石墨烯基防腐涂层研究进展

崔明君[1]，任思明[2]，王永刚[1]，蒲吉斌[2]，赵海超[2]，王立平[2]

（1.宁波大学 冲击与安全工程教育部重点实验室，浙江 宁波 315211；
2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室，浙江 宁波 315201）

摘 要：自石墨烯发现以来，其优异的导电性、力学性能、热导性、光学性能等吸引了研究学者的广泛关注。此外，石墨烯稳定的 sp^2 杂化结构使其自身具有良好的化学惰性、抗氧化能力和抗渗透性，被认为是一种理想的防腐材料，在金属材料的防腐领域具有非常大的应用前景。基于此，综述了石墨烯防护薄膜和石墨烯/有机涂层在金属腐蚀防护领域的研究进展，并从分散角度阐述了石墨烯的功能化对有机涂层防腐性能的影响；同时归纳了石墨烯的高导电性对有机涂层防护性能的影响以及防护机理。最后展望了石墨烯薄膜和石墨烯有机涂层在金属腐蚀防护应用方面面临的一系列难题以及发展方向。

关键词：石墨烯薄膜；腐蚀防护；金属；石墨烯/有机涂层；导电性；改性

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2019)06-0046-10

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.004

Research Progress of the Graphene Coatings for Corrosion Protection

***CUI Ming-jun*[1], *REN Si-ming*[2], *WANG Yong-gang*[1], *PU Ji-bin*[2], *ZHAO Hai-chao*[2], *WANG Li-ping*[2]**

(1.Key Laboratory of Impact and Safety Engineering of the Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: Graphene has attracted more and more attention from the researchers in various fields due to high electrical conductivity, excellent mechanical, optical and thermal properties. Besides, graphene with stable sp^2 carbon structure possess good chemical inertness, oxidation resistance and impermeability, which has been identified as an ideal anticorrosion material and has significant potential for the protection of metal. Based on this, the work systematically introduced the research status of graphene film and graphene/organic coating for the corrosion protection of metal. Then the effect of functionalization of graphene on the protective performance of organic coating was also discussed from the perspective of dispersion. At the same time, the effect of the conductivity on the protective performance of graphene/organic coating and corresponding corrosion mechanism was summarized and the difficulty and developing direction of graphene in corrosion application were predicted.

KEY WORDS: graphene films; corrosion protection; metal; graphene/organic coating; electrical conductivity; modification

收稿日期：2018-10-08；**修订日期：**2018-12-18

Received：2018-10-08；**Revised：**2018-12-18

基金项目：国家自然科学基金（11472142）；青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金（QNLM2016ORP0409）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (11472142), the Open Financial Grant from Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology (QNLM2016ORP0409)

作者简介：崔明君（1991—），女，博士，助理研究员，主要研究方向为材料的腐蚀与磨损。邮箱：cuimingjun@nbu.edu.cn

Biography：CUI Ming-jun (1991—), Female, Doctor, Assistant researcher, Research focus: corrosion and wear of materials. E-mail: cuimingjun@nbu.edu.cn

金属腐蚀是指金属和周围环境介质之间发生化学或电化学反应，从而引发的破坏或变质[1]。其普遍存在人类社会的各个领域，不但造成严重的经济损失、能源浪费和环境污染，也会危及人身安全。据统计，全球每年因腐蚀报废的金属设备占其产量的30%，除去回收的部分外，还有 10%的钢铁一去不复返。美国 G2MT Labs（Generation 2Materials Technology Labs）研究也表明，2012 年美国全境由腐蚀引起的经济损失首次超过 1000 亿美元，占其全年 GDP 的 6%[2-4]。因此，研究金属的腐蚀机理，寻求新的防腐材料和技术以控制金属腐蚀，从而减少腐蚀造成的损失，对国民经济的发展具有重要意义。

金属的腐蚀防护技术一般可从五个方面来考虑[5]：（1）发展耐蚀合金，并针对具体的腐蚀介质和工况条件选择合适的金属或非金属材料；（2）金属表面沉积或涂覆保护涂层；（3）使用缓蚀剂；（4）电化学保护；（5）金属的表面改性。其中，金属表面直接沉积或涂覆保护涂层是目前使用较为普遍的方法。

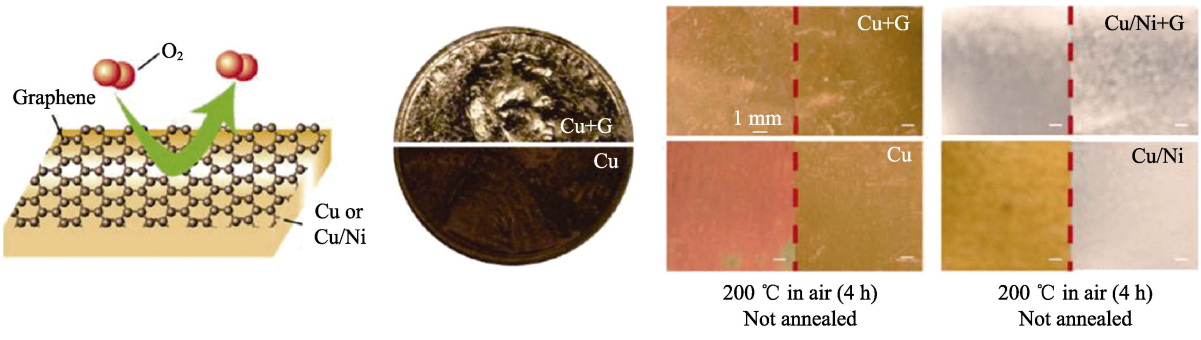
2004 年，英国曼彻斯特大学的 Geim、Novoselov 等[2,6]通过机械剥离高定向热解石墨晶体，首次制备得到了石墨烯。石墨烯是一种碳原子以 sp^2 杂化方式形成碳纳米结构且厚度为一个碳原子（0.34 nm）的准二维蜂窝状平面薄膜，二维网络中的每个碳原子通过 σ 键与其相邻的三个碳原子形成 C—C 键。石墨烯的发现，填补了二维碳材料的空白，并引发了广泛的研究热潮，这主要是因为其具有优异的力学性能[7-9]、光学性能[10]、高的导电性[11-12]、热导性[13-14]等，而这些性能有望弥补很多现有材料的不足。除此之外，二维结构的石墨烯具有优异的阻隔性能[15-16]，能够有效阻隔氧气、水分子等腐蚀介质的通过，逐渐受到防腐领域的关注，被认为是一种理想的防腐材料。

目前，石墨烯材料的防腐研究主要分为两种形式：一是直接在金属表面沉积石墨烯薄膜作为金属基底的保护层[17-20]；二是将石墨烯作为纳米填料掺入聚合物涂层基体中，增强涂层的阻隔作用，抑制腐蚀介质的扩散，延缓金属的腐蚀[21-24]。基于石墨烯在腐蚀防护领域的巨大潜力，本文将对石墨烯防护薄膜、石墨烯/有机防护涂层以及腐蚀防护机理等方面的研究进展进行综述。

1　石墨烯防护薄膜研究进展

制备石墨烯的方法繁多，主要分为机械方法与化学方法，化学方法又包括外延生长法、化学气相沉积法、氧化还原法以及溶剂热法等。其中，化学气相沉积技术（chemical vapor deposition，CVD）因其具有简单易行、质量高、生长面积大等优点，逐渐成为制备石墨烯防护薄膜最主要的手段。

