

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



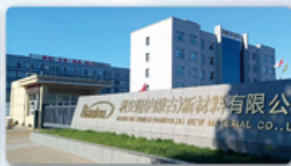
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

## 全球认证



## 全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



## 定向石墨烯复合防腐涂层研究进展

黄哲伟<sup>1</sup>, 姜来旭<sup>1</sup>, 朱一鸣<sup>1</sup>, 康思波<sup>2\*</sup>

(1. 中国船舶及海洋工程设计研究院, 上海 200011; 2. 海洋涂料国家重点实验室 海洋化工研究院有限公司, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 石墨烯的无序随机排布已成为阻碍石墨烯复合防腐涂层性能进一步提升的瓶颈, 现已从石墨烯定向排序的角度出发, 考察了拓扑结构优化、定向排布策略和定向排布对涂层防腐性能的影响, 并开展了大量的研究工作。该文介绍了石墨烯拓扑优化的理论研究, 梳理了几种石墨烯复合涂层屏蔽性能模型; 阐述了基于电场和磁场的外场调控法, 以及层层、蒸发诱导和抽滤诱导等自组合法两类调控策略的优缺点, 概述了石墨烯定向排布对防腐涂层低频阻抗和服役寿命的影响规律; 最后, 提出了发展定向石墨烯复合防腐涂层工业应用的建议: 通过有限元等模拟方法进一步优化石墨烯拓扑结构、开发适合工业化应用的大面积定向石墨烯复合涂层涂装技术、通过定向排布技术突破石墨烯的逾渗值瓶颈、妥善解决石墨烯纵向间距与涂层导电性之间的矛盾和制定定向石墨烯复合涂层测试的行业标准。

**关键词:** 无序随机排布; 定向石墨烯复合涂层; 拓扑结构优化; 定向排布策略; 防腐性能

**中图分类号:** TQ630.6; TQ630.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1653-08

### Research process on oriented graphene composite corrosive coatings

HUANG Zhewei<sup>1</sup>, JIANG Laixu<sup>1</sup>, ZHU Yiming<sup>1</sup>, KANG Sibob<sup>2\*</sup>

(1. Marine Design and Research Institute of China, Shanghai 200011, China; 2. State Key Laboratory of Marine Coatings, Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266071, Shandong, China)

**Abstract:** The disordered random arrangement of graphene has become the bottleneck that hinders further improvement on the performance of graphene composite anti-corrosion coatings. From the perspective of graphene orientation sequencing, a lot of research work have been carried out in the aspects of topological optimization, orientation arrangement strategy and the influence of orientation arrangement on coating anti-corrosion properties. In this review, the theoretical study on graphene topology optimization was introduced, with several shielding performance models of graphene composite coatings summarized. The external field control methods based on electric field and magnetic field, as well as self-assembly methods such as layer, evaporation induction and extraction filtration induction were then described, with advantages and disadvantages analyzed, while the effects of graphene orientation on low frequency impedance and service life of anti-corrosion coatings were summarized. Finally, suggestions for developing industrial applications of oriented graphene composite anticorrosive coatings were discussed: Further optimize the topology of graphene through finite element simulation methods, develop a large-area oriented graphene composite coating technology suitable for industrial applications, break through the bottleneck of graphene percolation value through directional layout technology, properly solve the contradiction between graphene longitudinal spacing as well as coating conductivity, and set industry standards for oriented graphene composite coating testing.

**Key words:** disordered random arrangement; oriented graphene composite coatings; topology structure optimization; orientation arrangement technologies; corrosion resistance

近年来,由于石墨烯(Gr)制备技术的不断发展<sup>[1-2]</sup>,生产成本逐渐降低,使其在有机防腐涂层领域的应用成为了可能。目前,在石墨烯复合防腐涂层的制备技术、修饰方法等方面开展了大量的研究工作。石墨烯复合涂层的制备方法主要包括溶液共混法、原位聚合法等<sup>[3-6]</sup>,通常是先将石墨烯填料混入到有机溶剂中,通过超声振荡、机械搅拌等方式分散均匀,随后加入固化剂,再通过旋涂、喷涂或滴涂等方式涂装涂层,最后在一定温度下固化交联,因此具有低成本、可扩展和容易施工等优势,但无法控制石墨烯片层的排布。这是因为,石墨烯纳米片在涂层内部总是呈现无序随机的排布状态,使石墨烯片层之间极易相互接触发生团聚,进而形成导电网络,这不仅会削弱其在涂层内形成的“迷宫效应”,降低涂层电阻,还会限制涂层内石墨烯含量的提升(复合涂层中石墨烯填料质量分数 $<3\%$ ),最终限制了涂层的防腐耐久性(图 1a)<sup>[7-8]</sup>。石墨烯具有良好的导电性,腐蚀电位(SCE)为 0.2 V,高于多数金属的腐蚀电位,如 Al (-1.1 V)、Fe (-0.7 V)、Cu (-0.2 V)。无序随机排布的石墨烯不可避免地会与金属在界面发生接触,当腐蚀介质渗透至涂层界面或涂层破损时,石墨烯会与金属形成微电偶对,表现出“腐蚀促进活性”,加速金属腐蚀(图 1b)<sup>[9-11]</sup>。

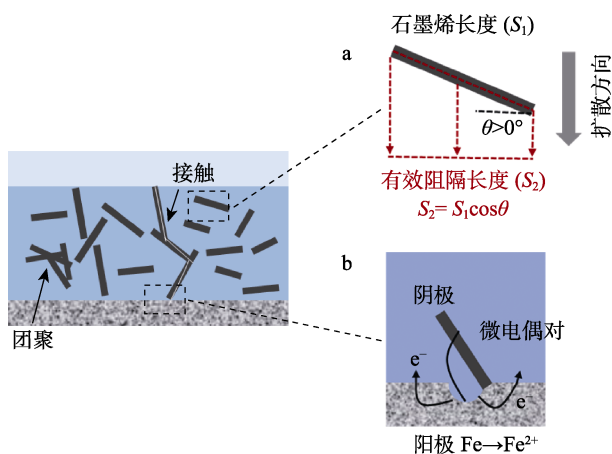


图 1 无序随机排布的石墨烯导致的问题:限制防腐耐久性(a)<sup>[7-8]</sup>;腐蚀促进活性(b)<sup>[9-11]</sup>

Fig. 1 Problems caused by random distribution of graphene: Limiting corrosive properties (a)<sup>[7-8]</sup>; Corrosion promoting activity (b)<sup>[9-11]</sup>

