

碳钢表面导电 PEDOT 涂层的 电化学制备及防腐性能

高博文¹, 王美涵¹, 闫茂成^{2a}, 雷浩^{2b}

(1.沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110044; 2.中国科学院金属研究所
a.国家金属腐蚀控制工程技术研究中心 b.金属腐蚀与防护实验室, 沈阳 110016)

摘要:目的 在 Q235 钢基底上电沉积致密导电聚合物 PEDOT 涂层, 利用 PEDOT 的良好导电性, 避免电荷集中, 提高 Q235 钢的防腐性能。方法 在十二烷基硫酸钠 (SDS) 和高氯酸锂 (LiClO_4) 溶液中, 通过电化学恒电流方法在 Q235 碳钢基底上电聚合 EDOT。采用循环极化、开路电位监测 (OCP)、电化学阻抗谱 (EIS) 及扫描振动电极 (SVET) 等手段, 研究导电 PEDOT 涂层与碳钢基底的电化学交互作用及其对基底腐蚀行为的影响规律。结果 在电流密度为 5 mA/cm^2 的条件下, 沉积的 PEDOT 涂层最完整、致密, 具有球状团聚表面形貌。PEDOT/Q235 电极在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中浸泡 40 h 后电偶电流密度为 $-15 \mu\text{A/cm}^2$, 电偶电压为 -715 mV 。多次循环极化曲线基本重合, 体现出良好的电化学稳定性。开路电位和 EIS 结果表明, PEDOT 涂层 4 d 后钝化了基底, 对基底产生保护。SVET 结果证明, PEDOT 涂层能够形成电子离域, 避免电荷集中, 涂层划痕区的电流密度从 $628 \mu\text{A/cm}^2$ 降低到 $23.8 \mu\text{A/cm}^2$ 。结论 PEDOT 涂层可以减轻 Q235 基底在 NaCl 溶液中的腐蚀, 其减缓腐蚀的能力归因于其结构致密、钝化基底及减少表面电荷集中。

关键词: PEDOT 涂层; Q235 钢; 恒电流; 电化学; SVET

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)09-0298-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.034

Electrochemical Preparation and Corrosion Resistance of Conductive PEDOT Coating on Carbon Steel Surface

GAO Bo-wen¹, WANG Mei-han¹, YAN Mao-cheng^{2a}, LEI Hao^{2b}

(1.School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China;

收稿日期: 2019-11-26; 修订日期: 2020-02-03

Received: 2019-11-26; Revised: 2020-02-03

基金项目: 中国科学院 A 类战略性先导科技专项 (XDA13040500); 国家重点基础研究发展计划 (2014CB643304); 辽宁省高等学校创新人才支持计划 (LR2019044); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划 (RC190359)

Fund: Supported by Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040500), National Key Basic Research Development Program of China (2014CB643304), Program for Innovation Talents in University of Liaoning Province (LR2019044), Program for Young and Middle-aged Innovation Talents in Science and Technologies of Shenyang (RC190359)

作者简介: 高博文 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新型功能材料。

Biography: GAO Bo-wen (1994—), Male, Master, Research focus: new functional materials.

通讯作者: 王美涵 (1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为新型功能材料。邮箱: wangmhdicp@aliyun.com

Corresponding author: WANG Mei-han (1977—), Female, Doctor, Professor, Research focus: new functional materials. E-mail: wangmhdicp@aliyun.com

通讯作者: 闫茂成 (1976—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为金属材料腐蚀及控制技术。邮箱: yanmc@imr.ac.cn

Corresponding author: YAN Mao-cheng (1976—), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: metal material corrosion and control technology. E-mail: yanmc@imr.ac.cn

引文格式: 高博文, 王美涵, 闫茂成, 等. 碳钢表面导电 PEDOT 涂层的电化学制备及防腐性能[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 298-305.

GAO Bo-wen, WANG Mei-han, YAN Mao-cheng, et al. Electrochemical preparation and corrosion resistance of conductive PEDOT coating on carbon steel surface[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 298-305.

2.a.National Institute of Metal Corrosion Control Engineering, b.Laboratory of Metal Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of Q235 carbon steel by electro-depositing compact PEDOT coatings on it, so as to avoid charge concentration by the good conductivity of PEDOT. EDOT was electropolymerized on a Q235 carbon steel substrate by electrochemical galvanostatic method in sodium dodecyl sulfate (SDS) and lithium perchlorate (LiClO_4) solution. Electrochemical interaction between conductive PEDOT coatings and carbon steel substrate as well as the effect laws on corrosion behavior of Q235 carbon steel were investigated by cyclic polarization, open circuit potential monitoring (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode technology (SVET). At a current density of 5 mA/cm^2 , the as-deposited PEDOT coatings were the most complete and compact, with agglomerated spherical surface morphology. The coupling current density of the PEDOT/Q235 electrode after 40 h immersion in 3.5wt% NaCl solution was $-15 \mu\text{A/cm}^2$, and the coupling voltage was -715 mV . The multiple cyclic polarization curves of PEDOT/Q235 were almost repeated, showing good electrochemical stability. The OCP and EIS results indicated that the PEDOT coatings passivated the Q235 substrate after 4 days, protecting the substrate. The SVET demonstrated that electron delocalization was formed on the PEDOT coatings, avoiding charge concentration resulting in the reduction of the current density in the scratch zone from $628 \mu\text{A/cm}^2$ to $23.8 \mu\text{A/cm}^2$. PEDOT coatings can alleviate the corrosion of Q235 substrate in NaCl solution, which is attributed to the dense structure, the passivation of substrate and the reduction of surface charge concentration.

