

# 电位对聚苯胺/不锈钢双极板腐蚀性能的影响

刘晓安, 周婉秋, 杨佳宇, 姜文印, 辛士刚, 康艳红, 孙秋菊

(沈阳师范大学 化学化工学院, 沈阳 110034)

**摘要:** **目的** 增强双极板在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 工作条件下的耐腐蚀性能。**方法** 以 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 (EMIES) 离子液体作为聚合反应电解质, 采用循环伏安法在 316L 不锈钢 (SS) 上电聚合聚苯胺 (PANI) 薄膜制备 PANI/316L SS 双极板。采用 SEM 观察表面形貌, 采用 FTIR 分析官能团结构, 采用 XPS 分析元素组成和键合状态。采用恒电位法控制 PANI/316L SS 电位分别为 0.5、0.6、0.7 V (vs. SCE) 以模拟 PEMFC 阴极电位, 测量恒电位极化后开路电位、极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 的变化。**结果** PANI 膜均匀平整局部有微裂纹。FTIR 显示有苯环、醌环、S=O 和—COOH 伸缩振动。XPS 表明 PANI 膜含有 C、N、O 和 S 等元素。PANI/316L SS 极化曲线在钝化区内电流密度波动较大, EIS 的 Nyquist 图由高频容抗弧和低频直线构成, 容抗弧半径随着极化电位的升高而增大。**结论** PANI 为中间氧化态结构, EMIES 阴离子 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ ) 和草酸阴离子 ( $\text{HOOC-COO}^-$ ) 在 PANI 分子链中均有掺杂。在 PEMFC 阴极工作电位下 PANI/316L SS 处于阳极极化状态, 电位对 PANI/316L SS 的耐蚀性影响显著, 在 0.6 V 下 PANI/316L SS 呈现很好的耐蚀性, 电位升高至 0.7 V 时, 发生 PANI 过度氧化, 导致“对阴离子”脱掺杂, 使 PANI/316L SS 的导电性和耐蚀性下降。

**关键词:** 聚苯胺; 双极板; 离子液体; 循环伏安; 电位; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)06-0288-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.033

## Effect of Potential on Corrosion Properties of Polyaniline/Stainless Steel Bipolar Plates

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

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

**ABSTRACT:** To improve corrosion resistance of the bipolar plates of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) at operating conditions, PANI/316L SS bipolar plates were prepared by electro-polymerization of polyaniline (PANI) thin films on 316L stainless steel (SS) by cyclic voltammetry method using 1-ethyl-3-methyl imidazole ethyl sulfate (EMIES) ionic liquid as

收稿日期: 2020-06-22; 修订日期: 2020-12-03

Received: 2020-06-22; Revised: 2020-12-03

基金项目: 辽宁省教育厅重点实验室基础研究项目 (LZ 2015066)

Fund: Basic Research Project of Key Laboratory of Education Department of Liaoning Province of China (LZ 2015066)

作者简介: 刘晓安 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: LIU Xiao-an (1993—), Female, Postgraduate, 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: 刘晓安, 周婉秋, 杨佳宇, 等. 电位对聚苯胺/不锈钢双极板腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 288-297.

LIU Xiao-an, ZHOU Wan-qiu, YANG Jia-yu, et al. Effect of potential on corrosion properties of polyaniline/stainless steel bipolar plates[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 288-297.

the polymeric electrolyte. SEM was used to observe the surface morphology, FTIR was used to analyze the structure of functional groups, and XPS was used to analyze the element composition and bonding state. The potential of PANI/316L SS was controlled at 0.5, 0.6 and 0.7 V (vs. SCE) respectively by constant potential method to simulate PEMFC cathode potential, and the changes of open circuit potential, polarization curve and electrochemical impedance spectrum (EIS) after constant potential polarization were measured. The results show that there are micro-cracks in PANI films. FTIR shows benzene ring, quinone ring, S=O and —COOH stretching vibrations. XPS indicates that PANI film contains C, N, O and S elements. The current density of PANI/316L SS polarization curve fluctuates greatly in the passivation area. Nyquist plots of EIS are composed of high frequency reactance arcs and low frequency straight lines. The radius of reactance arcs increases with the increase of polarization potential. It is found that PANI shows intermediate oxidation state structure, both EMIES anion ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ ) and oxalic acid anion ( $\text{HOOC-COO}^-$ ) is doped in the PANI molecular chains. PANI/316L SS is in anodic polarization state under PEMFC cathode working potential, and the potential has significant influence on corrosion resistance of PANI/316L SS, PANI/316L SS shows good corrosion resistance at 0.6 V, and excessive oxidation of PANI occurs when the potential increases to 0.7 V, which results in de-doping of the “counter anion” and decreasing of conductivity and corrosion resistance of PANI/316L SS.

**KEY WORDS:** polyaniline; bipolar plate; ionic liquid; cyclic voltammetry; potential; corrosion resistance

质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 是一种以氢气为燃料的清洁能源, 在电动汽车等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。双极板是 PEMFC 最重要的部件之一, 是  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  等反应气体的流通通道, 主要起集流导电作用<sup>[2-3]</sup>。由于 PEMFC 质子交换膜 (全氟磺酸膜) 降解使双极板处于含有  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  等腐蚀性离子的弱酸性水溶液环境, 因此要求双极板兼具导电性与耐蚀性。

金属材料特别是不锈钢 (Stainless Steel, SS), 由于结构致密、易加工、成本低, 被认为是替代传统石墨双极板的理想材料之一。然而, 不锈钢在 PEMFC 工作环境下因腐蚀而生成表面氧化物降低了导电性, 使得不锈钢裸金属在 PEMFC 双极板中的应用受到限制。聚苯胺作为导电、耐蚀涂层, 因其制备简单、成本低而备受关注。有研究表明, 在不锈钢基材上直接电聚合 PANI 薄膜, 聚合反应和质子酸掺杂能够同时进行, 通过控制聚合电位和电量还能够控制 PANI 膜的氧化状态和厚度。国内外研究者大多从硫酸、高氯酸等水溶液中电聚合 PANI<sup>[4-5]</sup>, 获得的 PANI 膜呈现纤维状形态, 疏松、多孔, 耐蚀性较差<sup>[6]</sup>。

离子液体是绿色化学的前沿和热点, 由于具有较高的电导率、较宽的电化学窗口和高稳定性, 近年来代替传统的支持电解质溶剂体系而被用于制备导电高分子材料<sup>[7]</sup>。Sekiguchi 等<sup>[8]</sup>研究了苯胺单体在 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐 (EMIMCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) 离子液体中的电化学聚合, 发现合成的 PANI 膜的电导率是水溶液中合成的 PANI 的  $8.0 \times 10^3$  倍, 而且膜层均匀平整且致密。笔者前期工作表明, 在 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 (EMIES) 离子液体中通过电化学技术能够制备出 PANI/316L SS 复合材料双极板, 在 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中, PANI/316L SS 的腐蚀电位比 316L SS 基体提高 0.2~0.4 V, 腐蚀电流密度降低 1 个数量级<sup>[9]</sup>。然而, 有关离子液体中电合成 PANI

