

DOI: 10.11973/jxgccl201709008

# 铜表面不同方法制备石墨烯膜的抗氧化性能

陈斯, 曾效舒

(南昌大学机电工程学院, 南昌 330031)

**摘要:** 采用氧化还原法、化学气相沉积(CVD)法以及两者结合的方法在基底铜箔表面制备石墨烯膜, 并进行了氧化处理, 对不同试样在氧化前后的表面形貌、物相组成、氧化速率等进行了对比, 探讨了不同石墨烯膜的抗氧化性能。结果表明: 氧化后, Cu 试样、Cu+r-GO(还原氧化石墨烯)试样、Cu+GP(氧化石墨烯)试样的表面均有 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的生成, 而 Cu+GP/r-GO 试样的表面未发现氧化物; 在相同的氧化时间下, Cu 试样的氧化速率最大, Cu+r-GO 试样的氧化速率大于 Cu+GP 试样的, 而 Cu+GP/r-GO 试样几乎不被氧化; GP/r-GO 膜的抗氧化性能最好。

**关键词:** 铜箔; 石墨烯膜; 抗氧化性能

中图分类号: O613

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2017)09-0048-05

## Oxidation Resistance of Graphene Film Prepared by Different Methods on Copper Surface

CHEN Si, ZENG Xiaoshu

(College of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Graphene film was prepared on surface of copper foil substrate by oxidation-reduction method, chemical vapor deposition(CVD) method and the combination of both methods and applied oxidation process. The surface morphology, phase composition and oxidation rate of different samples before and after oxidation were compared and the oxidation resistance of different graphene film was studied. The results show that CuO and Cu<sub>2</sub>O were found on the surface of Cu sample, Cu+r-GO sample and Cu+GP sample after oxidation. There was not any oxide on the surface of Cu+GP/r-GO sample. During the same oxidation time, Cu sample had the maximum oxidation rate and oxidation rate of Cu+r-GO sample was greater than that of Cu+GP sample. Cu+GP/r-GO sample was almost not oxidized. GP/r-GO film had the best oxidation resistance.

**Key words:** Cu foil; graphene film; oxidation resistance

### 0 引言

氧化腐蚀是金属材料失效的主要形式之一, 并造成了大量不可再生资源的浪费。据不完全统计, 全球每年因腐蚀报废的金属设备占其生产总量的30%, 除去可回收的部分, 有近乎10%的钢材一去不复返<sup>[1-2]</sup>。尽管金属的氧化腐蚀无可避免, 但从机理出发、从根源着手寻求保护金属的方法来降低其

腐蚀速率、减少腐蚀带来的危害一直是广大学者研究的热点。目前, 常用的金属防护措施有制备镀层、阴极保护和表面制备涂层等<sup>[3]</sup>。其中表面制备涂层法因具有成本低廉、操作方便、无污染等优点而得到广泛使用。石墨烯是由 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子构成的一种具有正六边形蜂窝网状结构的二维平面薄膜材料, 自发现以来, 因其具有优异的电学、光学、力学和热学等性能而颇受关注<sup>[4-9]</sup>。研究表明, 石墨烯薄膜所拥有的独特二维紧密结构使其具有良好的抗渗透性能, 可以阻碍空气与金属的直接接触, 有效阻止金属的氧化, 因此成为一种广泛使用的表面涂层材料<sup>[10-11]</sup>。目前, 制备石墨烯薄膜的方法主要包括机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积(CVD)法

收稿日期: 2016-07-25; 修订日期: 2017-08-04

基金项目: 江西省科技厅攻关资助项目(z02727); 南昌大学分析测试中心测试基金项目资助项目(201203)

作者简介: 陈斯(1991—), 女, 湖北荆门人, 硕士研究生

导师: 曾效舒教授

和氧化还原法<sup>[12-15]</sup>等,其中氧化还原法和CVD法由于工艺简易、价格低廉而得到广泛应用。CHEN等<sup>[11]</sup>采用CVD法制备的石墨烯薄膜实现了高温下对基底铜的保护,但石墨烯薄膜的连续性不好造成基底铜晶界处的氧化,从而不能起到良好的隔离作用。SU等<sup>[16]</sup>将氧化还原法制备的还原氧化石墨烯薄膜涂覆至基底金属表面,但因涂覆在金属表面的石墨烯薄膜存在面积小、缺陷多、易团聚等缺点,造成石墨烯薄膜与基底的结合力不强,使其不能很好地保护基底金属。

