

Ru 合金化纯 Ti 电化学反应研究

高 强¹, 滕艾均¹, 康 强¹, 王 鹏¹, 张来启²

(1. 鞍钢集团北京研究院有限公司钒钛分院, 北京 102200; 2. 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要:研究了不同 Ru 含量合金化对纯 Ti 微观组织结构和电化学反应的影响, 以改善钛双极板在质子交换膜水电解环境中的耐蚀性和电导率。结果表明, 随着 Ru 含量的增加, α -Ti 等轴晶细化, 耐蚀性提高。韦伯阻抗出现在开路电位下阻抗谱的低频区域。当 Ru 含量低于 0.08% 时, 0.8 V vs Ref 极化 6 h 的钝化膜表现出 p 型半导体行为, 电导率保持恒定。

关键词:双极板; Ti; Ru; 微观结构; 耐蚀性

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)01-0040-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.01.006

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

The investigation of Ru alloying on the electrochemical behaviour of pure Ti

GAO Qiang¹, TENG Aijun¹, KANG Qiang¹, WANG Peng¹, ZHANG Laiqi²

(1. Vanadium and Titanium Branch, Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd, Beijing 102200, China; 2. State key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of pure Ti alloyed with different Ru content on the microstructure and electrochemical behaviour was studied for the need of further improvement in corrosion resistance and conductivity of titanium bipolar plates in proton exchange membrane water electrolysis environments. Results indicated that the α -Ti equiaxed grains were refined, the corrosion resistance was improved with the increase of Ru content. The Warburg impedance appeared in the low frequency region of impedance spectroscopy obtained at OCP. When the Ru content is below 0.08%, the passivation film formed by polarizing at 0.8 V vs Ref for 6 h exhibits p-type semiconductor behavior, and the conductivity remains constant.

Key words: Bipolar plates, titanium, ruthenium, microstructure, corrosion resistance

0 引言

近年来, 由于温室气体排放导致全球变暖日益严重, 对风能、太阳能、化学能等新能源的需求迫在眉睫。其中, 氢能作为一种化学能, 其燃烧的产物是水, 资源丰富, 效率高, 被认为是 21 世纪最有前途的清洁能源^[1]。在各种制氢方法中, 质子交换膜 (PEM) 水电解制氢因其电流密度高、产氢纯度高、响应速度快而备受关注^[2]。双极板作为质子交换膜系统的

关键部件之一, 成本占水电解槽成本的 35% ~ 40%^[3], 主要负责气体分子、水分子和电子的汇流, 长时间运行后容易被腐蚀。因此, 双极板需要较好的耐蚀性和高的电导率。

目前, 商业化应用中主要以不锈钢作为基材制造双极板。不锈钢在电解槽环境下的耐蚀性特别差, 在使用过程中必须使用涂层加以防护^[4]。氢脆的出现可能会在某些条件下导致涂层出现裂纹和缺陷, 从而加速不锈钢基材的腐蚀, 导致服役周期大大缩

收稿日期: 2024-06-13

作者简介: 高强, 1988 年出生, 男, 汉族, 内蒙古呼和浩特人, 博士生, 从事钛合金腐蚀相关方面研究工作, E-mail: gaoqi-angtuzuoqi@163.com。

短^[5], 此外涂层的使用也增加了双极板的制造成本。由于低透气性和相对良好的耐腐蚀性, 纯钛双极板有望在无涂层情况下使用。然而由于电解槽环境为氟离子和硫酸, 纯钛的耐蚀性有了一定的削弱^[6-7]。目前改善钛在氟离子和硫酸环境耐蚀性的方法包括表面改性和合金化。其中表面改性增加了双极板的制造成本, 不利于钛双极板的商业化推广^[8]。对于合金化, 添加少量 Ru 的 Ti 更容易钝化, 在硫酸中更耐腐蚀^[9]。然而, Ru 合金化纯 Ti 后在氟离子和硫酸的混合溶液中的耐腐蚀性的影响很少报道。此外, 由于纯钛表面很容易形成致密的氧化膜, 对它的导电性能造成不利影响。通过对 Ru 合金化纯 Ti 钝化膜的半导体特性研究, 来探究对其电导率的影响。在氟离子和硫酸环境下, Ru 合金化纯 Ti 钝化膜的半导体特性目前还尚无报道。

为此, 笔者试验制备了热轧 Ti-xRu 板材, 观察了不同含量 Ru 合金化纯 Ti 热处理后的微观组织。采用动电位极化、电化学阻抗谱(EIS)等方法对其腐蚀行为进行了研究。采用莫特-肖特基(Mott-Schottky)测试方法研究了钝化膜的半导体特性。

