

## 电化学法合成聚苯胺及其防腐应用 ——“聚苯胺化学合成”实验的改进与创新设计

蒋莉\*, 陈昌正, 苏洋, 宋浩, 董延茂, 袁妍, 李理

苏州科技大学, 化学与生命科学学院, 江苏 苏州 215009

**摘要:** 聚苯胺作为最受关注的导电高分子材料之一, 在诸多领域均有广泛应用。聚苯胺的化学合成实验是材料化学及相关专业实验教学中的代表性实验, 然而, 该实验存在诸多不足, 如产物性质对溶剂的选择、掺杂剂类型、反应时间、温度等条件高度敏感, 表征手段单一, 产率不稳定且重现性差等。本实验是对“聚苯胺化学合成”实验的改进, 将原实验中化学合成法更改为电化学合成法, 同时结合了仪器分析实验“循环伏安分析法”和开放性实验“防腐涂层的制备”等相关课程实验, 巧妙地将其从一个验证性制备实验改进为一个集制备条件自主选择及防腐性质测试为一体的创新设计实验, 使学生连贯地学习聚苯胺的合成、掺杂及相关的电化学知识, 对导电高分子的广泛应用有更清晰的认识。本改进实验内容丰富, 更贴合现代化学及材料学科发展, 有助于学生将多门课程中的理论知识融会贯通, 提升综合技能。

**关键词:** 聚苯胺; 电化学合成; 掺杂; 防腐蚀

**中图分类号:** G64; O6

## Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Anticorrosive Application: Improvement and Innovative Design of the “Chemical Synthesis of Polyaniline” Experiment

Li Jiang\*, Changzheng Chen, Yang Su, Hao Song, Yanmao Dong, Yan Yuan, Li Li

School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu Province, China.

**Abstract:** Polyaniline, as one of the most widely studied conductive polymer materials, has been widely used in many fields. The chemical synthesis experiment of polyaniline is a representative experiment in the teaching of materials chemistry and related subjects. However, this experiment has several shortcomings, such as the high sensitivity of product properties to solvent selection, dopant types, reaction time, temperature, limited characterization methods, unstable yield, and poor reproducibility. This experiment is an improvement of the “Chemical Synthesis of Polyaniline” experiment, where the original chemical synthesis method is replaced with an electrochemical synthesis method. It combines instrumental analysis experiments such as “Cyclic Voltammetry Analysis” and open-ended experiments such as “Preparation of Anticorrosive Coatings” to transform it from a confirmatory preparation experiment to an innovative design experiment that integrates autonomous selection of preparation conditions and testing of anticorrosive properties. This allows students to learn the synthesis, doping, and related electrochemical knowledge of polyaniline in a coherent manner, leading to a clearer understanding of the wide-ranging applications of conductive polymers. This improved experiment is rich in content and better aligns with the development of modern chemistry and

收稿: 2023-09-01; 录用: 2023-11-01; 网络发表: 2023-11-21

\*通讯作者, Email: jl@mail.usts.edu.cn

基金资助: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(21KJB430007); 苏州市产业前瞻与关键核心技术项目(SYC2022150); 2020年苏州科技大学校级一流专业建设点项目; 2022年苏州科技大学本科品牌专业建设点项目

materials science, helping students integrate theoretical knowledge from multiple courses and enhance their comprehensive skills.

**Key Words:** Polyaniline; Electrochemical synthesis; Doping; Anticorrosion

20世纪70年代, Shirakawa等<sup>[1]</sup>通过使用碘蒸气氧化聚乙炔时,发现半导体性质的聚乙炔电导率增加了1000万倍,从而提出了导电高分子的概念。由于导电高分子融合了金属和聚合物的特点,合成方法简便,兼具优异的导电性、电学和光学特征,近年来,该类材料如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩一直是能源、环境、电池、催化等许多领域的热门课题。此外,得益于其独特的阳极保护性能,导电高分子在金属腐蚀防护领域也有着广阔的应用前景<sup>[2,3]</sup>。

聚苯胺(PANI)的化学合成是材料化学及相关专业一个重要的教学实验,原实验方案主要利用PANI的掺杂特性,采用化学法聚合PANI。理论上,化学合成法可以合成所有类型的导电高分子,然而,合成过程中也存在诸多不足,如合成时间长、表征手段单一,且所合成产物的性质对溶剂的选择和纯度、氧化剂类型和浓度、反应时间、温度等条件高度敏感,因此PANI产率不稳定且重现性差。

