

引用格式:张海永,吕心顶,郑言贞. 石墨烯/二氧化锆纳米复合材料的制备及其防腐性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(1): 49–55.

ZHANG HaiYong, LÜ XinDing, ZHENG YanZhen. Preparation of a graphene/zirconia nanocomposite and its anticorrosion properties[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(1): 49–55.

# 石墨烯/二氧化锆纳米复合材料的制备及其防腐性能研究

张海永<sup>1</sup> 吕心顶<sup>2</sup> 郑言贞<sup>2\*</sup>

(1. 海军涂料分析检测中心, 北京 102442; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 采用静电吸附与水热法制备一种石墨烯/二氧化锆(rGO/ZrO<sub>2</sub>)复合材料,将所制备的rGO/ZrO<sub>2</sub>作为填料加入环氧树脂涂料中,得到环氧复合防腐涂料。通过X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及红外光谱(FI-IR)分析rGO/ZrO<sub>2</sub>的结构及微观形貌,采用电化学阻抗谱(EIS)分析rGO/ZrO<sub>2</sub>环氧涂层的防腐性能。结果表明:ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒均匀分散在rGO上,平均粒径约为5~10 nm;与纯环氧涂层、rGO环氧涂层、ZrO<sub>2</sub>环氧涂层相比,rGO/ZrO<sub>2</sub>环氧涂层的防腐性能最好,其阻抗值为7.00 GΩ·cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 石墨烯; 石墨烯/二氧化锆; 防腐; 环氧树脂

**中图分类号:** TQ637 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.01.008

## 引言

石墨烯是一种新型二维蜂窝状结构的超薄碳材料,具有优异的抗渗性、导电性、化学稳定性、力学性能和导热性等<sup>[1-2]</sup>,因此在防腐涂料领域备受关注。大量的研究指出石墨烯用于防腐涂层能够有效阻隔金属与腐蚀介质间的化学反应<sup>[3-5]</sup>。目前,石墨烯应用于防腐领域主要有两种方式:在金属基体表面形成石墨烯薄膜<sup>[6]</sup>或石墨烯作为填料混入聚合物中形成复合涂料<sup>[7]</sup>。但研究发现,在含有石墨烯的防腐涂料中,一旦出现微小划痕或裂缝,会导致局部金属基体暴露在腐蚀环境中,而涂料中的石墨烯作为原电池阴极会加速腐蚀效应<sup>[8-10]</sup>。因此,石墨烯防腐涂层应无孔且具有足够的强度防止划痕和产生裂缝。但是从工程技术角度上,在复杂的金属基底上制备连续无缝的石墨烯涂层是难以实现的。采用惰性纳米氧化物封装的石墨烯(rGO)是抑制石

烯腐蚀、促进活性的另一个简便的解决方案,其中惰性纳米氧化物壳可以阻止石墨烯-金属连接并且有效地避免局部微电流腐蚀。

纳米二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)由于耐磨性好、机械强度高、化学性质稳定,对防腐涂料各方面性能的提升都有比较理想的效果<sup>[11]</sup>。本文采用静电吸附与水热法相结合制备石墨烯/二氧化锆(rGO/ZrO<sub>2</sub>)复合材料,以rGO/ZrO<sub>2</sub>为填料,环氧树脂(EP)为成膜物质,制备新型rGO/ZrO<sub>2</sub>/EP防腐涂料;分别分析rGO/EP、ZrO<sub>2</sub>/EP、rGO/ZrO<sub>2</sub>/EP 3种涂料对Q235型碳钢的防腐蚀性能,提出最佳的制备工艺和调控方法,揭示rGO/ZrO<sub>2</sub>复合材料对涂料防腐蚀性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

#### 1.1.1 实验原料

八水合氧氯化锆、高锰酸钾、水合肼、二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;石墨粉、硝酸钠、氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硅烷偶联剂KH550(APTES)、切片石蜡,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、丙酮、浓硫酸、双氧

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(21476019)

