



Graphene
苏州格瑞丰

苏州格瑞丰(Graphene)纳米科技有限公司

2019 中国（长垣）腐蚀控制技术论坛

石墨烯增强防腐涂料的性能及应用优势

刘立伟



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

(SINANO)



SZGraphene
格瑞丰

苏州格瑞丰纳米科技有限公司

(SZGraphene)

长垣

2019年9月21日



报告要点

- 石墨烯锌粉涂料
- 性能、成本优势
- 施工应用优势
- 应用、案例
- 趋势、市场前景、价值
- 合作方式
- 总结



汇报人简介



刘立伟 研究员

中国科学院苏州纳米所，研究员，博士生导师

苏州格瑞丰纳米科技有限公司，负责人

国家石墨烯标准化推进工作组成员

国家石墨烯产品质量监督检验中心顾问委员会委员；

中国石墨烯产业联盟的标委会委员；

江苏省石墨烯创新中心成员

常州市战略性新兴产业专家咨询委员会委员；

Nature出版集团*Scientific Reports* 期刊编委会成员；

苏州工业园区纳米领军人才；

承担完成国家自然科学基金重点项目、面上基金项目项、军工项目、江苏省工业支撑项目、苏州市纳米先导项目、参加科技部973、中科院重点部署项目、国家自然科学基金重大研究计划等项目30多项。已经在*Adv. Mater.*, *Adv. Func. Mater.*, *ACS nano*, *Scientific Reports*, *Phys. Rev. B*, *Appl. Phys. Lett.*, *Small.*, *Chem. Matter.*, *Nano Lett.*, *Carbon*, *Biomaterials* 等国际高质量期刊发表工作结果。 专利申请40多项，授权15件。



苏州格瑞丰(Graphene)纳米科技有限公司



格瑞丰20人研发人员来自中科院苏州纳米所的石墨烯专业技术团队



格瑞丰技术源于中科院苏州纳米所超过12年的技术积累



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



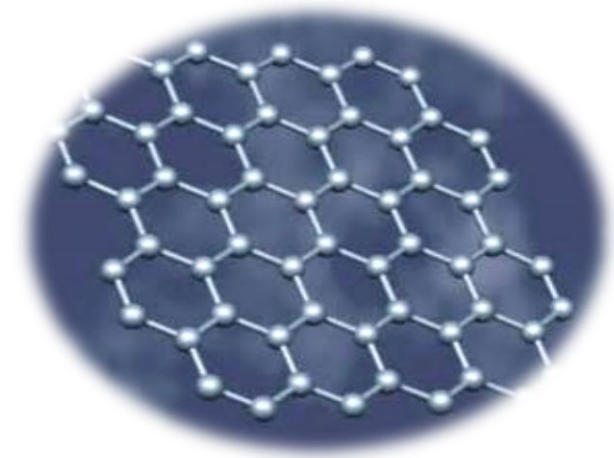
持续创新有中科院和江南石墨烯研究院的平台支持



江南石墨烯研究院
JIANGNAN GRAPHENE RESEARCH INSTITUTE



什么是石墨烯？

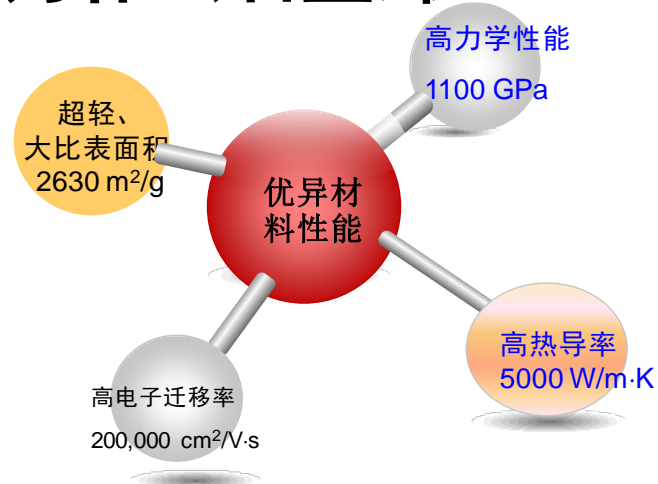


1L独特二维晶体结构



2010 诺贝尔物理学奖

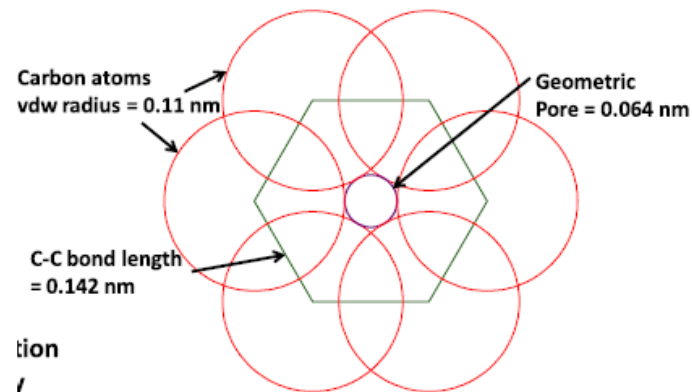
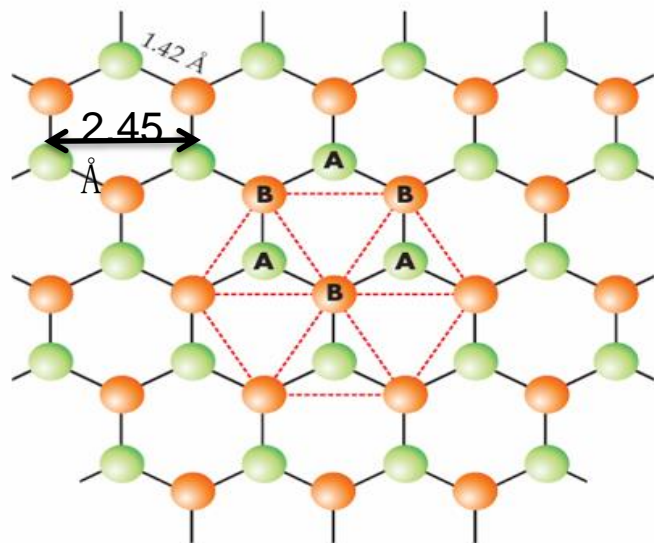
为什么石墨烯？



