

氢燃料电池金属双极板表面 TiC/a-C:H 涂层的制备和表征

王浩琦^{1,2}, 欧伊翔^{1,2}, 华青松¹, 李飞强³, 付薇¹, 郑威龙¹, 侯莉², 王连才²,
曾心苗², 徐云飞³, 曹季东³, 曲观书³

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

(2. 北京市科学技术研究院 辐射技术研究所, 北京 100875)

(3. 北京亿华通科技股份有限公司, 北京 100089)

摘要: 研究沉积离子能量对沉积在氢燃料电池金属双极板表面的 TiC/a-C:H 涂层导电性和耐腐蚀性能影响。通过磁过滤真空阴极弧沉积技术以 Ti 靶为 Ti 源, 通入乙炔气体在-100~-500 V 基体负偏压于 SS 304 不锈钢和单晶硅表面沉积了厚度为 0.52~1.05 μm 的 TiC/a-C:H 复合涂层, 研究分析了涂层的微观结构、涂层成分、相结构、耐腐蚀性能和导电性能的变化规律。结果表明, 在-100~-500 V 基体负偏压下沉积的 TiC/a-C:H 复合涂层均呈现致密的低缺陷特征, 涂层为非晶碳包覆的 nc-TiC 纳米晶所构建的纳米晶/非晶复合结构, 随着负偏压增大, 涂层中纳米晶尺寸从 3.3 nm 增至 7.9 nm。最优的 nc-TiC/a-C:H 涂层 (负偏压-100 V) 在模拟氢燃料电池腐蚀环境 (80 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 mol/L H_2SO_4 +2 $\mu\text{L/L}$ HF 水溶液) 下实现了 5.25×10^{-8} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的超低腐蚀电流密度, 在 1.4 MPa 的压紧力下实现了 1.49 $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的极低 ICR 值。采用磁过滤真空阴极弧沉积法制备的 nc-TiC/a-C:H 涂层可以在宽的负偏压范围内有效提高 SS 304 不锈钢双极板的耐腐蚀和导电性, 满足 DOE 2025 目标对氢燃料电池双极板的性能需求, 该工作为大规模制备高性能金属双极板涂层开辟了一条新途径。

关键词: 金属双极板; 纳米复合涂层; 耐腐蚀; 高导电率; nc-TiC/a-C:H; 磁过滤真空阴极弧沉积

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)09-2580-08

氢能及燃料电池技术是实现碳达峰碳中和目标的关键技术, 基于质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 的氢能源汽车是未来新能源汽车的主要发展方向之一。双极板 (BPs) 是质子交换膜燃料电池的关键部件, 对燃料电池的寿命、成本及性能具有重要影响^[1-2]。其质量占整个氢燃料电池电堆的 60%, 成本 10% 以上^[3]。石墨 BPs 因优异的导电性和抗腐蚀能力, 成为目前商业应用最为广泛的材质, 但其机械强度差、厚度高, 在紧凑型电堆、燃料电池汽车场景下的应用较为困难。因而具有低厚度 (≤ 0.2 mm)、高可加工性、高导电和导热特性、高断裂韧性等优势的金属双极板成为燃料电池双极板研究热点^[4-7]。但金属 BPs 耐腐蚀性较差, 尤其是在 PEMFCs 长期运行的酸性环境下容易溶解, 浸出的离子可能会毒化膜电极组件, 导致电堆功率密度下降。

在金属双极板表面通过表面改性技术沉积高导电

率, 强耐腐蚀的涂层是提高基板使役性能和使用寿命的有效途径。该类涂层主要包括惰性金属涂层、氮化物涂层、碳化物涂层、非晶碳涂层^[8-14]。其中非晶碳涂层因其优异的导电性能和耐腐蚀性能成为不锈钢双极板表面保护涂层的一个重要研究方向^[15]。进一步的研究表明在非晶碳涂层中掺杂其他元素 (如 Ti、Cr) 可以显著提高非晶碳涂层的耐腐蚀性能和导电性能^[16-18], 如 Cr 掺杂可以显著降低涂层表面接触电阻的同时, 提高涂层的耐腐蚀性能^[16], Ti 掺杂可以促进涂层中 sp^2 杂化并生成低电阻率碳化物相, 进而提高涂层的导电和耐腐蚀性能^[18-19]。此外在元素掺杂的基础上, 通过涂层微结构界面设计也可以提高涂层的耐腐蚀性能^[20-21]。多层 Cr-CrN-CrCN-Cr-GLC 涂层中的界面结构可以抑制腐蚀离子渗透, 与纯碳膜相比可以显著改善涂层的耐腐蚀性能^[16]; 而具有非晶纳米晶包覆结构的纳米复合涂

收稿日期: 2023-09-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (12275028); 广东省重点研发计划 (2019B090909002); 北京市科学与技术研究院 2023 年财政项目创新工程和 2023 年创新培育项目; 北京亿华通科技股份有限公司委托项目

作者简介: 王浩琦, 男, 1990 年生, 博士后, 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875, E-mail: wanghq@bnu.edu.cn

