

# 耐腐蚀氧化石墨烯复合涂层的研究进展

姜逢维<sup>1,2</sup>, 吴英豪<sup>1</sup>, 刘刚<sup>1</sup>, 赵文杰<sup>1</sup>

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 腐蚀问题会影响金属材料的安全性和耐久性, 是造成工程装备和设施失效及破坏的主要原因, 严重损害了经济发展和人身安全。涂层是最有效和经济的防腐措施, 随着对涂层性能的要求越来越高, 复合涂层材料受到科研工作者的广泛关注。石墨烯具有高导电率、高硬度和优异的阻隔性等性能, 但同时具有疏水性和易团聚的特点。氧化石墨烯的结构与石墨烯相似, 高长径比能够提供有效的阻隔性能, 表面丰富的含氧基团为化学改性提供了反应位点, 从而实现在基体中均匀分散的目的, 是一种可用于增强涂层防腐能力的理想碳材料。首先介绍了氧化石墨烯的制备和化学改性方法, 并且对比了不同化学改性方法的优缺点以及作用机制。然后分类阐述了氧化石墨烯复合防腐涂层的研究现状, 探讨了氧化石墨烯含量、分散性和制备条件等因素对复合涂层的影响。最后从不同方面(制备工艺、分散技术、防腐机制和工程应用)分析了氧化石墨烯涂层存在的主要问题, 并展望了氧化石墨烯涂层的发展方向。

**关键词:** 氧化石墨烯; 制备方法; 化学改性; 电化学沉积; 防腐性能; 复合涂层

**中图分类号:** TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0126-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.018

## Research Progress of Anti-corrosive Graphene Oxide Composite Coatings

JIANG Feng-wei<sup>1,2</sup>, WU Ying-hao<sup>1</sup>, LIU Gang<sup>1</sup>, ZHAO Wen-jie<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China;  
2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** Corrosion problem can affect safety and durability of metal materials, hence it is the main cause of failure and destruction of engineering equipment and facilities, which has seriously damaged economic development and personal safety. The use of coatings is the most effective and cost-optimal way to prevent corrosion. As ever higher demands are made for coatings, composite coatings have aroused general concern of science researchers. Graphene has excellent properties such as high conductivity, high hardness and excellent barrier properties, but it also features in hydrophobicity and easy agglomeration. The

收稿日期: 2017-09-15; 修订日期: 2017-10-29

Received: 2017-09-15; Revised: 2017-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(51775540); 浙江省重点研发计划(2015C01SA790002); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA13040601); 宁波市自然科学基金(2016A610263)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775540), Zhejiang Province Key Technology Project (2015C01SA790002), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040601) and Ningbo Municipal Nature Science Foundation (2016A610263)

作者简介: 姜逢维(1995—), 男, 硕士生, 主要研究方向为低维碳材料。

Biography: JIANG Feng-wei (1995—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 赵文杰(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋功能防护材料。

Corresponding author: ZHAO Wen-jie (1981—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine functional protective materials.

structure of graphene oxide is similar to that of graphene. Its high aspect ratio can provide effective barrier properties and abundant oxygen-containing groups on the surface can provide reaction sites for further chemical modification to achieve uniform dispersion in substrate. Therefore, graphene oxide is an ideal carbon material which can be used to improve corrosion resistance of coatings. Preparation and chemical modification methods of graphene oxide were briefly introduced. Advantages and disadvantages as well as action mechanism of different chemical modification methods were compared. Then research status of graphene oxide composite anti-corrosive coatings was presented by category. Effects of graphene oxide content, dispersibility and preparation conditions on the composite coatings were discussed. Finally, major challenges of graphene oxide composite coatings were discussed in different aspects (preparation technology, dispersion technology, anticorrosive mechanism and engineering application), and development direction of graphene oxide coatings was also predicted.

**KEY WORDS:** graphene oxide; preparation method; chemical modification; electrochemical deposition; corrosion resistance; composite coating

金属与周围环境发生化学反应而产生的腐蚀现象，会影响金属的外观、强度和性能，甚至导致重大的经济损失，对社会和工业造成了不利影响。因此，金属腐蚀问题受到了广泛关注。通常采用多种方法和技术，如阴极保护<sup>[1]</sup>、阳极保护<sup>[2]</sup>、腐蚀抑制剂<sup>[3]</sup>、合金化<sup>[4]</sup>和涂层<sup>[5]</sup>等对金属表面进行防护。其中，涂层材料由于简单、有效和性价比高等优点，成为金属防腐中最常见的方法。

氧化石墨烯（GO）作为石墨烯的衍生物，具有高长径比、强导热性能和优异的机械性能等特性，被认为是增强涂层性能的理想纳米材料。而且，氧化石墨烯基础平面上存在大量含氧基团（平面上存在环氧基和羟基，边缘上存在羰基和羧基）<sup>[6]</sup>，这些官能团能够成为改性的反应位点，可以进一步提高氧化石墨烯的分散性和相容性，以达到改善其抗腐蚀性能的目的。国内外学者利用多种方法和技术，在耐蚀氧化石墨烯复合涂层领域开展了大量的研究工作。

本文介绍了氧化石墨烯的制备和化学改性方法，分类总结了耐蚀氧化石墨烯复合涂层的研究进展，指出了目前存在的一些技术问题，并展望了其发展趋势。

1 氧化石墨烯的制备方法与化学改性

传统的制备氧化石墨烯的方法有 Brodie 法<sup>[7]</sup>、Staudenmaier 法<sup>[8]</sup>和 Hummers 法<sup>[9]</sup>，这三种方法都是利用强质子酸和强氧化剂将石墨氧化剥离，从而得到氧化石墨烯。其中，Brodie 法采用氯酸钾和发烟硝酸，Staudenmaier 法采用氯酸钾、浓硫酸和硝酸，这两种方法会产生 ClO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等有毒气体。而 Hummers 法采用浓硫酸、硝酸钠和高锰酸钾，相比于前两种方法，Hummers 法具备操作相对安全、制备时间较短等优点，是最常用的制备氧化石墨烯的化学方法。除了化学方法外，还有人探索了电化学方法，如 Matsuo 等<sup>[10]</sup>用

Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电极电解氧化强酸中的石墨，成功制得了氧化石墨烯。

氧化石墨烯是一种典型的二维含氧石墨烯衍生物，它的平面含有大量的羟基和环氧基，边缘含有大量的羧基，然而制备方法以及非化学计量结构使得氧化石墨烯的精确结构难以确定，目前存在 L-K 模型、动态结构（DSM）模型、二元结构模型等结构模型<sup>[11]</sup>。含氧基团的存在影响了石墨烯的晶格结构，使得氧化石墨烯的机械性能远远低于石墨烯。但是，含氧基团的存在赋予了氧化石墨烯更多的反应活性位点，这些活性位点使得氧化石墨烯更易于改性，从而提高了氧化石墨烯其他方面的性能。

氧化石墨烯片层之间固有的范德华力和  $\pi$ - $\pi$  相互作用会导致堆叠和团聚，使材料劣化而难以实现预期的性能。氧化石墨烯表面上的含氧基团为化学反应提供了位点，使化学改性成为提高氧化石墨烯分散性以及增强与基体材料相互作用的有效途径。化学改性方法的优缺点及作用机制见表 1<sup>[12]</sup>。

表 1 化学改性方法的优缺点及作用机制  
Tab.1 Advantages and disadvantages as well as action mechanism of chemical modification methods

化学改性方法	优点	缺点	作用机制
共价改性	改性稳定，作用力较强	反应条件严格，会破坏石墨烯的晶体结构	与氧化石墨烯表面及边缘的官能团形成共价键
非共价改性	不会造成晶格的破坏	改性不稳定，作用力不强	与石墨烯之间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、氢键以及静电作用
离子液体改性	绿色环保，改性效率高	离子液体价格昂贵，制备困难	与氧化石墨烯底部和边缘的羧酸基团产生强烈的静电相互作用

## 2 氧化石墨烯-树脂复合涂层

氧化石墨烯的二维碳原子网络结构作为纳米填料添加到树脂中,能够对渗透到涂层与金属界面的腐蚀介质(氧气、水和离子等)起到物理屏障作用,从而增强涂层的抗腐蚀性能<sup>[13]</sup>。目前关于氧化石墨烯-树脂复合涂层领域的研究主要集中在环氧树脂、聚氨酯树脂以及有机硅烷等复合涂层。

### 2.1 氧化石墨烯-环氧涂层

Pourhashem 等<sup>[14]</sup>通过改变氧化石墨烯的添加量(质量分数 0.05%、0.1%、0.3%、0.5%),制备出了一系列溶剂型氧化石墨烯复合涂层,并将其涂覆于低碳钢,考察了其防腐性能。结果表明,与纯氧化石墨烯涂层相比,氧化石墨烯复合涂层的阻隔性能增强,

从而有效保护了低碳钢基材,并且最佳的 GO 添加量是 0.1%。不同 GO 含量的环氧涂层样品盐雾试验照片如图 1 所示。

由于石墨烯类材料之间固有的范德华力和  $\pi$ - $\pi$  相互作用,单独的氧化石墨烯加入到环氧树脂中有较高的聚集倾向而难以分散,达不到预期的增强防腐性的效果,因此许多研究人员采用有机化合物改性氧化石墨烯以提高其分散性。Pourhashem 等<sup>[15]</sup>利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对 GO 进行改性制得 A-GO,并考察了其对环氧树脂腐蚀性的影响。结果表明,环氧/A-GO 复合涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  值明显高于环氧/GO 复合涂层,这是因为接枝的 APTES 增加了复合涂层对金属的粘附性,并且在环氧树脂中形成 Si—O—Si 结构,提高了涂层的交联密度。

Hu 等<sup>[16]</sup>通过 3-氨基苯氧基邻苯二甲腈改性 GO

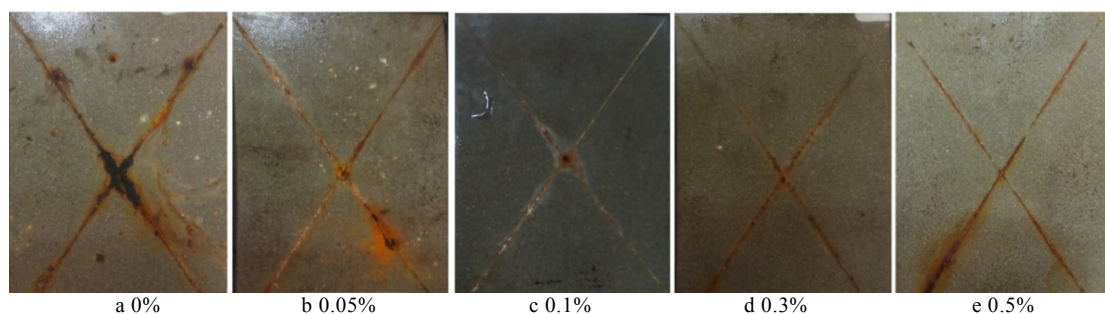


图 1 含量不同的 GO 的环氧涂层 300 h 盐雾试验后的照片<sup>[14]</sup>

Fig.1 Images of epoxy coatings containing 0wt%, 0.05wt%, 0.1wt%, 0.3wt% and 0.5wt%GO after 300 h exposure to salt spray test<sup>[14]</sup>

