http://pmse.scu.edu.cn

二维纳米材料在防腐涂层中的应用研究进展

曲 宝[1], 李彦秋[2], 李海燕[1]

(1. 东北石油大学 化学化工学院,黑龙江 大庆 163318; 2. 大庆油田昆仑集团开普化工萨南化工分公司,黑龙江 大庆 163318)

摘要:有机涂层是解决金属腐蚀问题的有效方法之一,二维纳米材料作为有机涂层的防腐填料,可通过物理阻隔作用延长腐蚀介质在涂层中的渗透路径,并可通过功能改性赋予涂层更多的功能和更加优异的防腐性能。文中介绍了传统石墨烯材料的物理、化学性质,功能改性方法以及在防腐涂层领域应用中存在的问题及解决途径。同时,介绍了氮化硼、MXene、层状双氢氧化物等几种新型二维纳米材料与石墨烯相比各自的结构特点及功能改性机理,并对防腐复合涂层的结构设计及优化方法进行了介绍,重点介绍了几种二维纳米材料在防腐涂层中的应用研究进展。最后,对二维纳米材料在防腐涂层领域中的应用前景进行了展望。

关键词:二维纳米材料;石墨烯;氮化硼;MXene;防腐涂层

中图分类号:TG174.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0150-10

金属的腐蚀会带来重大的经济损失和安全事故。在金属表面涂覆有机涂层是解决金属腐蚀问题的有效方法之一。涂层存在本征的孔洞、裂纹等缺陷,会导致腐蚀介质渗透并扩散到金属基底,引发金属腐蚀并最终诱导涂层失效。因此,单纯的有机涂层难以满足长效防腐的性能需求。在涂层中添加防腐填料能够有效改善涂层的力学性能、耐蚀性能。微胶囊、纳米粒子、二维纳米材料等是目前常用的改善有机涂层性能的填料[1]。在众多防腐填料中,二维纳米材料因具有高的比表面积、优异的力学性能和高的物理阻隔性,在防腐涂层中得到广泛关注。二维纳米材料在涂层基体中可填补涂层内部的孔洞等缺陷,提高涂层致密性,并可通过优异的物理屏蔽性能,延长腐蚀介质渗透路径,减缓金属腐蚀速率;此外,二维纳米材料还可与其它功能填料如纳米粒子、缓蚀剂等协同作用,通过多功能填料体系的构建实现有机复合涂层的高效防腐性能。

随着应用环境和防腐要求的苛刻程度日益增加,对二维纳米材料的功能改性及有机复合涂层多功能设计也提出了更高的要求。本文针对近年来二维纳米材料中应用广泛的石墨烯、氮化硼、MXene 等性能特点、功能改性方法以及在防腐涂层领域的应用研究进展进行了综述,为科研工作者开展相关研究提供理论指导。

1 石墨烯

1.1 石墨烯的特点

石墨烯是一种单层碳原子以 sp^2 杂化构成的六边形二维纳米材料。表面存在大量的 π 电子,π 键离域形成共轭体系可使电子自由移动,具有优异的导电性。石墨烯结构中碳原子之间强大的 C—C 共价键使其具有优异的力学性能。相邻碳原子之间较小的范德华半径使其具有优异的抗渗透性。上述性能使得石墨烯可作为一种理想的防腐填料应用于防腐涂层领域。然而,石墨烯的“团聚”和“电偶腐蚀”是影响复合涂层防腐性能的关键问题[2]。因此,降

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0160
收稿日期: 2024-08-03
基金项目: 黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2023E013)
通讯联系人: 李海燕, 主要从事功能防腐涂层研究, E-mail: lhy06b@163.com

低石墨烯的团聚,使其在涂层内部均匀分散,增加石墨烯与涂层基体间的界面相容性,消除电偶腐蚀效应,充分发挥石墨烯的物理阻隔作用,是当前石墨烯改性防腐涂层领域研究的主要目标,也是实现涂层高可靠和长效防腐性能的关键。

1.2　石墨烯的功能改性

石墨烯片层之间强烈的 π-π 堆积作用使其在涂层基体中易发生团聚现象。对其进行表面功能修饰(共价或非共价修饰)是提高石墨烯在涂层基体中分散性能的有效方法。非共价修饰一般通过氢键作用、π-π 相互作用、静电吸附作用等实现石墨烯的分散。有机小分子(2-萘胺、苯并咪唑等)和共轭结构的导电高分子(聚吡咯、聚 2-丁基苯胺、聚 2-氨基噻唑等)均可以与石墨烯产生 π-π 相互作用,使石墨烯在树脂基体中得到良好的分散。离子液体等带正电荷的有机/无机小分子(咪唑盐类离子液体、季铵盐类离子液体、Ce^{3+}等)可与石墨烯表面大量的电荷通过静电吸附作用实现石墨烯良好的分散。小分子缓蚀剂植酸、罗望子提取物等与氧化石墨烯(GO)之间可产生氢键相互作用,改善石墨烯的分散。共价修饰一般在 GO 表面进行,与石墨烯相比,GO 表面含有一些特殊官能团(羟基、羧基、羰基、环氧基等),更容易进行功能修饰。聚多巴胺(PDA)、聚乙烯亚胺(PEI)、多孔多面体低聚硅氧烷(POSS)、四乙氧基硅烷、L-组氨酸等已用来修饰 GO,改善 GO 在树脂基体中的分散性、界面相容性,进一步改善涂层的防腐性能[3-6]。Wang 等[3]利用亲水性的 PDA 对 GO 进行表面改性,多巴胺通过自聚合并与 GO 表面活性环氧基、羧基之间通过共价键连接,制备得到 GO-PDA。在乙醇中对改性前后 GO 的分散性能进行测试,结果表明,PDA 有效改善了 GO 的分散性以及与水性环氧树脂(EP)涂层基体的相容性,GO-PDA/EP 复合涂层具有优异的防腐性能。Ye 等[6]合成了 POSS 骨架结构修饰的 GO(8-PG),将其作为纳米容器并负载缓蚀剂 BTA(8-PG-BTA)(如 Fig.1(a)所示),将 8-PG-BTA 功能填料加入环氧涂层中制备了防腐涂层 8-PG-BTA/EP。氧气和水渗透性试验表明,与纯 EP 相比,8-PG-BTA/EP 具有优异的物理屏蔽性能(如 Fig.1(b)所示)。此外,8-PG-BTA 中 BTA 缓蚀剂能响应释放并在金属表面形成吸附层,与 GO 协同作用使复合涂层展现了优异的防腐性能。Huang 等[7]采用 2-氯甲基吡啶修饰硅烷偶联剂改性的 GO 制备了功能填料 TGO(如 Fig.1(c)所示),在乙烯酯树脂中添加质量分数 0.3% TGO 的复合涂层在盐水中浸泡 100 d 后阻抗模量比纯乙烯酯涂层高 4 个数量级,优异的防腐性能一方面源于 GO 的物理屏蔽性能,另一方面归因于 2-氯甲基吡啶与金属基体中的 Fe^{2+}络合进一步起到了抑制腐蚀的作用。化学修饰 GO 往往会破坏石墨烯的完整结构,降低其抗渗透性,使长效防腐性能弱化;物理修饰可以在不引入缺陷的同时增加石墨烯的分散性,但其再分散性差,对提高涂层防腐性与化学改性比较优势不明显。