KEY WORDS: PEDOT coatings; Q235 steel; galvanostatic method; electrochemical; SVET

碳钢作为使用量最大、用途最广的钢材,在建筑、机械、工程、运输等领域得到广泛的应用,但其极易与环境发生反应产生腐蚀,因此对其进行腐蚀防护具有重要意义^[1]。最常见的防腐蚀技术是在金属基材上施加含有重金属六价铬成分的油漆或有机涂层,但六价铬含有毒性和致癌性,对环境有害且对人类健康有潜在威胁,因此它们的使用在世界范围内相继受到限制。近年来,替代有机涂层用于保护金属免受腐蚀的导电聚合物被广泛地研究和开发。导电聚合物不仅是电子/离子传导的有机载体,而且还是优良的防腐涂料^[2-3],主要分为聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩三大类^[4]。但聚苯胺的聚合过程不易控制,导电性较差,溶解性较大,且在降解时会释放出有毒致癌物;而聚吡咯自身易氧化,机械强度低,中性环境中不导电,衍生物较少,结构较为单一,因此上述两类导电聚合物不宜用作防腐涂层。聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 作为聚噻吩类导电高分子的代表,具有良好的环境稳定性和高导电率等优点,因而广泛应用在不锈钢^[5]、镁合金^[6]、钛合金^[7]等的防腐领域。Madhankumar 等^[8]通过电化学方法在 316L 不锈钢种植体上合成了 PEDOT 复合涂层,该涂层表现出良好的防腐效果,并改善了细胞生长情况。Catt 等^[9]使用电化学沉积技术,在镁合金上制备 PEDOT 复合涂层,电化学分析表明腐蚀电位增大,腐蚀电流减小,极化电阻增加,显著降低了腐蚀速率。

电化学聚合作为合成 PEDOT 防腐涂层的主要手段,具有所需单体量较少、导电聚合物层可单级制备和易于调节聚合物涂层厚度等优点,适于在惰性金属表面电化学沉积 PEDOT 涂层,而在活性金属表面沉

积时,会发生基底溶解等问题。目前,普遍采用循环伏安法进行电化学聚合,但在沉积过程中存在还原反应,导致沉积速率缓慢,易促进基底溶解。比较而言,恒电流法因较大的电流密度有利于 EDOT 单体氧化和聚合^[10],同时无还原过程,加快了沉积速率,易制得致密涂层。因此,本文采用恒电流法在 Q235 钢上沉积致密 PEDOT 涂层,在 3.5%NaCl 溶液中表征 PEDOT 涂层的缓蚀能力。

1 实验

1.1 PEDOT 涂层的制备

实验中使用的 3,4-乙烯二氧噻吩 (EDOT)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、乙醇、丙酮、乙腈和高氯酸锂 (LiClO_4) 均为分析级。配制含有 30 mmol/L 的 SDS 和 0.1 mol/L LiClO_4 的水溶液作为电解质,然后加入 30 mmol/L EDOT 单体。

将 Q235 钢片密封在环氧树脂中,暴露出 1 cm^2 面积。电极表面用 400#—2000#砂纸逐级打磨后,用丙酮脱脂,乙醇冲洗干净,保存在干燥皿中。电化学沉积在 Gamry Reference 600+型电化学工作站上进行,采用三电极体系,Q235 钢片作为工作电极,铂片 ($2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$) 和饱和甘汞电极 (SCE) 分别作为对电极和参比电极。沉积前,反应溶液需用氮气(纯度 99.99% 排气 30 min。室温下采用恒电流法在 Q235 钢电极表面聚合 EDOT,电流密度设定分别为 2 、 5 、 10 mA/cm^2 ,沉积时间为 120 s ,沉积后用去离子水冲洗表面,并静置自然干燥。

1.2 PEDOT 涂层表面形貌观察及腐蚀性能测试

PEDOT 涂层表面形貌观察在日本日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 上进行。

PEDOT/Q235 电极的腐蚀性能测试在 3.5%NaCl 溶液中进行。采用电化学工作站测量不同浸泡时间后样品的循环极化、电化学阻抗 (EIS) 和开路电位检测 (OCP), 使用 ZimpXin 软件进行 EIS 数据分析。

扫描振动电极 (SVET) 测试使用 Model 200 型 SVET 系统, 控制软件为 ASET 2.0 (Science Wares Inc, USA), 扫描振动探针 (美国 Applicable Electronic 公司) 为镀铂的 Pt/Ir 合金丝, 尖端为镀铂合金球 (直径为 20 μm)。

使用美工刀在 PEDOT 涂层表面上划一条长约 1 mm 的划痕, 露出基体 Q235, 周边用石蜡密封后放在样品台上, 倒入 3.5%NaCl 溶液, 进行 SVET 测试。探针尖端距 PEDOT 表面 100 μm , 垂直于表面进行振动扫描, 频率为 330 Hz, 扫描区域为 2 mm \times 2 mm, 让表面划痕处于扫描区域的中心。

2 结果与讨论

2.1 Q235 钢表面恒电流聚合 PEDOT 涂层

从热力学角度分析, 由于活性金属表面在单体电氧化之前会溶解, 因此在其表面电沉积导电聚合物是一个非常困难的过程^[11]。采取适当的电沉积条件并使金属表面钝化, 有助于导电聚合物 PEDOT 涂层的生成。

