

基体偏压对 PEMFC 不锈钢双极板 Cr-N 改性涂层性能的影响

黄天纵^{1,2}, 吴勇^{1,2}, 陈辉^{1,2}, 陶冠羽^{1,2}, 花仕洋³, 夏思瑶^{1,2}, 夏春怀^{1,2}

(1.中国机械科学研究总院集团, 北京 100044; 2.武汉材料保护研究所 特种表面保护材料及应用
技术国家重点实验室, 武汉 430030; 3.武汉船用电力推进装置研究所, 武汉 430064)

摘要:目的 提高 SS316L 双极板的耐腐蚀性与导电性。方法 使用脉冲直流磁控溅射技术, 改变基体负偏压, 于 SS316L 双极板上制备了 Cr-N 薄膜。通过扫描电子显微镜、XRD 衍射仪、电子探针分析仪对薄膜的成分和结构进行了检测分析。通过接触电阻测试、电化学腐蚀测试和接触角测试表征了薄膜的导电性、耐腐蚀性和疏水性。结果 薄膜的结构主要由 Cr 和 Cr₂N 组成, 各组试样的成分相近。随着沉积过程中基体负偏压的增大, 薄膜结构更加致密。镀膜试样的耐腐蚀性均好于基材 SS316L, 基体负偏压为 400 V 时, 测得试样的腐蚀电流密度最低, 为 3.49×10^{-7} A/cm²。镀膜试样的导电性均好于基材 SS316L, 基体为负偏压 200 V 时, 双极板的导电性最好, 表面接触电阻为 8.02 mΩ·cm²。基体负偏压继续增大, 双极板的接触电阻会有所下降。结论 随着沉积偏压的增加, 薄膜中的 N 含量略有增加。薄膜沉积对 SS316L 双极板的导电性、耐腐蚀性和疏水性有明显的提高, 较于基材自腐蚀电位提升了 411 mV, 腐蚀电流密度下降了 2 个数量级。沉积时较高的基体负偏压对于双极板的导电性和耐腐蚀性提升更显著。但过高的基体负偏压导致薄膜的晶粒细小, 致密性好, 对薄膜的导电性会有所影响。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 不锈钢双极板; 表面改性; 偏压; Cr-N 薄膜; 耐腐蚀性; 导电性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0375-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.040

Effect of Substrate Bias on Properties of Cr-N Modified Coatings for PEMFC Stainless Steel Bipolar Plate

HUANG Tian-zong^{1,2}, WU Yong^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}, TAO Guan-yu^{1,2},
HUA Shi-yang³, XIA Si-yao^{1,2}, XIA Chun-huai^{1,2}

(1. China Academy of Machinery Science and Technology Group, Beijing 100044, China; 2. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China; 3. Wuhan Marine Electric Propulsion Research Institute, Wuhan 430064, China)

ABSTRACT: In order to improve the corrosion resistance and conductivity of SS316L bipolar plate. Cr-N thin films were

收稿日期: 2021-10-27; 修订日期: 2022-01-26

Received: 2021-10-27; Revised: 2022-01-26

基金项目: 湖北省重点研发计划 (2021BID010)

Fund: Supported by the Key Research and Development Plan of Hubei Province (2021BID010)

作者简介: 黄天纵 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: HUANG Tian-zong (1995—), Male, Postgraduate, Research focus: materials surface engineering.

通讯作者: 陈辉 (1985—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: CHEN Hui (1985—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: materials surface engineering.

引文格式: 黄天纵, 吴勇, 陈辉, 等. 基体偏压对 PEMFC 不锈钢双极板 Cr-N 改性涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 375-383.

HUANG Tian-zong, WU Yong, CHEN Hui, et al. Effect of Substrate Bias on Properties of Cr-N Modified Coatings for PEMFC Stainless Steel Bipolar Plate[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 375-383.

prepared on SS316L bipolar plates by pulsed DC magnetron sputtering. The composition and structure of the film were detected and analyzed by scanning electron microscope, XRD diffractometer and electron probe analyzer. The conductivity, corrosion resistance and hydrophobicity of the films were characterized by contact resistance test, electrochemical corrosion test and contact angle test. The structure of the film was mainly composed of Cr and Cr₂N, and the composition of each group of samples was similar. With the increase of substrate negative bias during deposition, the structure of the film became more compact. The corrosion resistance of the coated sample was better than that of the substrate SS316L. When the negative bias voltage of the substrate is 400 V, the corrosion current density of the sample was the lowest, which was $3.49 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; The conductivity of coated samples was better than that of substrate SS316L. When the substrate was negative bias voltage of 200 V, the conductivity of bipolar plate was the best, and the surface contact resistance was $8.02 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. If the substrate negative bias voltage continues to increase, the contact resistance of bipolar plate will decrease. With the increase of deposition bias, the content of N in the film increases slightly. The deposition of the film significantly improved the conductivity, corrosion resistance and hydrophobicity of SS316L bipolar plate. Compared with the substrate, the self corrosion potential increased by 411 mV and the corrosion current density decreased by two orders of magnitude. The higher substrate negative bias during deposition was more significant for the improvement of the conductivity and corrosion resistance of the bipolar plate, but the higher substrate negative bias leads to the fine grains and good compactness of the film, which will affect the electrical conductivity of the film.

