

# 石墨烯防腐涂层研究进展

## 摘要

石墨烯是目前厚度较薄, 硬度和强度较高的一种新型二维层状结构的碳材料, 具有优异的化学惰性、抗氧化能力和阻隔性能。针对石墨烯在海洋有机防腐涂层领域的应用, 归纳了石墨烯的防腐机理, 主要在于屏蔽作用、缓蚀作用、加固作用和阴极保护作用, 指出了石墨烯在涂层应用中存在易团聚、难定向排列、自身结构有缺陷等问题, 提出了相应的改进措施并评价了改善效果, 最后展望了石墨烯防腐涂层在多功能化、智能化和绿色化的未来发展方向。

Graphene is currently known as a new type of carbon materials with two-dimensional layered structure with thin thickness, high hardness and strength. It has excellent chemical inertness, antioxidant capacity and barrier performance. Aim-ing at the application of graphene in the field of marine organic anti-corrosion coatings, the anti-corrosion mechanism of grapheme was summarized, mainly including shielding, corrosion inhibition, reinforcement and cathodic protection. The problems of graphene in coating application, such as easy agglomeration, difficult alignment

and defects in its structure were pointed out. The corresponding modification methods were proposed and the improvement effect had been evaluated. Finally, the development directions for anti-corrosive graphene coatings in multi-function, intelligent and environmental friendly were prospected.

## 正文

随着“一带一路”战略的推动，21世纪海上丝绸之路的作用愈加突出，沿海城市的旅游、渔业、港口及海上运输都离不开海洋的支持，国际贸易的80%都需要依托海洋运输；然而石油勘探装备、采油装置、船舶、海洋航行器和海底管道等金属材料均需忍受海水中各种离子的侵蚀和海洋生物的腐蚀，处于浪渐区的金属腐蚀速率更是高达1mm/a。因此，海洋金属的防腐迫在眉睫。



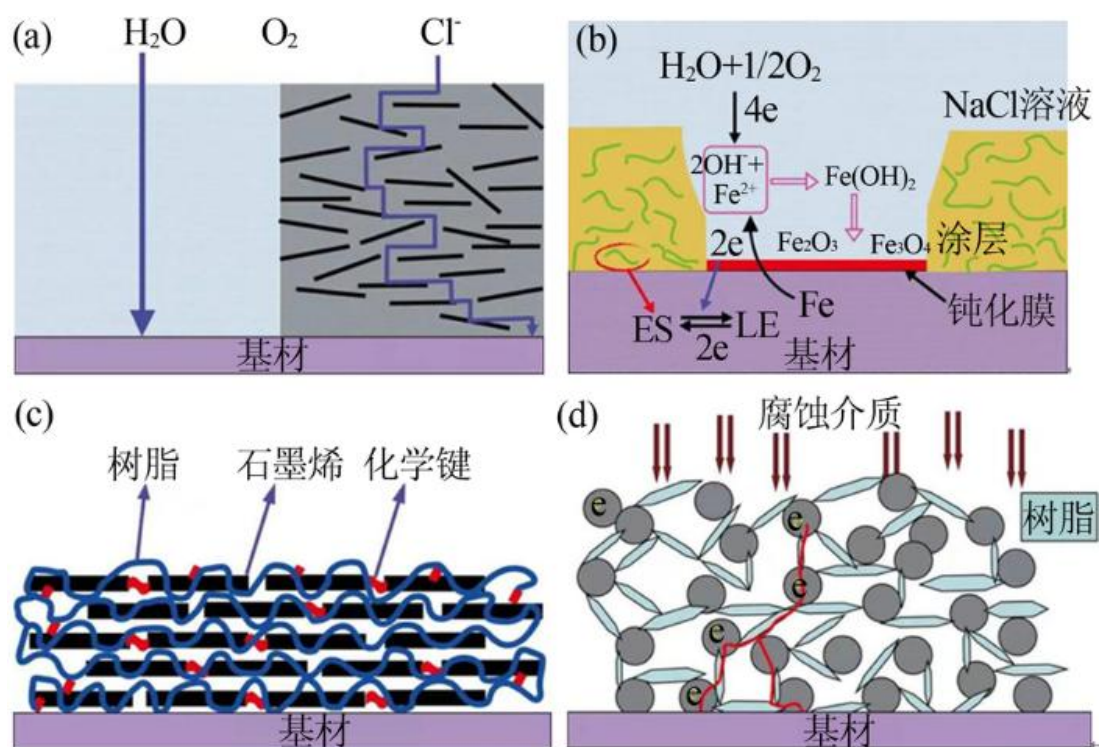
石墨烯作为一种无毒、无害绿色环保的材料，具有出色的化学惰性、抗氧化能力和阻隔性能，因此备受研究者的关注。现代研究者为消除传统重金属涂层对海洋生态的破坏，将石墨烯引入防腐涂层增强金属的抗腐蚀性。

