

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.10.002

不锈钢双极板耐腐蚀涂层制备及性能

杨金梦, 柳小祥, 毕俊, 刘高阳*, 王新东*

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用室温恒压电化学氮化技术在316L不锈钢表面成功制备了氮化涂层。通过X射线光电子能谱(XPS)、电化学阻抗(EIS)、动电位极化和接触角测量等方法对涂层的组成、疏水性和耐腐蚀性进行了分析。结果表明:涂层表面主要由铬的氧化物和混合氮化物($\text{CrN}+\text{Cr}_2\text{N}$)组成。氮化不锈钢接触角由改性前的 76.2° 提高到 106.7° , 腐蚀电位较裸钢提高了530 mV, 腐蚀电流密度下降了3个数量级, 说明氮化涂层能够有效保护不锈钢基底免受腐蚀。此外, 在模拟PEMFC阴极环境中进行了10 h的恒电位极化测试, 腐蚀电流密度小于 $1 \mu\text{A cm}^{-2}$, 验证了涂层长期的稳定性。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 316L不锈钢双极板; 表面改性; 电化学氮化; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Preparation and Properties of Corrosion Resistance Coating on Stainless Steel Bipolar Plate

YANG Jinmeng, LIU Xiaoxiang, BI Jun, LIU Gaoyang*, WANG Xindong*

(School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The nitrided coating on 316L stainless steel was successfully prepared by room temperature potentiostatic electrochemical nitridation. The composition, hydrophobicity and corrosion resistance of the coatings were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization and contact angle measurement. The results showed that the coating surface was mainly composed of chromium oxide and mixed nitride ($\text{CrN} + \text{Cr}_2\text{N}$). Moreover, the contact angle of nitrided stainless steel was increased from 76.2° before modification to 106.7° , the corrosion potential was increased by 530 mV and the corrosion current density was decreased by three orders of magnitude, which indicated that the nitrided coating could effectively protect the stainless steel substrate from corrosion. In addition, the potentiostatic polarization test was conducted for 10 h in a simulated PEMFC cathode environment, and the corrosion current density was less than $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, which verified the long-term stability of the coating.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; 316L stainless steel bipolar plate; surface modification; electrochemical nitridation; corrosion resistance

收稿日期: 2020-06-12

修回日期: 2020-09-04

作者简介: 杨金梦(1994—), 女, 硕士研究生, email: 1126372185@qq.com

通信作者: 刘高阳, email: liugy@ustb.edu.cn; 王新东, email: battery@ustb.edu.cn

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFB1502403)

质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其能量转换效率高、启动快、操作温度低、无污染而受到广泛关注。其中双极板是 PEMFC 重要部件之一,起着将燃料与氧气分配到阳极和阴极,支撑膜电极组件,收集并传导电流的作用。目前,由于金属材料优良的物理和机械性能,已取代石墨材料广泛用于双极板。然而在 PEMFC 特定的工作环境中,金属双极板容易发生严重的腐蚀或溶解,腐蚀产生的铁离子会污染质子交换膜和铂催化剂,导致燃料电池的输出功率降低^[1-2]。为了提高不锈钢的耐腐蚀性,很多研究者进行了不锈钢表面氮化改性^[3-4]。热氮化和等离子氮化是最常规的氮化方法,但存在加工成本高、能耗高、温度高等缺点。电化学氮化是一种低能耗、低温的经济有效的方法,具有与热氮化和等离子氮化相同的性能。

本文采用恒电位法,在 0.1 mol/L HNO₃ 和 0.5 mol/L KNO₃ 的水溶液中对 316L 不锈钢进行了电化学氮化实验。在模拟 PEMFC 工作环境中,采用 EIS、动电位和恒电位极化对涂层耐腐蚀性进行了评估。此外,对涂层表面元素化学状态和亲疏水性能

