

新型石墨烯复合材料在金属防腐蚀领域的研究进展

李红玲, 原平方, 谢艳新, 刘振锋, 褚亮亮

(新乡学院, 新乡 453003)

摘要: 介绍了石墨烯复合材料的防腐蚀原理, 总结了国内外石墨烯和氧化石墨烯防护膜在金属防腐蚀领域的研究现状及存在的问题。简要介绍了改性石墨烯复合涂层的制备工艺及其效果。从无机纳米氧化物/石墨烯复合材料、聚苯胺/石墨烯复合材料、聚氨酯/石墨烯复合材料和硅烷/石墨烯复合材料等四方面综述了改性石墨烯复合材料在金属防护中的应用, 指出目前我国石墨烯复合材料存在的主要问题, 并对石墨烯复合材料在金属防腐蚀领域的研究方向进行了展望。

关键词: 石墨烯复合材料; 石墨烯薄膜; 改性石墨烯复合材料; 防腐蚀; 研究进展

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2024)07-0043-07

与传统涂料相比, 水性环氧树脂、聚氨脂、聚苯胺等涂料更加环保, 已成为有机涂料的主要研究方案。但在固化成膜的过程中, 由于水和溶剂的蒸发, 水性环氧树脂、聚氨脂、聚苯胺等涂层表面会形成细小的孔隙, 为腐蚀性介质提供通道, 加速腐蚀。纳米粒子由于尺寸小, 常用于解决水性涂层的微孔问题^[1]。石墨烯纳米粒子具有较高的化学和热稳定性、较低的气液渗透性^[2]和优异的空间阻隔效应, 不仅可用于制备渗透性能好的防腐膜, 而且可以作为增强相加入有机防腐涂料中, 以填补高分子树脂固化过程中的缺陷。其独特的片状结构可以有效阻挡环境中 H_2O 、 Cl^- 等腐蚀性介质的渗透, 延长金属基材的使用寿命。同时, 石墨烯纳米颗粒具有尺寸效应、表面效应和宏观量子隧穿效应, 可有效提高防腐涂层的力学性能、电化学性能和热稳定性^[3-5]。然而, 由于石墨烯和氧化石墨烯具有较高的比表面积和表面能, 容易团聚, 石墨烯薄膜与树脂材料的相容性和分散性不尽如人意。石墨烯还存在纳米结构固有的缺陷^[6], 这极大地限制了石墨烯的应用。所以, 改性石墨烯复合涂层的研究备受关注。通常在石墨烯和氧化石墨烯表面修饰官能团以降低其表面

能。石墨烯在树脂中的有效分散和相容可以通过官能团间的排斥或官能团与树脂聚合物的结合来实现。截至目前, 改性石墨烯复合材料已用于高分子树脂中^[7-9], 以制备改性有机防腐涂料。改性石墨烯复合涂层工艺相对简单, 生产应用可行性好, 目前大部分研究集中在这一领域^[10-12]。笔者介绍了石墨烯复合材料的防腐蚀原理, 总结了国内外石墨烯和氧化石墨烯防护膜在金属防腐蚀领域的研究现状及存在的问题, 并对石墨烯复合材料在金属防腐蚀领域的研究方向进行了展望。

1 石墨烯复合材料的防腐蚀原理

石墨烯是一种 sp^2 杂化碳原子的纳米结构层状材料, 具有拉伸性能好、热稳定性好、分子不渗透性好、比表面积大等优点。其防腐蚀原理可以概括为^[13]: (1) 屏蔽效应。涂层可以使金属基体与周围环境隔离。涂层中的石墨烯作为一种纳米材料, 可以填补涂层缺陷, 有效阻挡水蒸气、氧气等气体原子的通过, 石墨烯本身也可以阻挡腐蚀性介质。(2) 缓蚀效应。石墨烯可与基体金属钝化形成保护膜层, 增强涂层的防护能力, 进一步提高涂层的耐蚀性。(3) 强化效应。加入石墨烯可以提高聚合物涂层的力学性能, 延长材料的使用寿命。(4) 电化学作用。石墨烯片具有较强的导电性, 在金属表面阳极反应中丢失的电子可以通过石墨烯片快速转移到镀层表面, 使阴极电子直接与镀层表面反应, 生成的 OH^- 停留在镀层表面, 不与金属离子沉淀, 阳极反应受到抑制, 从而减缓了金属的腐蚀^[14-15]。

