

$C_{19}H_{42}NBr$ 对电合成氧化钴/聚苯胺复合膜 腐蚀性能的影响

郝建军^a, 牟世辉^b

(沈阳理工大学 a.环境与化学工程学院 b.材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 研究电化学合成氧化钴/聚苯胺复合膜时, 添加剂十六烷基三甲基溴化铵 ($C_{19}H_{42}NBr$) 的含量对氧化钴/聚苯胺复合膜微观形貌及耐腐蚀性能的影响。**方法** 在硫酸钴-硫酸混合液与苯胺-硫酸混合液按照体积比 1 : 1 配制的电解液中, 采用恒电位法合成氧化钴/聚苯胺复合膜, 添加不同量的 $C_{19}H_{42}NBr$, 获得不同耐蚀性的氧化钴/聚苯胺复合膜。采用电化学测试技术, 结合扫描电镜、X 射线衍射仪和加速腐蚀试验等方法对膜层的耐腐蚀性能进行分析。**结果** 恒电位法合成的氧化钴/聚苯胺复合膜中, 氧化钴以晶体形式存在。随着 $C_{19}H_{42}NBr$ 添加量的增加, 膜层的微观形貌由不致密、不规则的片状形貌逐渐变为均匀、致密、规则的片状形貌, 再变为带有裂纹的整体片状形貌。未添加 $C_{19}H_{42}NBr$ 得到的氧化钴/聚苯胺复合膜的自腐蚀电流密度为 $4.742 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电位为 -0.46 V 。添加 0.3 g/L 的 $C_{19}H_{42}NBr$ 后, 试样的自腐蚀电流密度为 $2.622 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电位为 -0.069 V , $10\% \text{ HCl}$ 点滴腐蚀时间达 483 s , 中性盐雾实验 56 h 未见锈蚀。随着 $C_{19}H_{42}NBr$ 添加量的增加, 试样耐蚀性先提高后降低。**结论** $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入对电化学合成氧化钴/聚苯胺复合膜的作用明显, 对复合膜的微观形貌及耐蚀性有很大的影响。

关键词: 恒电位法; 氧化钴; 耐蚀性; 聚苯胺; 十六烷基三甲基溴化铵; 复合膜

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0214-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.031

Effects of $C_{19}H_{42}NBr$ on Corrosion Resistance of Electro-synthesized Cobalt Oxide/Polyaniline Composite Coatings

HAO Jian-jun^a, MU Shi-hui^b

(a.School of Environmental and Chemical Engineering, b.School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of additive hexadecyl trimethyl ammonium bromide ($C_{19}H_{42}NBr$) content on microstructure and corrosion resistance of cobalt oxide/polyaniline composite coatings during electrochemical synthesis of the coatings. The cobalt oxide/polyaniline composite coatings were synthesized in constant potential method in the electrolyte containing cobalt sulfate-sulfuric acid mixture and aniline-sulphuric acid mixture with volume ratio 1 : 1. The cobalt oxide/polyaniline composite coatings of different corrosion resistance were obtained by adding different amount of $C_{19}H_{42}NBr$ in the electrolyte. Corrosion resistance of the composite coatings was analyzed by combining electrochemical testing technology, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer and accelerated corrosion test. The cobalt oxide existed in the

收稿日期: 2018-01-20; 修订日期: 2018-03-25

Received: 2018-01-20; Revised: 2018-03-25

作者简介: 郝建军 (1970—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属表面处理和功能材料。

Biography: HAO Jian-jun (1970—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal surface treatment and functional materials.

form of crystal in the cobalt oxide/polyaniline composite coatings which were synthesized in constant potential method. With the increase of addition amount $C_{19}H_{42}NBr$, microstructure of coatings was changed from irregular thin lamellar morphology into uniform dense lamellar morphology, and then into cracked overall lamellar morphology. Self-corrosion current density of the $C_{19}H_{42}NBr$ -free composite coatings was $4.742 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, and self-corrosion potential was -0.46 V . After 0.3 g/L $C_{19}H_{42}NBr$ was added, self-corrosion current density of the samples was $2.622 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, corrosion potential was -0.069 V , corrosion time of 10% HCl drop reached 483 s, and no rust was observed after neutral 56 h salt spray test. Addition of $C_{19}H_{42}NBr$ has obvious effects on electrochemical synthesis of cobalt oxide/polyaniline composite coatings, and significant effects on microstructure and corrosion resistance of the composite coatings.

