

## Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/GN 光电阴极保护复合涂层的制备及其防腐蚀性能研究

高展, 金祖权\*, 张小影, 蒋浩森

(青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266525)

**摘要:** 海洋中金属的腐蚀问题给国家带来了严重的经济损失与安全隐患, 设计并制备了 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/GN 光电阴极保护复合涂层, 并研究了石墨烯与 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 填料的掺入对涂层硬度、附着力、疏水性和防腐性能的影响规律。研究发现石墨烯和 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 的掺量均为 2% 时, 涂层的硬度与疏水性等物理性能最佳; 在光照条件下涂层的开路电位由 -220 mV 降至 -550 mV, 自腐蚀电位负移到 -0.6 V, 交流阻抗值最小, 具有最佳的光电化学性能, 这为实现金属的全天保护工程化应用提供了支持。

**关键词:** 防腐材料; 光电化学; 涂层; 防腐性能

中图分类号: TU503

文献标志码: A

文章编号: 1673-4602(2025)06-0001-10

## Preparation and anti-corrosion performance of Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/GN composite photoanode coating

GAO Zhan, JIN Zuquan\*, ZHANG Xiaoying, JIANG Haosen

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

**Abstract:** The corrosion of metals in marine environments poses significant economic losses and safety hazards to national infrastructure. A Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/graphene (GN) nanocomposite coating was designed and prepared. The effects of graphene and Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> filler incorporation on the coating's hardness, adhesion, hydrophobicity, and anti-corrosion performance were investigated. The results demonstrated that at a loading of 2% for both graphene and Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, the coating exhibited superior physical properties, including hardness, and hydrophobicity. Under illumination, the open-circuit potential (OCP) of the coating shifted from -220 mV to -550 mV, the self corrosion potential negative shifted to -0.6 V, with the lowest AC impedance, indicating optimal photoelectrochemical performance. These findings provide support for the engineering application of all-day metal protection.

**Key words:** anti-corrosion material; photoelectrochemistry; coating; anti-corrosion performance

收稿日期: 2025-04-27

基金项目: 国家自然科学基金山东联合基金重点项目(U2106221)

作者简介: 高展(2000—), 男, 山东青岛人。硕士, 研究方向为水利与海洋工程。E-mail: 1763250425@qq.com。

\* 通信作者: 金祖权(1977—), 男, 四川阆中人。博士, 教授, 博士生导师, 主要从事海工混凝土制备及耐久性方面的研究。

E-mail: jinzuquan@126.com。

金属材料是现代社会应用最为广泛的材料之一,但在服役过程中易发生金属腐蚀<sup>[1]</sup>。金属腐蚀指的是金属材料与环境中的腐蚀介质发生化学或电化学反应导致金属材料性能恶化的现象<sup>[2]</sup>。金属腐蚀会带来一系列后果,例如海洋平台的金属结构由于腐蚀产生的破坏会缩减海上工作平台的使用寿命<sup>[3]</sup>,严重的还会造成石油泄漏等问题,污染海洋环境<sup>[4]</sup>。因此,研发新型防腐蚀技术是保障工业安全运行、推动绿色低碳发展及实现资源高效利用的核心战略需求。

光电阴极保护是将半导体材料在太阳光照射下产生的光生电子转移到被保护金属上使金属阴极极化,从而达到抑制金属腐蚀的效果<sup>[5-6]</sup>。TiO<sub>2</sub> 因其优异的光电化学性能被广泛应用于光电阴极保护中<sup>[7-9]</sup>。杨堃等<sup>[10]</sup>通过两步水热法制备了 TiO<sub>2</sub>/MgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合光阳极,并研究了复合光阳极对 316L 不锈钢的光电阴极保护性能,发现随着水热温度的提升 TiO<sub>2</sub>/MgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 异质结对 316L 不锈钢的光电阴极保护性能不断提升,在水热温度为 200 °C 时, TiO<sub>2</sub>/MgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-200 的光电阴极保护性能最佳。许进博等<sup>[11]</sup>用水热法与超声喷雾热解法制备了 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜,能够使 304 不锈钢腐蚀电位移至 -0.45 V,负移了约 270 mV,比 TiO<sub>2</sub> 性能提升了 28.5%,实现了对 304 不锈钢的有效保护。此外硫化物由于其带隙较窄也被广泛应用于金属防腐中,左甜<sup>[12]</sup>采用水热、连续离子层吸附与反应法构建了 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结,并通过浸渍的方法在异质结上成功负载了 Co(OH)<sub>2</sub>,得到了 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> 复合光阳极,光电流密度可达到 1.08 mA/cm<sup>2</sup>。姜旭宏等<sup>[13]</sup>采用环保型多元硫化物(ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、AgInSe<sub>2</sub> 和 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等)修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米草坪、纳米片阵列、纳米花坪,构建了光生电子传输的逐级通道,并结合电子良导体石墨烯量子点成功制备了一系列绿色环保的光电薄膜体系,对光电阴极保护技术的材料开发进行了有效的探索。尽管光电阴极保护能够有效地对金属进行保护,但也往往存在黑暗条件下保护效果差<sup>[14]</sup>、难以与涂层联用实现工程化应用的问题<sup>[15]</sup>。

为此,本文研发了光电阴极保护复合涂层,采用两步水热法制备了 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光阳极材料,并引入石墨烯(GN)提高导电性,通过对硬度、附着力、接触角和厚度等物理性能的测试确定了石墨烯与 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 填料的最佳掺量,并对复合涂层光电阴极保护性能的提升进行了系统研究。

