

文章编号:2095-0411(2016)03-0001-07

电化学法合成聚吡咯涂层及其腐蚀行为研究

潘太军^{1,2}, 左小伟¹, 汪 涛¹, 胡 静¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要:采用恒电流和循环伏安法(CV)在金属钛表面电沉积聚吡咯(PPy)涂层,并通过 SEM 和 FTIR 对所制备的膜形貌和结构进行表征。在弱酸性环境中采用动电位极化、开路电位-时间曲线和交流阻抗等技术研究比较了聚吡咯涂层对钛金属抗腐蚀性能。结果发现,2 种方法合成的聚吡咯皆对基体有一定的防护作用,恒电流合成的涂层与 CV 法合成的涂层分别使钛基体的自腐蚀电位正移了 96.11mV 和 60.42mV,相应地腐蚀电流密度降低了一个数量级。在整个浸泡过程中发现恒电流合成的涂层始终保持较高的开路电位,CV 合成的涂层开路电位有下降趋势,最后与钛基体电位接近,综合表明恒电流合成的涂层相对 CV 合成的涂层抗腐蚀性能更好,涂层更加致密。

关键词:恒电流法;CV 法;聚吡咯;抗腐蚀

中图分类号:TG 174.4

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.03.001

Study of Corrosion Performance of Polypyrrole Coating Produced by Electrochemical Deposition Methods

PAN Taijun^{1,2}, ZUO Xiaowei¹, WANG Tao¹, HU Jing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: The polypyrrole (PPy) films were electrodeposited on the surface of pure titanium by using cyclic voltammetry and galvanostatic methods, respectively. The analysis techniques including SEM and FTIR were applied to characterize structures and morphology of the polymer coatings. The corrosion performance of the films in weak acid environments was investigated by means of potentiodynamic polarization, open-circuit potential versus time curves and electrochemical impedance spectroscopy techniques and so on. The results showed that the coatings obtained by these two synthesis techniques both offered certain protective properties for titanium matrix, the free corrosion potentials of the substrate was shifted to positive values by 96.11mV for Galvanostatic method and approximately by 60.42mV for the CV methods, respectively, at the same time, the corresponding corrosion current density was decreased approximately by an order of magnitude. During the whole immersion, the open potential of coatings got by galvanostatic always kept in high values, conversely, the open potential of CV coating tended to decline close to that of titanium substrate. It can be concluded that the coatings produced by galvanostatic have better corrosion resistance than that of CV method, and the films obtained by the galvanostatic method were denser than that of CV methods.

收稿日期:2015-07-08。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51101023);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏学科办[2014]9)。

作者简介:潘太军(1977—),男,江苏泰州人,博士,副教授,主要从事材料腐蚀与防护研究。

Key words: galvanostatic method; Cyclic Voltammetry; polypyrrole; corrosion resistance

由于质子交换膜燃料电池(PEMFC)不经过热机过程、不受卡诺循环限制、能量转化率高,环境友好、可实现零排放等优点,因此它成为 21 世纪首选的洁净、高效的能源^[1]。其中双极板是将 PEMFC 单电池串联起来组成电池堆的关键部件,不仅对电池的体积、重量、成本等影响较大,同时对燃料电池的电性能也有很大的影响^[2-3]。通常 PEMFC 选用的材料主要是石墨,但石墨材料较脆,气密性差、机械强度低,且不适合大规模极板生产,因而限制了其工业化应用^[4];与石墨类材料相比,具有强度高、加工性能好、导电导热性强、成本低等优点的金属成为首选,如不锈钢^[5-6]、钛金属、铝合金。但它们面临的主要挑战是腐蚀问题。为此,必须提高金属双极板的抗腐蚀性能并降低接触电阻。1985 年 DeBerry^[7]发现在酸性介质中用电化学法合成的聚苯胺膜能使不锈钢表面活性钝化而防腐后,在金属表面施加导电聚合物涂层成为一种较为简单、易行的解决方案。由于钛致钝电流密度较小,致钝电位较负,且钛的钝化态不易被破坏,即使划伤也能迅速修复,同时钛的稳定电位范围较宽,不易形成“过钝化”^[8],且钛金属具有良好的导电性,因而将其应用于 PEMFC 中不仅可以减小体积和质量,同时可有效降低燃料电池的成本。陈世刚等^[9]曾采用 CV 法在 304 不锈钢基体上合成聚吡咯,发现涂层对不锈钢基体起到良好的保护作用。王华^[10]采用恒电流法在铜表面制备聚吡咯膜,明显延缓了铜的腐蚀。基于以上研究发现,聚吡咯涂层对金属材料具有一定的防护作用,能够提高对金属基体的保护效果,因此本研究尝试在纯钛表面采用 CV 法和恒电流法沉积聚吡咯涂层,并测试它们在模拟质子交换膜燃料电池工作环境中的性能,探究其抗腐蚀效应,为金属双极板材料在质子交换膜燃料电池中的应用提供数据支撑和理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

