

研究综述

PEMFCs 金属极板表面改性 MAX 相涂层的 制备与应用研究进展

张家阅^{1,2}, 马冠水^{2*}, 王开杭², 李淑钰², 李昊²,
陈嫦颖^{1,2}, 王振玉², 汪爱英^{2*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与
工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 金属双极板是质子交换膜燃料电池系统的关键组件, 但在酸性环境中易腐蚀、导电性能退化、寿命短。 $M_{n+1}AX_n$ (MAX) 相涂层作为具备金属高导电性和陶瓷耐蚀抗氧化性的材料, 在改性金属双极板涂层研究中备受关注。综述了金属双极板表面防护 MAX 相涂层材料与应用技术的最新研究进展。MAX 相涂层的制备方法多样, 包括化学气相沉积、物理气相沉积、固相反应和喷涂制备等方法。针对不同的制备方法, 详细描述了 MAX 相涂层的制备过程, 并阐述了不同制备方法对 MAX 相涂层材料的表面形貌和微观结构间的影响变化。特别关注了 MAX 相涂层在质子交换膜燃料电池中的应用, 并重点分析了以 Ti-Al-C、Ti-Si-C 和 Cr-Al-C 为代表的 MAX 相涂层。通过电化学腐蚀测试来测量涂层在酸性环境中的腐蚀速率, 以及涂层腐蚀前后的界面接触电阻测试, 对涂层导电耐蚀性能的变化等进行了详细阐述。同时, 对 MAX 相涂层的导电耐蚀机制及表/界面服役损伤机理进行了深入分析。从涂层的元素组成、晶体结构和第一性原理等方面, 揭示了涂层中元素分布和相互作用对导电性能的影响。此外, 还分析了晶化程度、钝化膜成分差异和原子取向等因素对涂层耐蚀性能的影响。最后, 围绕目前双极板表面 MAX 相涂层在实际应用中存在的问题进行了探讨, 并提出了未来研究的重点方向。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 金属双极板; MAX 相涂层; 导电性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG172; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)15-0001-20

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.15.001

Research Progress on Synthesis and Applications of MAX Phase Coatings for Metal Bipolar Plates in PEMFCs

ZHANG Jiayue^{1,2}, MA Guanshui^{2*}, WANG Kaihang², LI Shuyu², LI Hao²,
CHEN Changying^{1,2}, WANG Zhenyu², WANG Aiyong^{2*}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Zhejiang Ningbo 315211, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China)

收稿日期: 2023-10-09; 修订日期: 2024-01-31

Received: 2023-10-09; Revised: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (52025014); 浙江省自然科学基金资助项目 (LD24E010003); 宁波市自然科学基金 (2023J410)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52025014); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LD24E010003);
Natural Science Foundation of Ningbo (2023J410)

引文格式: 张家阅, 马冠水, 王开杭, 等. PEMFCs 金属极板表面改性 MAX 相涂层的制备与应用研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(15): 1-20.

ZHANG Jiayue, MA Guanshui, WANG Kaihang, et al. Research Progress on Synthesis and Applications of MAX Phase Coatings for Metal Bipolar Plates in PEMFCs [J]. Surface Technology, 2024, 53(15): 1-20.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: Among the various fuel cells, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have been widely used because of their high efficiency, zero emission and environmental protection. Metal bipolar plates play an important role in electronic connection, backbone for membrane electrode assembly, water management transmission and gas flow channels in the PEMFCs. However, the dissolution and corrosion of the metal bipolar plates are inevitable under high temperature and acidic conditions. Recently, the surface coating technology has been identified as one of the promising and facile strategy to enhance the protective functions for various metal bipolar plates. At present, various coatings have been developed to modify the electrical conductivity and corrosion resistance of bipolar plates (BPs), including noble metal coatings, carbon-based coatings, metal nitride coatings, conductive polymer coatings and $M_{n+1}AX_n$ (MAX) phase coatings.

The work aims to review the research progress on fabrication and applications of MAX phase coating for surface modification of metal bipolar plates. Different from the traditional transition metal nitrogen/carbide coating, MAX phases are a new class of ternary nanolaminate materials with hexagonal lattice structure, in which M presents an early transition metal, A is mainly from group A, and X is carbon or nitrogen. Benefiting from their unique layered structure and strongly controlled covalent, ionic and metallic bonding characteristics, MAX phases possess the unique characteristics of metal and ceramic materials, such as good electrical and thermal conductivity, as well as excellent corrosion resistance, heat resistance, oxidation resistance, etc. Currently, considerable pioneering studies have been carried out on the preparation techniques, structural characterizations as well as the industrial applications for MAX phase coatings in surface engineering.

Therefore, different methods evolving with chemical vapor deposition, physical vapor deposition, solid-phase reaction and thermal spraying were introduced for synthesis of MAX phase coatings. Based on these deposition methods, a detailed description of the preparation process for MAX phase coatings was provided, along with an elucidation of the varying effects of different preparation methods on the surface morphology and microstructure of MAX phase coating materials. Especially, physical vapor deposition was a commonly method used for preparing MAX phase coatings. The deposition temperature of physical vapor deposition was relatively low, and the equipment was simple, which could realize the large-area preparation of MAX phase coatings.

Subsequently, the corrosion rate of MAX phase coatings was measured through electrochemical corrosion tests under the stimulated acid environments emulating harsh PEMFC systems, and the interface contact resistance before and after corrosion of MAX phase coatings was evaluated. A detailed elucidation was provided on the variations in the conductivity and corrosion resistance properties of MAX phase coatings, including Ti-Al-C, Ti-Si-C, and Cr-Al-C. Furthermore, intensive efforts were conducted on the failure mechanisms of MAX phase coatings, considering aspects such as the elemental composition, crystal structure, first-principle theory, degree of crystallization, differences in passive film composition, and atomic orientation.

Finally, due to the unique crystal structure limitations of MAX phase materials, achieving high-quality MAX phase coatings preparation at moderate temperatures ($<600\text{ }^{\circ}\text{C}$) remains challenging, and there is a need to further enhance the adhesion strength between the coating and the substrate. Comprehensive performance evaluations and stable engineering applications research on assembled bipolar plates have not been carried out yet, indicating the necessity for further investigation in these areas.

KEY WORDS: proton exchange membrane fuel cells; metal bipolar plates; MAX phase coating; conductivity; corrosion resistance

随着全球绿色能源环境的快速发展和我国“碳达峰、碳中和”双碳目标的战略实施^[1],氢能燃料电池能够直接将氢能高效转换为电能,且储量丰富、反应过程无污染、热效率值高,被认为是世界上很有发展潜力的清洁能源之一^[2-3]。与传统低温碱性、磷酸型燃料电池和中高温固体氧化物燃料电池相比,质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs)作为新一代的氢能燃料电池,具有体积小、重量轻、能量转换效率高、工作温度低等诸

多优点,受到了广泛关注^[4]。PEMFCs电堆主要由膜电极、气体扩散层、双极板和其他相关的端板、集电器、密封件组成^[5-6]。其中,膜电极作为PEMFCs提供多相传递的微通道和电化学反应场所;气体扩散层主要是支撑催化剂,并为参与反应的气体和生成的水提供传输通道;双极板在承载电池电流、排出活性区热量、阻隔反应气体等方面具有重要作用,约占电堆制造成本的40%、重量的80%、体积的75%(见图1),是PEMFCs的核心功能部件^[7]。



图 1 双极板在 PEMFCs 中所占成本、重量、体积比例
Fig.1 Ratio of cost, weight and volume proportion of bipolar plates in PEMFCs

目前, 燃料电池双极板材料主要包括石墨、聚合物复合材料和不锈钢、钛合金等金属^[8]。石墨具有电导率高、接触电阻小、耐腐蚀性好、密度低等特点^[9], 是燃料电池研究发展初期的理想双极板材料。但是由于石墨存在高脆性和大孔隙率, 加工过程中容易发生断裂, 导致制备工艺繁琐, 成本高, 这直接限制了其大规模使用^[10]。与石墨相比, 聚合物/导电复合材料的体积小、强度高、耐腐蚀性能优异, 可显著提高燃料电池堆的比功率, 但仍然存在导电性能差、力学承载能力低、批量制造工艺复杂等缺点^[11]。近年来, 金属因其优良的耐渗透性、高机械强度、易加工制造、批量生产低成本等特点^[12], 成为应用最广泛的双极板材料^[4], 如 Al^[13]、Ti^[14]、不锈钢 (Stainless Steel, SS)^[15]等。然而, 在 PEMFCs 系统运行过程中, 启停高温 (室温~80 ℃) 及酸性 pH (2~3) 的工作环境交变, 这使金属双极板不可避免地存在溶解和腐蚀问题, 特别是金属离子易于渗入质子交换膜内, 导致离子传输效率下降, 同时腐蚀产物会大幅增加界面接触电阻 (Interface Contact Resistance, ICR)^[16], 进而直接降低电池的输出功率和使用寿命。如何进一步提高金属双极板电导率、耐蚀性和长时间运行稳定性, 已成为 PEMFCs 领域亟需解决的关键共性技术。

表面涂层技术被认为是解决上述问题的重要途径, 它能够在保持金属双极板优异力学性能、加工性强的基础上同时提高金属双极板的电导率和耐蚀性, 从而保证电池的长期有效运行^[17]。目前, 国内外众多科研团队已设计制备出多种金属双极板涂层材料, 主要包括贵金属涂层^[18]、过渡金属碳化物和氮化物涂层^[19]、碳基涂层^[20-21]、导电聚合物涂层^[22]和 MAX 相涂层^[23]。其中, $M_{n+1}AX_n$ (MAX) 相, 与传统的氮基、碳基涂层不同, 是一种新兴的金属陶瓷材料。20 世纪六七十年代, 科学家们^[24]提出了三元层状过渡金属碳化物或氮化物的概念, 后续的研究中又发现了许多类似相结构的化合物。直到 20 世纪 90 年代, Barsoum 等^[25]提出了较纯的 Ti_3SiC_2 的合成方法。2000 年, Barsoum 等^[26]对此类材料进行了全面描述, 并首次引入了“ $M_{n+1}AX_n$ 相”的概念, 由此 MAX 相开始越来越受到研究者的关注 (见图 2)。MAX 相作为一

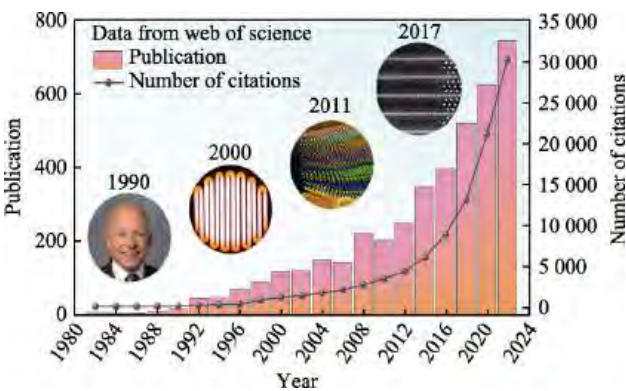


图 2 MAX 相发展历史及研究趋势
Fig.2 History and research trends of MAX phase

类具有独特层状结构六方晶系^[27-28], 层与层之间依靠 M 原子和 A 原子之间的金属键结合, M 为前过渡族金属元素, 主要包括 Ti、Nb、Zr、Hf、V、Mo、Ta 和 Cr^[29-32]; A 元素主要为 Al、Si、S、P、Ga、Ge 等 III B 和 IV B 族元素, 现也逐渐扩展到后过渡金属, 如 Au、Cu 和 Zn^[33]; X 主要为 C 和 N, 近几年中也有研究尝试将 B 作为 X 元素制备 MAX 相^[34] (见图 3)。根据化学计量比 n 的不同, MAX 相被分为了 211、312 和 413 相^[35-36], 如图 4 所示^[27], 三相的主要区别在于晶体结构中每两层 A 原子之间的 M 原子层层数分别为 2、3、4^[37]。近年来, MAX 相合金中还发现了一些较高 n 值的相, 如 $Ti_5Al_2C_3$ (523 相)^[38]、 Ta_6AlC_5 (615 相)^[39]、 $Ti_7Si_2C_5$ (725 相)^[40]等。MAX 相与陶瓷材料中的化学键不同, 具有混合的共价-离子-金属性质, 因而兼具金属特性, 如良好的导电导热性、可加工性、低硬度, 以及优异的耐蚀性、耐热性、抗氧化性等^[41], 使得 MAX 相涂层 (如 Ti_3SiC_2 涂层^[42]等) 应用于金属双极板表面能明显改善双极板的耐腐蚀性能和导电性, 在商业燃料电池中具有可观的应用前景。

本文重点综述了 MAX 相涂层的制备方法以及在金属双极板的应用研究进展, 主要详细地从 MAX 相涂层的制备方法、结构特性、电化学腐蚀性能测试方法、界面接触电阻测试以及导电耐蚀失效机制方面进行了阐述, 并展望了 MAX 相涂层在双极板改性亟待解决的问题和未来的主要研究方向。

Ti_3SiC_2 晶粒沿 $\langle 104 \rangle$ 方向择优生长。这种方法需要高温条件来促进 MAX 相的生成, 虽然能够得到 MAX 相, 但制备时所需的高温不仅增加了制备的难度, 而且容易出现较多的杂质相, 很难获得高纯度的 MAX 相涂层。

随后研究发现, 采用反应化学气相沉积(Reactive Chemical Vapor Deposition, RCVD)^[62], 即利用气相与固相(TiC_x 或 SiC) 之间的反应, 能够制备高纯的 Ti_3SiC_2 MAX 相。在此方法中, 首先通过 CVD 沉积 SiC , 热区温度维持在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$, 然后通过 RCVD 反应, 使用 SiC 和 H_2/TiCl_4 气体混合物反应形成新的含 Ti 层。若反应中 R 值($R=[\text{H}_2]/[\text{TiCl}_4]$) 较低, 则仅生成纯 TiC 亚层, 若 R 值较高, 则在较短的沉积时间内能够生成 Ti_3SiC_2 的连续亚层, 然而对于较长沉积时间内因固态扩散而导致的 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 和 TiC 亚层, 可通过重复该沉积顺序, 使 SiC 和中间相 TiSi_2 固态反应进一步转化为新的 Ti_3SiC_2 亚层, 以此获得高纯 Ti_3SiC_2 MAX 相。此方法虽然能够制备出高纯的 Ti_3SiC_2 MAX 相, 但对反应过程中 R 值的调控比较困难, 而且很难精准控制反应时间对固态扩散反应进度的影响。

