

# 质子交换膜燃料电池极板及其表面改性研究进展

王 瑜, 邵文婷, 武上焜, 杨 巍, 陈 建

(西安工业大学 材料与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:** 在质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs) 的部件中, 双极板 (bipolar plates, BPs) 是重要组成部分。双极板约占燃料电池成本、质量、体积的 40%、80%、50%。传统的 PEMFCs 因为石墨双极板的材料、工艺等问题, 造成其体积和质量较大, 这增加了汽车的重量, 缩小了汽车底盘的可用空间, 影响了质子交换膜燃料电池汽车的性能。因此开发体积小、成本低、制备工艺简单的双极板对推进质子交换膜燃料电池的商业化应用具有重要意义。金属双极板因其成本低、力学性能好、导电性、导热性、体积相对易控等特点, 在 PEMFCs 领域备受关注。但金属双极板在 PEMFCs 环境中易生成钝化膜, 导致其接触电阻增加。因此, 如何在提高金属双极板耐蚀性的同时, 保持良好的导电性, 是当前对 PEMFCs 研究的重点。本文综述了石墨、复合材料和金属双极板制备工艺及表面改性方法。讨论了双极板及其表面碳化物涂层、金属涂层和氮化物涂层的优缺点, 并比较了这些涂层在 PEMFCs 环境下的耐腐蚀性和界面接触电阻性能。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 双极板; 表面改性; 涂层; 导电性; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.4; MT911.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)03-0902-31

质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 有较低的质量功率密度和工作温度, 较高的理论转化效率和零排放等优点, 是一种可靠、高效、清洁的新型电力能源, 在环保型电力转换装置, 尤其是交通领域方面有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。燃料电池的广泛使用将逐渐成为国际能源变革的重要选择, 也将成为未来交通工具从油车向电车转型的主要方向。

双极板是 PEMFCs 堆栈中重复次数最多的组件, 是堆栈中最重、最贵的物品。在 PEMFCs 中双极板成本约占电池总成本的 40%, 质量约占电池总质量的 80%, 体积约占电池总体积的 50%<sup>[2-3]</sup>。单个 PEMFCs 可提供的电压和电流范围在 0.40~0.90 V 和 0.50~1 A·cm<sup>-2</sup> 之间<sup>[4]</sup>。为满足燃料电池使用时所需功率, PEMFCs 堆叠的应用会串联数百个单体电池, 以提高其功率和电压, 因此双极板的体积、质量对燃料电池的成本起着很强的制约作用<sup>[5]</sup>。双极板如图 1 所示<sup>[6]</sup>, 在 PEMFCs 中有支撑膜电极、连接单体电池形成电堆、均匀分布流道中气体、隔离和输送反应气体等作用。同时为冷却液提供通道, 进行热传导以帮助调节燃料电池的温度, 并将热量从电极转移到冷却通道<sup>[7-8]</sup>。因此良好的阻气性、导电性和稳定的机械

性能是双极板质量保证的重要依据。PEMFCs 工作环境中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup> 等腐蚀性离子的存在, 也使双极板需要具备较好的耐蚀性<sup>[9]</sup>。在保证以上性能的同时, 双极板应尽量轻薄。轻薄的双极板在提升 PEMFCs 功率密度、降低 PEMFCs 生产成本方面有着十分重要的作用。想批量生产、广泛应用质子交换膜燃料电池, 降低电池成本是重中之重。目前来看, 双极板的成本为 5.4 美元/kW, 远高于美国能源部 (department of Energy, DOE) 定制的 2025 年双极板成本为 2 美元/kW 的目标<sup>[10-11]</sup>。美国能源部 (DOE) 发布的 2020-2025 年双极板关键性指标如表 1 所示<sup>[11-12]</sup>。

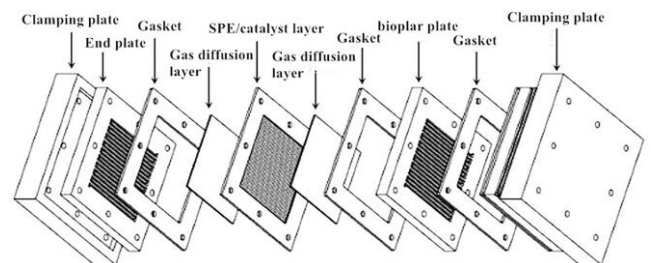


图 1 PEMFCs 结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of PEMFCs structure<sup>[6]</sup>

收稿日期: 2023-03-23

基金项目: 国家自然科学基金 (52101094); 中国博士后科学基金 (2020M683670XB); 陕西省教育厅科研计划项目 (21JJP053)

作者简介: 王 瑜, 女, 1996 年生, 硕士生, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, E-mail: 875314228@qq.com

表1 2020年~2025年DOE设定的双极板性能目标

Table 1 DOE requirements for bipolar plate in 2020-2025<sup>[11-12]</sup>

Property	Index	
	2020	2025
Electrical conductivity/S·cm <sup>-1</sup>	100	>100
Working life/h	5000	8000
Power density/kg·kW <sup>-1</sup>	0.40	0.18
Surface contact resistance/Ω·cm <sup>2</sup>	0.01	<0.01
Corrosion current/μA·cm <sup>-2</sup>	<1	<1
Thermal conductivity/W·(m·K <sup>-1</sup> )	10	-
Flexural strength/MPa	25	>40

## 1 双极板

### 1.1 石墨双极板

纯石墨双极板主要由可石墨化树脂、石墨沥青混合物、碳粉制作而成<sup>[13]</sup>。石墨本身是一种多孔脆性材料，强度较低，导致石墨双极板气密性较差。因此双极板需保持良好的气密性，若气密性不佳，则极板中的气孔会使电池中液体泄露，导致反应气体浓度降低、电池损耗速率加快。石墨表现出较弱的弯曲强度，使其不适用在有大量振动和荷载的长距离运输应用中<sup>[7]</sup>。同时，石墨双极板在加工成型过程中所需要的流场复杂。流场结构决定了反应剂的获得情况与生成水的排出情况，好的流场结构布置可以提高电池在运行时的性能。总流道降压减小，气体供应功耗减小，可相对提高电池转化效率，提高电池性能<sup>[14]</sup>。若将碳粉置于2500℃高温环境中，经过反复浸渍、碳化处理后，可制成无孔石墨，有效降低孔隙率、提高石墨极板气密性<sup>[15-16]</sup>。

对石墨双极板进行加工处理主要方式有：石墨机械加工、注塑石墨、模压石墨。石墨机械加工主要利用人工加工方式，通过切片、浸渍、打磨、雕刻等工艺来进行。这样制成的石墨双极板机械性能差、质量体积大、制作成本高。通过石墨机械加工的方式，可制成超薄石墨双极板。但在经过切削工艺加工后，石墨呈现粉末状，粉末状石墨在切片时对所需工艺和切片方式有更严格的要求，人工成本也更高。而石墨脆硬性特点，会加速刀具磨损，在切削时对刀具也有较高的要求，增加了材料成本<sup>[17]</sup>。石墨板低强度和脆性的特点也导致了以上方法制成的超薄石墨双极板无法批量生产、应用于质子交换膜燃料电池中。

模压石墨板是根据粘结剂的不同，在一定温度和压力下使石墨粉与树脂在模具中流动、混合至逐渐填满整个模具，再固化后脱模得到所需双极板。在复合材料成型工艺中，模压成型工艺因为使用历史悠久，

成型技术成熟，因此使用比例较高。

柔性石墨片可以在没有粘合剂的情况下对膨胀的蠕虫状石墨片进行模压制备。柔性石墨中由于没有粘合剂，是纯石墨，因此其微观组织独特，石墨片层优先沿着片状表面取向，有着优异的平面内热导性和导电性<sup>[18]</sup>。邓爽爽等<sup>[19]</sup>将柔性石墨双极板用模压成型和树脂浸渍工艺制备模压注胶柔性石墨双极板，在满足气密性前提下，减小了原材料厚度，降低了单片极板厚度，改进了双极板局部结构。柔性石墨材料的内部结构如图2所示。因柔性石墨材料内部结构呈蠕虫状，结构松散、卷曲而多孔，通过直接模压可成型为有特定流道的极板。在柔性石墨材料原材料板厚度为6mm、单片极板厚度为0.80mm时，制备的双极板导电性、气密性达标，而抗弯强度略低，其中，面比电阻是5.34mΩ·cm<sup>2</sup>，气体渗透率是3.75×10<sup>-5</sup>cm<sup>3</sup>·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>，抗弯曲强度为23.13MPa。若加入石墨烯粉末到柔性石墨中，提高了极板的抗弯曲强度，却降低了极板的气密性。再添加碳纤维网到柔性石墨中，制备的极板满足了气密性要求，却又降低了极板的导电性。

Kim等<sup>[18]</sup>表示含有6%和10%（质量分数）聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylen, PTFE）的膨胀石墨双极板在循环测试期间不会出现膨胀或则效率损失。用于制造双极板的膨胀石墨（expanded graphite, EG）在不同放大倍数下的微观形貌如图3所示。膨胀石墨板材是多孔的夹层结构，具有成本低、质量轻、耐腐蚀性好和导电性高的优点。膨胀石墨也无需在高温下进行预处理，因此材料制造成本可以大大降低。PTFE由于其疏水性而排斥水溶液，通过覆盖表面裂纹来抑制膨胀，同时在膨胀石墨层之间提供结合力。PTFE的添加虽增加了膨胀石墨双极板的电阻率，但也提高了双极板的柔韧性，从而可以到达对石墨双极板“缩尺减重”的目的。通过对不同PTFE含量的双极板电阻测试可知，不含PTFE的双极板面比电阻为41.70mΩ·cm<sup>2</sup>，随着PTFE的加入，双极板电阻率稍有增加，但添加

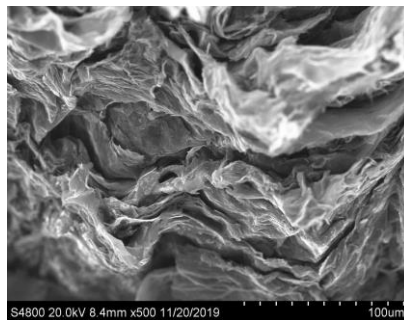


图2 柔性石墨材料的内部结构

Fig.2 Internal structure of flexible graphite material<sup>[19]</sup>

6%和 10% (质量分数) 的 PTFE 双极板电阻率分别为 7.95 和 12.33  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。图 4 为在硫酸溶液中, 不同 PTFE 含量的双极板腐蚀速率。可以看出, 在 PTFE 含量 (质量分数) 为 0%、6%、和 10% 的双极板腐蚀电流密度分别为  $6.06\times 10^{-7}$ 、 $5.06\times 10^{-7}$  和  $4.58\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见随着 PTFE 含量的增加, 腐蚀电流密度有所下降, 表明其耐蚀性有所提高。王敏君等<sup>[20]</sup>制备了以膨胀石墨为主要原料的无树脂基石墨双极板, 在进行模压压力为 35 MPa 球磨冷压后, 得到了弯曲性能达 31 MPa, 电导率为  $360 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的复合双极板。通过电化学工作站测试得到塔费尔曲线得出, 不含树脂的膨胀石墨双极板腐蚀电流为  $2.82\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 远小于 DOE 腐蚀电流密度标准 ( $<10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。可见, 不添树脂为粘结剂的膨胀石墨双极板, 在保持良好耐蚀性的同时, 导电率明显提高。罗晓宽等<sup>[21]</sup>应用环氧树脂及线性酚醛树脂改性后和膨胀石墨制成复合材料, 通过模压制成薄型石墨双极板。结果表明, 28%~30% 的树脂含量可以保证双极板的机械强度, 膨胀石墨密度为  $1.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  时, 双极板有大于 45 MPa 的弯曲强度和大于 35 MPa 的抗拉强度。模压成型的一系列工艺参数, 例如温度、时间、压力、脱模效果影响着石墨双极板的品质。

总而言之, 石墨双极板具有较好的耐蚀性、导电性和导热性, 但脆性高、体积大、机械性能低。石墨双极板内树脂又容易在冷却液的长期浸泡下溶解, 在加工过程中会形成气孔降低极板的阻气性。同时因为 PEMFCs 环境冷热交替, 易使双极板内树脂冷胀热缩而在极板表面形成裂纹, 导致介质泄露。因此石墨双极板很难满足美国能源部于 2017 年 11 月提出的 2025 年商业化车用燃料电池技术指标。

### 1.2 复合材料双极板

复合材料双极板的强度高、耐蚀性强、体积小、易加工, 弥补了石墨双极板的缺点<sup>[22]</sup>。

结构复合双极板是以高致密性、高强度的导电板作分隔板, 有孔薄碳板和金属网等作为流场板, 再用导电胶粘合。其中, 石墨用以导电和形成流道, 金属网则以石墨板为分隔板避免被腐蚀介质侵蚀。这样的复合材料双极板虽强度高、耐蚀性强、导电性好, 但制作过程较繁琐、封闭性较差。

金属基复合材料一般用金属作分隔板, 有孔薄碳或者石墨板作导流板, 树脂等轻质材料作边框, 再用导电胶粘接分隔板和边框。金属基复合材料的优点显著, 它导电性好、接触电阻低、功率损耗低、功率密度高、机械性能好, 也有良好的抗冲击性和韧性, 可有效隔离反应气体、减轻电池质量等。金属基复合材

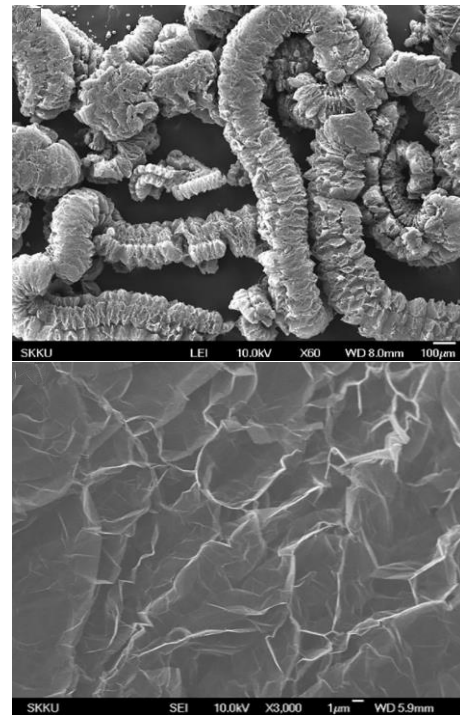


图 3 用于制造 BP 的膨胀石墨的形貌

Fig.3 Morphologies of expanded graphite used for BP fabrication

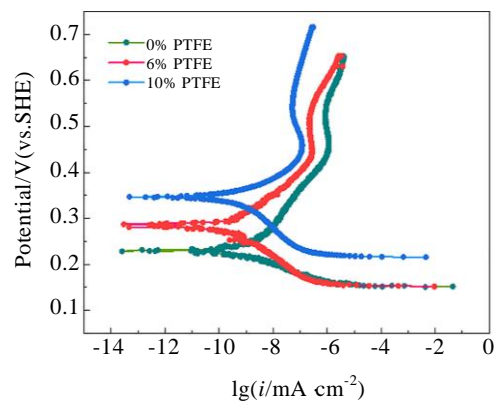


图 4 不同 PTFE 含量的 BPs 的电化学腐蚀行为

Fig.4 Electrochemical corrosion behaviors of BPs with different PTFE contents<sup>[18]</sup>

料的制作, 通常选用极薄的铝板、铜板、不锈钢板、钛及钛合金等金属薄片。Hsiao 等<sup>[23]</sup>通过插入铜网或铝网的方式来制备金属网杂化聚合物双极板。与纯聚合物复合双极板比, 铜/铝网杂化聚合物复合双极板整体导热系数从  $27.20 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  分别提高到了提升到了 30 和  $30.40 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。在导电方面, 铜网杂化聚合物复合双极板电导率为  $36.70 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 较纯聚合物复合双极板  $37.80 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的电导率变化不大, 而铝网杂化聚合物复合双极板却因为铝网表面钝化膜的形成, 电导

率下降至  $22.90 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。邓爽爽<sup>[19]</sup>在对使用了不同金属网夹心的柔性石墨基制备的复合极板进行研究后,发现使用菱形铜网的双极板机械性能最好。使用菱形铜网为夹心材料的极板面比电阻为  $6.30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、抗弯曲强度为  $25.03 \text{ MPa}$ 。

在金属薄片的表面涂以金粉、银粉等贵金属或者涂以石墨烯、碳纤维等聚合物导电原浆可提高其导电性。再采用喷涂、印刷、刮涂、挤压涂覆结合加热的方式固化成型,制成金属基复合双极板。金属基复合材料虽结合了石墨双极板和金属双极板的优点,但是结构和制备工艺却十分复杂,难以实现作为车用电池的双极板批量化生产。

石墨复合双极板是一种典型的碳基材料复合双极板,也是一种新型复合双极板。它是由高分子树脂和碳基作为导电材料,在加入增强材料后,配合黏结剂和化学助剂,通过预浸料、注射、模压一次成型复合制成。

碳纤维增强石墨复合双极板,利用碳纤维(carbon fibers, CF)作为导电材料和增强材料,采用树脂浸渍,铺压制作成型。此类复合材料双极板具有耐高温、耐腐蚀性强、导电和导热性能良好等优点。碳纤维的使用,降低了双极板表面的接触电阻的同时也增强了双极板的力学性能。吴旭冉<sup>[24]</sup>对比了国内外主要的碳纤维增强型复合材料双极板研究成果,表明了他对增强型复合材料双极板发展趋势的看法:碳纤维可与石墨共同作为主要的导电填料,使双极板的韧性、抗压性得到明显提高。但过长的碳纤维横向分布,提高了双极板的机械强度,但对电导率的提高没有贡献。过短的碳纤维虽垂直分布在双极板中,却起不到提高机械强度的作用,因此寻找可相互搭接形成导电网络,又能提高机械强度,长度分布合适的碳纤维,是亟待解决的一个重要问题。王彦明等<sup>[25]</sup>研究了液相氧化后的碳纤维和碳纤维含量对碳纤维增强酚醛树脂/石墨复合材料导电性和力学性能的影响。由表2可知,表面未处理碳纤维组成的复合材料强度和电导率都很低,甚至抗弯强度和电导率比表3中<sup>[26]</sup>未添加碳纤维的复合材料还低。由表3可知经过液相处理、空气氧化处理、气液处理后的碳纤维制备的复合双极板弯曲强度和电导率均有提高,且在酚醛树脂/石墨复合材料中添加液相氧化处理后的碳纤维,材料的导电性与力学性能最好。

Lv 等<sup>[27]</sup>通过掺杂碳纤维改性的新型石墨/酚醛树脂双极板。用芬顿试剂处理碳纤维,在温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下分别处理 1、2、3 h。用 10% 酚醛树脂和 90% 石墨混合制备复合双极板,分别添加了 4%、6%、8%、10% 的碳纤维,并将碳纤维在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下进行 20 h 的空气氧化

表2 表面未处理碳纤维增强复合材料性能

Table 2 Properties of composite with untreated CF<sup>[25]</sup>

Carbon fiber content, $\omega/\%$	Phenolic resin content, $\omega/\%$	Flexural strength/MPa	Electrical conductivity/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
2	23	11.60	20
2	23	37.10	14
4	23	22.50	19
4	25	29.60	13

表3 碳纤维经表面处理后的增强复合材料性能

Table 3 Properties of composite with treated CF<sup>[26]</sup>

Treatment	Flexural strength/MPa	Electrical conductivity/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Without carbon fiber	112.10	53.10
Air oxidation	92.30	27.60
Liquid-phase oxidation	173.50	63.60
Gas-phase oxidation	101.70	37.00

处理。如图5所示,通过SEM图像证实了复合双极板的横截面形态,可以看出经芬顿试剂处理 1、2、3 h 的复合双极板截面和空气上存在裸露的碳纤维,这些碳纤维是拉出而不是拉断的,表明碳纤维表面几乎不粘附树脂。在图5b中,截面几乎没有拉出的碳纤维,说明大多数碳纤维可以提高复合双极板的弯曲强度。通过对复合双极板电导率和抗弯强度的测试,如图6、图7所示,经芬顿试剂处理 2 h 的碳纤维改性复合双极板具有最佳的导电性和抗弯强度,且芬顿处理 2 h 的碳纤维最佳质量含量为 4%。通过建立使用石墨、石墨烯、碳纳米管、碳织物等各种填料作为导电网络增强了复合材料双极板的导电性,因石墨烯和石墨等填料的迂回路径可以增强气体阻隔性能力,但因树脂富集而提高了界面接触电阻。复合材料双极板是现在和以后的重点研究方向之一。

