentials: (a) -0.4 V, (b) -0.5 V, (c) -0.6 V, (d) -0.7 V, (e) partial enlarged view of -0.5 V sample, (f) original surface of 316LSS

随着电极电位的继续负移, 316LSS 表面出现不规则的点腐蚀坑(图 4c)和晶间腐蚀裂纹(图 4d), 膜层完整性破坏使其耐腐蚀性能降低, 也就失去了改性意义。

316LSS 改性时选择合适的电极电位是试验的关键。电位较小时, 大的反应阻抗明显降低了电化学反应速率, 改性后表面未发生明显的改变。随着施加电位的负移, 反应阻抗减小, 电化学反应在合理区间进行, 在保证反应快速进行的同时也避免了 316LSS 表面膜层的破裂。由于不锈钢中合金元素化学性质不同(特别是 Fe、Cr 等), 因此表层元素发生反应的倾向也存在差异。改性时钝化膜外侧的铁氧化物优先溶解, 内侧稳定的氧化铬相对富集, 造成表面小凸起的特征形貌。当电位超出最优区间, 此时 316LSS 表面主要发生析氢副反应, NO_3^- 吸附及电化学还原反应被强烈抑制, 生成的大量高活性的原子氢吸附在表面, 造成不锈钢表层钝化膜破裂, 特别是在某些高反应活性的区域优先破裂, 如晶界、夹杂物等晶体缺陷处, 此时 316LSS 表面生成的部分金属氮化物也会变成 NH_4^+ 而消失。特别地, 析氢对 316LSS 改性产生“益”和“害”完全相反的影响。一方面氢离子是 NO_3^- 还原和析氢反应的原料, 恰当的电位才能将两反应控制在合适范围, 避免大量析氢造成不锈钢表层物相转变和氢脆等问题, 在还原氢原子的“蚀刻”作用下缺陷部位加速溶解, 表层出现腐蚀坑或者晶间腐蚀裂纹; 另一方面氢气会促进 NO_3^- 的还原反应^[23], 促进电化学反应生成的氮对内侧稳定钝化膜层进行掺杂改性。综合

分析可知, 试验在保证改性主反应快速进行的同时, 避免大的过电位引起强烈的析氢, 使得 316LSS 表面膜层破裂和氢脆等不利影响。

316LSS 中合金元素 Cr 是电化学改性反应的关键, 故采用 XPS 对其化合态和含量进行分析。对 $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ 谱进行分峰以便确定不同氮化电压下 Cr 元素的存在形式和相对含量。图 5a—d 为 $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ 分峰结果, 在 577.4、576.2、574.1 eV 的特征峰位置分别对应 Cr_2N 、 Cr_2O_3 和 Cr ^[24-25]。当电位负移到 -0.5 V 和 -0.6 V 时, 膜层中出现 CrN , 其特征峰位置为 575.5 eV。另外, 从图 5e 可以看出, $\text{N}1\text{s}$ 特征峰在 400 eV 和 396.8 eV 处分别对应铵态氮和氮化铬。用元素 Cr 分峰后相应的峰面积大小估算各物质相对含量, 结果如图 5f 所示。-0.5 V 改性后 316LSS 膜层中氮化铬的含量占到总铬量的 54.8%, 而 -0.4 V 处理的样品中只有 24.9%, 其余电位处理后大约为 50%。表层 Cr 化合态含量变化与施加电位存在关联, 只有在合适的电位下才能生成氮化铬, 起到电化学改性 316LSS 的目的。电化学改性过程中首先选择性溶解/还原外层疏松的钝化层, 接着 NO_3^- 电化学还原生成的氮掺入致密且富铬的内层, 形成氮掺杂的氧化铬膜层。电化学改性一方面降低了导电性差的外层氧化铁膜层的厚度, 另一方面氮元素的掺杂也使得次外层钝化膜的导电性能提升。尽管化学元素组成是影响金属耐腐蚀性能的主要因素, 但完整的表面膜层也会显著影响腐蚀性能, 因此在保证 316LSS 钝化膜生成氮化物的同时也必须兼顾到试验后膜层的完整性。

