http://pmse.scu.edu.cn

# 二次掺杂制备聚苯胺/石墨烯/碳纳米管复合材料及其防腐性能

李昱锋[1]，孔明洁[1]，李 斌[2]，杨小刚[1]
（1.青岛科技大学 环境与安全工程学院；2. 青岛科技大学 材料科学与工程学院；山东 青岛 266042）

**摘要：**在高氯酸体系中通过原位聚合将苯胺(ANI)单体分别与还原氧化石墨烯(RGO)、碳纳米管(CNTs)制备了一次掺杂态产物PANI/RGO和PANI/CNTs，产物分别经氨水解掺杂后，在高氯酸体系中经二次掺杂制备得到二次掺杂态聚苯胺/石墨烯/碳纳米管(Redoped PANI/RGO/CNTs)复合材料。通过扫描电镜、透射电镜、傅里叶变换红外光谱和紫外光谱对其不同产物形貌和结构进行表征，通过电化学工作站测试了不同产物在3.5%NaCl溶液的防腐蚀性能。结果表明，在RGO与ANI质量比为1:20、CNTs与ANI质量比为1:20时，二次掺杂态产物中聚苯胺纳米纤维可分别在RGO和CNTs上均匀生长并形成网状结构，纤维长度达到850 nm，形貌均一，其防腐蚀性能最优异，缓蚀效率可达81.79%。通过二次掺杂将PANI/RGO和PANI/CNTs复合制备Redoped PANI/RGO/CNTs材料，可有效避免石墨烯和碳纳米管在制备复合材料过程中的团聚，得到结构规整、防腐性能更优异的复合材料。

**关键词：**高氯酸；还原氧化石墨烯；碳纳米管；聚苯胺；电化学；掺杂
**中图分类号：**TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)08-0081-10

聚苯胺(PANI)是一种由苯胺单体聚合而成的导电高分子材料，具有易于合成、化学稳定性好、结构多样化等特点，尤其在金属防腐领域得到广泛的应用[1]。但聚苯胺的应用也亟待解决分散性差，膜层致密性差等问题，这些问题严重影响了聚苯胺的防腐蚀性能[2]。

碳纳米管(CNTs)与石墨烯是目前碳系材料的研究热点，碳纳米管具有优异的导电性、力学强度和韧性；石墨烯具有优异的力学、光学、热和阻隔性能；碳纳米管与石墨烯已被广泛应用于电容材料、能源储存、海水淡化、太阳能电池，在防腐领域也有广阔的应用前景[3]。研究表明，在聚苯胺中加入碳系材料能提高其导电性，并改善电化学和力学性能。Kumar等制备了聚苯胺/CNT复合涂层，与聚苯胺涂层相比，复合涂层具有更高的疏水性和力学强度，在潮湿环境中具有较高的耐腐蚀性能[4]。Goswami等以石墨烯为骨架合成的石墨烯聚苯胺复合材料显著提高了聚苯胺的抗腐蚀性能[5]。李凤英等通过原位聚合的方法，采用PANI对氧化石墨烯进行功能修饰，有效地提高了涂层的致密性和抗渗透性，从而增强了防腐性能[6]。有研究者将碳纳米管/石墨烯与聚苯胺复合制备防腐性能优异的新材料，但常规的复合方法无法避免碳纳米管与石墨烯自身的团聚，得到的复合材料的效果比聚苯胺分别与碳纳米管/石墨烯制备的产物差，无法达到增强其防腐性能的目的[7]。

本文利用聚苯胺二次掺杂的方法[8]，将原位生长的石墨烯一次掺杂态聚苯胺和碳纳米管一次掺杂态聚苯胺经过氨水解掺杂分别还原成本征态[9]，用高氯酸对其进行二次掺杂，结合成新型的功能型复合材料，避免了纳米材料复合过程中的团聚，有效提高了产物的相关性能，比单独同一复合材料进行一次掺杂或二次掺杂产物的性能都好，突破了石墨烯/碳纳米管同时与聚苯胺制备复合材料的性能明显低于单独石墨烯或单独碳纳米管与聚苯胺的复合产物。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

高氯酸(PA)：国药集团化学试剂有限公司；苯胺

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0167
收稿日期：2022-10-25
基金项目：国家自然科学基金资助项目(41106070)
通讯联系人：杨小刚，主要从事金属腐蚀与防护研究，E-mail: yxg95@126.com

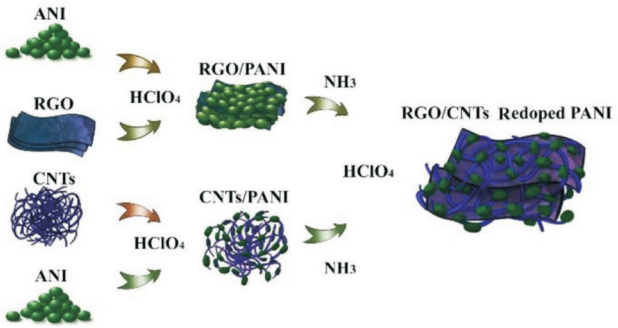



**Fig. 1 Preparation process of redoped PANI of RGO/CNTs**

（ANI）、过硫酸铵（APS）:上海沃凯生物技术有限公司；氯化钠：上海埃彼化学试剂有限公司；氨水：烟台三和化学试剂有限公司；无水乙醇：烟台市双双化工有限公司；N-甲基吡咯烷酮（NMP）：上海润捷化学试剂有限公司；氯化钾：天津博迪化工股份有限公司。以上试剂均为分析纯。溴化钾：光谱纯，国药集团化学试剂有限公司；多壁碳纳米管、石墨烯：青岛泰歌新材料科技有限公司。

