



能強化抗腐蝕性能之石墨烯/氧化石墨烯-金屬複合生物環保電鍍製程

Eco-friendly Graphene or Graphene Oxide Composite Electroplating Process for Improving Metallic Coating's Anti-corrosion Performance

彭坤增 K. C. Peng¹、李春穎 C. Y. Lee²、蘇柏諺 P. Y. Su³

明志科技大學(MCUT) 材料工程系 ¹助理教授、³專題生

國立臺北科技大學(Tapei Tech) 製造科技研究所 ²教授

石墨烯或氧化石墨烯添加在油漆塗層或應用於材料改質，可提升材料表面抗腐蝕特性。本文開發以氯化膽鹼與尿素依比例混合、加熱組成之離子液體再加甲酸，並依需求添加高活性的鍍層金屬離子，如依不同比例(0.1~0.5 M)的金屬(鋁、三價鉻)氯化物，與微量硫酸組合成「無水生物環保電鍍溶液」。當這些碳材料混合於環保電鍍溶液，隔水加熱與適當的操作低電流，即可共電鍍沉積之複合鍍層。初步研究發現，應用在電鍍鎳、銅、鉻與鋁上可讓鍍層腐蝕電位 E_{corr} 與電流 I_{corr} 提升，明顯改善原材料的抗腐蝕特性。當鍍液髒時只需簡單的過濾即可再使用，達到循環經濟之目的。而當鍍液不堪使用時，則於鍍液添加稻殼粉與甘蔗粉就可製作成固態肥料。

The use of graphene or graphene oxide in painting or material modification has been a known practice to improve surface corrosion resistance of components and structures. The paper discloses a new electroplating process in preparation of the carbon composite coating using an eco-friendly electrolyte. In addition to the highly active metallic ions in the form of metal chlorides, this anhydrous electrolyte consists of choline chloride and urea in suitable proportion, also known as an ionic liquid, and formic acid. The electrolyte mixed with the carbon materials should be heated and used in electroplating with low current density to fabricate composite coating. We found the application of this process in electroplating of nickel, copper, chromium and aluminum increased their corrosion potentials, and therefore their corrosion resistances. When the performance of the electrolyte degrades, simple filtering can restore its electrochemical property and recycle its function. When the used electrolyte is determined to be discarded, it can be made into a solid fertilizer by simply adding rice husk powder or sugar cane fiber flour.

關鍵詞/Key Words

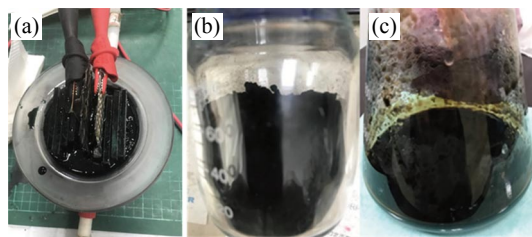
無水生物環保鍍液(Eco-friendly Anhydrous Electrolyte)、電鍍(Electroplating)、石墨烯(Graphene)、氧化石墨烯(Graphene Oxide)、循環經濟(Circular Economy)

前言

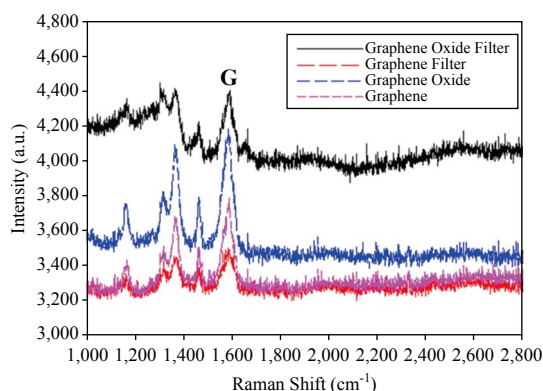
深共熔溶劑(Deep Eutectic Solvent)具有高黏滯性、低揮發性、無毒性，常被視為是離子液體(Ionic Liquids; ILs)的一種。然而深共熔溶劑與離子溶劑在本質上並不完全相同，因為離子溶劑的組成全是離子，深共熔溶劑中既有離子也有分子，可說是介於一般分子溶劑與離子溶劑之間。廣義而言，深共熔溶劑為離子溶劑的一種，它是由不同種鹽類混合共熔而成。因此它的熔點較一般單一成分的鹽類為低。四級銨鹽與氫予體(Hydrogen Donor)，如胺類與羧酸類等，混合為最早發現的共熔溶劑，而有關深共熔現象最早的描述是在2003年被提出，其中以1:2莫耳比例混合的氯化膽鹼(Choline Chloride, 2-Hydroxyethyl-trimethylammonium Chloride)與尿素(Urea)為代表。氯化膽鹼的熔點為302°C，尿素的熔點為133°C，而其共熔物的熔點卻可低於12°C。

