

高温热还原氧化石墨烯/聚酰亚胺复合涂层的制备及防腐性能研究

贾营坤^{1,2}, 陈培¹, 张青红¹, 孙静²

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 将高温热还原氧化石墨烯(TRGO)作为二维纳米填料添加到聚酰亚胺(PI)聚合物基质中, 制备了不同质量分数的 TRGO/PI 纳米复合耐蚀涂层, 采用交流阻抗谱和动电位极化曲线评估了涂层在模拟海水(3.5wt% NaCl 溶液)中的电化学腐蚀行为。结果表明: 与纯 PI 涂层相比, 添加 TRGO 可以显著提高涂层的电阻和防腐效率; 当 TRGO 的添加量为 0.3wt% 时, 对涂层耐蚀性能的增强效果最好, 最大涂层电阻为 $1.3176 \times 10^6 \Omega$, 最高防腐效率可达到 99.65%, 其防腐增益与片层结构 TRGO 的物理阻隔性能有关。

关 键 词: 石墨烯; 聚酰亚胺; 耐腐蚀; 复合涂层

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Thermal Reduced Graphene Oxide/Polyimide Nanocomposite Coating: Fabrication and Anticorrosive Property

JIA Ying-Kun^{1,2}, CHEN Pei¹, ZHANG Qing-Hong¹, SUN Jing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Thermal reduced graphene oxide (TRGO) was incorporated into polyimide (PI) matrix as two-dimensional nanofillers and TRGO/PI nanocomposite anticorrosive coatings were fabricated. Then AC impedance spectroscopy and dynamic potential polarization curves were adopted to evaluate the electrochemical corrosion behavior of the obtained coatings in simulated seawater (3.5wt% NaCl solution). The results show that the addition of TRGO significantly improves the coating resistance and corrosion protection efficiency compared with pure PI coating. Besides, the TRGO/PI composite coating with the addition of 0.3wt% TRGO shows the most excellent anticorrosive property, with the maximum coating resistance of $1.3176 \times 10^6 \Omega$ and the highest corrosion protection efficiency of 99.65%. The enhanced anticorrosive property can be attributed to the physical barrier properties of the TRGO with lamellar structure.

Key words: graphene, polyimide, anticorrosive, composite coating

石墨烯 2004 年被 Geim 等首次成功制得以来, 迅速成为国际上材料科学领域的研究热点^[1]。石墨烯具有蜂窝状的规整结构, 跟其他碳材料相比, 具有良好的导热性和热传导性、优异的机械性能、超

高的比表面积和透光性^[2-3]。有报道称, 石墨烯对气体有极高的抗渗透能力^[4-6], 即使氢原子(最小的气体分子)都不能完全自如地在石墨烯的片层结构之间进行扩散。高阻隔性能使石墨烯在防腐涂层方

收稿日期: 2016-12-27; 收到修改稿日期: 2017-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(61574148, 51272265, 51402340, 61301036); 国家重点研发计划专项项目(2016YFA0203000) National Natural Science Foundation of China (61574148, 51272265, 51402340, 61301036); National Key Research and Development Program (2016YFA0203000)

作者简介: 贾营坤(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: jykun8909@163.com

通讯作者: 张青红, 研究员. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; 孙静, 研究员. E-mail: jingsun@mail.sic.ac.cn

面有很大的应用潜力,可有效隔绝 O_2 、 H_2O 、多种无机离子等腐蚀性组分渗透到金属基底。2011 年,Chen 等^[7]首次报道了将化学气相沉积法(CVD)生长得到的单层石墨烯应用到金属防护中,虽然能够起到一定的防护作用,但该法生产成本较高,对设备的要求也较苛刻;另外,由于石墨烯结构中存在晶格缺陷,促使腐蚀介质很容易浸入涂层使其表面产生裂纹,反而加速了腐蚀过程,防腐蚀周期比较短,具有一定的局限性^[8-9]。另一种利用石墨烯作为物理阻隔层加强腐蚀防护的方法是将石墨烯或改性石墨烯与具有优良成膜性的有机聚合物进行复合,石墨烯作为二维纳米填充物质,可有效提高有机涂层的耐蚀性^[10-13]。

李雅雅等^[14]在使用还原剂水合肼对氧化石墨烯(GO)水溶液进行还原的过程中,添加了钛酸酯偶联剂,制备出稳定存在的石墨烯分散液,将其与水性聚氨酯复合得到耐蚀性优良的石墨烯/聚氨酯复合涂层,并得出结论:相比于 GO,还原后的 GO 对聚氨酯涂层耐蚀性的增强效果更好,这是因为 GO 经还原后疏水性能得到很大程度的提高^[15]。Chang 等^[16]通过将含 4-氨基苯甲酰基团的石墨烯与苯胺单体进行原位聚合,制备出石墨烯/聚苯胺复合耐蚀涂层;Yu 等^[17]用对苯二胺和 4-乙烯基苯甲酸对 GO 进行改性后,将含乙烯基的官能团接枝到 GO 的片层结构上,再与苯乙烯单体进行原位聚合,得到改性氧化石墨烯/聚苯乙烯复合耐蚀涂层,改性后的氧化石墨烯能够很好地分散在复合涂层中。