层, 通过强耐腐蚀性纳米晶和高导电率的非晶空间网络结构的结合, 实现了高导电率和强耐腐蚀性能的复合^[21]。

磁过滤真空阴极弧沉积技术 (FCVAD) 具有超高离化率 (接近 100%), 能够从源头上抑制导致涂层耐腐蚀性能下降的贯穿性微缺陷, 制备致密低缺陷的薄膜, 同时通过对离子能量的直接调控优化涂层结构^[22], 可控制备高性能的纳米晶/非晶复合涂层。在这项工作中, 基于 FCVAD 技术, 调控沉积离子能量在 SS 304 不锈钢和单晶硅制备了 TiC/a-C:H 纳米晶/非晶复合涂层。研究了不同离子能量下沉积的 TiC/a-C:H 涂层在模拟 PEMFCs 环境中耐腐蚀性和表面电导率的影响。

1 实验

基于自行研制开发的磁过滤真空阴极弧沉积平台, 以乙炔 (C_2H_2 , 99.99%) 为碳源, 阴极弧 Ti 靶 (99.99%) 为钛源, 在 SS 304 不锈钢 (20 mm×20 mm×3 mm 和 60 mm×60 mm×0.15 mm) 和单晶硅 (20 mm×20 mm×0.5 mm) 基体表面制备了 TiC/a-C:H 纳米晶/非晶复合涂层, 沉积平台采用双 90°磁过滤弯管设计, 两弯管垂直 90°安装。

沉积开始前依次采用无水乙醇、丙酮和去离子水对基体进行 15 min 的超声清洗, 高纯氮气吹干后置于真空室内样品架上; 气压降至 5.0×10^{-3} Pa 后, 依次用 800、600、400 V 负偏压各 30 s 对基体表面溅射清洗, 除去表面污染物以增强界面结合力; 沉积过程中, 首先在基体偏压-150 V 条件沉积纯 Ti 过渡层, 沉积时长 2 min; 最终通入 30 mL/min 的 C_2H_2 气体在-100~-500 V 的负偏压下沉积 nc-TiC/a-C:H 纳米晶-非晶复合涂层, 沉积时长 30 min, 沉积气压在 0.04~0.06 Pa 之间, 详细制备参数见表 1。

采用 X 射线衍射 (X pert pro MPD, Panalytical) 分

表 1 磁过滤真空阴极弧制备 nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层工艺参数

Table 1 Details of nc-TiC/a-C:H nanocomposite coating prepared by FCVAD

Sample	Gas flow rate/ mL·min ⁻¹	Arc current/ A	Bend current/ A	Negative Bias voltage, V_b/V	Negative bias duty cycle/%
VE-1	30	110	2+2	-100	90
VE-2	30	110	2+2	-200	90
VE-3	30	110	2+2	-300	90
VE-4	30	110	2+2	-400	90
VE-5	30	110	2+2	-500	90

析各涂层的物相结构。采用掠入射模式, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$; 采用场发射扫描电子显微镜 (S-4800, Hitachi) 表征涂层的截面和表面微结构; 采用透射电子显微镜 (FEI CM200, Philips) 观察涂层的高分辨形貌; 采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250Xi, Thermofisher) 分析涂层的化学元素构成和化学键合结构; 采用拉曼光谱仪 (LavRAM Aramis, Horiba Jobin Yvon) 表征涂层中碳元素的化学结构分布; 采用电化学工作站 (IM6ex, Zahner elektrik) 评估了涂层在模拟氢燃料电池工作状态下的耐腐蚀性能。测试环境为水浴加热 80°C , 溶液为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \mu\text{L/L HF}$ 水溶液, 测试过程中持续鼓入空气; 采用表面接触电阻测试仪测试了不同压力下的接触电阻。

2 结果与分析

2.1 基体负偏压对涂层结构的影响

图 1 为采用磁过滤真空阴极弧技术在 $V_b = -100 \sim -500 \text{ V}$ 条件沉积的 nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层的 FESEM 截面形貌。为提高涂层与基体的结合力, 在涂层与基体之间沉积有一层约 100 nm 厚度的 Ti 金属过渡层, Ti 金属过渡层与 nc-TiC/a-C:H 涂层之间没有清晰界面。由图 1 可知, 在低偏压 ($V_b = -100, -200 \text{ V}$) 下制备的涂层中未发现明显的晶粒结构, 呈现均匀致密的特征, 随着沉积负偏压增加, 在 $V_b = -300 \text{ V}$ 条件下制备的涂层呈现致密的短柱状晶结构。随着沉积负偏压进一步增大到 $V_b = -400, -500 \text{ V}$, 柱状晶结构转化为致密的等轴晶结构。nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层的厚度随着基体负偏压从-100 V 增至-500 V 而减小, 从 $1.05 \mu\text{m}$ 降至 $0.52 \mu\text{m}$, 沉积速率从 33 nm/min 降至 16 nm/min 。图 1b 中上表面边缘平整的凸起源于截面样品制备过程中, 部分样品碎屑附着在涂层上表面。

图 2 为不同基体负偏压下沉积的 nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层的表面形貌。由图 2 可知, 得益于磁过滤真空阴极弧沉积技术的高离化率, 在不同负偏压下沉积的 nc-TiC/a-C:H 纳米复合膜表面均呈现光滑致密的结构特征。磁过滤阴极真空弧沉积技术在阴极弧放电产生的等离子体传输路径上添加磁过滤器, 等离子体中的电子, 正离子在磁场作用下沿螺旋轨迹绕磁力线运动通过磁过滤器, 而中性粒子或带少量电荷的微颗粒、微液滴荷质比低, 在磁场中的运动半径大, 与磁过滤器其内壁碰撞, 附着在磁过滤器内壁上。该技术可以有效地滤除大部分阴极弧放电过程中产生的中性微液滴, 在磁过滤器出口获得高密度, 高离化率的等离子体束流。图 2 中涂层表面偶有尺寸约为 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的颗粒物存在, 这可能源于未完全过滤的部分微颗粒。

