

烧结钕铁硼表面复合电沉积氧化石墨烯镀锌层

何文婷, 王雨晨, 南海洋, 朱立群

(北京航空航天大学, 北京 100191)

摘要: **目的** 烧结钕铁硼 (NbFeB) 是一种应用范围非常广泛的多孔磁性材料, 由于多孔结构易发生腐蚀, 需在其表面制备相应的镀层进行防护。**方法** 利用电沉积法将提前制备的氧化石墨烯 (GO) 与镀锌溶液混合, 在 NbFeB 基体表面电沉积制备出镀锌层与氧化石墨烯复合镀锌层。**结果** 镀锌液中, 氧化石墨烯 (GO) 的浓度、阴极电流密度以及搅拌速度, 对复合镀锌层的表面微观形貌具有一定的影响, 同时一定浓度的氧化石墨烯 (GO) 可以改变镀层的生长取向, Zn/rGO 的优先生长晶面由 (100) 变成 (002)。膜层的微观形貌从纯锌紧密堆积在一起的凸起晶粒变成了 Zn/rGO 的纳米片状形貌。交流阻抗和动电位极化曲线结果表明, 镀 Zn 层和 Zn/rGO 复合镀锌层经过 3.5%NaCl 溶液中浸泡后, Zn/rGO 纳米复合镀层的耐腐蚀性能明显增加。**结论** 相比于单一的镀锌层, Zn/GO 复合镀锌层的耐腐蚀性明显增加。

关键词: 钕铁硼; 石墨烯; 电沉积; 耐蚀性; 交流阻抗; 极化曲线

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0016-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.004

Preparation of Graphene Oxide Zinc Composite Coating on Sintered NbFeB by Electrodeposition

HE Wen-ting, WANG Yu-chen, NAN Hai-yang, ZHU Li-qun

(Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: NbFeB is a kind of widely used magnetic material, since porous structure is easily corroded, corresponding coatings shall be prepared on the surface for protection. Nano-sized graphene oxide (GO) prepared in advance was mixed with galvanizing solution to prepare zinc coating and Zn-GO composite coating on NbFeB surface. Concentration, cathode-current density and stirring rate had certain effects on surface morphology of the composite zinc coating. Meanwhile, growth orientation of the coating could be altered by the graphene oxide (GO) of certain concentration, preferential growth crystal face transformed from (100) to (002). Morphology of the coating transformed from bulged grain tightly accumulated by pure zinc into Zn/rGO nanosheet-like morphology. According to AC independence and potential polarization curve, corrosion resistance of Zn/rGO nano composite coating increased significantly after the Zn coating and Zn/rGO composite coating were soaked in 3.5%NaCl solution. Compared with single Zn coating, the corrosion resistance of the Zn/GO composite coating increases obviously.

收稿日期: 2016-12-29; 修订日期: 2017-02-27

Received: 2016-12-29; Revised: 2017-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1637204)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1637204)

作者简介: 何文婷 (1989—), 女, 硕士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: HE Wen-ting(1989—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 朱立群 (1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: ZHU Li-qun(1955—), Male, Doctor, Professor, Ph.D. supervisor, Research focus: surface engineering.

KEY WORDS: NbFeB; graphene; electrodeposition; corrosion resistance; AC independence; polarization curve

烧结的钕铁硼 (NdFeB) 等多孔材料, 由于其易加工成形而被广泛使用。但是, 其多孔和多相的微观结构使它在大气、海洋等环境中的耐腐蚀性较差, 通常采用表面膜层的防护方法来提高其耐腐蚀性能。锌是被广泛使用的金属镀层之一, 作为用于保护基材的阳极牺牲材料, 已有许多学者研究过不同的镀锌添加剂对金属锌沉积形貌和沉积膜层性能的影响, 结果发现不同的电沉积工艺、不同类型的添加剂、不同的添加量等对镀锌层的形貌和性能都带来了不同的改变。自 2004 年石墨烯被 Geim 发现以来, 由于其自身具有的优异特性而受到人们的广泛关注。如化学气相沉积法制备的石墨烯膜层, 能够阻隔环境中的氧气和腐蚀性离子, 使其能够保护金属基材免受环境的氧化和腐蚀^[1-12]。

