

聚苯胺/不锈钢双极板在 H_2SO_4 中 腐蚀性能的变化规律

杨佳宇, 周婉秋, 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** 提高质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 双极板的耐蚀性。**方法** 采用循环伏安法, 在 316L 不锈钢 (SS) 表面电合成导电聚苯胺 (PANI) 膜, 制备 PANI/316L SS 复合双极板。用红外光谱确定 PANI 官能团结构, 用扫描电镜观察表面形貌, 用 X 射线光电子能谱研究 PANI 膜成分和键合状态。用 0.2 mol/L H_2SO_4 模拟 PEMFC 腐蚀环境, 采用极化曲线研究 PANI/316L SS 耐腐蚀性能, 采用开路电位 (OCP) 和电化学阻抗谱 (EIS), 研究 PANI/316L SS 在长期浸泡过程中的腐蚀行为的变化规律。**结果** PANI 膜具有中间氧化态结构, 呈现纤维堆积形貌。XPS 结果表明, PANI 膜中含有 C、N、S 和 O 等元素, 聚合过程中“对阴离子” SO_4^{2-} 通过“掺杂”进入 PANI 分子链。涂覆 PANI 薄膜的 316L SS 腐蚀电位提高了 0.17 V, 长期浸泡过程中, OCP 介于 0.19~0.32 V 之间, 说明 PANI/316L SS 的腐蚀倾向降低。浸泡初期, OCP 增大对应于膜/基界面处钝化膜的形成; 浸泡中期, OCP 下降/上升与钝化膜的溶解/修复有关; 浸泡后期, OCP 持续下降源于钝化膜的溶解。EIS 的 Nyquist 图由高频端容抗弧和低频端扩散尾构成。**结论** 随着浸泡时间延长, PANI 膜被氧化, 导致“对阴离子” SO_4^{2-} 从 PANI 中发生“脱掺杂”, 使膜电阻增加, 容抗弧半径增大。浸泡 82 天, PANI/316L SS 体系仍具有良好的耐腐蚀性能。

关键词: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC); 不锈钢双极板; 导电聚苯胺; 循环伏安法; 浸泡; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4; TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0283-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.033

Variation of Corrosion Performance of Polyaniline/Stainless Steel Bipolar Plate in H_2SO_4

YANG Jia-yu, ZHOU Wan-qiu, 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 of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) bipolar plates. Conductive polyaniline (PANI) films were electrochemically synthesized on the surface of 316L stainless steel (SS) by

收稿日期: 2019-09-24; 修订日期: 2020-06-25

Received: 2019-09-24; Revised: 2020-06-25

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: 杨佳宇 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: YANG Jia-yu (1996—), Female, Master, Research focus: surface treatment of metals.

通讯作者: 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

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

引文格式: 杨佳宇, 周婉秋, 刘晓安, 等. 聚苯胺/不锈钢双极板在 H_2SO_4 中腐蚀性能变化规律[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 283-291.

YANG Jia-yu, ZHOU Wan-qiu, LIU Xiao-an, et al. Variation of corrosion performance of polyaniline/stainless steel bipolar plate in H_2SO_4 [J]. Surface technology, 2020, 49(8): 283-291.

cyclic voltammetry to prepare PANI/316L SS composite bipolar plates. The PANI functional group structure was determined by FTIR, the surface morphologies were observed by SEM, and the composition and bonding state of the PANI film were investigated by XPS. The corrosion environment of PEMFC was simulated by 0.2 mol/L H_2SO_4 , the corrosion resistance of PANI/316L SS was studied by polarization curve, and the corrosion behavior of PANI/316L SS during long-term immersion was investigated by open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). PANI film had an intermediate oxidation structure and exhibited fiber packing morphology. XPS results showed that PANI film contained C, N, S and O elements, and the “counter anion” SO_4^{2-} entered PANI molecular chains by “doping” during the polymerization process. The corrosion potential of 316L SS coated with PANI film was increased by 0.17 V and OCP was between 0.19 V and 0.32 V, indicating that the corrosion tendency of PANI/316L SS was decreased during long-term immersion. The increase of OCP at the initial stage of immersion corresponded to the formation of passivation film at the film/base interface, the decline/rise of OCP at the middle stage of immersion was related to the dissolution/repair of passivation film, and the continuous decline of OCP at the later stage of immersion was due to the dissolution of passivation film. Nyquist plots of EIS were composed of the capacitive reactance arc at high frequency end and diffusion tail at low frequency end. PANI film is oxidized, which leads to the “de-doping” of the “counter anion” SO_4^{2-} from PANI, making the film resistance increase and the arc radius of the capacitive reactance increase with the prolonged immersion time. The PANI/316L SS has good corrosion resistance after being soaked in 0.2 mol/L H_2SO_4 solution for 82 days.

KEY WORDS: proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); stainless steel bipolar plate; conductive polyaniline; cyclic voltammetry; immersion; corrosion resistance

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)具有效率高、无污染、工作温度低等特点,在电动汽车和分散电站等领域具有应用潜力^[1-4]。双极板由于对 PEMFC 的性能和寿命有显著影响而成为研究热点。双极板作为 PEMFC 的重要组成部分,将单体电池串联形成电池组,起到集流导电作用,需要具备良好的导电性。双极板阻隔极板两侧的氢气和氧气会发生混合,因此还需要具有良好的气密性。此外,PEMFC 质子交换膜在工作条件下,会降解产生 SO_4^{2-} 、 F^- 和 Cl^- 等腐蚀性离子,溶液呈弱酸性,因此双极板材料应具有较强的耐腐蚀性。

目前,PEMFC 双极板材料主要有石墨、石墨复合材料和金属等几种。传统的石墨双极板疏松多孔,气密性差,脆性大且加工成本高^[5-6]。石墨复合材料是由高分子材料和石墨粉混合热压固化而成,在 PEMFC 的工作温度(80 °C)下,可能会发生高分子材料蠕变、部分聚合物降解、离子渗出等问题,影响电池性能^[7]。金属材料,特别是不锈钢(stainless steel, SS),由于成本低、气密性佳并且具有良好的导电能力,被认为是最有可能替代石墨的双极板材料^[8]。但是不锈钢在 PEMFC 的工作环境下会发生腐蚀,导致接触电阻增大,电池性能降低^[9]。为了提高不锈钢在 PEMFC 工作环境下的稳定性,必须对其表面进行改性。有研究表明,导电聚苯胺(PANI)具有掺杂机制独特、导电性良好、耐蚀性优异等特点^[10-12],将其沉积在不锈钢表面用作双极板材料,可提高双极板的导电性和耐蚀性^[13]。