Chen 等[25]首次证明石墨烯薄膜作为表面钝化层不仅可以阻隔氧气的通过，同时能够应用于多种复杂苛刻环境。如图 1b 所示，当硬币在 30% H_2O_2 溶液中浸泡 2 min 后，沉积石墨烯的硬币表面保持原有的形貌特征；而未沉积石墨烯的硬币表面颜色变暗，表明硬币发生了严重的腐蚀。如图 1c 所示，沉积石墨烯的铜和铜镍合金在 200 ℃加热 4 h 后表面无明显变化，而裸铜和铜镍合金表面出现大量的黑色区域。以上结果表明，石墨烯具有良好的化学惰性和高温抗氧化性，将其沉积在金属表面可有效降低金属的氧化和腐蚀速率。Prasai 等[17]通过 CVD 方法或机械转移法在铜和镍基底表面包覆石墨烯，并利用电化学方法研究了石墨烯/金属基底在 Na_2SO_4 溶液中的腐蚀行为。如图 2 所示，相比于裸铜，石墨烯/铜的腐蚀电位发生正移，腐蚀电流密度降低，腐蚀速率比裸铜下降 7 倍左右；石墨烯/镍的腐蚀速率比裸镍下降 20 倍左右，而且随着石墨烯薄膜层数的增加，腐蚀速率逐渐降低，防护效果更优。Mišković-Stanković 等[26]研究了石墨烯/铜（CVD 技术）以及石墨烯/铝（机械转移法）在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的电化学行为，结果表明，CVD 法制备的石墨烯/铜表现出优异的腐蚀抑制性能，而机械转移法制备的石墨烯/铝的电化学行为与裸铝类似。除此之外，石墨烯/铜比石墨烯/铝表现出更好的耐腐蚀性能，这主要是因为在含氯的电解液



a 石墨烯阻隔机理　　b H_2O_2溶液处理2 min前后形貌变化　　c 200 ℃热处理4 h前后形貌变化

图 1　石墨烯阻隔机理以及样品在 30% H_2O_2 溶液中浸泡和热处理前后的形貌变化[25]

Fig.1 Barrier mechanism (a) of graphene and the variation on the morphology of the samples before and after immersion in 30% H_2O_2 (b) and heat treatment in air (c)[25]

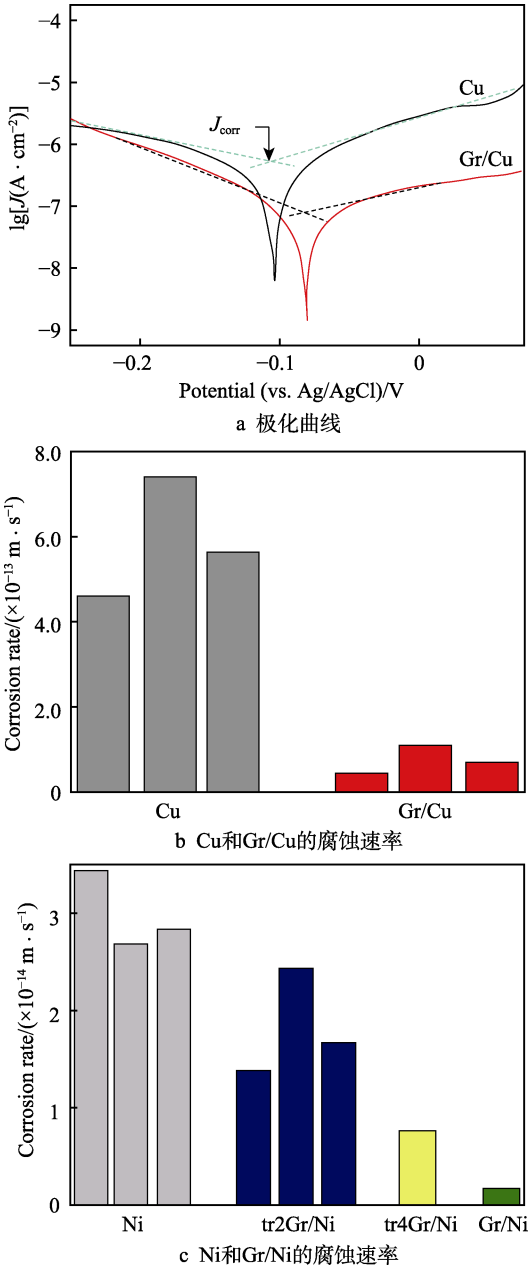


图 2　样品的极化曲线和腐蚀速率[17]

Fig.2 Tafel plots and corrosion rates of the samples[17]

中，铝表面氧化膜的破裂更易导致铝的腐蚀加剧。

然而，随着研究的深入，石墨烯的腐蚀防护性能受到研究学者的质疑。Dong 等[27]在研究退火温度对铜耐腐蚀性影响的过程中，发现退火铜表面石墨烯的沉积提高了其在短时间内的耐腐蚀性能，然而随浸泡时间的延长，石墨烯薄膜从铜基底表面剥离，导致铜基底发生更严重的腐蚀。除此之外，他们还发现铜基底的粗糙度对石墨烯的结构和性能有一定程度的影响。结果显示，相比于未抛光铜，采用机械抛光的铜作为生长基底时，形成的石墨烯薄膜具有更大的晶粒尺寸和更少的晶粒边界，进而为基底金属提供了更佳的防护效果。然而，由于石墨烯在铜表面为物理吸附，长期浸泡会导致石墨烯薄膜从铜基底表面剥离（尤其是机械抛光的铜基底），防护效果下降[28]。Zhou 等[29]研究了室温下 CVD 技术沉积的石墨烯/铜的长效腐蚀防护性能，结果发现预制备的退火铜和石墨烯/铜表面具有典型的铜金属光泽（图 3a 和 3c）。在大气中暴露 6 个月后，石墨烯/铜表面出现许多红色的腐蚀区域，而退火铜表面颜色变化不大，且腐蚀区域相对较少（图 3b 和 3d）。同样地，Schriver 等[19]研究了石墨烯薄膜对铜基底的短效和长效防护性能。与之前研究报道相似，石墨烯薄膜可在短期内有效地抑制基底的氧化和腐蚀，而在长时间大气暴露后，O_2 和 H_2O 沿石墨烯缺陷渗入，使得基底表面发生氧化或腐蚀。

通过以上报道可以发现，石墨烯在短期内能够作为阻隔层保护金属基底免于腐蚀，而在长期暴露和浸泡过程中，腐蚀介质会延石墨烯缺陷扩散至基底表面，造成基底的腐蚀。除此之外，石墨烯具有高的导电性，能够传输自由电子，促进金属基底与表面之间的电化学反应，加速基底的腐蚀。如图 4 所示，基底铜的电化学腐蚀主要包括三个步骤：（1）$Cu \rightarrow Cu^{+}+e$，该过程发生在 Cu/Cu_2O 界面处，产生的自由电子和 Cu^{+} 随后扩散进 Cu_2O 晶格；（2）Cu^{+} 和自由电子从 Cu/Cu_2O 界面迁移至 Cu_2O/空气界面，其中 Cu^{+} 和自由电子分别通过氧化薄膜中空缺和阳离子空位来进行迁移[30]；（3）$O_2+4e \rightarrow 2O^{2-}$，$O_2+4Cu^{+} \rightarrow 4Cu^{2+}+2O^{2-}$，该过程主要发生在 Cu_2O/空气界面或 Cu_2O/石墨烯/空气界面，生成的 O^{2-} 进入 Cu_2O 晶格中与 Cu^{+} 反应生成 Cu_2O。对于裸铜来说，表面的 Cu_2O 层具有很大的电阻，约为 $10^{13}\ \Omega \cdot m$[31]，极大地阻碍了自由电子的迁移，