和碳纳米管(CNTs)得到 GO-CN 和 CNTs-CN,将其混合物与环氧树脂共混制得复合涂层,研究表明,GO-CN 和 CNTs-CN 共同作为纳米填料(GO-CN 与 CNTs-CN 的质量之比为 1:3)时,对涂层抗腐蚀性能的提高效果最好,GO-CN 和 CNTs-CN 的最佳添加量为 1%。这是因为 CNTs 的抗腐蚀性能和层状 GO 的物理阻隔性能的协同作用,改善了涂层的防腐性能,而过多的加入量会导致填料团聚而失效。Ramezanzadeh 等<sup>[17]</sup>利用对苯二胺(PPDA)对 GO 进行官能化,达到提高 GO 片与环氧树脂相互作用的目的。然后,通过湿转移法将 GO-PPDA 分散在环氧树脂中,以低碳钢为基底制备了 FGO/环氧复合涂层。通过与 GO/环氧复合涂层比较,发现 FGO/环氧涂层的防腐性能优于 GO/环氧涂层,并且 FGO 纳米片的最佳添加量为 0.1%,功能化后的 GO 表面更加疏水,GO 片的层间距增大,FGO 通过与羟基反应,提高了涂层的离子电阻,有效阻止了氯离子扩散到涂层内,提高了环氧树脂的阻隔和防腐性能。Ramezanzadeh 等<sup>[18]</sup>通过 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)和正硅酸乙酯(TEOS),用两种不同的方式(水解之前和之后加入 GO)制备了 GO-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料,并将其掺入环氧树脂涂层中,研究了对环氧涂层阻隔性能

和防腐性能的影响,实验结果表明,两种方式都能显著改善 GO 在环氧树脂中的分散性能,提高环氧涂层的阻隔性能和防腐性能,而且在水解之前加入 GO,其效果更佳,水解反应时间为 48 h 时达到最佳效果。

氧化石墨烯与苯胺类聚合物复合作为纳米填料,不仅能结合两者的优异性能,赋予涂层更好的导电性和韧性,而且还能提高其在树脂涂层中的相容性,从而提高涂层的防腐性能。如 Mooss 等<sup>[19]</sup>通过改变氧化石墨烯的浓度,合成了聚苯胺-氧化石墨烯(PANI-GO)复合物,并用于环氧涂层研究其防腐性能,结果显示,含有 1%GO 的 PANI 复合物展示出长期的防腐效果,腐蚀速率为  $6.5 \times 10^{-5} \text{ mm/a}$ ,而且在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 96 h 后,阻抗最高可达  $32 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,涂层最大电阻为  $14.81 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ 。Lu 等<sup>[20]</sup>结合 GO 和磺化苯胺三聚体(SAT)得到 GO-SAT 复合物,并考察了对环氧涂层防腐性能的影响,试验结果表明,GO-SAT/环氧树脂样品的腐蚀电流密度为  $2.67 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,低于 AT、SAT 和 GO 的环氧涂层样品(腐蚀电流密度分别为 4.65、3.07、 $3.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),这归因于 GO 片延长了扩散路径和 SAT 提高其在溶剂中溶解度的协同作用。纯环氧涂层和 GO/SAT 的环氧复合涂层的腐蚀过程如图 2 所示。

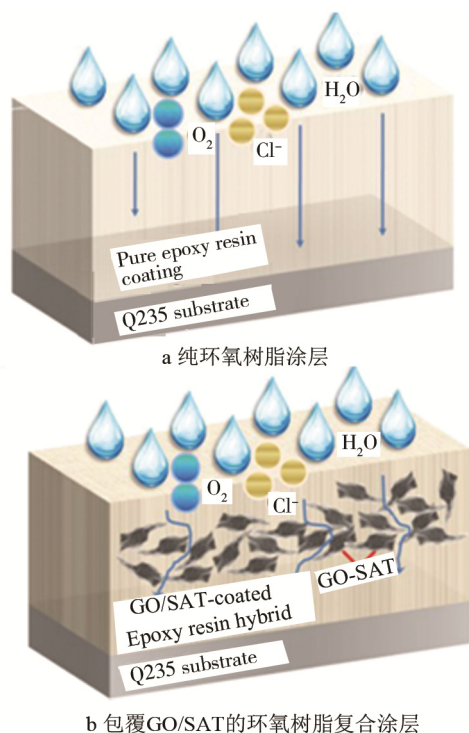


图 2 纯环氧树脂涂层和包覆 GO/SAT 的环氧树脂复合涂层腐蚀过程<sup>[20]</sup>

Fig.2 Corrosion process of pure epoxy resin coating (a) and GO/SAT-coated epoxy resin composite coating (b)<sup>[20]</sup>

在 GO 表面修饰无机物纳米颗粒是改善涂层性能的另一种思路,无机纳米颗粒能够增加涂层的机械性能,并且能够提高 GO 的分散性,并更大程度地利用 GO 片层的物理阻隔作用,以达到防腐的目的。Pourhashem 等<sup>[21]</sup>采用简单一步法,将正硅酸乙酯作为有机硅烷对 GO 纳米片表面进行修饰,制备了 SiO<sub>2</sub>-GO 纳米复合材料并作为纳米填料分散在溶剂型环氧涂料中,研究表明 SiO<sub>2</sub> 修饰在 GO 表面增加了 GO 和聚合物基质之间的相互作用,避免了 GO 聚集并提高其分散性,而且纳米复合填料可以降低环氧树脂涂层的亲水性和提高其与基体的附着力,从而达到耐腐蚀的目的。余宗学的团队在无机物-氧化石墨烯复合涂层研究中做了大量工作,他们利用硅烷偶联剂成功地将 TiO<sub>2</sub><sup>[22-23]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[24]</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>[25]</sup>、CaCO<sub>3</sub><sup>[26]</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[27]</sup>等负载在氧化石墨烯片上,制得了无机物-氧化石墨烯层状复合物,并将其作为纳米填料分散于环氧涂料,制备了无机物-氧化石墨烯/环氧复合涂层。研究表明,相比于单一无机物和氧化石墨烯作为纳米填料的环氧复合涂层以及纯环氧涂层,无机物-氧化石墨烯/环氧复合涂层在腐蚀防护方面展示出明显的优势,显著提高了涂层对金属基底的保护效果,这得益于无机物-氧化石墨烯复合物的层状结构、分散和堵塞微孔的性质。