1 试验方法

所用材料的成分组成为 Ti-xRu($x=0, 0.02\%, 0.04\%, 0.08\%$)。在氩气气氛下, 在非自耗真空电弧炉中将纯 Ti(99.99%)和纯 Ru(99.99%)熔化, 并上下翻转五次, 得到成分均匀的纽扣锭。然后, 将纽扣锭熔化并注入模具中, 得到截面尺寸为 10 mm×10 mm 的吸铸锭。吸铸锭在 910 °C 下热处理 40 min, 热轧两道次, 得到厚度为 2 mm 的板材, 板材在 750 °C 下退火处理 60 min。

1.1 组织表征

采用线切割从板材上切割尺寸为 10 mm×

10 mm×2 mm 的样品。依次用 180[#]至 1 200[#] 的 SiC 砂纸对样品进行打磨, OP-S 溶液进行机械抛光, 去离子水和酒精对样品进行超声清洗, Kroll 试剂(各组分体积比 HF:HNO₃:H₂O=1:3:5)对试样进行腐蚀, 光学显微镜(OM)观察其微观组织结构。

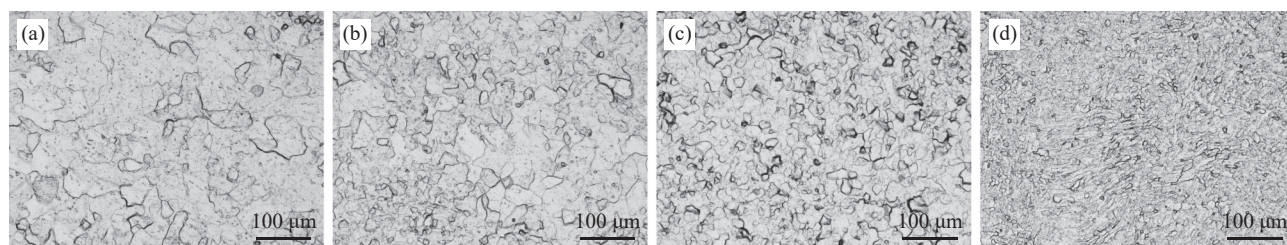
1.2 电化学试验

电化学测试采用三电极体系。用铜胶带将试样与导线连接, 并用丙烯酸树脂镶嵌获得工作电极, 采用上述相同的方法对电极的暴露面进行研磨和抛光。对电极是 Pt 箔, 参比电极(Ref)是 Ag/AgCl。开路电位(OCP)测量持续 1 500 s, 动电位极化测试在 0.5 mV/s 扫描速率下进行。EIS 测量分别在 OCP 和 0.8 V vs Ref 极化 6 h, 频率范围为 10 mHz~10 kHz, 正弦电位扰动为 10 mV 下进行。采用 ZsimpWin 软件对 EIS 结果进行拟合。选取 0.8 V vs Ref 极化 6 h 的工作电极进行 Mott-Schottky 测试, 电压范围为 -1~1.5 V vs Ref, 扫描速率为 50 mV/s 和固定频率为 1 kHz。使用较高的扫描速率从高电压到低电压进行扫描, 以避免氧化膜还原并保持钝化膜的厚度。所有测试都是在模拟质子交换膜电解水环境(0.5 mol/L H₂SO₄ 和 5×10⁻⁶ mol/L F⁻)中进行。

2 结果与讨论

2.1 金相组织

图 1 显示了不同含量 Ru 合金化纯 Ti 的金相组织结构。可以看到, Ru 合金化后的组织由等轴晶构成。由于 Ru 添加量低于 Ru 在 Ti 中的固溶极限^[10], 可以推测出等轴晶为 α -Ti。随着 Ru 含量增加, α -Ti 等轴晶尺寸逐渐减小。这表明, 当 Ru 合金化纯 Ti 时, Ru 具有细化 α -Ti 晶粒的作用。这可以解释为由于 Ru 原子半径比较大, 扩散速率缓慢, 从而阻碍了热轧退火时 α -Ti 再结晶晶界的迁移^[11]。