膜在模拟 PEMFC 工作条件下的腐蚀性能研究少见报道。

在 PEMFC 中, 阴极一侧的双极板暴露于空气或纯氧 ( $\text{O}_2$ ) 气氛中, 电极反应为  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ , 工作电位约为 +0.6 V (vs. SCE); 阳极一侧的双极板暴露于氢气气氛中, 电极反应为  $2\text{H}_2 = 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ , 工作电位约为 -0.1 V (vs. SCE)<sup>[10]</sup>。有结果显示 PANI/316L SS 的开路电位为 0.15~0.24 V<sup>[11]</sup>, 在 PEMFC 工作电位下处于极化状态, 极化作用可能使 PANI 的腐蚀行为和机制呈现较大差异。然而, 国内外有关电位对 PANI/SS 双极板腐蚀性能的影响研究不多, 对于腐蚀行为和机制还缺乏深入探讨。

1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 (EMIES) 对水和大气稳定且组成固定, 制备方法简单, 产率高<sup>[12-13]</sup>。本工作以 EMIES 离子液体作为聚合反应的电解质, 以草酸作为质子酸, 用循环伏安法在 316L SS 表面电合成 PANI 薄膜制备 PANI/316L SS 双极板。采用恒电位技术控制电极电位分别为 +0.5、+0.6、+0.7 V (vs. SCE), 以模拟 PEMFC 阴极工作电位, 用 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液模拟 PEMFC 弱酸性腐蚀环境, 通过开路电位、极化曲线和 EIS 等技术研究电位对 PANI/316L SS 双极板腐蚀性能的影响, 用 XPS 分析极化前后 PANI 中化学键合状态的变化, 推测腐蚀机制。

## 1 试验

### 1.1 试验材料及其预处理

基体材料选用太原钢铁公司生产的 316L 不锈钢板, 尺寸为 3.5 cm×1.3 cm×0.1 cm, 化学组成(质量分数计)为: Cr 16.85%, Ni 14.43%, Mo 2.5%, Mn 1.15%, C 0.024%, Si 0.2%, P 0.006%, S 0.005%,

余量为 Fe。将不锈钢板依次用 400#、1200#、2000# 砂纸打磨至光亮，丙酮擦拭除油，蒸馏水超声清洗 10 min，用体积分数为 20% 的盐酸超声处理 15 min 除锈，蒸馏水超声清洗 10 min，用体积分数为 5% 的硫酸活化 15 min，蒸馏水清洗 10 min，吹干后备用。

## 1.2 聚苯胺膜的合成

采用美国普林斯顿公司生产的 PARM273 型多通道电化学工作站，将 316L SS 试样作为工作电极（工作面积为  $1.0 \text{ cm}^2$ ），铂片电极作为对电极（工作面积  $1.0 \text{ cm}^2$ ），饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极。以 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯（EMIES）离子液体作为溶剂，加入 0.5 mol/L 苯胺和 1.5 mol/L 草酸制成聚合反应电解质溶液。采用循环伏安法在 316L SS 基材上电化学沉积聚苯胺薄膜，扫描电位区间为  $-0.8 \sim 2.0 \text{ V}$ ，扫描速率为  $50 \text{ mV/s}$ ，循环周期为 10~20 圈。反应完成后用乙腈冲洗表面残留溶液，吹干备用。

## 1.3 结构表征

采用日本 Model Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜（SEM）观察 PANI 的表面形貌。采用德国 Bruker 公司 IFS-55 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）分析 PANI 的官能团结构，将合成的 PANI 薄膜从不锈钢基体表面剥离，在真空干燥箱中干燥后，按照 1:100 的质量比与 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 PANI 的元素组成和键合状态。

## 1.4 电化学测量

为了考察电位对 PANI/316L SS 耐腐蚀性的影响，对比研究了 3 种不同电位条件下的腐蚀电化学行为。采用恒电位技术控制 PANI/316L SS 电位分别为  $+0.5$ 、 $+0.6$ 、 $+0.7 \text{ V}$ ，以模拟 PEMFC 阴极工作电位，时间为 4 h。用  $0.2 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  水溶液作为腐蚀介质模拟 PEMFC 弱酸性腐蚀环境，在测试过程中向溶液中持续通入氮气以排除氧气的影响，试验温度为室温。

采用特制的三电极多功能电解池，将制备好的 PANI/316L SS 试样作为工作电极，暴露工作面积为  $1 \text{ cm}^2$ 。采用的电化学测试仪、参比电极和对电极均与 1.2 节相同。分别测量 PANI/316L SS 经不同恒定电位极化后的开路电位（OCP）、极化曲线和电化学阻抗谱（EIS），测试顺序为开路电位（OCP）、电化学阻抗谱（EIS）、极化曲线。OCP 测量 1 h。极化曲线测量扫描电位范围为  $-0.3 \sim 1.6 \text{ V}$ ，扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ 。EIS 测量在 OCP 下进行，扫描频率范围为  $100 \text{ kHz} \sim 1 \text{ mHz}$ ，正弦波激励信号幅值为  $10 \text{ mV}$ 。EIS 数据用 Zview 软件拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺的电合成

电化学方法通过电极极化引发和驱动聚合反应，使苯胺单体在电极表面直接聚合成膜，PANI 膜的微观结构和性能与单体浓度、聚合电位、溶液 pH 值、电解质和溶剂种类等密切相关。以 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯（EMIES）离子液体作为溶剂，加入  $1.5 \text{ mol/L}$  草酸作为质子酸，苯胺单体浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$ ，采用循环伏安法在 316L SS 基材上电化学合成 PANI 薄膜，合成过程循环伏安曲线如图 1 所示。

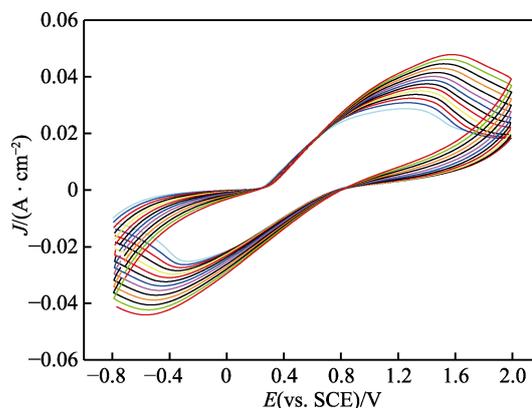


图 1 PANI 电化学合成过程循环伏安曲线  
Fig.1 Cyclic voltammetry curves of electrochemical synthesis of polyaniline

图 1 上半部对应氧化反应峰，下半部对应还原反应峰，随着合成反应循环次数的增加，氧化峰和还原峰的电流密度都逐渐增大，这是由于已生成的 PANI 对苯胺单体的聚合具有催化作用<sup>[14]</sup>，使苯胺不断聚合到电极上形成 PANI 薄膜。电位在  $0.5 \text{ V}$  左右开始出现氧化峰，对应于苯胺自由基阳离子的生成。电位在  $1.25 \sim 1.6 \text{ V}$  之间出现另一氧化峰，对应于 PANI 从还原态被氧化成中间氧化态<sup>[15]</sup>。回扫时，电位在  $0.25 \text{ V}$  左右和  $-0.25 \sim -0.5 \text{ V}$  之间分别出现两个还原峰，对应于中间氧化态 PANI 的还原。随着反应的进行，氧化峰电位逐渐正移，还原峰电位逐渐负移，说明膜厚度的增加使反应进行变得困难。

### 2.2 红外光谱

通过 PANI 膜红外光谱推测官能团及化学结构。扫描范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ，为了方便观察截取了  $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  波数的红外光谱，如图 2 所示。 $795 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于 1,4 二取代苯的 C—H 键面外弯曲振动<sup>[16]</sup>， $1139 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于醌环的 C—H 键伸缩振动， $1238 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于 S=O 不对称伸缩振动<sup>[17-18]</sup>。 $1304 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于苯环上 C—N 键伸缩振动， $1482 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是苯二胺芳香环上 C=C 伸缩振动<sup>[19-20]</sup>， $1562 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是聚苯胺链