KEY WORDS: proton exchange membrane fuel cell; stainless steel bipolar plate; surface modification; bias voltage; Cr-N thin film; corrosion resistance; electrical conductivity

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种以氢气和氧气为原料, 通过它们之间的反应将化学能转化为电能的能量转化装置, 反应的副产物仅有水和热, 具有对环境友好、能量转换效率高、工作温度低、噪声低等优势^[1-4]。由于化石燃料的储量日趋减少, 并且燃烧后生成的 CO₂ 和 SO₂ 等气体排放到大气后会对环境造成严重污染。PEMFC 作为汽车动力装置具有很广阔的应用前景, 但其成本一直居高不下, 严重阻碍了 PEMFC 技术的进一步发展^[5-7]。双极板是 PEMFC 的重要组成部分, 具有运输反应原料、传导电流、排出反应副产物、支撑整个电堆等作用, 占总体成本的 25% 左右^[8]。早期石墨常用来制作双极板, 制成品的耐腐蚀性和导电性优异, 工艺成熟稳定^[9-10]。但石墨双极板脆性大, 硬度低, 虽然通过加厚每片双极板可以维持性能, 但在使用过程中仍容易产生裂纹, 更不适用于家用车等小型车辆^[11]。不锈钢双极板具有优良的导电性和机械强度, 制备成本低, 易于加工成形^[12-13]。但在 PEMFC 的服役环境 (pH=2~3) 中会被腐蚀粒子侵蚀, 接触电阻会由于表面形成的钝化膜而显著增大, 金属离子溶于溶液更会引发质子交换膜中毒, 降低电池的工作效率以及使用寿命^[14]。因此, 常对金属双极板表面进行改性, 以改善其耐腐蚀性能及接触电阻^[15-18]。Cr 是 SS316L 的重要组成元素, 其添加对不锈钢的耐腐蚀性有显著提升^[19]。金属的氮化物涂层也常用作双极板表面的防护涂层^[20]。Haye 等^[21]使用 316L 不锈钢作为基材, 镀膜方式选用反应磁控溅射制得了耐腐蚀性与导电性优异的 Cr-N 薄膜, 并且对双极板模拟冲压加工后, 其性能依旧稳定。Oliver

等^[22]使用 PVD 的手段于 SS316L 上制得的 Cr-N 涂层在模拟 PEMFC 运行环境中表现出了很好的耐腐蚀性, 导电性也有很大的提升。根据 Tang 等^[23]的试验结果, 薄膜沉积时施加基体偏压可以增加对沉积粒子的吸引力, 不同的基体偏压会影响薄膜的沉积速率以及晶粒大小, 从而进一步影响薄膜的性能。本文采用直流脉冲磁控溅射技术, 在不同的基体负偏压下于不锈钢双极板上沉积了 Cr-N 薄膜, 通过检测其微观组织结构、表面接触电阻和腐蚀电流密度等, 寻找合适的基体负偏压以制得综合性能优异的 Cr-N 改性双极板。

1 试验

1.1 涂层制备

基材使用 SS316L (具体成分见表 1), 规格为 60 mm×60 mm×0.1 mm, 用于检测薄膜的性能指标。已抛光的 N 型单晶 (111) Si 片, 规格为 20 mm×10 mm×1 mm, 用于检测薄膜的成分和结构。使用多功能 PVD 沉积系统, 调整沉积时的基体偏压为 0、-100、-200、-300、-400 V, 沉积 Cr-N 薄膜, 具体沉积参数如表 2 所示。样品固定于定制的转架, 靶材与基体的间距为 150 mm。靶材使用纯度为 99.99% 的 Cr 靶, 规格为 800 mm×200 mm×5 mm。气体使用高纯氩气 (99.999%) 与高纯氮气 (99.999%)。

试验前对 SS316L 和 Si 片进行预处理, 依次放入丙酮和无水乙醇中超声清洗 15 min, 去除试样表面吸附的颗粒以及油脂。清洗完成后将试样吹干, 放入腔

表 1 SS316L 的化学成分
Tab.1 Chemical composition of SS316L

wt.%							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
≤0.030	≤1.000	≤2.000	≤0.045	≤0.030	16.000~18.000	10.000~14.000	2.000~3.000

表 2 Cr-N 薄膜的沉积工艺参数
Tab.2 Deposition process parameters of Cr-N films

Specimen number	Bias/V	Current/A	Time/h	Temperature/℃	Frequency/Hz	Pulse width/μs	Duty cycle/%
1	0	20	0.5	50	50	15	75
2	-100	20	0.5	50	50	15	75
3	-200	20	0.5	50	50	15	75
4	-300	20	0.5	50	50	15	75
5	-400	20	0.5	50	50	15	75

室, 固定在转架上。首先对腔室进行抽真空处理, 真空度需抽至低于 8×10^{-4} Pa。正式镀膜前通氩气, 流量为 500 mL/min, 加 500 V 基体负偏压对试样和腔室进行清洗, 腔室工作气压为 1.5 Pa, 持续 10 min。镀膜时通氩气和氮气, 其流量分别为 80 mL/min 和 20 mL/min, 腔室工作气压为 0.3 Pa, $P_{N_2}/(P_{N_2}+P_{Ar})=30\%$ 。试验结束后继续通氩气 30 min, 保护试样。

1.2 样品的组织观察及性能测试

使用日本电子公司的 JXA-8230 电子探针显微分析仪检测薄膜的成分。使用德国蔡司公司的 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电镜检测薄膜的表面以及截面形貌。使用荷兰帕纳科的公司的 Empyrean X 射线衍射仪表征 Cr-N 薄膜的相组成, 选用 Cu 的 $K\alpha$ 射线, 扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围为 $20^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。

根据 Wang 等^[24]的测试方式, 其原理如图 1 所示, 在镀金铜电极和试样中间夹两片碳纸, 用来模拟实际工作环境中的气体扩散层。使用 WHCL-XPI-001 型接触电阻测试仪测试试样的表面接触电阻。测试温度为 25 ℃, 双极板样品切割为 50 mm×50 mm 的正方形, 碳纸使用 TORAY 疏水碳纸 (TGP-H-090)。为方便测试并保护镀金铜电极, 碳纸切割成 53 mm×53 mm 的正方形, 加载力为 0.1~1.5 MPa, 在此范围内测量试样的接触电阻随加载力的变化。

