

综合评述

石墨烯在防腐涂料中的应用进展

刘秋萍^{1,2}, 张凌燕^{1,2}, 邱杨率^{1,2}, 王靖^{1,2}, 周严洪^{1,2}

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070

中图分类号: TQ637 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0153-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.024

摘要 对石墨烯的结构、性能以及常用的制备方法予以介绍,总结了石墨烯防腐涂料的制备方法和影响因素,同时对石墨烯防腐涂料的防腐机理加以概述,提出了石墨烯防腐涂料未来发展的瓶颈问题。
关键词 石墨烯;防腐涂料;表征测试;防腐机理

前言

金属是现代工业发展的基础材料,但是金属腐蚀问题会严重影响国民经济和工业安全,全球每年有2.5亿美元由腐蚀造成的直接经济损失^[1],防腐材料的开发和利用对经济和安全具有重要意义。用于金属防腐的聚合物涂料主要有环氧树脂涂料、聚氨酯涂料、丙烯酸树脂涂料、富锌涂料等,最常用的是环氧树脂,其具有良好的热稳定性、化学稳定性、耐介质性以及黏附力^[2-5],然而聚合物涂层自身的屏蔽性能以及其在腐蚀介质中的耐受性会影响对金属的防腐效果,通常使用纳米材料进行复合,有助于增强涂层的力学及防腐性能。石墨烯作为单层纳米材料,以其优良的导电性、稳定性、大比表面积等特点成为防腐涂料领域的研究热点^[6-9]。

本文简述了石墨烯的性能结构以及常用的制备方法,总结了石墨烯防腐涂层的制备方法和影响因素,为石墨烯/聚合物复合防腐涂层的研究提供基础,同时也对复合涂层的研究现状和未来发展进行了思考和展望。

1 石墨烯的结构

石墨烯是单层碳原子以六元环状形成片状的二维材料,碳原子 sp² 杂化形成 σ 键,使其结构具有稳定性和柔性,碳原子 p 轨道上的一个剩余电子共同构成一个离域 π 键^[10-11]。微观石墨烯发现弹性褶皱,如图 1(a)所示,用以抵抗热扰动,使得长程有序的二维晶格

结构宏观稳定^[12],不同的褶皱形态表现出不同的光学、电学性质。除了褶皱以外,石墨烯的边缘形态、石墨烯晶界、结构缺陷等都会影响石墨烯的性能^[13]。石墨烯的边缘分为锯齿形、扶手椅形两种,如图 1(b)所示,边缘形态的形式影响石墨烯的电学、磁学性能。锯齿形边缘的石墨烯表现出零带隙半金属性能,扶手椅形边缘的石墨烯表现出窄带隙半导体性能^[14-17]。石墨烯的晶界夹角大小影响石墨烯的强度和导电性^[18-19],此外石墨烯的无序状态如结构缺陷:五元环、空位、杂原子等都会影响石墨烯的性能,可以利用石墨烯的结构缺陷,进行结构、性能的调控^[20-22]。

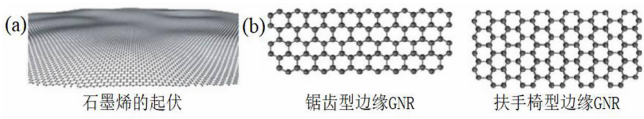


图1 石墨烯的结构和形貌:(a) 石墨烯的起伏;(b) 锯齿型边缘 GNR 和扶手椅型边缘 GNR^[10]
Fig. 1 Structure and morphology of graphene: (a) Pleats of graphene; (b) Serrated edge GNR and armchair edge GNR^[10]

2 石墨烯的性能

垂直石墨烯片层的离域 π 键使其具有优异的导电性能。除上述石墨烯边缘会影响石墨烯的导电性能外,石墨烯片层间扭转角会影响能带形状,因此可利用机械力调控电学性能^[23]。研究表明:在室温条件下,载流子在石墨烯中的迁移率可达到 15 000 cm²/(V · s),远远高于半导体硅的电子迁移率^[24]。由于石墨烯中的碳原子结合力强,热传输损耗小,因此具有较高的

热导率^[25]。碳原子 sp^2 杂化形成 σ 键使得石墨烯具有良好的力学性能,理想的石墨烯的弹性模量可以达到 1 TPa,强度为 130 GP^[26],石墨烯的晶界形成、晶界夹角、结构缺陷等都会影响其力学性能。

3 石墨烯的常用制备方法

早在 20 世纪 40 年代,已有石墨烯的概念,但对它的认知仅在理论阶段,直至 2004 年 Geim 等人首次通过机械剥离法成功制备出石墨烯以后,世界各地学者便致力于探索石墨烯的制备方法,目前最主要的制备方法有以下四种:

(1) 微机械剥离法^[27-30]:将机械力作用于石墨,使其受力剥离成为一层或者几层。球磨法是目前最常用的机械剥离法,选择合适的介质并加入有效的分散剂即可制备纳米级的石墨烯^[31-32],机械剥离法对试验室设备要求低、操作简单、环保无害且获得的石墨烯样品质量好,但是尺寸不均匀且不易调控、难以大规模批量生产。

(2) 氧化还原法:先使用强氧化剂将石墨氧化制成氧化石墨烯,最常使用 Hummer's 法^[33],再使用强还原剂将氧化石墨烯还原制得石墨烯。此法成本较低,流程简单,且中间产物氧化石墨烯也有利用价值,因其含有氧化基团,有利于改善石墨烯在溶液中的分散性。氧化还原法是制备石墨烯最常使用的方法,但是制备过程中使用强酸、强氧化物、强还原物质等不符合环保理念,而且经过氧化还原后的石墨烯结构可能有缺陷,电学和力学性质降低^[34-36]。

