

# 质子交换膜燃料电池双极板防护涂层研究进展

孙贤伟<sup>a,b,c</sup>, 李希超<sup>a,b,c</sup>, 赵经香<sup>a,b,c</sup>, 王敬豪<sup>a,b,c</sup>,  
刘飞<sup>a,b,c</sup>, 赵培文<sup>a,b,c</sup>, 戴作强<sup>a,b,c</sup>, 郑莉莉<sup>a,b,c</sup>

(青岛大学 a.机电工程学院 b.动力集成及储能系统工程技术中心 c.电动汽车智能化动力集成技术国家地方联合工程技术中心(青岛), 山东 青岛 266071)

**摘要:** 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 作为第 4 代发电技术, 具有结构紧凑、体积小、能量密度高、效率高、启动快、低温运行以及零排放的绝对优势, 被认为是现阶段理想的清洁能源之一, 是未来新能源汽车理想的供能部件, 受到各国学者的广泛关注。双极板作为 PEMFC 重要的组成部件之一, 不仅能够将单电池串联、并联或是混合联结形成电池堆, 起到支撑作用, 还能够隔绝阴极、阳极的反应气体, 排出电池堆反应产生的热量和水, 对 PEMFC 电池堆的性能至关重要。合适的双极板材料要具有优异的导电性和耐腐蚀性, 已成为 PEMFC 研究领域的一个热点。简述了 PEMFC 的工作原理以及近年来石墨双极板、金属双极板以及复合双极板的研究情况, 指出了 PEMFC 在工作条件下对金属双极板的性能要求及改性难题。着重对不锈钢双极板的表面涂层改性进行了研究, 列举了碳基涂层、金属及其化合物涂层、导电高分子聚合物涂层、疏水涂层等一系列涂层的研究进展和性能, 分析对比了它们在 PEMFC 双极板表面改性中的优缺点。分析结果表明, 过渡金属碳、氮化物以及碳/陶瓷复合涂层具有良好的导电性和耐蚀性且成本较低, 是当前以及未来的研究热点, 同时如何增强涂层与基体的结合力, 也是今后双极板表面改性的发展方向。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 双极板; 涂层; 导电性; 腐蚀

**中图分类号:** TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0026-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.003

## Research Progress on Protective Coatings for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells

SUN Xian-wei<sup>a,b,c</sup>, LI Xi-chao<sup>a,b,c</sup>, ZHAO Jing-xiang<sup>a,b,c</sup>, WANG Jing-hao<sup>a,b,c</sup>,  
LIU Fei<sup>a,b,c</sup>, ZHAO Pei-wen<sup>a,b,c</sup>, DAI Zuo-qiang<sup>a,b,c</sup>, ZHENG Li-li<sup>a,b,c</sup>

(a. College of Mechanical and Electrical Engineering, b. Power Integration and Energy Storage System Engineering Technology Center, c. National and Local Joint Engineering Technology Center for Intelligent Power Integration Technology of Electric Vehicles (Qingdao), Qingdao University, Shandong Qingdao 266071, China)

收稿日期: 2022-05-03; 修订日期: 2022-09-09

Received: 2022-05-03; Revised: 2022-09-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (52001179); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2020ME019)

Fund: National Natural Science Foundation of China Youth Science Foundation (52001179); Natural Science Foundation Project of Shandong Province (ZR2020ME019)

作者简介: 孙贤伟 (1997—), 男, 硕士生, 主要研究方向为燃料电池双极板表面改性。

Biography: SUN Xian-wei (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: fuel cell bipolar plate surface modification.

通讯作者: 郑莉莉 (1984—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为燃料电池双极板表面改性、锂离子电池安全性以及固态电池电解质设计优化。

Corresponding author: ZHENG Li-li (1984-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: fuel cell bipolar plate surface modification, lithium-ion battery safety, and solid-state battery electrolyte design optimization.

引文格式: 孙贤伟, 李希超, 赵经香, 等. 质子交换膜燃料电池双极板防护涂层研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 26-36.

SUN Xian-wei, LI Xi-chao, ZHAO Jing-xiang, et al. Research Progress on Protective Coatings for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 26-36.

**ABSTRACT:** As the fourth generation of power generation technology, proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has absolute superiority in terms of compact structure, small size, high energy density, high efficiency, fast start, low temperature operation, and zero emission. It is considered as one of the most ideal clean energies at present, and is the ideal power component for new energy vehicles in the future, thus having received extensive attention from scholars. As one of the most important components of PEMFC, Bipolar plates not only can connect single batteries in series, parallel or series-parallel to form a battery stack and play a supporting role, but can isolate the reaction gas of cathode and anode and discharge the heat and water generated by the reaction of the battery stack, which is very important to the performance of PEMFC battery stack. Suitable bipolar plate materials with excellent electrical conductivity and corrosion resistance have become a hotspot in PEMFC research. In this paper, different bipolar plates were introduced. Graphite bipolar plate has become the traditional bipolar plate material with its excellent performance, and is currently the most studied and applied bipolar plate material. However, its high processing difficulty and high cost limit its commercial development, so it has been gradually replaced by metal bipolar plate. Compared with graphite, metal bipolar plate has higher workability. It can be ultra-thin and has a very high volume ratio power and mass ratio power. However, metal is prone to corrosion in PEMFC acidic environment and produces passivation film, which increases the contact resistance of electrode and bipolar plate surface and reduces its electrical conductivity, thereby seriously affecting the performance of battery stack. Accordingly, it is necessary to take measures to ensure its corrosion resistance and durability to prolong the service life of the battery. This paper focused primarily on the surface coating modification of stainless steel bipolar plates. The research progress and properties of a series of coatings like carbon-based coating, metal and its compound coating, conductive polymer coating and hydrophobic coating were listed and the advantages and disadvantages of these coatings in surface modification of PEMFC bipolar plates were analyzed and compared in this paper. The graphite coating has excellent properties, but its development and application are limited by high production cost and slow deposition rate. As a new material, graphene has incomparable advantages in metal bipolar plate protective coating. However, a single graphene carbon film can not achieve long-term protection for metal bipolar plates. The ideal graphene composite coating has excellent corrosion resistance and stability, and can well protect the stainless steel matrix. Transition metal carbide and transition metal nitride coatings have become the most studied coating modification materials due to their excellent performance and low production cost. The selection of protective coatings should not only consider the performance and cost of the coating itself, but also consider the binding force with the matrix and other issues. The coating modification can ensure the normal operation of bipolar plates in PEMFC operating environment, improve their corrosion resistance and conductivity, reduce production cost, and finally realize the commercial application of PEMFC.

**KEY WORDS:** proton exchange membrane fuel cell; bipolar plate; coating; electrical conductivity; corrosion

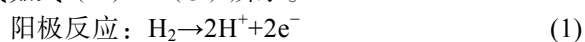
随着世界工业化进程的快速推进,对能源的需求也随之增加,传统化石能源日益枯竭,同时生态环境也被严重污染,为推进可持续发展、减少环境污染,对各类清洁能源的开发已成为各国学者广泛关注的话题。氢气一直被认为是传统化石燃料的替代品,可以在内燃机中燃烧,或用于燃料电池发电<sup>[1]</sup>。作为第 4 代发电技术<sup>[2]</sup>,燃料电池具有能量密度高、工作效率高、零排放等优点,已被认为是现阶段理想的清洁能源之一,在交通运输、移动电源、分散型电站等<sup>[3]</sup>领域都具有广阔的发展前景。

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)作为一种新型的燃料电池,起步晚,但发展快,以氢气和氧气进行电化学反应,将化学能转化成电能,且只生成水,因此具有零污染的绝对优势。同时与传统能源相比,具有结构紧凑、体积小、效率高、启动快、运行温度低(60~80℃)、使用寿命长等优势,被认为是未来新能源汽车理想的供

