

单层石墨烯制备及其耐腐蚀特性实验研究

邢玉雷^{1*}, 徐克¹, 蔡光兰², 齐春华¹, 王鑫¹, 刘志成³

(1. 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192; 2. 天津大学材料学院, 天津 300192; 3. 常州二维碳素科技股份有限公司, 江苏常州 213149)

摘要:采用低压气相化学沉积方法在铜基底表面制备了单层石墨烯, 微观表征了其单层特性; 然后通过电化学分析方法研究了单层石墨烯/铜的耐腐蚀特性, 量化分析了其抗腐蚀能力。研究结果表明, 单层石墨烯能够有效地抑制铜在电解液中的氧化还原反应而自身不会损坏, 但如果石墨烯生长不完整或存在缺陷则相应部位的铜会被腐蚀。石墨烯/铜比裸铜的腐蚀电位提高了 20 mV, 电流密度降低了近 1 个数量级, 其腐蚀阻抗模值较裸铜提高了 1 个数量级。研究表明, 单层石墨烯能很好地将铜基底与电解液隔离, 有效增强了铜的抗腐蚀能力。

关键词:石墨烯; 气相化学沉积; 电化学分析; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.3+6; TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0087-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.021

Preparation of monolayer graphene and its corrosion resistance characteristics

XING Yu-lei^{1*}, XU Ke¹, CAI Guang-lan², QI Chun-hua¹, WANG Xin¹, LIU Zhi-cheng³

(1. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, SOA, Tianjin 300192, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300192, China;

3. 2D Carbon (Changzhou) Tech Inc., Ltd., Changzhou 213161, China)

Abstract: A monolayer graphene is prepared on copper substrate by using low pressure chemical vapor deposition method. The corrosion resistant behaviors of the graphene/copper sample are studied by using electrochemical analysis. The results show that the perfect monolayer graphene film can effectively suppress the oxidation and reduction reactions of copper in electrolyte and does not damage itself. In contrast, if the graphene film growth is incomplete or defective, the corresponding parts of copper substrate will be corrosive. In comparison with copper, the corrosion potential of graphene/copper sample has increased by 20 mV but the current density has decreased by nearly an order of magnitude. At the same time, the corrosion impedance modulus of graphene/copper has improved by an order of magnitude. In a word, all the results show that the monolayer graphene can well isolate copper substrate from the electrolyte, effectively enhancing the corrosion resistance of copper.

Key words: graphene; chemical vapor deposition; electrochemical analysis; corrosion resistance

腐蚀导致工程材料使用寿命减短甚至报废, 是金属材料失效的主要形式, 如海水淡化传热管腐蚀。金属表面制备惰性材料保护层是常用的防腐方法, 但传统防腐材料大都存在耐温性差或显著改变基材的物理性能等应用限制。近年来, 通过化学气相沉积 (CVD) 制备石墨烯防腐层成为研究的热点。石墨烯具有耐腐蚀和高导热特性, 有望成为最纤薄的防腐材料和强化传热材料^[1], 在海水淡化防腐与传热应用方面具有潜力。

石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质新材料, 厚度仅有 0.335 nm, 具有优异的物理化学特性^[2]。石墨烯具有面内 3 个互成 120° 的 σ 键和垂直于平面的 π 电子轨道, 因而具有热和化学稳定性, 不论是在 1 500°C 高温条件下^[3],

还是在腐蚀或氧化环境中均能保持稳定^[4], 有望成为理想的防腐材料。单层石墨烯具有很好的气密性和韧性, 对气体分子是不可渗透的^[1]。在硫酸钠溶液中, 石墨烯可使铜和镍的腐蚀速率分别降低 7 倍和 20 倍^[5]。Raman 研究发现石墨烯可使铜在氯化钠溶液中的耐腐蚀性增强近百倍^[7]。在 200°C 的环境中石墨烯能够保护铜不被氧化, 并且自身结构不会被破坏^[6], 证实了石墨烯特殊的热和化学稳定性。石墨烯防腐已成为研究热点, 但其防腐应用还存在诸多技术性难题, 如大面积高质量石墨烯的制备, 其耐腐蚀特性及影响因素也有待深入研究。笔者利用低压气相化学沉积技术 (LPCVD) 制备高质量单层石墨烯, 并通过电化学方法研究了石墨烯耐腐蚀性能和机理, 以期推动其在海水淡化领域的应用。

