

聚苯胺膜/不锈钢复合双极板的耐蚀性和导电性

周婉秋, 杨佳宇, 刘晓安, 姜文印, 辛士刚, 康艳红

(沈阳师范大学 化学化工学院, 沈阳 110034)

摘要: 目的 在 316L 不锈钢 (SS) 表面沉积聚苯胺 (PANI) 薄膜, 制备 PANI/316L SS 复合材料双极板, 提高 316L SS 在质子交换膜燃料电池工作环境下的耐腐蚀性能和导电性能。方法 采用循环伏安法, 在 0.1 mol/L 苯胺单体与 0.2 mol/L H_2SO_4 组成的水溶液中, 在 316L SS 基体上电化学聚合 PANI 薄膜。采用 SEM 观察表面形貌, 采用 FTIR 和 Raman 分析 PANI 官能团结构, 采用 XPS 分析 PANI 膜中元素组成和化学键合状态。采用开路电位 (OCP)、极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 研究 PANI/316L SS 腐蚀性能。采用四探针技术研究 PANI 膜的导电性。结果 SEM 观察显示 PANI 膜为纤维状堆积物。红外光谱发现苯环、醌环和 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动, 拉曼光谱发现掺杂态的半醌自由基 $\text{C}-\text{N}^+$, 确定合成的 PANI 具有中间氧化态结构。XPS 分析表明, 聚合过程发生了质子酸掺杂, “对阴离子” (SO_4^{2-}) 进入 PANI 分子链中, 掺杂度为 3%~4%。电化学测试表明, PANI/316L SS 的 OCP 为 0.15~0.25 V, PANI 使 316L SS 腐蚀倾向降低, 随着 Cl^- 浓度的升高, 腐蚀电流密度增大。结论 在酸性含 Cl^- 介质中, PANI/316L SS 体系耐蚀性好, 膜/基界面处保护性氧化膜 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的形成, 使 PANI/316L SS 体系耐腐蚀性能提高。在制备条件下, PANI 膜厚度介于 146~315 μm 之间, 电导率范围为 1.33~8.91 S/cm。

关键词: 聚苯胺薄膜; 不锈钢双极板; 循环伏安法; 耐蚀性; 导电性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)12-0320-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.039

Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of Polyaniline Film/Stainless Steel Composite Bipolar Plate

ZHOU Wan-qiu, YANG Jia-yu, LIU Xiao-an, JIANG Wen-yin, XIN Shi-gang, KANG Yan-hong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance and electrical conductivity of 316L SS in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) working environment by depositing conductive polyaniline (PANI) film on the surface of 316L stainless steel (SS) and preparing PANI/316L SS composite bipolar plate. The PANI film was electrochemically polymerized on the surface of 316L SS substrate by cyclic voltammetry in an aqueous solution of 0.1 mol/L aniline monomer and 0.2 mol/L H_2SO_4 . The surface morphology was observed by SEM, the structure of PANI functional group was analyzed by FTIR and Raman spectrum, and the element composition and chemical bond state in PANI film were analyzed by XPS. Open circuit potential (OCP), polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the corrosion performance of PANI/316L SS. Four-probe technique was applied to test electrical conductivity of PANI film. From SEM

收稿日期: 2019-05-07; 修订日期: 2019-10-29

Received: 2019-05-07; Revised: 2019-10-29

基金项目: 辽宁省教育厅重点实验室基础研究项目 (LZ2015066)

Fund: Basic Research Project of Key Laboratory of Education Department of Liaoning Province of China (LZ2015066)

作者简介: 周婉秋 (1963—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面处理与腐蚀防护。邮箱: wqzhou@imr.ac.cn

Biography: ZHOU Wan-qiu (1963—), Female, Doctor, Professor, Research focus: metal surface treatment and corrosion protection. E-mail: wqzhou@imr.ac.cn

observation results, PANI film was a fibrous accumulation film. The stretching vibration of benzene ring, quinone ring and $\text{S}=\text{O}$ was found in the infrared spectrum, and the semi-quinone free radical $\text{C}-\text{N}^{\bullet}$ was found in the Raman spectrum, confirming that the synthesized PANI had an intermediate oxidation state structure. XPS analysis showed that proton acid doping occurred during polymerization process, and the "counter anion" (SO_4^{2-}) entered the PANI molecular chain with a doping degree of 3%~4%. Electrochemical test results showed that the OCP of PANI/316L SS was 0.15~0.25 V, the PANI film reduced the corrosion tendency of 316L SS, and the corrosion current density increased with the increase of Cl^- concentration. PANI/316L SS system has good corrosion resistance in acidic Cl^- containing media, and the formation of protective oxide film Fe_2O_3 and Cr_2O_3 at the film/substrate interface improves the corrosion resistance of the PANI/316L SS system. The thickness of PANI film is 146~315 μm and the conductivity is 1.33~8.91 S/cm in preparation conditions.

KEY WORDS: polyaniline film; stainless steel bipolar plate; cyclic voltammetry; corrosion resistance; electrical conductivity

作为清洁能源, 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 近年来引起了广泛的关注。为了降低车载燃料电池商业化应用成本, 采用致密性好、易成形和成本低的不锈钢 (Stainless Steel, SS) 薄板, 取代气密性较差、易碎、成本高的石墨双极板, 是 PEMFC 双极板应用的发展方向^[1]。双极板主要起隔离阴、阳极气体和集流导电的作用, 因此在 PEMFC 工作环境下, 需要具有耐腐蚀性和导电性^[2]。