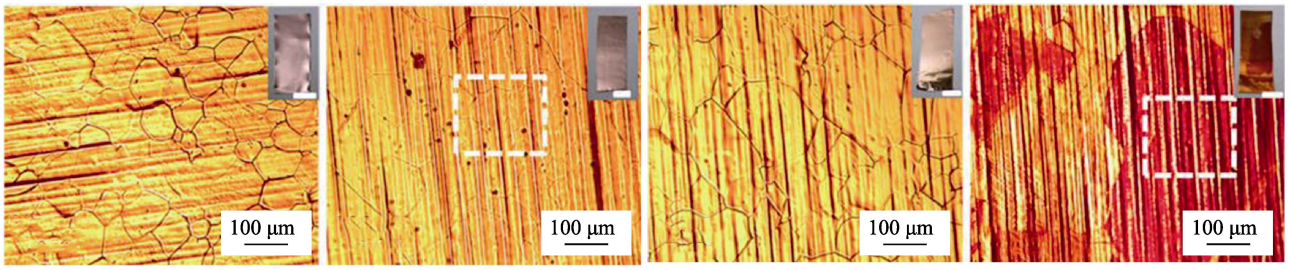


图 3　退火铜以及石墨烯/铜在大气下放置六个月前后的光学照片[29]

Fig.3 Optical micrographs of annealed copper and graphene/copper sample before and after storage in air for six months[29]

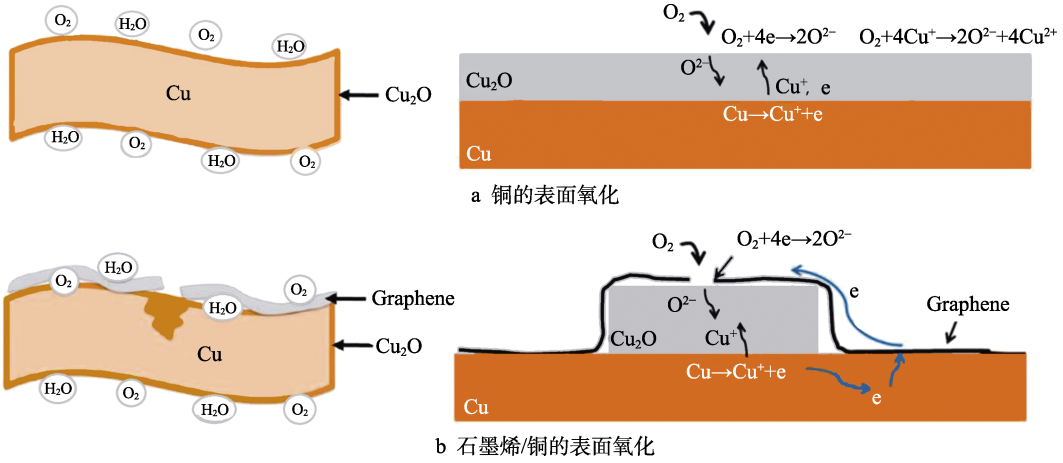


图 4　裸铜和石墨烯/铜表面的电化学反应[19,29]

Fig.4 Electrochemical oxidation of bare copper and graphene/copper surface[19,29]

延缓了界面处的电化学反应过程。对于石墨烯/铜来说，O_2 通过石墨烯的裂纹和缺陷扩散至 Cu_2O 表面，由于铜的氧化呈现为不均匀性，只要石墨烯和金属铜之间的接触区域存在自由电子，自由电子就能够轻易地从铜扩散到石墨烯，进而供给氧气，加速其还原过程，导致铜的腐蚀加剧。因此，高导电性的石墨烯不利于金属的腐蚀防护。

为了能够抑制石墨烯的腐蚀加速效应，研究人员通过对石墨烯进行改性来降低石墨烯的缺陷以及导电性，以实现对基底金属的长效防护。Adam C. Stoot 等[32]通过多层设计提高了石墨烯对基底的长效腐蚀防护，这主要是因为多层石墨烯的存在遮蔽了石墨烯的缺陷，使得腐蚀介质的扩散路径延长，进而达到长效腐蚀防护的效果。然而，该多层设计并不能完全钝化石墨烯表面的缺陷，当腐蚀介质到达基底表面时，石墨烯薄膜依旧会加速基底的腐蚀，因此，Hsieh 等[33]利用电化学方法和形貌分析进一步研究了石墨烯/铜体系不完全钝化效应的起源，证实了石墨烯表面的纳米结构缺陷是限制其防护性能的主要原因。为了钝化石墨烯的结构缺陷，通过原子层沉积（ALD）技术在石墨烯表面沉积了尺寸可控的氧化铝颗粒，提高了石墨烯薄膜对金属的防护。如图 5 所示，随石墨烯表面沉积氧化铝厚度的增加，CV 测试过程中氧化峰的电流密度逐渐降低，腐蚀程度明显低于多层石墨烯；当氧化铝的沉积厚度为 16 nm 时，腐蚀抑制效率可达 99%。这主要是因为沉积在石墨烯表面的氧化铝颗粒能够有效堵塞表面的缺陷或孔洞，抑制腐蚀介质的渗入，进而为金属基底提供更好的防护。Ren 等[18]研究了氮掺杂含量对石墨烯的结构和性能的影响，结果表明氮原子的引入改变了石墨烯的局部电子结构和化学反应活性，使其呈现为 n 型半导体，导电性相比于原始石墨烯明显下降[34-36]（图 6a），能够抑制石墨烯与铜之间电偶腐蚀的发生，延缓铜的腐蚀。但是氮掺杂含量（NH_3 流量）影响了石墨烯薄膜的连续性，进而使得不同氮含量的石墨烯薄膜对铜基底表现出不

