

Study on the Application of Grapheme in the Field of Anti-Corrosive Coatings

Liang Li, Jingyi Cao, Dongming Sun

Naval Coatings Analysis and Test Center, Beijing

Email: llynbt@qq.com

Received: Dec. 29th, 2017; accepted: Jan. 11th, 2018; published: Jan. 18th, 2018

Abstract

The main type of metal failure is corrosion. The special lamellar structure of grapheme is beneficial to improve the corrosion resistance of anti-corrosive coatings and decrease corrosion loss. This paper introduces the preparation principle, domestic and foreign research status and the main gap of graphene in the field of anti-corrosive coatings and prospects the future development trend of graphene anti-corrosive coatings.

Keywords

Graphene, Corrosion, Anti-Corrosive Coating

石墨烯在防腐涂料领域的应用研究

李 亮, 曹京宜, 孙东明

海军涂料分析检测中心, 北京

Email: llynbt@qq.com

收稿日期: 2017年12月29日; 录用日期: 2018年1月11日; 发布日期: 2018年1月18日

摘 要

腐蚀是金属失效的主要形式, 石墨烯的特殊片层状结构有利于提高防腐涂料的防腐蚀性能, 降低腐蚀损失。本文从石墨烯的制备原理、国内外研究现状和主要差距等方面, 介绍了石墨烯在防腐涂料领域的研究现状, 并展望了石墨烯防腐涂料的未来发展趋势。

关键词

石墨烯, 腐蚀, 防腐涂料

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自石墨烯被认为有望成为继硅之后的新一代革命性材料开始, 国内外对石墨烯及其下游产品的研究不断升温, 其优异的力学性能及化学惰性使其在防腐涂料、材料领域引起了广泛关注。石墨烯作为关键材料在涂层中能起到物理隔绝作用, 阻碍海水、腐蚀性离子等向金属基材渗透, 形成大面积保护层, 与树脂紧密结合在很大程度上提高涂层的机械性能, 其特殊的物理结构与表面特性可以大大提升涂料的防腐性能[1]。

2. 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备目前主要有机械法[2]、沉积法和氧化还原[3]法等。

机械法即使用较高的剪切外力剥离石墨片层, 破坏层间 π 键, 直接得到石墨烯, 这种方法对石墨的剥离通常不完全, 得到的石墨片层较多, 通常高于 10 层, 性能不稳定。

沉积法是使用不同碳源在 Ni 等基板表面沉积或在 SiC 表面外延生长石墨烯, 制备的石墨烯结构完整缺陷少, 性能表现优异。

氧化还原法是先利用强氧化剂迫使石墨氧化膨胀, 层间距加大 π 键断裂, 同时多种官能团留在在石墨片层表面, 再通过强还原剂将官能团去除, 使氧化的石墨片层还原到石墨烯状态, 这一过程大多在溶液中进行, 不需要真空等苛刻的制备环境和设备条件, 是一种得到广泛应用的石墨烯生产手段。

3. 石墨烯的防腐应用方式

石墨烯防腐应用方式大致分为两类。

一是通过化学气相沉积[4] [5] (CVD)、电化学沉积、化学液相沉积[6] [7] (CBD)等方法直接将不同层数的石墨烯沉积或生长于被保护基材表面, 这种超薄的涂层材料表现出了不俗的防腐性能, 但制备方法成本高、工艺复杂, 很难实现产业化。

二是将石墨烯添加到传统的有机防护涂层中, 将石墨烯紧密排列在固化的涂层中, 形成对介质屏蔽的“迷宫效应”, 极大的延长水、氧气等腐蚀介质到达金属基材的路径, 提高涂层的防腐能力, 这是目前比较常用的技术手段, 具有简单、高效、成本低的优点。

4. 国内外研究现状

4.1. 国外现状

自 2010 年开始, 石墨烯科学技术已上升为国家发展战略, 其在电子、光学、磁学、生物学、传感器、储能、催化等领域表现出独特的功能和作用, 中、美、英、日、欧盟等国家和地区陆续投入巨资发展石墨烯材料, 围绕石墨烯的工业化制备以及在涂料领域的应用, 国外涂料科技人员进行了探索和创新, 取

