



涂料工业  
*Paint & Coatings Industry*  
ISSN 0253-4312, CN 32-1154/TQ

## 《涂料工业》网络首发论文

题目：绝缘二维纳米材料的制备及其改性有机涂层防腐性能的研究进展  
作者：肖敏迪，肖欣哲，顾林  
网络首发日期：2024-04-08  
引用格式：肖敏迪，肖欣哲，顾林. 绝缘二维纳米材料的制备及其改性有机涂层防腐性能的研究进展[J/OL]. 涂料工业.  
<https://link.cnki.net/urlid/32.1154.TQ.20240408.0845.002>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 绝缘二维纳米材料的制备及其改性有机涂层防腐性能的研究进展

肖敏迪, 肖欣哲, 顾林\*

(中山大学化学工程与技术学院, 广东珠海519082)

**摘要:** 为有效延缓或防止金属腐蚀, 向有机涂层中添加具有阻隔效应且疏水的二维纳米材料是当今有效提高涂层防腐性能的策略之一。重点介绍了二维纳米材料(氮化硼和云母纳米片)的剥离方法, 二维纳米材料高疏水性、分散性的改性方法, 以及详细地讨论了二维纳米材料在有机涂层中的防腐性能。最后对氮化硼、云母等绝缘纳米片基防腐涂料的未来发展进行了展望, 并提出了工业应用中面临的挑战。

**关键词:** 二维纳米材料; 改性; 分散性; 防腐; 疏水

中图分类号: TQ635.2 文献标志码: A

doi: 10.12020/j.issn.0253-4312.2023-228

## Research Progress on Preparation of Two-dimensional Insulating Nanomaterials and Anticorrosive Properties of Modified Organic Coating

Xiao Mindi, Xiao Xinzhe, Gu Lin

(School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai, Guangdong 519082, China)

**Abstract:** In order to effectively delay or prevent metal corrosion, adding two-dimensional nanomaterials with barrier effect and hydrophobic to organic coatings is one of the strategies to effectively improve the anti-corrosion performance of coatings. In this paper, we focus on the exfoliating method of two-dimensional nanomaterials (boron nitride and mica nanosheets), the modification method with high hydrophobicity and dispersion of two-dimensional nanomaterials, and the corrosion resistance of two-dimensional nanomaterials in organic coatings is discussed in detail. Finally, the future development of boron nitride, mica and other insulating nanosheet-based anticorrosive coatings is prospected, and the challenges in industrial application are proposed.

**Key words:** two-dimensional nanomaterials; modified; dispersion; anticorrosion; hydrophobicity

涂层防护因其易于施工且防护性能好等优势, 成为众多防腐措施中最为广泛、有效且性价比高的

方式<sup>[1]</sup>。但是涂层在成膜过程中, 不可避免由于溶剂挥发, 使得有机涂层内部存在收缩和缺陷(如微孔、

[基金项目] 国家自然科学基金(52373065); 广东自然科学基金与应用基础研究基金(2021A1515012449)

\*通信作者: 顾林(1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋涂料化学。

针孔、缝隙等),这极大地削弱了对腐蚀介质的阻隔性能。因此,迫切需提高有机涂层的阻隔性能,以增强其防腐能力<sup>[2]</sup>。将具有“纳米屏障”效应的二维材料作为功能性纳米材料加入涂层中,是提高有机涂层防腐性能的最佳选择<sup>[3]</sup>,常用二维纳米材料种类如图1所示<sup>[4]</sup>。石墨烯作为一种典型的二维材料,具有优异的阻隔性能,可防止氧气、水等腐蚀介质进入金属基体表面<sup>[5]</sup>。然而,石墨烯的高导电性会导致“电偶腐蚀”,加速了涂层在长期服役过程中腐蚀的发生<sup>[6]</sup>。因此,有必要选择其他具有良好绝缘和阻隔性能的新型二维纳米材料来提高有机涂层的防腐性能。

