

## A Review on the Use of MXene and Graphene in Epoxy Coatings and Their Protective Applications

Milad Edraki<sup>\*\*1,2</sup>, Mojgan Mahdiani<sup>3</sup>, Milad Sheydaei<sup>\*4</sup>

1- Department of Chemical and Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 19585-466, Tehran, Iran.

2- Department of Industrial Chemistry, Faculty of Chamran, Guilan Branch, Technical and Vocational University (TVU), P.O. Box: 419315-6384, Guilan, Iran.

3- Department of Polymer Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 1455-6619, Tehran, Iran.

4- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Garmsar, P.O. Box: 358811-5589, Garmsar, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 31- 08- 2024

Accepted: 09- 11-2024

Available online: --2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2024.167376.1206

### Keywords:

Epoxy

Anticorrosion coating

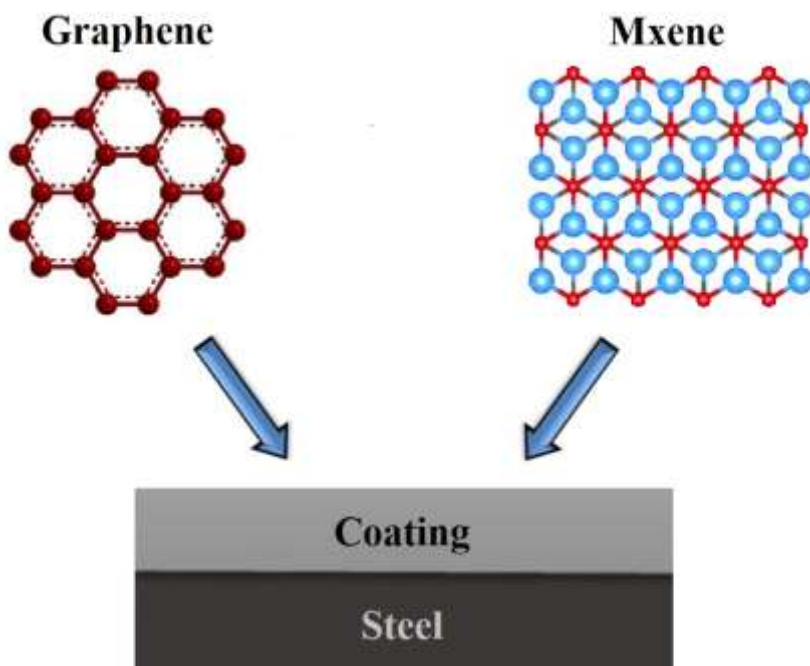
Two-dimensional nanoparticles

Grapheme

Mxene

### ABSTRACT

*Corrosion of metals is a serious concern that can cause economic damage. In the past decades, various methods have been used to prevent corrosion, among which polymer coatings are particularly preferred. Among the coatings, epoxy is highly regarded; in fact, it is in the group of thermoset resins and is cured with different types of materials. They are widely used due to their excellent mechanical properties, strong adhesion to many substrates, dimensional stability, and thermal and chemical resistance. Nanofillers can be used to improve the properties of epoxy coatings. Meanwhile, graphene and MXene have received much attention due to their unique properties. In this review, the synthesis of graphene and MXene is investigated, and the use of these two nanoparticles in epoxy coatings is also investigated.*



Corresponding author: \* [md.sheydaei@fmgarmsar.ac.ir](mailto:md.sheydaei@fmgarmsar.ac.ir)

\*\* [st\\_m\\_edraki@azad.ac.ir](mailto:st_m_edraki@azad.ac.ir)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

## مروری بر استفاده از مکسین و گرافن در پوشش‌های اپوکسی و کاربردهای حفاظتی آنها

میلاذ ادراکی<sup>۱\*</sup>، مزگان مهدیانی<sup>۲</sup>، میلاذ شیدایی<sup>۴</sup>

۱- دکتر، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۶۶ - ۱۹۵۸۵.

۲- دکتر، گروه آموزش صنایع شیمیایی، دانشکده فنی و حرفه‌ای شهید چمران، رشت، ایران، صندوق پستی: ۶۳۸۴-۴۱۹۳۱۵.

۳- دکتر، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۶۱۹ - ۱۴۵۵.

۴- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گرمسار، گرمسار، ایران، صندوق پستی: ۵۵۸۹ - ۳۵۸۸۱۱.

### چکیده

خوردگی فلزات یک نگرانی جدی است که می‌تواند باعث آسیب اقتصادی شود. از دهه‌های گذشته استفاده از روش‌های مختلف برای جلوگیری از خوردگی استفاده می‌شود که در میان آنها استفاده از پوشش‌های پلیمری از ارجحیت خاصی برخوردار است. در میان پوشش‌ها، اپوکسی‌ها بسیار مورد توجه هستند، در حقیقت آنها در گروه رزین‌های گرماسخت قرار دارند و با انواع مختلفی از مواد پخت می‌شوند. آنها به دلیل خواص مکانیکی عالی، چسبندگی قوی برای بسیاری از بسترها، پایداری ابعادی و مقاومت حرارتی و شیمیایی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای بهبود خواص پوشش‌های اپوکسی می‌توان از نانوپرکننده‌ها استفاده کرد. در این میان گرافن و مکسین به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این بررسی، به سنتز گرافن و مکسین پرداخته می‌شود و همچنین استفاده از این دو نانوذره در پوشش‌های اپوکسی مورد بررسی قرار گرفته است.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/

شاپا چاپی: ۲۲۷۸-۲۲۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jscw.2024.167376.1206

### واژه‌های کلیدی:

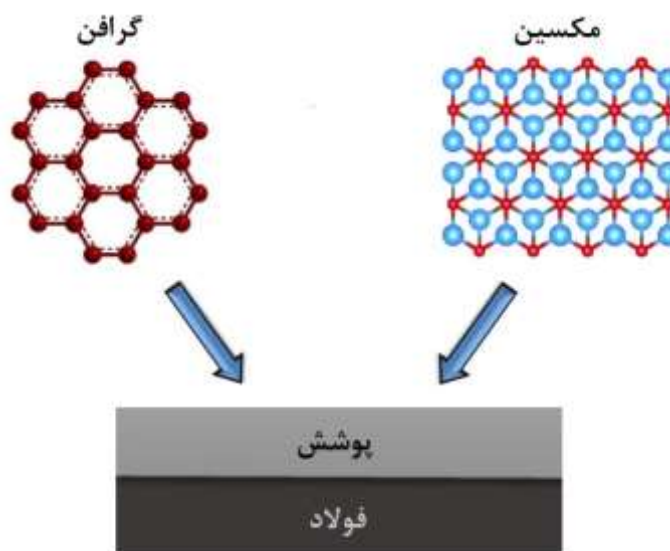
اپوکسی

پوشش ضد خوردگی

نانوذرات دوبعدی

گرافن

مکسین



۱- مقدمه

فلزات در صنایع مختلفی از جمله پالایشگاه‌ها، صنایع الکترونیک، خودرو و غیره کاربردهای گسترده‌ای دارند. فلزات تحت پیش‌عملیات‌های مختلفی مانند اسیدشویی، رسوب‌زدایی اسیدی و اسیدشویی چاه نفت قرار می‌گیرند که منجر به خوردگی می‌شوند (۱). در حقیقت می‌توان گفت خوردگی، تخریب فلز در معرض محیط‌های خوردنده است. آسیب‌دیدن لایه محافظ فیزیکی فلز منجر به وقوع چندین واکنش شیمیایی می‌شود که به نوبه خود باعث تغییر در خواص فیزیکی فلز و منجر به خوردگی می‌شود. انواع مختلفی از خوردگی در فلزات رخ می‌دهد که عبارتند از: خوردگی یکنواخت، خوردگی شیاری، خوردگی بین‌دانه‌ای، خوردگی گالوانیکی، خوردگی تنشی و غیره (۲). گزارش شده است که هزینه تخمینی خوردگی معادل ۴٫۲ درصد از تولید ناخالص داخلی ایالات متحده است (۳). از آنجایی که خوردگی باعث ضرر اقتصادی زیادی می‌شود، جلوگیری از آن بسیار مهم است برای محافظت در برابر خوردگی، دانشمندان روش‌های مختلفی مانند حفاظت کاتدی (۴)، حفاظت آندی (۵)، محافظت فیزیکی با استفاده از پوشش‌ها و استفاده از بازدارنده‌های خوردگی را به کار برده‌اند (۶-۱۱). در میان این روش‌ها، پوشش‌های محافظ یک روش بسیار قابل اعتماد و مقرون به صرفه برای کاهش خوردگی می‌باشد. این پوشش‌ها همچنین با استفاده از بازدارنده‌های مختلف برای ایجاد سازوکار خودترمیم‌شوندگی اصلاح می‌شوند. چنین پوشش‌هایی به عنوان پوشش‌های هوشمند شناخته شده‌اند. پوشش‌های محافظ، لایه‌ای را ایجاد می‌کنند که از نفوذ یون‌های خوردنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند (۱۲). در میان انواع پوشش‌ها، پوشش‌های آلی بسیار مورد توجه هستند و به دو صورت از خوردگی محافظت می‌کنند: (۱) به عنوان یک سد فیزیکی برای زیرلایه فلزی عمل می‌کنند؛ (۲) به عنوان محفظه‌ای برای سایر ترکیبات مانند بازدارنده‌های خوردگی در نظر گرفته می‌شوند. پوشش‌های آلی بر اساس ترکیب رزین موجود در آنها طبقه‌بندی می‌شوند. رزین‌های رایجی که در بازار وجود دارند، شامل اپوکسی، اکریلیک، وینیل، آلکید، سیلیکون و یورتان هستند (۱۳-۱۵). از خانواده گرماسخت‌ها، رزین‌های اپوکسی به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی عالی و انقباض کم در حین خشک‌شدن، تنش‌های پسماند کم و مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، اجزای مناسبی برای کاربردهای مهندسی پیشرفته هستند (۱۶). آنها همچنین به عنوان زمینه برای بسیاری از پلیمرهای تقویت‌شده با الیاف استفاده می‌شوند. رزین‌های اپوکسی معمولاً از دو جز تشکیل شده‌اند: یک پیش‌پلیمر با وزن مولکولی پایین با دو یا چند

گروه اپوکسیدی و یک سخت‌کننده<sup>۱</sup> یا پیونده<sup>۲</sup> که می‌تواند یک ترکیب آمین یا انیدرید یا یک کاتالیزور باشد. رزین‌های اپوکسی طیف وسیعی از ترکیبات را ارائه می‌دهند که آنها را برای تعداد زیادی از کاربردها از جمله چسب، پوشش و مواد کامپوزیتی مناسب می‌سازد (۱۷). رزین‌های اپوکسی مانند اکثر پلیمرها، رسانای الکتریسیته نیستند و هدایت حرارتی آنها نیز ضعیف است و البته گچی شدن<sup>۳</sup> از دیگر نقاط ضعف آنها است. خواص مکانیکی خوب آنها ناشی از ایجاد شبکه‌ای با اتصالات عرضی زیاد است، اما به همین دلیل رزین‌های اپوکسی نسبت به سایر پلیمرها، موادی ترد با استحکام شکست متوسط هستند. تلاش‌های زیادی برای غلبه بر این معایب صورت گرفته است مانند مخلوط کردن اپوکسی‌ها با ترموپلاستیک‌ها یا الاستومرها (۱۸، ۱۹). در حال حاضر، افزودن نانوذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آنها که جنبه‌های بین سطحی را بهبود می‌بخشد و در نتیجه به بارگذاری کمی نیاز دارد، پتانسیل بالایی را در کاربردهای مختلف نشان داده است. نانومواد دو بعدی مانند گرافن و مکسین به دلیل خواص برجسته ناشی از نسبت ابعاد بالا<sup>۴</sup> و سطح ویژه خاص آنها اکنون بسیار محبوب هستند. گرافن که یک لایه دو بعدی از اتم‌های کربن sp<sup>2</sup> است، احتمالاً پرکاربردترین ماده دو بعدی است. همچنین مکسین‌ها نیز از خانواده کاربردی یا نیترات‌های فلزات انتقالی می‌باشند که به دلیل داشتن خواص زیست‌سازگاری، مقاومت شیمیایی بالا، هدایت گرمایی و الکتریکی توجه زیادی را در صنایع مختلف از جمله تصفیه آب و پساب و پوشش‌های سطح به خود اختصاص داده‌اند (۲۰، ۲۱). در این مقاله، مروری بر پیشرفت‌های اخیر در توسعه نانوکامپوزیت‌های مکسین و گرافن / اپوکسی و نقش نانو پرکننده‌ها در بهبود خواص ارائه می‌شود. به طور خاص، کاربرد آنها در پوشش‌های محافظ (ضد خوردگی، سایش و فرسایش) نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۲- تهیه کامپوزیت‌های مکسین / اپوکسی

۲-۱- سنتز مکسین

ساختارهای دوبعدی را می‌توان با جدا کردن لایه‌های انباشته مختلف (تشکیل‌دهنده) یک ترکیب، با استفاده از روش‌های بالا به پایین<sup>۵</sup> و از پایین به بالا<sup>۶</sup> دست آورد (۲۲). اساس روش بالا به پایین بر اختلاف استحکام پیوند در داخل لایه‌ها و بین لایه‌های مجاور استوار است. اگر پیوندهای بین‌لایه‌ها ضعیف باشد که معمولاً چنین است، می‌توان با شکستن نیروهای بین‌لایه‌ای، لایه‌های دوبعدی به دست آورد. مثال‌های متعددی این مفهوم را نشان می‌دهند. گرافن از گرافیت، و ورق‌های نیترات بور هگزآگونال (۲۳) یا ورق‌های دی‌سولفید مولیبدن (۲۴) نیز به همین ترتیب به دست می‌آیند. با استفاده از همین روش، ورق‌های

<sup>5</sup> High aspect ratio

<sup>6</sup> Top-down

<sup>7</sup> Bottom-up

<sup>1</sup> Thermoset

<sup>2</sup> Hardener

<sup>3</sup> Binder

<sup>4</sup> Chalking

پس از شستشو برای حذف لایه A حکاکی شده و اسیدهای به کار رفته، لازم است اطمینان حاصل شود که ورق‌های  $M_{n+1}AX_n$  به میزان لازم از لایه‌های چندگانه حاصل که  $Li^+$  معمولاً وارد آن شده و فاصله بین لایه‌ای را افزایش می‌دهد، جدا شده‌اند. برای لایه‌برداری کامل، روش‌های مختلفی وجود دارد. روش فراصوت مستقیم و یا هم‌زدن برای مدت طولانی گزینه‌های مناسبی هستند. اعمال فراصوت به جداسازی نانولایه‌ها در زمان‌های کوتاه‌تر کمک می‌کند. گزینه دیگر استفاده از حلال برای تسهیل جداسازی لایه‌ها از طریق به دام افتادن ترکیباتی مانند دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)<sup>۴</sup> یا تترابوتیل آمونیوم هیدروکسید (TBAOH)<sup>۵</sup> است (۳۰). محلول‌های مکسین را می‌توان به طور مستقیم یا با حذف حلال از طریق صافش<sup>۶</sup> و یا خشک کردن انجمادی استفاده کرد (۳۱). فیلم‌های به دست آمده از صافش تحت خلا و یا پوشش‌دهی چرخشی روش‌های رایجی برای تهیه جاذب‌ها یا الکترودها هستند، اما برای رزین‌های اپوکسی مفید نیستند. شایان ذکر است که در هر صورت، سوسپانسیون‌های کلونیدی مکسین باید به سرعت استفاده شوند و یا پایدار شوند تا از به هم چسبیدن مجدد آنها و اکسایش آنها جلوگیری شود. به خصوص اینکه لایه M پس از حکاکی بیشتر در معرض محیط قرار می‌گیرد و مکسین‌های لایه‌برداری شده مستعد اکسایش در آب است و  $TiO_2$  تولید می‌کنند. مزایا و معایب روش‌های سنتز مکسین در جدول ۱ گزارش شده است.