收稿日期: 2023-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(51902278); 新乡学院重点科建项目(3922210001)

通信作者: 李红玲(1977—), 副教授, 硕士, 从事腐蚀与防护相关工作, 13937314347, 13937314347@163.com

2 石墨烯防护薄膜

石墨烯薄膜的制备方法有浸涂法^[16]和气相沉积法^[17]。利用化学气相沉积(CVD)技术可以在金属表面大面积沉积致密的石墨烯薄膜^[5,18-19]。肖齐洪^[20]以锌铝粉配比和石墨烯、分散剂、黏结剂、缓蚀剂含量为主要因素,以外观、涂层结合力、耐蚀性为评价指标,制备了四种不同石墨烯含量的增强涂料;并采用硝酸铵快速腐蚀试验、浸渍试验和中性盐雾试验对涂层的耐蚀性进行了测试。结果表明含 0.12% (质量分数) 石墨烯的增强涂层在硝酸铵快速腐蚀试验、盐水浸渍试验和中性盐雾试验中均表现出最佳性能。石墨烯的加入提高了涂层的自腐蚀电位,降低了涂层的自腐蚀电流密度,延缓了腐蚀介质的浸入。

石墨烯范德华力强、易聚合、疏水等特性,限制了其广泛应用。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物,表面含有许多含氧官能团。GO 具有比表面能高,亲水性好,在水及大多数有机溶剂中分散稳定,插层后易被小分子或聚合物剥离等优点^[21]。同时还具有相当稳定的化学性能、优良的物理阻隔和屏蔽性能、较低的气液渗透性。石培培^[22]在聚乙烯醇(PVB)涂料中加入还原氧化石墨烯,采用刷涂法制备了含不同量还原氧化石墨烯的涂层,利用 Tafel 极化曲线和浸渍试验等研究了其耐蚀性。结果表明:当还原氧化石墨烯质量分数为 0.6% 时,涂层的耐蚀性最佳;且氧化石墨烯的加入可以提高涂层的致密度,从而提高涂层的耐蚀性。

尽管石墨烯和氧化石墨烯防护薄膜具有优异的物理阻隔能力,但其高导电性仍然是制约其在防腐蚀领域大规模应用的主要原因之一。因此,降低薄膜的导电性以减少电偶腐蚀是石墨烯薄膜在未来发展中亟待解决的问题^[4]。

3 改性石墨烯复合材料的制备

通过在石墨烯或氧化石墨烯表面引入特定的缺陷或活性基团,可有效解决石墨烯与其他物质的相容性、自身的分散性及导电性等问题^[10]。石墨烯复合涂层的基本防护思路是利用石墨烯的化学惰性和阻隔性,延伸防护涂层中腐蚀性组分的传输通道(如图 1 所示)。现有的石墨烯改性方法主要包括物理改性和化学改性。物理改性包括机械分散、超声波分散和微波辐射分散。化学改性是通过化学反应将某种官能团引入石墨烯表面以提高其分散性,包括共价改性、非共价改性和掺杂改性^[10,23]。

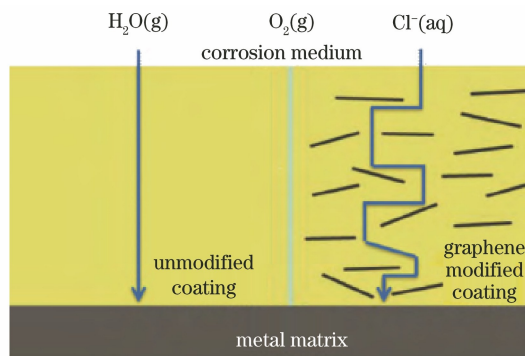


图 1 改性石墨烯延长腐蚀介质在防护涂层中传输通道的示意^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of modified graphene extending the transmission channel of corrosive media in protective coatings^[18]