1.3　石墨烯“电偶腐蚀”的抑制

石墨烯复合涂层“电偶腐蚀”产生的主要原因是石墨烯具有高的导电性,在涂层中形成三维导电网络,当涂层产生裂纹或缺陷损伤时,形成“电解质/涂层/金属基底”的腐蚀原电池体系,金属氧化失去电子通过导电石墨烯转移到涂层表面的溶解氧中,致使体系持续发生氧还原腐蚀反应,加速金属的腐蚀,并导致涂层提前失效。石墨烯的微观结构、涂层的微观结构、金属基底的腐蚀行为、涂层与金属界面结合情况等都会影响电偶腐蚀效应。研究表明,降低涂层中石墨烯含量、增加石墨烯的层数可以提高复合涂层的电偶腐蚀渝渗阈值,一定程度抑制电偶腐蚀的发生。此外,通过杂原子掺杂,扰乱石墨烯的本征导电性,降低石墨烯作为腐蚀原电池阴极的催化活性,可抑制电偶腐蚀程度。Shen 等[8]合成了不同掺杂量的 F 改性还原氧化石墨烯(FG),电导率较未掺杂的还原氧化石墨烯(rGO)明显下降;添加了 FG 的环氧复合涂层具有优异的腐蚀防护性能,与 EP/rGO 相比,EP/FG 复合涂层在质量分数 3.5% NaCl 溶液中浸泡 90 d 后的涂层电阻(R_c)值高 4 个数量级。此外,石墨烯表面“钝化处理”也可抑制石墨烯的“电偶腐蚀”现象,如利用绝缘材料对石墨烯表面进行绝缘封装,有效切断石墨烯/金属界面电荷传输路径。

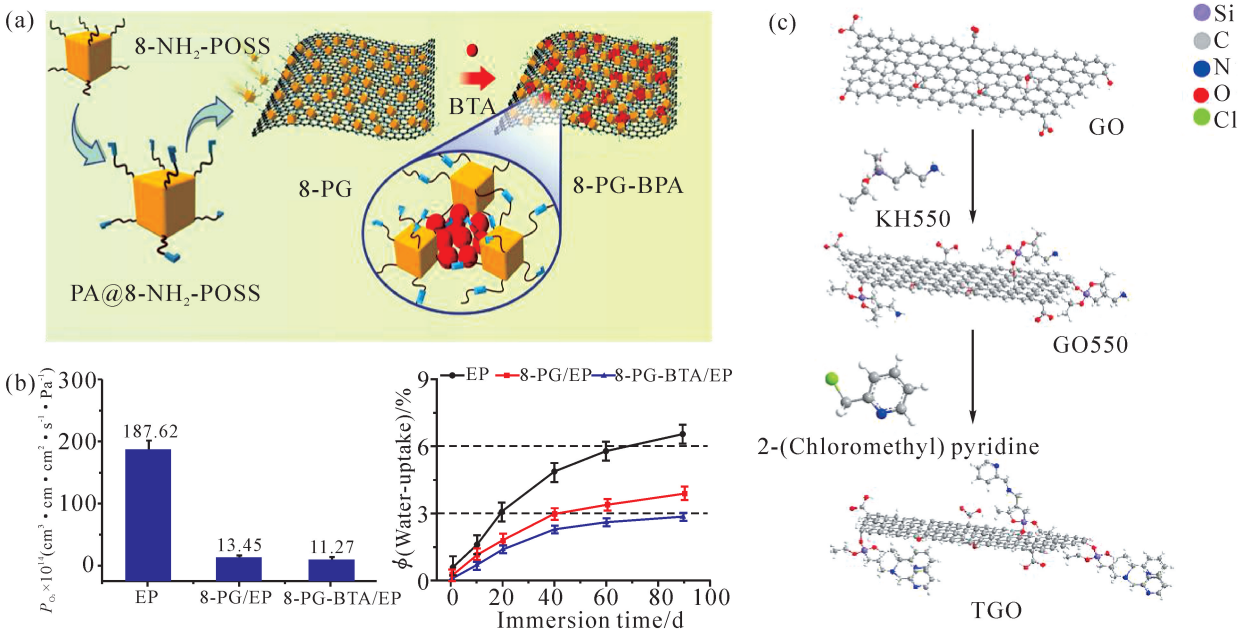
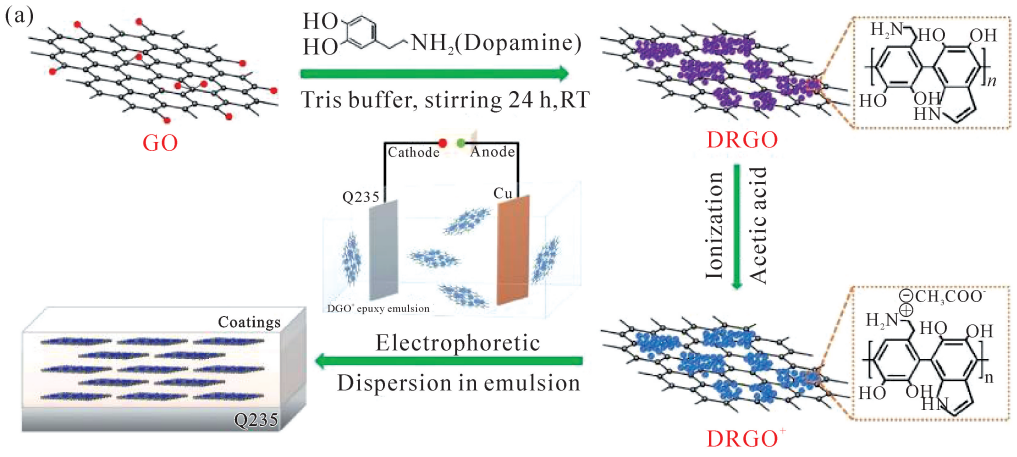


