

# PEMFC 不锈钢双极板表面改性用 Cr-C 薄膜的成分设计与制备

邹宝捷<sup>a,b</sup>, 林国强<sup>a,b</sup>, 吴博<sup>a,b</sup>, 王同<sup>a,b</sup>

(大连理工大学 a.材料科学与工程学院 b.三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

**摘 要:** **目的** 根据质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 不锈钢双极板的表面镀膜改性要求, 探索改性薄膜成分对性能的影响规律, 并提供一种行之有效的薄膜成分设计方法。**方法** 首先应用团簇加连接原子结构模型, 结合电子轨道饱和原则, 理论上设计出 Cr-C 二元材料体系的最佳团簇式和最佳成分, 再利用电弧离子镀技术在 316L 不锈钢双极板上制备出一系列不同成分的  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜, 对薄膜的成分、结构及性能进行表征和分析。**结果** 设计所得 Cr-C 材料体系的最佳团簇式为  $[\text{Cr-C}_4]\text{CrC}_3$ , 对应的最佳原子比成分为  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$ 。所制备的  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的成分系数  $x$  在 0.05~0.23 之间变化, 薄膜的导电性和耐蚀性能随着成分  $x$  的增加, 呈明显增加趋势。其中  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜的综合性能最好: 在 1.2 MPa 压紧力下, 接触电阻为  $2.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 在模拟腐蚀环境下, 腐蚀电流密度仅为  $9.1\times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。该性能已优于美国能源部 DOE 的标准指标要求。**结论** Cr-C 改性薄膜的成分对导电性能和耐蚀性能有着重要的影响。由于实验制备的性能最佳的薄膜成分  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  与基于团簇加连接原子模型设计薄膜的最佳成分  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$  基本相同, 从而证实了依据此模型进行双极板改性薄膜成分设计是行之有效的。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 不锈钢双极板; 表面改性; Cr-C 薄膜; 团簇加连接原子模型; 成分设计; 导电性能; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)05-0061-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.007

## Composition Design and Preparation of Surface Modified Cr-C Film of Stainless Steel Bipolar Plate for PEMFC

ZOU Bao-jie<sup>a,b</sup>, LIN Guo-qiang<sup>a,b</sup>, WU Bo<sup>a,b</sup>, WANG Tong<sup>a,b</sup>

(a.School of Materials Science and Engineering, b.Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore the effect of modified film components on performance and provide an effective

收稿日期: 2020-01-15; 修订日期: 2020-04-23

Received: 2020-01-15; Revised: 2020-04-23

基金项目: 国家重点研发课题 (2016YFB0101206)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFB0101206)

作者简介: 邹宝捷 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为燃料电池双极板表面改性。

Biography: ZOU Bao-jie (1996—), Male, Master, Research focus: surface modification of metal bipolar plate for fuel cell.

通讯作者: 林国强 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为薄膜科学与技术。邮箱: gqin@dlut.edu.cn

Corresponding author: LIN Guo-qiang (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: film science and technology. E-mail: gqin@dlut.edu.cn

引文格式: 邹宝捷, 林国强, 吴博, 等. PEMFC 不锈钢双极板表面改性用 Cr-C 薄膜的成分设计与制备[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 61-67.  
ZOU Bao-jie, LIN Guo-qiang, WU Bo, et al. Composition design and preparation of surface modified Cr-C film of stainless steel bipolar plate for PEMFC[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 61-67.

method of film composition design according to the surface modification requirements for the stainless steel bipolar plate of the proton exchange membrane fuel cell (PEFMC). Firstly, based on the cluster-plus-glue-atom model and the electron orbital saturation principle, the optimal cluster type and the optimal composition of Cr-C binary material system were designed theoretically. A series of  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films with different compositions were prepared on the 316L stainless steel bipolar plate by arc ion plating technology. The composition, structure and performance of the film were characterized and analyzed. The optimal cluster formula of the obtained Cr-C material system was  $[\text{Cr-C}_4]\text{CrC}_3$ , and the corresponding optimal atomic ratio composition formula was  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$ . The composition coefficient  $x$  of the prepared  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  film was between 0.05 and 0.23. The electrical conductivity and corrosion resistance of the film increased significantly with the increase of the component  $x$ . Among these films,  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  film had the best comprehensive performance: the interface contact resistance was  $2.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  under the compaction force of 1.2 MPa and the corrosion current density was only  $9.1\times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in the simulated corrosion environment. The performance was better than that required by technical standards of DOE. The composition of Cr-C modified film has an important influence on the conductivity and corrosion resistance. Since the  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  thin film with the best performance has basically the same composition as the ideal optimal composition formula  $[\text{Cr-C}_4]\text{CrC}_3$  ( $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$ ) obtained based on the cluster-plus-glue-atom model, it is confirmed that the composition design of the modified film of the bipolar plate based on this model is effective.

