

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 23 日 (23.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/015475 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 20/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/090575

(22) 国际申请日: 2019 年 6 月 10 日 (10.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810781821.1 2018 年 7 月 17 日 (17.07.2018) CN

(71) 申请人: 中国原子能科学研究院 (CHINA INSTITUTE OF ATOMIC ENERGY) [CN/CN]; 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。

(72) 发明人: 海正银 (HAI, Zhengyin); 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。

田国新 (TIAN, Guoxin); 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。 许倩 (XU, Qian); 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。 辛长胜 (XIN, Changsheng); 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。 杨素亮 (YANG, Suliang); 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。 王辉 (WANG, Hui); 中国北京市房山区新镇三强路 1 号院, Beijing 102413 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GRAPHENE COATING ON THE SURFACE OF METAL

(54) 发明名称: 在金属表面制备石墨烯涂层的方法

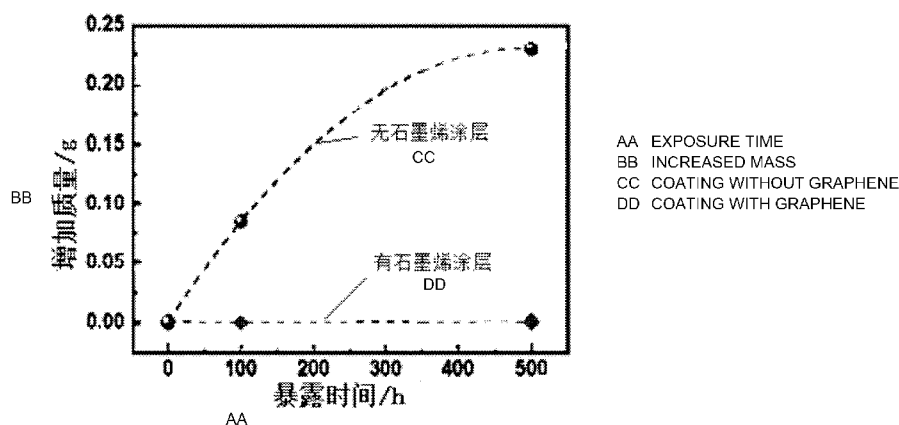


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a graphene coating on the surface of a metal, comprising: pretreating the metal surface of a metal sample, immersing, spraying, or hanging and brushing the metal sample, of which the metal surface has been pre-treated, by using an aqueous graphene oxide solution, so that the aqueous graphene oxide solution covers the inner and outer surfaces of the metal sample; baking to dry the metal sample covered with the aqueous graphene oxide solution; performing a microwave reduction treatment on the baked and dried metal sample; and removing the metal sample which has been subjected to the microwave reduction treatment, and washing the metal sample with a cleaning agent, so as to obtain a metal coated with a graphene coating.

(57) 摘要: 一种在金属表面制备石墨烯涂层的方法, 包括预处理金属样品的金属表面; 采用氧化石墨烯水溶液对预处理了金属表面的金属样品进行浸泡、喷涂或挂刷, 使氧化石墨烯水溶液覆盖金属样品的内外表面; 烘烤干燥覆盖氧化石墨烯水溶液的金属样品; 对烘烤干燥后的金属样品进行微波还原处理; 取出进行微波还原处理后的金属样品, 用清洗剂清洗金属样品, 得到涂覆了石墨烯涂层的金属。

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

在金属表面制备石墨烯涂层的方法

技术领域

本公开属于反应堆工程技术领域，具体涉及一种在金属表面制备石墨烯涂层的工艺。

背景技术

随着国民经济的发展，核电设备、高铁、航空设备、航天设备及电子元器件等高技术装备和精密设备的腐蚀，已经成为影响设备性能，制约设备经济性和安全性的主要因素。在材料表面制备涂层，可以抑制材料的腐蚀、提升材料的耐温性能。但目前，涂层的制备具有制备设备复杂、制备成本高及环境危害大等劣势，且目前制备的涂层若在苛刻环境下长期使用会存在性能差的缺陷。比如在反应堆燃料包壳表面制备防腐蚀涂层（锆合金涂层），是高性能燃料包壳发展的重要方向之一，但目前还没有可靠的技术手段来制备该防腐蚀涂层。

