

# PANI-ZIF-8/PA复合涂层的制备及其耐腐蚀性能研究

李聪聪<sup>1</sup>, 王森淼<sup>1</sup>, 张子峰<sup>2</sup>, 陈坤<sup>3</sup>, 朱鹏<sup>1\*</sup>, 陆洪彬<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>南通海门森达装饰材料有限公司, 江苏 南通

<sup>3</sup>宁波洞桥环保有限公司, 浙江 宁波

<sup>4</sup>海安南通大学高端纺织研究院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年6月24日; 录用日期: 2024年8月22日; 发布日期: 2024年8月30日

## 摘要

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是目前应用于电动汽车中最具潜力的电力能源。作为PEMFC中的重要组成部分, 双极板在分隔阴阳极板、收集热量和电流等方面发挥着重要作用。传统的燃料电池核心部件石墨双极板的工作环境(包括 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子)容易使金属双极板产生阳极钝化现象, 从而使质子膜燃料电池的工作寿命降低。人们通常会在双极板的表面涂覆导电涂层, 如聚苯胺、聚吡咯等, 以此来减缓双极板的腐蚀速率, 但纯聚苯胺涂层附着力差、气孔缺陷等问题限制了其应用。本文采用三电极系统, 将聚苯胺电沉积在不锈钢板上, 然后将ZIF-8与丙烯酸树脂(PA)混合旋涂于聚苯胺涂层之上形成双层涂层, 系统地研究了涂层的组成、结构和在PEMFC环境下的耐蚀性。结果表明, PANI-ZIF-8/PA复合涂层在模拟质子交换膜燃料电池环境中表现出比纯聚苯胺涂层更好的长期浸泡稳定性。耐蚀性的增强主要得益于ZIF-8/PA的引入增强了物理屏障效应和聚苯胺涂层的附着力。同时水接触角测试表明PANI-ZIF-8/PA复合涂层的亲水性相较于纯聚苯胺明显降低, 进一步提高了涂层的耐腐蚀性。

## 关键词

不锈钢, 双极板, 防腐蚀, 聚苯胺, ZIF-8

# Synthesis of PANI-ZIF-8/PA Composite Coating for Improving Corrosion Protection Performance

Congcong Li<sup>1</sup>, Senmiao Wang<sup>1</sup>, Zifeng Zhang<sup>2</sup>, Kun Chen<sup>3</sup>, Peng Zhu<sup>1\*</sup>, Hongbin Lu<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

\*通讯作者。

文章引用: 李聪聪, 王森淼, 张子峰, 陈坤, 朱鹏, 陆洪彬. PANI-ZIF-8/PA 复合涂层的制备及其耐腐蚀性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(3): 541-551. DOI: 10.12677/japc.2024.133058

<sup>2</sup>Nantong Haimen Senda Decoration Materials Co. Ltd., Nantong Jiangsu<sup>3</sup>Ningbo Dongqiao Environmental Protection Co. Ltd., Ningbo Zhejiang<sup>4</sup>Haian Institute of High-End Textile, Nantong University, Nantong JiangsuReceived: Jun. 24<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 22<sup>nd</sup>, 2024; published: Aug. 30<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is the most promising electric energy source currently applied in electric vehicles. As an important component in PEMFC, bipolar plates play an important role in separating cathode and anode plates, and collecting heat and current. The operating environment (including ions such as  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.) of graphite bipolar plates, the core component of conventional fuel cells, tends to produce anodic passivation of the metal bipolar plates, which reduces the operating life of proton membrane fuel cells. People usually apply conductive coatings, such as polyaniline and polypyrrole, on the surface of the bipolar plates to slow down the corrosion rate of the bipolar plates, but the problems of poor adhesion and porosity defects of the pure polyaniline coatings limit their applications. In this paper, a three-electrode system was used to electrodeposit polyaniline on a stainless steel plate, and then ZIF-8 mixed with acrylic resin (PA) was spin-coated on top of the polyaniline coating to form a double-layer coating, and the composition, structure, and corrosion resistance of the coatings under PEMFC environment were systematically investigated. The results show that the PANI-ZIF-8/PA composite coating exhibits better long-term immersion stability than the pure polyaniline coating in a simulated proton exchange membrane fuel cell environment. The enhanced corrosion resistance is mainly attributed to the introduction of ZIF-8/PA which enhances the physical barrier effect and the adhesion of the polyaniline coating. Meanwhile, the water contact angle test shows that the hydrophilicity of the PANI-ZIF-8/PA composite coating is significantly reduced compared with that of the pure polyaniline, which further improves the corrosion resistance of the coating.

## Keywords

Stainless Steel, Bipolar Plate, Anti-Corrosion, Polyaniline, ZIF-8

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

## 1. 绪论

### 引言

随着全球能源和环境问题日益突出，迫切需要改变和改善能源结构。2020年，中国提出了“碳达峰、碳中和”的目标，发展新能源成为中国能源领域未来发展的必由之路。在众多的可再生能源中，氢能源因其易于生产、能量密度高、无污染排放等优点，被认为是未来能源革命的方向。质子交换膜燃料电池所涉及到的燃料( $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ )和产物( $\text{H}_2\text{O}$ )对自然环境友好无污染且发电效率高，被誉为最具有发展前景的发电装置之一[1]-[3]。PEMFC在工作时会降解出 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{F}^-$ 等腐蚀性离子，使溶液呈弱酸性，因此双极板材料需要具备较强的耐腐蚀性能，双极板材料选择尤为重要[4]-[6]。金属由于其有良好的导电性、导热性以及机械性能，成为制作不锈钢板的热门材料，常见的金属材料包括一些贵金属，如：金、铂等，