Fig. 1 (a)Preparation process of 8-PG-BTA[6]; (b) oxygen permeability coefficient and water absorption of coating[6]; (c) synthesis path of TGO[7]

1.4 石墨烯在涂层中的定向排列

定向排列也称有序分散,是提高石墨烯片层材料物理阻隔性能的有效方法。外场作用(电场、磁场、外力)促使石墨烯纳米片在涂层基体中有序排列,增加水、氧和腐蚀离子渗透过程的路径,最大程度发挥其物理阻隔性能。Zhu 等[9]采用 PDA 改性 GO 制备了 DRGO$^+$功能填料,将其添加到水性阴离子型环氧树脂中 45 d 后没有发生沉淀,通过电泳技术制备了填料定向排布的 DRGO$^+$/EP 复合涂层(如 Fig.2(a)所示),0.5% 填料质量分数的 EP 复合涂层低频阻抗模量较纯环氧高 1 个数量级。Luo 等[10]用异氰酸酯(IPDI)和二甲基乙醇胺(DMEA)修饰 GO 制备了 RGO-ID$^+$,通过电泳沉积法制备了 RGO-ID$^+$改性的环氧涂层(如 Fig.2(b)所示),TEM 表征发现未经改性的 GO 在涂层中随机分布(如 Fig.2(c)所示),而 RGO-ID$^+$在涂层中有序排列(如 Fig.2(d)所示)。添加质量分数 0.8% 的 RGO-ID$^+$/EP 涂层在人工海水中浸泡 30 d 后,复合涂层阻抗模量较纯涂层高出 2 个数量级。王宵[11]采用旋涂取向法,利用旋涂过程中的高剪切力和离心力促使石墨烯纳米片在环氧树脂中平行排列,充分发挥了石墨烯的物理阻隔性能,涂层在极端氧腐蚀环境中展现了优异的防腐性能。



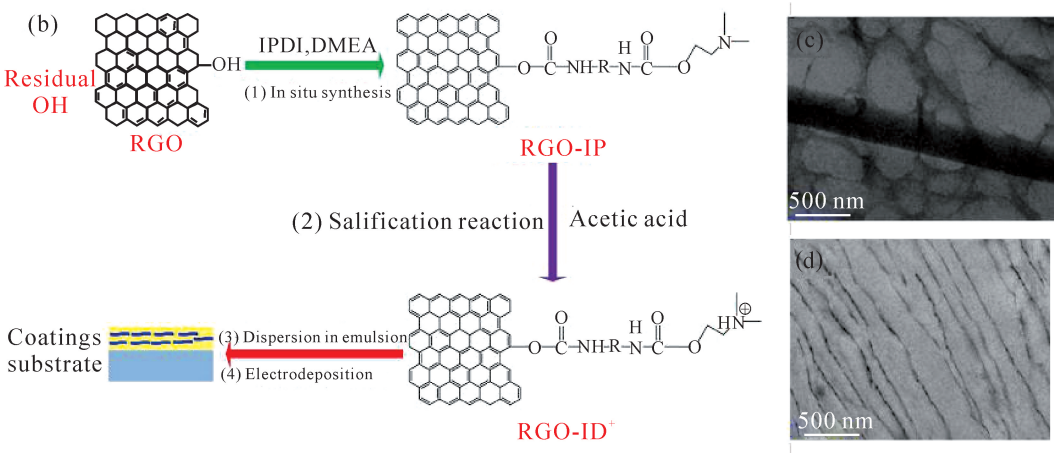


Fig. 2　(a)Schematic diagram of DRGO$^+$ synthesis and electrophoretic deposition process[9]; (b)schematic illustration of the synthesis of RGO-ID$^+$ and the electrodeposition process[10]; (c, d)cross-section TEM images of RGO-0.5% and RGO-ID$^+$-0.8% coating[10]

2　六方氮化硼

2.1　hBN 的特点

六方氮化硼(hBN)是一种新型可替代石墨烯的二维纳米材料,其分子结构可看做是石墨烯中的 C 原子被 N 和 B 原子取代,因此也被称为白石墨烯。hBN 具有大的比表面积、强的阻隔性能、优异的耐磨性能以及良好的化学和热稳定性能;hBN 是电绝缘材料,与石墨烯相比,hBN 在涂层中不会产生“电偶腐蚀”现象。在涂层基体中添加 hBN 可有效提高涂层对腐蚀介质的屏蔽性能;通过对 hBN 进行功能改性,在 hBN 表面引入功能基团或负载缓蚀剂等可赋予 hBN 更多的功能,进一步提高复合涂层的防腐性能。

