

# 模拟 PEMFC 环境下纳米晶 ZrC 涂层钛合金双极板的性能研究

钱 阳, 徐 江

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

**摘 要:** 采用双阴极等离子溅射沉积技术, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备了厚度为 10  $\mu\text{m}$ 、平均晶粒尺寸为 12 nm 的 ZrC 纳米晶涂层。研究了改性前后钛合金双极板在质子交换膜燃料电池环境中的耐腐蚀性能、导电性能以及憎水性能。结果表明: 在模拟 PEMFC 阴/阳极环境中, 纳米晶 ZrC 涂层的腐蚀电位明显高于 Ti-6Al-4V 合金, 而腐蚀电流密度较 Ti-6Al-4V 合金降低约 4 个数量级。在 +0.6 V 阴极工作电极电位下, 纳米晶 ZrC 涂层具有更快的成膜速率以及更高的钝化膜稳定性; 而在 -0.1 V 阳极工作电极电位下, ZrC 纳米晶涂层则呈现出阴极保护特征。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 双极板; 纳米晶 ZrC 涂层; Ti-6Al-4V 合金; 耐蚀性; 接触电阻

中图分类号: TM911.48

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1033-10

燃料电池具有能量转化率高 (40%~60%)、环境友好、工作噪音低、几乎不排放氮和硫的氧化物, 较低的二氧化碳排放量等优点<sup>[1,2]</sup>, 被誉为是继水力、火力和核能之后的第四代发电装置。作为第五代燃料电池的质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是以固态的高分子聚合物作为电解质, 尤其适合做电动车、潜艇和各种可移动电源, 已成为世界各国的研究热点之一<sup>[3]</sup>。双极板是质子交换膜燃料电池的关键组件之一。由于金属材料比石墨材料具有更好的导热、导电性以及良好的机械强度与机加工性能等优点, 被认为是质子交换膜燃料电池商业化的必然选择<sup>[4]</sup>。由于钛合金具有比强度高、易于加工等特点, 在提高电池组的比功率方面更具优势。但金属双极板在质子交换膜燃料电池氢电极侧的高温及酸性环境下易发生腐蚀溶解, 致使电极电催化剂活性降低, 导致膜电阻增加; 而在氧电极侧, 表面钝化层会导致膜电极扩散层和双极板间的界面接触电阻增大, 增强了欧姆极化作用, 降低燃料电池输出功率<sup>[5]</sup>。采用先进的表面改性技术制备各类表面防护涂层是提高金属双极板耐腐蚀性能和降低接触电阻的有效方法之一。Karimi 等<sup>[6]</sup>研究了等离子体注入氮元素对钛双极板在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 g·m<sup>-3</sup> HF 溶液中的耐腐蚀性能。研究发现: 改性前后钛双极板的腐蚀电流密度降低了约 1 个数量级。XPS 进一步分析表明钛双极板耐蚀性的提高源于表层所形成的

Ti-O-N 层。曹彩红等<sup>[7]</sup>研究了渗铌的 304 不锈钢在模拟 PEMFC 阳极环境中的耐腐蚀性能。结果表明: 在模拟 PEMFC 阳极环境中, 渗铌不锈钢的腐蚀电位较 304 不锈钢提高了约 530 mV, 渗铌不锈钢的维钝电流密度由 4.5315  $\mu\text{A cm}^{-2}$  降低到 2.7554  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ; 在模拟 PEMFC 阴极环境中, 渗铌不锈钢的腐蚀电位较 304 不锈钢提高了约 430 mV, 同时维钝电流密度降低 3 个数量级。近年来, 作者采用双阴极等离子溅射技术, 在钛合金和钢铁材料表面制备了一系列纳米晶硅化物涂层<sup>[8-11]</sup>。研究表明: 所制备的纳米晶涂层可明显改善基体材料的耐磨、耐蚀以及抗氧化性能。本研究采用双阴极等离子溅射技术, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备了纳米晶 ZrC 涂层。通过动电位与恒电位极化以及阻抗谱 (EIS) 等电化学表征手段, 对比研究了纳米晶 ZrC 涂层与 Ti-6Al-4V 合金在模拟质子交换膜燃料电池工作环境中的电化学腐蚀行为。此外, 通过接触电阻的测量和接触角测试进一步分析了两者的导电性以及亲疏水性能。

## 1 实 验

实验采用市售 Ti-6Al-4V 合金, 其试样尺寸为  $\Phi$  50 mm×3 mm。溅射之前, 试样依次经过粗磨、细磨、抛光, 乙醇和去离子水清洗, 最后使用冷风吹干。溅射靶材为纯度 99.99% 的 ZrC 烧结板, 尺寸为  $\Phi$ 70

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51374130); 航空科学基金 (2013ZE52058)

作者简介: 钱 阳, 男, 1989 年生, 硕士生, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-52112626, E-mail: qy89123@qq.com

mm×5 mm。双阴极等离子溅射工艺参数为：极限真空度： $5 \times 10^{-3}$  Pa；工作气压：35 Pa；靶材基体间距：10 mm；源极电压：750 V；工件电压：300 V；源极电流：0.9 A；工件电流：0.7 A；保温时间：2 h。

采用 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析，以 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 060\ \text{nm}$ ) 作为 X 射线源，电压为 40 kV，电流为 40 mA，扫速为  $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ ，步长为  $0.02^\circ$ 。用场发射扫描电子显微镜和透射电镜对涂层进行组织观察和分析。用 X 射线光电子能谱仪分析涂层表层氧化膜成分，入射线为 Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486.6\ \text{eV}$ )，加速电压：30 eV。

电化学测试在上海辰华 CHI604D 型电化学工作站上进行。实验采用传统的三电极体系，饱和甘汞电极 (SCE)、铂片和试样分别作为参比电极、辅助电极和工作电极。为模拟 PEMFC 阴/阳极实际工作环境，将  $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  和  $2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{HF}$  混合作为腐蚀溶液，测试温度设为  $70^\circ\text{C}$ 。电化学测试前对试样依次经过丙酮、蒸馏水和去离子水清洗，并在  $-0.8\ \text{V}$  的电极电位下对试样表面进行阴极极化 (10 min)，以去除电极表面的氧化膜。在模拟阳极环境 (外加电压  $-0.1\ \text{V}$ ，通  $\text{H}_2$ ) 和阴极环境 (外加电压  $+0.6\ \text{V}$ ，通  $\text{O}_2$ ) 下对试样进行动电位和恒电位极化曲线测试。电化学阻抗谱 (EIS) 的测试条件为：交流激励信号幅值为 10 mV，在  $10^{-2} \sim 10^5\ \text{Hz}$  的频率范围内自高频向低频扫描。电化学阻抗谱的测量结果采用 ZsimpWin 软件进行拟合。采用 POWEREACH 型接触角测量仪研究了试样表面的亲/疏水性能。

