

二氧化硅-聚苯胺-氧化石墨烯复合纳米材料 改性水性涂层的制备及防腐蚀性能研究

杨凝^{1,2}, 樊伟杰^{1,2,3}, 李伟华⁴

(1.中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.海军航空大学
青岛校区, 山东 青岛 266000; 4.中山大学, 广东 珠海 519082)

摘要: **目的** 将 SiO₂-PANI-GO 三维复合物添加到水性醇酸涂层中, 并对改性涂层防腐蚀性能进行研究。**方法** 将纤维状的 PANI 和球状 SiO₂ 与片状的 GO 进行复合, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD) 对复合物进行材料表征。将纳米复合物作为填料按照 1% 的质量比添加到水性涂层中, 利用电化学阻抗 (EIS) 研究涂层改性后的防腐蚀性能。**结果** SEM 图像表明, SiO₂-PANI-GO 复合物为表面复合了纤维状 PANI 和球状 SiO₂ 的片层状 GO。FT-IR 及 XRD 证明了 SiO₂-PANI-GO 复合物的成功制备。EIS 结果表明, 添加了 SiO₂-PANI-GO 三维复合物改性后, 水性醇酸涂层的阻抗提高了 2 个数量级, 其中以 SiO₂ 与 PANI-GO 比例为 1:4 时效果最好。**结论** 水性醇酸涂层中添加 SiO₂-PANI-GO/WAV 三维复合物, 可以增加腐蚀介质侵蚀基底的路径, 有效提高涂层的防腐性能。

关键词: 氧化石墨烯; 聚苯胺; 二氧化硅; 水性涂层; 改性; 阻抗

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.04.017

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)04-0105-09

Preparation and Corrosion Resistance of Water-based Coatings Modified by Graphene Oxide-Polyaniline-Silica Nano-composite

YANG Ning^{1,2}, FAN Wei-jie^{1,2,3}, LI Wei-hua⁴

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy
of Science, Beijing, 100049, China; 3. Qingdao Campus of Naval Aviation University, Qingdao 266000, China;
4. Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare the three-dimensional silica-polyaniline-graphene oxide (SiO₂-PANI-GO) composite and add it into water-based alkyd varnish (WAV) to enhance the corrosion protection ability. The SiO₂-PANI-GO composite were prepared by a facile chemical method. The composites were characterized by SEM, FT-IR and XRD. The nano composite was added to the water-based coating as filler at the mass ratio of 1%. The anticorrosion performance of WAV and composite in-

收稿日期: 2019-10-11; 修订日期: 2019-11-29

Received: 2019-10-11; Revised: 2019-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51401185); 国家杰出青年科学基金 (51525903)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51401185) and the National Science Fund for Distinguished Young (51525903)

作者简介: 杨凝 (1994—), 女, 硕士, 主要研究方向为腐蚀机理和防御调控新技术。

Biography: YANG Ning (1994—), Female, Master, Research focus: corrosion mechanism and defense regulation of new technology.

通讯作者: 李伟华 (1971—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为腐蚀机理和防御调控新技术。

Corresponding author: LI Wei-hua (1971—), Female, Doctor, Researcher, Research focus: corrosion mechanism and defense regulation of new technology.

produced WAV were demonstrated by electrochemical impedance spectroscopy measurements (EIS) and polarization tests. The SEM image showed that the silica-polyaniline-graphene oxide composite was a lamellar graphene oxide whose surface was combined with fibrous polyaniline and spherical silica; the results of FT-IR and XRD showed that the silica-polyaniline-graphene oxide was successfully synthesized; the EIS results showed that the anti-corrosion resistance of the modified coating was increased by 2 orders. The best effect was obtained when the ratio of SiO₂ to PANI-GO was 1:4. By adding silica-polyaniline-graphene oxide three-dimensional composite into water-based alkyd varnish, the distance and path of the corrosive medium to metal substrate can be increased, so the anti-corrosion resistance of the coating can be effectively improved.

KEY WORDS: graphene oxide; polyaniline; silicon dioxide; water-based coating; modified; corrosion resistance

腐蚀每年造成巨大的经济损失,同时导致众多潜在的安全问题和污染问题,致使工业设备和基础设施退化、失效,并可能引发严重的事故和危害,因此一直不断吸引着研究人员的注意力^[1]。在用于减缓材料腐蚀损坏的所有处理手段中,有机涂层凭借其极高的性价比和优异的耐腐蚀性能,成为最常用的方法之一^[2-3]。涂层的防腐机制可以概括为将材料和腐蚀性物质机械隔离。最常用的有机涂料包括环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯等。然而有机溶剂型涂料在生产、运输和固化过程中,会将有毒的挥发性有机化合物(VOC)释放到大气中^[4]。具有低VOC含量的环保型水性涂料已成为越来越常用的防腐方法^[5]。由于传统的水性涂料易受环境条件的影响,难以达到理想的防腐效果^[6],因此,提高水性涂料的耐腐蚀性能一直是业内亟待解决的问题。醇酸树脂具有良好的综合性能,原料资源丰富,成本低,毒性低,是最广泛使用的有机涂料之一,近年来其使用量约占所有涂料的25%^[7]。醇酸清漆的缺点主要表现在硬度低、耐候性差、耐腐蚀性差^[8]。与此同时,醇酸树脂分子结构中含有酯基、羟基、羧基和不饱和双键等活性基团,这使得醇酸树脂可以通过与各种官能团发生反应,从而改性,获得不同方面功能的强化^[9]。