扫描式电子显微镜：JSM-6700F，日本电子仪器公司；透射电子显微镜：JEM-2100PLUS，日本电子仪器公司；傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet IS10，德国布鲁克公司；紫外可见吸收光谱仪：cary5000，美国安捷纶仪器公司；电化学工作站：P4000,美国普林斯顿公司；测厚仪：DR6000,广东省东儒电子科技有限公司。

### 1.2 RGO/CNTs掺杂态PANI纳米复合材料的制备

**1.2.1** 一次掺杂态产物PA-PANI的制备：配制1 mol/L的高氯酸溶液为掺杂酸体系，取2份20 mL高氯酸溶液，一份加入ANI，另一份加入APS,其中，$n$(ANI):$n$(APS)=0.8:1。用磁力搅拌器将两者均匀混合1~2 h，放置在室温条件下静置24 h，将得到的产物先后用乙醇和去离子水洗至中性，经干燥研磨后得到一次掺杂态聚苯胺（PANI）。在苯胺体系中加入还原氧化石墨烯(RGO)，将RGO与ANI的质量比设定为1:5，1:10，1:15，1:20和1:25，重复以上制备步骤制备出RGO/一次掺杂态PANI，分别标记为PA-PANI/RGO-5，PA-PANI/RGO-10，PA-PANI/RGO-15，PA-PANI/RGO-20和PA-PANI/RGO-25。将RGO换成CNTs，其他配比不变，按照上述步骤将制备PANI/CNTs。

**1.2.2** 本征态聚苯胺产物EB-PANI的制备：选取一次掺杂态聚苯胺为原料，加入过量的氨水进行解掺杂，用磁力搅拌器搅拌1~2 h，在室温条件下静置24 h，得到的产物用乙醇和去离子水洗至中性，最后经过烘干研磨制得本征态聚苯胺。选取PA-PANI/RGO或PA-PANI/CNTs作为原料，重复上述制备步骤，可以分别制得EB-PANI/RGO和EB-PANI/CNTs。

**1.2.3** 二次掺杂态石墨烯/碳纳米管聚苯胺复合材料制备：根据本课题团队前期研究表明，石墨烯与苯胺质量比为1:20时产物形貌最好[10]。将此比例下的EB-PANI/RGO与不同比例的EB-PANI/CNTs按照1:1的配比分别加到1 mol/L的高氯酸溶液中，混合搅拌后静置24 h，抽滤后依次用乙醇和去离子水洗至中性，最后进行干燥研磨得到二次掺杂态石墨烯/碳纳米管聚苯胺复合材料。同理，以碳纳米管与苯胺质量比为1:15的EB-PANI/CNTs与不同比例的EB-PANI/RGO进行二次掺杂，制备出5种不同梯度的二次掺杂态石墨烯/碳纳米管聚苯胺复合材料。过程如Fig.1所示。

### 1.3 电极的制备方法

**1.3.1** 工作电极的制备：实验所选用的工作电极为Q235低碳钢，电极工作面为10 mm×10 mm。将铜线焊接在Q235低碳钢表面，并用环氧树脂与固化剂对PVC管进行密封，分别使用240 mesh，500 mesh和1000 mesh逐级打磨，用去离子水和无水乙醇清洗过后自然风干，以待备用。

**1.3.2** 聚苯胺薄膜的制备：将一定量研磨好的二次掺杂态石墨烯/碳纳米管聚苯胺复合材料加入到NMP中，超声分散30 min使其完全分散在溶液中，用塑料滴管将制备好的分散体系滴到已打磨平整的工作电极表面，于室温下干燥24 h，得到(30±5) μm厚的薄膜。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1** SEM表征：将一定量研磨好的样品超声分散在无水乙醇中，用铜网捞出，喷金处理后进行观察。分辨率为二次电子像1.0 nm（15 kV）/2.2 nm（1 kV），加速电压为8.0 kV。