2.2　hBN 的功能改性

hBN 片层之间存在“lip-lip”相互作用,这种极性相互作用强度比范德华力强,这在一定程度上限制了其分散和剥离,分散不佳引起的 hBN 在涂层基体中的团聚现象将影响涂层对金属的长效防护;未经剥离的块状 hBN 改善涂层防腐效率十分低下,上述 2 种情况均会影响涂层的长期防腐性能。目前研究的重点是对 hBN 进行剥离,获得单层或少层结构,或对其进行功能化改性,以改善 hBN 在树脂基体中的分散性能以及与涂层基体的相容性。PDA、聚苯胺(PANI)、PEI、十八胺等均可对 hBN 进行共价或非共价改性,获得具有良好分散性能的 hBN,有效提高复合涂层的屏蔽性能[12~14]。Sang 等[13]用 PANI 通过共价形式改性 hBN,并在热镀锌的钢基底表面制备了 PANI-BN/EP 涂层,涂层的耐腐蚀性能测试结果表明,72 h 的浸泡后,复合涂层比纯环氧涂层的低频阻抗模量提高了 1 个数量级,对涂层腐蚀形貌的分析揭示了涂层防腐及失效机制,优异的防腐性能一方面归因于 hBN 增加了腐蚀介质的扩散路径,另一方面是在氧化还原反应过程中,PANI 与金属 Zn 层发生反应形成的钝化膜进一步抑制了腐蚀的发生。

对 hBN 进行功能改性的同时在其表面引入其他填料(纳米粒子、腐蚀抑制剂等),能在改善 hBN 分散性能的同时,通过纳米粒子或腐蚀抑制剂的协同防腐作用进一步改善功能涂层的长效防腐性能。Al_2O_3、CeO_2、苯并咪唑(BI)等是常用的防腐填料[15,16]。石楠奇等通过 PDA 对 hBN 进行改性,并在其表面负载了 CeO_2 纳米粒子,制备了功能防腐填料 CeO_2& PDA/hBN,含该防腐填料的环氧复合涂层(EP/CeO_2& PDA/hBN)在盐水中浸泡 40 d 后低频阻抗模量值比纯环氧涂层高 15 倍。还将腐蚀抑制剂 BI 与沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)纳米容器同时负载于 hBN 表面,制备的 BI & ZIF-8/h-BN 防腐填料具有高达 81.8% 的腐蚀抑制效率,改性的环氧涂层(EP/BI & ZIF-8/h-BN)比纯环氧涂层低频阻抗模量高 2 个数量级。优异的防腐性能归因于 3 个方面:(1)BI & ZIF-8/h-BN 防腐填料优异的阻隔性能;(2)缓蚀剂 BI 从 ZIF-8 纳米容器中释放出来后吸附在 Q235 钢板表面,形成了 Fe-Cl-BI 复合钝化膜,进一

步阻止腐蚀介质的渗入；(3)ZIF-8 释放的 Zn^{2+} 与阴极区生成的 OH^- 形成 $Zn(OH)_2$ 沉积在金属表面，延缓金属腐蚀。

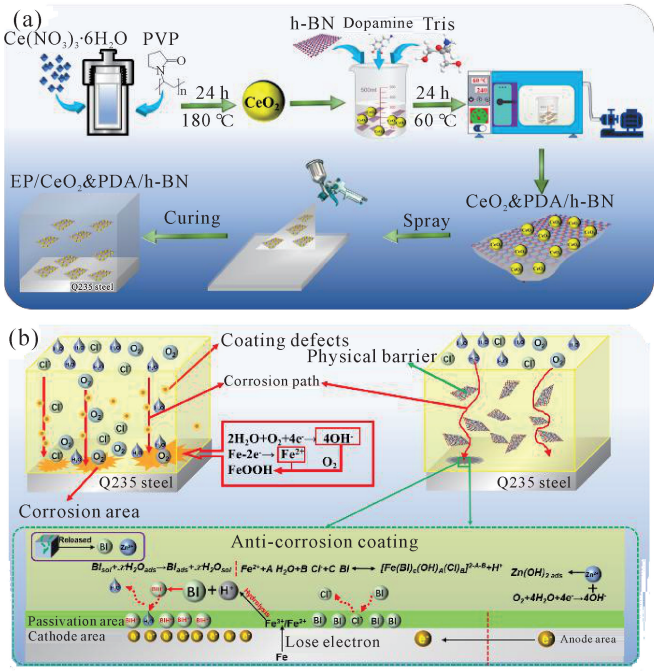


Fig. 3 (a)Synthesis procedure of CeO_2&PDA/h-BN[15]; (b)corrosion inhibition mechanism of EP/h-BN/ZIF-8@BI coating[16]

2.3 hBN 在涂层中的定向排列

hBN 在涂层中通常为随机分布，若能控制其在涂层中水平分布，则可有效发挥其大的比表面积效应，提高涂层的阻隔性能[2,17]。丁纪恒等[2]通过对 hBN 进行边缘选择性氨基化，随后采用电泳沉积方法进行层层组装，使改性的 hBN 片层在水平方向规则排列在环氧树脂涂层中，构筑了“反珍珠层”结构的复合涂层。研究了改性 hBN 在环氧树脂基体中的分布形态、界面组成对涂层防腐性能的影响，结果表明，所构筑“反珍珠层”结构复合涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 30 d 后，阻抗模量比 hBN 随机分布的复合涂层高 2 个数量级。

3 MXene

3.1 MXene 的特点

MXene 是一类由过渡金属碳化物或氮化物组成的二维纳米材料，由 Gogotsi 提出[18]。MXene 具有良好的导电性、高的力学强度、优异的溶剂相容性，单层 MXene 的优异物理屏蔽性能使其能够有效阻止腐蚀介质的渗透，表面丰富的官能团及大的比表面积能有效增加与树脂基体之间的界面强度，赋予涂层优异的防腐性能。目前，MXene 已被认为是一种综合性能超越石墨烯和氮化硼的优异的二维纳米材料。