国内外关于 PANI/SS 双极板在模拟 PEMFC 环境

下的腐蚀行为研究有较多报道^[14-16]。Joseph 等人^[8]在质子交换膜燃料电池条件下,研究了 PANI 涂覆的不锈钢双极板的耐腐蚀性能,发现 PANI/SS 复合体系的腐蚀电流密度随循环次数的增加而减小,与不锈钢裸金属相比, PANI/SS 的耐腐蚀性能明显提高。Huang 等人^[17]通过模拟质子交换膜燃料电池阳极环境,研究了 PANI/316L SS 的耐蚀性,指出 PANI/316L SS 体系腐蚀电位得到提高,且聚苯胺膜稳定、不降解。PANI/SS 双极板在长期服役条件下的化学稳定性决定了 PEMFC 电池的寿命和可靠性,然而,有关 PANI/SS 双极板在模拟 PEMFC 环境下长期暴露过程中的腐蚀性能的研究少见报道。

本工作采用循环伏安法在 316L 不锈钢表面电化学合成 PANI 薄膜,制备 PANI/316L SS 复合材料双极板。用 0.2 mol/L H_2SO_4 模拟 PEMFC 腐蚀环境,将 PANI/316L SS 在 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 82 天,采用 OCP 和 EIS 技术监测浸泡过程中腐蚀行为的变化,研究 PANI/316L SS 双极板在长时间暴露过程中耐腐蚀性能的变化。

1 试验

1.1 基体预处理

以太原钢铁公司生产的 316L 不锈钢板为基体,试样尺寸为 35 mm×10 mm×1 mm,元素含量为:Cr 16.5%,Ni 10.2%,C 0.01%,Mn 1.46%,Cu 0.2%,N 0.05%,Mo 2.02%,Si 0.53%,P 0.03%,Fe 余量。试样经 800#、2000#金相砂纸打磨,丙酮除油,蒸馏

水超声清洗 15 min, 20% (体积分数) 盐酸除锈, 蒸馏水超声清洗 15 min, 5% (体积分数) 硫酸溶液活化, 蒸馏水冲洗, 吹干备用。

1.2 聚苯胺膜的制备

采用美国普林斯顿公司 PMC 多通道电化学工作站, 用循环伏安法在 316L 不锈钢表面合成聚苯胺薄膜。采用三电极系统, 将预处理过的 316L 不锈钢作为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂片为辅助电极。采用 0.1 mol/L 苯胺单体+0.2 mol/L H_2SO_4 溶液, 扫描电位范围为 $-0.2 \sim 1.2$ V, 扫描速度为 20 mV/s, 循环次数为 15 次。前期研究结果表明, 此条件下沉积的涂层重复性和耐蚀性较好。

1.3 微观结构表征

采用日本 Model Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察聚苯胺膜的表面形貌。采用德国 Bruker 公司的 IFS-55 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析聚苯胺的官能团结构, 将合成的聚苯胺薄膜从不锈钢基体表面剥离, 与 KBr 混合压片后测量。采用美国 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 分析聚苯胺的元素组成、掺杂情况和键合状态。

1.4 电化学测试腐蚀性能

采用美国普林斯顿公司 PMC 多通道电化学工作站, 测试 PANI/316L SS 复合体系的电化学性能, 以 PANI/316L SS 为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 用 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液作为腐蚀介质模拟 PEMFC 酸性腐蚀环境, 溶液温度为室温, 在空气中放置。将 PANI/316L SS 试样在 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液中连续浸泡 82 天, 每隔一段时间测试开路电位 (OCP) 和电化学阻抗谱 (EIS), 在测试的最初阶段每隔 6 h 进行测试, 浸泡 24 h 后, 每隔 24 h 测试一次。OCP 测试时间为 3600 s, EIS 测试频率范围为 100 kHz~1 mHz, 正弦波激励信号幅值为 10 mV, 用 Zview 软件对阻抗结果进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 PANI 的电化学合成

以 H_2SO_4 作为苯胺单体聚合反应的质子酸, 电化学聚合 PANI 过程的循环伏安曲线如图 1 所示, 可见, 在扫描电压 $-0.2 \sim 1.2$ V 范围内, 氧化峰和还原峰都随着循环次数的增加而增大, 说明苯胺的聚合是自催化的过程^[18]。在 0.5、0.7、1.1 V 左右分别出现三个氧化峰, 在 0.5 V 处的峰对应自由基阳离子的生成, 0.7 V 处的峰对应自由基阳离子生成中间氧化态的聚苯胺, 1.1 V 处的峰对应中间氧化态聚苯胺进一步氧化成完全氧化态结构的聚苯胺的过程。电位向负方向扫描, 在 0.1 V 和 0.5 V 处出现两个还原峰, 分别对应于溶液中 H^+ 还原为 H_2 及中间氧化态聚苯胺生成还原态聚苯胺^[19]。有研究表明, PANI 的聚合过程与质子酸掺杂过程同时进行^[20]。

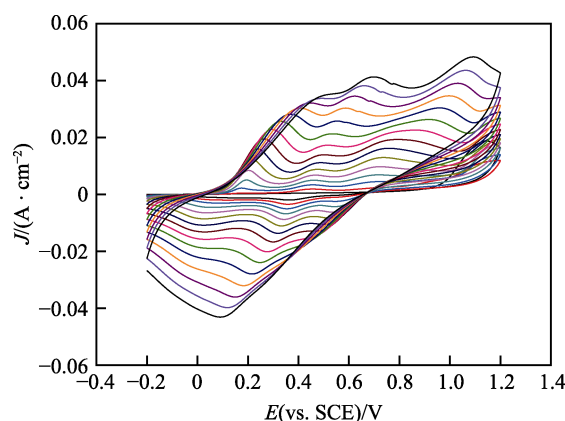


图 1 聚苯胺电化学合成循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curve of electrochemical synthesis of PANI

