

燃料电池双极板 316L 不锈钢表面电镀 Ni-Cu 合金面耐蚀机理研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.04.002

欧阳春^{1,2} 徐峰²
毛成³

1. 江苏科技大学
材料科学与工程学院
江苏 镇江 212000
2. 中电科(宁波)海洋电子
研究院有限公司
浙江 宁波 315000
3. 三一重工股份有限公司
湖南 长沙 410007

摘要: 在 316L 不锈钢表面化学镀预镀 Ni-P, 然后在不同温度下对表面电镀 Ni-Cu 镀层, 研究电镀温度对镀层表面形貌和结构的影响, 以及镀层在模拟燃料电池电解液环境下的耐蚀性。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对镀层形貌进行研究, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对镀层晶体结构进行分析, 运用电化学工作站对含镀层的 316L 不锈钢进行耐蚀性及稳定性研究。研究结果表明: 60 ℃ 时获得的镀层致密, Ni-Cu 合金嵌入到镀层当中, 自腐蚀电流最小, 其值为 $1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 涂层耐蚀性及稳定性最佳。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 电镀; 化学镀; Ni-Cu 合金; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)04-0008-07

引文格式: 欧阳春, 徐峰, 毛成. 燃料电池双极板 316L 不锈钢表面电镀 Ni-Cu 合金面耐蚀机理研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(4): 8-14.

1 研究背景

质子交换膜燃料电池, 也称为聚合物燃料电池 (polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs), 该电池具有高效、节能、安全及环保等优点。单电池由质子交换膜、电极和导电双极板构成。其中作为电子传递的双极板占电池成本的 40% 以上, 每个电池元件由一块双极板和一层催化剂镀膜组成, 构成阴、阳电极。双极板负责把燃料和空气分配到两个电极表面及电池堆散热^[1]。

金属双极板, 如钛和不锈钢适合大量制造, 易加工成形, 成品率高, 在燃料电池电解液的复杂环境中稳定性好。其中不锈钢和钛的抗腐蚀性能归因于表面

形成的钝化层或金属氧化物, 金属钝化层降低了金属双极板作为集流体的导电性。因此, 为了去除金属表面的钝化膜, 同时增加金属表面的导电性, 在金属表面形成一层导电性好, 又耐腐蚀的膜层成为一种必要的选择。

D. P. Davies 等^[2] 研究对比了石墨、钛、316L 不锈钢、310L 不锈钢和 904L 不锈钢, 其中 316L 和 904L 不锈钢钝化层成份显著不同。316L 和 310L 不锈钢可以作为燃料电池双极板, 在高电势下, 310L 不锈钢表现出更好的功率输出性能, 这是因为在 310L 不锈钢表面形成的钝化膜较薄。D. P. Davies 等^[3] 继续研究了 310L、316L 和 904L 不锈钢在模拟燃料电池电解液中的腐蚀机理, 结果表明钝化膜层厚度随

收稿日期: 2020-06-08

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20190973)

作者简介: 欧阳春 (1984-), 男, 江西九江人, 江苏科技大学讲师, 博士, 主要研究方向为材料表面工程,

E-mail: oyc1014@163.com

着合金元素含量的下降而下降, 变化范围为 3~5 nm。许多研究人员利用各种各样的涂层以及不同的处理手段来改善材料表面的抗腐蚀性能、增强导电性, 其涂层有: 导电聚合物^[4]、Cr 及 CrN 涂层^[5], 类金刚石^[6], Au-Ni^[7], 石墨箔^[8], ITO (Indium Tin oxide)^[9], Ni 和 Nb^[10], Ag^[11], Ti-Pt^[12] 及 TiN^[13] 等。金属表面上形成的这些涂层具有很好的导电性, 也具有很好的抗腐蚀性能, 其中含 Cr 涂层产生的 Cr^{3+} 离子对隔膜具有毒化作用。所以针对不锈钢材料腐蚀过程中释放出来的金属离子以及钛表面生成的绝缘体 TiO_2 氧化层, 对金属进行表面改性变得非常必要, 目前主要的表面改性方法如下:

