

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.010

聚苯胺做不溶性阳极涂层的研究进展

吴 凯, 郝建军, 里 新

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院 辽宁 沈阳 110159)

摘 要: DSA 电极和铅电极是普遍使用的不溶性阳极,但这类电极均存在一定的缺点。聚苯胺被认为是最有前景的导电聚合物,通过复合反应来改善聚苯胺涂层的性能。综述了聚苯胺不溶性阳极涂层的应用,总结了聚苯胺涂层电极的几种制备方法与研究进展。

关 键 词: 不溶性阳极; 聚苯胺; 涂层

中图分类号: TB333.2

文献标识码: A

Research Progress of polyaniline insoluble anode coatings

WU Kai, HAO Jian-jun, LI Xin

(School of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Platinum and lead anodes are the most widely used insoluble anode, but they all have certain shortcomings. Polyaniline is considered as the most promising conductive polymer. Properties of polyaniline coatings can be improved by complex reaction. In this paper, applications of polyaniline insoluble anode coatings were reviewed and the research progress and several preparation methods of polyaniline coated electrode were also summarized.

Keywords: insoluble anode; Polyaniline; Coatings

引 言

聚苯胺作为一种特殊的导电材料,近几十年来,有关聚苯胺涂层电极方面的研究和应用很多,但由于聚苯胺的导电机理与掺杂机制以及其分子结构的复杂性,制备条件和后处理方法对聚苯胺的性能有较大的影响,通过提高聚苯胺的导电率来改善聚苯胺的电极性能。因此,改善聚苯胺膜的机械性能及在工业条件下的可加工性是今后研究的重点。聚苯胺电极能够实现工业化关键是提高聚苯胺与基体间的结合强度以及提高其力学性能。

电镀阳极按其溶解性能可分为可溶性阳极和不溶性阳极。不溶性阳极的作用是导电和控制电

流在阴极表面的分布,电极本身不溶解。可溶性阳极除具有不溶性阳极的作用外,还可补充主盐金属离子,维持电镀时金属离子浓度的稳定。要求不溶性阳极具有很好的耐腐蚀性能和导电性能^[1]。不溶性阳极有利于提高镀层的均匀性、降低能耗以及无须经常更换从而可保证作业率和生产的连续性等特点,已被现代镀锌工业广泛采用^[2]。世界上许多电镀锡生产厂有一半镀槽配备不溶性阳极,镀锡工艺已不能满足薄镀层均匀性的要求,而不溶性阳极却可实现薄而均匀的锡镀层。一般情况下不溶性阳极需要满足以下基本要求: 1) 导电性优良; 2) 良好的机械加工性能; 3) 耐腐蚀性能强; 4) 寿命长,费用低。

收稿日期: 2013-05-15

修回日期: 2013-07-28

1 聚苯胺涂层电极的研究

1.1 不溶性阳极的发展

传统的不溶性阳极材料可分为四类: 铂金、石墨电极、铅基合金及 DSA(Dimensionally Stable Anode) 电极。但这几类电极的缺点, 如铂金的价格昂贵, 且有研究表明, 当 Pt 插入含氧酸及可溶性含氧酸盐溶液作阳极电解时, Pt 就会发生溶解。当溶液中含有 Cl^- 等卤素离子时, 铂阳极本身除了会以 $\text{Pt}(\text{OH})_2 \downarrow$ 形式溶解损失外, 还会以 PtCl_{2-6} 形式进入溶液中, 产生电极副反应, 使电流效率降低。石墨在阳极高电流电解时会发生溶蚀, 耐腐蚀性较差, 电化学催化性能低, 析氧过电位大, 耗能大。在湿法冶金、化工等工业领域中广泛应用的不溶性阳极材料是铅及铅基合金作为硫酸及硫酸盐介质、中性介质和铬酸盐介质。铅基阳极在硫酸电解液中作为析氧阳极工作稳定, 成膜容易, 价格便宜并广泛应用于硫酸盐体系电解提取锌、铜、镍、钴及锰等有色金属。但经过长期实践发现铅阳极也存在一些缺陷, 如铅阳极有中毒的情况, 溶解在溶液中, 之后又易在阴极上析出, 这就会对阴极过程造成不良影响, 使镀层质量下降。同时铅的析氧电位高, 增加生产成本^[3]。