CVD 法制备 MAX 相涂层过程相对比较复杂, 对制备条件要求苛刻, 如必须精确控制反应条件中的气体流量、温度和成分等参数, 增加了操作难度和设备的成本, 且制备过程中可能存在气体污染物等, 降低涂层的质量或影响设备的性能; CVD 法沉积制备 MAX 相涂层的温度较高, 较高的温度容易造成基体材料的回火, 限制了基体材料的应用; 另外, 还存在相纯度难以控制等弊端, 因此 CVD 法制备 MAX 相涂层技术并未得到大规模应用。

1.2 物理气相沉积法(PVD)

PVD 法是指在真空条件下利用气体放电技术, 在基体表面沉积涂层^[8]。对比上文 CVD 技术, PVD 具有沉积温度相对较低、设备简单、可实现多种体系 MAX 相涂层的大面积制备等优点, 是目前 MAX 相涂层制备的主要方法, 其中磁控溅射和阴极电弧是最主流的 2 类 PVD 制备 MAX 相涂层的技术。

Palmquist 等^[63]通过磁控溅射方法分别使用单一靶材和复合靶材溅射的方法在 $\text{MgO}(111)$ 基体上沉积制备了外延单晶纯 Ti_3SiC_2 MAX 相涂层。研究发现, 使用单一 Ti、Si、C60 固体靶材共溅射时, 在 $700\ ^\circ\text{C}$ 即可形成较纯的 Ti_3SiC_2 MAX 涂层; 而采用 Ti_3SiC_2 复合靶材溅射时, Ti_3SiC_2 MAX 涂层的成相温度要高于 $900\ ^\circ\text{C}$ 。这是由于采用复合靶材溅射时, 从 MAX 相复合靶材溅射出的粒子流成分与靶材成分比例存在差异, 即粒子流中不同元素具有不同角度和能量分布, 以及不同粒子在传输过程中不同的散射特性, 导致不同离子的溅射速率不同, 最终导致在基体表面得到的

涂层元素比例与理想比例有所偏差^[36]。为消除这种成分比例的偏差, 需要在涂层沉积过程中利用额外的靶材进行成分补偿, 如溅射 Ti_3SiC_2 复合靶材制备 Ti_3SiC_2 涂层时, Ti 元素的沉积速率较低, 需要额外利用 Ti 靶材来补偿制备过程中 Ti 元素的缺少, 以促进纯 MAX 相涂层的生成。这种方法虽然工艺简单, 但是制备的 MAX 相纯度不高。相比于溅射复合靶材的方法, 共溅射单一固体靶材的方法不仅能精准地控制涂层中各元素的成分比例, 制备出高纯的 MAX 相, 而且还可以通过成分比例的变化来研究其对 MAX 相涂层成相规律的影响。目前通过单一元素固体靶材共溅射已制备出了多种 MAX 相涂层, 如 Ti_3SiC_2 ^[64]、 Ti_4SiC_3 ^[64]、 Ti_3AlC_2 ^[64]、 Ti_2AlC ^[65-68]、 Cr_2AlC ^[69-70]、 Ti_2AlN ^[71-72]、 V_2AlC ^[73]等。

另外, 研究者们还进一步发展了溅射 MA 合金靶材和单一碳源(碳氢气体或石墨靶材) PVD 法制备 MAX 相涂层。Abbas 等^[74]采用 TiAl 合金靶材和 C_2H_2 , 在不同温度下以中频磁控溅射的方法直接在 Si 和 SS316L 表面制备了 Ti_2AlC MAX 相涂层。结果显示, $500\ ^\circ\text{C}$ 下的沉积涂层具有均匀分布的尺寸各异的颗粒, 这些颗粒能够通过填充可用空间使涂层更加紧密, 从而在横纵 2 个方向上都是均匀致密, 但从横截面图可清楚观察到 Ti-Al-C 层底部和基体顶部之间存在 TiC 晶粒层(见图 6a~b); 在 $750\ ^\circ\text{C}$ 下沉积的 Ti-Al-C 涂层均匀无裂纹, TiC 层与 Ti-Al-C 层之间无明显界面(见图 6c、d)。较高的沉积温度, 会使 Al 元素蒸发或扩散, Ti-Al-C 层中的 Al 扩散至 TiC 层以及基体中, 结合形成 Ti_2AlC MAX 相, 涂层与基体间的结合力也得到提升。同时值得关注的是, $750\ ^\circ\text{C}$ 下沉积的涂层表面覆盖着致密、均匀分布的无裂纹球和变形的类球形晶粒, 对此现象该课题组曾采用了石墨靶材作为碳源, 对比研究了在 SS304 和 SS316L 表面沉积制备 Ti-Al-C 涂层^[75], 结果表明 SS304 的退火处理有助于 Ti-Al-C 涂层的垂直生长, 而 SS316L 的退火处理则有利于颗粒的水平生长, 同时随退火温度升高至 $700\ ^\circ\text{C}$ 时, 颗粒热能增加, 会在某些区域中团聚, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 下时, 原子扩散变得更加剧烈, 颗粒表面上形成大量细小且均匀分布的第二相白色沉淀物。

此外, 高功率脉冲磁控溅射(High Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS)是一种新型的磁控溅射方法。传统的磁控溅射通过直流电源提供电流和电压来产生等离子体, 促使靶材释放出金属离子, 沉积在基体上形成涂层, 而 HiPIMS 则使用高功率脉冲电源, 产生非常短暂但高能量的脉冲。HiPIMS 利用高峰值功率和低占空比的优点, 避免了磁控源承热能力不足而不能在高功率状态工作的限制, 在磁控溅射中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, 制备的薄膜具有涂层致密、表面光滑、膜基结合力强等优点^[76-77]。

Li 等^[78]对比研究了 HiPIMS 和直流溅射 (Direct Current Magnetron Sputtering, DCMS) 2 种方法在 Ti-6Al-4V 基体上沉积的 Ti-Al-C 涂层。结果表明, HiPIMS 高电离等离子体通量具有高动能, 获得了纳

米 TiAl_x 化合物, 而 DCMS 沉积的涂层则显示为非晶结构 (见图 7)。与 DCMS 相比, HiPIMS 离子能量足够大, 能够支持涂层的连续生长, 因而涂层具有更加致密的显微结构, 以及相对较强的结合力。此外, 在

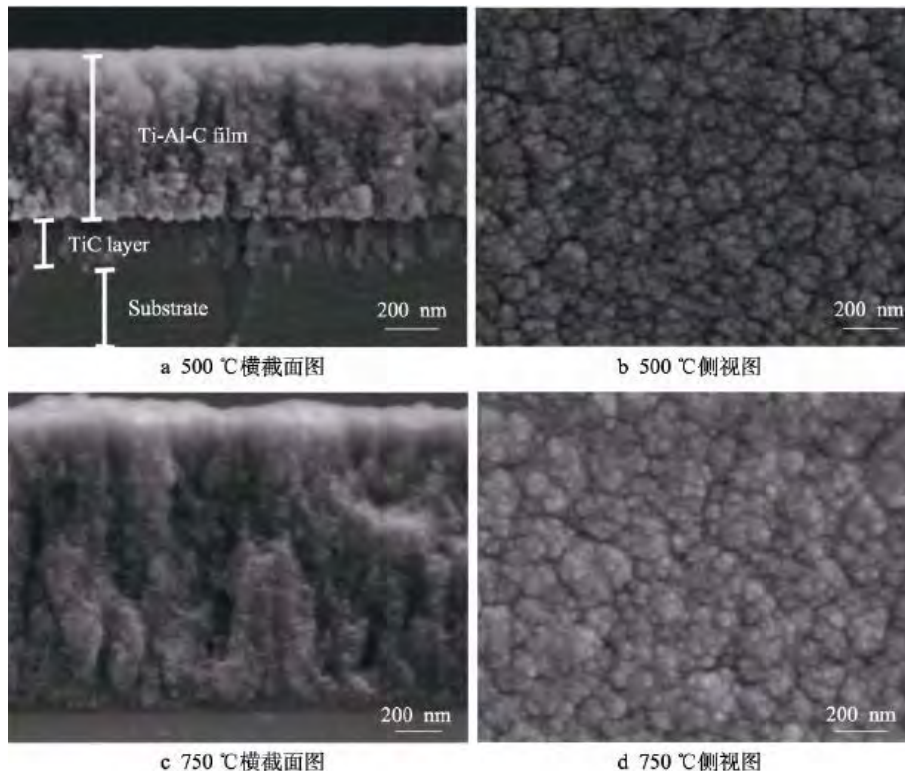


图 6 磁控溅射方法在 500、750 °C 下制备 Ti_2AlC MAX 相涂层的 SEM 图^[74]

Fig.6 SEM images of the Ti_2AlC MAX phase coatings deposited at 500 °C and 750 °C by magnetron sputtering: a) cross-sectional image at 500 °C; b) side view at 500 °C; c) cross-sectional image at 750 °C; d) side view at 750 °C^[74]

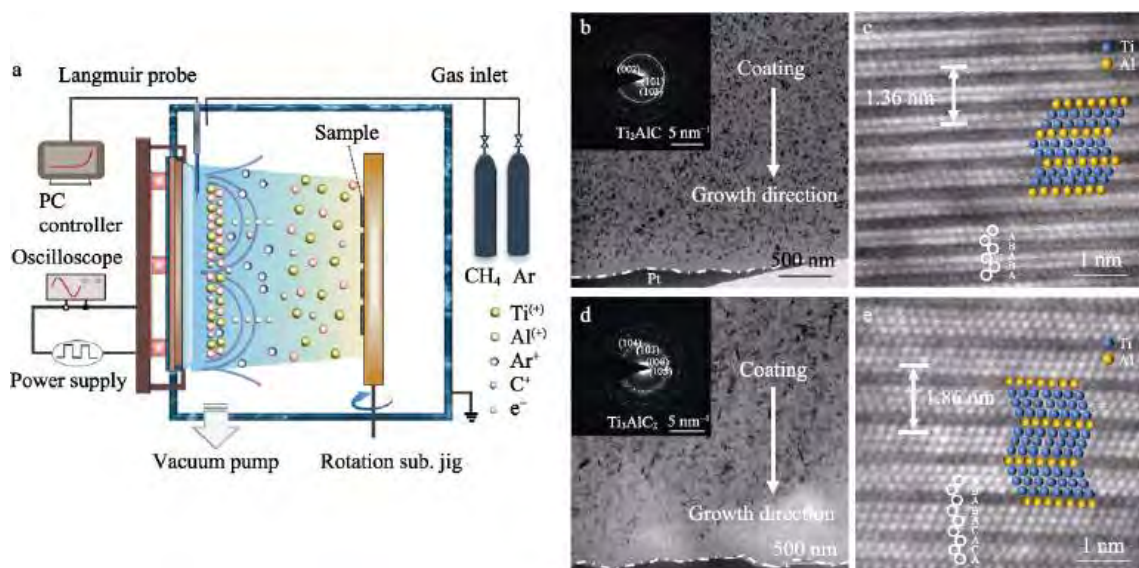


图 7 HiPIMS 磁控溅射系统示意图 (a)、退火 DCMS 涂层横截面的明场图像及相应的 SAED 图像 (b)、 Ti_2AlC 晶粒的原子排列 STEM 图像 (c)、退火 HiPIMS 涂层横截面的明场图像及相应的 SAED 图像 (d) 以及 Ti_3AlC_2 晶粒的原子排列 STEM 图像 (e)^[78]

Fig.7 Schematic diagrams of the HiPIMS magnetron sputtering system (a), bright-field image of annealed DCMS coating cross-section and corresponding SAED image (b), STEM image of atomic arrangement of Ti_2AlC grains (c), bright-field image of the annealed HiPIMS coating cross-section and corresponding SAED image (d) and STEM image of atomic arrangement of Ti_3AlC_2 grains (e)^[78]

700 °C 低温退火后, HiPIMS 促进了致密光滑的 Ti_3AlC_2 相涂层的生成 (见图 7e), 而 DCMS 涂层仅生成 Ti_2AlC (见图 7c)。Fu 等^[79]采用 HiPIMS 技术制备了 Ti_2AlC MAX 相涂层, 并与室温下沉积的非晶态 Ti-Al-C 涂层退火后形成的 Ti_2AlC MAX 相涂层进行对比。结果表明, HiPIMS 制备的 Ti_2AlC 涂层由于 Al 在其层状结构中的快速扩散, 在涂层表面形成致密的 Al_2O_3 层, 使得该涂层具有更好的抗氧化性和抗腐蚀性。以上试验表明, HiPIMS 方法有助于促进吸附原子在涂层表面进行扩散, 进而提升涂层的致密性和防护能力, 成为未来 PVD 沉积涂层的重要方法。但 HiPIMS 易受气压等因素的影响, 周定伟等^[80]采用 HiPIMS 技术在不同沉积气压下制备 Ti-Al-C 涂层, 随着气压的增加, 涂层的厚度和沉积速率呈现先增后减的趋势。因此有关 HiPIMS 制备涂层, 尤其在 MAX 相涂层方面, 沉积工艺参数、偏压等对涂层结构、性能等的影响仍需大量研究。

相比于磁控溅射技术, 阴极电弧沉积具有较高的阴极沉积速率。该方法通过在阴极表面产生高强度的电弧放电来制备涂层, 在此过程中, 阴极材料由电弧放电加热并蒸发, 形成高能的离子和中性原子, 然后沉积在基体表面形成涂层。制备过程中, 电弧释放的热量和能量可以促使涂层材料与基底发生扩散和交互作用, 从而实现涂层与基底的良好结合^[81]。