多层及不同组分的 Mxene 薄片（如 Ti_2CT_x，Ti_3CNT_x，Nb_2CT_x，V_2CT_x 等）通常采用 HF 刻蚀法、基于盐溶液的声学合成法、化学气相沉积法等制得。每一种新的合成方法或新的组分的发现，都会赋予 Mxene 新的性能和应用。同时，Mxene 具有丰富的表面官能团，这些官能团可以通过各种化学反应被取代、功能化或移除来改变表面性能，从而扩展 Mxene 的多功能应用。与石墨烯和氮化硼材料相比，MXene 纳米片具有表面官能团丰富、结构和成分多样、表面官能团可控设计、高金属导电性等优点，是一种很有前途的防腐填料。此外，Mxene 具有不渗透性、物理屏蔽性、超薄的厚度、稳定的结构及优异的力学性能，使其在防腐和耐磨等表面防腐领域吸引了科研者的关注[19-21]。2019 年 Yan 等[22]首次提出 $Ti_3C_2T_x$ 能够用于改善环氧涂层的防腐性能。2020 年 Yan 等[23]提出对 MXene 进行表面改性能提高其稳定性。随后，MXene 在防腐领域的应用得到快速发展。与其他二维材料相比，MXene 的优点在于表面丰富的官能团使其具有功能可设计性，有利于其与涂层基体界面结合；分子结构中有多种过渡金属元素与 C，N 或 C/N 组合，组成和结构多样化有助于构筑不同种类的防腐涂层；低价态 Ti（Ti^{2+} 和 Ti^{3+}）能够参与电化学反应失去电子形成 TiO_2，这种电化学反应先于金属基体发生，从而使涂层中的电活性界面远离金属基底，一定程度上减弱了金属腐蚀。

3.2 MXene 的功能改性

Mxene 在潮湿环境中稳定性差、易氧化，限制了其应用。对其进行表面改性不仅可提高 MXene 的抗氧化能力，还可以提高 MXene 分散性、与涂层基体的相容性、涂层的黏附性等。此外，MXene 良好的力学性能使其在功能改性过程中能保持结构完整。GO、共价有机骨架（COFs）、层状双金属氢氧化物（LDH）、纳米粒子等均可用来改性 MXene[24-27]。Najmi 等[25]通过原位生长在 MXene 纳米片上修饰

了 COFs(Fig.3(a)),含有亚胺键的 COFs 具有很高的化学稳定性,因此,COFs 改性的 MXene(COFs@MXene)具有稳定的防腐性能。SEM 图像显示,COFs 修饰在 MXene 上。SEM 和 TEM 图像显示,形成了 COFs 和 MXene 的杂化结构(Fig.3(b))。掺入 COFs@MXene 的环氧涂层的腐蚀电流密度由 6.701 μA/cm^2 降至 0.815 μA/cm^2。

聚合物分子也常用于改性 MXene 以提高其稳定性,PANI、聚二甲基硅氧烷、壳聚糖、PDA 等都能改善 MXene 的化学稳定性及分散性能[28-30]。Nazarlou 等[28]采用 PANI 功能化 MXene 片层,PANI 的引入能够阻止 MXene 纳米片层的堆积,并能提供活性点。PANI@MXene 聚酯-环氧涂层腐蚀电流密度(9.15×10^{-7} A/cm^2)与 MXene 改性涂层的相比(2.05×10^{-5} A/cm^2)明显降低,低频阻抗模量值也由 4×10^6 Ω·cm^2 增加到 8.5×10^7 Ω·cm^2。Chen 等[31]认为多巴胺自聚合过程中形成的苯醌结构与 MXene 中—OH 之间的相互作用改善了 MXene 的稳定性,SEM 形貌证实,MXene 纳米片被 PDA 包裹,PDA@MXene/EP 复合涂层在盐水中浸泡 30 d 后仍维持高的阻抗模量值(10^8 Ω·cm^2),外层的 PDA 层能够避免 MXene 氧化。其他有机化合物如氨酸、咪唑盐、离子液体等也可用来改善 MXene。

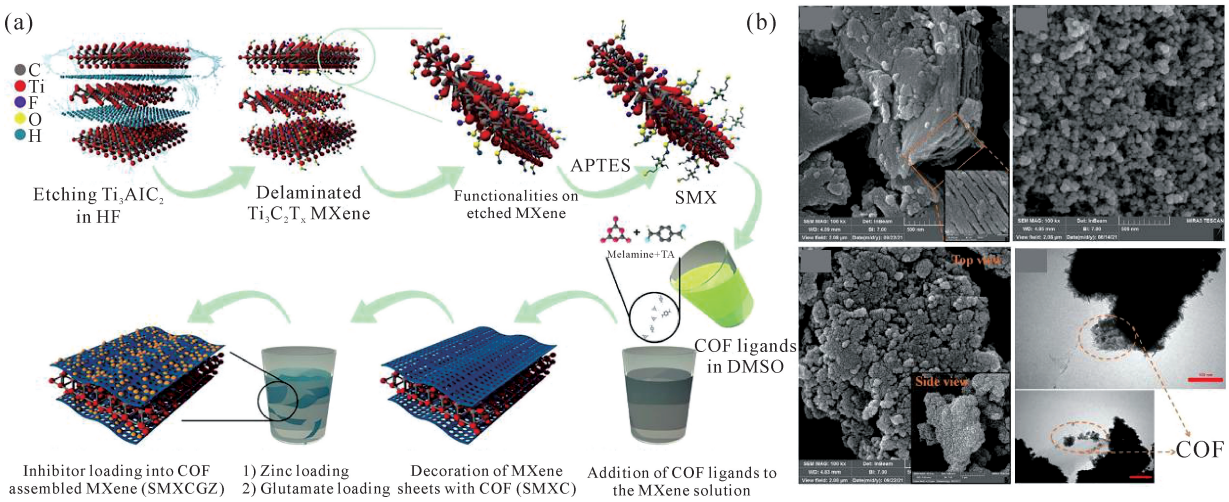


Fig. 4　(a)Schematic illustration of the synthesis process of SMXC; (b) SEM and TEM images of synthesized SMXC[25]