DSA 是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型不溶性阳极电极, 这种电极的集体是具有单向载流性质的阀形金属(Valve metal) 如 Ta、Ti、Zr 和 Nb。Ta 的稳定性和导电性最宜作 DSA 基体, 但价格昂贵, 而且制作过程中热分解需无氧条件, 工艺复杂, 故无实用价值。Zr、Nb 与 Ta 类似。而 Ti 价格便宜, 密度小, 可进行机械加工, 制成多孔板、扩张网、百叶窗状等形状。因此, 一般选择 Ti 作为 DSA 的基体, 特殊情况下才会使用 Ta 和 Nb。钛表面易形成稳定的氧化层, 从而阻止了阳极电流的通过, 在盐水电解条件下具有良好的耐蚀性和稳定性^[4]。尽管涂层钛电极已广泛应用在电解、电镀等行业, 但 Ti 的电阻率是 Ta 和 Nb 的 3~4 倍, 是 Cu 的 25 倍, 这是其作为基体金属的一个缺点。而且这种电极使用钛金属作为基体, 用钨、铌等贵金属和稀有金属的氧化物作为涂层, 增加了成本^[5]。

鉴于上述几类不溶性电极的缺点与不足, 开发性能更好、价格低廉的不溶性阳极很有价值。聚苯

胺价格低廉, 制备工艺简单, 逐步在电极涂层中广泛使用。聚苯胺涂层(PAN) 电极的导电性能随着聚苯胺复合材料性能的改善, 涂层电极的导电性以及耐腐蚀性都有很大提高。采用四探针进行测试发现聚苯胺电极的电导率能达到 20~30 S/cm, 其导电性与 DSA 不溶性阳极的性能相当。

1.2 聚苯胺涂层电极的制备方法

实验发现聚苯胺涂层电极制备主要采用涂刷法、提拉法和电化学合成法等方法。

1.2.1 涂刷法

采用 30 mm × 10 mm 钛网为导电载体, 将制备的聚苯胺复合材料研磨均匀后, 称取一定量的样品与 60% (质量分数) 的聚四氟乙烯乳液混合均匀后涂刷包覆在钛网两侧, 放置到 50℃ 的马弗炉中干燥。钛网涂覆前采用草酸进行刻蚀, 使其表面粗糙, 增强其附着力^[6]。

1.2.2 提拉法

采用 30 mm × 10 mm 钛片为导电载体, 将制备的聚苯胺复合材料研磨均匀后, 称取一定量的样品溶于吡咯烷酮中, 加入一定量的聚乙烯醇来增加溶液的粘稠性, 将溶液在超声波震荡仪中进行超声震荡 2 h 后, 把钛片放入溶液进行提拉, 放置马弗炉中烘干, 多次提拉后, 使聚苯胺均匀附着在钛片基体上。

1.2.3 电化学法

采用电化学方法制备聚苯胺电极, 可使质子酸掺杂的聚苯胺和电化学合成一步完成, 在制备聚苯胺电极中, 采用循环伏安法进行慢速扫描, 从而在基体上形成聚苯胺薄膜^[7]。

1.3 聚苯胺涂层电极的研究

聚苯胺是一种重要的导电高分子材料, 具有电催化性和电化学氧化还原活性。聚苯胺中的醌式结构能够加速阳极表面电子的转移过程。近年来, 研究者们围绕聚苯胺涂层电极做了许多工作。

金属铅以其良好的导电性以及耐腐蚀性能, 作为不溶性阳极用于电镀技术中。随着近代电镀锌产业的不断发展, 人们对金属铅的不溶性阳极进行了深入的研究^[8]。铅阳极表面生成一层二氧化铅膜, 阳极反应主要就发生在这层膜上, 但是这层膜往往是以疏松多孔的粒状分布在铅阳极表面, 导致膜层的结合力不好, 在电镀锌的过程中溶液中的阴

离子或水容易通过膜层中的微孔与基体发生反应,导致铅基体的溶解,使二氧化铅层的脱落,严重影响电镀锌的质量。王少龙^[9]试探性的在氧化铅表面电沉积一层聚苯胺以解决上述问题,采用以下处理制备电极:制样→清洗→浸锌处理→化学镀镍-磷合金→镀铅→氧化处理→电沉积聚苯胺膜→检测。测得聚苯胺膜层的电极电位(1.66 V)比二氧化铅的电极电位(1.55 V)正,具有较低的析氧过电位,降低了硫酸锌的分解电压。槽电压的降低则节省了能源和成本。

龙晋明等^[10]采用电化学氧化聚合方法,在铅电极上电沉积制备出导电聚苯胺膜层,研究在苯胺电聚合过程中的影响因素,并探索制备的 Pb/PAN 电极材料其析氧电催化性能。通过实验发现在硫酸水溶液中,制备出的聚苯胺具有良好的析氧电催化特性。聚苯胺修饰的 Pb/PAN 复合电极与铅电极对比,其析氧电位显著的降低(最大降低值可达 0.36 V),交换电流密度提高 2~4 个量级。复合电极存在一个重要问题,由于电聚合形成的聚苯胺膜层本身强度不够高,且与铅基体的结合力较差,故 Pb/PAN 电极的聚苯胺膜在析出氧的作用下易发生结合力不好局部脱落甚至全脱落的现象,缩短使用寿命。对此聚苯胺膜电极要实现工业化需要研究解决的一个关键性问题是设法改善聚苯胺膜的力学性能及增强其与基体间的结合强度。

