

## 电沉积聚 8-羟基喹啉膜及其耐蚀性的研究

刘小勤<sup>1</sup>, 曾冬铭<sup>1,2</sup>, 徐钦建<sup>1</sup>, 黄凤祥<sup>1</sup>, 刘中兴<sup>3</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083;

3. 特能宝化学原料有限公司, 佛山 528000)

**[摘要]** 采用循环伏安法合成了一种新的聚合物膜——聚 8-羟基喹啉膜, 推测了聚合的机理, 通过红外光谱分析了聚合膜的组成。采用单因素实验优化了成膜条件, 结果表明, 循环伏安法形成聚 8-羟基喹啉膜的最佳条件是: 8-羟基喹啉浓度为 0.002 mol/L, 氢氧化钠浓度为 0.4 mol/L, 扫描速度 30 mV/s, 扫描 8 圈。采用该成膜条件在镀镍工件上电沉积聚 8-羟基喹啉, 其表面形成了一层浅黄色明亮光滑的致密薄膜, 达到封孔目的, 使得工件的耐蚀性显著提高。

**[关键词]** 电沉积; 聚 8-羟基喹啉; 防腐蚀; 循环伏安法

**[中图分类号]** TQ153.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)02-0084-05

## Electrodeposition of Poly-8-hydroxyquinoline Films and Its Corrosion Resistance Performance

LIU Xiao-qin<sup>1</sup>, ZENG Dong-ming<sup>1,2</sup>, XU Qin-jian<sup>1</sup>, HUANG Feng-xiang<sup>1</sup>, LIU Zhong-xing<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Special Bowes Chemical Materials Co., Ltd., Foshan 528000, China)

**[Abstract]** The poly-8-hydroxyquinoline was firstly prepared by cyclic voltammetry. The mechanism of polymerization was speculated, and the composition of the polymer film was studied with infrared spectroscopy. Tafel testing was used in order to optimize the treatment for electrodeposition. The result shows that: the best condition of cyclic voltammetry method to synthesize corrosion-resistance polymer film is: the concentration of 8-hydroxyquinoline is 0.002 mol/L, sodium hydroxide is 0.4 mol/L, the scan rate is 30 mV/s, and scan 8 laps. A bright and smooth yellow film is obtained and the corrosion-resistance performance of the nickel plating work piece processes under the optimized condition was improved significantly.

**[Key words]** electrodeposition; poly-8-hydroxyquinoline; corrosion-resistance; cyclic voltammetry

电沉积方法目前已广泛运用于制备新型聚合物<sup>[1-2]</sup>、纳米材料<sup>[3-4]</sup>等。常用的电沉积方式有恒电位法、恒电流法、循环伏安法等, 其中循环伏安法因成膜均匀、平整而使用更加广泛<sup>[5-9]</sup>。目前电沉积方法制备新型聚合物研究较多的单体有苯胺、苯酚及其衍生物、吡咯、噻吩等<sup>[10-16]</sup>, 基体多为铁、铜和不锈钢。苯酚是一种广泛研究的单体, 在电沉积过程中, 酚羟基中的氧氢键断开<sup>[17-19]</sup>, 所形成的聚苯酚薄膜能够提高基体的耐蚀性<sup>[20-21]</sup>, 而 8-羟基喹啉是一种常用的缓释

剂, 分子中 8 号位的羟基具有和酚羟基相似的活性, 所以笔者推测其可在合适的电沉积条件下发生聚合反应, 并表现出一定的防腐性。

在电镀工业中, 工件镀镍后, 往往需进行封孔处理, 以提高其防腐性能。聚合物膜具有致密、平整的优点, 能达到较好的封孔效果。传统的封孔工艺使用致密的铬酸盐, 而电沉积聚 8-羟基喹啉工艺绿色环保, 操作简单, 具有一定的推广运用价值。