مکسین را می‌توان از فازهای MAX به دست آورد. روش‌های پایین به بالا از جمله روش‌های رسوب بخار شیمیایی با استفاده از الگو برای سنتز مکسین‌ها وجود دارند (۲۵)، اما کاربرد روش بالا به پایین انتخابی، معمول است.

روش بالا به پایین شامل دو مرحله، حکاکی<sup>۱</sup> و لایه‌برداری<sup>۲</sup> است. فازهای MAX کاربیدها و نیتريد‌های سه‌تایی لایه‌ای دارای خواص فلزی و سرمایی هستند. همان‌طور که گفته شد، فازهای MAX ساختار  $X_n M_n 1 A$  دارند. برای به دست آوردن ورق‌های مکسین اتم‌های لایه واسط "A" باید حذف شوند. رایج‌ترین فازهای MAX از Ti، C و Al تشکیل شده‌اند که در آن آلومینیم عنصری است که باید با حکاکی حذف شود. لایه حکاکی شده با چندین گروه با انتهای  $T_x$  جایگزین می‌شود که می‌تواند OH، O- یا F- باشد. بنابراین، ماده از لایه‌های  $M_{n-1}AX_n$  تشکیل خواهد شد که توسط پیوندهای هیدروژنی یا سایر برهم‌کنش‌های واندروالسی به هم متصل شده‌اند.  $Ti_3AlC_2$  تاکنون پرکاربردترین فاز MAX است که  $Ti_3C_2T_x$  تولید می‌کند، اما ممکن است فازهای دیگر نیز برای به دست آوردن مکسین‌های مختلف حکاکی شوند (۲۶). برای حذف لایه A، از محلول‌های اسیدی فلوتوردار استفاده می‌شود. محلول HF به طور مستقیم اضافه می‌شود (۲۷) یا در اثر واکنش HCl با نمک فلوتوریدی (LiF) به طور درجا تشکیل می‌شود (۲۸). فاز MAX در این محلول‌های اسیدی هم‌زده می‌شود. غلظت، زمان واکنش و دما بر بازده و در نتیجه ساختار مکسین حاصل تأثیر می‌گذارند (۲۹).

جدول ۱: روش‌های رایج برای سنتز مکسین‌ها و مزایا و معایب آنها (۳۱).

Table 1: Common methods for MXenes synthesis and their advantages and disadvantages (31).

Method	Advantages	Disadvantages
HF etching	- Suitable for a wide range of MXene compounds. - Allows simultaneous intercalation during etching	- Hazardous -It creates -F terminated MXenes, which have a detrimental impact on applications. - Additional cleaning process is required.
Alkali etching	Feasible to remove the -F terminals from MXenes. - Safe.	- Harsh reaction conditions may be required. -The mechanism of the organic base reaction is unclear.
Electrochemical etching	- Control over the surface terminations -safe due to fluorine-free synthesis	- Expensive setup required
Molten salt etching	Lewis acidic salts are efficient to repair MXenes from MAX phase, including Zn, Ga, and Si.	- Requires harsh experimental conditions- -Produce -F terminated MXenes
Plasma- enhanced pulsed-laser deposition	- Crystal structure can be controlled	- Energy-intensive procedure -Unclear working mechanism
Template – assisted method	- Surface terminations can be controlled.	- Limited template. -Energy-intensive process

<sup>4</sup> Dimethyl sulfoxide

<sup>5</sup> Tetrabutylammonium hydroxide

<sup>6</sup> Filtration

<sup>1</sup> Etching

<sup>2</sup> Delamination

<sup>3</sup> Fluoride salt

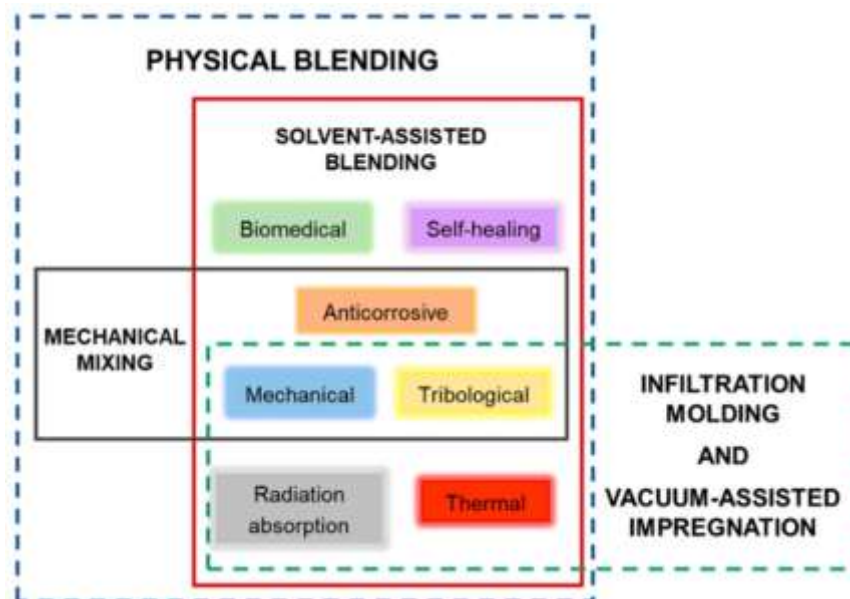
پلیمری را در نظر بگیرد. جدول ۲، مزایا و معایب روش‌های اصلی تولید از جمله اختلاط فیزیکی، قالب‌گیری نفوذی و اشباع تحت خلا را تشریح می‌کند. همچنین، شکل ۱ خواص مورد نظر نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی/مکسین را که توسط هر روش مربوطه تقویت شده‌اند، بیان می‌کند. اختلاط فیزیکی به دو روش انجام می‌شود: اختلاط با استفاده از حلال و اختلاط مکانیکی.

**۲-۲- روش‌های تهیه کامپوزیت‌های مکسین/اپوکسی**  
روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی با نانولایه‌های مکسین نقش اساسی در خواص نهایی ماده ایفا می‌کنند. انتخاب روش تولید به ترکیب پرکننده مکسین با یا بدون افزودنی‌های دیگر بستگی دارد. روش انتخاب‌شده باید قابلیت تطبیق‌پذیری با پرکننده‌ها، سادگی، سهولت کنترل و امکان دستیابی به توزیع همگن پرکننده در بستر

جدول ۲: مقایسه روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های مکسین/اپوکسی (۳۳).

Table 2: Comparison of processing methods of MXene/epoxy nanocomposites (33).

Method	Advantages	Disadvantages
Solvent-assisted blending Physical blending	<ul style="list-style-type: none"> <li>Simple and versatile fabrication process</li> <li>Good dispersion of filler within the resin</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Use of organic solvent may impact environmental friendliness and cost</li> <li>Residual solvent could degrade the properties of nanocomposite</li> <li>Poor dispersion of filler at high concentrations <ul style="list-style-type: none"> <li>Aqueous media easily oxidize MXene</li> </ul> </li> </ul>
Mechanical mixing	<ul style="list-style-type: none"> <li>Avoids the use of solvent</li> <li>Straightforward performance</li> <li>Good dispersion. The fillers can achieve highly exfoliated structure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High filler contents are not well-dispersed</li> <li>Reduction in high aspect ratio of the 2D fillers <ul style="list-style-type: none"> <li>High viscosities</li> </ul> </li> </ul>
Infiltration molding Infiltration and impregnation Vacuum-assisted impregnation	<ul style="list-style-type: none"> <li>Easy processing, low cost, and minimum waste</li> <li>Ability to manufacture large complex parts</li> <li>Filler structure is maintained</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Time-consuming process <ul style="list-style-type: none"> <li>Difficult to scale up</li> </ul> </li> <li>Inferior mechanical properties</li> </ul>



شکل ۱: نمودار روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های مکسین/اپوکسی و خواص مرتبط با نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده در هر روش (۳۳).

Figure 1: Diagram of processing method of MXene/epoxy nanocomposites and related properties of nanocomposites fabricated by the corresponding method (33).

مقدار  $Ti_3C_2T_x$  مشاهده شد؛ به‌طوری‌که مقدار بهینه  $Ti_3C_2T_x$  در پوشش اپوکسی ۱ درصد وزنی بود.

یان و همکارانش (۳۵)  $Ti_3C_2T_x$  عامل دار شده با آمینو را با استفاده از ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) آسنز کردند که توزیع و سازگاری خوبی در پوشش اپوکسی نشان داد. افزودن تنها ۰/۵ درصد وزنی از ورق‌های  $NH_2-Ti_3C_2T_x$  برای نشان دادن عملکرد ضد خوردگی عالی آن بر روی زیرلایه آلومینیومی کافی بود. این عملکرد بهبود یافته عمدتاً به استحکام چسبندگی بین پوشش و زیرلایه فلزی به دلیل برهم کنش بین گروه آمینوی APTES با گروه‌های هیدروکسیل در سطح فلز نسبت داده شده است. ورق‌های  $Ti_3C_2T_x$  عامل دار شده با آمینو، در جذب آب نیز سهم قابل توجهی دارند. از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم برای بررسی حفاظت در برابر خوردگی استفاده شد. مدول امپدانس به‌دست آمده از نمودارهای امپدانس بد در بسامد پایین ( $Z(0.01)$ ) معمولاً به‌عنوان یک شاخص نیمه کمی برای ارزیابی عملکرد ضد خوردگی استفاده می‌شود. معمولاً  $Z(0.01)$  بالاتر نشان‌دهنده حفاظت بهتر در برابر خوردگی است. برای پوشش اپوکسی خالص، مقدار  $Z(0.01)$  پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری اولیه  $10^8 \times 2.734$  اهم سانتی‌متر مربع بود. پس از چهار هفته غوطه‌وری، این مقدار سه‌مرتبه کاهش یافت که نشان‌دهنده تخریب سریع پوشش است. هنگامی که مکسین عامل‌دار نشده (با مقدار ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی) در پوشش اپوکسی استفاده شد، مقادیر بسیار بالایی پس از چهار هفته غوطه‌وری نسبت به اپوکسی خالص (حدود یک مرتبه بزرگتر) به‌دست آمدند. در همین حال، مقادیر  $Z(0.01)$  برای آمینو- $Ti_3C_2T_x$ /اپوکسی به‌ویژه در مقدار ۰/۵ درصد وزنی ( $10^9 \times 3.09$  اهم سانتی‌متر مربع پس از ۲۴ ساعت و  $10^7 \times 1.02$  اهم سانتی‌متر مربع پس از چهار هفته) به‌طور قابل توجهی بالاتر بود که دوبرتبه بزرگتر از پوشش اپوکسی خالص بوده است و نشان‌دهنده ویژگی ممانعت عالی است.

لی<sup>۵</sup> و همکارانش (۳۶) تمرکز خود را بر استفاده از (۳- گلاسیسیدیلوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان (GPTMS)<sup>۶</sup> برای عامل‌دار کردن مکسین  $Ti_3C_2T_x$  قرار دادند، که با بهبود قابل توجه ویژگی ضد خوردگی، پراکندگی بهتر و برقراری پیوند شیمیایی در رزین اپوکسی همراه بود. اثر مثبت عامل‌دار کردن اپوکسی بر مقاومت خوردگی با استفاده از آنالیز EIS در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم به‌عنوان محیط غوطه‌وری تأیید شد. بالاترین امپدانس برای پوشش شامل ۰/۵ درصد وزنی مکسین به‌دست آمد. علاوه بر این، اعتقاد بر این بود که  $GPTMS-Ti_3C_2T_x$  می‌تواند نقص‌ها را ترمیم و پوشش اپوکسی را فشرده کند. علاوه بر این، محققین پیشنهاد کردند که در مقایسه با مکسین عامل‌دار شده با آمینو

اختلاط با استفاده از حلال، روشی متنوع و مستقیم برای ترکیب نانولایه‌های مکسین و سایر افزودنی‌ها در رزین‌های اپوکسی است. ابتدا پرکننده‌ها در یک حلال مناسب پراکنده می‌شوند و سپس رزین اپوکسی مایع به مخلوط اضافه می‌شود. برای انتخاب حلال، هم قابلیت توزیع مکسین و هم حلالیت رزین اپوکسی در حلال در نظر گرفته می‌شود. برای نوع رزین پایه آب، از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود. با این وجود، از حلال‌های آلی (عمدتاً استن، دی‌متیل فرمامید و کلروفرم) نیز برای توزیع مکسین  $Ti_3C_2T_x$  بسیار لایه‌برداری شده و بدون اکسید استفاده می‌شوند (۳۲). این فرایند را می‌توان با هم‌زدن با برش بالا یا فراصوت تسریع کرد، اگرچه این کار ممکن است بر ساختار نانو لایه‌های مکسین تأثیر بگذارد. حلال تحت فشار خلا یا فشار اتمسفر تبخیر می‌شود؛ بنابراین، باقی ماندن حلال در نانوکامپوزیت و احتمال بازچینش نانولایه‌های مکسین می‌تواند باعث بروز مشکل در برخی خواص ویژه و کاربردهای دیگر شود. اختلاط مکانیکی با پراکنده کردن پرکننده‌ها در رزین و اعمال نیروهای برشی بالا، از کاربرد حلال جلوگیری می‌کند. به‌طور کلی، پرکننده‌ها به‌راحتی پراکنده نمی‌شوند و پدیده بازچینش به‌عنوان یکی از معایب اصلی این روش ظاهر می‌شود. برای استفاده از ساختارهای پیش‌ساخته سه‌بعدی به‌عنوان پرکننده در رزین‌های اپوکسی، باید از روش‌های دیگر برای پرکردن بستر پلیمری بدون تخریب ساختار اصلی استفاده کرد. قالب‌گیری نفوذی و اشباع تحت خلا به‌ترتیب با ریختن رزین مایع در ساختارها و تسریع پرشدن رزین از طریق خلا، نفوذ رزین اپوکسی به ساختارهای مونتاژ شده را امکان‌پذیر می‌سازد. در مقایسه با روش‌های اختلاط فیزیکی، بدون به‌خطر انداختن خواص مورد انتظار، یک شبکه سه‌بعدی از نانو پرکننده‌ها یا ساختارهای هم‌تراز منظم را می‌توان با این روش‌های تولید به‌دست آورد. شکل ۱، روش‌های چینش الیاف برای تهیه کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با الیاف را نشان می‌دهد. معمولاً الیاف در محلولی از مکسین وارد می‌شود و نانولایه‌ها با پیوند زدن یا خودآرایی الکترواستاتیکی رسوب می‌کنند.

