



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113235062 B

(45) 授权公告日 2021.09.24

(21) 申请号 202110785947.8

H01M 8/0228 (2016.01)

(22) 申请日 2021.07.12

H01M 8/10 (2016.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 汤庆新

申请公布号 CN 113235062 A

(43) 申请公布日 2021.08.10

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 汪爱英 马冠水 王振玉 张栋 陈仁德

(51) Int. Cl.

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01)

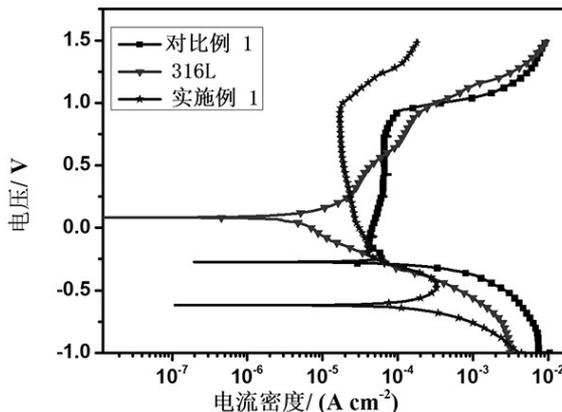
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

一种MAX相多层复合涂层及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种MAX相多层复合涂层及其制备方法与应用。所述制备方法包括：采用高功率脉冲磁控溅射技术，在基体表面沉积形成Ti<sub>2</sub>C前驱体层；采用高功率脉冲磁控共溅射技术，在所述Ti<sub>2</sub>C前驱体层表面沉积形成Ti<sub>2</sub>AlC前驱体层；以及，对沉积有所述Ti<sub>2</sub>C前驱体层和Ti<sub>2</sub>AlC前驱体层的基体进行真空退火处理，从而获得MAX相多层复合涂层。本发明制备的MAX相多层复合涂层兼具良好的电导性和耐蚀性，与现有技术相比，该复合涂层不仅提高了与基体之间的界面导电性，而且提高了耐腐蚀性，在苛刻环境中具有优异的导电耐腐蚀防护性能。



1. 一种MAX相多层复合涂层的制备方法,其特征在于包括:

提供金属双极板作为基体;

采用高功率脉冲磁控溅射技术,将作为基体的金属双极板置于反应腔体中,以Ti靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 和惰性气体为工作气体,在所述基体表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层,其中,基体偏压为-180~220V,高功率脉冲占空比为4.5~5.5%,高功率脉冲频率为900~1100Hz,脉宽为400~600 $\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为200~1000W, $\text{CH}_4$ 的通入流量为1~3.0sccm,惰性气体的通入量为15~60sccm,基体与Ti靶的靶间距为10~15cm,沉积温度为25~100 $^\circ\text{C}$ ,沉积时间为0.5~2.0h;

采用高功率脉冲磁控共溅射技术,以Ti靶、Al靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 和惰性气体为工作气体,在所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层,其中,基体偏压为-90~-120V,高功率脉冲占空比为1~10%,高功率脉冲频率为500~1000Hz,脉宽为500~1000 $\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为400~3000W,Al靶的溅射平均功率为200~1000W, $\text{CH}_4$ 的通入流量为1.0~3.0sccm,惰性气体的通入量为15~60sccm,反应腔体的气压为1.9~2.3mTorr,沉积温度为25~100 $^\circ\text{C}$ ,沉积时间为0.5~6.0h,所述基体与Al靶的靶间距为10~15cm,所述基体与Ti靶的靶间距为5~10cm;

以及,在真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,以2~10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将反应腔体的温度升至400~850 $^\circ\text{C}$ ,对沉积有所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层的基体进行退火处理1~10h,从而在基体表面形成无柱状生长缺陷的 $\text{Ti}_2\text{C}$ 过渡层和致密的 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 层,即获得MAX相多层复合涂层。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层的厚度为0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金属双极板的材质选自不锈钢、钛合金、铝、铝合金、钛中的任意一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层的厚度为0.05~20 $\mu\text{m}$ 。

5. 由权利要求1-4中任一项所述方法制备的MAX相多层复合涂层,所述MAX相多层复合涂层的总厚度为0.15~20.5 $\mu\text{m}$ 。

6. 权利要求5所述的MAX相多层复合涂层于制备燃料电池中的用途。

7. 一种质子交换膜燃料电池双极板,其特征在于,它的表面设置有权利要求5所述的MAX相多层复合涂层。

8. 一种金属双极板的表面改性方法,其特征在于包括:采用权利要求1-4中任一项所述方法在金属双极板的表面制备MAX相多层复合涂层。

## 一种MAX相多层复合涂层及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属表面防护技术领域,具体涉及一种MAX相多层复合涂层及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池是在众多氢燃料电池中起步较晚的一种新型燃料电池,具有高效节能、绿色环保、高比能量、低温快速启动和高平稳运行的优点,在动力电源、航空航天、航海和分布式小型电站等领域具有广阔应用前景。然而,在质子交换膜燃料电池电堆高温( $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )及酸性( $\text{pH}$ 约2~3)工作环境下,其核心构件金属双极板的腐蚀和溶解不可避免,腐蚀释放的金属离子会导致催化剂中毒,且生成的钝化膜会使极板界面接触电阻增大,特别是金属离子渗入质子交换膜内导致离子传输效率下降,直接影响电池堆的输出功率和使用寿命。

[0003] 表面涂层技术可以在保持极板自身优异性能的基础上同时提高极板的电导率和耐蚀性,被认为是突破极板材料自身服役极限并提升质子交换膜燃料电池稳定性和寿命的重要途径。近年来,众多科研团队发展了多种导电耐蚀涂层体系,包括贵金属涂层、非晶碳涂层、金属碳化物涂层、导电聚合物复合涂层等,均可以显著提高双极板的性能。