2.2 结构表征

2.2.1 PANI 的表面形貌

图 2 为扫描电压 $-0.2 \sim 1.2$ V、循环次数 15 圈条件

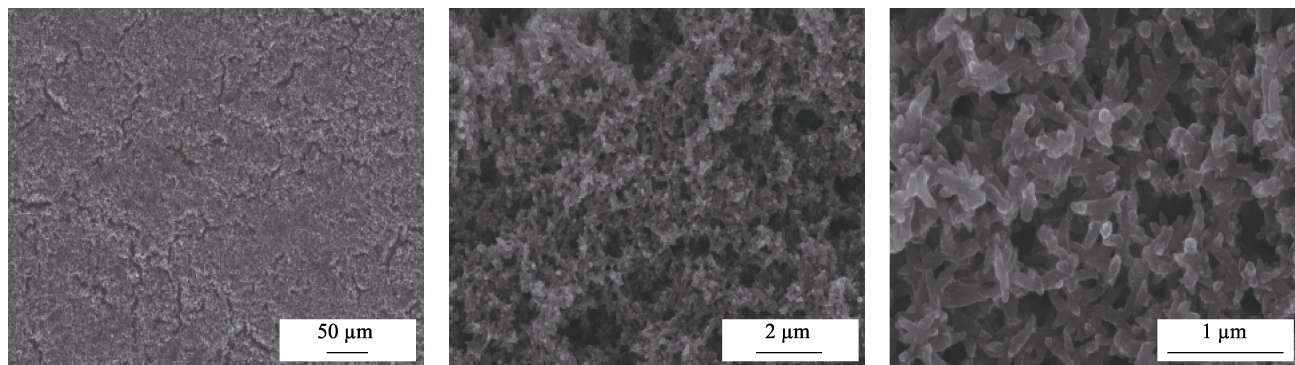


图 2 聚苯胺膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of PANI coatings

下,制备的 PANI/316L SS 试样的 PANI 膜表面形貌。可见 PANI 膜均匀覆盖在 316L SS 基体表面,涂层较为平整致密,局部有裂纹。在较大的放大倍数下观察发现,PANI 膜层是由大量短棒状纤维相互搭接而成,纤维交错堆积构成 PANI 膜层。

2.2.2 PANI 的红外光谱

PANI 的红外光谱如图 3 所示。可见,聚苯胺分别在 803、1121、1244、1298、1475、1559 cm^{-1} 出现特征吸收峰。803 cm^{-1} 吸收峰对应于二取代苯的 C—H 键面外弯曲振动,1121 cm^{-1} 吸收峰对应于醌环中 C—H 键的伸缩振动,1244 cm^{-1} 吸收峰对应于 S=O 的伸缩振动,1298 cm^{-1} 吸收峰对应于苯环上 C—H 键的伸缩振动,1475 cm^{-1} 吸收峰对应于苯二胺芳香环中 C=C 键的伸缩振动,1559 cm^{-1} 吸收峰对应于醌环 C=C 键的伸缩振动。说明所合成的 PANI 是含有苯环和醌环的中间氧化态结构的聚苯胺,而且聚合过程发生了质子酸掺杂,质子酸阴离子 SO_4^{2-} 进入了 PANI 聚合物分子链中,PANI 的红外光谱与文献[21-22]报道的特征峰基本相符。

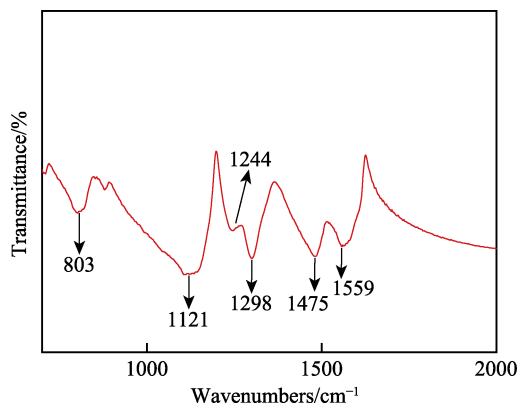


图3 聚苯胺的红外光谱
Fig.3 FTIR of PANI

2.2.3 PANI 的 X 射线光电子能谱

为了确定 PANI 膜中元素种类和含量,对 PANI 膜进行 XPS 分析,结果如图 4 所示。由图 4a PANI 试样的 XPS 全谱可以看出,在结合能为 169、285、400、513 eV 处分别出现对应于 C、N、O、S 四种元素的峰,C 和 N 元素分别来自于苯胺单体中的分子骨架碳和氨基氮,S 和 O 元素来自于掺杂的 SO_4^{2-} 离子。由图 4b 各个元素含量分析结果发现,膜中 C 含量达到 70%~80%,主要来自于苯环和醌环骨架中大量的 C 元素,S 元素含量在 5%左右,在不同溅射时间下基本保持稳定,说明 PANI 膜中 SO_4^{2-} 离子掺杂均匀。

MacDiarmid 等人^[23]最早提出聚苯胺链状结构和质子酸掺杂机理:不同结构的 PANI 通过氧化还原反应可以相互转化。中间氧化态的聚苯胺可以通过质子酸 HA 掺杂,提高其导电性^[24]。在掺杂的过程中,主链没有电子的得失,仅发生质子转移^[25]。亚胺 N 原