图 1 为不同电流密度下沉积 PEDOT 涂层的时间-电位曲线。随着电流的增大, PEDOT 的合成电压从 0.94 V 升高到 1.5 V。电压在初始阶段达到最大值的时间从 2.17 s 减少到 0.27 s。由于活性金属表面在空气中会形成氧化膜, 阻碍聚合反应进行, 因此制备电流密度越大, 合成电压越高, 突破氧化膜的时间越短,

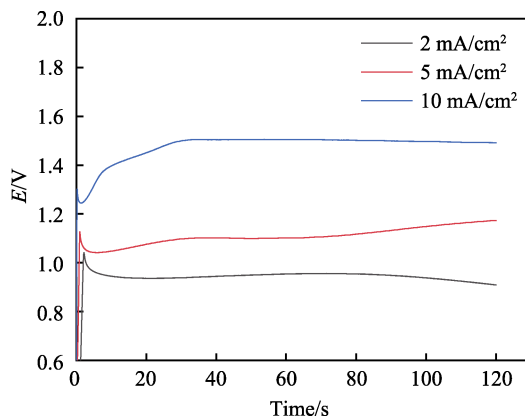


图 1 不同电流密度沉积 PEDOT 涂层的时间-电位曲线
Fig.1 Time-potential curves of PEDOT coatings deposited at different current densities

残留氧化膜就越少。

图 2 为不同电流密度下沉积 PEDOT 涂层的宏观照片。当电流密度为 2 mA/cm² 时, Q235 基底被 PEDOT 覆盖, 但涂层厚度不均匀, 存在少量星点状分布的空隙。当电流密度增加到 5 mA/cm² 时, 基底被完全覆盖, 且涂层致密。当电流密度达到 10 mA/cm² 时, 涂层反而出现大量空隙。

图 3 为不同电流密度沉积 PEDOT 涂层的表面形貌, 可以看出 PEDOT 呈颗粒状, 且颗粒尺寸随着电流密度的增加而增大。当电流密度为 2 mA/cm² 时, PEDOT 呈小球状聚集, 涂层存在大量孔隙。当电流密度为 5 mA/cm² 时, PEDOT 涂层均匀且致密。在较高电流密度和更大电压下, PEDOT 团聚严重, 呈现孔隙, 只有部分基底被覆盖, 这与文献报道结果一致^[12]。

电沉积 PEDOT 伴随着基底金属的溶解, 只有生成的 PEDOT 完全阻塞金属表面上的氧化孔, 基底的阳极腐蚀才能被抑制^[11]。相同电量下, 电流密度过小无法使 EDOT 单体完全氧化, 会产生空隙, 同时基底金属表面状态存在一定差异, 导致涂层沉积不均匀; 电流密度过大会产生较大的正电位, 使得基底的腐蚀

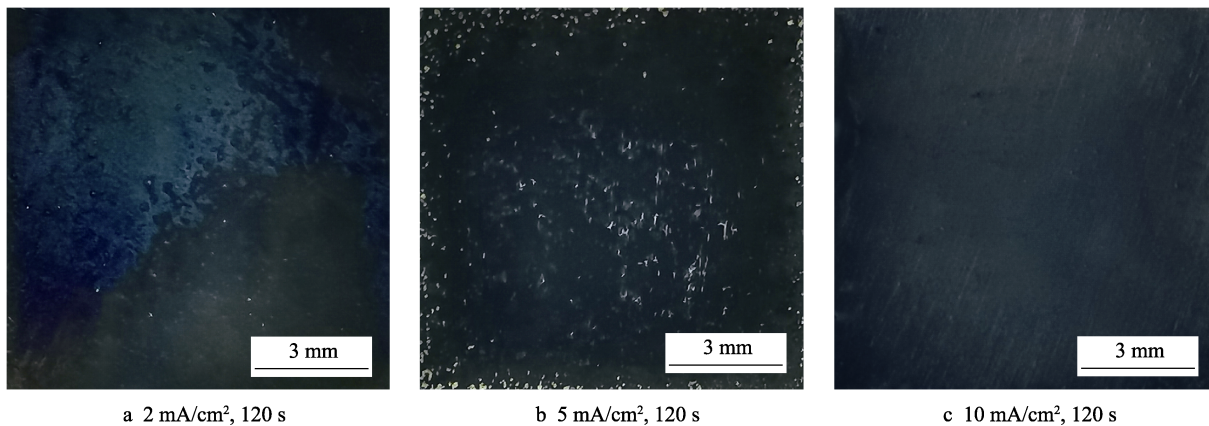


图 2 不同电流密度下沉积 PEDOT 涂层的宏观照片

Fig.2 Macro photos of PEDOT coatings deposited at different current densities

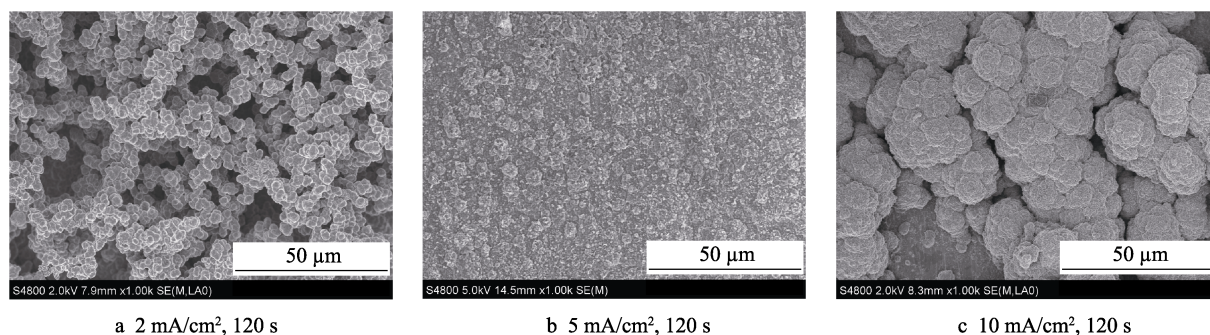


图 3 不同电流密度下沉积 PEDOT 涂层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of PEDOT coatings deposited at different current densities