石墨烯是以二维六方晶格排列的单层碳原子,是已知强度最高的材料之一^[10]。石墨烯的表面和边缘分布着羟基、羰基和羧基等多种官能团^[11]。为了提高涂层的机械强度和防腐蚀能力,人们越来越关注石墨烯,将其作为增强材料加入到涂料中^[12]。加入到涂料中的石墨烯纳米片在固化过程中层层堆叠,并且填充到涂层的缺陷中,形成物理绝缘层,达到增加涂层强度的作用。同时增加涂层的表面张力,使涂层表面疏水性增强,使腐蚀性物质向金属基底的迁移受到有效阻碍^[13]。最新的研究进展表明,石墨烯和很多树脂之间的相容性较差,限制了石墨烯在涂料工业中的应用^[14]。氧化石墨烯(GO)拥有丰富的官能团,是一种重要的石墨烯衍生物^[15]。Ramezanzadeh等人^[16]制备了GO/聚氨酯涂层,多异氰酸酯与GO之间形成了化学键,在聚氨酯涂层中仅添加0.1%的氧化石墨烯,即可大大提高耐腐蚀性能。这些复合材料改性的涂层虽然具有卓越的功能特性,

但由于石墨烯与聚合物单个元素的结合力和兼容性可能不够强,应用受限。

聚苯胺(PANI)具有合成简单、化学性质特殊、环境稳定性好等优点,是目前研究最多、应用最广的导电高分子材料之一。PANI既可以作为缓蚀剂,也可以作为保护涂层,或作为填料添加于聚合物涂层中,已有多项研究报道了PANI在金属表面防腐领域的应用。PANI结构中存在大量的C=N重复基团,使其吸附在金属表面,或与涂料中高分子结合。PANI对金属腐蚀防护的作用机理还没有明确的共识,可能的机理包括PANI对金属表面氧化层形成的影响,导致腐蚀电位向高值转移和携带大量基团的长链PANI可增强涂层与金属基底的粘合力。导电PANI和GO的复合材料由于其优异的力学性能,电流变性能和屏障效应已应用于许多领域,如超级电容器、生物传感器、微波和电磁吸收等^[17]。纳米二氧化硅(SiO₂)具有抗紫外线、耐化学性等优良性能,作为涂层填料,能提高涂料的抗老化性能和力学强度,在特种涂层、防火材料、工业添加剂和建材防腐蚀等领域也得到广泛的应用^[18]。

本实验创新性地将纤维状PANI和球状SiO₂与片状GO进行复合,将纳米填料添加至水性醇酸涂层中,优化配比,对改性涂层防腐蚀性能进行研究。根据PANI增强填料与涂料的相容性和涂料与金属基底的粘附性,纤维状PANI和球状SiO₂增强片状GO的阻隔能力,利用复合而成的SiO₂-PANI-GO三维立体结构带来的多方位屏障效应,对水性涂层进行改性。该制备过程简易,可重复性高,大大提高了环保型水性涂层防腐蚀性能。

1 实验

1.1 二氧化硅-聚苯胺-氧化石墨烯的制备

将GO粉末与纳米SiO₂(99.99%, Sigma-Aldrich)按不同比例混合(1:4、1:2、1:1、2:1、4:1),加入100 mL的HClO₄(1.0 mol/L)溶液中,在超声搅拌器中混合30 min,直至混合物变得稳定和均匀。然后将苯胺(5 mmol)加入上述混合物中,将催化剂过硫酸铵加入10 mL的HClO₄后,快速加入上述溶液中,以开

始聚合反应, 在室温下反应 24 h。离心分离后, 得到固体产物, 用去离子水和无水乙醇冲洗。最后, 将祖母绿沉淀物风干, 并研磨备用。PANI-GO 复合物的制备过程与上述过程相似, 省略加入 SiO_2 的步骤。

1.2 二氧化硅-聚苯胺-氧化石墨烯的表征

采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜 (东京 JEOL, 日本) 在 7.8 mm 和 3.0 kV 下观察 SiO_2 -PANI-GO 纳米片的微观形貌和尺寸。采用 Ultima IV diffractometer X 射线衍射仪对纳米复合物结晶情况进行分析, 具体扫描条件: 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$; 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ (波长为 0.154 nm); 工作电压为 40 kV; 电流为 40 mA; 步长为 0.02° ; 采集时间为 0.01 s。采用 Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker 公司, 德国) 测试 SiO_2 -PANI-GO 复合物的红外光谱, 分析其复合机理。

1.3 涂层的制备及涂装

将 SiO_2 -PANI-GO 复合物作为智能填料按照 1% 的质量比添加到水性涂层中, 用机械搅拌分散均匀。选用定制的 Q235 碳钢正方体块 ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 作为实验基材, 依次用 300#、500#、800# 的砂纸进行打磨处理, 超声清洗 10 min。干燥后, 用旋涂仪 (KW-4A/5 旋涂仪, 中国科学院微电子研究所, 中国)

涂料均匀旋涂至钢块上, 反复涂覆 3 次, 形成厚度约 100 μm 的涂层, 晾干备用。

1.4 涂层电化学性能测试

利用 CHI 604E 电化学工作站 (上海辰华, 中国) 分别测试未添加和添加了 SiO_2 -PANI-GO 纳米复合物的涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。电化学测试过程中, 采用传统三电极体系, 以 Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Q235 碳钢电极为工作电极, 扫描频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。

2 结果及分析

2.1 二氧化硅-聚苯胺-氧化石墨烯纳米片的表征

GO、PANI-GO、 SiO_2 -GO 和 SiO_2 -PANI-GO 的表面形貌如图 1 所示。由图 1a 可知, GO 是片层状的纳米结构, PANI 复合 GO 的过程中, PANI 在片层状的 GO 表面长成了纤维状结构 (见图 1b)。 SiO_2 复合 GO 的过程中, SiO_2 在片层状的 GO 表面长成了球状结构 (见图 1c)。由图 1d 可知, SiO_2 -PANI-GO 复合物为表面复合了纤维状 PANI 和球状 SiO_2 的片层状 GO。

