

氧化石墨烯复合涂层在金属腐蚀防护方面的研究进展

姚舜禹 王心悦 高文艺

Research progress of graphene oxide composite coatings in metal corrosion protection

YAO Shunyu, WANG Xinyue, GAO Wenyi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240911.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

复合材料学报. 2021, 38(10): 3236–3246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>

基于氧化石墨烯及其复合材料的纺织品抗菌整理研究进展

Research progress of antibacterial finishing of textiles based on graphene oxide and its composite materials

复合材料学报. 2021, 38(4): 1043–1053 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.002>

导电聚合物腐蚀防护涂层的制备与改性技术研究进展

Research progress on preparation and modification technology of conductive polymer corrosive protection coatings

复合材料学报. 2023, 40(2): 710–725 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.006>

二维纳米材料/环氧树脂复合涂层在腐蚀防护中的应用

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

复合材料学报. 2022, 39(5): 2049–2059 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211009.001>

改性环氧树脂防腐复合涂层的研究进展

Research progress of modified epoxy resin anticorrosive composite coatings

复合材料学报. 2024, 41(8): 3883–3896 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240229.003>

羟基磷灰石/氧化石墨烯复合支架在骨缺损修复治疗中的研究进展

Research progress on hydroxyapatite/graphene oxide composite scaffolds in the treatment of bone defect repair

复合材料学报. 2024, 41(1): 38–49 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230423.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240911.002

氧化石墨烯复合涂层在金属腐蚀防护方面的研究进展



分享本文

姚舜禹, 王心悦*, 高文艺

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要: 氧化石墨烯 (GO) 作为石墨烯的衍生物具有优异的综合性能, 在金属的防腐领域表现出了巨大的应用潜力。GO 不仅具有石墨烯的二维层状结构, 还含有羟基、羰基、羧基和环氧基团等官能团可作为活性位点与其他物质进行共价/非共价性功能化改性, 因此 GO 常被用作填料来增强涂层的综合性能。本文以 GO 复合涂层为中心, 简要地介绍了其理化性质, 以当前世界金属腐蚀的情况和腐蚀类型为切入点, 针对一些常用的腐蚀防护方法进行了讨论。综述了近年来国内外关于 GO 与有机物和无机物的复合涂层在金属腐蚀与防护领域的研究进展并对复合涂层的防腐机制进行了简述; 最后, 总结了目前研究工作中存在的关键科学难题与挑战, 对涂层的研究方向与应用前景进行了展望。

关键词: 氧化石墨烯; 金属防腐蚀; 复合涂层; 光阴极保护技术; 涂层填料

中图分类号: TG174.4; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1848-13

Research progress of graphene oxide composite coatings in metal corrosion protection

YAO Shunyu, WANG Xinyue*, GAO Wenyi

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning PetroChemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: As a derivative of graphene, graphene oxide (GO) has excellent comprehensive performance, showing great application potential in metal corrosion and protection. GO has not only a two-dimensional layered structure but also contains hydroxyl, carbonyl, carboxyl, epoxy groups and other functional groups that can be used as active sites with other substances for covalent/non-covalent functionalization modification, so GO is often used as a filler to enhance the comprehensive performance of coatings. This paper reviews the recent research progress on GO composite coating in metal corrosion and protection. The first part summarizes the morphology of metal corrosion and the corrosion protection methods, explains the primary forms of metal corrosion, and discusses the current main metal corrosion protection methods. The second part introduces the physicochemical properties of graphene and its derivatives. In this paper, GO is the main focus. It has tremendous application potential in metal corrosion protective coatings due to its sheet structure, excellent dispersion, and abundant oxygen-containing functional groups on the surface, which are the active point of the reaction and easy modification. The third part introduces the current GO composite coating, which compares the corrosion resistance of traditional coatings, GO organic/inorganic unit composite coatings and GO multi-composite coatings. It is found that the performance of GO multi-component composite coating is far better than that of GO organic/inorganic unit composite coating and traditional coating. This is due to the excellent dispersion of GO, which enables it to fill the pores that occur during the curing and film-forming process of organic polymer materials and improve the corrosion resistance of the coating. The photogenic cathodic protection mechanism and current situation of GO anti-corrosion coating are introduced, and due to the green environmental protection and excellent anti-corrosion effect, it is regarded as the future

收稿日期: 2024-05-30; 修回日期: 2024-08-31; 录用日期: 2024-09-03; 网络首发时间: 2024-09-12 10:16:24

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240911.002>

通信作者: 王心悦, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为金属腐蚀与防护 E-mail: wangxinyue@lnpu.edu.cn

引用格式: 姚舜禹, 王心悦, 高文艺. 氧化石墨烯复合涂层在金属腐蚀防护方面的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1848-1860.

YAO Shunyu, WANG Xinyue, GAO Wenyi. Research progress of graphene oxide composite coatings in metal corrosion protection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1848-1860(in Chinese).

development trend of GO composite coating. The fourth part summarizes the key scientific issues and challenges of GO composite anti-corrosion coating in the current research. It looks forward to the research direction and application prospect of GO composite anti-corrosion coating.

Keywords: graphene oxide; metal corrosion and protection; composite coating; photocathodic protection technology; coating filler

石墨烯是由碳原子以正六边形结构为基本单元构成的具有独特二维片层结构的晶体材料^[1]。它的碳原子之间以 sp^2 轨道杂化，这使得它不仅具有卓越的力学性能，同时兼具很高的化学稳定性和热力学稳定性。在金属腐蚀防护领域，石墨烯是一种理想的防腐蚀填料，将它加入有机涂层中，若能充分发挥其阻隔特性，可以显著增强有机涂层的防腐蚀性能^[2]。

氧化石墨烯 (GO) 是石墨烯重要的衍生物之一，作为一种新型的二维纳米结构碳材料，它具有与石墨烯相同的结构并保留了石墨烯优良的特性，如 GO 具有较高比表面积、良好的力学性能、极好的阻隔屏蔽性、优良的反应活性、热稳定性及化学稳定性^[3]。其表面及边缘含有多种含氧官能团及亲水基团，如羟基、环氧基、羧基、羰基等，这些含氧官能团可作为反应的活性点，表面的亲水基团更容易被聚合物或碱金属氧化物改性^[4]。众多优异的性能使 GO 常作为功能材料被添加在有机或无机涂层中，以增强涂层性能。近年来，许多学者将 GO 引入复合涂层来对金属材料进行防腐。研究表明，GO 的引入能够增加氧气、水分子等腐蚀因子在涂层中扩散路径的曲折度，且对腐蚀因子具有较高的抗渗透性，能够有效增强涂层的腐蚀防护性能^[5-6]，从而为金属材料提供更有有效的保护。

本文简要概述了氧化石墨烯掺杂的复合涂层在金属腐蚀与防护方面的应用，并综述了近年来氧化石墨烯复合涂层的研究进展，同时也对氧化石墨烯复合涂层未来发展的趋势进行了展望。

1 氧化石墨烯复合涂层

将 GO 应用于防腐涂层不仅可以利用其屏蔽性能阻止腐蚀介质渗入，还可以利用其片状结构延长腐蚀介质的渗透路径，起到双重的防腐效果。除了物理防腐，GO 还可以与涂层基体形成少量的导电通路，通过电化学反应生成的产物在金属基体上形成致密的保护膜^[7]。GO 独特的纳米级结构使其作为填料添加于涂层中后，可以在聚合物基体中实现纳米级分散。功能化的 GO 还可以与

聚合物基质形成化学键，从而提高复合涂层的内部交联密度，并通过锚定效应和空间位阻效应限制聚合物分子链的运动^[8-9]。将 GO 应用于复合涂层中既可以与有机物又可以与无机物进行复合，并且还可以同时与有机无机物形成多元复合涂层。

1.1 氧化石墨烯-无机物复合涂层

GO 诸多优异的性能使其与无机物复合后所制得的涂层材料无论是结合强度，还是孔隙率、分散性、团聚率等，均得到很好的改善^[10-11]。

Li 等^[12] 采用等离子喷涂法在碳钢表面制备了 GO 增强氧化铝陶瓷涂层，随着 GO 的加入，涂层的孔隙率显著降低，含 1wt% GO 的涂层的孔隙率比不含 GO 的涂层低约 31%，硬度提高了约 10%，粘结强度提高了 250%。如图 1 所示，其中 GO 纳米片和氧化铝颗粒通过静电吸引紧密结合。由于 GO 直径较大，多个氧化铝颗粒被 GO 纳米片均匀包裹，说明杂化方法可以实现 GO 纳米片在氧化铝中的均匀分散。