收稿日期: 2015-12-09

基金项目: 国家海洋局青年海洋科学基金 (2013556); 国家科技支撑计划课题 (2014BAB04B02); 国家自然科学基金 (51209044)

作者简介: 邢玉雷 (1982-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事海水淡化工艺技术研究, 通讯联系人, xingyulei@hotmail.com。

1 单层石墨烯制备

1.1 生长过程

CVD 是通过在腔体内合适的温度下热分解通入的碳源气体,在基底上沉积生长石墨烯^[8]。LPCVD 过程中的气体分子平均自由程比常压提高了 1 000 倍,气体分子的扩散系数比常压提高约 3 个数量级,可显著改善石墨烯生长的均匀性^[9-10]。LPCVD 实验装置主要包括三相进气控制系统、加热系统、抽真空系统和尾气装置,如图 1 所示。铜基单层石墨烯生长过程如图 2 所示,其工艺步骤如下:

(1) 铜基前处理。 $\phi 14.5 \text{ mm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ 铜箔,用清酒擦拭,丙酮超声 5 min,然后纯水超声,最后用 N_2 吹干,将铜箔放入 LPCVD 石英管内。

(2) 升温。 H_2 流量为 20 mL/min, Ar 流量为 30 mL/min,该气氛下加热至 1 000 $^\circ\text{C}$,压力控制在 65 Pa。

(3) 退火。在目标温度气体流量不变,保温 30 min,完成退火(压力为 65 Pa)。

(4) 生长。按 1:25 的体积比例通入 CH_4 、 H_2 混合气体生长 10 min 左右, CH_4 流量为 2 mL/min, H_2 流量为 50 mL/min(压力稳定在 68 Pa)。

(5) 降温。快速降温至室温,保持 Ar 和 H_2 流量分别为 40 mL/min 和 10 mL/min。

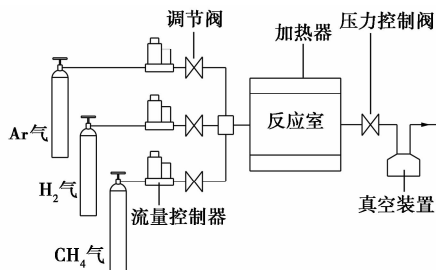
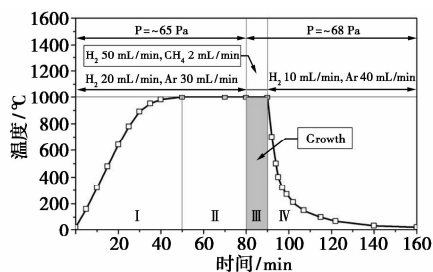


图 1 LPCVD 工艺流程示意图



I—升温; II—退火; III—生长; IV—降温

图 2 LPCVD 制备铜基单层石墨烯过程

1.2 微观表征

1.2.1 形貌分析

从单层石墨烯微观形貌(场发射扫描电镜,HI-

TACHI S-4800 型)可知,通过精确控制载气及气体比例、温度、升降温速率、生长时间、真空度等因素制备的单层石墨烯膜比较完整与均匀,但仍存在零星纳米尺度的碳颗粒,形成原因有待探讨。铜基单层石墨烯制备主要是基于碳在铜表面生长机制^[11],石墨烯晶核在铜基体的晶界或缺陷处优先成核、连接、长大,铜表面台阶边缘的梯状阶地会使石墨烯形成褶皱^[8],热淬火过程会使褶皱加深。

1.2.2 结构分析

通过拉曼光谱分析制备石墨烯的分子结构及层数,如图 3 所示(inVia Reflex 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪,激发波长为 488 nm)。