[0004]  $M_{n+1}AX_n$  (MAX)相作为一种新兴的金属陶瓷材料,与传统过渡金属碳化物不同,具有密排六方层状结构,层状之间依靠M原子和A原子之间金属键结合。其中M代表前过渡金属,A代表第三或第四主族元素,X代表C或N,根据化学计量数n的不同MAX相可以分为211,312,413系。

[0005] 目前,阴极真空电弧复合磁控溅射沉积技术是制备MAX相涂层的主要方法,该方法制备的MAX相涂层具有大颗粒的存在,在酸性工作条件下具有电偶腐蚀的存在,导致MAX相涂层耐蚀性能降低。

### 发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于提供一种MAX相多层复合涂层及其制备方法与应用,以克服现有技术的不足。

[0007] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0008] 本发明实施例提供了一种MAX相多层复合涂层的制备方法,其包括:

[0009] 提供金属双极板作为基体;

[0010] 采用高功率脉冲磁控溅射技术,以Ti靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 为工作气体,在所述基体表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层;

[0011] 采用高功率脉冲磁控共溅射技术,以Ti靶、Al靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 为工作气体,在所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层;

[0012] 以及,对沉积有所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层的基体进行真空退火处理,从而在基体表面形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 过渡层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 层,即获得MAX相多层复合涂层(同时记为 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ )

MAX相多层复合涂层)。

[0013] 本发明实施例还提供了由前述方法制备的MAX相多层复合涂层,其包括依次形成于金属双极板表面无柱状生长缺陷的 $Ti_2C$ 过渡层和致密的 $Ti_2AlC$ 层。

[0014] 本发明实施例还提供了前述的MAX相多层复合涂层于制备燃料电池中的用途。

[0015] 本发明实施例还提供了一种质子交换膜燃料电池双极板,它的表面设置有前述的MAX相多层复合涂层。

[0016] 本发明实施例还提供了一种金属双极板的表面改性方法,其包括:采用前述方法在金属双极板的表面制备MAX相多层复合涂层。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0018] (1)本发明中将 $Ti_2C$ 过渡层的MAX相多层复合涂层作为金属双极板的改性涂层,不仅大幅提高了金属双极板的表面导电性以及耐腐蚀性能,而且 $Ti_2C$ 和 $Ti_2AlC$ 热物理性能匹配,晶格参数相近,使涂层间的结合力大大提高;

[0019] (2)本发明利用双靶材高功率脉冲磁控共溅射技术进行涂层制备,通过靶功率、脉冲等工艺优化,避免了磁控源承热能力不足而不能工作在高功率状态的限制,实现了高等离子体密度、高离化率和沉积粒子能量的可控调节,减少柱状缺陷的产生,减缓了电化学腐蚀的速度,制备的涂层具有结构致密、表面光滑等优点,因此耐腐蚀性能优异,同时涂层与基体之间具有强结合力;

[0020] (3)本发明通过双靶材高功率脉冲磁控共溅射技术制得的MAX相多层复合涂层,其中 $Ti_2AlC$ 由 $Ti_6C$ 八面体层和Al层原子交替排列组成,每两层Al原子之间有两层Ti原子,这种特殊的多层结构,使其费米能级上具有较高的电子态密度,从而具有优异的导电、耐蚀性能。

## 附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图1是本发明实施例1制备的MAX相多层复合涂层的扫描电镜图;

[0023] 图2是本发明实施例1制备的MAX相多层复合涂层的化学成分能谱图;

[0024] 图3是本发明实施例1制备的MAX相多层复合涂层的XRD谱图;

[0025] 图4是本发明对比例1制备的复合涂层的扫描电镜图;

[0026] 图5是316L、实施例1制得的MAX相多层复合涂层和对比例1中制得的复合涂层的腐蚀性能测试对比图;

[0027] 图6是316L、实施例1制得的MAX相多层复合涂层和对比例1中制得的复合涂层的腐蚀前后接触电阻变化图。

## 具体实施方式

[0028] 鉴于现有技术的缺陷,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案,下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发

明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 本发明实施例的一个方面提供的一种MAX相多层复合涂层的制备方法,其包括:

[0030] 采用高功率脉冲磁控溅射技术,以Ti靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 为工作气体,在所述基体表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层;

[0031] 采用高功率脉冲磁控共溅射技术,以Ti靶、Al靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 为工作气体,在所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层;

[0032] 以及,对沉积有所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层的基体进行真空退火处理,从而在基体表面形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 过渡层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 层,即获得MAX相多层复合涂层(同时记为 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  MAX相多层复合涂层)。

[0033] 在一些较为具体的实施方案中,所述制备方法具体包括:采用高功率脉冲磁控溅射技术,将作为基体的金属双极板置于反应腔体中,以Ti靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 和惰性气体为工作气体,在所述基体表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层,其中,基体偏压为-180~220V,高功率脉冲占空比为4.5~5.5%,高功率脉冲频率为900~1100Hz,脉宽为400~600 $\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为200~1000W, $\text{CH}_4$ 的通入流量为1~3.0sccm,惰性气体的通入量为15~60sccm,基体与Ti靶的靶间距为10~15cm,沉积温度为25~100 $^{\circ}\text{C}$ ,沉积时间为0.5~2.0h。

[0034] 进一步的,所述惰性气体包括氩气,且不限于此。

[0035] 进一步的,所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层的厚度为0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 。

[0036] 进一步的,所述金属双极板的材质包括不锈钢、钛合金、铝、铝合金、钛中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0037] 在一些较为具体的实施方案中,所述制备方法具体包括:采用高功率脉冲磁控共溅射技术,以Ti靶、Al靶作为靶材,以 $\text{CH}_4$ 和惰性气体为工作气体,在所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层表面沉积形成 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层,其中,基体偏压为-10~-300V,高功率脉冲占空比为1~10%,高功率脉冲频率为500~1000Hz,脉宽为500~1000 $\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为400~3000W,Al靶的溅射平均功率为200~1000W, $\text{CH}_4$ 的通入流量为1.0~3.0sccm,惰性气体的通入量为15~60sccm,反应腔体的气压为1.9~2.3mTorr,沉积温度为25~100 $^{\circ}\text{C}$ ,沉积时间为0.5~6.0h。