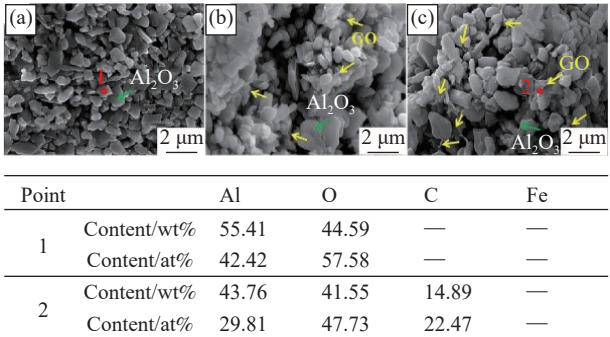


图 1 氧化铝和氧化石墨烯 (GO) 纳米片复合后的 SEM 图像及相应位置的 EDS^[12]: (a) 纯氧化铝; (b) 1wt% GO; (c) 2wt% GO
Fig. 1 SEM images and EDS of alumina and graphene oxide (GO) nanosheets composite^[12]: (a) Pure alumina; (b) 1wt% GO; (c) 2wt% GO

Hamid 等^[13] 采用简单的组装方法制备了高活性的异质氧化铁@GO 复合材料 (α - $Fe_2O_3/Fe_3O_4@GO$), 并将其掺入化学镀镍-磷 (Ni-P) 涂层中以提高其性能。GO 的加入使 α - Fe_2O_3/Fe_3O_4 均匀地分布在 GO 片的表面，并防止它们在涂层中发生聚集，通过电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化曲线等电化学技术对涂层的耐蚀性进行评价。结果表明添加 α - $Fe_2O_3/Fe_3O_4@GO$ 显著提高了涂层的耐腐蚀

性能。在电镀液中，当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 纳米片用量为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时腐蚀电流最小，涂层的耐腐蚀性最好。

Lala 等^[14] 为了研究 GO 对低碳钢上的铜-铬 (Cu-Cr) 涂层的抗腐蚀性能，将 5 种不同浓度 (GO 的含量分别为 50、100、150、200、250 mg/L) 的 GO 分散在电镀液中，使其与 Cu-Cr 涂层共沉积。采用电化学阻抗法对镀层腐蚀性能进行测试。研究发现，随着 GO 的加入复合涂层的耐蚀性相比于原始 Cu-Cr 涂层有着显著提高，Cu-Cr、Cu-Cr-GO₁、Cu-Cr-GO₂、Cu-Cr-GO₃、Cu-Cr-GO₄、Cu-Cr-GO₅ 的腐蚀电流密度分别为 9.2、7、5.4、4.6、8.3、10.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。实验表明当 GO 浓度达到 150 mg/L 时腐蚀电流最小，复合涂层的抗腐蚀效果最好。Bagde 等^[15] 采用常规磁力搅拌法成功制备了 GO 磷酸锌 (GO-ZP) 纳米复合材料。在紫外/可见光、FTIR、SEM 和 XRD 分析的帮助下，对制备的 GO-ZP 纳米复合材料进行了表征，证实了其成功形成。XRD 分析证实了 GO 上负载的高度结

晶磷酸锌的形成。GO-ZP 纳米复合材料的加载量分别提高了附着力和冲击力。采用盐雾实验 (72 h)、湿热实验 (72 h)、耐溶剂和 EIS 等方法评估了 GO-ZP 纳米复合材料在环氧树脂中的防腐性能，并发现 GO-ZP 纳米复合材料的耐腐蚀性能随 GO-ZP 纳米复合材料的加载量增加而增加。

李智等^[16] 为提高纳米金属陶瓷复合镀层性能，在镀液中添加了 GO，通过纳米复合电沉积法在合金基体上制备了 Ni-TiN-GO 的复合镀层。试验表明，当 GO 添加量为 0.3 g/L 时，镀层耐蚀性得到有效提升。Ni-TiN-GO(0.3 g/L) 镀层的截面形貌，镀层厚度约为 8.64 μm ，表面平整致密，与基体结合良好。GO 较大的比表面积可阻碍腐蚀离子通过，小尺寸效应让它可以填充在镀层孔隙中，这不仅减小了缺陷，还让镀层变得更加致密。表 1 将 GO 作为涂层填料相对于其他常见无机填料的优缺点进行了对比。从表及上文中可以看到，GO 与无机物复合在金属腐蚀防护方面虽已经取得了很大进展，但仍存在一定的问题。一方面，

表 1 GO 作为涂层填料相对于其他常见无机填料的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of GO as a coating filler over other common inorganic fillers

Type	Character	
	Advantage	Disadvantage
GO	1. High specific surface area, good mechanical properties, excellent barrier and shielding properties; 2. Excellent response reactivity, thermal and chemical stabilities; 3. Oxygen-containing functional group can serve as active sites for reactions; Hydrophilic groups on the surface are more easily modified by polymers or alkali metal oxides; 4. "Maze effect" can increase the diffusion path of the corrosion factor in the coating, and has a high resistance to permeability	1. Easy to agglomerate, dispersibility and stability are reduced after agglomeration; 2. Electrical conductivity, prone to galvanic coupling corrosion at locations of coating defects
Nano-ZnO	1. High melting point; 2. Good oxidation and corrosion resistance	1. High surface activity, easy to agglomerate and lose the special effect of nanoparticles after agglomeration; 2. Hydrophilic and oleophobic, poor dispersibility and stability in organic media; 3. Weak bonding with the substrate, poor interfacial compatibility, easy to produce voids, micro-cracks and other interfacial defects
Nano-Al ₂ O ₃	1. High strength, thermal conductivity and wear resistance; 2. Excellent electrical insulation; 3. Stable physical and chemical properties	1. Poor compatibility with the substrate, poor dispersion, easy to agglomerate; 2. Functionalisation of the surface may lead to a reduction in filler size, resulting in defects on the surface; 3. Different shapes and sizes also have an effect on the corrosion resistance of the coating
Micro/Nano-SiO ₂	1. High hardness, high mechanical strength; 2. Excellent thermal and chemical stability; 3. Low density, small particle size, large specific surface area; 4. Colorless, odorless and pollution-friendly; 5. Good corrosion resistance	1. Fine particles and high hydrophilicity, easy to agglomerate; 2. The coating is prone to cracking during curing and reducing the corrosion resistance of the coating

GO 与无机物的复合机制主要是通过分子间氢键及静电力的作用, GO 在其中起到的是物理阻隔增加腐蚀介质渗透路径及细化无机粒子晶粒的作用, 而 GO 表面的含氧官能团能够提供大量的反应结合位点这一优势不能被充分地利用。另一方面, 由于范德华力及 π - π 键的相互作用, GO 作为填料在无机物中很容易团聚, 导致分散性和稳定性都降低, “迷宫效应” 无法充分发挥。因此 GO 单纯与无机物复合虽然增加了涂层的抗腐蚀效果, 但 GO 优异的性能还有被进一步利用的空间。

1.2 氧化石墨烯-有机物复合涂层

相比于金属涂层和无机涂层, 有机高分子涂层因施工方便、防腐效果好、应用范围广及价格低廉等优势而得到广泛应用。近年来, 有机聚合物抑制剂已经逐渐成为替代常规杂环抑制剂的环保抑制剂, 既可用作防腐涂层, 又可用作缓蚀剂。由于金属腐蚀主要是电化学过程导致的, 因此聚合物抑制剂主要通过抑制阴极或者阳极过程来降低电化学反应进程进而降低腐蚀速率^[17]。其中, 像胺类、亚胺类、酰胺类、乙烯基类高分子聚合物占聚合物缓蚀剂的 76.08%。它的防腐蚀保护机制是基于自身的吸附能力, 缓蚀剂通过向涂层中自主释放掺杂的缓蚀化合物, 对金属基体提供主动保护, 进而提升涂层的耐蚀性能。常用作防腐的有机涂层有环氧树脂涂层、酚醛树脂涂层、含氟树脂涂层、聚氨酯醇酸树脂涂层等^[17-18]。有机涂层涂覆在金属表面经固化后可形成保护膜, 能有效减慢腐蚀速度, 延长金属设备使用寿命, 是迄今为止较为有效且经济实用的方法之一^[19]。

