

石墨烯在金属表面防腐中的应用

郭晓蒙 青芳竹 李雪松

Applications of graphene in anti-corrosion of metal surface

Guo Xiao-Meng Qing Fang-Zhu Li Xue-Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 098102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210349

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210349>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯与金属的欧姆接触理论研究

Theoretical study on ohmic contact between graphene and metal electrode

物理学报. 2018, 67(21): 217301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181479>

金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制

Intercalation and its mechanism of high quality large area graphene on metal substrate

物理学报. 2017, 66(21): 216803 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216803>

基于金属光栅实现石墨烯三通道光吸收增强

Enhancement of graphene three-channel optical absorption based on metal grating

物理学报. 2019, 68(13): 138101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182173>

基于磁激元效应的石墨烯-金属纳米结构近红外吸收研究

Near-infrared absorption of graphene-metal nanostructure based on magnetic polaritons

物理学报. 2018, 67(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180196>

利用窄刻槽金属光栅实现石墨烯双通道吸收增强

Double-channel absorption enhancement of graphene using narrow groove metal grating

物理学报. 2018, 67(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180848>

液态镓在石墨烯表面的润湿性及形貌特征

Wettability and morphology of liquid gallium on graphene surface

物理学报. 2018, 67(14): 149601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172717>

特邀综述

石墨烯在金属表面防腐中的应用*

郭晓蒙¹⁾²⁾ 青芳竹^{1)†} 李雪松^{1)‡}

1) (电子科技大学电子科学与工程学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

2) (武汉工程大学化学与环境工程学院, 武汉 430074)

(2021 年 2 月 23 日收到; 2021 年 3 月 2 日收到修改稿)

石墨烯作为一种新型材料, 因其出色的化学惰性和抗渗透性逐渐成为了防腐领域的研究热点. 本文结合最新的研究成果, 对包括石墨烯薄膜及石墨烯粉体在防腐领域的应用进行更加全面的讨论. 从石墨烯防腐作用机理 (主要包括阻隔、屏蔽、缓蚀、加固、阴极保护和自修复) 和其相应的涂层制备方法 (化学气相沉积法制备的石墨烯薄膜及石墨烯粉体制备的复合涂料) 开始, 进而探讨不同影响因素 (缺陷、导电性、氧化程度、片层大小及含量等) 对石墨烯防腐效果的影响, 最后对各种方法进行综合比较, 并对未来的发展进行展望. 本文通过对已有工作的回顾, 为今后制备防腐性能更加优良的石墨烯材料提供重要的参考.

关键词: 石墨烯, 涂层, 金属, 防腐**PACS:** 81.05.ue, 81.65.Kn, 82.45.Yz**DOI:** 10.7498/aps.70.20210349

1 引言

随着社会的进步与发展, 种类繁多的金属材料已成为人们日常生活的重要物质基础^[1]. 然而, 在恶劣的腐蚀性环境中, 金属材料的功能和表面形貌被严重破坏, 不断威胁设施结构安全、环境保护和经济发展^[2]. 目前常用的防止金属腐蚀的方法主要有电化学保护法^[3,4]、腐蚀介质处理法^[5,6]和保护层法^[7–10]. 其中, 在金属表面添加保护层不仅可以隔断环境中的腐蚀介质, 而且使用方法简单, 因此得到了广泛的应用.

石墨烯作为一种新型材料, 自从 2004 年被 Geim 和 Novoselov^[11] 用胶带对粘的方法获得以来, 持续受到科学界和工业界的广泛关注. 石墨烯是最薄的二维材料, 由碳原子以 sp^2 杂化连接成单层二维蜂窝状晶格. 因其自身出色的化学惰性和抗渗透性, 致密的石墨烯晶格可以在金属表面形成一

层腐蚀防护罩. 除此之外, 石墨烯的高透光率和良好的柔韧性也可以保留金属的光学外观和表面粗糙度^[12–14]. 这些特性使石墨烯材料在一众防腐材料中脱颖而出. 在石墨烯逐步实现工业化的进程中, 石墨烯的制造成本逐渐降低, 这使得石墨烯在防腐领域的应用也成为可能. 与已有的关于石墨烯在防腐领域的综述相比^[15,16], 本文结合最新的研究成果, 对包括石墨烯薄膜及石墨烯粉体在防腐领域的应用进行更加全面的讨论, 从石墨烯防腐作用机理和其相应的涂层制备方法开始, 进而探讨不同因素对石墨烯防腐效果的影响, 最后对各种方法进行综合比较, 并对未来的发展进行展望. 本综述通过对已有工作的回顾, 为今后制备防腐性能更加优良的石墨烯材料提供重要的参考.

2 石墨烯防腐作用机理

石墨烯防腐作用机理主要包括阻隔、屏蔽、缓蚀、加固、阴极保护和自修复, 如图 1 所示^[13,17–21].

* 国家自然科学基金 (批准号: 51802036, 51772043) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qingfz@uestc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lxs@uestc.edu.cn



青芳竹, 电子科技大学副教授, 四川大学材料专业博士. 研究领域为石墨烯等二维材料的制备与应用, 已发表 SCI 论文 20 余篇. 现作为第一负责人主持国家自然科学基金、四川省应用基础研究项目两项.



李雪松, 电子科技大学教授, 化学气相沉积甲烷在铜箔上合成大面积石墨烯薄膜方法的发明人. 清华大学机械工程专业学士、材料加工工程专业硕士, 美国伦斯勒理工材料工程专业博士. 研究领域为石墨烯等二维材料的制备与应用. 已发表包括 *Science* 等顶级期刊 SCI 文章 70 余篇, SCI 统计引用次数 27000 多次. 2009 年发表在 *Science* 的 Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils 论文被 *Science* 选为 2009 年度重大突破之一, SCI 引用 8000 余次. 该发明已在石墨烯薄膜制备研究与生产中得到了广泛的应用.

“阻隔”和“屏蔽”都是利用石墨烯致密的晶格结构, 将金属与腐蚀介质隔离. 不同之处在于, “阻隔”是对腐蚀介质完全隔离, 一般指使用连续的石墨烯薄膜对金属进行保护, 而“屏蔽”指将石墨烯粉体添加到树脂涂层中, 堵塞树脂涂层在干缩硬化时形成的孔隙, 增加腐蚀介质的扩散途径, 从而提升金属的耐腐蚀性能. “缓蚀”是指某些材料与金属反应从而在金属表面生成致密的钝化膜, 而将这些材料附着在石墨烯微片上, 既可以解决材料在树脂涂层中的团聚问题, 又可以增强界面之间的结合. “加固”作用即增加涂层与金属间的黏结力, 从而提高涂层的防腐效果. “阴极保护”主要用于含有活性较强的锌粉的涂层中. 石墨烯利用自身的导电性连接腐蚀介质与锌形成原电池, 锌作为阳极, 从而抑制金属发生腐蚀, 其产物亦可填补涂层缺陷及附着在金属表面阻挡腐蚀介质的侵蚀. “自修复”是指使用石墨烯作为负载缓蚀剂的控释系统. 涂层破裂后, 缓蚀剂将自动释放并在缺陷位置形成保护膜, 同时发挥石墨烯优异的阻隔性能和缓蚀剂的防腐性能, 阻止金属的进一步腐蚀. 在实际应用中, 并不仅仅依靠某一种机理, 通常是几种机理共同作用.

3 石墨烯防腐材料制备及应用

3.1 连续石墨烯薄膜防腐层

由于石墨烯致密的晶格结构可以有效地阻隔氧、水、盐离子等腐蚀性物质, 因此, 在金属表面上

覆盖一层完美结构的石墨烯薄膜可以防止金属被腐蚀. 可以通过化学气相沉积 (CVD) 法在金属表面直接生长连续的大面积石墨烯薄膜^[22], 尤其是基于 Cu 基底的 CVD 法, 是当前大面积石墨烯薄膜制备最普遍的方法, 该方法由 Li 等^[23]于 2009 年发明. 该课题组于 2011 年最先报道了 CVD 石墨烯薄膜在金属防腐领域的应用^[24], 如图 2 所示. 研究发现, 通过 CVD 法在 Cu 和 Cu/Ni 基底上生长石墨烯薄膜, 即使在 200 °C 时也可以很好地防止金属被氧化. Kirkland 等^[25]通过电化学测试证明通过 CVD 法在 Cu 和 Ni 上生长的石墨烯薄膜可以降低金属的短期腐蚀速率. Pu 等^[26]在 SUS304 不锈钢上镀了一层 5 μm 的 Ni 层来控制碳扩散过程, 并通过 CVD 法使石墨烯直接生长在其表面. 比较纯 SUS304 不锈钢和覆盖了石墨烯和镍层的 SUS304 不锈钢 (Gr/Ni/SUS304) 的腐蚀电流测试结果发现, Gr/Ni/SUS304 表面并未体现出类似于纯 SUS304 不锈钢样品的钝化或点蚀极化曲线, 说明石墨烯作为涂层成功阻隔了氯离子与金属表面的相互作用, 从而抑制腐蚀发生. Zhu 等^[27]将聚苯乙烯 (PS) 作为碳源, 通过低温 CVD 法使石墨烯生长在钢板表面. 与裸钢相比, 表面覆盖有石墨烯层的钢板腐蚀速率降低了 9 倍. 对于无法直接生长石墨烯的金属, 通过将 CVD 石墨烯转移到目标基底上^[28], 理论上可以起到同样的效果. Zheng 等^[29]在 Cu 基底上生长石墨烯薄膜后, 采用湿法转移工艺将石墨烯转移到铝合金基材上. 通过阻抗和极化测试发现, 覆盖有石墨烯的铝合金表面测到了更大的阻抗数值和较小的电流密度, 证明了转移的石墨烯薄膜发挥了防腐作用. 需要指出的是, 上述工作中所用的石墨烯薄膜, 拉曼光谱表征均显示出可见的甚至较高的 D 峰, 表明石墨烯薄膜较高的缺陷密度^[25–27,29].