第一作者: 男, 1976年生, 博士, 副研究员

\* 通信联系人

E-mail: zhengyz@mail.buct.edu.cn

水、浓盐酸,分析纯,北京化工厂;环氧树脂 E44,广州市东风化工公司;聚酰胺固化剂 650,北京戴氏泽德科技开发公司。

### 1.1.2 实验仪器

AL104 电子天平, DELTA-320 pH 计, 梅特勒-托利多仪器有限公司; KQ500-DE 数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 2-16K 台式离心机, Sigma 公司; DZF-6020 真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; FreeZone 冷冻干燥机, Labconco 公司; D/max-2500 VB2 +/P X 射线衍射仪, 日本理学公司; JEM-3010 透射电镜, 日本 JEOL 公司; Vertex 70 v 傅里叶红外光谱, 德国布鲁克公司; Zennium 400147 电化学工作站, 德国 Zahner 公司。

## 1.2 制备方法

### 1.2.1 rGO

采用改进的 Hummers 法氧化石墨粉制备氧化石墨烯<sup>[12]</sup>。在 1000 mL 的大烧杯中加入 138 mL 浓硫酸, 将烧杯放在冰水浴中, 使浓硫酸温度达到 0℃。搅拌条件下依次加入 3.0 g 硝酸钠及 3.0 g 石墨粉, 并继续强力搅拌 15 min。缓慢加入 18.0 g 的高锰酸钾, 搅拌 2 h。低温反应结束后, 将烧杯置于事先升温好的 35℃ 恒温水浴中, 搅拌 1 h。中温反应结束后, 将烧杯转移至事先准备的冰水浴中, 并滴加 240 mL 的去离子水, 温度控制在 60℃ 以下。之后将反应烧杯转入 90℃ 水浴中搅拌 30 min, 再转为室温搅拌, 并加入约 600 mL 的去离子水稀释。滴加 22.5 mL 双氧水, 溶液由深褐色变为亮黄色, 滴加结束后继续搅拌 30 min。依次利用 1 mol/L 盐酸和去离子水多次洗涤、离心后冷冻干燥, 制得氧化石墨烯(GO)。将 60 mg GO 超声 0.5 h, 通过滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 调至 11 左右, 再加入 0.2 mL 还原剂水合肼搅拌 0.5 h, 于 70℃ 下反应 12 h 后, 利用无水乙醇、去离子水对产物进行离心洗涤, 干燥后制得 rGO。

### 1.2.2 ZrO<sub>2</sub>

称取 0.7051 g 八水合氧氯化锆并将其溶解于去离子水中, 通过滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 调至约 11, 观察到有白色絮状沉淀生成。然后于 180℃ 下水热反应 15 h, 接着利用无水乙醇、去离子水对产物进行离心洗涤, 干燥后制得 ZrO<sub>2</sub>。

### 1.2.3 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料

将 60 mg 的 GO 分散在 1.25 g CTAB 和 0.05 g 氢氧化钠的混合水溶液中, 超声 0.5 h 后加入 0.7051 g

八水合氧氯化锆, 通过滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 调至 11 左右, 然后于 180℃ 下水热反应 15 h。冷却至室温后加入 0.2 mL 水合肼搅拌 0.5 h, 于 70℃ 下反应 12 h 后, 利用无水乙醇、去离子水对产物离心洗涤直至清液无色, 干燥后制得 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料。

## 1.3 环氧复合防腐涂料的制备

无机填料与 EP 混合制备涂料之前, 首先要对无机填料进行表面改性, 使其能够均匀分散在 EP 中。以 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料为例, 本文采用硅烷偶联剂 KH550 对 1.2.3 节所制得的 rGO/ZrO<sub>2</sub> 进行表面改性。将 APTES 与 rGO/ZrO<sub>2</sub> 混合, 于 78℃ 下搅拌反应 4 h 后, 加入 10 mL 去离子水, 持续搅拌 3 h, 经多次离心、洗涤后, 60℃ 下真空干燥, 得到 rGO/ZrO<sub>2</sub>-APTES 混合物。

将一定量的 rGO/ZrO<sub>2</sub>-APTES 与混合稀释剂(二甲苯和正丁醇)超声搅拌 1 h, 依次加入环氧树脂 E44 和聚酰胺固化剂, 搅拌直至混合均匀, 静置熟化 30 min, 即制得 rGO/ZrO<sub>2</sub>/EP 防腐涂料。同时, 将改性后的 rGO 和 ZrO<sub>2</sub> 分别加入 EP 中制备 rGO/EP 和 ZrO<sub>2</sub>/EP 两种涂料以及纯 EP 涂料作为对比研究。rGO、ZrO<sub>2</sub> 和 rGO/ZrO<sub>2</sub> 的添加量均为 0.5% (以对 EP 的质量分数计)。

