

石墨烯在有机防腐涂层领域的应用研究进展

韩宇莹¹, 刘梓良¹, 王文学¹, 王玉珏¹, 田永兴¹, 高传慧¹, 王传兴^{1,2}

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042;

2. 青岛科技大学 鲁中安全环保工程与材料研究院, 山东 淄博 255022)

摘要: 石墨烯凭借其优异的物理阻隔性、化学稳定性、导电性以及良好的力学性能等综合性能, 成为防腐涂料领域的研究热点。综述了石墨烯在有机防腐涂层领域的应用研究进展。首先, 围绕防腐涂料耐蚀性能和使用寿命的必要条件, 从涂层的物理屏蔽性、自修复性、附着力以及阴极保护功效四个决定涂料耐蚀性的重要因素入手, 结合石墨烯/氧化石墨烯相匹配的片层屏蔽效应、多活性位点、与基材的结合强度以及导电性等优异特性, 对石墨烯在涂层中的作用进行分析。其次, 针对石墨烯在涂层应用中所面临的分散性差的问题, 对多种分散方式下的研究进展进行了总结, 比较了不同分散方式的优缺点。同时, 提出石墨烯的有序排列是在充分分散的基础上, 进一步提高涂层屏蔽性的方法, 发挥其屏蔽性的前提是石墨烯材料呈平行于基材的方向分布, 因为垂直或者呈杂乱方向分布的石墨烯/石墨烯衍生物无法满足涂层的结构致密性需求, 有悖于屏蔽理念。另外, 针对石墨烯在涂层应用中所面临的电偶腐蚀问题, 结合石墨烯的分散性, 探讨并总结了关于石墨烯在涂料体系中的用量规律, 并提出可通过石墨烯的绝缘化以及引入自修复基团来减弱和消除电偶腐蚀效应的建议。最后, 从分散稳定性、电化学防腐性、环保性、经济性等方面, 进一步总结分析了未来石墨烯在防腐蚀领域中的发展趋势及研究建议。

关键词: 石墨烯; 防腐涂料; 分散性; 自修复性; 附着力; 电偶腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0196-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.016

Application and Development Progress of Graphene in the Field of Organic Anticorrosive Coatings

HAN Yu-ying¹, LIU Zi-liang¹, WANG Wen-xue¹, WANG Yu-jue¹,
TIAN Yong-xing¹, GAO Chuan-hui¹, WANG Chuan-xing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Luzhong Institute of Safety, Environmental Protection Engineering & Materials,
Qingdao University of Science and Technology, Zibo 255022, China)

收稿日期: 2020-05-18; 修订日期: 2020-12-13

Received: 2020-05-18; Revised: 2020-12-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51872150); 山东省高校青创科技计划项目 (2020KJC005)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51872150), Shandong University Youth Innovation Science and Technology Program (2020KJC005)

作者简介: 韩宇莹 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新型功能性涂层材料。

Biography: HAN Yu-ying (1995—), Female, Master, Research focus: new functional coating materials.

通讯作者: 王传兴 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新型功能性涂层材料。邮箱: wangchxstar@163.com

Corresponding author: WANG Chuan-xing (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: new functional coating materials. E-mail: wangchxstar@163.com

引文格式: 韩宇莹, 刘梓良, 王文学, 等. 石墨烯在有机防腐涂层领域的应用研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 196-207.

HAN Yu-ying, LIU Zi-liang, WANG Wen-xue, et al. Application and development progress of graphene in the field of organic anticorrosive coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 196-207.

ABSTRACT: In recent years, graphene nanocomposites have attracted great attention in corrosion protection because of their excellent physical barrier, chemical stability, electrical conductivity and mechanical property. Reviews the application and research progress of graphene in the field of organic anticorrosive coatings. Firstly, it analyzes the application of graphene in the field of coatings by focusing on the necessary conditions for corrosion resistance and service life of anticorrosive coatings, basing on the four important factors determining the corrosion resistance of anticorrosive coatings, such as physical shielding property, self-repairability, adhesion and cathodic protection effect, and combining the lamellar shielding effect, multi-active sites, bonding strength with substrate and electrical conductivity of graphene/graphene oxide. Secondly, in view of the poor dispersity of graphene in coatings, summarizes the research progress of various dispersion modes and compares their advantages and disadvantages. Furthermore, it proposes that the ordered arrangement of graphene is a method to further improve the shielding property of the coatings on the basis of full dispersion and that the premise of giving full play to the shielding property is that the graphene material is distributed in the direction parallel to the substrate, in other words, the perpendicular or random distribution of graphene/graphene derivatives cannot ensure the structural compactness of the coatings, which is contrary to the shielding property. Additionally, in view of the galvanic corrosion of graphene in the coatings, by combining the dispersity of graphene, discusses and summarizes the research law of the amount of graphene used in the coatings and suggests that the galvanic corrosion could be reduced and eliminated by insulating graphene and introducing self-repairing groups. Finally, it further summarizes and analyzes the development trend of graphene in the field of corrosion protection in the future and relevant research suggestions from the aspects of dispersion stability, electrochemical anticorrosion, environmental protection, and economy.

KEY WORDS: graphene; anticorrosive coating; dispersity; self-repairability; adhesion; galvanic corrosion

自从英国曼彻斯特大学的安德烈·盖姆教授和康斯坦丁·诺沃肖格夫因发现石墨烯而获得诺贝尔奖以来^[1], 石墨烯的结构与性能研究及其产业化发展持续升温, 其被认为是一种未来革命性的材料。通常以石墨或者膨胀石墨为原料, 通过机械剥离法^[2]、外延生长法^[3]、化学气相沉积法^[4]、氧化还原法^[5]等制备石墨烯。石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六角型, 且呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料, 是至今发现的厚度最薄和强度最高的材料^[6-7], 因其具有较高的比表面积、良好的导电性以及优异的力学、光学性能, 在材料学、涂料、能源、纳米加工和药物传递等方面具有广阔的应用前景^[8]。

防腐蚀涂料发挥其优异的耐蚀性需要具备以下条件: 其一, 涂层要有良好的阻隔性, 具备充分阻隔腐蚀介质入侵的能力。其二, 涂层要与基材具有优异的结合强度, 能够避免因腐蚀介质入侵并积累扩散, 造成涂层脱落。其三, 涂层要具有良好的自修复性, 能够在局部遭受破损的状态下实现自我修复, 及时防止腐蚀介质进一步扩散, 对基材造成严重的腐蚀。其四, 对于发挥阴极保护功效的涂层, 要具有良好的导电性, 能及时将阳极失去的电子传递出去, 避免腐蚀产物的堆积^[9-11]。石墨烯的片层屏蔽效应、自修复性、与基材的结合强度以及导电性, 使其能够充分满足防腐蚀涂料的需求, 因此石墨烯也逐渐成为功能性防腐蚀涂料的研究热点。然而, 由于石墨烯具有较高的表面能, 极易发生团聚, 造成在涂层体系的分散性较差,

且由于石墨烯的高导电性可能引起电偶腐蚀, 限制了其进一步应用^[12]。因此提升石墨烯在有机防腐涂层领域的应用短板, 成为目前涂料行业的研究热点。

本文对石墨烯及其衍生物在国内外防腐领域的最新研究进展进行了分析, 探讨了涂层的物理屏蔽性、电化学防腐性、结合强度以及自修复性这四个决定防腐涂料的应用性能和寿命的重要因素, 并介绍了石墨烯相匹配的片层屏蔽效应、多活性位点、与基材的结合强度以及导电性等优异特性, 最后研究了石墨烯在防腐蚀领域应用中存在的团聚问题及用量对涂层耐蚀性的影响, 并对石墨烯在未来涂料科技领域的发展方向进行了展望。

1 石墨烯材料的防腐性能

1.1 涂层物理屏蔽性

石墨烯具有纳米二维片状结构。一方面, 因其小尺寸效应, 便于填充于涂层空隙中, 形成致密的结构, 阻碍腐蚀介质的入侵, 延缓腐蚀介质通过防腐涂层向金属/涂层界面的渗透; 另一方面, 其具有片层结构, 在层间效应的作用力下紧密排列, 形成致密的物理隔绝层, 延长了腐蚀介质的入侵路径, 大幅提升了材料的屏蔽性能^[13-14]。对于石墨烯在涂层中发挥屏蔽作用而言, 石墨烯的分散方法和取向技术是关键因素。诸多研究学者通过原位聚合^[15]、物理吸附^[16]、共价改性^[17]等方法, 制备功能化石墨烯/氧化石墨烯 (GO),