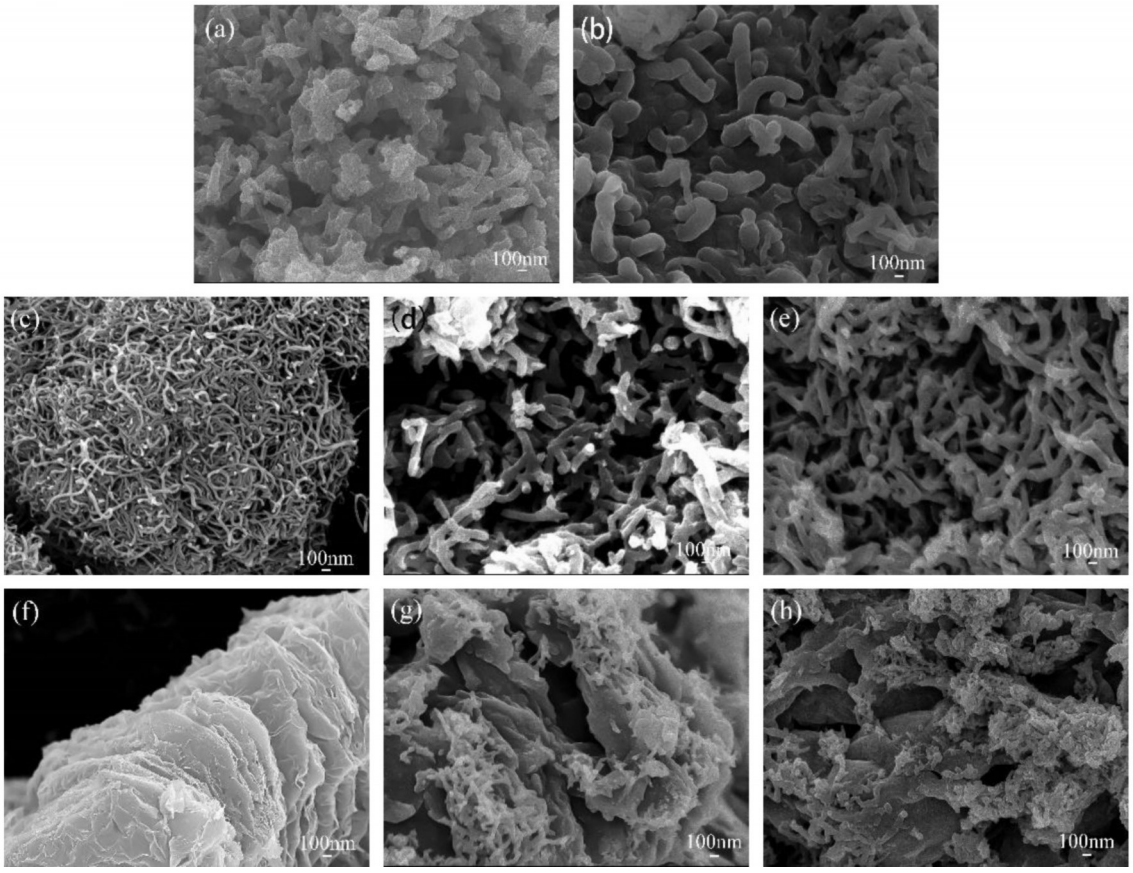



**Fig. 2 SEM images of (a)PA PANI, (b)redoped PANI, (c)CNTs, (d)PA PANI/CNTs-15, (e)redoped PANI/CNTs-15, (f)RGO, (g)PA PANI/RGO-20 and (h)redoped PANI/RGO-20**

**1.4.2** TEM表征:将一定量研磨好的样品超声分散在无水乙醇或者水中,用铜网捞出后进行观察。点分辨率为0.19 nm,晶格分辨率为0.14 nm,加速电压为200 kV。

**1.4.3** FT-IR分析:将一定量研磨好的样品按照一定比例与溴化钾混合均匀,用压片机将其压成一定直径的薄片,使用傅里叶变换红外光谱仪进行分析。光谱范围设为750～3500 $cm^{-1}$,信噪比为4000:1(p/p),波数精度为0.01 $cm^{-1}$/2000 $cm^{-1}$,吸收精度参数为0.01%T。

**1.4.4** UV-vis分析:将一定量研磨好的样品超声分散在无水乙醇中,倒入比色皿中进行测试。扫描波长设为200~1200 nm,光度范围为±7.0,扫描范围为600 nm/min。

**1.4.5** 电化学性能测试:使用Parstat4000电化学工作站对电化学阻抗(EIS)和Tafel曲线进行测量。测试采用三电极体系,工作电极为制备的电极试样;参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂电极。腐蚀介质为3.5% NaCl溶液。用Versastudio软件进行数据记录与分析,EIS的数据在ZSimpWin软件中拟合,Tafel曲线在Versastudio软件中拟合。极化曲线扫描范围为±250 mV,扫描速度为0.5 mV/s,测量电化学阻抗谱频率为0.01 Hz~10 kHz。

## 2　结果与讨论

### 2.1　产物的形貌分析

Fig.2为不同掺杂态产物的扫描电镜照片。从Fig.2(a)可以看出,PA PANI团聚现象严重,成团聚状的纳米纤维。与一次掺杂态聚苯胺相比,Redoped PANI (Fig.2(b))团聚现象有明显改善,成棍棒结构,纳米纤维长度增长至600 nm左右,直径增长至200 nm,这是因为二次掺杂过程中,对阴离子的引入同时促进了聚苯胺分子链的重新生长,形貌上也从颗粒状生长为棍棒结构[11]。Fig.2(c)是多壁碳纳米管,成团状结构;Fig.2(d)和Fig.2(e)分别对应PA PANI/CNTs-15和Redoped PANI/CNTs-15,从图中可以清楚看出,聚苯胺分子链有明显的增长,纤维的均一性良好,排列更加紧凑;

