

ATO/GO 纳米复合材料的制备及性能

李菁熠^{1,2}, 李小瑞^{1*}, 朱科², 沈一丁¹, 覃蜀迪¹

(1. 陕西科技大学 化学化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 渭南师范学院, 陕西 渭南 714099)

摘要: 以氧化石墨烯(GO)为前体,通过氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)将氧化锡锑(ATO)锚定到氧化石墨烯片层上,制备得到氧化锡锑-氧化石墨烯纳米复合材料(ATO/GO)。通过高速分散法与水性环氧树脂乳液(AE)共混,制备得到氧化锡锑-氧化石墨烯/水性环氧树脂复合乳液(ATO/GO-AE)。通过XRD, XPS和SEM对其结构进行了表征。考察了ATO/GO含量对水性环氧涂料防腐及抗静电性能的影响。结果表明:随ATO/GO含量的增加,复合涂料表面电阻降低,ATO/GO质量分数等于3.0%时,表面电阻降低至 $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以下,达到了抗静电的使用要求,漆膜水蒸汽透过率降低至 $62.13 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,具有最低的腐蚀电流($I_{\text{corr}}=3.73 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$)和最高的腐蚀电压($E_{\text{corr}}=-0.1993 \text{ V}$),ATO/GO的防腐效率与AE相比提高了99.95%。

关键词: 氧化石墨烯; 氧化锡锑; 防腐涂料; 抗静电; 建筑用化学品

中图分类号: TQ63 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1248-07

Preparation and Properties of ATO/GO Nanocomposite

LI Jing-yi^{1,2}, LI Xiao-rui^{1*}, ZHU Ke², SHEN Yi-ding¹, QIN Shu-di¹

(1. Shaanxi University of Science & Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Weinan Normal University, Weinan 714099, Shaanxi, China)

Abstract: A new ATO/GO nanocomposite was obtained by 3-aminopropyltriethoxysilane(KH550) modified tin antimony oxide(ATO) anchoring on graphene oxide(GO) layers. Then, the resulting ATO/GO nanocomposite was mixed with waterborne epoxy resin emulsion(AE) by high speed dispersion method. The samples were characterized by X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and scanning electron microscope(SEM). The effect of ATO/GO content on the anticorrosion and antistatic properties of waterborne epoxy coating was investigated. The results showed that with the increase of ATO/GO content, the surface resistance of composite coating decreased. When the mass fraction of ATO/GO was greater than 3.0%, the surface resistance of composite coating was less than $1.0 \times 10^9 \Omega$, which could meet the anti-static requirements. The composite coating containing 3.0% mass fraction of ATO/GO exhibited excellent anti-corrosion and antistatic properties. The water vapor transmittance of composite coating decreased to $62.13 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the lowest corrosion current density (I_{corr}) and the maximum corrosion voltage (E_{corr}) were $3.73 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ and -0.1993 V , respectively. In addition, the anticorrosive efficiency was an improvement of 99.95% compared with that of blank sample.

Key words: graphene oxide; tin antimony oxide; anticorrosion coating; antistaticity; building chemicals

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21505089, 21544011); Special Scientific Research Program of Shaanxi Provincial Education Department (17JK0270)

在石化、交通、纺织、电器电子设备等行业^[1], 静电可加速铁基材的腐蚀速率, 需要涂装优良抗静电性的防腐涂层。抗静电防腐涂料是表面电阻为 $1.0 \times$

$10^6 \sim 1.0 \times 10^9 \Omega$ 的具有防静电效应的防腐涂料, 其以聚合物为成膜物质, 通过加入导电材料浆料形成导电通路以达到抗静电作用^[2-4]。添加的导电材料包括

收稿日期: 2017-07-01; 定用日期: 2017-11-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170528

基金项目: 国家自然科学基金(21505089, 21544011); 陕西省教育厅科研计划项目(17JK0270)

作者简介: 李菁熠(1989—), 女, 博士生。联系人: 李小瑞(1958—), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: xrli@sust.edu.cn。

炭黑、石墨、氧化锡锑和导电云母等, 为保证导电通路的形成, 需要加入过量的导电材料。但导电材料加入过量会降低涂料的连续性和力学强度, 易造成涂料脱落, 导致静电聚集和腐蚀加剧^[1,5-6]。随着环境保护压力的增大, 抗静电防腐涂料也逐步向水性化涂料转变^[7-8], 目前, 水性抗静电防腐涂料仍通过添加导电材料浆料的方式制备, 所以需要导电材料进行修饰改性, 以达到水分散性和导电性的兼容。氧化石墨烯是一种具有水分散性、高比表面积和化学修饰性的新型纳米材料^[9-10]。有研究表明, 将纳米材料负载到氧化石墨烯片表面, 可得到在水性基材中具有分散性及连续性的纳米复合材料^[11-13]。

