

PEMFC 铝合金双极板表面改性研究现状与发展

蒋啸¹, 李伟¹, 刘玉来², 李秀兰^{1,2*}, 周新军¹, 王永¹

(1.四川轻化工大学 机械工程学院, 四川 宜宾 644000; 2.西安长峰机电研究所, 西安 710065)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 作为第五代燃料电池, 是最具发展前景的新能源电池, 其中双极板作为 PEMFC 的核心元件, 不仅能将单一电池链接起来形成电池堆, 起到支撑作用, 还具有提供气体流道、隔绝阴阳极两端等作用, 对燃料电池工作性能、寿命起到关键作用。其中铝合金作为一种具有良好导电性能、成本低、轻质的材料, 在 PEMFC 双极板材料方面应用潜力巨大。但铝合金双极板耐腐蚀性不佳, 在 PEMFC 工作环境下极易被腐蚀, 且其表面生成的钝化膜, 增大了电池的接触电阻, 从而对电池性能和寿命产生不利影响, 而通过铝合金表面改性是解决该问题的主流方法。首先概述了 PEMFC 原理、双极板材料类型及内部环境, 然后阐述了 PEMFC 中铝合金双极板的服役问题, 并对近年来铝合金双极板的表面改性进行分类。重点概括了铝合金表面金属及其化合物涂层 (贵金属、金属氮/碳化物、镍磷金属涂层) 与非金属涂层 (碳基涂层、高分子聚合物涂层) 的结构设计、成分优化、服役性能特点。分析结果表明, 选用低成本、具有良好耐蚀性和导电性的金属掺杂的无定型碳、金属碳/氮化物涂层, 能降低双极板生产成本, 提高双极板工作性能, 并对涂层设计出多层复合涂层, 能打断涂层中的细长针孔缺陷, 提高涂层的完整性和致密性。在铝合金表面进行改性研究, 以提高其耐蚀性、导电性及服役稳定性, 对推动铝合金双极板在 PEMFC 电堆中的应用至关重要。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 铝合金双极板; 表面改性; 金属涂层; 非金属涂层

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)12-0081-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.12.006

Research Status and Development of Surface Modification of PEMFC Aluminium Alloy Bipolar Plate

JIANG Xiao¹, LI Wei¹, LIU Yulai², LI Xiulan^{1,2*}, ZHOU Xinjun¹, WANG Yong¹

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Sichuan Yibin 644000, China;

2. Xi'an Chang-feng Electromechanical Research Institute, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: As the fifth generation of new energy cells, the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is the most promising cell with advantages of higher conversion rates and zero pollution, and is considered to be one of the most desirable green energy sources and an ideal motive component for future new energy vehicles. As one of the most important components

收稿日期: 2023-07-28; 修订日期: 2023-10-21

Received: 2023-07-28; Revised: 2023-10-21

基金项目: 自贡市科技局重点科技计划项目 (2018YYJC08); 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室项目 (GK202208); 四川轻化工大学人才引进项目 (2018RCL12); 四川省科技计划资助 (2022YFG0289)

Fund: Zigong Science and Technology Bureau Key Science and Technology Projects (2018YYJC08); Foundation of Sichuan Provincial Key Lab of Process Equipment and Control (GK202208); Talent Introduction Program of Sichuan University of Science and Engineering (2018RCL12); Sichuan Provincial Science and Technology Program Funding (2022YFG0289)

引文格式: 蒋啸, 李伟, 刘玉来, 等. PEMFC 铝合金双极板表面改性研究现状与发展[J]. 表面技术, 2024, 53(12): 81-92.

JIANG Xiao, LI Wei, LIU Yulai, et al. Research Status and Development of Surface Modification of PEMFC Aluminium Alloy Bipolar Plate[J]. Surface Technology, 2024, 53(12): 81-92.

*通信作者 (Corresponding author)

of the PEMFC, the bipolar plate not only connects individual cells of the cell stack and plays a supporting role, but also provides a gas flow path, isolates the cathode and anode ends, transfers current and removes heat and reaction product water, which is particularly important to the working performance and service life of the PEMFC. In this paper, different bipolar plates are introduced. Graphite bipolar plate is the most used bipolar plate material due to its high electrical conductivity and corrosion resistance, but it is gradually replaced because of its high brittleness and processing difficulties, which limits its commercial development. Compared with graphite, metal bipolar plate is cheaper and easier to manufacture. As a common non-ferrous material with good electrical conductivity, low cost, light weight and ease of forming, aluminium alloy is often used as the base material for metal bipolar plate. However, the aluminium bipolar plate has poor corrosion resistance and is susceptible to corrosion in an operating environment of the PEMFC, producing a passivation film on its surface, which reduces the conductive efficiency of the cell. In addition, the released metal ions can diffuse to other components, causing performance deterioration of the cell. Scholars at home and abroad have explored the contradictory relationship between the corrosion resistance and electrical conductivity of aluminium alloy bipolar plates and found that an effective solution to this problem is to modify the surface of the bipolar plate. This paper briefly described the types of PEMFC materials, the internal environment and the corrosion of aluminium alloy bipolar plates, classifies the surface modification of aluminium alloy bipolar plates in recent years and outlined the performance characteristics of metallic coatings (precious metal, metal nitride carbide, nickel phosphorus metal coatings) and non-metallic coatings (carbon-based coatings, polymer compound coatings). In short, precious metal coatings have excellent electrical conductivity and chemical stability, but the higher price limits its commercial development; Metal nitride carbide coatings have good electrical and corrosion resistance and remain stable at higher temperature, using appropriate preparation processes to make effective advantage of it; Nickel phosphorus metal coatings slow down the corrosion of the substrate due to their unique corrosion resistance, while adding other metal elements can improve the chemical performance of the coatings; Carbon-based coatings are widely used for surface modification of bipolar plate due to its low cost, and the performance of carbon-based coatings can be improved by changing the ratio of sp^2 to sp^3 carbon. Polymer compound coatings have good corrosion resistance but poor electrical conductivity and require added compounds to improve its performance. Compared with single coating, multilayer composite coatings have better corrosion resistance and electrical conductivity, and can maintain stability in a long working time, which is a hot topic in the future research. It is particularly important to promote the development of aluminium bipolar plates by slowing down the corrosion rate and improving the electrical conductivity and efficiency of the bipolar plates.

KEY WORDS: proton exchange membrane fuel cell; aluminum alloy bipolar plate; surface modification; metal coatings; non-metal coatings

随着工业和社会经济不断发展,传统石化能源日益枯竭,以及温室气体大量排放造成的全球气候变化已成为人类需要共同面对的难题,而发展绿色新能源代替传统能源日益受到世界各国的重视^[1]。燃料电池被公认为绿色、高效、最有发展前景的新能源电池,在工作时能够将氢气和氧气通过电化学反应释放的能量直接转变为电能,生成物仅有水,具有高转化率、无污染等优点,将在我国实现“碳中和”目标进程中扮演重要的角色^[2-3]。其中质子交换燃料电池是最具发展前景的燃料电池,根据工作环境温度的不同,燃料电池类型可以分为高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)和 PEMFC 电池,而 HT-PEMFC 的工作环境温度较高(120~180℃)会加快对双极板的腐蚀,并且对质子交换膜的需求也高,现阶段对其研究较少。而 PEMFC 由于具有环保绿色、工作环境温度低(70~80℃)、高效等优点,是解决环境能源问题和发展新能源汽车动力源的重要措施之一^[4-6]。

PEMFC 由双极板和膜电极的“三明治”结构组成。双极板是 PEMFC 的核心零件之一,其质量约占电堆总质量的 80%,成本在 40%上下波动,具有分散燃料气体、隔绝阴阳极两端、串联单电池、传递电流以及排除反应产物的功能,双极板需要在酸性、湿热环境下具有耐腐蚀性,且对燃料电池其他部件与材料的相容性较高。然而双极板距离大规模推广还需进一步降低生产成本,并提高双极板的耐蚀性和导电性^[7-9]。

1 双极板材料

目前双极板的材料可以分为 3 种:石墨、复合材料、金属材料。石墨具有高效导电性能和耐腐蚀性,但由于石墨的脆性大、不易加工、成本较高以及长时间工作容易出现损坏等特点,限制了在双极板中的发展。复合材料的耐蚀性高、成形能力良好,但由于高

分子聚合物的加入, 其导电性较差, 加工复杂不易大批量生产。因此, 金属材料因其易加工、成本低、具有良好导电性和耐蚀性等优势而成为 PEMFC 双极板材料的首要之选^[10-12]。

