

表面失效及防护

GO-PTFE-C 涂层改性 Ti 金属板的防腐性能研究

王骏斌, 谢志勇, 高平平, 伍小波, 陶韬, 欧阳涛, 黄启忠

(中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘要: **目的** 提高钛金属板的抗腐蚀性能。**方法** 采用水热浸渍两道工序在 Ti 双极板上制备 GO-PTFE-C 复合改性涂层。使用 0.1 mol/L 葡萄糖溶液作为碳源, 在 170 °C+10 h 条件下, 于反应釜中完成碳涂层制备。对获得的涂层进行热处理, 浸渍 5% (质量分数) 的聚四氟乙烯 (PTFE) 溶液和不同浓度氧化石墨烯 (GO) 的混合悬浮液后, 在 350 °C 热处理得到涂层。采用傅氏转换红外光谱分析仪 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 分析表面形貌和成分, 选取三电极体系并利用电化学工作站 (CHI 660e) 表征改性前后双极板电化学性能, 在模拟质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 环境中测试其抗腐蚀性能。**结果** 与单一的碳涂层相比, GO-PTFE 表面具有更多的 C=O 官能团, 同时由于聚四氟乙烯表面的 F 与含氧官能团的氧原子电子云的诱导效应, 涂层附着力明显提高。其中, 采用 5%PTFE+3 g/L GO 浸渍的涂层的腐蚀电流密度和接触角分别为 0.008 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 103.6°, 恒电位极化测试 (0.6 V 和 -0.1 V) 显示, 涂层的腐蚀电流密度均低于 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。**结论** 以碳涂层为基体, 浸渍 GO 和 PTFE 的混合液后, 制备所得的钛基双极板在 PEMFC 的双极板中显示出巨大的应用前景。

关键词: 钛基双极板; 水热法; 浸渍法; 石墨烯; 耐蚀性; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0149-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.021

Corrosion Protection of GO-PTFE-C Composite Coatings on Ti Alloy Plate

WANG Jun-bin, XIE Zhi-yong, GAO Ping-ping, WU Xiao-bo, TAO Tao, OUYANG Tao, HUANG Qi-zhong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of Ti alloy plate. Two-step hydrothermal impregnation method was adopted to prepare GO-PTFE-C composite coating on Ti bipolar plates. 0.1 mol/L glucose solution was used as carbon source to prepare carbon coating in a reaction still after 170 °C + 10 h hydrothermal impregnation treatment. The as-received coating was subsequently impregnated with 5wt.% polytetrafluoroethylene (PTFE) solution containing different amount of graphene oxide (GO) and treated at 350 °C. Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) were applied to characterize the surface morphology and composition of coating. Besides, by electrochemical workstation (CHI 660e), a 3-compartment cell was configured to characterize the electrochemical performances of bipolar plates before/after surface modification, and test corrosion performances in environment simulating Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Compared with single carbon coating, GO-PTFE surface had more

收稿日期: 2018-09-15; 修订日期: 2018-10-25

Received: 2018-09-15; Revised: 2018-10-25

基金项目: 中国国家重点研发计划 (No. 2016YFB0101310)

Fund: The National key Research and Development Program of China (No. 2016YFB0101310)

作者简介: 王骏斌 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为燃料电池双极板表面改性。

Biography: WANG Jun-bin (1993—), Male, Master graduate, Research focus: surface modification of metal bipolar plate for fuel cell.

通讯作者: 谢志勇 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能碳材料研究。邮箱: xzy507@csu.edu.cn

Corresponding author: XIE Zhi-yong (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high performance carbon materials research. E-mail: xzy507@csu.edu.cn

C=O functional groups. At the same time, the induction effect of F on the surface of polytetrafluoroethylene and oxygen atom electron cloud containing oxygen functional groups could obviously improve the adhesion of the coating. Corrosion current density and contact angle of the coating impregnated with 5 wt.% PTFE + 3 g/L GO were $0.008 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 103.6° , respectively. At the same time, the constant current polarization test (0.6 V and -0.1 V) showed that the corrosion current density of the coating was less than $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Therefore, the Titanium-based bipolar plates prepared by impregnating GO and PTFE with carbon coatings shows great potential of application in the bipolar plate of PEMFC.