将其作为纳米填料加入涂层体系中。与纯树脂涂层相比, 聚合物涂层中改性石墨烯/氧化石墨烯的存在确实提高了力学性能和热稳定性, 且显著改善了涂层的阻隔性能, 增强了涂层的耐蚀性。

但发挥石墨烯/氧化石墨烯材料屏蔽性的前提是其平面在平行于基材的方向分布, 因为腐蚀介质的入侵是从涂层表面向基材扩散, 只有平行于基材方向的屏蔽效应才能有效阻挡腐蚀介质的入侵, 垂直或者呈杂乱方向分布的石墨烯/氧化石墨烯改性材料无法满足涂层的结构致密性需求, 有悖于屏蔽理念^[18-19]。图1展示了三维随机分布和平行排列的钛酸酯改性氧化石墨烯(TGO)的电解液在聚氨酯(PU)涂层中的作用机理, 可以看到当复合涂层中的TGO呈三维随机分布时, 呈现出一条曲折的穿透路径。而当TGO层与基体表面平行自对准时, 形成层层保护网, 充分发挥了改性氧化石墨烯的表面屏障作用, 阻挡电解液渗透到涂层中^[20]。显然, 有序排列的氧化石墨烯复合材料能够解决涂层中的缺陷问题, 提升涂层耐蚀性。然而在涂料应用中, 石墨烯/氧化石墨烯复合材料的有序排列缺乏系统性的研究, 且目前使用的方法都具有一定的局限性, 在实际应用中较难实现有序排列。

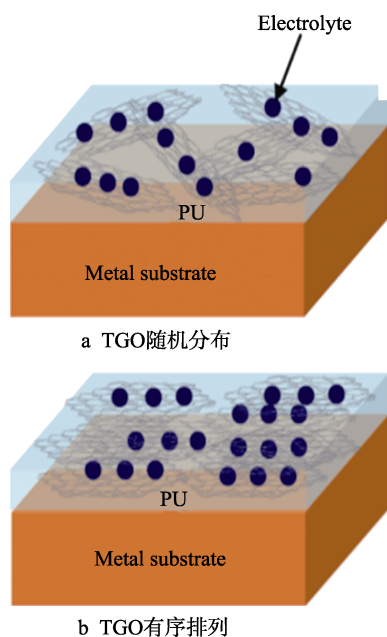


图1 TGO/PU涂层的原理图^[20]

Fig.1 Schematic diagram of TGO/PU coatings^[20]: a) TGO random distribution; b) TGO ordered arrangement

石墨烯/氧化石墨烯的有序排列是在分散性的基础上进一步提升涂层屏蔽性的有效方法, 主要有外加磁场诱导、电场诱导、层层自组装等有序排列方法^[21]。磁场诱导有序排列主要是通过制备磁性石墨烯材料或者将磁性物质(Fe_2O_3 或 Fe_3O_4)负载到石墨烯表面, 来解决石墨烯的磁性化问题, 如图2a所示。但这种操作要求均匀水平磁场的存在, 无疑给施工增加了成

本。电场诱导有序排列中, 石墨烯的定向性主要是由于石墨烯表面的第一水合层中的水分子偶极矩在电场下出现取向响应, 趋向平行于石墨烯平面和电场的方向^[21], 且会随着电场强度增大而增强。Pang等人^[22]在电场诱导作用下, 研究了石墨烯纳米片(GNS)在聚苯乙烯(PS)涂层中的取向问题。结果表明, 在电场的作用下, 导电粒子可以越过聚合物的阻碍, 调整卷曲程度, 呈平行于电场方向的趋势分布, 形成多条导电通道, 如图2b所示。但往往在实际应用中会面临安全问题和杂散电流腐蚀问题。层层自组装有序排列则是通过氢键的非共价相互作用, 将石墨烯呈平行于基材的位置固定, 通过层层排序操作制得石墨烯功能性涂层。Zhao等人^[23]以剥离的氧化石墨烯(GO)纳米片为基块, 采用自下而上的层-层(LBL)组装方法, 成功地制备了聚乙烯醇(PVA)和氧化石墨烯(GO)的超薄多层防腐涂料(PVA/GO), 如图2c。原子力显微镜和场发射扫描电子显微镜图像显示出了有机和无机层的有序排列, 且经测试发现力学性能显著提高, 弹性模量提高了98.7%, 硬度提高了240.4%。这可能归因于GO纳米片在聚合物基体中具有良好的层状结构, 以及具有高度的平面取向度和纳米级的孔隙填充。Zhang等人^[24]模仿珠母贝的层状结构, 采用旋涂法制备了交替涂装的GO/环氧自组装涂层。动电位极化测试表明, 浸泡在3.5%NaCl溶液中, 总厚度为17 μm 的5层GO-6层环氧涂层保护的钢试样的腐蚀速率比纯环氧涂层试样慢20倍。显然, 有序排列的石墨烯/氧化石墨烯能有效提升涂层的防腐性能, 但往往操作工艺较复杂, 成本较大。

1.2 涂层电化学防腐性

石墨烯具有高导电性。紧密堆叠的石墨烯形成了高效导电通道, 在腐蚀发生初期, 能及时将阳极反应中失去的电子传递至涂层表面, 有效延缓腐蚀反应的进一步发生。同时, 基于石墨烯/氧化石墨烯的高导电性, 其应用于富锌防腐涂料中时, 能够与金属锌粉之间形成电子传输通道, 无需大量锌粉紧密堆积, 提升了有效锌粉的利用率^[25-28], 既增强了涂层的阴极保护效率, 又节约了资源, 对环境保护具有重大意义。

目前, 人们已普遍认识到防腐涂层与阴极保护的联合使用是较为经济、合理的防蚀措施, 基于石墨烯优异的导电性, 石墨烯富锌防腐涂料成为研究热点。通过在富锌底漆中引入石墨烯, 充分利用石墨烯的导电作用, 以取代部分锌粉, 并与锌粉搭桥形成如图3所示的导电通路, 来提升涂层的阴极保护效应。但由于目前关于石墨烯在涂层中的防腐机理尚不明确, 不少研究者均将锌粉和石墨烯的用量平衡作为研究重点^[29-31], 旨在通过添加石墨烯来减少锌粉的用量, 环保的同时也进一步探究了石墨烯应用于防腐涂料的作用机理。