## 2.2 氧化石墨烯-聚氨酯涂层

聚氨酯具有耐腐蚀、耐磨损等性能,是一种用途广泛的涂料,氧化石墨烯对于增强聚氨酯耐腐蚀性能也有诸多报道<sup>[28]</sup>。改善聚氨酯防腐性能的关键是提高氧化石墨烯的分散性,因此,研究人员采用原位聚合、表面接枝等技术来达到目的。

Li 等<sup>[29]</sup>研究比较了 0.2% 的氧化石墨烯 (GO)、还原氧化石墨烯 (RGO) 和官能化的氧化石墨烯 (FG) 对水性聚氨酯 (PU) 的防腐增强效果,研究发现,在 FG 发生团聚时,GO 和 RGO 仍能在 PU 基质中保持良好的分散,而且 0.2% 的 RGO 表现出最优的防腐增强效果,0.1 Hz 的阻抗模量为 10<sup>9</sup> Ω,并且维持了 235 h。

Cai 等<sup>[30]</sup>通过原位聚合技术制备了不同 RGO 含量(质量分数为 1%、2%、3%、4%、5%)的 PANI/RGO 复合物,并分散于水性聚氨酯 (WPU) 中制备了一系列(复合物质量分数为 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1.0%、1.25%、1.5%)的涂层,试验结果表明,石墨烯含量为 4%、复合物含量为 0.75% 时,复合涂层的抗腐蚀性能达到最佳,120 h 盐雾试验后,样品涂层/基底界面仍没发生腐蚀。

Ramezanzadeh 等<sup>[31]</sup>通过与羟基和羧基的共价键合,成功地将聚异腈酸酯 (PI) 接枝在 GO 纳米片表面,并制备了聚异腈酸酯-氧化石墨烯/聚氨酯 (PI-GO/PU) 复合涂层。结果表明,GO 和 PI-GO 在聚氨酯涂层中的添加量为 0.1% 时,防腐效果达到最佳,并且 PI-GO/PU 复合涂层的防腐性能更佳,附着损失更小,耐腐蚀性能的提高归功于其阻隔性能和离子电阻。

## 2.3 氧化石墨烯-有机硅烷涂层

硅烷水解后会生成硅醇而形成具有致密网络结构的膜,能够对腐蚀介质起到很好的物理屏蔽作用,从而提高金属基底的抗腐蚀性能,而且硅醇能够与羟基化的金属基底偶联,增强与基底的粘附力<sup>[32-33]</sup>。由于这些优点,硅烷常被用来对金属进行表面处理,并且相比于铬表面处理,具有无毒无污染的特性,被认为是具有良好前景的环保材料。与许多有机涂层一样,微孔和微裂纹的存在降低了其耐腐蚀性能。因此,利用氧化石墨烯改善硅烷涂层的性能引起了很多研究者的兴趣。

Ramezanzadeh 等<sup>[34]</sup>成功将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 接枝在氧化石墨烯纳米片表面,制得功能化的氧化石墨烯 (fGO),并将其添加到硅烷膜中,研究了其对环氧涂层耐腐蚀和阴极分层的影响。经研究证实,fGO 使硅烷膜与水的接触角降低,表面自由能和粘附力增加,硅烷复合膜提高了环氧树脂涂



层和钢表面之间的粘结强度以及环氧树脂的防腐性能。

Ikhe 等<sup>[35]</sup>制备得到了全氟化聚硅氧烷/GO 复合材料 (PPFS/GO), 并将其涂覆在 AZ31 镁合金上测试其防腐性能。试验发现, 相比于裸样品和 GO 涂层样品, 覆盖 PPFS/GO 涂层的样品具有更低的腐蚀电流(分别为  $1.75 \times 10^{-4}$ 、 $1.31 \times 10^{-5}$ 、 $2.19 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>), 这得益于复合涂层的疏水性、高表面积和强粘附力, 能够有效阻隔 Cl<sup>-</sup> 的侵蚀而保持铝合金表面钝化膜的完整。

Li 等<sup>[36]</sup>借助微波辐射, 用四乙氧基硅烷 (TEOS) 分子对 GO 进行功能化, 并将硅烷化的氧化石墨烯 (SGO) 均匀地分散在硅烷基质中, 再涂覆在镀锌钢表面制得 SGO 增强的有机硅烷涂层。实验结果显示, TEOS 分子水解并且与硅烷基质形成 Si—O—Si 键, 提高了 GO 对硅烷基质的分散性和相容性, 复合涂层的抗腐蚀性能显著提高, SGO 的最佳含量为 0.2%。

综上所述, 氧化石墨烯能够堵塞树脂固化、成膜等过程中形成的微孔并且发挥物理阻隔作用, 而提高分散性是改善抗腐蚀性能的关键所在, 因此表面接枝、负载纳米颗粒等多种方式被用于改性氧化石墨烯, 目的是让氧化石墨烯在涂层中分散均匀, 使得腐蚀性介质的扩散路径更加曲折, 延长腐蚀介质到达涂层/金属界面的时间, 从而提高涂层的防腐性能。另