上醌二亚胺的 C=C 和 C=N 伸缩振动, 1670  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰对应于羧基—COOH 的伸缩振动<sup>[21]</sup>。由红外光谱可知, PANI 分子链中存在苯环和醌环, 呈现中间氧化态结构<sup>[22-23]</sup>, 红外光谱中出现 S=O 和—COOH 的峰, 说明离子液体 EMIES 阴离子 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ ) 和草酸阴离子 ( $\text{HOOC-COO}^-$ ) 在 PANI 分子中均发生了掺杂。

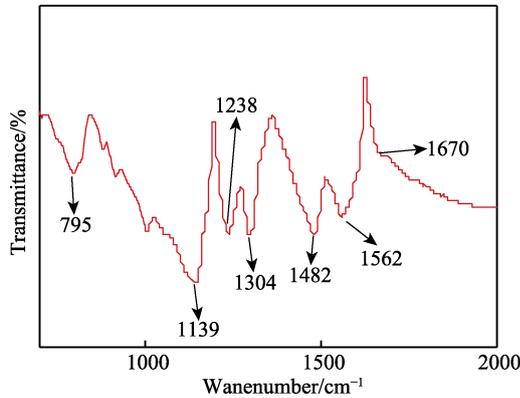


图 2 聚苯胺的红外光谱  
Fig.2 FTIR of polyaniline

### 2.3 XPS 分析

通过测量 PANI 的 X 射线光电子能谱来判断元素种类和化学键合状态。图 3a 所示的全谱中出现 C、N、O 和 S 四种元素的谱峰, 由于 XPS 无法探测 H 元素, 推测 PANI 中含有 C、N、O、S 和 H 五种元素。C 可能来自苯、醌的分子骨架以及掺杂的  $\text{C}_2\text{HO}_4^-$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  阴离子; N 来自于苯胺  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  分子; O 元素可能来自于  $\text{C}_2\text{HO}_4^-$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  阴离子, 也可能包含了 PANI 膜层表面的吸附氧; S 元素来自于 EMIES 的阴离子  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ 。文献[9]给出了 PANI

膜中 C、N、O、S 各元素 XPS 分峰拟合结果及其对应的化学状态。这说明 PANI 中掺杂了  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  和  $\text{HOOC-COO}^-$  阴离子, 与红外光谱分析结果一致。

图 3b 为不同溅射时间各元素含量的变化曲线, 可见 PANI 中含有大量的 C 元素, 主要来自于苯环和醌环的分子骨架。N 元素原子数分数为 9% 左右。S 元素原子数分数约为 4%, 在 PANI 表层和内层含量差别不大。O 元素的原子数分数在 PANI 表层较高, 约为 15%, 可能一部分来自吸附氧, 一部分来自  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  和  $\text{HOOC-COO}^-$  中的氧; 在内层原子数分数较少, 约为 7%, 考虑到  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  中的 S/O 比是固定的, 表层中较多的 O 可能来自于  $\text{HOOC-COO}^-$ , 也可能包含表层的吸附氧。

PANI 因氧化状态不同而呈现 3 种不同的分子结构状态, 即: 完全氧化态、中间氧化态和完全还原态<sup>[24]</sup>。中间氧化态的 PANI 分子中苯环与醌环之比为 3:1, 只有中间氧化态的 PANI 能够发生掺杂而具有导电特性<sup>[25-26]</sup>。PANI 具有独特的质子酸掺杂机制, 质子的掺杂只发生在与醌环相联结的亚胺氮 ( $-\text{N}=\text{}$ ) 原子上, 亚胺氮原子通过“质子化”形成“ $-\text{N}^+=$ ”结构, 使得 PANI 共轭分子链带正电荷, 为了平衡电荷以维持整个分子的电中性, 质子酸的阴离子作为“对阴离子”也掺杂进入分子链中<sup>[27]</sup>。

以 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯盐 (EMIES) 离子液体作为聚合反应的电解质, 体系中除了含有质子酸草酸的阴离子 ( $\text{HOOC-COO}^-$ ) 之外, 还含有 EMIES 的阴离子 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ ), 为了平衡 PANI 共轭分子链中由于质子 ( $\text{H}^+$ ) 掺杂而产生的正电荷,  $\text{HOOC-COO}^-$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  都可能作为“对阴离子”进入 PANI 分子链内而发生共掺杂。图 4 为 PANI 对阴离子共掺

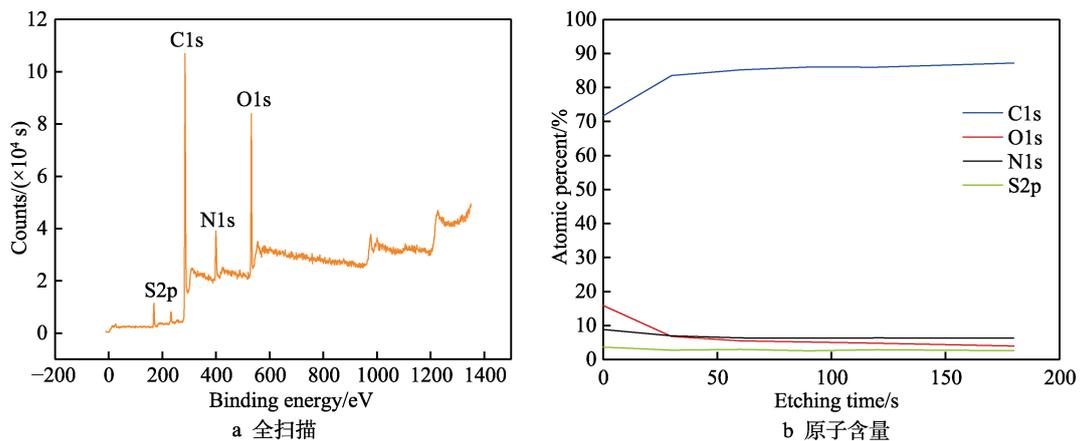


图 3 聚苯胺膜 X 射线光电子能谱  
Fig.3 X-ray photoelectron spectroscopy of polyaniline film: a) survey, b) atomic percent

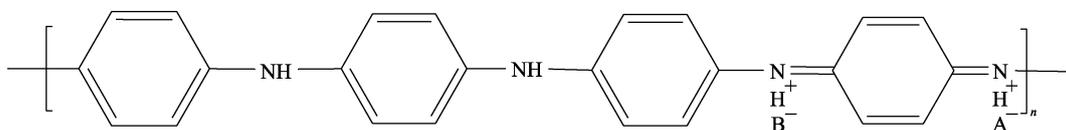


图 4 对阴离子共掺杂 PANI 分子结构示意图  
Fig.4 Schematic diagram of PANI molecular structure of co-doped counter anion

杂分子结构示意图, A 和 B 分别代表  $\text{HOOC-COO}^-$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  阴离子。

## 2.4 PANI/316L SS 的耐蚀性

PEMFC 的阴极工作电位通常为 +0.6 V 左右, 受到电极反应进程、气体扩散和温度等因素的影响, 电极电位可能发生波动。控制被测电极的电位保持在某一固定数值, 测量该电位下电流密度随时间变化的曲线称为恒电位曲线。通过对比 PANI/316L SS 和未经涂覆的 316L SS 在不同恒定电位下极化后 OCP、极化曲线和 EIS 的变化, 探明电位对腐蚀性能的影响。

