膜层材料与技术

铝合金双极板磁控溅射 Ag 掺杂类石墨薄膜表面改性研究

邢益彬，蒋百灵，李洪涛，邵文婷

（南京工业大学 材料科学与工程学院，南京 210009）

摘 要：目的 研究在铝合金样品表面制备 Ag 掺杂类石墨薄膜对样品导电、耐蚀性能的影响。**方法** 采用磁控溅射离子镀技术，在 6061 铝合金表面沉积了 Ag 掺杂类石墨层，对样品微观形貌、接触电阻和电化学腐蚀性能进行了观察测试。**结果** 类石墨薄膜厚度随着 Ag 靶电流的提高而增大。与铝合金基体相比，镀膜样品的接触电阻降低了 2 个数量级，腐蚀电流密度降低了 2~3 个数量级。Ag 靶材电流为 0.04 A 时，镀膜样品接触电阻（1.5 MPa 压强）为 1.93 $m\Omega \cdot cm^2$，腐蚀电流密度低至 $10^{-5.5}$ A/cm^2 数量级。**结论** 沉积有 Ag 掺杂类石墨薄膜的样品达到了极低的表面接触电阻与较低的腐蚀电流密度，使镀膜后的铝合金样品具有优异的导电性能与较好的耐腐蚀性能。

关键词：铝合金双极板；Ag 掺杂；类石墨薄膜；磁控溅射；接触电阻；耐蚀电流密度

中图分类号：TG174.442 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)08-0067-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.011

Surface Modification of Ag-doped Graphite-like Films Prepared by Magnetron Sputtering with Aluminum Alloy Bipolar Plate

XING Yi-bin*, *JIANG Bai-ling*, *LI Hong-tao*, *SHAO Wen-ting

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of preparing Ag-doped graphite-like films on aluminum alloy samples on conductivity and corrosion resistance of the samples. Different Ag-doped graphite-like films were deposited on 6061 aluminum alloy bipolar by adopting magnetron sputtering ion plating technology. Microstructure, contact resistance and electrochemical corrosion resistance of the samples were observed and tested. Thickness of graphite-like films increased as Ag target current increased. ICR (interfacial contact resistance) of the coated samples decreased by 2 orders of magnitude, and corrosion current density decreased by 2~3 orders of magnitude compared with that of uncoated samples. When Ag target current was 0.04 A, the ICR (1.5 MPa) of the coated samples reached 1.93 $m\Omega \cdot cm^2$ and the corrosion current density reached $10^{-5.5}$ A/cm^2. The samples deposited with Ag-doped graphite-like films exhibit extremely low ICR and lower corrosion current density, endowing the

收稿日期：2017-02-22；修订日期：2017-04-29

Received：2017-02-22；**Revised**：2017-04-29

基金项目：国家自然科学基金（51401106，51571114）；江苏省自然科学基金（BK20130935）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51401106, 51571114) and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20130935).

作者简介：邢益彬（1992—），男，硕士研究生，主要研究方向为金属表面处理。

Biography：XING Yi-bin (1992—), Male, Master graduate student, Research focus: metal surface treatment.

通讯作者：蒋百灵（1960—），男，博士，教授，主要研究方向为镁铝合金表面处理。

Corresponding author：JIANG Bai-ling (1960—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface treatment of magnesium alloy and aluminum.

coated samples with excellent conductivity and better corrosion resistance.

KEY WORDS: aluminum alloy bipolar plates; Ag-doped; graphite-like films; magnetron sputtering; interfacial contact resistance; anti-corrosion current density

燃料电池是一种高效、节能、安全可靠的新型环保电池[1]。双极板是燃料电池的核心部件之一，理想的双极板需要具备良好的导电导热性能、阻气性能、耐腐蚀性能以及机械性能等特点[2-3]。铝合金作为常用的合金材料，因其具有导电导热性能好、阻气性好、机械强度高以及便于加工等优点，成为可以替代传统石墨双极板的可靠材料之一[4-]。但是，铝合金在质子酸介质中的耐腐蚀性能较差，且铝合金表面附着的钝化层使其与膜电极之间的接触电阻较大，不利于燃料电池内部电循环[6-8]。

