

金属双极板表面聚苯胺基防腐导电涂层的研究进展

印文静, 孙 慧

上海理工大学材料与化学学院, 上海

收稿日期: 2025年2月18日; 录用日期: 2025年5月23日; 发布日期: 2025年5月30日

摘 要

简单介绍了质子交换膜燃料电池(PEMFCs)中金属双极板(BPs)在酸性高温环境下易腐蚀的现象, 聚苯胺(PANI)作为防腐导电聚合物, 常应用于金属BPs表面; 介绍了PANI的四种防腐机制和导电机理; 同时, 汇总了研究纯PANI电导率的相关数据; 详细综述了近年来在BPs上对PANI基涂层的五种主要改性策略的研究进展; 汇总了金属BPs上改性PANI基涂层的耐腐蚀性、电导率、界面接触电阻性能和形貌; 最后, 对相应的优化措施进行了展望, 旨在为PANI基防腐导电涂层在BPs中的进一步应用提供指导。

关键词

金属双极板, 聚苯胺, 改性, 防腐, 导电

Research Progress of Polyaniline-Based Corrosion-Resistant Conductive Coatings on Metal Bipolar Plates

Wenjing Yin, Hui Sun

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Feb. 18th, 2025; accepted: May 23rd, 2025; published: May 30th, 2025

Abstract

A concise overview is provided regarding the corrosion behavior of metal bipolar plates (BPs) in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under acidic and elevated temperature conditions. Polyaniline (PANI), as an anticorrosive and conductive polymer, is commonly employed as a coating on metal BPs. The four primary corrosion protection mechanisms and the conductive mechanisms

of PANI are discussed. Additionally, a summary of the conductivity data for pure PANI is presented. A comprehensive review of recent advancements in five major modification strategies for PANI-based coatings on BPs is provided. This includes a synthesis of the corrosion resistance, conductivity, interfacial contact resistance (ICR), and morphology of modified PANI-based coatings on metal BPs. Finally, prospective optimization strategies are outlined, with the aim of guiding the further application of PANI-based anticorrosive and conductive coatings in BPs.

Keywords

Metal Bipolar Plates, Polyaniline, Modification, Corrosion Resistance, Conductivity

Copyright © 2025 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. 引言

在质子交换膜燃料电池(PEMFCs)的高温强酸环境下,金属双极板表面(BPs)会发生腐蚀,导致钝化层加厚,从而增加接触电阻并降低导电性[1],因此,需要进行有效的表面防护。聚苯胺(PANI)因其优异的耐腐蚀性、导电性及低廉的成本,常被应用于表面防护。美国能源部(US-DOE)为 BPs 设定了 2025 年技术目标:腐蚀电流密度(I_{corr})不超过 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,导电性大于 $100 \text{ S}/\text{cm}$,界面接触电阻(ICR)低于 $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [2]。

Gao 等[3]总结了 PANI 复合防腐涂料在不同领域的应用进展,其中简要介绍了其在金属 BPs 表面领域的防腐应用。Mao [4]总结了 PANI 基涂层在 PEMFCs 金属 BPs 表面应用的进展,详细讨论了不同改性策略对耐腐蚀性的提升。Bian [5]等补充了 PANI 双层涂层的复合改性方法,并从优化耐蚀性和导电性角度,比较了双层改性策略的优缺点。段等[6]介绍了电沉积方法制备的三种碳材料/PANI 复合涂层在金属 BPs 表面的应用,并对不同涂层材料的形貌进行了补充汇总。对于 BPs 上的 PANI 基涂层,耐腐蚀性和导电性是衡量其性能的主要指标。以往综述多集中于 PANI 基复合涂层的腐蚀数据分析和汇总,而同时涉及三个性能标准较为少见。此外,关于纯 PANI 涂层电导率的研究数据,鲜有文章进行汇总。

在现有文献基础上,补充了近年来关于纯 PANI 电导率的研究数据,汇总包括其电导率、制备方法和掺杂酸,这为进一步开发金属 BPs 上高电导率的 PANI 复合结构提供了参考;补充了 2023~2025 年五种改性 PANI 基涂层策略的最新研究成果;分析了其在同时提升耐腐蚀性和导电性方面的研究思路;此外,补充汇总了金属 BPs 上 PANI 基涂层的形貌与电导率数据;最后,为 PANI 基涂层在金属 BPs 防腐与导电方面的研究提供了有价值的参考方向。

2. 聚苯胺的防腐和导电机理

2.1. 防腐机理

PANI 的防腐机理仍存在争议,受基体金属、掺杂状态、氧化态、使用不同掺杂剂及 PANI 用量等因素的影响[3]。现有研究中,导电聚合物涂层的防腐蚀机制主要包括以下四种:

1) 阳极保护机理: Wessling [7] (见图 1(a))提出,在 PANI 存在的情况下, PANI 通过氧化还原反应促进金属表面氧化膜的形成,并维持金属表面的电位在钝化区。此时,金属表面电位保持平衡状态,避免了进一步腐蚀。

2) 阴极分离机理: Schauer 等[8] (见图 1(b))提出, PANI 涂层通过其优异的电子传导性和氧化还原特性, 有效实现阴阳极分离。在腐蚀过程中, PANI 通过电子转移调节金属表面电位, 减少金属溶解反应; 增加 OH⁻ 离子浓度, 抑制腐蚀产物积聚; 同时, 提供屏蔽作用, 阻止水、离子、氧气等腐蚀性物质进入。

3) 智能释放机理: 为了提升防腐性能, 研究人员常通过掺杂缓蚀剂(如磷酸衍生物[9]、吡啶衍生物[10]、钼酸盐[11]、氧化铈[12]等)改善 PANI 的防腐效果。当涂层发生裂纹时, 金属表面与溶液中的电解质接触, 进而与 PANI 发生电流耦合, 形成电化学回路, 从而加速金属腐蚀过程。在这些缺陷处, 金属的电化学溶解可通过还原 PANI 释放掺杂离子, 这些离子通常作为缓蚀剂, 帮助形成氧化物、氢氧化物或络合物, 延缓进一步的腐蚀反应。

4) 电场作用机理: 当金属与掺杂的半导体或导电聚合物接触时, 会产生电场, 该电场限制电子从金属流向氧化物质, 从而防止或降低腐蚀速率[13]。

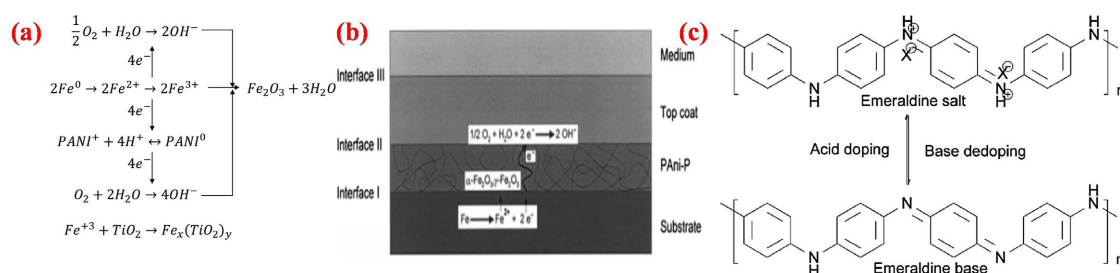


Figure 1. (a) Anodic protection mechanism [7]; (b) Cathodic separation mechanism [8]; (c) Chemical structure of PANI [3]
图 1. (a) 阳极保护机理[7]; (b) 阴极分离机理[8]; (c) PANI 的化学结构[3]