目前，石墨烯对金属的防腐形式主要集中在两方面，一是将石墨烯化学气相沉积在金属表面，但由于其制备工艺复杂而无法实现大规模生产应用；二是将石墨烯作为功能填料掺入树脂涂层中，在金属表面形成防腐涂层，阻隔腐蚀介质的进入。本文从石墨烯树脂防腐涂层的防腐机理和应用中存在的问题出发，综述了近些年的相关研究进展并对海洋金属防腐涂层的发展前景提出了建议。

### **石墨烯在防腐涂层中作用机理**

腐蚀是金属与周围的  $O_2$ 、 $Cl^-$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$  等腐蚀性物质发生的变质反应，是金属不断失去效应的过程，与自身特性和所处环境有关。

若金属的活性较高或与惰性金属相邻时，较活泼金属与电解质溶液接触通过电极发生电偶腐蚀；若金属处在腐蚀性气体、适宜的温度、充足的水汽、pH、盐度、溶解氧、生物污损等易腐蚀的环境中，则会与周围环境发生化学反应失去电子导致自身的溶解。在金属表面涂覆防腐涂层则可有效阻止腐蚀的发生，将具有独特片层结构的惰性石墨烯掺入防腐涂层中将极大提升金属的耐腐蚀性，其作用机理可以归纳为以下几个方面（见图1）。