## ۲-۳- خواص ضد خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی مکسین/ اپوکسی

یان<sup>۱</sup> و همکارانش (۳۴) با استفاده از روش اختلاط فاز مایع،  $Ti_3C_2T_x$  لایه‌برداری شده را در رزین اپوکسی پایه آبی (WEP)<sup>۲</sup> پخش کردند. حضور  $Ti_3C_2T_x$  با مقادیر ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده و مقاومت خوردگی پوشش‌های اپوکسی را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشید، که این امر به‌خواص ذاتی  $Ti_3C_2T_x$  و اثر ممانعت قوی آن نسبت داده می‌شود. با این حال، تمایل به کلوخه‌شدن با افزایش

<sup>5</sup> Li

<sup>6</sup> (3-glycidylpropyl) trimethoxysilane

<sup>1</sup> Yan

<sup>2</sup> Waterborne epoxy resin

<sup>3</sup> 3-aminopropylthiethoxysilane

<sup>4</sup> Electrochemical impedance spectroscopy

مکسین - (CD) - اپوکسی از طریق پیوند Ti-O-C تهیه شد و برای ساخت یک کامپوزیت  $Ti_3C_2T_x$ -CD / اپوکسی خودآرایی شده در مقایسه با یک پوشش کامپوزیت  $Ti_3C_2T_x$ -CD / اپوکسی با توزیع تصادفی استفاده شد. محققین بیش از چهار مرتبه بهبود در مدول امپدانس را گزارش کردند؛ زیرا CD می‌تواند به راحتی روی سطح فولاد جذب شود و اثر انفعالی اضافی ایجاد کند. علاوه بر این، آرایش موازی نانولایه CD- $Ti_3C_2T_x$  می‌تواند با حذف پیوندهای مکسین / مکسین / فلز در جهت عمود بر نفوذ گونه‌های خورنده، از خوردگی جلوگیری کند. یک مقدار مقاومت پوشش استثنایی به دست آمد که به ترتیب چهار و دومرتبه بزرگتر از پوشش‌های اپوکسی خالص و CD- $Ti_3C_2T_x$  تصادفی بود. در این پژوهش، پوشش اپوکسی  $Ti_3C_2T_x$ -CD هم‌راستا در مقایسه با سایر اشکال پوشش‌های کامپوزیتی نانولایه دوبعدی مانند پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی مبتنی بر گرافن و نیتريد بور، بالاترین عملکرد ضد خوردگی گزارش شده را نشان داد. پوره‌اشم و همکارانش (۴۱)، از دو عامل سیلانی مختلف از جمله APTES و تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) برای دستیابی به نانولایه‌های مکسین پیوند داده شده با آمینو سیلان ( $Silane@MXene$ ) و نانولایه‌های مکسین پوشیده شده با نانوذرات  $SiO_2@MXene$  به ترتیب استفاده کردند.  $Silane@MXene$  و  $SiO_2@MXene$  به عنوان نانوپرکننده در یک پوشش اپوکسی پایه حلال استفاده شده‌اند و با ضخامت فیلم خشک  $50 \pm 200$  میکرومتر بر روی زیرلایه‌های فولادی اعمال شدند. زاویه تماس آب در نمونه اپوکسی خالص و اپوکسی بارگذاری شده با  $SiO_2@MXene$  و  $Silane@MXene$  به ترتیب ۷۵٫۸ درجه، ۸۸٫۴ درجه و ۱۱۵٫۸ درجه و استحکام چسبندگی به ترتیب ۲٫۲، ۴٫۸، ۶ مگاپاسکال بودند. نمونه خالص پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی کلرید سدیم از بین می‌رود، در حالی که پوشش‌های بارگذاری شده با  $SiO_2@MXene$  و  $Silane@MXene$  به ترتیب پس از ۵۶ روز غوطه‌وری مدول امپدانس در بسامد پایین  $4.34 \times 10^7$  و  $2.97 \times 10^8$  اهم سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهند. علاوه بر این، محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT)<sup>۶</sup> نشان می‌دهد که هر دو ساختار APTES و TEOS واکنش‌پذیری دارند و برای برهم‌کنش با فصل مشترک مکسین / محلول، امیدوارکننده هستند. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان می‌دهد که هر دو  $Silane@MXene$  و  $SiO_2@MXene$  جهت محافظت در محلول ۳٫۵ درصد وزنی کلرید سدیم موثر هستند. نفوذ  $Na^+$  و  $Cl^-$  در  $Silane@MXene$  در مقایسه با سیستم  $SiO_2@MXene$  اندکی بیشتر است. ظرفیت جذب استثنایی  $Silane@MXene$ ، آن را به ماده‌ای مناسب برای محافظت در برابر محلول کلرید سدیم تبدیل می‌کند. در پژوهش توسط جی<sup>۷</sup> و همکارانش (۴۲)، نانولایه‌های مکسین تزئین شده با نقاط کوانتومی گرافن صفر بعدی<sup>۸</sup> و

نانولایه  $(APTES-Ti_3C_2T_x)$ ، نانولایه  $GPTMS-Ti_3C_2T_x$  برای کاربرد عملی در پوشش‌های اپوکسی مناسب‌تر است. با توجه به شباهت بین مکسین و گرافن، مقایسه رفتار هر دو منطقی است. ژائو<sup>۱</sup> و همکارانش (۳۷) نانولایه‌های مکسین  $Ti_3C_2T_x$  عامل‌دار شده به صورت غیر کووالانسی با ۱- (۳-آمینو پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم برومید، یک مایع یونی (IL) را برای پوشش‌های WEP تهیه کردند تا مقاومت در برابر اکسایش عالی مکسین در هوا را تضمین کنند. IL هم‌زمان به عنوان یک بازدارنده خوردگی با بازده بالا برای جلوگیری از خوردگی فلزات و به عنوان عامل پخش‌کننده مکسین  $Ti_3C_2T_x$  در پوشش اپوکسی عمل کرد. نتایج الکتروشیمیایی، افزایش مدول امپدانس پوشش را به میزان ۱ تا ۲ مرتبه نسبت به اپوکسی خالص حاوی مقادیر کم مکسین تایید کرد. عملکرد ضد خوردگی برتر پوشش‌های کامپوزیتی عمدتاً به افزایش زیاد نانولایه‌های IL-مکسین با پراکندگی بالا و قابلیت تشکیل فیلم پسیو IL نسبت داده شده است. چن<sup>۳</sup> و همکارانش (۳۸) از الیاف ابریشم (SF) برای سنتز هیبرید  $SF-Ti_3C_2T_x$  به عنوان افزودنی برای پوشش اپوکسی استفاده کردند. رفتارهای ضد خوردگی عالی در هر دو محیط اتمسفر و محیط شبیه‌سازی شده اعماق دریا تشخیص داده شده است. مقدار کمی از  $SF-Ti_3C_2T_x$  برای افزایش مقدار مدول به امپدانس  $1.0^8 \times 1.31$  اهم سانتی‌متر مربع کافی بود که چهار مرتبه بزرگتر از رزین اپوکسی خالص است. در نتیجه اصلاح مکسین با الیاف SF، سطح زیر شد و به بهبود چسبندگی بین  $Ti_3C_2T_x$  و رزین اپوکسی کمک کرد. افزودن ۰٫۵ درصد وزنی  $SF-Ti_3C_2T_x$  برای دستیابی به مقاومت خوردگی بهتر، حتی پس از غوطه‌وری به مدت ۶۰ روز در فشار اتمسفر و استحکام چسبندگی استثنایی مفید بود. علاوه بر این،  $|Z(0.01)|$  پس از غوطه‌وری به مدت ۲۴۰ ساعت تحت فشار هیدرواستاتیک شدید، همچنان مقدار  $1.0^8$  اهم سانتی‌متر مربع را حفظ کرد و از تخریب در محیط‌های سخت اعماق دریا جلوگیری کرد.

حدادی و همکارانش (۳۹) نانولایه‌های مکسین  $Ti_3C_2T_x$  اصلاح‌شده با APTES و کاتیون‌های سریم ( $Ce^{3+}$ ) را به عنوان یک بازدارنده خوردگی سازگار با محیط زیست برای ساخت پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی خود ترمیم‌شونده سنتز کردند. مکسین- $Ce^{+3}$  در محلول نمکی و در رزین اپوکسی گنجانده شد و بهبود قابل توجهی در امپدانس کل نسبت به پوشش اپوکسی خالص نشان داد که به آزادسازی کاتیون‌های  $Ce^{3+}$  در محیط خورنده و ایجاد اجزای مبتنی بر سریم (هیدروکسیدها/اکسیدهای سریم) نسبت داده می‌شوند که به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر نفوذ الکترولیت عمل می‌کنند و دوام پوشش را افزایش می‌دهند. اخیراً یک روش عامل‌دار کردن جدید دیگر مبنی بر جاسازی نقاط کربنی (CD)<sup>۵</sup> بر روی سطح مکسین منتشر شده است (۴۰). پوشش ضد خوردگی

<sup>6</sup> Tetraethyl orthosilicate

<sup>7</sup> Density functional theory

<sup>8</sup> Ji

<sup>9</sup> Zero-dimensional graphene quantum dots

<sup>1</sup>Chao

<sup>2</sup> Ionic liquid

<sup>3</sup> Chen

<sup>4</sup> Silk fibroin

<sup>5</sup> Carbon dots

پراکنده‌سازی گرافن به‌عنوان ذرات پراکنده در زمینه پوشش برای تشکیل یک پوشش ضد خوردگی کامپوزیتی گرافن است (۴۴). پوشش کامپوزیتی گرافن از خواص چسبندگی قوی گرافن و خواص تشکیل فیلم زمینه پوشش، برای بهبود عملکرد کلی پوشش استفاده می‌کند. علاوه بر این، روش آماده‌سازی و فرایند پوشش‌دهی پوشش ضد خوردگی کامپوزیت گرافن می‌تواند براساس فرایند تولید پوشش سنتی پایه‌گذاری شود، که قابلیت کنترل و به‌کارگیری خوبی برای سنتز و کاربردهای صنعتی نشان می‌دهد. می‌توان گفت که پوشش‌های حاوی گرافن در آینده نسل جدیدی از پوشش‌های ضد خوردگی خواهد بود. در این بخش، سنتز گرافن، روش‌های بهبود پراکنده‌سازی گرافن در زمینه پوشش، عملکرد ضد خوردگی پوشش و سازوکار ضد خوردگی معرفی شده است. همچنین، براساس این رویکردها روش‌های بهینه‌سازی پوشش کامپوزیتی گرافن پیشنهاد شده است (۴۴).

### ۳-۱-۳- سنتز گرافن

به‌طور معمول برای تهیه گرافن از روش هامرز استفاده می‌شود (۴۵، ۴۶). در این روش، ابتدا سولفوریک اسید به‌پودر گرافیت اضافه شده و مخلوط هم‌زده و به‌تدریج پرمنگنات پتاسیم به‌مخلوط اضافه می‌شود. مخلوط به‌مدت ۴ ساعت در دمای حدود ۳۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. سپس، آب مقطر به‌مخلوط اضافه شده و پس از ۱۵ دقیقه، واکنش با افزودن محلول آبی پراکسید هیدروژن خاتمه می‌یابد. در نهایت، مخلوط با محلول کلریدریک اسید و آب چندین بار شستشو شده و صافش انجام می‌شود.

### ۳-۲- بهبود پراکنده‌سازی گرافن در بستر پوشش

سطح گرافن خالص هیچ گروه عاملی ندارد، نسبت ابعادی بالا داشته و برهم‌کنش‌های واندروالس دارد که باعث می‌شود به‌آسانی در محلول آبی یا ماده آلی کلوخه شود، در نتیجه گرافن به‌خوبی در پوشش کامپوزیت پراکنده نمی‌شود و مقاومت در برابر خوردگی ضعیف می‌شود (۴۷). بنابراین، افزایش پراکندگی گرافن موجود در پوشش برای تقویت مقاومت در برابر خوردگی از اهمیت زیادی برخوردار است. در حال حاضر سه روش اصلی برای بهبود پراکندگی گرافن در بستر پوشش وجود دارد: پراکندگی فیزیکی، اصلاح شیمیایی و سطح گرافن اصلاح‌شده با نانوذرات (۴۷). روش‌های پراکندگی فیزیکی روش‌های کمکی برای پراکندگی گرافن در پوشش است. این روش‌ها شامل پراکندگی فراصوت، هم‌زدن مغناطیسی با سرعت بالا، امولسیون‌سازی برشی، آسیاب گلوله‌ای و فرایندهای پراکندگی با سنگ می‌شود. همچنین دو نوع روش پراکندگی، یعنی فرایند اصلاح شیمیایی در ساختار سطح گرافن با نانوذرات، با جزئیات در قسمت بعدی معرفی می‌شود.

عامل‌دارشده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES-) MXene@GQDs به‌عنوان نانوپراکنده در پوشش‌های اپوکسی استفاده شدند. نتایج EIS نشان می‌دهد که مدول امپدانس بسامد پایین پوشش‌های اپوکسی بارگذاری شده با ۰/۱ درصد وزنی APTESMXene@GQDs پس از ۱ روز و ۷ هفته غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم به‌ترتیب  $10^9$   $\times 4/4$  و  $10^8 \times 6/4$  اهم سانتی‌متر مربع است. در همین حال، پوشش‌های آب‌گریز با استحکام چسبندگی بالا با افزودن نانوذرات اصلاح‌شده به‌دست آمدند. محاسبات DFT بر پتانسیل نانوهمپیردهای MXene@GQDs در حفاظت از خوردگی تأکید می‌کند. انتقال الکترون کارآمد، همان‌طور که در دینامیک انتقال بار نشان داده شده است، برهم‌کنش‌ها را تقویت می‌کند. حضور مکسین موقعیت الکترونیکی را تغییر می‌دهد و فرایندهای انتقال بار قوی را آسان می‌کند. برعکس، سیستم‌های فاقد مکسین در سطح انرژی نامطلوب‌تری قرار می‌گیرند.

در پژوهش صورت گرفته توسط پوره‌اشم و همکارانش (۴۳)، نانولایه‌های مکسین با نقاط کوانتومی ZnO<sup>۱</sup> با اندازه ذرات کمتر از ۱۰ نانومتر پوشیده شدند. سپس نانوهمپیرید سنتز شده با APTES اصلاح شد و به‌عنوان Silane-MXene@ZnO QDs برای کاربرد به‌عنوان نانوهمپیرکننده در بستر پلیمری اپوکسی طراحی شد. نتایج نشان می‌دهد که ۱) وجود Silane-MXene@ZnO QDs در ساختار یک پوشش آب‌گریز با زاویه تماس آب  $112/7 \pm 1/1$  درجه ایجاد می‌کند، ۲) استحکام پیوند در فصل مشترک پوشش با زیرلایه فولادی با افزودن نانوذرات از  $0/7 \pm 2/3$  به  $0/5 \pm 4/4$  مگاپاسکال افزایش می‌یابد، ۳) مقاومت فیزیکی در برابر نفوذ محلول کلرید سدیم افزایش می‌یابد و مدول امپدانس پوشش نانوکامپوزیتی پس از ۱ و ۵۶ روز غوطه‌وری، به‌ترتیب  $10^9 \times 1/47$  و  $10^7 \times 3/6$  اهم سانتی‌متر مربع است. برهم‌کنش‌ها و خواص الکترونیکی در زمینه مقاوم به‌خوردگی جدید با استفاده از محاسبات DFT بررسی شدند. مشخص شده است که شیمی جذب قوی نقاط کوانتومی ZnO روی نانولایه‌های مکسین، کیفیت توزیع و خاصیت ممانعتی را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، فصل مشترک پایدار نانوهمپیرید با APTES، به‌طور موثر مانع نفوذ عوامل خوردنده می‌شود. به‌طور خاص، حالت *d*-مکسین به‌طور قابل توجهی به‌هدایت و انتقال بار با APTES کمک می‌کند و پایداری زمینه را بهبود می‌بخشد.

