DOI:10.19951/j. cnki. 1672-9331. 2022. 03. 003

文章编号:1672-9331(2022)03-0031-09

引用格式:王兵,江健,潘太军.PEMFC环境下氮化物涂层的耐蚀和导电性能研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2022,19(3):31-39. **Citation**, WANG Bing, JIANG Jian, PAN Taijun. Study on anti-corrosion and conductivity performance of the nitride coating in PEMFC environment[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science),2022,19(3):31-39.

PEMFC 环境下氮化物涂层的耐蚀和导电性能研究

王兵^{1,2},江健¹,潘太军^{1,2}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2. 江苏省技术转移(常州大学)研究院,江苏 常州 213164)

摘 要:【目的】揭示氮化物涂层在质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell,PEMFC)环境 中潜在的应用价值,阐明其耐蚀和导电机制。【方法】采用等离子体气相沉积技术在 SS304 不锈钢表面制备 氮化物涂层,利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)、能量色散 X 射线谱(X-ray energy dispersive spectrum,EDS)和 X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)等微观手段对氮化物涂层的形貌和组织结 构进行表征,通过电化学测试和界面接触电阻测量等手段评价涂层的耐蚀性和导电性。【结果】氮化物涂层 均匀致密,与基体结合紧密,具有一定的疏水性,有效提高了不锈钢基体在酸性溶液中的耐蚀性,使得不锈钢 基体的自腐蚀电位升高了 187 mV。在酸性溶液的浸泡下,氮化物涂层的开路电位始终比基体的高,且腐蚀 前后氮化物涂层都保持着良好的导电性,其界面接触电阻都比基体的低。【结论】施加氮化物涂层的 SS304 不锈钢的导电性和耐蚀性明显比基体的好,这与氮化物涂层本身具有良好的化学稳定性有关。 关键词:质子交换膜燃料电池(PEMFC);双极板;氮化物涂层;耐腐蚀性能;界面接触电阻 中图分类号:O646 文献标志码; A

0 引言

氢能作为一种绿色低碳的清洁能源,正逐步 成为全球能源转型发展的重要载体之一^[1-2]。目 前,我国在"双碳"目标的指引下,氢能产业发展步 入了快车道,各项政策的支持正不断加强我国氢 能产业在国际氢能领域中的竞争力^[3]。氢燃料电 池具有清洁环保、续航能力强、充能速度快和噪声 小等优点^[4-5],氢燃料电池汽车有望成为未来新能 源汽车市场的重要组成部分^[6]。因而,大力发展 氢燃料电池技术正成为世界各国重点关注的方 向。然而,我国氢燃料电池技术相对落后,延长氢 燃料电池寿命并降低氢燃料电池的生产成本是我 国亟须攻克的技术难题。

目前,质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell,PEMFC)是氢燃料电池的主 流形式之一,其基本结构单元包括膜电极、双极 板、隔膜和电池控制等。其中,双极板是 PEMFC 的重要部件,它不仅影响电池的性能和寿命,而且 影响电池的经济效益^[7-8]。双极板需要具备优良 的导电导热性、良好的机械性能、气体不渗透性、 疏水性以及优异的耐腐蚀性。目前,可用于制备 双极板的材料主要有石墨类、复合类材料和金属 类。石墨类材料的化学稳定性高,导电、导热性能 优异,是制备双极板较为理想的材料,但它存在脆 性高、机械性能相对较差^[9]等问题;采用聚合物作 基体、不同形式的碳作为填充材料制备而成的复

收稿日期:2022-06-05;修回日期:2022-07-10;接受日期:2022-07-15

基金项目:常州市科技计划项目(CZ20190017);江西省材料表面工程重点实验室开放基金资助项目

通信作者:潘太军(1977一)(ORCID:0000-0002-0604-160X),男,教授,主要从事燃料电池和腐蚀防护方面的研究。

E-mail:tjpan@cczu.edu.cn

合双极板材料,其优点是耐蚀性好、质量轻、成本低,缺点是导电性差、机械阻力相对较低^[10];相比较而言,金属材料不仅透气性低、导电和导热性能优良,而且易于加工成薄板以减小燃料电池组件的质量和体积,可以很好地替代石墨双极板以及复合材料双极板。