子经质子酸掺杂后,为维持高分子链整体的电中性,“对阴离子” SO_4^{2-} 也进入高分子链中^[26]。图 5 为聚苯胺质子酸掺杂机制示意图。

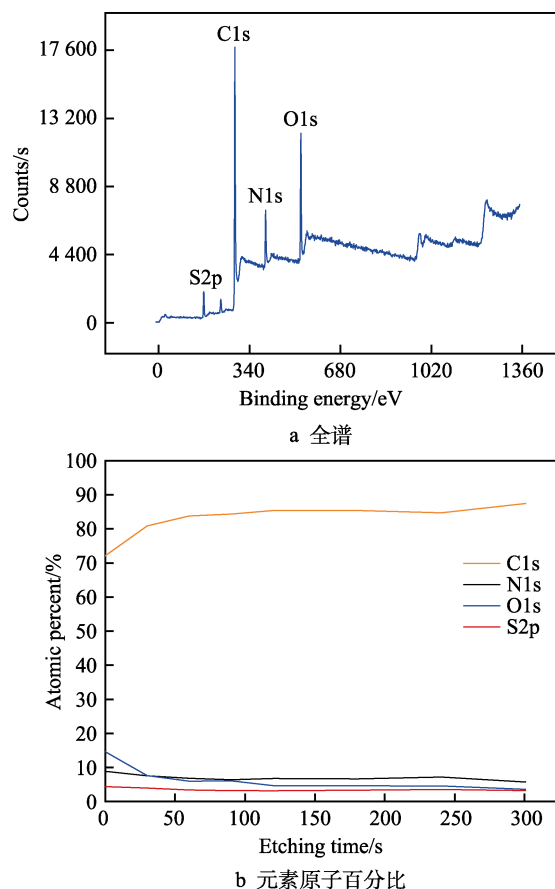


图4 PANI 膜 X 射线光电子能谱
Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of PANI film: a) survey; b) atomic percent

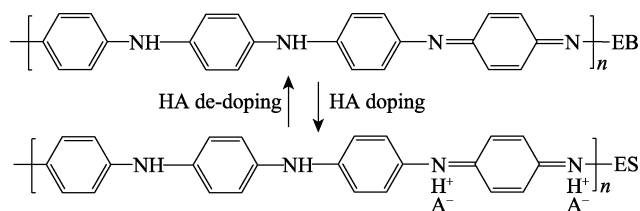


图5 PANI 质子酸掺杂机制
Fig.5 Proton acid doping mechanism of PANI

2.3 聚苯胺的腐蚀性能

2.3.1 极化曲线

PANI/316L SS 和 316L SS 在 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线如图 6 所示。与 316L SS 相比,PANI/316L SS 的腐蚀电位正向移动,腐蚀电流密度降低,表明在 316L SS 表面沉积 PANI 膜层,有利于提高基体的耐腐蚀性能。

2.3.2 开路电位

采用 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液作为腐蚀介质,模拟 PEMFC 双极板所处的腐蚀环境,将 PANI/316L SS 试

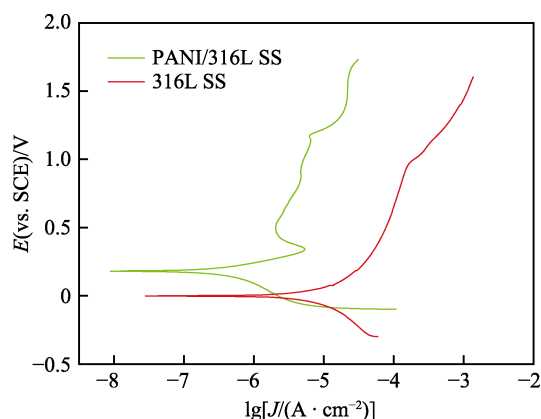


图 6 PANI/316L SS 与 316L SS 在 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of PANI/316L SS and 316L SS in 0.2 mol/L H_2SO_4 solution

样在室温下浸泡, 通过监测 PANI/316L SS 试样在 H_2SO_4 溶液中的开路电位-时间曲线, 获得试样的腐蚀性能随时间变化的信息。在起始阶段, 每隔 6 h 测试开路电位 (OCP), 暴露 24 h 后, 每天进行 OCP 测量至 82 天, 所得结果如图 7 所示。可以看出, 浸泡 6 h 后的 OCP 为 0.210 V, 随着暴露时间的延长, 电位逐渐升高, 浸泡 7 天后, OCP 达到 0.266 V, 14 天时, OCP 达到 0.277。随着浸泡时间继续延长, OCP 开始下降, 第 15 天电位降至 0.253 V。进一步延长时间到 19 天, OCP 重新增大至 0.318, 到第 28 天又降至 0.277 V。再进一步延长浸泡时间到 29 天, OCP 持续负移, 第 82 天电位降至 0.19 V。

在浸泡试验的不同阶段, 试样 OCP 的变化与腐蚀过程相关。PANI/316LSS 试样在 H_2SO_4 溶液中浸泡时, 316L SS 表面经历了钝化膜形成、溶解/修复以及破坏诸过程。在浸泡初期 (0~14 天), 腐蚀介质通过聚苯胺膜的孔洞扩散至 316L 不锈钢基体表面, 使基体表面生成钝化膜^[27], 钝化膜随浸泡时间的增长而增厚, 且电位正移。在浸泡中期 (15~28 天), 随着暴露时间延长, 钝化膜局部溶解, 使电位下降。PANI 具有维持和快速修补这层膜的能力, 在修补过程中, 聚苯胺本身先被还原, 再被氧化^[28], 使电位重新提升。在浸泡后期 (29~82 天), 钝化层发生溶解破坏, 此外, 溶液中的溶解氧还可能使 PANI 发生氧化, 导致“对阴离子” SO_4^{2-} 从 PANI 分子链中脱离, 使 PANI 膜层孔隙率增大^[29], 导致 PANI/316L SS 的 OCP 持续降低。前期工作表明, 316L SS 基体的 OCP 为 0.06~0.10 V^[30], 不同浸泡时间下 PANI/316L SS 复合体系的开路电位值介于 0.19~0.32 V 之间, 比 316L SS 基体的开路电位高, 说明 PANI 涂层使不锈钢腐蚀倾向降低, 长时间暴露条件下, PANI 膜对 316L SS 仍具有腐蚀防护作用。