### ۳- پوشش‌های ضد خوردگی کامپوزیت گرافن

پوشش‌های ضد خوردگی گرافن خالص از عملکرد ضد خوردگی بسیار خوبی برخوردار هستند، اما همچنان دارای محدودیت‌های بسیاری برای کاربردهای صنعتی هستند. هنگامی که پوشش گرافن خالص آسیب ببیند، خوردگی فلز تسریع می‌شود. علاوه بر این، افزایش مقیاس تولید و صنعتی کردن تحت شرایط فنی دشوار است و هزینه آماده‌سازی نسبتاً بالا است. یکی دیگر از کاربردهای اصلی گرافن در زمینه ضد خوردگی شامل

<sup>2</sup> Hummers method

<sup>1</sup> Quantum dots



(CeO<sub>2</sub>)<sup>۴</sup> از طریق روشی به نام ساخت لایه به لایه (L-b-L)<sup>۵</sup> سنتز شدند. نانوصفحه‌های GO-PAni-CeO<sub>2</sub> در بستر اپوکسی گنجانده و سپس بر روی فولاد کم آلیاژ اعمال شدند. نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم (۳/۵ درصد وزنی) غوطه‌ور گردیدند و تحت آزمون‌های اسپری نمک و EIS قرار گرفتند. نتایج نشان داد که هر دو خاصیت محافظت و بازدارندگی خوردگی فعال نانوصفحه‌های GO با رسوب‌دادن ترکیبات PAni و CeO<sub>2</sub> بهبود یافته است. مطابق شکل ۲، فیلم PAni و CeO<sub>2</sub> می‌توانند واکنش آندی و کاتدی را از طریق تشکیل فیلم غیرفعال با سازوکار ارائه شده مهار کنند. به این ترتیب، سرعت واکنش کاتدی که مسئول افزایش pH در زیر پوشش است و سرعت واکنش آندی که مسئول ایجاد محصولات خوردگی است را می‌توان به‌طور قابل توجهی کاهش داد. بنابراین، جدا شدن پوشش از محل نقص بدین روش کاهش می‌یابد. علاوه بر این، در حضور ذرات GO-PAni-CeO<sub>2</sub>، به دلیل مساحت سطح ویژه بالای این ذرات، که مسیر نفوذ زیگزاگی را فراهم می‌کند، می‌توان خاصیت محافظت پوشش را بهبود بخشید.

در پژوهشی توسط وانگ<sup>۶</sup> و همکارانش (۵۰)، عملکرد محافظت در برابر خوردگی WEP با افزودن لیگنین<sup>۷</sup> اصلاح‌شده (لیگنین-OH) / گرافن بهبود یافته، انجام شد که سازوکار حفاظت در برابر خوردگی در شکل ۳ نشان داده شده است. برای پوشش WEP خالص، محیط خورنده شامل مولکول‌های H<sub>2</sub>O، O<sub>2</sub> و گونه‌های مرتبط با خوردگی از طریق عیوب و منافذ موجود در پوشش به سمت ناحیه فصل مشترک پوشش / زیرلایه نفوذ کرده و در آنجا با فولاد Q235 واکنش خوردگی رخ می‌دهد. در مورد پوشش لیگنین-OH / گرافن / WEP، بهبود عملکرد محافظت در برابر خوردگی را می‌توان به لیگنین-OH / گرافن با توزیع مناسب نسبت داد، که باعث متراکم شدن بستر WEP و جلوگیری از نفوذ محیط خورنده می‌شود.

با این حال، گرافیت بدون لیگنین OH- به احتمال زیاد باعث تجمع و ایجاد منافذ در پوشش می‌شود و لذا محیط خورنده دسترسی بیشتری برای خوردگی زیرلایه دارد. لیگنین-OH / گرافن از طریق برهم‌کنش  $\pi-\pi^*$  به خوبی توزیع شده و لایه‌های لیگنین-OH / گرافن با نسبت ابعادی بالاتر با ایجاد اثر هزارتو<sup>۸</sup> به بهبود خواص محافظت پوشش کمک می‌کنند. اثر هزارتو به معنای افزایش تعداد مسیرهای پریچ و خم برای نفوذ مولکول‌های کوچک یون کلرید، H<sub>2</sub>O و O<sub>2</sub> و محافظت بهتر از زیرلایه است.

### ۳-۳- پوشش‌های ضد خوردگی اپوکسی بر پایه اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته اصلاح سطحی شده

گرافن به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی مانند بی‌اثر بودن شیمیایی، خاصیت الکتریکی بالا و نفوذناپذیری مناسب در برابر محیط‌های خورنده، کاربردهای گسترده‌ای دارد (۴۴). این ویژگی‌ها گرافن را به گزینه‌ای موفق برای محافظت در برابر خوردگی تبدیل کرده است (۴۷). گرافن دارای مساحت سطح بالا و برهم‌کنش واندروالس قوی است که باعث اتصال آن به زمینه فلزی می‌شود. نیک‌پور و همکارانش (۴۸)، نانوذرات اکسید گرافن (GO)<sup>۱</sup> را با بازدارنده دوست‌دار محیط زیست عصاره برگ گیاه گزنه به همراه یون روی عامل‌دار کردند و سپس آن را به عنوان افزودنی ضد خوردگی در بستر پلیمری اپوکسی پراکنده و بر روی زیرلایه فولاد نرم اعمال کردند و در نهایت عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی دارای عیب مصنوعی را در محیط نمکی (خنثی) با استفاده از آزمون‌های EIS، پلاریزاسیون و DFT مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج EIS نشان داد پوشش اپوکسی حاوی ذرات GO بدون بازدارنده فقط خاصیت سدکنندگی پوشش را بهبود بخشید، اما در صورت ایجاد عیب در زمینه پوشش، پوشش دیگر خاصیت محافظتی از خود نشان نداد، اما برای پوشش اپوکسی دارای عیب حاوی نانو ذرات GO اصلاح شده با بازدارنده‌های گزنه و روی بهبود عملکرد ضد خوردگی حاصل گردید، زیرا ورقه‌های GO در برابر نفوذ الکترولیت به داخل پوشش سد ایجاد نمودند و از سوی دیگر مولکول‌های جذب سطحی شده گزنه و روی بر روی صفحات GO در محلول الکترولیت حل شده و روی نقاط فعال سطح فلز جذب شدند (گزنه روی مناطق آندی و روی در مناطق کاتدی). نتایج پلاریزاسیون نشان داد که دانسیته جریان خوردگی برای پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات GO اصلاح شده با بازدارنده‌های فوق‌الذکر نسبت به پوشش اپوکسی خالص به صورت چشم‌گیری کاهش پیدا کرد و از  $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  به  $0.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  رسید، که بیانگر افزایش مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و همچنین پتانسیل خوردگی برای پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات GO اصلاح شده با بازدارنده نسبت به پوشش اپوکسی خالص به سمت مقادیر منفی‌تر تغییر پیدا کرد ( $mV -0.68$  به  $mV -0.78$ )، که نشان‌دهنده سازوکار عملکرد بازدارندگی کاتدی این پوشش می‌باشد. آنالیز DFT نشان داد که بازدارنده‌ها از طریق سازوکارهای جذب فیزیکی و شیمیایی روی ورقه‌های GO جذب شدند و همچنین قوی‌ترین جذب بین بازدارنده پروتون‌دار و سطح GO با بار منفی در  $\text{pH} = 2$  مشاهده شد.

در پژوهشی توسط رمضان‌زاده و همکارانش (۴۹)، نانو ذرات فیبری پلی آنیلین (PAni)<sup>۲</sup> و نانوصفحه‌های GO عامل‌دار شده با اکسید سریم

<sup>5</sup> Wang

<sup>6</sup> Lingin

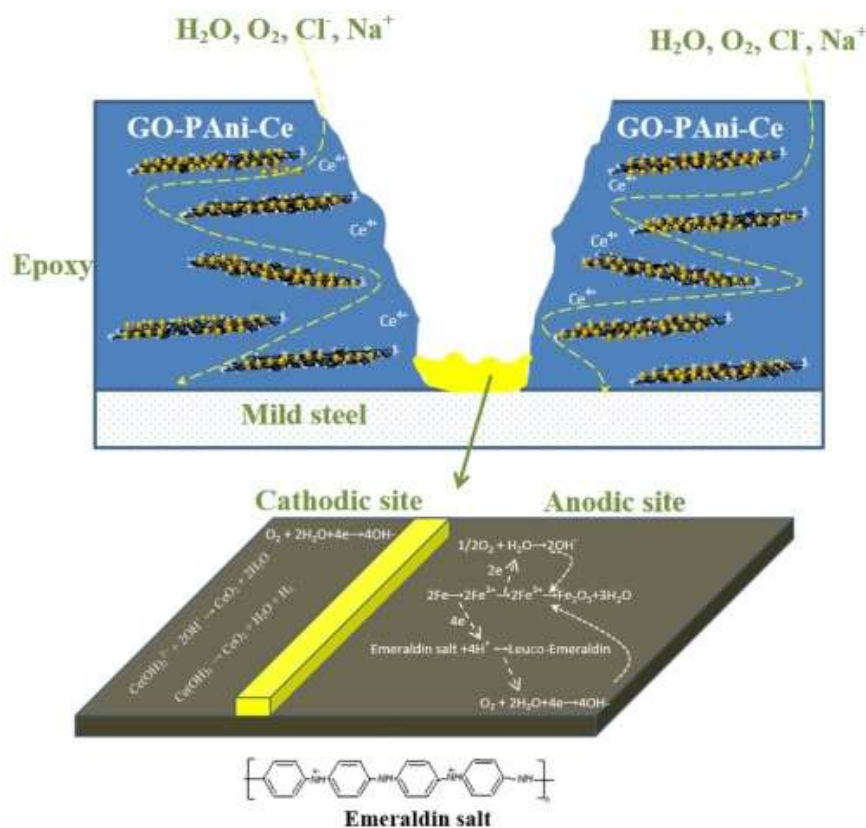
<sup>۸</sup> Labyrinth effect

<sup>1</sup> Graphene oxide

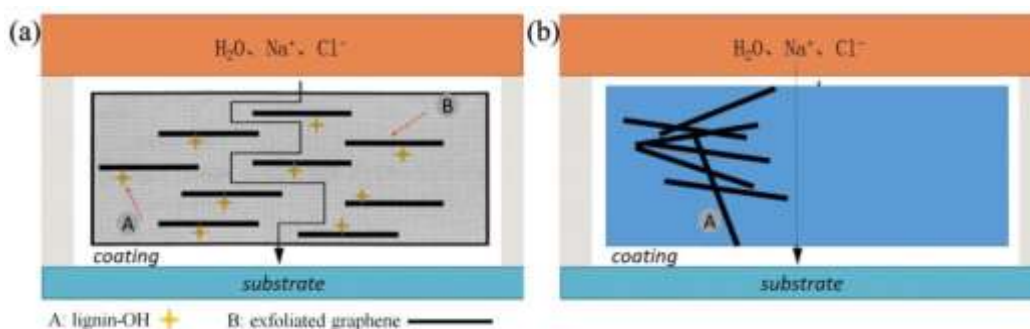
<sup>2</sup> Polyaniline

<sup>3</sup> Cerium Oxide

<sup>4</sup> Layer-by-Layer



شکل ۲: نمایی از سازوکار سدکنندگی و بازدارندگی فعال نانولایه‌های GO-PANI-CeO<sub>2</sub> در بستر اپوکسی (۴۹).  
**Figure 2:** Schematic mechanism of barrier and active inhibition role of GO-PANI-CeO<sub>2</sub> nanosheets in epoxy matrix (49).



شکل ۳: نمایی از مسیر خوردگی ذرات خورنده در (a) ۰٫۵ درصد وزنی گرافن/OH-لگنین/WEP و (b) ۰٫۵ درصد وزنی گرافیت/WEP (۵۰).  
**Figure 3:** Schematic diagram of corrosive particle's corrosion route of 0.5 wt% lignin-OH/graphene/WEP(a) and 0.5 wt% graphite/WEP (b) (50).

پوشش<sup>۲</sup> (R<sub>c</sub>) و مقاومت انتقال بار<sup>۳</sup> (R<sub>ct</sub>) پوشش‌های نیم درصد لیگنین-OH-گرافن/WEP یک یا دو مرتبه بزرگتر از پوشش‌های اپوکسی خالص می‌باشند.

در مطالعه‌ای توسط معتمدی و همکارانش (۵۱)، کاهش سبز نانوصفحات GO با هیستامین زیست فعال (Histamine) با موفقیت انجام شد. سپس، نیترات روی از طریق روش تک‌مرحله‌ای روی سطح

مسیر خوردگی گونه‌های خورنده برای بهبود خواص محافظت پوشش‌ها پیچیده شده است که به‌طور برجسته مسیر نفوذ آنها را مسدود کرده و مانع اسمز<sup>۱</sup> محیط خورنده می‌شود. با آزمون EIS، پوشش‌های نانوکامپوزیت نسبت به پوشش‌های اپوکسی خالص، در بسامد پایین امپدانس بالاتر و در بسامد بالا زاویه فاز بزرگتری را نشان می‌دهند. همچنین، با پردازش توسط مدارهای معادل، مقاومت

<sup>3</sup> Charge transfer resistance

<sup>1</sup> Osmosis

<sup>2</sup> Coating resistance

عملکرد بازدارندگی فعال از خوردگی و محافظت فیزیکی کامپوزیت اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. لایه نشانی PANi دوپ شده با Zn روی صفحات GO، سازگاری ذرات را با بستر اپوکسی بهبود بخشید. پرکردن پوشش اپوکسی با GO-PANi-Zn منجر به بهبود هم‌زمان خاصیت بازدارندگی فعال و خاصیت حفاظت فیزیکی پوشش شد. نتایج به‌دست آمده در این پژوهش به‌طور واضح تأیید می‌کنند که رسوب لایه PANi-Zn روی صفحات GO منجر به ساخت یک سیستم ضد خوردگی با عملکرد دوگانه بازدارندگی فعال (آندی و کاتدی) و خاصیت حفاظت فیزیکی شده است. در پژوهشی توسط ژان<sup>۴</sup> و همکارانش (۵۴)، هیبرید Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO به‌دست آمده از روش هیدروترومال با خودسپارش بین دوپامین هیدروکلراید (DA)<sup>۵</sup> و APTES اصلاح شده، که منجر به عامل‌دار شدن سطحی نوآورانه با الهام از طبیعت گردید. این عامل‌دار کردن سطحی با الهام از طبیعت بسیار متفاوت از اصلاح یا عامل‌دار کردن سطحی معمولی است. به‌عبارت دیگر، با عامل‌دار کردن الهام گرفته شده از طبیعت، گروه‌های آمینی فراوانی معرفی شدند که باعث شد هیبرید Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO به‌خوبی در رزین اپوکسی توزیع شود و چسبندگی بین نانوپرکننده اصلاح شود و رزین اپوکسی را از طریق واکنش اتصال عرضی شیمیایی بهبود بخشد. آزمایش EIS نشان داد که عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی با افزودن ۰٫۵ درصد وزنی هیبرید GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> عامل‌دار شده با الهام از طبیعت در مقایسه با اپوکسی خالص و سایر پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی/نانوذرات GO به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است. علاوه بر این، سختی پوشش اپوکسی در مقایسه با پوشش اپوکسی خالص با همان میزان اعمال بار، ۷۱٫۸ درصد افزایش یافته است. پژوهش صورت گرفته توسط رامش و همکارانش (۵۵)، بر عامل‌دار کردن ۴-نیترو آنیلین<sup>۶</sup> روی سطح GO تمرکز دارد. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که به‌دلیل تشکیل پیوندهای آمیدی بین گروه کربوکسیلیک GO و گروه‌های آمینی ۴-نیترو آنیلین، عامل‌دار کردن GO با موفقیت انجام شده است. فاصله بین لایه‌های ورقه‌های GO پس از عامل‌دار کردن به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است. کامپوزیت‌های GO عامل‌دار شده (FGO) با موفقیت از طریق فراصوت در بستر رزین اپوکسی توزیع یافتند. اضافه کردن FGO به رزین اپوکسی عملکرد محافظت فیزیکی و محافظت در برابر خوردگی آن را بهبود بخشید. در نتیجه، نفوذ الکترولیت به‌زمینه پوشش و تخریب پوشش به‌طور قابل توجهی کاهش یافت. همچنین با افزودن FGO مقاومت یونی پوشش نیز افزایش یافته است.