为解决此类问题,作者结合氧化还原法和CVD法在基底铜箔表面制备了大面积的石墨烯膜,对比分析了采用氧化还原法、CVD法以及二者结合的方法制备石墨烯膜氧化前后的表面形貌、物相组成和氧化速率,探讨了不同石墨烯膜的抗氧化性能。

## 1 试样制备与试验方法

### 1.1 试样制备

以天然鳞片石墨为原料,采用改进的Hummers法<sup>[17]</sup>制备氧化石墨烯溶液。制备的具体过程为:将1 g石墨加入到溶有0.5 g硝酸钠的98% (体积分数)浓硫酸中,采用冰水浴将混合液降温至0℃,再缓慢加入3 g高锰酸钾,搅拌3 h后,移至30℃水浴搅拌40 min,此时混合液呈黏稠状,该反应为中温反应;之后边搅拌边向黏稠状的上述溶液中滴加50 mL水,再将反应液移到98℃水浴搅拌40 min,即完成高温反应;最后把上述反应液逐渐倒入体积分数为10%的双氧水溶液中终止石墨的氧化反应,用质量分数为5%的稀盐酸和去离子水清洗氧化石墨反应液至中性,超声后即得到氧化石墨烯(GO)溶液。

将Alfa Aesar公司生产的铜箔(尺寸2 cm×2 cm×25 μm,纯度99.8%)分别在丙酮、乙醇、30% (质量分数)的稀盐酸中超声15 min,随后在氩气保护下干燥。将预处理后的铜箔在上述GO溶液中提拉,浸渍时间为30 s,停留时间为10 s,提拉速度为150 μm·s<sup>-1</sup>,提拉次数为3次。之后将水合肼溶液加热至100℃,在其蒸汽下对上述GO铜箔进行还原处理,还原2 h后得到铜箔表面有还原氧化石墨烯(r-GO)薄膜的试样,将制得的试样标记为Cu+r-GO试样。

将预处理后的铜箔置于石英板上并放入管式炉中,抽真空至低压,在氩气保护下(气体流量750 mL·min<sup>-1</sup>)升温至750℃,随后在氩气和氢气的混合气

氛下(气体流量分别为3 600,1 200 mL·min<sup>-1</sup>)升温至1 000℃,保温30 min后通入10 min C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(气体流量10 mL·min<sup>-1</sup>),之后在氩气和氢气的混合气氛下(气体流量分别为750,750 mL·min<sup>-1</sup>)降至室温,其表面得到的是石墨烯薄膜(GP),将制得的试样标记为Cu+GP试样。

将制备好的Cu+GP试样通过上述的提拉法,在表面涂覆GO溶液后用水合肼蒸汽对其进行还原处理,所制得的试样标记为Cu+GP/r-GO试样。

### 1.2 试验方法

将制得的三种试样Cu+r-GO、Cu+GP、Cu+GP/r-GO以及经预处理的铜箔(标记为Cu试样)一同放入管式炉中在300℃分别保温10,20,30 min,进行氧化试验。

采用Quanta 200F型高分辨率环境扫描电子显微镜(SEM)分析试样的表面形貌;采用LabRam-1B型拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析,激光波长为633 nm;采用D1 System型多功能X射线衍射仪进行物相分析,测试角度为10°~80°;采用电子天平(精度为0.1 mg)称量退火前后各试样的质量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 氧化前后表面形貌

由图1可知:经300℃、30 min氧化试验后,Cu试样表面颜色变暗;Cu+r-GO和Cu+GP试样表面呈红黑色,并且Cu+r-GO试样中黑色斑点的面积大于Cu+GP试样中的;Cu+GP/r-GO试样表面与氧化试验前的无明显差别。这表明氧化试验后,Cu、Cu+r-GO、Cu+GP试样的基底铜箔均被氧化,而Cu+GP/r-GO试样的基底铜箔未被氧化。由图2可知:由于延压型生产工艺的影响,Cu试样表面粗糙且存在规律状条纹,氧化试验后,Cu试样表面的条纹凸起附近出现大量的白色颗粒;氧化试验后,在Cu+r-GO、Cu+GP试样表面也出现白色颗粒;Cu+GP/r-GO试样表面光滑、无杂质颗粒。由分析结果可知,该白色颗粒仅含铜和氧两种元素,铜和氧的原子分数分别为90.2%和9.8%,因此得出白色颗粒为铜的氧化物。因此,进一步验证了氧化试验后Cu、Cu+r-GO、Cu+GP试样的基底铜箔均被氧化,而Cu+GP/r-GO试样的基底铜箔未被氧化。