近些年有机高分子涂层被广泛应用于金属腐蚀防护中, 有机高分子材料可以作为一种优异的基材用来与 GO 复合形成氧化石墨烯-有机物复合涂层。研究表明, GO 能够在涂层中分散, 从而堵塞树脂固化、成膜等过程中形成的微孔, 使腐蚀介质的扩散路径更加曲折, 延长了腐蚀介质到达涂层/金属界面的时间, 从而提高涂层的物理阻隔性能, 使制备出的涂层具有更好的抗腐蚀效果^[20-21]。

李凤英等^[22] 为提高聚苯胺 (PANI) 涂层的致密性, 通过原位聚合的方法让 PANI 聚合生长在 GO 片层上, 使 GO 表面结构功能化, 以提高 GO 在 PANI 涂层中的分散性和界面相容性。根据对不同配比 PANI/GO 复合涂层的腐蚀防护性能测定结果

可知, 当 PANI 与 GO 的质量比为 5 : 1 时, 获得的功能化 GO 的分散效果最佳, 对 PANI 涂层的腐蚀防护性能增强效果最为显著。图 2 是 PANI/GO 为 5 : 1 时功能化 GO 复合涂层的 TEM 图像, 由图可知此时 GO 片层较薄, 且舒展性较好, 说明该形态结构的 PANI 有效促进了 GO 的分散性。

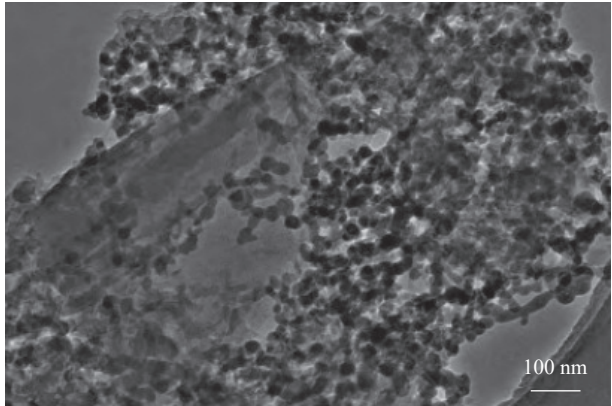


图 2 聚苯胺 (PANI)/GO 质量比为 5 : 1 时功能化 GO 复合涂层的 TEM 图像^[22]

Fig. 2 TEM image of a functionalized GO composite coating with polyaniline (PANI)/GO mass ratio 5 : 1^[22]

Zhu 等^[23] 通过使锚定在 GO 片层表面的多巴胺 (DA) 自聚合制备出 GO/PDA 涂层。所制备的 GO/PDA 涂层同时具有水下超疏油性和油下超疏水性, 因此 GO/PDA 涂层可以作为金属基底涂层起到保护金属防腐的屏障。

Gaur 等^[24] 采用溶胶凝胶法制备了 GO/环氧纳米复合涂层。研究表明在环氧树脂基体中加入 GO 可以提高其疏水性和粘附强度, 从而使环氧树脂的防腐性能增强。当 GO 的添加量为 0.4wt% 时涂层的防腐性能最佳。

Du 等^[25] 采用简单的共电沉积方法在铜上成功构建了硅烷和 GO 纳米复合材料。结构和组成表征表明, 添加的 GO 纳米片经过部分电还原, 并与硅醇基团共价键合, 形成更致密、更均匀的纳米复合材料, 有助于提高电沉积硅烷/GO 纳米复合材料的化学和力学性能。电化学测试表明, 腐蚀电流密度降低了两个数量级。在 1 mol/L 氯化钠水溶液中浸泡 120 h 后, 抗腐蚀效率保持在 99.8% 以上。

Pang 等^[26] 合成了一种基于 GO 纳米片的氢键相互作用和物理屏蔽效果的防腐自修复的聚氨酯 (PU)/GO 复合涂层。通过调节聚合物网络中交联剂分子的含量来平衡自愈性能和力学性能。尽管

GO 阻碍了分子链的迁移, 从而使自愈过程变得困难并需要更高的温度, 但掺杂适当含量 (0.75wt%) 的 GO 的聚氨酯涂层 (即 PU/GO-0.75 涂层) 显示出显著的防腐性能。原 PU/GO-0.75 涂层 0.01 Hz 处阻抗为 $3.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 人工划痕自愈后无明显下降。此外, PU/GO-0.75 涂层还可以承受 20 d 的盐雾测试, 而不会出现明显的腐蚀。

综上所述, 相对于与无机物复合, GO 与有机物复合时, 更能发挥出其自身的优异性能。例如, GO 的分散性使它能够填补有机高分子材料固化和成膜过程中出现的孔隙; GO 的含氧官能团与有机物能够通过反应形成共价键, 对有机物的化学性能和力学性能均有所改变, 同时保持着 GO 原有的物理阻隔性能这一优点。这些都有利于涂层的抗腐蚀性能的提高。但仍有一些不足之处存在其中。首先, 较强的范德华力及 π - π 键的相互作用, 使得 GO 很难在有机物中均匀分散, 这点与 GO 无机物复合涂层相似。其次, 在涂层制备过程中, 由于有机溶剂的挥发及不合理的固化方式, 导致传统的聚合物涂层在固化后, 不仅会有微孔、微裂纹等缺陷的产生, 而且残余的亲水基团或表面活性剂易形成极性孔道, 这些缺陷及孔道会为腐蚀介质的入侵提供便捷途径, 加速腐蚀介质的吸收和渗透, 导致涂层的耐蚀性变差。最后, GO 具有一定的导电性, 在涂层缺陷的位置容易发生局部电偶腐蚀, 进而加快金属腐蚀。

1.3 氧化石墨烯多元复合涂层

在 GO 对复合涂层的改性中, 无论是增加腐蚀物质的渗透路径还是对于空隙和裂纹的填补, 都是基于 GO 的分散性。将无机物修饰到 GO 表面得到功能化的 GO, 再将其与有机物进行复合, 使无机粒子也可以借助 GO 在有机物中稳定地分散, 促进涂层填料与树脂的融合。

郭洪飞等^[27]采用 2-6-二氨基吡啶为改性剂制备改性氧化石墨烯复合材料 (BGO), 再将 BGO 添加到环氧树脂 (EP) 中制备改性氧化石墨烯复合涂层 (BGO/EP)。可得出经过 2-6-二氨基吡啶改性后的 GO 与环氧树脂复合的涂层 (BGO/EP) 的性能远远优于未经过改性的 GO/EP 及纯 EP 涂层, 在交流阻抗谱的频率测试范围 10 mHz~100 kHz 下, 复合涂层的电阻 R_p 达到了最高值 $1.03 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 EP 涂层电阻提高了 5 个数量级, 比 GO/EP 涂层的提高了 4 个数量级。

Xue 等^[28]使用 3-乙二氧基丙基三甲氧基硅烷

(GPTMS) 和 锆 (IV) 异丙氧 (TPOZ) 作为混合溶胶-凝胶膜的前体。将 GO 引入到混合溶胶-凝胶体系中。对 GO 的最佳添加浓度及其增强机制进行了研究。采用浸渍法制备了选定 GO 浓度的溶胶-凝胶/GO 薄膜。结果表明, GO 的加入可引起 GO 的 C—OH 与 GPTMS 水解产物的 Si—OH 发生共价反应。适当浓度的 GO 加入促进了交联反应, 有利于致密膜结构的形成。因此, 提高了溶胶-凝胶/GO 薄膜的防腐性能。

Parhizkar 等^[29]研究了溶胶-凝胶基硅烷涂层中嵌入的 GO 纳米填料对硅烷涂层预处理的钢材上环氧涂层的防腐性能和粘附性能的影响。为此, 采用甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和正丁酸四乙酯 (TEOS) 硅烷前驱体的混合物制备复合基体, 将 IGO (3-三乙氧基硅基丙基 (TEPI) 与 GO 复合物) 和 AGO (γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 与 GO 复合物) 作为纳米填料。结果表明, AGO 和 IGO 纳米填料与硅烷基体的相容性、较好的阻隔性能以及与顶部环氧涂层的共价键, 显著提高了顶部环氧涂层的耐腐蚀性和粘附性能。

