

TA1 双极板磁控溅射不同过渡层的 碳涂层改性研究

蔡锦钊¹, 宓保森¹, 陈卓^{1,2}, 秦子威^{1,2}, 汪宏斌^{1,3}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 畔星科技(浙江)有限公司, 浙江 金华 321000; 3. 上海金属零部件绿色再制造工程技术研究中心, 上海 200444)

摘要: 目的 改善 TA1 双极板的耐腐蚀性和导电性能, 提高转换效率和使用寿命。方法 采用多梯度复合涂层思路, 利用闭合场非平衡磁控溅射技术, 在 TA1 基体表面制备了 Ti/CrN/a-C、Ti/TiN/a-C 和 Ti/TiCrN/a-C 等 3 种不同过渡层的碳涂层。分别通过扫描电镜、拉曼光谱、光电子能谱、电化学极化测试和表面接触电阻测试分析了碳涂层的表面形貌、成键杂化形式、杂化含量比例、耐蚀性能和导电性能。结果 3 种不同过渡层的碳涂层与基体结合良好, 都呈无定形碳分布, 但形貌结构相差较大。其中 Ti/TiN/a-C 涂层的 A_D/A_G 值最大, 达到 4.26, 且碳原子中 C-sp² 杂化含量比例最高, 达到 79.32%。而 Ti/TiCrN/a-C 涂层的 FWHM(G) 最大, 达到 137.29, 且碳原子中 C-sp³ 杂化含量比例最高, 达到 26.03%。3 种不同过渡层的碳涂层与 TA1 基体相比, 耐腐蚀性明显提高, 其中 Ti/TiCrN/a-C 涂层的耐蚀性能最优异, 动电位和恒电位腐蚀电流密度分别为 7.81×10^{-7} 、 8.14×10^{-7} A/cm², 小于 TA1 基体的 2.76×10^{-6} 、 3.21×10^{-6} A/cm²。此外, 在 1.4 MPa 的压紧力下, 不同过渡层 (Ti/CrN/a-C、Ti/TiN/a-C、Ti/TiCrN/a-C) 的碳涂层的表面接触电阻分别为 12.3、5.4、6.5 mΩ·cm², 小于 TA1 基体的 93.5 mΩ·cm², 大约降低了 1 个数量级。结论 通过不同元素掺杂和控制工艺参数靶流, 获得了成分梯度变化的不同氮化物过渡层, 影响最外面工作层纯碳的沉积效果, 改变其微观形貌与结构, 从而影响导电性和耐腐蚀性能。

关键词: TA1; 过渡层; 碳涂层; 耐腐蚀性; 表面接触电阻

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0218-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.021

Modification of Carbon Coatings with Different Transition Layers on TA1 Bipolar Plate by Magnetron Sputtering

CAI Jin-zhao¹, MI Bao-sen¹, CHEN Zhuo^{1,2}, QIN Zi-wei^{1,2}, WANG Hong-bin^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Panxing Technology (Zhejiang) Co., Ltd., Zhejiang Jinhua 321000, China; 3. Shanghai Metal Parts Green Remanufacturing Engineering Technology Research Center, Shanghai 200444, China)

收稿日期: 2021-06-04; 修订日期: 2021-10-12

Received: 2021-06-04; Revised: 2021-10-12

作者简介: 蔡锦钊 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为质子交换膜燃料电池双极板表面改性研究。

Biography: CAI Jin-zhao (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: surface modification of proton exchange membrane fuel cell bipolar plate.

通讯作者: 汪宏斌 (1970—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为再制造工程及表面工程。

Corresponding author: WANG Hong-bin (1970-), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: remanufacturing engineering and surface engineering.

引文格式: 蔡锦钊, 宓保森, 陈卓, 等. TA1 双极板磁控溅射不同过渡层的碳涂层改性研究[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 218-224.

CAI Jin-zhao, MI Bao-sen, CHEN Zhuo, et al. Modification of Carbon Coatings with Different Transition Layers on TA1 Bipolar Plate by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 218-224.

ABSTRACT: In order to improve the corrosion resistance and electrical conductivity of TA1 bipolar plate, enhance the conversion efficiency and service life. The idea of multi-gradient composite coating was adopted, the carbon coatings with three different transition layers of Ti/CrN/a-C, Ti/TiN/a-C and Ti/TiCrN/a-C are prepared on the surface of TA1 substrate by using closed field unbalanced magnetron sputtering technology. The surface morphology, bonding hybridization form, hybrid content ratio, corrosion resistance and electrical conductivity of the carbon coating are respectively analyzed by scanning electron microscopy, raman spectroscopy, photoelectron spectroscopy, electrochemical polarization and surface contact resistance test. The result shows the carbon coatings of the three different transition layers are well bonded to the matrix, and all have amorphous carbon distribution, but the morphology and structure are different. The A_D/A_G value of Ti/TiN/ a-C coating is the highest, reaching 4.26, and the proportion of C-sp² hybrid in carbon atom is the highest, reaching 79.32%. The FWHM(G) of Ti/TiCrN/ a-C coating is the highest, reaching 137.29, and the proportion of C-sp³ hybrid content in carbon atom is the highest, reaching 26.03%. Compared with TA1 matrix, the corrosion resistance of carbon coatings with three different transition layers is significantly improved. The corrosion resistance of Ti/TiCrN/ a-C coating is the best, The potentiodynamic and potentiostatic corrosion current densities are 7.81×10^{-7} A/cm² and 8.14×10^{-7} A/cm², respectively. It is smaller than 2.76×10^{-6} A/cm² and 3.21×10^{-6} A/cm² of TA1 matrix, respectively. In addition, the surface contact resistances of carbon coatings with three different transition layers are 12.3 mΩ·cm², 5.4 mΩ·cm² and 6.5 mΩ·cm² under 1.4 MPa compression force, respectively. which is less than 93.5 mΩ·cm² of TA1 matrix, it's about an order of magnitude lower through calculation. In conclusion, By doping different elements and controlling the target flow of process parameters, different nitride transition layers with varying composition gradient are deposited. which influences the deposition effect of pure carbon in the outermost working layer, and its morphology and structure are changed, thus its conductivity and corrosion resistance are improved.