然而,在 PEMFC 的酸性工作环境中,金属易 被腐蚀,腐蚀产生的金属阳离子会降低电极催化 剂的活性、污染膜电极等,从而导致电池整体性能 下降^[11-12];另外,使用具备自钝化能力的金属时, 形成的钝化膜会增加双极板和扩散层之间的电 阻,进而会降低电池输出效率以及产生电热,影响 电池的稳定性。可见,制备金属双极板面临的挑 战是寻求一种具备良好耐蚀性和低接触电阻的金 属材料。目前,最有效的措施是在金属不锈钢表 面制备导电且耐蚀的涂层,以有效解决以上这些 问题^[13]。

目前,涂层制备技术主要有电镀、化学镀以及 气相沉积技术。其中,气相沉积技术形成的镀层 的性能优于电镀和化学镀形成的镀层。气相沉积 技术又分为物理气相沉积(physical vapor deposition,PVD)和化学气相沉积(chemical vapor deposition,CVD)两大类,它们各有特点。其中,PVD 技术包括真空蒸镀、溅射镀膜和离子镀膜;与 PVD 技术不同的是,CVD 技术的沉积粒子来源于化合 物的气相分解反应[14]。等离子体化学气相沉积 (plasma chemical vapor deposition, PCVD)兼有 CVD 和 PVD 两者的特点^[15],已成为表面改性的 发展方向之一。它用等离子体处理金属或非金属 固体表面,在增加材料的耐蚀性、耐磨性和疏水性 等方面效果显著^[16]。另外,PCVD 技术借助外加 电场的作用进行放电,使原料气体成为等离子体 状态,促进了化学反应,有利于基体表面形成薄 膜,且处理过程可显著降低基材温度。

鉴于此,本研究尝试采用 PCVD 技术在不锈 钢双极板表面制备氮化物涂层,并测试其在质子 交换膜燃料电池(PEMFC)环境中的腐蚀行为,借 助电化学分析技术揭示涂层的腐蚀机理,并评估 涂层的导电行为,为该技术应用于不锈钢双极板 的表面处理提供理论支撑。

1 试验方法

本研究选取 SS304 不锈钢作为基体,经打磨 抛光除去表面氧化层,用乙醇超声波清洗后,再用 去离子水冲洗。将基体置于等离子体化学气相沉 积的反应室基片托上,在将反应室抽成1.0×10⁻⁴ Pa 的真空后,以 20 mL/min 的速率通入氩气;待 炉内温度升至 400 ℃后,以 30 mL/min 的速率通 入氮气;在工作气压达到 45 Pa 后,开启电源,在基 体上施加-300 V的负偏压,然后在基体表面进行 等离子体放电。反应结束后,待试样随炉冷却至 室温后,将其取出。采用环氧树脂加固化剂进行 封样后进行电化学测试。测试内容包括动电位极 化、绘制开路电位一时间曲线以及电化学阻抗谱。 测量结果采用 ZSimpWin 软件进行解析。电化学 测试采用三电极体系,其中,参比电极为饱和甘汞 电极,辅助电极为铂电极,工作电极为氮化物涂层 材料。模拟 PEMFC 环境的酸性溶液由 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液和 2 mg/L 的 HF 溶液混合而成。 另外,采用 JC2000D1 型接触角测量仪测量样品表 面的水接触角,选取5个不同的位置进行测量并 取平均值。采用伏安法对试样的界面接触电阻进 行测量。

2 试验结果与分析

2.1 氮化物涂层的结构分析

图 1 为所制备的氮化物涂层的表面形貌及相应的能量色散 X 射线谱(X-ray energy dispersive spectrum, EDS),图 2 为所制备的氮化物涂层的截面形貌及相应截面的线扫描图,图 3 为氮化物涂层表面的三维形貌图。

由图 1 和图 3 可知,氮化物涂层表面均匀,主 要由氮化物组成,无明显裂纹和孔洞,粗糙度约为 0.2 μm。由图 2(a)可知,不锈钢表面形成的氮化 物涂层厚约 2 μm,与基体结合紧密;由图 2(b)的 N、Fe、Ni 和 Cr 各元素的变化可知,N 主要与 Fe 或 Cr 结合生成了氮化物涂层。氮化物的形成是 由于气体在电场作用下成为等离子体状态,促进 了化学反应的进行,从而在基体表面形成涂层。 经等离子体增强后的化学气相沉积可显著降低基

















