

有机硅/SiO₂ 杂化涂层电化学阻抗研究

陈刚, 刘光明, 姚敬, 杜楠

(南昌航空大学材料学院, 江西 南昌 330063)

[摘要] 采用溶胶-凝胶法, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为无机相前驱体, 甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和二甲基二甲氧基硅烷 (DDS) 为有机相前驱体, 盐酸和水为催化剂, 通过水解-缩聚反应制备了有机硅/SiO₂ 有机-无机杂化溶胶。在 100℃ 下经 12h 烘干得到有机硅/SiO₂ 杂化涂层, 红外光谱研究表明: 有机、无机两相组成了强相互作用的复合体系。采用电化学阻抗 (EIS), 研究了杂化溶胶制备的涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗行为。并根据阻抗谱特征建立了等效电路, 结合等效电路图及拟合结果, 分析了杂化涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的耐蚀性。研究结果表明: 在 3.5% NaCl 溶液中, 有机硅/SiO₂ 杂化涂层具有良好的耐蚀性。

[关键词] 溶胶-凝胶; 有机硅/SiO₂ 杂化涂层; 红外光谱; 电化学阻抗

[中图分类号] TQ631.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0047-04

Study on the Electrochemical Impedance Spectroscopy of Silicone/SiO₂ Hybrid Coating

CHEN Gang, LIU Guang-ming, YAO Jing, DU Nan

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] Silicone/SiO₂ organic-inorganic hybrid sol have been prepared from tetraethyl orthosilicate (TEOS) as inorganic precursor, methyl triethoxysilane (MTES) and diphenyl dimethoxy silane (DDS) as organic precursor, the hydrochloric acid and water as catalysts, by sol-gel method through the hydrolysis- polycondensation reaction. Then a hybrid material was obtained by drying at 100℃ for 12 hours. The infrared spectrum (FT-IR) showed that organic and inorganic dual-phase formed a strong interaction in the hybrid material. Thin films were deposited from the hybrid sol using dip-coating techniques. The samples immersed in 3.5% NaCl solution for different times were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The equivalent circuits were established according to the impedance spectral characteristics. The corrosion resistance of hybrid coatings was discussed base on the equivalent circuit and fitted results of electrochemical impedance spectroscopy. The results indicate that the corrosion resistance of the hybrid coatings is excellent in 3.5% NaCl solution.

[Key words] Sol-Gel; Silicone/SiO₂ Hybrid Coating; FT-IR; EIS

0 引言

现代科学技术的飞速发展对材料的种类和性能提出了更高的要求, 杂化材料已成为继单组分材料、复合材料和梯度材料之后的第 4 代材料^[1]。有机/无机杂化材料的有机与无机组分间以化学键合实现了有机高分子材料 and 无机材料的分子级复合^[2-5], 它集无机物 (刚性、尺寸稳定性及热稳定性) 和有机物 (韧性、加工性及介电性能) 的诸多特性于一体。由于有机/无机两相间存在强作用力或形成互穿网络, 大大增强了相界面的相互作用, 且微区尺寸通常为纳米级, 两组分形成纳米复合, 这些结构特点使得它比传统的复合材料具有更明显的优点。

有机硅/SiO₂ 纳米杂化材料是最新发展起来的一类高性能有机/无机杂化材料。它是以 SiO₂ 为无机相, 与有机相间通过强的化学键结合, 从而提高聚合物的耐热性、抗氧化性、硬度和机械性能, 由该杂化材料所制备的涂层致密性好, 抗老化能力强, 提高了涂层的抗腐蚀能力。在 Si 上引入活性或功能性的 R 基团, 以有机硅为核心来制备杂化材料, 形成一类全新结构和特殊性能的分子级有机/无机杂化材料^[6-8]。本文采用溶胶-凝胶法, 通过同步聚合制备了一种含甲基和苯基的有机硅/SiO₂ 杂化溶胶, 涂膜后对膜在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗行为进行了研究。

1 试验部分

1.1 有机硅/SiO₂ 杂化溶胶的制备

采用溶胶-凝胶法制备有机硅/SiO₂ 杂化溶胶。量取定量的

[收稿日期] 2008-09-08

[基金项目] 航空科学基金项目 (2007ZE56009)