3.3　MXene 在涂层中的定向排列

为了使 MXene 的物理屏蔽作用最大化,可对涂层进行结构设计,使 MXene 在涂层中定向排布,有效提高涂层防腐性能。自组装、电化学沉积、刮涂等方式均已实现 MXene 在涂层中高定向的排布[31-33]。Ding 等[31]首先采用碳点对 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片层进行功能改性制备 CD-$Ti_3C_2T_x$,通过 Ti—O—C 键改善 MXene 的化学稳定性,然后通过引流法(Flow-induced approach)使 CD-$Ti_3C_2T_x$ 在环氧树脂涂层基体中呈现定向排列的规则结构,与纯环氧涂层相比,MXene 定向排列的复合涂层阻抗模量可高出 4 个数量级。Fan 等[33]采用电化学沉积法使 MXene 在环氧涂层中定向排列,质子化的 MXene 带正电荷,在电场作用下能够形成定向排列(Fig.5(a))。涂层横截面的 SEM 可观察到,MXene 在涂层基体中定向分布(Fig.5(b))。电化学测试结果显示,定向排列的 MXene 环氧涂层经过 4 周的浸泡试验后,低频阻抗模量值从 6.96×10^8 Ω·cm^2 下降到 1.05×10^8 Ω·cm^2,而随机分布的 MXene 环氧涂层下降到了 2.03×10^4 Ω·cm^2,优异的防腐性能归因于定向排列的 MXene 二维纳米片层延长了腐蚀介质的渗透路径,同时也使涂层中产生的裂纹遇到 MXene 后发生了偏转和分支,改善了涂层与金属基底之间的黏附力。

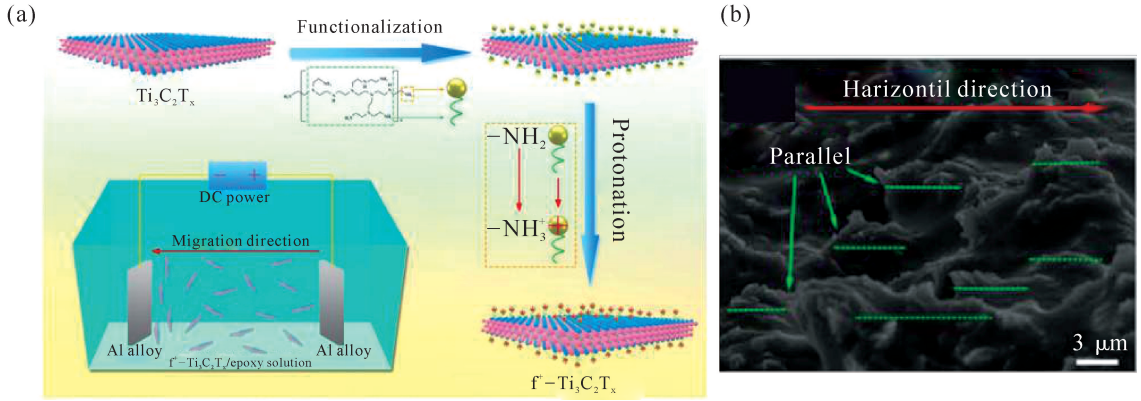


Fig. 5 (a)Schematic diagram of the preparation processes of f^+-Ti_3C_2T; (b)cross-section SEM image of compositecoating[32]

4 其它二维纳米材料

4.1 层状双氢氧化物

层状双氢氧化物(LDH)也称水滑石,由数层带正电荷层与其中间平衡电荷的阴离子组成的特殊的二维纳米材料。LDH 具有良好的阻隔性、优异的离子交换性、易功能化及低电导率的特点。LDH 自身结构特点使其在防腐涂层中不仅具有屏蔽腐蚀介质渗入的物理阻隔功能,又可作为纳米容器负载缓蚀剂离子;此外,腐蚀介质中的 Cl^- 与金属基底的吸附能够抑制铁表面钝化过程的发生,使金属更容易被腐蚀,LDH 层间内部的阴离子可与腐蚀介质中的 Cl^- 进行交换,抑制 Cl^- 向金属基底的渗入;若在层间负载缓蚀剂,通过 Cl^- 的交换还可实现缓蚀剂的可控释放[34,35]。LDH 的表面修饰是提高分散性的关键。LDH 还可以与石墨烯复合,实现双重阻隔功能。苏悦[36]采用原位合成法在石墨烯表面生长 LDH,再通过静电吸附法负载 L-天冬氨酸缓蚀剂制备了 rGO-LDH-Asp 防腐填料,缓蚀剂的负载质量分数可达 40.5%。改性 rGO-LDH-Asp 在水性环氧涂层基体中均匀分散,复合涂层在盐水中浸泡 90 d 后仍具有优异的防腐性能。

4.2 二硫化钼

二硫化钼(MoS_2)是一种类石墨烯的二维纳米材料,在自然界中存在 1T,2H 和 3R 3 种晶体类型,其中大多以 2H-MoS_2 形态存在。2 层 S 原子中间夹 1 层 Mo 原子,形成类似三明治的结构。MoS_2 具有高的稳定性、超疏水性及物理屏蔽性,在防腐领域得到了应用。与石墨烯相比,MoS_2 具有较高的带隙,在防腐涂层中不会引起“电偶腐蚀”现象。对 MoS_2 的改性与其他二维材料相似,PDA,PANI,SiO_2 等均可用来改性 MoS_2,提高其分散性[37,38]。Wei 等[39]采用 γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷和 SiO_2 共同改性 MoS_2,将其作为填料制备了聚硅氧烷复合涂层,30 μm 厚的复合涂层在盐水中浸泡 30 d 后,低频阻抗模量仍维持在 10^{10} Ω·cm^2;同时,复合涂层与纯树脂涂层相比,摩擦系数降低了 27.69%。MoS_2 在涂层中不仅能起到物理阻隔性能,延长腐蚀介质的渗入,改善涂层防腐性能,还可以作为耐磨添加剂,改善涂层的耐摩擦磨损性能。