本文尝试利用电沉积法, 将提前制备的氧化石墨烯 (GO) 与镀锌溶液混合, 在 NdFeB 基体表面电沉积制备出锌镀层与氧化石墨烯复合镀锌层。用 Hummers 方法制得的氧化石墨烯片大小都在纳米至微米级, 将其作为一种纳米复合颗粒加入镀锌液中, 研究其对镀锌层形貌及性质的影响, 并评价含氧化石墨烯的复合镀锌层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为, 为氧化石墨烯的应用打下技术基础^[13-16]。

1 试验

实验材料选用 N38 烧结型钕铁硼磁性材料, 规格为 $\phi 10.45 \text{ mm} \times 2.6 \text{ mm}$ 。采用氯化锌镀锌液, 成分为氯化锌+氯化钾+硼酸+添加剂+氧化石墨烯 (GO, Hummers 方法制备氧化石墨烯液体) 等。镀液温度控制在 $20 \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌速度分别为 50、100 r/min。

用 OXFORD LINK ISIS 型能谱仪 (EDS) 对复合镀层的成分进行分析。用 D/max 2200PC 多晶型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试镀锌层和 Zn/GO 复合镀层的晶体结构。用 CS3400 扫描电子显微镜观察不同条件下获得的复合镀层微观形貌。用 CHI600A 电化学工作站对复合镀层进行交流阻抗测试和塔菲尔极化曲线测试。

2 结果及分析

2.1 氧化石墨烯 (GO) 浓度对含 GO 镀锌层的影响

图 1 是 5 种不同浓度 (0、0.5、1、1.5、3 mg/mL) 下电镀 30 min 获得的镀锌层 (Zn、0.5-Zn/rGO、

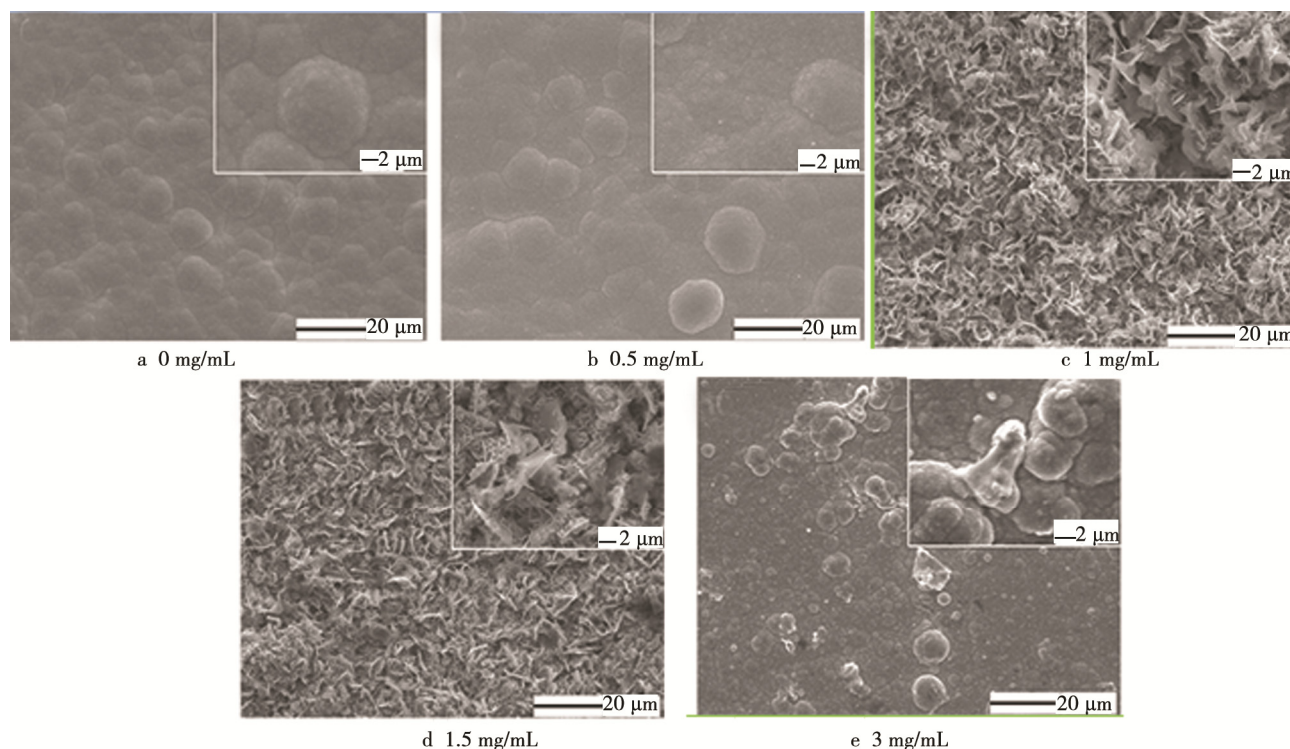


图 1 不同 GO 浓度下获得的镀层的 SEM 图片
Fig.1 SEM images of the coatings obtained at different GO concentration