[0038] 进一步的,所述基体偏压为-90~-120V。

[0039] 进一步的,所述基体与Al靶的靶间距为10~15cm,所述基体与Ti靶的靶间距为5.0~10cm。

[0040] 进一步的,所述 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层的厚度为0.05~20 $\mu\text{m}$ 。

[0041] 在一些较为具体的实施方案中,所述制备方法具体包括:在真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,以2~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将反应腔体的温度升至400~850 $^{\circ}\text{C}$ ,对沉积有所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 前驱体层的基体进行退火处理1~10h,从而在基体表面形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 过渡层和 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 层,即获得所述MAX相多层复合涂层。

[0042] 在一些较为具体的实施方案中,所述制备方法还包括:在沉积所述 $\text{Ti}_2\text{C}$ 前驱体层前,先对基体进行超声清洗、刻蚀处理。

[0043] 在一些更为具体的实施方案中,所述MAX相多层复合涂层(同时记为 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  MAX相多层复合涂层)的制备方法可以包括:利用高功率脉冲磁控溅射依次溅射单靶材和双靶材技术,采用Al靶和Ti靶作为磁控溅射双靶材,提供Ti和Al源, $\text{CH}_4$ 和Ar气为工作气体,在基体

表面先沉积涂层,然后退后处理制备,具体包括:

[0044] (1) 采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术在金属双极板表面先沉积Ti-C层(即Ti<sub>2</sub>C前驱体层),且所述Ti-C层厚度0.1~0.5μm;

[0045] (2) 利用双靶材高功率脉冲磁控共溅射技术,在极板表面沉积得到Ti-Al-C层(即Ti<sub>2</sub>AlC前驱体层);

[0046] (3) 对沉积的涂层进行真空退火处理,得到具有Ti<sub>2</sub>C过渡层和Ti<sub>2</sub>AlC层的MAX相多层复合涂层。

[0047] 作为优选方案,所述沉积Ti-C层时,基体偏压为-180~220V,高功率脉冲占空比为4.5~5.5%,高功率脉冲频率为900~1100Hz,脉宽为400~600μs。

[0048] 作为优选方案,沉积Ti-C层时,Ti靶的溅射平均功率为1000W,反应气体CH<sub>4</sub>通入流量为2sccm,基体与Ti靶材的靶间距5cm,沉积时间0.5~2h。

[0049] 作为优选方案,所述Ti-Al-C层厚度为0.05~20μm。

[0050] 作为优选方案,沉积Ti-Al-C层时,基体偏压为-10V~-300V,优选为-90V~-120V。

[0051] 作为优选方案,沉积制备Ti-Al-C层时,高功率脉冲占空比为1%~10%,高功率脉冲频率为500~1000Hz,脉宽为500~1000μs。

[0052] 作为优选方案,沉积制备Ti-Al-C层时,Al靶的溅射平均功率为200~1000W,Ti靶的溅射平均功率为400~3000W,沉积时间0.5~6h。

[0053] 作为优选方案,基体与Al靶的靶间距10cm~15cm,基体与Ti靶的靶间距5~10cm。

[0054] 作为优选方案,沉积制备Ti-Al-C层时,反应气体CH<sub>4</sub>通入流量为1~3sccm,氩气的通入流量为15~60sccm,沉积腔室气压为1.9~2.3mTorr。

[0055] 作为优选方案,热处理温度为400~850℃,升温速率2~10℃/min,时间为1~10h。

[0056] 本发明中热处理前,Ti<sub>2</sub>C前驱体层以及Ti<sub>2</sub>AlC前驱体层的结构为非晶态结构,热处理后形成对应形成Ti<sub>2</sub>C过渡层和Ti<sub>2</sub>AlC层,且所述Ti<sub>2</sub>C过渡层和Ti<sub>2</sub>AlC层具有晶态结构,Ti<sub>2</sub>AlC层具有MAX相。

[0057] 本发明实施例的另一个方面还提供了由前述方法制备的MAX相多层复合涂层,其包括依次形成于金属双极板表面无柱状生长缺陷的Ti<sub>2</sub>C过渡层和致密的Ti<sub>2</sub>AlC层。

[0058] 进一步的,所述Ti<sub>2</sub>AlC层是由Ti<sub>6</sub>C八面体层和Al原子层交替排列组成,每两个Al原子层之间有两层Ti原子。

[0059] 进一步的,所述MAX相多层复合涂层的总厚度为0.15~20.5μm。

[0060] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述的MAX相多层复合涂层于制备燃料电池中的用途。

[0061] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种质子交换膜燃料电池双极板,它的表面设置有前述的MAX相多层复合涂层。

[0062] 进一步的,所述质子交换膜燃料电池双极板的材质包括不锈钢、钛合金、铝、铝合金、钛中的任意一种,且不限于此。

[0063] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种金属双极板的表面改性方法,其包括:采用前述方法在金属双极板的表面制备MAX相多层复合涂层。

[0064] 下面结合若干优选实施例及附图对本发明的技术方案做进一步详细说明,本实施例在发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本

发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0065] 下面所用的实施例中采用的实验材料,如无特殊说明,均可由常规的生化试剂公司购买得到。

[0066] 实施例1

[0067] 本实施例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的316L不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0068] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$  Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30min;

[0069] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-180 V,高功率脉冲占空比为4.5%,高功率脉冲频率为900Hz,脉宽为400  $\mu$ s, Ti靶材的溅射平均功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为2 sccm,基体与Ti靶材的靶间距为10cm,氩气的通入量为30sccm,沉积温度为30 $^{\circ}$ C,沉积时间为0.5 h。

[0070] (3)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,采用Al靶和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为1 sccm,氩气流量为40 sccm,高功率脉冲占空比为1%,Al靶的溅射平均功率为350 W, Ti靶的溅射平均功率为1000 W,沉积时间为2 h,基体与Al靶的靶间距15 cm,基体与Ti靶的靶间距5 cm,腔室气压为1.9 mTorr。

