

质子交换膜燃料电池钛基双极板 多弧离子镀 TiN 膜的腐蚀行为

段良涛, 张东明, 郭 路, 王再义

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 为了增强钛金属双极板的耐腐蚀性能, 通过多弧离子镀膜技术在钛基双极板表面镀一层 TiN, 对薄膜的表面形貌, 晶体结构与耐腐蚀性能之间的关系进行研究。结果表明: 镀有 TiN 膜样品的耐腐蚀性能比未镀膜样品的有明显提高, 其腐蚀电流密度最低可达 $201 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。测试其动电位极化曲线和恒电位极化曲线发现, 样品的耐腐蚀性能与薄膜的晶体结构以及表面颗粒和孔洞有密切的关系。适当的晶体择优取向有利于提高样品的耐腐蚀性能, 而表面的颗粒和孔洞对样品的长期耐腐蚀性有很大影响。通过能谱分析发现, 腐蚀后的样品表面发生了氧化。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 钛基双极板; 多弧离子镀; 耐腐蚀性; TiN 膜

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Corrosion behavior of TiN-coated titanium as bipolar plates for PEMFC by multi-arc ion plating

DUAN Liang-tao, ZHANG Dong-ming, GUO Lu, WANG Zai-yi

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to enhance the corrosion resistance of Ti bipolar plates, TiN films were deposited on titanium as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) by adjusting the nitrogen pressure. The relationships among the surface morphology, crystal structure and corrosion resistance of the film were investigated. The results show that the TiN-coated titanium exhibits higher corrosion resistance than uncoated titanium, the lowest current density was $201 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Potentiodynamic and potentiostatic tests show that the corrosion resistance of TiN-coated sample is greatly associated with the crystal structure and particles and holes on the surface of the film. The suitable growth orientation is favorable to enhancing the corrosion resistance of TiN-coated samples. However, the particles and holes on the surface are bad for the long-time corrosion resistance of the sample. The energy dispersive spectroscopy (EDS) shows that the surface oxidation occurs on the surface of the sample after corrosion.

Key words: PEMFC; titanium bipolar plates; multi-arc ion plating; corrosion resistance; TiN film

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种新型的能源装置, 具有高效、无污染等特点, 目前受到来自国内外各研究机构和汽车公司的青睐^[1-4]。PEMFC 以氢气为主要燃料, 与以往的内燃机动力不同, 它主要利用氢气与氧气反应生成水产生的化学能转变为电能, 排出的只是水蒸气, 不含二氧化碳等温室气体^[5]。与

目前提倡的低碳经济不谋而合, 是一种具有广泛应用前景的能源动力装置。

双极板作为 PEMFC 的核心部件之一, 在燃料电池中起着支撑、集流、导电和隔离分配反应气体的作用^[6-7]。双极板目前主要以石墨为材料, 由于其加工成本高, 使得双极板的成本在整个电池成本中占据很高

比例,在一定程度上影响了 PEMFC 的普及和应用。金属双极板目前成为研究热点,但多集中在以不锈钢为基底材料的表面镀膜处理,如金属氮化物 TiN 和 CrN^[8-11]、金属碳化物^[12]、导电高分子涂层或者多层复合膜^[13-15]。

钛金属具有耐腐蚀和导电性好的优点,不仅可以减小 PEMFC 的体积和质量,还具有良好的加工性能,可以有效降低燃料电池的成本。TiN 作为一种陶瓷材料,具有较好的导电性和耐腐蚀性,其电阻率为 $10^{-7} \Omega \cdot m$ 左右;在 50 ℃ 的 40% (质量分数) 硫酸溶液中,其腐蚀速率低于 0.01 mm/a。多弧离子镀膜技术又称电弧离子镀膜或阴极电弧沉积,以前被广泛应用于耐磨材料及磨具表面镀 TiN 等耐磨涂层,具有沉积效率高、沉积温度低和薄膜成分均一等特点^[16-18]。为进一步提高 PEMFC 钛基双极板的耐腐蚀性能和导电性,本研究利用多弧离子镀膜技术在钛基双极板表面镀一层 TiN 膜,即在多弧离子镀设备各个方向安装多个钛靶材,采用电弧加热方式将靶材熔融,产生钛液滴,在溅射电压的作用下,与真空室中离子化的氮发生碰撞反应生成 TiN,沉积在基片表面。