[作者简介] 陈刚 (1982-), 男, 江西宜春人, 在读硕士, 从事材料腐蚀与防护研究工作。

正硅酸乙酯 (TEOS), 在室温下一边搅拌一边加入适量的乙醇、盐酸和水, 让其先反应一段时间, 再先后加入定量的甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和二甲基二甲氧基硅烷 (DDS), 室温反应 1h 后加热至 70℃, 冷凝回流 2~4h 得无色透明溶胶, 静置 24h 备用。其中 $n(\text{TEOS}):n(\text{MTES}):n(\text{DDS}) = 6:9:1$, 盐酸、水和乙醇的加入量与 TEOS 摩尔比 $n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EtOH}):n(\text{TEOS}) = 0.02:16:16:3$ 。

1.2 有机硅/SiO₂ 涂层的制备

将 LY12 铝合金板切成 10mm × 10mm × 2mm 的试样, 用环氧树脂封闭非工作表面。工作面用 600# ~ 1 000# 水磨砂纸打磨后, 在丙酮中超声波清洗, 再用蒸馏水冲洗, 吹干。利用浸渍提拉法将制备好的电极试样在溶胶中涂膜, 提拉速度为 3mm/s。湿膜室温晾干后, 在 100℃ 恒温烘箱内烘烤 12h 除去残余小分子。

1.3 电化学阻抗测试 (EIS)

试样长期浸泡于 3.5% 的 NaCl 溶液中, 在不同时间点取出进行阻抗测试。测试在室温敞开条件下进行, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。先测定开路电位, 待开路电位稳定后开始测量, 测量的频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 测量信号为幅值 20mV 的正弦波。

1.4 有机硅/SiO₂ 杂化材料的红外光谱测试

采用 KBr 压片法, 使用 FT-IR 红外光谱仪, 定性分析有机硅/SiO₂ 杂化材料中各官能团的振动情况。

2 结果与讨论

2.1 有机硅/SiO₂ 杂化材料的红外光谱研究

图 1 为有机硅/SiO₂ 杂化材料的红外光谱图。图中, $3\,446\text{cm}^{-1}$ 处强而宽的吸收为缔合—OH 的伸缩振动, 结合在 $1\,630\text{cm}^{-1}$ 附近的中强吸收峰, 表示在杂化材料中有水的存在, 这是由于溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 网络具有多孔性而吸附了未完全挥发的水所产生的吸收峰。 $3\,113\text{cm}^{-1}$ 为 Si—OH 的伸缩振动, 934cm^{-1} 为 Si—OH 的对称伸缩振动, 而在 $2\,840\text{cm}^{-1}$ 附近没有出现 Si—O—C 的吸收峰, 这表明 TEOS、MTES 和 DDS 中的烷氧基已水解完全。在 $1\,000 \sim 1\,100\text{cm}^{-1}$ 处出现双峰, 不仅说明 Si—OH 发生了缩聚反应生成 Si—O—Si 键, 而且说明硅氧硅链带有支链, 这表明溶胶-凝胶法合成的有机-无机杂化材料出现了三维的聚合^[9]。 $1\,394\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,275\text{cm}^{-1}$ 处的尖峰均为 Si—CH₃ 的弯曲振动吸收。苯环在特征区的吸收被其他基团的吸收峰覆盖了, 但在指纹区的 777cm^{-1} 和 692cm^{-1} 处的吸收均为苯基 C—H 弯曲振动。 563cm^{-1} 的吸收表明有笼状小分子的生成^[10], 结合出现在 514cm^{-1} 处的 Si—O—Si 键的摇摆振动吸收峰, 说明 DDS 经水解自聚合反应形成了小分子。这可以对膜层网络中的孔隙起到填充作用, 从而减少材料在烘干过程中因溶剂挥发而产生的毛细管应力, 改善有机硅/SiO₂ 杂化材料的开裂趋向。