本文以氧化石墨烯 (GO) 为前体, 通过氨丙基三乙氧基硅烷将氧化锡锑 (ATO) 锚定到氧化石墨烯片层上, 制备得到兼具高比表面积、水分散性和导电性的氧化锡锑-氧化石墨烯纳米复合材料 (ATO/GO)。通过高速分散法将其添加到水性环氧树脂 (AE) 中, 制得复合乳液 ATO/GO-AE, 采用 SEM、XRD 和 XPS 对复合材料的结构进行了表征, 并考察了 ATO/GO 含量对水性环氧涂料防腐及抗静电性能的影响。ATO/GO 有望实际应用于制备具有优良防腐性能和抗静电性的新型功能化水基涂料。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

环氧树脂乳液 6520 和环氧树脂固化剂乳液

6870, 工业级, 美国 Momentive 新材料集团特种化学品公司; 氧化石墨烯 (GO), 自制^[14]; 氧化锡锑 (ATO), 粒径 7~10 nm, 上海沪本新材料科技有限公司; 氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550), 质量分数 99%, 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇、氢氧化钠, AR, 天津市红岩化学试剂厂。

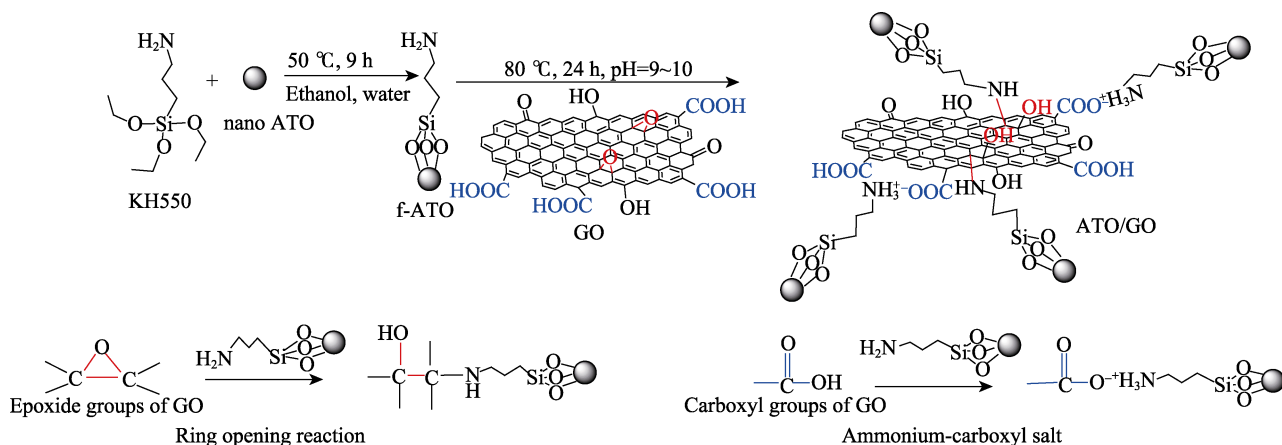
1.2 制备

1.2.1 氧化锡锑/氧化石墨烯 (ATO/GO) 的制备

准确称取 ATO 粉末 3.2 g, 置于装有搅拌和氮气保护的三口烧瓶内, 并加入 200 mL 去离子水, 超声分散 1 h 后加入质量分数为 50% 的无水乙醇水溶液 200 mL 和 24 g KH550。然后, 将烧瓶置于 50 °C 的水浴锅内, 搅拌反应 9 h, 反应结束后采用无水乙醇和去离子水各离心清洗 3 遍, 过滤, 干燥得到 KH550 改性氧化锡锑 (f-ATO)。

取 f-ATO 0.25 g、氧化石墨烯水溶液 (10 g/L) 100 mL 加入到三口烧瓶中, 采用质量分数 10% 的氢氧化钠水溶液调节 pH 为 9~10, 将三口烧瓶置于 80 °C 恒温水浴锅中, 搅拌反应 24 h。然后将所得产物转移到离心管中, 用去离子水在 2000 r/min 下离心 15 min, 去除沉淀物, 然后, 上层悬浮液在 5000 r/min 下反复洗涤、离心直至上清液 pH 显中性, 取出下层胶体, 并置于 35 °C 真空干燥器内干燥 72 h, 得到粉末状氧化锡锑-氧化石墨烯复合材料 (ATO/GO)。

ATO 负载到 GO 表面主要通过两种反应: ①氨基与环氧基团发生加成反应; ②氨基与羧基发生中和反应。合成路线如下所示。



1.2.2 复合防腐涂料的配制

称取环氧树脂乳液 100 g 于 1000 r/min 下缓慢加入一定量的 ATO/GO, 搅拌 1 h 后加入 6870 固化剂 50 g, 继续搅拌 30 min 至液体均匀无泡, 得到氧化锡锑/氧化石墨烯-水性环氧树脂复合防腐涂料乳液 (ATO/GO-AE), 备用。采用相同的工艺制备出氧化石墨烯-水性环氧树脂复合涂料乳液 (GO-AE)。通过改变 GO 含量, 可以得到 GO 质量分数不同的

