

2000-11-28

Forming and Mechanism of Chitosan Coating on Aluminum Cathode by Electrophoresis

Xi ZHANG

Shao hui WU

Ying chu TAO

Recommended Citation

Xi ZHANG, Shao hui WU, Ying chu TAO. Forming and Mechanism of Chitosan Coating on Aluminum Cathode by Electrophoresis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(4): 434-441.

DOI: 10.61558/2993-074X.1404

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)04-0434-08

壳糖胺在铝表面阴极电泳涂膜的形成及机理

张曦, 吴少晖, 陶映初*

(武汉大学化学与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 研究了 CS 在铝阴极表面的电泳沉积行为和成膜机理, 试验了槽压、CS 浓度、溶液 pH 值、温度、支持电解质品种等对成膜的影响, 采用 XRD、SEM 等技术确证涂膜的生成, 表征了膜层形貌, 讨论 CS 电泳沉积的反应历程。

关键词: 壳糖胺; 铝阴极; 电泳; 涂膜

中图分类号: O 648.12; TQ 153

文献标识码: A

甲壳质/壳糖胺衍生物在日化、纺织、印染、医药、食品、生物、农业及环保等领域均有广泛的用途。甲壳质来源于节肢动物如虾、蟹类的骨骼, 是自然界中仅次于纤维素的第二大类天然有机化合物^[1~3]。壳糖胺(CS)是甲壳质脱乙酰后产物, 分子中由于氨基暴露出来而具有较优的溶解性能。由于这种天然氨基葡萄糖聚合物资源丰富且无毒、无污染, 因而无疑是一种潜力巨大, 蕴含诱人前景的环境新材料^[4~6]。

壳糖胺中暴露的氨基等活性基团可在金属表面吸附成膜, 因此, 如能以 CS 替代一般的有机涂料在金属表面沉积以达到防腐蚀的目的, 就能充分发挥环境保护和材料保护双重功用, 这是一项日渐引人注目的绿色化学新技术^[7,8]。鉴于 CS 在 pH = 6.3 时凝结析出的特性, 采用电泳涂装技术可使壳糖胺在金属表面形成涂膜, 即在浸入电沉积溶液中的被涂物(金属)和辅助电极之间施加一电压, 利用电极附近溶液 pH 值因水电解而引起的急剧变化及涂膜粒子的凝结、附着特性来生成膜层^[8,9]。电泳涂料与油性涂料相比有许多优点: (1) 以水为溶剂代替有机溶剂, 无毒无害; (2) 可自动化, 方便易行; (3) 涂料利用率高。若以 CS 代替一般涂料, 原料价廉易得, 于环境无污染, 则更具优势。有关 CS 在 Al 阴极表面电泳成涂的研究工作迄今尚未见有报道。

本工作研究了 CS 在铝阴极上的电泳沉积行为, 讨论了工作电压、CS 浓度, 溶液 pH 值、温度、支持电解质品种等对成膜的影响, 采用 XRD、SEM 等技术确证了涂膜的生成和膜层形貌, 讨论了 CS 电泳沉积的反应历程或机理, 试图为制取绿色涂层寻找一条新的途径。

收稿日期: 1999-09-30, 修订日期: 1999-12-21

* 通讯联系人

1 实验部分

1.1 材料及药品

壳糖胺,由甲壳质脱乙酰制得, D. D = 86.72%.

醋酸(CH₃COOH)、AlCl₃、Na₂SO₄、NaNO₃、NaCl 皆为分析纯.

研究电极采用 L₄-1 工业纯铝(Al 含量 > 99.2%), 尺寸: 30 mm × 12 mm × 2 mm, 依次用 340 #、800 # 水磨砂纸, 金相砂纸打磨, 皂洗、水洗, 丙酮浸泡擦拭, 在 60 °C 下于铬酸液(重量比 H₂O : H₂SO₄ : K₂Cr₂O₇ = 30 : 10 : 1) 中浸泡 10 min, 水洗, 65 °C 下干燥后置干燥器中备用.