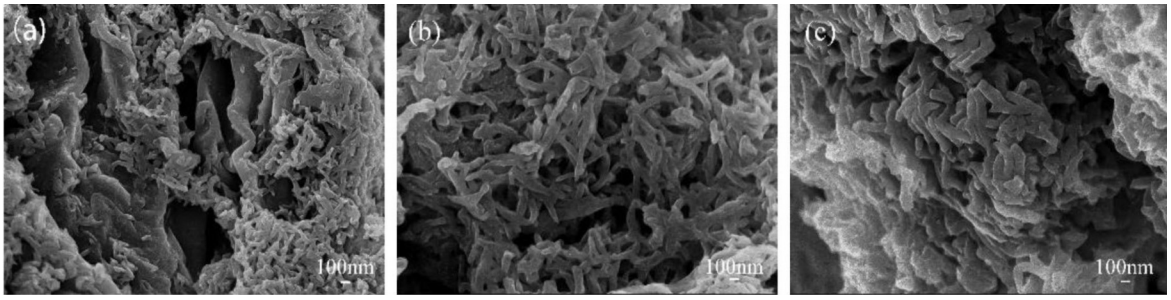



**Fig. 3 SEM image of (a)CNTs25-ES-RGO20, (b)CNTs20-ES-RGO20 and (c)CNTs15-ES-RGO20**

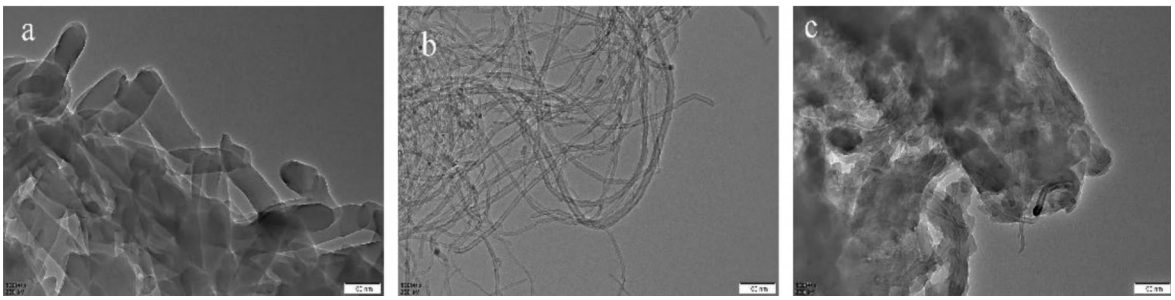



**Fig. 4 SEM images of (a)PANI, (b)CNTs and (c) CNTs20-ES-RGO20**

Fig.2f可以看出石墨烯的多层片状结构，且表面有大量褶皱；Fig.2(g)和Fig.2(h)分别对应PA PANI/RGO-20和Redoped PANI/RGO-20，从Fig.2(g)中可以看出，有少量聚苯胺附着在石墨烯的表面，且纤维长度比较短，成团聚状，二次掺杂态石墨烯聚苯胺团聚现象有所改善，有大量聚苯胺附着在石墨烯上。

Fig.3为CNTs，RGO和PANI三者二次掺杂的电镜照片。可以看出，添加不同配比的碳纳米管和石墨烯所导致的形态变化，从Fig.3(a)到Fig.3(c)，控制石墨烯与苯胺的质量比为1:20，改变碳纳米管的配比，通过比较可以看出，Fig.3(a)能依稀看见石墨烯的褶皱，有少量的聚苯胺附着在石墨烯表面；Fig.3(b)形成了网状结构，产物形貌最好，石墨烯起到了很好的模板作用，纤维长度可达850 nm左右；Fig.3(c)中，聚苯胺整齐排列在石墨烯表面，起到了优异的阻隔作用。

从CNTs，RGO和PANI的复合材料来看，RGO保留了原有的片层状结构，且RGO在1:20的时候可以起到很好的模板作用，苯胺通过吸附、分子间的作用力、π-π共轭作用等方式吸附在石墨烯表面，但由于杂化后的聚苯胺分子与碳纳米管在形貌上过于相似，扫描电镜中无法辨认两者区别，进而选出在石墨烯的配比为1:20时效果最好的材料进行透射电镜分析。

Fig.4为PANI，CNTs和CNTs20-ES-RGO20的透射电镜照片。Fig.4(a)为纯聚苯胺，可以看出聚苯胺成棍棒状，形貌短而粗；Fig.4(b)为纯碳纳米管，为空心管状，形貌长且纤细；Fig.4(c)是放大观察三者混合，聚苯胺包裹着碳纳米管成功附着在石墨烯表面，且碳纳米管形貌完整，石墨烯起到了良好的模板作用，证明在高氯酸体系下，石墨烯/碳纳米管聚苯胺复合材料的成功制备。

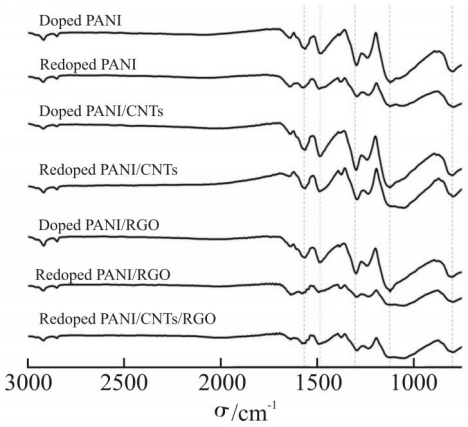



**Fig. 5 Infrared spectra of primary and secondary doping products**

## 2.2 红外光谱分析

Fig.5为石墨烯、碳纳米管/一次和二次掺杂态聚苯胺，以及三者混合二次掺杂态聚苯胺的傅里叶红外光谱图。从图中可以看出，在1380 $cm^{-1}$附近出现—CH

伸缩振动峰,在1640 $cm^{-1}$处出现—COOH伸缩振动峰。聚苯胺的红外特征峰分别出现在1568 $cm^{-1}$,1485 $cm^{-1}$,1300 $cm^{-1}$,1123 $cm^{-1}$和800 $cm^{-1}$附近。其中,800 $cm^{-1}$为苯环上的C—H弯曲振动峰,1123 $cm^{-1}$是醌环上C—H键弯曲振动峰。1300 $cm^{-1}$和1485 $cm^{-1}$处分别对应着苯环结构上C—N伸缩振动峰和C=C伸缩振动峰,1568 $cm^{-1}$处的峰为醌环C=C伸缩振动峰[12]。通过对比可以看出,二次掺杂态聚苯胺相较与一次掺杂态聚苯胺发生了明显蓝移,这是因为在二次掺杂过程中,对阴离子的引入产生了空间位阻效应,迫使临近基团的键角改变,使其振动吸收频率发生变化,聚苯胺共轭体系的共平面性被破坏,使得吸收波减少,从而发生了蓝移[9,13]。