اکسید گرافن کاهش‌یافته<sup>۱</sup> (RGO) اعمال شد. اضافه کردن RGO-Hist-Zn I به پوشش اپوکسی، بهترین عملکرد مهارکنندگی فعال را در صورت وجود نقص در پوشش و همچنین عملکرد محافظت فیزیکی عالی در مناطق بدون نقص پوشش را نشان داد. خاصیت خودترمیم‌شوندگی مناسب پوشش حاوی RGO-Hist-Zn I از طریق EIS و دیگر روش‌های ارزیابی قابل درک است. از بررسی‌های الکتروشیمیایی، آزمون چسبندگی و جدایش کاتدی<sup>۲</sup> (CD) می‌توان نتیجه گرفت که کاهش سبزی GO از طریق روش سنتز مبتنی بر توالی، عملکردهای بازدارندگی فعال از خوردگی - محافظت فیزیکی را برای نمونه RGO-Hist-Zn I فراهم کرده است. این کار با انتقال هیستامین و همچنین کاتیون‌های روی به‌زیرلایه و سپس جذب روی محل‌های فعال آندی و کاتدی انجام می‌شود. نتایج نشان داد که پوشش اپوکسی تقویت شده با RGO-Hist-Zn-I بهترین عملکرد ضد خوردگی ( $\log |Z|_{10\text{mHz}} = 9.73 \Omega \text{ cm}^2$ ) پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم<sup>۳</sup>)، خاصیت خودترمیم‌شوندگی (در اثر آزاد شدن هیستامین و کاتیون‌های روی از نانوکامپوزیت به ناحیه خراش پس از ۸ ساعت غوطه‌وری)، چسبندگی به سطح فولاد (کمترین کاهش چسبندگی، یعنی ۱۴٫۲ درصد پس از ۳۸ روز غوطه‌وری) و مقاومت در برابر جدایش کاتدی (حدود ۴٫۷ میلی‌متر) را به‌همراه داشت.

پژوهش انجام شده توسط امرالهی و همکارانش (۵۲)، بر روی سنتز و اصلاح نانوصفحه‌های GO با PANi تمرکز دارد. بدین منظور، GO سنتز شده از طریق فرایند بسپارش درجا<sup>۴</sup> مورد استفاده قرار گرفت و تأیید شد که فرم پایه امرالد (زمردین) PANi با موفقیت بر روی نانوصفحه‌های GO پلیمر شده است. این بسپارش از طریق دو نوع پیوند غیرکووالانسی، شامل برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  بین حلقه کونیوئیدی PANi و صفحه پایه GO و پیوند کووالانسی از طریق واکنش با گروه اپوکسیدی صورت می‌گیرد. نانوصفحه‌های اصلاح شده سپس وارد بستر اپوکسی معمولی شده و در معرض چرخه‌های هوازدگی و خوردگی تسریع شده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بهبود قابل توجهی در هر دو مقاومت در برابر هوازدگی (کاهش ۴۲ درصدی در  $\Delta E$ ) و مقاومت در برابر خوردگی به‌دست آمد، که عمدتاً به‌دلیل بهبود قابل توجه محافظت در برابر پرتو UV، جذب رادیکال‌های آزاد و همچنین توزیع بهتر GO اصلاح شده با PANi است.

در پژوهشی توسط طاهری و همکارانش (۵۳)، اصلاح سطح GO با استفاده از PANi دوپ شده با روی از طریق روش رسوب لایه به لایه انجام شد. سپس تأثیر نانوصفحه‌های GO اصلاح نشده و اصلاح شده بر

<sup>5</sup> Dopamine hydrochloride

<sup>6</sup> 4-nitro aniline

<sup>1</sup> Reduced Graphite oxide

<sup>2</sup> Cathodic disbondment

<sup>3</sup> In-situ polymerization

<sup>4</sup> Zhan

خاصیت حفاظت فیزیکی پوشش را نیز افزایش دهند. مقدار  $|Z|$  ۱۰ میلی‌هرتز برای این سیستم در زمان غوطه‌وری طولانی تقریباً بیشتر از  $10^{10}$  اهم سانتی‌متر مربع به دست آمد.

پژوهش انجام شده توسط جاویدپرور و همکارانش (۵۸)، استفاده از GO به‌عنوان نانوحامل یون‌های سریم را بررسی می‌کند تا با آزادسازی گونه‌های بازدارنده از طریق سازوکار تبادل یونی، پوششی با عملکرد دوگانه (بازدارندگی فعال و حفاظت فیزیکی) در برابر خوردگی برای پوشش اپوکسی ایجاد کند. نتایج بررسی EIS بر روی پوشش‌های اپوکسی با و بدون خراش مصنوعی و همچنین آزمون مهنمکی نشان می‌دهد که GO اصلاح شده با سریم<sup>۵</sup> به‌طور هم‌زمان بر خواص حفاظت فیزیکی و بازدارندگی فعال پوشش تأثیر می‌گذارد. آزاد شدن یون‌های سریم از نانوحامل GO، به‌عنوان سازوکار تشکیل لایه محافظ در ناحیه خراش پوشش اپوکسی پیشنهاد شده است. آزمون چسبندگی و جدایش کاندی نشان داد که استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی با استفاده از GO حاوی سریم بهبود یافته است. افت چسبندگی با افزودن نانوذرات GO و GO-Ce به ترتیب از ۴۰/۴ درصد برای نمونه بدون نانوذره، به ۲۹/۳ درصد و ۱۳/۲ درصد کاهش یافته است. در مطالعه‌ای توسط بوآبید و همکارانش (۵۹)، پودر اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز اصلاح شده تهیه شد. سپس، هیبریدهای GO/SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> با عامل آمینی با موفقیت از طریق روش سل-ژل با استفاده از یک محلول تک‌مرحله‌ای ساده و با استفاده از دو نوع سیلان مختلف شامل TEOS و ان-بتا (آمینو-اتیل) -گاما آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (Z-6020) سنتز شدند که برای بهبود عملکرد محافظت در برابر خوردگی به پوشش‌های رزین اپوکسی اضافه گردیدند. بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، کاملاً واضح بود که افزودن نانو ذرات هیبریدی GO-SiO<sub>2</sub> به پلیمر اپوکسی، آب‌گریزی رزین اپوکسی را کاهش داده و مقاومت خوردگی ماده را افزایش می‌دهد. شکل ۴ نمایی از سازوکار حفاظت در برابر خوردگی را نشان می‌دهد که به‌طور شهودی نقش محافظت نانوذرات هیبریدی GO-SiO<sub>2</sub> در زمینه اپوکسی را در طول فرایند خوردگی توضیح می‌دهد. برای اپوکسی خالص، عوامل خوردنده Cl<sup>-</sup>، O<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O به دلیل وجود حجم آزاد و منافذ ریز که به‌طور مستقیم به‌عنوان مسیر نفوذ گونه‌های خوردنده به سمت فصل مشترک پوشش/فلز عمل می‌کنند، به راحتی به پوشش نفوذ می‌کنند و بنابراین پوشش اپوکسی خالص عملکرد محافظتی ضعیفی داشت. پس از گنجاندن ورقه‌های GO در بستر پلیمری، پوشش‌های اپوکسی/GO عملکرد محافظت خوردگی محدودی را نشان دادند که ممکن است مربوط به میل تجمعی این ورقه‌ها و افزایش آب‌دوستی سطح پوشش باشند.

پژوهش صورت گرفته توسط ژائو<sup>۱</sup> و همکارانش (۵۶)، استفاده از الیاف شیشه (GF) و GO اصلاح شده با ۲.۳-آمینواتیل آمینو پروپیل دی متوکسی متیل سیلان<sup>۳</sup> (A-GO) را در رزین اپوکسی بررسی می‌کند. همچنین، پوشش کامپوزیتی اپوکسی GF/AGO دوگانه سد فیزیکی ساخته شده است. آزمون EIS نشان داد که مدول امپدانس پوشش کامپوزیتی اپوکسی GF/A-GO در مقایسه با سایر پوشش‌ها بالاترین مقدار را دارد، که نشان می‌دهد پوشش کامپوزیتی اپوکسی GF/A-GO با شبکه سد فیزیکی دوگانه می‌تواند به‌طور قابل توجهی ویژگی‌های حفاظت در برابر خوردگی را بهبود بخشد. حتی پس از ۴۵ روز غوطه‌وری، مقدار مدول امپدانس پوشش کامپوزیت اپوکسی-GF/A-GO همچنان بالاتر از  $10^7 \times 3/9 \Omega \text{ cm}^2$  بود. علاوه بر این، سازوکار حفاظت در برابر خوردگی پوشش کامپوزیتی اپوکسی GF/A-GO مورد بررسی قرار گرفت. پوشش کامپوزیتی اپوکسی GF/A-GO عملکرد عالی جهت محافظت در برابر خوردگی نشان را می‌دهد.

نانوصفحه‌های GO با موفقیت توسط مولکول‌های بنزیمیدازول (BIM)<sup>۴</sup> توسط کسائیان و همکارانش (۵۷)، اصلاح شدند. شرایط بهینه برای جذب مولکول‌های BIM روی نانوصفحه‌ها شامل غلظت اولیه BIM برابر ۵۰۰ ppm، غلظت [GO] برابر ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، در زمان تماس ۲۴ ساعت، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۱ می‌باشد. مولکول‌های BIM با نفوذ مولکول‌های آب به پوشش اپوکسی به تدریج از نانوصفحه‌های GO آزاد می‌شوند. مولکول‌های آزاد شده BIM در معرض محیط خوردنده با جایگزینی مولکول‌های آب روی سطح فولاد کم‌آلیاژ جذب می‌شوند. جذب مولکول‌های آزاد شده BIM روی فولاد کم‌آلیاژ در محل‌های اشغال شده توسط Cl<sup>-</sup> می‌تواند منجر به تشکیل فیلم Fe-Cl-BIM با محافظت بیشتر در برابر خوردگی شود. آغاز واکنش‌های خوردگی در محل‌های آندی منجر به کاهش موضعی pH می‌شود و مولکول‌های BIM می‌توانند یون هیدروژن (H<sup>+</sup>) را جذب کرده و پروتون‌دار شوند. در نتیجه، جاذبه الکترواستاتیکی بین سطح فلز با بار منفی (بار منفی می‌تواند از طریق جذب Cl<sup>-</sup> یا زدست دادن الکترون روی سطح فلز ایجاد شود) و مولکول‌های BIM با بار مثبت می‌توانند خوردگی را در محل‌های آندی کند کنند. برهم‌کنش‌های دهنده -پذیرنده بین مولکول‌های خنثی BIM (با اتم‌های N غنی از الکترون) و اوربیتال d خالی فلز می‌توانند سازوکار دیگری داشته باشد. به‌طور کلی، به نظر می‌رسد BIM قادر است در هر دو ناحیه آندی/کاتدی محافظت فعال در برابر خوردگی را فراهم کند. این احتمالاً دلیل قابلیت خودترمیم‌شوندگی پوشش اپوکسی تقویت‌شده با GO-BIM است. نانوصفحه‌های GO-BIM به‌طور قابل توجهی می‌توانند

<sup>4</sup> 1H-Benzimidazole

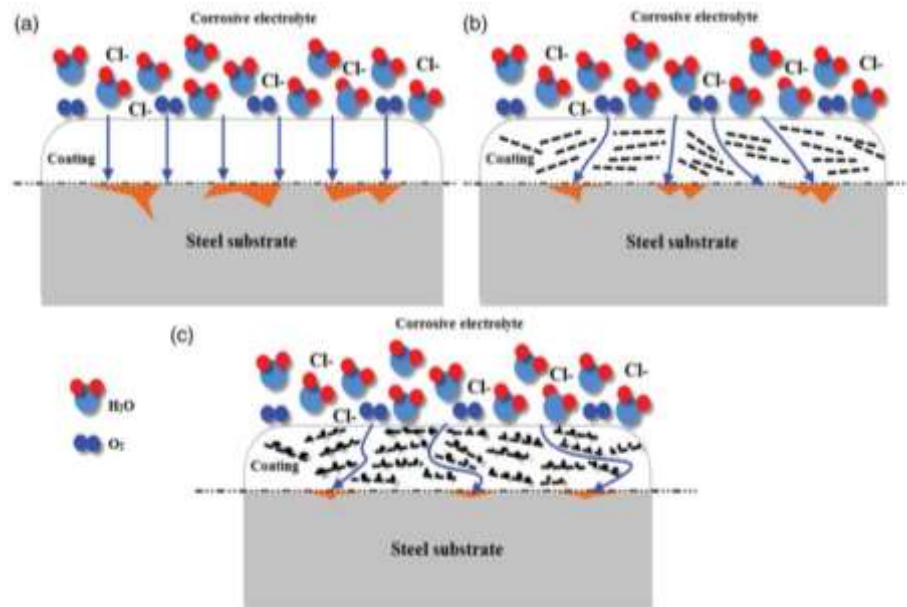
<sup>5</sup> Ce-modified GO

<sup>6</sup> Bouibed

<sup>1</sup> Zhao

<sup>2</sup> Glass fiber

<sup>3</sup> 3-(2-Aminoethylamino) propyldimethoxymethylsilane modified graphene oxide



شکل ۴: مسیر پیشنهادی مولکول‌های آب برای حفاظت خوردگی در (a) اپوکسی خالص، (b) اپوکسی/GO و (c) کامپوزیت هیبریدی اپوکسی/GO-SiO<sub>2</sub> (۵۹).  
**Figure 4:** Proposed path of H<sub>2</sub>O molecules for corrosion protection in (a) neat epoxy, (b) epoxy/GO, and (c) epoxy/GO-SiO<sub>2</sub> hybrid composite (59).

مرتبه کمتر)، سلول‌های SRB چسبیده (کاهش ۸۰ درصدی) و محلول نمک کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی (کاهش ۱۹ برابری) نشان داد. گروه‌های عاملی منحصربه‌فرد در ترکیبات مالئیک‌انیدرید-گرافن، توزیع مناسب آنها در پوشش اپوکسی و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی پوشش را تسهیل می‌کنند. مقاومت بسیار بالای پوشش MAGE در برابر خوردگی در محیط‌های مختلف به دلیل توانایی برجسته آن در مسدود کردن مسیر نفوذ گونه‌های خوردنده به زیرپایه است.

اکبری‌پور تفرشی‌نژاد و همکارانش (۶۱)، روشی را برای دوپ کردن GO با گوگرد با استفاده از DMSO از طریق روش هیدروترمال ارائه می‌دهد که هم‌زمان منجر به احیای GO در دماهای بالا می‌شود. نانوذرات GO و RGO دوپ‌شده با گوگرد تهیه‌شده، در یک پوشش اپوکسی-سیلیکونی گنجانده شدند و تحت آزمایش هوازدگی شدید به مدت ۶۰۰ ساعت قرار گرفتند. پوشش حاوی نانوذرات RGO دوپ‌شده با گوگرد، پس از هوازدگی، کمترین تخریب و افت امپدانس را نشان داد، در حالی که پوشش‌های حاوی GO و پوشش اپوکسی بدون نانوذرات به ترتیب تقریباً ۲ و ۳ برابر کاهش در مقادیر امپدانس را پس از قرار گرفتن در معرض پرتو فرابنفش نشان دادند.