得了一定的研究成果。

Vincenzo 等[8]用 APTES 对石墨烯表面进行改性,使得石墨烯填料与环氧树脂间形成化学键结合,保证了石墨烯的优异性能得到充分的发挥,制备出了防腐蚀性能优异的石墨烯防腐蚀涂料。

Mohammadi 等[9]将石墨纳米片添加到环氧树脂中制备了防腐涂料,并探究了其电化学行为和耐蚀性能。研究表明,添加 0.5% 石墨纳米片涂料的耐蚀性能最好,提高了涂料的物理屏蔽作用,同时增强了涂料附着力。

Chang Kungchin 等通过热酰亚胺化反应制备了石墨烯/聚酰亚胺涂料,探究了涂层的耐蚀性能和气体渗透性能。结果表明,添加 1% 石墨烯的聚酰亚胺复合涂层的耐蚀保护效率由 81.98% 提高到 98.79%,氧气的渗透率降低了 29%。

Krishnamoorthy 等[10]将氧化石墨烯加入醇酸树脂,制备了一种新型的氧化石墨烯纳米涂料。将这种复合物涂料进行酸性溶液浸泡试验、电化学测试和抗菌性能测试。结果表明,氧化石墨烯纳米涂料表现出良好的耐酸腐蚀能力,能够明显抑制大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌的生长。

Ramezanzadeh 等[11]制备了氧化石墨烯聚氨酯涂层,通过 X-射线光电子能谱和 X-射线衍射研究了该涂层中氧化石墨烯与树脂的相互作用,发现氧化石墨烯能在聚氨酯涂层中均匀分散,聚异氰酸酯与氧化石墨烯通过形成化学键形成了紧密的结合。将 0.1 wt% 的氧化石墨烯加入聚氨酯涂层中能够在很大程度上提高涂层对水和 Cl⁻ 的阻隔能力。

Li 等[12]用钛酸酯偶联剂对石墨烯进行改性,使其在聚氨酯涂层中均匀分散。结果表明,当石墨烯含量达到 0.4% 时,石墨烯可以平行于金属基底表面以层状结构保护基底,减少腐蚀介质的渗入,提高水性聚氨酯涂层的防腐能力。

Chang K. C. 等[13]制备了一种在室温固化的超疏水石墨烯/环氧树脂涂料,首先将石墨烯添加到环氧涂料涂覆在钢的表面,再将超疏水的模板压覆在涂料表面,室温固化后去除模板,得到超疏水的涂料。通过 TEM 观察石墨烯在涂料的分散性较好,没有形成团聚,说明经过热还原得到的石墨烯上少量的含氧基团能够有效地提高其分散性。分子气障测试表明,添加 1 wt% 石墨烯的涂料的透过率降低了 60%,说明片层状的石墨烯增加了分子扩散路径的曲折度,起到了良好的物理阻隔作用。极化曲线测试结果显示,相对于纯环氧涂料,添加石墨烯的涂料保护能力显著增强,腐蚀电流密度降低了约 10 倍。Chang K. C. 等[14]还制备了具有协同作用的超疏水石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯涂料,结果同样表明,添加了石墨烯的涂料自腐蚀电位明显正移,涂料的保护能力得到显著改善。

Somayeh 等[15]将石墨烯的表面官能化,提高了其与环氧树脂的相容性,进而制备了均匀的环氧树脂/石墨烯复合涂层,通过电化学分析和 X-射线荧光光谱的方法研究石墨烯防腐蚀机理,发现这种复合涂层能够在碳钢的表面形成一层钝化层防止碳钢的腐蚀。

Pu 等[16]用 CVD 法在 SUS304 不锈钢和镀镍不锈钢 Ni/SUS304 基体上生长石墨烯薄膜,表面完全覆盖石墨烯涂层的 SUS304 不锈钢金属表现出优良的耐蚀性,其腐蚀电流仅为裸的 Ni/SUS304 不锈钢的 1/50 左右。Prasai 等[17]发现,通过 CVD 法将多层石墨烯覆盖在金属镍表面,其腐蚀速度比裸镍的腐蚀速度慢 20 倍。