但价格高昂, 不适合广泛应用[7] [8]; 金属材料中不锈钢(SS)以耐蚀性好、易于加工和成本低廉以及具有较高的商业价值而成为首选材料。然而, 在双极板酸性工作环境中, 不锈钢面临着严重的腐蚀问题, 因此需要采取一定措施防止不锈钢腐蚀[9]-[13]。除此之外, 由于 PEMFC 的导电性要求, 涂层还要有好的导电性。

聚吡咯(PPY)、聚苯胺(PANI)等是导电聚合物中应用最为广泛的材料。这类材料具有可以调节的化学性质和共轭结构, 对超级电容器、传感器、电致变色设备以及防腐涂料等都有着重要意义[14] [15]。导电聚合物具有独特的腐蚀防护机制, 目前提出的防腐机理主要包括: (1) 阳极保护机理: 导电聚合物在使用过程中可以与氧或过氧化物发生反应。发生严重的氧化, 形成金属钝化膜。这样就可以防止金属与腐蚀性物质接触; (2) 物理屏障机理: 结构致密的导电聚合物, 可防止在腐蚀条件下与水、氧气、腐蚀性物质等与受保护金属直接接触; (3) 掺杂剂释放机理, 其中掺杂剂的阴离子会与金属阳离子络合, 抑制腐蚀; (4) 电场屏蔽机理, 导电聚合物涂层与金属基底形成电场, 限制金属腐蚀。聚苯胺是一种具有高导电率和优良化学性质的导电聚合物。它的合成过程简单, 生产效率高, 同时有良好的环境稳定性。在 PEMFC 酸性工作环境中, 聚苯胺由于其高导电性和环境稳定性在金属不锈钢板的防腐上有更好的发展前景, 所以广泛应用于材料的防腐方面[16]-[20]。DeBerry W 等[21]研究发现不锈钢双极板在被聚苯胺涂覆后能对阳极产生很好的保护作用。Karpakam V 等[22]用草酸制备出了聚苯胺/钼酸盐复合材料, 测试后发现该复合材料有很好的抗腐蚀能力。Lu 等[23]用聚苯胺涂覆在金属表面, 浸泡一段时间后测试其防腐性能, 发现其耐腐蚀性明显提高。Kamaraj K 等[24]用草酸制备出了聚苯胺复合材料, 测试后发现该复合材料在 100 天以后的阻抗值仍有  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

ZIF-8 属于 MOF (metal organic frame)材料, 其是由金属离子或金属配体自组合成的框架、结晶材料。在负载和运输药品上具有独特的优势。这一优势归因于其优异的性能, 包括其高比表面积、可调控的空隙、化学和热稳定性。因此, ZIF 家族的特殊性质和应用被大量研究, 其中沸石咪唑酸酯框架-8 (ZIF-8) 是该家族中最受欢迎和最经典的成员。ZIF-8 纳米颗粒的突出优点是其出色的稳定性, 其对酸性条件的响应性, 被应用于缓蚀剂的封装。此外, ZIF-8 结构在酸性条件下部分坍塌后产生的产物也可以在金属表面起到物理屏障作用[25]。

本实验采用电沉积法将聚苯胺沉积在不锈钢基底上作为内层涂层, 然后成功合成了 MOF-8 材料, 将其与丙烯酸树脂混合后旋涂在聚苯胺涂层上作为外层涂层。通过电化学测试, 长期浸泡测试, 界面接触电阻测试等方法评估了复合涂层的耐腐蚀性能, 与传统聚苯胺涂层相比, 本文构建的 PANI-ZIF-8/PA 复合涂层具有附着力强, 导电性能好, 耐腐蚀性能强等特点。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

硫酸(98%, 上海凌风化学试剂有限公司), 苯胺(分析纯, 西陇科学股份有限公司), 2-甲基咪唑(98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 甲醇(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司),  $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 丙烯酸树脂(分析纯, 丹宝树脂有限公司), 无水乙醇(分析纯, 上海凌风化学试剂有限公司)。

### 2.2. 不锈钢基底的预处理

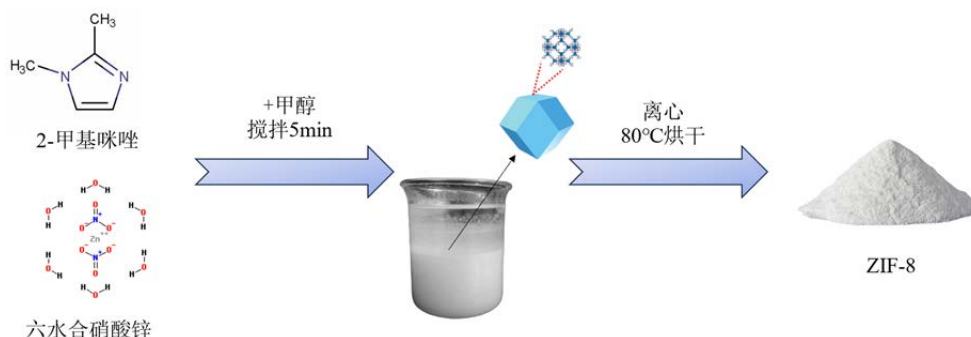
本实验所使用的基底是 304SS 不锈钢板, 使用之前, 304SS 钢板需要经过 400 目、800 目的砂纸依次打磨。然后将钢板放入无水乙醇中洗去表面杂质, 超声 10 min, 超声结束后用去离子水冲洗, 最后自然风干 304SS。