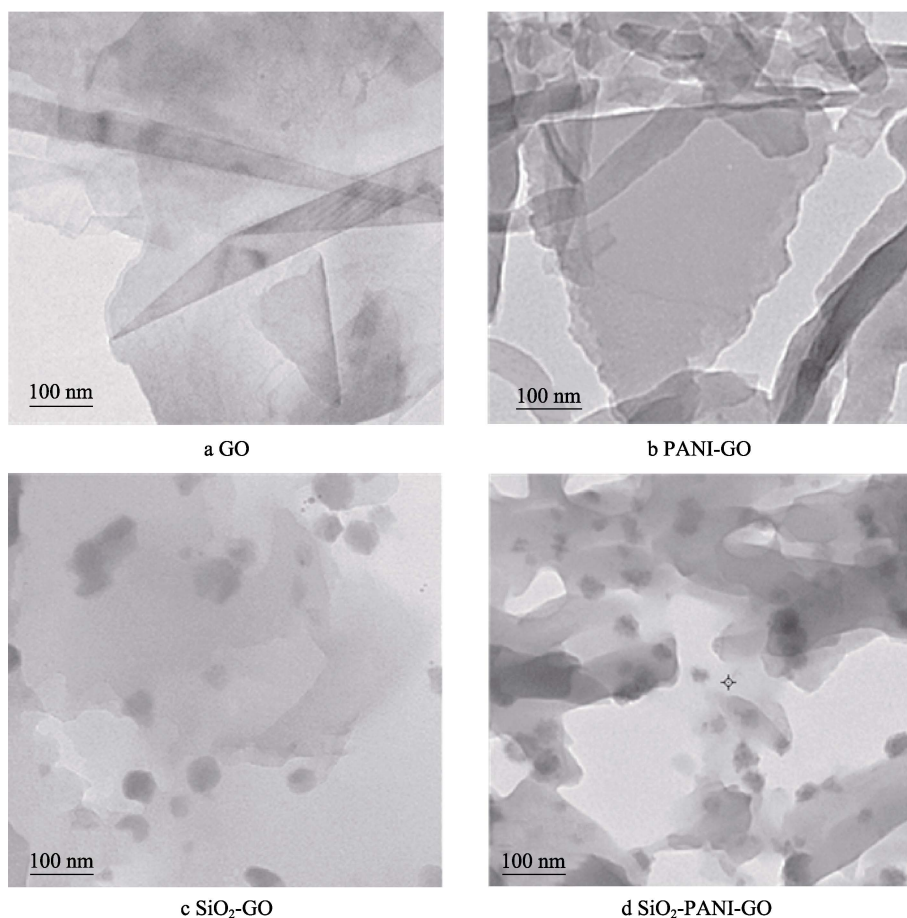


图 1 GO、PANI-GO、 SiO_2 -GO、 SiO_2 -PANI-GO 的扫描电镜图
Fig.1 SEM images of GO (a), PANI-GO (b), SiO_2 -GO (c) and SiO_2 -PANI-GO (d)

由图2可知,GO的红外光谱中,主峰在 3428 cm^{-1} (—O—H 伸缩振动吸收峰)、 1647 cm^{-1} (—C=O 伸缩振动吸收峰)、 1406 cm^{-1} (C—OH 弯曲振动吸收峰)、 1205 cm^{-1} (环氧化物 C—O—C 伸缩振动吸收峰和 C(O)—OH 弯曲振动吸收峰) 和 1096 cm^{-1} (—C—H 伸缩振动吸收峰), 提供了氢氧基、羧基和环氧基团存在的证据。PANI-GO 的红外特征峰包括 1586 cm^{-1} 处的弱吸收带和 1490 cm^{-1} 处的强吸收带, 对应于醌式和苯式的芳香环中的 C=C 伸缩振动, 1310 cm^{-1} 和 1246 cm^{-1} 处的峰对应于 PANI 中芳族仲胺的 N—H 弯曲振动的特征峰, 证明了 PANI 和 GO 的成功复合^[19]。

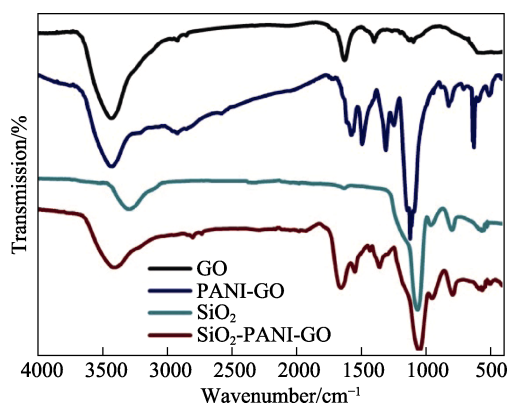


图2 GO、PANI-GO、SiO₂-GO、SiO₂-PANI-GO 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of GO, PANI-GO, SiO₂ and SiO₂-PANI-GO

SiO₂ 的红外光谱中,主峰在 3256 cm^{-1} (Si—OH 的伸缩振动)、 1082 cm^{-1} (Si—O—Si 反对称伸缩振动)、 952 cm^{-1} (Si—OH 的弯曲振动)、 801 cm^{-1} (Si—O—Si 对称伸缩振动) 和 470 cm^{-1} (Si—O—Si 弯曲振动)^[20]。SiO₂-PANI-GO 的红外特征峰为 1610 、 1493 、 1388 cm^{-1} 处的弱吸收带, 对应于芳香环中的 C=C 基团, 1032 cm^{-1} 处的强吸收带, 952 、 802 、 470 cm^{-1} 的弱吸收带对应于 Si—O—Si 和 Si—OH 基团, 证明了 SiO₂ 和 PANI-GO 的成功复合。