GO-AE, 记为 GO-x (x 代表 GO 的质量分数, x=1.0% 和 3.0%)。通过改变 ATO/GO 含量, 可以得到 ATO/GO 质量分数不同的 ATO/GO-AE, 记为 ATO/GO-y (y 代表 ATO/GO 的质量分数, y=0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 或 5.0%)。

1.2.3 漆膜的制备

根据《GB/T1727.92 漆膜制备法》, 使用制膜器 (100 μm) 在试板上快速均匀地沿纵向制膜, 至涂

膜干燥后,重复制膜 2 次,自然干燥 24 h 后,在 50 °C 恒温干燥箱内干燥 48 h, 制得复合乳胶膜。放入玻璃干燥器中冷却备用。试板 (50 mm×120 mm×0.3 mm 的马口铁板) 用砂纸打磨去锈, 水洗干净, 烘干备用; 90 mm×20 mm×3 mm 的玻璃板, 洗净, 擦干备用。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 复合材料结构测试

采用日本 Shimadzu 公司 Axis Supra 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 GO 和 ATO/GO 的元素种类及含量进行分析。通过日本 Rigaku 株式会社 Rigaku D/max- 2200pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 GO 和 ATO/GO 进行表征。采用日本 Hitachi 公司 S-4800 型扫描电镜 (SEM) 对纳米材料微观结构和乳胶膜断裂面微观形貌进行观测。采用日本 Hitachi 公司 H-600 型透射电镜 (TEM), 以质量分数 2% 的硅钨酸进行染色后观察 GO 和 ATO/GO 的形貌。

1.3.2 复合材料性能测试

根据国标 GB/T 16928—1997, 采用济南兰光机电技术有限公司 TSY-T1H 型塑料薄膜水蒸汽透过率测试仪对胶膜水蒸汽透过率进行测试。采用上海华研有限公司 FZ-2006A 半导体电阻率测试仪测定复合乳胶膜的导电性能。制备的乳胶膜平衡 24 h 后再测定其表面电阻。

以铂电极为对电极, 甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 采用美国 Ametek 公司 Parstat 4000 型电化学工作站对样品进行极化曲线测试。测试条件: 电解液为质量分数 5.0 % 的 NaCl 水溶液, 初始电压: -1.000 V, 终止电压: 2.000 V, 扫描速率: 0.01 V/s, 等待时间: 2 s。对所测结果进行拟合, 可得到极化电阻 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 和防腐效率 P_{EF} [14]。具体计算公式如下:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) I_{corr}} \quad (1)$$

式中: b_a 为阳极塔菲尔斜率, mV; b_c 阴极塔菲尔斜率, mV; I_{corr} 为腐蚀电流密度, A/cm^2 。

$$P_{EF} / \% = \frac{R_p^{-1}(\text{uncoated}) - R_p^{-1}(\text{coated})}{R_p^{-1}(\text{uncoated})} \times 100 \quad (2)$$

式中: $R_p(\text{uncoated})$ 为未涂装涂层空白铁板的极化电阻, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$; $R_p(\text{coated})$ 为涂装涂层后试样的极化电阻, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

GO、ATO 及 ATO/GO 的 XRD 谱见图 1。

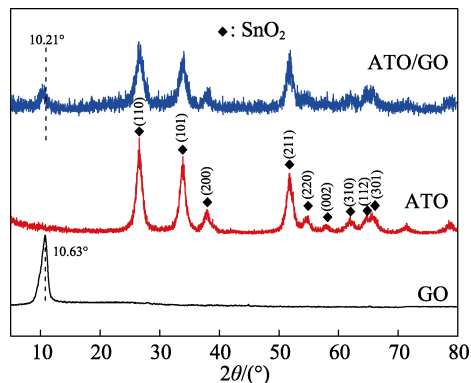
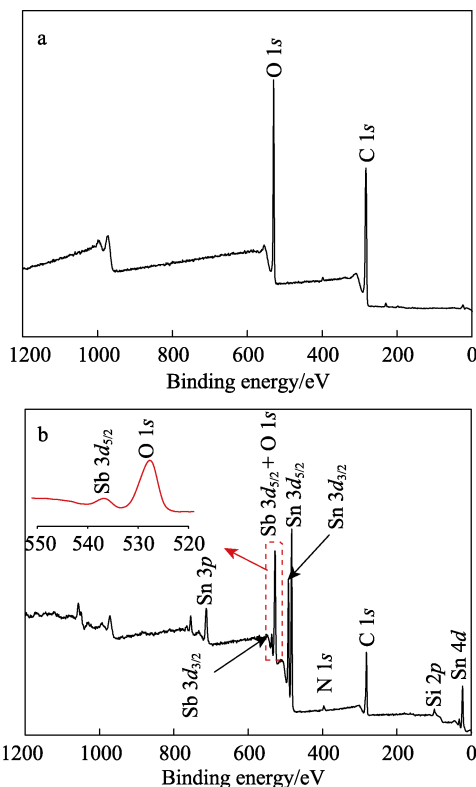