楠顶等^[30]采用简单的一步水热法制备了硅烷偶联剂功能化氧化石墨烯 (KGO), 并将其与环氧树脂复合, 制备了一种高性能的防腐涂料。通过 KH550 与 GO 的共价接枝反应可以减弱范德华力, 从而提高了 GO 在环氧树脂涂料中的分散性, 如图 3 所示, 经过 KH550 改性后的 GO 在环氧树脂涂料中形成“迷宫效应”。结果表明, 改性后的 KGO 纳米片层间距明显增大。KGO 的层间距从 0.66 nm 增加到 0.99 nm, I_D/I_G (D 峰与 G 峰强度比) 由 1.73 增加到 2.2, 表面变得光滑, 具有完整

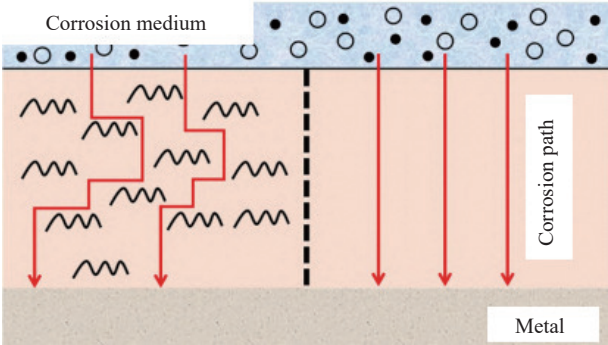


图 3 硅烷偶联剂功能化氧化石墨烯 (KGO) 改性环氧涂层耐腐
蚀机制示意图^[30]
Fig. 3 Schematic diagram of the corrosion resistance mechanism of the
silane coupling agent functionalized graphene oxide (KGO) modified
epoxy coating^[30]

的片状结构。此外，KGO显著提高了环氧树脂复合涂层的屏蔽性能和耐腐蚀性能。

Li等^[31]通过硅烷偶联剂KH560改性二氧化硅纳米颗粒($mSiO_2$)/GO并将其协同接枝到EP基涂层上得到 $mSiO_2$ /GO/EP复合涂层。研究发现， $mSiO_2$ 有效地阻断了GO薄片与镁合金表面的直接接触，避免形成微孔并防止电偶腐蚀。具有裂纹钉扎和桥接结构的 $mSiO_2$ /GO/EP涂层的孔隙率和裂纹均降低，涂层的耐腐蚀性显著提高。如图4所示，纯EP涂层(图4(a))存在大量裂纹和孔隙，而经过 $mSiO_2$ /GO改性过的EP涂层(图4(b))不仅裂纹和空隙变少，分散效果也大大提升。

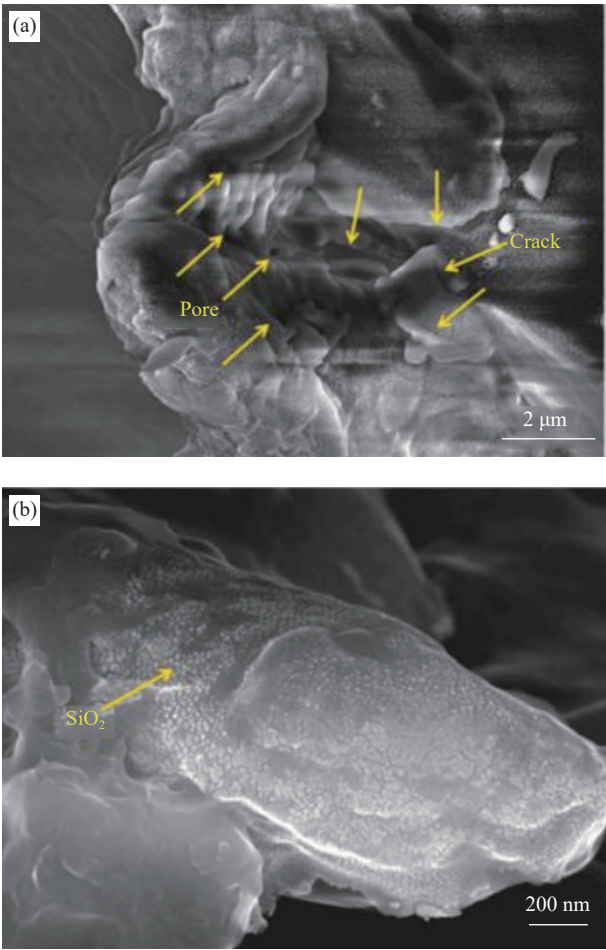


图4 纯环氧树脂(EP)涂层(a)和 SiO_2 /GO/EP(b)的TEM图像^[31]
Fig. 4 TEM images of pure epoxy resin (EP) coating (a) and SiO_2 /GO/EP (b)^[31]

Prasetya等^[32]采用Hummers法制得氧化石墨烯，在 BF_3 催化剂存在下将丁香酚通过阳离子聚合合成了聚丁香酚。将聚丁香酚和阿拉伯胶两种聚合物与氧化石墨烯复合制得金属防腐涂层。采用溶液混合法制得聚丁香酚-阿拉伯树胶/氧化石

墨烯(PE-GA/GO)复合材料，并采用恒电位极化、SEM、XRD和疏水性试验测定其防腐活性。与涂有聚丁香酚/氧化石墨烯单一聚合物的铜相比，PE-GA/GO复合涂层铜中两种聚合物的组合表现出近10倍的腐蚀速率。

Dadkhah等^[33]合成了丙烯酸聚苯胺(Ac-PANI)/GO可聚合纳米片。采用傅里叶变换红外光谱、X射线衍射、扫描电子显微镜和热重分析(TGA)等表征手段，对Ac-PANI/GO(PGO)纳米片的化学成分、热稳定性和表面形貌进行了综合分析。随后，采用不同量的PGO对环保型UV固化聚氨酯基体进行改性并对其防腐性能进行测试。通过动态机械热分析、TGA、凝胶含量测量和粘附强度测试来评估涂层的物理力学性能。与纯聚合物涂层相比，加入2wt% PGO可显著提高交联密度、热稳定性、粘附强度和模量。

Huang等^[34]使用2-(氯甲基)吡啶对硅烷修饰的氧化石墨烯进行官能化处理，得到官能化改性氧化石墨烯(TGO)。TGO纳米片在腐蚀产生的Fe离子的影响下聚集，实现TGO/乙烯基酯树脂(VER)涂层的响应闭合，阻碍腐蚀介质的扩散路径，从而增强涂层的防腐效果。浸入Fe溶液后，TGO/VER涂层的水蒸气透过率显著降低。通过电化学阻抗谱测试可知，与VER涂层相比，TGO/VER涂层具有更好的耐腐蚀性。

Xie等^[35]使用简单的喷涂方法在铝合金上制备了一种持久的防腐超疏水涂层。将无机缓蚀剂氧化铈(CeO)负载到GO中，并利用聚多巴胺(PDA)改善了GO的分散性。PDA的强附着能力大大增强了超疏水涂层的力学性能，从而产生了5B级的附着力。无机缓蚀剂 CeO 不仅能有效填充有机涂层内部的缺陷，还能释放铈离子形成不溶性沉淀物，防止进一步腐蚀。通过坚固的超疏水表面和缓蚀剂的协同作用，浸泡27天后阻抗仍达到 $10^7 \Omega \cdot cm^2$ ，表明涂层具有持久的防腐能力。

Wang等^[36]将GO通过与2-氨基-4,6-二氯嘧啶(ADP)反应，在GO表面引入高活性氯化基团，制备了胺官能团化氧化石墨烯(AFGO)。将所得的AFGO与氟化聚氨酯(FPU)通过球磨分散法复合，制备出AFGO/FPU纳米复合涂层。采用FTIR、UV-vis、XRD、XPS和TEM对AFGO的结构和微观形貌以及AFGO/FPU纳米复合材料涂层在时效前后的拉伸强度、形貌和热稳定性进行了系统表