通过 X 射线衍射研究了复合合成过程中的典型结构演变, 如图3所示。GO 在 $2\theta=11.8^\circ$ 处的强烈尖峰对应于 GO 片层的层间距离为 0.753 nm ^[21]。该值属于(001)反射峰, 取决于 GO 的制备方法和层间结构水数量。从 PANI-GO 复合物的 XRD 结果可以看出, GO 堆积的峰消失, 两个新峰集中在 19.8° 和 26.03° , 这是聚苯胺的特征布拉格衍射峰。SiO₂ 在 $2\theta=22.58^\circ$ 处有一个宽峰, 而 SiO₂-PANI-GO 的结晶峰包括 18.04° 处的弱峰、 22.58° 处的宽峰和 26.03° 处的尖峰。证明了 SiO₂ 与 PANI-GO 的成功复合, 且复合过程各物质的晶型无明显变化。

2.2 改性水性涂层的性能测试

采用扫描电镜测试、电化学阻抗测试和动极化曲

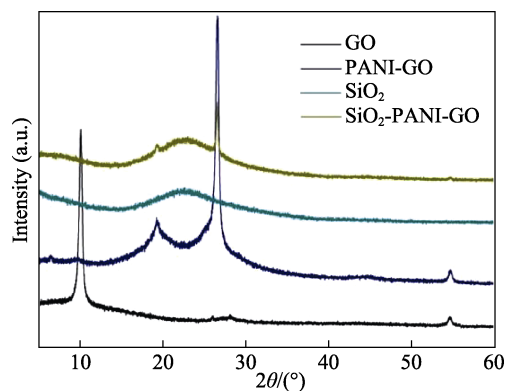
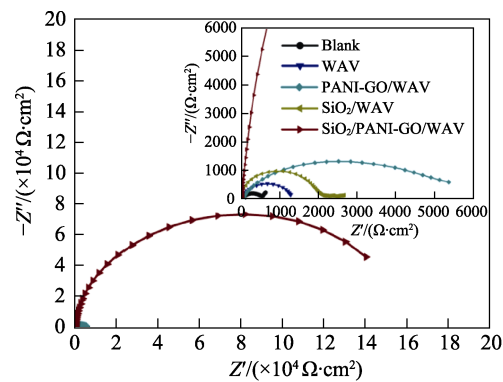


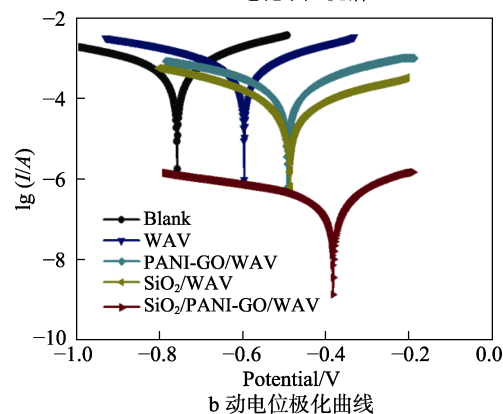
图3 GO、PANI-GO、SiO₂-GO、SiO₂-PANI-GO 的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD spectra of GO, PANI-GO, SiO₂-GO and SiO₂-PANI-GO

线测试等电化学分析方法评估涂层的抗腐蚀性能。按顺序对裸 Q235 钢电极, 涂有纯水性醇酸树脂 (WAV) 的 Q235 钢电极, 涂有添加了聚苯胺-氧化石墨烯 (PANI-GO/WAV)、二氧化硅 (SiO₂/WAV) 和二氧化硅-聚苯胺-氧化石墨烯 (SiO₂-PANI-GO/WAV) 的水性醇酸清漆的 Q235 钢电极进行电化学测量, 以表征和比较防腐性能。所有测试均在 3.5% NaCl 溶液中进行。室温下浸泡 7 天后, 图 4a 中的五条曲线在高频区均呈现半圆的形状, 圆弧半径初步反馈了阻抗的大小, 半径大小与阻抗值呈正相关。由图 4 可见,



a 电化学阻抗谱



b 动电位极化曲线

图4 不同钢电极的电化学阻抗谱和动电位极化曲线
Fig.4 Nyquist plots (a) and Tafel plots (b) of different steel electrodes

涂覆了 SiO₂-PANI-GO/WAV 电极的 Nyquist 图谱的圆弧半径增加了 2 个数量级,证明复合物的添加有效提高了水性涂层的防腐蚀能力。

根据图 4a 腐蚀体系的特点,选用如图 5 所示的等效电路模型进行阻抗图谱的拟合。其中, R_s 表示溶液电阻, R_c 表示涂层电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻, C_c 和 C_{dl} 代表相位角原件,拟合结果见表 1。

由表 1 可知,裸电极,涂有 WAV 钢电极,涂有 PANI-GO/WAV、SiO₂/WAV 和 SiO₂-PANI-GO/WAV 的钢电极的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 分别为 587、1337、5830、2824、162 545 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。添加了 SiO₂-PANI-GO 的水性醇酸树脂的阻抗值为最大值,直接反映了 SiO₂-PANI-GO 填料在