**[收稿日期]** 2012-12-05; **[修回日期]** 2013-02-01

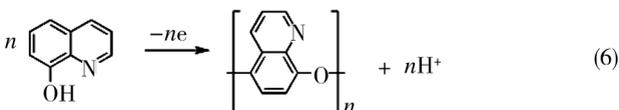
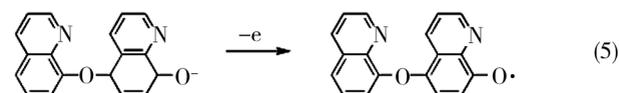
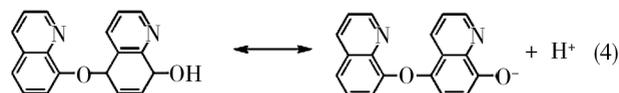
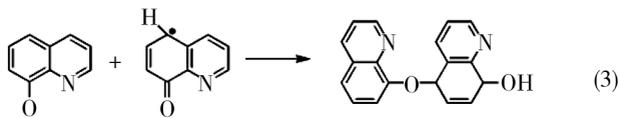
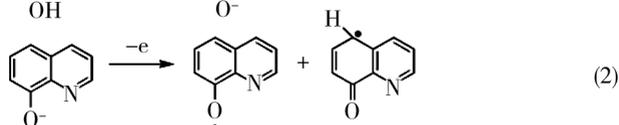
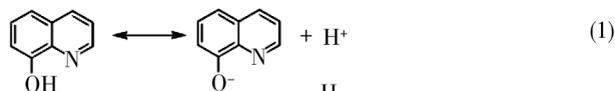
**[基金项目]** 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(2012zzts054)

**[作者简介]** 刘小勤(1988—), 女, 湖北随州人, 硕士生, 主攻金属的腐蚀与防护。

**[通信作者]** 曾冬铭(1962—), 男, 湖南长沙人, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为金属的腐蚀机理、金属表面装饰及防腐、金属表面处理药剂等。

## 1 8-羟基喹啉聚合机理

根据文献[17]—[19],推测电沉积 8-羟基喹啉可发生如(1)—(6)式所示的聚合反应。8-羟基喹啉电离出阴离子,在静电吸引力下向阳极迁移,在合适的阳极电位下失去一个电子变成如(2)式所示的自由基,两者互相耦合形成如(3)式所示的二聚体,二聚体电离、失电子后,又形成自由基形式,继续聚合成多聚体,总反应如(6)式所示。



## 2 实验

### 2.1 电沉积聚 8-羟基喹啉膜

将镀镍工件(不锈钢片上直接镀镍,尚未进行封孔处理)浸入 5% (质量分数,后同)的 HCl 溶液中浸泡 10 min 除锈,然后经去离子水洗,于 5% 的 NaOH 溶液中浸泡 10 min 除油,再经去离子水洗后吹干,待用。

将一定量的 8-羟基喹啉和氢氧化钠先后加入蒸馏水中,配制成混合溶液,作为电沉积的电解质溶液。电沉积采用三电极体系,饱和甘汞电极为参比电极,镀镍工件为工作电极,铂电极为对电极。利用 RST5200 电化学工作站,采用循环伏安法进行电沉积。

### 2.2 测试表征

1) 塔菲尔曲线测试。采用 RST5200 电化学工作站,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,工件为工作电极,以 3.5% 的 NaCl 溶液为介质,测定工

件的耐腐蚀性能。

2) 盐水浸泡失重实验。按照 JB/T 6074—1992 《腐蚀试样的制备、清洗和评定》进行。将试样部分封闭,烘干并称量后,置于 5% 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h,取出并用刷子刷去腐蚀试样表面残留的腐蚀产物,经超声清洗干净后,再次烘干并称量。根据以下公式计算试样的腐蚀速率  $v$ :

$$v = (m_0 - m_1) / (S \cdot t)$$

式中:  $m_0$  为试样原始质量;  $m_1$  为试样腐蚀后的质量;  $S$  为试样表面积;  $t$  为浸泡时间。同种工件测试 3 个试样,取腐蚀速率的平均值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 沉积过程分析