本实验是对聚苯胺化学合成实验的改进,将原实验中化学合成法更改为电化学合成法。电化学合成法又称电聚合或电沉积,是通过对含有聚合物单体、溶剂和掺杂剂的混合溶液中施加电流或电压使单体聚合,进而将聚合物原位、快速地沉积到导电性工作电极表面,得到厚度可控的膜状导电高分子。在对实验方法改进的同时,还巧妙结合了仪器分析实验循环伏安分析法和开放性实验防腐涂层的制备等相关课程实验,将PANI的合成从一个验证性制备实验改进为一个集制备条件自主选择及应用性评价为一体的实验。本改进实验在原有的方案上进行了丰富和深化,通过选择不同类型的掺杂剂和电化学合成条件,深入探索各类PANI产物的导电性及耐蚀性。电化学聚合法合成导电高分子材料方便快捷、效率高,所合成的产品高度可控且重现性好。因此,实验方案改进后,PANI的合成条件更易调控,将该实验引入至本科生教学可提高实验结果的对比性和可靠性,使学生连贯地学习导电高分子的合成、掺杂及相关的电化学测试技术,并熟练掌握电化学方法评价金属腐蚀的策略。

从教学实验的角度来看,本改进实验综合性强,将材料的制备与前沿应用相结合;实验方案内容丰富,实验条件选择性好、操作简单,具有高度的可操作性。同时,新的实验方案具有较强的拓展性,更贴合现代化学及材料学科发展,有助于学生多角度思考问题,并将多门课程中的理论知识融会贯通,以便为今后的学习和科研打下坚实的基础。

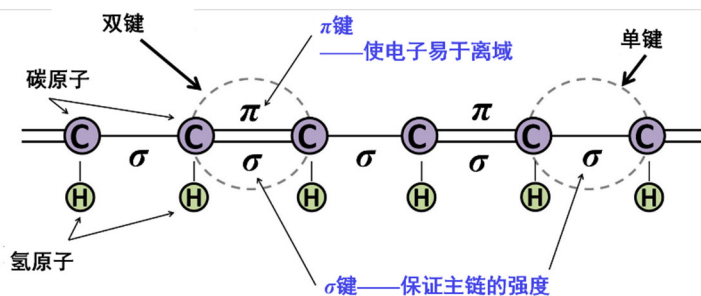
## 1 实验目的

- (1) 了解何谓导电高分子,明确导电高分子的特点和应用;
- (2) 理解导电高分子的掺杂和导电机理,掌握聚苯胺的电化学合成方法;
- (3) 熟悉不同种类掺杂剂对导电高分子导电性的影响;
- (4) 对所学知识融会贯通,熟练使用Origin等软件进行数据处理和分析;
- (5) 了解电化学评价金属腐蚀的基本方法,学以致用,培养综合能力和科研意识。

## 2 实验原理和方法

### 2.1 实验原理

如图1所示,导电高分子之所以能够传导电荷,主要由于其聚合物链上存在的一系列交替的单键和双键形成了共轭骨架。单键和双键中都含有强度大的 $\sigma$ 键,双键中则同时存在强度相对较小的 $\pi$ 键, $\pi$ 键中的 $p$ 轨道相互重叠,使电子更易离域,并在原子间自由移动。导电高分子具有导电性的关键因素是掺杂剂的引入,掺杂剂的种类和浓度对导电高分子的表面和整体结构性质如颜色、孔隙率等有着重要影响。


 图1 导电高分子包含交替单双键的共轭主链示意图<sup>[4]</sup>

PANI又称为苯胺黑，其结构如图2所示，主链上存在还原单元和氧化单元，主要由醌环和苯环构成。式中 $y$ 的取值可在0和1之间，当 $y$ 为0.5时，PANI结构中氧化单元和还原单元各占一半，此时PANI处于本征态(EB态)， $y=0$ 和 $y=1$ 时PANI则分别处于完全氧化态(PE态)和完全还原态(LE态)。其中，PE态和LE态的PANI不导电，而EB态PANI氨基上的氮原子经过掺杂后可使其向EB盐转变，成为最稳定的导电掺杂态(ES态)。PANI具有易于合成、成本低、环境稳定性好、可在导电和绝缘状态之间进行切换等优点。