体温度,不易损伤基体材料性能,同时有利于化学 反应的进行,并最终形成氮化物涂层。

2.2 氮化物涂层的 XRD 结果

图 4 所示为所制备的氮化物涂层和基体材料 的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)结果。由 图 4 可知,氮化物涂层由 Fe 的氮化物相和少量的 CrN 相组成。通过等离子体增强技术,将沉积物 质气态化成等离子体状态,使其变为活泼的激发 分子,这样可促进气态物质在不锈钢基体表面发 生化学反应,并使得沉积的氮化物涂层能很好地





PCVD deposition reaction

覆盖在不锈钢基体表面。活泼分子被不锈钢表面 吸附,并在基体表面发生化学反应,形成 γ_N 相和 CrN 相。

2.3 电化学测试结果分析

2.3.1 极化曲线

图 5 所示为不锈钢基体和氮化物涂层在由 0.5 mol/L的 H₂SO₄ 溶液和 2 mg/L的 HF 溶液 混合而成的溶液中浸泡 0.5 h 后的动电位极化曲 线。由图 5 可以看出,不锈钢出现明显的钝化特 征,自腐蚀电位约为 -584 mV。随着电位的升

投稿网址:http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home

高,不锈钢开始进入钝化区,维钝电流为 1.48× 10⁻³ A/cm²,点蚀电位约为 448 mV。与不锈钢基 体相比,氮化物涂层的自腐蚀电位向上移了近 187 mV,此时腐蚀电流密度 *i* 约为 2.28×10⁻⁵ A/cm², 且涂层出现钝化现象,钝化区间宽度也与基体的 相似,但是点蚀击破电位稍高于基体的,钝化区的 稳定性存在波动,这与涂层的表面特性有关。由 此可见,采用等离子技术沉积处理的不锈钢,相对 基体而言,其耐蚀性有一定提高。



图 5 氮化物涂层与 SS304 不锈钢在 PEMFC 模拟环境中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curve of nitride coating and SS304 stainless steel in a PEMFC simulation environment

2.3.2 开路电位一时间曲线

图 6 所示为不锈钢基体与氮化物涂层在由 0.5 mol/L的 H₂SO₄ 溶液和 2 mg/L的 HF 溶液 混合而成的溶液中的开路电位 *E*_{oep} 随时间 *t* 的变 化曲线。不锈钢基体在浸泡初始的 4 h内,开路电 位 *E*_{oep} 出现缓慢增大,但随着浸泡时间的延长,开 路电位开始迅速下降并逐渐平缓。这可能是由于 浸泡初期不锈钢表面形成的钝化膜引起了电位升







PEMFC simulation environment

高,但随着浸泡时间的延长,钝化膜出现局部退 化,从而出现电位降低现象。相比较而言,对于沉 积了氮化物涂层的不锈钢,其 *E*_{oep} 在浸泡最初的 24 h 内呈上升趋势,然后逐渐平缓,最后一直保持 在一210 mV。在整个浸泡过程中,涂层的 *E*_{oep} 始 终高于不锈钢基体的,且未出现下降趋势。可见, 在浸泡的 250 h 中氮化物涂层保持了良好的化学 稳定性,并有效抑制了腐蚀物质的渗入。

2.3.3 电化学阻抗谱

图 7 所示为氮化物涂层在由 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液和 2 mg/L 的 HF 溶液混合而成的溶 液中浸泡不同时长的电化学阻抗谱。在整个浸泡 过程中阻抗谱具有相似特征,主要由高频端的容 抗弧和低频端的直线组成,且具有典型的受扩散 控制的反应特征。随着时间的延长,图 7(a)中高 频部分的容抗弧出现先上升后下降的趋势,这一 现象与图 7(b)中幅角值的变化相一致。这说明腐



图 7 氮化物涂层在 PEMFC 模拟环境中 的电化学阻抗谱



投稿网址:http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home

蚀介质侵蚀基体时受到了覆盖层的阻挡,从而引 起阻抗上升。在浸泡 84 h 后阻抗出现下降,这说 明在酸性环境下氮化物涂层受到腐蚀介质的浸 蚀,但仍能起到物理隔绝作用,阻碍腐蚀介质对基 体不锈钢的腐蚀。