吡咯单体(国药集团化学试剂有限公司)实验前经过减压蒸馏于 0~4℃ 保存待用;硫酸、盐酸、氢氟酸和对甲苯磺酸均为分析纯试剂,溶液均用蒸馏水配制。

1.2 仪器和材料

CS350 型电化学工作站(武汉科斯特仪器设备

有限公司);SUPRA55 型场发射扫描电镜(加速电压:200V~30kV;探测电流:8pA~3nA,德国卡尔·蔡司公司股份公司);Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力仪器公司);参比电极为饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为铂片(2.4cm²);以长×宽×高为 10mm×10mm×5mm 的纯钛作为工作电极,样品一端焊上铜导线作为引线。非工作面经环氧树脂封装。实验前,工作面经水磨砂纸打磨后、丙酮和蒸馏水清洗。

1.3 试验方法

在含有 0.1mol·L⁻¹ 吡咯(Py)和 0.1mol·L⁻¹ 对甲苯磺酸(TsOH)溶液中,用 0.1mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液的 pH 到 2.5~3.0,并通入高纯氮气 10min 以排除体系中所溶解的氧。循环伏安法合成聚吡咯涂层时采用三电极体系,扫描电位区间 0~2.5V,扫描速率 50mV/s,循环 25 次。恒电流合成 PPy 涂层采用两电极体系,时间为 20min,电流密度为 4mA/cm²。获得的聚吡咯涂层分别用蒸馏水清洗。为评价聚吡咯涂层的耐蚀性,腐蚀测试溶液选择:0.2mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.1mol·L⁻¹ HCl+2mg·L⁻¹ HF 溶液,同时通入 O₂以模拟 PEMFC 阴极工作环境来评价聚吡咯涂层腐蚀电化学行为,试验温度为 70℃。此外采用动电位极化曲线、开路电位时间曲线、电化学阻抗等评价涂层的耐蚀性能。其中电化学阻抗测试频率:10⁻²~10⁵ Hz,交流激励信号采用 10mV。获得的极化曲线采用 CView 软件解析求解,电化学阻抗谱采用 ZsimpWin 软件进行解析。

2 结果与讨论

2.1 涂层的制备

图 1 为在 0.1mol·L⁻¹ 吡咯(Py)和 0.1mol·L⁻¹ 对甲苯磺酸(TsOH)溶液中合成聚吡咯的循环伏安曲线。可以看出,在第一个循环中,当电位高于 1.5V 时,电流密度开始迅速增加,出现氧化电流,此时电流的增加是由于吡咯单体的氧化聚合而引起。随着扫描圈数的增加,其合成电位逐渐减小,最终发现纯钛表面生成一层黑色聚吡咯膜。

图 2 为采用恒电流法合成聚吡咯涂层的形成曲线。电位变化主要分成 3 个阶段:合成开始时电位

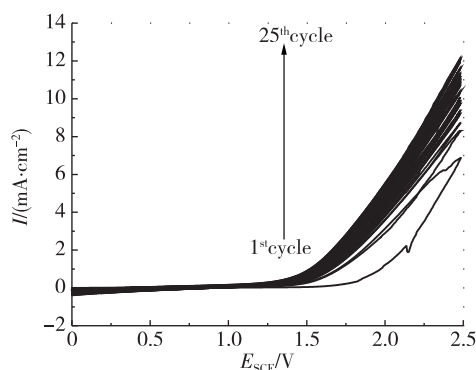


图1 循环伏安法合成聚吡咯涂层曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves for the PPy coating