## 1 试验方法

### 1.1 石墨烯环氧涂层的制备

使用 20 cm×10 cm 的 Q235 碳钢薄板作为涂层基体,在使用前先用砂纸将金属打磨光亮,再将其放入无水乙醇中超声 10 min。

分别称取 0.14、0.28、0.42、0.70 g 的石墨烯(GN),与 10 mL 无水乙醇混合,超声分散 1 h,待石墨烯分散均匀后,分别与 3 g 环氧树脂(EP)、3 g 固化剂混合,搅拌均匀得到掺量分别为 1%、2%、3%、5% 的石墨烯环氧混合涂料。利用空气喷涂法均匀地将混合涂料喷涂在 Q235 碳钢板上,将钢板放在干燥无尘处直至完全固化。将不同掺量的石墨烯环氧涂层(EP/GN 涂层)分别命名为 1% EP/GN 涂层、2% EP/GN 涂层、3% EP/GN 涂层和 5% EP/GN 涂层。

### 1.2 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 填料的制备

通过两步水热法制备 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 填料,将 30 mL 无水乙醇、10 mL 钛酸四丁酯、2 mL 醋酸在室温下搅拌 20 min,然后加入 11.5 mL 硝酸-乙醇溶液搅拌 1 h,制备成 TiO<sub>2</sub> 溶液。将 TiO<sub>2</sub> 溶液在 9000 r/min 的转速下离心 6 min 后放入烘箱,在 80 °C 下干燥 2 h,得到纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末。

称量 0.024 g 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末、2 mmol ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、2 mmol InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、10 mmol TAA(硫代乙酰胺),搅拌 0.5 h 使其溶解于 200 mL 去离子水中,搅拌完成后将溶液倒入反应釜中,在 160 °C 条件下水热反应 20 h。待反应完成后,将内衬中的产物放入离心管,在 9000 r/min 的转速下离心 6 min 后放入烘箱,在 80 °C 条件下烘干,得到 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 粉末。

### 1.3 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/GN 复合涂层的制备

分别称取 0、0.14、0.28、0.42 g 的 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 粉末与 0.28 g 石墨烯溶解于 10 mL 无水乙醇中,并分别与 3 g 环氧树脂、3 g 固化剂充分混合,搅拌均匀后通过空气喷涂法在 Q235 电极和 Q235 碳钢板上均匀喷涂,固化 24 h 后制备出不同配合比的 Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 石墨烯环氧(Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/GN)复合涂层,

并分别命名为 EP/GN 涂层、1%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层、2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层、3%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层。

## 2 石墨烯掺量对环氧涂层物理性能的影响

### 2.1 超景深微观表征

利用超景深显微镜观察了 1% EP/GN 涂层、2% EP/GN 涂层、3% EP/GN 涂层和 5% EP/GN 涂层的表面微观结构,如图 1 所示。

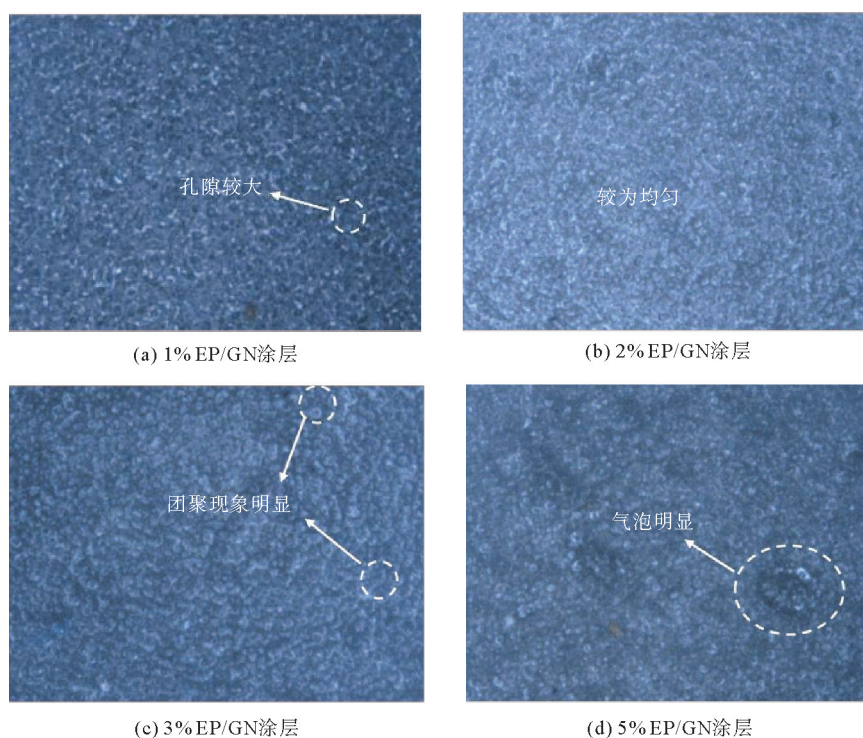


图 1 EP/GN 涂层的超景深显微镜图

从图 1 中可以发现,1% EP/GN 涂层表面有较大孔隙存在,而 2% EP/GN 涂层中石墨烯分散较为均匀,团聚现象不明显,3% EP/GN 涂层表面石墨烯团聚现象明显,5% EP/GN 涂层中气泡明显,表明石墨烯分散不均匀,上述结果说明 2% 为石墨烯的最佳掺量。

