



Oxygen Reduction Catalyst for Active Corrosion Protection of Epoxy Coating

Meng Cheng, Junhao Liu, Shuangqing Sun, Songqing Hu *

School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, China

Email address:

mengcheng_upc@163.com (Meng Cheng), 1136576138@qq.com (Junhao Liu), sunshuangqing@upc.edu.cn (Shuangqing Sun),

songqinghu@upc.edu.cn (Songqing Hu)

*Corresponding author

To cite this article:

Meng Cheng, Junhao Liu, Shuangqing Sun, Songqing Hu. Oxygen Reduction Catalyst for Active Corrosion Protection of Epoxy Coating. *Science Discovery*. Vol. 9, No. 6, 2021, pp. 366-370. doi: 10.11648/j.sd.20210906.25

Received: October 26, 2021; **Accepted:** November 16, 2021; **Published:** November 17, 2021

Abstract: Metal corrosion has spread all over all aspects of national economy and life, causing serious economic losses and ecological hazards. Because of its excellent protective effect and universality, coating has become an important choice for metal corrosion protection. Although the conventional coating can realize metal corrosion protection with its shielding effect, the protection performance gradually decreases due to mechanical damage and corrosive species erosion. Based on the actual corrosion reaction process, the concept of nanocatalytic anticorrosion is proposed in this work to realize the long-term protection for metals. Firstly, oxygen reduction catalyst was obtained by confined pyrolysis and added into epoxy resin to prepare a new nanocatalytic anticorrosion coating, and then the protective performance of the coating was studied in detail. The results show that the catalyst adopt a uniform dodecahedral structure with excellent oxygen reduction ability, the half wave potential is 0.85 V. The catalyst added in the coating can spontaneously consume the diffused oxygen in the coating while enhancing the compactness of the coating to block the corrosive medium, reducing the contribution of the corrosive medium to the corrosion reaction. Therefore, the probability of metal corrosion can be significantly reduced, and the service life of the coating for metal protection has been greatly prolonged.

Keywords: Confined Pyrolysis, Oxygen Reduction Reaction, Nanocatalytic Anticorrosion, Smart Coating

氧还原催化剂用于环氧树脂涂层的主动防腐

程孟, 刘俊豪, 孙霜青, 胡松青*

中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 青岛, 中国

邮箱

mengcheng_upc@163.com (程孟), 1136576138@qq.com (刘俊豪), sunshuangqing@upc.edu.cn (孙霜青),

songqinghu@upc.edu.cn (胡松青)

摘要: 金属腐蚀遍布国民经济生活的各个方面, 造成严重的经济损失和生态危害。涂层因其出色的防护效果和普适性的特点成为金属腐蚀防护的重要选择。常规涂层虽借助其自身屏蔽效果可实现金属的腐蚀防护, 但其防护性能由于机械损伤和腐蚀环境侵蚀逐渐降低。本文从实际腐蚀反应过程出发, 提出纳米催化防腐概念以实现涂层对金属的长效防护。首先采用限域热解法获得氧还原催化剂并将其加入环氧树脂涂层中制备新型纳米催化防腐涂层, 然后进行涂层防护性能研究。结果表明获得的催化剂呈现均匀的十二面体结构, 具有优异的氧催化还原能力, 半波电位为0.85V。涂层中添加的催化剂在增强涂层致密性以阻挡腐蚀介质的同时可以自发地消耗涂层中扩散氧, 减少了腐蚀介质对腐蚀反应的贡献。因此, 金属腐蚀发生的概率得以明显降低, 涂层对金属防护的服役周期也得了大幅延长。

关键词: 限域热解, 氧还原, 纳米催化防腐, 智能涂层

1. 引言

金属腐蚀不仅造成重大的经济损失而且严重危害生态安全。中国工程院2016年公布的我国由腐蚀产生的经济成本为21278.2亿元, 相当于每个人承担1500多元的经济损失[1]。腐蚀后的金属内部结构、物化性能和机械强度都遭到了彻底的破坏, 失去了原有的使用价值, 给生态环境也造成了严重污染[2]。