**KEY WORDS:** proton exchange membrane fuel cell; stainless steel bipolar plate; surface modification; Cr-C film; cluster-plus-glue-atom model; composition design; conductivity; corrosion resistance

质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 作为一种新型发电装置, 可以把氢中的化学能高效率地转化为电能, 同时具有无污染、噪声低、比功率大、体积小、质量轻、经久耐用和可在室温下快速启动等优点, 在新能源汽车领域有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。双极板是燃料电池中最重要的部件之一, 与燃料电池的成本和性能息息相关, 起着传导收集电流、分隔氧化还原剂、传导反应热和支撑电池组结构等作用<sup>[2-3]</sup>。在 PEMFC 中, 双极板始终与膜电组件 (MEA) 接触, 当电池运行时, 双极板会暴露在酸性潮湿的环境中, 所以良好的导电性、耐腐蚀性和稳定性是理想的双极板材料所应具有的性能, 同时为了便于应用, 双极板材料也应具有成本低、便于加工等特点<sup>[4]</sup>。以不锈钢为代表的金属薄板拥有可用作双极板的大部分性能, 但还是因为其易腐蚀和表面由钝化膜引起的接触电阻过大而不能直接用作双极板<sup>[5]</sup>。大量研究表明, 将薄的金属双极板进行表面镀膜改性, 可有效提高双极板的综合性能<sup>[6-10]</sup>, 是解决双极板技术瓶颈的有效途径。因在电池中与双极板直接接触的是以碳纤维材料制成的扩散层, 所以在众多双极板表面改性薄膜材料中, 优先选择碳基非晶薄膜作为改性材料, 会自然消除因异类材料接触所带来的电阻增量。另外, 为了调整和提高碳材料的导电性, 在碳材料当中掺杂一定数量的过渡金属, 也是薄膜材料设计中所重点考量的方向, 而过渡金属 Cr 同时也是不锈钢的组元之一, 在碳基薄膜中掺入金属 Cr, 可以有效地提升薄膜的导电能力以及薄膜与不锈钢双极板之间的亲和力。

团簇加连接原子结构模型是描述非晶合金和复

杂合金相局域结构的直观模型, 本文应用该模型对不锈钢双极板表面改性用的掺杂过渡金属铬的碳基非晶薄膜进行成分设计。首先通过稳定团簇式推导得出 Cr-C 非晶薄膜的最佳成分, 然后利用电弧离子镀技术, 在 316L 不锈钢双极板表面制备一系列不同成分的  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  非晶薄膜, 并结合理论设计结果, 对薄膜的成分及耐蚀、导电等性能进行表征和分析, 研究薄膜成分对性能的影响规律, 重点关注理论设计最佳成分点所对应的性能表现, 最终对采用团簇加连接原子模型设计薄膜的成分进行可行性和有效性评定。本研究以期为解决不锈钢双极板表面改性问题提供一种准确有效的薄膜成分设计和制备方法。

## 1 薄膜成分设计与试验方法

### 1.1 成分设计

众所周知, 非晶的原子排布不具备长程的周期性和对称性, 其性能取决于与原子间距尺度可相比拟的局域原子结构。而团簇加连接原子结构模型就是用第一近邻配位多面体来描述局域结构的直观模型之一<sup>[11]</sup>。根据该模型, 团簇是由中心原子及与之近邻的第一壳层原子构成, 团簇间由连接原子相连, 组成团簇式——[团簇] (连接原子)。

根据结构遗传性, 非晶晶化时, 局域结构 (稳定团簇结构) 会遗传到晶化相中, 因此从成分相近的稳定化合物结构中寻找团簇, 来反向设计稳定非晶的成分是合理且有效的。Cr 和 C 能形成的稳定化合物有三种, 分别为  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  和  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 。本文以非晶 C 为主体, 所以仅仅在  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  中寻找稳定团簇来

构建非晶团簇式。根据 Singh 等<sup>[12-13]</sup>对 Cr-DLC 结构模型的分析,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  和  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  共有团簇为  $[\text{Cr}-\text{C}_4]$  四面体。从这个稳定局域结构出发, 由团簇加连接原子结构模型可构建出非晶 Cr-C 薄膜的基础团簇式为  $[\text{Cr}-\text{C}_4]\text{Cr}_a\text{C}_b$ 。由 Cr-C 之间的强负混合焓 ( $-61\text{ kJ/mol}$ ) 可知, Cr 倾向于被 C 包围, 而优先占据团簇中心位置, Cr 的 d 轨道倾向与 C 的 p 轨道重叠,  $[\text{Cr}-\text{C}_4]$  体现为一个中心 Cr 原子被四个 C 原子包围。结合八电子规则和电子轨道饱和规则, 每个 C 原子可提供 4 个价电子, 每个 Cr 原子可提供 6 个价电子。当 C 外层电子数为  $8(2s^22p^6)$ , Cr 外层电子数为  $12(3d^104s^2)$  时, 结构稳定, 满足式(1),  $n$  为非负整数, 连接原子总数之和  $(a+b)$  不大于团簇原子总数 5。根据式(1)可计算出两种符合条件的理想团簇式  $[\text{Cr}-\text{C}_4]\text{CrC}_3$  和