速率大于 PEDOT 的生成速率, PEDOT 无法及时填补新生成的腐蚀坑。另外, 还会引起基底溶解, 产生大量氧化物, 导致涂层出现大量孔隙且易脱落。

2.2 PEDOT 涂层的电化学稳定性

图 4 为 PEDOT/Q235 电极在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线。在 $-1.0 \sim 0.3$ V 之间, 没有出现氧化还原峰, 20 次循环后, 曲线基本重合, 说明 PEDOT 涂层的电化学稳定性良好。

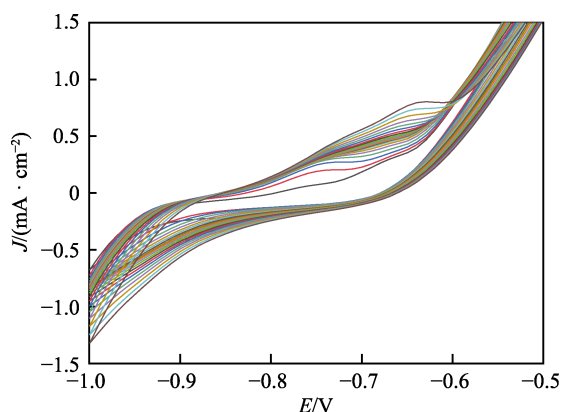


图 4 PEDOT/Q235 电极在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线
Fig.4 Cyclic polarization curves of PEDOT/Q235 electrode in 3.5wt% NaCl solution

2.3 PEDOT 涂层的腐蚀倾向

Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极偶接时, 在 3.5% NaCl 溶液中的电偶电位与电偶电流密度如图 5 所示。PEDOT/Q235 电极出现了明显的耦合电流, 表明 Q235 电极发生腐蚀, PEDOT 涂层保护了基底金属。PEDOT/Q235 电极与 Q235 电极偶接后, 耦合电压快速下降, 在 3 h 后达到最小值 (-715 mV), 并保持不变。耦合电流密度也快速减小, 在 2 h 后达到 $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在 41 h 后为 $-15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。电流密度为负值, 说明 PEDOT/Q235 电极为阴极, Q235 电极为阳极, PEDOT 涂层对基底起到了保护作用。

2.4 PEDOT 涂层的耐蚀性

图 6 为 Q235 电极和 PEDOT/Q235 电极的开路电

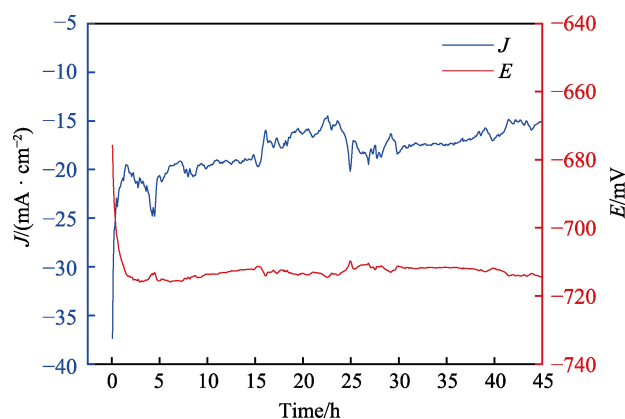


图 5 Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极偶接时在 3.5%NaCl 溶液中的电偶电位与电偶电流密度

Fig.5 Potential and coupling current density in 3.5wt% NaCl solution as Q235 electrode is connected to PEDOT/Q235 electrode

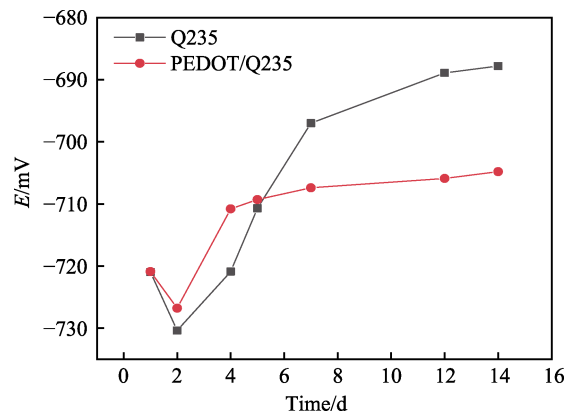


图 6 Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极在 3.5%NaCl 溶液中的开路电位

Fig.6 Open circuit potentials of Q235 electrode and PEDOT/Q235 electrode in 3.5wt% NaCl solution

位随浸泡时间的变化曲线。初始 PEDOT/Q235 电极与 Q235 电极的电位基本相同。PEDOT/Q235 电极在前 5 d 的电位高于 Q235 电极, 但随着浸泡时间的延长, Q235 电极电位继续上升, PEDOT/Q235 电极电位基本不变。Q235 电极和 PEDOT/Q235 电极电位虽同时升高, 但二者原因不同。Q235 电极由腐蚀引起, PEDOT/Q235 电极由钝化引起。Q235 电极随着介质中 Cl^- 与金属反应, 导致金属的自腐蚀电位下降, 但

