

# 循环伏安法制备掺杂聚苯胺涂层的防腐性研究

刘万民, 何拥军, 李芝坛  
(湖南工程学院, 湘潭 411104)

**[摘要]** 采用循环伏安法在不锈钢电极上制备出了聚苯胺(PANI), PANI-SiO<sub>2</sub>, PANI-TiO<sub>2</sub> 和 PANI-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 4 种涂层, 并运用极化曲线和交流阻抗技术对其防腐性能进行了探讨。结果表明: 掺杂 SiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub>, 或者同时掺杂 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 可以提高 PANI 的耐蚀能力, 其中以掺入 SiO<sub>2</sub> 的效果最好。

**[关键词]** 循环伏安; 聚苯胺涂层; SiO<sub>2</sub>; 防腐

**[中图分类号]** TQ153.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)03-0058-02

## Anticorrosion Performance of Doped Polyaniline Coating Prepared by Cyclic Voltammetry

LIU Wan-min, HE Yong-jun, LI Zhi-tan

(Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

**[Abstract]** Four coatings including polyaniline (PANI), PANI-SiO<sub>2</sub>, PANI-TiO<sub>2</sub> and PANI-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> were prepared on the stainless steel electrodes by adopting cyclic voltammetry, and these coatings' anticorrosion properties were characterized by polarization curve and alternate impedance spectrum. The results show that the anticorrosion performance of PANI are improved when SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> are doped respectively, especially SiO<sub>2</sub>.

**[Key words]** cyclic voltammetry; polyaniline coating; silicon dioxide; corrosion resistance

自从 1985 年 DeBerry D W<sup>[1]</sup>通过电化学方法把聚苯胺(PANI)沉积在不锈钢上从而改善了其在酸性环境中的耐蚀性以来, 聚苯胺在金属防腐工程领域的应用成为了研究热点。导电聚合物聚苯胺作为防腐蚀材料主要体现在用作防腐蚀涂料(层)、缓蚀剂和防腐蚀共混涂料(层)3 个方面<sup>[2]</sup>。目前制备聚苯胺防腐涂层的方法主要有 3 种, 包括电化学聚合法<sup>[3-5]</sup>、共溶法<sup>[6-7]</sup>和共混法<sup>[8-11]</sup>, 其中, 电化学聚合法是通过电化学聚合反应直接在金属电极表面沉积聚苯胺涂层。这种方法避免了大量使用挥发性有机溶剂, 生产清洁, 且工艺流程短, 成本低, 简便易行, 不存在成膜加工困难的问题, 但制得的聚苯胺膜机械稳定性和防腐效果都有待提高。

为了提高用电化学聚合法制备的聚苯胺膜在不锈钢表面的耐蚀性能, 以 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 为填充剂, 采用循环伏安法在不锈钢表面制备出掺杂聚苯胺涂层, 并考察了其防腐性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 包括苯胺(AN)、硫酸、氯化钾、氯化钠、二氧化硅( $d=20\sim30$  nm)、二氧化钛( $d=20\sim30$  nm)。溶液用二次蒸馏水配制。

涂层的制备和防腐性能试验均在 CHI660B 电化学工作站上进行。

### 1.2 电极制备

电极基体不锈钢的工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 非工作面用环氧树脂密封。工作面仔细打磨、抛光后, 依次用丙酮、无水乙醇、二次蒸馏水清洗干净。

PANI 电极的制备: 先将苯胺加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 0.2 mol/L)中作为制备电极的介质, 加入量为 0.3 mol/L。25℃下, 在该介质中, 预处理后的不锈钢电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 以 50 mV/s 的扫描速度, 首

先控制电势范围在  $-0.8 \sim 1.6$  V (vs. SCE, 下同) 之间扫描 1 圈, 再控制电势范围在  $-0.2 \sim 0.85$  V 之间扫描 20 圈。

掺杂 PANI 电极的制备: 根据质量比  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{ANI}} = 1 : 15$ ,  $m_{\text{TiO}_2} : m_{\text{ANI}} = 1 : 15$  或  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{TiO}_2} : m_{\text{ANI}} = 1 : 1 : 30$ , 将所需的  $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  加入与制备 PANI 电极相同的介质中, 充分搅拌均匀, 采用与制备 PANI 电极相同的步骤制备 PANI- $\text{SiO}_2$ , PANI- $\text{TiO}_2$  和 PANI- $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  电极。

### 1.3 电极防腐性能研究

实验在  $25^\circ\text{C}$  下进行, 采用三电极体系, 分别将裸露的不锈钢电极和 1.2 中制备的 4 种聚苯胺涂层电极放入 3% NaCl 溶液中浸泡 30 min 后作为研究电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 测定各研究电极的极化曲线和交流阻抗曲线。测极化曲线时, 在  $-0.8 \sim 0.2$  V 之间, 以  $10 \text{ mV/s}$  的扫描速度进行线性扫描; 测交流阻抗曲线时, 在  $0.01 \sim 10 \text{ kHz}$  频率范围内进行扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺杂聚苯胺在聚合过程中的循环伏安分析