## 1.4 防腐涂料涂覆

将购置的 Q235 钢片(尺寸 20 mm × 40 mm × 2 mm)用砂纸打磨, 采用丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗, 清除表面油污及铁锈后, 置于电热鼓风干燥箱中进行干燥, 随后即可进行涂覆。蘸取制备好的涂料均匀刷涂在钢基体的一个表面, 控制涂层的厚度在 200 μm 以下。在室温下自然干燥 24 h 后, 即可对涂料的防腐性能进行测试。

## 1.5 表征和测试

采用 X 射线衍射仪对 rGO、ZrO<sub>2</sub>、rGO/ZrO<sub>2</sub> 的结构进行表征; 采用透射电镜分析材料的微观形貌; 采用傅里叶红外光谱对材料的官能团类型进行分析。

采用电化学工作站分别测试纯 EP 涂料、rGO/EP 涂料、ZrO<sub>2</sub>/EP 涂料、rGO/ZrO<sub>2</sub>/EP 涂料的腐蚀性能。工作电极材料的测试面积为 2 cm<sup>2</sup>, 电解质溶液为 3.5% NaCl 溶液, EIS 交流阻抗扫描频率范围 10 mHz ~ 100 kHz, 振幅 100 mV。

2 结果与讨论

2.1 rGO、ZrO<sub>2</sub>、rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的表征结果

2.1.1 晶体结构

rGO、ZrO<sub>2</sub>、rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。在 rGO 的 XRD 谱图中,2θ = 21.5° ~ 24.5°处出现宽衍射峰,对应石墨烯结构的(002)晶面,根据布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $d$  为晶面间距,  $\theta$  为衍射角,  $n$  为衍射级数,  $\lambda$  为 X 射线的波长)可得(002)晶面的层间距  $d = 0.39$  nm。水热法制备的纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉体 XRD 谱图中 30.0°、35.0°、50.3°、59.9°处出现衍射峰,分别对应四方相 ZrO<sub>2</sub> 的(111)、(200)、(220)、(331)晶面。在 rGO/ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图中 ZrO<sub>2</sub> 的衍射峰比纯 ZrO<sub>2</sub> 的更为尖锐,说明在石墨烯表面上生长的 ZrO<sub>2</sub> 结晶度更好,并且在 2θ = 24.8°处仍然可见石墨烯(002)晶面的衍射峰。

2.1.2 微观形貌

通过透射电子显微镜进一步分析 rGO、ZrO<sub>2</sub>、rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的表面形貌,如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,通过改良的 Hummers 方法合成的 rGO 呈现透明的薄片结构,表面存在大量皱褶起伏波动,这和人前制备的 rGO 形貌类似<sup>[13]</sup>。从 ZrO<sub>2</sub> 的

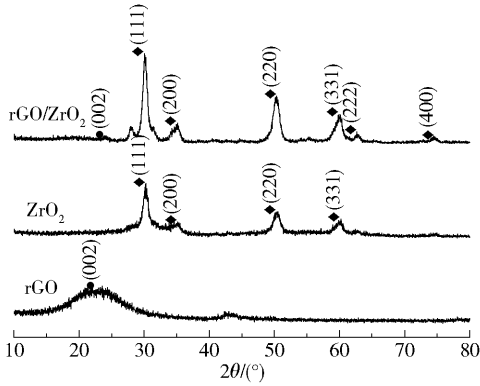


图 1 rGO、ZrO<sub>2</sub>、rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of rGO, ZrO<sub>2</sub> and rGO/ZrO<sub>2</sub>

TEM 图(图 2(b))可以看出,由水热法制备的 ZrO<sub>2</sub> 粉体排列松散,颗粒较小且无规则地聚集在一起。通过 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的 TEM 图(图 2(c))可以看出,纳米尺寸的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒均匀地附着在 rGO 薄片的表面上,表明 ZrO<sub>2</sub> 纳米颗粒通过静电自组装成功地与 rGO 相互作用形成了夹心状 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料。与纯 ZrO<sub>2</sub> 的 TEM 图相比,石墨烯表面上的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒分散比较均匀、未发现明显的团聚,平均粒径约为 5 ~ 10 nm。图 2(d)中显示 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的(111)晶面间距约为 0.295 nm,这与四方相 ZrO<sub>2</sub> 的晶格间距相符,进一步表明在石墨烯上生长的 ZrO<sub>2</sub> 为四方相。具有