1.0-Zn/rGO、1.5-Zn/rGO、3.0-Zn/rGO) 的 SEM 照片。可以看出, 在没有氧化石墨烯的氯化锌镀液中获得镀层是由一些紧密堆积在一起的晶粒组成, 对应的图 2 中的 XRD 谱线与 XRD 标准卡片中的 PDF 卡 04-0831 是一致的, 说明所沉积的锌是合成的六方晶系的锌。在 2θ 值为 36.296° 处有一个很弱的峰, 是镀锌中的(002)晶面, 而 2θ 值为 38.992° 处有一个强峰, 对应于(100)晶面, 70.587° 处的峰则对应于(110)晶面。当加入氧化石墨烯(GO)后, 在其质量浓度为 0.5 mg/mL 下所沉积的复合镀层的形貌变化不大, 所对应的 XRD 谱线除了(110)晶面的相对强度有所降低外, 其他变化不大, 说明 GO 的加入有可能会稍微改变晶体的生长取向。当 GO 的质量浓度增加到 1 mg/mL 时, 可以看出, 1.0-Zn/rGO 复合镀层表面微观形貌的变化比较明显, 沉积的锌是纳米片状形貌, 看起来像一簇簇的花瓣, 而 rGO 像绿叶一样点缀在其中。对应的 1.0-Zn/rGO 镀层的 XRD 谱线表明, 锌沉积的生长方向发生变化, 在 2θ 值为 36.296° 处的峰值相对强度降低, 而 2θ 值为 38.992° 处的峰值相对强度增加, 还出现了一个新的(103)晶面。

结果表明, 镀 Zn 液中加入 GO, 将促进锌(002)晶面的生长而抑制(100)晶面的生长。当 GO 的质量浓度进一步增加到 1.5 mg/mL 时, 1.5-Zn/rGO 镀层的形貌和晶体生长取向未发生明显的变化。然而, 当 GO 的质量浓度进一步升高到 3.0 mg/mL 时, 3.0-Zn/rGO 镀层的微观形貌与 0.5-Zn/rGO 镀层的基本相当, 而 3.0-Zn/rGO 镀层的 XRD 谱线有一些变化, 其中的原因还需进一步探究^[17-22]。

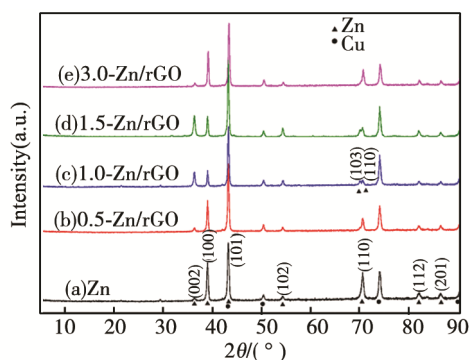


图 2 不同 GO 浓度下获得镀层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the coatings obtained at different GO concentration

2.2 阴极电流密度对含 GO 镀锌层的影响

在镀锌液中加入 GO 后, 阴极电流密度对镀层表面形貌的影响如图 3 所示。在镀锌液中加入 GO 的质

量浓度为 1.0 mg/mL , 选择的阴极电流密度分别为 0.5 、 1.0 、 2.0 A/dm^2 。由图 3 可见, 在阴极电流密度为 0.5 、 1.0 A/dm^2 条件下获得的镀层的微观形貌倾向于形成纳米片状结构, 而当阴极电流密度为 2.0 A/dm^2 时, 所得镀层形貌与 GO 浓度较高时获得的镀层形貌相似。