KEY WORDS: Ti-based bipolar plate; hydrothermal; impregnation method; graphene; corrosion resistance; proton exchange membrane fuel cell

在质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 的组件中, 双极板是多功能组件和最重要的部件之一, 价格占电池总价的 40%~60%^[1-2]。它需要有良好的机械强度、良好的导电性、高的不透气性和优异的耐腐蚀性^[3-4]。许多材料已被评估并用于燃料电池电动汽车双极板, 如石墨^[5-6]、不锈钢、铝合金^[7-8]和钛合金^[9-10]。石墨固有的脆性行为显著增加了其表面上气体流道的制造成本, 且需要较厚的石墨以避免振动过程中的破裂, 从而增加燃料电池堆的体积和质量^[11]。与石墨相比, 金属材料具有很多优点, 包括良好的力学性能、较低的成本和易于制造, 这被认为是双极板应用最有希望的材料。尽管纯金属双极板具有许多优点, 但它们具有两个主要缺点, 例如表面导电性不足和耐腐蚀性差, 这阻碍了它们作为双极板材料被广泛应用。为了解决这个问题, 可以在其表面涂覆一层涂层, 以提高耐腐蚀性, 同时降低接触电阻^[12]。目前, 许多学者都把重点放在表面改性的碳涂层金属双极板上^[12-15], 无定形碳涂层具有有效的耐腐蚀性、导电性和环境友好等特点^[10,17-19]。目前碳涂层的研究主要是集中在物理气相沉积 (PVD) 制备, 而这类方法生产设备投入高, 工艺参数 (高真空度等) 严格等问题, 导致成本攀升。因此, 研究低成本的碳涂层就非常有意义。水热法制备壳核结构碳涂层广泛应用于催化剂和锂离子电池行业, 与传统的 PVD 工艺相比^[20-21], 其具有容易控制、成本低、环境友好等优点。然而, 这种方法应用于金属板涂层制备开发的研究很少。钛和钛合金作为双极板材料在许多方面具有优于不锈钢的性能, 例如耐腐蚀性、力学性能、高比强度、低密度非磁性、高温性能和低膨胀系数等。与不锈钢相比, 所有这些优势使钛合金具有更长的使用寿命^[22]。

文中使用水热法来制备碳膜, 与传统的磁控溅射等工艺相比, 水热法具有循环周期短、设备要求低、涂装工艺简单等优点。因此, 采用水热和浸渍两段工艺法在 Ti 双极板上制备了由碳、PTFE 和石墨烯组成的复合涂层, 以期达到 DOE (美国能源部) 提出的在 2025 年对双极板防腐性能的使用要求。

1 试验方法

以商业纯钛 (湘投金天科技集团 TA2 钛板) 作

为基底金属, 其组成 (质量分数) 为: Fe 0.3%、Si 0.15%、C<0.1%、N<0.05%、H<0.015%、O<0.2%, 其余成分为 Ti。将钛板加工成 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的形状。为了除去氧化钛, 并增加表面的附着力, 将钛板在丙酮溶液中超声处理 10 min, 再用蒸馏水洗涤。然后浸入 8 mol/L 的 NaOH 溶液中 24 h, 再将预处理的钛板浸入到 0.1 mol/L 的葡萄糖溶液中, 通过水热法在 170°C 保温 10 h 后取出。最后在 Ar 气氛下将钛板样品在 450°C 下保温 2 h 后, 得到碳涂层改性钛基双极板, 放置备用。接着, 用 5% 的 PTFE (东莞市展阳高分子材料有限公司) 和不同质量浓度 (1、2、3、4 g/L) 的高导电热性氧化石墨烯粉末 (深圳市辉腾科技有限公司) 配制悬浮液, 再将碳涂层改性的钛板浸渍到悬浮液中。分 3 次浸渍, 每次 15 min。每次浸渍结束后, 用烘箱烘干再进行下一次。将获得的样品分别命名为 S1、S2、S3、S4 (对应的高导电热性氧化石墨烯粉末的质量浓度为 1、2、3、4 g/L)。最后, 在 Ar 保护气氛下, 将浸渍后的样品放置于管式炉中 350°C 下保温 2 h。

