

第3章 基于多种结构摩擦纳米发电机金属防腐系统的设计与性能研究

3.1 引言

海洋覆盖了超过地球 70% 的面积,其蕴含的清洁的、可再生的能源非常丰富,如果能将其有效地利用起来,未来人类社会和经济的高速发展就有了坚定的物质保障。值得强调的是,这种来源于海洋的“蓝色能源”与其他可再生绿色能源相比有很大优势:不同于太阳能只能在天气晴朗的白天收集,也不同于风能需要在有风的天气才能收集,“蓝色能源”无论白天还是黑夜,无论何种气候和季节都能被收集和利用。

目前人类对于“蓝色能源”还只是小规模的开发和利用。一座海浪能量收集场能够在一天中的任何时刻提供约 1~10 MW 的能量,足够给一整座小城镇供应所需的全部电能。但目前还没有任何一座商用的海浪能量收集场。因为海浪能源收集器主要基于又大又笨重的电磁发电机(这类电磁发电机主要由螺旋桨、磁铁和金属线圈组成),而这种电磁发电机限制了人们对于“蓝色能源”的大规模应用。在海底的大陆架上建造支持塔或直接在海底海床上安装这种电磁发电机的费用特别昂贵,技术上也存在相当大的难度,况且海水/波浪在大部分情况下都是缓慢流动/振动的,使得海水推动螺旋桨转动的频率要远远低于其正常的工作频率,同时海浪的振动方向很随机,电磁发电机收集能量的效率极低,所以我们需要寻找新的发电机来充分地收集海水的能量。

随着海洋开发的不断深入,人们也面临着各类严峻的挑战。其中比较重要的就是海洋环境中的金属防腐技术。众所周知,海洋环境中蕴含了各种盐离子,这类盐离子特别容易促进金属的腐蚀。而人类在海洋环境中的主要生产和交通工具都离不开金属,无论是油船、军舰、海洋钻井平台还是其他建筑设施都会用到钢铁或其他金属。据不完全统计,每年全世界因为腐蚀而带来的损失高达 10000 亿美元!所以如果能有一种有效、经济、环

保的防腐蚀方法,其应用前景一定是无比广阔的,它将对人类社会的发展起到重要作用!

幸运的是摩擦纳米发电机能够同时解决能量收集效率低和金属腐蚀严重两个难题^[37, 40]。本章的主要工作即制备多种结构的摩擦纳米发电机来有效收集和利用“蓝色能源”,然后利用摩擦纳米发电机来进行金属的防腐蚀保护,取得了很好的效果。3.3节介绍了基于旋转式摩擦纳米发电机的金属防腐蚀系统;3.4节介绍了基于浮标式摩擦纳米发电机的金属防腐蚀系统;3.5节介绍了基于双条式摩擦纳米发电机的金属防腐蚀系统,这些自供电的金属防腐蚀系统起到了很明显的保护效果。

3.2 金属防腐蚀方法和阴极保护原理

金属腐蚀造成的损失是巨大的,每年全世界因为腐蚀带来的损失约为10000亿美元,所以对金属腐蚀的有效防护能节约巨量的社会财富。同时金属的腐蚀会造成安全隐患和灾难性事件,无论是液化气管道的泄漏、汽车飞机事故都与金属的腐蚀有一定关系。可以预见,对未来社会可持续发展,金属防腐蚀的研究将起着越来越重要的作用^[41, 42]。

金属的腐蚀大约可分为3类:①因金属与其他物质直接发生化学反应而定义的纯化学腐蚀;②因金属溶解于其他物质(如高温融盐等)而定义的物理腐蚀;③因金属与电解质中离子发生氧化还原反应而定义的电化学腐蚀。本书指的腐蚀保护更偏重于电化学的腐蚀保护,如果采取合适的防腐蚀方法,有约25%的腐蚀损失是完全可以避免的。