[0071] (4)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-C层、Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为2  $^{\circ}$ C/min,退火温度为600 $^{\circ}$ C,保温时间为10h,从而在基体表面形成MAX相多层复合涂层。

[0072] 图1为本实施例制备的MAX相多层复合涂层的扫描电镜图,可以看出退火后得到光滑致密的MAX相涂层,没有大颗粒缺陷的存在。

[0073] 图2为本实施例制备的MAX相多层复合涂层的化学成分能谱图,可以看出利用双靶材高功率脉冲磁控共溅射技术成功的制备了Ti-Al-C层。

[0074] 图3是本实施例制备的MAX相多层复合涂层的XRD谱图,图中可以看出利用双靶材高功率脉冲磁控共溅射技术结合后续退火技术成功的制备了高纯度 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  MAX相。

[0075] 对比例1

[0076] 本对比例是上述实施例1的一个对比实施例,主要采用了阴极真空电弧复合磁控溅射沉积技术制备了Ti-Al-C层。

[0077] 本对比例中,基体与实施例1完全相同,所不同的是步骤(3),采用电弧离子镀技术沉积Ti-Al-C层,其中,Al靶和Ti靶作为阴极电弧靶,提供Al源和Ti源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源,电弧Al靶的电流为65A,电弧Ti靶的电流为5A, $\text{CH}_4$ 流量为10标准毫升/分钟,氩气流量为300标准毫升/分钟,基体的偏压为-200 V,沉积时间为30 min。

[0078] 图4为本对比例制备的复合涂层的扫描电镜图,可以看出在涂层的表面存在较多的大颗粒,大量颗粒的存在导致在腐蚀过程中电偶腐蚀的出现,进而使耐蚀性能降低。

[0079] 采用三电极电化学测试系统对316L,上述实施例1得到的表面具有MAX相多层复合涂层的基体和本对比例得到的表面具有复合涂层的基体的耐腐蚀性能进行测试,溶液为0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +5 ppm HF溶液,溶液温度为80  $^{\circ}$ C。图5测试结果显示相比于纯316L和对比例1,实施例1具有良好的耐腐蚀性能,其腐蚀电流密度低至 $1.0 \times 10^{-4}$  A/ $\text{cm}^2$ 。此外,实施例1制备

的MAX相多层复合涂层的结合力性能更加优异,制备的涂层缺少了沉积过程中存在的大颗粒,使表面更加光滑细密,涂层与基体的结合力高达50N,而对比例1中的基体与涂层结合力只有20N。

[0080] 图6为316L和上述实施例1得到的表面具有MAX相多层复合涂层的基体和对比例1得到的表面具有复合涂层的基体在恒电位腐蚀12 h前后的接触电阻变化图,从图6中可以看出腐蚀前后纯316L的接触电阻变化比较大由 $80 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 升至 $125 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,对比例1中的变化也较大由 $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 升至 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,而实施例1具有复合涂层样品的接触电阻变化很小由 $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 升至 $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,这说明了此方法制备的MAX相涂层具有优异的导电性能。

[0081] 实施例2

[0082] 本实施例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的钛合金,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0083] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60 V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30 min;

[0084] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-200 V,高功率脉冲占空比为5%,高功率脉冲频率为1000 Hz,脉宽为500  $\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为2 sccm,基体与Ti靶材的靶间距为10cm,氩气的通入量为30sccm,沉积温度为 $30^\circ\text{C}$ ,沉积时间为1 h;

[0085] (3)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,其中,采用Al靶和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为1 sccm,氩气流量为30 sccm,高功率脉冲占空比为5%,Al靶材的溅射平均功率为800 W,Ti靶的溅射平均功率为2500 W,沉积时间为4 h,基体与Al靶的靶间距为15 cm,基体与Ti靶的靶间距为5 cm,腔室气压为2.1mTorr;

[0086] (4)在真空度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下,对沉积Ti-C层、Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $700^\circ\text{C}$ ,保温时间为3 h,从而在基体表面形成MAX相多层复合涂层。

[0087] 实施例3

[0088] 本实施例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的304不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0089] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60 V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30 min;

[0090] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-200 V,高功率脉冲占空比为5.5%,高功率脉冲频率为1100 Hz,脉宽为600  $\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为2 sccm,基体与Ti靶的靶间距为10cm,氩气的通入量为30sccm,沉积温度为 $30^\circ\text{C}$ ,沉积时间为2 h;

[0091] (3)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,其中,采用Al和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为2sccm,氩气流量为60 sccm,高

功率脉冲占空比为1%,Al靶的溅射平均功率为550 W,Ti靶的溅射平均功率为1500 W,沉积时间为5 h,基体与Al靶的靶间距15 cm,基体与Ti靶的靶间距5 cm,腔室气压为2.3mTorr;

[0092] (4)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $650^\circ\text{C}$ ,保温时间为4 h,从而在基体表面形成MAX相多层复合涂层。

[0093] 实施例4

[0094] 本实施例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的304不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0095] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$  Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60 V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30 min;

[0096] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-180V,高功率脉冲占空比为4.5%,高功率脉冲频率为900Hz,脉宽为 $400\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为200W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为1sccm,基体与Ti靶的靶间距为10cm,氩气的通入量为15sccm,沉积温度为 $25^\circ\text{C}$ ,沉积时间为2 h;

[0097] (3)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,其中,采用Al和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为1.0sccm,氩气流量为15sccm,高功率脉冲占空比为1%,Al靶的溅射平均功率为200W,Ti靶的溅射平均功率为400W,沉积温度为 $25^\circ\text{C}$ ,沉积时间为6.0h,基体与Al靶的靶间距10cm,基体与Ti靶的靶间距5cm,腔室气压为1.9mTorr;