KEY WORDS: TA1; transition layer; carbon coating; corrosion resistance; surface contact resistance

质子交换膜燃料电池是将化学能高效转化成电能的装置,主要由双极板、气体扩散层和膜电极等组成^[1]。作为重要组成部件之一的双极板,在分布反应气体、传导电流、支撑和排水等方面起重要作用,因此应具有良好的气密性、导电性、高的耐腐蚀性和一定的力学性能^[2]。双极板材料主要有石墨、金属和复合板 3 种^[3]。早年前,石墨由于好的导电性和耐腐蚀性被广泛用作双极板材料,然而,石墨的多孔结构导致气密性差、易脆,无法制成薄板。复合双极板虽然其强度和致密性都有所提升,但是加工成本很高,不适合商业化大规模生产。相比较而言,金属双极板综合性能优良,容易加工成薄板,因此被广泛商业化应用。金属双极板材料主要有不锈钢、铝和钛,与其他两者相比,钛板不仅具有更好的耐腐蚀性能和导电性,而且比强度更低,是制备轻质双极板的首选材料。然而质子交换膜燃料电池内部恶劣的酸性运行环境,金属双极板表面长期浸泡,无法避免腐蚀溶解,且易钝化形成氧化物,造成表面接触电阻增大,从而严重影响其转换效率^[4-6]。因此,为了改善金属双极板的综合性能,表面涂层改性显得尤为重要^[7-11]。

近年来,国内外许多科研团队开始集中钛双极板的改性研究。如 Zhang 等^[12]采用等离子体磁控溅射技术在钛板表面制备了一层 NbC 改性层,在压紧力 1.4 MPa 下,表面接触电阻由钛板基体的 91.9 mΩ·cm² 下降到 16.6 mΩ·cm²。模拟质子交换膜燃料电池阳极和阴极环境下的电位极化试验中,动电位腐蚀电位分

别为 94.7、132 mV,恒电位腐蚀电流密度分别为 2.6×10^{-7} 、 3.2×10^{-7} A/cm²。Feng 等^[13]利用电感耦合等离子体磁控溅射制备了 TiN 和 Ti_{0.9}Si_{0.1}N 涂层,研究发现当偏压为 -20 V 时, TiN 和 Ti_{0.9}Si_{0.1}N 涂层的耐腐蚀性和导电性能最好,且发现 Si 的掺入可以使其腐蚀电流密度更小更稳定,表面接触电阻却有所增大。Xu 等^[14]采用双阴极辉光放电等离子体溅射技术在 Ti-6Al-4V 钛双极板基体上沉积了 ZrCN 纳米涂层,研究了 HF 浓度对 ZrCN 纳米涂层腐蚀行为的影响,结果表明,当 HF 浓度越高时,ZrCN 涂层的动电位腐蚀电流密度越大,因此涂层越容易腐蚀溶解。在模拟质子交换膜燃料电池阴极环境下进行了恒电位极化试验, Ti-6Al-4V 基体腐蚀前后的表面接触电阻在压紧力为 1.4 MPa 时,从 92.9 mΩ·cm² 增大到 121.2 mΩ·cm², ZrCN 纳米涂层从 11.2 mΩ·cm² 增大到 17.1 mΩ·cm²。可见碳化物或者氮化物涂层虽能一定程度地能改善耐腐蚀性和导电性能,但是仍然还可以进一步提高,有着改性完善的程度,尤其表面接触电阻大多没有达到美国能源部的标准 <10 mΩ·cm²。相比较,无定形碳涂层更适合用于双极板改性研究,其结构主要由类石墨结构的 C-sp² 杂化和类金刚石结构的 C-sp³ 杂化形式组成^[15]。毕飞等^[16]利用磁控溅射制备了 ZrC/a-C 复合涂层,用于改善无定形碳膜涂层的性能,发现涂层中含有无定型碳和纳米碳化锆结构,其中碳化锆嵌在无定形碳基体中,能保持良好的结合强度。在 1.4 MPa 的压紧力下,表面接触电阻仅