2.3.3 电化学阻抗谱

PANI/316L SS 体系在不同浸泡阶段的 EIS 结果

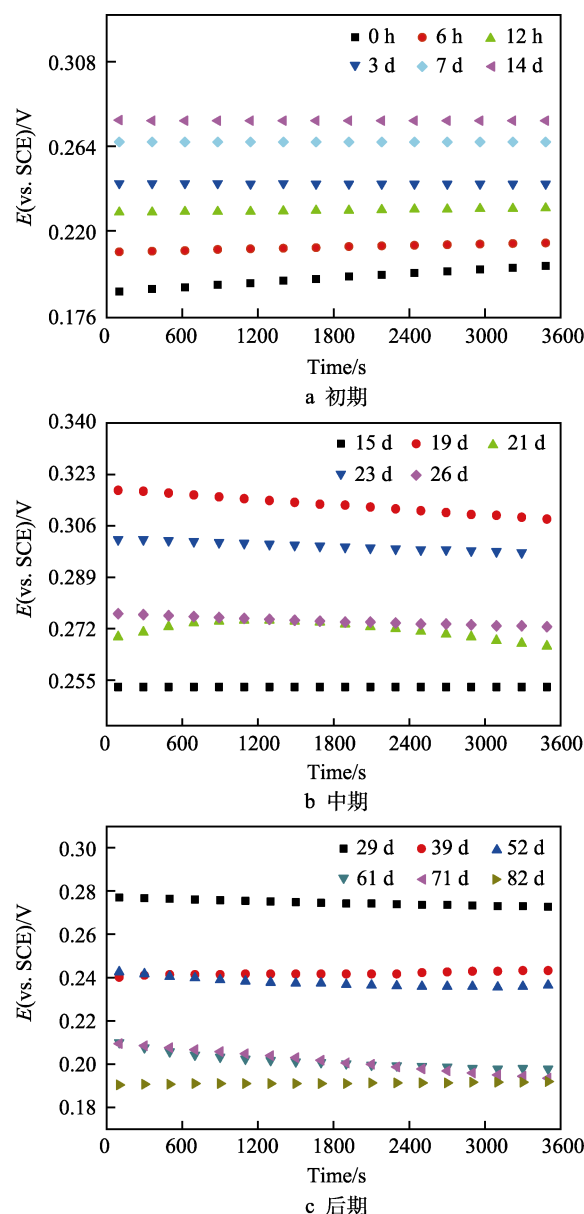


图 7 PANI/316L SS 体系在不同浸泡时间下的开路电位
Fig.7 Open circuit potential of PANI/316L SS system for different immersion time: a) initial stage; b) middle stage; c) later stage

如图 8 所示, Nyquist 图在高频区出现一个容抗弧, 在低频区出现了扩散尾, 这一特征在随后测量的 82 天内一直保持不变。与环氧、聚氨酯等绝缘性的经典有机涂层的阻抗数值 ($10^6 \sim 10^9 \Omega$) 相比, PANI 涂层具有很低的阻抗, 这归因于 PANI 涂层的导电性。阻抗谱中出现的扩散现象, 与溶液中阳离子扩散进入 PANI 涂层内部和 PANI 被氧化-还原时释放出的掺杂剂阴离子有关^[31]。浸泡初期的等效电路如图 9a 所示, 其中 R_s 表示溶液电阻, R_f 为膜电阻, R_t 为电荷转移电阻, C_f 和 C_{dl} 分别为膜电容和界面双电层电容, 拟合结果列于表 1。图 9b、c 所示的电路图分别为浸泡中期和后期的等效电路, R_{po} 为通过涂层微孔途径的电阻值, R_w 为 Warburg 阻抗, CPE_1 和 CPE_2 分别表示双电层电容和膜层电容, 拟合参数如表 2、表 3 所示。

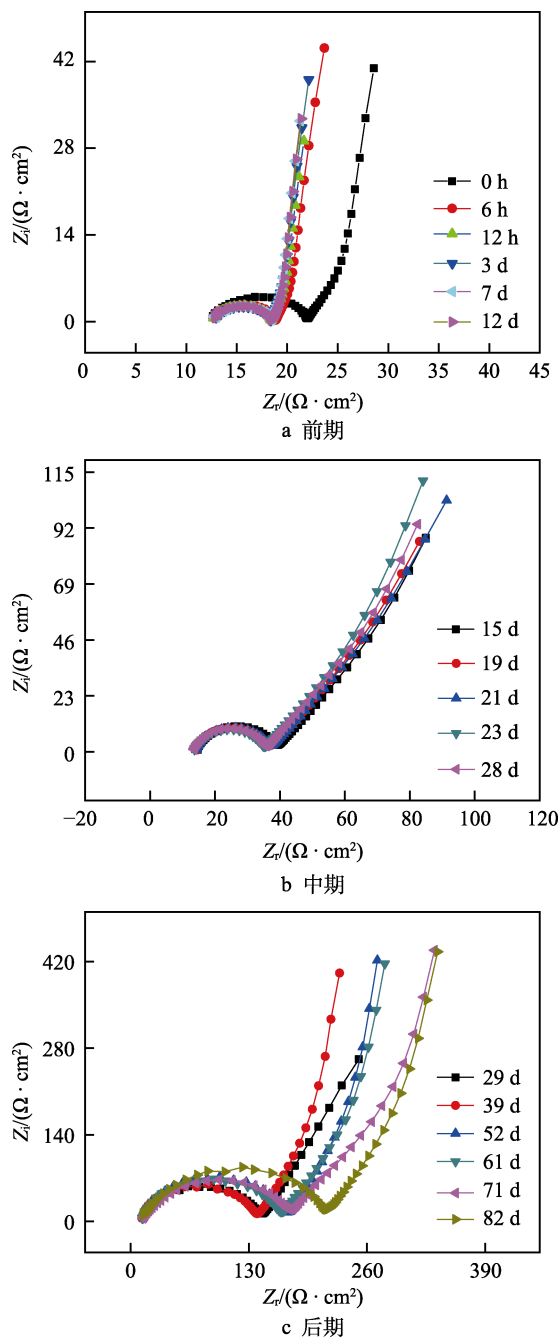


图 8 PANI/316L SS 体系在不同浸泡时间的 Nyquist 图
Fig.8 Nyquist diagram of PANI/316L SS system for different immersion time: a) initial stage; b) middle stage; c) later stage

