

聚苯胺原位聚合改性氧化石墨烯制备 复合涂层及其耐腐蚀性能研究

李凤英^{1,2}, 鞠鹏飞³, 陈磊^{1,2}, 吉利^{1,2}, 周惠娣^{1,2}, 陈建敏^{1,2}

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 先进润滑与防护材料研究发展中心, 兰州 730000; 2.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 3.上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要: **目的** 提高聚苯胺 (PANI) 涂层的腐蚀防护性能, 并明确其防腐机理。 **方法** 通过原位聚合的方法, 采用 PANI 对氧化石墨烯 (GO) 进行功能化修饰, 并对其在 GO 表面的生长状态进行调控。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、拉曼光谱仪 (Raman) 和场发射高分辨扫描电镜 (FESEM), 对功能化 GO 的结构和形貌进行表征和分析; 然后将其引入到聚苯胺涂层中, 制备 PANI/GO 复合涂层。采用电化学阻抗谱 (EIS) 详细研究 PANI 涂层以及不同的 PANI/GO 复合涂层对不锈钢基材的腐蚀防护效应, 并对其耐腐蚀机制进行探讨。 **结果** PANI 均匀地生长在 GO 片层上, 其结构与形貌可以通过控制苯胺的添加量进行有效调控, 且 PANI 的原位聚合促进了 GO 的片层剥离及舒展, 改善了其分散性以及涂层间的相容性。与单一 PANI 涂层相比, PANI/GO 复合涂层的稳定开路电压值较大, 且当苯胺与 GO 的质量比为 5:1 时, 获得的功能化 GO 的分散效果最佳, 对聚苯胺涂层的腐蚀防护性能增强效果最为显著。此时复合涂层表现出最大的容抗弧直径, 且电化学阻抗谱拟合后的电荷转移电阻最大, 双电层电容最小。 **结论** PANI 涂层本身可以在金属表面形成具有屏蔽作用的保护层, 但其非致密的形态结构及腐蚀环境下的分子构型变化损害了涂层的腐蚀防护性能。通过功能结构化 GO 的复合, 尤其是在 GO 分散性最佳的状态下, 可有效提高涂层的致密性和抗渗透性, 并且可抑制因质子反应导致的分子构型变化对涂层结构的破坏, 从而增强涂层的腐蚀防护性能。

关键词: 聚苯胺涂层; 氧化石墨烯; 化学改性; 耐腐蚀性; 电化学阻抗谱; 防腐机理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0287-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.030

Preparation and Corrosion Resistance of Polyaniline/Modified Graphene Oxide Composite Coating

LI Feng-ying^{1,2}, JU Peng-fei³, CHEN Lei^{1,2}, JI Li^{1,2}, ZHOU Hui-di^{1,2}, CHEN Jian-min^{1,2}

(1.Advanced Lubrication and Protective Materials Research and Development Center, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

收稿日期: 2021-02-05; 修订日期: 2021-04-20

Received: 2021-02-05; Revised: 2021-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51775537)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775537)

作者简介: 李凤英 (1996—), 女, 硕士, 主要研究方向为润滑防腐涂层。

Biography: LI Feng-ying (1996—), Female, Master, Research focus: lubricating anticorrosive coatings.

通讯作者: 陈磊 (1971—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为功能涂层。

Corresponding author: CHEN Lei (1971—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: functional coatings.

引文格式: 李凤英, 鞠鹏飞, 陈磊, 等. 聚苯胺原位聚合改性氧化石墨烯制备复合涂层及其耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 287-296.

LI Feng-ying, JU Peng-fei, CHEN Lei, et al. Preparation and corrosion resistance of polyaniline/modified graphene oxide composite coating[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 287-296.

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Shanghai Aerospace Equipment Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 200245, China)

ABSTRACT: To improve the corrosion-protection performance of polyaniline (PANI) coating and clarify its anti-corrosion mechanism, modified graphene oxide (GO) was used as reinforcement to improve the performance of PANI coatings. GO was functionally modify by in-situ polymerization of PANI, whose growth state on the GO surface was regulated. The structure and morphology of functionalized GO were characterized and analyzed by Fourier infrared transform spectrometer (FTIR), X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), Raman spectrometer (Raman) and field emission high-resolution scanning electron microscope (FESEM); Then functionalized GO was introduced into the PANI coating and prepared PANI/GO composite coatings. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to study the corrosion protective effects of PANI coatings and different PANI/GO composite coatings on stainless steel substrates and discuss their corrosion resistance mechanisms. The results show that PANI grows uniformly on the GO sheets, and its structure and morphology can be effectively regulated by controlling the amount of aniline. Moreover, the in-situ polymerization of PANI promotes the peeling and stretching of the GO sheets and improves its dispersion and compatibility in the coating. Compared with the pure PANI coating, the PANI/GO composite coating has a larger stable open-circuit voltage value, and when the mass ratio of aniline to GO is 5 : 1, the dispersion effect of functionalized GO is optimal and the enhancement effect for the anti-corrosion protection performance is also the most. At this time, the composite coating exhibits the largest capacitive reactance arc diameter, highest charge transfer resistance and smallest electric double layer capacitance. In conclusion, PANI coating can form a protective layer with a shielding effect on the metal surface, but its non-compact morphological structure and molecular configuration changes under corrosive environment limit the corrosion protection performance of the coating. The introduction of functional structured GO, especially under the condition of the best GO dispersion, can effectively improve the compactness and anti-permeability of the coating, and further inhibit the damage of the coating structure due to the molecular configuration changes caused by the proton reaction, thereby enhancing the corrosive protection performance of the coating.

KEY WORDS: polyaniline coating; graphene oxide; chemical modification; corrosion resistance; electrochemical impedance spectroscopy; anti-corrosion mechanism

聚苯胺 (PANI) 因其具有无毒、易合成、高导电性、耐化学性以及氧化还原掺杂特性等独特的物理化学性质, 而受到广泛关注^[1-3]。在防腐蚀领域, PANI 涂层不仅能在金属表面形成具有屏蔽作用的保护层, 同时也能抑制金属与腐蚀介质间的电化学反应^[4-5]。PANI 分子链中存在高度共轭的孤对 π 电子, 能够与金属中空的 d 轨道形成配位键, 使得 PANI 涂层吸附到金属表面。同时, C—H、C—N 等非极性化学键能够在金属表面形成有力的疏水层, 因此, PANI 涂层能够对金属起到较好的防护作用^[6-7]。除此之外, 由于 PANI 的还原电位高于金属的氧化电位, 其作为一种中介物质与金属反应以及与氧的可逆氧化还原反应, 切断金属与氧的联系, 在金属表面形成致密氧化膜, 钝化金属, 从而起到防腐的作用^[8]。目前, 对于 PANI 耐腐蚀性的研究还主要集中在将其作为有机聚合物涂层的增强相填料, 但有机聚合物的引入会造成复合涂层离子传输能力下降, 因此其在一些对耐腐蚀性能要求较高、表面接触电阻要求较小的环境 (如燃料电池金属双极板、电极材料以及导电涂料等领域) 中的应用受到极大限制^[9-10]。聚苯胺涂层因其结合了金属的电子特性和聚合物的工程性能, 在这些领域受