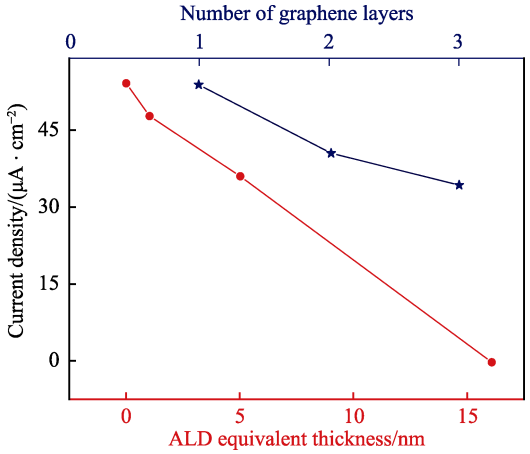
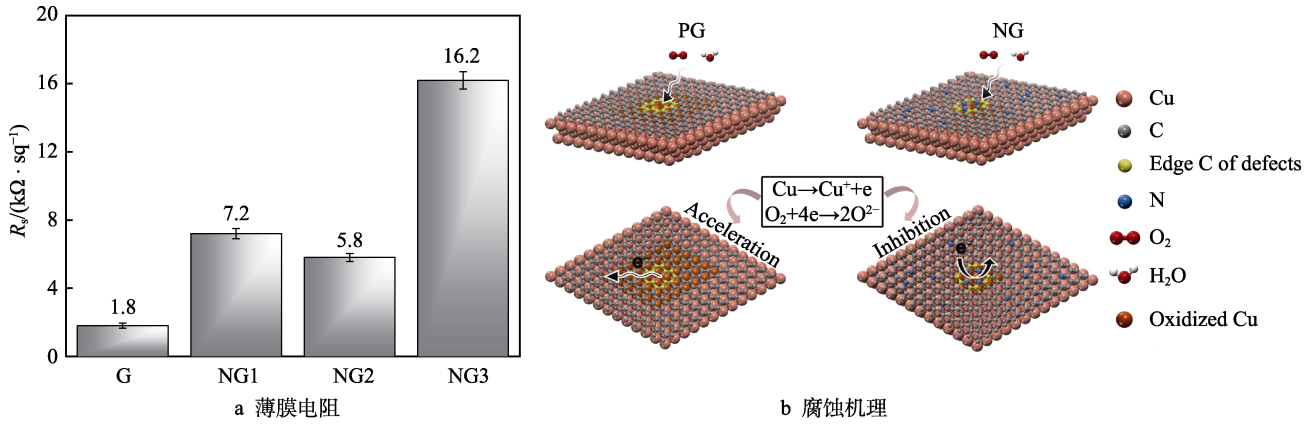


图 5　石墨烯层数和 ALD 沉积厚度的变化对电流密度的影响[32-33]

Fig.5 Variation of graphene layers and ALD thickness on current density[32-33]

同的防护性能（图 6b）。

大量研究表明石墨烯薄膜可以为铜基底提供短时间的防护，这主要归因于石墨烯良好的抗渗透性和阻隔性，能够抑制腐蚀介质的渗入，延缓腐蚀。然而，在长时间浸泡过程中，由于 CVD 法制备的石墨烯薄膜具有许多缺陷和晶界，腐蚀介质会沿其渗入使基底发生腐蚀，且导电的石墨烯薄膜会与金属之间形成原电池，加速界面处的腐蚀。尽管多层设计、ALD 沉积以及异质原子掺杂等方法一定程度上能够提高石墨烯薄膜对金属基底的腐蚀防护，抑制“腐蚀加速效应”的发生，但是目前所制备的最大的石墨烯单晶仅有 5×50 cm^2[37]，且薄膜表面存在纳米缺陷，无法实现高质量、大面积石墨烯的规模化生产，限制了其在防护领域的大规模应用。而有机涂料具有涂装方便、易于施工等优点，并广泛用于金属的防腐应用，如果能够将石墨烯与有机涂料结合，利用其优异的阻隔性能，即可实现石墨烯在腐蚀防护领域的大规模产业应用。



a 薄膜电阻　　b 腐蚀机理

图 6　不同氮掺杂含量的石墨烯薄膜的电阻以及腐蚀机理[18]

Fig.6 Resistance of graphene with different nitrogen contents and corresponding corrosion mechanism[18]

2　石墨烯/有机防护涂层研究进展

随着石墨烯研究的不断深入和制备技术的不断发展，石墨烯增强有机涂料的腐蚀防护性能成为防腐领域中一个非常重要的研究方向。石墨烯有机涂料不仅保留了石墨烯优异的热、电学以及阻隔性能，同时还兼具了有机树脂良好的粘附性和力学性能。然而，石墨烯片层间存在强的范德华力和 π-π 作用[38]，且其与有机树脂相容性较差，若将其直接加入树脂中，易发生团聚，导致涂层阻隔性能下降。因此，解决石墨烯在有机涂料中的分散问题是成功制备石墨烯有机防护涂层的关键。一般来说，石墨烯的分散可以分为物理分散和化学分散：物理分散一般包括机械法和非共价键分散法；化学分散主要是利用共价接枝的方法在石墨烯表面修饰官能团，以实现良好的分散。然而，对于非共价键剥离来说，目前所报道的石墨烯分散浓度相对较低（<1 mg/mL）[39]，而溶剂剥离浓度约为 50 mg/mL[40]，但需要在强碱性溶液中才能稳定存在，无法满足在有机涂料中的大规模应用。

大量研究集中报道了利用共价修饰的方法来修饰氧化石墨烯，以提高其在聚合物中的相容性和分散性，进而提高聚合物的防腐性能。Ramezanzadeh 等[41]在氧化石墨烯（GO）表面接枝聚异氰酸酯（PI），有效提高了 GO 在聚氨酯（PU）中的分散性和相容性（图 7）。除此之外，还对 GO/PU 和 PI-GO/PU 复合涂层的腐蚀防护性能进行了研究。结果表明：GO 和 PI-GO 的掺杂含量为 0.1%时，复合涂层的防护性能均有一定程度的提高，但 PI-GO/PU 涂层的耐腐蚀性能更佳。这主要是因为 PI-GO 表面带负电，能够一定程度上抑制 Cl$^-$和 OH$^-$向涂层内部扩散，进而延缓涂层的降解与剥离。Li 等[42]利用微波辐射技术对氧化石墨烯进行硅烷化处理，所得硅烷化石墨烯（SGO）

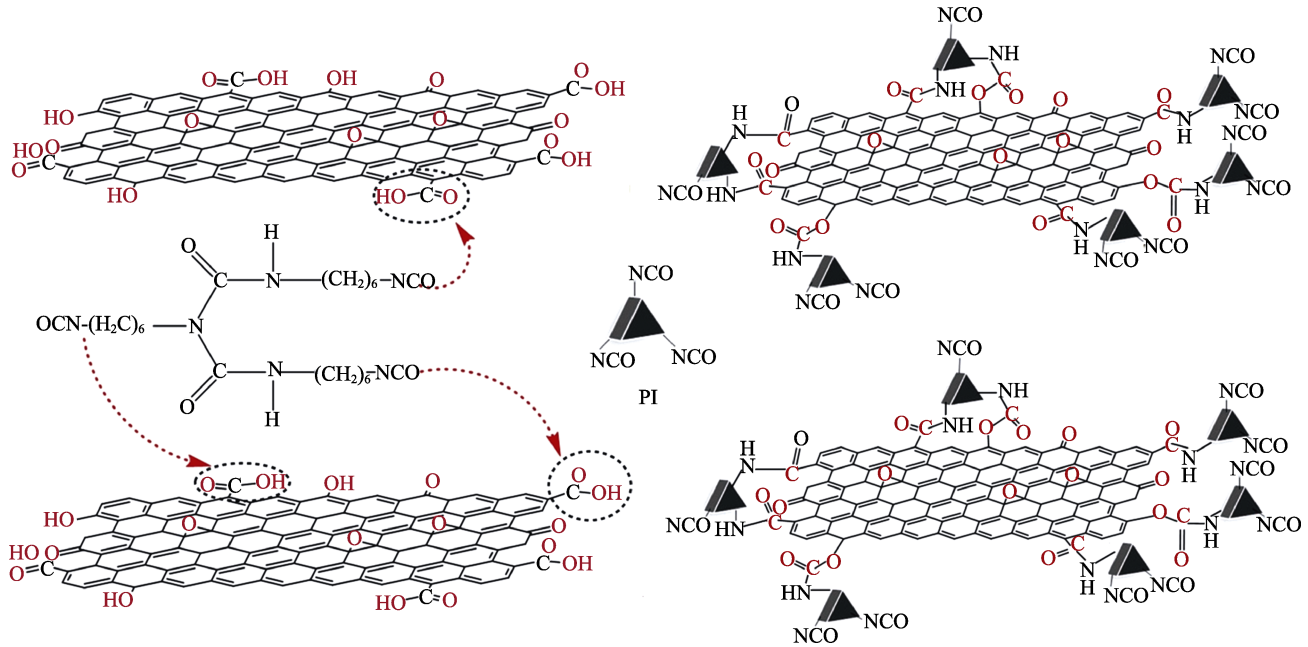
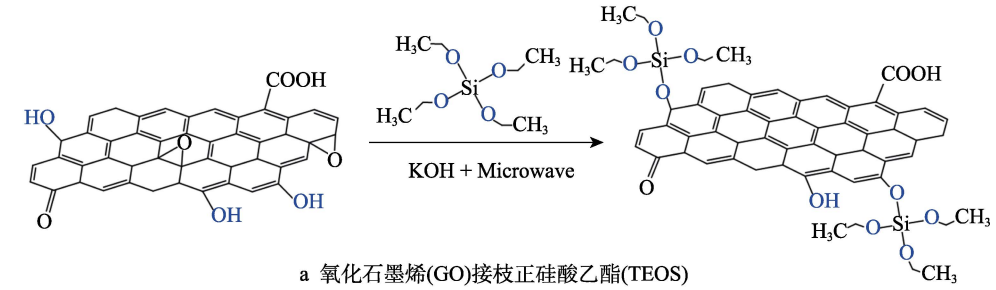