2.2. 导电机理

图 1(c)展示了 PANI 的化学结构, 氮原子与苯环共轭形成长链结构, 使电子能够在 PANI 链中自由流动, 从而赋予其导电性。PANI 根据氧化程度分为三种主要形态: 完全氧化($y = 0$)、完全还原($y = 1$)和中间态祖母绿碱(EB, $0 < y < 1$), 完全氧化和完全还原的 PANI 不导电。掺杂质子酸(X^-)后, PANI 由 EB 态转变为质子化祖母绿盐(ES), 氧化态增强, π 电子迁移能力提高, 电导率增加, 且氧化还原态可互转[3][14]。

目前, 纯 PANI 电导率的研究较少, 大多数集中于复合改性以提升其导电性能。然而, 在金属 BPs 涂层应用中, 导电性与耐腐蚀性同等重要。因此, 首先优化纯 PANI 的电导率再与其他材料复合改性, 以同时提升防腐与导电性能, 具有良好的研究价值。PANI 的电导率主要受掺杂程度、结晶度和氧化还原状态的影响[15]。有研究证明通过将聚合反应限制在两相边界的二维平面区域内, 界面诱导效应能够促进 PANI 分子链的有序排列, 从而合成高质量的 PANI [16]。Ballabio 等[17]通过“空气-表面活性剂辅助-水”界面对苯胺单体进行预排列组装, 后进行化学原位聚合。制得的薄膜掺杂程度($-NH^+$)高达 83.44%, 电导率为 93 S/cm。Kim 等[18]采用“固-液”界面聚合策略, 在非水溶液体系中制备了高分子量($M_n = 61,000$ g/mol)、更低邻位取代度和高结晶度的 PANI, 表现出比传统水相聚合更高的电导率(580 S/cm)。Zhang 等[19]通过“空气-表面活性剂辅助-水”界面聚合合成 PANI 薄膜, 其单晶畴尺寸达到 2.3 μm , 电导率为 23 S/cm。Zhu 等[20]利用无模板气体扩散策略, 在“空气-水”界面聚合形成长程有序的晶圆级纳米 PANI 薄膜, 电导率高达 109.05 S/cm。

除单体自下而上的聚合策略外, 不同的自下而上成膜方法可有效调控 PANI 的微观结构和形貌, 从而影响其导电性能。Chatterjee 等[21]采用 Langmuir-Blodgett (LB)技术、旋涂法和电沉积法对化学氧化聚合的 PANI 进行自上而下的溶液成膜处理, 电导率分别为 200.65 S/cm、183.77 S/cm 和 34.83 S/cm, 而未

经成膜技术优化的 PANI 仅为 1.13 S/cm。LB 技术通过在材料表面有序沉积亲水层，形成高度规整的分子排列，从而展现出最高的电导率。研究发现优化静电纺丝工艺可制备直径 370 nm、电导率高达 52.9 S/cm 的均质 PANI 纤维[22]。

研究还发现，纯 PANI 薄膜经二次酸掺杂后，掺杂程度提高，电导率成倍上升。Zhu [20]等将纯 PANI 蒸气掺杂 HCl (37%)时，电导率从 109.05 S/cm 提高到 250.65 S/cm，提升了 2 倍。Zhang [19]等将纯 PANI 蒸气掺杂 HCl (37%)时，电导率从 23 S/cm 提高到 160 S/cm，提升了 6.9 倍。Kim 等[23]对比不同二次掺杂酸种类和二次掺杂方法对纯 PANI 电导率的影响，使用对甲苯磺酸和薄膜掺杂法时，电导率从 0.16 S/cm 增加到 334 S/cm，提升了 2000 倍，验证了二次掺杂提高电导率的有效性。(表 1 总结了文献中报道的制备纯 PANI 电导率数据(>10⁻¹ S/cm)。

Table 1. Pure PANI conductivity
表 1. 纯 PANI 电导率

制备方法	电导率(S/cm) - 掺杂酸种类
界面聚合法	93-PA+HCl [17]、580-CSA [18]、23-HCl [19]、109.05-HCl [20]、35-HCl [24]
化学氧化聚合法	12.99-HCl [25]、5-H ₂ SO ₄ [2]、10.8-H ₂ SO ₄ [26]、0.63-DBSA [27]、0.182-DBSA [28]
电聚合法	6.3 × 10 ⁻⁴ -HCl [29]
LB 技术	200.65-SSA [21]
静电纺丝	52.9-H ₂ SO ₄ + HCl [22]

3. 聚苯胺涂层的改性及应用

PANI 基涂层需要具备适当的厚度、紧密的结构、良好的附着力和高电导率，以满足 BPs 的性能要求。因此，需要通过改性来改善其耐腐蚀性和导电性。常见的改性策略包括掺杂酸改性、高分子材料复合改性、碳纳米材料复合改性、过渡金属化合物纳米材料复合改性和双层涂层复合改性[4] [5]。接下来，将讨论这五种改性策略的研究进展，并对每种策略如何同时提升耐腐蚀性和导电性进行详细分析；同时，汇总了相关的性能和形貌特征(见表 2)。

Table 2. Summary of the performance and morphology of PANI-based coatings on BPs under five modification strategies
表 2. 五种改性策略下 PANI 基涂层 BPs 的性能和形貌总结

改性方法	基板	涂层材料	制备方法	测试环境	PDP (μA·cm ⁻²)	PSP (μA·cm ⁻²)	电导率 (S/cm)	ICR (mΩ·cm ²)	形貌	文献
掺杂酸	316	PANI (H ₂ SO ₄)	循环伏安	1 M H ₂ SO ₄ + 2 ppm HF, 70℃	0.443	0.8	/	0.816	图 2(a)	[30]
掺杂酸	316	PANI (H ₂ SO ₄)	恒流沉积	0.5 M H ₂ SO ₄ + 2 ppm HF, 80℃	0.093	0.23	/	/	图 2(b)	[31]
掺杂酸	304	PANI (SDBS)	恒流沉积	1 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M HCl	0.05	0.1	/	/	/	[32]
掺杂酸	304	PANI (PMA)	循环伏安	1 M H ₂ SO ₄	26.4	/	/	/	图 2(h)	[33]
高分子	303	PANI/Zn/Pr	喷枪喷涂	1 M H ₂ SO ₄	0.15	/	/	/	/	[34]
高分子	316	PANI/PDA /Ti ₄ O ₇	恒流沉积	1 M H ₂ SO ₄ + 2 ppm HF, 25℃	4.05	/	/	/	图 3(a, b)	[35]
碳材料	316	PANI/PCG	离心喷涂	PH=3, 80℃	0.88	1.89	124	10	图 4(a, b)	[36]
碳材料	316	PANI/CNTs	脉冲沉积	0.1 M H ₂ SO ₄ + 2 ppm HF, 80℃	0.5±0.02	1.89	/	151	图 4(c)	[37]