在镀镍工件上使用循环伏安法电沉积 8-羟基喹啉,可得到一层浅黄色明亮光滑的薄膜,实验中循环伏安曲线如图 1 所示。可以看出,第 1 个循环在 0.563 V 附近出现氧化峰,此处发生聚合物生成的反应;还原峰位于 0.318 V 左右,此处生成的聚合物又被还原为小分子物质。随着扫描次数增加,氧化峰负移到 0.481 V 左右,且第 2—4 个循环的氧化峰皆在此处,这是因为扫描第 1 圈是在工件表面发生电沉积,之后则是在生成的聚合物表面继续沉积,反应更容易进行。

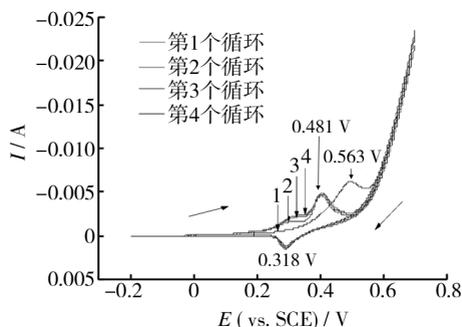


图 1 制备聚 8-羟基喹啉的循环伏安曲线  
Fig. 1 The cyclic voltammetry curves of the preparation of poly-8-hydroxyquinoline

### 3.2 红外光谱分析

8-羟基喹啉分子间存在两种氢键结构——分子间  $\text{O} \cdots \text{H}$  和分子间  $\text{N} \cdots \text{H}$ ,体现在红外图谱(图 2)中的  $3375.15 \text{ cm}^{-1}$  和  $3298.58 \text{ cm}^{-1}$  处。聚合之后,分子间  $\text{O} \cdots \text{H}$  仍然存在,分子间  $\text{N} \cdots \text{H}$  则由于空间位阻大大减弱,而分子内由氮原子跟与它相对的下一个单体结构上的氢原子构成的氢键作用增强,由于空间位阻比较大,所以氮原子形成的氢键振动频率向高频移动,与氧原子形成的氢键振动频率重合在  $3466.00 \text{ cm}^{-1}$  处。这一点与 A. Mollahosseini<sup>[1]</sup> 和 Bao Liyin<sup>[19]</sup> 的研究结果

相似。单体的图谱中, 1620.28, 1576.22, 1507.47, 1469.31  $\text{cm}^{-1}$  处的四个峰是苯环的特征峰, 而聚合后的图谱中, 四个特征峰中仅 1692.45, 1455.09  $\text{cm}^{-1}$  处较明显, 其中 1455.09  $\text{cm}^{-1}$  处峰很大, 与此同时, 单体 1202.63  $\text{cm}^{-1}$  处的芳香醚键峰在聚合物中削弱了, 这进一步证明了聚 8-羟基喹啉的生成。因为在聚 8-羟基喹啉的分子结构中, 醚键中—O—与相邻的两个苯环产生了共轭效应, 影响了苯环和芳香醚所对应的特征峰强度, 产生 1455.09  $\text{cm}^{-1}$  处的合频峰, 单体则不具备这一点。另外, 聚合物中的 848.79  $\text{cm}^{-1}$  处表明相邻芳香氢的数目为 2, 而单体中的 778.98  $\text{cm}^{-1}$  处表明相邻芳香氢的数目为 3, 这也证实了聚 8-羟基喹啉的生成。