聚酰亚胺(Polyimide, PI)作为一种高性能的聚合物基质,具有良好的热稳定性、较强的高温耐久性以及较低的热膨胀系数,并且涂覆到金属基底时可以实现快速成膜;石墨烯能够在金属表面和活性介质之间形成二维物理阻隔层,有效阻止 H_2O 和 O_2 等腐蚀介质的渗入。本工作旨在制备大片层的还原氧化石墨烯,并将其作为二维纳米填料制备石墨烯/聚酰亚胺复合耐蚀涂层。

1 实验方法

1.1 大片层氧化石墨烯的制备

制备大片层氧化石墨烯使用的原料是尺寸为 270 μm 左右的天然鳞片石墨(Flake Graphite, 上海一帆),以改进 Hummer 法制备的具体过程如下:量取 138 mL 浓硫酸倒入烧杯中,然后称取 3 g $NaNO_3$ 加入浓硫酸中,在冰水浴的条件下,将烧杯置于磁力搅拌器搅拌 1 h;然后加入质量为 3 g 的天然鳞片

石墨,继续搅拌 4 h;称取 18 g $KMnO_4$,对其稍加研磨后加入以上混合液体中,继续搅拌数分钟后,将烧杯置于室温条件下搅拌 24 h,溶液的颜色刚开始由墨绿色变为灰色,然后灰中慢慢泛红,最后红色逐渐加深;接着缓慢地逐渐加入约 300 mL 微波处理 2 min 后的去离子水,搅拌 3.5 h。随后逐滴加入 15 mL 浓度为 30% 的 H_2O_2 溶液,溶液颜色又由暗红色变为亮橙黄色;用 10% 的稀盐酸溶液多次充分地洗涤所得悬浮液,目的是除去溶液中的硫酸根和高锰酸根等杂质离子,再用去离子水将溶液通过离心的方法多次水洗直至中性。最后将水洗干净后的产物分散在适量去离子水中,冰水浴下超声 1.5 h,将所得分散均匀的混合溶液在 1000 r/min 的转速条件下离心 10 min 后收集上清液,即可得到 GO 的胶体。为了进一步得到片层较大的 GO,采用“两步离心法”继续对所得上清液进行离心处理,首先在 3000 r/min 较低转速条件下离心 5 min 去除较厚的 GO 纳米片,接着将上清液在 8000 r/min 较高转速条件下继续离心 5 min 去除片层较小的 GO,将离心管底部沉淀再次分散在去离子水中。对含大片层 GO 的分散液进行冷冻干燥 48 h 后,得到蓬松呈絮状的氧化石墨烯粉体。

1.2 氧化石墨烯的还原

将上述冷冻干燥后得到的絮状 GO 置于管式炉中,使用的气体为氩气,升温速率设置为 $10^\circ C/min$,最后在 $600^\circ C$ 温度下保温 2 h,制备出高温热还原氧化石墨烯(Thermal Reduced Graphene Oxide, TRGO),还原之后的 GO 呈黑色粉末状。

1.3 含 TRGO 的聚酰胺酸浆料的制备

分别将 0.78、1.56、2.35、3.12、3.91 mg 上述 TRGO 粉末加入到 4.692 g N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, Aladdin)溶剂中,将细胞粉碎机的功率设置为 100%,超声分散 2 h,得到质量浓度分别为 0.17、0.33、0.50、0.66、0.83 mg/mL 的 TRGO DMAc 分散液。然后分别称取 0.518 g 二胺单体 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷($C_{27}H_{20}F_6N_2O_2$)以及 0.310 g 二酐单体 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐($C_{16}H_6O_7$) (摩尔比为 1:1),在室温条件下,隔绝水和氧气,磁力搅拌 24 h,通过发生原位聚合反应,最后得到含 TRGO 的聚酰胺酸(PAA)浆料。

1.4 TRGO/PI 复合耐蚀涂层的制备

将平整的 20.0 mm×20.0 mm×1.0 mm 的 304SS 先用砂纸打磨抛光,再用去离子水 and 无水乙醇分别超声清洗数次,吹干后,用氢气等离子处理。然后借

助移液枪吸取 200 μL 上一步得到的 PAA 浆料, 均匀涂覆在预处理后的不锈钢片上, 在 400 r/min 的转速条件下旋涂 30 s。将旋涂所得样品立刻置于热台上, 温度设置为 360 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 涂覆在不锈钢片表面上的 PAA 浆料经过热胺化作用, 最终形成 TRGO/PI 复合涂层, 其中 TRGO 的质量分数分别为 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%, 依次记为 TRGO0.1/PI、TRGO0.2/PI、TRGO0.3/PI、TRGO0.4/PI、TRGO0.5/PI。作为对比组, 纯 PI 涂层以空白 DMAc 为溶剂, 采用相同的制备涂层的方法制得。