续表

碳材料	Al	PANI/CNTs	刷涂	1 M H ₂ SO ₄	0.18	/	3	/	图 4(e)	[38]
过渡金属	304	PANI/TiN	循环伏安	PH = 3, 80℃	0.29	0.4	/	32	图 4(f, g)	[39]
过渡金属	316	PANI/TiN	循环伏安	PH = 3, 80℃	<1.4	/	/	19.8	/	[40]
过渡金属	316	PANI/TNO	恒流沉积	1 M H ₂ SO ₄ , 25℃	12.9	<9	/	/	图 4(h)	[41]
双层	Cu	PPY-PANI (内 - 外)	循环伏安 + 恒流沉积	0.2 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M HCl + 3 ppm HF, 25℃	1.62	70	/	略>纯铜 基板	图 5(a, b)	[42]
双层	304	PPY-PANI (内 - 外)	恒流沉积 + 循环伏安	0.3 M HCl, 室温	48.7	PPY-PANI <PPY	/	300	/	[43]
双层	304	PPY-PANI (内 - 外)	恒流沉积 + 循环伏安	0.1 M H ₂ SO ₄ , 80℃	206	<1000	/	/	/	[44]
双层	316	CNTs-PANI (内 - 外)	气相沉积 + 循环伏安	1 mM H ₂ SO ₄ , 80℃	Min: SS with thin PANI	Min: SS with thin PANI (0.45)	/	/	图 5(c)	[45]
双层	316	Ti _{0.94} Nb _{0.06} O ₂ -PANI (内 - 外)	溶胶凝胶 + 恒流沉积	0.1 M H ₂ SO ₄ , 80℃	13.8	/	/	/	图 5(d)	[46]
双层	304	PANI/TiN- TiN (内 - 外)	循环伏安 + 恒流沉积	PH = 3, 80℃	<1.4	/	/	11.2	/	[40]
双层	316	PANI-AuNP (内 - 外)	循环伏安 + 循环伏安	PH = 2.75, 80℃	0.63	1.4	/	16.6	图 5(e, f)	[47]

3.1. 掺杂酸改性

当金属氧化时, PANI 会发生还原反应, 并伴随掺杂阴离子的释放或阳离子的掺入。离子传输显著影响导电聚合物涂层的耐腐蚀性能和电导率, 因此, 掺杂改性成为优化 PANI 涂层性能的有效策略。通过引入酸性阴离子掺杂可有效增强其共轭结构, 从而提升其电导率, 其中大分子有机阴离子掺杂改性涂层展现更优异的导电性能, 源于大分子有机阴离子促进了 PANI 分子链的延伸和调控, 使得 PANI 分子内和分子间的构象更有利于电子的转移, 使得聚合物的导电途径更加优化, 提高了 PANI 的导电性。涂层优异的防腐性能不仅源于高导电性的掺杂大分子有机阴离子的 PANI 通过可逆稳定的氧化还原反应在 CS 表面形成增强的钝化膜, 还与大分子尺寸物理屏障有关[28] [48]。

初期研究主要采用小分子无机阴离子(如盐酸(Cl⁻)、硝酸(NO₃⁻)、氢氟酸(F⁻)、(硫酸(SO₄²⁻))作为掺杂剂。例如, Le 等[30]通过循环伏安法在 316SS BPs 上制备 H₂SO₄ 掺杂的 PANI 涂层, 发现随着循环次数的增加, 涂层厚度提升, 孔隙率降低。图 2(a)所示, 经过 4 次循环制备的涂层较为致密, 从而显著增强了耐腐蚀性能。PANI 涂层表现出电流密度为 0.443 μA/cm² 和表面电阻为 816 mΩ·cm², 符合 BPs 材料的推荐值。Li 等[31]在 316SS BPs 上研究了恒电流沉积过程中 H₂SO₄ 浓度和电流密度对 PANI 涂层性能的影响, 发现减小电流密度有利于延长成核时间, 缓慢的成核过程有助于形成致密的 PANI 涂层(见图 2(b))。通过三元轮廓线分析, 研究表明增加 H₂SO₄ 浓度和降低电流密度有利于形成具有较好防腐能力的 PANI 涂层。PANI 涂层显著提高了腐蚀电位, 同时将腐蚀电流密度降低了四个数量级, 且在 12 小时暴露后其 Nyquist 图几乎无变化, 表明 H₂SO₄ 掺杂的 PANI 涂层能有效阻止腐蚀性物质的渗透。

除了掺杂小分子无机阴离子, 研究者们还尝试掺杂大分子有机阴离子(如磷钼酸(PMO^-)、对甲苯磺酸盐(p-TS^-)、十二烷基苯磺酸盐(DBS^-)和樟脑磺酸盐(CS^-)), 从而使导电聚合物涂层表现出更好的掺杂水平、耐腐蚀性和长期稳定性。Hu 等[28]采用化学氧化聚合法制备了 HCl 、 TSA 和 DBSA 掺杂的 PANI 涂层。对掺杂 PANI 的结构研究表明, 有机酸, 特别是掺杂 DBSA 的 PANI , 具有更好的质子化掺杂水平、电导率(见图 2(g))和结构致密性。表面形貌对比分析(见图 2(c~f))显示, 有机酸改善了 PANI 的规整性, 并减小了 PANI 的粒径。Ren 等[32]采用恒电流沉积法在 304SS BPs 上制备了 DBSA 掺杂的 PANI 涂层, 结果表明, PANI 涂层将腐蚀电位提高了约 +450 mV, 电化学阻抗谱(EIS)测试表明, 涂层后的 304SS 可以保持 50 天的初始阻抗特性, 证明该涂层具有长期高稳定性和显著的防腐效果。Gao 等[33]采用循环伏安法在 304SS BPs 上制备了磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)掺杂的 PANI 涂层, 结合磷酸(H_3PO_4)脱掺杂和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 再掺杂, 实现了快速无杂质、更致密的沉积(见图 2(h))。 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的存在促进了氧化物的生成, 这些氧化物不仅填充了涂层孔隙, 还形成了界面氧化层, 从而有效阻止了 304SS 在酸性介质中的腐蚀。

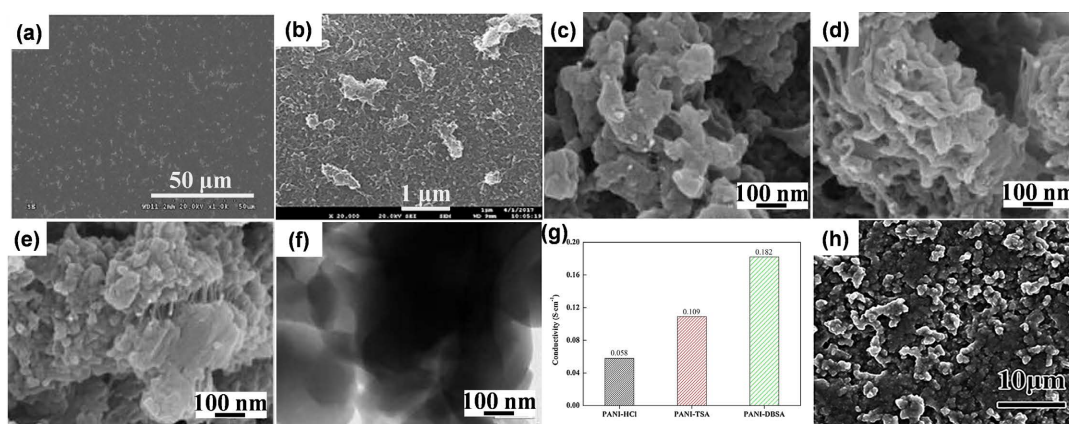


Figure 2. (a) Morphology of $\text{PANI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ coating [30]; (b) Morphology of $\text{PANI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ coating [31]; (c) Morphology of PANI/HCl coating [28]; (d) Morphology of PANI/TSA coating [28]; (e, f) Morphology and TEM image of PANI/DBSA coating [28]; (g) Conductivity of PANI powders doped with three different acids [28]; (h) Morphology of $\text{PANI}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ coating [33]