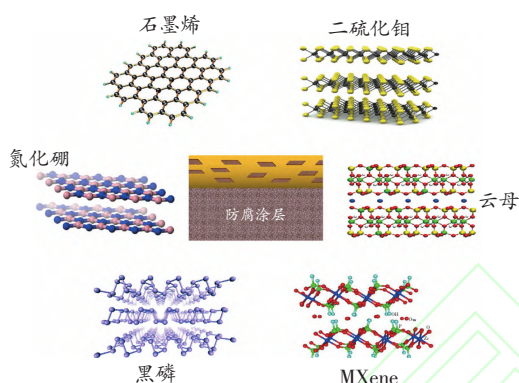


图1 二维纳米材料的常见种类

Fig. 1 Common types of two-dimensional nanomaterials

绝缘二维纳米材料是指在二维平面上具有绝缘性质的纳米材料。早期在防腐领域研究较多的绝缘二维纳米材料主要有层状双金属氢氧化物(LDHs)和蒙脱土,但到目前为止,仍没有关于LDHs稳定且高质量地大规模工业化合成的报道,且现有的LDHs合成和蒙脱石改性方法中都存在着环境污染等问题<sup>[8]</sup>。因此,研究人员将目标转移至其他绝缘二维纳米材料,例如,六方氮化硼(h-BN)和云母(Mica)。通过对其简单地剥离,即可获得对应的二维纳米材料,如氮化硼纳米片(BNNSs)和云母纳米片(MNs)。成功剥离后获得的BNNSs,具有出色的导热性和稳定性、抗渗性、机械性能、耐磨性和宽带隙,被广泛称为“白色石墨烯”,可用于介电基板、电子封装、大功率设备、防腐涂层、电化学储能和热管理<sup>[9]</sup>。Mica是一种天然的片状硅酸盐材料,不仅具有突出的物理稳定性、绝缘性和耐高温性,而且具有二维层状结构,可以在涂层中形成平行排列,使MNs也成为了石墨烯的潜在替代品<sup>[10]</sup>。此外,Mica还具有优异的紫外线屏蔽能力。

本文重点综述了制备二维纳米材料的剥离方法和国内外对于BNNSs和MNs这两种典型绝缘二维纳米片的改性方法,并对功能化二维纳米材料功能涂层的防腐性能进行了介绍和评述。最后对BNNSs、MNs基防腐涂层的未来发展进行了展望,并提出了工业应用面临的挑战。

## 1 BNNSs和MNs二维材料的制备

常用的二维纳米材料制备方法主要有机械剥离、化学剥离、湿化学法、化学气相沉积、脉冲激光沉积以及液相剥离法。

### 1.1 BNNSs的制备

在BNNSs的制备中,由于相邻BNNSs层之间的部分离子键,使其与石墨烯相比,很难从大块材料的剥离中获得BNNSs<sup>[11]</sup>。

机械剥离是指通过施加外力,将二维纳米材料从其原始的三维母体材料中分离出来的一种制备方法。Chen等<sup>[12]</sup>利用低成本、可生物再生的蔗糖晶体作为添加剂,通过简单的球磨,在短时间内生产出蔗糖接枝的BNNSs,产率高达87.3%。Ding等<sup>[13]</sup>以2-糠酸(FA)为改性剂,通过简单的球磨技术合成了少层BNNSs,制备的BNNSs平均厚度约为2 nm,产率高达98%,在水中的分散质量浓度为35 mg/mL。然而,固态球磨会导致纵横比较低且表面缺陷较多。相反,湿式球磨是一种通过削弱冲击能来实现高长径比BNNSs生产的方法。Zhao等<sup>[14]</sup>开发了一种可持续的机械化学剥离方法,通过加入聚丙交酯辅助球磨从块体h-BN合成BNNSs,产率达到74%,并且制备的BNNSs具有超高长径比和低缺陷度,在液体中表现出优异的分散性能。Wang等<sup>[15]</sup>在球磨法的基础上进行改进,除了球磨珠对材料剪切外,还加入了黏性高分子聚乙烯亚胺(PEI)作为辅助剥离,以增强对二维材料的横向剥离作用。该方法获得的二维材料产率及单层率高,材料缺陷少,普适性强。但其辅助剥离介质价格昂贵,并且需要高温或者酸洗才能去除,进一步提升了制备成本。总之,机械剥离(如球磨等)获得的晶体横向尺寸大,难以精确控制纳米片的尺寸和形状。

化学剥离是指采用化学氧化或离子插层的手段对层状物质进行剥离的制备方法。该过程涉及使用化学试剂(如酸、碱或氧化剂)来分解块状h-BN并产生BNNSs。田亮等<sup>[16]</sup>以NaCl-KCl为介质,以硼砂和三聚氰胺为原料,采用化学剥离法在900~1200 °C条

