

膜层材料与技术

钛双极板表面原位生成 TiN 涂层的性能研究

陶韬¹, 陈刚¹, 高平平², 谢志勇², 刘春轩³(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083;
3. 湖南金天科技集团有限责任公司, 长沙 410008)

摘要: **目的** 降低钛合金表面的接触电阻, 提高其抗腐蚀性能。**方法** TA2 纯钛表面进行活化后, 原位反应生成 TiN 涂层。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 分析表面形貌和成分, 使用直流表面电阻和界面接触电阻 (ICR) 来评价涂层的导电性, 在模拟质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 环境中测试其抗腐蚀性能。**结果** 经过 TiN 处理后的 TA2 纯钛双极板表面致密, 其生长方式为沿 (111) 晶面择优生长。在 750 °C 反应 2 h 获得的试样的直流表面电阻和 ICR 电阻最低, 抗腐蚀性能最佳。压力为 120 N/cm² 时, 电阻率稳定在 6.7 mΩ/cm²。在模拟 PEMFC 环境中的表面腐蚀电流为 0.816 μA/cm², 经过恒电位扫描后的 SEM 显示, 其表面完整, H₂ 气氛中涂层界面完整, 空气气氛中出现较多点蚀。**结论** 在 TA2 纯钛表面原位反应生成 TiN 涂层有助于提高基体表面的抗腐蚀性和导电性。

关键词: 钛基双极板; 原位反应; TiN; 耐蚀性; 电阻率; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: TG174.4; TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0192-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.030

Property of TiN Coating on Surface of Ti Bipolar Plate

TAO Tao¹, CHEN Gang¹, GAO Ping-ping², XIE Zhi-yong², LIU Chun-xuan³

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Xiangtong Jingtian of Science and Technology Limited Liability Company, Changsha 410008, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce contact resistance and improve corrosion resistance of Ti alloy surfaces. After activation on the surface of TA2, TiO₂ developed into TiN coating in in-situ reactions. Surface morphology and composition of the coating were analyzed with X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum analysis (EDS); conductivity of the coating was evaluated based upon interfacial contact resistance (ICR) and DC surface resistance; corrosion resistance of the coating was tested simulated proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) environment. The TA2 bipolar plate treated with TiN had dense surface and grew preferentially along (111) crystal face. Samples receiving 2 h in-situ reaction at 750 °C exhibited the minimum ICR and DC surface resistance as well as the optimal corrosion resistance. Provided with

收稿日期: 2017-07-23; 修订日期: 2017-08-10

Received: 2017-07-23; **Revised:** 2017-08-10

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2016JJ2025); 国家重点研发计划项目 (2016YFB0101310)

Fund: Natural Science Foundation of Hunan Province (2016JJ2025) and National Key Research and Development Program of China (2016YFB0101310)

作者简介: 陶韬 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为燃料电池双极板表面改性。

Biography: TAO Tao (1991—), Male, Master graduate, Research focus: surface modification of metal bipolar plate for fuel cell.

通讯作者: 陈刚 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为变形镁合金板材的制备、快速凝固与喷射沉积。

Corresponding author: CHEN Gang (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: preparation of wrought magnesium alloy sheet, rapid solidification and spray deposition.

pressure of 120 N/cm², the resistivity stabilized at 6.7 mΩ/cm². The surface corrosion current was 0.816 μA/cm² in the simulated PEMFC environment. SEM showed that the surface was complete, the coating interfaces were complete in H₂ atmosphere, and much pitting corrosion occurred in air atmosphere after scanning of constant electric potential. TiN coating produced on the surface of TA2 in in-situ reaction is conducive to improving its corrosion resistance and conductivity.

KEY WORDS: Ti-based bipolar plate; in-situ reaction; TiN; corrosion resistance; resistivity; proton exchange membrane fuel cell

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 为新型动力电池, 其单电池由阳极、阴极、质子交换膜和电极双极板构成, 电池以高效、节能、安全及环保等优点受到社会极大的关注, 同时燃料电池在汽车上使用已经成为各大车企的重点发展方向^[1]。