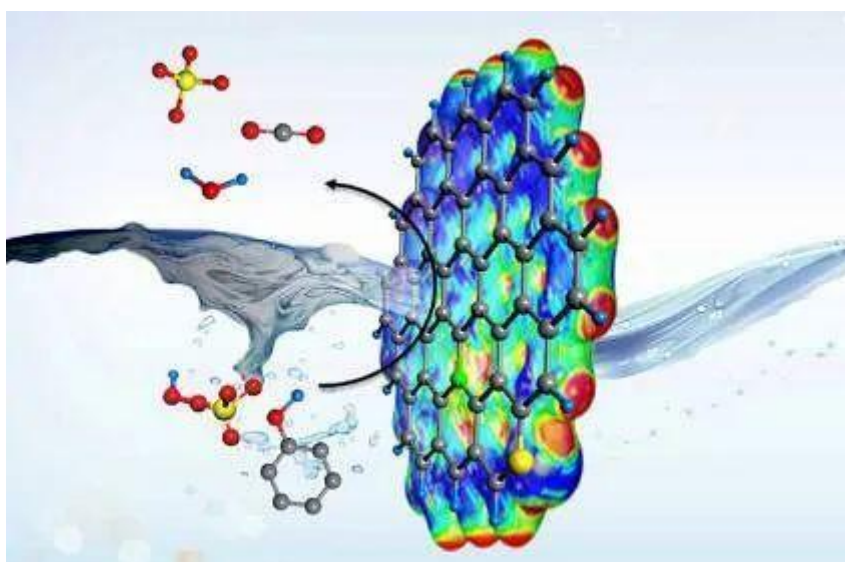
a—屏蔽作用；b—缓蚀作用；c—加固作用；d—阴极保护

图1 石墨烯作用机理示意图

**屏蔽作用** 树脂涂层在干缩硬化时易收缩形成孔隙，石墨烯片层具有优异的阻隔性能，不仅可堵塞树脂涂层在干缩硬化时形成的孔隙，

还形成具有“迷宫效应”的物理屏蔽层，增加了腐蚀介质的扩散路径，有效地将腐蚀介质与金属隔离，从而提升金属的耐腐蚀性。

SCHRIVER 等发现功能化改性的石墨烯相比于未改性石墨烯涂层的交联密度更高，对硅基和铜基的长期防腐性能更为优异。因此需对石墨烯进行必要的化学改性，既提高其分散性又增强涂层的防腐性能。通常为进一步提升其防腐性能，选择将耐腐蚀性物质接枝在石墨烯表面，这样既保留了石墨烯原有优势又发挥了接枝材料的特性。……



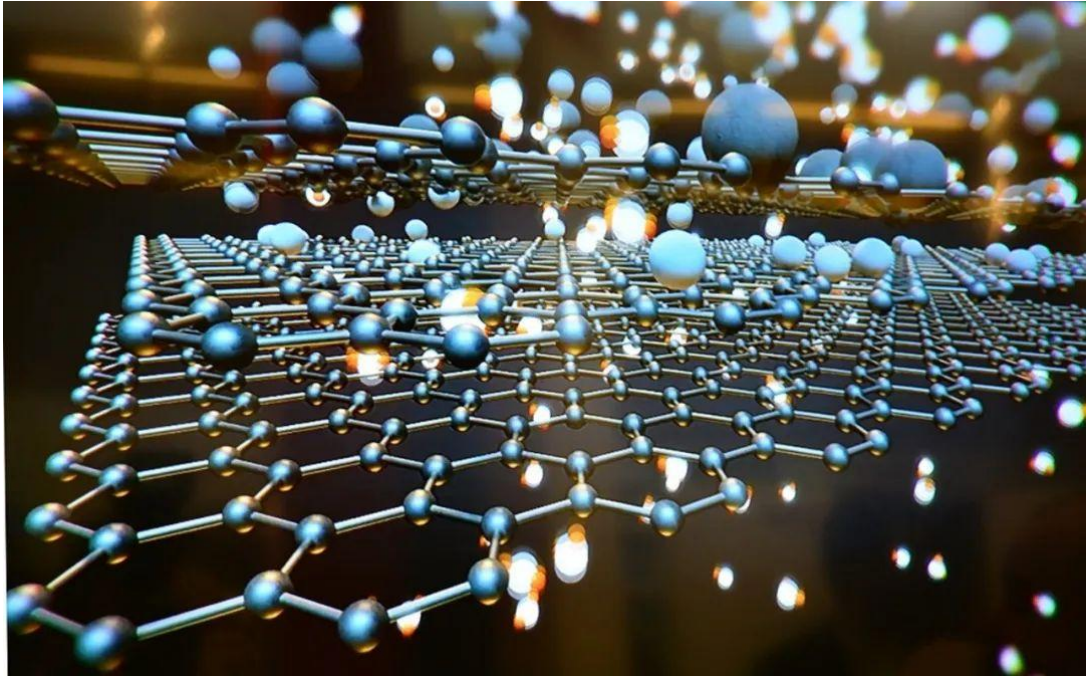
**缓蚀作用** 缓蚀作用是将某些材料与金属反应生成的致密钝化膜与石墨烯的屏蔽作用相结合。例如，苯胺类物质一旦与铁接触就会发生氧化反应形成致密钝化膜，但苯胺在树脂涂层中难分散、易团聚。