另一方面，石墨烯的導電性和可分散性決定了石墨烯在導電塗料中的應用。因離子液體具有高度的黏滯性，且在適當溫度下離子可與碳材共同在離子液體共鍍，造成鍍層抗腐蝕能力的提升。利用拉曼光譜分析，可確認石墨烯特定光譜的存在，並期待應用領域擴展到光電、光子和生物工程等抗腐蝕與熱處理材料的應用。

石墨烯的應用包括①導電塗料：石墨烯的導電性和可分散性決定了石墨烯在導電塗料中的可應用性，唯一需要的就是成本的突破；②傳熱：美國加州大學河濱分校的一項研究顯示，一層排列成蜂窩狀的碳原子（即石墨烯）其導熱性能優於奈米碳管。石墨烯(G)或氧化石墨烯(GO)製備成具親水性石墨烯，然後測試是否有足夠的分散效



▲圖一 (a)電鍍裝置；(b)石墨烯；(c)氧化石墨烯



▲圖二 生物環保電鍍鍍液與石墨烯混合後複合電鍍鍍之拉曼光譜分析結果

果，結果氧化石墨烯不導電，單靠離子液體懸浮分散，在固定電流下與有些金屬的陰電性是無法跟欲鍍金屬以電鍍法共沉積石墨烯與氧化石墨烯於金屬表面（如氧化石墨烯與銅混合共鍍）。實驗方法參照已發表之〈生物輔助環保電鍍溶液〉一文（編按：請參見372期工業材料雜誌），圖一(a)為電鍍裝置，在溶液中添加石墨烯（圖一(b)）或氧化石墨烯（圖一(c)），提升抗腐蝕的特性。

實驗結果

1. 拉曼光譜分析

利用拉曼光譜分析石墨烯，在習知知



識中，碳結構在特定的光譜中有其特定的光譜值： $D(1,350)$ 、 $G(1,583)$ 、 $D'(1,620)$ 、 $2D(2,699)$ 、 $D+G(2,947)$ 、 $2D'(3,245)$ 、 $2D+G(4,290) \text{ cm}^{-1}$ 。圖二所示為銅基材與石墨烯或氧化石墨烯與鎳共鍍時表面拉曼光譜分析。通常在拉曼光譜分析石墨烯有G峰，一般位於 $1,587 \text{ cm}^{-1}$ 位置，代表的是石墨烯中 sp^2 碳原子的面內振動模式；而其他峰值對於本實驗的影響力並不明顯，所以不再贅述。不過，可以確定的是，拉曼分析光譜中仍存在石墨烯或與氧化石墨烯特定光譜。

圖三所示為銅底材離子電鍍鎳（溶液是氯化膽鹼、尿素組成深共熔離子液體後添加氯化鎳、硼酸、糖精、EM菌）與石墨烯（0.01 g）或氧化石墨烯（0.05 g）共鍍之表面形貌。圖中可看出石墨烯表面與純鎳差異不大，而鎳與氧化石墨烯共鍍表面則偏黑。



▲圖三 銅底材離子電鍍鎳與(a)石墨烯；(b)氧化石墨烯共鍍之表面形貌

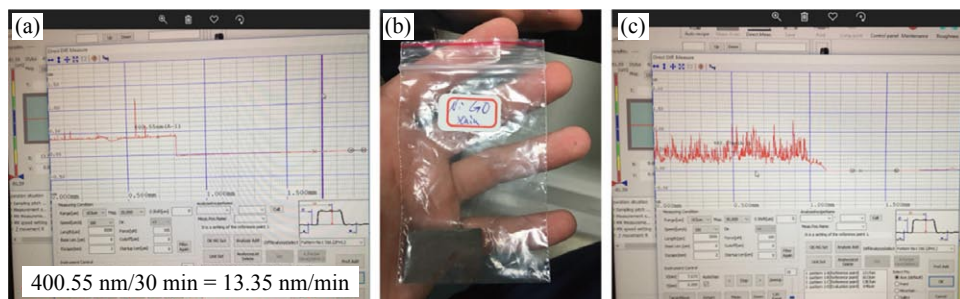
2. 表面平整度與鍍膜厚度量測

原本沉積在紅銅片上，表面經砂紙研磨後會變得比較粗糙，而無法利用簡單的 α Step（表面輪廓儀）進行鍍層厚度量測，爰以ITO玻璃進行添加石墨烯電鍍鎳鍍層厚度量測，由圖四(a)中發現鍍層表面平整、析鍍率為 13.35 nm/min ；圖四(b)是添加氧化石墨烯共鍍鎳外觀；圖四(c)是添加氧化石墨烯共鍍鎳表面量測，圖中明顯看出其表面並不平整，所以膜厚很難量測，可能是氧化石墨烯絕緣粉徑較大，共鍍後仍顯其表面粗糙，由圖三(b)中的氧化石墨烯表面形貌可得驗證。而石墨烯與鎳共鍍，從鍍層的表面外觀分析，並不會造成表面粗糙度的增加，反而覺得表面較為光滑。至於前述所言之機械與物理性質分析與量測，甚至電化學耐腐蝕性測試與比較，則須較有系統的規劃實驗與分析，目前只做可行性評估，依結果來看確實可行，機械性質與物性則須進一步的確認與分析。

