

阳极反应气氛氢气对聚苯胺/不锈钢耐蚀性的影响

杨佳宇, 周婉秋, 刘晓安, 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** 为了提高双极板在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 工作环境下的耐蚀性。**方法** 在 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐 ([EMIM][DEP]) 离子液体中, 在 316 L 不锈钢 (SS) 基体上电聚合聚苯胺 (PANI) 膜。用红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 进行微观结构表征。通入氢气 (H_2) 模拟阳极反应气氛, 控制电位为 -0.1 V (vs. SCE), 模拟阳极工作电位, 采用开路电位 (OCP)、电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线研究 H_2 对 PANI/316 L SS 双极板腐蚀性能的影响。**结果** FTIR 显示有苯环、醌环、 $P=O$ 和 $-COOH$ 伸缩振动, Raman 显示有掺杂态半醌自由基 $C-N^+$ 伸缩振动, XPS 表明 PANI 膜含有 C、N、O 和 P 等元素。极化曲线腐蚀电流密度按照 $H_2 > N_2 > O_2(DO)$ 依次增大, EIS 容抗弧半径按照 $H_2 < N_2 < O_2(DO)$ 依次减小。 H_2 环境使 PANI/316 L SS 体系 OCP 下降 0.06 V , 电荷转移电阻 (R_{ct}) 值下降 $55\text{ }\Omega/\text{cm}^2$, 自腐蚀电位下降 0.3 V 左右。**结论** PANI 具有中间氧化态结构, $(CH_3CH_2)_2PO_4^-$ 和 $HOOC-COO^-$ 作为“对阴离子”在 PANI 中发生共掺杂。在 PEMFC 阳极工作电位下, H_2 对 PANI/316 L SS 耐蚀性有显著影响, H_2 使 PANI 膜发生还原, $-N^+=$ 与 $-N^+H-$ 的和与总 N 原子含量的比值 (N^+/N 值) 下降 1.4% , 导致 PANI 分子链中的“对阴离子”发生脱掺杂, PANI/316 L SS 体系耐蚀性下降。

关键词: 聚苯胺; 不锈钢双极板; 离子液体; 循环伏安; 氢气; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)02-0295-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.029

Effects of Hydrogen of Anode Reaction Atmosphere on Corrosion Resistance of Polyaniline/Stainless Steel

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

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

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of bipolar plates in the working environment of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Polyaniline (PANI) films were electropolymerized on 316 L stainless steel (SS) matrix in 1-ethyl-3-methylimidazole diethyl phosphate ([EMIM][DEP]) ionic liquid. The microstructure was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy

收稿日期: 2020-12-04; 修订日期: 2021-08-30

Received: 2020-12-04; Revised: 2021-08-30

基金项目: 辽宁省教育厅重点实验室基础研究项目 (LZ2015066)

Fund: Basic Research Project of Key Laboratory of Education Department of Liaoning Province of China (LZ2015066)

作者简介: 杨佳宇 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: YANG Jia-yu (1996—), Female, Master, 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。

Corresponding author: ZHOU Wan-qiu (1963—), Female, Doctor, Professor, Research focus: metal surface treatment and corrosion protection.

引文格式: 杨佳宇, 周婉秋, 刘晓安, 等. 阳极反应气氛氢气对聚苯胺/不锈钢耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 295-305.

YANG Jia-yu, ZHOU Wan-qiu, LIU Xiao-an, et al. Effect of Anode Gas Hydrogen on Corrosion Resistance of Polyaniline/Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 295-305.

(SEM). Hydrogen (H_2) was injected to simulate the anode reaction atmosphere, and the potential was controlled at -0.1 V(vs. SCE) to simulate the anode working potential. Open circuit potential (OCP), EIS and polarization curves were used to study the effect of H_2 on the corrosion performance of bipolar plates. The results indicated that FTIR showed benzene ring, quinone ring, $P=O$ and $-COOH$ stretching vibration, Raman showed doped semi-quinone radical $C-N^+$ stretching vibration, and XPS showed that PANI film contained C, N, O and P elements. The corrosion current density of the polarization curve increased in order of $H_2 > N_2 > O_2(DO)$, and the radius of the EIS capacitive reactance arc decreased in order of $H_2 < N_2 < O_2(DO)$. The H_2 environment caused the OCP of PANI/316 L SS system to drop by 0.06 V, the charge transfer resistance (R_{ct}) value to drop by $55 \Omega/cm^2$, and the self-corrosion potential to drop by about 0.3 V. It is concluded that PANI has an intermediate oxidation state structure. $(CH_3CH_2)_2PO_4^-$ and $HOOC-COO^-$ are co-doped in PANI as “counter anions”. Under the PEMFC anode working potential, H_2 has significant effect on the corrosion resistance of PANI/316 L SS. H_2 results in the reduction of PANI and the ratio of the sum of $-N^+=$ and $-N^+H-$ to the total N atom content (N^+/N value) decreases by 1.4% , which leads to the de-doping of the “counter anions” in the PANI molecular chains, and the decrease of the corrosion resistance of PANI/316 L SS system.

KEY WORDS: polyaniline; stainless steel bipolar plate; ionic liquid; cyclic voltammetry; hydrogen; corrosion resistance

质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 被认为是零排放电动汽车的理想动力电源^[1]。双极板在集流导电的同时, 还可防止极板两侧 H_2 与 O_2 发生混合^[2-3]。由于 PEMFC 双极板的工作环境为含有 SO_4^{2-} 的弱酸溶液^[4], 要求双极板兼具耐腐蚀性。

不锈钢 (Stainless Steel, SS) 具有成本低、机械加工性好、气体渗透率低等优点, 是制备 PEMFC 双极板的理想材料之一^[5]。对不锈钢表面进行改性, 一方面能够阻止钝化膜形成导致的导电性降低, 另一方面还能够防止腐蚀产物对质子交换膜造成污染^[6]。De Berry^[7]首次发现通过电化学法合成的聚苯胺 (PANI) 涂层可有效提高不锈钢的抗腐蚀性能, 且合成的 PANI 具有价格低、制备方法简单、掺杂机理独特等特点, 受到广泛的关注^[8]。目前, 国内外研究者大多采用水体系合成 PANI, 制备的 PANI 呈现颗粒或纤维状, 对金属基体的防护性能较差^[9-11]。

有研究发现, 以离子液体为电解质合成的 PANI 涂层更加致密均匀, 且导电率明显提高^[12]。在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和 1-乙基-3-甲基咪唑二(三氟甲基黄酰基)亚胺盐中合成的 PANI 膜化学稳定性更好^[13]。目前, 以离子液体为电解质电化学合成 PANI 膜的耐蚀性研究鲜见报道。

PEMFC 阳极反应为 H_2 失去电子被氧化^[14], 电极电位约为 -0.1 V (相对于饱和甘汞电极)。 H_2 的还原性可能影响 PANI/316 L SS 的腐蚀行为, 相关研究国内外的报道不多, 为了提高 PEMFC 的耐蚀性能, 并扩大其实际应用, 明确弱酸环境下 H_2 对 PANI/316 L SS 双极板腐蚀性能的影响机制十分必要。

使用 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐 ([EMIM][DEP]) 时对于环境条件的要求不苛刻, 且制备简单、价格较低、化学性质较稳定^[15]。文中拟以 [EMIM][DEP] 离子液体为电解质, 进行电聚合获得