随着腐蚀的持续进行,腐蚀产物不断累积引起电位升高。PEDOT/Q235 电极随着溶液渗透涂层引起电位下降,由于涂层导电性良好,表面存在电子转移,导致一部分氧离子反应转移至涂层与溶液的界面处,另一部分溶液中溶解的氧与金属反应,基底产生钝化,致使电位上升。

图 7 是在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 14 d 后 Q235 电极和 PEDOT/Q235 电极的 EIS 谱图。Q235 电极被持续腐蚀,从图 7a Nyquist 图中可以看出,由于 Q235 电极表面没有涂层和钝化层,所以极化电阻 (R_p) 等

于 Q235 电极的电荷转移电阻。浸泡 1 d 后的 Q235 电极具有较小的 R_p , 其在 2 d 后迅速达到最大值, 然后下降。在图 7b 相角-频率中, 浸泡 1 d 后的 Q235 电极具有较小的相位角和较窄的频率范围; 浸泡 2 d 后, 角度增加到约 63° , 且具有最宽的峰。随着溶液进一步浸入, 最大相位角再次降低且峰变窄, 在 14 d 时达到 58° 。Nyquist 图和相角-频率图共同说明, Q235 电极在最初的 2 d 浸泡过程中形成的氧化层不能阻止 Cl^- 引起的腐蚀, 腐蚀产物不断从表面脱离, 腐蚀持续发生。

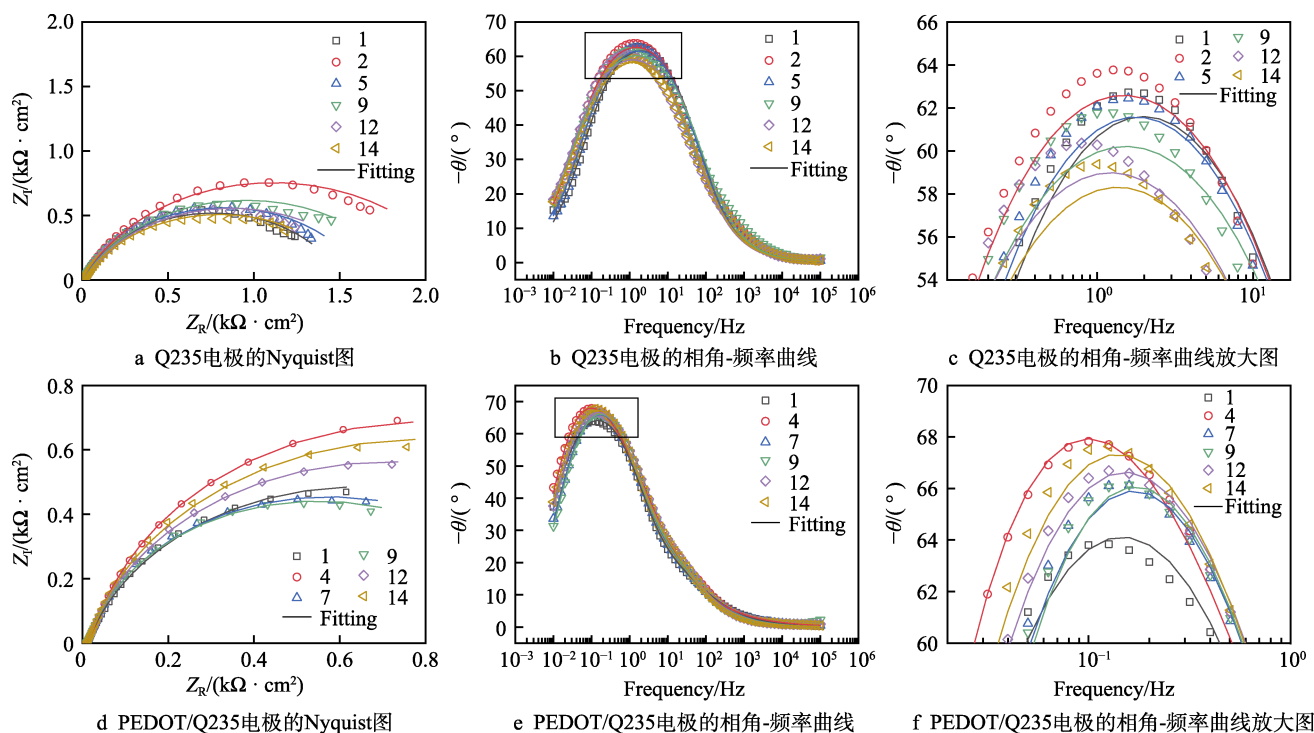


图 7 Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极浸泡在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗图

Fig.7 Impedance diagram of Q235 electrode and PEDOT/Q235 electrode soaked in 3.5wt% NaCl solution

PEDOT/Q235 电极受到涂层的保护, 从图 7d 的 Nyquist 图可以看出, 浸泡 4 d 后 R_p 增长到最大, 之后迅速降低而后再继续增大。在图 7e 相角-频率图中, 浸泡初期相位角较窄, 相位角在第 4 d 达到最大值 (68°), 曲线向低频移动。随着浸泡时间的延长, 相位角向高频区移动后缓慢向低频区移动, 同时曲线下降后缓慢上升。Nyquist 图和相角-频率图说明了 PEDOT/Q235 电极在前 4 d 产生了钝化, 导致其电阻增大, 电容减小, 使基底减缓腐蚀。随着溶液的持续渗透, 电阻减小, 而电容增加。