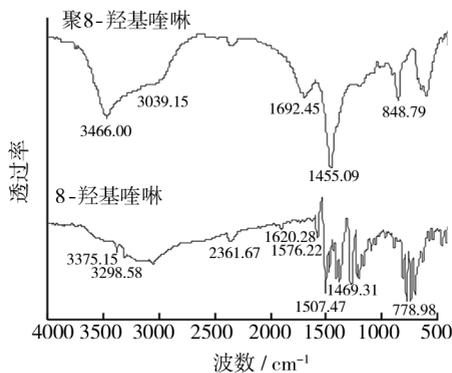


图2 单体和聚合膜的红外分析图谱

Fig. 2 Infrared spectroscopy map of monomer and polymer

### 3.3 不同因素对聚合膜耐蚀性的影响

#### 3.3.1 8-羟基喹啉浓度的影响

8-羟基喹啉的浓度影响电沉积过程反应的速度, 进而影响沉积膜的形成。实验中固定氢氧化钠的浓度为 0.4 mol/L, 在 -0.2 ~ 0.7 V 的范围内以 50 mV/s 的速度扫描 8 圈, 分别研究了不同 8-羟基喹啉浓度下所得聚合膜的防腐性能。

从图 3 可以看出, 在 8-羟基喹啉浓度为 0.002

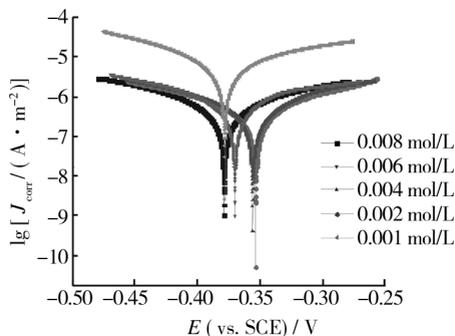


图3 不同 8-羟基喹啉浓度下循环伏安法处理后工件的 Tafel 曲线

Fig. 3 Tafel curves of work piece processed by cyclic voltammetry from 8-hydroxyquinoline solutions containing different concentrations

mol/L 时, 膜的腐蚀电位最正, 且此时的腐蚀速率最低, 表明耐蚀性最好。这是因为 8-羟基喹啉的浓度超过 0.002 mol/L 时, 反应速度较快, 不利于形成平整、均匀的聚合膜, 从而使膜的耐蚀性能下降; 而单体浓度过小时, 又会导致反应过慢, 在同样的时间内成膜少, 同样不利于封孔处理。

#### 3.3.2 氢氧化钠浓度的影响

氢氧化钠的浓度决定着溶液的 pH 值, 8-羟基喹啉是一种中性化合物, 它在溶液体系中的电离平衡受到溶液 pH 值的影响。实验中固定 8-羟基喹啉的浓度为 0.002 mol/L, 在 -0.2 ~ 0.7 V 的范围内以 50 mV/s 的速度扫描 8 圈, 研究了不同氢氧化钠浓度下所得聚合膜的防腐性能。

从图 4 可以看出, 氢氧化钠浓度为 0.8 mol/L 时, 膜的腐蚀电位最正; 为 0.4 mol/L 时, 腐蚀速率最低。当碱性较弱时, 8-羟基喹啉分子电离的量不够, 成膜不完整, 耐蚀性能因而不佳; 当碱性过高时, 8-羟基喹啉分子电离过多, 使得膜的沉积速度过快, 厚度快速增加, 导致膜的致密性不够, 耐蚀性也不佳。氢氧化钠浓度为 0.8 mol/L 和 0.4 mol/L 处理后的效果相近, 考虑到经济效益, 则以 0.4 mol/L 为宜。

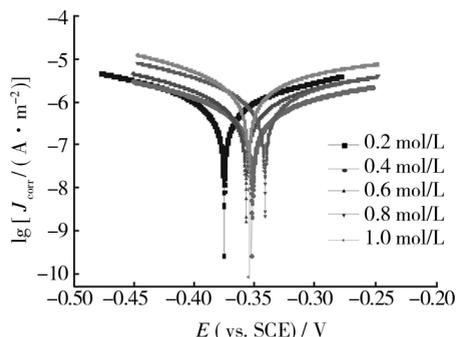


图4 不同氢氧化钠浓度下循环伏安法处理后工件的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel curves of work piece processed by cyclic voltammetry from sodium hydroxide solutions containing different concentrations