分别进行了 XPS 和接触角测试。

1 实验

1.1 材料及方法

市售 316L 不锈钢的化学组成成分如表 1 所示。不锈钢基底尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm。电化学氮化前对不锈钢进行前处理:在乙醇、丙酮的混合液中超声清洗 10 min 以去除表面油污及附着物,然后在一定比例的磷酸和硫酸混合溶液中进行电化学抛光,再酸浸和活化。每个步骤完成后都要用去离子水冲洗,具体步骤详见文献^[5]。采用传统的三电极体系,不锈钢作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,石墨作为对电极进行电化学氮化实验。在室温下,利用恒电位技术在含有 0.1 mol/L HNO₃ 和 0.5 mol/L KNO₃ 的水溶液中电化学生成氮化层并沉积在 316L 不锈钢基体上。在前期试验中,笔者分别采用不同的阴极电压和不同持续时间进行了氮化实验。其中,最佳的氮化涂层是在 -0.65 V 氮化 4 h。因此,采用该条件下的结果与裸钢进行了对比。

表 1 316L 不锈钢化学成分

Tab.1 Chemical composition of 316L stainless steel

元素	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
含量/(wt.%)	其他	16.0 ~ 18.0	10.0 ~ 14.0	2.0 ~ 3.0	≤2.0	≤1.0	≤0.03	≤0.045	≤0.03

1.2 微观结构和成分分析

采用 JSM-7100F 型号扫描电子显微镜(SEM)观察氮化涂层的表观形貌。X 射线光电子能谱(XPS)用来分析氮化涂层表面组成,XPS(Axis UL-TRA^{DL})由岛津集团 Kratos 公司生产,工作功率为 150 W,采用单色化 Al 靶的 X 射线源(1486.6 eV)。

1.3 电化学性能测试

0.5 mol/L H₂SO₄+2 mg/L F 作为电解质溶液模拟 PEMFC 工作环境。电化学性能测试采用传统的三电极体系在 VMP2 电化学工作站进行,改性不锈钢为工作电极,石墨为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。文中所有电压无特殊说明均相对于饱和甘汞电极。氮化样品先浸入电解质溶液中 40 min 获得稳定开路电压(OCP)。然后以 10 mV 振幅从频率 0.01 Hz 至 100 kHz 进行电化学阻抗谱测试,使用 ZSimpwin 软件对测试结果进行拟合。设置 0.333 mV/s 的扫描速度,0.1 V(vs. OCP)至 0.65 V

(vs. SCE)的扫描电压进行动电位极化测试。恒电位极化测试中,采用恒温水浴锅控制温度 70 °C,极化期间向电解质溶液中通入氧气来模拟 PEMFC 阴极环境。

1.4 接触角研究

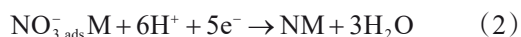
采用 JY-PHa 接触角测量仪测试裸钢和氮化不锈钢的亲疏水性。具有高疏水性的双极板有利于将燃料电池堆中的水分去除,在燃料电池水管理系统中非常关键。

2 结果与讨论

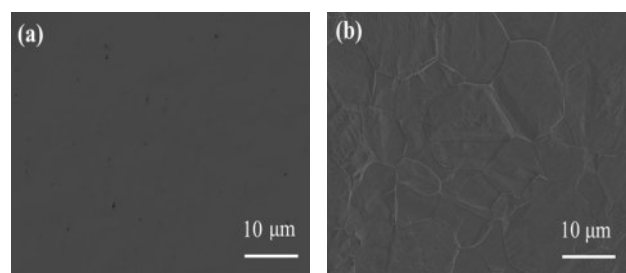
2.1 电化学氮化

图 1 为电化学氮化前后不锈钢表面形貌图。经过前处理工艺而未经氮化的不锈钢在扫描电镜下只呈现出光滑平整的表面,但经过氮化处理的不锈钢表面会出现晶界,涂层均匀且致密,且表面呈现银灰色,这是氮化铬相的特征颜色。在电化学氮化过程

中,由于施加的负电位的影响,溶液中的硝酸根离子会吸附在基底表面(反应(1)),然后被还原为氮原子,最终形成金属氮化物和铵根离子,如反应(2)和(3)所示。氮化过程中,随着时间的推移,负电荷越来越多,析氢副反应也会越来越严重,如反应(4)所示。样品表面吸附的硝酸根被认为是316L不锈钢电化学氮化反应的氮源。实际上,在实验过程中确实观察到气体的析出。此外,高负电荷的基底也将导致表面氧化物的形成。