研究表明, PEMFC 质子交换膜 (全氟磺酸膜) 发生降解生成 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 和 NO_3^- 等腐蚀性离子, 介质呈现酸性^[3], SS 双极板发生腐蚀, 形成钝化膜, 腐蚀溶解产生的 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 等金属离子导致电池碳载铂催化剂中毒, 较厚的钝化膜使接触电阻下降^[4]。因此未经涂镀的 SS 裸金属不适于作为双极板应用。DeBerry^[5] 最先发现聚苯胺 (PANI) 薄膜对 SS 具有防腐蚀效应。有结果显示, 对 SS 表面改性涂覆 PANI 膜, 在酸性环境中具有优异的耐腐蚀性和可接受的导电性^[6]。不同聚合方法及不同质子酸掺杂制备的 PANI 导电性和防腐蚀性能存在差异^[7]。经过化学氧化聚合法制备的盐酸掺杂的 PANI 粉末平均电导率为 1.36 S/cm^[8], 酒石酸掺杂的聚苯胺微/纳米纤维电导率为 9.355×10^{-2} S/cm^[9]。然而, 化学法制备的 PANI 颗粒和纤维必须与环氧树脂等成膜物质混合后涂覆才能对金属基体进行腐蚀防护, 绝缘性的树脂使含 PANI 的涂层导电性大幅降低^[10]。采用循环伏安法等电化学方法合成 PANI, 可以同时实现电化学掺杂和电化学聚合, 在 SS 基体上直接获得导电-防护性涂层, 电化学聚合的 PANI 薄膜结构致密, 有利于电荷在聚合物分子链间的传输, 满足双极板对于导电性的需求^[11-13]。然而, 国内外研究者对于 PANI 修饰 SS 双极板导电性研究报道不多。耐蚀性决定了 PEMFC 性能和使用寿命, 多数研究者以 H_2SO_4 或 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{F}^-$ 模拟 PEMFC 腐蚀环境^[13-15]。Kim 等^[13]采用电化学方法, 在含 F^- 的 H_2SO_4 溶液中, 研究了不同循环伏安次数电聚合的 PANI/316L SS 体系的耐腐蚀性能, 结果显示, PANI 显著提高了 316L SS 基板的耐蚀性, 随着循环次数增加, PANI

薄膜厚度增加, 孔隙率降低。 Cl^- 是强腐蚀性离子, 明确 PANI/SS 在酸性含 Cl^- 介质中的腐蚀性能与防护机制十分必要。

本文采用循环伏安法在 316L SS 表面电聚合导电 PANI 薄膜, 研究 PANI/316L SS 耐腐蚀性和导电性。PANI 的屏蔽效应和膜/基界面处氧化物膜的形成使 PANI/316L SS 耐腐蚀性能提高。制备的 PANI 膜为质子化掺杂状态, 电导率介于 1.33~8.91 S/cm 之间。

1 实验

1.1 试剂和材料

所用试剂包括苯胺、硫酸、盐酸、丙酮, 均为分析纯试剂。

基体材料为太原钢铁公司生产的 316L 不锈钢板, 主要成分 (质量分数计) 为: Cr 16.5%, Ni 10.2%, Mn 1.46%, Mo 2.02%, Cu 0.2%, N 0.05%, Si 0.53%, P 0.03%, C 0.01%, 其余为 Fe。试样尺寸为 35 mm×15 mm×1 mm, 经 400#、800#、2000# 金相砂纸打磨后, 在 80 °C 下用丙酮除油 10 min 及蒸馏水超声清洗 5~10 min, 再采用 20% (体积分数) 盐酸在 30 °C 下浸泡除锈 3 min, 蒸馏水超声清洗后, 用 5% (体积分数) 硫酸在 70 °C 酸洗活化 3~5 min, 蒸馏水洗后用丙酮擦拭, 吹干备用。

1.2 PANI 膜的制备

采用循环伏安法, 在 0.2 mol/L H_2SO_4 和 0.1 mol/L 苯胺单体混合水溶液中, 在 316L 不锈钢表面合成 PANI 薄膜。采用美国普林斯顿多通道电化学工作站, 三电极系统, 316L SS 作为工作电极, Pt 电极作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 扫描电位区间为 -0.2~1.4 V, 扫描速率为 20 mV/s, 循环次数为 10~20 圈。溶液温度为室温。

1.3 材料结构表征及性能测试

采用日本 Model Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 观察合成的 PANI 膜的表面形貌和截面

形貌。采用德国布鲁克公司的 TENSOR II-FTIR 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定聚苯胺的官能团结构。将 PANI 薄膜从不锈钢基底表面剥离,所得粉末在真空干燥箱中干燥 6 h 后,与干燥的 KBr 混合研磨,压片后,进行测试。采用法国 HORIBA LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪(Raman)分析 PANI 的化学结构,光谱激发波长为 633 nm,激光功率小于 0.5 mW,测试聚苯胺的拉曼光谱,用来区别特殊的结构或特征基团。采用美国 Thermo VG 公司生产的 ESCALAB 250 型多功能表面分析系统 X 射线光电子能谱仪(XPS),分析 PANI 的化学成分及元素价态,研究 PANI 的“掺杂”情况。

腐蚀性能采用美国普林斯顿 PMC 电化学工作站测试,电化学阻抗谱(EIS)扫描频率为 100 kHz~0.01 Hz,正弦波电位激励幅值为 10 mV,结果用 ZsimDemo3.30d 软件拟合。极化曲线测量从开路电位 -0.25 V 左右开始,向正电位方向扫描至 1.6 V,扫描速率 0.5 mV/s。开路电位测试时间为 3600 s,时间间隔为 1 s。腐蚀介质为 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{NaCl}$ 。

采用苏州晶格电子有限公司的 ST2258C 型数字四探针测试仪测量 PANI 薄膜的电导率,研究其导电性。

2 结果与讨论

2.1 电化学合成

电化学聚合提供最强的氧化剂和还原剂,在合适的电位下,苯胺单体发生电聚生成 PANI。以 316L SS 为基底,采用循环伏安法(CV)电化学合成 PANI 薄膜,聚合过程典型的 CV 曲线如图 1 所示。扫描电压范围 -0.2~1.0 V,扫描速率 20 mV/s,循环次数 15 圈。