2.2 有机硅/SiO₂ 杂化涂层的 EIS 研究

有机涂层通常被认为是一种隔绝层, 通过阻止或延缓水溶液渗入到基底金属与涂层的界面来达到保护基底金属免受腐蚀

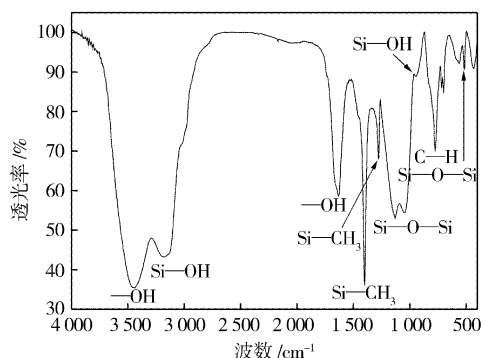


图 1 有机硅/SiO₂ 杂化材料的红外光谱

Figure 1 FT-IR of Silicone/SiO₂ hybrid material

的目的, 但水溶液总能通过因涂层溶胀和有机溶剂挥发而在涂层表面留下的微孔缝隙向涂层内渗透。所以在用 EIS 方法对涂层进行研究时, 通常需将涂装后的试样长期浸泡在试验溶液中, 测量在不同浸泡时间的 EIS 谱图, 从而反映不同浸泡时间时涂层的性质^[11]。

图 2 为有机硅/SiO₂ 杂化涂层在 NaCl (3.5%) 中浸泡不同时间的 EIS Nyquist 图及拟合图。从图 2 可知, 对应于所有频率范围, 涂层阻抗值随浸泡时间延长而减小, 这是由于电解质溶液向有机涂层渗透, 与有机涂层及涂层中的孔隙相比, 电解质溶液具有较小的电阻值及较大的介电常数, 它的渗入改变了涂层电阻与涂层电容。图中浸泡 24h 和 120h 测得的阻抗谱为单一圆弧, 没有出现第 2 个电化学反应特征, 所以它对应涂层的阻抗; 浸泡 220h 和 390h 测得的阻抗谱出现 2 个圆弧, 表明电解质溶液对涂层的渗透已经达到饱和, 电解质溶液已传输到达涂层/基底界面, 基底金属发生腐蚀, 出现基底/溶液界面的电化学反应阻抗, 高频段圆弧对应涂层自身的阻抗, 而低频段圆弧对应金属/溶液界面的电化学反应阻抗。图中还可以看出, 浸泡 390h 测得的阻抗谱中, 涂层对应的阻抗值超过了浸泡 220h 和 120h 时涂层的阻抗值, 这说明电解质溶液对涂层的渗透在长时间的浸泡后反而被抑制。

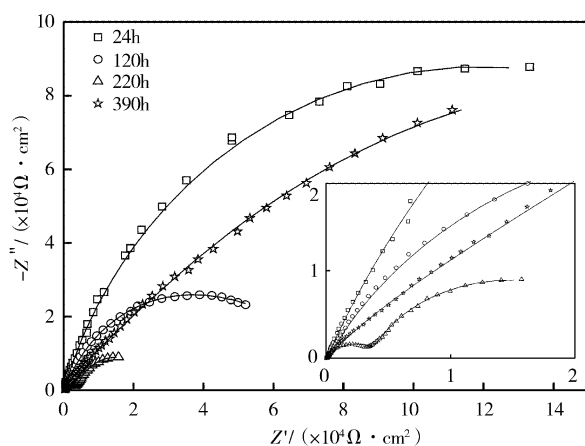


图 2 试样在 NaCl (3.5%) 中浸泡不同时间的 Nyquist 图及拟合图

Figure 2 Nyquist and fitted plot of immersed in NaCl (3.5%) solution for different

图 3 为有机硅/SiO₂ 杂化涂层在 NaCl (3.5%) 中浸泡不同时间的 Bode 图。从频率和阻抗模值的关系图 (图 3a) 中可以看出, 随浸泡时间延长, 曲线朝低频方向移动, 同时在频率和相位