碳纤维复合材料双极板在降低了双极板表面的接触电阻的同时也增强了双极板的力学性能,但在石墨基复合材料双极板的生产中,几乎都只能用模压的方式添加碳纤维等增强材料。含有碳纤维的原料在熔融状态后流动性也很差,不易采用注射方式成形。导电填料增强热塑性和热固性聚合物复合物材料因为优异的耐蚀性和电导率性而备受关注<sup>[28]</sup>。热固性聚合物/导电填料复合石墨双极板主要通过热固性树脂如:酚醛树脂(phenolic resin, PR)、聚丙烯(polypropylene, PP)、环氧树脂(epoxy Resins, ER)等混合其他填料如:膨胀石墨(expanded graphite, EG)、人工石墨 artificial graphite, AG)、天然鳞片石墨(natural flake



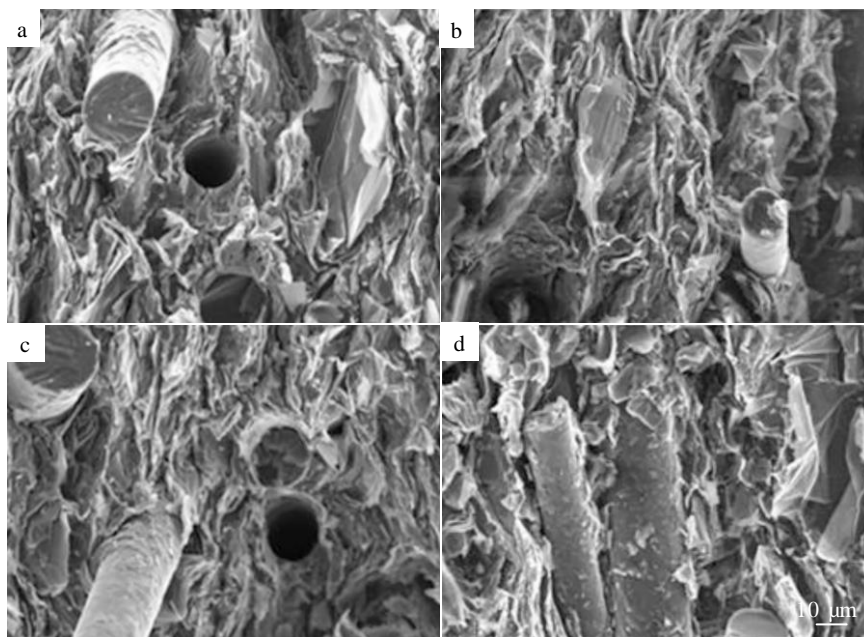


图 5 通过不同工艺处理的复合双极板的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of the composite bipolar plate treated by different processes<sup>[27]</sup>: (a) Fenton for 1 h, (b) Fenton for 2 h, (c) Fenton for 3 h, and (d) oxidation for 20 h at 800 °C

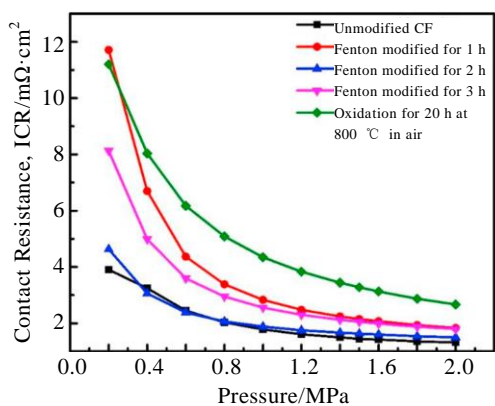


图 6 CF 处理对复合双极板 ICR 的影响

Fig.6 Influences of CF treatments on the ICR of composite bipolar plate<sup>[27]</sup>

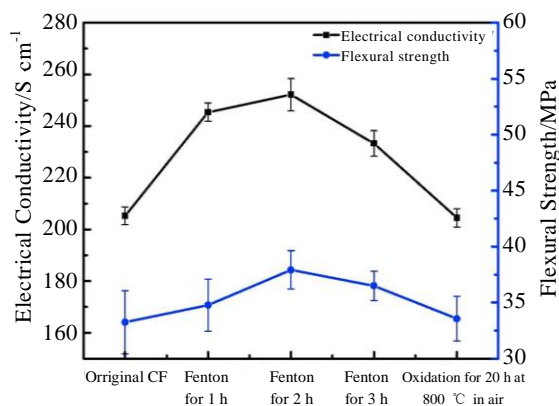


图 7 CF 处理对导电性和抗弯强度的影响

Fig.7 Influences of CF treatment on the electrical conductivity and flexural strength<sup>[27]</sup>

graphite, NFG) 等与碳纤维 (CF)、碳黑 (carbon black, CB)、碳纳米线管 (carbon nano tube, CNT) 等增强材料一起, 通过固化、石墨化后成型。热塑性树脂大多为聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (acrylonitrile butadiene styrene, ABS)、聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide, PPS)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、

聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate, PMMA)、氢化乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (styrene ethylene butylene styrene, SEBS) 等<sup>[29]</sup>。常见的热固性、热塑性聚合物/导电填料复合材料双极板弯曲强度和电导率如表 4 所示<sup>[30-38]</sup>。胡斌等<sup>[39]</sup>对聚合物/石墨导电材料复合双极板、聚合物/石墨/炭黑 (碳纤维、碳纳米管、石墨烯) 材料复合双极板进行了对比和分析。结果表明, 在加入碳纤维等碳材料后可明显提高双极板的

表4 复合材料双极板弯曲强度和电导率

Table 4 Flexural strength and electrical conductivity of composite bipolar plate<sup>[29]</sup>

Composite material	Flexural strength/MPa	Electrical conductivity/ $S \cdot cm^{-1}$	Ref.
Thermoset polymer/Graphite powder/CNT	30-41.40	110-150	[30]
PS/SEBS/FG/CF	51.80-58.60	165-180	[31]
ABS/PVDF/PP/NFG/CF/CNT	38.50-45.70	157.20-167.50	[32]
PMMA/PS/SEBS/conductive fillers/carbon fiber reinforced materials	35.20-38.70	123.20-128.70	[33]
Flexible graphite material/Low viscosity resin	34.87-56.62	115.94-116.62	[34]
PVDF/FG/CF/Thermoplastic phenolic resins	45-48	210-240	[35]
PPS/mesocarbon microbeads	60-100	$(3-5) \times 10^5$	[36]
High purity graphite/EG/CF/CB	60-100	85-112	[37]
PP/graphite/CB	-	8-13	[38]

综合性能。树脂基的添加，增强了碳基材料复合双极板的机械性，其中石墨则作为导电填料在复合材热功能。因此多元导电材料协同增强是未来复合材料双极板的研究方向。

Rigail-Cedeño 等<sup>[40]</sup>等重点开发膨胀石墨/环氧树脂/脂族胺复合材料，作为传统双极板的潜在代替品。研究了碳黑和纳米石墨片(graphite nanoplatelet, GNP)与膨胀石墨复合材料中 EG 和 CB 含量对复合材料的弯曲性能和电导率影响。结果表明，固定 40% (质量分数) 的 EG/ER，以 5%、10%、15% 和 20% 的比例改变二次填料组成，10% 的 CB 显示出最高的  $3.05 \times 10^2 S \cdot cm^{-1}$  的电导率，而 60% EG/10% CB 复合材料有  $19 S \cdot cm^{-1}$  的平面电导率和 22 MPa 的弯曲强度。Alo 等<sup>[41]</sup>研究了由填充石墨的聚丙烯/环氧树脂共混物组成导电聚合物复合材料 (conductive polymer composite, CPC) 作为双极板复合材料的应用。结果表明，具有 80% (质量分数) 石墨的复合材料表现出最高的  $68.03 S \cdot cm^{-1}$  平面内电导率，但却仍低于 DOE 的  $100 S \cdot cm^{-1}$  标准。复合材料弯曲强度随着石墨含量的增加而降低，但所有的 PP/环氧树脂/石墨复合材料都满足 DOE 弯曲强度标准 (25 MPa)。因此 PP/环氧树脂/80% 石墨复合材料是相对于 DOE 标准平面内导电性和弯曲强度最佳组合。吕波等<sup>[42]</sup>用聚丙烯 (PP)、酚醛树脂 (PR)/天然鳞片石墨 (NFG) 为原料，通过模压制备了 PEMFCs 用复合双极板。结果表明 80% NFG (质量分数)、20% (质量分数) 树脂、2:1 的 PF:PP 复合材料，

抗弯强度超过 25 MPa，电导率超过  $225 S \cdot cm^{-1}$ 。Hu 等<sup>[43]</sup>等通过压缩成型制备了具有隔离导电网络的高性能聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)/片状石墨粉/多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 复合双极板。具有隔离导电网络的 PVDF/石墨/MWCNTs 复合双极板制备如图 8 所示。测试原理如图 8a 所示。测量复合双极板的面积比电阻 (area specific resistances, ASR)，以表征接触电阻在内的通平面电导率，测试原理如图 9b、9d 所示。为避免气体扩散层 (gas diffusion layer, GDL) 在测试过程中的滑动，Hu 等<sup>[43]</sup>引用导电银膏将 GDL 固定在镀金铜电极上，以提高测试精度。结果表明，导电填料选择性的分布在 PVDF 界面上，形成连续的隔离导电网络，提供了优异的导电性。当只添加单个石墨作为导电填料时，石墨含量增加到 60% (质量分数)，面内电导率增加到  $287.53 S \cdot cm^{-1}$ ，ASR 降低到  $10.95 m\Omega \cdot cm^2$ 。随着 MWCNTs 的加入，形成了分离的协同导电网络，石墨复合双极板平面内导电性达到  $161.57 S \cdot cm^{-1}$ 、ASR 降低至  $7.55 m\Omega \cdot cm^2$ 、弯曲强度高达 42.65 MPa。从图 10c、10d 可以看出，随着石墨含量 (质量分数) 从 35% 增加到 60%，腐蚀电流密度降低。随着 MWCNTs 的增加，腐蚀电流密度增加，但都符合 DOE 标准 ( $< 1 \mu A \cdot cm^{-2}$ )。

复合石墨双极板中的树脂等高分子材料在 PEMFCs 工作温度下可能会出现蠕变、离子渗出等问题，也易产生部分降解而影响电池性能。Jeong 等<sup>[44]</sup>发现将导电填料均匀分散，在导电网络处降低填料浓度，并采用一些表面处理方式如：电磁处理、等离子体处理等方式可有效克服富树脂层造成的高界面接触电阻。如何寻找低成本原料，怎样优化原料配比、加工条件，怎样缩短加工周期都是人们需要研究的重点。聚合物/导电填料复合材料双极板是现在和以后的重点研究方向之一。

### 1.3 金属材料双极板

金属双极板形成工艺有冲压成型、液压成型、柔性成型、铸造成型等。冲压和液压是金属双极板的主要加工方式，也被统称为金属塑性成型方式。冲压工艺是使用压力装置来施加外力，液压工艺是利用液体传力介质来施加外力<sup>[45]</sup>。Jin 等<sup>[46]</sup>用动态加载研究了金属双极板冲压成形工艺，改善了双极板在形成过程中拉深深度不足的问题。但如果金属极板厚度过薄，就容易出现壁厚减薄率增加、微流道尺寸精度难以控制、脊顶平整度难以保证等问题<sup>[47]</sup>。肖勇等<sup>[48]</sup>测量了金属双极板表面的微流道轮廓，表示双极板利用冲压工艺形成的表面有明显的凸出变形，横截面流道深度

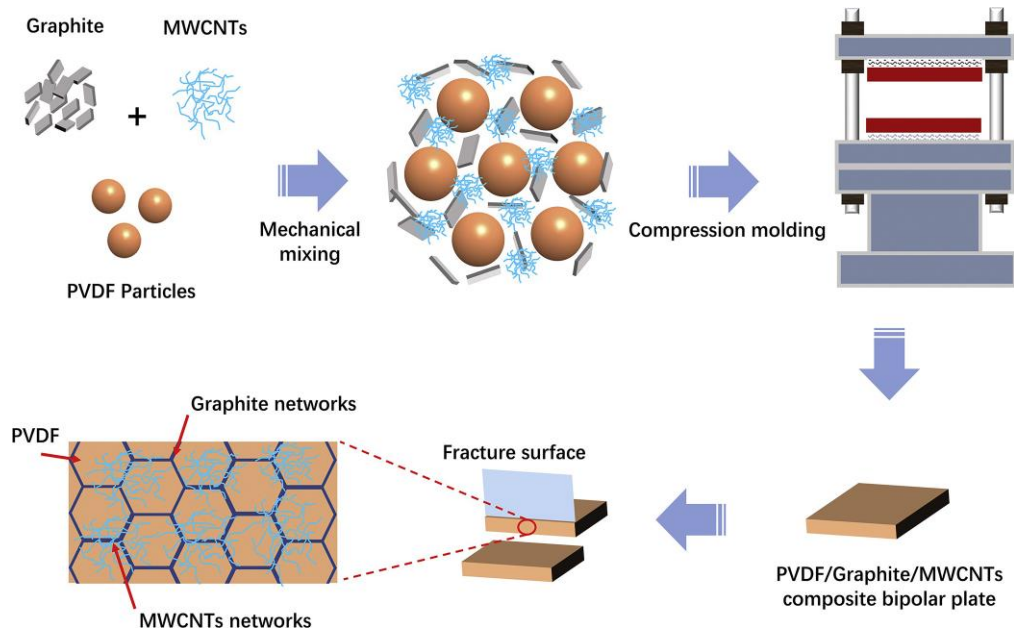


图 8 具有隔离导电网络的 PVDF/石墨/MWCNTs 复合双极板的制备示意图

Fig.8 Schematic diagram for the preparation of PVDF/graphite/MWCNTs composite bipolar plate with segregated conductive network<sup>[43]</sup>

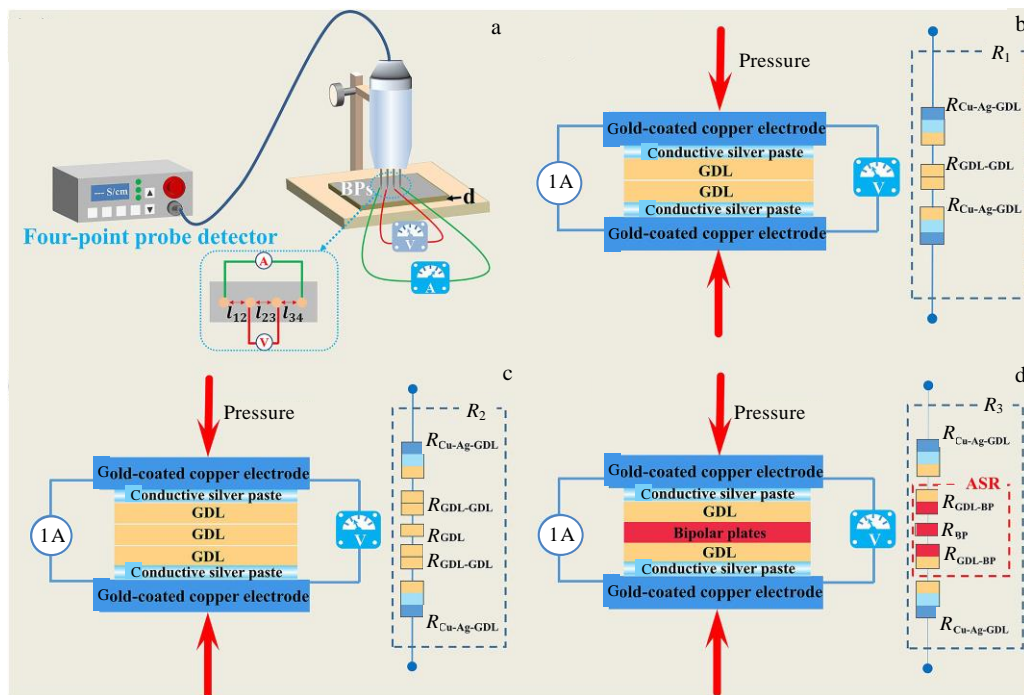


图 9 面内电导率和面积电阻率的测试原理

Fig.9 Test principles of in-plane conductivity (a) and area specific resistances (b-d)<sup>[43]</sup>

也不均匀。冲压成型一般用于形成单个极板，单极板又通过焊接的工艺方式形成电堆，而导致双极板厚度增加。柔性成型工艺可以有效解决在冲压和液压过程中产生的裂纹、皱纹及表面波纹等问题<sup>[45]</sup>。柔性成型工艺又被称为软模冲压成型工艺，主要使用橡胶垫成

型方式。橡胶垫成型方式如图 11<sup>[49]</sup>所示，但橡胶垫本身耐蚀性低，在使用过程中的寿命短，需经常更换，导致成本较高而没有大规模投入使用。铸造成型是一种液态成型工艺，但其工艺复杂、加工效率低，不适合大批量生产。

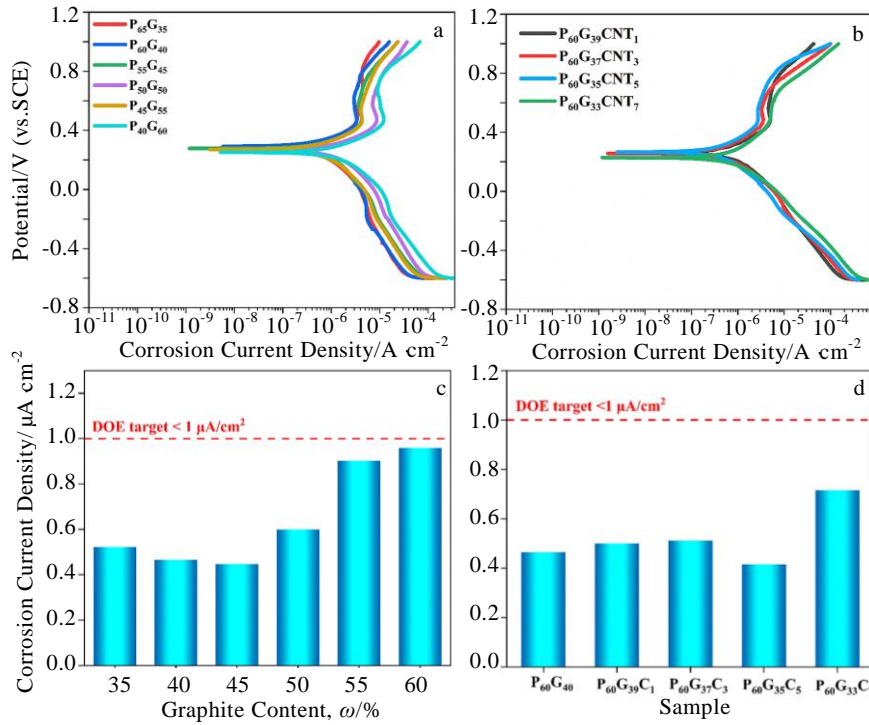


图 10 复合双极板在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70 °C 的电解质中的极化曲线及不同石墨含量和不同 MWCNTs 的复合双极板耐蚀性  
 Fig.10 Potentiometric polarization curves of the composites BPs in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at 70 °C (a-b); the corrosion resistance of the composite BPs (c-d) [43]

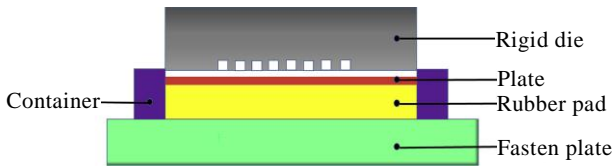


图 11 橡胶垫成型部件

Fig.11 Components for rubber pad forming [49]

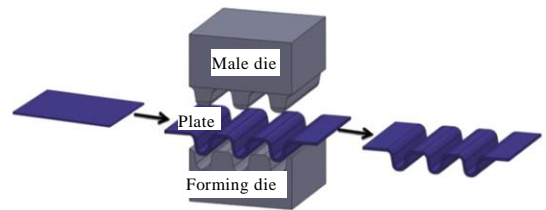


图 12 微冲压工艺

Fig.12 Micro-stamping process [5]

用冲压成型工艺制成的金属板薄、质量和厚度均匀、强度高<sup>[45]</sup>。考虑到双极板制造在精度、生产率和成本效益方面的要求，微冲压被认为是不锈钢双极板制造的主要选择，具有微加工通道的精密模具用于使薄不锈钢变形，如图 12 所示。液压同冲压相比，液压工艺所使用的模具少，在成形和表面质量上比冲压好，但是生产率低。液压成型工艺如图 13 所示，用液压成型工艺制备的金属双极板有良好的拉伸比，适用于制备表面图案复杂的双极板。但液压设备昂贵的保养费与维护费，限制了它的实际应用。但无论是利用冲压成型技术还是液压成型技术，都被认为是满足未来大规模生产需求最有效的方法<sup>[45]</sup>。而柔性成型和铸造成型这 2 种成型工艺制备的金属双极板力学性能都较差，金属双极板内部均匀性、致密性不佳。

