



深共熔溶劑添加石墨烯電鍍鋅鍍層性質分析

Analysis of Electroplating with Graphene for Zinc Plating by Deep-eutectic Solvent

彭坤增 K. C. Peng¹、鍾奇廷 C. T. Chung²、李儀賢 Y. X. Li²、
潘韋勳 W. S. Pan²、朱晨維 C. W. Chu³

明志科技大學(MCUT) 材料工程系 ¹助理教授、²研究生、³專題生

摘要/Abstract

傳統水電鍍是常見的表面處理方法之一，電鍍鍍層可以防止金屬氧化，但是水電鍍過程中產生的污染物（例如：電鍍廢液、表面雜質和金屬沉積物）將成為造成水和環境污染的原因。因此使用深共熔溶劑電鍍鋅，代替了傳統的電鍍液，其有易於合成、價格低、無毒、可生物降解之優點。實驗中發現，在溫度50°C、電流密度0.01 ASD、添加石墨烯0.05 g情況下，有明顯的抗腐蝕能力提升， E_{corr} 及 I_{corr} 分別為-0.094 V及-3.825 log(A/cm²)，由拉曼光譜儀來量測鍍層中是否有石墨烯特定光譜的共鍍層沉積，分析結果得到在1,580 cm⁻¹與1,350 cm⁻¹有石墨烯的D、G-band，並且透過XPS、TEM分析證明石墨烯的存在，並成功使用深共熔溶劑進行電鍍鋅。

Electroplating is one of the common surface treatment methods. Plating can prevent the metal from oxidizing, but the pollutants generated by the electroplating process, such as electroplating solution, surface impurities and metal deposits, will become the causes of water and the environmental pollution. Therefore, in this research we used deep-eutectic solvent to electroplating zinc. Deep-eutectic solvent is used instead of traditional plating solution, which is easy to synthesize, cheap, non-toxic, and biodegradable. At a temperature of 50°C, a current density of 0.01 ASD and 0.05 g of graphene, there is a significant increase in corrosion resistance. E_{corr} and I_{corr} are -0.094 V and -3.825 log(A/cm²), respectively. Raman spectrometer is used to measure whether the coating is in Co-plating with graphene-specific spectra deposited. The Raman analysis results show that there are D and G-bands of graphene at 1,580 cm⁻¹ and 1,350 cm⁻¹, then we use XPS and TEM to prove the graphene is actually exist, and the deep eutectic solvent is successfully used for zinc electroplating.

關鍵字/Keywords

深共熔溶劑(Deep-eutectic Solvent)、電鍍(Electroplating)、石墨烯(Graphene)、TEM



前言

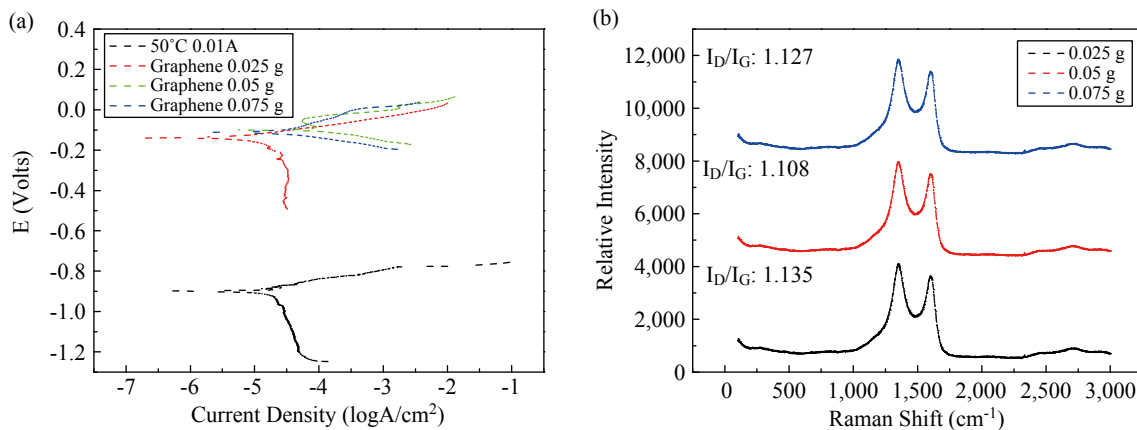
電鍍(Electroplating)加工是現代常見的**電**表面處理工法之一，將欲電鍍產品放置於存有化學電鍍液的電鍍槽中，並再利用電解原理通電使得產品表面形成電鍍層，藉以達到防止金屬氧化（例如鏽蝕）的作用，以及對金屬產品產生視覺美觀效果。但是電鍍製程所產生的污染物，例如：失去效用的電鍍液、表面雜質及金屬沉積物等，若未經回收處理，將會是水質污染的重要來源，大幅危害周遭環境，因此電鍍加工廠家必須先初步對廢水進行化學中和後，接著排放至污泥槽中沉澱再予以環保回收處理。本研究的電鍍鋅，陽極為鋅金屬，陰極為銅片，並使用深共熔溶劑(Deep-eutectic Solvent)取代傳統鍍液，其有合成簡易、廉價易得、無毒性、可生物降解等特點，通電後會使工件表面附著一層鋅鍍膜，得到穩定性高、亮度高等良好