石墨烯是一种新型的二维材料，具有优异的耐磨损和抗腐蚀性能，将石墨烯应用于金属表面制备防护涂层，具有良好的应用前景。目前在金属表面制备石墨烯防护层的方法主要采用化学气相沉积法，该方法温度高、操作不便、有时还会引起副反应。比如，若在锆合金内壁制备涂层，利用化学气相沉积法需要引入氢气作为反应条件，会引起锆合金的严重氢脆。因此需要寻求一种能避免此缺陷的新方法。

发明内容

根据现有技术存在的问题，本公开提供了一种在金属表面尤其是在锆合金、钛合金、奥氏体不锈钢表面涂覆石墨烯的方法，该方法具有无需引入氢气、操作简单、涂层致密性好、涂层与基体结合牢固的有益效果。

为了解决现有技术存在的问题，本公开提供了一种在金属表面制备石墨烯涂层的方法，该方法包括：预处理金属样品的金属表面；采用氧化石墨烯水溶液对预处理了金属表面的金属样品进行浸泡、喷涂或挂刷，使氧化石墨烯水溶液覆盖所述金属样品的内外表面；烘烤干燥覆盖氧化石墨烯水溶液的金属样品；对烘烤干燥后的金属样品进行微波还原处理；取出进行微波还原处理后的金属样品，用清洗剂清洗所述金属样品，得到表面涂

覆了石墨烯涂层的金属。

优选地，预处理金属样品的金属表面包括：用溶剂对金属表面进行浸泡和超声清洗，其中，溶剂包括丙酮、乙醇、去离子水、超纯水和碱性溶液中的一种或多种。

优选地，上述溶剂包括乙醇和氢氧化钾溶液，用溶剂对金属表面进行浸泡和超声清洗包括：用乙醇溶液浸泡金属表面，进行第一次超声清洗；用氢氧化钾溶液浸泡第一次超声清洗后的金属表面，进行第二次超声清洗。

优选地，上述氢氧化钾溶液的浓度为 0.1~10mol/L。

优选地，上述氢氧化钾溶液的浓度为 0.8~1.5mol/L。

优选地，上述溶剂包括乙醇和氢氧化钠溶液，用溶剂对金属表面进行浸泡和超声清洗包括：用乙醇溶液浸泡金属表面，进行第一次超声清洗；用氢氧化钠溶液浸泡第一次超声清洗后的金属表面，进行第二次超声清洗。

优选地，上述氢氧化钠溶液的浓度为 0.1~10mol/L。

优选地，上述氢氧化钠溶液的浓度为 0.8~1.5mol/L。

优选地，上述氧化石墨烯水溶液中石墨烯的层数为 1~100 层，质量分数为 0.1~10wt%。

优选地，上述氧化石墨烯水溶液中石墨烯的层数为 1~10 层，质量分数为 0.5~1.5wt%。

优选地，采用氧化石墨烯水溶液对预处理了金属表面的金属样品进行浸泡的浸泡时间为 20-100 分钟。

优选地，烘烤干燥覆盖氧化石墨烯水溶液的金属样品时，干燥温度为 40~150℃，干燥时间为 30 分钟~72 小时，干燥环境为空气、低压或者惰性气体保护环境。

优选地，烘烤干燥覆盖氧化石墨烯水溶液的金属样品时，干燥温度为 80℃，干燥时间为 2~4 小时，干燥环境为低压，其中，低压范围为 0.1Pa 以下。

优选地，进行微波还原处理时的还原剂为抗坏血酸、肼、硼酸氢钠或氢碘酸；微波功率范围为 500~1000W，还原温度为 60~190℃，还原时间为 10 分钟~1 小时；对烘烤干燥后的所述金属样品进行微波还原处理包括：将烘烤干燥后的金属样品置入盛有还原剂的容器中，并将所述容器放入微