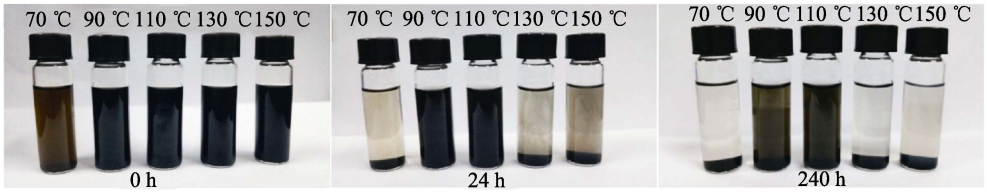
图 7　氧化石墨烯（GO）表面接枝多异氰酸酯（PI）[41]

Fig.7 PI chains grafting onto the surface of GO[41]

可以稳定地分散在有机硅烷的异丙醇溶液中，且所制备的 SGO/有机硅涂层表现出良好的腐蚀防护性能，当 SGO 含量为 0.2%时，腐蚀防护效果最佳（图 8）。Qi 等[43]利用表面引发原子转移自由基聚合（ATRP）技术在氧化石墨烯（GO）表面接枝了聚合物刷-聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），所制备的 PMMA-g-GO 可分散于不同的溶剂中，进而可形成厚度可控的涂层。与单一的 PMMA 和 GO 涂层相比，当 GO 表面接枝足够的 PMMA 时，所得到的涂层可以有效地抑制金属-电解液界面处的电荷转移，延缓金属腐蚀。Cui 等[44]通过聚多巴胺（PDA）在氧化石墨烯（GO）表面的非共价键粘附改善了其在无水乙醇中的分散，并改善了其在水性环氧涂层中的相容性。长效电化学结果表明，GO-PDA/环氧涂层具有优异的腐蚀防护性能，这主要是因为 GO 具有大径厚比的片层结构，分散在涂层中能够有效地阻隔腐蚀介质、氧分子等的渗透，延长腐蚀介质的扩散路径，进而延缓涂层的失效。另外，PDA 修饰使得 GO 与环氧涂层之间的界面结合增强，涂层的致密性增加。划伤实验显示，相比于 GO/环氧涂层，GO-PDA/环氧涂层在损伤区域依然保持低的面电流密度，表明该复合涂层对基底具有良好的腐蚀防护。



a 氧化石墨烯(GO)接枝正硅酸乙酯(TEOS)



b 不同温度下制备的硅烷化石墨烯(SGO)的异丙醇分散液在静置不同时间后的分散照片

图 8　氧化石墨烯的修饰与分散[42]

Fig.8 Modification and dispersion of graphene oxide[42]

Chang 等[45]利用纳米铸造技术制备了具有仿生疏水表面的环氧/石墨烯复合涂层（HEGC），表面水接触角约为 127°（图 9）。与纯环氧涂层相比，HEGC 涂层腐蚀电流密度降低，阻抗模值得到极大提高。这主要是因为石墨烯在环氧涂层中的良好分散提高了涂层对腐蚀介质的阻隔能力，而疏水的表面结构能够进一步减少水等腐蚀介质在涂层表面的吸附，进而延缓腐蚀介质的渗透，抑制金属基底的腐蚀。

尽管石墨烯/有机涂层的防腐性能已有大量的研究，但主要集中于石墨烯的改性以及掺杂含量对有机涂层防腐性能的影响，有关石墨烯导电性对腐蚀性能的影响鲜有报道，因此到目前为止，石墨烯在腐蚀防护领域的应用仍存在很大的争议。对于空白有机涂层来说，氧气等腐蚀介质通过缺陷渗入基底/涂层界面处，并在界面处发生阴极反应，导致涂层发生阴极剥离。对于石墨烯/有机涂层来说，石墨烯的添加有效提高了有机涂层的防护性能，这主要是因为石墨烯具有优异的阻隔性能，能够阻碍氧气、水、Cl^-等腐蚀介质的渗透；其次，良好分散的石墨烯纳米片延长了腐蚀介质的扩散路径，提高了涂层的长效防护，降低了金属基底的腐蚀速率。然而，石墨烯的添加会使阳极反应产生的电子沿石墨烯传输至涂层/腐蚀介质界面处，进而使阴极反应由涂层/金属界面转移至涂层/腐蚀介质界面，减少了涂层的阴极剥离[46-48]，而石墨烯的高导电性使得涂层作为阴极，一定程度上会使得缺陷涂层与金属基底形成原电池，加速基底的腐蚀（图 10）。

为了避免石墨烯有机涂层缺陷或破损区域“腐蚀促进活性”现象的发生，研究人员发现降低石墨烯的导电性、抑制石墨烯的氧还原催化活性和消除石墨烯与金属基体之间的接触，是提升石墨烯有机复合涂层防护性能的重要途径。Sun 等[50-52]通过在石墨烯表面包覆纳米尺寸的二氧化硅或者接枝硅烷的方法降低了石墨烯的导电性，同时研究了涂层在损伤状态下的腐蚀行为。结果显示，石墨烯/聚乙烯醇缩丁醛（GPCc）涂层损伤处发生了严重的腐蚀，而空白 PVB 涂层和低导电性的 GPCc 涂层腐蚀相对较轻，这主要是因为石墨烯经过绝缘改性后形成的“钝化”石墨烯材料，有效地减少了涂层中石墨烯片之间的连接，切断了电子传输的通道，抑制了石墨烯的“腐蚀促进活性”（图 11）。Chen 等[53]利用导电高分子聚邻丁基苯胺（P2BA）将石墨烯剥离为少层石墨烯，实现了其在 THF 中的