能部件<sup>[4-5]</sup>,成为当前各国学者的研究热点。

在实际应用中,PEMFC 单电池能够提供的开路电压较小(约 0.6 V),无法满足机械运行,故常常将多个单电池串联、并联或是混合联结组成电池堆来满足实际应用。双极板连接相邻单电池可以为膜电极组件(Membrane Electrode Assemblies, MEA)提供燃料和氧化剂流动通道,因此双极板是 PEMFC 电池堆中的关键部件,发挥了重要作用,但双极板的工作环境具有多种腐蚀性离子,所以双极板材料需具有良好的耐腐蚀性和稳定性。

PEMFC 系统的工作原理如图 1 所示<sup>[6]</sup>。氢气和氧气分别从阳极和阴极进入,其中,氢气在阳极催化剂层被分解成质子( $H^+$ )和电子( $e^-$ ),反应产生的质子经质子交换膜、电子则沿外电路到达阴极催化剂层与氧气发生电化学反应生成水和热<sup>[7]</sup>。化学反应方程式如式(1)~(3)所示。



阴极反应： $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{热}$  (2)

总反应： $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{电力} + \text{热}$  (3)

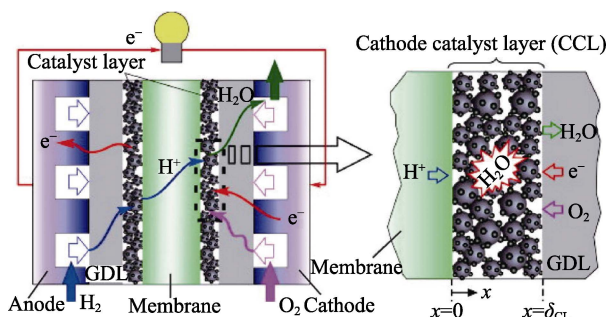


图 1 PEMFC 系统工作原理<sup>[6]</sup>

Fig.1 Working principle of PEMFC system<sup>[6]</sup>

## 1 PEMFC 双极板

作为 PEMFC 电池堆中重要的结构之一，双极板占整个电池总体积和总质量的 70%~80%<sup>[8]</sup>，成本也能占到电池反应堆总成本的 40%~50%，所以研究和具有耐腐蚀、高导电性的双极板是目前 PEMFC 研究和发展的主要方向。美国能源部设定的金属双极板 2020、2025 年的性能指标参数<sup>[9]</sup>如表 1 所示。

表 1 美国能源部设定金属双极板

2020、2025 年性能指标参数

Tab.1 U.S. Department of Energy technical targets parameter on metal bipolar plates for 2020 and 2025

Performance	Targets for 2020	Targets for 2025
Cost	3.0 Dollar/kW	2.0 Dollar/kW
Mass power density	0.4 kg/kW	0.18 kg/kW
Cathode corrosion current	1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	<1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Coefficient of thermal conductivity	10 W/(m·K)	—
Conductivity	100 S/cm	>100 S/cm
Area specific resistance	0.01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	<0.01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Service life time	5 000 h	8 000 h
Bending strength	25 MPa	>40 MPa

双极板的功能与特点如下：(1) 可分隔氧化剂与还原剂，致密性好；(2) 收集并传导电流<sup>[10]</sup>，具有良好的导电性<sup>[11]</sup>；(3) 反应生成水，排出热量，保证电池堆热量分布均匀，有良好的导热性；(4) 工作环境含有较多的腐蚀性离子，属酸性环境，因而需要具有很强的耐腐蚀性能；(5) 具有优良的机械稳定性，保持电池堆结构<sup>[12]</sup>。

在 PEMFC 酸性环境中，双极板表面腐蚀后会产生钝化膜，增加电极和双极板表面的接触电阻，降低其导电性，严重影响电池堆的使用性能，所以通过表面改性增强双极板表面的耐腐蚀性能、保证其优良的导电性和长期稳定性是目前 PEMFC 双极板研究和发

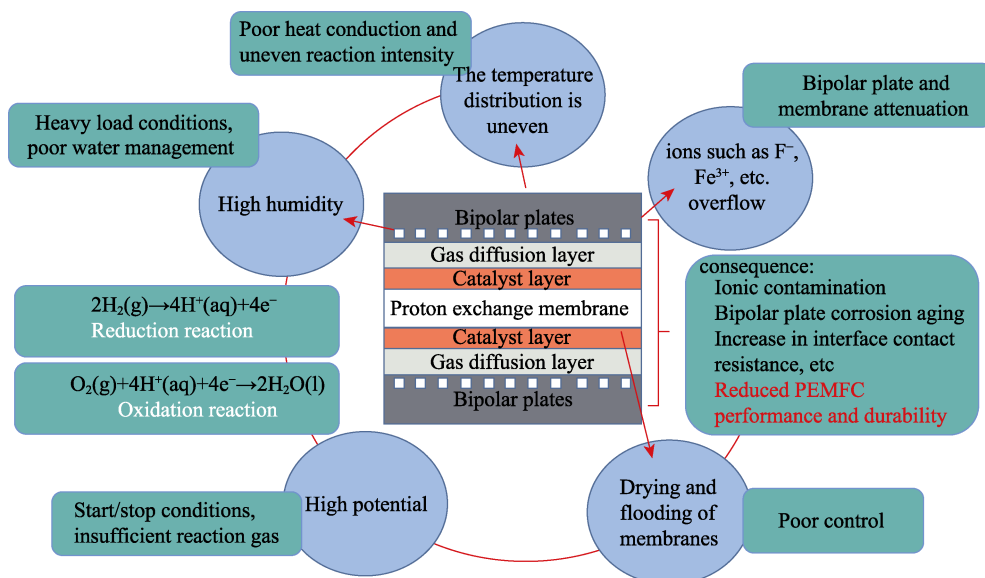
展的主要方向<sup>[13]</sup>。

依据双极板材料不同，可将双极板分为石墨双极板<sup>[14]</sup>、金属双极板<sup>[15-17]</sup>和复合双极板<sup>[18-20]</sup>3 种。

石墨双极板。石墨因具有高强度、高密度以及优良的导电、导热性能成为最传统的双极板材料，而且其优良的耐久性和抗腐蚀性能也能满足 PEMFC 电池堆的酸性工作环境，是当前应用最多的双极板材料，因其优异的性能特点常被用作其他双极板材料性能的参照标准。但是，石墨本身是多孔结构，在加工时还要用特定的工艺将孔堵住，即便如此也难以保证石墨双极板最终的阻气性。同时，石墨质地较脆且易碎，无法做成薄板，切割加工周期长，石墨化温度高，因此加工难度大，成本较高，并且体积大，难以满足大批量生产，从而限制了其商业化发展和应用<sup>[2]</sup>。

金属双极板。金属双极板较石墨双极板有更高的导电性，并且阻气性也非常高<sup>[21]</sup>，可以很理想地阻隔氧化剂与还原剂。同时，金属双极板力学强度高，可以极大简化流道的加工工艺和成本，加工难度比较低，能够做到超薄 (0.1~0.3 mm)。所以与石墨双极板相比，金属双极板体积小、质量轻，大大增加了电池组的体积比功率<sup>[22]</sup>和质量比功率，为大规模生产和应用提供了可能。但金属双极板也存在一定的弊端，PEMFC 工作环境及工作状况对金属双极板的影响如图 2 所示<sup>[23]</sup>，在 PEMFC 工作环境中，受温度、湿度、电势等条件的影响，特别是在含有  $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的酸性工作环境中，金属双极板容易受到腐蚀，形成钝化层，使双极板与扩散层之间的接触电阻增大，影响其导电性能。此外，在酸性环境中容易发生点蚀，形成小孔，无法阻隔氧化剂与还原剂，影响电池的安全使用。而且金属双极板腐蚀产生的金属离子 (如  $\text{Fe}^{3+}$ ) 会污染电解液、毒化铂催化剂、降低离子电导率，极大影响了电池堆的使用性能。所以如何提高金属双极板的耐腐蚀性并保持其高导电性，成为金属双极板研究的焦点。