优异的力、热、电性能

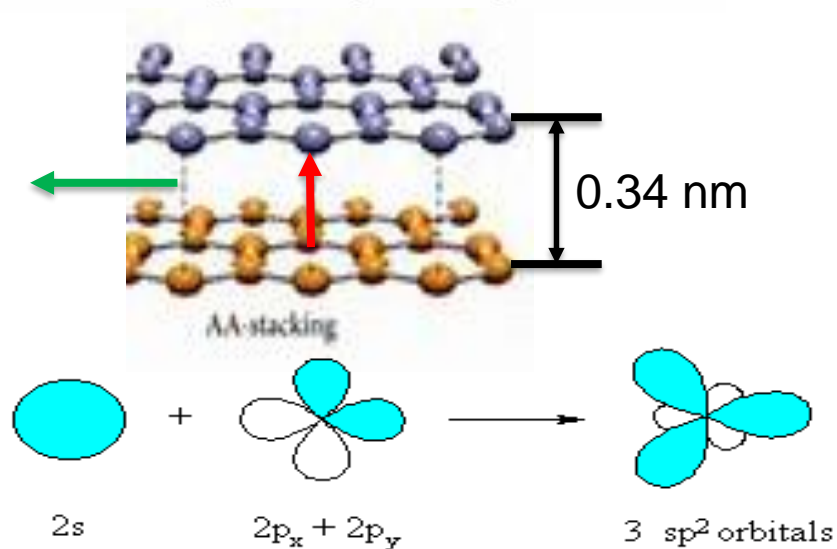
| 分类 | 性能 |
|----|--|
| 电学 | 迁移率 $\sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ |
| | 电导率可达 $\sim 10^8 \text{ S/m}$ |
| | 载流子浓度 $0\sim 10^{13}/\text{cm}^2$ 高度可调 |
| | 载流密度最大达 $2 \times 10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$ ，是铜100倍 |
| 力学 | 超强的力学性能， $\sim 1100 \text{ GPa}$ 模量 |
| | 强度高达 130 GPa |
| 热学 | 高热导率 $3000\sim 5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ |
| 光学 | 高光吸收系数，单层吸收 2.3% |
| | 高透光性，单层透光 $\sim 97\%$ |
| 结构 | 最薄材料 0.335 nm |
| | 高理论比表面积 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ |

石墨烯片层阻隔作用

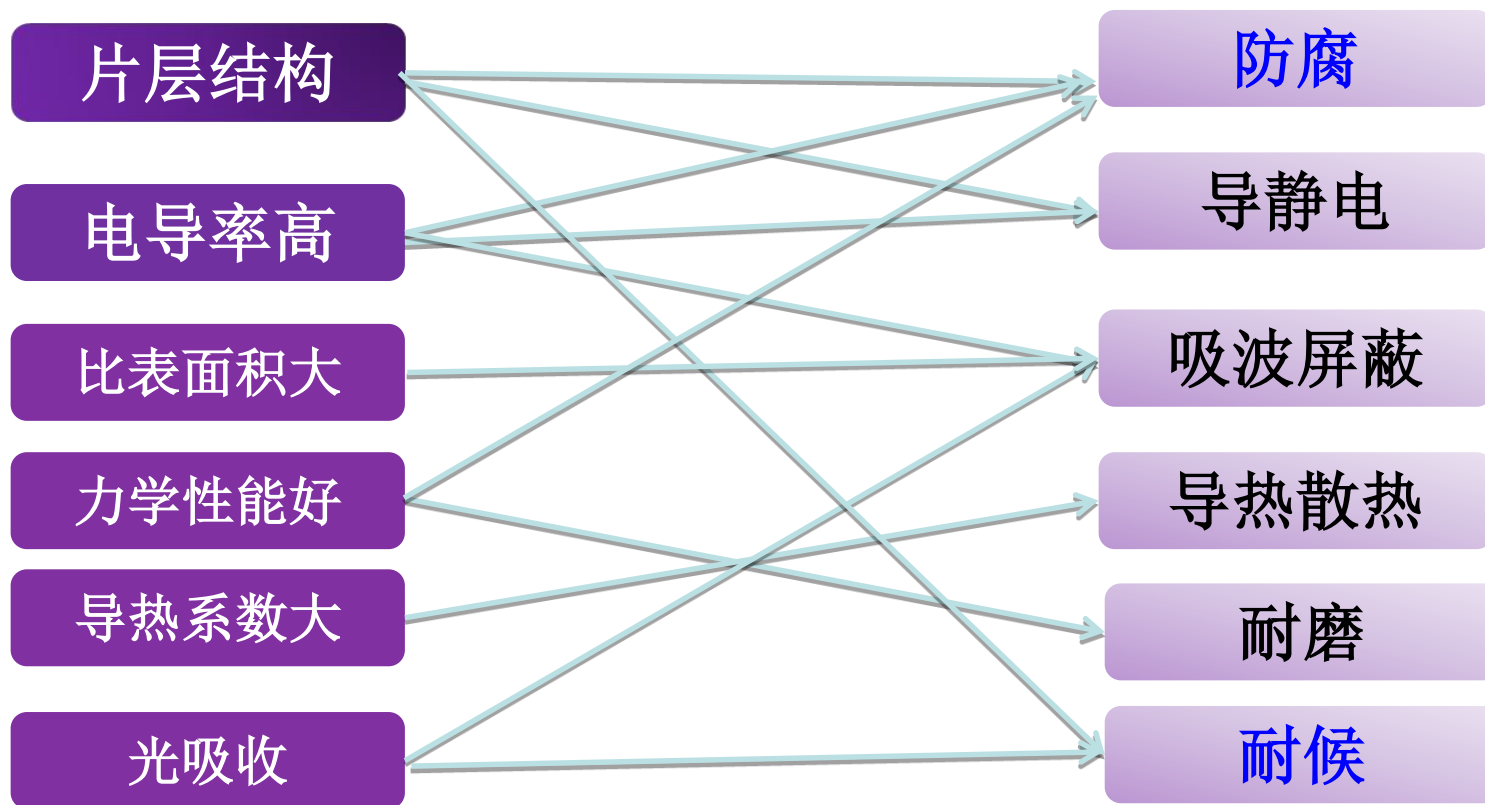


片层阻隔？

1. 稳定性
2. 片层结构；
3. 片层数量~100万亿/g；
4. 疏水、惰性；
5. 界面。



石墨烯性能与涂料应用关系

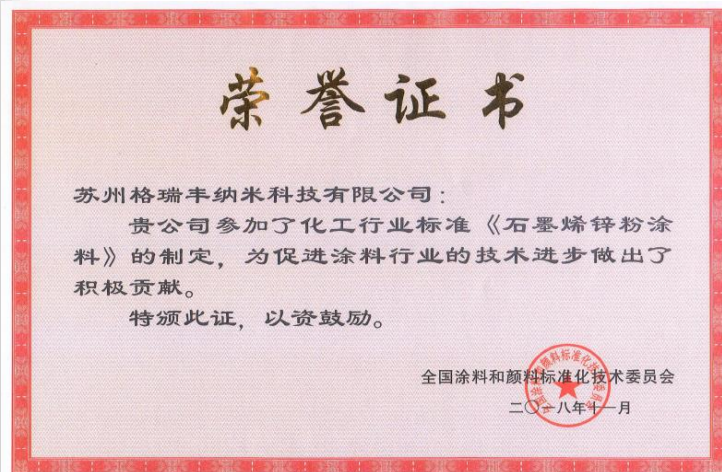
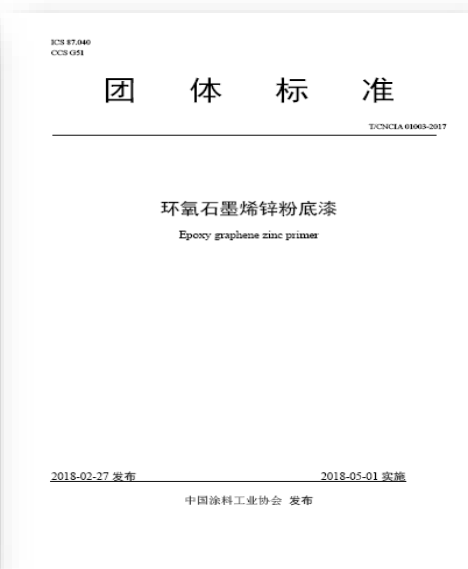
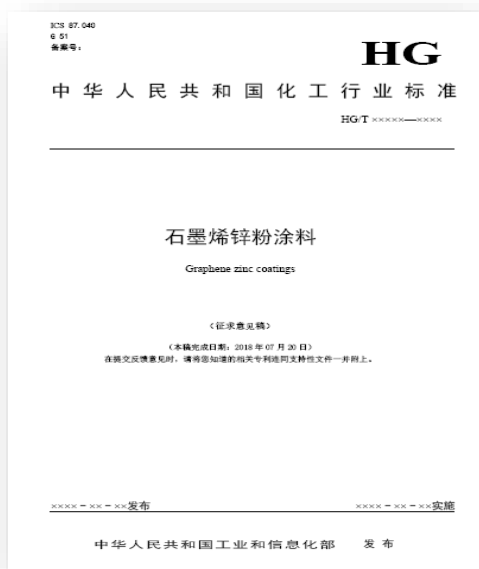