外, 纳米填料的添加量具有最佳值, 这是因为过多的填料会发生聚集, 而不能最大程度地延长腐蚀介质渗透的路径。

### 3 电化学沉积

利用电化学沉积方法可以将氧化石墨烯沉积到电极上, 制得氧化石墨烯复合薄膜, 与传统的浸渍提拉法相比, 电化学沉积法对金属表面平整性的要求较低, 制备无毒环保的复合涂层能够有效地实现可控制备, 可以制得更厚、更均匀和更致密的膜层, 对金属基体起到更持久、稳定的保护效果<sup>[37-38]</sup>。因此, 许多研究者借助电化学沉积法制备氧化石墨烯涂层, 并且研究其抗腐蚀性能。

Harfouche 等<sup>[39]</sup>在惰性铂和氧化铁电极上电沉积聚苯胺-氧化石墨烯 (PANI-GO) 复合膜, 并采用电化学还原法制得聚苯胺-还原氧化石墨烯 (PANI-rGO) 复合膜, 研究显示, PANI-GO 膜和 PANI-rGO 膜的缺陷和裂纹都比纯聚苯胺膜少, 三种涂层的表面扫描电子显微镜照片如图 3 所示。1 mol/L HCl 溶液中的电化学阻抗谱显示, PANI-rGO、PANI-GO 和 PANI 涂层的  $R_{ct}$  分别为 940、730、760  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>, PANI-rGO 膜展现出优异的防腐前景, 这归功于 GO 弥补缺陷和裂纹的作用。

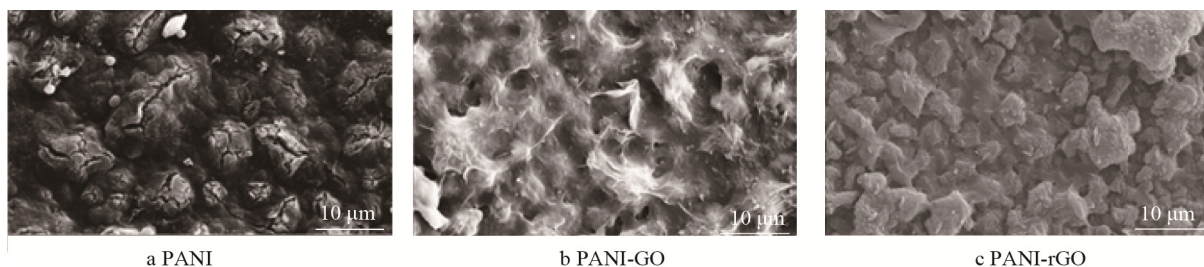


图3 纯 PANI、PANI-GO 和 PANI-rGO 膜的表面扫描电子显微镜照片<sup>[39]</sup>  
Fig.3 Surface SEM micrographs of pure PANI (a), PANI-GO (b) and PANI-rGO (c) films<sup>[39]</sup>

Singh 等<sup>[40]</sup>通过电泳沉积 (EPD) 在铜基上制备了抗氧化、抗腐蚀的疏水性氧化石墨烯聚合物复合涂层 (GOPC), 并在 10 V 工作电压和 30 s 沉积时间的最佳电泳沉积条件下, 实现了 45 nm 厚的均匀无裂纹沉积。GOPC 涂层表现出优异的防腐性能, 电化学降解比裸露的铜下降了三个数量级, 这是由于 GOPC 涂层对氧化性气体和腐蚀性溶液离子扩散的不渗透性所致。

Zhang 等<sup>[41]</sup>采用改进的化学镀方法, 利用不含还原剂的简单电镀浴, 在铜基底上成功制备了铁还原型氧化石墨烯 (Fe-rGO) 涂层。相对于单一的 Fe 涂层, 复合涂层具有较小的结节尺寸和更致密的结构, 对于金属基体有更好的耐腐蚀性 (Fe 涂层和 Fe-rGO 涂层

的腐蚀电位分别是 -1.010 V 和 -0.957 V, 腐蚀电流密度分别为 341.1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 和 98.60  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)。

曹志勇等<sup>[42-43]</sup>利用一步电沉积法在 430 不锈钢基底上制备了新型的十二烷基三甲氧基硅烷 (DTES)/氧化石墨烯 (GO) 复合膜, 实验结果表明, GO 优异的阻隔性能和弥补缺陷的作用, 使得复合膜具有出色的防腐性能, 复合膜在极度恶劣的腐蚀环境中也能很好地保护金属基底。而且, 最佳沉积电势和时间分别为 -0.8 V 和 300 s, 最大平均厚度超过 400 nm 的 GO/DTES 涂层具有最佳的防腐性能。DTES 样品和 GO/DTES 样品的扫描电子显微镜照片如图 4 所示。

脉冲电沉积法作为一种新型的电沉积技术, 具有许多优点, 并引起了研究者的广泛关注。相比于恒

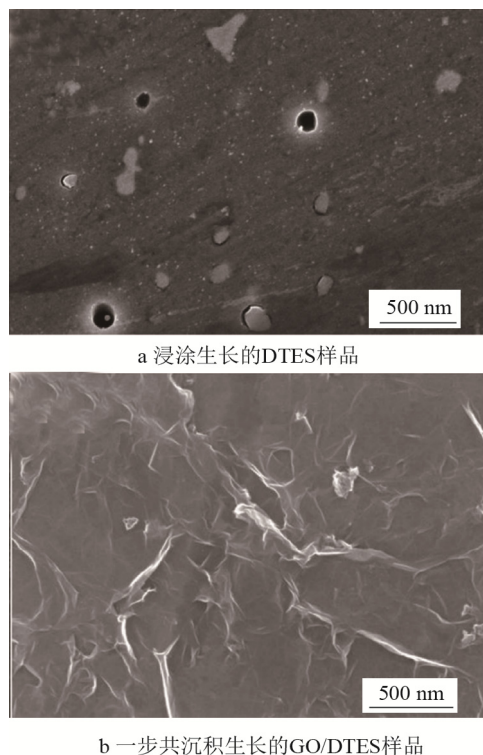


图 4 浸涂生长的 DTES 样品和一步共沉积生长的 GO/DTES 样品的扫描电子显微镜照片<sup>[43]</sup>

Fig.4 SEM micrographs of DTES sample grown by dip-coating (a) and GO/DTES sample grown by one-step co-deposition process (b)<sup>[43]</sup>