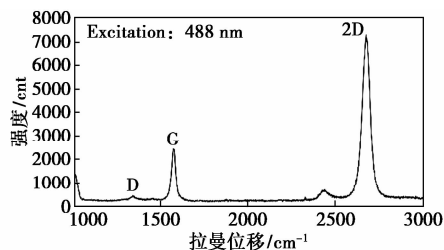


图 3 LPCVD 生长的单层石墨烯拉曼谱

通过拉曼谱 G 峰和 2D 峰的比值(I_G/I_{2D})可以判断石墨烯层数,而 D 峰大小代表石墨烯缺陷程度的高低。理论上, I_G/I_{2D} 在 0.36 左右认为是单层石墨烯,并且 2D 峰是单峰^[12-13]。G 峰对应着一级拉曼散射过程,是碳 sp^2 结构的特征峰,反应其对称性和结晶程度;D 峰和 2D 峰对应于二级共振拉曼散射,D 峰对应着晶体缺陷处的弹性散射和发射或吸收 1 个声子的非弹性散射,反应结构的缺陷和无序性^[12]。由图 3 可知,拉曼峰 I_G/I_{2D} 的比值约为 0.35,2D 峰为单峰,说明生长的石墨烯为单层;拉曼谱 D 峰不明显,表明制备的单层石墨烯生长连续均匀,有序性比较好,自身结构缺陷少。高品质的石墨烯是保持其防腐能力的必要前提,为后续耐腐蚀试验奠定了基础。

2 石墨烯耐腐蚀测试与分析

电化学测试使用 PARSTAT 2273 电化学工作站,运用传统的三电极电解池体系,单层石墨烯/铜(Gr/Cu)作为工作电极,有效面积为 1 cm^2 ,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,碳棒电极为对电极,电解质溶液为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。实验在室温进行,施加电压的值均为相对于 SCE 的值,分别进行了循环伏安、塔菲尔极化及电化学阻抗测试,对比分析了 Gr/Cu 和 Cu 试样的耐蚀特性。

2.1 循环伏安法测试与分析

实验中施加的电压范围为 $-700 \sim 200$ mV, 扫描速度为 0.5 mV/s, 测量 Gr/Cu 电极反应参数, 判断其控制步骤和反应机理, 分析整个电势扫描范围内发生的反应及其性质。测试结果如图 4 所示。

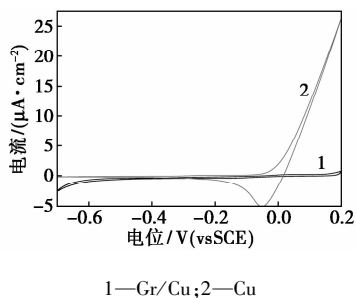


图 4 Cu 和 Gr/Cu 循环伏安法测试结果

由图 4 可知, Cu 试样在负电势扫描中, 在 -0.05 V 左右出现了 1 个较高的还原峰, 即发生阴极还原反应: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 。阴极反应所消耗的电子则由阳极氧化提供: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ 。因此, Cu 试样在电解液中被氧化腐蚀。Gr/Cu 试样在负电势扫描中没有明显的还原峰, 在正电势扫描中仅出现了微弱的电流。这表明单层石墨烯展现了良好的抗氧化还原特性, 有效地隔离了铜与电解液, 抑制了铜的表面腐蚀。试样测试前后 SEM 照片如图 5 所示。

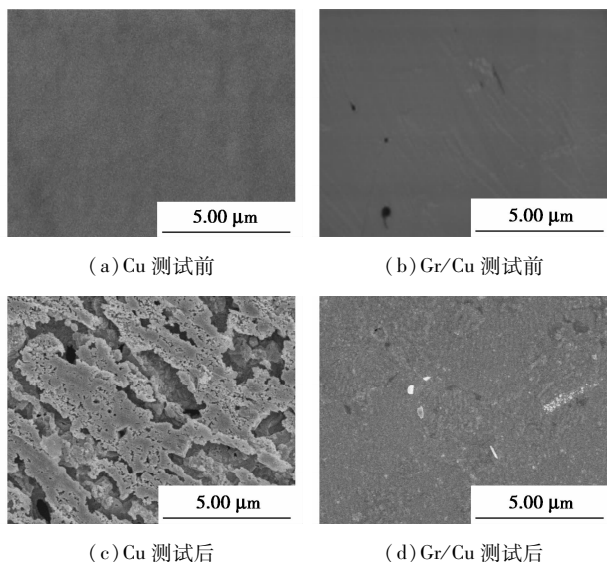


图 5 Gr/Cu 与 Cu 循环伏安测试前后 SEM 形貌

从图 5 可以看出, 在电解液正电势扫描之后, Cu 试样表面腐蚀严重, 出现大面积腐蚀孔穴, 而 Gr/Cu 试样表面基本完好, 仅出现零星的破损。零星破损只发生在铜表面未被石墨烯覆盖的区域, 即石墨烯膜缝隙或有缺陷的部位。实验表明, 单层石