图 1 GO、ATO 及 ATO/GO 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of GO, ATO and ATO/GO

由图 1 可知, GO 在 $2\theta=10.63^\circ$ 处出现了一个较强的衍射宽峰, 对应氧化石墨烯的特征衍射峰 [15]。这是由于含氧基团嵌入了石墨烯的层间, 加大了石墨烯片层的层间距, 说明天然石墨烯已经被氧化成氧化石墨烯 [16]。ATO 在 $2\theta=26.7^\circ$ 、 33.8° 、 38.0° 、 51.8° 和 54.8° 处分别出现归属于 SnO_2 的 (110)、(101)、(200)、(211) 和 (220) 晶面衍射峰, 没有 Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 的衍射峰, 表明所有的锑离子完全纳入了 SnO_2 的晶格内, 并代替了锡离子 [17-18]。此外, ATO 的衍射峰出现在 GO-ATO 复合材料的 XRD 图谱中, 说明 ATO 成功负载到了氧化石墨烯表面 [19]。

2.2 XPS 分析

GO 和 ATO/GO 的 XPS 图见图 2a、b; ATO/GO 的 C 1s 和 Sn 3d 图谱见图 2c、d。



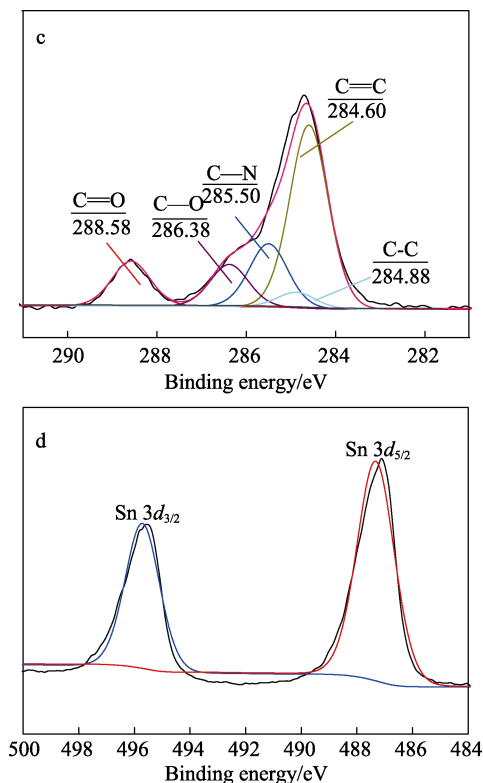


图 2 GO (a) 与 ATO/GO (b) 的 X 射线光电子能谱全谱; ATO/GO 的 X 射线光电子能谱 C 1s 图 (c) 和 Sn 3d 图 (d)

Fig. 2 XPS survey scans of GO (a) and ATO/GO (b); C 1s XPS spectrum of ATO/GO (c) and Sn 3d XPS spectrum of ATO/GO (d)

由图 2 可知, 与 GO 相比, ATO/GO 中增加了

N、Si、Sb 和 Sn 元素。在 ATO/GO 的 C 1s XPS 图 (图 2c) 中出现了 5 组位于 284.60、284.88、285.50、286.38 和 288.58 eV 处分别对应 C=C, C—C, C—N, C—O 和 C=O 的衍射峰^[20-21], 证明 ATO 表面氨基与氧化石墨烯表面的环氧基团和羧基发生反应, ATO 成功接枝到了 GO 纳米片上。从图 2d 中 Sn 3d_{5/2} (487.3 eV) 和 Sn 3d_{3/2} (495.7 eV)^[22]可以确认, Sn 元素以+4 价存在于 ATO-GO 复合材料中。另外, 从图 2b 的局部放大图中可以看出, Sb 的 3d 出现在 536.9 eV 处, 说明 Sb 元素存在于复合材料中。以上 XPS 数据表明, 通过 KH550 成功将 ATO 负载到氧化石墨烯片层上。

GO 和 ATO-GO 的元素种类及含量见表 1。

采用 XPS 对 ATO-GO 复合材料的元素含量进行分析并计算得出, ATO 在 GO 层上的负载率为 30.13%。

表 1 GO 与 ATO/GO 的元素种类及含量

	w(C)/%	w(O)/%	w(N)/%	w(Si)/%	w(Sn)/%	w(Sb)/%
GO	72.91	27.09	—	—	—	—
ATO/GO	49.41	25.2	0.51	0.92	20.03	3.93