### 2.4.1 恒电位曲线

将 PANI/316L SS 和 316L SS 试样分别置于 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 控制电位分别为 0.5、0.6、0.7 V, 极化时间为 4 h, 恒电位曲线如图 5 所示。

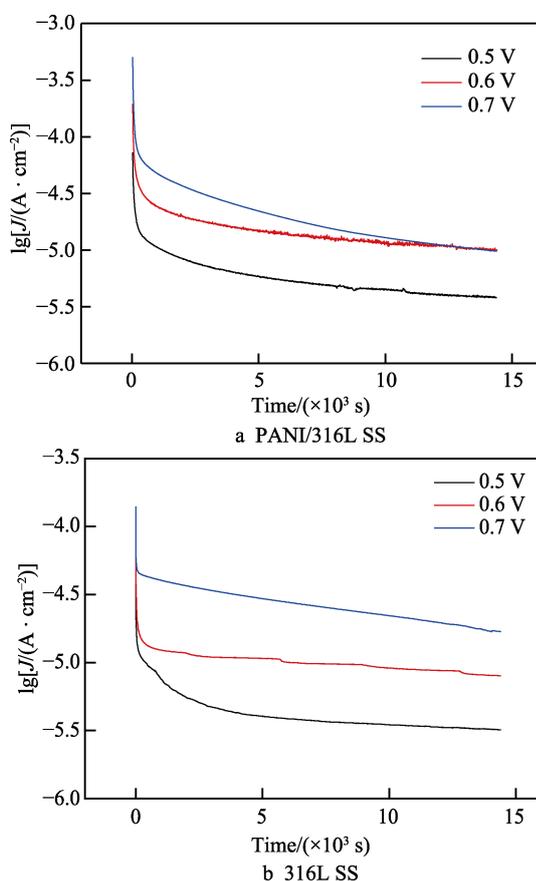


图5 PANI/316L SS 和 316L SS 在 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的恒电位曲线

Fig.5 Constant potential curve of PANI/316L SS and 316L SS in 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

在极化起始阶段电流密度急剧下降, 经过短暂过渡后逐渐趋于平稳。对于 PANI/316L SS 体系, 控制电位为 0.5、0.6、0.7 V, 极化时间为 0.5 h, 电流密度分别稳定在  $8.7 \times 10^{-6}$ 、 $2.1 \times 10^{-5}$ 、 $3.9 \times 10^{-5}$   $\text{A}/\text{cm}^2$ , 之后不再明显改变 (图 5a)。对于 316L SS 体系, 相同条件下电流密度分别稳定在  $5.8 \times 10^{-6}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$ 、 $3.7 \times 10^{-5}$   $\text{A}/\text{cm}^2$

(图 5b)。可见 PANI/316L SS 的平均电流密度略高于 316L SS, 可能是由于 PANI/316L SS 的导电性好, 电阻较小, 在电位相同的条件下电流密度较大。

图 6 为 PANI/316L SS 和 316L SS 在不同电位下极化 4 h 前、后表面形貌的变化。图 6a 为新制备的 PANI 膜表面形貌, 可见从 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 (EMIES) 离子液体非水介质中制备的 PANI 膜层为平滑的沉积物, 与文献报道的在硫酸等水溶液体系中得到的 PANI 纤维状沉积物形貌差别较大<sup>[11]</sup>。PANI 膜较为均匀致密, 局部有微裂纹, 对基体的覆盖较好。在 0.5 V 和 0.6 V 电位下极化 4 h 后, PANI 膜层表面微裂纹增多, 但是对于基体金属仍保持较好的覆盖 (图 6b—c)。在 0.7 V 电位下极化 4 h, 表面形貌变化较大, 局部区域 PANI 膜层发生脱落, 对基体覆盖程度降低 (图 6d)。新制备的 316L SS 基体表面可见明显的机械打磨划痕 (图 6e), 经过恒电位 0.5 V 极化 4 h 后尖锐毛刺略有减少 (图 6f), 在 0.6 V 和 0.7 V 电位下极化 4 h 后试样表面趋于光滑平整 (图 6g—h), 可能是由于在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中, 316L SS 在较高电位下发生钝化, 表面有氧化膜形成。

### 2.4.2 开路电位

在 OCP 下试样处于自腐蚀状态, OCP 数值与腐蚀反应的热力学倾向相关。新制 PANI/316L SS 试样的 OCP 约为 0.20 V, 经 0.5、0.6、0.7 V 恒电位极化 4 h 后, OCP 分别为 0.45、0.52、0.47 V (图 7a)。新制 316L SS 试样的 OCP 为 0.05 V, 经 0.5、0.6、0.7 V 恒电位极化 4 h 后, OCP 分别为 0.09、0.41、0.31 V (图 7b)。说明在 PEMFC 阴极工作电位下, PANI/316L SS 和 316L SS 试样均处于阳极极化状态。316L SS 的 OCP 数值明显低于 PANI/316L SS, 说明 PANI 薄膜有效提高了基底的耐蚀性, PANI/316L SS 经过 0.6 V 恒电位极化后, OCP 最高, 腐蚀倾向最低。

### 2.4.3 极化曲线

图 8a 为 PANI/316L SS 恒电位极化前、后的动电位极化曲线对比。可见新制试样和经过恒电位极化后的试样, 其极化曲线明显不同。新制试样在电位进入 Tafel 区 ( $-0.13 \sim 0.13$  V) 之后, 其电流密度有一个明显回落的阶段, 随着电位继续正移, 电流密度略有增大并进入钝化区, 与文献[11]结果一致。经过 0.5 V 和 0.6 V 恒电位极化后的试样, 其极化曲线没有明显的 Tafel 区, 腐蚀电位为 0.22 V 左右, 电位达到 0.24 V 后, 阳极极化曲线出现钝化区, 电位正移至 1.0 V 处, 电流密度明显增大并进入过钝化区, 在钝化区间 ( $0.24 \sim 1.0$  V) 内电流密度有较大波动。经过 0.7 V 恒电位极化的试样的腐蚀电位为 0.44 V 左右, 电位达到 0.51 V 后进入钝化区, 电位正移至 1.0 V, 电流密度明显增大, 发生点蚀钝化膜破裂, 在钝化电位区间 ( $0.44 \sim 1.0$  V) 内电流密度波动不大。可能是经过

