

# 石墨烯涂层的制备及防腐机理探讨

崔定伟

(上海正泰智能科技有限公司, 上海 201600)

**摘要:** 分别采用旋涂法制备还原氧化石墨烯(RGo)涂层、转移法制备石墨烯涂层。采用 SEM 对石墨烯涂层和裸铁腐蚀前后的形貌进行了表征,采用电化学工作站对石墨烯涂层和裸铁的防腐性能进行对比测试,结果表明完整的石墨烯涂层对裸铁具有较好的保护作用。采用能谱分别测试了破损的石墨烯涂层和裸铁表面腐蚀后的铁元素和氧元素的含量,通过对比测试发现即使在破损部位,石墨烯涂层对裸铁的腐蚀仍有一定的抑制作用,并对抑制机理进行了简单的探讨。

**关键词:** 石墨烯; 还原氧化石墨烯; 裸铁; 涂层; 防腐机理

**中图分类号:** TQ630.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)09-0009-05

## Preparation of Graphene Coatings and Discussion on Anti-corrosion Mechanism

CUI Ding-wei

(Shanghai Chint Intelligent Technology Co., Ltd., Shanghai 201600, China)

**Abstract:** The reduction graphene oxide (RGo) coating was prepared by spin coating method and the graphene coating was prepared by transfer method. The morphology of graphene coating and bare iron before and after corrosion was characterized by SEM, and the anti-corrosion performance of graphene and bare iron was compared by electrochemical workstation. The results show that the intact graphene has a good protective effect on bare iron. The content of iron atoms and oxygen atoms after corrosion on the damaged graphene coating and bare iron surface was tested by energy spectrum, and it was found that graphene can inhibit the corrosion of bare iron at the damaged part, and the mechanism of inhibition was briefly discussed.

**Key words:** graphene; reduction graphene oxide; bare iron; coating; anticorrosion mechanism

### 0 引言

钢铁作为应用历史悠久且应用范围最广泛的金属材料之一,在现代工业和日常生活中扮演着不可或缺的角色。钢铁及其合金以其较高的韧性、良好的强度、易加工性和相对低的成本,成为支撑现代社会发展的基础材料之一。然而,钢铁在具有众多优点的同时也有一个非常明显的缺点,即非常容易发生腐蚀。金属腐蚀是自然界普遍存在的现象,钢铁的腐蚀不仅会导致金属材料的损坏和性能下降,影响结构的安全性和可靠性,还会造成巨大的经济损失。据统计,全球每年因金

属腐蚀造成的经济损失高达数千亿美元。因此,如何有效防止铁的腐蚀一直是材料科学领域的研究重点之一。

在这样的背景下,探究石墨烯对钢铁的防腐作用具有迫切的现实需求。石墨烯是由一层共轭碳原子按蜂窝状晶格排列所构成的一种二维材料,也是目前碳材料家族中研究最多的一种二维碳同素异形体<sup>[1]</sup>。石墨烯材料具有高导电性<sup>[2]</sup>、大的比表面积<sup>[3-5]</sup>、良好的机械性能<sup>[6-7]</sup>和高导热性<sup>[8]</sup>等物理化学性能,在新能源<sup>[9-10]</sup>、催化剂<sup>[11-12]</sup>、传感器<sup>[13-14]</sup>、生物医学<sup>[15-17]</sup>和复合材料<sup>[18-20]</sup>等领域有着较为广泛的应用。

鉴于石墨烯的诸多优异性能,如高导电性、化学稳定性和良好的阻隔性能等,将其应用于钢铁的防护领域具有极大的潜力。一方面,石墨烯可以作为一种新型的防腐涂层材料,通过物理或化学方式与钢铁表面结

收稿日期: 2025-03-19

作者简介: 崔定伟(1979—),男,硕士,工程师,长期从事石墨烯涂料、自清洁涂料等特种涂料的研发及推广工作。E-mail: cht0727@163.com。

合,形成紧密的保护层,有效隔绝水分、氧气等腐蚀介质与钢铁表面的接触,从而减缓或阻止钢铁的腐蚀过程。另一方面,石墨烯的高导电性使其有可能在防腐涂层中发挥独特的作用,例如提供电子传导通道,实现电化学防腐策略,进一步提升钢铁的防腐性能。然而,目前关于石墨烯对钢铁的作用机制尚未完全明确,部分研究结果甚至存在争议。一些研究表明石墨烯能够有效保护钢铁免受腐蚀,而另一些研究则指出石墨烯可能会加速钢铁的腐蚀。这两种截然相反的结论限制了石墨烯在钢铁防护领域的实际应用和进一步发展。因此,深入研究石墨烯对钢铁的作用机制,明确其在钢铁防护中的具体效果和适用条件,对于拓展石墨烯的应用领域、解决钢铁的腐蚀问题具有重要的理论意义和实际应用价值。