赵仲凯等^[11]采用化学氧化法分别制备出樟脑磺酸聚苯胺、磺化聚苯胺和磺化聚苯胺锰酸盐聚合物,并将其应用到海底微生物燃料电池中,通过与石墨采取不同比例的混合,将复合的聚苯胺作为微生物电池电极,大幅提高电池的输出功率密度。通过实验模拟海底沉积物微生物燃料电池的环境,对复合阳极进行电化学性能测试,当聚苯胺的掺杂量达到 50% 时,复合阳极具有最佳的抗极化能力。

周海晖等^[12]采用脉冲电流法制备纳米纤维聚苯胺,通过电沉积 Pt 制备甲醇氧化电极材料。其结果显示 d 约为 30 nm 的 Pt 颗粒能均匀分散在 d 约为 100 nm 的纳米聚苯胺纤维上,从而形成了分散性好的纳米 Pt 颗粒聚苯胺电极。相对于 Pt 微粒修饰的颗粒状聚苯胺电极,这种电极对甲醇氧化的电催化活性更好。当电沉积量相同时,这种电极比循环伏安法沉积 Pt 制备的电极有更好的催化性能。

黄惠等^[13]通过采用磺基水杨酸和硫酸掺杂合成高电导率的聚苯胺,压制成聚苯胺涂层电极(PANI)。实验显示,PANI 电极比传统的 Pb 电极的电催化活性好,PANI 电极可使酚转化率达到 96.8%,是较为理想的阳极材料;用 PANI 电极处理含酚废水,与 Pb 电极相比可节电能 34%。

马利等^[14]采用恒电压法,在酸性溶液中分别制备了硫酸和复合酸($\text{SSA} + \text{H}_2\text{SO}_4$)掺杂的 PAN 电极膜,并对其电化学性能进行了研究与表征。结果表明,恒电压法制备的复合酸比硫酸掺杂 PAN 电极膜的电化学稳定性好,耐腐蚀性强。导电性能虽比硫酸掺杂的 PAN 电极膜稍差,但从实际应用中对于 PANI 电极膜的电化学性能的要求来分析,复合酸掺杂 PAN 电极膜的性能更优异。

郝国栋等^[15]采用电化学方法成功制备了纳米 TiO_2 /聚苯胺复合膜电极,表明聚苯胺的电化学聚合受扫描上限电位、电解液浓度、 TiO_2 膜表面性能等因素的影响。在聚苯胺电极上沉积某种金属微粒,其在某些电化学反应中具有很高的催化活性。

刘万民等^[16]通过采用循环伏安法在不锈钢电极上制备聚苯胺、聚苯胺- SiO_2 、聚苯胺- TiO_2 和聚苯胺- SiO_2 - TiO_2 四种涂层,并采用电化学极化曲线分析涂层的耐腐蚀性。通过测试研究表明,掺杂了 SiO_2 与 TiO_2 的涂层耐腐蚀性更好,其中以掺杂 SiO_2 的效果最佳。

在研究聚苯胺作为不溶性阳极涂层中,采用原位聚合法制备出石墨烯与聚苯胺复合材料,提高了聚苯胺的导电性及耐腐蚀性能,通过将制备的聚苯胺复合材料与聚四氟乙烯混合后,采用提拉烘制法将其附着至钛网上。将制备的聚苯胺不溶性阳极用电化学塔菲尔测试分析聚苯胺涂层的耐腐蚀性。

2 聚苯胺涂层电极的发展前景及存在问题

聚苯胺其生产成本低,制备工艺简单,合成改性途径广,以及聚苯胺独特的导电性能,是有机导电涂层的较好选择。聚苯胺涂层电极应用于对废水的降解催化以及强酸强碱条件下的电镀方面有很大的发展空间。在制备加工聚苯胺涂层电极过程中,聚苯胺作为不溶性阳极涂层,对聚苯胺复合材料的导电性与耐腐蚀性需进一步改性来增强涂层电极的导电性和耐蚀性。

聚苯胺与电极的结合力是聚苯胺涂层电极使用寿命的关键因素。采用聚苯胺复合材料作为电极涂层, 需要加强复合的聚苯胺与基体之间的结合作用。通过对聚苯胺合成性能的探索研究, 逐步改进聚苯胺不溶性阳极涂层的性能。

