

碳纳米管的特性及其在防腐涂层中的应用

黄燕滨, 黄俊雄, 王期超

(装甲兵工程学院, 北京 100072)

摘要: 综述了碳纳米管的结构、性能、制备方法和应用, 并简要叙述了碳纳米管的发展历程。着重介绍了碳纳米管在防腐涂层中的研究和应用, 其主要应用有化学复合镀、电镀和涂料。最后分析了碳纳米管在腐蚀领域的发展和应用前景。

关键词: 碳纳米管; 腐蚀; 化学复合镀; 电镀; 涂料

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.005

中图分类号: TJ04; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0022-04

Characteristics of Carbon Nanotubes and Their Application in Anti-corrosion Coating

HUANG Yan-bin, HUANG Jun-xiong, WANG Qi-chao

(Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: Structure, performance, preparation methods and application of carbon nanotubes were reviewed. Research development and application on the corrosion resistant coatings were introduced emphatically. It's mainly include: electroless composite coatings, electroplating and coating. In the end, the prospects on development and application of CNTs in the area of corrosion were proposed.

KEY WORDS: CNTs (carbon nano-tube); corrosion; electroless composite coatings; electroplating; painting

碳纳米管是一种性能优异的一维特殊材料, 它的发现经过了一段曲折的历程。1985年, Kroto^[1]等第一次在实验室发现了一种零维材料, 取名为 C₆₀ (又称富勒烯)。1990年, 饭岛澄男在生长富勒烯的碳灰中发现了细长的一维空心结构, 这种结构就是多壁碳纳米管^[2]。1991年, 饭岛澄男又发现了单壁碳纳米管^[3], 并报道了其研究结果。受到碳纳米管在半导体工业中巨大应用前景的推动^[4-5], 人们对碳纳米管的研究兴趣大幅增加, 并不断将其推广到新的有前景的应用中, 如柔性电子学、传感器、超级电容器和储氢材料等。同时, 在工程复合材料领域, 人们可以利用单壁或多壁碳纳米管代替碳纤维, 获得性能更好的复合材料。

1 碳纳米管特性

1.1 碳纳米管的结构

碳纳米管中碳原子以 sp² 杂化为主, 与相邻的 3

个碳原子相连, 形成六角形网状结构, 可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管 (SWNTs) 是由碳原子组成的中空柱状结构, 直径为 0.5~5 nm, 约为头发直径的万分之一, 长度通常为微米级。多壁碳纳米管 (MWNTs) 由多个不同直径的单壁碳纳米管同轴圆柱层组成, 层与层之间的间距约为 0.34 nm, 直径一般为 2~25 nm。碳纳米管的末端通常是半球形, 像半个富勒烯。由于碳纳米管的直径很小, 电子只能沿其轴向移动, 因此碳纳米管被认为是一维材料。

1.2 碳纳米管的性能

碳纳米管由 C—C 共价键构成, 因此具有良好的力学性能。Treacy M M J^[6]等通过实验测得, MWNTs 的平均杨氏模量为 1.8 TPa, Wong W E^[7]测得其弯曲强度约为 14.2 GPa。另外, 碳纳米管的密度很小, 但其抗拉强度约为钢的 100 倍。碳纳米管的化学性质稳定, 耐腐蚀性强。当温度低于 973 K 时, 碳纳米管在

空气中基本不发生变化。金属型的SWNTs和MWNTs均是弹道式导体^[8-9],其导电性能优异,当有大电流通过时,产生的热量很少,最大电流密度可达 10^3 A/cm^2 。碳纳米管的热传导性能也很好,MWNTs的热传导系数约为 $3000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,优于天然金刚石和石墨。BERBER S^[10]等经过研究发现,碳纳米管的超导性能良好,而且SWNTs的超导温度随着直径的增大而升高。直径 0.4 nm 的SWNTs,其超导温度约为直径 1.4 nm 的40倍。