1.5 样品表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL, Tokyo, Japan)和原子力显微镜(CSPM4000 AFM)观察样品的微观形貌。采用美国 Thermal Scientific 公司的 DXR Raman Microscope, 激发波长为 532 nm; 样品的物相分析采用粉末 X 射线衍射(Rigaku Tokyo, Japan)进行表征, X 射线的入射波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$ 。采用型号为 PARSTAT 2273(Princeton Applied Research)的电化学工作站对样品的电化学阻抗性能(EIS)进行测试, 扫描频率设置为 0.1~10000 Hz; 采用 CHI 660 电化学工作站对样品的 Tafel 极化曲线进行测试, 电压范围设置为 -1.0~0.0 V, 扫描速率设置为 0.01 mV/s。采用三电极系统在模拟海水(3.5wt% 氯化钠溶液)中进行电化学测试, 其中参比电极为 Hg/HgCl 电极, 对电极为铂丝, 工作电极为制得的涂层样品。

2 结果与讨论

2.1 GO、TRGO 的表征及复合涂层的断面形貌

实验采用冷冻干燥法得到 GO 固体, 通过真空干燥和冷冻干燥得到的 GO 固体外观不同: 真空干燥后的 GO 结成一块深褐色的膜, 表面致密光滑, 这是由于片层极薄且比表面积超大的 GO 在真空干燥的过程中有严重的团聚倾向; 而冷冻干燥的过程是将冰直接转化为蒸汽的过程, 这样就使得冷冻干燥后的 GO 呈献出疏松的絮状, 保持了 GO 的可再分散性。

图 1 为通过改进 Hummer 法制得的大片层 GO 的 TEM 和 AFM 照片。从图 1(a)中可以看出, GO 表面为发生褶皱的薄片状且片层相对较大, 达到几微米甚至数十微米。将浓度为 0.02 mg/mL 的 GO 溶液超声分散 1 min 后摇匀, 得到棕黄色的 GO 分散液, 将该分散液滴加到干净的云母片上, 自然干燥后用

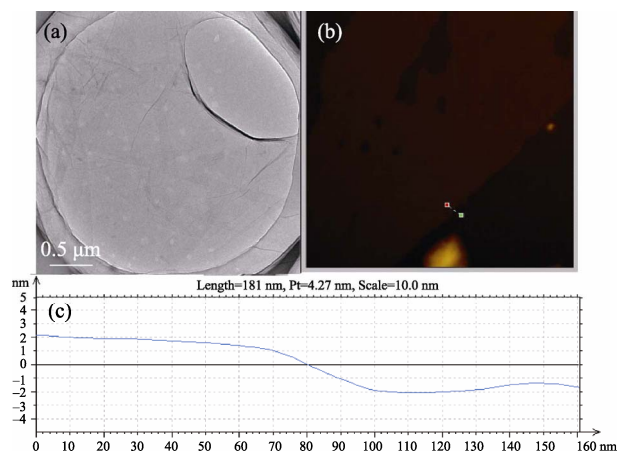


图 1 GO 纳米片的(a)TEM 和(b-c)AFM 照片

Fig. 1 TEM (a) and AFM images (b-c) of GO sheets

于 AFM 测试。从图 1(b)中看出, GO 的片层尺寸相对较大, 片层厚度约为 3.2 nm, 反映了其较高的剥离程度。

图 2(a)为 GO 和 TRGO 的 XRD 图谱, 可看出, GO 在 $2\theta=9.720^{\circ}$ 的位置具有特征峰, 对应的层间距约为 0.89 nm, 反映出 GO 较高的氧化程度^[18]; TRGO 在 $2\theta=26.06^{\circ}$ 位置出现新的特征峰, 同时 GO 的特征峰没有完全消失, 说明 GO 在高温条件下被部分还原为 TRGO。热还原温度设定为 600 $^{\circ}\text{C}$ 可保留 GO 片层上的部分含氧官能团, 从而可以促进 TRGO 更均匀地分散在有机溶剂 DMAc 中。图 2(b)为 GO 和 TRGO 的拉曼光谱图, 在波长范围 1000~2000 cm^{-1} 以内, 这两种样品均呈现出明显的 D 峰(1350 cm^{-1})和 G 峰(1597 cm^{-1}), 其中 D 峰的强度可以反映石墨的缺陷程度, 与 sp^3 杂化的碳原子的振动有关, 而 G 峰与 sp^2 杂化的碳原子的振动有关^[19-20], 所以通过比较 I_D/I_G 可以看出石墨烯的缺陷程度^[21-22]。对于 GO 和 TRGO, I_D/I_G 的值分别约为 1.02、1.05, 说明两者的缺陷程度相差不大。

图 3 为 TRGO 浓度依次为 0.17、0.33、0.50、0.66、0.83 mg/mL 的 DMAc 分散液图片。从图 3 可以看出, 随着 TRGO 浓度的提高, 分散液黑色逐步加深, 并且 TRGO 浓度最大的两个样品在静置一段时间后, 容器底部均出现了明显的沉淀, 说明 TRGO 在有机溶剂 DMAc 中的浓度超过一定量时会出现沉降现象。