1) 含氮金属涂层。Lee S. H. 等^[14] 研究了在 316L 不锈钢表面 CrN 和 TiN 涂层的腐蚀和电化学性能, 结果表明, 有涂层的金属双极板表现出更低的界面接触电阻, 但是 TiN 涂层能够在模拟的燃料电池环境中溶解; 含 CrN 涂层的不锈钢可以作为金属双极板使用。Wang L. 等^[15] 研究了 TiN、TiAlN 和 CrN 三种氮化涂层, 同样得出了 CrN 作为涂层的 316L SS 不锈钢表现出更优异的性能, 如较小的点蚀、较低的界面接触电阻以及对基体金属良好的保护, 而含 TiN 涂层的双极板耐蚀性较差。

2) 含铬金属涂层。该类涂层以 CrN^[16] 和 CrC^[17] 为主, 也包括它们的复合涂层。吴博等^[18] 研究了 Cr/CrN/Cr 三明治结构的薄膜涂层对基体材料的保护性能, 其接触电阻下降了一个数量级, 电化学耐腐蚀性能也显著提高, 这归因于薄膜表面平整、致密且结合力强。

3) 贵金属及其它金属涂层。贵金属涂层主要包括金、铂以及铂基合金。A. Kumar 等^[19] 研究了不锈钢表面金涂层对其耐蚀性影响, 当压力为 60 N/cm^2 时, 界面接触电阻仅为 $6.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀电流密度小于 1 A/cm^2 (0.8 V , NHE 恒电位下 24 h)。在不锈钢或 Ti 表面电镀 Ni-W-P^[20] 或 Ni-Cu-P^[21] 合金, 可以制备一层致密的基体材料保护膜, Ni-Cu 电镀层的热稳定性、导电性以及耐腐蚀性均要优于 TiN 镀层^[22]。

本文研究在 316L 不锈钢金属表面电镀 Ni-Cu 合金, 比较不同电镀温度对镀层形貌及结构的影响。在脉冲电镀过程中, 探讨不同温度对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的还原和 Ni-Cu 合金形成的影响机制, 以及 Ni-Cu 合金涂层在模拟溶液中的腐蚀机理。以期用简单的电镀方法来

制备耐腐蚀层以提高合金的耐蚀性。

2 实验

2.1 实验主要材料与仪器

1) 材料。五水合硫酸铜 ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、1, 4-丁炔二醇 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、氯化钠 (NaCl)、次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)、十二烷基硫酸钠 ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)、柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硼酸 (H_3BO_3)、氢氧化钠 (NaOH)、氟化钠 (NaF)、六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钡 (PbCl_2)、硫酸 (H_2SO_4)、盐酸 (HCl), 均由上海捷润化学试剂有限公司生产。

2) 仪器。扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), JSM-6480, 日本电子株式会社; X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD), XRD-6000, 日本岛津制作所; 电化学工作站, CS350, 武汉科斯特仪器股份有限公司; 脉冲电源 SOYI-500300DM, 上海索宜电子科技有限公司。

2.2 材料预处理

实验中用 4 块 $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ 的 316L 不锈钢 (316L SS) 作为基体材料。将 316L 不锈钢表面用 #400、#800、#1 200 的砂纸依次打磨, 然后抛光。打磨抛光除去氧化层后清水冲洗, 再进行表面的清洗和活化。预处理的大致工艺流程是: 预磨试样、化学除油、水洗、酸洗, 最后用氯化钡与盐酸的混合溶液活化 60 s。电镀中阳极材料为工业电解镍块, 通过预磨机将镍块表面的氧化层打磨至表面光滑平整、有镍金属光泽即可, 最后用酒精除油、清水洗净并烘干待用。

2.3 化学预镀

材料预处理后采用化学镀预镀。化学镀液为 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液, 其质量浓度分别为 30, 30, 20 g/L。将装镀液的烧杯放入 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅预热约 3 min, 然后将预处理后的 316L 不锈钢基体试样放入烧杯中施镀, 施镀时间为 30 min。施镀完成后将试样用清水冲洗干净并风干备用。

