

# 无机纳米粒子改性石墨烯基复合涂层的研究现状

赵书华<sup>1,2</sup>, 段云飞<sup>2</sup>, 崔佳伟<sup>2,3</sup>, 王树立<sup>4</sup>, 饶永超<sup>1,2</sup>, 李家波<sup>2</sup>, 卢小蝶<sup>2</sup>

(1. 常州大学江苏省油气储运技术重点实验室, 常州 213016; 2. 常州大学石油工程学院, 常州 213016;  
3. 山东省利华益集团股份有限公司, 东营 257000; 4. 泉州职业技术大学能源学院, 泉州 362268)

**摘要:** 基于不同无机纳米粒子改性石墨烯的改性方法, 综述了无机纳米粒子改性石墨烯基复合涂层的研究进展, 探讨了无机纳米粒子改性石墨烯的机理, 论述了改性复合涂层的合成方法。最后对无机纳米粒子改性石墨烯基复合防腐涂层的发展前景进行了展望。

**关键词:** 石墨烯; 纳米粒子; 复合涂层; 防腐蚀

**中图分类号:** TG174      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-748X(2022)11-0088-07

## Research Status of Inorganic Nano-Particle Modified Graphene Based Composite Coatings

ZHAO Shuhua<sup>1,2</sup>, DUAN Yunfei<sup>2</sup>, CUI Jiawei<sup>2,3</sup>, WANG Shuli<sup>4</sup>, RAO Yongchao<sup>1,2</sup>,  
LI Jiabo<sup>2</sup>, LU Xiaodie<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 3. Shandong Lihui Group Co., Ltd., Dongying 257000, China; 4. School of Energy, Quanzhou Vocational and Technical University, Quanzhou 362268, China)

**Abstract:** The research progress of inorganic nano-particle modified graphene based composite coatings is reviewed based on modification methods of graphene modified by different inorganic nano-particles. The mechanisms of graphene modified by inorganic nano-particles are discussed, and the synthesis methods of modified composite coating are introduced. Finally, the development prospects of inorganic nano-particle modified graphene composite anticorrosion coating is proposed.

**Key words:** graphene; nano-particle; composite coating; corrosion protection

环氧树脂(EP)含有大量的环氧基团, 交联密度过高, 固化后得到的涂层质地较脆, 韧性较差, 耐腐蚀性能较弱。石墨烯及其衍生物具有良好的疏水性、耐化学性、稳定性和高强度等优点, 近年来作为优良的防腐蚀涂料添加剂而受到广泛关注<sup>[1]</sup>。在环氧树脂中添加少量的石墨烯及其衍生物, 通过石墨烯和环氧树脂的化学官能团交联反应, 不仅可以增强环氧树脂涂料在基体上的附着力, 还可以有效抵御外界腐蚀性物质透过涂层, 改善环氧树脂的耐腐蚀性能。但是石墨烯及其衍生物具有极大的比表面

积, 容易发生团聚, 在环氧树脂中分散性较差, 与基体的结合力仍较弱。通过将纳米粒子负载在石墨烯及其衍生物表面对石墨烯进行改性, 可以有效减少石墨烯及其衍生物的团聚问题, 改性后石墨烯及其衍生物与环氧树脂的复合涂料兼具石墨烯及其衍生物和纳米粒子两者优点。

本工作综述了 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等多种无机纳米粒子改性石墨烯基复合涂层的研究进展, 主要从涂层的耐腐蚀性能、纳米粒子对石墨烯的改性机理、涂层合成方法等方面进行了介绍。在改性石墨烯的过程中不同纳米粒子和石墨烯起到协同作用, 共同提高涂层的耐磨、耐蚀性能, 在环氧树脂中添加纳米粒子改性石墨烯得到的复合涂层具有自愈功能, 也是未来研究发展的趋势。