角图(图 3b)中相位角曲线下降,这均说明电解质溶液渗入使得涂层的阻抗值减小。图 3b 中浸泡 24h 和 120h 对应的相位角曲线值出现 1 个峰值,EIS 呈现 1 个时间常数特征,说明电解质溶液还没有通过涂层孔隙渗透到涂层/基底界面,表现为涂层电容和涂层电阻相并联的阻抗特征。浸泡 220h 和 390h 时测得的阻抗谱图 3a 中,高频端($\lg f$ 值在 4~5 之间)对应于涂层电容的斜线不再随时间向低频移动,而是互相重叠的,表明电解质溶液对涂层的渗透已达饱和;图 3b 中曲线出现了 2 个峰,EIS 呈现 2 个时间常数,这时出现基材的腐蚀反应,表现为腐蚀反应极化电阻

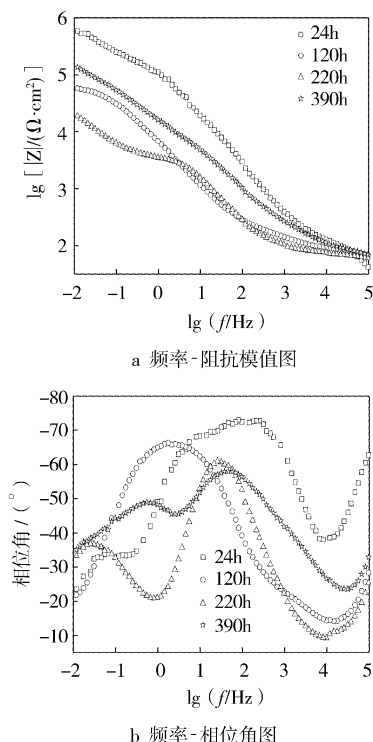


图 3 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图
Figure 3 Bode plot of immersed
in NaCl (3.5%) solution for different times

表 1 电化学阻抗的拟合结果

Table 1 Fitted Parameters of EIS

浸泡时间/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{0,C_p}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_{C_p}	$R_{p_0}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{0,C_d}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_{C_d}	$R_d/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
24	66.55	1.92×10^{-6}	0.810 53	237.62			
120	91.79	6.06×10^{-5}	0.719 9	81.680			
220	73.07	2.13×10^{-5}	0.802 99	4.184	3.93×10^{-4}	0.857 2	21.966
390	66.05	1.53×10^{-5}	0.637 59	51.888	1.49×10^{-5}	0.575 46	287.7

2.3 有机硅/SiO₂ 杂化涂层耐蚀机理

文献报道^[13-15],涂层破坏主要是介质缓慢地向涂层内部进行渗透的结果,渗入涂层的介质在环境应力的联合作用下,将促使微裂纹尖端扩展,甚至产生开裂;另外,随着介质渗透的发展,常引起涂层起泡,产生起泡的原因是由于介质渗入与基材金属接触,产生化学或电化学反应,产物体积增大,涂层内压增加。即使介质的腐蚀性很弱,涂膜下金属的电化学反应同样促使起泡,涂层与基材的结合力显著下降,当泡内压力达一定值时,将使涂膜破裂而引起涂层失效。

对其它常规涂层的 EIS 研究表明^[16-18],长时间浸泡后电解

和溶液/基底界面双电层电容相并联的阻抗特征。

阻抗谱的等效电路用图 4 表示,其中图 4a 为浸泡 24h 和 120h 的阻抗谱等效电路,图 4b 为浸泡 220h 和 390h 的等效电路。 R_s 是溶液介质电阻, R_{p_0} 是涂层电阻, R_d 是基底金属腐蚀反应线性极化电阻, C_p 是涂层电容, C_d 是涂层/基底界面双电层电容。

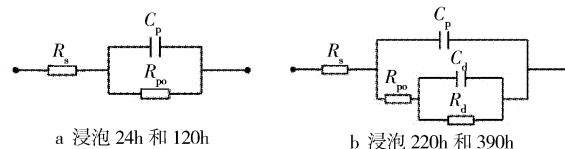


图 4 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的等效电路
Figure 4 Equivalent circuit of immersed
in NaCl (3.5%) solution for different times

从阻抗图中还可以看出,电极表面存在一定的弥散效应。而在实际电路中,考虑到电极表面粗糙度的影响,用常相位元件 CPE (constant phase element) 替代纯电容 C 后,可以获得较理想的拟合曲线,这种 CPE 元件可用以下方程式表示:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (1)$$