质子交换膜燃料电池中双极板占电池成本的 40% 以上, 目前主要使用石墨、不锈钢、铝基复合材料或钛合金等材料制成^[2-3]。石墨加工成本高, 尤其是后续流道加工时, 废品率极高, 使得石墨双极板的成本在整个电池成本中居高不下, 从而影响了电池的广泛应用。金属双极板价格低廉, 易于成形, 可以提高燃料电池输出功率, 改善热管理, 降低电堆成本, 但目前微孔腐蚀等问题仍无法解决, 使用寿命短。目前主要的解决办法是在不锈钢基底材料上进行表面处理, Renata Wlodarczyk 等^[4]研究了 Ni 电镀涂层对不锈钢双极板的影响, M Mirzaee Sisan 等^[5]将碳涂在 SS-316L 和 AA-6061 合金上, 还有人研究了表面镀 TiN 和 Cr₃N 等涂层的腐蚀行为^[6-9]。通常 Cr 对催化剂有毒害作用, 会引起环境污染等问题, 因此 TiN 改性涂层成为研究重点。

钛合金具有良好的耐蚀性、导电性和延展性, 密度较钢低 1/3, 可以有效地降低燃料电池的成本, 同时钛合金的耐蚀性整体上优于不锈钢, 在酸性 PEMFC 环境中, 有较大的优势。钛合金的腐蚀性能劣于纯钛, 仍然无法抵抗燃料电池环境的腐蚀问题, 因此需要对其进行表面改性。TiN 涂层具有良好的耐磨性、耐蚀性和导电性, 可以用作钛合金表面处理^[10-12]。

本文应用原位反应工艺, 在纯钛金属表面反应生成 TiN 薄膜, 分析薄膜的成分和表面形貌, 研究其在 PEMFC 腐蚀环境中的耐蚀性能, 为进一步提高钛表面改性的双极板的性能提供新思路。

1 试验方法

以湘投金天钛业公司提供的纯钛 TA2 为基材, 试样尺寸 1 cm×1 cm×1 mm, 试样表面改性工艺如下: 砂纸打磨后, 放入 50 g/L 磷酸钠 (Na₃PO₄·12H₂O) +20 g/L 氟化钾+28 mL/L 氢氟酸溶液中, 25~30 °C 下处理 10 min (此过程为“活化处理”); 再放入管式炉中, 在氩气气氛保护下, 温度升至 500 °C 后通入 NH₃,

温度达到 750 °C 后, 按照 1、2、2.5、3 h 的反应时长取出样品, 表面合成 TiN 涂层。

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析其结构。使用扫描电子显微镜观察表面形貌并用能谱仪 (EDS) 进行表面成分分析。采用武汉科斯特的电化学工作站, 以三电极体系来测量钛表面镀层改性后的抗腐蚀性能, 其中参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片电极, 工作电极为纯钛以及钛表面 TiN 改性样品。试样表面留出 1 cm×1 cm, 其余部分用环氧树脂密封, 用一根焊接的铜导线引出。电解液为模拟 PEMFC 腐蚀溶液 (0.5 mol/L H₂SO₄+2 mg/L HF), 试样先放置在腐蚀溶液中稳定 30 min, 待裸露表面被充分润湿、开路电位稳定后进行 Tafel 曲线扫描, 扫描电位范围 -0.8~0.8 V, 扫描速度 1 mV/s, 试验温度 70 °C。

2 试验结果与分析

2.1 表面形貌和成分分析

使用表面改性 2 h 的样品进行 XRD 试验, 结果如图 1 所示, 可以得出镀层表面成分组成为 TiN 和 TiO₂。除基材 TA2 为纯钛外, N 离子与 Ti 元素形成自发沉到基体表面的化合物 TiN, 同时由于钛元素的活泼性, 表面还会有 TiO₂ 的存在, TiO₂ 和 TiN 同时在表面形成一层致密的表面改性保护膜。同时由于反应过程中陶瓷相的存在 (TiO₂ 和 TiN), 衍射峰存在一定的宽化。通过上述实验方案, TA2 表面形成了一层 TiN 反应膜。

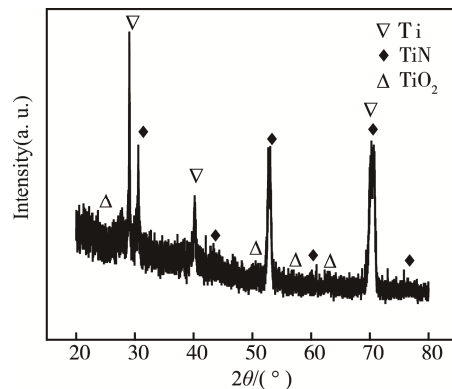


图 1 TA2 纯钛表面在 750 °C 反应 2 h 后 XRD 分析
Fig.1 XRD analysis of TA2 surface after 2 h reaction at 750 °C