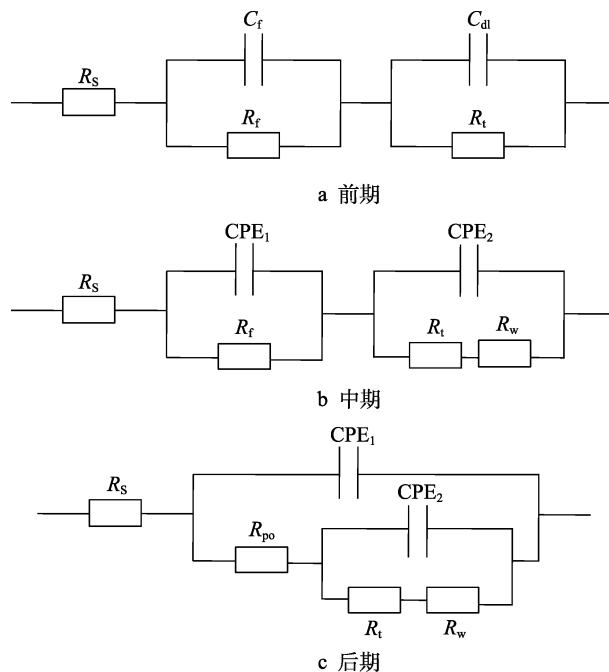


图 9 PANI/316L SS 体系的等效电路
Fig.9 Equivalent circuit of PANI/316L SS system: a) initial stage; b) middle stage; c) later stage

表 1 PANI/316L SS 浸泡初期阻抗拟合数据
Tab.1 Impedance fitting data of PANI/316L SS in initial immersion stage

Time	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	C_1/F	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	C_2/F	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0 h	17.62	4.08×10^{-5}	9.19	0.18	36.50
6 h	17.20	3.14×10^{-5}	6.14	0.19	66.05
12 h	17.00	3.23×10^{-5}	5.66	0.19	72.99
3 d	13.16	2.85×10^{-5}	5.45	0.18	81.16
7 d	13.13	2.76×10^{-5}	5.59	0.17	98.99
14 d	12.92	2.66×10^{-5}	5.66	0.17	100.40

在浸泡初期, Nyquist 图高频区容抗弧半径很小, 反映出 PANI 膜良好的导电性。低频区直线部分与实轴的夹角接近 90° , 表现出电容特性, 与 PANI 膜的赝电容特性相吻合。由于初期膜/基界面处钝化膜形成, 并不断增厚, 电荷转移电阻 R_t 值由 $36.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$

表 2 PANI/316L SS 浸泡中期阻抗拟合数据
Tab.2 Impedance fitting data of PANI/316L SS in middle immersion stage

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_1	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_2	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_1\text{-R}$	$W_1\text{-P}$	$W_1\text{-T}$
15	14.32	7.57×10^{-5}	0.85	22.59	2.61×10^{-2}	0.53	12.16	345.40	62.61	0.53
19	13.93	4.02×10^{-5}	0.91	22.4	2.94×10^{-2}	0.71	46.73	5.46	0.03	0.33
21	13.28	5.38×10^{-5}	0.88	22.25	1.84×10^{-2}	0.85	12.82	1686	599.3	0.59
23	13.49	4.99×10^{-5}	0.88	21.61	2.87×10^{-2}	0.75	53.56	3.34	0.02	0.35
28	13.31	4.39×10^{-5}	0.89	21.94	3.59×10^{-2}	0.64	34.78	1256	1.59	2.17

表 3 PANI/316L SS 浸泡后期阻抗拟合数据
Tab.3 Impedance fitting data of PANI/316L SS in later immersion stage

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_1	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_2	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_1\text{-R}$	$W_1\text{-P}$	$W_1\text{-T}$
29	9.17	5.57×10^{-5}	0.80	88.33	4.24×10^{-2}	1.01	28.28	17.51	0.52	0.50
39	13.98	3.23×10^{-5}	0.93	129.4	1.97×10^{-2}	0.71	27.62	61.05	1.44	0.39
52	11.78	3.51×10^{-5}	0.89	156.4	1.82×10^{-2}	0.71	25.33	70.82	1.59	0.40
61	12.62	3.88×10^{-5}	0.89	164.6	1.61×10^{-2}	0.67	23.65	74.44	1.47	0.37
71	9.50	6.44×10^{-5}	0.77	176.8	1.53×10^{-2}	0.66	17.76	95.04	1.99	0.39
82	12.26	6.32×10^{-5}	0.79	219.3	1.23×10^{-2}	0.63	16.31	83.82	1.17	0.34

增长到 $100.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明腐蚀过程中, 电荷转移困难, 耐蚀性增强。

在浸泡中期, 不同浸泡时间下的高频容抗弧半径接近, 低频区直线部分与实轴的夹角接近于 45° , 出现表征扩散的 Warburg 阻抗特征, R_f 与 R_t 在一定区间范围内波动, 与 OCP 的波动特征相吻合。这与钝化膜溶解/修复过程有关, Warburg 阻抗与相关离子和电荷的扩散传输过程相关。

在浸泡后期, 随着浸泡时间进一步延长, 高频容抗弧半径逐渐增大, 膜电阻 R_f 呈增大趋势, 这主要与 PANI 被溶解氧所氧化使导电性下降有关。氧化过程伴随着掺杂剂“对阴离子” SO_4^{2-} 从 PANI 分子链中的脱离及释放迁移, Nyquist 图出现 Warburg 阻抗特征。

2.3.4 腐蚀前后 PANI 膜的 XPS 分析

对腐蚀前后 PANI 膜进行 XPS 分析, N1s 峰的分峰拟合结果如图 10 所示。PANI 中的 N1s 主要有三种化学键合状态: —NH— 结合能为 399.2 eV (峰 1), $\text{—N}^+=$ 结合能为 400.3 eV (峰 2), $\text{—N}^+\text{H—}$ 结合能为 401.8 eV (峰 3)。由于质子酸掺杂是发生在醌式结构的 N 原子上, 因此可以用 PANI 中质子化的 N^+ 原子 ($\text{—N}^+=$ 与 $\text{—N}^+\text{H—}$ 的和) 与总 N 原子的含量比值 (N^+/N) 来表示掺杂度^[32], 其含量比值 (N^+/N) 可以由峰面积计算得到, 结果如表 4 所示。可见, 腐蚀后, N^+/N 值降低, 说明质子化 N 数量减少。这可能是由于 PANI/316L SS 试样在长时间暴露条件下, 空气中的氧气溶解在 H_2SO_4 溶液中, 溶解氧扩散迁移至 PANI 表面, 与 PANI 发生氧化反应, 使得一部分中间氧化态的 PANI 被氧化成完全氧化态的 PANI, 导致能够发生质子酸掺杂的反应位置减少, 质子和“对阴离子” SO_4^{2-} 从分子链中脱离^[33]。由浸泡前后 PANI 膜 S/N 比的变化也能够进一步证实发生了 SO_4^{2-} 的脱离, 新制试样 S/N 比为 0.522, 浸泡 82 天后试样 S/N 比为 0.309, 由于制备过程和浸泡过程采用的电解质溶液均为 H_2SO_4 , 因此 XPS 能谱所得 S/N 比即为膜中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{N}$ 的比^[34-35]。