對於一般工業鍍膜，另一個要求為表面L-A-B值的量測，製程同上，添加石墨烯與氧化石墨烯共鍍鎳L-A-B值量測，如表一所示。此鍍液並未添加任何潤濕劑或應力調整劑，相信添加調整劑之後，距離目標值會有改善的效果。表二是鍍層電性之量

►圖四

添加(a)石墨烯共鍍鎳表面量測；(b)氧化石墨烯共鍍鎳之外觀；(c)氧化石墨烯共鍍鎳表面量測





▼表一 添加石墨烯與氧化石墨烯共鍍鎳L-A-B值量測

種類	L	A	B
Ni-G	71.9	0.47	9.11
Ni-GO	69.28	0.39	7.83

▼表二 鍍層電性量測

Substrate	片電阻($\Omega/\square$)
ITO	8.96 Ω
Ni/ITO	533.7 m Ω
Ni GO /ITO	2.23 Ω
Ni G /ITO	2.85 Ω

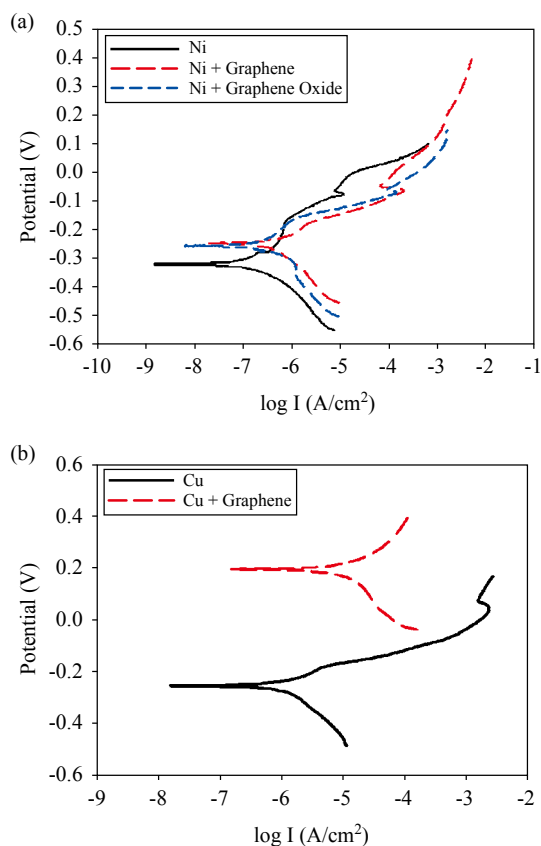
測結果。

根據文獻討論，適度添加石墨烯或氧化石墨烯可增加材料的抗腐蝕能力。圖五為離子電鍍(a)鎳、(b)銅上添加石墨烯或氧化石墨烯腐蝕特性分析結果。圖中可看出適度添加石墨烯或氧化石墨烯相較於原始鍍層，可提升抗腐蝕的能力，添加量飽和與否和I-V特性相關與否則須進一步分析確定。根據筆者之前發表之〈生物輔助環保電鍍溶液〉一文可知，添加糖精與硼酸的量則可降低表面應力、增加表面光亮度。

3. 動態極化腐蝕特性分析

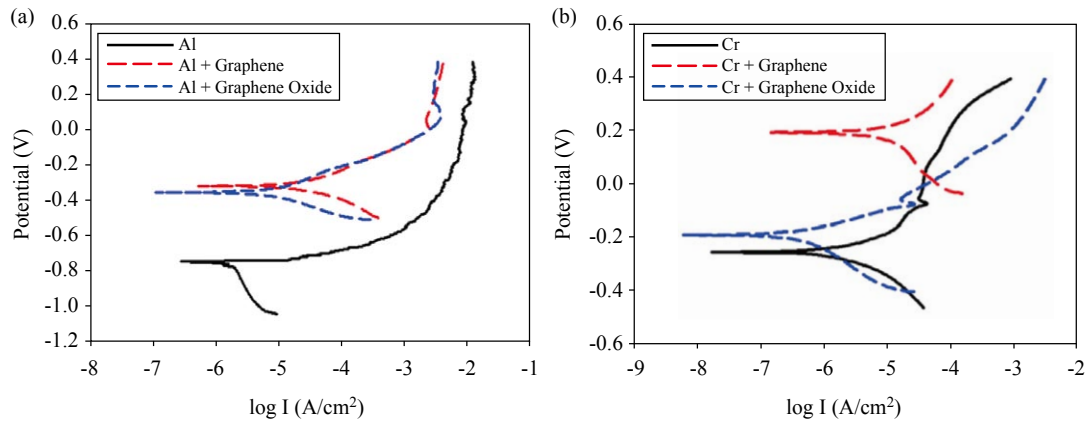
離子液體具有一定的黏稠度，很適合奈米粉體的分散與懸浮應用。在生物輔助電鍍方面以習用的銅片為基材外，擴充使用S45C（碳鋼）為基材，完成銅、鎳、鋅、鋁、三價鉻等材料與G或GO的複合生物離子電鍍的試片，期待能將已發表之〈生物輔助環保電鍍溶液〉一文中已知的金屬鍍層擴大G或GO的應用範圍。