(3) 化学气相沉积法:在高温下,将碳氢化合物如甲烷等通入石英管中的 Cu、Ni、Pt 及合金等^[37-39] 衬底表面,反应一定时间后自然冷却,采用湿法腐蚀等方法将石墨烯转移至目标衬底上即可。此种方法可以得到大面积、高质量的石墨烯,但是工艺复杂、成本高,衬底的表面结构、石墨烯的生长温度、载流气体的流量、冷却速率等均会影响石墨烯的晶体质量^[40-43]。

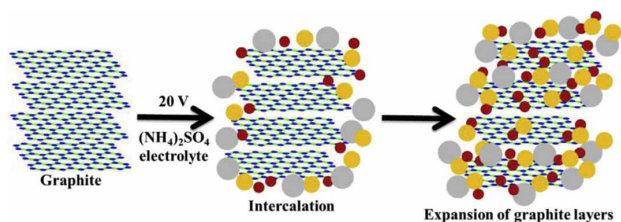


图2 石墨烯的电化学剥离过程示意图^[44]

Fig. 2 Schematic diagram of the electrochemical stripping process of graphene^[44]

(4) 电化学剥离法:碳棒作为阳极,铂电极作为阴极,在一定浓度的硫酸铵电解质溶液中,施加直流电压。阴极的水发生还原反应,产生的羟基离子作用于石墨的边缘位点和晶界边缘,晶界的氧化导致石墨层

去极化和膨胀,从而促进 SO_4^{2-} 以及 H_2O 嵌入石墨层间,水分子在阳极发生氧化反应产生氧气,从而克服石墨层间作用力,发生膨胀,逐渐剥离,剥离过程如图 2 所示,电解施加电压、电解时间、电解质溶液、pH 等都会影响电化学剥离的效果^[44-45]。

4 石墨烯防腐涂料的制备方法

自 2010 年开始,石墨烯的研发方向越来越广,石墨烯因具有超大比表面积、气相阻隔性能、优良的导电性能、力学性能以及化学稳定性,拓展了其在涂料领域的应用。中美等国家斥巨资加速石墨烯的研发,以解决其在工业化制备和涂料领域的应用。目前石墨烯应用于金属防腐领域主要包括以下两种方法:

(1) 利用沉积工艺(化学气相沉积法(CVD)、电化学沉积(EPD)等)将石墨烯或石墨烯的衍生物沉积在金属表面,形成致密的石墨烯薄膜。I. Wlasny 等^[46]通过 CVD 在铜表面制备出石墨烯薄膜,XPS 测试验证了石墨烯对铜的保护作用,通过扫描隧道电子显微镜可以观测到在石墨烯薄膜覆盖层下边的纳米级的局部腐蚀。Feng Yu 等^[47]采用 CVD 制备出一种铝合金(AA)的聚乙烯醇缩丁醛聚合物(PVB)-石墨烯(G)复合防腐涂层,两层由 CVD 制出的石墨烯夹在三层 PVB 涂层之间形成的复合涂层(AA-P-G-P-G-P),制备流程如图 3 所示,在模拟海水中有效期长达 4 个月,而参照样一层石墨烯夹在两层 PVB 涂层之间形成的复合涂层(AA-P-G-P)的有效期只有 1 个月。

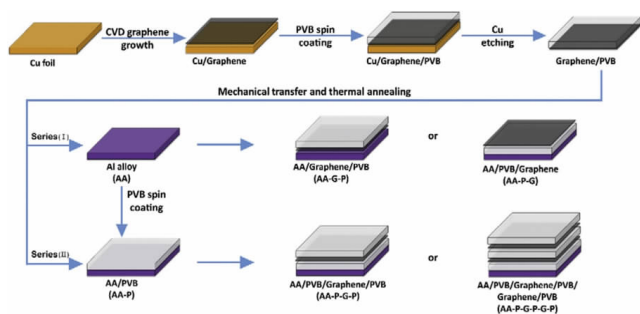


图3 铝合金(AA)的聚合物(PVB)-石墨烯(G)复合防腐涂层的制备过程图^[47]

Fig. 3 Preparation process of aluminum alloy (AA) polymer (PVB)-graphene (G) composite anticorrosive coating^[47]

S. Liu 等^[48]采用吡咯和石墨烯溶液通过循环伏安法直接在 304 不锈钢上电沉积聚吡咯/石墨烯复合涂层,电化学测试以及酸浸测试表明,与单一的聚吡咯涂层相比,聚吡咯/石墨烯复合涂层增强了化学稳定性,具有更加优异的防腐蚀性能,同时增强了聚吡咯的导电性。Jun Chen 等^[49]采用双池隔膜电解池将氧化石墨烯悬浮液沉积阳极铜电极上,荷负电的氧化石墨烯片经过阳极氧化处理制得氧化石墨烯薄膜,采用化学还原法制得石墨烯薄膜,相对于裸铜,还原后的石墨烯

薄膜的防腐效率为 98%,而未经还原的氧化石墨烯薄膜的防护效率为 60%。J. A. Quezada - Renteria 等^[50]通过向氧化石墨烯的悬浮液中添加一定浓度的 Ca^{2+} 以实现由 EPD 技术制备出阴极还原的石墨烯薄膜。 Ca^{2+} 与氧化石墨烯 sp^2 结构域的羧酸和 π 电子相互作用,形成带正电的氧化石墨烯团聚体,实现了氧化石墨烯在阴极上的沉积,同时也有人提出氢化/氢解反应为氧化石墨烯的还原提供了质子辅助作用,促使氧化石墨烯发生氧化还原反应沉积在阴极形成薄膜^[51],该薄膜可将碳钢的腐蚀速率降低 3 倍左右。Mohsin Ali Raza 等^[52]比较了通过 EPD 和 CVD 技术制得的铜金属(Cu)的石墨烯防腐涂层的电化学性能。结果表明,基于 CVD 制备的石墨烯涂层对基材的粘附力高于 EPD 制备的涂层。采用 Tafel 分析和电化学阻抗谱技术在浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中研究了涂层的电化学行为,基于 CVD 制备的石墨烯涂层比 EPD 制备得到的涂层表现更好,并且腐蚀速率比裸铜降低了一个数量级。石墨烯涂层的电化学行为的对比研究清楚地表明,通过 CVD 的石墨烯涂层优于 EPD 的涂层。