$[\text{Cr}-\text{C}_4]\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 分别对应的成分 (原子比) 为  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$  和  $\text{Cr}_{0.40}\text{C}_{0.60}$ 。也就是说, 当薄膜成分符合这两个设计成分时, 非晶最稳定, 材料应当表现出最好的性能。

$$12 \times (1+a) + 8n = 4 \times (4+b) + 6 \times (1+a) \tag{1}$$

1.2 实验方法

本文的不锈钢双极板表面改性  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜采用自行设计的增强磁过滤脉冲偏压电弧离子镀技术来制备, 该技术能够减少大颗粒污染数量, 提高整体薄膜质量。图 1 为其设备结构模型图, 设备分为真空系统、弧源系统和控制系统三个部分。其中, 弧源系统采用双级线圈电磁场结构: 一级磁场能够稳定电弧, 提供持续稳定的等离子体; 二级磁场能够过滤掉一些薄膜制备过程中产生的大颗粒, 提高薄膜质量。

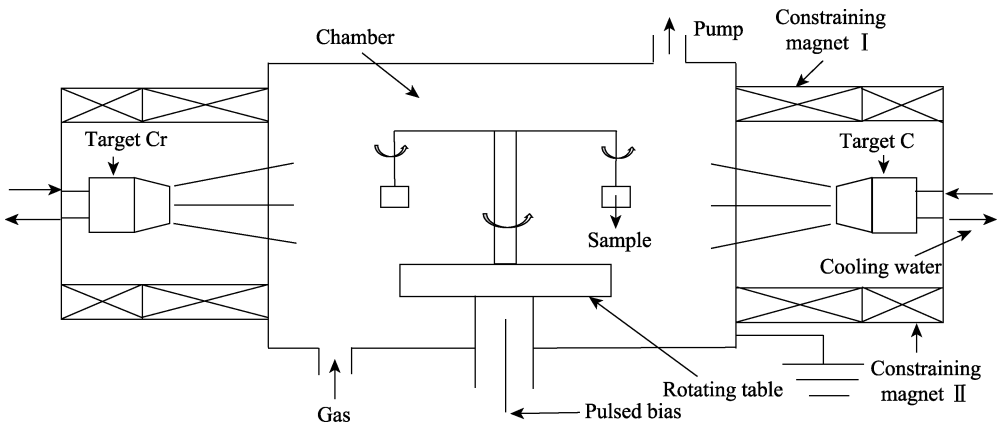


图 1 脉冲偏压电弧离子镀设备结构图  
Fig.1 Schematic diagram of PBAIP system

具体薄膜制备工艺过程如下: 将双极板样品清洗好后, 安装于可旋转的样品架上, 把金属 Cr 靶和石墨 C 靶作为蒸发源, 在镀膜开始前先进行粗抽真空, 然后精抽至压强小于  $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。镀膜时通入氩气, 使气压增至  $1.0\text{ Pa}$ , 设置负偏压, 对基体进行辉光清洗, 之后引燃靶材电弧进行镀膜。每组实验主要通过调节 C 靶和 Cr 靶的弧电流比值  $I_C/I_{Cr}$  来调整成分, 从而制备出不同成分的  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜。弧流、偏压幅值、占空比、沉积温度、沉积时间等参数会影响最终的薄膜质量。弧流增大, 靶材蒸发速率提高, 沉积时间缩短, 但会导致基体大颗粒数目增多。幅值增大, 离子轰击作用增强, 占空比越大, 离子轰击时间越长, 二者增大有利于减少表面大颗粒数目, 但会增加凹坑数目。沉积温度的提高会提升薄膜致密性, 但会造成成本的增加, 所以参数的选择要结合实际情况优化确定, 具体实验参数如表 1 所示。

使用 VG ESCALAB MK2 型 X 射线光电子能谱仪测量薄膜的元素组成及化学状态; 通过 D8-DISCOVER 型 X 射线衍射仪表征薄膜的相组成。

接触电阻是双极板和扩散层材料接触产生的电阻, 其测量采用 Wang<sup>[14]</sup>改进的伏安法, 图 2 为该方

表 1  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films

Sample	Arc current			Pulse bias			Time /min
	$I_C$ /A	$I_{Cr}$ /A	$I_C/I_{Cr}$	Amplitude /V	Frequency /kHz	Duty ratio/%	
1	80	40	2	300	20	20	30
2	60	40	1.5	300	20	20	35
3	50	50	1	300	20	20	36
4	50	80	0.63	300	20	20	28
5	50	100	0.5	300	20	20	24
6	50	120	0.42	300	20	20	22

