

阴极气体 O₂ 对石墨烯/聚苯胺/不锈钢 双极板耐蚀性的影响

李宛静, 周婉秋, 辛士刚, 苏桂田, 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** 提高质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 双极板的耐腐蚀性能。**方法** 采用循环伏安法 (CV) 在 316L 不锈钢 (SS) 基材上制备还原氧化石墨烯 (rGO)/聚苯胺 (PANI) 层-层复合双极板。用透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 进行形貌观察, 用红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (Raman) 确定官能团结构, 用紫外可见光谱 (UV-vis) 确定分子共轭状态, 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 确定化学成分和键合状态。在模拟 PEMFC 阴极工作环境下研究 rGO/PANI/316L SS 层-层复合双极板的耐腐蚀性能, 向体系中通入氧气 (O₂), 测量开路电位 (OCP)、电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线评价双极板的抗腐蚀性能。**结果** 在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯中, 通过电聚合能够获得厚度为 53 μm 的 PANI 膜层, 在 pH=4 的 0.03 mol/L K₂SO₄ 溶液中还原氧化石墨烯 (GO), 在 PANI 上获得厚度为 10 μm 的 rGO 膜层。PANI 呈中间氧化态, sp² 杂化的 rGO 和 PANI 之间的相互作用使得共轭效应增强。连续致密的 rGO 覆盖在多孔的 PANI 上提高了双极板的耐蚀性。氧气对 rGO/PANI/316L SS 的耐蚀性有显著影响, 不同氧含量条件下, 腐蚀电流密度按照 N₂ > O₂(DO) > O₂ 依次降低。**结论** 氧气有助于在膜/基界面形成保护性的钝化膜, 提升了 rGO/PANI/316L SS 双极板的耐蚀性。

关键词: 石墨烯; 聚苯胺; 不锈钢双极板; O₂; 离子液体; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)05-0163-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.016

Effect of Cathode Gas Oxygen on Corrosion Resistance of Graphene/Polyaniline/Stainless Steel Bipolar Plates

LI Wan-jing, ZHOU Wan-qiu, XIN Shi-gang, SU Gui-tian, KANG Yan-hong, SUN Qiu-ju

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

ABSTRACT: Stainless steel is one of the most concerned proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) bipolar plate materials with low cost, good machinability and excellent electrical and thermal conductivity. However, it is easy to suffer corrosion in acidic working environment of PEMFC. It is necessary to modify the surface of stainless steel (SS) bipolar plate to improve its corrosion resistance. The results show that the corrosion resistance of polyaniline (PANI) monolayer films synthesized by

收稿日期: 2022-07-15; 修订日期: 2022-12-08

Received: 2022-07-15; Revised: 2022-12-08

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: 李宛静 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: LI Wan-jing (1996-), 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。

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

引文格式: 李宛静, 周婉秋, 辛士刚, 等. 阴极气体 O₂ 对石墨烯/聚苯胺/不锈钢双极板耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 163-174.

LI Wan-jing, ZHOU Wan-qiu, XIN Shi-gang, et al. Effect of Cathode Gas Oxygen on Corrosion Resistance of Graphene/Polyaniline/Stainless Steel Bipolar Plates[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 163-174.

electrochemistry in aqueous solution system is still inadequate, and the corrosive medium can still penetrate into the metal surface through the polymer film to corrode it. In this paper, polyaniline film was synthesized on the surface of 316L stainless steel bipolar plate in ionic liquid, and then graphene oxide was reduced by electrochemical deposition to form rGO/polyaniline layer-layer composite coating to improve the corrosion resistance of bipolar plate.

316L stainless steel plate of 30 mm×10 mm×1 mm was used as the base, and polished with sandpaper. After cleaning with acetone, pickling and water washing, it was blow-dried for later use. Polyaniline thin films were prepared on 316L stainless steel substrate by cyclic voltammetry (CV). The scanning potential ranged from -0.8 V to 2 V, the scanning speed was 0.05 V/s, and the cycle was 10 cycles. Then 0.15 mL GO was dropped onto the surface of PANI, and electrochemical reduction was carried out by cyclic voltammetry. The scanning voltage range was from -1.6 V to 0.6 V, the scanning speed was 0.02 V/s, and the cycle was 6 cycles. The rGO/PANI layer by layer composite bipolar plate was obtained. The morphology was observed by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), the structure of functional groups was determined by infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy (Raman), the conjugation state was determined by UV-vis spectroscopy (UV-VIS), and the chemical composition and bonding state were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The corrosion resistance of rGO/PANI/316L SS layer-layer composite bipolar plate was studied under the simulated working environment of PEMFC cathode (Oxygen (O₂), +0.6 V, 0.2 mol/L H₂SO₄ aqueous solution). Oxygen was introduced into the system. Open-circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves were measured to evaluate the corrosion resistance of bipolar plates.

In the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate, PANI film with thickness of 53 μm was obtained by electropolymerization. GO was reduced in 0.03 mol/L K₂SO₄ solution with pH=4, and rGO film with thickness of 10 μm was obtained on PANI. The rGO film was like a layer of light yarn covering the surface of PANI, and the coral-like shape of PANI under the film could be vaguely seen through the rGO film. PANI had an intermediate oxidation state. The interaction between sp² hybrid rGO and PANI enhanced the conjugation effect. The continuous dense rGO covering the porous PANI improved the corrosion resistance of the bipolar plate. In the rGO/PANI/316L SS system, the corrosion current densities of O₂, O₂(DO) and N₂ were 2.89×10⁻⁶ A/cm², 3.84×10⁻⁶ A/cm² and 8.13×10⁻⁶ A/cm² respectively. In the PANI/316L SS system, the corrosion current densities of O₂, O₂(DO) and N₂ were 2.30×10⁻⁵ A/cm², 1.39×10⁻⁵ A/cm² and 1.25×10⁻⁵ A/cm² respectively. The corrosion current density of rGO/PANI/316L SS system was one order of magnitude lower than that of PANI/316L SS system, indicating that the corrosion resistance of rGO/PANI composite coating was further improved. The corrosion current density of rGO/PANI/316L SS was the lowest in O₂. Oxygen had a significant effect on the corrosion resistance of rGO/PANI/316L SS.

Oxygen contributes to the formation of a protective passivation film at the membrane/substrate interface, which improves the corrosion resistance of rGO/PANI/316L SS bipolar plates and has a good development prospect in the future.

KEY WORDS: graphene; polyaniline; stainless steel bipolar plates; oxygen; ionic liquid; corrosion resistance

质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 以氢气 (H₂) 为燃料, 与空气中的氧气 (O₂) 反应生成水, 不产生 CO₂ 等温室气体, 作为清洁、高效的绿色环保电源近年来在新能源汽车中的应用日益广泛^[1]。双极板 (Bipolar Plates, BP) 是 PEMFC 重要构件, 支撑电池堆栈、分配反应气体并导出电流, 要求它具有良好的机械强度、耐腐蚀性和导电性^[2]。目前大多数 BP 采用金属材料, 其中不锈钢 (Stainless Steel, SS) 以耐腐蚀性好、易于加工和成本低廉而成为首选材料^[3]。然而, 在 PEMFC 弱酸性工作介质中 SS 很容易被腐蚀, 析出 Fe²⁺ 等离子扩散进入质子交换膜内部, 导致电池性能下降^[4]。此外, 腐蚀使得 SS 表面形成氧化物膜, 降低集流导电效应^[5]。对 SS 基材进行表面改性构建导电、防护性隔离层, 阻止腐蚀介质与 SS 直接接触是提高 BP 性能的有效途径^[6]。

导电聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 具有易合成、易掺杂等特点, 作为 SS 表面兼具导电和防腐蚀特性的涂层备受关注^[7]。国内外大多数报道都是在水溶液中电化学合成 PANI 薄膜, 获得的膜层耐蚀性和导电性仍存在一定缺陷^[8-9]。有文献报道, 在离子液体中电化学合成 PANI 能够显著提高涂层的耐蚀性和导电性^[10-11]。然而, 在 PEMFC 运行条件下, 单一 PANI 涂层仍不能满足防腐蚀要求, PANI 高孔隙率的多孔结构促进电解质吸收, 腐蚀介质能够穿过 PANI 膜扩散渗透至金属表面, 导致金属/涂层界面处腐蚀, 造成涂层与基材脱离^[12]。