迅速下降达到最低值,随后合成电位又迅速上升,到达一定电位峰后电位平缓下降并趋于一稳定值。最初电位迅速下降是由纯钛在溶液中钝化所致,而后上升出现的电位峰是与吡咯在金属表面形核所需过电位有关,电位缓慢下降是由于电极表面聚合而成的聚吡咯改变了电极的表面状态,随时间延长,其合成电位趋于稳定,纯钛表面形成一层黑色聚吡咯膜,膜层分布较均匀。

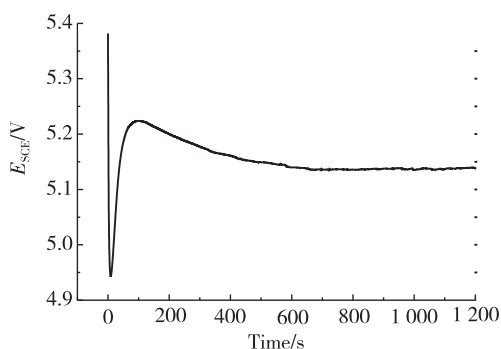


图2 恒电流合成聚吡咯涂层曲线

Fig.2 Galvanostatic synthesis of polyaniline coatings

2.2 涂层表面形貌分析

图3为恒电流和CV法所制得的PPy涂层的表面形貌。恒电流方法制备的PPy涂层由小颗粒紧密排列而成,外观光亮、平整。CV法制备的PPy涂层呈球状,颗粒大小不一,局部致密但不平整出现少量空隙,这些空隙不利于涂层抵抗腐蚀液的渗透。比较发现,采用恒电流方法制备的PPy涂层相对CV法合成的PPy涂层更加致密,能够有效阻碍腐蚀介质的渗透,从而对基体材料达到长期保护的目的。

2.3 聚吡咯涂层的红外光谱分析

纯钛/PPy涂层红外光谱如图4所示,由图可

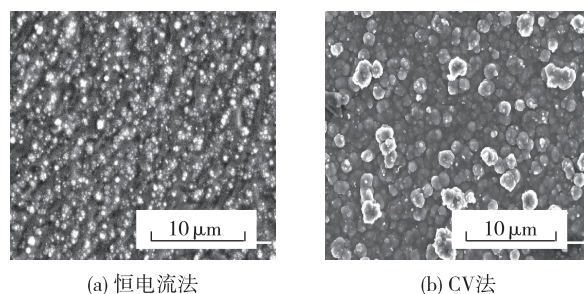


图3 PPy涂层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of the PPy coating

见,PPy的典型信号带出现在 $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 之间。 1643 cm^{-1} 的强谱带归属于吡咯环的骨架振动,而 1455 cm^{-1} 与吡咯环的伸缩振动吸收有关。 1263 cm^{-1} 代表吡咯环上C—N伸缩振动, 907 cm^{-1} 处有很强的吡咯环 β 位C—H外弯曲振动吸收带^[11],以上光谱分析结果符合PPy化学结构特征,说明在钛表面获得的涂层为PPy涂层。