### 2.3　紫外光谱分析

Fig.6为石墨烯、碳纳米管/一次和二次掺杂态聚苯胺,以及三者混合二次掺杂态聚苯胺的紫外光谱图。从Fig.6(a)中可以看出,在315 nm处有较强的吸收峰,在460 nm处有较弱的吸收峰,在680 nm处有尾峰,其中,在315 nm处的吸收峰是聚苯胺分子链中苯环上π→π*之间的电子跃迁。460 nm附近出现的则是对应着PANl分子链中苯环、醌环之间的电荷转移跃迁。680 nm附近处的拖尾吸收峰归属于极化子带到π*的电子跃迁[14]。从Fig.6(b)可以看出,二次掺杂态PANI与一次掺杂态PANI相比,上述特征峰均发生了红移;这是因为二次掺杂的引入对阴离子与苯环中C=C发生共轭,使共轭体系链延长,特征吸收峰向长波方向移动,从而发生了红移。

### 2.4　电化学性能分析

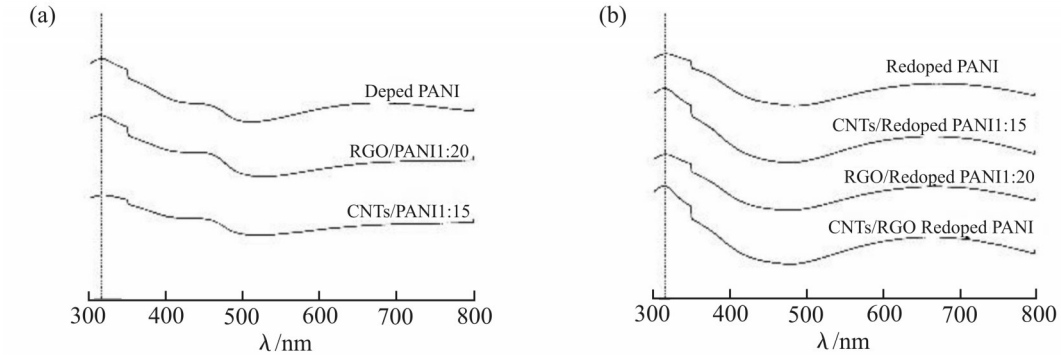



**Fig. 6 UV spectra of (a)primary and (b)secondary doping products**

**Tab. 1 Fitting results of polarization curves**

| Different states | $E_{corr}$ /mV | $I_{corr}$ /(μA·$cm^{-2}$) | Cathodic beta /(mV·$dec^{-1}$) | Anodic beta /(mV·$dec^{-1}$) | *IE* /% |
|---|---|---|---|---|---|
| CNTs1:15 RGO1:5 | −790.730 | 7.662 | 155.800 | 82.910 | 75.07 |
| CNTs1:15 RGO1:10 | −805.204 | 7.201 | 174.455 | 73.127 | 76.44 |
| CNTs1:15 RGO1:15 | −811.587 | 6.903 | 166.664 | 79.422 | 77.42 |
| CNTs1:15 RGO1:20 | −821.292 | 6.517 | 184.826 | 74.306 | 78.68 |
| CNTs1:15 RGO1:25 | −807.936 | 7.158 | 296.069 | 70.369 | 76.58 |
| RGO1:20 CNTs1:5 | −815.066 | 6.841 | 166.186 | 92.491 | 77.62 |
| RGO1:20 CNTs1:10 | −819.092 | 6.537 | 128.541 | 75.805 | 78.62 |
| RGO1:20 CNTs1:20 | −832.972 | 5.566 | 145.999 | 77.605 | 81.79 |
| RGO1:20 CNTs1:25 | −826.077 | 6.110 | 94.183 | 86.627 | 80.01 |

