

二维纳米材料/环氧树脂复合涂层在腐蚀防护中的应用

赵明月 裴晓园 王维 刘胜凯 罗仕刚 闫民杰 徐志伟

Application of two-dimensional nanomaterial/epoxy composite coating in corrosion protection

ZHAO Mingyue, PEI Xiaoyuan, WANG Wei, LIU Shengkai, LUO Shigang, YAN Minjie, XU Zhiwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211009.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚吡咯/聚多巴胺的电化学合成及其对铝合金耐蚀性的影响

Electrochemical synthesis of polypyrrole/polydopamine for aluminum alloy corrosion inhibition

复合材料学报. 2019, 36(10): 2364–2370 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181128.001>

功能化纳米TiO₂/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能

Preparation and properties of functionalized nano-TiO₂/epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating

复合材料学报. 2021, 38(12): 3989–4004 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211009.001>

纳米SiO₂-氧化石墨烯/环氧涂层的制备及其防腐性能

Preparation and corrosion resistance of nano SiO₂-graphene oxide/epoxy composite coating

复合材料学报. 2018, 35(7): 1716–1724 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170911.002>

碳纳米管-有机化蒙脱土多维纳米界面构筑及其对环氧树脂的增韧机制

Formation of interface and toughening mechanism of carbon nanotubes-organic montmorillonite/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1841–1849 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171018.003>

二维MXene膜的构筑及在水处理应用中的研究进展

Construction of two-dimensional MXene membrane and its research progress of application in water treatment

复合材料学报. 2021, 38(7): 2078–2091 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.001>

含硫功能聚磷腈微纳米球的合成及其在环氧树脂阻燃中的应用

Synthesis of sulfur containing polyphosphazene micro-nano sphere and its application in flame retarded epoxy resin

复合材料学报. 2019, 36(3): 584–591 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180711.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211009.001

二维纳米材料/环氧树脂复合涂层
在腐蚀防护中的应用



分享本文

赵明月¹, 裴晓园^{*1}, 王维¹, 刘胜凯¹, 罗仕刚², 闫民杰², 徐志伟^{*1}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387;

2. 卡本科技集团股份有限公司, 天津 300380)

摘要: 二维纳米材料具有片层结构、致密的六方晶格、大的比表面积和优异的热化学稳定性等特点, 是作为防腐涂层填料的最佳选择。本论文综述了二维纳米材料在腐蚀防护复合涂层领域的应用。首先介绍了二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层的屏障保护作用、抑制保护作用和牺牲保护作用, 然后阐述了常见二维纳米材料在环氧树脂防腐涂料中的应用途径和方式。此外, 本论文还总结了二维纳米材料在防腐涂料应用中存在的分散、取向以及与金属基体的附着力等问题及其解决办法。最后, 对二维纳米材料在环氧树脂防腐涂料中的应用进行了总结和展望。

关键词: 二维纳米材料; 环氧树脂; 防腐; 钢体; 涂层

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2049-11

Application of two-dimensional nanomaterial/epoxy
composite coating in corrosion protection

ZHAO Mingyue¹, PEI Xiaoyuan^{*1}, WANG Wei¹, LIU Shengkai¹, LUO Shigang², YAN Minjie², XU Zhiwei^{*1}
(1. Key Laboratory of Advanced Textile Composites and Ministry of Education, School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300389, China; 2. Carbon Technology Group Co. Ltd., Tianjin 300380, China)

Abstract: Two-dimensional nanomaterials are the best choice for anticorrosive coatings because of their lamellar structure, dense hexagonal lattice, large specific surface area and excellent thermochemical stability. In this paper, the applications of two-dimensional nanomaterials in corrosion protection composite coatings are reviewed. The barrier protection, inhibition protection and sacrifice protection of two-dimensional nanomaterials in epoxy resin anticorrosive coatings are introduced firstly, and then the application ways and methods of common two-dimensional nanomaterials in epoxy resin anticorrosive coatings are expounded. In addition, the problems of dispersion, orientation and adhesion to metal substrate in the application of two-dimensional nanomaterials in anticorrosive coatings and their solutions are also summarized. Finally, the application of two-dimensional nanomaterials in epoxy anticorrosive coatings is summarized and prospected.

Keywords: two-dimensional nanomaterials; epoxy resin; corrosion protection; steel matrix; coating

金属与环境接触时, 金属表面与周围环境中
的活性物质(如 O₂、H₂O、Cl⁻等)之间会自然发生
反应, 生成化学性质更稳定的化合物, 导致材料
性能的恶化, 即腐蚀^[1]。金属的腐蚀基本上是一

个电化学过程。当金属接触水和溶解的氧气时,
表面金属原子开始发生氧化反应, 其中金属离子
(如 Fe²⁺) 在高电位的阳极形成, 随着电子通过金
属转移到阴极而流入周围环境, 从而产生腐蚀电

收稿日期: 2021-07-13; 修回日期: 2021-09-16; 录用日期: 2021-09-27; 网络首发时间: 2021-10-11 13:45:02
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211009.001>
基金项目: 天津市自然科学基金(20JCZDJC00070); 天津市教委科技计划项目(2018KJ194)
通信作者: 裴晓园, 博士, 研究方向为复合材料界面设计 E-mail: peixiaoyuan@tiangong.edu.cn;
徐志伟, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物复合材料结构设计 E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn
引用格式: 赵明月, 裴晓园, 王维, 等. 二维纳米材料/环氧树脂复合涂层在腐蚀防护中的应用 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2049-2059.
ZHAO Mingyue, PEI Xiaoyuan, WANG Wei, et al. Application of two-dimensional nanomaterial/epoxy composite coating in corrosion protection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2049-2059(in Chinese).

流以促进氧化反应。腐蚀作为一种自然现象，给许多行业带来了严重有害影响。据研究，过去50年，腐蚀造成的经济损失相当于各国GDP的3%~4%，全球腐蚀成本估计为2.5万亿美元，占全球GDP的3.4%^[2]。金属发生腐蚀时不仅会影响经济发展，还会引起危害人民群众生命安全的事件。例如，地下地上输油输气管道因腐蚀而造成的破损导致介质的泄露；船舶由于腐蚀而发生沉船；建筑物由于腐蚀而发生坍塌^[3]。因此，开发具有优良防腐蚀性能和低渗透性能的先进防护技术至关重要。

在各种腐蚀防护策略中，防腐涂层是最常用、最经济和最有效的方法。聚合物涂层可以在金属表面形成一层外壳，以阻止包括O₂、H₂O、Cl⁻在内的外部物质的渗透，起到屏障保护的作用。事实上，聚合物的微裂纹及孔洞、腐蚀性物质(如O₂、H₂O、Cl⁻等)的固有渗透性和涂层的降解会导致涂层的阻隔水平降低，使聚合物涂层的保护性能随着暴露在环境中时间的延长而丧失^[4]。例如，在化学侵蚀和机械应力的共同作用下，聚合物涂层很可能产生应力腐蚀开裂，使腐蚀物质可以轻松穿过涂层腐蚀钢体。传统的聚合物涂层也更容易发生表面磨损和裂缝，这会加速腐蚀介质的迁移，导致涂层过早失效^[5]。因此，提高常规聚合物涂层的耐腐蚀性能以满足苛刻的防腐应用要求是至关重要的。