法的原理示意图。在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时, 在双极板样品和两个镀有金的铜板之间夹有两张碳纸来模拟扩散层, 增强导电性。双极板样品制成直径为  $60\text{ mm}$  的圆形, 输入  $5.0\text{ A}$  的稳态电流, 通过电子万能试验机在测试装置两端的铜电极上施加以  $5\text{ N/s}$  的速率匀速增大、变化范围为  $0.1\sim 1.5\text{ MPa}$  的压紧力。通过测量整体的电势变化, 计算出样品和碳纸在不同压紧力下的接触电阻。

在腐蚀测试中, 将  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的含  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.0005\%\text{ F}^-$  的溶液作为电池模拟腐蚀溶液。将双极板

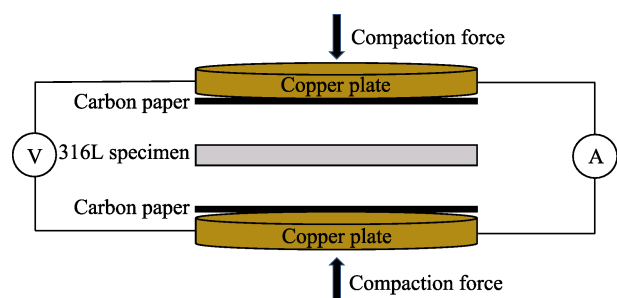


图2 界面接触电阻测量原理示意图  
Fig.2 Schematic diagram of the interface contact resistance measurement

样品进行切割、边缘涂覆、清洗，只露出  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的区域作为工作电极。测试采用传统三电极方法，用 Parstat2273A 型电化学工作站测量模拟 PEFMC 腐蚀环境中的动电位极化曲线。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 薄膜的表面形貌

由于各组薄膜在制备时，气压、负偏压等工艺参数均维持不变，仅通过改变 C、Cr 弧流的配比来调整成分，因而 6 组薄膜的表面 SEM 形貌无明显差异，

本实验以 6#薄膜为代表，给出其不同放大倍数下的表面形貌，如图 3 所示。由图可见，所制备的  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜完整且致密，虽然也有一些零星的大颗粒，但与常规刀具电弧离子镀薄膜相比<sup>[15]</sup>，颗粒的数量和尺度已相当少，从高倍形貌上看，已达到精密涂层范围。这是由于本实验设备的弧源系统采用了双极磁场对大颗粒进行有效过滤所致，这一过滤效果为本实验用于燃料电池双极板涂层研究奠定了实验基础。从低倍图片上还可看到，有一些斜横向的划痕。对比高倍图片可知，这些划痕来自不锈钢板基体上的原始划痕，因为所镀薄膜厚度为微米量级（较薄）<sup>[16]</sup>，基体上的一些宏观形貌信息会透过薄膜而显现。

### 2.2 薄膜的化学成分

图 4 为 6 组实验制备  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的 XPS 图谱，峰位及峰强不同表明薄膜的化学成分互不相同，具体的成分如表 2 所示。由表可见，随着弧流比  $I_C/I_{Cr}$  的变化，6 组  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的成分也随之变化，而且  $x$  在 0.05~0.23 之间，变化范围较大。其中，在考虑测量误差等因素后，6#薄膜的成分（ $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$ ）与设计推导所得的理想团簇式  $[\text{Cr}-\text{C}_4]\text{CrC}_3$  的成分（ $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$ ）可以认为基本一致。而由于设备极限等问题，最终未能得到  $\text{Cr}_{0.40}\text{C}_{0.60}$  成分的薄膜。

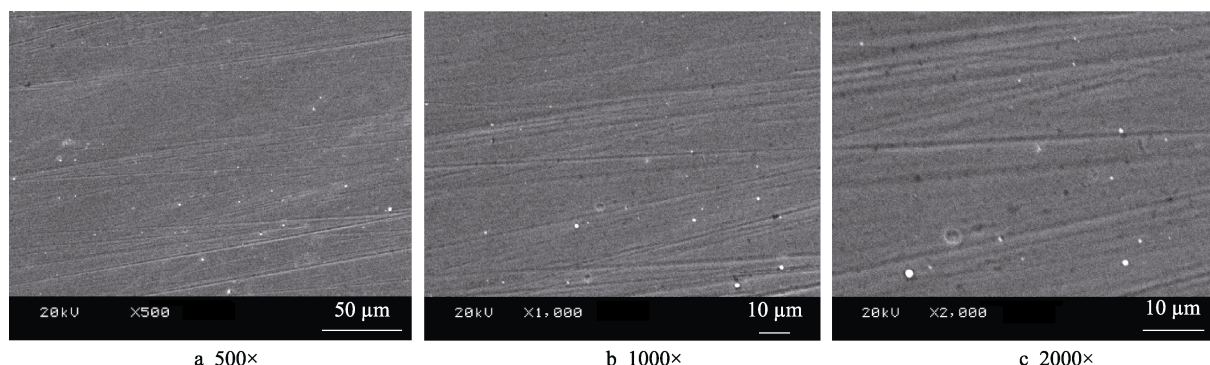


图3 不同放大倍数下 6#  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的表面形貌  
Fig.3 Surface morphology of the 6#  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  film under different magnifications