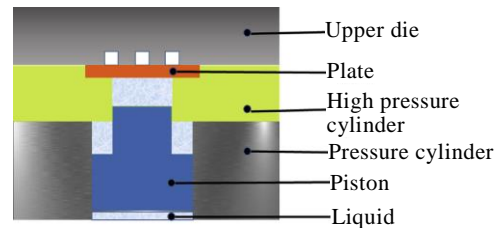


图 13 液压成型示意图

Fig.13 Schematic diagram of hydroforming [49]

由 Au、Ag、Pt 等贵金属制成的无涂层双极板，是最开始用来制作金属双极板的材料<sup>[50]</sup>。在 PEMFCs 酸性环境下，纯金属活泼的性质导致其耐蚀性能较差，无法长久稳定的运行。从纯金属双极板中溶解出的金属离子扩散到催化层中会造成催化剂中毒，影响催化



效率<sup>[51]</sup>。在 PEMFCs 环境中存在 H<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 等腐蚀性离子，较低浓度的 H<sup>+</sup> 会使纯金属双极板表面形成钝化膜，在 Ti、Cr、Mg 以及各种型号的不锈钢表面都易生成稳定的钝化膜，这种钝化膜虽可以保护金属不被进一步的腐蚀，但会导致高接触电阻<sup>[50,52]</sup>。而较高浓度的 H<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 影响金属双极板的耐久性，会直接使金属双极板表面点蚀，导致表面粗糙。随着 PEMFCs 中工作环境温度越高，金属双极板耐久性会越差，双极板与气体扩散层之间的接触电阻也越高<sup>[53]</sup>。对于 5000 h 的工作寿命，可接受的双极板腐蚀速率约为 0.01 mA·cm<sup>-2</sup>，如果这种腐蚀速率产生的 99% 的金属离子作为产品水的一部分排出电池，腐蚀电流为 1 mA·cm<sup>-2</sup> 是能接受的<sup>[54]</sup>。

钛及钛合金是目前研究较多的也较为理想的金属材料双极板。钛和钛合金是从 20 世纪 50 年代发展起来的重要结构金属和合金，Borup 等<sup>[54]</sup>将金属 Ti 合金用于双极板的早期尝试，纯 Ti 在模拟电池环境下腐蚀电流密度和电阻率分别为 1.85×10<sup>-5</sup> A·cm<sup>-2</sup> 和 175.52 mΩ·cm<sup>2</sup>，未改性的 Ti-6Al-4V 腐蚀电流密度和电阻率分别为 (5.48~7.46)×10<sup>-5</sup> A·cm<sup>-2</sup> 和 87 mΩ·cm<sup>2</sup><sup>[54-56]</sup>。钛和钛合金长期在 PEMFCs 环境服役过程中会产生腐蚀产物，但这些腐蚀产物不仅毒性弱，还有利于保持电池在运行时所需的稳定性，保证其耐久性。纯钛化学性质活泼，易在表面形成氧化物 TiO<sub>2</sub>，氧化物的形成会保护钛双极板，但也会导致双极板表面接触电阻过高<sup>[57]</sup>。钛在不同浓度的硝酸溶液和碱性溶液中都有良好的耐腐蚀性，但在氢氟酸溶液中的腐蚀性却较差。因为氢氟酸溶液为还原性酸性溶液，会腐蚀钛表面生成的钝化物，使最先生成的 TiO<sub>2</sub> 钝化膜被 HF 酸化形成 TiF<sub>2</sub>，加快钛极板的腐蚀速率。研究表明，在纯钛中添加 Nb、Ta 等元素，可有效改善钛合金表面 TiO<sub>2</sub> 钝化膜的导电性<sup>[58]</sup>。李俊超等<sup>[59]</sup>通过电弧熔炼技术，在如图 14 所示“团簇+连接原子”为模型的指导下，制备了单相和多相添加了 Nb/Ta 的纯钛合金，以提高钝化膜的导电性、耐蚀性。团簇+连接原子模型包含了合金化学的化学成分、原子占有率、化学键等关键信息。结果表明，合金为单相时，合金在电池环境中耐蚀性提高。随着 Nb/Ta 的添加，电池环境中合金为多相时，相与相之间形成微电池，可有效抑制合金钝化膜的形成，降低了其接触电阻。钛合金双极板在长期的 PEMFCs 环境中，表面钝化膜增加，添加 3.13at% Nb/Ta 合金元素可有效抑制钝化膜的增加，且随着 Nb/Ta 的增加，晶体中 Ti 逐渐被 Nb/Ta 合金元素代替，使 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti<sup>4+</sup> 转化为 Ti<sup>3+</sup>，自由电子数目增加，因而导电性有效提高。

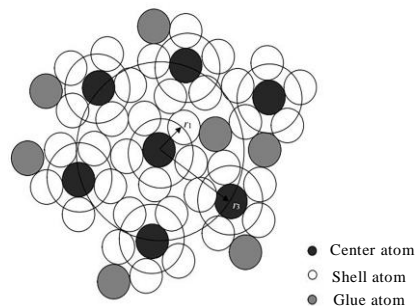


图 14 团簇加连接原子模型平面示意图

Fig.14 Schematic diagram of the cluster-plus-glue-atom model (r<sub>3</sub>=2.6r<sub>1</sub>)<sup>[59]</sup>

铝和铝合金比钛跟钛合金价格更便宜，更易于加工成型。应用较多的铝合金导电耐蚀性如表 5 所示<sup>[60-62]</sup>，可以看出，铝双极板耐蚀性较差且接触电阻也较高，这与铝表面生成钝化膜有关。铝和铝合金在空气中易氧化，表面形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜也会增加接触电阻<sup>[63]</sup>。通过表面改性可以大大降低铝和铝合金之间的腐蚀电流和接触电阻，但耐蚀性在 PEMFCs 运行环境中的耐蚀性还是差强人意。Fetohi 等<sup>[64]</sup>使用电镀技术在纯铝和铝合金 AA6061 和 AA3004 表面覆盖复合涂层 Ni-Co-P，基体腐蚀电流有所降低，但未达到双极板使用要求。Mawdsley 等<sup>[65]</sup>通过湿法喷涂和热处理的方式在铝合金表面制备了聚四氟乙烯/TiC/石墨复合涂层。结果表明，其阳极耐蚀性较差、导电性不佳。

不锈钢双极板具有高导电性、高强度、低质量的优点，同时它的成本低、强度适宜、化学稳定性好，可加工成为厚度只有 0.10~0.30 mm 的薄板，可达到对燃料电池进行“缩尺减重”的预期，是一种理想的适用于乘用车燃料电池的金属双极板<sup>[66]</sup>。常用的不锈钢导电性、耐蚀性如表 6 所示<sup>[13,67]</sup>。SS316L 不锈钢因含碳量低，可以阻止 Cr-C 在晶界的富集，因而在

表 5 Al 合金基体导电耐蚀性能

Table 5 Conductive corrosion resistance of Al alloy substrates

Alloy substrate	Corrosion current density, I <sub>corr</sub> /×10 <sup>-5</sup> A·cm <sup>-2</sup>	Contact resistance ICR/mΩ·cm <sup>2</sup>	Ref.
Pure Al	7.47	257.24	
AA6061	5.52	128.45	[60]
AA3004	4.50	311.25	
AA1050	3.64	351.75	
AA5083	1.92	34	[61]
AA5052	26.9	61.58	[62]

PEMFCs 工作环境中有较高的导电性，电阻率为  $32\sim 45\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{2[68]}$ 。Lee 等<sup>[67]</sup>使用 SS310L、SS316L 不锈钢双极板，在模拟 PEMFCs 环境中进行耐蚀性测试。结果表明，SS316 L 腐蚀电流密度为  $10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在阴极环境和阳极环境中 SS316 L 腐蚀电流密度分别为  $3.5\times 10^{-5}$  和  $4.1\times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，耐蚀性较差。Miyazawa 等<sup>[69]</sup>通过实验评估了阳极侧使用 SS316L 双极板单电池发电性能，结果表明，双极板与气体扩散层之间接触电阻增加，导致电池的性能下降并加速双极板上的腐蚀速率。而与气体扩散层之间接触电阻增加是因为 Cr 钝化膜中铁氧化物的增加而导致。不锈钢 Fe 合金钝化膜有半导体性质，从它的化学成分和接触电阻之间的关系可得出，形成钝化膜的物质是由铁氧化物和铬氧化物共同组成。Kumagai 等<sup>[70]</sup>在 PEMFCs 环境中对比 304L 和 310S 2 种不锈钢的腐蚀情况后，304L 不锈钢阴极两侧出现腐蚀产物，而 310S 不锈钢阴极几乎没有被腐蚀的现象。在 PH 低于 3.3 时，形成的钝化膜富含氧化铬且膜层厚度较薄，而生成铬的氧化物主要为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，接触电阻约  $27\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{2[68]}$ 。当 PH 为 4.3~5.5 时，形成钝化膜主要为  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。未经处理的不锈钢双极板在 PEMFCs 酸性环境中易被腐蚀，溶解的金属铁离子也会导致膜电极中毒、毒害电极催化剂，降低燃料电池工作效率<sup>[71-72]</sup>。研究表明，当溶液中铁离子浓度为  $5\text{ mg/L}$  时，燃料电池性能会下降 34%<sup>[73]</sup>。金属双极板表面接触电阻每增加  $25\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，电池功率就会损失 2%~5%<sup>[74]</sup>。如何在提高双极板耐蚀性的同时，维持其导电性，仍是目前亟待解决的问题。

在对 PEMFCs 双极板进行“缩尺减重”的发展趋势下，金属材料双极板导电、导热性能好，强度相对于石墨材料和复合材料也有更明显的提高，同时可以通过工艺手段让金属双极板的厚度、质量、体积显著降低。双极板质量极大的影响着 PEMFCs 质量，因此超薄的金属双极板是一种理想的减重材料。金属双极板作为目前乘用车电池应用的主流，有着更成熟的生产工艺。丰田 Mirai、本田 Clarity 和现代 NEXO 等乘

用车均在使用金属双极板。2018 年 Hyundai Nexo 使用的 Hyundai-95 KW 金属双极板电堆体积功率密度提高到了  $3.1\text{ kW/L}$ 。2020 年 6 月新源动力股份有限公司推出的金属极板氢燃料电池堆，额定输出功率可达  $110\text{ kW}$ 、体积功率密度可达  $4.2\text{ kW/L}$ 。2020 年 12 月 Mirai 二代氢燃料电池乘用车，在优化了储氢系统和后驱动后，将 330 节燃料电池串联起来，其最大功率可达  $128\text{ kW}$ 、体积功率密度达到  $5.4\text{ kW/L}$ 。为使金属双极板可同时满足耐蚀性和导电性要求，对金属双极板进行表面改性，提高金属双极板表面的导电性和耐蚀性是目前研究的热点。通过对金属双极板进行表面改性不仅可以提高其耐腐蚀性，提高使用寿命，还可以增加转换率、降低成本，从而达到批量生产、广泛应用的要求。

综上，石墨双极板有良好的导电性、较高的化学稳定、较长的使用寿命，但强度较低、气密性较差。石墨双极板的制作工艺有模压、机械加工、多次碳化和浸渍等，但它的加工方式复杂，生产周期长。复合材料双极板阻气性好、密度低，通过捏合、模压、凝胶铸膜成型等工艺制作成型，但其加工过程繁琐，成本高，难以批量生产。金属双极板强度高、功率密度大、阻气性好、导热和导电性能好。其次，金属双极板的延展性好，可做小做薄，能够通过表面涂覆、冲压成型来制作。其工艺简单，但化学稳定性差，易钝化。如何实现金属双极板在服役过程中，导电性、耐蚀性协同提高，是金属双极板发展的一大瓶颈。通过合适的表面改性技术，在金属双极板表面制备一层导电耐蚀涂层，既能实现金属双极板“缩尺减重”、降低成本、延长使用寿命，也能有效实现其导电性、耐蚀性协同提高。

## 2 表面改性方法

目前应用较广泛的涂层制备技术及其优缺点如表 7 所示<sup>[75-89]</sup>。根据服役条件和实际需求以及原材料选择合适的制备技术，才能更好的发挥涂层性能。

### 2.1 湿化学法

常用的湿化学法有电镀和化学镀。电镀是在电解作用下，将盐类镀液中的阳离子沉积在被镀基体表面，然后在阴极处形成镀层的表面加工方法<sup>[90]</sup>。Wang 等<sup>[91]</sup>用电镀的方式将三价 Cr-C 镀在 SS304 不锈钢双极板上。结果表明，涂层中 C 含量随着涂层电流密度的增加而增加，而 Cr-C 涂层接触电阻显著降低，涂层接触电阻为  $16.54\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，腐蚀电流密度约为  $9.36\times 10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，达到了 DOE 指标。在电镀作业过程中，需运用强酸、强碱等有腐蚀性危害的危险化学品，也需使用铜、镍、

表 6 不锈钢基体导电耐蚀性能

Table 6 Conductive corrosion resistance of stainless steel substrates

Alloy substrate	Corrosion current density, $I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Contact resistance ICR/ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	Ref.
SS304	$2.60\times 10^{-6}$	140	[13]
SS316	$1\times 10^{-5}$	123	[66]
SS446	$(1-1.50)\times 10^{-5}$	190	[13]

表 7 双极板涂层主要制备方法及其优缺点

Table 7 Main preparation methods and their advantages and disadvantages of bipolar plate coatings<sup>[75-89]</sup>

Preparation method	Advantage	Disadvantage
Wet chemical method	Precisely controlling grain size, morphology and oxide distribution	Limit wet decomposition capacity and slow reaction rate
Chemical vapor deposition	Fabricate continuous, composition-controllable and uniform films	Higher deposition temperatures and have certain toxicity
Laser enhanced chemical vapor deposition	Good flexibility and efficiency to process on small areas	Unclear growth theory mechanism
Plasma enhanced chemical vapor deposition	Have low internal stresses and strong adhesion	High content of bound hydrogen in the resulting films
Ion plating	Good adhesion and excellent surface-covering ability	Obvious arc drop induced growth defect particles on the surface of the coating
Multi-arc ion plating	Good resistance to high stress, high-temperature oxidation and the fine grains	Form many microdroplets and defects
Filtered cathodic arc plasma	High metal ionization rate (90%), controllable ion energy, nano crystalline size, and internal stress	Higher cost
Physical vapor deposition	Low process temperature, environmental friendliness and controllable coating composition	Easy aggregation of ion beam bombardment, easy formation of cracks on the target surface
DC Magnetron sputtering	High deposition rate, simple operation, low temperature deposition	Very low ionization of plasma particles
Reactive magnetron sputtering	Stoichiometric control, high uniformity, plasma formation at low temperature	Mixture of a reactive and an noble gas significantly affects the properties and deposition rate of coatings formed by magnetron sputtering
High power impulse magnetron sputtering	Higher ionization degree and higher power density	The slightly compromised deposition rate which is caused by ion return effect

铬等有害重金属。电镀作业工艺复杂，自动化程度不高，安全事故隐患较多，使用原料也不环保，因此不常使用电镀来对金属双极板镀膜<sup>[92]</sup>。化学镀是将镀液中金属离子在无外加电流的情况下，借助还原剂发生还原反应，在基体表面沉积亚稳态金属盐配合物。化

学镀的镀层空隙少，防腐性好，但在 80 °C 左右的温度环境下会引起的自催化反应，使镀液变得不稳定。Gao 等<sup>[93]</sup>提出了通过化学镀在钛基体上镀镍磷镀层，研究了温度和电流密度对镀层耐蚀性能的影响。结果表明，在 40~60 °C 的化学镀液中制备的镍磷非晶态合金涂层，腐蚀电流密度随镀液温度的升高而增加，耐腐蚀性降低。

## 2.2 CVD

CVD (chemical vapor deposition, CVD) 是一种化学气相反应生长技术，将涂层需要的反应剂以蒸汽的形式引入反应室，反应剂在反应室中发生化学反应后沉积在基体表面形成涂层。Pu 等<sup>[94]</sup>通过 CVD 在不锈钢金属双极板上沉积石墨烯。在 3.50% (质量分数) 盐水极化试验中表明，石墨烯覆盖的金属双极板腐蚀阴极和阳极电流密度分别为  $3.52 \times 10^{-6}$  和  $2.23 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ ，并且在腐蚀测试后，石墨烯覆盖双极板表现出  $36 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  的低接触电阻和 101 °的高接触角。由此可知，石墨烯涂层在不锈钢上具有完全的表面覆盖，不仅可以提供防腐保护，还表现出优异的导电性。

CVD 虽沉积速率快，可准确控制涂层成分，但沉积过程复杂、可控变量多、重复性较差、批量生产困难。CVD 技术使用的化学溶液大多为醇类，不仅易燃，而且排出的废液也会污染环境。CVD 沉积功率低，成膜时工件温度高，在制备过程中的化学反应主要通过热效应来实现。因此对基片选择要求高，要求基片必须是高熔点材料，较高的使用温度限制了 CVD 的在一些金属材料上制备硬质涂层上的应用。抗高温氧化能力低的基体材料，在使用 CVD 技术沉积涂层的时候，沉积涂层易脆裂、脱落，降低了材料的综合性能。

激光化学气相沉积 LCVD (laser enhanced chemical vapor deposition, LCVD) 可以实现金属膜、介质膜、功能涂层等多种膜体材料的制备<sup>[79]</sup>。可用常规 CVD 沉积的涂层，都可用 LCVD 的方法制备，相比传统化学气相沉积更有应用前景<sup>[95]</sup>。LCVD 是在常规 CVD 设备的基础上，增加了激光器、光路系统以及激光功率测量装置，可通过调整激光功率和预热温度的方式，来改变和控制所制备的涂层的截面组织、表面形貌、生长速度，同时也可控制涂层的物相组成<sup>[79]</sup>。

但 LCVD 并不适合对 PEMFCs 中双极板进行表面改性，因为 LCVD 激光加热面积小，主要适用于在微小的空间，对沉积面积和加热深度需精确控制的物体，比如大规模集成电路、大型计算机及电子光学、电子学的大部分关键精细装置<sup>[96]</sup>。LCVD 也主要应用于沉积半导体、磁性、光学、高熔点材料，而沉积 TiN 等类陶瓷膜技术还不成熟<sup>[97]</sup>。LCVD 技术虽然已经应用

于各种涂层的制备，但是在 CVD 过程中，气象反应复杂，对 LCVD 过程中激光作用机制暂不深入，生长理论机制不明确<sup>[79]</sup>。因此深入理解 LCVD 中激光物质相互作用机制以及激光作用下气象反应热动力学过程及材料沉积热动力学过程是开发针对 LCVD 反应过程及材料生长过程实时分析技术的关键<sup>[98]</sup>。

等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 是将辉光放电等离子体和化学气相沉积技术的结合，借助微波、磁场和射频等方式，让含有涂层成分的气体在电场中成为等离子体状态，形成化学上活泼的激发态分子、原子、离子和原子团等促进化学反应，在工件表面上形成涂层的技术<sup>[99]</sup>。PECVD 可在室温下沉积涂层，使基体材料组织的性能不会因沉积温度过高而发生改变。因此 PECVD 有沉积温度低、制备的涂层表面光滑致密、膜层附着力强等优点。类金刚石碳基 (diamond-like carbon, DLC) 涂层中碳原子主要以  $sp^3$  杂化键和  $sp^2$  杂化键结合，通常认为， $sp^3$  杂化键含量越高，涂层电阻率越高，与金刚石性能更接近，而  $sp^2$  杂化键含量越多，DLC 涂层结构就越接近石墨状态<sup>[100]</sup>。Show 等<sup>[101]</sup> 采用射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD) 在 Ti 双极板上沉积 a-C (amorphous carbon, a-C)，并且表示，a-C 涂层在 600 °C 高温下沉积时它是导电的，并且涂覆在金属双极板上，有效降低了燃料电池内阻，使接触电阻低至  $2.50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Alefour 等<sup>[102]</sup> 使用 PECVD 在 SS316 基材上沉积 DLC 涂层。研究表明，碳键中  $sp^2$  与  $sp^3$  的比率是决定 DLC 涂层防水、耐蚀、防腐的关键因素。图 15、图 16 分别为在以  $\text{CH}_4$  为前驱气体，1000 W 的固定功率下，氩气比例在 0% 和 30% 的条件下沉积的 DLC 涂层 XPS 光谱。随着 Ar 气的增加。碳涂层中  $sp^3$  减少， $sp^2$  键含量显著增加，这是因为在 1000 W 较高等离子体功率和沉积室中不存在具有高激发和电离电势的 Ar 气，使沉积涂层石墨化程度较低。由此表明 Ar 气在决定涂层结构和疏水性方面起着关键作用。由图 16、图 17 可知，在以  $\text{CH}_4$  为前驱气体时，氩气比例在 30% 时，功率从 1000 W 下降至 250 W 时涂层中  $sp^2$  键含量从 66% 增加至 80%。图 18 为  $\text{CH}_4$  为前驱气体，氩气比例在 30% 条件下，SS316 裸板和覆盖有 DLC 的 SS316 板 Tafel 极化曲线。动电位极化测试结果表明，SS316 基底自由腐蚀电位为  $-0.35 \text{ V}$ ，而有 DLC 涂层的 SS316 基底电位增加至  $-0.06 \text{ V}$ ，腐蚀电流密度也降低至  $1 \text{ Am} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。李瑞武等<sup>[103]</sup> 用脉冲等离子体增强化学气相沉积法 (pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition, PPCVD)，以  $\text{C}_2\text{H}_2$  和氩气为反应气体，在