1.2 仪器及装置

电泳装置采用自制的三室电解池, 由三个玻璃圆筒构成, 中间筒容积为 200 ml, 侧筒为 100 ml, 筒之间由砂芯(Ø = 30 mm) 隔开, 阴、阳极间距 7 cm, 中筒置称重后的研究电极(阴极), 侧筒置辅助电极 pt(阳极). 电极面之间相互平行正对.

采用 SQ-10 高精度电量计量电源提供稳定电压(电压稳定度 < 0.1 mV/V), 由微机控制电路准确测量电流并显示累积电量, 显示精度为 0.001 Ah. 阴极电流密度可由电量计算而得

$$i = \frac{dA}{s \cdot dt} \quad (1)$$

其中, i 为电流密度(mA/cm²), s 为电极(铝样)表面积(cm²), t 为反应时间(h).

1.3 实验方法

(1) 电泳成涂

分别称取 0.5 ~ 5.0 g CS, 加 5 ml 36% 乙酸, 再加少量蒸馏水, 搅拌下使 CS 溶解. 取一定量支持电解质溶于水, 连同 CS 乙酸溶液移入 500 ml 容量瓶, 定容, 得到 CS 浓度约 1 ~ 10 g/L, 支持电解质浓度 0.01 ~ 0.1 mol/L 的均相溶液.

取 200 ml 该电解液于中筒, 侧筒分别装 100 ml 相同浓度的支持电解质溶液. 通 N₂ 除 O₂ 15 min, 外加磁力搅拌, 在不同浓度、电压、初始 pH 等条件下通电电解, 电解过程中不断通 N₂. 一定时间后取出铝阴极, 水洗, 65 °C 下干燥 1 h 后称重.

电泳涂膜厚度可由下式求得

$$L = \frac{(W_t - W_o) \times 10^4}{d \cdot s} \quad (2)$$

式中, L 为涂膜厚度(μm), W_o 、 W_t 为电解前后铝阴极质量(g), d 为涂膜密度(g/cm³)^[9].

(2) 涂膜的确证及形貌分析

XRD: 采用 X-射线衍射仪(理学电机 D/max-RA12kW), 在管流 50 mA, 管压 40 kV, Cu Kα 阳极辐射, 扫速 80 / min, 纸速 40 mm/min, 时间常数 0.5 sec 条件下分析空白及成涂铝样表面形态.

SEM: 采用 X-650 扫描电子显微镜分析涂膜形貌.

2 结果与讨论

2.1 支持电解质的影响

分别以 0.05 mol/L AlCl_3 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaCl 作支持电解质在 20 ℃, 8 V 电压下, 以 4.0 g/L CS 乙酸液作电解液, 电泳 1 h 后成膜情况如表 1 所示。

表 1 不同支持电解质的壳糖胺乙酸溶液在电泳沉积过程中成膜情况

Tab. 1 Influence of adding different supporting electrolyte in chitosan acetic acid solution on the coatings of electrophoretic deposition

supporting electrolytes	$i_0/\text{mA cm}^{-2}$	$i_t/\text{mA cm}^{-2}$	situation of coating
AlCl_3	1.359	0.966	uniform and dense, thickness 11.7 μm
Na_2SO_4	-	-	CS coazervated by Na_2SO_4
NaNO_3	2.540	3.598	loss ratio of weight 0.44%, without coating
NaCl	3.143	3.527	loss ratio of weight 0.55%, without coating

i_0 : initial current density; i_t : ending current density.

Electrophoretic condition: electrophoresis for 1 h at 8 V cell potential at 20 ℃ in 4.0 g/L chitosan acetic acid solution with 0.05 mol/L supporting electrolyte.