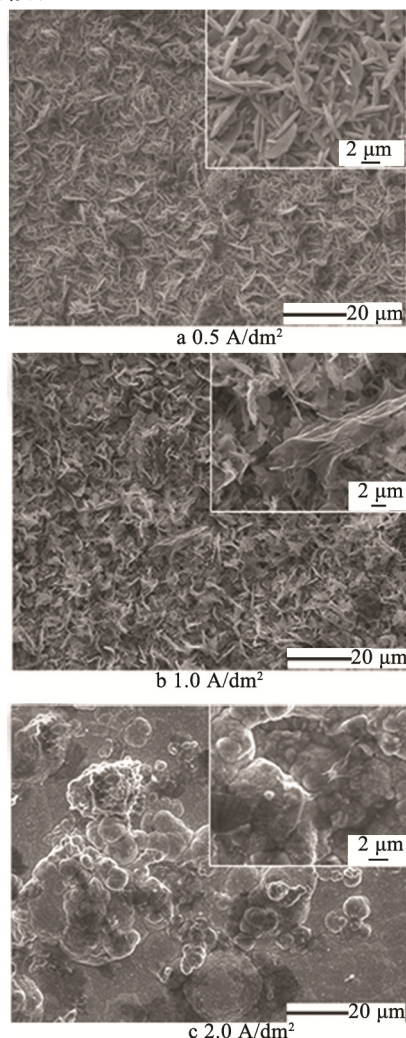


图 3 不同阴极电流密度下获得镀层的 SEM 图片

Fig.3 SEM images of the coatings obtained at different current densities

2.3 搅拌速度对含 GO 镀锌层的影响

镀液搅拌是复合电沉积的必要条件, 即通过搅拌使 GO 悬浮在镀液中, 从而与镀液中的锌离子共同沉积出来^[23-25]。图 4 是采用搅拌速度为 50 、 100 r/min , 在 GO 质量浓度为 1.5 mg/mL 的镀液中沉积 30 min 后获得的含 GO 镀锌层的微观形貌。发现搅拌速度对含 GO 镀锌层的微观形貌的影响较明显, 当搅拌速度为 50 r/min 时, 获得的复合镀锌层更均匀细致; 而搅拌速度较快时 (100 r/min), 获得的复合镀锌层相对较粗糙。

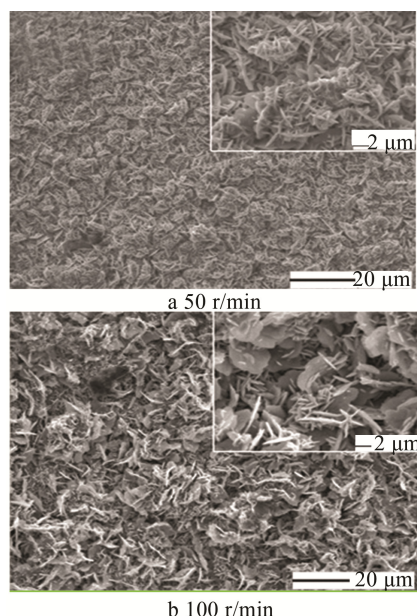


图 4 不同搅拌速度下获得的复合镀锌层的 SEM 图片
Fig.4 SEM images of composite Zn Plating obtained at different stir speed

2.4 含 GO 镀锌层的耐腐蚀性能

为评价在一般腐蚀环境中 Zn/rGO 复合镀层的稳定性,将所制备的 Zn/rGO 复合镀锌层置于 3.5%NaCl 溶液中进行浸泡(对普通镀锌层也进行了同样的浸泡,浸泡 10 d,镀层表面目视没有变化),再用电化学测试的方法表征其耐腐蚀性能。

图 5 是镀锌层和含 GO 复合镀锌层(1.0-Zn/rGO)的交流阻抗谱。浸泡前的 Zn 阻抗明显高于 before-1.0-Zn/rGO 复合镀锌层,这可能是因为 Zn/rGO 复合镀层中的纳米片结构使其实际表面积较大的缘故。此外, Zn 镀层有两个明显的容抗弧和一个感抗弧,而 Zn/rGO 复合镀层只有一个容抗弧和一个感抗弧,在低频率阶段, Nyquist 图中出现容抗弧或感抗弧是由于表面吸附物质的弛豫造成的^[26-27]。这说明 Zn 和 Zn/rGO 表面吸附的离子物质不同,可能的原因也是镀层含有 rGO 造成的。根据曹楚南先生的理论^[28],低频阶段的感抗弧是局部腐蚀初始阶段的腐蚀形核,所以图 5a 中的感抗弧也可能来自于表面形成的氧化膜的破裂。