(2)通过石墨烯或石墨烯衍生物与聚合物复合,直接涂覆于金属基材表面制备复合防腐涂层。Shuan Liu 等^[53]将分散剂聚丙烯酸钠、防沉剂气相二氧化硅以及石墨烯超声制得分散液,与水性环氧树脂共混,制得复合防腐涂料,结果表明添加 0.5% 的石墨烯,防腐效率可增至 99.7%。Pooneh Haghdadeh 等^[54]用 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯(TEPIC)反应前体进行氧化石墨烯的官能化,以多异氰酸酯作为固化剂,将改性的氧化石墨烯(fGO)分散于丙烯酸树脂(PU)中,通过涂覆制备出 $70 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$ 的 PU/fGO 复合防腐涂层,通过电化学测试,在 10 mHz 下,PU 涂层的阻抗值在 14 天内由 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$,而 PU/fGO 复合防腐涂层的阻抗值几乎保持在 $9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 不变,表明 PU 涂层防腐性能随着时间推移会变弱,涂层与金属基底表面的附着力降低,阻碍腐蚀介质扩散的能力减弱,而 PU/fGO 复合防腐涂层对腐蚀介质的阻碍作用并未随着时间的延长而减弱,说明具有疏水性性能的 fGO 具有阻碍腐蚀介质渗透路径的作用。Rui Ding 等^[55]通过将石墨烯加入富含锌粉的环氧树脂中,制备石墨烯/富锌水性环氧树脂防腐涂料,将其涂覆于 Q235 钢表面得到复合防腐涂层。采用电化学阻抗谱对涂层的电化学性能进行了详细的分析,并给出了石墨烯作用于富锌涂层的作用机理。防腐过程主要分为初始屏蔽,波动,阴极保护,屏蔽和失效五个阶段。在前两个阶段中,涂层发生腐蚀性介质的初始渗透和锌颗粒的活化,在阴极保护阶段,进行锌粉的阳极牺牲反应。在屏蔽和失效阶段,钢材开始腐蚀,而石墨烯的加入改善了锌粒之间以及锌、铁之间的电子传输路径,提高锌的利用率,增强防腐性能。

5 石墨烯制备防腐涂料的影响因素

目前国内的石墨烯存在产能过剩问题,中国大约有 250 家石墨烯生产企业,占全球石墨烯生产企业总数的 57%,且规模仍在逐年增长。虽然石墨烯在金属防腐领域的研究中已取得巨大的进展,但是仍有以下关键因素仍会制约石墨烯在涂料制备中的应用。

5.1 石墨烯在溶液中的分散性

石墨烯的均匀分散有助于提升复合涂层的防腐性能。分散方法主要包括未经改性的简单机械分散、未经改性的有机萃取转移分散、功能化改性分散。对于石墨烯或还原的氧化石墨烯而言,未经改性的简单机械分散效果不理想,由于其没有活性基团,与树脂的相容性较差。根据相似相溶原理,氧化石墨烯表面因存在氧化基团如羧基、环氧基等,与含有相同基团的树脂具有一定的相容性。K. C. Chang 等^[56]研究了热还原的氧化石墨烯(TRGs)的羧基含量对制备的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/TRG 复合材料(PTC)涂层的抗腐蚀性性能的影响,结果表明含有较高含量羧基的 TRG 制备的 PTC 涂层具有更强的抗腐蚀性性能。TRG 的羧基含量越高,其在 PMMA 中的分散性越好。未经改性的有机萃取转移分散利用相似相溶原理将水中的石墨烯通过萃取和蒸发转移至树脂中,在转移过程中,相转移催化剂的种类、固化剂等均会影响石墨烯在树脂中的分散效果^[57-58]。未经改性的简单机械分散适用于大规模工业生产,但是耗费时间长、分散性不稳定,而有机相萃取转移分散提高了分散稳定性,降低了时间成本,但是萃取过程产生水相废液处理等环境问题。功能化改性分散法则是将某些官能团接枝到氧化石墨烯表面的活性位点并形成共价键,从而改善石墨烯的分散性。有机小分子硅烷偶联剂的 Si-OH 键与氧化石墨烯表面的羟基、羧基共价键和得以改善氧化石墨烯与环氧树脂的相容性^[59],有机聚合物基团也可用于改善石墨烯的分散性,在用 3-氨基苯磺酸磺化后,磺化苯胺三聚体接枝在氧化石墨烯的表面,磺化改性石墨烯更容易分散在环氧树脂中^[60]。良好的分散性有助于增强有机防腐涂层的结合力,Cheng Chen 等^[61]采用聚 2-丁基苯胺(P2BA)功能化改性石墨烯(G)制备 P2BA-G/环氧树脂复合涂层,并进行防腐、耐磨性能测试分析。在磨损试验中,使用摩擦计测量摩擦系数,摩擦系数及磨损率的变化如图 4 所示,纯环氧树脂作为对照样品,仅添加 0.5% (质量分数,下同)的 P2BA 对涂层的摩擦系数几乎没有影响,当添加 0.5% 的 P2BA 功能化改性 0.5% 的石墨烯时,复合涂层的摩擦系数明显降低,耐磨性能增强。P2BA-G/环氧树脂复合涂层的磨损率降低的原因有:首先,分散良好的石墨烯提高了复合涂层的硬度;其次,在磨损过程中,在摩