### 2.2 厚度测量

为验证涂层的喷涂是否均匀,通过厚度测量仪分别在钢板的左上角、右上角、左下角、右下角及中间部位进行厚度测量,对 5 个测量值取平均值即为钢板上的涂层厚度。经测量得出 1% EP/GN 涂层、2% EP/GN 涂层、3% EP/GN 涂层和 5% EP/GN 涂层的厚度分别为 9.8、17.0、19.8、25.7  $\mu\text{m}$ ,具体结果如表 1 所示。由此得出结论:制备的 EP/GN 涂层较为均匀。

表 1 EP/GN 涂层的厚度测量结果

GN 掺量/%	厚度/ $\mu\text{m}$					平均厚度
	左上角	右上角	左下角	右下角	中间	
1	10.2	9.7	9.6	9.7	9.7	9.8
2	14.9	17.9	17.8	17.8	16.6	17.0
3	20.8	19.6	22.9	16.1	19.8	19.8
5	19.7	30.9	28.6	20.3	28.8	25.7

### 2.3 硬度测试

为了测试石墨烯的掺量对涂层硬度的影响,通过铅笔硬度计测试了不同掺量 EP/GN 涂层的硬度。以 6H 硬度的铅笔作为参照进行测试,通过能够给涂层留下不可擦除痕迹的铅笔硬度来表征涂层硬度。从图 2 中可以发现,在石墨烯掺量为 1% 的 EP/GN 涂层的表面,6H 铅笔并未留下不可擦除痕迹,而 7H 铅笔留下细微痕迹,说明其硬度达到了 6H 但不足 7H;而 6H 铅笔能够在 2% EP/GN 涂层、3% EP/GN 涂层和 5% EP/GN 涂层表面均留下不可擦除痕迹,说明 3 种涂层的硬度皆小于 6H,因此可以得出结论,1% EP/GN 涂层的硬度最高,具有最好的耐磨损能力。

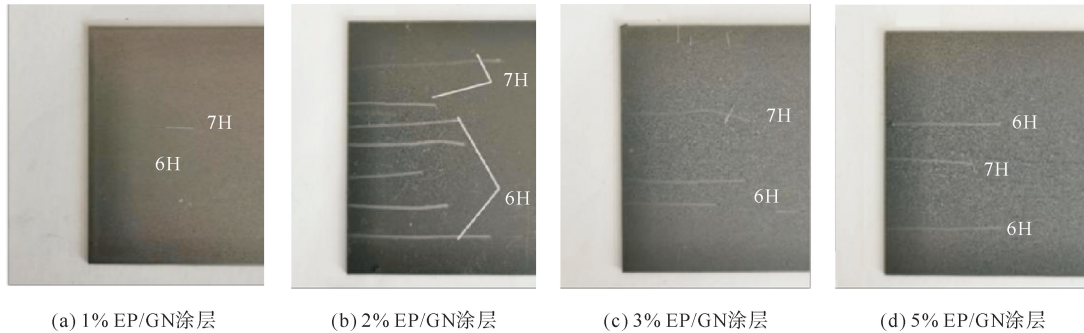


图 2 EP/GN 涂层的硬度测试

### 2.4 附着力测试

用百格刀在 EP/GN 涂层表面进行划格,将胶带粘贴到被划处,以较小角度快速撕下后,在超景深显微镜下观察划痕处涂层的破损情况。测试结果如图 3 所示。

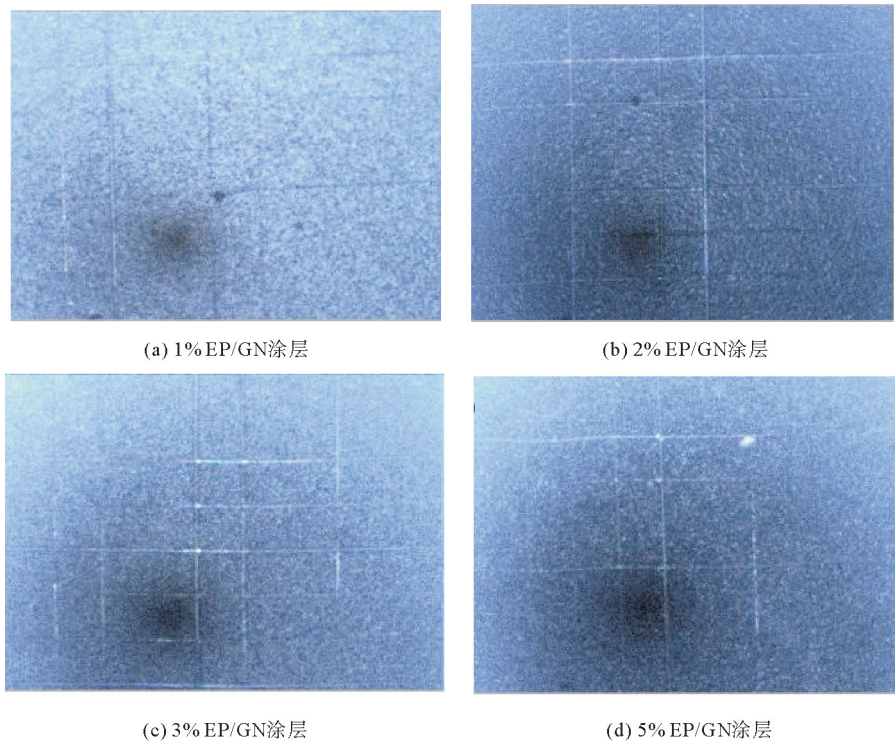


图 3 EP/GN 涂层的附着力测试

从图 3 中可以发现,1% EP/GN 涂层表面划痕较浅,划痕处涂层有细微脱落;而 2% EP/GN 涂层的划痕处几乎没有涂层脱落;3% EP/GN 涂层划痕较深,且划痕处涂层脱落痕迹加重;5% EP/GN 涂层划