(a) 0; (b) 0.02%; (c) 0.04%; (d) 0.08%

图 1 不同含量的 Ru 合金化纯 Ti 的金相组织

Fig. 1 The OM microstructure of Ti alloyed with different Ru contents

2.2 开路电位和动电位极化

图 2 显示了不同含量 Ru 合金化纯 Ti 的开路电位和动电位极化曲线。从图 2(a)可以看到, OCP

随着 Ru 含量增加而升高, 这表明从热力学角度来看, Ru 的加入提高了 α -Ti 的耐蚀性。而且不同 Ru 含量合金化纯 Ti 的 OCP 都可以快速进入稳态。这

表明,由于钛与氧之间的高亲和力,钝化膜很容易形成。从图 2(b)可以看到,随着电位从自腐蚀电位(E_{corr})升高,动电位极化曲线呈现出活化区、活化钝化区、钝化区和过钝化区的特征。钝化区电位范围基本相同,从 0.1 V 到 1.5 V,如虚线标记所示。这表明 Ru 的加入对 α -Ti 钝化区电位范围的影响可以忽略不计。通过塔菲尔外推法获得的 E_{corr} 和自腐蚀

电流密度(I_{corr})如表 1 所示。由表 1 可知,随着 Ru 含量增加, E_{corr} 增加,而 I_{corr} 降低。因此从动力学角度来看,Ru 的加入提高了 α -Ti 的耐蚀性。据报道,Ti 晶粒尺寸细化有助于晶界附近电子活性的提高,导致表面更具反应性,从而形成稳定的无源氧化膜。因此,由于 Ru 的加入细化了 α -Ti 的晶粒尺寸,耐腐蚀性也相应提高。

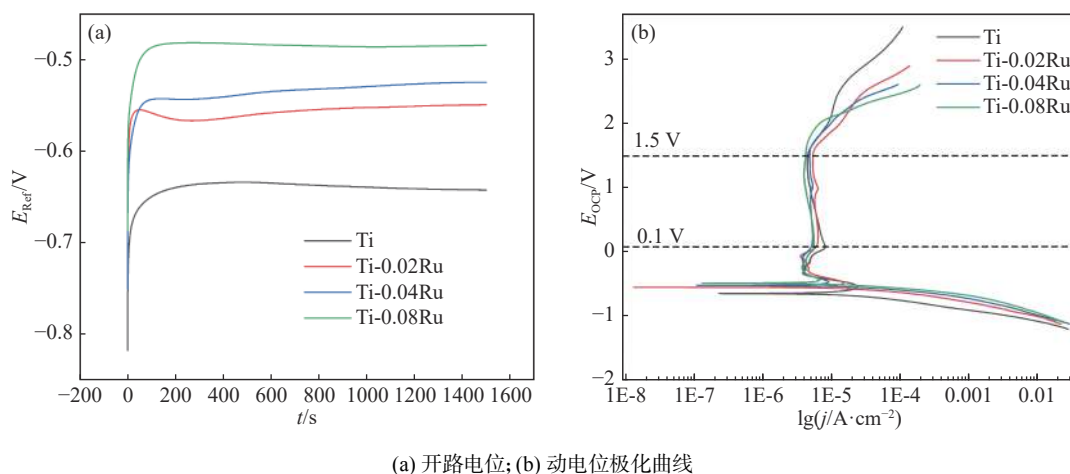


图 2 不同含量的 Ru 合金化纯 Ti 的开路电位和动电位极化曲线

Fig. 2 The curves of open circuit potential and potentiodynamic polarization of Ti alloyed with different Ru contents

2.3 电化学阻抗谱

图 3 显示了在 OCP 下,不同 Ru 含量合金化纯 Ti 后的 EIS 曲线。如图 3(a)所示,能斯特图由高频区域的一个半圆弧和低频区斜率接近 1 的直线组成。从波特图中的相位角曲线仅有单个峰也可以进一步确定仅有一个半圆弧,如图 3(b)所示。从理论上来看,半圆的直径表示材料在电解质溶液中的耐腐蚀性。直径越大,耐腐蚀性越好。可以看出,半圆的直径随着 Ru 含量增加而增加,这表明 α -Ti 的耐腐蚀性逐渐增强。在低频区域中存在斜率接近 1 的直线,

表明等效电路中存在韦伯阻抗。韦伯阻抗的存在意味着在电极附近出现了浓差极化,扩散控制将超过电化学控制。

表 1 不同含量的 Ru 合金化纯 Ti 的 E_{corr} 和 I_{corr}
Table 1 The E_{corr} and I_{corr} of Ti alloyed with different Ru contents

试样	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}} \times 10^5 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ti	-0.646	5.14
Ti-0.02Ru	-0.557	3.97
Ti-0.04Ru	-0.518	2.86
Ti-0.08Ru	-0.485	0.122

