

# 苯并三氮唑掺杂氧化石墨烯/聚苯胺/环氧复合涂层的防腐性能及缓蚀机理

李红玲

(新乡学院 化学与材料工程学院, 河南 新乡 453003)

**摘要:** 为提高 6061 铝合金表面氧化石墨烯/聚苯胺/环氧复合涂层(GO/PANI/EP)的耐蚀性并探究其缓蚀机理,采用原位共聚法制备了氧化石墨烯(GO)/聚苯胺(PANI)纳米颗粒,通过物理吸附将缓蚀剂苯并三氮唑(BTA)吸附在 GO/PANI 纳米颗粒表面,得到了 GO/PANI/BTA 复合材料。红外光谱表明,BTA 成功负载于 GO/PANI 表面,GO/PANI/BTA 的吸附率可达 18.36%,5 h 释放率超过 90%,为铝合金提供了有效保护。极化曲线和浸泡实验结果表明,添加 1%GO/PANI/BTA 的环氧涂层(GO/PANI/BTA/EP)具有优异的耐腐蚀性,其自腐蚀电位为  $-0.267$  V,比 GO/PANI/EP 高  $0.247$  V;自腐蚀电流密度为  $9.795 \times 10^{-9} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,比 GO/PANI/EP (自腐蚀电流密度为  $7.638 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )低 2 个数量级。1%GO/PANI/BTA/EP 具有优异的耐腐蚀性,其缓蚀机理来自 GO 屏蔽、PANI 钝化和 BTA 缓蚀的协同效应。

**关键词:** 氧化石墨烯;聚苯胺;苯并三氮唑;耐腐蚀性;缓蚀机理

**中图分类号:** TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2025)08-2539-09

**DOI:** 10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20231395

## Corrosion resistance and inhibition mechanism of benzotriazole doped graphene/polyaniline/epoxy composite coatings

LI Hong-ling

(School of Chemistry & Materials Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

**Abstract:** To improve the corrosion resistance of GO/PANI/BTA/EP coating on the surface of 6061 aluminum alloy and explore its corrosion inhibition mechanism, graphene oxide (GO)/polyaniline (PANI) nanoparticles were prepared by in-situ copolymerization method. The corrosion inhibitor benzotriazole (BTA) was adsorbed on the surface of GO/PANI nanoparticles through physical adsorption, resulting in GO/PANI/BTA. The infrared spectrum shows that a layer of BTA has been successfully loaded onto the surface of GO/PANI. The adsorption rate of the loaded BTA on the surface of GO/PANI can reach 18.36%, and the release rate after 5 hours can reach over 90%, providing effective protection for aluminum alloys. The polarization curve and immersion experiment results show that the epoxy coating (GO/PANI/BTA/EP) with 1% GO/PANI/BTA added has excellent corrosion resistance. The self corrosion potential of 1% GO/PANI/BTA/EP is  $-0.267$  V, which is  $0.247$  V higher than that of GO/

收稿日期: 2023-11-26.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902278).

作者简介: 李红玲(1977-),女,副教授.研究方向:金属材料表面涂层的改性.E-mail: 13937314347@163.com

PANI/EP; The self corrosion current density is  $9.795 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , higher than GO/PANI/EP (self corrosion current density of  $7.638 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) is two orders of magnitude lower. The 1% GO/PANI/BTA/EP composite coating has excellent corrosion resistance, and its corrosion inhibition mechanism comes from the organic combination of graphene oxide shielding, polyaniline passivation, and BTA corrosion inhibition, achieving a synergistic effect.

**Key words:** graphene oxide; polyaniline; benzotriazole; corrosion resistance; corrosion inhibition mechanism

## 0 引言

铝合金因其优异的性能和稳定的结构,常被用作各种建筑材料<sup>[1]</sup>。但在一些复杂环境中,如酸、碱、盐等,铝合金容易被腐蚀。金属部件长期处于腐蚀环境中,不仅会影响设备的使用寿命,还可能引发事故,危及人身安全。在缓解金属腐蚀的方法中,缓蚀剂因其成本低、操作简便、效果显著等优点,已成为最广泛应用的手段之一<sup>[2]</sup>。有机缓蚀剂一般含有 N、O、S、P 等杂原子及双键、三键、苯环等结构,这些元素具有很强的给电子能力<sup>[3]</sup>。含 N、P、S 和 O 电子给体的有机分子是有效的涂层腐蚀抑制化合物<sup>[4,5]</sup>,例如咪唑类有机分子苯并三氮唑(BTA)<sup>[6]</sup>和苯并咪唑(BIM)<sup>[7]</sup>。在涂层中添加适宜量缓蚀剂可显著提高涂层的防护效果,但过量添加则会影响涂层的密度,降低涂层的耐腐蚀性<sup>[8]</sup>。为解决该问题,通常通过多孔结构或空心纳米球将其引入涂层中<sup>[9]</sup>。Zhou 等<sup>[10]</sup>研究了钼酸盐复合 BTA 在 NaCl 与 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中对 Q235 钢的缓蚀作用,发现当溶液的 pH 值为 8.16 时,钼酸盐复合 BTA 的缓蚀作用最强;复合缓蚀剂形成了 FeMoO<sub>4</sub> 和 BTA-Fe 的保护膜,促进了表面 FeOOH 向 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转化,进一步增强了钝化膜的稳定性。Huang 等<sup>[11]</sup>采用一步油水乳液聚合法制备了负载 BTA 的聚苯胺(PANI)纳米胶囊,并将其添加到环氧涂层中。研究发现,当 PANI 纳米胶囊遇到 NaCl 溶液时,其外壳上的介孔会打开并释放 BTA 缓蚀剂,实现涂层的自愈功能,抑制金属表面腐蚀。赵一帆<sup>[12]</sup>制备了植酸掺杂 PANI,成功地在其表面吸附 BTA。电化学测试和极化曲线表明,负载 2% BTA 的 PANI 在环