电位正向扫描 CV 曲线出现三个氧化峰, a 峰(0.35 V)对应于自由基阳离子生成, b 峰(0.52 V)对应于自由基阳离子结合生成 1,4-对位二聚体,二聚

体继续生长为长链的聚苯胺, C 峰(0.90 V)对应于中间氧化态聚苯胺(BE)向完全氧化态(PN)结构的转变^[16]。负向回扫 CV 曲线分别在 0.03 V(a'峰)、0.34 V(b'峰)和 0.53 V(c'峰)处出现 3 个还原峰,为氧化反应的逆过程。随着循环次数的增加,氧化峰和还原峰电流密度都明显增大,这是由于 PANI 具有自催化特性^[16],循环周期增加,电化学反应速率加快, PANI 大量生成,膜层不断增厚。

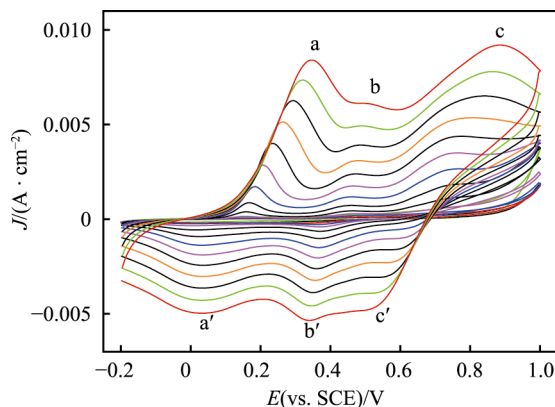


图 1 聚苯胺电化学合成过程 CV 曲线

Fig.1 CV curves of electrochemical synthesis of polyaniline

2.2 材料结构表征

2.2.1 SEM 形貌观察

PANI 薄膜的表面和截面形貌如图 2 所示。由图 2a 可以看出, PANI 膜表面呈现纤维状形貌特征, PANI 纤维交错搭接覆盖在 SS 基体表面,高倍下观察可见膜层表面局部存在孔洞。由截面形貌发现, PANI 膜表层较为疏松,而接近基体的内层比较致密,无明显的孔隙和裂纹,膜层厚度较为均匀。在扫描电位为 -0.2~1.2 V、循环 20 次的条件下制备的试样膜厚度约为 315 μm ,如图 2b 所示。

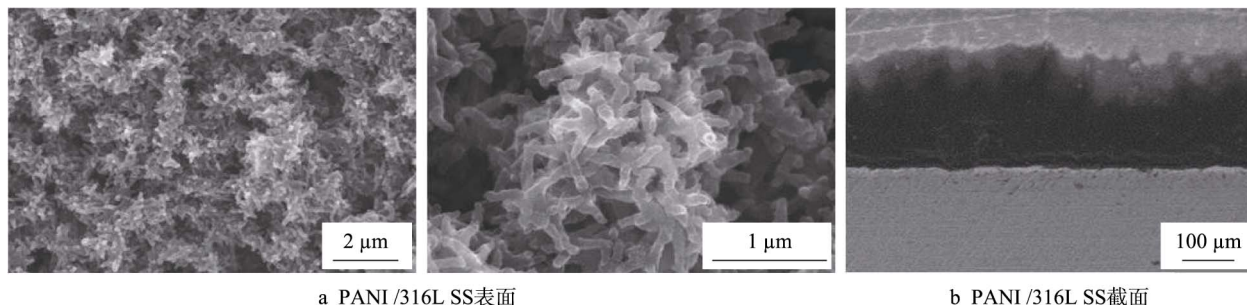


图 2 PANI/316L SS 表面和截面形貌

Fig.2 Surface (a) and cross section (b) morphologies of PANI/316L SS

2.2.2 FTIR 分析

PANI 红外光谱如图 3 所示。在 1560 cm^{-1} 处的吸收峰对应于醌环上 C=C 和 C=N 键的伸缩振动。1475 cm^{-1} 处的吸收峰对应于苯环上 C=C 键的伸缩振动。1298 cm^{-1} 处的吸收峰对应于与醌环和苯环有

关的 C—N 键的伸缩振动。1246 cm^{-1} 处的吸收峰是 S=O 键的伸缩振动^[17],来自“对阴离子”(SO₄²⁻)的掺杂。1141 cm^{-1} 处的吸收峰对应于醌环上 C—H 面内伸缩振动峰。820 cm^{-1} 处的吸收峰对应于二取代苯环的 C—H 面外弯曲振动峰^[18]。表明 PANI 薄膜为质子

化掺杂的中间氧化态结构。

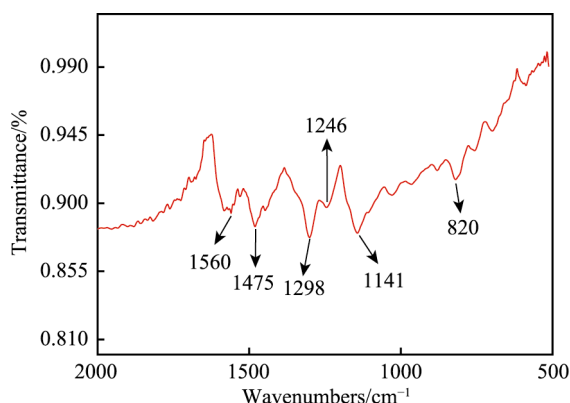


图 3 PANI 的红外光谱
Fig.3 FTIR of PANI

2.2.3 Raman 分析

拉曼光谱是研究导电聚合物,特别是掺杂和非掺杂结构的有效方法。由图 4 可见,1601 cm^{-1} 是苯环 C—C 伸缩振动峰,1514 cm^{-1} 为 N—H 弯曲振动峰,1176 cm^{-1} 是苯环内水平 C—H 弯曲振动峰,980 cm^{-1} 是苯环水平面内环状变形振动峰,822 cm^{-1} 是醌环水平面外 C—H 变形振动峰,588 cm^{-1} 左右的峰是苯环水平面内变形振动峰,525 cm^{-1} 为水平面外 C—N—C 扭转振动峰,437 cm^{-1} 是醌环水平面外 C—H 摇摆振动峰^[19]。特别需指出的是,在 1341 cm^{-1} 处出现了特征性的掺杂态的半醌自由基 C—N⁺ 伸缩振动峰^[20],说明聚苯胺处于中间氧化态,在醌二亚胺基团(—N=)处质子发生掺杂,生成半醌自由基 C—N⁺。