电化学测试采用三电极系统, 通过 CHI660E 电化学工作站完成测试。根据国标 GB/T 20042.6—2011^[25], 将镀膜后的 SS316L 进行切割, 使用丙酮和去离子水清洗, 在测试中只露出 10 mm×10 mm 的正方形区域作为工作电极, 参比电极选用饱和甘汞电极, 辅助电极选用铂片电极。腐蚀介质选用 80 ℃、0.05 mol/L 的 H_2SO_4 和 5×10^{-6} mol/L 的 F 组成的腐蚀溶液。测试之前首先进行 30 min 的开路电位测量。动电位极化曲线测试范围为 -0.5~0.9 V, 扫描速率为 1 mV/s。恒电位极化曲线的测试时间为 2 h, 模拟 PEMFC 工作的阳极环境设定电压为 -0.1 V (vs. SCE),

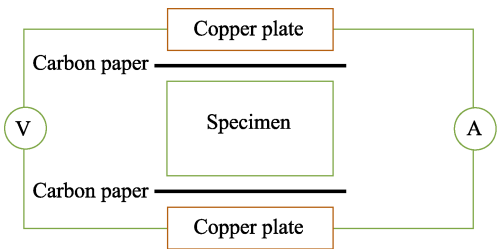


图 1 表面接触电阻测量原理示意图
Fig.1 Schematic diagram of measuring principle of surface contact resistance

并向其中通入氢气; 阴极环境设定电压为 0.6 V (vs. SCE), 并向其中通入空气。使用德国 Dataphysics 公司的 OCA20 接触角测量仪检测 SS316L 与镀膜试样的接触角。采用悬滴法进行测量, 每个试样选取 3 个位置进行检测, 计算取平均值作为试样的接触角。

2 结果及分析

2.1 薄膜的成分及结构分析

不同偏压下沉积薄膜的成分如表 3 所示。试验中没有改变氮气与氩气的流量比, 并且靶材的放电功率不变, 氮气所占分压较低, 故薄膜中 Cr 的含量较多。随基体负偏压的增加, 薄膜中的 N 含量稍有提升。

薄膜的 XRD 图谱如图 2 所示, 每个图谱的形状大致相同, 均只有 1 个单峰。衍射峰有明显的宽化现象, 应为不同的衍射峰叠加形成。未加偏压试样的衍射峰强度高, 随着偏压的增高, 衍射峰趋于平缓。

表 3 不同偏压下薄膜的成分
Tab.3 Composition of thin films at different bias voltage
wt.%

Component	0 V	-100 V	-200 V	-300 V	-400 V
Cr	76.55	76.38	75.97	74.59	74.05
N	23.45	23.62	24.03	25.41	25.95

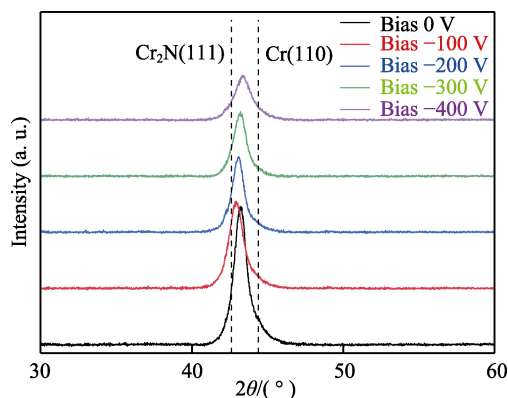


图2 Cr-N 薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of Cr-N thin films

N_2 作为反应气体, 其流量比影响薄膜的结构与成分。根据试验中使用的 N_2 流量分析, 并根据表 3 中 N 含量推断, 衍射峰应为 $Cr_2N(111)$ 和 $Cr(110)$ 的混合峰。根据 Lin 等^[26]的研究结果, 在 N_2 流量很低 (10%) 的条件下沉积的 Cr-N 涂层会形成少量 N 原子掺杂的 bcc-Cr 结构, 因为 N 原子的引入, Cr 晶格会发生晶

格畸变, 衍射峰会从标准的 $Cr(110)$ 稍向小角度移动。随着 N_2 流量的升高, 薄膜中会出现 Cr_2N 相, 而单相 Cr_2N 较难制得, 通常会与 Cr、CrN 等相共存^[27]。

2.2 薄膜的表面及截面形貌

不同偏压下试样的表面形貌由图 3 所示。从图 3 中可以观察到, 各试样的表面形貌呈现出了明显的晶体特征, 表面致密, 没有明显的缺陷, 不加偏压沉积的 Cr-N 薄膜晶粒较为粗大, 晶粒间隙与施加负偏压的几组试样相比明显较大。沉积时的基体负偏压较低, 粒子的能量也较低, 从靶材沉积到基体的时间较长, 过程中粒子之间的碰撞会导致更多的能量损失, 基体表面的薄膜比较疏松, 晶粒间隙较大^[28]。随着基体负偏压的增高, 气体的离化率提高, Ar^+ 以较高的能量轰击基体表面后会给予沉积粒子较大的迁移能, 薄膜致密性越来越好, 晶粒尺寸明显减小。偏压增高还使得单位时间内基体会吸附更多的沉积粒子, 形核速率增大, 越来越多的粒子沉积到基体表面, 导致晶粒没有足够的时间长大从而形成细晶紧密排列。