316L 不锈钢基体表面制备类金刚石涂层，并研究了工作压力对类金刚石涂层涂层结构性能的影响。结果表明，沉积压强越大，涂层沉积速率越大。压强为 3 Pa 时，沉积速率可达  $1.40 \mu\text{m/h}$ ，压强为 2 Pa 时，涂层中  $sp^3$  杂化键含量最高。

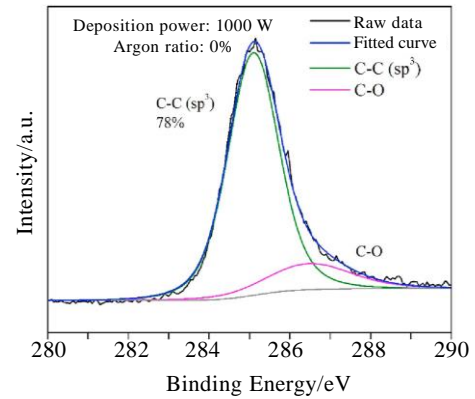


图 15 DLC 涂层的 XPS 光谱

Fig.15 XPS analysis spectra of DLC coating films<sup>[102]</sup>

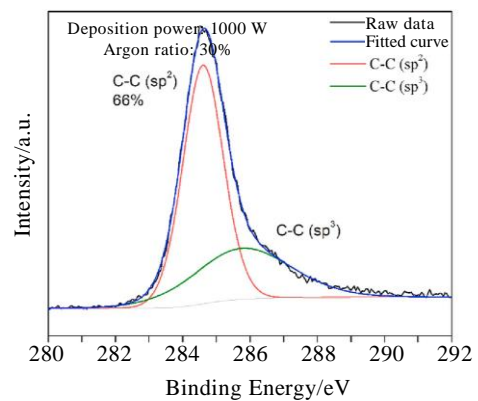


图 16 DLC 涂层的 XPS 光谱

Fig.16 XPS analysis spectra of DLC coating films<sup>[102]</sup>

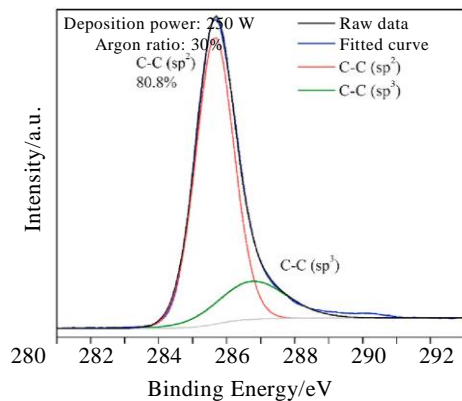


图 17 DLC 涂层的 XPS 光谱

Fig.17 XPS analysis spectra of DLC coating films<sup>[102]</sup>



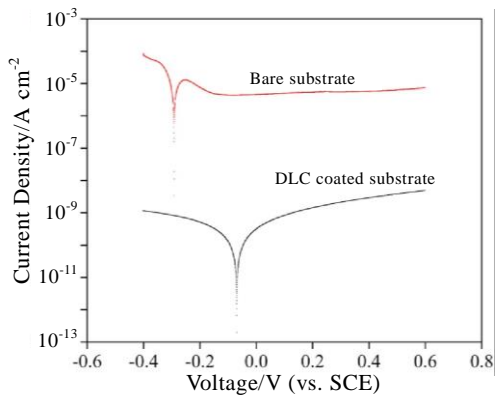


图 18 裸露和涂层 SS316 基板的 Tafel 曲线或动电位极化行为  
Fig.18 Tafel plots or potentiodynamic polarization behaviors for bare and coated SS316 substrates<sup>[102]</sup>

Wei 等<sup>[104]</sup>用空心阴极等离子体增强化学气相沉积 (hollow cathode plasma enhanced chemical vapor deposition, HC-PECVD) 在 SS304 不锈钢表面制备一层 DLC 涂层。结果显示, DLC 涂层的 XPS 测量结果有 3 个主峰。分别是 Si 2p (101.6 eV)、C 1s (284.8 eV)、O 1s (532.6 eV)。随着脉冲频率的降低, 管道内 DLC 涂层  $sp^3$  杂化含量由原来的 16.70% 增加至 26.70%。由图 19 可知, C1s 峰位置向更高的结合能移动, 半峰全宽随着脉冲频率的降低而变宽, 这表明无序和  $sp^3$  键合随着脉冲频率降低而改善。此外, 高脉冲频率使沉积的 DLC 涂层有最高的 C=C ( $sp^2$ -C), 而低脉冲频率下更有利于生成 C-C ( $sp^3$ -C)。同时随着脉冲频率的降低, DLC 涂层中 Si 含量增加, C 含量

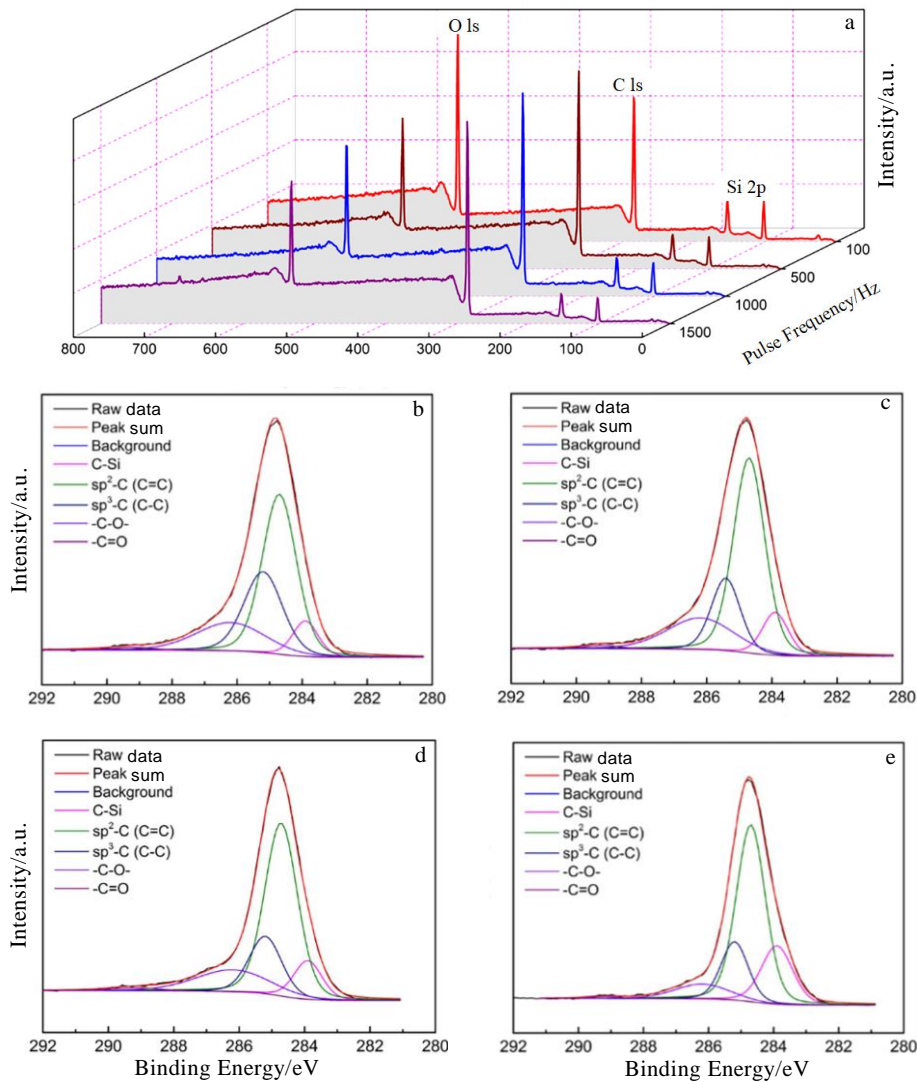


图 19 XPS 总谱和不同脉冲频率沉积的 DLC 涂层 C 1s 光谱

Fig.19 XPS survey (a) and C 1s spectra of DLC coatings deposited with the pulse frequency of 100 Hz (b), 500 Hz (c), 1000 Hz (d) and 1500 Hz (e)<sup>[104]</sup>

降低，O 含量增加。这表示，低频率下沉积的 DLC 涂层更容易被氧化，形成大量的  $\text{SiO}_x$ 。覆盖 DLC 涂层的 SS304 不锈钢的腐蚀电流密度由  $8.94 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低至  $4.46 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外，在 500 和 1000 Hz 的脉冲频率下沉积的 DLC 涂层更均匀，而在 500 Hz 频率下沉积的 DLC 涂层有最好的耐蚀性。

### 2.3 PVD

PVD (physical vapor deposition) 是利用物理方法将原子或者分子从靶材转移至基体表面的工艺方法。用 PVD 所制备的涂层组织结构紧密，抗裂纹扩展能力强，涂层的表面也十分光滑。PVD 原材料中发射粒子在到达基片后只有物相的变化，因此涂层元素纯度高。目前常用的 PVD 有溅射镀膜、多弧离子镀、高功率脉冲磁控溅射等。PVD 与 CVD 相比沉积工艺过程简单，且成膜均匀，更适合在硬质涂层和金属陶瓷等精密复杂的刀具上应用。如表 8 所示<sup>[105-106]</sup>，CVD 技术具有沉积速率高和涂层均匀性好的优点，但与 PVD 相比，几乎所有类型的 CVD 技术都具有更高的沉积温度和更高的气体压力。其中磁控溅射因制备工艺过程简单，且成膜均匀，更适合在硬质涂层和金属陶瓷等精密复杂的刀具上应用。磁控溅射因制备涂层致密性好，在金属表面改性方面被普遍使用，是膜技术中应用最广泛、发展最快的技术之一。

#### 2.3.1 离子镀

离子镀是一种将真空蒸发镀膜技术、低气压辉光放电、等离子体技术综合起来发展的镀膜技术<sup>[107]</sup>。离子镀膜以离子入射沉积，在真空环境下，通过气体放电，使镀料蒸发、离化，再经过离子加速，轰击工件表面进行反应、中和，最后通过电场加速沉积在基体上。史新伟等<sup>[108]</sup>对电弧离子镀 TiN 涂层的腐蚀性机制

进行了研究。如图 20 所示，涂层中腐蚀以小孔腐蚀为主、缝隙腐蚀与电偶腐蚀并存，同时也存在着贯穿涂层的针孔和熔滴颗粒等缺陷，以上原因导致涂层耐蚀性下降。Luo 等<sup>[109]</sup>采用离子镀蚀刻和反应性不平衡磁控溅射技术结合的方式在抛光 BM2 工具钢片上沉积 TiAlN/VN 涂层。如图 21 SEM 照片所示，亚微米级细胞生长的 TiAlN/VN 涂层表面有明显的弧滴诱导的生长缺陷颗粒。该缺陷晶粒形成是阴极弧金属离子刻蚀过程中注入了金属液滴造成的。离子镀制备涂层表面易含有显微喷溅颗粒，也存在明显孔洞，造成表面涂层表面粗糙、膜层沉积不均匀。

多弧技术沉积是离子镀技术的一种改进方法，是一种把弧光放电作为金属蒸发源的表面涂层技术。多弧离子镀作为物理气象沉积中另一个使用较多的办法，具有较高的离化率和沉积离子能量，不需要辅助的离子化手段。其中金属的离化率可达 80%，有利于成膜，它的入射离子能量高，可有效提高涂层质量及涂层与基体的结合力<sup>[110]</sup>。在如此优点下，多弧离子镀应用广泛与在高速钢刀具和不锈钢表面上镀 TiN。多

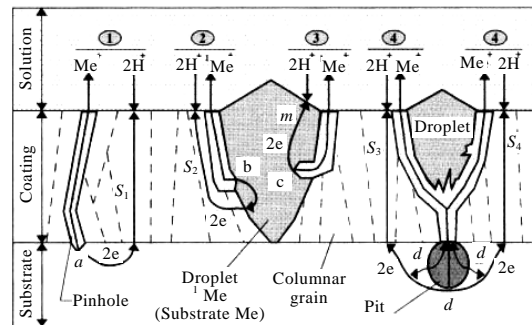


图 20 贯穿 TiN 涂层的熔滴大颗粒  
Fig.20 Macroparticles through TiN films<sup>[108]</sup>

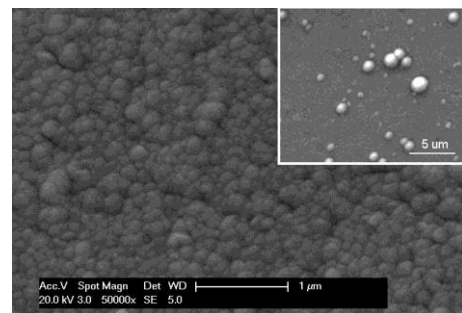


图 21 TiAlN/VN 涂层生长顶部亚微米级细胞 SEM 照片  
Fig.21 SEM image of sub-micron scale cellular cells of the growth top of the TiAlN/VN coating<sup>[109]</sup>

表 8 PVD 和 CVD 的特点

Table 8 Features of the PVD and CVD<sup>[105-106]</sup>

Preparation method	PVD	CVD
Coating material	Solid form	Gaseous form
Deposition principles	Evaporation solidification	Gas phase reaction deposition
Deposition temperature	250-600 °C	450-1100 °C
Deposition process	Nucleate-grow up	Nucleate-grow up
Deposition rate	Fast	Fast
Deposit uniformity	General	Good
Coating thickness	Usually thin coating	Usually thick coating
Coating composition	No impurities	More impurities

弧离子镀的阴极金属离子源作为靶源，在接通电源后与引弧电极接触，在引弧电极离开的瞬间，导电面积的迅速减小，电阻随之增大，易导致阴极局部温度的迅速升高。同时，在阴极射出的宏观颗粒易残留，存在大液滴现象。液滴颗粒直径较大，可达数十微米，会导致涂层强度减弱，造成表面粗糙、膜层分布不均匀等缺陷，涂层的疏松与缝隙会造成严重的孔洞缺陷，使涂层在恶劣环境下使用受到限制<sup>[111]</sup>。因此，在使用多弧沉积时制备出无择优取向且结构致密的涂层，是重要的调控方向。单磊等<sup>[112]</sup>对比多弧离子镀制备的 TiN、TiCN 和 CrN。如图 22 所示，在 TiN 和 TiCN 涂层中显示出柱状晶结构，厚度分别是 2.50 μm 和 2.70 μm。在 CrN 涂层中，形成的柱状晶特征不明显，结构较为致密，厚度约为 7 μm。

为减少多弧离子镀大液滴缺点带来的表面缺陷，

用磁过滤真空阴极弧等离子体沉积装置 (filtered cathodic arc plasma, FCAP) 它具有较高的电离率和对中性原子、大离子的过滤能力，可有效减少电弧涂层中大颗粒,改善涂层的表面质量<sup>[113]</sup>。FCAP 可获得 90% 离子化的高纯离子束，制备出的涂层纯度高又不含有飞溅颗粒<sup>[85]</sup>。弯管的引入可以滤掉中性颗粒，减少涂层表面的液滴和缺陷。通过聚焦和加速等离子体，轰击衬底表面去除污染物，从而显著提高界面粘合强度<sup>[114-116]</sup>。Shen 等<sup>[117]</sup>采用 FCVA 和高脉冲电源在 Si 和 AISI 304L 不锈钢衬底上制备了厚度为 36 和 50 μm 的无氢 DLC 涂层。结果表明，DLC 涂层表现出 -0.16 V 的高腐蚀电位，和 5.47 A·cm<sup>-2</sup> 的低腐蚀电离密度，与 AISI 304L 不锈钢基体相比，DLC 涂层腐蚀电离密度值降低约 2 个数量级。张海峰<sup>[118]</sup>通过 FCAP 在不锈钢表面制备非晶碳涂层。研究发现不同基体负偏压也能对

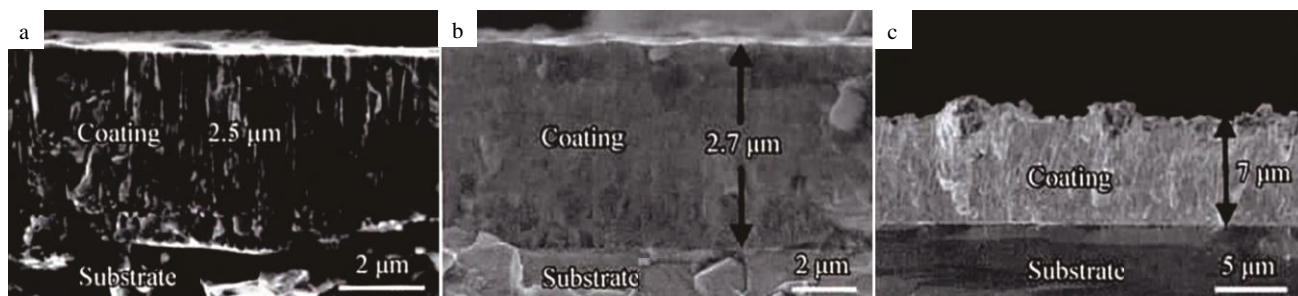


图 22 涂层的截面形貌

Fig.22 Cross section morphologies of the coating<sup>[112]</sup>: (a) TiN, (b) TiCN, and (c) CrN

涂层表面致密性造成改变。在偏压为 -200 V 时，涂层致密且均匀。低负偏压条件下，使涂层组织疏松，强韧性降低，而负偏压过高又会产生过度溅射，降低沉积速率，因此适度的偏压可以有效增加涂层表面致密性。采用加磁过滤通道，就需附加额外的磁过滤设备，成本提高。

在使用多弧离子镀技术时，靶材上的电弧发射出的原子尺度的金属离子，同时，在高温、高压的作用下发射出大尺寸液滴，液滴对形成涂层的粗糙度和均匀度影响较大。为解决液滴问题，Xiao 等<sup>[119]</sup>采用电弧分离技术，通过电弧离子镀制备 AlTiN 涂层。如图 23 所示，图 23a、23c 分别为常规电弧离子镀装置制备的 AlTiN 涂层 (c-AlTiN) 表面、截面形貌，图 23b、23d 分别为电弧分裂离子镀制备 AlTiN 涂层 (s-AlTiN) 表面、截面形貌。可以看出，c-AlTiN 表面粗糙且分散着许多液滴，而 s-AlTiN 涂层表面光滑，且只有少量宏观液滴。从截面图可以看出，c-AlTiN 涂层具有发达的柱状晶结构，而 s-AlTiN 涂层截面没有。如图 24

所示，电弧分裂技术在大电流的条件下再施加磁场，将电弧分裂成几个更小的电弧，小的电弧点分布在整个目标表面，大大减小了液滴在涂层表面的沉积。

### 2.3.2 溅射

溅射技术是 Grove<sup>[120]</sup>于 1852 年首次提出。溅射镀膜是一种在真空中使靶材中原子、分子 (平均能量约 10 eV 的) 进行能量交换获得动能后，被轰击溅射出来进入气相，在足够多的能量作用下，于基底表面发生迁移，最终沉积在基底表面，形成致密光滑涂层的沉积技术。磁控溅射技术可采用直流、射频等不同的溅射方式，使惰性气体在电场的作用下进行电离，产生辉光放电成为等离子体，电离出的正离子和电子高速轰击靶材，将靶材中的原子或分子溅射出来。溅射产生的二次电子在磁场中被加速成为高能电子后作摆线运动，与腔体中的气体分子发生碰撞，将热量传递给气体分子后，高能电子便成为了低能粒子，使基板不会过热。二次电子作摆线运动时，因飞行运动轨迹较长，在阳极被吸收所需时间较长。气压为 10<sup>-1</sup> Pa