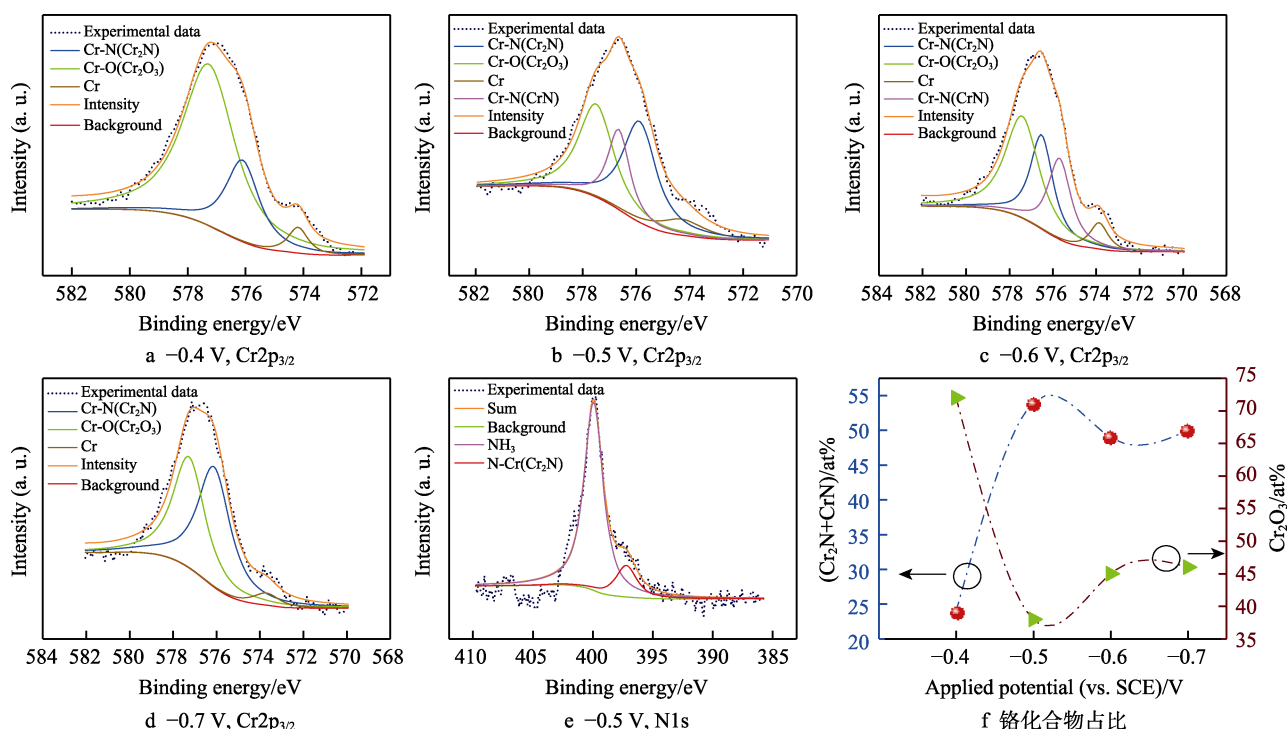


图 5 不同电压改性后 316LSS 表层铬和氮元素的 XPS 测试及分峰结果

Fig.5 $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ XPS spectra of different modified voltages: (a) -0.4 V, (b) -0.5 V, (c) -0.6 V, (d) -0.7 V, (e) $\text{N}1\text{s}$ of -0.5 V sample, (f) proportion of metal chromium in different valences after peak splitting

2.4 界面接触电阻 (ICR)

图6给出了在 140 N/cm^2 的压力下改性316LSS界面接触电阻(ICR)值随电压的变化。改性316LSS的ICR相对于施加电位呈抛物线变化,在 -0.5 V 时达到最小值 $8.7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,其余电位改性样品的ICR明显高于最优值,但也低于未经处理的样品。电化学改性会降低ICR的原因是:一方面,XPS证实电化学氮化后在基材表层形成导电性较好的金属氮化物;另一方面,金属Fe的选择性溶解去除了316LSS表层导电性差的氧化铁膜层,降低了钝化膜层厚度,表面形成微观小凸起结构使得样品的ICR低于光滑表面^[26],这是因为纳米金字塔尖端附近的功函数较低,且小凸起为电子传输提供了定向运动的通道,电子很容易在扩散层和双极板之间迁移,这使得 -0.5 V 处理的样品的ICR低于石墨双极板。