在聚合物中，环氧树脂作为阻隔材料具有特殊的优势：(1)分子结构致密，具有很强的内聚力，力学性能好；(2)分子链上具有多个吸附位点和官能团，对物质具有优越的黏附性；(3)固化收缩率和线胀系数很小，固化后体积变化不大；(4)重复单元主要由亚甲基组成，使其具有良好的疏水性^[6]。因此，在聚合物中环氧树脂是防腐涂层基体最好的选择。二维纳米材料具有高直径/厚度比、良好的阻水阻氧性能、离子不渗透性和化学稳定性等优点^[7]。将其引入到环氧树脂基体中形成二维纳米材料/环氧树脂复合材料可以结合两种材料的优点，能够实现环氧树脂重防腐的目标。常用二维纳米材料有：石墨烯及其衍生物、氮化硼和二硫化钼等。本文系统地介绍了二维纳米材料在环氧树脂防腐涂料中的屏障保护作用、抑制保护作用和牺牲保护作用，然后阐述了常见二维纳米材料在环氧树脂防腐涂料中的应用。此外，还总结了

解决二维纳米材料团聚问题、调控二维纳米材料取向、提高涂层和钢体附着力方法。最后，综述了二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中应用的现状，描述了其存在的挑战和应用前景。

1 防腐机制

二维纳米材料/环氧树脂复合涂层防腐能力的显著增强主要是由于具有不同功能的各组分的协同作用，其机制可归结为以下几个方面。

1.1 抑制腐蚀介质的渗透

从本质上讲环氧树脂防腐涂层是一种复合涂层，由各种离散的固体功能添加剂和环氧树脂组成的体系。在该体系中，环氧树脂作为黏合剂占大部分成分，可以提供一个物理屏障，防止钢体直接暴露于腐蚀介质中^[8]。二维纳米材料作为功能填料加入到环氧树脂中，容易填充涂层的微孔和裂纹，增强涂层的阻隔效应^[9]。此外，二维纳米填料因其大的比表面积和良好的长宽比可以使腐蚀物质的扩散路径曲折延长，增强涂层的迷宫效应(图1)。因此，二维纳米材料在环氧树脂涂层中从两方面协同阻碍腐蚀介质的渗透^[10]。

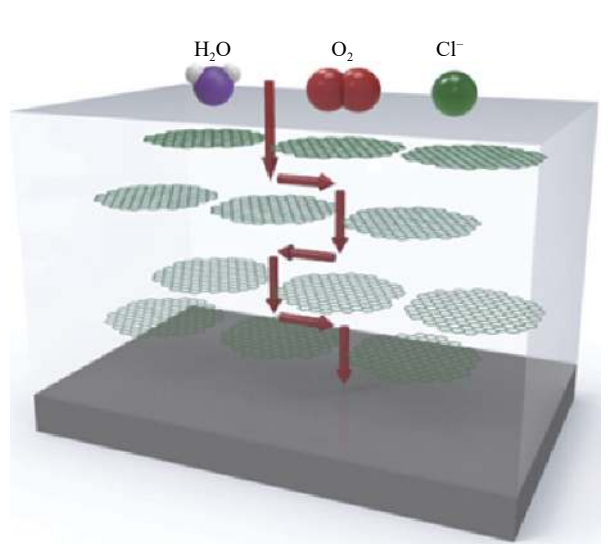


图1 二维纳米材料阻止腐蚀介质在环氧树脂(EP)涂层中扩散示意图^[10]

Fig. 1 Diagrams of two-dimensional nanomaterials preventing the diffusion of corrosive media in epoxy resin (EP) coatings^[10]

1.2 负载缓蚀剂并控制其释放

缓蚀剂的添加赋予了涂层主动防护的性能，能够在涂层被动防护性能失效时仍可实现对金属基体的防护。然而将缓蚀剂直接添加到涂层中，会导致缓蚀剂中的活性基团与涂层中的活性成分发生相互作用，破坏涂层的稳定性和完整性^[11]。

而且还可能由于缓蚀剂的不可控释放过早的响应,造成主动防护性能的快速消失,无法实现长期稳定的有效防护。把缓蚀剂负载在二维纳米材料上,利用二维纳米材料的光热效应、磁热效应和电热效应有效地放大和增强外界刺激的特点,来实现对缓蚀剂的可控释放,从而在涂层屏障作用失效时抑制钢体腐蚀的发生^[12]。

1.3 阴极保护和绝缘保护

抑制电化学腐蚀速度要从电化学本质入手,改变钢体的腐蚀电位,形成阴极保护。具有导电性的二维纳米材料在阴极保护涂层中发挥重要作用,增强涂层的保护性能。在阴极保护涂层中,通常加入活性金属锌,与钢体形成电偶腐蚀,牺牲阳极保护钢体。但是,只有锌颗粒的负载高于80wt%时才可以相互接触并与钢体形成通路^[13]。然而,高含量的锌颗粒会导致环氧涂层出现裂纹并且降低与钢体的附着力。导电二维纳米材料加入到富锌涂层中可以将孤立的锌颗粒连接起来,并将锌颗粒的负载量降低到20wt%以下,显著提高富锌涂层的防腐效果^[14]。当界面部分的锌颗粒被消耗时,由于导电二维纳米材料的电子转移作用,涂层远端部分的锌颗粒可以被进一步消耗,提高了锌的利用率,增加了涂层的阴极保护效果^[15]。

但是,在不含锌颗粒的环氧树脂涂层中填料很难构成通路,局部导电会加速腐蚀速率。因此,科研人员提出绝缘保护,从根本上阻止电子的迁移,抑制电化学腐蚀^[16]。环氧树脂涂层的绝缘保护,即在环氧树脂中添加绝缘填料。腐蚀介质穿越涂层接触钢体时,通过电子的迁移发生一系列的化学反应,使钢体发生腐蚀。环氧树脂防腐涂层内部为绝缘体时,致使电子不能在腐蚀介质和钢体间迁移,从而阻止腐蚀的扩展。绝缘填料分为两种类型:一是对导电二维纳米材料进行改性使其导电性能降低;二是使用新型绝缘二维纳米材料代替导电填料。

2 常见二维材料在环氧树脂涂层中的应用

二维材料由于其具有独特的片层结构和大的比表面积,在提高环氧树脂涂层的耐腐蚀性方面起着至关重要的作用。传统的二维材料(如玻璃鳞片和黏土片)因其厚度较大严重降低了环氧树脂涂层与钢体的附着力,大大限制了腐蚀防护性能的提高^[17]。因此,新型二维纳米材料在腐蚀防护领域受到了大量研究,如石墨烯及其衍生物、

氮化硼、二硫化钼。上述三种二维纳米材料生产工艺成熟,在工业生产上具有一定的应用价值。与传统二维材料相比具有单原子厚度,使得钢体与环氧树脂涂层之间具有良好的附着力,并且表面的相互作用主要由弱范德华力控制,从而形成惰性表面,化学性质稳定^[18]。与其他二维纳米材料相比,石墨烯及其衍生物、氮化硼和二硫化钼具有紧凑六边形晶格,几乎所有原子和分子都难以穿透,具有良好的物理屏蔽作用^[19]。下面重点介绍石墨烯及其衍生物、氮化硼和二硫化钼作为填料在环氧树脂防腐涂层中的应用。