氧树脂(EP)涂层中具有优异的耐腐蚀性和自修复能力。闭锦叶<sup>[13]</sup>将 PANI 加入含 BTA 的乙醇溶液中,在其表面吸附缓蚀剂,得到负载 BTA 的 PANI。通过红外光谱、拉曼光谱和缓蚀剂的释放速率验证了 BTA 的成功负载。将负载 BTA 的 PANI 与 EP 共混制成涂层,并对涂层的硬度、附着力和吸水性进行了测试,通过电化学测试进一步研究涂层的耐蚀性。试验结果表明,BTA 负载 PANI 提高了涂层的耐蚀性,HCl-BTA-PANI/EP 和 PA-BTA-PANI/EP 的缓蚀效率分别为 86.4% 和 93.6%。

强范德华力导致氧化石墨烯(GO)在涂层中的堆积,大大降低了涂层的屏蔽性能。因此,在将 GO 添加到涂料前,必须对其进行接枝改性,以提高其在涂料中的分散性,改善涂料的性能。近年来,PANI 修饰的 GO 纳米颗粒具有显著的防腐性能,这归因于 GO 的阻隔效应和聚苯胺的钝化效应<sup>[14-17]</sup>。本文通过负载 BTA 缓蚀剂制备了 GO/PANI/BTA 纳米颗粒。详细讨论了 6061 铝合金表面 GO/PANI/BTA/EP 涂层的耐蚀性及缓蚀机理,为今后复合缓蚀涂层的研究提供理论依据和实验参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及表面预处理

实验采用的金属基体为 6061 铝合金,化学成分如表 1 所示<sup>[18]</sup>。

表面处理:丙酮溶液超声波清洗 30 min → 去离子水清洗 → 5% NaOH 溶液碱蚀 → 去离子水清洗 → 20% HNO<sub>3</sub> 溶液酸洗 → 去离子水清洗 → 吹干 → 1000# 砂纸打磨至光亮 → 去离子水清洗 → 乙醇

表 1 6061 铝合金化学成分(质量分数)

Table1 Chemical composition of 6061Aluminium alloy									%
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	
0.4~0.8	0.70	0.15~0.4	0.15	0.18~1.2	0.04~0.35	0.5	0.25	0.15	余量

溶液超声波清洗 10 min→烘干。

### 1.2 负载BTA的GO/PANI的制备

首先,在GO表面接枝氨基。①通过超声振动将 1.0 g GO 和 1.08 g 间苯二胺分散在 250 mL 蒸馏水中。②将 0.70 g  $\text{NaNO}_2$  加入上述混合物中,在冰水混合物中反应,用去离子水洗涤和过滤。③在真空冷冻干燥机中干燥获得 GO- $\text{NH}_2$ 。

然后,通过原位共聚将 PANI 接枝到 GO- $\text{NH}_2$  表面。①将 0.4 g GO- $\text{NH}_2$  和 3 mL 苯胺加入 250 mL 蒸馏水中。②将 7.2 g 过硫酸铵缓慢加入到上述溶液中,并将混合物在 0 °C 下磁力搅拌 4~5 h,直到获得深绿色产物。③用去离子水和乙醇反复洗涤数次,在 80 °C 烘箱中干燥 5~6 h,得到 GO/PANI。

最后,将 BTA 负载于 GO/PANI 表面。①向烧瓶中加入 8 g BTA 和 200 mL 蒸馏水,加热至 40 °C,得到 4% BTA 水溶液。②在连续搅拌下将 6 g GO/PANI 加入烧瓶中,并通过真空泵施加真空 24 h,以获得 GO/PANI/BTA 固体。③过滤固体,用乙醇反复洗涤,并在 60 °C 的真空烘箱中干燥 6 h,得到 GO/PANI/BTA。

### 1.3 负载BTA的EP涂层的制备

分别将 1%、2%、4% GO/PANI/BTA 加入定量的 EP 中,球磨 8 h 使其均匀分散。将基体试样浸渍在上述涂料中,除去多余涂液,得到具有片状粉末平行搭接结构的涂层。然后在烘箱中烧结固化,100 °C 预烘 10 min,280 °C 烧结 5 min。采用两涂两烘的方法制备 GO/PANI/BTA/EP 涂层。

### 1.4 实验表征方法

#### 1.4.1 GO/PANI/BTA 结构表征

利用 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪(扫描范围 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ )对 GO/PANI 和 GO/PANI/BTA 的结构进行分析比较,验证 BTA 成功负载于 GO/PANI 表面。用扫描电子显微镜 JSM-7001F 观察 GO/PANI 和 GO/PANI/BTA 的表面形貌。GO/PANI 的比表面积用 Microtrac BEL 分析仪测定,结合 BET 法计算。

#### 1.4.2 极化曲线

取涂层样品,用 HY914 胶密封后露出 10 mm×10 mm 的工作区域,在 CHI660A 电化学工作站上进行电化学测试。参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 1.0  $\text{cm}^2$  铂网,温度为室温,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,扫描速率为 5  $\text{mV}\cdot$

$\text{s}^{-1}$ ,测试前在  $\text{N}_2$  中稳定 10 min。为避免杂散电流和外界干扰,实验在自制的法拉第屏蔽笼中进行。利用电化学分析仪软件外推测试数据,并使用 Zsimp Win 软件拟合。

#### 1.4.3 BTA 分子的释放

将 0.1 g GO/PANI/BTA 和 100 mL 去离子水在室温下磁力搅拌 1、3、5 和 7 h 后,过滤分散体并收集上清液。根据 BTA 在 3.5% NaCl 溶液(pH 6.5)中 258 nm 处的特征吸光度,绘制出 BTA 的含量-吸光度标准曲线<sup>[19]</sup>。使用日本岛津 UV-2450 紫外-可见分光光度计检测释放实验过程中水溶液中 BTA 浓度,评估其缓蚀效果。

