

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.10.002

电化学合成聚苯胺膜及其腐蚀防护性能

李发闯^{1,2}, 苏光^{1,2}, 郭战永^{1,2}, 郭朝博^{1,2}, 孙国进^{1,2}

(1.河南工学院材料科学与工程学院,河南新乡453003; 2.河南省金属材料改性技术工程技术研究中心,河南新乡453003)

摘要: 通过循环伏安法在不锈钢基体上制备聚苯胺(PANI)膜,探讨了合成条件对聚苯胺性能的影响,并采用开路电位和动电位极化曲线等方法研究了聚苯胺膜对不锈钢的腐蚀防护性能。结果表明,在硫酸浓度为0.65 mol/L,苯胺浓度为0.1 mol/L和扫描周期为15的条件下,可以获得性能较好的聚苯胺膜。制备的聚苯胺膜为掺杂态,其对苯胺的电化学聚合具有催化作用。聚苯胺膜的存在起到一定的钝化作用,对不锈钢有较好的腐蚀防护性能。

关键词: 电化学合成;聚苯胺;腐蚀防护;钝化

中图分类号: TQ63 **文献标识码:** A

Electrochemical Synthesis and Corrosion Protective Behavior of Polyaniline Film

LI Fachuang^{1,2}, SU Guang^{1,2}, GUO Zhanyong^{1,2}, GUO Chaobo^{1,2}, SUN Guojin^{1,2}

(1.Department of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 2.Henan Engineering Research Center for Modification Technology of Metal Materials, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Polyaniline(PANI) film was synthesized on stainless steel by cyclic voltammetry polymerization, the synthesis conditions on the influence of polyaniline performance were discussed, and the corrosion protective properties of polyaniline film were researched by means of open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization technique. The results showed that the polyaniline film with high conductivity and good compactness could be obtained with the H₂SO₄ concentration of 0.65 mol/L, aniline concentration of 0.1 mol/L and the scanning cycles of 15. The prepared polyaniline was doped, and could catalyze the electrochemical polymerization of aniline. The existence of the polyaniline film played a certain role passivation that had good corrosion protection to stainless steel.

Keywords: electrochemical synthesis; polyaniline; corrosion protection; passivation

金属腐蚀防护技术在现代国民经济中占重要地位,由于传统涂层受工艺及自身材料性质的限制,对基体金属的腐蚀防护作用往往不够理想,因

此,开发新型高耐蚀及绿色环保材料成为金属防腐领域的研究重点。

导电聚苯胺(PANI)原料廉价易得、合成方法简

收稿日期: 2018-04-30

修回日期: 2019-06-23

作者简介:李发闯(1986-),讲师,研究方向为能源电化学,Email:cwd818@163.com

单且环境友好,成为人们研究的热点^[1]。目前,聚苯胺的防腐蚀研究主要集中在钢铁、铜和铝等^[2-4]金属方面。Jafari^[4]采用循环伏安法在铜电极上电沉积制备聚苯胺-石墨烯纳米复合薄膜,并运用动电位极化测试和电化学阻抗技术测试了该薄膜在浓度为5000 ppm NaCl水溶液中的耐蚀性,结果表明纳米复合镀层比纯聚合物对腐蚀的防护能力更强。Gonçalves^[5]研究了含聚苯胺和聚苯胺衍生物的醇酸涂料在碳钢上的防腐性能,加速腐蚀实验(盐雾和湿度室)表明,与传统涂层相比,含有电活性聚合物涂层的性能有了显著的改善。Kumar^[6]在低碳钢上原位电化学合成聚苯胺/MWCNT纳米复合镀层,并研究了其在3.5% NaCl溶液中的腐蚀防护作用,研究表明该复合镀层显著提高碳钢在腐蚀环境中的防腐性能。与化学涂料涂装法相比,采用电化学方法在基体上合成导电聚合物膜具有诸多优点,如工艺流程短、简便易行、可以方便获得不同结构和性能的聚合物膜层等。

不锈钢在含Cl⁻的环境中容易产生点蚀,引发金属基体的腐蚀,因而防腐的关键是进行适当的表面处理。本文以不锈钢为基体,采用循环伏安法在硫酸溶液中合成导电聚苯胺膜,探讨了合成条件对聚苯胺膜导电性和沉积量的影响,并研究了聚苯胺膜对不锈钢在3.5% NaCl溶液中腐蚀防护性能,为进一步研究聚苯胺膜的腐蚀防护性能提供依据。