涂层防护是抑制腐蚀最常用的方法之一, 通过在金属表面形成一层紧密的屏蔽层, 阻截腐蚀介质与基体发生反应[3]。但大量研究表明涂层总会存在一部分透气性和渗水性, 腐蚀介质的渗透导致涂层逐渐失去对基体的保护作用。为解决上问题, 研究人员通过将缓蚀剂负载的纳米容器添加到涂层以克服涂层的被动防护。当腐蚀介质渗透导致腐蚀发生时, 纳米容器可感受腐蚀微环境变化(pH、腐蚀电位等)并在复式腐蚀位置释放缓蚀剂完成对腐蚀的抑制[4-7]。可以发现, 这种纳米容器基防腐涂层是在涂层受损和腐蚀发生后发挥防护作用, 并不能实现腐蚀发生的预防。

氧气在腐蚀反应中扮演不可或缺的重要角色, 有效控制氧气对腐蚀反应的贡献可大幅降低金属腐蚀速率。受电化学氧还原研究启发[8], 在涂层中引入氧还原催化剂以调控内部扩散氧有望实现涂层对金属的长效防护。单原子催化剂由于其极高的原子利用率成为氧还原催化剂的研究热点, 但目前的高温制备方法导致的团聚现象严重限制了其催化效率[9-13]。本文以联吡啶-铁络合物为前驱体, 采用限域热解法获得原子级分散的催化剂(Fe-Bipy)并制备新型纳米催化防腐涂层, 最后采用电化学方法评价其长效防护性能[14,15]。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

2, 2'-联吡啶(2, 2'-Bipy), 九水合硝酸铁; 2-甲基咪唑, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 六水合硝酸锌, 硅酸四乙酯(TEOS), 甲醇, 乙醇均购于Aladdin。

2.2. 实验方法

2.2.1. 催化剂制备

将0.36 g 2, 2'-Bipy和0.3 g九水合硝酸铁溶于100 mL甲醇并在常温下搅拌30 min, 然后加入2.38 g六水合硝酸锌并继续搅拌1 h。结束后与含有2.63 g 2-甲基咪唑的100 mL甲醇快速混合, 在120℃下水热反应4 h。冷却后离心收集并以甲醇洗涤。在含有33 mL水、20 mL乙醇、0.25 g CTAB和0.25 g 2-甲基咪唑混合溶液中进行二氧化硅壳的包覆, 逐滴加入0.1 mL TEOS后搅拌反应1 h。离心收集并干燥后, 在N₂气环境下的管式炉中,

以5℃·min⁻¹升温到900℃热解3 h得到最终的催化剂(Fe-Bipy)。

2.2.2. 催化剂测试

利用旋转圆盘电极通过线性极化(LSV)评估Fe-Bipy的催化能力。选取转速400~2025 rpm, 扫描速率为10 mV/s。

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_K} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0 D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2)$$

$$J_K = \frac{J \cdot J_L}{J_L - J} \quad (3)$$

其中j是测量的电流密度, j_L和j_K分别代表极限电流密度和动力电流密度。ω是圆盘角速度, n是氧还原过程中转移电子数。F、C₀、ν和D₀分别表示法拉第电荷(F=96485 C·mol⁻¹)、饱和O₂浓度(C₀=1.2×10⁻⁶ mol·cm⁻³)、电解质的运动粘度(ν=0.01 cm²·s⁻¹)和O₂在0.1 M KOH水溶液中的扩散系数(D₀=1.9×10⁻⁵ cm²·s⁻¹)。

2.2.3. 纳米催化防腐涂层制备

将特定含量(0、0.4、1、3 wt%)催化剂均匀分散在环氧树脂中, 与固化剂充分混合后涂布在电极表面。室温干燥24 h后于80℃干燥过夜, 涂层厚度为50±5 μm, 样品编号为EP-0、-0.4、-1、-3。

2.3. 表征方法

采用扫描(SEM)、透射(TEM)电子显微镜和原子力显微镜(AFM)观察样品形貌; 采用X射线衍射(XRD)、氮气吸脱附、激光拉曼(Raman)和X射线光电子能谱(XPS)分析样品结构和组成; 利用旋转圆盘电极表征催化剂性能; 通过电化学阻抗谱(EIS)测试涂层防护性能。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂微观形貌及结构