KEY WORDS: constant potential method; cobalt oxide; corrosion resistance; polyaniline; cetyl trimethyl ammonium bromide; composite

聚苯胺 (PANI) 是一种高分子合成材料, 具有良好的化学稳定性、电化学可逆性和独特的掺杂现象, 还具有制备原料易得等优点, 因而被广泛应用于隐身材料、抗静电材料、超级电容器和防腐材料等方面^[1-4]。其中无机材料与聚苯胺的复合处理能够降低聚苯胺分子链之间的相互作用, 使复合物的化学稳定性、耐热性、机械性能、导电能力有所改善。无机材料与聚苯胺复合的协同作用还会使材料产生光电转换、光电催化、热电等新特性, 从而日益引人注目。目前利用无机材料对聚苯胺复合改性作为防腐蚀材料已经开展了许多研究, 如在合成聚苯胺的过程中进行金属离子 (Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等) 或氧化物 (如 ZnO 、 MnO_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等) 的掺杂, 均能提高聚苯胺处理膜的耐腐蚀性能^[5-8], 但是获得的复合材料的耐蚀性以及膜层的外观状态均不理想。PANI 复合材料的制备方法包括原位聚合法、化学氧化合成法和电化学聚合方法等^[9-11], 电化学合成法因具有聚合时间短、设备简单、反应条件温和、产品纯度高等特点而被关注^[12-13]。

为进一步提高聚苯胺复合材料的耐腐蚀性能, 获得致密平整的复合膜, 本文采用电化学合成方法制备了氧化钴/聚苯胺复合材料, 主要研究了在苯胺-硫酸和硫酸钴-硫酸构成的电解液中, 添加剂十六烷基三甲基溴化铵 ($C_{19}H_{42}NBr$) 的加入对电合成氧化钴/聚苯胺复合膜耐腐蚀性能的影响规律。

1 实验方法

实验材料为 201 不锈钢, 规格为 $100 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。实验处理流程为: 不锈钢打磨抛光→化学除油 ($NaOH$ 3 g/L, $NaCO_3$ 8 g/L, OP-10 适量, $80 \sim 85^\circ\text{C}$, 2~3 min)→热水洗 ($50 \sim 60^\circ\text{C}$)→水洗→不锈钢刻蚀 (HCl 210 g/L, HNO_3 200 g/L, $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 20 g/L, HF 200 g/L, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 10 g/L, 85°C , 3 min)→水洗→除挂灰 (HNO_3 25 mL/L, H_2O_2 20 mL/L, 常温, 40 s)→水洗→酸洗活化 (HNO_3 12 mL/L, 常温, 3 min)→水洗→电化

学合成聚苯胺/氧化钴 (聚合电位 3 V, 聚合时间 10 min, 聚合温度 25°C , pH 值 1.5~2.0)→水洗→吹干。试验中化学试剂均为分析纯, 苯胺经二次蒸馏后使用。采用恒电位法合成聚苯胺/氧化钴复合膜, 电解液为 1.0 mol/L H_2SO_4 和 0.4 mol/L 苯胺的混合液与 0.5 mol/L H_2SO_4 和 0.1 mol/L 硫酸钴混合液按照体积比 1:1 比例混合, 加入添加剂配制而成。

