

# 氮气流量对 VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜作为 PEMFC 不锈钢双极板改性层性能的影响

李荣斌<sup>1,2\*</sup>, 黄从发<sup>1</sup>, 周滔<sup>2</sup>, 张如林<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093;

2. 上海电机学院 材料学院, 上海 201306)

**摘要:** 目的 降低 SS316L 表面的接触电阻, 提高耐腐蚀性能。方法 采用非平衡场磁控溅射离子镀技术在 SS316L 不锈钢表面制备 VNbMoTaW 和不同氮气流量的 VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜。使用场发射扫描电镜、XRD 衍射仪、XPS 光电子能谱仪、电化学工作站、接触电阻测试装置, 研究了改性涂层的组成和结构对接触电阻和耐腐蚀性能的影响。结果 扫描电子显微镜结果表明, 所有薄膜表面致密且连续、与基体结合良好。随着氮气流量的增加, 氮化物相逐渐增多、柱状晶结构减少、薄膜更加致密紧凑。XRD 结果表明, 未通氮气的高熵合金薄膜具有高熵合金体心立方结构, 并沿 (110) 晶面方向生长。随着氮气流量的增加, 氮化物相逐渐增多, 薄膜晶体结构开始从体心立方结构转变为面心立方结构。结合 XPS 分析结果可知, VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜表面主要由金属氮化物 and 少量高熵合金 BCC 相组成, 并且随着氮气流量的增加, 金属氮化物相逐渐增多。与单层 VNbMoTaW 薄膜相比, VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜具有更好的耐腐蚀性和导电性能。氮流量为 12 mL/min 的高熵合金氮化物薄膜具有最优的综合性能。表面改性后的薄膜接触电阻大幅度降低, 在 1.4 MPa 的压力下, 与碳纸的接触电阻仅为 12.2 mΩ·cm<sup>2</sup>, 接近美国能源部 (DOE) 的技术目标。由动电位极化曲线测得 VNbMoTaWN<sub>x</sub>-12 mL/min 在模拟 PEMFC 阴极环境下的腐蚀电流密度为 0.040 μA/cm<sup>2</sup>, 与 SS316L 基体相比, 薄膜的耐腐蚀性得到了很大提升。在 0.6 V 恒电位模拟阴极环境下, VNbMoTaWN<sub>x</sub>-12 mL/min 的电流密度稳定在 1.01 μA/cm<sup>2</sup>, 接近美国能源部 1 μA/cm<sup>2</sup> 的目标。结论 VNbMoTaW 和不同氮气流量的 VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜能显著提高 SS316L 基体的耐腐蚀性和导电性能。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 双极板; 高熵合金薄膜; 耐腐蚀性; 接触电阻

**中图分类号:** TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0090-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.008

## Effect of Nitrogen Flow Rate on the Performance of VNbMoTaWN<sub>x</sub> Film as Modified Layer of Stainless Steel Bipolar Plates for PEMFC

LI Rongbin<sup>1,2\*</sup>, HUANG Congfa<sup>1</sup>, ZHOU Tao<sup>2</sup>, ZHANG Rulin<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Materials, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

收稿日期: 2023-03-24; 修订日期: 2023-05-10

Received: 2023-03-24; Revised: 2023-05-10

基金项目: 上海市地方院校能力建设项目 (21010500900); 国家自然科学基金联合基金重点项目 (U23A20607)

Fund: Shanghai Local Capacity Building Project (21010500900); National Natural Science Foundation of China (NSFC) Joint Fund Priority Program (U23A20607)

引文格式: 李荣斌, 黄从发, 周滔, 等. 氮气流量对 VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜作为 PEMFC 不锈钢双极板改性层性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 90-98.

LI Rongbin, HUANG Congfa, ZHOU Tao, et al. Effect of Nitrogen Flow Rate on the Performance of VNbMoTaWN<sub>x</sub> Film as Modified Layer of Stainless Steel Bipolar Plates for PEMFC[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 90-98.

\*通信作者 (Corresponding author)

**ABSTRACT:** The work aims to reduce the contact resistance on the surface of SS316L and improve its corrosion resistance. VNbMoTaW and VNbMoTaWN<sub>x</sub> films with different nitrogen flow rates were prepared on SS316L stainless steel by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. The field-emission scanning electron microscopy, XRD diffractometer, XPS photoelectron spectroscopy, electrochemical workstation, and contact resistance testing device were used to study the effects of modified layer composition and structure on contact resistance and corrosion resistance. The scanning electron microscopy results showed that all film surfaces were dense and continuous, with good adhesion to the substrate. With the increase of nitrogen flow rate, the columnar crystal structure decreased, and the film became more dense and compact. The XRD results indicated that the high entropy alloy film without nitrogen flow rate had a high entropy alloy body centered cubic structure and grew along the (110) crystal plane direction. With the increase of nitrogen flow rate, the nitride phase gradually increased, and the film crystal structure began to transition from a body centered cubic structure to a face centered cubic structure. Combined with XPS analysis, the surface of VNbMoTaWN<sub>x</sub> film was mainly composed of metal nitrides and a small amount of high entropy alloy BCC phase, and with the increase of nitrogen flow rate, the metal nitrides phase gradually increased. Compared to single-layer VNbMoTaW films, VNbMoTaWN<sub>x</sub> films had better corrosion resistance and conductivity. The high entropy alloy nitride film with a nitrogen flow rate of 12 mL/min had the most excellent comprehensive performance. The contact resistance of the film after surface modification was greatly reduced. Under the pressure of 1.4 MPa, the contact resistance with carbon paper was only 12.2 mΩ·cm<sup>2</sup>, which was close to the technical goal of the United States Department of Energy (DOE). Under the simulated PEMFC environment, the corrosion current density of VNbMoTaWN<sub>x</sub>-12 mL/min in the cathode environment was 0.040 μA/cm<sup>2</sup> measured by the potentiodynamic polarization curve. Compared to the SS316L substrate, the corrosion resistance of the film was greatly improved. Under a 0.6 V constant potential simulated cathode environment, the current density of VNbMoTaWN<sub>x</sub>-12 mL/min remained stable at 1.01 μA/cm<sup>2</sup>, close to the goal of 1 μA/cm<sup>2</sup> of the United States Department of Energy. Both VNbMoTaW and VNbMoTaWN<sub>x</sub> films with different nitrogen flow rates can significantly improve the corrosion resistance and conductivity of SS316L substrate.