提高涂层防腐性能方面具有极佳的效果。

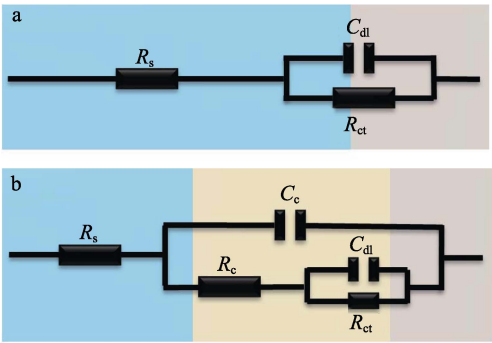


图 5 阻抗谱拟合等效电路
Fig.5 Impedance spectrum fitting equivalent circuit diagram

表 1 不同钢电极的阻抗参数
Tab.1 Impedance parameters of different steel electrode

Ratio of SiO ₂ to PANI-GO	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_c/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$(R_c+R_{ct})/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Blank	4.611	4.62×10^{-4}	0.7443	90	1.50×10^{-4}	0.782	497	587
WAV	6.416	2.89×10^{-4}	0.8608	15	1.90×10^{-4}	0.8402	1322	1337
PANI-GO/WAV	14.06	5.05×10^{-5}	0.8246	1558	2.11×10^{-5}	0.4805	4272	5830
SiO ₂ /WAV	6.21	3.53×10^{-10}	0.931	1931	8.36×10^{-5}	0.3718	893	2824
SiO ₂ -PANI-GO/WAV	3.059	2.18×10^{-5}	0.9983	45	1.17×10^{-5}	0.8391	162 500	162 545

通过 CHI 604E 电化学软件计算线性 Tafel 区域的外推,拟合数据见表 2。防蚀效率(又名保护效率)由式(1)表示^[22]:

$$\eta = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100\% \tag{1}$$

根据公式(1)计算,腐蚀效率分别为 8.2%、72.7%、90.6%、99.5%。表 2 中腐蚀电流密度和保护

效率的结果与上述结论一致。

室温下,涂覆纯 WAV 和 SiO₂-PANI-GO/WAV 的电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 7 天前后,涂层与截面的扫描电镜如图 6 所示。由图 6 可见,添加了表面携带大量胺基、羟基和羰基等官能团的 SiO₂-PANI-GO/WAV 与金属电极的粘合性较强,浸泡后仍然粘附在金属表面,几乎没有发生脱落。

表 2 不同钢电极的动极化曲线参数
Tab.2 Tafel parameters of different steel electrode

Ratio of SiO ₂ to PANI-GO	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
Blank	-758	46.3	5.44	4.26	—
WAV	-598	42.5	4.769	5.197	8.2
PANI-GO/WAV	-493	12.6	5.282	4.848	72.7
SiO ₂ /WAV	-487	4.37	5.763	4.965	90.6
SiO ₂ -PANI-GO/WAV	-383	0.252	3.802	5.903	99.5

由图 7 所示,由于 WAV 的低表面张力,涂料在固化过程中易产生微缺陷和收缩裂缝。在腐蚀性环境中,腐蚀性物质很容易通过微缺陷渗透涂层,严重腐蚀金属基体。SiO₂-PANI-GO 复合材料是由层状 GO、纤维状 PANI 和球状 SiO₂ 纳米凸起构成的点线面结合的三维屏障结构,能够提供多方位的物理屏障效应,增加了腐蚀性物质接触基体表面的路径和腐蚀的难度。

综上所述,涂有 SiO₂-PANI-GO/WAV 的电极显示

出更优异的防腐性能。现在的目标是扩展上述结果,探索 SiO₂ 与 PANI-GO 的最优比例,从而最大化 SiO₂-PANI-GO/WAV 的防腐蚀能力。选择含有 SiO₂ 与 PANI-GO 比例为 4:1、2:1、1:1、1:2、1:4 的五种复合材料作为样品,同时应用电化学阻抗测试和动电位极化测量来比较具有不同比例的 SiO₂-PANI-GO/WAV 的电化学性能。由图 8a 可以看出,随着 PANI-GO 比例的增加,电化学阻抗谱中半圆的直径不断增大,当 SiO₂ 与 PANI-GO 比值保持在 1:4 时达到最大值。