波装置中进行微波还原。

优选地，进行微波还原处理时还原的温度为 90~150℃，还原时间为 90 分钟，还原剂为抗坏血酸水溶液。

优选地，上述清洗剂包括水、乙醇和丙酮中的一种或几种。

优选地，上述金属样品包括锆合金、钛合金或奥氏体不锈钢。

优选地，上述金属样品的形状包括管状或片状。

采用本发明提供的方法对金属样品表面进行涂覆，避免了传统的化学气相沉积石墨烯涂层带来的温度高、操作不便、装置复杂等弊端，尤其避免了利用化学气相沉积法在锆合金表面制备石墨烯涂层时需要引入氢气而带来的氢脆现象。采用本发明提供的方法制备的具有石墨烯涂层的金属，耐高温氧化（腐蚀）性能提升约 30%~60%，在 35keV 电子束辐照 2 小时，性能无明显变化。采用本发明提供的方法制备得到的石墨烯涂层具有均匀性好（厚度不均匀性小于 10%）、致密性好（在透射电镜下，无孔洞等缺陷）、与金属基体结合性好（采用高温水浸泡、滤纸擦拭等方法均不能将涂层剥离，只有用砂纸打磨，将基体破坏，才能破坏涂层）的优点，因此可以确保涂层与金属基体间的牢固性。

附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 是采用本发明提供的方法在不锈钢表面制备的石墨烯涂层的腐蚀防护性能示意图。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本发明进一步详细说明。

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明提供了一种在金属表面制备石墨烯涂层的方法，该方法包括以下几个步骤：

步骤 1、金属表面预处理

用溶剂对金属表面进行浸泡和超声清洗，以去除表面杂质和油污；

步骤 2、选用层数为 1~100 层，质量分数为 0.1~10wt%的氧化石墨烯水溶液对步骤 1 中预处理后的金属进行浸泡、喷涂或挂刷，使氧化石墨烯水溶液完全覆盖金属样品内外表面；

步骤 3、对步骤 2 得到的涂覆氧化石墨烯后的金属进行烘烤干燥；

步骤 4、对步骤 3 得到的金属进行微波还原处理，其中，还原剂为抗坏血酸、肼、硼酸氢钠或氢碘酸，且还原剂过量；微波功率范围为 500~1000W，还原温度为 60~190℃，还原时间为 10 分钟~1 小时；

步骤 5、将步骤 4 中得到的微波还原后的金属取出，用清洗剂清洗后即可得到涂覆了石墨烯涂层的金属。

优选地，步骤 1 中所述溶剂可以是丙酮、乙醇、去离子水、超纯水、碱性溶液中的一种或多种。

优选地，步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钾溶液，且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡，进行第一次超声清洗，再利用氢氧化钾溶液浸泡，进行第二次超声清洗，以去除表面油污和杂质。

优选地，步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钠溶液，且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡，进行第一次超声清洗，再利用氢氧化钠溶液浸泡，进行第二次超声清洗，以去除表面油污和杂质。