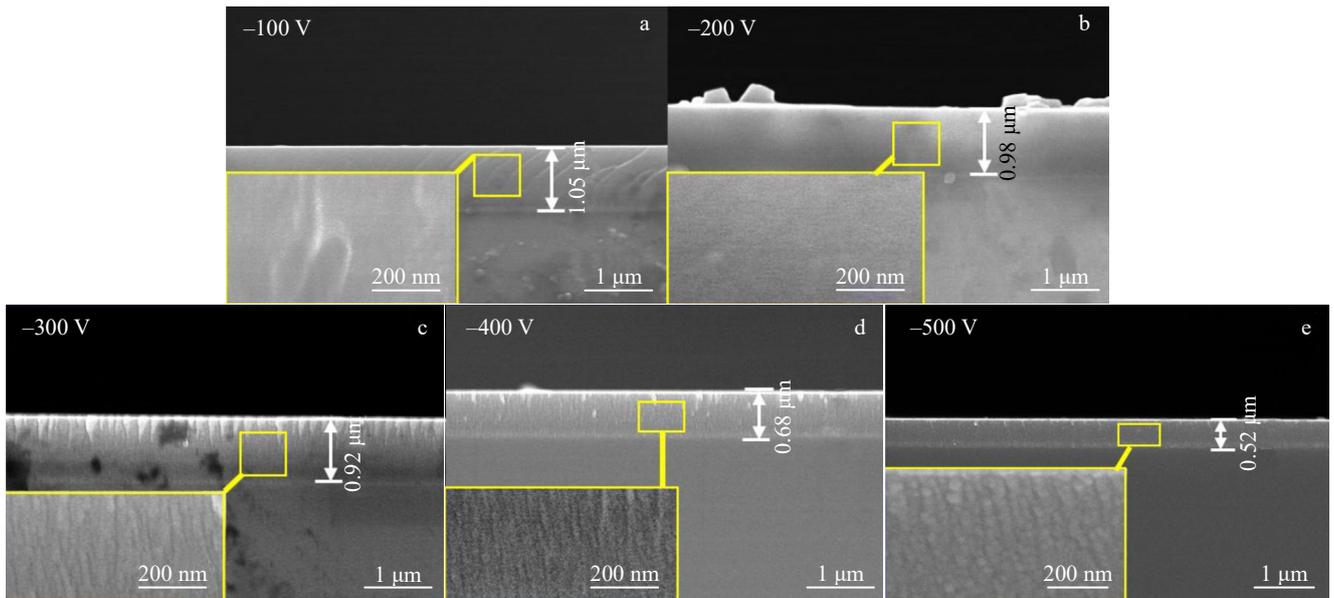


图 1 $V_b = -100 \sim -500$ V 下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层截面形貌

Fig.1 Cross section morphologies of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V

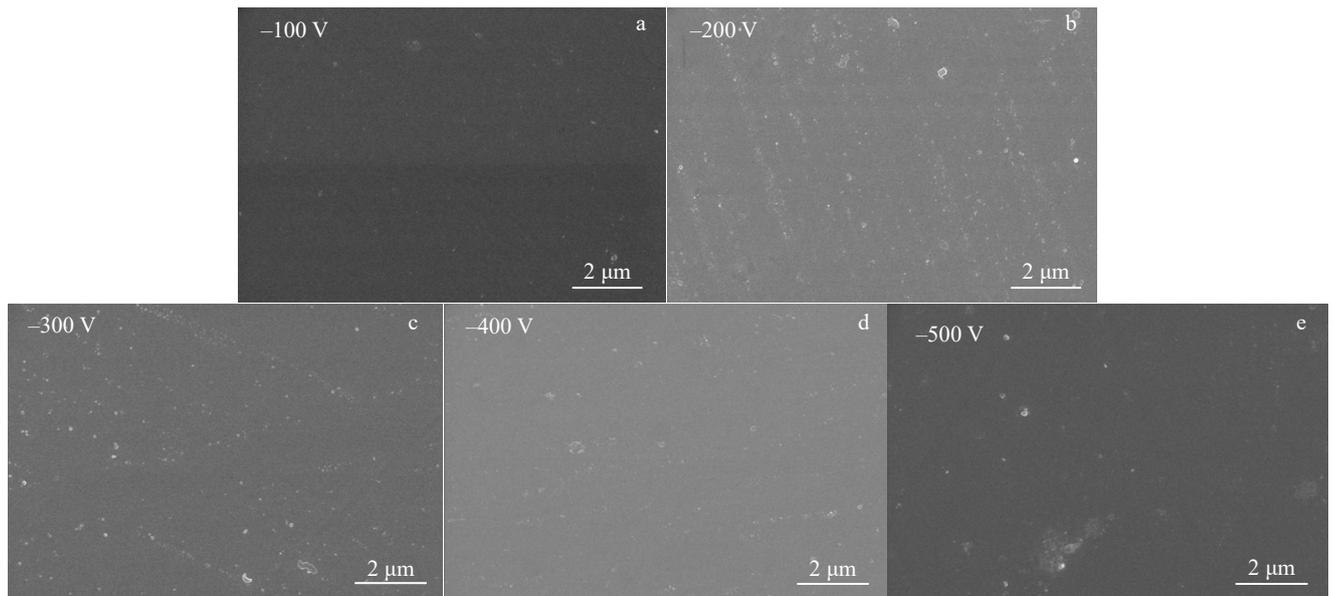


图 2 $V_b = -100 \sim -500$ V 下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V