件下制备 BNNSs, 所得 BNNSs 的厚度为 10~40 nm。受海滨岩石自然剥落的启发, Zhao 等<sup>[17]</sup>引入了“化学风化”的概念来制造 BNNSs, 这是一种快速有效的生产优异水溶性 BNNSs 的方法。化学剥离法不仅能实现 BNNSs 的高效剥离, 还能增加层片结构边缘的羟基数量, 为后期修饰提供活性位点, 但产率较低, 远不能满足大规模生产的要求。

湿化学合成方法涉及在受控实验条件下使用特定前体在溶液中引发化学反应<sup>[18]</sup>。Nag 等<sup>[19]</sup>通过硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 与不同比例的尿素在 900 °C 下反应, 制备了具有不同层数的 BNNSs。制得的 BNNSs 有 1~4 层, 通过控制反应混合物中尿素的含量进而控制 BNNSs 的层数, 且随着混合物中尿素浓度的增加而减少。湿化学合成方法操作简单, 反应产率高, 尺寸和形貌更可控, 可大规模生产, 但质量参差不齐, 横向尺寸小, 难以生产单层纳米片<sup>[20]</sup>。

化学气相沉积 (CVD) 是指利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质、在衬底表面上进行化学反应生成薄膜的方法。Nadeem 等<sup>[21]</sup>在 1 200 °C 的化学气相沉积装置中利用硼粉和氨之间的化学反应在低碳钢基材上制备了厚度为 5~6 nm 的 BNNSs。Zeng 等<sup>[22]</sup>通过催化热解无机杂化前驱体, 在 1 200 °C  $\text{NH}_3$  气流条件下, 采用 Fe 催化 CVD 法, 在无任何基底的情况下直接合成了垂直排列的 BNNSs, 所得大多数

纳米片的厚度 < 10 nm。CVD 法可生产高质量、大面积、超薄 BNNSs, 但是需要高温、高真空和催化剂, 其工艺复杂, 成本较高。

脉冲激光沉积 (PLD) 是一种物理气相沉积 (PVD) 技术, 利用高强度脉冲激光束在高真空环境下撞击目标材料使其产生等离子体羽流, 沉积在基板上并形成一层与目标材料相同的材料层。Glavin 等<sup>[23]</sup>使用 PLD 在高取向热解石墨上实现了多层 BNNSs 的快速生长, 制得的 BNNSs 厚度为 1.5~2 nm。该方法可以生产高质量、可控的纳米片厚度和结构, 但是需要较高的真空度以及特殊基板, 其工艺复杂, 成本较高, 难以实现大面积生长。

液相剥离法是指在溶剂中利用超声或者其他能量来破坏二维材料层间作用力, 获得二维材料纳米片分散液, 具有能耗低、环境友好等优点。此外液相剥离还可以精确调节合成纳米片的浓度、横向尺寸和厚度, 获得的纳米片分散液体积从数百毫升到升, 不失为一种获得纳米片的优质策略<sup>[24]</sup>。其中, 超声辅助液相剥离是利用超声波处理过程中的溶剂渗透和层间膨胀效应, 使得二维材料更容易剥离。以 h-BN 为例, 表 1 展示了现有文献报道, 通过液相剥离获得 BNNSs 的具体方法及产率与最大分散浓度。但是该方法产量相对较低, 横向尺寸较小, 同时剥离过程中涉及使用有害聚合物和表面活性剂。

表 1 氮化硼纳米片的液体剥离性能

Table 1 Liquid-phase exfoliation properties of boron nitride nanosheets

| 原材料                                    | 溶剂                 | 制备条件                | 产率/<br>% | 质量浓度/<br>( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | 参考文献 |
|--|--------------------|---------------------|----------|---|------|
| h-BN <sup>a</sup>                      | <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 | 25 °C, 超声处理 8 h     | 80.1     | 5   | [25] |
| h-BN, LiCl                             | 异丙醇                | 180 °C, 搅拌 12 h     | 55       | 4.13  | [26] |
| h-BN, $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ , NaOH | 水                  | 25 °C, 搅拌 60 h      | 78.5     | 8.35  | [27] |
| h-BN <sup>b</sup>                      | 异丙醇/水 (体积比 1:4)    | 40 °C, 超声处理 2 h     | 37       | 未提及   | [28] |
| h-BN <sup>c</sup>                      | 水                  | 25 °C, 超重力技术处理 15 h | 8.55     | 20  | [29] |
| h-BN                                   | 氯磺酸                | 25 °C, 搅拌 72 h      | 23       | 未提及   | [30] |
| h-BN                                   | 离子液体               | 25 °C, 超声处理 8 h     | 50       | 1.9   | [31] |
| h-BN                                   | 异丙醇/氨水 (体积比 2:3)   | 25 °C, 超声处理 35 h    | 约 20     | 4   | [32] |
| h-BN <sup>d</sup>                      | 水                  | 25 °C, 超声处理 2 h     | 约 33     | 未提及   | [33] |