为解决石墨烯填料无序随机排布引发的问题,从优化石墨烯拓扑结构的角度出发,在拓扑优化理论、定向排布技术等方面做出探索性的研究,取得了大量的研究成果。

本文将综述近年来国内外在定向石墨烯复合防腐涂层制备等方面开展的研究工作,主要包括石墨烯的拓扑优化理论研究和定向调控策略,以及石墨烯定向排布对复合涂层防腐性能的影响,总结定向

石墨烯复合涂层技术尚待探索与解决的若干问题,展望其未来的发展方向。

## 1 石墨烯拓扑优化理论研究

石墨烯填料对复合涂层的防腐性能强化机理主要是:石墨烯具有较大的径厚比、优异的化学惰性和物理屏蔽特性,可在涂层内部形成复杂的阻隔网络,延长腐蚀介质的扩散路径长度,产生“迷宫效应”<sup>[12]</sup>。基于复合材料理论,描述石墨烯复合涂层有效阻隔能力的数学分析模型被相继建立。PICARD等<sup>[13]</sup>建立了扩散性物质在石墨烯平行排布的复合材料中的扩散路径模型,假设石墨烯纳米片在涂层内部平行均匀分布且不可渗透,因此,腐蚀性物质在接触到石墨烯纳米片时需要绕行;以腐蚀介质扩散路径的曲折因子( $\tau$ )作为衡量石墨烯形成迷宫效应的指标,发现其完全由石墨烯的形状尺寸和体积分数决定。NIELSEN<sup>[14]</sup>采用石墨烯填料的体积分数( $\varphi$ )和片层的径厚比( $\alpha$ )重新定义该模型下的曲折因子,经过实验验证发现,该模型只适用于石墨烯体积分数低、径厚比小的情况( $\varphi \ll 1$ ,  $\alpha\varphi \ll 1$ ),当 $\alpha\varphi$ 较大时,由于石墨烯的团聚效应会导致其计算偏差较大。上述研究未考虑石墨烯无序随机排布的模型构建,也未对石墨烯定向排布和石墨烯无序随机排布这两类涂层的阻隔性能进行比较。BHARADWAJ<sup>[15]</sup>进一步考虑了石墨烯排布方向的因素,构建的模型证明了石墨烯在涂层中的水平均匀排布可以最大限度地扩展腐蚀性物质的最短扩散路径(图 2)。CUSSLER等<sup>[16]</sup>进一步讨论了石墨烯体积分数低、径厚比大、彼此重叠的情况( $\varphi \ll 1$ ,  $\alpha\varphi \gg 1$ ),并明确了石墨烯体积分数和径厚比与微观结构参数之间的关系,构建了适用范围更广的数学模型,表明复合材料的阻隔能力与填料的径厚比、填料之间的横向间距、纵向间距、排布方向等微观结构参数密切相关。除此之外,ARIS等<sup>[17]</sup>、FALLA等<sup>[18]</sup>进一步考虑了材料与基质的中间相和材料团聚的作用,认为应当开发相容性更好的石墨烯/聚合物体系或分散方法,以避免石墨烯团聚,增加复合涂层的阻隔能力。

上述理论研究表明,石墨烯填料的阻隔作用与其尺寸、排布方向等微观结构参数密切相关,将石墨烯纳米片有序平行排布是提升涂层物理屏蔽性能的最有效方案。然而,已建立的模型均假设石墨烯在涂层内部均匀分布,忽略了腐蚀介质的扩散行为,导致模型不能准确地衡量石墨烯形成的“迷宫效应”,限制了石墨烯拓扑结构的进一步优化与发展。

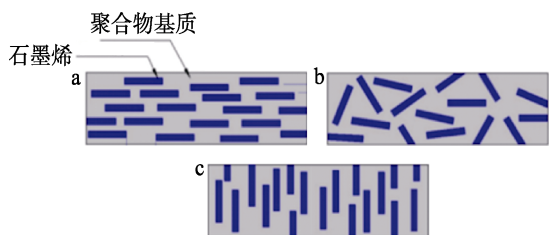


图 2 石墨烯在聚合物基质中沿水平方向排布 (a)、无序随机排布 (b) 和垂直方向排布 (c) 的理论模型<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Theoretical models of horizontal arrangement (a), random arrangement (b) and vertical arrangement (c) of graphene in polymer matrix<sup>[15]</sup>

## 2 石墨烯定向调控策略

2014 年, JIAO 等<sup>[19]</sup>采用带有磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒修饰石墨片, 并外加低磁场 (40 mT), 实现了

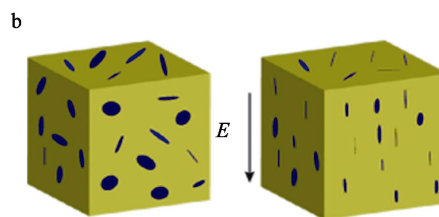
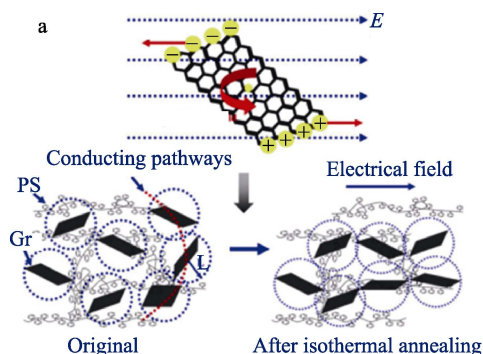