本文作者采用多弧离子镀膜技术在钛金属表面镀一层 TiN 膜,研究在不同 N₂ 压强下制备的样品的耐腐蚀性,对比镀膜前后样品的耐腐蚀性,分析薄膜的晶体结构和表面形貌对腐蚀性的影响,对腐蚀前后样品的表面进行成分分析,总结影响其耐腐蚀性的原因。

1 实验

实验采用工业 TA1 钛板材料作为基底材料,钛板厚度为 2 mm,将其切割成 25 mm×25 mm 的正方形,用砂纸层层打磨,抛光,然后用超声清洗表面油污,用丙酮擦拭后放入真空干燥箱烘干备用。在多弧离子镀设备不同方向安置 6 个钛靶(质量分数为 99.9%),将样品至于炉腔内,样品通过内置转轴旋转镀膜,靶材与工件的距离为 20 cm,设备真空室体积为 100 cm×100 cm×100 cm。镀膜时间为 1 h,沉积温度为 200 ℃。本研究在不同 N₂ 压强气氛下在钛基片上镀上一层 TiN 膜,得到几组样品。

采用三电极测试体系测试其动电位极化曲线和恒电位极化曲线,样品为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,腐蚀测试仪器采用的是武汉科思特仪器有限公司生产的 CS300 电化学工作站。对于动电位测试,电位在 -0.1~0.6 V 范围内变化,扫

描速率为 1 mV/s;对于恒电位测试,主要模拟其在燃料电池阴极环境下的腐蚀行为,采用 0.6 V 恒电位极化 8 h。为模拟双极板的实际运行环境,腐蚀液为 0.5 mol/L H₂SO₄+2×10⁻⁶ HF 溶液,实验前将样品用环氧树脂封装,实验在室温下进行。

通过 Rigoku (Ultima III) X 射线衍射仪在 40 kV 电压、40 mA 电流下测试样品的 XRD 谱,采用 Cu K_α 射线源,从 20°~90°扫描,步长为 0.02°,扫描速率为 10°/min。采用日立(S-3400)扫描电子显微镜对样品表面进行形貌观察,并用能谱(EDS)分析其表面元素。

2 结果与讨论

2.1 薄膜 XRD 分析

图 1 所示为不同 N₂ 压强下制备的样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出,由多弧离子镀膜技术得到的 TiN 膜成分比较均一,除了基体钛的峰之外,只有 TiN 峰存在,但具有明显的(111)方向择优取向^[19-20]。这主要是因为 TiN 为典型的 NaCl 面心立方结构,(111)面为其最密堆面,具有最低的表面能。而多弧离子镀膜具有低温沉积特点,钛离子与氮离子反应生成 TiN 后沉积在低温的基体表面,(111)面优先生长,最后形成具有强烈(111)择优取向的 TiN 薄膜。而其他高表面能的晶面被抑制生长,如(200)面,所以形成具有明显(111)方向择优取向的 TiN 薄膜。而且从图 1 还可以看出,随着 N₂ 压强的升高,TiN 膜的(111)面强度逐步增强,因为随着 N₂ 压强的升高,炉腔内离子增多,电弧融化的钛液滴与氮离子的碰撞几率增大,碰撞的次数增多,导致 TiN 晶体生长速率加快,TiN 在基体上形核以后,

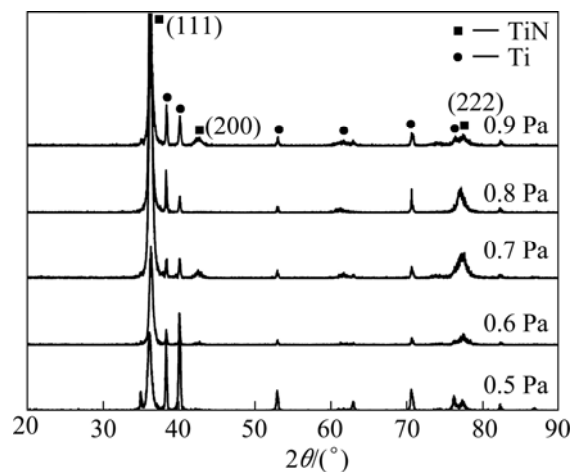


图 1 不同 N₂ 压强下制备的样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared at different N₂ pressures