注: “—” 代表该元素未检出。

2.3 ATO/GO SEM 与 TEM 分析

ATO、GO 和 ATO/GO 复合材料用无水乙醇分散后的 SEM 图和 TEM 图见图 3。

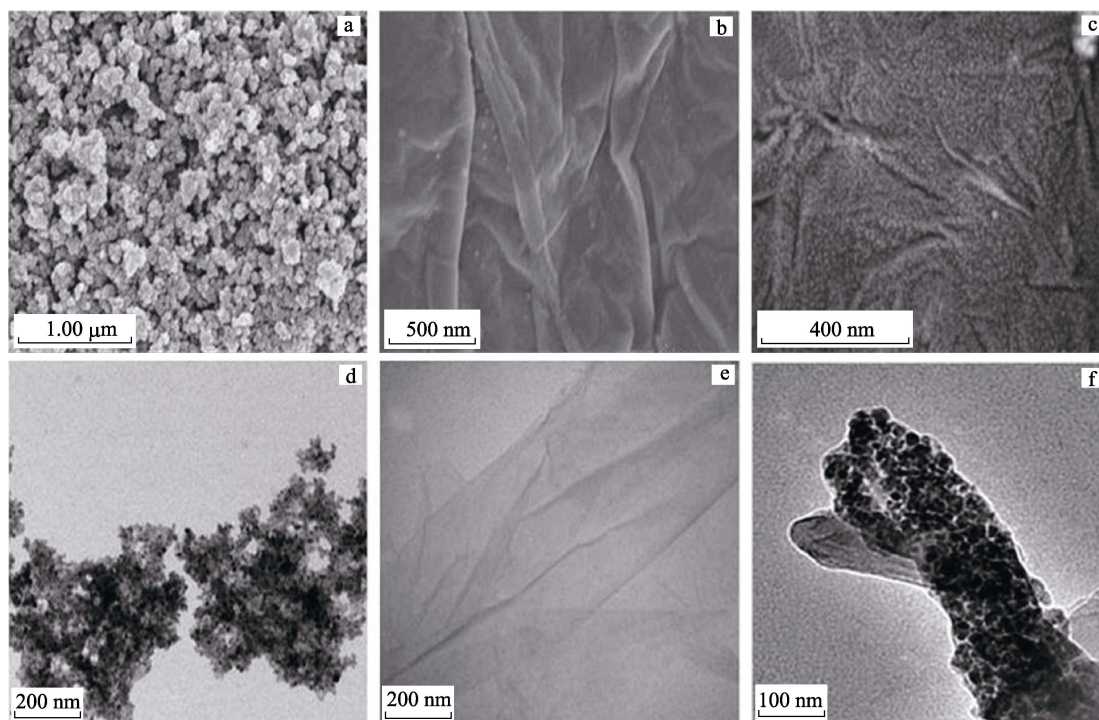


图 3 ATO 粉末 (a), GO (b) 和 ATO/GO (c) 的扫描电镜; ATO (d), GO (e) 和 ATO/GO (f) 的透射电镜

Fig. 3 SEM images of ATO (a), GO (b) and ATO/GO (c), TEM images of ATO (d), GO (e) and ATO/GO (f)

图 3a、d 显示 ATO 粉末为球型粒子的聚集体^[23]。图 3b 和 e 显示, GO 表面为褶皱结构。这是由于石墨烯表面碳原子原有的 sp^2 杂化结构由于氧化反应等转变为 sp^3 杂化状态, 导致原始的平面状态瓦解, 转变为褶皱状^[24]。由图 3c、f 可以看出, 褶皱状的平面是 GO 的片层结构, GO 片层上均匀附着大量粒径为 10~20 nm 的颗粒, 说明通过偶联剂接枝法可以将 ATO 纳米颗粒负载到氧化石墨烯上。

2.4 膜断裂面的 SEM 分析

AE、GO-AE 和 ATO/GO-AE 漆膜断裂面扫描电镜图见图 4。

从图 4a 可以看出, 纯 AE 薄膜断裂面平滑, 表面有少许白色亮点, 是由于 AE 树脂折裂过程中产生了局部拉伸, 拉伸点不能恢复到平滑断面所致^[25]。GO-AE 断裂面褶皱不平整 (图 4b), 但是并没有纳米片层结构因为折裂而分离出树脂基体, 说明氧化石墨烯在水性环氧树脂中分散性优良^[26]。图 4c 是 ATO/GO-AE 纳米复合材料的断面扫描电镜, 可以看出, 断裂面表面褶皱不平整, 这种褶皱与 GO-AE 断面相似, 说明 ATO/GO 在 AE 树脂中的相容性与 GO 相近, 并且其断面具有大量网状结构。通过图 4c 的放大图 (图 4d) 可以看出, 网线由均匀分布的

粒径在 20 nm 左右的颗粒组成, 形成了 ATO 连续网络。

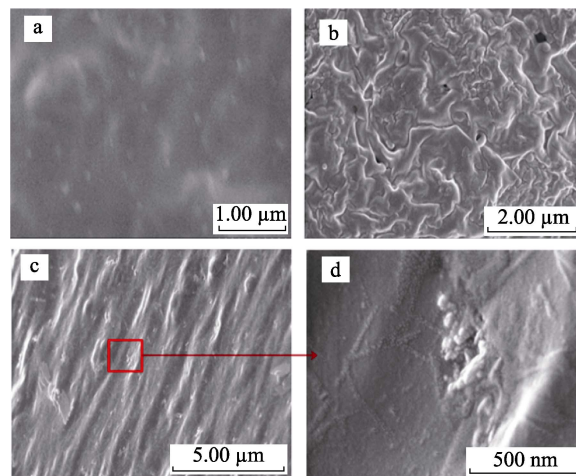


图 4 AE (a), GO-AE (b) 和 ATO/GO-AE (c,d 为 c 的局部放大图) 乳胶漆的断裂面扫描电镜
Fig. 4 SEM images of fractured surface of AE(a), GO-AE(b) and ATO/GO-AE coatings (c, d was enlarge figure of c)