墨烯能够有效地抑制金属的氧化还原过程, 本身不会因腐蚀而受到破坏, 但如果石墨烯膜不完整, 则间隙处的金属会腐蚀。因此, 制备高质量的单层石墨烯是提高其耐蚀能力的关键。单层石墨烯只有原子级厚度, 通过机械转移可以制备更完整、更稳健的多层石墨烯防腐薄膜, 但技术要求也更高。

2.2 极化曲线测试与分析

测试在开路电压 (OCP) 稳定后进行, 扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描电压为试样开路电压 ± 150 mV。其中, 阳极电流密度作为铜氧化速率的参量, 阴极电流密度作为氧气还原的参量, 阴极和阳极交点对应的电位为试样的腐蚀电位。Cu 和 Gr/Cu 试样的极化曲线如图 6 所示。

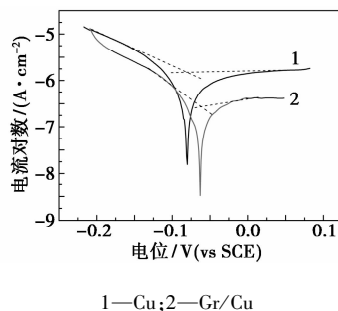


图 6 Cu 和 Gr/Cu 试样的极化曲线

从图 6 中可以看出, Gr/Cu 的极化曲线较铜右移, 腐蚀电位比 Cu 高 20 mV 左右。通过线性拟合得到的 Gr/Cu 腐蚀电流密度比 Cu 低了近 1 个数量级。自腐蚀电位越高, 腐蚀电流密度越低, 耐腐蚀能力越好。结果表明, Gr/Cu 试样的耐腐蚀性远优于 Cu, 因为石墨烯起到了离子屏障作用, 隔离了溶液中离子的传输路径, 降低了 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ 的反应动力。石墨烯具有完美的晶格结构, 碳原子依靠共价键连接, 结构致密并且异常稳定, 具有优异的韧性和机构刚度, 对分子、离子等不可渗透^[1], 这也是石墨烯用于防腐的潜力所在。

2.3 电化学阻抗测试与分析

电化学交流阻抗谱 (EIS) 和等效电路可以测试

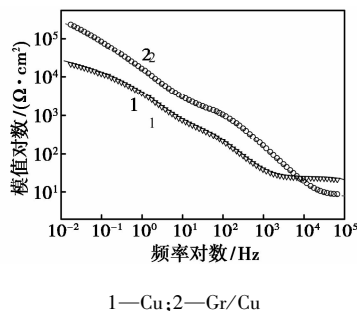


图 7 Cu 和 Gr/Cu 试样的波特图

分析 Gr/Cu 样与电解液之间的界面阻抗和界面电容,进一步可探析其耐蚀能力及机理。实验中采用交流微扰振幅为 5 mV,扫描频率范围为 10 mHz ~ 1 MHz,阻抗测试数据采用 Zview 软件拟合,结果如图 7 所示。

阻抗模值 $|Z|$ 是频率 ω 的函数,其变化关系可以分析腐蚀机理和保护层的稳健性,低频时的模值 $|Z|$ 大小反映了耐蚀能力的高低^[13]。从图 7 中可以看出,在低频时 Gr/Cu 模值比 Cu 模值高 1 个数量级,说明 Gr/Cu 耐腐蚀性能远比铜好,这与极化曲线分析结论一致,再次证明单层石墨烯也具有优异的抗腐蚀能力。