注: a—高温煅烧和等离子预处理; b—NaOH 辅助高压釜和球磨预处理; c— $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  辅助球磨, 然后在 900 °C 下加热预处理; d—800 °C 热处理和液氮快速淬火。

## 1.2 MNs 的制备

基于液相剥离法制备高质量的 MNs 的研究主要集中在阳离子插层剂辅助剥离和有机溶剂的开发上。Pan 等<sup>[34]</sup>将十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 在去

离子水中经过预处理后, 在 80 °C 下插层到磨碎 Mica 的夹层中, 插层后的磨碎 Mica 在乙醇中通过超声处理进一步剥离, 实现了 Mica 大规模剥离成高质量的 MNs。Han 等<sup>[35]</sup>用机械方法将天然辉绿岩粉碎成辉绿



岩粉末,然后将其加入到聚乳酸(PLA)溶液中,利用PLA辅助剥离分散方法,依次用高速剪切和超声波处理实现大规模生产MNs,所制得MNs直径为1~5  $\mu\text{m}$ ,厚度约为7 nm。Ding等<sup>[36]</sup>利用海水中的阳离子( $\text{K}^+$ 和 $\text{Li}^+$ ),辅以高压釜中的高压(约2 MPa)和高温的共同作用,实现了天然磨碎Mica的插层,阳离子的插入削弱了主体层之间的静电作用,扩大层间距离,通过海水液相剥离工艺制备的高质量的MNs厚度为4~5 nm,直径为100~300 nm。

此外,还有研究者通过化学剥离的方法制备MNs。Tran等<sup>[37]</sup>报道了Mica的化学剥离法,首先将KOH溶解出的 $\text{K}^+$ 插入到Mica的层间空间,随后在250  $^{\circ}\text{C}$ 下高压处理72 h,最后在60 Hz、1 000 W下微波反应5~8 min得到单层和少层MNs。然而,该方法需要较长的反应时间和较高的能量消耗。因此,Weerasinghe等<sup>[38]</sup>引入一种组合微波辅助溶剂热法,以KOH作为插层剂, $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)作为极性溶剂。经过微波处理的Mica在超声作用下进一步膨胀和分离,所制得的膨胀MNs横向尺寸更均匀,宽度在100~300 nm,厚度在1~10 nm。张春琪等<sup>[39]</sup>以绢云母微粉为原料,通过冻融循环结合超声工艺剥离出MNs,其剥离产率可达到20%,厚度为1.5 nm。Ding等<sup>[40]</sup>通过高效的水热剥离方法,从天然研磨Mica中合成了超薄MNs(1~5层),所获得的MNs产率达到75%。在Mica的剥离中,通过控制超声时间、溶剂类型和Mica粒径等因素,使得纳米片分散浓度最高可达0.947 mg/mL,最薄厚度为1.1~1.7 nm,与理论厚度相近,说明了该方法在制备少层MNs的能力<sup>[9]</sup>。

## 2 二维纳米材料的改性

### 2.1 BNNSs的改性

BNNSs因其出色的阻隔性能、机械刚度和热稳定性而成为聚合物涂料中广受欢迎的功能性填料。但是由于 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,BNNSs在有机涂层中容易发生聚集堆叠,这将导致涂层中更严重的孔隙和缺陷,从而加速腐蚀介质的渗透<sup>[41]</sup>。因此,需要对BNNSs进行表面改性以提高其与聚合物基质的相容性和分散性<sup>[42]</sup>。改善BNNSs在涂料基质中分散性的主要方法包括物理分散、化学改性和纳米颗粒表面修饰3种。物理分散方法,如超声波分散、剪切乳化、球磨、高速磁力搅拌等工艺在一定程度上是有利于分散性,但其效果有限,维持时间较短。通常需要将这些物理