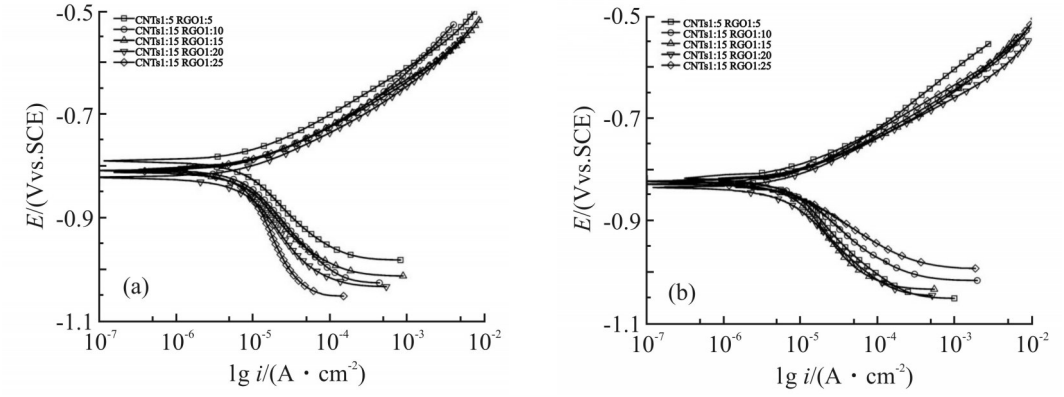



**Fig. 7 Polarization curves of the products with different doping states**

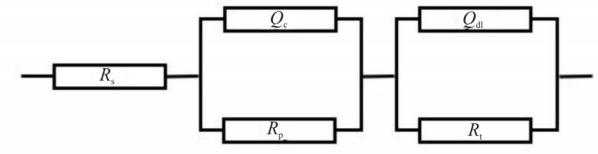



**Fig. 8 Equivalent circuit diagram of impedance spectrum**

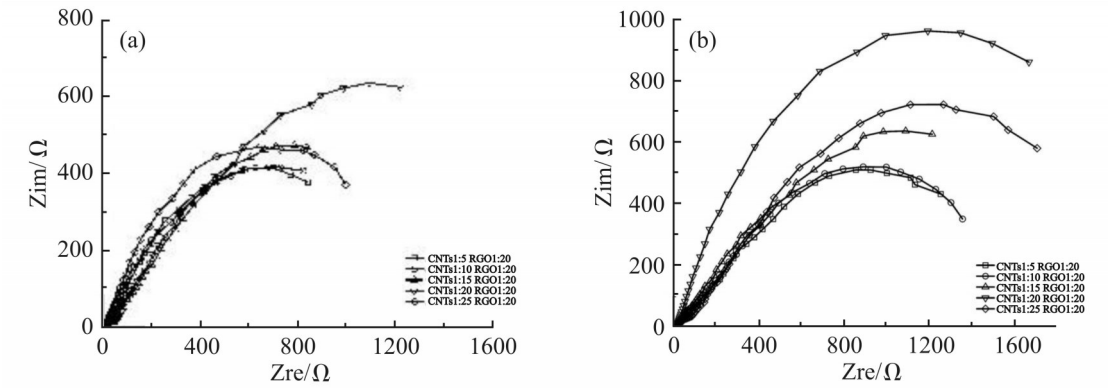



**Fig. 9 Impedance diagrams of products with different doping states**

Fig.7为不同产物的极化曲线图。通过Tafel极化曲线进行拟合得到腐蚀电位和腐蚀电流，与裸钢进行比较，得到不同产物涂覆在钢表面的缓释效果。从Fig.7(a)中可以看出，当控制CNTs与AI的质量比为1:15，改变RGO与ANI的比例时，随着RGO用量的逐渐减少，腐蚀电流逐渐减小。当RGO与ANI的质量比为1:20时，腐蚀电流达到最小值，此时产物的防腐蚀性能最佳，缓释效率达到了78.68%；当继续减少RGO的用量时，腐蚀电流开始逐渐增大，这是因为加入不同量的RGO后对产物的形貌发生了改变；在RGO与ANI的质量比为1:25时，此时RGO含量较低，无法起到很好的模板作用，没有改变聚苯胺团聚现象，腐蚀电流相对较高；当逐渐增加RGO的用量后，RGO开始发挥阻隔作用，并为聚苯胺提供了很好的模板，让包裹着CNTs的PANI可以均匀生长在RGO上，比表面积最大，电极相互作用充分，极大程度地发挥了PANI的钝

**Tab. 2 Fitting results of electrochemical impedance diagrams**

| Different states | OCP vs. SCE/mV | $R/(\Omega\cdot cm^2)$ |
|---|---|---|
| CNTs1:15 RGO1:5 | −790.730 | 865.40 |
| CNTs1:15 RGO1:10 | −805.204 | 870.69 |
| CNTs1:15 RGO1:15 | −811.587 | 1085.80 |
| CNTs1:15 RGO1:20 | −821.292 | 1191.86 |
| CNTs1:15 RGO1:25 | −807.936 | 1059.45 |
| RGO1:20 CNTs1:5 | −815.066 | 1118.40 |
| RGO1:20 CNTs1:10 | −819.092 | 1227.20 |
| RGO1:20 CNTs1:20 | −832.972 | 1893.60 |
| RGO1:20 CNTs1:25 | −826.077 | 1523.60 |

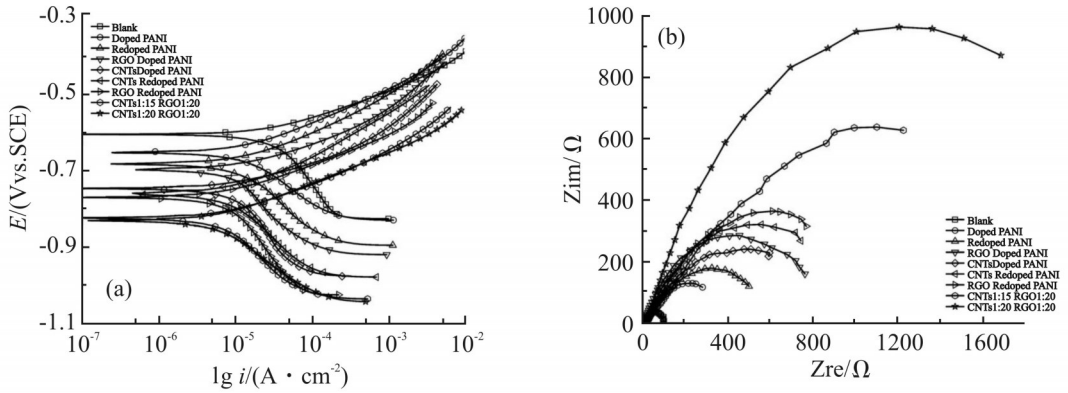



**Fig. 10 Electrochemical impedance of different products**

化作用[15]。

从 Fig.7(b)中可以看出，当控制 RGO 与 ANI 的质量比为 1:20，改变 CNTs 与 ANI 的质量比时，随着 CNTs 用量的逐渐减少，腐蚀电流开始逐渐减小，当 CNTs 与 ANI 的质量比为 1:20 时，腐蚀电流达到最小值，此时产物的防腐性能达到最佳，缓释效率达到了 81.79%。当继续减小 CNTs 的用量时，腐蚀电流开始增大，这是因为加入不同量的 CNTs 后使产物的形貌发生了改变。当 CNTs 与 ANI 的质量比为 1:20 时，CNTs 起到了很好的模板作用，在 CNTs 表面生长的 PANI 形貌均匀，很好地解决了团聚问题，比表面积最大，最大程度地发挥了 PANI 的钝化作用[16]。