采用 JEOLJSM-63680LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征复合涂层的表面形貌, 利用傅氏转换红外光谱分析仪 (FTIR) 对样品的微观结构进行表征。红外光谱可以对物质分子进行鉴定和分析, 主要研究分子结构和化学键。本文采用红外光谱分析了 GO 与 PTFE 和碳的交联, 并对表面的结合状态进行分析。光谱范围为 $4000\sim 650 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 室内温度为 $18\sim 20^\circ\text{C}$, 室内相对湿度 < 65%。用 JY-82C 型视频接触角测定仪表征改性 Ti 双极板接触角腐蚀前后变化。选取三电极体系并利用电化学工作站 (CHI 660e, 上海辰华仪器有限公司) 来表征改性前后双极板的电化学性能。用三电极体系来测量钛表面镀层改性后的抗腐蚀性能, 其中参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片电极, 工作电极为纯钛以及钛表面碳复合涂层改性样品。试样表面留出 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, 其余部分用环氧树脂密封, 用一根焊接的铜导线引出。电解液为模拟 PEMFC 腐蚀溶液 ($0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/L HF}$), 试样先放置在腐蚀溶液中稳定 30 min, 待裸露表面被充分润湿、开路电位稳定后, 进行 Tafel 曲线扫描。扫描电位范围为

-0.8~0.8 V，扫描速度为 1 mV/s，试验温度为 70 ℃。为进一步表征涂层的稳定性，对涂层进行模拟燃料电池工作环境下的恒电位测试，测试环境为在电位为 -0.1 V 时通入 H₂ 和电位为 0.6 V 时通入空气的 0.5 mol/L H₂SO₄+2 mg/L HF 溶液中。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌和成分分析

从图 1a 可以看出，经过 NaOH 处理的 TA2 钛板

表面形成了微纳米孔洞，纳米孔洞可以增加后续涂层与基体的机械咬合作用等，提高涂层与基体的结合力。经过水热法制备的碳涂层在热处理后，表面存在很多微孔（如图 1b 所示），这降低了碳涂层表面完整性，一般会降低涂层的防腐和疏水性。将获得的碳涂层热处理后浸入 GO+PTFE 悬浊液，获得 S1、S2、S3、S4 涂层的形貌如图 1c—f 所示。通过 GO+PTFE 复合涂层有效地填充于碳涂层中的孔洞，碳涂层表面涂覆了一层 GO-PTFE，但随着 GO 的含量增加，其表面也可以观测到较大的片状石墨烯。