Rosen 等^[82]证明了阴极电弧是一种适合于制备 MAX 相涂层的方法。阴极电弧通过电场和磁场控制离子能量, 实现对微结构演变控制, 从而实现对涂层性质的控制。此外, 阴极电弧制备的 MAX 相涂层通常具有均匀致密的结构, 这有助于电子在涂层中传导, 进一步提高了涂层的导电性能。Rosen 等^[82]利用高电流脉冲阴极电弧沉积 Ti_2AlC 涂层, 通过来自 3 个独立阴极的交替等离子体脉冲实现对沉积物质通量比的高水平控制。结果表明, 在 900 °C 下实现了 Ti_2AlC 的外延生长。Guenette 等^[83]利用 3 个独立的 Ti 靶、Al 靶和 C 靶, 通过高电流脉冲阴极真空电弧沉积系统, 在加热到 900 °C 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) 单晶基片上, 沉积了 c 轴法向取向的 Ti_2AlC 涂层。结果表明, 尽管存在涂层元素组成的变化, 但所有涂层中都依然生成了 Ti_2AlC 相, 并在一些涂层中观察到六方 Ti, 以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) 基体、 Ti_2AlC (001) 相和六方 Ti (001) 之间存在很强的外延关系。

电弧复合磁控溅射技术, 则结合了电弧放电和磁控溅射 2 种方法的优势, 通过在阳极和阴极间施加高电压, 形成电弧放电。电弧放电产生的高温和高能量会使阳极材料蒸发或离子化, 并喷射到基体表面, 同时, 通过施加磁场, 可以控制离子的运动轨迹, 提高离子的动能和入射能量, 增强涂层的致密性和附着力。此外, 电弧复合磁控溅射技术制备的 MAX 相涂

层通常具有较高的硬度和抗磨损性能, 可以减少氧化和腐蚀介质等对涂层表面的损伤, 有助于提高其导电性和耐蚀性^[36]。Wang 等^[84-85]进一步创新发展了高离化电弧复合磁控溅射技术制备 MAX 相涂层。如图 8 所示, 电弧提供 M 位元素, 磁控提供 A 位元素, 通入碳氢等反应气体, 结合热处理, 获得了纯度高、致密性好的 Cr_2AlC MAX 相涂层。该方法解决了磁控溅射制备的 MAX 相涂层厚度薄和存在柱状晶导致涂层在高温水蒸气过程中发生氧化等问题。通过此方法制备出的 Cr_2AlC 涂层结构致密、无柱状晶结构、与钛合金等结合强度高^[2,86], 为实现 MAX 相涂层在高温防护、耐腐蚀等严苛环境下的应用提供了保障。

1.3 固相复合反应

固相反应是指通过固态互扩散使不同化合物之间发生反应, 根据反应机理, 可将其分为 2 种, 即涂层与基体之间的反应和涂层与涂层之间的反应^[87]。如涂层与基体反应制备 Ti_3SiC_2 时, 首先在 SiC 基体上沉积 Ti 膜, 随后经高温热处理, 在界面处得到 Ti_3SiC_2 ^[88]; 涂层与涂层反应中, 利用 Ti/AlN 多层膜, 经过 500 °C 热处理, 制备出纯 Ti_2AlN 相涂层^[89]等。

Wang 等^[90]对此制备方法进行了深入的研究, 针对高温限制基体的问题, 提出了采用低温沉积复合固相反应的思路, 实现对界面扩散与中间生成竞争相的控制, 解决了 MAX 相涂层成相区间窄容易出现杂质相、大面积均匀难制备的问题。于是以该研究思路为基础, Feng 等^[91]采用 TiAl 合金靶材并通入碳氢反应气体, 先反应生成 Ti-Al-C 涂层, 随后退火固相反应形成 Ti_2AlC 相, 制备出了纯度高达 90% 的 Ti_2AlC 涂层。此方法工艺简单易于控制, 无需制备 Ti_2AlC MAX 相沉积靶材, 大大降低了制备成本, 且制备的 MAX 相涂层结构、成分均匀且纯度高, 极大拓宽了 MAX 相涂层的成分窗口, 拓展了基体的选择, 相继在 SS316L、钛/锆合金等多种基体表面实现了大面积均匀、高纯度的 Cr_2AlC ^[92]、 Ti_2AlN ^[72] (见图 9) 等 MAX 相涂层的制备。

目前, 固相反应往往不需要过于精准的工艺, 降低了对沉积设备的要求, 并且此方法还能弥补 PVD 直接制备 MAX 相涂层的一些不足。但是, 在涉及二次热处理的反应中, 高温可能会导致宏观裂纹的出现, 如覃先德^[93]在 SS316L 基体上沉积 Ti-Al-C 涂层, 在 800 °C 热处理后观察到涂层表面产生较大裂纹, 降低了涂层的抗腐蚀性能。因此, 在此方法中如何降低涂层应力, 提高界面膜基结合力还需进一步研究。

1.4 喷涂法

喷涂分为热喷涂和冷喷涂。热喷涂是利用热能将喷涂材料熔化, 再经高速气流雾化后喷涂在基材表面形成涂层, 包括电弧喷涂、火焰喷涂和超音速火焰喷涂等方法^[94]。

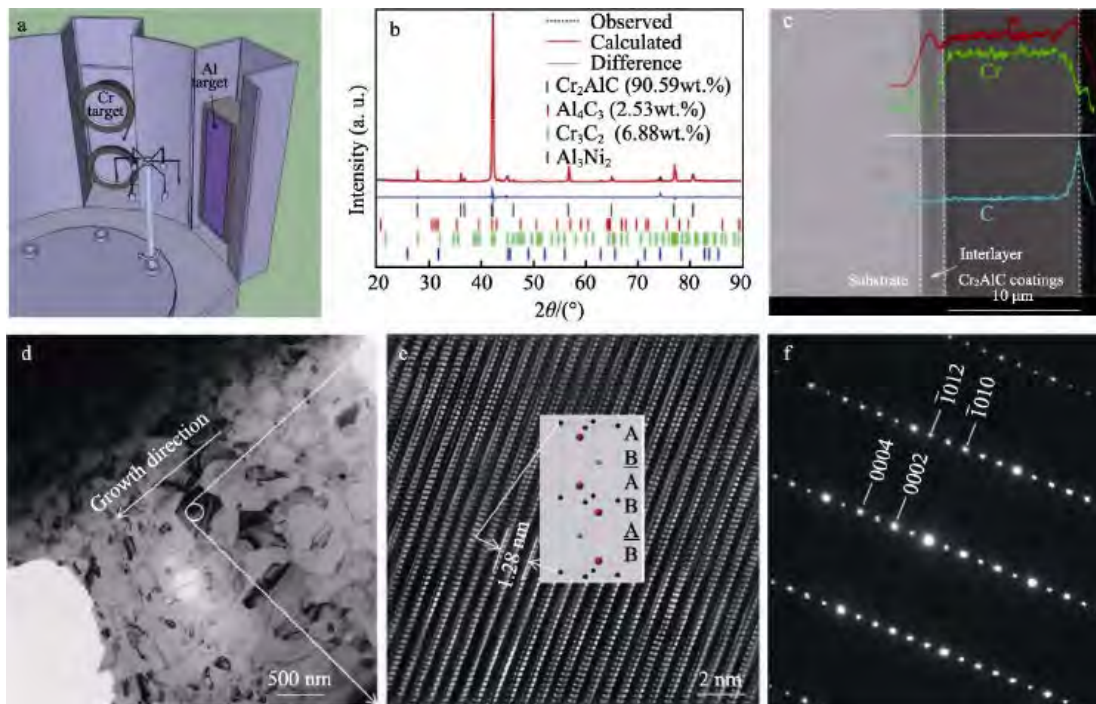


图 8 电弧复合磁控溅射方法制备的 Cr_2AlC MAX 相涂层: a) 涂层沉积系统示意图; b) Cr_2AlC 涂层的 XRD 图谱和 Rietveld 细化 (计算), 包括鉴定的杂质相; c) Cr_2AlC 涂层更高放大倍率的截面形貌和对应的 Cr (绿色)、Al (红色) 和 C (蓝色) 元素图; d) 低放大倍率下涂层的透射电镜明场图像; e) 圆形实线内颗粒的 HRTEM 图像, 以及显示 Cr_2AlC 晶胞的插入图像; f) 电子束平行方向的相应 SAED^[70]

Fig.8 Cr_2AlC MAX phase coating prepared by arc composite magnetron sputtering method: a) schematic diagrams of the coating deposition system; b) XRD patterns and Rietveld refinement (calculated) of the as-prepared Cr_2AlC coatings, including identified impurity phases; c) cross-sectional morphologies of the as-prepared Cr_2AlC coatings at higher magnification and corresponding Cr (green), Al (red), and C (blue) elemental maps; d) TEM bright-field image of the coating at low magnification; e) HRTEM image of the grain within the round solid line and the inserted image showing the unit cell of Cr_2AlC ; f) corresponding SAED with the electron beam parallel to the direction^[70]

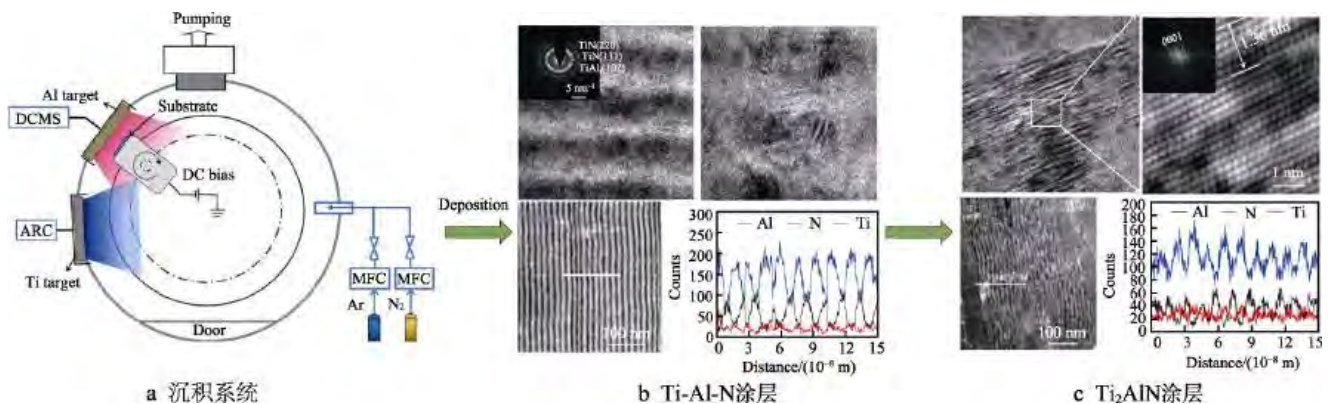


图 9 阴极电弧/溅射沉积结合热处理方法制备的 Ti_2AlN MAX 相涂层^[72]

Fig.9 Ti_2AlN MAX phase coating prepared by cathodic arc/sputter deposition combined with heat treatment^[72]: a) The hybrid deposition system; b) Ti-Al-N coating; c) Ti_2AlN coating

热喷涂通过将材料以粉末或线状形式加热至熔化或半熔化状态, 然后通过喷枪将其喷射到基材表面, 形成均匀、致密的涂层, 并且该方法操作灵活, 可在不同尺寸和形状的工件上进行喷涂^[94]。陈洋等^[95]使用超音速火焰喷涂法在高温镍合金上成功制备了厚度超过 200 μm 的 Cr_2AlC 涂层, 涂层均匀致密且与基体紧密结合。Frodelins 等^[96]采用超音速火焰喷涂方

法制备出了致密的 Ti_2AlC 涂层, 试验结果表明粉末粒度为 38 μm 的涂层与不锈钢基体结合良好, 且硬度为 3~5 GPa, 与块体 Ti_2AlC 硬度相近。然而, 采用热喷涂制备涂层时易产生气孔和金属氧化物, 导致涂层中存在较多的界面和缺陷, 从而影响电子在涂层中的传导, 使涂层的导电性较差, 以及加热效率低, 喷涂材料利用率低等缺陷致使该工艺仍需进一步完善^[94]。

冷喷涂是一种高速冲击喷涂技术,通过高速气流将喷涂材料加速,速度通常在 300~1 200 m/s 范围内。高速颗粒冲击基体表面时,会发生塑性变形和冷焊接,使得喷涂材料与基体表面结合,形成具有良好附着力的涂层^[94]。Gutzmann 等^[97]采用冷喷涂技术在不同基体上沉积了 Ti₂AlC 涂层。该研究首次证实了 MAX 相可以通过冷喷涂技术成功沉积。Maier 等^[98]采用冷喷涂方法在 Zry-4 合金表面成功制备 Ti₂AlC MAX 相涂层,结果表明,与 Zry-4 合金相比,涂层样品具有更高的硬度(800HK)以及优异的耐磨性、机械耐久性和抗氧化性,能够为核燃料包壳提供更高的事故耐受性。

通过冷喷涂,避免了 Ti₂AlC 原料出现任何的相变和氧化,有利于该 MAX 相涂层在后续应用中展现出最佳的性能。然而,Ti₂AlC 涂层制备过程中形成的紧密结合的颗粒,使冷喷涂方法可能更适合用于制备陶瓷等材料的涂层。因此冷喷涂在工业应用方面展现出的低氧化和保持初始微观结构等现象,是其他粉末沉积方法无法实现的独特优点,但是在材料体系和基体/涂层结合上,冷喷涂技术仍有很大的研究空间^[99]。

1.5 其他 MAX 相涂层制备方法

除了上述方法外,脉冲激光熔覆、激光熔融、置换固相反应等也被用于制备 MAX 相涂层。

脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)是一项用于制备各种复杂组分涂层的有效方法,利用脉冲激光的能量,将材料从靶材上蒸发或溅射,并在基体上形成涂层,具有较高能量,易于使涂层与靶材保持相同的化学计量比。然而研究人员在利用 PLD 制备 MAX 相涂层时,却发现其成功率较低。Phani 等^[100]通过 PLD 在 25~600 °C 下沉积 Ti-Si-C 涂层,结

果显示 Ti-Si-C 涂层的结晶度较低,600 °C 时的结晶度也仅为 50%,并且即使在结晶区也并未出现长程有序结构,并未生成 MAX 相。Hu 等^[101]也采用了 PLD 方法,但最终得到 TiC 等杂质相,并没有 Ti₃SiC₂ 生成。因此,PLD 技术虽然具有制备 MAX 相涂层的潜力,但有关如何得到预期涂层仍是一个有待解决的问题。