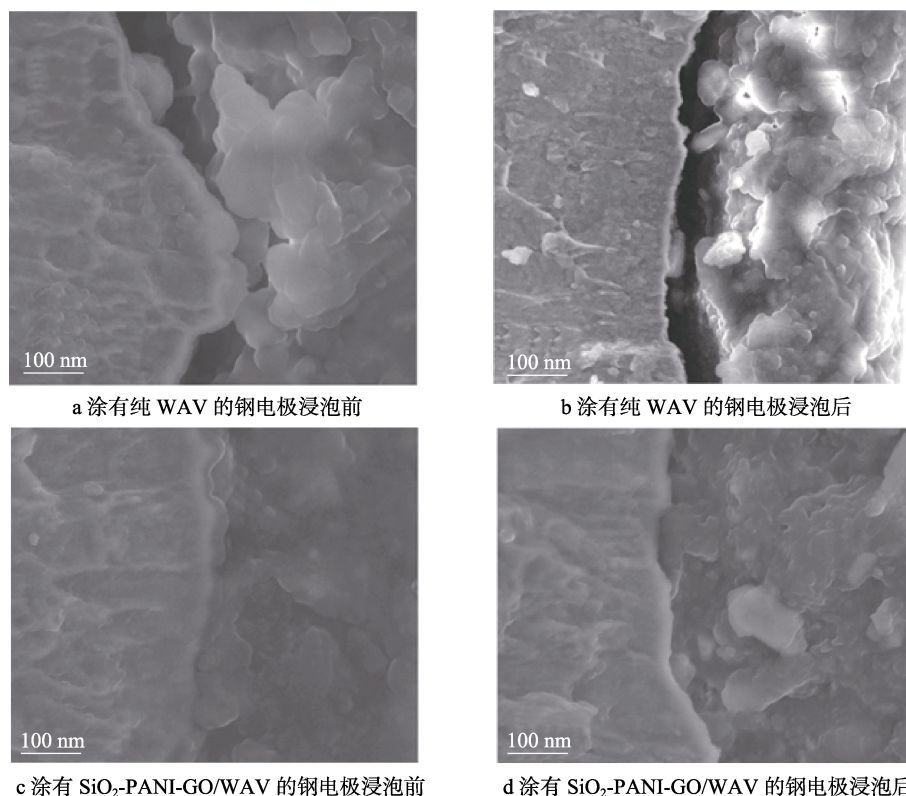


图 6 涂有纯 WAV、SiO₂-PANI-GO/WAV 的钢电极浸泡前后涂层与电极截面的扫描电镜图

Fig.6 SEM images of section between coating and electrodes of pure WAV and WAV with SiO₂-PANI-GO before and after being immersed in the 3.5% NaCl solution: a) pure WAV before immersing; b) pure WAV after immersing; c) pure WAV with SiO₂-PANI-GO before immersing; d) pure WAV with SiO₂-PANI-GO after immersing

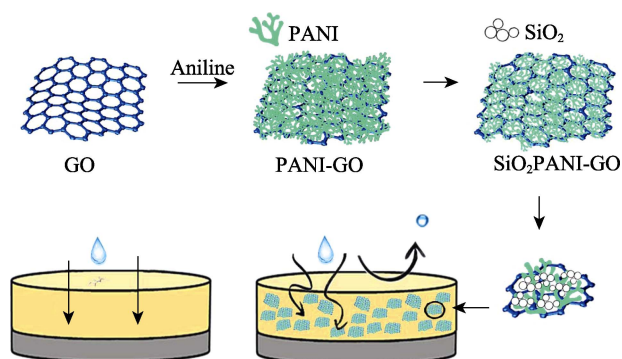
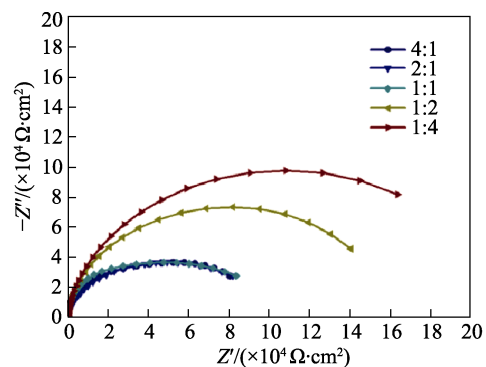


图 7 SiO₂-PANI-GO/WAV 的防腐机理

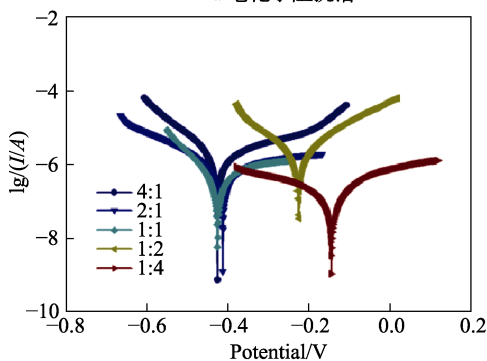
Fig.7 Anticorrosion mechanism images of SiO₂-PANI-GO/WAV

拟合后, SiO₂ 与 PANI-GO 比值为 1:4、1:2、1:1、2:1 和 4:1 的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 分别为 102 680、125 269、126 600、162 290、182 545 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 见表 3。根据图 8b 动极化曲线的拟合结果 (见表 4) 支持上述结果。当 SiO₂ 与 PANI-GO 的比值保持在 1:4 时, 涂覆 SiO₂-PANI-GO/WAV 的电极的腐蚀电位、腐蚀电流密度和保护效率达到最佳, 该结果与阻抗测试结果相一致。

涂覆含有 SiO₂ 与 PANI-GO 比例为 4:1、2:1、1:1、1:2、1:4 的五种复合材料 WAV 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 7 天后, 涂层与电极截面的扫描电镜图见图 9a—e。随着 SiO₂ 比例的减少, 浸泡后的涂层与金属基体更不易脱落。二氧化硅颗粒在各相介质中易发生自组装



a 电化学阻抗谱



b 动电位极化曲线

图 8 涂覆五种复合材料的 WAV 电极的
电化学阻抗谱和动电位极化曲线

Fig.8 Nyquist plots (a) and Tafel plots (b) of WAV electrode coated with different ratio of SiO₂ to PANI-GO.

表 3 涂覆五种复合材料的 WAV 电极的电化学阻抗参数
Tab.3 Electrochemical impedance parameters of WAV electrode coated with different ratio of SiO₂ to PANI-GO

Ratio of SiO ₂ to PANI-GO	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_e/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$(R_c+R_{ct})/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
4:1	3.452	3.28×10^{-5}	0.9365	51 220	5.67×10^{-5}	0.6938	81 460	102 680
2:1	2.697	2.28×10^{-5}	0.9873	10 069	1.29×10^{-5}	0.819	115 200	125 269
1:1	2.805	3.29×10^{-5}	0.9397	25 300	1.55×10^{-5}	0.4153	101 300	126 600
1:2	2.919	3.26×10^{-5}	0.9396	31 700	1.66×10^{-5}	0.4413	130 590	162 290
1:4	3.059	2.18×10^{-5}	0.9983	30 045	1.17×10^{-5}	0.8391	152 500	182 545