Patricia 等[18]将石墨烯作为填料混入环氧-聚酯-聚硅氧烷-聚脲的树脂中制备了复合涂层,通过直流极化法(DCP)和电化学阻抗谱法(EIS)对石墨烯防腐蚀机理进行了研究,发现石墨烯能够限制涂层内树脂的分子链的运动能力,降低了涂层的可渗透性,提高了石墨烯的防腐蚀性能。

Miskovic-Stankovic 等[19]人利用化学气相沉积的方法在铜表面制备了石墨烯涂层,并通过一种转换技术将多层的石墨烯层片从铜基底转移到铝表面,结果表明利用化学气相沉积的方法在铜表面制备的石墨烯涂层在 0.1 M 氯化钠溶液中具有防腐蚀性能,通过转移技术将铜表面制备的石墨烯涂层转移到铝表

面之后, 显现出来的电化学性能与铝中的氧化铝涂层表现出相似了作用, 本实验中铜表面的石墨烯涂层较铝表面的石墨烯涂层相比, 具有更好的防腐性能, 其原因在于氧化铝涂层的破坏导致了腐蚀介质的渗透。

Mogera 等[20]人提出一种在 Ni 表面简单快速制备石墨烯的方法, 该方法通过在旋转式无氢气的真空箱内加热用樟脑丸覆盖的镍箔来制备石墨烯, 利用该方法制备的石墨烯薄膜即使在较高的温度下, 仍然具有很好抗腐蚀性和抗氧化性。

4.2. 国内现状

受世界范围内石墨烯研究热潮的影响, 国内石墨烯的研究发展迅速, 针对氧化石墨烯的制备、石墨烯防腐涂料的制备、防护与使用寿命和石墨烯与树脂改性及填料合成的问题, 国内科研机构和企业已经开展了一系列研究工作。

Yu 等[21]首先制备功能化的石墨烯, 然后添加到聚苯乙烯中制得防腐涂料。相比于纯聚苯乙烯涂料, 添加 2% 功能化的石墨烯涂料具有很好的耐腐蚀性能, 涂层的保护效率由 37.9% 提高到 99.53%, 涂层的耐热性和强度也得到提高, 热解温度由 298℃ 升高到 372℃, 弹性模量由 1808 Mpa 提高到 2802 Mpa。

Sun 等[22]采用原位聚合法制备石墨烯/聚对苯亚胺复合材料应用于防腐涂料, 电化学测试表明相对与单纯的聚对苯亚胺或石墨烯涂料, 复合材料涂层对腐蚀介质具有很好的屏蔽性能, 从而使涂层的耐腐蚀性能提高。

沈海滨等[23]将石墨烯加入到富锌环氧防腐涂料中, 通过对各组分的优化选择, 石墨烯含量为 2 wt%、锌粉含量为 35 wt% 时, 耐盐雾试验可达 1000 h。该发明大大降低了涂料中锌粉的含量, 降低了漆膜的厚度, 同时保证涂层具有很好的防腐效果。

孟良等[24]将苯胺改性的石墨烯加入到丙烯酸锌树脂中制备了石墨烯防腐防污涂料。防污性能测试表明: 石墨烯防污涂料经过 13 个月动态模拟测试后无浮游生物的附着, 而普通防污涂料 9 个月后已有明显的生物附着。防腐性能测试表明: 耐中性盐雾经过 1000 小时后, 涂层表面没有腐蚀, 仅划痕处发生腐蚀, 普通防污涂料整个表面呈现不同程度的腐蚀。

王耀文[25]通过还原氧化石墨烯的方法制备了石墨烯, 运用超声波分散使其均匀地分散在环氧树脂中, 用极化曲线法探讨了石墨烯涂层的防腐性能。研究表明: 石墨烯涂层的自腐蚀电流远小于纯环氧树脂, 自腐蚀电压也比纯环氧树脂高, 防腐效果明显优于纯环氧树脂。当石墨烯含量为 1% 时, 石墨烯防腐涂层的防腐性能达到最佳。