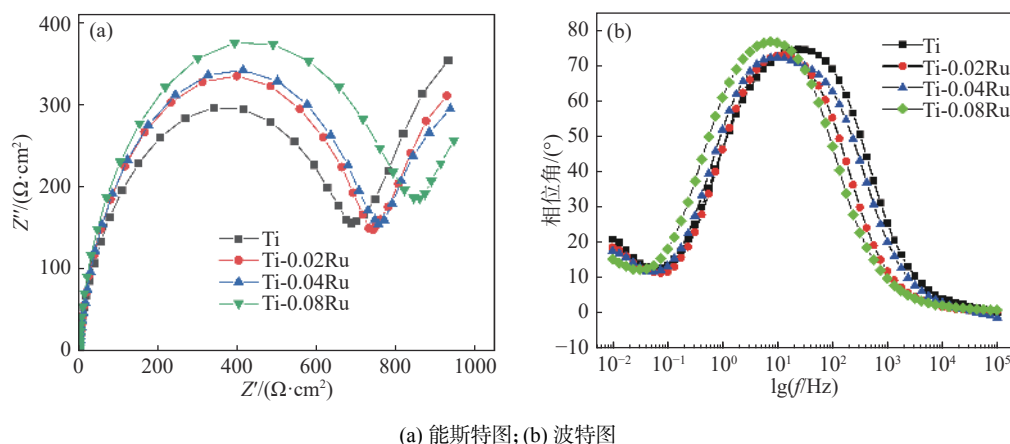


图 3 不同含量的 Ru 合金化纯 Ti 的能斯特图和波特图

Fig. 3 EIS curves of Ti alloyed with different Ru contents at OCP

等效电路用于拟合 EIS, 如图 4 所示。拟合结果如表 2 所示。在该电路中, R_s 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻和电荷转移电阻。 Q_{dl} 对应于双电层的恒定相位元件(CPE), W 是韦伯电阻。卡方值 (χ^2) 在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 范围内表明拟合质量良好。使用 CPE 代替电容器是因为电容的频率依赖于许多潜在因素, 例如表面粗糙度、点缺陷分布等。阻抗 Z_{CPE} 可以由式 (1) [12] 定义:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n} \quad (1)$$

其中 ω 是角频率, C 是电容, $j^2 = -1$, n 定义为 0 和 1 之间的 Q 功率。 Q 可以表示理想电阻器 ($n=0$)、理想电容器 ($n=1$) 和韦伯阻抗 ($n=0.5$)。极化电阻 R_p 通常用于比较耐腐蚀性。 $R_p = R_{ct}$ 是针对图 4 中的等效电路获得的。随着 Ru 含量增加, R_p 值从 634.90 增加到 793.00, 这也表明纯 Ti 的耐蚀性随着 Ru 含量增加而提高。

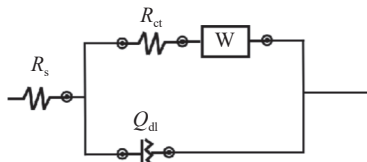
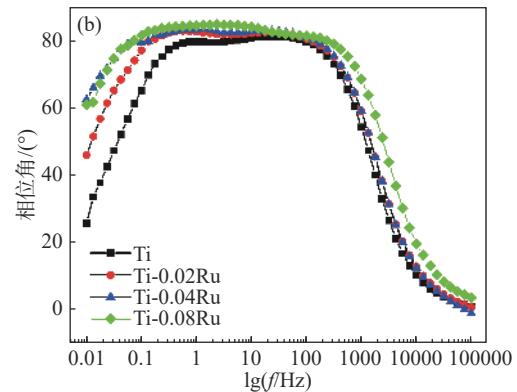
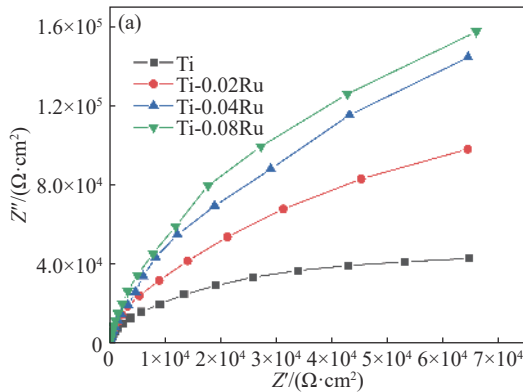


图 4 图 3 阻抗谱的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit used to fit impedance data in Fig. 3