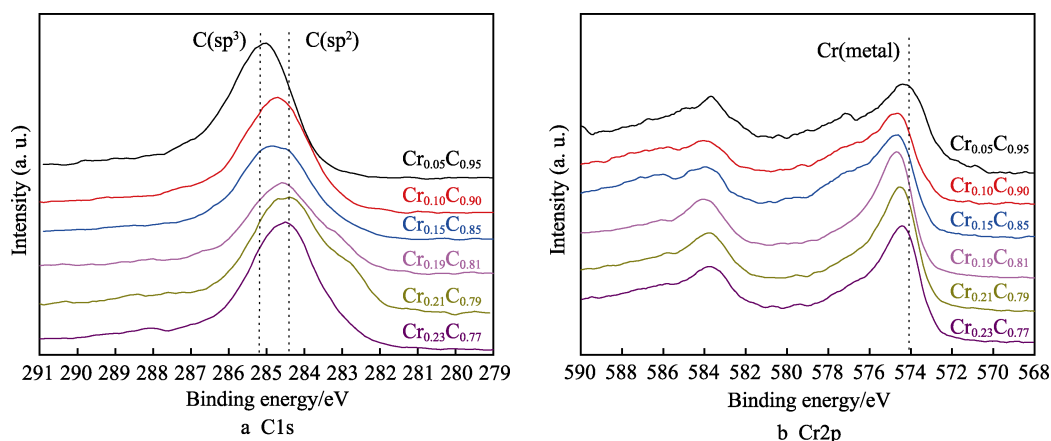


图4  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜 XPS 图谱  
Fig.4 C1s (a) and Cr2p (b) in XPS spectra for the  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films

表 2  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的化学成分  
Tab.2 Atomic chemical composition of the  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films at. %

Component	1#	2#	3#	4#	5#	6#
C	0.95	0.90	0.85	0.81	0.79	0.77
Cr	0.05	0.10	0.15	0.19	0.21	0.23

各组薄膜的 XPS 能谱图峰宽都较大,证明薄膜含有多种化学状态的 C 原子和 Cr 原子。用 Gauss 法对 XPS 谱线图进行分峰拟合处理,可以求出不同化

学态原子的含量。图 5 为  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜的 C1s 和 Cr2p 谱拟合曲线。C1s 轨道高分辨图谱中有 5 个明显的特征峰:结合能位于 284.4 eV 和 285.2 eV 的两个强特征谱峰分别归属于  $\text{sp}^2$  键和  $\text{sp}^3$  键<sup>[17]</sup>;结合能位置偏低、强度弱的特征谱峰为碳化物中的 C 原子;而结合能位置偏高、强度弱的两个特征峰则表示 C 氧化物中的 C 原子。在 Cr2p 轨道高分辨图谱中,强度最强的结合能位于 574.0 eV 的峰,表示金属单质 Cr 原子<sup>[18]</sup>;结合能位置较高的两个特征峰分别表示碳化物中的 C 原子和氧化物中的 Cr 原子。

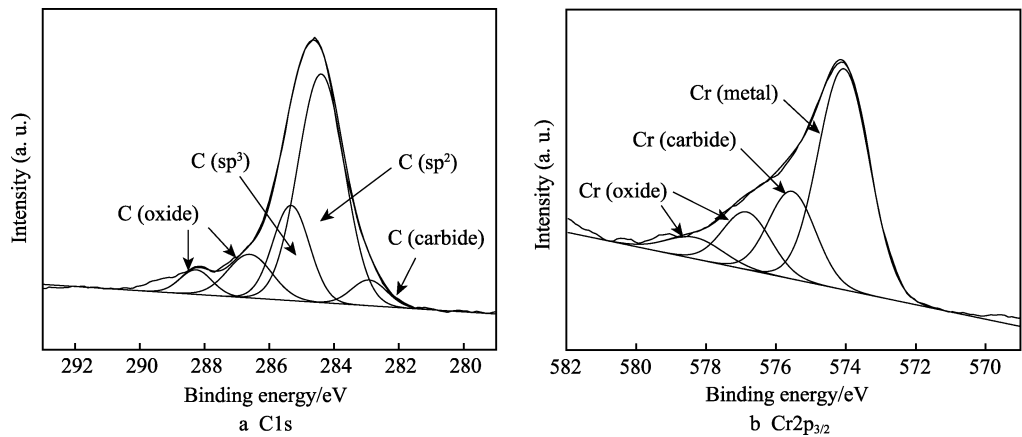


图 5  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜 XPS 谱拟合曲线  
Fig.5 Fittings curves of C1s peak (a) and  $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$  peak (b) in XPS spectra of the  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  film