LIN 等将苯胺在氧化石墨烯表面原位聚合生成聚苯胺，既解决了其团聚问题又增强了界面之间的结合，同时聚苯胺催化金属表面产生

钝化膜与石墨烯结合显著提升了环氧树脂的防腐性能。聚 2-丁基苯胺（P2BA）、植酸中的磷酸基团也具有类似作用。

**加固作用**          涂层的防腐效果不仅与涂层自身性能相关还与涂层在金属表面的黏结力有关。通常为提高树脂的黏结力，需要对金属表面进行一定的打磨处理，除去金属表面附着物，增加其粗糙度；或使用铬酸盐、磷酸盐或铈沉积在金属表面增加其表面粗糙度和表面自由能，但铬酸盐有一定毒性，磷酸盐涂层含有微孔和孔隙，虽然铈膜具有环境友好性，且黏附性较好，但由于其渗透性高和厚度低，导致耐腐蚀性和耐久性较差。……同时改性石墨烯几乎是一种绝缘材料，有效减轻环氧树脂涂层的阴极分层率，限制电子迁移，降低电化学腐蚀的发生，从而大幅提高了涂层的耐腐蚀性。

石墨烯不仅可以作为黏结层，还能作为功能填料与树脂形成预聚体，固定石墨烯的位置，再通过一些特定的方式实现石墨烯定向排列，从而提升涂层的防腐性能。LI 等以硼酸作为交联剂，通过与石墨烯表面丰富的羟基和羧基反应固定石墨烯，后续再与聚乙烯醇的羟基反应形成复合涂料，并通过喷涂工艺借助聚乙烯醇链的取向进而实现石墨烯在不锈钢基体表面的定向排列，使得耐腐蚀性能提高 75 倍。



**阴极保护作用** 石墨烯的阴极保护主要是阻止电偶腐蚀的发生，目前主要用于富锌涂层中。由于石墨烯的自腐蚀电位较高，Zn 较 Fe 等基体的活泼性较高，当腐蚀介质进入涂层后，以石墨烯为导体与锌搭建组成原电池，锌粉构成阳极，从而避免与基体金属直接反应导致腐蚀，同时其产物  $Zn(OH)_2$  可及时填补涂层缺陷并附着在基体表面，进一步阻隔了腐蚀介质。

但这种防护具有一定的缺陷，首先锌粉的含量较高，在树脂成膜过程中锌粉颗粒较大，收缩固化过程中更易形成孔隙，难以起到良好的防腐效果；其次锌粉的大量使用也有众多危害，例如遇到焊接和切割时会产生大量有毒气体，漆膜的强度低、与面漆配套性不足，厚度是普通环氧底漆的两倍，不符合船舶行业减重降耗等理念。

朱相苗等研究发现，石墨烯还原时间越长其导电性越高。富锌涂层中锌粉含量越低，越需适当提高石墨烯的还原时间以增加导电性，

更好地使石墨烯与锌粉接触发挥其阴极保护作用，提升涂层的耐腐蚀性。但该研究同时发现随着还原时间延长，石墨烯的缺陷越多，其屏蔽效应越弱。因此研究者更倾向于适当降低石墨烯的导电性，利用石墨烯良好的阻隔性能提升涂层的耐腐蚀性。