式中: $\text{NO}_3^-_{\text{ads}} M$ 为吸附的硝酸盐;NM为金属氮化物。



(a) 电化学氮化前

(b) 电化学氮化后

图1 不锈钢表面SEM图

Fig.1 SEM of stainless steel surface

2.2 XPS 研究

图2(a)为氮化316L不锈钢Cr 2p_{3/2}的XPS拟合光谱。在576.8 eV的较大峰值属于Cr₂O₃中的Cr-O键,这之前报道的Cr₂O₃的结合能(576~577.1 eV)相吻合^[6-8]。在578.2~578.9 eV范围内的结合能对应于CrO₃中的Cr-O键。574.3~575.5 eV的结合能值证实了因电化学氮化产生的氮化物(CrN+Cr₂N)的存在。另一个在574.1 eV的小峰属于金属铬。通过拟合曲线的面积计算氧化物与氮化物的比例为7.5:1,氧化物的含量远远多于氮化物的含量,说明表面涂层很可能是氮与氧化物结合,且氧化物占主导位置。图2(b)为氮化不锈钢Fe 2p_{3/2}的XPS拟合光谱。711.6 eV和709.4 eV的特征峰分别属于Fe-O键中的Fe₂O₃和FeO,在706.7 eV的特征峰属于金属铁。707.8~708.2 eV的小峰对应于

FeN^[9-10]。在氮化不锈钢中,氮化铁的化合物与氮化铬共同存在,但氮化铁化合物对于提高不锈钢耐蚀性发挥的作用很小。在图2(c)的N 1s拟合光谱中,可以看到两个拟合峰。CrN的结合能值为396.3~396.6 eV, Cr₂N的结合能值为397.1~397.6 eV,因此,结合能为396.8 eV的拟合峰对应于金属氮化物。399.8 eV的峰值表明在表面存在NH₃,这是因为金属氮化物与电解质中的吸附水发生反应,NH₃的存在及其结合能与之前报道的一致^[11-13]。O 1s的XPS拟合光谱在图2(d)中。在530 eV处的特征峰属于金属氧化物,另一个特征峰为氢氧化物^[14]。

2.3 EIS 研究

为了评估涂层耐蚀性,对未处理和氮化不锈钢进行了图3(a)和(b)的EIS研究。在尼奎斯特图中,氮化不锈钢在低频处的半圆直径大于裸钢的半圆直径,表现为较高的电荷转移电阻(R_{ct}),这是因为涂层表面较少的缺陷以及形成的更为稳固且致密的钝化膜,能够抵抗电解质溶液中像SO₄²⁻、F⁻等腐蚀性离子的侵蚀^[15]。在波德相位角图中,由于局部表面缺陷,氮化不锈钢在高频部分的相位角与裸钢重合,中频部分的相位角大约为90°,和理想电容器接近。而在低频区域,氮化样品相位角虽然有所下降,但依然高于未处理不锈钢,这是因为不锈钢表面由于没有氮化层的保护而被快速溶解,导致其较高的腐蚀速率。在波德阻抗图的低频区域,可以明显看出氮化样品阻抗值高于未处理的不锈钢,表明氮化涂层会使不锈钢耐蚀性升高。未处理和氮化不锈钢等效电路图分别为图3(c)和(d)。其中, R_s 为参比电极和工作电极之间的溶液电阻,CPE_{dl}为双层电容, R_{ct} 为基底/涂层界面的电荷转移电阻,CPE_{coat}和 R_{coat} 分别为涂层电容和电阻。根据等效电路拟合的EIS参数如表2所示。从表2中可以看出,氮化不锈钢高的 R_{ct} 值和低的电容值都说明在PEMFC工作环境中,涂层能保护基底免受腐蚀。

2.4 动电位极化研究

未处理和氮化不锈钢在0.5 mol/L H₂SO₄+2 mg/L F溶液中的动电位极化曲线如图4所示,由Tafel拟合得到的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})列于表3。由表3可以看到,316L不锈钢腐蚀电位是-288.209 mV,腐蚀电流密度为24.696 μA·cm⁻²,而氮化不锈钢腐蚀电位是241.192 mV,腐蚀电流密度为0.042 μA·cm⁻²。