相应的阻抗谱可采用图 8 所示的等效电路进 行拟合,拟合结果见表 1,其中,*C*_f 为氮化物涂层 的电容。

图 7 表明采用所示的等效电路很好地拟合了 阻抗谱。

$$Z = R_s + \frac{1}{Y_{dl}(\boldsymbol{j}\omega)^{n_{dl}} + \frac{1}{R_t + Z_d}}$$
(1)

式中:Z 为总阻抗; R_s 为溶液电阻; Y_{dl} 为双电层导 纳;j 为矢量; ω 为角频率,也称为圆频率; n_{dl} 为弥 散系数; R_f 为涂层电阻; Z_d 表示扩散引起的阻抗。 可用 Z'和 Z''表示阻抗 Z 的实部和虚部,|Z|表示 总阻抗 Z 的模值。

表1给出了相应的拟合结果。由表1可知, 在浸泡250h后,氮化物涂层的电阻值*R*_f下降幅 度很小,表明氮化物涂层并没有出现明显退化。 *n*_f值随时间的波动幅度较小,这与氮化物涂层在 酸性溶液中具有良好的化学稳定性有关。就电化



图 8 拟合电化学阻抗谱所用的等效电路图 Fig. 8 Equivalent circuit for fitting electrochemical

impedance spectrum

表1 电化学阻抗谱拟合参数

Table 1	Fitting parameters of electrochemical
	impedance spectrum

<i>t /</i> h	$R_{ m s}/$ $(\Omega\cdot{ m cm}^2)$	$Y_{\rm f}/$ $(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{-n})$	$n_{ m f}$	$R_{ m f}/$ $(\Omega\cdot{ m cm}^2)$	$\begin{array}{c} Y_{\rm dl} / \\ (\Omega^{-1} \cdot \\ {\rm cm}^{-2} \cdot \\ {\rm S}^{-n}) \end{array}$	$n_{ m dl}$
2	12.98	9.34 $ imes$ 10 ⁻⁴	0.86	57.4	0.063	0.51
12	12.74	1.41×10^{-3}	0.87	69.1	0.093	0.56
84	12.55	3.06×10^{-3}	0.86	109.7	0.207	0.64
160	12.52	1.94×10^{-3}	0.87	86.7	0.141	0.66
250	11.66	4.56×10 ⁻³	0.85	80.5	0.224	0.45

注:表中 n 为弥散系数,具体值由 ndl 或 nf 确定。

学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy,EIS)结果而言,氮化物涂层在整个浸泡过程中 能基本阻挡腐蚀介质的侵蚀,并对基体提供保护。

另外,为了与基体的阻抗行为进行比较,在研 究中也测试了 SS304 不锈钢基体在腐蚀介质中的 EIS,并在文献中进行了报道^[17]。基体的 EIS 由 两个不易区分的容抗弧组成,分别反映基体不锈 钢表面腐蚀产物膜信息与基体、腐蚀液之间的界 面电化学反应。由于 SS304 不锈钢基体表面最初 形成了一层钝化膜而引起表面电阻增大,但随后 钝化膜在酸性溶液的侵蚀下逐渐被消耗,其保护 性在浸泡 8 h 后逐渐降低,保护性不如施加涂层的 不锈钢样品的。

2.4 腐蚀前后涂层表面形貌分析比较

图 9 为浸泡后氮化物涂层的表面形貌和相应 区域的 EDS 图。从图 9(a)可以看出,在浸泡 250 h 后,由于涂层聚集了大量腐蚀溶液,导致其表面 高低不平,但未出现明显的局部腐蚀及裂纹。从 图 9(b)可以看出,涂层仍以氮化物为主,未出现明 显腐蚀痕迹。这主要是因为氮化物涂层具有良好 的化学稳定性,同时涂层致密,腐蚀介质未能渗入 涂层,故未检测到腐蚀产物。结合 *E*_{oep}-*t* 曲线以 及阻抗谱数据分析可知,氮化物涂层可有效对基 体提供保护。



(a) 氮化物涂层表面形貌





2.5 表面接触角和界面接触电阻

通过比较材料表面接触角的大小,可以对材料的抗腐蚀性做进一步评价。通常,水接触角的 大小可以直观地反映出双极板材料的疏水性。接 触角越大,越有利于双极板排水,从而减轻腐蚀介 质黏附作用引起的腐蚀。通过对处理前后的不锈 钢样品进行测试,发现氮化物涂层和 SS304 不锈 钢基体表面的接触角分别为 91.2°和 52.9°,可见 沉积的涂层显著降低了不锈钢基体的表面能,提 高了双极板的疏水性,这与采用等离子体渗金属 氮化复合工艺制备的 Mo-N 层具有相似的接触角 变化情形^[18]。因此可以预测,在不锈钢双极板表 面施加氮化物涂层有助于双极板表面排水,并有 利于简化 PEMFC 电堆内部的水管理。