1 实验部分

1.1 实验方法

基体为0Cr17Ni12Mo2不锈钢,使用前经打磨→抛光→清洗→除油→冲洗→烘干等处理,然后用环氧树脂密封,预留电极工作面积为1 cm × 1 cm。

在300 mL的苯胺和硫酸混合溶液中,运用CS350电化学工作站上采用三电极体系制备聚苯胺膜,其中铂片电极为辅助电极,不锈钢电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,扫描电位范围为-0.1~0.9 V。在不同的硫酸浓度、苯胺浓度和聚合周数的条件下合成聚苯胺膜,然后依次用乙醇和去离子水清洗后备测。通过称量不锈钢电极聚合前后的质量得出聚苯胺膜的沉积量。

1.2 测试方法

采用SDY4型四探针测试仪测试聚苯胺膜电导

率;采用PK6000型傅里叶红外光谱仪测试聚苯胺膜红外光谱;在3.5% NaCl溶液中测试样品的电学性能,其中待测样品为工作电极,铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。实验所给电位都是相对此参比电极。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对聚苯胺成膜的影响

2.1.1 硫酸浓度的影响

在扫描速率20 mV/s、扫描周期15和苯胺浓度0.1 mol/L条件下,硫酸浓度对聚苯胺膜电导率和沉积量的影响见表1。可以看出,随着硫酸浓度的增加,聚苯胺膜的电导率和沉积量明显增大,但当硫酸浓度大于0.65 mol/L后,聚苯胺膜的电导率和沉积量开始趋于稳定,硫酸浓度确定为0.65 mol/L。

表1 硫酸浓度对聚苯胺膜的影响

硫酸浓度/(mol·L ⁻¹)	0.35	0.50	0.65	0.90
膜电导率/(S·cm ⁻¹)	0.37	0.97	1.06	1.07
膜沉积量/mg	5.20	6.00	6.30	6.40

2.1.2 苯胺浓度的影响

在扫描速率20 mV/s、扫描周期15和硫酸浓度0.65 mol/L条件下,苯胺浓度对聚苯胺膜的影响见表2。可以看出,聚苯胺膜的沉积量随着苯胺浓度的增加而增加,但电导率先增大后下降。苯胺浓度升高时,苯胺自由基离子增多,其电聚合速率加快,沉积量增加^[7]。但随着苯胺浓度的增加,苯胺与质子的浓度比升高,聚苯胺膜的掺杂率下降,造成电导率下降。因此,为获得导电性较好的聚苯胺薄膜,苯胺单体的浓度控制在0.1 mol/L为佳。

表2 苯胺浓度对聚苯胺膜的影响

苯胺浓度/(mol·L ⁻¹)	0.05	0.10	0.15	0.20
膜电导率/(S·cm ⁻¹)	0.92	1.07	0.98	0.87
膜沉积量/mg	5.20	6.30	6.50	6.80

2.1.3 扫描周期数的影响

在扫描速率20 mV/s、苯胺浓度0.1 mol/L和硫酸浓度0.65 mol/L条件下,扫描周期数对聚苯胺膜的影响见表3。随着扫描周期数的增多,聚苯胺膜的电导率和沉积量都有所增加,但当扫描周期数大于15后,电导率增加不太明显。实验中发现,扫描周期较少时,聚苯胺膜呈半透明的浅绿色,随着扫

扫描周期增多,膜的厚度明显增大,膜的颜色随之变为翠绿色进而转变为墨绿色,同时生成的聚苯胺膜表面变得较为粗糙。因此,要获得导电性好且致密的聚苯胺薄膜,扫描周期数选择为15。

表3 扫描周期数对聚苯胺膜的影响

扫描周期数	5	10	15	20
膜电导率/(S·cm ⁻¹)	0.51	0.86	1.07	1.06
膜沉积量/mg	2.70	4.80	6.30	8.70

2.2 聚苯胺膜合成及红外光谱分析

在扫描速率20 mV/s、苯胺浓度0.1 mol/L、硫酸浓度0.65 mol/L和扫描周期数15的条件下,苯胺电聚合的循环伏安曲线见图1。可以看出,循环伏安曲线上出现三对可逆的氧化还原峰,峰a代表完全还原态聚苯胺的生成,峰b为中间氧化态的聚苯胺的生成,峰c代表完全氧化态聚苯胺的生成,峰a'、b'和c'分别为相对应的还原峰。扫描开始后,在不锈钢电极表面逐渐生成一层浅绿色薄膜,随着扫描周期数的增多,膜的厚度增大,其颜色也依次转变为翠绿色和墨绿色,而且随着扫描周期数的增多,循环伏安曲线上的电流密度不断增大,表明聚苯胺对苯胺的电化学聚合具有自催化作用,使苯胺可以不断地聚合在电极表面^[8]。