**KEY WORDS:** proton exchange membrane fuel cell; bipolar plates; high entropy alloy films; corrosion resistance; contact resistance

质子交换膜燃料电池具有清洁、高效、能量密度大、启动速度快等优点, 主要应用于新能源汽车领域<sup>[1-3]</sup>。双极板是燃料电池的主要部件之一, 起到支撑膜电堆、收集电流、分配气体和排水的作用, 占电堆重量的 70%~80%, 占总体成本的 30%左右<sup>[4-5]</sup>。

良好的双极板必须具有优异的导电性、较高的力学强度和优良的耐腐蚀性<sup>[6]</sup>。早期的双极板多由石墨材料制成, 但石墨双极板脆性大、硬度低, 在使用过程中容易产生裂纹且加工成本高, 不利于大规模商用<sup>[7-8]</sup>。目前, 不锈钢因具有良好的耐腐蚀性、较低的电阻率而被认为是一种潜在的双极板材料, 但是在恶劣的酸性环境 (pH 值为 2~3) 以及温度为 80 ℃ 的潮湿 PEMFC 环境下, 不锈钢表面会生成一层氧化层, 显著增大双极板与气体扩散层之间的电阻。此外, 由腐蚀引起的金属离子会污染膜电极和催化剂, 从而降低电池的工作效率及使用寿命<sup>[9]</sup>。不锈钢双极板表面改性有望解决这一难题。金属氮化物薄膜具有较好的导电性和耐腐蚀性能且热稳定性好, 广泛用于金属双极板的表面改性中<sup>[10-13]</sup>。高正远等<sup>[10]</sup>通过多弧离子镀膜技术在工业纯钛 TA1 表面制备了 NbN 涂层, 不同偏压的 NbN 涂层表面致密且完整, 在电堆压紧力 1.4 MPa 下, 接触电阻为 9.7 mΩ·cm<sup>2</sup>。与未涂覆 TA1 相

比, NbN 涂层表现出更高的耐腐蚀潜能。Yi 等<sup>[11]</sup>在 316L 不锈钢上通过磁控溅射技术制备了 TiN 和 ZrN 薄膜, 发现 TiN 和 ZrN 涂层能显著提高基底的耐腐蚀性, 在 1.5 MPa 压力下 TiN 涂层的接触电阻为 1.544 mΩ·cm<sup>2</sup>, 满足美国能源部小于 10 mΩ·cm<sup>2</sup> 的目标。

高熵合金又被称为多主元合金, 是由 Yeh 等<sup>[14]</sup>于 2004 年提出的一类新型合金, 它的出现打破了传统合金的设计理念, 即不再以 1 种或 2 种元素为主, 而是由 5 种或 5 种以上的元素按照等原子比或近等原子比 (每种元素原子数分数为 5%~35%) 而构成的一类合金<sup>[14-16]</sup>。热力学上的高熵效应使高熵合金具有比传统合金更加优异的性能, 如高强度、高硬度等力学性能以及优异的耐腐蚀性。因此, 高熵合金具有很高的实用价值和研究价值<sup>[17-18]</sup>。目前, 已有部分性能优异的高熵合金涂层应用在 PEMFC 双极板中。Yan 等<sup>[18]</sup>通过共过滤阴极真空电弧沉积 (C-FCVAD) 技术在钛基板上设计了不同氮含量的 AlTiVCrMo 高熵合金 (HEA) 和 (AlTiVCrMo)<sub>N<sub>x</sub></sub> 高熵陶瓷 (HEC) 涂层。研究表明, 随着氮气流量的增加, 涂层由清晰的体心立方体结构转变为非晶态结构, 当氮气含量达到最大值时, 形成了多晶结构。在 1.4 MPa 的压力下, (AlTiVCrMo)<sub>N<sub>x</sub></sub> 高熵氮化物涂层的接触电阻仅为

$9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , HEC 涂层也具有较好的耐腐蚀性。

本文采用非平衡场磁控溅射离子镀膜技术在 SS316L 基体上溅射 VNbMoTaW/VNbMoTaWN<sub>x</sub> 多层复合薄膜,以观察氮气流量对高熵合金氮化物薄膜 PEMFC 环境中微观组织结构、耐腐蚀性和界面导电性能的影响,进而寻找合适的氮气流量以获得综合性能最优的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜。

## 1 实验

### 1.1 薄膜制备

基材使用 SS316L 不锈钢,规格为  $60 \text{ mm}\times 60 \text{ mm}\times 0.1 \text{ mm}$ ,使用英国 Teer 公司的 UDP 650/4 磁控溅射离子镀膜设备制备薄膜,实验所用靶材为 VNbMoTaW 合金靶(各元素含量接近等摩尔比,纯度均为 99.9%)。实验前分别用丙酮、无水乙醇和去离子水对 SS316L 和单晶硅片(111)超声清洗 30 min,以去除试样表面的颗粒及油脂。将试样烘干后放入腔室,固定在转架上,首先对腔室进行抽真空处理,真空度抽至  $4\times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。在实验开始前,先用基底偏压为  $-450 \text{ V}$  的  $\text{Ar}^+$  对基体进行预溅射 20 min,以清除基体表面杂质和氧化层,在此过程中,高熵合金靶保持  $0.3 \text{ A}$  电流,以保护靶材免受污染。其次,高熵合金靶的溅射电流在 1 min 内线性增到  $4 \text{ A}$ ,溅射 10 min 基体偏压为  $-60 \text{ V}$  的高熵合金打底层,以缓解高熵合金氮化物薄膜与基底不锈钢之间的应力。最后,在其他参数不变的条件下,向腔体缓慢通入氮气,流量分别为 8、10、12 mL/min,以沉积不同氮气流量的高熵合金氮化物薄膜,沉积时间为 40 min。并且,还设计了电流为  $4 \text{ A}$ 、基体偏压为  $-60 \text{ V}$ 、沉积时间为 30 min 的单层高熵合金薄膜。将在氮气流量为 8、10、12 mL/min 下制备的样品分别命名为 HEAN-8 mL/min、HEAN-10 mL/min 和 HEAN-12 mL/min,并且将未通入氮气的高熵合金薄膜命名为 HEA 薄膜。

### 1.2 方法

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的物相结构( $\text{Cu K}\alpha$ 、 $40 \text{ kV}$ 、 $40 \text{ mA}$ ),扫描范围为  $20^\circ\sim 90^\circ$ 。使用 ZEISS sigma-300 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观测样品的表面形貌和截面形貌。采用日本日立公司生产的 S4800 电子显微镜上附装的 EDAX Apollo XP X 射线能谱分析仪(EDS)进行薄膜元素含量及分布测定。使用 Thermo Scientific K-Alpha XPS 光电子能谱仪测定样品中的原子化学键态。