2.1 石墨烯及其衍生物

石墨烯及其衍生物(氧化石墨烯、氟化石墨烯)具有独特的单层结构,由sp²杂化碳原子组成的二维蜂窝状晶格,可以与环氧树脂具有更大的接触区域,有利于延长腐蚀介质的扩散途径,从而抑制腐蚀介质的渗透^[20]。此外,π-π共轭碳网络中密集的离域电子云可以堵塞芳香环内的间隙,形成活性分子排斥场^[21],导致氧气(16.34 eV)和水分子(42.8 eV)穿过石墨烯及其衍生物的膜需要很高的势能^[22-23]。因此,石墨烯及其衍生物有利于提高环氧树脂涂层的物理屏蔽作用。Rajitha等^[24]报道,在环氧树脂中加入0.2wt%石墨烯纳米片,涂层电阻从1 270 Ω·cm²增长到101 700 Ω·cm²,防腐性能显著增强。Wang等^[25]利用原位聚合的方法制备磺化聚苯胺/氧化石墨烯纳米复合材料,并将其添加到水性环氧树脂涂层中,氧化石墨烯和磺化聚苯胺协同发挥物理屏蔽作用,使得添加磺化聚苯胺/氧化石墨烯纳米复合材料的水性环氧树脂复合涂层具有长期耐腐蚀性能。含有0.5wt%填料的水性环氧树脂复合涂层在腐蚀介质中浸泡168 h后,具有良好的防腐性能,保护效率高达97.43%。窦宝捷等^[26]将氟化石墨烯作为填料加入到环氧树脂中制备防腐涂层。结果表明,氟化石墨烯/环氧树脂涂层的电阻在3 000 h的浸泡过程中始终维持在1 011 Ω·cm²以上,表现出对腐蚀介质优良的长期屏蔽性能,涂层的长期防护性能显著提升。

此外,石墨烯的导电性是决定石墨烯/环氧涂层耐腐蚀性能的另一个因素。石墨烯的每个碳原子在最外层有四个未配对电子,其中三个在一个二维平面内通过σ键连接到相邻的碳原子上,第四个电子在三维空间中可以自由获得,用于电子传导^[27]。这种独特的结构使石墨烯载流子具有超

高的本征迁移率，从而使石墨烯具有优异的导电性。在传统的富锌环氧树脂涂料中，锌颗粒首先起到牺牲阳极的作用来保护金属基体。其次，锌颗粒的腐蚀产物会堵塞涂层的孔隙，阻碍电解液的扩散起到防腐保护的作用。当石墨烯被添加到富锌涂层中时，在初始阶段会起到屏障的作用，延长电解质的扩散路径。当锌颗粒被腐蚀时，石墨烯可以传递电子，将孤立的锌粒子连接起来形成电子传递通道，更有效地将锌氧化失去的电子传递到金属衬底表面。因此，石墨烯加入到环氧树脂涂层中降低了富锌涂层中电子传递的难度，增强了富锌涂层对钢体的阴极保护作用 (图 2)^[28]。Hayatdavoudi 等^[29]研究表明，0.4wt% 石墨烯为锌颗粒提供了更均匀的活化，提高锌颗粒的利用率。因此，添加一定量的石墨烯纳米片可以作为提高

富锌环氧树脂涂层保护性能的有效策略。然而，也有报道称，石墨烯可能对涂层缺陷处的腐蚀保护产生巨大的负面影响。Zhou 等^[30]报道石墨烯表现出腐蚀增强效应，这是由于涂层缺陷处石墨烯具有高导电性，有利于铜的电化学腐蚀。此外，Schrivier 等^[31]发现，石墨烯只能提供短期的腐蚀保护，在一定时间内，它甚至促进了更广泛的腐蚀。Dipak 等^[32]指出，石墨烯与金属之间将形成导电网络，从而加速腐蚀。环氧树脂中加入石墨烯，因其负载量不同既可以抑制腐蚀又可以促进腐蚀。当石墨烯的负载量可以把孤立的锌颗粒和钢体形成通路时，表现为抑制腐蚀。当石墨烯的负载量不能使它们形成通路，在缺陷处表现为促进腐蚀。因此，为了避免腐蚀增强现象，必须控制环氧树脂中石墨烯的负载量。

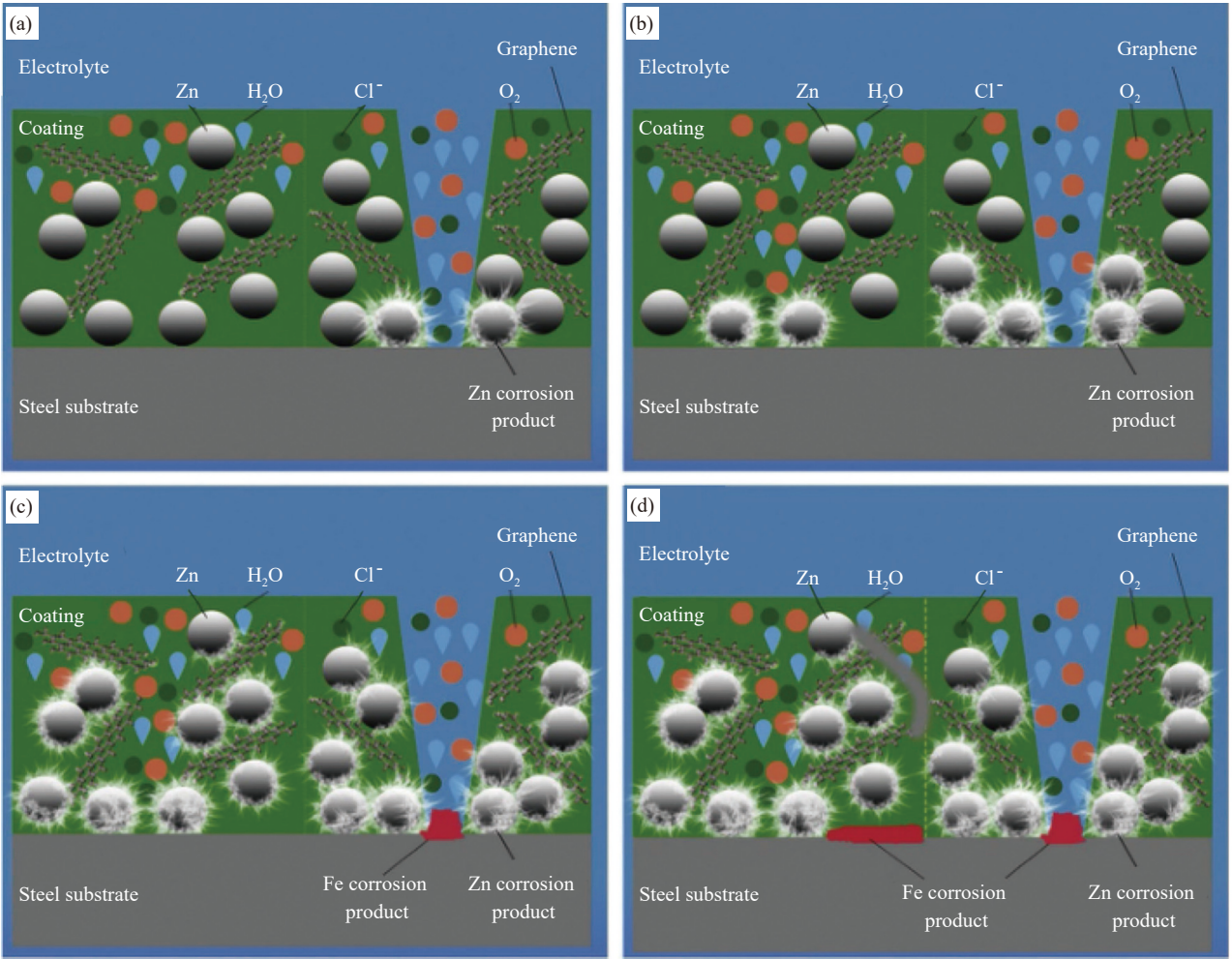


图 2 石墨烯/水性环氧含锌涂层防腐机制示意图: (a) 复合涂层物理屏蔽作用; (b) 石墨烯片的阻隔作用; (c) 锌颗粒的阴极保护作用; (d) 腐蚀锌颗粒^[28]