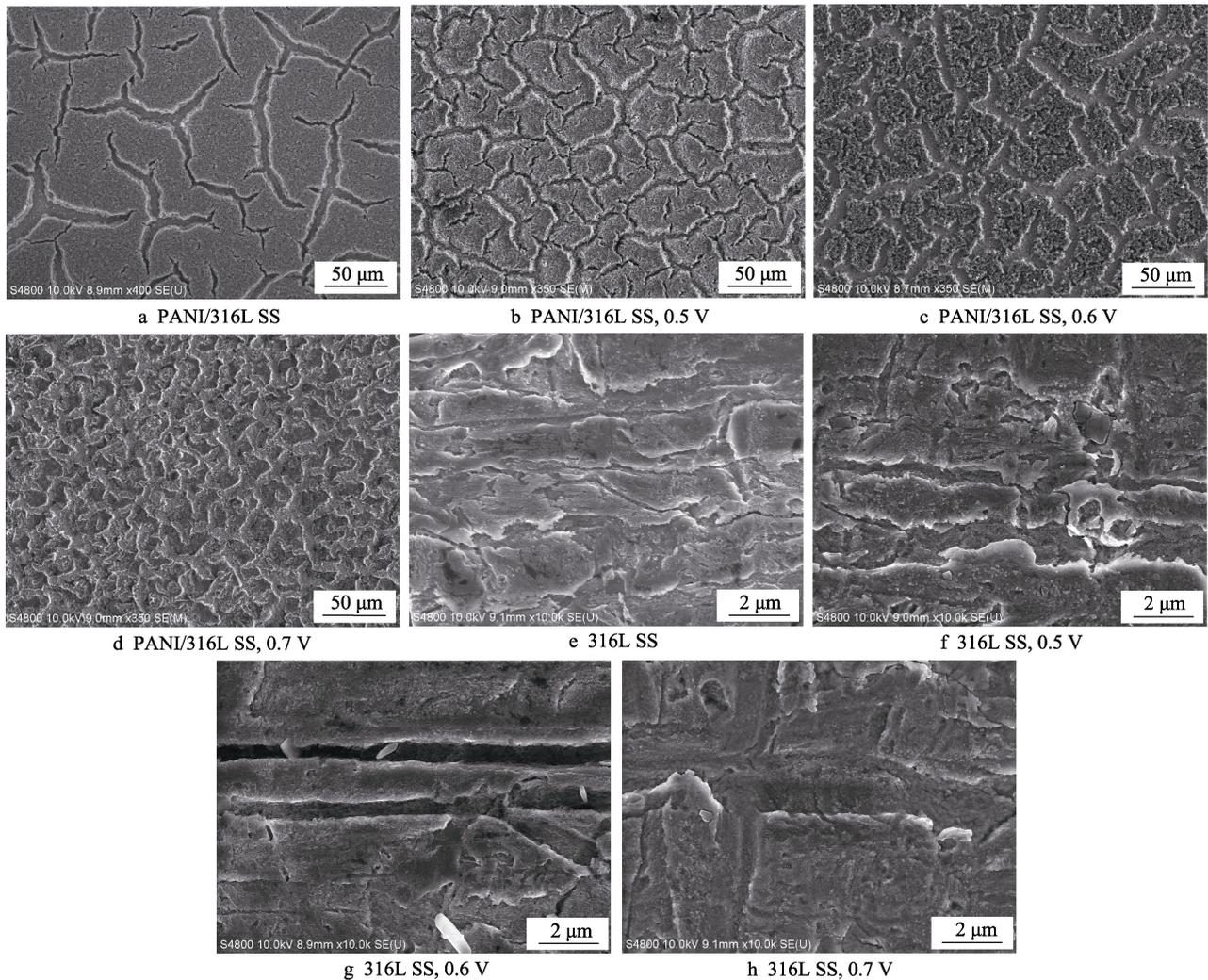


图 6 PANI/316L SS 和 316L SS 不同电位下极化前后的表面形貌

Fig.6 Surface morphology of PANI/316L SS and 316L SS before and after polarization at different potentials

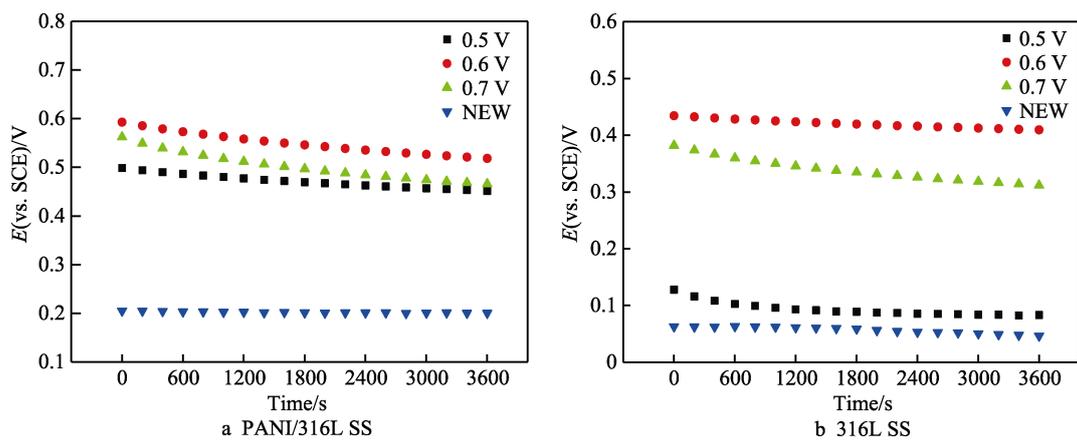


图 7 PANI/316L SS 和 316L SS 恒电位极化后的 OCP

Fig.7 OCP of PANI/316L SS and 316L SS after potentiostatic polarization

不同数值恒电位极化后, PANI 微观结构发生变化<sup>[28]</sup>, 极化曲线也随之发生改变。

图 8b 为 316L SS 恒电位极化 4 h 后的动电位极化曲线, 极化曲线阳极分支存在活化-钝化过渡区, 随电位升高逐渐进入钝化区, 钝化区内电流密度较为

平稳。0.5 V 试样的维钝电流密度较大, 钝化电位区间较窄; 0.6 V 和 0.7 V 试样的维钝电流密度较小, 钝化电位区间较宽, 表明恒电位极化对 316L SS 影响显著, 较高的极化电位使 316L SS 表面生成致密的钝化膜, 与 SEM 观察结果一致。

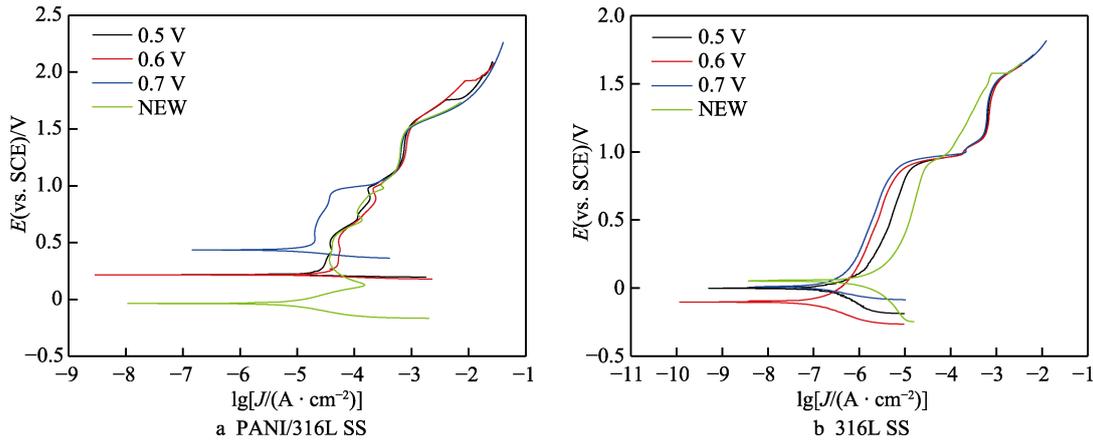


图8 PANI/316L SS 和 316L SS 恒电位极化后的极化曲线  
Fig.8 Polarization curves of PANI/316L SS and 316L SS after potentiostatic polarization