痕处脱落情况最严重。由此得出结论:5% EP/GN 涂层的附着力最差,2% EP/GN 涂层的附着力最佳。

## 2.5 接触角测试

为测试不同石墨烯掺量对涂层疏水性的影响,采用接触角测量仪对涂层的接触角进行测量。用针管在涂层表面滴体积约  $1\ \mu\text{m}$  的水滴,待水滴在钢板上稳定后进行拍照,测量其接触角,测量结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出 Q235 碳钢(Q235 CS)的接触角最小,仅有  $54.38^\circ$ ,亲水性最强,说明其极易与腐蚀溶液接触,抗腐蚀能力最差。2% EP/GN 涂层的接触角最大,达到了  $79.79^\circ$ ,说明涂层疏水性良好。随着石墨烯掺量的增加,3% EP/GN 涂层和 5% EP/GN 涂层的疏水性变差,这主要是因为石墨烯掺量过多引起团聚,使涂层表面物理状态发生改变,降低了疏水性能。结果综合表明:2% EP/GN 涂层物理性能最优,下文涂层中所用石墨烯掺量均为 2%。

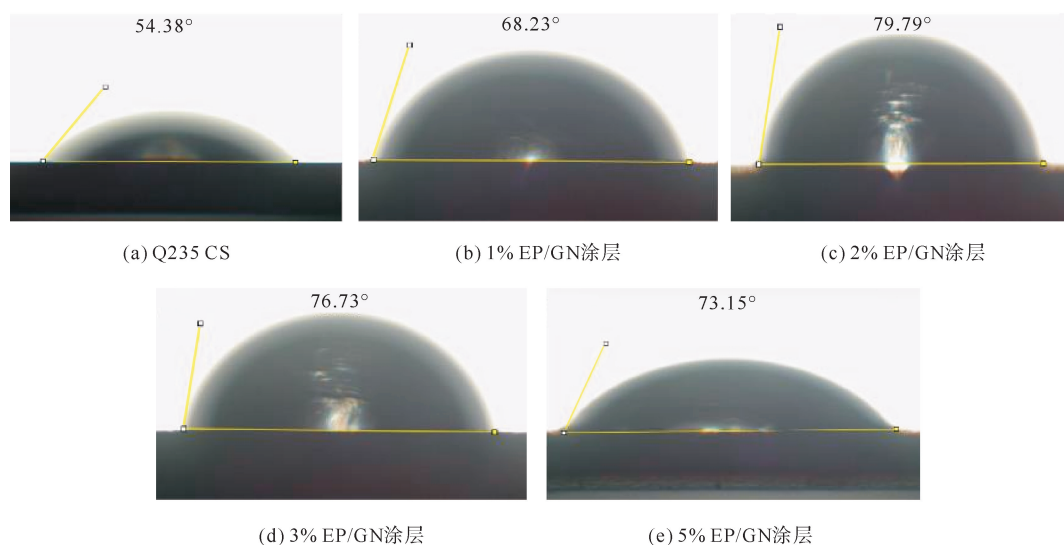


图 4 碳钢和 EP/GN 涂层的接触角

## 3 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$ 掺量对 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$ 复合涂层物理性能的影响

### 3.1 厚度测量

涂层主要是通过物理隔离来防止基材被腐蚀,涂层表面厚度不均会导致腐蚀介质更容易渗透到基材表面。利用厚度测量仪对 EP/GN 涂层及  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层厚度进行了测试,具体数据如表 2 所示,4 种涂层的平均厚度分别为 19.8、23.4、20.9、13.5  $\mu\text{m}$ 。结果表明制备的涂层较为均匀。

表 2  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层的厚度

$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$ 掺量/%	厚度/ $\mu\text{m}$					平均厚度
	位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	位置 5	
0	19.0	18.6	21.7	21.5	18.0	19.8
1	21.8	23.2	22.5	22.0	27.5	23.4
2	19.5	19.4	20.1	25.7	20.0	20.9
3	13.0	12.5	14.0	12.2	15.8	13.5

### 3.2 硬度测试

为了确定  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$  的掺量对复合涂层硬度的影响,通过铅笔硬度计对 EP/GN 涂层及  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层进行了硬度测试,结果如图 5 所示。

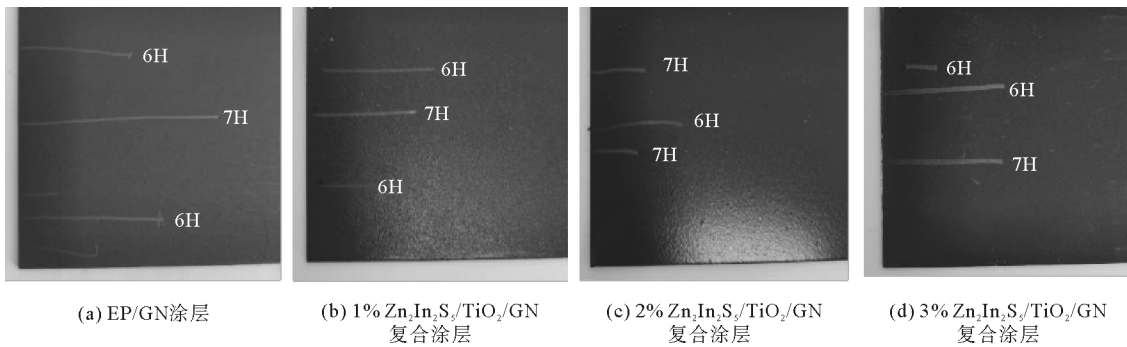


图5 EP/GN涂层和 $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层的硬度测试

由图5可以看出,EP/GN涂层及不同 $Zn_2In_2S_5/TiO_2$ 掺量的复合涂层的表面均能被6H铅笔留下不可擦除痕迹,涂层部分区域可被7H铅笔留下不可擦除痕迹,说明上述涂层硬度均不能达到6H,同时也表明 $Zn_2In_2S_5/TiO_2$ 的掺入量对涂层硬度影响较小。