石墨烯 (Graphene, GR) 导电性好、化学稳定性高, 有研究表明石墨烯与 PANI 复合材料展现出比单一石墨烯和单一 PANI 更优异的性能^[13]。国内外有关 PANI-GR 导电复合材料的制备主要采用原位化学

聚合法, 将 GR 与苯胺单体溶液混合, 加入氧化剂引发聚合反应, 生成 PANI 的同时与 GR 均匀复合得到疏松多孔的 PANI-rGO 粉末, 这类比表面积巨大的粉末大多用于超级电容器材料^[14-16]。将 PANI-rGO 粉末作为填料与各种涂料混合制成防腐涂料也有大量文献报道, 石墨烯/聚苯胺提高涂料防腐效率的机制源于石墨烯增加了腐蚀介质渗透路径的曲折程度^[17]。但是涂料中大量树脂基成膜物质的存在使得涂层的导电性大大降低, 不适于作为 PEMFC 中 BP 的导电、防护性涂层。电化学聚合是在电场作用下苯胺单体聚合并沉积在石墨烯片层表面, PANI-rGO 混合物涂层附着在基体上, 由于电沉积过程中 PANI 与 rGO 随机搭接, 复合程度可控性差, 涂层仍然存在空隙和孔洞^[18-19]。在金属基材上首先沉积 PANI 膜, 然后用电化学法还原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, rGO), 在纯 PANI 涂层上进一步沉积纯石墨烯涂层, 致密的 rGO 层覆盖在多孔的 PANI 层之上, 形成 rGO/PANI/SS 层-层复合材料, 能够进一步提升对腐蚀介质的阻隔效应。有国内学者在 SS 上电化学沉积了 PANI 为底层、rGO 为顶层的双层复合薄膜, 结果显示, rGO/PANI/SS 的耐蚀性比 PANI/SS 和空白 SS 的明显增强^[20], 但文中并未涉及 PEMFC 工作条件下气体和电位等因素对双极板腐蚀性能的影响。国内外研究者对 rGO/PANI/SS 复合 BP 在模拟 PEMFC 工作条件下的腐蚀性能关注不多, 相关研究还有待深入。

本文以 316L SS 为基体材料, 在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯中电化学聚合 PANI 涂层, 随后在 PANI 表面进一步电化学还原氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO), 获得均匀致密的 rGO/PANI/316L SS 层-层复合涂层双极板材料。在酸性腐蚀介质中, 控制电位恒定在 0.6 V (vs. SCE) 模拟阴极工作电位^[21], 向 rGO/PANI/316L SS 体系中持续通入氧气 (O_2), 采用开路电位 (OCP)、EIS 和极化曲线等电化学技术, 探究阴极气体 O_2 对 rGO/PANI/316L SS 复合体系 BP 抗蚀能力的影响规律, 推测防腐蚀机制, 以期 rGO/PANI/316L SS 复合双极板在 PEMFC 中的应用提供试验依据。

1 试验

1.1 材料及预处理

以 30 mm×10 mm×1 mm 规格的 316L 不锈钢板为基底, 分别使用 400#、800#、2000# 的金相砂纸对基底材料均匀打磨后, 用丙酮擦拭除油, 再依次用蒸馏水、20% (体积分数) HCl、蒸馏水、5% (体积分数) H_2SO_4 超声清洗 15 min, 蒸馏水清洗, 吹干备用。

1.2 石墨烯/聚苯胺复合涂层的制备

在 50 mL 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯中, 结构如

图 1 所示, 加入 0.5 mol/L 苯胺单体和 1.5 mol/L 草酸 ($H_2C_2O_4$) 配制成电解质溶液。采用 316L SS 为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系。使用美国普林斯顿公司多通道电化学工作站, 采用循环伏安法 (CV) 制备 PANI 涂层, 扫描电位范围为 -0.8~2 V, 扫描速度为 0.05 V/s, 扫描周期为 10 次, 室温。得到的聚苯胺薄膜用乙腈冲洗去除表面残留液, 晾干备用。

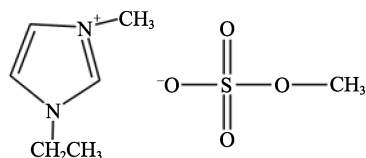


图 1 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the structure of 1-ethyl-3-methylimidazole methyl sulfate

采用江苏先丰纳米材料科技有限公司生产的商品化单层氧化石墨烯 (GO) 水分散液 (型号 XF002-2), 石墨烯由 Hummers 法制备, 真空干燥后经粉末超声获得分散液, 片径 0.5~5 μm , 厚度 0.8~1.2 nm。在干燥的 PANI 薄膜上滴加 0.15 mL 氧化石墨烯水溶液, 低温晾干。在 pH=4 的 0.03 mol/L K_2SO_4 溶液中, 工作电极为 GO/PANI/316L SS, 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 用循环伏安法进行电化学还原, 扫描电压范围为 -1.6~0.6 V, 扫描速度为 0.02 V/s, 扫描周期为 6 次。制备得到 rGO/PANI/316L SS, 试样用蒸馏水冲洗, 冷风吹干后放入 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中固化 8 h, 取出备用。

1.3 微观结构表征

用红外光谱仪 (美国 Nicolet iS5 型) 和拉曼光谱仪 (法国 HORIBA LabRAM HR Evolution 型) 分析官能团结构。用扫描电镜 (日本 Model Hitachi S-4800 型) 和透射电镜 (日本 HT7700 型) 进行形貌观察。用紫外可见分光光度计 (日本 UH5300 型) 分析分子共轭结构。用 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo VG 公司 ESCALAB 250 型) 分析化学成分和键合状态。用 Xpspeak 4.1 软件对 XPS 结果进行分峰拟合。

1.4 腐蚀性能测试

采用开路电位、电化学阻抗谱和动电位极化曲线等技术研究腐蚀性能, 为了研究阴极反应气体 O_2 对 rGO/PANI/316L SS 双极板腐蚀行为的影响, 在体系中持续通入氧气, 并用溶解氧 (Dissolved Oxygen, DO) 和氮气 (N_2) 环境与其进行对比研究。

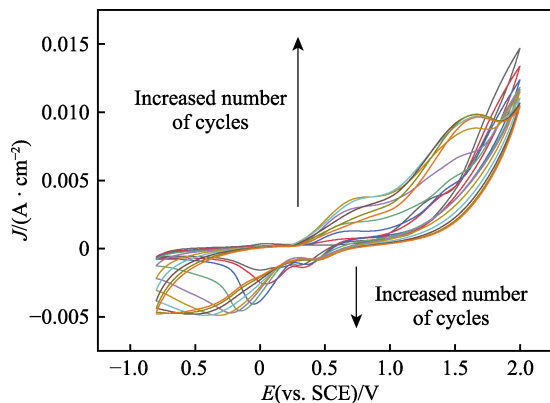
采用 0.2 mol/L H_2SO_4 水溶液模拟 PEMFC 的弱酸性工作环境, 在室温下, 采用恒电位方法控制试样电位稳定在 0.6 V (vs. SCE) 以模拟 PEMFC 阴极工作电位, 持续时间为 4 h。开路电位测试时间为 2 h; 电化学阻抗测试频率为 100 kHz~0.01 Hz, 幅值为 10 mV,

测量结果用 Zview 软件拟合。动电位极化曲线测试的扫描电位区间为 $-0.3 \sim 1.6$ V, 扫描速率为 0.5 mV/s, 测量结果用 Cview 软件拟合。

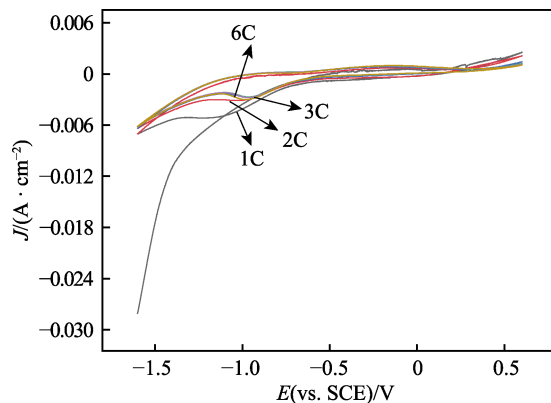
2 结果与讨论

2.1 rGO/PANI/316L SS 的电化学制备

采用循环伏安法在 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{MetSO}_4]$ 离子液体中电化学聚合 PANI 膜(图 2a)。 $0.5 \sim 1.0$ V 处的氧化峰对应生成苯胺自由基阳离子, $1.2 \sim 1.8$ V 处的氧化峰对应中间氧化态 PANI 的生成。负向回扫时 $0.25 \sim 0.5$ V 和 $0.2 \sim -0.5$ V 两个还原峰对应于 PANI 的还原。膜层厚度增加, 电流传导阻力增大, 使电位偏移^[22]。



a 在 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯中电聚合 PANI 膜



b 在 pH=4 的 0.03 mol/L K_2SO_4 溶液中电还原氧化石墨烯

图 2 rGO/PANI/316L SS 的电化学制备

Fig.2 Electrochemical preparation of rGO/PANI/316L SS: a) electropolymerized PANI coating methyl sulfate; b) electroreduced GO in 0.03 mol/L in 1-ethyl-3-methylimidazolium K_2SO_4 solution with pH=4