#### 3.3.3 扫描速度的影响

扫描速度影响膜的致密性, 从而影响膜的耐蚀性。实验中固定 8-羟基喹啉、氢氧化钠浓度分别为 0.002, 0.4 mol/L, 在 -0.2 ~ 0.7 V 的范围内以不同速度扫描 8 圈, 研究了在不同扫描速度下所得聚合膜的防腐性能。

从图 5 可以看出, 扫描速度为 30 mV/s 时, 膜的腐蚀电位最正, 腐蚀电流密度最小。这是因为扫描速度越慢, 膜的沉积速度也越慢, 有利于形成均匀、致密的聚合膜。若扫描速率进一步降低, 沉积慢, 所需的时间成本较高, 加之在 30 mV/s 的条件下处理工件, 其耐蚀性已经有了较大的提高, 所以实验中未考虑低于 30 mV/s 的情况。

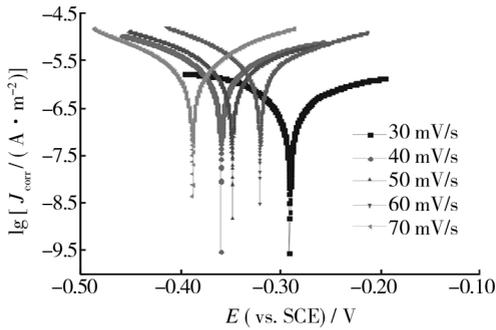


图 5 不同扫描速度处理后工件的 Tafel 曲线

Fig. 5 Tafel curves of work piece from different scanning speeds

### 3.3.4 扫描圈数的影响

扫描圈数会影响膜的厚度,从而影响膜的耐蚀性。实验中固定 8-羟基喹啉、氢氧化钠浓度分别为 0.002, 0.4 mol/L,在-0.2~0.7 V 的范围内以 30 mV/s 的速度扫描不同圈数,研究了不同扫描圈数下所得聚合膜的耐蚀性能。

从图 6 可以看出,扫描圈数为 8 时,膜的腐蚀电位最正,腐蚀电流密度最小。扫描圈数较少时,膜的厚度和完整性都不佳,因此耐蚀性能不好。扫描圈数达到 8 后,再增加,作用并不明显,同时可能会破坏膜的整体结构,使得膜的耐蚀性能降低。

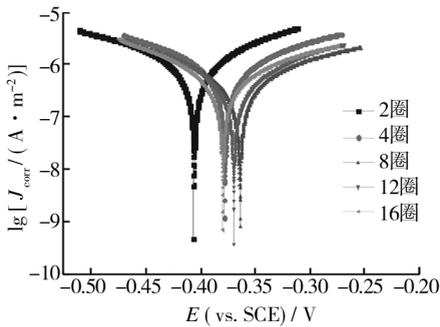


图 6 不同扫描圈数处理后工件的 Tafel 曲线

Fig. 6 Tafel curves of work piece from different scanning turns

### 3.4 最佳条件处理后工件的耐蚀性

循环伏安法形成聚 8-羟基喹啉膜的最佳条件为: 8-羟基喹啉浓度 0.002 mol/L,氢氧化钠浓度 0.4 mol/L,扫描速度 30 mV/s,扫描 8 圈。

将循环伏安法最佳条件处理后的工件与未处理工件进行塔菲尔测试对比,结果如图 7 所示。经处理后,工件的腐蚀电位从-0.43 V 正移到-0.29 V,腐蚀电流密度从  $1.775 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 下降到  $7.375 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>,腐蚀速率从  $2.10 \times 10^{-1}$  g/(m<sup>2</sup> · h) 下降到  $4.83 \times 10^{-3}$  g/(m<sup>2</sup> · h),说明耐蚀性得到提高。