田振宇等[26]研究了石墨烯在重防腐涂料中的应用。实验表明, 石墨烯的加入使环氧富锌漆中锌的利用率明显提高, 发挥了良好的阴极保护协同作用, 大大降低了锌粉的用量, 减少了施工时的粉尘污染。当石墨烯含量 < 1% 时, 锌烯复合涂层的物理机械性能和耐盐雾性能随石墨烯含量的升高而增大, 由于石墨烯的屏蔽作用提高了防腐性能。

蓝席建等[27]将石墨烯用于海洋重防腐涂料。水性石墨烯涂层的防腐效果明显优于其他碳系材料填充的水性涂料, 也比市售的水性涂料具有更为突出的耐盐雾性。当石墨烯添加量为 0.6% 时, 配用相应的偶联剂, 能大幅度提高涂层的综合防腐性, 其性价比优于传统的富锌类防腐涂料。

5. 主要差距

目前我国在石墨烯涂料领域的研究虽然取得了一些成果, 但与国外相比仍然存在着较大差距, 主要表现在:

- 1) 石墨烯原料制备上虽然已有企业开始规模化生产, 但生产制备表面结构特征和化学性质可控的石

墨烯仍有许多技术难题。

2) 石墨烯涂料的理论研究水平不足, 石墨烯与树脂的界面结合及石墨烯涂料的防腐机理仍然不明确, 研究点过多的集中在了石墨烯与树脂的结合, 忽略了树脂与金属基体界面结合的改善, 导致目前报道的石墨烯涂料防腐性能改善有限。

3) 纳米级石墨烯极易团聚, 通过石墨烯的表面改性, 很多研究报道只是完成了石墨烯在实验室研究阶段的有限分散, 没能从根本上解决石墨烯涂料工程化应用难以分散的关键难题, 石墨烯高效稳定分散技术的空缺是制约我国石墨烯防腐涂料研发与应用的关键技术瓶颈。

6. 结论

石墨烯作为一种纳米结构的二维不透膜, 通过“迷宫式”的物理屏障作用能够有效地在环境介质和基体之间架起屏障, 从而延缓了金属基体的腐蚀, 极大地提高了金属的耐腐蚀能力, 显示了石墨烯复合防腐涂料在腐蚀防护领域的广阔应用前景。另外, 经导电高分子改性的石墨烯, 可以有效避免石墨烯因长期浸泡发生电化学反应而加速金属腐蚀的现象。然而, 石墨烯在防腐领域的研究和应用才刚起步, 仍面临着巨大的挑战: 如何制备缺陷少的石墨烯薄膜; 如何通过非共价键方法使石墨烯在聚合物树脂中均匀分散或定向排列等问题尚待解决。因此, 今后仍需要对石墨烯进行大量而深入的研究, 相信在不久的将来, 石墨烯在防腐领域一定能取得更大进步。

参考文献 (References)

- [1] 何青, 马爱斌, 江静华, 等. 石墨烯的制备及其在金属防腐中的应用进展[J]. 功能材料, 2013(44): 176-180, 185.
- [2] 陈建剑. 石墨烯改善环氧树脂基/碳纤维复合材料界面性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [3] 卫保娟. 碳纳米管与石墨烯增强环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 汕头: 汕头大学, 2011.
- [4] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y.I. and Kim, Y.J. (2010) Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nature Nanotechnology*, **5**, 574-578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- [5] Brownson, D.A. and Banks, C.E. (2012) The Electrochemistry of CVD Graphene: Progress and Prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 8264-8281. <https://doi.org/10.1039/c2cp40225d>
- [6] Lotya, M., King, P.J., Khan, U., De, S. and Coleman, J.N. (2010) High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano*, **4**, 3155-3162. <https://doi.org/10.1021/nn1005304>
- [7] Lotya, M., *et al.* (2009) Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3611-3620. <https://doi.org/10.1021/ja807449u>
- [8] Vesco, S., Barletta, M., Puopolo, M., *et al.* (2015) High Performance Composite Coatings on Plastics: UV-Curable Cycloaliphatic Epoxy Resins Reinforced by Graphene or Graphene Derivatives. *Surface and Coatings Technology*, **272**, 322-336. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.046>
- [9] Mohammadi, S., Taromi, F.A., Shariatpanahi, H., *et al.* (2014) Electrochemical and Anticorrosion Behavior of Functionalized Graphite Nanoplatelets Epoxy Coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 4124-4139. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.011>
- [10] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., *et al.* (2013) The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon*, **53**, 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- [11] Ramezanzadeh, B., Ghasemi, E., Mahdavian, M., *et al.* (2015) Covalently-Grafted Graphene Oxide Nanosheets to Improve Barrier and Corrosion Protection Properties of Polyurethane Coatings. *Carbon*, **93**, 555-573. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.094>
- [12] Li, J., Yang, Z., Qiu, H., *et al.* (2013) Microwave-Assisted Simultaneous Reduction and Titanate Treatment of Graphene Oxide. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 11451-11456. <https://doi.org/10.1039/c3ta12228j>
- [13] Chang, K.C., Lu, H.I., Lai, M.C., *et al.* (2014) Enhancement of Physical Properties of Electroactive Polyimide Nanocomposites by Addition of Graphene Nanosheets. *Polymer International*, **63**, 1011-1017. <https://doi.org/10.1002/pi.4602>