铜表面的石墨烯膜作为原子扩散屏障,可有效阻止氧气进入铜表面,保护其不被氧化,但r-GO膜和GP膜的生长机制决定其对基底铜的保护性能

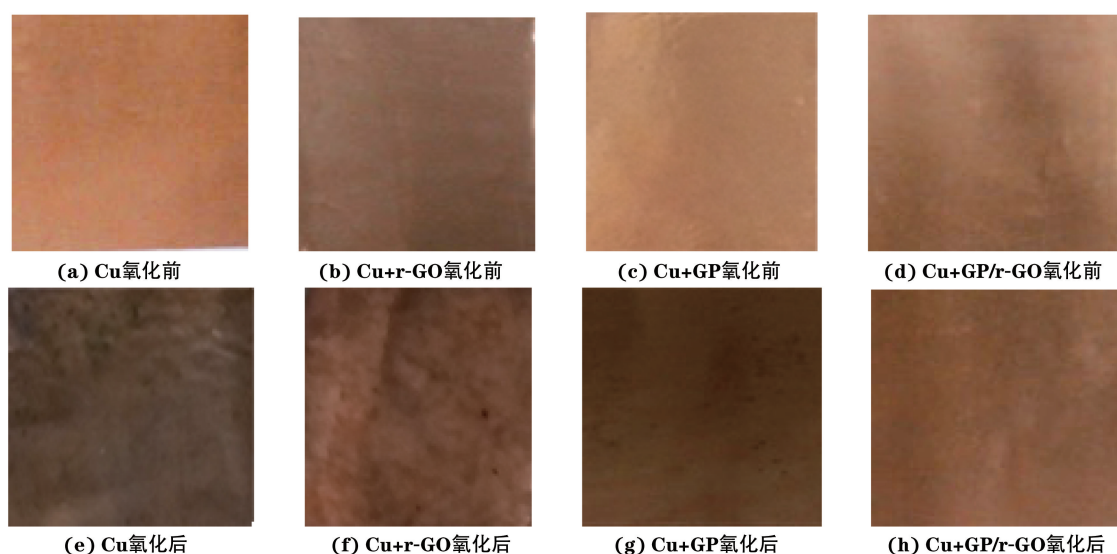


图1 氧化 30 min 前后不同试样的表面形貌

Fig.1 Morphology of different samples surface before and after oxidation for 30 min: (a) Cu before oxidation; (b) Cu + r-GO before oxidation; (c) Cu+GP before oxidation; (d) Cu+GP/r-GO before oxidation; (e) Cu after oxidation; (f) Cu+r-GO after oxidation; (g) Cu+GP after oxidation and (h) Cu+GP/r-GO after oxidation

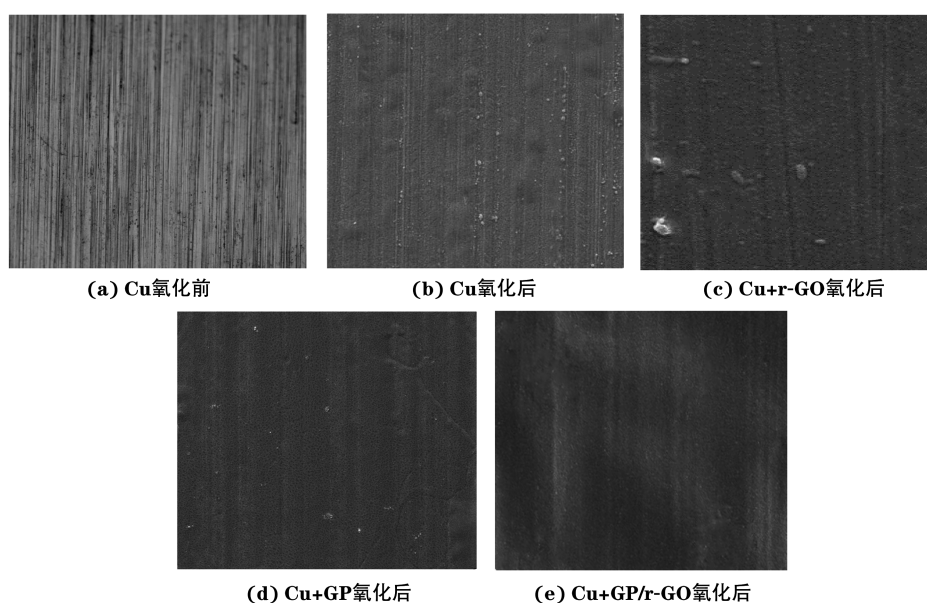


图2 氧化 30 min 前后不同试样的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of different samples before and after oxidation for 30 min: (a) Cu before oxidation; (b) Cu after oxidation; (c) Cu+r-GO after oxidation; (d) Cu+GP after oxidation and (e) Cu+GP/r-GO after oxidation