Fig. 2 Schematic diagram of anti-corrosion mechanism of graphene/waterborne epoxy zinc-containing coating: (a) Physical shielding effect of composite coating; (b) Barrier effect of graphene sheets; (c) Cathodic protection of zinc particles; (d) Corrosive zinc particles^[28]

此外，部分研究人员表示降低石墨烯导电性，是提高石墨烯/环氧树脂防腐涂层防护性能的重要手段^[16]。根据文献报道，石墨烯经氧化或氟化处理后得到的氧化石墨烯或氟化石墨烯，其导电率由 10^3 S/cm 降低至 10^{-9} S/cm ，导电性能显著下降，从根本上解决了石墨烯在缺陷处促进腐蚀的现象^[33]。Liu 等^[34] 将钛 (Ti) 修饰的氧化石墨烯加入到环氧树脂中制备防腐涂层，通过 EIS 分析发现，氧化石墨烯-钛/环氧树脂 (GO-Ti/EP) 防腐涂层相比于纯环氧树脂 (EP) 防腐涂层在阻抗的衰减上更加稳定，且 GO-Ti/EP 涂层在低频阻抗模值 ($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$) 的阻抗模量是纯 EP 的 26.5 倍。Sadak 等^[33] 研究表明，氟化石墨烯在环氧树脂涂层中具有较好的分散稳定性，氟化石墨烯添加使环氧树脂涂层的接触角由 95.3° 提高至 110.9° ，提高了涂层的疏水性，降低了腐蚀介质与涂层表面的接触面积。在浸泡初期，纯环氧树脂涂层和氟化石墨烯/环氧树脂涂层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 均在 $1\ 011\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右。随浸泡时间的延长，环氧树脂涂层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 快速下降至 $109\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而氟化石墨烯/环氧树脂涂层在 3 000 h 浸泡过程中始终维持在 $1\ 011\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上。涂层电阻也表现出相似的变化规律。氟化石墨烯的添加提高了环氧树脂涂层的屏蔽性能，增强了涂层长期防护的稳定性，解决了石墨烯/环氧树脂涂层不能长时间稳定防腐蚀的问题。

2.2 氮化硼 (h-BN)

氮化硼的晶格结构类似于石墨烯，硼原子和氮原子交替排列成六角形晶格，其片层结构对腐

蚀介质具有类似的抗渗透性^[35]。氮化硼还具有较高的热稳定性和化学稳定性，单层氮化硼在空气环境中可以稳定到 850°C ，而单层石墨烯只能稳定到 450°C 。实验证明，单层氮化硼涂层能够有效隔离空气环境中铜基体与氧气的相互作用，并起到的高温保护作用，有望成为抗氧化涂料的较好选择^[36]。

氮化硼的带隙为 5.97 eV ，电场破坏强度达到 7.94 MV/cm ，是一种优良的电绝缘体。作为环氧树脂防腐涂层中的填料，氮化硼具有出色的抗渗透能力，阻止腐蚀介质侵蚀基体，又具有良好的绝缘性，从本质上阻隔了电化学腐蚀，显著增强环氧树脂涂层的防腐性能。即使腐蚀介质能够通过缺陷扩散到氮化硼/环氧树脂防腐涂层下面金属的表面，在很长一段时间内，也只能在缺陷附近发生局部氧化^[37]。氮化硼/环氧树脂防腐涂层的绝缘特性阻断了电子从金属到氧的传递，从而阻止了电化学腐蚀，并长期表现出优良的耐腐蚀性能。因此，如果实际应用需要较长的保护时间，氮化硼/环氧树脂防腐涂层是首选。Husain 等^[38] 报道了在海洋环境下，不锈钢表面涂有氮化硼/环氧树脂防腐涂层，具有较低的腐蚀电流密度和腐蚀速率。Wu 等^[17] 在块状氮化硼材料剥离过程中，加入 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 材料，制备 APTES 改性的 h-BN，命名为 Fh-BN，并将层状 Fh-BN 加入含有磷酸锆锌 (SZP) 的环氧树脂涂层中进行腐蚀防护测试 (图 3)。发现，Fh-BN 可以获得优异的长期防腐效果。

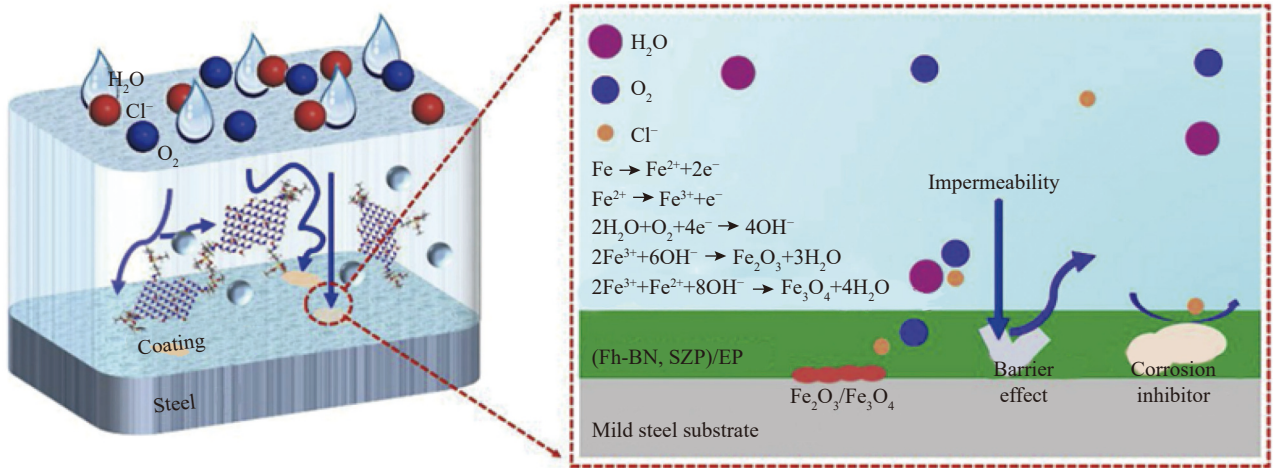


图 3 (改性氮化硼, 磷酸锆锌)/环氧树脂 ((Fh-BN, SZP)/EP) 涂层的防腐机制示意图^[17]

Fig. 3 Schematic representation of the anti-corrosion mechanism for (modified boron nitride, zinc strontium phosphate)/epoxy resin ((Fh-BN, SZP)/EP) coatings^[17]

2.3 二硫化钼(MoS₂)

二硫化钼由 3 个原子层组成，具有蜂窝状六边形排列的钼层夹在 2 个具有六边形排列的硫层之间，硫原子、钼原子通过共价键相连，原子间孔径很小，具有优越的抗渗透性。同时，二硫化钼具有比表面积大、疏水性能好、化学稳定性高等特点，在防腐填料方面具有强大的潜力^[39]。二硫化钼拥有 1.8 eV 的能带隙，为半导体材料，可以用铁、钴和镍粒子对二硫化钼纳米片进行掺杂，使二硫化钼的活性位点数目增加，可发挥阴极保护机制^[40]。Arunkumar 等^[41]研究了铁、钴和镍粒子掺杂的二硫化钼在侵蚀性氯化物环境中对低碳钢的腐蚀防护性能，结果显示铁、钴和镍粒子的加入使二硫化钼的耐腐蚀性能显著提高，其中铁显示出最高的保护效率，具有较低的电流密度(I_{corr})和较高的腐蚀电位(E_{corr})值。也可以用聚合物改性二硫化钼增大能带隙，使其成为绝缘体，