利用接触电阻法对试样的导电性进行评价。采用 Wang<sup>[12]</sup>设计的伏安法测试不同压力下试样与 Toray 碳纸 (TGP-H-090) 之间的接触电阻。将试样置于两片 Toray 碳纸之间模拟双极板与气体扩散层的接触，由外部电源通过铜极板提供 2 A 的恒定电流，测定不同压力下两铜极板之间的电压值。试样与碳纸的接触电阻  $R_c$  可由下列公式计算得出：

$$R_c = \frac{R - (R_1 + R_2 + R_3) - R_4}{2} \quad (1)$$

$$R = VA_s / I \quad (2)$$

式中， $R$  分别为两铜极板之间的总电阻； $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  分别为铜板、碳纸和试样的体电阻； $R_4$  为碳纸与铜板间的接触电阻； $V$  为两铜极板之间的电压值； $A_s$  为试样接触面积； $I$  为给定的恒电流。其中试样、碳纸和铜板本身的体电阻很小，可以忽略不计， $R_4$  可以通过碳纸直接夹在两铜极板之间测量计算得出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观组织分析

图 1 为 Ti-6Al-4V 合金基体上采用双阴极等离子

溅射沉积技术所制备 ZrC 涂层的 X 射线衍射谱。如图 1 所示，在  $2\theta$  为  $33.10^\circ$ 、 $38.32^\circ$ 、 $55.56^\circ$ 、 $66.24^\circ$  和  $69.52^\circ$  附近的衍射峰，分别对应于面心立方 ZrC 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面的特征峰。特征衍射峰的角度与标准 PDF 卡片 (#35-0784) 完全一致，但峰的强度数据有一定差异。通过织构系数的计算，进一步分析了涂层的择优取向。织构系数  $T(hkl)$  的定义为某晶面的相对衍射强度与各晶面相对衍射强度总和之比，即

$$T(hkl) = \frac{I_m(hkl)/I_o(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I_m(hkl)/I_o(hkl)} \quad (3)$$

其中， $I_m(hkl)$  为所沉积涂层的 (hkl) 衍射面实际测量的相对衍射强度， $I_o(hkl)$  为同一个晶面在标准 PDF 卡片中的相对衍射强度， $n$  是观察到的总衍射峰数。 $T(hkl)=1$  表示涂层的取向完全无序，当  $T(hkl)$  大于 1 表示涂层具有该方向的织构，数值越大，择优生长越明显。由表 1 列出涂层的各个晶面的织构系数  $T(hkl)$  值可知，在所测定的 4 个晶面的织构系数中仅有  $T(111)$  大于 1，说明所制备的 ZrC 涂层主要沿 (111) 晶面择优取向生长。通常所制备涂层的晶粒生长受控于表面能、界面能和应变能，其择优取向与晶格缺陷<sup>[13]</sup>、制备工艺与方法<sup>[14]</sup>、涂层厚度<sup>[15]</sup>等因素密切相关。涂层择优程度越大，具有相同能量的晶面越多，晶面能差异所引起的腐蚀愈少，因而有利于改善涂层的耐蚀性<sup>[16]</sup>。

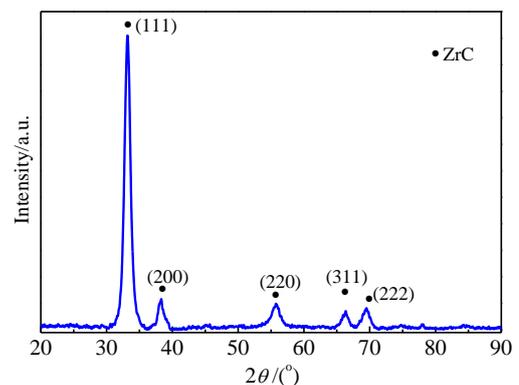


图 1 涂层的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of as-deposited coating

表 1 Ti-6Al-4V 合金表面所制备涂层的织构系数

Table 1 Texture coefficients of as-deposited coating on Ti-6Al-4V alloy

Crystal plane	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$T(hkl)$	2.8	0.36	0.4	0.36	0.97

图2为Ti-6Al-4V合金表面溅射沉积的ZrC涂层横断面显微组织SEM照片。由图可见,ZrC涂层的微观组织均匀致密,无孔洞、裂纹等冶金缺陷的存在,涂层与基体界面连续、结合紧密。结合ZrC涂层的横截面形貌与EDS线扫描成分分析表明:所制备的ZrC涂层由外层约10 μm厚的ZrC沉积层和内层约4 μm厚的扩散层组成,其扩散层中合金元素呈梯度分布。

图3a和3b分别为所制备ZrC涂层沉积层的透射电镜(TEM)明/暗场像以及相应的选区电子衍射花样(SAED)。从明/暗场照片可清晰观察到,ZrC沉积层由等轴的、平均晶粒尺寸约为12 nm纳米晶所组成。选区电子衍射花样(图3b内插图)是具有纳米晶所特有的宽化的、不连续的多晶衍射环,经标定证实衍射环由内向外依次为面心立方ZrC的(111)、(200)晶面,该结果与XRD分析一致。其中更明亮的(111)晶面的衍射环再次证实ZrC沉积层具有明显的(111)择优织构。图3c为ZrC纳米涂层沉积层的高分辨(HRTEM)晶格像。图中纳米晶粒的轮廓已用白色虚线标出,其中标记为A的白色椭圆区域,其晶面间距 $d=0.271$  nm,对应于面心立方ZrC的(111)晶面。

## 2.2 模拟 PEMFC 环境中双极板的电化学测试

目前质子交换膜燃料电池大多工作在70 °C的酸性溶液中,金属双极板的耐腐蚀性较低是阻碍其商业化进程的主要原因之一<sup>[17]</sup>。

### 2.2.1 动电位极化曲线测试

纳米晶ZrC涂层和Ti-6Al-4V合金在模拟PEMFC阴/阳极环境中的动电位极化曲线如图4。由图可见,无论是在模拟PEMFC的阳极环境还是阴极环境中,Ti-6Al-4V合金均处于活化态。在+0.6 V阴极工作电位和-0.1 V阳极工作电位下,Ti-6Al-4V合金的腐蚀