碳基薄膜具有极佳的导电性能与化学稳定性，是一类极具应用潜力的铝合金双极板表面改性材料[9]。Guan 等与 Wang 等分别测试了 Cr 掺杂类石墨薄膜和稀土掺杂类石墨薄膜在酸环境下的腐蚀效果[10-11]。Zhang 等利用磁控溅射技术在不锈钢表面沉积了一层无定型碳，获得了较好的耐腐蚀性能[12]。Wu 等利用离子镀技术在不锈钢表面制备了类石墨薄膜[13-14]，并获得了较为出色的导电与耐蚀性能。因此，在铝合金表面制备一层 Ag 掺杂类石墨薄膜也应具有良好的导电性与耐酸腐蚀性，可以保护基体避免被酸介质腐蚀，提高双极板的耐久性。

本文采用磁控溅射离子镀设备，以不同 Ag 靶电流在 6061 铝合金基体表面制备了类石墨薄膜，观察测试了镀膜后铝合金样品的截面形貌、表面形貌、接触电阻以及耐蚀性等，研究了不同 Ag 靶电流下类石墨薄膜的导电性与耐蚀性能的变化。

1 实验

1.1 样品制备

采用 6061 型铝合金和 P 型(100)硅片作为样品基材，制备前用金相抛光机对铝合金进行预抛光与清洗。利用自制的 MSIP-019 型磁控溅射离子镀设备进行薄膜沉积，2 个石墨靶（纯度为 99.99%）、1 个 Ag 靶（纯度为 99.99%）和 1 个 Cr 靶（纯度为 99.99%）作为溅射源，其中 2 个石墨靶对面放置，Ag 靶与 Cr 靶对面放置。

镀膜真空腔内的真空度预置为 4.0×10^{-3} Pa。制备样品时，以 50 mL/min（标况）的流量通入 Ar 气，真空室气压保持为 0.4 Pa。操作步骤为：（1）启动所有靶电源并加载电流，基片加载负偏压，通入氩气进行等离子清洗，以去除基片表面的氧化物等杂质；（2）关闭石墨靶与 Ag 靶的电流，调整 Cr 靶的电流进行金属打底，Cr 打底层的溅射时间为 3 min；（3）再次启动石墨靶，在提高石墨靶电流的同时降低 Cr 靶电流直至关闭，调整基片偏压为 120 V，沉积 5 min 的 Cr/C 过渡层；（4）维持石墨靶电流为 1.5 A，调整 Ag 靶电流分别为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 A，制备基片表面工作层，沉积时间为 180 min。

1.2 样品测试

采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜对镀膜硅片样品进行截面形貌与表面形貌的观察。采用 CY9858 数字微欧计、YC-611 万能试验机，构建样品接触电阻测试设备对镀膜铝合金样品进行测试。测试时，将碳纸裁剪成与样品同等大小，分两片夹装在样品两侧，放置在镀金铜电极中（如图 1）。微欧计向样品通入恒定电流，万能试验机对样品施加 0.1~2.0 MPa 的表面压强。最后根据回路电压的变化，计算出压强变化时样品与碳纸之间的接触电阻。

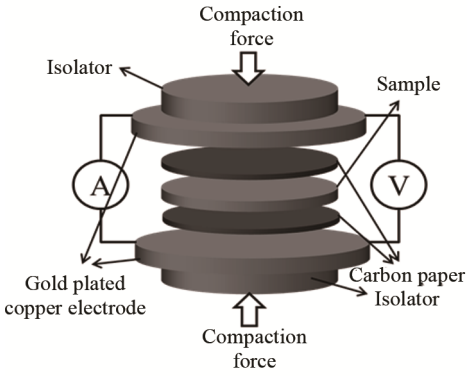


图 1 接触电阻测试设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of ICRs test equipment