并且增强在环氧树脂中的分散性。Xia 等^[42]将聚多巴胺(PDA)改性二硫化钼(MoS₂@PDA)引入到环氧树脂体系中，制备了一种新型环氧树脂防腐涂料(MoS₂@PDA/EP)。与未改性环氧树脂涂层相比，MoS₂@PDA/EP 涂层的耐腐蚀性提高了近 3 个数量级，结合强度提高了近 3 MPa。Jing 等^[43]制备了富含缺陷部位的二硫化钼，并通过环氧基团进一步官能化， γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH560)成功地对其进行了改性。结果表明，KH560-MoS₂ 的环氧涂层在增强防腐性能方面具有显著优势。在进一步研究中，Jing 等^[44]通过二硫化钼的两步化学改性获得了 KH560-PDA-MoS₂ 杂化材料。在环氧树脂中加入 KH560-PDA-MoS₂ 后，发现纳米填料复合涂层的截面更粗糙，涂层具有一定的断裂韧性，并且复合涂层的耐腐蚀性比纯环氧涂层和 KH560-MoS₂ 的环氧涂层有所提高，KH560-PDA-MoS₂ 的制备流程和防腐机制如图 4 所示。

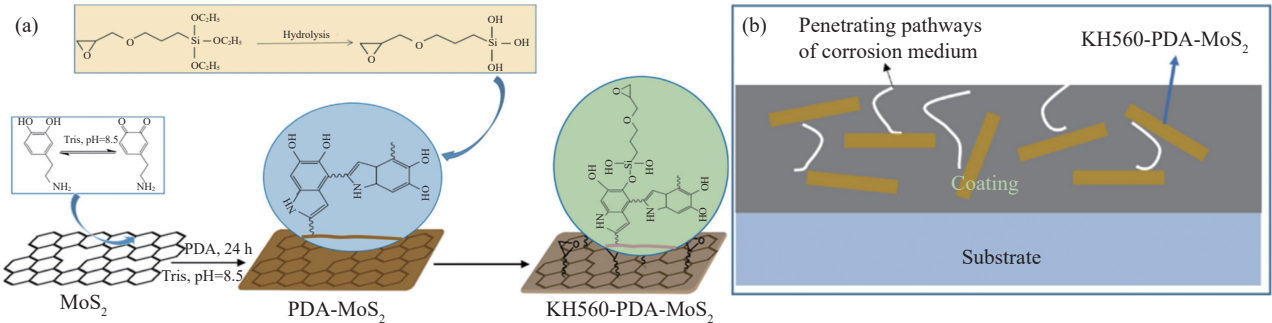


图 4 (a) γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷-聚多巴胺-MoS₂ (KH560-PDA-MoS₂) 合成过程示意图; (b) 复合涂层防腐机制示意图^[44]

Fig. 4 (a) Schematic of preparation of γ -(2,3-epoxypropoxy) propyl trimethoxysilane-polydopamine-MoS₂ (KH560-PDA-MoS₂); (b) Anticorrosion schematic diagram of composite coatings^[44]

石墨烯及其衍生物可以利用多种防腐机制协同作用抑制腐蚀。因其独特的二维片层结构，可以延长腐蚀介质的渗透路径，提高环氧树脂涂层的防腐性能。还可以负载缓蚀剂并控制其释放，当涂层的屏蔽功能失效时也能够有效抑制钢体的腐蚀。此外，石墨烯还具有阴极保护作用，在富锌涂层中加入石墨烯，作为桥梁可以把孤立的锌颗粒和钢体连接起来，对钢体形成阴极保护。但是，石墨烯的负载量影响其作用效果，当负载量不可以把孤立的锌颗粒和钢体连成通路时，就会促进缺陷处钢体腐蚀^[45]。为解决这个问题，可以对石墨烯进行改性。例如把石墨烯进行氧化或氟化处理，使其表面缺陷和官能团数量显著增加，导致导电性能显著下降，使得涂层具有长期稳定的防腐性能^[46]；也可以使用氮化硼、二硫化钼

等绝缘二维纳米材料代替石墨烯作为防腐涂层的填料。氮化硼作为绝缘二维纳米材料从根本上解决了导电性加速腐蚀的问题。即使氧和水能够通过缺陷扩散到氮化硼/环氧树脂涂层下面金属的表面，在很长一段时间内，也只能在缺陷附近发生局部氧化^[37]。氮化硼还具有较高的热稳定性和化学稳定性，对腐蚀介质具有良好的抗渗透性。因此，氮化硼/环氧树脂涂料是长效防腐的首选。二硫化钼拥有 1.8 eV 的能带隙，为半导体材料，可以利用导电离子掺杂的方法，使其导电性能提高，发挥阴极保护机制^[40]；也可以用聚合物改性二硫化钼，增大能带隙，使其成为绝缘体，并且增强在环氧树脂中的分散性，提高环氧树脂防腐涂层的物理屏蔽效应。

在上述概述的基础上，表 1 列出环氧树脂基

表 1 二维层状材料在涂层中的防腐效果

Table 1 Anticorrosion effect of two-dimensional layered materials in coatings

Two-dimensional nanomaterial/Epoxy anticorrosive coating	Corrosion environment	Mass fraction $\omega/\text{wt}\%$	Preservative effect	Key character	Ref.
Graphene/Epoxy	3.5wt%NaCl	0.5	$I_{\text{corr}}: 2.617 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{\text{corr}}: -0.094 \text{ V}$	Good adhesion and excellent corrosion resistance	[24]
Graphene oxide/Epoxy	3.5wt%NaCl	0.5	$I_{\text{corr}}: 3.061 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{\text{corr}}: -0.690 \text{ V}$	Low viscosity and good adhesion with steel surface	[25]
Fluorographene/Epoxy	3.5wt%NaCl	0.5	$I_{\text{corr}}: 6.199 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{\text{corr}}: -0.696 \text{ V}$	High hydrophobicity and good impermeability	[26]
Hexagonal boron nitride/Epoxy	3.5wt%NaCl	0.5	$I_{\text{corr}}: 4.960 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{\text{corr}}: -0.608 \text{ V}$	High thermal stability and excellent corrosion resistance	[17]
Molybdenum disulfide/Epoxy resin	3.5wt%NaCl	0.5	$I_{\text{corr}}: 7.474 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{\text{corr}}: -0.0928 \text{ V}$	Good physical shielding performance and long-term stable corrosion resistance	[42]

Notes: I_{corr} —Corrosion current density; E_{corr} —Corrosion potential.