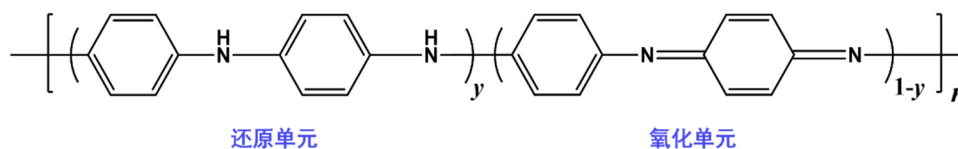


图2 PANI结构式

电化学合成是制备膜状导电PANI的绿色方法，示意图如图3(a)所示。电化学合成过程中的电沉积方式、电沉积条件、电解液成分和浓度等对PANI的形貌、结构与性能有着显著影响。电聚合时，苯胺单体首先在工作电极表面被氧化为阳离子自由基，其在PANI膜生长的起始阶段起到关键作用，如图3(b)所示，可以通过两两结合的方式形成三种不同形式的二聚体。二聚体将进一步生成低聚体，在电极表面生长，最终形成导电高分子PANI。

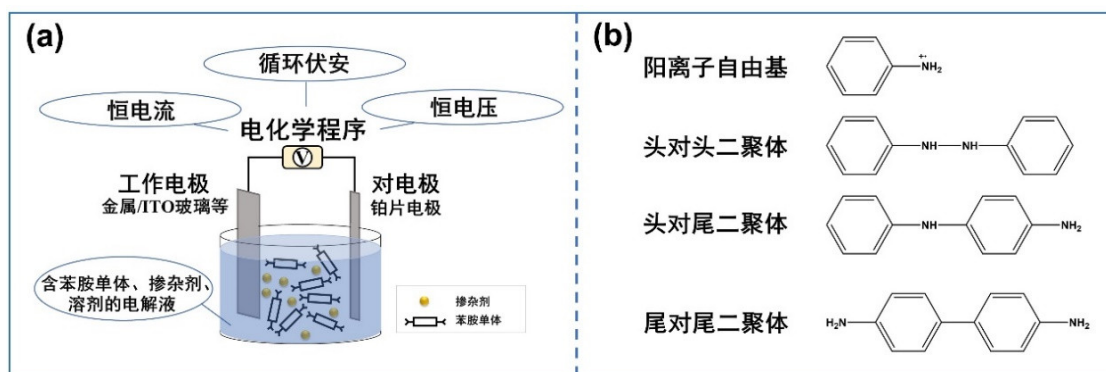


图3 (a) 电化学合成PANI示意图；(b) 电化学聚合时所形成阳离子自由基及二聚体结构式

PANI及其衍生物作为金属腐蚀防护材料的应用较为成熟，其主要的防腐机理为物理屏障和阳极保护作用，图4为PANI的防腐蚀机理示意图。物理屏障即PANI直接阻碍腐蚀性物质及氧气与金属基底的接触。由于PANI的电位高于铁的氧化电位而低于氧的还原电位，在腐蚀环境中，金属基底被氧

化所释放出的电子可使ES态的导电PANI被还原，而还原态的PANI可将电子传递给氧气，自身再被氧化为ES态，PANI如此反复进行的氧化还原反应可加速PANI与金属界面处钝化层的形成，该过程即为PANI的阳极保护过程<sup>[5]</sup>。

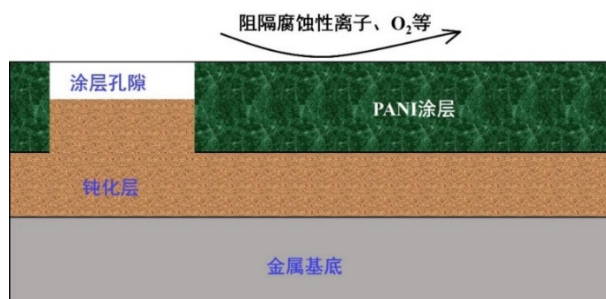


图4 PANI涂层防腐蚀机理示意图

## 2.2 试剂与材料

本实验中所涉及到的实验药品及相关信息列于表1。

表1 主要实验原料和试剂

药品试剂名称	化学式	纯度	生产厂商
苯胺	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%	无锡市展望化工有限公司
樟脑磺酸	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	分析纯	上海易恩化学技术有限公司
植酸	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub>	70%水溶液	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
十二烷基硫酸钠	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
无水乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	≥ 99.7%	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	NaCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