图 3 外加电场诱导石墨烯填料定向分布: 在退火过程中外加电场 (a)<sup>[20]</sup>; 在有机涂层固化过程中外加交流电场 (b)<sup>[21]</sup>

Fig. 3 Oriented distribution of graphene fillers by applied electric field: Applying electric field during the annealing process (a)<sup>[20]</sup>; Applying alternating electric field during the curing process (b)<sup>[21]</sup>

除了在固化阶段对石墨烯进行诱导, 还可在沉积过程中调控石墨烯的排布取向。LUO 等<sup>[22]</sup>首先采用异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和  $N,N$ -二甲基乙醇胺 (DMEA) 与还原氧化石墨烯 (RGO) 原位聚合合成 RGO-IP, 再通过醋酸盐化反应得到  $\text{RGO-ID}^+$ , 随后将其混入环氧树脂 (EP) 电泳乳液中分散均匀, 在阴极电泳沉积 (EPD) 过程中, 片层在电场力作用下定向排布, 并在固化后的 EP 涂层中保持了较好的平行趋势 (图 4a)。ZHU 等<sup>[23]</sup>通过多巴胺氧化自聚合修饰氧化石墨烯 (GO) 片层, 并通过醋酸电离反应得到面内阳离子修饰的还原氧化石墨烯 ( $\text{DRGO}^+$ ), 通过阴极电泳沉积法使其在有机涂层内部具有良好的平行趋势, 发现  $\text{DRGO}^+$  片层的平行趋势保持良好且层间间距降低 (图 4b)。除石墨烯外, 该法同样适用于其他二维材料, ZHAO 等<sup>[24]</sup>采用醋酸阳离子化剥离的氨基功能化氮化硼纳米片 (ABN), 利用阳极电泳沉积法诱导 ABN 片层在有机

涂层中保持了极高的平行度 (图 4c)。结果表明, 相较于无序随机排布的石墨片, 定向石墨片/有机薄膜对氦气的阻隔性能提升了 65%, 该成果引起了对石墨烯定向调控策略的广泛关注。目前, 根据定向调控策略的原理差异, 定向石墨烯复合涂层的制备方法主要包括外场调控法和自组装法。

外场调控法分为电场调控和磁场调控。其中, 电场调控的原理是通过施加电场, 使悬浮液中具备高电子迁移率和大长径比的粒子或者颗粒发生极化, 诱导偶极产生取向扭转, 进而调控其取向排布。PANG 等<sup>[20]</sup>在制备石墨烯 (Gr)/聚苯乙烯 (PS) 复合薄膜时发现, 退火过程中外加电场可使石墨烯沿着与电场平行的方向排布 (图 3a); 而 WU 等<sup>[21]</sup>发现, 交流电场 (25 V/mm, 10 kHz) 可在有机涂层固化过程中诱导石墨烯旋转, 实现石墨烯的定向排序 (图 3b,  $E$  代表电场)。

机涂层中保持了极高的平行度 (图 4c)。

同电场诱导类似, 磁性粒子或者片层也可以对磁场产生响应, 基于此, 通过共沉淀法将顺磁性物质锚定在石墨烯表面, 然后混入液体聚合物溶液, 在未固化期间施加磁场, 即可实现石墨烯的有序排布。LIU 等<sup>[25]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒吸附至石墨烯表面, 在磁场作用下制备出定向石墨烯/马来酞亚胺树脂复合材料 (图 5a)。YAN 等<sup>[26]</sup>系统地考察了磁场强度影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯在有机材料中排布方向的规律, 发现当磁场强度  $>0.5$  T 后, 趋向于平行排布 (图 5b)。尽管外加电场与磁场调控法具有工艺简单方便、可控性强等优势, 但随着涂料制备面积的提升, 外加电场、磁场设备的体积会显著增加, 且需要根据零件形状和尺寸设计相应的涂覆装备, 能量较高、范围较大的电场或磁场使用会导致定向石墨烯复合涂层制备成本的迅速升高。因此, 目前尚无外场调控法实现规模化生产的报道<sup>[27]</sup>。

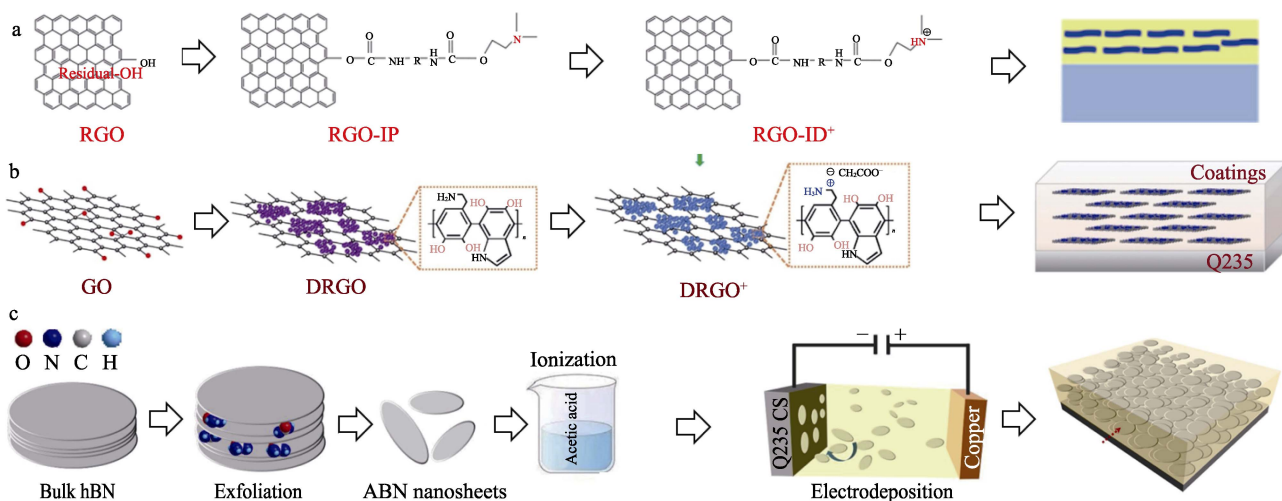


图 4 基于电泳沉积法的定向石墨烯复合涂层制备：基于阳离子修饰的阴极电泳（a、b）<sup>[22-23]</sup>；基于醋酸修饰的阳极电泳（c）<sup>[24]</sup>