采用 CHI760D 电化学工作站构建三电极系统进行电化学测试，通过测试镀膜铝合金样品在模拟质子酸介质中的动电位扫描极化曲线，分析样品的耐腐蚀性能。在三电极系统中，镀膜样品作为工作电极，铂电极作为辅助电极，饱和甘汞电极作为参比电极。

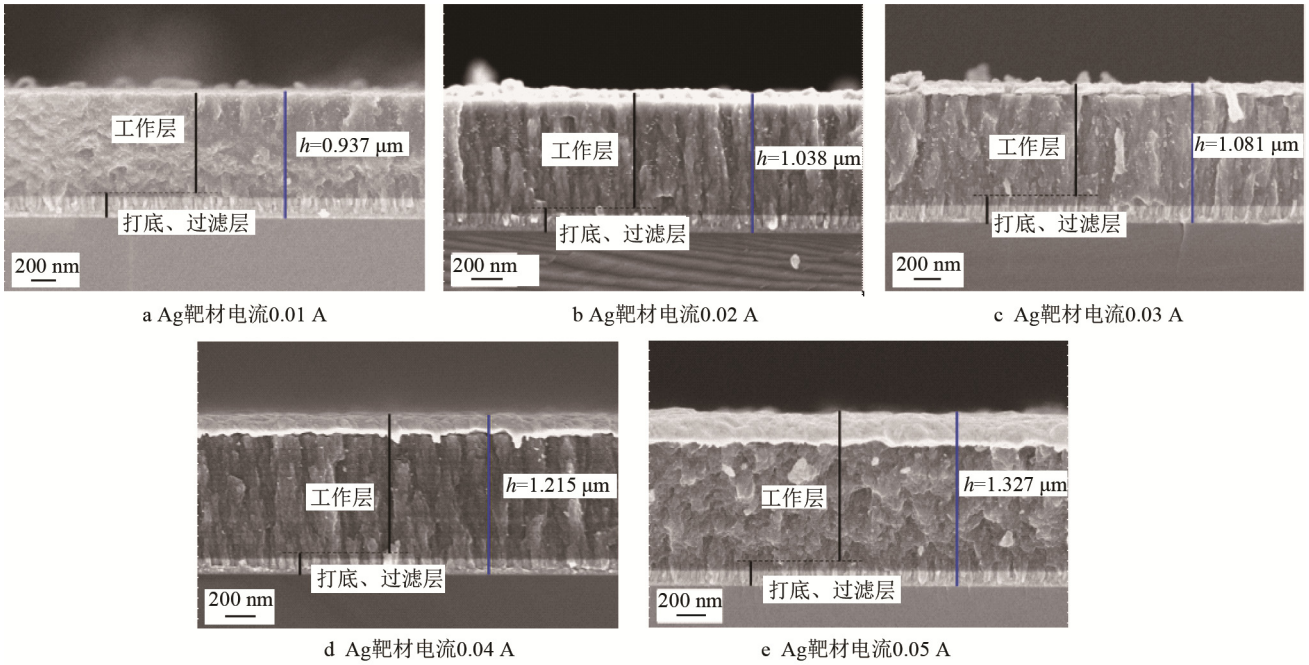
2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观形貌

图 2 为不同 Ag 靶电流下制备类石墨薄膜的截面形貌。可以看出打底层纯铬（Cr）、C/Cr 过渡层、类

石墨以及 Ag 的共同工作层分次垂直生长在硅片表面。当石墨靶电流和沉积时间不变，Ag 靶电流上升时，类石墨薄膜的整体厚度明显增加。这是因为当 Ag 靶电流上升时，更多的 Ag 等离子体被溅射至基片，导致薄膜厚度增大。当 Ag 靶电流为 0.05 A 时，薄膜整体厚度达到 1.372 μm。

图 3 为不同 Ag 靶电流下制备类石墨薄膜的表面形貌。从图 3a 可以看出，少量的 Ag 填充在类石墨薄膜的空隙与微裂纹中，薄膜的均匀度较高，Ag 颗粒与薄膜结合紧密。随着 Ag 靶电流的上升，Ag 颗粒直径迅速增大，从占据薄膜裂缝与空隙变化为覆盖整个类石墨薄膜。当 Ag 靶电流达到 0.04 A 时，如图 3d