3.1 共价改性

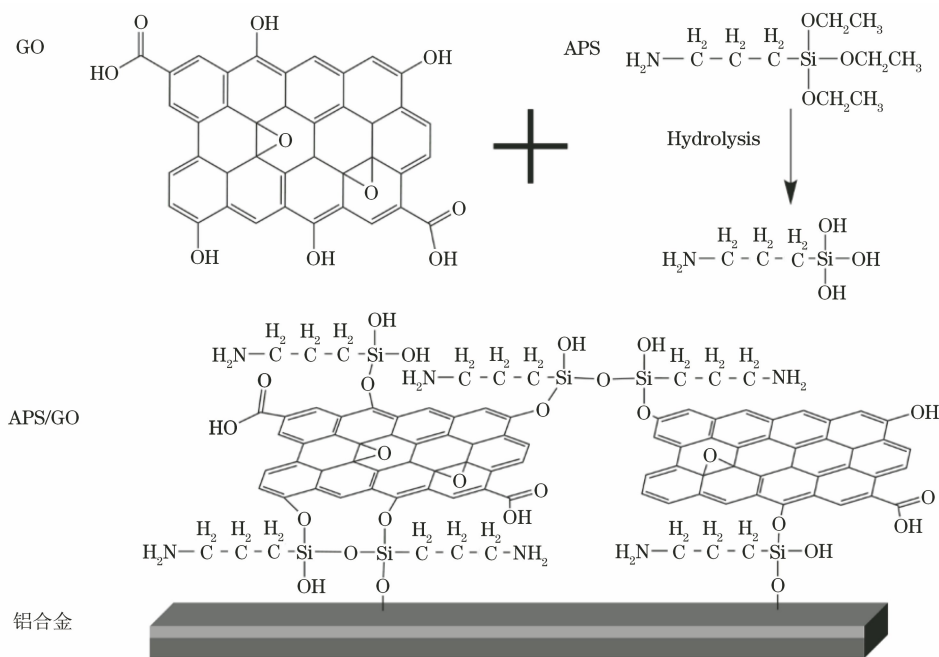
共价修饰是通过共价键将修饰后的材料接枝到石墨烯表面。石墨烯是一种稳定的多环芳烃结构,但在边缘或缺陷处存在高活性位,特别是氧化石墨烯和还原氧化石墨烯,六方网络基面有含氧基团或官能团,更易被共价修饰^[24-27]。共价改性能降低石墨烯片层之间的共轭耦合,增加石墨烯薄层之间的间距,提高石墨烯的物理化学性能,如分散性、催化活性和电子迁移率等,并使材料亲水,提高石墨烯与树脂体系的相容性和分散性,充分发挥石墨烯的防腐蚀优势,还可使石墨烯复合材料更加稳定。

王博涵^[28]使用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APS)对 GO 进行化学修饰。70 °C 水浴加热 4 h,同时磁力搅拌,APS 可水解生成硅羟基,并与 GO 发生脱水缩合反应。如图 2 可见,APS 上的 Si—O—R 基团经过水解反应形成硅羟基(Si—OH)。随后,硅羟基通过与 GO 上的含氧官能团反应接枝到 GO 上。当铝粉和 APS/GO 在无水乙醇中混合均匀后,硅羟基也能与铝粉表面的氧化铝层反应,形成共价键(Al—O—Si),从而使 GO 和铝粉紧密连接。通过扫描电镜和透射电镜观察可见,GO 层和铝层交替分布,非常均匀。GO 与铝粉表面形成的无定形氧化铝结合紧密,界面无孔洞等缺陷。

虽然共价改性石墨烯的过程复杂且污染严重,但产生的化学键稳定且不易被破坏。共价改性是提高石墨烯分散性最实用的方法。

3.2 非共价改性

非共价改性指在不破坏石墨烯原有结构的情况下,通过离子键、共轭 π — π 和氢键的相互作用,提高石墨烯的分散性,减少团聚,从而提高涂层的耐蚀性。然而,与共价修饰石墨烯相比,非共价改性的相互作

图2 APS改性GO及APS/GO自装配至铝粉表面的过程^[28]Fig. 2 Schematic of APS modified GO and APS/GO self-assembly to the surface of aluminum powder^[28]