TiN 晶体沿核生长速率更快, 有利于(111)方向的优先生长。但当 N_2 压强达到 0.9 Pa 时, (111)面强度降低, 说明过量的 N_2 导致钛液滴溅射自由程变大, 晶体的生长变慢, 不利于(111)面的择优生长。

2.2 电化学性能测试

动电位极化曲线可以反映材料的耐腐蚀性。基体和不同 N_2 压强下制备的样品的动电位极化曲线如图 2 所示。由图 2 可见, 经过镀膜处理的样品比未经处理的基体的耐腐蚀性能有明显提高。根据 Tafel 斜率拟合方法, 计算其腐蚀电流密度, 结果如表 1 所列。当 N_2 压强为 0.6 Pa 时, 样品的腐蚀电流密度仅为 201 $\mu A/cm$, 腐蚀电位为 179.97 mV, 相对腐蚀速率最低。

图 3 所示为基体和不同 N_2 压强下的样品在 0.6V(vs SCE)电压下的恒电位极化曲线。由图 3 可见, 各个样品的腐蚀电流密度开始随着时间的延长而减小, 30 min

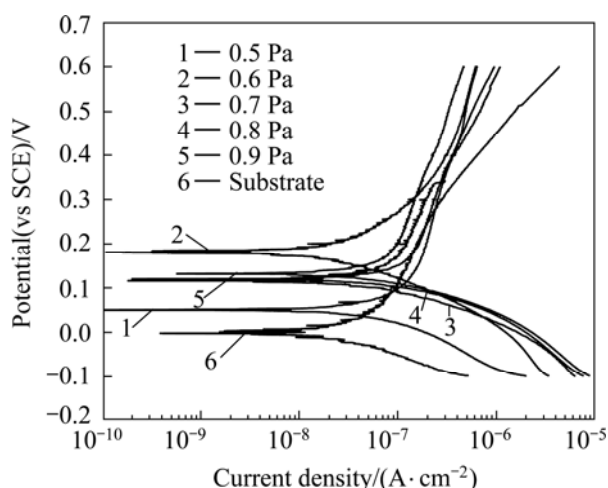


图 2 基体和不同 N_2 压强下制备的样品的动电位极化曲线
Fig.2 Potentiodynamic curves of substrate and TiN-coated samples prepared at different N_2 pressures

表 1 不同工艺条件下制备的样品的动电位极化测试结果

Table 1 Results of potentiodynamic tests of samples prepared by different processes

N_2 pressure/ Pa	Corrosion potential/ mV	Current density/ ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
0.5	49.74	284
0.6	179.97	201
0.7	115.50	325
0.8	121.30	346
0.9	131.50	222
Substrate	-5.83	422

后趋于稳定状态, 说明样品由活化态进入钝化态。由图可以看出, 镀膜后样品在腐蚀液中长时间极化稳定后, 其腐蚀电流密度比未镀膜样品低 1 个数量级左右。其中当 N_2 压强为 0.6 和 0.8 Pa 时, 样品表现出较好的腐蚀稳定性, 但是 N_2 压强为 0.6 Pa 的样品后期电流密度有增大的趋势, 说明样品的耐腐蚀稳定性变差, 开始出现腐蚀迹象; 其余样品均达到平衡状态, 当 N_2 压强为 0.8 Pa 时, 样品的长时间稳定性最佳。