为 $3.63 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 模拟阴极环境下的动电位极化试验中的动电位腐蚀电流密度仅为 $0.49 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。Yi 等^[17]研究了直流磁控溅射过程中基底偏压对 $\text{TiC}_x/\text{a-C}$ 复合涂层结构与性能的影响, 结果表明随着偏压从 60 V 增大到 300 V , 耐腐蚀性能和表面导电率都一定幅度改善。其中 $30/29$ 交变周期下的复合涂层模拟阴极环境动电位极化试验中的动电位腐蚀电流密度最低, 为 $3.2\times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, 且在 1.4 MPa 压紧力下的表面接触电阻最低, 为 $1.85 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

本文采用多梯度复合涂层思路, 在非晶 a-C 涂层的基础上引用多层, 从下向上依次为金属单质打底层、金属氮化物过渡层和非晶纯碳工作层, 利用闭合场非平衡磁控溅射技术, 通过控制合适的沉积工艺参数^[18-20], 在 TA1 基体表面制备了 $\text{Ti}/\text{CrN}/\text{a-C}$ 、 $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{a-C}$ 和 $\text{Ti}/\text{TiCrN}/\text{a-C}$ 等 3 种不同过渡层的碳涂层, 形成无连续结构变化的复合梯度涂层, 从而提高基体与涂层间的结合力, 改善 TA1 基体的耐腐蚀性和导电性能等。对比分析了 TA1 表面改性后的 3 种不同过渡层的碳涂层表面形貌、成键杂化形式、杂化含量比例、耐腐蚀性和导电性能, 进一步分析组织结构及成分与性能的演化规律, 并阐明其性能改性及退化机理。希望能为双极板表面改性提供新思路, 并且为双极板的生产应用提供一定的借鉴意义。

1 试验

1.1 涂层制备

本试验采用的是工业纯钛 TA1, 其化学成分(质量分数)为: C 0.05%, H 0.015%, O 0.15%, N 0.03%, Fe 0.15%, Si 0.15%, Ti 余量。采用线切割制成尺寸为 $100 \text{ mm}\times 100 \text{ mm}\times 2 \text{ mm}$ 的试样, 之后依次用 #240—#2000 砂纸打磨, 以去除表面氧化层, 用乙醇超声波清洗 30 min 后, 吹干。最后采用非平衡磁控溅射镀膜设备(东升 DXP 650/4)制备 $\text{Ti}/\text{CrN}/\text{a-C}$ 、 $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{a-C}$ 和 $\text{Ti}/\text{TiCrN}/\text{a-C}$ 等 3 种不同过渡层的碳涂层。具体步骤: 1) 氩等离子束溅射清洗 30 min ; 2) 沉积 Ti 打底层, 将钛靶电流从 0.3 A 增至 2 A , 同时将偏压从 -500 V 调至 -70 V , 沉积 15 min ; 3) 沉积过渡层, 相应过渡层靶流从 0.3 A 逐步增大到 4 A , 偏压从 -500 V 上调并保持在 -60 V , 另外通入 99.9% 高纯氮气, 通过光强度监测系统 OEM 调节氮气流量, OEM 值为 75%, 沉积 30 min ; 4) 沉积 a-C 工作层, 碳靶流保持为 5 A , 偏压保持在 -60 V , 沉积 90 min 。沉积工艺全过程中, Ar 流量始终保持 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 。

1.2 方法

采用扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 500)观察涂层的表面形貌, 加速电压范围为 $0.02\sim 30 \text{ kV}$, 探针电流范围为 $4 \text{ pA}\sim 20 \text{ nA}$ 。采用 Renishaw 共焦显微拉曼

光谱仪对涂层进行线扫描, 分析涂层中原子杂化强度和杂化形式等, 扫描范围设定为 $1\,000\sim 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用美国 ESCALAB 250 Xi 多功能光电子能谱分析来分析涂层的成键状态和杂化含量比例。在模拟质子交换膜燃料电池阴极运行环境中, 采用美国 Gamey 电化学工作站, 在恒温 70°C 的 $0.5 \text{ mol}/\text{L} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2\times 10^{-6} \text{ mol}/\text{L} \text{ HF}$ 溶液中先进行 1 h 开路电位测试, 待体系稳定后, 再对涂层进行电位极化曲线。其中动电位极化参数: 扫描速率为 $1 \text{ mV}/\text{s}$, 扫描电位区间 $-0.3\sim 1.2 \text{ V}$ 。恒电位极化参数: 阴极电位设置为 $+0.6 \text{ V}$ (vs. SCE), 极化时间为 120 min 。

对于表面接触电阻测定, 采用 Wang 等^[21]改进的伏安法, 原理如图 1 所示。试样与碳纸的表面接触电阻 R_0 推导得出:

$$R_0 = \frac{R - R_1 - R_2 - R_3 - R_4}{2}$$

$$R = \frac{UA_s}{I}$$

式中: R 为两铜板之间的总电阻; R_1 为铜板与碳纸的表面接触电阻; R_2 、 R_3 、 R_4 分别为铜板、碳纸和试样的本体电阻, 可以忽略不计; U 为两铜板间的电压值; A_s 为试样接触面积; I 为给定的恒电流。