适用于环氧、丙烯酸树脂、聚氨酯、氟碳，聚酯树脂等



石墨烯锌粉涂料相关标准

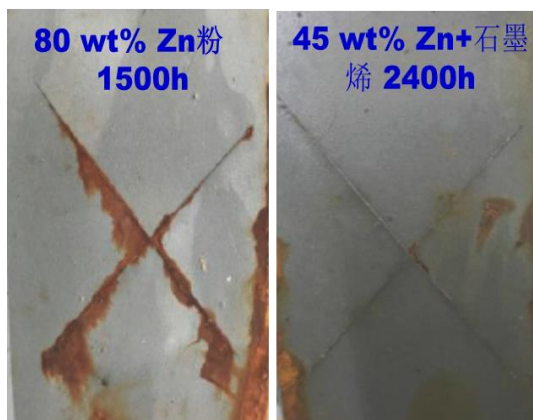
| 标准 | 名称 | 金属Zn 含量 | 中性盐雾试验 |
|--------------|---------------------------------|--|---|
| HG | 《石墨烯锌粉涂料》 溶剂型和水性、有 机和无机漆基 | $\geq 30 \text{ wt\%}$, $< 60 \text{ wt\%}$ | 大气腐蚀性 (C2~C3) 720h 划痕处单向扩蚀 $\leq 1.5\text{mm}$; 大气腐蚀性 (C4~C5) 1440h 划痕处单向扩 蚀 $\leq 1.5\text{mm}$, 未划线区, 不起泡、不生锈、不开裂、不剥落 |
| | | $\geq 60 \text{ wt\%}$ | |
| CSTM (编制) | 《涂料中石墨烯的 测定》 | | 以防市场出现假冒石墨烯锌粉涂料产品! |



《石墨烯锌粉涂料》

表1 要求

| 项目 | | 技术指标 | | | |
|--------------|----------------|--|------|---------|------|
| | | I 型 无机 | | II 型 有机 | |
| | | 含锌涂料 | 富锌涂料 | 含锌涂料 | 富锌涂料 |
| 在容器中状态 | | 粉料：呈微小的、均匀粉末状态； 液料、浆料：搅拌混合后无硬块，呈均匀状态。 | | | |
| 不挥发物含量/% | ≥ | 60 | | | |
| 密度/（g/mL） | | 商定值±0.10 | | | |
| 不挥发分中金属锌含量/% | | ≥30，<60 | ≥60 | ≥30，<60 | ≥60 |
| 适用期（时间商定） | | 通过 | | | |
| 石墨烯材料的定性 | | 含有石墨烯材料 | | | |
| 干燥时间/h | | | | | |
| 表干 | ≤ | 1 | | 2 | |
| 实干 | ≤ | 8 | | 24 | |
| 施工性 | | 施工无障碍 | | | |
| 涂膜外观 | | 正常 | | | |
| 耐冲击性/cm | | — | | 50 | |
| 附着力（拉开法）/MPa | | 3 | | 6 | |
| 连续冷凝 试验 | 大气腐蚀性等级（C2~C3） | 480h 不起泡、不生锈、不开裂、不剥落 | | | |
| | 大气腐蚀性等级（C4~C5） | 720h 不起泡、不生锈、不开裂、不剥落 | | | |
| 中性盐雾 试验 | 大气腐蚀性等级（C2~C3） | 720h 划痕处单向扩蚀≤1.5mm，未划线区不起泡、不生锈、不开裂、不剥落 | | | |
| | 大气腐蚀性等级（C4~C5） | 1 440h 划痕处单向扩蚀≤1.5mm，未划线区不起泡、不生锈、不开裂、不剥落 | | | |



合作方部分结果

| 原料 | | 不挥发分中配比 (wt%) |
|-----|-----------|---------------|
| 甲组分 | 高质量薄层石墨烯) | ~0.6 |
| | 锌粉 | ~35 |
| | 环氧树脂 | ~20 |
| | 填料 | ~40 |
| | 防沉剂 | ~3 |
| | 混合溶剂 | |
| 乙组分 | 聚酰胺/溶剂 | |

| 项目 | 石墨烯锌粉 涂料 | 检测方法 | 备注 |
|------------------------------------|------------------------|----------------|--|
| 固体分 | ~75% | GB/T 1725-2007 | |
| 金属锌含量 | ~35 wt% | HG/T 3668-2009 | |
| 密度 | ~2.0 g/cm ³ | GB/T 6750-2007 | |
| 干燥时间 | 0.5 h (表干) | GB/T 1728-1979 | |
| | 24 h (实干) | | |
| 涂膜外观 | 灰色, 外观 正常 | | |
| 施工工艺 | 无障碍 | | |
| 耐冲击性 | 50 cm | | |
| 附着力 | 10 MPa | GB/T 5210-2006 | |
| 耐中性盐雾 (喷砂钢板, 干膜总厚度 (90μm) | >2000h | GB/T 1771-2007 | 划叉处扩蚀区域 <1mm, 未划叉处无 起泡、生锈、开裂 及剥落等现象 |

合理配方, 节省~ 2000-4000元/吨



性能优势

| 产品 | 单位 | 进口环氧富锌底漆A | 石墨烯锌粉底漆A |
|----------|-------|-----------|----------|
| 金属锌含量 | wt% | 75 | 40 |
| 固含量 | wt% | 80 | 80 |
| 干膜密度 | g/cm3 | 3.2 | 2.1 |
| 耐盐雾性(划叉) | h | 1200 | 2200 |
| 理论施工面积 | m2/kg | 4.3 | 6.4 |
| 施工膜厚 | μm | 60 | 60 |