3.2 石墨烯防腐涂料

与石墨烯薄膜的制备与应用相比, 石墨烯粉体的制备与应用更加广泛, 其中一个比较成功的应用是将石墨烯粉体作为功能性填料加入防腐涂料中, 以提高现有涂料的性能, 或者降低成本.

Yang 等^[30]开发了一种原位聚合方法来制备氧化石墨烯/聚苯胺 (GO/PANI) 纳米复合材料, 将所制备的复合材料分散在环氧树脂中, 然后涂覆在钢表面. 通过电化学阻抗 (EIS) 测试发现, 当频

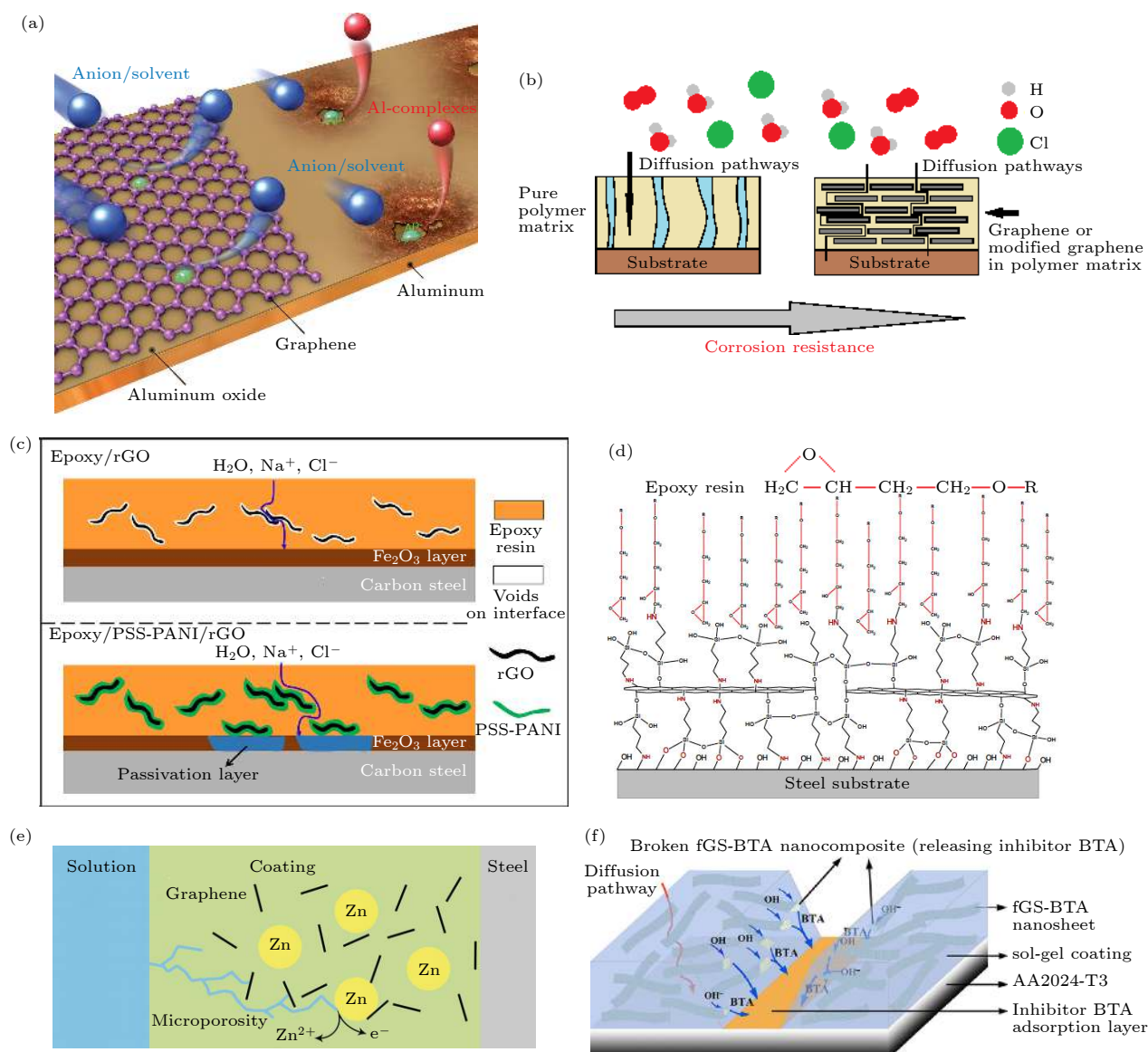


图 1 石墨烯防腐作用机理 (a) 阻隔作用^[13]; (b) 屏蔽作用^[17]; (c) 缓蚀作用^[18]; (d) 加固作用^[19]; (e) 阴极保护作用^[20]; (f) 自修复作用^[21]

Fig. 1. Anticorrosion mechanism of graphene: (a) Barrier effect^[13]; (b) shielding effect^[17]; (c) corrosion inhibition synergy^[18]; (d) enhancement of coating adhesion^[19]; (e) cathodic protection^[20]; (f) self-healing effect^[21].

率为 0.01 Hz 时, 与 GO/PANI 混合后的环氧树脂涂料测得的阻抗值是纯环氧树脂涂料所测数值的 55.22 倍, 是环氧树脂/PANI 所测数值的 12.4 倍, 表明氧化石墨烯的加入使该复合材料获得了更好的缓蚀效果. 这一防腐性能的提高, 被归结于氧化石墨烯对 PANI 团聚现象的抑制作用, 并通过填充在环氧树脂与金属表面形成的空隙, 进一步阻隔腐蚀介质的干扰, 发挥了屏蔽防腐的作用. Lin 等^[18]同样使用原位聚合的方法, 在聚苯乙烯磺酸 (PSS) 盐溶液中制备聚苯胺 (PANI)/还原氧化石墨烯 (rGO) 复合涂层 (PSS-PANI/rGO). 当 PANI 与

铁表面接触时, 可以促使其发生氧化反应, 形成由 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 组成的致密钝化层. 通过 X 射线光电子能谱分析发现, 在涂层与金属表面间生成了一层 Fe_3O_4 氧化膜, 导致腐蚀电位正向迁移; 此外, 引入的 rGO 还可以改善团聚现象, 增加气体和离子扩散路径的曲折度从而降低腐蚀电流密度. 由此推测, PSS-PANI/rGO 复合材料优异的防腐效果是 PANI 在金属表面形成的钝化膜与 rGO 屏蔽机制共同作用的结果.