激光熔覆、置换固态反应则为 2 项新兴的制备方法。激光熔覆通过在基体上添加反应物,利用高功率密度激光束使反应物与基体表面熔合并快速凝固从而形成涂层^[94]。Richardson 等^[102]按化学计量元素粉末比在纯钛基材上涂覆 2Ti:Al:C 涂层,成功制备出了致密、黏合良好的复合涂层,证明了采用激光熔覆和元素粉末原料原位合成 MAX 相的可行性。目前有关激光熔覆制备 MAX 相涂层的研究较少,但激光熔覆 MAX 相涂层具有结合强度高、涂层致密、热影响区小等特点,使得该技术值得被进一步探索。

Fashandi 等^[103]采用置换固态反应(Substitutional Solid-State Reaction, SSSR),制备了 Ti₃AuC₂ 和 Ti₃Au₂C₂ 相。通过磁控溅射在 SiC 基体上先制备 60 nm 厚的 Ti₃SiC₂ MAX 相涂层,后在 Ti₃SiC₂ 表面溅射沉积 200 nm 厚的 Au 层,再经 670 °C 退火 12 h,使得 Au 原子扩散进入 Ti₃SiC₂ 晶格中,取代 Si 原子从而形成 Ti₃AuC₂。之后再通过 Ir 对 Ti₃AuC₂ 中的 Au 进行置换反应产生 Ti₃IrC₂。这种置换过程通常涉及晶格缺陷,如空位、间隙等。一般来说,置换反应是一个热力学驱动的过程,需要足够的温度和时间来克服反应物之间的活化能壁垒,但这种新型的 SSSR 为含有贵金属的 MAX 相的制备提供了一种新方法。

综上所述金属表面制备 MAX 相涂层的方法多种多样,每种方法都有自己的优点和弊端,详细内容见表 1。磁控溅射和阴极电弧技术是最为常见的制备涂

表 1 MAX 相涂层的不同制备方法
Tab.1 Different preparation methods for MAX phase coatings

Deposition method	Characteristics	Limitations	Ref.
Chemical vapor deposition	1) Easy availability of raw materials 2) Strong controllability: By controlling parameters such as the concentration and pressure of the reactive gases, the properties and thickness of the thin film can be controlled	1) Complex equipment: Specialized equipment such as reaction chambers, reactive gas supply systems, and heating systems, with high technical requirements and costs 2) Low production efficiency: Long reaction time and extended preparation cycles 3) High-temperature environment: Elevated temperatures can result in thermal stress and deformation issues for the substrate material	[29,58-62]
Magnetron sputtering	1) High production efficiency 2) Excellent coating uniformity: Uniform microstructure and dense nanocrystalline structure, providing strong adhesion and density	1) Limited material options: The use of metal or alloy materials is required 2) Annealing treatment: To enhance the coating's density and crystallinity, annealing treatment is needed, which adds complexity and cost to the process	[8,36,63,74-77]
Arc	1) High deposition rate 2) High density and crystallinity 3) Suitable for complex-shaped substrate materials	1) Requires a high vacuum environment 2) Coating thickness non-uniformity 3) Temperature sensitivity to substrate materials	[81-83]

表 1 (续)

Deposition method	Characteristics	Limitations	Ref.
Solid-State reaction	1) Simple process 2) Good controllability: The composition and structure of the coating can be controlled by adjusting reaction conditions and component ratios	1) Thermal stress issues: The high-temperature reaction involved in the solid-state reaction coating preparation may cause thermal stress and deformation problems for the substrate material	[87-91,93]
Spraying	1) Applicable for large-area coating 2) Low cost	1) Uneven coating quality: Coating quality is typically uneven, with variations in coating thickness and composition	[94-96,99]
Pulsed laser deposition	1) It allows for localized high-energy heating and rapid melting, enabling high deposition efficiency and rapid coating preparation	1) It requires advanced laser processing techniques and experience, and the quality and performance of the coating are influenced by the technical proficiency of the operator	[100-101]
Laser cladding	1) It typically exhibits excellent adhesion and can form stable coatings on the substrate	1) It has higher sensitivity to the thermal properties of the substrate material, requiring careful selection and pre-treatment of the substrate material	[94,102]
Substitutional solid-state reaction	1) It is suitable for a variety of combinations of substrate materials and coating materials, demonstrating good versatility	1) The adhesion of the coating may be weak, making it prone to peeling or detachment	[103]

层的方法，具有生产效率高和涂层致密性好的特点，但基体材料种类受限。喷涂法和置换固态反应适用于多种材料涂层的制备，但在涂层质量和结合力方面仍然有待提升。

2 MAX 相涂层在金属双极板中的应用

相较于其他用于双极板改性的涂层，MAX 相涂层往往能够表现出更加优异的导电耐蚀性能（见图 10 和表 2）。目前用于双极板改性的主要有 Ti-Al-C、Ti-Si-C、Cr-Al-C 3 类。Ti₂AlC 的室温电导率为 4.42×10⁶ Ω⁻¹·m⁻¹，是纯 Ti 的 2.1 倍，且在酸性和碱性溶液中均能保持良好的稳定性。胡洁琼等^[104]通过对电子态密度理论计算发现 Ti₃AC₂（A=Si、Sn、Al、Ge）各相在费米能级处均具有较高的电子态密度，使材料呈现出较强的金属性，Ti 的 3d 态，A 的 p 态和 C 的 2p 态电子影响了各相的电学性能和抗腐蚀性；以及 Cr₂AlC 优异的电导率、抗氧化性和耐腐蚀性，使之应用于双极板时，起到了良好的保护作用。

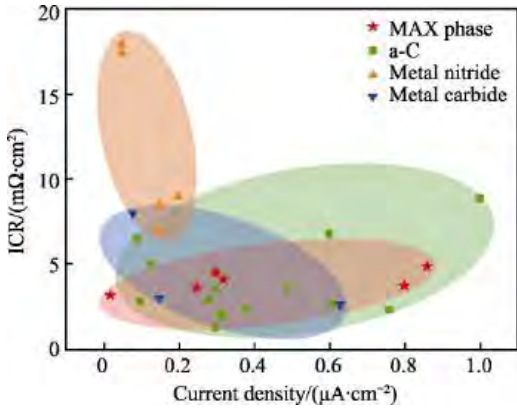


图 10 不同涂层对双极板导电耐蚀性能的影响^[74,84-85,101,105-106]
Fig.10 Effect of different coatings on the conductive corrosion resistance of bipolar plates^[74,84-85,101,105-106]

2.1 Ti-Al-C 涂层

在燃料电池双极板的应用中，MAX 相涂层改性双极板的 ICR 应维持在较低水平，根据美国能源部

表 2 MAX 相涂层对双极板导电耐蚀性能的影响
Tab.2 Effect of MAX phase coating on conductive corrosion resistance of bipolar plates

MAX phase coating	Deposition method	Electrolyte	Corrosion current density /(μA·cm ⁻²)	ICR/(mΩ·cm ²)	Ref.
Ti ₂ AlC	Magnetron sputtering	—	—	3.27	[74]
Ti ₃ AlC ₂	Magnetron sputtering	H ₂ SO ₄ + 2 mg/L F ⁻ (pH=3), 70 °C	0.80	3.73	[109]
Ti ₃ SiC ₂	Magnetron sputtering	0.5 mol H ₂ SO ₄ + 2 mg/L F ⁻ , 70 °C	0.86	4.85	[111]
Cr ₂ AlC	Arc composite magnetron sputtering	0.5 mol H ₂ SO ₄ + 5 mg/L HF, 80 °C	0.30	4.50	[85]
Cr ₂ AlC	Arc composite magnetron sputtering	0.5 mol H ₂ SO ₄ + 5 mg/L HF, 80 °C	0.02	3.16	[84]
Cr ₂ AlC	Magnetron sputtering	0.01 mol/L H ₂ SO ₄	0.24	—	[114]

2025 年 DOE(Department of Energy)标准, 140 N/cm^2 下 ICR 值应小于 $10\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 以确保高效的导电性和延长燃料电池的寿命。同时, 在 PEMFCs 的酸性条件下工作时, 双极板需具备良好的耐腐蚀性能, DOE 标准要求双极板的腐蚀电流密度 J_{corr} 应当小于 $1.0\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ [107]。

Abbas 等 [74] 通过中频磁控溅射技术在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备了 Ti_2AlC MAX 相涂层, 并将其应用于金属双极板测试。在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的涂层中存在高电阻率的 TiC 陶瓷相, 导致电导率较差, ICR 值甚至高于 SS316 ($123\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 而 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的涂层由

于形成 Ti_2AlC MAX 相, 具有良好的导电性能。根据第一性原理, MAX 相材料在费米能级处具有高电子密度 [108], $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉积的涂层具有很低的 ICR, 仅为 $3.27\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 远低于 DOE 标准 (见图 11)。

Lu 等 [109] 通过磁控溅射外加热处理在具有 TiC 扩散层的 SS304 上成功制备了 Ti_3AlC_2 MAX 相涂层。结果显示, 所有涂层样品均具有较低的 J_{corr} , 其中沉积态以及经过 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的涂层的 J_{corr} 值分别为 2.1×10^{-6} 、 4.7×10^{-7} 、 $4.4\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ (见图 12c)。随着 MAX 相的形成, 涂层的耐腐蚀性能得到提高, 满足 DOE 标准要求。在模拟 PEMFCs 环境中的恒电

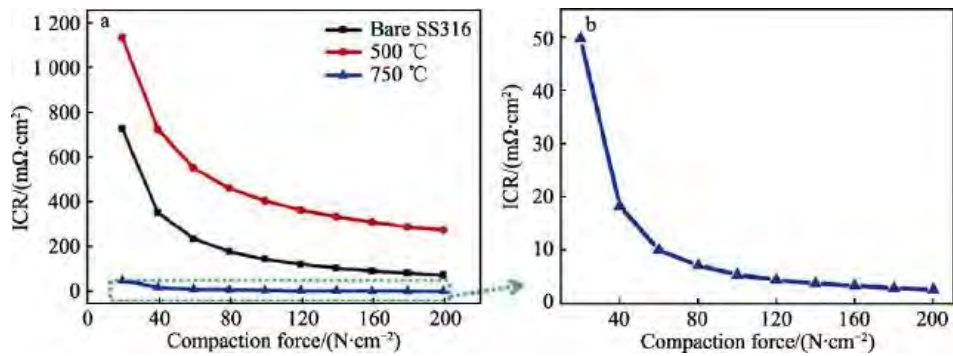


图 11 SS316 和在不同温度下沉积的 Ti_2AlC 涂层的 ICR (a) 及在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下沉积的 Ti_2AlC 涂层的 ICR (b) [74]

Fig.11 ICR of the bare SS and Ti_2AlC coating deposited at different temperatures (a) and ICR of the Ti_2AlC coating deposited at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) [74]

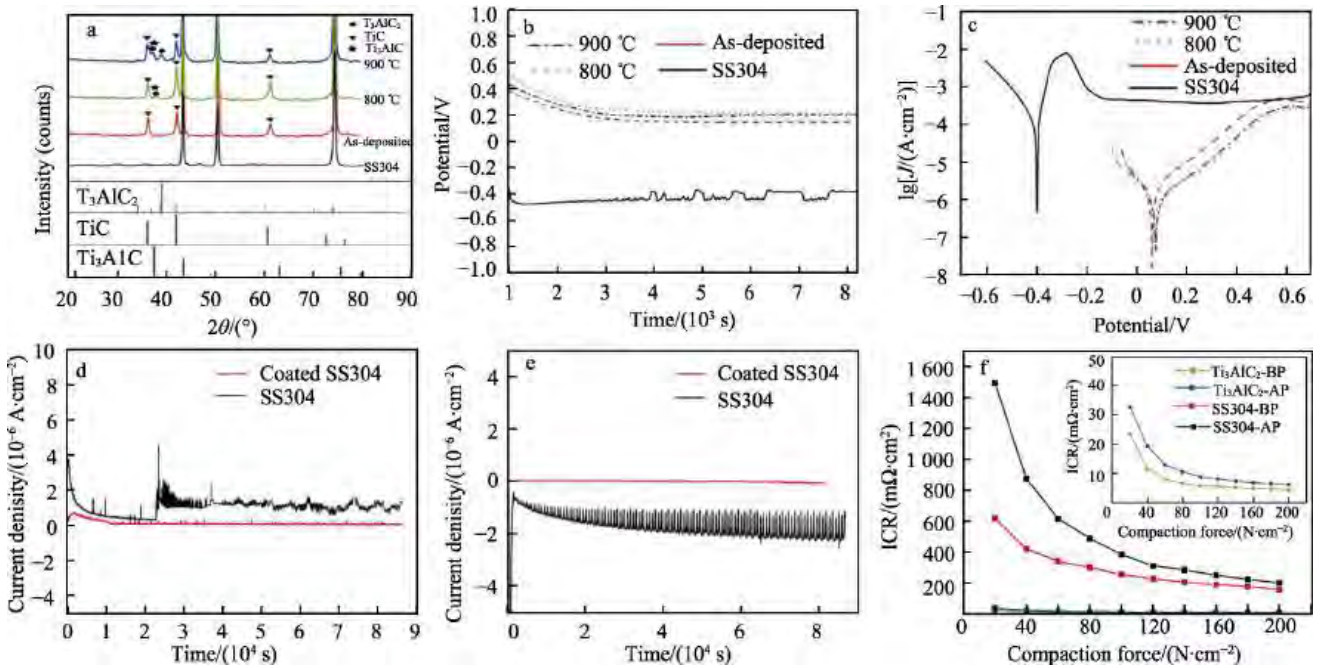


图 12 在 SS304 衬底上沉积的 Ti-Al-C 多层涂层的 XRD 图 (a), SS304 和 SS304 涂层样品在含 2 mg/L F^- 的 $\text{pH}=3\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 OCP (b) 和动电位极化曲线 (c), 在模拟阴极 (0.6 V , vs. SCE) (d) 和阳极 (-0.1 V , vs. SCE) (e) 环境中 24 h 的 SS304 和 Ti_3AlC_2 涂层的恒电位曲线, 在模拟 PEMFC 阴极环境中进行恒电位 (BP) 测试之前和恒电位 (AP) 测试之后 SS304 和 Ti_3AlC_2 涂层的 ICR (f) [109]