用力较小,所得防腐蚀涂层的稳定性相对较差^[23,29-30]。

劳丽^[31]利用茈二酰亚胺衍生物(PBI)通过 $\pi-\pi$ 堆积法分散石墨烯,采用旋转涂覆法制备了PBI/GO/WEP涂层。当PBI与石墨烯的质量比为1:1时,涂层阻抗约为 $109\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。与水性环氧涂层($106\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)相比,改性复合涂层的阻抗提高了3个数量级,耐磨性提高87.6%,即改性复合涂层具有良好的耐蚀性和耐磨性。

3.3 掺杂改性

掺杂改性通过掺杂纳米粒子来填充石墨烯防腐蚀涂层中的结构缺陷,从而阻断腐蚀因子的扩散路径,提高涂层的力学性能和防腐蚀效果,同时赋予石墨烯防腐蚀涂层一些新的优异性能,如电学性能^[23,32-33]。主要的掺杂方法有氧化物掺杂、稀土元素掺杂和碳基材料掺杂。掺杂元素或纳米粒子同时被基体和石墨烯吸附,起到协同防腐蚀作用。

稀土元素改性石墨烯是通过降低石墨烯的 $\pi-\pi$ 相互作用,改善其分散性^[34]。王莹等^[35]对稀土La和Ce改性氧化石墨烯(RE-M-GO)的研究结果表明,产物的分散性明显改善。增强机理主要是La和Ce与氧化石墨烯的含氧官能团反应形成氧化物,稀土氧化物的存在阻碍了石墨烯的团聚。

4 改性石墨烯复合材料在金属防护领域的应用

4.1 无机纳米氧化物/石墨烯复合材料

负载无机纳米氧化物是石墨烯或氧化石墨烯的

另一种表面改性方法^[36]。由纳米氧化物(ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2)制成的材料具有高强度、高硬度、耐磨损、低热导率,适合与金属一同使用,化学性能稳定,在氧化或还原气氛中具有良好的耐酸碱腐蚀性能。因此,它们也被广泛应用于各种涂料中。杨凝^[37]成功制备了 SiO_2 -PANI-GO纳米复合物,并将该纳米复合材料作为填料对水性醇酸涂料进行改性,化学阻抗测试结果表明,当 SiO_2 与PANI-GO的质量比为1:4时, SiO_2 -PANI-GO改性水性醇酸涂层的阻抗模值提高了两个数量级。改性后水性涂层的防腐蚀机理如图3所示:复合涂层是由层状氧化石墨烯、珊瑚聚苯胺和二氧化硅球形纳米突起组成的三维屏障结构,可以提供多方向的物理屏障作用,增加了腐蚀性物质接触基材表面的难度。同时,在聚苯胺氧化石墨烯复合涂层优异性能的基础上,纳米二氧化硅增强了涂层的抗紫外线和耐化学性。

4.2 聚苯胺/石墨烯复合材料

聚苯胺在涂层中可以起到屏蔽、缓蚀和钝化的作用,可以作为防腐蚀涂层的成膜物质。聚苯胺涂层具有优异的耐蚀性,这是因为聚苯胺可以钝化金属表面,聚苯胺掺杂的石墨烯可以进一步提高涂层的耐蚀性。

王传洁^[38]在高碘酸体系中通过原位化学氧化聚合获得了不同质量比的石墨烯/初级掺杂聚苯胺纳米复合材料,并用扫描电镜对其形貌进行了表征。结果表明,石墨烯/初级掺杂聚苯胺产物的形貌明显

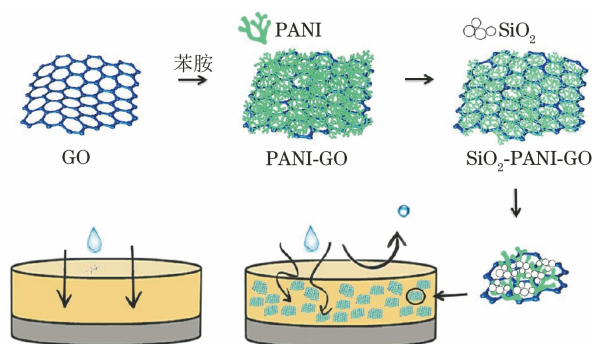


图3 改性后水性涂层的防腐蚀机理示意

Fig.3 Schematic diagram of the anti-corrosion mechanism of modified water-based coating