2.2 TRGO/PI 复合涂层的形貌及耐蚀性能表征

2.2.1 复合涂层的断面形貌表征

为了表征涂层的断面形貌, 在涂好膜的 304SS 样品的一侧切出一个缺口, 用止血钳夹持好样品, 放在盛有液氮的容器中, 304SS 沿缺口处会发生脆断而形成脆断面。图 4 为纯 PI 和 TRGO0.1/PI 涂层

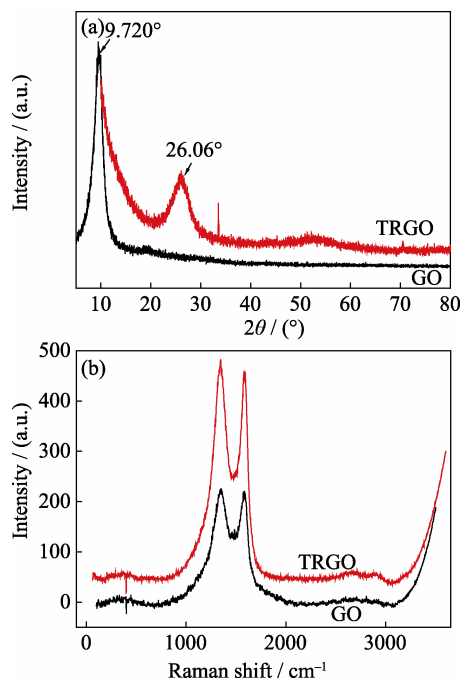


图 2 氧化石墨烯和高温还原氧化石墨烯的 (a)XRD 图谱和 (b)拉曼光谱图

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of GO and thermal reduced graphene oxide (TRGO)

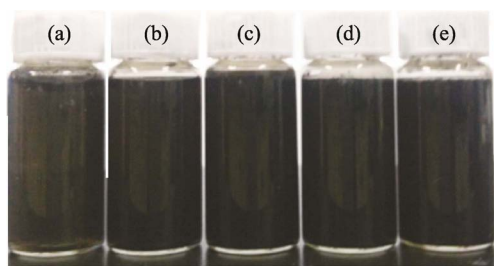


图 3 不同浓度的 TRGO 分散液的照片

Fig. 3 Pictures of TRGO dispersions with varying concentrations (a) 0.17 mg/mL; (b) 0.33 mg/mL; (c) 0.50 mg/mL; (d) 0.66 mg/mL; (e) 0.83 mg/mL

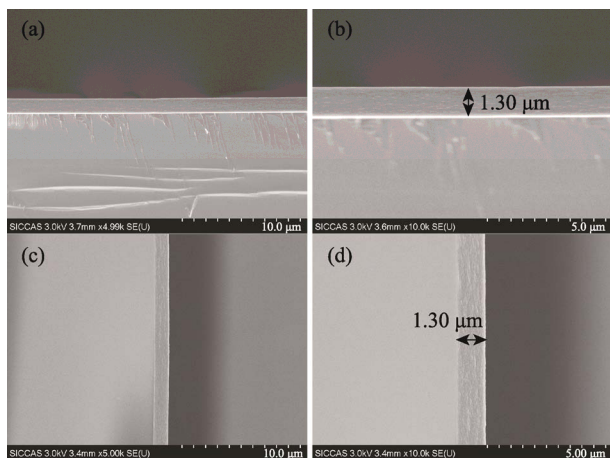


图 4 (a,b)纯 PI 涂层和(c,d)TRGO0.1/PI 复合涂层的 SEM 断面照片

Fig. 4 SEM micrographs of fractured surfaces of (a,b) neat PI and (c,d) TRGO0.1/PI coatings

的 SEM 断面形貌,可以看出两种涂层均为 $1.3\ \mu\text{m}$,且厚度分布均匀,说明实验采用的旋涂工艺可以较好地保证成膜的均匀性,并且通过调节旋涂工艺参数可以改变成膜的厚度。