另外,界面接触电阻(interface contact resistance,ICR)是衡量双极板导电性能的另一指标。 图 10 为腐蚀前后涂层及 SS304 不锈钢基体与碳 纸之间的界面接触电阻随压力的变化图。随着压 力的不断升高,碳纸与样品间的有效接触面积不 断增大,界面接触电阻迅速减小。当压力增加到 一定程度时,接触面积不再发生改变,界面接触电 阻的大小只由样品本身的导电性决定,故 ICR 值 基本保持不变。通常,PEMFC 电堆组装力为 140 N/cm^{2[19-20]},在此压力下,腐蚀前后 SS304 不锈钢 基体的 ICR 值约为 52.0 和 84.0 mΩ/cm²,施加的 氮化物涂层的 ICR 值约为 9.0 和 9.4 mΩ/cm²,满 足燃料电池对双极板导电性能的要求^[19]。腐蚀前 后,不锈钢基体的ICR值都显著高于氮化物涂层



图 10 氮化物涂层和不锈钢基体的 ICR 值随压力的变化曲线

Fig. 10 ICR curves of nitride coating and stainless steel substrate with pressure

的 ICR 值,这是由于 SS304 不锈钢在空气中会形成一层高电阻钝化膜,它会引起 ICR 值的增加,而在酸性环境中 SS304 不锈钢发生腐蚀形成腐蚀产物,其也会导致 ICR 值进一步升高。施加氮化物涂层后,不锈钢表面致密、平整,在浸泡前后涂层起到了良好的隔绝作用,避免了基体发生钝化和腐蚀,且涂层具有良好的化学稳定性,因此界面接触电阻显著低于基体的接触电阻。

3 结论

本研究采用 PCVD 沉积技术在 SS304 不锈钢 表面制备了约 2 μm 厚的氮化物涂层,涂层均匀、 致密,与基体结合牢固,涂层含 γ_N 相和 CrN 相。 涂层使得不锈钢基体的自腐蚀电位升高了 187 mV,自腐蚀电流下降了2个数量级。在浸泡过程 中,氮化物涂层的开路电位显著高于基体的开路 电位,并保持稳定。涂层的 EIS 特征反映出腐蚀 过程始终受扩散控制,并为基体提供保护。所制 备的氮化物涂层有效改善了不锈钢基体的疏水 性,这有利于金属双极板的排水,并且涂层具有良 好的导电性,在腐蚀前后氮化物涂层的 ICR 值显 著低于不锈钢基体的 ICR 值, PCVD 技术沉积的 氮化物涂层的导电性和耐蚀性比 SS304 不锈钢基 体的好。施加氮化物涂层的 SS304 不锈钢的导电 性和耐蚀性均比基体的好很多,这与氮化物涂层 本身具有良好的化学稳定性有关。

〔参考文献〕

- [1] 王培灿,万磊,徐子昂,等.碱性膜电解水制氢技术现 状与展望[J].化工学报,2021,72(12):6161-6175. DOI:10.11949/0438-1157.20211264.
 WANG Peican,WAN Lei,XU Ziang, et al. Hydrogen production based-on anion exchange membrane water electrolysis: a critical review and perspective [J]. CIESC Journal, 2021,72(12):6161-6175. DOI: 10. 11949/0438-1157.20211264.
- [2] MØLLER K T, JENSEN T R, AKIBA E, et al. Hydrogen: a sustainable energy carrier[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27 (1):34-40. DOI:10.1016/j. pnsc. 2016. 12.014.
- [3] 邹才能,熊波,薛华庆,等.新能源在碳中和中的地位

与作用[J]. 石油勘探与开发,2021,48(2):411-420. DOI:10.11698/PED.2021.02.18.

ZOU Caineng, XIONG Bo, XUE Huaqing, et al. The role of new energy in carbon neutral[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(2): 411-420. DOI:10.11698/PED.2021.02.18.

[4] 宋显珠,郑明月,肖劲松,等. 氢燃料电池关键材料发 展现状及研究进展[J]. 材料导报,2020,34(S2): 1001-1005,1016.