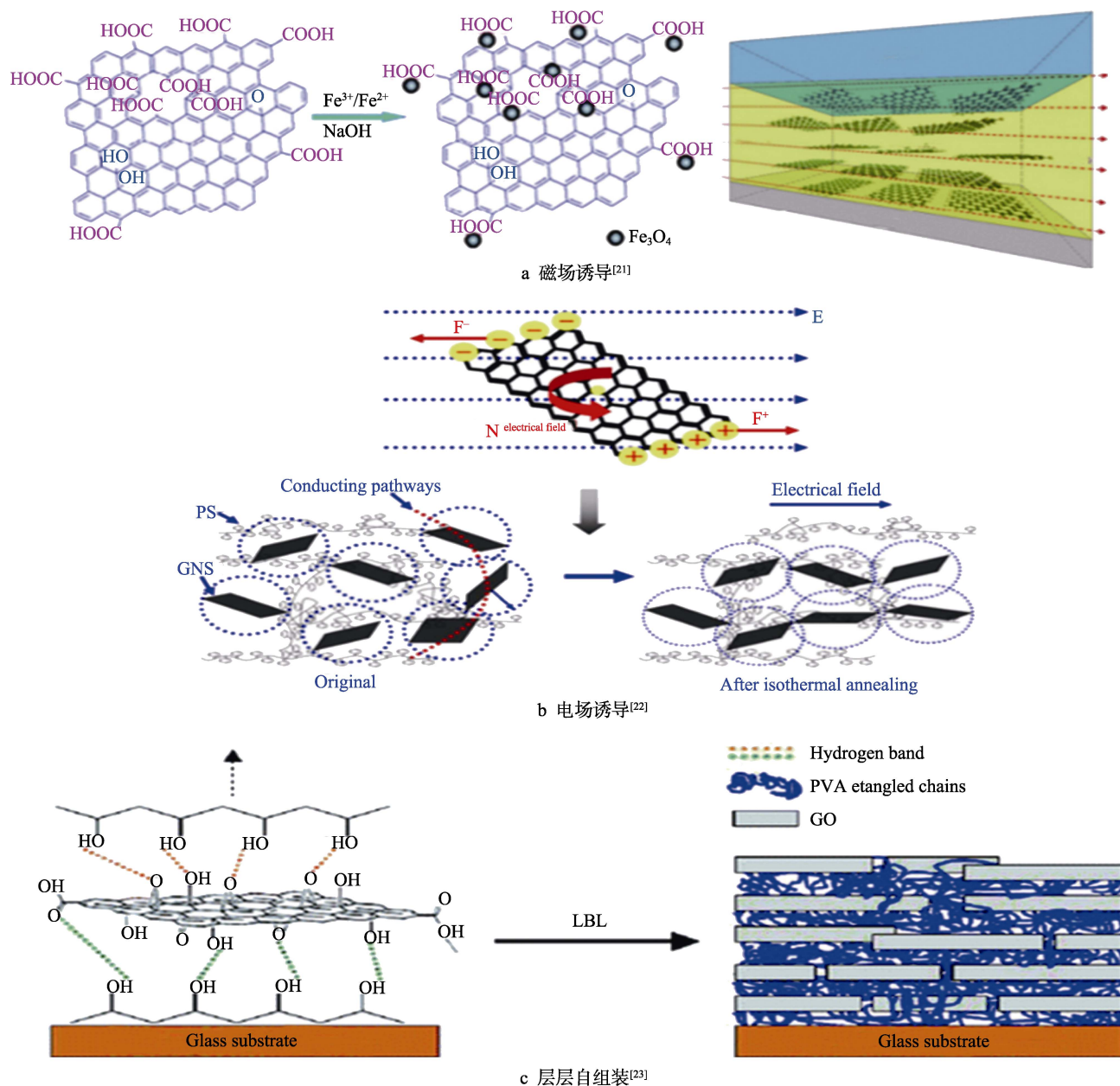


图 2 石墨烯的定向排列方法

Fig.2 Orientation arrangement methods of graphene: a) magnetic field induction^[21]; b) electric field induction^[22]; c) layer-by-layer self-assembly^[23]

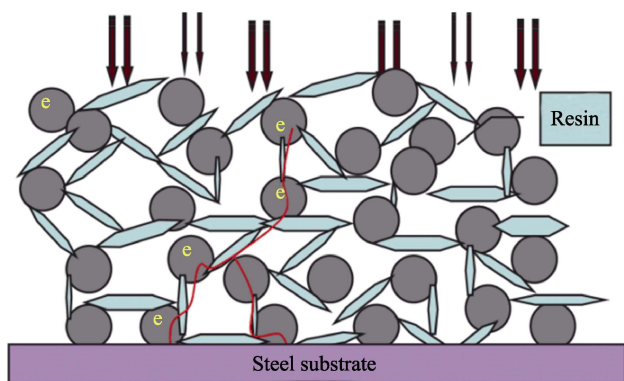
图 3 石墨烯-锌粉涂料作用机理的示意图^[31]

Fig.3 Schematic diagram of mechanism of action of graphene-zinc powder in coatings^[31]

但也正由于石墨烯具有高导电性,一旦涂层遭受破损,就会发生严重的局部腐蚀。Cui 等人^[32]从电化学电位角度强调,石墨烯在腐蚀中作正极,会加速金属的腐蚀。同时,也提出了解决这一问题的措施,包括研发石墨烯-聚合物复合涂层,在石墨烯中添加负极材料,以及实现石墨烯涂层的自愈,抑制局部腐蚀等方法。同时,Du 等人^[33]还通过绝缘封装、表面钝化来抑制石墨烯的腐蚀促进行为。这些方法均为抑制石墨烯的电化学腐蚀指明了方向。

1.3 涂层结合强度

当腐蚀介质由防腐涂层的微孔渗入到金属/涂层界面时,防腐涂层与金属之间结合力的强弱就决定了

腐蚀介质在界面的聚集与扩散的程度。因此,涂层的结合强度是影响涂层耐蚀性的重要因素。氧化石墨烯纳米片中环氧基、羟基、羧基等官能团的存在,提供了与金属表面结合的共价键,增强了涂层的附着力^[34-37]。所以,借助于氧化石墨烯的修饰基团,能够实现与金属表面的共价键作用,提高涂层的附着力,增强涂层的耐蚀性。例如,用硅烷偶联剂 KH550 改性氧化石墨烯(FGO)^[38],涂层结合强度的增强归因于硅烷在固化反应过程中的水解,生成硅醇(—Si—OH)基团,FGO 薄膜通过氢键吸附在钢表面。另一方面,附加的硅醇基团可产生硅氧共价键(—Si—O—Si—)

交联。同时,氨基基团存在于改性氧化石墨烯纳米片表面,与钢材表面的羟基(—OH)基团发生共价键合,从而在钢材表面与涂层界面处形成亚氨基基团(—NH—)。如图4所示,混合涂层通过在钢材表面形成一层薄而均匀的氧化石墨烯薄膜,起到阻挡腐蚀离子的作用,进而阻碍了钢材表面腐蚀反应的进行。同样,能够以共价键方式增强结合力的还有异氰酸丙基三乙氧基硅烷,它在改性氧化石墨烯的同时,会与钢基体形成 —Si—O—Fe— 键,来增强涂层与基材的结合强度,延缓腐蚀介质的扩散。这种分散剂的使用也为防腐涂层的长期防护性提供了研究思路。

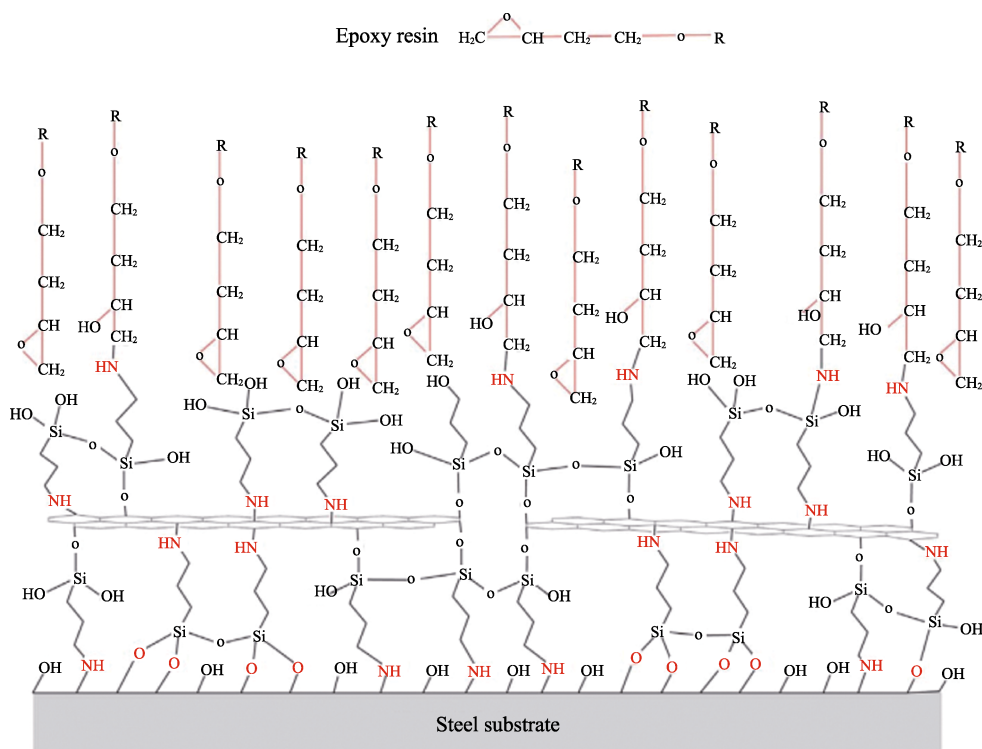


图4 混合涂层与钢基体表面的化学结合示意图^[38]

Fig. 4 Schematic diagram of chemical bonding between mixed coatings and steel substrate^[38]