防护碳钢基材

- 优异的腐蚀防护性能
- 低廉的使用成本

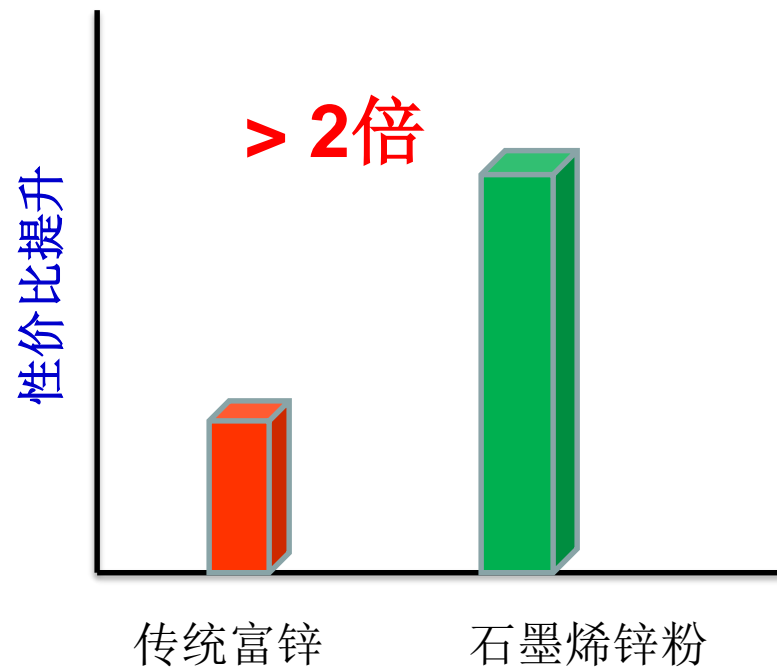
- 良好的施工性能
- 节省资源环保





性能、成本优势

| 项目 | 优势 |
|--------|---------------|
| 材料成本 | ~30% 下降 ↓ |
| 腐蚀防护性能 | 2-3倍 提高 ↑ |
| 施工面积 | 1.2-1.5倍 提高 ↑ |



相对节省：2000-4000元/吨！





高质量薄层石墨烯涂料施工技术优势

- 1、附着力增加;
- 2、施工面积提升;
- 3、涂层减重;
- 4、理想配套;
- 5、低成本、环保





部分石墨烯涂料应用案例



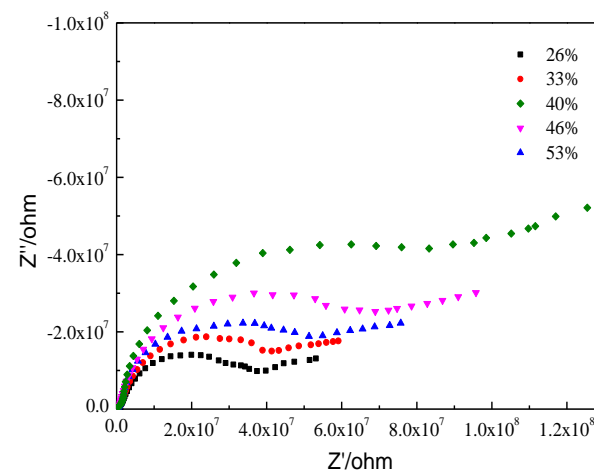
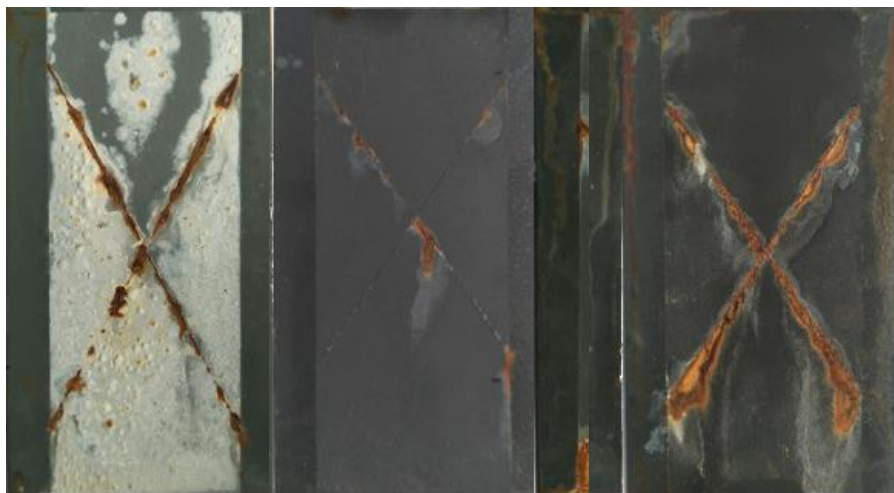
海工环境
油气平台
石墨烯锌粉底漆



C4环境
桥梁钢结构
石墨烯锌粉底漆

高质量薄层石墨烯水性防腐涂料应用

好处：提高防腐性能、性价比

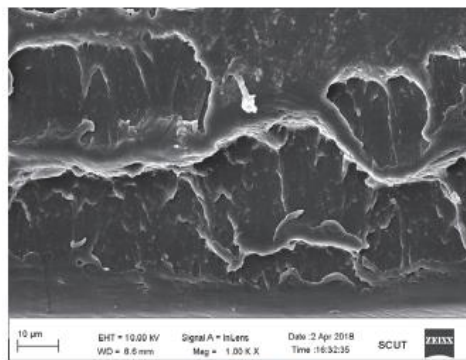


合作方部分公开实验数据

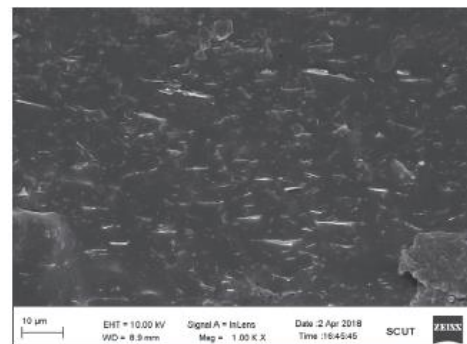
推荐添加量

| 石墨烯含量 (wt%) | 锌粉含量 (wt%) | 耐盐雾时间 (h) | 膜厚 (μm) |
|-------------|------------|-----------|---------|
| ~0.5-0.8 | ~40 | > 1000 | 100 |

高质量薄层石墨烯水性防腐涂料应用



(a) 纯环氧树脂



(b) 加入 0.8% 石墨烯后的环氧树脂

表 2 不同锌粉含量的石墨烯/环氧富锌涂层的耐盐雾测试结果

Table 2 Results of salt spray corrosion test for graphene/zinc-rich epoxy coating with different contents of zinc powder

| 取代的锌粉含量 ¹⁾ / % | 配方中实际的锌粉含量 / % | 耐盐雾性 |
|---------------------------|----------------|--------------|
| 0.00 | 65.60 | 504 h 多泡, 生锈 |
| 20.00 | 54.20 | 720 h 起泡, 生锈 |
| 30.00 | 50.32 | 792 h 微泡, 生锈 |
| 40.00 | 45.94 | 960 h 无泡, 生锈 |
| 50.00 | 40.95 | 624 h 起泡, 生锈 |
| 60.00 | 35.21 | 528 h 多泡, 生锈 |