有所不同。在 GO 逐渐被还原成 r-GO 的过程中,随着含氧官能团的减少,r-GO 与基底铜箔的结合性能也逐渐降低并呈游离状分布,同时 GO 中大量的缺陷很难在还原过程中被完全去除。由图 3 可知: D 峰 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) 表征石墨片层结构的无序程度; G 峰 ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) 是  $\text{sp}^2$  结构的特征峰,表征晶体结晶程度与对称度; 2D 峰 ( $2710\text{ cm}^{-1}$ ) 是石墨烯结构的特征峰,源于两个双声子非弹性散射<sup>[18]</sup>。D 峰与 G 峰强度比表明氧化石墨中  $\text{sp}^2$  杂化碳层平面的长度,该强

度比越大表明缺陷就越多<sup>[19]</sup>。r-GO 膜 D 峰与 G 峰的强度比约为 0.8,这表明 r-GO 膜中存在大量的缺陷。因此,与基底结合力不强和有缺陷的 r-GO 膜使得基底铜箔得不到有效保护而被氧化。对于以铜箔为基底通过 CVD 法生长的 GP 膜,由于自生长使其与基底的结合能力强,生长面积大,表面缺陷少(拉曼谱中几乎没有 D 峰出现),因此与 r-GO 膜相比,GP 膜具有更好的保护作用,但其不连续的分布使得基底铜箔在未被 GP 膜覆盖的部分还是发生了氧化。



在制备 GP/r-GO 膜后,基底铜箔表面得到有效的保护,这是由于 r-GO 膜的二次涂覆使得 GP 膜中的不连续部分被覆盖,而连续部分则得到双重保护。由图 3 可知,r-GO 膜的  $I_G/I_{2D}$  约为 0.9;GP 膜的  $I_G/I_{2D}$  约为 0.85;经检测得到不同位置 GP/r-GO 膜的  $I_G/I_{2D}$  分别约为 0.75 和 2。在拉曼光谱中,G 峰与 2D 峰的强度比在一定程度上可以反映出薄膜的层数,当  $I_G/I_{2D} < 0.5$  为单层,  $0.5 < I_G/I_{2D} < 1$  为双层,  $I_G/I_{2D} > 1$  为多层<sup>[20-21]</sup>,因此 r-GO 膜与 GP 膜均为双层膜结构,GP/r-GO 膜有双层膜和多层膜两种结构。对于 GP/r-GO 膜,由于 r-GO 膜的填充作用使得 GP 膜的不连续部位成为双层膜结构,同时双层结构处的 D 峰消失,这表明 GP/r-GO 膜中的缺陷减少,因此有利于阻碍氧原子的扩散,从而进一步提高其抗氧化性能。

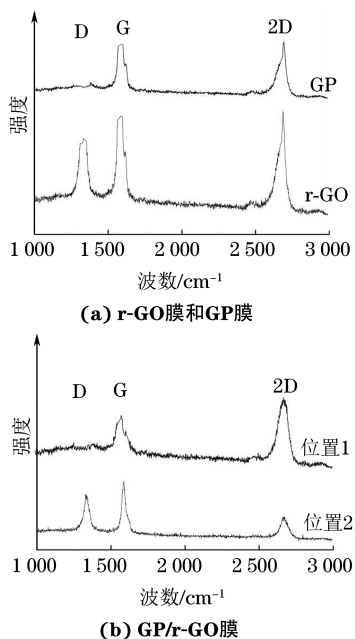


图3 不同膜在氧化前的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of different films before oxidation:

(a) r-GO film and GP film and (b) GP/r-GO film

## 2.2 氧化前后表面的物相组成

由于 r-GO 膜和 GP 膜均为双层膜结构,含量很低,因此在 XRD 谱中不能观察到其衍射峰的存在<sup>[22]</sup>。由图 4 可以看出:Cu 试样在经过氧化试验后,在原有的(111)、(200)、(220)特征峰基础上又出现了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的(111)和  $\text{CuO}$  的(-113)晶面衍射峰,这表明 Cu 试样被氧化;Cu+r-GO 试样中也出现了  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  的衍射峰,但其衍射峰强度低于 Cu 试样中的,这表明 r-GO 膜的存在起到了一定的保护作用,但由于 r-GO 膜的覆盖不均匀和与基底结合力不