2.2 结构表征

2.2.1 SEM 和 TEM 形貌

图 3a 为 316L SS 表面电化学聚合得到的 PANI 膜表面形貌, 可见 PANI 膜均匀覆盖了 SS 基材表面, PANI 呈短棒状形态, 较为疏松多孔。图 3b 为 PANI 的 TEM 形貌, 短棒状 PANI 随机搭接呈现珊瑚状形貌特征, PANI 分子链间存在间隙和孔洞。

在 PANI/316L SS 上进一步电沉积还原氧化石墨烯, 试样表面形貌如图 3c 所示, rGO 薄膜好似一层轻纱覆盖在 PANI 表面, 在多孔的 PANI 膜上形成了致密的 rGO 膜, 这层 rGO 膜较薄呈现透明状态, 透过 rGO 薄膜隐约可见膜下 PANI 珊瑚状形态。从图 3d 的 TEM 图像进一步证实了 rGO 薄膜的透明特征, 而且明显可见 rGO 薄膜表面存在皱褶。皱褶形貌源于 rGO 与 PANI 中的 C 原子的 sp^2 杂化而形成 π - π 键共轭, PANI 苯环趋于平行 rGO 表面导致出现典型的褶皱片层形貌^[17,25]。

图 3e 为 rGO/PANI/316L SS 试样的截面形貌, 可见在 316L SS 基材上形成了 rGO 和 PANI 双层膜,

在干燥的 PANI 薄膜上滴加 0.15 mL 氧化石墨烯水溶液, 低温晾干后, 在 pH=4 的 0.03 mol/L K_2SO_4 溶液中, 用 CV 法还原 GO 生成 rGO 膜层(图 2b)。电位正扫时, CV 曲线几乎与横轴平行, 未见明显的氧化峰。电位回扫时, 在 $-1.0 \sim -0.9$ V 处出现明显还原峰, 证实 GO 发生了还原^[23], 在 PANI/316LSS 表面进一步沉积 rGO 获得了 rGO/PANI/316LSS 层-层复合材料。第一圈负向电位扫描的 CV 曲线上, GO 的还原过程显示峰位在 $-1.1 \sim -1.0$ V 间较宽的阴极电流峰, 扫描次数由 1 次增大至 6 次, 峰电流绝对值迅速减小, 表明 GO 上含氧官能团主要是在第一圈扫描时被还原。峰电位由 -1.1 V 正移至 -0.9 V 可能与支持电解质 K_2SO_4 对含氧官能团和 π - π 共轭体系之间的静电相互作用被屏蔽而影响电化学势能有关^[24]。

PANI 膜较厚约为 $53 \mu\text{m}$, rGO 膜较薄约为 $10 \mu\text{m}$, 在 2 个膜层交界处 rGO 嵌入到有孔洞的 PANI 膜中, rGO 与 PANI 之间均匀平整结合牢固。可观察到 PANI 膜截面形貌, 膜层较为均匀, 出现部分空隙, 但没有贯穿至基体的裂纹。rGO/PANI 层-层复合膜层构成了物理屏障, 能够有效阻碍腐蚀介质对 316L SS 基材的侵蚀^[26]。

2.2.2 红外光谱

图 4 为 PANI 和 rGO/PANI 的 FTIR 图谱。PANI 和 rGO/PANI 的特征峰对应的官能团如表 1 所示。分析可知, 分子链中苯环和醌环证实了 PANI 的中间氧化态结构, $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 表明 CH_3SO_4^- 和 $\text{HOOC}-\text{COO}^-$ 在 PANI 分子链中有掺杂^[27]。rGO/PANI 图谱中在 1373 cm^{-1} 处出现 rGO 中含氧官能团的特征吸收峰^[28-29], 在 1241 cm^{-1} 处峰强度明显减弱, 可能是由于体系中 rGO 的存在使得 CH_3SO_4^- 的相对含量降低。与 PANI 对比发现, rGO/PANI 在 1496 cm^{-1} 和 1589 cm^{-1} 处的特征峰蓝移而其他峰红移, 归因于 rGO 中的羧酸根与 PANI 阳离子的化学键作用以及 rGO 与 PANI 的 π - π 共轭效应导致红外吸收频率变化^[30-31]。

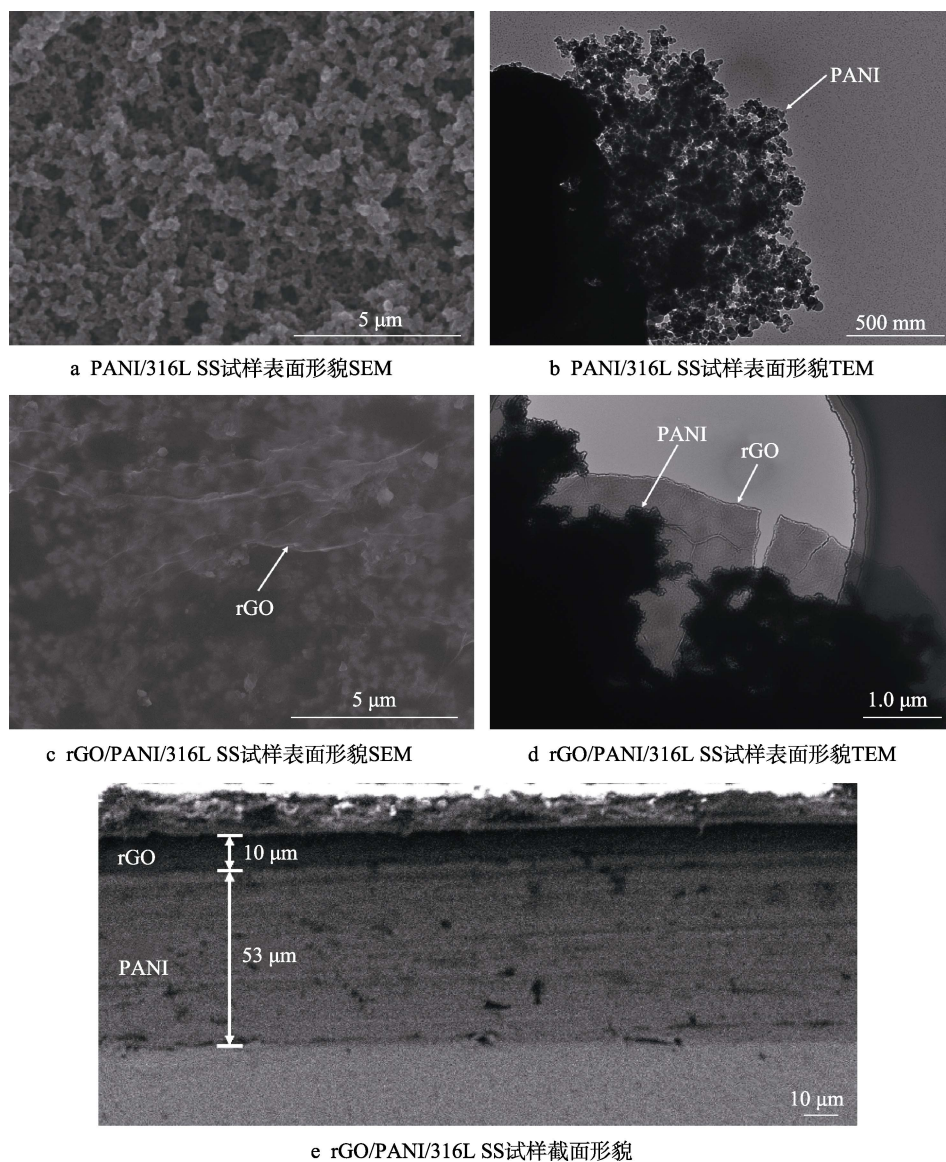


图 3 试样 SEM 和 TEM 表面和截面形貌

Fig.3 Surface (a-d) and cross-sectional (e) topography of the sample SEM and TEM

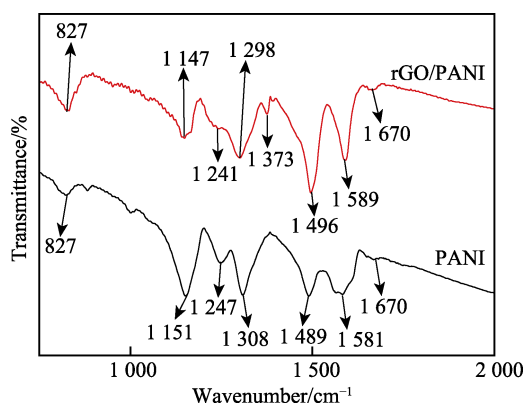


图 4 PANI 和 rGO/PANI 的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of PANI and rGO/PANI