图 2 为经过活化处理后的金属钛表面金相图,可以看出,经过打磨活化处理后的金属表面残留部分纵向划痕,但表面平整,去除了存在的较厚的油、杂质元素层和氧化物^[13]。

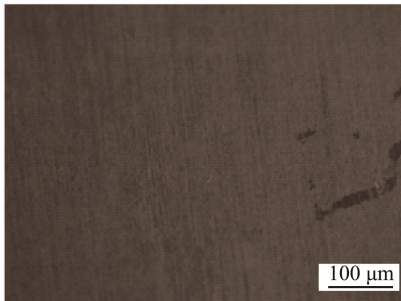


图 2 经过打磨和活化处理后的 TA2 纯钛板
Fig.2 Polished and activated TA2 pure titanium plate

图 3 为经过 750 ℃、不同反应时长表面处理后的试样,从图 3a、3b 与 3c 的对比可看出,反应 1 h 原位生成的 TiN 涂层不规则;反应时间增加到 2 h 时,涂层表面均匀且致密;反应 3 h 后,反应时间的增加引起 TiN 堆积,表面平整度从而下降,影响了涂层性能。从图 3d (反应时间 2 h 的高倍电镜照片)中可以观察到,表面原位反应生成的 TiN 层为台阶式生长,TiN 薄膜不断跨越金属晶界并均匀地覆盖在钛表面。反应完成后,由于 TiN 和基体表面热膨胀系数的差异,使得快速冷却的 TiN 层表面与基体收缩不一致而产生波纹^[16]。结合图 1 的 XRD 的分析可知,涂层(111)晶面的衍射峰强度高,这说明涂层主要是沿着(111)晶面生长,并且由于膨胀系数的差异导致涂层界面呈现波纹。

为了进一步验证涂层成分,对沉积 2 h 的样品进行了 EDS 分析,结果见图 4。可以得知,涂层主要为

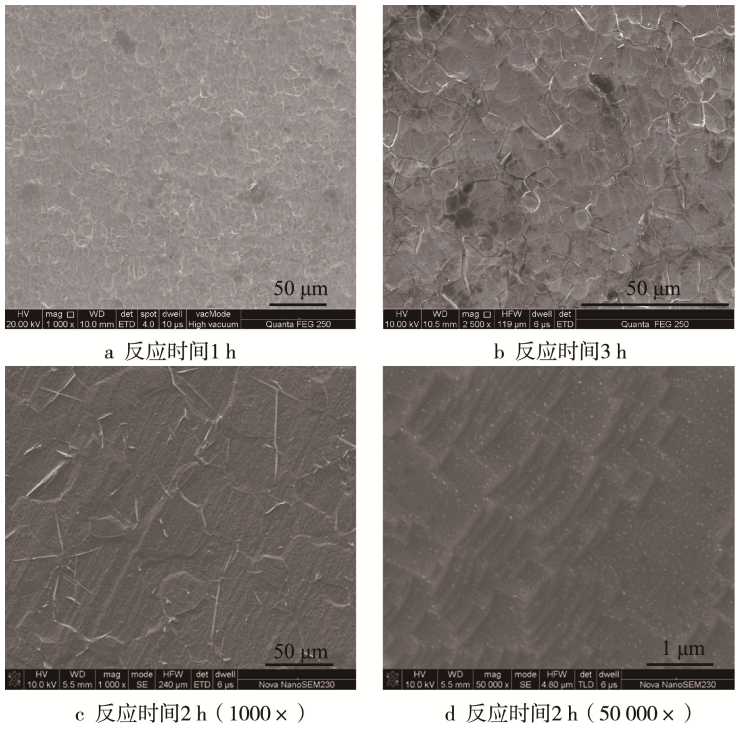


图 3 TA2 表面 TiN 涂层微观形貌图

Fig.3 Microstructure of TiN coating on TA2 surface: a) reaction time 1 h, b) reaction time 3 h, c) reaction time 2 h (1000×), d) reaction time 2 h (50 000×)