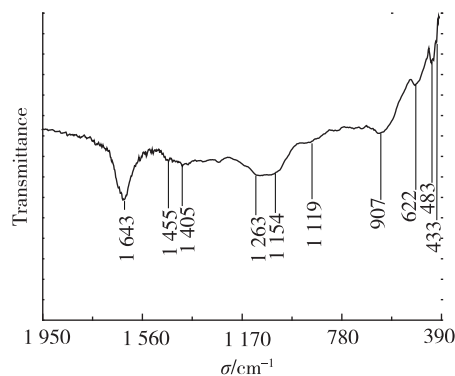


图4 聚吡咯红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the PPy coating

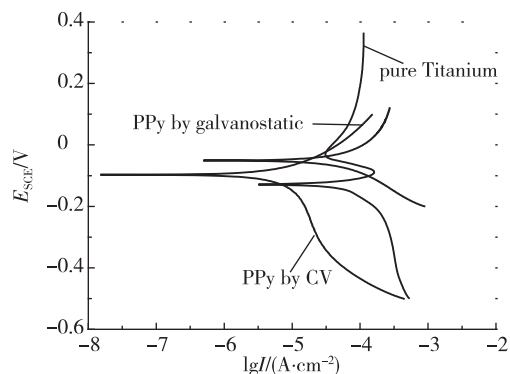


图5 钛基体和PPy涂层的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of the bare and coated PPy titanium substrate

2.4 Tafel 极化曲线

图 5 为钛基体和 PPy 涂层在 70℃ 的 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 溶液中浸泡 1h 后的极化曲线。极化曲线采用 Tafel 区外推法拟合得到腐蚀电位、腐蚀电流密度等电化学参数列于表 1 中。由图 5 和表 1 可知,钛基体在腐蚀电位下(−146mV)处于活化状态,腐蚀电流密度为 $7.84 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$;而恒电流合成的 PPy 膜层使得钛基体自腐蚀电位向正方向移动了 96.11mV,腐蚀电流密度从 $7.84 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ 下降到 $1.45 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ 。此外 CV 法制备的涂层使得基体的自腐蚀电位向正方向移动了 60.42mV,腐蚀电流密度下降为 $4.17 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$,这是由于聚吡咯膜层阻碍腐蚀溶液渗透到金属表面,起到了隔离作用,使得腐蚀电位提高,腐蚀电流变小,且钛表面在合成聚吡咯的过程中加速形成钝化膜从而也提高了钛基体的抗腐蚀性能。根据缓蚀效率公式:

$$\eta(\%) = \frac{(i'_{\text{cor}} - i_{\text{cor}})}{i'_{\text{cor}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: i'_{cor} 为基体的腐蚀电流密度; i_{cor} 为覆有涂层的腐蚀电流密度,计算得到的缓蚀效率 η 值见表 1。可以看出恒电流合成的 PPy 膜层 η 值达到了 98.15%,而 CV 法合成的 PPy 膜层 η 值达到了 94.68%。因而表明恒电流合成聚吡咯涂层在腐蚀溶液中的抗腐蚀性能更好。另外根据极化电阻公式:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 i_{\text{cor}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

式中: R_p 、 β_a 、 β_c 、 i_{cor} 分别对应于极化电阻、阳极极化斜率、阴极极化斜率和腐蚀电流密度。表 1 中恒电流合成的聚吡咯涂层的极化电阻为 $5.78\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,明显高于 CV 法合成聚吡咯涂层值。相应的恒电流合成聚吡咯涂层腐蚀速率为 $1.39\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$,也较 CV 法合成聚吡咯涂层腐蚀速度低。所有这些表明恒电流合成的聚吡咯涂层相对于 CV 法合成的聚吡咯涂层具有更优秀的防护效果。

表 1 动电位极化曲线拟合的电化学参数

Table 1 Fitting electrochemical parameters for polarization curves

样品	E_{cor}/mV	$I_{\text{cor}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{\text{cor}}/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	b_a/mV	b_c/mV	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta/\%$
纯钛基体	−146.34	7.84×10^{-4}	36.57	120.93	156.06	1.87	
CV 法聚吡咯涂层	−85.92	4.17×10^{-5}	2.63	116.24	126.57	4.26	94.68%
恒电流法聚吡咯涂层	−50.23	1.45×10^{-5}	1.39	174.59	135.79	5.78	98.15%