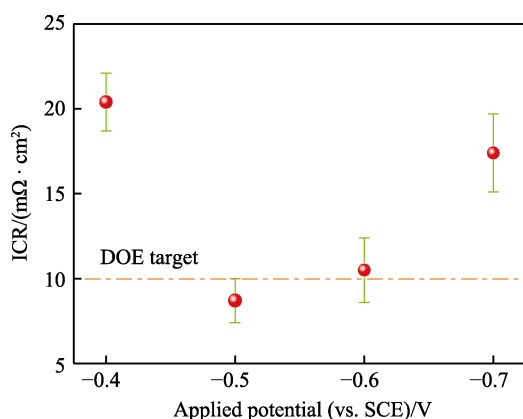


图6 压力为 140 N/cm^2 时316LSS双极板ICR与施加电位的关系

Fig.6 The relationship between ICR and applied potential of 316LSS bipolar plate at 140 N/cm^2

2.5 双极板腐蚀性能测试

动电位极化是评估材料耐腐蚀性的快速检测手段。图7为模拟PEMFC腐蚀环境下改性316LSS极化测试结果,橙色虚线表示316LSS的腐蚀电流密度为 $1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 的位置。由图7可知, -0.5 V 处理的316LSS具有最高的腐蚀电位(E_{corr})和最小的腐蚀电流密度(J_{corr}),意味着其具有最好的耐腐蚀性能。Tafel拟合显示未处理316LSS的 E_{corr} 和 J_{corr} 分别为 -201.944 mV 和 $6.332\text{ }\mu\text{A/cm}^2$,而 -0.5 V 改性后316LSS的 E_{corr} 和 J_{corr} 分别为 136.738 mV 和 $0.065\text{ }\mu\text{A/cm}^2$,这说明改性后316LSS的耐蚀性得到了显著提高。另外,未处理316LSS在较大的电势范围($-0.10\sim-0.75\text{ V}$)内存在明显的钝化现象,而电化学改性316LSS没有明显的钝化区域。

为了研究316LSS在PEMFC环境中的腐蚀耐久性能,对 -0.5 V 改性样品进行恒电位极化测试。阴、阳极施加电位分别为 0.6 V 和 -0.1 V ,未经处理的316LSS也进行了恒电位测试。从图8可以看出,改

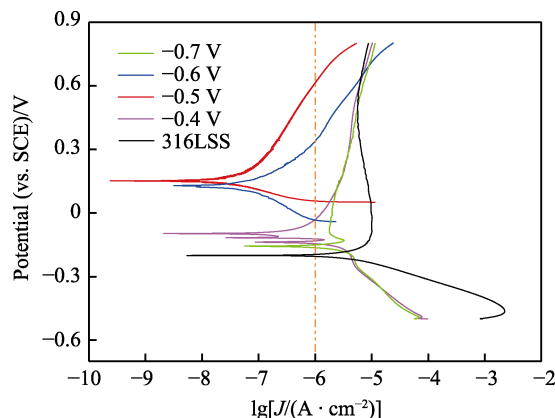


图7 未处理和处理316LSS在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.0005\%\text{ F}^-$ 溶液中的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of untreated and treated SS in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.0005\%\text{ F}^-$ solutions