不同支持电解质下阴极电流密度如图 1 所示。

从表 1 中可看到, 实验所用的四种支持电解质中, Na_2SO_4 能使 CS 从乙酸中聚沉出来, 这是因为二价的 SO_4^{2-} 电荷密度较 Cl^- 、 NO_3^- 大的缘故, 而 AlCl_3 看似离子化合物, 实际上在水溶液中仅有少量离解生成 Al^{3+} 及 Cl^- , 故难以起到聚沉作用。在 NaNO_3 和 NaCl 介质中, 电流密度虽呈上升趋势, 但最终结果也无涂膜生成, 铝阴极的轻微失重应为酸性条件下铝的化学溶解所致。在 NaNO_3 、 NaCl 介质中, Na^+ 体积小, 电荷密度大, 移动快, 相对屏蔽了 CS 阳离子而使其难以在金属表面沉积。而在 AlCl_3 介质中, 一则 AlCl_3 电离出来的 Al^{3+} 相对减少, 二则由于阴极表面 H^+ 的放电而使得附近溶液 pH 值上升, Al^{3+} 与 OH^- 结合形成羟基铝化合物沉积在阴极表面, 同时, 羟基铝又可与 CS 中的 N、O 等原子络合, 使得 CS 能较牢固地沉积在金属电极上。这种羟基铝在 CS 不断沉积的过程中也能起到一定的联结和支持作用。

在不改变其他实验条件的情况下, 改变 AlCl_3 支持电解质的浓度, 其影响见表 2。

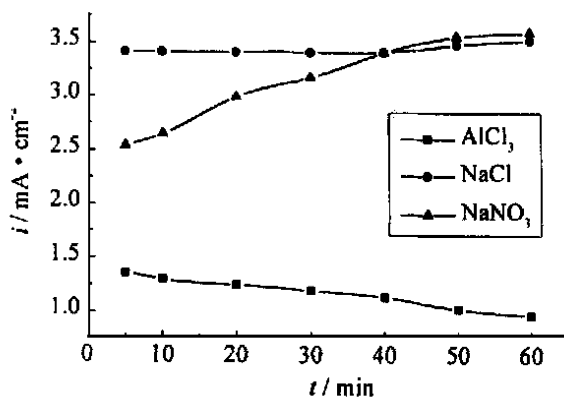


图 1 不同支持电解质的壳糖胺乙酸溶液在电泳沉积过程中铝阴极的电流密度变化

Fig. 1 Relation between aluminum cathodic current density and supporting electrolytes in chitosan acetic acid solution

表2 不同浓度 AlCl_3 对壳糖胺乙酸溶液中铝阴极上的成膜影响Tab. 2 Influences of AlCl_3 concentration on aluminum cathodic coating in chitosan acetic acid solution

$C_{\text{AlCl}_3}/\text{mol L}^{-1}$	$i_0/\text{mA cm}^2$	$i_t/\text{mA cm}^2$	$L/\mu\text{m}$	situation of coating
0.01	0.331	0.221	4.6	heterogeneous
0.05	1.359	0.966	11.7	homogeneous and dense
0.1	7.389	0.806	26.6	heterogeneous and loose

由表2可知,作为支持电解质, AlCl_3 的浓度不能太大,也不能太小.浓度太小,由于溶液电导率低,电流密度较小,电场力也较小,CS阳离子电泳较困难,并且由于 H^+ 放电减缓,电极附近溶液pH值变化减缓,CS难以沉积,涂膜生成缓慢. AlCl_3 浓度太大,则电导率高,电流密度较大,电极附近溶液pH变化迅速,使沉积加快,导致膜层不致密,烘干后易脱落.因此, AlCl_3 的浓度选为0.05 mol/L为宜.

2.2 CS浓度和电压对成膜的影响

以0.05 mol/L AlCl_3 作支持电解质,改变CS浓度由0~10 g/L,20下,以8 V电压电解1 h,溶液初始pH仍控制为3.8,膜层厚度变化如图2所示.