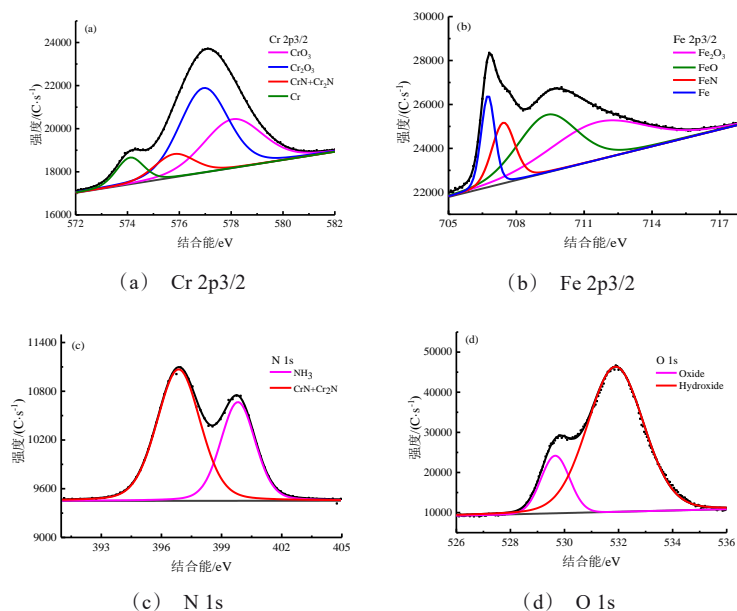


图 2 电化学氮化 316L 不锈钢的 XPS 光谱

Fig.2 XPS spectra of 316L stainless steel by electrochemical nitridation

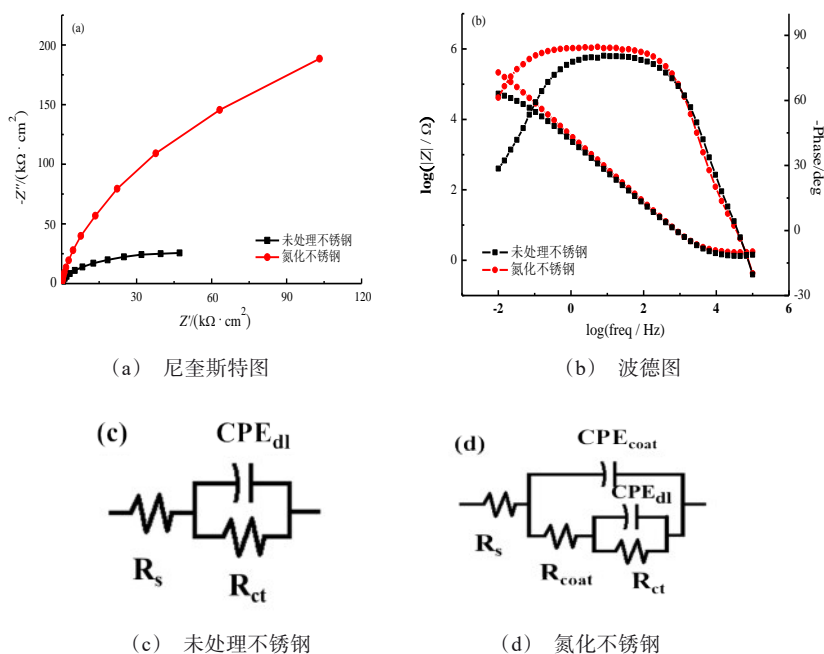


图 3 未处理和氮化不锈钢的 EIS 和等效电路图

Fig.3 EIS and equivalent circuit diagrams of untreated and nitrided stainless steels

由于不锈钢表面氮化层的沉积,其腐蚀电位值较裸钢提高了约 530 mV,腐蚀电流密度下降了大概 3 个数量级,能够有效减少电解质溶液中腐蚀性离

子侵入基底。氮化不锈钢的保护效率(PE)由公式(5)确定。其中, $I_{\text{corr}}^{\text{未处理}}$ 和 $I_{\text{corr}}^{\text{氮化}}$ 分别为未处理和氮化不锈钢的腐蚀电流密度。氮化不锈钢的保护效率达到了

99.83 %,进一步证实了氮化涂层能够提高不锈钢基底的耐腐蚀性。

$$PE(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0}\right) \quad (5)$$

表2 等效电路拟合后未处理和氮化不锈钢的EIS参数

Tab.2 EIS parameters of untreated and nitrided stainless steels obtained by equivalent circuit fitting

样品	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
未处理不锈钢	1.607	42.16	4.857×10^4
氮化不锈钢	1.841	17.69	3.809×10^5