### 2.3. 聚苯胺的制备

首先称取 4 g 98% 的浓硫酸和 2.79 g 苯胺溶液，然后硫酸滴加到 100 mL 去离子水中稀释，并将其置于磁力搅拌器上，边搅拌边缓慢滴加苯胺，密封搅拌 1 h，得到苯胺溶液。然后组装三电极测试系统，以 304SS 为工作电极，Ag/AgCl 为工作电极，铂电极为对电极，选择恒电位法进行 PANI 的电化学聚合。实验前提前半小时打开电化学工作站进行预热，打开测试软件，选择电沉积技术为“计时电位法”，设置沉积电流为 5 mA (对应电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup>)，时间为 20 min。电化学合成结束后，用去离子水冲洗涂层表面去除表面的低聚物，编号后放置于 50℃ 烘箱中干燥完全。

### 2.4. ZIF-8 材料的制备

通过化学氧化聚合法制备 ZIF-8 材料，如图 1 所示。首先称取 5.95 g 的六水合硝酸锌和 6.568 g 的 2-甲基咪唑置于烧杯中，之后加入 200 mL 的甲醇，剧烈搅拌处理 5 min 使六水合硝酸锌和 2-甲基咪唑在溶液中混合均匀。然后将产物离心三次，收集白色粉末。最后放置在 80℃ 的真空烘箱中干燥 24 h，取出后进行研磨，得到白色粉末状的 ZIF-8 材料。



**Figure 1.** Schematic of synthesis procedures for ZIF-8  
**图 1.** ZIF-8 的制备示意图

### 2.5. 双层复合涂层的制备

先称取 ZIF-8 与丙烯酸树脂，加入到去离子水中，搅拌 24 h。结束后，将预先制备的聚苯胺不锈钢片放置于匀胶机上，在不锈钢片上滴加先前制备的 ZIF-8 与丙烯酸树脂(PA)混合溶液，转速为 2000 转/s，时间为 30 s，重复旋涂四次。最后将旋涂后的不锈钢片自然风干 24 h。将风干后的不锈钢片制成电极，使用绝缘胶带将不锈钢片的一面留出 1 cm<sup>2</sup> 的测试区域，另一面留出电极夹夹取不锈钢片的范围，其他区域用绝缘胶带包裹住，避免影响电化学测试。

为了探究 PANI-ZIF-8/PA 材料耐腐蚀能力，获得不同 ZIF-8 与丙烯酸树脂配比对预防不锈钢腐蚀的性能的差异，将裸 304SS 与电化学沉积聚苯胺涂层作为对照组，如表 1 所示。

**Table 1.** PANI-ZIF-8/PA coating composition

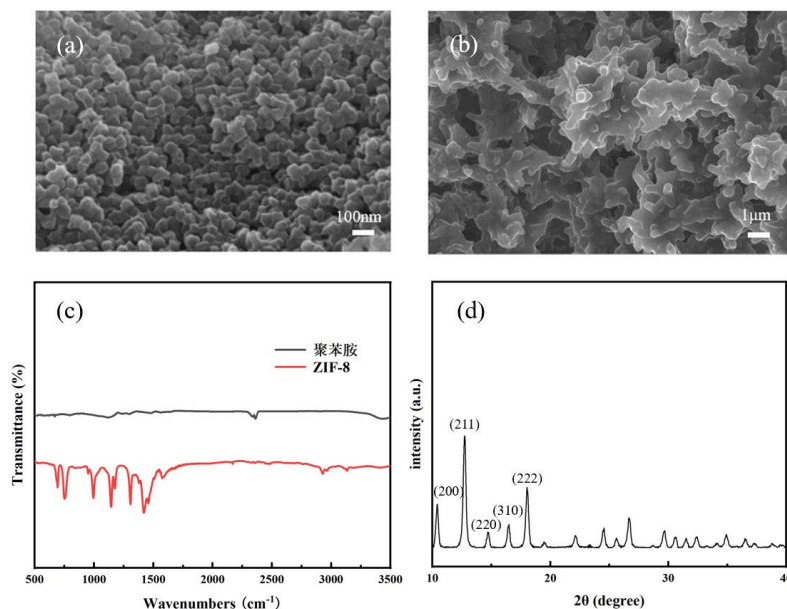
**表 1.** PANI-ZIF-8/PA 涂层组成

样品	聚苯胺层	ZIF-8 (mg)	丙烯酸树脂 (mg)
Bare 304 SS	无	0	0
聚苯胺	有	0	0
PANI-ZIF-8/50 PA	有	200	50
PANI-ZIF-8/100 PA	有	200	100