پژوهشگران بر این باورند که محافظت در برابر خوردگی عالی پوشش اپوکسی-سیلیکونی با نانوذرات RGO احیا شده و دوپ شده با گوگرد پس از آزمایش هوازدگی ناشی از آب‌گریزی، جذب پرتو فرابنفش و خاصیت پاک‌کنندگی رادیکال‌های آزاد این ذرات است. دهقانی و همکارانش (۶۲)، نانو صفحه‌های GO را با عصاره برگ

به‌منظور دستیابی به محافظت عالی در برابر خوردگی، از عامل پیونده Z-6020 و نانوذرات SiO<sub>2</sub> برای اصلاح ورقه‌های GO استفاده شده است. نتایج نشان داد که با دوپ کردن GO-SiO<sub>2</sub> در رزین اپوکسی، آب‌دوستی پوشش‌های کامپوزیتی کاهش یافته و پیچیدگی مسیر نفوذ الکترولیت خوردنده در پوشش افزایش یافته است. این امر به دلیل کیفیت توزیع بهتر هیبریدهای GO-SiO<sub>2</sub> در پوشش و افزایش چگالی اتصالات عرضی در بستر پلیمری است. از این طریق، بهبود پیوند چسبندگی بین سطحی به تشکیل پیوندهای کووالانسی Si-O-فلز نسبت داده می‌شود که می‌تواند به عنوان یک سد قوی عمل کرده و از تشکیل محصولات خوردگی در فصل مشترک پوشش/فلز جلوگیری کند.

چیلکور<sup>۱</sup> و همکارانش (۶۰)، روشی را برای طراحی نانوذرات گرافن اصلاح شده با مالئیک‌انیدرید (MAGE) برای بهبود قابل توجه مقاومت خوردگی پوشش اپوکسی بر روی سطوح فولادی ارائه نمودند. پوشش MAGE با بازده محافظت در برابر خوردگی ۹۹/۹ درصد ساخته شده است. برای سنتز نانوذرات گرافن و عامل‌دار کردن آنها با اپوکسی بیس فنول A/اپی کلروهیدرین، از روش مکانیکی-شیمیایی مبتنی بر واکنش دیلز-آلدِر استفاده شده است. پوشش MAGE، مقاومت به خوردگی فولاد را در مقایسه با فلز بدون پوشش، در محیط‌های غیرزیستی (محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی) و همچنین محیط‌های میکروبی ته‌اجمی (باکتری‌های سولفاتی احیاگر، SRB) ۹۲ تا ۱۰ مرتبه افزایش می‌دهد. با این حال، در مقایسه با پلاکت‌های نانوگرافن اصلاح نشده، پوشش MAGE، مقاومت خوردگی کمتری را در برابر سلول‌های SRB پلانکتونی (چهار

<sup>3</sup> Sulfate-reducing bacteria

<sup>1</sup> Chilkoor

<sup>2</sup> Maleic-anhydride functionalized graphene

پوشش‌های کامپوزیت اپوکسی پایه آب با مقادیر مختلف AGO با استفاده از آنالیزهای الکتروشیمیایی، آزمون چسبندگی کششی و تست مهنمکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه AGO15/WEP حاوی ۰/۱۵ درصد وزنی AGO بهترین عملکرد ضد خوردگی را دارا است. همچنین، مدول امپدانس در بسامد پایین برای این نمونه در مقایسه با پوشش WEP، از  $1.0^8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  به  $1.0^{10} \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  افزایش یافته است. علاوه بر این، نمونه AGO15/WEP در آزمایش مهنمکی به مدت ۲۰۰ ساعت، کمینه محصولات خوردگی یا حباب را نشان داد، که توانایی استثنایی آن جهت محافظت در برابر خوردگی طولانی مدت را تأیید می‌کند. به دلیل ظرفیت محدود محافظتی پوشش WEP، محیط خورنده به سرعت به سطح زیرلایه فلزی (فولاد) نفوذ کرده و باعث خوردگی فلز می‌شود (شکل ۵ a). با ادغام GO با پوشش WEP، خوردگی کاهش یافته است. با این حال، به دلیل میل ذاتی GO به شرایط تجمع، خاصیت محافظت در برابر خوردگی پوشش GO/WEP به طور کامل به کار گرفته نمی‌شود (شکل ۵ b). پوشش کامپوزیتی AGO15/WEP دو عامل اصلی عملکرد بهینه‌ای جهت محافظت در برابر خوردگی را ارائه می‌دهد: اول، AGO عیوب و حفرات موجود در پوشش اپوکسی پایه آب را پر می‌کند تا از نفوذ محیط خورنده جلوگیری کند. دوم، اصلاح با ۲-آمینومالونامید باعث بهبود توزیع AGO و افزایش اثر هزار تو در پوشش می‌شود و در نتیجه، فرایند خوردگی زیرلایه فولاد کربنی را به تأخیر می‌اندازد (شکل ۵ c). لازم به ذکر است که افزودن بیش از حد AGO منجر به کاهش ویژگی محافظت در برابر خوردگی می‌شود، زیرا تجمع AGO در داخل پوشش باعث ایجاد عیوب و حفره‌های بیشتر در پوشش می‌گردد (شکل ۵ d).

پژوهش انجام شده توسط ژانگ و همکارانش (۶۵)، بر سنتز یک عامل اتصال دهنده سیلان عامل دار شده با ۲-۳ و ۴ اپوکسی سیکلو هگزیل اتیل تری اتوکسی سیلان<sup>۵</sup> برای اصلاح سطح GO پرداخته است. هدف از این، رفع پدیده تجمع نانو مواد و همچنین بهبود مقاومت پوشش رزین اپوکسی در برابر خوردگی با پرکردن پوشش توسط GO عامل دار شده می‌باشد. عملکرد ضد خوردگی هر پوشش با استفاده از آزمون‌های EIS و مهنمکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن GO عامل دار شده، عملکرد محافظت در برابر خوردگی پوشش کامپوزیت اپوکسی را بهبود می‌بخشد و بهترین عملکرد ضد خوردگی زمانی حاصل شد که مقدار گرافن اکسید اصلاح شده به کار رفته باشد.

خشخاش (MGO)<sup>۱</sup> و سیس با یون‌های روی Zn(II) اصلاح نمودند. پس از آن، Zn@MGOها در پوشش اپوکسی دوپ شدند. برای بررسی رفتار خود ترمیم شونده و خاصیت محافظت فیزیکی کامپوزیت طراحی شده، مطالعات الکتروشیمیایی بر روی پوشش‌های خراش دار و سالم انجام شد. مطالعات EIS در فاز پوشش نشان داد که با حضور Zn@MGO، عملکرد خودترمیم‌شوندگی و حفاظت فیزیکی فیلم اپوکسی به طور هم‌زمان بهبود یافته است. با افزودن Zn@MGO به پوشش اپوکسی خراش دار، مقاومت کلی به ۵۱۴۷۰ اهم سانتی‌متر مربع افزایش یافت. همچنین، بررسی تغییرات EIS پوشش اپوکسی سالم نشان داد که مقاومت پوشش به ۳۱ گیگا اهم سانتی‌متر مربع افزایش یافته است.

در مطالعه‌ای توسط لی<sup>۲</sup> و همکارانش (۶۳)، GO اصلاح شده با ملامین (MGO) از طریق برقراری پیوند کووالانسی در سطح سنتز شده است. همچنین، نسبت بهینه افزودن اصلاح کننده بررسی شد. نتایج نشان داد که مطلوب‌ترین اثر اصلاح ملامین، زمانی حاصل می‌شود که نسبت جرمی GO به ملامین در ۵ به ۱ حفظ شود. علاوه بر این، سطح ورقه‌ای MGO دارای ساختارهای نامنظم و چین خورده است که منجر به ایجاد خاصیت سدکنندگی و محافظتی استثنایی می‌شود. رویکرد سنتز به کار رفته در این پژوهش، امکان تهیه پوشش‌های WEP-MGO را فراهم کرده است که مقاومت خوردگی بسیار خوبی را بر روی سطح فولاد Q235 نشان می‌دهند، به طوری که از پوشش‌های ضد خوردگی قدیمی فراتر می‌روند. آزمایش‌های EIS نشان داد که با افزودن ۰/۱ درصد وزنی MGO به پوشش WEP، مقدار  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  به طور قابل توجهی افزایش یافته است. این مقدار پس از غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی به مدت ۴۸ ساعت، از  $1.0^8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  برای پوشش WEP به  $2/85 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  رسید. همچنین، اشاعه خوردگی در هر دو بسامد خراش و نقطه خوردگی نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در معرض آزمایش مهنمکی به مدت ۳۰۰ ساعت، به طور قابل توجهی کاهش یافته است. به طور کلی، دوپ کردن MGO منجر به پیشرفت‌های قابل توجهی در مقاومت خوردگی پوشش‌های WEP شده است.

در پژوهشی توسط هائو<sup>۳</sup> و همکاران (۶۴)، از GO به دست آمده از گرافیت کیش<sup>۴</sup> و گرافن اکسید اصلاح شده با آمین (AGO) که توسط ۲-آمینومالونامید اصلاح شده است، برای تهیه پوشش‌های WEP با مقاومت خوردگی بالا استفاده شده است. عملکرد ضد خوردگی

<sup>5</sup> Kish graphite

<sup>6</sup> Amino-functionalized graphene oxide

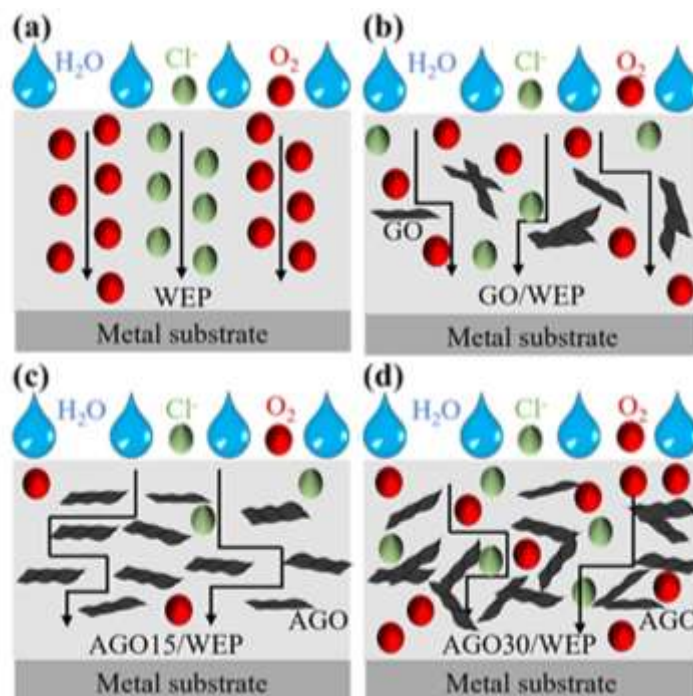
<sup>7</sup> (2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl triethoxysilane)

<sup>1</sup> Functionalized grapheme oxide by poppy-leat extract

<sup>2</sup> Li

<sup>3</sup> Melamine-modified graphene oxide

<sup>4</sup> Hao



شکل ۵: نمایی از سازوکار حفاظت از خوردگی برای (a) WEP، (b) GO/WEP، (c) AGO15/WEP و (d) پوشش‌های AGO30/WEP (۶۴).

Figure 5: Schematic diagram of the corrosion protection mechanism for (a) WEP, (b) GO/WEP, (c) AGO15/WEP, and (d) AGO30/WEP coatings (64).

مدول امپدانس در بسامد پایین ( $0.1$  هرتز) پوشش اپوکسی شامل PA-GO تقریباً دومرتبه نسبت به پوشش اپوکسی بدون PA-GO افزایش یافته است. این موضوع، بهبود قابل توجه مقاومت خوردگی پوشش اپوکسی پس از اعمال PA-GO را تایید می‌کند. علاوه بر این، نتایج آزمایش تافل نشان داد که سرعت خوردگی پوشش اپوکسی نیز از  $4/814 \times 10^{-7}$  mm/year به  $1/701 \times 10^{-8}$  mm/year کاهش یافته است. این نتیجه مؤید آن است که افزودن PA-GO، عملکرد محافظت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی را به طور موثری تقویت می‌کند.

پژوهش انجام شده توسط یو<sup>۶</sup> و همکارانش (۶۸)، کاربرد امیدوارکننده‌ای از کامپوزیت‌های GO اصلاح شده با مترونیدازول (GME)<sup>۸</sup> را برای محافظت فولاد در برابر خوردگی گزارش می‌کند. این کامپوزیت‌ها با استفاده از گروه کربوکسیل GO و گروه هیدروکسیل مترونیدازول و به کمک مالئیک انیدرید (MA)<sup>۹</sup> سنتز شده و به مقدار ۰/۲ درصد وزنی در رزین اپوکسی توزیع شده‌اند. مقایسه با GO گزارش شده در این مقاله نشان می‌دهد که هیبریدهای GME در مقایسه با GO در بهبود مقاومت خوردگی برتری قابل توجهی داشته‌اند و مقاومت خوردگی پوشش‌های اپوکسی را در مقدار کم (۰/۲ درصد وزنی) افزایش می‌دهند. چند دلیل برای برتری این هیبریدها از جمله

یوان<sup>۱</sup> و همکارانش (۶۶)، GO را با اکتادسیل آمین (ODA)<sup>۲</sup> آب‌دوست از طریق پیوند کووالانسی اصلاح کرده‌اند تا توزیع آن در پوشش‌های رزین اپوکسی اصلاح شده با سیلیکون (SMER)<sup>۳</sup> را بهبود بخشند. مواد کامپوزیتی ODA-GO با اختلاط فیزیکی به پوشش‌های SMER اضافه شدند. برای بررسی عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های کامپوزیت ODA-GO/SMER روی زیرلایه‌های فولادی Q235 از روش‌های مهنمکی و EIS استفاده شد. به دلیل بهبود چسبندگی بین سطحی بین نانوصفحات و SMER، افزایش طول مسیر نفوذ محلول خوردنده و افزایش مقاومت در برابر جدایش کاتدی، خاصیت ضد خوردگی پوشش‌های ODA-GO/SMER به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است. پوشش ۱ درصد وزنی ODA-GO/SMER نسبت به سایر پوشش‌های SMER حاوی مقادیر مختلف ODA-GO بهترین مقاومت خوردگی را نشان داد. پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم به مدت ۲۸ روز، امپدانس بسامد پایین پوشش ۱ درصد وزنی ODA-GO/SMER همچنان در مقدار بالای  $6/2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  باقی ماند. پژوهش انجام شده توسط زی<sup>۴</sup> و همکارانش (۶۷)، روشی را برای تهیه اصلاح شده با پلی آکریلات (PA-GO)<sup>۵</sup> از طریق همبستار<sup>۱</sup> رادیکال آزاد ارائه نمود. نتایج آزمون EIS نشان داد که

<sup>6</sup> Copolymerization

<sup>7</sup> Yu

<sup>8</sup> Metronidazole modified graphene oxide

<sup>9</sup> Maleic anhydride

<sup>1</sup> Yuan

<sup>2</sup> Octadecylamine

<sup>3</sup> Silicone-modified epoxy resin

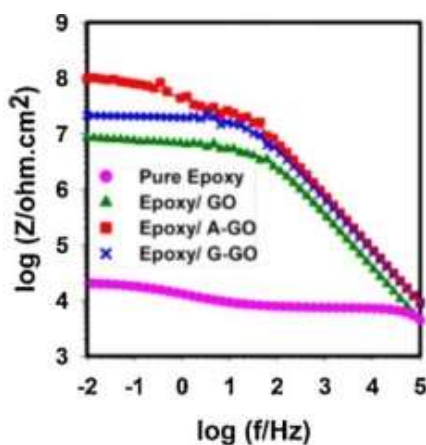
<sup>4</sup> Xie

<sup>5</sup> Polyacrylate functionalized graphene oxide

GO با زمینه پلیمری نسبت داده می‌شود. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزودن نانوصفحه‌های GO اصلاح شده با سیلان، استحکام چسبندگی پوشش‌های اپوکسی به زیرلایه‌های فلزی و زاویه تماس آب روی پوشش‌های اپوکسی افزایش می‌یابد. این بهبود خواص به دلیل اصلاح نانوصفحه‌های GO با عوامل پیونده سیلان است که از تجمع GO در بستر پوشش جلوگیری می‌کند و در نتیجه، مسیر نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش را افزایش می‌دهد. همچنین، وجود پیوندهای Si-O-C و Si-O-Si در زمینه پلیمری، عامل دیگری برای بهبود مقاومت به خوردگی و استحکام اتصال پوشش‌های نانوکامپوزیت است. علاوه بر این، از آنجایی که نانوصفحه‌های GO اصلاح شده با سیلان به طور مستقیم به سخت‌کننده پلی‌آمید با گرانیوی پایین اضافه می‌شوند، پوشش‌های اپوکسی شامل نانوصفحه‌های GO اصلاح شده با APTES نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیت اپوکسی/GPTMS-GO مقاومت به خوردگی بالاتری را نشان دادند. این رفتار را می‌توان به سازگاری شیمیایی بین انتهای آمینی APTES با هاردنر پلی‌آمید نسبت داد. در نهایت، پوشش‌های اپوکسی حاوی ۰/۱ درصد وزنی نانوصفحه‌های APTES-GO نسبت به پوشش‌های اپوکسی/GO و اپوکسی/GPTMS-GO، مقاومت خوردگی بالاتری را از خود نشان دادند.