图 3 为采用磁过滤真空阴极弧技术 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的 XRD 图谱。其中位于 35.4° 、 41.3° 和 60.29° 的 XRD 峰分别对应面心立方 TiC 相的 (111)、(200) 和 (220) 峰。不同负偏压下沉积的 nc-TiC/a-C:H 纳米晶/非晶复合涂层中 TiC 均呈面心立方结构, 涂层无明显的择优取向, 呈现 (111), (200) 和 (220) 面共同生长。随着基体负偏压从 -100 V 上升至 -500 V, TiC 的 XRD 衍射峰强度明显增加, 这与 nc-TiC/a-C:H 纳

米晶-非晶复合涂层中 TiC 的晶化程度有关。随着沉积离子能量增加, 原子迁移率提升导致晶粒长大。晶粒尺寸的变化会导致 X 射线衍射峰宽度的变化, 利用德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) 公式计算 nc-TiC/a-C:H 纳米晶-非晶复合涂层中晶粒尺寸。随着负偏压从 -100 V 增至 -500 V, XRD 衍射峰强度明显增加, TiC 晶粒尺寸增大, 从 3.3 nm 增至 7.9 nm。高能量的沉积原子轰击作用增强了沉积界面原子迁移率, 促进了 TiC 纳米晶的长大。

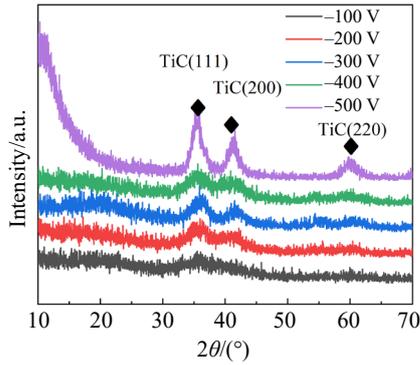


图 3 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V

图 4 为 $V_b = -500$ V 时沉积的 nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层的高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 形貌及选区电子衍射 (SEAD) 花样。由图 4 可知, 涂层为非晶包覆 TiC 纳米晶复合结构, TiC 纳米晶均匀分布非晶相内。选区电子衍射图谱 (SAED) 呈现明显的多晶 fcc 衍射环结构, 分别对应于 TiC 的(111), (200)和(220)晶面。

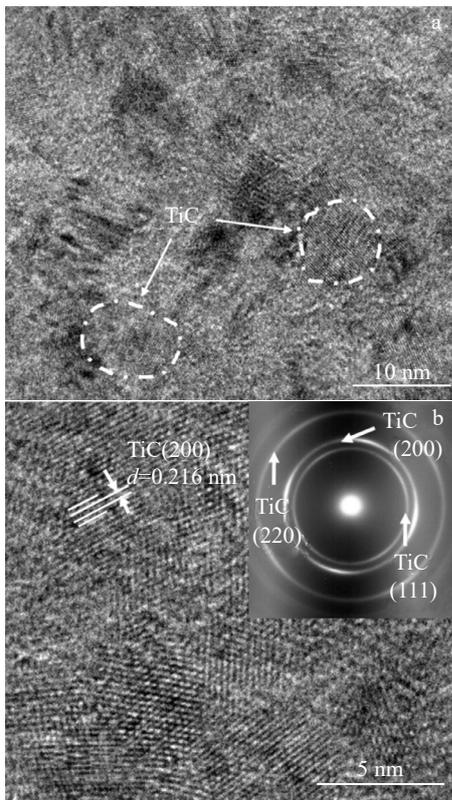


图 4 $V_b = -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的高分辨率 TEM 形貌及选区电子衍射花样
Fig.4 HRTEM morphology (a) and SEAD pattern (b) of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -500$ V

2.2 基体负偏压对涂层成分的影响

图 5 为采用磁过滤真空阴极弧技术 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层中 Ti、C 元素浓度。随着 V_b 从 -100 V 增至 -500 V, 涂层中 C 元素含量呈现先上升而后下降的趋势, C 原子分数从 83.7%增至 90.2%后逐渐降低至 80%; Ti 原子分数从 16.3%降至 9.8%后回升至 20%。涂层中成分变化与载能离子沉积过程中离子轰击作用下的反溅射有关。由于离子射程分布差异, 低能量下涂层表面碳原子比例相对更高 (-100 V), 导致 C 原子更容易被溅射离开涂层表面, 导致涂层中 Ti 原子含量上升; 随着负偏压增高, Ti、C 原子射程差减小, 同时入射离子溅射产额升高, 涂层中 Ti 元素含量降低; 负偏压进一步增加, 入射原子注入涂层深表层, 涂层表面原子的选择性溅射效应导致涂层中 Ti 含量回升。