2.2.3 Raman 光谱

拉曼测试结果如图 5 所示。表 2 为 PANI 和 rGO/PANI 的特征拉曼峰值分配。值得注意的是, 1347 cm^{-1} 处的峰为掺杂态的半醌自由基 $C-N^+$ 伸缩振动, 只有中间氧化态 PANI 才能发生掺杂形成 $C-N^+$, 这与红外结果一致。在 rGO/PANI 中出现 2 个新的特征峰, 1215 cm^{-1} 处 D 峰表征 rGO 中碳原子的晶格缺陷, 1489 cm^{-1} 处的 G 峰是 rGO 的主要特征峰, 是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的^[32]。 1347 cm^{-1} 处峰强度降低, 可能是由于 rGO 层覆盖在 PANI 层之上使存在于底层的 $C-N^+$ 拉曼信号减弱。rGO 与 PANI 之间相互作用导致 1582 cm^{-1} 和 1162 cm^{-1} 特征峰向低波数偏移^[33-34]。

表 1 PANI 和 rGO/PANI 红外光谱的特征峰
Tab.1 Characteristic peaks in the infrared spectra of PANI and rGO/PANI

Characteristic peak of PANI/cm ⁻¹	Type of bonding	Characteristic peak of rGO/PANI/cm ⁻¹	Type of bonding
827	C—H bond out-of-plane bending vibrations of 1,4-disubstituted benzenes	827	C—H bond out-of-plane bending vibrations of 1,4-disubstituted benzenes
1 151	Stretching vibration of the C—H bond of the quinone ring	1 147	Stretching vibration of the C—H bond of the quinone ring
1 247	Asymmetric stretching vibration of S=O bond	1 241	Asymmetric stretching vibration of S=O bond
1 308	Stretching vibration of C—N bond in benzene ring	1 298	Stretching vibration of C—N bond in benzene ring
1 489	Stretching vibration of C=C bond in benzene ring	1 373	Stretching vibration peaks of C—OH
1 581	Stretching vibration of C=C bond and C=N bond of quinone ring	1 496	Stretching vibration of C=C bond in benzene ring
1 670	Stretching vibration of C=O bond in carboxyl group	1 589	Stretching vibration of C=C bond and C=N bond of quinone ring
		1 670	Stretching vibration of C=O bond in carboxyl group

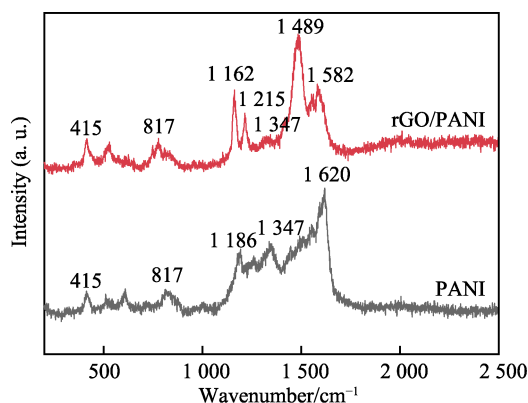


图 5 PANI 和 rGO/PANI 的 Raman 光谱
Fig.5 Raman spectra of PANI and rGO/PANI

2.2.4 紫外光谱

图 6 为紫外光谱研究 rGO/PANI 和 PANI 的共轭结构, 334 nm 的吸收峰源于苯环 π - π^* 跃迁, 632 nm 的吸收峰归于醌环与苯环间的跃迁^[35]。rGO/PANI 吸收峰的强度大于 PANI 吸收峰的强度, 但峰位置基本不变, 这表明 rGO 与 PANI 间存在共轭作用, 主要体现的是 PANI 的特征^[17]。

2.2.5 XPS 分析

rGO/PANI 及 PANI 的 XPS 分析结果如图 7 所示。全谱中包含 C、O、N、S 的谱峰 (图 7a), XPS 不能探测 H 元素, 推测 PANI 中含有 C、O、N、S、H 元素, 由于苯胺单体中含有 C、N 和 H 而不含 O 和 S,

表 2 PANI 和 rGO/PANI 的特征拉曼峰
Tab.2 Characteristic Raman peaks of PANI and rGO/PANI

Characteristic peak of PANI/cm ⁻¹	Type of bonding	Characteristic peak of rGO/PANI/cm ⁻¹	Type of bonding
415	In-plane deformation peaks of benzene ring	415	In-plane deformation peaks of benzene ring
817	Deformation vibrational peaks of C—H outside the quinone ring	817	Deformation vibrational peaks of C—H outside the quinone ring
1 186	C—H bending vibration peaks of benzene and quinone rings	1 162	C—H bending vibration peaks of benzene and quinone rings
1 347	Stretching vibration peaks of doped semiquinone radical C—N ⁺	1 215	D peaks guided by the disordered structure of graphite
		1 347	Stretching vibration peaks of doped semiquinone radical C—N ⁺
1 620	Stretching vibration peaks of C—C of benzene ring	1 489	G peaks of in-plane stretching vibrations of sp ² bonded carbon atoms
		1 582	Stretching vibration peaks of C—C of benzene ring

聚合物 PANI 中 S 和 O 来自于 $CH_3SO_4^-$ 和 $HOOC-COO^-$ 阴离子的掺杂。O 和 S 原子数分数分别为 4.72%

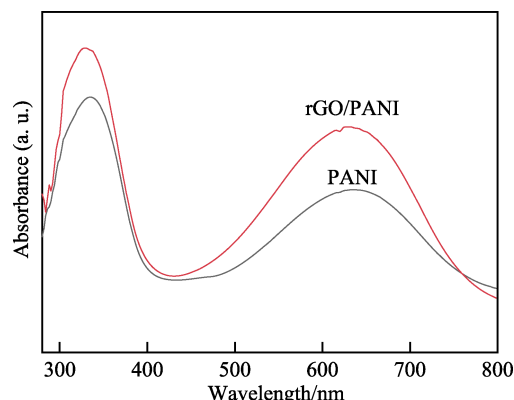


图 6 PANI 和 rGO/PANI 的紫外可见光谱
Fig.6 UV/VIS spectrum of PANI and rGO/PANI

和 3.72% (图 7b)。由于 rGO/PANI 中 C 元素的含量明显增大, rGO 覆盖在 PANI 之上使得下层 PANI 中 S、N 信号强度减弱 (图 7c—d)。

对 C、O 元素进行分峰拟合, 结合能及其对应的键合状态列于表 3。值得注意的是, C 1s 中的峰 4, 在 PANI 中 C 结合能在 287.1 eV 左右的峰, 说明存在 C—O 和 C=O, 而在复合膜中 C 的结合能在 289.1 eV, 且峰面积减小, 可能是由于 C—O 键几乎消失, 存在 C=O。另外, PANI 中 O 1s 峰的 S=O 的峰面积较大, C=O 的峰面积较小, 说明在 PANI 中氧元素主要存在于离子液体中的对阴离子中。而在 rGO/PANI 中, C=O 的峰面积明显增大, 说明氧化石墨烯中有部分氧元素没有被完全还原, S=O 的峰面积大幅减小, 说明石墨烯涂层有一定厚度, 将 S 元素覆盖在 PANI 层^[36]。