征。结果表明,时效实验后涂层表面保持光滑,未发生明显粉化。通过电化学阻抗谱(EIS)和盐雾试验对掺入AFGO填料的纳米复合层的耐腐蚀性进行了表征。结果表明,900 h盐雾试验后,AFGO/FPU涂层的低频阻抗($|Z|$)为 $1.562 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,仍比GO/FPU纳米复合涂层高出2个数量级。

Xu等^[37]通过插入反应和D-A反应将具有优异防腐性能的可再生香兰素和有机硅接枝到GO(APGO)上。随后,通过热交联聚合制备了一系列具有优异力学性能和防腐性能的新型APGO基环氧乙烯基酯树脂复合材料。结果表明:当APGO添加量为0.1wt%时,复合材料的综合性能最好:复合材料的电导率($1.9 \times 10^{13} \sim 5.6 \times 10^{13} \text{ S/cm}$)远低于临界电绝缘值(10^9 S/cm),断裂强度提高了38.0%,接触角提高了65.7%。防腐效率高达99.03%。在3.5wt%盐水中浸泡70天后,复合材料在低频(0.01 Hz)下的阻抗模量仍为 $2.23 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,比纯环氧乙烯基酯树脂($2.43 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$)高2个数量级。

Shu等^[38]以GO作为基体,用KH550进行改性,制备改性GO。采用化学接枝法制备了不同含量的GO/水性聚氨酯(WPU)复合涂料,并进行了其结构表征试验。结果表明,硅烷偶联剂能有效地改性GO,且改性后的GO表面具有更多的含氧官能团。改性GO的加入有助于改善WPU薄膜的缺陷,复合材料的制备是成功的。由于改性石墨烯具有特殊的小尺寸效应,可以有效地填充WPU涂层的孔隙,增加涂层的密度,提高复合材料的耐腐蚀性。当质量分数为0.03wt%时,复合涂层的耐蚀性能最佳,48 h仅发生了5%的腐蚀,总腐蚀时间可达120 h。

综上所述,相比于GO无机物复合涂层,将GO与有机/无机物多元复合修饰后其自身的可结合反应位点的利用率大大提高,经修饰后的GO更是有效改善了自身易团聚的缺点,大大增强了GO在复合涂层中的分散性,使涂层结构更加致密,进而改善了涂层的抗腐蚀性能。

2 氧化石墨烯复合涂层的最新研究进展

2.1 改善GO易团聚问题

研究者们对于GO在金属防腐涂层改性方面的研究从未停止过,在增加含氧基团的利用率、克服分子间团聚、增加GO在涂层中分散性等方面一直进行着锲而不舍的探索。

为了解决GO易于团聚的问题,通常会在其表面进行共价及非共价改性。Wu等^[39]使用生物基腰果酚环氧树脂接枝改性GO(GODN),并通过改善GO在树脂中的分散性及界面相互作用来增加涂层的防腐性能。电化学实验表明,在3.5wt%的硅烷溶液中浸泡45天后,1%GODN的环氧树脂复合涂层表现出较高的阻抗模量($4.38 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。

Xu等^[40]以硅胶为“桥梁”,采用纳米金刚石对GO进行改性,然后使用乙烯基酯树脂在加热条件下制备出具有优异防腐性能的复合涂层。不仅有效地解决了GO在树脂中的分散性和界面相容性问题,而且在制备过程中稀释剂也能充分参与聚合反应,有效避免了挥发性气体的挥发。电化学测试表明,在3.5wt%的盐水中浸泡120天后,改性涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值仍高达 $1.00 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比对照组高出3个数量级。与对照组相比,改性涂层的防护效率保持在97.8%。

2.2 光阴极保护

金属材料发生腐蚀本质上是自身电子的流失,在金属防腐过程中采取防腐措施让金属失去电子的过程受到抑制,或及时对金属基体进行电子补充能够从根源上抑制金属腐蚀,电化学防腐原理便是如此。上文中已经表述电化学防腐的成本、布置条件及应用方面都有着很大的局限性。而涂层防腐相对应用较为普遍、实施简单,因此研究者们提出了光生阴极保护(PCP)技术。该技术涉及一种半导体光阳极材料,该材料吸收太阳光以释放电子并将其转移到受保护金属的表面以降低腐蚀电位,从而防止金属被腐蚀。它对能量的依赖性低,半导体光阳极材料在保护过程中不会消耗自身^[41]。

二维材料因载流子的迁移和热量的扩散都被限制在二维平面内,使得这种材料能够表现出优异的电学和光学性质被广泛应用于光生阴极保护。由于二维材料的引入,自由电子迁移时所需要克服的势能下降,电子-空穴分离率和传导效率在一定程度上得到提升^[42]。GO本身由 sp^2 杂化的碳原子排列组成,作为二维材料其二维片层结构在物理上起到了阻隔作用,具有较高的电子云密度使其具有优异的导电性。因此,近几年一部分学者针对GO在涂层光生阴极保护领域的应用进行了探索,将其自身优异的电学性能进行开发。

Huang等^[43]通过有机-无机配位化学反应将

GO 与锰 (Mn) 和硅酸锌 (Zn_2SiO_4) 复合制得了 GO/ $\text{Mn-Zn}_2\text{SiO}_4$ 材料, 将此材料通过有机无机配位双内置法与环氧树脂复合, 得到了具有优异防腐性能的复合涂层。 Zn_2SiO_4 是一种直接间隙半导体, GO 的二维结构具有优越的阻隔性能, 完美地填充了 Zn_2SiO_4 涂层中的裂纹和气孔。GO 对 Cl^- 和 S^{2-} 等腐蚀性阴离子介质具有特定的排斥作用, 延长了腐蚀性颗粒的穿透路径。如图 5(a) 所示光生电子 (e^-) 和空穴向相反方向移动。 e^- 从导带 (CB) 转移到金属基板上, 降低了金属基板的电极电位,

减缓了金属的腐蚀。通过掺杂磁性离子 (磁性) 改善了 Zn_2SiO_4 的磁性阳极的电子受到磁力影响产生的洛伦兹力。在电流运动过程中, 导致电子碰撞, 并减少或减慢到达阴极的电子。洛伦兹力还可以改变光生电子的自旋状态, 抑制它们与空穴的复合。更多的电子可以促使空气中的氧气参与氧化反应, 从而抑制阴极反应。通过抑制阴极的电子吸附过程来减缓腐蚀。相对于空白 EP 涂层和 $\text{Mn-Zn}_2\text{SiO}_4/\text{EP}$ 复合涂层, 其防腐性能分别提高到 426.6% 和 167.1%。