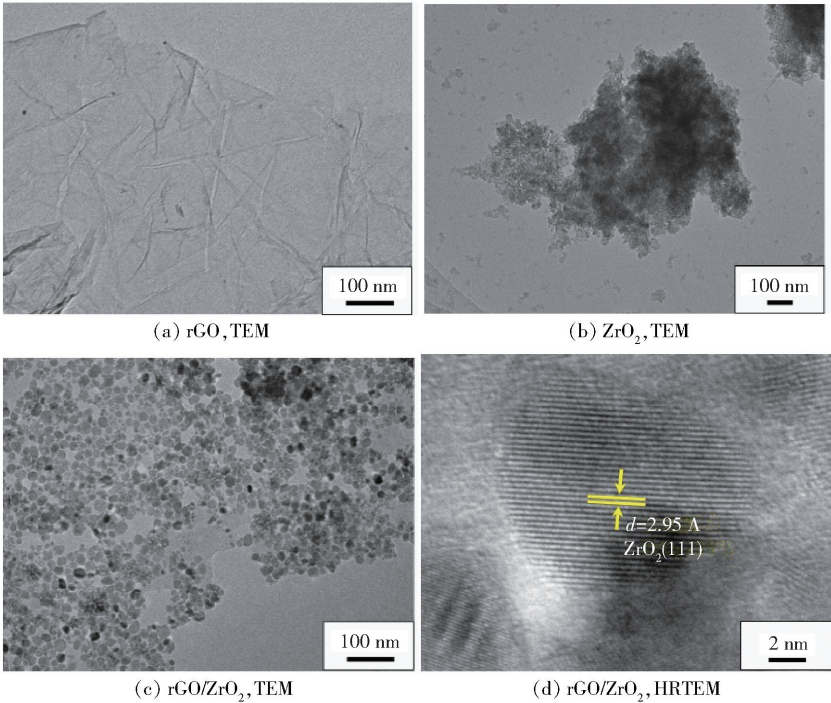


图 2 rGO、ZrO<sub>2</sub>、rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的 TEM 图及 HRTEM 图

Fig. 2 HRTEM and TEM images of rGO, ZrO<sub>2</sub> and rGO/ZrO<sub>2</sub>



优异绝缘性的纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒均匀地附着在 rGO 的表面上,这将成为阻止石墨烯纳米片之间交联的良好屏障壳,从而使 rGO/ $\text{ZrO}_2$  复合材料具有极低的导电性,可以大大消除石墨烯-金属局部微电流腐蚀。

### 2.1.3 红外光谱

rGO、 $\text{ZrO}_2$ 、rGO/ $\text{ZrO}_2$  复合材料以及 APTES 修饰的 rGO/ $\text{ZrO}_2$  的红外光谱图如图 3 所示。rGO 的红外光谱中有 3 个明显的红外振动吸收峰,分别出现在  $3440$ 、 $1631$ 、 $1578\text{ cm}^{-1}$  处,对应的是吸附水的 O—H 伸缩振动吸收峰、C=C 振动吸收峰及 rGO 片的骨架振动峰<sup>[14]</sup>。在  $\text{ZrO}_2$  的红外谱图中,出现在  $3440$ 、 $1627$ 、 $499\text{ cm}^{-1}$  的特征峰分别对应于吸附水的 O—H 伸缩振动吸收峰、O—H 弯曲振动吸收峰以及 Zr—O 伸缩振动吸收峰<sup>[15]</sup>。在 rGO/ $\text{ZrO}_2$  复合材料的红外光谱中位于  $1578\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于 rGO 片的骨架振动,而位于  $499\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于 Zr—O 的伸缩振动,表明 rGO 与  $\text{ZrO}_2$  复合较好。在 rGO/ $\text{ZrO}_2$ -APTES 的红外光谱图中,与 rGO/ $\text{ZrO}_2$  复合材料的红外光谱相比,在  $1097$ 、 $1035\text{ cm}^{-1}$  处出现两个新的特征峰,分别为 Si—O—C、Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰<sup>[16]</sup>,表明 APTES 水解后形成的硅醇与表面带有羟基的 rGO/ $\text{ZrO}_2$  复合材料发生脱水反应结合,从而达到更易在有机介质里分散的目的。