2.5 复合漆膜表面电阻测定

AE、GO-AE 和 ATO/GO-AE 漆膜表面电阻见表 2。

表 2 AE、GO-AE 和 ATO/GO-AE 复合涂料表面电阻
Table 2 Surface resistance of AE, GO-AE and ATO/GO-AE composite coatings

AE	GO 质量分数/%			ATO/GO 质量分数/%					
	1.0	3.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
表面电阻/ Ω	7.1×10^{12}	5.24×10^{12}	6.17×10^{12}	4.59×10^{11}	1.82×10^{11}	5.07×10^9	1.43×10^8	8.65×10^7	7.44×10^7

由表 2 可以看出, GO 的引入没有提高漆膜的导电性, 这是由于氧化石墨烯本身不具备导电性所致。随 ATO/GO 质量分数的增加, 漆膜表面电阻下降。当 ATO/GO 质量分数为 3.0% 时, 漆膜表面电阻出现明显降低, 达到 $1.43 \times 10^8 \Omega$ 。这是由于纳米材料含量较低时, 导电粒子间接触形成导电通路的几率降低, 同时基材树脂固化后降低了导电粒子运动。当 ATO/GO 质量分数大于 3.0% 时, ATO 含量增加,

同时, 由于氧化石墨烯的高比表面积增加了 ATO 颗粒间的接触程度, 提高了漆膜的导电性, 使得表面电阻降低, 达到了防静电涂层的使用要求^[5]。

2.6 防腐性能测试

空白金属铁板与涂装 AE、GO-AE 和 ATO/GO-AE 防腐涂层金属铁板的极化曲线见图 5。水蒸汽透过率测试结果见表 3。

由表 3 可知, 随 ATO/GO 质量分数的增加, 水

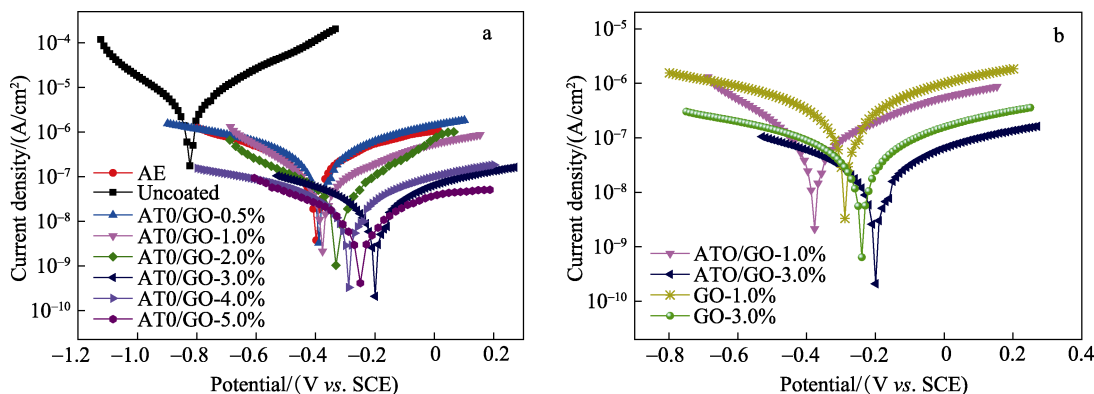


图 5 空白金属铁板与涂装 AE、GO-AE 和 ATO/GO-AE 防腐涂层金属铁板的极化曲线
Fig. 5 Tafel plots for pure steel, AE coated steel, GO-AE coated steel and ATO/GO-AE coated steel

表 3 电化学腐蚀测量结果及气体阻隔性能
Table 3 Electrochemical corrosion measurements and barrier properties of prepared coating materials

	$E_{\text{corr}}/\text{V vs. SCE}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A}/\text{cm}^2)$	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$P_{\text{EF}}/\%$	水蒸汽透过率/[$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]
Uncoated	-0.9496	1.29×10^{-5}	4.11	—	—
AE	-0.5176	5.82×10^{-7}	62.67	93.44	174.52
GO-1.0%	-0.2957	1.46×10^{-7}	287.19	96.47	75.29
GO-3.0%	-0.2391	2.52×10^{-8}	1482.15	99.51	60.74
ATO/GO-0.5%	-0.3895	1.03×10^{-7}	347.84	98.82	98.36
ATO/GO-1.0%	-0.3736	7.93×10^{-8}	449.82	99.09	82.13
ATO/GO-2.0%	-0.3281	2.28×10^{-8}	1599.73	99.74	78.36
ATO/GO-3.0%	-0.1993	3.73×10^{-9}	9778.53	99.95	62.13
ATO/GO-4.0%	-0.2887	8.89×10^{-9}	4098.19	99.89	65.48
ATO/GO-5.0%	-0.2485	5.48×10^{-9}	6655.83	99.93	68.21