6 组  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜 XPS 谱线拟合后的结果如表 3 和表 4 所示,表 3 为不同化学状态 C 原子的含量,表 4 为不同化学状态 Cr 原子的含量。结果表明,各组薄膜除了都存在一定的氧化外,C 主要以  $\text{sp}^2$  键和  $\text{sp}^3$  键状态存在,并且其含量各不相同,大致表现出随着 Cr 含量的增加,  $\text{sp}^2$  键的含量增加的趋势,说明向 C 薄膜中掺入过渡金属 Cr 元素,的确对 C 原子之间的

键合方式产生了敏感影响。其中  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜  $\text{sp}^2$  键含量最大,为 0.60,而  $\text{sp}^3$  键含量最低,为 0.20,即  $\text{sp}^2$  键与  $\text{sp}^3$  键之比最大。从表 4 可以看出,6 组  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜中的 Cr 原子除了部分氧化和碳化外,主要以单质形式存在,这也说明 Cr 原子的作用主要是改变 C 原子成键时的环境,影响 C 原子间的成键方式,而并不与 C 原子化合形成化合物。

表 3  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜中不同化学状态 C 原子的相对含量  
Tab.3 Relative content of C atoms with different chemical states in  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films

Chemical states	$\text{Cr}_{0.05}\text{C}_{0.95}$	$\text{Cr}_{0.10}\text{C}_{0.90}$	$\text{Cr}_{0.15}\text{C}_{0.85}$	$\text{Cr}_{0.19}\text{C}_{0.81}$	$\text{Cr}_{0.21}\text{C}_{0.79}$	$\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$
C( $\text{sp}^3$ )	0.43	0.38	0.42	0.25	0.33	0.20
C( $\text{sp}^2$ )	0.38	0.44	0.40	0.54	0.50	0.60
C(carbide)	0.06	0.05	0.07	0.08	0.05	0.05
C(oxide)	0.13	0.13	0.11	0.13	0.12	0.15
$\text{sp}^2/\text{sp}^3$	0.88	1.16	0.95	2.16	1.52	3.00

表 4  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜中不同化学状态 Cr 原子的相对含量  
Tab.4 Relative content of Cr atoms with different chemical states in  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films

Chemical states	$\text{Cr}_{0.05}\text{C}_{0.95}$	$\text{Cr}_{0.10}\text{C}_{0.90}$	$\text{Cr}_{0.15}\text{C}_{0.85}$	$\text{Cr}_{0.19}\text{C}_{0.81}$	$\text{Cr}_{0.21}\text{C}_{0.79}$	$\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$
Cr(metal)	0.63	0.57	0.51	0.63	0.62	0.59
Cr(carbide)	0.16	0.14	0.23	0.19	0.20	0.21
Cr(oxide)	0.21	0.29	0.26	0.18	0.18	0.20



## 2.3 薄膜的相结构

图6为6组  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的XRD图谱。由图可见,各个图谱的形状大致相同,除了比较明显的三个不锈钢(SS)基体峰外,仅在  $44.5^\circ$ 附近发现一个微弱的金属Cr相(110)晶面衍射峰,C单质和碳化物的晶体衍射峰并没有在图谱中发现。说明  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜主要以非晶态的C和少量的晶体Cr构成。再结合XPS的分析结果可知,薄膜呈现出一种在非晶碳基上镶嵌着少量晶态金属Cr的非晶复合薄膜的特征。这一材料特征恰好与前述依据团簇加连接原子结构模型进行成分设计所涉及的材料非晶状态相吻合。

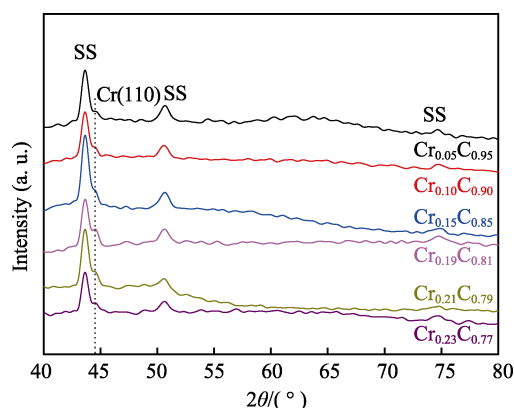


图6 6组  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的XRD图谱  
Fig.6 X-ray diffraction spectra for the six groups of  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films