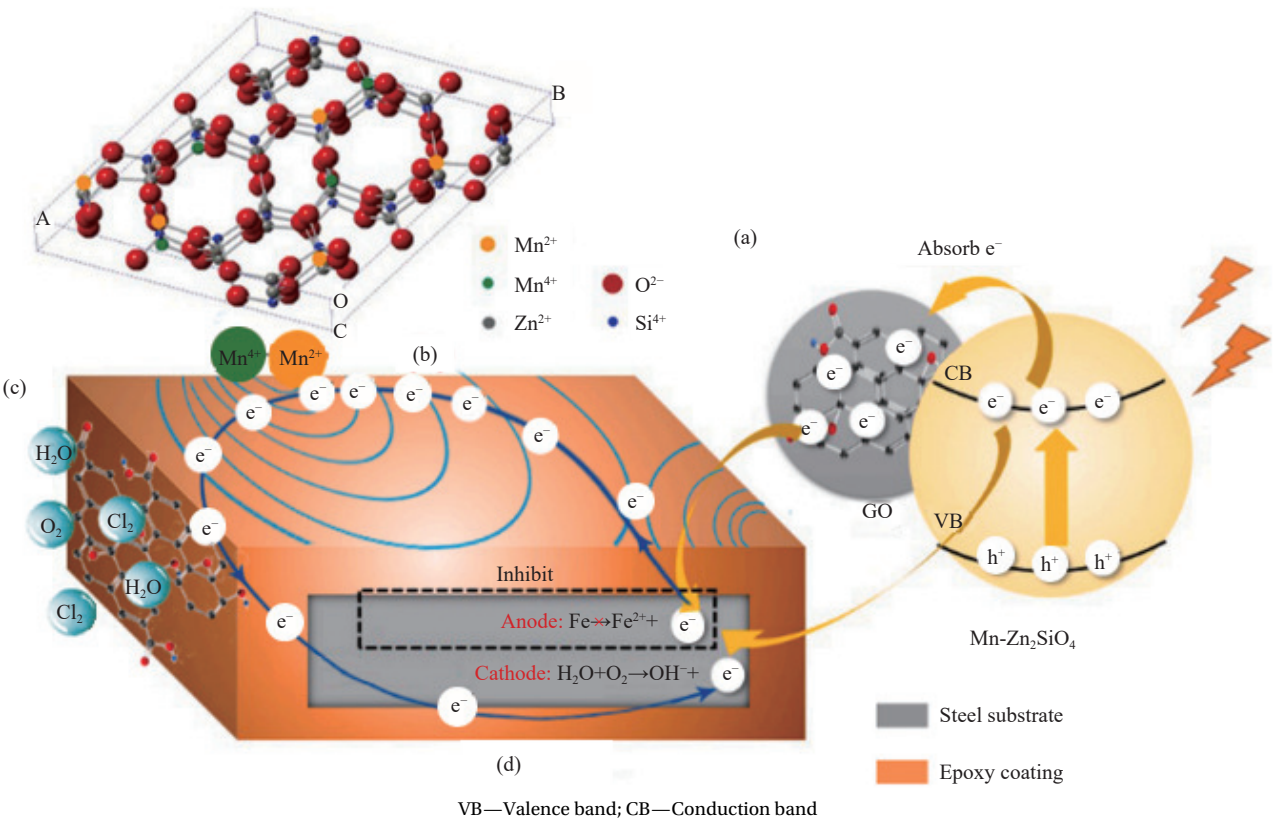


图 5 GO/ $\text{Mn-Zn}_2\text{SiO}_4$ 材料的腐蚀防护机制图^[43]: (a) 光生阴极效应; (b) 无机锰离子磁感应效应; (c) 二维 GO 屏蔽效应; (d) 阴极二次保护效应
Fig. 5 Corrosion protection mechanism of GO/ $\text{Mn-Zn}_2\text{SiO}_4$ material^[43]: (a) Photogenerated cathode effect; (b) Inorganic manganese ion magnetic induction effect; (c) Two-dimensional GO shielding effect; (d) Cathode secondary protection effect

陈廷廷等^[44]通过水热法和原位聚合法, 在 TiO_2/CdS 复合材料中引入 GO 和 PANI, 合成了 TCGP 复合材料。此 TCGP 复合材料修饰环氧树脂后的复合涂层具有优异的物理阻隔性能和良好的光生阴极保护性能, 对 Q235 碳钢的防腐蚀效率高达 98.55%。

李波等^[45]通过水热法合成 TiO_2/GO 复合纳米材料, 在 Q235 碳钢表面制备了一系列 $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{EP}$ 复合涂层, 探究了不同含量 GO 对复合涂层光

电化学防腐性能的影响。结果表明: TiO_2/GO 纳米复合材料在紫外光和可见光区域吸收强度有明显提升; $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{EP-3}$ (GO 含量 0.075 g) 复合涂层的光电响应最明显。在 EP 中添加纳米复合粒子后涂层的耐水性、耐碱性更优, 耐酸性有所改善, 硬度和附着力明显增大, 可对 Q235 碳钢基体提供良好的涂层屏蔽保护和半导体光生阴极保护作用。GO 极高的载流子迁移速率有效抑制了光生电子和空穴复合, 由于金属基体和 $\text{TiO}_2/$

GO 纳米复合材料存在费米能级和激发能级之间的势能差, 光生电子流向金属基体, 使与 $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{EP}$ 原位耦合的 Q235 碳钢电位降到裸碳钢腐蚀电位 (E_{corr}) 以下, 因此, 碳钢一直处于阴极保护状态。

2.3 自预警自修复智能涂层

长期暴露于恶劣的环境中、老化效应、机械损伤等都会导致涂层失效。即使很小范围的涂层损伤, 也不可避免地会破坏基体的完整性, 导致腐蚀的发生。纳米或微米级别的损伤如果不借助于专业设备是很难被发现的。目前常用到的专业检测技术有电化学检测^[46-47]、热成像^[48]、超声探测^[49-50]、声发射^[51-52]、射线照相技术^[53-54]等。这些技术不仅耗时、昂贵, 并且都需要复杂的大型设备, 很难在难以到达的区域及有大面积的损伤处实施。因此, 在腐蚀初期及时发现并修复是非常必要的。自预警涂层的概念由此被提出, 早期的自预警涂层常用到两种制备方式: 其一, 在涂层中加入一些荧光化合物或变色染料, 它们可对金属基体的腐蚀状态进行快速反馈, 并在腐蚀产物出现之前识别活性腐蚀点位; 其二, 对指示剂进行纳米或微米封装^[55-59], 以实现其与涂层的物理阻隔。当涂层受到机械损伤的时候, 指示剂便从胶囊中释放出来并在受损处显示出颜色变化。

后续, 研究者们又在自预警的基础上进一步研发了自修复涂层, Liu 等^[60]采用脱水缩合法将 1,10-菲罗啉-5-胺 (Phen) 接枝到 GO 上, 并以亚麻子油交联的邻菲罗啉改性的 GO (PGO) 为芯, 以聚脲-甲醛 (PUF) 为壁, 采用乳状液采集和原位聚合法制备了微米胶囊, 并将微米胶囊纳入到环氧树脂涂层中。浸渍实验和电化学实验表明, 当 PGO 的添加量为 0.3wt%, 微胶囊的添加量为 15wt% 时, 复合涂层显示出最佳的早期自预警、自修复及抗腐蚀性能。预警响应时间为 5 min, 修复率为 95.92%, 抗腐性能提高了 10 倍。

Pang 等^[26]设计并合成了一种基于氢键相互作用及 GO 纳米片物理屏蔽效应的抗腐蚀自修复 PU/GO-0.75 复合涂层。涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值为 $3.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 经对人工划痕的自修复后阻抗值没有明显下降。并且, 原始及自修复后的 PU/GO-0.75 涂层在经过 20 天盐雾试验后均未发生明显腐蚀。涂层在 60℃ 下经过 6 h 的自修复后, 韧性恢复了 97.3%, 加入 GO 后, GO 聚氨酯涂层的抗腐蚀性

能相比之前有显著提高。电化学测试表明, 原始及修复 PU/GO-0.75 涂层的阻抗值为 $3.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 并无下降, 自修复涂层经过 20 天的盐雾试验, 并未发生明显腐蚀。

2.4 GO 防污涂层

与海洋环境相接触的大型机械设备、船体等金属材料表面容易附着大量海洋生物如微生物、海藻、藤壶等, 造成海洋生物污损^[61-63]。海洋生物污损不仅会加速机械设备及船体材料的腐蚀, 同时也会影响这些系统内部部件的正常工作, 制约海洋资源的开发利用及海洋生态的健康发展。防止海洋生物污损最经济有效的方法是在材料表面涂覆防污涂层^[64-65]。目前常见的三类防污涂层——防污剂释放型防污涂层、低表面能型防污涂层及仿生表面型防污涂层均存在一些不足之处。防污剂释放型涂层如三丁基锡防污剂在海水中的累积会导致海洋生物的基因变异^[66]; 低表面能型防污涂层机械强度较差, 与基材的结合力较弱, 使用过程中易剥落^[67]; 仿生表面型防污涂层则存在大规模均匀微结构表面建构成本高及能否在海洋环境中长期使用尚有待验证等问题^[68]。为了解决这些问题, Zheng 等^[69]以低表面能、高强度、高粘结性的聚氨酯-氟化聚硅氧烷 ($\text{PU-}^{\text{F}}\text{PDMS}$) 为基体, 通过在基体上逐步组装具有紧凑多壳结构的丁烯醇@1,1-二苯乙烯改性水解聚甲基丙烯酸缩水甘油酯/氧化石墨烯 ($\text{Bu@PGMA}_m/\text{GO}$) 微胶囊 (MCs) 和 Ag 纳米颗粒 (AgNPs), 在蟹壳状表面构建了 $\text{PU-}^{\text{F}}\text{PDMS}/\text{MCs}/\text{Ag}$ 海洋防污涂层。涂层的静态接触角和滑动角分别为 161.8°和 3.6°, 具有较高的腐蚀电位 (U_{corr}) 值和较小的腐蚀电流 (I_{corr}) 值, 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的抗菌率可达 100%。经过 6 个月的海洋现场测试, $\text{PU-}^{\text{F}}\text{PDMS}/\text{MCs}/\text{Ag}$ 涂层仍未被海洋污垢附着, 具有优异的抗生物污染性能。

