

# 石墨烯/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合 防腐蚀涂层研究

陈均, 陈宇, 卢海艳

(安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** **目的** 研究石墨烯/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合防腐蚀涂层对碳钢板的防腐性能。**方法** 采用高分子辅助电化学法合成具有优异水分散性的功能化石墨烯, 并将其加入到偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂涂层中, 用于碳钢板的表面防腐。通过透射电镜、拉曼光谱和纳米粒度仪对石墨烯的结构和水分散性进行了表征。利用 Tafel 曲线、电化学阻抗谱和硫酸铜点滴试验, 研究了石墨烯/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层的耐蚀性能。**结果** 透射电镜和拉曼光谱分析表明成功制备了石墨烯, 且石墨烯的 Zeta 电位值约为  $-50\text{ mV}$ , 赋予了石墨烯优异的水分散性。Tafel 曲线测试显示, 相对于偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层, 加入石墨烯后, 复合涂层的腐蚀电流密度明显下降, 当石墨烯含量为  $0.10\%$  (占有机硅氧烷改性树脂的质量百分比) 时, 腐蚀电流密度下降至  $0.554 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 。电化学阻抗谱测试中, 石墨烯含量为  $0.10\%$  的复合涂层的阻抗值最大, 表现出良好的抗腐蚀性能。**结论** 所制备石墨烯的加入能够提高石墨烯/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层对腐蚀因素 (水和氧气) 的阻隔作用, 使复合涂层具有优异的耐蚀性能。

**关键词:** 石墨烯; 水分散性; 功能化; 电化学剥离; 复合涂层; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0282-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.039

## Graphene/Sodium Metavanadate/Organic Silicone Modified Resin Composite Anticorrosive Coating

CHEN Jun, CHEN Yu, LU Hai-yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'an Shan 243032, China)

**ABSTRACT:** This work aims to study corrosion resistance of graphene/sodium metavanadate/organic silicone modified resin composite coating on carbon steel plate. Functionalized graphene of stable water dispersibility was synthesized in polymer-assisted electrochemical method and then added sodium metavanadate/organic silicone modified resin coating for surface anticorrosion of carbon steel plate. Structure and water dispersibility of the graphene were characterized with transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and nanoparticle size analyzer. Corrosion resistance of the graphene/sodium metavanadate/organic silicone modified resin composite coatings were studied with Tafel curve, electrochemical impedance and copper sulfate dripping test. The results of transmission electron microscopy and Raman spectroscopy demonstrated successful preparation of graphene. Zeta potential of SMA-graphene was about  $-50\text{ mV}$ , which endowed the graphene with excellent water disper-

收稿日期: 2017-06-03; 修订日期: 2017-09-08

Received: 2017-06-03; Revised: 2017-09-08

基金项目: 国家自然科学基金 (U1460106); 马鞍山市科技局项目 (2014-16)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1460106), Project of Ma'an Shan Scientific and Technological Bureau (2014-16)

**作者简介:** 陈均 (1980—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子纳米复合材料和金属表面防腐涂层。

**Biography:** CHEN Jun (1980—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: polymer nanocomposites and anticorrosion coating on metal surface.

sibility. Compared with sodium metavanadate/organic silicone modified resin coating, corrosion current density of the coating containing graphene decreased sharply to  $0.554 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  when the graphene content was 0.10%. In the electrochemical impedance test, the composite coating containing 0.10% graphene had the maximum impedance and exhibited excellent corrosion resistance. Corrosion resistance of the graphene/sodium metavanadate/organic silicone modified resin composite coating were enhanced with the addition of prepared graphene as barrier property of the improved corrosive medium (water and oxygen) is improved.

**KEY WORDS:** graphene; water dispersibility; functionalization; electrochemical exfoliation; composite coating; corrosion resistance

碳钢是近代工业中使用最早、用量最大的基本材料,但在溶液或湿热的大气环境中很容易被腐蚀。传统的腐蚀防护措施有电化学保护法、金属保护层法、缓蚀剂法等,在众多的腐蚀防护技术中,金属表面涂层保护法由于其经济性、实用性及应用广泛性,受到广泛关注<sup>[1]</sup>。