### 1 石墨烯及其衍生物的性质及改性

石墨烯(G)是一种新型的二维碳纳米材料, 通

**收稿日期:** 2020-11-05

**基金项目:** 国家自然科学基金(51176015); 江苏省重点实验室开放基金(312035); 常州市科技计划(CE20160069); 常州市应用基础研究(CJ20200085)

**通信作者:** 王树立(1957—), 博士, 教授, 从事油气储运与管道防腐蚀技术研究, 13813698610, wsl@cczu.edu.cn

过碳原子  $sp^2$  轨道杂化形成,为单原子结构的平面晶体,具有优良的力学、电学、热学、光学特性,被广泛应用于机械、电子、通讯、涂料等工业中<sup>[2]</sup>。石墨烯的化学性质非常稳定,在其表面引入羟基和羰基等活性官能团可以为石墨烯改性提供活性位点。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的重要衍生物,可通过石墨粉化学氧化后剥离得到。它具有与石墨烯类似的片层状结构,并且表面含有丰富的羧基、羟基和环氧基等含氧官能团<sup>[3]</sup>。环氧基和羟基一般位于氧化石墨烯片层的表面,而羰基和羧基位于氧化石墨烯片层的边缘位置。这些极性含氧官能团使氧化石墨烯具有很好的亲水性,而且对氧化石墨烯进行改性或功能化更加容易,提高了氧化石墨烯在溶剂和环氧聚合物中的分散性和相容性。氧化石墨烯的性质比石墨烯更加活泼,在水中具有良好的分散性,并且其表面较易被改性,比传统的玻璃鳞片、云母鳞片对水分子的隔离效果更好。还原氧化石墨烯(rGO)是氧化石墨烯通过热还原或者加入化学试剂还原得到的产物。在还原过程中,氧化石墨烯表面的官能团不能全部被还原,残留的含氧基团使碳原子  $sp_2$  杂化轨道状态不能够完全恢复,还原氧化石墨烯存在一定的结构缺陷,导致其部分导电导热性能丧失,一定程度上影响了其发展和应用。有研究者用氯化亚砷<sup>[4]</sup> ( $SOCl_2$ )对石墨烯表面的羧基进行活化,然后加入酒精或胺类物质合成酯或酰胺<sup>[5]</sup>,从而合成复合材料。

石墨烯及其衍生物极高的纵横比<sup>[6]</sup>能提高环氧聚合物的耐腐蚀性能和对气体的屏障性能<sup>[7]</sup>,在环氧树脂中添加石墨烯及其衍生物可以增强环氧树脂的热性能、力学性能和耐磨性能<sup>[8]</sup>。石墨烯/环氧树脂复合涂层能够为金属基体提供长期的腐蚀防护<sup>[9-10]</sup>,当复合涂层中石墨烯及其衍生物含量过多时,石墨烯及其衍生物会在环氧树脂中发生团聚,导致复合涂层缺陷处发生微电偶腐蚀<sup>[11]</sup>。用纳米粒子改性石墨烯及其衍生物可以增加石墨烯及其衍生物的层间间距,有效防止石墨烯及其衍生物的团聚,使得石墨烯及其衍生物均匀分散到环氧树脂中,延长腐蚀介质对基体的侵蚀路径,增强复合涂层的耐腐蚀性能。

## 2 纳米粒子改性石墨烯基复合涂层

无机纳米粒子由于自身的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应<sup>[12]</sup>,与聚合物基

体产生强烈的物理或化学作用,提高与聚合物基体的界面黏结强度<sup>[13]</sup>。纳米粒子改性石墨烯可以使石墨烯层间间距增大,对石墨烯起到很好的分层效果,而且在改善环氧树脂复合涂层摩擦性能方面效果显著。

石墨烯和氧化石墨烯的二维结构为纳米粒子提供了活性附着位点,纳米粒子可以附着在石墨烯片层上,形成纳米复合物,解决了石墨烯和纳米粒子的团聚问题,纳米粒子与石墨烯之间还存在的协同作用<sup>[14]</sup>,可提高复合涂层的耐腐蚀性能和韧性、耐磨性能等。环氧树脂是常用防腐蚀涂料的重要组成部分。树脂固化过程中溶剂蒸发产生了大量的微孔,氧气、水等物质可以通过微孔渗透,腐蚀基体,而纳米粒子可以填充微孔并且包覆石墨烯,从而对微孔进行封堵,提高复合涂层的耐腐蚀性能<sup>[15]</sup>。用  $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $ZnO$  等无机纳米粒子改性石墨烯及其衍生物表面,不仅可以改善石墨烯及其衍生物自身易团聚的问题,使纳米复合材料能够均匀分散在环氧树脂中,还能发挥纳米粒子耐磨、耐蚀、韧性大、硬度大等优点,提高复合涂层的耐磨、耐腐蚀性能<sup>[16-17]</sup>。