到广泛关注。但是其存在非致密的形态结构, 同时与金属表面的附着力较差, 这些缺陷严重损害了 PANI 涂层的耐腐蚀性能^[11]。在 PANI 涂层中引入功能纳米填料, 基于其高表面活性及弥散强化的特点, 无疑是提高 PANI 涂层致密性一种有效途径。如 Deyab^[12]研究了碳纳米管改性聚苯胺复合涂层的耐腐蚀性, 研究发现, 碳纳米管的加入, 提高了聚苯胺的电导率和耐腐蚀性能, 且碳纳米管浓度越高, 聚苯胺聚合物的缓蚀效率越高。这主要是因为碳纳米管能够降低复合涂层对氧气和水的渗透性, 并且能够增加复合涂层对铝基底的附着力。此外, Piromruen 等^[13]将 PANI 与无机蒙脱土复合后应用于钢基底进行腐蚀性能评估, 结果显示, 蒙脱土能够增强 PANI 涂层对腐蚀介质的阻隔能力, 提高 PANI 涂层的耐腐蚀性。因此, 通过添加不同的填料, 对 PANI 涂层进行复合改性, 能够有效降低涂层的孔隙率, 进一步提高涂层的阳极保护作用 and 屏蔽性能^[8]。

氧化石墨烯 (GO) 作为一种新型的二维纳米结构材料, 具有极好的阻隔性能、屏蔽性能及化学稳定性。研究发现, GO 引入复合涂层能够增加氧气、水分子等腐蚀因子在涂层中扩散路径的曲折度, 且对腐

蚀因子具有较高的抗渗透性,能够有效增强涂层的腐蚀防护性能^[14-15]。周东浩等人^[16]通过滴加氧化石墨烯溶液于电沉积法制备的 PANI 涂层中,研究发现,该复合材料在酸性介质中表现出更好的防腐蚀保护作用。Jafari 等人^[17]制备了聚苯胺/石墨烯纳米复合材料,并通过循环伏安法,使其电沉积在铜基底上。研究表明,该复合涂层显著提升了 Cu 基底的耐腐蚀性,且缓蚀率高达 98%。然而,目前对于 GO 增强体在 PANI 涂层中的引入方式主要是体外注入或者机械共混添加,而 GO 由于其具有较强的片层间范德华力,极易发生团聚,导致分散性较差,影响其优异性能的发挥。此外,由于 GO 表面反应性基团含量较少,与 PANI 涂层的相容性以及相互作用力较差。当 GO 在涂层中聚集较严重时,甚至会形成原电池腐蚀反应,极大地影响了其对涂层防腐性能的增强效果^[18-20]。

针对上述问题,为提高 PANI 涂层的致密性,改善 GO 与 PANI 的界面结合能力,本文通过原位聚合的方法使 PANI 聚合生长在 GO 片层上,使 GO 表面结构功能化,以提高 GO 在 PANI 涂层中的分散性和界面相容性。系统地研究了不同表面结构功能化的 GO 改性 PANI 复合涂层的腐蚀防护性能,并探讨了相应的作用机理。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 功能化 GO

将 8 mmol 对苯二胺滴加于超声搅拌后的 1 mg/mL GO (500 mL) 悬浮液中,持续搅拌所得混合物,然

后将混合物加热至 60 °C,并搅拌 4 h。最后,将产物反应液离心 (8000 r/min, 10 min),并用乙醇和去离子水交替洗涤至中性后,进行冷冻干燥,得到苯胺功能化的氧化石墨烯粉末。

取 100 mg 苯胺功能化的 GO,加入苯胺单体、HCl 和去离子水 (100 mL) 的混合物。然后逐滴加入过硫酸铵 (APS),以引发聚合反应,并连续搅拌,并置于 0 °C 下连续搅拌 8 h。苯胺、APS 和 HCl 的物质的量之比保持在 1 : 0.5 : 2。通过改变苯胺的添加量 (200、500、800、1000 mg) 制备不同的 PANI 功能化 GO 复合材料。获得的沉淀物通过 0.01 mol/L 的 HCl 以及去离子水洗涤,真空抽滤,经过冷冻干燥后,获得 PANI 功能化的 GO,样品分别命名为 GO I、GO II、GO III、GO IV。为了进行比较对比,按照相同的步骤制备了不加入 GO 的纯聚苯胺。

1.1.2 PANI 复合涂层

实验所用不锈钢基材的主要成分 (以质量分数计) 为: Fe 51.7%, Cr 14.3%, O 8.8%, C 8.3%, Si 6.8%, Ni 6.6%, Mo 1.3%, Cl 1.3%, Mg 0.9%。基材表面经过喷砂和丙酮清洗处理待用,分别称取 0.025 g 不同的功能化 GO 复合材料 GO I、GO II、GO III 和 GO IV 溶于 10 g NMP 中,超声 25 min,并加入 0.5 g PANI。采用喷枪将所得混合均匀的浆料 (驱动压力为 0.2 MPa) 喷涂到不锈钢基材上,然后将其在 300 °C 下固化 180 min。所得涂层分别命名为 PANI/GO I、PANI/GO II、PANI/GO III 和 PANI/GO IV。对照组为纯 PANI 涂层,是将 0.5 g PANI 溶于 10 g NMP 中,在超声 25 min 后,采用相同的方式喷涂并固化制备而成的。PANI/GO II 的详细实验步骤如图 1 所示。

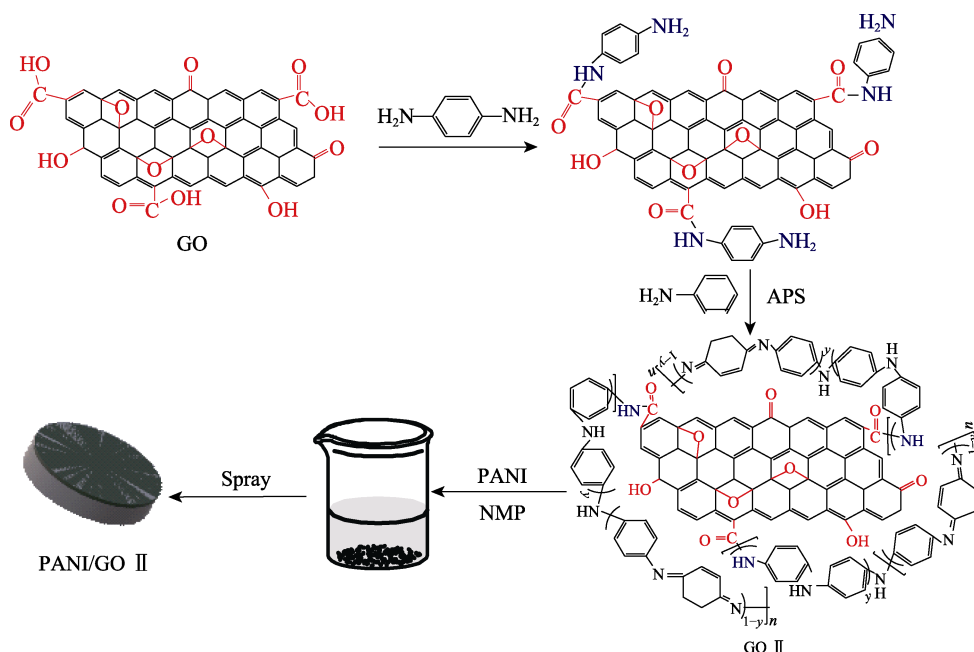


图 1 PANI/GO II 复合涂层的制备流程

Fig.1 Preparation process of PANI/GO II composite coating

1.2 复合材料性能表征

采用 FEI TECNAI TF20 透射电子显微镜 (TEM, 加速电压为 200 kV) 和 Hitachi SU8020 超高分辨扫描电子显微镜 (FESEM) 观察样品的表面形貌。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 加速电压为 200 kV, 步长为 0.1° , 每步扫描时间为 0.6 s) 研究复合物样品的相结构和组成。采用 Nexus 870 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 扫描范围为 $500\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$) 和 HORIBA Jobin Lab RAM HR Evolution 显微拉曼光谱仪 (Raman, 激发波长为 532 nm, 扫描范围为 $500\sim 3000\ \text{cm}^{-1}$) 分析确定样品的化学结构。使用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测量研究复合材料的化学成分。通过将 284.8 eV 分配给 C1s 的结合能, 对所有光谱进行能量校准, 能量为 20 eV。