Fig.12 XRD patterns of Ti-Al-C multilayer coatings deposited on SS304 substrates (a), OCP (b) and potentiodynamic polarization curves (c) of bare SS304 and coated SS304 samples in $\text{pH}=3\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution containing 2 mg/L F^- , potentiostatic curves of bare SS304 and the Ti_3AlC_2 coated SS304 in simulated (d) cathodic (0.6 V vs. SCE) and (e) anode (-0.1 V vs. SCE) environments for 24 h and ICR of bare SS304 and Ti_3AlC_2 coated SS304 before potentiostatic (BP) and after potentiostatic (AP) tests in simulated PEMFC cathode environment (f) [109]

位极化测试中, 0.6 V (vs. SCE) 和 -0.1 V (vs. SCE) 下的平均电流密度分别为 8.0×10^{-7} 、 5.0×10^{-8} A/cm², 涂层显示出良好的耐腐蚀性和耐久性 (见图 12d~e)。此外, 涂层的导电性能也得到明显提升, 在 140 N/cm² 下的接触电阻仅为 $3.725 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (见图 12f), 相比于基体提高了 55 倍。

目前, 在双极板的应用中, 磁控溅射技术确实是制备 Ti-Al-C 涂层的常用方法之一。然而, 对于其他方法, 如化学气相沉积、物理气相沉积和等离子体增强化学气相沉积等技术制备的 Ti-Al-C 涂层, 在质子交换膜燃料电池工作环境下的导电耐蚀性能仍需深入研究。

2.2 Ti-Si-C 涂层

Ti₃SiC₂ 作为 MAX 相的典型代表, 因其独特的晶体结构和优异性能受到广泛关注^[110]。Lu 等^[111]采用脉冲磁控溅射技术在 SS304 上制备 Ti-Si-C 涂层, 经真空热处理生成 Ti₃SiC₂ 相。根据 XRD 图谱 (见图 13a), 退火后涂层中出现了 TiC 等杂质相, 随着退火温度的升高, Ti₃SiC₂ 相的衍射峰逐渐增多。所有涂层样品均表现出较低的 J_{corr} 值, 经 800 °C 和 900 °C 热处理后, J_{corr} 值分别为 7.15×10^{-7} 、 6.60×10^{-7} A/cm²。1 000 °C

退火后涂层的 J_{corr} 虽略微增加, 达到 7.38×10^{-7} A/cm², 但仍符合 DOE 标准, 表明涂层具有良好的防腐蚀性 (见图 13c~d)。

Ti-Si-C 涂层在模拟 PEMFCs 环境中具有良好的耐电化学腐蚀性, 随着 Ti₃SiC₂ MAX 相的生成, 涂层的 ICR 值也在不断减小 (见图 13b)。涂层在热处理过程中易产生 TiC, TiC 是高温结构材料的代表之一, 与 Ti₃SiC₂ 复合能够提高材料的力学、耐蚀和导电性能。试验中通过控制 Ti 靶上的加载电流来控制涂层中 C : Ti 的比例, 进而控制 TiC 相和 Ti₃SiC₂ 相的相对含量, 以此实现双极板耐蚀和导电性能的平衡, 该方法有利于获得更加符合双极板使用需求和综合性能更好的涂层。

Ti-Si-C MAX 相涂层虽具有优异的性能, 如导电性能、高温稳定性等, 但其制备仍需要控制合适的成分比例和制备工艺, 以确保获得理想的金属双极板涂层结构和性能。此外, 与其他常用的涂层材料相比, 如 TiN、CrN^[112]等, Ti-Si-C MAX 相涂层的研究和应用还处于相对较早的阶段。尽管如此, 随着对质子交换膜燃料电池的需求不断增加和对高性能涂层的需求增长, Ti-Si-C MAX 相涂层的应用前景可能会得到进一步的拓展和研究。

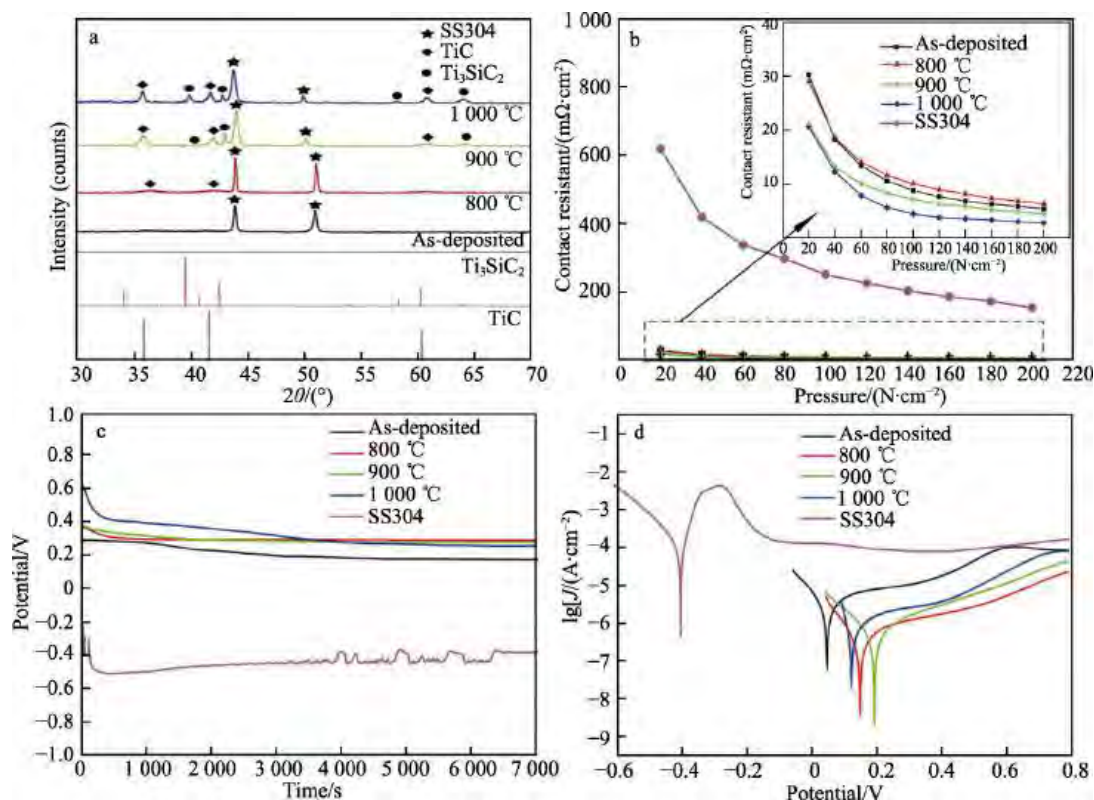


图 13 不同退火温度下 SS304 表面 Ti-Si-C 涂层的 XRD 图谱 (a)、涂层经过不同温度热处理后的 ICR (b)、经过不同温度热处理后的涂层在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 2 mg/L F⁻ 溶液中的开路电位测试 (c) 及动极化曲线图 (d)^[111]
Fig.13 XRD patterns of the Ti-Si-C coatings on SS304 at different annealing temperatures (a), ICR of the bare SS304 and coated SS304 at different annealing temperatures (b), comparison of open circuit potential against time (c) and potentiodynamic polarization curves of bare SS304 and coated SS304 samples (d)^[111]

2.3 Cr-Al-C 涂层

在 MAX 相中, Cr₂AlC 因其优异的抗氧化性和耐腐蚀性, 以及制备工艺简单、成相温度低等优点而备受关注。同时, Cr₂AlC 热膨胀系数为 13.3×10⁻⁶ K⁻¹ 与 SS316L 的 17×10⁻⁶ K⁻¹ 相差不大, 这不仅有利于提高基材和涂层之间良好的附着力, 还能抑制涂层在后续退火过程中可能出现的开裂现象^[113]。

Ma 等^[85]采用阴极电弧复合磁控溅射方法在 SS316L 表面制备 Cr-Al-C 涂层, 并在 550 °C 进行退火, 通过退火时间 (0~8 h) 调控晶化程度。电化学测试和 ICR 测试 (见图 14) 结果表明, 所有涂层均具有优异的耐腐蚀性和导电性。将退火 2 h (部分晶化) 和退火 8 h (完全晶化) 的涂层样品分别命名为 550 °C-2 h、550 °C-8 h, 与 550 °C-8 h 涂层 (3.0×10⁻⁷ A/cm²) 和 550 °C-2 h 涂层 (2.5×10⁻⁷ A/cm²) 相比, 沉积态涂层表现出最佳的耐腐蚀性, J_{corr} 最低 (1.2×10⁻⁷ A/cm²)。恒电位极化测试显示 (见图 14b), 沉积态和部分晶化涂层的电流迅速下降然后在 0.3 h 内逐渐稳定在较低水平, 而完全晶化涂层的电流密度较大且需要 6 h 才能形成稳定的钝化膜, 且极化过程中钝化膜存在溶解与修复的过程。沉积态样品表现出最佳的耐腐蚀性, 恒电位极化稳定电流密度为 3.7×10⁻⁷ A/cm², 远低于 SS316L 基板的腐蚀电流密度。同时, 根据 ICR 测试结果 (见图 14d), 所有涂

层样品均具有比 SS316L 更低的 ICR 值, 证明其导电性相较于 SS316L 得到了大幅度的提升。

此外, 该课题组^[84]采用电弧/溅射复合真空沉积系统结合长时间低温退火, 在 SS316L 上制备了不同晶面取向的 Cr₂AlC 涂层。试验中将沉积了不同时间 (20、40、60 min) 的过渡层的样品分别命名为 S20、S40、S60。根据动电极极化曲线 (见图 15a), 所有涂层样品均具有更高的 E_{corr} 和更低的 J_{corr}, 且 S60 样品的 J_{corr} (6.8×10⁻² μA/cm²) 明显低于其他样品。12 h 的恒电位极化结果显示 (见图 15b~c), S60 依然表现出了最佳的耐腐蚀性, 其平均电流密度为 9.0×10⁻³ μA/cm²。S60 具有最佳的耐腐蚀性可能与 Cr₂AlC 涂层呈现的 (103) 择优取向有关。所有涂层样品的 ICR 值均远小于 SS316L (见图 15d), 其中最低为 3.16 mΩ·cm²。恒电位极化 12 h 后, 由于涂层表面半导体钝化膜的形成, ICR 值略有增加, 但依然维持在较低水平。因此, Cr₂AlC 涂层被证明可有效降低 ICR, 并赋予 SS316L 优异的耐腐蚀性。

刘云等^[114]则以 SS304 为基体, 在其表面制备 Cr₂AlC MAX 相涂层, 结果显示, 该涂层的腐蚀电流密度为 2.43×10⁻⁷ A/cm², 相较于 SS304 下降了 2 个数量级; 恒电位极化后的阳极电流密度密度稳定在 2.3×10⁻⁷ A/cm², 阴极电流密度也下降至 2.44×10⁻⁸ A/cm², 表明 Cr₂AlC 涂层同样有利于提高 SS304 双极板的耐蚀性。

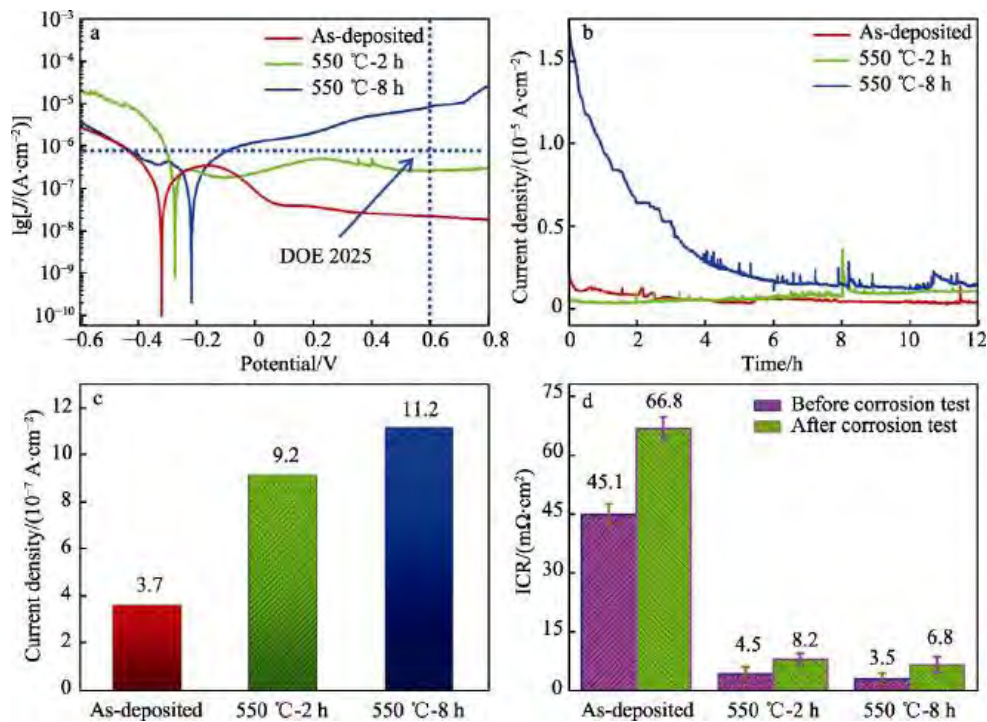


图 14 动电极极化曲线 (a)、涂层在 0.6 V (vs. SCE) 下长时间恒电位测试曲线 (b)、钝化电流密度 (c), 以及长时间恒电位试验前后样品的 ICR 值 (d)^[85]

Fig.14 Potentiodynamic polarization (a), long-time potentiostatic tests on coated SS316L with 0.6 V (vs. SCE) (b), passivated current densities (c) and ICR values of the samples before and after the long-time potentiostatic tests (d)^[85]