2.4 脉冲电镀

将预镀后的试样再进行脉冲电镀, 电镀液配方如表 1 所示, 电镀参数设置如表 2 所示。将 4 个预镀后的试样分别在 55, 60, 65, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中

电镀，电镀完成后用清水将试样冲洗干净并烘干密封留存。

表 1 脉冲电镀液成分

Table 1 The components of pulse plating solution

材 料	质量浓度/(g·L ⁻¹)	作用
硫酸镍 (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	180	主盐
硫酸铜 (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	6.28	主盐
柠檬酸钠 (C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ ·2H ₂ O)	88	络合剂
硼酸 (H ₃ BO ₃)	15	缓冲剂
十二烷基硫酸钠 (NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄)	0.5	润湿剂
1,4- 丁炔二醇 (C ₄ H ₆ O ₂)	0.5	光亮剂

表 2 脉冲电镀参数

Table 2 the parameters of pulse electroplating

参 数	取值
脉冲频率 /Hz	500
平均电流密度/(A·dm ⁻²)	7.5
占空比 /%	40
溶液 pH	5
电镀时间 /min	30
电镀温度 /℃	55, 60, 65, 70

2.5 镀层性能测试

采用 XRD 对镀层进行物相分析，扫描角度为 10°~80°，扫描速率为 5°/min。采用 SEM 和 X 射线能谱分析技术 (energy dispersive spectrometer, EDS) 来观察镀层形貌并对镀层进行元素分析。先用质量分数为 2% 的 H₂SO₄ 溶液和质量分数为 0.01% 的 NaF 混合溶液对样品进行电化学阻抗谱测试、动电位极化曲线测试、恒电位极化曲线测试；再用电化学工作站对涂层耐蚀性进行测试，其中三电极体系是：铂片电极作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，镀有 Ni-Cu 合金的 316L 不锈钢试样作为工作电极。

3 实验结果与分析

3.1 镀层成份分析

电镀温度是影响化学反应的一个重要因素，其直接影响基体表面在电能作用下形成的是单质还是合金镀层。

利用 X 射线衍射仪对镀层晶体结构进行分析，图 1 中 a、b、c、d 分别为 55, 60, 65, 70 °C 下电镀后的样品表面 XRD 分析图谱。从图中可以看出，电镀温度不同对镀层的成分影响不大，镀层的主要成分是 Ni(111) 以及 Ni-Cu 合金。

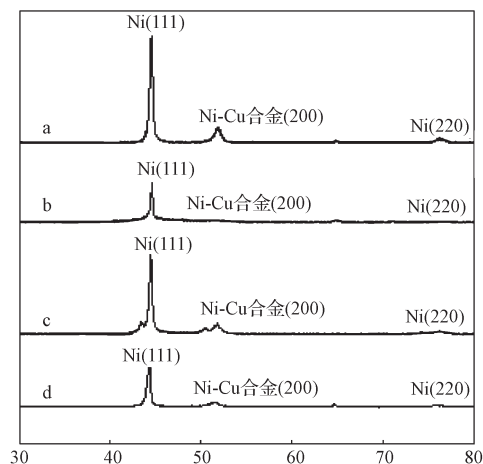
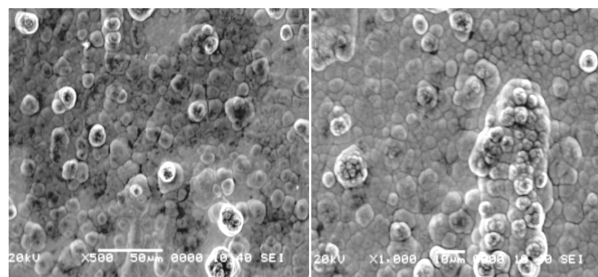


图 1 不同电镀温度下镀层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of coating with different temperatures of electroplating