#### 1.4.4 浸泡实验

用美工刀以相同力度在涂层表面制备划痕,宽度在 1 mm 左右。用胶带将试样与非测试表面密封,然后将试样浸入 3.5% NaCl 腐蚀溶液中浸泡 28 d,取出试样后检查涂层状态和涂层破损处的划痕腐蚀情况,评估涂层对金属基体的防腐效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

从图 1(a)的 SEM 可以看出,GO/PANI 表面粗糙且不均匀,吸附了一薄层 BTA,GO/PANI/BTA 微观形貌与 GO/PANI 相似,同时整体结构更加松散(图 1(c)),这样的形态有利于 BTA 的负载,由图可见,BTA 负载前后的微观形貌变化不大,可能是因为 BTA 紧密地附着在 GO/PANI 纳米颗粒粗糙的表面上,较薄的 BTA 并不能明显地改变 GO/PANI 的微观形貌。根据图 1(d)计算出 GO/PANI 的比表面积约为 127.8  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,BTA 吸附率达到 18.36%。一般来说,粗糙的表面和高比表面积会增加 GO/PANI 对 BTA 的吸附量。

### 2.2 红外光谱分析

GO、GO- $\text{NH}_2$ 、GO/PANI、BTA 和 GO/PANI/BTA 的红外光谱(FTIR)如图 2 所示。在 GO 的 FTIR 光谱中(曲线 a),3 419  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是由 -OH 引起的,2 923 和 2 846  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应烷基中 C-H 的拉伸振动,1 629  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 GO 中碳骨架 C-C 的拉伸振动<sup>[20]</sup>。GO- $\text{NH}_2$  的 FT-IR 光谱中(曲线 b),1 139 和 1 573  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 N-H 的弯曲振动和 C-N 的拉伸振动,这表明氨基通过还原间苯二胺的重氮盐改性接枝到 GO 表面<sup>[21-22]</sup>。在 GO/PANI 的 FTIR 光谱中(曲线 c),

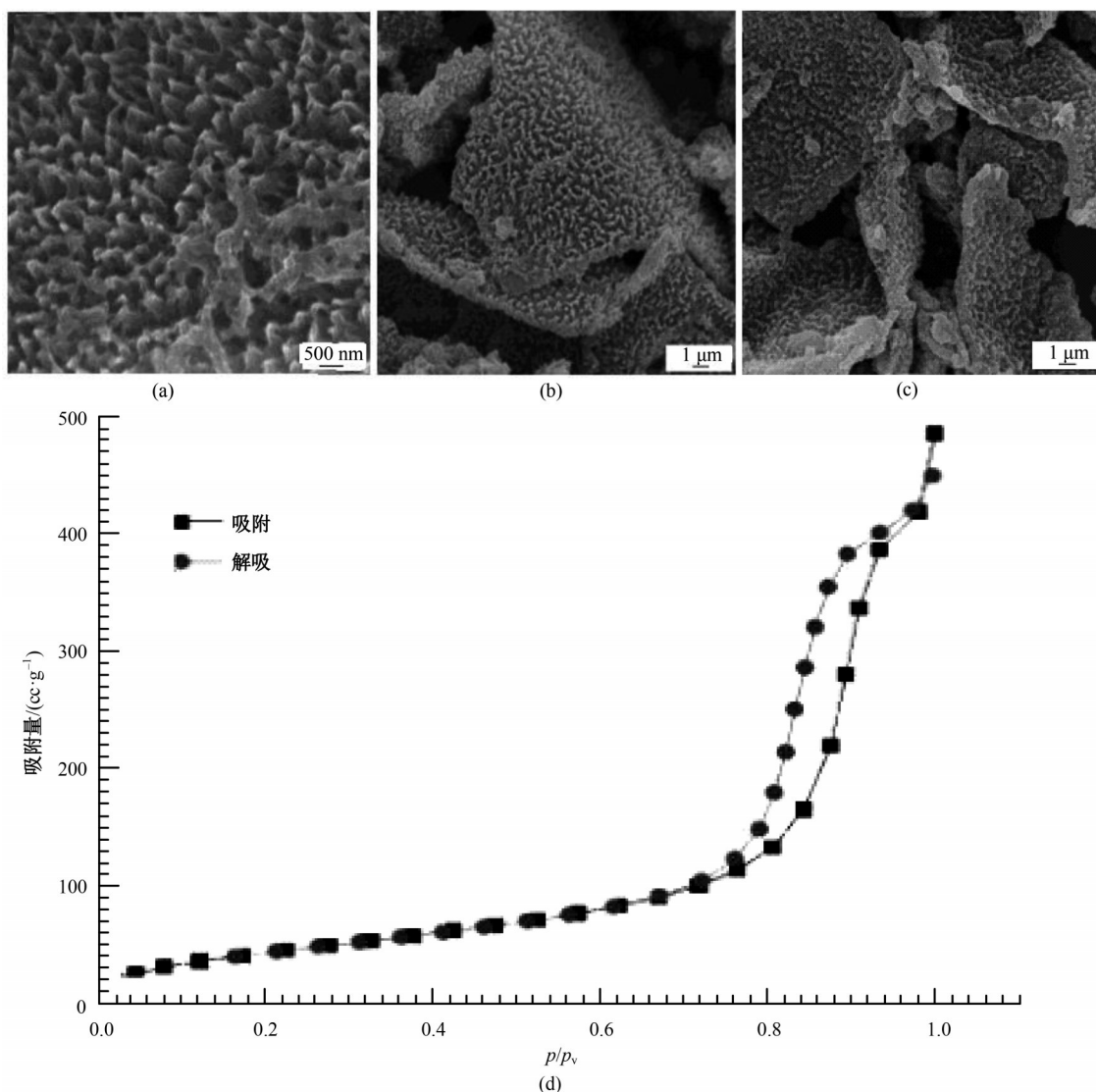


图 1 不同放大倍数下 GO/PANI/BTA 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of GO/PANI/BTA at different magnifications