电流密度分别为 $7.46 \times 10^{-3}$ 和 $5.48 \times 10^{-3}$  A cm<sup>-2</sup>。而纳米晶ZrC涂层在PEMFC的阴/阳极环境均呈现较宽的钝化区间,无活化—钝化转变,反映其自钝化特性。与Ti-6Al-4V合金相比,ZrC纳米晶涂层的极化曲线均向更正的电位迁移,其腐蚀电流密度均降低约4个数量级,表明纳米晶ZrC涂层可显著改善Ti-6Al-4V合金在PEMFC环境中的耐蚀性<sup>[18]</sup>。在PEMFC的阴极工作电压下(+0.6 V)下,纳米晶ZrC涂层的维钝电流密度为 $3.9 \times 10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>。纳米晶ZrC涂层的腐蚀电位高于阳极工作电位(-0.1 V),因而,在-0.1 V的阳极工作电位下,纳米晶ZrC涂层呈现出阴极保护性<sup>[19]</sup>。此外,双极板材料在阴极环境下的耐蚀性略好于阳极环境下的耐蚀性,说明氧气的通入有益于双极板表面钝化膜的形成<sup>[20]</sup>。

### 2.2.2 恒电位极化曲线测试

恒电位极化曲线测试能反映双极板材料表面钝化膜的形成过程及其稳定特性<sup>[21]</sup>。图5所示为恒电位

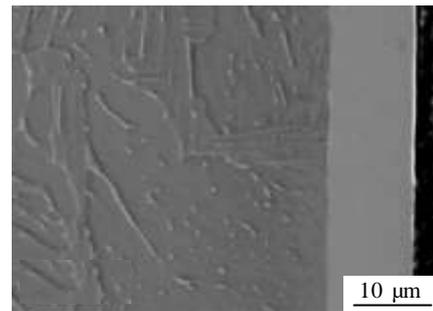


图2 Ti-6Al-4V合金表面溅射沉积的ZrC涂层横断面显微组织SEM照片

Fig.2 Cross-sectional SEM morphology of as-deposited ZrC coating on Ti-6Al-4V alloy

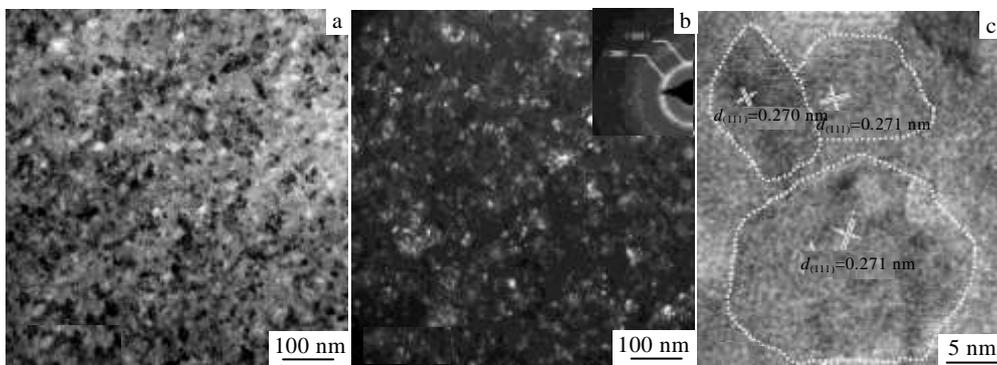


图3 ZrC涂层的透射电子明场像、暗场像和相应的选区电子衍射花样以及高分辨晶格像

Fig.3 TEM bright-field image (a), dark-field image together with selected area diffraction pattern (b) and HRTEM image (c) of the ZrC

coating

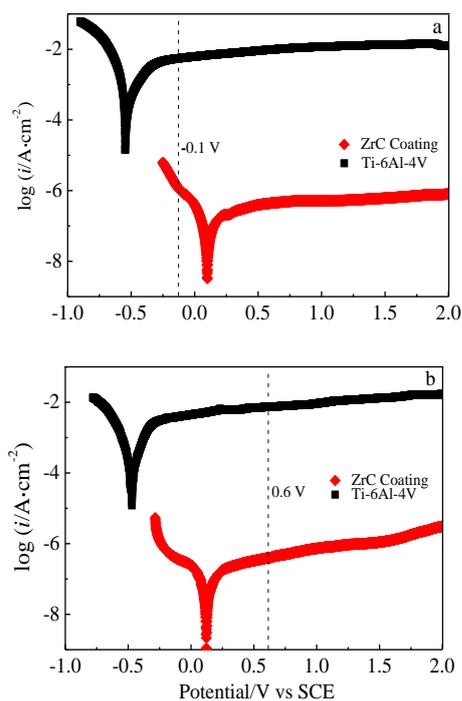


图 4 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 在模拟 PEMFC 阴/阳极环境中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of ZrC nanocrystalline coating and Ti-6Al-4V in simulated polymer electrolyte membrane fuel cells environment: (a) anode (H<sub>2</sub>) and (b) cathode (O<sub>2</sub>)

极化 5 h 下, 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 阴/阳极环境中恒电位条件下的电流密度-时间曲线。由图可见, 无论是在模拟 PEMFC 的阳极环境还是阴极环境中, 纳米晶 ZrC 涂层恒电位极化曲线的腐蚀电流密度 (绝对值) 短时间内迅速达到稳定, 表明纳米晶 ZrC 涂层具有较快的成膜速度; 整个测试过程中腐蚀电流密度基本保持稳定, 说明纳米晶 ZrC 涂层具有高的钝化膜稳定性<sup>[22]</sup>。而 Ti-6Al-4V 合金的腐蚀电流密度在开始阶段急剧下降, 经一定时间后逐渐达到稳态。此外, Ti-6Al-4V 合金的恒电位极化曲线上出现多个电流峰, 表明在该电位下表面所生成的钝化膜存在溶解和修复的交替过程。

### 2.2.3 腐蚀形貌观察

通过腐蚀表面形貌观察可以明确 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 环境中的腐蚀机理。纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 阴极