- [14] Chang, K.C., Ji, W.F., Lai, M.C., *et al.* (2014) Synergistic Effects of Hydrophobicity and Gas Barrier Properties on the Anticorrosion Property of PMMA Nanocomposite Coatings Embedded with Graphene Nanosheets. *Polymer Chemistry*, **5**, 1049-1056. <https://doi.org/10.1039/C3PY01178J>
- [15] Mohamadi, S. (2012) Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique. In: Theophanides, T., Ed., *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, INTECH, London, 1.
- [16] Pu, N.W., Shi, G.N., Liu, Y.M., *et al.* (2015) Graphene Grown on Stainless Steel as a High-Performance and Eco-friendly Anti-Corrosion Coating for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Bipolar Plates. *Journal of Power Sources*, **282**, 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.055>
- [17] Prasai, D., Tuberquia, J.C., Harl, R.R., Jennings, G.K. and Bolotin, K.I. (2012) Graphene Corrosion-Inhibiting Coating. *ACS Nano*, **6**, 1102-1108. <https://doi.org/10.1021/nn203507y>
- [18] Okafor, P.A., Singh-Beemat, J. and Iroh, J.O. (2015) Thermomechanical and Corrosion Inhibition Properties of Graphene/Epoxy Ester-Siloxane-Urea Hybrid Polymer Nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, **88**, 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.07.005>
- [19] Miskovic-Stankovic, V., Jevremovic, I., Jung, I., *et al.* (2014) Electrochemical Study of Corrosion Behavior of Graphene Coatings on Copper and Aluminum in a Chloride Solution. *Carbon*, **75**, 335-344. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.012>
- [20] Mogera, U., Kurra, N., Radhakrishnan, D., *et al.* (2014) Low Cost, Rapid Synthesis of Graphene on Ni: An Efficient Barrier for Corrosion and Thermal Oxidation. *Corrosion Science*, **78**, 384-391. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.015>
- [21] Yu, Y.H., Lin, Y.Y., Lin, C.H., *et al.* (2014) High-Performance Polystyrene/Graphene-Based Nanocomposites with Excellent Anti-Corrosion Properties. *Polymer Chemistry*, **5**, 535-550. <https://doi.org/10.1039/C3PY00825H>
- [22] Sun, W., Wang, L., Wu, T., *et al.* (2014) Synthesis of Low-Electrical-Conductivity Graphene/Pernigraniline Composites and Their Application in Corrosion Protection. *Carbon*, **79**, 605-614. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.021>
- [23] 沈海斌, 刘琼馨, 瞿研. 石墨烯在涂料领域中的应用[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 8: 20-22 + 32.
- [24] 孟良, 孙明娟. 石墨烯产业发展现状与建议[J]. 新材料产业, 2014, 11: 11-14.
- [25] 王耀文. 聚苯胺与石墨烯在防腐涂料中的应用[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [26] 田振宇, 李志刚, 瞿研. 锌烯重防腐涂料的发展现状与应用前景[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 9: 30-34.
- [27] 蓝席建, 周福根, 冯伟东. 石墨烯导电海洋重防腐涂料的研制[J]. 上海涂料, 2014, 52(12): 17.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org