3 423  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 N-H 的拉伸振动, 2 973 和 2 892  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 PANI 中 C-H 的拉伸振动, 1 490 和 1 630  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别与 PANI 骨架中醌环和苯环的拉伸振动有关, 1 305  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 PANI 主链中仲胺 C-N 的拉伸振动<sup>[23]</sup>。从曲线 *d* (BTA 的 FTIR 光谱) 可以看出, BTA 中的 N-H-H 基团在 2 500~3 400  $\text{cm}^{-1}$  形成了一系列峰<sup>[24]</sup>: 1 623 和 1 268  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 BTA 中 C=C 和 C-H 的拉伸振动, 1 209 和 740  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 N-N 的弯曲振动和苯环的邻位取代<sup>[25]</sup>。当 BTA 与 GO/PANI 纳米颗粒混合时, PANI 在 1 139、1 305、1 490、1 630 和 3 423  $\text{cm}^{-1}$  的峰被分成与 BTA 一致的峰(曲线 *e*)。以上分析表明 BTA 成功负载于 GO/PANI 表面。

### 2.3 极化曲线

图 3 比较了 6061 铝合金表面 GO/PANI/EP 涂层和 GO/PANI/BTA/EP 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 d 后的极化曲线, 表 2 显示了相应的拟合结果, 由图可见, 不同浓度下 GO/PANI/BTA/EP 的极化曲线较 GO/PANI/EP 明显上移。经拟合, GO/PANI/EP 的自腐蚀电位为 -0.514 V, 1% GO/PANI/BTA/EP 的自腐蚀电位为 -0.267 V, 后者比前者高 0.247 V; GO/PANI/EP 的自腐蚀电流密度为  $7.638 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 1% GO/PANI/BTA/EP 的自腐蚀电流密度为  $5.582 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 后者比前者低 2 个数量级。与 GO/PANI/EP 相比, 1% GO/PANI/BTA/EP 的阴/阳极极化曲线均趋向于更高的自

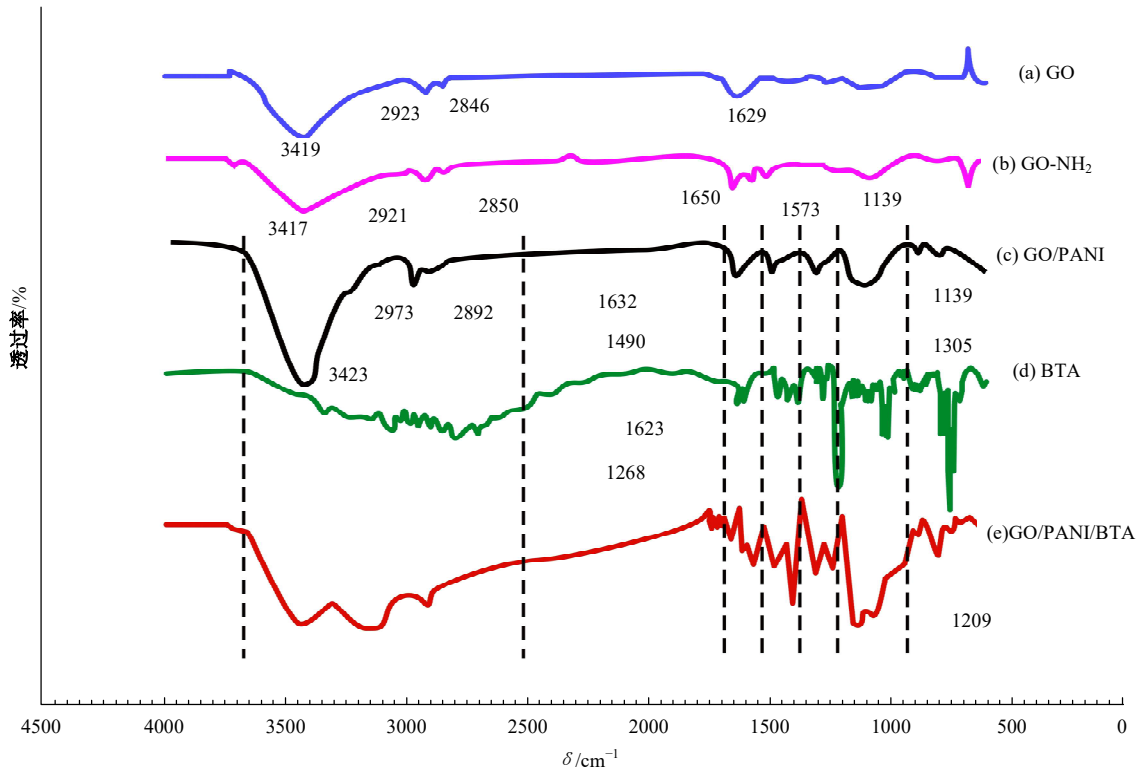


图 2 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectrogram

表 2 GO/PANI/EP 与不同浓度 GO/PANI/BTA/EP 极化曲线拟合结果

Table 2 Polarization curve fitting results of GO/PANI/EP and different concentrations of GO/PANI/BTA/EP

涂层	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度 / (A·cm <sup>-2</sup> )
GO/PANI/EP	-0.514	7.638 × 10 <sup>-7</sup>
1%GO/PANI/BTA/EP	-0.267	5.582 × 10 <sup>-9</sup>
2%GO/PANI/BTA/EP	-0.529	6.743 × 10 <sup>-8</sup>
4%GO/PANI/BTA/EP	-0.432	5.831 × 10 <sup>-8</sup>