复合双极板。金属/碳复合双极板由金属和石墨相结合，以金属薄板为基底、石墨材料为流场，避免了金属直接接触电极而受到腐蚀，既保留了石墨双极板耐腐蚀的特性，又具有金属双极板优良的导电性和气体不透过性，减小了整个电池堆的体积和质量，具有较高的体积比功率和质量比功率<sup>[2,24]</sup>。Gautam 等<sup>[18]</sup>以纯酚醛树脂为聚合物基体，以剥离石墨 (Exfoliated Graphene, EG) 为导电填料，在室温下用模压法制备了碳/聚合物复合双极板并对其性能进行了表征，研究发现，这些板材具有较为理想的力学强度、优良的热稳定性和高导电性。此外，还有热固性和热塑性石墨复合材料，它们既改善了石墨的机械加工性能，又提高了生产效率。虽然复合双极板具有比较优异的性能，但是还需要大量研究来保证其导电性、力学性能和长期稳定性，同时其加工成本也还远远达不到大批量生产的要求。

图 2 PEMFC 工作环境及工作状况对金属双极板的影响<sup>[23]</sup>Fig.2 Effect of PEMFC working environment and working condition on metal bipolar plates<sup>[23]</sup>

## 2 PEMFC 双极板的表面防护

金属表面改性材料是目前双极板材料的研究热点之一。基体材料包括 Al<sup>[25]</sup>、Ni、Ti 和不锈钢<sup>[26]</sup>等, 表面改性材料分为碳基涂层(包括碳膜、过渡金属碳化物等)、金属基涂层(包括贵金属、金属氧化物、金属氮化物等)和导电高分子聚合物等。

不锈钢双极板具有高导电性、高耐腐蚀性以及良好的机械加工性能, 可以显著提高 PEMFC 电池堆的输出功率、改善燃料电池的热管理等, 并且成本较低, 在金属双极板材料中占据显著优势。然而, 未经表面改性的不锈钢双极板在 PEMFC 的酸性工作环境中 (pH 值为 2~3, 温度为 60~80 °C) 容易发生腐蚀, 形成一层导电性较差的钝化膜, 从而使不锈钢双极板的表面接触电阻增大, 降低其导电性能。此外, 不锈钢双极板反应析出的 Ni、Cr、Fe 等金属离子也会污染电解液, 使电池的欧姆阻抗和电荷转移阻抗明显增大, 直接影响电池堆的使用性能和燃料电池的使用寿命, 无法满足燃料电池的应用需求<sup>[27]</sup>。因此, 通过表面改性技术降低不锈钢双极板表面接触电阻、提高其导电性和耐腐蚀性就成为其商业化应用的关键。

当前, 在不锈钢双极板表面制备防护涂层来增强其耐腐蚀性并保持高导电性是有效的方法之一<sup>[27]</sup>, 也是当前各国学者研究的热点, 对不锈钢双极板各类涂层的大量研究表明, 拥有高化学惰性的碳基和金属基涂层对增强不锈钢双极板的耐腐蚀性和导电性、保障整个 PEMFC 电池堆的使用性能和寿命具有显著优势, 拥有广阔的发展前景。

### 2.1 碳基涂层

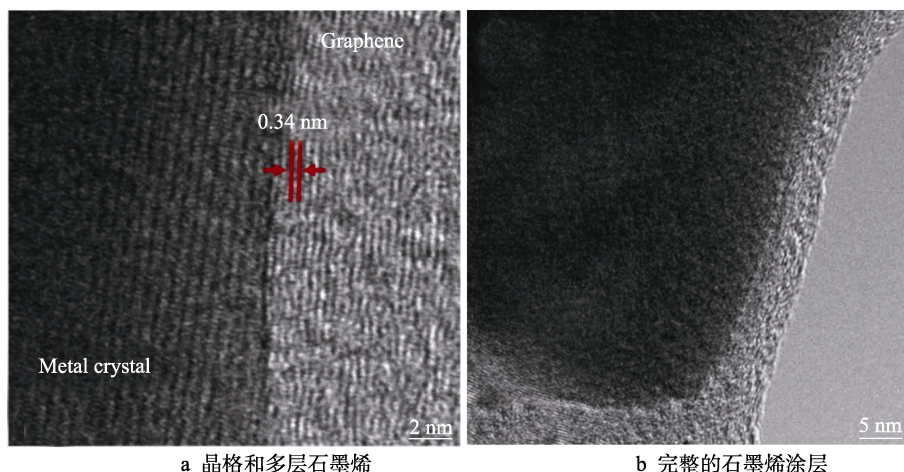
碳基涂层具有优异的耐腐蚀性能, 并且导电性、

导热性能优良<sup>[28]</sup>, 已经得到了广泛研究, 主要碳基种类有纯碳膜、过渡金属碳化物、碳/陶瓷复合涂层等。

1) 碳涂层。碳涂层在过去几年得到了非常广泛的研究和发展, 磁控溅射技术<sup>[29]</sup>因其低成本、高沉积速率而成为了在不锈钢双极板表面沉积碳涂层最常用且相对成熟的一种方法。Jin 等<sup>[30]</sup>用闭合场非平衡磁控溅射离子镀 (CFUBMSIP) 技术在 304 不锈钢表面沉积了碳膜, 并测定了碳膜的表面形貌、耐腐蚀性、界面接触电阻 (ICR)、与水的接触角等, 研究表明, 沉积后 ICR 值急剧减小, 与水接触角增大, 显著提高了 304 不锈钢的耐腐蚀性和导电性。Fukutsuka 等<sup>[31]</sup>使用等离子体辅助化学气相沉积 (PACVD) 技术在 SUS304 上涂覆碳膜, 研究表明, 与未涂覆的 SUS304 相比, 涂覆碳膜的不锈钢具有更高的导电性和耐腐蚀性。

石墨烯是从石墨中分离出来的单层碳原子结构, 强度高, 导电、导热性能优良, 具有极好的化学稳定性及热稳定性, 并且有较低的气液渗透性以及优异的离子屏蔽特性, 在金属双极板防护涂层领域有很高的研究和应用价值<sup>[32]</sup>。Pu 等<sup>[33]</sup>采用化学气相沉积法 (CVD) 在 SUS304 不锈钢和催化 Ni/SUS304 双层结构表面沉积了石墨烯, 研究表明, Ni/SUS304 双层结构表面的石墨烯覆盖率更高, 并且可以连续生成石墨烯保护层, 与裸钢相比, 耐腐蚀性有了显著增强。G/Ni/SUS304-900-4hr 试样的高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 图像如图 3 所示。图 3a 左侧显示了不锈钢表面晶格的清晰方向, 可以看到, 金属表面被多个石墨烯层覆盖。图 3b 表明石墨烯仍然可以在不完全均匀的金属表面上生长, 沿着金属表面延伸以提供完整的涂层。完整的石墨烯保护涂层保护了 Ni/SUS304-900-4hr 试样底层的不锈钢表面, 使之完全免受腐蚀和氧化的侵蚀。