采用 Hitachi (日立) S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察聚苯胺/氧化钴复合膜的表面形貌, 使用日本理学 Dm/xa2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对膜层进行成分分析。使用上海辰华 CHI650E 型电化学工作站, 采用三电极测量系统对氧化钴/聚苯胺复合膜进行电化学性能测试。辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 不锈钢试样为工作电极。起始电位设为其稳定电位, 扫描速率为 0.01 V/s。采用 10% HCl 点滴实验和中性盐雾试验 (NSS) 测试试样的耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是加入不同量 $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜 XRD 图。由图可知, 加入 $C_{19}H_{42}NBr$ 前后的复合膜都是由聚苯胺和氧化钴组成, 其中在衍射角 21.98° 和 25.7° 处出现了聚苯胺特征峰, 在 44.18° 、 64.22° 和 74.42° 处出现了明显的氧化钴特征峰, 这表明在电合成的氧化钴/聚苯胺复合膜中, 氧化钴是以晶体形式存在的。随着电解液中 $C_{19}H_{42}NBr$ 用量的增加, 聚苯胺的衍射峰未发生明显变化, 说明 $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入对聚苯胺合成的影响较小, 但氧化钴的衍射峰强度增强, 说明在电合成氧化钴/聚苯胺复合膜时, $C_{19}H_{42}NBr$ 的增加促进了大尺寸氧化钴晶体颗粒的生长。同时, 随着 $C_{19}H_{42}NBr$ 用量的增加, 衍射峰明显更加尖锐, 这说明加入 $C_{19}H_{42}NBr$ 能使氧化钴晶体的晶型更加完整^[14]。当电解液中 $C_{19}H_{42}NBr$ 加入量超过 0.5 g/L 后, 氧化钴的衍射峰强度无明显变化。

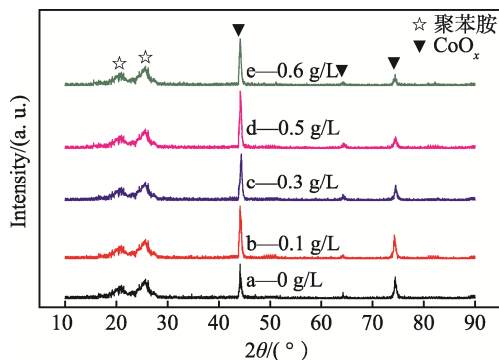


图1 加入不同量 $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of cobalt oxide/polyaniline composite coatings containing different concentrations of $C_{19}H_{42}NBr$

2.2 SEM 分析

图 2 是加入不同量 $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜 SEM 图。由图可知, 未加 $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化

钴/聚苯胺复合膜是不规则的片状形貌, 在不锈钢基体表面覆盖不致密; 加入 0.1 g/L $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜呈现规则的片状形貌 (见图 2b), 在不锈钢基体表面覆盖均匀但不致密; 加入 0.3 g/L $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜呈现规则的片状形貌 (见图 2c), 片状颗粒变大, 在不锈钢基体表面覆盖均匀致密; 当加入的 $C_{19}H_{42}NBr$ 达到 0.5g/L 时 (图 2d), 合成的氧化钴/聚苯胺复合膜由规则片状形貌连接成一体, 在不锈钢基体表面覆盖均匀致密, 但存在微裂纹缺陷; 加入的 $C_{19}H_{42}NBr$ 达到 0.6 g/L 时 (图 2e), 合成的氧化钴/聚苯胺复合膜仍呈现大片状一体形貌, 但膜层裂纹明显增大。这是由于聚苯胺电合成时, 可形成稳定的网络结构。当与适量的氧化物复合时, 金属氧化物粒子是镶嵌在聚苯胺网络中的。但当氧化物粒子加入过量后, 将打破聚苯胺的网络交联结构, 从而导致复合材料膜层表面裂纹的出现^[15]。