电流沉积、阴极电泳沉积等技术, 脉冲电沉积法能够得到具有较高电荷转移电阻  $R_{ct}$  和较低腐蚀电流密度的涂层<sup>[44]</sup>。因此, 通过脉冲电沉积法提高涂层的纯度、密度和均匀度, 降低涂层的孔隙率<sup>[45]</sup>, 成为改善氧化石墨烯复合涂层抗腐蚀性能的一个新方向。

Qiu 等<sup>[46]</sup>采用脉冲电流共沉积法在 316 不锈钢上制得了聚苯胺-氧化石墨烯 (PANI-GO) 复合涂层, 结果表明, 复合涂层的缓蚀效率 (98.4%) 和保护效率 (99.3%) 高于聚苯胺涂层和氧化石墨烯涂层, 而且可以通过改变沉积参数 (沉积电流、沉积时间和苯胺浓度) 调节复合涂层的耐腐蚀性能, 其耐腐蚀性能随着沉积电流密度 ( $0.5 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ ) 的增加而降低, 随着沉积时间 (20~60 个周期) 和苯胺浓度 ( $1 \sim 5 \text{ mmol/L}$ ) 的增加而提高。除了有机涂层, Qiu 等<sup>[47]</sup>还研究了氧化石墨烯无机复合涂层, 他们在 316 不锈钢表面制备  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -GO 复合涂层, 与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和 GO 涂层对比发现, 复合涂层具有更高的缓蚀效率和保护效率, 减小了不锈钢的摩擦力, 而且它的耐腐蚀性能可以通过沉积参数进行调节, 脉冲间隔、沉积时间和电流分别为  $0.1 \text{ s}$ 、 $300 \text{ s}$  和  $1 \text{ mA/cm}^2$  时, 涂层的耐腐蚀性能最佳。

由此可得, 电化学沉积制得的氧化石墨烯复合涂层的防腐性能受到沉积溶液、沉积时间、沉积电流和电势等参数的影响。其中, 氧化石墨烯聚合物涂层的

防腐性能具有一个最佳的沉积工艺。这是因为沉积电流密度的增加使得聚合物的结构更加完整, 减少了聚合物中缺陷的数量; 而电流密度过高会加大聚合副反应, 使涂层的性能降低。

## 4 其他

制备技术是复合涂层防腐性能的重要影响因素, 对于氧化石墨烯-聚合物类复合涂层, 与氧化石墨烯复合的聚合方法 (原位聚合、自由基聚合和电化学聚合等) 也是一个研究方向。

Ramezanzadeh 等<sup>[48]</sup>通过原位聚合的方法, 用高结晶和导电的聚苯胺 (PANI) 纳米纤维改性 GO, 研究了 GO-PANI 对富锌环氧涂层防腐性能的影响和防腐蚀机制。结果表明, GO-PANI 不仅提供阻隔性能, 而且增加了锌颗粒和钢基底的电接触, 从而表现出比 GO 更好的防腐性能。费贵强等<sup>[49]</sup>利用原位聚合法合成了水性聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯 (WPUA/GO) 复合乳液, 并测试涂层的热稳定性和防腐性能, 结果表明, 相对于纯水性聚氨酯丙烯酸酯涂层, 含有  $0.5\%$  GO 复合涂层的热稳定性大幅度提升, 耐盐雾时间延长了 10 d, 腐蚀电流密度下降了一个数量级。GO 与聚合物发生了物理或化学结合, 限制了分子链的运动而提高了热稳定性。GO 含量的增加提高了与 WPUA 的交联程度, 涂层阻止腐蚀介质渗透的能力增强, 而过多的 GO 会发生聚集, 涂层的耐腐蚀性反而降低。

Qi 等<sup>[50]</sup>通过表面引发的原子转移自由基聚合 (ATRP) 将刷状聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝 GO 上, 合成了一种可溶解的新型石墨烯涂层。研究发现, PMMA-g-GO 纳米复合涂层对铜基底有很好的防护效果, 并且 PMMA 含量为  $81\%$  的涂层的防腐性能优于 PMMA 含量为  $62\%$  的涂层和纯 PMMA 涂层, 腐蚀电流密度下降了 3~4 个数量级, 盐雾试验 100 h 后仍能提供有效的保护, 并且防腐性能随厚度的增加而提高。

Catt 等<sup>[51]</sup>通过电化学聚合的方法在 Mg 样品上得到了 3,4-亚乙基二氧基噻吩/氧化石墨烯复合涂层 (PEDOT/GO), 腐蚀介质中含有较低的 Mg 离子浓度和 pH 值, PEDOT/GO 涂层显著降低了腐蚀速率, 腐蚀电流下降了  $75\%$  (从无涂层样品的  $49.6 \mu\text{A}$  降到  $12.3 \mu\text{A}$ ), 而且实验结果显示, 涂层还提高了 Mg 样品的神经元生物相容性。