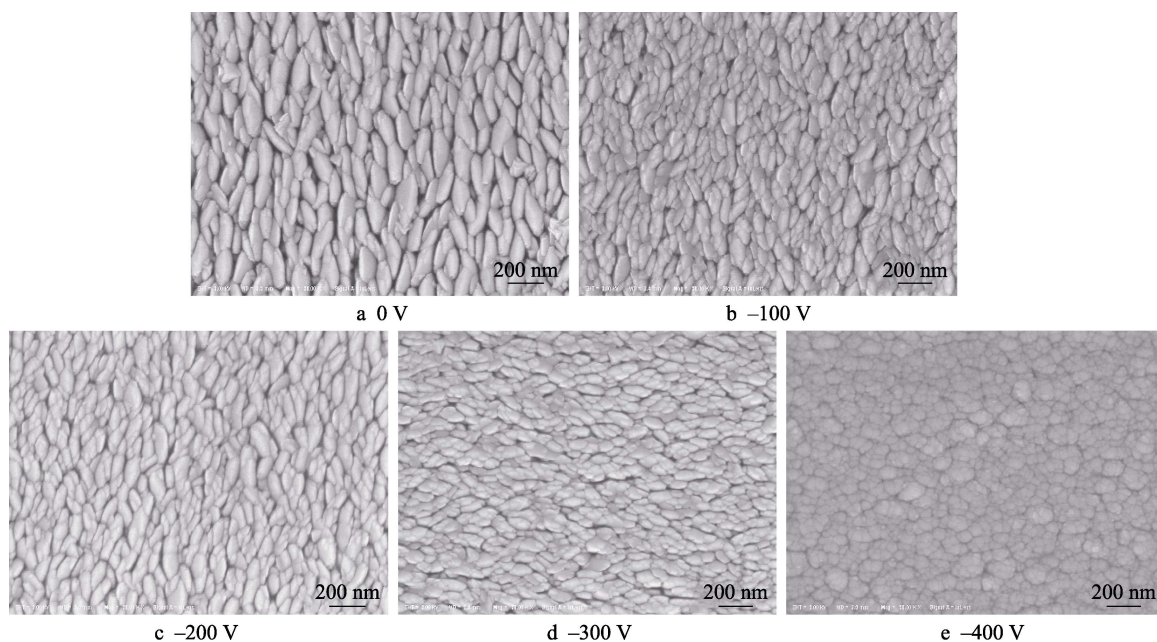


图3 不同偏压下 Cr-N 表面的 SEM 形貌
Fig.3 SEM of surface morphology of Cr-N at different bias voltage

不同偏压下试样的表面形貌由图 4 所示, 薄膜结构呈现明显的柱状晶, 厚度分别为 1.63、1.61、1.58、1.40、1.38 μm 。在基体附近晶粒细小, 没有明显缺陷, 随着涂层的生长, 柱状晶逐渐生长粗大。沉积时的基体负偏压增大, 薄膜的厚度逐渐减小, 减慢了柱状晶长大的趋势, 薄膜中细小柱状晶的含量增多, 柱状晶尺寸也逐渐减小。Jang 等^[29]和 Sui 等^[30]使用磁控溅射方式制备的薄膜也有柱状晶随薄膜厚度的增加而生长粗大的现象。偏压较大时沉积速率较慢, 可能的原因有: (1) 偏压较高时薄膜结构致密, 晶粒之间的间

隙小, 堆叠紧密, 厚度较低; (2) Ar^+ 到达基体的能量较大, 对沉积在基体表面的粒子产生较大的轰击作用, 导致位于表面疏松薄膜的沉积粒子会被重新激发离开基体表面, 薄膜厚度减小, 沉积速率降低。

2.3 薄膜的导电性能

图 5 为 5 组试样与 TORAY 疏水碳纸之间随压力变化的表面接触电阻图。表 4 为各试样的表面粗糙度。压力对表面接触电阻的影响显著, 最初的加压阶段各试样表面接触电阻下降明显, 这与不锈钢具有一

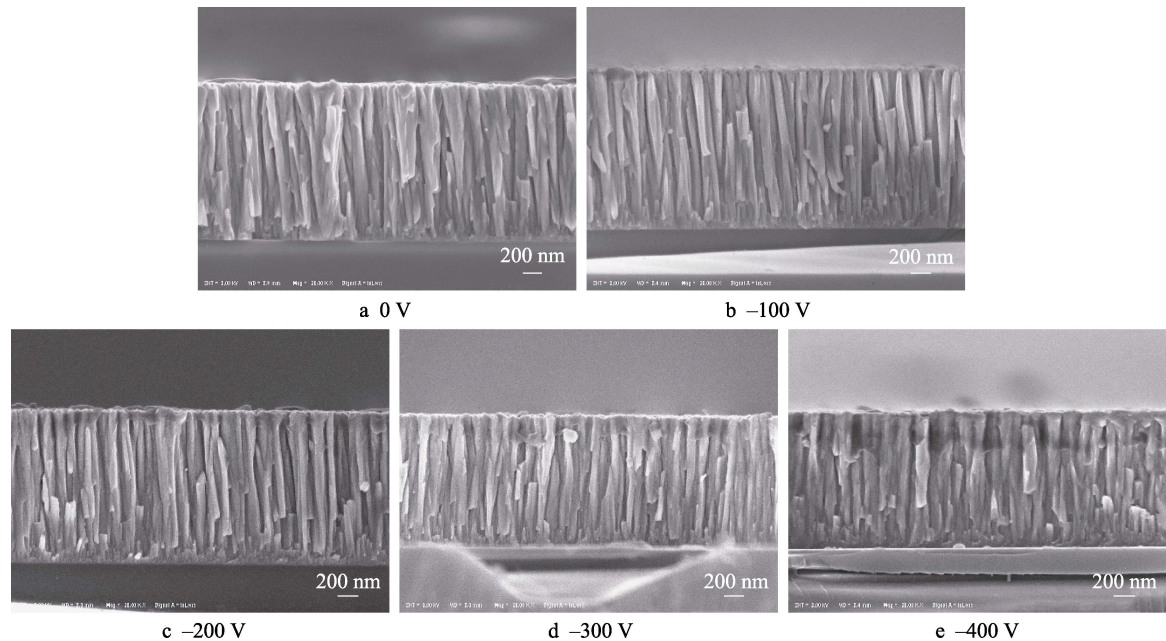


图 4 不同偏压下 Cr-N 截面的 SEM 形貌
Fig.4 SEM of Cr-N section morphology at different bias voltage

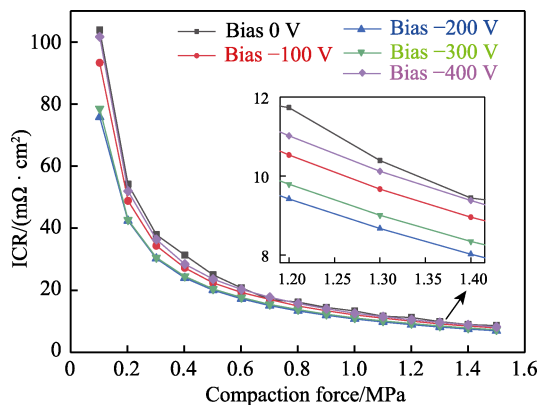


图 5 不同偏压下各试样的表面接触电阻
Fig.5 The surface contact resistance of each sample under different bias voltage