316L SS 的腐蚀电流密度比 PANI/316L SS 略小,可能是由于 316L SS 在恒电位极化过程中表面生成了一层很厚的钝化膜,阻碍了介质对基体侵蚀,但是钝化膜的存在也降低了导电性。考虑到双极板对于导电性和耐蚀性的双重要求, PANI/316L SS 较未经涂覆的 316L SS 更适于用作 PEMFC 双极板材料。

#### 2.4.4 电化学阻抗谱

测量不同电位极化前、后 PANI/316L SS 试样的 EIS,发现 Nyquist 图由高频容抗弧和低频直线两部分

组成(图 9a)。与环氧等经典有机涂层相比, PANI 涂层的高频容抗弧半径很小,主要是由于 PANI 分子链中存在高度离域的  $\pi$  电子使 PANI 具有导电性,  $\text{HOOC-COO}^-$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  阴离子在共轭分子链中的掺杂使 PANI 导电性进一步提升<sup>[29]</sup>。新制试样的容抗弧半径最小,随着极化电位的升高,容抗弧半径逐渐增大, 0.7 V 试样容抗弧半径的增大最为明显,说明在较低电位下进行恒电位极化后, PANI/316L SS 仍具有很好的导电性, 电位升高,电阻增大,导电性

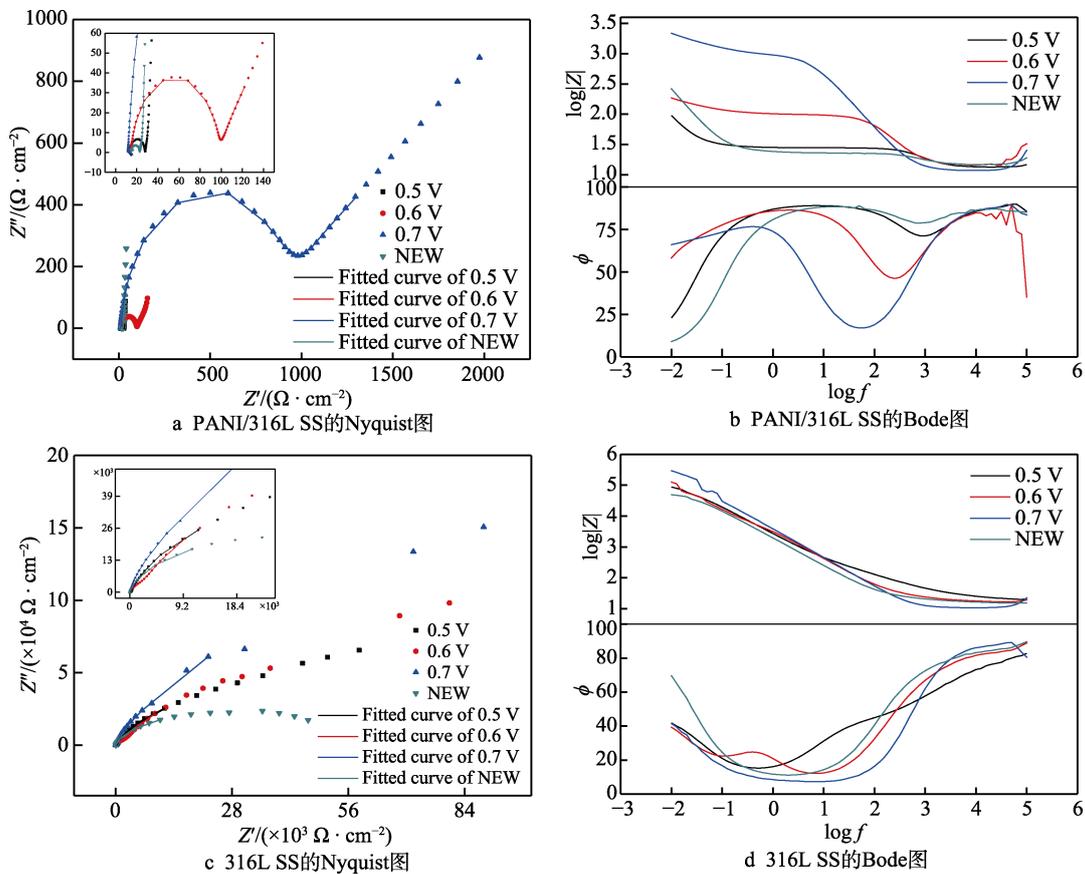


图9 PANI/316L SS 和 316L SS 恒电位极化后的电化学阻抗谱  
Fig.9 EIS of PANI/316L SS and 316L SS after potentiostatic polarization

下降。0.5、0.6 V 和新制试样的低频区直线部分与实轴的夹角接近于 90°，表现出 PANI 的赝电容特性<sup>[30]</sup>。0.7 V 试样低频区直线部分与实轴的夹角接近于 45°，表现出扩散过程的 Warburg 阻抗特征，可能是电位较高时 PANI 被氧化，由中间氧化态转变成完全氧化态，导致质子和“对阴离子”从 PANI 分子链上脱离并向液相扩散<sup>[31]</sup>。较高的极化电位导致氧化反应和脱掺杂，使得 PANI 电阻增大，高频容抗弧半径变大。PANI/316L SS 试样的 Bode 图（图 9b）含有 2 个时间常数，高频端对应的时间常数可能来自于涂层电容，低频端对应的时间常数可能来自于双电层电容及腐蚀反应电阻<sup>[32]</sup>。0.7 V 试样在中间频率段呈现明显的 Warburg 阻抗特征<sup>[32]</sup>，可能与“对阴离子”向液相扩散相关。316L SS 恒电位极化后的 Nyquist 图是不完整的容抗弧（图 9c），容抗弧半径远大于 PANI/316L SS，这归因于 316L SS 的钝化和金属氧化物膜的生成<sup>[33]</sup>，使电阻增大，导电性降低。316L SS 试样的 Bode 图（图 9d）含有 1 个时间常数，在  $\varphi$ - $\log f$  曲线上高频端的峰或“半峰”是由  $R_s(R_t C_{dl})$  电路所引起的<sup>[32]</sup>，0.5~0.7 V 不同试样的 Bode 图差别不大。

图 10 为 PANI/316L SS 和 316L SS 体系的等效电路图<sup>[32]</sup>。 $R_s$  为溶液电阻， $R_{ct}$  为电荷转移电阻， $CPE_1$  为双电层电容， $R_w$  为 Warburg 阻抗， $CPE_2$  为涂层电容。拟合数据列于表 1。可见，PANI/316L SS 和 316L SS 两种体系的  $R_{ct}$  数值均随极化电位的增加而增大。

PANI/316L SS 体系的  $R_{ct}$  数值较小，为 8.6~1003  $\Omega$ ，0.7 V 试样的  $R_{ct}$  数值最大，可能是 PANI 的氧化和脱掺杂所致。外加电压过高会导致聚合物降解和过度氧化，使其导电性下降，因此 PANI 存在电压域值<sup>[34]</sup>。316L SS 的  $R_{ct}$  数值达到  $10^4\sim 10^5 \Omega$ ，远高于 PANI/316L SS 体系，说明钝化膜在起到阳极保护作用的同时也大大降低了双极板的导电性。