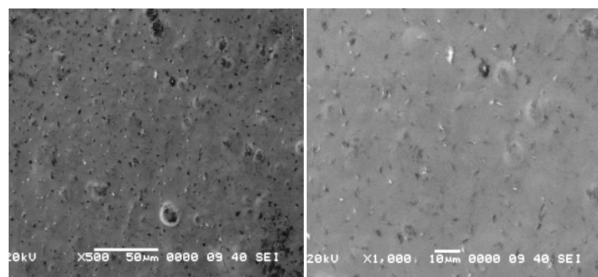
3.2 镀层形貌分析

采用扫描电子显微镜对不同电镀温度下镀层的表面形貌进行分析，结果如图 2 所示。对比各个温度下镀层表面微观形貌可以看出，在 60 °C 电镀下，制备的镀层形貌致密，且合金相作为增强相存在于表面镀 Ni 层中，合金不仅提供形核位点，而且改善镀层表面形貌和力学性能；而在 55, 65, 70 °C 电镀下，镀层表面晶粒较粗大，粗大的晶粒弱化了镀层的力学性能，镀层与基体的结合力也减弱，镀层的致密性较差。



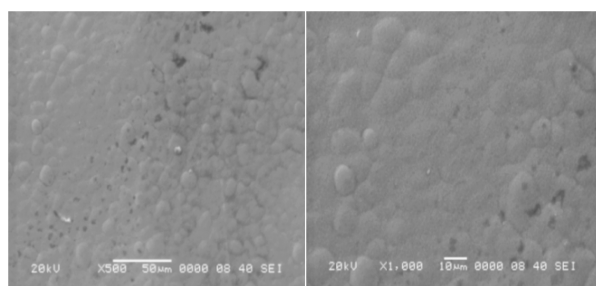
a) 55 °C 下 (500 倍)

b) 55 °C 下 (1000 倍)



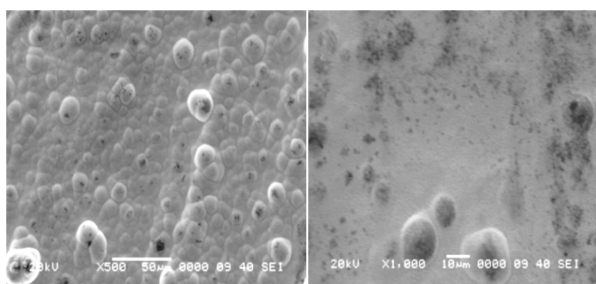
c) 60 °C 下 (500 倍)

d) 60 °C 下 (1000 倍)



e) 65 °C 下 (500 倍)

f) 65 °C 下 (1 000 倍)



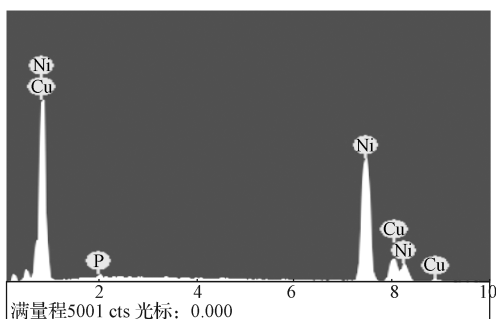
g) 70 °C 下 (500 倍)

h) 70 °C 下 (1 000 倍)

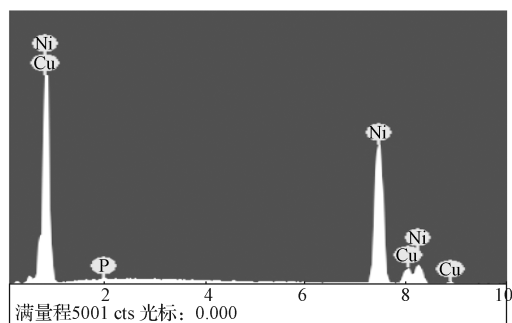
图 2 不同电镀温度下镀层的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM surface morphology of electroplated coatings at different temperatures