## 5 结语

氧化石墨烯易于改性的特点, 使它成为近些年来研究热点。然而, 耐腐蚀氧化石墨烯复合涂层在发展过程中仍面临一些技术问题, 如何解决这些问题是

氧化石墨烯防腐涂层的发展方向。

1) 改进和优化制备工艺, 获得结构更完整、尺寸更均匀的氧化石墨烯以提升其阻隔性能, 是增强氧化石墨烯抗腐蚀性能的重要方法。

2) 实现氧化石墨烯在复合材料中的均匀分散和定向分布, 是提升耐蚀氧化石墨烯复合涂层材料的重要途径。

3) 深入探清氧化石墨烯的防腐机制以及影响因素, 对耐腐蚀氧化石墨烯涂层的后续发展至关重要。

4) 氧化石墨烯防腐涂层应用在工程实际情况下的测试数据比较缺乏, 深入开展工程测试方面的研究, 有利于促进氧化石墨烯防腐涂层在工程领域的应用与发展。

#### 参考文献:

- [1] MA L, LI K, YAN Y, et al. Low Driving Voltage Aluminum Alloy Anode for Cathodic Protection of High Strength Steel[J]. *Advanced Materials Research*, 2009, 79-82: 1047-1050.
- [2] SASTRY T P, RAO V V. ANODIC Protection of Stainless-steels Type-304 and Type-316 in Sulfuric-acid [J]. *Indian Journal of Technology*, 1983, 21(3): 109-114.
- [3] BENTISS F, LAGRENEE M, TRAISNEL M, et al. The Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media by a New Triazole Derivative[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(4): 789-803.
- [4] SCARBERRY R C, GRAVER D L, STEPHENS C D. Alloying for Corrosion Control Properties and Benifits of Alloy Materials[J]. *Materials Protection*, 1967, 6(6): 54.
- [5] RAHMAN O U, AHMAD S. Physico-mechanical and Electrochemical Corrosion Behavior of Soyalkyd/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocomposite Coatings[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(29): 14936-14947.
- [6] HE H, KLINOWSKI J, FORSTER M, et al. A New Structural Model for Graphite Oxide[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 287(1/2): 53-56.
- [7] BRODIE B. Sur le Poids Atomique du Graphite[J]. *Ann Chim Phys*, 1860, 59(466): e472.
- [8] STAUDENMAIER L. Verfahren zur Darstellung der Graphits?[J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1898, 31: 1481-1487.
- [9] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [10] MATSUO Y. Preparation of Intercalation Compounds of Graphite Oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(12): 2462.
- [11] 朱宏文, 段正康, 张蕾, 等. 氧化石墨烯的制备及结构研究进展[J]. *材料科学与工艺*, 2017(6): 1-6.  
ZHU H W, DUAN Z K, ZHANG L, et al. Review on Preparation and Structure of Graphene Oxide[J]. *Materials Science & Technology*, 2017(6): 1-6.
- [12] 王磊. 石墨烯表面非共价修饰及其聚合物复合材料制备与性能[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.  
WANG L. Non-convalent Modification of Graphene Surface and Preparation and Property of Polymeri/Graphene Composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [13] BAN F Y, JAYABAL S, HONG N L, et al. Synthesis of Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide-multiwalled Carbon Nanotube Composite on Nickel Foam as Electrode for High-performance Supercapacitor[J]. *Ceramics International*, 2016, 43(1): 20-27.
- [14] 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.
- [15] POURHASHEM S, RASHIDI A, VAEZI M R, et al. Excellent Corrosion Protection Performance of Epoxy Composite Coatings Filled with Amino-silane Functionalized Graphene Oxide[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 317: 1-9.
- [16] HU H, HE Y, LONG Z, et al. Synergistic Effect of Functional Carbon Nanotubes and Graphene Oxide on the Anti-corrosion Performance of Epoxy Coating[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28: 754-762.
- [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] RAMEZANZADEH B, HAERI Z, RAMEZANZADEH M. A Facile Route of Making Silica Nanoparticles-covered Graphene Oxide Nanohybrids ( $\text{SiO}_2$ -GO) Fabrication of  $\text{SiO}_2$ -GO/Epoxy Composite Coating with Superior Barrier and Corrosion Protection Performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 511-528.
- [19] MOOSS V A, BHOPALE A A, DESHPANDE P P, et al. Graphene Oxide-modified Polyaniline Pigment for Epoxy Based Anti-corrosion Coatings[J]. *Chemical Papers*, 2017, 71(8): 1-14.
- [20] LU H, ZHANG S, LI W, et al. Synthesis of Graphene Oxide-based Sulfonated Oligoanilines Coatings for Synergistically Enhanced Corrosion Protection in 3.5% NaCl Solution[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(4): 4034.
- [21] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A. Investigating the Effect of  $\text{SiO}_2$ -graphene Oxide Hybrid as Inorganic Nanofiller on Corrosion Protection Properties of Epoxy Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 493: 111-122.
- [22] 余宗学, 马瑜, 何毅, 等.  $\text{TiO}_2$ -GO 的制备及  $\text{TiO}_2$ -GO/环氧树脂涂层的抗腐蚀性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4): 1017-1024.  
YU Z X, MA Y, HE Y, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$ -GO