### 2.1 纳米 $SiO_2$ 改性石墨烯基复合涂层

纳米  $SiO_2$  粒子的粒径虽然只有几十纳米,但其比表面积高达  $640\text{ m}^2/\text{g}$ ,且硬度高、稳定性好,具有良好的化学惰性和热稳定性。有机硅化合物或聚合物中的羟基和氨基等多种反应基团,可以与环氧树脂中的环氧基、羟基等官能团反应,从而稳定地将  $Si-O$  键引入到改性环氧共聚物结构中。这不仅可消除环氧树脂的部分内应力,还提高了其耐化学性和抗冲击性等性能<sup>[18]</sup>。纳米  $SiO_2$  粒子能显著改善基体的微观结构,与基体形成了  $Si-O-Fe$  共价键,有效提高涂层与基体的黏结性能,广泛应用于塑料、橡胶、建筑、涂料等领域<sup>[19]</sup>。在环氧树脂中添加纳米  $SiO_2$  粒子可改善环氧树脂基体的致密性,大幅提高其韧性、防水性及耐磨性,在涂料等领域得到越来越广泛的应用<sup>[20]</sup>。由于石墨烯表面存在羟基等官能团,具有强烈的吸水性,极易发生团聚,现有的技术难以实现纳米原生粒子在有机聚合物中的润湿和均匀分散,导致其与聚合物基体之间界面黏结力较弱,荷载传递效率较低,严重限制了其在复合材料应用领域的使用。将纳米  $SiO_2$  粒子均匀地分布在石墨烯薄片上,不仅可以使石墨烯均匀分散在环氧树脂中,还能将石墨烯功能化,提高复合涂层的伸长

率、耐磨性、抗老化等性能。

SUN 等<sup>[21]</sup>将石墨烯和纳米  $\text{SiO}_2$  粒子复合材料添加到环氧树脂中,增加了涂层基体中氧气和水扩散路径的弯曲度,极大提高了复合涂层的耐腐蚀性能。纳米  $\text{SiO}_2$  粒子具有优良的绝缘性、抗侵蚀能力及介电性能,可阻隔石墨烯和金属基体的直接接触,有效地切断了石墨烯-金属微电偶腐蚀的电子通路,进而抑制石墨烯和金属基体接触形成微电偶腐蚀。MA 等<sup>[22]</sup>用纳米  $\text{SiO}_2$  粒子改性氧化石墨烯薄

片制备了氧化石墨烯纳米杂化体, $\text{SiO}_2$  和氧化石墨烯的质量比为 1 : 5。他们采用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)包覆  $\text{SiO}_2$ ,并与 3-缩水甘油醚-丙基三甲氧基硅烷(GPTS)改性的氧化石墨烯形成杂化环氧复合材料,如图 1 所示。将杂化体分散到环氧树脂中,既能实现杂化体在聚合物中均匀分散,又能提高杂化体和环氧树脂的相容性,填充了环氧树脂固化过程中产生的微孔,使电解液难以渗透,增强了环氧涂层的耐腐蚀性能。

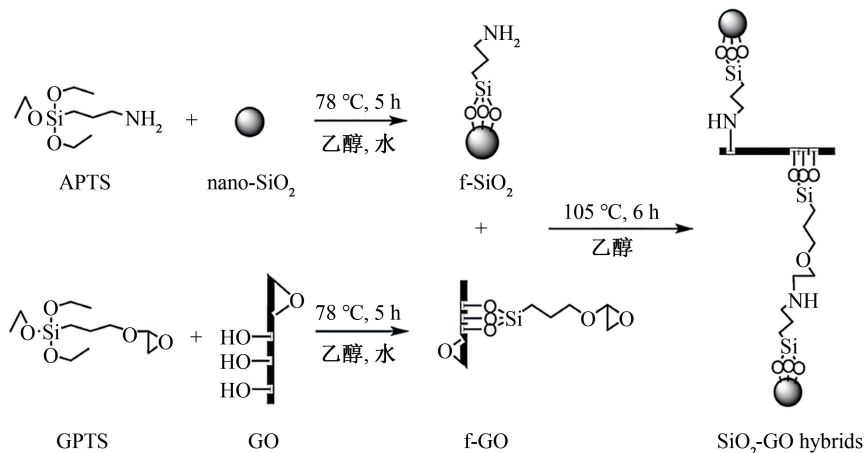


图 1  $\text{SiO}_2$ -GO 杂化合成的原理图<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Schematic of the fabrication of  $\text{SiO}_2$ -GO hybrids<sup>[22]</sup>