¹⁾ 以不含石墨烯浆料时的锌粉含量 65.60% 为基准。



(a) 65.60% (b) 54.20% (c) 50.32% (d) 45.94% (e) 40.95% (f) 35.21%

图 7 不同锌粉含量的石墨烯/环氧富锌涂层经过 30 d 中性盐雾试验后的照片

高质量薄层石墨烯水性防腐涂料应用



添加石墨烯

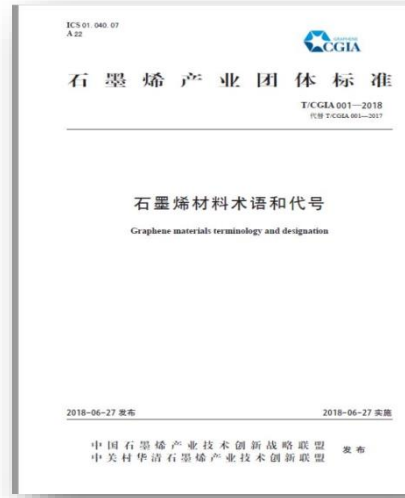
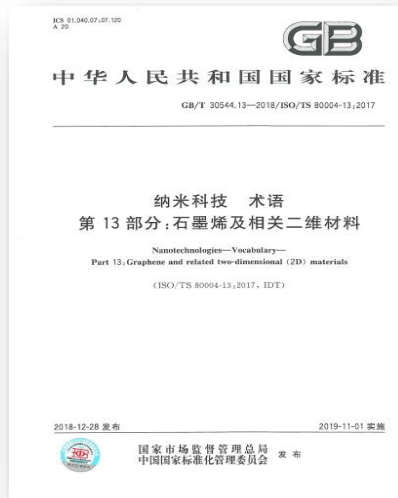
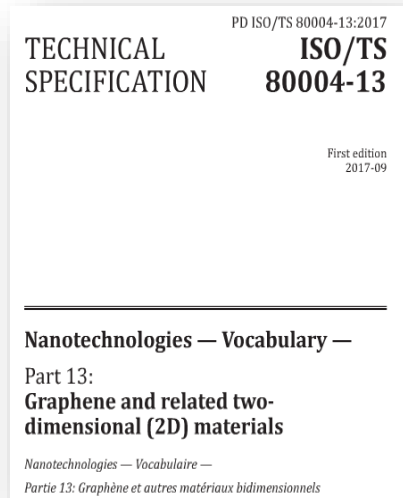
未添加石墨烯

合作方部分公开实验数据

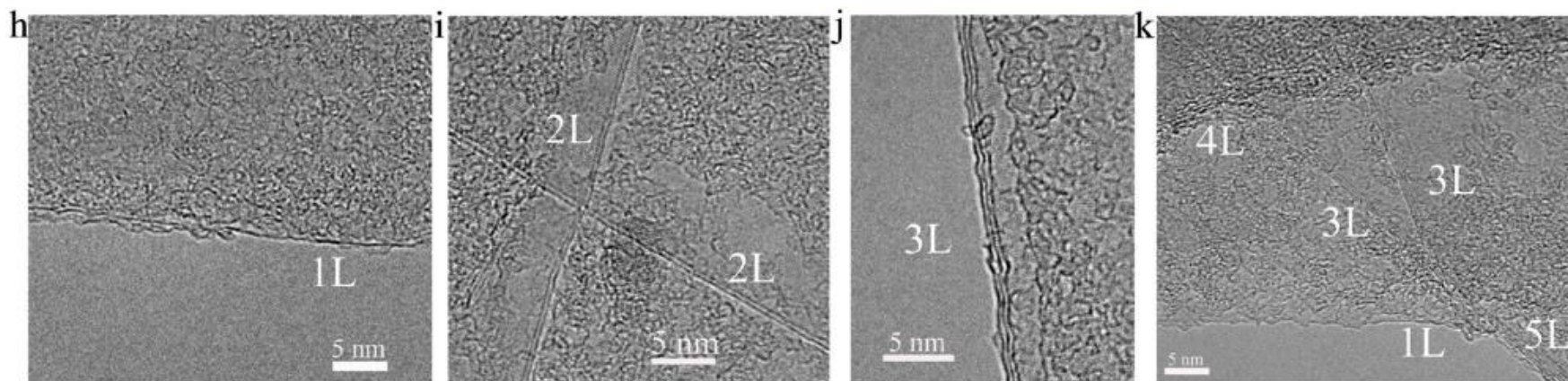
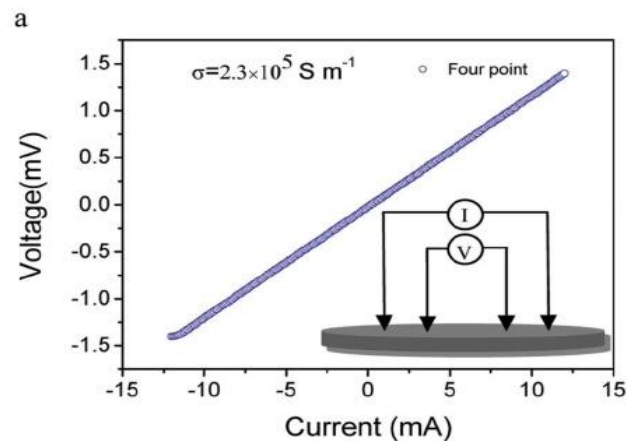
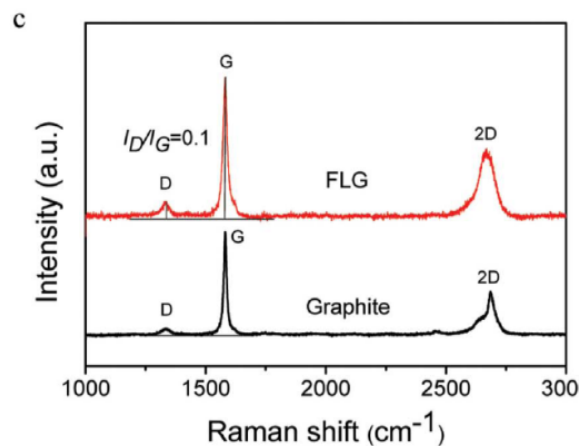
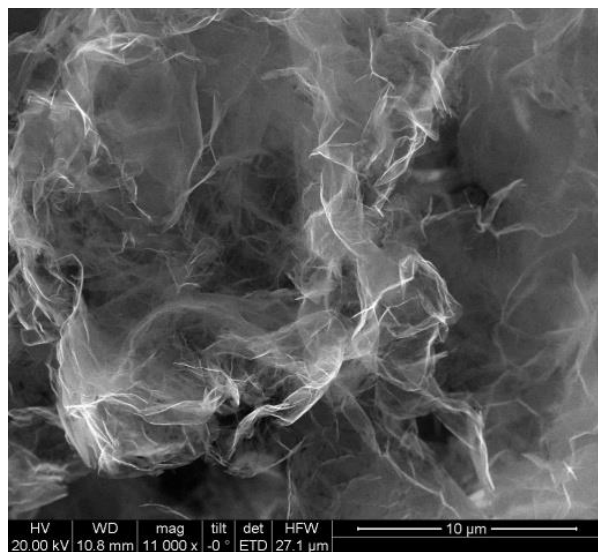


石墨烯相关材料标准

| 标准 | 名称 | 术语 | 描述 |
|----------------------|---|--------------------------|--|
| ISO/TS 80004-13:2017 | Graphene and related two-dimensional (2D) materials | Few-layer graphene (FLG) | two-dimensional material consisting of three to ten well-defined stacked graphene layers |
| GB/T 30544,13-2018 | 石墨烯及相关二维材料 | 石墨烯 | 1L, 碳原子单层 |
| | | 少层石墨烯(FLG) | 由3-10 L 石墨烯组成 |
| | | 石墨烯纳米片 (GNPs) | 由1-3 nm厚度, 横向尺寸100nm-100 μm |
| T/CGIA 001-2018 | 石墨烯材料术语和代号 | 石墨烯 | 1L |
| | | 石墨烯材料 | 1-10 L |