a 晶格和多层石墨烯

b 完整的石墨烯涂层

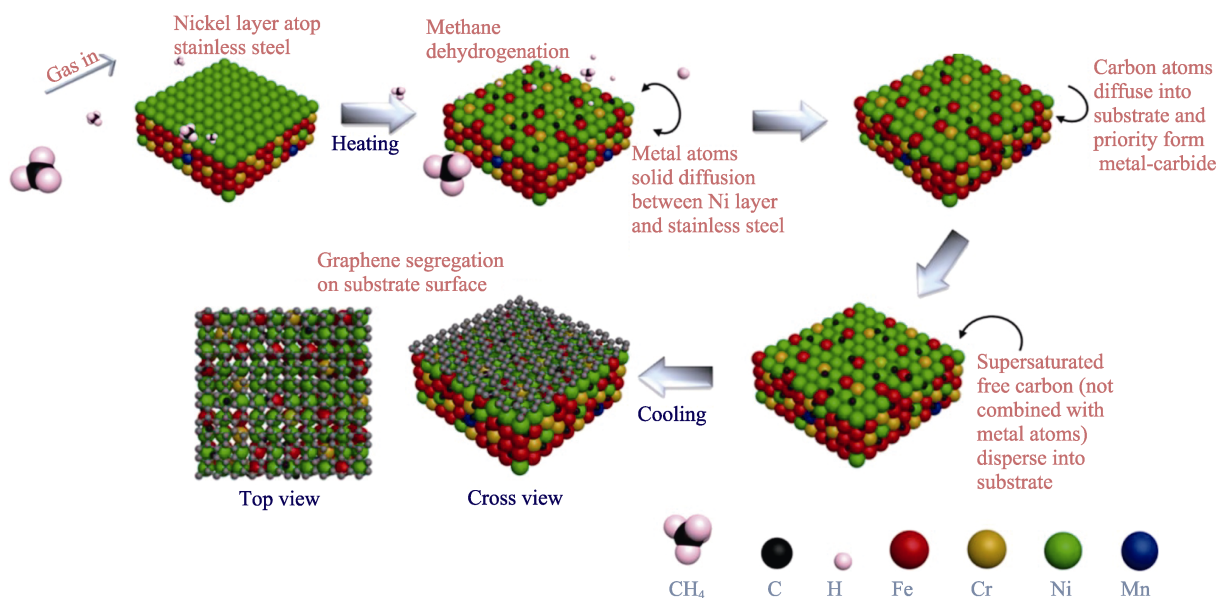
图 3 G/Ni/SUS304-900-4hr 的横截面 TEM 图像<sup>[33]</sup>Fig.3 Cross-sectional TEM images of G/Ni/SUS304-900-4hr<sup>[33]</sup>: a) lattice and multiple graphene layers; b) complete graphene coating

与裸钢相比, 镀 Ni 实现了 2 个功能: (1) 起到阻挡层的作用, 减缓碳原子向不锈钢中的扩散, 减少了金属碳化物的形成; (2) Ni 的高催化活性和高碳溶解性增加了碳源气体的热解速率, 易于形成多个石墨烯层, 完全覆盖不锈钢表面。Ni/SUS304 表面石墨烯涂层的形成机理如图 4 所示。

2) 过渡金属碳化物涂层。过渡金属碳化物涂层同样具有优良的耐腐蚀性和导电性<sup>[34]</sup>, 也是当前比较热门的不锈钢双极板表面涂层材料, 在降低 PEMFC 双极板制作成本、提高耐久性方面有较大的发展前景。Zhao 等<sup>[35]</sup>用 CFUBMSIP 技术在 316L 不锈钢双极板表面沉积了多层 Cr-C 涂层, 制备了 5 种不同成分的薄膜, 并用 X 射线衍射 (XRD) 技术和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征了溅射电流对 Cr 含量的影响, 测试了其 ICR 和耐腐蚀性能, 研究表明,  $\text{Cr}_{0.75}\text{C}_5$

表现出最佳性能, 几乎达到 DOC 2020 年技术指标。

除 Cr-C 涂层外, Ti-C 涂层也有相对稳定的电化学性能。Yi 等<sup>[36]</sup>采用了一种新策略, 利用磁控溅射方法, 通过 60 V 和 300 V 的偏置电压协同作用, 在双极板表面沉积了多层  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$  涂层, 并对其性能进行了分析测试, 研究发现, 涂层中柱状结构明显减少, 致密性增加, 耐腐蚀性增强。同时, 随着 300 V 偏压溅射时间的增加, 界面电导率增加, 纳米  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$  涂层中较低的碳腐蚀程度和较粗糙的表面也有助于增强界面导电性。如图 5 所示, 从实际应用的角度来看, 60 V/300 V (20/39) 样品的综合性能最好, ICR 值为  $1.85 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 腐蚀电流密度为  $0.32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此, 偏置电压的协同策略成功地提高了 PEMFC 金属双极板  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$  涂层的耐腐蚀性和界面导电性, 未来通过优化偏置电压和周期交替 a-C 层可能会进

图 4 Ni/SUS304 衬底上石墨烯形成机理示意图<sup>[33]</sup>Fig.4 Schematic diagram of graphene formation mechanism on Ni/SUS304 substrate<sup>[33]</sup>

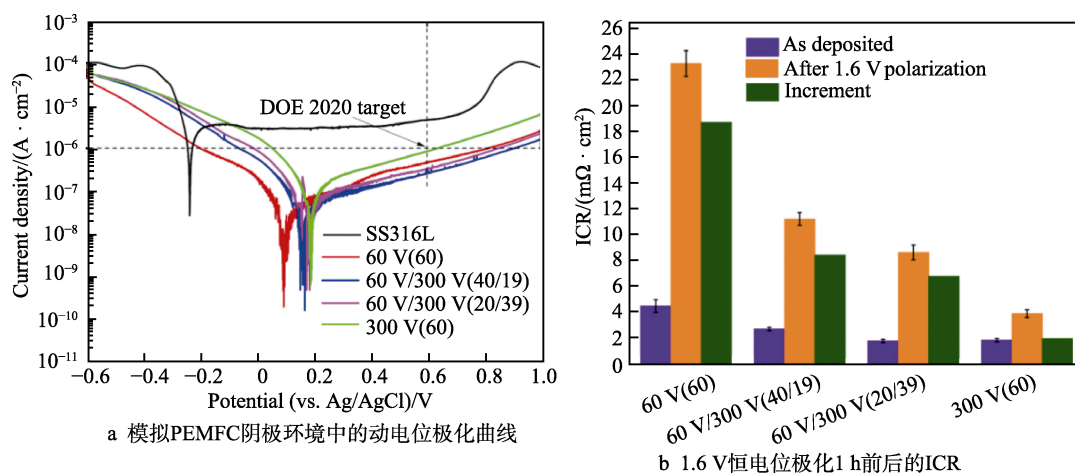
图 5  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$  涂层的电化学性能<sup>[36]</sup>

Fig.5 Electrochemical properties of  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$  coatings<sup>[36]</sup>: a) potentiodynamic polarization curves in simulated PEMFC cathode environment; b) ICR before and after 1.6 V potentiostatic polarization for 1 h

一步改善其性能, 拓宽了其在新能源材料和 PEMFC 双极板防腐涂层中的应用。

3) 碳/陶瓷复合涂层。碳/陶瓷复合涂层近几年因其高导电性和良好的耐腐蚀性得到了广泛研究, 工艺上以阴极电弧离子镀代替物理气相沉积, 解决了碳涂层溅射产率低的问题, 提高了碳的沉积速率, 并且与纯碳膜相比, 复合涂层极大降低了碳基涂层的制作成本。

Lee 等<sup>[37]</sup>采用阴极电弧离子镀 (Cathode Arc-ion Plating, CAIP) 方法在 SS316L 表面沉积了碳/陶瓷 (C/CrN) 复合涂层。扫描电子显微镜 (SEM) 结果表明, 复合涂层在不锈钢基体表面紧凑且致密; C/CrN-SS316L、CrN-SS316L 和裸 SS316L 样品的动电位极化曲线如图 6 所示, 可知, C/CrN-SS316L 在模拟阳极和阴极环境中的腐蚀电流密度分别下降到  $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $0.07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 在 PEMFC 的阴极环境下, C/CrN-SS316L 的最高保护效率为 99.80%; 恒电位实验结果表明, C/CrN 多层膜的耐蚀性显著提高; 腐蚀测试后的 C/CrN-SS316L 表面形貌结果表明, 在