Fig. 4 Preparation of oriented graphene composite coating based on electrophoretic deposition: Cathodic electrophoretic deposition methods based on cationic modification (a, b)<sup>[22-23]</sup>; Anodic electrophoretic deposition based on acetic acid modification (c)<sup>[24]</sup>

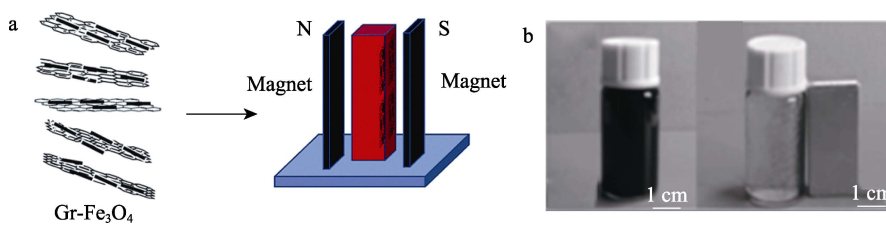


图 5 磁场对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰石墨烯的诱导机理（a）<sup>[25]</sup>；磁场强度对于石墨烯定向排序的影响（b）<sup>[26]</sup>

Fig. 5 Induction mechanism of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-modified graphene by external magnetic field (a)<sup>[25]</sup>; Influence of magnetic field intensity on graphene orientation sequencing (b)<sup>[26]</sup>

自组装法是将分子、纳米材料等基本结构单元通过非共价键作用自发形成稳定、有序结构的一种技术，被广泛用于石墨烯片层的定向调控。根据诱导方式的差异，自组装法可分为层层自组装法、抽滤诱导自组装法和蒸发诱导自组装法<sup>[28-29]</sup>。层层自组装法利用的是氢键、静电力等作用力，通常采用含氧官能团较多的 GO。ZHAO 等<sup>[30]</sup>将基体分别用聚乙烯醇（PVA）和 GO 溶液交替浸泡，通过羟基与含氧官能团产生的氢键，使 GO 纳米片在自组装过程中逐渐调整至与基体平行，实现 GO 的高平行度定向排布（图 6a）。LEE 等<sup>[31]</sup>利用聚苯胺与 GO 之间的静电吸附作用，调控了其平行度并还原 GO，制备出储电性能优异的复合薄膜（图 6b）。LI 等<sup>[32]</sup>采用乙烯醇共聚物和硼酸修饰 GO，喷涂共混溶液后在碳钢表面层层自组装形成复合薄膜，GO 在涂层内具有较好的平行趋势。ZHANG 等<sup>[33]</sup>采用旋涂法制备片层平行排布的 GO 层，与 EP 层交替堆叠，构筑出了 GO 平行排布的层状石墨烯/EP 复合涂层（图 6c）。

抽滤诱导自组装法主要依靠液体的流动作用诱导某些物质进行定向堆叠，适用范围更广。PARK

等<sup>[34]</sup>采用真空抽滤 RGO 与吐温-20，制备出 RGO 高定向排布的复合材料。LI 等<sup>[35]</sup>先采用真空抽滤纯石墨烯分散液，得到有序排布的石墨烯块体，随后将其浸泡在树脂溶液中填充缝隙，制备出定向石墨烯复合材料（图 7a）。DU 等<sup>[36]</sup>采用真空抽滤和冷冻干燥法，制备了有序平行排布的石墨烯骨架，随后将其浸入环氧树脂中原位聚合，得到定向石墨烯复合涂层（图 7b）。上述研究发现，石墨烯的取向度与片层的尺寸大小呈正相关，尺寸越大，取向力越强，片层越倾向于定向排布<sup>[37]</sup>（图 7c）。

蒸发诱导自组装法是利用溶剂蒸发时的取向力对石墨烯产生定向作用。YOUSEFI 等<sup>[38-39]</sup>将 GO 混入聚氨酯（PU）乳液中，然后用水合肼还原得到 RGO，通过加热蒸发溶剂制备出定向水平排布的 RGO/聚氨酯复合薄膜，GO 添加量与其取向度密切相关，随着 GO 添加量的增加，排除体积与片层的空间位阻变得明显，GO 会从随机排布逐渐倾向于在界面水平堆叠（图 8a、b）。DING 等<sup>[40]</sup>将低聚物聚乙烯亚胺（PEI）修饰的 GO 与 EP 共混后喷涂在碳钢基体表面，在溶剂蒸发过程中，实现 GO 片层在涂层中的高平行度定向排布（图 8c）。