图1a和b展示了Fe-Bipy的微观形貌, 煅烧前呈现均匀的十二面体结构, 限域煅烧获得的Fe-Bipy与原形貌基本一致。XRD结果进一步提供了Fe-Bipy的物相结构, 仅在24°和43°处出现属于石墨碳(002)和(101)面的衍射峰, 没有金属颗粒的出现(图1c)。为获得Fe-Bipy的孔道结构, 进行了氮气吸脱附测试。吸附等温线显示Fe-Bipy具有属于介孔材料的典型IV型吸附曲线和H4型回滞环(图1d)。BET比表面积和孔体积分别为423.4 m²·g⁻¹和0.96 cm³·g⁻¹。由孔径分布曲线可知Fe-Bipy具有微孔和介孔的

复合孔道结构。此独特的分级结构和较大的比表面积有利于催化性能的提高。

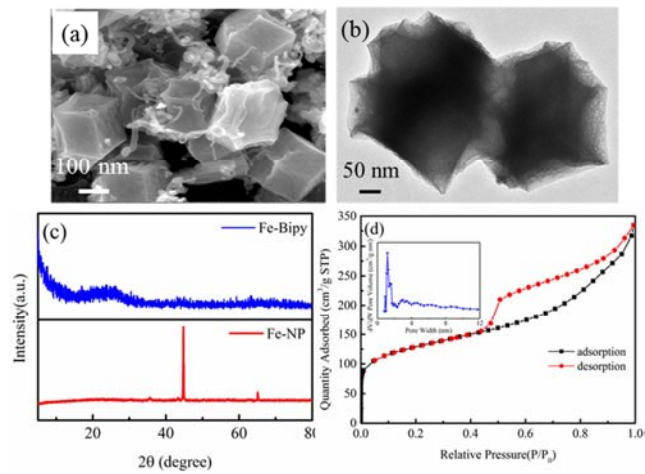


图1 (a) 煅烧前扫描电镜, (b, c, d) Fe-Bipy的透射电镜, XRD和氮气吸脱附曲线。

3.2. 催化剂组成成分

利用XPS测试获得Fe-Bipy的元素组成和表面电子状态, 结果表明Fe-Bipy主要由C、N、Fe元素组成(图2)。C 1s的高分辨XPS谱在285.0 eV处出现属于C-N键的峰, 表明N成功到掺杂碳骨架。进一步精细分析N 1s的高分辨XPS谱, Fe-Bipy中同时存在吡啶N (398.6 eV)、Fe-N (与Fe原子配位氮, 400.1 eV)、石墨N (401.0 eV) 和氧化N (403.1)。其中, 吡啶N为Fe原子提供配位, 而石墨N会影响整体碳骨架的几何结构和电子结构。此外, 石墨N有助于提高催化剂在氧还原过程的极限电流密度。Fe 2p的高分辨XPS谱图出现三种峰: 710.1和720.5 eV处的峰分别属于Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}; 713.0和727.3 eV附近的峰归属于Fe-N组分, 表明了Fe-N活性中心的存在; 720.3和725.2 eV附近的峰为卫星杂峰。采用拉曼光谱进一步明确Fe-Bipy的活性位点, 在1350和1580 cm⁻¹处出现峰并伴有较高的I_D/I_G值, 表明碳骨架中铁原子的引入诱导了碳基体缺陷的形成, 再一次验证了Fe-N是催化剂的活性中心(图3)。