## 2.3 仪器和表征方法

本实验中所涉及到的部分实验仪器设备如表2所示。

本实验聚焦于PANI的电化学合成与防腐蚀应用，可调参数包括单体浓度、掺杂剂种类和浓度、电沉积方法和条件等。选取无机小分子质子酸(硫酸)、大分子质子酸(植酸)、空间构型有机质子酸(樟脑磺酸)、阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠)4种不同类型的掺杂剂，按照苯胺单体浓度0.1、0.2和0.3 mol·L<sup>-1</sup>，掺杂剂浓度0.3、0.4和0.5 mol·L<sup>-1</sup>设计正交实验，表3为正交实验表，9种样品编号对应9组同学。每组同学均通过恒电流法、恒电压法、循环伏安法3种电沉积方式合成4类掺杂剂掺杂的PANI样品，探究电化学合成条件及掺杂剂种类和浓度对PANI导电性及耐蚀性的影响。

表2 部分实验仪器设备

设备仪器名称	型号	生产厂商	设备仪器名称	型号	生产厂商
电化学工作站	CHI604E	上海辰华仪器有限公司	恒温磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限公司
电子分析天平	FA2104	上海舜宇恒平科学仪器有限公司	纯水仪	SZ-97A	上海亚荣生化仪器厂
超声清洗机	DS2060	南京皓海仪器仪表有限公司	数字源表	2400	美国吉时利Keithley仪器公司
鼓风干燥箱	101-00AB	上海坤天实验仪器有限公司	平板腐蚀电解池	F030	北京精科科仪科学仪器有限公司

表3 单体及掺杂剂浓度配比

样品编号	苯胺浓度(mol·L <sup>-1</sup> )	掺杂剂浓度(mol·L <sup>-1</sup> )	苯胺质量(g)	苯胺体积(mL)
①	0.1	0.3	0.93	0.91
②	0.1	0.4	0.93	0.91
③	0.1	0.5	0.93	0.91
④	0.2	0.3	1.86	1.82
⑤	0.2	0.4	1.86	1.82
⑥	0.2	0.5	1.86	1.82
⑦	0.3	0.3	2.79	2.73
⑧	0.3	0.4	2.79	2.73
⑨	0.3	0.5	2.79	2.73

## 2.4 实验步骤

### 2.4.1 配制电化学合成电解液

配制100 mL不同苯胺单体、掺杂剂配比的混合溶液作为电化学合成的电解液，溶剂为去离子水。以表3样品编号⑧为例：分别称取0.4 mol的硫酸、樟脑磺酸、植酸及十二烷基硫酸钠作为掺杂剂，并称取4份0.3 mol的苯胺单体。首先将掺杂剂分散于50 mL的去离子水中混合均匀，将单体分别滴加至分散均匀的掺杂剂溶液中，并用剩余的去离子水冲洗盛放单体的烧杯。磁力搅拌使单体、掺杂剂、去离子水混合均匀，转移至电解池中。

配制其他配比的混合溶液只需调整单体与掺杂剂浓度即可，在此不再赘述。

### 2.4.2 PANI的电化学合成

#### (1) 不锈钢预处理。

用去离子水冲洗不锈钢片材，随后放入无水乙醇中超声震荡10 min，去除其表面油污和杂质。

#### (2) 三电极体系的搭建。

以处理好的不锈钢为工作电极，Ag/AgCl电极为参比电极，铂电极为辅助电极，搭建三电极体系，连接电化学工作站，其中不锈钢单面沉积，待沉积面积为5 cm<sup>2</sup>。

#### (3) 电化学合成PANI。

选择恒电流法、恒电位法和循环伏安法进行PANI的电化学聚合。以恒电位法进行示例。实验前提前半小时打开电化学工作站进行预热，打开测试软件，选择电沉积技术为“计时电位法”，设置沉积电流为5 mA(电流密度1 mA·cm<sup>-2</sup>)，时间为20 min，对含有不同掺杂剂的PANI进行电沉积。电化学合成结束后，用去离子水冲洗涂层表面去除表面的低聚物，编号后放置于50 °C烘箱中干燥完全。