腐蚀性 PEMFC 环境中, 附加的 C 涂层对针孔缺陷的点蚀具有显著的改善作用。此外, 恒压实力  $150 \text{ N}/\text{cm}^2$  下的界面接触电阻如图 7 所示, 可知, 当 C/CrN 涂层存在时, 表面电导较高, 在恒压实力  $150 \text{ N}/\text{cm}^2$  下, ICR 值约为  $12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 腐蚀试验后, ICR 值保持在较低水平。同时, C/CrN 多层膜具有较高的表面张力, 水接触角接近  $91^\circ$ 。该附加的 C 薄膜涂层具有更快的沉积过程, 并且性能优良, 制备成本较低, 是合适的 PEMFC 金属双极板涂层材料。

## 2.2 金属及其化合物涂层

1) 贵金属涂层。传统贵金属涂层材料具有很高的化学惰性, 所以它们在拥有高导电性的同时也具备非常优异的化学稳定性。研究人员将 Au、Ag、Pt 等贵金属应用于不锈钢双极板的防护涂层中<sup>[38]</sup>, 发现其明显阻止了双极板表面氧化膜的形成, 显著降低了表面的接触电阻, 并且耐腐蚀性优异, 减少了金属离子的反应析出和对电解液的污染, 从而保证了电池

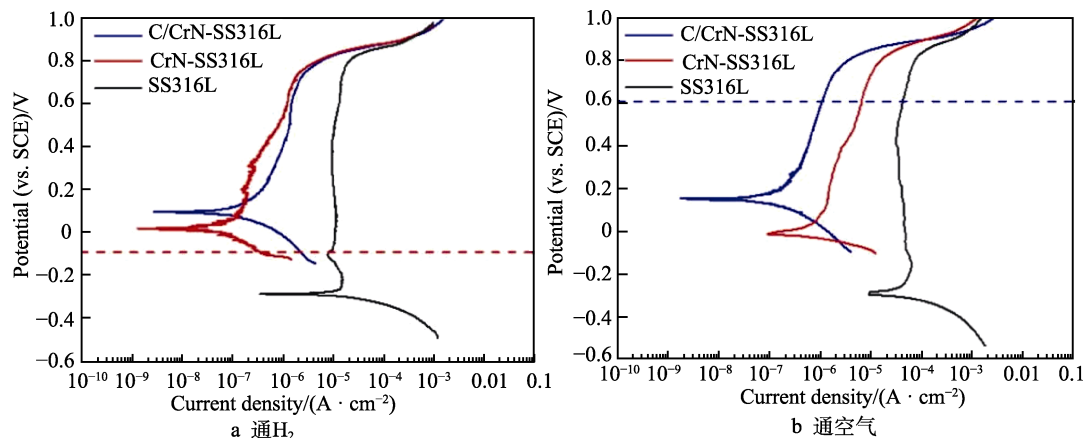
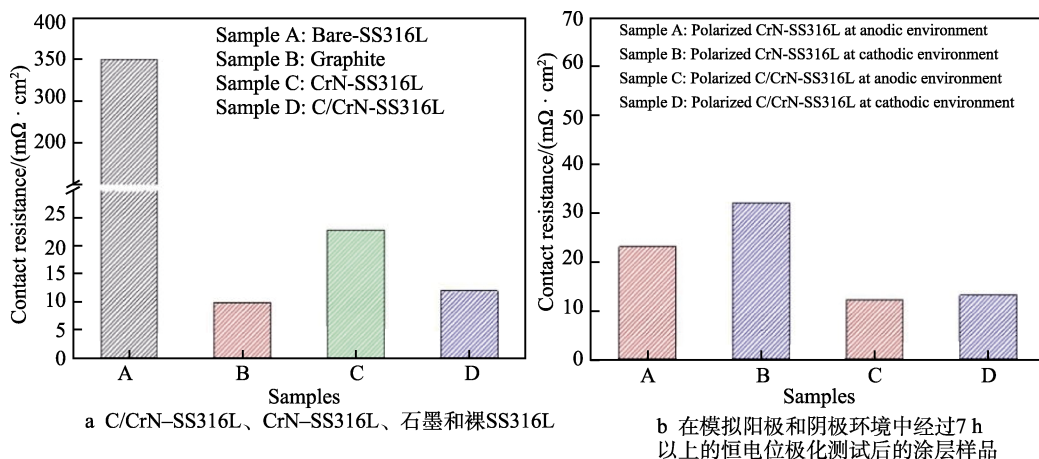
图 6 C/CrN-SS316L、CrN-SS316L 和裸 SS316L 样品的动电位极化曲线<sup>[37]</sup>

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of C/CrN-SS316L, CrN-SS316L and bare SS316L samples<sup>[37]</sup>: a)  $\text{H}_2$  purging; b) air purging

图7 恒压力 150 N/cm<sup>2</sup> 下的界面接触电阻<sup>[37]</sup>Fig.7 Interfacial contact resistances at a constant compaction force of 150 N/cm<sup>2</sup>: a) C/CrN-SS316L, CrN-SS316L, graphite and bare SS316L; b) coated samples after potentiostatic polarization testing for over 7 h in simulated anodic and cathodic environments

的使用性能。但是贵金属涂层高昂的制作成本从根本上限制了其商业化应用和发展, 所以需要发展和研究低成本金属涂层如 Ni、Ti、Cr 等, 或是将贵金属纳米颗粒掺杂到其他防护涂层中制备复合涂层, 以在获得各项优异性能的同时降低制作成本, 这也是未来不锈钢双极板涂层改性的一个发展方向。

2) 金属氧化物涂层。金属氧化物涂层可以明显降低双极板在酸性环境中的腐蚀速率, 具有非常好的化学稳定性, 其制备方法主要有化学气相沉积法 (CVD)、低压化学气相沉积法 (LPCVD) 等。

Manso 等<sup>[39]</sup>用 CVD 法在 316L 不锈钢表面沉积钽及其氧化物 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), 经过测试发现, 钽基涂层在 PEMFC 工作环境下具有良好的防腐性, 钽基涂层与  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  结合, 具有显著的介电特性, 改善了涂层的导电性能, 并且提高了涂层疏水性能 ( $>95^\circ$ ), 同时致密的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜也可以在酸性环境下很好地保护不锈钢基体。潘红涛<sup>[40]</sup>用 2 种制备工艺相结合的方法在 SS304 表面制备  $\text{SnO}_2$  涂层, 研究发现, 溶胶-凝胶浸渍提拉 2 次、180 $^\circ$  醇热反应 3 h 的表面涂层具有良好的导电性和耐腐蚀性, 阴极腐蚀电流密度最低可达  $0.133 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ICR 值最低可达  $217 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。为改善其导电性, 采用同样的方法制备掺杂 Pb 的  $\text{SnO}_2$  涂层, 腐蚀电流密度和 ICR 值分别可达  $0.115 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $14.9 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 显著增加了基体导电性和耐蚀性。

金属氧化物涂层虽然具有非常优异的耐腐蚀性能, 可以很好地保护基体, 但是其导电性也一直没有达到商业化生产和应用的要求, 所以在保证其耐腐蚀性的同时提高其导电性成为当前研究和发展的主要课题。

3) 金属氮化物涂层。金属氮化物具有良好的耐腐蚀性和导电性, 目前已经成为比较热门的金属双极板表面改性材料, 其中 Ti 和 Cr 的氮化物是当前的研究热点。金属氮化物涂层的制备方法主要有物理气相沉积 (PVD)<sup>[41]</sup>、电弧离子镀<sup>[42]</sup>和磁控溅射法<sup>[43]</sup>。