电极系统的等效电路图如 Fig.8 所示。其中，$R_s$ 代表溶液内阻；$Q_c$ 代表聚苯胺薄膜电容；$R_p$ 代表聚苯胺薄膜电阻；$Q_{dl}$ 代表金属表面与聚苯胺薄膜处的双电容；$R_t$ 代表聚苯胺与金属反应所产生的钝化膜电阻。

通过 ZsimpleWin 软件拟合可知，当 CNTs 与 ANI 的质量比为 1:20、RGO 与 ANI 的质量比为 1:20 时，拟合所得到结果为 1893.6 $\Omega\cdot cm^2$，如 Fig.9 所示，此时阻抗弧半径最大，阻抗值最高，防腐效果最好。

**Tab. 3 Fitting results of polarization curves**

| Different States | $E_{corr}$/mV | $I_{corr}$ /(μA·cm$^{-2}$) | Cathodic beta /(mV·dec$^{-1}$) | Anodic beta /(mV·dec$^{-1}$) | *IE*/% |
|---|---|---|---|---|---|
| Bare steel | −608.503 | 30.570 | 247.600 | 73.284 | |
| Doped PANI | −649.516 | 13.192 | 144.622 | 85.802 | 56.84 |
| Redoped PANI | −686.187 | 12.897 | 188.151 | 92.752 | 57.81 |
| RGO/doped PANI | −701.368 | 10.876 | 228.609 | 74.152 | 64.42 |
| CNTs/doped PANI | −749.411 | 9.069 | 241.397 | 63.484 | 70.33 |
| CNTs/redoped PANI | −763.450 | 8.588 | 190.836 | 90.291 | 71.91 |
| RGO/redoped PANI | −772.901 | 7.930 | 256.463 | 74.323 | 74.06 |
| RGO1:20 CNTs1:20 | −832.972 | 5.566 | 145.999 | 77.605 | 81.79 |

**Tab. 4 Fitting results of electrochemical impedance maps**

| Different states | OCP vs. SCE/mV | *R*/(Ω·cm$^2$) |
|---|---|---|
| Bare steel | −608.503 | |
| Doped PANI | −649.516 | 289.01 |
| Redoped PANI | −686.187 | 444.20 |
| RGO/doped PANI | −701.368 | 561.32 |
| CNTs/doped PANI | −749.411 | 694.04 |
| CNTs/redoped PANI | −763.450 | 694.87 |
| RGO/redoped PANI | −772.901 | 852.26 |
| RGO1:20 CNTs1:20 | −832.972 | 1893.60 |

Fig.10为不同产物的极化曲线图和电化学阻抗图。由Fig.10(a)和Tab.3可以看出，与裸钢相比，PANI以及不同掺杂态产物的腐蚀电位均发生了一定程度的负移，且腐蚀电流逐渐减小，所有产物都表现出不同程度上的防腐效果。阴极极化斜率均远大于阳极极化斜率，证明产物在3.5%氯化钠溶液中阴极反应阻力较大，双电层的水分子膜较完整，金属原子溶解的难度较高，对阴极吸氧反应的影响更加显著。当CNTs与ANI的质量比为1:20、RGO与ANI的质量比为1:20时，RGO起到了很好的模板作用，在CNTs表面生长的PANI形貌均匀，很好地避免了团聚现象，比表面积最大，最大程度地发挥了PANI的钝化作用。

通过ZsimpleWin软件拟合所得到的电阻，由Fig.10(b)和Tab.4可以清晰发现，不同配比的掺杂态聚苯胺阻抗弧半径相较于裸钢而言都有所增大，且阻抗值都有显著提升，证明聚苯胺的产物均具有一定的防腐作用。二次掺杂态产物阻抗弧要明显优于一次掺杂态产物，这是因为二次掺杂时释放了更多的功能酸根离子，改变了聚苯胺的形貌特征。其中，在CNTs与ANI的质量比为1:20、RGO与ANI的质量比为1:20时进行的二次掺杂其阻抗弧半径明显优于其他配比，阻抗弧半径最优，阻抗值最大，拟合的阻抗值有1893.6 Ω·cm$^2$，更加证明了在这个配比时的聚苯胺可以在金属表面形成更加致密的金属钝化膜，充分发挥了RGO的致密性和CNTs的屏蔽作用，从而减缓了金属的腐蚀速率，为金属表面提供了更强的防护。

## 3 结论

（1）经过高氯酸二次混合掺杂的产物形貌更加均匀，纳米纤维更加统一，其中在RGO与ANI质量比为1:20、CNTs与ANI的质量比为1:20时产物形貌最佳，PANI包裹着CNTs整齐排列在石墨烯表面，尺寸均一，纤维长度达到了850 nm。

（2）通过Tafel曲线和电化学阻抗图分析可知，不

同配比的聚苯胺对金属都有一定的防腐作用,且在RGO与ANI质量比为1:20、CNTs与ANI质量比为1:20时,二次掺杂态聚苯胺的防腐效果要明显优于其他配比的产物,腐蚀电流最低,其缓蚀效率达到了81.79%,阻抗值为1893.6 $\Omega \cdot cm^2$。