综上所述, 国内外关于 GO 复合涂层的最前沿研究主要是针对目前存在的问题而展开的。第一, 由于范德华力影响及 π - π 键的相互作用, GO 易于在聚合物中团聚并堆积。因此使用 GO 作为填料制备复合涂层时首先要考虑它在涂层中的分散性及界面相容性, 这些是影响复合涂层耐蚀性能的一个关键因素, 研究者们采用新物质如腰果酚、硅胶等进行改性。第二, GO 在光生阴极保护领域表现出了良好的抗腐蚀性能, 其自身的物

理及化学优越性都得到了利用,相比于共混及化学复合,研究者们针对 GO 的电学性能进行了开发并将其应用于腐蚀防护领域,取得了优异的研究成果,也使 GO 自身的优异性能被进一步地开发。第三,相比于初期的自预警涂层,目前的自预警自修复涂层的耐蚀效果均有一定程度的提升。

3 结语与展望

基于目前氧化石墨烯 (GO) 复合防腐涂层及改性技术在研究和应用中所存在的问题,未来应重点研究的方向如下:

(1) 开发 GO 耐温涂层: 目前,针对 GO 复合涂层的研究主要集中在常温防腐蚀层面上,对于在耐高、低温领域的探索还未见深入。由于 GO 兼具有较高的热稳定性及良好的力学性能,这两点使得它可以作为耐温防腐涂层的优良填料。因此开发在高、低温条件下的耐蚀涂层是 GO 复合涂层未来的一个发展趋势;

(2) 绝缘改性 GO: 在涂层制备过程中,由于溶剂的挥发,易于在涂层中形成微孔或者其他缺陷。GO 具有一定的电导性,作为复合涂层的填料,如果不对其进行绝缘处理,将会在涂层的缺陷位置造成电化学腐蚀,目前关于这方面的研究还很少。为了延长 GO 复合涂层的服役时间,未来应该探索新的改性方法使改性后的 GO 绝缘;

(3) 智能涂层: 自预警和自修复是智能涂层的两个重要特征,然而,制备同时具有自预警和自修复的涂层仍然存在巨大挑战。目前前沿的自修复涂层也仅针对小划痕进行了修复实验,对于更深及更大面积的腐蚀损伤能否进行修复尚未可知。再者,修复需要一定的温度并且时间也较长。针对这些不利因素,未来可以着力开发在基体服役环境的温度下就能开展自修复的智能涂层,并且涂层的修复效率也有待进一步提升。

参考文献:

[1] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.

[2] GUO S J, DONG S J. Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2644-2672.

[3] LIANG X, LI X J, TANG Y, et al. Hyperbranched epoxy resin-grafted graphene oxide for efficient and all-purpose epoxy

resin modification[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 611: 105-117.

[4] WANG J Q, ZHANG P, LIANG B, et al. Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(9): 6211-6218.

[5] CHEN J H, LI W G, ZHAO Y T, et al. Application of graphene in anti-corrosive and anti-fouling coating[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(6): 89-97.

[6] ZHANG Y J, SHAO Y W, LIU X L, et al. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 240-247.

[7] CHENG L, LIU C, HAN D, et al. Effect of graphene on corrosion resistance of waterborne inorganic zinc-rich coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 255-264.

[8] LE H S, NGUYEN D L, JUKKA S. Enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane functionalized graphene oxide composites by in situ polymerization[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2019, 48(10): 466-476.

[9] SALAVAGIONE H J, MARTÍNEZ G, ELLIS G. Recent advances in the covalent modification of graphene with polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(22): 1771-1789.

[10] SUN Y B, YANG S B, CHEN Y, et al. Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: A combined experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4255-4262.

[11] ASALDOUST S, RAMEZANZADEH B. Synthesis and characterization of a high-quality nanocontainer based on benzimidazole-zinc phosphate (ZP-BIM) tailored graphene oxides; A facile approach to fabricating a smart self-healing anti-corrosion system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 230-244.

[12] LI Y F, LIU J L, DENG J S, et al. Fabrication of graphene oxide reinforced plasma sprayed Al₂O₃ coatings[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 1667-1677.

[13] HAMID Z A, GOMAA M H, EL-HOUT S I, et al. α-Fe₂O₃/Fe₃O₄@GO nanosheets boost the functionality of Ni-P thin film deposited by electroless method[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2023, 456: 129288.

[14] LALA S R F, SRIVASTAVA C. Correlation between texture, grain boundary constitution and corrosion behaviour of copper-chromium coatings containing graphene oxide[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2023, 54: 634-645.

[15] BAGDE A, SHRIRAME S, BHANVASE B A, et al. Investigation on simultaneous enhancement in mechanical and anticorrosion performance of graphene oxide-zinc phos-

- phate nanocomposite-based coatings[J]. *Diamond & Related Materials*, 2024, 144: 110960.
- [16] 李智, 刘崇宇, 葛毓立, 等. 氧化石墨烯对纳米金属陶瓷复合镀层组织性能影响[J]. *表面技术*, 2023, 52(10): 394-401.
- LI Zhi, LIU Chongyu, GE Yuli, et al. Effect of graphene oxide on microstructure and properties of nano-cermet composite coatings[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(10): 394-401(in Chinese).
- [17] ZHANG Y H. Application of water-soluble polymer inhibitor in metal corrosion protection: Progress and challenges[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10: 3389.
- [18] VAZIRINASAB E, JAFARI R, MOMEN G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 341: 40-56.
- [19] ZHANG F Y, LIU W Q, LIANG L Y, et al. Applications of hydrophobic α,ω -bis(amino)-terminated polydimethylsiloxane-graphene oxide in enhancement of anti-corrosion ability of waterborne polyurethane[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600: 124981.
- [20] WANG M J, WANG A, ZHAO W J, et al. The ion diffusion-directed self-assembled graphene oxide coating and its synergistic lubrication mechanism against environmental moisture[J]. *Tribology International*, 2024, 191: 109182.
- [21] GUO R T, LI W, WANG X Y, et al. Antimicrobial corrosion study of the epoxy coating with the graphene oxide supported Schiff base quaternary ammonium salt additives[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105517.
- [22] 李凤英, 鞠鹏飞, 陈磊, 等. 聚苯胺原位聚合改性氧化石墨烯制备复合涂层及其耐腐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(11): 287-296.
- LI Fengying, JU Pengfei, CHEN Lei, et al. Preparation and corrosion resistance of polyaniline/modified graphene oxide composite coating[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(11): 287-296(in Chinese).
- [23] ZHU X T, GAO Z S, LI F C, et al. Superlyophobic graphene oxide/polydopamine coating under liquid system for liquid/liquid separation, dye removal, and anti-corrosion[J]. *Carbon*, 2022, 190: 329-336.
- [24] GAUR M S, RAGHAV R K, SAGAR R, et al. Investigation of anticorrosion properties of epoxy GO nanocomposites spin coated aluminum alloy 7075[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2022, 30: 1-10.
- [25] DU X Q, LIU Y W, CHEN D C, et al. Co-electrodeposition of silane and graphene oxide on copper to enhance the corrosion protection performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 436: 128279.
- [26] PANG W T, JIANG H, WANG S, et al. Graphene oxides enhanced polyurethane based composite coating with long term corrosion resistance and self-healing property[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 207: 112825.
- [27] 郭洪飞, 赵增祺, 朝宝, 等. 2-6 二氨基吡啶改性氧化石墨烯复合涂层的制备及防腐性能[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(2): 126-139.
- GUO Hongfei, ZHAO Zengqi, CHAO Bao, et al. Preparation and anticorrosion performance of 2-6 diaminopyridine modified graphene oxide composite coating[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(2): 126-139(in Chinese).
- [28] XUE B, YU M, LIU J, et al. Corrosion protection of AA2024-T3 by sol-gel film modified with graphene oxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 84-95.
- [29] PARHIZKAR N, RAMEZANZADEH B, SHAHRABI T. Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 45-59.
- [30] 楠顶, 李鑫, 徐宇, 等. 硅烷偶联剂改性氧化石墨烯增强环氧树脂复合涂层的防腐性能[J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(6): 130-135.
- NAN Ding, LI Xin, XU Yu, et al. Epoxy resin composite coating with silane coupling agent modified graphene oxide generating effective corrosion protection[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2023, 40(6): 130-135(in Chinese).
- [31] LI M M, ZHOU D N, ZHAO B F, et al. Simultaneously improved corrosion/wear resistances of epoxy coating on Mg alloy via the coupled hybridization of GO and nano-SiO₂[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 128: 109224.
- [32] PRASETYA N B A, PUTRI M R, NGADIWIYANA, et al. Poly-eugenol-gum arabic/graphene oxide composite coating for high performance anticorrosion material[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, 9: 100658.
- [33] DADKHAH S, GHARIEH A. UV-cured acrylated PANI/graphene oxide nanocomposite coating with superior anti-corrosive protection and self-healing abilities[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108346.
- [34] HUANG Y X, YANG S H, HU Y, et al. Construction of anti-corrosive coatings with emergency response closure by introducing functionalized graphene oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150539.
- [35] XIE C, ZHANG P, XUE M S, et al. Long-lasting anti-corrosion of superhydrophobic coating by synergistic modification of graphene oxide with polydopamine and cerium oxide[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 418: 135283.
- [36] WANG H H, YE M Y, WU J H, et al. Development of amine