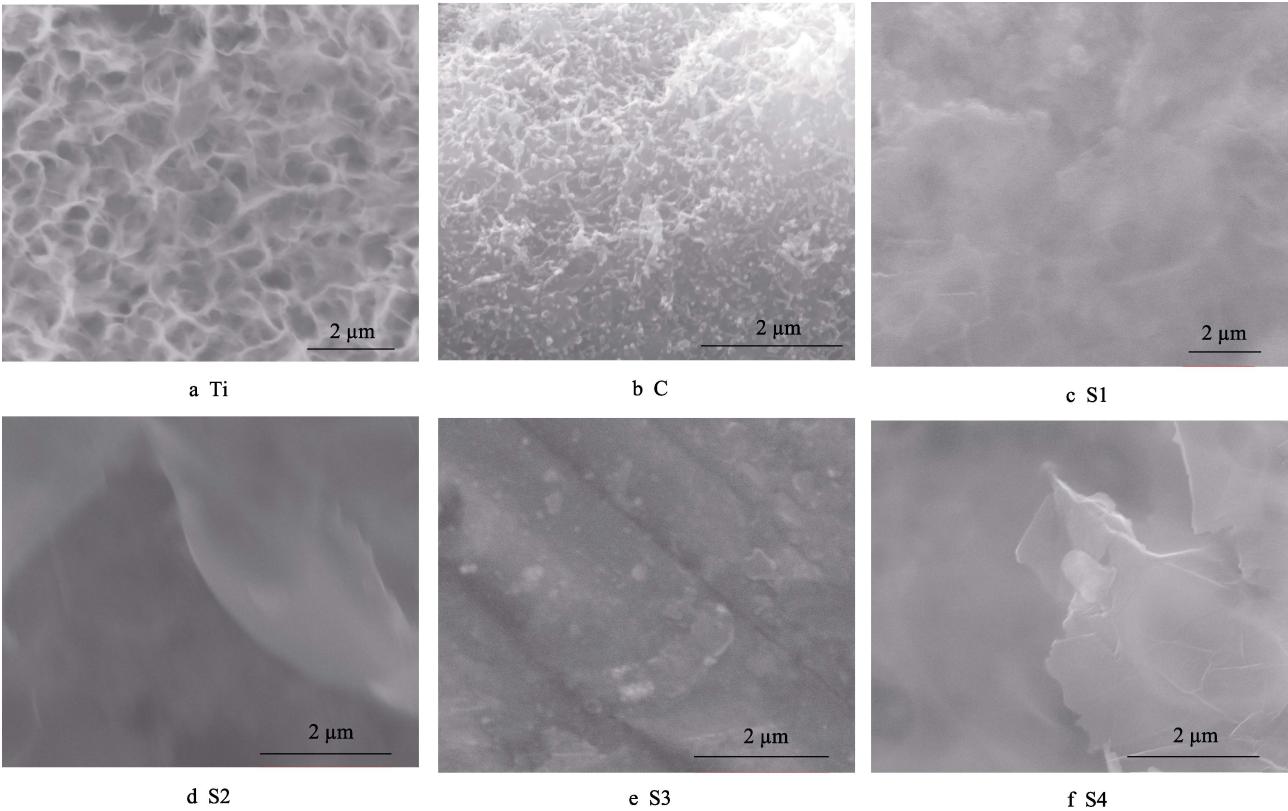


图 1 不同样品表面形貌 SEM 分析
Fig.1 SEM analysis of surface morphology of different samples

为了进一步分析涂层表面的构成，本文对涂层的成分进行了 EDS 分析，对上述的 S1、S2、S3、S4 进行面扫描，结果见表 1。由表 1 可以看到，C 元素的含量随着 GO 含量的增加呈现明显的增加，同时由于 PTFE 的加入，在涂层表面也检测到了 F 元素。从 S1 样品的横截面 SEM 图像和线扫描中可以看出，厚度约为 2.1 μm，如图 2 所示，说明制备的 GO-PTFE-C 复合涂层成功地附着在了钛板表面。涂层的导电性能测试结果见表 2，其中样品 S4 的导电性能最好，S3 次之。

为了探究添加 GO、PTFE 对碳涂层表面官能团的影响情况，实验采用红外光谱来探讨在浸渍过程中，以 GO 和 PTFE 的混合液作为浸渍液对碳涂层带来的官能团变化。如图 3 所示，GO 主要官能团的特

表 1 碳、S1、S2、S3、S4 涂层表面 EDS 分析
Tab.1 EDS analysis of carbon, S1, S2, S3 and S4 on coating surface

Samples	wt%			
	C	O	F	Ti
Carbon	43.49	6.01	0	50.5
S1	16.05	18.98	4.95	58.98
S2	16.40	18.81	4.67	58.88
S3	18.07	17.66	3.83	58.93
S4	19.54	15.8	3.49	59.21

征峰：3795 cm⁻¹ 缔合—OH 吸收特征峰；1616 cm⁻¹ 缔合 C=O 吸收特征峰；1016 cm⁻¹ 为 C=C 伸缩振动峰^[23]。图 3 中所有样品在高频区 3000~3460 cm⁻¹ 段的吸收峰来自于—OH 键的伸缩振动，其中—OH