为了探讨石墨烯和钢铁的相互作用机理,本文分别采用 RGo、化学气相沉积技术(CVD)制备的石墨烯在碳钢板上进行涂覆制备石墨烯涂层,然后分别通过电化学工作站测试其防腐性能,SEM 测试其腐蚀前后的外观形貌。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料及规格

1233(5 层 RGo)、1132(10 层 RGo):工业级,常州第六元素材料科技股份有限公司;化学气相沉积(CVD)石墨烯:工业级,无锡格菲电子薄膜科技有限公司;氯化钠、二甲苯:试剂,国药集团化学试剂有限公司;去离子水:自制;裸铁:工业品,美国 Q-lab。

### 1.2 主要试验仪器

EZ4-S 小巧型 4 英寸匀胶机(EZ4 SPIN COATER), Nova Nano SEM 450 扫描电镜,Energy lab XM 电化学工作站等。

### 1.3 石墨烯涂层的制备

#### 1.3.1 旋涂法

将 10 层 RGo(1132)配制成 1%的二甲苯溶液,5 层 RGo(1233)配制成 0.2%的二甲苯溶液,然后采用 EZ4-S 小巧型 4 英寸匀胶机分别在 1 000 r/min 旋涂 5 s,4 000 r/min 旋涂 30 s。然后在 80 ℃烘干 20 min,常温放置 30 min 即可得到 RGo 石墨烯涂层。

#### 1.3.2 转移法<sup>[21]</sup>

采用 CVD 技术先在铜箔上制备出单层石墨烯,然后将铜基底石墨烯放入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中(聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层朝上)刻蚀掉铜箔;用镊子从腐蚀液中捞取漂浮层(PMMA 层置上);捞取之后慢慢转移到去离子水中;15 min 之后转移到新的去离子水中,如此漂洗 3~4 次,每次 15 min。最后一次将漂浮层用光滑的裸铁板捞起,干燥 30 min,使其与裸铁基底牢

固结合,然后将涂覆有石墨烯的铁底材倾斜插入丙酮溶液中浸泡,大约 20 min 后即可除去表层 PMMA;将涂有石墨烯的碳钢基材放入烘箱中 40 ℃烘烤 20 min,即得 1 层石墨烯涂层;依据此方法分别制备 1 层石墨烯涂层、3 层石墨烯涂层和 5 层石墨烯涂层。

## 1.4 石墨烯涂层综合性能测试

### 1.4.1 石墨烯涂层防腐性能测试

EIS 法已经被很多研究者用来研究单一涂层或复合涂层防腐性能及防腐机理。石墨烯涂层的防腐性能选用三电极系统进行测试,工作电极是涂覆石墨烯涂层的裸铁样板,参比电极是饱和甘汞电极,对电极是铂片,电解液是质量分数为 3%氯化钠水溶液。测试程序为:先将电解池与电化学工作站的三电极相连,然后测试涂层的开路电位,当开路电位稳定后记下数值,随后进行电化学交流阻抗(EIS)和 Tafel 极化曲线的测试。电化学阻抗谱(EIS)的参数设置为频率:0.01 Hz~10 kHz;Tafel 极化曲线的参数设置为:扫描速率为 0.01 mV/s,电压范围为开路电位( $E_{ocp} \pm 500$ ) mV。

### 1.4.2 石墨烯涂层微观形貌测试

SEM 是分析材料微观形貌的一种重要手段,在涂层腐蚀前后采用扫描电子显微镜可以很容易地分辨清楚涂层腐蚀前后的形貌变化。SEM 可以将人肉眼所不能分辨的微小物体放大或成像,并提取它们的微观结构信息。为了能快速判断出 RGo 及 CVD 技术制备的石墨烯涂层防腐性能的差异以及石墨烯涂层的腐蚀程度,采用 SEM 对石墨烯涂层的腐蚀程度进行微观表征。采用 SEM 自带的能谱测试石墨烯涂层腐蚀前后裸铁表面的铁元素和氧元素含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯类型对涂层防腐性能的影响