杨凝<sup>[23]</sup>创新性地将纤维状聚苯胺(PANI)和球状纳米  $\text{SiO}_2$  与片状 GO 进行复合,然后将  $\text{SiO}_2$ -PANI-GO 纳米复合填料添加至水性醇酸树脂涂层中,并对改性涂层的耐腐蚀性能进行了研究。结果表明,PANI 不仅可以增强填料与树脂的相容性,还能增强树脂与金属基体的黏附性,纤维状 PANI 和球状纳米  $\text{SiO}_2$  粒子复合还可以增强片状 GO 的阻隔能力,利用复合而成的  $\text{SiO}_2$ -PANI-GO 三维立体结构带来的多方位屏障效应可延长腐蚀介质侵蚀基体的路径,有效提高涂层的耐腐蚀性能。张美玲<sup>[24]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了一种高性能二氧化硅包覆片状氧化石墨烯( $\text{SiO}_2$ -GO),当片状  $\text{SiO}_2$ -GO 作为填料均匀分散在环氧树脂中时,能有效地减少涂层表面的孔洞数。结果表明,添加 GO 和  $\text{SiO}_2$ -GO 的涂层,其力学性能都有大幅提高,其中添加 0.5% (质量分数)  $\text{SiO}_2$ -GO 涂层的力学性能最好,附着力从 1.55 MPa 提高到 2.11 MPa,涂层的保护效率由 67.01% 提高到 99.58%。由于正硅酸乙酯(TEOS)水解生成的 Si-O 基团与环氧树脂形成稳定的化学键,极大地提高了涂层与钢基体之间的黏结强度,因此涂层的耐腐蚀性能得到提高。

综上,纳米  $\text{SiO}_2$  的抗紫外性能能提高复合涂层的抗老化性能、强度和耐化学性能,其球形结构能够提高复合涂层对表面的荷载传递。纳米  $\text{SiO}_2$  粒子改性石墨烯及其衍生物,能增加石墨烯及其衍生物片层的层间间距,极大改善石墨烯及其衍生物以及纳米粒子团聚的问题,利用纳米  $\text{SiO}_2$  粒子与石墨烯及其衍生物的协同作用,可提高复合涂层的耐磨性和耐蚀性等性能。纳米  $\text{SiO}_2$  包覆在石墨烯及其衍生物薄片上,形成许多曲折的薄片,阻隔腐蚀介质与基体接触,从而缓解了腐蚀介质对基体的侵蚀。纳米  $\text{SiO}_2$  粒子还可以和石墨烯及其衍生物以及环氧树脂复合形成三维立体结构,有效增强涂层的耐磨、韧性、耐腐蚀等性能,对金属基体起到有效保护。

## 2.2 纳米 $\text{TiO}_2$ 改性石墨烯基复合涂层

添加纳米  $\text{TiO}_2$  粒子后,涂层具有杀菌、防污、自洁的功能,而纳米  $\text{TiO}_2$  的透明性和紫外吸收能力可以提高涂层的抗老化能力,延长涂层的使用寿命。另外,在光照条件下,纳米  $\text{TiO}_2$  的催化作用可以对涂层表面的油污等进行催化分解,使表面污垢更容易去除。纳米  $\text{TiO}_2$  以其优异的化学稳定性、热稳定性、无毒性等性能,在改性石墨烯方面取得了



广泛的应用,在防腐涂层方面具有很好的发展前景,纳米  $\text{TiO}_2$  改性石墨烯基环氧树脂防腐涂层也是研究的重点。纳米  $\text{TiO}_2$  改性 GO 薄片后,使 GO 薄片由紧密堆叠状态变成松散状态,对微孔具有较好的封堵作用,有效阻隔腐蚀介质与金属基体接触,起到很好的防腐效果<sup>[25]</sup>。

YU 等<sup>[26]</sup>将硅烷偶联剂(APTES)用于纳米  $\text{TiO}_2$  粒子改性氧化石墨烯,得到了含  $\text{TiO}_2$ -GO 的防腐环氧树脂复合涂层。 $\text{TiO}_2$ -GO 纳米复合材料在提高环氧涂层的耐腐蚀方面具有明显优势。经  $\text{TiO}_2$  粒子改性后,氧化石墨烯薄片呈松散状态,剥离程度提高,能均匀分散在环氧树脂中,阻止了其在环氧树脂中的聚集现象。因此, $\text{TiO}_2$ -GO 纳米复合材料的优势在于其具有剥离性、分散性,当  $\text{TiO}_2$ -GO 添加量在 2%(质量分数)时,涂层的耐腐蚀性能最佳。