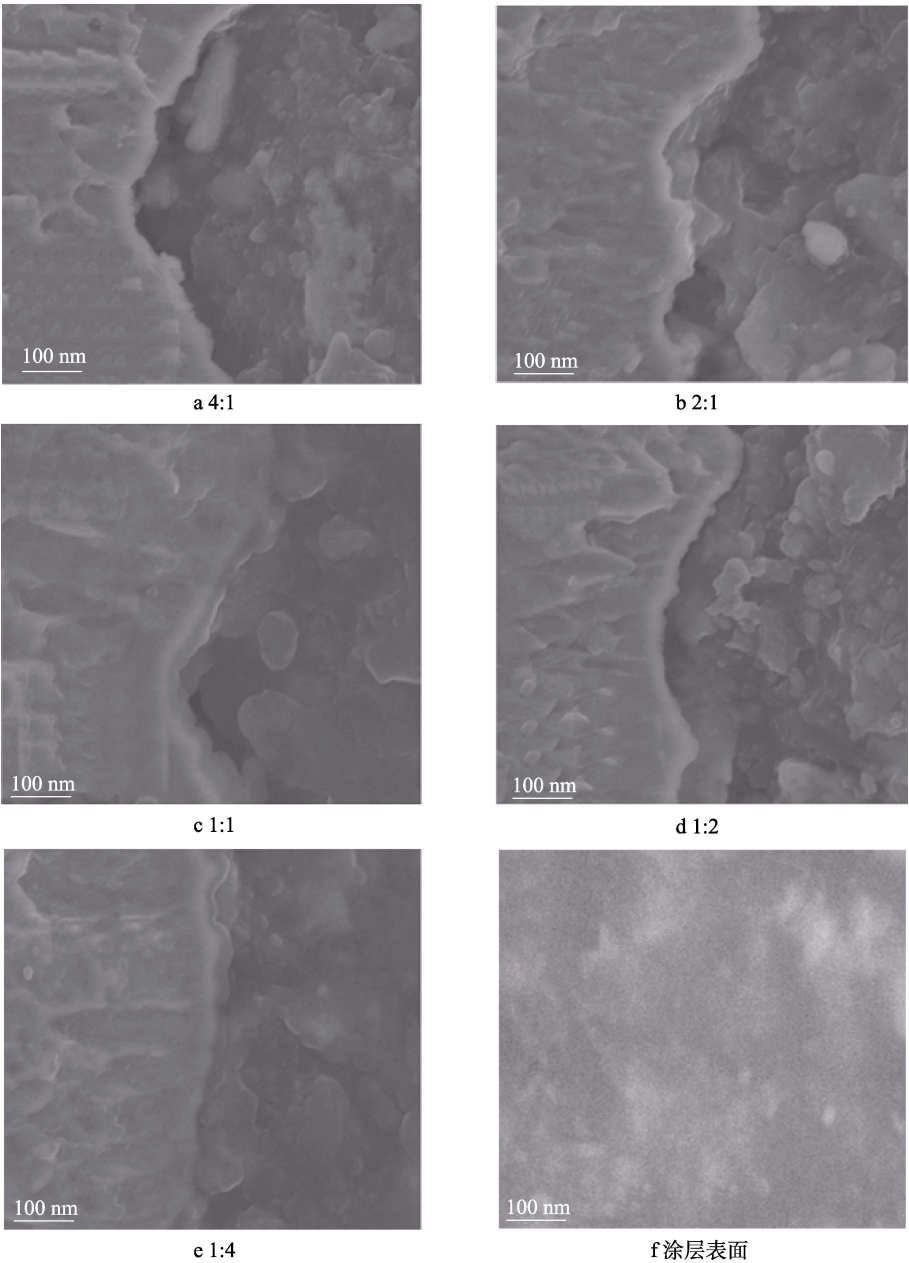


图 9 涂覆五种复合材料 WAV 涂层的电极截面和涂层表面的扫描电镜图
Fig.9 SEM images of section between coating and electrodes of WAV coated with different ratio of SiO₂ to PANI-GO: a) 4:1; b) 2:1; c) 1:1; d) 1:2; e) 1:4; f) coating surface

(团聚)现象,同时浓度的增加会使分散性降低,因此上述现象发生的原因可能是过量的SiO₂发生团聚,使得填料与涂料、涂料与金属基体的粘附性下降。由涂层表面的扫描电镜图(见图 9f)可知,在 SiO₂-PANI-GO 复合材料制备过程中,比例的改变对涂层表面的微观形貌影响不大。

表4 涂覆五种复合材料的 WAV 电极的动极化曲线参数
Tab.4 Tafel parameters of WAV electrode coated with different ratio of SiO₂ to PANI-GO

Ratio of SiO ₂ to PANI-GO	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
Pure WAV	-598	42.5	4.769	5.197	—
4:1	-524	2.2	4.121	8.070	94.8
2:1	-412	0.8	3.217	6.737	98.3
1:1	-476	0.32	10.829	2.878	99.3
1:2	-225	0.48	7.355	7.558	99.0
1:4	-115	0.09	5.370	3.809	99.8

3 结论

利用简单的化学合成法成功制备了 SiO₂-PANI-GO 纳米复合物, 并对 SiO₂ 与 PANI-GO 不同配比进行优化, 将复合物作为填料, 对水性醇酸涂层进行改性。将纳米复合物作为填料按照 1% 的质量比添加到水性涂层中, 电化学阻抗测试结果表明, SiO₂-PANI-GO 复合物改性后, 水性醇酸涂层的阻抗值提高了 2 个数量级, 其中以 SiO₂ 与 PANI-GO 比例为 1:4 时效果最好。水性醇酸涂层中添加的 SiO₂-PANI-GO 三维复合物, 由片状 GO 提供屏蔽作用, 纤维状 PANI 复合球状 SiO₂ 的立体结构增加了腐蚀性物质到金属基体表面的路径和距离, 有效提高涂层的防腐性能。结合三种成分各自的卓越性能协同作用, 改性后的水性醇酸涂层抗腐蚀性能大大提高。