图 2. (a) $\text{PANI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 涂层形貌图像[30]; (b) $\text{PANI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 涂层形貌图像[31]; (c) PANI/HCl 涂层形貌图像[28]; (d) PANI/TSA 涂层形貌图像[28]; (e, f) PANI/DBSA 涂层形貌图像及其 TEM 图像[28]; (g) 分别掺杂三种酸的 PANI 粉末电导率[28]; (h) $\text{PANI}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 涂层形貌图像[33]

3.2. 高分子材料复合改性

近年来, 研究者将 PANI 与高分子材料复合制备功能涂层, 以优化性能并发挥协同优势。通过导电填料对高分子材料改性, 这一步骤旨在赋予高分子材料较好的电荷转移能力, 从而改善其导电性能。接着, 将改性后的高分子材料与 PANI 进行复合。这种复合策略不仅充分发挥了高分子材料优异的耐化学腐蚀性能, 还使其在改性后具备了较好的导电特性。因此, 通过该策略, 高分子材料改性 PANI 涂层能够同时满足 BPs 的耐腐蚀性和导电性要求, 为其在燃料电池等的应用提供了可行性。

例如, Deyab 等[34]在卟啉(Pr)大环结构中加入金属锌(Zn)后, 采用喷枪(Walther PILOT)在 303SS BPs 表面喷涂 $\text{PANI}/\text{Zn}/\text{Pr}$ 复合涂层, 构建了高效的涂层屏障。 Zn/Pr 的主要作用在于减少 PANI 结构中的孔隙, 提高防腐能力。此外, Zn/Pr 分子的导电特性源于 Zn 的引入和其大环芳香结构, 它的存在为 PANI 提供了额外的导电路径, 显著增强了电子在 $\text{PANI}/\text{Zn}/\text{Pr}$ 复合材料中的迁移率。Zhao 等[35]通过氧化钛(Ti_4O_7)改性聚多巴胺(PDA)后, 采用恒流沉积方法在 303SS BPs 上制备了 $\text{PANI}/\text{PDA}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 复合涂层。 Ti_4O_7 与 PDA 复合改性中, PDA 前驱体多巴胺(DA)分子结构中不稳定的儿茶酚基团能够与表面配位不足的位点

(如 Ti 原子)发生配位反应, 进而在聚合成 PDA 后与金属之间形成电荷转移配合物。此外, PDA 还有效解决了由于 Ti_4O_7 中大量不饱和钛导致的分散性较差的问题。在电沉积过程中, 通过在电解液中引入 PDA/ Ti_4O_7 , 对 PANI 进行复合改性, 所得涂层的腐蚀电流密度为 $2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm HF}$ 溶液中浸泡 200 h 后, 复合涂层仍表现出较高的稳定腐蚀电位和较低的腐蚀电流密度, 图 3(a, b)所示 PANI/PDA/ Ti_4O_7 复合涂层仍能保持相对致密的形貌, 表明该复合涂层具有优异的耐蚀性能和较长的使用寿命。

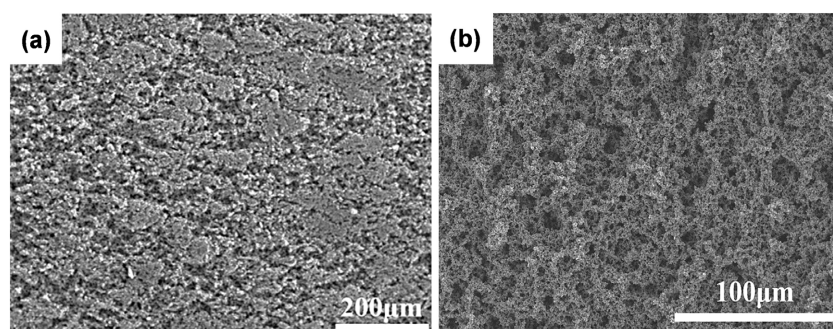


Figure 3. (a, b) Morphology of PANI/PDA/ Ti_4O_7 composite coating before and after immersion in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm HF}$ solution for 200 h [35]

图 3. (a, b) PANI/PDA/ Ti_4O_7 复合涂层及其在 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm HF}$ 溶液中浸泡 200 h 后的形貌图像[35]

3.3. 碳纳米材料复合改性

近年来, 以石墨烯(G)、碳纳米管(CNTs)、炭黑(CB)等为代表的碳纳米材料已被证实是提高 BPs 涂层耐腐蚀性和导电性的理想纳米材料。PANI 基碳材料复合涂层要达到高导电性要求, 通常需要较高的碳纳米材料含量。这就带来了碳材料的分散性、可加工性以及和 PANI 界面相容性等方面的挑战。在碳纳米材料上的功能化和接枝是改善涂层分散性以及和 PANI 良好相容性和界面键合所必需的, 研究碳纳米材料的表面功能对 PANI 复合涂层的成膜性能和导电性能起着更重要的作用[1] [2] [36]。

Qi 等人[36]首先对 G 进行对苯二胺和对氨基苯甲酸两次功能化处理(PCG)后, PANI 在 PCG 上原位聚合, 制备水性浆料, 采用离心喷涂法在 316SS BPs 上制备 PCG/PANI/CB 复合涂层。在该研究中, 通过化学合法法制备的掺杂聚苯乙烯磺酸的 PANI 表现出优异的水溶性、成膜性和可调节的掺杂度。进一步研究发现, 当 G 经过两步功能化处理后, 在 PCG 表面原位聚合 PANI 时, 两者之间的相容性、界面相互作用以及电荷转移得到了进一步增强。具体而言, 70% PCG/PANI 复合材料粉末通过原位聚合实现了高达 91 S/cm 的电导率, 这一数值是对氨基苯甲酸功能化的石墨烯(CG)/PANI 复合材料电导率的两倍以上。尽管如此, PCG 粉末本身的电导率为 169 S/cm , 低于 CG 粉末的 308 S/cm 。PCG/PANI 复合材料之所以具有高导电性, 主要归因于 PCG 与 PANI 之间良好的相容性, 以及 PANI 中极化子数量增加、结晶度提高及掺杂程度加深等因素共同作用的结果。这些改进促进了 PANI 导电性能的提升, 进而提高了整体复合材料的电导率。经离心喷涂成膜处理后, 70% PCG/PANI 复合涂层的电导率进一步提升至 111 S/cm 。在复合体系中加入第三相 CB, 纳米级 CB 能够在成膜过程中形成不规则形状的二次粒子, 这些粒子不仅填补了复合涂层中的微缺陷(见图 4(a))。还在平行排列的石墨烯层间(见图 4(b))提供了额外的电子通道, 复合涂层的电导率从 111 S/cm 增加到 124 S/cm , 同时界面接触电阻值也由 $88 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 显著降低至 $4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。然而, 由于水性涂层中含有氨基和磺酸基等亲水基团, 其耐腐蚀性能较差。但通过 EGDE 后处理后, 部分氨基被消耗掉, 使得腐蚀电流密度从 $4.37 \mu\text{A/cm}^2$ 降至 $0.88 \mu\text{A/cm}^2$, 而且对导电通路的影响并不明显。该三元复合涂层在三个关键性能指标上与金(Au)涂层[47]相当。