图 8 为 Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 14 d 的表面形貌, Q235 电极表面均匀覆盖着一层腐蚀产物。PEDOT/Q235 电极表面涂层完整, 因表面不平整导致附着的腐蚀产物更多。Q235 电极表面的氧化物数量明显多于 PEDOT/Q235 电极, 这与 EIS 所得结果一致。

Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极的等效电路见图

9, 其拟合模型单元值分别列于表 1 和表 2。Q235 电极模型由电解质电阻 (R_s)、电极溶液界面的双电层电容 (Q_{dl})、电荷转移电阻 (R_{ct})、双电层弥散系数 (n_{dl}) 共同组成。PEDOT/Q235 电极模型在 Q235 电极基础上还增加了涂层电容 (Q_f)、涂层电阻 (R_f) 与涂层弥散系数 (n_f)。表 1 和表 2 中, Q_{dl} 、 Q_f 、 n_{dl} 、 n_f 均在较小范围内波动, 说明双电层和腐蚀产物膜具有稳定的电容, 且不随浸泡时间发生明显变化, 与循环极化结果相对应。

2.5 破损 PEDOT 涂层的腐蚀行为

将表面划痕的试样浸入 3.5%NaCl 溶液中, 使用 SVET 研究涂层破损后的腐蚀过程。图 10 是 PEDOT/Q235 电极划痕在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 SVET 电流密度分布图。涂层区和划痕区的电流密度同时下降, 说明涂层与基底间的钝化在不断增加。划痕区的初始阳极电流密度为 $628 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1 h 为

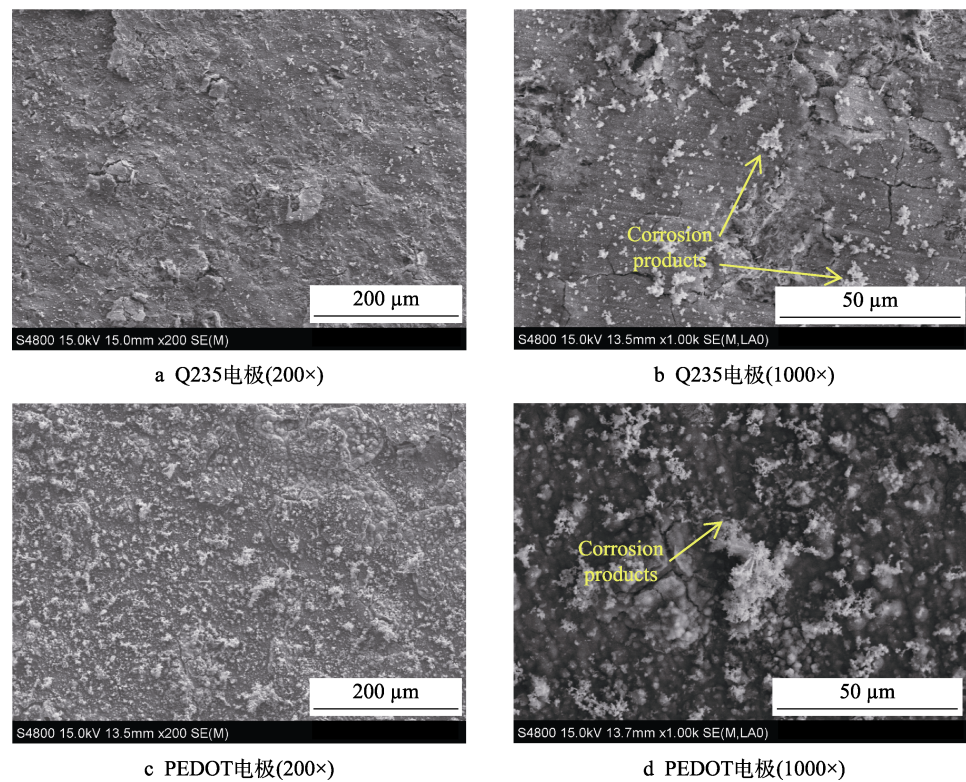


图 8 Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 14 d 的表面形貌
Fig.8 Surface morphology of Q235 electrode and PEDOT/Q235 electrode immersed in 3.5wt% NaCl solution for 14 days: (a) and (b) are Q235 electrodes, (c) and (d) are PEDOT electrodes

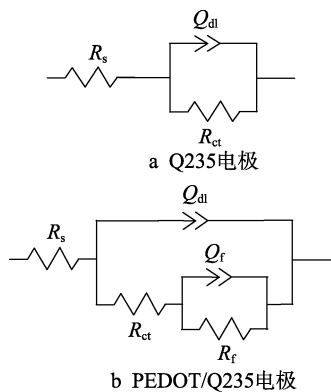


图 9 Q235 电极与 PEDOT/Q235 电极的等效电路图
Fig.9 Equivalent circuit diagram of Q235 electrode and PEDOT/Q235 electrode

表 1 不同浸入时间下 Q235 电极的等效电路参数
Tab.1 Equivalent circuit parameters of Q235 electrode after different immersion time

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_{dl}			$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n_{dl}})$	n_{dl}		
1	7.504	0.013 65	0.7658		1512
2	7.428	0.001 428	0.7626		22.08
5	7.317	0.1457	0.7612		1644
9	6.397	0.001 722	0.735		18.95
12	7.161	0.002 045	0.7279		172.5
14	7.233	0.001 984	0.7234		1589

表 2 不同浸入时间下 PEDOT 电极的等效电路参数
Tab.2 Equivalent circuit parameters of PEDOT electrode after different immersion time