(a) 能斯特图; (b) 波特图

图 5 相对于参比电极 0.8 V 下, 不同含量的 Ru 合金化纯 Ti 的能斯特图和波特图

Fig. 5 EIS curves of Ti alloyed with different Ru contents at 0.8 V vs Ref

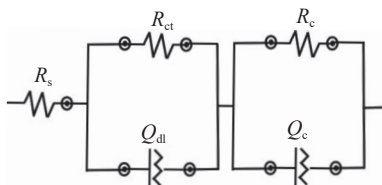


图 6 图 5 阻抗谱的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit used to fit impedance data in Fig. 5

2.4 “莫特-肖特基”表征

一般来说, 钝化膜的特征是半导体。通过莫特-

表 2 图 3 阻抗谱的等效电路参数

Table 2 Equivalent circuit parameters for impedance spectra in Fig. 3

试样	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} \times 10^4 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n_{dl}	$W \times 10^3 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$	$\chi^2 \times 10^{-4}$
Ti	2.10	634.90	3.35	0.90	9.77	6.12
Ti-0.02Ru	5.15	695.50	2.89	0.92	11.62	5.45
Ti-0.04Ru	2.76	740.50	3.90	0.89	13.4	12.7
Ti-0.08Ru	3.77	793.00	5.01	0.93	14.8	5.21

在相对于参比电极 0.8 V 下, 不同 Ru 含量合金化纯 Ti 的 EIS 曲线如图 5 所示。动电位扫描相对于参比电极和开路电位的转换关系为 $V_{\text{Ref}} = \text{OCP} + V_{\text{OCP}}$ 。根据以上测试的 OCP 值, 随着 Ru 含量增加, V_{Ref} 分别介于 $-0.54 \sim -0.86$ V、 $-0.44 \sim -0.96$ V、 $-0.142 \sim -0.98$ V、 $-0.38 \sim -1.02$ V 的范围内。因此, 0.8 V vs Ref 也在相对于 OCP 所测的钝化电位范围内。从图 5(a) 的能斯特图可以看到只有半圆弧。从图 5(b) 的波特图可以看到相位角曲线中频区域存在两个峰值。也就是说, 等效电路中包括两个 CPE, 如图 6 所示。在电路中, Q_c 是钝化膜的 CPE, R_c 是钝化膜电阻, 其它与图 4 中的等效电路元件相同, 相应的拟合结果如表 3 所示。对于图 6 中的电路, 可获得 $R_p = R_{ct} + R_c$ 。随着 Ru 含量的增加, R_p 值增加, Q_c 值降低, 进一步表明 α -Ti 的耐蚀性随着 Ru 含量增加而提高。

肖特基方程分析钝化膜的半导体类型, 该方程描述了半导体电极容量与施加电位的关系, 见式 (2)。

表 3 图 5 阻抗谱的等效电路参数

Table 3 Equivalent circuit parameters for impedance spectra in Fig. 5

试样	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c \times 10^4 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} \times 10^4 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n_{dl}	$Q_c \times 10^5 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n_c	$\chi^2 \times 10^{-4}$
Ti	2.97	74.32	9.13	4.52	0.96	6.66	0.93	11.15
Ti-0.02Ru	2.31	105.90	23.45	6.22	0.86	6.10	0.96	10.01
Ti-0.04Ru	2.32	48.92	46.66	11.32	0.94	6.02	0.94	3.96
Ti-0.08Ru	1.83	10.75	53.95	6.68	0.90	4.46	0.95	4.99

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{e \cdot N \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

式中,负值表示为 p 型半导体,正值表示为 n 型半导体, e 为电子电荷(1.602×10^{-19} C), N 分别表示电荷载流子密度、n 型和 p 型半导体的施主和受主密度, ϵ 为钝化膜的介电常数^[13], ϵ_0 是真空的介电常数(8.854×10^{-14} F/m), k 是玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23} J/K), T 是绝对温度, E 是施加的电位, E_{FB} 是平带电势。图 7 为不同含量 Ru 合金化纯 Ti 的 Mott-Schottky 曲线。