图2表明,CS浓度小于4.0 g/L时,膜厚随浓度增大而增大;浓度大于4.0 g/L时,膜厚随CS浓度增大而减小.在只含有支持电解质的空白溶液中,由于溶液中少量 Al^{3+} 在电极表面结合 OH^- 而沉积,使得电极表面产生一层不同于CS涂膜的均匀、致密的青灰色涂层.膜的厚度不仅受CS浓度影响,而且受电流密度限制.在小于4.0 g/L CS浓度范围内,由于CS浓度不太大,因此溶液电阻较小,浓度成为主要影响因素,浓度越大,则朝向阴极电泳的带电CS粒子越多,一定时间内形成的涂膜也就越厚;当浓度进一步增大时,随膜层变厚电阻明显增大,导致电流密度显著减少,电极上反应速度逐渐减缓,电极附近溶液pH变化

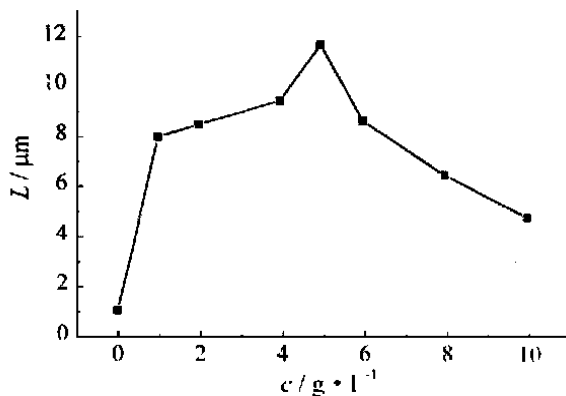


图2 壳糖胺乙酸溶液中铝阴极上膜层厚度随CS浓度变化

Fig. 2 Relation between CS concentration and the thickness of aluminum cathodic coating

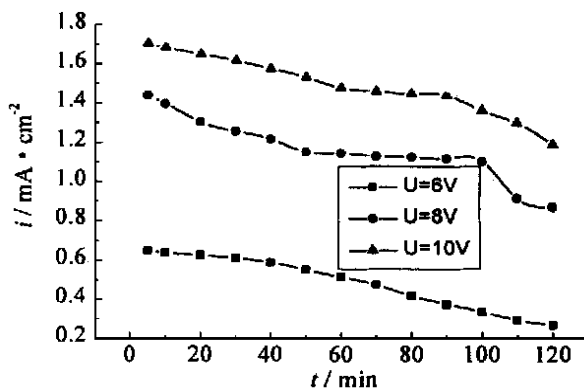


图3 不同电压下壳糖胺乙酸溶液中铝阴极上的电流密度变化

Fig. 3 Relation between aluminum cathodic current density and cell potential

不明显,CS 沉积也相应变得十分缓慢.显然,电流密度与 CS 浓度是相互矛盾的两种因素.为此,我们进一步研究了在 CS 浓度一定的情况下,槽电压对电泳涂膜形成的影响.表 3 与图 3 为电解 2 h 后的实验结果.

表 3 不同槽压下壳糖胺乙酸溶液中铝阴极上的成膜状况
Tab.3 Aluminum cathodic coating in chitosan acetic acid solution
at different cell potential

U/V	$i_0/\text{mA cm}^{-2}$	$i_t/\text{mA cm}^{-2}$	$L/\mu\text{m}$	situation of coating
6	0.651	0.271	10.9	heterogeneous
8	1.439	0.874	23.1	homogeneous and dense
10	1.703	1.192	39.7	heterogeneous coating with yellow material

实验表明,槽压对成膜的影响是显而易见的.由于溶液、导线电阻以及电极极化的存在,槽电压其实是上述电压降与电解电压的总和.槽电压太低($U = 6\text{ V}$), H^+ 放电缓慢,阴极中流密度较小,因此 CS 沉积也较缓慢.然而槽电压太大时,由于电解电压相应增大,电流密度上升,CS 的电泳及沉积较为迅速.导致膜层的疏松、不牢固.总之只有在适宜槽压(8 V 左右)下,才能形成有一定厚度而又均匀致密的涂膜.

2.3 温度对成膜的影响

取 CS 浓度 1.0 ~ 10 g/L,温度 20 ~ 50 ,以 0.05 mol/L AlCl_3 为支持电解质,在 8 V 槽压下电解 1 h,膜层厚度随 CS 浓度与温度的变化如图 4 所示.