分散方法与其他2种方法相结合使用,以达到更好的效果。因此,本节将重点介绍纳米颗粒表面修饰和化学改性(共价改性和非共价改性)这2种有效的分散技术。

用纳米粒子功能化BNNSs,可以增强纳米片分散性并保持其结构完整性,减少纳米片的表面缺陷。目前,用来修饰BNNSs表面的纳米粒子有氧化铈( $\text{CeO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化锌和氧化铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。Zhang等<sup>[43]</sup>经贻贝启发,利用聚多巴胺(PDA)中邻苯二酚基团与 $\text{Fe}^{3+}$ 之间的强配位作用,制备分散性良好的h-BN@PDA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料,促进了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子在h-BN上的沉积。Wan等<sup>[44]</sup>通过在h-BN上涂覆PDA并沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子,合成了分散性良好的PDA-BNNSs@f- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米杂化物。Wan等<sup>[45]</sup>使用氨基功能化碳点对h-BN进行改性和剥离,制备了纳米复合材料,提高了BNNSs在有机基质中的相容性和分散性。

共价改性主要是引入了与晶格结构相容且不会造成破坏的官能团。Sainsbury等<sup>[46]</sup>利用过氧二叔丁基和氧自由基在BNNSs表面引入烷氧基,然后通过 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理将结合的叔丁基水解为羟基。Yu等<sup>[47]</sup>使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)对BNNSs进行改性,并将其加入到环氧防腐涂层中。为了实现更高的APTES接枝率,Wu等<sup>[48]</sup>用NaOH将BNNSs羟基化后,再用APTES化学修饰。根据Lewis酸碱理论,含有丰富胺基的Lewis碱倾向于与缺电子性较强的h-BN复合,这为h-BN的表面共价改性提供了新的策略。Cai等<sup>[49]</sup>合成了磷酸化聚乙烯亚胺(P-PEI),利用Lewis酸碱相互作用,P-PEI(Lewis碱)与BNNSs的硼原子(Lewis酸)成键,实现了对BNNSs的剥离和功能化,提高了其在溶液中的分散性和稳定性。此外,由于h-BN结构中B—N键的部分电离,B和N原子分别带有部分正电荷和负电荷。该特点使B原子位点能够发生亲核反应,N原子位点能与亲电子基团发生反应。因此,各种官能团,如羟基、氨基、醚、胺、烷基、卤素及杂原子等通过化学共价改性方法可被成功引入BNNSs骨架中<sup>[50]</sup>。

非共价改性涉及含有平面或芳香族结构的功能分子通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用使BNNSs功能化。Chen等<sup>[51]</sup>利用苯胺三聚体(AT)作为BNNSs的分散剂,通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用使BNNSs能够分散在环氧树脂(EP)基体中,制备不同BNNSs含量复合涂层。Petrelli等<sup>[52]</sup>将含有苯基羧酸分子的噻吩聚合物与BNNSs非共价结

合,通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用剥离BNNSs,防止纳米片重新聚集。Lu等<sup>[53]</sup>通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用将多层BNNSs与聚吡咯非共价官能化,进而在基质中获得良好的相容性和分散性。

## 2.2 MNs的改性

从天然黏土矿物剥离的二维MNs具有优异的机械性能,较多的表面羟基官能团,良好的亲水性,低成本和无毒,可采用和BNNSs功能化类似的方法对MNs进行改性。

与BNNSs功能化改性不同的是,由于新剥离出来的MNs带负电,因此还可以通过静电相互作用实现功能化改性,如PEI可通过静电相互作用改性MNs。但单独采用PEI改性MNs的改性材料(PEI-MNs)时,由于纳米片之间相互作用力较弱,难以形成稳定并具有选择性的功能层。因此,Shi等<sup>[54]</sup>将纤维素纳米纤维(CNFs)与二维PEI-MNs相结合,利用CNFs表面羧基和羟基的静电作用和氢键为PEI-MNs提供结合位点,改善了MNs在水体系中的分散性并使其具备良好的稳定性。

## 3 BNNSs、MNs改性有机涂层的防腐性能

### 3.1 BNNSs改性有机防腐涂层

传统的水性涂料含有亲水基团和表面活性剂,难以有效抑制氧气、水分等腐蚀性介质的渗透。在水性涂料中加入BNNSs作为纳米填料,所得到的BNNSs涂层可以提高开路电位,减少铜箔等金属氧化,大大提高复合涂层的阻隔性能和防腐性<sup>[55]</sup>。但为避免纳米片在涂层中聚集,对其改性显得尤为必要。