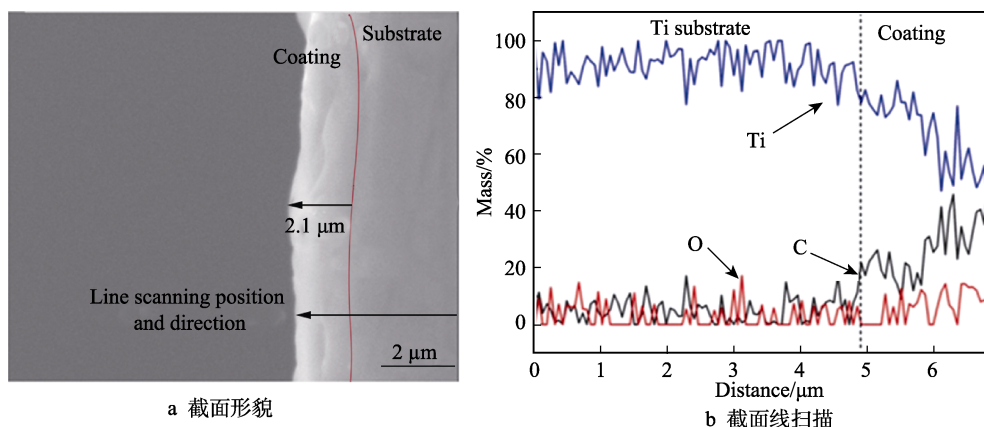


图2 0.1 mol/L 葡萄糖制备的碳涂层热处理后的截面线扫描分析

Fig.2 Line scanning analysis of cross-section of carbon coating prepared with mol/L glucose after heat treatment:
a) cross section morphology; b) line scanning of cross section

表2 涂层导电性能
Tab.2 Coating conductivity

Samples	Conductivity/ $(\times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$
S1	5.8
S2	6.1
S3	8.4
S4	9.8

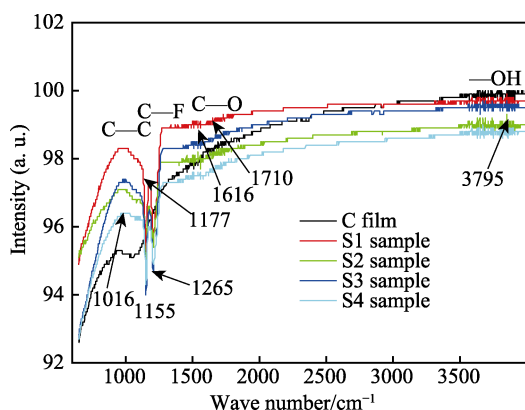


图3 碳、S1、S2、S3、S4样品表面的红外光谱曲线
Fig.3 FTIR spectra of carbon, S1, S2, S3 and S4 samples

键主要来自于吸附空气中的水分。从图3可以看出, 在 1265 cm^{-1} 处, 所有样品的 C-PTFE 都表现出很强的吸收波段, 这归因于 GO-PTFE-C 复合涂层的 C—F 键的伸缩振动。除此之外, 1710 cm^{-1} 是与羰基和羧基中相对应的 C=O 伸缩振动, 这表明与单一的碳涂层相比, GO-PTFE 表面具有更多的 C=O 官能团。同时有研究表明, 聚四氟乙烯表面的 F 与含氧官能团的氧原子电子云通过诱导效应结合。因此, 以碳涂层为基体, 浸渍 GO 和 PTFE 的混合液后, 制备所得的 GO-PTFE-C 复合涂层, 与基体钛具有较高的结合强度。

2.2 涂层耐腐蚀性能分析

复合涂层的动电位极化曲线如图4所示。通过

Tafel 外推法从极化曲线计算腐蚀电流密度和腐蚀电位的值, 结果见表3。裸 Ti 的腐蚀电流密度为 $15.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 带涂层 Ti 的腐蚀电流密度降低至 $1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随着 GO 含量的增加, 表面改性钛基双极板的电流密度降低。GO 的含量过多时, 由于使用的 GO 为粉末状样品, 涂层表面粗糙度增加, 表面的缺陷增多, 腐蚀电流也增加。浸入悬浮液 (5%PTFE+

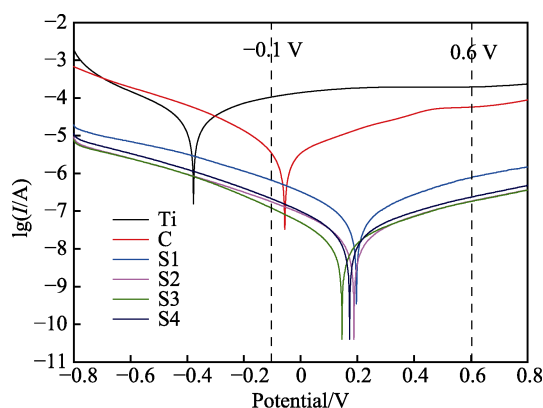


图4 不同浓度 PTFE 和石墨烯混合涂层耐腐蚀性能分析
Fig.4 Analysis of corrosion resistance of mixed coatings of different concentrations of PTFE and graphene