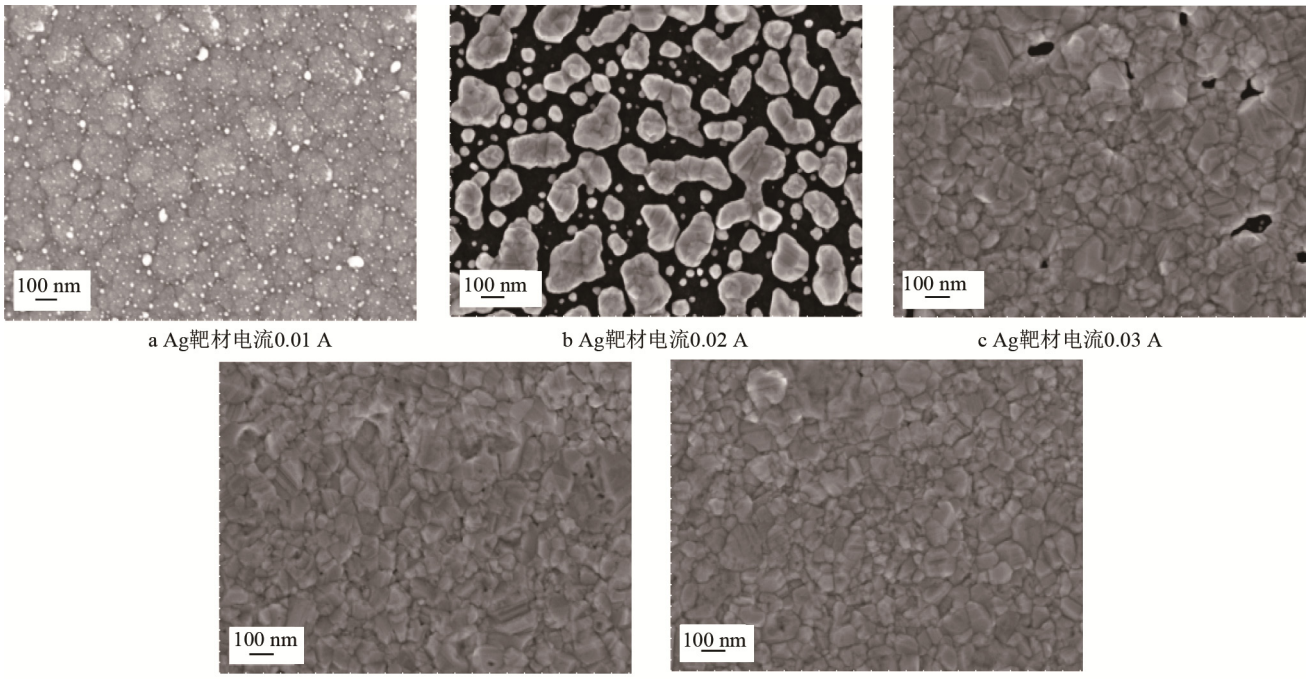


a Ag靶材电流0.01 A　　b Ag靶材电流0.02 A　　c Ag靶材电流0.03 A

d Ag靶材电流0.04 A　　e Ag靶材电流0.05 A

图 2　Ag 掺杂类石墨薄膜的扫描截面形貌（20 000 × ）

Fig.2 The cross-section morphology of Ag doped graphite like carbon film(20 000 ×)



a Ag靶材电流0.01 A　　b Ag靶材电流0.02 A　　c Ag靶材电流0.03 A

d Ag靶材电流0.04 A　　e Ag靶材电流0.05 A

图 3　Ag 掺杂类石墨薄膜的扫描表面形貌（50 000 × ）

Fig.3 The scanned surface morphology of Ag doped graphite like carbon film (50 000 ×)