PANI 薄膜, 在酸性介质环境中将阳极电位恒定在 -0.1 V, 在体系中通入 H_2 模拟阳极气氛, 用电化学技术研究 H_2 对 PANI/316 L SS 双极板耐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 基体预处理

以 316 L 不锈钢为基底, 用砂纸打磨后再用丙酮除油, 水洗后用体积分数为 20% 的 HCl 除锈, 超声水洗后用体积分数为 5% 的 H_2SO_4 活化, 再水洗、吹干、备用。

1.2 聚苯胺膜的制备

以 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐 ([EMIM][DEP]) 为溶剂, 加入 0.5 mol/L 苯胺单体和 3 mol/L 草酸制成电解质溶液。聚合反应所用设备为电化学工作站 (美国普林斯顿), 工作电极: 316 L 不锈钢, 辅助电极为 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。采用循环伏安法扫描电位: $-0.8 \sim 2$ V, 扫描速率为 30 mV/s, 循环次数为 15 个周期。用乙腈冲洗 PANI 膜表面残余溶液, 并吹干备用。

1.3 微观结构表征

采用德国 Bruker 公司 IFS-55 红外光谱仪和法国 HORIBA LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪分析 PANI 特征基团。采用日本 Model Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察表面形貌。采用美国 Thermo VG 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 PANI 膜的元素组成和键合状态, 用 Xpspeak 4.1 软件进行分峰拟合分析键合状态。

1.4 腐蚀性能测试

为了研究氢气 (H_2) 对 PANI/316 L SS 腐蚀行为

的影响, 在体系中持续通入氢气, 并用溶解氧 (Dissolved Oxygen, DO) 和氮气 (N_2) 环境与其进行对比。

1) H_2 环境。采用气泵以 10 mL/min 的速率预通 0.5 h N_2 , 除去溶液中溶解氧 O_2 后, 以 10 mL/min 的速率持续向体系内通 H_2 。

2) 溶解氧 (DO) 环境, 即不通入任何气体, 体系中存在溶解氧。

3) N_2 环境。采用气泵以 10 mL/min 的速率预通 0.5 h N_2 , 除去溶液中溶解氧及溶液上方的 O_2 。

3 种环境下分别采用电化学阻抗谱、极化曲线等技术研究腐蚀性能。

1) 用 0.2 mol/L H_2SO_4 模拟质子交换膜燃料电池的弱酸环境, 开路电位测试 1 h。

2) 电化学阻抗谱频率为 100 kHz~0.01 Hz, 幅值为 10 mV, 用 Zview 软件拟合。

3) 用恒电位技术控制电位为 -0.1 V, 以模拟 PEMFC 的阳极工作电位, 测试时间为 4 h。

4) 阴极极化曲线扫描电位区间为 -0.8~0.3 V, 扫描速率为 0.5 mV/s, 采用 Cview 软件拟合。温度为室温。

5) 为了研究 PANI/316 L SS 在 H_2 环境中的长期稳定性, 将 PANI/316 L SS 试样在 0.2 mol/L 的 H_2SO_4 中连续浸泡 20 d, 期间以 5 mL/min 的速率向体系内持续通入 H_2 , 每隔 24 h 测试开路电位和电化学阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的电化学合成

在 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐 ([EMIM][DEP]) 中电化学聚合 PANI 循环伏安曲线见图 1。在起始阶段 (第 1 圈) 未见氧化峰, 苯胺单体的氧化过程尚未发生或速度很小。扫描 2~3 圈时, 在电位 0.5 V 左右开始出现明显的氧化峰, 说明氧化反应已发生, 并生成了自由基阳离子。从第 4 圈开始, 在 1.25 V 左右出现了新的氧化峰, 与中间氧化态 PANI 的形成相关^[16]。从高电位向低电位回扫时, 在 0.2 V 和 -0.6 V 处分别出现 2 个还原峰, 对应于中间氧化态聚苯胺的还原过程^[16]。扫描 1~3 圈时, 在 1.25 V 左右并没有出现氧化峰, 但是循环伏安曲线电流密度较大, 对应于聚合反应初期 PANI 覆盖度很小的 316 L SS 基体在较高电位下 (1.2~2.0 V) 发生的过钝化及钝化膜破裂过程。

在 [EMIM][DEP] 中聚合过程的循环伏安曲线有自身特点, 在第 4~15 圈循环所对应的 PANI 主要成膜过程中, 氧化峰和还原峰的电流密度 J 没有明显变化, 没有表现出苯胺聚合过程中常见的自催化特征^[16-17], 说明不同的聚合反应介质可能对苯胺单体的聚合反应机制和所得 PANI 膜层的特性具有显著影响。

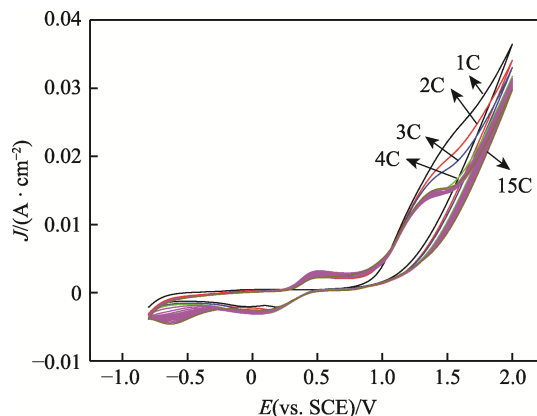


图 1 聚苯胺的循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammetry curve of PANI

2.2 红外光谱

PANI 的红外光谱见图 2。波数与官能团的对应关系见表 1^[17-21]。由此可见, 合成的 PANI 中含有苯式-醌式结构特征, 羧基—COOH 和 O—P—O 键的伸缩振动表明 PANI 膜中存在 $HOOC-COO^-$ 和 $(CH_3CH_2)_2PO_4^-$ 阴离子, 即: 获得的 PANI 膜具有中间氧化态结构, 质子进入 PANI 分子链中发生质子酸掺杂, 为平衡电荷 $HOOC-COO^-$ 和 $(CH_3CH_2)_2PO_4^-$ 也进入 PANI 分子链中, 发生 2 种阴离子的共掺杂。

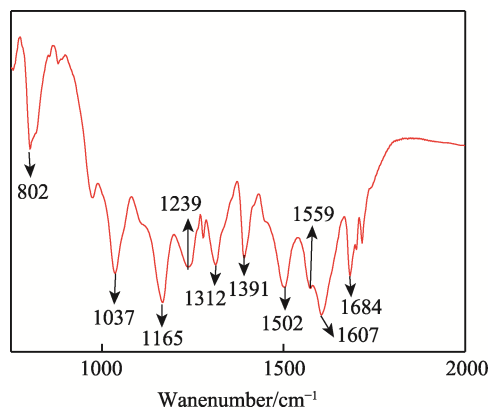


图 2 聚苯胺的红外光谱
Fig.2 FTIR of PANI

2.3 Raman 光谱

PANI 的 Raman 光谱见图 3, 谱峰分配列于表 2^[22-25]。PANI 特征性的拉曼吸收峰出现在 1345 cm^{-1} 附近, 表明有掺杂态半醌自由基 $C-N^+$ 伸缩振动^[22-23], 研究表明, 只有 PANI 呈现中间氧化态时, 溶液中的质子酸才能发生掺杂, 质子的掺杂导致半醌自由基 $C-N^+$ 的形成, Raman 光谱进一步印证了合成的 PANI 膜具有中间氧化态结构, 这与红外光谱结果一致。