阴极保护是一种效果明显的电化学保护方法^[43, 44]。当金属浸没在电解质溶液中时,其不同的部位之间会存在一定的电势差而被侵蚀(即有些部位变成阴极有些部位变成阳极),所以阴极保护能够使被保护的金属发生阴极极化,使金属的电势向负极移动,这样之前的电位差就会消失,电化学腐蚀就能被抑制。以海洋中的船体为例,如果通过阴极极化将船体的电位在原有的腐蚀电位上再移动200 mV左右,大部分的电化学腐蚀将会被抑制。

传统的电化学防腐蚀方法主要包括:

(1) 牺牲阳极的阴极保护法(SACP)。该方法通过阳极金属的不断腐蚀或溶解产生的阴极电流来对目标进行保护。这种牺牲阳极的阴极保护法在海上钻井平台和输油管道的保护中有着很广泛的应用。

(2) 强制电流阴极保护法(ICCP)。该方法通过外加的直流电直接使

需要保护的金属进行阴极极化从而产生保护效果,因其保护范围较大且输出的保护电流具有可调性,已被广泛地应用于地下管道、港口设施及船舶等领域。

(3) 光生阴极保护法(PGCP)。相比于前两种方法该方法更新,是最近几年才开始慢慢应用的。该方法通过光电转换装置产生电流从而进行阴极保护。

牺牲阳极的阴极保护法需要经常更换阳极且保护范围有限;强制电流阴极保护法需要外接电源且成本较高,特别是在海上钻井平台等孤立的环境下;光生阴极保护法则需要在光照的条件下才能工作,且光电转换效率较低。所以需要寻找一种更加廉价、稳定且转换效率高的防腐方法,最好是能直接从自身所处的环境中获得能量来进行防腐保护,即自驱动的防腐系统。

3.3 基于旋转式摩擦纳米发电机金属防腐系统的设计与性能研究

3.3.1 实验材料及仪器

实验过程中的材料和仪器见表 3.1。

表 3.1 实验中需要的材料及仪器型号

材料和仪器名称	厚度及型号
聚酰亚胺(Kapton)膜	140 μm
铝箔	500 μm
亚克力板	1 cm
磁控溅射	PVD75
电感耦合等离子(ICP)刻蚀	SENTECH SI 500
扫描电子显微镜	FESEM, Hitachi S 5500
激光切割机	UNIVERSAL

3.3.2 旋转式摩擦纳米发电机的设计和制备

图 3.1(a)是旋转式摩擦纳米发电机的示意图,其主要由 Kapton 膜和铝箔各 4 瓣叶片的摩擦面组成。同理,在 Kapton 膜上也作 ICP 刻蚀,让其表面刻蚀出纳米线阵列来增加摩擦表面积,从而提高旋转式摩擦纳米发电

机的输出性能,可以参考 2.5 节中关于纳米线阵列修饰和没有纳米线阵列修饰的摩擦纳米发电机的性能输出对比。 $140\ \mu\text{m}$ 的 Kapton 膜先是用乙醇、异丙醇和去离子高纯水洗净,然后用压缩空气吹干,再通过磁控溅射镀上 $10\ \text{nm}$ 金膜。然后用 ICP 刻蚀仪器在 Kapton 膜表面刻蚀 $1\sim 2\ \text{min}$ 得到纳米线阵列结构。ICP 刻蚀时,一个功率为 $500\ \text{W}$ 的电源会产生大量的等离子,然后再通过另一个功率为 $100\ \text{W}$ 的电源来加速等离子(O_2 和 Ar 流速分别为 $5.0\ \text{sccm}$ 和 $55.0\ \text{sccm}$)。最后,采用场发射扫描电镜来表征 Kapton 膜表面的纳米线阵列结构,如图 3.1(c),(d)所示,纳米线在 Kapton 膜表面分布很均匀,其长度和半径分别约是 $500\ \text{nm}$ 和 $60\ \text{nm}$ 。然后用激光切割机在亚克力板上切出 4 瓣叶片,然后再将表面修饰的 Kapton 膜和铝膜都附着在亚克力模型上,如图 3.1(b),(c)所示。