[0098] (4)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $400^\circ\text{C}$ ,保温时间为10h,从而在基体表面形成MAX相多层复合涂层。

[0099] 实施例5

[0100] 本实施例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的304不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0101] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$  Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60 V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30 min;

[0102] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-220V,高功率脉冲占空比为5.5%,高功率脉冲频率为1100 Hz,脉宽为 $600\mu\text{s}$ ,Ti靶的溅射平均功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为3sccm,基体与Ti靶的靶间距为15cm,氩气的通入量为60sccm,沉积温度为 $100^\circ\text{C}$ ,沉积温度为 $25^\circ\text{C}$ ,沉积时间为0.5h;

[0103] (3)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,其中,采用Al和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为3.0sccm,氩气流量为60 sccm,高功率脉冲占空比为10%,Al靶的溅射平均功率为1000W,Ti靶的溅射平均功率为3000W,沉积温度为 $25^\circ\text{C}$ ,沉积时间为0.5h,基体与Al靶的靶间距15cm,基体与Ti靶的靶间距10cm,腔室气压为2.3mTorr;

[0104] (4)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $850^\circ\text{C}$ ,保温时间为1h,从而在基体表面形成MAX相多层复合涂层。

[0105] 对比例2

[0106] 本对比例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的316L不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0107] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$ Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30min;

[0108] (2)采用单靶材直流磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-180 V,Ti靶材的溅射功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为2 sccm,基体与Ti靶材的靶间距为10cm,氩气的通入量为30sccm,沉积温度为 $30^\circ\text{C}$ ,沉积时间为0.5 h。

[0109] (3)采用直流磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,采用Al靶和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为1 sccm,氩气流量为40 sccm,Al靶的溅射平均功率为350 W,Ti靶的溅射平均功率为1000 W,沉积时间为2 h,基体与Al靶的靶间距15 cm,基体与Ti靶的靶间距5 cm,腔室气压为1.9 mTorr。

[0110] (4)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-C层、Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $600^\circ\text{C}$ ,保温时间为10h,从而在基体表面形成MAX相多层复合涂层。

[0111] 采用三电极电化学测试系统上述对比例2得到的表面具有MAX相多层复合涂层的基体耐腐蚀性能进行测试,溶液为0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +5 ppm HF溶液,溶液温度为 $80^\circ\text{C}$ ,得到其腐蚀电流密度为 $1.0 \times 10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$ ,相比此制备方法中使用的高功率脉冲磁控溅射的方法制备得到的性能差10倍;且结合力为35N低于实施例1中的50N;腐蚀测试后接触电阻为 $45\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 远高于实施例1中的 $8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明其导电性能低于实施例1。

[0112] 对比例3

[0113] 本对比例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的316L不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0114] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$ Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30min;

[0115] (2)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,采用Al靶和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为1 sccm,氩气流量为40 sccm,高功率脉冲占空比为1%,Al靶的溅射平均功率为350 W,Ti靶的溅射平均功率为1000 W,沉积时间为2 h,基体与Al靶的靶间距15 cm,基体与Ti靶的靶间距5 cm,腔室气压为1.9 mTorr。

[0116] (3)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-Al-C层的样品进行热处理,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $600^\circ\text{C}$ ,保温时间为10h,从而在基体表面形成 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  MAX相涂层。

[0117] 采用三电极电化学测试系统上述对比例3得到的表面具有MAX相涂层的基体耐腐蚀性能进行测试,溶液为0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +5 ppm HF溶液,溶液温度为 $80^\circ\text{C}$ ,得到其腐蚀电流密度为 $5 \times 10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$ ,且由于没有过渡层的加入,在腐蚀过程中出现了界面腐蚀的情况,导致其耐蚀性能远远低于实施例1;另外结合力为15N,远低于实施例1中的50N;腐蚀测试后接触电阻为 $20\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 远高于实施例1中的 $8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明其导电性能低于实施例1。

[0118] 对比例4

[0119] 本对比例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的316L不锈钢双极板,基体表面的

MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0120] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$ Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30min;

[0121] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-180 V,高功率脉冲占空比为4.5%,高功率脉冲频率为900Hz,脉宽为400  $\mu$ s,Ti靶材的溅射平均功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为2 sccm,基体与Ti靶材的靶间距为10cm,氩气的通入量为30sccm,沉积温度为30 $^{\circ}$ C,沉积时间为0.5 h。

[0122] (3)在真空度 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa以下,对沉积Ti-C层的样品进行热处理,升温速率为2 $^{\circ}$ C/min,退火温度为600 $^{\circ}$ C,保温时间为10h,从而在基体表面形成 $\text{Ti}_2\text{C}$ 涂层。

[0123] 采用三电极电化学测试系统上述对比例4得到的表面具有 $\text{Ti}_2\text{C}$ 涂层的基体耐腐蚀性能进行测试,溶液为0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +5 ppm HF溶液,溶液温度为80 $^{\circ}$ C,得到其腐蚀电流密度为 $9 \times 10^{-2}$ A/ $\text{cm}^2$ ,其耐蚀性能远远低于实施例1;另外结合力为35N,低于实施例1中的50N;腐蚀测试后接触电阻由于没有在费米能级处的具有较高电子态密度 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 外层的存在,导致其界面接触电阻为 $100\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 远高于实施例1中的 $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明其导电性能低于实施例1。

[0124] 对比例5

[0125] 本对比例中,基体为用于质子交换膜燃料电池的316L不锈钢双极板,基体表面的MAX相多层复合涂层的制备方法如下:

[0126] (1)将清洗除油烘干后的基体放入腔体中,待腔内真空气压在 $3.0 \times 10^{-5}$ Pa以下,向真空腔室通入60毫升/分钟的氩气,设置线性阳极离子源电流为0.5 A,基底偏压为-60V,利用电离的氩离子对基底进行刻蚀30min;