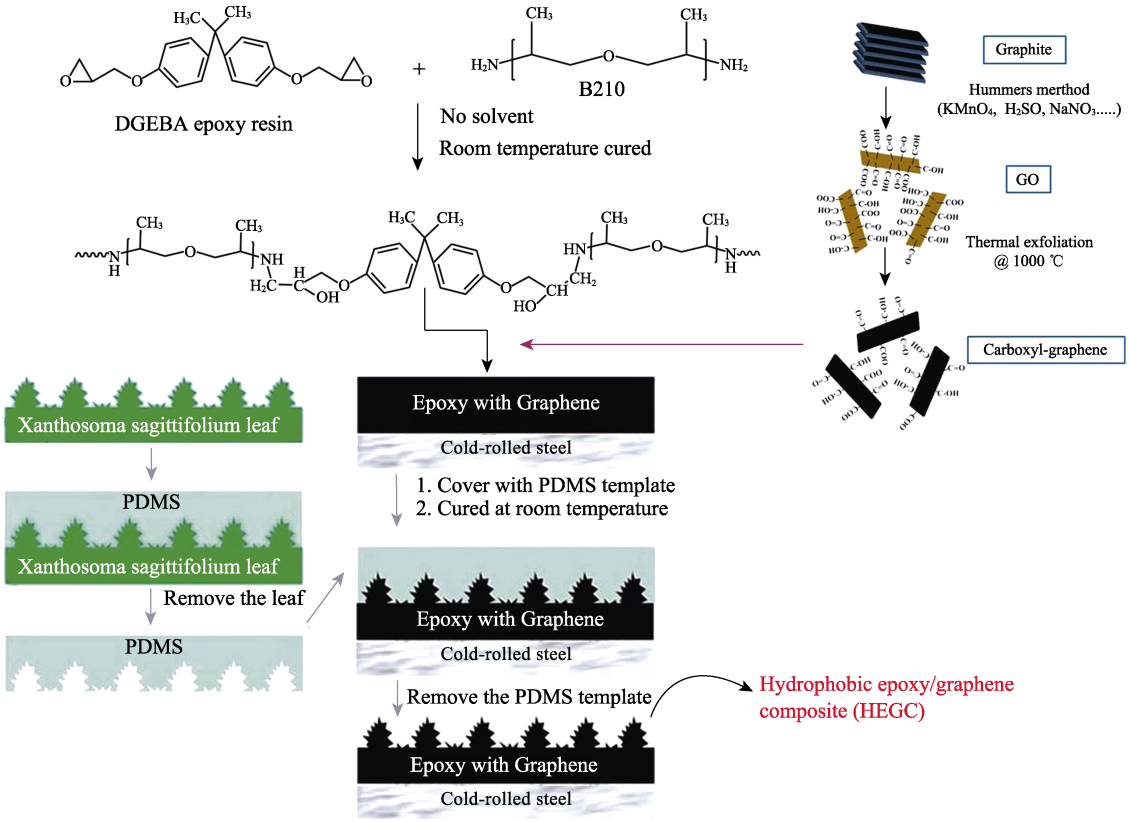
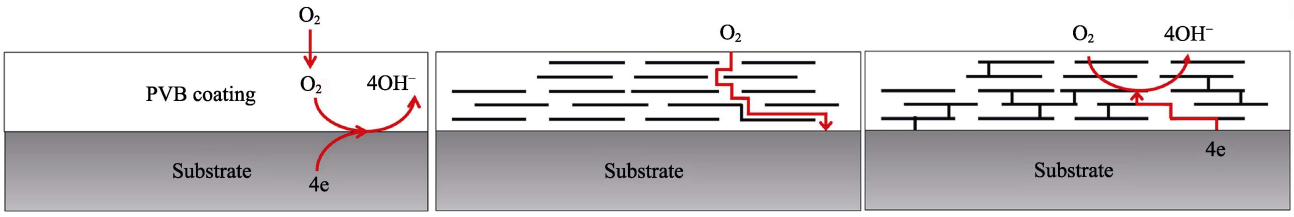


图 9　复合材料疏水表面的制备[45]

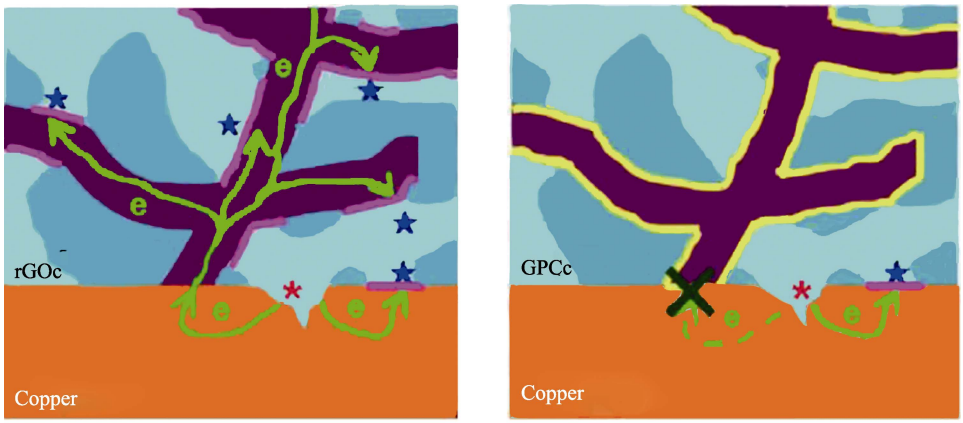
Fig.9 Preparation of composite hydrophobic surface[45]



a 阴极反应发生在涂层/基底界面　　b 石墨烯添加延长氧气扩散路径　　c 阴极反应发生在涂层/溶液界面

图 10　三种不同的阴极剥离机理[49]

Fig.10 Three scenarios of cathodic delamination[49]

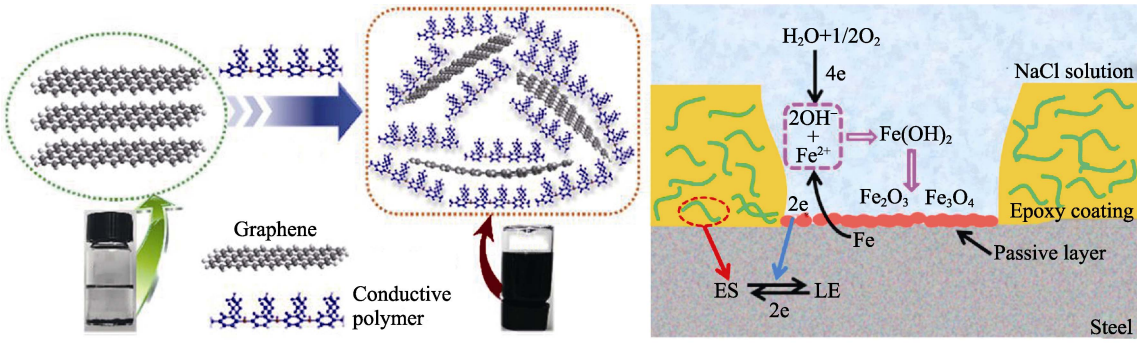


a 还原氧化石墨烯涂层(rGOc)腐蚀机理　　b GPCc涂层腐蚀机理

图 11　石墨烯的腐蚀抑制机理[52]

Fig.11 Corrosion inhibiting mechanism of graphene[52]

