

聚苯胺/银复合薄膜的制备及其耐蚀性能

徐 惠, 王新颖, 刘小育

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

[摘 要] 为了研究聚苯胺(PANI)/银复合薄膜对不锈钢的防腐蚀性能,采用循环伏安法在不锈钢表面沉积一层 Ag 后,再通过对苯胺的电化学聚合制备了 PANI 膜。利用阳极极化法和交流阻抗法研究了 PANI/Ag 复合膜的耐蚀性及其影响因素。结果表明:在 0.1 mol/L NaCl 溶液中,不锈钢覆盖复合膜后的自腐蚀电位比无膜时有所提高,其耐蚀性能得到增强;电化学聚合溶液浓度、扫描速率及扫描上限等因素对复合膜耐蚀性的影响情况为:电解液中苯胺和硫酸浓度过高或过低都会影响膜的致密度,从而影响复合膜的耐蚀性;电化学参数的变化会影响复合膜的聚合速率,使复合膜的抗腐蚀能力不同;当苯胺单体浓度为 0.2 mol/L、硫酸浓度为 1 mol/L、扫描电位上限为 1 V、扫描次数为 50 次、扫描速率为 50 mV/s 时,采用循环伏安法聚合苯胺,可形成沉积致密度高、耐蚀性好的复合膜。

[关键词] 聚苯胺/银复合膜; 电化学聚合; 耐蚀性; 电化学方法

[中图分类号] TG174.44 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2010)10-0011-03

0 前 言

不锈钢沉积导电高分子聚苯胺(PANI)膜后在硫酸中的腐蚀速率显著降低^[1]。碳钢表面涂覆苯胺底层,再涂环氧树脂,具有优良的防腐蚀效果^[2]。已制备出的金属氧化物、金属微粒与聚苯胺及其衍生物的复合膜具有特殊结构,并可进一步拓展其原有的功能,如用作电催化^[3]、气体传感^[4]、储能材料^[5]、光电材料^[6]等。目前,聚苯胺对金属的腐蚀与防护成为研究热点,但对于电化学聚合的聚苯胺复合膜的耐蚀性能的报道较少。

银具有很高的电化学活性,与聚苯胺形成复合膜后,具有优良的电化学性能^[7],不锈钢表面添加银还具有抗菌杀菌性能,聚苯胺/银复合膜有望成为一种多功能复合膜。本工作采用循环伏安法在不锈钢表面电沉积银制得银电极,再在其表面电化学合成聚苯胺,形成致密程度高、耐蚀性好的聚苯胺/银复合膜,利用阳极极化法和交流阻抗法考察了其耐蚀性及其影响因素。

1 试 验

1.1 材料及其预处理

基材为 304 不锈钢,其化学成分(质量分数,%): 0.080 C, 1.000 Si, 2.000 Mn, 0.045 P, 0.030 S,

8.000 ~ 10.000 Ni, 18.000 ~ 20.000 Cr, 余量为 Fe。

苯胺的纯度为 99.5%,极易氧化,放在空气中太久会变黄或变黑,所以试验前将苯胺减压蒸馏 2 次。工作电极和辅助电极分别用 320 目和 1 500 目的砂纸打磨至光亮,然后进行抛光处理:将电极在滴有抛光液(主成分是 Al_2O_3)的麂皮表面进行打磨,形成镜面抛光面;经冷水洗、化学除油(25 ~ 35 g/L Na_2CO_3 , 40 ~ 60 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 5 ~ 10 g/L NaOH, 温度 60 ~ 80 $^\circ\text{C}$)、热水洗后,再依次用丙酮、无水乙醇、蒸馏水清洗干净,吹干,待用。

1.2 膜的制备

1.2.1 银膜

试验采用循环伏安法电沉积银,试验仪器为 CHI660B 电化学工作站,采用三电极体系,工作电极为 20.0 mm × 10.0 mm × 0.5 mm 的 304 不锈钢片,辅助电极为 20.0 mm × 20.0 mm × 0.5 mm 的 304 不锈钢片,参比电极为饱和甘汞电极。电解液为 0.3 mol/L 的硝酸银溶液;电沉积时,循环伏安的扫描电压范围为 -0.6 ~ 0.8 V,扫描次数为 30 次。制得的银电极用蒸馏水清洗、干燥备用(所有电极电位均相对于饱和甘汞电极)。