## 石墨烯在制备防腐涂层中的问题

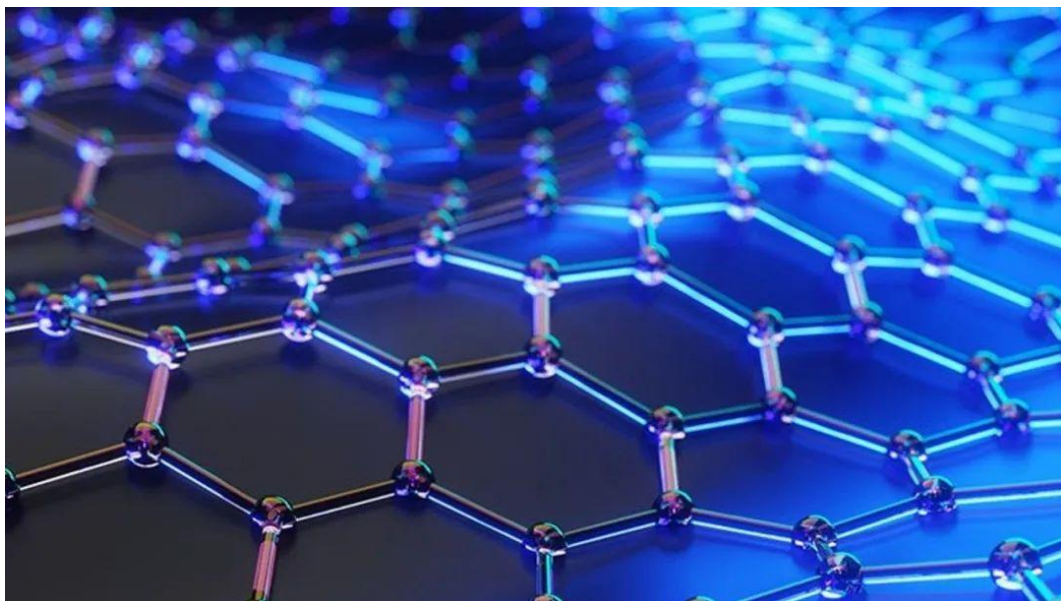
### 石墨烯在涂层中分散性的改进

石墨烯是单层碳原子构成的平面二维材料，具有超高的比表面积和范德华力，导致石墨烯在树脂涂层内部稳定性较差、易团聚，降低了对腐蚀介质的屏蔽作用，且团聚的石墨烯导电性极高，会加速金属的腐蚀进程。因此实现石墨烯在树脂涂层中的均匀分散是发挥石墨烯作用的前提条件，物理分散和化学接枝是提高石墨烯分散性最常用且有效的方法。

**物理分散** 物理分散通常是借助外力将分散剂插入石墨烯片层间，防止石墨烯团聚，实现石墨烯的均匀分散；或利用石墨烯的  $\pi-\pi$  键、氢键、静电吸附等一系列非共价修饰降低石墨烯表面活性，提高石墨烯在树脂涂层中的分散性和相容性。

刘茜等以丙烯酸多元共聚物作为分散剂并借助高速搅拌与超声波成功制备了石墨烯环氧树脂涂层。当石墨烯用量为 0.3%（质量分数，下同）时，复合涂层的防腐效果最好，耐中性盐雾试验 6 000 h 后金属表面仍未被腐蚀。……





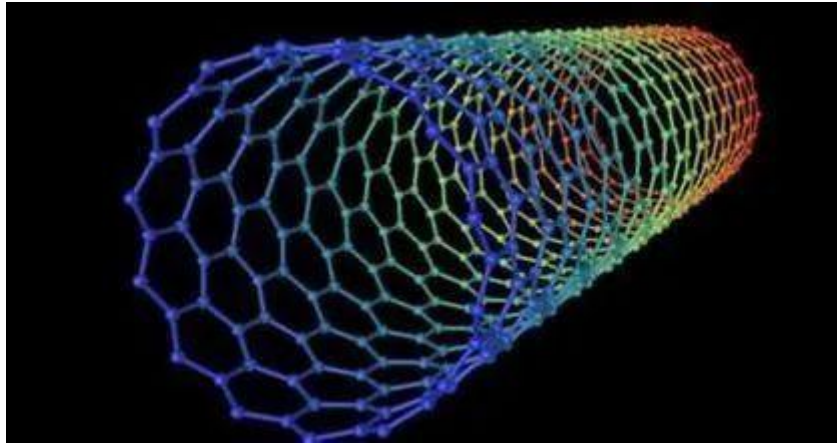
**化学接枝** 石墨烯的化学接枝是将有机小分子、纳米氧化物、有机高分子等接枝在石墨烯表面的活化位点，以降低表面能，减少团聚，促进石墨烯在树脂中的分散性和相容性，使其与树脂交联固化，固定石墨烯位置，实现定向排列，提高金属的耐腐蚀性。