在相同 CS 浓度下的涂膜厚度均随温度升高而增加,温度对涂膜厚度之所以有这种影响,主要有两方面的原因.首先,温度升高后,加快了 H^+ 在电极表面吸附及放电脱附的过程,从而加快了电极附近溶液 pH 值的变化,致使 CS 阳离子中 NH_3 基团迅速地转变为 NH_2 基,易于凝结并沉积在电极表面.其次,温度升高也加速了 CS 粒子向电极表面泳动,并在电极表面沉积.

2.4 电泳涂膜的形成机理

(1) 电泳涂膜的确定

为确证铝阴极上涂膜的形成是在电场力作用下 CS 带电粒子向阴极泳动并沉积的结果,将相同的铝样分别置于 4.0 g/L 和 10 g/L 的 CS 乙酸液中直接浸涂作对比实验,结果表明,CS 在铝阴极上能电泳成膜,而直接化学浸涂则得不到涂层.

考察电泳前后溶液 pH 的变化亦能推测铝阴极上发生的电化学反应,如表 4 所示.

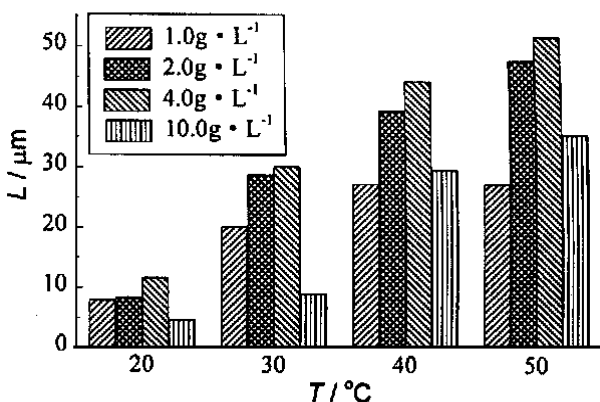


图 4 壳糖胺乙酸溶液中铝阴极上膜层厚度在不同温度下随 CS 浓度的变化

Fig.4 Influence of CS concentration on the thickness of aluminum cathodic coating in chitosan acetic acid solution at different temperature

表 4 电泳前后壳糖胺乙酸溶液的阴、阳电极液的 pH 值变化

electrolyte	pH ₀	pH _t	situation of coating
	2.5	3.0	without coating
catholyte	3.8	4.2	homogeneous and dense
	5.0	6.0	loose
anolyte	2.7	2.2	
	3.8	3.0	
	3.5	2.4	

由表 4 可见,电解 1 h 后,阴极电解液 pH 值均上升,阳极电解液 pH 值均下降. 实验中还观察到阴、阳极上都产生较多气泡,由此可认为电极上的反应实质上是水的电解. 当初始 pH 值为 2.5 时,由于较多 H⁺ 的存在,影响了 CS 正粒子向电极表面附近的电泳,而无法形成涂膜;当初始 pH 值为 5.0 (接近使 CS 析出的 pH 值(6.3)) 时,由于电极表面附近溶液 pH 的微小变化即可引起 CS 带电粒子的迅速凝结、沉积,致使膜层不太牢固.

(2) XRD

图 5 是空白及带涂膜 Al 样的 X 射线衍射图.

对比图 5(a) (b) 可明显看到 Al 样电泳后于 $2\theta = 10$ 附近处出现了结晶度不高的漫衍射峰. (c) 是该处的显微结果. 这一衍射峰包证实了有机涂膜在 Al 表面的存在.

(3) SEM

扫描电镜图(6)展示了 CS 涂膜的表面形貌.

图 6(a) 显示了铬酸液处理后 Al 样的表面状况. (b) 图是带有涂层的电镜照片. 可以看到,表面看起来均匀致密的涂膜实际上仍是有孔隙的,这与 Al 样表面形态并非处处相同而导致 CS 沉积不均匀有关.