环境 (+0.6 V) 中恒电位极化 5 h 后的腐蚀表面 SEM 形貌如图 6。由图可见, 两者的腐蚀表面形貌截然不

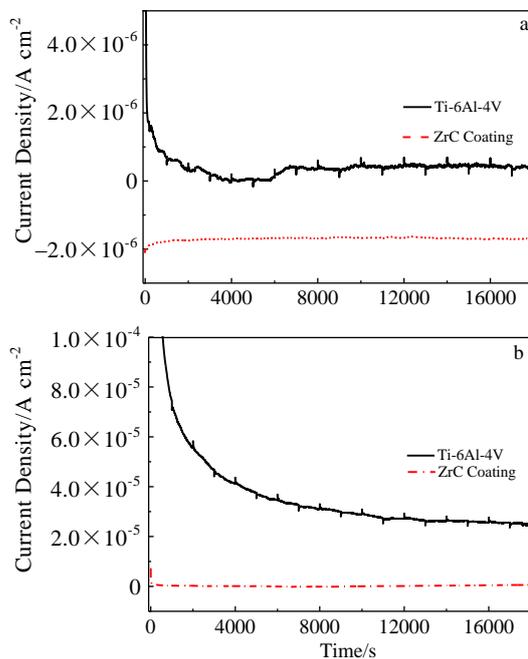


图 5 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 在模拟 PEMFC 阴/阳极环境下的恒电位极化曲线

Fig.5 Potentiostatic polarization curves of ZrC nanocrystalline coating and Ti-6Al-4V in simulated polymer electrolyte membrane fuel cells environment: (a) anode (H<sub>2</sub>) and (b) cathode (O<sub>2</sub>)

同。纳米晶 ZrC 涂层表面仍保持致密的形貌特征; 而 Ti-6Al-4V 合金表面分布着大量的点蚀坑和腐蚀沟槽, 以及较严重的相间腐蚀的痕迹。对于 Ti-6Al-4V 合金, 合金元素 Al 和 V 能进入钝化膜 TiO<sub>2</sub> 的晶格中, 改变其结构, 降低钝化膜的稳定性<sup>[22]</sup>。此外, 根据点缺陷模型理论, 当溶液中存在具有一定的穿透能力和强侵蚀性阴离子 (Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等) 时, 膜/溶液界面的氧空位可吸附 F<sup>-</sup>离子, 通过 Mott-Schottky 配对反应产生氧空位/金属阳离子空位对, 该自催化过程产生更多的金属阳离子空位, 从而破坏钝化膜生长与溶解的动态平衡。由于局部钝化膜的完全溶解或局部张力使钝化膜破裂, 导致点蚀的萌生和扩展<sup>[23,24]</sup>。

### 2.2.4 开路电位-时间 (OCP-time) 测试

纳米晶 ZrC 涂层与 Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 环境中的开路电位-时间 (OCP-time) 曲线如图 7 所

示。由图可见, 二者开路电位随时间变化的趋势基本一致, 均随着时间的延长而正移, 并逐渐达到准稳态。且纳米晶 ZrC 涂层的稳态开路电位明显大于 Ti-6Al-4V 合金, 表明制备有纳米晶 ZrC 涂层的

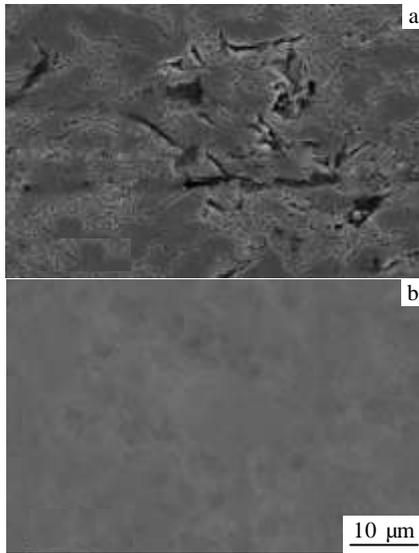


图 6 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 在模拟 PEMFC 阴极环境中恒电位极化 5 h 后的腐蚀表面 SEM 形貌

Fig.6 Surface morphology after potentiostatic polarization test (5 h) in simulated polymer electrolyte membrane fuel cells cathodic environment: (a) Ti-6Al-4V and (b) ZrC coating

Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 环境中具有更高的热力学稳定性。开路电位的正移通常与材料表面形成钝化膜有关, 开路电位达到准稳态所需的时间  $t$  代表试样表面生成完整钝化膜所需的时间, 其倒数反映了钝化膜的形成速度。纳米晶 ZrC 涂层生成完整钝化膜所需时间 ( $t_1$ ) 明显小于 Ti-6Al-4V 合金所需时间 ( $t_2$ ), 即纳米晶 ZrC 涂层成膜速度高于 Ti-6Al-4V 合金。Wang<sup>[25]</sup>等采用脉冲电沉积技术制备了不同晶粒尺寸的 Ni 涂层, 并对比研究了纳米晶 Ni 涂层和粗晶 Ni 涂层在 20 °C, 10% (质量分数) NaOH 碱性溶液中的耐蚀性, 结果表明纳米晶材料大量的晶界可以提供更多的扩散通道, 有利于 Ni 元素向表面扩散, 促使稳定、致密的 Ni(OH)<sub>2</sub> 钝化膜的形成。

### 2.2.5 电化学阻抗谱(EIS)测试

纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 环境中开路电位下的电化学阻抗谱如图 8。由 Nyquist 图可见, 纳米晶 ZrC 涂层的容抗弧半径较 Ti-6Al-4V 合金的容抗弧半径明显增加。通常容抗弧半径的大小反映了电化学腐蚀过程中电荷转移电阻的大小, 且容

抗弧半径越大, 电荷转移电阻越大, 材料的耐蚀性也越好<sup>[26,27]</sup>。Bode 阻抗模值图 ( $\log|Z|-\log f$ ) 中, 模值  $\log|Z|$  在高频区反映了试样与参比电极间的溶液阻抗值。在频率分别为 1~100 Hz 和 0.1~10<sup>5</sup> Hz 范围内, Ti-6Al-4V 合金和纳米晶 ZrC 涂层的  $\log|Z|-\log f$  曲线斜率接近于 -1, 反映试样表面所形成的钝化膜的容抗特性, 其频率范围越宽, 材料的耐蚀抗力愈高<sup>[28]</sup>。在低频区, 纳米晶 ZrC 涂层的阻抗模值  $|Z|_{f \rightarrow 0}$  明显大于 Ti-6Al-4V 合金, 表明纳米晶 ZrC 涂层具有更大的极

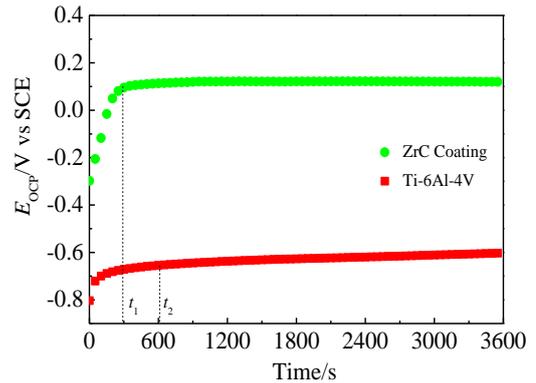


图 7 纳米晶 ZrC 涂层与 Ti-6Al-4V 在模拟 PEMFC 环境中的开路电位-时间 (OCP-time) 曲线

Fig.7 Open circuit potential versus time curves of ZrC nanocrystalline coating and Ti-6Al-4V in simulated polymer electrolyte membrane fuel cells environment