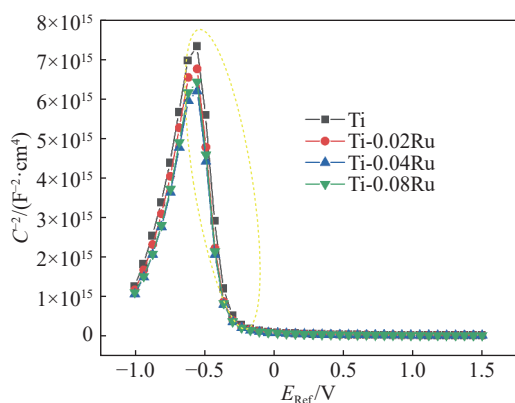


图 7 相对于参比电极 0.8 V 下,不同含量的 Ru 合金化纯 Ti 的莫特-肖特基图

Fig. 7 Mott-Schottky plots of the passive films formed on Ti alloyed with different Ru contents at 0.8 V vs Ref

在钝化和过钝化区,由于电子耗尽层厚度增加和电荷载流子数量减少,电容随着施加的电位增加而减小^[14]。由虚线椭圆圈标记的 Mott-Schottky 曲线的直线区域的斜率为负,表明钝化膜表现出 p 型半导体行为。此外,斜率不受 Ru 含量的影响,这表明在纯 Ti 中 Ru 的加入量不超过 0.08% 时,对 α -Ti 钝化膜的导电性基本没有影响。

3 结论

试验研究了不同含量 Ru 合金化纯 Ti 的组织以及在硫酸氟离子环境下的电化学腐蚀行为,得出以下结论:

- 1) 随 Ru 含量增加, α -Ti 等轴晶逐渐细化。
- 2) 随 Ru 含量增加, E_{corr} 增大, I_{corr} 减小,极化电阻 R_p 增大。在 0.8 V vs Ref 极化 6 h 后,钝化膜电容降低。在 OCP 下,韦伯阻抗出现在阻抗谱的低频区。
- 3) 随 Ru 含量增加,钝 Ru 化区电势范围基本相同,从 0.1 V 到 1.5 V vs OCP。钝化膜表现出 p 型半导体行为,并且钝化膜的电导率保持不变。

参考文献

- [1] WOODS P H, AGUEY K. The hydrogen economy-where is the water?[J]. Energy Nexus, 2022, 7: 100123.
- [2] CARMO M, FRITZ D, MERGEL J A, STOLTEN, D A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 4901-4934.
- [3] AYERS K E, CAPUANO C, ANDERSON E B. Recent advances in cell cost and efficiency for PEM-Based water electrolysis[J]. ECS Trans, 2012, 41: 15-22.
- [4] ROJAS N, SANCHEZ M M, SEVILLA G, *et al.* Coated stainless steels evaluation for bipolar plates in PEM water electrolysis conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 25929-25943.
- [5] SHIRVANIAN P, VAN B F. Novel components in Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolyzers (PEMWE): Status, challenges and future needs. A mini review[J]. Electrochemistry communications, 2020, 114: 106704.
- [6] KONG D, FENG Y. Electrochemical anodic dissolution kinetics of titanium in fluoride-containing perchloric acid solutions at open-circuit potentials[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156: C283.
- [7] WANG Z B, HU H X, ZHENG Y G, *et al.* Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 50-65.
- [8] SHAN D F, SHEN G X, PENG S L, *et al.* Preparation of carbon-doped titanium nitride corrosion-resistant coating on surface of titanium bipolar plates[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(1): 86-91.
- [9] (单东方, 申桂鑫, 彭善龙, 等. 钛双极板表面碳掺杂氮化钛耐腐蚀涂层制备[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(1): 86-91.)
- [9] POTGIETER J H. Alloys cathodically modified with noble metals[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21: 471-482.
- [10] GAO Y L, GUO C P, LI C R, *et al.* Thermodynamic modeling of the Ru-Ti system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479: 148.
- [11] ZHAO Y S, YANG Z, CHEN R Z, *et al.* Effect of Ru on microstructure evolution of the fourth generation nickle-based single crystal superalloy DD22 during long term aging[J]. Journal of Materials and Engineering, 2022, 50(9): 127-136.
- [12] (赵云松, 杨昭, 陈瑞志, 等. Ru 对第四代镍基单晶高温合金 DD22 长期时效组织演化的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(9): 127.)
- [12] QIN P, CHEN L Y, ZHAO C H, *et al.* Corrosion behavior and mechanism of selective laser melted Ti35Nb alloy produced using prealloyed and mixed powder in Hank's solution[J]. Corrosion Science, 2021, 189: 109609.
- [13] AZUMI K, MASAHIRO S. Changes in electrochemical properties of the anodic oxide formed on titanium during potential sweep[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 533-546.
- [14] FATTAH A A, SOLTANI F, SHISALIMI F, *et al.* The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM)[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3186-3192.