> SONG Xianzhu, ZHENG Mingyue, XIAO Jinsong, et al. Research progress on development status and trend of key materials of hydrogen fuel cells[J]. Materials Reports, 2020, 34(S2):1001-1005, 1016.

[5] 刘小敏,张邦强,艾斌,等.质子交换膜燃料电池用氢质量标准的发展历程和现状[J].化工进展,2021,40
(2):703-708. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613.
2020-0604.

LIU Xiaomin, ZHANG Bangqiang, AI Bin, et al. Development and current status of hydrogen quality standards for proton exchange membrane fuel cell [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40 (2): 703-708. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2020-0604.

[6] 张旭.氢燃料电池汽车加氢站相关标准分析与建议 [J].现代化工,2020,40(2):1-6.DOI:10.16606/j. cnki.issn0253-4320.2020.02.001.

ZHANG Xu. Analysis on corresponding standards of hydrogen refueling station for fuel cell vehicles and suggestions[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40 (2): 1-6. DOI: 10. 16606/j. cnki. issn0253-4320. 2020.02.001.

[7] 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):2584-2595,2600.DOI:10.11896/j.issn.1005-023X.2018. 15.008.

> LI Junchao, WANG Qing, JIANG Rui, et al. Research progress of bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cells [J]. Materials Review, 2018, 32 (15): 2584-2595, 2600. DOI: 10. 11896/j. issn. 1005-023X. 2018. 15. 008.

[8] 李伟,李争显,刘林涛,等. 多孔金属流场双极板研究 进展[J]. 材料工程,2020,48(5):31-40. DOI:10. 11868/j.issn.1001-4381.2019.000210.

> LI Wei,LI Zhengxian,LIU Lintao, et al. Recent progress of porous metal filed in bipolar plate[J]. Jour

nal of Materials Engineering, 2020, 48 (5): 31-40. DOI:10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000210.

[9] 樊润林,彭宇航,田豪,等. 燃料电池复合石墨双极板 基材的研究进展:材料、结构与性能[J]. 物理化学学 报,2021,37(9):102-117. DOI: 10. 3866/PKU. WHXB202009095.

FAN Runlin, PENG Yuhang, TIAN Hao, et al. Graphite-filled composite bipolar plates for fuel cells:material, structure, and performance[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(9):102-117. DOI: 10.3866/PKU. WHXB202009095.

- [10] 欧阳涛,尹绍峰,谢志勇,等.膨胀石墨/酚醛树脂一聚乙烯醇缩丁醛复合双极板的制备与性能[J].复合材料学报,2018,35(11):2950-2957.DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.002.
 OUYANG Tao,YIN Shaofeng,XIE Zhiyong, et al. Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin-polyvinyl butyral composite bipolar plates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2018, 35(11):2950-2957.DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.002.
- [11] 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. DOI:10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.011.

LI Wei, LI Zhengxian, LIU Lintao, 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. DOI:10. 16490/j. cnki. issn. 1001-3660. 2018. 10. 011.

- [12] 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. DOI:10.3390/en11113203.
- [13] 周清欢, 宓保森, 蔡锦钊, 等. 316L 不锈钢双极板磁 控溅射不同厚度石墨涂层的耐蚀性和导电性[J]. 材料保护, 2022, 55(4): 1-6. DOI: 10. 16577/j. issn. 1001-1560. 2022. 0087.

ZHOU Qinghuan, MI Baosen, CAI Jinzhao, et al. Corrosion resistance and conductivity of graphite coatings with different thickness deposited on 316L stainless steel bipolar plate by magnetron sputtering [J]. Material Protection, 2022, 55(4):1-6. DOI:10. 16577/j. issn. 1001-1560, 2022, 0087.

- [14] 曾静,胡石林,吴全峰,等.化学气相沉积法制备高 纯硼粉的技术进展[J].材料导报,2021,35(5): 5089-5094.DOI:10.11896/cldb.19080205.
 ZENG Jing, HU Shilin, WU Quanfeng, et al. A technological review of the preparation of high purity boron powder by chemical vapor deposition[J].
 Materials Reports, 2021, 35(5): 5089-5094.DOI: 10.11896/cldb.19080205.
- [15] 熊姣, 吁安山, 金华兰, 等. 镁合金气相沉积防腐涂
 层技术研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(3): 302-310. DOI: 10. 11903/1002. 6495. 2017. 157.