体中用于在 3.5wt%NaCl 腐蚀环境中保护金属基底的几种典型纳米填料的简要总结。综述了相同环境下的腐蚀电流密度 (I_{corr})、腐蚀电位 (E_{corr})。表 1 还列出了这些二维纳米材料/环氧树脂涂层的其他重要特征，如稳定性、附着力、疏水性等。

3 存在问题和解决方法

由于二维纳米材料的疏水性及片层之间的范德华力，在环氧树脂基体中容易团聚，分布杂乱无规则，降低了涂层的屏蔽性能。有机涂层和金属基体的界面通过物理吸附结合，涂层与金属之间的附着力较差。因此，从如何解决二维纳米材料的分散性、如何促进二维纳米材料在环氧树脂中有序排列、如何增强涂层与金属界面的附着力等三个方面来优化二维纳米材料作为填料在防腐涂料中的应用。

3.1 解决二维纳米材料团聚问题

二维纳米材料的表面积非常大，在粒子间的静电力、范德华力、化学键作用下，纳米粒子有使表面积减小的趋势，发生团聚现象^[43]。环氧树脂中的二维纳米材料的团聚现象会降低环氧树脂的交联度，导致环氧树脂出现微裂纹、孔洞等缺陷，为腐蚀介质侵蚀基体提供途径(图 5)^[45]，给环氧树脂涂层的物理性屏蔽能带来负面影响，大大降低环氧树脂涂层的耐腐蚀性能。

通过非共价改性，可以保留二维纳米材料的整体结构，利用共轭 π - π 相互作用、氢键相互作用对其进行表面修饰，抑制其在环氧树脂涂料中的团聚现象。Song 等^[46] 将茈分子连接到石墨烯上，通过 π - π 键增强石墨烯片和环氧树脂界面之间的

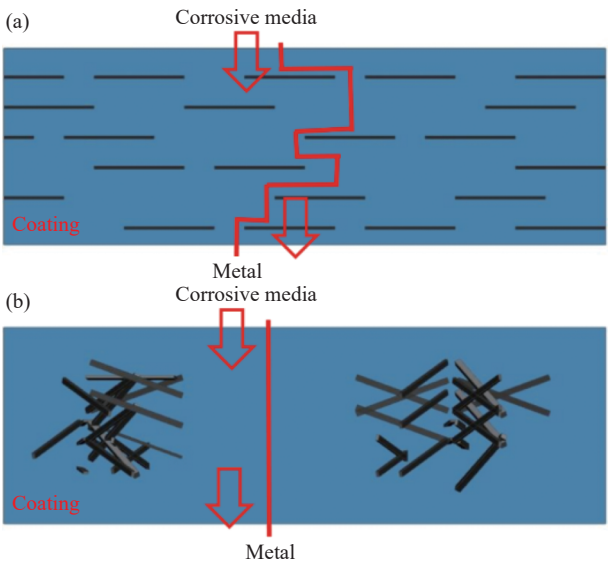


图 5 (a) 分散良好的二维纳米材料延长腐蚀材料的渗透路径；
(b) 分散不良导致渗透路径短^[45]
Fig. 5 (a) Well-dispersed 2D nanomaterials extend the penetration path of corrosive materials; (b) Poor dispersion leads to short penetration paths^[45]

相互作用，从而提高其在环氧树脂中的分散性。氧化石墨烯含有大量的含氧极性官能团，使其表面可以通过氢键作用力进行修饰。Zhang 等^[47] 首次尝试利用聚乙烯吡咯烷酮通过氢键改性氧化石墨烯，并将改性后的氧化石墨烯分散在环氧树脂中，结果表明改性氧化石墨烯在环氧树脂涂层中的分散更加均匀。Cui 等^[48] 合成聚 2-丁基苯胺，并使用其在液相中剥离氮化硼，叠层的氮化硼可以剥离成少量原子层，并且聚 2-丁基苯胺对氮化硼进行表面改性，提高氮化硼在环氧树脂中的分散性，延缓金属腐蚀。

通过在二维纳米填料表面接枝官能团进行共价键改性,也可以抑制其在环氧树脂涂料中的团聚现象^[49]。按接枝官能团的种类可分为有机官能团接枝改性、无机纳米粒子接枝改性、聚合物链接枝改性等。Pourhashem等^[50]采用原位修饰的方法,通过在石墨烯表面封装纳米 SiO_2 颗粒,促进石墨烯在环氧树脂中均匀分散,并且充当绝缘隔离物来抑制腐蚀。Di等^[51]也采用相同的方式,以 Fe_3O_4 纳米材料原位修饰氧化石墨烯或氟化石墨烯,提高其在环氧树脂涂层中的分散性。Zhang等^[52]利用聚多巴胺对有机和无机基质具有普遍黏附能力的特点来表面改性氮化硼,在氮化硼表面引发多巴胺的自氧化,随后用KH560接枝, h-BN@PDA-KH560在环氧树脂涂层中具有良好的分散性,使其显示出良好的防腐性能。

3.2 调控二维纳米材料的取向

与目前对纳米填料的分散性和相容性的大量研究相比,纳米填料的取向研究较少。同时,二维纳米材料在涂层基体中的排列和取向需要精确控制,尤其是二维纳米材料的宽高比和高各向异性,使得层状结构在提高涂层性能方面至关重要。尽管部分二维纳米材料由于具有磁性响应效应,但需要超高磁场(9~16 T)来排列二维纳米材料^[53]。另一种简单的方法是赋予二维纳米材料磁性,即在其置于外部磁场之前,在其表面沉积磁性材料。这种修饰过的二维纳米材料可以在水平磁场作用下水平排列在环氧树脂中^[7]。Ding等^[54]利用表面接枝改性的方法,用 Fe_3O_4 改性石墨烯使其具有磁性,在外加磁场的作用下,调控其在环氧树脂中的取向。平行分级排列的磁性石墨烯显著增加了腐蚀介质的扩散阻力,提高了涂层的耐蚀性。这种调控取向的方法也适用于其他二维纳米材料,如氧化石墨烯、氟化石墨烯、氮化硼、二硫化钼等,以寻求更加优异的耐腐蚀性。

除了外加磁场,二维纳米材料也可以通过自组装的方法实现其在环氧树脂涂层中有序排列。例如, Li等^[55]通过自组装方法发现,磺化石墨烯在水和水性环氧乳液中可以稳定。此外,在磺化石墨烯浓度为1.0wt%时,可以自发平行排列而不结块,显著提高了涂层的耐腐蚀性能。在Yousefi等^[56]的研究中,水性环氧树脂中大面积氧化石墨烯的原位还原和自对齐(平均面积 $191\text{ }\mu\text{m}^2$)使还原氧化石墨烯纳米片自对齐成层状结构。这种密集堆积的层状结构具有较强的结合强度和耐腐蚀性。

3.3 提高复合涂层与钢体的附着力

涂层对钢体防护效果的好坏,除了涂层本身的防腐性能,还取决于涂层与钢体之间的附着力,即它们之间的物理或化学作用力。一般认为化学附着更为牢固。二维纳米材料可以负载一些极性基团,与基材表面的极性基团发生化学作用,提高环氧树脂涂层的附着力。近些年来对附着力促进剂进行了大量研究,其中对硅烷偶联剂研究得较多。

硅烷偶联剂分子链两端一般都带有活性基团,其结构为 YRa-Si-Xb 。其中:Y是一种活性基团,如氨基、环氧基等,可以与涂料体系中的活性基团反应;X是烷氧基团,通常可以水解成极性的硅羟基,吸附于钢体表面并与之反应^[57]。这样硅烷偶联剂就能够在涂层和钢体之间形成一种连接纽带,大幅度提升涂层与钢体的附着力。在这个反应中,由于石墨烯表面官能团很少,一般将石墨烯部分转化为氧化石墨烯,使其表面含有可以与硅烷偶联剂反应的含氧基团。Parhizkar等^[58]在N,N-二甲基甲酰胺溶液中加入氧化石墨烯和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),并在 85°C 下获得功能性氧化石墨烯(FGO)。采用FGO溶液对钢板进行处理,干燥后涂敷环氧树脂涂层,涂层的附着力和阻隔性能得到了显著改善(图6)。