参考文献

- [1] 胡新发, 刘全兵, 廖世军. 钛基涂层不溶性阳极的开发与研究进展[J]. 材料保护, 2008, 41(8): 41-45.
- [2] 李宁, 王旭东, 吴志良, 等. 高速电镀锌用不溶性阳极[J]. 材料保护, 1999, 32(9): 7.
- [3] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 171~182.
- [4] 王丽艳, 王宝辉, 吴红军, 等. 阳极涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(2): 176-177.
- [5] 胡耀红, 陈力格. DSA 涂层钛阳极及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(5): 58-59.
- [6] 杨梅. 钛基复合氧化物涂层电极的制备及性能研究[D]. 华南师范大学, 2010: 18-19.
- [7] 李祥, 甘卫平, 张文超, 等. 涂覆热分解与电化学聚合法制备聚苯胺/RuO₂ 复合电极材料[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 1-5.
- [8] 白春钰, 梁燕萍. 不锈钢表面导电聚苯胺薄膜的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2008, 41(7): 1-3.
- [9] 王少龙. 电化学沉积聚苯胺膜及其耐蚀性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003: 35-38.
- [10] 龙晋明, 郭忠诚, 朱晓云. 铅电极上电聚合聚苯胺及其析氧电催化性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(12): 18.
- [11] 赵仲凯, 付玉彬, 辛学荣, 等. 樟脑磺酸掺杂聚苯胺复合阳极在海底微生物燃料电池中的应用[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(4): 33-37.
- [12] 周海晖, 焦树强, 陈金华. Pt 微粒修饰纳米纤维聚苯胺电极对甲醇氧化电催化[J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 13.
- [13] 黄惠, 周继禹, 杨志鸿. 聚苯胺阳极的性能研究[J]. 化学通报, 2010, (3): 275-279.
- [14] 马利, 贺玲, 甘孟瑜. 复合酸掺杂聚苯胺电极膜的制备及其电化学性能的研究[J]. 功能材料, 2009, 40(40): 30-35.
- [15] 郝国栋, 曹延华. 聚苯胺电极的制备及其电化学聚合的影响因素[J]. 牡丹江师范学院学报, 2006, (1): 24-26.
- [16] 刘万民, 何拥军, 李芝坛. 循环伏安法制备掺杂聚苯胺涂层的防腐性研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 58-59.

(上接第 12 页)

参考文献

- [1] 李宁, 袁国伟, 黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 13-15.
- [2] Libo Li, Maozhong An. Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composition from acid bath with nickel activation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461: 85-91.
- [3] Li Jianzhong, Tian Yanwen, Li Ying, et al. Effect of rare earth addition on structure and properties of Ni-P coating on SiCp/Al composition[J]. Journal of Rare Earth, 2010, 28(5): 769-772.
- [4] 王向荣, 田彦文, 李建中. SiCp/Al 复合材料化学镀镍耐蚀性研究[J]. 轻合金加工技术, 2006, 11(34): 43-50.
- [5] 尹明勇, 马立群, 王娟, 等. SiCp/Al 复合材料表面化学镀镍磷合金层的工艺改进[J]. 机械工程材料, 2012, 36(9): 47-50.
- [6] 张朝阳, 魏锡文. 化学镀镍活化或诱发方法[J]. 表面技术, 2002, 31(6): 62-64.
- [7] 李立明, 胡文彬, 罗守福, 等. 难镀基材化学镀镍[J]. 电镀与环保, 2002, 22(3): 13-16.
- [8] Sankara Narayanan T S N, Baskaran I, Krishavnavai K, et al. Deposition of electroless Ni-P graded coating and evaluating of their corrosion resistance[J]. Surface & Coating Technology, 2006, 200(11): 34-38.
- [9] 雷鸣, 万家瑰, 万德立, 等. 铝材化学镀镍预处理工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 18-20.
- [10] 黄洁, 刘祥萱, 吴春. 非金属材料表面化学镀活化方法的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(12): 14-15.
- [11] 张永峰, 马玲俊, 郭为民. 非金属化学镀的活化工艺[J]. 材料开发与应用, 2008, 15(2): 30-34.
- [12] 胡光辉. 化学镀镍中添加剂作用和活化过程的机理研究[D]. 厦门: 厦门大学博士学位论文, 2004: 36-50.
- [13] Liu W L, Hsieh S H, Tsai T K, et al. Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon[J]. Thin Solid Films, 2006, 510(1/2): 102-106.
- [14] 胡光辉, 吴辉煌, 杨防祖. 镍磷化学镀层的耐蚀性及其与磷含量的关系[J]. 理化学报, 2005, 21(11): 1299-1302.