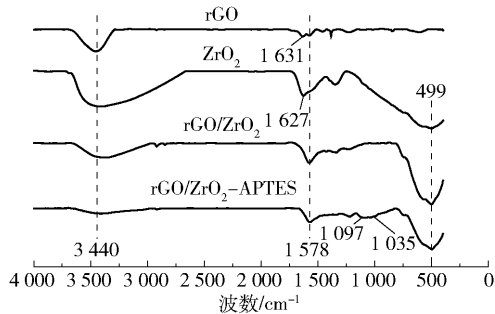


图3 rGO、 $\text{ZrO}_2$ 、rGO/ $\text{ZrO}_2$ 、rGO/ $\text{ZrO}_2$ -APTES 复合材料的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of rGO,  $\text{ZrO}_2$ , rGO/ $\text{ZrO}_2$  and rGO/ $\text{ZrO}_2$ -APTES

## 2.2 防腐涂层的防腐性能

### 2.2.1 电化学性能

涂层在溶液中起到隔离水分与基底金属接触的作用,通常被认为是一种隔绝层,属于高阻抗体系。电化学阻抗谱(EIS)作为一种可以应用在高阻抗体系中研究基底金属腐蚀反应发生的电化学方法,广

泛应用于复合涂层的耐腐蚀性分析<sup>[17]</sup>。纯 EP 涂层、rGO/EP 涂层、 $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层及 rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀过程的 EIS 如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,与纯 EP 涂层相比,添加 rGO、 $\text{ZrO}_2$ 、rGO/ $\text{ZrO}_2$  复合填料的 EP 涂层的阻抗值依次提高,其中 rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层的阻抗值最高,说明其防腐性能最好。

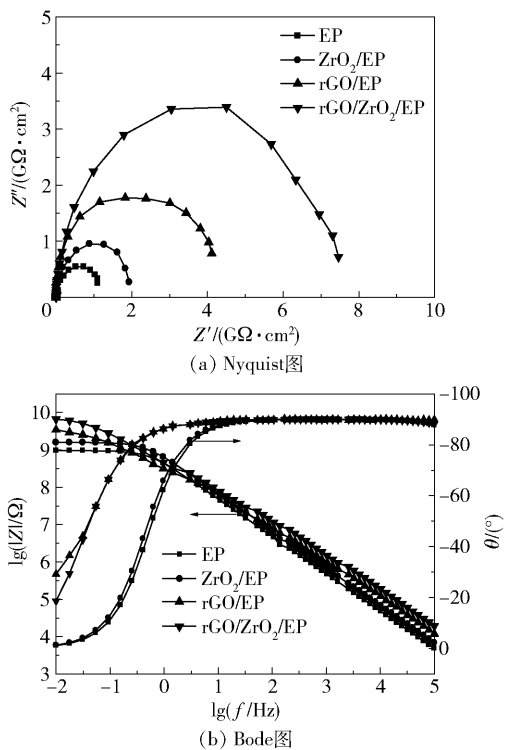


图4 纯 EP、rGO/EP、 $\text{ZrO}_2$ /EP、rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 和 Bode 图

Fig. 4 Nyquist and Bode plots of EP, rGO/EP,  $\text{ZrO}_2$ /EP and rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP coating in 3.5% NaCl solution

图 4(b) 为各涂层在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀过程的电化学阻抗谱的 Bode 图。可以看出, rGO/EP 涂层、rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层在接近  $-90^\circ$  的相位角范围比纯 EP 涂层、 $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层的更宽,说明 rGO/EP 涂层、rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层的电阻值更大、电容值更小;同时 rGO/ $\text{ZrO}_2$ /EP 涂层在低频区( $f=0.01\text{ Hz}$ )的阻抗模值最高,达到  $9.82\text{ G}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。使用 Zview 软件进一步分析 Nyquist 图,通过电化学阻抗谱建立等效电路图,将阻抗谱的结果拟合等效电路模型,如图 5 所示,其中  $R_s$  为电解液电阻,  $C_{\text{PEI}}$  为涂层电容,  $R_t$  为涂层电阻。