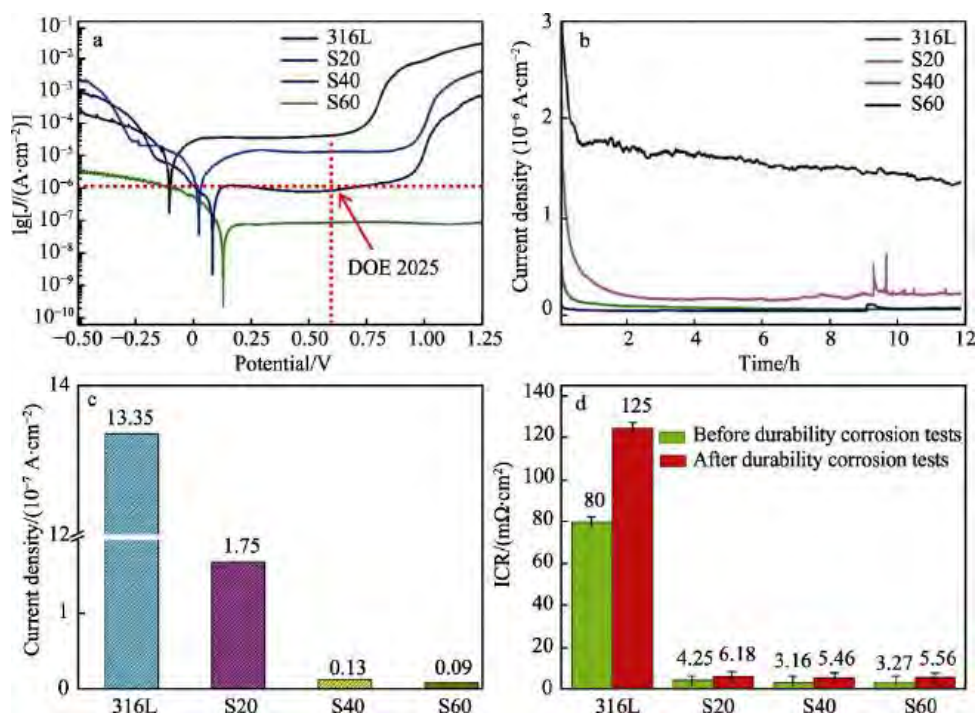


图 15 80 °C 酸性腐蚀电解液中的动电位极化曲线 (a)、SS 316L 和涂层样品进行 12 h 的长期恒电位测试 (b) 及相应的最终稳态电流密度 (c)、长时间恒电位试验前后样品的 ICR 值 (d) [84]

Fig.15 Potentiodynamic polarization curves observed in the acid corrosion electrolyte at 80 °C (a), long-time potentiostatic tests on bare and coated SS316L with 0.6 V (vs. Ag/AgCl), in acid corrosion electrolyte at 80 °C for 12 h (b), corresponding final stable current densities (c) and ICR values of the samples before and after the long-time potentiostatic tests (d) [84]

综上所述,国内外研究人员已通过不同的制备方法在金属双极板表面成功制备了多种体系的 MAX 相涂层,深入研究并获得了具有优异的导电耐蚀性能,详见表 2。耐蚀性方面多数能到 $1.0 \times 10^{-6} A/cm^2$ 以下,导电性能在 $10 m\Omega \cdot cm^2$ 以下,均能满足 DOE 2025 年的标准。

3 MAX 相涂层的损伤失效机理

3.1 MAX 相涂层的导电机理

首先,MAX 相中的金属元素 (M) 具有良好的导电性质,这些金属元素在晶体结构中形成导电路径,使得电子能够在涂层材料内部自由移动,从而实现导电性。其次,MAX 相中的 A 位元素和 X 位元素在某些情况下可以发生电子掺杂,通过调节材料的 A 位和 X 位元素的组成,可以改变其电子掺杂程度,从而对涂层的电导率产生影响。再者,MAX 相结构中,金属层和非金属层之间存在层间间隙,这些层间间隙为电子传输提供了通道,使电子能够在不同层之间进行跃迁^[36]。Lu 等^[109]在 TiC 扩散层上沉积 Ti_3AlC_2 涂层,虽然涂层中含有大量的 TiC 相,但细小的纳米晶 Ti_3AlC_2 颗粒分布在涂层表面以及掺杂在 TiC 结构中,当这些 MAX 相颗粒互相接触时,在涂层中形成导电通道,从而降低了涂层的接触电阻值,使得涂层具有优良的导电性。最后,根据第一性原理,MAX

相材料在费米能级 (E_f) 处具有较高的电子态密度,并具有优异的导电性。对于 Cr_2AlC 的 E_f 位于价带最大值以下的 Γ 点附近,在 E_f 、 $N(E_f)$ (费米能级 E_f 的总态密度) 下, Cr_2AlC 的有限态密度为 6.0 state/eV,所以 Cr_2AlC 涂层具有良好的导电性^[115]。费米能级处的电子态密度仅决定材料中载流子浓度,但载流子的迁移率同样对材料的导电性有着重要影响。例如,Cr 的 d 电子轨道与 Al 的 p 电子轨道基本处于填满状态,电子迁移率较低,因此 Cr_2AlC 的电导率要明显小于 Ti_2AlC ($N(E_f)$ 为 2.16 state/eV) 的电导率^[23]。

3.2 MAX 相涂层的耐腐蚀机制

在涂层耐腐蚀性方面,MAX 相涂层的高硬度和致密的结构可以提供物理屏障,阻止腐蚀介质渗透,从而保护基体不受腐蚀。Lu 等^[111]采用磁控溅射结合热处理制备 Ti_3SiC_2 涂层,高温热处理使得涂层间粒子互相扩散,形成了 TiC 钝化层,致密的涂层充当基体和电解质之间的物理屏障,有效地阻止腐蚀性离子渗透到基体中,提高了涂层的耐腐蚀性。同时,MAX 相涂层中的金属元素和非金属元素之间有着较高的化学键强度,使得 MAX 相涂层具有一定的化学惰性,涂层表面与腐蚀介质之间不容易发生化学反应。但这并不代表 MAX 相涂层对所有的腐蚀性介质都具有绝对的抵抗能力,具体的耐腐蚀性仍会受到涂层的组成、结构、环境等因素的影响。

正如不同结晶度的 MAX 相涂层, 耐腐蚀性有所不同, 这可能是由钝化膜的成分差异而引起的。Ma 等^[85]测得了 Cr₂AlC 涂层在恒电位测试后的沉积态涂层和完全晶化涂层的 HAADF-EDS 图谱 (见图 16)。对比发现, 经长时间恒电位测试后, 不同的样品表面发现了不同成分的钝化膜。沉积样品表明 (见图 16b、d), 在涂层表面的钝化膜中 Cr 元素较多, 而 Al 元素相对较少, 这意味着对于非晶态样品, 在 0.5 mol/L H₂SO₄+5 mg/L HF 溶液中, Al 元素比 Cr 元素更容易溶解。而对于完全晶化的样品 (见图 16f、h), 钝化膜中的 Al 元素比 Cr 元素多。两者相比, 非晶态涂层的钝化膜具有较高的 Cr 氧化物和较低的 Al 氧化物。钝化膜中高氧化铬是其具有高耐腐蚀性的原因, 而溶液中的 F 会破坏氧化铝的钝化膜。

涂层耐腐蚀性可归因于钝化膜的形成, 而钝化膜的形成则源于晶体取向原子堆积密度之间的差异。Ma 等^[84]发现 Cr₂AlC 涂层在不同的沉积时间下存在

(002) (103) 的择优取向, 通过密度泛函理论 (Density-Functional Theory, DFT) 讨论了 Cr₂AlC 涂层的腐蚀机理与其择优取向的关系。将单个氧原子置于 8 个不同的位点上: C 的顶 (T) 和桥 (B) 位点, Al 的顶 (T) 和桥 (B) 位点, 以及 (103) 模型表面 Cr 的顶 (T)、桥 (B)、FCC (F) 和 HCP (H) 空心位点 (见图 17a、b)。通过以下方法计算得出这些位点的吸附能 (E_{ads}):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab/O}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{O}_2}/2$$

其中, $E_{\text{slab/O}}$ 、 E_{slab} 和 E_{O_2} 分别为含有吸附氧模型的能量、不含吸附氧模型的能量和单个氧分子的能量。由于 (002) 面表面的 E_{ads} 为负值, 因而还计算了 (002) 模型的 FCC-中空 (F) 吸附位点的 E_{ads} 。计算结果表明, (103) 模型表面 Cr 的 F 位点的 E_{ads} 为负值最大, 表明 O 原子更喜欢吸附在该位点上 (见图 17c)。根据计算结果, 与 (002) 相比, (103) 优先取向的样品更容易形成氧化层, 因而具有优异的耐腐蚀性能。

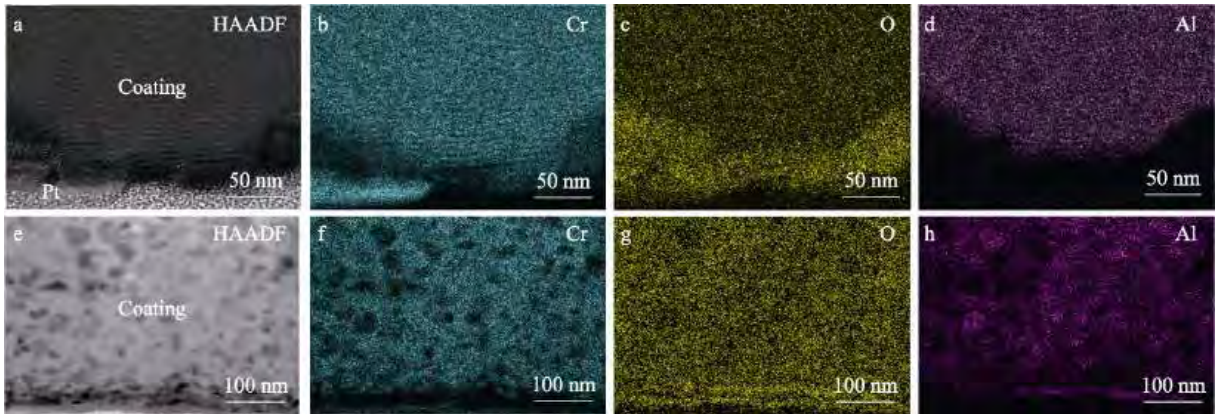


图 16 经过 12 h 恒电位极化测试后沉积态涂层的 HAADF 图像 (a) 和相应的 EDS 图 (b、c、d), 以及完全晶化涂层的 HAADF 图像 (e) 和相应的 EDS 图 (f、g、h)^[85]

Fig.16 HAADF images (a) of the as-deposited coating and the corresponding EDS mapping (b, c, d), after the 12 hours of potentiostatic test, HAADF images of the fully crystallized coating (e) and the corresponding EDS mapping (f, g, h)^[85]

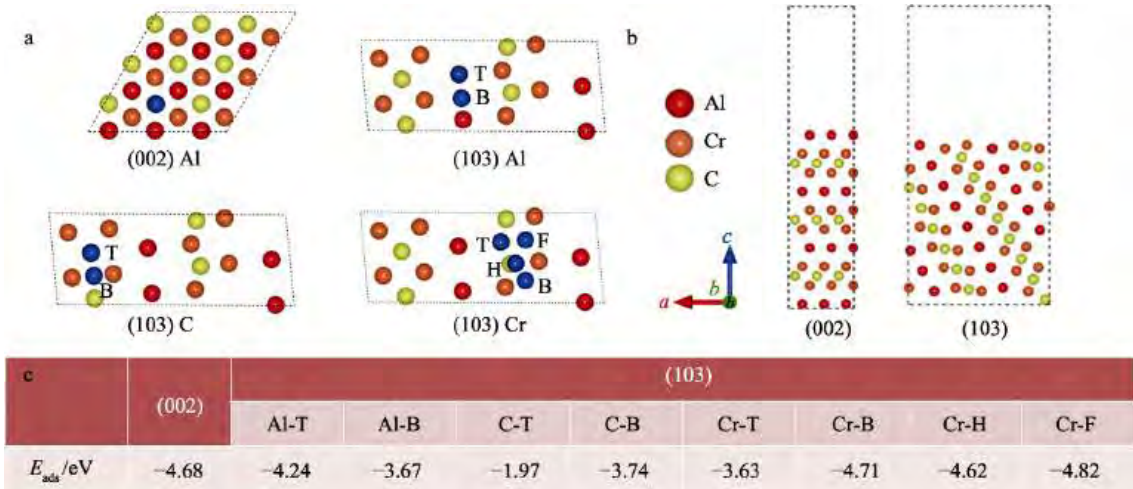


图 17 O 原子的吸附点 (a)、(002) 平面和 (103) 平面吸附模型 (b)、O 原子在 (002) 和 (103) 平面表面不同吸附位点的吸附能 (c)^[84]

Fig.17 Adsorption sites of O atom (a), adsorption models of (002) plane and (103) plane (b), adsorption energies of O atom absorbed on the surface of (002) and (103) planes at different adsorption sites (c)^[84]

4 结语及展望

目前,国内外研究人员已通过不同的制备方法、工艺技术,在金属双极板表面成功制备了多种体系的MAX相涂层,并研究了改性涂层对金属双极板的抗腐蚀性能和导电特性的影响,获得了具有优异耐腐蚀和低界面接触电阻的涂层极板,且国外已经实现了涂层的批量产业化应用。

然而,由于MAX相材料独特的晶体结构限制,制备高质量的MAX相涂层需要较高的温度。因此,在中低温($<600\text{ }^{\circ}\text{C}$)下实现高纯度、结构致密、元素均匀的MAX相涂层的制备仍然面临着挑战,解决这个问题对扩展MAX相涂层在温度敏感基体等应用领域的适用范围至关重要。此外,基体与涂层之间的热力学性能不匹配会导致残余应力的产生。涂层制备时入射粒子的高能量轰击,以及高温生长过程中产生的生长应力和热应力,可能导致涂层剥落和失效,从而降低涂层与基体的结合强度。这都直接影响涂层的长寿命和可靠服役性能。此外,国内目前主要集中在对平面金属板进行性能测试,而对于装堆后的极板的综合服役性能评测和稳定工程应用的研究尚未展开。由于金属极板尺寸较大且流道形状各异,导致MAX相涂层在制备过程中的结构、成分和厚度的均匀性存在差异。这为装堆后的综合服役性能测试也带来了挑战。针对上述问题,进一步提升MAX相涂层在双极板中的应用可从以下几个方面出发:

1) 考虑涂层制备直接受等离子体放电过程和粒子入射通量与动能等的影响,未来可以采用类似高功率脉冲磁控溅射、受控阴极电弧等PVD技术,提高固体靶材和反应气氛的离化率与离子能量,以突破MAX相复杂组元、化学配比、涂层厚度的精细调控;同时结合热力学和动力学协同作用,采用长时间的低温扩散路径,是探索高纯MAX相涂层低温高质量制备的思路。

2) 针对膜基结合强度的问题,未来可对基体表面进行处理,如氮化、刻蚀等,以提高涂层与基体之间的化学结合力和机械锚定效果;或是在涂层与基体间引入过渡层、梯度复合层等,通过控制成分和结构的变化来实现逐渐过渡,减缓涂层与基体之间的应力集中,从而提升界面间的结合力。

3) 围绕具体工况需求,针对不同形状与尺寸的金属极板材料,未来可考虑优先在极板表面制备涂层再进行冲压流道,从而满足涂层对双极板的长效防护,进而装堆测试时提高电堆的综合性能及其使用寿命,从而推动该材料技术的规模应用及其产业化发展。

参考文献:

[1] 殷卓成,王贺,段文益,等.氢燃料电池汽车关键技术

研究现状与前景分析[J].现代化工,2022,42(10):18-23.