2.2.2 电化学交流阻抗谱测试

图 5 为不同涂层在 3.5wt% 氯化钠溶液中浸泡 6 h 后测得的 Bode 相位角图、Bode 模值图和复平面图。从图 5(a)中可以看出,纯 PI 涂层和各个复合涂层的 Bode 相位角图上都只出现一个波峰,这个位于较高频率处波峰的存在反映出有机涂层中发生了电化学腐蚀反应,而膜下腐蚀反应还并未发生^[23]。研究者发现,随着涂层逐渐地被腐蚀介质损坏,Bode 相位角图在较低频率处也会出现波峰,这一波峰的出现则显示出在有机涂层/金属界面处发生的化学腐蚀反应,称为膜下腐蚀^[24-25]。一般来说,如果涂层在尽可能宽的频率范围内表现出电容的行为,说明涂层的腐蚀防护效果越好^[26]。从图 5(a)中可以看出,304SS 涂覆 TRGO/PI 复合涂层后在较宽的频率范围显示出电容行为。此外,这六种涂层样品在高频处的波峰所对应的相位角先逐渐增大,在 TRGO 浓度为 0.3wt% 时达到最大值 67.53° ,接着相位角就逐渐减少。图 5(b)中频率在 0.1 Hz 处对应的 Bode 模值也呈现出相同的趋势,频率在 0.1 Hz 处时对应阻抗模值的大小,可以反映出有机涂层对阴阳电极之间的电流阻断能力的强弱,其值越大,说明有机涂层对金属基底的腐蚀防护效果越好。六种涂层在 0.1 Hz 处对应的 Bode 模值分别为 156、481、681、832、358、203 k Ω ,其中 TRGO0.3/PI 的 Bode 模值达到最大值 832 k Ω ,此时 Bode 相位角图在中低频范围内斜率近似为 1。当 TRGO 含量达到 0.4wt%、0.5wt% 时,Bode 模值下降的速度很快,说明涂层对金属基底的防护能力也快速下降。图 5(c)复平面图中圆弧的个数与 Bode 相位角图中波峰的个数一般情况下是一致的,纯 PI 涂层和复合涂层均呈现出一个圆弧,Nyquist 图谱中的圆弧半径可以反映出有机涂层电阻的大小。圆弧半径越大,有机涂层的电阻越大,涂层对电解液抗侵蚀能力越强,即涂层的腐蚀防护效率越高。其中纯 PI 涂层的圆弧半径最小,TRGO0.3/PI 复合涂层的圆弧半径最大,TRGO0.4/PI 和 TRGO0.5/PI 的圆弧半径反而减小,并且都要大于纯 PI 涂层的圆弧半径。这也进一步印证 TRGO 的质量分数为 0.3wt% 时,复合涂层对金属基底的腐蚀防护能力最强,当其含量超过 0.3wt% 时,防护能力反而减弱。这是因为二维纳米填料的分散性是影响复合涂层耐蚀性能的一个重要因素,继续增加 TRGO 的含量,TRGO 在复合涂层中的分散性下降,甚至会

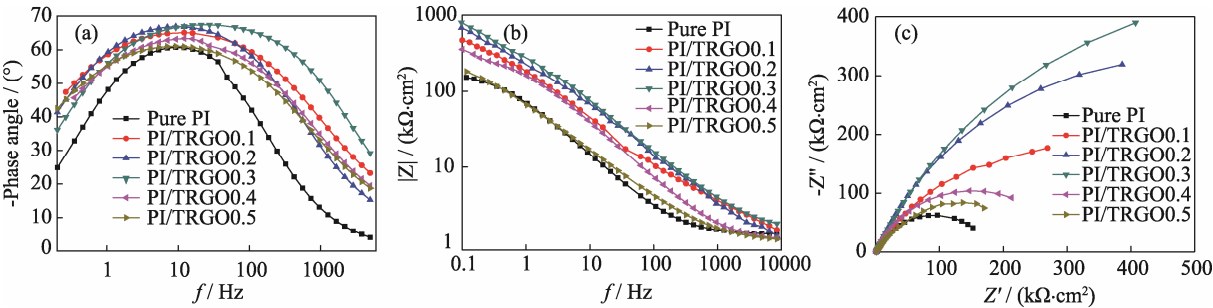


图 5 不同涂层的 Bode 相位角图(a), Bode 模值图(b)和复平面图(c)
Fig. 5 (a) Bode phase plots, (b) Bode modulus plots and (c) Nyquist plots of different coatings

出现团聚或堆垛现象, 此时石墨烯较大的比表面积不能得到充分发挥, 不能有效阻止腐蚀介质的渗入。

根据图 6 所示的等效电路对纯 PI 涂层及 TRGO/PI 复合涂层的复平面图进行拟合, 并将所得电化学参数列于表 1, 其中 R_s 表示溶液电阻, R_c 表示涂层电阻, 而常相位角元件 CPE_{dl} 是对非理想双电层电容 C_{dl} 的校正。通过比较涂层电阻 R_c 可以得到涂层耐蚀性能的有效信息, 涂层电阻越大, 涂层的耐腐蚀性越好^[27]。图 7 为 TRGO0.1/PI 和 TRGO0.4/PI 两种复合涂层的拟合结果示意图, 可以看出实验数据与拟合曲线的重合性较好, 说明采用的等效电路能够反应体系的电化学特性。图 8 为一系列 TRGO/PI 复合涂层的 R_c 及频率为 0.1 Hz 处对应的 Bode 模值随 TRGO 添加量的变化趋势图, 两者均呈现出先增大后较小的趋势, 在 TRGO 含量为 0.3wt% 时, 复合涂层电阻达到最大值 $1.3176 \times 10^6 \Omega$, 0.1 Hz 处对应的 Bode 模值达到最大值 832 k Ω , 均说明 TRGO 的添加量为 0.3wt% 时, 复合涂层的耐蚀增强效果最优。