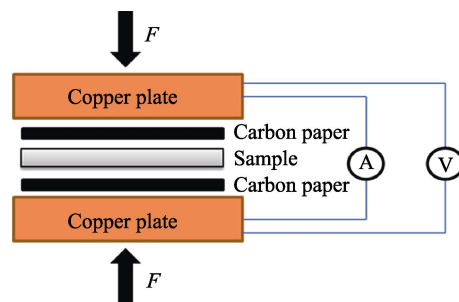


图 1 表面接触电阻测定原理
Fig.1 Principle of surface contact resistance test

2 结果及分析

2.1 SEM 形貌分析

不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层表面和断面 SEM 形貌如图 2 所示。可以看出, 不同过渡层的碳涂层表面形貌都沉积了细小的颗粒, 呈无定形碳分布, 但形貌相差较大, 与疏松的 CrN 和 TiN 过渡层的碳涂层相比, TiCrN 过渡层的碳涂层表面质量相对更好。这是因为沉积过渡层时, Ti 和 Cr 靶流都逐渐增大时, 有利于离子沉积速率, 从而更有利于促进无定形碳的沉积效果^[22-23]。从断面形貌可以看出, 涂层结构致密, 与基体结合良好, 且分界面清晰, 呈柱状结构, 并且能看到整块涂层中, 打底层因为沉积时间极短, 薄得不易见, 而过渡层与工作层有较明显的深浅区分。过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层总厚

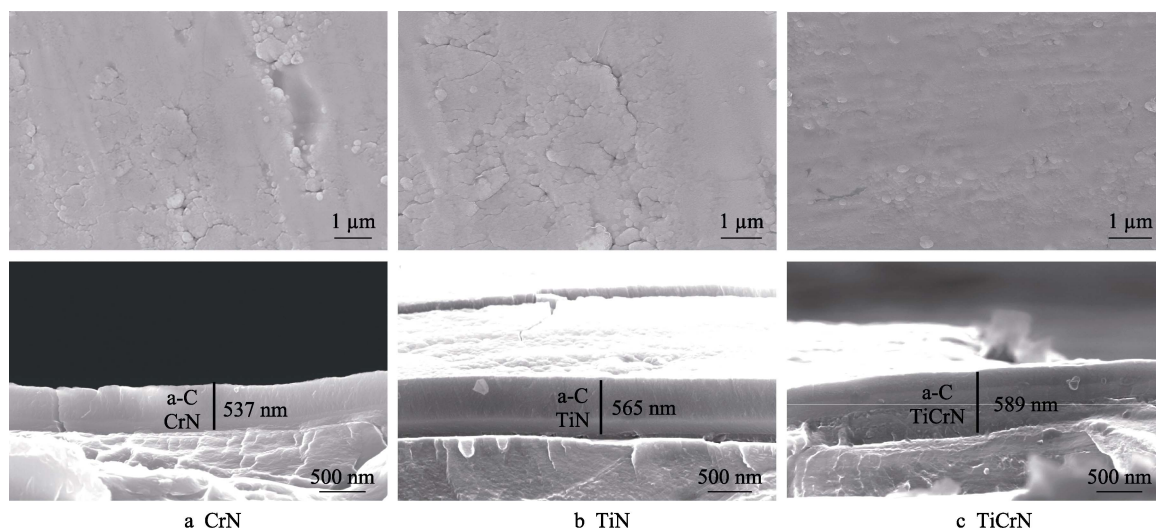


图 2 不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层表面和断面 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of surface and section of carbon coatings with different transition layers of CrN、TiN and TiCrN

度分别为 537、565、589 nm, 涂层沉积生长速率分别为 3.98、4.18、4.36 nm/min。其中, TiCrN 过渡层最厚, 是由于 Ti 和 Cr 靶材同时通入靶流, 等离子溅射含量多, 而 TiN 比 CrN 过渡层更厚是由于腔体中单个 Cr 靶没有 2 个相对的 Ti 靶的溅射速率大。

2.2 RAMAN 分析

为了分析不同过渡层对纯碳工作层结构的影响, 进行了拉曼分析, 不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层拉曼光谱图见图 3。由图 3a 可观察到, 不同过渡层的碳涂层都呈典型的无定形特征, 高斯拟合后的拉曼光谱在 1350 cm^{-1} 和 1560 cm^{-1} 左右处表现出两个峰, 分别是 D 峰和 G 峰。而得到的积分面积比 A_D/A_G 以及 G 峰半高宽 FWHM(G), 具体结果见图 3b。可以看出, TiN 过渡层的碳涂层 A_D/A_G 值最高, 为 4.26, G 峰半高宽 FWHM(G) 最低, 为 131.03, 而 CrN 和 TiCrN 过渡层的碳涂层 A_D/A_G 值分别为 3.87 和

4.14, 有所降低, G 峰半高宽 FWHM(G) 值分别为 133.42 和 137.29, 有所升高。研究表明, A_D/A_G 值越高, 无定形碳中 C-sp² 键含量越多, 而 G 峰半高宽反映了内部的碳原子无序度, G 峰半高宽越大, 无定形碳中 C-sp³ 键含量越多^[24]。由此可见, TiN 作为过渡层时, 对纯碳工作层的沉积是最有利于促进碳原子 C-sp² 键的杂化, 而 TiCrN 作为过渡层时, 对纯碳工作层的沉积是最有利于促进碳原子 C-sp³ 键的杂化。