### 2.3 纳米 $\text{ZrO}_2$ 改性石墨烯基复合涂层

$\text{ZrO}_2$  具有良好的热化学稳定性、高温导电性和高温强度和韧性,同时在力学、热学、电学、光学等方面也具有良好性能。纳米  $\text{ZrO}_2$  的化学性质十分稳定,将纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子加入到锌铝涂层中,可以提高锌铝涂层的电子导电效率,增大锌铝涂层中锌铝的利用率,延长了涂层的使用寿命。氧化石墨烯具有优良的比表面积和层状结构,为纳米  $\text{ZrO}_2$  提供附着位点,可有效提高纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子在环氧树脂中的分散性。利用不同纳米粒子间的协同作用可提高涂层的防腐性能。

LIU 等<sup>[27]</sup>为了提高锌铝涂层的耐蚀性和硬度,在锌铝涂层中加入纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子,采用  $\gamma$ -(2,3-环氧丙烷)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)对纳米膜进行表面改性,使纳米级片状锌粉和铝粉像“鱼鳞”一样堆积在一起,形成“迷宫效应”,阻隔腐蚀介质侵蚀金属基体。而在传统的高含量锌铝涂层的固化过程中,涂层表面会产生微孔和缝隙,这些微孔和缝隙会降低涂层的耐蚀性,纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子可以有效填充这些微孔,阻隔腐蚀介质渗透到基体。纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子比其他纳米颗粒有更高的硬度,加入到涂层中可以明显提高涂层的硬度。同时,纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子具有优异的化学稳定性和不溶于水的特性,可显著增强涂层的稳定性能。

赵书华等<sup>[28]</sup>在环氧富锌涂层中加入石墨烯,研究了涂层的综合性能。结果表明,当石墨烯添加量为 1.0%(质量分数)时,涂层的自腐蚀电位最高,自

腐蚀电流密度最小,防腐效果最好。石墨烯的添加大大减少了锌的用量,在环氧富锌涂料中添加纳米粒子,不仅增强了涂层的导电性,还能提高锌或者铝的利用率,从而延长涂层的使用寿命<sup>[29]</sup>。通过纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子改性石墨烯可明显提高复合涂层的导电性,增强涂层的韧性,提高涂层的防腐性能。

目前对于纳米  $\text{ZrO}_2$  的研究还比较少,将纳米  $\text{ZrO}_2$  加入环氧树脂涂层中,不仅有防腐、抗菌的作用,还能提高涂层的耐磨、耐高温等性能。纳米  $\text{ZrO}_2$  具有比其他纳米粒子更高的硬度,因此在纳米粒子改性复合防腐涂层方面具有很好的应用前景。另外,纳米  $\text{ZrO}_2$  与其他材料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ )复合还可以极大提高复合材料的功能性,如断裂韧性、抗弯强度等,这对于利用多种不同特性的无机纳米材料复合改性环氧树脂涂层提供了新思路。

### 2.4 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 改性石墨烯基复合涂层

与普通  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子具有超顺磁性、小尺寸效应、量子隧道效应<sup>[30]</sup>等特性。由于磁性纳米粒子之间的范德华力以及磁力的作用,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子极易发生团聚,使比表面积降低,复合粒子的反应活性减弱。利用有机物对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子进行表面改性,可提高其在涂层中的发散性,减少团聚。其改性原理是利用高分子有机物中的官能团与纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子表面发生吸附或化学反应,使其表面有机化,形成局部包覆层,从而达到表面改性的目的,这是目前纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子表面改性的主要方法。

通过添加高分子有机物或表面活性剂对纳米粒子表面进行改性,可以获得稳定分散的磁性纳米粒子,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的核壳结构具有很好的力学传递性能,在一定程度上可以提高涂层的荷载传递效率,增强涂层的韧性。张慧勇等<sup>[31]</sup>通过共沉淀法、还原沉淀法和水热法制备了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子,然后对其进行表面改性。然后,采用溶胶-凝胶法以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为种子,在醇和水的混合体系中,碱性条件下催化水解正硅酸乙酯,生成物包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面形成小粒径核壳结构的二氧化硅磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合微球。

ZHAN 等<sup>[32]</sup>利用氧化石墨烯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  杂化物( $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4@\text{poly}(\text{DA}+\text{KH550})$ )的仿生特性,提高环氧涂层的防腐性能。该方法是利用多巴胺(DA)和二次功能单体(KH550)之间的自聚反应,通过水热法对获得的  $\text{GO/Fe}_3\text{O}_4$  杂化物进行改性,