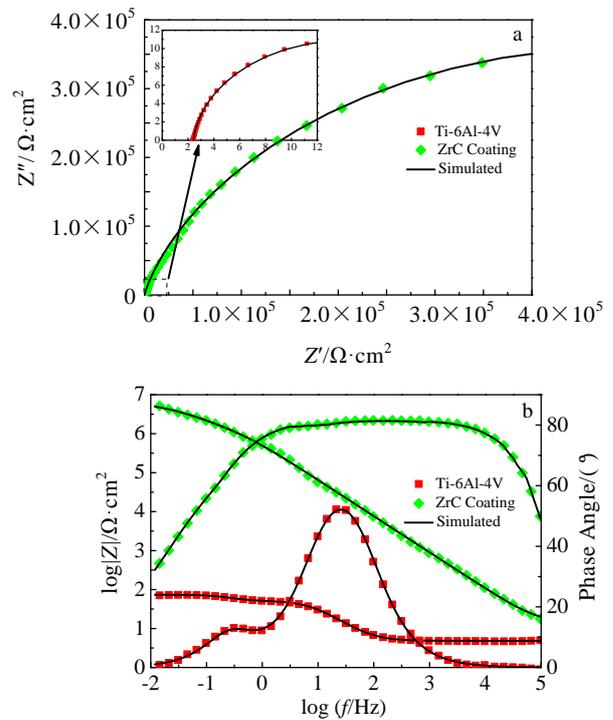


图 8 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金在模拟 PEMFC 环境中开路电位下的电化学阻抗谱

Fig.8 Electrochemical impedance plots of ZrC nanocrystalline coating and Ti-6Al-4V alloy in simulated polymer electrolyte membrane fuel cells environment: (a) nyquist plots and (b) bode plots

化电阻<sup>[29]</sup>。此外,从 Bode 相位角图可见,纳米晶 ZrC 涂层比 Ti-6Al-4V 合金具有更大的最大相位角以及更宽的最大相位角频率范围。上述电化学阻抗结果,进一步证实纳米晶 ZrC 涂层在模拟 PEMFC 环境中具有更高的耐腐蚀抗力。

图 9 为纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金电化学阻抗谱的等效电路。分别采用 1 个时间常数等效电路  $R_s(Q_p R_p)$  和 2 个时间常数等效电路  $R_s(Q_{pf}(R_{pf}(Q_{dl}R_{ct})))$ <sup>[30]</sup>对纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金的阻抗谱进行拟合,拟合曲线如图 9 所示。图 9a 中  $R_s$  是溶液电阻,  $R_p$  为钝化膜电阻,  $Q_p$  代表钝化膜的电容;图 9b 中  $R_{pf}$  为孔隙电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $Q_{pf}$ 、 $Q_{dl}$  分别代表通过孔隙与腐蚀介质相接触的双电层电容和溶液-钝化膜双电层电容。考虑到试样表面的弥散效应<sup>[31]</sup>,常使用常相位角元件  $Q$  代替钝化膜的非理想电容,以获得更好的拟合结果 ( $n$  为弥散效应指数)。实验数据采用 ZsimpWin 软件进行拟合, Ti-6Al-4V 合金和纳米晶 ZrC 涂层等效电路拟合结果分别示于表 2 和表 3,  $\tau$  为时间常数值,  $\chi^2$  为卡方误差值。反应电阻 ( $R$ ) 的大小反映了材料的电化学性能的好坏。 $R$  越大,

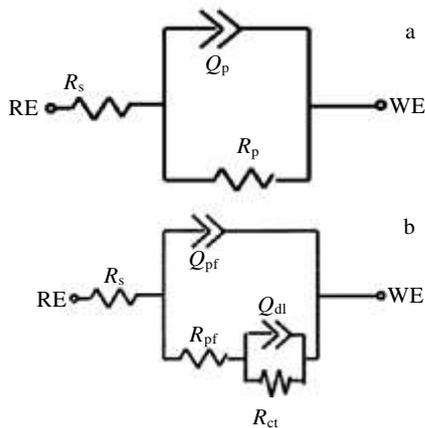


图 9 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 电化学阻抗谱的等效电路

Fig.9 Equivalent electrical circuit used to fit the impedance spectra: (a) ZrC coating and (b) Ti-6Al-4V

耐腐蚀性能越好。由表 2 可知, Ti-6Al-4V 合金的孔隙电阻 ( $R_{pf}$ ) 和电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 分别约为 90.37、2650  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 且电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 明显大于孔隙电阻 ( $R_{pf}$ ), 表明在该电化学过程中电荷转移过程是速度控制步骤。由表 3 可知, 纳米晶 ZrC 涂层的钝化膜电阻 ( $R_p$ ) 约为  $9.051 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 较 Ti-6Al-4V 合金的电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 提高了 4 个数量级。通常阻抗模值依赖于测试环境, 而钝化膜的有效电容值  $C_p$  与测试环境无关<sup>[32]</sup>。根据 Brug 等<sup>[33]</sup>公式, 有效电容值为:

$$C_p = Q_p \frac{1}{n} \left( \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (4)$$

由表 2 和表 3 可知, Ti-6Al-4V 和纳米晶 ZrC 涂层的有效电容值  $C_{pf}$ 、 $C_{dl}$  和  $C_p$  分别为 22.13、17.3 和 0.11  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ,  $C_p$  越小, 耐蚀性越好。通过计算得到的阻抗模值和有效电容值与所测试样面积的大小有关, 而时间常数与所测面积大小无关, 可以用来进一步评价涂层的耐蚀性<sup>[34,35]</sup>。由表 2 可知, 纳米晶 ZrC 涂层的时间常数 ( $\tau$ ) 明显大于 Ti-6Al-4V 合金。时间常数越大, 表明耐蚀性越好。