采用 Bio-logic 电化学工作站进行电化学测试,电化学实验在模拟的 PEMFC 环境( $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+2\times 10^{-6} \text{ mol/L HF}$ ,  $70^\circ\text{C}$ )下进行,采用铂片为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极、试样

为工作电极的三电极体系。工作电极只露出半径为  $5 \text{ mm}$  的圆形待测面积,其他区域用环氧树脂包裹。所有测试均在模拟的 PEMFC 环境下进行,并向腐蚀液中分别通入空气(模拟阴极环境)和氢气(模拟阳极环境),在测试前首先对样品进行 30 min 的开路电位测量,待开路电位稳定后进行电化学腐蚀。动电位极化扫描从  $-0.6 \text{ V}$  至  $1 \text{ V}$  (vs. SCE),扫描速率为  $1 \text{ mV/s}$ 。恒电位极化分别在相对 SCE 的  $-0.1 \text{ V}$  和  $+0.6 \text{ V}$  的工作电压下进行,测试时间均为  $7200 \text{ s}$ 。

采用 Wang 等<sup>[19]</sup>改进的方法测试接触电阻,如图 1 所示,2 片导电碳纸(Toray TGP-H060)夹在 2 个铜板和样品之间,使用 MTS 万能试验机提供  $0.4\sim 2 \text{ MPa}$  稳定增加的夹紧负载,并通过分辨率为  $0.1 \mu\Omega$  的微欧表(ZY9858)记录不同压力条件下接触电阻值的大小。

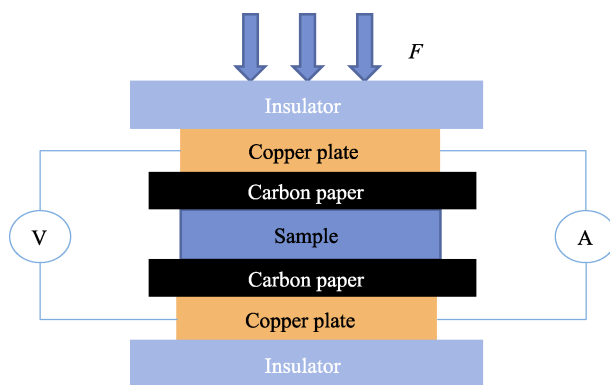


图 1 样品接触电阻测量示意图  
Fig.1 Schematic diagram of sample contact resistance measurement

## 2 结果与分析

### 2.1 薄膜的表面及截面形貌

HEA 和不同氮气流量下 HEAN<sub>x</sub> 薄膜在 SS316L 上的表面形貌和在 Si 片上的截面形貌如图 2 所示。可以看出,所有薄膜表面致密、均匀且连续,在观察范围内没有明显的针孔或微缺陷,这表明薄膜能够很好地保护基体免受腐蚀液腐蚀。

从截面形貌可以看出,薄膜与衬底结合良好,并表现出致密的柱状晶体结构。但是,没有在 HEAN<sub>x</sub> 薄膜中看到明显的 HEA 层和 HEAN<sub>x</sub> 层分界,这可能是由于 HEA 层沉积时间过短且 HEA 层与 HEAN<sub>x</sub> 层着色区别不够明显。从图 2e~h 可以看出,HEA、HEAN<sub>x</sub>-8 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-10 mL/min 和 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜厚度分别约为 161、305、284、254 nm,随着氮气流量的增加,薄膜沉积速率减慢、厚度降低,这是由于增加氮气流量,会在一定程度上引起靶面中毒,使薄膜沉积速度降低<sup>[20-21]</sup>。通过表面形貌和截面形貌还可以看出,随着氮气流量的增加,薄膜柱状生



长模式受到抑制, 薄膜变得更加致密紧凑。

2.2 EDS

HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜表面放大 2 000 倍的面扫描元素分布图如图 3 所示。可以看出, 各元素均匀分

布, 没有偏聚现象的发生。表 1 为 HEA 和不同氮气流量下 HEAN<sub>x</sub> 薄膜的 EDS 结果。可以看出, HEA 薄膜各金属元素的原子比例相近, 随着氮气流量的增加, HEA 中各金属元素的比例略有降低, 氮元素的比例增大。当氮气流量为 12 mL/min 时, 薄膜的氮元

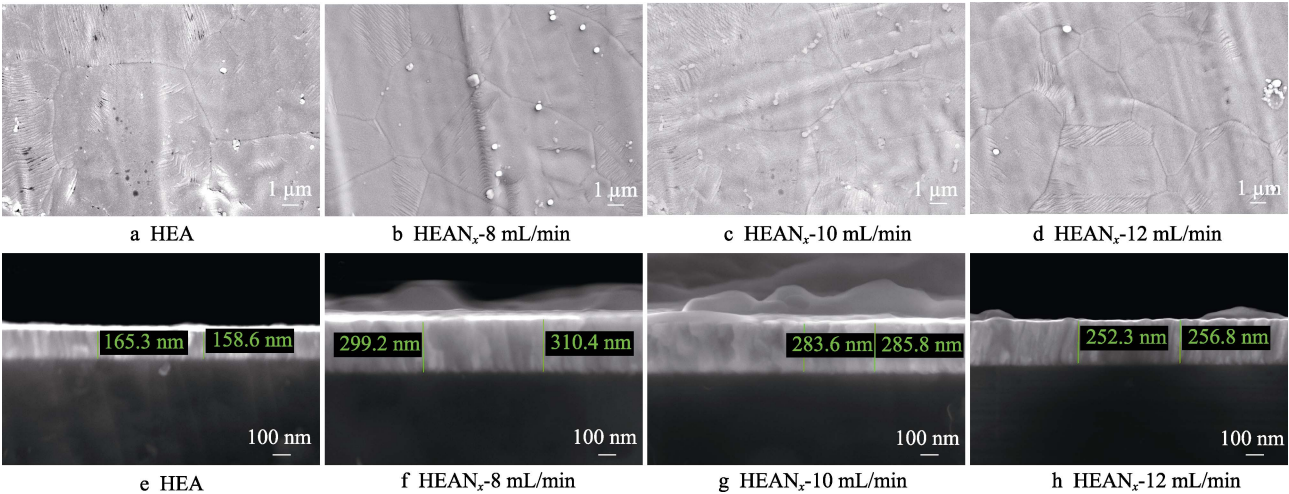


图 2 HEA 和不同氮气流量的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜沉积在 SS316L 上的表面形貌和沉积在 Si 片上的截面形貌  
Fig.2 Surface morphologies of HEA and HEAN<sub>x</sub> films with different nitrogen flow rates deposited on SS316L and cross-sectional morphologies deposited on Si wafers