2.4 X 射线光电子能谱

PANI 膜 XPS 分析结果如图 4 所示。由图 4a 可

表 1 红外光谱的特征峰值
Tab.1 Characteristic peak of FTIR

Characteristic peak/cm ⁻¹	Type of bonding	Ref./cm ⁻¹ [17-21]
802	1,4 disubstituted benzene C—H flexural vibration peak outside the bond plane	823
1037	Stretching vibration of P=O bond	1047
1239	Stretching vibration of O—P—O bond	1265
1165	Stretching vibration peak of the C—H bond in the quinone ring	1125
1312	Stretching vibration peak of C—N bond in benzene ring	1380
1502, 1607	Stretching vibration peak of C=C bond in aromatic ring of phenylenediamine	1514, 1648
1559	Stretching vibration peak of C=C bond in quinone ring	1570
1684	Stretching vibration peak of C=O bond in carboxyl group	1692

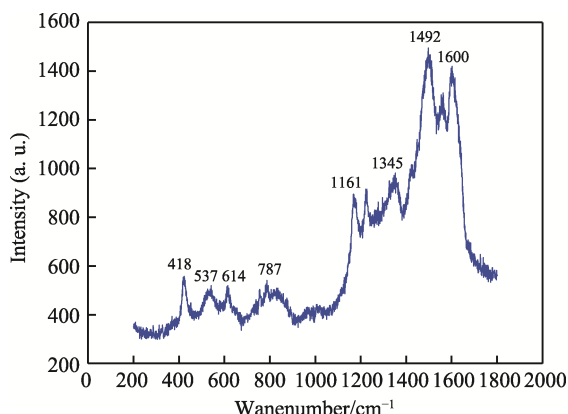


图 3 聚苯胺的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectroscopy of PANI

表 2 拉曼光谱的特征峰值
Tab.2 Characteristic peak of Raman spectroscopy

Characteristic peak/cm ⁻¹	Type of bonding	Ref./cm ⁻¹ [22-25]
418, 614	In-plane deformation peak of benzene ring	420~430, 640
537	Torsional vibration peak of C—N—C outside the horizontal plane	513
787	Deformation vibrati of C—H on outside the upper surface of the quinone ring	811
1161	Bending vibration peak of C—H on benzene ring	1185
1345	Stretching vibration of C—N ⁺ doped semiquinone radical	1342
1492	Stretching vibration peak of C=N	1490
1600	Stretching vibration peak of C—C in benzene ring	1610

知,聚苯胺中出现了 C、N、O、P 等 4 种元素的峰。其中, C 元素来自苯环和醌环中分子骨架碳, N 元素来自 PANI 中的氨基氮, O 元素来自草酸中阴离子 (HOOC—COO⁻) 及离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯 ([EMIM][DEP]) 阴离子 ((CH₃CH₂)₂PO₄⁻) 的掺杂。由于草酸及苯胺单体中都不含 P 元素, 因此膜中的 P 只能来自聚合过程中离子液体[EMIM][DEP]阴离子的掺杂, 说明 PANI 中发生了 HOOC—COO⁻与(CH₃CH₂)₂PO₄⁻的共掺杂。由图 4b 可见 N 元素的原子数分数约为 8%, P 元素的原子数分数约为 2%。O 元素在 PANI 表层含量较高, 可能来自试样表面的吸附氧, 在膜层不同深度处各元素的含量保持不变, 说明 HOOC—COO⁻与(CH₃CH₂)₂PO₄⁻离子掺杂较为均匀。

对 C、N、O、P 分别进行分峰拟合, 结合能及其对应的键合状态见表 3^[26-27]。值得注意的是 P 元素存在 2 种键合状态, 分别对应于[EMIM][DEP]中阴离子 P—O 和 P=O 峰。O 元素存在 4 种化学键合状态, 其中—OH 峰和 C=O 峰为草酸中的阴离子。表明 ([EMIM][DEP])和草酸 (HOOC—COOH) 均参与了 PANI 的成膜过程, 膜中含有(CH₃CH₂)₂PO₄⁻与 HOOC—COO⁻等 2 种阴离子, 其作为“对阴离子”在 PANI 链中发生“共掺杂”。“对阴离子”共掺杂的 PANI 分子结构见图 5。

2.5 H₂ 对 PANI/316 L SS 耐蚀性的影响

PEMFC 的阳极反应为: H₂-2e⁻=2H⁺, 用 0.2 mol/L H₂SO₄ 模拟质子交换膜燃料电池弱酸性工作环境, 向体系中持续通入 H₂, 研究 H₂ 对 PANI/316 L SS 腐蚀过程的作用机制, 并与 O₂(DO)和 N₂ 环境进行对比。

2.5.1 开路电位

由图 6a 可见, 向体系中通入 H₂ 时 PANI/316 L SS 试样的 OCP 为 0.23 V。在溶解氧 O₂(DO)及通 N₂ 除氧的条件下, 与 H₂ 气氛相比试样的 OCP 有所上升, 分别为 0.29 V 和 0.25 V 左右。OCP 数值由大到小的顺序为 O₂(DO)>N₂>H₂。暴露于不同气体环境中的 316 L SS 基体其 OCP 也符合 O₂(DO)>N₂>H₂ 的规律 (图 6b), 但是 316 L SS 的 OCP 值很低, 介于 -0.07~0.12 V 之间, 表明镀覆 PANI 膜能够保护 316 L SS 基体, 使其腐蚀倾向降低。可见 H₂ 条件对于 PANI/316 L SS 和 316 L SS 均有影响, 其 OCP 较低可能是源于氧化膜和 PANI 膜的还原, 在 O₂(DO)条件下 OCP 较高可能与氧气对保护性钝化膜形成的促进作用有关^[28]。

为了研究 PANI/316 L SS 试样在 PEMFC 阳极工作环境下长期的耐腐蚀性能, 将试样置于 0.2 mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡 20 d, 期间向体系中持续通入 H₂, 每天测试体系的 OCP 值, 结果见图 6c。浸泡 2 d 时的 OCP 值为 0.216 V, 随着浸泡时间的延长, OCP 值逐渐减小, 浸泡到 20 d 时, PANI/316 L SS 的 OCP 值下降到 0.137 V。说明在 H₂ 气氛下长期浸泡时,