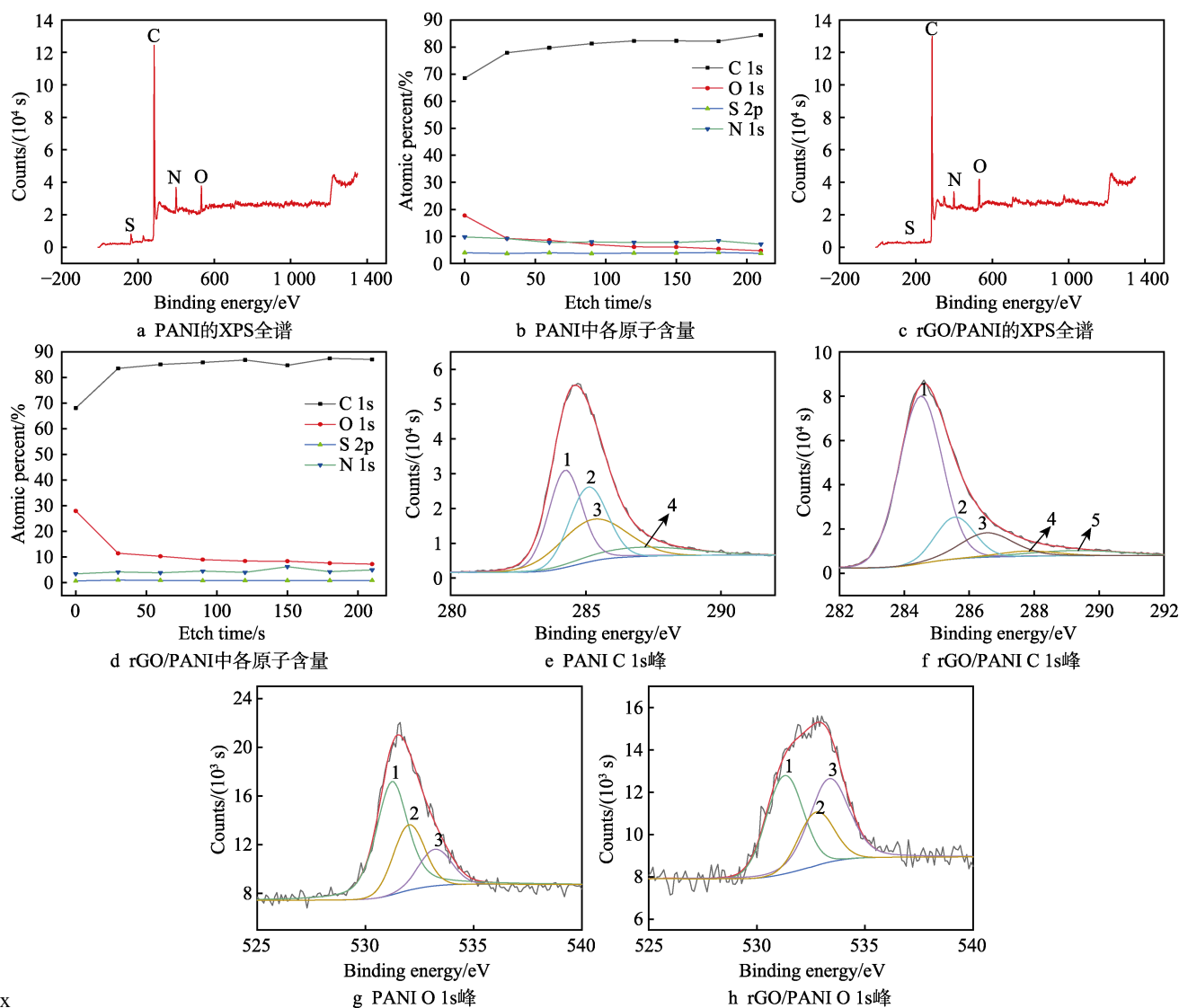


图 7 PANI 和 rGO/PANI 的 X 射线光电子能谱
Fig.7 X-ray photoelectron spectroscopy of PANI and rGO/PANI

表 3 PANI 和 rGO/PANI 的 XPS 特征峰值
Tab.3 XPS characteristic peaks of PANI and rGO/PANI

Element	Peak	PANI binding energy/eV	Type of bonding	rGO/PANI binding energy/eV	Type of bonding
C	1	284.3	C—C, C—H	284.5	C=C
	2	285.1	C—N, C=N	285.5	C—C
	3	285.3	C—N ⁺ , C=N ⁺	286.5	C—OH
	4	287.1	C—O, C=O	287.8	O—C—O
	5			289.2	C=O
O	1	531.2	S=O	531.2	C—O—C
	2	532.1	—OH	532.7	—OH
	3	533.2	C=O	533.4	C=O

2.3 腐蚀性能研究

PEMFC 电池反应： $2\text{H}_2+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}$ ，阳极： $2\text{H}_2-4\text{e}^-=4\text{H}^+$ ，阴极： $\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-=2\text{H}_2\text{O}$ 。阴、阳极反应均有 H^+ 参与，电池工作在酸性环境中。为了探究 O_2 对双极板腐蚀行为的作用规律，以 $0.2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液模拟 PEMFC 的弱酸性工作条件，采用 3 种不同氧含量环境进行对比研究：（1）向系统中持续通入 O_2 ；（2）溶液中有溶解氧（DO）；（3）向系统中持续通入 N_2 以排除 O_2 的影响。双极板分别采用 3 种材料进行对比研究：（1）不锈钢裸金属基体 316L SS；（2）316L SS 上覆盖单层 PANI 膜的 PANI/316L SS；（3）316L SS 上覆盖层-层复合膜的 rGO/PANI/316L SS。将 3 种双极板试样预先在控制电位 $+0.6\text{ V}$ （vs. SCE）下恒电位极化 4 h，随后在不同气体环境下采用 OCP、EIS 和极化曲线技术研究 O_2 对腐蚀性能的影响。

2.3.1 开路电位

开路电位（OCP）数值能够衡量试样腐蚀反应热力学倾向。图 8a—c 分别为试样 rGO/PANI/316L SS、PANI/316L SS 和 316L SS 在 3 种不同气体环境下的 OCP 曲线。表 4 为不同试样在 3 种气体环境条件下 OCP 对应的数值。相同氧含量下，OCP 数值由大到小的顺序为 rGO/PANI/316L SS> PANI/316L SS > 316L SS；随着体系中氧含量的降低，3 种试样的 OCP 数值均呈现下降趋势，OCP 数值由大到小的顺序为 $\text{O}_2>\text{O}_2(\text{DO})>\text{N}_2$ 。rGO/PANI 复合膜的 OCP 高于单层 PANI 膜试样和无保护膜覆盖的 316L SS 基体，主要源于 rGO 膜的屏蔽作用，rGO 涂层均匀覆盖在 PANI 膜表面，减少了 PANI 涂层的孔隙，腐蚀介质的扩散路径更加蜿蜒，降低了腐蚀倾向。在含氧量较高的环境中，rGO/PANI 复合膜的腐蚀倾向最低，可能与 O_2 参与膜/基界面处钝化膜的形成有关。

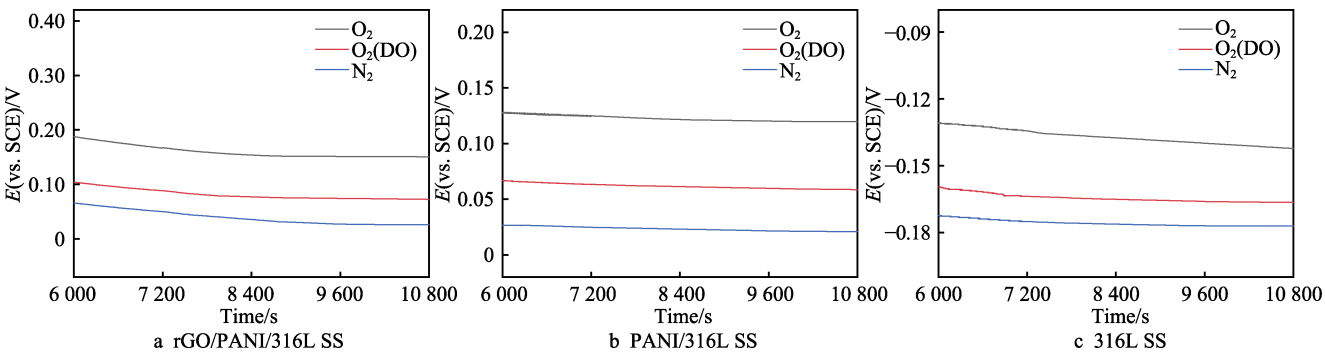


图 8 在 $0.2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中不同气体环境下 3 种试样的开路电位 OCP 曲线