擦轨迹中形成了石墨烯转移层;最后,与纯环氧树脂涂层相比,石墨烯的加入增强了复合涂层的导热性。在界面处产生的摩擦热被迅速传递转移散发,温度降低较快,因此耐磨性增强。表面粗糙度通过 3D 激光扫描显微镜测试,如图所示,图 5(a) 中环氧树脂涂层磨损痕迹宽度最宽、深度最大。由于 P2BA 的刚性纤维结构,添加 P2BA 时复合涂层的磨损宽度和深度均减小,如图 5(b) 所示。P2BA-G/环氧树脂复合涂层的磨损痕迹更窄且更浅,如图 5(c)、(d) 所示,进一步证实了石墨烯改善了环氧树脂涂层的耐磨性。此外,接枝一些腐蚀抑制官能团,因具有氧化还原催化作用,可促进金属表面形成致密的钝化膜或腐蚀抑制剂吸附膜,使得涂层局部损伤能够自动修复^[62-64]。

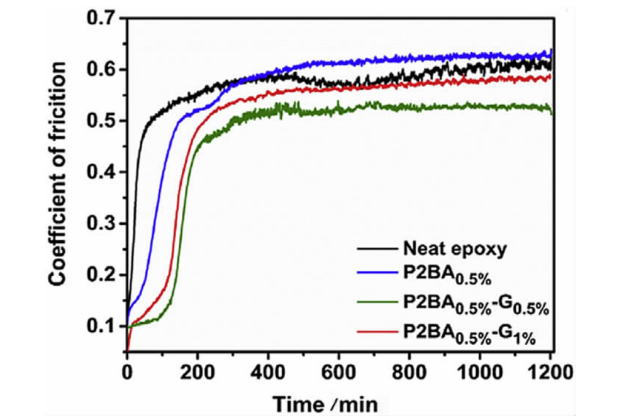


图 4 不同样品的平均摩擦系数曲线图^[61]
Fig. 4 Average friction coefficient curve for different samples^[61]

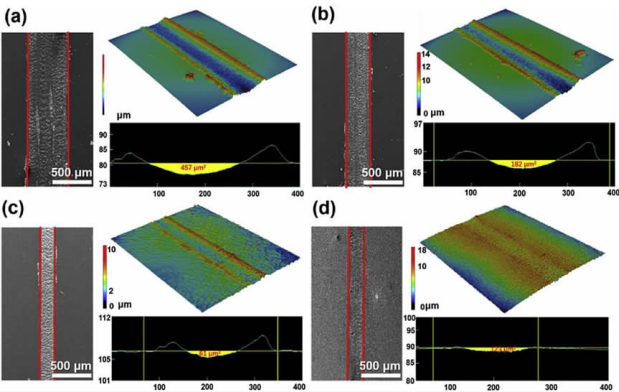


图 5 样品磨损痕迹的显微照片^[61]: (a) 纯环氧树脂, (b) P2BA0.5%, (c) P2BA0.5% - G0.5% 和 (d) P2BA0.5% - G0.5%
Fig. 5 Wear marks photomicrograph of pure epoxy resin: (a) P2BA0.5% (b) P2BA0.5% - G0.5% (c) and P2BA0.5% - G0.5% sample (d)^[61]

5.2 石墨烯的取向有序度

石墨烯的均匀分散能够提升腐蚀介质的抗渗透性,阻碍腐蚀过程,但是石墨烯的取向对阻碍腐蚀过程也至关重要。若石墨烯片层均垂直于基底表面分布,则基本无阻碍腐蚀介质的渗透路径的作用,当石墨烯

片层平行于基底表面有序分布时,其对腐蚀介质的阻碍作用最大,因此石墨烯的取向分布是在均匀分散的基础上进一步提高防腐性能的方法。石墨烯的取向有序度的研究主要包括电场诱导取向以及磁场诱导取向^[65]。电场诱导石墨烯的取向在计算材料科学的理论观点中是可行的,分子动力学模拟结果表明,水中不带电的石墨烯片在直流电场作用下表现出定向行为,即石墨烯片趋向平行于电场的方向,并且随着电场强度的增加,其方向性趋向加强。石墨烯聚合物在直流电场中也表现出定向行为^[66]。磁场诱导石墨烯的取向,磁性石墨烯在均匀磁场中的取向如图 6 所示,根据自旋极化的密度泛函理论,通过半加氢法可制备出具有稳定磁性的石墨烯,既保持了石墨结构的完整性,又具备均匀分布的磁性^[67]。

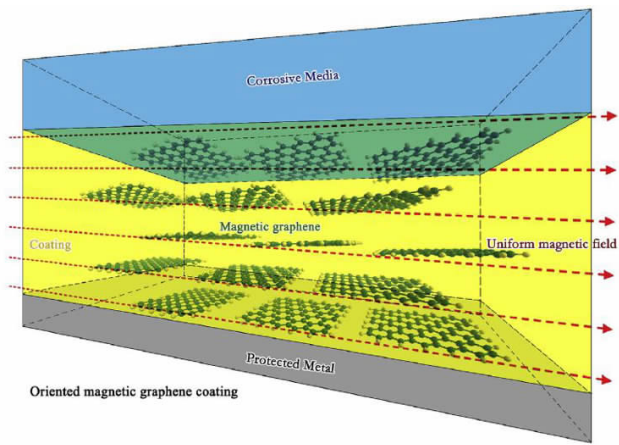


图 6 磁性石墨烯在均匀磁场中的取向^[65]
Fig. 6 Orientation of magnetic graphene in uniform magnetic field^[65]