تحقیقات پورهاشم و همکارانش (۷۱)، به بررسی تأثیر درصد وزنی نانوذرات APTES-GO wt.% (۰/۵، ۰/۳، ۰/۱، ۰/۰۵) بر روی عملکرد محافظت در برابر خوردگی پوشش‌های اپوکسی متمرکز بوده است. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، پوشش‌های اپوکسی حاوی ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات APTES-GO بالاترین مقاومت خوردگی را نشان دادند. با افزایش مقدار نانوذرات در زمینه پوشش، پدیده تجمع نانوذرات رخ می‌دهد که منجر به ایجاد حفره در پوشش و در نتیجه کاهش مسیر نفوذ عوامل خوردنده در پوشش می‌شود.

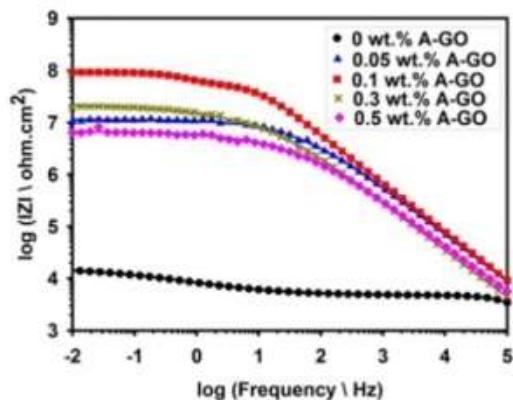
آزادسازی مترونیذازول از GME، ساختار ورقه‌ای و لایه‌لایه شدن عالی در رزین اپوکسی وجود دارد. این نتایج با ایده‌های اولیه طراحی مطابقت دارند. نمونه‌های خراش‌دار قابلیت خودترمیم‌شوندگی دارند و در صورت آسیب دیدگی پوشش می‌توانند برای طولانی‌تر کردن عمر فلز ترمیم شوند. بدین ترتیب، هیبریدهای GME کاربردی هوشمند را در زمینه نانوپرکننده‌ها برای پوشش‌های اپوکسی ضد خوردگی ارائه می‌دهند. تحقیقات پورهاشم و همکارانش (۶۹)، به تأثیر GO بر خواص ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی بر پایه حلال متمرکز بوده است. یافته‌های این پژوهش نشان داد که پوشش‌های اپوکسی حاوی GO در مقایسه با نمونه‌های اپوکسی خالص، مقاومت به خوردگی بسیار بالایی را از خود نشان می‌دهند. آنها دریافتند که با افزودن مستقیم GO به پلیمر با گرانیوی پایین (سخت‌کننده یا رزین)، نانوصفحه‌های GO می‌توانند به طور یکنواخت در زمینه پوشش توزیع شوند. علاوه بر این، درصد وزنی نانو پرکننده تأثیر زیادی بر کیفیت توزیع و در نتیجه بر عملکرد محافظت در برابر خوردگی پوشش‌ها دارد. در این پژوهش، بهترین عملکرد محافظت در برابر خوردگی با افزودن ۰/۱ درصد وزنی GO به سخت‌کننده با گرانیوی پایین و سپس اختلاط آن با رزین اپوکسی به دست آمد. تحقیقات پورهاشم و همکارانش (۷۰)، به تأثیر عامل پیونده سیلان بر روی عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی دارای GO متمرکز بوده است. آنها از دو نوع عامل پیونده سیلان مختلف، APTES با انتهای آمینی و GPTMS با انتهای اپوکسی، برای اصلاح سطح گرافن اکسید استفاده کردند. نتایج حاصل از آزمون EIS (شکل ۶) نشان می‌دهد که هر دو پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی APTES-GO/ و اپوکسی/GPTMS-GO حاوی ۰/۱ درصد وزنی نانو پرکننده نسبت به پوشش‌های اپوکسی/GO و اپوکسی خالص مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان می‌دهند. این موضوع به اثر مثبت عامل پیونده سیلان در بهبود برهم‌کنش بین نانوصفحه‌های اصلاح‌شده



شکل ۶: نمودارهای بد حاصل از آزمون EIS برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی خالص، اپوکسی/GO، اپوکسی/APTES-GO و اپوکسی/GPTMS-GO پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم (۷۰).

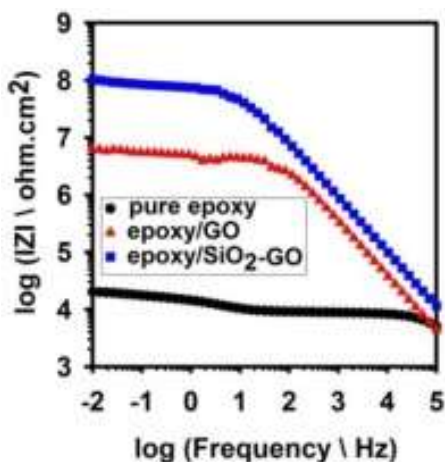
**Figure 6:** Bode plots derived from electrochemical impedance spectroscopy for pure epoxy, epoxy/GO, epoxy/APTES-GO and epoxy/GPTMS-GO nanocomposite coatings after 14 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution (70).





شکل ۷: نمودار بد برای پوشش‌های اپوکسی حاوی مقادیر مختلف با درصدهای وزنی متفاوت از نانوذرات شامل (۰٫۵ و ۰٫۱ و ۰٫۳ و ۰٫۵) APTES-GO پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی کلرید سدیم (۷۱).

**Figure 7:** Bode plots for epoxy coatings containing different loadings of APTES-GO (0, 0.05, 0.1, 0.3, and 0.5 wt.%) after 7 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution (71).



شکل ۸: نمودار بد برای پوشش‌های اپوکسی خالص، اپوکسی/GO و اپوکسی/SiO<sub>2</sub>-GO پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی کلرید سدیم (۷۲).

**Figure 8:** The bode plots of pure epoxy, epoxy/GO and epoxy/SiO<sub>2</sub>-GO coatings after 28 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution (72).

تحقیقات پوره‌اشم و همکارانش (۷۲)، به تأثیر نانوذرات SiO<sub>2</sub> بر روی عملکرد محافظت در برابر خوردگی پوشش‌های اپوکسی اصلاح‌شده با نانوصفحه‌های GO متمرکز بوده است. در این پژوهش، نانوذرات SiO<sub>2</sub> از طریق آبکافت تترا اتیل ارتو سیلیکات روی نانوصفحه‌های GO سنتز شدند. نتایج به دست آمده از آزمایشات الکتروشیمیایی (شکل ۸) نشان می‌دهد که نانوهیبرید SiO<sub>2</sub>-GO یک نانوپرکننده امیدوارکننده برای افزایش مقاومت خوردگی پوشش‌های اپوکسی است. این نانوهیبرید سنتز شده می‌تواند به‌طور یکنواخت در زمینه پلیمری توزیع یابد و عملکرد سدکنندگی پوشش‌های اپوکسی را افزایش دهد. وجود گروه‌های سیلان فعال روی سطح نانوصفحه‌های SiO<sub>2</sub>-GO، پوشش‌های پلیمری بسیار فشرده با نقص‌ها و حفره‌های محدود را ایجاد می‌کند. سایر مطالعات مربوط به اصلاح گرافن در پوشش‌های WEP در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: مطالعات خوردگی مربوط به گرافن اصلاح‌شده در پوشش‌های WEP.

**Table 2:** Corrosion studies of modified graphene in WEP coatings.

Modified graphene	Nanofiller content (optimal amount)	Corrosion study methods	Substrate	Corrosive medium	Reference
GO/Phenosafranin	100 mg/L	EIS, Salt spray	Q235 Carbon steel	Sodium chloride (3.5 wt.%)	73
GO/Phytic acid	0.26 wt.%	EIS, Salt spray	Mild steel	Sodium chloride (3.5 wt.%)	74
Polyetheramine-functionalized GO	0.1 wt.%	EIS, Salt spray	Carbon steel	Sodium chloride (3.5 wt.%)	75
GO decorated with acrylate phosphorus monomer	0.5 wt.%	EIS	Carbon steel	Sodium chloride (3.5 wt.%)	76
GO/Lysine	0.2 wt.%	EIS, Salt spray	Q235 Carbon steel	Sodium chloride (3.5 wt.%)	77
GO decorated with Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles	0.5 wt.%	EIS, Polarization	Carbon steel	Sodium chloride (3.5 wt.%)	78
Graphene and halloysite nanotubes	0.5 wt.% (halloysite nanotubes), 0.8 wt.% (graphene)	EIS, Polarization	Tin	Sodium chloride (3.5 wt.%)	79

#### ۴- نتیجه گیری

این مقاله تحقیقات اخیر محققان در زمینه کاربرد پوشش‌های نانوکامپوزیت ضد خوردگی برای سازه‌های فولادی را گزارش کرده است. تأثیر گرافن و مکسین بر خواص حفاظتی برای انتقال یون‌های خورنده از طریق زمینه پلیمری بررسی شد. علاوه بر این، به عوامل متعددی که بر روی کیفیت پوشش‌های نانوکامپوزیت تأثیر می‌گذارند، مانند نوع نانوذرات، غلظت ذرات پراکنده، فرایندهای اختلاط و نوع افزودنی‌ها پرداخته شد. مطالعات نشان می‌دهد که عامل‌دار کردن نانوذرات اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش یافته و مکسین می‌تواند به پراکنش بهتر این ذرات در بستر اپوکسی دست یابد. همچنین با استفاده از این نانوذرات می‌توان به خواص سدکنندگی<sup>۱</sup> (به دلیل ساختار صفحه‌ای آنها) و حفاظت فعال آدست پیدا کرد که سبب افزایش عمر سازه‌های فلزی می‌شود. بنابراین، در انتخاب مواد و

رزین‌ها و فرایندهای اختلاط برای دستیابی به لایه‌های ضد خوردگی کارآمد، باید دقت لازم صورت گیرد. ارزیابی انجام شده در این مطالعه پتانسیل گسترده و امیدوارکننده فناوری نانو را برای حفاظت در برابر خوردگی تأیید می‌کند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از دکتر احمد اله‌بخش بابت نظرات ارزشمند فنی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

#### تعارض منافع

در این مقاله هیچگونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

#### ۵- مراجع

1. Aziz T, Haq F, Farid A, Cheng L, Chuah LF, et al. The epoxy resin system: function and role of curing agents. *Carbon Lett.* 2024;34(1):477. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00547-7>.
2. Edraki M, Sheydaei M, Zaarei D. A brief review of the performance of azole-type organic corrosion inhibitors. *Chem Rev Lett.* 2022;6(1):79. <https://doi.org/10.22034/CRL.2023.392268.1221>.
3. González-Parra JR, Di Turo F. The use of plant extracts as sustainable corrosion inhibitors for cultural heritage alloys: a mini-review. *Sustainability.* 2024;16(5):1868. <https://doi.org/10.3390/su16051868>.
4. Googan C. The cathodic protection potential criteria: evaluation of the evidence. *Mater Corros.* 2021;72(3):446. <https://doi.org/10.1002/maco.202011978>.
5. Pedefferri P, Pedefferri P. Cathodic and anodic protection. *Corros Sci Eng.* 2018; 383. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-97625-9\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-97625-9_19).
6. Edraki M, Zaarei D, Hasan IS. The impact of green corrosion inhibitors on the protection performance of hybrid silane sol-gel coatings: A Review. *Chem Rev Lett.* 2023;6(4):428. <https://doi.org/10.22034/CRL.2023.425019.1259>.
7. Zhang Z, Niu P, Zhao Z, Sun A, Wei L, et al. Co-enhancement of toughness and strength of room-temperature curing epoxy adhesive derived from hydroxyl-terminated polybutadiene based polyurethane resin. *Eur Polym J.* 2024;113373. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113373>.
8. Edraki M, Zaarei D. Azole derivatives embedded in montmorillonite clay nanocarriers as corrosion inhibitors of mild steel. *Int J Miner Metall Mater.* 2019;26:86. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1712-1>.
9. Silva RS, Aleman C, Ferreira CA, Armelin E, Ferreira JZ, Meneguzzi A. Smart Paint for anodic protection of steel. *Prog Org Coat.* 2015;78,116. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.002>.
10. Edraki M, Sheydaei M. Investigation of date seed powder as green corrosion inhibitor for mild steel: a study of solution and coating phases. *Hybrid Advances.* 2024;6:100238. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100238>.
11. Hossain N, Asaduzzaman Chowdhury M, Kchaou M. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. *J Adhes Sci Technol.* 2021;35(7):673. <https://doi.org/10.1080/0169424.2020.1816793>.
12. Sabet-Bokati Z, Sabet-Bokati K, Russell Z, Morshed-Bebahani K, Ouanani S. Anticorrosion shape memory-assisted self-healing coatings: A review. *Prog Org Coat.* 2024;188:108193. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108193>.
13. Wu Y, Wu Y, Sun Y, Zhao W, Wang L. 2D nanomaterials reinforced organic coatings for marine corrosion protection: State of the art, challenges, and future perspectives. *Adv Mater.* 2024;2312460. <https://doi.org/10.1002/adma.202312460>.
14. Edraki M, Banimahd Keivani M. Eco-friendly inhibitors for corrosion protection of metallic surfaces—a mini review. *Asian J Green Chem.* 2020;4:283. <https://doi.org/10.22034/AJGC/2020.3.5>.
15. Anwar S, Li X. A review of high-quality epoxy resins for corrosion-resistant applications. *J Coat Technol Res.* 2024;21(2):461. <https://doi.org/10.1007/s11998-023-00865-5>.
16. Edraki M, Sheydaei M, Vessally E, Salmasifar A. Enhanced mechanical, anticorrosion and antimicrobial properties of epoxy coating via pine pollen modified clay incorporation. *Iran J Chem Chem Eng.* 2023;42(9):2775-2786. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2023.562504.5604>.