1.3 碳纳米管的制备

碳纳米管自20世纪90年代发现以来,其制备方法深受人们的关注。目前,常用的碳纳米管制备方法有:电弧放电法、激光烧蚀法和化学气相沉积法(CVD)等。

电弧放电法^[11-12]是生产碳纳米管的主要方法。使用这一方法制备碳纳米管技术上比较简单,但是生成的碳纳米管与 C_{60} 等产物混杂在一起,很难得到纯度较高的碳纳米管,并且得到的往往都是多层碳纳米管。因此,碳纳米管的产率按质量计算通常会小于40%,需要进一步通过溶剂处理来收集和纯化所得到的碳纳米管。

激光烧蚀法^[13-14]是通过从预先加热到高温的石墨靶材表面,将碳原子气化来合成碳纳米管。通常用来生长具有较窄直径分布的单壁碳纳米管。所得到的碳纳米管会因为纳米管之间的范德华力而聚在一起形成胶束,进一步处理后可得到更高的纯度。

化学气相沉积法(CVD)^[15-16],又称碳氢气体热解法。这种方法是在高温环境下,让气态烃通过附着有催化剂微粒的模板,使其发生分解产生碳纳米管。此方法可以得到纯度较高的碳纳米管,同时温度要求低,节约能量,但是制得的碳纳米管管径不整齐,形状不规则,并且在制备过程中必须要用到催化剂。

2 碳纳米管在防腐涂层中的应用

碳纳米管具有优异的物理化学性质,是复合材料理想的添加相,在化工、材料等领域有着广泛的应用。

2.1 碳纳米管化学复合镀层

近年来,化学镀作为材料复合的重要手段,受到了大量的关注。化学复合镀技术便于在各种异型零件上镀覆,形成致密的复合镀层,从而提高材料的耐腐蚀性能。碳纳米管添加到化学镀液中后,能够与其他离子通过共沉积的方式镀覆在基质合金表面,得到化学复合镀层。凭借碳纳米管特殊的理化特性,化学复合镀层的结构和耐腐蚀性能得到了有效改善。

汤皎宁^[17]等利用化学镀的方式,得到了平均厚度为 $7\sim 8 \mu\text{m}$ 的Ni-B-碳纳米管化学复合镀层,并将其置于3%的稀HCl溶液和3%的NaCl溶液中,对其耐腐蚀性能进行研究。实验结果表明,当溶液中还还原剂($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$)的质量浓度小于 6 g/L 时,随着其含量的增加,样品在两种腐蚀溶液中的腐蚀电流都逐渐减小,复合镀层的耐腐蚀性逐渐提高。此后, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 的浓度虽然增加,但复合镀层的耐腐蚀性能不再升高。

秦亚伟^[18]等采用化学镀的方法,在碳钢表面制得Ni-P-碳纳米管复合镀层。通过全浸泡腐蚀试验,采用失重法来评估镀层的腐蚀速度,将碳钢、Ni-P镀层和碳纳米管复合镀层样品分别浸入3.5%的NaCl溶液,测量试样的腐蚀速率。用恒电位法测定Ni-P镀层和碳纳米管复合镀层在腐蚀介质中的线性极化曲线。实验结果表明,Ni-P-碳纳米管复合镀层的腐蚀速率要小于Ni-P镀层,且Ni-P-碳纳米管复合镀层的极化电位更负,耐腐蚀性能更好。

赵国刚^[19-20]等在45#钢表面制得了Ni-P-碳纳米管复合镀层,并研究了Ni-P-CNTs复合镀层在 0.5 mol/L 的NaCl+ 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀行为。研究发现,与Ni-P镀层相比,Ni-P-CNTs复合镀层的孔隙率更低,致密性更好,具有更低的自腐蚀电位和电流密度,其耐腐蚀性能得到提升。对比动电位极化曲线发现,Ni-P-CNTs复合镀层具有轻微的钝化行为,而且临界致钝电流密度较低,使得镀层的溶解受到了一定程度的抑制,抗点蚀性能也得到提高。

2.2 碳纳米管电镀复合镀层

将碳纳米管加入到镀液中后,采用电镀的方法能够实现金属与碳纳米管的共沉积,获得结构良好、性能优异的复合镀层。研究表明,碳纳米管电镀复合镀层具有优异的耐腐蚀性能,在腐蚀领域得到了广泛的应用。