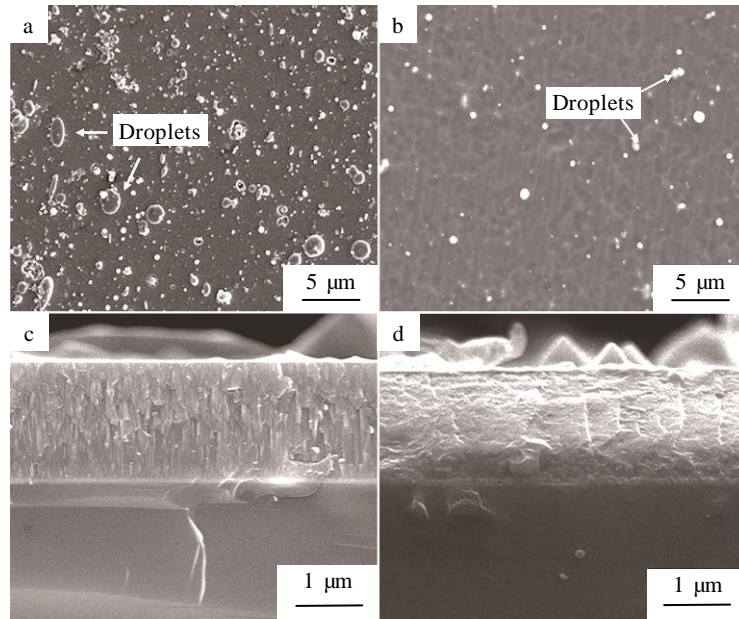


图 23 涂层表面和截面 SEM 照片

Fig.23 SEM images of coating surface and cross-section: (a, c) deposited by convective arc and (b, d) deposited by splitting arc<sup>[119]</sup>

量级时电子的平均自由程较短，易于放电，电离效率较高，溅射速率高。当等离子体中的离子和快速中性离子轰击阴极靶时，它们不仅释放出二次电子，还释放出阴极材料的原子<sup>[86]</sup>。磁场的强弱也决定了电子飞向基体时的走向，当磁场减弱时，部分电子飞到真空壁上而未沉积在基体上，导致舱体内电子和离子的浓度下降。在溅射过程中，舱体内温度因对粒子和基体进行了清洗后而有所提高，温度升高的同时也提高了涂层和基体间的膜基结合力。

磁控溅射具有通过低能离子轰击控制薄膜结构和性能的巨大优势。这种轰击驱动成膜颗粒表面扩散和迁移率，有利于特定结构、相组成、优选取向、晶粒尺寸<sup>[89]</sup>。直流式磁控溅射技术(DC magnetron

sputtering, DCMS)被广泛用于涂层沉积，轰击衬底的大多数离子是惰性工作气体，溅射颗粒的密度远低于惰性工作气体<sup>[121]</sup>。DCMS 中等离子体粒子电离度非常低，通量为 0.10%或更低的数量级，衬底附近的电子密度通常在  $10^{15} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ，因此该工艺在沉积过程中对基体表面没有提供足够强度的离子轰击，导致溅射效率不高，制备的涂层也不完全致密<sup>[122-125]</sup>。平衡磁控溅射法是在溅射时加入均匀封闭磁场，内磁体和外磁体强度大致相同，磁力线在内磁体和外磁体之间形成平衡<sup>[126-127]</sup>。图 25a 为平衡磁控溅射阴极示意，在平衡磁控溅射中，磁场平行于靶面，约束二次电子在靶面做螺旋线运动，提高氩气等其他气体的电离率进而有效提高溅射速率<sup>[128]</sup>。平衡磁控溅射降低了溅射过程中的气体压力，也提高了溅射的效率和沉积速率。但使用平衡磁控溅射法时，磁场的分布限于靶区，导致高密度等离子体只能分布在靶面附近，镀膜室内其他区域的等离子体密度就比较低，在沉积过程中离子束轰击易聚集，造成局部温度过高，在靶面易形成裂纹，这样制备出的涂层表面不均匀<sup>[129]</sup>。Li 等<sup>[130]</sup>采用直流平衡磁控溅射法在 TA2 衬底表面制备非晶碳涂层，在 PEMFCs 环境中，通过电化学和表面接触电阻测试，分析了 TA2 基底和非晶碳涂层的耐蚀性和导电性。结果表示，非晶碳涂层覆盖在 TA2 上有效提高了 TA2 表面导电性，且在 1.5 MPa 压力下，界面接触电阻从裸板的  $76.40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  降低到  $6.52 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着

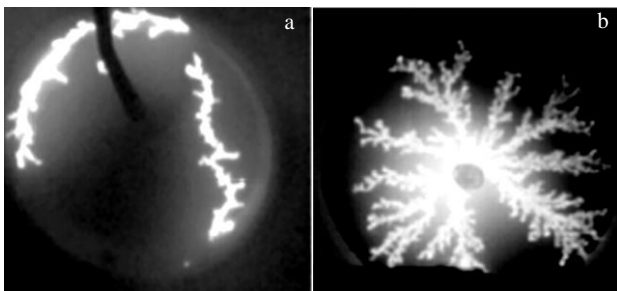


图 24 常规电弧和分裂电弧的比较

Fig.24 Comparison between conventional arc (a) and splitting arc (b) <sup>[119]</sup>



F 含量从  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 增加到  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, TA2 衬底在 0.6 V 下腐蚀电流密度从  $7.43 \times 10^{-6}$  A  $\text{cm}^{-2}$  增加到  $1.32 \times 10^{-5}$  A  $\text{cm}^{-2}$ , 而覆盖有非晶碳涂层的 TA2 腐蚀电流密度大大降低至  $6.80 \times 10^{-7}$  A  $\text{cm}^{-2}$ 。

为了增加衬底的离子通量 Window 等<sup>[128,131]</sup>和 Savvides 等<sup>[132]</sup>于 1986 年提出 2 种非平衡磁控溅射, 这是基于通过其中一个极点的磁通量增强或减弱, 导致的磁路不平衡, 如图 25b、25c 所示<sup>[133]</sup>为 2 种不同类型的非平衡磁控溅射阴极示意图。在类型 I 中所有场线源自中心磁体, 其中一些未进入环形磁体, 而在类型 II 中, 所有磁力线都源自自环型磁体, 还有一些磁力线没有进入中心磁体。将磁场设计改进后使基底处等离子体密度大大增加, 增强了溅射粒子对基体的轰击, 提升了成膜质量和工艺稳定性。磁控管阴极外层磁体比内部磁体强, 在较强磁铁中多余的电场线从磁铁表面向两边辐射出去, 也可有效的制约二次电子运动, 维持稳定的磁控溅射辉光放电。垂直于靶面的另一部分电子沿着磁场纵向运动, 使逃逸出靶面的电子飞向镀膜区域, 提高了沉积速率。Bi 等<sup>[134]</sup>利用非平衡磁控溅射技术在不锈钢表面沉积一层纯钛, 然后在纯钛表面再沉积了一层 a-C 膜, 通过 SEM 分析表明, 涂层表面随着电压的增加, 逐渐变得光滑、致密。结果表示, 在 60 和 300 V 偏置电压下沉积的 a-C 涂层, 平衡了 ICR 的致密性和表面电导率之间的竞争结果, 实现了低 ICR 即只有 2 m $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通过恒电位测试表明, 在偏置电压为 120 V 下沉积的 a-C 涂层有  $2 \times 10^{-5}$  A  $\text{cm}^{-2}$  的电流密度。周清欢等<sup>[135]</sup>用非平衡磁控溅射技术在 316L 表面制备不同厚度的石墨涂层。结果表示, 覆盖了石墨涂层的 316L 不锈钢表面的接触电阻都在 10 m $\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下。在石墨涂层厚度为 400 nm 时, 腐蚀电流密度为  $2.26 \times 10^{-7}$  A  $\cdot \text{cm}^{-2}$ 、接触电阻为 5.60 m $\Omega \cdot \text{cm}^2$  时, 表面耐蚀性和导电性最佳。

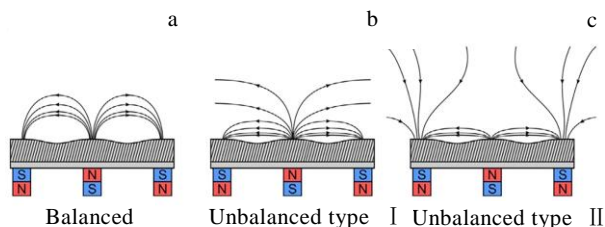


图 25 磁控溅射放电中常用的磁性设计示意图

Fig.25 Schematic diagrams of the magnetic design commonly used in magnetron sputtering discharges<sup>[133]</sup>: (a) balanced magnetron, (b) unbalanced magnetron I, and (c) unbalanced magnetron II

反应磁控溅射功率大、基体温度低, 可通过监控设备迅速得到涂层。Lee<sup>[136]</sup>是首位应用反应磁控溅射方式制备 TiN 涂层的。反应磁控溅射的靶材选择多样, 可以是纯金属, 也可以是合金靶材。反应溅射引用了氧气、氮气、二氧化碳等活性反应粒子进行化学反应。史淑艳等<sup>[137]</sup>用反应磁控溅射在 Si 衬底上制备了 TiN 涂层。研究表明, 随着偏压从 0~300 V 的逐渐增加, TiN 涂层厚度由 103 nm 下降至 78.10 nm。在基体偏压为 -200 V 时, 随着工作气压从 0.3 Pa 增加至 1.2 Pa, 涂层电阻率从 38.70  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  增加至 156  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、表面粗糙度也从 0.70 nm 增加至 1.20 nm。介电材料和绝缘材料在反应溅射沉积过程中, 等离子体中的活性物质会造成金属靶材与反应气体作用, 在靶表面被氧化, 覆盖上一层绝缘层, 出现“靶中毒”现象。而靶面正电荷累计, 又会导致在电荷累计部位发生击穿形成弧光放电, 弧光放电会造成靶材大颗粒刻蚀, 并形成低能量的“液滴”粒子沉积在涂层上。弧光放电不仅会使靶材表面被覆盖上一层氧化膜, 降低了反应溅射速率, 还会影响溅射过程稳定性, 同时造成涂层缺陷<sup>[138]</sup>。直流反应溅射可以灵活的改变金属靶、反应气体、气体成分。但在反应溅射过程中, 在溅射目标上产生复合介电层和目标表面连续充电导致低溅射率<sup>[139]</sup>。

为解决反应直流磁控溅射存在的问题, 改变溅射方式是日前较有效的解决办法。高功率脉冲磁控溅射技术 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 随着工业生产发展而逐渐成为当今的研究热点, 是磁控溅射的新的发展方向, 也被明确成为生产 PVD 硬质涂层的第 3 种方法。Kouznetsov 等<sup>[140]</sup>于 1999 年首次提出高功率脉冲磁控溅射。他们采用一种新型脉冲电压与标准圆形平面磁控管源结合, 在铜靶作用下, 峰值功率密度高达 2800 W  $\cdot \text{cm}^{-2}$ , 在距离靶体 10 cm 处的衬底产生的峰值离子电流密度可达 3.40 A  $\cdot \text{cm}^{-2}$  的强等离子体。HiPIMS 技术是继直流磁控溅射后重要的改进方法之一, 和传统 DCMS 相比, 它由连续直流放电模式变成了强流脉冲放电模式。HiPIMS 有独特的放电方式而具有较高的等离子体密度和电离率, 可控制沉积粒子的能量和运输模式<sup>[141]</sup>。如图 26 所示<sup>[142]</sup>, 使用 DCMS 和 HiPIMS 制备的 NiCr 涂层截面结构显著不同。使用 HiPIMS 技术使靶材高度离化后, 制备出来的涂层光滑致密, 力学、电学性能强, 涂层结合性能得到改善<sup>[142]</sup>。改变电流、提高偏压、加入离子源辅助等工艺, 可提高气体离化率, 在促进晶体择优取向的同时, 也提高了沉积速率、膜基附着力、涂层致密度。从沉积速率测试结果估计, 沉积铜通量的电离分数约 70%, 金属靶材中的 Ti 靶离化率可达 90%<sup>[143]</sup>。

若在 HiPIMS 中施加瞬时高功率脉冲,可提高 HiPIMS 中等离子体密度到  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  量级、电子密度峰值可达  $10^{18}\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 、峰值电流密度可高达  $3\sim 5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、峰值功率在  $0.50\sim 10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右,比直流磁控溅射峰值比功率高 2~3 个数量级<sup>[144-148]</sup>。高海洋等<sup>[149]</sup>通过改变 HiPIMS 脉冲频率,研究不同频率下制备的 TiN 涂层组织和力学性能影响规律。如图 27 所示,在不同脉冲频率下制备图层 XRD 谱频率下制备图层 XRD 谱均在衍射角  $2\theta$  为  $36.7^\circ$ 、 $42.6^\circ$ 、 $61.8^\circ$  和  $77.9^\circ$  处出现明显的衍射峰,分别对应 fcc 结构的 (111)、(200)、(220)、(222) 晶面,与标准 PDF 卡 87-0628 号吻合。可知制备的 TiN 涂层沿 (111) 晶面择优生长,且随着脉冲频率的增大,(111) 面择优趋势减小。

磁控溅射最典型的特点是基板升温低和“高速”溅射。为解决磁控溅射中靶材利用率的问题,探究了在“平衡、非平衡”等不同磁场条件下的溅射,以及系统使用“直流、脉冲、反应”等不同电源的溅射。平衡磁控溅射解决了直流磁控溅射离子化低、溅射率低等问题,但等离子体分布不均匀。非平衡磁控溅射解决了等离子体分布状况,但在非平衡磁控溅射过程中单靶非平衡磁控溅射沉积涂层致密性、均匀性较差。为满足不同基体形态和不同材料沉积需求,进而发展出了多靶非平衡磁控溅射。多靶非平衡磁控溅射中的四靶非平衡磁控溅射有效的解决了复杂基体均匀沉积问题,六靶非平衡磁控溅射系统目前研究的仍然较少。将以上 PVD 涂层沉积技术优缺点汇总如表 9 所示<sup>[150-166]</sup>。

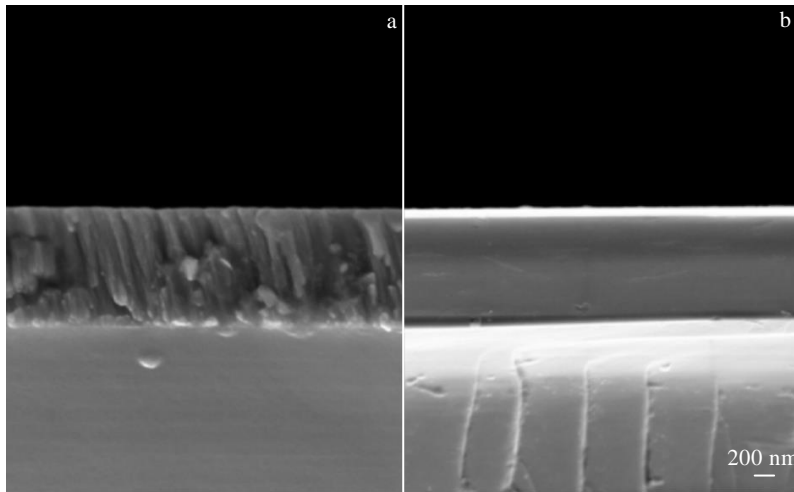


图 26 NiCr 薄膜的截面 SEM 照片

Fig.26 Cross-section SEM images of NiCr films: (a) conventional DC-sputtering (columnar growth) and (b) HiPIMS (dense, glassy structure)<sup>[142]</sup>

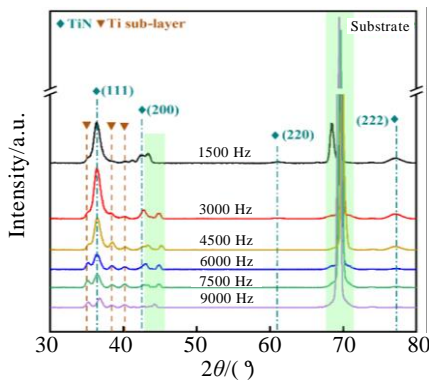


图 27 不同脉冲频率下制备 TiN 涂层的 XRD 图谱

Fig.27 XRD patterns of TiN deposited at different pulse frequencies<sup>[150]</sup>

### 3 表面改性涂层

选择合适的涂层和恰当的表面处理方法,实现不锈钢双极板保持优异导电性的同时,协同提高其耐蚀性,是目前双极板研究与开发的关键。不锈钢涂层材料主要由碳化物涂层、金属涂层、氮化物涂层。表 10 汇总了近 10 年发展的涂层材料的耐蚀性和接触电阻数据,可以看出通过表面改性在不锈钢双极板上制备涂层,可有效实现导电性、耐蚀性协同提高。

#### 3.1 碳化物涂层

非晶碳膜中涂层的导电性和耐蚀性受  $sp^3/sp^2$  比率影响,通常认为涂层中  $sp^3$  杂化键含量越高,涂层电阻率越高,但会使涂层内应力大,导致涂层与基体间

表 9 PVD 涂层制备方法及其优缺点

Table 9 Advantages and disadvantages of PVD coating preparation methods

Preparation method	Advantage	Disadvantage
Ion plating	High ionization rate, high deposition rate, good ion diffraction	Contamination by particles during the deposition process
Multi-arc ion plating	High dissociation rate and deposited ion energy	Macroscopic particles ejected at the cathode are easily retained and large droplets exist
Filtered cathodic arc plasma	High ionization rate, high deposition rate and effective filtration of macroparticles	Additional magnetic filtration equipment and higher costs
Physical vapor deposition	Favor the growth of specific structure, phase composition, preferred orientation, grain size and stress	Low ionization rate
DC magnetron sputtering	The target materials can be widely selected and the target current can be precisely controlled	Insufficient bombardment ion strength and low sputtering efficiency
Balanced magnetron	Constrain the secondary electrons to move in a spiral line on the target surface to improve the dissociation rate of other gases such as argon	Causes excessive local temperature and easy formation of cracks on the target surface
Unbalanced magnetron	Increased plasma density, increased sputtering efficiency, good film quality	Low plasma density in the substrate vicinity
Reactive magnetron sputtering	High sputtering power, low substrate temperature, and rapid coating by monitoring equipment	Hysteresis effect and "target poisoning" phenomenon
High power impulse magnetron sputtering	High peak value power density, low average power density	Average deposition rate of HPPMS is extremely low

膜基结合力减小<sup>[167]</sup>。直流磁控溅射技术制备的 GLC 涂层中 sp<sup>2</sup> 含量较低。Afshar<sup>[168]</sup>采用直流磁控溅射技术在不锈钢双极板表面制备碳涂层，研究衬底温度对涂层性能的影响。结果表明，基体温度越高，非晶碳膜表面得到的能量越高、sp<sup>3</sup> 键形成的越多，膜层质量、

导电性、耐蚀性越强。Yari<sup>[169]</sup>等采用直流磁控溅射法在 SS316L 不锈钢表面制备了 GLC 层，研究了沉积温度对碳膜物理性能的影响。结果表明，随着沉积温度的升高，碳涂层结构从非晶到纳米晶、石墨化程度增加、电阻降低。Sisan<sup>[170]</sup>采用直流磁控溅射技术在 SS316L 不锈钢和 AA6061 铝合金表面沉积了不同纳米厚度石墨涂层材料。结构表示，SS316L 上最佳耐蚀涂层厚度为 200 nm，AA6061 表面涂层厚度为 600 nm，都不能满足 PEMFCs 燃料电池所需耐蚀性。

非平衡磁控溅射技术通过附加磁场使等离子体的飞行距离更远，到达基体时能量更低，可有效提高涂层中 sp<sup>2</sup> 键含量而成为制备 GLC 涂层的主流方法。Feng<sup>[171]</sup>等采用非平衡磁控溅射技术在 SS316L 不锈钢上沉积非晶碳涂层。电化学测试结果表明，SS316L 阴极腐蚀电位较阳极腐蚀电位高，腐蚀电位为 192 mV、阴极钝化电流密度为 1.13×10<sup>-5</sup> A·cm<sup>-2</sup>。表面沉积了非晶碳涂层的 SS316L 在模拟阴极和阳极环境中腐蚀电位提高为 247 mV、阴极钝化电流密度为 1.85×10<sup>-6</sup> A·cm<sup>-2</sup>，表现出优异的耐蚀性、较好的耐久性、较低的腐蚀速率。张海峰等<sup>[172]</sup>用闭合场非磁控溅射技术在 316L 不锈钢上沉积致密均匀的 GLC 涂层后表明：制备涂层厚度为 3 μm，涂层中有较高含量的 sp<sup>2</sup> 键，接触电阻为明显低于石墨双极板，耐蚀性能也大大提高。