2.3 XPS 分析

为了进一步分析涂层中元素的成键状态, 根据 C-sp² 和 C-sp³ 结合能分别在 284.8 eV 和 285.6 eV 附近, C-O 结合能在 287 eV~289 eV 之间, 利用 Advantage 软件对 C1s 谱校准并进行分峰。不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层 XPS 谱见图 4。从 C1s 分峰谱图 (图 4a) 可以看出, 不同过渡层的碳涂层中都包含 C-sp²、C-sp³ 和 C-O 等 3 个主要的成键杂化形式,

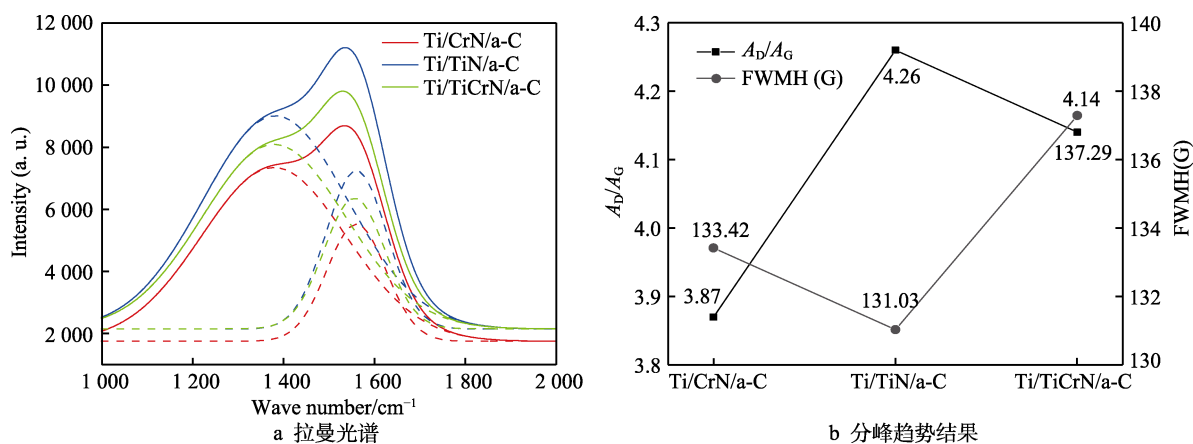


图 3 不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层拉曼光谱

Fig.3 Raman spectroscopy of carbon coatings with different transition layers of CrN, TiN and TiCrN: Raman spectroscopy; b) peak trend results

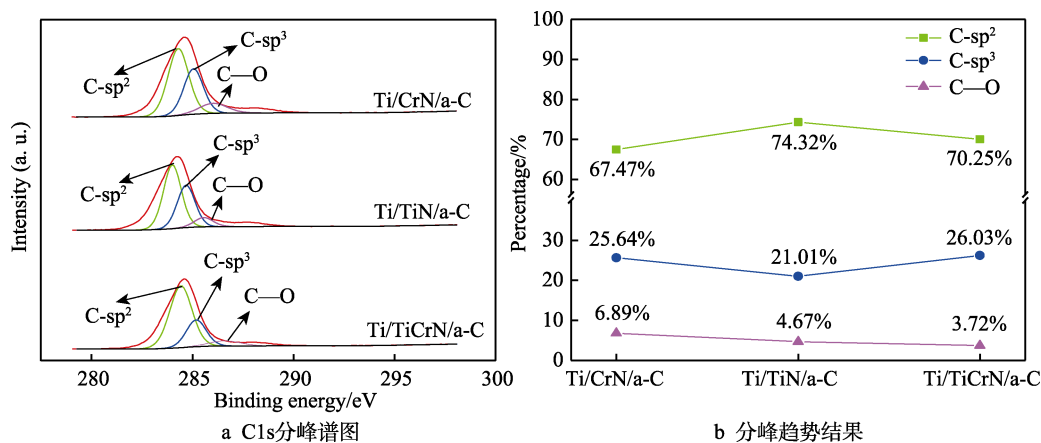


图4 不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectroscopy of carbon coatings with different transition layers of CrN, TiN and TiCrN: C1s split peak spectroscopy; b) Peak trend results

用 Origin 分别进行积分拟合,得到相应的面积比作为成键杂化结构的含量,其趋势结果如图 4b 所示。可以看出, CrN、TiN 和 TiCrN 过渡层的碳涂层中,碳原子 C-sp² 杂化含量比例分别为 67.47%、74.32%和 70.25%, C-sp³ 杂化含量比例分别为 25.64%、21.01%和 26.03%。由此可知, TiN 过渡层的碳涂层中,碳原子 C-sp² 杂化含量比例最高,而 TiCrN 过渡层的碳涂层中,碳原子 C-sp³ 杂化含量比例最高,这与拉曼光谱结果趋势基本一致。