4.3 磷酸锆

磷酸锆(ZrP)分子结构中 Zr^{4+} 离子排布在正磷酸盐基团桥接的近平面上,正磷酸盐基团位于 Zr^{4+} 平面的上方和下方,磷酸基团的 3 个氧原子分别连接至不同的 Zr^{4+} 原子,剩余 1 个氧原子以羟基形式存在。层与层之间通过弱的范德华力吸引。与其他二维片层材料相比,ZrP 具有优异的力学性能和耐酸碱性、极强的气体阻隔性能,并且易剥离,长径比可控,价格便宜,因此也常用于防腐涂层领域。在防腐涂层领域的研究中,通常采用插层改性、表面功能修饰等方法增加 ZrP 的分散性和功能性,提高涂层的防腐性能。黄浩炜[40]通过三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液对层状 α-ZrP 进行剥离,并采用 PDA 对其功能修饰制备了 f-ZrP,亲水改性的 f-ZrP 可在水性环氧树脂中均匀分散,在盐水中浸泡 36 d 后,添加质量分数 1% f-ZrP 的环氧复合涂层的低频阻抗模量比纯涂层高 1 个数量级。

5　结语

本文对几种二维纳米材料的结构特点、功能改性机理、在防腐涂层中应用存在的问题和解决方法进行了综述,对提高涂层防腐性能的机理及对防腐性能的改善程度进行了总结和对比。二维纳米材料目前在环氧树脂、聚氨酯树脂、硅氧烷树脂、聚酰亚胺树脂等防腐涂层中均被广泛研究,具有良好的应用前景。目前的研究中还存在以下问题。

(1)二维纳米材料的功能改性方法大多处于实验室研究阶段,尤其通过化学方法功能改性过程相对复杂,大批量的产品合成及应用还存在放大的问题。

(2)几种二维纳米材料在不同涂层基体及不同应用环境中的优缺点没有形成结论性的指导,有待于进一步的探讨和深入的研究。

(3)二维纳米材料与其它防腐填料的协同作用制备多功能填料的理论研究较多,但从性价比角度出发是否适合工业生产及实际应用仍需商榷。

(4)寻找简单、绿色、低成本的二维纳米填料及改性方法以及复合涂层的制备方法是该领域需要面临的主要问题。

最后,对苛刻环境中防腐涂层的长效防腐的需求日益剧增,仍需要防腐领域广大科研工作者们深耕细作,从理论研究转向实际应用。

参考文献:

[1] Liu T, Ma L W, Wang X, *et al.* Self-healing corrosion protective coatings based on micro/nanocarriers: a review[J]. Corrosion Communications, 2021, 1: 18-25.

[2] 丁纪恒. 生物启发高定向二维复合防腐涂层的界面构筑和性能调控[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2022.
Ding J H. Interface design and modulation of highly oriented bio-inspired two-dimensional composite anticorrosion coatings[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2022.

[3] Cui M J, Ren S M, Zhao H C, *et al.* Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 255-266.

[4] 李昱锋, 孔明洁, 李斌, 等. 二次掺杂制备聚苯胺/石墨烯/碳纳米管复合材料及其防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 81-90.
Li Y F, Kong M J, Li B, *et al.* Preparation and anti-corrosion properties of polyaniline/graphene/carbon nanotube composites by secondary doping[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 81-90.

[5] 陈虹雨, 杨建军, 吴庆云, 等. POSS-NH_2/多巴胺共修饰氧化石墨烯制备水性环氧复合涂层及其耐腐蚀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 31-39.
Chen H Y, Yang J J, Wu Q Y, *et al.* Preparation and corrosion resistance of waterborne epoxy composite coating from POSS-NH_2/dopamine Co modified graphene oxide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 31-39.

[6] Ye Y, Chen H, Zou Y, *et al.* Corrosion protective mechanism of smart graphene-based self-healing coating on carbon steel[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108825.

[7] Huang Y X, Yang S H, Hu Y, *et al.* Construction of anticorrosive coatings with emergency response closure by introducing functionalized graphene oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150539.

[8] Shen L, Li Y, Zhao W J, *et al.* Tuning F-doped degree of rGO: restraining corrosion-promotion activity of EP/rGO nanocomposite coating[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 44: 121-132.

[9] Zhu X B, Yan Q Q, Cheng L, *et al.* Self-alignment of cationic graphene oxide nanosheets for anticorrosive reinforcement of epoxy coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124435.

[10] Luo X H, Zhong J W, Zhou Q L, *et al.* Cationic reduced graphene oxide as self-aligned nanofiller in the epoxy nanocomposite coating with excellent anticorrosive performance and its high antibacterial activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 18400-18415.

[11] 王宵. 复合涂层制备调控及其抗氧腐蚀性能[D]. 天津: 天津大学, 2021.
Wang X. Fabrication, regulation and extreme oxygen corrosion resistance of composite coating[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.

[12] Lin D, Wang X, Zhang M, *et al.* A robust and eco-friendly waterborne anti-corrosion composite coating with multiple synergistic corrosion protections[J]. Composites Part B, 2022, 232: 109624.

[13] Sang Y L, Liu Q, Wang S X, *et al.* Synthetic polyaniline-boron nitride-aqueous epoxy resin composite coating for improving the corrosion resistance of hot-dip galvanized steel plates[J]. Applied Surface Science, 2022, 592: 153229.

[14] Chen X Y, Wu Y M, Mei S X, *et al.* Octadecylamine-functionalized hexagonal boron nitride nanosheets toward highly anti-corrosive epoxy composite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188: 108233.

[15] Shi N Q, Li Z K, Li X, *et al.* Bionic modified h-BN loaded CeO_2 nanoparticles to improve the anti-corrosion properties of composited epoxy coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 694: 134111.

[16] Shi N Q, Li H Y, Li X, *et al.* ZIF-8 and benzimidazole co-modified h-BN for enhancing anti-corrosion performance of epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183: 107808.

[17] Zhao H R, Ding J H, Yu H B, Phosphorylated boron nitride nanosheets as highly effective barrier property enhancers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 14096-14105.