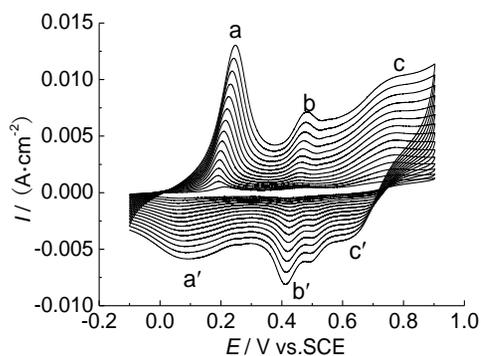


图1 苯胺电聚合的循环伏安法曲线

图2为聚苯胺膜的红外光谱图。图中801 cm⁻¹为苯环C—H平面外弯曲振动,1119 cm⁻¹处的吸收峰为苯环中C—H的特征吸收峰,1241 cm⁻¹和1297 cm⁻¹处分别为与醌式和苯式有关的C—N伸缩振动峰,1479 cm⁻¹处的吸收峰来自苯环结构的振动特征吸收峰,1562 cm⁻¹处的吸收峰代表醌环结构(N=Q=N)的振动特征吸收峰。实验所制备的聚苯胺膜的红外谱图与文献^[9]中掺杂态聚苯胺的谱图吻合

性很好,因此推断所制备的膜为掺杂态。

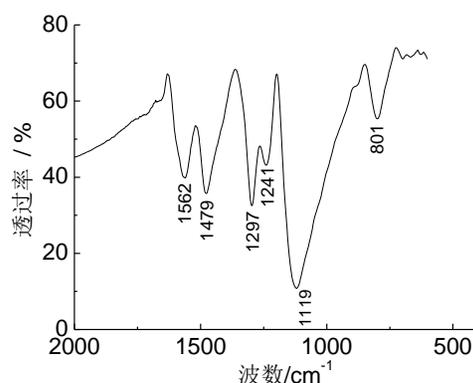


图2 聚苯胺膜的FTIR图

2.3 聚苯胺膜的腐蚀防护作用

2.3.1 开路电位与时间曲线

图3为空白样不锈钢及聚合有聚苯胺膜的不锈钢在3.5% NaCl溶液中开路电位随浸泡时间变化的曲线。可以看出,随着浸泡时间的延长,空白样不锈钢及覆有聚苯胺膜的不锈钢的开路电位都有所下降,有聚苯胺膜的不锈钢开路电位从0.022 V开始下降,最后维持在-0.26 V,而空白样不锈钢开路电位从-0.088 V开始下降,最后稳定在-0.33 V,而且覆有聚苯胺膜的不锈钢开路电位始终高于空白样不锈钢,说明聚苯胺膜起到一定的钝化作用,具有较好的腐蚀防护性能^[10]。

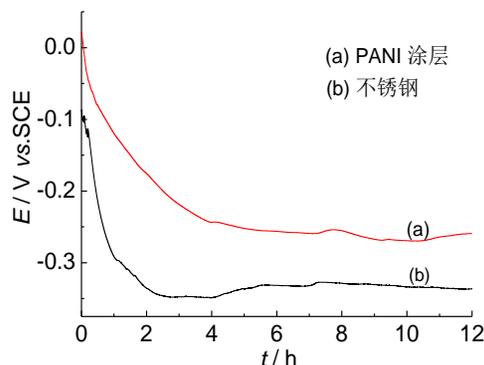


图3 开路电位随浸泡时间变化的曲线

2.3.2 动电位极化曲线

在扫描速率5 mV/s的条件下,空白样不锈钢和聚合有聚苯胺膜的不锈钢在3.5% NaCl溶液中的Tafel曲线见图4。对Tafel曲线数据进行拟合,获得不同试样的自腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(j_{corr})值,列于表4。与空白样相比,聚合有聚苯胺膜的不锈钢的自腐蚀电位由-197 mV正移至-150 mV,而腐

蚀电流则由 $2.87 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $1.33 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 这表明所制备的聚苯胺膜对不锈钢起到了一定的保护作用, 不锈钢的腐蚀趋向减弱。