### 3.3 附着力测试

为了测试 $Zn_2In_2S_5/TiO_2$ 掺量对复合涂层附着力的影响,通过百格刀划痕法对EP/GN涂层及 $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层进行了附着力测试,测试结果如图6所示,可以看出EP/GN涂层划痕较宽,且划痕处涂层脱落严重,1% $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层划痕仍较宽但划痕处的涂层脱落减轻,2% $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层和3% $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层的表面划痕宽度变窄,且涂层几乎没有脱落,说明随着 $Zn_2In_2S_5/TiO_2$ 掺量的增加,复合涂层的密实性也随之提高,附着力也有了较大提升。由此得出结论:掺量为2%和3%的复合涂层的附着力较高。

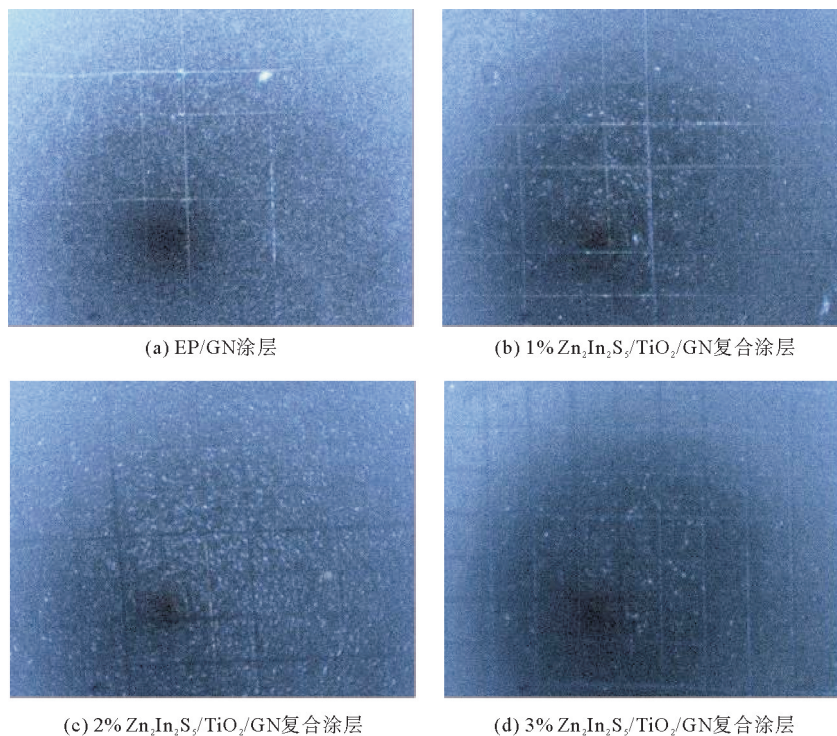


图6 EP/GN涂层和 $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层的附着力测试

### 3.4 接触角测量

为了测试  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  掺量不同对涂层表面疏水性的影响,利用接触角测量仪对 EP/GN 涂层及  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层进行了接触角测量,测试结果如图 7 所示。