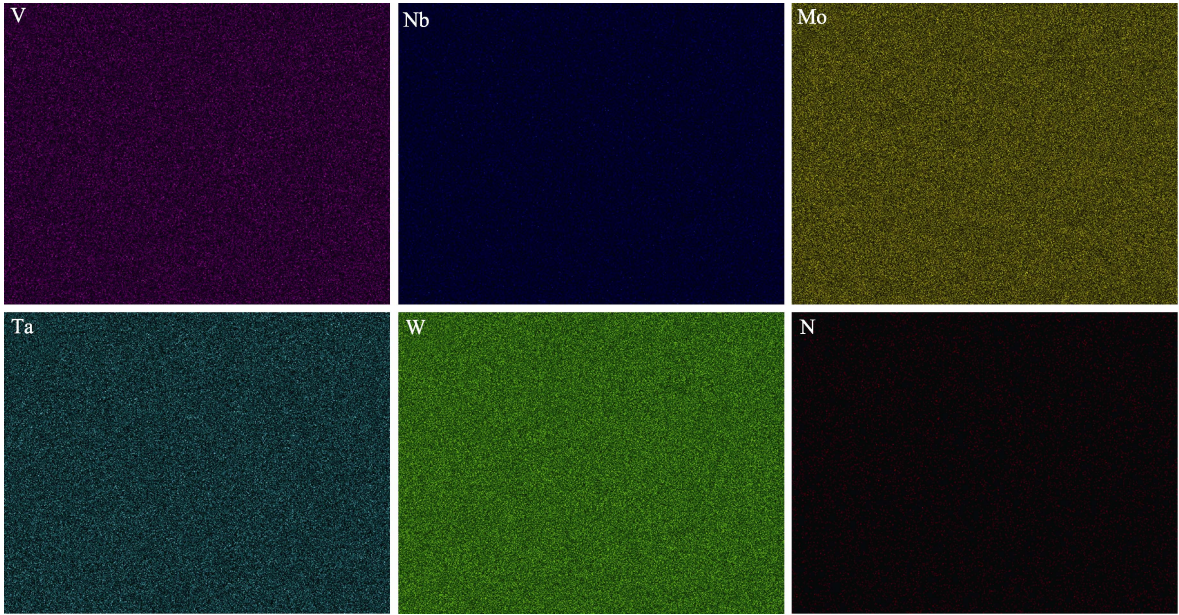


图 3 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜面扫描元素分布图  
Fig.3 Distribution of scanning elements on HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min film surface

表 1 HEA 和不同氮气流量的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜的 EDS 结果  
Tab.1 EDS results of HEA and HEAN<sub>x</sub> films with different nitrogen flow rates

Sample							at. %
	V	Nb	Mo	Ta	W	N	
HEA	16.09	19.85	24.16	20.22	19.68	—	
HEAN <sub>x</sub> -8 mL/min	12.21	14.47	17.27	13.02	29.10	13.93	
HEAN <sub>x</sub> -10 mL/min	11.57	13.94	16.34	12.86	28.55	16.74	
HEAN <sub>x</sub> -12 mL/min	11.67	13.09	16.37	12.69	26.37	19.82	

素原子数分数达到最高,为 19.82%。HEAN<sub>x</sub> 薄膜中 W 元素含量最高,这可能是由于金属元素和金属氮化物之间溅射速率的差异导致薄膜中每个金属元素的含量不同。其中, W 元素的溅射速率较高,因此 W 元素的含量在薄膜几种金属元素中最高。

## 2.3 XRD

薄膜在单晶硅片上沉积的 XRD 图如图 4 所示。HEA 薄膜具有单一的体心立方结构,图 4 中衍射角度 39°、58.9°、72.6°和 83.4°分别对应 HEA 体心立方 (BCC) 结构 (110)、(200)、(211) 和 (220) 的衍射峰,并且 HEA 沿 (110) 晶面方向生长,这与文献 [22-23] 中观察到的结果一致。当通入氮气后,薄膜结构发生了明显变化,(110) 峰逐渐减弱,并且薄膜形成了多种氮化物峰,随着氮气流量的增加,金属氮化物峰强度更高,表明形成了更多的氮化物相。衍射角度 35.8°、41.6°、60.2°、72.1°和 75.8°分别对应 MeN 面心立方 (FCC) 结构的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 衍射峰 (MeN 为 VN、NbN、MoN、Ta<sub>2</sub>N, 4 种金属氮化物衍射峰位置相近),衍射角度 35.8°、73.4°和 77.4°分别对应 W<sub>2</sub>N (BCC) 结构的 (100)、(111) 和 (102) 衍射峰。当氮气流量为 8 mL/min 时, XRD 结果显示薄膜存在非晶结构,这可能是由具有体心立方结构的金属晶体与具有体心立方结构和面心立方结构的金属氮化物之间的差异较大造成的。由于此时氮气流量较小,金属元素不能与氮充分反应,使薄膜中既有金属氮化物又有残余金属,不同晶体结构的混合导致形成了固溶体,这增加了薄膜的混乱,导致出现非晶结构<sup>[18]</sup>。VN、NbN、MoN 和 TaN 的晶体结构均为面心立方,且这些氮化物 XRD 衍射峰位置接近, W<sub>2</sub>N 的晶体结构为体心立方。因此,随着氮气流量的增加,金属氮化物增多,薄膜晶体结构开始由体心立方结构向面心立方结构转变。

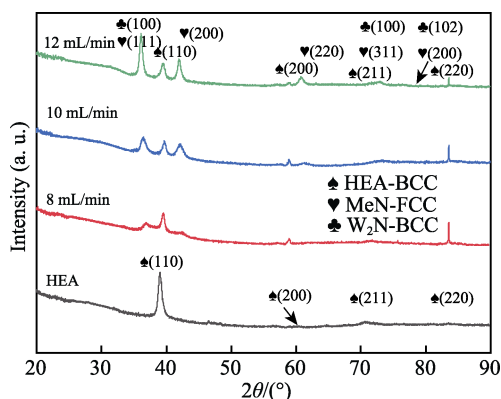


图 4 HEA 和不同氮气流量的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of HEA and HEAN<sub>x</sub> films with different nitrogen flow rates