2.4 耐腐蚀性

TA1 和不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层在模拟阴极环境条件下的电位极化曲线如图 5 所示。从图 5a 中可以看出, TA1 由于在腐蚀过程中被氧化,形成一层钝化膜,出现较明显的宽钝化区。根据 Tafel 极化曲线拟合,不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层的动电位腐蚀电流密度由未改性 TA1 钛板的 2.76×10^{-6} A/cm² 分别降低至 8.91×10^{-7} 、 1.12×10^{-6} 、 7.81×10^{-7} A/cm²。这是因为涂层有更好的耐腐蚀性能,形成膜屏障,对基体起到了很好的保护作用。另

外,由于腐蚀电流密度越大,腐蚀速率越快,越不耐腐蚀,可知 TiCrN 过渡层的碳涂层表现最好的耐腐蚀性。这是因为该条件下的涂层结构致密,可贯穿的缺陷少,形成点腐蚀的概率小,更重要的是无定形碳中 C-sp³ 杂化含量最高,原子结合键能大不易被破坏^[25]。从图 5b 恒电位极化曲线中可以看出,恒电位腐蚀电流密度随着腐蚀时间的延长,逐渐趋于波动稳定状态,TA1 和不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层恒电位腐蚀电流密度分别为 3.21×10^{-6} 、 9.64×10^{-7} 、 1.42×10^{-6} 、 8.14×10^{-7} A/cm²。这主要与表面生成了一层钝化膜有关,从活化状态向钝化状态逐步转变,腐蚀电流密度有较大波动说明钝化层并不能稳定存在,而是伴随不断消耗生成的过程,这是典型的点蚀电化学特征^[26]。

2.5 表面接触电阻

TA1 和不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层的表面接触电阻曲线如图 6 所示。可以看出,随着压紧力的不断增大,TA1 和不同过渡层的碳涂层与碳纸之间的表面接触电阻都呈现逐渐降低的趋势。这是因

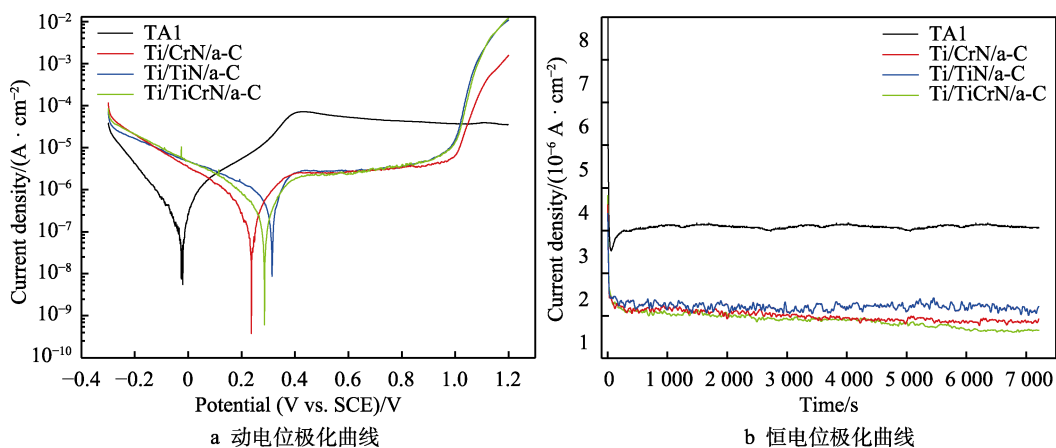


图5 TA1 和不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层的电位极化曲线
Fig.5 Polarization curves of TA1 and carbon coatings with different transition layers of CrN, TiN and TiCrN under simulated environments: a) Potentiostatic polarization curves; b) Potentiodynamic

为当压紧力增大时, 样品与碳纸之间的表面接触面积增大, 接触点数量增多, 表面电导率增大, 而到一定程度时, 接触点逐渐趋于平缓稳定, 导致表面电导率也趋于平缓稳定。由于实际中电堆的组装压紧力在 1.4 MPa 左右, 因此将 1.4 MPa 压紧力下的表面接触电阻作为测试对比的标准, 从中可以得知表面接触电阻分别为 93.5、12.3、5.4、6.5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 可知镀不同过渡层 CrN、TiN、TiCrN 的碳涂层明显能改善 TA1 钛板的导电性, 表面接触电阻下降了好多。这是由于导电性良好的碳涂层替代了基体表面的氧化钛所致。此外 TiN 过渡层的碳涂层表面接触电阻最小, 这是因为无定形碳中 C-sp² 杂化含量最多, 石墨化程度最大。相比较, TiCrN 过渡层的碳涂层表面接触电阻有所增大, 是由于无定形碳中 C-sp² 杂化含量有所减少, 另外较多的 Ti 和 Cr 原子溅射, 固溶造成点阵缺陷, 破坏涂层点阵结构的周期性, 这也是其接触电阻降低的原因之一^[27-28]。