原料选择：高质量薄层石墨烯？



质量更高

层数更薄

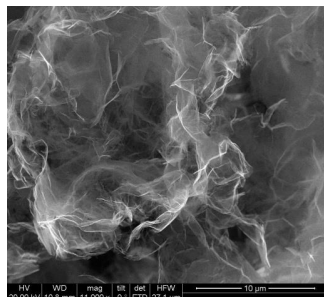
性能更好

高质量薄层石墨制备



石墨
Graphite

Intercalation
Exfoliation

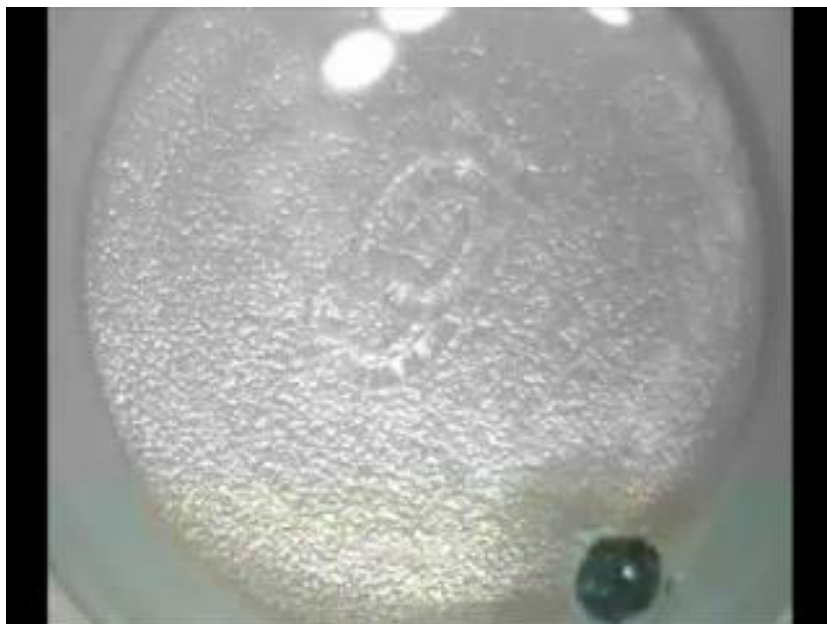


高质量薄层石墨烯粉体
High quality few-layer graphene powder

Physical dispersing



高质量薄层石墨烯浆料
High quality few-layer graphene slurry
Aqueous and Solvent slurries



原料选择：选择石墨烯粉体或浆料？



| | 薄层石墨烯粉体 | 薄层石墨烯浆料 |
|-----|---------|---------|
| 分散性 | 团聚 | 良好 |
| 加工性 | 不好 | 好 |
| 运输 | 不容易 | 容易 |
| 应用 | 无溶剂 | 有溶剂 |



高质量薄层石墨烯水性分散浆料（GRF-FLGAD）



苏州格瑞丰纳米科技有限公司

| 成分 | 含量 | 单位 |
|-------|-----------|------|
| 薄层石墨烯 | 10 | wt% |
| 石墨烯片径 | <5 | μm |
| 水 | ~90 | wt% |
| 粘度 | 1000-6000 | mPas |

应用：

1. 水性防腐涂料添加剂；
2. 水性抗静电涂料添加剂；
3. 水性石墨烯锌粉涂料添加剂





高质量薄层石墨烯分散浆料（GRF-FLGOD，油性）



Applications:
Anti corrosion;
Electrostatic prevention;
wear resistance



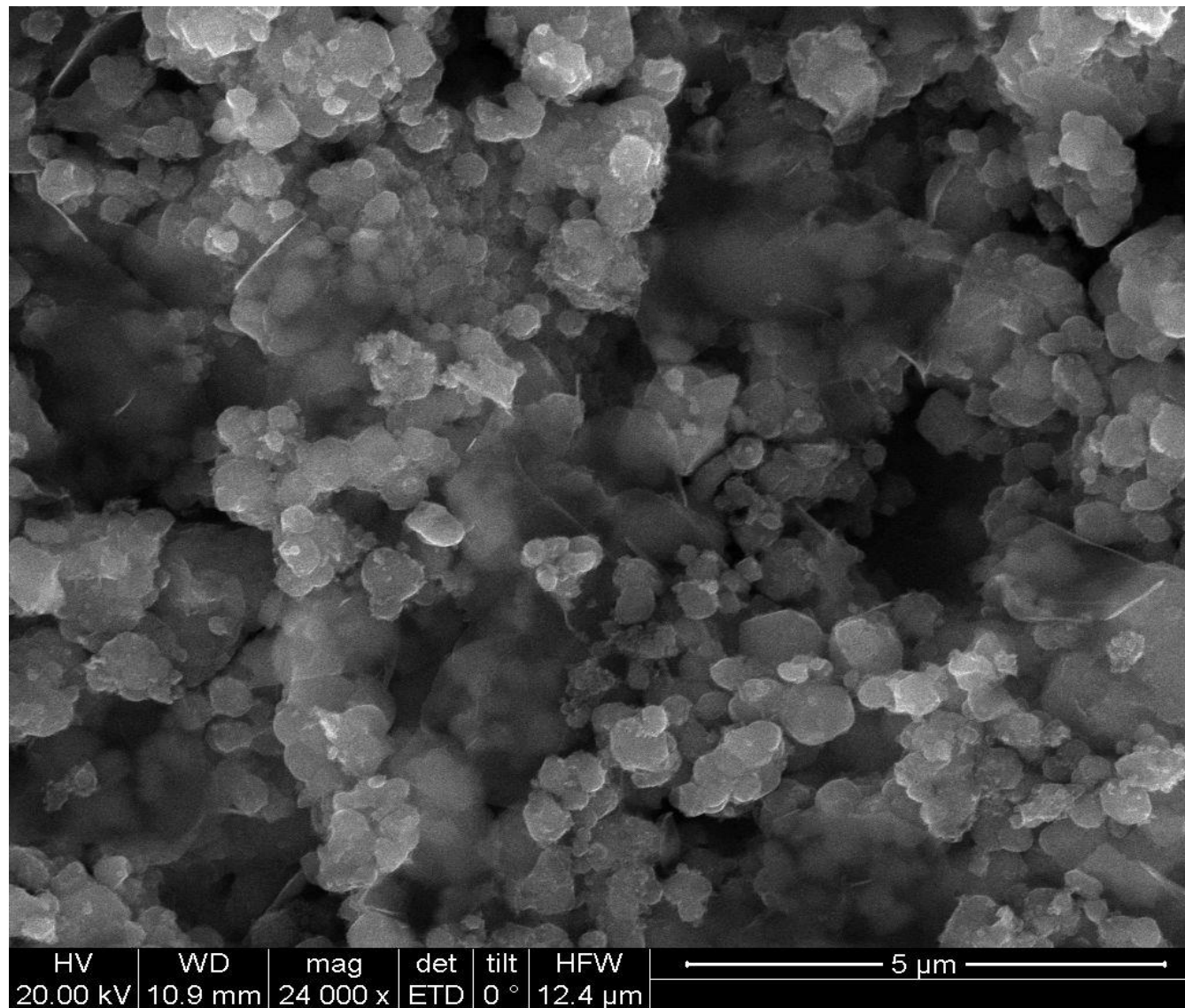
规格参数

| 成分 | 数值 | 单位 |
|-------|-----------|------|
| 薄层石墨烯 | 10 | wt% |
| 溶剂 | ~90 | wt% |
| 粘度 | 1000-6000 | mPas |



| 石墨烯含量 (wt%) | 锌粉含量 (wt%) | 耐盐雾时间 (h) | 膜厚 (μm) |
|-------------|------------|-----------|---------|
| ~0.5 | ~40 | > 2500 | 90 |