1.3 复合涂层耐腐蚀性能测试

采用 P4000A 电化学工作站 (AMETEK, USA) 在室温下测试复合涂层的耐腐蚀性。该电化学工作站采用三电极系统, 其中参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂栅, 样品为工作电极。使用 3.5% 的 NaCl 水溶液作为电解质, 测试频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5\ \text{Hz}$, 涂层的暴露面积为 $0.2\ \text{cm}^2$ 。测试数据最终通过 ZSimpWin 软件进行拟合和分析。为了尽可能消除干扰, 所有的电化学测试都在法拉第屏蔽箱中进行。

2 结果与讨论

2.1 PANI/GO 复合物的结构和形貌

不同表面结构功能化的 GO 的 XRD 衍射谱、红外图谱、拉曼图谱以及 XPS 全谱见图 2。XRD 衍射光谱如图 2a 所示, 26.43° 处的衍射峰是与二维石墨材料层间间隔 $0.34\ \text{nm}$ 相对应的石墨片的特征峰。 43.00° 处的峰为石墨 (100) 晶面的堆积峰, 与片层之间的 AB 堆叠结构有关^[21-22]。与氧化石墨烯的二维有序堆叠结构有关的特征峰出现在 9.80° 附近^[23]。同时, 2θ 角位于 9.70° 、 10.65° 、 22.12° 、 25.60° 的特征峰分别对应于 PANI 的 (001)、(011)、(100)、(110) 晶面, 22.12° 处的大包峰是无定型聚苯胺的峰, 25.60° 处的峰是聚苯胺的结晶峰, 这与文献中报道的相符^[24-25]。功能化 GO 在 26.00° 左右出现了较宽的衍射峰, 说明了聚苯胺的存在。峰的宽化是由于 PANI 与 GO 之间存在相互作用, 且 PANI 的结晶度降低, 粒度变小^[26]。

为了进一步探究功能化 GO 的组成和结构, 采用 FT-IR 光谱表征了其化学基团, 结果如图 2b 所示。在 GO 的 FT-IR 谱图中, 由于 —OH 的伸缩振动, 在 $3579\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个宽峰。 3400 、 1730 、 1410 、 $1237\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于 —COOH 、 C=O 、 C—OH 和 C—O (来自于环氧基团, 羧基和羟基) 的伸缩振动吸收峰^[27]。在 PANI 的谱图中, $3408\ \text{cm}^{-1}$ 对应 N—H 的伸缩振动, 而苯环和醌环的振动分别位于 1502 、

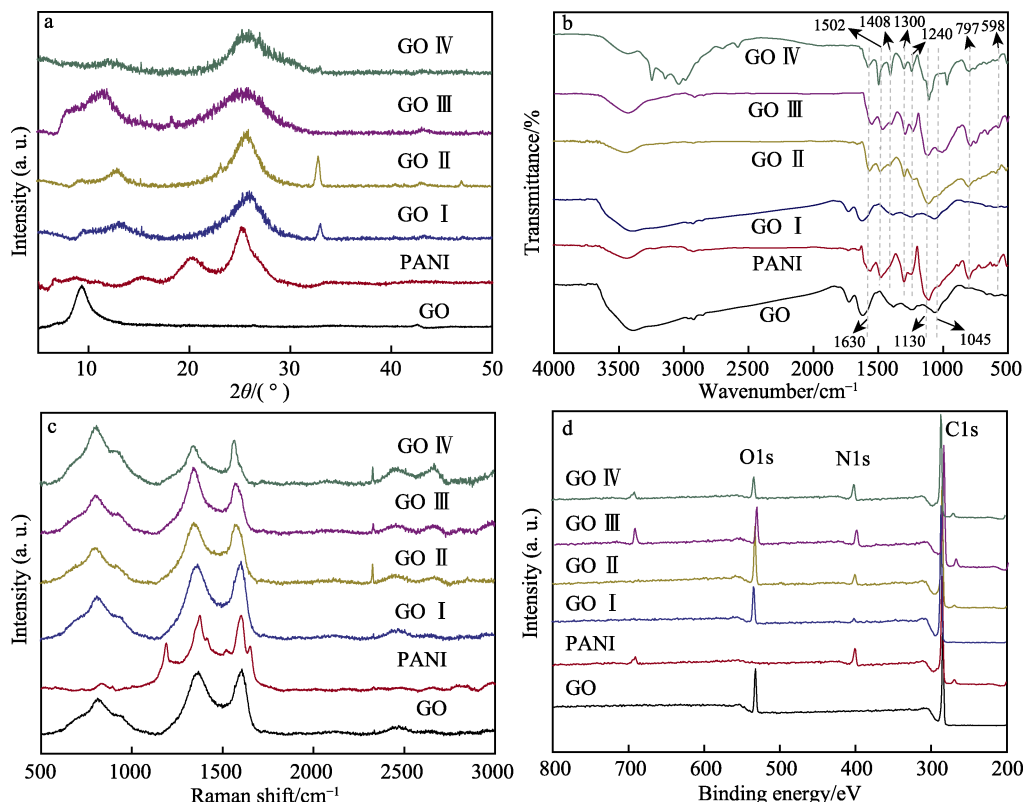


图 2 GO 和 PANI 以及不同的功能化 GO 的 (a) XRD 图谱、(b) FT-IR 图谱、(c) Raman 图谱、(d) XPS 全谱
Fig.2 (a) XRD, (b) FT-IR, (c) Raman, and (d) XPS of GO, PANI and different modified GO

1630 cm^{-1} , C—N 的伸缩振动位于 1300 cm^{-1} , N—H 的弯曲振动位于 833 cm^{-1} 。除此之外, 1130 cm^{-1} 附近的吸收峰可以归结为 C=N 的伸缩振动^[28-30]。合成的功能化 GO 在 3300 cm^{-1} 附近出现的吸收峰对应于 GO 的—OH, 而 1502 、 1630 、 1300 、 1130 cm^{-1} 处的衍射峰与纯 PANI 相同, 说明了功能化 GO 中同时存在氧化石墨烯和聚苯胺两种物质, 即得到 PANI 改性的 GO^[31]。

图 2c 为 GO、PANI 以及不同功能化 GO 的拉曼光谱。将 1345 、 1571 cm^{-1} 处的拉曼带分别归属于 GO 上的 D 峰带和 G 峰带。D 峰反映了碳结构的缺陷, 而 G 峰归因于石墨的 E_{2g} 模式, 该模式表示碳的 sp^2 键合或石墨碳原子的面内键合伸缩振动^[32-33]。原始 PANI 的拉曼特征峰大约位于 830 、 1190 、 1376 、 1490 、 1598 cm^{-1} 处, 分别归结为苯环/醌环的环变形、苯环的 C—H 弯曲、质子化的 C—N 伸缩以及苯环上的 C—C