图 6 为采用磁过滤真空阴极弧技术 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的 XPS 图谱拟合结果。其中 C 1s 峰可拟合为 (0281.9 ± 0.1) 、 (282.8 ± 0.1) 、 (284.3 ± 0.1) 、 (285.2 ± 0.1) 和 (286.5 ± 0.2) eV 5 个峰, 分别对应 C-Ti、C*-Ti、sp²-C、sp³-C 和 C-O/C=O^[23-27]。 (282.8 ± 0.1) eV 的 C*-Ti 键属于非化学计量的 TiC_x^[28-30], 源于 nc-TiC 晶粒与非晶碳边界处的非配位结构。由图 6 可知, 在不同基体负偏压下沉积的 nc-TiC/a-C:H 纳米晶-非晶复合涂层中 C 元素主要以 TiC 和非晶碳形式存在, 涂层中 TiC 含量主要受涂层中 Ti 含量控制, 随着涂层中 Ti 含量上升, 涂层中 TiC 含量明显增加。Ti 2p XPS 图谱经拟合后可以分为 3 对双峰, 包括 (454.7 ± 0.2) 和 (460.6 ± 0.2) 、 (455.4 ± 0.2) 和 (461.4 ± 0.2) 、 (456.8 ± 0.2) 和 (462.5 ± 0.2) eV。其中 454.7 和 456.8 eV 的双峰属于 TiC 和 Ti-O/Ti=O^[31-33]。在 455.4 和 461.4 eV 处的 Ti-C*

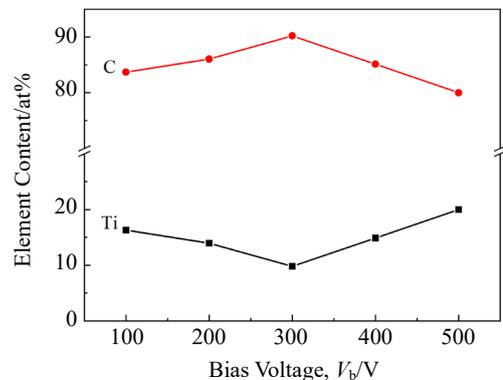


图 5 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层中 Ti、C 元素含量
Fig.5 Ti and C element contents in nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V

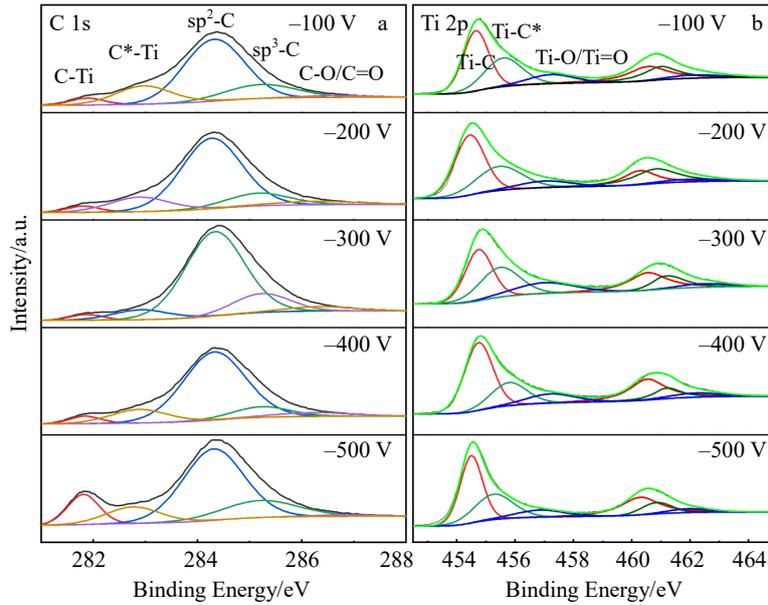


图 6 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V: (a) C 1s and (b) Ti 2p

峰为 nc-TiC 和非晶 a-C:H 边界的非化学计量 TiC^[28-30]。在 $V_b = -300$ V 时，TiC/Ti-C* 比含量异常升高，这与 $V_b = -300$ V 时沉积的涂层中低 Ti 原子含量有关，部分 Ti 原子固溶在非晶碳网络中，以非配位 Ti-C* 形式存在。

图 7 为采用磁过滤真空阴极弧技术 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下的 Raman 图谱。拉曼图谱中位于 $500 \sim 800$ cm⁻¹ 处峰为非化学计量比的 TiC 中空位振动^[34-36]， $1100 \sim 1700$ cm⁻¹ 的峰为典型非晶碳结构。采用 Gaussian-Lorentzian 法的 Raman 峰拟合结果见图 8， I_D/I_G 取值为峰面积比。 $1100 \sim 1700$ cm⁻¹ 的拉曼峰拟合后获得位于 ~ 1550 cm⁻¹ 附近的 G 峰和 ~ 1380 cm⁻¹ 附近的 D 峰。由图 8 可得，当基

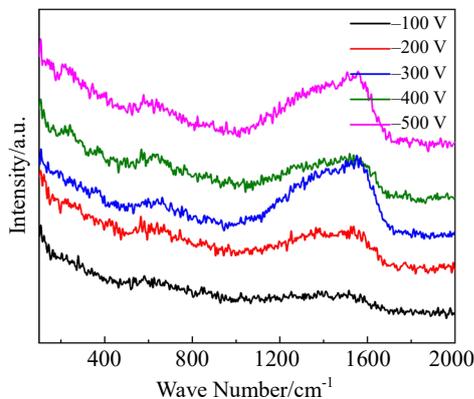


图 7 在 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的 Raman 图谱

Fig.7 Raman spectra of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V

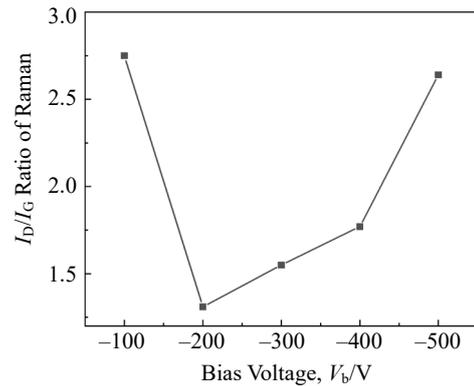


图 8 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的 I_D/I_G 比
Fig.8 I_D/I_G ratios of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 - -500$ V