的機械性質。

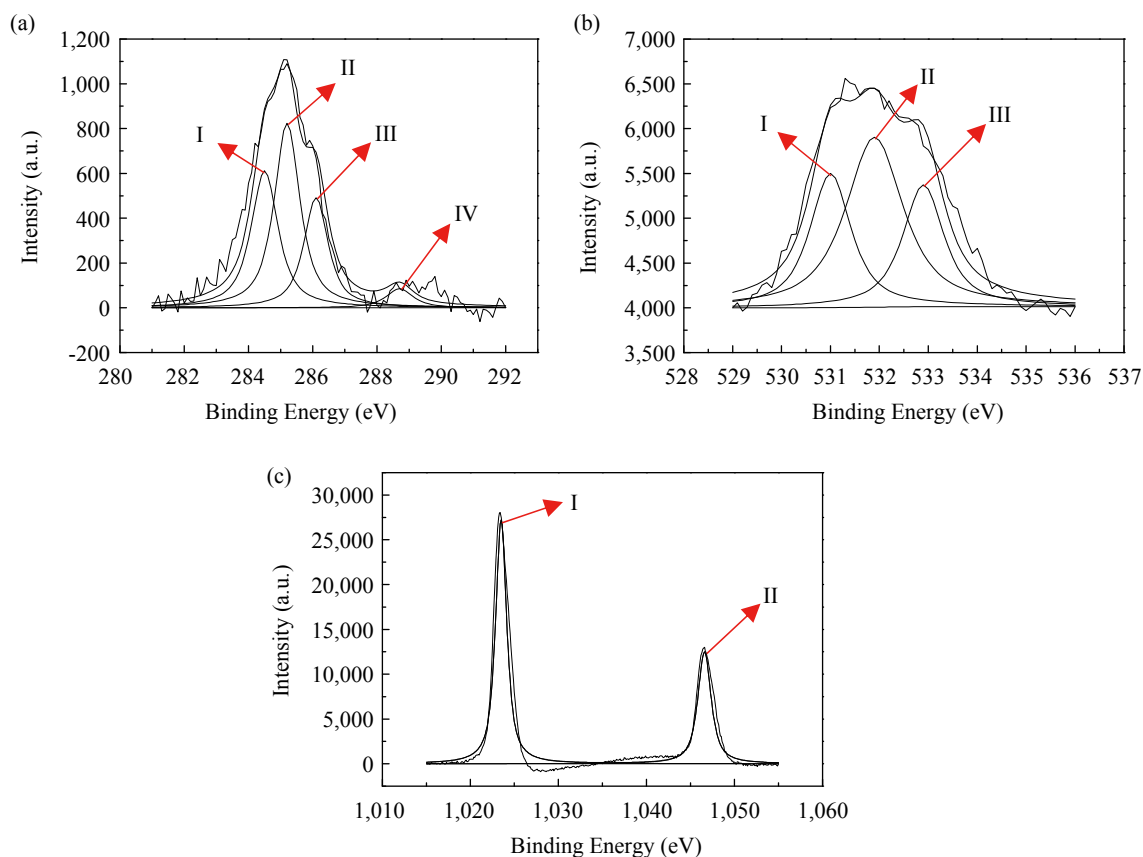
以深共熔溶液進行電鍍並獲得均勻光亮的鋅鍍膜，一般傳統電鍍獲得鍍層的方法是透過控制鍍液溫度、電流密度以及添加劑的添加，研究希望透過上述方法，找出深共熔溶劑電鍍鋅的最佳參數。石墨烯(Graphene)是世上最薄的防腐蝕材料，其超大的比表面積、優良的阻隔性、高的化學穩定性及良好的導電性等性能，能提升對鍍層的附著力、耐磨性和防腐性，期望能在深共熔溶劑中實現獲得高抗腐蝕的鋅鍍層。

實驗結果分析

圖一(a)為純鋅鍍層和不同石墨烯添加量的耐腐蝕性分析圖（交流阻抗分析圖，IV）；圖一(b)為不同石墨烯添加量的拉曼光譜分析圖。電鍍前處理為紅銅片以#1200水砂紙細磨，細磨完成後分別泡入稀硫酸(H_2SO_4)與弱鹼性(NaOH)洗滌液中個別浸



▲圖一 (a)純鋅鍍層和不同石墨烯添加量(0.025~0.075 g)之耐腐蝕性分析圖(IV)；(b)不同石墨烯添加量(0.025~0.075 g)之拉曼光譜圖（彩圖請見材料世界網<https://www.materialsnet.com.tw>）