防腐效果不仅与涂层自身性能相关, 还需要涂层与金属表面有足够强的结合力, 避免涂层的分离

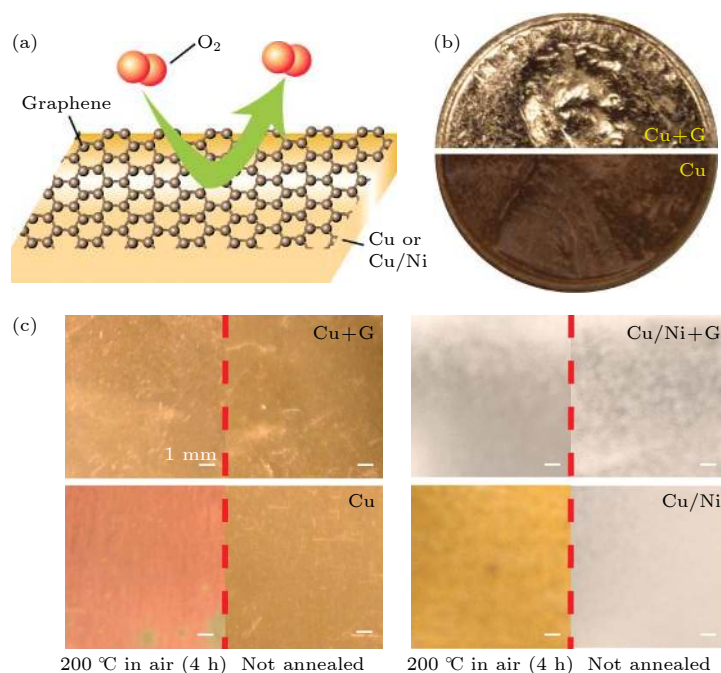


图2 CVD石墨烯防腐性能^[24] (a) 石墨烯作为化学惰性扩散阻挡层示意图; (b) 硬币经过 H_2O_2 浸泡 (30%, 2 min) 后的照片; (c) 带有和不带有石墨烯涂层的铜和铜镍合金在空气中退火 (200 °C, 4 h) 的照片

Fig. 2. Performance of CVD graphene as an anticorrosion layer^[24]: (a) Schematics of graphene as a chemically inert diffusion barrier; (b) photograph showing graphene coated (upper) and uncoated (lower) penny after H_2O_2 treatment (30%, 2 min); (c) photographs of Cu and Cu/Ni foils with and without graphene coating taken before and after annealing in air (200 °C, 4 h).

和脱落. Parhizkar 等^[19] 通过剥离实验研究了进行功能化处理的氧化石墨烯 (FGO) 膜对钢表面与环氧涂层之间附着力的影响. 实验发现, FGO 膜可以为钢材表面提供 $-\text{NH}_2$ 基团, 而在钢表面涂上环氧涂料后, 环氧涂料中存在的环氧基团将与钢表面的 $-\text{NH}_2$ 基团形成较强的共价键, 从而改善涂层与金属表面的黏合强度和耐腐蚀性. Xu 等^[31] 将使用简单的球磨法制备的石墨烯均匀包覆在不锈钢球上, 操作方法如图3所示. 铬 (Cr) 是组成不锈钢的基本成分, 对于提高不锈钢的耐腐蚀性发挥着极大作用. 石墨烯层可以与钢表面反应形成 $\text{Cr}-\text{C}$ 键, 并借助 $\text{Cr}-\text{C}$ 键牢固地与不锈钢球结合, 由此改善界面间的相互作用. 包覆了石墨烯涂层的不锈钢球不但腐蚀速率明显减慢, 而且在室温下的摩擦系数也有所降低.

Ding 等^[20] 研究了石墨烯改性的低锌水性涂料的腐蚀电位和阻抗, 发现石墨烯可以使外层的锌作为阳极后继续与铁构成电偶保护, 即通过阻止电偶腐蚀的发生发挥阴极保护作用, 从而一定程度上延长了涂层的保护作用. Xiao 等^[32] 通过原位聚合的方法合成出分散性良好的 GO/PANI 复合材料, 并将其掺入锌基涂料中. 当锌基水性涂料中引入少

量 GO/PANI (质量分数为 0.5%) 时, 可以完美地保留 GO 的片层结构, 修饰涂料的阴极保护性能. 同时, GO/PANI 复合材料自身良好的屏蔽作用也可以阻止腐蚀介质渗透到钢材表面, 从而表现出良好的耐腐蚀持久性.

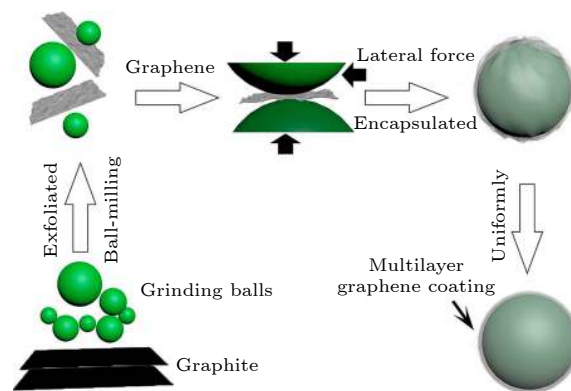


图3 不锈钢球包覆石墨烯涂层制备过程示意图^[31]

Fig. 3. Schematics of the preparation of graphene coated stainless steel balls^[31].

3.3 电泳沉积石墨烯涂层

电泳沉积 (EPD) 法是将带电胶体粒子在通有直流电场的悬浮液中沉积到电极上的过程. He 等^[33]

通过 EPD 在钕铁硼磁铁 (NdFeB) 的表面形成均匀的 EPD-GO 涂层. EPD 过程会一定程度地还原 GO. 这种 EPD-GO 涂层对 NdFeB 基底表现出优异的附着力. 根据电化学测试的结果, 腐蚀电流密度的降低和腐蚀电位的正向移动都表明 EPD-GO 涂层可作为防腐层, 保护 NdFeB 免受 NaCl 水溶液的侵蚀. Szeptycka 等^[34] 使用电化学还原法沉积 Ni/石墨烯复合涂层. 随着镀液中石墨烯含量的增加, 更多的石墨烯微片被引入涂层, 与 Ni 同时沉积在金属表面形成 Ni/石墨烯复合涂层, 使金属表面暴露在溶液中的面积越来越小. 由此, 与 Ni 涂层相比, Ni/石墨烯复合涂层具有更好的耐腐蚀性.

3.4 石墨烯改性缓蚀剂

对于大多数的有机缓蚀剂, 分子中含有 N^[35,36], S^[37], O^[38] 等杂原子很容易与可以提供空轨道的金属表面形成配位键. 单纯的石墨烯由于自身的非极性性质和无官能团的特点会降低其在水性介质中的溶解度. 而 GO 结构中含有的丰富的含氧基团使其具备更好的分散性和亲水性. Cen 和 Chen^[39] 提出了一种新型石墨烯材料防腐方法, 即作为溶液中的缓蚀剂, 通过吸附在金属界面上来对腐蚀行为进行抑制, 缓蚀机理如图 4 所示. 功能性氧化石墨烯 (FGO) 的聚集团体在金属表面形成了一层疏水保护膜, 用来隔离溶液中的腐蚀介质. 当 FGO 的含量为 20 mg/L 时, 缓蚀效率达到了 83.4%, 证明了其作为缓蚀剂优异的防腐能力. 从图 4 可以看到, 添加 FGO 后, 颗粒通过扩散效应封闭到界面, 纳米粒子上的含氮杂环与 Fe 形成共轭键, 从而在金属表面实现化学吸附. Baig 等^[40] 合成了一种二亚乙基三胺官能化的氧化石墨烯 (DETA-GO); 将低碳钢样品分别浸入空白和存在不同浓度 DETA-GO 的 1 mol/L HCl 溶液, 持续 12 h. EIS 测试结果显示浸入含有 DETA-GO 的溶液中的样品阻抗的圆弧半径明显增大, 表明 DETA-GO 通过吸附在低碳钢表面而抑制腐蚀. DETA-GO 的缓蚀效率随着浓度的增加而增加, 当浓度达到 25 mg/L 时, 得到最佳缓蚀效率 92.67%. 进一步地, Baig 等^[40] 通过分子动力学模拟了 DETA, GO 和 DETA-GO 的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的分布图 (图 5). 其中, DETA 的 HOMO 和 LUMO 区域主要沿着支链上的氨基进行覆盖; 而 GO 的 HOMO 和 LUMO 区域则分布

在苯环和环氧基上. DETA-GO 的 HOMO 主要以 GO 为中心进行覆盖, 而 LUMO 的分布与 GO 相同, 表明 DETA-GO 中 GO 对防腐行为起主要贡献.