图 6 为所有涂层阻抗谱结果拟合后得到的涂层电阻  $R_t$ 。各涂层的阻抗值由低到高为纯 EP 涂层

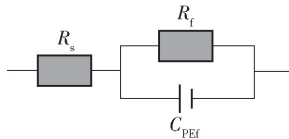


图 5 等效电路模型  
Fig. 5 Equivalent circuit model

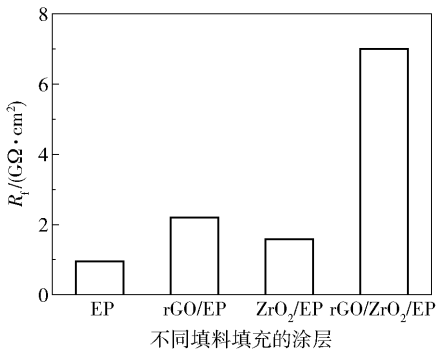
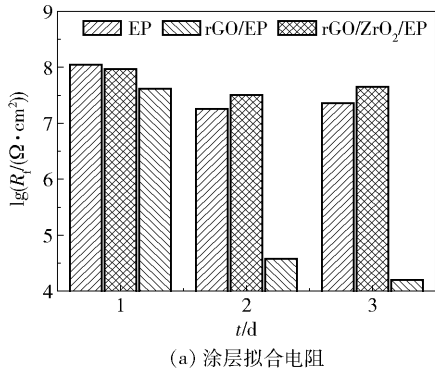
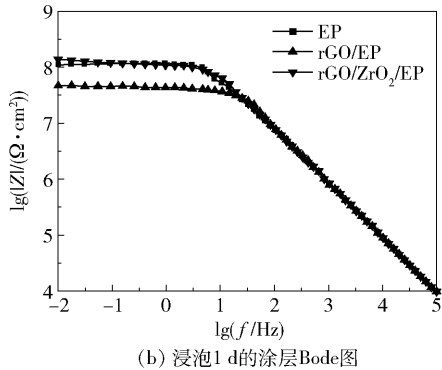


图 6 EIS 测量结果拟合后的各涂层电阻  $R_t$   
Fig. 6 Coating resistance  $R_t$  fitting from EIS measurement results

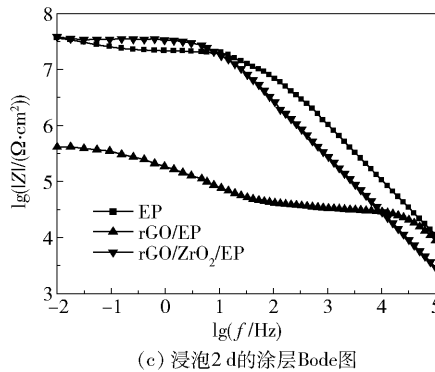
( $0.95 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )、 $\text{ZrO}_2/\text{EP}$  涂层 ( $1.58 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )、 $\text{rGO}/\text{EP}$  涂层 ( $2.20 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )、 $\text{rGO}/\text{ZrO}_2/\text{EP}$  涂层 ( $7.00 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )，表明加入  $\text{rGO}/\text{ZrO}_2$  填料的 EP 涂层具有最好的屏蔽腐蚀介质的作用。分析认为，在



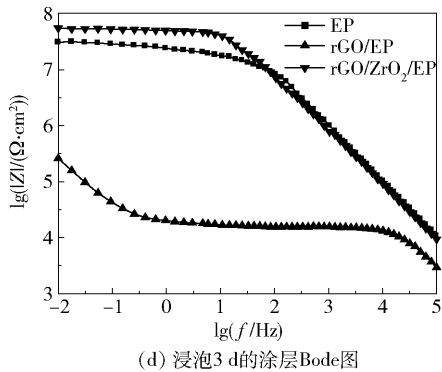
(a) 涂层拟合电阻



(b) 浸泡 1 d 的涂层 Bode 图



(c) 浸泡 2 d 的涂层 Bode 图



(d) 浸泡 3 d 的涂层 Bode 图

图 7 纯 EP、 $\text{rGO}/\text{EP}$ 、 $\text{rGO}/\text{ZrO}_2/\text{EP}$  涂层的划痕试验结果