1.4 涂层自修复性

涂层在长期使用过程中,会不可避免地因夹杂物或划痕等原因,造成局部缺陷和破损。腐蚀介质会在局部缺陷处与金属基体接触,形成局部腐蚀电池,加速金属的腐蚀。而有效的防腐涂层既要具有被动阻隔性能,又要具有主动自愈性能^[39-40]。因此,对于重防腐涂料而言,保证较长使用寿命的一个重要因素就是涂层缺陷处的自修复能力。氧化石墨烯具有多个活性位点,具备官能团的负载能力,在其上修饰的官能团通过键合作用,可在破损处的金属表面形成保护膜,实现涂层的自我修复,从而阻挡腐蚀介质的扩散与蔓延^[41-42]。

涂层中官能团实现自愈的机理分为两类:一类是生成催化钝化膜;一类是生成缓蚀剂吸附膜。催化钝

化膜是在氧化石墨烯上修饰的官能团材料,通过发生氧化还原反应,在金属基材上形成致密的钝化膜^[43]。目前研究较多的是苯胺类物质的催化氧化。Ye等人^[44]通过三苯胺前驱体的插层和硅烷化反应,制备了一种新型的苯胺三聚体功能化石墨烯薄片(SAT-G),并将其加入到环氧树脂(EP)基体中。对于纯环氧基体,由于阻隔性差,腐蚀介质很容易到达基材表面,从而导致严重的腐蚀,因此对纯EP基体的保护作用很弱(图5a)。在基体中加入0.5%的纯石墨烯(0.5% G/EP)后,石墨烯的片层屏蔽性对腐蚀介质的入侵起到了一定的阻隔作用(图5b)。当加入0.5%的功能化改性石墨烯(0.5% SAT-G/EP)时,对基材的保护功能分为两部分:一方面,分散良好的SAT-G较好地阻挡了腐蚀介质的入侵,起到了积极的屏蔽作用。另一方面,SAT的特殊电活性可以诱导钝化膜的形成。

当基体开始腐蚀时, 苯胺三聚体的存在可以捕获阳极溶解(金属基体)反应产生的电子, 苯胺三聚体的状态将由聚苯胺碱(PB)转变为亮绿醛碱(LEB)。同时, 在氧气的存在下, 铁离子会被氧化成钝化氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 从而在衬底表面形成保护膜, 减轻阳极

金属的腐蚀。此外, 亮绿醛碱的苯胺三聚体可以被氧化成聚苯胺碱, 释放形成氢氧化物的电子, 从而加速钝化层的形成(图 5c)。然而, 尽管 SAT 可以提供一定程度的自我修复能力, 但过量的改性石墨烯(1% SAT-G/EP)容易团聚, 从而导致更多的缺陷(图 5d)。

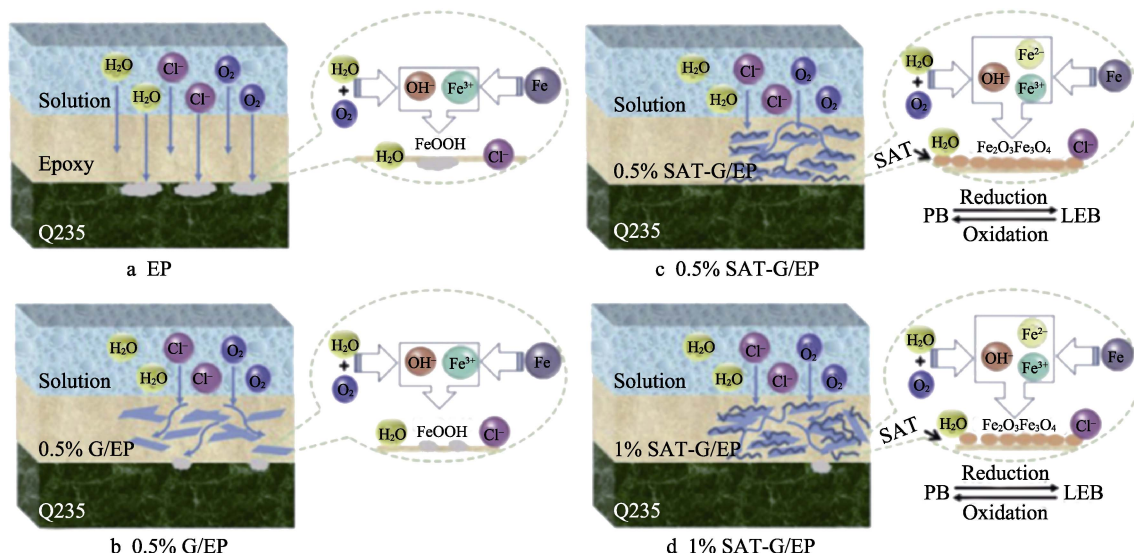


图 5 涂层的腐蚀防护机理^[44]

Fig.5 Corrosion protection mechanism of coatings^[44]

氨基封端的苯胺三聚体具有优异的氧化还原催化能力, 可在裸露金属处诱导形成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 催化钝化层。不少研究学者以羧基化氧化石墨烯和氨基封端苯胺三聚体为原料, 合成制备功能化氧化石墨烯^[45], 充分将氧化石墨烯的屏蔽性和氨基封端苯胺三聚体的催化钝化膜功能相结合, 实现对基材长期有效的防护。同时, 苯胺类物质的催化钝化膜功能与锌^[46]或者氧化铈(CeO_2)^[47]的协同, 能够实现对基材双倍的防护。如图 6 所示, Ramezanzadeh 等人^[47]制备了聚苯胺纳米纤维氧化铈接枝氧化石墨烯纳米填料(GO-PANI- CeO_2), 通过形成钝化膜来抑制阳极和阴极反应, 在 GO-PANI- CeO_2 粒子的存在下, 由于粒子的高比表面积, 涂层的阻隔性能得以增强, 延缓了腐蚀介质的扩散。

缓蚀剂吸附膜的形成则是, 填充在涂料中的缓蚀剂以可控的方式从容器中释放, 缓蚀剂官能团通过键合作用与金属基材上的原子或离子结合, 在涂层破损处形成致密的保护膜, 进一步阻挡腐蚀介质的入侵^[42]。缓蚀剂基团一般有甲硝唑^[48]、 β -环糊精装载苯并三唑^[49]、氨基偶氮苯、二氨基苯^[50]以及植物提取物^[51]等, 目前在涂层的主动防护中具有广泛的应用。有效的自修复过程包括两个条件: 1) 缓蚀剂从容器中释放, 并在裸露的金属表面形成吸附层; 2) 具有屏蔽性的石墨烯纳米片阻碍划痕周围的电解质渗透和腐蚀延伸。自修复材料均可采用纳米容器包裹, 这种方式赋予聚合物涂层高效的自愈功能和持久的防腐性

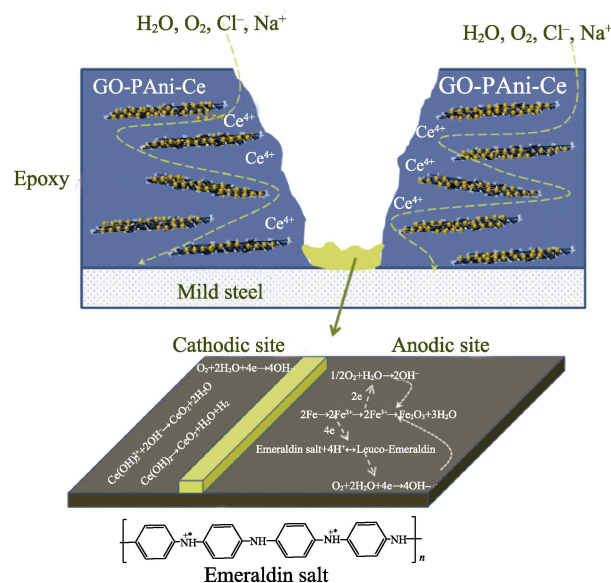


图 6 GO-PANI- CeO_2 纳米片材在环氧树脂基体中的阻隔和活性缓蚀作用机理示意图^[47]

Fig.6 Schematic diagram of mechanism of action of barrier and active slow-release of GO-PANI- CeO_2 nanosheets in epoxy matrix^[47]

能。在苯并三唑的应用方面, Liu 等人^[49]将苯并三唑(BTA)负载的石墨烯/ β -环糊精超分子纳米容器用于赋予涂层体系优异的被动和主动防腐性能, 在阳极区, 金属被氧化并失去电子, 阳极区的局部 pH 会降低。然而, 电极附近的氧被电子还原生成氢氧化物离子, 导致局部碱度增加。BTA 分子从容器中释放出来,