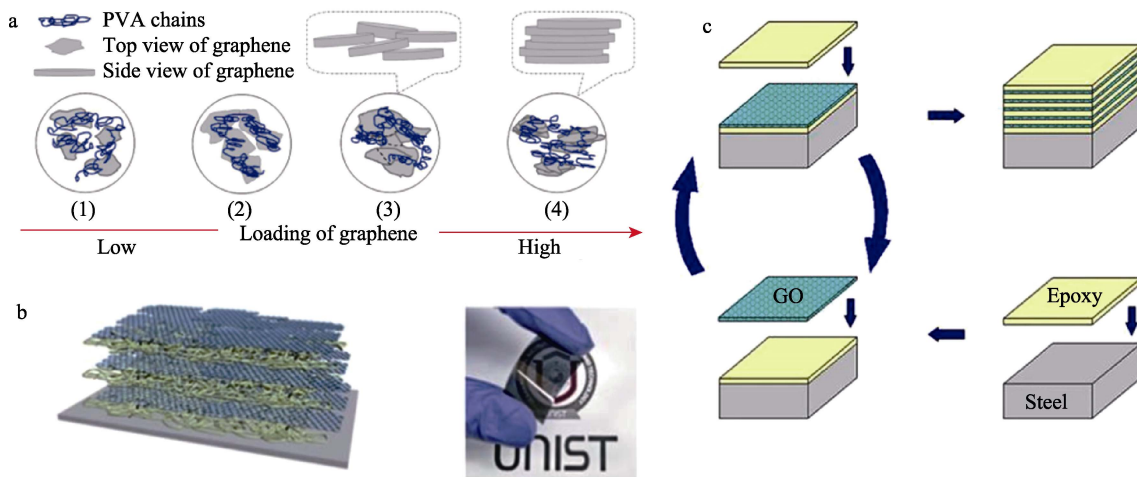


图 6 层层自组合法: 基于氢键作用的自组装 (a)<sup>[30]</sup>; 基于静电吸附作用的自组装 (b)<sup>[31]</sup>; 旋涂自组合法 (c)<sup>[33]</sup>  
 Fig. 6 Layer by layer self-assembly methods: Self-assembly based on hydrogen bonding (a)<sup>[30]</sup>; Self-assembly based on electrostatic adsorption (b)<sup>[31]</sup>; Spin coating self-assembly (c)<sup>[33]</sup>

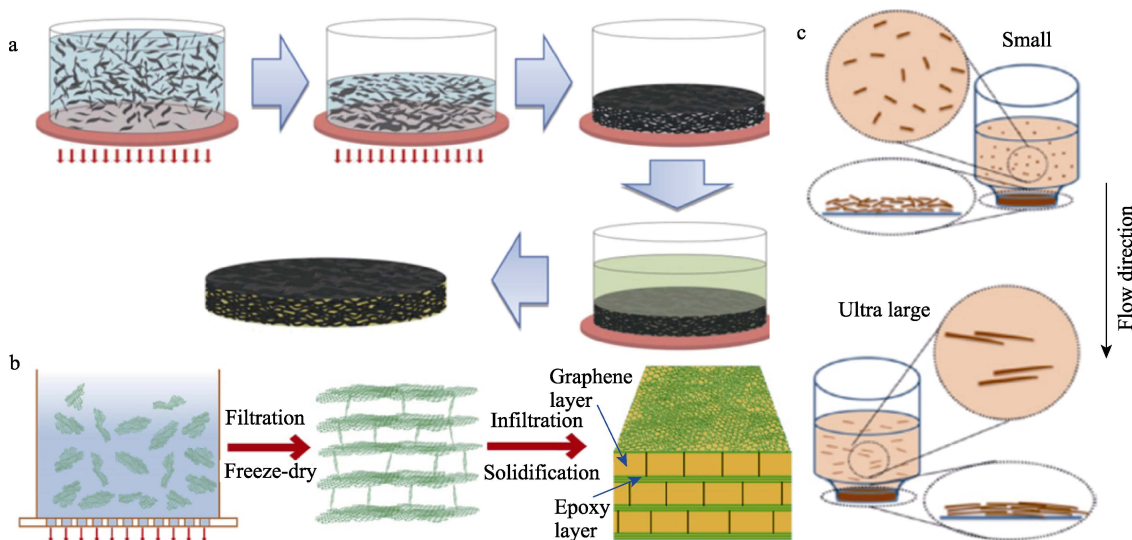
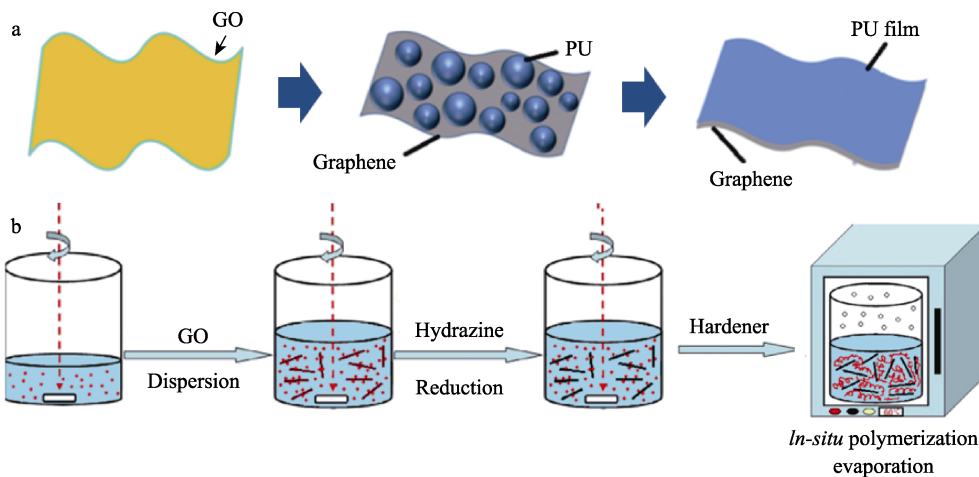


图 7 抽滤诱导自组合法: 真空抽滤后浸入树脂填充缝隙的制备方法 (a)<sup>[35]</sup>; 真空抽滤与冷冻干燥复合的涂层制备工艺 (b)<sup>[36]</sup>; 石墨烯片层尺寸与其取向度的相关性 (c)<sup>[37]</sup>  
 Fig. 7 Self-assembly method induced by filters: Preparation method of soaking the graphene skeleton in resin after vacuum filtration to fill the gap (a)<sup>[35]</sup>; Preparation process combining vacuum filtration with freeze-drying (b)<sup>[36]</sup>; Correlation between graphene sheet size and its orientation (c)<sup>[37]</sup>