腐蚀电位和更低的自腐蚀电流密度,说明BTA通过抑制阳极的金属溶解反应和阴极的析氢反应发挥了防腐作用。

2.4 浸泡实验

为比较 GO/PANI 负载 BTA 对涂层防腐性能的影响,选择 2 种涂层进行浸泡实验,不同涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 28 d 前后的表面形貌如图 4 所示。浸泡前,GO/PANI/EP 和 1%GO/PANI/BTA/EP 涂层表面光滑平整;用同样的力穿过涂层表面后,涂层仍然紧密完整地附着在金属基材表面。在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 28 d 后,2 种涂层划痕处均出现黄锈和黑色腐蚀产物。对比 GO/PANI/EP 和 GO/PANI/BTA/EP,发现

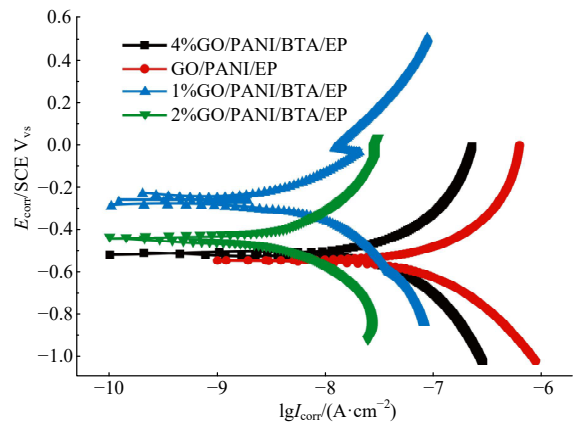


图 3 GO/PANI/EP 和不同浓度 GO/PANI/BTA/EP 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 d 极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of GO/PANI/EP and different concentrations of GO/PANI/BTA/EP immersed in 3.5% NaCl solution for 28 days

GO/PANI/EP 表面划痕的锈蚀范围更大,涂层表面凹凸不平,有少量鼓泡;GO/PANI/BTA/EP 表面虽然也有轻微的气泡,但整体表面比 GO/PANI/EP 平坦。浸泡实验结果表明,含 BTA 的涂层更耐腐蚀介质的腐蚀,具有更好的防腐性能。

2.5 涂层腐蚀形貌分析

为观察涂层表面的腐蚀情况,选择尺寸为 1 cm

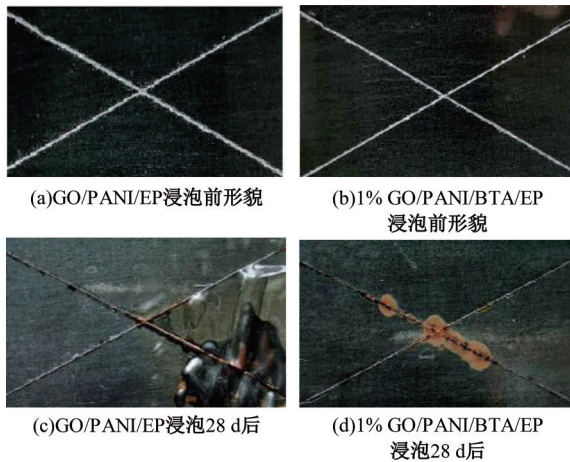


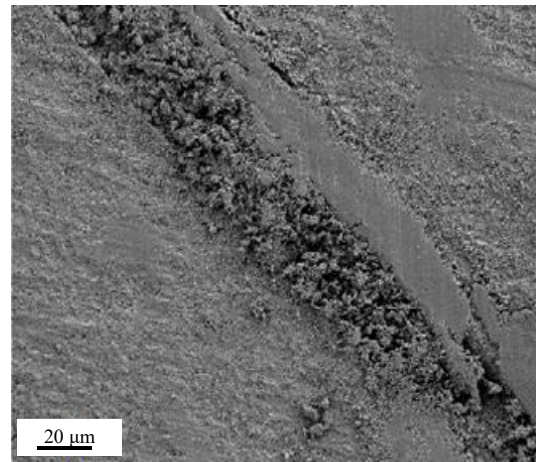
图 4 不同涂层在 3.5%NaCl 溶液浸泡 28 d 前后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of different coatings before and after soaking in 3.5% NaCl solution for 28 days

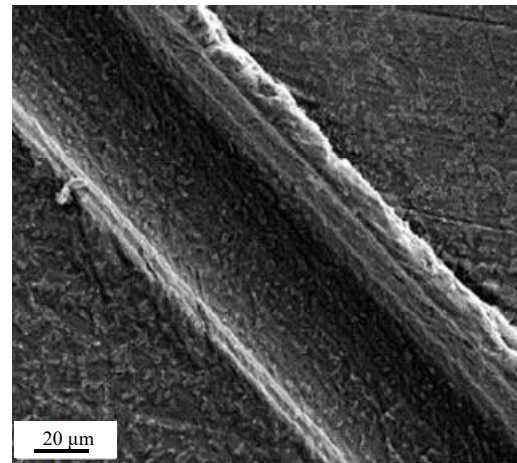
×1 cm×1.5 mm 的 6061 铝合金作为基体,经表面抛光、脱脂、清洗后均匀涂覆 GO/PANI/EP 和 GO/PANI/BTA/EP。涂层完全干燥后在其表面划叉,将样品浸泡在 3.5%NaCl 溶液中 28 d 后除去涂层,通过扫描电子显微镜观察。图 5 显示了在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 d 后 GO/PANI/EP 和 1%GO/PANI/BTA/EP 划痕处的扫描电子显微镜图像(放大 500 倍)。从图 5(a)中可以看出,GO/PANI/EP 组基体表面粗糙,表面有一层铁锈,划痕处布满腐蚀产物,结构致密,与基体结合紧密;1% GO/PANI/BTA/EP 组基体表面仅出现轻微腐蚀,划痕干净,无重度腐蚀产物,整体腐蚀程度低于 GO/PANI/EP。与 GO/PANI/EP 涂层相比,GO/PANI/BTA/EP 涂层对基体具有更强的保护作用,其原因是 PANI 可以在铝合金表面形成  $Al_2O_3$  氧化层。PANI 中的醌环吸引电子,金属的电荷扩散到基底表面,导致金属和 PANI 之间形成带正电荷的表面区域;同时,电子缺失使该区域的  $Al_2O_3$  趋于稳定,这使得  $Al^{3+}$  更难进一步氧化,因此铝合金基材更耐腐蚀。 $Al_2O_3$  氧化层的带电层还阻碍  $Al^{3+}$  通过基材和  $O^{2-}$  从表面向界面的扩散,从而降低基材的腐蚀速率。