逐渐吸附在裸露的金属表面,起到对基材的缓蚀作用。这一过程可以随着局部 pH 值的变化而加速。自愈机制如图 7 所示,且浸泡在 3.5% 的 NaCl 溶液中 55 天后,经电化学阻抗谱(EIS)测试,其阻抗值依然可高于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

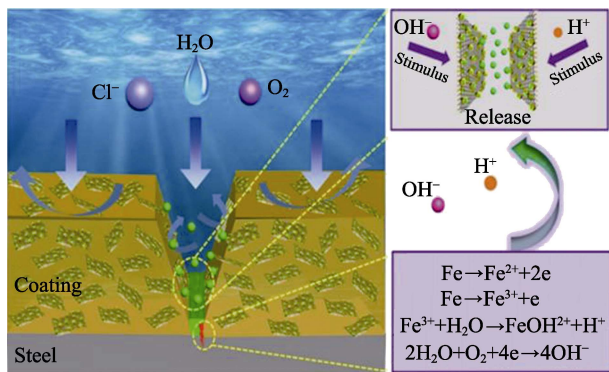


图 7 复合涂层的自修复过程示意图^[49]

Fig.7 Schematic diagram of self-repairing process of composite coatings^[49]

在甲硝唑(MET)改性氧化石墨烯(GO)复合材料的应用中,Yu等人^[48]以GO的羧基和MET的羟基为原料,在马来酸酐(MA)的作用下,制备了氧化石墨烯/甲硝唑复合材料(GME),以0.2%的低质量分数将GME片材分散到环氧树脂中。电化学阻抗谱(EIS)测试表明,与GO相比,GME杂化环氧树脂的耐蚀性能明显提高。划痕试验表明,含有GME涂层的金属在划痕中形成的腐蚀产物较少。

两种缓蚀机理并不是绝对孤立的,氨基苯类物质的自修复机理既可以归因于催化钝化膜的生成,也可以归因于缓蚀剂吸附膜的生成。例如,Gupta等人^[50]将具有缓蚀作用的氨基偶氮苯和二氨基苯接枝到氧化石墨烯表面,两种缓蚀剂在低浓度时的缓蚀效率最高,分别为94.65%和92.04%,且都是通过吸附在金属表面来抑制碳钢的腐蚀。动电位极化研究表明,两者均为混合型缓蚀剂,主要表现为阴极缓蚀剂。需要注意的是,在用量不足的情况下,钝化膜的生成容易引起未完全钝化的位置发生点蚀。而缓蚀剂吸附膜的生成则对基材要求较高,若基材表面有污染,则往往成膜率不高^[52]。

2 石墨烯在涂层中的分散

正是由于石墨烯具有较大的表面能,在层间作用力下易发生团聚,影响其在水和其他有机溶剂中的分散,从而极大地限制了其应用。所以,石墨烯在防腐涂料中能够充分发挥其价值的前提是石墨烯在树脂基体内分布均匀。目前处理的方式有两大类:一类是物理分散,不经过改性,利用相似相溶原理,采用强烈的机械作用或溶解混合,将其融合于基体中;另一

类化学改性措施是采用一定的基团对石墨烯进行表面修饰改性,将其官能团化,实现与树脂基体的充分混合。其中,修饰基团与石墨烯的结合方式分为共价键合和非共价物理吸附^[53-54]。

2.1 未经改性的机械分散

石墨烯具有优异的力学性能,要将未经改性的石墨烯融入基体中,需采用强烈的机械作用来实现这一过程。如Li等人^[55]采用简单的行星磨技术制备了热固性粉末/氧化石墨烯复合材料,并通过静电喷涂将其涂覆在镀锡板上。在3.5% NaCl溶液中浸泡9天后,动电位极化曲线显示,1.5%氧化石墨烯涂层比纯热固性粉末涂层的腐蚀电流降低了74.1%,腐蚀电位提高了34.2%。同样,陈科锋等人^[56]采用物理混合将石墨烯填料加入涂料体系,制得的涂层较之前相比,其耐蚀性均显著提高,可经受住1500 h中性盐雾测试。显然,这种方式下石墨烯的添加填补了涂层的缺陷,对涂层防腐性能起到了积极作用,这种操作工艺适合大规模工业化生产,大多应用于粉末涂料中。但此工艺分散时间长,分散不稳定,而且在强烈的搅拌以及超声过程中,石墨烯的结构会被破坏,易发生团聚,影响其在涂层中的屏蔽效应。

2.2 未经改性的湿法分散

与未经改性的简单机械分散方法一样,湿法转移分散方法也是基于相似和互溶的原则。湿法分散法首先将石墨烯/氧化石墨烯分散在溶剂中,然后由相转移剂将其转移到树脂上,实现石墨烯在体系中的分散。也有研究者针对相转移剂的添加做了探究,如图8所示,在双酚A型环氧树脂二缩水甘油醚(DEGBA)中加入适量的相转移剂缩水甘油胺环氧树脂(TGPAP)后,GO纳米片材分散效率更高。同时涂层的力学性能(附着力、拉伸、弯曲性能、韧性、储能模量和显微硬度等)显著提高^[57]。与机械分散法相比,湿法分散借助于相转移剂,显著提高了分散体系的稳定性,降低了时间成本,但过程比简单分散过程

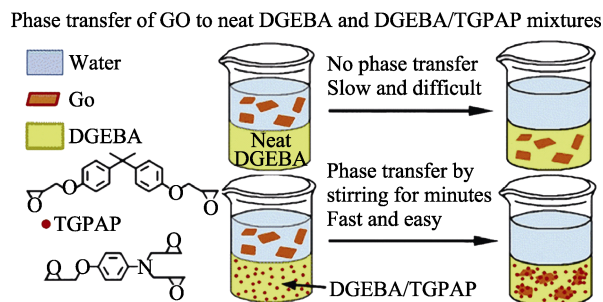


图 8 氧化石墨烯在双酚 A 型环氧树脂二缩水甘油醚(DEGBA)及 DEGBA/TGPAP 混合物中的相转移分散^[57]
Fig.8 Dispersion of graphene oxide in the mixture of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin (DEGBA) and DEGBA/Triglycidyl p-aminophenol (TGPAP) via phase transfer^[57]

相对复杂, 生产过程中使用大量的相转移剂, 面临着水相废液的处理问题, 并且会对人体以及环境造成一定危害。

2.3 化学共价改性

共价键改性是指在石墨烯/氧化石墨烯的活性位点上引入修饰基团。通常, 根据改性基团的不同, 分为有机小分子、有机聚合物和无机纳米氧化物。根据分散机理, 主要分为共价键固定法和原位聚合法。

原位聚合法直接将氧化石墨烯与树脂分子单体共价键合并聚合, 制备石墨烯/树脂复合材料, 选择的聚合物具备较好的相容性, 起到连接石墨烯与涂层体系的桥梁作用。如氧化石墨烯/聚苯胺复合涂层、石墨烯/聚酰亚胺复合涂层、石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯复合涂层等, 耐蚀性均显著提高^[58]。原位聚合法改性与其他共价键改性相比, 具有更高的结合强度和更好的分散稳定性, 与树脂基体的相容性较好。但聚合法对反应的要求较高, 反应过程中难以实现对官能团位置、比例以及接枝率的有效控制, 不适合大规模应用。

改性基团通过共价键嫁接到石墨烯表面的活性氧化位上, 由机械搅拌使改性的石墨烯均匀地分散在树脂中。如选用 4-氟苯酚^[59]、端羟基超支化聚酰胺^[60]、铵盐^[61]等改性基团对氧化石墨烯进行功能化处理, 在这些助分散剂的作用下, 氧化石墨烯有效地分散在树脂中, 成功地抑制了微孔和微缺陷的形成, 得到了更加致密的复合涂层。在 4-氟苯酚改性氧化石墨烯的研究中, 在环氧树脂中加入 0.25% 的改性填料, 镀层的耐蚀性比纯 EP 镀层显著提高了 30.46%^[59]。在端羟基超支化聚酰胺 (HB) 改性氧化石墨烯 (GO) 材料 (HB/GO) 的研究中, 由于 HB/GO 的添加, 环氧膜在钢表面的附着力明显提高多个等级, 且 HB/GO 分别为 0.5% 和 1.0% 时的环氧复合涂层具有最大的阻抗值 ($>10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和最低的分层^[60]。总的来说, 这