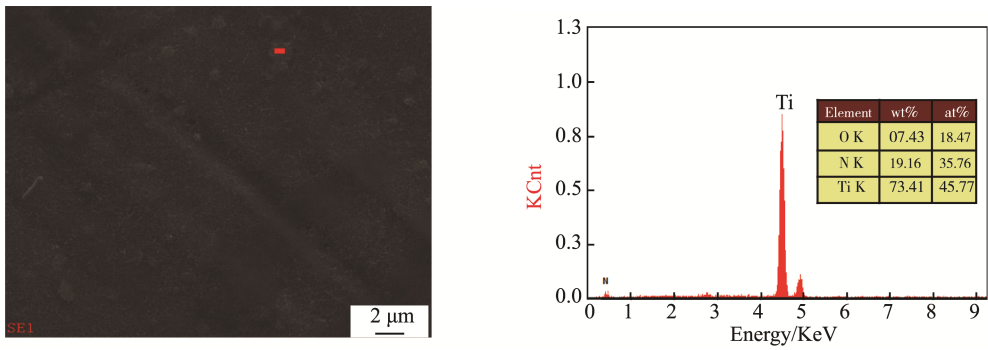


图 4 TA2 表面 TiN 涂层 EDS 分析
Fig.4 EDS analysis of TiN coating on TA2 surface

Ti、N、O 元素, 其中 TiN 的含量高于 TiO_2 含量。由于 Ti 表面极易氧化生成 TiO_2 , 在进行原位反应过程中, 钛表面已经优先形成了一部分 TiO_2 , 在后续的还原过程中仍有部分的 TiO_2 留存在基体表面。

2.2 表面接触电阻分析

图 5 为在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ NH_3 气氛下沉积不同时间得到的样品经四探针电阻仪器进行表面直流接触电阻分析的结果。沉积时间为 0.5 h 时, 表面的电阻接近纯钛 (已经打磨) 的面电阻; 沉积 1 h 后, 电阻增加; 反应时间 1.5~2.5 h 时, 电阻变化不明显; 继续反应时, 电阻逐渐提高。反应初始阶段, 钛合金表面优先反应得到 TiO_2 , 所以在反应 1 h 前, 电阻不降反而增加; 由于钛合金表面进行过 HF 酸化, 表面形成了 TiF_2 , 随着反应时间的延长, 在 NH_3 气氛中的游离 N 原子增多, TiF_2 与氮原子反应, 形成 TiN, 表面电阻降低^[14-15]; 继续延长反应时间, 此时合金中的氧原子及涂层厚度增加, 氧化物等增多, 电阻提高。

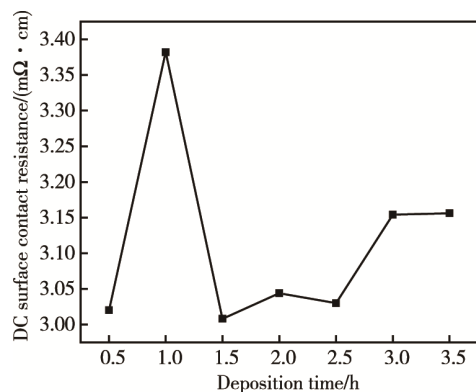


图 5 TA2 表面 TiN 涂层表面电阻分析

Fig.5 Surface resistance analysis of TiN coating on TA2 surface

为验证 TiN 涂层的导电性能, 将沉积 2 h 的涂层与纯钛、高纯石墨和商业石墨纸 (石墨粉与树脂粘接物) 进行电阻率比较, 结果如图 6 所示。可知, 表面 TiN 改性涂层的导电性与纯钛 (表面打磨后) 和石墨接近, 说明 TiN 涂层具有较好的导电性能。