同样地，选择计时电流(恒电位法)或循环伏安技术，进行PANI的电化学合成实验。其中恒电位法设置聚合电位为1.2 V，聚合时间20 min；循环伏安法电位范围为-0.4 – 1.3 V，扫描速率为50 mV·s<sup>-1</sup>，扫描圈数20圈。

### 2.4.3 PANI的表面电阻测试

使用数字源表进行各类涂层样品的表面电阻测试，选择电阻测量模式，采用单点模式采样，固定两个探针距离为1 cm，任选PANI涂层样品表面3个区域进行测试，记录测试结果并取平均值。

### 2.4.4 PANI的防腐蚀性能测试

配制浓度为3.5 wt.% (质量分数)的NaCl溶液模拟海洋腐蚀环境，取各类PANI样品作为工作电极(测试面积为1 cm<sup>2</sup>)、Ag/AgCl电极为参比电极，利用自带2 cm × 2 cm铂网对电极的平板腐蚀电解池进行电化学测试，以不锈钢裸钢作为对比。测试内容包括开路电位(OCP)、电化学阻抗谱(EIS)及动电位极化。

(1) OCP测试。选择“开路电位-时间”测试技术，分别对各样品进行OCP测试，测试时间20 min，采样间隔0.1 s。

(2) EIS测试。选择“交流阻抗”测试技术，分别对各样品进行EIS测试，测试频率范围0.01–100000 Hz，振幅5 mV，起始电位为各样品的稳态OCP数值。

(3) 动电位极化测试。选择电“Tafel”测试技术，分别对各样品进行动电位极化测试，测试电压范围为OCP前后0.5 V，扫描速率为1 mV。

实验结束后，关闭仪器和电脑，将测试后的PANI样品及NaCl溶液按要求处理，清洗电极和电解池，并按要求归置。

#### 2.4.5 注意事项

- (1) 搭建三电极装置时，注意电极夹不可浸入至溶液中。
- (2) PANI在不锈钢表面单面沉积，沉积面积保持一致。
- (3) 进行防腐性能测试时应确保PANI涂层完全干燥。
- (4) 经过动电位极化测试后的PANI结构和形貌均会遭受加速破坏，利用电化学测试评价PANI耐腐蚀性时，测试顺序应为OCP、EIS和动电位极化。
- (5) 数字源表测试样品电阻时每次测试后需要对探针进行清洁，避免对下次实验结果造成干扰。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果分析

##### 3.1.1 PANI的电化学合成过程

以恒电流法电聚合编号⑧中不同物质掺杂的PANI，合成过程中电压随电沉积时间的变化曲线如图5所示，可见PANI膜稳定生长的电位从0.8–1.6 V不等，其中硫酸作为掺杂剂时电压最小，这是由于小分子质子酸更易于掺杂。

##### 3.1.2 PANI的导电性评价

通过恒电流法制备的编号⑧中四类不同物质掺杂的PANI膜表面电阻测试结果如图6所示。可见硫酸及樟脑磺酸掺杂的PANI膜表面电阻较小，导电性较强，其中樟脑磺酸掺杂的PANI导电性最优，这与文献报道相一致<sup>[6]</sup>。电化学合成过程中，樟脑磺酸的存在可以强化PANI刚性共轭结构链段的溶解性，使其成膜更为容易，此外，樟脑磺酸上的磺酸根离子可与PANI上的NH<sup>+</sup>以静电相互作用结合，形成高导电性掺杂态PANI<sup>[7]</sup>。大分子质子酸植酸及表面活性剂十二烷基硫酸钠掺杂制备的PANI表面电阻较高，涂层导电性相对较差。