### 2.2.6 纳米晶 ZrC 涂层的钝化膜成分分析

图 10a 为纳米晶 ZrC 涂层在模拟 PEMFC 环境中恒电位(+0.6 V)极化 1 h 后表层钝化膜溅射前后的 XPS 全谱。由图可见, 溅射前后钝化膜主要由 Zr、O、C 3 种元素组成。为了进一步确定 Zr 3d、O 1s 和 C 1s 在钝化膜中的价态以及存在形式, 对其 XPS 高分辨图谱进行解叠求解, 结果如图 10b~10d 所示。溅射前后 Zr 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub> 峰的结合能分别为: (184.8 eV, 182.4 eV) 和 (184.7 eV, 182.3 eV), 表明钝化膜中的 Zr 主要以  $\text{Zr}^{4+}$  的形式存在<sup>[36]</sup>。溅射前后 O 1s 可拟合出 2 个峰, 其结合能分别为 (532.1 eV, 530.2 eV) 和 (532.1 eV, 530.3 eV)。其中 530.2 eV 和 530.3 eV 的 O 1s 峰对应于  $\text{ZrO}_2$ <sup>[37, 38]</sup>, 结合能为 532.1 eV 的 O 1s 峰对应于  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[39]</sup> 以及 C-O 结合键 (C-O 和 C=O)。溅射前 C 1s 主要来源于表面有机污染物, 而溅射后出现 2 个新的 C 1s 峰分别对应于 C-O 和 C=O 结合键。

表 2 Ti-6Al-4V 合金等效电路拟合参数值

Table 2 Electrochemical parameters derived from electrochemical impedance spectra measurement for Ti-6Al-4V alloy

$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{pf}/\times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_1$	$C_{pf}/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$	$R_{pf}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\tau_1/\text{s}$
--------------------------------	---	-------	--	-----------------------------------	-------------------

12.45±0.008	1.136±0.08	0.8122±0.016	22.13	90.37±9.67	0.002
$Q_{dl}/\times 10^{-4}\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$	$n_2$	$C_{dl}/\mu F \cdot cm^{-2}$	$R_{ct}/\Omega \cdot cm^2$	$\tau_2/s$	$\chi^2/\times 10^{-3}$
1.745±0.04	0.742±0.021	17.3	2650±0.034	0.046	4.651

表 3 纳米晶 ZrC 等效电路拟合参数值

Table 3 Electrochemical parameters derived from electrochemical impedance spectrameasurement for ZrC nanocrystalline

$R_s/\Omega \cdot cm^2$	$Q_p/\times 10^{-7}\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$	$n$	$C_p/\mu F \cdot cm^{-2}$	$R_p/\times 10^7\Omega \cdot cm^2$	$\tau/s$	$\chi^2/\times 10^{-3}$
18.02±0.052	2.476±0.28	0.9391±0.025	0.11	9.051±0.03	10.27	2.741

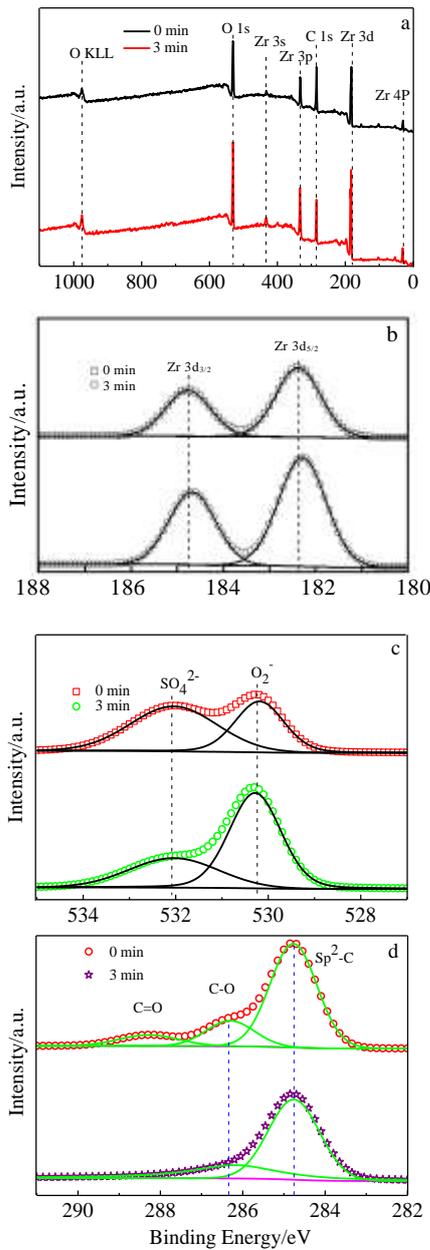
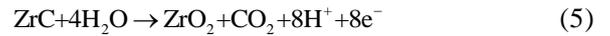


图 10 纳米晶 ZrC 涂层在模拟 PEMFC 环境中恒电位 (+0.6 V) 极化 1 h 后表层钝化膜溅射前后的 XPS 全谱以及 Zr 3d、O 1s 和 C 1s 的 XPS 高分辨图谱

Fig.10 XPS survey spectra of passive films of ZrC nanocrystalline coating before and after +0.6 V potentiostatic polarization (1 h) in simulated PEMFC environment (a) and high-resolution XPS spectra of Zr 3d (b), O 1s (c), and C 1s (d)

Monticelli 等<sup>[40]</sup>采用 XPS 研究了 ZrB<sub>2</sub> 在硫酸环境中的腐蚀性能, 结果表明 ZrB<sub>2</sub> 表层首先发生氧化反应生成 ZrO<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 随后 ZrO<sub>2</sub> 继续发生络合反应生成 [ZrO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>。因此, 纳米晶 ZrC 涂层在模拟 PEMFC 环境中将发生如下反应过程<sup>[41]</sup>:



由反应式 (5) 和 (6) 可知, 最终反应产物为络合物 [ZrO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 和水。络合物 [ZrO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 在硫酸环境中具有较高的化学稳定性。随着络合物 [ZrO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 的生成, 可逆反应 (6) 将逐渐建立平衡, 进而有效地阻止该可逆反应 (6) 向右进行, 形成稳定存在的钝化膜。

### 2.2.7 接触角测量

质子交换膜燃料电池双极板工作在酸性溶液环境中, 较好的表面疏水性能既能保证阴极反应生成的液态水及时排出, 又能降低生成水在极板上的粘附而引起的腐蚀<sup>[42,43]</sup>。纳米晶 ZrC 涂层与 Ti-6Al-4V 合金的接触角如图 11 所示。由图可见, 制备有纳米晶 ZrC