## 2.4 XPS

HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜表面的 XPS 全谱图如图

5 所示。由 NIST 数据库可知, HEAN<sub>x</sub> 薄膜主要由 V、Nb、Mo、Ta、W、N 和 O 元素组成, XPS 中碳峰主要来源于 XPS 测试过程,在测试过程中会用碳来定位, O 元素一部分来源于沉积过程中薄膜与腔内的残氧反应,另一部分来源于空气中的氧吸附在薄膜表面而形成的氧化物。采用 XPS 方法分析薄膜中 V 2p、Nb 3d、Mo 3d、Ta 4f、W 4f、N 1s 各元素分布,利用洛伦兹高斯函数对扫描图谱拟合,如图 6 所示,未通入氮气的 HEA 薄膜表面主要由高熵合金 BCC 相组成。图 6 的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜 XPS 拟合结果表明, V 2p 峰对应 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 VN, Nb 3d 峰对应 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 NbN, Mo 3d 峰对应 Mo、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub> 和 MoN, Ta 4f 峰对应 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TaN, W 4f 峰则对应 WO<sub>3</sub> 和 W<sub>2</sub>N, N 1s 峰则对应 NO、VN、NbN、MoN、TaN 和 W<sub>2</sub>N。通过以上 XPS 分析可知, 5 种靶材元素 V、Nb、Mo、Ta、W 均与 N 形成了金属氮化物,并且随着氮气流量的增加,薄膜氮化物的峰逐渐升高,说明在薄膜表面形成了更多含量的氮化物,同时高熵合金 BCC 相比比例减小,这与 XRD 观察得到的结论一致。结合 XRD 和 XPS 分析得知 HEAN<sub>x</sub> 薄膜表面主要由金属氮化物和少量高熵合金 BCC 相组成。

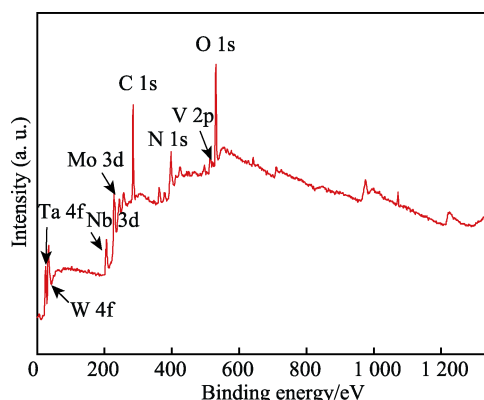


图 5 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的 XPS 全谱图  
Fig.5 XPS full spectrum of HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min film

## 2.5 薄膜的耐腐蚀性能

耐腐蚀性能是燃料电池双极板材料中重要的特性之一。在模拟 PEMFC 阴极环境和阳极环境下, SS316L、HEA 薄膜和不同氮气流量 HEAN<sub>x</sub> 薄膜的动电位极化曲线如图 7 所示。根据极化电阻  $R_p$  拟合计算了不同样品的腐蚀电位 ( $E_{corr}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{corr}$ ),如表 2 所示。在热力学上,越高的腐蚀电位表明材料化学稳定性越高,越低的腐蚀电流密度表明材料的腐蚀速率越低<sup>[4]</sup>。在模拟阳极环境和阴极环境中都有明显的钝化区,表明在薄膜表面生成了致密的氧化膜。

在模拟阳极环境中, HEA 薄膜和 HEAN<sub>x</sub>-8 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-10 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的腐蚀电



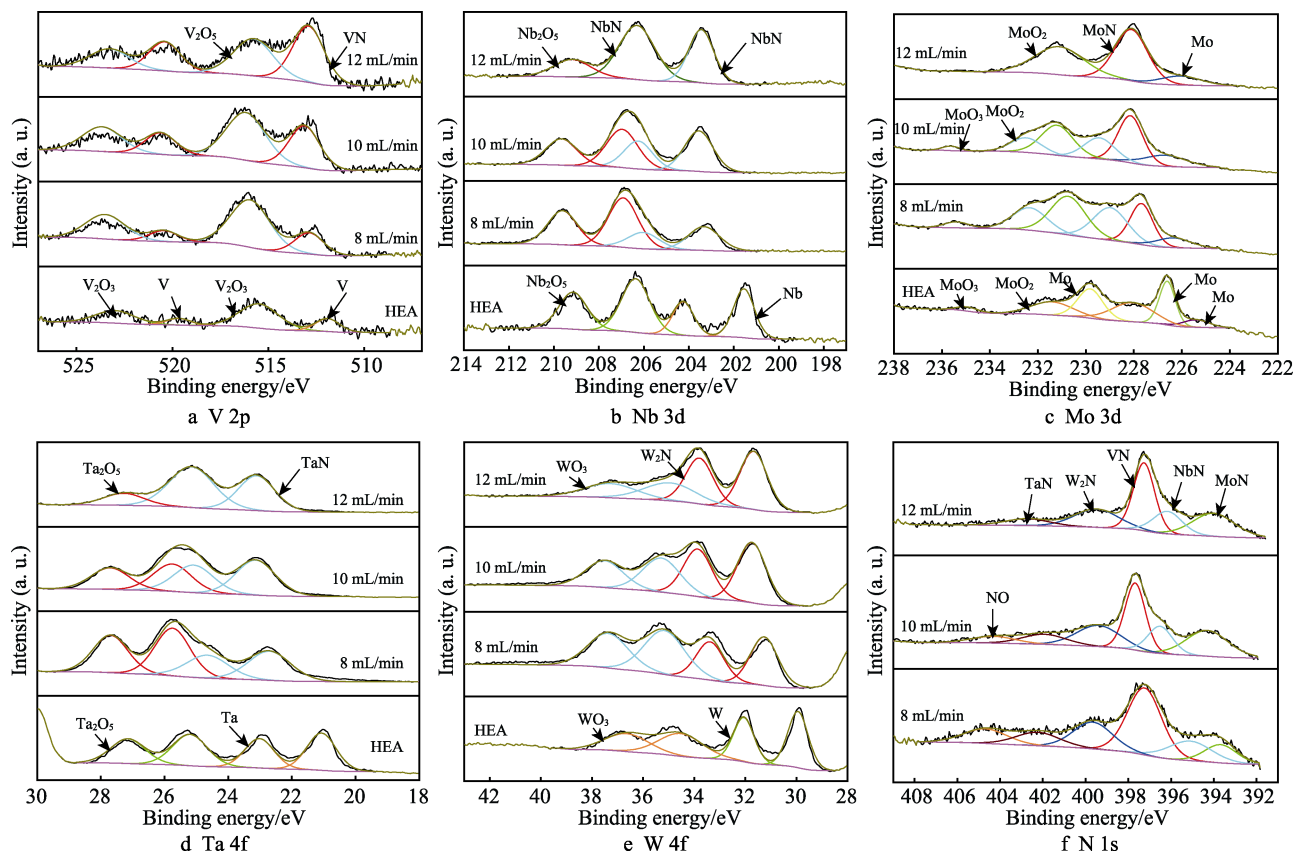


图 6 HEA 和不同氮气流量下的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜的 XPS 光谱分析  
Fig.6 XPS spectral analysis of HEA and HEAN<sub>x</sub> films with different nitrogen flow rates