得到仿生表面功能化复合物。包覆纳米颗粒可以有效阻止纳米粒子的团聚,使其分散得更均匀,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 rGO 不仅能够提高涂层的导电率,还能明显提高其耐腐蚀性能。单一的环氧涂层内部有许多微孔通道,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  很容易渗透通过这些通道,添加石墨烯能阻断  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  的渗透通道,有效地阻止腐蚀介质的渗透,进而提升复合涂层的耐腐蚀性能。通过石墨烯的仿生功能化,在石墨烯表面引入了丰富的氨基,使  $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合材料在环氧树脂中能均匀分散,增强纳米粒子与环氧树脂之间的界面附着力。电化学阻抗谱(EIS)测试表明,在环氧树脂中加入 0.5%(质量分数)功能化的  $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合材料后,其耐腐蚀性能明显高于单一环氧涂层和其他复合涂层。添加 0.5%(质量分数)  $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纳米复合环氧涂层的显微硬度比单一环氧涂层的硬度提高了 71.8%。

由于受到内部磁场的作用,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子自身也会产生团聚,由于其表面能较大,容易受到外界腐蚀因子的侵蚀。包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子核壳结构的复合材料,可以减少磁性颗粒的团聚,充分发挥其耐腐蚀性能。另外,由于多巴胺自身具有极其强大的黏附力,不仅可以增强涂层对基体的黏附性能,还能为纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子提供更多的附着点位,使纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀分散在环氧树脂当中,制备出性能优异的防腐蚀涂层。

## 2.5 其他纳米粒子改性石墨烯基复合涂层

SHAHRAFI 等<sup>[33]</sup>将纳米粒子制成包裹了缓蚀剂的微型胶囊,当涂层受到破坏时,缓蚀剂会被释放出来,从而使涂层具有优异的自愈合功能,显著提高涂层的使用寿命和耐腐蚀性能。杜鹏等<sup>[34]</sup>将缓蚀剂苯并三氮唑填充于介孔二氧化硅/氧化石墨烯纳米片中,制备了具有缓蚀能力的功能性复合涂层。将纳米复合材料添加到环氧树脂中构建双层结构的智能响应涂层,不仅使涂层的使用寿命有效延长,而且这种涂层结合了纳米粒子的优点,具有更好的耐腐蚀性能、更加绿色环保,这也是纳米粒子在防腐蚀应用方面的一个重要研究方向。

许多合成缓蚀剂对人体健康和生态环境有害。氧化铈( $\text{CeO}_2$ )可作为低碳钢在盐水中腐蚀的阴极缓蚀剂,是更安全的铬酸盐替代品。RAMEZANZADEH 等<sup>[35]</sup>先将聚苯胺(PANI)纳米纤维-纳米  $\text{CeO}_2$  接枝到氧化石墨烯薄片上形成杂化纳米粒子  $\text{GO-PANICeO}_2$ ,再将  $\text{GO-PANICeO}_2$  加入环氧树

脂基体中制备复合涂层。结果表明:  $\text{GO-PANICeO}_2$  杂化纳米粒子的加入能显著提高涂层的耐腐蚀性能。

氧化石墨烯(GO)和纳米氧化锌( $\text{ZnO}$ )在环氧树脂中容易出现团聚现象,左银泽等<sup>[36]</sup>采用  $\text{ZnO}$  负载 GO 与环氧树脂制备了纳米复合材料,在不改变 GO 片层结构的条件下,改善 GO 的团聚问题,同时降低 GO 的亲水性。结果表明:纳米  $\text{ZnO}$  负载  $\text{GO}/$ 环氧复合材料的力学性能和热稳定性明显提高,当  $\text{ZnO}$  负载 GO 的加入量为 0.25%(质量分数)时,复合材料综合性能最佳,拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和抗冲击强度分别比纯环氧树脂提高了 99.87%, 12.09%, 98.35% 和 151.48%,吸水率比纯环氧树脂降低了 81.48%。将纳米  $\text{ZnO}$  粒子负载在石墨烯薄片上,使石墨烯能均匀分散在环氧树脂中,其小尺寸效应增加了网络交联效应,可显著提升涂层的韧性和耐磨性。当涂层受到破坏时,纳米  $\text{ZnO}$  可以与腐蚀介质反应,生成的锌盐覆盖在涂层破坏处,阻止腐蚀介质继续腐蚀金属基体。SHEN 等<sup>[37]</sup>制备的石墨烯改性环氧富锌涂层(G-ZRCs)对基体起到了良好的防护作用,石墨烯的存在增强了锌颗粒与金属基体之间的连通性,锌颗粒与  $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  反应形成的  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  等腐蚀产物可以封住涂层中的孔隙,对腐蚀介质起到阻隔作用。