金属双极板又可分为铝合金、钛合金以及不锈钢。其中铝合金作为一种常见的金属, 成本仅是钛合金的 1/3, 重量比不锈钢轻 65%, 双极板重量的减少将大大降低燃料电池车辆的总重量。此外, PEMFC 的整体轻量化在对重量要求严格的航空航天领域具有更广阔的应用前景^[13-14]。铝合金成形能力优异, 可以通过冲压、压铸、机械加工等方式成形复杂的流场。因此研究低成本、轻量化的铝合金双极板, 对其在 PEMFC 中的应用具有重要意义。

相同环境下, 铝合金的电阻率是不锈钢的 1/5 倍, 常温下铝合金的电阻率是钛合金的 1/3, 但铝合金的腐蚀效率是不锈钢的 10 倍, 铝合金在强酸性环境中无法抵抗长期腐蚀, 降低了 PEMFC 中铝合金双极板的耐久性。在腐蚀过程中溶解释放的金属离子会使膜电极中毒, 从而降低 PEMFC 的性能和寿命。此外, 铝合金表面氧化物的形成会导致高的界面接触电阻, 从而降低燃料电池的性能^[15-17]。

美国能源部 (DOE) 根据燃料电池的服役要求, 提出双极板 2025 性能指标参数: 体导电率 $>100 \text{ S/cm}$, 抗弯强度 $>59 \text{ MPa}$, 材料被腐蚀速率 $<10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 接触电阻 $<0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 质量功率密度达到 0.18 kg/kW , 抗拉强度 $>40 \text{ MPa}$ ^[18]。这一要求对众多金属双极板材料来讲仍具有较高的挑战性, 这引发了广大学者对金属双极板及表面改性的研究。近来对于不锈钢和钛合金的研究较多, 而对于铝合金的研究鲜为报道, 因此本文主要阐述了 PEMFC 铝合金双极板材料及其表面改性研究的进展, 并对其发展方向做了进一步展望。

2 PEMFC 内部环境及铝合金双极板的腐蚀行为

2.1 内部环境

PEMFC 内部环境呈强酸性 (pH 为 2~3, F^- 离子浓度为 $(2\sim5) \times 10^{-6}$), 工作温度较高 ($70\sim80^\circ\text{C}$), 燃料电池内部分为阴阳两极, 在阳极和阴极分别通入氢气和空气, 在阳极端氢气受到催化剂的作用生成氢离子 (H^+) 和电子 (e^-); 随后 H^+ 、 e^- 分别通过质子交换膜和外电路抵达阴极, 最后与氧气发生电化学反应, 从而形成铝合金双极板的腐蚀环境^[5,19], 其内部结构如图 1 所示。

2.2 铝合金双极板腐蚀行为

铝合金虽在酸性条件下会生成一层钝化膜延缓其腐蚀速率, 但在 PEMFC 酸性环境下由于 F^- 等离子存在及较高的工作温度, 导致铝合金表面生成的钝化

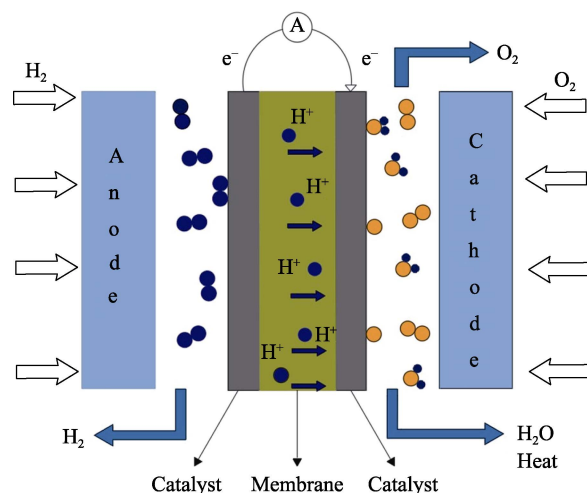


图 1 PEMFC 内部结构

Fig.1 Internal environment of PEMFC

膜的稳定性下降, 出现局部点腐蚀和钝化膜溶解现象, 失去了对基材的保护能力, 严重情况下可导致双极板穿孔腐蚀, 产生安全事故^[20]。

周和荣等^[21]研究了 AA1060 铝合金在 pH=3.1 下的腐蚀行为, 发现随着浸泡时间的延长, 铝合金表面点蚀坑尺寸数量不断增多, 最后演变为全面腐蚀。随着腐蚀时间的延长, 铝合金表面钝化膜发生局部破坏并形成点蚀坑, 且其钝化膜溶解, 生成氢氧化铝和硫酸铝的化合物。但随着时间的延长, 腐蚀产物沉积在铝合金表面, 一定程度上延缓了腐蚀的进一步发展。王振尧等^[22]研究了 LY12 合金不同时间下在 $0.02 \text{ mol/L NaHSO}_3 + 0.006 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液中的腐蚀现象, 发现在 HSO_3^- 和 Cl^- 的共同作用下, 其表面氧化膜迅速减薄, 加速点蚀源的形成, 随着时间推移, 铝合金表面微小的腐蚀孔逐渐变多并相互交联, 转变为疏松多孔蜂窝状的腐蚀坑。

Fetohi 等^[23-24]在介质为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-6} \text{ HF}$ 的溶液中, 对纯铝、AA1050 铝合金、AA6061 铝合金、AA3004 铝合金进行腐蚀, 测得腐蚀电流密度分别为 74.38 、 36.38 、 55.14 、 $44.9 \mu\text{A/cm}^2$, 接触电阻分别为 257.25 、 351.75 、 128.45 、 $311.25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 对比发现 AA6061 铝合金的耐蚀性优于其余 3 种合金, 由于 AA6061 合金含有微量 Cr 元素和 Cu 元素, 2 种金属元素的存在提高了 AA6061 铝合金的抗蚀性和导电性。李波等^[25]在 pH=3.5 的溶液中, 对 6061 铝合金和 2195 铝锂合金进行相同时间腐蚀。研究发现, 2195 铝锂合金的耐蚀性优于 AA6061 铝合金, 腐蚀 6 h 后, 2195 铝锂合金表面仅有少量点蚀坑, 而 6061 铝合金表面出现了大面积的腐蚀凹坑, 腐蚀坑的存在, 促使坑内发生晶间腐蚀, 而坑外发生耗氧腐蚀反应, 加速了腐蚀坑的深度和尺寸。这是由于 2195 铝锂合金中含有贵金属 Ag, Ag 元素的存在有效增强了 2195 铝锂合金的耐蚀性能。其余部分铝合金腐蚀情况见表 1。

表 1 铝合金双极板无表面改性腐蚀情况
Tab.1 Corrosion of aluminum alloy bipolar plate without surface modification

Substrate	Experimental temperature/°C	Electrolyte	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	ICR/($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Ref.
AA5083	70	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\times 10^{-6}$ HF	390	34	[26]
AA5251	25	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\times 10^{-6}$ HF	78	306.24	[27]
AA5052	70	0.001 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\times 10^{-6}$ HF	268.8	61.58	[28]

铝合金在酸性条件下极易被腐蚀,表面出现点蚀或者全面腐蚀,所形成的钝化膜虽延缓腐蚀的进行,但也降低了导电性。无表面改性的铝合金在 PEMFC 环境中不能长期维持材料稳定,无法满足 DOE 要求,不能直接作为双极板材料使用,因此需对其进行表面改性,以提高其耐蚀性和导电性。

3 铝合金双极板表面改性

为了改善铝合金耐蚀性和导电性之间的矛盾关系,需要在铝合金表面进行改性,从而达到导电性和耐蚀性的同步提升。表面改性方法多种多样,在铝合金表面制备涂层是提高基体性能的有效手段。涂层种类多样化,具体可分为金属涂层(贵金属、金属碳/氮化合物、镍磷金属涂层等)以及非金属涂层(碳基、高分子聚合物涂层等)[29-30]。