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_{dl}		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_f		$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n_{dl}})$	n_{dl}		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n_f})$	n_f	
1	6.921	8.459×10^{-3}	0.8	1263	1.166×10^{-4}	0.8	6.747
4	6.59	1.018×10^{-2}	0.8	1319	2.709×10^{-2}	0.8	2.047×10^{10}
7	6.965	7.728×10^{-3}	0.8	11 180	1.143×10^{-2}	0.8	8.046
9	7.063	7.608×10^{-3}	0.8781	1069	1.273×10^{-2}	0.5929	90.95
12	6.847	7.51×10^{-3}	0.8628	1398	1.113×10^{-2}	0.6305	81.88
14	7.222	7.345×10^{-3}	0.8	1555	1.106×10^{-2}	0.8	0.9114

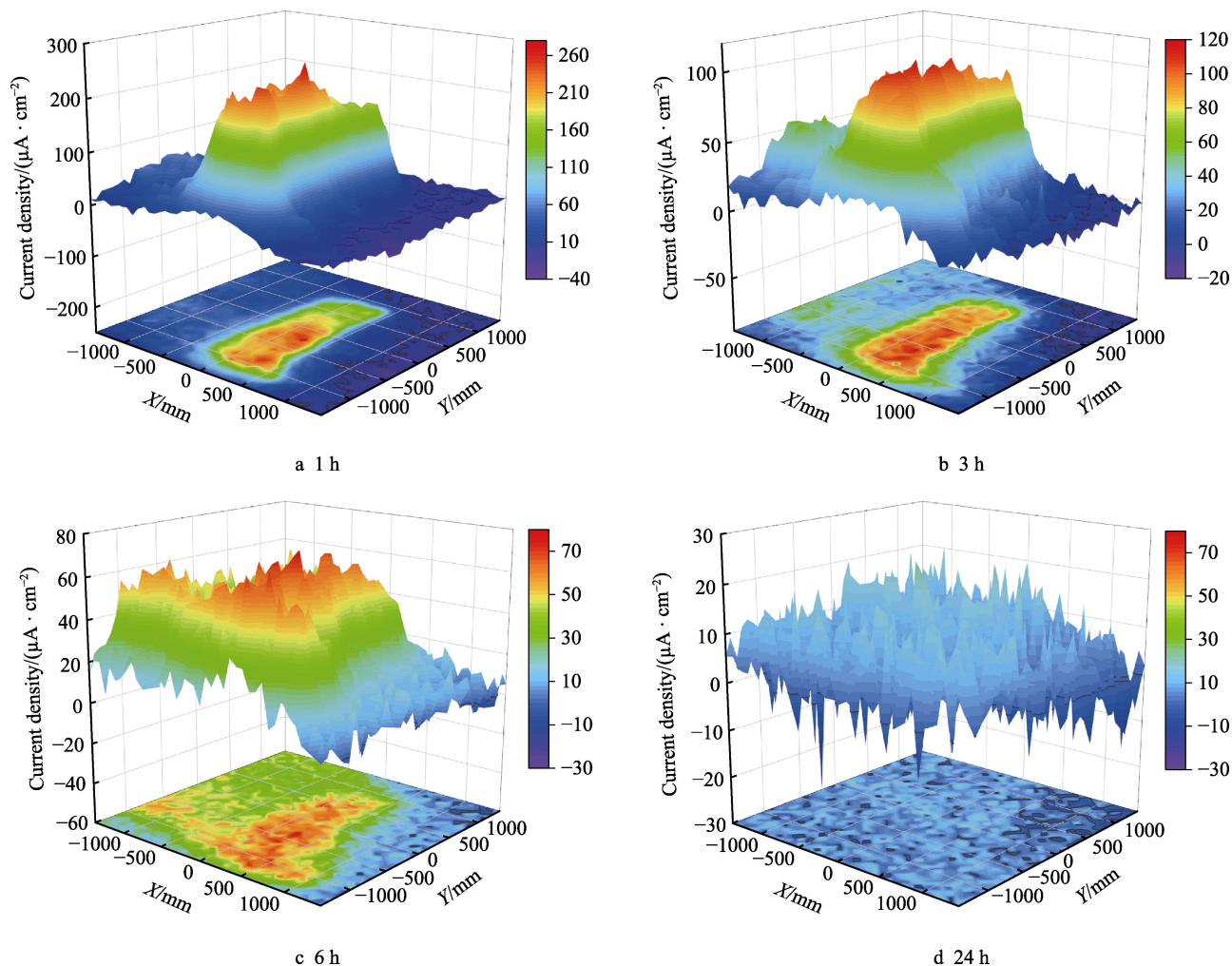


图 10 PEDOT/Q235 电极划痕在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 SVET 电流密度分布图

Fig.10 SVET current density distribution of PEDOT/Q235 electrode scratches immersed in 3.5%NaCl solution for different time

276 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 3 h 为 116 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 6 h 为 57.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 24 h 为 23.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。电流密度随时间持续下降,这与腐蚀产物的产生和涂层表面的电荷离域有关。腐蚀通常需要局部电荷集中,产生阳极或阴极区域^[13]。因为 PEDOT 相对较高的电导率,促进了整个表面上电荷的离域,将静态电位稳定在无源范围内(即在金属-钝化层-电解质界面处产生的开路电位)^[14-15],从而防止局部阳极或阴极区域的形成,进而稳定且均匀地抑制表面电化学腐蚀^[16]。