稳定分散，这主要归因于P2BA与石墨烯之间强的π-π相互作用。剥离后的石墨烯在环氧涂层中的分散明显改善，有效提高了涂层对腐蚀介质的屏蔽性能，吸水率为纯环氧的三分之一，腐蚀速率明显降低。对于P2BA分散的石墨烯/有机涂层来说，在浸泡过程中基底的腐蚀产物主要以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 为主，而环氧涂层底部金属表面腐蚀产物主要以 β-FeOOH 为主，这主要是因为 P2BA 的存在能够钝化金属表面，形成致密的氧化膜，利用 P2BA 和石墨烯的协同作用提高了对基底的防护，延缓了金属的腐蚀[54]（图 12）。虽然以上研究者通过不同的方法降低了石墨烯导电性给有机涂层腐蚀防护带来的危害，但是不同的研究成果所选用的金属基底是不同的，而不同的金属基底的电势又有所区别，是否所有的金属都会与石墨烯形成原电池加速腐蚀，是研究人员要从根本上研究的长效性难题。



a 导电聚合物作为分散剂用于分散石墨烯　　b 导电聚合物钝化金属机理

图 12　石墨烯的分散以及导电聚合物的钝化金属机理[53, 54]

Fig.12 Dispersion of graphene and passivation mechanism of metal surface by conductive polymer[53-54]

Glover 等[49,55]利用扫描开尔文探针技术（SKP）进一步研究了损伤涂层的腐蚀驱动失效过程以及涂层的剥离速率与氧气渗透速率的关系，见图 13 和图 14。研究发现，当金属基底为 Fe 时，由于石墨烯与 Fe 之间的电位差较小，石墨烯在有机涂层中仅仅作为电化学惰性的填料，且随石墨烯含量的增加，氧气的渗透逐渐被抑制，剥离距离不断降低；当金属基底为 Zn 时，Zn 与石墨烯之间存在较大的电位差（≈1.2 V），这导致 Zn 与石墨烯涂层之间形成电偶，电偶驱动力使得石墨烯有机涂层作为一个大的阴极，因此阴极活性由基底-涂层界面转移至涂层上。且与 Fe 相比，当表面涂层中的石墨烯含量相同时，Zn 表面的涂层剥

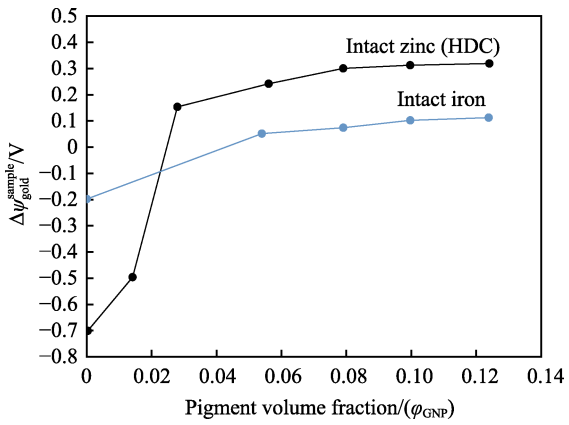
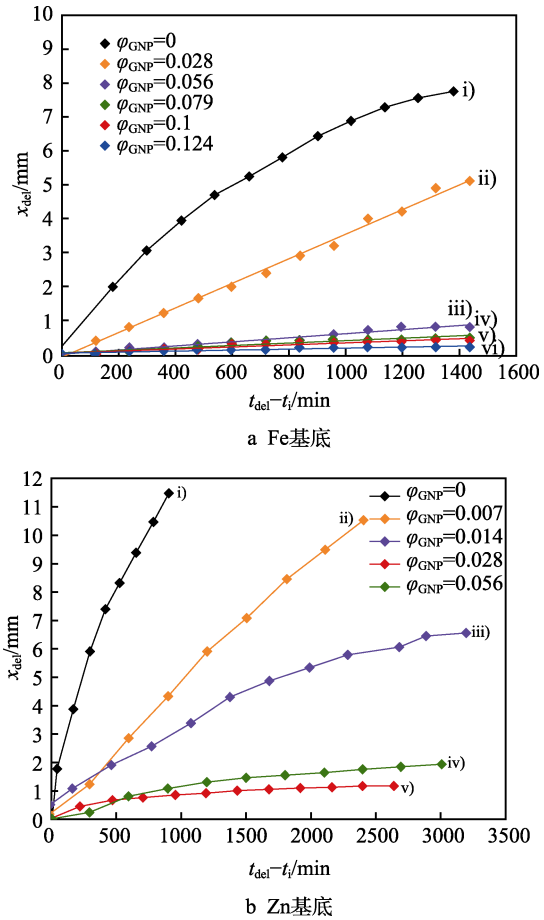


图 13　不同掺杂浓度的石墨烯/PVB 涂层与金属基底之间的电位差[49]

Fig.13 Variationon the $\Delta\Psi$ values between the metal substrates and PVB coating with different contents of GNP[49]



a Fe基底　　b Zn基底

图 14　Fe 基底和 Zn 基底上不同含量石墨烯/PVB 涂层的剥离距离随时间的变化曲线[49]

Fig.14 Delamination distance as a function of time for PVB coatings on (a) iron and (b) Zn substrate[49]

离速率明显降低，但该过程也使得阳极位点处金属的腐蚀速率不断增加。然而该研究的涂层中石墨烯的含量范围较小，仍需对于高含量石墨烯有机涂层的腐蚀行为进行进一步的研究。

3 结语

石墨烯优异的电学、热学、力学、光学等性能使其成为近些年的研究热点，此外，其优异的化学惰性和抗渗透性也使其在金属防腐领域的研究得到了一定的发展。然而，石墨烯在腐蚀防护领域的研究仍处于初始阶段，面临一系列的难题，如何解决这些难题成为石墨烯防护应用的发展方向：（1）制备低缺陷、低导电性的石墨烯薄膜，是解决石墨烯薄膜对金属腐蚀加速现象的关键；（2）尽管有关石墨烯/有机涂层腐蚀防护性能的研究较多，但目前石墨烯剥离浓度低，在有机涂层中的分散和团聚仍然是当前研究的一大难题，仍需要进行大量的深入研究；（3）石墨烯的导电性对石墨烯/有机涂层防护性能的影响研究相对较少，相应的机理研究仍存在很大的争议，需要开展大量的研究，这对石墨烯的实际工程应用具有重大的现实意义。

参考文献：

[1] 王彩云. 金属腐蚀的危害及防护[J]. 机械管理开发, 2012(5): 111-112.
WANG Cai-yun. Hazards and protection of metal corrosion[J]. Mechanical management & development, 2012(5): 111-112.

[2] 何青, 马爱斌, 江静华, 等. 石墨烯的制备及其在金属防腐中的应用进展[J]. 功能材料, 2013, 44(s1): 176-180.
HE Qing, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, et al. Progress in preparation of graphene and its application in corrosion prevention of metals[J]. Journal of functional materials, 2013, 44(s1): 176-180.

[3] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WEI Bao-ming. Theory and application of metal corrosion[M]. Beijing: chemical industry press, 2004.

[4] Cost-of-corrosion[EB/OL]. [2012-10-08]. http://www.g2mtlabs. com/cost-of-corrosion/.