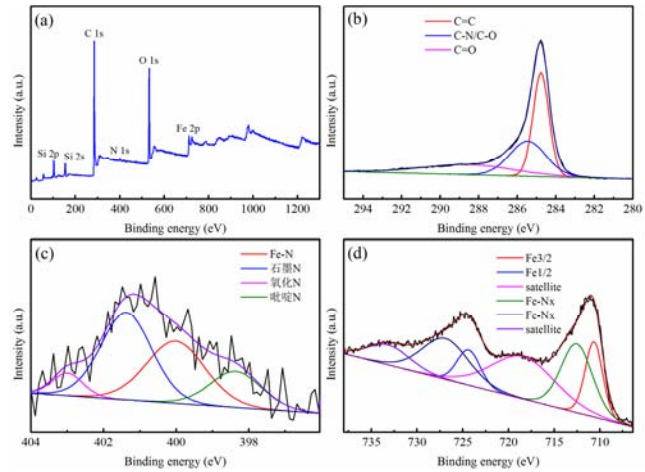


图2 (a, b, c, d) Fe-Bipy的XPS全谱和C 1s, N 1s和Fe 2p精细谱。

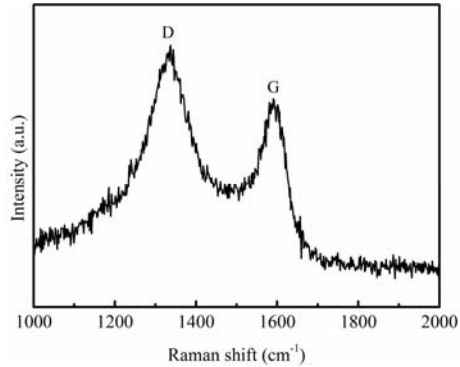


图3 Fe-Bipy的拉曼光谱。

3.3. 氧还原 (ORR) 性能分析

根据LSV曲线可知, 极限电流密度随转速增加而增大, Fe-Bipy具有较高的起始电位 (0.99 V) 和半波电位 (0.85 V), 意味着良好的ORR催化活性。根据K-L公式, ORR过程中的电子转移数约为3.92, 表明Fe-Bipy通过四电子过程直接将氧气还原成水(图4a)。塔菲尔斜率也是反映电化学性能的重要参数, 较低的塔菲尔斜率说明Fe-Bipy在ORR过程中具有更快的电子转移速率, 即更快的反应动力学(图4b)。与我们前期氮原子掺杂碳材料作为电催化剂的研究相比[16], Fe单原子的引入大幅提升了催化剂的催化活性。Fe-Bipy的优异ORR能力使其能够成为新型防腐涂层中极具潜力的电催化剂以实现金属腐蚀的有效防护。

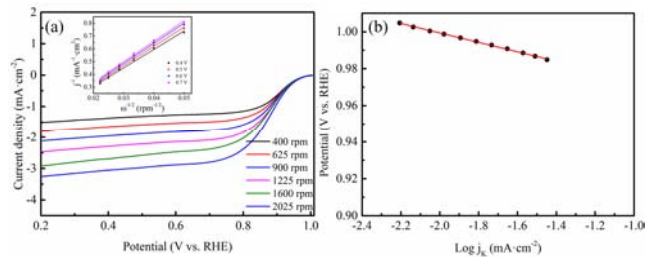


图4 Fe-Bipy LSV曲线 (a) 和塔菲尔斜率 (b)。

3.4. 涂层防护性能分析

图5为涂层在不同浸泡时间的EIS。随浸泡时间的增加, 所有涂层均表现出不同程度的性能降低。其中空白涂层最为明显, 在浸泡10 d后已经出现腐蚀介质的渗透。在20 d后Nyquist图出现两个时间常数, 底部金属已发生腐蚀。相比之下, 添加催化剂的涂层均表现出提升的防护效果, 催化剂添加量为1 wt%时, 性能提升最为突出。在整个浸泡周期内, 涂层始终保持较好的完整性, 保护底部金属免受腐蚀介质的攻击。为了更形象地展示纳米催化方涂层的防护效果, 进行了金属在实验后的形貌分析(图6)。可以发现, 空白涂层下的金属发生严重腐蚀, 表面呈现不规则的腐蚀凹凸。在添加催化剂后, 涂层内的扩散氧得以有效调控, 金属腐蚀被大大降低。因此, EP-0.4、EP-1和EP-3下的金属几乎没有发生腐蚀, EP-1保护下的金属腐蚀程度最低, 呈现较为平整的表面。金属表面的AFM形貌表现出一致的结果, EP-1保护下的金