3.1 金属及其化合物涂层

3.1.1 贵金属涂层

贵金属化学惰性高,不易被氧化腐蚀,自身具有优良的耐蚀性和导电性,在铝合金双极板表面改性上具有一定的应用前景。

Jeong 等[31]研究 Pt 涂层保护性能,发现 Pt 涂层抑制了氧化层的形成,延缓了金属表面的腐蚀,在长期运行过程中具有良好的稳定性。但单一贵金属涂层成本较高,难以大规模推广。邢益彬等[32]通过磁控溅射离子镀将 Ag 掺杂在类石墨薄膜中,研究发现,Ag 填充在类石墨表面的缝隙中,随着电流的增加,Ag 颗粒逐渐变大,从而在类石墨表面形成致密的保护膜,与 AA6061 基体相比,腐蚀电流密度降低了 3 个数量级,表现出良好的导电性能、耐腐蚀性能。此外, Tsai 等[33]在 AA5052 铝合金表面制备了 Au/Ni-P 多层膜,研究发现 Au/Ni-P 多层膜比其他的 Ni-P 膜更致密、更耐腐蚀,在长期的运行下发现其性能更稳定;该团队[34]为提高 AA5052 铝合金的综合性能,在其表面制备了 Au-PTFE/Ni-P 多层膜,通过 SEM 图像显示 PTFE 颗粒均匀分布在 Au 基体中,由于 PTFE 的加入使该涂层的导电性略低于 Au/Ni-P 涂层,并抑制了用于沉积 Ni-P 的可用活性位点,导致沉积速率降低,涂层厚度减少,但基体的接触角从 23.2° 提高到 116.9°,并且运行 300 h 后 Au-PTFE/ Ni-P 多层膜的性能优于 Au/Ni-P 涂层。

贵金属涂层能有效地提升基体材料的性能,满足双极板的性能指标要求,但考虑到其成本太高,难以在商业化进程中大规模使用,如何提高贵金属涂层性价比成为关键。

3.1.2 金属氮/碳化物涂层

金属氮/碳化物涂层具有良好的导电性和耐蚀性,在较高的温度下仍具稳定性,通过恰当的制备工艺(如磁控溅射、电弧离子镀、化学镀等)能有效发挥氮/碳化物优势,以满足双极板性能要求,并且金属碳/氮化合物生产成本低,可大规模推广[19]。

Barranco 等[35]通过 PVD 技术在 AA5083 铝合金表面镀上 CrN 涂层,研究发现,CrN 涂层提高了铝合金双极板的导电性和耐蚀性,但一旦涂层表面出现裂纹,便为腐蚀溶液提供了到达基体的路径,涂层充当阴极并且基材充当阳极,促进腐蚀进行,在基材表面形成腐蚀坑。Jin 等[36]在 AA6061 铝合金表面沉积一层 TiN,测得接触电阻减小,其腐蚀电流密度仅为石墨双极板的 42%,但在长时间的工作下,双极板难以保持稳定状态。

单涂层表面往往存在一些针孔、裂纹等缺陷,不能满足 DOE 2025 标准,而采用多层复合涂层和涂层成分优化可以进一步提高对基体的保护性能。Li 等[19,37]采用非平衡磁控溅射离子镀在 AA5052 表面沉积 C、TiN、CrN、C/TiN、C/CrN 5 种涂层。从图 2a、b[37]可以看出,镀上 C/TiN、C/CrN 涂层对基体的保护最好,具有良好的耐蚀性能和导电性能,得益于 C/TiN、C/CrN 多层涂层结构以及较大的厚度(见图 2c),而单一的 TiN 和 CrN 涂层由于针孔和缺陷等问题会为腐蚀介质提供通道,使其直接与 AA5052 铝合金接触,导致严重腐蚀,在 10 h 恒电位测试后,由于 TiN 涂层与铝基体之间严重的电偶腐蚀,加速了铝合金腐蚀,使得腐蚀液中的金属离子浓度最高,而多层 C/CrN 由于其更为紧密、具有更高的化学惰性,延缓腐蚀进行,使得腐蚀溶液中的金属离子浓度最低。

此外,不同梯度的涂层也能提高涂层保护性能。Silva 等[38]使用磁控溅射法在 AA1100 铝合金表面制备梯度涂层 TiN/Ti 和均匀涂层 TiN/Ti。如图 3 所示,无论是均匀涂层还是梯度涂层都能有效地减缓基体腐蚀,由于梯度涂层中 N 含量不断变化,提高了基体与 Ti 金属层之间的黏附性,而且 N/Ti 比例改变使涂层晶体取向发生改变,使得涂层更为致密均匀、其晶粒更为细小,在 PEMFC 环境中,测得腐蚀电流密

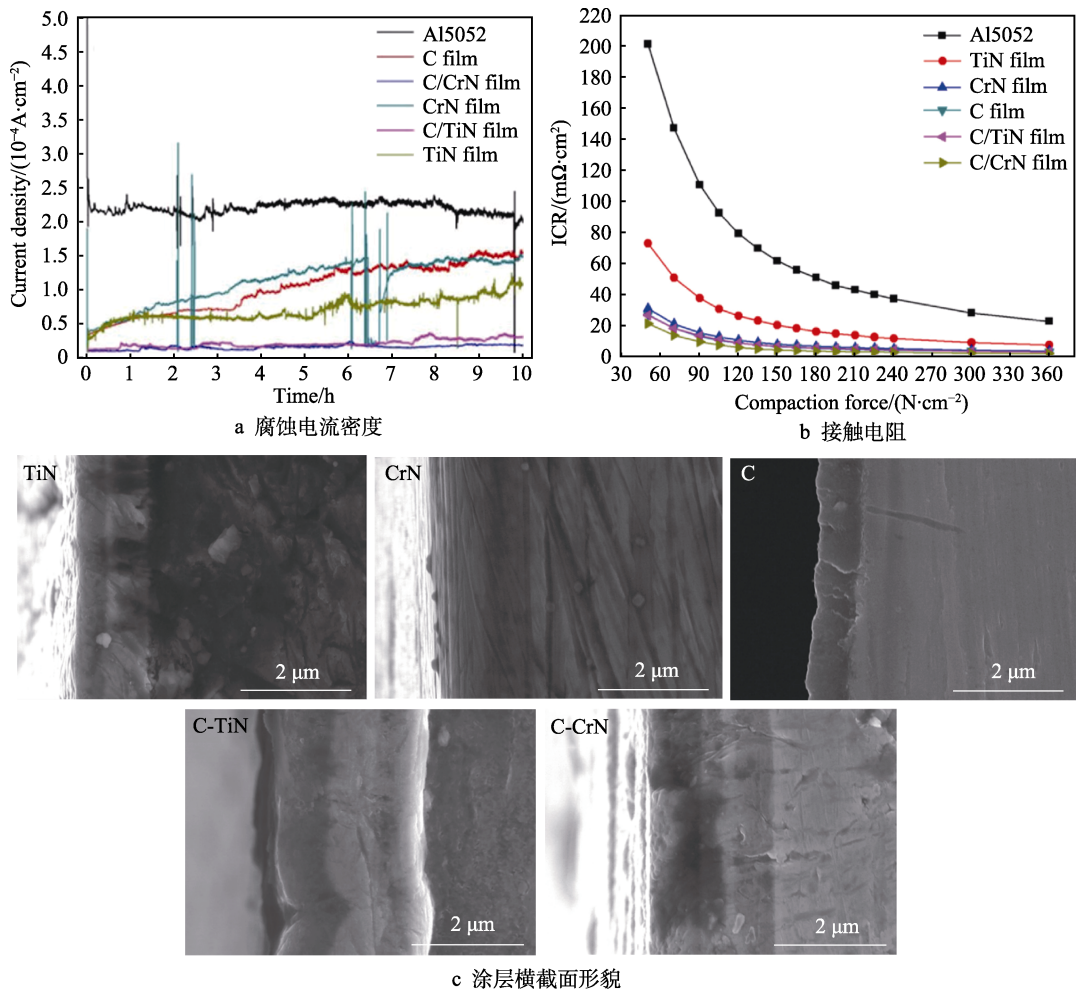


图 2 不同涂层对铝合金 AA5052 性能影响^[37]

Fig.2 Effect of different coatings on performance of aluminum alloy AA5052^[37]:
a) corrosion current density; b) contact resistance; c) cross-sectional images of coating

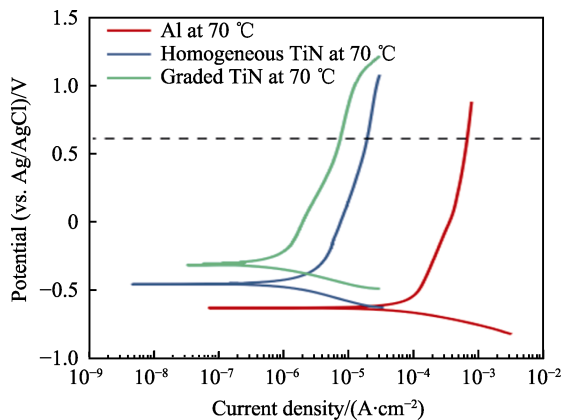


图 3 涂层对 AA1100 铝合金腐蚀电流影响^[38]

Fig.3 Effect of coating on corrosion current of AA1100 aluminum alloy^[38]