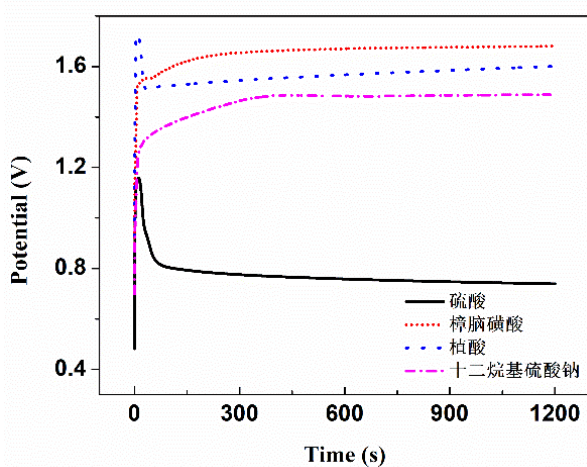


图5 不同物质掺杂的PANI恒电流法电聚合曲线

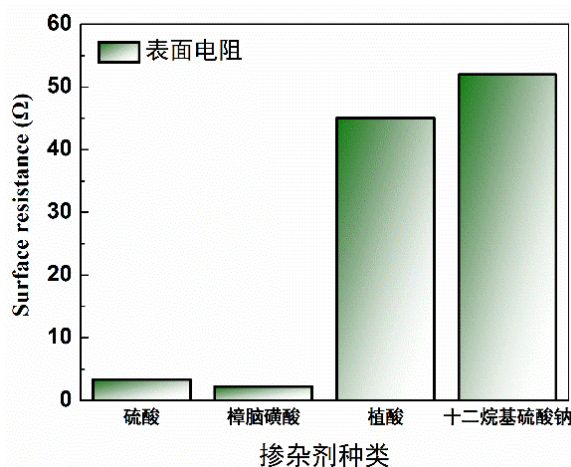


图6 不同物质掺杂的PANI表面电阻

### 3.1.3 PANI的防腐蚀性能评价

通过恒电流法制备的编号⑧中四类不同物质掺杂的PANI膜在NaCl溶液中的动电位极化曲线如图7所示，通过Tafel外推法对强极化区进行拟合，所得到的各类样品的自腐蚀电压( $E_{\text{corr}}$ )和自腐蚀电流密度( $j_{\text{corr}}$ )参数列于表4。 $E_{\text{corr}}$ 值越大、 $j_{\text{corr}}$ 值越小，表明样品越难以被腐蚀<sup>[8]</sup>。由动电位极化结果可见，所有PANI涂层样品的耐蚀性均强于不锈钢裸钢，其中樟脑磺酸掺杂的PANI具有最高的自腐蚀电压和较低的自腐蚀电流密度，表明该样品耐蚀性最好。

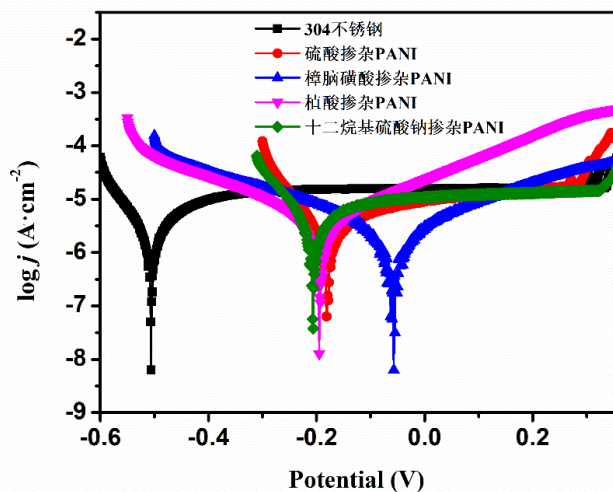


图7 各类样品在NaCl溶液中的动电位极化曲线

表4 Tafel外推法得出的样品自腐蚀电压和自腐蚀电流密度

样品	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$j_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
304不锈钢裸钢	-506.1	3.15
硫酸掺杂PANI	-181.9	1.36
樟脑磺酸掺杂PANI	-59.8	1.46
植酸掺杂PANI	-193.4	2.96
十二烷基硫酸钠掺杂PANI	-207.2	2.34

进一步通过EIS结果评价各类PANI对不锈钢的防腐蚀性能。图8为恒电流法制备的编号⑧中四类不同物质掺杂的PANI膜在NaCl溶液中的Nyquist图，其中低频区容抗弧的大小可定性表征涂层电阻。由放大的插图可见，CSA掺杂的PANI涂层电阻最小，表明涂层导电性最优，与数字源表测试结果相一致，此时，导电态PANI可发挥阳极保护性能强化基底不锈钢的耐蚀性。阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠掺杂的PANI容抗弧最大，涂层电阻较高，此时主要通过物理屏障作用发挥防腐蚀性能。