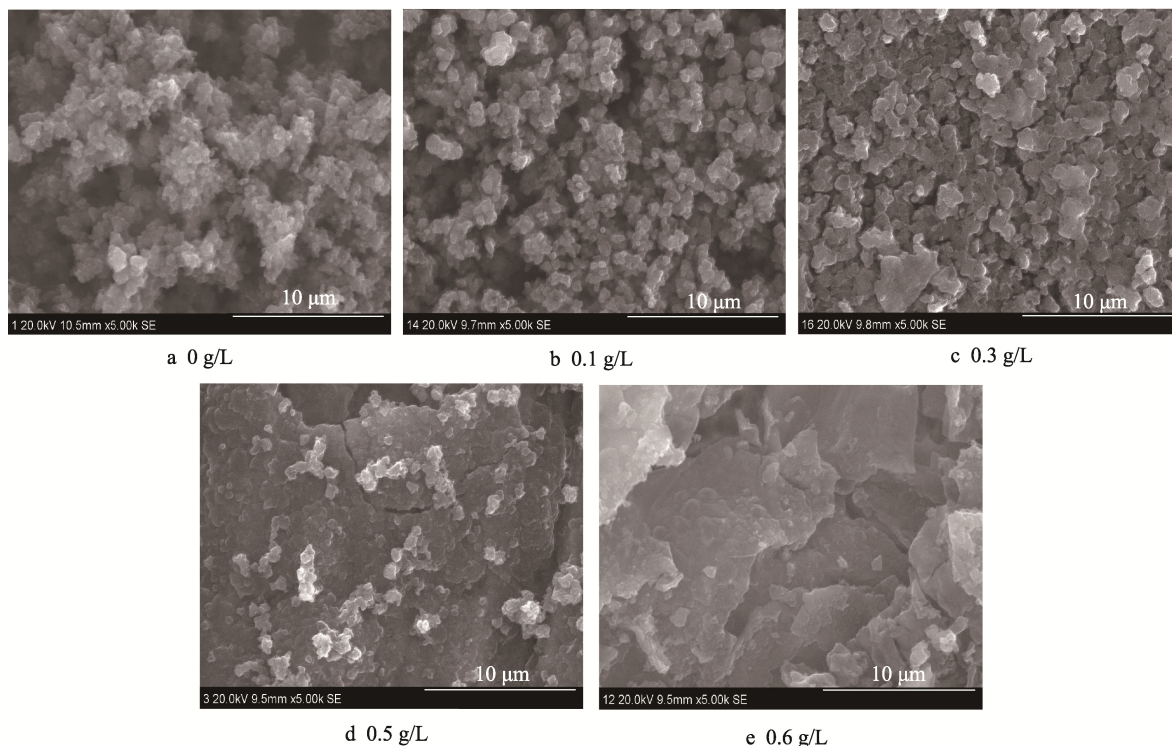


图2 加入不同量 $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜的 SEM 图

Fig.2 SEM images of cobalt oxide/polyaniline composite coatings containing different concentrations of $C_{19}H_{42}NBr$

2.3 复合膜的极化行为

加入不同量 $C_{19}H_{42}NBr$ 的聚苯胺/氧化钴复合膜的 Tafel 极化曲线如图 3 所示, Tafel 曲线拟合参数及加速腐蚀试验结果见表 1。随着 $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入, 聚苯胺/氧化钴复合膜的腐蚀电流密度减小, 腐蚀电位向正方向移动, 尤其加入 0.3 g/L $C_{19}H_{42}NBr$ 时, 56 h 中性盐雾试验试样未见腐蚀, 说明 $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入提高了聚苯胺/氧化钴复合膜的耐蚀性能。原因是 $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入, 使电化学合成的氧化钴/聚苯胺复

合膜表面由不规则、不致密的片状形貌转变为规则、均匀、致密的片状形貌, 从而提高了复合膜的耐蚀性。当加入 $C_{19}H_{42}NBr$ 的量超过 0.5 g/L 后, 复合膜的耐蚀性反而降低, 这是由电化学合成的氧化钴/聚苯胺复合膜表面层裂纹增大造成的。

2.4 复合膜的交流阻抗行为

图 4 和图 5 分别是加入不同量 $C_{19}H_{42}NBr$ 的氧化钴/聚苯胺复合膜的 Nyquist 谱图和 Bode 谱图, 图 6 是阻抗的等效电路图。由 Nyquist 谱图 (图 4) 可知,

表 1 C₁₉H₄₂NBr 加入量的塔菲尔曲线参数及腐蚀试验结果
Tab.1 Tafel curve parameters and corrosion test results of coatings containing different concentrations of C₁₉H₄₂NBr