[5] 边洁, 王威强, 管从胜. 金属腐蚀防护有机涂料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 769-772.
BIAN Jie, WANG Wei-qiang, GUAN Cong-sheng. Metal corrosion and progress in anti-corrosion organic coatings [J]. Materials science&engineering, 2003, 21(5): 769-772.

[6] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

[7] NAEBE M, WANG J, AMINI A, et al. Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites[J]. Scientific reports, 2014(4): 4375.

[8] LIN D, LIU C R, CHENG G J. Single-layer graphene oxide reinforced metal matrix composites by laser sintering: Microstructure and mechanical property enhancement[J]. Acta materialia, 2014, 80: 183-193.

[9] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. science, 2008, 321(5887): 385-388.

[10] FALKOVSKY L A. Optical properties of graphene[J]. Journal of physics: Conference series, 2008, 129(1): 012004.

[11] CRACIUN M F, RUSSO S, YAMAMOTO M, et al. Tuneable electronic properties in graphene[J]. Nano today, 2011, 6(1): 42-60.

[12] NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, MOHINDDIN T M G, et al. Electronic properties of graphene[J]. physica status solidi(B), 2007, 244(11): 4106-4111.

[13] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.

[14] GHOSH S, CALIZO I, TEWELDEBRHAN D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits[J]. Applied physics letters, 2008, 92(15): 151911.

[15] BERRY V. Impermeability of graphene and its applications[J]. Carbon, 2013, 62: 1-10.

[16] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. Nano letters, 2008, 8(8): 2458-2462.

[17] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R R, et al. Graphene: Corrosion-inhibiting coating[J]. ACS nano, 2012, 6(2): 1102-1108.

[18] REN S, CUI M, LI W, et al. N-doping of graphene: toward a long-term corrosion protection of Cu[J]. Journal of materials chemistry A, 2018, 47: 1039.

[19] SCHRIVER M, REGAN W, GANNETT W J, et al. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: Worse than nothing[J]. ACS nano, 2013, 7(7): 5763-5768.

[20] RAMAN R K S, TIWARI A. Graphene: The thinnest known coating for corrosion protection[J]. Jom, 2014, 66(4): 637-642.

[21] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, AHMADI A, et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide[J]. Corrosion science, 2016, 103: 283-304.

[22] LI J, CUI J, YANG J, et al. Reinforcement of graphene and its derivatives on the anticorrosive properties of waterborne polyurethane coatings[J]. Composites science and technology, 2016, 129: 30-37.

[23] LI Y, YANG Z, QIU H, et al. Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(34): 14139-14145.

[24] LIU S, GU L, ZHAO H, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 32(5): 425-431.

[25] CHEN S, BROWN L, LEVENDORF M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy[J]. ACS nano, 2011, 5(2): 1321-1327.

[26] MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ V, JEVREMOVIĆ I, JUNG I, et al. Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution[J]. Carbon, 2014, 75: 335-344.

[27] DONG Y, LIU Q, ZHOU Q. Corrosion behavior of Cu during graphene growth by CVD[J]. Corrosion science, 2014, 89: 214-219.

[28] DONG Y, LIU Q, ZHOU Q. Time-dependent protection of ground and polished Cu using graphene film[J]. Corrosion science, 2015, 90: 69-75.

[29] ZHOU F, LI Z, SHENOY G J, et al. Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene[J]. ACS nano, 2013, 7(8): 6939-6947.

[30] KEAR G, BARKER B D, WALSH F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review[J]. Corrosion science, 2004, 46(1): 109-135.

[31] TAPIERO M, ZIELINGER J P, NOGUET C, Electrical conductivity and thermal activation energies in Cu_2O single crystals[J]. Physica status solidi(A), 1972(12): 517-520.

[32] STOOT A C, CAMILLI, SPIEGELHAUER S A, et al. Multilayer graphene for long-term corrosion protection of stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of power sources, 2015, 293: 846-851.

[33] HSIEH Y P, HOFMANN M, CHANG K W, et al. Complete corrosion inhibition through graphene defect passivation[J]. ACS nano, 2013, 8(1): 443-448.

[34] RAMAN R K S, BANERJEE P C, LOBO D E, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4040-4045.

[35] HUH J H, KIM S H, CHU J H, et al. Enhancement of seawater corrosion resistance in copper using acetone-derived graphene coating[J]. Nanoscale, 2014, 6(8): 4379-4386.

[36] ZHU M, DU Z, YIN Z, et al. Low-temperature in situ growth of graphene on metallic substrates and its application in anticorrosion[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 8(1): 502-510.

[37] XU X, ZHANG Z, DONG J, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene[J]. Bulletin of the American Physical Society, 2018(15): 44.

[38] NIU L, COLEMAN J N, ZHANG H, et al. Production of two-imensional nanomaterials via liquid-ased direct exfoliation[J]. Small, 2016, 12(3): 272-293.

[39] GUARDIA L, FERNÁNDEZ-MERINO M J, PAREDES J I, et al. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1653-1662.

[40] DONG L, CHEN Z, ZHAO X, et al. A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 76.

[41] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings[J]. Carbon, 2015, 93: 555-573.

[42] LI J, CUI J, YANG J, et al. Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection[J]. Progress in organic coatings, 2016, 99: 443-451.

[43] QI K, SUN Y, DUAN H, et al. A corrosion-protective coating based on a solution-processable polymer-grafted graphene oxide nanocomposite[J]. Corrosion science, 2015, 98: 500-506.

[44] CUI M, REN S, ZHAO H, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating[J]. Chemical engineering journal, 2018, 335: 255-266.

[45] CHANG K C, HSU M H, LU H I, et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel[J]. Carbon, 2014, 66: 144-153.

[46] ANEJA K S, BOHM S, KHANNA A S, et al. Graphene based anticorrosive coatings for Cr(VI)replacement[J]. Nanoscale, 2015, 7(42): 17879-17888.

[47] RATINAC K R, YANG W, GOODING J J, et al. Graphene and related materials in electrochemical sensing[J]. Electroanalysis, 2011, 23(4): 803-826.

[48] BŐHM S. Graphene against corrosion[J]. Nature nanotechnology, 2014, 9(10): 741.

[49] GLOVER C F, RICHARDS C A J, WILLIAMS G, et al. Evaluation of multi-layered graphene nano-platelet composite coatings for corrosion control part Ⅱ–Cathodic delamination kinetics[J]. Corrosion science, 2018, 136: 304- 310.

[50] SUN W, WANG L, WU T, et al. Inhibiting the corrosion-promotion activity of graphene[J]. Chemistry of materials, 2015, 27(7): 2367-2373.

[51] SUN W, WANG L, WU T, et al. Inhibited corrosion-promotion activity of graphene encapsulated in nanosized silicon oxide[J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3(32): 16843-16848.

[52] SUN W, WANG L, WU T, et al. Synthesis of low-electrical-conductivity graphene/pernigraniline composites and their application in corrosion protection[J]. Carbon, 2014, 79: 605-614.

[53] CHEN C, QIU S, CUI M, et al. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene[J]. Carbon, 2017, 114: 356-366.

[54] QIU S, CHEN C, ZHENG W, et al. Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. Synthetic metals, 2017, 229: 39-46.

[55] GLOVER C F, RICHARDS C, BAKE J, et al. In-coating graphene nano-platelets for environmentally-friendly corrosion protection of iron[J]. Corrosion science, 2017, 114: 169-172.