常用的有机小分子有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等。硅烷偶联剂水解形成 Si—OH 键，与石墨烯表面的羟基、羧基等基团反应，由于位阻效应促使石墨烯表面变得更加舒展，不易团聚，提高了石墨烯在树脂中的相容性和分散性。钛酸酯偶联剂与硅烷偶联剂作用类似，可将氧化石墨烯均匀稳定地分散在水性聚合物中。……WANG 等以双（二辛氧基焦磷酸酯基）乙撑钛酸酯（T2）和异丙基三（二辛基焦磷酸酰氧基）钛酸酯（T3）对 GO 进行插层改性，T2 和 T3 有效增大了石墨烯层间距，防止石墨烯团聚，改善了 GO 在水性聚氨酯丙烯酸酯中的分散性和相容性，同时 T2 和 T3 分子携带的羟基可与异氰酸酯基团反应形成交联结构，使得涂层的断裂伸长率分别提升 249%和 366%。与

T2 相比, T3 分化支度更高分散效果更佳, 可将 GO 分散成透明的纳米薄层, 显示出更优异的耐腐蚀性。

接枝纳米氧化物前须先将纳米离子表面改性, 再负载于石墨烯表面增大其层间距, 减弱石墨烯层片间范德华力相互作用, 防止石墨烯聚集。……YE 等采用氨基倍半硅氧烷 (POSS-NH<sub>2</sub>) 插层改性 GO, 基于 POSS 的纳米尺寸改善了 GO 的平整度和层间距, 胺基可催化金属表面形成钝化膜, 同时 Si—O 键的低表面能使涂层的接触角由 48.3° 升至 152.6°, 减少了腐蚀介质在涂层表面的停留, 0.5% (质量分数) POSS@GO 复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 50d 仍具有良好的疏水性和耐腐蚀性。

有机高分子改性石墨烯是将聚合物在特定条件下通过化学反应接枝在石墨烯表面活性位点。ZHU 等[27]用聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 改性 GO, 通过 PMHS 的 Si—H 键与 GO 表面 C=C 发生加成反应, 将丰富的疏水 Si—O 键引入 GO 表面, 同时 Si—H 键还可与涂料中聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 的羟基反应, 增加了 GO 分散性并通过交联固定其位置。与采用 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 改性的 GO 相比较, 接触角由 81° 提升至 107°, 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 200 h 涂层仍保持完好。



### 石墨烯在涂层中的定向排列的改进

如图 1a 所示，当石墨烯片层平行于基体表面更易形成迷宫效应，有效阻隔腐蚀介质进入，增强耐腐蚀性；而随着石墨烯片层与基体表面夹角增大，腐蚀介质通过石墨烯片层的路径变短，更易形成腐蚀通道。然而，石墨烯片层在涂层中的分散是无序的。因此，为尽可能发挥石墨烯的屏蔽作用，提高耐腐蚀性能，需对石墨烯进行定向排列。实现石墨烯定向排列的主要方式有 2 种，分别是电场诱导和磁场诱导。电场诱导是石墨烯在直流电场作用下使  $\pi$  电子发生极化，进而使石墨烯平行于电场方向排列，且随着电场强度的增加取向更明显。磁场诱导的前提是获得石墨烯铁磁体，然后在外加磁场条件下实现石墨烯的定向排列（如图 2）。最早的研究是将 H 原子掺入石墨烯破坏石墨烯的  $\pi$  键，致使碳原子产生一个未配对 2p 电子，形成稳定的铁磁体。随着研究的不断深入，N、F、P、B 等原子也被应用于磁性石墨烯的制备，但 N 和 P 原子的电负性与 C 原子相近，致使 N 和 P 原子的掺入易造成石墨烯分散不均匀，耐蚀性较差，B 原子破坏了石墨烯的  $sp^2$  杂化结构，起不到防腐效果。选择电负性更大的 F 原子掺入石墨烯中