伸缩和 C—N 伸缩^[21]。功能化 GO 复合材料在 1348 、 1600 cm^{-1} 处存在的拉曼特征峰, 分别来源于 GO 的 D 峰与 PANI 中 C—N⁺ 键的相互作用以及 GO 的 G 峰与 PANI 上的 C—C 键的相互作用^[34]。除此之外, PANI 经过与 GO 复合后, 部分特征峰减弱, 甚至消失, 这主要是由于 PANI 上特殊的苯环-醌环结构与 GO 上的苯环存在显著的 π - π^* 电子相互作用^[33,35]。GO、PANI 以及不同的功能化 GO 的 XPS 全谱如图 2d 所示, 经过复合后, 功能化 GO 复合材料的 XPS 谱线中出现了 N1s 的特征峰, 而且随着 PANI 比例的增加, N1s 峰的强度逐渐增加, 这说明 GO 片层上生长的 PANI 的量也逐渐增加。

不同功能化 GO 的 FESEM 和 TEM 照片如图 3 所示, 同时加入原始 GO 以及 PANI 的照片进行对比。从图 3 中可以观察到, 整体而言, 功能化 GO 保持了 GO 的片状褶皱形貌, 同时 PANI 较为均匀地生长在

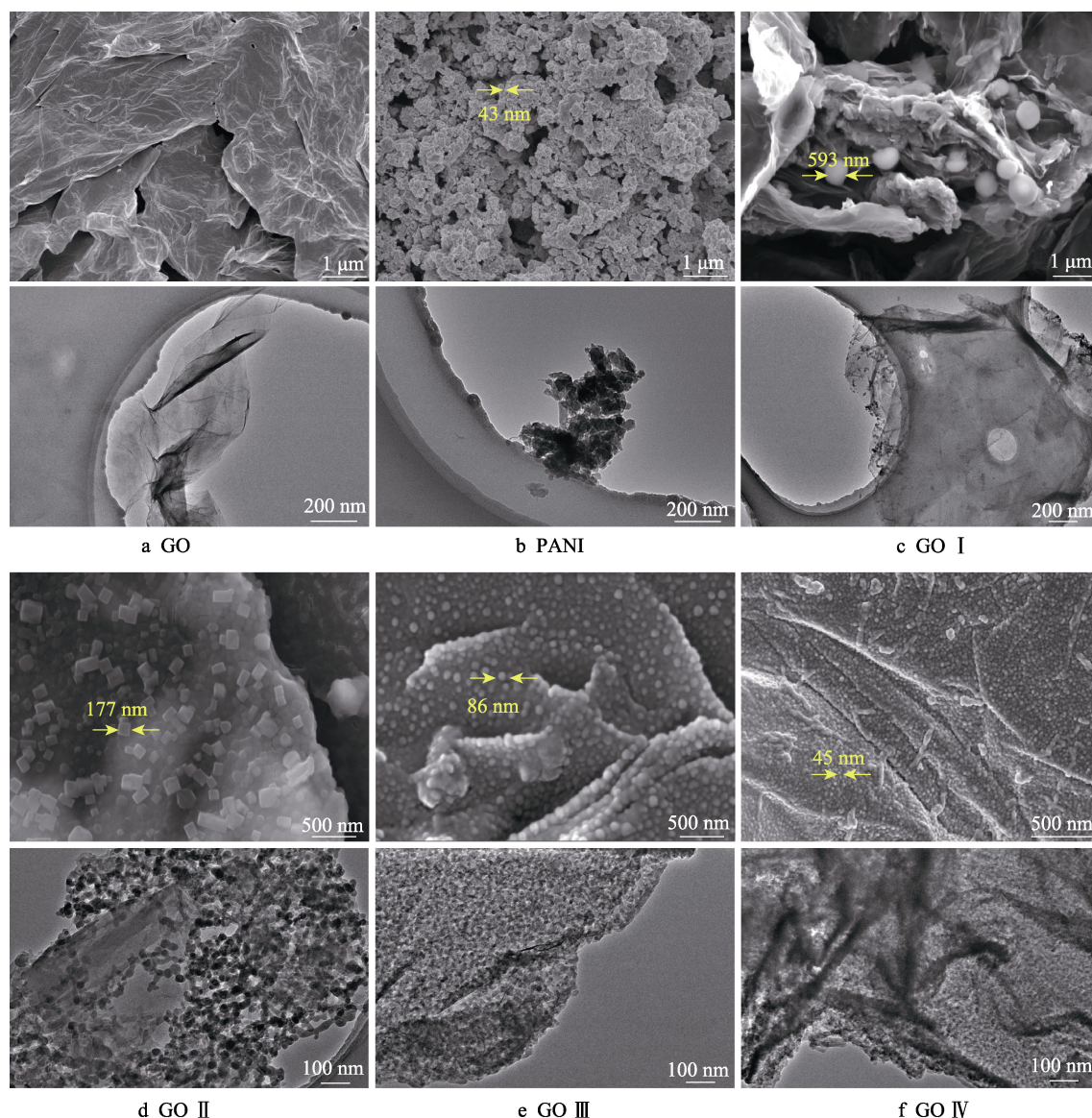


图 3 GO 和 PANI 以及不同的功能化 GO 的扫描电镜照片及透射电镜照片

Fig.3 FESEM and TEM morphologies of GO, PANI and different functionalized GO, GO I, GO II, GO III, GO IV

GO 片层上。作为对比,图 3a 给出了 GO 的原始形貌,可以观察到 GO 为大面积片层结构,且存在一定的片层堆积。从图 3b 可以看出,PANI 显示为颗粒状形貌,且发生了较严重的团聚,分散不均匀。在 GO 表面结构功能的过程中,苯胺的添加量对 GO 的剥离及其在 GO 表面的结构形态有着显著的影响。从图 3c 可以观察到,GO I 表面生长的 PANI 颗粒较少,且尺寸较大,而且 GO 片层较厚,此时 PANI 并没有对 GO 起到较好的剥离作用。这是因为当苯胺浓度较低时,体系中倾向于形成较少且粒度较大的 PANI,这种形态的 PANI 不能促进 GO 片层的有效剥离,GO 分散效果较差。对于 GO II (见图 3d) 来说,PANI 的颗粒在 GO 片层上较为分散,且随着苯胺浓度的变大,PANI 颗粒尺寸逐渐减小。从 TEM 照片可以看出,此时 GO 片层较薄,且舒展性较好,说明该形态结构的 PANI 有效促进了 GO 的分散性。随着苯胺含量的进一步增加,GO III (见图 3e) 中的 PANI 颗粒尺寸进一步降低,其生长更为均匀且密集,凸点状 PANI 能够大面积覆盖 GO 片层结构,这种结构被期望提高 GO 与 PANI 涂层基体的相容性。但此时 GO 片层厚度有所增加,且开始出现较为明显的褶皱堆积结构。随着苯胺浓度的进一步增加,对于 GO IV (图 3f) 复合相来说,体系中 PANI 的成核速率大于生长速率,大量粒度较细的 PANI 生长于 GO 上。此时,从 TEM 结果可以看出,GO 片层较厚,且发生了堆积。这是因为静电作用或者成核生长时产生的应力集中使得 GO 片层的褶皱堆积更严重,这种非舒展型结构抑制了 GO 的分散性。从以上结果可以看出,这种原位合成 PANI 的修饰技术能够有效促进 GO 片层的剥离与分散,主要是因为层间聚合放热产生的膨胀作用使得 GO 片层之间的间距扩张,有利于进一步剥离,从而使得 GO 的分散更加均匀。除此之外,通过调节体系中苯胺的添加量,可以有效调控 PANI 在 GO 片层上的结构形态,且苯胺与 GO 的质量比为 5:1 时,对 GO 片层起到最佳的分散效果。结果显示,该条件下制备的功能化 GO 结构为 PANI 覆盖的 GO 片层结构,根据相似相容原理,该结构可提升 GO 与 PANI 涂层基体的相容性,有效降低 GO 在涂层体系中的聚集。