Sun等<sup>[56]</sup>通过等离子体处理实现了BNNSs的羟基功能化,并进一步共价接枝APTES,得到BNNSs@APTES,该材料与水性环氧树脂(WEP)具有良好的相容性。与WEP涂层相比,添加0.8%BNNSs@APTES显著提高了涂层电阻和电荷转移电阻。Wu等<sup>[57]</sup>使用阳离子Gemini表面活性剂(GS-16)对h-BN进行剥离和功能化制备GS-16功能化的BNNSs(G-BNNSs)。将G-BNNSs加入到水性聚氨酯(WPU)涂料中,可以有效提高复合涂层的耐水性、阻隔性和防腐性。

### 3.2 MNs改性有机防腐涂层

Mica具有出色的电绝缘性、化学惰性、生物相容性和热稳定性,Mica剥离后,单层或少层MNs也具有

优异的阻隔性能,因此Mica在防腐涂层方面也具有突出的优点。与h-BN和GO等二维材料相比,天然Mica更容易获得,价格也更便宜。

相较于BNNSs应用于各种防腐涂料(如EP、WPU和聚乙烯醇等),MNs目前主要应用于EP中。Ding等<sup>[36]</sup>将MNs加入到EP基体中,与纯EP相比,添加0.4%MNs后,涂层腐蚀速率降低了6 500倍,电阻提高了4个数量级。Xiao等<sup>[58]</sup>以贻贝为灵感,通过天然漆酚(Ur)的邻苯二酚基团与MNs表面的相互作用,成功制备了功能云母纳米片(MNs@Ur),MNs@Ur在溶剂和EP中均表现出良好的分散性。电化学阻抗谱测试表明,当MNs@Ur添加量为0.5%时,涂层具有优异的长期防腐性。

## 4 结 语

为了改善纳米片在溶剂及有机涂层中的分散性和相容性,需选用多种化学物质对二维纳米材料进行改性。改性后的二维纳米材料在涂层中的良好分散可以延长腐蚀介质的渗透路径,从而延缓腐蚀的发生。

二维纳米材料增强有机防腐涂层仍存在一些不可忽视问题:

(1)合成高产率、超薄(单层或两层)二维纳米片仍然很困难,并且难以实现大批量的工业化生产。同时,为了保证良好的分散状态,要消耗大量的有机溶剂。剥离、功能化、制造成本和性能之间的平衡未来仍需要探索。

(2)目前对于二维纳米片与涂料体系中其他颜料、添加剂的相容性还研究较少。并且涂层服役过程中二维纳米材料的分散性难以实时观测,对涂层的失效无法提前预警。

(3)二维纳米材料的有序排列比随机排列更有利于渗透路径的延长。调控二维纳米材料在有机涂层中的有序性将是之后研究的重要方向。

(4)目前的研究主要集中在实验室环境下二维纳米片防腐涂层的短期防腐性能,还需要进行全面的工业应用评价和标准制定,以实现二维纳米片防腐涂料的产业化。

## 参考文献

- [1] 杜雪燕,尹媛媛,刘春梅,等. MXene@PAN复合材料的制备及其在环氧涂层中的应用[J]. 涂料工业,2023,53(5):