5.3 石墨烯的添加量

Pourhashem S 等^[68]探究了氧化石墨烯的添加量对环氧-氧化石墨烯纳米复合涂层的防腐性能的影响。采用 Hummer's 法制备了氧化石墨烯,分散制成悬浮液,加入环氧树脂或聚酰胺硬化剂制得环氧-氧化石墨烯纳米复合涂层,当石墨烯的质量分数为 0.1% 时,复合涂层致密性增加,涂料中的微孔数量减少,防腐蚀性能更好,当氧化石墨烯的量增加至 0.3% 和 0.5% 时,氧化石墨烯在发生团聚,反而降低复合涂层的防腐效果。Pourhashem S 等^[69]后续又通过 APTES 硅烷偶联剂接枝于 GO 纳米片上制备 A-GO/环氧树脂复合涂层,比较了环氧树脂涂层、不同掺入量的 GO/环氧树脂复合涂层以及 A-GO/环氧树脂复合涂层(GO 或 A-GO 掺入量分别为 0.05%、0.1%、0.3%、0.5%)的防腐性能,通过电化学测试以及盐雾试验,结果表明,A-GO 掺入量为 0.1% 的 A-GO/环氧树脂复合涂层表现出最佳防腐蚀性能。当 GO 或 A-GO 纳米片材增加到聚合物基体中的量大于 0.1% 时,超过石墨烯

纳米片的临界浓度,继续增加则会发生团聚,导致涂层形成裂纹和缺陷,降低防腐性能^[70-71]。

5.4 GO 的尺寸大小

GO 的尺寸大小也可能影响防腐涂层的抗腐蚀性,不同长径比的 GO 会影响腐蚀介质的扩散路径的长度,从而延长腐蚀时间。Jiang 等^[72]探究了不同尺寸的 GO 对环氧复合防腐涂层的抗腐蚀效果,根据 X 射线衍射技术和拉曼光谱分析,通过剥离得到的石墨烯样品 GO - a、GO - b 和 GO - c 片层大小依次为 1.03 μm²、0.45 μm²、0.27 μm²。将不同大小的 GO 与水性环氧树脂复合制备出 GO /EP 复合防腐涂料,采用拉曼光谱分析、电化学测量和扫描振动电极技术研究了不同长宽比的 GO 在复合涂层中的分散和防腐性能。结果表明,具有较大尺寸的 GO 在复合涂层中具有更高的防腐性能。纯环氧树脂涂层、GO - a/EP 复合防腐涂层和 GO - c/EP 复合防腐涂层的腐蚀机理如图 7 所示。首先,大尺寸的 GO 纳米片可以更加充分地堵塞涂层的裂纹、微孔等形式的腐蚀介质通道;其次,GO 的尺寸越大,腐蚀介质向碳钢基底的扩散路径更为曲折,腐蚀效率越低,此外,聚合物基体、固化剂等的黏度、质量、混入顺序^[73]等均会影响石墨烯防腐涂层的力学性能以及防腐性能。

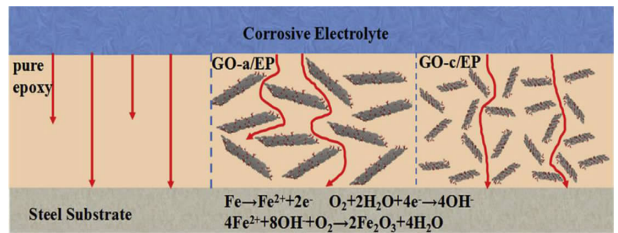


图 7 纯环氧树脂涂层、GO - a / EP 复合涂层和 GO - c / EP 复合涂层的防腐机理对比^[72]
Fig. 7 Schematic of corrosion protection mechanism for pure coating and GO - a/EP composite coatings and GO - a / EP composite coatings^[72]

6 石墨烯防腐涂料的防腐机理

电化学腐蚀是最为常见的一种腐蚀。腐蚀过程中形成了腐蚀电池,产生了腐蚀电流,所以金属腐蚀实际上是一个短路的原电池反应,金属作为阳极失去电子,电解液作为阴极得到电子,整个过程的氧化还原反应分别列属于阳极和阴极反应,是金属腐蚀的主要类型。

6.1 片层阻隔效应

石墨烯具有良好的疏水性能,能够阻隔环境中的水、氧气、氯离子等的渗透,同时,均匀分散且取向平行于基底表面的石墨烯防腐涂层能够形成迷宫阻隔屏障,阻碍腐蚀介质的渗透路径,阻断原电池形成的通路,延缓基底的腐蚀速率,石墨烯的片层阻隔效应如图

8 所示^[29],^[74-75]。

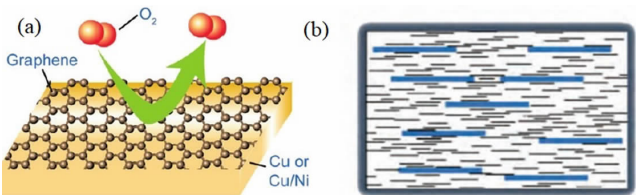


图 8 石墨烯的片层阻隔效应示意图^[74-75]
Fig. 8 Schematic diagram of the barrier effect of graphene. (a) shielding of single layer graphene; (b) grapheme anticorrosive polymer coating^[74-75]

6.2 耐磨作用

石墨烯具有良好的力学性能,普通的树脂涂层抵御划痕的能力较差,石墨烯的掺入使得复合涂层具有优异的弹性和抵抗变形的能力,增强了复合涂层的硬度,在磨损过程中,石墨烯形成了滑移层且摩擦热被迅速转移散发,因此增强了涂层的耐磨性,石墨烯/树脂复合涂层可持久避免涂层出现局部破损,延长涂层的使用寿命。