<sup>2</sup> Active protection

<sup>1</sup> Barrier properties

17. Makhmetova A, Negim ES, Ainakulova D, Yeligbayeva G, Khatib J. An overview of epoxy resins as coating to protect metals from corrosion. *Compl Use of Min Resour.* 2024;328(1):20. <https://doi.org/10.31643/2024/6445.03>.
18. Edraki M, Mousazadeh Moghadam I, Banimahd Keivani M, Fekri MH. Turmeric extract as a biocompatible inhibitor of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution. *Iran Chem Commun.* 2019;7(2):146. <https://doi.org/10.30473/icc.2018.42617.1486>.
19. Arvinda Pandian CK, Dharmaraj MM, Thirumurugan M, Siddhi Jailani H. Basalt fabric/(3-aminopropyl) triethoxysilane modified epoxy laminates reinforced with nano-silica, OMMT and GNP: mechanical and dynamic mechanical studies. *Polym. Bull.* 2024; 1. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05261-6>.
20. Atighi M, Hasanazadeh M. Application of MXene and Its Composites in the Removal of Dyes, Heavy metals and Radionuclides Pollutant from Industrial and Nuclear Wastewater. *J. Stud Color World.* 2022;11(4):13. 20.1001.1.22517278.1400.11.4.2.6.
21. An W, Xue R, Yuan P, Gao L, Xu Q, et al. Design strategies of MXene-based coatings towards multifunctional application. *Surf Interfaces.* 2024;104083. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2024.104083>.
22. Naguib M, Barsoum MW, Gogotsi Y. Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes. *Adv Mater.* 2021;33(39):2103393. <https://doi.org/10.1002/adma.202103393>.
23. Yuan S, Linas S, Journet C, Steyer P, Garnier V, et al. Pure & crystallized 2D Boron Nitride sheets synthesized via a novel process coupling both PDCs and SPS methods. *Sci Rep.* 2016;6(1):20388. <https://doi.org/10.1038/srep20388>.
24. Krishnan U, Kaur M, Singh K, Kumar M, Kumar A. A synoptic review of MoS<sub>2</sub>: Synthesis to applications. *Superlattices Microstruct.* 2019;128:274. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.005>.
25. Verger L, Xu C, Natu V, Cheng HM, Ren W, et al. Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides. *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 2019;23(3):149. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.02.001>.
26. Shekhirev M, Shuck CE, Sarycheva A, Gogotsi Y. Characterization of MXenes at every step, from their precursors to single flakes and assembled films. *Prog Mater Sci.* 2021;120:100757. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100757>.
27. Yang S, Zhang P, Wang F, Ricciardulli AG, Lohe MR, et al. Fluoride synthesis of two – bimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system. *Angew Chem.* 2018;130(47):15717. <https://doi.org/10.1002/ange.201809662>.
28. Wang L, Chen L, Song P, Liang C, Lu Y, et al. Fabrication on the annealed Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXene/Epoxy nanocomposites for electromagnetic interference shielding application. *Compos B Eng.* 2019;171:111. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.050>.
29. Sun W, Shah SA, Chen Y, Tan Z, Gao H, et al. Electrochemical etching of Ti<sub>2</sub> AlC to Ti<sub>2</sub> CTx (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution. *J Mater Chem A.* 2017;5(41):21663. <https://doi.org/10.1039/C7TA05574A>.
30. Lv G, Wang J, Shi Z, Fan L. Intercalation and delamination of two-dimensional MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx) and application in sodium-ion batteries. *Mater Lett.* 2018;219:45. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.016>.
31. Pant B, Park M, Kim AA. MXene-Embedded Electrospun Polymeric Nanofibers for Biomedical Applications: Recent Advances. *Micromachines.* 2023;14(7):1477. <https://doi.org/10.3390/mi14071477>.
32. Ji Z, Zhang L, Xie G, Xu W, Guo D, et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposites incorporated with two-dimensional materials. *Friction.* 2020;8:813. <https://doi.org/10.1007/s40544-020-0401-4>.
33. Giménez R, Serrano B, San-Miguel V, Cabanelas JC. Recent advances in MXene/epoxy composites: trends and prospects. *Polymers.* 2022;14(6):1170. <https://doi.org/10.3390/polym14061170>.
34. Yan H, Li W, Li H, Fan X, Zhu M. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating. *Prog Org Coat.* 2019;135:156. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.013>.
35. Yan H, Cai M, Li W, Fan X, Zhu M. Amino-functionalized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx with anti-corrosive/wear function for waterborne epoxy coating. *J Mater Sci Technol.* 2020;54:144. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.002>.
36. Li X, Zhou S. Epoxy-functionalized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanosheet for epoxy coatings with prominent anticorrosion performance. *Prog Org Coat.* 2022;162:106559. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106559>.
37. Zhao H, Ding J, Zhou M, Yu H. Air-stable titanium carbide MXene nanosheets for corrosion protection. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021;4(3):3075. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00219>.
38. Chen J, Zhao W. Silk fibroin-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX hybrid nanofiller enhance corrosion protection for waterborne epoxy coatings under deep sea environment. *Chem Eng J.* 2021;423:130195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130195>.
39. Haddadi SA, Hu S, Ghaderi S, Ghanbari A, Ahmadipour M, et al. Amino-functionalized MXene nanosheets doped with Ce (III) as potent nanocontainers toward self-healing epoxy nanocomposite coating for corrosion protection of mild steel. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(35):42074. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c13055>.
40. Ding J, Zhao H, Yu H. Structure and performance insights in carbon dots-functionalized MXene-epoxy ultrathin anticorrosion coatings. *Chem Eng J.* 2022;430:132838. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132838>.
41. Pourhashem S, Hadizadeh MH, Ji X, Zhou Z, Duan J, et al. Recognizing the function of different silane coupling agents on MXene adsorption/barrier behavior in solvent-borne epoxy coatings: Experimental studies, density functional theory, and molecular dynamics simulations. *Prog Org Coat.* 2024;192:108453. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108453>.
42. Ji X, Seif A, Yuqing Z, Pourhashem S, Duan J, et al. Experimental and theoretical insights on long-term corrosion protection performance of MXene Nanosheets decorated with graphene quantum dots in epoxy coatings. *React Funct. Polym.* 2024;199:105904. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105904>.
43. Pourhashem S, Seif A, Zhou Z, Ji X, Sgroi MF, et al. Theoretical and experimental investigations about the role of MXene nanosheets covered with ZnO quantum dots on barrier resistance of epoxy coatings. *J Environ Chem Eng.* 2024;12(1):111869. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111869>.
44. Cui G, Bi Z, Zhang R, Liu J, Yu X, et al. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chem*

- Eng J. 2019;373:104. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.034>.
45. Sheydaei M, Pouraman V, Alinia-Ahandani E, Shahbazi-Ganjgah S. PVCS/GO nanocomposites: investigation of thermophysical, mechanical and antimicrobial properties. *J Sulfur Chem.* 2022;43(4):376-390. <https://doi.org/10.1080/17415993.2022.2036151>.
  46. Sheydaei M, Pouraman V, Edraki M, Alinia-Ahandani E, Asadi-Sadeh SM. Targeted application of GO to improve mechanical and thermal properties of PVCS/RS composites. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 2023;198(4):345-353. <https://doi.org/10.1080/10426507.2022.2150853>.
  47. Tang S, Lei B, Feng Z, Guo H, Zhang P, et al. Progress in the graphene oxide-based composite coatings for anticorrosion of metal materials. *Coat.* 2023;13(6):1120. <https://doi.org/10.3390/coatings13061120>.
  48. Nikpour B, Ramezanzadeh B, Bahlakeh G, Mahdavian M. Synthesis of graphene oxide nanosheets functionalized by green corrosion inhibitive compounds to fabricate a protective system. *Corros Sci.* 2017;127:240. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.029>.
  49. Ramezanzadeh B, Bahlakeh G, Ramezanzadeh M. Polyaniline-cerium oxide (PAni-CeO<sub>2</sub>) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel. *Corros Sci.* 2018;137:111. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.038>.
  50. Wang S, Hu Z, Shi J, Chen G, Zhang Q, et al. Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings. *Appl Surf Sci.* 2019;484:759. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.229>.
  51. Motamedi M, Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B, Saadatmandi S. Enhancement of the active/passive anti-corrosion properties of epoxy coating via inclusion of histamine/zinc modified/reduced graphene oxide nanosheets. *Appl Surf Sci.* 2019;488:77. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.180>.
  52. Amrollahi S, Ramezanzadeh B, Yari H, Ramezanzadeh M, Mahdavian M. Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti-oxidant/anti-corrosion capabilities. *Compos B Eng.* 2019;173:106804. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.015>.
  53. Taheri NN, Ramezanzadeh B, Mahdavian M. Application of layer-by-layer assembled graphene oxide nanosheets/polyaniline/zinc cations for construction of an effective epoxy coating anti-corrosion system. *J Alloys Compd.* 2019;800:532. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.103>.
  54. Zhan Y, Zhang J, Wan X, Long Z, He S. Epoxy composites coating with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decorated graphene oxide: Modified bio-inspired surface chemistry, synergistic effect and improved anti-corrosion performance. *Appl Surf Sci.* 2018;436:756. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.095>.
  55. Nayak SR, Mohana KNS. Corrosion protection performance of functionalized graphene oxide nanocomposite coating on mild steel. *Surf Interfaces.* 2018;11:63. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.03.002>.
  56. Zhao Z, Zhou M, Zhao W, Hu J, Fu H. Anti-corrosion epoxy/modified graphene oxide/glass fiber composite coating with dual physical barrier network. *Prog Org Coat.* 2022;167:106823. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106823>.
  57. Kasaeian M, Ghasemi E, Ramezanzadeh B, Mahdavian M, Bahlakeh G. Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM). *Corros Sci.* 2018;145:119. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.09.023>.
  58. Javidparvar AA, Naderi R, Ramezanzadeh B. Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion protection. *Compos B Eng.* 2019;172:363. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.055>.
  59. Bouibed A, Doufnoune R. Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings. *J Adhes Sci Technol.* 2019;33(8):834. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1571660>.
  60. Chilkoor G, Sarder R, Islam J, ArunKumar KE, Ratnayake I, et al. Maleic anhydride-functionalized graphene nanofillers render epoxy coatings highly resistant to corrosion and microbial attack. *Carbon.* 2020;159:586. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.059>.
  61. Nejad SAT, Amanian S, Alibakhshi E, Hajisoltani M, Haddadi SA, et al. Enhancing epoxy-silicone coating's protection performance: Harnessing the power of sulfur-doped graphene oxide. *Prog Org Coat.* 2024;188:108195. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108195>.
  62. Dehghani A, Mostafatabar AH, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Poppy-leaf extract-derived biomolecules adsorption on the rGO-nanoplatfoms and application as smart self-healing material for epoxy coating. *J Mol Liq.* 2023;370:120931. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120931>.
  63. Li X, Li D, Chen J, Huo D, Gao X, et al. Melamine-Modified Graphene Oxide as a Corrosion Resistance Enhancing Additive for Waterborne Epoxy Resin Coatings. *Coat.* 2024;14(4):488. <https://doi.org/10.3390/coatings14040488>.
  64. Hao S, Wan S, Hou S, Yuan B, Luan C, et al. Amino-Modified Graphene Oxide from Kish Graphite for Enhancing Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coatings. *Mater.* 2024;17(5):1220. <https://doi.org/10.3390/ma17051220>.
  65. Zhang C, Dai X, Wang Y, Sun G, Li P, et al. Preparation and corrosion resistance of ETEO modified graphene oxide/epoxy resin coating. *Coat.* 2019;9(1):46. <https://doi.org/10.3390/coatings9010046>.
  66. Yuan W, Hu Q, Zhang J, Huang F, Liu J. Hydrophobic modification of graphene oxide and its effect on the corrosion resistance of silicone-modified epoxy resin. *Metals.* 2021;11(1):89. <https://doi.org/10.3390/met11010089>.
  67. Xie Y, Liu C, Liu W, Liang L, Wang S, et al. A novel approach to fabricate polyacrylate modified graphene oxide for improving the corrosion resistance of epoxy coatings. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2020;593:124627. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124627>.
  68. Yu Z, Lv L, Ma Y, Di H, He Y. Covalent modification of graphene oxide by metronidazole for reinforced anti-corrosion properties of epoxy coatings. *RSC Adv.* 2016;6(22):18217. <https://doi.org/10.1039/C5RA23595B>.
  69. Pourhashem S, Vaezi MR, Rashidi A, Bagherzadeh MR. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild

- steel. *Corros Sci.* 2017;115:78. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>.
70. Pourhashem S, Vaezi MR, Rashidi A, Bagherzadeh MR. Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings. *Prog Org Coat.* 2017;111:47. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.008>.
71. Pourhashem S, Rashidi A, Vaezi MR, Bagherzadeh MR. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide. *Surf Coat Technol.* 2017;317:1. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.050>.
72. Pourhashem S, Vaezi MR, Rashidi A. Investigating the effect of SiO<sub>2</sub>-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings. *Surf Coat Technol.* 2017;311:282. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.013>.
73. Cui M, Dong J, Zhou K, Fang Y, Pu J. Corrosion protection of water-borne epoxy coatings incorporated with graphene. *Int J Electrochem Sci.* 2018;13(12):12010. <https://doi.org/10.20964/2018.12.48>.
74. Zhou X, Huang H, Zhu R, Chen R, Sheng X, et al. Green modification of graphene oxide with phytic acid and its application in anticorrosive water-borne epoxy coatings. *Prog Org Coat.* 2020;143:105601. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105601>.
75. Li J, Shan W, Cui J, Qiu H, Yang G, et al. Enhanced corrosion resistance and weathering resistance of waterborne epoxy coatings with polyetheramine-functionalized graphene oxide. *J Coat Technol Res.* 2020;17:171-180. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00252-z>.
76. Huang H, Tian Y, Xie Y, Mo R, Hu J, et al. Modification of graphene oxide with acrylate phosphorus monomer via thiol-Michael addition click reaction to enhance the anti-corrosive performance of waterborne epoxy coatings. *Prog Org Coat.* 2020;146:105724. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105724>.
77. Zhou X, Huang H, Zhu R, Sheng X, Xie D, et al. Facile modification of graphene oxide with Lysine for improving anti-corrosion performances of water-borne epoxy coatings. *Prog Org Coat.* 2019;136:105200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.046>.
78. Amani M, Shakeri A. Synthesis and characterization of water-based epoxy-acrylate/graphene oxide decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coatings and its enhanced anticorrosion properties. *Polym Plast Technol Mater.* 2020;59(17):1910. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1773500>.
79. Xu HY, Li B, Han X, Wang Y, Zhang XR, et al. Synergic enhancement of the anticorrosion properties of an epoxy coating by compositing with both graphene and halloysite nanotubes. *J Appl Polym Sci.* 2019;136(21):47562. <https://doi.org/10.1002/app.47562>.

#### How to cite this article:

Edraki M, Mahdiani M, Sheydaei M, A review on the use of mxene and graphene in epoxy coatings and their protective applications. *J Stud Color World.* 2024;14(4):329-349. <https://doi.org/10.30509/jscw.2024.167376.1206> [In Persian].