可获得稳定的铁磁体,但 F 原子掺杂石墨烯制备工艺困难,条件苛刻,需要专门的反应釜来制备氟气。因此,目前多选择将毒性小、工艺简单且成本低廉的  $Fe_3O_4$  磁性粒子负载在石墨烯表面获得铁磁体,同时该磁性粒子作为铁的腐蚀产物可进一步保护基体,提升防腐性能。

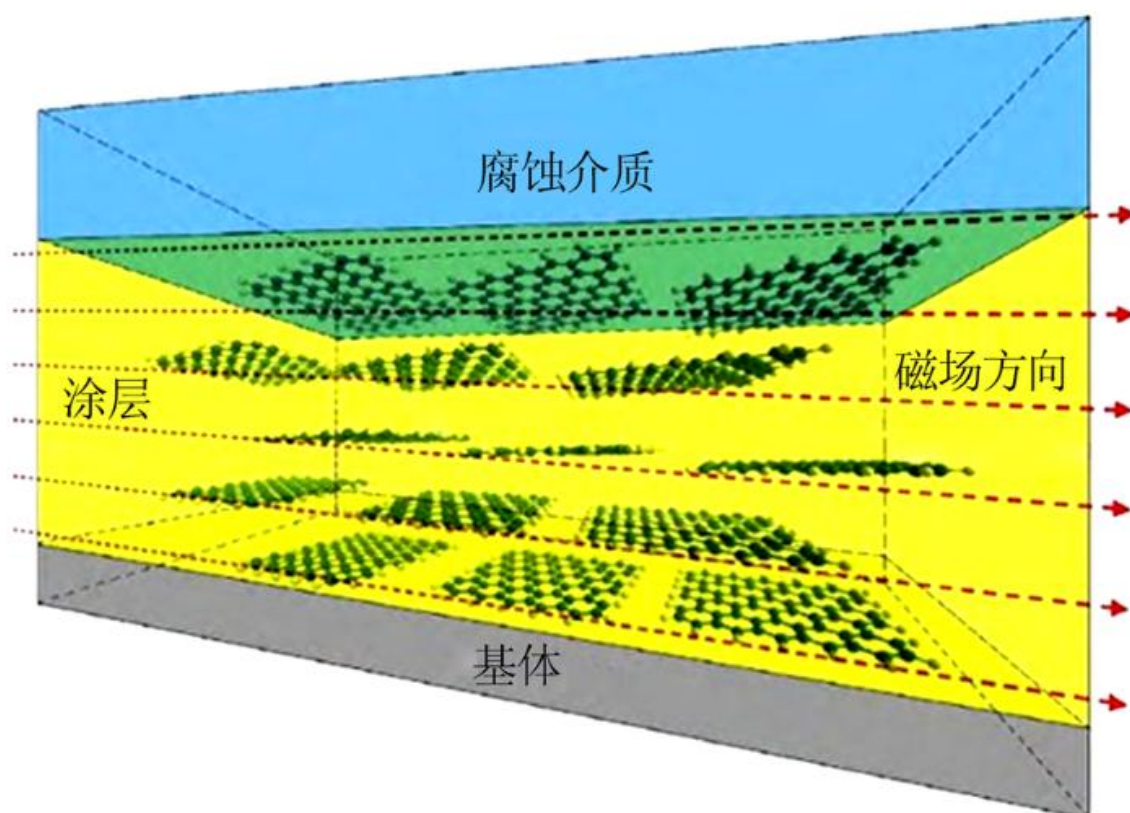


图 2 磁性石墨烯在均匀磁场中的定向排列

DING 等比较了 B 原子和 N 原子掺杂石墨烯与水性聚氨酯复合研究其对碳钢的长期防腐性。实验结果表明, B 原子掺杂的石墨烯的耐腐蚀性优于 N 原子,主要是因为 B 原子掺杂后的绝缘特性抑制了聚合物基体和金属之间电子的传输,而 N 原子掺杂后石墨烯的导电性提升,更有利于其电子传输,不能起到长期防腐效果。RENTERIA 等以 4-苯乙烯磺酸盐包裹石墨烯,聚二甲基二烯丙基氯化铵作为阳离子电解质