6.3 导电效应

石墨烯的导电效应如图 9 所示,当防腐涂层出现局部破损时,由于石墨烯的引入赋予涂层优良的导电性,可将阳极反应的电子传输至涂料表面使得阴极反应在涂层表面发生,因此阴极反应生成的 OH⁻ 与阳极反应生成的 Fe³⁺ 不能接触反应,随着 Fe³⁺ 的累积,阳极反应将受到抑制,从而达到抑制腐蚀的效果^[29]。

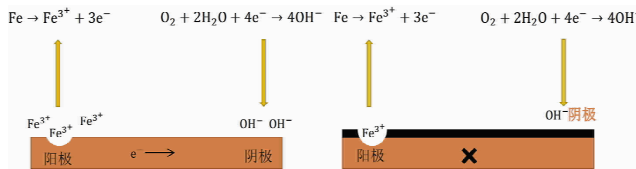


图 9 石墨烯的导电机理^[29]
Fig. 9 Conductivity mechanism of graphene^[29]

6.4 阴极保护作用

通过添加锌粉或铝粉在防腐涂料中,使活性锌(铝)作为腐蚀反应的阳极,保护作为阴极的金属基体,但是锌粉的使用量非常高才能达到预期效果,但是大量的锌存在会增大涂层孔隙率,降低防腐效果,通过掺入导电石墨烯,使其作为涂层中锌颗粒的导电桥梁,提升锌的利用率,促进牺牲阳极的电化学反应的进行^[76-78],但是也有研究表明当石墨烯取向平行于金属基底表面时,虽然能增强屏障阻隔作用,但是石墨烯对活性锌的有效传输作用减弱,削弱了锌对金属基体的保护作用^[79],磁性石墨烯对富锌涂层中锌的活化机理如图 10 所示。

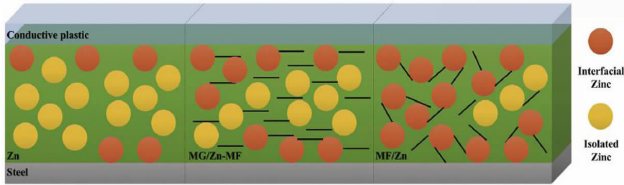


图 10 取向 (MG / Zn - MF) 和未取向 (MF / Zn) 磁性石墨烯影响富锌涂层中锌类型的机理示意图^[79]

Fig. 10 Schematic diagram of the mechanism by which oriented (MG/Zn - MF) and unoriented (MF/Zn) magnetic graphene affecting the type of zinc in zinc - rich coatings^[79]

展望

石墨烯行业的发展受到制约主要表现在其制备工艺上,工艺简单操作方便的制备方法却不能批量产出合格率较高的石墨烯产品,工艺精细、可批量产出合格产品却因高昂的投入成本而受阻,因此能够优化制备工艺、节约成本是石墨烯产业化的关键。石墨烯改性防腐涂料的性能主要受石墨烯在聚合物中的均匀分散以及分布取向等影响,而对于这些问题的研究仅仅停留在理论上,实际应用仍有困难,此类问题的解决是制备优良的石墨烯/聚合物复合防腐材料的关键。通过现有的测试技术,可以检测出防腐涂料的力学性能、电化学性能、防腐性能等的优劣,但是却不能分析石墨烯的加入提升防腐涂料的性能的最本质机理,因此对石墨烯在防腐涂料中的作用机理仍然需要进行透彻的分析和论证。

参考文献:

- [1] SHENG Q, SILVEIRA K C D, TIAN W, et al. Simultaneous hydrate and corrosion inhibition with modified poly (vinyl caprolactam) polymers [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31: 6724.
- [2] 赵洪涛,陆卫中,李京,等. 无溶剂环氧防腐涂层在模拟海水冲刷条件下的电化学行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(4): 295 - 305.
- [3] 彭欣,李海晏,孔祥峰,等. 纳米复合带锈涂装船用环氧防腐底涂料制备研究[J]. *新型建筑材料*, 2016, 43(3): 33 - 35.
- [4] 袁晓艳,程原,李婧. 无溶剂环氧重防腐涂料的研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2014, 1(4): 1 - 3.
- [5] CHEN C, QIU S, CUI M. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene[J]. *Carbon*, 2016, 114: 356 - 366.
- [6] LLI, S RYU, MR TOMASIK, et al. Graphene oxidation: thickness dependent etching and strong chemical doping[J]. *Nano Letters*, 2008, 8: 1965 - 1970.
- [7] Y. S. DEDKOV, M. FONIN, CLAUBSCHAT, et al. A possible source of spin - polarized electrons: the inert graphene/Ni(III) system[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 92(5): 166402 - 166405.
- [8] 赵书华,陈玉,王树立,等. 石墨烯防腐涂料研究进展[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2017, 29(2): 23.
- [9] JIAN L, JI H W, SHAO G W, et al. Research Progress in Graphene for Anticorrosive Coatings [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(11): 69.
- [10] 钟雨嘉,朱宏伟. 石墨烯的结构、性能及潜在应用[J]. *物理*, 2018, 47(11): 704 - 714.