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. ZIF-8 与聚苯胺的物理分析

扫描电镜 SEM 是观察样品形貌的重要工具。所以在涂层的形貌分析上, SEM 扮演着不可替代的角色, 可直接观测和分析涂层样品的表面形貌、孔隙结构、颗粒分布等细节。如图 2 所示, 图(a)为 ZIF-8 材料的 SEM 图, 从 SEM 结果中可以观察到 ZIF-8 材料样品的为十二面体的有机骨架结构。此种结构具有许多优点, 例如较大的比表面积, 可调控的空隙和具有较好的负载药品的能力, 其次 ZIF-8 还是一种酸响应性框架材料, 在酸性条件下, ZIF-8 的结构会崩塌释放内部包载的药物, 而在中性或者偏碱性条件下, 化学结构稳定[26]。从而就可实现 ZIF-8 材料携带自修复材料, 在破损时释放, 修补受到破坏的部位, 以提高聚苯胺涂层的抗腐蚀能力。图(b)为聚苯胺的 SEM 图, 可以看出电化学沉积的聚苯胺涂层表面具有较大的孔隙, 在工作环境下, 腐蚀介质会通过这些孔隙到达不锈钢的表面, 导致不锈钢受到腐蚀, 从而降低 PEMFC 的使用寿命。因此需要对聚苯胺进行改性或者增加额外的保护层, 来减少腐蚀性溶液到达不锈钢片的路径。FT-IR 光谱仪是一种广泛应用的分析仪器, 用于对物质的化学成分进行定性和定量分析。其原理是通过傅里叶变换处理和解析被测试样品中红外光的波数和强度, 从而分析样品的结构、组成等信息, 检测微量和极微量的成分。图(c)为聚苯胺与 ZIF-8 的红外光谱图, 可看出合成的 ZIF-8 样品显示了与文献报道[27]一致的对 ZIF-8 的红外吸收光谱, 在 3138 和 2933  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于甲基和咪唑环中 C-H 键的伸缩振动峰。在 ZIF-8 样品中, C=O 键的伸缩振动吸收峰位于 1583  $\text{cm}^{-1}$  处。聚苯胺的红外光谱中醌环吸收峰位于 1779.6、1759.6  $\text{cm}^{-1}$  处, 而苯环的吸收峰位于 1629.8、1601.2  $\text{cm}^{-1}$  处。对位取代苯环 C-H 变形振动吸收峰位于 979.3  $\text{cm}^{-1}$  处。X 射线粉末衍射仪的原理是利用 X 射线照射到样品上产生的不同的衍射现象, 不同的衍射方向与晶体的成分、晶格常数、晶胞大小和对称性等密切相关。通过检测衍射光的强度和角度, 甚至对衍射光进行偏振, 再经过数据计算、处理和分析等步骤, 可以得到 X 射线衍射图谱, 从而获取待测物质的结构信息。图(d)为 ZIF-8 材料的 XRD 图, 在  $2\theta = 10.35^\circ$ 、 $12.70^\circ$ 、 $14.80^\circ$ 、 $16.40^\circ$  和  $18.00^\circ$  处存在强峰, 分别对应的晶面为(200)、(211)、(220)、(310)和(222), 表明制备的 ZIF-8 具有高结晶度[28]。



**Figure 2.** (a) SEM image of ZIF-8 (b) SEM image of polyaniline layer (c) Infrared spectra of polyaniline and ZIF-8 (d) XRD pattern of ZIF-8.

**图 2.** (a) ZIF-8 材料 SEM 图; (b) 聚苯胺层 SEM 图; (c) 聚苯胺与 ZIF-8 的红外光谱图; (d) ZIF-8 的 XRD 图

### 3.2. Tafel 测试

腐蚀过程中, 金属及其涂层的腐蚀特征可由极化曲线、电化学阻抗谱等方法探究。电化学测试是表征材料耐腐蚀性能的一种重要的测试方法, 常使用电化学工作站来测试材料在模拟实际使用环境下的电化学反应。通常进行开路电位、电化学阻抗谱和 Tafel 测试等实验, 来研究 304SS 以及涂层保护下的 304SS 的防腐性能, 开路电位测量材料在稳态状态下与电解质之间的电势差, 这直接反映了材料的腐蚀倾向。电化学阻抗谱可分析材料表面膜层的水平分布和物理化学性质, 由此可以综合评估材料的防腐性能。而 Tafel 测试则用于测量腐蚀过程中阳极和阴极两极的反应速率, 从而揭示了材料的腐蚀动力学特征[29][30]。通过这些电化学测试手段, 我们可以全面了解材料在工作环境下的抗腐蚀性能, 对选用何种材料作为涂层具有重要的指导意义。通过这些电化学测试, 可以评价材料在酸性环境下的腐蚀特征, 为材料的防腐蚀设计、材料选择和工程应用提供重要参考。图 3 为裸不锈钢和纯聚苯胺涂层与 PANI-ZIF-8/PA 复合涂层不同比例下保护的 304SS Tafel 测试结果。使用阴极和阳极极化区域 Tafel 外推法[31]测定了不同样品的自腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )和自腐蚀电压( $E_{\text{corr}}$ )。其中,  $i_{\text{corr}}$  越低, 则样品腐蚀速率越低。表二列出了各样品的动点极化数据。可以看出 304SS 双极板具有更高的  $i_{\text{corr}}$  和更低的  $E_{\text{corr}}$ 。分别为  $39.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $-320 \text{ mV}$ 。在聚苯胺和 PANI-ZIF-8/PA 复合涂层的保护下, 304SS 双极板的  $i_{\text{corr}}$  有了明显的降低, 表明该涂层能够降低腐蚀介质对 304SS 双极板的腐蚀速率。

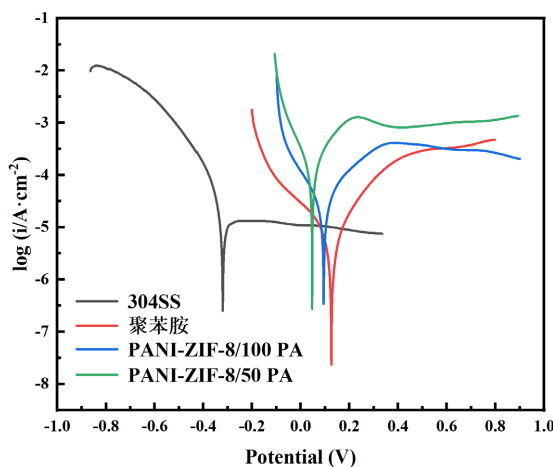


Figure 3. Tafel curves of composite coatings with different proportions

图 3. 不同比例复合涂层的 Tafel 曲线

Table 2. Self-corrosion voltage and self-corrosion current density of samples

表 2. 样品自腐蚀电压和自腐蚀电流密度

样品	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Bare 304SS	-320	39.0
聚苯胺	126	5.21
PANI-ZIF-8/50 PA	94	37.13
PANI-ZIF-8/100 PA	47	155.5