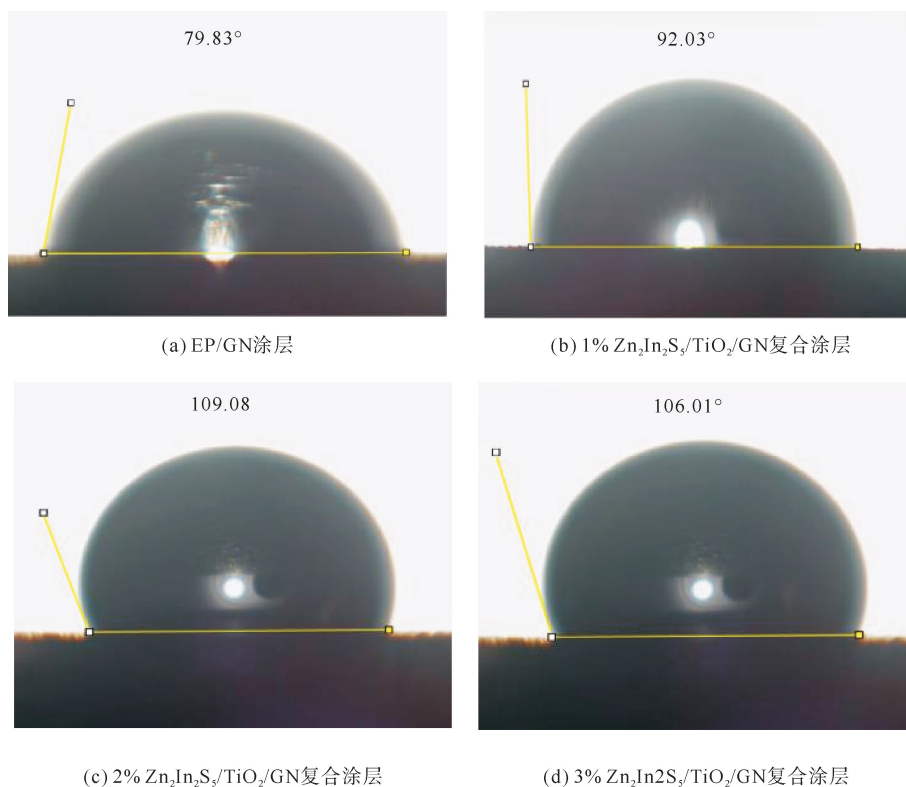


图 7 EP/GN 涂层和  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的接触角测试

由图 7 可以看出,EP/GN 涂层的接触角为  $79.83^\circ$ ,3 种复合涂层的接触角分别为  $92.03^\circ$ 、 $109.08^\circ$  和  $106.01^\circ$ 。说明  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  的掺入提高了涂层的密实度,涂层的疏水性提升,使接触角变大,掺量由 2% 增加至 3% 时,接触角变小,这是由于 3%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层中团聚现象的发生使涂层表面的平整度下降,导致了疏水性能的略微下降。由此得出结论:2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的疏水性最好。

### 3.5 导电性测试

为了测试  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  掺量对复合涂层导电性的影响,采用导电性测试仪对涂层进行导电性测试,测试结果如表 3 所示。可以发现, $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  的掺量由 0% 增加至 2% 时,涂层的电阻值逐渐减小,涂层导电性逐渐提升,而掺量提升到 3% 时,涂层的电阻值增大,这是由于纳米颗粒较多会破坏石墨烯的均匀分散,导致其发生团聚,形成绝缘性聚集区,阻碍电子的传导路径。上述结果表明 2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  涂层的导电性最好。

表 3 EP/GN 涂层和  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层导电性

$Zn_2In_2S_5/TiO_2$ 掺量/%	0	1	2	3
电阻值/k $\Omega$	12~14	10~12	9~10	10~12

## 4 $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$ 复合涂层的光电化学性能测试

### 4.1 光致开路电位(OCP)

为了验证  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层是否能够发挥光电阴极保护效果以及检验不同  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$

掺量对保护效果的影响,对各掺量  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层分别在黑暗 100 s 与光照 100 s 交替进行的条件下进行了开路电位(OCP)的测试。由图 8 可以看出,不同  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$  掺量的复合涂层在黑暗中的起始电位均处于较正的位置,说明复合涂层在黑暗条件下仍然能为金属提供保护,这是由于涂层的致密性较高,阻挡了腐蚀溶液与金属基体的接触,进而达到了保护的效果。在光照条件下,不同  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$  掺量的复合涂层的开路电位均表现出不同程度的下降,其中 2%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层的开路电位由  $-220\text{ mV}$  负移至  $-550\text{ mV}$ ,这主要是由于半导体在光激发下产生了光生电子,电子转移至金属表面代替金属被氧化,从而使金属表面的电位下降。上述结果证明 2%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层的光电阴极保护性能最佳。

#### 4.2 Tafel 极化曲线(Tafel)

为进一步研究  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$  的掺量对  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层阴极保护效果的影响,对 3 种  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层进行了 Tafel 极化测试,结果如图 9 所示。

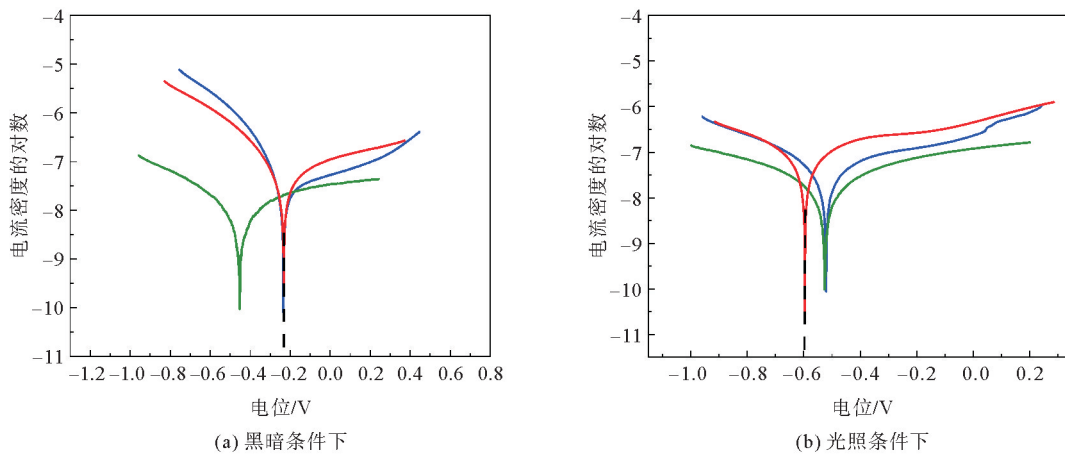


图 9  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层在黑暗和光照条件下的 Tafel 极化曲线

— 1%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层; — 2%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层; — 3%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层