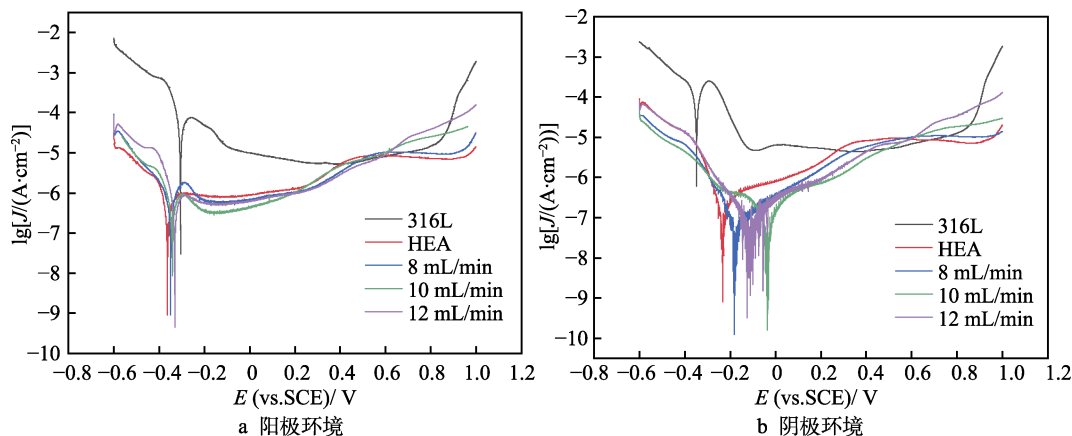


图 7 SS316L 和薄膜的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of SS316L and films: a) anode environment; b) cathode environment

流密度分别为 0.340、0.407、0.298、0.545  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，均远低于 SS316L 的腐蚀电流密度 47.723  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，并且可以看到 SS316L 和薄膜均有明显的活化钝化转向区，样品表面在较低的电位下形成了钝化区，且钝化平台明显。

在模拟阴极环境下，HEA 薄膜和 HEAN<sub>x</sub>-8 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-10 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的腐蚀电流密度分别为 0.133、0.044、0.042、0.040  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，相比于 SS316L 的腐蚀电流密度 62.507  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，薄膜的腐蚀电流密度大约降低了 3 个数量级。HEA 和

HEAN<sub>x</sub> 薄膜比基体 SS316L 具有更高的腐蚀电位，表明薄膜具有更好的化学稳定性。

由腐蚀电流密度、腐蚀电位可见，HEA 和 HEAN<sub>x</sub> 薄膜比 SS316L 基体具有更好的耐蚀性。这是因为纯 HEA 薄膜表面易形成金属氧化物等，这些氧化物形成的钝化膜具有优良的耐腐蚀性。在阴极环境下，HEAN<sub>x</sub> 薄膜比 HEA 薄膜具有更低的腐蚀电流密度，这是由于 HEAN<sub>x</sub> 薄膜表面的金属氮化物相具有优异的耐腐蚀性。同时，氮气流量的增加使 HEAN<sub>x</sub> 薄膜柱状晶减少，薄膜表面更均匀、致密，大大减少了腐

蚀液通向基体的通道。因此, HEAN<sub>x</sub> 薄膜比 HEA 薄膜具有更好的耐腐蚀性。薄膜在阳极环境中的耐腐蚀性弱于在阴极环境中的, 这可能是由于阴性的富氧环境更有利于薄膜的钝化。综上所述, HEA 和 HEAN<sub>x</sub> 薄膜均显著改善了 SS316L 基体在模拟阳极和阴极环境下的耐腐蚀性能。

表 2 SS316L 和薄膜在模拟 PEMFC 环境下  
电化学腐蚀的结果

Tab.2 Results of electrochemical corrosion of SS316L and films in simulated PEMFC environment

Sample	Anode		Cathode	
	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
SS316L	-0.292	47.723	-0.348	62.507
HEA	-0.354	0.340	-0.227	0.133
HEAN <sub>x</sub> -8 mL/min	-0.348	0.407	-0.172	0.044
HEAN <sub>x</sub> -10 mL/min	-0.316	0.298	-0.035	0.042
HEAN <sub>x</sub> -12 mL/min	-0.318	0.545	-0.114	0.040

为了评估 HEA 和 HEAN<sub>x</sub> 薄膜在模拟 PEMFC 阳极和阴极环境下长时间腐蚀的稳定性, 对每个样品进行了 7 200 s 恒电位极化测试, 结果如图 8 所示。

图 8a 为阳极环境下电流密度随时间变化的曲线, 在开始时所有薄膜的电流密度均随时间负移, 然后逐渐稳定在低负电流密度处。HEA 薄膜和 HEAN<sub>x</sub>-8 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-10 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的电流密度分别稳定在  $-0.053$ 、 $-0.155$ 、 $-0.057$ 、 $-0.230 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 负腐蚀电流密度意味着薄膜的腐蚀电位比阳极施加电位  $-0.1 \text{ V}$  更正, 对基体起到了阴极保护作用, 显示出了更好的耐蚀性。

图 8b 为阴极 PEMFC 环境下电流密度随时间变化的曲线, 最初薄膜的腐蚀电流密度迅速下降, 然后在低正电流密度下稳定。HEA 薄膜和 HEAN<sub>x</sub>-8 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-10 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的电流密度分别稳定在  $0.71$ 、 $1.81$ 、 $1.51$ 、 $1.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 表现出良好的耐腐蚀性能, 在模拟

阴极环境下极化 7 200 s 的电流密度接近 DOE 的电流密度小于  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的技术目标, 这是由于 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的致密结构减小了腐蚀离子渗透的概率, 为基体提供了更好的保护, 并且薄膜较低的电流密度与薄膜表面生成了一层致密的氧化膜有关, 纯高熵合金层更容易被氧化, 所以在阴极富氧环境下具有更低的电流密度。