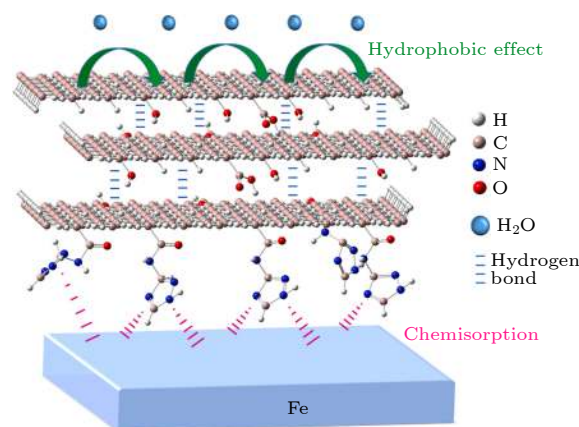


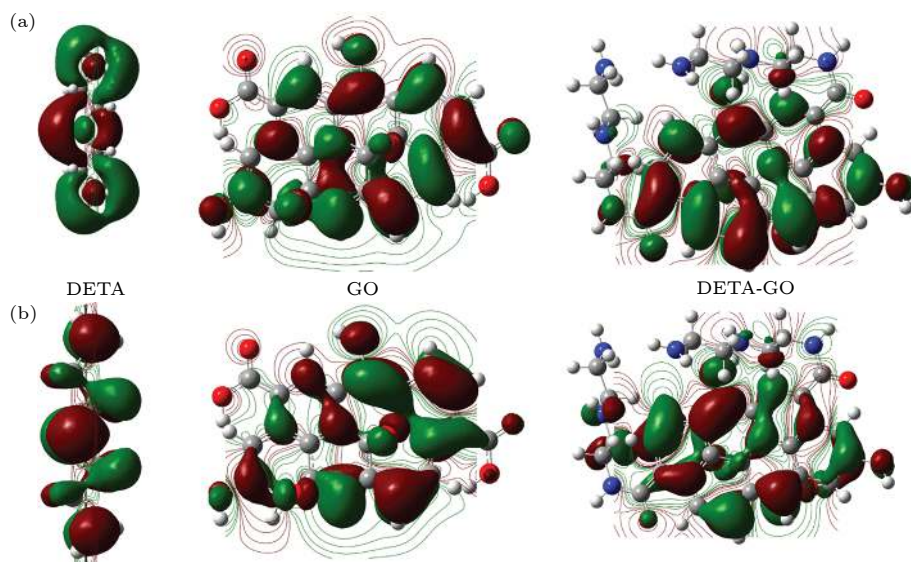
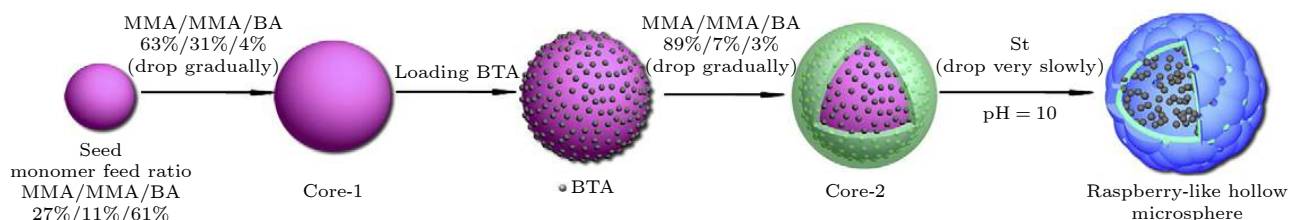
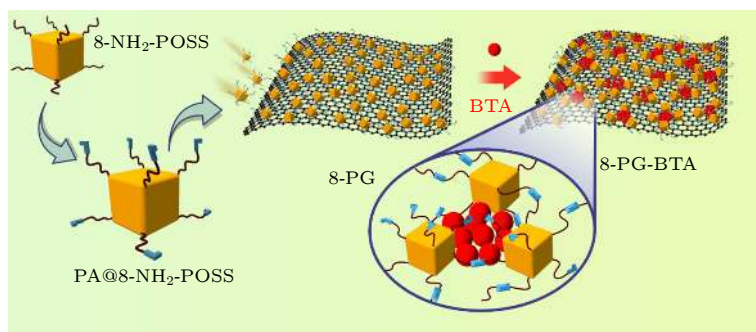
图 4 溶液中 FGO 对碳钢表面的缓蚀机理示意图^[39]

Fig. 4. Schematics of inhibition mechanism on carbon steel surface for FGO in solution^[39].

3.5 自修复防腐涂层

微胶囊技术在涂层的制备中非常常见, 该方法主要是将自修复剂封装进微胶囊或包衣中, 当涂层破裂时, 自修复剂会自动释放出来在涂层缺陷处形成保护膜, 从而防止金属进一步腐蚀. Zhao 等^[41] 通过聚合作用合成了一种可以承载苯并三氮唑 (BTA) 分子的中空微球, 制备方法如图 6 所示. 通过紫外吸收法验证了 BTA 的释放可以通过 pH 值变化进行控制, 即在中性溶液中, 微球中的孔隙处于封闭状态; 而在酸性或碱性条件下, 它会逐渐打开, 由此实现控释的作用.

然而, 仅仅通过微胶囊技术还不足以使涂层获得长期保护能力. 对于自修复涂料而言, 获得优异的阻隔性能仍然极为重要. Ye 等^[42] 制备了承载 BTA 缓蚀剂的石墨烯基纳米容器. 其中, 通过添加多面低聚倍半硅氧烷 (POSS) 来增加石墨烯的溶解性, 制备过程如图 7 所示. 随着浸泡时间的增加, 纯环氧涂层 (EP) 下的腐蚀和扩散现象非常严重. 而 8-PG(POSS/GO)-BTA/EP 复合涂层随着时间的推移腐蚀效果逐渐减弱. 这可以归因于 BTA 分子的释放修复了涂层的缺陷: 一方面被释放的 BTA 分子被吸附在钢材表面发挥缓蚀作用, 另一方面 BTA 显著提高了石墨烯涂层的致密性, 抑制了腐蚀介质的纵向扩散, 从而达到防腐的效果 (图 8). 除了 BTA 分子可以用作缓蚀剂分子外, Kasaeian 等^[43] 选择苯并咪唑 (BIM) 与 GO 进行非共价官能

图 5 DETA, GO 和 DETA-GO 的 HOMO 和 LUMO 分布图^[40] (a) HOMO 图; (b) LUMO 图Fig. 5. HOMO and LUMO distribution maps of DETA, GO and DETA-GO^[40]: (a) LUMO; (b) HOMO.图 6 装有 BTA 的覆盆子状空心聚合物微球的制备示意图^[41]Fig. 6. Schematics of the preparation of raspberry-like hollow polymeric microspheres loaded with BTA^[41].图 7 石墨烯基纳米容器的制备工艺^[42]Fig. 7. Preparation process of graphene-based nanocontainer^[42].

化, 探究 BIM 在 GO 纳米片上吸附的最佳条件. 扫描电子显微镜 (SEM) 测试结果表明, 将表面带有划痕的钢浸泡在含有 GO-BIM 纳米片的氯化物溶液中后, 划痕部位沉积了一层保护膜, 且划痕内部的膜的形态与 BIM 分子十分相似. 由此可知, BIM 分子从 GO 上脱离后, 转而吸附在金属表面的缺陷部位上, 证明了 GO-BIM 涂层优异的自修复能力.

4 影响石墨烯材料防腐性能的因素

4.1 石墨烯的缺陷

尽管理论上, 完美结构的石墨烯薄膜可以完全阻隔腐蚀介质对金属表面的作用, 但现有 CVD 技术制备的石墨烯薄膜仍不可避免地存在结构缺陷, 例如空位、晶界、褶皱等^[44–46], 而对于转移的石墨

烯薄膜还常常会产生裂缝^[47,48]. 当石墨烯作为防腐涂层却无法在金属表面实现均匀覆盖时, 具有一定导电性的石墨烯材料将会作为阴极与成为阳极的金属不断作用, 促进电化学反应反而加快金属腐蚀, 如图9所示^[14].

Prasai 等^[49]在转移多层石墨烯到目标金属表面上时发现, 金属在石墨烯薄膜的裂纹处会发生腐蚀. Zhou 等^[50]分别将通过 CVD 法生长出的石墨烯防腐涂层进行了长期和短期的测试. 在空气中暴露六个月后, 样品表面的石墨烯涂层出现了明显的缺陷, 氧气可以透过石墨烯薄膜表面的裂纹对金属进行腐蚀作用. 并且, 因其自身的高电导率, 当石墨烯薄膜与铜表面接触时, 可将电子从铜表面迁移到石墨烯表面, 从而促进金属的腐蚀. 因此, 与长期相比, 石墨烯防腐涂层在短时间内的防腐

效果更好. 此外, Hsieh 等^[51]发现石墨烯薄膜上存在的缺陷在导致石墨烯钝化不完全的同时还将作为电化学反应中的阴极加速金属的腐蚀. 通过调整原子层沉积 (ALD) 生长的颗粒尺寸将缺陷部位选择性钝化, 可以反过来利用石墨烯薄膜的缺陷抑制腐蚀介质渗透进来, 从而增强石墨烯的防腐性能.

最近 Zhao 等^[52]研究发现, 对于少层石墨烯, 由于各层之间缺陷 (主要是晶界) 交错排列, 就无法形成连续的扩散通道. 腐蚀分子除了要扩散通过晶界之外, 还必须在层与层之间进行连续扩散才可能达到金属表面. 而计算结果表明水分子虽然可以轻易地穿过单层石墨烯的晶界, 但几乎无法进入双层石墨烯层间, 从而避免了连续扩散的发生 (图10).