WU 等<sup>[38]</sup>采用偶联剂处理和超声波振动将纳米粒子  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg-Al}$  在环氧树脂涂料中分散,使涂层的导热、耐磨、耐蚀性均得到一定的提高。SHARIFI 等<sup>[39]</sup>研究发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒能显著提高环氧/聚酰胺涂层的耐腐蚀性能和耐水渗透性。

## 3 结束语

纳米粒子改性石墨烯基复合涂层是近年来的研究热点。功能化的石墨烯和氧化石墨烯经过纳米粒子的改性,可明显改善其在环氧树脂中分散性,避免纳米粒子和石墨烯发生团聚,提高了石墨烯和聚合物基体间的界面黏结强度,使石墨烯和纳米粒子可充分发挥其阻隔、耐磨、耐蚀等性能,提高涂层的耐腐蚀性能。不同改性方法各有优点,可以根据实际需要选择不同的纳米粒子进行改性,使复合涂层具有更优良的性能。此外,关于石墨烯和氧化石墨烯的分散性,以及纳米粒子与涂料的相容性问题仍需进一步探究。寻找简单高效的改性材料和改性方法

将是以后很长时间内管道防腐蚀领域研究的重点和热点。

#### 参考文献:

- [1] 蒋兴家,崔新安. 石墨烯在防腐蚀领域的应用研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护,2019,36(5):1-4,19.
- [2] CHAUHAN D S, QURAISHI M A, ANSARI K R, et al. Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: present status and future scenario[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105741.
- [3] 赵书华,黄从明,王树立,等. 氧化石墨烯/环氧复合涂层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2018,30(5): 552-556.
- [4] RAMASAMY M S, MAHAPATRA S S, CHO J W. Functionalization of graphene with self-doped conducting polypyrrole by click coupling [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 455: 63-70.
- [5] 吕生华,雷颖,刘雷鹏,等. 通过点击化学对氧化石墨烯进行改性的研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(2): 147-159, 171.
- [6] CHANG K C, JI W F, LAI M C, et al. Correction: Synergistic effects of hydrophobicity and gas barrier properties on the anticorrosion property of PMMA nanocomposite coatings embedded with graphene nanosheets[J]. Polym Chem, 2014, 5(23): 6865.
- [7] CHANG C H, HUANG T C, PENG C W, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites [J]. Carbon, 2012, 50 (14): 5044-5051.
- [8] KUILLA T, BHADRA S, YAO D H, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [9] SUN W, WANG L D, WU T T, et al. Synthesis of low-electrical-conductivity graphene/pernigraniline composites and their application in corrosion protection [J]. Carbon, 2014, 79: 605-614.
- [10] SUN W, WANG L D, WU T T, et al. Inhibiting the corrosion-promotion activity of graphene[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(7): 2367-2373.
- [11] HUANG Y C, LO T Y, CHAO C G, et al. Anti-corrosion characteristics of polyimide/h-boron nitride composite films with different polymer configurations [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 260: 113-117.
- [12] 李子峡. 偶联剂与无机纳米粒子之间的相互作用[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2007, 12(5): 61-63.
- [13] SHAO L, QUAN S, LIU Y, et al. A novel "gel-Sol" strategy to synthesize TiO<sub>2</sub> nanorod combining reduced graphene oxide composites[J]. Materials Letters, 2013, 107: 307-310.
- [14] 王英楠. 改性纳米填料/双酚 A 型环氧树脂涂层的制备及防腐蚀性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [15] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A. Investigating the effect of SiO<sub>2</sub>-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 282-294.
- [16] 吕鑫,王维,房冉冉,等. 改性氧化石墨烯复合涂料的制备及其性能分析[J]. 山东化工, 2020, 49(4): 63-64.
- [17] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, AHMADI A, et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide [J]. Corrosion Science, 2016, 103: 283-304.
- [18] 巴森,张占平,齐育红. 有机硅防污涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 1-8.
- [19] KNOPP D, TANG D P, NIESSNER R. Review: Bio-analytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 647(1): 14-30.
- [20] SIENGCHIN S. Impact, thermal and mechanical properties of high density polyethylene/flax/SiO<sub>2</sub> composites: effect of flax reinforcing structures [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(14): 959-966.
- [21] SUN W, WANG L D, WU T T, et al. Inhibited corrosion-promotion activity of graphene encapsulated in nanosized silicon oxide [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(32): 16843-16848.
- [22] MA Y, DI H H, YU Z X, et al. Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research[J]. Applied Surface Science, 2016, 360: 936-945.
- [23] 杨凝. 石墨烯基层状纳米材料改性水性涂层的制备及防腐蚀性能研究[D]. 青岛: 中国科学院大学(中国科学院海洋研究所), 2019.
- [24] 张美玲. 二氧化硅包覆氧化石墨烯/环氧复合涂层防腐性能的研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- [25] ZAMAN I, PHAN T T, KUAN H C, et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength[J]. Polymer, 2011, 52(7): 1603-1611.
- [26] YU Z X, DI H H, MA Y, et al. Preparation of gra-