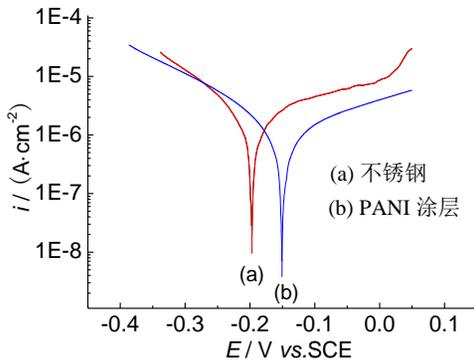


图4 试样在3.5% NaCl溶液中的Tafel曲线

表4 试样在3.5% NaCl溶液中的Tafel曲线拟合数据

试样	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$j_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
覆盖聚苯胺膜的不锈钢	-150	1.33×10^{-6}
空白不锈钢	-197	2.87×10^{-6}

2.3.3 聚苯胺膜对不锈钢点腐蚀的防护作用

图5为不锈钢试样在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线。可以看出, 空白样不锈钢在电位0.6 V以前处于钝化状态, 电流密度很小。当电位超过0.6 V后, 电流快速升高, 溶液开始转变为棕黄色, 不锈钢表面产生点蚀, 即不锈钢的点蚀临界电位为0.6 V。当不锈钢表面聚合有聚苯胺膜后, 阳极极化曲线的钝化区变宽, 电位至1.1 V后电流才快速增加, 较空白不锈钢提高0.5 V左右, 表明聚苯胺膜可以很大程度上提高不锈钢的抗点蚀性能。

3 结论

(1) 在硫酸浓度为0.65 mol/L、苯胺浓度为0.1

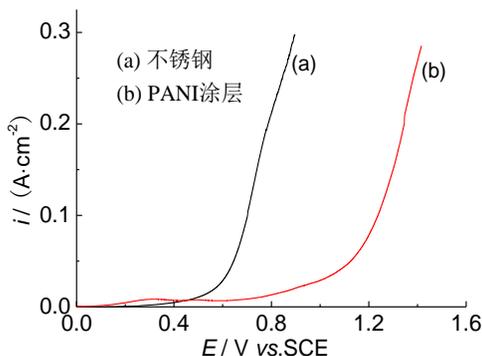


图5 试样在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线

mol/L、扫描周期数为15的条件下, 可以获得导电性和致密性较好的聚苯胺膜, 在此条件下, 所制备的聚苯胺膜的电导率为1.07 S/cm;

(2) 聚苯胺对苯胺的电化学聚合具有自催化作用, 所制备的聚苯胺膜为掺杂态;

(3) 与空白样不锈钢相比, 聚合有聚苯胺膜的不锈钢的自腐蚀电流由 $2.87 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $1.33 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 阳极极化曲线的钝化区变宽, 表明聚苯胺膜对不锈钢具有较好腐蚀防护性能。

参考文献

- [1] Ansari S, Fouad H, Ansari S, et al. Mechanically exfoliated MoS_2 sheet coupled with conductive polyaniline as a superior supercapacitor electrode material [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 504:276-282.
- [2] Pan T, Zuo X, Wang T, et al. Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2016, 302:180-188.
- [3] Ates M. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection [J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2016, 30(14):1-27.
- [4] Jafari Y, Ghoreishi S, Shabani M. Polyaniline/Graphene nanocomposite coatings on copper: Electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance [J]. Synthetic Metals, 2016, 217: 220-230.
- [5] Gonçalves G, Baldissera A, Jr L, et al. Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel [J]. Synthetic Metals, 2011, 161(3-4):313-323.
- [6] Kumar A, Gasem Z. In situ electrochemical synthesis of polyaniline/ f -MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78(4):387-394.
- [7] 贵荣, 张爱健, 王欢, 等. 电聚合苯胺过程的在线紫外-可见光谱 [J]. 高分子学报, 2008, 1: 41-46.
- [8] 吴克忠, 王庆飞, 马子川, 等. 循环伏安法电化学合成聚苯胺 [J]. 绍兴文理学院学报, 2010, 30(8): 24-27.
- [9] 陈彦萍. 不锈钢基体上导电聚苯胺的电化学合成、性能及应用研究 [D]. 延边: 延边大学, 2007.
- [10] 陈世刚. 导电聚合物对金属腐蚀防护的机理研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.