Wang 等<sup>[42]</sup>采用电弧离子镀 (AIP) 技术在 316L 不锈钢基体表面制备了 Ti/(Ti,Cr)N/CrN 复合涂层, 并通过 SEM 和 XRD 对涂层进行表征。研究表明, 涂层样品与碳纸在  $150 \text{N}/\text{cm}^2$  下的 ICR 值为  $4.9 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 大大低于 SS316L 基体的 ICR 值。在模拟 PEMFC 工作条件下进行动电位和静电位测试, 以研究涂层样品的腐蚀行为, 发现镀层具有良好的防腐性能, 腐蚀电流密度为  $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀后的表面形貌表明, 涂层对基体具有良好的保护作用, 使单电池的性能显著提高。龚改宇<sup>[44]</sup>采用多弧离子镀在 316L 不锈钢基体表面制备了 AlCrN、TiAlCrN 涂层, 并对改性后的不锈钢进行了性能分析, 发现 AlCrN、TiAlCrN 涂层显著增强了不锈钢基体的耐腐蚀性, 并且 TiAlCrN 涂层的耐腐蚀性和稳定性相较 AlCrN 涂层的更为优异, 除此之外, TiAlCrN 涂层的导电性也是明显高于 AlCrN 涂层和不锈钢基体的导电性。Jin 等<sup>[43]</sup>采用非平衡磁控溅射法 (CFUMSIP) 在 316L 不锈钢表面制备了不同含氧量的 TiNO 涂层, 通过测试和分析发现 (见图 8), 在 TiN 涂层中掺杂氧气可以显著提高 TiN 涂层在模拟 PEMFC 阴极环境中的抗氧化性和耐腐蚀性, 尤其是提高 SS316L 双极板的耐高电位腐蚀性。然而, TiNO 涂层仍存在一些不足, 如极化后该涂层的 ICR 值不符合 DOE 2020 标准, 因此, 需要进一步改善 TiN 涂层的导电性, 例如研究制备具有优良导电层的多层结构。

## 2.3 导电高分子聚合物涂层

导电高分子聚合物涂层可以对 PEMFC 双极板起到很好的防护作用, 具有良好的耐腐蚀性和导电性, 受到了广泛关注, 其中研究较多的是聚苯胺 (PANI) 和聚吡咯 (PPy), 主要制备方法有电沉积等。

江自然等<sup>[45]</sup>采用恒电流法在 304 不锈钢表面电沉积了聚苯胺涂层, 并在模拟的 PEMFC 阴极环境下对其耐腐蚀性和导电性进行了测试, 研究发现,



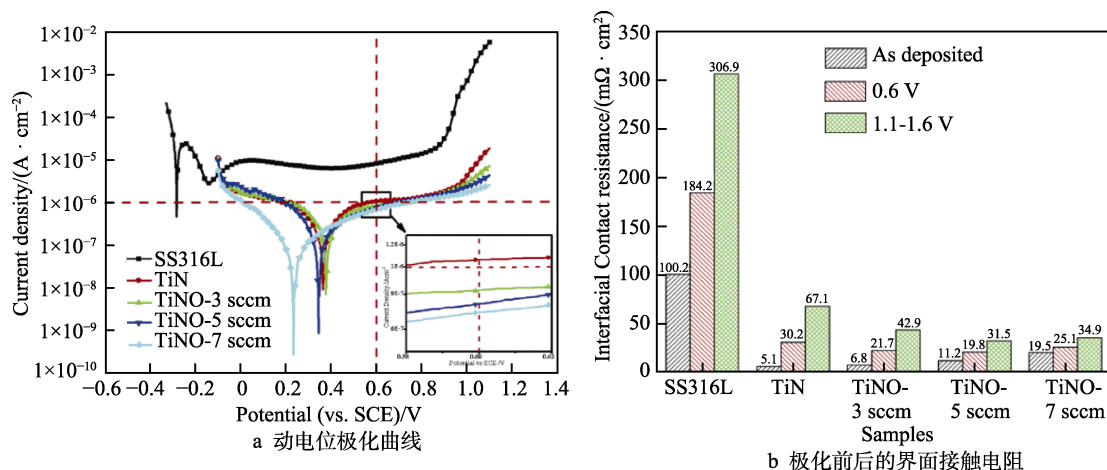
图 8 室温下不同涂层样品的电化学性能<sup>[43]</sup>

Fig.8 Electrochemical properties of different coating samples at room temperature<sup>[43]</sup>: a) potentiodynamic polarization curves; b) interfacial contact resistance before and after polarization

聚苯胺涂层可显著降低基体的腐蚀电流密度和腐蚀速率,具有优良的耐蚀性和耐久性,并且与裸钢相比,腐蚀后涂层试样的 ICR 值更低、导电性更好。Liu 等<sup>[46]</sup>以聚吡咯和石墨烯为原料,采用循环伏安法在 304 不锈钢表面直接电沉积了聚吡咯/石墨烯复合镀层,并将其性能与单一聚吡咯涂层和裸钢进行了比较,结果如图 9 所示。研究表明,复合涂层降低了基体的腐蚀电流密度,并在整个浸泡过程中保持了较高的开路电位,比单一聚吡咯涂层更有效地提高了基体的耐腐蚀性,同时还具有更高的化学稳定性和更好的导电性,这可能与石墨烯优越的导电性和复合涂层的层状结构有关。因此,在聚吡咯涂层中掺杂石墨烯制备复合涂层是 PEMFC 双极板在商业化应用中的一种选择。

导电高分子聚合物涂层本身性能优异,而且制备方法相对简单,但单一的聚合物涂层还难以满足 PEMFC 双极板的高导电性、耐腐蚀性和稳定性的工作要求<sup>[47]</sup>,故还需要进行大量研究,以解决其本身存在的诸多问题,比如将石墨烯、金属及其化合物等与导电高分子聚合物结合制成复合涂层以获得更高的

耐蚀性、耐久性和导电性,延长 PEMFC 的使用寿命,提高电池堆的使用性能。

## 2.4 疏水涂层

涂层的疏水性能可以在很大程度上决定 PEMFC 双极板的腐蚀速率,因为疏水涂层大多具有一定的粗糙度,可以形成空气层来阻挡腐蚀性离子的浸入。常用的超疏水涂层制备方法主要有溶胶凝胶法、水热法和刻蚀法等<sup>[48]</sup>。在金属防护方面,超疏水涂层已经得到了研究应用,并取得了良好的效果<sup>[49-50]</sup>。Kang 等<sup>[51]</sup>采用化学沉积法在腐蚀后的多孔铝膜模板上沉积了镍纳米粒子,然后通过 FAS-17 改性使其具备超疏水性(水接触角为  $(164 \pm 2)^\circ$ ),改性后的模板力学强度得到了增强,并且具备较高的化学稳定性和热稳定性。

超疏水涂层可以在一定程度上防止不锈钢表面腐蚀,但难以保持长久的稳定性,在确保耐蚀性的同时提高导电性也是需要改进的方向之一,在实际应用中还存在大量问题,有很大的发展空间。

本文对上述 4 类涂层的主要制备方法及性能进行总结,如表 2 所示。

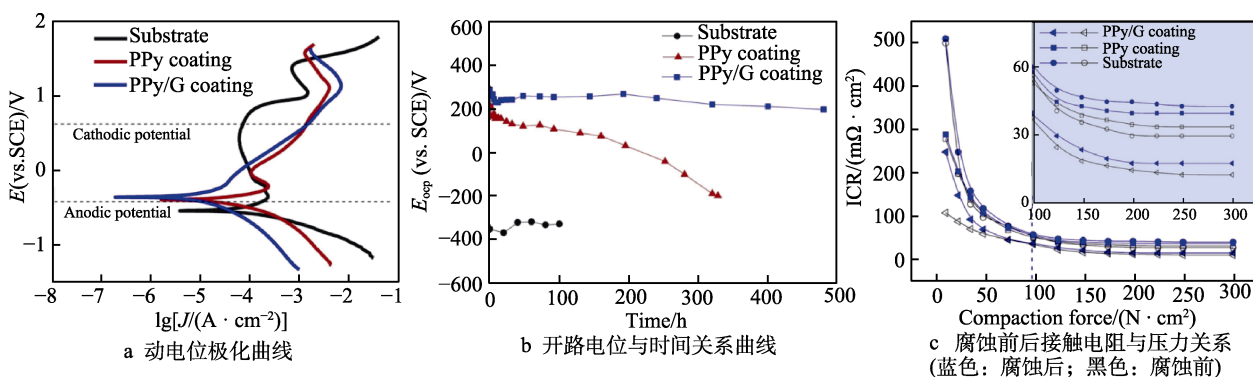
图 9 304 裸钢、PPy 涂层和 PPy/G 复合涂层的电化学性能<sup>[46]</sup>