## 2.6 BTA 对 6061 铝合金的缓蚀作用

根据 BTA 含量与吸光度的线性关系(图 6(a)),可以计算出释放的 BTA 含量。从图 6(b)可以看出,BTA 释放率在 1 h 后约为 63%,3 h 后约为 83%,5 h 后约为 90%,表明 BTA 可以在短时间内有效释放。



(a)GO/PANI/EP



(b)1%GO/PANI/BTA/EP

图 5 不同涂层在 3.5%NaCl 溶液浸泡 28d 后的划痕表面放大 500 倍的腐蚀微观形貌

Fig. 5 Corrosion microstructure of scratch surfaces of different coatings after soaking in 3.5% NaCl solution for 28 days, magnified 500 times

通过极化曲线测试研究了 BTA 对 6061 铝合金的缓蚀作用(图 7)。结果显示,阴极和阳极的 Tafel 曲线均向低电流密度方向移动,且 BTA 对阳极斜率的影响比对阴极斜率的影响更明显。从图中可以看出,腐蚀电位明显向正方向移动,这表明铝合金阳极极化延迟<sup>[26]</sup>,沉积的 BTA 抑制了铝合金的阳极溶解<sup>[27]</sup>。

## 2.7 缓蚀机理

以上试验结果表明,GO/PANI/BTA 具有优异的缓蚀性能,GO/PANI/BTA 的缓蚀作用是 GO、PANI 和 BTA 协同作用的结果。

### 2.7.1 GO 的屏蔽效应

图 8 是不同浓度 GO/PANI/BTA 环氧涂层的 SEM 截面图。图 8(a)是纯 EP 涂层的典型

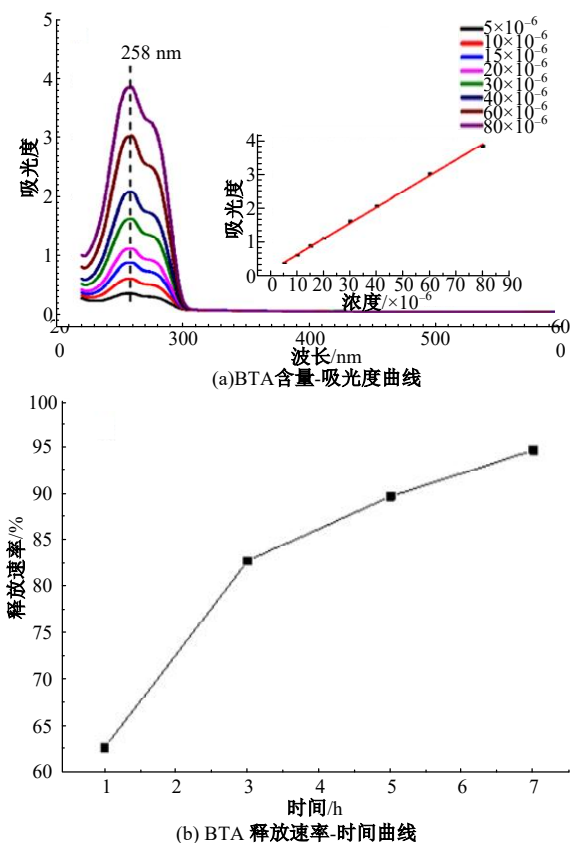


图 6 BTA 含量-吸光度曲线和 BTA 释放速率-时间曲线

Fig. 6 BTA content absorbance curve and BTA release rate time curve

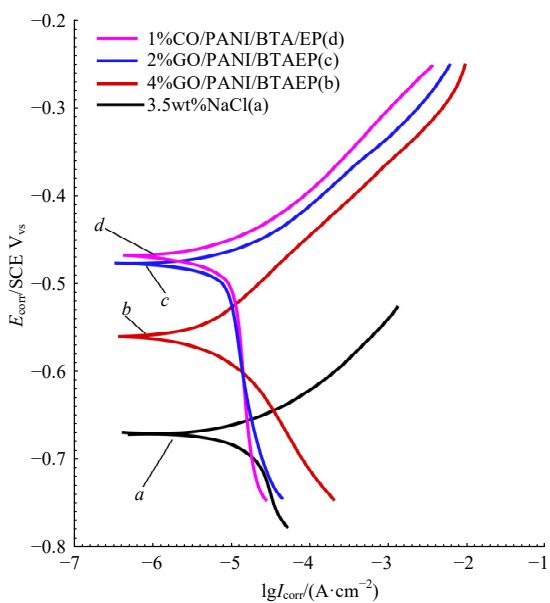


图 7 极化曲线

Fig. 7 Polarization curve

SEM 截面图,图 8(b)显示 GO/PANI/BTA 均匀分散在涂层中,平行的 GO 可以阻止水在涂层中扩散<sup>[28]</sup>。但随着 GO/PANI/BTA 浓度的增加,