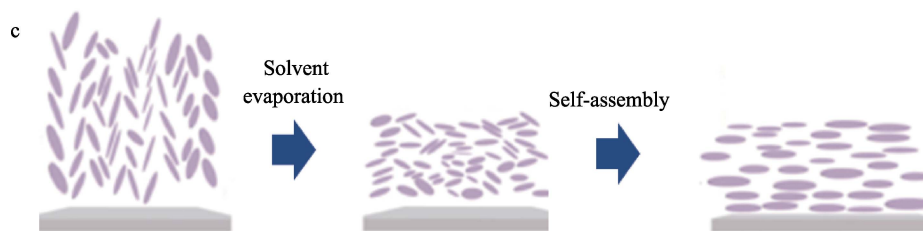


图 8 挥发诱导自组合法：加热蒸发诱导 RGO 定向排序 (a) 及 GO 添加量与其取向度之间的关系 (b)<sup>[38-39]</sup>；溶剂蒸发诱导 PEI 修饰的 GO 定向排序 (c)<sup>[40]</sup>

Fig. 8 Self-assembly method induced by volatilization: Directional sequencing of RGO induced by heated volatilization (a) and relationship between GO additive amount and its orientation (b)<sup>[38-39]</sup>; Oriented sequencing of PEI-modified GO induced by solvent evaporation (c)<sup>[40]</sup>

相较于外场调控法，自组装技术成本较低，能够更好地利用吸附、抽滤、溶剂蒸发等作用力定向堆积石墨烯。但层层自组合法成膜缓慢，抽滤法采用的装置尺寸限制了可制备薄膜的最大面积，溶剂蒸发法对片层的取向力较弱，导致定向作用不显著，这些劣势限制了自组装技术在工程材料、船舶防腐等领域的工业化应用。

### 3 石墨烯定向排布对复合涂层防腐性能的影响

在定向石墨烯复合防腐涂层领域发展初期，着重于制备和调控等方法的设计，以实现石墨烯材料的定向排布，并采用长期浸泡实验和电化学性能测试等方法，证明了定向石墨烯对金属或基质阻抗和服役寿命的增强作用。CHU 等<sup>[41]</sup>在镁金属表面涂覆定向 RGO/二(三乙氧基硅基)乙烷 (BTSE) 涂层 (RGO 涂层)，由于 RGO 片层之间可以相互接触形成导电网络，RGO 涂层仅将镁金属表面的低频阻抗 ( $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ ) 提升约 3 倍，且涂层电阻较低。FENG 等<sup>[42]</sup>采用阴极电泳法，在 Cu 表面制备出了定向 GO/硅烷化剂复合涂层，电化学测试表明，定向排布的 GO 可将 Cu 表面的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  提升 0.5 个数量级。LI 等<sup>[43]</sup>采用水合肼修饰的 GO (TGO)，制备出 GO 定向排布的水性聚氨酯 (WPU) 复合涂层，电化学性能测试表明，定向 GO 可将水性聚氨酯涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  提升 1 个数量级，并能有效延缓涂层低频阻抗模量的衰退速率。ZHU 等<sup>[23]</sup>和 DING 等<sup>[40]</sup>分别证明了定向 RGO 片层和定向 GO 片层可以将纯净 EP 涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  提升约 1 个数量级，并能延缓涂层性能的衰退速率，提升涂层的服役寿命。

上述研究聚焦于定向排布石墨烯复合涂层自身的防腐性能，均认为石墨烯定向排布形成的“迷宫效应”是提升涂层防腐性能和服役寿命的关键。但遗憾的是，未通过对比研究说明石墨烯定向排布相较于随机排布的优势。

为了探究石墨烯定向排布对增强复合涂层防腐性能的优势，LUO 等<sup>[22]</sup>分别以 RGO-IP 和将其盐化反应得到的 RGO-ID<sup>+</sup>作为填料，通过 EPD 方法制备出无序和定向的 RGO/EP 复合涂层，长期浸泡实验结果表明，尽管定向排布石墨烯片层未明显提升 EP 涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ ，但显著提升了其服役寿命，延缓了性能衰退速率，该研究也证明定向排布石墨烯有助于提升 EP 防腐涂层的服役寿命。WANG 等<sup>[44]</sup>采用喷涂法和旋涂法，以纯净石墨烯为填料，分别制备了无序排布和定向排布的复合涂层。结果表明，石墨烯定向排布对 EP 涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  和服役寿命均具有明显的提升作用。ZHAO 等<sup>[45]</sup>采用球磨法将石墨烯与环氧树脂 (EP) 混合均匀，然后通过喷涂法将复合溶胶喷涂至金属表面，并将试样竖向放置固化，利用液体流动的定向作用制备出石墨烯定向排布的复合涂层，将其与辊涂方式制备的石墨烯无序随机排布的复合涂层对比发现，石墨烯的定向排布同时提升了涂层的阻抗与服役寿命，并认为石墨烯的无序随机排布在涂层内部相互接触形成了导电网络，一方面降低了涂层的电阻；另一方面在涂层/金属界面表现出明显的“腐蚀促进活性”，提升了 EP 涂层的损伤指数 (CDI)。DING 等<sup>[46]</sup>采用抽滤自组合法，将石墨烯平行排布的多巴胺 (PDA)-Gr 混合层与 EP 层交替排布形成层状复合涂层，长期浸泡实验结果证明，层状定向排布石墨烯同样可以显著提升 EP 涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  和服役寿命，平行排布的石墨烯与 EP 的交替排布有效避免了石墨烯之间的相互接触形成导电网络，石墨烯之间的平行排布也有效延长了腐蚀介质的扩散路径长度，这为构筑定向石墨烯复合防腐涂层提供了一种新思路。

表 1 为上述研究中，定向石墨烯在有机基质中的微观结构、涂层厚度、 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  和服役寿命等重要防腐性能参数。从表 1 可以看出，定向石墨烯排布与涂层防腐性能的发展趋势是定向排布石墨烯片层之间的纵向间距降低，定向石墨烯复合涂层的厚度逐渐降低、服役寿命逐渐提升。表明可制备超薄、