优于初级掺杂聚苯胺。通过测定产率和电导率,发现产物形貌好,产率高,电导率高,说明石墨烯/初级掺杂聚苯胺产物的形貌可以影响其他性能。极化曲线和电化学阻抗谱测试结果表明,RGO/PANI膜的防腐蚀效果优于纯 RGO 和初级掺杂 PANI。原因可能在于:复合涂层中 RGO 的层状结构和 PANI 的长链碳结构相结合,增加了 O_2 、 H_2O 、 Cl^- 等腐蚀性反应物扩散路径的曲折度,从而产生良好的耐蚀性;复合涂层中的聚苯胺可与金属接触并产生氧化还原反应,在金属表面形成钝化膜,石墨烯的存在促进了聚苯胺钝化膜的形成。

4.3 聚氨酯/石墨烯复合材料

聚氨酯是一种应用广泛的材料,具有耐化学腐蚀性和良好的力学性能。但其防腐蚀涂层不耐高温,不导电,已不能满足现代市场的需求。由于石墨烯优异的光学、电学和力学性能,掺杂石墨烯的聚氨酯涂层具有导电性,同时硬度和附着力得到改善。马思晗^[39]利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对氧化石墨烯进行改性,制备了改性氧化石墨烯/聚氨酯(FGO/PU)复合涂层,并研究了其耐风沙侵蚀性能和经紫外线老化后的耐侵蚀性能。结果表明,当改性氧化石墨烯质量分数为 0.5% 时,涂层具有最佳的抗风沙侵蚀性能,防护效果明显优于普通聚氨酯涂层。经过类似的理论计算,发现 FGO(0.5%)/PU 复合涂层的使用寿命比普通聚氨酯涂层长 0.8 a。舒沙沙^[40]通过乙烯基三乙氧基硅烷在氧化石墨烯表面的水解缩合反应合成疏水性硅烷功能化石墨烯复合物(PVSQ-GO),然后将 PVSQ-GO 添加到水性聚氨酯涂料中,探索了硅烷功能化石墨烯复合物的最佳添加量及其对水性聚氨酯涂层耐蚀性的影响。结果表明:原始水性聚氨酯涂层的腐蚀电位为 -0.614 V,腐蚀电流密度为 2.404×10^{-7} A/cm²,而 0.5%

PVSQ-GO/WPU 复合涂层的腐蚀电流密度下降至 7.079×10^{-9} A/cm²。PVSQ-GO 的最佳添加量为 0.5% (质量分数),此时 PVSQ-GO 能明显提高水性聚氨酯涂料的耐蚀性。同时,分散良好的硅烷功能化石墨烯复合材料可以提高涂层的硬度和附着力,0.5% PVSQ-GO/WPU 复合涂层的硬度和结合力分别为 11.9 HV 和 2.97 MPa。

4.4 硅烷/石墨烯复合材料

硅烷偶联剂的接枝改性是通过硅烷分子水解产生的活性硅羟基(Si-OH)与活性位(羟基、羧基、环氧基等)之间的化学键合反应实现的。在石墨烯或氧化石墨烯片的边缘,硅烷分子上的官能团(如氨基和环氧基)为随后的偶联提供了桥梁^[41]。改性机理为:硅烷水解生成硅醇,在催化剂存在的条件下,大量硅醇发生缩合反应形成硅氧烷桥。由于氧化石墨烯的表面和边缘含有大量的羟基和羧基,氧化石墨烯也会参与缩合反应。作为反应模板,缩合反应生成的大量硅氧烷微球附着在石墨烯片表面,形成硅烷功能化的石墨烯复合材料。殷敏豪^[42]在镁合金表面制备了 APS-GO/BTESPT/OTMS 复合涂层,BTESPT 和 OTMS 杂化的 GO 进一步提高了涂层的耐蚀性,制备的复合涂层 Mg-APS-GO/BTESPT/OTMS 表现出较好的耐蚀性,其腐蚀电位为 -0.739 V,高于镁合金基体(713 mV);腐蚀电流密度为 6.682×10^{-7} A/cm²,比镁合金基体降低了近 3 个数量级。BTESPT 和 OTMS 硅烷外层具有一 S-S-S-S-链和高密度的 CH_2 ,提高了涂层的疏水性,避免了涂层表面大量的水吸附。表面疏水性、硅氧烷网络和 GO 的阻隔作用延缓了腐蚀介质的渗透,提高了镁合金的耐蚀性。