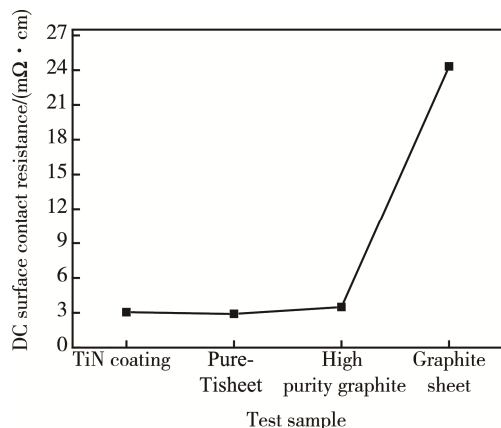


图 6 不同材料表面电阻分析

Fig.6 Surface resistance analysis of different materials

图 7 为模拟燃料电池内部工作环境, 测试原位反应 2 h 钛板 ICR 电阻的结果。钛板的接触电阻随着施加压力的增大而减小, 主要是因为接触面积增大所致。未改性的 TA2 钛的表面为 TiO_2 , TiO_2 的导电性较差, 导致 TA2 钛无法直接应用于双极板。而 TiN 的导电性优于 TiO_2 , 同等条件下, 表面改性后的材料接触电阻比纯钛小, 由此可知, 表面改性极大地增加了双极板的导电性。在压力为 120 N/cm^2 时, 接触电阻已经达到 $6.7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下; 压力继续增大, 接触电阻不会有很大变化, 基本保持稳定。此电阻值已经满足了燃料电池双极板的要求 (根据美国能源部 2020 达到的标准 $\text{ICR}\leq 10\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。

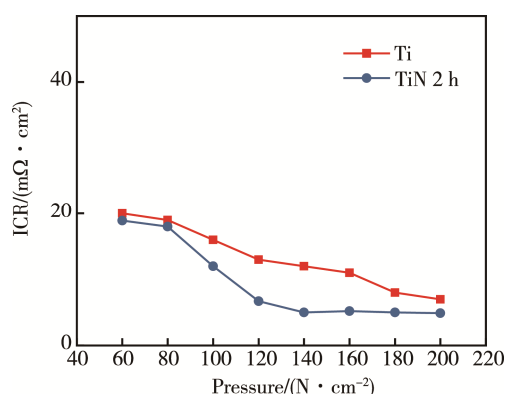


图 7 TA2 表面 TiN 涂层 ICR 分析

Fig.7 ICR analysis of TiN coating on TA2 surface

2.3 涂层耐腐蚀性能分析

图 8 为经过不同反应时间制得的 TiN 涂层在模拟质子交换膜燃料电池溶液环境中的 Tafel 曲线, 表 1 为经拟合后的腐蚀电流和电压分析结果。可以得知, 反应 2 h 样品的腐蚀电位为 $E_{\text{corr}}=-0.22\text{ V}$, 相比 TA2 钛片 $E_{\text{corr}}=-0.56\text{ V}$, 正移了 0.34 V 。TA2 钛片的腐蚀电流密度为 $38.9\text{ }\mu\text{A/cm}^2$, 经表面一层致密的 TiN 改性后, 腐蚀电流下降, 反应时间为 2 h 的样品腐蚀电流密度下降为 $0.816\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。这主要是 TiN 膜可以很

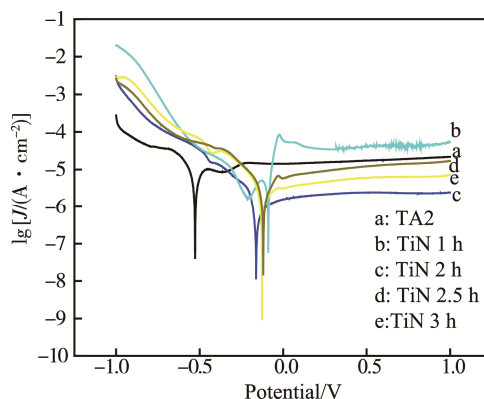


图 8 不同反应时间的 TiN 涂层耐腐蚀性能分析

Fig.8 Corrosion behavior analysis of TiN coating at different reaction time

表 1 不同反应时间的 TiN 涂层腐蚀电流和电压分析
Tab.1 Corrosion current and voltage analysis of TiN coating at different reaction time

| 处理工艺 | $E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$ | $J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|-----------------|--|--|
| 未处理 | -0.56 | 38.9 |
| 750 °C 沉积 1.0 h | -0.18 | 18.6 |
| 750 °C 沉积 2.0 h | -0.22 | 0.816 |
| 750 °C 沉积 2.5 h | -0.19 | 5.37 |
| 750 °C 沉积 3.0 h | -0.20 | 6.35 |