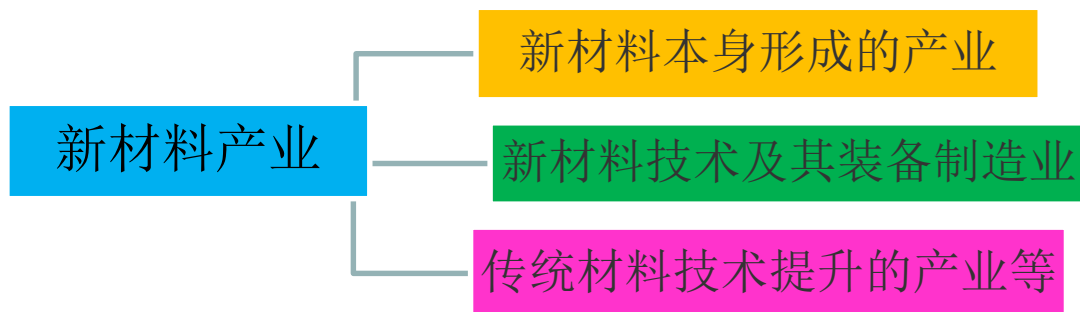
分散的重要性：石墨烯微观均匀分散性





石墨烯-新材料产业

新材料：是指新近发展或正在发展的具有优异性能的结构材料和有特殊性质的功能材料。



政策支持：

2015年5月 国务院 《中国制造2025》；

2015年11月 三部委 《关于加快石墨烯产业创新发展的若干意见》；

2016年5月 国务院 《国家创新驱动发展战略纲要》；

2016年4月 四部委发布 《关于加快新材料产业创新发展的指导意见》；

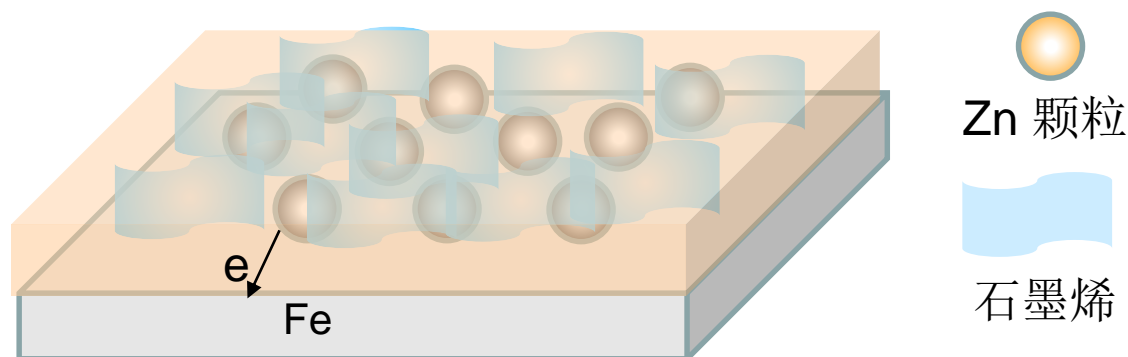
2016年11月 国务院 《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》；

2017年 《石墨烯锌粉涂料》行业标准立项。



高质量薄层石墨烯防腐添加剂增强机理

屏蔽和阴极保护协同作用



(1) 屏蔽作用(水、氧气、离子)

$$C(X, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{X^2}{4Dt}}$$

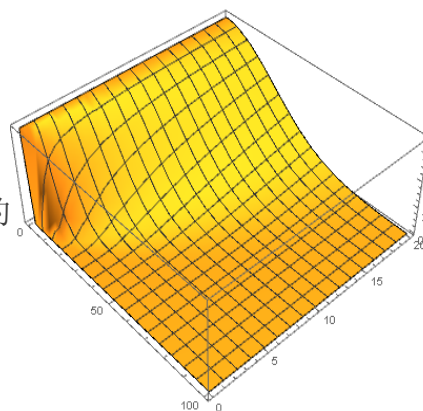
$C(X, t)$ —— 某时间、某距离上腐蚀介质的

Q —— 单位面积上腐蚀介质的总量;

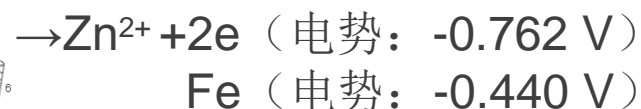
X —— 腐蚀性介质在涂层中的渗透距离;

t —— 腐蚀性介质在涂层中的渗透时间;