式中, Z_{CPE} 为电容阻抗; Y_0 表征 CPE 导纳的大小,其量纲是 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$,由于 CPE 是用来描述电容 C 发生偏离时的物理量,故 Y_0 与 C 一样总取正值,在本文中用其数据作为电容 C 的数据进行讨论; n 是无量纲指数, $j = (-1)^{1/2}$, ω 为角频率。当 n 分别是 0、0.5、1 时,CPE 分别代表电阻、沃泊阻抗、电容^[12]。

采用等效电路图 4 和公式(1)对图 2 的拟合结果见表 1,拟合曲线和测量曲线的对比见图 2。从表 1 可以看出,浸泡 24~120h 的过程中 Y_{0,C_p} 增加,220~390h 的过程中 Y_{0,C_p} 变化较小,表明电解质溶液在 220~390h 时对涂层的渗透已经达到饱和,出现了金属基材的腐蚀反应。涂层电阻 R_{p_0} 则在浸泡 24~220h 的过程中逐渐减小,由于腐蚀产物的影响, R_{p_0} 到了后期(390h)反而增大。

质溶液到达金属基材表面,产生腐蚀反应,生成的腐蚀产物会直接破坏涂层或是通过涂层微孔的疏导溶解在浸泡溶液中,腐蚀介质将继续通过涂层微孔渗透到基材,促使基材腐蚀进一步加深。这种情况下 EIS 特征表现为涂层电阻 R_{p_0} 减小,涂层/基底双电层电容 C_d 增加,而腐蚀反应极化电阻 R_d 减小。而有机硅/SiO₂ 杂化涂层则有很大的不同,从表 1 可以看出,随浸泡时间延长,涂层电阻 R_{p_0} 在后期反而增大,涂层/基底双电层电容 C_d 减小,而腐蚀反应极化电阻 R_d 增大。这是由于:1) 有机硅/SiO₂ 杂化溶胶成膜后在溶胶中还存有大量的 Si—OH,铝基材表面很容易吸附水分而产生 Al(OH)₃,固化过程中 Si—OH 与 Al—OH

会进行脱水缩合生成 Si—O—Al 键,使得杂化涂层比其它有机涂层具有更高的结合力,提高了涂层的耐蚀性能;2) 杂化涂层内部的 Si—O—Si 网络微孔中还存在大量的小分子,主要是纳米 SiO₂ 微粒及 DDS 自聚合生成的笼状小分子,它们具有独特的体积效应与表面效应,对微孔起到堵塞的作用,使电解质离子(Cl⁻、OH⁻、O₂)对基材的腐蚀过程得到明显抑制;3) 浸泡过程中,由于金属铝的腐蚀性产物 AlCl₃ 容易水解,生成 Al(OH)₃ 等胶体物质,会阻塞涂层表面的细小通道,使 Cl⁻ 的扩散困难,这时 EIS 特征表现为涂层电阻 R_{po} 和腐蚀反应极化电阻 R_d 反而增大。

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法合成了有机硅/SiO₂ 杂化材料,红外光谱分析表明,有机相和无机相之间通过强的化学键,达到分子级复合。

2) 对有机硅/SiO₂ 杂化涂层进行电化学阻抗研究,表明有机硅/SiO₂ 杂化涂层在 NaCl 溶液中具有优良的耐蚀性。

[参 考 文 献]