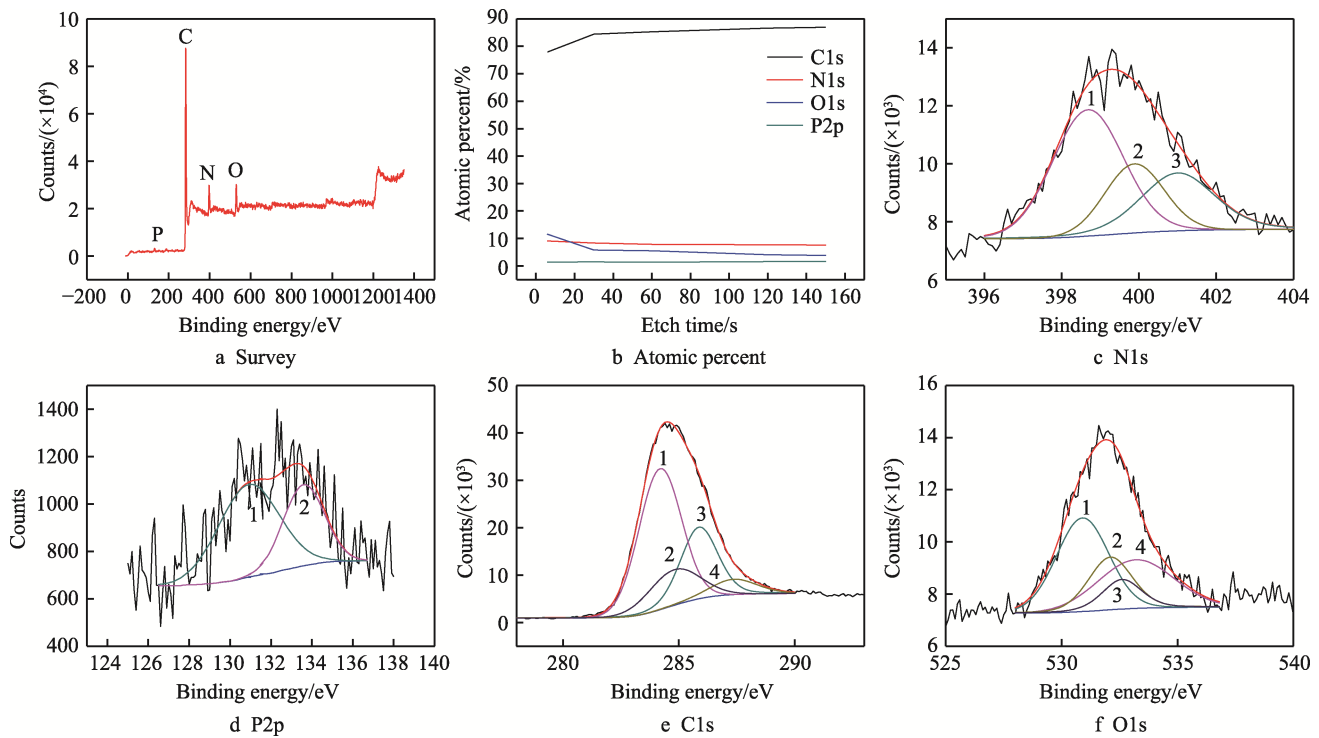


图 4 PANI 膜 X 射线光电子能谱
Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of PANI film

表 3 XPS 的特征峰值
Tab.3 Characteristic peak of XPS

Element	Peak	Binding energy/eV	Type of bonding
N	1	399	—N ⁺
	2	400	—NH ⁺
	3	401	—N ⁺ H ⁺
P	1	132	P—O
	2	133	P=O
C	1	284.2	C—C, C—H
	2	284.9	C—N, C=N
	3	285.7	C—N ⁺ , C=N ⁺
	4	287.4	C—O, C=O
O	1	530.9	P=O
	2	532.2	—OH
	3	532.6	P—O
	4	533.2	C=O

PANI/316 L SS 体系的腐蚀倾向增大，这可能是由于 H₂ 使膜/基界面处钝化膜发生了还原反应。

2.5.2 电化学阻抗谱

由图 7a 可见，在 H₂ 环境下 PANI/316 L SS 的 Nyquist 图高频区容抗弧半径很小，低频区呈现扩散过程 Warburg 阻抗特征，溶解氧和 N₂ 环境下 Nyquist 图的特征与其相同。PANI/316 L SS 的容抗弧半径很小，反映出 PANI 涂层具有良好的导电性，HOOC—COO[−]与(CH₃CH₂)₂PO₄[−]等 2 种阴离子在 PANI 链中的“共掺杂”进一步提高了其导电性。在 H₂ 环境下容抗弧半径最小可能源于钝化膜被还原。在溶解氧环境下，PANI/316 L SS 的容抗弧半径最大，可能是由于 O₂ 扩散穿过 PANI 膜中微孔到达膜/基界面，生成了较薄的钝化膜^[28]。图 7b 为 PANI/316 L SS 的 Bode 图，φ-lg f 曲线显示有 2 个时间常数，高频段时间常数可能与涂层电容 CPE₂ 相关，低频段时间常数可能与双