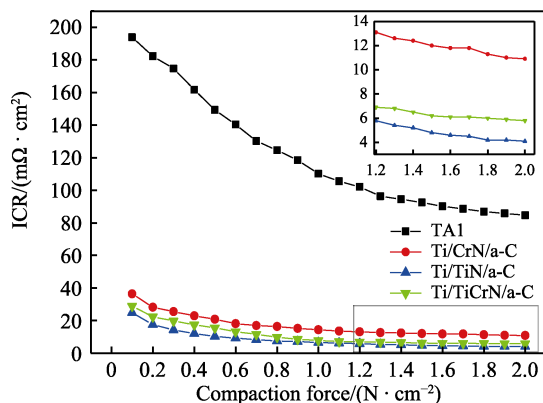


图 6 TA1 和不同过渡层 CrN、TiN 和 TiCrN 的碳涂层的表面接触电阻曲线
Fig.6 Surface contact resistance curves of TA1 and carbon coatings with different transition layers of CrN、TiN and TiCrN

3 结论

采用非平衡磁控溅射技术, 在 TA1 基体表面制备了 Ti/CrN/a-C、Ti/TiN/a-C 和 Ti/TiCrN/a-C 等 3 种不同过渡层的碳涂层。

1) 微观表征分析结果表明, 这几种涂层表面形貌均呈无定形碳分布, Ti/TiN/a-C 涂层的 A_D/A_G 值最大, 达到 4.26, 涂层中 C-sp² 杂化键含量比例最高, 达到 74.32%。Ti/TiCrN/a-C 涂层的 FWHM(G) 最大, 达到 137.29, 涂层中 C-sp³ 杂化键含量比例最高, 达到 26.03%。

2) 模拟阴极环境下电位极化测试结果表明, Ti/CrN/a-C、Ti/TiN/a-C 和 Ti/TiCrN/a-C 涂层动电位腐蚀电流密度由未改性 TA1 钛板的 $2.76\times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 分别降低至 8.91×10^{-7} 、 1.12×10^{-6} 、 $7.81\times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; 恒电位腐蚀电流密度由未改性 TA1 钛板的 $3.21\times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,

分别降低至 9.64×10^{-7} 、 1.42×10^{-6} 、 $8.14\times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。可见 Ti/TiCrN/a-C 涂层耐腐蚀性能最优异, 是因为其整个涂层结构更致密, 可贯穿的缺陷少, 更重要的是无定形碳中 C-sp³ 杂化含量最高, 原子结合键能大不易被破坏。

3) 表面接触电阻测试结果表明, 在 1.4 MPa 压紧力下, Ti/CrN/a-C、Ti/TiN/a-C 和 Ti/TiCrN/a-C 涂层表面接触电阻分别为 12.3、5.4、6.5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 相比 TA1 的表面接触电阻 (93.5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) 小很多。这是由于导电性良好的碳涂层替代了基体表面的氧化钛所致。Ti/TiN/a-C 涂层的表面接触电阻最小, 是因为其表面形貌质量好, 且碳原子 C-sp² 杂化含量越多, 石墨化程度越明显, 导电性越好。

参考文献:

- [1] 赵秋萍, 牟志星, 张斌, 等. 质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 52-57. ZHAO Qiu-ping, MU Zhi-xing, ZHANG Bin, et al. Research Progress of Bipolar Plate Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11): 52-57.
- [2] 赵秋萍, 钱庆一, 张斌, 等. 质子交换膜燃料电池金属双极板表面碳基防护镀层研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 395-399. ZHAO Qiu-ping, QIAN Qing-yi, ZHANG Bin, et al. Research Progress of Carbon-Based Protective Coatings on Metallic Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 395-399.
- [3] 辛洋, 郭鹏, 李昊, 等. 质子交换膜燃料电池金属双极板改性碳基涂层技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 22-33. XIN Yang, GUO Peng, LI Hao, et al. Research Progress of Carbon-Based Coating for Metal Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 22-33.
- [4] 李伟, 李争显, 刘林涛, 等. 氢燃料电池中钛双极板研究进展[J]. 钛工业进展, 2018, 35(6): 10-15. LI Wei, LI Zheng-xian, LIU Lin-tao, et al. Research Progress of Titanium Bipolar Plates in Hydrogen Fuel Cells[J]. Titanium Industry Progress, 2018, 35(6): 10-15.
- [5] 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.
- [6] BI Jun, YANG Jin-meng, LIU Xiao-xiang, et al. Development and Evaluation of Nitride Coated Titanium Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(1): 1144-1154.
- [7] MI Bao-sen, WANG Hong-bin, CHEN Zhuo, et al. Properties of C-doped CrTiN films on the 316L stainless steel bipolar plate for PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(64): 3245-3265.
- [8] YI Pei-yun, ZHANG Di, QIU Dian-kai, et al. Carbon-