1.2.2 聚苯胺/银复合膜

在镀银试样表面采用三电极体系电化学聚合制备聚苯胺膜,溶液组成:0.2 mol/L 苯胺,0.8 ~ 1.4 mol/L 硫酸;扫描 50 次,扫描速率 40 ~ 70 mV/s,在扫描电压 -0.4 ~ 0.9 V 间于室温下进行,扫描时间即为聚合时

[收稿日期] 2010-05-21

[基金项目] 甘肃省国际科技合作项目(0804WCGA125)

[通信作者] 徐惠(1966-),博士,教授,电话:13639317927,

E-mail: xuhui@lut.cn

间。聚合完毕取出工作电极,依次用 1 mol/L 硫酸和蒸馏水清洗,除去未聚合和低聚合度的苯胺^[8]。

1.3 聚苯胺/银复合膜的耐蚀性测定

将聚苯胺/银复合膜分别采用水和乙醇清洗、60℃真空干燥 4 h,在 0.1 mol/L NaCl 溶液中测定其耐蚀性能,试样的腐蚀面积 1 cm²;用阳极极化法和交流阻抗法评价镀层的耐蚀性,仪器为 CHI660B 电化学工作站,饱和甘汞电极为参比电极,不锈钢片电极为辅助电极。极化曲线和交流阻抗测量在 0.1 mol/L NaCl 电解液中进行。极化曲线测定的扫描速度为 10 mV/s,交流调制控制在 5 mV,频率范围 1 × (10⁰ ~ 10⁵) Hz。

2 结果与讨论

2.1 PANI/Ag 复合膜的循环伏安曲线

图 1 为不锈钢上分别聚合 PANI 膜和 PANI/Ag 复合膜的循环伏安曲线。

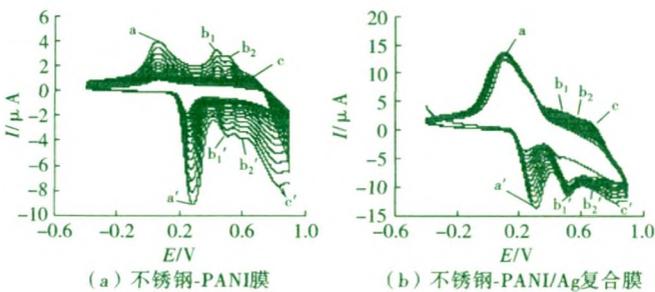


图 1 2 种电极的循环伏安曲线

图 1a 中存在 2 对氧化还原峰 a 和 c,其氧化电位为 0.060 V 和 0.430 V,还原电位为 0.290 V 和 0.672 V,峰高随着扫描圈数的增加不断增加。这是由于苯胺一旦在电极表面上聚合成膜,即发生自催化反应,表明 PANI 膜为电活性膜。氧化峰 a 对应于质子化的苯胺氧化为它的自由基阳离子的过程,氧化峰 c 对应于进一步氧化为醌型化合物的过程^[9];在 400 ~ 500 mV 还有 2 个微小的氧化还原峰,这与聚合物降解产物密切相关, b₁ 和 b₁' 表示的是从苯亚胺氧化到苯醌状态,而 b₂ 和 b₂' 是在稍高电位下氨基苯酚和苯并喹啉的氧化还原峰。图 1b 中存在与图 1a 相似的 2 对氧化还原峰,说明 Ag 膜的存在并没有改变聚苯胺的生成机理。银本身具有很高的电化学活性,可以催化苯胺的电化学聚合,使得峰电流增大,苯胺的聚合速率加快,但聚合膜的降解速度也加快,氧化还原峰的可逆性变差,致使循环伏安图的峰形变复杂。峰电流增加的另一个原因是电子在金属银中传递的速度较快,导致导电粒子在膜层的传输速度加快,表现在循环伏安曲线上即氧化还原峰峰电流增大。