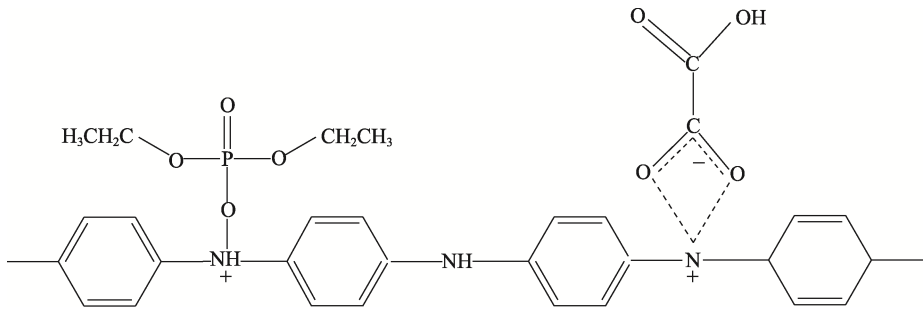


图 5 共掺杂 PANI 分子结构
Fig.5 Schematic diagram of co-doped PANI molecular structure

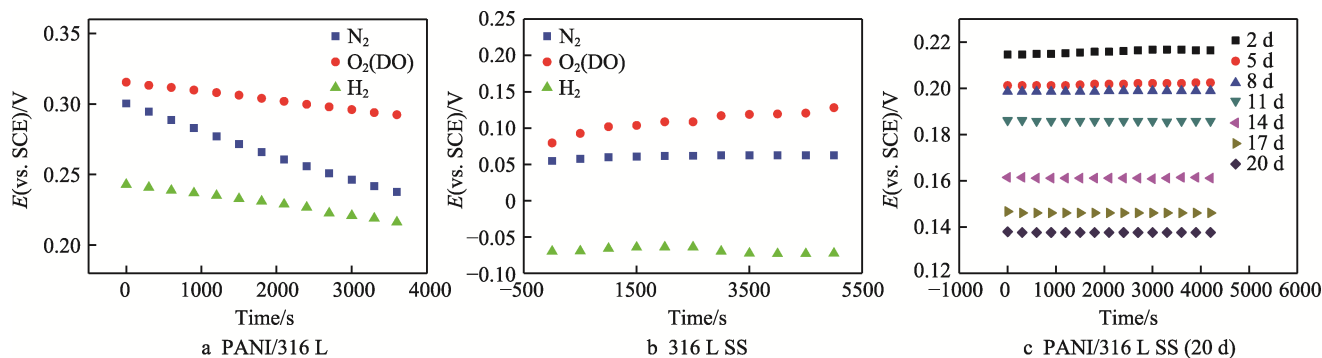


图6 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的 OCP

Fig.6 OCP of PANI/316 L SS and 316 L SS

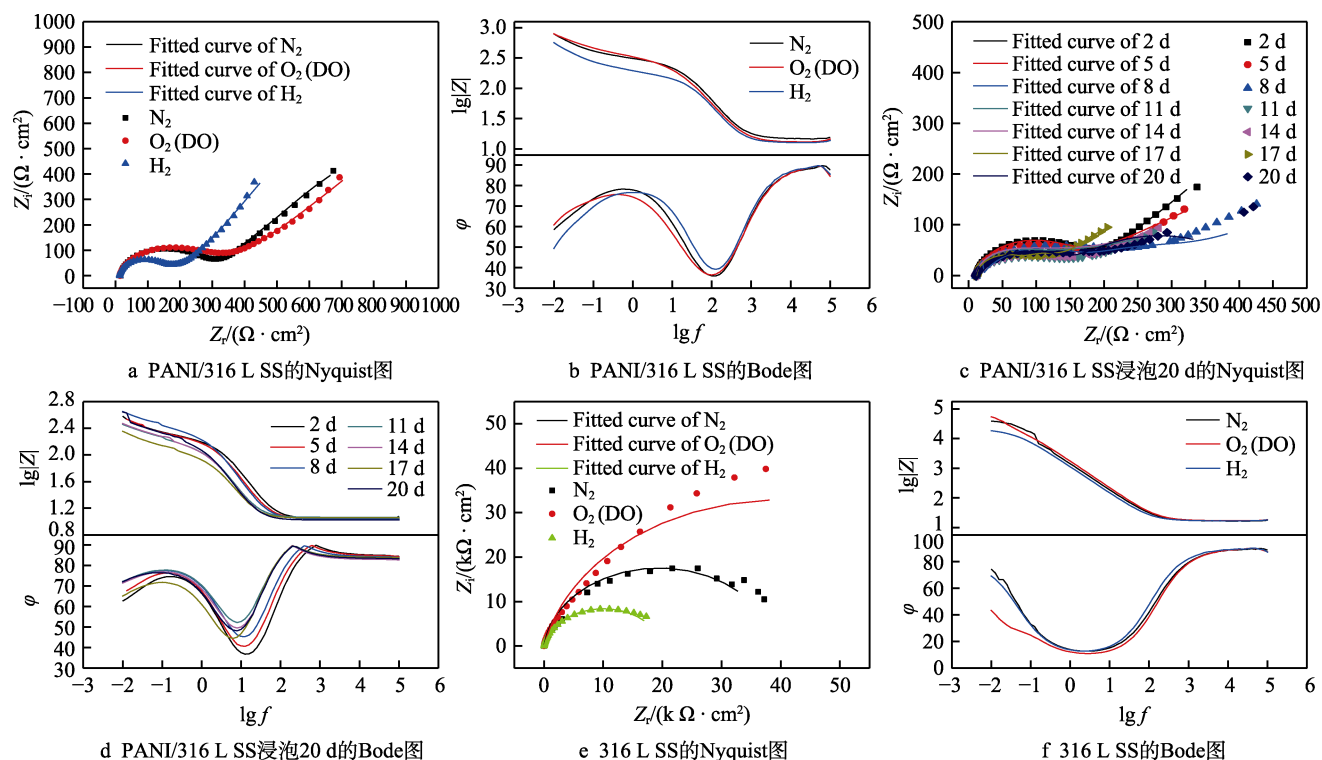


图7 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的电化学阻抗谱

Fig.7 EIS of PANI/316 L SS and 316 L SS: a) Nyquist of PANI/316 L SS; b) Bode of PANI/316 L SS; c) Nyquist of PANI/316 L SS immersed for 20 d; d) Bode of PANI/316 L SS immersed for 20; e) Nyquist of 316 L SS; f) Bode of 316 L SS

电层电容 CPE_1 及腐蚀过程电荷转移电阻 R_{ct} 相关,在中间频率段呈现 Warburg 阻抗特征与扩散过程阻抗 R_w 相关^[29]。在不同气体环境下 316 L SS 的 Nyquist 图形状相似(见图 7e),均为不完整的容抗弧。有溶解氧时容抗弧的半径最大,这是由于金属表面钝化膜的生成,通入氢气时容抗弧半径明显减小,这可能是由于表面钝化膜的还原。图 7f 为 316 L SS 的 Bode 图,含有 1 个时间常数,与双电层电容 CPE_1 相关^[29]。

PANI/316 L SS 和 316 L SS 的等效电路见图 8, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE_1 为双电层电容, CPE_2 为 PANI 涂层电容, n 为弥散因子, R_f 为膜层电阻,拟合数据列于表 4。可见, PANI/316 L SS 的 R_{ct} 值介于 $231.4 \sim 286.9 \Omega/\text{cm}^2$ 之间,远小于 316 L SS 体系的 R_{ct} 值 ($19.2 \sim 46.2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$),说明在 316 L SS

基体上镀覆 PANI 膜可以提高其导电性。

为了考察较长时间作用下 H_2 对 PANI/316 L SS 体系耐蚀性能的影响,将 PANI/316 L SS 试样置于 0.2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中浸泡 20 d,浸泡期间持续通入 H_2 ,每隔 24 h 测量电化学阻抗谱,结果见图 7c—d 所示。可见,随着浸泡时间的延长,高频区的容抗弧半径减小,低频端出现扩散尾, Nyquist 图和 Bode 图特征与图 7a—b 类似。按照图 8a 等效电路拟合,结果见表 5。浸泡 2 d 时, R_{ct} 为 $187 \Omega/\text{cm}^2$;浸泡 8 d 时, R_{ct} 为 $170.8 \Omega/\text{cm}^2$;浸泡 20 d 时, R_{ct} 下降到 $113.6 \Omega/\text{cm}^2$,随着浸泡时间的延长, R_{ct} 值呈现逐渐减小趋势。在 H_2 环境下长时间暴露, PANI/316 L SS 的腐蚀反应阻力 R_{ct} 逐渐减小,耐蚀性逐渐下降。这可能与暴露实验过程中试样发生的变化有关,主要体

现在 2 个方面：PANI 膜在 H_2 环境下会发生还原，导致 PANI 膜中“对阴离子”发生脱掺杂，使得 PANI 膜的孔隙率增加；PANI 膜与 316 L SS 基体的界面处钝化膜被还原，致密性下降。

用 R_f 表示膜电阻，随着暴露时间的延长， R_f 呈现逐渐下降趋势（见表 5），表明 PANI/316 L SS 试样的导电性有所增强。PANI 膜在 H_2 作用下，由导电性

较高的中间氧化态还原为绝缘的还原态，脱掺杂将导致 R_f 的升高，而钝化膜的还原可能导致 R_f 数值下降，两者作用相反。由图 4 中 PANI/316 L SS 的 XPS 结果可见，PANI 膜中 P 元素的原子数分数为 2% 左右，在 PANI 膜中掺杂量较少，脱掺杂所导致的 R_f 增大可能不显著， R_f 的下降可能主要是由膜/基界面处钝化膜的还原造成。

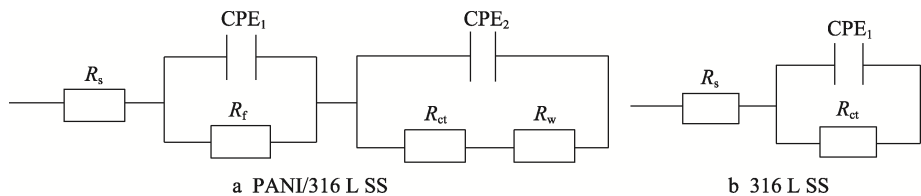


图 8 PANI/316 L SS 和 316 L SS 体系等效电路
Fig.8 Equivalent circuit of PANI/316 L SS and 316 L SS system

表 4 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的 EIS 拟合数据
Tab.4 EIS fitting data of PANI/316 L SS and 316 L SS