经过 10 d 的盐水浸泡后, Zn 镀层和 1.0-Zn/rGO 复合镀锌层的表面都可能有一些变化。在 Nyquist 图中, Zn 镀层和 1.0-Zn/rGO 复合镀锌层的圆弧形基本类似,但圆弧半径差别较大,复合镀锌层明显高于锌层,说明经过盐水浸泡后, Zn/rGO 复合镀锌层的阻抗大于 Zn 镀层,而且二者在低频阶段的感抗弧都消失了,说明腐蚀是全面腐蚀或者是腐蚀产物形成了新的氧化膜。浸泡后的 Zn/rGO 复合镀锌层的阻抗增大了,而 Zn 镀层的阻抗减小了。

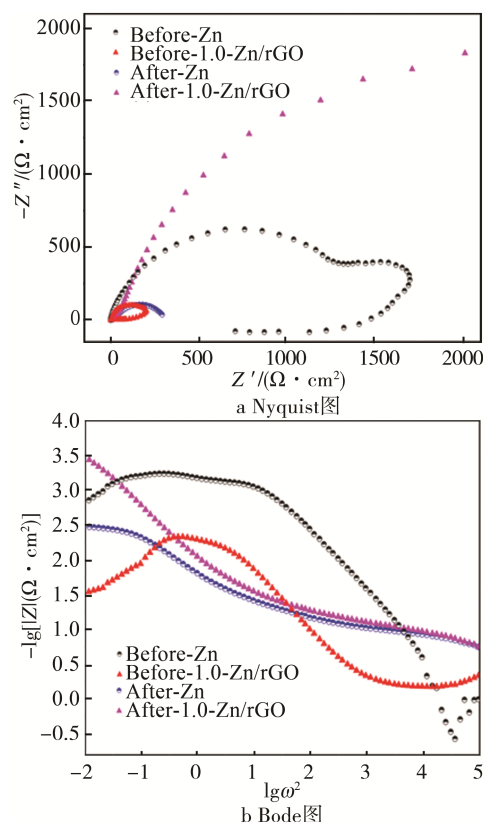


图 5 盐水浸泡前后锌镀层和 Zn/rGO 复合镀层的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.5 (a) Nyquist and (b) Bode plots of Zinc coating and Zn/rGO composite coating before and after immersing in salt water

在低频区域,阻抗模量($|Z|$)是电荷转移阻抗(耐腐蚀性)的衡量值。浸泡前, Zn 镀层和 Zn/rGO 复合镀锌层的 Bode 曲线的斜率都大于 0。当反应过程中有中间产物时,在第一步电极反应中生成的中间产物会吸附到电极表面,形成表面吸附配位化合物,并在第二步电极反应中被消耗,而且由于吸附过程的弛豫时间很长,会在低频阶段形成感抗弧。另外,复合镀层中 rGO 的存在是导致 Zn 和 1.0-Zn/rGO 表面吸附不同离子的原因^[29]。经过 10 d 的浸泡, Zn 和 after-1.0-Zn/rGO 的低频 Bode 曲线斜率均小于 0,这可能是其表面存在一层薄膜阻挡了反应电子的传输。最大 $|Z|$ 值比 after-Zn 的最大 $|Z|$ 值几乎要高出一个数量级,表明浸泡后的 Zn/rGO 表面形成的氧化膜比 Zn 镀层表面形成的氧化膜更致密且更稳定。在中频区域, $|Z|$ 表示双电层电容和界面电阻。从图 5b 可以看出,不论是浸泡前,还是浸泡后, Zn 镀层和 Zn/rGO 复合镀锌层的曲线形状都很相似,说明在中频阶段,两种膜层表面有相同的离子吸附,而 $|Z|$ 值的不同则是由表面形貌不同引起;而在高频阶段, $|Z|$ 值体现的是界面电容。浸泡前, Zn/rGO 的 $|Z|$ 值与 Zn 的差别大,说明浸泡前的两种镀层表面吸附的离子种类或吸附状态是不同的^[30]。