2.2 复合涂层的电化学测试

采用 EIS 电化学阻抗谱研究了纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中对不锈钢基材的腐蚀防护性能。阻抗谱的测量是在恒电位的开路电压下进行的。不锈钢以及纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层在不同浸入时间下开路电压 (OCP) 的变化曲线如图 4 所示。OCP 在初始阶段不稳定,波动较大,随着浸泡时间的延长,OCP 值达到稳定,并保持继续恒定。从图 4 可以清楚地看到,PANI 涂层和 PANI 复合涂层的 OCP 值皆高于不锈钢,且

PANI/GO II 和 PANI/GO III 涂层的 OCP 值比其他样品更高,而 PANI/GO IV 和 PANI/GO I 次之。除此之外,单一的 PANI 涂层表现出了最低的开路电压。这是因为 PANI 涂层能够利用其独特的屏蔽作用以及阳极保护作用,降低金属腐蚀溶解速率,起到耐腐蚀效果。但是单一的 PANI 涂层中含有较多的孔隙,较为疏松的结构抑制了对电解质溶液的阻隔作用,腐蚀介质容易渗入涂层,并扩散至涂层/不锈钢界面,导致基底腐蚀。PANI/GO II 和 PANI/GO III 复合涂层中,因为分散较好的功能化 GO 纳米片存在,能够有效阻隔电解质溶液渗入,抑制腐蚀因子向不锈钢基材扩散。另外,PANI/GO IV 和 PANI/GO I 中添加的功能化 GO 分散效果较差,且 PANI/GO I 中 GO I 片层上的 PANI 含量较少,与 PANI 涂层基体的相容性较差。这都使得复合涂层中的功能化 GO 无法对腐蚀介质起到有效的阻隔作用,从而导致较低的 OCP 值的产生。

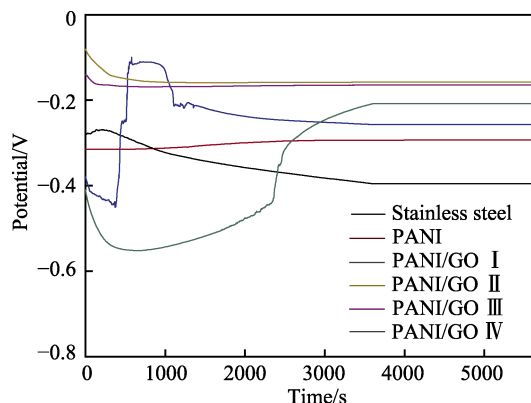


图 4 不锈钢、纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层的开路电压曲线

Fig.4 Open circuit potential measurements of stainless steel, pure PANI coating and different PANI/GO composite coatings monitored for the duration of 5600 s

EIS 电化学阻抗谱是用于研究工业应用中金属防腐涂料的最重要的电化学技术之一。样品的 Nyquist 曲线和 Bode 相角曲线如图 5 所示。Nyquist 图(图 5a、b)中,部分聚苯胺复合涂层的容抗曲线可以被拟合两个半圆,低频区归因于聚苯胺聚合物涂层本身,在较高频率区域获得的半圆可能与溶剂渗入涂层孔隙并到达金属与涂层界面而引起的阳极溶解有关^[36]。从图 5b、c 中可以观察到,纯 PANI 涂层的 Nyquist 曲线表现出两个时间常数,且具有最小的容抗弧直径,说明电解质溶液已经到达基体界面,并发生腐蚀。原因在于,单一 PANI 涂层的形态结构致密性较低,且对金属基底附着不强,导致涂层屏蔽能力下降,加速了腐蚀介质在涂层中的扩散。GO I 和 GO IV 都无法对 PANI 涂层起到有效的阻隔作用,因此 PANI/GO I 和 PANI/GO IV 也具有两个时间常数。以上 EIS 谱图采用图 6a 所示的等效电路拟合,该电路由电解质

电阻 (R_s)、孔隙电阻 (R_p)、涂层电容 (Q_c)、电荷转移电阻 (R_{ct}) 和双电层电容 (Q_{dl}) 组成, 其中 R_p 是穿过涂层的离子传导路径的电阻^[35]。PANI/GO II 和 PANI/GO III 涂层表现出最大的容抗弧直径, 且 PANI/GO II 涂层只有一个时间常数。这表明电荷转移发生在涂层/溶液界面, 分散较好的功能化 GO 的

加入, 能够增加氧气、水分子和腐蚀性物质在 PANI 涂层中扩散路径的曲折度和对腐蚀介质的抗渗透性, 从而增强涂层的腐蚀防护性能^[15]。此时, EIS 阻抗谱由图 6b 所示的等效电路拟合。该等效电路由电解质电阻 (R_s)、电荷转移电阻 (R_{ct} 或 R_p) 和双电层电容 (Q_{dl}) 组成, 双电层电容与电荷转移电阻并联而成。

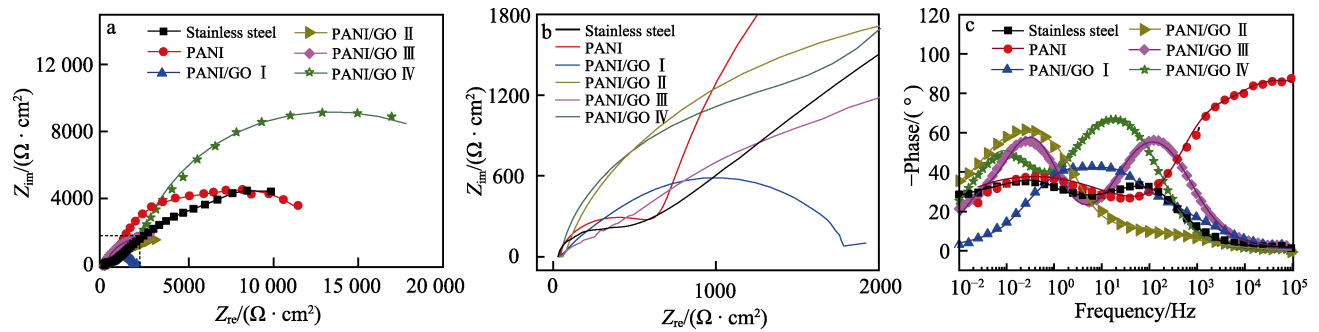


图 5 不锈钢、纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层的 (a—b) Nyquist 曲线和 (c) Bode-Phase 曲线
Fig.5 (a—b) Nyquist curves and (c) Bode-Phase curves of stainless steel, pure PANI coating and different PANI/GO composite coatings