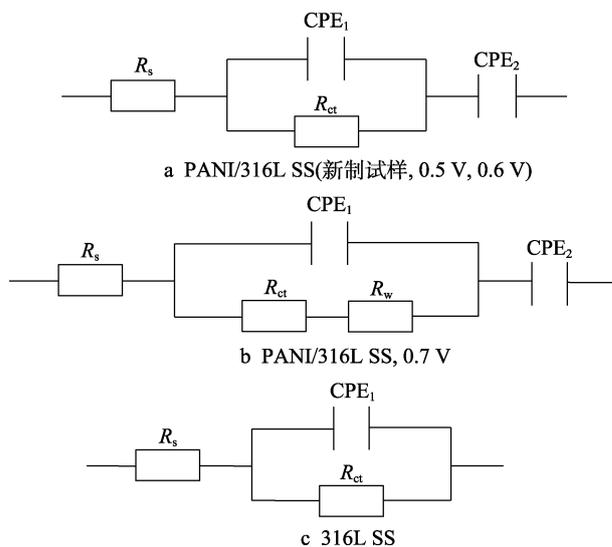


图 10 PANI/316L SS 和 316L SS 体系的等效电路  
Fig.10 Equivalent circuit of PANI/316L SS and 316L SS system

表 1 PANI/316L SS 和 316L SS Nyquist 图的拟合数据  
Tab.1 Fitting data of PANI/316L SS and 316L SS Nyquist plots

Samples		$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1/(S^{-\alpha} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\alpha_1$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2/(S^{-\alpha} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\alpha_2$	$W_1-R$	$W_1-T$	$W_1-P$
PANI/316L SS	NEW	14.58	$8.69 \times 10^{-5}$	0.87	8.60	0.053	0.92			
	0.5 V	13.39	$2.89 \times 10^{-5}$	0.94	14.63	0.139	0.86			
	0.6 V	14.41	$3.30 \times 10^{-5}$	0.93	82.90	0.043	0.59			
	0.7 V	11.24	$4.16 \times 10^{-5}$	0.93	1003	0.004	0.33	814.2	0.06	0.68
316L SS	NEW	18.21	$10.2 \times 10^{-5}$	0.88	$6.18 \times 10^4$					
	0.5 V	16.68	$8.76 \times 10^{-5}$	0.73	$9.73 \times 10^4$					
	0.6 V	18.39	$7.67 \times 10^{-5}$	1.00	$9.80 \times 10^4$					
	0.7 V	10.70	$4.37 \times 10^{-5}$	0.94	$2.22 \times 10^5$					

### 2.4.5 极化前后 PANI 膜 XPS 分析

经过恒电位极化 4 h 后，PANI 膜层的 XPS 谱图中仍可见 O1s、N1s、C1s 和 S2p 峰，表明极化后  $\text{HOOC-COO}^-$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  阴离子在 PANI 膜中仍然存在，但掺杂量可能有所改变。由于质子掺杂只发生在具有醌式结构的 N 原子上，因此采用 PANI 中质子化的  $\text{N}^+$  原子（ $-\text{N}^+=$  与  $-\text{N}^+\text{H}-$  之和）含量与总 N 原子含量的比值（ $\text{N}^+/\text{N}$ ）能够表示掺杂程度<sup>[35]</sup>。将 N1s 进行分峰拟合，结果如图 11 所示。PANI 中 N 元素有 3 种化学键合状态， $E_b$  为 399 eV 左右的峰是氨基峰（ $-\text{NH}-$ ）， $E_b$  为 400 eV 左右的峰是质子化亚氨基峰（ $-\text{N}^+=$ ）， $E_b$  为 401 eV 左右的峰是质子化氨基

峰（ $-\text{N}^+\text{H}-$ ）。比值（ $\text{N}^+/\text{N}$ ）可以由峰面积计算得到，结果如表 2 所示。

可见， $\text{N}^+/\text{N}$  值随极化电位的升高而降低，说明电位升高使中间氧化态的 PANI 被氧化成完全氧化态的 PANI，导致 PANI 分子链中能够发生质子酸掺杂的位置减少，导致质子（ $\text{H}^+$ ）、草酸阴离子（ $\text{HOOC-COO}^-$ ）和 EMIES 阴离子（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ ）从 PANI 分子链中脱离，电位越高脱掺杂程度越大。PANI 的氧化和“对阴离子”的脱掺杂使得 PANI 膜的致密性降低，微裂纹增多，孔隙增大，耐蚀性和导电性下降，这与前述扫描电镜和腐蚀试验结果相吻合。

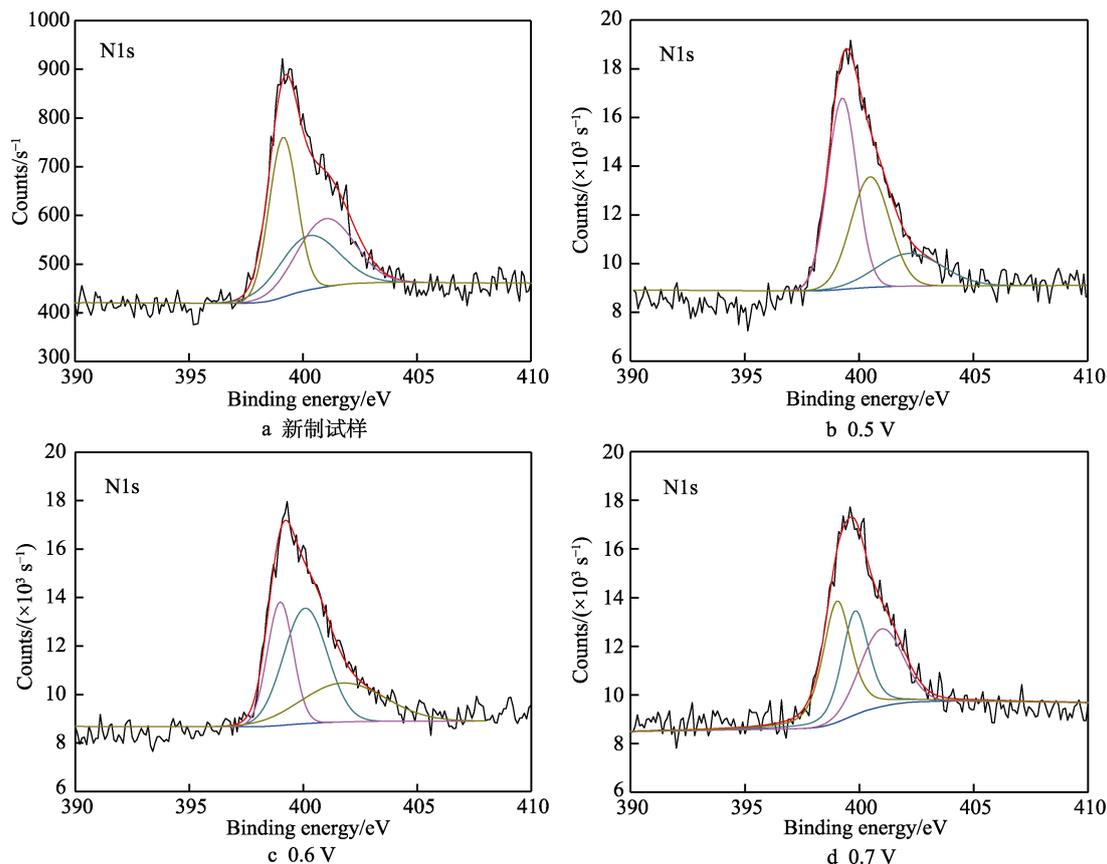


图 11 恒电位极化前后 PANI 膜 N1s 元素分峰拟合  
Fig.11 Peak fitting of N1s element of PANI film before and after potentiostatic polarization