是由于 HB 改善了 GO 与环氧基体之间的分散状态和界面相互作用所致。分散良好的复合涂层有效地阻挡了腐蚀性电解质到达金属/涂层界面, 提高了阻挡层的防护性能。硅烷偶联剂也是常用的分散改性剂。卜庆朋等人^[61]采用 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷 (KH560) 修饰氧化石墨烯 (GO), 随着改性氧化石墨烯用量从 0% 增加至 7.5%, 涂层的附着力从 1 级增至 0 级, 耐碱性从 168 h 提升至 330 h, 耐酸性从 240 h 提升至 395 h, 耐湿热性从 500 h 提升至 680 h, 耐盐雾性从 500 h 提升至 1253 h。

共价键改性后的石墨烯具备多种功能性基团, 使其可调配范围显著扩大, 满足多种技术所需, 进一步扩展了石墨烯纳米材料的应用领域。但化学共价改性过程中, 氧化反应复杂, 经常会发生共价键断裂或开环反应, 导致分散液的质量不高, 同时大量的分散介质对操作工人的健康会产生一定的伤害。

2.4 非共价物理吸附

非共价键改性是指改性剂与石墨烯之间通过 π - π 键、氢键等非共价键作用, 使改性剂吸附在石墨烯上, 吸附机理包括静电吸附、轨道共轭和氢键^[62]。常使用纳米填料作为载体制备石墨烯复合材料。图 9 所示为二氧化钛负载还原石墨烯氧化物 (RGO/TiO₂) 复合材料的制备过程, 将其作为填料添加到水性聚丙烯酸酯 (PA) 涂料中, 能够在黑暗条件下提供对腐蚀介质的屏蔽效应, 在光照条件下, 提供光阴极保护作用, 增强涂层的防腐性, 且复合涂层具有良好的机械性能^[63], 有望作为重防腐涂料广泛应用于船舶涂装、化工等领域。此外, Cui 等人^[64]合成了可溶性聚邻苯二胺纳米粒子, 通过 π - π 相互作用对石墨烯纳米片进行非共价功能化。当加入 0.5%~1.0% 的改性石墨烯纳米片时, 复合涂层浸泡 60 天后的阻抗值约为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。相比共价键改性, 非共价键改性过程中没有发生化学键的断裂, 保留了石墨烯片层自身结构的完整性, 能

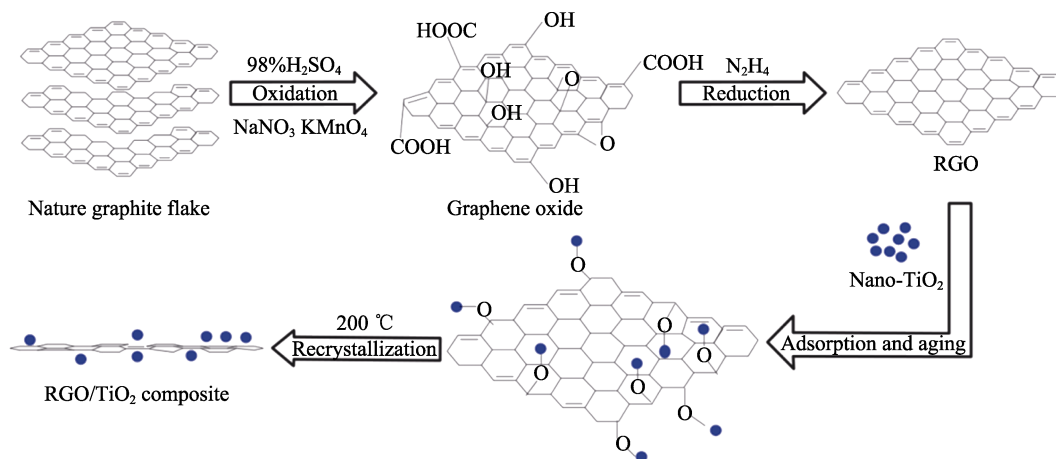


图 9 RGO/TiO₂ 复合制备示意图^[63]

Fig.9 Schematic diagram of RGO/TiO₂ composite preparation^[63]

够充分发挥石墨烯自身的性能优势。石墨烯纳米片应用于防腐涂料中,能够显著提升涂层的屏蔽效应以及涂层的耐蚀性,但分散稳定性不如共价键改性。

2.5 分散方法的探讨与比较

从上述分析可以看到,不管是改性处理还是未经改性的石墨烯/氧化石墨烯,将其作为添加剂加入涂层体系中,在用量一定的情况下,均能有效发挥石墨烯的屏蔽效应,显著提升涂层的耐蚀性。

涂料体系中的石墨烯主要是还原态的石墨烯和氧化石墨烯,由于石墨烯表面缺乏活性氧化位点,还原态的石墨烯很难被化学共价键修饰和分散,只能通过物理分散或者非共价键作用来吸附和分散。而氧化石墨烯活性位点多,可与多种分散剂共价键合,因此化学共价改性更适合氧化石墨烯。非共价键改性以及物理分散适合还原态石墨烯。

其中,未经改性的机械分散需要在强烈的机械作用力下实现石墨烯在涂料中的分散,常应用于粉末涂料的生产中,具有无溶剂污染、成膜率高等特点。但这种方式必然会造成设备成本昂贵,同时在机械作用力下,难免会造成部分石墨烯自体粘合,影响分散效果。未经改性的湿法分散法利用相似相溶原理,由相转移剂将石墨烯转移到树脂上,实现石墨烯在涂料体系中的分散^[65-66]。这种方式的分散效果较机械分散针对性更强,分散效果更好。但生产过程中使用大量的有机相转移剂,不仅对人体造成危害,同时对环境也是一种污染。化学共价键改性后的石墨烯具备多种功能性基团,能够满足不同的涂料需求,可调配范围显著扩大。同时改性石墨烯与树脂聚合物的共价固定机理使其具有更高的粘接强度和更好的分散稳定性,使改性石墨烯能够均匀分布在涂层树脂中,从而显著提升涂层的耐腐蚀性。但在改性的过程中,部分改性方式破坏了石墨烯的结构,减弱了其屏蔽效应^[67]。非共价键改性保留了石墨烯片层自身结构的完整性,改性剂与石墨烯之间通过 π - π 键、氢键等非共价键作用,使改性剂吸附在石墨烯上,从而实现其在涂层中的均匀分散。但非共价键作用下的分散稳定性不如共价键改性的石墨烯稳定性强,在前期生产施工过程中以及长期使用中,难免会在机械力的作用下破坏其稳定性,从而造成涂层耐腐蚀性降低。但总的来说,四种处理方式均有效改善了石墨烯在涂层中的分散性,较未添加石墨烯的涂料体系而言,涂层的防腐性显著提升^[68]。但每种方式各有优劣,根据所需选择适合的处理方式,必能最大化地发挥石墨烯的功能性,改善涂层的耐蚀性,提升防腐涂料的使用寿命。

3 石墨烯用量对涂层性能的影响

石墨烯纳米填料在作为添加剂用于防腐涂料中

时,其用量也是亟待研究的问题。因为其高导电性和大的表面能,当用量过多时,团聚的石墨烯材料会引起电偶腐蚀,加速金属的腐蚀,使基材发生严重的破损。为了进一步探究石墨烯在涂层中发挥作用的机理,Wu等人^[69]将氧化石墨烯(GO)和六方氮化硼(h-BN)进行非共价键作用,将其分散在水性环氧树脂(WBE)基体中,探究了GO和h-BN的用量对比对涂层耐蚀性的影响。结果表明,添加0.3%的GO/h-BN添加剂的复合涂层阻抗值最高,具有良好的阻隔和防腐性能。蓝席建等人^[70]探究了石墨烯的用量对导电重防腐涂料的影响,随着石墨烯用量的增加,涂层的耐水性、耐盐雾性以及表面电阻率等均呈现不同程度的先增后降趋势。Wang等人^[71]采用植酸掺杂氧化石墨烯(PA-GO),制备了环氧树脂涂料,随着添加量的增加,阻抗值先增大,后减小。以上研究均探讨了石墨烯用量对涂层耐蚀性的影响,这对石墨烯防腐机理的体系搭建起到了积极的推动作用。