2.5 开路电位-时间曲线

图 6 为钛基体和 PPy 涂层在 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 溶液中长期浸泡过程中的开路电位-时间曲线。钛基体在浸泡初期电位快速升高后保持在 0mV 左右,波动较小。与浸泡初期快速形成钝化膜有关。涂有 PPy 涂层的开路电位高于钛基体,2 种方法合成的涂层起始开路电位均在 25mV 左右。浸泡初期,开路电位皆下降,然后快速上升后趋于稳定值。这与浸泡初期 PPy 涂层对腐蚀溶液的阻挡作用,而后腐蚀溶液到达基体表面形成钝化层有关。在整个 300h 过程中,恒电流法合成的涂层开路电位始终高于 CV 涂层,恒电流合成的涂层开路电位始终保持在 30mV 左右,变化较小。而 CV 法涂层开路电位随时间出现略微下降的趋势,这与该方法合成的涂层表面存在微小空隙有关,当浸泡到 300h 时,CV 涂层开路电位降至 5mV 左右,与基体的腐蚀电位比较接近。

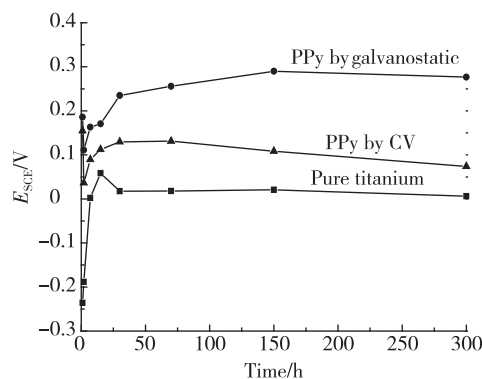


图 6 钛基体和 PPy 涂层的开路电位-时间曲线

Fig.6 Open circuit potential versus time curves for the bare and coated PPy titanium substrate

2.6 电化学阻抗谱特征及其等效电路

图 7 为纯钛在 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 溶液浸泡不同时间电化学阻抗谱。由奈奎斯特图发现,图谱均呈半圆形容抗弧,

其容抗弧大小随浸泡时间延长逐渐减小。对应的波特图上具有一个时间常数。采用图 8 中等效电路进行拟合,其中 R_s 代表溶液电阻, C_{dl} 代表双电层电容, R_t 代表电荷转移电阻。拟合结果见表 2,其中 R_s 数值变化较小,表明测试体系比较稳定。电荷转移电阻

R_t 随着浸泡时间的增加减小,表明电化学反应过程受到的阻力减少,随着腐蚀液沿着腐蚀膜向内渗透,更多的腐蚀溶液到达金属表面,同时钛表面生成的腐蚀产物膜也增加了腐蚀介质与基底金属接触的电化学活性面积,相应的阻抗模值 $|Z|$ 亦减少。

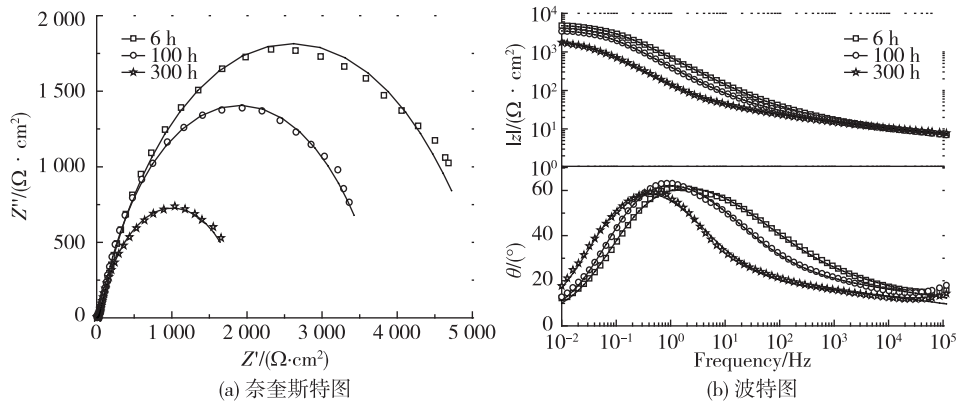


图 7 纯钛在溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.7 Electrochemical impedance spectras for pure titanium after different immersion times

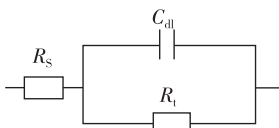


图 8 纯钛等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit for the pure titanium

表 2 纯钛电化学阻抗谱参数拟合结果
Table 2 Fitting results of impedance spectra for the pure titanium