石墨烯是以  $\text{sp}^2$  杂化连接的碳原子层构成的二维材料,自 2004 年被成功制备以来,已成为目前炙手可热的研究热点<sup>[2-3]</sup>。化学气相沉积技术能够在铜、镍等金属表面得到大面积高质量单层石墨烯<sup>[4-5]</sup>,且制得的石墨烯易于从衬底上分离,并转移到其它衬底材料上,能有效保护衬底材料免于外界环境的侵蚀<sup>[6]</sup>。从 2012 年初开始,以单一石墨烯薄膜作为金属表面防护涂层的研究逐渐受到关注<sup>[7-8]</sup>,但由于其制备方法对设备及外围设施依赖性较强,且石墨烯制备成本不能得到有效降低,难以获得工业化应用。近年来,在防腐涂层领域,石墨烯作为填料得到了广泛研究<sup>[9-11]</sup>。周楠等<sup>[12]</sup>利用没食子酸基环氧树脂为分散剂,将石墨烯分散在有机溶剂中,并将其添加到双组分环氧树脂涂料中,有效提高了涂层的抗蚀能力。Chang 等<sup>[13]</sup>添加很少量的石墨烯便起到良好的物理阻隔作用,显著提高了超疏水环氧涂层的耐腐蚀性能。Liu 等<sup>[14]</sup>在水性环氧涂料中加入少量石墨烯,当石墨烯的质量分数为 0.5% 时,涂层的防腐效果比纯环氧树脂防腐涂料的防腐效果显著提高。

单纯石墨烯表面缺乏活性官能团,其易于聚集而难以均匀分散在涂层中,且与涂层树脂间的相容性仍不尽如意。所以,石墨烯在使用前往往需要经过表面修饰或改性<sup>[9]</sup>。本文利用高分子辅助电化学的方法合成具有优异水分散性的功能化石墨烯,并将其加入到偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂涂层中,采用极化曲线、电化学阻抗和硫酸铜点滴等测试方法研究石墨烯复合涂层对碳钢板腐蚀的防护能力,为发展具有应用价值的石墨烯复合防腐涂层材料提供理论支持。

## 1 试验

### 1.1 方法

采用电化学法合成功能化石墨烯。具体方法如下:将苯乙烯-马来酸酐共聚物溶解在去离子水中,

用氢氧化钠调节溶液的  $\text{pH}=11$ ,作为电解液使用。以高纯石墨碳棒为阴极和阳极,在外加恒压直流电源(10 V)的作用下电解 12 h,得到黑色的石墨烯水分散液。调节石墨烯水分散液的  $\text{pH}$  值至 10 左右,超声分散 1 h,低速离心(2000 r/min)去除团聚体后,即得功能化石墨烯水分散液。

石墨烯/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合防腐涂层的制备:将偏钒酸钠溶解在有机硅氧烷改性树脂(质量分数为 15%)水溶液中,偏钒酸钠质量分数为 0.06%。然后,再在其中加入不同量的功能化石墨烯水分散液(石墨烯占有机硅氧烷改性树脂质量的百分比分别为 0%、0.05%、0.10%、0.15%),搅拌均匀后超声 10 min,即得复合防腐处理液。采用线棒涂布器(液膜厚度为  $10 \mu\text{m}$ )将复合防腐处理液均匀辊涂在碳钢板表面(表面处理符合 GB/T 9271—2008《色漆和清漆 标准试板》要求), $120^\circ\text{C}$  下烘烤 30 min,即得到石墨烯/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合防腐涂层。

### 1.2 测试与表征

采用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度仪测定石墨烯的 Zeta 电位;采用 JEOL JEM2100 透射电镜观察石墨烯的微观形貌;采用 France JY HR800 拉曼光谱仪测试石墨烯的结构。

采用 CHI660E 型电化学工作站对试样进行 Tafel 曲线和电化学阻抗谱测试。在 3.5%NaCl 溶液中,以饱和甘汞电极为参比电极,以铂电极为辅助电极,以碳钢板或涂层钢板为工作电极。Tafel 曲线测试扫描速度为  $1 \text{ mV/s}$ 。在开路电位下进行交流阻抗(EIS)测试,正弦波振幅为 5 mV,频率范围为  $10^{-2} \sim 10^4 \text{ Hz}$ 。

参照 QB/T 3824—1999《轻工产品黑色金属化学保护层的测试方法 浸渍点滴法》配制硫酸铜溶液( $0.32 \text{ mol/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )。滴 1 滴液体到待测试样表面,记录试样点滴处变成红色所需时间。