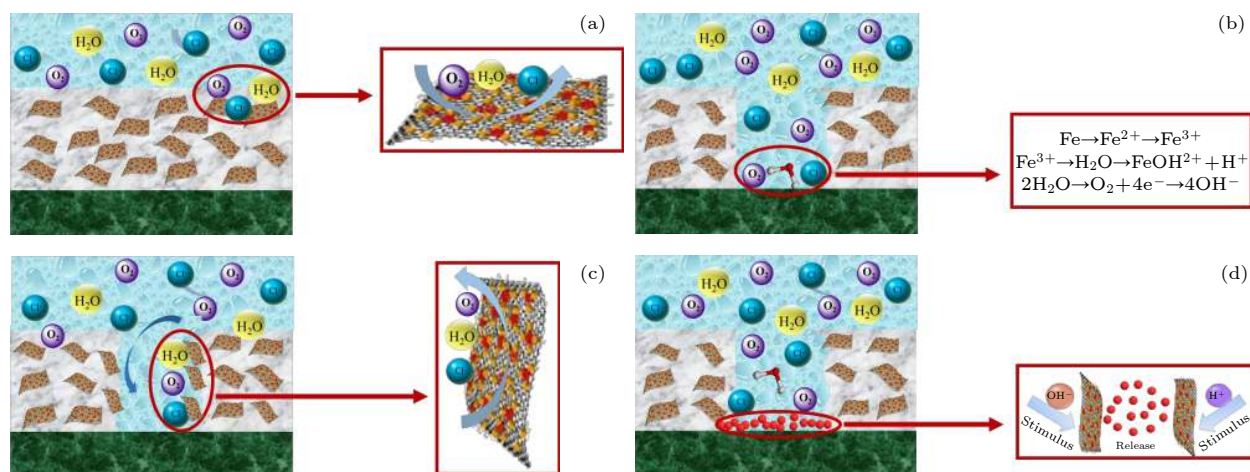


图8 8-PG-BTA/EP涂层的防腐机理^[42] (a) 完整涂层; (b) 缺陷; (c) 腐蚀反应; (d) 自愈行为

Fig. 8. Corrosion protection mechanism of 8-PG-BTA/EP coating^[42]: (a) Intact coating; (b) defect; (c) corrosion reaction; (d) self-healing behavior.

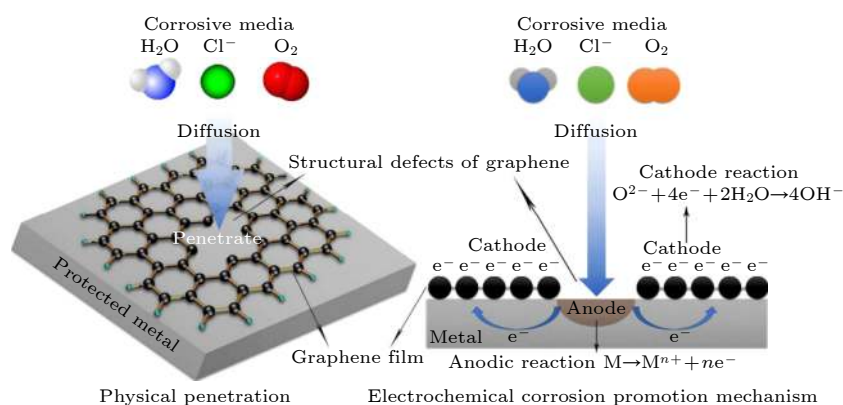


图9 石墨烯薄膜的缺陷促进金属腐蚀^[14]

Fig. 9. Defects of graphene films promote the corrosion of metals^[14].

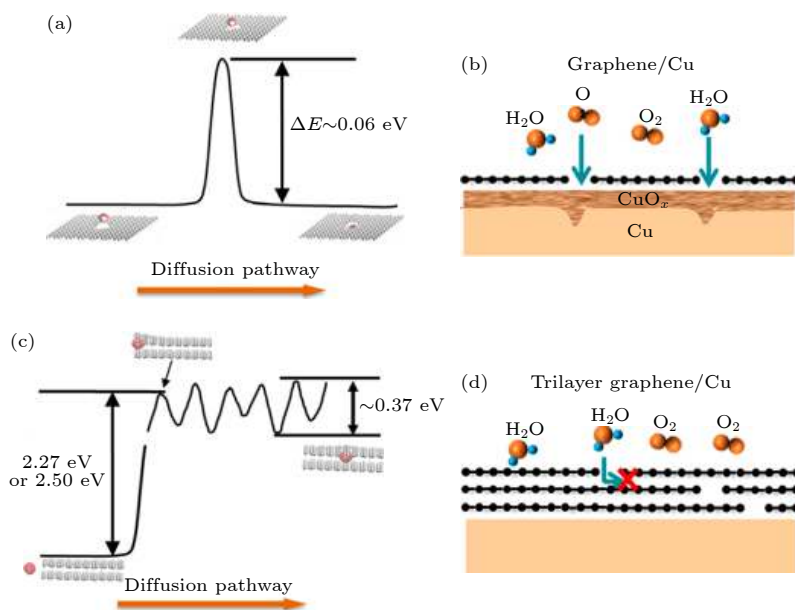


图 10 在单层石墨烯 (SLG) 和多层石墨烯 (FLG) 中进行分子扩散的原子尺度模拟示意图^[52] (a) 水分子在有缺陷的 SLG 中扩散需要的能量和示意图; (b) 氧气和水分子等物质易在 SLG 中扩散并使 Cu 表面氧化的情况示意图; (c) 水分子在有缺陷的双层石墨烯 (BLG) 中扩散需要的能量和示意图; (d) 示意图显示即使三层石墨烯包含多个晶界 (GB) 缺陷, 氧气和水分子也难以穿过多晶三层石墨烯并与下面的 Cu 表面接触

Fig. 10. Atomic-scale simulations of molecular diffusion through SLG and FLG^[52]: (a) Schematics and the calculated energy barrier for a water molecule to diffuse through a defective SLG; (b) schematic showing the easiness of reactive species such as oxygen and water molecules to diffuse through SLG and oxidize the Cu surface; (c) schematics and the calculated energy barrier for a water molecule to diffuse through a defective BLG; (d) schematic showing the difficulties for oxygen and water molecules to diffuse through polycrystalline trilayer graphene and contact with the underlying Cu surface, even when the trilayer graphene contains multiple GB defects.

4.2 导电效应

由于石墨烯本身具有优异的导电性, 在石墨烯掺入涂层中进行防腐时, 一旦涂层出现裂纹或脱落, 石墨烯复合涂层也将作为阴极与金属发生微电流腐蚀行为, 增加了金属腐蚀的风险. 因此, 弄清涂层促进腐蚀的电导率阈值至关重要.

Liu 等^[53]通过高速剪切的方法将具有高导电性的片状石墨烯与聚脲 (PU) 涂层相结合, 系统地研究了石墨烯对涂层局部缺陷的影响. 氧气渗透测试表明, 随着石墨烯浓度的增加, 涂层的 O_2 渗透率的数值从 9.24 降到了 2.73. 这说明, 石墨烯的加入在一定程度上增加了涂层的致密性, 而不是引入缺陷. 由于纯 PU 涂层是一种低电导率的绝缘材料, 复合涂层的电导率随着石墨烯含量的增加而逐渐增加. 根据电化学测试数据, 随着浸泡时间的增加, 涂层暴露在腐蚀性环境中, 腐蚀电流密度明显增大. 当石墨烯负载量达到 0.1% (质量分数) 时, 石墨烯对金属的腐蚀表现出了明显的促进作用.

为了研究石墨烯的物理特性与复合材料的电导率之间的关系, Jun 等^[54]比较了两种尺寸不同

的石墨烯 (2—15 μm 及 $> 100 \mu\text{m}$) 合成的石墨烯/聚二甲基硅氧烷复合材料的电导率, 发现大尺寸石墨烯微片有利于聚合物复合材料电导率的提高.

4.3 石墨烯的氧化程度

Guerrero-Contreras 和 Caballero-Briones^[55]制备了不同 O/C 比的石墨烯粉末. 研究指出, 氧原子的存在会影响电子态密度, 并且在 R—OH 和 R—O—R 基团之间形成氢键可能会降低费米能级附近的能态密度, 这将进一步增强材料的功函数. Krishnamoorthy 等^[56]通过调节反应过程中的氧化剂含量合成六种不同氧化程度的氧化石墨烯. 电化学测试结果如图 11 所示, 随着石墨烯氧化水平的加深, 样品表面的电荷随之增加, 电势也呈线性增加. 其中, 具有较高氧化程度的两个样品由于表面的高电荷量被电极表面排斥, 从而限制了电化学反应, 呈现出金属到半导体再到绝缘体的趋势. 因此, 通过控制石墨烯的氧化程度可以帮助复合材料获得不同的修饰, 为提高涂层的防腐性能增加了可能性.