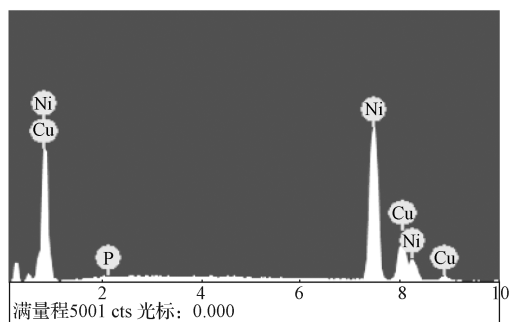
采用面扫描对镀层进行 EDS 能谱分析, 可获得镀层的元素及成分分布。图 3 是不同电镀温度下制得的镀层表面的能谱图, 表 3 是不同电镀温度下制得的镀层表面的元素及成分分布情况。在电镀之前, 316L 不锈钢已进行了化学镀 Ni-P, 镀层中已含有 Ni-P 合金。由图 3 和表 2 可知, Ni 和 Cu 元素存在于镀层当中, 当电镀温度为 60 °C 时, Ni 含量最低但 Cu 含量最高, 其质量分数分别为 78.12% 和 21.40%。较高的 Cu 含量是因为在该温度下电镀时, Cu^{2+} 在基体表面还原成 Cu 的速度较慢, 在电能的作用下, 形成了大量 Ni-Cu 合金, 这些 Ni-Cu 合金大量进入到 Ni 基涂层中, 不仅细化了涂层晶粒, 还进一步强化了涂层的力学性能和涂层的致密性。



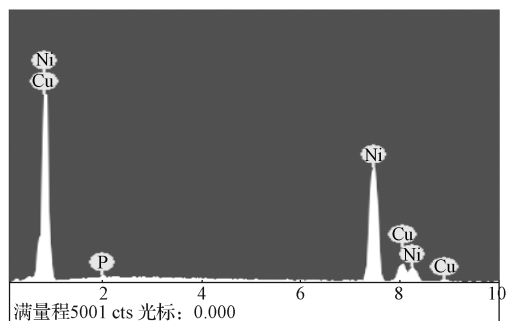
a) 55 °C 下



b) 60 °C 下



c) 65 °C 下



d) 70 °C 下

图 3 不同电镀温度下的镀层能谱图

Fig. 3 EDS patterns of coating at different temperatures

表 3 镀层成分及含量

Table 3 the composition of coating

镀层制备温度 / °C	成分的质量分数 / %		
	Ni	Cu	P
55	91.51	7.74	0.75
60	78.12	21.40	0.48
65	88.79	10.93	0.28
70	85.08	13.91	1.00

3.3 镀层耐蚀性分析

镀层表面形貌、相结构及成分显著影响其在模拟燃料电池溶液中的腐蚀行为。不同温度下得到的合金镀层的极化曲线如图 4 所示, 自腐蚀电流密度和自腐蚀电位如表 4 所示。

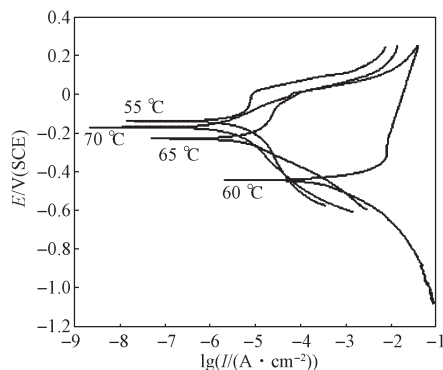


图4 不同电镀温度下 Ni-Cu 合金镀层的极化曲线

Fig. 4 Polarization curve of Ni-Cu alloy coating at different temperatures

表4 不同电镀温度下的镀层的腐蚀电位与电流密度
Table 4 Corrosion potential and corrosion current density of the coating at different temperatures

镀层制备温度 / $^{\circ}\text{C}$	电位 $E/\text{V}(\text{SCE})$	电流密度 $I/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
55	-0.124	9.07×10^{-4}
60	-0.453	1.67×10^{-5}
65	-0.225	7.57×10^{-4}
70	-0.168	5.57×10^{-2}