注：“—”表示未检出。

蒸汽透过率呈现先减小后增大的趋势。这是由于氧化石墨烯均匀分布于水性环氧涂料中, 填补了漆膜内部空隙和物理缺陷, 增加了水分子扩散路径, 所以水蒸汽透过率下降; 当 ATO/GO 质量分数 $\geq 4.0\%$ 时, 水蒸汽透过率上升。这是由于纳米填料过量, 降低了高分子间粘结性, 导致水蒸汽透过率稍有增加。而当 ATO/GO 与 GO 添加量相同时, GO-AE 漆膜水蒸汽透过率小于 ATO/GO-AE。这是由于 ATO/GO 比表面积小于 GO 所致。

腐蚀电压 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 、极化电阻 R_p 、防腐效率 P_{EF} 等参数可以评价试样防腐性能的优劣。一般来说, 腐蚀电压和极化电阻越大, 腐蚀电流越小, 防腐涂层防腐效率越高^[21]。由图 5 可以看出, 相比于空白金属铁板 ($E_{\text{corr}} = -0.9496 \text{ V}$, $I_{\text{corr}} = 1.29 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$), 所有水性涂料涂装后的金属板腐蚀电压均提高, 腐蚀电流均降低, 说明该体系的水性涂层可有效提高铁板的耐腐蚀性。

图 5a 讨论了 ATO/GO 质量分数对涂层防腐性能的影响, 根据公式 (1) 和公式 (2) 对 Tafel 结果进行拟合得到表 3 结果。ATO/GO 质量分数为 3.0% 时, 复合涂层的腐蚀电压最大, 腐蚀电流密度最小 ($E_{\text{corr}} = -0.1993 \text{ V}$, $I_{\text{corr}} = 3.73 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$), 防腐效率与空白样 (Uncoated) 相比提高了 99.95%。对比 ATO/GO 与 GO 两种纳米材料作为防腐涂料发现 (图 5b 和表 3), 当二者质量分数均为 1.0% 时, GO-AE 具有更低的水蒸汽透过率, 但 GO-AE 腐蚀电流密度更大, 防腐效率相对较小, 表现为 ATO/GO 具有优于 GO 的防腐性能。这主要是由于: 第一, ATO/GO 具有优良的分散性, 可填补胶膜内部空隙, 有效防止水和氧气接触到底层金属, 通过漆膜水蒸汽透过率测试结果可以证明以上结论; 第二, ATO/GO 的引入提高了涂层带电性能, 可将金属腐蚀产生的电

子传递至漆膜表面, 使金属基材不能发生完整腐蚀氧化还原反应^[27]。

3 结论

以 GO 为前体, 通过氨丙基三乙氧基硅烷将氧化锡铈 (ATO) 锚定到氧化石墨烯片层上, 制备得到氧化锡铈-氧化石墨烯纳米复合材料 ATO/GO, 并通过 XRD、XPS 及 SEM 对其结构进行了表征。考察了 ATO/GO 和 GO 含量对水性环氧涂料抗静电防腐性能的影响。结果表明, 当 ATO/GO 质量分数为 3.0% 时, 腐蚀电压最大, 腐蚀电流密度最小 ($E_{\text{corr}} = -0.1993 \text{ V}$, $I_{\text{corr}} = 3.73 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$), 防腐效率与空白样 (AE) 相比提高了 99.95%; 同时漆膜表面电阻降低至 $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以下, 具有优良的抗静电性能。所制备的 ATO/GO 纳米复合材料可应用于石油运输, 电器电子设备抗静电防腐保护涂层领域。

参考文献:

- [1] Li Yunde (李运德), Li Chun (李春), Yu Yichuan (于一川). Countermeasure and cause analysis to anticorrosive failure of electrostatic conductive coating for internal wall of storage oil tank[J]. Total Corrosion Control (全面腐蚀控制), 2004, 18(3): 40-42.
- [2] Jiang Weili (姜卫丽), Liu Ronghua (刘华荣). Study on new type of anti-corrosion wear-resistant anti-static coatings used on rader cover[J]. Modern Paint and Finishing (现代涂料与涂装), 2011, 14(4): 34-37.
- [3] Zhu Aiping. Preparation of complex of polyaniline and acrylic ester grafting epoxy for anticorrosion and intrinsically antistatic coatings[J]. Biochemical & Biophysical Research Communications, 2015, 14(5): 407-410.
- [4] Weng Changjian, Chen Yalun, Jhuo Yusian, et al. Advanced antistatic/ anticorrosion coatings prepared from polystyrene composites incorporating dodecylbenzenesulfonic acid-doped SiO_2 @polyaniline core-shell microspheres[J]. Polymer International, 2013, 62(5): 774-782.
- [5] Wu Liuliu (吴六六), Chen Jianguo (陈建国), Wu Qiufang (吴秋芳).