[0127] (2)采用单靶材高功率脉冲磁控溅射技术沉积Ti-C层,基体偏压为-180 V,高功率脉冲占空比为4.5%,高功率脉冲频率为900Hz,脉宽为400  $\mu$ s,Ti靶材的溅射平均功率为1000 W,反应气体 $\text{CH}_4$ 通入流量为2 sccm,基体与Ti靶材的靶间距为10cm,氩气的通入量为30sccm,沉积温度为30 $^{\circ}$ C,沉积时间为0.5 h。

[0128] (3)采用高功率脉冲磁控共溅射技术沉积Ti-Al-C层,采用Al靶和Ti靶作为磁控共溅射双靶材,提供Ti和Al源,气体 $\text{CH}_4$ 提供C源, $\text{CH}_4$ 流量为1 sccm,氩气流量为40 sccm,高功率脉冲占空比为1%,Al靶的溅射平均功率为350 W,Ti靶的溅射平均功率为1000 W,沉积时间为2 h,基体与Al靶的靶间距15 cm,基体与Ti靶的靶间距5 cm,腔室气压为1.9 mTorr。

[0129] 采用三电极电化学测试系统上述对比例5得到的Ti-C/Ti-Al-C多层复合涂层的基体耐腐蚀性能进行测试,溶液为0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +5 ppm HF溶液,溶液温度为80 $^{\circ}$ C,得到其腐蚀电流密度为 $8 \times 10^{-2}$ A/ $\text{cm}^2$ ,由于没有经过退火处理,涂层中大量的存在纯金属Ti和Al,而Ti和Al更容易倍腐蚀,导致其耐蚀性能低于实施例1;另外,没有经过退火处理,原子间不能相互扩散形成化学键导致其结合力为25N低于实施例1中的50N;没有经过退火处理,没有MAX相的形成,腐蚀测试后接触电阻为 $75\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 远高于实施例1中的 $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明其导电性能低于实施例1。

[0130] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0131] 应当理解,本发明的技术方案不限于上述具体实施案例的限制,凡是在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,根据本发明的技术方案做出的技术变形,均落于本发明的保护范围之内。