表 2 恒电位极化前后 PANI 中不同化学状态 N 原子含量与总 N 量的比

Tab.2 Ratio of N atom content to total N content in different chemical states in PANI before and after potentiostatic polarization

Samples	—N <sup>+</sup> —/%	—N <sup>+</sup> H—/%	—NH—/%
New prepared	45.1	28.1	26.8
0.5 V	47.6	21.1	31.3
0.6 V	35.2	31.8	33.0
0.7 V	34.1	30.4	35.5

### 3 结论

1) 在组成为 0.5 mol/L 苯胺单体和 1.5 mol/L 草酸的 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 (EMIES) 溶液中, 用循环伏安法在 316L SS 基体上合成 PANI 薄膜。聚苯胺薄膜为具有中间氧化态的均匀致密的平滑沉积物, 膜中含有 C、N、O 和 S 等元素, EMIES 阴离子 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 和草酸阴离子 (HOOC-COO<sup>-</sup>) 在 PANI 分子链中发生共掺杂。

2) 控制电位分别为 0.5、0.6、0.7 V 以模拟 PEMFC 阴极工作电位, 发现在 0.5 V 和 0.6 V 电位下极化后, PANI 膜层表面微裂纹增多; 在 0.7 V 电位下极化后, PANI 局部膜层发生脱落, 对基体的覆盖程度降低。

PANI/316L SS 经过 0.6 V 恒电位极化后, OCP 最高腐蚀倾向最低。

3) 电位对 PANI/316L SS 耐蚀性的影响显著, 在 0.6 V 下 PANI/316L SS 呈现很好的耐蚀性, 电位升高使 PANI 发生氧化, 导致掺杂的对阴离子从薄膜中脱离, 使 PANI/316L SS 的导电性和耐蚀性下降。

### 参考文献:

- [1] SHARMA S, POLLET B G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts: A review[J]. Journal of power sources, 2012, 208: 96-119.
- [2] VIRAL M, JOYCE SMITH C. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing[J]. Journal of power sources, 2003, 114(1): 32-53.
- [3] 付宇, 侯明, 邵志刚, 等. PEMFC 金属双极板研究进展[J]. 电源技术, 2008, 32(9): 631-635.
- [4] FU Yu, HOU Ming, SHAO Zhi-gang, et al. Research progress of PEMFC metal bipolar plates[J]. Chinese journal of power sources, 2008, 32(9): 631-635.
- [5] 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.
- [6] NAUTIYAL A, PARIDA S. Comparison of polyaniline electrodeposition on carbon steel from oxalic acid and salicylate medium[J]. Progress in organic coatings, 2016, 94: 28-33.
- [6] 陈姣. 基于离子液体的导电聚苯胺及其复合材料的制备方法与性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.

- CHEN Jiao. Conductivity polyaniline and its composites based on ionic liquid: Preparation and characterization[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014.
- [7] 赵崇军, 蒋咏文, 赵启涛, 等. 离子液体在导电高分子中的应用[J]. 高分子通报, 2006(12): 8-12.
- ZHAO Chong-jun, JIANG Yong-wen, ZHAO Qi-tao, et al. Applications of ionic liquids in inherent conducting polymers[J]. Polymer bulletin, 2006(12): 8-12.
- [8] SEKIGUCHI K, ATOBE M, FUCHIGAMI T. Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquid[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2003, 557: 1-7.
- [9] 周婉秋, 赵玉明, 刘晓安, 等. 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯盐离子液体中采用电化学法合成聚苯胺薄膜及其耐蚀性[J]. 材料导报, 2020, 34(6): 12151-12157.
- ZHOU Wan-qiu, ZHAO Yu-ming, LIU Xiao-an, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline film in a 1-ethyl-3-methylimidazolium sulfate ionic liquid and its corrosion resistance[J]. Materials reports, 2020, 34(6): 12151-12157.
- [10] 许来涛. 质子交换膜燃料电池双极板研究[J]. 内燃机与配件, 2019(11): 229-231.
- XU Lai-tao. Research on proton exchange membrane fuel cell bipolar plate[J]. Internal combustion engine & parts, 2019(11): 229-231.
- [11] 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.
- [12] 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- LI Ru-xiong. Synthesis and application of green solvent-ionic liquid[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [13] 徐超, 潘耀辉. 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯离子液体的合成工艺[J]. 安徽化工, 2018, 44(2): 55-58.
- XU Chao, PAN Yao-hui. Synthesis process of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate ionic liquids[J]. Anhui chemical industry, 2018, 44(2): 55-58.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] LU H, ZHOU Y, VONGENR 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.
- [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] PUD A A, NIKOLAYEVA O A, VRETIK L O, et al. New nanocomposites of polystyrene with polyaniline doped with lauryl sulfuric acid[J]. Nanoscale research letters, 2017, 12: 493-504.
- [19] H R E, BEREKET G, ŞAHIN 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.
- [20] LEE K, CHO K H, RYU J, et al. Low-cost and efficient perovskite solar cells using a surfactant-modified polyaniline: Poly(styrenesulfonate) hole transport material[J]. Electrochimica acta, 2017, 224: 600-607.
- [21] CAMALET J L, LACROIX J C, AEIYACH S, et al. Electrochemical synthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium[J]. Synthetic metals, 1998, 93(2): 133-142.
- [22] 尹华杰, 杨继萍. 阳离子表面活性剂作用下制备一维纳米结构聚苯胺[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(11): 2700-2705.
- YIN H J, YANG J P. Synthesis of one-dimensional polyaniline nanostructures in the presence of cationic surfactant[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2011, 32(11): 2700-2705.
- [23] SATHIYANARAYANAN S, KARKAPAM V, KAMARAJ K, et al. Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204(9): 1426-1431.
- [24] KABOMO T M, SCURRELL M S. The effect of protonation and oxidation state of polyaniline on the stability of gold nanoparticles[J]. European polymer journal, 2016, 82: 300-306.
- [25] LACO J I I, VILLOTA F C, MESTERS F L. Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer[J]. Progress in organic coatings, 2005, 52(2): 151-160.
- [26] DENG J X, WANG T M, GUO J S, et al. Electrochemical capacity fading of polyaniline electrode in supercapacitor: An XPS analysis[J]. Progress in natural science: Materials international, 2017, 27(2): 257-260.
- [27] 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.
- [28] GRGUR B N, GVOZDENOVIC M M, MIŠKOVIĆ-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(2/3): 214-219.
- [29] 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, 2005, 52(2): 151-160.
- [30] 赖延清, 卢海, 张治安, 等. 聚苯胺纳米纤维的界面聚合合成及电化学电容行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(6): 1110-1114.
- LAI Yan-qing, LU Hai, ZHANG Zhi-an, et al. Preparation and capacitive performance of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization[J]. Journal of Central South University (medical sciences), 2007, 38(6): 1110-1114.
- [31] TALLMAN D E, PAE Y, BIERWAGENG P. Conducting polymers and corrosion: Polyaniline on steel[J]. Corrosion, 1999, 55(8): 779-786.
- [32] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [33] 李谋成, 曾潮流, 林海潮, 等. 不锈钢在含  $\text{SO}_4^{2-}$  稀 HCl 中的电化学腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 132-135.
- LI Mou-cheng, ZENG Chao-liu, LIN Hai-chao, et al. Electrochemical corrosion behavior of stainless steel in dilute hydrochloric acid media containing  $\text{SO}_4^{2-}$  ions[J]. Corrosion science and protection technology, 2002, 14(3): 132-135.
- [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] 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.