(3)通过二次掺杂的方法对石墨烯/聚苯胺复合材料和碳纳米管/聚苯胺复合材料进行处理,可避免纳米材料的团聚,并有效提高产物的各项性能,比单独同一复合材料进行一次掺杂或二次掺杂都好。突破了石墨烯/碳纳米管同时与聚苯胺制备的复合材料,其产品性能明显低于单独石墨烯或单独碳纳米管与聚苯胺的复合产物。

**参考文献:**


[1] 杨小刚. 聚苯胺纳米结构的制备及其防腐性能的研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2008.
Yang X G. Preparation of polyaniline nanostructures and study on its anticorrosive properties [D]. Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanology), 2008.

[2] Gao F J, Mu J, Bi Z Z, *et al.* Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: a review[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106071.

[3] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2014, 72(2): 185-200.
Zhao D M, Li Z W, Liu L D, *et al*. Preparation and application progress of graphene/carbon nanotube composites [J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(2): 185-200.

[4] Kumar A M, Gasem Z M. Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 416-423.

[5] Goswami R N, Mourya P, Behera B, *et al*. Graphene-polyaniline nanocomposite based coatings: Role of convertible forms of polyaniline to mitigate steel corrosion[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153939.

[6] 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 F Y, Ju P F, Chen L, *et al*. Preparation of composite coating and its corrosion resistance by in- situ polymerization of polyaniline modified graphene oxide [J]. Surface Technology, 2021, 50(11): 287-296.

[7] 崔世宏. 一维碳纳米材料/聚苯胺复合材料的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
Cui S H. Preparation and properties of one- dimensional carbon nanomaterials/polyaniline composites [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.

[8] 杨小刚, 张国兵, 王志强, 等. 单宁酸二次掺杂聚苯胺纳米材料的制备及防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(9): 120-125.
Yang X G, Zhang G B, Wang Z Q, *et al*. Preparation and antiseptic properties of tannic acid secondary doped polyaniline nanomaterials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(9): 120-125.

[9] 王传洁, 杨小刚, 李斌, 等. 石墨烯/酒石酸掺杂态聚苯胺的制备及防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 143-148.
Wang C J, Yang X G, Li B, *et al*. Preparation and antiseptic properties of graphene/tartric acid doped polyaniline [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 143-148.

[10] 杨小刚, 崔世宏, 李斌, 等. 石墨烯/醋酸掺杂态聚苯胺的制备及其防腐性能[J]. 材料研究学报, 2021, 35(5): 357-363.
Yang X G, Cui S H, Li B, *et al*. Preparation of graphene/acetic acid- doped polyaniline and its antiseptic properties [J]. Journal of Materials Research, 2021, 35(5): 357-363.

[11] Chang C H, Huang T C, Peng C W, *et al*. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. Carbon, 2012, 50: 5044-5051.

[12] López- Palacios J, Muñoz E, Heras M A, *et al*. Study of polyaniline films degradation by thin- layer bidimensional spectroelectrochemistry[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52: 234-239.

[13] 魏民, 张国兵, 杨小刚,等. 高氯酸掺杂聚苯胺纳米纤维的制备及性能研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(2): 68-74.
Wei M, Zhang G B, Yang X G, *et al*. Preparation and properties of perchloric acid- doped polyaniline nanofibers [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2018, 39(2): 68-74.

[14] Korent A, Žagar Soderžnik K, Šturm S, *et al*. A correlative study of polyaniline electropolymerization and its electrochromic behavior[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167:

106504.

[15] Fazli- Shokouhi S, Nasirpouri F, Khatamian M. Polyaniline-modified graphene oxide nanocomposites in epoxy coatings for enhancing the anticorrosion and antifouling properties[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16: 983-997.

[16] Mohammadi S, Afshar Taromi F, Shariatpanahi H, *et al*. Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20: 4124-4139.

# Preparation and Anti-Corrosion Properties of Polyaniline/Graphene /Carbon Nanotube Composites by Secondary Doping

Yufeng Li[1], Mingjie Kong[1], Bin Li[2], Xiaogang Yang[1]

(1. *College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology; 2. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

**ABSTRACT:** In perchloric acid system, the primary doped state products polyaniline/reduced graphene oxide and polyaniline/carbon nanotubes were prepared with ANI monomer, reduced graphene oxide and carbon nanotubes by in situ polymerization method. After dedoping with ammonia, redoped polyaniline / reduced graphene oxide/carbon nanotubes composite materials were synthetized in perchloric acid system. The morphology and structure of different products were characterized by SEM, TEM, FT-IR and UV-Vis. The corrosion resistance properties of different products were tested in 3.5% NaCl solution through electrochemical workstation. The results show that polyaniline nanofibers can form network structure with reduced graphene oxide and carbon nanotubes in redoped products with the mass ratio of reduced graphene oxide to ANI 1:20 and the mass ratio of carbon nanotubes to ANI 1:20, which has the best anti-corrosion property and the inhibition efficiency can reach 81.79% . By secondary doping, the redoped polyaniline / reduced graphene oxide/carbon nanotubes materials were compounded with polyaniline/reduced graphene oxide and polyaniline/carbon nanotubes. It can avoid agglomeration in the primary doping process effectively and can obtain the composite materials with regular structure and better anticorrosion performance.

**Keywords:** perchloric acid; reduced graphene oxide; carbon nanotubes; polyaniline; electrochesimtry; doping