CNTs 在 BPs 上的性能同样具有重要的研究价值。Yu [37]等人采用脉冲电沉积方法在 316SS BPs 上制备了 PANI/CNTs 复合涂层。与常见的恒电流电沉积、恒电位电沉积和循环伏安电沉积方法相比, 脉冲电沉积法制备的 PANI 涂层(P-PANI)表面更加致密, 且在引入 CNTs 后, 孔隙缺陷进一步减少, 涂层的致密性增强(见图 4(c)), 腐蚀电流密度为 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。碳纳米管作为 PANI 生长的软模板, 显著促进了 PANI 的导电性能, 化学结构分析表明, 碳纳米管的引入显著提高了 PANI 的掺杂程度和结晶度。因此, 脉冲电沉积法被认为是一种有效的制备方法, 能够获得更加致密且具有更高导电性的 PANI 复合涂层。除了电沉积法外, Deyab [38]等人采用刷涂法简单在 Al BPs 上制备了 PANI/CNTs 复合涂层。研究表明, 加入导电填料 CNTs 可以显著提高复合涂层的导电性。随着 CNTs 浓度的增加, 当 CNTs 浓度为 0.8%时, 涂层致密性最好(见图 4(d)), 抑制效果最佳, 腐蚀电流密度为 $0.18 \text{ A}/\text{cm}^2$, PANI/CNTs 复合涂层的电导率为 $3 \text{ S}/\text{cm}$ 。

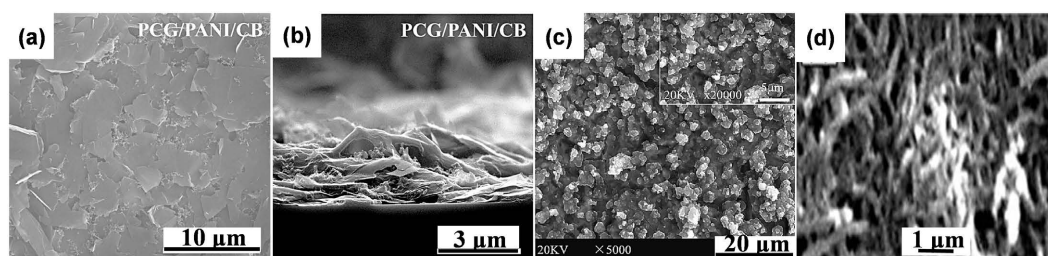


Figure 4. (a, b) Morphology of PCG/PANI/CB composite coating [36]; (c) Morphology of P-PANI/CNT coating [37]; (d) Morphology of PANI/CNTs composite coating [38]

图 4. (a, b) PCG/PANI/CB 复合涂层形貌图像[36]; (c) P-PANI/CNT 涂层形貌图像[37]; (d) PANI/CNTs 复合涂层形貌图像[38]

3.4. 过渡金属化合物纳米材料复合改性

与贵金属 Au [47]相比, 氮化钛(TiN)和二氧化钛(TiO_2)金属化合物也具有优异的耐腐蚀性和导电性, 具有降低涂层成本的潜力, 目前研究通过调控 PANI 初始共沉积的形核或后续生长过程, 从而显著改善涂层性能。

Sharma [39]等采用循环伏安法在 304SS BPs 上沉积了由不同浓度的 TiN 纳米颗粒负载的 PANI/TiN 复合涂层。研究表明, 涂层溶液中 TiN 的浓度通过调节 PANI 的沉积速率, 能够显著影响涂层的组成和厚度。具体而言, 当 TiN 浓度为 $0.5 \text{ g}/\text{L}$, 且进行了 5 次 CV 循环时, PANI/TiN 复合涂层十分致密, 且厚度可达 $10\sim 200 \text{ nm}$ (见图 5(a, b))。该涂层显著降低了腐蚀电流密度至 $0.29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 且复合 PANI/TiN_{0.5} 涂层的 ICR 值显著降低, 达到 $32 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。尽管该研究中获得的 ICR 值($32 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)略高于设定的 US-DOE 目标, 但结果表明, 未来研究中通过降低 PANI 浓度并提高 TiN 纳米颗粒浓度, ICR 值有望进一步降低。此外, 也有实验通过影响 PANI 沉积过程进而显著影响涂层的性能, Cooper 等[40]通过循环伏安法在 316SS BPs 上实现了苯胺的电聚合与 TiN NP 在 316 不锈钢表面的共沉积, 并探讨了不同循环时间对复合涂层 ICR 值的影响。研究表明, 随着循环时间的增加, TiN 的沉积量逐渐增加, 复合涂层的 ICR 值呈下降趋势, 并最终达到最小值。具体而言, 分析发现, 与未添加 TiN 的薄膜相比, 含有 TiN 的复合涂层表现出较低的 PANI 负载量。这是因为 TiN 占据了苯胺的成核位点, 在聚合过程中, 阳极表面上存在大量苯胺的氧化产物(如正电荷的物质), TiN 的偶极子促进其沉积在这些位置, 从而可能抑制了苯胺的成核。引入 TiN 后, PANI 的成核数量减少, 导致 PANI 在阳极上的负载量下降, 并随着 TiN 负载从而使复合涂层的 ICR 值降低至最小值。值得注意的是, PANI 与 TiN 复合对于没有负载 TiN 涂层的腐蚀性能没有产生负面影响。

TiO_2 作为半导体, 随着添加量增多会导致较差的电子导电性, 这限制了其在 BPs 涂料中的应用。为了改善这一问题, Wang [41] 等人首先使用过渡金属铌(Nb)改性 TiO_2 纤维(TNO), 透射电镜(TEM)显示 Nb 掺入 TiO_2 晶格引起畸变和尺寸减小(见图 5(c)), 其表现出良好的室温导电性和高化学稳定性, 随后采用恒流法在 316SS BPs 上制备了 TNO 改性 PANI 复合涂层。涂层较为致密(见图 5(d)), 使得 I_{corr} 比 PANI 涂层小一个数量级, EIS 结果表明, 两种涂层均表现出有效的屏障扩散行为。与 PANI 涂层相比, 复合涂层通过增强的物理阻隔效应和阳极钝化效应, 为 BPs 提供了优异的防腐性能。