董洪铭<sup>[173]</sup>通过高功率脉冲磁控溅射技术在 304 不锈钢表面制备了 DLC 涂层，通过改变沉积温度和基底偏压来改善 DLC 涂层的性能。结果表明，当温度从 100 °C 上升至 300 °C 时，DLC 涂层中 sp<sup>2</sup> 键合碳含量增大，涂层石墨化，涂层表面形貌变得疏松、表面接触电阻下降、结合强度提升、耐蚀性下降。当偏压从 0 逐渐增加至 -400 V 时，涂层中 sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 键比值先下降后上升，涂层表明致密、表面接触电阻下降至 13.80 mΩ·cm<sup>2</sup>、腐蚀电流密度下降至 1.72 A·cm<sup>-2</sup>。在 -400 V 偏压和 100 °C 条件下沉积的 DLC 膜具有较低的接触电阻和优异的耐蚀性能。Bi 等<sup>[134]</sup>用封闭场非平衡磁控溅射技术在不锈钢表面沉积 DLC 涂层，研究偏压对其导电性和耐蚀性的影响。结果表明，耐蚀性与涂层致密性和杂化密切相关，-120 V 的偏压下沉积的非晶碳涂层有最致密的交叉结构和最大的 sp<sup>3</sup> 百分比，因此有最低的腐蚀电流密度为 2×10<sup>-5</sup> A·cm<sup>-2</sup>。

如表 11 所示<sup>[174-179]</sup>，金属元素掺可有效提高涂层耐蚀性，降低涂层界面接触电阻。在碳基中掺杂非金属 N 元素或者金属 Cr 元素的方式，可以降低碳涂层中残余应力、增强碳层与基材的结合力，还能有效改善金属双极板耐蚀性、导电性。可在碳化物中加入 W、Ti、Zr 等更容易和碳元素形成稳定化合物的金属元素<sup>[65]</sup>。

表 10 涂层材料导电耐蚀性能

Table 10 Conductivity and corrosion resistance of coating materials

Method	Substrate	Coating	Corrosion current density, $I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Contact resistance, ICR/ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$	Ref.
PVD	AISI304L	Substrate	$3.8\times 10^{-6}$	2583 at 50 N·cm <sup>-2</sup>	[150]
		TiN	$8.5\times 10^{-7}$	542 at 50 N·cm <sup>-2</sup>	
		CrN	$2.0\times 10^{-8}$	520 at 50 N·cm <sup>-2</sup>	
		AlCrN	$7.4\times 10^{-7}$	18438 at 50 N·cm <sup>-2</sup>	
		AlTiN	$6.5\times 10^{-7}$	1188 at 50 N·cm <sup>-2</sup>	
Physical vapour deposition	AA5083	Substrate	$1.92\times 10^{-3}$	34 at 135 N·cm <sup>-2</sup>	[61]
		CrN	$(5.47-5.74)\times 10^{-5}$	6-8.5 at 135 N·cm <sup>-2</sup>	
Cathode arc ion plating	SS316L	TiN	$2.5\times 10^{-6}$	10 at 150 N·cm <sup>-2</sup>	[67]
		CrN	$3.0\times 10^{-7}$	23 at 150 N·cm <sup>-2</sup>	
Closed field unbalanced magnetron sputtering ion plating	AA5052	TiMoN	$5.22\times 10^{-7}$	9.19 at 1.4 MPa	[151]
		TiAlN	$(1.42-3.58)\times 10^{-7}$	12.6-43.6 at 1.4 MPa	[152]
		CrN	$2.90\times 10^{-6}$	-	[153]
		CrAlN	$(4.87-5.32)\times 10^{-6}$	5.10-6.50 at 1.4 MPa	[154]
		CrNC	$6.10\times 10^{-7}$	2.6 at 1.4 MPa	[155]
		CrC	$1.05\times 10^{-6}$	1.4 at 1.4 MPa	[156]
		C	$4.6\times 10^{-6}$	6.39 at 150 N·cm <sup>-2</sup>	[156]
		TiCN	$4.0\times 10^{-7}$	6.39 at 150 N·cm <sup>-2</sup>	
Vacuum arc and magnetron sputtering	SS316L	Cr <sub>2</sub> AlC	$2\times 10^{-8}$	3.16	[157]
		CrAlC	$3.02\times 10^{-7}$	4.5 at 140 N/cm <sup>2</sup>	[158]
Combined cathodic arc and magnetron sputtering	SS316L	Ta/TaN	$2.84\times 10^{-8}$	12 at 140 N/cm <sup>2</sup>	[159]
Reactive magnetron sputtering		Cr/Ta/TiC/C	$3.1\times 10^{-6}$	7.1 at 140 N/cm <sup>2</sup>	[160]
DC pulsed magnetron sputtering	TA2	Substrate	$6.39\times 10^{-5}$	106.12 at 1.4 MPa	[161]
		a-C	$1.4\times 10^{-7}$	5.64 at 1.5 MPa	
		Substrate	$6.77\times 10^{-7}$	69.90 at 1.4 MPa	
DC balanced magnetron sputtering	TA2	a-C	$5.1\times 10^{-8}$	6.52 at 1.5 MPa	[161]
		graphene/polypyrrole composite coating	$2.81\times 10^{-5}$	41 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	
Electrodeposited	SS304L	graphene/polypyrrole composite coating	$9.25\times 10^{-6}$	19 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	[162]
Plasma-assisted CVD	SUS304	Substrate	-	122 at 100 N·cm <sup>-2</sup>	[163]
		Carbon-coating	$<10^{-6}$	8.9 at 100 N·cm <sup>-2</sup>	
Adopting magnetron sputtering ion plating	AA6061	C-Ag	$10\times 10^{-5.5}$	1.93 at 1.5 MPa	[164]
Electroplating power supply	Pure Al	Ni-Co-P	$5.65\times 10^{-4}$	142.35 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	[64]
	AA6061		$1.97\times 10^{-3}$	77.75 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	
	AA3004		$9.70\times 10^{-4}$	209.25 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	
	AA1050		$9.5\times 10^{-4}$	27.05 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	
Dual cathode plasma sputtering	Ti-6Al-4V	ZrC	$3.9\times 10^{-7}$	9.6 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	[57]
		Zr	$9.7\times 10^{-7}$	40 at 1.4 MPa	[165]
Double cathode glow discharge	Ti-6Al-4V	ZrCN	$(1.24-9.85)\times 10^{-7}$	11.20-17.10 at 140 N·cm <sup>-2</sup>	[166]
High power impulse magnetron sputtering	Ti	CrN	$(0.65-2.08)\times 10^{-7}$	6.14-12.38 at 1.4 MPa	[56]



表 11 不同元素掺杂碳涂层在 PEMFCs 环境中导电耐蚀性能  
Table 11 Conductive corrosion resistance of C coatings doped with different elements in PEMFCs environment

C coating doping element	Corrosion current density, $I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Contact resistance, ICR/ $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	Ref.
Ag	$1\times 10^{-5.5}$	1.93 at 1.5 MPa	[174]
W	$7\times 10^{-8}$	6.53 at 1.50 MPa	[175]
Ti	$3.2\times 10^{-7}$	1.85 at 1.4 MPa	[176]
N	$5.25\times 10^{-6}$	-	[177]
Cr	$1.1\times 10^{-7}$	1.30 at 1.4 MPa	[178]
Nb	$3.6\times 10^{-7}$	1.22-4.41 at 1.4 MPa	[179]

W 元素加入后,在碳膜中形成 WC 相,于 PEMFCs 环境中产生钝化膜,提高碳膜耐蚀能力,却增大了其接触电阻。王远志<sup>[175]</sup>研究表明 W 掺杂碳涂层时,碳涂层表面出自钝化,C 涂层中的 W 被氧化,使涂层接触电阻随 W 含量的增加而逐渐增大。当 W 含量小于 17.30at% 时,W 以金属态存在于碳涂层中。当 W 掺杂含量在 17.30at% 时,其腐蚀电流密度为  $7\times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,接触电阻值为  $6.53 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。其中,Ti、Zr 可促进碳膜石墨化,增加碳膜导电能力。李蕾等<sup>[180]</sup>用直流磁控溅射技术在 316L 不锈钢上制备 Cr、Ti、W 金属过渡层的 GLC,发现 Cr 穿插在碳基涂层中,形成的特殊“咬合”结构,提高了涂层与基体之间的结合力。Cr/GLC 涂层中有较高的  $\text{sp}^2$  杂化键,有较高的  $-0.16 \text{ V}$  腐蚀电位,和较低的  $4.42\times 10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  腐蚀电流密度。

Li 等<sup>[181]</sup>将不同含量的氮掺杂到 a-C 中,研究 a-C 中不同 N 含量对涂层耐蚀性和导电性的影响。结果表明,氮掺杂促进了  $\text{CN}_x$  相的形成,提高了 a-C 的  $\text{sp}^2$ ,促进石墨微晶的形成,从而提高了其界面导电性。掺杂的 N 原子通过更强的共价键与碳原子结合,提高了涂层致密性。随着 N 含量的增加,腐蚀电流密度从  $4\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低至  $2\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。 $\text{N}_2$  流量为  $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时涂层有最低为  $2.07 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的接触电阻,恒电位极化 24 h 后,有  $3.71 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的接触电阻,表现出优异的导电性、耐蚀性和稳定性。Hou 等<sup>[182]</sup>采用封闭场非平衡磁控溅射离子镀方法在 SS316L 上沉积了一系列掺 Nb 的非晶碳涂层。结果表明,Nb 的加入提高了不锈钢双极板界面的导电性和耐蚀性。接触电阻从  $4.41 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  降低至  $1.22 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。经动电位极化曲线测试后,表面涂层腐蚀电流密度从  $1.74\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低至  $4.57\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。孙建芳等<sup>[183]</sup>用非平衡磁控溅射溅射技术,在 304 不锈钢表面制备了掺 Cr 元素的含氢 GLC 涂层。结果表明,Cr 元素的加入使涂层中

$\text{sp}^2$  杂化碳含量增加,含 Cr 碳化物的生成导致涂层硬度随 Cr 含量增加呈现先降低后上升的趋势。Cr 使涂层内应力得到释放,极大提高了其膜基结合力。而 Cr 含量大于 12at% 的奥氏体不锈钢具有优异的耐蚀性,因此当不锈钢暴露在腐蚀环境中时,在其表面会形成保护性钝化膜。胡仁涛<sup>[184]</sup>采用非平衡磁控溅射技术在 SS304 表面沉积了掺 Cr 的 GLC,研究了不同 Cr 靶电流和基底偏压对其导电性、耐蚀性的影响。结果表明,掺 Cr 能促进  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  提高,从而提升导电性,在 Cr 靶电流为 0.80 A 时,制备的 GLC/Cr 涂层具有最低接触电阻  $7.40 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,腐蚀电流密度为  $5.89\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。偏压为  $-80 \text{ V}$  时,制备的 GLC/Cr 涂层有最高的  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  而具有最低的接触电阻  $6.30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,腐蚀电流密度为  $4.39\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,满足 DOE 标准。

制备的较厚的碳涂层也可增强金属双极板导电性,但制备的涂层与基体界面明显,易脱落。在金属双极板上制备金属掺杂碳化物有利于降低腐蚀电流,但过长的掺杂时间易导致表面缺陷产生,表面钝化膜被破坏,反而加速了对涂层的腐蚀,加快了对双极板的破坏,进而减小了 PEMFCs 使用寿命<sup>[185]</sup>。

### 3.2 金属材料涂层

贵金属 Au、Ag 等在酸性环境下导电性好,耐蚀性差。研究表明,在不锈钢双极板表面镀上贵金属涂层后,高阻抗氧化膜明显减少,不锈钢双极板腐蚀而产生的金属离子对电解质的污染也降低了。实验表明,在 316L 不锈钢表面镀一层薄金,可以避免双极板氧化膜生成和不锈钢中镍的分解<sup>[186]</sup>。但经过一段时间使用后,贵金属电镀层易与基体脱落,加快极板腐蚀。贵金属涂层成本昂贵,严重限制了贵金属涂层商业化应用。根据 DOE 的要求,双极板的成本需降至 2 美元 $\cdot\text{kW}^{-1}$ ,贵金属涂层耐久性较差,导致成本大幅增加。

江珊<sup>[187]</sup>用非平衡磁控溅射,在不同的溅射时间和溅射电流下制备了不同厚度的 316L、Al、Cu、Zn 涂层。结果表明,随着涂层厚度的增加,4 种金属涂层的晶粒尺寸增大,316L、Cu、Zn 涂层表面粗糙度增大,而 Al 涂层表面粗糙度呈现先减小后增大的规律,其中 Cu 表面粗糙度最小,Zn 表面粗糙度最大。不同厚度的金属涂层耐蚀性不随厚度线性变化,耐蚀性由金属自身的化学性质决定,其中 316L 不锈钢涂层耐蚀性最好,Zn 涂层耐蚀性最差。Pt 作为贵金属有良好的导电、耐蚀性<sup>[188-189]</sup>。用 Pt 在不锈钢双极板进行表面改性研究较少,成本的限制和电化学电镀技术是 Pt 在双极板表面沉积唯一表面改性的方法也限制了 Pt 涂层的应用。Kim 等<sup>[190]</sup>通过磁控溅射在 AISI316L 上沉积了 Nb 涂层,并在模拟 PEMFCs 环境中,研究 Nb

涂层的耐久性。在模拟腐蚀环境中恒电位测试结果表明，阴极和阳极的电流密度为  $1.56 \times 10^{-7}$ 、 $-7.20 \times 10^{-7}$  A·cm<sup>-2</sup>。在恒电位测试前后，ICR 值在 1.5 MPa 压力下增加了  $40.10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 300 h,  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度耐久性测试下，表明覆盖 Nb 涂层双极板电池性能略微下降 5.40%。

在合金方面，有学者探究了近年来较为新兴的高熵合金涂层在 PEMFCs 运行环境中的综合体现。传统合金设计主要由一种溶剂元素和一种或多种原子比例相对较低的溶质元素组成，而 Yeh<sup>[191]</sup>和 Cantor<sup>[192]</sup>等人在 2004 年提出的新型合金——高熵合金是由 5 种或者 5 种以上摩尔浓度相近的合金元素组成的单一固溶体，每种元素的原子分数在 5%~35%。

高熵合金涂层中的 Mo、W、Cr、Zr 等元素有较好的耐蚀性，微区间中电偶较少，因此降低了电化腐蚀风险。在金属双极板表面制备一层包含导电耐蚀性元素的高熵合金涂层，为金属双极板在 PEMFCs 酸性环境中出现的耐蚀性差、接触电阻大等问题，提出了新的解决办法。Luo 等<sup>[193]</sup>研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金和 SS304L 不锈钢在 0.1 mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 环境下腐蚀行为和钝化膜组成情况。通过原位元素解析腐蚀分析表明，CoCrFeMnNi 高熵合金中元素的选择性溶解机制不明显，且 CoCrFeMnNi 高熵合金防腐性能更低，因为在高熵合金中 Cr 元素含量低，形成钝化膜中金属氢氧化物较多。CoCrFeMnNi 高熵合金钝化膜中存在贫 Cr 和富 Fe 区，形成钝化膜较厚，在 PEMFCs 环境中易脱落。Pardo 等<sup>[194]</sup>研究了 Mn 和 Mo 的添加对 AISI304L 和 SS316L 不锈钢在 25、50 °C 的 30%(质量分数)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中耐蚀性能的影响。结果表明，而随着温度的降低，不锈钢在硫酸中的腐蚀速率急剧下降。加入 Mo 的不锈钢在硫酸中耐蚀性增强、腐蚀电流密度降低，添加 2.70%Mo(质量分数)几乎抑制了 25 °C 时对双极板的腐蚀过程。Mn 在酸性介质中很少形成不溶性化合物，因此 Mn 的加入对不锈钢在酸性介质中的行为没有显著影响。Su 等<sup>[195]</sup>研究了如何提高钛合金的腐蚀性能，系统研究了 Zr 含量对 Ti<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>Nb<sub>x</sub>Zr<sub>1</sub>Mo (x=2, 6, 8, 10, 20, 40, 质量分数, %) 合金腐蚀行为的影响。结果表明，所有研究的合金均由 α 相和 β 相组成。随着 Zr 含量的增加，腐蚀电流密度降低、极化电阻提高。这是因为在 α 相和 β 相之间形成的微电偶腐蚀得到缓解，耐蚀 β 相体积分数的增加，使氧化膜的组成发生改变。其中 Zr 添加量为 40%(质量分数)时，腐蚀模式从均匀腐蚀变为混合点蚀和均匀腐蚀。Quiambao 等<sup>[196]</sup>通过对 CoCrFeMnNi 合

金研究得出，Co 元素对合金的耐蚀性没有贡献，而 Mn 元素对合金的耐蚀性有害。通过对 NiCrMoFeW 合金研究得出结论，NiCrMoFeW 高熵合金表面有 Mo 和 W 的存在、较厚的富含 Cr 的氧化物的存在，都是 NiCrMoFeW 具有极高耐蚀性的主要原因。

高熵合金虽可集合不同元素之间的优异性能于一体，但是磁控溅射制备高熵合金涂层的工艺复杂。用于制备涂层的靶材，需要使用真空熔炼炉熔炼，或者使用热压烧结工艺制备，所有的材料在铸锭结束后还需用线切割加工切割成靶材需要的形状。不管是靶材制备前合金元素的购买还是使用现成的高熵合金靶材，所需要的成本都较高。并且不同高熵合金退火前后所显示的微观组织、导电性、耐蚀性均有区别。高熵合金涂层的实际应用情况，也还需要在实际应用中长时间的稳定测试，对覆盖高熵合金涂层双极板组成电池电堆在实际中的测试，根据实际结果进行涂层元素选择和结构设计。

双极板表面制备贵金属或者高熵合金涂层在 PEMFCs 酸性环境下的耐蚀性、导电性能均有局限，但贵金属掺杂氮化物、碳化物不仅可以在保持氮化物、碳化物原有耐蚀性的同时，还可以有效提高其导电性。因此金属掺杂氮化物、碳化物有更广阔的发展前景。将金属纳米颗粒掺杂到其他导电防腐涂层中制备的复合涂层，是贵金属涂层改良的方向之一。掺贵金属的涂层既保留了贵金属优良的导电性能，也降低了贵金属的使用成本。通过元素掺杂的方式形成新型涂层材料的性能较单一涂层性能优异，相对于复合涂层制备工艺较简单。

### 3.3 氮化物涂层

金属氮化物有良好的电化学稳定性和可接受的接触电阻，也有优良的耐蚀性<sup>[197]</sup>。TiN 涂层中存在大量自由电子，这些电子的运动轨迹类似于金属自由电子在 d 轨道上的运动轨迹，使 TiN 涂层电学性能接近金属，因此导电性良好。

Yi 等<sup>[198]</sup>用磁控溅射法在 SS316L 不锈钢上沉积 TiN 和 ZrN，并通过模拟阴极环境 (0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 μL/L HF) 在 70 °C 下来对样品进行动电位极化测试。如图 28 所示为 PEMFCs 模拟阴极环境中样品的极化曲线，更高的腐蚀电位意味着涂层有更有效的耐蚀性，镀 TiN 和 ZrN 不锈钢表面的腐蚀电流密度为  $9.90 \times 10^{-8}$  和  $2.09 \times 10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>。如图 29 所示，TiN 涂层样品的 ICR 值在恒电位极化前后最低，分别为 1.54 和  $7.42 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，满足美国 DOE 要求。直流磁控溅射制备涂层离子率低而导致制备的涂层膜基结合力低，且涂层中具有巨大的柱状晶影响涂层基本性能<sup>[142]</sup>。TiN 涂层中的柱状晶

几乎贯穿整个涂层厚度、存在垂直于涂层表面的柱状晶晶界，为腐蚀离子的迁移提供了通道，进而提高了涂层的接触电阻。Mascaretti 等<sup>[199]</sup>采用脉冲磁控溅射沉积了 TiN 涂层，研究偏压对 TiN 涂层结构的影响。图 30 为在玻璃衬底上制备的 TiN 涂层 XRD 图谱，在 0 和 50 W 的射频功率下沉积涂层表面为(111)、(200)、(220)，在 100 W 以上的功率下沉积涂层表面就没有(111)反射。结果表明，涂层在不同偏压下制备涂层都由纳米晶体组成，适当的增大偏压会导致晶体尺寸减小。总之，零偏压条件下制备的涂层具有沿(111)方向优先生长、晶粒更大、应变力更小的特点。而偏压沉积的涂层沿(222)、(220)方向生长的特点，且晶体更加细小、结果更致密。