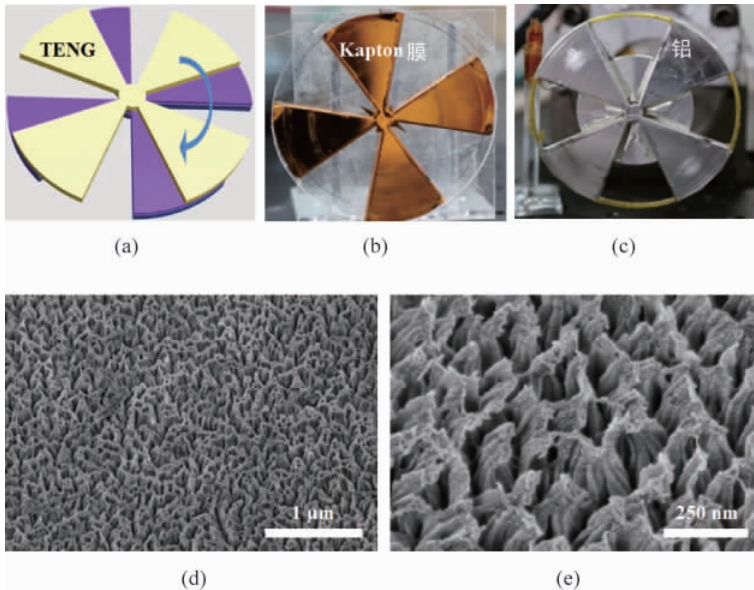


图 3.1 旋转式摩擦纳米发电机的结构示意图

(a) 结构示意图; (b) Kapton 膜旋转叶片; (c) 铝膜旋转叶片; (d) Kapton 膜表面的纳米线阵列结构 SEM 图; (e) 高分辨 Kapton 膜表面的纳米线阵列 SEM 图

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

3.3.3 旋转式摩擦纳米发电机的工作原理

根据之前林龙等人的相关工作,旋转式摩擦纳米发电机的工作机理可

以分为4个阶段,如图3.2所示。首先,当Kapton膜和铝膜两者的叶片完全重合接触时(阶段I,图3.2(a)),由于摩擦起电,在接触面处Kapton膜和铝膜会带上总量相等但是符号相反的电荷,因为Kapton材料的电负性要高于铝的电负性,所以Kapton膜在摩擦时能够吸附铝表面的电子从而带上负电,同理铝膜因为失去电子而带上正电。当在阶段II(图3.2(b)),铝膜叶片相对Kapton膜叶片转动时,两个叶片不再完全重合并且得到两个电极之间产生的电势差。铝电极存在较高的诱导电势,会驱动电子从Kapton膜的铜背电极经过外电路流向铝电极,产生一个向下的电流。在阶段III(图3.2(c))时,Kapton膜和铝膜正好完全分离,此刻Kapton膜由于是绝缘体,所以还保持着表面的负电荷。当上面的铝膜旋转盘继续转动,开始与下方的Kapton膜慢慢重合,如阶段IV(图3.2(d))所示。摩擦又会使两个电极之间的电势差慢慢减小,于是电子又通过外电路朝着和之前相反的方向重新回到铝电极上。因此,在Kapton膜和铝膜两个电极的不断旋转中,上下两个电极不断重合-分离,就产生了一正一负的电流周期性交流信号。