在酸性溶液中, 苯胺通过电化学氧化很容易发生聚合, 并在不锈钢电极表面生成聚苯胺膜。图 1 是循环伏安法合成聚苯胺与掺杂聚苯胺涂层电极的循环伏安曲线。

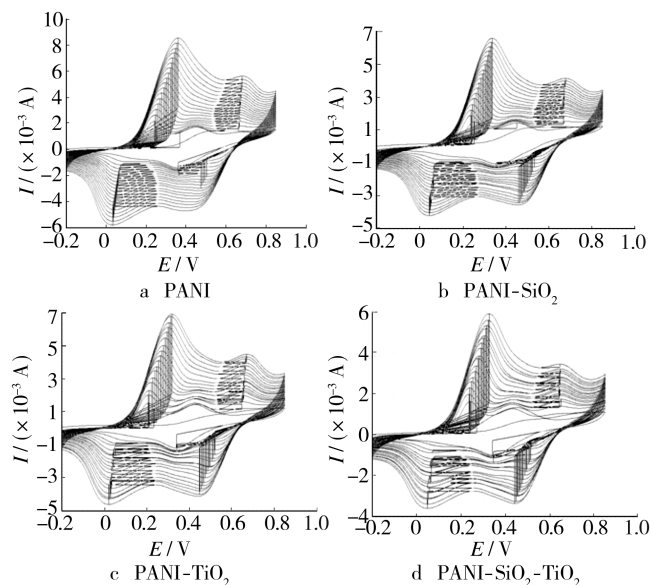


图 1 涂层电极的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of coating electrodes

由图 1a 可见: 在  $-100 \sim 400 \text{ mV}$  与  $250 \sim 800 \text{ mV}$  2 个电位范围内, 各自存在可逆的氧化还原峰, 分

别归属于聚苯胺从完全还原态到中间氧化态与中间氧化态到完全氧化态的氧化还原峰<sup>[12]</sup>; 随着扫描次数的增加, 氧化峰和还原峰的峰值电流逐渐增加, 表明在不锈钢电极上生成了聚苯胺膜。与图 1a 相比, 图 1b—d 中两对可逆的氧化还原峰仍然存在, 峰电位基本上没有偏移, 而峰电流均有明显下降; 这说明掺入  $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$ , 或者同时掺入  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ , 都没有与聚苯胺发生化学反应, 也没有改变聚苯胺自身的成膜性质, 只是降低了聚苯胺的电荷传输能力。从外观上看, 3 种掺杂聚苯胺涂层与聚苯胺涂层一样能全部覆盖不锈钢电极表面, 但由于有了填充剂的掺入, 电极表面摸起来有粗糙感。

### 2.2 极化曲线分析

图 2 是不锈钢电极和几种涂层电极在 3% NaCl 溶液中浸泡 30 min 后的 Tafel 曲线。

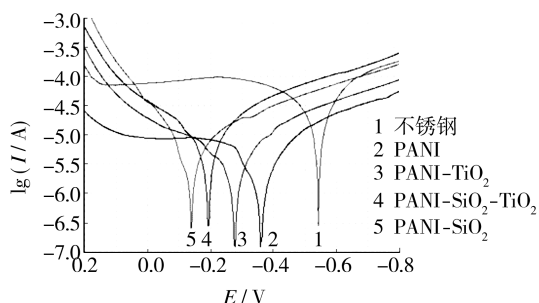


图 2 各电极在 3% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curves of electrodes in 3% NaCl solution

由图 2 可见, 不锈钢电极和 PANI, PANI- $\text{TiO}_2$ , PANI- $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , PANI- $\text{SiO}_2$  涂层电极在 3% NaCl 溶液中的自腐蚀电位分别为  $-0.54$ ,  $-0.36$ ,  $-0.28$ ,  $-0.19$ ,  $-0.14$  V, 说明不锈钢电极表面上电化学生成聚苯胺及掺杂聚苯胺后, 自腐蚀电位均发生了不同程度的正移, 其中生成 PANI- $\text{SiO}_2$  涂层后正移最多, 达到  $400 \text{ mV}$ ; 而自腐蚀电流均变化不大。这表明 PANI 和掺杂 PANI 都提高了不锈钢的耐蚀能力, 掺杂  $\text{SiO}_2$  的效果最好。这是因为在 3% NaCl 溶液中,  $\text{SiO}_2$  是非活性的,  $\text{SiO}_2$  掺入 PANI 后, 延长了腐蚀介质到达基体电极的路径和时间, 从而进一步提高了 PANI 涂层的耐蚀性能。

### 2.3 交流阻抗分析

图 3 是 4 种涂层电极在 3% NaCl 溶液中浸泡 30 min 后的交流阻抗曲线。各电极的曲线在高频区都呈半圆状, 且与 PANI 涂层电极相比, 3 种掺杂 PANI 涂层电极的半圆直径都有所增大, 其中以 PANI- $\text{SiO}_2$  增大最多。这表明  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  的掺入提高了 PANI 的耐蚀性, 而以掺杂  $\text{SiO}_2$  的效果最好, 这与