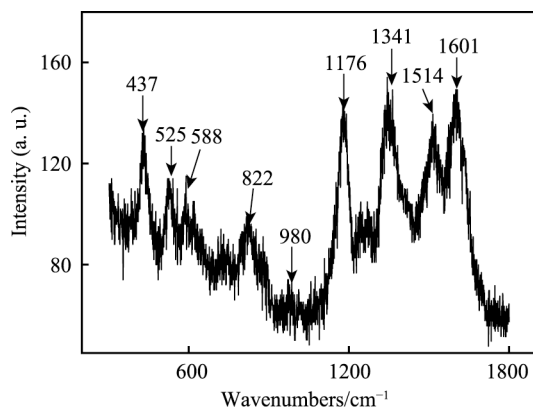


图 4 PANI 的 Raman 光谱
Fig.4 Raman spectroscopy of PANI

对于导电性,只有中间氧化态的 EB 具有导电特征,而 LE 和 PN 两种结构的 PANI 均呈现电绝缘性^[21]。通过质子酸 HA “掺杂”,能够使 EB 生成 emeraldine salt (ES) 形式的聚苯胺,进一步提升导电性。MacDiarmid 等^[22]提出质子掺杂优先发生在与醌环相联结的亚胺氮(—N=)原子上,亚胺氮原子通过“质子化”形成“—N⁺=”结构,使得 PANI 共轭分子链

带有正电荷,为了平衡电荷以维持整个分子的电中性,质子酸 HA 的阴离子 A⁻ 作为“对阴离子”进入分子链中。图 5 为导电聚苯胺质子酸掺杂机制示意图。

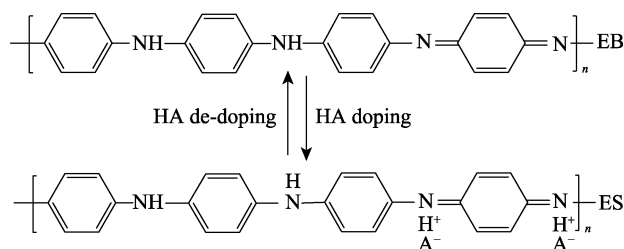


图 5 PANI 质子酸掺杂机制
Fig.5 Proton acid doping mechanism of PANI

2.2.4 XPS 分析

采用 X 射线光电子能谱对 PANI 膜进行分析,确定膜中元素种类及其化学键合状态,结果如图 6 所示。Survey 中出现 C、N、O 和 S 元素的谱峰,考虑到 XPS 无法探测 H 元素,因此所制备的 PANI 膜由 C、N、O、S 和 H 五种元素组成,如图 6a 所示。C、N 和 H 来自于苯胺单体,O 和 S 来自于“对阴离子”SO₄²⁻ 在 PANI 聚合物分子链中的“掺杂”。由图 6b 可见,PANI 膜中 S 的原子百分含量在 3%~4% 左右,SO₄²⁻ 掺杂量在 PANI 膜的表层和内层差别不大。

图 6c—f 分别为 PANI 中 C1s、N1s、O1s 和 S2p 峰的分峰拟合结果。PANI 中 C1s 有 4 种键合状态,结合能 284.16 eV (峰 1) 对应 C=C 结构,结合能 285.57 eV (峰 2) 对应质子在 —N= 处的掺杂,形成具有导电特性的“极化子”C—N⁺ 结构,结合能 285.76 eV (峰 3) 对应于 C—N 结构,结合能 286.57 eV (峰 4) 对应于聚合过程中副产物苯醌 C=O 结构^[16]。PANI 中 N1s 有三种键合状态,结合能 399 eV (峰 1) 对应于 —N⁺= 结构,结合能 399.79 eV (峰 2) 对应于 —NH— 结构,结合能 401.17 eV (峰 3) 对应于 —N⁺H— 结构^[21-22]。PANI 中 O1s 有三种化学状态,结合能 530.90 eV (峰 1) 对应于苯醌 C=O 结构,结合能 531.53 eV (峰 2) 对应于掺杂的 SO₄²⁻,结合能 532.59 eV (峰 3) 对应于 PANI 中的水^[16]。S2p 结合能 168.5 eV 对应于阴离子 SO₄²⁻ 掺杂。

2.3 腐蚀性能

2.3.1 开路电位

由开路电位 (Open Circuit Potential, OCP) 能够判断 PANI/316L SS 体系的腐蚀倾向。由图 7 可见,OCP 随暴露时间延长而逐渐降低,暴露 1 h 趋于稳定。在不含 Cl⁻ 的 0.2 mol/L H₂SO₄ 溶液中,OCP 为 0.25 V 左右,Cl⁻ 浓度为 0.05、0.1 mol/L 时,OCP 分别降低至 0.21 V 和 0.15 V,表明 Cl⁻ 浓度的升高使 PANI/316L SS 体系的耐腐蚀性能降低。316L SS 基体在 0.2 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 OCP 介于 0.06~0.1 V 之间^[23],PANI/