Time/ h	$R_s/$ ($\text{W} \cdot \text{cm}^2$)	$Y_{dl}/$ ($\text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n}$)	n_{dl}	$R_t/$ ($\text{W} \cdot \text{cm}^2$)
6	3.64	7.75×10^{-4}	0.95	1 344.23
100	3.67	1.35×10^{-3}	0.94	845.87
300	3.65	1.06×10^{-3}	0.93	456.76

图 9 为循环伏安方法制备的聚吡咯涂层在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 溶液浸泡不同时间的电化学阻抗谱。奈奎斯特图呈现高频区一个容抗弧连接低频区一直线的特征。高频端容抗弧是聚吡咯涂层的阻抗响应信息,而低频端的直线则代表腐蚀介质通过聚吡咯层向基体表面扩散过程的响应信息。由波特图可见,随着浸泡时间的延长,中频段的幅角值减小,表明涂层电容增加。采用图 10 所示的等效电路对阻抗进行拟合,对应的阻抗值可表示如下:

$$Z = R_s + \frac{1}{Y_{dl}(j\omega)^{n_{dl}} + \frac{1}{R_t + Z_w}}$$

(3)

式中: R_s 为溶液电阻, C_f 为涂层电容, R_f 为涂层电阻,

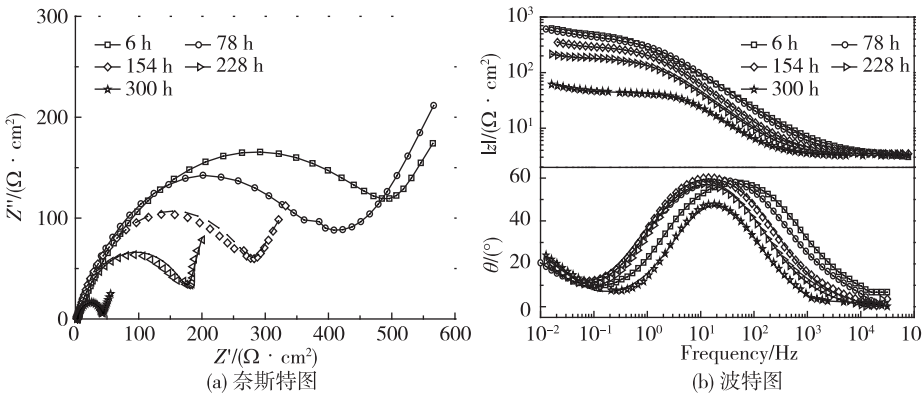


图 9 循环伏安法合成聚吡咯在溶液中浸泡不同时间电化学阻抗谱

Fig.9 Electrochemical impedance spectras for the PPY coating synthesized by cyclic voltammetry method after immersion in solution for various time

Z_w 表示扩散引起的阻抗。拟合数据见表 3。发现浸泡前 78h 内 R_f 从 $109.23\Omega \cdot \text{cm}^2$ 上升到 $137.73\Omega \cdot \text{cm}^2$, R_f 增加的原因与腐蚀液渗透到涂层内部生成了腐蚀产物并填充涂层内部微孔有关,从而增加了涂层对腐蚀介质的阻挡能力。随腐蚀介质继续侵入, R_f 值开始下降,至 300h 浸泡结束后降到 $26.85\Omega \cdot \text{cm}^2$,这是由于循环伏安方法制备的聚吡咯涂层结构较疏松,短期内腐蚀溶液通过孔隙可侵入到基体表面,聚合物发生氧化还原反应,导致涂层部分链分解,但随着浸泡时间的延长,聚吡咯涂层对

基体的钝化能力变差,随着腐蚀介质的渗透, R_f 值减小,涂层对腐蚀介质的阻挡作用减小。

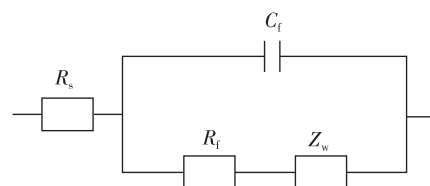


图 10 循环伏安方法合成聚吡咯涂层的等效电路

Fig.10 Equivalent circuit for the PPy coating synthesized by cyclic voltammetry method