所示，Ag 颗粒在类石墨薄膜表面已经形成了致密的覆盖层。Ag 靶电流的上升使薄膜中的 Ag 含量大幅上升，这是 Ag 颗粒在类石墨薄膜表层分布情况发生变化的主要原因。

结合图 2 与图 3 可以看出，当 Ag 颗粒的数量随着 Ag 靶电流的增大而增大时，类石墨层工作层表面生成了一层致密的 Ag 层。这是由于随着 Ag 靶电流的增大，数量多、直径大的 Ag 颗粒无法仅仅存在于类石墨薄膜的缝隙中，同时后续运动至基片的 Ag 颗粒迅速沉积在原先聚集的 Ag 大颗粒上，从而在类石墨表面形成致密的 Ag 工作层。

2.2　接触电阻

图 4 为 6061 铝合金与不同 Ag 靶材电流下，制备类石墨薄膜样品在不同压强下的接触电阻。从图 4 可以看出，未经处理的 6061 铝合金由于表面存在大量的氧化膜钝化层，接触电阻极高，不利于电流传输；镀膜样品的接触电阻有极大的降低，当样品表面压强为 1.5 MPa 时，镀膜样品接触电阻随着 Ag 靶电流的升高分别为 17.83、9.57、6.11、1.93、2.25 mΩ·cm^2。薄膜厚度增加使样品接触电阻大幅下降，这与类石墨表面 Ag 层的厚度、致密程度紧密相关。Ag 具有极佳的导电性能，Ag 层致密度越高，样品接触电阻越低，所以在 Ag 靶电流从 0.01 A 增至 0.04 A 时，样品接触电阻保持下降趋势。考虑到可能是 0.04 A 时，Ag 已经在类石墨镀层表面形成了致密平整的层状结构，进一步提高 Ag 靶电流，不会对 Ag 层的致密程度继续产生影响，故 0.05 A 时镀膜样品的接触电阻因整体厚度的增加而略有升高。

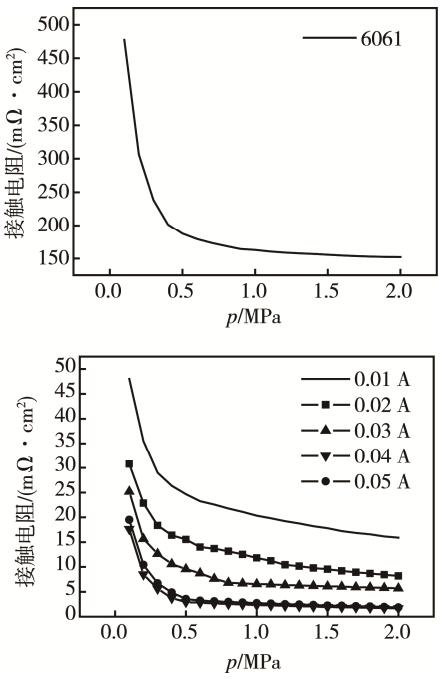


图 4　6061 铝合金与不同 Ag 电流下镀膜样品的接触电阻

Fig.4 The ICRs of 6061 aluminum alloy and different Ag doped graphite like carbon

2.3　耐腐蚀性能

图 5 为 6061 铝合金与不同 Ag 靶材电流下，镀膜样品在模拟质子酸溶液（80 ℃，0.5 mol/L H_2SO_4+5×10^{-6} F$^-$，通入氧气）中的动电位极化曲线。从图 5 可以看出，未经表面处理的 6061 铝合金，在质子酸环境下的腐蚀电流密度为 10^{-2} 量级，耐腐蚀性能较差，镀膜样品的腐蚀电流密度迅速下降，并随着 Ag 靶材电流的增大而降低。当 Ag 靶电流为 0.04 A 时，镀膜样品的腐蚀电流密度达到 10$^{-5.5}$ 量级，具有较好的耐腐蚀性能。镀膜样品具有较好的耐腐蚀性能，说明类石墨薄膜有效地阻隔了质子酸与铝合金基体的接触，并且 Ag 靶电流越高、薄膜整体厚度越大，薄膜的保护效果越显著。