- Study on the transparent antistatic coating of nano-ATO[J]. Paint and Coating Industry (涂料工业), 2004, 34(2): 13-16.
- [6] Liu Xiaoqiang (刘小强), Du Shiguo (杜仕国), Shi Dongmei (施冬梅). Application of nano-ATO particles in polymeric antistatic materials [J]. Packaging Engineering (包装工程), 2005, 26(3): 30-34.
- [7] Liu Bin, Wang Yinghan. A novel design for water-based modified epoxy coating with anti-corrosive application properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 219-224.
- [8] Abdolreza Mirmohseni, Ali Gharieh, Manouchehr Khorasani. Waterborne acrylic-polyaniline nanocomposite as antistatic coating: preparation and characterization [J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25 (12): 1-8.
- [9] Zhang Yu (张玉), Yang Jianjun (杨建军), Wu Qingyun (吴庆云), *et al.* Preparation and performance study of reduced silanized-graphene oxide/waterborne polyurethane composites [J]. Fine Chemicals(精细化工), 2016, 33(3): 241-246.
- [10] Li Hongfei (李洪飞), Wang Huajin (王华进), Hu Zhongwu (扈中武), *et al.* Effects of graphene oxide on flame retardancy and smoke suppression of waterborne intumescent fire-resistant coatings [J]. Paint and Coating Industry (涂料工业), 2015, 45(1): 1-8.
- [11] Wang Sihao, Kang Shaohui, Fang Tehua, *et al.* Fabrication and mechanical properties of graphene oxide-Al₂O₃ oxide hybrid material[J]. Science of Advanced Materials, 2014, 6 (9) : 1951-1956.
- [12] Yan Xiaoyan, Tong Xili, Zhang Yuefei. Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Communications, 2012, 48 (13): 1892-1894.
- [13] Liu Yu, Hu Yong, Zhou Mojiao, *et al.* Microwave-assisted non-aqueous route to deposit well-dispersed ZnO nanocrystals on reduced graphene oxide sheets with improved photoactivity for the decolorization of dyes under visible light[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 125 (33): 425-431.
- [14] Zhu Ke (朱科), Li Xiaorui (李小瑞), Li Jingyi (李菁熠), *et al.* Synthesis and anticorrosive properties of waterborne isocyanate functionalized graphene/polyurethane nanocomposite emulsion[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2016, 47(6): 6016-6021.
- [15] Qian Rong, Yu Jinhong, Wu Chao, *et al.* Alumina-coated graphene sheet hybrids for electrically insulating polymer composites with high thermal conductivity[J]. RSC Advances. 2013, 3: 17373-17379.
- [16] Wang Aolan, Li Xueshan, Zhao Yibo, *et al.* Preparation and characterizations of Cu₂O/reduced graphene oxide nanocomposites with high photo-catalytic performances[J]. Powder Technology, 2014, 261: 42-48.
- [17] Zhang Jianrong, Gao Lian. Synthesis of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by the nitrate/citrate combustion method[J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 2249-2255.
- [18] Wang Yude, Chen Ting. Nonaqueous and template-free synthesis of Sb doped SnO₂ microspheres and their application to lithium-ion battery anode[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 3510-3515.
- [19] Yu Zongxue, Di Haihui, Ma Yu, *et al.* Fabrication of graphene oxide-alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 986-996.
- [20] Zhou Xiaosi, Wan Lijun, Guo Yuguo. Binding SnO₂ nanocrystals in nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2013, 25: 2152-2157.
- [21] Liang Junfei, Cai Zhi, Tian Yu, *et al.* Deposition SnO₂/nitrogen-doped graphene nanocomposites on the separator: A new type of flexible electrode for energy storage devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (22): 12148-12155.
- [22] Wang Xi, Cao Xinqiang, Bourgeois Laure, *et al.* Lithium ion batteries: N-doped graphene-SnO₂ sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22 (13): 2682-2690.
- [23] Li Ying, Wang Jianxin, Feng Bo, *et al.* Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles with high conductivity using a facile ammonia-diffusion co-precipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 643: 37-42.
- [24] Pashupati Pokharel, Dai Soo Lee. High performance polyurethane nanocomposite films prepared from a masterbatch of graphene oxide in polyether polyol[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253: 356-365.
- [25] Zhang Libin, Wang Jinqing, Wang Honggang, *et al.* Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites[J]. Composites: Part A, 2012, 43: 1537-1545.
- [26] Wang Xin, Xing Weiyi, Song Lei, *et al.* Preparation of UV-curable functionalized graphene/polyurethane acrylate nanocomposite with enhanced thermal and mechanical behaviors[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73: 854-858.
- [27] Zhu Ke, Li Xiaorui, Wang Haihua, *et al.* Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible graphene/acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(11): 44445-44456.