- Based Coatings for Metallic Bipolar Plates Used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(13): 6813-6843.
- [9] ZHANG P C, HAN Y T, SHI J F, et al. ZrC Coating Modified Ti Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(5): 540-546.
- [10] 钱阳, 徐江. 钛合金双极板表面纳米晶 Zr 涂层在质子交换膜燃料电池环境中的性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(2): 291-301.
- QIAN Yang, XU Jiang. Properties of Zr Nanocrystalline Coating on Ti Alloy Bipolar Plates in Simulated PEMFC Environments[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(2): 291-301.
- [11] SHI Jie-fu, ZHANG Peng-chao, HAN Yue-tong, et al. Investigation on Electrochemical Behavior and Surface Conductivity of Titanium Carbide Modified Ti Bipolar Plate of PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(16): 10050-10058.
- [12] ZHANG Peng-chao, HAO Chun-miao, HAN Yue-tong, et al. Electrochemical Behavior and Surface Conductivity of NbC Modified Ti Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 397: 126064.
- [13] FENG Kai, LI Zhu-guo. Effect of Microstructure of TiN Film on Properties as Bipolar Plate Coatings in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Prepared by Inductively Coupled Plasma Assisted Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 544: 224-229.
- [14] XU Jiang, HUANG Hao jie, LI Zheng-yang, et al. Corrosion Behavior of a ZRCN Coated Ti Alloy with Potential Application as a Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 663: 718-730.
- [15] 关磊, 张祖康, 王莹. 含 sp^2 和 sp^3 杂化键的亚稳态碳膜的制备与应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(11): 33-35.
- GUAN Lei, ZHANG Zu-kang, WANG Ying. Research Progress in Preparation and Application of Sub-Stable Carbon Film Containing Sp^2 and Sp^3 Hybrid Bonds[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(11): 33-35.
- [16] BI Fei-fei, PENG Lin-fa, YI Pei-yun, et al. Multilayered Zr-C/a-C Film on Stainless Steel 316L as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 314: 58-65.
- [17] YI Pei-yun, ZHANG Wei-xin, BI Fei-fei, et al. Enhanced Corrosion Resistance and Interfacial Conductivity of $TiC_x/a-C$ Nanolayered Coatings via Synergy of Substrate Bias Voltage for Bipolar Plates Applications in PEMFCs[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 19087-19096.
- [18] 毕飞飞. 燃料电池金属极板非晶碳复合涂层磁控溅射工艺及性能实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- BI Fei-fei. Magnetron Sputtering Deposition Process and Properties of Amorphous Carbon Composite Coating on Metallic Bipolar Plates in PEMFCs[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [19] 骆鸿, 高书君, 肖葵, 等. 磁控溅射工艺对 CrN 薄膜及其腐蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(5): 423-430.
- LUO Hong, GAO Shu-jun, XIAO Kui, et al. Effect of Magnetron Sputtering Process Parameters on CrN Films on 304 Stainless Steel and Their Corrosion Behavior[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2019, 39(5): 423-430.
- [20] 李金龙, 周艳文, 张开策, 等. TC4 钛合金表面涂层改性: CrN 素多层[J]. *表面技术*, 2021, 50(4): 215-224.
- LI Jin-long, ZHOU Yan-wen, ZHANG Kai-ce, et al. Surface Modification of TC4 Titanium Alloy by CrN Prime Multilayer[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(4): 215-224.
- [21] 冯绅绅, 汪亮, 李斌, 等. 磁控溅射制备不锈钢基耐蚀导电薄膜研究进展[J]. *真空*, 2020, 57(6): 11-17.
- FENG Shen-shen, WANG Liang, LI Bin, et al. Research Progress of Corrosion-Resistant and Conductive Films on Stainless Steel Substrate Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Vacuum*, 2020, 57(6): 11-17.
- [22] 谭俊, 邢汝鑫, 钱耀川. 靶流对磁控溅射 CrN 金属双极板耐腐蚀性能的影响[J]. *核技术*, 2011, 34(1): 46-50.
- TAN Jun, XING Ru-xin, QIAN Yao-chuan. Effect of Target Current on Corrosion Resistance of CrN Coatings on Metal Bipolar Plates Using Magnetron Sputtering[J]. *Nuclear Techniques*, 2011, 34(1): 46-50.
- [23] KHAN M F, ADESINA A Y, GASEM Z M. Electrochemical and Electrical Resistance Behavior of Cathodic Arc PVD TiN, CRN, AlCrN, and AlTiN Coatings in Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environment[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(2): 281-292.
- [24] 左潇, 孙丽丽, 汪爱英, 等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 53-63.
- ZUO Xiao, SUN Li-li, WANG Ai-ying, et al. Research Progress on Preparation of Amorphous Carbon Thin Films by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 53-63.
- [25] BI Fei-fei, LI Xiao-bo, YI Pei-yun, et al. Characteristics of Amorphous Carbon Films to Resist High Potential Impact in PEMFCs Bipolar Plates for Automotive Application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(20): 14279-14289.
- [26] 郝凯歌. 燃料电池涂层改性双极板腐蚀机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- HAO Kai-ge. Research on Corrosion Mechanism of Coating Modified Bipolar Plates for Fuel Cells[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [27] LI Hao, GUO Peng, ZHANG Dong, et al. Interface-Induced Degradation of Amorphous Carbon Films/Stainless Steel Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 469: 228269.
- [28] YI Pan, DONG Chao-fang, ZHANG Tian-yi, et al. Effect of Plasma Electrolytic Nitriding on the Corrosion Behavior and Interfacial Contact Resistance of Titanium in the Cathode Environment of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 418: 42-49.