XIONG Jiao, YU Anshan, JIN Hualan, et al. Research status of vapor deposition technology for making coatings on Mg-alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 30(3): 302-310. DOI:10.11903/1002.6495.2017.157.

[16] 孙建华,刘金龙,王庆良,等. 316L 不锈钢表面沉积 类金刚石膜的拉曼光谱分析及润湿性研究[J]. 表 面技术,2011,40(2):55-57,61. DOI:10.16490/j. cnki.issn.1001-3660.2011.02.030.

> SUN Jianhua,LIU Jinlong,WANG Qingliang, et al. Raman spectra and wettability analysis of DLC films deposited on 316L stainless steel[J]. Surface Technology,2011,40(2):55-57,61.DOI:10.16490/ j. cnki. issn. 1001-3660.2011.02.030.

[17] PAN T J, DAI Y J, JIANG J, et al. Anti-corrosion

performance of the conductive bilayer CrC/CrN coated 304SS bipolar plate in acidic environment [J]. Corrosion Science, 2022, 206:110495. DOI. 10. 1016/j. corsci. 2022. 110495.

[18] 齐元青,付永强,张懋达,等.高 Mo 含量的 CrMoCN 涂层的摩擦学与腐蚀特性研究[J].材料 保护,2020,53(7):6-15. DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2020.07.002.

> QI Yuanqing, FU Yongqiang, ZHANG Maoda, et al. Tribological and corrosive properties of CrMoCN coatings with high Mo contents[J]. Materials Protection, 2020, 53 (7); 6-15. DOI: 10. 16577/j. cnki. 42-1215/tb. 2020. 07. 002.

 [19] 沈杰,刘卫,王铁钢,等. 304 不锈钢双极板表面 TiN 涂层的腐蚀和导电行为研究[J].中国腐蚀与防护 学报,2017,37(1):63-68. DOI:10.11902/1005.
 4537.2016.149.

SHEN Jie, LIU Wei, WANG Tiegang, et al. Corrosion and conductivity behavior of TiN coating on 304 stainless steel bipolar plates[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37 (1):63-68. DOI:10.11902/1005.4537.2016.149.

[20] BOHACKOVA T,LUDVIK J,KOURIL M. Metallic material selection and prospective surface treatments for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates: a review [J]. Materials, 2021, 14 (10): 2682. DOI:10.3390/ma14102682.

Study on anti-corrosion and conductivity performance of the nitride coating in PEMFC environment

WANG Bing^{1,2}, JIANG Jian¹, PAN Taijun^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;2. Jiangsu Provincial Institute of Technology Transfer (Changzhou University), Changzhou 213164, China)

Abstract: [Purposes] The potential application of the nitride materials in proton exchange membrane fuel cell environment has been revealed, which also clarifies their corrosion resistance and conductivity mechanism. [Methods] In this study, the nitride coatings were prepared on the surface of SS304 stainless steel by plasma vapor deposition technology. The morphologies and structures of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance and conductivity of the coatings were evaluated by electrochemical test and interface contact resistance measurement. [Findings] The coating was uniform and compact, which had certain hydrophobicity and strongly adhered to the substrate. It had effectively improved corrosion resistance of stainless steel in acidic solution, which had increased self-corrosion potential of the substrate with 187 mV. The open circuit potential of the coating maintained good electrical conductivity before and after corrosion, and its interface contact resistance of nitride-coated SS304 stainless steel substrate. [Conclusions] The conductivity and corrosion resistance of nitride-coated SS304 stainless steel is significantly better than that of substrate, which is related to the good in-trinsic chemical stability of the nitrides.

Key words: proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); bipolar plate; nitride coating; corrosion resistance; interface contact resistance

(责任编辑:赵冰;校对:石月珍;英文编辑:彭卓寅)

Manuscript received: 2022-06-05; revised: 2022-07-10; accepted: 2022-07-15

Foundation item: Project(CZ20190017) supported by the Changzhou City Science and Technology Project; Project supported by the development fund of Jiangxi Key Laboratory of Material Surface Engineering

Corresponding author: PAN Taijun(1977-) (ORCID:0000-0002-0604-160X), male, professor, research interest: fuel cells and corrosion science and protection technology. E-mail: tjpan@cczu.edu.cn