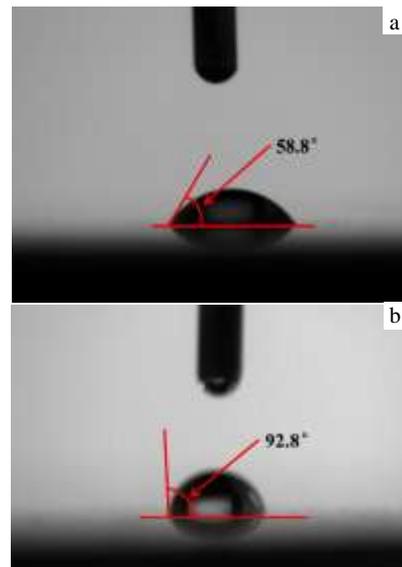


图 11 Ti-6Al-4V 和纳米晶 ZrC 涂层的接触角测试

Fig.11 Contact angle test of Ti-6Al-4V (a) and ZrC nanocrystalline coating (b)

涂层的 Ti-6Al-4V 合金与去离子水间的接触角由 58.8° 显著增至 92.8°, 表明纳米晶 ZrC 涂层有效降低了 Ti-6Al-4V 合金的表面能, 提高了 Ti-6Al-4V 合金的疏水性能, 从而有助于 PEMFC 内部的水管理。Fu 等<sup>[44]</sup>人研究了 316L 不锈钢极板制备的不同化学计量比的离子镀 Cr<sub>x</sub>N 涂层的疏水性能, 研究表明当 x=0.49 时, 接触角为 85°, 而当 x=0.43 时, 接触角为 90°。Wang 等<sup>[45]</sup>人测试了采用等离子渗金属和离子氮化复合工艺在 304SS 双极板表面所制备的 Mo<sub>2</sub>N 涂层与去离子水之间的接触角, 结果表明: Mo<sub>2</sub>N 涂层与去离子水之间的接触角为 91°。因此, 纳米晶 ZrC 涂层在疏水性能方面与上述文献报道的涂层基本相当。

### 2.3 接触电阻测量

在质子交换膜燃料电池中, 双极板与气体扩散层(碳纸)之间的界面接触电阻的大小是影响电池最大电流密度、功率密度以及电池内部产热量等性能的重要因素之一<sup>[46]</sup>。降低双极板材料的接触电阻可显著提升质子交换膜燃料电池的输出功率, 降低电池内部产生的热量。不同压紧力下, 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金与 Toray 碳纸之间的接触电阻变化曲线如图 12 所示。由图可见, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备纳米晶 ZrC 涂层可以显著降低 Ti-6Al-4V 合金的表面接触电阻。且在所测压力范围内, 2 种试样的界面接触电阻随压紧力的增加呈现出相似的变化趋势。即压紧力越大, 接触电阻越小; 当压紧力大于 1 MPa 时, 随着压紧力的持续增加, 接触电阻降低幅度变缓, 最终趋于稳定。接触电阻随压紧力变化的现象反映了双极板与碳纸之间实际接触面积与所施加的压力的变化关系。即随着载荷的增加, 试样与碳纸之间的实际接触面积逐渐增加的, 从而使导电网络的通路增加,

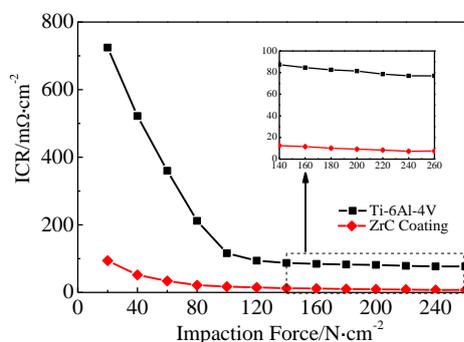


图 12 纳米晶 ZrC 涂层和 Ti-6Al-4V 合金的接触电阻随压紧力变化图

Fig.12 Variation of the interfacial contact resistance values versus compaction force determined from ZrC nanocrystalline coating and Ti-6Al-4V

电阻减小<sup>[47]</sup>。Zhou 等<sup>[48-53]</sup>计算模拟了双极板和气体扩散层之间的接触电阻值随压紧力的变化, 其计算结果证实接触电阻的下降源于双极板与气体扩散层之间实际接触点数目的增加, 即接触面积的增加。双极板在组装成质子交换膜燃料电池电堆时, 其所承受的压紧力通常为 1.4 MPa, Ti-6Al-4V 合金在该压紧力下的接触电阻为 87 mΩ·cm<sup>-2</sup>。而纳米晶 ZrC 涂层为 9.6 mΩ·cm<sup>-2</sup>。

### 3 结 论

1) 采用双阴极等离子溅射沉积技术在 Ti-6Al-4V 合金表面制备了 10 μm 厚的纳米晶 ZrC 涂层。所制备的涂层组织均匀、致密, 可分为外层的沉积层和内层的扩散层, 其中沉积层由平均晶粒尺寸为 12 nm ZrC 的等轴晶粒所构成, 而成分呈梯度分布的扩散层能有效地提高涂层与基体之间的结合力。

2) 在模拟 PEMFC 环境中, 纳米晶 ZrC 涂层的腐蚀电位明显高于 Ti-6Al-4V 合金, 其钝化电流密度较 Ti-6Al-4V 合金降低了约 4 个数量级, 且在 -0.1 V 的阳极工作电极电位下, 纳米晶 ZrC 涂层具有阴极保护特性; 恒电位极化测试过程中, 纳米晶 ZrC 涂层的电流密度基本保持稳定, 体现出纳米晶 ZrC 涂层较快的成膜速率和较高钝化膜稳定性; 电化学阻抗谱的容抗弧半径和相位角的最大值及其频率宽度也明显大于 Ti-6Al-4V 合金。因此, 所制备的纳米晶 ZrC 涂层显著提高了 Ti-6Al-4V 合金的耐蚀性能。

3) 在模拟 PEMFC 阴极环境中 ZrC 涂层表面会发生氧化形成主要为 ZrO<sub>2</sub> 的钝化膜, 且钝化膜表面吸附有一层能够阻止可逆反应向右进行的稳定存在的 [ZrO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>络合物。