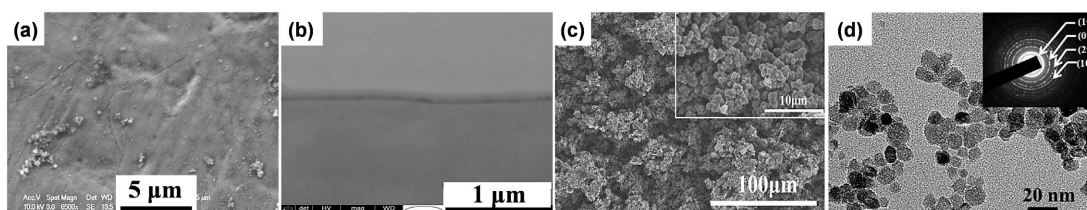


Figure 5. (a, b) Morphology of PANI/TiN composite coating [39]; (c, d) TEM image of TNO and morphology of PANI/TNO composite coating [41]

图 5. (a, b) PANI/TiN 复合涂层形貌图像[39]; (c, d) TNO 的 TEM 图像和 PANI/TNO 复合涂层形貌图像[41]

3.5. 双层涂层复合改性

双层涂层策略已被广泛认可为提升 BPs 涂层防腐和导电性能的有效途径。一方面, 双层涂层能够显著增强物理阻隔效应, 从而有效延缓腐蚀介质的渗透; 另一方面, 内层与外层的协同作用可以弥补单层涂层的不足[5]。例如, 导电高分子材料如聚吡咯(PPy)和 PANI 因其优异的导电性与耐蚀性能, 成为 BPs 双层涂层研究的热点[42] [43] [44]。然而, 由于 PPy 涂层在 BPs 表面存在类似“花椰菜”结构的缺陷(见图 6(a)), 其耐蚀性能受到一定限制。为解决这一问题, 已有研究通过在 PPy 涂层上叠加 PANI 涂层以修复结构缺陷(见图 6(b)), 从而有效延缓腐蚀介质的渗透。然而, 表 2 所示, 这类电聚合导电聚合物双层涂层的 ICR 较高, 可推测其电导率较低, 限制了其进一步应用。

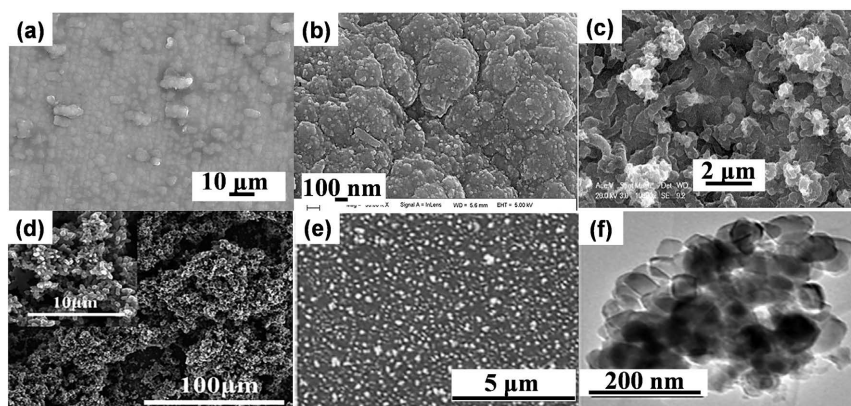


Figure 6. (a, b) Morphology of PPy coating and PPy-PANI bilayer coating [42]; (c) Morphology of CNTs-PANI bilayer coating [45]; (d) Morphology of $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ -PANI bilayer coating [46]; (e, f) Morphology and TEM image of PANI-AuNPs bilayer coating [47]

图 6. (a, b) PPy 涂层及 PPy-PANI 双层涂层形貌图像[42]; (c) CNTs-PANI 双层涂层形貌图像[45]; (d) $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ -PANI 双层涂层形貌图像[46]; (e, f) PANI-AuNPs 双层涂层形貌图像及其 TEM 图像[47]

为了克服这一局限性, 研究者进一步探索将 BPs 上内层涂层替换为高导电性材料(如 CNTs [45]和 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ [46])的可能性。该双层组合在耐蚀性能上展现出优异的阻隔效果, 并具有致密的表面形貌。

(见图 6(c, d))。然而, 尽管文中未提及 ICR 和电导率, 但根据上文电聚合 PANI 存在 ICR 偏高的局限性, 这可能限制了此类设计在综合性能上的提升。因此, 另一类研究提出了一种新型结构设计, 通过先制备 PANI 作为内层, 再利用贵金属 Au 材料制备超高导电性的外层。Zhang 等人[47]在通过循环伏安法制备的 PANI 涂层上, 进一步电沉积金纳米颗粒(AuNPs), 在 316SS BPs 上制备 PANI-AuNPs 复合双层涂层。经过 AuNPs 修饰后, 复合涂层的 ICR 值显著降低。此外, 复合涂层的腐蚀电位从 0.22 V 显著正移至 0.61 V, 这主要归因于 AuNPs 的优异化学稳定性以及其有效减少涂层孔隙缺陷的作用(见图 6(e))。PANI 的多孔结构允许 AuNPs 电解质渗透, 并且 AuNPs 的成核和生长优先发生在聚合物基体或聚合物/电解质界面内的微孔和针孔, 从而降低涂层的孔隙度。TEM 图像(见图 6(f))显示了非晶 PANI 与方块状 AuNPs 的紧密粒子簇。这些结果表明, 贵金属纳米材料的引入能够有效提高复合涂层的导电性和耐腐蚀性。然而, 贵金属纳米材料的稀缺性和高成本不利于大规模使用, 亟需寻找替代品。还有研究采用类似结构设计, 通过先制备 PANI/TiN 复合涂层作为内层, 再利用 TiN 材料制备超高导电性的外层[40]。表 2 性能结果表明, 这种双层涂层设计有效整合了内外层的优势, ICR 值几乎接近 $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 同时进一步增强了涂层的整体耐蚀性能, 为双层涂层的性能优化提供了新的研究方向。

4. 结论与展望

掺杂改性是一种简便易行的方法, 可以有效延缓 PANI 涂层的脱掺杂过程, 提高涂层的导电性和致密性。高分子复合材料、碳纳米材料复合改性和过渡金属化合物纳米材料复合改性不仅可以增强 PANI 涂层的致密性和导电性, 还可以改善涂层与基体之间的附着力。双层涂层复合改性是延长腐蚀介质扩散路径和克服单层 PANI 涂层问题的有效途径。目前涂层改性处理技术已经取得了很好的效果。最后对 PANI 基涂层在 PEMFC 中的优化措施进行了展望。

1. PANI 基单层复合涂层中, 通过掺杂水溶性聚合物可显著提高其水分散性 PANI, 促进二次加工成膜。同时, 与导电填料的相容性、界面相互作用以及电荷转移效率是决定复合涂层性能的关键。为实现优异的协同效应, 需对导电填料进行改性接枝以优化与 PANI 的相互作用。此外, 对于加入其他少量导电填料以提供额外导电通路, 或通过后处理提升耐腐蚀性, 制备多元复合涂层也是有效的优化策略。