好地分隔开基体金属和酸性腐蚀液,对电极板的抗腐蚀性能有很大的提高。因此,在 750 °C 通入 NH_3 反应 2 h 获得的涂层性能最佳。

2.4 恒电位腐蚀分析

为了进一步验证 TiN 涂层的耐腐蚀稳定性,对反应 2 h 的样品模拟燃料电池的氢气端和空气端进行恒电位分析检测。将样品放入装有 0.5 mol/L H_2SO_4 +2 mg/L HF 溶液的烧杯中,烧杯置于 70 °C 的恒温油浴锅中,并不断向烧杯中鼓入 H_2 ,恒定电压-0.1 V,测试时间 2 h,完成了该样品的性能测定,结果如图 9a。可知,涂层的整个腐蚀过程平稳,未出现较大的波动,腐蚀电流密度最低达到 $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。将上述实

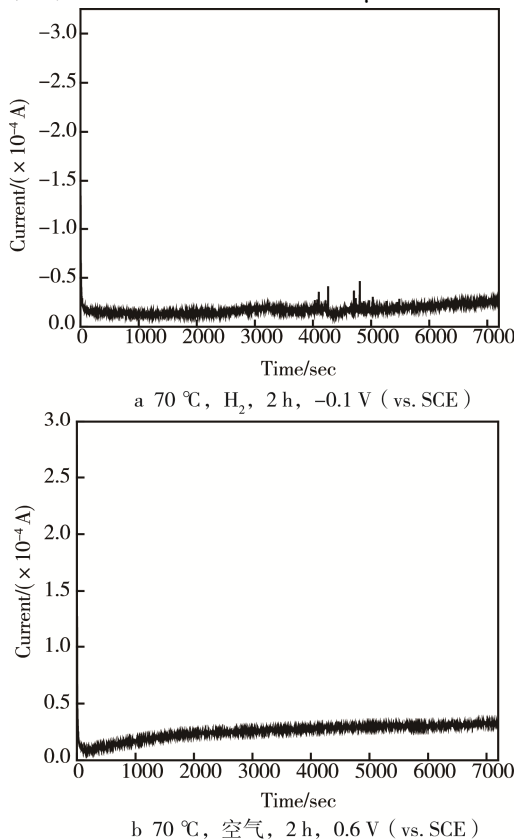


图 9 反应 2 h 涂层的恒电位测试

Fig.9 Potentiostatic test of coating subject to 2 h reaction: a) 70 °C H_2 bubbling at -0.1 V (vs. SCE), b) 70 °C air bubbling at 0.6 V (vs. SCE)

验条件中的 H_2 更换为空气,恒定电压调整为 0.6 V,得到图 9b,相比 H_2 端,试样的腐蚀电流密度有上升趋势,最低为 $-0.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;随着测试时间的延长,试样表面的腐蚀电流升高,腐蚀加剧。以上结果说明,原位反应的 TiN 涂层在 H_2 端的性能较在空气端的性能稳定。

图 10 为模拟燃料电池实际工作环境后得到的 SEM 图。由图 10a 可得, H_2 端的整个涂层界面保存和抗腐蚀性能较好,未出现腐蚀剥落等现象,同时结合图 9a 中的恒电位曲线分析可知,该过程为样品腐蚀的初期阶段,其表面处于活化态,表面钝化膜的形成与溶解速率一致,腐蚀电流密度基本保持不变。图 10b 所示为空气端形貌,界面未出现腐蚀剥落,也保存较好,但表面形成了较多的点蚀现象。以上分析说明,涂层在 H_2 端的抗腐蚀性优于空气端。