- phene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 471-478.
- [27] LIU S L, ZHU Y S, ZHENG X P, et al. Graphene oxide modified by zirconium dioxide to enhance the corrosion resistance of zinc/aluminum coatings[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 108: 107868.
- [28] 赵书华, 陈宏, 王树立, 等. 石墨烯对硅酸盐富锌防腐涂层性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(12): 930-935, 940.
- [29] PUNITH KUMAR M K, RAY S, SRIVASTAVA C. Effect of graphene addition on composition, morphology and corrosion behavior of ZnNiFe-graphene composite coatings[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 107: 107904.
- [30] 丁明洁, 肖雅丽. 纳米四氧化三铁及其复合材料的性能研究进展[J]. 广东化工, 2017, 44(16): 129-131.
- [31] 张慧勇.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  核壳结构复合纳米粒子的制备研究[J]. 广州化工, 2016, 44(7): 52-54.
- [32] ZHAN Y Q, ZHANG J M, WAN X Y, et al. Epoxy composites coating with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  decorated graphene oxide; modified bio-inspired surface chemistry, synergistic effect and improved anti-corrosion performance [J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 756-767.
- [33] IZADI M, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. Active corrosion protection performance of an epoxy coating applied on the mild steel modified with an eco-friendly sol-gel film impregnated with green corrosion inhibitor loaded nanocontainers [J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 491-505.
- [34] 杜鹏. 二维材料/自修复有机涂层的制备及其防腐性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [35] RAMEZANZADEH B, BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH M. Polyaniline-cerium oxide ( $\text{PANI-CeO}_2$ ) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel[J]. Corrosion Science, 2018, 137: 111-126.
- [36] 左银泽, 陈亮, 朱斌, 等. 纳米氧化锌负载氧化石墨烯/环氧树脂复合材料性能研究[J]. 材料工程, 2018, 46(5): 22-28.
- [37] SHEN L, LI Y, ZHAO W J, et al. Corrosion protection of graphene-modified zinc-rich epoxy coatings in dilute NaCl solution[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(1): 180-190.
- [38] WU H S, ZHANG L Y, ZHANG Y C, et al. Corrosion behavior of Mg-Al LDH film in situ assembled with graphene on Mg alloy pre-sprayed Al layer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155107.
- [39] GOLRU S S, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Studying the influence of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050 [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(9): 1391-1399.

(上接第 73 页)

- [19] 龚利红, 李著信, 刘书俊. 管道金属磁记忆检测缺陷的判别分析模型[J]. 化工自动化及仪表, 2012, 39(3): 313-315.
- [20] 刘书俊, 蒋明, 张伟明, 等. 基于 BP 神经网络的油气管道缺陷磁记忆检测[J]. 无损检测, 2015, 37(7): 25-28.
- [21] 刘书俊, 李著信, 苏毅, 等. 基于小波包能量谱的管道缺陷磁记忆检测信号特征研究[J]. 后勤工程学院学报, 2012, 28(4): 74-78, 90.

(上接第 77 页)

- [11] 孙建桃, 曹国飞, 韩昌柴, 等. 高压直流输电系统接地极对西气东输管道的影响[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(8): 631-636.
- [12] 李振军. 高压/特高压直流输电系统对埋地钢质管道干扰的现场测试与分析[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(2): 142-146, 150.
- [13] 程明, 张平. 鱼龙岭接地极入地电流对西气东输二线埋地钢质管道的影响分析[J]. 天然气与石油, 2010, 28(5): 22-26, 82.
- [14] 张良, 何沫, 张凌帆. 800 kV 特高压直流入地电流对埋地钢管道的影响[J]. 天然气工业, 2019, 39(12): 134-138.
- [15] 谭春波, 许翌, 许明忠, 等. 接地极单极大地回路电流运行对天然气管道的影响[J]. 油气储运, 2018, 37(6): 670-675.