Fig.8 Open circuit potential curves of three specimens under different gaseous environments in 0.2 mol/L sulfuric acid solution

表 4 在 $0.2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中不同试样在 3 种气体环境条件下的 OCP

Tab.4 OCP of different specimens under ambient conditions of three gases in 0.2 mol/L sulfuric acid solution
V (vs.SCE)

Environment conditions	rGO/PANI/316L SS	PANI/316L SS	316L SS
O_2	0.15	0.12	-0.14
$\text{O}_2(\text{DO})$	0.07	0.06	-0.17
N_2	0.03	0.02	-0.18

2.3.2 电化学阻抗谱

图 9 为 rGO/PANI/316L SS、PANI/316L SS 和 316L SS 试样在不同含氧量气体环境下的 EIS 的 Nyquist 图。rGO/PANI/316L SS 体系的 Nyquist 均由高频区容抗弧和低频区与横轴成 45° 的直线构成，高频容抗弧半径受气体环境影响显著，容抗弧半径 r 按照 $r(\text{N}_2)<r(\text{O}_2(\text{DO}))<r(\text{O}_2)$ 顺序递增。接近于 45° 的直线与扩散过程 Warburg 阻抗有关。

与 rGO/PANI/316L SS 相比，PANI/316L SS 高频

容抗弧半径较小。O₂(DO)和 N₂ 条件下高频容抗弧半径很小, 低频区直线与横轴近乎垂直, 源于 PANI 的赝电容特性。在 O₂ 条件下高频容抗弧半径明显增大, 低频区直线与横轴成 45°。

316L SS 基体的 Nyquist 为不完整的高频容抗弧, 未见低频直线部分。高频容抗弧半径很大, 可能是由于 316L SS 在酸性溶液中生成了厚而致密的钝化膜, 容抗弧半径按照 $r(\text{N}_2) < r(\text{O}_2(\text{DO})) < r(\text{O}_2)$ 次序递增, 这是由于体系中氧含量的增加促进了在 316L SS 表面生成氧化物钝化膜。

根据不同试样 Nyquist 图的特征及其可能对应的物理和化学过程提出等效电路 (图 10), 其中溶液电阻为 R_s , 电荷转移电阻为 R_{ct} , Warburg 阻抗为 R_w ,

双电层电容为 C_{CPE1} , 涂层电容为 C_{CPE2} , 拟合结果列于表 5。rGO/PANI/316L SS 体系的 R_{ct} (1 069~4 104 Ω) 高于 PANI/316L SS 体系 (32~193 Ω), 表明 rGO 涂层进一步增强了 PANI/316L SS 体系的耐蚀性。3 种体系 R_{ct} 均按照 $\text{N}_2 < \text{O}_2(\text{DO}) < \text{O}_2$ 逐渐增大, 说明体系中氧含量的增加提升了抗腐蚀性能, 可能是由于氧气有利于在膜/基界面形成一层较薄的钝化膜以阻隔腐蚀介质与基体的接触。导电性的变化也可以从 EIS 数据体现, 一般认为 EIS 电荷转移电阻 R_{ct} 与材料的电子导电性呈负相关^[37]。316L SS 的 R_{ct} 数值高达 $10^4 \sim 10^5 \Omega$, 远高于复合膜和单层膜体系的 R_{ct} , 未经覆盖的 316L SS 基体表面较厚的钝化膜尽管能够提供腐蚀防护效应, 但同时也降低了双极板的导电性。

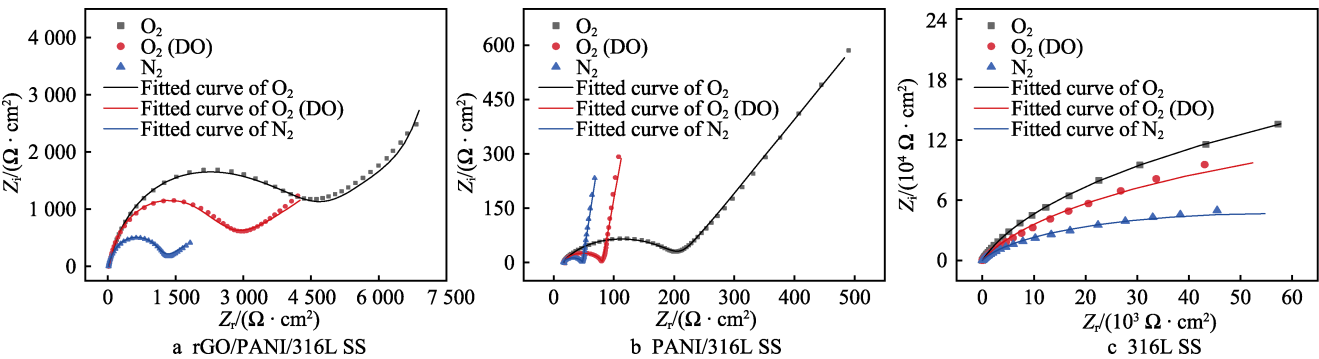


图 9 在 0.2 mol/L H₂SO₄ 水溶液中 3 种不同气体环境下 EIS 的 Nyquist 图
Fig.9 Nyquist diagram of the EIS in three different gaseous environments in 0.2 mol/L sulfuric acid solution

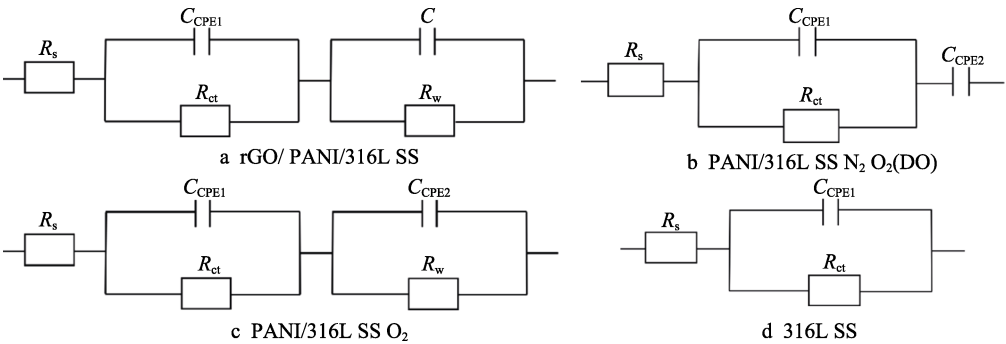


图 10 在 0.2 mol/L H₂SO₄ 水溶液中 3 种不同体系的等效电路
Fig.10 Equivalent circuits of three different systems in 0.2 mol/L sulfuric acid solution

表 5 在 0.2 mol/L H₂SO₄ 水溶液中 3 种不同体系的 EIS 拟合数据
Tab.5 EIS fitting data for three different systems in 0.2 mol/L sulfuric acid solution

Samples	Corrosive environment	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{CPE1}/(\text{s}^{-\alpha_1} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	C	$C_{CPE2}/(\text{s}^{-\alpha_2} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_2	W_1-R	W_1-T	W_1-P	χ^2
rGO/PA NI/316L SS	N ₂	16.15	6.08×10^{-5}	0.89	1.07×10^3	1.32×10^{-4}			1.41×10^3	1.16×10^2	0.34	2.92×10^{-3}
	O ₂ (DO)	19.83	3.17×10^{-5}	0.83	2.95×10^3	2.08×10^{-3}			7.64×10^3	7.47×10^2	0.35	8.52×10^{-3}
	O ₂	21.33	1.76×10^{-5}	0.82	4.10×10^3	1.71×10^{-4}			1.58×10^4	4.30×10^2	0.40	1.75×10^{-3}
PANI/ 316L SS	N ₂	15.68	5.72×10^{-5}	0.85	32.23		0.06	0.92				3.88×10^{-4}
	O ₂ (DO)	16.24	4.80×10^{-5}	0.85	64.40		0.04	0.90				3.66×10^{-4}
	O ₂	15.66	8.45×10^{-5}	0.75	193.40		0.01	1.03	1.02×10^2	0.88	0.33	3.47×10^{-4}
316L SS	N ₂	15.96	1.02×10^{-4}	0.89	9.30×10^4							2.81×10^{-3}
	O ₂ (DO)	15.90	9.46×10^{-5}	0.90	1.97×10^5							2.60×10^{-3}
	O ₂	15.63	8.11×10^{-5}	0.92	6.12×10^5							1.47×10^{-3}