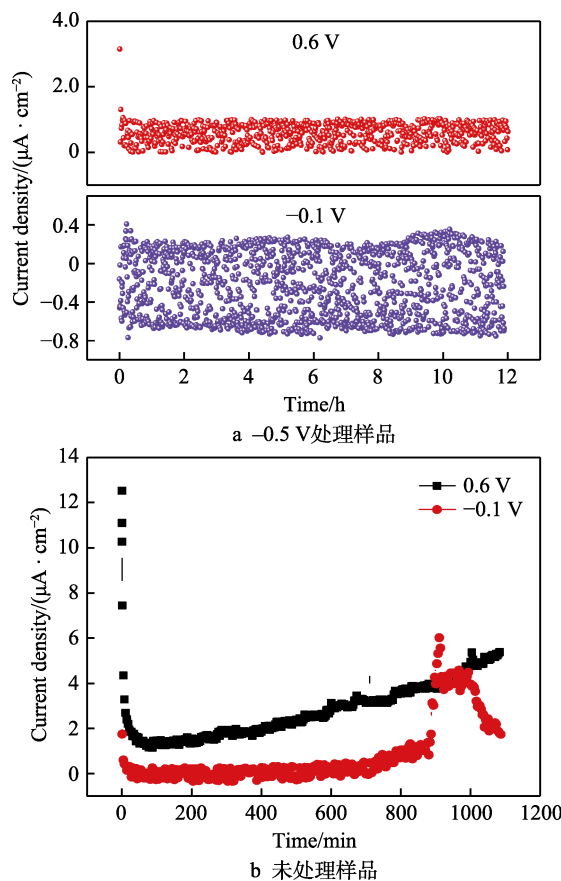


图8 316LSS在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.0005\%\text{ F}^-$ 溶液中恒电位极化曲线

Fig.8 Potentiostatic polarization curves of (a) $-0.5\text{ V}_{\text{SCE}}$ treated and (b) untreated sample 316L SS in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.0005\%\text{ F}^-$ solutions

性316LSS双极板的 J_{corr} 小于 $1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$,阳极侧 J_{corr} 甚至小于 $0.4\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。测试期间 J_{corr} 未出现大幅波动,表明膜层性能稳定。而未处理316LSS的 J_{corr} 在测试中逐渐增加,阴极 J_{corr} 从 $1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 增加到 $5\text{ }\mu\text{A/cm}^2$,中间也有较大的波动,表明在测试过程中表面膜层已经腐蚀失效。阳极侧 J_{corr} 的增长率小于阴极侧,但当

测试达到 15 h 时, J_{corr} 急剧增加到 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在测试结束前达到 $1.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。进一步评价电化学改性 316LSS 在实际运行状况下的腐蚀特征, 将其按照图 9a 所示结构搭建了测试平台。图 9b 和图 9c 为测试前后 316LSS 的表层形貌, 图 9d 为未处理样品在测试平台下腐蚀电流的变化情况, 当测试平台运行时间为 96 h 时, J_{corr} 为 $1.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 240 h 时收集的水液体已经明显变为墨绿色, 故停止测试。相应地, 图 9e 氮化处理的 316LSS 样品的 J_{corr} 变化分为 3 个阶段, 测试达到 300 h 时 J_{corr} 大于 $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在 300~650 h 缓慢增加, 测试 650 h 时对应的 J_{corr} 为 $3.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,

但仍小于未处理样品; 测试 650 h 时由于装置漏液进行了重新拆装, 接着 J_{corr} 急剧增加到 $17.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 此时认为膜层已经腐蚀失效。图 9e 中插图所示为测试后对应样品形貌, 样品测试前后最大的区别是由开始近似镜面的状态变成测试后的哑光, 腐蚀主要集中在左上角流程拐弯处 (黑色椭圆标记), 这可能是由于流场设计缺陷引起积液加速了双极板腐蚀^[27-28], 且在该处有大量墨绿色的液体存在, 相应测试得到的铁离子的浓度最大。由此可见, 电化学处理形成的改性层直接与腐蚀性电解质接触, 为 316LSS 基材提供良好的保护。