由图4和表4可知,不同温度下制备的 Ni-Cu 合金镀层,在模拟 PEMFCs 环境中的腐蚀电流密度,以 60 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的最小,其值为 $1.67 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。在酸性环境中, Ni-Cu 合金镀层具有较好的耐蚀性,不锈钢在不同温度条件下电镀后,表面被电镀层所覆盖,从而大大地改善了其耐蚀性。其中电镀温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 下所得的镀层,耐蚀性最好,这是由于此时的镀层具有致密的形貌,能有效地隔绝酸性电解液向晶间渗透。

通过交流阻抗图谱进一步对镀层的耐蚀性进行分析,不同温度下得到的合金镀层的交流阻抗图谱如图5所示。从图5可以看出,所有镀层的交流阻抗图谱只有一个时间常数。表5是根据一个时间常数拟合出来的溶液电阻 R_s 、电容 C 以及膜层电阻 R_p 。

从阻抗图谱拟合数据可以看出,表面上 Ni 基 Ni-Cu 合金这个膜层,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下其电阻超出其他 3 个温度条件下的 1~2 个数量级,达到 $1\,281.00 \, \Omega\cdot\text{cm}^2$,说明该温度下镀层达到很好的耐蚀性。在电镀过程中,以化学镀 Ni-P 为连接层,电镀很好地在表面上形成 Ni 基涂层。同时在电能作用下形成 Ni-Cu 合金,这些合金渗入到 Ni 基材料当中,很好地提升了涂层的耐蚀性和力学性能,涂层整体很好地与基体不锈钢材料紧密结合在一起。

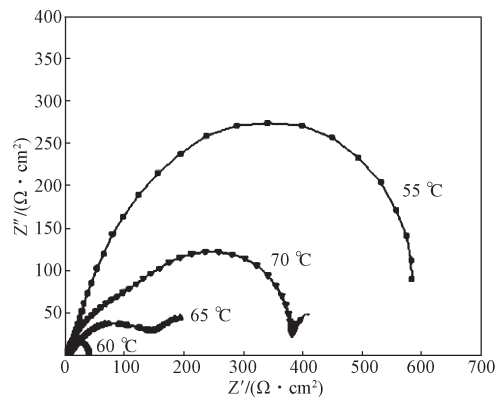


图5 不同电镀温度下的镀层电化学交流阻抗谱图

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of coating at different temperatures

表5 镀层相关参数拟合结果

Table 5 Fitting data of electrochemical impedance spectroscopy of coating at different temperatures

镀层制备温度 / $^{\circ}\text{C}$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
55	3.68	1.31×10^{-4}	33.23
60	8.24	3.85×10^{-5}	1 281.00
65	7.4	2.64×10^{-4}	90.93
70	3.44	1.02×10^{-5}	246.90

图6是不同温度下制备的 316L 不锈钢 /Ni-Cu 合金镀层,在模拟质子交换膜燃料电池环境中的恒电位极化曲线,该曲线可以表征镀层在使用过程中的耐蚀性和稳定性。

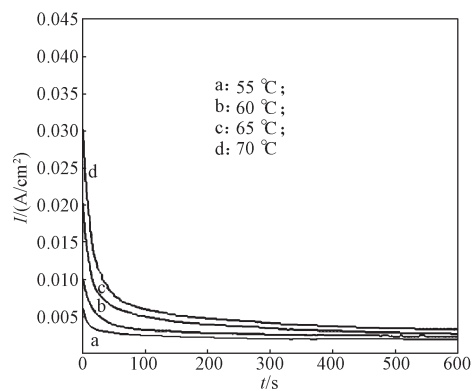


图6 不同温度制备的 316 不锈钢 /Ni-Cu 镀层的恒电位极化曲线

Fig. 6 Potentiostatic polarization curves of 316 stainless steel/Ni-Cu coatings at different temperatures