Adding C ₁₉ H ₄₂ NBr/(g·L ⁻¹)	E _{corr} /V	J _{corr} /(A·cm ⁻²)	R _p /(Ω·cm ²)	Drop times (10%HCl)/s	Corrosion rate (56 h NSS)/%
0	-0.535	4.742×10 ⁻⁵	1720.2	364	3
0.1	-0.460	1.552×10 ⁻⁶	2687.0	417	0.5
0.3	-0.069	2.622×10 ⁻⁷	7080.8	483	0
0.5	-0.404	4.326×10 ⁻⁶	6035.9	428	0
0.6	-0.534	5.107×10 ⁻⁵	677.3	309	7

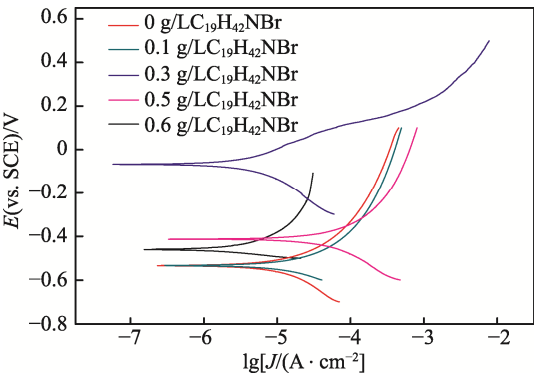


图 3 加入不同量 C₁₉H₄₂NBr 复合膜的 Tafel 图
Fig.3 Tafel curves of composite coating containing different concentrations of C₁₉H₄₂NBr

复合膜阻抗谱的高频端与横坐标交点几乎重合,说明 C₁₉H₄₂NBr 加入量的变化并未明显影响电解液电阻,这与表 2 的拟合数值一致。由图 4 还可以看出,阻抗谱图呈现半圆形状,是单一的容抗特性,且在图 6 的等效电路和表 2 的拟合参数表中只有电荷转换 R_{ct},说明氧

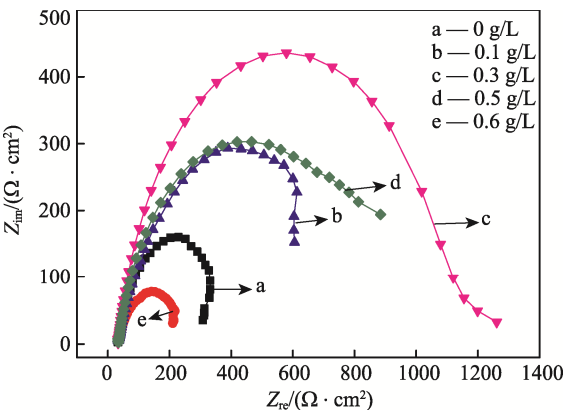


图 4 加入不同量 C₁₉H₄₂NBr 复合膜的 Nyquist 谱图
Fig.4 Nyquist patterns of composite coatings containing different concentrations of C₁₉H₄₂NBr

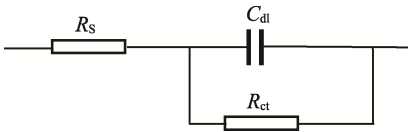


图 6 阻抗谱等效电路
Fig.6 Equivalent circuit of EIS

化钴/聚苯胺复合膜的腐蚀过程是电化学控制过程。随着 C₁₉H₄₂NBr 加入量的增加,氧化钴/聚苯胺复合膜阻抗弧半径增大,当 C₁₉H₄₂NBr 加入量大于 0.5 g/L 后,复合膜阻抗弧半径减小,耐蚀性下降,这是由合成膜表面裂纹增加导致的,与表 1 腐蚀实验数据一致。