属在实验后表面最为光滑（图7）。涂层防护性能提升的原因在于纳米催化剂的引入一方面均匀分布在涂层中可以阻抗当腐蚀介质的渗透，另一方面可以自发吸附扩散的氧气并将其还原，避免其渗透到基体参与腐蚀反应。在二者协同作用下，新型涂层得以在长时间内实现对金属的有效防护。与非金属催化剂的引入相比[16]，Fe单原子催化剂的添加确实提高了涂层的防护性能。

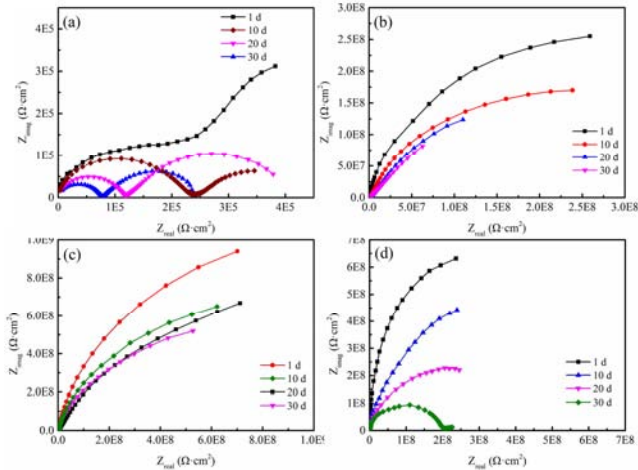


图5 (a, b, c, d) EP-0、EP-0.4、EP-1和EP-3阻抗随时间变化。

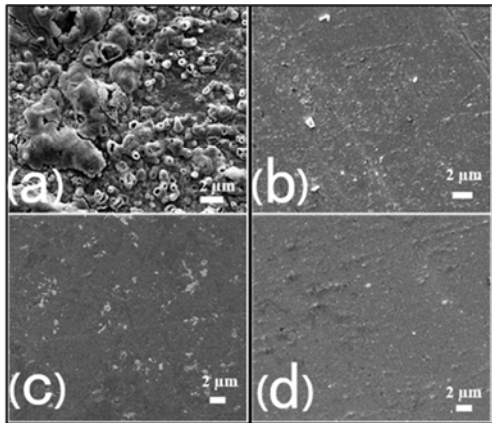


图6 (a, b, c, d) EP-0、EP-0.4、EP-1和EP-3下金属表面形貌。

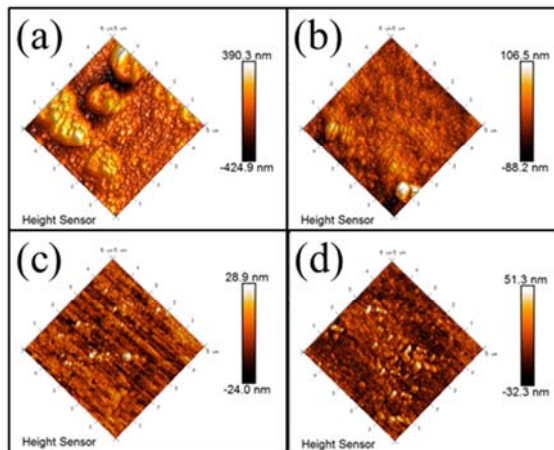


图7 (a, b, c, d) EP-0、EP-0.4、EP-1和EP-3下金属AFM形貌。

4. 结论

本文根据实际腐蚀过程提出一种纳米催化防腐概念并通过限域热解获得的氧催化剂实现了对涂层防护效果的验证。与纯环氧树脂相比，催化剂的引入大幅提升了涂层对腐蚀介质的抵抗能力和对金属的防护效果。研究表明是催化剂在涂层中均匀分布带来的屏蔽和催化协同作用帮助涂层实现了防护能力的提升。此种新型防腐方法将会为防腐涂层的发展提供新方向。后期研究工作应重点集中在对催化剂的功能化修饰以期借助与涂层基体的可逆相互作用实现涂层在损伤后的本征结构自修复。