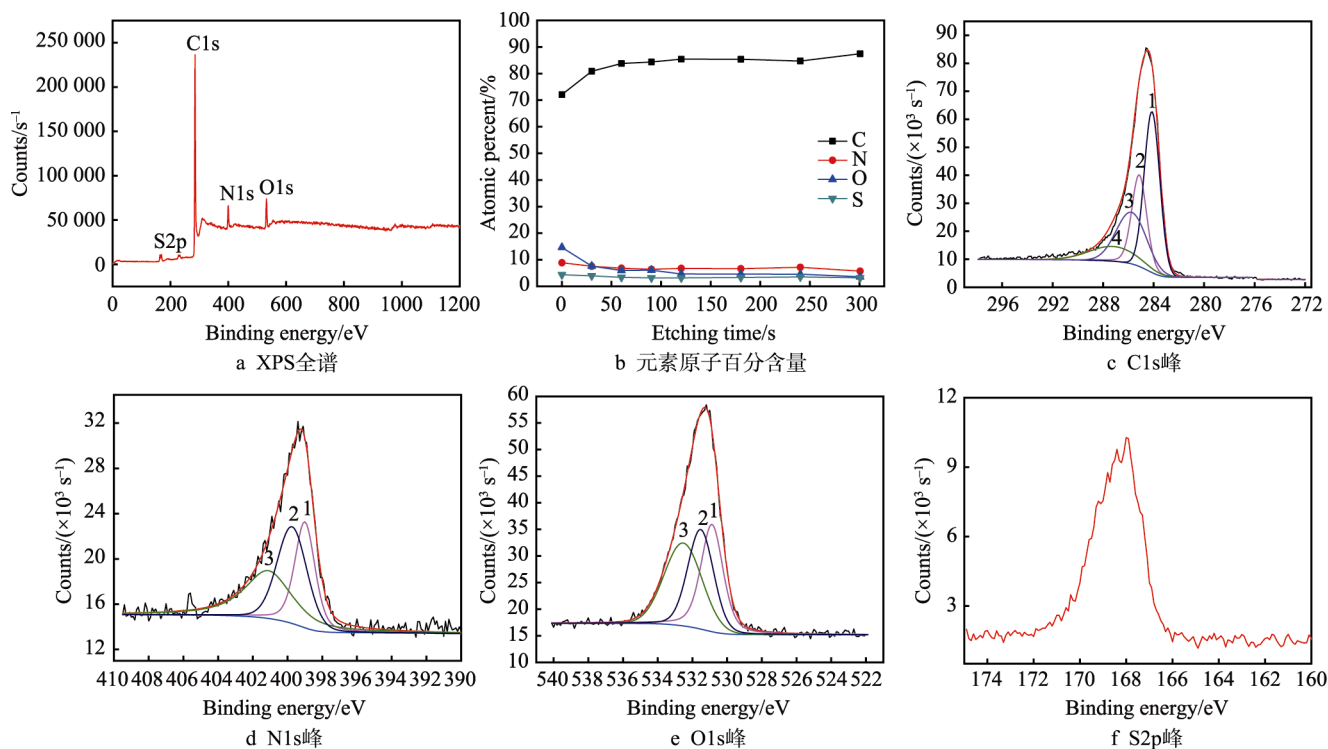


图6 PANI膜X射线光电子能谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy of PANI film: a) survey; b) atomic percent; c) C1s peaks; d) N1s peaks; e) O1s peaks; f) S2p peaks

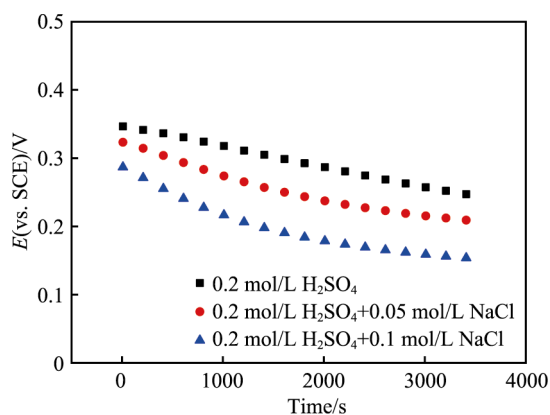


图7 PANI/316L SS在0.2 mol/L H₂SO₄+xNaCl溶液中的开路电位

Fig.7 Open circuit potential of PANI/316L SS in 0.2 mol/L H₂SO₄+xNaCl solution

316L SS复合体系的OCP高于316L SS基体。说明PANI膜使基体金属腐蚀倾向降低,在酸性含Cl⁻的介质中,PANI膜对316L SS具有防护作用。

2.3.2 电化学阻抗谱

不同条件下PANI/316L SS体系电化学阻抗谱(EIS)如图8所示。可见Nyquist图在高频区出现容抗弧,在低频区出现扩散尾,相位角在45°左右,高频容抗弧半径随着Cl⁻浓度的增大而减小,PANI/316L SS体系耐蚀性下降。与含有PANI颗粒的环氧、聚氨酯等的有机涂层相比,电化学聚合的PANI涂层阻抗数值小得多^[24]。环氧和聚氨酯等成膜物质是电绝缘性

的,化学法制备的PANI颗粒在环氧树脂中含量少、分散度高,颗粒之间难以形成有效的连接,因而导电性差,阻抗数值很大^[25]。电聚合制备的PANI薄膜是纤维堆积结构,分子之间紧密连接,使PANI膜层的导电性增强,阻抗数值很小。在前期工作中发现,未经涂覆的316L SS裸金属在0.2 mol/L H₂SO₄中的Nyquist图为一不完整的容抗弧,其电阻(2.90×10⁴~5.39×10⁵ Ω·cm²)远大于PANI/316L SS的电阻(0.89~6.72 Ω·cm²)。可能是由于在酸性介质中,316L SS表面生成较厚的金属氧化物膜,使电阻增大,导电性降低^[23]。