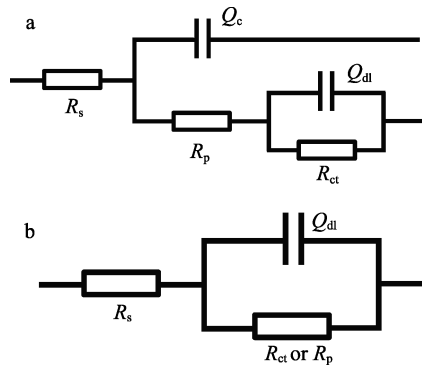


图 6 不锈钢、纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层的 EIS 曲线的拟合电路
Fig.6 Fitting circuits of EIS curves of stainless steel, pure PANI coating and different PANI/GO composite coating

不锈钢、纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层的 EIS 拟合电路的相关阻抗参数见表 1。数据显示, 不锈钢的电荷转移电阻 R_{ct} 低于涂覆 PANI 涂层的样品。这是因为 PANI 涂层具有一定的阻隔性能, 能够阻止电荷转移。纯 PANI 涂层具有多孔性, 对钢表面的附着力较低, 当发生质子化时, 其 PANI 链的构象会发生转变, 这些因素都使得 R_{ct} 值较低。而 PANI/GO II 表现出了最高的 R_{ct} 值, 这暗示着涂层的屏蔽能力最佳, 从而有效抑制了腐蚀因子的扩散和迁移。双电层电容 C 表示常相位角元件, $Q_{dl}=\omega^{-n}/\{Y_0[\cos(n\pi/2)+j\sin(n\pi/2)]\}$, 其中 ω 代表相位角, n 代表常相位角指数^[36-37]。 Q_{dl} 可用来表示腐蚀介质与不锈钢基体之间的双电层电容, 且 ω 值越大, Q_{dl} 值越小。因为水分子的介电常数较大, 当不锈钢表面与电解质溶液直接接触时, 其 Q_{dl} 值较大。PANI 涂层由于降低了水分子与不锈钢基材界面的接触, 导致 Q_{dl} 值降低; 而 PANI/GO II 涂层的相角最大, 因而表现出了最低的 Q_{dl} 值, 这进一步支持了 PANI/GO II 为不锈钢基体提

供最优的保护。 R_p 值与涂层孔隙率有关, 当功能化 GO 存在时, R_p 值增加, 这主要是由于涂层致密性增加^[38], 且 R_p 值在 PANI/GO II 涂层中达到最大。该 EIS 的相关阻抗数据表明, PANI/GO 涂层的腐蚀防护机理主要是因为功能化 GO 降低了 PANI 涂层的孔隙率, 抑制了离子和水渗透到涂层中, 并在涂层/金属界面发生电化学反应, 从而改善了聚苯胺聚合物涂层的阻隔性能。

表 1 不锈钢、纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层的阻抗谱拟合参数

Tab.1 Impedance spectrum fitting parameters of stainless steel, pure PANI coating and different PANI/GO composite coatings

$\omega_{GO}/\%$	$R_{ct}/(k\Omega\cdot cm^2)$	$R_p/(k\Omega\cdot cm^2)$	$Q_{dl}/(\mu F\cdot cm^{-2})$
Blank	0.628	0.239	5.38
0.00	1.98	0.395	0.849
9.09	3.674	0.681	0.783
11.11	15.67	—	0.143
16.67	12.031	—	0.442
33.30	11.667	0.76	0.609

2.3 腐蚀形貌

电化学腐蚀测试后涂层表面的 SEM 形貌如图 7 所示。由于腐蚀电化学反应的存在, 不锈钢表面受到了严重侵蚀, 表面出现海绵状腐蚀凹坑, 并伴随有大量裂纹和破损, 其腐蚀形貌见图 7a。当不锈钢表面覆盖单一的聚苯胺涂层时, 经过电化学腐蚀后, 基体表面发生不均匀腐蚀, 部分腐蚀产物脱落, 表面凹凸不平, 且伴随较多腐蚀坑 (见图 7b)。当聚苯胺涂层中加入功能化 GO 后, 样品表面的腐蚀状况明显缓和。如 PANI/GO I 涂层表面出现部分腐蚀区域, 但涂层

表面较为完整,这是因为复合涂层中分散较差的功能化 GO 无法对腐蚀介质起到较好的阻隔作用(见图 7c)。PANI/GO II 和 PANI/GO III 涂层经过腐蚀后,表面仍有一层聚苯胺膜吸附在不锈钢基体表面,有效减小了腐蚀介质与不锈钢的有效接触面积,导致涂层

表面腐蚀反应有效减少,此时涂层表面完整,对不锈钢基体的腐蚀防护效果较好(见图 7d、e)。PANI/GO IV 涂层经过腐蚀后,样品表面出现较多腐蚀点坑,但裸露表面并没有达到严重腐蚀的程度,说明此时复合涂层仍然发挥着一定的屏蔽作用(见图 7f)。

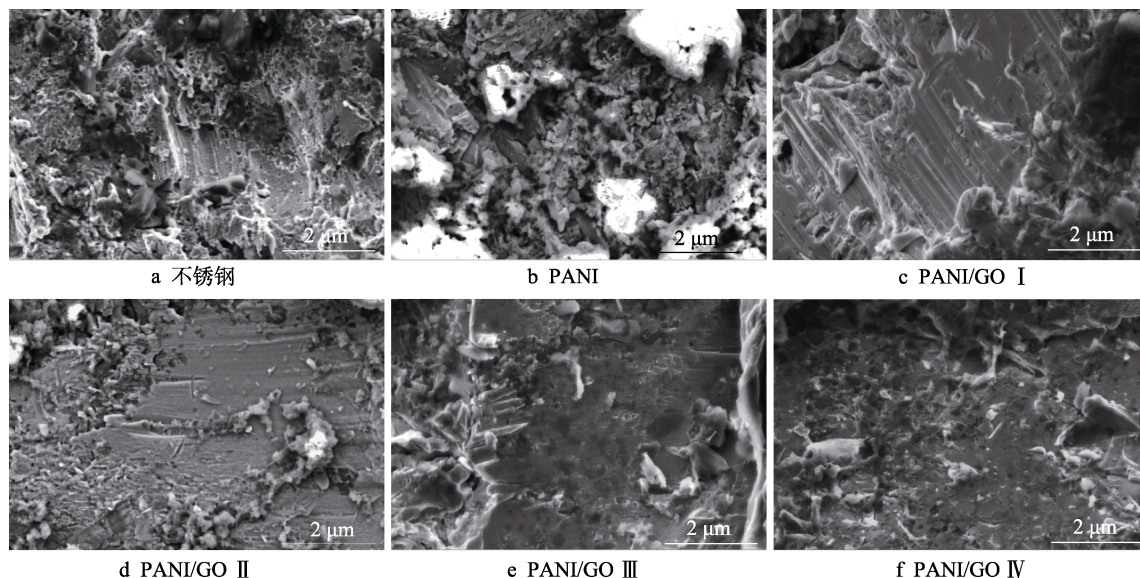


图 7 不锈钢、纯 PANI 涂层和不同 PANI/GO 复合涂层的腐蚀后形貌

Fig.7 Corrosion morphology of stainless steel (a), pure PANI coating (b) and different PANI/GO composite coatings (c-f)