阳极和阴极恒电位极化条件下的结果表明, HEA 薄膜和 HEAN<sub>x</sub> 薄膜在模拟 PEMFC 环境中具有良好的长期稳定性。

## 2.6 表面接触电阻

接触电阻是评估 PEMFC 效率的关键参数。目前, PEMFC 电堆的组装机通常在  $1.4 \text{ MPa}$  左右。实验中薄膜和 SS316L 的接触电阻值为  $0.4\sim 2 \text{ MPa}$  (以  $0.1 \text{ MPa}$  的间隔压力进行测量)。如图 9 所示, 随着压力强度的增大, 接触电阻值逐渐降低。在  $1.4 \text{ MPa}$  压力下, SS316L、HEA、HEAN<sub>x</sub>-8 mL/min、HEAN<sub>x</sub>-10 mL/min 和 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 的接触电阻值分别为  $321.3$ 、 $39.2$ 、 $14.6$ 、 $16.7$ 、 $12.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。随着氮气流量的增加, 薄膜的接触电阻值呈下降趋势。其中 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 具有最低的接触电阻值, 并接近 DOE 的技术目标 (小于  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )。与 SS316L 基体相比, 改性后薄膜的接触电阻下降了 1 个数量级以上, 并且改性后氮化 HEA 薄膜的接触电阻大大降低, 这是因为形成的金属氮化物相具有比金属氧化物更好的导电性<sup>[24-26]</sup>, 并且氮化 HEA 薄膜比 HEA 薄膜的接触电阻值更小是由于氮化 HEA 薄膜表面形成的氧化物更少。薄膜的导电性受到材料本身的导电性能以及薄膜结构致密性的综合影响, XRD 和 XPS 结果表明, 在 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜表面生成了更多导电的金属氮化物相。SEM 结果也表明, HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜结构更加致密, 较高的致密度可以有效减少薄膜间颗粒对电子传递过程中的散射, 因此 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 的接触电阻值最低。

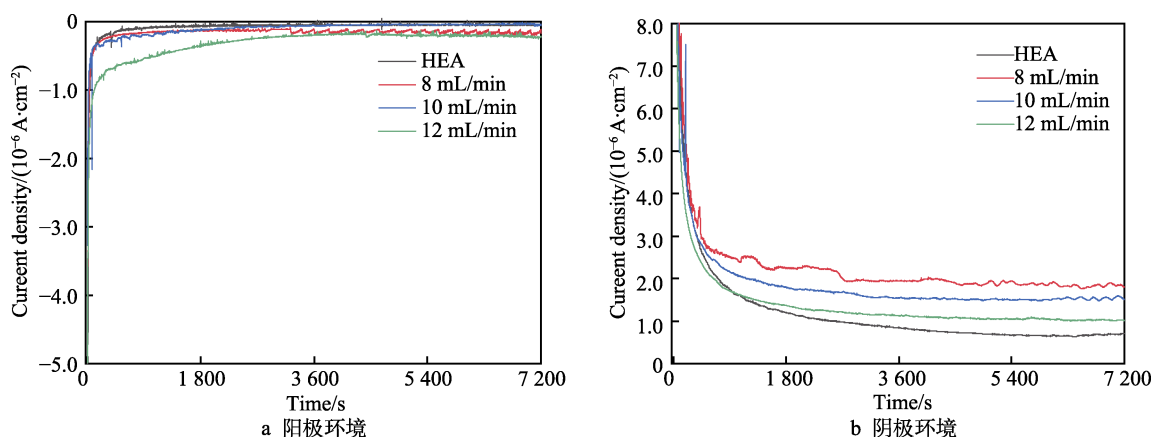


图 8 HEA 和 HEAN<sub>x</sub> 薄膜的恒电位极化曲线

Fig.8 Potentiostatic polarization curves of HEA and HEAN<sub>x</sub> films: a) anodic environment; b) cathodic environment

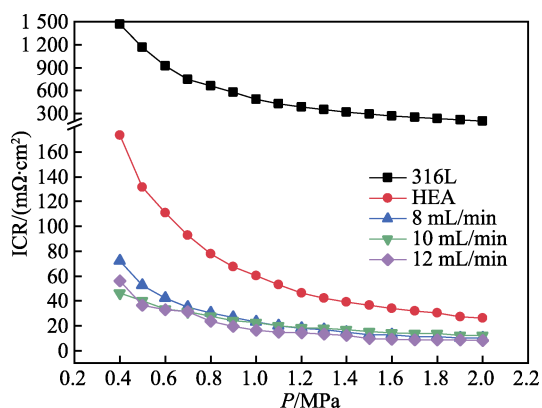


图 9 SS316L 和薄膜的表面接触电阻  
Fig.9 Contact resistance values of SS316L and films

## 2.7 恒电位腐蚀后形貌

在模拟阳极和阴极环境下 HEA 和 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜恒电位 7 200 s 后的腐蚀形貌如图 10 所示。可以发现,在薄膜表面仅发生了轻微腐蚀,没有出现严重的腐蚀痕迹,这是由于 HEA 和 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜表面具有致密的结构,且没有明显的针孔或微缺陷。相比于模拟阴极环境,薄膜在模拟阳极环境下的腐蚀更严重,这是由于阴极环境下连续不断通入的氧气更有利于薄膜的钝化,钝化膜可以防止衬底或薄膜进一步被腐蚀液腐蚀。恒电位极化后的腐蚀形貌进一步表明,改性后的薄膜耐腐蚀性较好,对基体起到了良好的保护作用。