盐水浸泡失重实验模拟的是中性条件下工件的腐蚀情况。经过盐水浸泡,未处理工件 45 min 后表面就出现了明显的棕褐色腐蚀产物,而电沉积处理的工件

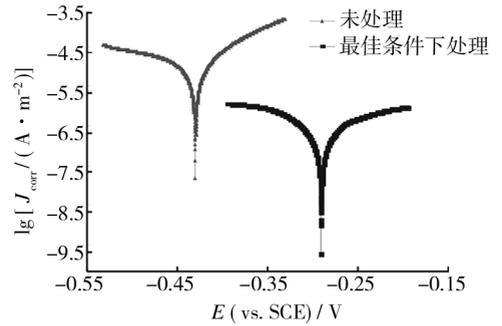


图 7 最佳条件处理工件和未处理工件的 Tafel 曲线对比

Fig. 7 Tafel curves of the electrodeposition treated device under the best condition and blank work piece

则一直未出现明显的腐蚀现象,这直接说明处理后的工件耐蚀性得到了提高。浸泡 48 h 后的结果见表 1,从中可以看出,未处理工件的平均腐蚀速率为 0.3299 g/(m<sup>2</sup> · h),而经电沉积聚 8-羟基喹啉后的工件腐蚀速率明显降低,仅为未处理工件的一半,耐蚀性显著提高。

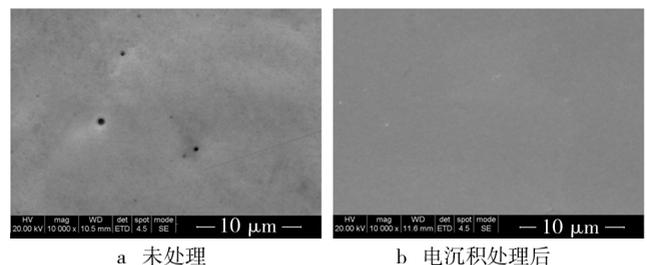
表 1 盐水浸泡失重实验结果

Tab. 1 Results of 5% NaCl corrosion test

样品	编号	$m_0/g$	$m_1/g$	$\Delta m/g$	$v/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$\bar{v}/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
空白	1	1.2003	1.1985	0.0018	0.3125	
	2	1.1836	1.1813	0.0023	0.3993	0.3299
	3	1.1708	1.1692	0.0016	0.2778	
处理后	4	1.2030	1.2020	0.0010	0.1736	
	5	1.1924	1.1914	0.0010	0.1736	0.1678
	6	1.1992	1.1983	0.0009	0.1563	

### 3.5 扫描电镜分析

对电沉积前后的镀镍工件分别进行 SEM 扫描测试,如图 8 所示。可以看出,未处理工件的表面存在一些细小孔洞,容易导致孔隙腐蚀;经电沉积处理的工件表面生成了一层致密、平整的聚合膜,覆盖住了原有的孔隙,可大大减少工件基体与水、氧等物质的接触,从而抑制电化学腐蚀的发生,提高工件的耐蚀性。扫描电镜的测试结果表明,电沉积聚 8-羟基喹啉达到了封孔的目的。



a 未处理 b 电沉积处理后

图 8 工件表面形貌

Fig. 8 Surface topography map of device

## 4 结论

本实验首次成功使用电化学方式合成了聚 8-羟基喹啉,推测了聚合反应的机理,并通过红外光谱分析证实了聚合物膜的生成,得出以下结论:

1) 使用循环伏安法形成聚 8-羟基喹啉膜的最佳条件是:8-羟基喹啉浓度为 0.002 mol/L,氢氧化钠浓度为 0.4 mol/L,扫描速度 30 mV/s,扫描 8 圈。

2) 塔菲尔测试表明,在最佳条件下处理后,工件的腐蚀电位从 -0.43 V 正移到 -0.29 V,腐蚀速率从  $2.10 \times 10^{-1} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  下降到  $4.83 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,表明聚 8-羟基喹啉薄膜具有较好的防腐效果。盐水浸泡失重实验表明,工件处理后的平均腐蚀速率仅为处理前的一半。