- functionalized graphene oxide/fluorinated polyurethane topcoat with integrated anti-corrosion, anti-aging, and anti-bacterial performance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108337.
- [37] XU C A, CHU Z Z, LI X C, et al. Vanillin and organosilicon functionalized graphene oxide modified ester resin composite coatings with excellent anti-corrosion properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107804.
- [38] SHU S S, WU L, LIU J M, et al. Synthesis and corrosion resistance of silane coupling agent modified graphene oxide/waterborne polyurethane[C]//Proceedings of 2019 5th International Conference on Applied Materials and Manufacturing Technology (ICAMMT 2019). Singapore: IOP Publishing Ltd., 2019, 631: 022058.
- [39] WU H, CHENG L, LIU C B, et al. Engineering the interface in graphene oxide/epoxy composites using bio-based epoxy-graphene oxide nanomaterial to achieve superior anticorrosion performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 755-766.
- [40] XU C A, LIANG W Z, NI C L, et al. Silicone and nano-diamond modified graphene oxide anticorrosive coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2024, 479: 130584.
- [41] ZHU J K, LI H, YANG Z Y, et al. CaIn_2S_4 nanosheets and SnO_2 nanoflowers co-sensitized TiO_2 nanotubes photoanode for continuous and efficient photocathodic protection of Q235 carbon steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 970: 172570.
- [42] 陈凡伟, 刘斌, 蹇冬辉, 等. 光生阴极保护技术的研究进展及其存在的问题[J]. *材料工程*, 2021, 49(12): 83-90.
- CHEN Fanwei, LIU Bin, JIAN Donghui, et al. Research progress and existing problems of photocathodic protection technology[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(12): 83-90(in Chinese).
- [43] HUANG W Q, CHAI Z L, ZHAO S R, et al. Design synthesis and excellent anti-corrosion property of GO/Mn-Zn $_2$ SiO $_4$ composite materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130281.
- [44] 陈廷廷, 李波, 张小龙, 等. GO/PANI 改性环氧树脂@TiO $_2$ /CdS 涂层的光生阴极保护性能[J]. *微纳电子技术*, 2023, 60(8): 1211-1223.
- CHEN Tingting, LI Bo, ZHANG Xiaolong, et al. Photo-generated cathodic protection performance of GO/PANI modified epoxy resin@TiO $_2$ /CdS coating[J]. *Micronano-electronic Technology*, 2023, 60(8): 1211-1223(in Chinese).
- [45] 李波, 何锦航, 余思伍, 等. TiO $_2$ /GO/EP 复合涂层的光电化学防腐性能研究[J]. *涂料工业*, 2023, 53(1): 22-29, 36.
- LI Bo, HE Jinhang, YU Siwu, et al. Study on photoelectrochemical corrosion protection performance of TiO $_2$ /GO/EP composite coating[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2023, 53(1): 22-29, 36(in Chinese).
- [46] MA L W, WANG J K, ZHAO F T, et al. Plasmon-mediated photothermal and superhydrophobic TiN-PTFE film for anti-icing/deicing applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107696.
- [47] QIAN B, ZHENG Z L, MICHAILIDS M, et al. Mussel-inspired self-healing coatings based on polydopamine-coated nanocontainers for corrosion protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 10(11): 10283-10291.
- [48] MARINETTI S, VAVILOV V. IR thermographic detection and characterization of hidden corrosion in metals: General analysis[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 865-872.
- [49] KHALILI P, CAWLEY P. The choice of ultrasonic inspection method for the detection of corrosion at inaccessible locations[J]. *NDT & E International*, 2018, 99: 80-92.
- [50] SILVA M Z, GUOYON R, LEPOUTRE F. Hidden corrosion detection in aircraft aluminum structures using laser ultrasonics and wavelet transform signal analysis[J]. *Ultrasonics*, 2003, 41(4): 301-305.
- [51] DU G, LI J, WANG W K, et al. Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(9): 2918-2926.
- [52] TSANGOURI E, AGGELIS D G, TITTELBOOM K V, et al. Detecting the activation of a self-healing mechanism in concrete by acoustic emission and digital image correlation[J]. *The Scientific World Journal*, 2013, 2013: 424560.
- [53] BUCHHEIT R G, GUAN H, MAHAJANAM S, et al. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 74(3-4): 174-182.
- [54] ZHELUDKEVICH M L, TEDIM J, FERREIRA M G S. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multifunctional micro and nanocontainers[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 314-323.
- [55] FUGOLIN A P P, FERRACANE J L, PFEIFER C S. "Fatigue-crack propagation behavior in microcapsule-containing self-healing polymeric networks"[J]. *Materials & Design*, 2022, 223: 111142.
- [56] EXBRAYAT L, SALALUK S, UEBEL M, et al. Nanosensors for monitoring early stages of metallic corrosion[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(2): 812-818.
- [57] HU M H, PEIL S, XING Y W, et al. Monitoring crack appearance and healing in coatings with damage self-reporting nanocapsules[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5: 51-58.
- [58] MAIA F, TEDIM J, BASTOS A C, et al. Nanocontainer-based corrosion sensing coating[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(41): 415502.
- [59] ZHENG X, WANG Q, LI Y, et al. Microcapsule-based visual-

- ization smart sensors for damage detection: Principles and applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 52: 1900832.
- [60] LIU J G, HUANG W R, ZHANG K L, et al. Early warning and self-repair properties of o-phenanthroline modified graphene oxide anti-corrosion coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108274.
- [61] LI Y F, NING C Y. Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling[J]. *Bioactive Materials*, 2019, 4: 189-195.
- [62] MELCHERS R E. Microbiological and abiotic processes in modelling longer-term marine corrosion of steel[J]. *Bio-electrochemistry*, 2014, 97: 89-96.
- [63] LI Z C, LIU P, CHEN S W, et al. Bioinspired marine antifouling coatings: Antifouling mechanisms, design strategies and application feasibility studies[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 190: 111997.
- [64] LEONARDI A K, OBER C K. Polymer-based marine antifouling and fouling release surfaces: Strategies for synthesis and modification[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2019, 10: 241-264.
- [65] XIE Q Y, PAN J S, MA C F, et al. Dynamic surface antifouling: Mechanism and systems[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(6): 1087-1107.
- [66] BEYER J, SONG Y, TOLLEFSEN K E, et al. The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: A review[J]. *Marine Environmental Research*, 2022, 179: 105689.
- [67] HU P, XIE Q Y, MA C F, et al. Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling[J]. *Langmuir*, 2022, 36(9): 2170-2183.
- [68] LI C, YANG J J, HE W J, et al. A review on fabrication and application of tunable hybrid micro-nano array surfaces[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(6): 2202160.
- [69] ZHENG N, JIA B, LIU J, et al. Multi-strategy combined bionic anti-fouling coating for long-term and stable protection against marine biofouling[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2025, 210: 265-277.