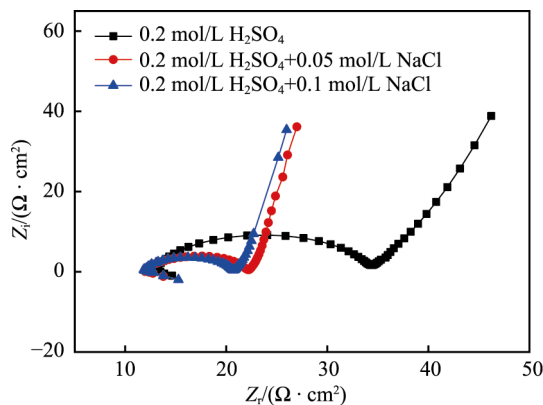


图8 PANI/316L SS在0.2 mol/L H₂SO₄+xNaCl溶液中电化学阻抗谱

Fig.8 EIS of PANI/316L SS in 0.2 mol/L H₂SO₄+xNaCl solution

2.3.3 极化曲线

图 9 为 PANI/316L SS 在不同溶液中的极化曲线, 可见阳极分支呈现钝化特征, 电位达到 0.93~1.0 V 时, 电流密度迅速增大, 钝化膜破裂。在相同的极化电位下, PANI/316L SS 体系的电流密度均低于 316L SS 基体, 表明涂覆 PANI 使基体金属耐蚀性增强。 Cl^- 浓度对 PANI/316L SS 的腐蚀行为影响显著, 随着 Cl^- 浓度增大, 耐蚀性下降。这可能是因为, 侵蚀性的 Cl^- 穿过 PANI 膜到达膜/基界面, 使界面处不锈钢一侧钝化膜溶解。

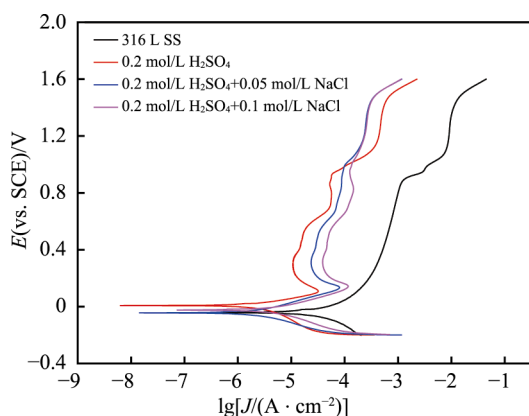


图 9 PANI/316L SS 在 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{NaCl}$ 溶液中的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of PANI/316L SS in 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{NaCl}$ solution

与 316L SS 不同, PANI/316L SS 极化曲线阳极分支不存在活化-钝化过渡区, 当电位极化至阳极 Tafel 区之后, 电流密度出现拐点, 降到最低值后, 随着阳极极化电位增加, 电流密度又逐渐增大, 在钝化电位区, 电流密度仍然有小幅变化。这种现象可能与电极电位对 PANI 化学结构的影响有关。有研究表明, PANI 不同的氧化还原状态与电位相关^[26], 阳极极化可能使中间氧化态的 PANI (EB) 被氧化成完全氧化态的 PANI (PN), 在阳极极化较大的钝化电位区间, 电流密度的小幅震荡可能与“对阴离子” (SO_4^{2-}) 的“脱掺杂”过程有关^[27], 相关的研究还有待深入。

2.3.4 防腐蚀机制

普通有机涂层对于金属的防护作用主要是屏蔽效应, PANI 对金属基体的保护作用是由多种机制共同作用的结果, 如机械隔离、形成钝化层、提高金属腐蚀电位以及氧化还原状态变化^[28]。纤维状聚苯胺在 316L SS 表面的沉积, 阻碍了腐蚀介质向膜/基界面迁移, 具有一定的机械屏蔽作用。PANI 膜局部存在孔隙, 含 Cl^- 的酸性介质通过扩散穿越膜中孔洞到达膜/基界面, 使基体发生腐蚀溶解。PANI 膜比 316L SS 电位更正, 二者形成腐蚀电偶时相互极化, 使基体处于钝化电位区间, 生成钝化膜, 受到阳极保护。

将 PANI/316L SS 试样在 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 +$

0.05 mol/L NaCl 中暴露 10 h, 剥离表面的 PANI 膜, 露出基体, 用 XPS 研究膜/基界面 316L SS 一侧钝化膜的状态。发现 316L SS 中 Fe 和 Cr 元素的化学键合状态发生了改变, 其他合金元素 Ni、Mn 和 Mo 保持单质状态, 无价态变化。图 10a 中 $\text{Fe}2\text{p}$ 在结合能 711.2 eV 处出现 Fe_2O_3 所对应的峰, 溅射 30 s 后, Fe_2O_3 消失, 在结合能 707 eV 处出现了 Fe 单质的峰。图 10b 中 $\text{Cr}2\text{p}$ 峰发生明显化学位移, 结合能 576.8 eV 对应于氧化物 Cr_2O_3 , 溅射 30 s 后, 氧化物峰消失, 出现 Cr 单质峰, 结合能移至 574.4 eV。表明在含 Cl^- 的酸性介质环境下, 316L SS 中 Fe 和 Cr 在膜/基界面处发生反应, 生成了由 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 组成的钝化膜, 保护性钝化膜阻止腐蚀介质对基体的侵蚀^[29]。溅射 30 s 后, Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化物膜均消失, 说明 PANI 膜有效地把金属腐蚀限制在膜/基界面上, 膜/基界面处形成的钝化膜较薄, 能够兼顾 PANI/316L SS 体系用作 PEMFC 双极板时的耐蚀性和导电性^[23]。