- [11] 朱科. 丙烯酸酯-环氧树脂核壳乳液及石墨烯复合涂料的制备与防腐性能研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2018.
- [12] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. *Nature*, 2007, 446(7131): 60 - 63.
- [13] XU K, CAO P, HEATH J R. Scanning tunneling microscopy characterization of the electrical properties of wrinkles in exfoliated graphene monolayers[J]. *Nano Letters*, 2012, 9(12): 4446 - 4451.
- [14] LI X, WANG X, ZHANG L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. *Science*, 2008, 319(5867): 1229 - 1232.
- [15] RAFIEE M A. Graphene - based composite materials [J]. *Nature*, 2011, 442(2): 282 - 6.
- [16] MAGDA, GÁBOR ZSOLT, JIN X, et al. Room - temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons [J]. *Nature*, 2014, 514(7524): 608 - 611.
- [17] WANG Y, HUANG Y, SONG Y, et al. Room temperature ferromagnetism of graphene[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 220 - 224.
- [18] HUANG P Y, RUIZ - VARGAS C S, VAN D Z A M, et al. Grains and grain boundaries in single - layer graphene atomic patchwork quilts[J]. *Nature*, 2011, 469(7330): 389 - 392.
- [19] TSEN A W, BROWN L, LEVENDORF M P, et al. Tailoring Electrical Transport Across Grain Boundaries in Polycrystalline Graphene[J]. *Science*, 2012, 336(6085): 1143.
- [20] HASHIMOTO A, SUENAGA K, GLOTER A, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature [J]*. *Nature*, 2004, 430(7002): 870 - 873.
- [21] WARNER J H, MARGINE E R, MUKAI M, et al. Dislocation - driven deformations in graphene[J]. *Science*, 2012, 337(6091): 209 - 212.
- [22] BUTZ B, DOLLE C, NIEKIEL F, et al. Dislocations in bilayer graphene[J]. *Nature*, 2014, 505(7484): 533 - 7.
- [23] CAO Y, FATEMI V, FANG S, et al. Unconventional superconductivity in magic - angle graphene superlattices [J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43 - 50.
- [24] CHEN J H, JANG C, XIAO S D, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(3): 206 - 209.
- [25] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single - layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 - 907.
- [26] LEE C, WEI X, KYRISAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385 - 388.
- [27] NOVOSELOV KS, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 - 669.
- [28] 唐多昌,李晓红,袁春华,等. 机械剥离法制备高质量石墨烯的初步研究[J]. *西南科技大学学报*, 2010, 25(3): 16 - 18, 59.
- [29] 李爽,张双红,杨波,等. 石墨烯防腐涂料研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 31(4).
- [30] 李强. 石墨烯基防腐涂料的研究进展[J]. *上海化工*, 2019(7): 32 - 36.
- [31] DENG S, QI X D, ZHU Y L, et al. A facile way to large - scale production of few - layered graphene via, planetary ball mill[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(10): 1270 - 1280.
- [32] GUNASEKARAN R, KALIDOSS J, DAS S K, et al. Shear - force - dominated dual - drive planetary ball milling for scalable production of graphene and its electro - catalytic application with Pd nanostructures

- [J]. Rsc Advances, 2016, 6(24): 20067–20073.
- [33] HUMMERS WS, OFFEMAN R E. Preparation of graphite oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339–1339.
- [34] STANKOVICH S, DIKIN DA, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558–1565.
- [35] MCALLISTER MJ, LI J L, ADAMSON D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(18): 4396–4404.
- [36] PAREDES J I, VILLAR-RODILS, MARTINEZALONSO A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10560–10564.
- [37] 杨晓丽, 孟军华. 化学气相沉积法可控制备石墨烯薄膜和单晶畴[J]. 微纳电子技术, 2018, 55(1): 63–68.
- [38] LI X S, CAI W W, AN J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312–1314.
- [39] GAO L B, REN W C, XU H L, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum[J]. Nature Communications, 2012, 3(2): 6991–6997.
- [40] SIFT, ZHANG X W, LIU X, et al. Effects of ambient conditions on the quality of graphene synthesized by chemical vapor deposition[J]. Vacuum, 2012, 86(12): 1867–1870.
- [41] GENG D C, WU B, GUO Y L, et al. Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(21): 7992–7996.
- [42] HAO Y F, BHARATHI M S, WANG L, et al. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper[J]. Science, 2013, 342(6159): 720–723.
- [43] XU X Z, ZANG Z H, QIU L, et al. Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply[J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(11): 930–935.
- [44] SNEHA D, SUNNY R, BHATTACHARYYA A R, et al. Factors affecting barrier performance of composite anti-corrosion coatings prepared by using electrochemically exfoliated few-layer graphene as filler[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 155: 1–10.
- [45] PARVEZ K, WU ZS, LI R, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136: 6083–91.
- [46] I WLASNY, P DABROWSKI, M ROGALA, et al. Role of graphene defects in corrosion of graphene-coated Cu(III) surface[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(11): 111601–111605.
- [47] FENG Y, CAMILLI L, WANG T, et al. Complete long-term corrosion protection with chemical vapor deposited graphene[J]. Carbon, 2018, 132: 78–84.
- [48] LIU S, PAN T J, WANG R F, et al. Anti-corrosion and conductivity of the electrodeposited graphene/polypyrrole composite coating for metallic bipolar plates[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105237.
- [49] CHEN J, LI C, CAO W, et al. Conductive and high anticorrosive rGO-modified copper foil prepared by electrocoagulation and chemical reduction[J]. Ionics, 2019, 25(6): 2935–2944.
- [50] QUEZADA-RENTERÍA, J. A, CHÁZARO-RUIZ, et al. Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) films onto carbon steel by cathodic electrophoretic deposition: Anticorrosive coating[J]. Carbon, 2017, 122: 266–275.
- [51] ZHOU M, WANG Y, ZHAI Y, et al. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films[J]. Chem. A Eur. J, 2009, 15: 6116–6120.
- [52] MOHSIN ALI RAZA, ASAD ALIA, FAIZAN ALI GHOURIA, et al. Electrochemical behavior of graphene coatings deposited on copper metal by electrophoretic deposition and chemical vapor deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 332: 112–119.
- [53] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion Resistance of Graphene-Reinforced Waterborne Epoxy Coatings[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(5): 425–431.
- [54] POONEH HAGHDADEH, MEHDI GHAFARI, BAHRAM RAMEZANZADEH, et al. Polyurethane coatings reinforced with 3-(triethoxysilyl) propyl isocyanate functionalized graphene oxide nanosheets: Mechanical and anti-corrosion properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105, 243.
- [55] DING R, ZHENG Y, YU H, et al. Study of water permeation dynamics and anti-corrosion mechanism of graphene/zinc coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 481–495.
- [56] CHANG K C, JI W F, LI C W, et al. The effect of varying carboxylic group content in reduced graphene oxides on the anticorrosive properties of PMMA/graphene composites[J]. Express Polym. Lett, 2014, 8: 908–919.
- [57] YANG H, SHAN C, LI F, et al. Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nanocomposites from graphene oxide sheets through two-phase extraction[J]. Mater. Chem, 2009, 19: 8856–8860.
- [58] TANG X, ZHOU Y, PENG M. Green preparation of epoxy/graphene oxide nanocomposites using a glycidylamine epoxy resin as the surface modifier and phase transfer agent of graphene oxide[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 8: 1854–1866.
- [59] XIA W, XUE H, WANG J, et al. Functionalized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites[J]. Carbon, 2016, 101: 315–323.
- [60] LU H, ZHANG S, LI W, et al. Synthesis of graphene oxide-based sulfonated oligo anilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution[J]. ACS Appl. Mater Interfaces, 2014, 6: 4034–4043.
- [61] CHENG C, QIU S, CUI M, et al. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene[J]. Carbon, 2017, 114: 356–366.
- [62] WEI Y, WANG J, JIA X, et al. Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel[J]. Polymer, 1995, 36(23): 4535–4537.
- [63] WEI Y, YANG C, DING T. ChemInform Abstract: A One-Step Method to Synthesize N,N'-Bis(4'-aminophenyl)-1,4-quinonediimine and Its Derivatives[J]. Cheminform, 2010, 27(22): 731–734.
- [64] HSIU-YING HUANG, TSAO-CHENG HUANG, TZU-CHUN YEH, et al. Advanced anticorrosive materials prepared from amine-capped aniline trimer-based electroactive polyimide-clay nanocomposite materials with synergistic effects of redox catalytic capability and gas barrier properties[J]. Polymer, 2011, 52(11): 2391–2400.
- [65] DING R, CHEN S, LV J, et al. Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 611–635.
- [66] DONG R Y, CAO P, CAO G X, et al. DC electric field induced orientation of a graphene in water, Acta Phys. Sin, 2017, 66: 218–225.
- [67] ZHOU J, WANG Q, SUN Q, et al. Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet[J]. Nano Lett, 2009, 9: 3867.
- [68] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A, et al. Exploring corrosion