高性能的石墨烯复合涂层。然而, 由于制备方法、石墨烯含量、配方、基质、基底等差异导致的金属腐蚀行为、涂层的基础性能和衰退特性差异较大,

因此, 难以横向比较各类已报道的定向排布石墨烯/有机复合涂层制备工艺的优劣。

表 1 定向石墨烯/有机复合涂层的微观结构参数与防腐性能

Table 1 Microstructure parameters and corrosion resistance of oriented graphene/organic composite coatings

填料	片层间距/nm	基质材料	保护基体	涂层厚度/ $\mu\text{m}$	与基质材料相比的低频阻抗变化/ $(\Omega/\text{cm}^2)$	与基质材料相比的服役寿命变化/d	参考文献	年份
TGO	200~500	WPU	CS	16	$1 \times 10^7 \rightarrow 1 \times 10^8$	0.3→4.0	[43]	2014
RGO-ID <sup>+</sup>	100~250	EP	CS	28~29	$5.23 \times 10^7 \rightarrow 8.56 \times 10^7$	8→30	[22]	2018
Gr	1000	EP	CS	80	$3.16 \times 10^8 \rightarrow 1 \times 10^{11}$	30→60	[44]	2020
DRGO <sup>+</sup>	10~50	EP	CS	25	$3.16 \times 10^9 \rightarrow 1 \times 10^{11}$	21→35	[23]	2020
RGO+BTSE	50	RGO	Mg	3.05	300→2300	—	[41]	2021
GO+PEI	15	EP	CS	12.3	$3.16 \times 10^8 \rightarrow 1 \times 10^{10}$	10→40	[40]	2021
GO+APS	50~100	GO	Cu	20	$1 \times 10^4 \rightarrow 3.16 \times 10^4$	5→20	[42]	2021
Gr	50	EP	CS	12	$1 \times 10^7 \rightarrow 3.16 \times 10^8$	14	[45]	2021
PDA+Gr	20~30	EP	CS	28	$1.58 \times 10^8 \rightarrow 3.16 \times 10^9$	20→30	[46]	2022

注: APS 为 3-氨基丙基三乙氧基硅烷; PDA 为聚多巴胺; CS 为碳钢; “—”代表无相关数据; →左边代表基质性能, 右侧代表定向石墨烯复合涂层的性能, 如果没有箭头, 说明实验结果没有表现出性能的变化。

#### 4 结束语与展望

本文系统介绍了石墨烯/有机复合涂层的排布方向优化理论研究, 总结了石墨烯的两类定向排布策略, 概述了石墨烯定向排布对复合涂层防腐性能的影响规律。目前, 定向石墨烯复合防腐涂层离工业化应用差距较远, 为了加速其工业化应用, 应从以下几个方面进行深入研究:

(1) 目前, 石墨烯定向排布理论研究着重于构建腐蚀介质扩散路径的数学模型, 忽略了腐蚀介质的扩散行为。为进一步发展石墨烯排布方向的优化模型, 应考虑腐蚀介质的菲克扩散特性, 采用有限元模拟、分子动力学等方法定量描述石墨烯在复合涂层中形成的“迷宫效应”, 从非均匀层状结构设计等角度进一步优化石墨烯的微观排布结构, 为预测石墨烯复合防腐涂层的寿命打下坚实的理论基础。

(2) 目前, 已报道的石墨烯定向排布技术只是实验室级别, 仍然无法工业化应用。自组合法存在制备面积小、定向力弱等问题, 而外场调控法存在成本高、工艺稳定性欠缺等问题。因此, 开发适合工业化应用的大面积定向石墨烯复合涂层涂装技术, 是实现其迈向产业化的关键。

(3) 受限于传统溶液共混法等制备方法, 以及石墨烯片层之间极强的范德华力作用, 石墨烯在有机涂层中的逾渗值难以>3%, 这导致石墨烯在涂层内部的间隔大, 形成的“迷宫效应”有限。如何通过定向排布技术突破石墨烯的逾渗值瓶颈, 是进一步提升石墨烯复合防腐涂层服役寿命的关键问题之

一。

(4) 随着定向石墨烯复合涂层内部片层之间的纵向间距越来越小, 石墨烯纵向间距与涂层导电性之间的矛盾问题凸显。当石墨烯片层间距过低时, 石墨烯之间会不可避免地发生相互接触, 在涂层内部形成导电网络, 此问题值得进一步开展理论与实验研究。

(5) 防腐涂层的厚度、被保护金属的腐蚀行为、基质材料属性等因素, 导致研究结果无法进行横向比较, 建议在该领域内制定测试涂层标准, 以明确各类定向石墨烯/有机复合涂层的制备工艺的优劣, 实现石墨烯定向排布技术的快速发展。

#### 参考文献:

- [1] BACKES C, ABDELKADER A M, ALONSO C, *et al.* Production and processing of graphene and related materials[J]. 2D Materials, 2020, 7(2): 022001.
- [2] LIN L, DENG B, SUN J Y, *et al.* Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(18): 9281-9343.
- [3] TAN Y S (谭永松), ZHU J R (朱俊荣), CHEN K L (陈坤林), *et al.* Preparation and properties of graphene composite epoxy resin coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 78-82.
- [4] PAUL D R, ROBESON L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites [J]. Polymer, 2008, 49(15): 3187-3204.
- [5] YOUSEFI N, LIN X Y, ZHENG Q B, *et al.* Simultaneous *in situ* reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites[J]. Carbon, 2013, 59: 406-417.
- [6] NI Y, CHEN L, TENG K Y, *et al.* Superior mechanical properties of epoxy composites reinforced by 3D interconnected graphene skeleton [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(21): 11583-11591.
- [7] GLOVER C F, RICHARDS C, BAKER J, *et al.* In-coating graphene nano-platelets for environmentally-friendly corrosion protection of iron[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 169-172.