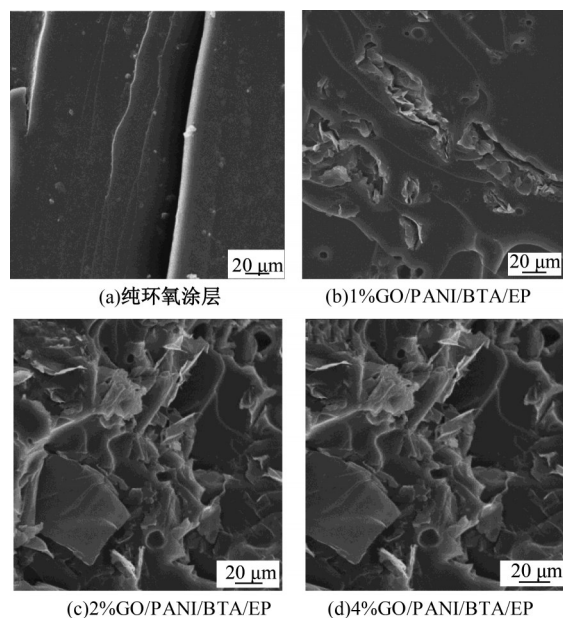


图 8 不同涂层的横截面 SEM 图像

Fig. 8 Cross section SEM images of different coatings

聚集现象越来越严重(图 8(c)(d))。GO/PANI/BTA 的团聚导致涂层基体中产生大量微孔,水通过微孔渗入涂层中<sup>[29]</sup>,从而削弱 EP 涂层的阻隔性能。

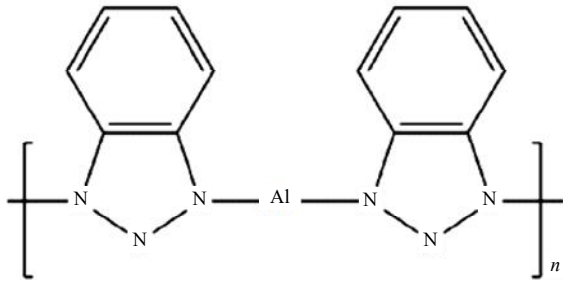
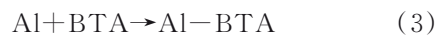
### 2.7.2 PANI 的钝化

PANI 可在铝合金表面形成  $Al_2O_3$  氧化层。由于 PANI 中的醌环吸引电子,金属的电荷扩散到基体表面,导致金属和 PANI 之间形成带正电的表面区域。由于电子缺失,该区域的  $Al_2O_3$  趋于稳定。铝合金基体更难进一步氧化  $Al^{3+}$ ,因此更耐腐蚀。 $Al_2O_3$  氧化层的带电层也阻止了  $Al^{3+}$  通过基体向界面扩散,以及  $O^{2-}$  从表面向下扩散到界面,从而降低了基体的腐蚀速率<sup>[30]</sup>。

### 2.7.3 BTA 缓蚀作用

当涂层受损时,GO/PANI 表面负载的 BTA 溶于水,通过间隙通道迁移至 6061 铝合金基体表面,与  $Al^{3+}$  形成配合物  $[BTA-Al-BTA]_n$ ,沉积在涂层受损区域,防止腐蚀介质进一步扩散。同时, BTA 在涂层未损伤区域的基材上形成一层薄薄的保护膜,防止腐蚀破坏<sup>[31]</sup>。配合物  $[BTA-Al-BTA]_n$  的分子结构如图 9 所示,其形成机理如式 (1)(2) 所示。由式 (2) 可以看出,配合物  $[BTA-Al-BTA]_n$  在形成过程中会产生  $H^+$ ,这些  $H^+$  会吸附在配合物表面或结合形成气相氢分子<sup>[32]</sup>。除形成配合物  $[BTA-Al-BTA]_n$  外, BTA 还可通过式 (3) 所示机制与 Al 发生反应,形成 Al-BTA 的强保护层,阻断水扩散的通道。



图9 [BTA-Al-BTA]<sub>n</sub>的分子结构Fig. 9 Molecular structure of [BTA-Al-BTA]<sub>n</sub>

### 3 结 论

(1) SEM 结果表明, GO/PANI 和 GO/PANI/BTA 具有良好的形貌。GO/PANI 的比表面积为  $127.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 对 BTA 的吸附率达到 18.36%。红外光谱表明, GO/PANI 表面已经成功负载 BTA, 并且吸附的 BTA 可以在短时间内释放出来, 为铝合金提供了有效保护。

(2) 3.5% NaCl 溶液浸泡 28 d 后的极化曲线拟合结果表明, 1% GO/PANI/BTA/EP 的自腐蚀电位为  $-0.267 \text{ V}$ , 比 GO/PANI/EP 高  $0.247 \text{ V}$ ; 自腐蚀电流密度为  $9.795 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比 GO/PANI/EP (自腐蚀电流密度为  $7.638 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 低 2 个数量级。

(3) 通过浸泡实验可以看出, GO/PANI/BTA/EP 涂层经过人工破坏, 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 d 后, 仍能够抵抗腐蚀介质的腐蚀, 具有更好的防腐蚀性能。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀情况。结果发现, GO/PANI/EP 涂层划痕处的腐蚀产物较多, 而 1% GO/PANI/BTA/EP 涂层下基体较干净, 划痕处的腐蚀产物明显少于前者。