5 结束语

理想的石墨烯复合涂层具有优异的物理屏障和阻隔性能,能够对金属基体起到良好的保护作用。而复合涂层没有自修复功能,一旦涂层受到机械损伤,很快就会失去保护作用,即涂层只起到被动保护作用。在保持和发挥石墨烯优异物理屏障和阻隔性能的基础上,如何赋予石墨烯复合涂层主动防护功能,大幅提升石墨烯复合涂层的长效防护性能,最终推动石墨烯复合防护涂层的工业化应用,是当前和未来石墨烯涂层的行业需求和发展方向。因此,石墨烯复合涂层在金属防腐蚀领域的未来研究主要有以下三个方向:(1)目前的工作主要集中在石墨烯复

合涂层的分散技术、工艺开发和性能评价等方面,没有完整的体系,石墨烯复合涂层的防护机理研究有待进一步深化;(2)目前研究过于关注复合材料与树脂的结合,忽略了树脂与金属基体界面结合的改善,导致石墨烯复合涂层的防腐蚀性能提高有限,今后研究侧重点要向树脂与金属基体界面结合转移;(3)石墨烯的分散如何影响石墨烯复合涂层的防护性能,仍需从机理层面进行深入研究和解释。

参考文献:

- [1] 刘思奇,肖明,王煦. 纳米 ZrO_2 改性水性环氧树脂的电化学性能研究[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 1-4, 24.
- LIU S Q, XIAO M, WANG X. Electrochemical performance of waterborne epoxy coating modified by nano ZrO_2 [J]. Materials Protection, 2021, 54(12): 1-4, 24.
- [2] SU Y, KRAVETS V G, WONG S L, et al. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4843.
- [3] 李泽珊. 基于二维层状结构材料的纳米复合物制备及其在腐蚀防护中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- LI Z S. Preparation of nano composites based on two-dimensional layered structure materials and its application in corrosion protection [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019.
- [4] 姚红蕊,尹旭,王娜,等. 二维纳米材料在金属防腐领域的应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(10): 31-39.
- YAO H R, YIN X, WANG N, et al. Progress in the application of two-dimensional nanomaterials in the field of metal anticorrosion [J]. Materials Reports, 2022, 36(10): 31-39.
- [5] 郑宇飞,朱琳,王景红,等. 石墨烯在防腐涂层中的应用研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(16): 1080-1083.
- ZHENG Y F, ZHU L, WANG J H, et al. Research progress on application of graphene in anticorrosive coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(16): 1080-1083.
- [6] HSIEH Y P, HOFMANN M, CHANG K W, et al. Complete corrosion inhibition through graphene defect passivation[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 443-448.
- [7] 张晓鹏. 氧化石墨烯的改性及其在水性聚氨酯涂层中应用性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- ZHANG X P. Study on the modification of graphene oxide and its application in waterborne polyurethane coatings[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2020.
- [8] KRISHNAMOORTHY K, JEYASUBRAMANIAN K, PREMANATHAN M, et al. Graphene oxide nanopaint[J]. Carbon, 2014, 72: 328-337.
- [9] 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.
- [10] 郑威. 石墨烯改性水性功能涂料的制备与性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2020.
- ZHENG W. Research on preparation and properties of graphene modified waterborne functional coatings [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [11] 朱青松. 改性氧化石墨烯基复合涂层的制备及防腐蚀性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- ZHU Q S. Study on the preparation and anticorrosion performance of modified graphene oxide based composite coating [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.
- [12] CUI M J, REN S M, QIU S H, et al. Non-covalent functionalized multi-wall carbon nanotubes filled epoxy composites: effect on corrosion protection and tribological performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 340: 74-85.
- [13] 李爽,张双红,杨波,等. 石墨烯在复合防腐涂层中的应用研究进展[J]. 中国塑料, 2018, 32(12): 1-9.
- LI S, ZHANG S H, YANG B, et al. Progress in applications of graphene for anticorrosion coatings [J]. China Plastics, 2018, 32(12): 1-9.
- [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 J, WANG J H, WEN S G, et al. Research progress in graphene for anticorrosive coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2017, 47(11): 69-76.
- [15] 柯强,陈松,刘松,等. 石墨烯片/聚吡咯复合材料的制备与防护性能[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 997-1001.
- KE Q, CHEN S, LIU S, et al. Preparation and protection properties of graphene sheets/polypyrrole composites [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(10): 997-1001.
- [16] SAI PAVAN A S, RAMANAN S R. A study on corrosion resistant graphene films on low alloy steel [J]. Applied Nanoscience, 2016, 6(8): 1175-1181.
- [17] ZHANG Y, ZHANG L Y, ZHOU C W. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(10): 2329-2339.
- [18] 陈宜保,马聆越. 石墨烯薄膜的微观结构和光电性能