2.2.3 极化曲线测试

图 9 为 304SS、纯 PI 涂层、TRGO/PI 复合涂层在 3.5wt% 氯化钠溶液中浸泡 6 h 后测得的 Tafel 极



图 6 拟合过程采用的等效电路图
Fig. 6 Equivalent circuit used in the fitting process

表 1 不同样品涂层的等效电路拟合结果

Table 1 Fitting results for pure PI and TRGO/PI coatings				
Samples	R_s/Ω	$CPE_{dl}\text{-T/F}$	$CPE_{dl}\text{-P/F}$	R_c/Ω
Pure PI	1279	2.7060×10^{-6}	0.7721	1.6081×10^5
TRGO0.1/PI	1290	1.6952×10^{-6}	0.6325	5.6110×10^5
TRGO0.2/PI	1064	6.2072×10^{-7}	0.7235	9.6912×10^5
TRGO0.3/PI	1136	6.0883×10^{-7}	0.7442	1.3176×10^6
TRGO0.4/PI	1249	2.3677×10^{-6}	0.7022	3.6245×10^5
TRGO0.5/PI	1002	3.9181×10^{-6}	0.6605	3.0603×10^5

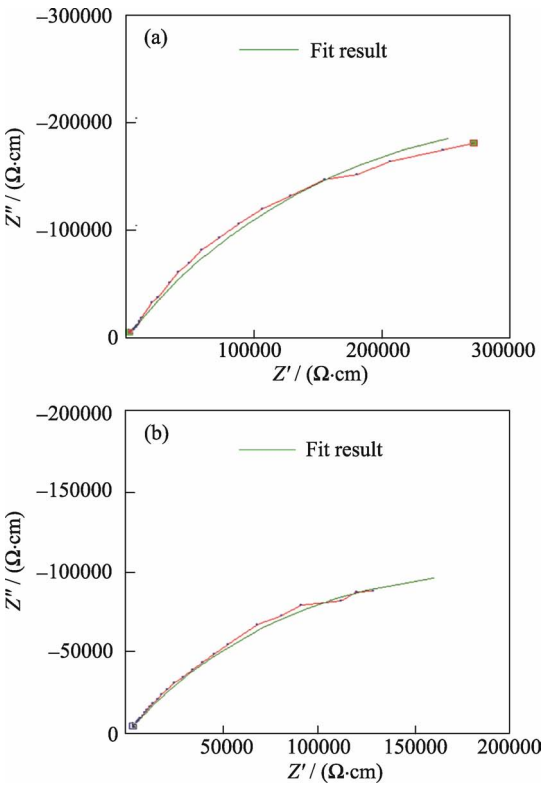


图 7 (a)TRGO0.1/PI 和(b)TRGO0.4/PI 两种涂层的拟合结果示意图
Fig. 7 Comparison of experimental data and fitting curves for (a) TRGO0.1/PI, (b) TRGO0.4/PI composite coatings

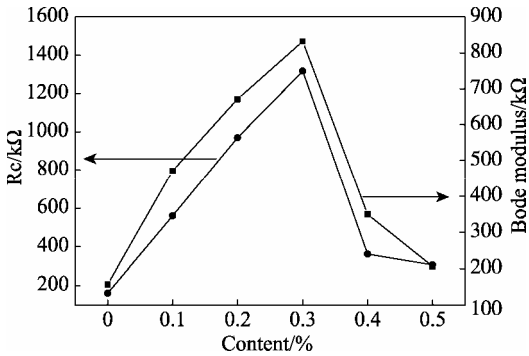


图 8 TRGO/PI 的涂层电阻和 0.1 Hz 处对应的阻抗模值对 TRGO 含量的变化
Fig. 8 Coating resistance and Bode modulus at 0.1 Hz as a function of the SRGO content in TRGO/PI composite coating

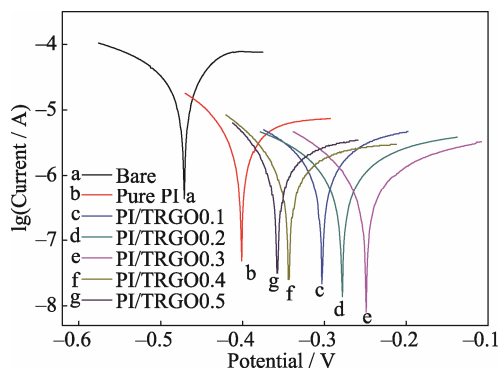


图9 各涂层样品的 Tafel 极化曲线

Fig. 9 Tafel plots of bare steel, pure PI and TRGO/PI coatings

化曲线。极化曲线是表示电极电位与极化电流密度之间关系的曲线^[28], 根据 Tafel 区直线部分延长线的交点, 可得到各个涂层样品的腐蚀电流密度 i_{corr} , 交点对应的横坐标即为对应的腐蚀电位大小^[29]。腐蚀电位的大小反映了金属表面失去电子的难易程度, 腐蚀电位越低, 代表金属基底越容易失去电子, 即电化学腐蚀反应越容易发生^[30]。裸露的 304SS 的腐蚀电位最低, 为 -0.53 V, 纯 PI 涂层次之, 为 -0.40 V, 添加 TRGO 后复合涂层的腐蚀电位均比未添加时的值大, 说明 TRGO 的添加有利于增强复合涂层的耐腐蚀性能。其中 TRGO0.3/PI 复合涂层的腐蚀电位最正, 为 -0.24 V, 表示此时复合涂层的防腐蚀性能最佳。将从极化曲线得到的各个腐蚀参数, 包括腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流 I_{corr} 、阳极 Tafel 斜率 b_a 、阴极 Tafel 斜率 b_c 、极化电阻 R_p 列于表 2, 并根据公式 (1) 计算各涂层样品的腐蚀防护效率:

$$P_{\text{EF}} \% = \frac{I_{\text{corr}}(\text{uncoated}) - I_{\text{corr}}(\text{coated})}{I_{\text{corr}}(\text{uncoated})} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $I_{\text{corr}}(\text{uncoated})$ 和 $I_{\text{corr}}(\text{coated})$ 分别代表裸 304SS 电极和涂覆涂层之后 304SS 电极的腐蚀电流密度。从表 2 中可以得出结论, TRGO0.3/PI 的腐蚀电流 I_{corr} 达到最小值 4.616×10^{-7} A/cm, 极化电阻达到最大值 $158.105 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层防护效率达到最大值 99.65%,

这与图 4 涂层电化学阻抗的变化趋势反映出的结论是一致的。

为测量涂层在金属基底上的粘附性, 本文采用“十字画格法”对所得复合涂层进行表征^[31], 具体做法是用单刃切割器在涂层表面画网格, 并用胶带对其反复进行粘贴-撕拉数次后即可。图 10 为对实验中的 TRGO0.1/PI 和 TRGO0.5/PI 两种涂层进行粘附力测试之后的光学照片, 从图中可以看出两种涂层虽然很薄, 但是在划痕处均未出现脱落现象, 因此可以得出结论: 复合涂层对 304SS 基底的粘附性良好。优良的粘附性可以有效阻止腐蚀介质侵入到金属基底, 从而确保复合涂层优异的耐腐蚀性能。

均匀分散的二维纳米填料 TRGO 作为复合涂层中的物理阻挡层, 为活性腐蚀介质渗入涂层/金属界面构成了多重障碍, TRGO 的添加有效延长了气体和液体分子在涂层中的扩散路径, 从而可以增强复合涂层的耐蚀性能。石墨烯片层具有多重物理阻隔效应, 除了与其比表面积较大、长径比较高以及剥离程度较充分等优点有关外, 石墨烯的良好分散性也至关重要。

3 结论

1) 以鳞片石墨为原料, 通过改进 Hummer 法制备了大片层 GO, 其片层大小约为几微米到几十微米,

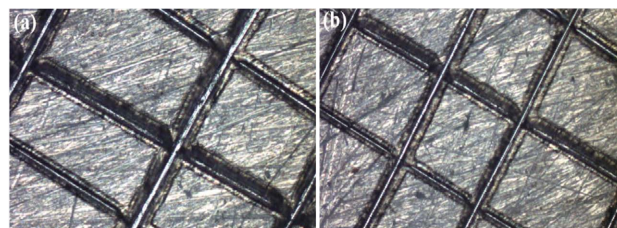


图 10 (a)TRGO0.1/PI 和(b)TRGO0.5/PI 两种涂层粘附力测试后的光学照片

Fig. 10 Optical images of (a) TRGO0.1/PI and (b) TRGO0.5/PI coated 304SS after testing for adhesion

表 2 不同样品涂层的电化学腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of bare 304SS, pure PI, TRGO/PI-coated 304SS electrodes immersed in 3.5 wt% NaCl solution after 6 h

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Thickness/ μm	$P_{\text{EF}}/\%$
Bare steel	-0.53	1.319×10^{-4}	11	4423	0.744	—	—
Pure PI	-0.40	1.490×10^{-6}	1408	5960	36.931	1.30	98.87
TRGO0.1/PI	-0.31	8.513×10^{-7}	4312	5946	49.785	1.30	99.35
TRGO0.2/PI	-0.28	6.199×10^{-7}	1145	7123	108.823	1.30	99.53
TRGO0.3/PI	-0.24	4.616×10^{-7}	3036	8532	158.105	1.30	99.65
TRGO0.4/PI	-0.34	5.865×10^{-7}	2800	5227	96.969	1.30	99.56
TRGO0.5/PI	-0.36	1.070×10^{-6}	3463	5388	44.839	1.30	99.19

并在 600℃ 条件下处理得到呈现粉末状的高温热还原氧化石墨烯(TRGO);

2) 以 TRGO 作为二维纳米填料, 通过热胺化的方法制备了一系列 TRGO/PI 复合耐蚀涂层, 确定了 TRGO 的最佳添加量。电化学阻抗谱表明, TRGO0.3/PI 复合涂层的涂层电阻达到最大值 $1.3176 \times 10^6 \Omega$, 0.1 Hz 处对应的 Bode 模值达到最大值 832 k Ω 。极化曲线测试表明, TRGO0.3/PI 复合涂层的腐蚀防护效率达到最大值 99.65%;