度为 $0.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 腐蚀电位为 -0.323 V 。Jin 等^[39]发现氧元素掺杂使 TiN 涂层中柱状晶粒数量减小, 柱状生长模式受到抑制, 涂层趋于致密, 随着氧元素含量的增加, Ti—N 键逐渐被替代, 形成了晶粒尺寸更小的 Ti—O 键, 氧与钛的结合能力显著提高, 提高了基材在 PEMFC 启停过程中的耐腐蚀性和稳定性。而 Yan

等^[40]在 AA6061 铝合金上制备不同厚度的 TiN/Ti 复合涂层和 $0.5 \mu\text{m}$ TiN 涂层, 发现 ($0.5 \mu\text{m}/0.125 \mu\text{m}$) TiN/Ti 复合涂层的耐蚀性能最佳, 但仍差于 $0.5 \mu\text{m}$ TiN 涂层, 这是由于镀 TiN/Ti 的试样与腐蚀性溶液接触的表面为 Ti, 而 Ti 本身的耐腐蚀性比 TiN 差, 但水接触角随着 TiN/Ti 上 Ti 厚度的增加而增加。

万云霄^[41]对六方氮化硼 (h-BN) 进行羟基处理, 并加入聚偏氟乙烯 (PVDF), 形成 PVDF/h-BNNS 复合涂层, 并通过 SEM 和 XRD 进行表征。研究发现, 加入 PVDF 使涂层更致密, 在模拟 PEMFC 工作环境下进行电化学测试, 该涂层对 AA5052 铝合金保护效率高达 99.988%, 腐蚀电流密度相比于基体降低了 4 个数量级, 恒电位腐蚀结果表明, 在进行 48 h 腐蚀后, 该涂层对基体的保护仍高达 99.149%, 这与 h-BN 具有良好的稳定性以及不可渗透性有关。除了上述提到的涂层外, 其余部分氮/碳化物涂层见表 2。

由此可见, 由于单一涂层本身的缺陷, 难以对基体起到有效的保护, 因此对涂层结构进行复合化设计, 或是通过其他元素掺杂形成复合膜层, 使涂层中的柱状晶粒减少, 降低涂层的孔隙率, 增加腐蚀离子

表 2 氮/碳化物涂层
Tab.2 Nitrogen/carbide coatings

Substrate	Method	Coating/surface modification	Experimentl temperature/℃	Electrolyte	$J_{corr}/$ ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	ICR/ ($m\Omega \cdot cm^2$)	Potentiostatic polarization	Ref.
AA6061	CFUMSIP	Ni-P/TiNO	70	0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.1×10^{-6} HF	0.088 5	50.5	0.6 V, 1 h, 1.1 $\mu A/cm^2$	[24]
AA6061	CFUMSIP	TiNO	70	0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.1×10^{-6} HF	1.17	28.2	0.6 V, 1 h, 30.1 $\mu A/cm^2$	[24]
A356	DC-RMS	TiN	25	—	473×10^3	60	—	[36]
AA1100	DC-RMS	TiN	25	—	421×10^3	70	—	[36]
AA1050	CFUMSIP	TiN/Ti	60	—	1.7	—	0.6 V, 8 h, 20 $\mu A/cm^2$	[42]
AA5083	CAE-PVD	CrN/ZrN	70	1 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	25.02	—	—	[43]
AA5083	PVD	CrN	70	1 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	73.24	—	—	[43]
AA5052	PVD	TiCN/TiC	—	0.5 mol/L H_2SO_4	—	—	—	[44]
AA5052	PVD	TiN/TiCN/TiC	—	0.5 mol/L H_2SO_4	—	—	—	[44]
AA6061	HVOF	Cr ₃ C ₂	70	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	65	—	—	[45]
AA2024	Electroless plating	Ni-P-TiC	80	0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.1×10^{-6} HF	15.6	8.315	—	[46]
AA2024	Electroless plating- Electrodeposition	Ni-P/Cr-C	80	0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.1×10^{-6} HF	1.30	8.175	—	[46]

到基体的路径,从而提高涂层的服役性能和寿命,但为了研究出性能更优、稳定性更强的涂层,还需要在电堆中进行长期检验。

3.1.3 镍磷涂层

镍磷涂层由于其较高的耐蚀性能,在基体表面形成的保护膜能减缓腐蚀速率,从而增强基体的耐蚀性,提高燃料电池的寿命。通过在镍磷金属涂层中掺入其他金属元素,能改善涂层性能。

Lin 等^[47]在 AA5052 合金的表面沉积 Ni-P 涂层,并通过电化学测试发现其腐蚀电流密度从 14.7 $\mu A/cm^2$ 降低到 2.72 $\mu A/cm^2$, 腐蚀电位向正方向移动,但随着腐蚀进行,在其表面会形成氧化膜,增加了界面接触电阻,降低了整体性能。为提高 Ni-P 涂层的耐蚀性和导电性,在涂层中掺杂 Co 元素是有效途径之一。Fetohi 等^[23]运用电镀电源技术将 Ni-Co-P 镀在 AA1050 铝合金、AA6061 铝合金、AA3004 铝合金上,发现随着 Co 与 Ni 的质量比降低,涂层的导电性逐渐提升,随着腐蚀的进行,铜离子会附着在合金表面上以形成金属铜阴极,与基体之间发生电偶腐蚀,增加铝合金的腐蚀速率,其中 AA1050 铝合金镀上该涂层后性能最佳,在模拟 PEMFC 阴极环境下,其腐蚀电流密度为 1.96 $\mu A/cm^2$, 接触电阻为 27.05 $m\Omega \cdot cm^2$ 。而 Liu 等^[48]发现随着涂层中 Co 含量增加, Ni-Co-P 涂层的沉积速率降低,从而使涂层的晶粒尺寸减小; Saito 等^[49-50]发现随着 Cu 含量的增加,提高了铝合金与 Ni-Co-P 的结合力,并在锌化处理后,涂层表面更为

平坦且致密。
此外,在 Ni-P 涂层中掺杂 Mo 元素也受到了广泛关注。Mo 的掺杂使 Ni-Mo-P 涂层具有更好的热稳定性和长期耐腐蚀性能^[51], Ferdous 等^[52]通过透射电镜图像(TSM)证实 Mo 的扩散促进 Ni-Mo-P 颗粒在铝合金表面形成团聚体的趋势。Bai 等^[53]发现 Ni-Mo-P 涂层性能受到镀液 pH 高低的影响,随着镀液 pH 值的升高,涂层的颗粒尺寸和沉积缺陷逐渐增大,如图 4 所示。结果显示,在 pH=7 下制备 Ni-Mo-P 涂层对 AA5052 铝合金的保护性能最佳,测得其腐蚀电流密度为 4.78 $\mu A/cm^2$, 并且在退火处理后,该涂层腐蚀速率的增加并不明显,其耐蚀性仍高于 Ni-P 涂层,而 Mo 会在 Ni-Mo-P 涂层晶界上积累并导致填充效应,以及形成 Mo 的氧化物,阻止了腐蚀介质和金属离子通过晶界扩散,使基体具有长期耐蚀性。其余部分镍磷金属涂层如表 3 所示。

镍磷金属涂层在一定程度上提高了基体耐蚀性,但仍达不到 DOE 性能要求,因此需要在涂层中掺杂元素来提升性能。相对于其他涂层,镍磷金属涂层接触电阻仍较高且优势不够明显,而且受到制备方法的影响,在推广过程中还需进行大量的研究。

3.2 非金属涂层

非金属涂层可分为碳基涂层和高分子聚合物涂层,目前受到广泛关注。在金属材料表面涂上一层致密均匀的涂层能提高基体耐蚀性和导电性^[57-58]。

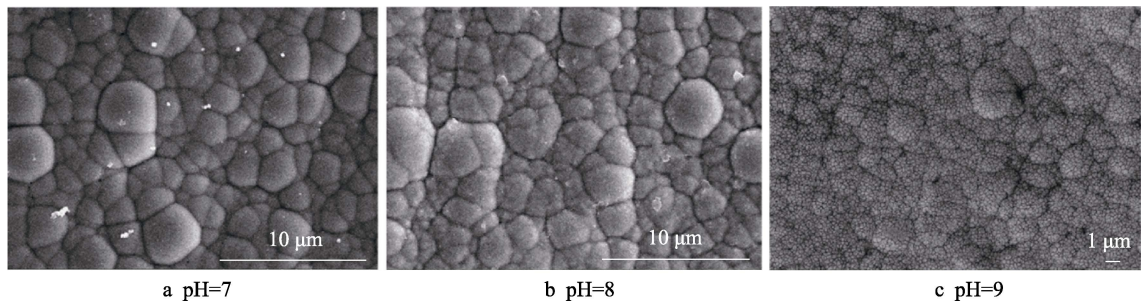


图 4 pH 对 Ni-Mo-P 涂层的影响^[53]
Fig.4 Effect of pH on Ni-Mo-P coating^[53]