表3 不同浓度 PTFE 和石墨烯混合涂层
腐蚀电流密度和电压分析

Tab.3 Corrosion current and voltage analysis
of mixed coatings of different concentrations
of PTFE and graphene

Sample	$J_{(-0.1 \text{ V})}$ $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$J_{(0.6 \text{ V})}$ $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	J_{corr} $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Polarization voltage/V
Ti	107	195	15.8	-0.40
Carbon	3.2	57.2	1.2	-0.08
5%PTFE	0.61	3.8	0.08	0.02
S1	0.64	0.74	0.037	0.20
S2	0.17	0.16	0.01	0.19
S3	0.118	0.184	0.008	0.14
S4	0.199	0.229	0.013	0.17

3 g/L GO) 制备的复合涂层钛基双极板显示出最低值 ($0.008 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。因此,在施加电位下 (-0.1 V 、 0.6 V),通过浸入 5%PTFE+3 g/L GO 悬浮液制备的复合涂层显示出最低的腐蚀电流密度,满足双极板耐腐蚀性的要求 ($<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

2.3 恒电位腐蚀分析

为了研究复合涂层在 Ti 双极板上的稳定性,在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+2 \text{ mg/L HF}$ 溶液中, 70°C 下进行恒电位极化 5 h,如图 5 所示。在 PEMFC 的这种模拟环境中,同时在 0.6 V (vs. SCE) 下鼓泡空气,瞬态

电流密度在早期阶段衰减得非常快。与纯碳涂层相比, (C+PTFE+GO) 涂层显示出更佳的性能。浸渍有悬浮液 (5%PTFE+3 g/L GO) 的碳涂层双极板,瞬态电流密度显示类似的结果,在 0.6 V (vs. SCE) 下鼓泡空气中,电流密度约为 $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,在 -0.1 V 下鼓泡 H_2 (vs. SCE) 的电流密度值为 $-0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,这也表明涂覆样品的表面显示出优异的耐腐蚀性。由于 PTFE 具有优异的耐腐蚀性,添加 PTFE 到溶液中可以填充涂层表面孔洞并增加耐腐蚀性,可有效保护 Ti 基体,防止腐蚀。其耐腐蚀性符合能源部 (DOE) 的 2025 技术目标 (电流密度 $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