2.3.3 极化曲线

图 11 为 3 种试样在不同条件下的极化曲线。rGO/PANI/316L SS 试样在 3 种气体条件下都出现钝化区, 维钝电流密度 $J(\text{O}_2) < J(\text{DO}) < J(\text{N}_2)$, 说明在氧气环境下复合膜的耐蚀性较好。PANI/316L SS 试样在钝化区内随着电位的正移电流密度发生微小改变, 可能是由于电位的正移使得 PANI 由掺杂态变为脱掺杂态^[27]。当 PANI/316L SS 复合体系通入空气时, 维钝电流密度最小, 说明此条件下腐蚀速率最低, 抗蚀性能最佳。当通入氮气即环境中无氧时, 维钝电流密度最大, 抗蚀性能最差。316L SS 试样在 3 种气体条件下都出现钝化区, 维钝电流密度 $J(\text{O}_2) < J(\text{DO}) < J(\text{N}_2)$, 表明氧化物钝化膜的形成与体系中含氧量正相关。极化曲线测试结果与 OCP 和 EIS 结果一致。

表 6 为不同体系极化曲线的维钝电流密度 (J_p) 和钝化电位区间 ($E_p - E_{tr}$) 的对比。与 PANI/316L SS 体系相比, rGO/PANI/316L SS 体系维钝电流密度更小, 钝化电位区间更大, 说明 rGO/PANI 复合涂层的耐蚀性与稳定性更好。316L SS 基体的 J_p 更低, 这是由

于 SS 在酸性介质中形成了厚而致密的氧化物膜层, 尽管这层膜能够提高耐蚀性, 但是会增大双极板的接触电阻, 考虑到双极板必须兼顾耐蚀性和导电性, 因此采用 rGO/PANI 层-层复合结构更适于作为 PEMFC 双极板材料。

PANI 对金属基体的保护作用是由多种机制共同作用的结果, 如物理屏蔽、阳极保护形成钝化膜以及氧化还原状态变化^[38]。PANI 对金属的阳极保护源自其独特的氧化还原特性, PANI 较高的氧化还原电位使其表现出氧化剂的行为, 促进金属表面形成一层耐蚀性强的保护层, 获得电子而被还原的还原态 PANI 则会被电解液中所溶解的氧重新氧化而恢复到原来的氧化态^[39]。rGO/PANI 双层膜提升了对腐蚀介质的机械隔离效应, 在水和氧的参与下 PANI 有可能与 316L SS 中的 Fe 和 Cr 发生氧化反应, 生成由 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 组成的钝化膜^[40], PANI 膜有效地把金属腐蚀限制在膜/基界面上, 在膜/基界面处形成较薄的钝化膜, 能够兼顾 rGO/PANI/316L SS 体系用作 PEMFC 双极板时对于耐蚀性和导电性的需求。

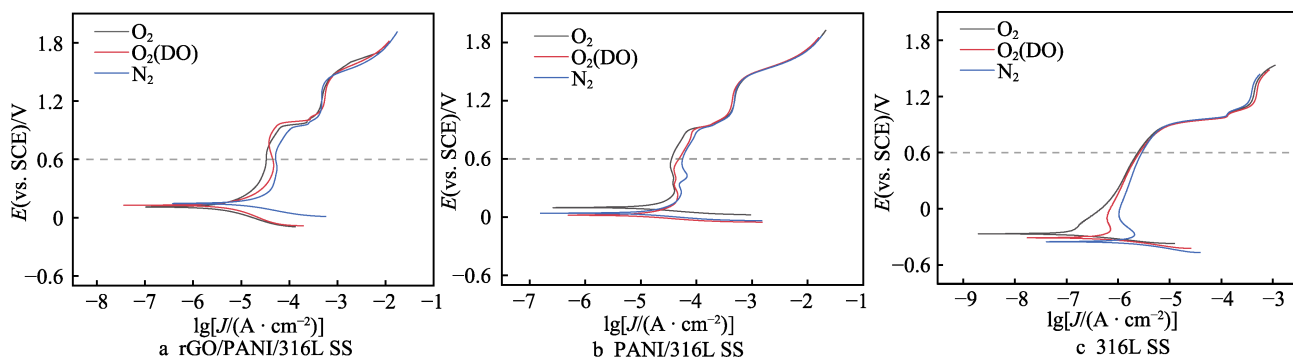


图 11 在 0.2 mol/L H_2SO_4 水溶液中 3 种不同体系的动电位极化曲线

Fig.11 Dynamic potential polarization curves of three different systems in 0.2 mol/L sulfuric acid solution

表 6 在 0.2 mol/L H_2SO_4 水溶液中三种不同体系的极化曲线数据

Tab.6 Polarization curve data for three different systems in 0.2 mol/L sulfuric acid solution

Coatings	Corrosive environment	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_p - E_{tr}/\text{V}$
rGO/PANI/316L SS	N_2	5.25×10^{-5}	0.71
	$\text{O}_2(\text{DO})$	4.52×10^{-5}	0.73
	O_2	3.31×10^{-5}	0.74
PANI/316L SS	N_2	5.75×10^{-5}	0.67
	$\text{O}_2(\text{DO})$	4.89×10^{-5}	0.68
	O_2	3.63×10^{-5}	0.69
316L SS	N_2	2.95×10^{-6}	1.11
	$\text{O}_2(\text{DO})$	2.63×10^{-6}	1.10
	O_2	2.45×10^{-6}	1.04

3 结论

采用循环伏安法能够在 316L 不锈钢基材上制备

还原氧化石墨烯/聚苯胺 (rGO/PANI) 层-层复合薄膜双极板材料。在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯 [C_2mim][MetSO_4] 中电聚合制备出 53 μm 厚的 PANI 底层, 进一步还原氧化石墨烯在 PANI 上电沉积厚度为 10 μm 的 rGO 表层。连续致密的石墨烯覆盖在多孔的 PANI 表面, 阻碍了腐蚀介质向基体扩散, 使 rGO/PANI/316L SS 双极板腐蚀电流密度减小, 腐蚀性能优于 PANI/316L SS 单层膜双极板。氧气对 rGO/PANI/316L SS 腐蚀性能的影响显著, 不同氧含量条件下, 腐蚀电流密度按照 $\text{N}_2 > \text{O}_2(\text{DO}) > \text{O}_2$ 依次减小。氧气有助于在膜/基界面形成保护性的钝化膜, 使 rGO/PANI/316L SS 双极板的耐蚀性增强。

参考文献:

- [1] ZHAO Jun-jie, TU Zheng-kai, CHAN S H. Carbon Corrosion Mechanism and Mitigation Strategies in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC): A Review[J]. Journal of Power Sources, 2021, 488: 229434.