从图6可以看出,在加载电压后最初阶段电流密度快速下降,在 50 s 后电流趋于稳定,这说明不锈钢表面上 Ni-Cu 镀层在模拟燃料电池环境下具有良好的稳定性,镀层表面形成的腐蚀产物为镍氧化物钝化层,它能阻止涂层进一步腐蚀。当反应逐渐地趋于稳

定后, 电流密度基本上达到一个恒定值。其电化行为与极化曲线的实验结果都能很好地证明: 在 60 °C 温度下制备的电镀涂层具有优异的耐蚀性和稳定性。

4 结论

本研究先在 316L 不锈钢表面化学镀 Ni-P, 再在预镀层表面电镀 Ni-Cu 合金, 然后探讨了不同电镀温度对所制得镀层耐蚀性能的影响, 可得如下结论:

1) 不同温度会影响化学反应的活化能, 从而对镀层的形貌和结构产生较大的影响, 进而影响了 316L 不锈钢表面镀层的耐蚀性。

2) 当脉冲电镀温度为 60 °C 时, 镀层的形貌致密, 镀层表面铜含量最高, 质量分数达到 21.4%, 其耐蚀性能最佳。

3) 当脉冲电镀温度为 60 °C 时, 镀层在模拟燃料电池电解液中的自腐蚀电流密度及电位分别是 $1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 和 -0.453 V , 自腐蚀电流密度比其他温度下所得到的镀层低 1~2 个数量级。

4) 不同电镀温度下所得镀层的交流阻抗图谱均显示了镀层只有一个时间常数, 这表明不锈钢表面形成了一个完整的膜层。且电镀温度为 60 °C 时所获得的镀层膜层电阻最大, 其值为 $1\,281 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远大于其他电镀温度下的膜层电阻。

5) 在 1.2 V 恒电压下, 所有镀层均表现较好的稳定性, 而在 60 °C 下电镀的镀层在恒电压下的电流最小。

总之, 不同电镀温度下, 在 316L 不锈钢表面电镀 Ni-Cu 合金镀层后, 其耐蚀性能都得到明显改善, 且 60 °C 时所制得的镀层耐蚀性能最佳。

参考文献:

- [1] YU L P, JIANG Y, HE Y H, et al. The Corrosion Behavior of Sintering Micro-Porous Ni-Cu Alloy in Hydrofluoric Acid Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 638: 7-13.
- [2] DAVIES D P, ADCOCK P L, TURPIN M, et al. Stainless Steel as a Bipolar Plate Material for Solid Polymer Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1/2): 237-242.
- [3] DAVIES D P, ADCOCK P L, TURPIN M, et al. Bipolar Plate Materials for Solid Polymer Fuel Cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(1): 101-105.
- [4] 江自然. 质子交换膜燃料电池双极板用不锈钢聚苯胺改性研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
JIANG Ziran. Electrodeposited Polyaniline Coating on Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cell[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [5] ZHANG H B, LIN G Q, HOU M, et al. CrN/Cr Multilayer Coating on 316L Stainless Steel as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2012, 198: 176-181.
- [6] MANHABOSCO T M, MULLER I L. Electrodeposition of Diamond-Like Carbon (DLC) Films on Ti[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4082-4086.
- [7] YUN Y H. Deposition of Gold-Titanium and Gold-Nickel Coatings on Electropolished 316L Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(4): 1713-1718.
- [8] JI S, HWANG Y S, PARK T, et al. Graphite Foil Based Assembled Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(12): 2183-2186.
- [9] WOLZ A, ZILS S, RUCH D, et al. Incorporation of Indium Tin Oxide Nanoparticles in PEMFC Electrodes[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(5): 569-574.
- [10] VASANTHA V S, CHIN H S, FLEURY E. Corrosion Properties of Ni-Nb & Ni-Nb-M (M = Zr, Mo, Ta & Pd) Metallic Glasses in Simulated PEMFC Conditions[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 144: 012008.
- [11] LIN K J, LI X Y, TIAN L H, et al. Active Screen Plasma Surface Co-Alloying Treatments of 316 Stainless Steel with Nitrogen and Silver for Fuel Cell Bipolar Plates[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 283: 122-128.
- [12] GAGO A S, ANSAR S A, SARUHAN B, et al. Protective Coatings on Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysers[J]. Journal of Power Sources, 2016, 307: 815-825.
- [13] TIAN R J, SUN J C. Corrosion Resistance and Interfacial Contact Resistance of TiN Coated 316L Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(11): 6788-6794.
- [14] LEE S H, KAKATI N, MAITI J, et al. Corrosion and Electrical Properties of CrN- and TiN-Coated 316L