表 4 各试样的表面粗糙度
Tab.4 Surface roughness of each sample

nm				
0 V	-100 V	-200 V	-300 V	-400 V
51	33	25	14	8

定的弹性,并且在微观层面上,表面存在一定程度的弯曲,加压初期与碳纸的接触面积增大明显有关。0.6 MPa 后表面接触电阻下降变缓,这是由于不锈钢表面发生的形变已经趋于极限,接触面积几乎没有变化。5 组试样(按施加基体偏压 0~400 V 排序)在 1.4 MPa 的接触电阻分别为 9.45、8.96、8.02、8.35、9.38 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 不锈钢因为表面存在钝化膜,所以表面接触电阻较大。试验中使用的基材 SS316L 的表面接触电阻为 116.18 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 5 组试样的表面接触电阻均比 SS316L 有了明显提升,均符合美国能源部

(DOE)规定的在 1.4 MPa 下表面接触电阻要低于 10 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的要求。随基体负偏压的增大,表面接触电阻先下降,在-200 V 时表面接触电阻最低,继续增大基体负偏压,表面接触电阻呈上升趋势。基体负偏压较大时,材料的表面接触电阻上升的原因有:(1)随着试样表面粗糙度的减小,表面接触电阻会先减小后增大^[31],因为碳纸表面分布的碳纤维会使其具有一定纹理,试样具有一定的粗糙度可以增加与碳纸的接触面积,表面粗糙度过大,凹凸不平的表面会阻碍电子运动,粗糙度太低又会减小碳纸与试样的接触面积;(2)较高的基体负偏压导致薄膜的表面结构致密,也对电子在薄膜表面的传导造成阻碍,使得表面接触电阻增大;(3)偏压较高时,薄膜成分中的 N 含量稍高, Cr_2N 含量较多,而 Cr_2N 对体系的耐腐蚀性贡献较大,导电性稍差,导致薄膜试样的表面接触电阻升高。

2.4 薄膜的耐腐蚀性能

图 6 为 SS316L 与镀 Cr-N 试样在模拟 PEMFC 工作环境下的动电位极化曲线。表 5 为基材与各试样的自腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (J_{corr})、塔菲尔曲线的阴极斜率 (β_c) 与阳极斜率 (β_a)。SS316L 表面存在的缺陷较多,耐腐蚀性较差,自腐蚀电位为 -0.317 V。镀膜试样的自腐蚀电位均较基材向正移,腐蚀电流密度也有了明显的提升,证明 Cr-N 薄膜的沉积提高了双极板材料的耐腐蚀性。不同于基体材料,镀 Cr-N 材料没有发生明显的钝化现象,长时间服役下对材料表面接触电阻的影响较小。随着基体负偏压的增加,腐蚀电流密度呈逐渐减小的趋势,较 SS316L 的腐蚀电流密度 $5.39\times10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 提升明显,

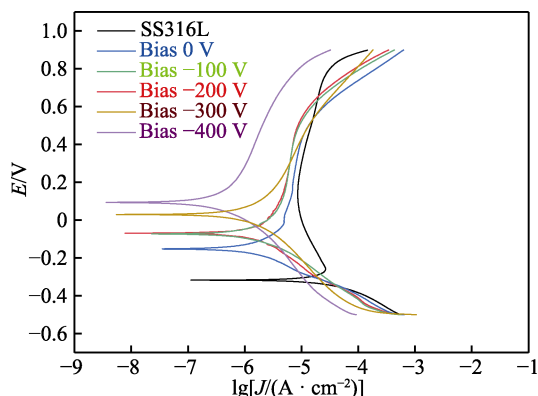


图6 基材与5组试样的动电位极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of substrate and 5 groups of samples

减小了1~2个数量级, -400 V时沉积的试样的腐蚀电流密度最低, 达到了 $3.49 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。

根据公式(1)和公式(2)^[32-33]可以计算各试样的极化电阻 R_p 和镀膜试样的孔隙率 P 。其中 β_c 代表阴极斜率, β_a 代表阳极斜率, J_{corr} 为试样的腐蚀电流密度, ΔE_{corr} 为镀膜试样与基材的自腐蚀电位差值。由表6可知, 镀膜试样的极化电阻均较基材有1个数量级以上的提升, 并且随基体负偏压的增加, 极化电阻逐渐增大, 孔隙率逐渐减少, 由1.920%降至0.050%。从SEM结果可知, 基体负偏压越大, 薄膜的结构越致密, 表面孔隙越少, 对外界腐蚀环境中离子的阻挡作用越好, 对材料的耐腐蚀性提升越大。

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_b}{2.33 J_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

表5 基材与各试样的 E_{corr} 、 J_{corr} 、 β_c 与 β_a

Tab.5 The value of E_{corr} 、 J_{corr} 、 β_c and β_a of substrate and each sample

Specimen	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
SS316L	-0.317	5.39×10^{-5}	-143	362
0 V	-0.152	2.61×10^{-6}	-152	225
-100 V	-0.073	1.84×10^{-6}	-170	293
-200 V	-0.069	1.62×10^{-6}	-151	276
-300 V	0.030	9.67×10^{-7}	-175	220
-400 V	0.094	3.49×10^{-7}	-157	262

表6 基材与各试样的极化电阻与孔隙率

Tab.6 The polarization resistance and porosity of the substrate and each sample

Specimen	Polarization resistance/($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Porosity/%
SS316L	8.19×10^2	
0 V	1.49×10^4	1.920
-100 V	2.51×10^4	0.693
-200 V	2.59×10^4	0.656
-300 V	4.32×10^4	0.209
-400 V	1.20×10^5	0.050

$$P = \frac{R_{p(\text{substrate})}}{R_{p(\text{film})}} \times 10^{-|\Delta E_{\text{corr}} - \beta_{a(\text{substrate})}|} \quad (2)$$