4) 纳米晶 ZrC 涂层明显提高了 Ti-6Al-4V 合金的导电性和疏水性能。

### 参考文献 Reference

- [1] Chalk S G, Patil P G, Venkateswaran S R. *Journal of Power Sources*[J], 1996, 61(1-2): 7
- [2] Cragg C T. *Journal of Power Sources*[J], 1996, 61(1-2): 1
- [3] Wang Y, Chen K S, Mishler J *et al. Applied Energy*[J], 2011, 88(4): 981
- [4] Middelma E, Kout W, Vogelaar B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2003, 118(1-2): 44
- [5] Zhang D M, Duan L T, Guo L *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(8): 3721
- [6] Karimi S, Fraser N, Roberts B *et al. Adv Mater Sci Eng*[J], 2012, 2012: 22
- [7] Cao Caihong(曹彩红), Liang Chenghao(梁成浩), Huang Naibao(黄乃宝). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 569
- [8] Lai D H, Xu J, Xie Z H *et al. Journal of Materials Research*[J], 2011, 26(24): 3020
- [9] Xu J, Liu L L, Lu X L. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(5): 2450
- [10] Xu J, Xie Z H, Munroe P. *Intermetallics*[J], 2011, 19(8): 1146
- [11] Liu L L, Xu J, Xie Z H *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(6): 2064
- [12] Wang H L, Sweikart M A, Turner J A. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 115(2): 243
- [13] Ito K, Hayashi T, Yokobayashi M *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12(4): 407
- [14] Ceschini L, Lanzoni E, Martini C *et al. Wear*[J], 2008, 264(1-2): 86
- [15] Rauschenbach B, Gerlach J W. *Crystal Research & Technology* [J], 2000, 35(6-7): 675
- [16] Du Nan(杜楠), Shu Weifa(舒伟发), Zhao Qing(赵晴) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(2): 426
- [17] Tian R J. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(3): 1258
- [18] Tawfik H, Hung Y, Mahajan D. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 163(2): 755
- [19] Wang L X, Sun J C, Sun J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 199: 195
- [20] Wang Y, Northwood D O. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(24): 6793
- [21] Wang Jianli(王剑莉), Sun Juncai(孙俊才), Tian Rujin(田如锦) *et al. Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2007, 31(9): 725
- [22] Fekry A M. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(12): 3480
- [23] Macdonald D D, Biaggio S R, Song H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1992, 139(1): 170
- [24] Macdonald D D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1992, 139(12): 3434
- [25] Wang L P, Zhang J Y, Gao Y *et al. Scripta Materialia* [J], 2006, 55(7): 657
- [26] Yuan L, Wang H M. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 54(2): 421
- [27] Bonnel K, Pen C L, Pèrère N. *Electrochimica Acta*[J], 1999, 44(24): 4259
- [28] Assis S L D, Wolyneec S, Costa I. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(8-9): 1815
- [29] Fekry A M, El-Sherif R M. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(28): 7280
- [30] Li Jinfeng(李劲风), Zhang Zhao(张昭), Cao Fahe(曹发和) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(4): 426
- [31] Cheng X Q, Li X G, Yang L X *et al. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*[J], 2008, 23(4): 574
- [32] Potucek R K, Rateick R G, Birss V I. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2006, 153(11): 137
- [33] Brug G J, Eeden A L G V D, Sluyters-Rehbach M *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry*[J], 1984, 176(1-2): 275
- [34] Muñoz A I, Antón J G, Guiñón J L *et al. Corrosion Science*[J], 2007, 49(8): 3200
- [35] Arutunow A, Darowicki K. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(13): 4387
- [36] Kaufmann R, Klewe-Nebenius H, Moers H *et al. Surface & Interface Analysis*[J], 1988, 11(10): 502
- [37] Balaceanu M, Braic M, Braic V *et al. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*[J], 2005, 7(5): 2557
- [38] Wagner C D, Zlatko D A, Raymond R H. *Analytical Chemistry* [J], 1980, 52(9): 1445
- [39] Lindberg B J, Hamrin K, Johansson G *et al. Physica Scripta*[J], 2007, 1(5-6): 286
- [40] Monticelli C, Bellosi A, Colle M D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(6): B331
- [41] Zhang Q K, Lin N, He Y H. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2013, 38(3): 15
- [42] Weber A Z, Newman J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2006, 153(12): A2205
- [43] Fu Y, Lin G Q, Hou M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(1): 405
- [44] Fu Y, Hou M, Lin G Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2008, 176(1): 282

- [45] Wang L X, Sun J C, Li P B *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(7): 5876
- [46] Kim J S, Peelen W H A, Hemmes K *et al.* *Corrosion Science*[J], 2002, 44(4): 635
- [47] Davies D P, Adcock P L, Turpin M *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2000, 30(1): 101
- [48] Zhou Y, Lin G, Shih A J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 163(2): 777
- [49] Lai X M, Liu D A, Peng L F *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 182(1): 153
- [50] Koch S, Hendriksen P V. *Solid State Ionics*[J], 2004, 168(1-2): 1
- [51] Zhou P, Wu C W, Ma G J. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 159(2): 1115
- [52] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 162(1): 177
- [53] Wu Z L, Zhou Y Y, Lin G S *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2008, 182(1): 265

## Properties of ZrC Nanocrystalline Coating on Ti Alloy Bipolar Plates in Simulated PEMFC Environments

Qian Yang, Xu Jiang

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** To improve the corrosion resistance and interfacial contact resistance (ICR) in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) environment, ZrC nanocrystalline coating was fabricated on Ti-6Al-4V substrate by a double cathode glow discharge technique. The microstructure of the as-prepared ZrC coating was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Results show that the microstructure of the ZrC coating is continuous and compact, consisting of deposited layer and diffusion layer. The 10  $\mu\text{m}$  thick deposited layer is composed of equiaxed grains with an average grain size of  $\sim 12$  nm, whereas the 4  $\mu\text{m}$  thick diffusion layer with the gradient distribution of alloying elements offers a smooth transition of mechanical properties, which is suitable to improve the adhesion strength of the ZrC coating on the Ti-6Al-4V substrate. The electrochemical behavior of ZrC nanocrystalline coating was evaluated in the simulated PEMFC anodic and cathodic environments. The  $E_{\text{corr}}$  of the as-deposited ZrC nanocrystalline coating is obviously higher than that of Ti-6Al-4V alloy in a simulated PEMFC environment. At applied cathode (+0.6 V) potential for PEMFC, ZrC nanocrystalline coating is in passive region, and the passive current density is four orders of magnitude lower than that of Ti-6Al-4V alloy. At applied anode (-0.1 V) potential, ZrC nanocrystalline coating exhibits the characteristic of cathodic protection. The results of EIS show that the values of capacitance semicircle, phase angle maximum as well as the frequency range with the phase angle near  $-80^\circ$  are larger than those of Ti-6Al-4V alloy in the simulated PEMFC environment. Moreover, ZrC nanocrystalline coating can effectively improve conductivity and hydrophobic nature of Ti-6Al-4V alloy bipolar plate.

**Key words:** polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC); bipolar plates; ZrC nanocrystalline coating; Ti-6Al-4V alloy; corrosion resistance; interfacial contact resistance (ICR)

---

Corresponding author: Xu Jiang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-52112626, E-mail: xujiang73@nuaa.edu.cn