### 3.3. 长期浸泡实验

#### 3.3.1. 开路电位测试

如图 4 为不同涂层的长期 OCP 曲线, 304SS 的开路电位在 24~96 h 快速下降是由于 304SS 表面钝化膜

被破坏, 腐蚀倾向增加, 之后趋于稳定, 最后快速上升形成新的钝化层, 整体的抗腐蚀能力弱; 聚苯胺在初期开路电位下降是由于聚苯胺涂层被破坏, 之后 304SS 钝化导致开路电位回升, 其抗腐蚀性能强于裸不锈钢。PANI-ZIF-8/50 PA 的开路电位比较稳定, 在 216h 开路电位下降是由于 PANI-ZIF-8/50 PA 复合涂层受到破坏, 在不锈钢钝化后开路电位上升, 而 PANI-ZIF-8/100 PA 在浸泡期间开路电位平稳, 波动不大。因此, 从以上分析可得抗腐蚀能力比较: PANI-ZIF-8/100 PA > PANI-ZIF-8/50 PA > 聚苯胺 > 304SS。

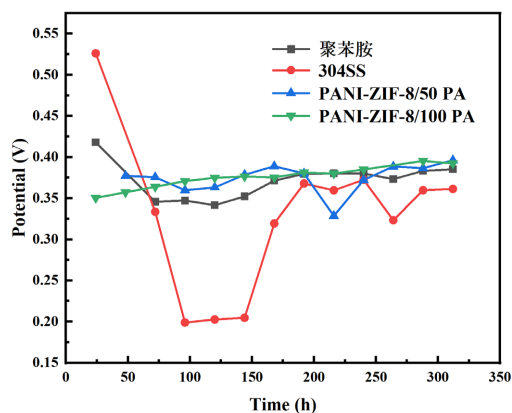
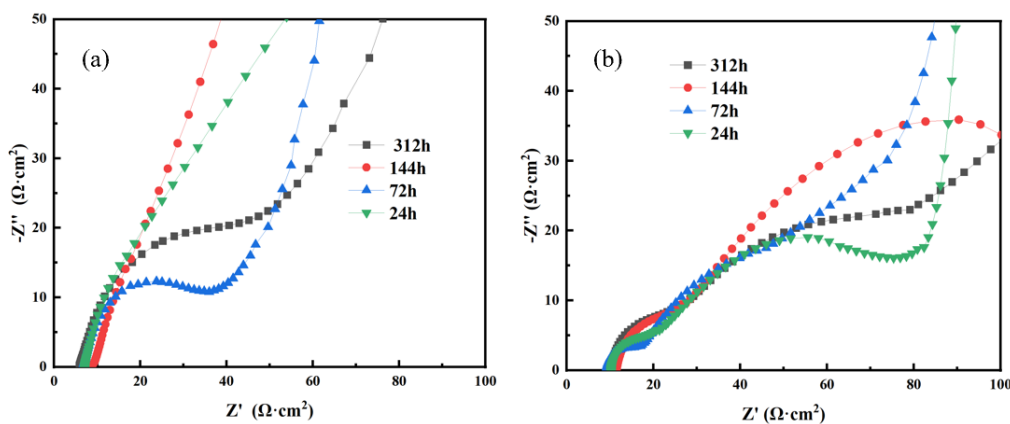
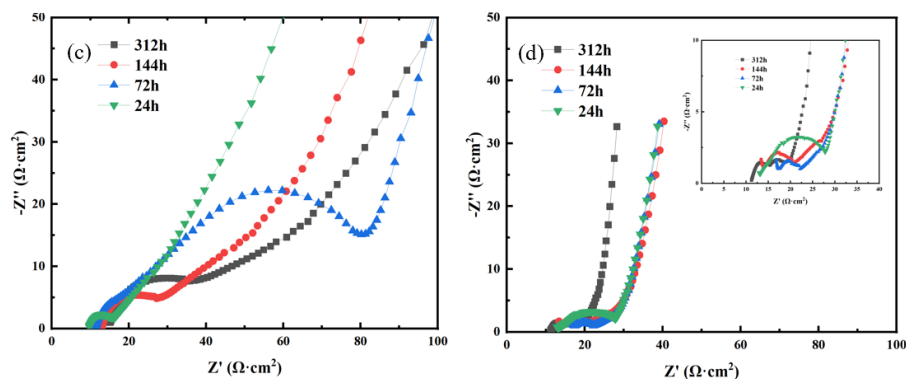


Figure 4. Immersion OCP curves of different coatings  
图 4. 不同涂层的浸泡 OCP 曲线

### 3.3.2. EIS 测试

通过电化学阻抗谱(EIS)测试研究了样品的电导率和腐蚀行为。如图 5 为不同涂层在 0.1 mol/L 的硫酸溶液浸泡下的 EIS 曲线, 图(a)中裸不锈钢在浸入腐蚀性溶液之初, 表面的容许电弧在低频区域先增后减小, 推测这种现象可归因于钝化膜的形成, 即在基板表面形成了钝化膜。但由于钝化膜耐腐蚀性差, 容易被腐蚀性离子破坏, 导致基体的腐蚀速度不断加快, 导致基体质量失重。图(b)中聚苯胺的长期 EIS 曲线存在两个主要时间常数, 显示出了有缺陷的涂层的行为, 表明聚苯胺涂层受到破坏, 其中电解质已经渗透到孔隙和溶胀中。图(c) PANI-ZIF-8/50 PA 的 EIS 曲线中, 72 h 的阻抗异常, 出现两个时间常数, 之后回归一个时间常数, 表明其外层 ZIF-8/PA 涂层遭到破坏, 由于存在聚苯胺涂层, 腐蚀介质并未接触到 304SS, 其后续的浸泡测试较为稳定。图(d)PANI-ZIF-8/100 PA 的 EIS 随时间增加, 阻抗下降, 且 PANI-ZIF-8/100 PA 在整个浸泡过程中能保持较为稳定的电子传输与物质传输过程。从以上分析中可得出结论: 涂覆 ZIF-8/PA 后的聚苯胺涂层能在长期浸泡中保持较稳定的耐腐蚀性。





**Figure 5.** (a) Immersion EIS curve of 304SS stainless steel (b) The soaking EIS curve of polyaniline (c) PANI-ZIF-8/50 PA soaking EIS curve (d) PANI-ZIF-8/100 PA soaking EIS curve.