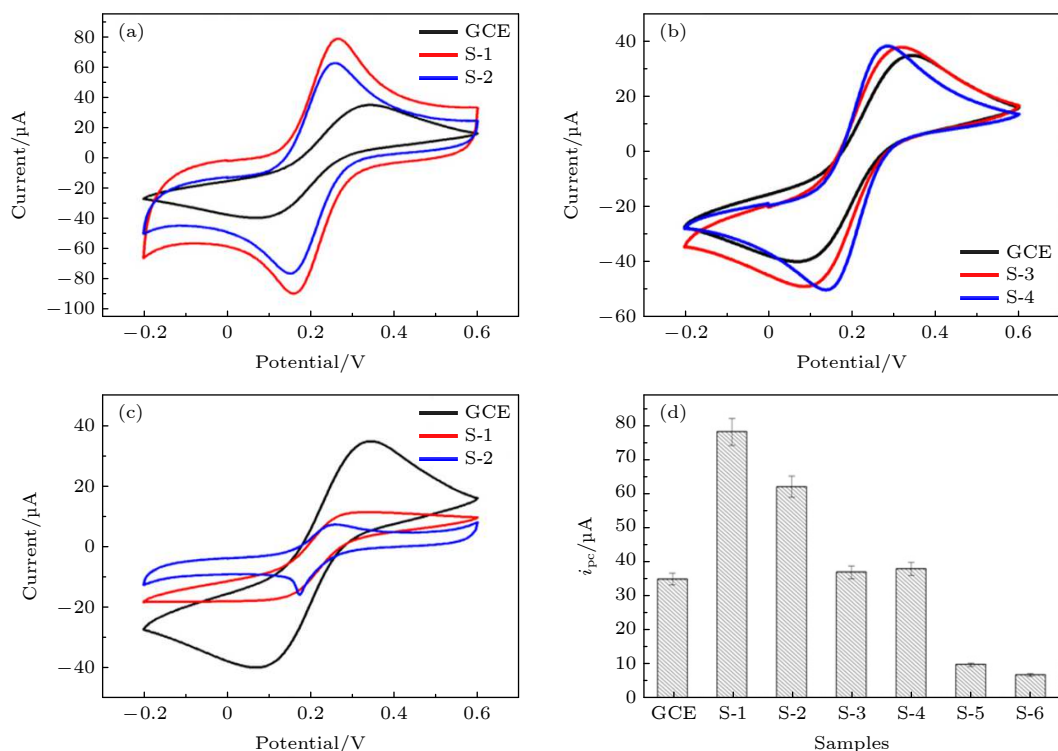


图 11 (a)–(c) 在含有 0.1 mol/L KCl 溶液的 5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中通过循环伏安法修饰玻碳电极 (GCE) 上的 GO 样品 (S-1 至 S-6); (d) 具有不同氧化水平的样品的 I_{pc} ^[56]

Fig. 11. (a)–(c) Cyclic voltammetry of GO samples (S-1 to S-6) modified on GCE in 5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ containing 0.1 mol/L KCl solution; (d) I_{pc} of the samples with different oxidation levels^[56].

4.4 氧化石墨烯的片层大小

石墨烯材料的片层大小也会对涂层的防腐性能产生显著影响. 大尺寸的石墨烯在涂层上可能会存在一些裂纹或缝隙, 为腐蚀介质提供渗透到金属表面的途径. Sato 等^[57] 合成三种不同尺寸的 Pt/石墨烯复合材料, 对它们的氧化还原活性进行了比较, 首次提出了石墨烯复合材料的尺寸效应. Ramezanzadeh 等^[58] 使用量子力学的方法研究了三种不同尺寸的氧化石墨烯纳米片 (0.85, 8.2 和 38 μm) 对环氧复合材料耐腐蚀性的影响. 通过构建环氧树脂与 GO 表面的量子力学计算模型分析得到, 随着 GO 尺寸的减小, 更多数量的二胺基团会被枝接到 GO 的表面. 与环氧树脂内的氢键相互作用, 使得环氧复合材料的防腐性能得到改善.

除此之外, 石墨烯材料的尺寸在一定程度上也会影响复合材料的机械性能. 比如, 材料的断裂伸长率和拉伸强度等. 断裂伸长率高, 拉伸强度大, 说明涂层对于发生伸缩、开裂、变形等情况的适应性强. 较大面积的石墨烯材料分散性较差, 从而降低涂层的机械性能和防腐性能. Um 等^[59] 制备了聚氨酯/石墨烯纳米片 (PU/GnP) 复合材料, 研究

GnP 尺寸对复合材料机械性能和耐腐蚀性能的影响. 其横截面的 SEM 表征结果如图 12 所示, 可以看出, 大尺寸的 GnP 断裂伸长率最低, 而尺寸较小的 GnP 均匀地分散在 PU 中, 在提高材料机械性能的同时, 也延长了腐蚀介质到金属表面 (Cu) 的扩散路径 (图 13). GnP 的尺寸在决定 PU/GnP 复合材料的抗腐蚀性能中起着核心作用.

4.5 石墨烯的含量

虽然石墨烯的添加有助于涂料防腐性能的提高, 但也要考虑石墨烯的团聚及成本问题, 因而需对石墨烯的含量进行优化. Liao 等^[60] 在环氧树脂中加入五种不同含量的多层石墨烯作为填充涂料制备石墨烯/环氧树脂复合材料, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 环境中进行电化学测试. 研究发现, 随着石墨烯含量的增加, 涂层的腐蚀电位正移, 电流密度减小. 当加入的石墨烯质量分数达 5% 时 (研究范围内的最大含量), 涂层防腐效果最好. Cai 等^[61] 以水性聚氨酯为基质、PANI/rGO 为防腐填料制备复合材料. 涂层防腐效果的电化学测试结果表明, 随着石墨烯含量的增加, 电化学阻抗值呈现

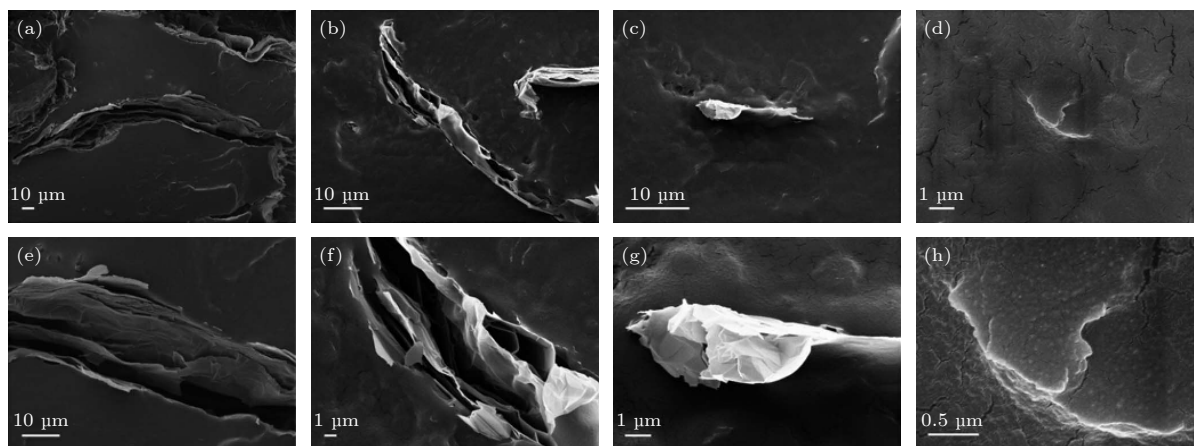


图 12 PU/GnP 复合材料的横截面 SEM 图像 (质量分数为 1% 的 GnP, 其中 (a)—(d) 为低倍率; (e)—(f) 为高倍率) (a), (e) PU/H100; (b), (f) PU/M25; (c), (g) PU/M5; (d), (h) PU/C750^[59]

Fig. 12. Cross-sectional SEM images for the PU/GnP composites (GnP with weight fraction of 1%, (a)–(d) low magnification, (e)–(f) high magnification): (a), (e) PU/H100; (b), (f) PU/M25; (c), (g) PU/M5; (d), (h) PU/C750^[59].