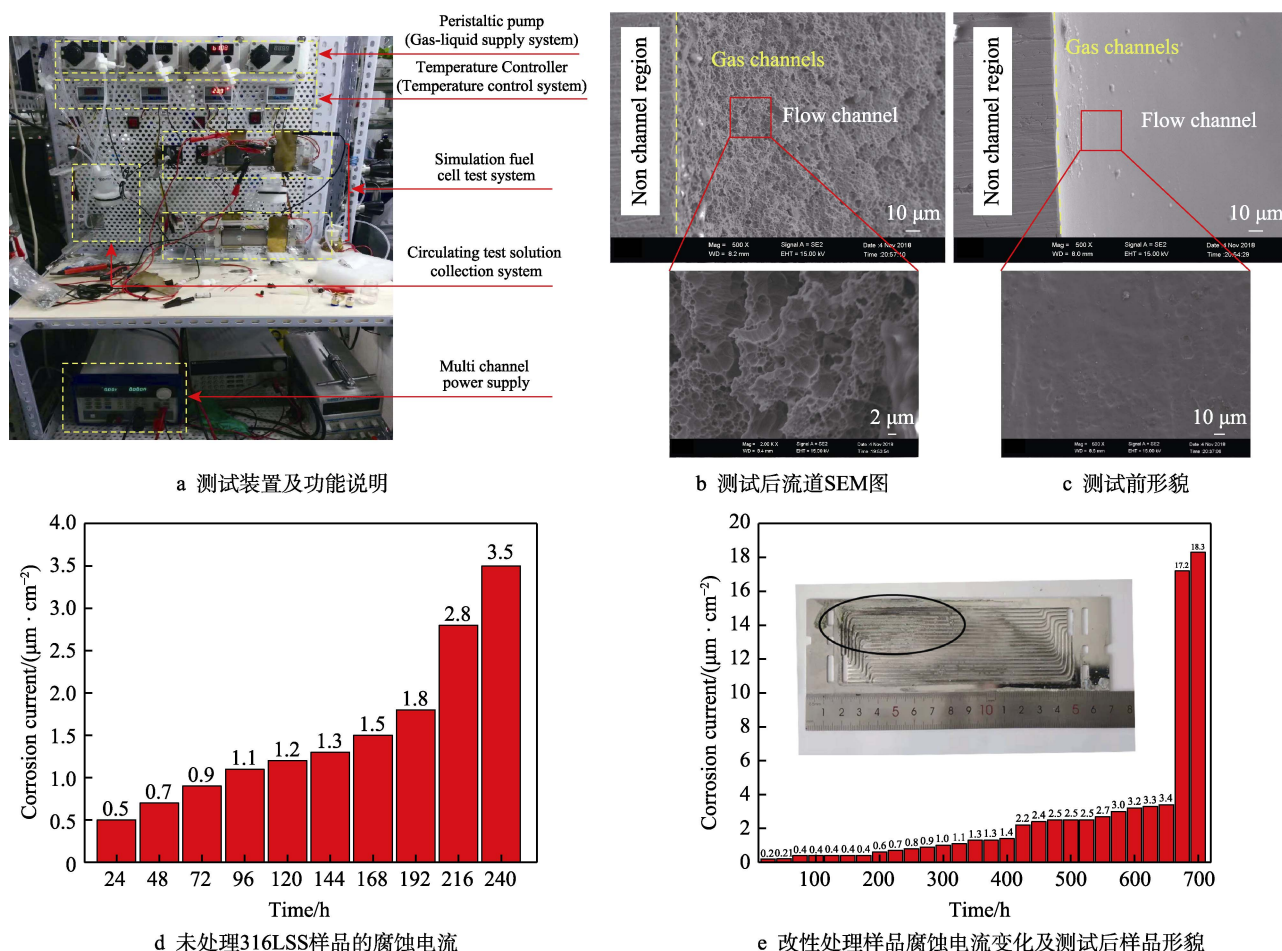


图 9 耐久性测试装置及腐蚀电流变化图

Fig.9 Durability test device and corrosion current change diagram: (a) test device and function description; (b) SEM picture of the flow channel after the test; (c) flow channel morphology before the test; (d) corrosion current of untreated 316LSS samples; (e) corrosion current and morphology of modified 316LSS sample

3 结论

1) 不同的改性电位下 316LSS 中的金属元素发生了选择性溶解。EIS 表明, 当 316LSS 施加不同电位进行电化学改性时, 膜层中氧化铁还原溶解、 NO_3^- 电化学还原和析氢副反应存在竞争, 只有在合适的电压范围内, 不锈钢内层钝化膜才能吸附 NO_3^- 而发生蚀刻-掺杂反应。

2) XPS 测量表明, 改性后 316LSS 表面膜层中氮化铬、氧化铬和少量金属铬共存, 钝化膜层中不同组分选择性溶解-富集导致表面呈现微观小凸起结构。与未处理样品相比, 在 PEMFC 模拟测试环境中 316LSS 改性样品具有优异的耐腐蚀性能, J_{corr} 最小达 $0.065 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

3) 氧化层溶解和微观粗糙的导电小凸起使得 ICR 在压力 $140 \text{ N}/\text{cm}^2$ 下为 $8.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在耐久性测

试中发现流程设计缺陷可能会加速膜层腐蚀失效。总之,由于减少了导电性差的表面氧化铁和形成了氮掺杂氧化铬稳定复合膜层,处理后 316LSS 双极板的耐腐蚀性能和导电性能明显改善,可作为金属双极板在 PEMFC 中直接使用。