protection properties of solvent based epoxy – graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel[J]. Corrosion Science, 2017,115: 78 – 92.

[69] POURHASHEM S, RASHIDI A, VAEZI M R, et al. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino – silane functionalized graphene oxide [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 317: 1 – 9.

[70] GONG L X, PEI Y B, HAN Q Y, et al. Polymer grafted reduced graphene oxide sheets for improving stress transfer in polymer composites, Compos. Sci. Technol, 2016,134: 144 – 152.

[71] TANG L C, WAN Y J, YAN D, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, Carbon, 2013, 60: 16 – 27.

[72] JIANG F W, ZHAO W J, WU Y M, et al. Anti – corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios[J]. Progress in Organic Coatings, 2019,127: 70 – 79.

[73] S. POURHASHEM, M. R. VAEZI, A. RASHIDI, et al. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy – graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel [J]. Corros. Sci, 2016, 115: 78 – 92.

[74] CHEN S S, BROWN L, LEVENDORF M, et al. Oxidation resistance of graphene – coated Cu and Cu/Ni alloy [J]. ACS Nano, 2011, 5: 1321.

[75] CHI J H, CHEN S, CHEN X F, et al. Research progress and application of graphene anticorrosive coatings [J]. Equip Environ Eng,2018, 15(5): 56.

[76] FAYYAD E M, SADASIVUNI K K, PONNAMMA D, et al. Oleic acid – grafted chitosan/graphene oxide composite coating for corrosion protection of carbon steel[J]. Carbohydrate Polymers, 2016,151: 871 – 878.

[77] DING R, ZHENG Y, YU H, et al. Study of water permeation dynamics and anti – corrosion mechanism of graphene/zinc coatings, J. Alloy. Comp, 2018, 748: 81 – 495.

[78] DING R, WANG X, JIANG J, et al. Study on evolution of coating state and role of graphene in graphene – modified low – zinc waterborne epoxy anticorrosion coating by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26: 3319 – 3335.

[79] DING R, CHEN S, ZHOU N, et al. The diffusion – dynamical and electrochemical effect mechanism of magnetic graphene oriented arrangement on zinc – rich coatings and the electrodynamic and quantum mechanics mechanism of electron conduction in zinc – rich graphene coatings[J]. J. Alloy. Comp, 2019, 784: 756 – 768.

Application Progress on Graphene Modified Anti – corrosion Coatings

LIU Qiuping^{1,2}, ZHANG Lingyan^{1,2}, QIU Yangshuai^{1,2}, WANG Jing^{1,2}, ZHOU Yanhong^{1,2}

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;
2. Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, Hubei, China;

Abstract: In this paper, structure, properties and common preparation methods of the graphene were briefly introduced. The preparation methods and influencing factors of graphene modified anti – corrosion coatings were summarized. Meanwhile, an overview of the anti – corrosion mechanism of graphene modified anti – corrosion coatings was provided. Finally, the bottleneck problem of the future development of graphene anticorrosive coatings was raised.

Key words: graphene; anticorrosive coatings; characterization test; antiseptic mechanism

引用格式:刘秋萍,张凌燕,邱杨率,王靖,周严洪. 石墨烯在防腐涂料中的应用进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):153 – 160.
Liu QP, Zhang LY, Qiu YS, Wang J and Zhou YH. Application progress on graphene modified anti – corrosion coatings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 153 – 160.