致谢

本文为国家自然科学基金面上项目《咪唑啉类稀土配合物型耐高温抗蚀靶向缓蚀剂的分子设计及作用机理研究》（51974345）的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] Hou B, Li X, Ma X, et al. The cost of corrosion in China [J]. npj Materials Degradation, 2017, 1 (1): 4.
- [2] 金水. 腐蚀带来的危害[J]. 防灾博览, 2019(04): 70-71.
- [3] John Beavers. 腐蚀机理与腐蚀防护 [J]. 全面腐蚀控制, 2004(01): 14-16.
- [4] Leal, D.A.; Riegel-Vidotti, I. C.; Ferreira, M. G. S.; Marino, C. E. B. Smart Coating Based on Double Stimuli-Responsive Microcapsules Containing Linseed Oil and Benzotriazole for Active Corrosion Protection [J]. Corros.Sci. 2018, 130, 56-63.
- [5] Wang, D.; Yang, X.; Yu, H.; Gu, J.; Qi, D.; Yao, J.; Ni, Q. Smart Nonwoven Fabric with Reversibly Dual-Stimuli Responsive Wettability for Intelligent Oil-Water Separation and Pollutants Removal [J]. J. Hazard. Mater. 2020, 383, 121123.
- [6] Das, B. P.; Tsianou, M. From Polyelectrolyte Complexes to Polyelectrolyte Multilayers: Electrostatic Assembly, Nanostructure, Dynamics, and Functional Properties [J]. Adv. Colloid Interface Sci. 2017, 244, 71-89.
- [7] Débora Abrantes Leal, Fernando Wypych, and Cláudia Eliana Bruno Marino. Zinc-Layered Hydroxide Salt Intercalated with Molybdate Anions as a New Smart Nanocontainer for Active Corrosion Protection of Carbon Steel [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 17, 19823-19833.
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第三版)[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008(03): 165.
- [9] Chen Tao, Chen Renpeng, Jin Zhong, Liu Jie. Engineering hollow mesoporous silica nanocontainers with molecular switches for continuous self-healing anticorrosion coating [J]. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 9510-9516.

- [10] Ting Wang, LingHua Tan, ChenDi Ding, MingDong Wang, JianHua Xua and Jia Jun Fu. Redox-triggered controlled release systems-based bi-layered nanocomposite coating with synergistic self-healing property [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 1756.
- [11] Shichao Ding, Zhaoyuan Lyu, Hong Zhong, Dong Liu, Erik Sarnello, Lingzhe Fang, Mingjie Xu, Mark H. Engelhard, Hangyu Tian, Tao Li, Xiaoqing Pan, Scott P. Beckman, Shuo Feng, Dan Du, Jin-Cheng Li, Minhua Shao, Yuehe Lin. An Ion-Imprinting Derived Strategy to Synthesize Single-Atom Iron Electrocatalysts for Oxygen Reduction [J]. *Small* 2020, 2004454.
- [12] Cheng Zhu, Yijun Fu, Changan Liu, Yang Liu, Lulu Hu, Juan Liu, Igor Bello, Hao Li, Naiyun Liu, Sijie Guo, Hui Huang, Yeshayahu Lifshitz, Shuit-T ong Lee, and Zhenhui Kang. Carbon Dots as Fillers Inducing Healing/Self-Healing and Anticorrosion Properties in Polymers [J]. *Adv. Mater.* 2017, 1701399.
- [13] Sepideh Pourhashem, Mohammad Reza Vaezi, Alimorad Rashidi, Mohammad Reza Bagherzadeh, Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel [J]. *Corrosion Science*, Volume 115, 2017, 78-92.
- [14] 孙志华,蔡建平,刘明,陆峰,陶春虎.金属/有机涂层体系环境失效的电化学研究方法[J].*装备环境工程*,2007(04):1-5。
- [15] 王佳平,曲文娟,雷云娜,李少香.环氧/纳米二氧化硅复合涂层的制备及防腐性能研究 [J]. *电镀与涂饰*,2020,39(06):299-305。
- [16] Cheng M, Jiang H, Wang Z, Li C, Sun S, Hu S. Nanocatalyst-mediated oxygen depletion in epoxy coating for active corrosion protection. *Chemical Engineering Journal* 2021; 425.