表 3 镍磷金属涂层
Tab.3 Nickel-phosphorus metal coatings

Substrate	Method	Coating/surface modification	Experimental temperature/℃	Electrolyte	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	ICR/ $(\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Potentiostatic polarization	Ref.
AA6061	Electroless deposition	Ni-P	25	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	37.2	50-70	0.16 V, 5 h, 0.4-0.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[51]
AA6061	Electroplating deposition	Ni-Mo-P	25	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	4.6	50-75	0.16 V, 5 h, 0.4-0.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[51]
AA6061	Electroplating deposition	Ni-Co-B	60	0.5 mol/L H_2SO_4	—	—	—	[54]
AA5251	Electroplating deposition	Ni-Co-P (Ni:Co is 1:1)	—	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	1.2	114.45	0.16 V, 5 h, <50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[55]
AA5251	Electroplating deposition	Ni-P	—	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	0.644	150.75	0.16 V, 5 h, 570 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[55]
AA1050	Electroplating deposition	Ni-Mo-Fe-Cr	90	10^{-4} mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	1.782	—	—	[56]
AA1050	Electroplating deposition	Ni-Mo-Fe	90	10^{-4} mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	12.31	—	—	[56]

3.2.1 碳基涂层

碳基涂层具有良好的耐蚀性和导电性能且成本低, 广泛应用在双极板表面改性中。碳基涂层性能受到 sp^2 碳和 sp^3 碳比例的影响, sp^2 碳结构松散多孔, 但具有良好的导电性, sp^3 碳结构紧密拥有良好的耐腐蚀能力, 因此合理的 sp^2/sp^3 比例对涂层性能至关重要^[5,59]。

邵文婷等^[60]通过磁控溅射法, 在 AA6061 表面沉积类石墨涂层, 研究发现涂层性能与碳靶电流高低有关, 随着碳靶电流逐渐增加, 涂层厚度逐渐变厚, sp^2 碳的比例先增加后减少, 由于电流逐渐变大导致更多的离子从靶材中溢出, 促进涂层石墨化并使 sp^2 碳长大, 而当电流达到最大时, 入射离子有足够的能量穿透亚表面, 这有利于 sp^3 团簇的形成。当电流为 4.5 A 时, 制备的涂层表面最为光滑且综合性能最佳, 此时的腐蚀电流密度为 $0.274\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 腐蚀电位为 $-0.12\ \text{V}$, 接触电阻为 $25\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Sisan 等^[61]在 AA6061 铝合金表面制备出碳基涂层, 并研究不同厚度涂层对基体保护性能, 随着涂层厚度的增加, 涂层耐蚀性提高, 当涂层厚度为 600 nm 时, 测得腐蚀电流密度为 $237\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 但在长时间腐蚀下, 涂层出现分层现象。

由于碳基涂层与金属材料之间的结合强度不高, 会导致涂层表面脱落, 需要在无定型碳涂层与基体间添加金属黏结层, 增强其膜基结合力。Havigh 等^[62]在 AA1050 铝合金上沉积 Ti 和 C 双层膜, 在加速腐蚀下, 发现涂层中存在的孔隙为腐蚀离子提供通道, 将它们带到涂层和基材的界面, 铝合金开始发生反应, 形成的腐蚀产物堆积, 最终导致涂层开裂失效。Bi 等^[63]在基体与碳基涂层之间, 分别制备了 Cr、Ti、Nb 黏结层, 通过 SEM 图像显示, 由于 Ti 低溅射率, 使得 Ti 作为黏结层的碳基涂层薄于 Cr 和 Nb, 但其结构更为致密紧凑, 表现出更好的耐蚀性, 其中 Cr 黏结层促进了碳基涂层的石墨化, 即最高的 sp^2 比率, 在模拟阴极环境电位 $0.84\ \text{V}$ (vs. SHE) 下, Cr、Ti 和 Nb 作为黏结层的碳基涂层的腐蚀电流密度分别为 0.76 、 0.35 、 $0.54\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 其接触电阻分别为 2.3 、 5.2 、 $5.48\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。但在 $1.1\ \text{V}$ (vs. SHE) 高电位环境中, Cr 黏结层的碳基涂层的腐蚀电流增加到 $12.8\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 而 Ti 和 Nb 黏结层的腐蚀电流为 $0.31\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $0.1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 由于高电位下 Cr 黏结层处于腐蚀状态, Ti 和 Nb 黏结层为钝化状态, 且 Ti 与碳基涂层形成互锁结构, 提高了涂层致密性, 因此仍保持较低的腐蚀电流。

为了进一步提高碳基涂层与基体材料的结合力、涂层的耐蚀性能,还可以在碳基涂层中掺杂元素。Hou 等^[64]通过闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术 (CFUMSIP) 将 Nb 掺杂到碳基涂层中, Nb 掺杂使 sp^2/sp^3 比值增大, 使基体的导电性能增加, 且 Nb 与 C 形成 NbC 陶瓷相, 提高了涂层的耐蚀性。除了加入 Nb 来提高涂层性能以外, 还能加入 Cr、Ag、W、Ti 等元素^[65-67]。掺杂 W 元素会在碳基涂层中形成 WC 相, 提高涂层的耐蚀性并且利于涂层形成自钝化能力, 此外 Ti 的掺杂可以在碳膜中形成 TiC 陶瓷相, 使碳基涂层更为致密, 且 Ti 和 Cr 在碳基涂层中会相互交织, 从而提高了涂层的结合力。

在涂层的大量研究中, 普遍认为形成多层复合涂层能够减少涂层中柱状晶粒和孔洞等缺陷, 从而提高涂层的性能。Bi 等^[68]通过 CFUMSIP 制备了 Zr-C/ α -C 多层涂层, 研究发现 Zr-C 嵌入无定型碳中, 使涂层变得更为致密且平整, 如图 5 所示, 由于致密的涂层有效阻止了腐蚀性离子渗透到基体中, 与单一的 α -C 涂层相比, 腐蚀电流密度从 $3.56 \mu A/cm^2$ 降低到了 $0.49 \mu A/cm^2$, 在长时间腐蚀下, 腐蚀性离子通过不可避免的微观缺陷渗透到金属碳涂层中, 与 Zr 进行反应形成钝化膜, 阻碍了腐蚀的进行。

碳基涂层因化学性质稳定、导电性高、制备方法简单而受到广泛关注。可以通过改变制备工艺来调节 sp^2 和 sp^3 碳杂化比例, 以提高碳基涂层的耐蚀性和导电性, 是目前研究的热点。然而单一的碳基涂层表面存在针孔缺陷等问题, 难以保持长期稳定性, 研究发现通过掺杂元素或者制备黏结层, 能改善碳基涂层的使用寿命和工作性能, 因此通过涂层结构设计和成分设计来提供涂层性能是未来发展的趋势。

3.2.2 高分子聚合物涂层

高分子聚合物涂层对铝合金双极板起到了良好的保护作用, 具有良好的导电性和耐蚀性。目前, 研究较多的高分子聚合物涂层是聚苯烯腈 (PAN)、聚苯胺 (PANI) 和聚吡咯 (PPy)。

曾彦玮等^[69]先通过阳极氧化法在 AA5052 铝合金表面创建孔状纳米层, 然后在表面逐渐加入聚苯烯腈。研究发现, 铝合金表面孔状结构增强了聚苯烯腈与合金表面结合力, 聚苯烯腈的加入使合金表面变得更为致密光滑。通过电化学测试, 腐蚀电流密度降低了 4 个数量级, 由于 F^- 影响, PAN 膜很难保证质子交换燃料电池阴极环境的稳定性。该团队^[70]在此基础上将铝合金置于植物酸中进行超声清理, 并加入氧化石墨烯 (GO) 形成 Pan-GO 复合涂层, 当添加 GO 时, GO 通过植物酸作为桥梁, 与基体相连接来提高复合膜的稳定性, 防止腐蚀性介质渗透并增加腐蚀性介质扩散路径, 从而形成了良好屏障, 在富氧酸性条件溶液中浸泡 5 d 后, 防护效率仍在 90% 以上。