YIN Z C, WANG H, DUAN W Y, et al. Research Status and Prospect of Key Technologies for Hydrogen Fuel Cell Vehicle[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(10): 18-23.

[2] MA G S, ZHENG Y P, ZHANG J Y, et al. Enhancing Hydrogen Evolution Reaction by Synergistically Coupling NiMo Alloy with Mo on Ni Foam[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 933: 167855.

[3] MA G S, GUO P, WANG S Y, et al. One-Step Plasma Nitriding Synthesis of $\text{Ni}_x\text{N}/\text{NF}$ ($x=3, 4$) for Efficient Hydrogen Evolution[J]. Applied Surface Science, 2021, 561: 149972.

[4] WANG Y, RUIZ DIAZ D F, CHEN K S, et al. Materials, Technological Status, and Fundamentals of PEM Fuel Cells - A Review[J]. Materials Today, 2020, 32: 178-203.

[5] YI P Y, ZHANG D, QIU D K, et al. Carbon-Based Coatings for Metallic Bipolar Plates Used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6813-6843.

[6] YI P Y, ZHANG D, PENG L F, et al. Impact of Film Thickness on Defects and the Graphitization of Nanoscale Carbon Coatings Used for Metallic Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(40): 34561-34572.

[7] FU Y, LIN G, HOU M, et al. 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.

[8] LIU G Y, HOU F G, PENG S L, et al. Process and Challenges of Stainless Steel Based Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(5): 1099-1119.

[9] ANTUNES R A, DE OLIVEIRA M C L, ETT G, et al. Carbon Materials in Composite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review of the Main Challenges to Improve Electrical Performance[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 2945-2961.

[10] BAI C Y, WEN T M, HOU K H, et al. The Bipolar Plate of AISI 1045 Steel with Chromized Coatings Prepared by Low-Temperature Pack Cementation for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(3): 779-786.

[11] KUAN H C, MA C C M, CHEN K H, et al. Preparation, Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Composite Bipolar Plate for a Fuel Cell[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134(1): 7-17.

[12] WU S D, YANG W M, YAN H, et al. A Review of Modified Metal Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(12): 8672-8701.

- [13] MAWDSLEY J R, CARTER J D, WANG X P, et al. Composite-Coated Aluminum Bipolar Plates for PEM Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 106-112.
- [14] MODANLOO V, TALEBI-GHADIKOLAEI H, ALIMIRZALOO V, et al. Fracture Prediction in the Stamping of Titanium Bipolar Plate for PEM Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(7): 5729-5739.
- [15] LI H, GUO P, ZHANG D, et al. Interface-Induced Degradation of Amorphous Carbon Films/Stainless Steel Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 469: 228269.
- [16] LV J L, LIANG T X, WANG C. Comparison of Corrosion Behavior between Coarse Grained and Nanocrystalline Ni Fe Alloys in Chloride Solutions and Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environment by EIS, XPS and Raman Spectra Techniques[J]. *Energy*, 2016, 112: 67-74.
- [17] LIU R X, JIA Q, ZHANG B, et al. Protective Coatings for Metal Bipolar Plates of Fuel Cells: A Review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(54): 22915-22937.
- [18] TAWFIK H, HUNG Y, MAHAJAN D. Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cell - A Review[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 755-767.
- [19] LI M C, LUO S Z, ZENG C L, et al. Corrosion Behavior of TiN Coated Type 316 Stainless Steel in Simulated PEMFC Environments[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(6): 1369-1380.
- [20] YI P Y, PENG L F, FENG L Z, et al. Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Using Conductive Amorphous Carbon-Coated 304 Stainless Steel Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(20): 7061-7066.
- [21] 孙贤伟, 李希超, 赵经香, 等. 质子交换膜燃料电池双极板防护涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(5): 26-36.
- SUN X W, LI X C, ZHAO J X, et al. Research Progress on Protective Coatings for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(5): 26-36.
- [22] JOSEPH S, MCCLURE J, CHIANELLI R, et al. Conducting Polymer-Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(12): 1339-1344.
- [23] WANG X H, ZHOU Y C. Layered Machinable and Electrically Conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 Ceramics: A Review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(5): 385-416.
- [24] NOWOTNY V. Strukturchemie Einiger Verbindungen Der Übergangsmetalle Mit Den Elementen C, Si, Ge, Sn[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1971, 5: 27-70.
- [25] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(7): 1953-1956.
- [26] BARSOUM M W. The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, 28(1/2/3/4): 201-281.
- [27] ZHANG Z, DUAN X M, JIA D C, et al. On the Formation Mechanisms and Properties of MAX Phases: A Review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(7): 3851-3878.
- [28] DUAN X J, FANG Z, YANG T, et al. Maximizing the Mechanical Performance of Ti_3AlC_2 -Based MAX Phases with Aid of Machine Learning[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(8): 1307-1318.
- [29] 叶滨, 吕会议, 陈青云, 等. MAX 相金属陶瓷材料研究进展与展望[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 47(1): 83-96.
- YE B, LYU H Y, CHEN Q Y, et al. Research Progress and Prospect of MAX Phase Ceramic[J]. *Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition)*, 2021, 47(1): 83-96.
- [30] GUO C Y, DUAN X J, FANG Z, et al. A New Strategy for Long-Term Complex Oxidation of MAX Phases: Database Generation and Oxidation Kinetic Model Establishment with Aid of Machine Learning[J]. *Acta Materialia*, 2022, 241: 118378.
- [31] GUO C Y, WANG E H, LIU Y S, et al. Effect of Sn Doping Concentration on the Oxidation of Al-Containing MAX Phase (Ti_3AlC_2) Combining Simulation with Experiment[J]. *Fundamental Research*, 2022, 2(1): 114-122.
- [32] GUO C Y, WANG E H, WANG S Z, et al. Oxidation Mechanism of MAX Phases (Ti_3AlC_2 Powders) with and without Sn Doping[J]. *Corrosion Science*, 2021, 180: 109197.
- [33] FU L, XIA W. MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(4): 2001191.
- [34] ALI M A, HOSSAIN M M, UDDIN M M, et al. Physical Properties of New MAX Phase Borides M_2SB ($M = Zr, Hf$ and Nb) in Comparison with Conventional MAX Phase Carbides M_2SC ($M = Zr, Hf$ and Nb): Comprehensive Insights[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 1000-1018.
- [35] SOKOL M, NATU V, KOTA S, et al. On the Chemical Diversity of the MAX Phases[J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(2): 210-223.
- [36] 王振玉. Me-Al-C/N 陶瓷涂层的结构设计、制备与性能研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2017.
- WANG Z Y. Structural Design, Preparation and Properties of Me-Al-C/N Ceramic Coating[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology, Chinese Academy of

- Sciences, 2017.
- [37] 战再吉, 吕云巧, 王文魁. 三元层状化合物 MAX 相的研究进展[J]. 燕山大学学报, 2012, 36(3): 189-195.
ZHAN Z J, LYU Y Q, WANG W K. Review of Layered Ternary Compound MAX Phases[J]. Journal of Yanshan University, 2012, 36(3): 189-195.
- [38] LANE N J, NAGUIB M, LU J, et al. Structure of a New Bulk $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ MAX Phase Produced by the Topotactic Transformation of Ti_2AlC [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12): 3485-3491.
- [39] LIN Z J, ZHUO M J, ZHOU Y C, et al. Microstructures and Theoretical Bulk Modulus of Layered Ternary Tantalum Aluminum Carbides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(12): 3765-3769.
- [40] SCABAROZI T H, HETTINGER J D, LOFLAND S E, et al. Epitaxial Growth and Electrical-Transport Properties of $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$ Thin Films Synthesized by Reactive Sputter-Deposition[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(9): 811-814.
- [41] SUN Z M. Progress in Research and Development on MAX Phases: A Family of Layered Ternary Compounds[J]. International Materials Reviews, 2011, 56(3): 143-166.
- [42] HANSON W, PATEL M K, CRESPILO M, et al. Ionizing vs Collisional Radiation Damage in Materials: Separated, Competing, and Synergistic Effects in Ti_3SiC_2 [J]. Acta Materialia, 2019, 173(C): 195-205.
- [43] GOTO T, HIRAI T. Chemically Vapor Deposited Ti_3SiC_2 [J]. Materials Research Bulletin, 1987, 22(9): 1195-1201.
- [44] JACQUES S, DI-MURRO H, BERTHET M P, et al. Pulsed Reactive Chemical Vapor Deposition in the C-Ti-Si System from $\text{H}_2/\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$ [J]. Thin Solid Films, 2005, 478(1/2): 13-20.
- [45] WILHELMSSON O, PALMQUIST J P, LEWIN E, et al. Deposition and Characterization of Ternary Thin Films within the Ti-Al-C System by DC Magnetron Sputtering[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 291(1): 290-300.
- [46] WALTER C, SIGUMONRONG D P, EL-RAGHY T, et al. Towards Large Area Deposition of Cr_2AlC on Steel[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(2): 389-393.
- [47] FRODELIUS J, EKLUND P, BECKERS M, et al. Sputter Deposition from a Ti_2AlC Target: Process Characterization and Conditions for Growth of Ti_2AlC [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(6): 1621-1626.
- [48] SCHNEIDER J M, MERTENS R, MUSIC D. Structure of V_2AlC Studied by Theory and Experiment[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(1): 013501.
- [49] EKLUND P, BECKERS M, FRODELIUS J, et al. Magnetron Sputtering of Ti_3SiC_2 Thin Films from a Compound Target[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007, 25(5): 1381-1388.
- [50] LOW I M, OO Z, PRINCE K E. Effect of Vacuum Annealing on the Phase Stability of Ti_3SiC_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(8): 2610-2614.
- [51] MAHMOUDI Z, TABAIAN S H, REZAIIE H R, et al. Synthesis of Ti_2AlC & Ti_3AlC_2 MAX Phases by Arc-PVD Using Ti-Al Target in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ Gas Mixture and Subsequent Annealing[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4968-4975.
- [52] LI J J, QIAN Y H, NIU D, et al. Phase Formation and Microstructure Evolution of Arc Ion Deposited Cr_2AlC Coating after Heat Treatment[J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 457-464.
- [53] HOPFELD M, GRIESELER R, KUPS T, et al. Thin Film Synthesis of Ti_3SiC_2 by Rapid Thermal Processing of Magnetron-Sputtered Ti-C-Si Multilayer Systems[J]. Advanced Engineering Materials, 2013, 15(4): 269-275.
- [54] GRIESELER R, HÄHNLEIN B, STUBENRAUCH M, et al. Nanostructured Plasma Etched, Magnetron Sputtered Nanolaminar Cr_2AlC MAX Phase Thin Films[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 997-1001.
- [55] ABDULKADHIM A, TO BABEN M, SCHNABEL V, et al. Crystallization Kinetics of V_2AlC [J]. Thin Solid Films, 2012, 520(6): 1930-1933.
- [56] RECH S, SURPI A, VEZZÙ S, et al. Cold-Spray Deposition of Ti_2AlC Coatings[J]. Vacuum, 2013, 94: 69-73.
- [57] STOLTENHOFF T, KREYE H, RICHTER H J. An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(4): 542-550.
- [58] NICKL J J, SCHWEITZER K K, LUXENBERG P. Gasphasenabscheidung Im System Ti-Si-C[J]. Journal of the Less Common Metals, 1972, 26(3): 335-353.
- [59] RACAULT C, LANGLAIS F, NASLAIN R, et al. On the Chemical Vapour Deposition of Ti_3SiC_2 from TiCl_4 - SiCl_4 - CH_4 - H_2 Gas Mixtures[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(15): 3941-3948.
- [60] PICKERING E, LACKEY W J, CRAIN S. CVD of Ti_3SiC_2 [J]. Chemical Vapor Deposition, 2000, 6(6): 289-295.
- [61] 杨钢宜, 李国栋, 熊翔, 等. 温度对 CVD 制备 Ti-Si-C 涂层中 Ti_3SiC_2 形成规律的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(5): 797-804.
YANG G Y, LI G D, XIONG X, et al. Effect of Temperature on the Formation Law of Ti_3SiC_2 in CVD Prepared Ti-Si-C Codeposited Coating[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(5): 797-804.
- [62] FAKIH H, JACQUES S, BERTHET M P, et al. The Growth of Ti_3SiC_2 Coatings onto SiC by Reactive Chemical Vapor Deposition Using H_2 and TiCl_4 [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3748-3755.
- [63] PALMQUIST J P, JANSSEN U, SEPPÄNEN T, et al. Magnetron Sputtered Epitaxial Single-Phase Ti_3SiC_2 Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(5): 835-837.
- [64] EKLUND P, BECKERS M, JANSSEN U, et al. The