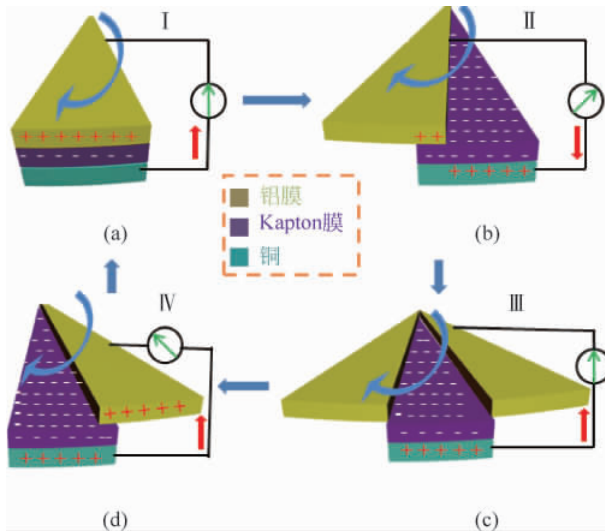


图3.2 旋转式摩擦纳米发电机的工作原理图

(a) 上下旋转叶片完全重合;(b) 上下旋转叶片开始分离;(c) 上下旋转叶片完全分离;(d) 上下旋转叶片开始重合

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

Comsol 是能够模拟多种物理场的计算软件,其能够在计算机上重现现实生活中的物理现象。通过 Comsol 软件模拟 Kapton 膜和铝膜在旋转摩擦时的电势变化,如图 3.3(a)所示。当 Kapton 膜和铝膜完全分离时,摩擦使铝电极带有很高的正电势而 Kapton 膜背面的铜电极带有较高的负电势,由于两个电极的电势差,电流从铝电极经过外电路流向 Kapton 膜背面的铜电极;而当 Kapton 膜和铝膜完全重合时,两者电势差为零,电流又沿着与之前相反的方向流回铝电极。可以看出 Comsol 软件模拟出来的结果和现实的测试结果十分吻合,也从理论上证明了摩擦纳米发电机的可行性。

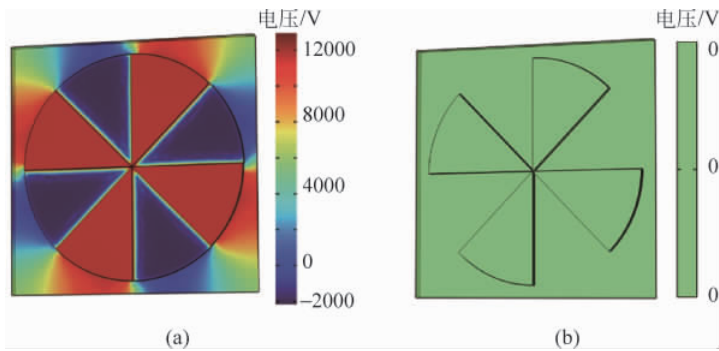


图 3.3 Comsol 有限元模拟的旋转式摩擦纳米发电机工作原理

(a) 上下旋转叶片完全分离时的模拟电压; (b) 上下旋转叶片完全重合时的模拟电压

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

3.3.4 旋转式摩擦纳米发电机的输出性能

表面纳米线阵列修饰的旋转式摩擦纳米发电机拥有较高的输出性能,如图 3.4 所示,其输出的短路电流能达到 $10 \mu\text{A}$ 左右(图 3.4(a)),开路电压能够达到 200V 左右(图 3.4(b))。从图 3.4(a)可知,该旋转式的摩擦纳米发电机的输出电流与其转速有关,随着转速的不断增加(从 100rpm 到 1000rpm),其输出电流也是从 $3 \mu\text{A}$ 增加到 $10 \mu\text{A}$ 。这一现象可以用公式(3-1)来解释。