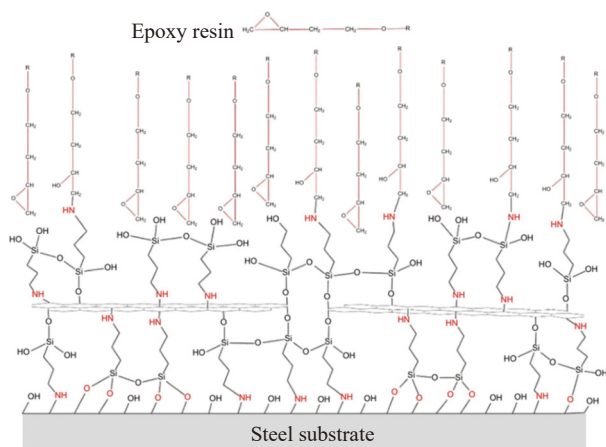


图6 环氧涂层与经功能性氧化石墨烯(FGO)涂层改性的钢基体化学结合示意图^[58]

Fig. 6 Diagram of chemical bonding between epoxy coating and steel matrix modified by functional graphene oxide (FGO) coating^[58]

4 结论和展望

本文综述了石墨烯及其衍生物、氮化硼、二硫化钼在环氧树脂防腐涂料中的应用、作用机制及遇到的问题。二维材料具有类似的平面结构,

由于其原子间的作用力,原子间孔径很小,且由于 π - π 相互作用,腐蚀介质通过需要克服很大的能垒,因此二维纳米材料具有很好的物理屏蔽性能。根据二维纳米材料在防腐涂料中的作用机制,阐述了其在环氧树脂防腐涂料的屏障保护作用、抑制保护作用 and 牺牲保护作用。最后,从二维材料在环氧树脂涂层的均匀分散、取向调控及提升环氧树脂涂层和钢体之间的附着力三个方面提出了解决方案。纵观二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中应用的研究现状,还存在以下问题亟需解决:

(1) 二维纳米材料与环氧树脂涂层基体之间较弱的相互作用和相容性严重限制其耐腐蚀能力,界面作用力较弱,腐蚀介质可以轻松穿过涂层腐蚀基体,如何提高二维纳米填料与树脂基体的相容性对于涂层防腐十分重要;

(2) 提高导电二维纳米材料增强阴极保护涂层是一项艰巨的任务。具体而言,通过优化成分含量(导电二维纳米材料/锌含量比)和涂层内部结构来同时促进电子转移和屏蔽保护尚不明确;

(3) 二维层状材料作为一类环保的纳米填料,可取代涂料中的防腐有机物和金属微粒,但有关其防腐机制的研究并不透彻,因此在对二维层状材料防腐过程深入表征的基础上,结合分子动力学模拟,对其防腐机制进行更加深入的研究;

(4) 任何一种二维纳米材料改善涂层防腐蚀性能的效果都是有限的,因此寻求多种二维纳米材料的优化组合,发挥其在涂层防腐中的协同作用是未来应该着力研究的一个重要方向。

参考文献:

- [1] MURAT A. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, 30(14): 1510-1536.
- [2] 刘广程,林岚辉,刘宇哲,等. 环氧树脂改性方法的研究现状及进展[J]. *科技风*, 2019(20): 275.
LIU Guangcheng, LIN Lanhui, LIU Yuzhe, et al. Research status and progress of epoxy resin modification[J]. *Technology Wind*, 2019(20): 275(in Chinese).
- [3] 李雪爱,王文彪. 浅谈金属腐蚀危害与防护[J]. *化工管理*, 2013(12): 158.
LI Xueyi, WANG Wenbiao. A brief discussion on metal corrosion hazard and protection[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2013(12): 158(in Chinese).
- [4] 付璐璐,史胜南,葛晶,等. 环氧涂层防腐填料研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 56-57, 62.
- [5] FU Wanlu, SHI Shengnan, GE Jing, et al. Research progress of anticorrosive packing for epoxy coating[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(5): 56-57, 62(in Chinese).
- [6] CHOI B H, CHUDNOVSKY A, PARADKAR R, et al. Experimental and theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(5): 859-867.
- [7] UMOREN S A, SOLOMON M M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 104: 380-450.
- [8] 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.
- [9] HUANG H W, SHENG X X, TIAN Y Q, et al. Two-dimensional nanomaterials for anticorrosive polymeric coatings: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(35): 15424-15446.
- [10] ZHU G Y, CUI X K, ZHANG Y, et al. Poly (vinyl butyral)/graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) nanocomposite coating for improved aluminum alloy anti-corrosion[J]. *Polymer*, 2019, 172: 415-422.
- [11] WANG L Q, QIU N, DIETER-HEINZ H, et al. An experimental study on cavitation erosion-corrosion performance of ANSI 1020 and ANSI 4135 steel[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2016, 30(2): 533-539.
- [12] 何亚飞,郝立峰,陆小龙,等. MoS₂纳米片及其增强环氧树脂基复合材料的制备与性能研究[J]. *高分子学报*, 2015(2): 197-203.
HE Yafei, HAO Lifeng, LU Xiaolong, et al. Preparation and properties of MoS₂ nanosheets reinforced epoxy resin matrix composites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(2): 197-203(in Chinese).
- [13] CUI G, BI Z X, WANG S H, et al. A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 1-26.
- [14] HUANG S Y, KONG G, YANG B, et al. Effects of graphene on the corrosion evolution of zinc particles in waterborne epoxyzinc-containing coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 1-10.
- [15] CAO X K, HUANG F, HUANG C, et al. Preparation of graphene nanoplate added zinc-rich epoxy coatings for enhanced sacrificial anode-based corrosion protection[J]. *Corrosion Science*, 2019, 159: 1-38.
- [16] 刘立柱,张佳文,徐航,等. 石墨微片/环氧复合防腐涂料的制备及防腐机制[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1738-1744.
- [17] LIU Lizhu, ZHANG Jiawen, XU Hang, et al. Preparation and