- $M_{n+1}AX_n$ Phases: Materials Science and Thin-Film Processing[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(8): 1851-1878.
- [65] 李文涛, 王振玉, 张栋, 等. 电弧复合磁控溅射结合热退火制备 Ti_2AlC 涂层[J]. *金属学报*, 2019, 55(5): 647-656.
- LI W T, WANG Z Y, ZHANG D, et al. Preparation of Ti_2AlC Coating by the Combination of a Hybrid Cathode Arc/Magnetron Sputtering with Post-Annealing[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 55(5): 647-656.
- [66] WANG Z Y, MA G S, LI Z C, et al. Corrosion Mechanism of Ti_2AlC MAX Phase Coatings under the Synergistic Effects of Water Vapor and Solid NaCl at 600 °C[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109788.
- [67] LI W T, WANG Z Y, SHUAI J T, et al. A High Oxidation Resistance Ti_2AlC Coating on Zirlo Substrates for Loss-of-Coolant Accident Conditions[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 13912-13922.
- [68] WANG Z Y, LI W T, LIU Y R, et al. Diffusion-Controlled Intercalation Approach to Synthesize the Ti_2AlC MAX Phase Coatings at Low Temperature of 550 °C[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144130.
- [69] WANG Z Y, WANG C C, ZHANG Y P, et al. M-Site Solid Solution of Vanadium Enables the Promising Mechanical and High-Temperature Tribological Properties of Cr_2AlC Coating[J]. *Materials & Design*, 2022, 222: 111060.
- [70] WANG Z Y, MA G S, LIU L L, et al. High-Performance Cr_2AlC MAX Phase Coatings: Oxidation Mechanisms in the 900–1 100 °C Temperature Range[J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108492.
- [71] WANG Z Y, LI X W, LI W T, et al. Comparative Study on Oxidation Behavior of Ti_2AlN Coatings in Air and Pure Steam[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 9260-9270.
- [72] WANG Z Y, LIU J Z, WANG L, et al. Dense and High-Stability Ti_2AlN MAX Phase Coatings Prepared by the Combined Cathodic Arc/Sputter Technique[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1435-1442.
- [73] YUAN J, WANG Z Y, MA G S, et al. MAX Phase Forming Mechanism of M-Al-C (M=Ti, V, Cr) Coatings: In-Situ X-Ray Diffraction and First-Principle Calculations[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 143: 140-152.
- [74] ABBAS N, QIN X D, ALI S, et al. Direct Deposition of Extremely Low Interface-Contact-Resistant Ti_2AlC MAX-Phase Coating on Stainless-Steel by Mid-Frequency Magnetron Sputtering Method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 3338-3342.
- [75] ABBAS N, QIN X D, ALI S, et al. Study of Microstructural Variation with Annealing Temperature of Ti-Al-C Films Coated on Stainless Steel Substrates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 3186-3192.
- [76] 王振玉, 徐胜, 张栋, 等. N_2 流量对 HIPIMS 制备 TiSiN 涂层结构和力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2014, 50(5): 540-546.
- WANG Z Y, XU S, ZHANG D, et al. Influence of N_2 Flow Rate on Structures and Mechanical Properties of TiSiN Coatings Prepared by Hipims Method[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(5): 540-546.
- [77] ZUO X, ZHANG D, CHEN R D, et al. Spectroscopic Investigation on the Near-Substrate Plasma Characteristics of Chromium HiPIMS in Low Density Discharge Mode[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2020, 29(1): 015013.
- [78] LI Z C, ZHOU G X, WANG Z Y, et al. HiPIMS Induced High-Purity Ti_3AlC_2 MAX Phase Coating at Low-Temperature of 700 °C[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(11): 4673-4683.
- [79] FU J J, ZHANG T F, XIA Q X, et al. Oxidation and Corrosion Behavior of Nanolaminated MAX-Phase Ti_2AlC Film Synthesized by High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Annealing[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 213128.
- [80] 周定伟, 李忠昌, 王振玉, 等. HiPIMS 复合热处理制备高纯 Ti_2AlC MAX 相涂层[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(5): 236-245.
- ZHOU D W, LI Z C, WANG Z Y, et al. High Purity Ti_2AlC MAX Phase Coatings Deposited by HiPIMS Technique Combined with Subsequent Heat Treatment[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(5): 236-245.
- [81] SANDERS D M, ANDERS A. Review of Cathodic Arc Deposition Technology at the Start of the New Millennium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133/134: 78-90.
- [82] ROSVÉN J, RYVES L, PERSSON P O A \, et al. Deposition of Epitaxial Ti_2AlC Thin Films by Pulsed Cathodic Arc[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5): 56101-56101-2.
- [83] GUENETTE M C, TUCKER M D, IONESCU M, et al. Cathodic Arc Co-Deposition of Highly Oriented Hexagonal Ti and Ti_2AlC MAX Phase Thin Films[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(2): 766-769.
- [84] MA G S, ZHANG D, GUO P, et al. Phase Orientation Improved the Corrosion Resistance and Conductivity of Cr_2AlC Coatings for Metal Bipolar Plates[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 105: 36-44.
- [85] MA G S, YUAN J H, CHEN R D, et al. Balancing the Corrosion Resistance and Conductivity of Cr-Al-C Coatings via Annealing Treatment for Metal Bipolar Plates[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153670.
- [86] 柯培玲, 王振玉, 李晓伟, 等. 一种高纯强致密 MAX 相涂层的制备方法: CN107620033B[P]. 2020-10-27.
- KE P L, WANG Z Y, LI X W, et al. Preparation Method of A High Purity Strong Compact MAX Phase Coating: CN107620033B[P]. 2020-10-27.
- [87] 史沛然, 法涛. MAX 相薄膜制备技术的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(20): 30-33, 37.

- SHI P R, FA T. Research Progress of Preparation Technology of MAX Phase Film[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(20): 30-33, 37.
- [88] WANG Z C, TSUKIMOTO S, SAITO M, et al. SiC/Ti₃SiC₂ Interface: Atomic Structure, Energetics, and Bonding[J]. Physical Review B, 2009, 79(4): 045318.
- [89] HÖGLUND C, BECKERS M, SCHELL N, et al. Topotaxial Growth of Ti₂AlN by Solid State Reaction in AlNTi(0001) Multilayer Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(17): 174106.
- [90] 汪爱英, 冯宗建, 柯培玲, 等. 一种基体表面的耐辐照防护涂层及其制备方法: CN103924203B[P]. 2016-06-01.
- WANG A Y, FENG Z J, KE P L, et al. A Radiation Resistant Protective Coating on the Surface of A Sbrstrate and Its Preparation Methods: CN103924203B[P]. 2016-06-01.
- [91] FENG Z J, KE P L, WANG A Y. Preparation of Ti₂AlC MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(12): 1193-1197.
- [92] 柯培玲, 刘京周, 汪爱英, 等. 一种 Cr₂AlC 相纯度可控的涂层制备方法, CN108330455A[P]. 2018-07-27.
- KE P L, LIU J Z, WANG A Y, et al. Coating Preparation Method with Adjustable Purity of Cr₂AlC, CN108330455A [P]. 2018-07-27.
- [93] 覃先德. 基于 MAX 相陶瓷涂层的燃料电池金属双极板表面改性研究[D]. 广东: 深圳大学, 2020.
- QIN X D. Research on Surface Modification of Metal Bipolar Plate of Fuel Cell Based on MAX Phase Film[D]. Guangdong: Shenzhen University, 2020.
- [94] LEI X, LIN N M. Structure and Synthesis of MAX Phase Materials: A Brief Review[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2022, 47(5): 736-771.
- [95] 陈洋, 储茂友, 王力军, 等. 超音速火焰喷涂制备 Cr₂AlC 涂层组织性能研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(4): 568-573.
- CHEN Y, CHU M Y, WANG L J, et al. Microstructure and Performance of Cr₂AlC Coatings Deposited by HVOF Spraying[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(4): 568-573.
- [96] FRODELIUS J, SONESTEDT M, BJÖRKLUND S, et al. Ti₂AlC Coatings Deposited by High Velocity Oxy-Fuel Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 5976-5981.
- [97] GUTZMANN H, GÄRTNER F, HÖCHE D, et al. Cold Spraying of Ti₂AlC MAX-Phase Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(2): 406-412.
- [98] MAIER B R, GARCIA-DIAZ B L, HAUCH B, et al. Cold Spray Deposition of Ti₂AlC Coatings for Improved Nuclear Fuel Cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 712-717.
- [99] ASSADI H, KREYE H, GÄRTNER F, et al. Cold Spraying - A Materials Perspective[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 382-407.
- [100] PHANI A R, KRZANOWSKI J E, NAINAPARAMPIL J J. Structural and Mechanical Properties of TiC and Ti-Si-C Films Deposited by Pulsed Laser Deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2001, 19(5): 2252-2258.
- [101] HU J J, BULTMAN J E, PATTON S, et al. Pulsed Laser Deposition and Properties of M_{n+1}AX_n Phase Formulated Ti₃SiC₂ Thin Films[J]. Tribology Letters, 2004, 16(1): 113-122.
- [102] RICHARDSON P, CUSKELLY D, BRANDT M, et al. Microstructural Analysis of In-Situ Reacted Ti₂AlC MAX Phase Composite Coating by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125360.
- [103] FASHANDI H, DAHLQVIST M, LU J, et al. Synthesis of Ti₃Au₂C₂, Ti₃Au₂C₂ and Ti₃IrC₂ by Noble Metal Substitution Reaction in Ti₃SiC₂ for High-Temperature-Stable Ohmic Contacts to SiC[J]. Nature Materials, 2017, 16: 814-818.
- [104] 胡洁琼, 谢明, 陈家林, 等. Ti₃AC₂ 相(A=Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2017, 66(5): 264-273.
- HU J Q, XIE M, CHEN J L, et al. First Principles Study of Electronic and Elastic Properties of Ti₃AC₂(A = Si, Sn, Al, Ge) Phases[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(5): 264-273.
- [105] 李伟, 李争显, 刘林涛, 等. 质子交换膜燃料电池金属双极板表面改性研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 81-89.
- LI W, LI Z X, LIU L T, et al. Research Progress on Surface Modification of Metal Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 81-89.
- [106] 辛洋, 郭鹏, 李昊, 等. 质子交换膜燃料电池金属双极板改性碳基涂层技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 22-33.
- XIN Y, GUO P, LI H, et al. Research Progress of Carbon-Based Coating for Metal Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 22-33.
- [107] SONG Y S, PARK Y J. Genomic Characterization of Differentiated Thyroid Carcinoma[J]. Endocrinology and Metabolism, 2019, 34(1): 1-10.
- [108] EMMERLICH J, EKLUND P, RITTRICH D, et al. Electrical Resistivity of Ti_{n+1}AC_n (A = Si, Ge, Sn, n=1-3) Thin Films[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(8): 2279-2287.
- [109] LU J L, ABBAS N, TANG J N, et al. Synthesis and Characterization of Conductive Ceramic MAX-Phase Coatings for Metal Bipolar Plates in Simulated PEMFC Environments[J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108106.

(下转第33页)

- [59] NIE J H, ZHANG H, ZHANG D H, et al. Removal Mechanism of Laser Cleaning for Inorganic Thermal Control Coatings on Aluminum Alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 633: 157578.
- [60] 佟艳群, 陆勤慧, 周建忠, 等. 铝合金焊前激光清洗的等离子体光谱在线检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(1): 255-260.
- TONG Y Q, LU Q H, ZHOU J Z, et al. On-Line Plasma Spectrum Detection of Laser Cleaning of Aluminum Alloy before Welding[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(1): 255-260.
- [61] HAN W Z, CERRETA E K, MARA N A, et al. Deformation and Failure of Shocked Bulk Cu-Nb Nanolaminates[J]. *Acta Materialia*, 2014, 63: 150-161.
- [62] MEYERS M A. *Dynamic Behavior of Materials*[M]. New York: Wiley-Interscience, 1994: 99-122.
- [63] ZHAO W Y, WEI Y H, TASHIRO S, et al. Numerical Investigations of Arc Plasma Characteristic Parameters Evolution and Metal Properties in GMAW-Based WAAM of Al Alloy with an Integrated Model[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 99: 321-337.
- [64] YANG Y, JIANG Z, WANG C, et al. Effects of the Phase Interface on Initial Spallation Damage Nucleation and Evolution in Dual Phase Titanium Alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 731: 385-393.
- [65] 韦彦锦, 彭章祝, 陈亚. 高铁列车用 6005A 铝合金激光清洗技术分析[J]. *电力机车与城轨车辆*, 2020, 43(3): 71-75.
- WEI Y J, PENG Z Z, CHEN Y. Analysis on Laser Cleaning of 6005A Aluminum Alloy for High Speed Train[J]. *Electric Locomotives & Mass Transit Vehicles*, 2020, 43(3): 71-75.
- [66] ZHANG Y L, YAO Q, LONG W F, et al. Welding Defect and Mechanical Properties of Nanosecond Laser Cleaning 6005A Aluminum Alloy[J]. *Materials*, 2022, 15(21): 7841.
- [67] 任远, 王文涛, 金硕, 等. 激光清洗对铝合金轮胎模具表面性能的影响[J]. *应用激光*, 2020, 40(5): 901-906.
- REN Y, WANG W T, JIN S, et al. Effect of Laser Cleaning on the Surface Properties of Aluminum Alloy Tire Mold[J]. *Applied Laser*, 2020, 40(5): 901-906.
- [68] ZHU G D, WANG S R, CHENG W, et al. Investigation on the Surface Properties of 5A12 Aluminum Alloy after Nd: YAG Laser Cleaning[J]. *Coatings*, 2019, 9(9): 578.

(上接第 20 页)

- [110] 朱界, 张方舟, 谢有菊, 等. MAX 相 Ti_3SiC_2 高导电涂层的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(23): 23025-23032, 23039.
- ZHU J, ZHANG F Z, XIE Y J, et al. Research Progress in MAX Phase Ti_3SiC_2 Highly Conductive Coating[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(23): 23025-23032, 23039.
- [111] LU J L, ABBAS N, TANG J N, et al. Characterization of Ti_3SiC_2 -Coating on Stainless Steel Bipolar Plates in Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environments[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 105: 106490.
- [112] 关晓艳, 赵美艳, 史镐荣, 等. CrN 基复合薄膜研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(10): 80-93.
- GUAN X Y, ZHAO M Y, SHI G R, et al. Research Progress of CRN-Based Composite Films[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(10): 80-93.
- [113] TIAN W B, WANG P L, ZHANG G J, et al. Synthesis and Thermal and Electrical Properties of Bulk Cr_2AlC [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(5): 841-846.
- [114] 刘云, 任延杰, 陈荐, 等. 质子交换膜燃料电池不锈钢双极板表面 Cr_2AlC 涂层的制备与耐蚀性能[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, 43(1): 62-68.
- LIU Y, REN Y J, CHEN J, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Ternary Layered Compound Cr_2AlC Coating on 304 Stainless Steel for Bipolar Plates of PEMFC[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2023, 43(1): 62-68.
- [115] MO Y X, RULIS P, CHING W Y. Electronic Structure and Optical Conductivities of 20 MAX-Phase Compounds[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(16): 165122.