Khabazian^[21]等采用复合电沉积法,在铜片上制得Ni-CNTs复合镀层,并对其进行组织结构和耐腐蚀性能研究。研究表明,复合镀层中晶粒分布均匀,孔隙率较小,长度较短的多壁碳纳米管在Ni基底中呈现出非金属性质。与纯Ni镀层相比,Ni-CNTs复合镀层的腐蚀电位显著提高,而腐蚀电流密度下降,Ni-CNTs复合镀层的耐腐蚀性能明显优于相同条件下制备的纯Ni镀层。

何湘柱^[22]采用电沉积法在铝基体上制备了Ni-CNTs复合镀层,通过电化学腐蚀试验对其耐腐蚀性进行研究。将Ni-CNTs镀层和纯Ni镀层分别置于 H_2SO_4 , NaCl, NaOH溶液中,测量其腐蚀电位和腐蚀电流密度。对比结果表明,在三种不同的腐蚀溶液中,Ni-CNTs镀层的腐蚀电位更正,其腐蚀电流密度小于纯Ni镀层。Ni-CNTs复合镀层的晶粒尺寸更小,

表面更均匀,耐腐蚀性更好。

王升高^[23]等利用微波等离子体化学气相沉积法制备了 CNTs/TiO₂ 复合粉体,采用复合电泳电沉积法在不锈钢基体表面制备了 Ni-CNTs/TiO₂ 复合镀层。试验结果表明, CNTs/TiO₂ 在 Ni 基体中弥散分布,复合粉体的加入有效地减小了复合镀层中 Ni 的晶粒尺寸,并显著细化了电沉积复合镀层的显微组织,使得镀层结构更加均匀。在复合粉体的作用下,复合镀层的自腐蚀电位比纯 Ni 镀层正移了 23 mV,腐蚀电流密度减少了 0.991 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

揭晓华^[24]等利用复合电沉积的方法在黄铜表面制备了 Pb-Sn-CNTs 复合镀层,并对复合镀层在 3.0% 稀 HCl、10%NaOH 和 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能进行了研究。结果表明, Pb-Sn-CNTs 复合镀层在腐蚀溶液中的腐蚀电位均高于 Pb-Sn 镀层,在 3.5%NaCl 溶液中,其腐蚀电位提高了约 10%,且碳纳米管的化学性质稳定。当 Pb-Sn-CNTs 复合镀层作为阳极时,由于包覆碳纳米管使其电极电位提高,电荷转移电阻也得到提高,从而表现出更好的耐腐蚀性能。

2.3 碳纳米管涂料

导静电防腐涂料可广泛地用于石油化工、机械电子和航空材料等领域,主要用于消除静电危害,防止设备腐蚀。

李澄^[25]等在正硅酸乙酯为主的涂料中,加入羟基化的多壁碳纳米管进行复合,采用溶胶-凝胶法在铝合金基体表面形成复合涂层,并对其进行电化学腐蚀实验。实验结果表明,当碳纳米管的质量分数为 0.04%时,涂层综合性能最好。添加了碳纳米管的复合涂层,其腐蚀电流密度比纯铝合金降低了 3 个数量级,涂层的自腐蚀电位明显升高,交流阻抗增大,腐蚀速率降低,涂层的耐腐蚀性能显著提高。

陈建军^[26]等以水性环氧树脂为基体,在其中添加碳纳米管复合导电云母(CNT/mica),制备了复合导静电防腐涂料。并采用 5%NaCl, 5%HCl, 5%H₂SO₄, 5%NaOH 溶液作介质,进行腐蚀试验。结果发现,当水性环氧树脂、分散剂、消泡剂和 CNT/mica 等组成的 A 组分与固化剂的比例为 4:1 时,所得的涂层性能最好。在酸碱盐介质中浸泡 30 d 后表现正常,符合导静电防腐涂料的要求。CNT/mica 容易分散,用量低,制得的涂料导静电防腐性能优异。