3) 片层结构 TRGO 的物理阻隔特性可显著提高复合涂层的耐蚀性能, 但并不是添加量越大越好。这是因为当 TRGO 含量过低时, 复合涂层中没有形成足够多的物理屏障, 腐蚀性的物质仍然可以较为迅速地穿过涂层顺利渗入金属基底, 引发腐蚀反应; 当 TRGO 含量过高时, TRGO 在复合涂层中就很容易发生团聚, 使得二维片层的物理屏障作用受到限制。

参考文献:

- [1] NINE M J, COLE M A, TRAN O N H, *et al.* Graphene: a multi-purpose material for protective coatings. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(24): 12580–12602.
- [2] KUANG D, HU W. Research progress of graphene composites. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(3): 235–246.
- [3] ZHU Y, MURALI S, CAI W, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(35): 3906–3924.
- [4] LEENAERTS O, PARTOENS B, PEETERS F M. Graphene: a perfect nanoballoon. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19): 193107–1–4.
- [5] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, *et al.* Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett.*, 2008, **8**(8): 2458–2462.
- [6] NAIR R R, WU H A, JAYARAM P N, *et al.* Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, **335**(6067): 442–444.
- [7] CHEN S, BROWN L, LEVENDORF M, *et al.* Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy. *ACS Nano*, 2011, **5**(2): 1321–1327.
- [8] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R R, *et al.* Graphene: corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1102–1108.
- [9] SCHRIVER M, REGAN W, W J GANNETT, *et al.* Graphene as a long-term metal oxidation barrier: worse than nothing. *ACS Nano*, 2013, **7**(7): 5763–5768.
- [10] COMPTON O C, KIM S, PIERRE C, *et al.* Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(42): 4759–4763.
- [11] YANG Y H, BOLLING L, MORGAN A, *et al.* Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(4): 503–508.
- [12] KIM H, MIURA Y, MACOSKO C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(11): 3441–3450.
- [13] YOUSEFI N, GUDARZI M M, ZHENG Q, *et al.* Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: mechanical properties and moisture permeability. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2013, **49**(6): 42–50.
- [14] 李雅雅. 石墨烯增强水性聚氨酯复合涂层及其对钢铁表面的腐蚀防护. 上海: 上海理工大学硕士学位论文, 2013.
- [15] LI Y, YANG Z, QIU H, *et al.* Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(34): 14139.
- [16] CHANG C H, HUANG T C, PENG C W, *et al.* Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. *Carbon*, 2012, **50**(14): 5044–5051.
- [17] YU Y H, LIN Y Y, LIN C H, *et al.* High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties. *Poly. Chem.*, 2014, **5**(2): 535–550.
- [18] CHEN S, ZHU J, WU X, *et al.* Graphene oxide MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano*, 2010, **4**(11): 2822–2830.
- [19] SU C Y, XU Y, ZHANG W, *et al.* Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(23): 5674–5680.
- [20] LI M X, ZHU J E, ZHANG L L, *et al.* Facile synthesis of Ni-Al-layered double hydroxide/graphene hybrid with enhanced electrochemical properties for detection of dopamine. *Nanoscale*, 2011, **3**(10): 4240–4246.
- [21] LI H, ZHU G, LIU Z H, *et al.* Fabrication of a hybrid graphene/layered double hydroxide material. *Carbon*, 2010, **48**(15): 4391–4396.
- [22] LUO D, ZHANG G, LIU J, *et al.* Evaluation criteria for reduced graphene oxide. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(23): 11327–11335.
- [23] TAI Z, YAN X, XUE Q. Shape-alterable and -recoverable graphene/polyurethane bi-layered composite film for supercapacitor electrode. *J. Power Source*, 2012, **213**: 350–357.
- [24] JI Z Y, SHEN X P, ZHU G X, *et al.* Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(8): 3471–3477.
- [25] 曹楚南; 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002.
- [26] CHI M, LI F, ZHOU M, *et al.* Synthesis and anticorrosive properties of a novel electroactive polyurea containing oligoaniline pendants. *Colloid Polym. Sci.*, 2015, **293**(8): 2217–2227.
- [27] SCULLY J R. Electrochemical impedance of organic-coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration. *J. Electro. Chem. Soc.*, 1989, **136**(4): 979–990.
- [28] GU L, LIU S, ZHAO H, *et al.* Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by carboxylated oligoanilines and their anticorrosion coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(32): 17641–17648.
- [29] AMIRUDIN A, THIENY D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Prog. Org. Coat.*, 1995, **26**(1): 1–28.
- [30] LIU J, GONG G, YAN C, *et al.* EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems. *Electrochim. Acta*, 2005, **50**(16): 3320–3332.
- [31] CHANG K C, HSU C H, LU H I, *et al.* Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide/graphene nanocomposites with synergistic effects of redox catalytic capability and gas barrier properties. *Express Polym. Lett.*, 2014, **8**: 243–255.