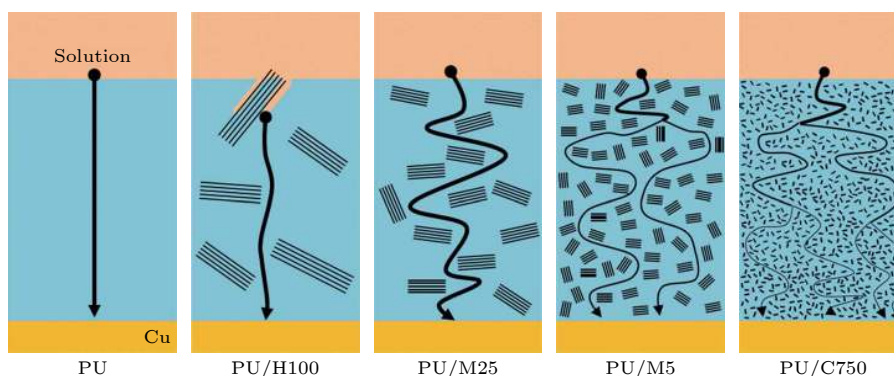


图 13 腐蚀介质在含有质量分数为 1% GnP 的 PU 复合材料层中的渗透示意图^[59]

Fig. 13. Schematic model for the permeation of the corrosive agent passing through the coating layer of the PU composite containing GnP with weight fraction of 1%^[59].

出先增大后减小的趋势, 表明过多地添加石墨烯会导致复合涂层的屏蔽性能下降, 即涂层的防腐效果并不会随石墨烯含量的增加而不断提高。

5 石墨烯防腐方法比较

石墨烯防腐材料或方法的选择, 需根据应用环境、制备条件、成本等综合考虑. CVD 石墨烯的主要缺点在于成本较高, 并且比较容易受到机械损伤, 而一旦石墨烯薄膜的连续性受到破坏, 则会加速腐蚀. 但另一方面, CVD 石墨烯只有一层或几层, 基本不会有明显的重量上的增加, 并且其良好的透光性可以保持金属原有的色泽. 因此, 可以考虑应用于对涂料重量有所限制或对金属外观有所考虑并且不受触碰的情况, 比如航天器或者文物保护等。

石墨烯粉体作为添加剂用来优化现有涂料使用时, 一方面, 需要对现有涂料在性能上有所提升, 另一方面, 要考虑成本问题. 目前这一应用需要解决的主要是石墨烯在涂料中的团聚问题. 同时, 石墨烯粉体的规模化制备技术仍有待提高, 既要保证产品的可控性和重复性, 也需要继续降低成本, 以提高其竞争力。

EPD 法制备的环保友好型 EPD-GO 涂层与 CVD 法相比都是使用纯石墨烯材料. 然而, EPD 方法生长石墨烯同样对金属基底的选择和耐高温性具有一定的要求, 难以实现大批量生产。

石墨烯材料作为缓蚀剂在使用时可直接添加至腐蚀溶液中进行防腐, 操作简单, 抑制效果突出, 使用时安全又稳定^[62–64]. 由于缓蚀剂在金属表面大多具有较强的吸附作用, 常常会导致阴、阳极的反应减弱, 降低腐蚀效率. 然而, 将石墨烯以添加

剂的形式进行防腐,即使添加含量非常低,体积也有可能大于原始材料.该方法同样要考虑石墨烯的分散及石墨烯材料本身的制备成本问题.

目前被广泛研究讨论的改性石墨烯涂料大多是利用石墨烯的被动防腐作用——物理屏障来实现对金属表面的防腐,并未对如何加强石墨烯的主动防腐能力进行深入探索.石墨烯自修复涂层的出现完美地实现了金属在复杂工况下的服役安全^[21,65],但是想要寻找一种既对金属表面具有一定的缓蚀效果,又不会与石墨烯材料发生反应的绿色无污染缓蚀剂仍是一个不小的挑战.

6 总结与展望

近年来,石墨烯涂层由于极佳的阻水/阻气性能而被广泛研究,制备方法也在不断地更新和优化.与传统涂层相比,石墨烯材料的加入改变了腐蚀介质与金属表面的扩散路径,也因自身的无毒性和高性价比而更受研究人员的青睐.然而,与石墨烯在其他领域的应用所面临的问题类似,也存在材料制备与实际应用之间的平衡问题.对于CVD石墨烯薄膜,虽然现有技术已经可以实现大面积、大批量制备^[66,67],但成本仍然相对较高.石墨烯粉体的制备同样存在制备的可控性及成本问题,无法兼顾石墨烯质量与生产需求.通过对影响石墨烯防腐性能的因素进行讨论,发现如何生产出具备最优防腐结构的石墨烯材料也是一个需要突破的难关.除此之外,为了修饰单纯石墨烯的不足往往需要使用大量强氧化剂对石墨烯进行改性,虽然满足了石墨烯的功能性,却对环境造成了严重的污染.目前,石墨烯在防腐领域还未构建出一个完善的体系,一些抑制腐蚀的性能机理仍不明确,缺少对石墨烯在防腐方面的全面测试和在实际服役状态下的稳定性的评估.因此,未来还需加大对类石墨烯材料的研究,尽量减低改性过程中对环境造成的危害;而如何在制备低缺陷的石墨烯薄膜方面继续进行突破,也是石墨烯在制备方面亟待解决的重要课题.

我国在石墨烯领域,不论是基础研究还是产业化的推进,都有较大的投入,在石墨烯的规模化制备及部分应用领域处于国际领先地位.在石墨烯防腐应用领域,中国科学院宁波材料技术与工程研究所薛群基院士和王立平研究员带领的海洋功能材料团队开发的部分产品已经进行了产业化应用,如

东营港、上海港等港口金属防腐,国家电网沿海地区和工业大气污染地区大型输电铁塔防腐等^[68];常州第六元素材料科技股份有限公司、中海油常州涂料化工研究院有限公司、江苏道森新材料有限公司三家单位共同开发的用于海上风力发电塔的石墨烯-锌防腐底漆重防腐涂料和传统的富锌环氧底漆相比非常具有竞争力,已经在海上风电装置、海边管廊架、集装箱等领域推广应用^[69].这些均展示了石墨烯在防腐领域广阔的应用前景,极大地推动了石墨烯材料的产业化进程.

参考文献

- [1] Pan H 2018 *MATEC Web. Conf.* **207** 03010
- [2] Ma L W, Ren C H, Wang J K, Liu T, Yang H, Wang Y J, Huang Y, Zhang D W 2020 *Chem. Eng. J.* DOI: 10.1016/j.cej.2020.127854
- [3] Sadawy M, Saad S, Abdel-Karim R 2020 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **30** 2067
- [4] Glover C F, Cain T W, Scully J R 2019 *Corros. Sci.* **149** 195
- [5] Tasic Z Z, Mihajlovic M B P, Radovanovic M B, Simonovic A T, Antonijevic M M 2018 *J. Mol. Struct.* **1159** 46
- [6] Qiang Y J, Zhang S T, Xu S Y, Li W P 2016 *J. Colloid Interface Sci.* **472** 52
- [7] Peng T Y, Xiao R H, Rong Z Y, Liu H B, Hu Q Y, Wang S H, Li X, Zhang J M 2020 *Chem. Asian J.* **15** 3915
- [8] Tang H Y, Qu Z P, Wang L, Ye H Y, Fan X J, Zhang G Q 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 18179
- [9] Suleiman R K 2019 *J. Adhes. Sci. Technol.* **34** 1
- [10] Huang H W, Sheng X X, Tian Y Q, Zhang L, Chen Y, Zhang X Y 2020 *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 15424
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [12] Kyhl L, Nielsen S F, Cabo A G, Cassidy A, Miwa J A, Hornekaer L 2015 *Faraday Discuss.* **180** 495
- [13] Wang M, Tang M, Chen S, Ci H, Wang K, Shi L, Lin L, Ren H, Shan J, Gao P 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703882
- [14] Ding R, Li W H, Wang X, Gui T J, Li B J, Han P, Tian H W, Liu A, Wang X, Liu X J, Gao X, Wang W, Song L Y 2018 *J. Alloys Compd.* **764** 1039
- [15] Krishnan M A, Aneja K S, Shaikh A, Bohm S, Raja V S 2018 *RSC Adv.* **8** 499
- [16] Chauhan D S, Quraishi M A, Ansari K R, Saleh T A 2020 *Prog. Org. Coat.* **147** 105741
- [17] Ollik K, Lieder M 2020 *Coatings* **10** 883
- [18] Lin Y T, Don T M, Wong C J, Meng F C, Lin Y J, Lee S Y, Lee C F, Chiu W Y 2019 *Surf. Coat. Technol.* **374** 1128
- [19] Parhizkar N, Shahrabi T, Ramezanzadeh B 2017 *Corros. Sci.* **123** 55
- [20] Ding R, Wang X, Jiang J, Gui T, Li W 2017 *J. Mater. Eng. Perform.* **26** 3319
- [21] Xiong L, Liu J, Li Y, Li S, Yu M 2019 *Prog. Org. Coat.* **135** 228
- [22] Qing F, Shen C, Jia R, Zhan L, Li X 2017 *MRS Bull.* **42** 819
- [23] Li X S, Cai W W, An J H, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo

- L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [24] Chen S S, Brown L, Levendorf M, Cai W W, Ju S Y, Edgeworth J, Li X S, Magnuson C W, Velamakanni A, Piner R D, Kang J Y, Park J, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 1321
- [25] Kirkland N T, Schiller T, Medhekar N, Biribilis N 2012 *Corros. Sci.* **56** 1
- [26] Pu N W, Shi G N, Liu Y M, Sun X, Chang J K, Sun C L, Ger M D, Chen C Y, Wang P C, Peng Y Y 2015 *J. Power Sources* **282** 248
- [27] Zhu M, Du Z, Yin Z, Zhou W, Liu Z 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 502
- [28] Zhang X B, Qing F Z, Li X S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 096801 (in Chinese) [张晓波, 青芳竹, 李雪松 2019 物理学报 **68** 096801]
- [29] Zheng Z, Liu Y, Bai Y, Zhang J, Han Z, Ren L 2016 *Colloids Surf., A* **500** 64
- [30] Yang S, Zhu S, Hong R 2020 *Coatings* **10** 1215
- [31] Xu H, Zang J, Yuan Y, Tian P, Wang Y 2019 *Appl. Surf. Sci.* **492** 199
- [32] Xiao F, Qian C, Guo M, Wang J, Yan X, Li H, Yue L 2018 *Prog. Org. Coat.* **125** 79
- [33] He W T, Zhu L Q, Chen H N, Nan H Y, Li W P, Liu H C, Wang Y 2013 *Appl. Surf. Sci.* **279** 416
- [34] Szeptycka B, Gajewska-Midzialek A, Babul T 2016 *J. Mater. Eng. Perform.* **25** 3134
- [35] Feng L, Zhang S T, Qiang Y J, Xu Y, Guo L, Madkour L H, Chen S J 2018 *Materials* **11** 1042
- [36] Bokati K S, Dehghanian C 2018 *J. Environ. Chem. Eng.* **6** 1613
- [37] Guo L, Obot I B, Zheng X W, Shen X, Qiang Y J, Kaya S, Kaya C 2017 *Appl. Surf. Sci.* **406** 301
- [38] Hippolyte C N, Serge B Y, Didier D G, Juan C, Albert T 2018 *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **12** 1008
- [39] Cen H, Chen Z 2021 *Colloids Surf., A* **615** 126216
- [40] Baig N, Chauhan D S, Saleh T A, Quraishi M A 2019 *New J. Chem.* **43** 2328
- [41] Zhao D, Wang M, Xu Y, Zhang Z, Ge X 2014 *Surf. Coat. Technol.* **238** 15
- [42] Ye Y, Chen H, Zou Y, Ye Y, Zhao H 2020 *Corros. Sci.* **174** 108825
- [43] Kasacian M, Ghasemi E, Ramezanzadeh B, Mahdavian M, Bahlakeh G 2018 *Corros. Sci.* **145** 119
- [44] Cui G, Bi Z, Zhang R, Liu J, Yu X, Li Z 2019 *Chem. Eng. J.* **373** 104
- [45] Banhart F, Kotakoski J, Krashennnikov A V 2011 *ACS Nano* **5** 26
- [46] Rhodes D, Chae S H, Ribeiro-Palau R, Hone J 2019 *Nat. Mater.* **18** 541
- [47] Hong J, Lee J B, Lee S, Seo J, Lee H, Park J Y, Ahn J H, Il Seo T, Lee T, Lee H B R 2016 *NPG Asia Mater.* **8** e262
- [48] Ji D, Wen X, Foller T, You Y, Joshi R 2020 *Nanomaterials* **10** 2511
- [49] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R, Jennings G K, Bolotin K I 2012 *ACS Nano* **6** 1102
- [50] Zhou F, Li Z T, Shenoy G J, Li L, Liu H T 2013 *ACS Nano* **7** 6939
- [51] Hsieh Y P, Hofmann M, Chang K W, Jhu J G, Li Y Y, Chen K Y, Yang C C, Chang W S, Chen L C 2014 *ACS Nano* **8** 443
- [52] Zhao Z, Hou T, Wu N, Jiao S, Zhou K, Yin J, Suk J, Cui X, Zhang M, Li S, Qu Y, Xie W, Li X B, Zhao C, Fu Y, Hong R D, Guo S, Lin D, Cai W, Mai W, Luo Z, Tian Y, Lai Y, Liu Y, Colombo L, Hao Y 2021 *Nano Lett.* **21** 1161
- [53] Liu T, Zhao H C, Mao F X, Li J Y 2019 *Mater. Res. Express* **6** 125619
- [54] Jun Y S, Sy S, Ahn W, Zarrin H, Rasen L, Tjandra R, Amoli B M, Zhao B X, Chiu G, Yu A P 2015 *Carbon* **95** 653
- [55] Guerrero-Contreras J, Caballero-Briones F 2015 *Mater. Chem. Phys.* **153** 209
- [56] Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, Kim S J 2013 *Carbon* **53** 38
- [57] Sato J, Higurashi K, Fukuda K, Sugimoto W 2011 *Electrochemistry* **79** 337
- [58] Ramezanzadeh B, Bahlakeh G, Moghadam M H M, MirafTAB R 2018 *Chem. Eng. J.* **335** 737
- [59] Um J G, Jun Y S, Alhumade H, Krithivasan H, Lui G, Yu A P 2018 *RSC Adv.* **8** 17091
- [60] Liao Z J, Zhang T C, Qiao S, Zhang L Y H 2017 *Environ. Mater. Sci.* **94** 012072
- [61] Cai K W, Zuo S X, Luo S P, Yao C, Liu W J, Ma J F, Mao H H, Li Z Y 2016 *RSC Adv.* **6** 95965
- [62] Kumar C S, Sumitesh D 2017 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17** 2130
- [63] Gupta R K, Malviya M, Ansari K R, Lgaz H, Quraishi M A 2019 *Mater. Chem. Phys.* **236** 121727
- [64] Haruna K, Saleh T A, Obot I B, Umoren S A 2019 *Prog. Org. Coat.* **128** 157
- [65] Du P, Wang J, Zhao H, Liu G, Wang L 2019 *Dalton Trans.* **48** 13064
- [66] Zhang Z, Qi J, Zhao M, Shang N, Cheng Y, Qiao R, Zhang Z, Ding M, Li X, Liu K, Xu X, Liu K, Liu C, Wu M 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 108101
- [67] Wang Y, Qing F, Jia Y, Duan Y, Shen C, Hou Y, Niu Y, Shi H, Li X 2021 *Chem. Eng. J.* **405** 127014
- [68] Sun Y Y, Sun J L, Zheng B, Zeng Y, Hu Y, Li W G 2021 *Inorg. Chem. Ind.* (in Chinese) [孙垚垚, 宋家乐, 郑斌, 曾煜, 胡颖, 李炜光 2021 无机盐工业 <https://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1069.TQ.20210129.1525.006.html>]
- [69] Yang X B, Cui D W, Qu Y 2017 *Electron. Compon. Mater.* **36** 83

INVITED REVIEW

Applications of graphene in anti-corrosion of metal surface^{*}

Guo Xiao-Meng¹⁾²⁾ Qing Fang-Zhu^{1)†} Li Xue-Song^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

2) (*School of Chemistry and Environmental Engineering, University of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 23 February 2021; revised manuscript received 2 March 2021)

Abstract

As an emerging material, graphene has become a research hotspot in the field of anti-corrosion because of its excellent chemical inertia and permeability resistance. In this paper, combined with the latest research results, the applications of graphene film and graphene powders in the field of anti-corrosion are discussed more comprehensively. First, the anti-corrosion mechanisms of graphene (mainly including barrier effect, shielding effect, corrosion inhibition synergy, enhancement of coating adhesion, cathodic protection, and self-healing effect) and its corresponding coating preparation methods (graphene film prepared by chemical vapor deposition method and composite coatings prepared with graphene powders) are introduced. Then, the influences of different factors such as defects, conductivity, oxidation degree, flake size, and content of graphene on the anti-corrosion performance are discussed. Finally, various methods are comprehensively compared with each other, and future development is prospected. This paper not only reviews the existing work, but also has a certain reference value for preparing graphene materials with better corrosion resistance in the future.

Keywords: graphene, coating, metals, anti-corrosion

PACS: 81.05.ue, 81.65.Kn, 82.45.Yz

DOI: 10.7498/aps.70.20210349

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51802036, 51772043).

[†] Corresponding author. E-mail: qingfz@uestc.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: lx@uestc.edu.cn