李晓刚^[27]等采用高速球磨方式制备碳纳米管复合水性丙烯酸涂层,涂层中 CNTs 的质量分数为 3%, 1%, 0.5%, 采用电化学腐蚀试验对复合涂层的防腐性能进行研究。在质量分数为 3.5%的 NaCl 腐蚀溶液中,对不同质量分数的 CNTs 复合涂层进行了交流阻抗试验。研究结果表明,在浸泡 36 h 后,质量分数

为 1%的碳纳米管涂层耐腐蚀性能最好,其交流阻抗为 $1.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

冯拉俊^[28]等以氟碳涂料为基料,在其中添加碳纳米管,制备碳纳米管复合防腐涂料,并利用电化学阻抗谱(EIS)研究涂层的耐腐蚀性能。试验结果发现,多壁碳纳米管的加入,由于形成的 C—F 键的键能大,化学性质稳定,有效地提高了氟碳涂料的耐腐蚀性能。在紫外加速老化试验中, MWCNTs/氟碳复合涂层的交流阻抗 R_p 值比纯氟碳涂料要大,耐腐蚀性能更好。

2.4 碳纳米管防腐机理

碳纳米管的综合性能优异,添加到镀液和涂料中后,形成的复合涂层性质稳定,能够阻隔腐蚀介质,保护基底材料,提高整体的耐腐蚀性。

在镀液中加入碳纳米管后,碳纳米管均匀地分布在复合镀层的晶粒和晶界之间,降低了复合镀层的孔隙率,增强了镀层的致密性。同时由于碳纳米管的化学性质极其稳定,几乎不与酸、碱、盐发生反应,它与晶粒缠绕镀覆在一起,可以更好地保护镀层,防止腐蚀的深入,阻碍腐蚀坑的增大,从而提高整个镀层的耐腐蚀性能^[29]。从电化学角度看,当复合镀层中的碳纳米管和镀层金属复合后,由于碳纳米管的电位比金属电位要高,导致镀层金属产生阳极极化而被钝化。这一过程减缓了镀层金属在介质中的腐蚀速率,增强了镀层对基体金属的保护作用,使得碳纳米管复合镀层在腐蚀介质中产生的蚀孔变小,从而提高了整个复合镀层样品的耐腐蚀性。

在涂料中加入碳纳米管后,碳纳米管特殊的一维线性结构,在涂层内部形成交织的网状结构,使得涂层更加致密。而且碳纳米管具有纳米效应,可有效增强涂层与金属之间的结合力,减少涂层内部的孔隙,从而阻止溶液进入到涂层内部造成基体材料的腐蚀^[30]。从电化学角度看,碳纳米管均匀地分散在复合涂层内部,由于碳纳米管的化学性质稳定,碳纳米管的电位比基体金属更正,即使腐蚀介质透过涂层与基体金属接触,但碳纳米管可以促进金属的钝化,从而提高了涂层的耐腐蚀性。

3 发展与展望

近些年来,国内外关于碳纳米管的研究和应用逐渐增多,但碳纳米管在腐蚀领域的研究与应用在我国仍处于初级阶段,目前的整体研究层次还比较浅,与国外先进水平存在一定距离。CNTs 用于金属材料的腐蚀防护,极大地拓宽了 CNTs 的应用范围,碳纳米管凭借其优异性能,在材料防腐领域发挥了重要作用。碳纳米管复合防腐材料的研究工作才刚刚起步,