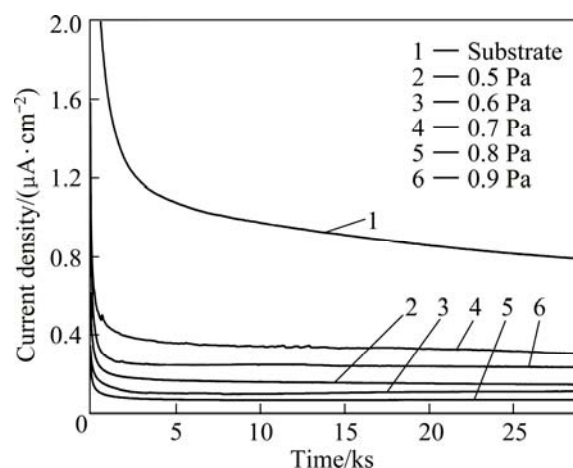


图 3 基体和不同 N_2 压强下制备的样品在 0.6 V(vs SCE)时的恒电位极化曲线

Fig.3 Potentiostatic curves of substrate and TiN-coated samples prepared at different N_2 pressures and 0.6 V (vs SCE)

2.3 表面形貌分析

2.3.1 镀膜前后的表面形貌

图 4 所示为样品镀膜前后的 SEM 像。镀膜前的钛基片表面形貌如图 4(a)所示; 镀膜后钛基片表面生成 TiN 膜, 表面有大量颗粒生成, 如图 4(b)所示。这是因为多弧离子镀膜与磁控溅射不同, 它具有大电流, 小电压的特点, 在通过电弧将钛靶材熔融过程中, 容易产生液滴, 液滴沉积在钛金属上冷却形成颗粒。利用 EDS 对膜基体与表面颗粒的化学成分进行分析(见图 4(c)和表 2)发现, 膜中 N 与 Ti 的摩尔比近似为 1:1, 但颗粒中 N 与 Ti 的摩尔比不为 1:1, 说明颗粒的生成是由于钛液滴未与 N_2 完全反应。镀膜后的截面背散射 SEM 像如图 4(d)所示。由图 4(d)可见, 膜层厚度大约为 2.9 μm , 薄膜厚度均一。

2.3.2 N_2 压强对表面形貌的影响

图 5 所示为不同 N_2 压强下 TiN 膜基体表面形貌的 SEM 像。由图 5 可见, TiN 膜基体上的颗粒大小与 N_2 压强有关, 随着 N_2 流量的增加, 反应更充分, 不仅液滴的尺寸会缩小, 而且膜层表面的液滴密度也会减少, 膜层的粗糙度会变好^[18-19], 有利于提高样品的

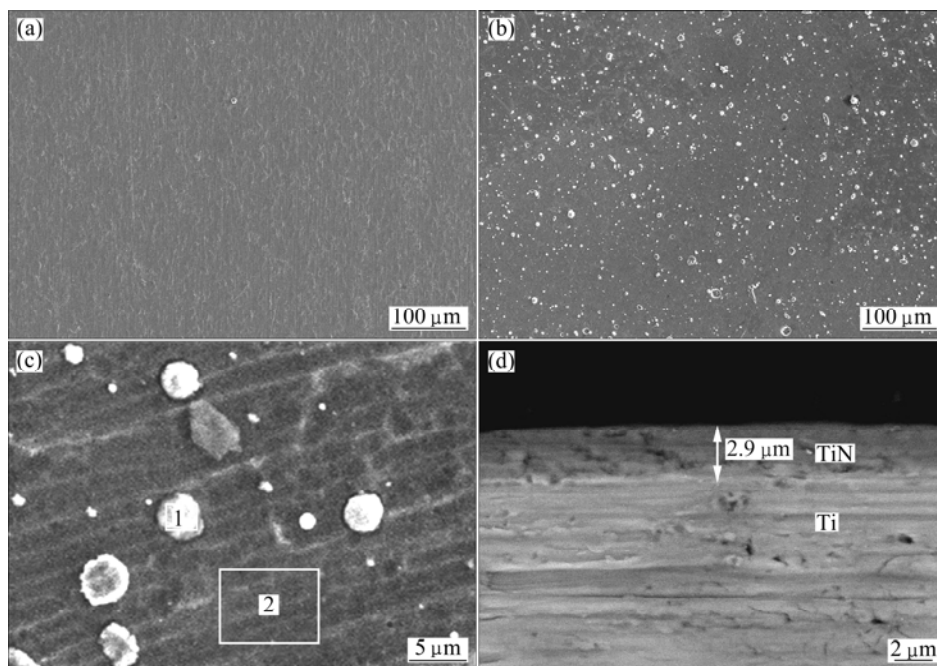


图 4 镀膜前后样品表面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of surfaces of samples: (a) Before coating; (b) After coating; (c) Area element scan after coating; (d) Cross-section profile of TiN-coated titanium