$$I = \frac{Q}{t} \quad (3-1)$$

因为 Kapton 膜和铝膜每次重合-分离过程都会有两次电荷转移(一次正向的电流,一次反向的电流),如果不考虑器件在旋转时的不稳定性,粗略

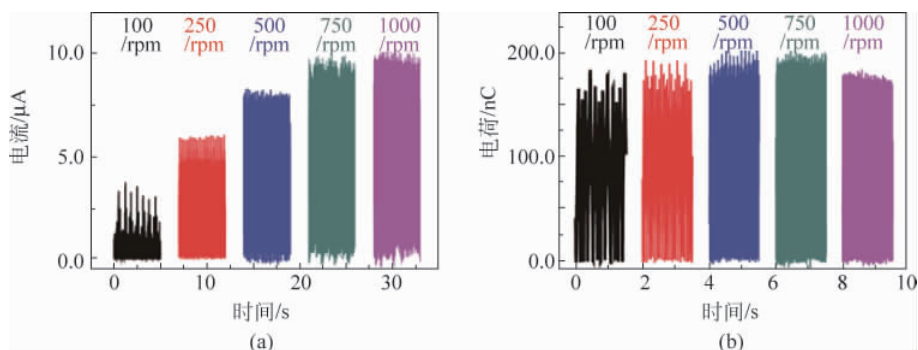


图 3.4 旋转式摩擦纳米发电机输出性能

(a) 不同的转速下旋转式摩擦纳米发电机的输出电流变化；(b) 不同的转速下旋转式摩擦纳米发电机的输出电荷变化

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

地认为每一次重合-分离过程的条件都相同,就能假设每一次摩擦时转移的电荷量为恒定。所以在转移电荷量 Q 恒定的情况下,转速越快就意味着每次重合-分离过程所需的时间 t 越短,得到的输出电流就越大,如图 3.4(a) 所示。但是摩擦的电荷随着转速的增加只是略微的增大,如图 3.4(b) 所示,基本能维持在 200 nC 左右,旋转式摩擦纳米发电机的输出电荷与摩擦的两种物质的电负性、摩擦的充分程度、摩擦面积等因素的相关性很大。图 3.4(b) 中随着转速从 750 rpm 增加到 1000 rpm 时,输出电荷有所回落,是因为在 1000 rpm 的高转速下该摩擦发电机的稳定性有所下降,导致 Kapton 膜和铝膜不能很充分地摩擦,输出电荷有所降低。同理,如果能维持 1000 rpm 条件下旋转的稳定性,输出电流也会比 750 rpm 情况下有较大增加。

3.3.5 基于旋转式摩擦纳米发电机金属防腐系统的性能研究

基于旋转式摩擦纳米发电机的金属防腐系统结构和工作原理如图 3.5 所示,由旋转式摩擦纳米发电机旋转产生电流输出,经过整流器后转移的电子会注入放置于阴极的钢铁上,这样就实现了钢铁材料的阴极保护。

为了更好地探索该旋转式摩擦纳米发电机对金属脉冲的阴极保护效

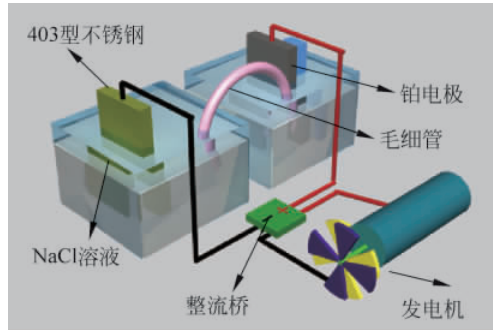


图 3.5 基于旋转式摩擦纳米发电机的金属防腐蚀系统示意图

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

果,测量了连接阴极的 403 型不锈钢在有旋转式摩擦纳米发电机和没有旋转式摩擦纳米发电机保护情况下的电位。图 3.6(a)表明在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中,当旋转式摩擦纳米发电机为关闭状态时,403 型不锈钢的腐蚀电位为 -63 mV。当旋转式摩擦纳米发电机打开且转盘转速为 100 rpm 时,403 型不锈钢电极电势有一个显著的负向移动,并不断地降低到 -320 mV。这是由旋转式摩擦纳米发电机产生的电子周期性地注入 403 型不锈钢中,使 403 型不锈钢电极脉冲的阴极极化导致的。当关掉旋转式摩擦纳米发电机时,403 型不锈钢的电势很快恢复且停留在大约 -109 mV。为了进一步保证这种阴极保护方法的可行性,在相同条件下进行了多次重复试验,均表明旋转式摩擦纳米发电机和 403 型不锈钢阴极保护系统有很好的可行性和稳定性。当旋转式摩擦纳米发电机的转速增加时,其输出功率进一步增大,403 型不锈钢电极的电势会进一步降低至 -440 mV,如图 3.6(b)所示。可以看出随着旋转式摩擦纳米发电机注入电荷的不断增加,403 型不锈钢的电势呈负线性的变化(图 3.6(c))。图 3.6(d)所示的不同转速下 403 型不锈钢的 Tafel 曲线也进一步证明,随着发电机功率的增加,403 型不锈钢的电位不断地向负向移动,其阴极保护效果也越来越好。