在黑暗条件下 1%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层、2%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层覆盖的 Q235 钢板的自腐蚀电位皆位于  $-0.20\text{ V}$  左右,说明在黑暗条件下由于涂层的阻隔作用,其仍能对金属起到一定的保护效果,而光照条件下二者的自腐蚀电位分别负移至  $-0.57$  和  $-0.60\text{ V}$ ,这主要是由于  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$  构成异质结提升了光电阴极保护性能,涂层中的  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2$  受到光激发后产生了光生电子并通过石墨烯快速转移至钢板,使电位下降,其中 2%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层覆盖下的 Q235 钢块的自腐蚀电位负移最明显,与 OCP 结果相对应,说明此掺量下的光电阴极保护效果最好。而 3%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层覆盖下的 Q235 钢板在黑暗和光照状态下的自腐蚀电位接近,几乎没有负移,这是由于纳米填料过多产生的团聚现象导致涂层表面不均匀,腐蚀离子使钢板发生了锈蚀。

#### 4.3 电化学交流阻抗(EIS)

电化学交流阻抗(EIS)可以测试材料的阻抗值,阻抗越小,涂层中的电荷越容易得到转移。图 10 为 3

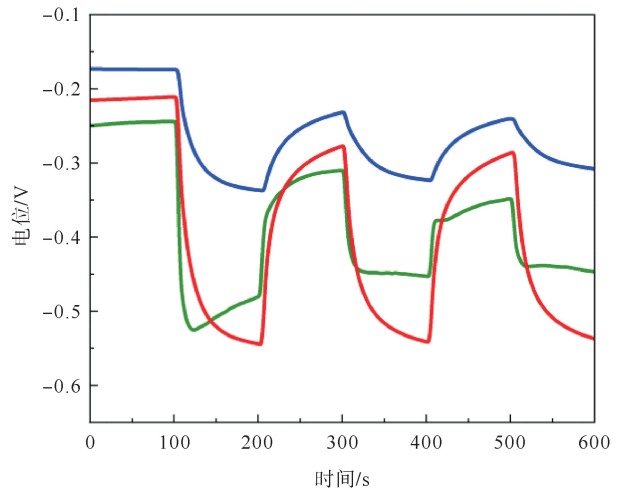


图 8  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层在光照黑暗循环条件下的开路电位变化

— 1%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层;  
— 2%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层;  
— 3%  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5/\text{TiO}_2/\text{GN}$  复合涂层

种  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的交流阻抗值,图中的点为原始数据,线为拟合数据,由 ZSimpWin 软件通过“R(Q(R(QR)))”电路拟合所得。

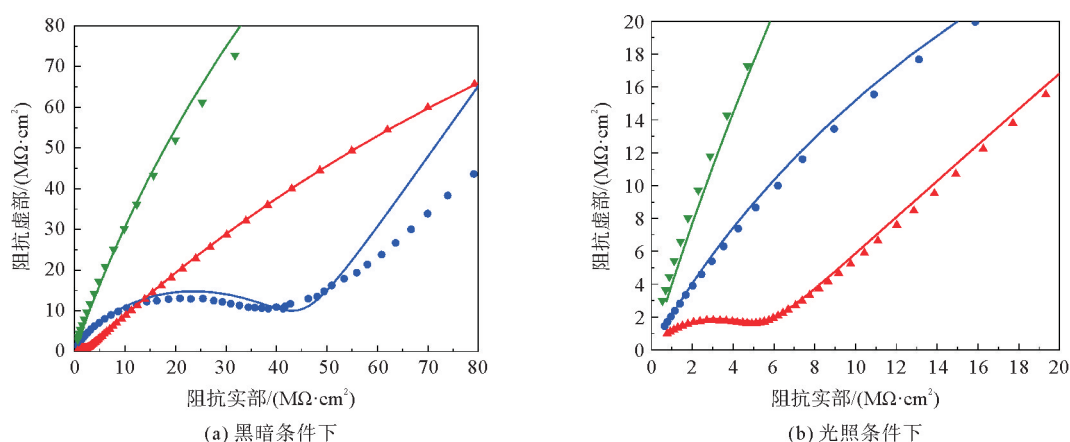


图 10  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层在黑暗和光照条件下的 EIS 测试结果

● 1%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层; ▲ 2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层; ▼ 3%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层

由图 10 可知,在黑暗条件下 1%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的阻抗弧最小,2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的阻抗值有较大提升,这说明在黑暗状态下复合涂层的物理屏蔽作用较好,能够在黑暗条件下为金属提供一定的保护。而在光照条件下 3 种涂层的阻抗均发生下降,这是由于在光照条件下产生了光生电子,并通过石墨烯转移,降低了溶液的电荷转移电阻,其中 2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的阻抗弧最小,说明其光照条件下的阴极保护效果最好。此外,3%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层在黑暗和光照条件下的阻抗值最大,这是由于填料过多,石墨烯分散不均匀,发生团聚现象,形成绝缘性聚集区,阻碍了电子的传导路径。上述结果表明 2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的光阴极保护性能最佳。

## 5 结论

本文设计制备了  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层,研究了石墨烯以及  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  纳米复合填料对涂层性能的影响规律,并进一步揭示了其防腐机理。主要结论如下:

1) 石墨烯和  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  的掺量均为 2% 时,涂层的硬度与疏水性等物理性能最佳。2% EP/GN 涂层的附着力和疏水性(达到  $79.79^\circ$ )最佳,2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层导电率(9~10 k $\Omega$ )、疏水性(109.08 $^\circ$ )等基本性能均为最佳。

2) 不同掺量  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  的  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的电化学结果显示,光照条件下复合涂层的开路电位相比黑暗条件下的开路电位负移更多,说明填料的引入提高了涂层的致密性,进而提升了涂层在黑暗条件下的保护性能;在光照条件下,2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的开路电位由 -220 mV 降至 -550 mV,电位下降范围最大,而 Tafel 结果也显示光照条件下覆盖 2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的 Q235 碳钢的自腐蚀电位负移最大,光电阴极保护效果最好。