(4) 涂膜形成机理

综上所述,CS 在铝阴极上可能按如下反应历程电泳成膜:

1. 电泳过程:分散在乙酸溶液中的 CS 荷电粒

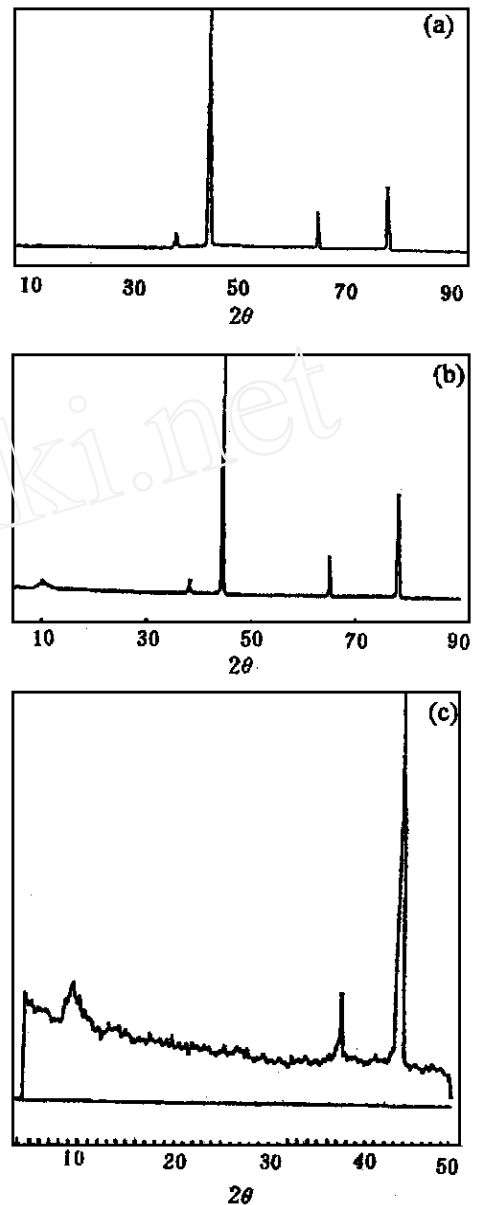


图 5 壳糖胺乙酸溶液中电泳沉积前后 Al 阴极的 XRD 图

Fig. 5 XRD spectra of aluminum cathode before/after electrophoretic deposition in chitosan acetic acid solution (a) before electrophoretic deposition (b), (c) after electrophoretic deposition

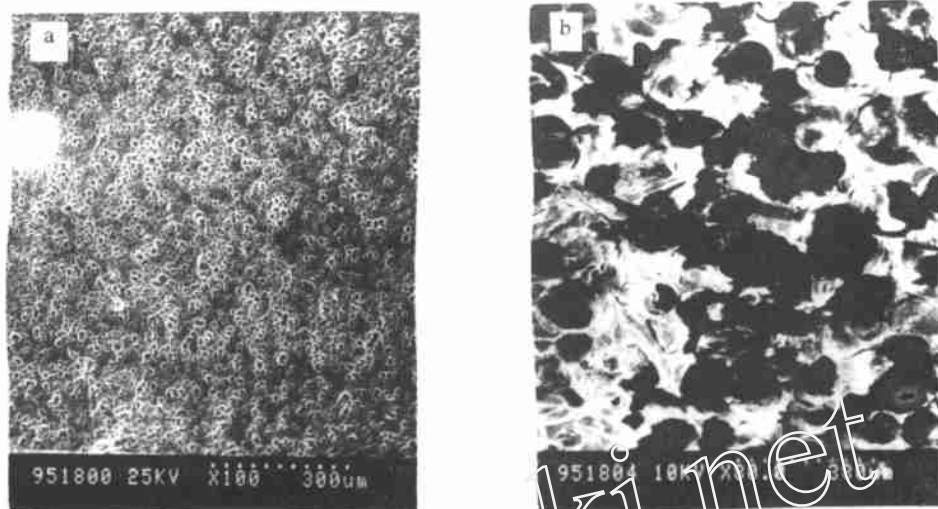


图 6 壳糖胺乙酸溶液中电泳前后 Al 阴极表面的 SEM 图

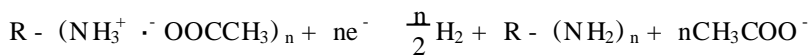
Fig. 6 SEM photographs of aluminum cathode before/after electrophoretic deposition in chitosan acetic acid solution