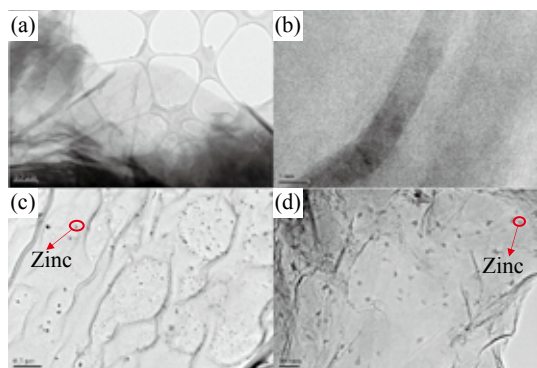


▲圖二 (a) Graphene膜C1s的XPS分析結果；(b) Graphene膜O1s的XPS分析結果；(c) Graphene膜Zn2p_{3/2}的XPS分析結果

泡5~10分鐘，電鍍參數為鍍液溫度50°C、電流密度0.01 ASD下沉積1小時，亦可在鍍液中添加石墨烯，本研究添加量為0.025 g~0.075 g。耐腐蝕性之判別方法為觀察不同試片其氧化還原電位（腐蝕電壓(E_{corr})）的大小變化， E_{corr} 大代表抗腐蝕性越好越不容易被腐蝕（舉例：金+1.83、銅+0.159）。圖一(a)可以看出添加石墨烯後其抗腐蝕是遠優於鋅，在改變石墨烯添加量下有助於抗腐蝕能力提升，鋅膜 E_{corr} 為-0.914， I_{corr} 為-4.418，添加石墨烯0.05 g後提升至 E_{corr}

為-0.094、 I_{corr} 為-3.825，皆有明顯提升。

圖一(b)為不同石墨烯添加量(0.025 g~0.075 g)之拉曼光譜圖，其中1,580 cm^{-1} 處為石墨與石墨烯sp²鍵結所產生的G-band，而位於1,350 cm^{-1} 處為石墨烯本身缺陷、非晶質碳及石墨邊緣所產生的D-band。我們可以藉由D、G-band峰值強度的比值觀察石墨與石墨烯的結構完整性，當 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值愈大就代表材料具有較多的缺陷，sp²鍵結被破壞的較明顯、結構不完整，反之則代表材料的石墨結晶性較強。



▲圖三 (a)石墨烯TEM圖；(b)石墨烯層間距TEM圖；(c)石墨烯0.05 g x6k TEM圖；(d)石墨烯0.05 g x20k TEM圖

圖二(a)為Graphene膜C1s的XPS分析圖；(b)為Graphene膜O1s的XPS分析圖；(c)為Graphene膜Zn2p_{3/2}的XPS分析圖。為圖一(a)中添加石墨烯0.05 g的試片做XPS分析。XPS分析能判斷試片中含有哪些不同元素的鍵結特徵峰，藉由特徵峰的面積大小能判斷其在試片中的含量多寡。從圖二(a) C1s圖譜中可以看出，(I)在284.5 eV有sp²的C=C；(II) 285.3 eV有sp³的C-C；(III) 286.1 eV有C-O；(IV) 288.7 eV有O-C=O的特徵峰，其面積比sp²:sp³:C-O:O-C=O為33%:42%:21%:4%，上述四個鍵結皆為證明石墨烯在XPS分析中C1s其獨有的特徵峰。圖二(b) O1s圖譜中可以看到，在(I) 531.1 eV有C-O-H；(II) 531.9 eV有C=O、O-C=O；(III) 532.9 eV有C-O-C、C-O-O-H、C-OH的特徵峰，其面積比C-O-H:C=O:O-C=O為27%:49%:24%，這三個鍵結特徵峰可以說

明石墨烯在XPS分析中O1s有其獨有的特徵峰。圖二(c) Zn2p_{3/2}圖譜中可以發現，在(I) 1,023.5 eV有Zn2p_{3/2}；(II) 1,046.6 eV有Zn2p_{1/2}的特徵峰，其面積比2p_{3/2}:2p_{1/2}為64.5%:35.5%，這兩個鍵結特徵峰為鋅獨有的XPS特徵峰。

圖三(a)為石墨烯TEM圖；(b)為計算石墨烯層間距TEM圖；(c)為電鍍添加石墨烯0.05 g之TEM圖。藉由TEM觀察石墨烯其形貌與證明石墨烯有確實共熔在電鍍液裡，有被電鍍到紅銅片上，透過CCD程式計算此石墨烯層間距大約落在0.34 nm左右。從圖三(a)可以看出，本研究石墨烯在銅環上其表面形貌呈網狀，圖三(b)可以由CCD程式計算出本研究所使用之石墨烯其層間距大約為0.34~0.35 nm左右，圖三(c)能觀察到添加0.05 g石墨烯電鍍後銅環表面上有出現石墨烯特有的皺褶狀TEM圖。

應用潛力

對環境的污染以及廢水廢氣的問題往往是傳統電鍍發展多年來被困擾的問題，本研究使用的深共熔溶劑為近年來熱門的研究議題之一，其優點為合成簡易、低成本、揮發性低、無毒性、能重複利用及良好的生物相容性，都是其能取代傳統電鍍的優勢。適當的添加石墨烯到電鍍液中可以有效提升電鍍層的耐腐蝕性，因此，添加石墨烯電鍍可以應用於需抗腐蝕的製程、裝飾性鍍膜，也提供了斬新的一種石墨烯層的製備方法。☞（廣編企劃）