- anti-corrosion mechanism of graphite microsheet/epoxy composite coating[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1738-1744(in Chinese).
- [16] ZHENG H P, SHAO Y W, WANG Y Q, et al. Reinforcing the corrosion protection property of epoxy coating by using graphene oxide-poly (ureaformaldehyde) composites[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 267-277.
- [17] WU Y M, YU J J, ZHAO W J, et al. Investigating the anticorrosion behaviors of the water borne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 8-18.
- [18] XU H Y, LI B, HAN X, et al. Synergic enhancement of the anticorrosion properties of an epoxy coating by compositing with both graphene and halloysite nanotubes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(21): 47562.
- [19] MUJIB S B, MUKHERJEE S, REN Z K, et al. Assessing corrosion resistance of two-dimensional nanomaterial-based coatings on stainless steel substrates[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(4): 200214.
- [20] MIN C Y, SHEN X Q, SHI Z, et al. The electrical properties and conducting mechanisms of carbon nanotube/polymer N-anocomposites: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, 49(12): 1172-1181.
- [21] LI W X, XU Z W, CHEN L, et al. A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as an promising reinforcement for P-LLA nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237: 291-299.
- [22] 韩朋, 井晓静, 沈湘黔, 等. 氧化石墨烯、短切碳纤维改性聚偏氟乙烯复合膜的摩擦磨损及介电性能[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(2): 53-56, 61.
- HAN Peng, JING Xiaojing, SHEN Xiangqian, et al. Friction wear and dielectric properties of polyvinylidene fluoride composite films modified by graphene oxide and carbon fiber[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2013, 37(2): 53-56, 61(in Chinese).
- [23] 闵春英, 聂鹏, 刘颖, 等. 耐高温GO/聚酰亚胺复合材料的制备及摩擦性能[J]. *固体火箭技术*, 2014, 37(4): 569-573.
- MIN Chunying, NIE Peng, LIU Ying, et al. Preparation and friction properties of high temperature resistant GO/polyimide composites[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(4): 569-573(in Chinese).
- [24] KAMALON R, KIKKERI N, SHETTY M. Synthesis of graphene oxide-based nanofillers and their influence on the anticorrosion performance of epoxy coating insaline medium[J]. *Diamond & Related Materials*, 2020, 108: 1-10.
- [25] WANG H G, REN H S, JING C F, et al. Two birds with one stone: Graphene oxide@sulfonated polyaniline nanocomposites towards high-performance electromagnetic wave absorption and corrosion protection[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 204:1-27.
- [26] 窦宝捷, 付英奎, 高秀磊, 等. 氟化石墨烯对环氧树脂涂层耐腐蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(8): 241-248.
- DOU Baojie, FU Yingkui, GAO Xiulei, et al. Effect of fluorinated ink on corrosion resistance of epoxy resin coating[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(8): 241-248(in Chinese).
- [27] TENG K Y, NI Y, WANG W, et al. Adjustable micro-structure, higher-level mechanical behavior and conductivities of preformed graphene architecture/epoxy composites via RTM route[J]. *Composites Part A*, 2017, 94: 178-188.
- [28] VASHIST S K, LUONG J H T. Recent advances in electrochemical biosensing schemes using graphene and graphene-based nanocomposites[J]. *Carbon*, 2015, 84: 519-550.
- [29] HAYATDAVOUDI H, RAHSEPAR M. A mechanistic study of the enhanced cathodic protection performance of graphene-reinforced zinc rich nanocomposite coating for corrosion protection of carbon steel substrate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 1148-1156.
- [30] ZHOU F, LI Z T, SHENOY G J, et al. Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6639-6947.
- [31] SCHRIVER M, REGAN W, GANNETT W J, et al. Graphene as a longterm metal oxidation barrier: Worse than nothing[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5763-5768.
- [32] DIPAK D, ANDITA N F G, JUI-KUNG C. Revisiting graphene-polymer nanocomposite for enhancing anticorrosion performance: A new insight into interface chemistry and diffusion model N-anoscale[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 12612-12624.
- [33] OMER S, ASHOK K. Sundramoorthy, sundaram gunasekaran. Facile and green synthesis of highly conducting graphene paper[J]. *Carbon*, 2018, 138: 108-117.
- [34] LIU J H, YU Q, YU M, et al. Silane modification of titanium dioxide-decorated graphene oxide nanocomposite for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings on AA-2024[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 728-739.
- [35] 崔明君. 二维氮化硼纳米片增强复合涂层长周期腐蚀机理方面取得进展[J]. *表面工程与再制造*, 2017, 17(6): 66.
- CUI Mingjun. Advances in the long-period corrosion mechanism of 2D boron nitride nanosheets reinforcement composite coating[J]. *Surface Engineering & Remanufacturing*, 2017, 17(6): 66(in Chinese).
- [36] LIU K, ZHANG G G, PU J B, et al. Impermeability of boron nitride defect sensitive monolayer with atomic oxygen

- healing ability[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13888-13893.
- [37] DING J H, ZHAO H R, ZHENG Y, et al. A long-term anti-corrosive coating through graphene passivation[J]. *Carbon*, 2018, 138: 197-206.
- [38] HUSAIN E, NARAYANAN T N, TAHA-TIJERINA J J, et al. Marine corrosion protective coatings of hexagonal boron nitride thin films on stainless steel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4129-4135.
- [39] 马浩, 杨瑞霞, 李春静. 层状二硫化钼材料的制备和应用进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(3): 7-14.
- MA Hao, YANG Ruixia, LI Chunjing. Preparation and application of laminated molybdenum disulfide materials[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(3): 7-14(in Chinese).
- [40] ZENG G J, LIU M Y, LIU X H, et al. Mussel inspired preparation of MoS₂ based polymer nanocomposites: The case of poly PEGMA[J]. *North Holland*, 2016, 387: 399-405.
- [41] ARUNKUMAR S, JEGATHISH V, SOUNDHARYA R, et al. Evaluating the performance of MoS₂ based materials for corrosion protection of mild steel in an aggressive chloride environment[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(28): 17332-17335.
- [42] XIA Z B, LIU G Z, DONG Y Q, et al. Anticorrosive epoxy coatings based on polydopamine modified molybdenum disulfide[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 154-160.
- [43] JING Y J, WANG P Q, YANG Q B, et al. The effect of a functionalized defect-rich molybdenum disulfide nanosheets on anticorrosion performance of epoxy coating[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 1-10.
- [44] JING Y J, WANG P Q, YANG Q B, et al. Molybdenum disulfide with poly(dopamine) and epoxy groups as an efficiently anticorrosive reinforcers in epoxy coating[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 259: 1-8.
- [45] YOU X F, YANG S W, LI J P, et al. Green and mild oxidation: An efficient strategy toward water-dispersible graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2856-2866.
- [46] WAN Y J, GONG L X, TANG L C, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide[J]. *Composites Part A*, 2014, 64: 79-89.
- [47] ZHANG Z Y, ZHANG W H, LI D S, et al. Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16(1): 2239-2251.
- [48] CUI M J, REN S M, QIN S L, et al. Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2018, 131: 187-198.
- [49] 贾涉, 姚正军, 张莎莎, 等. 硅烷改性纳米TiO₂-Zn-Al/水性环氧涂层的防腐性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2405-2413.
- JIA She, YAO Zhengjun, ZHANG Shasha, et al. Anticorrosion properties of TiO₂-Zn-Al/water-based epoxy coatings modified by silane[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2405-2413(in Chinese).
- [50] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A. Investigating the effect of SiO₂-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 311: 282-294.
- [51] DI H H, YU Z X, MA Y, et al. Graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles with advanced anticorrosive properties of epoxy coatings[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64: 244-251.
- [52] ZHANG C L, HE Y, ZHAN Y Q, et al. Poly(dopamine) assisted epoxy functionalization of hexagonal boron nitride for enhancement of epoxy resin anticorrosion performance[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28(2): 214-221.
- [53] TIAN B, LIN W Y, ZHUANG P P, et al. Magnetically-induced alignment of graphene via Landau diamagnetism[J]. *Carbon*, 2018, 131: 66-71.
- [54] DING R, CHEN S, ZHOU N, et al. The diffusion-dynamical and electrochemical effect mechanism of oriented magnetic graphene on zinc-rich coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 756-768.
- [55] LI Z W, LI J, CUI J C, et al. Dispersion and parallel assembly of sulfonated graphene in waterborne epoxy anticorrosion coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 17937-17946.
- [56] YOUSEFI N, LIN X, ZHENG Q, et al. Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2013(59): 406-417.
- [57] SEPIDEH P, MOHAMMAD R V, ALIMORAD R, et al. Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 47-56.
- [58] 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.