- [J]. 实验技术与管理, 2016, 33(11): 49-53, 58.
- CHEN Y B, MA L Y. Microstructure and optoelectronic properties of monolayer and multilayer graphene films [J]. Experimental Technology and Management, 2016, 33(11): 49-53, 58.
- [19] CHEN S S, BROWN L, LEVENDORF M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1321-1327.
- [20] 肖齐洪. 石墨烯增强绿色达克罗涂层制备及防护机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- XIAO Q H. Study on preparation and protection mechanism of graphene reinforced green dacromet coating[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [21] 朱永胜. 含微纳米增强颗粒水性锌铝涂层的配制及耐蚀性研究[D]. 西安: 长安大学, 2020.
- ZHU Y S. Study on preparation and corrosion resistance of water-based Zn-Al coating containing micro-nano reinforced particles[D]. Xi'an: Changan University, 2020.
- [22] 石培培. 氧化石墨烯的功能化改性及其在防腐涂层中的应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- SHI P P. Functional modification of graphene oxide and its application in anticorrosive coatings [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018.
- [23] 宋志强, 张依然, 宋福如, 等. 石墨烯改性防腐涂料研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(19): 88-91.
- SONG Z Q, ZHANG Y R, SONG F R, et al. Research progress of graphene modified anticorrosive coatings [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(19): 88-91.
- [24] JIN M, HE W J, WANG C M, et al. Covalent modification of graphene oxide and applications in polystyrene composites [J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 146: 104437.
- [25] 樊小根, 吴思, 李惠霞, 等. 石墨烯及其衍生物的分散改性及其在防腐涂料中作用机制的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2383-2395.
- FAN X G, WU S, LI H X, et al. Research progress of dispersion modification and anticorrosion mechanism of graphene and its derivatives in coatings [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2383-2395.
- [26] 刘秋萍, 张凌燕, 邱杨率, 等. 石墨烯在防腐涂料中的应用进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 153-160.
- LIU Q P, ZHANG L Y, QIU Y S, et al. Application progress on graphene modified anti-corrosion coatings [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(3): 153-160.
- [27] 马英华, 崔显林, 白杨, 等. 石墨烯在防腐涂料中的分散研究进展[J]. 中国涂料, 2020, 35(10): 10-18.
- MA Y H, CUI X L, BAI Y, et al. Progress in research on dispersion of graphene in anticorrosive coatings [J]. China Coatings, 2020, 35(10): 10-18.
- [28] 王博涵. 硅烷改性石墨烯增强铝基复合材料制备与性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- WANG B H. Preparation and performance of graphene/Al composites by silane functionalized graphene [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [29] JAVIDPARVAR A A, NADERI R, RAMEZANZADEH B. Non-covalently surface modification of graphene oxide nanosheets and its role in the enhancement of the epoxy-based coatings physical properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 602: 125061.
- [30] PANDELE A M, ANDRONESCU C, VASILE E, et al. Non-covalent functionalization of GO for improved mechanical performances of pectin composite films [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 103: 188-195.
- [31] 劳丽. 改性石墨烯/微硅粉水性环氧树脂防腐涂料的制备及其性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
- LAO L. Preparation and properties of graphene/silica fume waterborne epoxy resin anticorrosion coating [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021.
- [32] PUNITH KUMAR M K, LAXMEESHA P M, RAY S, et al. Enhancement in the corrosion resistance of nanocrystalline aluminium coatings by incorporation of graphene oxide [J]. Applied Surface Science, 2020, 533: 147512.
- [33] KARIMI AZAR M M, SHOOSHTARI GUGTAPEH H, REZAEI M. Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5wt. % NaCl solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601: 125051.
- [34] 李勇, 赵亚茹, 李焕. 稀土改性氧化石墨烯的制备及表征[J]. 功能材料, 2017, 48(10): 10204-10209.
- LI Y, ZHAO Y R, LI H. Preparation and characterization of graphene oxide modified by rare earth [J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(10): 10204-10209.
- [35] 王莹, 李勇, 朱靖, 等. 氧化石墨烯表面稀土改性机理