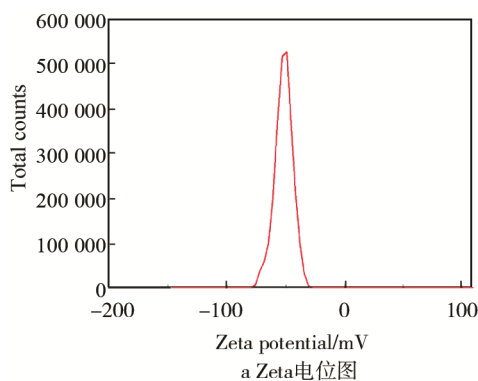
## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯的表征

稳定的石墨烯水分散液通过电化学方法合成,其

制备方法简单、方便。Zeta 电位可以很好地评价纳米粒子分散液的稳定性,一般来说,Zeta 电位的绝对值低于 30 mV 时,分散粒子之间的吸引力大于排斥力,粒子之间倾向于凝聚,溶液不稳定。反之,Zeta 电位的绝对值高于 30 mV 时,体系较稳定<sup>[15]</sup>。

图 1 是石墨烯分散液的 Zeta 电位图。从图中可以看出,石墨烯的 Zeta 电位值约为-50 mV,表明在电化学剥离过程中,水解苯乙烯-马来酸酐共聚物吸附在石墨烯表面,使石墨烯能够稳定分散在水溶液中,并形成一个稳定的分散体系。图 1b 显示石墨烯分散液放置 1 个月后没有明显沉淀,也说明了石墨烯具有优异的水分散稳定性。



b 宏观图

图 1 石墨烯分散液的 Zeta 电位图和宏观图

Fig.1 Zeta potential diagram (a) and macrograph (b) of graphene aqueous dispersion

图 2 为石墨烯的透射电镜谱图。从图中可以清晰地看到,石墨烯呈片层结构,并且存在部分重叠和皱褶的现象,这与其他电化学剥离法制备的石墨烯形貌类似<sup>[16]</sup>。

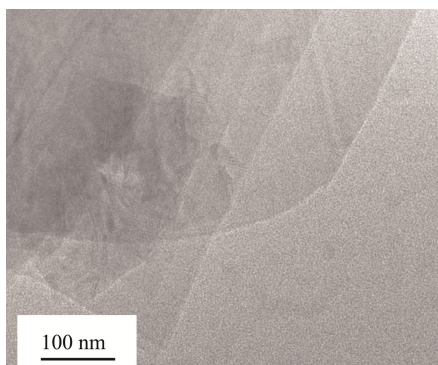


图 2 石墨烯的透射电镜谱图

Fig.2 TEM image of graphene

图 3 为石墨烯的 Raman 光谱图。从图中可以看出,石墨烯有两个明显的特征峰,分别是 1584  $\text{cm}^{-1}$  处的 G 带和 1340  $\text{cm}^{-1}$  处的 D 带,且 G 带强度明显高于 D 带。

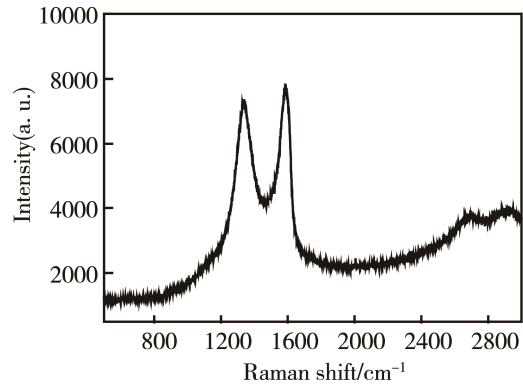


图 3 石墨烯的拉曼谱图

Fig.3 Raman spectrum of graphene

## 2.2 Tafel 曲线

图 4 是空白碳钢板和石墨烯(不同含量)/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层的 Tafel 曲线,从图中可以看到,相对于碳钢板,涂层钢板的腐蚀电位均正移,且阴极极化曲线和阳极极化曲线都有大幅度下降。此外,石墨烯的加入对涂层的 Tafel 曲线有很大影响。

表 1 为各试样 Tafel 曲线的电化学腐蚀参数。由表可知,相对于偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合

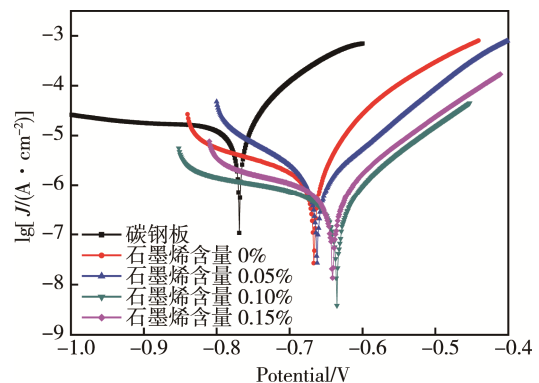


图 4 3.5%NaCl 溶液中不同试样 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of different samples in 3.5%NaCl solution