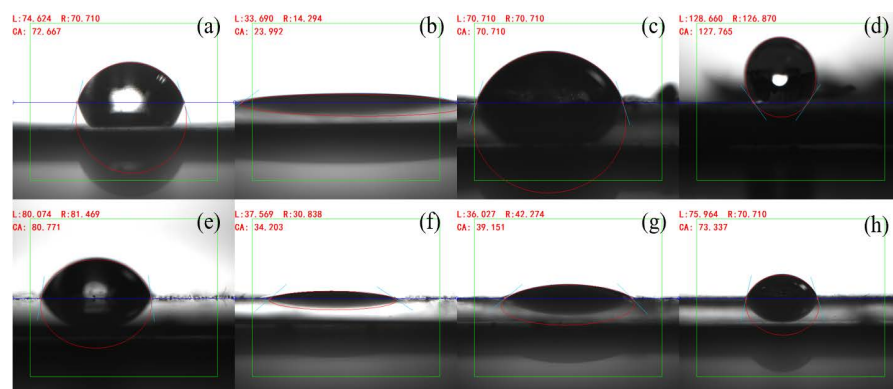
**图 5.** (a)304SS 不锈钢, (b)聚苯胺, (c)PANI-ZIF-8/50 PA 和(d)PANI-ZIF-8/100 PA 的浸泡 EIS 曲线

### 3.3.3. 附着力测试

从图 7(a)(c)中可明显看出, 在经 312 h 浸泡后纯聚苯胺涂层发生脱落, 说明其在不锈钢上的附着力差, 而 PANI-ZIF-8/PA 复合涂层在浸泡实验后仍能保持涂层的完整性, 且可从表面看出表面的 ZIF-8 材料分布的比较均匀, 说明其附着力相较于纯聚苯胺涂层有了很大的提升。

### 3.4. 水接触角测试

液体在固体材料表面上的接触角, 是衡量材料表面润湿性能的重要参数。接触角是指液-固交界面的夹角  $\theta_e$ 。当  $\theta_e < 90^\circ$ , 则固体表面是亲水的, 即接触角越小, 材料的亲水性越好; 当  $\theta_e > 90^\circ$ , 则固体表面是憎水的, 即接触角越大, 材料的亲水性越差, 目前测量接触角最普遍的方法是外形图像分析方法。如图 6 为测试前后不同涂层的水接触角, 四组样品中测试后的水接触角均小于测试前的水接触角, 亲水性增加, 腐蚀性离子更容易随着水溶液进入涂层的内部, 增大了腐蚀的几率, 抗腐蚀性能减弱。测试前的样品水接触角 PANI-ZIF-8/100 PA > 304SS > PANI-ZIF-8/50 PA > 聚苯胺。测试后为 304SS > PANI-ZIF-8/100 PA > PANI-ZIF-8/50 PA > 聚苯胺。通过接触角可以明显看出聚苯胺具有良好的亲水性, 不利于长期防腐蚀, PANI-ZIF-8/PA 复合涂层在保持原有聚苯胺涂层效果的基础上, 进一步降低亲水性, 从而增强了符合涂层的抗腐蚀性能。



**Figure 6.** (a) 304SS before soaking (b) Polyaniline before soaking (c) Before soaking, PANI-ZIF-8/50 PA (d) Before soaking, PANI-ZIF-8/100 PA (e) After soaking, 304SS (f) Polyaniline after soaking (g) After soaking, PANI-ZIF-8/50 PA (h) After soaking, PANI-ZIF-8/100 PA

**图 6.** (a) 浸泡前 304SS, (b) 浸泡前聚苯胺, (c) 浸泡前 PANI-ZIF-8/50 PA, (d) 浸泡前 PANI-ZIF-8/100 PA, (e) 浸泡后 304SS, (f) 浸泡后聚苯胺, (g) 浸泡后 PANI-ZIF-8/50 PA 和(h)浸泡后 PANI-ZIF-8/100 PA



### 3.5. 界面接触电阻测试

接触电阻是从接触点所产生的电阻,随着压力增加接触面积的增加逐渐降低。而测试接触电阻的目的是为了检测接触点是否受到其他薄膜层的影响而使电阻增加。但是由于接触面积小,接触点两端的电压过大会击穿薄膜,使薄膜受到破坏,影响结果的准确性。此外,过大的电流也可能导致接触区域发生微小的物理变化[32]。图7为裸304SS、聚苯胺、PANI-ZIF-8/50 PA和PANI-ZIF-8/100 PA的ICR曲线。裸304SS、聚苯胺、PANI-ZIF-8/50 PA和PANI-ZIF-8/100 PA的ICR值在1.4 MPa下分别为33.78、33.74、41.89和91.67  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。聚苯胺作为导电聚合物,对不锈钢的ICR影响不大。值得注意的是,PANI-ZIF-8/100 PA复合涂层的ICR高于304SS,且随着PA含量的增加,其接触电阻有所上升。因此,可以得出结论,ZIF-8/PA涂层的引入虽然会增强涂层的附着力,但并不是含量越多越好,反而会增大接触电阻,降低导电性,当ZIF-8与PA的比例为4:1时,耐腐蚀性最好,接触电阻最小,导电性最强。