同时,其研究成果呈现一个规律:石墨烯的片层效应确实显著增强了涂层的耐蚀性,但是并不是添加得越多,耐蚀性越强。大多数的研究结果中,石墨烯填料的添加量在0.5%左右时,其耐蚀性最佳^[72],涂层的耐蚀性会随着石墨烯的添加量增多,呈现出一个最优的拐点,这是因为少量的石墨烯能够在树脂基体中分散均匀,对涂层综合性能起到了积极提升作用。随着石墨烯用量的增加,由于石墨烯表面能较大,在层间范德华力的作用下容易产生团聚,在基体中难以完全分散,分布不均导致涂层性能下降。同时,大量团聚的石墨烯在涂层破损处会加剧电偶腐蚀的发生,对基材造成严重的腐蚀。因此,适当的石墨烯添加量才能够有效增强涂层体系的耐蚀性。目前的大多数研究也都将重点放在石墨烯最佳用量的探究上,以期获得石墨烯在涂层中的防腐机理。

4 展望

为了最大程度发挥石墨烯负载平台功能,在树脂基体中具有良好的分散性是石墨烯纳米填料应用于防腐涂料的前提,而石墨烯/氧化石墨烯的有序排列是在分散性的基础上,进一步提升涂层屏蔽性的有效方法。因此,功能性石墨烯填料在涂层中的有序排列,势必会成为提升涂层耐蚀性的重要因素,同时也是进一步探究石墨烯在防腐涂层中的作用机理的重要研究方向。

由于石墨烯的高导电性,在涂层局部破损处,导电石墨烯与金属基体之间直接接触,会发生腐蚀耦合,造成阴极腐蚀促进活性,这极大地限制了石墨烯在防腐涂料中的应用发展。因此,建议可通过石墨烯的绝缘化以及引入自修复基团,来减弱和消除电偶腐蚀效应。例如上文所述关于纳米二氧化硅、绝缘态聚

苯胺、苯胺类物质的催化氧化还原等改性研究, 提升了其屏蔽性与破损处的自修复性的协同作用, 以达到减弱和消除电偶腐蚀效应的目的。同时, 适当的石墨烯添加量能够避免产生大量的团聚现象。因此, 对石墨烯复合填料在涂层中的用量研究也是解决电偶腐蚀效应的有效途径之一。

目前对石墨烯防腐涂料的研究大多集中在溶剂型涂料领域。然而随着各国对生产涂料的企业提出低 VOC 的要求, 越来越多研究者开始致力于粉末涂料的研发, 它具有无溶剂污染、100%成膜、能耗低、原料利用率高等特点, 符合涂料工业的“4E 原则”(环保、经济、节能、高效), 成为整个涂料工业发展的新方向。因此, 开拓石墨烯纳米填料在粉末涂料领域的应用, 也将是涂料行业的一大热点。

5 结语

本文针对涂层的物理屏蔽性、电化学防腐性、结合强度以及自修复性四个决定防腐涂料的应用性能和寿命的重要因素, 结合石墨烯相匹配的片层屏蔽效应、多活性位点、与基材的结合强度以及导电性等优异特性进行了介绍, 并对石墨烯在防腐蚀领域应用中存在的团聚问题及电偶腐蚀性等进行了探讨, 提出了石墨烯在防腐涂层领域里的发展趋势及研究建议。

石墨烯作为众多领域具有潜力的功能性材料, 自身优异的性能渐渐被发掘, 但在涂料行业的广泛应用还存在一些差距。相信随着研究的深入开展, 充分利用石墨烯的屏蔽效应、导电性、优异的力学性能、可修饰性, 平衡好各种性能, 必将最大限度地发挥石墨烯在涂料应用中的优势, 推动涂料行业的新一轮产业优化升级, 打造一流的防腐涂料产业集群。

参考文献:

- [1] OTHMAN N H, ISMAIL M C, MUSTAPHA M, et al. Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 135: 82-99.
- [2] WANG J, CHEN Z, CHEN B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets[J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48: 4817-4825.
- [3] 丁建涛, 孟凡涛, 隋江, 等. 石墨烯分散方法研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(5): 1043-1047.
DING Jian-tao, MENG Fan-tao, SUI Jiang, et al. A review of graphene dispersion method[J]. *Applied chemical industry*, 2018, 47(5): 1043-1047.
- [4] QI K, SUN Y M, DUAN H W, et al. A corrosion-protective coating based on a solution-processable polymer-grafted graphene oxide nanocomposite[J]. *Corrosion science*, 2015, 98: 500-506.
- [5] YU Z, DI H, MA Y, et al. Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anticorrosion performance of epoxy coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 276: 471-478.
- [6] 孙春龙, 关迎东. 石墨烯在环氧锌粉涂料中的应用研究[J]. *中国涂料*, 2017, 32(2): 14-17.
SUN Chun-long, GUAN Ying-dong. Study on the application of graphene in epoxy zinc coatings[J]. *China coatings*, 2017, 32(2): 14-17.
- [7] HERNANDEZ Y, NICOLASI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nat nanotechnol*, 2008, 3: 563-568.
- [8] CHANG K C, JI W F, LI C W, et al. The effect of varying carboxylic group content in reduced graphene oxides on the anticorrosive properties of PMMA/graphene composites[J]. *Express polymer letters*, 2014, 8: 908-919.
- [9] MCCAFFERTY E. Validation of corrosion rates measured by the tafel extrapolation method[J]. *Corrosion science*, 2005, 47: 3202-3215.
- [10] SATHIYANARAYANAN S, AZIM S S, VENKATACHARI G. A new corrosion protection coating with polyaniline-TiO₂ composite for steel[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52: 2068-2074.
- [11] 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.
- [12] 丁锐, 陈思, 吕静. 石墨烯在有机防腐涂层中的分散性、定向化、功能化和导电性研究与现实问题[J]. *涂料工业*, 2019, 49(9): 66-80.
DING Rui, CHEN Si, LV Jing. Research on dispersibility, orientation, functionalization and conductivity of graphene in organic anti-corrosion coatings and practical problems[J]. *Paint & coatings industry*, 2019, 49(9): 66-80.
- [13] 何文龙, 王立, 戴艺强, 等. 基于石墨烯的水性导电涂料的制备及其电磁屏蔽性能的研究[J]. *中国涂料*, 2017, 32(2): 11-15.
HE Wen-long, WANG Li, DAI Yi-qiang, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of graphene waterborne conductive coatings[J]. *China coatings*, 2017, 32(2): 11-15.
- [14] 罗健, 王继虎, 温绍国, 等. 石墨烯在防腐涂料中的研究进展[J]. *涂料工业*, 2017, 47(11): 69-76.
LUO Jian, WANG Ji-hu, WEN Shao-guo, et al. Research progress in graphene for anticorrosive coatings[J]. *Paint & coatings industry*, 2017, 47(11): 69-76.
- [15] QIAN X, SONG L, YU B, et al. One-pot surface functionalization and reduction of graphene oxide with long-chain molecules: Preparation and its enhancement on the thermal and mechanical properties of polyurea[J]. *Chemical engineering journal*, 2014, 236: 233-241.
- [16] 赵新新, 李凯, 李伟铭. 石墨烯改性防腐涂料的防腐机理研究[J]. *中国涂料*, 2017, 32(2): 18-23.
ZHAO Xin-xin, LI Kai, LI Wei-ming. Study on the cor-