采用不同的溅射方式来调控 TiN 涂层的微观组织，避免传统微观组织中的 TiN 柱状晶，阻挡腐蚀离子进入涂层内部，进而提高涂层耐蚀性、降低涂层接触电阻。Nam 等<sup>[200]</sup>用磁控溅射技术在镀锡 AISISS 316L 不锈钢上制备了 TiN 涂层，研究了偏压对 TiN 涂层耐蚀性能的影响。结果表明，随着偏压的增加，阻抗增加，涂层缺陷减小。在高偏置电压下，TiN 涂层主要合成了结晶细化的 TiN (200)，表现出良好的电学性能。电荷转移也随偏压的增大而增大，在-150 V 时，偏压可达 95.90%，耐蚀性最好。Sait 等<sup>[201]</sup>研究了不同射频功率和氩气流量对 TiN 涂层结构、电学性能、电化学性能的影响。结果表明，涂层表面粗糙度随着氩气流量的增加而显著增加，随功率的增加而略微增加。电阻率随氮钛比的增加而减小，在高射频功率和高氩气流量的条件下，有最低的电阻率。Vaga 等<sup>[201]</sup>采用直流磁控溅射和高功率脉冲磁控溅射技术制备了含 Ti 的 TiN 涂层。结果表明，随着 Ti 夹层厚度的增加，涂层耐蚀性显著提高。TiN 层厚度的增加降低了电流密度、增加了电化学扩散层的厚度。较厚的 Ti 夹层和较厚、较致密的 TiN 夹层都有较好的防腐效果，但如果 TiN 层密度过大，则会因为 TiN 层有较高的压应力而坍塌，造成大面积的基底暴露在腐蚀环境中。

具有复合结构或者多元金属的氮化物涂层也有较好的导电耐蚀性能。过渡金属氮化物作为硬质保护层，因其具有高硬度、高耐磨性、好的高温抗氧化性而被应用于工业领域，因性能优异、成本低而被广泛应用。

Choi 等<sup>[203]</sup>过磁控溅射技术在 316L 不锈钢表面制备出的钛氮化物和铬氮化物复合涂层，能有效阻止不锈钢表面氧化物形成，增加涂层导电性又显著降低了涂层的腐蚀速率。

Zhang 在<sup>[204]</sup>分别为 10、15、20、25、50 mL/min 的氮气流速下，通过调节沉积时间，在 316L 不锈钢

上沉积了 5 组厚度为 1 μm 的 CrN<sub>x</sub> 涂层。结果表明，涂覆 CrN<sub>x</sub> 涂层的不锈钢接触电导率和腐蚀性能都有明显提高。沉积的金属化合物 CrN<sub>x</sub> 取代了不锈钢表面

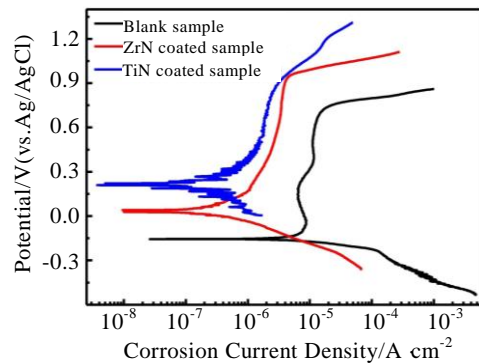


图 28 PEMFCs 模拟阴极环境中不锈钢、ZrN 涂层、TiN 涂层的极化曲线

Fig.28 Polarization curves of the samples in the simulated cathodic environment of PEMFCs<sup>[198]</sup>

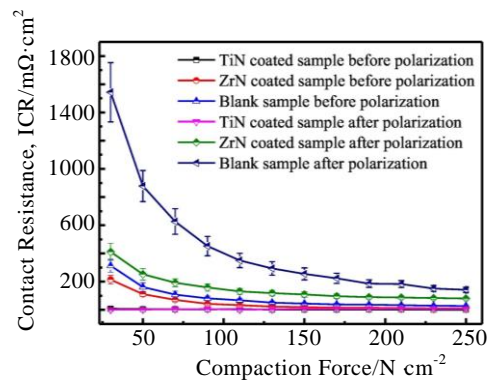


图 29 不同压实压力下，样品与碳纸之间的界面接触电阻

Fig.29 Interfacial contact resistance between the samples and carbon papers at various compaction pressures<sup>[198]</sup>

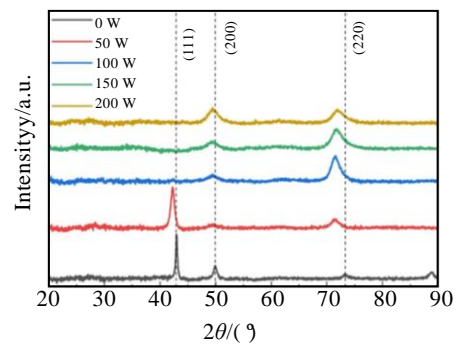


图 30 玻璃衬底上生长的 TiN 涂层 XRD 图谱

Fig.30 XRD patterns of the TiN thin films grown on glass substrates<sup>[199]</sup>

原有钝化薄  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。 $\text{CrN}_x$  属于导电陶瓷材料，强度与耐蚀性与不锈钢表面钝化层相近，导电性却更好。Mi 等<sup>[205]</sup>使用非平衡磁控溅射工艺，在 316L 不锈钢表面制备了 TiN、CrN、TiCrN 镀层，结果表明 3 种镀层表面均致密、耐蚀性相对于 316L 不锈钢裸板均有所提高，TiCrN 镀层耐蚀性最好。3 种镀层均降低了 316L 不锈钢的接触电阻，其中 TiN 镀层接触电阻最小。Haye 等<sup>[206]</sup>通过反应磁控溅射技术在经过蚀刻和未经过蚀刻的 SS316L 不锈钢基底上沉积 50 nm 厚的 CrN 涂层。结果表明，CrN 涂层在 PEMFCs 环境中  $8.40 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  的接触电阻和  $10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的耐蚀性均满足 DOE 目标。Mi 等<sup>[207]</sup>人采用磁控溅射技术在 SS316L 不锈钢上制备了 C 掺杂 CrTiN 涂层，改变 C 靶电流得到不同 C 含量的涂层。如图 31 所示为 C-0 A、C-3 A、C-6 A 涂层的 SEM 表面及截面形貌。图 31a 为未掺杂 C 元素的 CrTiN 涂层，可以看出涂层表面相对粗糙，涂层中空隙较大，针孔和颗粒较多。随着 C 靶电流的提高，涂层表面更加致密、光滑、缺陷减少。这是因为沉积过程中的 C 原子倾向于填充针孔。从截面形貌可以看出，涂层被分成了过渡层和表面层 2 层。随着 C 靶电流的增大，涂层中柱状晶消失，涂层截面微观形貌更连续、致密，在 C 靶电流为 6 A 的时候，涂层几乎一体化。动电位极化实验结果表明，C 掺杂可有效提高 CrTiN 涂层耐蚀性，这是因为随着电流的增大，出现了 a-C 和 CrC 相。当 C 靶电流为 6 A 时，在 1.10 V 恒电位测试中，可得到最小电流密度  $6.09 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这是因为在 C 靶电流为 6 A 时，涂层更致密、均匀。孔晶等<sup>[208]</sup>过磁控溅射在 316L 不锈钢表面制备的 TiN/Au-Cu 复合镀层等对玫瑰金变色机制进行了分

析，结果表明，铜是玫瑰金镀层中主要元素，其主要成分是 AuCu 相。玫瑰金涂层变色处是 Au 含量低，Cu 元素和 O 元素含量高所致。这种复合镀层有效提高了基体导电耐蚀性，且达到了 DOE 目标要求。制备出的 TiN/Au-Cu 是一种玫瑰金色复合涂层<sup>[209]</sup>。Jin 等<sup>[210]</sup>通过闭场非平衡磁控溅射技术，通过控制 Al 靶电流，在 SS316L 上沉积了掺杂不同 Al 含量的氮化钛涂层，作为 PEMFCs 表面改性涂层。Al 的增加细化了晶粒尺寸并中断了柱状晶结构，使涂层比 TiN 涂层更致密。最后 Al 靶电流为 2 A 时有  $1.42 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的腐蚀电流密度、 $12.60 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  的接触电阻值，接近 DOE 于 2020 年技术目标。图 32、图 33 分别为掺杂有各种 Al 含量的 TiN 涂层样品 XRD 图谱。从图 33 可以看出 TiAlN 相不明显，这可能是由于 TiAlN 涂层中固溶体的晶粒尺寸较小或则呈无定形状态<sup>[211]</sup>。图 33 为 XRD 的局部放大图，可以看出在 TiN 涂层中随着 Al 的添加，TiN 峰值有所降低，而 AlN 涂层峰值略微向高值移动。这是因为 Al 靶电流的增加导致 Al 的沉积速率增加，同时 Ti 原子被半径较小的 Al 原子取代，从而产生了  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  固溶体<sup>[212-213]</sup>。从  $33.3^\circ$  的 AlN 半峰宽度变宽可知，晶粒的尺寸有所减小，这可能是因为高的目标电流增加了腔室温度，促使晶粒成核。

不锈钢表面不管是沉积一层还是多层氮化物，改性后双极板几乎都表现出高耐蚀性，接触电阻大的问题也有所改善，且通过不同溅射方式或者改变工艺参数可以实现氮化物晶粒细化、结构致密，有良好的发展前景。工艺参数主要包括氮气分压、负偏压、功率和电流等，涂层性能主要由沉积速率、相组成、涂层耐蚀和表面质量表征。

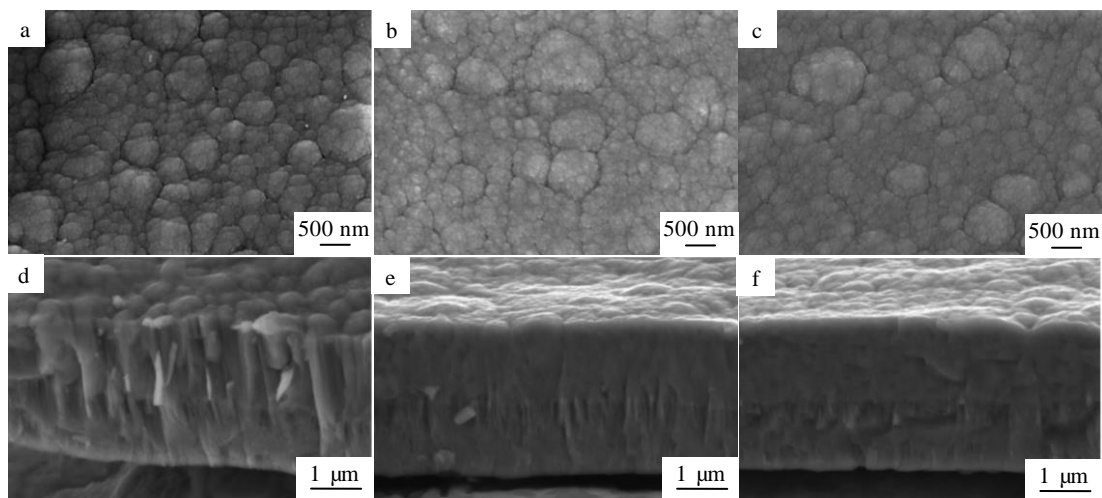


图 31 涂层表面和截面 SEM 照片

Fig.31 SEM images of coating surface and cross-section<sup>[207]</sup>: (a, d) C-0 A, (b, e) C-3 A, and (c, f) C-6 A



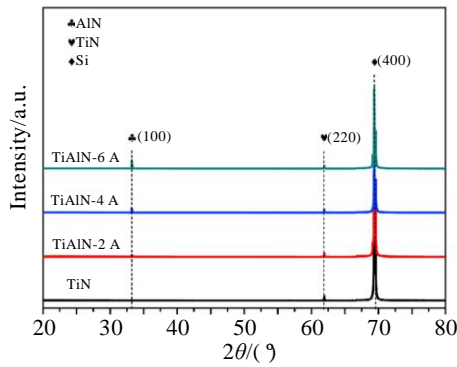


图 32 单晶硅上掺杂不同 Al 含量的 TiN 涂层相结构总体 XRD 图谱

Fig.32 XRD patterns of the phase structure of the TiN coating doped with various Al contents on single crystal silicon<sup>[210]</sup>

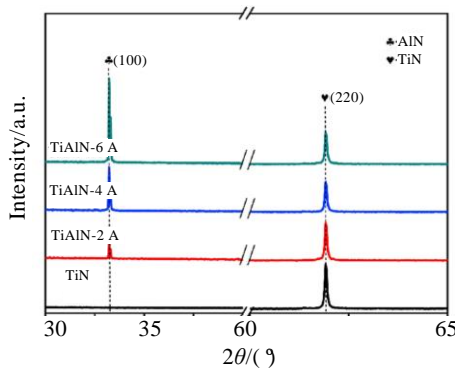


图 33 单晶硅上掺杂不同 Al 含量的 TiN 涂层相结构部分放大 XRD 图谱

Fig.33 Partially enlarged XRD patterns of the phase structure of the TiN coating doped with various Al contents on single crystal silicon<sup>[210]</sup>

## 4 目前存在的问题及展望

### 4.1 目前存在的问题

质子交换膜燃料电池有着工作效率高、零排放、工作温度低的优势，成为最有潜力的能量转换装置。由于 PEMFCs 耐久性及其成本方面的制约，还未能实现大规模商业化应用。双极板是 PEMFCs 中主要组成部分，对电池性能、成本、耐久性都起着决定性作用。为满足美国能源部 2025 年双极板特性指标，双极板材料价格必须更低廉，并且具有更高的电导率和导热性，低的接触电阻和良好的耐腐蚀性。成本和耐久性都是制约燃料电池商业化的重要问题。石墨双极板多孔、脆性大、硬度低。若想克服这些困难，所需要的工艺成本就高，无法量产。复合材料双极板耐蚀性，导电

性均强，但预浸料、注射、模压等一次成型工艺均复杂，成本都较高。复合材料双极板相对于石墨极板和金属极板，除难以大批量生产以外，生产成本高，因此该技术路线被逐渐淡化。金属双极板导电性、导热性良好，可塑性强，可做轻做薄，符合燃料电池的“缩尺减重”要求。石墨和碳基复合材料在性能上已经很难在满足燃料电池要求，金属双极板成为目前的主流。

金属双极板在气密性、导电性、导热性以及力学性能方面具有明显优势。但金属双极板的耐蚀性改性仍是现在需要解决的问题，目前主要通过表面改性来提高金属双极板性能。通过选择合适的金属双极板制备工艺、金属/非金属掺杂或多层复合涂层可以有效提高涂层导电性、耐蚀性。近年来，对过碳基涂层和过渡金属氮化物涂层在导电耐蚀性方面的研究可知，两者在保护双极板提高其耐蚀性，同时又增加双极板导电性上更容易满足 DOE 提出的性能、成本要求。目前关于金属双极板的选材、制备工艺、改性，都有了一定的了解和大量实验研究，最终目的还是如何有效地降低双极板制造成本，提高燃料电池性能和寿命。

### 4.2 展望

涂层除了要有良好的耐蚀性和导电性以外，还需要有良好的膜基结合力。当涂层和基体材料有相近的热膨胀系数时，即可避免因温度变化而导致涂层出现分层和裂纹与基体脱落的现象。高功率脉冲磁控溅射技术也可有效提高靶材粒子离子化率，使涂层致密的同时，膜基结合性能也得到改善。如果提高涂层与基体间膜基结合力，用什么样的方式，在什么样的工艺参数下，制备出膜基结合力强的涂层都是以后亟待研究的问题。

在涂层镀膜设备的运用上，期待镀膜设备性能的提高，国产镀膜设备创新性发展多有突破，实现“自主研发，自规模化”。通过国产镀膜设备的自主研发来降低对进口设备引入时带来的成本问题。真实的运行条件与在实验室状态下运行条件不同，为实现燃料电池商业化，改性后的双极板在电池电堆在实际情况下性能的评价是实现推广应用的关键。

总之，金属基材的选取、涂层膜基结合力性能测试、服役性能真实性测试，是未来金属双极板研发时应注意的 3 个重要方面。

## 5 结束语

本文详细讨论了关于石墨双极板、复合双极板、金属双极板制作工艺、服役环境下使用情况的优劣及表面改性的碳基涂层、金属涂层、氮基涂层在导电

性、耐蚀性等方面的研究。旨在于降低双极板制作、改性成本, 提高质子交换膜燃料电池耐久性。综上所述, 金属双极板的使用比石墨双极板、复合材料双极板更有潜力。金属双极板加工工艺更成熟, 使用成本较低。通过对金属双极板进行表面改性来提高其耐蚀性和导电性, 使金属双极板在 PEMFCs 环境下, 保证燃料电池优异性能, 延长燃料电池使用寿命, 有效降低金属双极板制作成本, 都是金属双极板进一步需继续发展的方向。最后, PEMFCs 等燃料电池应用的最终目的是节能减排, 为解决能源短缺和环境污染问题, 提供合理的方法。

#### 参考文献 References

- [1] Lin K J, Li X Y, Dong H S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 42(4): 2338
- [2] Lee S H, Woo S P, Kakat N *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 303: 163
- [3] Asri N F, Husaini T, Sulong A B *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 42(14): 9135
- [4] Gasteiger H A, Panels J E, Yan S G *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2004, 127(1-2): 162
- [5] Peng L F, Yi P Y, Lai X M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(36): 21127
- [6] Karimi S, Fraser N, Roberts B *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2012, 2012: 1
- [7] Hou Ming(侯明), Yi Baolian(衣宝廉). *Journal of Electrochemistry*(电化学)[J], 2012, 18(1): 1
- [8] Awin Y, Dukhan N. *Applied Energy*[J], 2019, 252: 113458
- [9] Phuangngamphan M, Okhawilai M, Hiziroglu S *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2019, 136(11): 47183
- [10] Song Y X, Zhang C Z, Ling C Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 54(45): 29832
- [11] Drive P. *Fuel Cell Technical Team Roadmap*[R]. New York: Department of Energy, 2017
- [12] Drive P. *Fuel Cell Technical Team Roadmap*[R]. New York: Department of Energy, 2013
- [13] Huang Tianzong(黄天纵), Chen Hui(陈辉), Wu Yong(吴勇) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2022, 55(3): 136
- [14] Wang Tengfei(王腾飞), Dai Yongqian(戴永谦), Li Yuansai(李沅赛) *et al.* *Marine Electric & Electronic Engineering*(船电技术)[J], 2021, 41(10): 24
- [15] Charon E, Rouzaud J N, Al éon J. *Carbon*[J], 2014, 66: 178
- [16] Hou Ming(侯明), Wu Jinfeng(吴金锋), Yi Baolian(衣宝廉) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2001, 25(4): 294
- [17] Jin C K, Jeong M G, Kang C G. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(36): 21480
- [18] Kim S W, Yoon Y H, Mustafa N G *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2021, 45(7): 11098
- [19] Deng Shuangshuang(邓爽爽). *Study on Design and Fabrication of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Flexible Graphite Bipolarplate*(质子交换膜燃料电池柔性石墨双极板减薄设计与制备技术研究)[D]. Foshan: Foshan University, 2020
- [20] Wang Minjun(王敏君). *The Preparation and Performance of the Bipolar Plate Without Agglomerant*(无粘结剂石墨基双极板的制备及性能)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [21] Luo Xiaokuan(罗晓宽), Hou Ming(侯明), Fu Yunfeng(傅云峰) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2008, 18(3): 174
- [22] Liu Ying(刘颖), Zhao Honghui(赵洪辉), Sheng Xia(盛夏) *et al.* *Automotive Digest*(汽车文摘)[J], 2021(5): 48
- [23] Hsiao M C, Liao S H, Yen M Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195: 509
- [24] Wu Xuran(吴旭冉), Liao Sida(廖斯达), Li Bingyang(李冰洋) *et al.* *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2014, 3(3): 283
- [25] Wang Yanming(王彦明), Wang Weiqiang(王威强), Li Aiju(李爱菊) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2006(7): 4
- [26] Yin Qiang(阴强), Li Aiju(李爱菊), Shao Lei(邵磊) *et al.* *Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 2007, 243(1): 46
- [27] Lv B, Shao Z G, Liang H *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2020, 30: 876
- [28] San F G B, Tekin G. *International Journal of Energy Research*[J], 2013, 37(4): 283
- [29] Meng Haoyu(孟豪宇), Yan Chenglei(闫承磊), Zhao Vanhao(赵夔浩) *et al.* *Carbon Techniques*(炭素技术)[J], 2022, 41(6): 5
- [30] Lin Jifeng(林纪峰), Yuan Jialin(袁佳林). *China Patent*(中国专利), 113097521A[P], 2021
- [31] Shao Zhigang(邵志刚), Lv Bo(吕波), He Liang(何良) *et al.* *China Patent*(中国专利), CN109599573B[P], 2018
- [32] Shao Zhigang(邵志刚), Lv Bo(吕波), He Liang(何良) *et al.* *China Patent*(中国专利), CN109546161B[P], 2018
- [33] Shao Zhigang(邵志刚), Lv Bo(吕波), He Liang(何良) *et al.* *China Patent*(中国专利), CN109546160A[P], 2019