- [2] JEONG K I, OH J, SONG S A, et al. A Review of Composite Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Electrical Properties and Gas Permeability[J]. *Composite Structures*, 2021, 262: 113617.
- [3] THIRUMALAI KUMARAN S, BARANIDHARAN K, UTHAYAKUMAR M, et al. Corrosion Studies on Stainless Steel 316 and Their Prevention – A Review[J]. *INCAS Bulletin*, 2021, 13(3): 245-251.
- [4] LIU Gao-yang, HOU Fa-guo, PENG Shan-long, et al. Process and Challenges of Stainless Steel Based Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(5): 1099-1119.
- [5] XUAN Jun-ji, XU Li-kun, BAI Shuang-feng, et al. Influence of Temperature on Corrosion Behavior, Wettability, and Surface Conductivity of 304 Stainless Steel in Simulated Cathode Environment of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(44): 22920-22931.
- [6] THAKUR A, KUMAR A. Sustainable Inhibitors for Corrosion Mitigation in Aggressive Corrosive Media: A Comprehensive Study[J]. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2021, 7(2): 67.
- [7] GAO Fang-jian, MU Jie, BI Zhen-xiao, et al. Recent Advances of Polyaniline Composites in Anticorrosive Coatings: A Review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106071.
- [8] SAOUTI F, BELAAOUAD S, CHERQAOUI A, et al. Polyaniline Thin Film Prepared by Electrochemical Polymerization Method[J]. *Iraqi Journal of Science*, 2021, 112: 1554.
- [9] TRAN T K, KIM N, LE Q C, et al. Electrochemical Preparation and Characterization of Polyaniline Enhanced Electrodes: An Application for the Removal of Cadmium Metals in Industrial Wastewater[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 261: 124221.
- [10] LEBEDEVA O, KULTIN D, KUSTOV L. Electrochemical Synthesis of Unique Nanomaterials in Ionic Liquids [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(12): 3270.
- [11] AL-ZOHBI F, GHAMOISS F, SCHMALTZ B, et al. Enhanced Storage Performance of PANI and PANI/Graphene Composites Synthesized in Protic Ionic Liquids[J]. *Materials*, 2021, 14(15): 4275.
- [12] COOPER L, EL-KHAROUF A. Titanium Nitride Polyaniline Bilayer Coating for Metallic Bipolar Plates Used in Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(4): 453-460.
- [13] WANG Yao-yao, WANG Yan-xiang, XU Xiao-dan, et al. Facile Route for the Preparation of Functionalized Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite and Its Enhanced Electrochemical Performance[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(3): 031003.
- [14] HONG Xiao-dong, FU Jia-wei, LIU Yue, et al. Recent Progress on Graphene/Polyaniline Composites for High-Performance Supercapacitors[J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1451.
- [15] YU Yan, XU Ai-zhen, ZHANG Yu, et al. Evaporation-Induced Hydrated Graphene/Polyaniline/Carbon Cloth Integration towards High Mass Loading Supercapacitor Electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136727.
- [16] DING Yang-bin, SHENG Hao-nan, GONG Bao-zhi, et al. Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Nanotube Arrays as a High-Performance Supercapacitor Electrode: Understanding the Origin of High Rate Capability[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 368: 137615.
- [17] 杨小刚, 王传洁, 李斌. 石墨烯/聚苯胺纳米复合材料的制备及防腐应用研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(4): 282-291.
- YANG Xiao-gang, WANG Chuan-jie, LI Bin. Research Progress of Preparation and Anticorrosion Application of Graphene/Polyaniline Nanocomposites[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2020, 57(4): 282-291.
- [18] TARAVATI AHMAD P, JALEH B, KHAZALPOUR S, et al. Electrochemical Fabrication of RGO/PANI-Au-γMnO₂ Nanocomposites as Supercapacitor Electrode Materials [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(3): 3038-3053.
- [19] TOHIDI S, PARHIZKAR M, BIDADI H, et al. Electrodeposition of Polyaniline/Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide Hybrid Films for Detection of Ammonia Gas at Room Temperature[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(17): 9660-9667.
- [20] 周东浩, 屈钧娥, 王海人, 等. 不锈钢双极板表面聚苯胺/石墨烯双层涂层的电化学制备及耐腐蚀性能研究[J]. 2016(2): 504-507.
- ZHOU Dong-hao, QU Ju-ne, WANG Hai-ren, et al. Preparation of Polyaniline/Graphene Double-Layer Coating on Surface of 316L Stainless Steel Bipolar Plate by Electrochemical Method and Its Corrosion Resistance Study[J]. *Materials Reports*, 2016(2): 504-507.
- [21] AKULA S, KALAISELVI P, SAHU A K, et al. Electrodeposition of Conductive PAMT/PPY Bilayer Composite Coatings on 316L Stainless Steel Plate for PEMFC Application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(34): 17909-17921.
- [22] 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. Effects of Hydrogen of Anode Reaction Atmosphere on Corrosion Resistance of Polyaniline/Stainless Steel[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(2): 295-305.
- [23] FENG Xiao-miao, LI Rui-mei, MA Yan-wen, et al. One-Step Electrochemical Synthesis of Graphene/Polyaniline Composite Film and Its Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(15): 2989-2996.
- [24] 刘君君, 马凤祥, 王凤彬, 等. 电位调控制备还原氧化

- 石墨烯的电催化性能研究[J]. 分析科学学报, 2017, 33(5): 637-642.
- LIU Jun-jun, MA Feng-xiang, WANG Feng-bin, et al. Study on the Electrocatalytic Behavior of Electrochemically Reduced Graphene Oxide[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(5): 637-642.
- [25] 王瑶瑶. 功能化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- WANG Yao-yao. Preparation and Electrochemical Properties of Functionalized Graphene/Polyaniline Composites[D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [26] 伍纳. 石墨烯/聚苯胺复合材料的可控电化学制备[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- WU Na. Controllable Electrochemical Preparation of Graphene/Polyaniline Composites[D]. Changsha: Hunan University, 2013.
- [27] 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(12): 12152-12157.
- ZHOU Wan-qiu, ZHAO Yu-ming, LIU Xiao-an, et al. Electrosynthesis of Polyaniline Film in a 1-Ethyl-3-Methylimidazole Sulfate Ionic Liquid and Its Corrosion Resistance[J]. Materials Review, 2020, 34(12): 12152-12157.
- [28] 陈浩, 彭同江, 孙红娟, 等. 还原氧化石墨烯-聚苯胺复合薄膜制备及其室温下 NH_3 敏感性能[J]. 功能材料, 2019, 50(9): 9202-9207.
- CHEN Hao, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan, et al. Preparation of Reduced Graphene Oxide-Polyaniline Composite Films and Its NH_3 Sensitivity at Room Temperature[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(9): 9202-9207.
- [29] 张超. 石墨烯复合材料的制备、结构及性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2013.
- ZHANG Chao. Preparation, Structure and Properties of Graphene Composites[D]. Shanghai: Fudan University, 2013.
- [30] 袁宝国, 张德宾, 徐国芬, 等. 聚苯胺纳米纤维/还原氧化石墨烯复合吸波材料的制备与性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(6): 43-49.
- YUAN Bao-guo, ZHANG De-bin, XU Guo-fen, et al. Preparation and Properties of PANI Nanofibers/RGO Composite Absorbing Material[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2021, 34(6): 43-49.
- [31] 温俊园, 谢志勇, 胡海霞, 等. 轻薄可控聚苯胺/还原氧化石墨烯复合材料吸波性能研究[J]. 炭素技术, 2020, 39(3): 25-29, 53.
- WEN Jun-yuan, XIE Zhi-yong, HU Hai-xia, et al. The Microwave Absorbing Properties of Thin and Controllable Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Composites[J]. Carbon Techniques, 2020, 39(3): 25-29, 53.
- [32] KOŁODZIEJ A, DŁUGOŃ E, ŚWIĘTEK M, et al. A Raman Spectroscopic Analysis of Polymer Membranes with Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide[J]. Journal of Composites Science, 2021, 5(1): 20.
- [33] 袁宝国. 聚苯胺/石墨烯型复合吸波材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- YUAN Bao-guo. Study on Polyaniline/Graphene Composite Absorbing Materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [34] 刘馨月, 齐晓俊, 管宇鹏, 等. 纤维素纳米纤维-还原氧化石墨烯/聚苯胺气凝胶柔性电极复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7): 1583-1590.
- LIU Xin-yue, QI Xiao-jun, GUAN Yu-peng, et al. Preparation and Properties of Cellulose Nanofiber-Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite Aerogels as Flexible Electrodes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(7): 1583-1590.
- [35] 张青青, 冯奕钰, 封伟. 氧化石墨烯/聚苯胺复合电极超级电容的研究[J]. 中国科技论文, 2012, 7(12): 940-944, 953.
- ZHANG Qing-qing, FENG Yi-yu, FENG Wei. Graphene Oxide/Polyaniline Composite Electrode for Supercapacitor[J]. Sciencepaper Online, 2012, 7(12): 940-944, 953.
- [36] STOBINSKI L, LESIAK B, MALOLEPSZY A, et al. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the XRD, TEM and Electron Spectroscopy Methods [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014, 195: 145-154.
- [37] 佟威, 郝建军, 任国鹏, 等. 聚苯胺/碳复合材料的导电性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(5): 696-701.
- TONG Wei, HAO Jian-jun, REN Guo-peng, et al. Electrical Conductivity of PANI/Carbon Composite Materials[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2016, 21(5): 696-701.
- [38] DESHPANDE P P, JADHAV N G, GELLING V J, et al. Conducting Polymers for Corrosion Protection: A Review[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(4): 473-494.
- [39] WESSLING B. Dispersion as the Link between Basic Research and Commercial Applications of Conductive Polymers (Polyaniline)[J]. Synthetic Metals, 1998, 93(2): 143-154.
- [40] 周婉秋, 杨佳宇, 刘晓安, 等. 聚苯胺膜/不锈钢复合双极板的耐蚀性和导电性[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 320-327.
- ZHOU Wan-qiu, YANG Jia-yu, LIU Xiao-an, et al. Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of Polyaniline Film/Stainless Steel Composite Bipolar Plate [J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 320-327.

责任编辑: 万长清