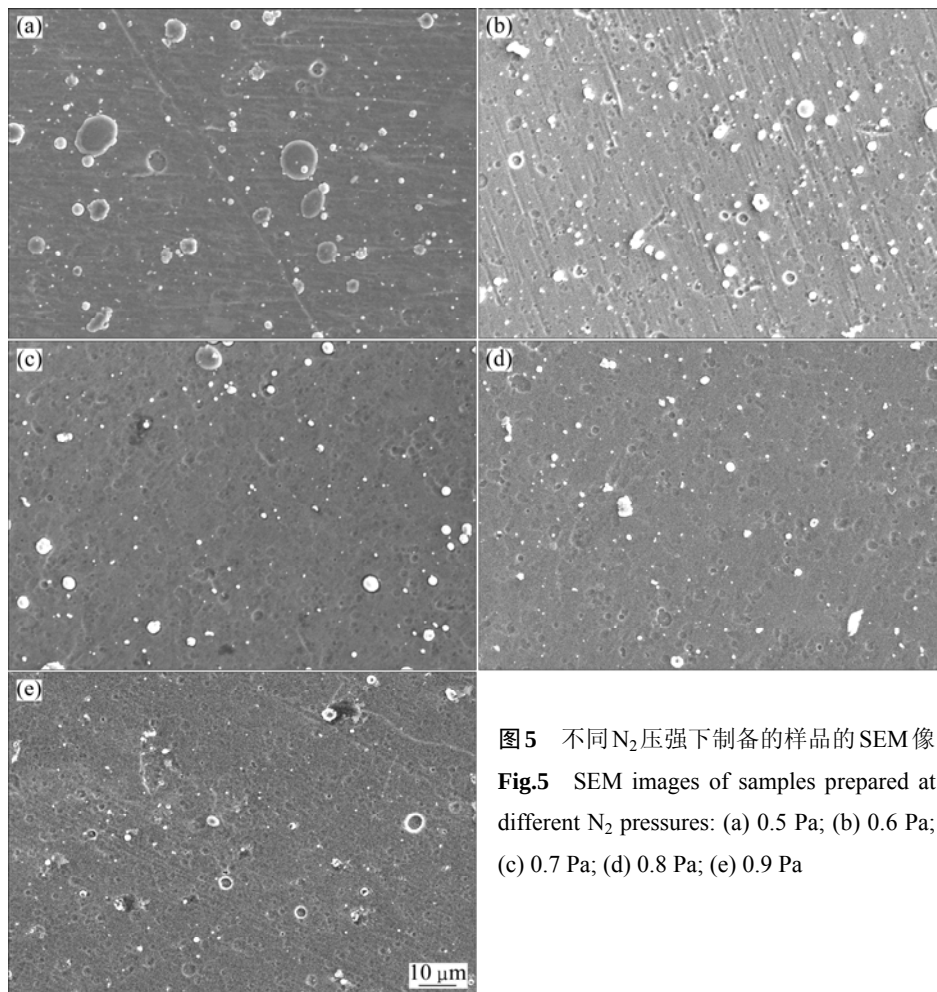


图 5 不同 N_2 压强下制备的样品的 SEM 像

Fig.5 SEM images of samples prepared at different N_2 pressures: (a) 0.5 Pa; (b) 0.6 Pa; (c) 0.7 Pa; (d) 0.8 Pa; (e) 0.9 Pa