## 2.4 薄膜的导电性能

图7为不同压紧力下的6组镀膜双极板样品和碳纸之间的接触电阻图。压紧力增大导致双极板与扩散层的实际接触面积也逐渐增大,电阻减小。由图可见,经镀膜处理后的不锈钢双极板的接触电阻下降幅度明显(未镀膜时,不锈钢双极板的原始接触电阻为  $10^3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  数量级),并且随着Cr含量的增加,接触电阻呈总体下降趋势。其中  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜双极板的

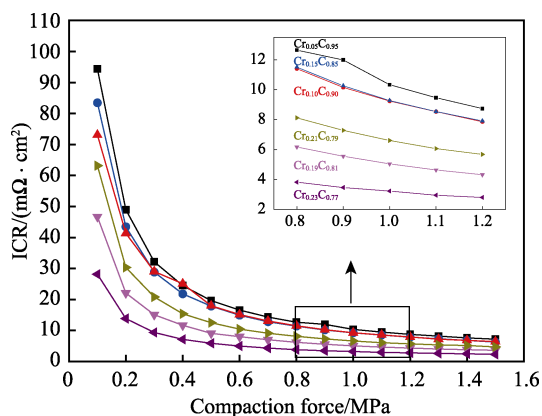


图7 镀  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜双极板和碳纸间的接触电阻  
Fig.7 ICRs between the bipolar plates coated with  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films and carbon paper

接触电阻最小:在  $0.6 \text{ MPa}$  压紧力下,接触电阻为  $5.0 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ;在  $1.2 \text{ MPa}$  压紧力下,接触电阻仅为  $2.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。该导电性能已经明显优于美国能源部DOE规定的双极板导电性能标准指标 ( $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ),显示出非常优异的导电性能。

究其原因,结合XPS的成分分析结果发现,6组薄膜的接触电阻由大到小的顺序恰好与C的  $\text{sp}^2$  键和  $\text{sp}^3$  键比值由小到大的顺序(表3)一致,说明C的  $\text{sp}^2$  键含量增加是薄膜导电性能增加的主要原因,而C的  $\text{sp}^2$  键含量增加的诱因又是来自于Cr元素的掺杂。说明在本实验条件下,不同成分薄膜的导电性能提高的直接原因是来自过渡金属Cr在非晶碳中的掺杂,这可能与Cr本身能提供大量的自由电子,同时还能诱发形成具有导电能力的C的  $\text{sp}^2$  键有关。

## 2.5 薄膜的耐蚀性能

6组镀  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜后的双极板在模拟PEMFC环境中的动电位极化曲线如图8所示。可见电位为  $0.6 \text{ V}$  (vs. SCE) 时,随着Cr含量的增加,腐蚀电流密度也总体呈现变小趋势,而且在6组样品中,同样是镀  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜双极板的腐蚀电流密度最小,仅为  $9.1 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。该耐蚀性能也已远优于美国能源部DOE规定的双极板耐蚀性标准指标 ( $5 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),显示出非常优良的耐蚀性能。

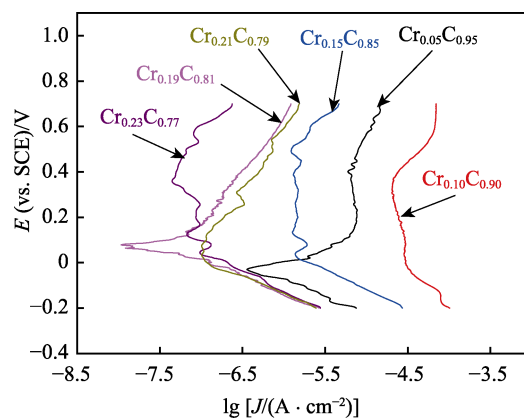


图8 6组  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的动电位极化曲线  
Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of six groups of  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  films

耐蚀性能是材料稳定性的最直观反映。耐蚀性能随着成分变化,说明材料的稳定性也在随着成分变化。本实验中,6组薄膜的稳定性随着Cr含量的增加,呈大致增加趋势,当  $x$  增加到  $0.23$  时,  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  材料表现出了最佳的稳定性。与前述根据团簇加连接原子结构模型理论设计的最佳值 ( $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$ ) 相对比发现,实际上,材料的稳定性随着成分越是接近最佳设计值,越是表现得越好,说明本实验所合成的Cr掺杂的C非晶薄膜的性能的确取决于由Cr-C之间相互作用而形成的局域原子的稳定结构。这种稳定结构的

形成与二者的相对含量密切相关,当 Cr 的外层电子轨道与 C 的外层电子轨道重叠键合后,使电子轨道饱和时,材料结构最稳定,此时其性能也表现为最佳。

本文根据团簇加连接原子结构模型所设计的最佳成分之一  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$  与实验制备薄膜的性能最佳成分  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  高度吻合,证实了应用团簇加连接原子结构模型进行燃料电池双极板表面改性薄膜的成分设计,是行之有效的。