2.4 腐蚀机理分析

PANI 复合涂层的腐蚀机理如图 8 所示。图 8e 中的 3D 分子结构显示, PANI 被完全氧化时(Pernigraniline

碱)表现出最大的空间平整度,此时其结构扭曲程度最小。当其经过质子化后,依次转变为部分还原的 Emeraldine 盐和完全还原的 Leucoemeraldine 碱,此时 PANI 分子的立体度最高^[39-40]。也就是说,当腐

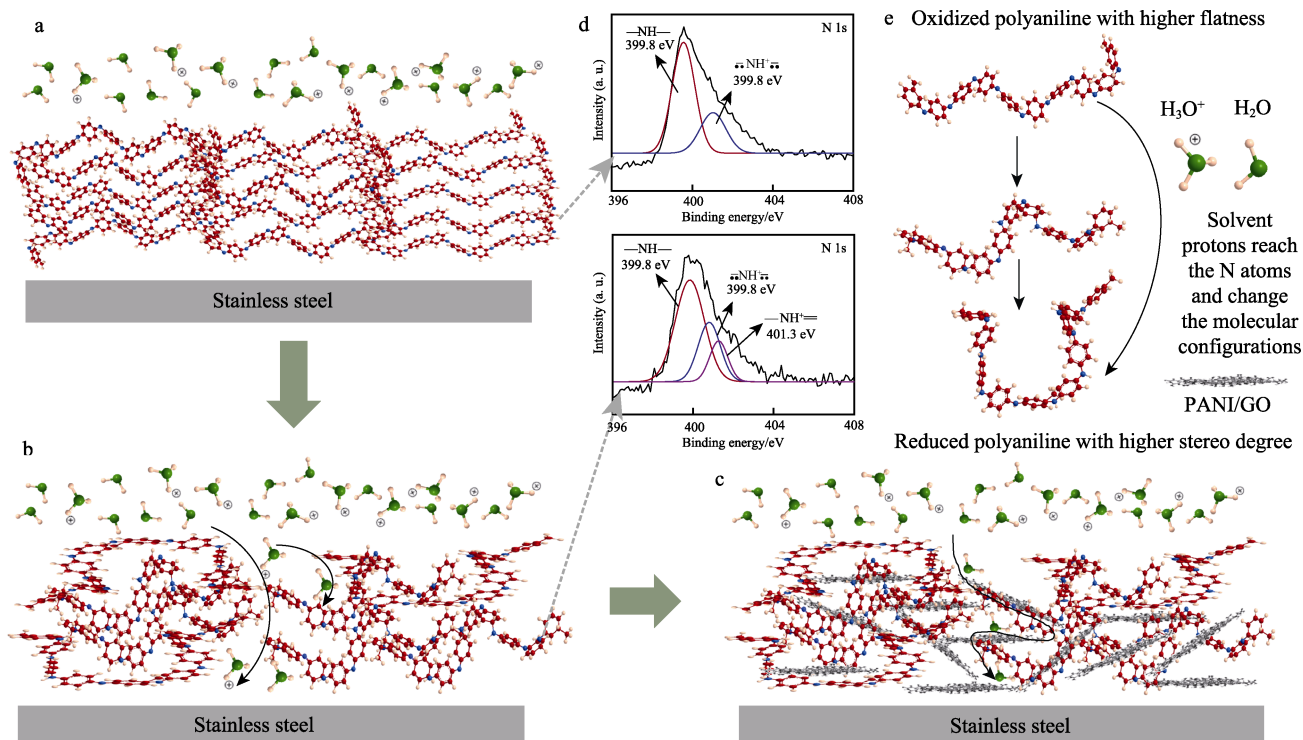


图 8 PANI 以及不同 PANI/GO 复合涂层的防腐机理

Fig.8 Anti-corrosion mechanism of PANI coating and PANI/GO composite coating

蚀质子接近 PANI 链上的氮原子并与之结合时, 就会发生还原, 使聚苯胺分子构型发生变化, 氮原子周围的平面几何形状转化为金字塔形, 从而导致聚合物链扭曲 (见图 8a、b)。图 8d 中的 XPS 结果说明, 经过腐蚀, PANI 涂层中的 N^+/N 比例增加, 暗示了掺杂程度变高。也就是说, 腐蚀质子化反应使 PANI 涂层发生了 Pernigraniline 碱构型转向 Emeraldine 盐和 Leucoemeraldine 碱的过程。然而, 在复合涂层中存在功能化 GO 的情况下, 质子接近 PANI 链和金属基体变得更为困难。这主要是因为功能化 GO 片层对腐蚀介质具有较大抗渗透性。除此之外, 石墨烯的片层结构具有较好的阻隔性能。当石墨烯片层分散较好时, 能够优化 PANI 涂层的网络结构, 使得腐蚀介质渗入的路径更加曲折, 有效阻止其到达基体表面, 抑制腐蚀化学反应的发生 (见图 8c)。

3 结论

1) 通过原位聚合成功制备了 PANI 功能化的 GO, 且改性相 PANI 以纳米颗粒状的形态均匀地生长于 GO 片层表面, 有效促进了 GO 的剥离, 改善了其分散性以及涂层的相容性。此外, 改变体系中加入苯胺的量, 可以有效调控 PANI 相在 GO 片层上的形态结构, 且苯胺与 GO 的最佳质量比为 5 : 1。

2) 功能化 GO 能够有效增强 PANI 涂层的腐蚀防护性能, 且添加 GO II 的 PANI/GO II 涂层显示出最大的容抗弧直径和最高的电荷转移电阻, 其腐蚀防护效果最佳。

3) PANI/GO 涂层不仅为腐蚀环境下的金属底材提供了较强的物理屏障, 而且在利用 PANI 阳极保护作用的基础上, 通过与分散性和相容性较好的功能化 GO 复合, 改善了涂层的致密性和耐渗透性, 并且在 PANI 分子构型转变时有效抑制了腐蚀介质扩散和质子转移, 减少了腐蚀电化学反应的发生。

参考文献:

- [1] XING Cui-juan, ZHANG Zhi-ming, YU Liang-min, et al. Anti-corrosion performance of nanostructured poly(aniline-co-metanilic acid) on carbon steel[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(2): 354-360.
- [2] XIONG Shan-xin, WEI Jia, JIA Peng-tao, et al. Water-processable polyaniline with covalently bonded single-walled carbon nanotubes: Enhanced electrochromic properties and impedance analysis[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(3): 782-788.
- [3] OLAD A, BARATI M, BEHBOUDI S. Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron[J]. Progress in organic coatings, 2012, 74(1): 221-227.
- [4] 王霞, 侯丽, 张代雄, 等. 聚苯胺在防腐方面的研究及应用现状[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 208-215. WANG Xia, HOU Li, ZHANG Dai-xiong, et al. Research and application of polyaniline in anti-corrosion[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 208-215.
- [5] SCHAUER T, JOOS A, DULOG L, et al. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers[J]. Progress in organic coatings, 1998, 33(1): 20-27.
- [6] GRGUR B N, ELKAIS A R, GVOZDENOVIC M M, et al. Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations[J]. Progress in organic coatings, 2015, 79: 17-24.
- [7] FARHADI K, ZEBHI H, MOGHADAM P N, et al. Electrochemical preparation of nano-colloidal polyaniline in polyacid matrix and its application to the corrosion protection of 430SS[J]. Synthetic metals, 2014, 195: 29-35.
- [8] WESSLING B. Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes[J]. Advanced materials, 1994, 6(3): 226-228.
- [9] WOLZ A, ZILS S, MICHEL M, et al. Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating[J]. Journal of power sources, 2010, 195(24): 8162-8167.
- [10] LEE C H, LEE Y B, KIM K M, et al. Electrically conductive polymer composite coating on aluminum for PEM fuel cells bipolar plate[J]. Renewable energy, 2013, 54: 46-50.
- [11] 林卫丽, 杜美利, 邓宇强. 水溶性聚苯胺对碳钢的缓蚀作用研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(7): 344-345. LIN Wei-li, DU Mei-li, DENG Yu-qiang. Water-soluble polyaniline inhibitor for carbon steel[J]. Corrosion & protection, 2006, 27(7): 344-345.
- [12] DEYAB M A. Corrosion protection of aluminum bipolar plates with polyaniline coating containing carbon nanotubes in acidic medium inside the polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of power sources, 2014, 268: 50-55.
- [13] PIROMRUEN P, KONGPARAKUL S, PRASASSARAK-ICH P. Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(3): 691-700.
- [14] 陈建华, 李文戈, 赵远涛, 等. 石墨烯在防腐防污涂料中的应用进展[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 89-97. CHEN Jian-hua, LI Wen-ge, ZHAO Yuan-tao, et al. Application of graphene in anti-corrosive and anti-fouling coating[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 89-97.
- [15] ZHANG Ying-jun, SHAO Ya-wei, LIU Xiao-ling, et al. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel[J]. Progress in organic coatings, 2017, 111: 240-247.
- [16] 周东浩, 屈钧娥, 王海人, 等. 不锈钢双极板表面聚苯胺/石墨烯双层涂层的电化学制备及耐腐蚀性能研究[J]. 材料导报, 2016, 30(S2): 504-507. ZHOU Dong-hao, QU Ju-ne, WANG Hai-ren, et al. Preparation of polyaniline/graphene double-layer coating on surface of 316L stainless steel bipolar plate by electrochemical method and its corrosion resistance study[J].

- Materials review, 2016, 30(S2): 504-507.
- [17] JAFARI Y, GHOREISHI S M, SHABANI-NOOSHA-BADI M. Polyaniline/graphene nanocomposite coatings on copper: Electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance[J]. Synthetic metals, 2016, 217: 220-230.
- [18] 姜逢维, 吴英豪, 刘刚, 等. 耐腐蚀氧化石墨烯复合涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 126-134.
JIANG Feng-wei, WU Ying-hao, LIU Gang, et al. Research progress of anti-corrosive graphene oxide composite coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 126-134.
- [19] LI Ya-ya, YANG Zhen-zhen, QIU Han-xun, et al. Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings[J]. J mater chem A, 2014, 2(34): 14139-14145.
- [20] YU Zong-xue, DI Hai-hui, MA Yu, et al. Fabrication of graphene oxide-alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings[J]. Applied surface science, 2015, 351: 986-996.
- [21] LI Zhe-fei, ZHANG Hang-yu, LIU Qi, et al. Covalently-grafted polyaniline on graphene oxide sheets for high performance electrochemical supercapacitors[J]. Carbon, 2014, 71: 257-267.
- [22] WANG Guo-xiu, YANG Juan, PARK J, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets[J]. The journal of physical chemistry C, 2008, 112(22): 8192-8195.
- [23] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society reviews, 2010, 39(1): 228-240.
- [24] 陈婉, 王平华, 张晓妍. PANI/石墨烯复合材料的制备和电容性能研究[J]. 弹性体, 2016, 26(2): 5-11.
CHEN Wan, WANG Ping-hua, ZHANG Xiao-yan. Preparation and capacitance properties of polyaniline/graphene composites[J]. China elastomerics, 2016, 26(2): 5-11.
- [25] 高山, 孙海军, 杜孟孟, 等. 碳纤维布载三维网状聚苯胺在 $\text{RCl}(\text{R}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K})$ 水溶液中的电容性能对比[J]. 应用化学, 2019, 36(2): 236-244.
GAO Shan, SUN Hai-jun, DU Meng-meng, et al. Capacitive performance comparison of carbon fiber cloth supported three-dimensional polyaniline networks in $\text{RCl}(\text{R}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K})$ aqueous solution[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2019, 36(2): 236-244.
- [26] 王笑泽, 方宋辉, 于清波. 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其光催化性能[J]. 工业催化, 2017, 25(8): 30-34.
WANG Xiao-ze, FANG Song-hui, YU Qing-bo. Preparation of graphene/polyaniline composite materials and their photocatalytic performance[J]. Industrial catalysis, 2017, 25(8): 30-34.
- [27] WANG Da-wei, LI Feng, ZHAO Jin-ping, et al. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via *in situ* anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode[J]. ACS nano, 2009, 3(7): 1745-1752.
- [28] 张小娟. 高品质石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及电化学性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
ZHANG Xiao-juan. Preparation and electrochemistry performance of high quality graphene/polyaniline composites[D]. Changsha: Hunan University, 2012.
- [29] LI Ying-zhi, ZHAO Xin, XU Qian, et al. Facile preparation and enhanced capacitance of the polyaniline/sodium alginate nanofiber network for supercapacitors[J]. Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids, 2011, 27(10): 6458-6463.
- [30] SEREDYCH M, PIETRZAK R, BANDOSZ T J. Role of graphite oxide (GO) and polyaniline (PANI) in NO_2 reduction on GO-PANI composites[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2007, 46(21): 6925-6935.
- [31] WANG Jie, XU You-long, CHEN Xi, et al. Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite[J]. Journal of power sources, 2007, 163(2): 1120-1125.
- [32] BAI Hua, XU Yu-xi, ZHAO Lu, et al. Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline[J]. Chemical communications, 2009(13): 1667.
- [33] KUMAR N A, CHOI H J, SHIN Y R, et al. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors[J]. ACS nano, 2012, 6(2): 1715-1723.
- [34] 黄赞赞. 石墨烯/聚苯胺复合材料界面相互作用研究[D]. 广州: 中山大学, 2010.
HUANG Yun-yun. Research on the interfacial interaction of graphene/polyaniline composites[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2010.
- [35] LUO Jing, JIANG Si-si, WU Yong, et al. Synthesis of stable aqueous dispersion of graphene/polyaniline composite mediated by polystyrene sulfonic acid[J]. Journal of polymer science part A: Polymer chemistry, 2012, 50(23): 4888-4894.
- [36] PAWAR P, GAIKAWAD A B, PATIL P P. Electrochemical synthesis of corrosion protective polyaniline coatings on mild steel from aqueous salicylate medium[J]. Science and technology of advanced materials, 2006, 7(7): 732-744.
- [37] BAILEY A G. The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating[J]. Journal of electrostatics, 1998, 45(2): 85-120.
- [38] 柯强, 陈松, 刘松, 等. 石墨烯片/聚吡咯复合材料的制备与防护性能[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 997-1001.
KE Qiang, CHEN Song, LIU Song, et al. Preparation and protection properties of graphene sheets/polypyrrole composites[J]. Corrosion & protection, 2014, 35(10): 997-1001.
- [39] HUANG Wu-song, HUMPHREY B D, MACDIARMID A G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday transactions 1: Physical chemistry in condensed phases, 1986, 82(8): 2385.
- [40] 张亚红. 聚苯胺质子化及电荷传输机理的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
ZHANG Ya-hong. Investigation on the protonation and charge transportation mechanism of polyaniline[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.