优选地，所述氢氧化钾溶液的浓度为 0.1~10mol/L。该浓度优选为 0.8~1.5mol/L。

优选地，所述氢氧化钠溶液的浓度为 0.1~10mol/L。该浓度优选为 0.8~1.5mol/L。

优选地，所述氧化石墨烯层数为 1~10 层，质量分数为 0.5~1.5wt%。

优选地，步骤 2 中所述的浸泡，其浸泡时间为 20-100 分钟。

优选地，步骤 3 中所述的干燥，干燥温度为 40~150℃，干燥时间为 30 分钟~72 小时，干燥环境为空气、低压或者惰性气体保护环境。

优选地，步骤 3 中所述的干燥，干燥温度为 80℃，低压干燥 2~4 小时，

其中低压范围为 0.1Pa 以下。

优选地，步骤 4 中所述微波还原处理的具体过程为将步骤 3 得到的金属样品置入盛有还原剂的容器，并将该容器放入微波装置中进行微波还原。

优选地，步骤 4 中所述微波还原的温度为 90~150℃，还原时间为 90 分钟，还原剂为抗坏血酸水溶液。

优选地，步骤 5 中所述清洗剂为水、乙醇或丙酮中的一种或几种。

优选地，所述金属样品为铝合金、钛合金或奥氏体不锈钢。

优选地，所述金属样品的形状为管状、片状或其他形状。

以下通过具体实施例对本发明提供的方法进行详细描述。

实施例 1

一种在金属表面涂覆石墨烯涂层的方法，该方法包括以下几个步骤：

步骤 1、金属表面预处理

用溶剂对金属样品的内外表面进行浸泡和超声清洗，以去除表面杂质和油污；所述溶剂可以是丙酮、乙醇、去离子水、超纯水、碱性溶液中的一种或多种。利用溶剂可清除金属内外表面的杂质和油污，便于氧化石墨烯较好地吸附在金属样品的内外表面。

步骤 2、选用层数为 1~10 层，质量分数为 1.5wt% 的氧化石墨烯水溶液对步骤 1 中得到的金属样品进行浸泡 20 分钟，使氧化石墨烯水溶液完全覆盖金属样品的内外表面。

步骤 3、对步骤 2 得到的氧化石墨烯涂覆后的金属样品进行烘烤干燥；其干燥温度为 90℃，干燥时间为 24 小时，干燥环境为惰性气体保护环境。在此温度和干燥时间下，使得金属样品表面的水溶液完全挥发。

步骤 4、对步骤 3 得到的金属样品进行微波还原处理，具体操作是将步骤 3 得到的金属样品置入盛有还原剂的容器，并将该容器放入微波装置中进行微波还原。还原剂为抗坏血酸，且还原剂过量；微波功率范围为 500W，还原温度为 80℃，还原时间为 2 小时；此步骤至关重要，相对于不加还原剂的微波还原方式，此步骤在还原剂及微波的作用下能够使石墨烯与金属基体紧密的结合在一起。

步骤 5、将步骤 4 中得到的微波还原后的金属样品取出，用清洗剂清

洗后即可得到涂覆了石墨烯防护涂层的金属样品；所述清洗剂为水、乙醇和丙酮。

其中，本实施例中金属为铝合金，形状为管状。经试验检测，采用该实施例制备的带有石墨烯涂层的管状铝合金的耐高温氧化（腐蚀）性能提升约 50%；在 35keV 电子束辐照 2 小时，性能无明显变化。制备得到的石墨烯涂层均匀性好，厚度不均匀性为 8%。制备得到的石墨烯涂层致密性好，在透射电镜下，无明显的孔洞等缺陷。制备得到的石墨烯涂层与金属基体结合性好，采用高温水浸泡、滤纸擦拭等方法均不能将涂层剥离，只有用砂纸打磨，将基体破坏，才能破坏涂层。

实施例 2

与实施例 1 不同的是，所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钾溶液，且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡 60 分钟、超声清洗，再利用氢氧化钾溶液浸泡、超声清洗，以去除表面油污和杂质。该步骤 1 对表面油污和杂质的去除非常彻底，确保了石墨烯涂层涂覆成功，涂层厚度不均匀性小于 5%。所述氢氧化钾的浓度为 0.1mol/L。所述步骤 2 中选用的是层数为 20~50 层，质量分数为 10wt% 的氧化石墨烯水溶液，对金属样品进行喷涂。步骤 3 中的干燥温度为 40℃，干燥时间为 72 小时，干燥环境为 0.05Pa 的低压保护环境。步骤 4 中还原剂为肼，微波功率范围为 800W，还原温度为 60℃，还原时间为 3 小时。步骤 5 中所述清洗剂为乙醇。