图7和图8分别是SS316L与5组试样在阳极与阴极的恒电位极化曲线。镀膜试样的稳定性较好, 腐蚀电流密度均低于基材。施加-400 V基体偏压的Cr-N试样的性能最好, 在阴极中的腐蚀电流密度变化于15 min后趋于稳定, 维持在 $1.10 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 左右, 低于SS316L在阴极中的腐蚀电流密度 $5.97 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; 阳极中的腐蚀电流密度变化逐渐趋于缓慢, 但腐蚀电流密度需较长时间趋于稳定, 说明阳极通 H_2 的测试条件对试样在腐蚀环境中的稳定性影响较大, 最终下降到 $4.88 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 左右, 低于SS316L在阳极中的腐蚀电流密度 $5.20 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。

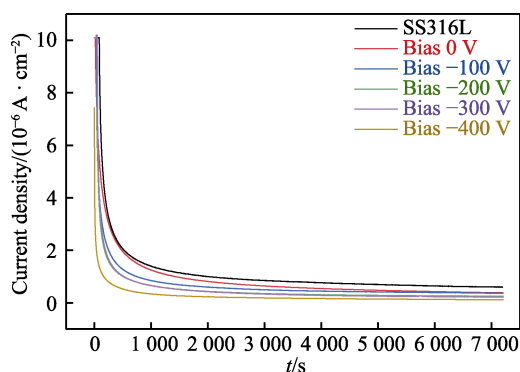


图7 基材与5组试样的阴极恒电位极化曲线
Fig.7 Cathodic potentiostatic polarization curves of substrate and 5 groups of samples

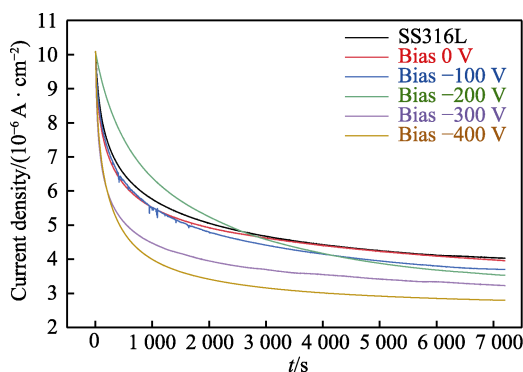


图8 基材与5组试样的阳极恒电位极化曲线
Fig.8 Anodic potentiostatic polarization curves of substrate and 5 groups of samples

2.5 薄膜的疏水性能

双极板的疏水性能影响燃料电池系统的水管理的稳定运行与工作效率, 尤其在较高的电流密度下, 液态水会使双极板在工作环境中的腐蚀速率增大。样品的接触角越大, 越容易排出反应中生成的水, 保持试样表面较低的润湿性和较高的表面能, 对耐腐蚀性也有一定的贡献。图9为基材SS316L与Cr-N改性试样的接触角。基材SS316L的接触角为 72.7° , 不同

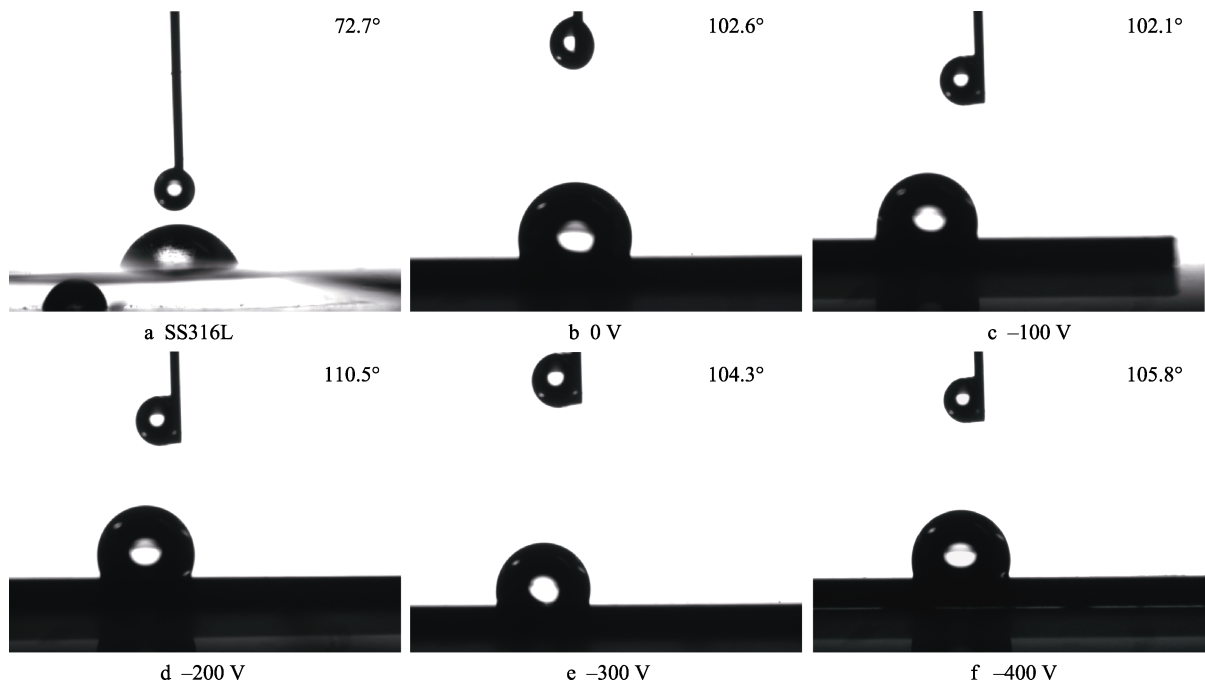


图 9 SS316L 与 Cr-N 改性试样的接触角
Fig.9 Contact angle between SS316L and Cr-N modified samples