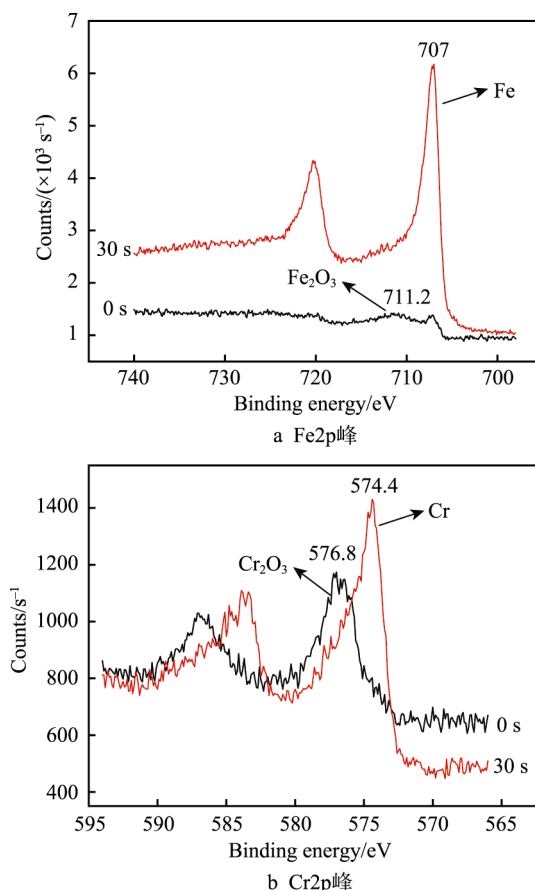


图 10 膜/基界面钝化膜 XPS 分析

Fig.10 XPS analysis of passivation film at film/substrate interface a) $\text{Fe}2\text{p}$ peaks; b) $\text{Cr}2\text{p}$ peaks

2.4 导电性

采用四探针技术测量不同合成工艺条件下制备的 PANI 薄膜的电导率^[8-9], 样品的膜厚度及其电导率如表 1 所示。可以看出, 在相同的合成电压范围内, 随

着循环周期的增大, PANI 薄膜的厚度增加, 电导率增大。

扫描电压范围和循环次数等制备工艺条件对 PANI 膜电导率影响显著, 在不同的扫描电压下, 苯胺单体的聚合反应速率和 PANI 分子的聚合度不同, 质子酸掺杂程度和导电性也不同^[30]。图 11 为不同制备条件下所得 PANI 膜的表面形貌。-0.2~1.0 V 电位较低, 电化学聚合反应速度较慢, 形成的 PANI 膜薄而疏松, 如图 11a 所示。电压为-0.2~1.2 V 范围较为适中, PANI 大量附着在 316L SS 表面形成均匀致密的薄膜, 如图 11b 所示。-0.2~1.4 V 电位较高, PANI 出现过度氧化, 观察到膜有“烧焦”现象, 不利于获得导电性好的膜层, 如图 11c 所示。

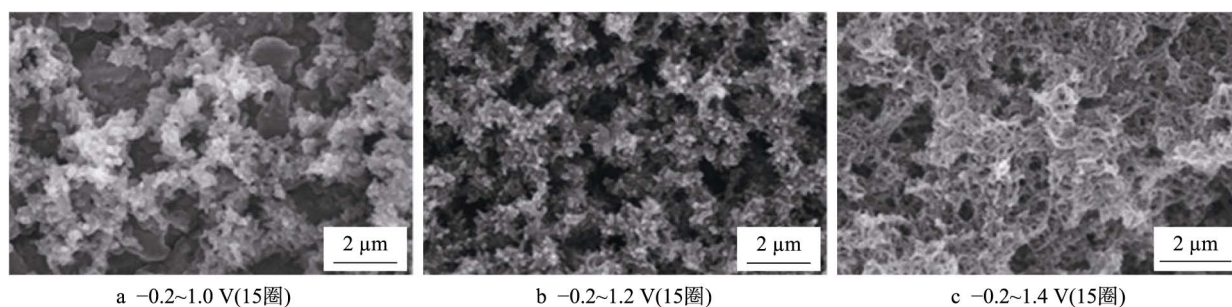


图 11 不同制备条件下 PANI 膜的表面形貌

Fig.11 Surface morphologies of PANI films prepared under different conditions: a) -0.2~1.0 V (15 cycles); b) -0.2~1.2 V (15 cycles); c) -0.2~1.4 V (15 cycles)

由表 1 数据可见, 在制备条件下, PANI 膜厚度介于 146~315 μm 之间, 电导率数值范围 1.33~8.91 S/cm。电化学聚合得到的 PANI 膜均匀致密, 纤维状分子簇互相搭接, 电荷易于在聚合物分子链中传导, 与化学法制备的 PANI 颗粒比较, 导电性明显增强。

3 结论

采用循环伏安法在 316L SS 表面电化学聚合 PANI 薄膜, 获得 PANI/316L SS 复合材料双极板, PANI 膜使 316L SS 腐蚀倾向降低, 在模拟 PEMFC 工作环境 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{NaCl}$ 介质中, PANI/316L SS 双极板材料耐蚀性好, 膜/基界面处保护性氧化膜 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的形成, 使 PANI/316L SS 体系耐腐蚀性能提高。所合成的 PANI 为质子化中间氧化态结构, 聚合过程发生了质子酸掺杂, “对阴离子” (SO_4^{2-}) 进入 PANI 分子链中。PANI 膜具有导电性, 最佳制备条件下电导率为 8.91 S/cm。

参考文献:

- [1] BRUIJN F D. The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications[J]. Green chemistry, 2005, 7(3): 132-150.
- [2] ANTUNES R A, OLIVEIRA M C L, ETT G, et al.

表 1 不同样品的膜厚度和电导率

Tab.1 Film thickness and conductivity of different samples

Samples	Sweep potential range/V	Cycles	Thickness/ μm	Conductivity/($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1 [#]	-0.2~1.0	10	185	1.33
2 [#]		15	201	2.21
3 [#]		20	267	3.93
4 [#]	-0.2~1.2	10	146	3.64
5 [#]		15	227	5.26
6 [#]		20	315	8.91
7 [#]	-0.2~1.4	10	168	3.53
8 [#]		15	220	4.06
9 [#]		20	317	6.71

Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review[J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(8): 3632-3647.