实施例 3

与实施例 1 不同的是，所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钾溶液，且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡 40 分钟、超声清洗，再利用氢氧化钾溶液浸泡、超声清洗，以去除表面油污和杂质。其中，所述氢氧化钾的浓度为 0.8 mol/L。所述步骤 2 中选用的是层数为 50~100 层，质量分数为 0.1wt% 的氧化石墨烯水溶液，对金属样品进行挂刷方式的涂覆。步骤 3 中干燥温度为 150℃，干燥时间为 30 分钟，干燥环境为空气。步骤 4 中还原剂为硼酸氢钠，还原剂为抗坏血酸、肼、硼酸氢钠或氢碘酸，微波功率范围为 1000W，还原温度为 190℃，还原时间为 10 分钟。步骤（5）中所述清洗

剂为丙酮。

实施例 4

与实施例 1 不同的是,所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钾溶液,且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡、超声清洗,再利用氢氧化钾溶液浸泡、超声清洗,以去除表面油污和杂质。所述氢氧化钾的浓度为 1.5 mol/L。步骤 4 中还原剂为氢碘酸,步骤 5 中所述清洗剂为水。

实施例 5

与实施例 1 不同的是,所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钾溶液,且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡、超声清洗,再利用氢氧化钾溶液浸泡、超声清洗,以去除表面油污和杂质。其中,所述氢氧化钾的浓度为 10 mol/L。

实施例 6

与实施例 1 不同的是,所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钾溶液,且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡、超声清洗,再利用氢氧化钾溶液浸泡、超声清洗,以去除表面油污和杂质。其中,所述氢氧化钾的浓度为 1.5 mol/L。

实施例 7

与实施例 1 不同的是,所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钠溶液,且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡、超声清洗,再利用氢氧化钠溶液浸泡、超声清洗,以去除表面油污和杂质。其中,所述氢氧化钾的浓度为 1.5 mol/L。所述步骤 2 中选用的为层数为 50~100 层,质量分数为 0.1wt%的氧化石墨烯水溶液,对金属样品浸泡 50 分钟以使石墨烯涂覆在金属内外表面。

实施例 8

与实施例 1 不同的是,所述步骤 1 中所述溶剂为乙醇和氢氧化钠溶液,且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡、超声清洗,再利用氢氧化钠溶液浸泡、超声清洗,以去除表面油污和杂质。其中,所述氢氧化钾的浓度为 0.8 mol/L。

实施例 9

一种在金属表面涂覆石墨烯涂层的方法，该方法包括以下几个步骤：

步骤 1、金属表面预处理

用溶剂对金属样品的内外表面进行浸泡和超声清洗，以去除表面杂质和油污；所述溶剂可以是丙酮、乙醇、去离子水、超纯水、碱性溶液中的一种或多种。

步骤 2、选用层数为 1~10 层，质量分数为 5wt% 的氧化石墨烯水溶液对步骤 1 中所述的金属样品进行浸泡 40 分钟、喷涂或挂刷，使氧化石墨烯水溶液完全覆盖金属样品的内外表面。

步骤 3、对步骤 2 中得到的氧化石墨烯涂覆后的金属样品进行烘烤干燥；其干燥温度为 100℃，干燥时间为 30 小时，干燥环境为惰性气体保护环境。

步骤 4、对步骤 3 得到的金属样品进行微波还原处理，具体操作是将步骤 3 得到的金属样品置入盛有还原剂的容器，并将该容器放入微波装置中进行微波还原。还原剂为抗坏血酸，且还原剂过量；微波功率范围为 800W，还原温度为 90℃，还原时间为 2 小时。