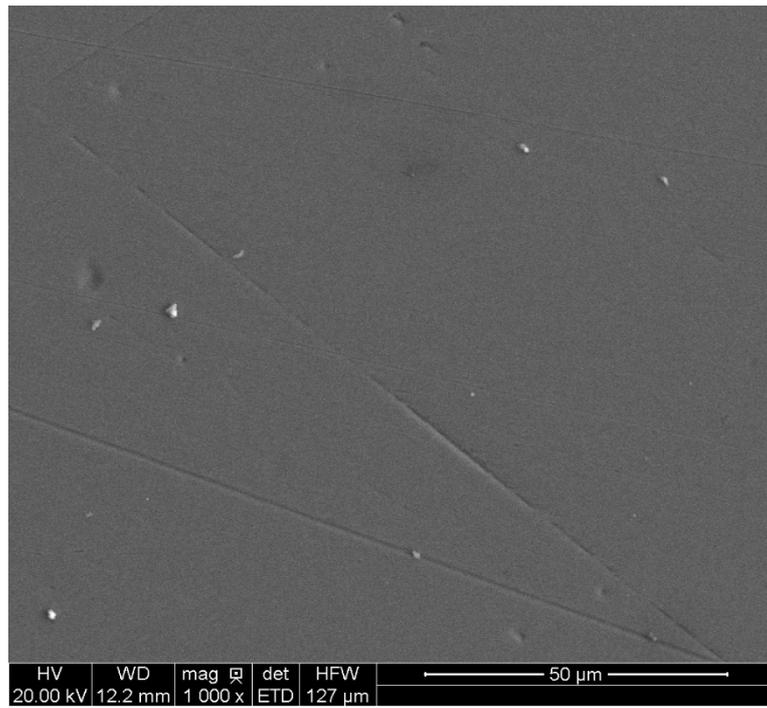


图1

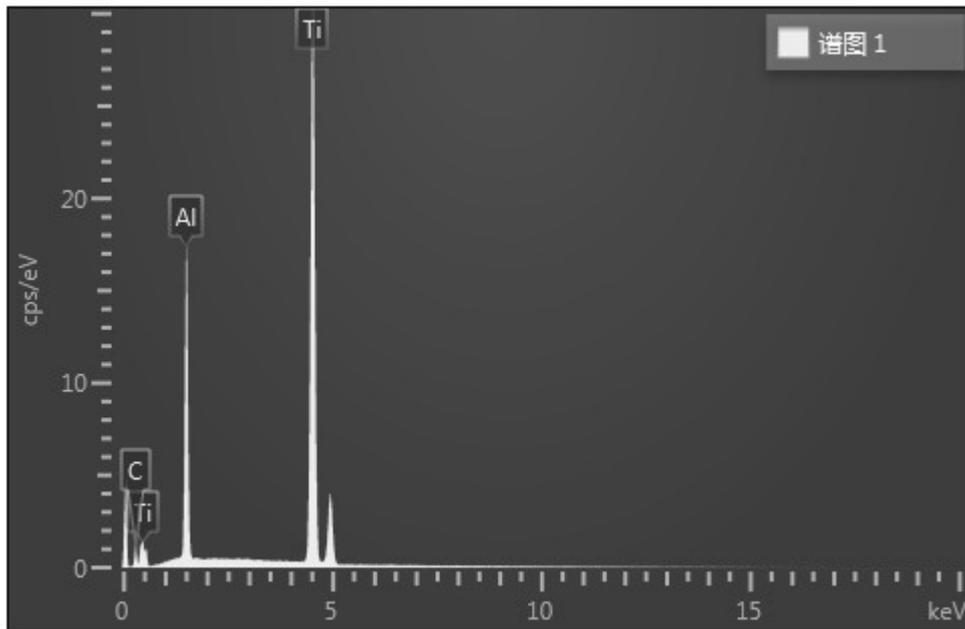


图2

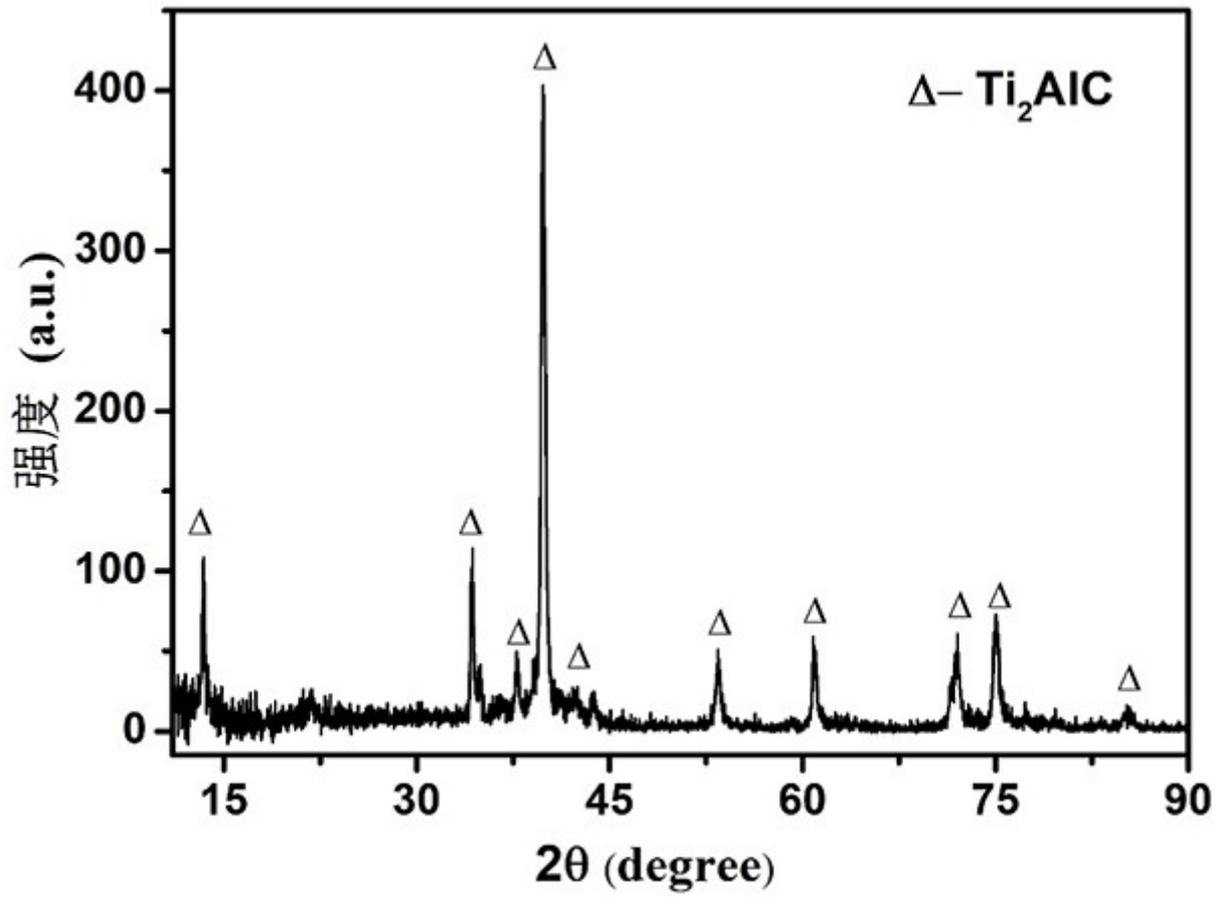


图3