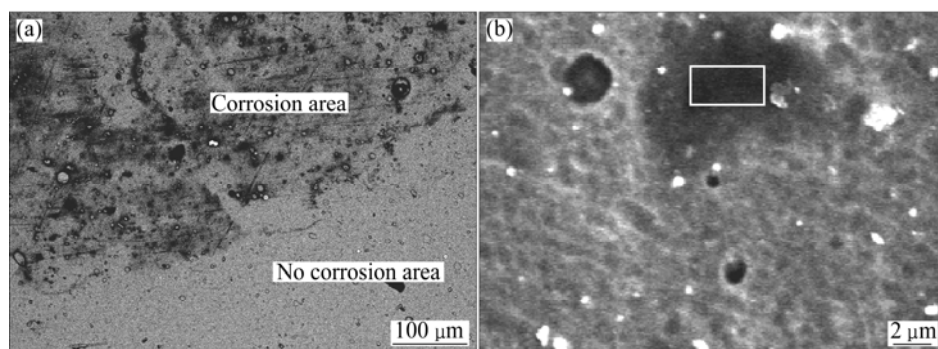


图 6 N_2 压强为 0.6 Pa 的样品在恒电位极化后的背散射电子像

Fig.6 Backscattered electron images of sample prepared at N_2 pressure of 0.6 Pa after potentiostatic polarization: (a) Corrosion area and no corrosion area; (b) Corrosion area

长时间耐腐蚀性能。在 0.6 Pa 时, 虽然样品的动电位极化性能最好, 但表面颗粒比较多, 因此, 长时间在腐蚀液中容易发生局部腐蚀现象。而当 N_2 压强为 0.8 Pa 时, 由于产生的颗粒和表面孔洞较少, 长时间的耐腐蚀稳定性较好, 因此样品的长时间耐腐蚀性能与表面的颗粒和孔洞密度大小有关。另外, 0.8 Pa 时样品的择优取向最强, 这也是长时间耐腐蚀性好的原因之一。

2.3.3 腐蚀前后 EDS 分析

图 6 所示为 N_2 压强为 0.6 Pa 的样品在恒电位极化测试后样品的腐蚀区与未腐蚀区的背散射电子像。由图 6(a) 可见, 经恒电位极化后, 薄膜表面的颗粒和孔洞处发生了点蚀现象, 并且腐蚀后薄膜的成分发生变化。由图 6(b) 可见, 经恒电位极化后, 薄膜表面的腐蚀区有氧元素出现, 并且氧元素集中于黑色区域, 说明样品在长时间的极化腐蚀后发生了氧化。图 4(c) 和图 6(b) 的元素摩尔分数如表 2 所列。膜表面成分和颗粒成分不一样, 未充分反应的颗粒会优先发生腐蚀现象, 腐蚀后生成氧化物。经过镀膜处理的样品的各项测试性能较好, 但长时间置于腐蚀液中, 还是会发生局部的氧化腐蚀。

表 2 样品腐蚀前后元素扫描分析结果

Table 2 Results of area element scanning of samples before and after corrosion

Region element	x/%		
	Before corrosion of Region 1 in Fig.4(c)	Particle of Region 2 in Fig.4(c)	After corrosion of region in Fig.6(b)
N	51.86	37.81	9.20
Ti	48.14	62.19	51.93
O	0	0	38.87

3 结论

1) 通过多弧离子镀膜技术在钛基体表面镀一层 TiN 膜, 膜层沿(111)方向择优生长, 镀膜后样品的耐腐蚀性能比未镀膜样品的有明显提高。

2) N_2 压强影响镀膜表面颗粒大小与数量, 当 N_2 压强为 0.8 Pa 时, 表面颗粒尺寸最小, 数量最少。

3) 样品的耐腐蚀性能与薄膜表面颗粒和孔洞有关, 减小颗粒和孔洞有助于提高薄膜的长时间耐腐蚀性能。当 N_2 压强为 0.8 Pa 时, 样品的长期耐腐蚀性达到最佳。

REFERENCES

- [1] GOTTESFELD S, ZAWODZINSKI T A. Polymer electrolyte fuel cells[C]//Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 5. New York: Wiley-VCH, 1997: 195–301.
- [2] PHILIP L H, BARRY LAKEMAN J. New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors[J]. J Power Sources, 1999, 80(1/2): 235–241.
- [3] 谢志勇, 张 敏, 金谷英, 苏哲安, 张明瑜, 陈建勋, 黄启忠. 质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的制备和表征[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1390–1395.
XIE Zhi-yong, ZHANG Min, JIN Gu-ying, SU Zhe-an, ZHANG Ming-yu, CHEN Jian-xun, HUANG Qi-zhong. Preparation and characterization of carbon fiber paper for application of proton exchange membrane fuel cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1390–1395.
- [4] POZIO A, ZAZA F, MASCI A, SILVA R F. Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study[J]. J Power Sources, 2008, 179(2): 631–639.
- [5] 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 220–228.