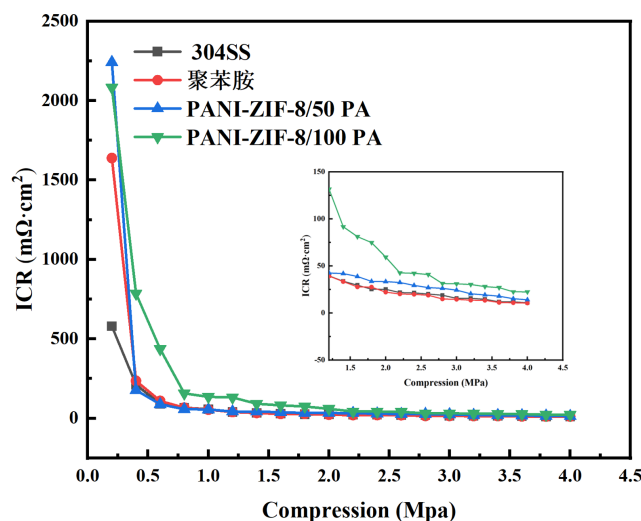


Figure 7. Interfacial contact resistance curves for different coatings

图7. 不同涂层的界面接触电阻曲线

## 4. 结论

本文采用三电极电化学沉积法制备了聚苯胺涂层,再通过化学氧化聚合法制备了ZIF-8/PA涂层,通过旋涂法将ZIF-8/PA涂覆在了聚苯胺层上,制备了PANI-ZIF-8/PA复合涂层。为了深入了解涂层的性质,通过多种表征方法,包括红外光谱、X射线衍射和扫描电子显微镜对涂层进行物理表征。通过红外光谱,确定了材料中存在的化学键类型及其结构,通过XRD测试确定了ZIF-8的晶体结构,而SEM则提供了关于涂层表面形貌和微观结构的详细信息。此外,通过电化学工作站进行动电位极化测试、长期浸泡测试,得出当ZIF-8与丙烯酸树脂的配比为4:1时获得的PANI-ZIF-8/PA复合涂层具有最佳性能,其腐蚀电位为94 mV,比不锈钢基体提高了416 mV,且在模仿PEMFC环境中表现出长期浸泡稳定性。在接触电阻测试中,PANI-ZIF-8/PA复合涂层在1.4 MPa下的ICR值为41.89  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,表现出良好的导电性。在水接触角测试中,PANI-ZIF-8/PA复合涂层进一步降低了聚苯胺的亲水性,从而增强了复合涂层的抗腐蚀性能。以上结论可证明PANI-ZIF-8/PA复合涂层具有良好的耐腐蚀能力的同时又具有优异的导电性,为设计开发导电聚合物耐蚀涂层提供了新的途径。