Fig.9 Electrochemical properties of bare 304SS, PPy and PPy/G composite coating<sup>[46]</sup>: a) potentiodynamic polarization curves; b)  $E_{ocp}$  versus time curves; c) contact resistance versus compaction forces before and after corrosion (blue marks: after corrosion; black marks: before corrosion)



表 2 各类涂层主要制备方法及性能总结  
Tab.2 Summary of main preparation methods and properties of coatings

Type of coating	Main preparation methods	Performance
Carbon-based coating	Magnetron sputtering, Ion plating, CVD	Good corrosion resistance, but weak electrical conductivity
Coating of metals and their compounds	Electrochemical metallizing, Magnetron sputtering, LPCVD, Arc ion plating	Good electrical conductivity, but weak corrosion resistance (except for precious metal coatings)
Conductive polymer coating	Electrodeposition	Excellent corrosion resistance and electrical conductivity, but poor stability of a single coating
Hydrophobic coating	Chemical Deposition, Electrodeposition	Excellent hydrophobic properties (corrosion resistance), but conductivity requires further testing

### 3 结论与展望

当前制备防护涂层是对 PEMFC 双极板防护有效的方法之一,也是国内外的研究热点,但是涂层种类繁多且性能存在一定的差异,还需要根据实际应用来选择不同性能的涂层。

1) 石墨双极板是现阶段应用较多的双极板材料,但其体积比功率和质量比功率依旧无法满足 PEMFC 的商业化应用和发展,金属双极板具有较高的体积比功率和质量比功率,为大规模生产和应用提供了可能,但是金属双极板在 PEMFC 酸性工作环境中容易受到腐蚀,形成钝化层,影响电池堆使用性能,所以如何提高其耐腐蚀性和导电性,已成为当前 PEMFC 研究领域的热点。

2) 石墨烯作为一种新兴材料,在金属双极板防护涂层领域有着其他材料无可比拟的优势,但单一的石墨烯碳膜对金属双极板无法达到长效防护,理想的石墨烯复合涂层具有优异的耐腐蚀性能和稳定性,可以对不锈钢基体进行长效防护,而这也需要大量的研究试验推动其商业化应用。

3) 过渡金属碳化物和过渡金属氮化物有极好的物理、化学和力学性能,在 PEMFC 工作环境中有优异的耐腐蚀性和稳定性,并且还能保持高导电性,是 PEMFC 双极板理想的涂层材料之一,有良好的发展前景。此外,碳/陶瓷复合涂层也能够满足金属双极板耐腐蚀性和高导电性的要求,并且极大地降低了碳基涂层的成本,具有很大的商业化研究和应用价值。

在保证双极板满足 PEMFC 运行环境的前提下,尽可能地提升其耐蚀性和导电性,保障电池堆的使用性能,延长使用寿命,并尽可能地降低成本,仍然是未来推进并实现 PEMFC 规模化、批量化生产的关键。除此之外,如何增强涂层与基体的结合力来充分发挥其性能优势,这也是今后双极板涂层改性工作研究和发展的方向之一。

#### 参考文献:

[1] BAROUTAJI Ahmad, ARJUNAN Arun, RAMADAN

- Mohamad, et al. Advancements and Prospects of Thermal Management and Waste Heat Recovery of PEMFC[J]. International Journal of Thermofluids, 2021, 9: 100064.
- [2] 丛涛泉. 质子交换膜燃料电池不锈钢双极板表面改性研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2018: 1-43.
- CONG Tao-quan. Surface Modification of Stainless Steel Bipolar Plates for PEMFC[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2018: 1-43.
- [3] 康彬. 高温 PEMFC 不锈钢双极板的电化学性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2014: 1-53.
- KANG Bin. The Electrochemical Behaviors of Stainless Steel Bipolar Plate in High Temperature PEMFC[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2014: 1-53.
- [4] YAN Wei-qing, ZHAO Yi-man, ZHANG Yi-fan, 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.
- [5] SADEGHIAN Zahra, HADIDI M R, SALEHZADEH Delaram, et al. Hydrophobic Octadecylamine-functionalized Graphene/TiO<sub>2</sub> Hybrid Coating for Corrosion Protection of Copper Bipolar Plates in Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 15380-15389.
- [6] 梁凤丽, 闻冉冉, 毛军逵, 等. PEMFC 流道结构研究现状及发展趋势[J]. 南京航空航天大学学报, 2021, 53(4): 477-503.
- LIANG Feng-li, WEN Ran-ran, MAO Jun-kui, et al. Status and Development Trend of PEMFC Flow Channel Structure[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2021, 53(4): 477-503.
- [7] 刘明. 薄型 316L 不锈钢用作质子交换膜燃料电池双极板材料表面改性的研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2017: 1-88.
- LIU Ming. Study on Surface Coating of 316L Stainless Steel Sheet for PEMFC Bipolar Plates[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2017: 1-88.
- [8] YANG Ling-xu, LIU Rui-jia, WANG Ying, et al. Corrosion and Interfacial Contact Resistance of Nanocrystalline  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N Coating on 430 FSS Bipolar Plates in The Simulated