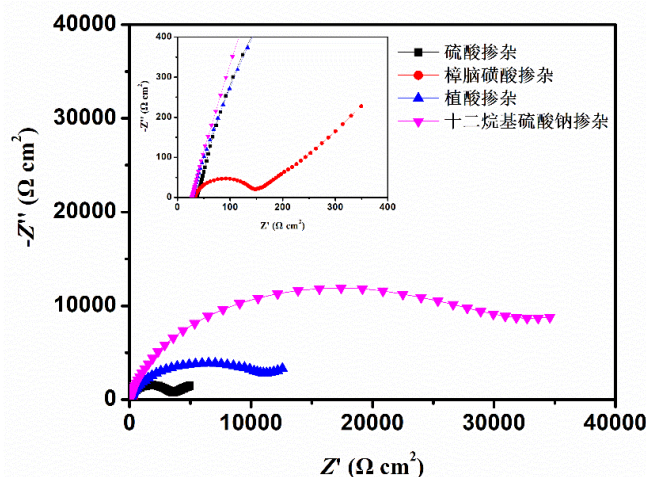


图8 各类掺杂态PANI样品在NaCl溶液中的EIS曲线

### 3.2 实验可行性分析

#### (1) 实验操作安全。

本实验中所用的原材料均无毒或低毒，且使用的酸溶液浓度较低，整个实验操作过程较为安全，适合作为教学实验面向相关专业的本科生。

#### (2) 实验对比性强。

实验中不同组学生的实验结果在实验误差范围内对比性非常好。结合金属腐蚀这一与国民生活息息相关的应用场景，可引入相关思政内容，充分调动学生的学习积极性，锻炼学生的综合能力。

#### (3) 实验连贯性好。

本实验可设定8学时，建议将班级同学分为9组，实验任务拆分为PANI的电化学合成和PANI导电性及耐蚀性的检测。通过步骤重组和小组内分工合作，有效利用有限的实验课时。通过对原本单一验证性合成实验的改进，学生可连贯掌握导电高分子的电化学合成机理及导电机理，深入理解掺杂剂及电聚合工艺对PANI性能的影响及该类材料在腐蚀防护领域的应用，实验中学到的知识可向特种防护材料等领域拓展。

## 4 结语

本实验是对传统PANI化学合成实验的改进，利用高效的电化学聚合法合成并分析了不同种类掺杂剂对PANI性能的影响，深入探究了PANI的防腐蚀性能。改进后的实验内容涵盖了高分子化学、电化学、仪器分析等诸多化学相关学科，内容丰富，综合性强，涉及面广，契合现代科学的发展。本实验课时分配合理，学生在实验过程中可充分理解PANI等导电高分子材料的掺杂、导电和聚合机理，掌握该类材料的基本性质。纵观电化学合成、导电性测定和防腐蚀性能表征的全过程，学生可以学习到电化学评价金属腐蚀的基本方法，掌握导电高分子的防腐蚀机理和应用，并学会利用科研软件如Origin进行数据处理与分析。通过将原本验证性制备实验改进为集合成与应用为一体的实验，贴合本科实验教学的改革要求，有利于学生将多门课程中的理论知识融会贯通，培养创新思维和科研能力。

参 考 文 献

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578.
- [2] 徐海东, 苗丛丛, 卢勇, 冯辉霞. *化工新型材料*, **2022**, *50* (6), 43.
- [3] 金义杰, 陈智豪, 杨文忠, 詹胜鹏, 贾丹, 章武林, 马利欣, 段海涛. *复合材料学报*, **2023**, *40* (2), 710.
- [4] Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (6), 2341.
- [5] Wessling, B. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (3), 226.
- [6] Jiang, L.; Syed, J. A.; Gao, Y.; Zhang, Q.; Zhao, J.; Lu, H.; Meng, X. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *426*, 87.
- [7] Lu, J.; Moon, K.-S.; Kim, B.-K.; Wong, C. P. *Polymer* **2007**, *48* (6), 1510.
- [8] Hao, Y.; Zhao, Y.; Li, B.; Song, L.; Guo, Z. *Corros. Sci.* **2020**, *163*, 108246.