- osion protection mechanism of graphene modified anticorrosive coatings[J]. *China coatings*, 2017, 32(2): 18-23.
- [17] DING R, CHEN S, LV J, et al. Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 806: 611-635.
- [18] GAO X Z, LIU H J, CHENG F, et al. Thermoresponsive polyaniline nanoparticles: Preparation, characterization, and their potential application in waterborne anticorrosion coatings[J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 283: 682-691.
- [19] O'NEILL A, KHAN U, NIRMALRAJ P N, et al. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents[J]. *Journal of physical chemistry*, 2011, 115: 5422-5428.
- [20] LI Y Y, YANG Z Z, QIU H X, et al. Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2: 14139-14145.
- [21] 丁锐, 陈思, 吕静. 石墨烯在防腐薄膜和有机防腐涂层领域的理论和应用研究综述[J]. *化学学报*, 2019, 77(11): 1140-1155.
- DING Rui, CHEN Si, LV Jing. Review of theoretical and applied research of graphene in anti-corrosion film and organic anti-corrosion coatings[J]. *Acta chimica sinica*, 2019, 77(11): 1140-1155.
- [22] PANG H, CHEN C, ZHANG Y C, et al. The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. *Carbon*, 2011, 49(6): 1980-1988.
- [23] ZHAO X, ZHANG Q, HAO Y, et al. Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(22): 9411-9416.
- [24] ZHANG Y, TIAN J, ZHONG J, et al. Thin nacre-biomimetic coating with super-anticorrosion performance[J]. *ACS nano*, 2018, 12(10): 10189-10200.
- [25] CHEN Z H, HOU C Y, ZHANG Q H, et al. Reinforced heat dissipation by simple graphene coating for phosphor-in-glass applied in high-power LED[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 774: 954-961.
- [26] RAMEZANZADEH B, ARMAN S Y, MEHDIPOUR M. Anticorrosion properties of an epoxy zinc-rich composite coating reinforced with zinc, aluminum, and iron oxide pigments[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2014, 11: 727-737.
- [27] 刘国杰. 石墨烯研究进展及在水性涂料中应用简况[J]. *中国涂料*, 2015, 30(4): 22-28.
- LIU Guo-jie. Study on graphene and its application in waterborne coatings[J]. *China coatings*, 2015, 30(4): 22-28.
- [28] CHENG L H, LIU C L, HAN D J. Effect of graphene on corrosion resistance of waterborne inorganic zinc-rich coatings[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 774: 255-264.
- [29] 李志刚, 孔令华, 薛耀宗. 锌烯重防腐涂料及其制备方
- 法: 中国, CN103897556A[P]. 2014-07-02.
- LI Zhi-gang, KONG Ling-hua, XUE Yao-zong. Zinc alkene heavy anticorrosive coating and preparation method: China, CN103897556A[P]. 2014-07-02.
- [30] TANG X, ZHOU Y, PENG M. Green preparation of epoxy/graphene oxide nanocomposites using a glycidylamine epoxy resin as the surface modifier and phase transfer agent of graphene oxide[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 8: 1854-1866.
- [31] 关迎东, 候晓燕, 孙春龙. 石墨烯-锌粉长效防腐涂料的研制[J]. *电镀与涂装*, 2017, 36(14): 725-730.
- GUAN Ying-dong, HOU Xiao-yan, SUN Chun-long. Preparation of long-lasting anticorrosive graphene-zinc powder coating[J]. *Electroplating & finishing*, 2017, 36(14): 725-730.
- [32] CUI C L, LIM A T O, HUANG J. A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings[J]. *Nature nanotechnology*, 2017, 12(9): 834-835.
- [33] DU P, WANG J, LIU G Z. Facile synthesis of intelligent nanocomposites as encapsulation for materials protection[J]. *Materials chemistry*, 2019, 48(3): 321-330.
- [34] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A, et al. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel[J]. *Corrosion science*, 2016, 115: 78-92.
- [35] LIANG J, XU Y, HUANG Y, et al. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2009, 113(22): 9921-9927.
- [36] YANG H, SHAN C, LI F, et al. Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nano-composites from graphene oxide sheets through two-phase extraction[J]. *Journal of materials chemistry*, 2009, 19: 8856-8860.
- [37] RAMEZANZADEH B, AHMADI A, MANDAVIAN M. Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric solgel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets[J]. *Corrosion science*, 2016, 109: 182-205.
- [38] PARHIZKAR N, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film[J]. *Corrosion science*, 2017, 123: 55-75.
- [39] RAMEZANZADEH B, MOGHADAM M H M, SHOHANI N, et al. Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 320: 363-375.
- [40] ZHANG C, HE Y, ZHANG L, et al. Poly(dopamine) assisted epoxy functionalization of hexagonal boron nitride for enhancement of epoxy resin anticorrosion perform-

- ance[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2017, 28: 214-221.
- [41] JIANG T, KUILA T, KIM N H, et al. Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites[J]. *Composites science and technology*, 2013, 79: 115-125.
- [42] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier[J]. *Corrosion science*, 2012, 56(9): 1-4.
- [43] CHEN L, SHI C, LI X, et al. Passivation of hydrogen damage using graphene coating on Fe_2O_3 films[J]. *Carbon*, 2018, 130: 19-24.
- [44] YE Y W, ZHANG D W, LIU T, et al. Superior corrosion resistance and self-healable epoxy coating pigmented with silanized trianiline-intercalated graphene[J]. *Carbon*, 2019, 142: 164-176.
- [45] CHANG K C, HSU C H, LU H I, et al. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide/graphene nanocomposites with synergistic effects of redox catalytic capability and gas barrier properties[J]. *Express polymer letters*, 2014, 8(4): 243-255.
- [46] TAHERI N N, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. In-situ synthesis of Zn doped polyaniline on graphene oxide for inhibition of mild steel corrosion in 3.5wt% chloride solution[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2018, 63: 322-339.
- [47] RAMEZANZADEH B, BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH M. Polyaniline-cerium oxide (PANI-CeO_2) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel[J]. *Corrosion science*, 2018, 137: 111-126.
- [48] YU Z, LV L, MA Y, et al. Covalent modification of graphene oxide by metronidazole for reinforced anti-corrosion properties of epoxy coatings[J]. *RSC advances*, 2016, 6(22): 18217-18226.
- [49] LIU C B, ZHAO H C, HOU P M, et al. Efficient graphene/cyclodextrin-based nanocontainer: Synthesis and host-guest inclusion for self-healing anticorrosion application [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(42): 36229-36239.
- [50] GUPTA R K, MALVIYA M, VERMA C, et al. Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and DFT studies[J]. *Materials chemistry and physics*, 2017, 198: 360-373.
- [51] RAMEZANZADEH B, KARDAR P, BAHLAKEH G, et al. Fabrication of a highly tunable graphene oxide composite through layer-by-layer assembly of highly crystalline polyaniline nanofibers and green corrosion inhibitors: Complementary experimental and first-principles quantum-mechanics modeling approaches[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2017, 121(37): 20433-20450.
- [52] XIA W, XUE H, WANG J, et al. Functionized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites[J]. *Carbon*, 2016, 101: 315-323.
- [53] LIU S, GU L, ZHAO H, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings[J]. *Journal of materials science & technology*, 2016, 32: 425-431.
- [54] MO M T, ZHAO W J, CHEN Z F, et al. Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets[J]. *RSC advances*, 2015, 70(5): 56486-56497.
- [55] LI X, WANG F, MAO J. Preparation and properties of thermosetting powder/graphene oxide coatings for anticorrosion application[J]. *Journal of applied polymer science*, 2019, 136: 1-8.
- [56] 陈科锋. 用于沿海埋地金属构件防护的石墨烯导电涂料[D]. 杭州: 浙江海洋大学, 2018.
- CHEN Ke-feng. Graphene conductive coatings for protection of coastal buried metal components[D]. Hangzhou: Zhejiang Ocean University, 2018.
- [57] XIAO F J, QIAN C, GUO M Y. Anticorrosive durability of zinc-based waterborne coatings enhanced by highly dispersed and conductive polyaniline/graphene oxide composit[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 125: 79-88.
- [58] WEI Q Y, WANG X T, NING X B, et al. Characteristics and anticorrosion performance of $\text{WSe}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite materials for 304 stainless steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 352: 26-32.
- [59] NAYAK S R, MOHANA K N, HEGDE M B. Anticorrosion performance of 4-fluoro phenol functionalized graphene oxide nanocomposite coating on mild steel[J]. *Journal of fluorine chemistry*, 2019, 228: 109392.
- [60] SARI M G, RMAMEZANZADEH B. Epoxy composite coating corrosion protection properties reinforcement through the addition of hydroxyl-terminated hyperbranched polyamide non-covalently assembled graphene oxide platforms[J]. *Construction and building materials*, 2020, 234: 117421.
- [61] 卜庆朋, 汪小强, 潘建良. 功能化氧化石墨烯在粉末涂料中的分散性及防腐性能的应用研究[J]. *涂层与防护*, 2018, 39(3): 39-44.
- BU Qing-peng, WANG Xiao-qiang, PAN Jian-liang. Effects of functionalized graphene oxide on dispersibility and anticorrosion of powder coatings[J]. *Coating and protection*, 2018, 39(3): 39-44.
- [62] TIAN Y Q, XIE Y H, DAI F. Ammonium-grafted graphene oxide for enhanced corrosion resistance of waterborne epoxy coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2020, 383: 125227.
- [63] XIA Y Z, CHENG H, DUO L J. Anticorrosion reinforcement of waterborne polyacrylate coating with nano- TiO_2 loaded graphene[J]. *Journal of applied polymer science*, 2019, 137(21): 48733.