(a) before electrophoretic deposition (b) after electrophoretic deposition for 1 h at 8 V cell potential at 20 °C in 4.0 g/L CS-HAc solution with 0.05 mol/L AlCl_3 supporting electrolyte

子在电场作用下相对介质运动,向金属电极界面定向迁移。

2. 电解过程:溶液中 H^+ 向阴极迁移, OH^- 向阳极迁移。速度快的 H^+ 在阴极上放电,形成 H_2 , OH^- 在阳极放电,得到 O_2 。

3. 电沉积过程:由于电泳迁移到阴极附近的 CS 盐带电粒子在阴极放出 H^+ 而呈不溶态沉积析出。



通过分子间力的“锚定效应”使凝析的 CS 分子在电极上保持粘结而且形成一定厚度的膜层。

4. 电渗过程:原本吸附在电极表面的 H_2O 分子由于 CS 的沉积而逐渐向溶液本体移动,使得膜层中水分除去。

3 结 论

(1) 以 0.05 mol/L AlCl_3 作支持电解质,于 20 °C 下在 4.0 g/L CS 乙酸溶液中以 8 V 槽压电泳 1 h,就可在铝阴极表面得到厚度为 10 μm 以上的白色均匀涂膜。涂膜厚度受支持电解质品种及浓度、槽电压、CS 浓度、温度等因素影响。

(2) 经与浸涂 Al 样对比,pH 值测定及 XRD、SEM 等图谱的验证,可认为涂膜的形成成为电泳成涂机理。

Forming and Mechanism of Chitosan Coating on Aluminum Cathode by Electrophoresis

ZHANG Xi , WU Shao-hui , TAO Ying-chu *

(College of Chemistry and Environment Science , Wuhan 430072 , China)

Abstract : The electrophoretic deposition behavior and the corresponding coating mechanism were investigated. The influencing factors , such as cell potential , CS concentration , pH value of solution , temperature and supporting electrolytes , on coating were researched. The coating morphology was characterized by XRD and SEM. The mechanism of electrophoretic deposition in CS solution was discussed.

Key words : Chitosan , Aluminum cathode , Electrophoresis , Coating

References :

- [1] Gudmund S B , Tborleif A , Pall S. Chitin and Chitosan Sources , Chemistry , Biochemistry , Physical Properties and Applications[M]. London and New York , Elsevier Applied Science , 1988 :45 ~ 50.
- [2] Jiang T D. Chitin[M]. Beijing : Chinese Environmental Science Press , 1994 :24 ~ 43.
- [3] Su L X , Li M X. Study on the production and properties of chitinase[J]. J. Agricultural Chemistry of China. 1998 , 36(1) :65 ~ 76.
- [4] Mima S , Miya M , Iovamoto R , et al. Highly deacetylated chitosan and its properties[J]. J. Appl. Polym. Sci. , 1983 , 28 :1 909 ~ 1 917.
- [5] Bae H S , Hudson S M. The cooperative binding behavior of sodium dodecyl sulfate to crosslinked chitosan films[J]. J. Polymer Sci. :Part A :Polymer Chem. , 1997 , 35 :3 755 ~ 3 765.
- [6] Hasegawa M , Isogal A , Onabe F , et al. Characterization of cellulose-chitosan blend films[J]. J. Appl. Polym. Sci. , 1992 , 45 :1 873 ~ 1 979.
- [7] Zhu Q S. Greenization of chemistry and chemical transformation of green plants[J]. World Research and Development of Science and Technology , 1998 , 20(2) :12 ~ 17.
- [8] Ming E Z , Fu P. Advance in green chemistry[J]. Chemical Bulletin , 1999(1) :10 ~ 15.
- [9] Zhang X , Tao Y C , Wu S H. On the polymerization coating performance of chemically modified materials for the chitin and chitosan . Preparation of water-soluble chitosan and its green coatings[J]. J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.) , 1999 , 45(2) :181 ~ 184.