2.2 PANI/Ag 复合膜的耐腐蚀性能

表 1 是 Tafel 阳极极化曲线中 304 不锈钢、304 不锈钢-PANI、304 不锈钢-PANI/Ag 的自腐蚀电位。由表 1 可知,由于膜的形成,自腐蚀电位 E_{corr} 正移,304 不锈钢-PANI/Ag 的自腐蚀电位大于 304 不锈钢-PANI 和 304 不锈钢的。这说明聚苯胺/银复合膜的耐腐蚀能力较强,对 304 不锈钢起到了更好的保护作用。

表 1 304 不锈钢、304 不锈钢-PANI、304 不锈钢-PANI/Ag 的自腐蚀电位

试样	304 不锈钢	304 不锈钢-PANI	304 不锈钢-PANI/Ag
E_{corr}/V	-0.200	-0.131	0.010

2.3 PANI/Ag 复合膜耐蚀性能的影响因素

(1) 苯胺单体浓度 图 2 为不同浓度苯胺所得复合膜的阳极极化曲线。由图 2 可知:聚苯胺的成膜速度及峰电流均随苯胺浓度的增加而增加,但浓度过大,聚苯胺成膜的速度太快,导致膜的致密性不好,复合膜的腐蚀电流较高,腐蚀电位就越低,使得复合膜的耐蚀能力减弱;当苯胺浓度为 0.2 mol/L 时,复合膜的自腐蚀电位最大而且具有较低的腐蚀电流,说明此时形成的膜较致密,具有较好的耐蚀性能。

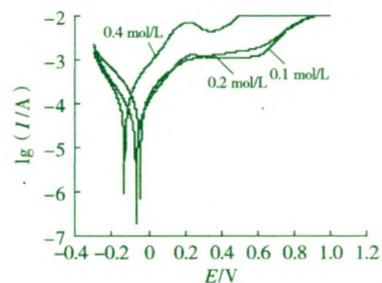


图 2 不同浓度苯胺所得复合膜的阳极极化曲线

(2) 硫酸浓度 图 3 为 0.2 mol/L 苯胺单体、不同硫酸浓度时所得电化学的阻抗谱。随着硫酸浓度的增加,复合膜成膜的速度加快,由图 1 可看出峰电流随硫酸浓度的增加而增加。由图 3 可知,当硫酸浓度为 1.0 mol/L 时,阻抗弧半径最大,由于电荷传递电阻 R_t 与阻抗圆弧的半径有关,说明此时复合膜的溶解强度最低、耐蚀能力最高,这与阳极极化曲线所得结果一致。

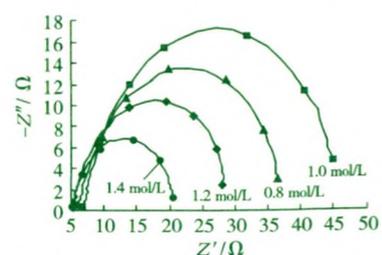


图 3 不同浓度硫酸复合膜的阻抗谱

(3)扫描速率 表2为不同扫描速率下复合膜阳极极化的自腐蚀电位。由表2可知,当扫描速率为40 mV/s时,复合膜的自腐蚀电位最大,即其抗腐蚀能力最强。这可能是由于膜结构发生变化所致,即扫描速率越小,膜的结构越致密,附着性越好,腐蚀抑制作用越强。由于扫描速率越小,镀膜速度越慢,为了提高聚苯胺的聚合速度且能得到致密的复合膜,采用50 mV/s的扫描速率合成聚苯胺较好。

表2 不同扫描速率下复合膜阳极极化的自腐蚀电位

$v/(mV \cdot s^{-1})$	40	50	60	70
$E(\text{腐蚀})/V$	-0.010	-0.020	-0.030	-0.050

(4)扫描上限 表3为不同扫描上限所得复合膜Tafel极化曲线的自腐蚀电位。由表3可知,扫描上限越大,复合膜的腐蚀电位越正,耐蚀能力增强,当扫描上限达到1.1 V时,聚合膜的降解速度加快,溶液中会有部分聚苯胺溶解。因此,为了获得性能稳定的复合膜,扫描上限应控制在1.1 V以下,本工作采用扫描上限为1.0 V。