另外,图 3.7(a)中的 Nyquist 曲线变化也证明,随着发电机转速的提升(输出功率的增加),其交流阻抗曲线的延长线与实轴的交点所对应的值不断变小。有趣的是,因为旋转式摩擦纳米发电机存在较大的内部电阻,所以其输出功率会随着外电阻的变化而变化,且有一个最佳输出功率,如图 3.7(b),(c)。所以进一步地探索,在 403 型不锈钢电机和阳极电极之间

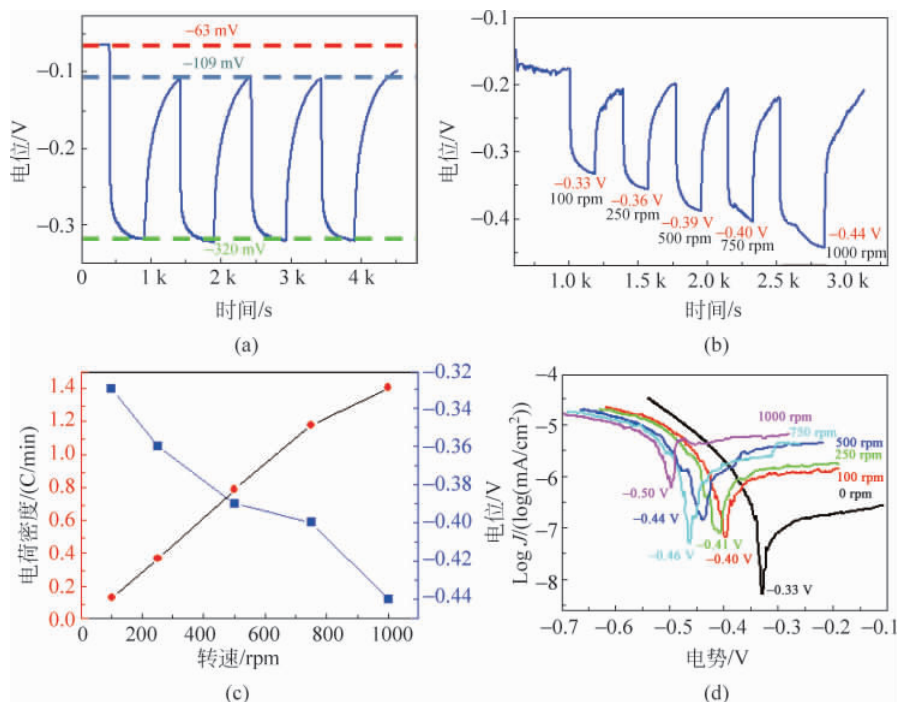


图 3.6 403 型不锈钢在旋转式摩擦发电机保护下的性能

(a) 403 型不锈钢在有保护下的电位；(b) 403 型不锈钢在不同转速下的电位；(c) 电位与输入电荷密度的变化图；(d) 403 型不锈钢在不同转速下的 Tafel 曲线

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

连接不同长度的毛细管来改变整个体系的外电阻时,旋转式摩擦纳米发电机对 403 型不锈钢阴极保护效果是否也会变化。如图 3.7(d)所示,当增加外电阻时,403 型不锈钢的电位绝对值也是不断增加的,403 型不锈钢阴极保护效果进一步增强。而且改变外电阻的另一个优势是可以简单方便地精准控制 403 型不锈钢的电位。