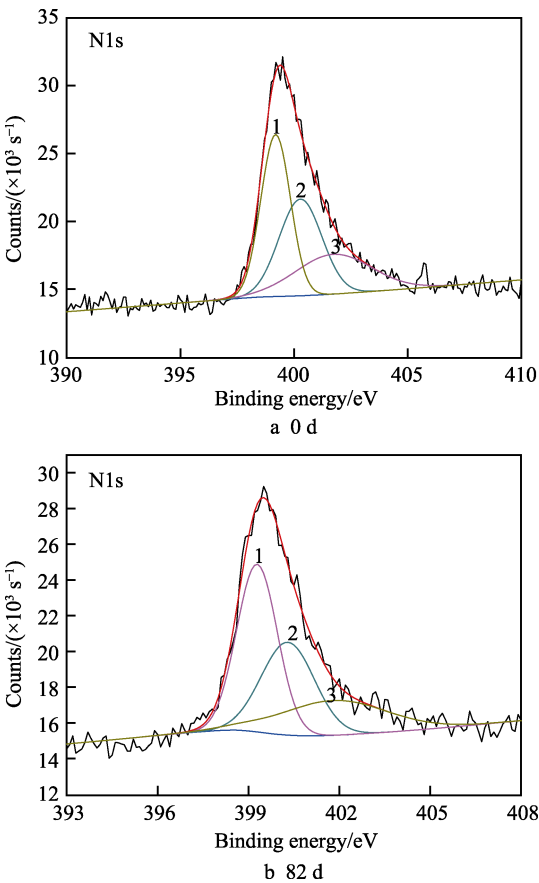


图 10 腐蚀前后 PANI 膜 N1s 元素分峰拟合
Fig.10 Peak fitting of N1s element of PANI film before and after corrosion

表 4 腐蚀前后 PANI 中不同化学状态 N 原子含量与总 N 量之比
Tab.4 Ratio of N atom content in different chemical states to total N content in PANI before and after corrosion

Immersion time (day)	$\text{—N}^+=/\%$	$\text{—N}^+\text{H—}/\%$	$\text{—NH—}/\%$
0	25.5	34.1	40.4
82	30.9	24.3	44.8

3 结论

1) 采用循环伏安法, 在组成为 0.1 mol/L 的苯胺

单体和 0.2 mol/L H_2SO_4 的水溶液中合成了 SO_4^{2-} 离子掺杂的中间氧化态 PANI 膜, 聚苯胺膜均匀覆盖在 316L SS 表面, 呈现致密的纤维状结构。

2) 以 0.2 mol/L H_2SO_4 为腐蚀介质, 模拟 PEMFC 的工作环境, 进行电化学测试, 发现 PANI 膜使 316L SS 的耐蚀性能提高。长期浸泡过程中, PANI/316L SS 体系的膜/基界面处依次发生钝化膜形成、溶解/修复以及破坏三个过程。

3) 经过长期浸泡后, 溶液中溶解的 O_2 使 PANI 膜发生氧化, “对阴离子” SO_4^{2-} 从 PANI 聚合物分子链上脱离, 发生了“去掺杂”, PANI/316L SS 复合体系的耐蚀性略有下降。

参考文献:

- [1] UTTAMK C, SATYAP P, ANILD P, et al. Effect of Cr content on the corrosion resistance of Ni-Cr-P coatings for PEMFC metallic bipolar plates[J]. *Materials for renewable and sustainable energy*, 2019, 8(4): 1-11.
- [2] JAEHO J, CHOI C, KIM J. Surface characterization of chromium nitrided low carbon steel as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Science of advanced materials*, 2018, 10(2): 206-209.
- [3] SHOW Y, TAKAHASHI K. Stainless steel bipolar plate coated with carbon nanotube(CNT)/polytetrafluoroethylene (PTFE) composite film for proton exchange membrane fuel cell(PEMFC)[J]. *Journal of power sources*, 2009, 190: 322-325.
- [4] LEE K H, CHU Z Y, KIM A R. Effect of functionalized SiO_2 toward proton conductivity of composite membranes for PEMFC application[J]. *International journal of energy research*, 2019, 43(10): 5333-5345.
- [5] DE L H N, ROBERTS E P L, LANGTON R, et al. A review of metal separator plate materials suitable for automotive PEM fuel cells[J]. *Energy & environmental science*, 2009, 2: 206-214.
- [6] 张园园, 王匀, 戴亚春, 等. 质子交换膜燃料电池双极板的研究进展[J]. *电源技术*, 2012, 36(6): 902-904.
ZHANG Yuan-yuan, WANG Yun, DAI Ya-chun, et al. Progress of bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Chinese journal of power sources*, 2012, 36(6): 902-904.
- [7] LEE H E, HAN S H, SONG S A, et al. Novel fabrication process for carbon fiber composite bipolar plates using sol gel and the double percolation effect for PEMFC[J]. *Composite structures*, 2015, 134: 44-51.
- [8] JOSEPH S, MCCLURE J C, CHIANELLI R, et al. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2005, 30(12): 1339-1344.
- [9] LEE S J, LAI J J, HUANG C H. Stainless steel bipolar plates[J]. *Journal of power sources*, 2005, 145(2): 362-368.
- [10] PATI S, KUMAR V, GOTO T, et al. Synthesis and characterization of PANI/P-2M conductive composites: Thermal, rheological, mechanical, and electrical properties[J]. *Polymer composites*, 2019, 40(11): 4321-4328.
- [11] DOMINIS A J, SPINKS G M, WALLACE G G. Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel[J]. *Progress in organic coatings*, 2003, 48(1): 43-49.
- [12] PAN T J, ZUO X W, WANG T, et al. Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2016, 302: 180-188.
- [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] 任延杰, 陈荐, 何建军, 等. 电化学沉积方法对聚苯胺涂层抗腐蚀性能及电化学性能的影响[J]. *材料保护*, 2010, 43(8): 10-13.
REN Yan-jie, CHEN Jian, HE Jian-jun, et al. Effect of electrochemical deposition methods on corrosion resistance and electrochemical properties of polyaniline coatings[J]. *Materials protection*, 2010, 43(8): 10-13.
- [15] SAZOU D, KOUROUZIDOU M, PAVLIDOU E. Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52(13): 4385-4397.
- [16] GAO Y Z, SYED J A, LU H B, et al. Anti-corrosive performance of electropolymerized phosphomolybdic acid doped PANI coating on 304SS[J]. *Applied surface science*, 2016, 360: 389-397.
- [17] HUANG N B, LIANG C H, YIB L. Corrosion resistance of PANI-coated steel in simulated PEMFC anodic environment[J]. *Materials & corrosion*, 2008, 59(1): 21-24.
- [18] SAPURINA I, STEJSKAL J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures[J]. *Polymer international*, 2008, 57(12): 1295-1325.
- [19] 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(8): 1305-1315.
- [20] TSIRIMPIS A, KARTSONAKIS I, DANILIDIS I, et al. Synthesis of conductive polymeric composite coatings for corrosion protection applications[J]. *Progress in organic coatings*, 2010, 67(4): 389-397.
- [21] HÜR E, BEREKET G, AHINY Ş. 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.
- [22] LU H B, ZHOU Y Z, VONGEHR S, et al. Electropolymerization of PANI coating in nitric acid for corrosion protection of 430 SS[J]. *Synthetic metals*, 2011, 161(13-14): 1368-1376.