(下转第 84 页)

洗后硬盘表面的元素分布情况,可以看出,硬盘表面清洗后的主要元素为 Ni 和 P,达到了较好的清洗效果。

### 3 结论

1) 适宜的清洗剂组成为:聚醚 A 15%~18%,聚醚 B 8%~12%,渗透剂 1.5%~3%,螯合剂 2%~4%,辅助试剂 3%~5%。清洗剂需调整 pH 值接近中性。

2) 复合聚醚在清洗中起到很重要的作用,它们相互配合,具有良好的润湿性、渗透性、分散性、水溶性、润滑性,能够在清洗中有效去除硬盘基片表面吸附的各种颗粒,并在硬盘表面形成保护膜,有效防止二次沾污。此外,渗透剂、螯合剂也在清洗中起到良好的辅助作用。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] Han H, Ryan F, McClure M. Ultra-thin Tetrahedral A-

morphous Carbon Film as Solider Over Coat for High Areal Density Magnetic Recording[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, (121): 579—584.

[2] 雷源忠,丁汉,雒建斌. 计算机制造中的重要科学技术问题[J]. 机械工程学报, 2002, 38(11): 1—6.

[3] Chin Y Poon, Bharat. Surface Roughness Analysis of Glass-ceramic Substrates and Finished Magnetic Disks and Ni-P Coated Al-Mg and Glass Substrates[J]. Wear, 1995, 190 (1): 89—109.

[4] Xu J, Tsuchiyama R. Ultra-low-flying-height Design Form the Viewpoint of Contact Vibration[J]. Tribology International, 2003, 36: 459—466.

[5] Tsai H C. Advantage and Challenge of Nonmetallic Substrates for Rigid Disk Applications[J]. IEEE Transon Magn, 1993, 29(1): 241—245.

[6] 郑伟宏,程金树,谢俊,等. 计算机硬盘基板材料的研究与发展[J]. 玻璃, 2003, (6): 13—15.

(上接第 59 页)

极化曲线分析结果一致。

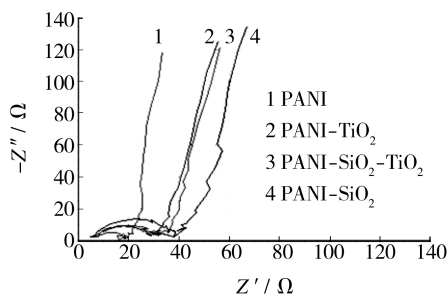


图 3 各电极在 3%NaCl 溶液中的交流阻抗曲线

Fig. 3 AC impedance curves of electrodes in 3% NaCl solution

### 3 结论

采用循环伏安法在不锈钢表面生成聚苯胺涂层,可以提高不锈钢的耐蚀性能。掺入  $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$ ,或者同时掺入  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ ,可使聚苯胺涂层的耐腐蚀能力进一步提高,而以掺入  $\text{SiO}_2$  效果最好。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] DeBerry D W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steel with Electroactive Coating [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(5): 1 022—1 026.

[2] 王金库,孙秋霞,林薇薇. 导电高分子聚苯胺在金属防腐中的研究进展[J]. 材料导报, 2001, 15(10): 44—46.

[3] 徐国荣,易清风,周光喜,等. 铝基体上电沉积聚苯胺膜及其耐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(1): 11—15.

[4] 张爱玲,刘洋,梁鹏,等. 不锈钢表面电接枝聚苯胺的防腐性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 224—226.

[5] 蒋永锋,包晔峰,杨顺贞,等. 镁合金表面聚苯胺膜层防腐性能的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 19—21.

[6] Lu W K, Elsenbaumer R L, Wessling B. Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline [J]. Synthetic Metal, 1995, 71: 2 163—2 166.

[7] Wei Yen, Wang Jian-guo, Jia Xin-ru, et al. Polyaniline as Corrosion Protection Coatings on Cold Rolled Steel[J]. Polymer, 1995, 36: 4 535—4 537.

[8] Azim S S, Sathiyarayanan S, Venkatachar G, et al. Anticorrosive Properties of PANI-ATMP Polymer Containing Organic Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56 (2): 154—158.

[9] Tansug G, Tuken T, Ozyilmaz A T. Mild Steel Protection with Epoxy top Coated Polypyrrole and Polyaniline in 3.5% NaCl[J]. Current Applied Physics, 2007, 7(4): 440—445.

[10] 何秦,司士辉,梁丰,等. 二氧化锰氧化法合成聚苯胺/二氧化硅复合粒子用于防腐涂料的研究[J]. 涂料工业, 2009, 39(2): 37—40, 45.

[11] 高焕方,张胜涛,刘建平,等. 聚苯胺防腐涂料的研制及其性能[J]. 材料保护, 2009, 42(2): 61—63.

[12] Cortes M T, Sierra E V. Effect of Synthesis Parameters in Polyaniline: Influence on Yield and Thermal Behavior [J]. Polymer Bulletin, 2006, 56: 37—45.