在高过电位下, 动电位极化曲线中, 由动力学控制的电化学反应速率可通过 Tafel 关系说明, 因此可通过线性外推法在 Tafel 极化曲线上获得腐蚀电流密度 (J_{corr}) 和腐蚀电位 (E_{corr})^[31-33]。根据图 6 的 Tafel 极化曲线 a 和 b 可以看到, 浸泡前, 镀 Zn 层的阳极电流密度比 Zn/rGO 复合镀层的低了一个数量级, J_{corr} 分别为 3.056×10^{-5} 、 1.479×10^{-4} A/cm², 这可能是由于复合 Zn/rGO 镀层的纳米片状形貌使其具有较高的 J_{corr} , 而且浸泡前, 镀 Zn 层的 E_{corr} 也比复合 Zn/rGO 层的正。当经过盐水 10 d 浸泡后, Zn 镀层和 Zn/rGO 复合镀层的 J_{corr} 分别为 2.349×10^{-4} A/cm² 和 8.463×10^{-6} A/cm², 而且 Zn/rGO 复合镀层的 E_{corr} 向正方向偏移了约 170 mV。说明经过盐水 10 d 的浸泡后, Zn/rGO 复合镀层表面形成了稳定的氧化钝化膜, 从而使 Zn/rGO 复合镀锌层的耐腐蚀性得到提高。

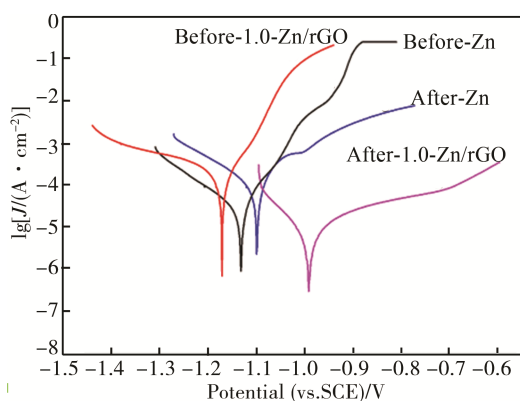


图 6 盐水浸泡前后锌镀层和 Zn/rGO 复合镀层的 Tafel 极化曲线

Fig.6 Tafel plots of Zinc coating and Zn/rGO composite coating before and after immersion in salt water

3 结论

1) 在氯化物镀锌液中加入不同浓度的氧化石墨烯 (GO) 溶液, 可以在 NdFeB 表面获得 Zn/rGO 复合镀锌层。

2) 镀锌液中氧化石墨烯 (GO) 的浓度、阴极电流密度以及搅拌速度, 对复合镀锌层的表面微观形貌具有一定的影响, 同时一定浓度的氧化石墨烯 (GO) 可以改变镀层的生长取向, Zn/rGO 的优先生长晶面由 (100) 变成 (002)。膜层的微观形貌从纯锌紧密堆积在一起的凸起晶粒变成了 Zn/rGO 的纳米片状形貌。

3) 交流阻抗和动电位极化曲线结果表明, 镀 Zn 层和 Zn/rGO 复合镀锌层经过 3.5%NaCl 溶液中浸泡后, Zn/rGO 纳米复合镀层的耐腐蚀性明显增加。

参考文献:

[1] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al.

Graphene-based Composite Materials[J]. Nature, 2006, 442: 282—286.

[2] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R R, et al. Graphene Corrosion-Inhibiting Coating[J]. ACS Nano, 2012, V6 (2): 1102—1108.

[3] CHEN S, BROWN L, LEVENDORF M, et al. Oxidation Resistance of Graphene-coated Cu and Cu/Ni Alloy[J]. ACS Nano, 2011, 5: 1321—1327.

[4] PARK S J, LEE K S, BOZOKLU G. Graphene Oxide Papers Modified by Divalentions-enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-linking[J]. ACS Nano, 2008, 23:572—578.

[5] CHEN D, FENG H, LI J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization and Electrochemical Applications[J]. ACS Chemical Reviews, 2012, 112(11): 6027—6053.

[6] LI D, MULLER M B, GILJE S, et al. Processable Aqueous Dispersions of Grapheme Nanosheets[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3:101—105.

[7] MATTEVI C, EDA G, AGNOLI S, et al. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films[J]. Advanced Function Materials, 2009, 19: 2577.

[8] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes[J]. Nature, 2009, 457: 706—710.

[9] REINA A, JIA X, HO J, et al. Large Area, Few-layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition[J]. Nano Letter, 2009, 9: 30—35.

[10] VIROJANADARA C, SYVJARVI M, YAKIMOVA R, et al. Homogeneous Large-area Graphene Layer Growth on 6H-SiC (0001)[J]. Physical Review B, 2008, 78: 245403(1)—(6).

[11] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide[J]. Carbon, 2007, 45: 1558—1565.