### 3 结论

1) 基于团簇加连接原子模型,设计得到 Cr-C 非晶复合薄膜的稳定性最佳成分式为  $[\text{Cr-C}_4]\text{CrC}_3$  和  $[\text{Cr-C}_4]\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,所对应的最佳成分为  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$  和  $\text{Cr}_{0.40}\text{C}_{0.60}$ 。

2) 用电弧离子镀技术在不锈钢双极板上制备了 6 组不同成分的  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜,其中  $x$  在 0.05~0.23 范围内变化。 $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的性能随着  $x$  的变化而变化,当  $x$  为 0.23 时,  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  薄膜的导电和耐蚀性能表现最佳:在 1.2 MPa 压紧力下,接触电阻为  $2.8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ;在模拟腐蚀环境下,腐蚀电流密度仅为  $9.1\times 10^{-2}\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。该指标已明显优于美国能源部 DOE 关于双极板的标准性能指标要求。

3) 实验所得  $\text{Cr}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的性能最佳成分  $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$  与理论设计最佳成分之一的  $\text{Cr}_{0.22}\text{C}_{0.78}$  高度吻合,证实团簇加连接原子模型理论适合用于燃料电池双极板表面改性的薄膜成分设计。

### 参考文献:

- [1] WANG Y, CHEN K S, MISHLER J, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research[J]. Applied energy, 2010, 88(4): 981-1007.
- [2] VISHNYAKOV V M. Proton exchange membrane fuel cells[J]. Vacuum, 2006, 80(10): 1053-1065.
- [3] REZA Taherian. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection[J]. Journal of power sources, 2014, 265: 370-390.
- [4] ASRI N F, HUSAINI T, SULONG A B, et al. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(14): 9135-9148.
- [5] LEE S, HUANG C, CHEN Y. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell[J]. Journal of materials processing technology, 2003, 140(1-3): 688-693.
- [6] 周婉秋, 杨佳宇, 刘晓安, 等. 聚苯胺膜/不锈钢复合双极板的耐蚀性和导电性[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 320-327.  
ZHOU Wan-qiu, YANG Jia-yu, LIU Xiao-an, et al. Corrosion resistance and electrical conductivity of poly-aniline film/stainless steel composite bipolar plate[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 320-327.
- [7] 陶韬, 陈刚, 高平平, 等. 钛双极板表面原位生成 TiN 涂层的性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 192-197.  
TAO Tao, CHEN Gang, GAO Ping-ping, et al. Property of TiN coating on surface of Ti bipolar plate[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 192-197.
- [8] 邢益彬, 蒋百灵, 李洪涛, 等. 铝合金双极板磁控溅射 Ag 掺杂类石墨薄膜表面改性研究[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 67-71.  
XING Yi-bin, JIANG Bai-ling, LI Hong-tao, et al. Surface modification of Ag-doped graphite-like films prepared by magnetron sputtering with aluminum alloy bipolar plate[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 67-71.
- [9] ZHAO Y, WEI L, YI P, et al. Influence of Cr-C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel as bipolar plates for PEMFCs[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(2): 1142-1150.
- [10] LIN K, LI X, DONG H, et al. Surface modification of 316 stainless steel with platinum for the application of bipolar plates in high performance proton exchange membrane fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(4): 2338-2348.
- [11] DONG C, WANG Q, QIANG J B, et al. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2007, 40(15): R273.
- [12] SINGH V, PALSHIN V, TITTSWORTH R C, et al. Local structure of composite Cr-containing diamond-like carbon thin films[J]. Carbon, 2006, 44(7): 1280-1286.
- [13] OLOVSSON W, ALLING B, MAGNUSON M. Structure and bonding in amorphous  $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$  nanocomposite thin films: X-ray absorption spectra and first-principles calculations[J]. Journal of physical chemistry C, 2016, 120(23): 12890-12899.
- [14] WANG H. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2003, 115(2): 243-251.
- [15] 邱家稳, 赵栋才. 电弧离子镀技术及其在硬质薄膜方面的应用[J]. 表面技术, 2012(2): 93-98.  
QIU Jia-wen, ZHAO Dong-cai. A review of vacuum arc deposition and its application in hardness films[J]. Surface technology, 2012(2): 93-98.
- [16] 吴博, 付宇, 侯中军, 等. 燃料电池不锈钢双极板 CrC 薄膜表面改性研究[J]. 电源技术, 2015, 39(7): 1397-1399.  
WU Bo, FU Yu, HOU Zhong-jun, et al. Research on surface modification of stainless steel bipolar plates for fuel cells by CrC films with different thickness[J]. Chinese journal of power sources, 2015, 39(7): 1397-1399.
- [17] MEREL P, TABBAL M, CHAKER M, et al. Direct evaluation of the  $\text{sp}^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS[J]. Applied surface science, 1998, 136(1-2): 105-110.
- [18] LIPPITZ A A, HUBERT T. XPS investigations of chromium nitride thin films[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200(1-4): 250-253.