- PEMFC Anode Environment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(63): 32206-32214.
- [9] 刘颖, 赵洪辉, 盛夏, 等. 质子交换膜燃料电池双极板材料及制备综述[J]. *汽车文摘*, 2021(5): 48-54.  
LIU Ying, ZHAO Hong-hui, SHENG Xia, et al. Review on Materials and Preparation of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates[J]. *Automotive Digest*, 2021(5): 48-54.
- [10] KARIMI Shahram, FRASER Norman, ROBERTS Brownyn, 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: 1-22.
- [11] 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): 3094-3107.
- [12] 方亮. 燃料电池不锈钢双极板表面改性研究进展[J]. *电源技术*, 2013, 37(7): 1265-1270.  
FANG Liang. Progress on Surface Coatings of Stainless Steel Bipolar Plates in Fuel Cells[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, 37(7): 1265-1270.
- [13] WILBERFORCE Tabbi, EI H Z, OGUNGBEMI Emmanuel, et al. A Comprehensive Study of The Effect of Bipolar Plate (BP) Geometry Design on The Performance of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 111: 236-260.
- [14] SONG Yu-xi, ZHANG Cai-zhi, LING Chun-yu, et al. Review on Current Research of Materials, Fabrication and Application for Bipolar Plate in Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 45: 29832-29847.
- [15] WANG H, TURNER J. A Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates[J]. *Fuel Cells*, 2010, 10(4): 510-519.
- [16] DAWSON R J, PATEL A J, RENNIE A E W, et al. An Investigation into the Use of Additive Manufacture for the Production of Metallic Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Fuel Cell Stacks[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2015, 45(7): 637-645.
- [17] LEE H E, CHUNG Y S, KIM S S. Feasibility Study on Carbon-felt-reinforced Thermoplastic Composite Materials for PEMFC Bipolar Plates[J]. *Composite Structures*, 2017, 180: 378-385.
- [18] GAUTAM R K, KAR K K. Preparation, Characterization, and Properties of Resole Type Phenolic Resin/Exfoliated Graphite Composite Bipolar Plates for PEM Fuel Cell[J]. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 2015, 7(5): 429-434.
- [19] DURSUN B, YAREN F, UNVEROGLU B, et al. Expanded Graphite-Epoxy-Flexible Silica Composite Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *Fuel Cells*, 2014, 14(6): 862-867.
- [20] LIM J W, KIM M, KIM K H, et al. Innovative Gasketless Carbon Composite Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 19018-19026.
- [21] YI Pei-yun, PENG Lin-fa, ZHOU Tao, et al. Cr-N-C Multilayer Film on 316L Stainless Steel as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1535-1543.
- [22] FU Kai-lin, TIAN Tian, CHEN Ya-nan, et al. The Durability Investigation of a 10-Cell Metal Bipolar Plate Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(7): 2605-2614.
- [23] 裴普成, 李子钊, 任棚, 等. PEM 燃料电池用金属双极板及其涂层的研究进展[J]. *清华大学学报*, 2021, 61(10): 1025-1038.  
PEI Pu-cheng, LI Zi-zhao, REN Peng, et al. Advances in Metal Bipolar Plates and Coatings for PEM Fuel Cells[J]. *Journal of Tsinghua University*, 2021, 61(10): 1025-1038.
- [24] 潘红涛, 徐群杰, 云虹, 等. 质子交换膜燃料电池用不锈钢双极板的腐蚀与表面改性研究进展[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(8): 585-590.  
PAN Hong-tao, XU Qun-jie, YUN Hong, et al. Progress in Corrosion and Surface Modification of Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Corrosion & Protection*, 2011, 32(8): 585-590.
- [25] MAWDSLEY J R, CARTER J D, WANG X P, et al. Composite-coated Aluminum Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 106-112.
- [26] 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*, 2016, 42(14): 9135-9148.
- [27] 黄岗. 燃料电池不锈钢双极板表面改性研究进展[J]. *当代化工研究*, 2021(17): 165-166.  
HUANG Gang. Research Progress on Surface Modification of Stainless Steel Bipolar Plates for Fuel Cells[J]. *Modern Chemical Research*, 2021(17): 165-166.
- [28] LARIJANI M M, YARI M, AFSHAR A, et al. A Comparison of Carbon Coated and Uncoated 316L Stainless Steel for Using as Bipolar Plates in PEMFCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(27): 7400-7404.
- [29] 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 Jiao-jiao, LIU Zhi-liang, ZHANG Wei, et al. Research Progress in Carbon Coating Materials for PEMFC Bipolar Plates[J]. *Battery Bimonthly*, 2020, 50(6): 590-593.
- [30] JIN Wei-hong, FENG Kai, LI Zhu-guo, et al. Properties of Carbon Film Deposited on Stainless Steel by Close Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 531: 320-327.
- [31] 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): 199-205.
- [32] 付红丽, 赵继鹏, 方露, 等. 石墨烯在金属防护中的应用与展望[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 202-208.
- FU Hong-li, ZHAO Ji-peng, FANG Lu, et al. Application of Graphene in Corrosion Protection of Metals and Its Prospect[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 202-208.
- [33] PU Nen-wen, SHI Gia-nan, LIU Yih-ming, et al. Graphene Grown on Stainless Steel as a High-performance and Ecofriendly Anti-corrosion Coating for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Bipolar Plates[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 248-256.
- [34] WANG Lun, TAO You-kun, ZHANG Zhen, et al. Molybdenum Carbide Coated 316L Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 44(10): 4940-4950.
- [35] ZHAO Yong, WEI Lin, YI Pei-yun, 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): 1142-1150.
- [36] YI Pei-yun, ZHANG Wei-xin, BI Fei-fei, et al. Enhanced Corrosion Resistance and Interfacial Conductivity of  $\text{TiC}_x/\text{a-C}$  Nano-layered Coatings via Synergy of Substrate Bias Voltage for Bipolar Plates Applications in PEMFCs[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(22): 19087-19096.
- [37] LEE S H, WOO S P, KAKATI N, et al. Corrosion and Electrical Properties of Carbon/Ceramic Multilayer Coated on Stainless Steel Bipolar Plates[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 303: 162-169.
- [38] 郭平. 燃料电池不锈钢双极板表面改性研究进展[J]. 化学工程与装备, 2018(8): 293-294.
- GUO Ping. Research Progress on Surface Modification of Stainless Steel Bipolar Plate for Fuel Cell[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2018(8): 293-294.
- [39] MANSO A P, MARZO F F, GARICANO X, et al. Corrosion Behavior of Tantalum Coatings on AISI 316L Stainless Steel Substrate for Bipolar Plates of PEM Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(40): 20679-20691.
- [40] 潘红涛.  $\text{SnO}_2$  膜改性质子交换膜燃料电池用不锈钢双极板的研究[D]. 上海: 上海电力学院, 2012: 1-58.
- PAN Hong-tao. The Study on Modification of 304 Stainless Steel Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Coating  $\text{SnO}_2$  Film[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2012: 1-58.
- [41] MANI S P, RAJENDRAN N. Corrosion and Interfacial Contact Resistance Behavior of Electrochemically Nitrided 316L SS Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Energy, 2017, 133: 1050-1062.
- [42] WANG Sheng-li, HOU Ming, ZHAO Qing, et al.  $\text{Ti}/(\text{Ti,Cr})\text{N}/\text{CrN}$  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): 168-174.
- [43] JIN Jie, HU Meng-lei, ZHAO Xiao-hua. Investigation of Incorporating Oxygen Into  $\text{TiN}$  Coating to Resist High Potential Effects on PEMFC Bipolar Plates in Vehicle Applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(43): 23310-23326.
- [44] 龚孜宇. PEMFC 双极板表面  $\text{AlCrN}$  与  $\text{TiAlCrN}$  薄膜的工艺优化及耐腐蚀性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021: 1-58.
- GONG Zi-yu. Optimized Preparation and Electrochemical Properties of  $\text{AlCrN}$  and  $\text{TiAlCrN}$  Film on Bipolar Plates of PEMFC[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021: 1-58.
- [45] 江自然, 肖海波, 阳东方, 等. 质子交换膜燃料电池双极板用不锈钢的聚苯胺涂层改性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(2): 285-292.
- JIANG Zi-ran, XIAO Hai-bo, YANG Dong-fang, et al. Electrodeposited Polyaniline Coating on Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(2): 285-292.
- [46] LIU S, PAN T J, WANG R F, et al. Anti-corrosion and Conductivity of The Electrodeposited Graphene/Polypyrrole Composite Coating for Metallic Bipolar Plates[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136(C): 105237.
- [47] 谭茜匀, 王艳丽. 质子交换膜燃料电池不锈钢双极板的腐蚀行为及其表面防护的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 192-200.
- TAN Qian-yun, WANG Yan-li. Research Progress on Corrosion Behavior and Surface Protection of Stainless Steel Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 192-200.
- [48] 王霞, 王辉, 侯丽, 等. 超疏水防腐蚀涂层的研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(6): 73-81.
- WANG Xia, WANG Hui, HOU Li, et al. Research Progress in Superhydrophobic Anticorrosion Coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(6): 73-81.
- [49] GAO Xiao-yu, GUO Zhi-guang. Mechanical Stability, Corrosion Resistance of Superhydrophobic Steel and Repairable Durability of Its Slippery Surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 512: 239-248.
- [50] CHENG Yuan-yuan, LU Shi-xiang, XU Wen-guo, et al. Controllable Fabrication of Superhydrophobic Alloys Surface on Copper Substrate for Self-cleaning, Anti-icing, Anti-corrosion and Anti-wear Performance[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 333: 61-70.
- [51] KANG Chao, LU Hou-fang, YUAN Shao-jun, et al. Superhydrophilicity/Superhydrophobicity of Nickel Microarrays Fabricated by Electroless Deposition on an Etched Porous Aluminum Template[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 1-8.