Samples	Corrosive environment	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_1/(10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_2/(10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_2	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$W_1\text{-R}$	$W_1\text{-P}$	$W_1\text{-T}$	χ^2
PANI/316 L SS	$O_2(\text{DO})$	12.09	1.30	0.9	286.9	405	0.4	243.9	740.7	3.78	0.90	5.49×10^{-4}
	N_2	14.69	7.48	0.9	241.1	11.2	0.9	168.67	236.2	3.83	0.26	5.68×10^{-5}
	H_2	12.69	20.2	0.8	231.4	6.07	0.9	181.38	249.1	6.5	0.31	1.12×10^{-5}
316 L SS	$O_2(\text{DO})$	16.89	1.15	0.9	4.62×10^4							5.80×10^{-3}
	N_2	16.72	1.08	0.9	3.44×10^4							0.06
	H_2	16.75	1.73	0.9	1.92×10^4							1.73×10^{-4}

表 5 PANI/316 L SS 浸泡 20 d 的 EIS 拟合数据
Tab.5 EIS fitting data of PANI/316 L SS immersed for 20 days

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_1/(10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_2/(10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_2	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$W_1\text{-R}$	$W_1\text{-P}$	$W_1\text{-T}$	χ^2
2	11.35	1.20	0.9	187	3.38	0.9	178.6	233.6	18.41	0.27	0.026
5	11.08	1.67	0.9	172.6	5.21	0.9	142.6	951.6	80.61	0.37	0.038
8	10.99	5.93	0.9	170.8	66.1	0.7	139.8	952.3	1796	0.33	0.011
11	11.72	1.04	0.9	134.4	43.8	0.9	113.9	723.8	3384	0.31	0.014
14	10.74	1.16	0.9	126.3	21.4	0.9	108.2	787.2	4892	0.24	0.015
17	11.6	2.38	0.9	113.6	7.84	0.9	105.9	266.4	79.29	0.27	0.047
20	10.54	1.12	0.9	107.2	16.1	0.7	98.3	142.2	1395	0.53	0.016

2.5.3 恒电位曲线

控制电极电位恒定在 -0.1 V (vs. SCE) 模拟 PEMFC 阳极工作电位，电流密度随时间变化的恒电位曲线见图 9。极化 4 h 后，PANI/316 L SS 在 $O_2(\text{DO})$ 、 N_2 和 H_2 等 3 种气体环境下的电流密度分别约为 2.47、1.58、 $0.637 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，316 L SS 基体的电流密度分别为 1.87、2.57、 $11.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，与 316 L SS 基体相比较，PANI/316 L SS 的电流密度下降了 1 个数量级，说明涂覆 PANI 膜后的双极板在 PEMFC 阳极环境中的稳定性更好。不同气体环境极化电流密度变化顺序为

$H_2 < N_2 < O_2(\text{DO})$ 。

采用扫描电镜观察不同气体环境下 PANI/316 L SS 和 316 L SS 基体恒电位极化前、后的表面形貌，结果见图 10。图 10a 为新制 PANI/316 L SS 的表面形貌，可见 PANI 膜表面光滑平整，局部存在裂纹，对 316 L SS 基体的覆盖能力较好。图 10c、g 分别为 PANI 膜在 N_2 和 H_2 气氛下恒电位极化 4 h 后的表面形貌，PANI 膜表面形貌未见明显变化。溶解氧环境中 PANI 膜形貌见图 10e，发现其表面形貌变化较大，PANI 膜层表面疏松多孔，局部发生脱落。316 L SS 基体形

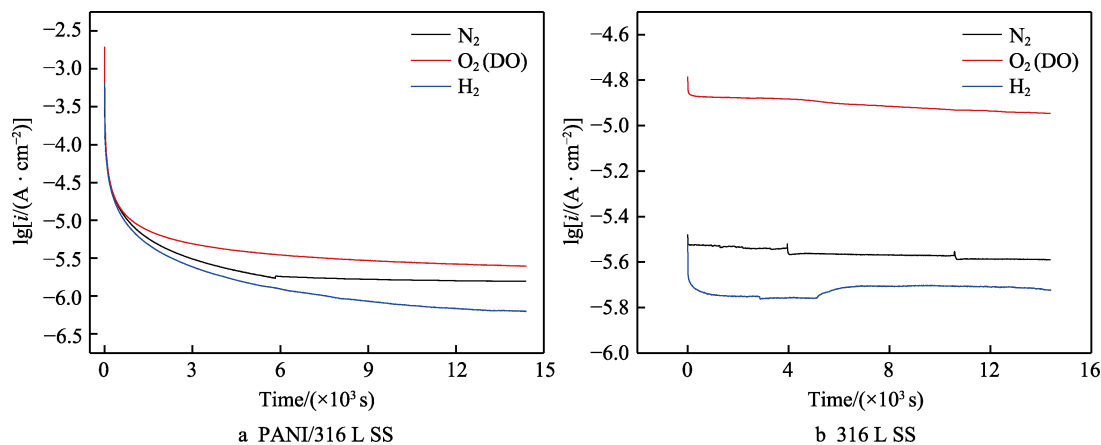


图9 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的 I-t 曲线
Fig.9 I-t curve of PANI/316 L SS and 316 L SS