步骤 5、将步骤 4 中得到的微波还原后的金属样品取出，用清洗剂清洗后即可得到涂覆了石墨烯防护涂层的金属样品；所述清洗剂为水、乙醇和丙酮。

其中，本实施例中金属为奥氏体不锈钢，形状为管状。经试验检测，采用该实施例制备的带有石墨烯涂层的管状奥氏体不锈钢的耐高温氧化（腐蚀）性能提升约 45%。如图 1 所示，无石墨烯涂层时随着暴露在高温、腐蚀环境下时间的延长，涂层由于氧化等质量也随之增加，有涂层时能有效改善这一现象；制备的带有石墨烯涂层的管状奥氏体不锈钢在 35keV 电子束辐照 2 小时，性能无明显变化。制备得到的石墨烯涂层均匀性好，厚度不均匀性为 8%。制备得到的石墨烯涂层致密性好，在透射电镜下，无明显的孔洞等缺陷。制备得到的石墨烯涂层与金属基体结合性好，高温水浸泡、滤纸擦拭等均不能将涂层剥离，只有用砂纸打磨，将基体破坏，才能破坏涂层。

实施例 10

一种在金属表面涂覆石墨烯涂层的方法，该方法包括以下几个步骤：

步骤 1、金属表面预处理

用溶剂对金属样品的内外表面进行浸泡和超声清洗，以去除表面杂质和油污；所述溶剂乙醇和氢氧化钾溶液，且清洗顺序是先用乙醇溶液浸泡、超声清洗，再利用氢氧化钾溶液浸泡、超声清洗，以去除表面油污和杂质。所述氢氧化钾的浓度为 1.5 mol/L。

步骤 2，选用层数为 1~10 层，质量分数为 3wt% 的氧化石墨烯水溶液对步骤 1 中所述的金属样品进行浸泡 40 分钟、喷涂或挂刷，使氧化石墨烯水溶液完全覆盖金属样品的内外表面。

步骤 3、对步骤 2 得到的氧化石墨烯涂覆后的金属样品进行烘烤干燥；其干燥温度为 100℃，干燥时间为 30 小时，干燥环境为惰性气体保护环境。

步骤 4、对步骤 3 得到的金属样品进行微波还原处理，具体操作是将步骤 3 得到的金属样品置入盛有还原剂的容器，并将该容器放入微波装置中进行微波还原。还原剂为抗坏血酸，且还原剂过量；微波功率范围为 800W，还原温度为 90℃，还原时间为 2 小时。

步骤 5、将步骤 4 中得到的微波还原后的金属样品取出，用清洗剂清洗后即可得到涂覆了石墨烯防护涂层的金属样品；所述清洗剂为水、乙醇和丙酮。

其中，本实施例中金属为钛合金，形状为片状。经试验检测，采用该实施例制备的带有石墨烯涂层的片状钛合金的耐高温氧化（腐蚀）性能提升约 60%；在 35keV 电子束辐照 2 小时，性能无明显变化。制备得到的石墨烯涂层均匀性好，厚度不均匀性为 6%。制备得到的石墨烯涂层致密性好，在透射电镜下，无明显的孔洞等缺陷。制备得到的石墨烯涂层与金属基体结合性好，高温水浸泡、滤纸擦拭等均不能将涂层剥离，只有用砂纸打磨，将基体破坏，才能破坏涂层。

权 利 要 求

1. 一种在金属表面制备石墨烯涂层的方法,其特征在于,该方法包括:
预处理金属样品的金属表面;
采用氧化石墨烯水溶液对预处理了所述金属表面的金属样品进行浸泡、喷涂或挂刷,使所述氧化石墨烯水溶液覆盖所述金属样品的内外表面;
烘烤干燥覆盖所述氧化石墨烯水溶液的所述金属样品;
对烘烤干燥后的所述金属样品进行微波还原处理;
取出进行所述微波还原处理后的所述金属样品,用清洗剂清洗所述金属,得到表面涂覆了所述石墨烯涂层的金属。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:
所述预处理金属样品的金属表面包括:用溶剂对所述金属表面进行浸泡和超声清洗,
其中,所述溶剂包括丙酮、乙醇、去离子水、超纯水和碱性溶液中的一种或多种。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述溶剂包括乙醇溶液和氢氧化钾溶液,用溶剂对所述金属表面进行浸泡和超声清洗包括:
用乙醇溶液浸泡所述金属表面,进行第一次超声清洗;
用氢氧化钾溶液浸泡第一次超声清洗后的所述金属表面,进行第二次超声清洗。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述氢氧化钾溶液的浓度为0.1~10mol/L。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述氢氧化钾溶液的浓度为0.8~1.5mol/L。
6. 根据权利要求2所述的的方法,其特征在于,所述溶剂包括乙醇和氢氧化钠溶液,用溶剂对所述金属表面进行浸泡和超声清洗包括:
用所述乙醇溶液浸泡所述金属表面,进行第一次超声清洗;
用氢氧化钠溶液浸泡第一次超声清洗后的所述金属表面,进行第二次超声清洗。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述氢氧化钠溶液的浓