Joseph 等^[71]利用电化学的方法在 AA6061 合金表面制备了聚吡咯涂层和聚苯胺涂层, 结果表明, 聚苯胺涂层对基体的保护更好, 但接触电阻略高于标准石墨板。然而 Deyab^[72]研究不同浓度碳纳米管 (CNTs) 对聚苯胺涂层的影响时发现, 在涂覆 0.8% CNTs 时, 基体材料的导电性能最佳, CNTs 的加入提高了基体的耐腐蚀性, 并且质量分数为 0.8% 时保护效果最佳 (图 6a), CNTs 的加入使铝合金表面形成了新的纤维结构, 该结构呈交织状, 充当导电通路, 提高了基体材料的导电性, 并且提供了更好的黏附性, 涂层趋于均匀致密, 在 $0.1 \text{ mol}/H_2SO_4$ 溶液中, 测得含有 0.8% CNTs 的铝合金的腐蚀电流密度为 $0.18 \mu A/cm^2$ (图 6b、c)。

高分子涂层具备良好的耐蚀性且制作方式简便。但由于涂层自身缺陷, 导致涂层的导电性、结合力以及长期稳定性能等问题难以满足 PEMFC 双极板性能的要求, 在高分子涂层中加入无机导电颗粒, 能提高涂层的导电性和结合力等, 但无机导电颗粒种类众多、性能不一、制备方法多样等问题限制了该涂层发展, 因此解决这些问题成为了关键。对于铝合金涂覆非金属涂层的性能如表 4 所示。

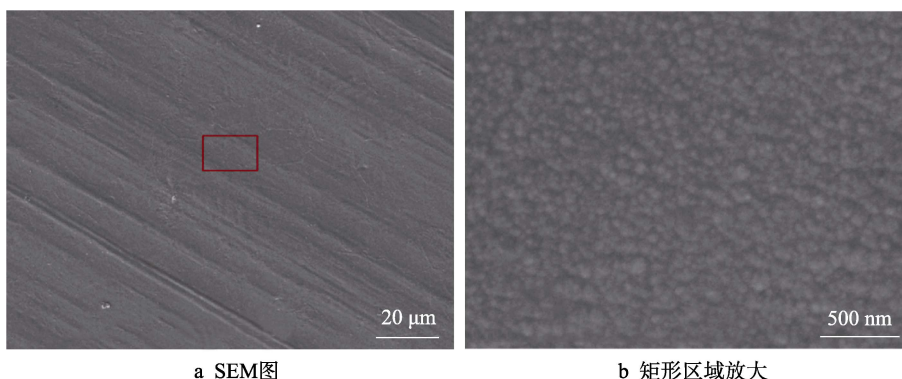


图 5 Zr-C/ α -C 多层涂层 SEM 图^[68]

Fig.5 SEM surface morphology images of multilayered Zr-C/ α -C film^[68].
a) SEM; b) enlarged view of rectangular area

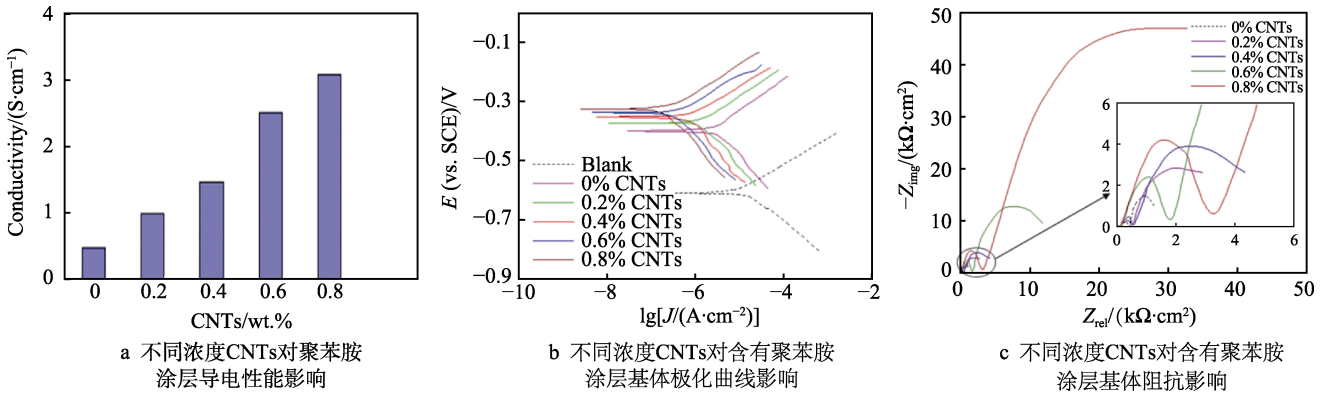


图 6 不同浓度 CNTs 对含有聚苯胺涂层铝合金双极板的影响^[72]
Fig.6 Effect of different CNTs concentrations on aluminum alloy bipolar plates containing polyaniline coating^[72]:
a) effect of different CNTs concentrations on electrical conductivity of polyaniline coatings; b) effect of different CNTs concentrations on polarization curves of substrates containing polyaniline coatings; c) effect of different CNTs concentrations on impedance of substrates containing polyaniline coatings

表 4 非金属涂层
Tab.4 Non-metallic coatings

Substrate	Method	Coating/surface modification	Experimental temperature/℃	Electrolyte	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	ICR/($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Potentiostatic polarization	Ref
AA5052	—	APTES	25	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	1.159	—	0.6 V, 6 h, $70\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$	[41]
AA5052	—	APTES/rGO	25	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	0.664 4	—	0.6 V, 6 h, $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$	[41]
AA1060	Hummers method	Carbon-coating	70	0.5 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	<1	<5	0.6 V, 1 h, <1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[73]
AA3003	Wet spraying	50%ETFC+ 25%TiC+25%C	25	0.1 mol/L H_2SO_4	1	370	—	[74]
AA6061	Composite compression molding	Polypropylene	70	1 mol/L H_2SO_4 + 2×10^{-6} HF	<1	—	—	[75]

4 结论与展望

双极板是 PEMFC 的核心部件之一，其性能优劣对燃料电池的功率输出和寿命有较大的影响。铝合金作为一种具有良好导电性能、低成本的轻金属材料，成为双极板材料可降低燃料电池成本、提升重量比功率，而铝合金在燃料电池环境中面临严重的腐蚀问题，进行表面改性是其应用的关键所在。

目前，对于铝合金，制备防腐蚀层是有效提高耐腐蚀性能的手段，且涂层种类多样。在涂层种类方面，碳基涂层和金属氮/碳化物涂层的导电性和耐蚀性更为突出，能更好地满足双极板性能的要求，因此成为铝合金双极板保护涂层的较优选择。而在涂层结构方面，相对于单一涂层，多层复合涂层阻腐蚀离子扩散能力更高。然而对于铝合金双极板的研究仍然较少且不够全面，还需进一步研制出性能更稳定、表面更稳定、工作寿命更久的涂层。

对于铝合金双极板发展应注重以下几个方面：
1) 开展适用于 PEMFC 环境中的铝合金基材研

发。在 PEMFC 酸性、含氟离子环境中，铝合金基材表面钝化膜的完整性会遭到破坏，严重降低了双极板耐蚀性。在其表面制备涂层，可以一定程度上提升双极板耐蚀性，但现有制备涂层工艺及体系中的缺陷难以避免，故铝合金基材自身的耐蚀性必须进一步提升。需对铝进行合金化设计，通过添加 Ti、Ce、Sc、La 等元素，以形成弥散耐蚀相、组织细化的方式，设计制备出适用于 PEMFC 环境中的铝合金体系。

2) 开展铝合金表面低成本、长寿命复合涂层体系开发。相比于钛合金和不锈钢，铝合金自身的耐蚀性较低，传统单层结构、单一涂层已不能满足其性能。在涂层结构方面，需通过涂层层数、涂层界面结合、结构合理等方面入手，设计出多层复合涂层，打断涂层中的细长针孔缺陷，提高涂层的完整性和致密性。在涂层种类方面，选用低成本的金属掺杂的无定型碳、金属碳/氮化物涂层，并利用其自身稳定的化学性质和优异的导电性能，实现铝合金表面低成本、长寿命涂层的制备。

3) 开展铝合金双极板性能评估研究。目前对于双极板性能评估办法较为常规，而金属双极板多用于

车用电堆,车用电堆在运行过程中会频繁经历启停、加速、怠速等工况,造成双极板周围出现电位波动(0.9~1.6 V)。因此在评价铝合金双极板性能时,除了常规评价方式外,需开展铝双极板在高电位腐蚀环境中的性能评价研究,完善铝合金双极板性能评估办法。

4)开展铝合金双极板及其涂层装堆长期性能评价。目前对于铝合金双极板的评价,多采用短期间接评价方法,然而燃料电池工作时间长,并且腐蚀环境复杂,长时间腐蚀和氟离子的释放导致电解液透过涂层腐蚀双极板,导致双极板工作失效。因此,对铝合金双极板涂层进行装堆测试和长期服役评价研究尤为重要,也是双极板应用与发展的关键。

参考文献:

- [1] REN H, MENG X C, LIN Y L, et al. Independent Regulation of Ionomer Distribution in Catalyst Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 462: 142710.
- [2] FATHABADI H. Combining a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stack with a Li-Ion Battery to Supply the Power Needs of a Hybrid Electric Vehicle[J]. *Renewable Energy*, 2019, 130: 714-724.
- [3] 方雨豪,程洁,刘书杰,等.中国氢燃料电池汽车产业研究现状及展望[J].*当代化工研究*, 2022(17): 183-185.
FANG Y H, CHENG J, LIU S J, et al. Research Status and Prospect of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Industry in China[J]. *Modern Chemical Research*, 2022(17): 183-185.
- [4] YAN W Q, ZHAO Y M, ZHANG Y F, et al. Corrosion-Resistant and Interfacial Conductive AlTiVCrMo High-Entropy Alloy and (AlTiVCrMo) N_x High-Entropy Ceramics Coatings for Surface Modification of Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 527: 231217.
- [5] 黄天纵,陈辉,吴勇,等.质子交换膜燃料电池双极板的研究进展[J].*材料保护*, 2022, 55(3): 136-145.
HUANG T Z, CHEN H, WU Y, et al. Research Progress of Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Materials Protection*, 2022, 55(3): 136-145.
- [6] HAIDER R, WEN Y C, MA Z F, et al. High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Advanced Materials and Key Technologies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(2): 1138-1187.
- [7] YAN W Q, ZHAO Y M, ZHANG Y F, et al. Corrosion-Resistant and Interfacial Conductive AlTiVCrMo High-Entropy Alloy and (AlTiVCrMo) N_x High-Entropy Ceramics Coatings for Surface Modification of Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 527: 231217.
- [8] YAN F Y, JIANG B L, WANG Z Y, et al. Thermal Stabilization of Nanocrystalline Promoting Conductive Corrosion Resistance of TiN-Ag Films for Metal Bipolar Plates[J]. *Vacuum*, 2022, 195: 110631.
- [9] TRAN M T, LEE D H, LEE H W, et al. Formability Improvement in Multi-Stage Stamping of Ultra-Thin Metallic Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(94): 40008-40025.
- [10] WILBERFORCE T, IJAODOLA O, OGUNGBEMI E, et al. Technical Evaluation of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Performance-A Review of the Effects of Bipolar Plates Coating[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: 109286.
- [11] HU Q H, ZHANG D M, FU H, et al. Investigation of Stamping Process of Metallic Bipolar Plates in PEM Fuel Cell-Numerical Simulation and Experiments[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(25): 13770-13776.
- [12] TAHERIAN R. RETRACTED: 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.
- [13] WANG Y, RUIZ DIAZ D F, CHEN K S, et al. Materials, Technological Status, and Fundamentals of PEM Fuel Cells - A Review[J]. *Materials Today*, 2020, 32: 178-203.
- [14] LIU Q, WANG X B, YIN D L, et al. Mechanical Properties, Corrosion Resistance, and Rubber Pad Forming of Cold Differential Speed-Rolled Pure Titanium for Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(40): 17737-17748.
- [15] ASRI N F, HUSAINI T, SULONG A B, et al. Coating of Stainless Steel and Titanium Bipolar Plates for Anticorrosion in PEMFC: A Review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(14): 9135-9148.
- [16] WILBERFORCE T, EL HASSAN Z, OGUNGBEMI E, 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.
- [17] KARIMI S, FRASER N, ROBERTS B, et al. A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 2012: 828070.
- [18] SONG Y X, ZHANG C Z, LING C Y, 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*, 2020, 45(54): 29832-29847.
- [19] 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.
- [20] ZHANG J Z, JIN J, TAO Y, et al. Investigation of Corrosion Properties with Ni-P/TiNO Coating on Aluminum Alloy Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(52): 22165-22179.
- [21] 周和荣, 揭敢新, 赵越, 等. 纯铝在 SO_2 气氛溶液中的腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2013, 10(2): 4-8.
ZHOU H R, JIE G X, ZHAO Y, et al. Corrosion Behaviors of Pure Aluminum in Simulated SO_2 Pollution Environment[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(2): 4-8.
- [22] 王振尧, 马腾, 韩薇, 等. LC4 铝合金在模拟污染大气环境中的腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(6): 321-326.
WANG Z Y, MA T, HAN W, et al. Corrosion Behavior of Al Alloy LC4 in Simulated Polluted Atmospheric Environment[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2005, 25(6): 321-326.
- [23] 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(15): 2584-2595.
LI J C, WANG Q, JIANG R, et al. Research Progress of Bipolar Plate Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Materials Review*, 2018, 32(15): 2584-2595.
- [24] FETOHI A E, ABDEL HAMEED R M, EL-KHATIB K M, et al. Study of Different Aluminum Alloy Substrates Coated with Ni-Co-P as Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cell Applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(14): 10807-10817.
- [25] 李波, 樊磊, 孙博, 等. 高腐蚀条件下用铝合金材料腐蚀机理[J]. *重庆大学学报*, 2023, 46(5): 31-39.
LI B, FAN L, SUN B, et al. Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy Materials under High Corrosion Conditions[J]. *Journal of Chongqing University*, 2023, 46(5): 31-39.
- [26] BARRANCO J, BARRERAS F, LOZANO A, et al. Influence of CRN-Coating Thickness on the Corrosion Resistance Behaviour of Aluminium-Based Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(9): 4283-4289.
- [27] FETOHI A E, ABDEL HAMEED R M, EL-KHATIB K M, et al. Ni-P and Ni-Co-P Coated Aluminum Alloy 5251 Substrates as Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cell Applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(9): 7677-7688.
- [28] 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.
- [29] IJAODOLA O, OGUNGBEMI E, KHATIB F N, et al. Evaluating the Effect of Metal Bipolar Plate Coating on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Energies*, 2018, 11(11): 3203.
- [30] KAUSAR A. Corrosion Prevention Prospects of Polymeric Nanocomposites: A Review[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2019, 35(2): 181-202.
- [31] JEONG G, KIM M, HAN J, et al. High-Performance Membrane-Electrode Assembly with an Optimal Polytetrafluoroethylene Content for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 323: 142-146.
- [32] 邢益彬, 蒋百灵, 李洪涛, 等. 铝合金双极板磁控溅射 Ag 掺杂类石墨薄膜表面改性研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(8): 67-71.
XING Y B, JIANG B L, LI H T, et al. Surface Modification of Ag-Doped Graphite-Like Films Prepared by Magnetron Sputtering with Aluminum Alloy Bipolar Plate[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(8): 67-71.
- [33] TSAI S Y, BAI C Y, LIN C H, et al. The Characteristics and Performance of Electroless Nickel and Immersion Au Plated Aluminum Alloy Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 51-58.
- [34] TSAI S Y, LIN C H, JIAN Y J, et al. The Fabrication and Characteristics of Electroless Nickel and Immersion Au-Polytetrafluoroethylene Composite Coating on Aluminum Alloy 5052 as Bipolar Plate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313: 151-157.
- [35] BARRANCO J, BARRERAS F, LOZANO A, et al. Influence of CRN-Coating Thickness on the Corrosion Resistance Behaviour of Aluminium-Based Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(9): 4283-4289.
- [36] JIN C K, JUNG M G, KANG C G. Fabrication of Aluminum Bipolar Plates by Semi-Solid Forging Process and Performance Test of TiN Coated Aluminum Bipolar Plates[J]. *Fuel Cells*, 2014, 14(4): 551-560.
- [37] LI Z G, FENG K, WANG Z Y, et al. Investigation of Single-Layer and Multilayer Coatings for Aluminum Bipolar Plate in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(16): 8421-8430.
- [38] SILVA F C, PRADA RAMIREZ O M, TUNES M A, et al. Corrosion Resistance of Functionally Graded TiN/Ti Coatings for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58): 33993-34010.
- [39] JIN J, HU M, ZHAO X. Investigation of Incorporating Oxygen into 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.
- [40] YAN W M, LIN J C, CHEN C Y, et al. Performance Evaluation of TiN/Ti Coatings on the Aluminum Alloy Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *Renewable Energy*, 2023, 216: 119042.
- [41] 万云霄. 质子交换膜燃料电池用铝合金双极板表面改性及其性能研究[D]. 上海: 上海电力学院, 2018.