表 1 Tafel 曲线电化学腐蚀参数

Tab.1 Electrochemical corrosion parameters of Tafel curves

样品类型	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$
碳钢板	25.3	0.769
0%石墨烯复合涂层	1.59	-0.667
0.05%石墨烯复合涂层	0.929	-0.662
0.10%石墨烯复合涂层	0.554	-0.635
0.15%石墨烯复合涂层	0.814	-0.641

涂层, 石墨烯(不同含量)/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层的腐蚀电流密度明显下降。当石墨烯含量为 0.10% 时, 腐蚀电流密度为  $0.554 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 复合涂层具有最好的耐蚀性, 说明石墨烯的加入能够提高涂层的抗蚀性能。

2.3 电化学阻抗谱

图 5 为空白碳钢板和石墨烯(不同含量)/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层的电化学阻抗谱。从图中可知, 涂层钢板的容抗弧均远远大于碳钢板, 和未添加石墨烯的涂层钢板相比, 加入石墨烯后, 涂层钢板容抗弧的弯曲半径变大, 并且随着石墨烯含量的增加呈现先增大后减小的趋势。当石墨烯含量为 0.10% 时,

容抗弧的弯曲半径最大, 复合涂层的耐腐蚀性能最好。图 5b 的阻抗-频率 Bode 图显示, 在中低频区, 加入石墨烯后, 复合涂层试样的阻抗值明显提高, 且随着石墨烯含量的增加先增大后减小。当石墨烯的含量为 0.10% 时, 复合涂层低频阻抗值最高, 这表明二维石墨烯片层的加入极大地提高了涂层对于腐蚀因素(水和氧气)的阻隔作用, 有效减缓了碳钢板的电化学腐蚀反应<sup>[11]</sup>。当石墨烯的含量为 0.15% 时, 复合涂层的阻抗值有所减小, 可能是由于过高含量的石墨烯易导致团聚现象出现, 使石墨烯片层的物理阻隔作用不能得到充分利用<sup>[17]</sup>。由相角-频率 Bode 图可知, 石墨烯的加入提高了复合涂层的相位角度数, 说明石墨烯复合涂层能够有效防止腐蚀介质入侵。

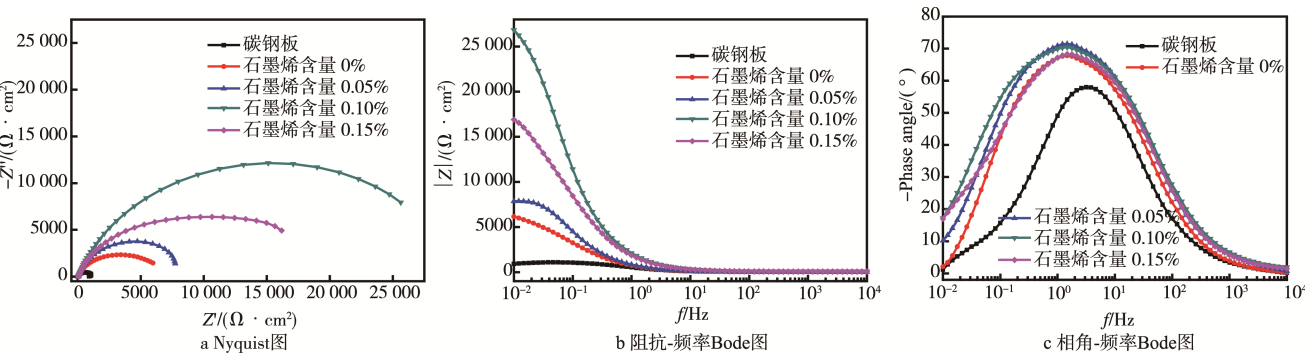


图 5 3.5% NaCl 溶液中不同试样电化学阻抗谱  
Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of different samples in 3.5% NaCl solution: a) Nyquist image, b) impedance-frequency Bode image, c) phase angle-frequency Bode image

2.4 硫酸铜点滴测试

表 2 为石墨烯(不同含量)/偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂复合涂层的硫酸铜腐蚀点滴时间。从表中数据可以看出, 石墨烯的加入明显提高了涂层的耐蚀时间, 且随着石墨烯含量的增加, 耐硫酸铜点滴腐蚀时间先变长再减短, 当石墨烯含量为 0.10% 时, 耐硫酸铜点滴腐蚀时间最长, 为 530 s。此时, 复合涂层对碳钢板的保护能力最强, 与 Tafel 曲线和电化学阻抗结果一致。