关于碳纳米管复合防腐材料的制备、强化机制和金属基体的相互作用机理,以及碳纳米管的分散性等内容还需要在理论和实践上做大量细致的研究工作。

高性能的碳纳米管复合防腐材料的研究已成为碳纳米管的一个极为重要的应用研究方向,且随着国家“一带一路”战略的提出,碳纳米管在防腐领域中的应用将成为纳米改性表面处理中的重要研究领域,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] KROTO H W, HEALTH J R, O' BRIEN S C, et al. C60: Buckminster Fullerene[J]. *Nature*, 1985, 318: 162—163.
- [2] IIJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56—58.
- [3] IIJIMA S, ICHIHASHI H. Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter[J]. *Nature*, 1993, 363: 603—605.
- [4] TANS S, VERSCHUEREN A R M, DEKKER C. Room-temperature Transistor Based on a Single Carbon Nanotube[J]. *Nature*, 1998, 363: 49—52.
- [5] MARTEL R, SCHMIDT T, SHEA H R, et al. Single-and Multi-wall Carbon Nanotube Field-effect Transistors[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2447—2449.
- [6] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381(6584): 678—680.
- [7] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes[J]. *Science*, 1997, 277(5334): 1971—1975.
- [8] EBBESEN T W, LEZEC H J, HIURA H, et al. Electrical Conductivity of Individual Carbon[J]. *Nature*, 1996, 382: 54—56.
- [9] PAUSON S, HELSER A, NARDELLI M B. Tunable Resistance of a Carbon Nanotube-graphite Interface[J]. *Science*, 2000, 290: 1744.
- [10] BERBER S, KWON Y K, TOMANEK D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 4613—4616.
- [11] EBBESEN T W, AJAYAN P M. Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes[J]. *Nature*, 1992, 358(6383): 220—222.
- [12] IIJIMA S, AJAYAN P M, ICHIHASHI T. Growth Model for Carbon Nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(21): 3100—3103.
- [13] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483—487.
- [14] GUO T, NIKOLAEV V P, THESS A, et al. Catalytic Growth of Single-walled Nanotubes by Laser Vaporization[J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 243(1/2): 49—54.
- [15] KONG J, SOH H T, CASSELL A M, et al. Synthesis of Individual Single-walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers[J]. *Nature*, 1998, 395(6705): 878—881.
- [16] CASSELL A M, RAYMAKERS J A, KONG J, et al. Large-scale CVD Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(31): 6484—6492.
- [17] 杨钦鹏, 汤蛟宁, 谷坤明. 镍、硼、碳纳米管复合镀层的性能研究[J]. *润滑与密封*, 2007, 32(4): 94—96.
- [18] 秦亚伟, 孙永兴, 龚魏伟, 等. 镍基碳纳米管复合镀层的制备及耐腐蚀性的研究[J]. *材料热处理技术*, 2010, 39(12): 144—146.
- [19] 赵国刚. 纳米碳管化学复合镀层组织、沉积机理及性能[J]. *黑龙江科技学院学报*, 2010, 20(1): 1—6.
- [20] 张海军, 赵国刚, 周月波. Ni-P-CNTs 化学镀层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2009, 38(6): 13—15.
- [21] KHABAZIAN S, SANJABI S. The Effect of Multi-walled Carbon Nanotube Pretreatments on the Electrodeposition of Ni-mwcnts Coatings[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(13): 5850.
- [22] 何湘柱, 张文俊, 胡贞平. 铝基体复合电沉积镍-碳纳米管复合镀层[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(5): 197—200.
- [23] 王升高, 杜祖荣, 蒋宗炎, 等. 镍基纳米碳管/二氧化钛复合镀层的制备及性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(9): 48—53.
- [24] 胡正西, 揭晓华, 卢国辉. 碳纳米管/铅锡复合镀层的腐蚀特征[J]. *腐蚀与防护*, 2010, 31(10): 745—748.
- [25] 李恒, 李澄, 王加余, 等. 含碳纳米管有机-无机复合涂层的制备与防护性能[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(6): 38—44.
- [26] 龙飞, 陈建军. CNT/mica 防静电防腐涂料的研制[J]. *广东化工*, 2012, 39(5): 63—64.
- [27] 宋东东, 高瑾, 李晓刚, 等. 碳纳米管复合水性丙烯酸涂层的腐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(3): 47—51.
- [28] 冯拉俊, 李娟, 李光照, 等. 一种新型 MWCNTs/氟碳漆防腐导电涂层[J]. *腐蚀与防护*, 2016, 37(3): 210—214.
- [29] MOSTAFA A, SEYED M M, AHMAD S, et al. The Effect of Carbon Nanotubes on the Corrosion and Tribological Behavior of Electroless Ni-P-Cnt Composite Coating[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(7): 2439.
- [30] 徐飞鹏, 梅蕾, 王大政, 等. 羟基碳纳米管对氟硅树脂涂层防腐性能及耐水稳定性的影响[J]. *涂料工业*, 2015, 45(12): 14—21.