- WAN Y X. Surface Modification and Properties of Aluminum Alloy Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2018.
- [42] LEE E K, KIM J K, KIM T J, et al. Enhanced Corrosion Resistance and Fuel Cell Performance of Al1050 Bipolar Plate Coated with TiN/Ti Double Layer[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 75: 727-733.
- [43] BARRANCO J, BARRERAS F, LOZANO A, et al. Cr and Zr/Cr Nitride CAE-PVD Coated Aluminum Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11489-11498.
- [44] LEE S J, HUANG C H, CHEN Y P, et al. PVD Coated Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2005, 2(4): 290-294.
- [45] HUNG Y, TAWFIK H, MAHAJAN D. Durability and Characterization Studies of Chromium Carbide Coated Aluminum Fuel Cell Stack[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(28): 12273-12284.
- [46] 姚钧腾. 2024Al 表面 Ni-P-TiC 与 Ni-P/Cr-C 耐蚀导电涂层的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- YAO J T. Preparation and Properties of Ni-P-TiC and Ni-P/Cr-C Corrosion Resistant Conductive Coatings on 2024Al[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [47] LIN C H, TSAI S Y. An Investigation of Coated Aluminium Bipolar Plates for PEMFC[J]. *Applied Energy*, 2012, 100: 87-92.
- [48] LIU W L, HSIEH S H, CHEN W J, et al. Growth Behavior of Electroless Ni-Co-P Deposits on Fe[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(6): 3880-3883.
- [49] SAITO M, MAEGAWA T, HOMMA T. Electrochemical Analysis of Zincate Treatments for Al and Al Alloy Films[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(5): 1017-1020.
- [50] KENZO H A T A D A. Status and Future Trends of Electroless Plating Bumps or UBM Fabrication Technology[J]. *Journal of the Japan Institute of Electronics Packaging*, 2005, 8(4): 330-338.
- [51] FETOHI A E, ABDEL HAMEED R M, EL-KHATIB K M. Ni-P and Ni-Mo-P Modified Aluminium Alloy 6061 as Bipolar Plate Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 589-597.
- [52] FERDOUS D, DALAI A K, ADJAYE J, et al. Surface Morphology of NiMo/Al₂O₃ Catalysts Incorporated with Boron and Phosphorus: Experimental and Simulation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 294(1): 80-91.
- [53] BAI C Y, CHOU Y H, CHAO C L, et al. Surface Modifications of Aluminum Alloy 5052 for Bipolar Plates Using an Electroless Deposition Process[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(1): 174-181.
- [54] GAMBOA S A, GONZALEZ-RODRIGUEZ J G, VALENZUELA E, et al. Evaluation of the Corrosion Resistance of Ni-Co-B Coatings in Simulated PEMFC Environment[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(19): 4045-4051.
- [55] FETOHI A E, ABDEL HAMEED R M, EL-KHATIB K M, et al. Ni-P and Ni-Co-P Coated Aluminum Alloy 5251 Substrates as Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cell Applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(9): 7677-7688.
- [56] EL-ENIN S A A, ABDEL-SALAM O E, EL-ABD H, et al. New Electroplated Aluminum Bipolar Plate for PEM Fuel Cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(1): 131-136.
- [57] MUKHERJEE S, BATES A, LEE S C, et al. A Review of the Application of CNTs in PEM Fuel Cells[J]. *International Journal of Green Energy*, 2015, 12(8): 787-809.
- [58] YI P Y, ZHANG D, QIU D K, 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.
- [59] KAHRAMAN H, CEVIK I, DÜNDAR F, et al. The Corrosion Resistance Behaviors of Metallic Bipolar Plates for PEMFC Coated with Physical Vapor Deposition (PVD): An Experimental Study[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2016, 41(5): 1961-1968.
- [60] 邵文婷, 伍翔宇, 蒋百铃, 等. 质子交换膜燃料电池用 6061 铝合金极板表面类石墨碳涂层的导电耐蚀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(1): 1-5.
- SHAO W T, WU X Y, JIANG B L, et al. Conductive and Corrosion-Resistant Properties of Graphite-Like Carbon Coating on 6061 Aluminum Alloy Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(1): 1-5.
- [61] MIRZAEI S, SIVAN M, ABDOLAHI SERESHKI 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.
- [62] MEISAM D H, ANNICK H, HERMAN T. Assessment of Carbon-Titanium Multilayer Coatings on Aluminum as Bipolar Plates in PEM Fuel Cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(6): 061503.
- [63] BI F F, LI X B, YI P Y, et al. Characteristics of Amorphous Carbon Films to Resist High Potential Impact in PEMFCs Bipolar Plates for Automotive Application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(20): 14279-14289.
- [64] HOU K, YI P Y, PENG L F, et al. Niobium Doped Amorphous Carbon Film on Metallic Bipolar Plates for PEMFCs: First Principle Calculation, Microstructure and Performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 3144-3156.
- [65] ZHANG D, YI P, PENG L F, et al. Amorphous Carbon Films Doped with Silver and Chromium to Achieve Ultra-Low Interfacial Electrical Resistance and Long-Term Durability in the Application of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Carbon*, 2019, 145: 333-344.

- 位制备 Mg-Al LDH 膜及其耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 254-262.
- REN W W, LIANG S Y, FU D B, et al. In-Situ Preparation of Mg-Al LDH/PEO Film on Aluminum Alloy PEO Coatings and Its Corrosion Resistance[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 254-262.
- [20] HU J L, GAN M Y, MA L, et al. Preparation and Enhanced Properties of Polyaniline/Grafted Intercalated ZnAl-LDH Nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2015, 32(8): 325-334.
- [21] CONRADI M, KOCIJAN A, KEK-MERL D, et al. Mechanical and Anticorrosion Properties of Nanosilica-Filled Epoxy-Resin Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2014, 29(2): 432-437.
- [22] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A, et al. Exploring Corrosion Protection Properties of Solvent Based Epoxy-Graphene Oxide Nanocomposite Coatings on Mild Steel[J]. Corrosion Science, 2017, 11(5): 78-92.
- [23] WU Y T, WEN S G, CHEN K M, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane Containing Sulfonated Graphene/Zinc Phosphate Composites[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 13(2): 409-416.
- [24] QIU S H, CHEN C, CUI M J, et al. Corrosion Protection Performance of Waterborne Epoxy Coatings Containing Self-Doped Polyaniline Nanofiber[J]. Applied Surface Science, 2017, 40(7): 213-222.
- [25] RAMEZANZADEH B, MOHAMADZADEH MOGHADAM M H, SHOHANI N, et al. Effects of Highly Crystalline and Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composites on the Corrosion Protection Performance of a Zinc-Rich Epoxy Coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 32(1): 363-375.
-
- (上接第 92 页)
- [66] WANG Z Y, FENG K, LI Z G, et al. Self-Passivating Carbon Film as Bipolar Plate Protective Coating in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(13): 5783-5792.
- [67] WU M G, LU C D, TAN D P, et al. Effects of Metal Buffer Layer for Amorphous Carbon Film of 304 Stainless Steel Bipolar Plate[J]. Thin Solid Films, 2016, 616: 507-514.
- [68] BI F F, PENG L F, YI P Y, et al. Multilayered Zr-C/a-C Film on Stainless Steel 316L as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 314: 58-65.
- [69] 曾彦玮, 贺子豪, 华千慧, 等. 铝合金双极板表面改性及其耐蚀性能研究[C]//第十届全国腐蚀大会摘要集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2019: 1.
- ZENG Y W, HE Z H, HUA Q H, et al. Surface Modification of Aluminium Alloy Bipolar Plates and Their Corrosion Resistance[C]//A Collection of Abstracts from the 10th National Corrosion Conference. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019: 1.
- [70] ZENG Y W, HE Z H, HUA Q H, et al. Polyacrylonitrile Infused in a Modified Honeycomb Aluminum Alloy Bipolar Plate and Its Acid Corrosion Resistance[J]. ACS Omega, 2020, 5(27): 16976-16985.
- [71] JOSEPH S, MCCLURE J C, SEBASTIAN P J, et al. Polyaniline and Polypyrrole Coatings on Aluminum for PEM Fuel Cell Bipolar Plates[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(1): 161-166.
- [72] DEYAB M A. Corrosion Protection of Aluminum Bipolar Plates with Polyaniline Coating Containing Carbon Nanotubes in Acidic Medium Inside the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 50-55.
- [73] CHEN P, FANG F F, ZHANG Z N, et al. Self-Assembled Graphene Film to Enable Highly Conductive and Corrosion Resistant Aluminum Bipolar Plates in Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(17): 12593-12600.
- [74] JIN C K, KANG C G. Fabrication by Vacuum Die Casting and Simulation of Aluminum Bipolar Plates with Micro-Channels on both Sides for Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1661-1676.
- [75] LEE C H, LEE Y B, KIM K M, et al. Electrically Conductive Polymer Composite Coating on Aluminum for PEM Fuel Cells Bipolar Plate[J]. Renewable Energy, 2013, 54: 46-50.