3) 电化学交流阻抗(EIS)测试结果显示,复合涂层在黑暗条件下的阻抗值较大,由于  $Zn_2In_2S_5/TiO_2$  的掺入使涂层更加致密,涂层在黑暗条件下也能起到物理阻隔作用,电子较难发生转移,从而起到保护金属的效果;在光照条件下 2%  $Zn_2In_2S_5/TiO_2/GN$  复合涂层的阻抗弧最小,说明其光生电子的传输阻碍最小,能够最大限度地发挥光电阴极保护性能保护金属。

## 参考文献(References):

[1] 胡桦倩. 海洋环境中金属的腐蚀及防护研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2021(3): 166-167.

HU Huaqian. Corrosion and protection of metals in marine environments[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2021(3): 166-167.

- [2] 王增增,刘博. 浅谈化工产品金属腐蚀与防护技术[J]. 世界有色金属,2021(19):203-204.  
WANG Zengzeng,LIU Bo. Discussion on metal corrosion and protection technology of chemical products[J]. World Nonferrous Metals,2021(19):203-204.
- [3] 于传波. 海上平台金属腐蚀与防护研究[J]. 石化技术,2024,31(3):48-50.  
YU Chuanbo. Research on metal corrosion and protection of offshore platforms[J]. Petrochemical Industry Technology,2024,31(3):48-50.
- [4] 张家辉,文僊,胡友松. 海洋石油平台结构防腐技术要点探讨[J]. 中国设备工程,2024(21):229-231.  
ZHANG Jiahui,WEN Si,HU Yousong. Discussion on key anti-corrosion techniques for offshore oil platform structures[J]. China Equipment Engineering,2024(21):229-231.
- [5] 蒋继宏,张小影,金祖权. 光电化学阴极保护技术研究进展[J]. 海洋科学,2021,45(12):150-161.  
JIANG Jihong,ZHANG Xiaoying,JIN Zuquan. Research progress in photoelectrochemical cathodic protection technology[J]. Marine Sciences,2021,45(12):150-161.
- [6] XU D W, YANG M K, LIU Y, et al. Fabrication of an innovative designed TiO<sub>2</sub> nanosheets/CdSe/polyaniline/graphene quaternary composite and its application as in-situ photocathodic protection coatings on 304SS[J]. Journal of Alloys and Compounds,2020,822:153685.
- [7] ZHANG W W, GUO H L, SUN H Q, et al. Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/TiO<sub>2</sub> hybrid coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research,2017,14(2):417-424.
- [8] CHANG Y, SUO K L, WANG Y H, et al. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Z-scheme heterojunction with synergistic effect for enhanced photocathodic protection of steel[J]. Molecules,2023,28(18):6554.
- [9] DONG Y H, WU K X, YIN Y Y, et al. TiN/TiO<sub>2</sub>/MXene ternary composite with photocathodic protection for 304 stainless steel[J]. Chemical Engineering Journal,2022,442:136390.
- [10] 杨堃,吕阳. TiO<sub>2</sub>/MgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 异质结光电极对 316L 不锈钢的光电化学阴极保护性能的影响研究[J]. 全面腐蚀控制,2024,38(4):82-85.  
YANG Kun, LV Yang. Study on the effect of TiO<sub>2</sub>/MgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photoelectrode on the photoelectrochemical cathodic protection performance of 316L stainless steel[J]. Total Corrosion Control,2024,38(4):82-85.
- [11] 许进博,董晓珠,孔存辉,等. SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备及其光电化学阴极保护性能[J]. 复合材料学报,2022,39(8):3922-3928.  
XU Jinbo,DONG Xiaozhu,KONG Cunhui, et al. Preparation of SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film and its photoelectrochemical cathodic protection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2022,39(8):3922-3928.
- [12] 左甜. 硫化化合物光电极的表界面调控及其对 304 不锈钢的光生阴极保护[D]. 兰州:西北师范大学,2024.  
ZUO Tian. Interfacemodulation of sulfide-based photoanodes and their photogenerated cathodic protection for 304 stainless steel[D]. Lanzhou:Northwest Normal University,2024.
- [13] 姜旭宏,孙萌萌,段继周. 多元硫化物修饰对提升海洋光电化学阴极保护性能及机制研究[C]//第十二届全国腐蚀与防护大会论文集. 武汉,2023:68-69.  
JIANG Xuhong,SUN Mengmeng,DUAN Jizhou. Study on performance enhancement and mechanism of marine photoelectrochemical cathodic protection via multinary sulfide modification[C]//Proceedings of the 12th National Conference on Corrosion and Protection, Wuhan,2023:68-69.
- [14] LI J, LIN C J, LAI Y K, et al. Photogenerated cathodic protection of flower-like, nanostructured, N-doped TiO<sub>2</sub> film on stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology,2010,205(2):557-564.
- [15] 石廷阅,杨晓红,程馨,等. 钢结构表面光电阴极保护材料及其光阳极最新研究进展[J]. 表面技术,2024,53(19):27-39.  
SHI Tingyue,YANG Xiaohong,CHENG Xin, et al. Recent progress of steel structure surface photochemical cathodic protection materials and their photoanodes[J]. Surface Technology,2024,53(19):27-39.

(责任编辑 赵金环;英文校审 徐 飞)