通过腐蚀等效电路模拟可研究电解液-石墨烯-铜基底之间的关系,量化分析 Gr/Cu 的耐蚀能力,如图 8 所示。

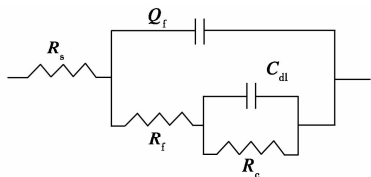


图 8 Gr/Cu 试样的等效电路图

等效电路图各元件的意义: Q_f 为常相位角元件,表示电极表面的导电路径,并且受电极表面活性、粗糙度、电极孔隙以及电流和电势的分配等因素的影响; C_{dl} 为电解液与铜之间的电容,与铜基体在电解液中暴露的面积相关; R_c 为铜与电解液之间的界面电阻; R_f 为气孔电阻; R_s 为电解液的电阻。

通过 Zview 拟合的等效电路重要元件参数值如表 1 所示。

表 1 等效电路中的各元件参数

项目	Cu	Gr/Cu
$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	47.2	1.13×10^{-5}
$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	21.1	93.6
$R_f + R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	68	94
$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.79×10^{-2}	3.4×10^{-7}

从表 1 可知,Gr/Cu 的 R_c 值约是 Cu 的 4.5 倍,说明单层石墨烯有效隔离了铜基体与电解液,使其界面电阻成倍增大。 R_c 和 R_f 的算术和代表材料的抗腐蚀抗力^[7],从表 1 中可知,Gr/Cu 的 $R_f + R_c$ 约为 $94 \Omega \cdot \text{cm}^2$,Cu 的 $R_f + R_c$ 约为 $68 \Omega \cdot \text{cm}^2$,前者是后者的 1.38 倍。Gr/Cu 的 C_{dl} 值比 Cu 要小 5 个数量级,说明制备的单层石墨烯连续均匀,很好地覆盖住了铜基体,使其暴露在电解液中的面积很小,抑制

了铜的腐蚀。石墨烯耐蚀特性是由其特殊的结构和性质决定的,其由碳原子以 sp^2 杂化轨道构成的致密苯六元环结构,具有结构稳定性和热、化学稳定性,以及分子不可渗透性,因此石墨烯是潜在优异的金属防腐材料^[14]。

3 结论

采用 LPCVD 方法制备了高质量的铜基单层石墨烯,电化学测试实验表明,Gr/Cu 试样的耐腐蚀参数均优于 Cu,展示了单层石墨烯优异的抗腐蚀能力。石墨烯具有结构稳定性和优异的化学惰性,能形成物理隔离层,抑制金属腐蚀。但实验也发现,在石墨烯缝隙或缺陷的地方铜基底会发生腐蚀。因此,生长高质量大面积单晶石墨烯或通过机械转移方法制备多层石墨烯薄膜能够更好地提高石墨烯抗腐蚀能力,是其防腐应用的重要发展方向。

参考文献

- [1] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, *et al.* Impermeable atomic membranes from graphene sheets [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 2458 - 2462.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(3): 902 - 907.
- [3] De Heer W A, Berger C, Wu X S, *et al.* Epitaxial graphene [J]. *Solid State Communications*, 2007, 143(12): 92 - 100.
- [4] 刘情情,董玉华,周琼. 石墨烯薄膜对铜及镍防腐性能的研究进展 [J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(10): 971 - 974.
- [5] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R, *et al.* Graphene: Corrosion-inhibiting coating [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 11 - 28.
- [6] Chen S, Brown L, Levendoff M, *et al.* Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(1): 1321 - 1327.
- [7] 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.
- [8] Chae S J, Günes F, Kim K K, *et al.* Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition; Wrinkle formation [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(22): 2328 - 2333.
- [9] Li X S, Cai W W, Jinho A, *et al.* Large-area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312 - 1314.
- [10] 马晓平. 石墨烯的化学气相沉积法制备 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [11] Li X S, Cai W W, Ruoff R S, *et al.* Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268 - 4272.
- [12] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene Layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 13831 - 13840.
- [13] 余亮亮. 铜表面石墨烯的制备及其抗腐蚀性能的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [14] Chang C H, Huang T C, Peng C W, *et al.* Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites [J]. *Carbon*, 2012, 50(14): 5044 - 5051. ■