3) 工件电沉积处理后,表面形成了致密、平整的薄膜,能够达到封孔的目的。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] MOLLAHOSSEINI A, NOROOZIAN E. Electrodeposition of a Highly Adherent and Thermally Stable Polypyrrole Coating on Steel from Aqueous Polyphosphate Solution[J]. Synth Met, 2009, 159:1247—1254.
- [2] 龙晋明,王少龙. 不同酸溶液中电化学合成聚苯胺膜的研究[J]. 表面技术, 2005, 34(5):30—31.
- [3] 孙凤梅,张旭海,徐随春. 电沉积铜-纳米石墨复合材料及其性能的研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5):34—37.
- [4] 李纯,张昭,张鉴清,等. 纳米结构  $\text{CeO}_2$  薄膜的阳极电沉积及腐蚀行为的研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010(4):359—362.
- [5] 徐峰,吕亿农,谢燕,等. 电化学法制备组分调制纳米多层膜的研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008(1):32—34.
- [6] WESSLING B. Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes[J]. J Adv Mater, 1994, 6:226—228.
- [7] BRNSIC V, ANGELOPOULOS M, GROHARN T. Use of Polyaniline and Its Derivatives in Corrosion Protection of Copper and Silver [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(2):436—442.
- [8] KILMARTIN P A, TRIER L, WRIGHT G A. Corrosion Inhibition of Polyaniline and Poly(o-methoxyaniline) on Stainless Steels[J]. Synth Met, 2002, 131:99—109.
- [9] PHAM M C, LACAZE P C, DUBOIS J E. Obtaining Thin Films of "Reactive Polymers" on Metal Surfaces by Electrochemical Polymerization Part I. Reactivity of Functional Groups in a Carbonyl Substituted Polyphenylene Oxide Film [J]. J Electroanal Chem, 1978, 86(1):147—157.
- [10] PHAM M C, DUBOIS J E, LACAZE P C. Obtaining Thin Films of "Reactive Polymers" on Metal Surfaces by Electrochemical Polymerization: Part II. Alcohol Substituted Polyphenylene Oxide Films [J]. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1979, 99:331—340.
- [11] 刘建华,周新楣,李松海. 聚苯胺微管表面化学镀镍与电磁特性研究[J]. 化学学报, 2006, 64:163—168.
- [12] GATTRELL M, KIRK D W. Protection of Mild Steel Against Corrosion by Polynitroaniline Films[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(2):436—442.
- [13] MENGOLI G, MUSIANI M M, PELLI B. Anodic Synthesis of Sulphur-bridged Polyaniline Coatings onto Fe Sheets [J]. J Appl Polym Sci, 1983, 28:1125—1136.
- [14] BRNSIC V, ANGELOPOULOS M, GROHARN T. Use of Polyaniline and Its Derivatives in Corrosion Protection of Copper and Silver [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(2):436—442.
- [15] GATTRELL M, KIRK D W. Graphite Intercalated Polymer Coatings on Stainless Steel [J]. Surf Coat Technol, 2007, 202:425—432.
- [16] 姜月,王娟,关丽,等. 低聚噻吩衍生物单体的合成及其聚合物薄膜的电致变色性能[J]. 化学学报, 2012, 70:103—106.
- [17] FANG J J, XU K, ZHU L H, et al. A Study on Mechanism of Corrosion Protection of Polyaniline Coating and Its Failure [J]. Corros Sci, 2007, 49:4232—4242.
- [18] DIMITRA S Z. Electrodeposition of Ring-substituted Polyanilines on Fe Surfaces from Aqueous Oxalic Acid Solutions and Corrosion Protection of Fe [J]. Synth Met, 2001, 118:133—147.
- [19] BAO L Y, XIONG R C, WEI G. Electrochemical Polymerization of Phenol on 304 Stainless Steel Anodes and Subsequent Coating Structure Analysis [J]. Electrochem Acta, 2010, 55(12):4030—4038.
- [20] BORMAN W F H. Electrolytic Polymerization of Phenol; USA, 3335075 [P]. 1967.
- [21] MENGOLI G, MUSIANI M. An Overview of Phenol Electropolymerization for Metal Protection [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(12):643C—652C.