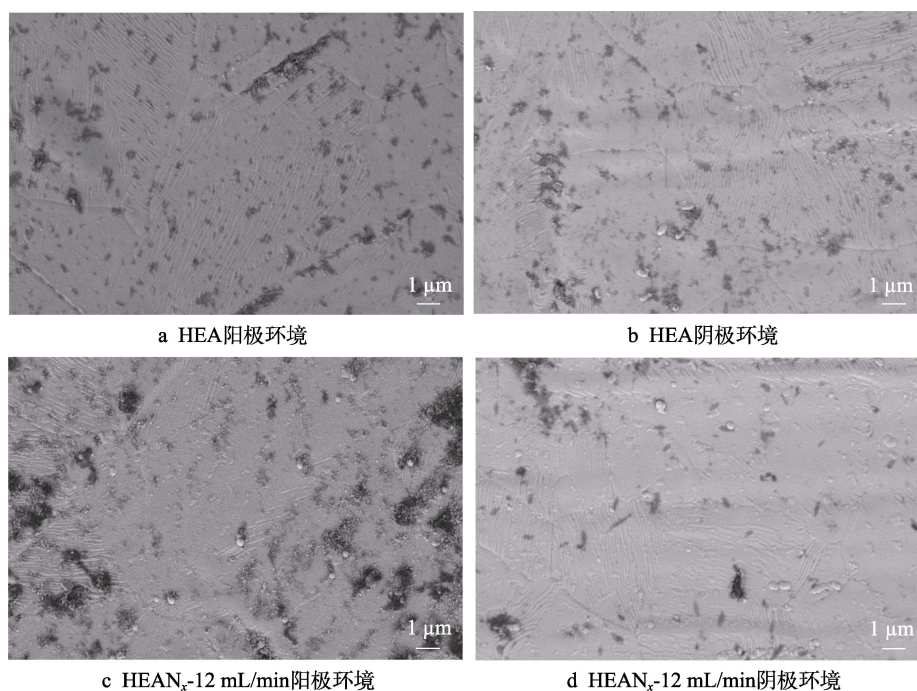


图 10 恒电位极化 7 200 s 后 HEA 和 HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的表面形貌  
Fig.10 Surface morphologies of HEA and HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min films after 7 200 s of potentiostatic polarization:  
a) HEA in anode environment; b) HEA in cathode environment; c) HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min in anode environment;  
d) HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min in cathode environment

## 3 结论

利用非平衡场磁控溅射离子镀技术在 SS316L 基体上制备 VNbMoTaW 和不同氮气流量下的 VNbMoTaWN<sub>x</sub> 薄膜。SEM 结果表明,薄膜表面致密、均匀且连续,在观察范围内没有明显的针孔或微缺陷。EDS 分析结果表明,薄膜各元素分布均匀,没有发生元素偏聚现象。并随氮气流量的增加,氮元素含量逐渐上升,HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 氮含量最高。XRD 和 XPS 结果表明,改性后的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜表面主要由金属氮化物和少量高熵合金 BCC 相构成,并随氮气流量的增加,氮化物含量逐渐上升。在不同流量的 HEAN<sub>x</sub> 薄膜中,HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜具有最佳综合性能。在 1.4 MPa 压力下,HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜

的接触电阻为 12.2 mΩ·cm<sup>2</sup>, 接近美国能源部 (DOE) 的技术目标。在模拟阴极环境下,HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜的腐蚀电流密度仅为 0.040 μA/cm<sup>2</sup>, 满足 DOE 制定的低于 1 μA/cm<sup>2</sup> 的标准要求。在恒电位极化条件下,HEAN<sub>x</sub>-12 mL/min 薄膜也同样具有较低的电流密度。

## 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] 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.
- [3] DUNDAR F, DUR E, MAHABUNPHACHAI S, et al. Corrosion Resistance Characteristics of Stamped and Hydroformed Proton Exchange Membrane Fuel Cell Metallic Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3546-3552.
  - [4] BI F F, ZHOU T, PENG L F, et al. Effects of Al Incorporation on the Interfacial Conductivity and Corrosion Resistance of CrN Film on SS316L as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(31): 9790-9802.
  - [5] WILBERFORCE T, HASSAN Z E, OGUNGBEMI E, et al. A Comprehensive Study of the Effect of Bipolar Plate (BP) Geometry Design on the Performance of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 111: 236-260.
  - [6] FAWWAZ N, HUSAINI T, BAKAR A, 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.
  - [7] 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): 94-109.  
FAN R L, PENG Y H, TIAN H, et al. Graphite-Filled Composite Bipolar Plates for Fuel Cells: Material, Structure, and Performance[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(9): 94-109.
  - [8] 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 Y Q. Research of Progress of Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Energy Technology*, 2005, 26(4): 155-157.
  - [9] YI P Y, ZHANG W X, BI F F, 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.
  - [10] 高正远, 黄乃宝, 邵志刚, 等. PEMFC 钛双极板表面 NbN 改性研究[J]. *电源技术*, 2019, 43(10): 1690-1693.  
GAO Z Y, HUANG N B, SHAO Z G, et al. Research on Surface Modification of PEMFC Titanium Bipolar Plate by NbN[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(10): 1690-1693.
  - [11] YI P, ZHU L J, DONG C F, et al. Corrosion and Interfacial Contact Resistance of 316L Stainless Steel Coated with Magnetron Sputtered ZrN and TiN in The Simulated Cathodic Environment of a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 363: 198-202.
  - [12] YI P Y, PENG L F, ZHOU T, 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.
  - [13] JIN J, HE Z, ZHAO X H. Effect of Al Content on the Corrosion Resistance and Conductivity of Metal Nitride Coating in the Cathode Environment of PEMFCs[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 245(11): 122739.
  - [14] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
  - [15] ZHANG Y. Microstructures and Properties of High Entropy Alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
  - [16] YE H J W. Recent Progress in High-Entropy Alloys[J]. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 2006, 31(6): 633-648.
  - [17] TANG W Y, CHUANG M H, CHEN H Y, et al. Microstructure and Mechanical Performance of New  $\text{Al}_{0.5}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$  High-Entropy Alloys Improved by Plasma Nitriding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(20): 3118-3124.
  - [18] YAN W Q, ZHAO Y M, ZHANG Y F, et al. Corrosion-Resistant and Interfacial Conductive  $\text{AlTiVCrMo}$  High-Entropy Alloy and  $(\text{AlTiVCrMo})\text{N}_x$  High-Entropy Ceramics Coatings for Surface Modification of Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 527: 231217.
  - [19] WANG H L, 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.
  - [20] JIN J, HU M L, ZHAO X H. Investigation of Incorporating Oxygen into TiN Coating to Resist High Potential Effects on PEMFC Bipolar Plates in Vehicle Applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 23310-23326.
  - [21] VAZ F, CARVALHO P, CUNHA L, et al. Property Change in  $\text{ZrN}_x\text{O}_y$  Thin Films: Effect of the Oxygen Fraction and Bias Voltage[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 469/470: 11-17.
  - [22] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory High-Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 1758-1765.
  - [23] HUNG S B, WANG C J, CHEN Y Y, et al. Thermal and Corrosion Properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B High Entropy Alloy Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 802-809.
  - [24] ALISHAHI M, MAHBOUBI F, MOUSAVI KHOIE S M, et al. Electrochemical Behavior of Nanocrystalline Ta/TaN Multilayer on 316L Stainless Steel: Novel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel-Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 322: 1-9.
  - [25] WANG L X, SUN J C, SUN J, et al. Niobium Nitride Modified AISI 304 Stainless Steel Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 119: 195-200.
  - [26] WANG L X, SUN J C, LI P B, et al. Molybdenum Nitride Modified AISI 304 Stainless Steel Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7): 5876-5883.