- 16-22.
- [2] SUN J, XIAO X, MENG G, et al. Mussel-inspired hydrophobic modification of boron nitride nanosheets to enhance the dispersion and anticorrosive performance in polymeric coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 170:106986.
- [3] 王睿, 易红玲, 郑柏存. 芳香族聚氧乙烯醚改性石墨烯对水性环氧涂层防腐性的影响[J]. *涂料工业*, 2023, 53(2): 43-50.
- [4] ZHANG Y, SUN J, XIAO X, et al. Graphene-like two-dimensional nanosheets-based anticorrosive coatings: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 129:139-162.
- [5] 田泳, 关振威, 李静. 石墨烯掺杂环氧复合涂层的制备及防腐性能的研究[J]. *科技导报*, 2022, 40(5): 34-43.
- [6] 韩宇莹, 刘梓良, 王文学, 等. 石墨烯在有机防腐涂层领域的应用研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(1): 196-207, 286.
- [7] 郭洪山, 杨康博, 姜浩然, 等. 层状双氢氧化物在防腐领域应用的研究进展[J]. *石油化工高等学校学报*, 2023, 36(3): 44-51.
- [8] 姚红蕊, 尹旭, 王娜, 等. 二维纳米材料在金属防腐领域的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(10): 31-39.
- [9] YE Z, ZHANG Y, XIAO X, et al. Facile preparation of hydroxyl-functionalized mica nanosheets assisted by plasma treatment[J]. *Nano Express*, 2023, 4(3): 035004.
- [10] 邢正, 罗静, 刘仁. 光固化涂料体系云母分散性的表征及分散性能研究[J]. *涂料工业*, 2023, 53(6): 1-8, 21.
- [11] LEE D, LEE B, PARK K H, et al. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2):1238-1244.
- [12] CHEN S, XU R, LIU J, et al. Simultaneous production and functionalization of boron nitride nanosheets by sugar-assisted mechanochemical exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10):1804810.
- [13] DING J H, ZHAO H R, YU H B. High-yield synthesis of extremely high concentrated and few-layered boron nitride nanosheet dispersions[J]. *2D Materials*, 2018, 5(4):045015.
- [14] ZHAO H, DING J, ZHAO C, et al. Sustainable mass production of ultrahigh-aspect-ratio hexagonal boron nitride nanosheets for high-performance composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(12): 4633-4642.
- [15] WANG Z, YAN X, HOU Q, et al. Scalable high yield exfoliation for monolayer nanosheets[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1):236.
- [16] 田亮, 梁峰, 李俊怡, 等. 熔盐氮化法制备六方氮化硼纳米片[J]. *机械工程材料*, 2018, 42(4):44-47.
- [17] ZHAO G, ZHANG F, WU Y, et al. One-step exfoliation and hydroxylation of boron nitride nanosheets with enhanced optical limiting performance[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(1):141-146.
- [18] ZHUANG Z, PENG Q, LI Y. Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11):5492-5513.
- [19] NAG A, RAIDONGIA K, HEMBRAM K P S S, et al. Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3):1539-1544.
- [20] YANG F, SONG P, RUAN M, et al. Recent progress in two-dimensional nanomaterials: synthesis, engineering, and applications[J]. *FlatChem*, 2019, 18:100133.
- [21] NADEEM A, MAQSOOD M F, RAZA M A, et al. Binder free boron nitride-based coatings deposited on mild steel by chemical vapour deposition: anti-corrosion performance analysis[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, 602:412600.
- [22] ZENG X, CHEN H, WU J, et al. Growth of vertically aligned BN nanosheets via Fe-catalyzed thermal chemical vapor deposition[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3489-3494.
- [23] GLAVIN N R, JESPERSEN M L, CHECK M H, et al. Synthesis of few-layer, large area hexagonal-boron nitride by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 572: 245-250.
- [24] GU X, ZHAO Y, SUN K, et al. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 58:104630.
- [25] SUN J, XIAO X, ZHANG Y, et al. Universal method to synergistically exfoliate and functionalize boron nitride nanosheets with a large yield and high concentration[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(23): 8091-8100.
- [26] WANG N, YANG G, WANG H, et al. A universal method for large-yield and high-concentration exfoliation of two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Materials Today*, 2019, 27:33-42.
- [27] ZHAO H R, DING J H, SHAO Z Z, et al. High-quality boron nitride nanosheets and their bioinspired thermally conductive papers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40):37247-37255.
- [28] QUEIROZ S M, MEDEIROS F S, DE VASCONCELOS C K B, et al. H-BN nanosheets obtained by mechanochemical processes and its application in lamellar hybrid with graphene oxide[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(3):035714.