[12] CHEN W, YAN L, BANGAL P R. Preparation of Graphene by the Rapid and Mild Thermal Reduction of Graphene Oxide Induced by Microwaves[J]. Carbon, 2010, 48: 1146—1152.

[13] ROBINSON J T, ZALALUTDINOV M, BALDWIN J W, et al. Wafer-scale Reduced Graphene Oxide Films for Nanomech-anical Devices[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3441—3445.

[14] PHAM V H, CUONG T V, HUR S H, et al. Fast and Simple Fabrication of a Large Transparent Chemically-converted Graphene Film by Spray-coating[J]. Carbon, 2010, 48(7): 1945—1951.

[15] WU Z S, PEI S F, REN W C, et al. Field Emission of Single-layer Graphene Films Prepared by Electrophoretic Deposition[J]. Advanced Materials, 2009, 21(17): 1756—1760.

[16] ISHIKAWA R, KO P J, KUROKAWA Y, et al. Electrophoretic Deposition of High Quality Transparent Conductive Graphene Films on Insulating Glass Substrates[J].

- Journal of Physics: Conference Series, 2012, 352: 012003 (1)—(7).
- [17] AN S J, ZHU Y W, LEE S H, et al. Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition[J]. The Journal of Physical Chemistry Letter, 2010, 1: 1259—1263.
- [18] CHEN S, BROWN L, LEVENDORF M, et al. Oxidation Resistance of Graphene-coated Cu and Cu/Ni Alloy[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1321—1327.
- [19] RATINAC K R, YANG W, GOODING J J, et al. Graphene and Related Materials in Electrochemical Sensing[J]. Electroanalysis, 2011, 23(4): 803—826.
- [20] BROWNSON D A C, MUNRO L J, KAMPOURIS D K, et al. Electrochemistry of Graphene: Not Such a Beneficial Electrode Material[J]. RSC Adv, 2011, 1: 978—988.
- [21] SREEVATSA S, BANERJEE A, HAIM G. Graphene as a Permeable Ionic Barrier[J]. ECS Trans, 2009, 19(5): 259—264.
- [22] SAHU S C, SAMANTARA A K, SETH M, et al. A Facile Electrochemical Approach for Development of Highly Corrosion Protective Coatings Using Graphene Nanosheets[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 32: 22—26.
- [23] YANG D, VELAMAKANNI A, BOZOKLU G, et al. Chemical Analysis of Graphene Oxide Films after Heat and Chemical Treatments by X-ray Photoelectron and Micro-Raman Spectroscopy[J]. Carbon, 2009, 47: 145—152.
- [24] 朱立群. 功能膜层的电沉积理论与技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005: 162—163.
- ZHU Li-qun. The Theory and Technology of Electrodeposition Functional layer[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2005: 162—163.
- [25] RICHARD PRABAKAR S J, HWANG Y H, BAE E G, et al. Graphene Oxide as a Corrosion Inhibitor for the Aluminum Current Collector in Lithium Ion Batteries[J]. Carbon, 2013, 52: 128—136.
- [26] RAMESHA G K, SAMPATH S. Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: an in Situ Raman Spectroelectrochemical Study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 7985—7989.
- [27] DIMIEV A M, ALEMANY L B, TOUR J M. Graphene Oxide Origin of Acidity, Its instability in Water, and a New Dynamic Structural Model[J]. ACS Nano, 2013, 7: 576—588.
- [28] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 151—191.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to the Electrochemical Impedance[M]. Beijing: Science press, 2002: 151—191.
- [29] MOUANGA M, RICQ L, DOUGLADE J, et al. Effects of Some Additives on the Corrosion Behaviour and Preferred Orientations of Zinc Obtained by Continuous Current Deposition[J]. Journal of the Chemical Society, 2007, 37: 283—289.
- [30] ORTIZ-APARICIO J L, MEAS Y, TREJO G R, et al. Effects of Organic Additives on Zinc Electrodeposition from Alkaline Electrolytes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2013, 43: 289—300.
- [31] DEY R S, HAJRA S, SAHU R K, et al. A Rapid Room Temperature Chemical Route for the Synthesis of Graphene Metal-mediated Reduction of Graphene Oxide[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 1787—1789.
- [32] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 53—54.
- LI Di. Electrochemical Principle[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008: 53—54.
- [33] HE W, ZHU L, CHEN H, et al. Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide as a Corrosion Inhibitor for Sintered NdFeB[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 416—423.