- [8] SUN W, WU T T, WANG L D, *et al.* The role of graphene loading on the corrosion-promotion activity of graphene/epoxy nanocomposite coatings[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 173: 106916.
- [9] DING J H, ZHAO H R, JI D, *et al.* Achieving long-term anticorrosion *via* the inhibition of graphene's electrical activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(6): 2864-2874.
- [10] DING J H, ZHAO H R, YAN Z, *et al.* A long-term anticorrosive coating through graphene passivation[J]. *Carbon*, 2018, 138: 197-206.
- [11] SUN W, WANG L D, WU T T, *et al.* Inhibiting the corrosion-promotion activity of graphene[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(7): 2367-2373.
- [12] BERRY V. Impermeability of graphene and its applications[J]. *Carbon*, 2013, 62: 1-10.
- [13] PICARD E, VERMOGEN A, GERARD J F, *et al.* Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 292(1/2): 133-144.
- [14] NIELSEN L E. Models for the permeability of filled polymer systems[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1967, 1(5): 929-942.
- [15] BHARADWAJ R K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(26): 9189-9192.
- [16] CUSSLER E L, HUGHES S E, WARD W J, *et al.* Barrier membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1988, 38(2): 161-174.
- [17] ARIS R. On a problem in hindered diffusion[J]. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1986, 95(2): 83-91.
- [18] FALLA W R, MULSKI M, CUSSLER E L. Estimating diffusion through flake-filled membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 119(1): 129-138.
- [19] JIAO W C, SHIOYA M, WANG R G, *et al.* Improving the gas barrier properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphite nanoplatelet reinforced nanocomposites by a low magnetic field induced alignment[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 99: 124-130.
- [20] PANG H, CHEN C, ZHANG Y C, *et al.* The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets [J]. *Carbon*, 2011, 49(6): 1980-1988.
- [21] WU S Y, LADANI R B, ZHANG J, *et al.* Aligning multilayer graphene flakes with an external electric field to improve multifunctional properties of epoxy nanocomposites[J]. *Carbon*, 2015, 94: 607-618.
- [22] 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(21): 18400-18415.
- [23] 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.
- [24] ZHAO H R, DING J H, LIU P L, *et al.* Boron nitride-epoxy inverse "nacre-like" nanocomposite coatings with superior anticorrosion performance[J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109333.
- [25] LIU C, YAN H X, CHEN Z Y, *et al.* Enhanced tribological properties of bismaleimides filled with aligned graphene nanosheets coated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2015, 3(19): 10559-10565.
- [26] YAN H Y, WANG R R, LI Y F, *et al.* Thermal conductivity of magnetically aligned graphene-polymer composites with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-decorated graphene nanosheets[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 44(2): 658-666.
- [27] MA Y F, HAN J M, WANG M, *et al.* Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications [J]. *Journal of Materiomics*, 2018, 4(2): 108-120.
- [28] LYU Q, YAN H X, LIU C. Research progress in polymer/aligned graphene composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(2): 140-144.
- [29] LI H X, CHEN J Y, XIAO Z, *et al.* Review of biomimetic self-assembly of nanomaterials in morphology and performance control[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 36(7): 443.
- [30] ZHAO X, ZHANG Q H, CHEN D J, *et al.* Erratum: Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 2357-2363.
- [31] LEE T, YUN T, PARK B, *et al.* Hybrid multilayer thin film supercapacitor of graphene nanosheets with polyaniline: Importance of establishing intimate electronic contact through nanoscale blending [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(39): 21092-21099.
- [32] LI X Y, BANDYOPADHYAY P, GUO M, *et al.* Enhanced gas barrier and anticorrosion performance of boric acid induced cross-linked poly(vinyl alcohol-co-ethylene)/graphene oxide film[J]. *Carbon*, 2018, 133: 150-161.
- [33] ZHANG Y, TIAN J W, ZHONG J, *et al.* Thin nacre-biomimetic coating with super-anticorrosion performance[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10189-10200.
- [34] PARK S, MOHANTY N, SUK J W, *et al.* Biocompatible, robust free-standing paper composed of a TWEEN/graphene composite[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(15): 1736-1740.
- [35] LI Q, GUO Y F, LI W W, *et al.* Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multilayer graphene/epoxy composite[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(15): 4459-4465.
- [36] DU Y F, ZHANG Z Y, WANG D, *et al.* Enhanced tribological properties of aligned graphene-epoxy composites[J]. *Friction*, 2022, 10(6): 854-865.
- [37] LIN X Y, SHEN X, ZHENG Q B, *et al.* Fabrication of highly-aligned, conductive, and strong graphene papers using ultralarge graphene oxide sheets[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 10708-10719.
- [38] YOUSEFI N, GUDARZI M M, ZHENG Q, *et al.* Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 49: 42-50.
- [39] YOUSEFI N, LIN X Y, ZHENG Q B, *et al.* Simultaneous *in situ* reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2013, 59: 406-417.
- [40] DING J H, ZHAO H R, ZHOU M, *et al.* Super-anticorrosive inverse nacre-like graphene-epoxy composite coating[J]. *Carbon*, 2021, 181: 204-211.
- [41] CHU J H, TONG L B, WANG W, *et al.* Sequentially bridged biomimetic graphene-based coating *via* covalent bonding with an effective anti-corrosion/wear protection for Mg alloy[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610(3): 125707.
- [42] FENG Y L, CHEN X Y, MA Y C, *et al.* Fabrication of an orderly layered nanostructure coating *via* cathodic EPD of silanized GO nanosheet for anti-corrosion protection[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610(24): 125754.
- [43] LI Y Y, YANG Z Z, QIU H X, *et al.* Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 14139-14145.
- [44] WANG X, LI Y, LI C, *et al.* Highly orientated graphene/epoxy coating with exceptional anti-corrosion performance for harsh oxygen environments[J]. *Corrosion Science*, 2020, 176: 109049.
- [45] ZHAO H R, DING J H, ZHOU M, *et al.* Enhancing the anticorrosion performance of graphene-epoxy coatings by biomimetic interfacial designs[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(7): 6557-6561.
- [46] DING J H, ZHAO H R, YU H B. Bio-inspired multifunctional graphene-epoxy anticorrosion coatings by low-defect engineered graphene[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 710-720.