表3 不同扫描上限复合膜 Tafel 极化的自腐蚀电位

$E(\text{扫描})/V$	0.8	0.9	1.0	1.1
$E(\text{腐蚀})/V$	-0.130	-0.110	0.005	0.010

(5)扫描次数 试验表明:随着扫描次数的增加,复合膜的自腐蚀电位未发生明显正移,说明增加扫描次数并不会使复合膜的耐腐蚀性能显著增强。随扫描次数增加,膜的厚度增加,但膜致密性不好,影响复合膜的耐蚀性,因而将扫描次数控制为50次。

3 结论

(1)采用循环伏安法在304不锈钢表面电沉积银,再在银表面电化学合成聚苯胺,制备的 PANI/Ag 复合

膜,与在不锈钢表面电合成纯聚苯胺膜相比耐腐蚀能力较强,对304不锈钢起到了更好的保护作用。

(2)苯胺单体浓度、硫酸浓度、扫描速率及扫描上限的改变都会对 PANI/Ag 复合膜的耐蚀性能产生一定的影响,扫描次数对此影响不大。当苯胺单体浓度为0.2 mol/L、硫酸浓度为1.0 mol/L、扫描电位上限为1.0 V、扫描次数为50次、扫描速率为50 mV/s时,可沉积出致密度高、耐蚀性好的 PANI/Ag 复合膜。

[参 考 文 献]

- [1] Santos J R, Mattoso L H C, Motheo A J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(2): 309 ~ 313.
- [2] 赵中伟,李洪硅,孙培梅. 电化学沉积生物陶瓷新方法 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2002(3): 7 ~ 9.
- [3] 王东田,魏杰,刘家辉. 聚苯胺基分散铂电极的电催化行为 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(2): 269 ~ 272.
- [4] Sukeerthi S, Contractor A Q. Molecular sensors and sensors arrays based on polyaniline microtubes [J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 2 231 ~ 2 236.
- [5] Liu J, Coleman J P. Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(8): 944.
- [6] Grimm J H, Bessarabov D G, Simon U, et al. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in an SPE-reactor [J]. *J App Elec*, 2000, 30(3): 293.
- [7] 王俊香,唐薰,兰伟. 脉冲电流法制备聚苯胺/纳米银复合膜 [J]. *化工新型材料*, 2004, 32(3): 31 ~ 34.
- [8] 魏亦军,陈士昆,褚道葆,等. 纳米 TiO₂/聚苯胺复合膜电极的电化学制备及其表征 [J]. *吉林大学学报*, 2003, 4(4): 521 ~ 525.
- [9] 李秋红. 聚苯胺修饰电极的制备与形貌、阻抗表征 [J]. *山东理工大学学报*, 2006, 20(6): 86 ~ 88.

[编辑:魏兆军]

(上接第3页)

- [4] Dubourg L, Lima R S, Moreaub C, et al. Properties of alumina-titania coatings prepared by laser-assisted air plasma spraying [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007 (201): 6 278 ~ 6 284.
- [5] 胡国海. 电弧喷涂 NiCrAlY 在航空发动机零件上的应用研究 [J]. *材料保护*, 2007, 40(11): 63 ~ 66.
- [6] 张玉娟,孙晓峰,金涛,等. 两种 NiCrAlY 涂层 1 050 ℃ 恒温抗氧化性能 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002(12):

339 ~ 342.

- [7] 武颖娜,柯培玲,孙超,等. 爆炸喷涂制备 NiCrAlY-NiAl/ZrO₂-Y₂O₃ 体系热障涂层 [J]. *金属学报*, 2004(5): 541 ~ 545.
- [8] 王引真,孙永兴,宋玉强,等. 等离子喷涂 Al₂O₃ 涂层腐蚀失效机制 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2002(7): 227 ~ 229.
- [9] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2001: 62 ~ 70.

[编辑:徐军]