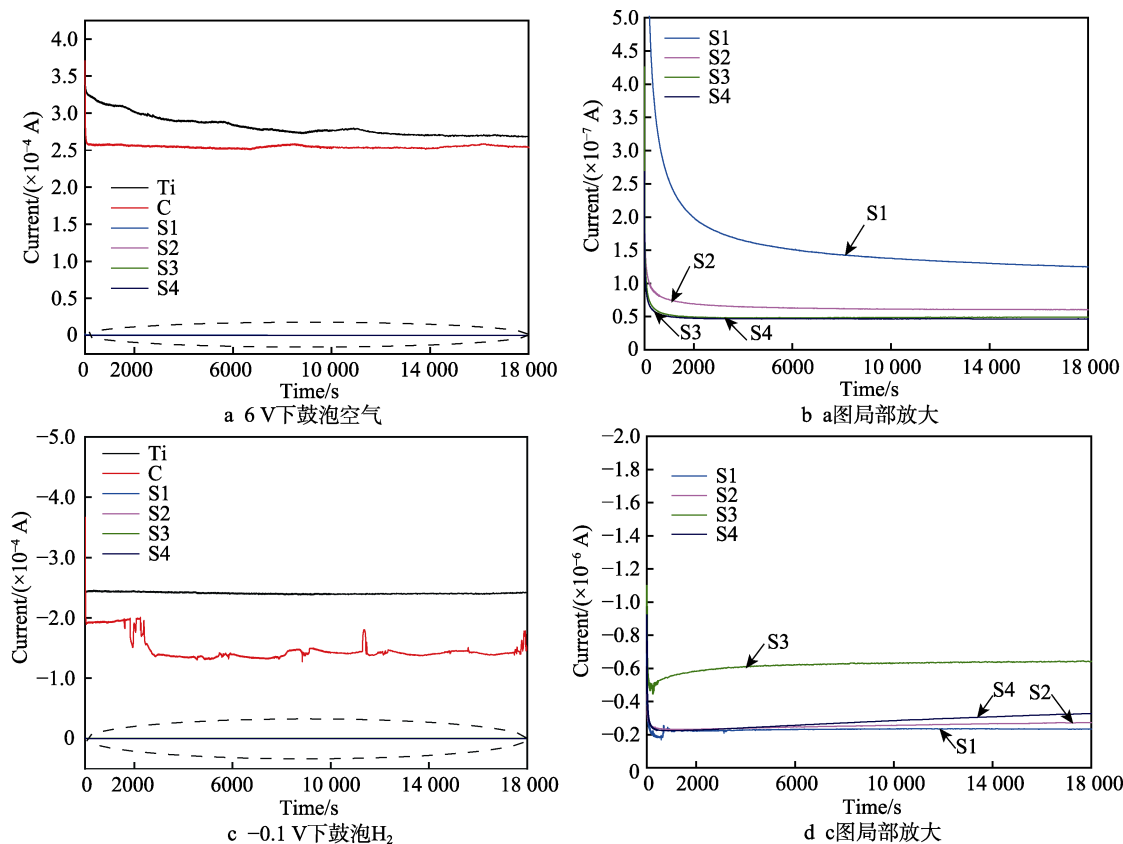


图 5 反应 5 h 涂层的恒电位测试

Fig.5 Potentiostatic test of coating subject to 5 h reaction: a) air bubble under 0.6 V ; b) partial enlargement of fig.a; c) H_2 bubble under -0.1 V ; d) partial enlargement of fig.c

2.4 接触角分析

通过测量静态接触角以评价在 0.6 V 和 70°C 的模拟溶液中恒电位极化测试后涂层的润湿性,如图 6 所示。添加 PTFE 后,疏水性能会更好,从而提高了涂层的耐腐蚀性。同时,良好的疏水性是双极板最重要的指标之一。疏水特性改善的双极板,能够更好地除去水和提高燃料电池电输出的稳定性。浸入 5%PTFE+4 g/L GO 悬浮液的样品的润湿角达到最大值 (105.6°),而仅具有碳膜的 Ti 基板的润湿角为 81.5° 。石墨烯和 PTFE 都不溶于水,根据热力学理论,使用 PTFE 和石墨烯的碳复合涂层有利于水的及时排除。

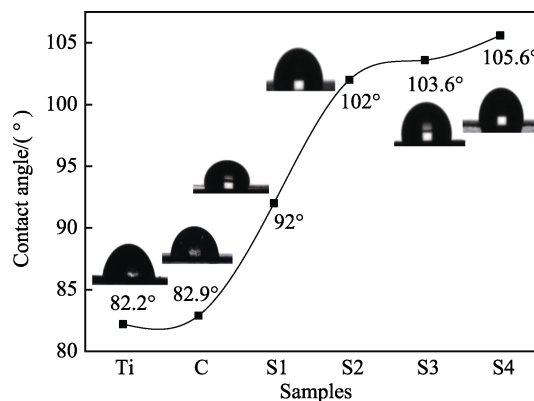


图 6 GO-PTFE-C 复合涂层接触角

Fig.6 GO-PTFE-C composite coating contact angle

3 结语

综上所述,采用水热法和浸渍法成功制备了 Ti 板上复合涂层(浸渍在 PTFE 和石墨烯悬浮液中的碳膜)。该复合膜在耐腐蚀性方面表现出优异的性能。浸入 5%PTFE+3g/L GO 悬浮液的复合膜显示出最低的腐蚀电流密度以及有效的疏水性。通过恒电位极化研究涂层的耐久性,结果表明,在工作电压(阴极 -0.1 V , 阳极 0.6 V)下,涂层的腐蚀电流密度均低于 $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此,具有 GO-PTFE-C 复合涂层的 Ti 基板在 PEMFC 的双极板中显示出巨大的潜在应用。