表 2 硫酸铜点滴试验结果  
Tab.2 Dripping test results of copper sulfate

石墨烯含量/%	0.0	0.05	0.10	0.15
硫酸铜点滴时间/s	247	363	530	462

3 结论

拉曼光谱、透射电镜和 Zeta 电位测试结果表明, 高分子辅助电化学剥离法能够成功合成稳定的石墨烯水分散液。以碳钢板为基体, 在偏钒酸钠/有机硅氧烷改性树脂涂层中加入合成的石墨烯, 并对石墨烯复合涂层进行硫酸铜点滴试验、Tafel 曲线和电化学

阻抗图谱分析。结果表明, 复合涂层硫酸铜点滴时间变长, 腐蚀电流密度下降, 阻抗增大, 说明石墨烯的加入显著提高了涂层对基体的保护能力。原因是二维石墨烯片层的加入极大地提高了涂层对于腐蚀因素(水和氧气)的阻隔作用, 有效减缓了碳钢板的电化学腐蚀反应。

参考文献:

[1] PAGOTTO J F, RECIO F J, MOTHEO A J, et al. Multilayers of PAni/n-TiO<sub>2</sub> and PAni on Carbon Steel and Welded Carbon Steel for Corrosion Protection[J]. Surface & Coating Technology, 2016, 289: 23-28.  
[2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.  
[3] KUILA T, BOSE S, MISHRA A K, et al. Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications[J]. Progress in Material Science, 2012, 57: 1061-1105.  
[4] LI X, CAI W, AN J, et al. Large-area Synthesis of High-quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J]. Science, 2009, 324: 1312-1314.  
[5] BAE S, KIM H, LEE Y, et al. Roll-to-Roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Elec-

- trodes[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5: 574-578.
- [6] 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.
- [7] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, et al. Exploring Graphene as a Corrosion Protection Barrier[J]. Corrosion Science, 2012, 56: 1-4.
- [8] KOUSALYA A S, KUMAR A, PAUL R, et al. Graphene: An Effective Oxidation Barrier Coating for Liquid and Two-phase Cooling Systems[J]. Corrosion Science, 2013, 69: 5-10.
- [9] 付红丽, 赵继鹏, 方露, 等. 石墨烯在金属防护中的应用与展望[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 202-208.  
FU Hong-li, ZHAO Ji-peng, FANG Lu, et al. Application of Graphene in Corrosion Protection of Metals and Its Prospect[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 202-208.
- [10] YU Y H, LIN Y Y, LING C H, et al. High-performance Polystyrene/Graphene-based Nano-composites with Excellent Anti-corrosion Properties[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5: 535-550.
- [11] QI K, SUN Y, DUAN H, et al. A Corrosion-protective Coating Based on a Solution-processable Polymer-grafted Graphene Oxide Nanocomposite[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 500-506.
- [12] 周楠, 陈浩, 丁纪恒, 等. 石墨烯的分散及其在防腐涂层中的应用[J]. 中国涂料, 2017, 32(2): 6-10.  
ZHOU Nan, CHEN Hao, DING Ji-heng. Efficient Dispersion of Graphene and Its Application in Anti-corrosion Coatings[J]. China Coatings, 2017, 32(2): 6-10.
- [13] CHANG K C, HSU M H, LU H I, et al. Room-temperature Cured Hydrophobic Epoxy/Graphene Composites as Corrosion Inhibitor for Cold-rolled Steel[J]. Carbon, 2014, 66: 144-153.
- [14] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion Resistance of Graphene-reinforced Waterborne Epoxy Coatings[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 32: 1223-1230.
- [15] HU F Q, JIANG S P, DU Y Z, et al. Preparation and Characterization of Stearic Acid Nanostructured Lipid Carriers by Solvent Diffusion Method in an Aqueous System[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005, 45: 167-173.
- [16] KHANRA P, KUILA T, BAE S H, et al. Electrochemically Exfoliated Graphene Using 9-anthracene Carboxylic Acid for Supercapacitor Application[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 24403-24410.
- [17] LI J, CUI J, YANG J, et al. Reinforcement of Graphene and Its Derivatives on the Anticorrosive Properties of Waterborne Polyurethane Coatings[J]. Composites Science and Technology, 2016, 129: 30-37.