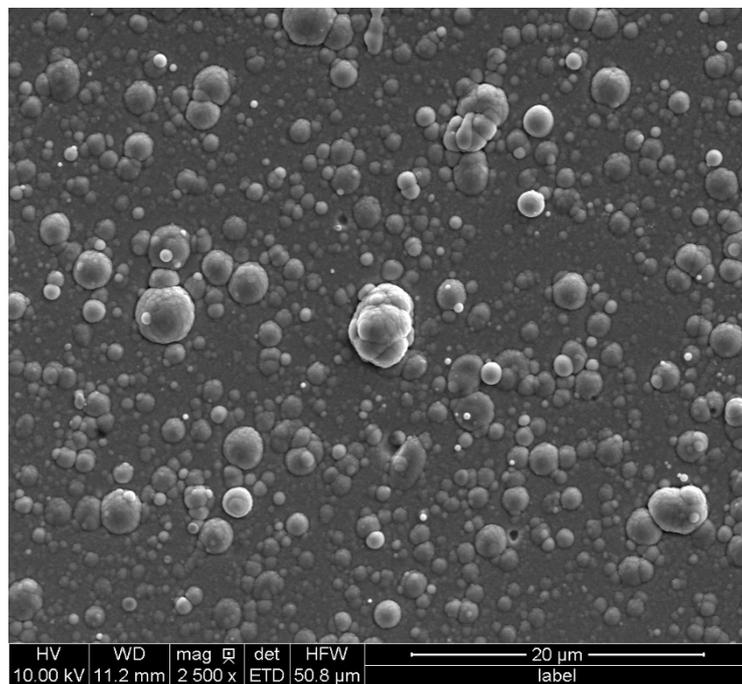


图4

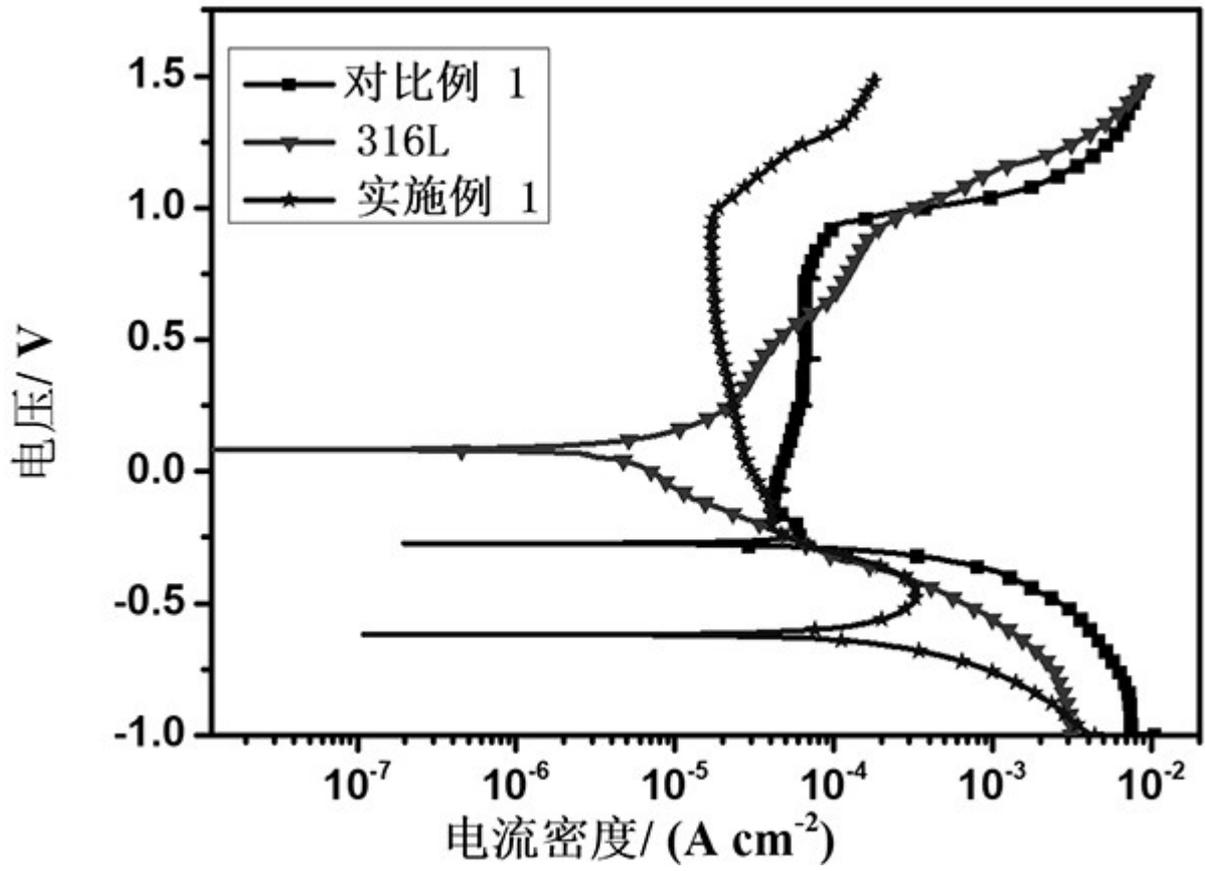


图5

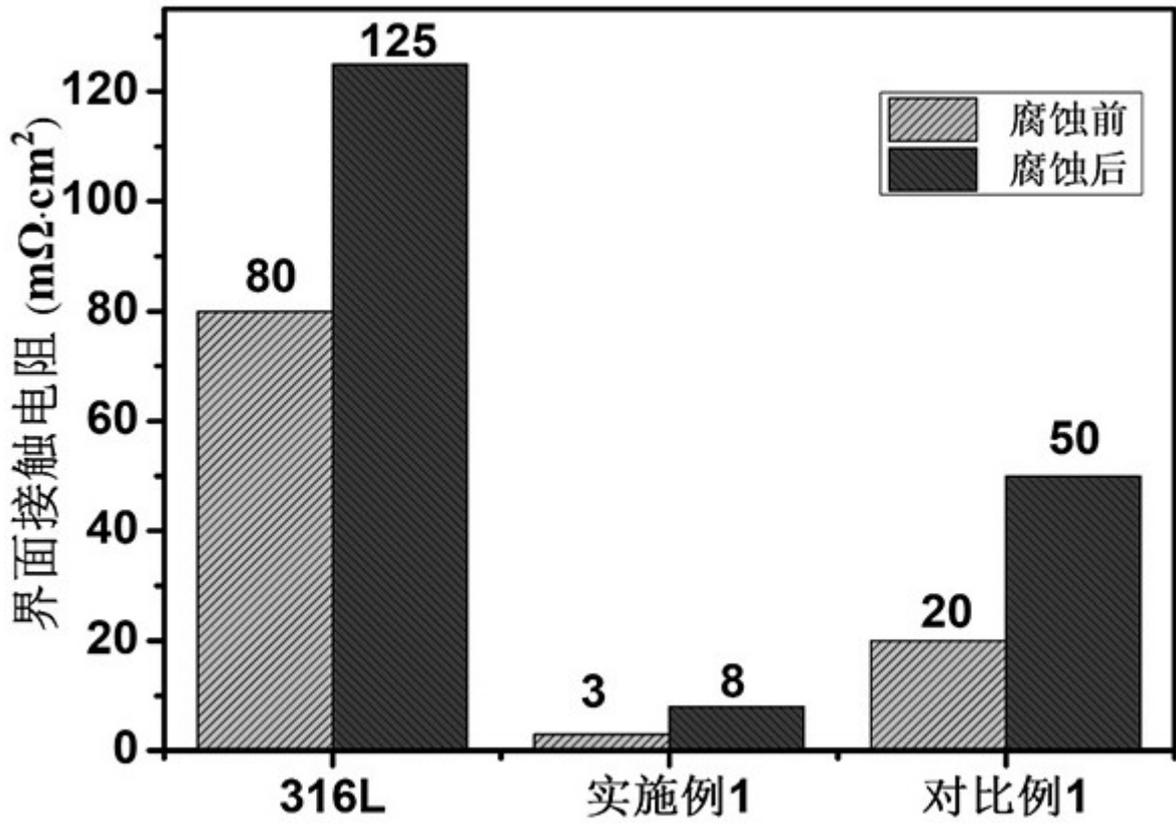


图6