基体负偏压下沉积的试样的接触角如表 7 所示,与基材接触角相比提升 40%~52%。

表 7 不同偏压下试样的接触角
Tab.7 Contact angle of sample under different bias voltage (°)

0 V	-100 V	-200 V	-300 V	-400 V
102.6	102.1	110.5	104.3	105.8

3 结论

1)通过直流脉冲磁控溅射沉积的 Cr-N 改性涂层主要有 Cr 和 Cr₂N 组成,晶粒呈柱状晶生长。基体负偏压的改变对薄膜成分没有明显影响。

2) Cr-N 涂层的沉积对 SS316L 的耐腐蚀性、导电性及疏水性均有明显提升。

3) 制备过程中使用的基体负偏压越大,薄膜表面越致密,晶粒尺寸越小,薄膜的孔隙率越低,双极板的耐腐蚀性越好。随着基体负偏压的增大,双极板的表面接触电阻呈先下降后上升的趋势。沉积时基体偏压为-400 V 时制得的试样的综合性能最好,薄膜的孔隙率最低,为 0.050%,其耐腐蚀电流密度为 3.49×10⁻⁷ A/cm²,表面接触电阻为 9.38 mΩ·cm²,接触角为 105.8°,各性能指标均符合 DOE 的要求。

参考文献:

[1] 李伟,李争显,刘林涛,等. 质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10):

81-89.
LI Wei, LI Zheng-xian, LIU Lin-tao, et al. Research Progress on Surface Modification of Metal Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 81-89.
[2] WILBERFORCE T, ALASWAD A, PALUMBO A, et al. Advances in Stationary and Portable Fuel Cell Applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(37): 16509-16522.
[3] WILBERFORCE T, EL-HASSAN Z, KHATIB F N, et al. Developments of Electric Cars and Fuel Cell Hydrogen Electric Cars[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(40): 25695-25734.
[4] 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.
[5] OGUNGBEMI E, IJAODOLA O, KHATIB F N, et al. Fuel Cell Membranes-Pros and Cons[J]. Energy, 2019, 172: 155-172.
[6] DAS H S, TAN C W, YATIM A H M. Fuel Cell Hybrid Electric Vehicles: A Review on Power Conditioning Units and Topologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 268-291.
[7] 邹彦文, 张杰, 贺俊, 等. 质子交换膜燃料电池复合材料双极板的研究[J]. 新型炭材料, 2004, 19(4): 303-308.
ZOU Yan-wen, ZHANG Jie, HE Jun, et al. A Study of a Composite Bipolar Plate for PEMFC[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(4): 303-308.

- [8] 何帅. 不锈钢表面沉积 N 掺杂与 Cr/N 共掺杂 DLC 薄膜的耐腐与导电性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019: 1-7.
HE Shuai. Study on Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of N-Doped and Cr/N Co-Doped DLC Film Deposited on Stainless Steel Surface[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019: 1-7.
- [9] 樊润林, 彭宇航, 田豪, 等. 燃料电池复合石墨双极板基材的研究进展: 材料、结构与性能[J]. 物理化学学报, 2021, 37(9): 102-117.
FAN Run-lin, PENG Yu-hang, TIAN Hao, et al. Graphite-Filled Composite Bipolar Plates for Fuel Cells: Material, Structure, and Performance[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(9): 102-117.
- [10] 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.
- [11] 韩永芹. 质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展[J]. 能源技术, 2005, 26(4): 155-157.
HAN Yong-qin. Research of Progress of Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Energy Technology, 2005, 26(4): 155-157.
- [12] 李俊超, 王清, 蒋锐, 等. 质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(15): 2584-2595.
LI Jun-chao, WANG Qing, JIANG Rui, et al. Research Progress of Bipolar Plate Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Materials Review, 2018, 32(15): 2584-2595.
- [13] SHAIGAN Ni-ma, YUAN Xiao-zi, GIRARD F, et al. Standardized Testing Framework for Quality Control of Fuel Cell Bipolar Plates[J]. Journal of Power Sources, 2021, 482: 228972.
- [14] YI Pei-yun, ZHANG Wei-xin, BI Fei-fei, et al. Microstructure and Properties of A-C Films Deposited under Different Argon Flow Rate on Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, 410-411: 188-195.
- [15] DONG Zhi-hao, ZHOU Tong, LIU Jie, et al. Performance of Surface Chromizing Layer on 316L Stainless Steel for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(39): 22110-22121.
- [16] DONG Hong-ming, HE Zhen, ZHANG S, et al. Effect of Temperature and Bias Voltage on Electrical and Electrochemical Properties of Diamond-Like Carbon Films Deposited with HiPIMS[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 987-993.
- [17] YI Pei-yun, PENG Lin-fa, ZHOU Tao, et al. Cr-N-C Multilayer Film on 316L Stainless Steel as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(3): 1535-1543.
- [18] JIN Jie, ZHU Zheng-xu, ZHENG Da-cai. Influence of Ti Content on the Corrosion Properties and Contact Resistance of CrTiN Coating in Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(16): 11758-11770.
- [19] 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.
- [20] MANI S P, ANANDAN C, RAJENDRAN N. Formation of a Protective Nitride Layer by Electrochemical Nitridation on 316L SS Bipolar Plates for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)[J]. RSC Advances, 2015, 5(79): 64466-64470.
- [21] HAYE E, DESCHAMPS F, CALDARELLA G, et al. Formable Chromium Nitride Coatings for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stainless Steel Bipolar Plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(30): 15358-15365.
- [22] LAVIGNE O, ALEMANY-DUMONT C, NORMAND B, et al. Thin Chromium Nitride PVD Coatings on Stainless Steel for Conductive Component as Bipolar Plates of PEM Fuel Cells: Ex-Situ and In-Situ Performances Evaluation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(14): 10789-10797.
- [23] TANG Jian-fu, LIN C Y, YANG Fu-chi, et al. Influence of Nitrogen Content and Bias Voltage on Residual Stress and the Tribological and Mechanical Properties of CrAlN Films[J]. Coatings, 2020, 10(6): 546.
- [24] WANG He-li, SWEIKART M A, TURNER J A. Stainless Steel as Bipolar Plate Material for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115(2): 243-251.
- [25] GB/T 20042.6—2011, 质子交换膜燃料电池 第 6 部分: 双极板特性测试方法[S].
GB/T 20042.6—2011, Proton Exchange Membrane Fuel Cell Part 6: Test Methods for Bipolar Plate Characteristics[S].
- [26] LIN J, WU Z L, ZHANG X H, et al. A Comparative Study of CRNX Coatings Synthesized by Dc and Pulsed Dc Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(6): 1887-1894.
- [27] KONG Qing-hua, JI Li, LI Hong-xuan, et al. Composition, Microstructure, and Properties of CRNX Films Deposited Using Medium Frequency Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 2269-2274.
- [28] 刘晴. 磁控溅射低温制备 Cr/CrN 薄膜与性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019: 25-30.
LIU Qing. Study on Preparation and Properties of Cr/CrN Films by Magnetron Sputtering at Low Temperature[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2019: 25-30.
- [29] JANG B K, MATSUBARA H. Microstructure of Nanoporous Yttria-Stabilized Zirconia Films Fabricated by EB-PVD[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(9): 1585-1590.
- [30] SUI Xu-dong, LI Guo-jian, JIANG Chen-jie, et al. Improved Surface Quality of Layered Architecture TiAl-TaN/Ta Coatings for High Precision Micromachining[J].

- Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 298-303.
- [31] STEIN T, EIN-ELI Y. Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Bipolar Plates Prepared from a Physical Vapor Deposition (PVD) Titanium Nitride (TiN) Coated AISI416 Stainless-Steel[J]. SN Applied Sciences, 2019, 1(11): 1-12.
- [32] XU Xiao-wei, ZHOU Yong, LIU Lin-lin, et al. Corrosion Behavior of Diamond-Like Carbon Film Induced by Al/Ti Co-Doping[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 144877.
- [33] LI Hao, ZHANG Chuan, LIU Chan, et al. Improvement in Corrosion Resistance of CrN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 365: 158-163.

责任编辑: 万长清

(上接第 274 页)

- [20] 冯茜, 李擎, 全威, 等. 多目标粒子群优化算法研究综述[J]. 工程科学学报, 2021, 43(6): 745-753.
- FENG Qian, LI Qing, QUAN Wei, et al. Overview of Multiobjective Particle Swarm Optimization Algorithm[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(6): 745-753.
- [21] 岳彩通, 梁静, 瞿博阳, 等. 多模态多目标优化综述[J]. 控制与决策, 2021, 36(11): 2577-2588.
- YUE Cai-tong, LIANG Jing, QU Bo-yang, et al. A Survey on Multimodal Multiobjective Optimization[J]. Control and Decision, 2021, 36(11): 2577-2588.
- [22] 刘建宁, 李占锋, 司宇. 一种航空薄壁件铣削加工变形补偿算法[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2015(11): 33-36.
- LIU Jian-ning, LI Zhan-feng, SI Yu. A Method of Machining Deformation Compensation for Aeronautical Thin-Walled Parts[J]. Modular Machine Tool & Automatic Manufacturing Technique, 2015(11): 33-36.
- [23] 韩振宇, 金鸿宇, 付云忠, 等. 基于有限元数值模型和进给速度优化的薄壁件侧铣变形在线控制[J]. 机械工程学报, 2017, 53(21): 190-199.
- HAN Zhen-yu, JIN Hong-yu, FU Yun-zhong, et al. FEM Numerical Model and Feedrate Optimization Based On-Line Deflection Control of Thin-Walled Parts in Flank Milling[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(21): 190-199.
- [24] XIANG Yi, ZHOU Yu-ren, LI Mi-qing, et al. A Vector Angle-Based Evolutionary Algorithm for Unconstrained Many-Objective Optimization[J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2017, 21(1): 131-152.
- [25] ZITZLER E, THIELE L, LAUMANN M, et al. Performance Assessment of Multiobjective Optimizers: An Analysis and Review[J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2003, 7(2): 117-132.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 316 页)

- [25] 何康, 黄春, 姜浩, 等. 基于 MPI 的高精度归约函数设计与实现[J]. 计算机工程与科学, 2021, 43(4): 594-602.
- HE Kang, HUANG Chun, JIANG Hao, et al. Design and Implementation of a High-Precision Reduction Function Based on MPI[J]. Computer Engineering & Science, 2021, 43(4): 594-602.
- [26] 杨军, 康敏. 基于三弯矩法的环曲面金刚石切削刀具路径规划及其仿真分析[J]. 中国机械工程, 2018, 29(13): 1580-1587.
- YANG Jun, KANG Min. Tool Path Generation and Simulation for Diamond Turning of Toric Surfaces Using Three Bending Moment Method[J]. China Mechanical Engineering, 2018, 29(13): 1580-1587.
- [27] 马富荣. 自由光学曲面的慢刀伺服车削及仿真[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- MA Fu-rong. Free-Form Optical Surface Processing in Slowing Tool Turning and Simulation[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.

责任编辑: 万长清

(上接第 355 页)

- [30] STOERZINGER K A, RISCH M, HAN Bing-hong, et al. Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10): 6021-6031.
- [31] SUNTIVICH J, GASTEIGER H A, YABUUCHI N, et al. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries[J]. Nature Chemistry, 2011, 3: 546-550.
- [32] BROUSSE T, BÉLANGER D, LONG J W. To Be or not to Be Pseudocapacitive? [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(5): A5185-A5189.
- [33] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1597.
- [34] HE Xin-yi, LIU Qi, LIU Jing-yuan, et al. High-Performance All-Solid-State Asymmetrical Supercapacitors Based on Petal-Like NiCo₂S₄/Polyaniline Nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 134-143.
- [35] DIRICAN M, YANILMAZ M, ASIRI A M, et al. Polyaniline/MnO₂/Porous Carbon Nanofiber Electrodes for Supercapacitors[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 861: 113995.

责任编辑: 彭颀