由图 5 可以看出,两种氧化钴/聚苯胺复合膜具有一个时间常数。加入 C₁₉H₄₂NBr 的相角约为-61°,未加入 C₁₉H₄₂NBr 的相角约为-49°,表现出明显的容抗特性,加入 C₁₉H₄₂NBr 的相角更接近-90°,表明复合膜在更宽的频率范围内表现出近似的容抗特性。在 Bode 图中,|Z|_{f→0 Hz} 是表征材料电化学特性的参数,一般|Z|_{f→0 Hz} 越大,说明材料的耐腐蚀性能越好^[16-17]。用|Z|_{f→0.1 Hz} 近似代替|Z|_{f→0 Hz},在电解液中加入 0.3 g/L 的 C₁₉H₄₂NBr 后,氧化钴/聚苯胺复合膜的|Z|_{f→0.1 Hz} 从未加 C₁₉H₄₂NBr 的 297.4 Ω·cm² 上升到了 1063 Ω·cm²。以上分析说明了加入 C₁₉H₄₂NBr 可以明显提高复合膜的耐蚀性能。

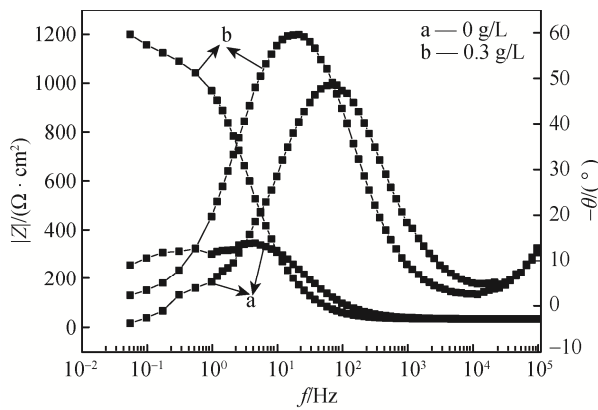


图 5 加入和未加 C₁₉H₄₂NBr 的复合膜的 Bode 谱图
Fig.5 Bode patterns of composite coatings containing different concentrations of C₁₉H₄₂NBr

表 2 试样等效电路阻抗拟合结果
Tab.2 Fitting results of equivalent circuit impedance

Adding C ₁₉ H ₄₂ NBr/(g·L ⁻¹)	R _s /(Ω·cm ²)	R _{ct} /(Ω·cm ²)	C _{dl} /(μF·cm ⁻²)	n
0	28.44	297.4	1.81	0.59
0.3	30.36	1063	8.18	0.88

3 结论

1) 恒电位法合成氧化钴/聚苯胺复合膜时, 复合膜中氧化钴以晶体形式存在, $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入增强了复合膜中氧化钴的衍射峰强度。并且 $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入使电合成氧化钴/聚苯胺复合膜的微观形貌由不致密、不规则的片状形貌, 转变为均匀、致密、规则的片状形貌。