D —— 该介质在涂层中的扩散系数。



(2) 增强阴极保护作用

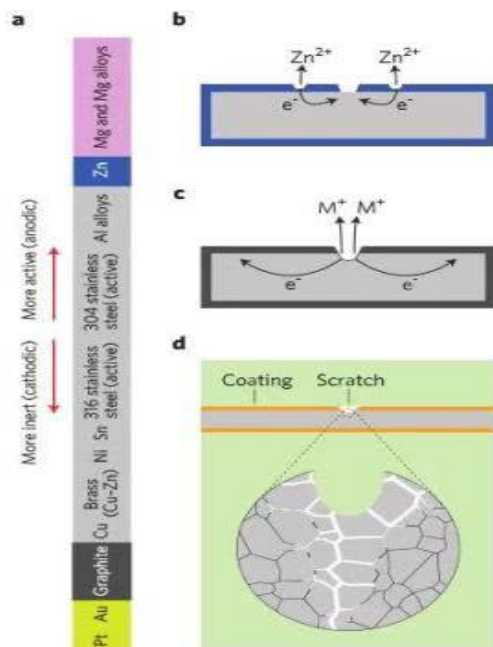


少量Zn起到牺牲阳极作用

石墨烯电子传输, 长效保护

石墨烯三维网络屏蔽, 增加渗透距离

石墨烯是否会加速腐蚀？



应对措施：

- 1、石墨烯-聚合物树脂、填料复合体系；
- 2、石墨烯-锌粉复合体系；
- 3、控制减少石墨烯的添加量

考虑漆膜质量

石墨烯在涂料中的添加量 $< 1\text{wt}\%$ ，
过多导致成膜性、致密性下降！

考虑服役年限

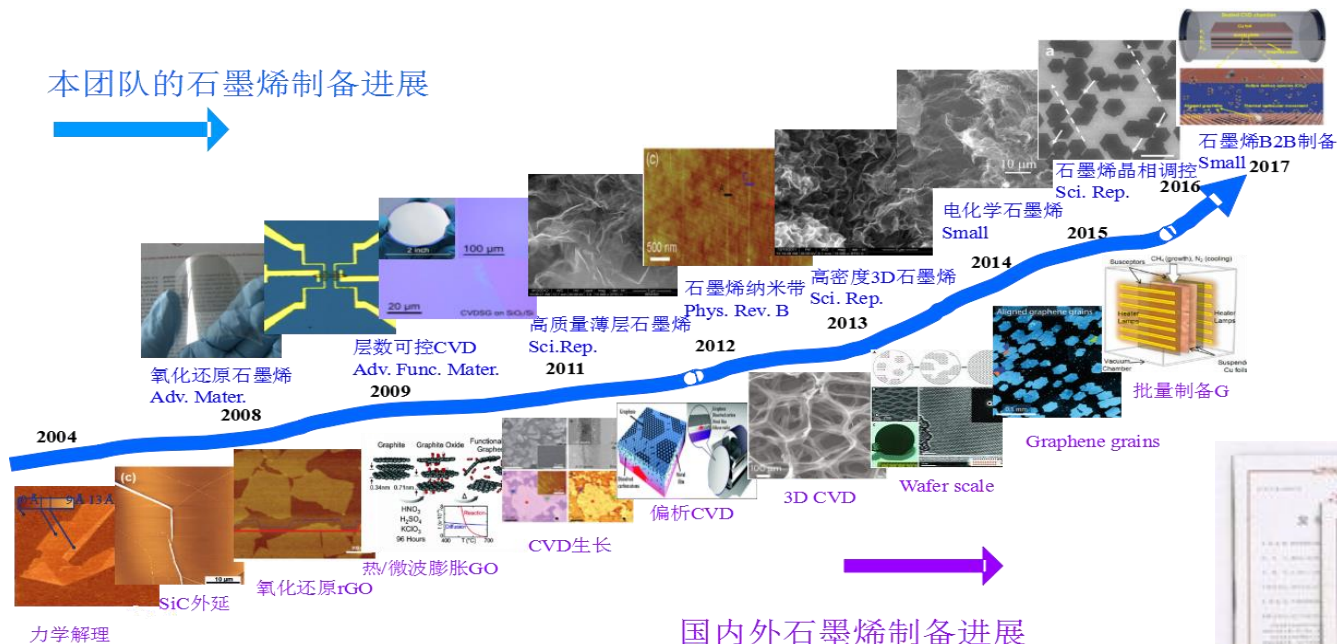
考虑添加量成本

Nat. Nano.



高质量薄层石墨烯制备与应用的技术积累

本团队的石墨烯制备进展



国内外石墨烯制备进展

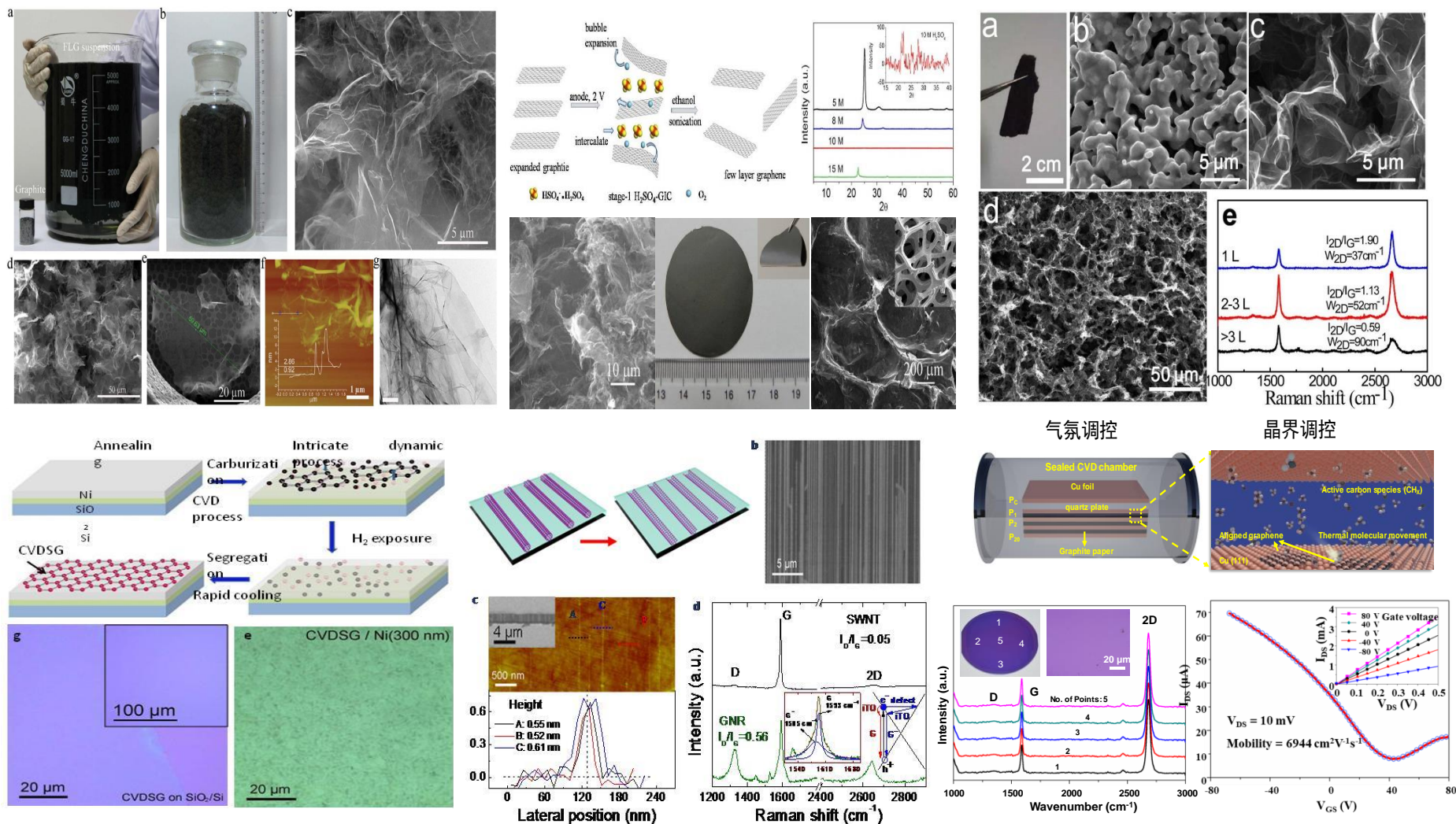


具有多年石墨烯制备技术积累；
承担国家、中科院、省、市等30多项目；
已申请相关国家发明专利40多件；
已获得授权12件，发表国际著名杂志文章50余篇。

精品石墨烯，中国格瑞丰



高质量薄层石墨烯制备技术积累



Adv. Mater. 22, 638 (2010); **Adv. Func. Mater.** 22, 3153 (2012); **Small** 10, 1421 (2014); **ACS nano** 5, 6955 (2011); **Phys. Rev. B** 87, 165404 (2013); **Sci. Rep.** 3, 2125 (2013). Small (2017) **Nano Lett**



总结：石墨烯能给涂料行业带来什么？

| | |
|---------|-----------------------|
| | |
| 技术 | 技术创新、转型升级 |
| 产品 | 新的产品配方 |
| 性能 | 长效防腐、附着力、冲击力、轻质减重、 |
| 市场 | 差异化创新、提升竞争力 |
| 客户价值 | 降低成本、提升性价比、提升利润、工艺兼容， |
| 客户的客户价值 | 环保、施工面积提高~ 30%，提升利润 |
| 商业逻辑 | 环保、创造价值、新的动力 |





国际知名涂料企业

内资龙头企业

■ 提供高质量薄层
石墨烯产品

■ 提供石墨烯防腐
涂料技术支持

提供石墨烯基
防腐涂料产品



涂料施工企业



苏州格瑞丰(Graphene)纳米科技有限公司

敬请批评指正，欢迎交流合作

联系电话：18501589815

石墨烯浆料
石墨烯锌粉防腐涂料

0512-86867803

网址：<http://www.szgraphene.com>

地址：苏州工业园区金鸡湖大道99号

欢迎到一楼展台参观交流



精品石墨烯，中国格瑞丰



苏州格瑞丰graphene石墨烯