- [J]. 材料工程, 2018, 46(5): 29-35.
WANG Y, LI Y, ZHU J, et al. Surface modification mechanism of graphene oxide by adding rare earths [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5): 29-35.
- [36] 付红丽, 赵继鹏, 方露, 等. 石墨烯在金属防护中的应用与展望[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 202-208.
FU H L, ZHAO J P, FANG L, et al. Application of graphene in corrosion protection of metals and its prospect[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 202-208.
- [37] 杨凝. 石墨烯基层状纳米材料改性水性涂层的制备及防腐性能研究[D]. 青岛: 中国科学院大学(中国科学院海洋研究所), 2019.
YANG N. Study of characteristics and anticorrosion mechanisms of the graphene-based layered nanomaterial modified waterborne coatings [D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [38] 王传洁. 石墨烯/聚苯胺纳米复合材料的制备及防腐性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
WANG C J. Preparation and anti-corrosion properties of graphene/polyaniline nanocomposites [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2020.
- [39] 马思晗. 改性氧化石墨烯/聚氨酯复合涂层的抗风沙冲刷性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2020.
MA S H. Study on wind and sand erosion resistance of modified graphene oxide/polyurethane coating[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Tehchnology, 2020.
- [40] 舒沙沙. 改性氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.
SHU S S. Study on preparation and properties of modified graphene oxide/waterborne polyurethane composite coating[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [41] 王雪珍, 卢光明, 周开河, 等. 石墨烯基二维材料改性防腐涂料研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(7): 309-317.
WANG X Z, LU G M, ZHOU K H, et al. Research progress of graphene based two-dimensional materials modified anticorrosive coatings[J]. Materials China, 2018, 37(7): 309-317.
- [42] 殷敏豪. 基于镁合金表面硅烷复合耐蚀膜的制备及性能研究[D]. 常州: 常州大学, 2021.
YIN M H. Study based on preparation and properties of silane composite corrosion resistant films on magnesium alloy surface[D]. Changzhou: Changzhou University, 2021.

Research Progress of New Graphene Composites in the Field of Metal Corrosion Protection

LI Hongling, YUAN Pingfang, XIE Yanxin, LIU Zhenfeng, CHU Liangliang
(Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: The corrosion prevention principle of graphene composite materials was introduced, and the research status and existing problems of graphene and graphene oxide protective films in the field of metal corrosion prevention at home and abroad were summarized. A brief introduction was given to the preparation process and effectiveness of modified graphene composite coatings. The application of modified graphene composites in metal protection was reviewed from four aspects: inorganic nano oxide/graphene composites, polyaniline/graphene composites, polyurethane/graphene composites, and silane/graphene composites. The main problems of graphene composites in China were pointed out, and the research direction of graphene composites in the field of metal corrosion protection was discussed.

Key words: graphene composite; graphene film; modified graphene composite; anticorrosive; research progress