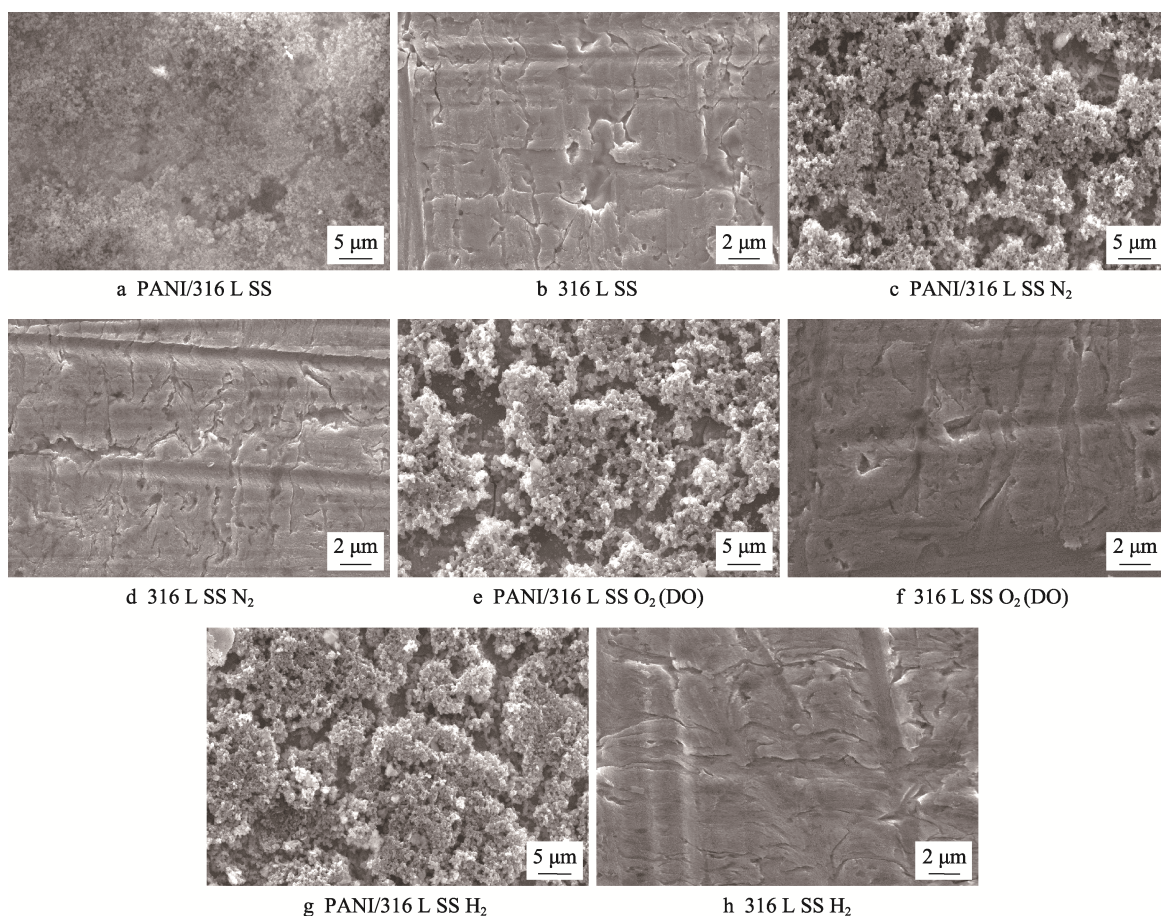


图10 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的表面形貌
Fig.10 Surface morphology of PANI/316 L SS and 316 L SS

貌见图 10b、d、f、h 所示，恒电位极化后基体发生溶解， H_2 气氛中表面形貌变化最为明显。这可能是由于在 PEMFC 阳极工作环境下， H_2 失电子生成 H^+ ，溶液的酸性增强使 316 L SS 基体发生腐蚀溶解加剧。

2.5.4 极化曲线

由图 6 结果可见，PANI/316 L SS 的 OCP 介于 0.29~0.23 V 之间，在 PEMFC 阳极工作电位(-0.1 V)

下，PANI/316 L SS 是处于阴极极化状态，因此通过测试 PANI/316 L SS 和 316 L SS 试样恒电位极化后的阴极极化曲线评价腐蚀性能，结果见图 11。不同气体环境下极化曲线存在较大差异， I_{corr} 按照 $\text{O}_2(\text{DO}) < \text{N}_2 < \text{H}_2$ 的次序逐渐增大，即：通入氢气使腐蚀电位降低，电流密度增大，耐腐蚀性能变差。由表 6 极化曲线拟合数据可见，316 L SS 的 I_{corr} 小于 PANI/316 L SS，可能是 316 L SS 表面较厚的氧化物钝化膜所致。

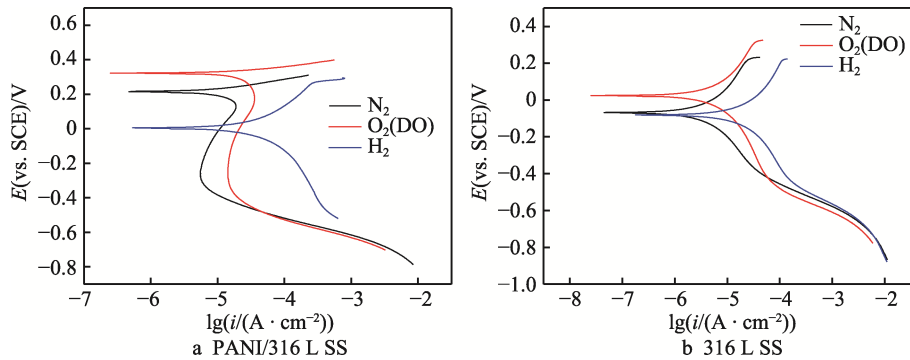


图 11 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的阴极极化曲线
Fig.11 Cathode polarization curves of PANI/316 L SS and 316 L SS

表 6 PANI/316 L SS 和 316 L SS 的极化曲线拟合数据
Tab.6 Polarization fitting data for PANI/316 L SS and 316 L SS

Sample	Corrosive environment	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
PANI/316 L SS	$\text{O}_2(\text{DO})$	327	0.251
	N_2	208	0.47
	H_2	10	0.506
316 L SS	$\text{O}_2(\text{DO})$	26	0.028
	N_2	-66.5	0.048
	H_2	-79.7	0.180

2.5.5 PANI 极化后 XPS 分析

对恒电位极化后的 PANI 薄膜 N1s 进行分峰拟合, 结果见图 12, $E_b=399\text{ eV}$ (峰 1) 对应 $-\text{N}^+=$,

$E_b=400\text{ eV}$ (峰 2) 对应 $-\text{NH}-$, $E_b=401\text{ eV}$ (峰 3) 对应 $-\text{N}^+\text{H}-$ 。由于离子的掺杂只发生在醌式结构的 N 原子上, 因此可用 $-\text{N}^+=$ 与 $-\text{N}^+\text{H}-$ 的和与总 N 原子含量的比值 (N^+/N) 来表示掺杂度^[30]。恒电位极化前后 3 种化学状态 N 原子含量与总 N 量的比值见表 7。与新制 PANI 薄膜相比, 溶解氧环境下 N^+/N 值下降了 9.8%, 可能是由于恒电位极化过程中溶解氧使部分中间氧化态 PANI 氧化成完全氧化态 PANI。在 H_2 环境下 N^+/N 值下降了 1.4%, 可能是 H_2 使部分中间氧化态的 PANI 还原成完全还原态 PANI。中间氧化态 PANI 的减少导致质子酸掺杂度降低, $\text{HOOC}-\text{COO}^-$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{PO}_4^-$ 从 PANI 分子链中脱离。由于“对阴离子”发生脱掺杂使 PANI 膜的致密性下降, 从而导致 PANI/316 L SS 复合体系耐蚀性降低, N^+/N 值下降表明 PANI 分子链中导电位置减少使导电性降低。

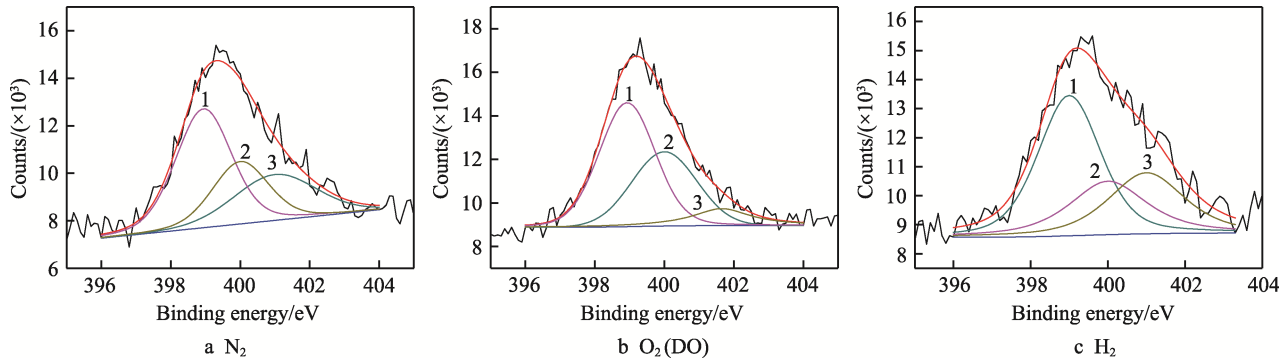


图 12 恒电位极化后 PANI 膜 N1s 元素分峰拟合
Fig.12 Peak fitting of N1s element of PANI film after potentiostatic polarization

表 7 恒电位极化前后 PANI 中 3 种化学状态 N 原子含量与总 N 量的比值
Tab.7 Ratio of N atom content to total N content in three chemical states in PANI before and after potentiostatic polarization