- [29] SHAN Q, SHI X, WANG X, et al. Preparation of functionalized boron nitride nanosheets by high-gravity liquid phase exfoliation technology[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 169: 108602.
- [30] JASUJA K, AYINDE K, WILSON C L, et al. Introduction of protonated sites on exfoliated, large-area sheets of hexagonal boron nitride[J]. ACS Nano, 2018, 12 (10): 9931-9939.
- [31] MORISHITA T, OKAMOTO H, KATAGIRI Y, et al. A high-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation[J]. Chemical Communications, 2015, 51(60): 12068-12071.
- [32] CAO L, EMAMI S, LAFDI K. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase[J]. Materials Express, 2014, 4(2): 165-171.
- [33] DING J, ZHAO H, WANG Q, et al. Ultrahigh performance heat spreader based on gas-liquid exfoliation boron nitride nanosheets[J]. Nanotechnology, 2017, 28(47): 475602.
- [34] PAN X F, GAO H L, LU Y, et al. Transforming ground mica into high-performance biomimetic polymeric mica film[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2974.
- [35] HAN Z M, LI D H, YANG H B, et al. Nacre-inspired nanocomposite films with enhanced mechanical and barrier properties by self-assembly of poly (lactic acid) coated mica nanosheets[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(32): 2202221.
- [36] DING X Y, WANG Y, WANG J, et al. A green approach to mica nanosheet production: liquid-phase exfoliation in natural seawater[J]. Materials Letters, 2023, 348: 134670.
- [37] TRAN V K, HAN G N, DONG S K, et al. Synthesis and characterization of single- and few-layer mica nanosheets by the microwave-assisted solvothermal approach[J]. Nanotechnology, 2013, 24(14): 145602.
- [38] WEERASINGHE P V T, WU S N, LEE W P C, et al. Efficient synthesis of 2D mica nanosheets by solvothermal and microwave-assisted techniques for CO<sub>2</sub> capture applications[J]. Materials, 2023, 16(7): 2921.
- [39] 张春琪, 吴斌, 宋江伟, 等. 介电导热云母/氮化硼纳米杂化聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(2): 37-42.
- [40] DING J, ZHAO H, YU H. Superior to graphene: super-anticorrosive natural mica nanosheets[J]. Nanoscale, 2020, 12(30): 16253-16261.
- [41] JIA F, SONG S. Exfoliation and characterization of layered silicate minerals: a review[J]. Surface Review and Letters, 2014, 21(2): 1430001.
- [42] JIANG H, CAI Q, MATETI S, et al. Boron nitride nanosheet dispersion at high concentrations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(37): 44751-44759.
- [43] ZHANG C, HE Y, LI F, et al. H-BN decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles through mussel-inspired chemistry of dopamine for reinforcing anticorrosion performance of epoxy coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 743-751.
- [44] WAN P, ZHAO N, QI F, et al. Synthesis of PDA-BN@f-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid for nanocomposite epoxy coating with superior corrosion protective properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 146: 105713.
- [45] WAN S, CHEN H, CAI G, et al. Functionalization of h-BN by the exfoliation and modification of carbon dots for enhancing corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 165: 106757.
- [46] SAINSBURY T, SATTI A, MAY P, et al. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(45): 18758-18771.
- [47] YU J, ZHAO W, LIU G, et al. Anti-corrosion mechanism of 2D nanosheet materials in waterborne epoxy coatings[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2018, 6(3): 034019.
- [48] WU Y, YU J, ZHAO W, et al. Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 8-18.
- [49] CAI W, HONG N, FENG X, et al. A facile strategy to simultaneously exfoliate and functionalize boron nitride nanosheets via Lewis acid-base interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 309-321.
- [50] VERMA C, DUBEY S, BARSOUM I, et al. Hexagonal boron nitride as a cutting-edge 2D material for additive application in anticorrosive coatings: recent progress, challenges and opportunities[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106367.
- [51] CHEN J, CHEN B, LI J, et al. Enhancement of mechanical and wear resistance performance in hexagonal boron nitride-reinforced epoxy nanocomposites[J]. Polymer International, 2017, 66(5): 659-664.
- [52] PETRELLI C, GOOS A, RUHLANDT-SENKE K, et al. Functionalization of boron nitride nanosheets (BNNSs) by organic polymers: formation of substituted polythiophene-BNNS structures[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(10): 4952-4962.
- [53] LU F, LIU C, CHEN Z, et al. Polypyrrole-functionalized boron nitride nanosheets for high-performance anti-corrosion composite coating[J]. Surface and Coatings



- Technology, 2021, 420: 127273.
- [54] SHI Q, ZHANG N, WANG D, et al. Polyethylenimine-mica nanosheets/cellulose nanofibers stacked loose nanofiltration membrane for effective dye/salt separation[J]. Desalination, 2023, 551: 116410.
- [55] MAHVASH F, EISSA S, BORDJIBA T, et al. Corrosion resistance of monolayer hexagonal boron nitride on copper[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 42139.
- [56] SUN J, TANG Z, MENG G, et al. Silane functionalized plasma-treated boron nitride nanosheets for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 167: 106831.
- [57] WU J, WANG H, LI R, et al. Anticorrosive waterborne polyurethane coating with Gemini surfactant-assisted exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(27): e54008.
- [58] XIAO X, YE Z, MENG G, et al. Mussel-inspired preparation of superhydrophobic mica nanosheets for long-term anticorrosion and self-healing performance of epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 178: 107456.

收稿日期 2024-03-27(修改稿)