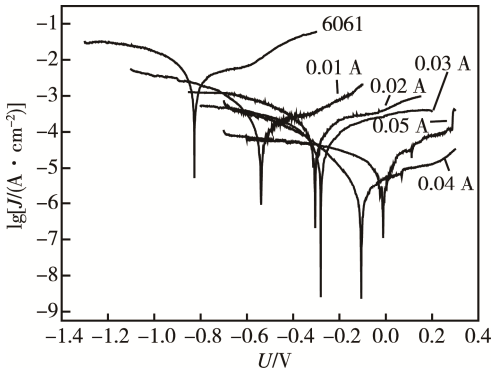


图 5　6061 铝合金与不同 Ag 电流下镀膜样品的腐蚀电流密度测试

Fig.5 The corrosion current density of 6061 aluminum alloy and different Ag doped graphite like carbon films

3　结论

1）随着 Ag 靶材电流的上升，Ag 含量上升，薄膜厚度也随之增长。当 Ag 靶电流为 0.05 A 时，薄膜整体厚度为 1.372 μm。

2）随着 Ag 靶电流的增大，Ag 层的厚度与致密程度增大，镀膜样品的接触电阻比 6061 铝合金有明显下降。当 Ag 靶电流为 0.04 A 时，镀膜样品在 1.5 MPa 压强下的接触电阻最低，为 1.93 mΩ·cm^2。

3）镀膜样品的腐蚀电流密度随着 Ag 靶电流的增大而大幅下降，当 Ag 靶电流为 0.04 A 时，样品的腐蚀电流密度达到 10$^{-5.5}$ 量级。

参考文献：

[1]　衣宝廉. 燃料电池: 原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
YI B L. Fuel Cells: Principle Technology Application[M].

Beijing: Chemical Industry Press, 2003.

[2] MATHA V, COOPER J S. Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114(1): 32-53.

[3] 衣宝廉. 燃料电池——高效、环境友好的发电方式[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
YI B L. Fuel Cell—Efficient and Environmentally Friendly Power Generation[M]. Chemical Industry Press, 2001.

[4] TAWFIK H, HUNG Y, MAHAJAN D. Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cell—A Review[J]. Journal of Power Sources, 2002, 163(2): 755-767.

[5] WIND J, SPAH R, KAISER W, et al. Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2002, 105: 256-260.

[6] KELLY M J, FAFILEK G, BESENHARD J O, et al. Contaminant Absorption and Conductivity in Polymer Electrolyte Membranes[J]. Journal of Power Sources, 2005,145(2): 249-252.

[7] LEE S J, HUANG C H, LAI J J, et al. Corrosion-resistant Component for PEM Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(131): 162-168.

[8] COOPER J S. Design Analysis of PEMFC Bipolar Plates Considering Stack Manufacturing and Environment Impact[J]. Journal of Power Sources, 2004,129(2): 152-169.

[9] BORUP R, VANDERBORGH N. Design and Testing Criteria for Bipolar Plate Materials for PEM Fuel Cell Applications[J]. Materials Research, 1995, 393: 151-155.

[10] GUAN X Y, WANG Y X, WANG J F, et al. Adaptive Capacities of Chromium Doped Graphite-like Carbon Films in Aggressive Solutions with Variable pH[J]. Tribology International, 2016(96): 307-316

[11] WANG Z P, MA Z W, CHEN P B, et al. Effects of Rare Earth and Tantalum on Graphite-like Carbon Coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 1876-1880.

[12] ZHANG T F, DENG Q Y, LIU B, et al. Wear and Corrosion Properties of Diamond Like Carbon(DLC) Coating on Stainless Steel, CoCrMo and Ti6Al4V Substrates[J]. Surface and Coating Technology, 2015(273): 12-19.

[13] FU Y, LIN G Q, HOU M, et al. Carbon-based Films Coated 316L Stainless Steel as Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 405-409.

[14] WU B, LIN G Q, HOU M, et al. Chromium-containing Carbon Film on Stainless Steel as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(24): 13255-13261.