2) 氧化钴/聚苯胺复合膜具有明显的容抗特性, 其腐蚀过程是电化学控制的过程。 $C_{19}H_{42}NBr$ 的加入使复合膜的自腐蚀电流密度达到 $2.622 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电位达到 -0.069 V , 极化电阻为 $7080.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 10% HCl 点滴腐蚀时间达 483 s, 中性盐雾实验 56 h 未见锈蚀, 显著提高了复合膜的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 胡洪超, 舒绪刚, 崔英德. 聚苯胺的合成及机理研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(S1): 195-201.
HU Hong-chao, SHU Xu-gang, CUI Ying-de. Progress in Synthesis and Mechanism of Polyaniline[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(S1): 195-201.
- [2] 李程, 杨小刚, 黄文君, 等. 聚苯胺纳米材料的合成与应用[J]. 微纳电子技术, 2011, 48(2): 92-97, 117.
LI Cheng, YANG Xiao-gang, HUANG Wen-jun, et al. Synthetic Methods and Application of the Anso-polyaniline[J]. Micronanoelectronic Technology, 2011, 48(2): 92-97, 117.
- [3] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-polymer-based Supercapacitor Devices and Electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [4] BABU V J, VEMPATI S, RAMAKRISHNA S. Conducting Polyaniline-electrical Charge Transportation[J]. Materials Sciences and Applications, 2013, 4(1): 1-10.
- [5] 杨小刚, 王莉, 金思毅, 等. 磷酸二次掺杂聚苯胺纳米纤维的合成及其性能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(3): 664-670.
YANG Xiao-gang, WANG Li, JIN Si-yi, et al. Synthesis and Properties of Polyaniline Nanofibers Secondary Doped with Phosphoric Acid[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2015, 29(3): 664-670.
- [6] 廖光福, 张力, 张淑来, 等. 聚苯胺改性方法的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(4): 32-38.
LIAO Guang-fu, ZHANG Li, ZHANG Shu-lai, et al. Investigative Progress in Modified Methods of Polyaniline[J]. Material Review, 2016, 30(4): 32-38.
- [7] ANATA J, JOSOWICZ M. Conducting Polymers in Electronic Chemical Sensors[J]. Nature Materials, 2003, 2(1): 19-24.
- [8] 张昊. 聚苯胺及其复合材料的制备与表征[D]. 辽宁: 东北大学, 2010.
ZHANG Hao. Synthesis and Characterization of Polyaniline and Its Composite Materials[D]. Liaoning: Northeastern University, 2010.
- [9] 齐平平. 聚苯胺及其复合材料的制备与电化学性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2013.
QI Ping-ping. Preparation and Electrochemical Properties of Polyaniline and Its Composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2013.
- [10] 汪建德, 彭同江, 鲜海洋, 等. 三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其超级电容性能[J]. 物理化学学报, 2015, 31(1): 90-98.
WANG Jian-de, PENG Tong-jiang, XIAN Hai-yang, et al. Preparation and Supercapacitive Performance of Three-dimensional Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(1): 90-98.
- [11] 孙同杰, 董侠, 胡海青, 等. 聚酰胺/聚苯胺导电复合材料制备方法的研究进展[J]. 高分子学报, 2014, 9(4): 427-440.
SUN Tong-jie, DONG Xia, HUI Hai-qing, et al. Research Progress of Preparation Methods of Conductive Polyamide-Polyaniline Composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, 9(4): 427-440.
- [12] 毕祥, 郝建军, 李林, 等. 电化合成聚苯胺-天然石墨复合材料工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(8): 10-13.
BI Xiang, HAO Jian-jun, LI Lin, et al. Electrochemical Synthesis of Poly-aniline /Natural Graphite Composites[J]. Plating and Finishing, 2016, 38(8): 10-13.
- [13] 刘迅, 郭方, 王山河, 等. 水性氧化石墨烯/聚苯胺复合材料制备及其防腐性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(10): 2500-2507.
LIU Xun, GUO Fang, WANG Shan-he, et al. Synthesis and Anticorrosion of Aqueous Graphene Oxide/Polyaniline Composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(10): 2500-2507.
- [14] 王炳山, 厉燕萍, 董晓雯, 等. 聚苯胺/ $H_2W_2O_7$ 层状复合材料的制备研究[J]. 化学学报, 2009, 67(19): 2199-2204.
WANG Bing-shan, LI Yan-ping, DONG Xiao-wen, et al. Preparation of Layered Polyaniline/ $H_2W_2O_7$ Composite[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(19): 2199-2204.
- [15] 马亚鲁, 郑俊萍, 马卫兵. 聚苯胺/金属氧化物复合导电薄膜的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(5): 165-171.
MA Ya-lu, ZHENG Jun-ping, MA Wei-bing. Properties of Conducting Film Composed of Polyaniline and Metal Oxides[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(5): 165-171.
- [16] 王犇, 李程, 黄文君, 等. 聚苯胺/环氧复合涂层的制备及其耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(8): 605-608.
WANG Ben, LI Cheng, HUANG Wen-jun, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Polyaniline/Epoxy Composite Coating[J]. Corrosion and Protection, 2011, 32(8): 605-608.
- [17] 刘迅, 郭方, 王山河, 等. 水性氧化石墨烯/聚苯胺复合材料制备及其防腐性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(10): 2500-2507.
LIU Xun, GUO Fang, WANG Shan-he, et al. Synthesis and Anticorrosion of Aqueous Graphene Oxide/Polyaniline Composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(10): 2500-2507.