为了验证石墨烯类型对涂层防腐性能的影响,分别对采用还原氧化法和 CVD 法制备厚度相同、类型不同的石墨烯涂层进行电化学测试,并采用扫描电子显微镜观察涂层腐蚀前后的形貌。还原氧化法、CVD 法制备的石墨烯涂层和裸铁腐蚀前后的电镜照片见图 1~6,电化学测试谱见图 7~9。

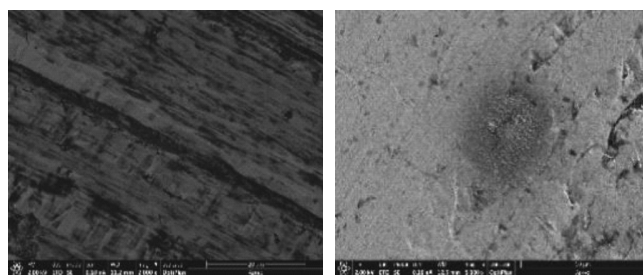


图 1 裸铁腐蚀前

图 2 裸铁腐蚀后

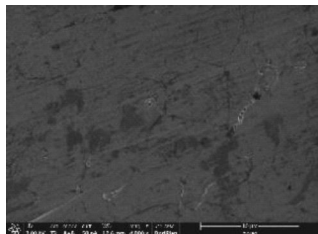


图3 5层石墨烯腐蚀前

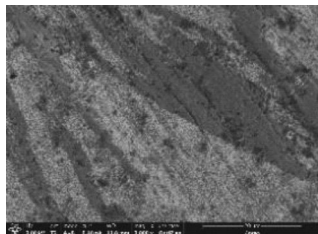


图4 5层石墨烯腐蚀后

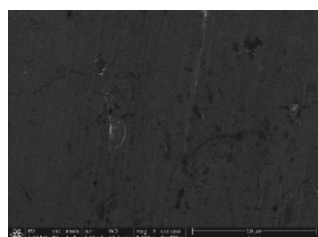


图5 1233 腐蚀前

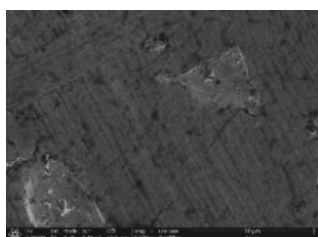


图6 1233 腐蚀后

对比图 1~6, 可以明显看出无石墨烯保护的裸铁浸泡氯化钠溶液后腐蚀较为严重, 而涂覆了石墨烯涂层的裸铁腐蚀相对较弱。

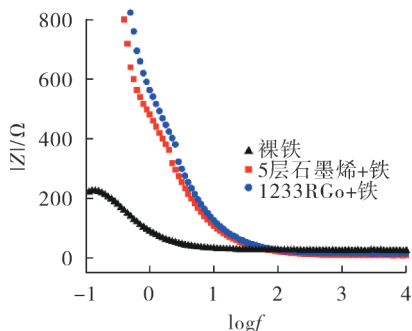


图7 Bode 谱图

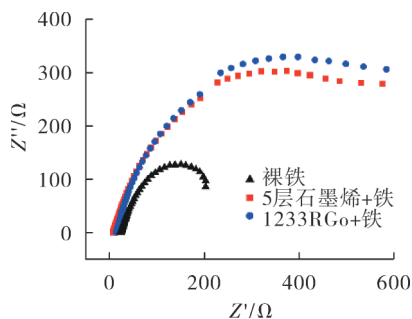


图8 Nyquist 谱图

在 Bode 图中, 一般采用电阻模量 $|Z|$ 来表征涂层的防腐性能, 涂层的电阻模量 $|Z|$ 越大, 涂层的防腐性能越好。在 Nyquist 图中, 通常电容越小, 容抗弧的直径越大, 电阻越大, 涂层的防腐性能越好<sup>[22-24]</sup>。从图 7 和图 8 均可发现涂覆了石墨烯的裸铁相对于裸铁其电阻模量和电阻均有较大程度的提高, 这也从微观上证实