参考文献:

- [1] VANRENTERGHEM B, BELE M, ZEPEDA F R, et al. Cutting the Gordian Knot of Electrodeposition Via Controlled Cathodic Corrosion Enabling the Production of Supported Metal Nanoparticles Below 5 nm[J]. Appl Catal B—Sci Total Environ, 2018, 226: 396-402.
- [2] CHENG H B, WANG M, LIU C S, et al. Improving Sedimentation Stability of Magnetorheological Fluids Using an Organic Molecular Particle Coating[J]. Smart Mater. Struct, 2018, 27(7): 075030.
- [3] LI Z T, ZHAO W N, YIN C Z, et al. Synergistic Effects between Doped Nitrogen and Phosphorus in Metal-Free Cathode for Zinc-Air Battery from Covalent Organic Frameworks Coated CNT[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017(9): 44519-44528.
- [4] LIU D, NYORD T, RONG L, et al. Real-time Quantification of Emissions of Volatile Organic Compounds from Land Spreading of Pig Slurry Measured by PTR-MS and Wind Tunnels[J]. Sci. Total Environ, 2018, 639: 1079-1087.
- [5] LI M, LI Y, XUE F, et al. Water-based Acrylate Copolymer/Silica Hybrids for Facile Preparation of Robust and Durable Superhydrophobic Coatings[J]. Appl Surf Sci, 2018, 447: 489-499.
- [6] GAO X Z, LIU H J, CHENG F, et al. Thermoresponsive Polyaniline Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Their Potential Application in Waterborne Anticorrosion Coatings[J]. Chem Eng J, 2016, 283: 682-691.
- [7] KHORASANI S N, ATAIE S, NEISIANY R E. Microencapsulation of a Coconut Oil-based Alkyd Resin into Poly (Melamine-urea-formaldehyde) as Shell for Self-healing Purposes[J]. Prog Org Coat, 2017, 111: 99-106.
- [8] DEYAB M A, MELE G, AL-SABAGH A M, et al. Synthesis and Characteristics of Alkyd Resin/M-Porphyrins Nanocomposite for Corrosion Protection Application[J]. Prog Org Coat, 2017, 105: 286-290.
- [9] WANG W, XU L, LI X, et al. Self-healing Mechanisms of Water Triggered Smart Coating in Seawater[J]. J Mater Chem A, 2014(2):1914-1921.
- [10] CASTRO NETO A H, GUINEA F, PERES N M R, et al. The Electronic Properties of Graphene[J]. Rev Mod Phys, 2009, 81: 109-162.
- [11] SHAMS M, GUINEY L, HERSAM M, et al. Influence of Functional Groups on the Indirect Photolysis of Graphene[J]. Abstr Am Chem Soc, 2017, 254: 514-521.
- [12] LI J, CUI J C, YANG J Y, et al. Reinforcement of Graphene and Its Derivatives on the Anticorrosive Properties of Waterborne Polyurethane Coatings[J]. Compos Sci Technol, 2016, 129: 30-37.
- [13] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, AHMADI A, et al. Enhancement of Barrier and Corrosion Protection Performance of an Epoxy Coating through Wet Transfer of Amino Functionalized Graphene Oxide[J]. Corros Sci, 2016, 103: 283-304.
- [14] WAN Y J, TANG L C, GONG L X, et al. Grafting of Epoxy Chains onto Graphene Oxide for Epoxy Composites with Improved Mechanical and Thermal Properties[J]. Carbon, 2014, 69: 467-480.
- [15] LU H, ZHANG S T, LI W H, et al. Synthesis of Graphene Oxide-based Sulfonated Oligoanilines Coatings for Synergistically Enhanced Corrosion Protection in 3.5% NaCl Solution[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017(9): 4034-4043.
- [16] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Covalently-grafted Graphene Oxide Nanosheets to Improve Barrier and Corrosion Protection Properties of Polyurethane Coatings[J]. Carbon, 2015, 93: 555-573.

- [17] LIU P B, HUANG Y. Decoration of Reduced Graphene Oxide with Polyaniline Film and Their Enhanced Microwave Absorption Properties[J]. *J Polym Re*, 2014, 430: 1-5.
- [18] 符韵林, 莫引优, 刘一星, 等. 纳米二氧化硅在涂料中的应用及其增强木材表面特性的构想[J]. *浙江农林大学学报*, 2011, 28(4): 644-652.
FU Yun-lin, MO Yin-you, LIU Yi-xing, et al. Application of Nanometer Silicon Dioxide in Coating and Idea of Strengthening Wood Surface Properties with Nanometer Silicon Dioxide[J]. *Journal of Zhejiang Forestry College*, 2011, 28(4): 644-652.
- [19] TABRIZI A G, ARSALANI N, MOHAMMADI A, et al. High-performance Asymmetric Supercapacitor Based on Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanoarrays on Graphene Oxide and Its Derived N-doped Carbon Nanoarrays Grown on Graphene Sheets[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 531: 369-381.
- [20] RASSY H E, PIERRE A C. NMR and IR Spectroscopy of Silica Aerogels with Different Hydrophobic Characteristics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 1603-1610.
- [21] KUMAR N A, CHOI H J, SHIN Y R, et al. Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors[J]. *Acs Nano*, 2012(6): 1715-1723.
- [22] BAGHERZADEH M, GHAFAROKHI Z S, YAZDI E G. Electrochemical and Surface Evaluation of the Anti-corrosion Properties of Reduced Graphene Oxide[J]. *Rsc Adv*, 2016(6): 22007-22015.