体负偏压从 $V_b = -100$ V 上升到 $V_b = -200$ V 时， I_D/I_G 迅速降低，从 2.75 降低至 1.31，说明随着基体负偏压增大，涂层中 sp^3 -C 含量迅速上升。随着基体负偏压进一步增大， I_D/I_G 从 1.31 增加到 2.64，表明涂层中 sp^2 -C 含量上升，即随基体负偏压的增加，涂层中 sp^2 -C/ sp^3 -C 比先下降而后上升。

Lifshitz 和 Robertson 针对非晶碳涂层生长过程提出的亚表层注入模型^[37-38]认为载能碳离子沉积成为非晶碳涂层的过程的本质为碳离子注入生长界面亚表层并在内部生长的过程。不同能量的载能碳离子在涂层生长界面的运动机制和存在形式差异显著。当碳离子能量低于涂

层生长界面-真空腔的穿透阈值时,碳离子无法穿越涂层生长界面,以富 sp^2 结构粘附在涂层生长界面^[37]。随着碳离子能量增加到超过涂层生长界面-真空腔的穿透阈值,其运动机制有 2 种^[37-38]: (1) 能量较低的碳离子穿透界面后与亚表层原子碰撞而停留在涂层内; (2) 较高能量的碳离子与界面内原子发生级联碰撞。能量较低的碳离子与亚表层原子碰撞停留在亚表层碳原子网络内,发生晶格畸变,增加了涂层内部微区密度,同时伴随着 sp^3 键含量的上升; 能量较高的碳离子与亚表层原子通过级联碰撞的形式实现能量耗散,同时部分剩余能量以声子(热量)形式在微区释放形成热峰效应,导致局部结构弛豫,该过程可能使 sp^3 键逆转化为 sp^2 键^[38]。在 nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层沉积过程中,在离子能量作用下,载能碳离子难以穿越涂层生长界面,形成富 sp^2 相; 随着离子能量上升,载能离子穿越涂层生长界面后仍具有一定能量与界面内原子发生级联碰撞,导致亚表层原子晶格畸变, sp^3 键含量上升; 随着离子能量进一步上升,载能离子级联碰撞产生的热峰效应导致局部结构弛豫,促进了 sp^3 键逆转化为 sp^2 键^[38]。

综上所述,采用磁过滤真空阴极弧沉积技术,在不同基体负偏压下制备的 nc-TiC/a-C:H 纳米复合涂层呈现非晶包覆 TiC 纳米晶结构。随着基体负偏压上升,涂层内 TiC 纳米晶晶粒尺寸增大。 V_b 从 -100 V 增至 -500 V,涂层晶粒尺寸从 3.3 nm 上升至 7.9 nm。随着基体负偏压增大,涂层非晶碳结构中 sp^2 -C/ sp^3 -C 含量比先下降而后上升。涂层中 TiC 相含量也随基体负偏压增大,呈现先下降而后上升的趋势, TiC 含量与涂层中 Ti 原子含量线性相关。

2.3 基体负偏压对涂层耐腐蚀性能的影响

图 9 为在 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层和 SS 304 的动电位极化曲线。动电位极化曲线测试环境为采用 Tafel 外推法对动电位极化曲线拟合得到涂层的腐蚀电流密度,其拟合结果见表 2。如图 9 所示,SS 304 不锈钢衬底的极化曲线呈现明显的活化-钝化过渡区,表明其表面发生了活跃的溶解和钝化过程。而所有 nc-TiC/a-C:H 涂层的极化曲线中均没有观察到活化-钝化过渡区,且所有涂层样品的腐蚀电流密度均远低于 DOE 2025 目标 ($\leq 1 \times 10^{-6}$ A/cm²)。在 $V_b = -100$ V 条件下制备的涂层具有最小腐蚀电流密度 (5.25×10^{-8} A/cm²),比 SS 304 不锈钢低 3 个数量级,且明显低于在其他条件下制备的 nc-TiC/a-C:H 涂层。众所周知的腐蚀电流密度说明涂层具有优异的耐腐蚀性,而涂层的耐腐蚀性能由涂层的结构和成分决定。随着 V_b 从 -100 V 增至 -500 V,涂层中具有高化学稳定性的 TiC 相含量先下降而后上升,同时伴随涂层中 TiC 纳米晶尺

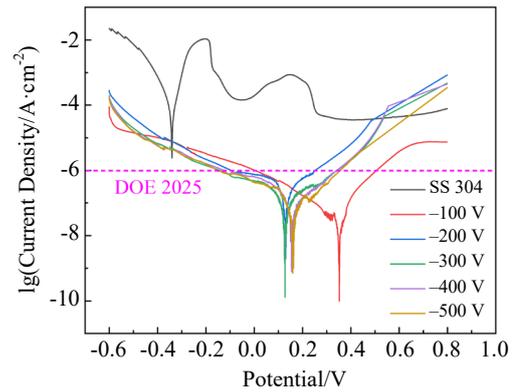


图 9 $V_b = -100 \sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层和 SS 304 的动电位极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of SS 304 and nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b = -100 \sim -500$ V