了石墨烯对裸铁的防护作用。

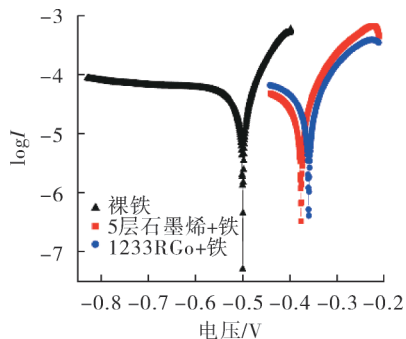


图9 Tafel 曲线

Tafel 极化曲线通常反映电极电位与极化电流密度之间的关系, 电位越正其防腐性能越强, 从图 9 中可以看出, 石墨烯涂层的腐蚀电位相对于裸铁均出现了明显的右移。说明石墨烯涂层对于裸铁具有较好的防护作用。从图 7~9 中可以明显看出无论是还原氧化法还是 CVD 法制备的石墨烯对于裸铁均有较好的防护作用而且二者对于裸铁的防护作用相差不大。

### 2.2 CVD 法石墨烯层数对涂层防腐性能的影响

单层石墨烯的厚度为 0.335 nm, 理论上讲随着石墨烯层数增加石墨烯防腐性能也将逐步提升, 因为随着层数的增加石墨烯的“迷宫效应”将会得到较大程度的提升, 将大大延缓腐蚀介质到达基体的时间。但由于随着层数的增加石墨烯层间的附着力也会逐步降低, 因此石墨烯的防护性能随着石墨烯层数的增加会出现先增强后平稳最后甚至出现下降的趋势。

为了验证石墨烯层数对涂层防腐性能的影响, 采用电化学工作站测试 CVD 法制备石墨烯涂层的防腐性能。CVD 法制备的石墨烯涂层和裸铁腐蚀前后的电化学测试谱图见图 10~12。

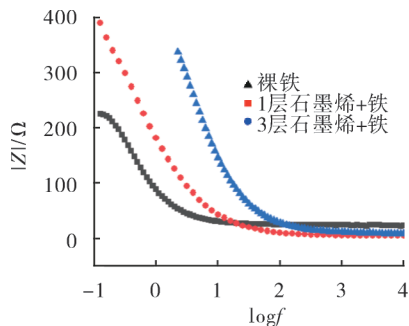


图10 Bode 谱图

从图 10 和图 11 均可发现, 相对于裸铁, 涂覆了石墨烯的裸铁其电阻模量和电阻均有较大程度的提高, 且电阻模量和电阻随着石墨烯层数的增加也有一定程

度的提升,这主要是由于随着层数的增加石墨烯的“迷宫效应”逐渐增强,其防腐性能也逐步增强。从图 12 的 Tafel 曲线可以看出(裸铁的腐蚀电位-0.5 V,单层石墨烯的腐蚀电位-0.45 V,三层石墨烯的腐蚀电位-0.4 V)随着石墨烯层数的增加石墨烯涂层的腐蚀电位逐步提升,石墨烯对于裸铁的防护作用随着石墨烯层数的增加而逐步增强。这也从侧面印证了 Bode 图、Nyquist 图的测试结果。