使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面带有正电荷,通过静电作用使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸附在石墨烯表面,后在外加磁场作用下实现了石墨烯定向排列。……

### 石墨烯在涂层中的缺陷及改进

涂层一旦被破损,腐蚀介质进入涂层与金属基体相连,涂层中高导电的石墨烯会与腐蚀介质接触,作为阴极的涂层与作为阳极的金属间产生局部电流,加速腐蚀,致使涂层剥落。

研究者发现对石墨烯进行一定的绝缘化处理可以消除或减弱电偶腐蚀的发生,提升石墨烯涂层的防护效果。SUN 等用纳米 SiO<sub>2</sub> 封装 GO,抑制了 GO 的导电性,结果发现经封装的 GO 涂层防腐效果明显提升,但仍有偶发腐蚀现象。这是因为经 SiO<sub>2</sub> 封装的石墨烯并没有完全形成钝化材料,阻隔电子的传输。与此同时,该方法 SiO<sub>2</sub> 用量极大,严重降低了石墨烯屏蔽特性。后续 QI 等用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 封装 GO,利用聚合物良好的绝缘性,其厚度仅为 10 μm 便可阻止电荷转移,还可使封装后的 GO 分散在不同溶剂中,腐蚀电流为  $0.83 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>,防腐性能显著提升。另一种消除石墨烯腐蚀导电性的方法是在石墨烯中掺入杂原子,通过改变石墨烯内部的电子密度,从而改变石墨烯的导电性,可永久解决石墨烯涂层耐久性不足的问题。



## 石墨烯防腐涂层的应用

石墨烯防腐涂层具有优异的耐候性、耐磨性、导热性、导电性等诸多优点，深受 BASF 公司、bayer 公司、Dow 公司、PPG 工业集团等企业重视，纷纷对石墨烯防腐涂层进行技术探究与应用探索。

国内中科院宁波材料研究所薛群基和王立平带领的海洋功能材料团队也进行相应研究，并成功将其应用在海洋防腐领域。2015 年，该团队以环氧树脂复合石墨烯制备了海洋钢管桩用高固厚膜防护涂料，该涂层的涂覆厚度仅为  $500\sim 1\ 000\ \mu\text{m}$ ，耐中性盐雾实验时间为 2 000 h，可在水下固化，该产品已经应用于东营港、上海港、宁波港、舟山港等港口金属的防腐。2016 年该团队研制的石墨烯基沿海储油罐重防腐涂料实现了规模化量产，后续还大规模应用在国家电网

沿海地区和工业大气污染地区大型输电铁塔、西南地区光伏发电支架、石化装备以及航天装备等领域。

2020年该团队研制的新型石墨烯改性重防腐涂料，厚度仅为0.335 nm，耐中性盐雾实验时间超过6 000 h，远高于世界3 000 h的平均标准，在“柬埔寨200 MW双燃料电站”和“印尼雅万高铁”的燃料刚体和附属钢结构使用，并且其高铁的铁路桥梁支座的腐蚀防护也使用了该产品，目前该产品已委托宁波中科银亿新材料有限公司大规模生产。

作者简介：孙垚垚（1996—），男，硕士在读，主要研究方向为材料防护。

通讯作者：宋家乐（1982—），男，博士，副教授，硕士生导师，主要从事高分子合成与改性及道路新材料的研发。

本文引用格式：孙垚垚，宋家乐，郑斌，李炜光等. 石墨烯防腐涂层研究进展[J]. 无机盐工业，2021，53(11)：30-35.

**免责声明：本网站所转载的文字与图片资料版权归原创作者所有，如果涉及侵权，请第一时间联系本网删除。**