表 2 nc-TiC/a-C:H 涂层和 SS 304 的腐蚀电流密度(I_{corr})和自腐蚀电位(E_{corr})

Sample	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	E_{corr}/V
VE-1	5.25×10^{-8}	0.353
VE-2	4.57088×10^{-7}	0.133
VE-3	2.0893×10^{-7}	0.126
VE-4	2.13796×10^{-7}	0.155
VE-5	1.47911×10^{-7}	0.163
SS 304	1.51356×10^{-4}	-0.339

寸的增加。在 $V_b = -100$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层中 TiC 纳米晶的晶粒尺寸最小,同时 TiC 含量相对较高(仅次于 $V_b = -500$ V),高比例的小尺寸 TiC 纳米晶被非晶碳结构包覆形成超高密度的不连续晶界,获得了最优的耐腐蚀性能;此外沉积过程中荷能离子束的轰击作用提高了涂层的致密性,随着负偏压上升,强化了沉积离子能量轰击作用,提高了原子迁移率,一方面导致 TiC 纳米晶的长大,另一方面提高了涂层致密性,涂层耐腐蚀性能上升;此外在 $V_b = -100, -500$ V 条件下沉积的涂层中较高的 sp^2 -C 含量也可能是影响涂层耐腐蚀性能的额外影响因素。

2.4 基体负偏压对涂层表面导电性能的影响

双极板和气体扩散层之间的表面接触电阻(ICR)对燃料电池的寿命和性能具有重要意义^[39]。依据 GB/T20042.7 质子交换膜燃料电池第 7 部分:炭纸特性测试方法和 GB/T20042.6 质子交换膜燃料电池第 6 部分:双极板特性测试方法对沉积在 304 不锈钢薄片表面的涂层表面电阻进行测试。图 10 为不同负偏压条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层在不同压紧力下的 ICR。由图 10 可知,随着压紧力

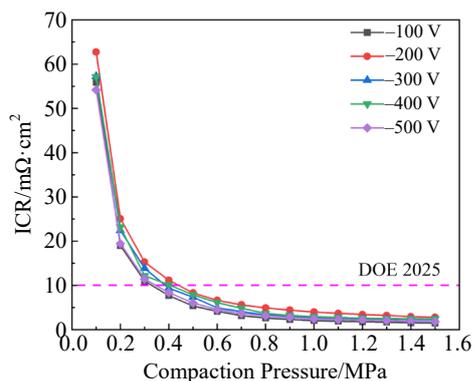


图 10 $V_b=-100\sim -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的表面接触电阻随压紧力的变化曲线

Fig.10 Variations of surface contact resistance of nc-TiC/a-C:H coatings deposited at $V_b=-100 - -500$ V with the compaction pressure

上升有效接触面积增加，涂层的 ICR 值随着压紧力的增加而增加。在典型的 1.4 MPa 压紧力（燃料电池堆的正常组装力）作用下，所有 nc-TiC/a-C:H 涂层的 ICR 值都符合 DOE 2025 目标 ($<10\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。其中在 $V_b=-100$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层的 ICR 最低，仅为 $1.49\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，且涂层的最低 ICR 值与涂层中 $\text{sp}^2\text{-C}/\text{sp}^3\text{-C}$ 含量具有显著相关性，高 I_D/I_G 比的 $V_b=-100, -500$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 含量更高，具有最低的表面接触电阻 (1.49 和 $1.82\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。

3 结 论

1) 所有条件下制备的 nc-TiC/a-C:H 涂层均呈现致密的低缺陷特征，涂层为非晶碳包覆的 nc-TiC 纳米晶所构建的纳米晶/非晶复合结构。

2) 随着负偏压上升，涂层中 TiC 纳米晶的尺寸从 3.3 nm 增至 7.9 nm。

3) 得益于含高密度不连续晶界的致密 nc-TiC/a-C:H 纳复合结构和高 $\text{sp}^2\text{-C}/\text{sp}^3\text{-C}$ 比例， $V_b=-100$ V 条件下沉积的 nc-TiC/a-C:H 涂层在模拟氢燃料电池腐蚀环境 ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+2\text{ }\mu\text{L/L HF}$ 水溶液) 中实现了 $5.25\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 的超低腐蚀电流密度，在 1.4 MPa 的压紧力下实现了最小 ICR 值 $1.49\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

4) 所有制备的 nc-TiC/a-C:H 涂层均能够满足 (DOE 2025 目标)，因此采用磁过滤真空阴极弧沉积法制备的 nc-TiC/a-C:H 涂层可以有效地提高 SS 304 不锈钢双极板的耐腐蚀和导电性。