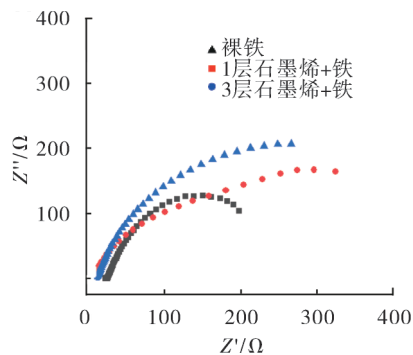


图 11 Nyquist 谱图

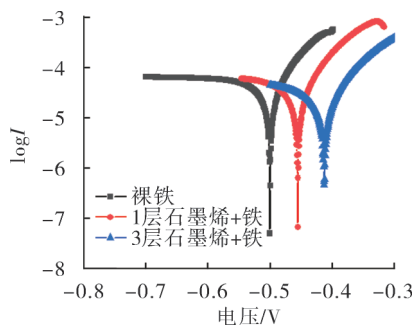


图 12 Tafel 曲线

### 2.3 RGo 层数对涂层防腐性能的影响

由于制备工艺的特点决定了还原氧化法制备的石墨烯相对于 CVD 法制备的石墨烯会有更多的缺陷,且含有一定的官能团。这些缺陷及官能团的存在破坏了石墨烯的完美二维结构,使得金属基体直接暴露在腐蚀介质中。此外从微观角度来看,当钢铁表面覆盖有存在缺陷的石墨烯涂层时,在潮湿环境中,水分和氧气等腐蚀介质可以通过这些缺陷直接接触到钢铁表面。此时,钢铁与周围的电解质溶液(水膜中溶解有氧气、二氧化碳等形成的电解质)构成原电池。而在石墨烯缺陷处,由于与钢铁形成了不同的电极电位,可能会加速电子的转移,使得钢铁的腐蚀速率加快。同时,缺陷的存在还可能引发金属基体和石墨烯之间的电偶腐蚀。电子从电位较低的钢铁流向电位较高的石墨烯,进一步加速了钢铁的腐蚀。为了验证缺陷石墨烯是否会加速铁的腐蚀,采用缺陷较多的 RGo 制备石墨烯涂层,并

用电化学工作站测试其防腐性能。RGo 涂层和裸铁腐蚀前后的电化学测试谱图见图 13~15。

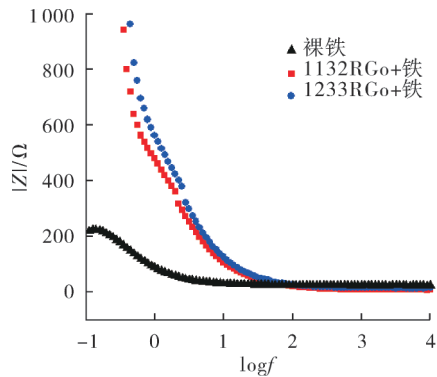


图 13 Bode 谱图

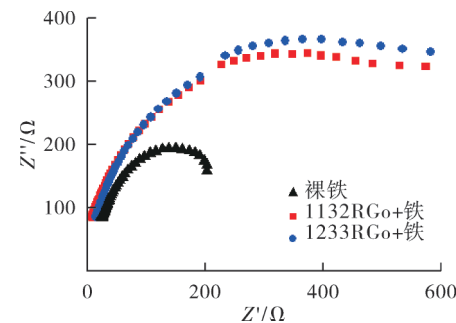


图 14 Nyquist 谱图

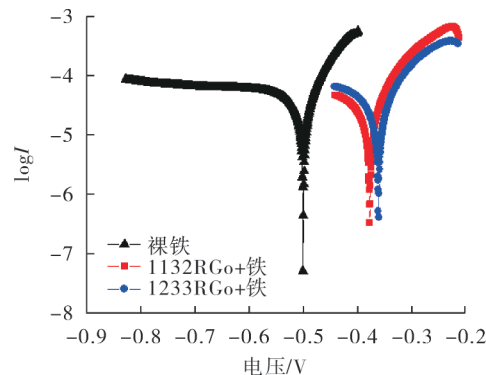


图 15 Tafel 曲线

从图 13~14 可以看出,涂覆了 RGo 涂层的裸铁相对于无涂层的裸铁,其电阻模量和电阻均有较大程度的提高。但其电阻模量和电阻未像石墨烯涂层那样随着 RGo 层数的增加而逐步提升,其可能原因是随着石墨烯层数的增加涂层之间的结合力也逐步变差,腐蚀介质反而更容易进入基材表面对基材进行腐蚀。从图 15 可以看出,裸铁、1233RGo、1132RGo 的腐蚀电位分别为-0.5 V、-0.45 V、-0.43 V,随着 RGo 层数的增加 RGo 涂层的腐蚀电位变化不大。对比图 10~12 和图 13~15 可以看出,无论石墨烯或 RGo 是否存在缺陷,其对裸铁均有较好的防护作用。且其对裸铁的防护作

用在石墨烯或 RGo 层数较低时随着层数的增加其防护作用逐步增强,但到一定层数时可能由于层间结合力的变差其防腐性能反而有变差的趋势。

#### 2.4 石墨烯破损部位对裸铁防腐性能的影响

在裸铁表面分别旋涂 1132RGo、1233RGo 涂层,转涂 1 层石墨烯涂层、3 层石墨烯涂层。干燥后采用单刃刀在干燥涂层的中间部位划出 1 mm 左右划痕,然后分别将裸铁、RGo 涂层和石墨烯涂层浸入 3% 的氯化钠水溶液中 5 min,取出后立即采用蒸馏水冲洗涂层表面残留的氯化钠同时采用无尘纸吸干涂层表面水分。