- and Anti-corrosion Performances of  $\text{TiO}_2$ -GO/Epoxy Coatings[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(4): 1017-1024.
- [23] YU Z, DI H, MA Y, et al. Preparation of Graphene Oxide Modified by Titanium Dioxide to Enhance the Anti-corrosion Performance of Epoxy Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 276: 471-478.
- [24] YU Z, DI H, MA Y, et al. Fabrication of Graphene Oxide-Alumina Hybrids to Reinforce the Anti corrosion Performance of Composite Epoxy Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 986-996.
- [25] DI H, YU Z, MA Y, et al. Corrosion-resistant Hybrid Coatings Based on Graphene Oxide-Zirconia Dioxide/Epoxy System[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 511-520.
- [26] DI H, YU Z, MA Y, et al. Anchoring Calcium Carbonate on Graphene Oxide Reinforced with Anticorrosive Properties of Composite Epoxy Coatings[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(7): 915-921.
- [27] DI H, YU Z, MA Y, et al. Graphene Oxide Decorated with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles with Advanced Anticorrosive Properties of Epoxy Coatings[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64: 244-251.
- [28] CHATTOPADHYAY D K, RAJU K V S N. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(3): 352-418.
- [29] LI J, CUI J, YANG J, et al. Reinforcement of Graphene and Its Derivatives on the Anticorrosive Properties of Waterborne Polyurethane Coatings[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 129: 30-37.
- [30] CAI K, ZUO S, LUO S, et al. Preparation of Polyaniline/Graphene Composites with Excellent Anti-corrosion Properties and Their Application in Waterborne Polyurethane Anticorrosive Coatings[J]. *Rsc Advances*, 2016(6): 251-263.
- [31] 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.
- [32] KHRAMOV A N, JOHNSON J A. Phosphonate functionalized ORMOSIL Coatings for Magnesium Alloys[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(3): 381-385.
- [33] LU X, ZUO Y, ZHAO X, et al. The Improved Performance of a Mg-rich Epoxy Coating on AZ91D Magnesium Alloy by Silane Pretreatment[J]. *Corrosion Science*, 2012, 60(7): 165-172.
- [34] RAMEZANZADEH B, AHMADI A, MAHDAVIAN M. Enhancement of the Corrosion Protection Performance and Cathodic Delamination Resistance of Epoxy Coating through Treatment of Steel Substrate by a Novel Nanometric Sol-Gel Based Silane Composite Film Filled with Functionalized Graphene Oxide Nanosheets[J]. *Corrosion Science*, 2016, 109: 182-205.
- [35] IKHE A B, KALE A B, JEONG J, et al. Perfluorinated Polysiloxane Hybridized with Graphene Oxide for Corrosion Inhibition of AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2016, 109: 238-245.
- [36] LI J, CUI J, YANG J, et al. Silanized Graphene Oxide Reinforced Organofunctional Silane Composite Coatings for Corrosion Protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99: 443-451.
- [37] 刘东, 吴振宇, 常伟晓, 等. 电化学合成聚苯胺涂层防护性能的研究[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(1): 23-28.
- LIU D, WU Z Y, CHANG W X, et al. Study of the Electrochemical Synthesis Conditions on Anti corrosion Performance of Polyaniline Coating[J]. *Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2016, 35(1): 23-28.
- [38] 徐燕飞, 余芬芬, 谢少凡. 导电聚合物在金属防腐中的应用进展[J]. *材料保护*, 2016, 49(1): 52-55.
- XU Y F, YU F F, XIE S F. Application of Conductive Polymers in Metal Corrosion Protection[J]. *Materials Protection*, 2016, 49(1): 52-55.
- [39] HARFOUCHE N, GOSPODINOVA N, NESSARK B, et al. Electrodeposition of Composite Films of Reduced Graphene Oxide/Polyaniline in Neutral Aqueous Solution on Inert and Oxidizable Metal[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 786: 135-144.
- [40] SINGH B P, JENA B K, BHATTACHARJEE S, et al. Development of Oxidation and Corrosion Resistance Hydrophobic Graphene Oxide-Polymer Composite Coating on Copper[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232(232): 475-481.
- [41] ZHANG X, YAN Z, LIANG A, et al. Facile Fabrication and Corrosion Behavior of Iron and Iron-reduced Graphene Oxide Composite Coatings by Electroless Plating from Baths Containing No Reducing Agent[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 304: 519-524.
- [42] 曹志勇, 路晨, 屈钧娥, 等. 新型十二烷基三甲氧基硅烷/氧化石墨烯复合膜对 430 不锈钢耐蚀性能的影响[J]. *应用化学*, 2015, 32(1): 93-98.
- CAO Z Y, LU C, QU J E, et al. Corrosion Resistance of Dodecyltriethoxysilane/Graphene Oxide Composite Film on 430 Stainless Steel[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(1): 93-98.
- [43] CAO Z, WANG H, QU J, et al. One Step GO/DTES Co-deposition on Steels: Electro-induced Fabrication and Characterization of Thickness-controlled Coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 588-607.
- [44] SARAVANAN G, MOHAN S. Corrosion Behavior of Cr Electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths Using Direct (DCD) and Pulse Electrodeposition (PED) Techniques[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 197-202.
- [45] 张玉碧, 高小丽, 王东哲, 等. 脉冲电沉积机理、动力学分析及验证[J]. *材料保护*, 2011(6): 18-21.



- ZHANG Y B, GAO X L, WANG D Z, et al. Analysis of Mechanism and Dynamics for Pulse Electrodeposition and Its Verification[J]. Materials Protection, 2011(6): 18-21.
- [46] QIU C, LIU D, JIN K, et al. Electrochemical Functionalization of 316 Stainless Steel with Polyaniline-Graphene Oxide: Corrosion Resistance Study[J]. Materials Chemistry & Physics, 2017, 198: 90-98.
- [47] QIU C, LIU D, JIN K, et al. Corrosion Resistance and Micro-tribological Properties of Nickel Hydroxide Graphene Oxide Composite Coating[J]. Diamond & Related Materials, 2017, 76: 150-156.
- [48] 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.
- [49] 费贵强, 王佼, 王海花, 等. 水性聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯防腐涂层的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 173-178.
- FEI G Q, WANG J, WANG H H, et al. Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane Acrylate/Graphene Oxide Anti-corrosion Coating[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(4): 173-178.
- [50] QI K, SUN Y, DUAN H, et al. A Corrosion-protective Coating Based on a Solution-processable Polymer-grafted Graphene Oxide Nanocomposite[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 500-506.
- [51] CATT K, LI H, CUI X T. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Graphene Oxide Composite Coatings for Controlling Magnesium Implant Corrosion[J]. Acta Biomaterialia, 2016, 48: 530.