- Stainless Steel Used as Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 529: 374–379.
- [15] WANG L, NORTHWOOD D O, NIE X, et al. Corrosion Properties and Contact Resistance of TiN, TiAlN and CrN Coatings in Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environments[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(12): 3814–3821.
- [16] BARRANCO J, BARRERAS F, LOZANO A, et al. Influence of CrN-Coating Thickness on the Corrosion Resistance Behaviour of Aluminium-Based Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(9): 4283–4289.
- [17] WANG H C, SHEU H H, LU C N, et al. Preparation of Corrosion-Resistant and Conductive Trivalent Cr-C Coatings on 304 Stainless Steel for Use as Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Electrodeposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 475–483.
- [18] 吴博, 王文涛, 张敏, 等. 不锈钢双极板表面电弧离子镀 Cr/CrN/Cr 薄膜研究 [J]. *电源技术*, 2007, 31(11): 861–863.
- WU Bo, WANG Wentao, ZHANG Min, et al. Study of Stainless Steel Bipolar Plates Coated with Cr/CrN/Cr Multilayer Deposited by AIP[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2007, 31(11): 861–863.
- [19] KUMAR A, RICKETTS M, HIRANO S. Ex Situ Evaluation of Nanometer Range Gold Coating on Stainless Steel Substrate for Automotive Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Bipolar Plate[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(5): 1401–1407.
- [20] ZHOU H H, LIAO Z W, FANG C X, et al. Pulse Electroplating of Ni-W-P Coating and Its Anti-Corrosion Performance[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(1): 88–95.
- [21] HU Y, YANG L, SHI C D, et al. Microstructural Evolution and Phase Transformation Kinetics of Pulse-Electroplated Ni-Cu-P Alloy Film During Annealing[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 141(2/3): 944–950.
- [22] MARCO J F, AGUDELO A C, GANCEDO J R, et al. Corrosion Resistance of Single TiN Layers, Ti/TiN Bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN Multilayers on Iron Under a Salt Fog Spray (Phohesion) Test: An Evaluation by XPS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1999, 27(2): 71–75.

(责任编辑: 邓光辉)

The Study of Corrosion Resistance of the Ni-Cu Coating on 316L SS as Bipolar of PEMFCs

OUYANG Chun^{1, 2}, XU Feng², MAO Cheng³

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang Jiangsu 212000, China; 2. CETC Maritime Electronics Research Institute Co., Ltd., Ningbo Zhejiang 315000, China; 3. SANY Heavy Industry Co., Ltd., Changsha 410007, China)

Abstract: The coating was prepared by electroless plating of Ni-P on 316L stainless steel. Then the coating was covered by electroplating Ni-Cu at different temperatures. The effects of temperature of electroplating on the morphology and structure of coating were studied, and the corrosion resistance of coating on substrate was discussed in the simulated environment of PEMFCs. SEM and XRD were used to characterize the morphology and crystal structure of coating. The electrochemical workstation was used to study the corrosion resistance and stability of coating on 316L stainless steel. The results showed that the surface of coating was dense at 60 °C, the Ni-Cu alloy was embedded in the coating, and the corrosion current was the smallest, with the value being $1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. The coating reached the best corrosion resistance and stability.

Keywords: polymer electrolyte membrane fuel cell; electroplating; electroless plating; Ni-Cu alloy; corrosion resistance