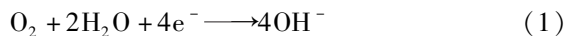
Fig. 7 Scratch test results of EP,  $\text{rGO}/\text{EP}$ , and  $\text{rGO}/\text{ZrO}_2/\text{EP}$  coating

涂层固化过程中,纯 EP 涂层因有机溶剂挥发而在涂层内部留下微孔隙缝,溶液中的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}^-$  通过这些微孔隙缝向涂层内部渗透。 $\text{ZrO}_2$  填料的加入可以弥补 EP 涂层在固化过程中产生的微孔隙缝,延长  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}^-$  通过涂层到达金属基底表面的扩散路径,从而提高涂层的耐腐蚀性。对于  $\text{rGO}/\text{EP}$  涂层,由于石墨烯的比表面积较高,相比于  $\text{ZrO}_2$  填料,石墨烯作为填料加入到 EP 涂层中可以更好地弥补涂层的微孔隙缝,气体和离子渗透路径的曲折程度更高,从而提高了涂层对气体和离子的屏障能力。然而石墨烯在涂层基质中容易发生折叠,影响其对涂层微孔的填充,通过  $\text{ZrO}_2$  修饰石墨烯可以抑制这一行为的发生。

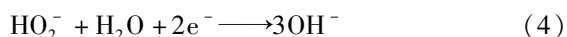
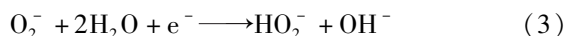
2.2.2 划痕试验

为了考察  $\text{ZrO}_2$  是否具有能够阻止石墨烯-金属连接并且有效避免局部微电流腐蚀的效果,在纯 EP 涂层、 $\text{rGO}/\text{EP}$  涂层、 $\text{rGO}/\text{ZrO}_2/\text{EP}$  涂层的表面上做 3 mm 划痕,然后将划痕试样浸入 3.5% NaCl 溶液中 3 d。图 7 为纯 EP、 $\text{rGO}/\text{EP}$ 、 $\text{rGO}/\text{ZrO}_2/\text{EP}$  涂层的划痕试验结果。如图 7(a) 所示, $\text{rGO}/\text{EP}$  涂层的腐蚀速率比纯 EP 涂层的高。这是因为石墨烯具有良好的导电性,电化学性能接近重金属(如 Pt、Au

等)<sup>[18]</sup>,与金属材料之间较大的电位差。在腐蚀介质中,当涂层破裂时,涂层中的石墨烯容易与金属偶接,两者之间的电位差会引起金属材料的电偶腐蚀,从而加大金属材料在石墨烯-金属界面上的腐蚀速率。此时,石墨烯作为阴极,其表面发生氧还原反应



其可能的还原机理进一步细分为



金属作为阳极,其表面发生氧化反应,对于金属的活性阳极溶解过程,其总是被氧化成更高的化学价态。



而在浸泡 1 d 后, rGO/ZrO<sub>2</sub>/EP 涂层的电荷转移电阻远高于 rGO/EP 涂层(图 7(a)),并且表现出与纯 EP 涂层相同的腐蚀行为(图 7(b)~(d))。主要原因是 ZrO<sub>2</sub> 作为惰性氧化物壳体包覆在 rGO 表面,降低了 rGO 的导电性,复合材料与金属之间的电位差不会引起金属材料的电偶腐蚀;而涂层破坏后,填料的作用失效,故表现出与纯 EP 涂层相同的腐蚀行为。

### 3 结论

通过水热法一步合成 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合材料, ZrO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀分散在 rGO 上,平均粒径约为 5~10 nm。将所制备的 rGO/ZrO<sub>2</sub> 作为填料应用于 EP 涂料中,与纯 EP 涂层、rGO/EP 涂层和 ZrO<sub>2</sub>/EP 涂层相比,添加了 rGO/ZrO<sub>2</sub> 复合填料的 EP 涂层防腐性能最好,阻抗值达 7.00 GΩ·cm<sup>2</sup>。通过划痕试验发现,当涂层出现损伤或破坏时,该处的 rGO 会起到促进腐蚀反应的作用,而通过 ZrO<sub>2</sub> 封装 rGO 表面可以有效避免石墨烯-金属直接接触,抑制金属和石墨烯表面上电子的交换,消除 rGO 引起的局部腐蚀。

### 参考文献:

- [1] BÖHM S. Graphene against corrosion[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 741.
- [2] ZHANG H J, REN S M, PU J B, et al. Barrier mechanism of multilayers graphene coated copper against atomic

oxygen irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 28–35.