之前都是通过实验数据来说明旋转式摩擦纳米发电机对 403 型不锈钢有保护效果,虽然用了电位、Tafel 曲线和 Nyquist 曲线等来证明这一事实,但是不够形象直观。所以用有旋转式摩擦纳米发电机保护和没有旋转式摩擦纳米发电机保护的碳素钢随时间变化的腐蚀对比图(图 3.8)来更加形象地展示这个效果。

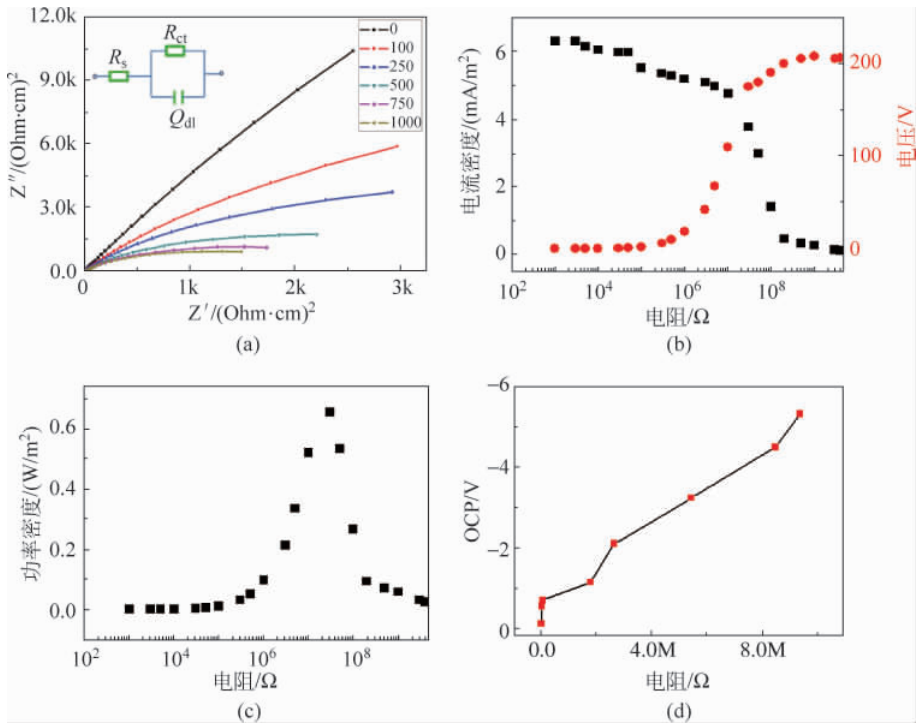


图 3.7 403 型不锈钢和旋转式摩擦纳米发电机系统在不同外电阻下的性能变化
 (a) 403 型不锈钢在不同转速下的 Nyquist 曲线变化图；(b) 该发电机在不同外阻下的输出电流、电压；(c) 该发电机在不同外阻下的输出功率；(d) 403 型不锈钢在不同外阻下电位变化图

Reproduced with permission [42]. Copyright 2014, John Wiley and Sons.

图 3.8 为在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中, Q235 碳素钢试样在有旋转式摩擦纳米发电机保护和没有保护的情况下随着时间变化的表面形貌光学图。可以很明显的看到 2 h 后没有旋转式摩擦纳米发电机保护的 Q235 碳素钢试样会比有保护的样品表面出现更多红色的锈斑。一般来说, 如果 Q235 碳素钢试样表面形成红色锈斑, 腐蚀速率会快速增加, 且随着时间的推移, 大量的锈斑会很快布满试样表面。当浸泡时间延长至 5 h, 没有受到旋转式摩擦纳米发电机保护的试样的部分表面就会被一层较厚的锈膜覆盖, 但是有旋转式摩擦纳米发电机保护的试样表面只存在少数的锈斑, 说明旋转式摩擦纳米发电机可以有效地降低腐蚀速率。