参考文献:

- [1] CHEN Liang, LIN Rui, TANG Sheng-hao, et al. Structural design of gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cell at varying humidification[J]. Journal of power sources, 2020, 467: 228355.
- [2] CARRETTE L K, FRIEDRICH K A, STIMMING U, et al. Fuel cells-fundamentals and applications[J]. Fuel cells, 2001, 1(1): 5-39.
- [3] LIN Rong-heng, XI Xue-nan, WANG Pei-nan, et al. Review on hydrogen fuel cell condition monitoring and prediction methods[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(11): 5488-5498.
- [4] ZHAO Yang, LI Xue, LI Wei-wei, et al. A high-performance membrane electrode assembly for polymer electrolyte membrane fuel cell with poly (arylene ether sulfone) nanofibers as effective membrane reinforcements [J]. Journal of power sources, 2019, 444: 227250.
- [5] MEHTA V, COOPER J S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing[J]. Journal of power sources, 2003, 114(1): 32-53.
- [6] LUO Li-zhang, HUANG Bi, CHENG Zong-yi, et al. Improved water management by alternating air flow directions in a proton exchange membrane fuel cell stack[J]. Journal of power sources, 2020, 466: 228311.
- [7] QIU Dian-kai, PENG Lin-fa, YI Pei-yun, et al. Flow channel design for metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Experiments[J]. Energy conversion and management, 2018, 174: 814-823.
- [8] JHONG Huei-ru, BRUSHETT F R, KENIS P J A, et al. The effects of catalyst layer deposition methodology on electrode performance[J]. Advanced energy materials, 2013, 3(5): 589-599.
- [9] SHAHGALDI S, OZDEN A, LI Xian-guo, et al. A novel membrane electrode assembly design for proton exchange membrane fuel cells: Characterization and performance evaluation[J]. Electrochimica acta, 2019, 35: 809-819.
- [10] KONG De-cheng, DONG Chao-fang, NI Xiao-qing, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel after different heat treatment processes[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(7): 1499-1507.
- [11] CHEN Chen-yu, SU Sheng-chun. Development and performance evaluation of a high temperature proton exchange membrane fuel cell with stamped 304 stainless steel bipolar plates[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(29): 13430-13439.
- [12] KONG De-cheng, NI Xiao-qing, DONG Chao-fang, et al. Heat treatment effect on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting for proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochimica acta, 2018, 68: 293-303.
- [13] LI Xia-nan, LAN Shu-huai, XU Zhu-tian, et al. Thin metallic wave-like channel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells: Deformation behavior, formability analysis and process design[J]. Journal of power sources, 2019, 444: 227217.
- [14] BHOSALE A C, RENGASWAMY R. Interfacial contact resistance in polymer electrolyte membrane fuel cells: Recent developments and challenges[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2019, 115: 109351.
- [15] YI Pei-yun, ZHANG Di, QIU Dian-kai, et al. Carbon-based coatings for metallic bipolar plates used in proton exchange membrane fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(13): 6813-6843.
- [16] KARGAR-PISHBIJARI H, HOSSEINIPOU S J, AVAL H J. A novel method for manufacturing microchannels of metallic bipolar plate fuel cell by the hot metal gas forming process[J]. Journal of manufacturing processes, 2020, 55: 268-275.
- [17] LACASA E, CANIZARES P, LLANOS J, et al. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 213-214(30): 478-484.
- [18] TROTOCHAUD L, YOUNG S L, RANNEY J K, et al. Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(18): 6744-6753.
- [19] PIVAC I, BARBIR F. Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells: A review[J]. Journal of power sources, 2016, 326(15): 112-119.
- [20] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002.
- [21] ZHA Quan-xing. Introduction to electrode process dynamics[M]. Second edition. Beijing: Science Press, 2002.
- [22] LYU Jin-long, LIANG Tong-xiang, LUO Hong-yun, et al. Effect of grain refinement and electrochemical nitridation on corrosion resistance of the 316L stainless steel for bipolar plates in PEMFCs environment[J]. Journal of power sources, 2015, 65: 692-697.
- [22] ZHANG Dong-ming, HUANG Kai-kai. Fe-Ni-Cr alloy as bipolar plate of PEMFC by multi-steps surface modification[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(39): 13538-13548.

(下转第 167 页)