裸铁表面的主要元素为铁元素,裸铁的腐蚀为吸氧腐蚀,因此随着腐蚀的进行裸铁表面的氧元素含量将会逐步增多,因此可以通过计算腐蚀前后铁元素和氧元素的比例定性判断裸铁腐蚀的激烈程度。本文采用能谱分别对裸铁、石墨烯涂层和 RGo 涂层中破损区域的铁元素和氧元素含量进行测量。破损区域铁元素和氧元素的比值见图 16。

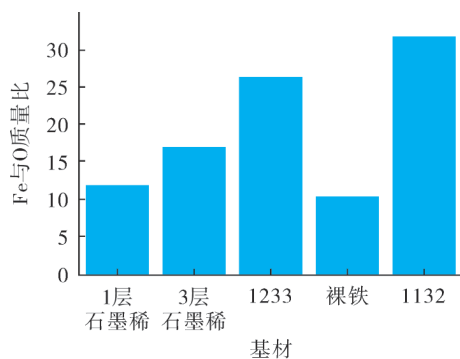


图 16 破损区域铁元素和氧元素比值

从图 16 可以看出,即使在石墨烯的缺陷部位石墨烯对裸铁的腐蚀依然有一定的抑制作用。抑制机理可能是石墨烯与铁表面之间存在范德华力,这使得石墨烯能够紧密地吸附在铁表面,增强了物理覆盖的稳定性。范德华力虽然较弱,但在原子尺度上,它能够确保石墨烯与铁表面之间的紧密贴合,减少界面处的空隙和缺陷。此外,石墨烯的高柔韧性使其能够适应铁表面的微观形貌变化,即使铁表面存在一定的粗糙度或微观起伏,石墨烯也能与之紧密贴合,形成连续的防护层。相对于裸铁,石墨烯涂层缺陷部位的腐蚀接触面积相对较小,其与腐蚀介质的接触面积也相对较小,此外石墨烯也能将部分离子转移出去进一步抑制裸铁的腐蚀。这种试验结果在作者制备的石墨烯环氧涂层中也得到了较好的验证。

### 3 结语

1)完整的石墨烯对裸铁均有较好的防护作用,其

防护作用与石墨烯的制备方法无关;

2)在少层时(1~5 层)石墨烯对裸铁的防护作用随着石墨烯层数的增加而逐渐增强;

3)在多层时(5 层以上)石墨烯对裸铁的防护作用不会随着层数的增加而逐步增强,由于石墨烯层间结合力的问题,其防护性能有逐步变差的趋势;

4)破损的石墨烯不但不会加速裸铁的腐蚀而且对于裸铁的腐蚀还有一定的抑制作用。

#### 参考文献:

- [1] GEORGAKILAS V, PERMAN J A, TUCEK J, et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures [J]. *Chemical Review*, 2015, 115(11): 4744–4822.
- [2] DING J, UR RAHMAN O, ZHAO H, et al. Hydroxylated graphene-based flexible carbon film with ultrahigh electrical and thermal conductivity [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(39): 39.
- [3] ZHU Y, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene [J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537–1541.
- [4] TIEN H, OH E S. Synthesis of a highly conductive and large surface area graphene oxide hydrogel and its use in a supercapacitor [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(2): 208–211.
- [5] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [6] ANDREW R, UKPONG A M. Mechanical properties of graphene and boronitrene [J]. *Physical Review B*, 2012, 85 (12): 125428–125429.
- [7] LIU Y, ZHANG Z. Mechanical properties of graphene papers [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2012, 60(4): 591–605.
- [8] CHEN S, WU Q, MISHRA C, et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 203–207.
- [9] EI-KADY M, KANER R B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016(7): 1–14.
- [10] XU B, SUI Z. What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide [J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4(8): 2826–2830.
- [11] JI J, CHEN H. Sulfonated graphene as water-tolerant solid acid catalyst [J]. *Chemical Science*, 2011, 2(3): 484–487.
- [12] HUANG C, SHI G. Graphene based catalysts [J]. *Energy Environmental Science*, 2012, 5(10): 8848–8868. (下转第 18 页)