- [3] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier[J]. *Corrosion Science*, 2012, 56(3): 1–4.
- [4] PAVAN A S S, RAMANAN S R. A study on corrosion resistant graphene films on low alloy steel[J]. *Applied Nanoscience*, 2016, 6(8): 1175–1181.
- [5] ZHAO Y D, XIE Y Z, HUI Y Y, et al. Highly impermeable and transparent graphene as an ultra-thin protection barrier for Ag thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(32): 4956–4961.
- [6] ANISUR M R, BANERJEE P C, EASTON C D, et al. Controlling hydrogen environment and cooling during CVD graphene growth on nickel for improved corrosion resistance[J]. *Carbon*, 2018, 127: 131–140.
- [7] 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.
- [8] SCHRIVER M, REGAN W, GANNETT W J, et al. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: worse than nothing[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5763–5768.
- [9] CUI C L, LIM A T O, HUANG J X. A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(9): 834–835.
- [10] LEE J, BERMAN D. Inhibitor or promoter: insights on the corrosion evolution in a graphene protected surface[J]. *Carbon*, 2018, 126: 225–231.
- [11] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, KABIRI K, et al. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 89–98.
- [12] HUMMERS W S JR, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [13] ZHANG Q Q, LI Y, FENG Y Y, et al. Electropolymerization of graphene oxide/polyaniline composite for high-performance supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90(5): 95–100.
- [14] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(11): 2083–2090.

YANG Y H, SUN H J, PENG T J. Synthesis and structural characterization of graphene by oxidation reduction

- [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26 (11): 2083–2090. (in Chinese)
- [15] DI H H, YU Z X, MA Y, et al. Corrosion-resistant hybrid coatings based on graphene oxide-zirconia dioxide/epoxy system [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 67: 511–520.
- [16] LIN Y, JIN J, SONG M. Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (10): 3455–3461.
- [17] 马庆飞, 贺辉, 姜麟, 等. 一种新型改性聚氨酯涂层性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29 (6): 591–596.
- MA Q F, HE H, JIANG L, et al. Performance of a new type polyester modified acrylic polyurethane coating [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29 (6): 591–596. (in Chinese)
- [18] LI X S, ZHU Y W, CAI W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. Nano Letters, 2009, 9 (12): 4359–4363.

## Preparation of a graphene/zirconia nanocomposite and its anticorrosion properties

ZHANG HaiYong<sup>1</sup> LÜ XinDing<sup>2</sup> ZHENG YanZhen<sup>2\*</sup>

(1. Navy Coatings Analysis and Test Center, Beijing 102442;

2. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A graphene/zirconium oxide (rGO/ZrO<sub>2</sub>) composite has been prepared by electrostatic adsorption and hydrothermal method. The prepared rGO/ZrO<sub>2</sub> was added as a filler to an epoxy resin coating to obtain an epoxy composite anti-corrosion coating. The microstructure and morphology of rGO/ZrO<sub>2</sub> were analyzed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and infrared spectroscopy (FT-IR). The anti-corrosion properties of the rGO/ZrO<sub>2</sub> epoxy coating were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was found that the interlayer spacing of graphene is about 0.36 nm after adding ZrO<sub>2</sub>. The ZrO<sub>2</sub> nanoparticles are evenly dispersed on rGO and the average particle size is 5–10 nm. The anticorrosion performance of the rGO/ZrO<sub>2</sub> epoxy coating is superior to that of the pure epoxy coating, rGO epoxy coating, and the ZrO<sub>2</sub> epoxy coating, with an impedance of 7.00 GΩ·cm<sup>2</sup>.

**Key words:** graphene; graphene/zirconium dioxide; anti-corrosion; epoxy resin

(责任编辑: 吴万玲)