2. PANI 基双层涂层中, 内外层之间的作用机制多依赖物理作用, 电荷可以在层间转移。然而, 在长时间的耐腐蚀过程中, 这种物理作用可能更容易被破坏, 从而导致电路路径的中断, 进而可能导致涂层性能急剧恶化。因此, 优化内外层之间的相互作用, 以确保长期稳定性能, 是一个值得研究的课题。

3. 对于掺杂酸改性 PANI 涂层或引入高分子或两种纳米材料改性的 PANI 基复合涂层或 PANI 基双层复合涂层, 其耐蚀性能得到了很大的优化, 但关于导电性和 ICR 的研究仍较为匮乏, 同时满足三项关键性能的涂层鲜有报道。报道中尽管与之复合的材料电导率较强, 但其 ICR 仍然较高, 这可能是由于 PANI 电导率偏低的局限性所致。因此, 提出一种不依赖大量导电第二项填入以弥补电性能不足的方法至关重要, 该方法应侧重于优化 PANI 本身的结构特点。表 1 对纯 PANI 电导率的总结, 有利于参考制备更高电导率的 PANI 以提升复合材料的电导率。

当前涂层评价方法尚未统一。表格总结显示, PSP 和 PDP 的测试条件存在差异, 导致不同涂层性能的比较存在困难。因此, 建立统一的性能评估体系对于 PEMFCs 的发展至关重要。

参考文献

- [1] Guo, F. and Li, J. (2024) Facile Production of Graphene-Based Ternary Composite Coatings on Metallic Bipolar Plates. *Applied Surface Science*, **669**, Article 160360. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160360>
- [2] 郭福成, 李静. 石墨烯基聚合物复合涂层及湿法涂覆在金属双极板领域的应用进展[J]. 广州化学, 2024, 49(3): 25-30.

- [3] Gao, F., Mu, J., Bi, Z., Wang, S. and Li, Z. (2021) Recent Advances of Polyaniline Composites in Anticorrosive Coatings: A Review. *Progress in Organic Coatings*, **151**, Article 106071. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106071>
- [4] 毛韬博, 栾伟玲, 付青青. 聚苯胺基涂层在质子交换膜燃料电池金属双极板上的应用进展[J]. 化工进展, 2021, 40(7): 3826-3836.
- [5] Bian, H., Li, C., Peng, H., Jiang, L., Ma, Y., Gu, J., *et al.* (2024) Recent Advances in Conducting Polymer Coatings for Metal Bipolar Plates in PEMFC. *Progress in Organic Coatings*, **192**, Article 108502. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108502>
- [6] 段育连, 李静. 电沉积法制备三种碳材料/导电聚合物复合涂层在金属双极板表面的应用进展[J]. 广州化学, 2024, 49(5): 29-36.
- [7] Wessling, B. (1997) Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals. *Synthetic Metals*, **85**, 1313-1318. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(97\)80254-8](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(97)80254-8)
- [8] Schauer, T., Joos, A., Dulog, L. and Eisenbach, C.D. (1998) Protection of Iron against Corrosion with Polyaniline Primers. *Progress in Organic Coatings*, **33**, 20-27. [https://doi.org/10.1016/s0300-9440\(97\)00123-9](https://doi.org/10.1016/s0300-9440(97)00123-9)
- [9] Lv, Z., Ren, K., Liu, T., Zhao, Y., Zhang, Z. and Li, G. (2023) Design Polyaniline/ α -Zirconium Phosphate Composites for Achieving Self-Healing Anti-Corrosion of Carbon Steel. *Nanomaterials*, **14**, Article 76. <https://doi.org/10.3390/nano14010076>
- [10] Bao, B., Wu, J., Liu, H., Xue, M., He, J., Ren, H., *et al.* (2024) New Type of Tri-Pyridyl Inhibitor-Loaded Polyaniline Nanospheres for Durable Protection Anticorrosion Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, **141**, e55420. <https://doi.org/10.1002/app.55420>
- [11] Jalali, H., Eslami-Farsani, R. and Ramezanzadeh, B. (2023) Molybdate-Doped Sulfonated-Polyaniline (SPni.Mo) Grafted CNT Nano-Particles for Fabrication of a Dual-Functional Epoxy Composite Coating with Durable Corrosion Resistance Function. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **677**, Article 132433. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132433>
- [12] Lei, Y., Qiu, Z., Tan, N., Du, H., Li, D., Liu, J., *et al.* (2020) Polyaniline/CeO₂ Nanocomposites as Corrosion Inhibitors for Improving the Corrosive Performance of Epoxy Coating on Carbon Steel in 3.5% NaCl Solution. *Progress in Organic Coatings*, **139**, Article 105430. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105430>
- [13] Deshpande, P.P., Jadhav, N.G., Gelling, V.J. and Sazou, D. (2014) Conducting Polymers for Corrosion Protection: A Review. *Journal of Coatings Technology and Research*, **11**, 473-494. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9586-7>
- [14] Liu, R., Jia, Q., Zhang, B., Lai, Z. and Chen, L. (2022) Protective Coatings for Metal Bipolar Plates of Fuel Cells: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 22915-22937. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.078>
- [15] Yang, Y., Chen, S. and Xu, L. (2011) Enhanced Conductivity of Polyaniline by Conjugated Crosslinking. *Macromolecular Rapid Communications*, **32**, 593-597. <https://doi.org/10.1002/marc.201000806>
- [16] Wang, H., Wu, Q., Fu, H., Wu, L. and Feng, X. (2022) Controlled Growth of Organic 2D Layered Material Thin Films via Interfacial Methods. *Chemical Communications*, **58**, 12384-12398. <https://doi.org/10.1039/d2cc03941a>
- [17] Ballabio, M., Zhang, T., Chen, C., Zhang, P., Liao, Z., Hamsch, M., *et al.* (2021) Band-Like Charge Transport in Phytic Acid-Doped Polyaniline Thin Films. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article 2105184. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105184>
- [18] Kim, C., Oh, W. and Park, J. (2016) Solid/Liquid Interfacial Synthesis of High Conductivity Polyaniline. *RSC Advances*, **6**, 82721-82725. <https://doi.org/10.1039/c6ra18045k>
- [19] Zhang, T., Qi, H., Liao, Z., Horev, Y.D., Panes-Ruiz, L.A., Petkov, P.S., *et al.* (2019) Engineering Crystalline Quasi-Two-Dimensional Polyaniline Thin Film with Enhanced Electrical and Chemiresistive Sensing Performances. *Nature Communications*, **10**, Article No. 4225. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11921-3>
- [20] Zhu, C., Dong, X., Guo, C., Huo, L., Gao, S., Zheng, Z., *et al.* (2022) Template-Free Synthesis of a Wafer-Sized Polyaniline Nanoscale Film with High Electrical Conductivity for Trace Ammonia Gas Sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 12150-12156. <https://doi.org/10.1039/d2ta01825j>
- [21] Chatterjee, K., Dhara, P., Ganguly, S., Kargupta, K. and Banerjee, D. (2013) Morphology Dependent Ammonia Sensing with 5-Sulfosalicylic Acid Doped Nanostructured Polyaniline Synthesized by Several Routes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **181**, 544-550. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.042>
- [22] Wang, X., Yu, G., Zhang, J., Yu, M., Ramakrishna, S. and Long, Y. (2021) Conductive Polymer Ultrafine Fibers via Electrospinning: Preparation, Physical Properties and Applications. *Progress in Materials Science*, **115**, Article 100704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704>
- [23] Kim, Y., Nguyen, H. and Kinlen, P. (2021) Secondary Dopants of Electrically Conducting Polyanilines. *Polymers*, **13**, Article 2904. <https://doi.org/10.3390/polym13172904>
- [24] Choi, I.Y., Lee, J., Ahn, H., Lee, J., Choi, H.C. and Park, M.J. (2015) High-Conductivity Two-Dimensional Polyaniline