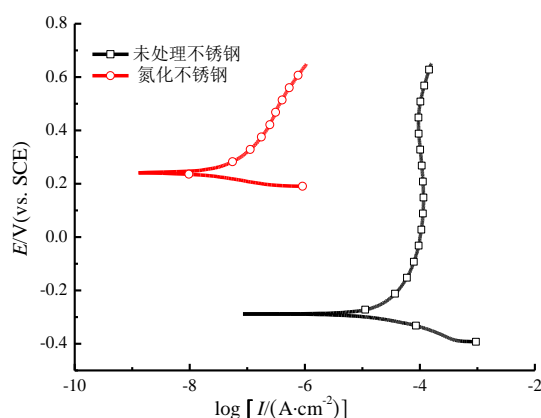


图4 未处理和氮化不锈钢的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of untreated and nitrided stainless steels

表3 Tafel拟合后未处理和氮化不锈钢的耐蚀性参数

Tab.3 Corrosion resistance parameters of untreated and nitrided stainless steel obtained by Tafel fitting

样品	$E_{\text{corr}}/\text{mV (vs. SCE)}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	PE/%
未处理不锈钢	-288.209	24.696	—
氮化不锈钢	241.192	0.042	99.830

2.5 恒电位极化研究

图5展示了未处理和氮化不锈钢在模拟PEMFC阴极环境中的10 h恒电位极化测试结果(0.6 V vs. SCE, 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L F}^-$, 鼓吹氧气, 70 °C)。从图5中可以看出,未处理不锈钢在初始阶段电流密度值急剧下降,最后稳定在 $41.65 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。然而,氮化不锈钢的腐蚀电流密度在很短时间内达到稳定,且在经历10 h的腐蚀测试期间,腐蚀电流密度值几乎保持不变,稳定在 $0.26 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,与裸钢腐

蚀电流密度值相比,下降了大概2个数量级。这表明氮化不锈钢在PEMFC阴极环境中发生的腐蚀少,能够降低基底的腐蚀速率,同时满足能源部对车用燃料电池双极板耐腐蚀性($I_{\text{corr}} \leq 1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)的要求,验证了涂层长期稳定性。

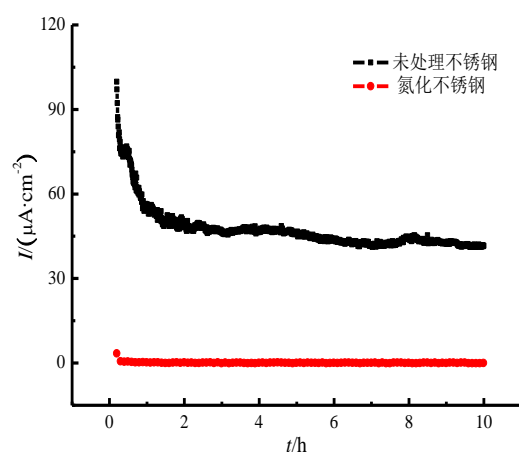
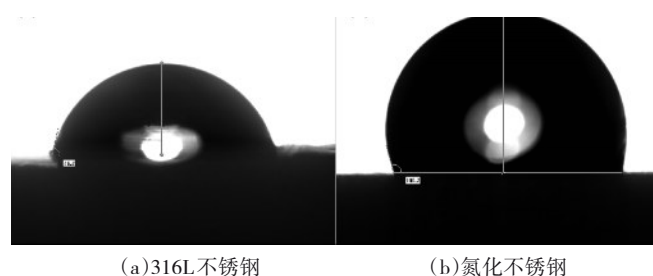


图5 未处理和氮化不锈钢在模拟PEMFC阴极环境中的恒电位极化曲线

Fig.5 Potentiostatic polarization curves of untreated and nitrided stainless steels in simulated PEMFC cathode environment

2.6 接触角研究

接触角大小可以反应材料的亲疏水性能,大于90°为疏水性,小于90°为亲水性。图6展示了未处理和氮化不锈钢的水接触角。316L不锈钢的水接触角为76.2°,很明显是亲水性,表面能低,容易被润湿。氮化不锈钢的水接触角为106.7°,表面能高,表现出疏水性,这可能与表面平整性及氮的含量有关,高的水接触角有助于燃料电池内部水的排出,改善水热管理系统,提高其工作效率。