- YI Bao-lian. Fuel cell—Principle · Technology · Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 220–228.
- [6] MEHTA V, COOPER J S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing[J]. J Power Sources, 2003, 114(1): 32–53.
- [7] 付宇, 侯明, 邵志刚, 侯中军, 明平文, 衣宝廉. PEMFC 金属双极板研究进展[J]. 电源技术, 2008, 32(9): 631–635.
- FU Yu, HOU Ming, SHAO Zhi-gang, HOU Zhong-jun, YI Bao-lian. Research progress of metal bipolar plate for PEMFC[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2008, 32(9): 631–635.
- [8] 王文涛, 吴博, 李红凯, 林国强, 付宇, 侯明, 衣宝廉. PEMFC 不锈钢双极板离子镀 CrN_x 薄膜表面改性[J]. 电源技术, 2009, 33(5): 371–374.
- WANG Wen-tao, WU Bo, LI Hong-kai, LIN Guo-qiang, FU Yu, HOU Ming, YI Bao-lian. Modification of stainless steel bipolar plates for PEMFC with CrN_x films by AIP[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(5): 371–374.
- [9] WU Bo, FU Yu, XU Jun, LIN Guo-qiang, HOU Ming. Chromium nitride films on stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. J Power Sources, 2009, 194(2): 976–980.
- [10] LIU Jing, CHEN Fei, CHEN Yong-guo, ZHANG Dong-ming. Plasma nitrided titanium as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. J Power Sources, 2009, 187(2): 500–504.
- [11] WANG Y, NORTHWOOD D O. Effect of substrate material on the corrosion of TiN-coated stainless steels in simulated anode and cathode environments of proton exchange membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2009, 191(2): 483–488.
- [12] FU Yu, LIN Guo-qiang, HOU Ming, WU Bo, SHAO Zhi-gang, YI Bao-lian. Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 405–409.
- [13] FU Yu, HOU Ming, XU Hong-feng, HOU Zhong-jun, MING Ping-wen, SHAO Zhi-gang, YI Bao-lian. Ag-polytetrafluoroethylene composite coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell[J]. J Power Sources, 2008, 182(2): 580–584.
- [14] YOSHIYUKI S, KENTA T. Stainless steel bipolar plate coated with carbon nanotube (CNT)/polytetrafluoroethylene (PTFE) composite film for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. J Power Sources, 2009, 190(2): 322–325.
- [15] NAMA D G, LEE H C. Thermal nitridation of chromium electroplated AISI316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate[J]. J Power Sources, 2007, 170(2): 268–274.
- [16] TATSUYA M, TAKAO H, YASUHIRO M, KAZUYA K, EIJI M. Residual stress in TiN film deposited by arc ion plating[J]. Thin Solid Films, 1999, 343: 257–260.
- [17] LIU Cheng-long, YANG Da-zhi, LIN Guo-qiang, QI Min. Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI316L stainless steel[J]. Materials Letters, 2005, 59(4): 3813–3819.
- [18] LI T S, LI H, PAN F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(2/3): 225–229.
- [19] 徐新乐. 多弧离子镀用于制备高质量的 TiN 膜[J]. 材料保护, 2000, 33(6): 28–30.
- XU Xin-le. Preparation of high quality TiN film by multi-arc ion plating[J]. Material Protection, 2000, 33(6): 28–30.
- [20] KOUTEV J, PASCOVA R, WEIMANTEL E. Arc evaporated Ti_2N films with reduced microparticle contamination[J]. Thin Solid Films, 1996, 287: 202–207.

(编辑 何学锋)