[18] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides[J]. ACS Nano, 2012, 6: 1322-1331.

[19] Chen N T, He J, Xuan H Y, *et al.* Dual-functional polyindole/MXene composite for superior proton storage and corrosion protection[J]. Composite Part B: Engineering, 2024, 270: 111145.

[20] Sia G D, Hong X Y, Yu H, *et al.* Preservable superhydrophilicity of thermally cured graphene-nanoplatelets/epoxy nanocomposite coatings[J]. Composite Part B: Engineering, 2023, 252: 110500.

[21] Bian H F, Du YY, Ren Y L, *et al.* One-step electrodeposition of polypyrrole/$Ti_3C_2T_x$ MXene composite coating for 304SS bipolar plates in PEMFC[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 462: 129460.

[22] Yan H, Li W, Li H, *et al.* Ti_3C_2 MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 156-67.

[23] Yan H, Cai M, Li W, *et al.* Amino-functionalized $Ti_3C_2T_x$ with anti-corrosive/wear function for waterborne epoxy coating[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 54: 144-159.

[24] Qiang Y J, Ran B Y, Li M J, *et al.* GO-functionalized MXene towards superior anti-corrosion coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 642: 595-603.

[25] Najmi P, Keshmiri N, Ramezanzadeh M, *et al.* Porous 2D Ti_3C_2 MXene nanosheets sandwiched between imine-based covalent organic frameworks (COFs) for excellent corrosion protective coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 456: 141001.

[26] Cai M, Fan X Q, Yan H, *et al.* In situ assemble $Ti_3C_2T_x$ MXene @ MgAl-LDH heterostructure towards anticorrosion and antiwear application[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 130050.

[27] Dong Y H, Wu K X, Yin YY, *et al.* TiN/TiO_2/MXene ternary composite with photocathodic protection for 304 stainless steel[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136390.

[28] Nazarlou Z, Hosseini S F, Seyed D M S, *et al.* Ti_3C_2 MXene/polyaniline/montmorillonite nanostructures toward solvent-free powder coatings with enhanced corrosion resistance and mechanical properties[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6: 8804-8818.

[29] Zhang Y K, Chen C, Chen Z F, *et al.* Superior anticorrosion performance of well-dispersed MXene-polymer composite coatings enabled by covalent modification and ambient electron-beam curing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 11099-11110.

[30] Chen Y W, Zhan Y Q, Dong H Y, *et al.* Two-dimensional lamellar MXene nanosheets/waterborne epoxy composite coating: dopamine triggered surface modification and long-term anticorrosion performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 674: 131865.

[31] Ding J H, Zhao H R, Yu H B. Structure and performance insights in carbon dots-functionalizedMXene-epoxy ultrathin anticorrosion coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132838.

[32] Fan X Q, Yan H, Cai M, *et al.* Achieving parallelly-arranged $Ti_3C_2T_x$ in epoxy coating for anti-corrosive/wear high-efficiency protection[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 231: 109581.

[33] He C, Cai M, Huang Y, *et al.* Self-alignment of amino-functionalized $Ti_3C_2T_x$ modified with cerium-doped ZIF-8 nanocontainer towards anti-corrosive/wear and self-healing application[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 271: 111144.

[34] Xie P, He Y, Zhong F, *et al.* Cu-BTA complexes coated layered double hydroxide for controlled release of corrosion inhibitors in dual self-healing waterborne epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 153: 106164.

[35] Wang Z, Jin Z Y, Liu H X, *et al.* Insights into the hydrophobic coating with integrated high-efficiency anti-corrosion, anti-biofouling and self-healing properties based on anti-bacterial nano LDH materials[J]. Corrosion Science, 2024, 231: 111995.

[36] 苏悦. 功能层状双氢氧化物的构建及有机复合涂层防腐特性研究[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2022.
Su Y. Construction of functional layered double hydroxide and study on anticorrosion properties of organic composite coatings[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2022.

[37] 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.

[38] Li X D, Liu X P, Liu H Y, *et al.* Structure, morphology and anti-corrosion performance of polyaniline modified molybdenum sulfide/epoxy composite coating [J]. Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 639: 128345.

[39] Wei Y T, Xu F, Meng L, *et al*. A versatile thin polysiloxane composite coating targeting for threads endowed with properties of anti-corrosion and friction reduction[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107131.

[40] 黄浩炜. 二维纳米材料的功能化及其在防腐蚀涂层中的应用与机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
Huang H W. Functionalization of two-dimensional nanomaterials and its application and mechanism in anti-corrosion coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.

Progress in the Application of Two-Dimensional Nanomaterials in Anti-Corrosion Coatings

Bao Qu[1], Yanqiu Li[2], Haiyan Li[1]

(*1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Sa'nan Chemical Branch of Kaipu Chemical Industry, Kunlun Group of Daqing Oilfield, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: Organic coating is one of the effective methods for addressing the issue of metal corrosion. The integration of these two-dimensional (2D) nanomaterials as anti-corrosion fillers seeks to enhance the physical barrier performance of coating by extending the penetration path of corrosive media in contact with metal substrates. Furthermore, the 2D nanomaterials which were endowed with additional functions and more excellent anticorrosion performance by functional modification have played vital role in optimizing the overall performance of coating. Based on the literature survey, the physical and chemical properties, the methods of functional modification, and problems and solutions in the application of traditional graphene materials in the field of anti-corrosion coating were summarized in this paper. Besides, several novel 2D nanomaterials such as boron nitride, MXene, and layered double hydroxides, and their respective structural characteristics and functional modification mechanisms were discussed respectively and compared with graphene materials. The structural design and optimization methods of anticorrosive composite coating were also presented, with a particular focus on the research progress in the application of several 2D nanomaterials in anticorrosive composite coating. Finally, the application prospect of 2D nanomaterials in the field of anti-corrosion coating was prospected.

Keywords: two-dimensional nanomaterials; graphene; boron nitride; MXene; anti-corrosion coating