(a) 316L 不锈钢 (b) 氮化不锈钢

图6 未处理和氮化不锈钢的水接触角

Fig.6 Water contact angle of untreated and nitrided stainless steels

3 结论

在 0.1 mol/L HNO_3 +0.5 mol/L KNO_3 溶液中,采用三电极体系,石墨为对电极,饱和甘汞为参比电极,通过在 316L 不锈钢上施加 -0.65 V 阴极电位 4 h 获得氮化涂层,并对该涂层进行各项性能测试,得到如下结果:

(1) 涂层表面的氮化物以 NH_3 和混合氮化物 ($\text{CrN}+\text{Cr}_2\text{N}$) 的形式存在。由于氧化物的量大约为氮化物的 7.5 倍,称其为嵌氮的氧化物涂层更为合理。

(2) 动电位极化和恒电位极化测试都表明,改性不锈钢自腐蚀电流密度减小,耐蚀性提高。EIS 结果也证实了氮化膜具有较高的电荷转移电阻 (R_{ct}),能够降低基底的腐蚀速率。

(3) 氮化不锈钢高的水接触角表现出疏水性能,利于质子交换膜燃料电池工作条件。电化学氮化对金属双极板改性具有很重要的参考价值。

参考文献

- [1] Hu Q, Zhang D, Fu H, et al. Investigation of stamping process of metallic bipolar plates in PEM fuel cell-Numerical simulation and experiments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(25): 13770-13776.
- [2] 王东, 李国欣. 质子交换膜燃料电池金属双极板材料腐蚀性能研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2004, (4): 56-61.
Wang D, Li G X. Study on corrosion performance of metal bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cell[J]. Fudan Journal (Natural Science Edition), 2004, (4): 56-61 (in Chinese).
- [3] 王文涛, 吴博, 李红凯, 等. PEMFC 不锈钢双极板离子镀 CrNX 薄膜表面改性[J]. 电源技术, 2009, 33(5): 371-374.
Wang W T, Wu B, Li H K, et al. Surface modification of CrNx film on PEMFC stainless steel bipolar plate by ion plating[J]. Power Technology, 2009, 33(5): 371-374 (in Chinese).
- [4] Brady M P, Weisbrod K, Zawodzinski C, et al. Assessment of thermal nitridation to protect metal bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(11): A245-A247.
- [5] 柳小祥, 范文俊, 王新东, 等. 316L 不锈钢金属双极板的电解抛光工艺[J]. 电镀与精饰, 2020, 42: 6-11.
Liu X X, Fan W J, Wang X D, et al. Electropolishing process of 316L stainless steel bipolar plate[J]. Plating & Finishing, 2020, 42: 6-11 (in Chinese).
- [6] Menthe E, Rie K T, Schultze J W, et al. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 1995, 74: 412-416.
- [7] Lei M K, Zhu X M. Role of Nitrogen in Pitting corrosion resistance of a high-nitrogen face-centered-cubic phase formed on austenitic stainless steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(8): B291-B295.
- [8] Riviere J P, Cahoreau M. Chemical bonding of nitrogen in low energy high flux implanted austenitic stainless steel[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(10): 6361-6366.
- [9] Chyou S D, Shih H C. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies on the passivation behavior of plasma-nitrided low alloy steel in nitric acid[J]. Materials Science & Engineering A, 1991, 148(2): 241-251.
- [10] Gontijo L C, Machado R, Miola E J, et al. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 183(1): 10-17.
- [11] Wang H, Teeter G, Turner J A, et al. Modifying a stainless steel via electrochemical nitridation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(7): 2064-2066.
- [12] Burstein G T, Hutchings I M, Sasaki K, et al. Electrochemically induced annealing of stainless-steel surfaces[J]. Nature, 2000, 407(6806): 885-887.
- [13] Kim D, Clayton C R, Oversluizen M, et al. On the question of nitrate formation by N-containing austenitic stainless steels[J]. Materials Science & Engineering A, 1994, 186(1-2): 163-169.
- [14] Olefjord I, Wegrelius L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels[J]. Corrosion Science, 1996, 38(7): 1203-1220.
- [15] Nam N D, Kim J G, Hwang W S, et al. Effect of bias voltage on the electrochemical properties of TiN coating for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4772-4776.