参考文献 References

[1] Bohackova T, Ludvik J, Kouril M. *Materials*[J], 2021,

14(10): 2682
 [2] Leng Y, Ming P W, Yang D J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2020, 451: 227783
 [3] Witpathomwong S, Okhawilai M, Jubsilp C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(55): 30898
 [4] Weng F B, Dlamini M M, Chen C H. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2022, 17(22052): 2
 [5] Wilberforce T, Ijaodola O, Ogungbemi E *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2019, 113: 109286
 [6] Ijaodola O, Ogungbemi E, Khatib F N *et al. Energies*[J], 2018, 11(11): 3203
 [7] Tawfik H, Hung Y, Mahajan D. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 163(2): 755
 [8] Fan H Q, Shi D D, Wang X Z *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(53): 29442
 [9] Li W, Liu L T, Li Z X *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2021, 118: 108503
 [10] Yan F Y, Jiang B L, Wang Z Y *et al. Vacuum*[J], 2022, 195: 110631
 [11] Hou K, Yi P, Li X *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(60): 30841
 [12] Wang Z P, Zhang B, Gao K X *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(92): 39215
 [13] Xu J, Huang H J, Li Z Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 663: 718
 [14] Jin J, He Z, Zhao X. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(22): 12489
 [15] Peter S, Graupner K, Grambole D *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2007, 102(5): 053304
 [16] Mi B S, Wang H B, Wang Q *et al. Vacuum*[J], 2022, 203: 111263
 [17] Dong H M, He S, Wang X Z *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2020, 110: 108156
 [18] Mi B S, Wang Q, Qi T W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 943: 169080
 [19] Li W, Liu L T, Li Z X *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 276: 125234
 [20] Forouzanmehr M, Reza Kashyzadeh K, Borjali A *et al. Sensors*[J], 2022, 22(3): 750
 [21] Chen L, Liu R X, Zhang B *et al. Materials & Design*[J], 2022, 224: 111305
 [22] Wang H Q, Zhou Q, Ou Y X *et al. Thin Solid Films*[J], 2021, 730: 138719
 [23] Bai W Q, Li L L, Wang X L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 266: 70
 [24] Niakan H, Yang Q, Szpunar J A. *Surface and Coatings*

- Technology*[J], 2013, 223: 11
- [25] Cai J B, Wang X L, Bai W Q *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 279: 450
- [26] Bai W Q, Cai J B, Wang X L *et al. Thin Solid Films*[J], 2014, 558: 176
- [27] Wang Q Z, Fei Z F, Zhou Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(18): 3777
- [28] Gulbiński W, Mathur S, Shen H, *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 239(3-4): 302
- [29] Hatem A, Lin J, Wei R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 347: 1
- [30] Zhang S, Bui X L, Fu Y *et al. International Journal of Nanoscience*[J], 2004, 3(4-5): 1
- [31] Raman K H T, Kiran M, Ramamurty U *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(22): 8629
- [32] Lewin E, Persson P O A, Lattemann M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(15): 3563
- [33] Andersson M, Urbonaitė S, Lewin E *et al. Thin Solid Films*[J], 2012, 520(20): 6375
- [34] Lohse B H, Calka A, Wexler D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 434: 405
- [35] Li M, Wang K, Wang J *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(11): 5269
- [36] Liu C J, Qiu Z, Brant W R *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(46): 23659
- [37] Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W. *Physical Review Letters*[J], 1989, 62(11): 1290
- [38] Robertson J. *Diamond and Related Materials*[J], 1993, 2(5-7): 984
- [39] Tsuchiya H, Kobayashi O. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2004, 29(10): 985

Preparation and Characterization of TiC/a-C:H Coating on the Surface of Metal Bipolar Plates in Hydrogen Fuel Cells

Wang Haoqi^{1,2}, Ou Yixiang^{1,2}, Hua Qingsong¹, Li Feiqiang³, Fu Wei¹, Zheng Weilong¹, Hou Li², Wang Liancai²,
Zeng Xinmiao², Xu Yunfei³, Cao Jidong³, Qu Guanshu³

(1. Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(2. Radiation Technology Institute, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100875, China)

(3. Beijing SinoHytec Co., Ltd, Beijing 100089, China)

Abstract: The influences of deposition ion energy on the conductivity and corrosion resistance of TiC/a-C:H coatings deposited on metal bipolar plates for hydrogen fuel cells were investigated. TiC/a-C:H nanocomposite coatings with thickness of 0.52 – 1.05 μm were deposited on SS 304 stainless steel and Si substrate under bias voltages from –100 V to –500 V by filtered cathodic vacuum arc deposition with Ti target in acetylene atmosphere. The microstructure, composition, phase structure, corrosion resistance, and conductivity of the coatings were studied and analyzed. The results show that the TiC/a-C:H nanocomposite coatings deposited under bias voltages from –100 V to –500 V exhibit dense and low-defect characteristics. The coatings are composed of nanocrystalline/amorphous composite structure built by nanocrystalline nc-TiC coated with amorphous carbon. The nanocrystal size in the coatings increases from 3.3 nm to 7.9 nm with the increase in the bias voltage from –100 V to –500 V. The optimal nc-TiC/a-C:H coating (bias voltage –100 V) achieves a very low corrosion current density of $5.25 \times 10^{-8} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in a simulated hydrogen fuel cell corrosion environment (80 °C, 0.5 mol/L H_2SO_4 +2 $\mu\text{L}/\text{L}$ HF solution) and an extremely low interfacial contact resistance (ICR) value of 1.49 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ under 1.4 MPa compression force. The nc-TiC/a-C:H coatings prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition can effectively improve the corrosion resistance and conductivity of SS 304 stainless steel bipolar plates over a wide range of bias voltages, meeting the performance requirements of DOE 2025 for hydrogen fuel cell bipolar plates. This work opens up a new pathway for the large-scale preparation of high-performance metal bipolar plate coatings.

Key words: metal bipolar plate; nanocomposite coating; corrosion resistance; high conductivity; nc-TiC/a-C:H; filtered cathodic vacuum arc deposition

Corresponding author: Ou Yixiang, Ph. D., Associate Researcher, Radiation Technology Institute, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100875, P. R. China, E-mail: ouyx16@tsinghua.org.cn