参考文献:

- [1] LYO H, SU H, DONG C, et al. Influence of pH on the passivation behaviour of 904L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2016, 686: 216-226.
- [2] CAGLAR B, FISCHER P, KAURANEN P, et al. Development of carbon nanotube and graphite filled polyphenylene sulfide based bipolar plates for all-vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of power sources*, 2014, 256(256): 88-95.
- [3] LIN K, LI X, DONG H, et al. Surface modification of 316 stainless steel with platinum for the application of bipolar plates in high performance proton exchange membrane fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42(4): 2338-2348.
- [4] GAO P, XIE Z, OUYING C, et al. Carbon composite coatings on Ti for corrosion protection as bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Iet micro & nano letters*, 2018, 13(7): 931-935.
- [5] OLIVEIRA M C L D, SAYEG I J, ETT G, et al. Corrosion behavior of polyphenylene sulfide-carbon black-graphite composites for bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2014, 39(29): 16405-16418.
- [6] NAM S, LEE D, DAI G L, et al. Nano carbon/fluoroelastomer composite bipolar plate for a vanadium redox flow battery (VRFB)[J]. *Composite structures*, 2017, 159: 220-227.
- [7] EEL-ENIN S A A, ABDEL-SALAM O E, EL-ABD H, et al. New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell[J]. *Journal of power sources*, 2008, 177(1): 131-136.
- [8] YUE H, EL-KHATIB K M, TAWFIK H. Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of pem fuel cells operating at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. *Journal of power sources*, 2006, 163(1): 509-513.
- [9] ANTUNES R A, OLIVERIRA 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.
- [10] SISAN M M, SERESHKI M A, KHORSAND H, et al. Carbon coating for corrosion protection of SS-316L and AA-6061 as bipolar plates of PEM fuel cells[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2014, 613(7): 288-291.
- [11] ZHAO Y, WEI L, YI P, et al. Influence of Cr-C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel asbipolar plates for PEMFCs[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41(2): 1142-1150.
- [12] FENG K, LI Z, LU F, et al. Corrosion resistance and electrical properties of carbon/chromium-titanium-nitride multilayer coatings on stainless steel[J]. *Journal of power sources*, 2014, 249(3): 299-305.
- [13] ZHANG W, CAO H, FENG X, et al. Structure and wettability control of Cu-Ni-P alloy synthesized by electroless deposition[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2012, 538(10): 144-152.
- [14] SANGEETHA S, KALAIGNAN G P, ANTHUVAN J T. Pulse electrodeposition of self-lubricating Ni-W/PTFE nanocomposite coatings on mild steel surface[J]. *Applied surface science*, 2015, 359: 412-419.
- [15] ZHAO Y, WEI L, YI P, et al. Influence of Cr-C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel asbipolar plates for PEMFCs[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41(2): 1142-1150.
- [16] ZHANG D, DUAN L, GUO L, et al. Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2010, 35(8): 3721-3726.
- [17] LARIJANI M M, YARI M, AFSHAR A, et al. A comparison of carbon coated and uncoated 316L stainless steel for using as bipolar plates in PEMFCs[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2011, 509(27): 7400-7404.
- [18] FENG K, HU T, CAI X, et al. Ex situ and in situ evaluation of carbon ion-implanted stainless steel bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2012, 199(1): 207-213.
- [19] BI F, PENG L, YI P, et al. Multilayered Zr-C/a-C film on stainless steel 316L as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2016, 314: 58-65.
- [20] LIU S X, CHEN X Y, CHEN X. A TiO_2/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method.[J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 143(1): 257-263.
- [21] LEE H R, KIM H J, PARK J H, et al. One-pot synthesis of carbon-coated SnO_2 nano-composite using hydrothermal method for lithium ion battery application[J]. *Journal of nanoscience & nanotechnology*, 2013, 13(6): 4141.
- [22] ALADJEM A. Anodic oxidation of titanium and its alloys[J]. *Journal of materials science*, 1973, 8(5): 688-704.
- [23] LIU S, GU L, ZHAO H, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings[J]. *Journal of materials science & technology*, 2016, 32(5): 425-431.