- [34] Du Chao(杜超), Ming Pingwen(明平文), Fu Yunfeng(傅云峰) *et al.* *China Patent*(中国专利), CN10147571[P], 2010
- [35] Shao Zhigang(邵志刚), Lv Bo(吕波). *China Patent*(中国专利), CN109514962B[P], 2019
- [36] Li Midan(李密丹). *China Patent*(中国专利), CN102064328A[P], 2011
- [37] Liu Li(刘邈), Kang Xin(康新), Nan Wennuan(南温暖). *China Patent*(中国专利), CN109671955A[P], 2018
- [38] Liu Tao(刘涛), Li Xianfeng(李先锋), Zhang Huamin(张华民). *China Patent*(中国专利), CN107565146A[P], 2018
- [39] Hu Bin(胡斌), Xiang Linyi(项林忆), He Guangjian(何光建). *China Plastics Industry*(塑料工业)[J], 2020, 48(S1): 26
- [40] Rigail-Cedeño A F, Espinoza-Andaluz M, Medina-Andrade J *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2019, 4830: 426
- [41] Alo A O, Otuniyi O I, Hcvz P. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2019, 655: 12035
- [42] Lv Bo(吕波), Shao Zhigang(邵志刚), Qu Lijuan(瞿丽娟) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2019, 43(9): 1488
- [43] Hu B, Chang F L, Xiang L Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(50): 25666
- [44] Jeong K I, Oh J, Song S A *et al.* *Composite Structures*[J], 2021, 262(15): 113617
- [45] Chen C T, Ye J M. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 64(9-12): 1365
- [46] Jin C K, Koo J Y, Kang C G. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(36): 21461
- [47] Peng L F, Yi P Y, Lai X M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(36): 21127
- [48] Xiao Yong(肖勇), Wu Xinyue(吴新跃), Jia Yankui(贾延奎) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2019, 43(4): 587
- [49] Song Y X, Zhang C Z, Ling C Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(54): 29832
- [50] Lin K J, Li X Y, Dong H S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 42(4): 2338
- [51] Wang H, Turner J A. *Fuel Cells*[J], 2010, 10(4): 510
- [52] Hornung R, Kappelt G. *Journal of Power Sources*[J], 1998, 72(1): 20
- [53] Zhou Baojie(邹宝捷). *Study on the Materials and Process Optimization of Surface Modified Coatings in Metallic Bipolar Plates of Fuel Cell*(燃料电池金属双极板表面改性涂层材料及工艺优化研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021
- [54] Borup R L, Vanderborgh N E. *MRS Proceedings*[J], 1995, 393(1): 151
- [55] Chen L, Liu R X, Zhang B *et al.* *Materials & Design*[J], 2022, 224: 111305
- [56] Qian Yang(钱阳), Xu Jiang(徐江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 33
- [57] Soma Y, Muto I, Hara N. *Materials Transactions*[J], 2010, 51(5): 939
- [58] Aukland N, Boudina A, Eddy D S *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2011, 19(6): 1723
- [59] Li Junchao(李俊超). *Composition Optimization and Design of Titanium Alloy Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell*(质子交换膜燃料电池钛合金双极板材料成分优化与设计)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019
- [60] Fetohi A E, Abdel Hameed R M, El-Khatib K M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(14): 10807
- [61] Barranco J, Barreras F, Lozano A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(9): 4283
- [62] Li Junchao(李俊超), Wang Qian(王清), Jiang Rui(蒋锐) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2018, 32(15): 2584
- [63] Wan Yunxiao(万云霄). *Surface Modification and Properties of Aluminum Alloy Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell*(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]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2018
- [64] Fetohi A E, Abdel Hameed R M, El-Khatib K M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(14): 10807
- [65] Mawdsley J R, Carter J D, Wang X P *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 231: 106
- [66] Feng Shengsheng(冯绅绅), Wang Liang(汪亮), Li Bin(李斌) *et al.* *Vacuum*(真空)[J], 2020, 57(6): 11
- [67] Lee S H, Kakati N, Maiti J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2013, 529: 374
- [68] Pugal M S, Rajendran N. *Energy*[J], 2017, 133: 1050
- [69] Miyazawa A, Tada E, Nishikata A. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 231: 226
- [70] Kumagai M, Myung S T, Kuwata S *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(12): 4205
- [71] Tang H L, Shen P K, Jiang S P *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 170(1): 85
- [72] Cha B C, You Y Z, Hong S T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 36(7): 4565
- [73] Sulek M, Adams J, Kaberline S *et al.* *Journal of Power*

- Sources[J], 2011, 196(21): 8967
- [74] Makkus R C, Janssen A H H, Bruijn F A D *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2000, 86(1): 274
- [75] Dong Z, Liu N, Hu W Q *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 36(1): 118
- [76] Li L, Bing D, Jing Y S *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2018, 118(18): 9281
- [77] Bouzakis K D, Michailidis N, Skordaris G *et al.* *CIRP Annals-Manufacturing Technology*[J], 2012, 61(2): 703
- [78] Ning B, Xia T, Tong Z X *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2019, 140: 564
- [79] Fan Lisha(范丽莎), Liu Fan(刘帆), Wu Guolong(吴国龙) *et al.* *Opto-Electronic Engineering(光电工程)*[J], 2022, 49(2):7
- [80] Salimon I A, Temirov A A, Kubasov I V *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 33: 1997
- [81] Zavedeev E V, Zilova O S, Shupegin M L *et al.* *Applied Physics A*[J], 2016, 122(11): 2
- [82] Mattox D M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing(Second Edition)*[M]. Boston: William Andrew Publishing, 2010: 301
- [83] Li C, Li Y, Shi J *et al.* *Vacuum*[J], 2022, 196: 110758
- [84] Huang J, Zou S, Xiao W *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 178: 111211
- [85] Zhang Y F, Yan W Q, Chen L *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2021, 25: 101156
- [86] Gudmundsson J T, Lundin D. *Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 2012, 30(3): 30801
- [87] Karazmoudeh N J, Soltanieh M, Hasheminasari M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 947: 169564
- [88] Das C R, Rangwala M, Ghosh A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 458: 129351
- [89] Bai X, Cai Q, Xie W *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2022, 58(3): 1243
- [90] Chaudhari A K, Singh V B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 751: 194
- [91] Wang H C, Hou K H, Lu C E *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2014, 570: 209
- [92] Chen Yongjun(陈勇军). *Cleaning World(清洗世界)*[J], 2022, 38(7): 193
- [93] Gao C, Dai L, Meng W *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 392: 912
- [94] Pu N W, Shi G N, Liu Y M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 282(15): 248
- [95] Duty C, Jean D, Lackey W J. *International Materials Reviews*[J], 2001, 46(6): 271
- [96] Liu Jianglong(刘江龙), Zhou Zhirong(邹至荣). *Materials Reports(材料导报)*[J], 1991, 5(10): 20
- [97] Song Wulin(宋武林), Zhu Peidi(朱培蒂), Tao Zengyi(陶曾毅) *et al.* *Materials Reports(材料导报)*[J], 1994, 8(1): 37
- [98] Papanikolaou A, Tserevelakis G T, Melessanaki K *et al.* *Opto-Electronic Advances*[J], 2020, 3(2): 5
- [99] Hsieh S W, Chang C Y, Lee Y S *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 76(6): 3645
- [100] Mabuchi Y, Higuchi T, Weihnacht V. *Tribology International*[J], 2013, 62: 130
- [101] Show Y. *Surface and Coatings Technology*[J] 2007, 202(4-7): 1252
- [102] Alaefour I, Shahgaldi S, Zhao J *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(19): 11059
- [103] Li Ruiwu(李瑞武), Zhou Yanwen(周艳文), Li Jianwei(李健伟) *et al.* *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2019, 44(1): 162
- [104] Wei X B, Qi S S, Wu J *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2021, 118: 108552
- [105] Deng Y, Chen W L, Li B X *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(11): 18373
- [106] Liu Z X, Jiang X Y, Li Z Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 437: 2
- [107] Gong Ziyu(龚孜宇). *Optimized Preparation and Electrochemical Properties of AlCrN and TiAlCrN Films on Bipolar Plates of PEMFCs(PEMFCs 双极板表面 AlCrN 与 TiAlCrN 薄膜的工艺优化及耐腐蚀性能研究)*[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021
- [108] Shi Xinwei(史新伟), Li Xingrui(李杏瑞), Qiu Wanqi(邱万起) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology(真空科学与技术学报)*[J], 2006, 26(4): 330
- [109] Luo Q. *Wear*[J], 2011, 271(9): 2058
- [110] Xu Xinle(徐欣乐). *New Technology & New Process(新技术新工艺)*[J], 1995(6): 42
- [111] Münz W D, Smith I J, Lewis D B *et al.* *Vacuum*[J], 1997, 48(5): 473
- [112] Shan Lei(单磊), Wang Yongxin(王永欣), Li Jinlong(李金龙) *et al.* *China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2013, 26(6): 86
- [113] Wang M L, Zhang L, Lu W Q *et al.* *Plasma Science and Technology*[J], 2023, 25(6): 101
- [114] Gassner M, Schalk N, Sartory B *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 69: 234
- [115] Deng Y, Chen W L, Li B X *et al.* *Ceramics International*[J],



- 2020, 46(11): 18373
- [116] Chen W L, Yan A, Meng X N *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 462: 1017
- [117] Shen Y Q, Luo J, Liao B *et al.* *Materials Research Express*[J], 2021, 8(6): 1
- [118] Zhang Haifeng(张海峰). *Study on Surface Modification and Characterization of Carbon-Based Film on PEMFCs Stainless Steel Bipolar Plate*(PEMFCs 不锈钢双极板表面改性碳基薄膜及其特性研究) [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015
- [119] Xiao B J, Chen Y, Dai W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 311: 98
- [120] Grove W R. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*[J], 1852, 142: 87
- [121] Naghsara H, Sobhanian S, Khorram S *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2010, 44(2): 25202
- [122] Peter P J, Aljaž D, Pal T *et al.* *Coatings*[J], 2022, 12(3): 1
- [123] Rossnagel S M, Kaufman H R. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1986, 4(3): 1822
- [124] Sheridan T E, Goeckner M J, Goree J. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1991, 9(3): 688
- [125] Petrov I, Myers A, Greene J E *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1994, 12(5): 2846
- [126] Sproul W D. *Vacuum*[J], 1998, 51(4): 641
- [127] Shashin D E, Sushentsov N I. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2021, 2059(1): 22
- [128] Window B, Savvides N. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1998, 4(3): 453
- [129] Li D Y, Zhao W Z, Dong X Q *et al.* *Plasma Technology in Material Processing Application*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2005: 237
- [130] Li W, Liu L T, Li Z X *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(7): 2370
- [131] Window B, Savvides N. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1986, 4(2): 196
- [132] Savvides N, Window B. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1986, 4(3): 504
- [133] Sheridan T E, Goeckner M J, Goree J. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1991, 9(3): 688
- [134] Bi F F, Hou K, Yi P Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 422: 921
- [135] Zhou Qinghuan(周清欢), Mi Baosen(宓保森), Cai Jinzhao(蔡锦钊) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2022, 55(4): 1
- [136] Lee S Y, Kim S D, Hong Y S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 193(1): 266
- [137] Shi Shuyan(史淑艳), Ma Bo(马博), Xue Mengyao(薛梦瑶) *et al.* *Materials Science and Technology*(材料科学与技术)[J], 2022, 30(3): 1
- [138] Xu Wei(徐伟). *Instability and Abnormal Growth Behaviors in Reactive Magnetron Sputtering Deposition of Metal Oxides*(反应磁控溅射沉积金属氧化物的不稳定性及反常生长行为)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019
- [139] Prasath V, Krishnaraj V, Geetha P B *et al.* *Journal of Materials: Design and Applications*[J], 2021, 235(1): 100
- [140] Kouznetsov V, Mac Ā K, Schneider J M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2): 290
- [141] Huo Chunqing(霍纯青), Xie Shijie(谢世杰), Song Runwei(宋润伟) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2022, 42(5): 330
- [142] Bandorf R, Sittinger V, Br äuer G. H. *Comprehensive Materials Processing*[J], 2014, 4(3): 75
- [143] Kouznetsov V, Mac Ā K, Schneider J M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2): 290
- [144] Zuo Xiao(左潇), Sun Lili(孙丽丽), Wang Aiyong(汪爱英) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(9): 53
- [145] Alami J, Gudmundsson J T, Bohlmark J *et al.* *Plasma Sources Science and Technology*[J], 2005, 14(3): 525
- [146] Gudmundsson J T, Alami J, Helmersson U. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 161(2): 249
- [147] Bohlmark J, Gudmundsson J T, Alami J *et al.* *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2005, 33(2): 346
- [148] Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2006, 513(1-2): 1
- [149] Gao Haiyang(高海洋), Zhang Bin(张斌), Wei Dianzhong(魏殿忠) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2022, 35(5): 192
- [150] Khan M F, Adesina A Y, Gasem Z M. *Materials and Corrosion*[J], 2018, 70(2): 281
- [151] Jin J, Cao R, Zhang J Z *et al.* *Materials*[J], 2022, 15(11): 3766
- [152] Jin J, He Z, Zhao X H. *Materials Chemistry and Physics*[J],

- 2020, 245(15): 122739
- [153] Bi F F, Yi P Y, Zhou T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(31): 9790
- [154] Yi P Y, Zhang W X, Bi F F *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(22): 19087
- [155] Zhao Y, Wei L, Yi P Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(2): 1142
- [156] Hou K H, Lin C H, Ge M D *et al.* *International Journal of Green Energy*[J], 2012, 9(1): 71
- [157] Ma G S, Zhang D, Guo P *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 105(10): 36
- [158] Ma G S, Yuan J H, Chen R D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2022, 597: 153670
- [159] Alishahi M, Mahboubi F, Mousavi K S M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 322: 1
- [160] Li J L, Xu Z L, Li Y J *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(14): 8689
- [161] Wei L, Tao L L, Xian L Z *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2021, 118: 108503
- [162] Liu S, Pan T J, Wang R F *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2019, 136: 105237
- [163] Fukutsuka T, Yamaguchi T, Miyano S I *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 174(1): 199
- [164] Yan F Y, Jiang B L, Liu B J *et al.* *Vacuum*[J], 2023, 208: 111702
- [165] Jiang X U. *Acta Physico-Chimica Sinica*[J] 2015, 31(2): 291
- [166] Xu J, Huang H J, Li Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J] 2016, 663: 718
- [167] Liang Yi(梁 戈), Zheng Binna(郑彬娜), Jiang Bailing(蒋百灵) *et al.* *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与技术)[J], 2007, 30(4): 13
- [168] Afshar A, Yari M, Larijani M M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 502(2): 451
- [169] Yari M, Larijani M M, Afsha A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 513: 135
- [170] Sisan M M, Sereshki M A, Khorsand H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 613: 288
- [171] Feng K, Cai X, Sun H L *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2010, 19(11): 1354
- [172] Zhang Haifeng(张海峰), Zhang Dong(张 栋), Li Xiaowei(李晓伟) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2015, 29(10): 751
- [173] Dong Hongming(董洪铭). *Study on the Effect of Preparation Parameters and Metal Doping on Diamond-Like Carbon Film Prepared by HIPIMS*(制备参数及金属掺杂对高功率脉冲磁控溅射制备类金刚石薄膜影响研究)[D]. Chongqing: Chongqing university, 2021
- [174] Xing Yibin(邢益彬), Jiang Bailing(蒋百灵), Li Hongtao(李洪涛) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(8): 67
- [175] Wang Zhiyuan(王志远). *Investigation of the Fabrication and Properties of Conductive and Corrosion Resistant C/CrN graded Multilayer*(高导电耐蚀C/CrN多层梯度功能膜的制备与性能研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018
- [176] Yi P Y, Zhang W X, Bi F F *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2019, 410-411: 188
- [177] Sharifahmadian O, Mahboubi F, Yazdani S. *Diamond & Related Materials*[J], 2019, 95: 60
- [178] Yi P Y, Zhang W X, Bi F F *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(22): 19087
- [179] Hou K, Yi P Y, Peng L F *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(5): 3144
- [180] Li Lei(李 蕾), Guo Peng(郭 鹏), Liu Linlin(刘林林) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2018, 33(3): 331
- [181] Li X B, Hou K, Qiu D K *et al.* *Carbon*[J], 2020, 167(15): 219
- [182] Hou K H, Lin C H, Ge M D *et al.* *International Journal of Green Energy*[J], 2012, 9(1): 71
- [183] Sun Jianfang(孙建芳), Chen Zeda(陈泽达), Su Fenghua(苏峰华) *et al.* *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2023, 48(2): 1
- [184] Hu Rentao(胡仁涛). *Study on Graphite-Like Carbon Film Coated Metallic Bipolar Plate by Magnetron Sputtering*(磁控溅射类石墨碳膜金属双极板的研究)[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019
- [185] Wang H C, Sheu H H, Lu C E *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 293(20): 475
- [186] Li Wei(李 伟), Li Zhengxian(李争显), Liu Lintao(刘林涛) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(10): 81
- [187] Jiang Shan(江 珊). *Corrosion Resistance and Oxidation Resistance Study of Magnetron Sputtered Metal Films*(磁控溅射法制备金属薄膜的耐腐蚀性与抗氧化性能研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2014
- [188] Itonen J, Jaouen F, Lindbergh G *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2001, 46(19): 2899
- [189] Wang S H, Peng J, Lui W B *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 160(1): 485
- [190] Kim J H, Jung D W, Kim S *et al.* *Vacuum*[J], 2012, 86(12): 1789

- [191] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [192] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [193] Luo L, Li Z, Mingers A M *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 134: 131
- [194] Pardo A, Merino M C, Coy A E *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(3): 780
- [195] Su B X, Wang B B, Luo L S *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 4896
- [196] Quiambao K F, McDonnell S J, Schreiber D K *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 164: 362
- [197] Wang L, Northwood D O, Nie X *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 195(12): 3814
- [198] Yi P, Zhu L J, Dong C F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 363: 198
- [199] Mascaretti L, Barman T, Bricchi B R *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 554: 149543
- [200] Nam N D, Kim J G, Hwang W S. *Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 4772
- [201] Sait R A, Cross R B M. *Applied Surface Science*[J], 2017, 424: 290
- [202] Vega J, Scheerer H, Andersohn G *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 133: 240
- [203] Choi H S, Han D H, Hong W H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 189(2): 966
- [204] Zhang M, Lin G Q, Wu B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 205: 318
- [205] Mi Baosen(密保森), Zhou Ke(周科), Qin Ziwei(秦子威) *et al. Materials Protection(材料保护)*[J], 2019, 52(9): 106
- [206] Haye E, Deschamps F, Caldarella G *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(30): 15358
- [207] Mi B S, Chen Z, Wang Q *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(64): 32645
- [208] Kong Jin(孔晶), Fei Yuqing(费玉清), Chen Zhengjian(陈正件) *et al. Electroplating & Finishing(电镀与涂饰)*[J], 2021, 40(23): 1781
- [209] Chen Tao(陈韬), Liu Zhiliang(刘智亮), Zhang Wei(张威) *et al. Battery(电池)*[J], 2021, 51(5): 478
- [210] Jin J, He Z, Zhao X H. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 245: 122739
- [211] Ibrahim K, Rahman M M, Taha H *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 440: 1001
- [212] Chang C L, Yang F C. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 376: 113
- [213] Zhang M M, Xin L, Ding X Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 734: 307

## Research Progress on Surface Modification of Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Wang Yu, Shao Wenting, Wu Shangkun, Yang Wei, Chen Jian

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) components, the bipolar plate is the most important part due to its high proportion of the cost, mass and volume of PEMFCs (45%, 80% and 50%). Because of the material and process problems of the bipolar plate, the volume and mass of the traditional graphite PEMFCs are relatively large, which increases the vehicle mass, reduces the available space of the vehicle chassis, and affects the performance of the PEMFCs vehicle. Therefore, the development of a lightweight, low-cost and simple preparation process for the bipolar plate is of great significance to promote its commercial application. The metal bipolar plate has attracted much attention in the PEMFCs field because of its low cost, good mechanical properties, electrical conductivity, thermal conductivity, and relatively easy-to-control volume. However, in the PEMFCs environment, the metal bipolar plate is easy to form a passivation film, which leads to an increase in its contact resistance. Therefore, improving the corrosion resistance of metal bipolar plates and maintaining good conductivity are the main focuses of current research on PEMFCs. The graphite-type, composite, and metal bipolar plate preparation processes or surface modification methods were summarized, and the advantages and disadvantages of bipolar plate or carbide coatings, metal coatings and nitride coatings on surface were discussed. In addition, the corrosion resistance and interfacial contact resistance performance of these coatings under the PEMFCs environment were compared.

**Key words:** PEMFCs; bipolar plate; surface modification; coating; electrical conductivity; corrosion resistance

Corresponding author: Shao Wenting, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: shaowenting@xatu.edu.cn