度为 0.1~10mol/L。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述氢氧化钠溶液的浓度为 0.8~1.5mol/L。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述氧化石墨烯水溶液中石墨烯的层数为 1~100 层，质量分数为 0.1~10wt%。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述氧化石墨烯水溶液中石墨烯的层数为 1~10 层，质量分数为 0.5~1.5wt%。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，采用氧化石墨烯水溶液对预处理了所述金属表面的金属样品进行浸泡的浸泡时间为 20~100 分钟。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，烘烤干燥覆盖所述氧化石墨烯水溶液的所述金属样品时，干燥温度为 40~150℃，干燥时间为 30 分钟~72 小时，干燥环境为空气、低压或者惰性气体保护环境。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，烘烤干燥覆盖所述氧化石墨烯水溶液的所述金属样品时，干燥温度为 80℃，干燥时间为 2~4 小时，干燥环境为低压，其中，所述低压的范围为 0.1Pa 以下。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

进行所述微波还原处理时的还原剂为抗坏血酸、肼、硼酸氢钠或氢碘酸；微波功率范围为 500~1000W，还原温度为 60~190℃，还原时间为 10 分钟~1 小时；

对烘烤干燥后的所述金属样品进行微波还原处理包括：将烘烤干燥后的所述金属样品置入盛有还原剂的容器中，并将所述容器放入微波装置中进行微波还原。

15. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，进行所述微波还原处理时还原的温度为 90~150℃，还原时间为 90 分钟，还原剂为抗坏血酸水溶液。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述清洗剂包括水、乙醇和丙酮中的一种或几种。

17. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述金属样品包括锆合金、钛合金或奥氏体不锈钢。

18. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述金属样品的形状包括管状或片状。

1/1

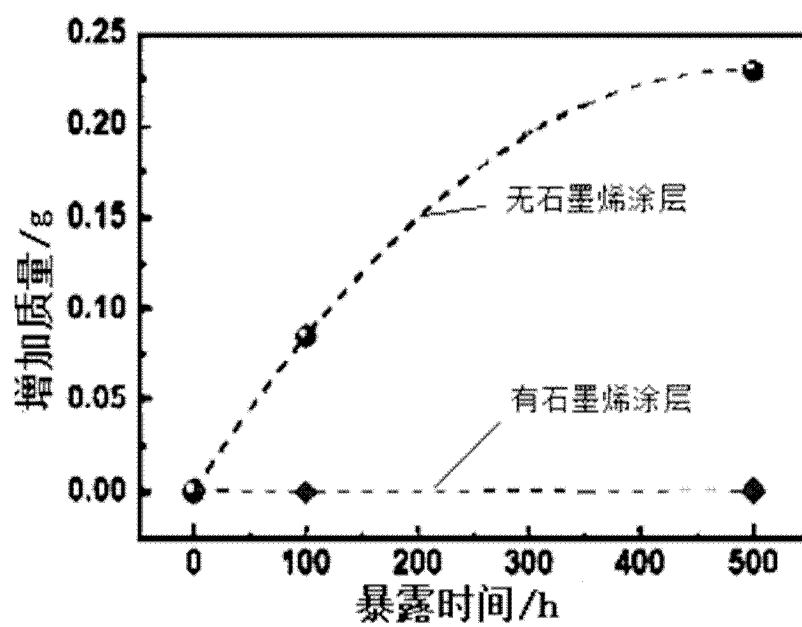


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/090575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 20/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 20/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 石墨烯, 涂层, 防腐, 还原, 氧化, 干燥, 烘烤, 微波, 抗坏血酸, 胂, 硼酸氢钠, 氢碘酸, NaBH₄; graphene, coating, anti-corrosion, reducti+, oxidat+, dry+, bak+, microwave, ascorbic acid, hydrazine, sodium hydrogen borate, hydriodic acid**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109183007 A (CHINA INSTITUTE OF ATOMIC ENERGY) 11 January 2019 (2019-01-11) claims 1-17	1-18
Y	CN 104561962 A (TIANJIN UNIVERSITY) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraphs [0004]-[0012]	1-18
Y	CN 102642829 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 22 August 2012 (2012-08-22) description, paragraph [0006]	1-18
A	CN 104388923 A (SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 March 2015 (2015-03-04) entire document	1-18
A	CN 103643274 A (TIANJIN UNIVERSITY) 19 March 2014 (2014-03-19) entire document	1-18
A	CN 104962899 A (QINGDAO GERUIXI METAL PROT TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 October 2015 (2015-10-07) entire document	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2019

Date of mailing of the international search report

02 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/090575

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 9105696 B1 (NATIONAL CHUNG HSING UNIVERSITY) 11 August 2015 (2015-08-11) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/090575

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109183007	A	11 January 2019	None			
CN	104561962	A	29 April 2015	None			
CN	102642829	A	22 August 2012	None			
CN	104388923	A	04 March 2015	CN	104388923	B	14 September 2016
CN	103643274	A	19 March 2014	CN	103643274	B	17 August 2016
CN	104962899	A	07 October 2015	CN	104962899	B	31 October 2017
US	9105696	B1	11 August 2015	TW	I522499	B	21 February 2016
				TW	201536964	A	01 October 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/090575

A. 主题的分类

C23C 20/06 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C23C 20/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI: 石墨烯, 涂层, 防腐, 还原, 氧化, 干燥, 烘烤, 微波, 抗坏血酸, 胂, 硼酸氢钠, 氢碘酸, NaBH₄; graphene, coating, anti-corrosion, reducti+, oxidat+, dry+, bak+, microwave, ascorbic acid, hydrazine, sodium hydrogen borate, hydriodic acid

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109183007 A (中国原子能科学研究院) 2019年 1月 11日 (2019 - 01 - 11) 权利要求1-17	1-18
Y	CN 104561962 A (天津大学) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0004]-[0012]段	1-18
Y	CN 102642829 A (上海大学) 2012年 8月 22日 (2012 - 08 - 22) 说明书第[0006]段	1-18
A	CN 104388923 A (山东科技大学) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 全文	1-18
A	CN 103643274 A (天津大学) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 全文	1-18
A	CN 104962899 A (青岛格瑞烯金属防护科技有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 全文	1-18
A	US 9105696 B1 (NAT UNIV CHUNG HSING) 2015年 8月 11日 (2015 - 08 - 11) 全文	1-18

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 13日

国际检索报告邮寄日期

2019年 9月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

赵妍妍

电话号码 86-010-62084737

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/090575

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109183007	A	2019年 1月 11日	无	
CN	104561962	A	2015年 4月 29日	无	
CN	102642829	A	2012年 8月 22日	无	
CN	104388923	A	2015年 3月 4日	CN 104388923	B 2016年 9月 14日
CN	103643274	A	2014年 3月 19日	CN 103643274	B 2016年 8月 17日
CN	104962899	A	2015年 10月 7日	CN 104962899	B 2017年 10月 31日
US	9105696	B1	2015年 8月 11日	TW 1522499	B 2016年 2月 21日
				TW 201536964	A 2015年 10月 1日