Corrosive environment	$-\text{N}^+=$	$-\text{N}^+\text{H}-$	$-\text{NH}-$
New prepared	51.8	22.6	25.6
N_2	50.2	23.2	26.6
$\text{O}_2(\text{DO})$	53.8	10.8	35.4
H_2	47.7	25.3	27.0

3 结论

采用 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯离子液体为电解质,能够在 316 L 不锈钢基体上电化学合成 PANI 膜,膜层均匀、致密,与基体结合牢固。PANI 薄膜为 $\text{HOOC}-\text{COO}^-$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{PO}_4^-$ 共掺杂的中间氧化态结构,在模拟 PEMFC 阳极工作电位 (-0.1 V) 的条件下, H_2 对 PANI/316 L SS 双极板腐蚀性能有显著影响,通入氢气时,腐蚀电位降低,电流密度增大,耐蚀性下降。在 H_2 环境下 N^+/N 值下降了 1.4%, H_2

使一部分中间氧化态的 PANI 被还原成完全还原态的 PANI。中间氧化态 PANI 的减少导致质子酸掺杂度降低, $\text{HOOC}-\text{COO}^-$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{PO}_4^-$ 从 PANI 分子链中脱离, “对阴离子” 的脱掺杂使 PANI 膜致密性下降, 导致 PANI/316 L SS 复合体系耐蚀性变差。

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] CHANDA U K, PADHEE S P, PATHAK A D, et al. Effect of Cr Content on the Corrosion Resistance of Ni-Cr-P Coatings for PEMFC Metallic Bipolar Plates[J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2019, 8(20): 1-11.
- [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.
FU Yu, HOU Ming, SHAO Zhi-gang, et al. Research Progress of Metal Bipolar Plate for PEMFC[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2008, 32(9): 631-635.
- [4] WANG Y, NORTHWOOD D O. Effects of O_2 and H_2 on the Corrosion of SS316 L Metallic Bipolar Plate Materials in Simulated Anode and Cathode Environments of PEM Fuel Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24): 6793-6798.
- [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] YANG Y, GUO L J, LIU H T. Corrosion Characteristics of SS316L as Bipolar Plate Material in PEMFC Cathode Environments with Different Acidities[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(2): 1654-1663.
- [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] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] PAN T J, ZUO X W, WANG T, et al. Electrodeposited Conductive Polypyrrole/Polyaniline Composite Film for the Corrosion Protection of Copper Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 180-188.
- [12] 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.
- [13] INNIS P C, MAZURKIEWICZ J, NGUYEN T, et al. Enhanced Electrochemical Stability of Polyaniline in Ionic Liquids[J]. *Current Applied Physics*, 2004, 4(2/4): 389-393.
- [14] 刘明. 薄型 316L 不锈钢用作质子交换膜燃料电池双极板材料表面改性的研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2017: 3.
LIU Ming. Study on Surface Coating of 316 L Stainless Steel Sheet for PEMFC Bipolar Plates[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2017: 3.
- [15] 于静. 含乙基甲基咪唑磷酸二甲酯的三元新工质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012: 7-16.
YU Jing. Research on Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dimethylphosphate as New Working Fluids[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012: 7-16.
- [16] CHEN W C, WEN T C, HU Chi-chang, et al. Identification of Inductive Behavior for Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(8): 1305-1315.
- [17] LU Hong-bin, ZHOU You-zhen, VONGEHR 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.
- [18] 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.
- [19] HÜR E, BEREKET G, ŞAHİN 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] 刘彩云, 张玲, 李鹏伟, 等. 磷酸可待因的振动光谱研究[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(6): 572-576.
LIU Cai-yun, ZHANG Ling, LI Peng-wei, et al. Studies on the Vibrational Spectrum of Codeine Phosphate[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(6): 572-576.
- [21] 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.
- [22] LINDFORS T, KVARNSTRÖM C, IVASKA A. Raman and UV-Vis Spectroscopic Study of Polyaniline Membranes Containing a Bulky Cationic Additive[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 518(2): 131-138.
- [23] LI Song-yang, LIU Zhi-ming, SU Cheng-kang, et al.

- Biological pH Sensing Based on the Environmentally Friendly Raman Technique through a Polyaniline Probe[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(5): 1387-1394.
- [24] HUSSAIN S, KOVACEVIC E, AMADE R, et al. Plasma Synthesis of Polyaniline Enrobed Carbon Nanotubes for Electrochemical Applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268: 218-225.
- [25] 刘晨, 陈凤恩, 张家鑫, 等. 显微共焦拉曼光谱研究电化学合成聚苯胺膜[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(9): 810-814.
- LIU Chen, CHEN Feng-gen, ZHANG Jia-xin, et al. Raman Spectroscopic Studies on Electrosynthesized Polyaniline Film[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, 19(9): 810-814.
- [26] HAN M G, IM S S. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Electrically Conducting Polyaniline/Polyimide Blends[J]. *Polymer*, 2000, 41(9): 3253-3262.
- [27] 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.
- [28] 姜文印, 周婉秋, 赵玉明, 等. 氧气对聚苯胺/316 L 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/316 L Stainless Steel System[J]. *Electroplating & Finishing*, 2019, 38(4): 166-173.
- [29] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 81-92.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002: 81-92.
- [30] 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(1/4): 58-69.

(上接第 258 页)

- [29] 查柏林, 苏庆东, 石易昂, 等. 小型等离子体多相流模拟烧蚀系统的构建与运用[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(15): 176-183.
- ZHA Bai-lin, SU Qing-dong, SHI Yi-ang, et al. Construction and Application of Small Simulated Ablation Experiment System Based on Plasma[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(15): 176-183.
- [30] MAKHANKOV A, BARABASH V, MAZUL I, et al. Performance of the Different Tungsten Grades under Fusion Relevant Power Loads[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 290-293: 1117-1122.
- [31] PINTSUK G, KÜHNLEIN W, LINKE J, et al. Investigation of Tungsten and Beryllium Behaviour under Short Transient Events[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2007, 82(15-24): 1720-1729.
- [32] ZHUANG Lei, FU Qian-gang, TAN Bi-yi, et al. Ablation Behaviour of C/C and C/C-ZrC-SiC Composites with Cone-Shaped Holes under an Oxyacetylene Flame[J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 84-92.
- [33] ZHANG Z L, LI Z S, HE Q B, et al. Study on CVD for Tungsten Coating and Capability of Its Anti-Ablation[J]. *Surface Technology*, 2005, 34: 43-44.

(上接第 275 页)

- [19] TSUDA T, NOHIRA T, ITO Y. Nucleation and Surface Morphology of Aluminum-Lanthanum Alloy Electrodeposited in a LaCl_3 -Saturated AlCl_3 -EtMeImCl Room Temperature Molten Salt[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(17): 2817-2822.
- [20] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879-889.
- [21] 魏献军, 李红星, 汤宏伟, 等. 混合离子液体中锌的电化学结晶及生长机理[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(5): 83-88.
- WEI Xian-jun, LI Hong-xing, TANG Hong-wei, et al. Electrochemical Nucleation and Growth Mechanism of Zn from a Mixed Ionic Liquid[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science)*, 2009, 37(5): 83-88.
- [22] SUN Hai-jing, LIU Li, LI Ying, et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behavior of a Low Alloy Steel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(3): C89-C96.