表 3 循环伏安方法合成的聚吡咯涂层电化学阻抗谱参数拟合结果

Table 3 Fitting results of impedance spectras for the PPy coating synthesized by cyclic voltammetry method

Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_f/(\text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n})$	n_f	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{dl}/(\text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n})$	n_{dl}
6	3.34	1.88×10^{-3}	0.82	109.23	2.45×10^{-3}	0.93
78	3.46	1.64×10^{-3}	0.83	137.63	2.54×10^{-3}	0.93
154	3.46	1.23×10^{-4}	0.85	83.73	2.32×10^{-3}	0.92
228	3.78	1.86×10^{-4}	0.86	54.68	2.58×10^{-3}	0.95
300	3.65	1.95×10^{-3}	0.87	26.85	2.27×10^{-3}	0.91

图 11 为恒电流合成聚吡咯涂层在 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl} + 2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{HF}$ 溶液浸泡不同时间电化学阻抗谱。其阻抗谱图主要由一个容抗弧组成,对应的波特图有一个时间常数。在浸泡初期,波特图低频段相位角下降,这是由于基体材料在浸泡过程中发生了钝化,基体金属与溶液之间的活性面积逐渐减小。中高频段相位角曲线随浸泡时间的延长而增加。采用图 12 所示的等效电路拟合阻抗谱数据,拟合参数列于表 4。 R_f 值随时间呈先下降后增加的趋势,浸泡 300h 后,电荷转移电阻 R_t 由最开始的 $3\,670\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 $4\,760\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这是由于介质通过涂层孔隙进入到基体金属表面,聚吡咯催化作用下钛基体发生阳极氧化,形成

钝化膜,阻滞了电化学反应的进行,从而电化学反应过程变得困难,而且 R_t 值也高于涂层 R_f 。

比较表 3 和表 4,可以发现恒电流合成的聚吡咯涂层电阻 R_f 明显高于循环伏安方法制备的聚吡咯涂层,涂层抗腐蚀能力更好,能够为基体提供更好的防护,这些结果也与前面所叙述的涂层结构和腐蚀电位的结果相一致。这是由于循环伏安方法制备过程中,聚合物发生氧化还原反应,导致涂层部分链分解,因而表面为开放式结构,较为疏松多孔。而恒电流方法合成时,聚合物氧化生长速度稳定,涂层更加致密,因而能够有效地阻止离子的渗入,对金属有更好的保护作用。

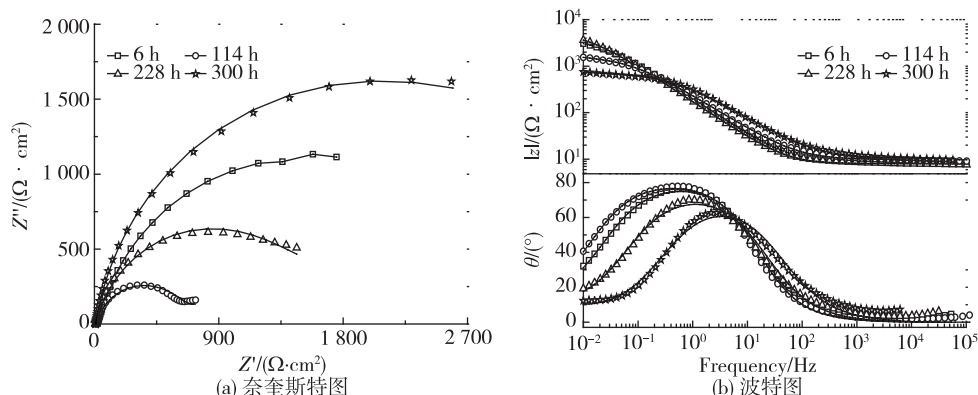


图 11 恒电流合成聚吡咯在溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.11 Electrochemical impedance spectras for the PPy coating obtained by galvanostatically electrochemical deposition after immersion in solution for various time

表 4 恒电流方法合成的聚吡咯涂层电化学阻抗谱参数拟合结果

Table 4 Fitting results of impedance spectras for the PPy coating synthesized by galvanostatic method