- [23] MACDIARMID A G, CHIANG J C, RICHTER A F, et al. Polyaniline: A new concept in conducting polymers[J]. Synthetic metals, 1987, 18(1-3): 285-290.
- [24] LACO J I I, VILLOTA F C, MESTRES F L. Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer [J]. Progress in organic coatings, 2004, 52(2): 151-160.
- [25] TALLMAN D E, SPINKS G, DOMINIS A, et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2002, 6(2): 73-84.
- [26] MICHALIK A, ROHWERDER M. Conducting polymers for corrosion protection: A critical view[J]. Zeitschrift für physikalische chemie, 2009, 100(10): 1547-1559.
- [27] 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.
- [28] POSDORFER J, WESSLING B. Corrosion protection by the organic metal polyaniline: Results of immersion, volta potential and impedance studies[J]. Fresenius' journal of analytical chemistry, 2000, 367(4): 343-345.
- [29] KINLEN P J, MENON V, DING Y W. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique[J]. Journal of electrochemical society, 1999, 146(10): 3690-3695.
- [30] 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.
- [31] TALLMAN D E, PAE Y, BIERWAGENG P. Conducting-polymers and corrosion: Polyaniline on steel[J]. Corrosion, 1999, 55(8): 779-786.
- [32] RAJAGOPALAN R, IROH J O. Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: A XPS and infrared spectroscopy study[J]. Applied surface science, 2003, 218: 58-69.
- [33] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states[J]. Progress in polymer science, 1998, 23: 277-324.
- [34] 朱华. 导电高分子材料腐蚀电化学基础研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- ZHU Hua. A fundamental study on the corrosion electrochemistry of the electrically conductive polymer[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004.
- [35] QAISER A A, HYLAND M M, PATTERSON D A. Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies[J]. Synthetic metals, 2012, 162: 958-967.

(上接第 282 页)

- [15] ATES M. Polyaniline and polypyrrole/ TiO_2 nanocomposite coatings on Al1050: Electrosynthesis, characterization and their corrosion protection ability in saltwater media[J]. Iranian polymer journal, 2015, 24(7): 607-619.
- [16] YANG Ning. Polydopamine modified polyaniline-graphene oxide composite for enhancement of corrosion resistance [J]. Journal of hazardous materials, 2019, 377: 142-151.
- [17] SUN Min. Anticorrosive performance of polyaniline/waterborne epoxy/poly(methylhydrosiloxane) composite coatings[J]. Progress in organic coatings, 2019, 78: 05462.
- [18] LYU Jin-long, LIANG Tong-xiang, GUO Wen-li. Effect of strain on corrosion resistance of 316L stainless steel as bipolar plates in PEMFC environment[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(33): 10382-10389.
- [19] CHEN Fei, LIU Peng. Conducting polyaniline nanoparticles and their dispersion for waterborne corrosion protection coatings[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 3(7): 2694-2702.
- [20] MARTINS J C. Electrochemical behavior of polyaniline: A study by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in low-frequency[J]. Solid state ionics, 2020, 346: 245.
- [21] KINLEN P J. Corrosion protection using polyaniline coating formulations[J]. Synthetic metals, 1997, 85(1): 487.
- [22] PAN Lei. Galvanic corrosion protection and durability of polyaniline-reinforced epoxy adhesive for bond-riveted joints in AA5083/Cf/epoxy laminates[J]. Materials & design, 2018, 160: 1106-1116.
- [23] LI Yan-xu, IVES M, COLEY K. Corrosion potential oscillation of stainless steel in concentrated sulphuric acid: Electrochemical aspects[J]. Corrosion science, 2005, 48(6): 1560-1570.
- [24] ZUO Yu. An electroless plating film of palladium on 304 stainless steel and its excellent corrosion resistance[J]. Thin solid films, 2008, 516(21): 7565-7570.
- [25] LIAN Zhong. Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H_2SO_4 solutions[J]. Corrosion science, 2006, 48(12): 3960-3968.
- [26] NASEER A, ALAN G M. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers[J]. Synthetic metals, 1996, 78(2): 365.
- [27] KINLEN P J, MENON V. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146: 3690-3695.
- [28] JIANG Li. Electrodeposition of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reinforced polyaniline coating for corrosion protection of 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2018, 440: 1011-1021.
- [29] SUN Min. Effect of pH on semiconducting property of passive film formed on ultra-high-strength corrosion-resistant steel in sulfuric acid solution[J]. Metallurgical and materials transactions, 2013, 44(10): 4709-4717.