另外，對於原生物輔助離子電鍍因生



▲圖五 離子電鍍(a)鎳；(b)銅上添加石墨烯或氧化石墨烯腐蝕特性極化曲線分析

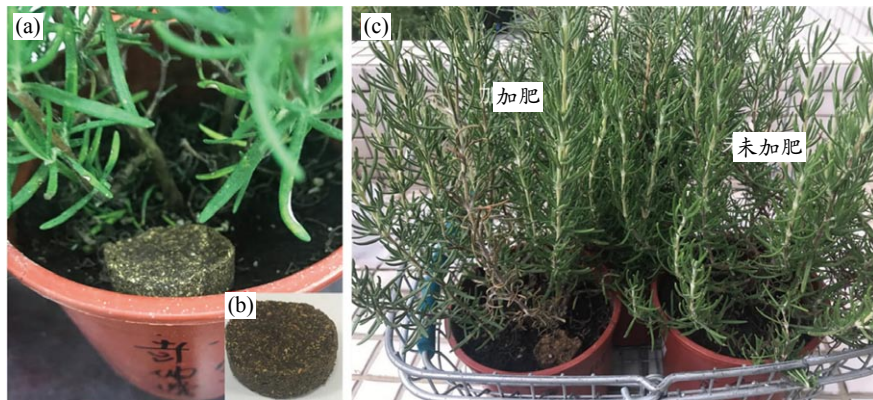
物菌本身是含有水的鍍液，但對於活性較高的金屬如鋁或三價鉻，則溶液中只能用氯化膽鹼、尿素、甲酸以及適度硫酸（調整pH濃度）與硼酸（穩定pH值）。此溶液有一特性，加甲酸是螯合劑不能配完溶液直接使用，要等待3~4天螯合後才能使用。圖六為離子電鍍(a)純鋁、(b)鉻上添加石墨烯或氧化石墨烯腐蝕特性分析，對於三價鉻腐蝕特性分析發現，適度添加石墨烯或氧化石墨烯可提升 I_{corr} 與 E_{corr} 的數值，具有很好的耐腐蝕特性。雖鍍層表面具有金屬鉻的表面色澤，但因液體基本鍍液組成為有機化合物，深受碳的影響，所以不論是否與



▲圖六 離子電鍍(a)純鋁；(b)鉻上添加石墨烯或氧化石墨烯腐蝕特性分析

►圖七

將過度使用後的電鍍鎳離子液體(a)添加肥料(8月26日)；(b)肥料；(c)觀察(9月6日)



石墨烯或氧化石墨烯共鍍，表面都呈現偏黑鉻的色澤，若要改善此性質則可添加適當的光澤劑。

對於循環經濟的議題，圖七所示為將過度使用後的電鍍鎳離子液體(a)添加肥料(8月26日)；(b)肥料；(c)觀察(9月6日)。考量點為離子液體本身都是有機的原材料，唯一無機的是氯化物金屬，植物本身都有分解金屬的特性能力，將過度使用後的溶液以甘蔗渣與稻殼粉混合製備成固態肥料，在植物培養土中擱置一段時間之後觀察植物的成長，最終將植物送交檢驗是否存在重金屬鎳成分。

結 論

石墨烯(G)或氧化石墨烯(GO)在產業應用上已非常廣泛，而在生物環保離子溶液電鍍的應用卻是工業界比較少見的技術，擴大此離子液體的應用層面將可提升此液體的附加價值，比起氰化物溶液對環境更友善。從實驗中知道，對於GO的特性應用不比G的應用更為廣泛，適當的添加G或GO可大幅提升金屬材料表面抗腐蝕的能力。而活性材料(鋁、鉻)離子電鍍對於「水」會產生氧化或氯化物的金屬，則可添加螯合劑甲酸加以克服。☒ (廣編企劃)