Time/h	$R_s/(W \cdot cm^2)$	$Y_f/(W^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{-n})$	n_f	$R_f/(W \cdot cm^2)$	$Y_{dl}/(W^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{-n})$	$n_{dl}/$	$R_t/(W \cdot cm^2)$
6	9.10	3.57×10^{-4}	0.70	1134.08	1.23×10^{-3}	0.87	3.67×10^3
114	9.43	5.47×10^{-4}	0.65	704.67	2.29×10^{-3}	0.88	2.35×10^3
228	9.72	1.79×10^{-3}	0.56	944.78	3.46×10^{-3}	0.89	3.06×10^3
300	11.84	1.84×10^{-3}	0.50	1678.36	6.64×10^{-3}	0.91	4.76×10^3

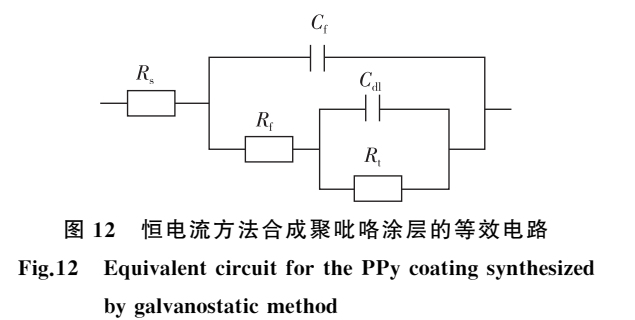


图 12 恒电流方法合成聚吡咯涂层的等效电路

Fig.12 Equivalent circuit for the PPy coating synthesized by galvanostatic method

3 结 论

本研究分别采用恒电流法和 CV 法合成聚吡咯涂层,研究发现 2 种方法合成的聚吡咯涂层皆能提高钛基体的耐蚀性,并能够有效地阻碍腐蚀液的渗透。恒电流法合成的聚吡咯涂层外观平整,相对 CV 法合成的涂层更致密,而且合成的涂层使得钛基体腐蚀电位正移了 96.11mV,CV 法合成的涂层使得基体的腐蚀电位仅正移了 60.42mV,恒电流法合成的涂层导致其腐蚀电流密度降低近一个数量级。在长期浸泡实验中,恒电流法合成的涂层始终保持很高的化学稳定性,其开路电位一直保持在较高电位值,而 CV 法合成的涂层随时间延长,其开路电位开始下降,当浸泡 300h 后,其腐蚀电位接近钛基体涂层逐渐失去对基体的保护。综合比较而言,恒电流法合成的 PPy 涂层更加致密,能对基体提供更好的保护,耐蚀性能更好。

参考文献:

[1]张丽彬,陈晓宁,吴文健,等. 质子交换膜燃料电池发展前景探讨[J]. 农业工程技术(新能源产业),2011(4): 15-19.

[2]ZHOU Q X, KOLASKIE C J, MILLER L L. The incorporation of electrolyte cations into polypyrrole and poly-3-methylthiophene during electrochemical reduction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 223(1): 283-286.

[3]骆兵,倪红军,黄明宇,等. P E M F C 双极板材料及其工艺[J]. 电源技术,2006,30(2):162-164.

[4]邹彦文,张杰,贺俊,等. 质子交换膜燃料电池复合材料双极板的研究[J]. 新型炭材料,2004, 19(4):303-307.

[5]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.

[6]ANTUNES R A, OLIVEIRA M C L, ETT G, et al. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3632-3647.

[7]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.

[8]蒋伟,赵金平,龚敏. 钛及钛合金在防腐应用中的研究现状和前景[J]. 轻金属,2007(9):59-63.

[9]陈世刚,赵文元,孙常志,等. 电化学合成聚吡咯及其腐蚀防护性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21 (3): 269-272.

[10]王华. 聚吡咯涂层的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2015 (3):111-115.

[11]OMASTOVA M, TRCHOVA M, KOVAROVA J, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants [J]. Synthetic Metals, 2003, 138(3): 447-455.

(责任编辑:李艳)