- [1] 李旭华,袁莽龙,王得宁,等. 杂化材料的性能、制备及应用[J]. 功能高分子学报,2000,13(2):211-218
- [2] Ozin G A, Manners I, MacLachlan M J. New faces: polymers and materials [J]. Adv Mater.,2000, 12(9): 675-681
- [3] Zeng Wenxiang, Qiu Wulin, Yang Xuejie, et al. Synthesis and characterization of polyimide from metal-containing (Ba, Sr, Pb, Zn) diamines [J]. Polymer, 1995, 36(19): 3 761-3 765
- [4] Dagani R. Putting the "nano" into composites: from nanoparticles to nanotubes ultrasmall building blocks lead to new and improved properties better performance [J]. Chem. Eng News,1999, 77 (23):25-28
- [5] Hobson S T, Shea K J. Bridged bisimide polysilsesquioxane xerogels: new hybrid organic-inorganic materials [J]. Chem. Matter, 1997, 9 (2):616-623
- [6] Amy L Brunsvold, Timothy K Minton, Irina Gouzman, et al. An investigation of the resistance of polyhedral oligomeric silsesquioxane polyimide to atomic-oxygen attack [J]. High. Performance Polymers, 2004, 16(2):303-318
- [7] Zheng L, Farris R J, Coughin E B, et al. X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers [J]. Macromolecules, 2003, (35): 2 375-2 379
- [8] Lee A, Fu B X, Namani M. Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxynetwork glasses [J]. Polymer, 2003, 44(25): 7 739-7 747
- [9] 幸松明,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.818-821
- [10] 闵春英,黄玉东,王磊,等. 溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 杂化有机硅树脂及其耐热性能研究[J]. 化学与黏合,2006,28(6):372-376
- [11] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社,2002.154-166
- [12] Miller J M, Dunn B. Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures [J]. Langmuir, 1999, 15 (3):799-806
- [13] 潘肇基. 有机涂层湿附着力的研究[J]. 材料保护,1994,27(2):9-12
- [14] 孟军锋,何敏婷. 特种涂料用环氧改性有机硅树脂[J]. 现代涂料与涂装,2002,15(5):12-16
- [15] Markus Linsenhöler, Karl-Ernst Wirth. An innovative dry powder coating process in non-polar liquids producing tailor-made micro-particles [J]. Powder Technology, 2005, 158(1-3): 3-20
- [16] 胡会利,李宁,程瑾宁,等. 达克罗涂层在海水中的腐蚀电化学阻抗谱行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2007,27(4):197-201
- [17] 胡建平,刘建华. 飞机铝合金镀锌黄环氧酯底漆的电化学阻抗研究[J]. 材料工程,2002,18(6):18-20
- [18] 程志亮,杨秀荣. 电化学交流阻抗技术表征自组装多层膜[J]. 分析化学研究报告,2001,29(1):6-10

(上接第40页)

中分解出的纳米稀土活性原子(Ce)具有脱气、脱氧、脱硫和消除其它有害杂质的净化作用,并改变夹杂物的形态和分布,净化了涂层界面,有效地降低涂层孔隙率,提高涂层的致密度,使涂层与基体的结合得到进一步强化^[7]。但过量的纳米 CeO₂ 使晶界夹杂物量过多,产生晶界偏析,使晶界脆性增加,致使涂层的结合强度降低。

3 结 论

1) 添加适量的纳米 CeO₂,可细化涂层组织,使喷涂层组织均匀分布,致密性提高,其添加量为 3% 时,喷涂层显微组织细化效果显著。

2) 添加适量的纳米 WC 能够提高喷涂层耐磨粒磨损的性能,其添加量为 6% 时,涂层耐磨性最佳。

3) 添加适量的纳米 WC 和纳米 CeO₂ 能够有效地提高涂层的结合强度。

[参 考 文 献]

- [1] 顾四行. 水轮机磨蚀与对策[A]. 水机磨蚀论文集[C]. 北京:水利电力出版社,1990.5-7
- [2] 李淑华,刘建敏,邵德春. 稀土对 Al₂O₃ 陶瓷涂层组织及性能的影响[J]. 稀土,1999,20(3):37-40
- [3] 邓世钧. 热喷涂高性能陶瓷涂层[M]. 北京:化学工业出版社,2003.164
- [4] 孙永兴. 稀土氧化物添加剂对 Al₂O₃ 等离子喷涂层的影响[J]. 材料保护,2001,34(6):8-9
- [5] Li Muqin, Ma Chen, Shao Dechun, et al. On mechanism of the effect of rare earth on wear-ability of nickel base self-fluxing alloy [J]. Journal of Rare Earths,1991,9(3):3-5
- [6] 白彦玲,贺定勇,张秀英,等. 稀土在热喷涂(焊)中的运用[J]. 世界有色金属,2003,(2):25-27
- [7] 张耀宗,李艳祥,黄剑波,等. 稀土对铁合金喷涂层的成分、组织及各种耐磨性的影响[J]. 洛阳工学院学报,1997,18(3):1-5