- Nanosheets Developed on Ice Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 10497-10501. <https://doi.org/10.1002/anie.201503332>
- [25] Dominic, J., David, T., Vanaja, A. and Satheesh Kumar, K.K. (2016) Effect of LiCl on Conductivity of Polyaniline Synthesized via *In-Situ* Chemical Oxidative Method. *European Polymer Journal*, **85**, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.028>
- [26] Bednarczyk, K., Matysiak, W., Tański, T., Janeczek, H., Schab-Balcerzak, E. and Libera, M. (2021) Effect of Polyaniline Content and Protonating Dopants on Electroconductive Composites. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 7487. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86950-4>
- [27] Nazari, H. and Arefinia, R. (2019) An Investigation into the Relationship between the Electrical Conductivity and Particle Size of Polyaniline in Nano Scale. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **24**, 178-190. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2018.1564128>
- [28] Hu, C., Li, T., Yin, H., Hu, L., Tang, J. and Ren, K. (2021) Preparation and Corrosion Protection of Three Different Acids Doped Polyaniline/Epoxy Resin Composite Coatings on Carbon Steel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **612**, Article 126069. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126069>
- [29] Bhadra, S., Singha, N.K. and Khastgir, D. (2007) Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 1900-1904. <https://doi.org/10.1002/app.25867>
- [30] Le, D.P., Yoo, Y.H., Kim, J.G., Cho, S.M. and Son, Y.K. (2009) Corrosion Characteristics of Polyaniline-Coated 316L Stainless Steel in Sulphuric Acid Containing Fluoride. *Corrosion Science*, **51**, 330-338. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.028>
- [31] Li, P., Ding, X., Yang, Z., Chen, M., Wang, M. and Wang, X. (2018) Electrochemical Synthesis and Characterization of Polyaniline-Coated PEMFC Metal Bipolar Plates with Improved Corrosion Resistance. *Ionics*, **24**, 1129-1137. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2274-8>
- [32] Ren, Y.J., Chen, J. and Zeng, C.L. (2010) Corrosion Protection of Type 304 Stainless Steel Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells by Doped Polyaniline Coating. *Journal of Power Sources*, **195**, 1914-1919. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.003>
- [33] Gao, Y., Syed, J.A., Lu, H. and Meng, X. (2016) Anti-Corrosive Performance of Electropolymerized Phosphomolybdic Acid Doped PANI Coating on 304SS. *Applied Surface Science*, **360**, 389-397. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.029>
- [34] Deyab, M.A. and Mele, G. (2020) Stainless Steel Bipolar Plate Coated with Polyaniline/Zn-Porphyrin Composites Coatings for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 3277. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60288-9>
- [35] Zhao, T., Chen, Z., Yi, X., Huang, E. and Wang, Y. (2024) Functionalized Modified Ti₄O₇ Polyaniline Coating for 316SS Bipolar Plate in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Polymers*, **16**, Article 2592. <https://doi.org/10.3390/polym16182592>
- [36] Qi, Y., Cui, J., Guo, F. and Li, J. (2024) Graphene/Polyaniline Waterborne Composite Coatings for Metallic Bipolar Plates. *Progress in Organic Coatings*, **197**, Article 108829. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108829>
- [37] Yu, H., Guo, Q., Wang, C., Cao, G. and Liu, Y. (2023) Preparation and Performance of PANI/CNTs Composite Coating on 316 Stainless Steel Bipolar Plates by Pulsed Electrodeposition. *Progress in Organic Coatings*, **182**, Article 107611. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107611>
- [38] Deyab, M.A. (2014) Corrosion Protection of Aluminum Bipolar Plates with Polyaniline Coating Containing Carbon Nanotubes in Acidic Medium Inside the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **268**, 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.021>
- [39] Sharma, S., Zhang, K., Gupta, G. and Santamaria, D. (2017) Exploring Pani-Tin Nanoparticle Coatings in a PEFC Environment: Enhancing Corrosion Resistance and Conductivity of Stainless Steel Bipolar Plates. *Energies*, **10**, Article 1152. <https://doi.org/10.3390/en10081152>
- [40] Cooper, L. and El-Kharouf, A. (2020) Titanium Nitride Polyaniline Bilayer Coating for Metallic Bipolar Plates Used in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells*, **20**, 453-460. <https://doi.org/10.1002/fuce.201900200>
- [41] Wang, Y., Zhang, S., Wang, P., Lu, Z., Chen, S. and Wang, L. (2019) Synthesis and Corrosion Protection of Nb Doped TiO₂ Nanopowders Modified Polyaniline Coating on 316 Stainless Steel Bipolar Plates for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Progress in Organic Coatings*, **137**, Article 105327. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105327>
- [42] Pan, T.J., Zuo, X.W., Wang, T., Hu, J., Chen, Z.D. and Ren, Y.J. (2016) Electrodeposited Conductive Polypyrrole/Polyaniline Composite Film for the Corrosion Protection of Copper Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **302**, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.027>
- [43] Ren, Y.J., Chen, J., Zeng, C.L., Li, C. and He, J.J. (2016) Electrochemical Corrosion Characteristics of Conducting

- Polypyrrole/Polyaniline Coatings in Simulated Environments of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 8542-8549. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.184>
- [44] Ren, Y.J. and Zeng, C.L. (2008) Effect of Conducting Composite Polypyrrole/Polyaniline Coatings on the Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **182**, 524-530. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.056>
- [45] Hashempour, M., Sharma, S., Gonzalez, D., Vincenzo, A. and Bestetti, M. (2014) The Effect of Electrodeposited PANI on Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel Coated by CVD Grown MWCNTs under PEMFC Bipolar Plate Working Condition. *ECS Transactions*, **63**, 261-276. <https://doi.org/10.1149/06301.0261ecst>
- [46] Wang, Y., Zhang, S., Lu, Z., Wang, P., Ji, X. and Li, W. (2018) Preparation and Performance of Electrically Conductive Nb-Doped TiO₂/Polyaniline Bilayer Coating for 316L Stainless Steel Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *RSC Advances*, **8**, 19426-19431. <https://doi.org/10.1039/c8ra02161a>
- [47] Zhang, K. and Sharma, S. (2016) Site-Selective, Low-Loading, Au Nanoparticle-Polyaniline Hybrid Coatings with Enhanced Corrosion Resistance and Conductivity for Fuel Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 277-286. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01504>
- [48] Nautiyal, A., Cook, J.E. and Zhang, X. (2019) Tunable Electrochemical Performance of Polyaniline Coating via Facile Ion Exchanges. *Progress in Organic Coatings*, **136**, Article 105309. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105309>