(4) GO/PANI/BTA 的缓蚀机理是 GO 的屏蔽作用、PANI 的钝化作用和 BTA 的缓蚀作用的协同效应。

#### 参考文献:

- [1] Huang G L, Xue M L, Zi Y Z. Review on the corrosion and protection mechanism of metal materials[J]. World Nonferrous Metals, 2018(6): 217-218.
- [2] Zhang D Q, Gao L X, Zhou G D. Research, development and prospect of corrosion inhibitors at home and abroad[J]. Corrosion and Protection, 2009, 30: 604-610.
- [3] Zou X, Xiang Q, Hao J, et al. Scalable modulation of reduced graphene oxide properties via regulating-graphite oxide precursors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 423-430.
- [4] 黎晓琳, 孔纲, 车淳山, 等. 改性氧化石墨烯在金属防腐涂层中的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(12): 929-936.  
Li Xiao-lin, Kong Gang, Che Chun-shan, et al. Research progress of modified graphene oxide in metal anti-corrosion coatings[J]. Electroplating and Coating, 2021, 40(12): 929-936.
- [5] Mohammadkhani R, Ramezanzadeh M, Saadatmandi S, et al. Designing a dual-functional epoxy composite system with self-healing/barrier anti-corrosion performance using graphene oxide nano-scale platforms decorated with zinc doped-conductive polypyrrole nanoparticles with great environmental stability and non-toxicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122819.
- [6] Hao Y S, Zhao Y F, Li B, et al. Self-healing effect of graphene@PANI loaded with benzotriazole for carbon steel [J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108246.
- [7] Kasaieian M, Ghasemi E, Ramezanzadeh B, et al. Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM)[J]. Corrosion Science, 2018, 145: 119-134.
- [8] Garcia H M, Jimenez M A, Casal B, et al. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 380(1/2): 219-224.
- [9] Shchukin D G, M6hwald H. Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs[J]. Small, 2007, 3(6): 926-943.
- [10] Zhou Y, Zuo Y, Lin B. The compounded inhibition of sodium molybdate and benzotriazole on pitting corrosion of Q235 steel in NaCl+NaHCO<sub>3</sub> solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 192: 86-93.
- [11] Huang Y, Liu T, Ma L, et al. Saline-responsive triple-action self-healing coating for intelligent corrosion control[J]. Materials & Design, 2022, 214: 110381.
- [12] 赵一帆. 聚苯胺纳米自修复涂层的制备及防腐机理研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 2019.

- Zhao Yi-fan. Preparation and anti-corrosion mechanism of polyaniline nano self-healing coatings[D]. Shenyang: School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, 2019
- [13] 闭锦叶. 负载苯并三氮唑的聚苯胺/环氧涂层的制备及防腐性能研究[D]. 广州: 华南理工大学机械与汽车工程学院, 2022.
- Bi Jin-ye. Preparation and anti-corrosion performance of polyaniline/epoxy coatings loaded with benzotriazole[D]. Guangzhou: School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, 2022
- [14] Cai K, Zuo S, Luo S, et al. Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings[J]. RSC Advances, 2016(98): 95965-95972.
- [15] Chang C H, Huang T C, Peng C W, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. Carbon, 2012, 50(14): 5044-5051.
- [16] Jafari Y, Ghoreishi S M, Shabani N M. Polyaniline/graphene nanocomposite coatings on copper: electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance[J]. Synthetic Metals, 2016, 217: 220-230.
- [17] Sheng X, Cai W, Li Z, et al. Synthesis of functionalized graphene/polyaniline nanocomposites with effective synergistic reinforcement on anticorrosion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(31): 8576-8585.
- [18] 李红玲. KH-151 硅烷改性纳米  $ZrO_2$  对铝合金表面环氧树脂涂层防护性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(9): 83-89.
- Li Hong-ling. The effect of KH-151 silane modified nano  $ZrO_2$  on the protective performance of epoxy resin coatings on aluminum alloy surfaces [J]. Corrosion and Protection, 2023, 44(9): 83-89.
- [19] Liu X, Zhang D, Hou P, et al. Preparation and characterization of polyelectrolyte-modified attapulgite as nanocontainers for protection of carbon steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(13): 907-915.
- [20] Gao Z, Feng W, Chang J, et al. Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2014, 133(7): 325-334.
- [21] Chatterjee S, Layek R K, Nandi A K. Changing the morphology of polyaniline from a nanotube to a flat rectangular nanopipe by polymerizing in the presence of amino-functionalized reduced graphene oxide and its resulting increase in photocurrent[J]. Carbon, 2013, 52: 509-519.
- [22] Kotal M, Bhowmick A K. Multifunctional hybrid materials based on carbon nanotube chemically bonded to reduced graphene oxide[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(48): 25865-25875.
- [23] Cruz S R, Romero G J, Angulo S J L, et al. Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline [J]. Polymer, 2004, 45(14): 4711-4717.
- [24] Poling G W. Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu[J]. Corrosion Science, 1970, 10(5): 359-370.
- [25] Chen Y, Jiang Y Y, Ye Z Y, et al. Adsorption dynamics of benzotriazole on copper in chloride solution [J]. Corrosion, 2013, 69(9): 886-892.
- [26] Zhang B, He C, Cheng W, et al. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water[J]. Corrosion Science, 2015, 94(5): 6-20.
- [27] Okafor P C, Zheng Y. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in HSO solutions[J]. Corrosion Science, 2009, 51(4): 850-859.
- [28] Ramezanzadeh B, Niroumandrad S, Ahmadi A, et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 283-304.
- [29] Gupta G, Birbilis N, Cook A B, et al. Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 256-267.
- [30] Fahlman M, Jasty S, Epstein A J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Synthetic Metals, 1997, 85(1): 1323-1326.
- [31] Chen Z, Huang L, Zhang G, et al. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers [J]. Corrosion Science, 2012, 65: 214-222.
- [32] Gattinoni C, Michaelides A. Understanding corrosion inhibition with van der Waals DFT methods: the case of benzotriazole[J]. Faraday Discussions, 2015, 180: 439-458.