- [3] WANG Y, NORTHWOOD D O. Effects of O_2 and H_2 on the corrosion of SS316L metallic bipolar plate materials in simulated anode and cathode environments of PEM fuel cells[J]. Electrochimica acta, 2007, 52(24): 6793-6798.
- [4] YANG Y, GUO L J, LIU H. Corrosion characteristics of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments with different acidities[J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36(2): 1654-1663.
- [5] DEBERRY D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. Journal of the electrochemical society, 1985, 132(5): 1022-1026.
- [6] JOSEPH S, MCCLURE J C, 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.
- [7] 王霞, 侯丽, 张代雄, 等. 聚苯胺在防腐方面的研究及应用现状[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 208-215.
WANG Xia, HOU Li, ZHANG Dai-xiong, et al. Research and application of polyaniline in anti-corrosion[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 208-215.
- [8] 徐远, 谭德新, 程小飞, 等. 酸掺杂聚苯胺合成及性能

- 研究[J]. 化工新型材料, 2017(11): 69-72.
- XU Yuan, TAN De-xin, CHENG Xiao-fei, et al. Synthesis and properties of proton acid polyaniline[J]. New chemical materials, 2017(11): 69-72.
- [9] 刘春宁, 李学强. 酒石酸掺杂微/纳米结构聚苯胺的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10): 149-153.
- LIU Chun-ning, LI Xue-qiang. Synthesis and characterization of polyaniline micro/nanostructures doped with tartaric acid[J]. Polymer materials science and engineering, 2014, 30(10): 149-153.
- [10] HOSSEINI M G, JAFARI M, NAJJAR R. Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000 [J]. Surface & coatings technology, 2011, 206: 280-286.
- [11] REN Y J, CHEN J, ZENG C L. Corrosion protection of type 304 stainless steel bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells by doped polyaniline coating[J]. Journal of power sources, 2010, 195(7): 1914-1919.
- [12] LI P, DING X, YANG Z, et al. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline-coated PEMFC metal bipolar plates with improved corrosion resistance[J]. Ionics, 2017, 3: 1-9.
- [13] LE D P, YOO Y H, KIM J G, et al. Corrosion characteristics of polyaniline-coated 316L stainless steel in sulphuric acid containing fluoride[J]. Corrosion science, 2009, 51(2): 330-338.
- [14] GAO Y, SYED J A, LU H, et al. Anti-corrosive performance of electropolymerized phosphomolybdic acid doped PANI coating on 304SS[J]. Applied surface science, 2016, 360: 389-397.
- [15] 刘明, 傅杰, 徐洪峰, 等. 聚苯胺复合材料制备及在模拟 PEMFC 环境下的电化学行为[J]. 大连交通大学学报, 2016, 37(5): 103-108.
- LIU Ming, FU Jie, XU Hong-feng, et al. Preparation and electrochemical behavior of polyaniline-coated modified 316L stainless steel in simulated proton exchange membrane fuel cell environment[J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2016, 37(5): 103-108.
- [16] CHEN W C, WEN T C, HU C C, et al. Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica acta, 2002, 47: 1305-1315.
- [17] LI X G, ZHOU H J, HUANG M R. Synthesis and properties of a functional copolymer from N-ethylaniline and aniline by an emulsion polymerization[J]. Polymer, 2005, 46(5): 1523-1533.
- [18] HR E, BEREKET G, SAHIN Y. Anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-toluidine), and poly(aniline-co-2-toluidine) coatings on stainless steel[J]. Current applied physics, 2007, 7(6): 597-604.
- [19] BERRADA K, QUILLARD S, LOUAM G, et al. Polyanilines and substituted polyanilines: a comparative study of the Raman spectra of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline[J]. Synthetic metals, 1995, 69(1/3): 201-204.
- [20] LINDFORS T, IVASKA A. Raman based pH measurements with polyaniline[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2005, 580: 320-329.
- [21] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states[J]. Prog polym sci, 1998, 23: 277-324.
- [22] RAY A, ASTURIAS G E, MACDIARIMID A G, et al. Polyaniline: Doping, structure and derivatives[J]. Synth met, 1989, 29: 141-150.
- [23] 姜文印, 周婉秋, 赵玉明, 等. 氧气对聚苯胺/316L 不锈钢体系耐腐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(4): 166-173.
- JIANG Wen-yin, ZHOU Wan-qiu, ZHAO Yu-ming, et al. Effect of oxygen gas on corrosion resistance of polyaniline/316L stainless steel system[J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(4): 166-173.
- [24] 王华, 钱晨. 聚苯胺/石墨/环氧导电防腐涂层的制备与性能[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(6): 252-258.
- WANG Hua, QIAN Chen. Preparation and properties of electroconductive and anticorrosive polyaniline/graphite/epoxy coating [J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(6): 252-258.
- [25] 李振柱, 雷亚红, 吴荣, 等. 水性聚氨酯/聚苯胺导电防腐涂料的研制[J]. 材料保护, 2015, 48(9): 11-13.
- LI Zhen-zhu, LEI Ya-hong, WU Rong, et al. Development of water-borne polyurethane/polyaniline conductive anti-corrosion coating[J]. Material protection, 2015, 48(9): 11-13.
- [26] NGUYEN T D, NGUYEN T A, PHAM M C, et al. Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2004, 572: 225-234.
- [27] GRGUR B N, GVOZDENOV M M, MISKOVIĆ-STANKOVIĆ V B, et al. Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution[J]. Progress in organic coatings, 2006, 56: 214-219.
- [28] DESHPANDE P P, JADHAV N G, GELLING V J, et al. Conducting polymers for corrosion protection: a review [J]. J coat technol res, 2014, 11(4): 473-494.
- [29] FAHLMAN M, JASTY S, EPSTEIN J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: An X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Synthetic metals, 1997, 85: 1323-1326.
- [30] GASPARAC R, MARTIN C R. The effect of protic doping level on the anticorrosion characteristics of polyaniline in sulfuric acid solutions[J]. Journal of the electrochemical society, 2002, 149: 409-413.