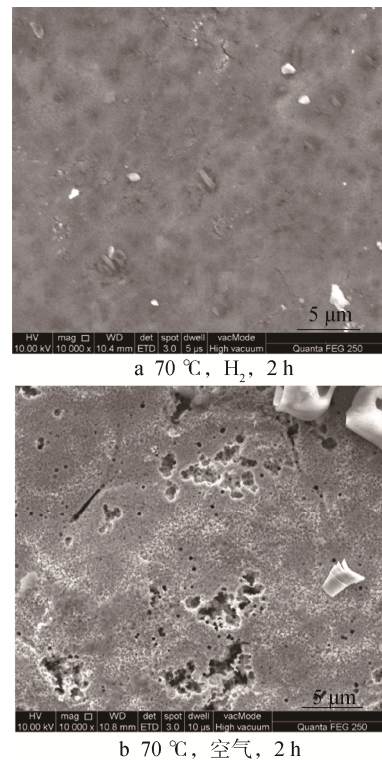


图 10 恒电位测试后涂层的 SEM

Fig.10 SEM images of coating after potentiostatic test

3 结论

本文通过运用原位反应法对 TA2 板进行表面改性,经过 750 °C NH_3 气氛下原位反应生成 TiN 涂层,并参照质子交换膜燃料电池的工作环境,对 TiN 膜进行抗腐蚀性能测试。在压力为 $120 \text{ N}/\text{cm}^2$ 时, TiN 膜电阻率稳定在 $6.7 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$,表面腐蚀电流密度为 $0.816 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。经过恒电位扫描后的 SEM 结果显示,材料在 H_2 端表现出较好的性能,在空气端出现较多的点蚀,后续仍然需要优化涂层结构。

参考文献:

- [1] LARIJANI M M, YARI M, AFSHAR A, et al. A Comparison of Carbon Coated and Uncoated 316L Stainless Steel for Using as Bipolar Plates in PEMFCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2011, 509(27): 7400-7404.
- [2] LUO H, SU H Z, DONG C F, et al. Influence of pH on the Passivation Behaviour of 904L Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 216-226.
- [3] MANI S P, SRINIVASAN A, RAJENDRAN N. Effect of Nitrides on the Corrosion Behaviour of 316L SS Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(8): 3359-3369.
- [4] WLODARCZYK R, ZASADA D, MOREL S, et al. A Comparison of Nickel Coated and Uncoated Sintered Stainless Steel Used as Bipolar Plates in Low- temperature Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(39): 17644-17651.
- [5] SISAN M M, SERESHKI M A, KHORSAND H, et al. Carbon Coating for Corrosion Protection of SS-316L and AA-6061 as Bipolar Plates of PEM Fuel Cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 613: 288-291.
- [6] 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.
- [7] ZHANG D, WANG Z, HUANG K. Composite Coatings with in Situ Formation for Fe-Ni-Cr Alloy as Bipolar Plate of PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11379-11391.
- [8] FENG K, LI Z, SUN H, et al. C/CrN Multilayer Coating for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Metallic Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222: 351-358.
- [9] WANG S, HOU M, ZHAO Q, et al. Ti/(Ti,Cr)N/CrN Multilayer Coated 316L Stainless Steel by Arc Ion Plating as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(1): 168-174.
- [10] 屠振密, 朱永明, 李宁, 等. 钛及钛合金表面处理技术和应用及发展[J]. *表面技术*, 2009, 38(6): 76-78.
- [11] 屠振密, 朱永明, 李宁, 等. 钛及钛合金表面处理技术和应用及发展[J]. *表面技术*, 2009, 38(6): 76-78.
- [12] 蔚林, 易培云, 彭林法. 铬掺杂的金属极板氮化钛膜层制备及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 31(6): 30-34.
- [13] WEI L, YI P Y, PENG L F. Investigation on the Performance of Cr Doped TiN Coating on Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 31(6): 30-34.
- [14] 段良涛, 张东明, 郭路, 等. 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[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(1): 159-164.
- [15] DUAN L T, ZHANG D M, GUO L, et al. Corrosion Behavior of TiN-coated Titanium as Bipolar Plates for PEMFC by Multi-arc Ion Plating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(1): 159-164.
- [16] 杨春, 王金海, 谢晓峰, 等. 表面改性金属双极板在直接甲醇燃料电池中的应用[J]. *化工学报*, 2011, 62(S1): 1-12.
- [17] YANG C, WANG J H, XIE X F, et al. Surface Modification of Metal Bipolar Plate Used in Direct Methanol Fuel Cell[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2011, 62(s1): 1-12.
- [18] 屠振密, 李宁, 朱永明. 钛及钛合金表面处理技术和应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
- [19] TU Z M, LI N, ZHU Y M. Applications on Surface Treatment for Titanium and Titanium Alloy[M]. Beijing: National Defenes Industry Press, 2010.
- [20] 夏铭, 王泽华, 柏芳, 等. 反应等离子喷涂 TiN 涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(8): 1-7.
- [21] XIA M, WANG Z H, BAI F, et al. Research Progress of Reactive Plasma Sprayed TiN Coating[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(8): 1-7.
- [22] LEE C K. Electroless Ni-Cu-P/Nano-graphite Composite Coatings for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220: 130-137.