## 参考文献

- [1] Gupta, P., Toksha, B. and Rahaman, M. (2023) A Critical Review on Hydrogen Based Fuel Cell Technology and Applications. *The Chemical Record*, **24**, e202300295. <https://doi.org/10.1002/tcr.202300295>
- [2] Li, H., Zhang, H., Liu, W., Huang, J., Lu, K., Shi, J., *et al.* (2023) Experimental Demonstration of Photocatalytic Hydrogen Production in Series with a Hydrogen Fuel Cell. *Journal of Chemical Education*, **100**, 1404-1409. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c01158>
- [3] Andrade, T.S. and Thiringer, T. (2024) Low Platinum Fuel Cell as Enabler for the Hydrogen Fuel Cell Vehicle. *Journal of Power Sources*, **598**, Article ID: 234140. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234140>
- [4] Zhang, X., Li, H., Yang, J., Lei, Y., Wang, C., Wang, J., *et al.* (2021) Recent Advances in PT-Based Electrocatalysts for PEMFCs. *RSC Advances*, **11**, 13316-13328. <https://doi.org/10.1039/d0ra05468b>
- [5] Liu, J. and Zio, E. (2018) Prognostics of a Multistack PEMFC System with Multiagent Modeling. *Energy Science & Engineering*, **7**, 76-87. <https://doi.org/10.1002/ese3.254>
- [6] Asri, N.F., Husaini, T., Sulong, A.B., Majlan, E.H. and Daud, W.R.W. (2017) Coating of Stainless Steel and Titanium Bipolar Plates for Anticorrosion in PEMFC: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 9135-9148. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.241>
- [7] Mardle, P., Fernihough, O. and Du, S. (2018) Evaluation of the Scaffolding Effect of PT Nanowires Supported on Reduced Graphene Oxide in PEMFC Electrodes. *Coatings*, **8**, Article No. 48. <https://doi.org/10.3390/coatings8020048>
- [8] Witpathomwong, S., Okhawilai, M., Jubsilp, C., Karagiannidis, P. and Rimdusit, S. (2020) Highly Filled Graphite/Graphene/Carbon Nanotube in Polybenzoxazine Composites for Bipolar Plate in PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 30898-30910. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.006>
- [9] Choi, J., Eun Kang, H., Kim, D. and Soo Yoon, Y. (2024) A Comprehensive Review of Stainless-Steel Bipolar Plate Coatings and Their Role in Mitigating Corrosion in Aggressive Proton-Exchange Membrane Fuel Cells Environments. *Chemical Engineering Journal*, **493**, Article ID: 152662. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152662>
- [10] Liu, X., Zhang, Y., Shi, C., Dou, B. and Liu, M. (2024) Effect of DBSA-Doped PANI on the Corrosion Protection Performance of Go/Epoxy Coatings. *Materials and Corrosion*. <https://doi.org/10.1002/maco.202414308>
- [11] Meng, X., Hou, L., Jin, H., Li, W., Wang, S., Wang, Z., *et al.* (2023) Study on Corrosion Protection Properties of PANI/ZnO/Zn/Graphene Coating on Aluminum Alloy. *Diamond and Related Materials*, **136**, Article ID: 110067. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110067>
- [12] Diraki, A. and Omanovic, S. (2022) Smart PANI/Epoxy Anti-Corrosive Coating for Protection of Carbon Steel in Sea Water. *Progress in Organic Coatings*, **168**, Article ID: 106835. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106835>
- [13] Dong, Y., Yin, Y., Du, X., Liu, C. and Zhou, Q. (2022) Effect of MXene@PANI on the Self-Healing Property of Shape Memory-Assisted Coating. *Synthetic Metals*, **291**, Article ID: 117162. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117162>
- [14] Diraki, A. and Omanovic, S. (2022) Anticorrosive Properties of the Double-Layer PANI-(Graphene Oxide)/Epoxy Coating in Protecting Carbon Steel in Saltwater. *Journal of Coatings Technology and Research*, **20**, 995-1006. <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00719-6>
- [15] da Silva Ferreira, N., Bandeira, R.M., Nunes, M.S., de Sousa Marques, V., Vega, M.L., Hidalgo, A.A., *et al.* (2024) Anticorrosive Effect of Green Sulfonated PANI-Zn with Epoxy for the Corrosion Protection of Aluminum Alloy 6061-T651. *Progress in Organic Coatings*, **191**, Article ID: 108470. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108470>
- [16] Zor, S. and Ilmieva, N. (2018) Corrosion Behavior of PANI/Epoxy/Nano SnO<sub>2</sub> Polymeric Nanocomposite Coated Stainless Steel in 3.5 Wt% NaCl. *Polymer Composites*, **39**, E2415-E2425. <https://doi.org/10.1002/pc.24729>
- [17] Zhang, X., Li, B., Chen, T., Ke, X. and Xiao, R. (2023) Study on CePO<sub>4</sub> Modified PANI/RGO Composites to Enhance the Anti-Corrosion Property of Epoxy Resin. *Progress in Organic Coatings*, **178**, Article ID: 107472. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107472>
- [18] Kong, W., Yi, S., Sun, W., Xu, L., Jia, L., Yan, D., *et al.* (2022) Polyaniline-Decorated Carbon Fibers for Enhanced Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Performances of Epoxy Composites. *Materials & Design*, **217**, Article ID: 110658. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110658>
- [19] Liu, R., Liu, Y., Yong, Q., Xie, Z., Wu, L. and Zhong, C. (2023) Highly Corrosion-Resistant ZIF-8-Integrated Micro-Arc Oxidation Coating on Mg Alloy. *Surface and Coatings Technology*, **463**, Article ID: 129505. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129505>
- [20] Yin, X., Mu, P., Wang, Q. and Li, J. (2020) Superhydrophobic ZIF-8-Based Dual-Layer Coating for Enhanced Corrosion Protection of Mg Alloy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 35453-35463. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09497>
- [21] DeBerry, D.W. (1985) Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Elec-

- troactive Coating. *Journal of The Electrochemical Society*, **132**, 1022-1026. <https://doi.org/10.1149/1.2114008>
- [22] Karpakam, V., Kamaraj, K., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G. and Ramu, S. (2011) Electrosynthesis of Polyaniline-Molybdate Coating on Steel and Its Corrosion Protection Performance. *Electrochimica Acta*, **56**, 2165-2173. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.099>
- [23] Lu, W., Elsenbaumer, R.L. and Wessling, B. (1995) Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline. *Synthetic Metals*, **71**, 2163-2166. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)03204-j](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)03204-j)
- [24] Kamaraj, K., Siva, T., Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S. and Venkatachari, G. (2011) Synthesis of Oxalate Doped Polyaniline and Its Corrosion Protection Performance. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**, 465-471. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1354-3>
- [25] Beh, J.J., Lim, J.K., Ng, E.P. and Ooi, B.S. (2018) Synthesis and Size Control of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8): From the Perspective of Reaction Kinetics and Thermodynamics of Nucleation. *Materials Chemistry and Physics*, **216**, 393-401. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.022>
- [26] Wang, S. and Zhang, S. (2017) Study on the Structure Activity Relationship of ZIF-8 Synthesis and Thermal Stability. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **27**, 1317-1322. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0585-x>
- [27] Wang, Z., Huang, J., Guo, Z., Dong, X., Liu, Y., Wang, Y., *et al.* (2019) A Metal-Organic Framework Host for Highly Reversible Dendrite-Free Zinc Metal Anodes. *Joule*, **3**, 1289-1300. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.012>
- [28] Saliba, D., Ammar, M., Rammal, M., Al-Ghoul, M. and Hmadeh, M. (2018) Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 1812-1823. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11589>
- [29] Li, D., Lin, C., Batchelor-McAuley, C., Chen, L. and Compton, R.G. (2018) Tafel Analysis in Practice. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **826**, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.08.018>
- [30] Agbo, P. and Danilovic, N. (2019) An Algorithm for the Extraction of Tafel Slopes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 30252-30264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06820>
- [31] Fletcher, S. (2008) Tafel Slopes from First Principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**, 537-549. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0670-8>
- [32] Wang, X., Zhang, M., Hu, Q., Su, S., Fan, H., Wang, H., *et al.* (2022) Optimizing the Interfacial Potential Distribution to Mitigate High Transient Potential Induced Dissolution on C/Ti Coated Metal Bipolar Plates Used in PEMFCs. *Corrosion Science*, **208**, Article ID: 110686. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110686>