从 SVET 图中可以明显看出,阳极电流范围的扩大过程,对应溶液在涂层与基底结合处的渗透过程。由于溶液和氧气等从划痕区和涂层表面扩散进涂层与基底的界面处,同时阴极电流的产生使溶液电解释放出氢气,致使涂层与基底的结合力下降,并出现起泡甚至剥离现象,而新的金属界面与腐蚀介质接触后就会产生新的阳极区,进而产生腐蚀扩展^[17]。3 h 划痕区的阳极电流密度明显减少,但涂层区一侧的阳极电流范围不断扩大,较大的阳极电流不局限在划痕区,涂层区也同时存在,说明溶液已经渗透到涂层与基底金属之间,并在两者之间形成腐蚀微电池。PEDOT

涂层虽能形成离域而避免电荷集中,但却不能阻止溶液从破损处渗入涂层与 Q235 基底的界面处。

3 结论

1) 选用含有 30 mmol/L SDS 和 0.1 mol/L LiClO_4 的水溶液,电解质中溶解 EDOT 单体的量为 30 mmol/L。采用 5 mA/cm^2 恒电流密度沉积 120 s 所制得的 PEDOT 涂层最完整、致密,表面呈球状团聚。

2) PEDOT 涂层表现出良好的电化学稳定性,能隔绝腐蚀介质的入侵;在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 4 d 使金属基底钝化;PEDOT 涂层的高导电性促使表面电荷离域,涂层划痕区域的电流密度从 628 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 23.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,从而抑制局部阳极或阴极区域的形成,实现了对 Q235 钢基底的腐蚀防护。

参考文献:

- [1] 张哲,阮乐,李秀莹,等. 3-氨基-1,2,4-三氮唑及 3-氨基-1,2,4-三氮唑并芳香醛类希夫碱自组装膜对碳钢在

- 0.5 mol/L 盐酸中的缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 193-199.
- ZHANG Zhe, RUAN Le, LI Xiu-ying, et al. 3-amino-1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole aromatic aldehydes schiff bases as carbon steel corrosion inhibitors in 0.5 mol/L chloride solution[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 193-199.
- [2] YAN M, VETTER C A, GELLING V J. Corrosion inhibition performance of polypyrrole Al flake composite coatings for Al alloys[J]. Corrosion science, 2013, 70: 37-45.
- [3] YAN M, GELLING V J, HINDERLITER B R, et al. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings[J]. Corrosion science, 2010, 52(8): 2636-42.
- [4] 南峰, 刘栓, 蒲吉斌, 等. 防静电防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 69-76.
- NAN Feng, LIU Shuan, PU Ji-bin, et al. Research progress of static conductive anti-corrosive paints[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 69-76.
- [5] KARTHIKEYAN P, SATHISHKUMAR S, PANDIAN K, et al. Fabrication and properties of novel copper doped halloysite nano tube/silver-poly(pyrrole-co-3,4-ethylenedioxythiophene) dual layer coatings on low nickel stainless steel for anti-corrosion applications[J]. Journal of science: Advanced materials and devices, 2018, 3(1): 59-67.
- [6] TEFASHE U M, DAUPHIN-DUCHARME P, DANAIE M, et al. Localized corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy with an electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(10): C536-C44.
- [7] KUMAR A M, HUSSEIN M A, ADESINA A Y, et al. Influence of surface treatment on PEDOT coatings: Surface and electrochemical corrosion aspects of newly developed Ti alloy[J]. RSC advances, 2018, 8(34): 19181-19195.
- [8] MADHANKUMAR A, RAMAKRISHNA S, SUDHAGAR P, et al. An electrochemical, in vitro bioactivity, and quantum chemical approach to nanostructured copolymer coatings for orthopedic applications[J]. Journal of materials science, 2014, 49(11): 4067-80.
- [9] CATT K, LI H, CUI X T. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) graphene oxide composite coatings for controlling magnesium implant corrosion[J]. Acta biomaterialia, 2017, 48: 530-540.
- [10] SAKMECHE N, AARON J J, AEIYACH S, et al. Usefulness of aqueous anionic micellar media for electrodeposition of poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene) films on iron, mild steel and aluminium[J]. Electrochimica acta, 2000, 45(12): 1921-31.
- [11] HÜLSER P, BECK F. Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolytes[J]. Journal of applied electrochemistry, 1990, 20(4): 596-605.
- [12] PATRA S, BARAI K, MUNICHANDRAIAH N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes[J]. Synthetic metals, 2008, 158(10): 4305.
- [13] GROENENDAAL L, JONAS F, FREITAG D, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future[J]. Advanced materials, 2000, 12(7): 481-494.
- [14] MALIK M A, WŁODARCZYK R, KULESZA P J, et al. Protective properties of hexacyanoferrate containing polypyrrole films on stainless steel[J]. Corrosion science, 2005, 47(3): 771-783.
- [15] ADAMCZYK L, KULESZA P J. Fabrication of composite coatings of 4-(pyrrole-1-yl) benzoate-modified poly-3,4-ethylenedioxythiophene with phosphomolybdate and their application in corrosion protection[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(10): 3649-3655.
- [16] PRABAKER S J R, PYO M. Corrosion protection of aluminum in LiPF₆ by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanosphere-coated multiwalled carbon nanotube[J]. Corrosion science, 2012, 57: 42-48.
- [17] WILLIAMS G, HOLNESS R J, WORSLEY D A, et al. Inhibition of corrosion-driven organic coating delamination on zinc by polyaniline[J]. Electrochemistry communications, 2004, 6(6): 549-555.