强致使其不能起到良好的保护效果;Cu+GP 试样中  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  的衍射峰强度比 Cu+r-GO 试样中的更低,这表明 GP 膜的防护作用强于 r-GO 膜的,这是由于在 GP 膜的生长过程中, $\text{H}_2$  对无定型碳具有刻蚀作用,使其与基底的结合更加牢固,致密性更好,但 GP 膜的生长受到基底微观形貌、晶粒尺寸以及晶界的影响,使其在大面积内不能连续生长,因此不能完全保护基底金属<sup>[23-24]</sup>;而 Cu+GP/r-GO 试样表面则无氧化物生成,这表明 GP/r-GO 膜对基底铜箔起到良好的保护作用。

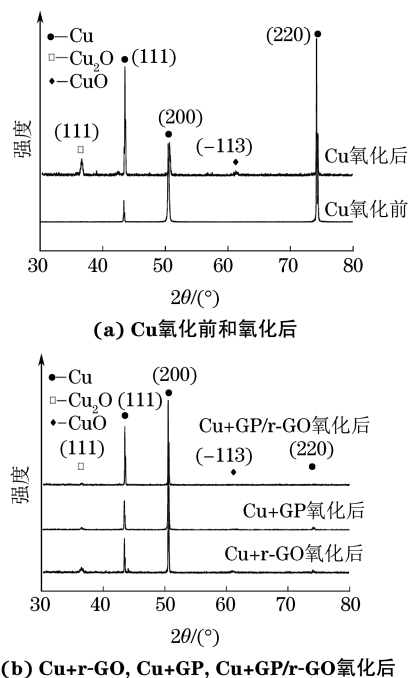


图4 高温氧化 30 min 前后不同试样的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of different samples before and after

oxidation for 30 min: (a) Cu before and after oxidation;

(b) Cu+r-GO, Cu+GP, Cu+GP/r-GO after oxidation

## 2.3 氧化速率

由图 5 可以看出:随着氧化时间的延长,Cu、Cu+r-GO、Cu+GP 试样的质量均呈上升趋势,其

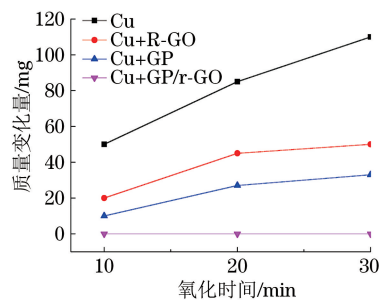


图5 不同氧化时间下不同试样的质量变化

Fig.5 Weight change of different samples during different oxidation times

中 Cu 试样质量增加得最快,Cu+r-GO 试样次之,而 Cu+GP 试样最慢;Cu+GP/r-GO 试样的质量在氧化前后无明显变化。这表明在相同氧化时间下,Cu 试样的氧化速率最快,Cu+r-GO 试样的氧化速率大于 Cu+GP 试样的,而 Cu+GP/r-GO 试样几乎不被氧化。

### 3 结 论

(1) Cu 试样、Cu+r-GO 试样、Cu+GP 试样在氧化试验后均有 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的生成,而氧化后试验 Cu+GP/r-GO 试样的表面未发现氧化物。

(2) 在相同氧化时间下,Cu 试样的氧化速率最快,Cu+r-GO 试样的氧化速率大于 Cu+GP 试样的,而 Cu+GP/r-GO 试样几乎不被氧化;GP/r-GO 膜的抗氧化性能最好。

#### 参考文献:

- [1] 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(增2):176-180.
- [2] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京:化学工业出版社,1984.
- [3] 顾林,丁纪恒,余海斌.石墨烯用于金属腐蚀防护的研究[J].化学进展,2016,28(5):737-743.
- [4] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3):183-191.
- [5] GU L, LIU S, ZHAO H, *et al.* Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by carboxylated oligoanilines and their anticorrosion coatings[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32):17641-17648.
- [6] ZHU Y, MURALI S, CAI W, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(35):3906-3924.
- [7] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, *et al.* A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427:523-527.
- [8] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320:1308-1308.
- [9] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 蔡伟,王聪,方小红,等.化学气相沉积生长石墨烯薄膜转移方法及转移用支撑材料的研究进展[J].机械工程材料,2015,39(11):7-13.
- [13] GAO L B, REN W C, XU H L, *et al.* Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimeter-size single-crystal grains using platinum[J]. Nature Communications, 2012, 3(2):699-704.
- [14] GUO S, DONG S. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5):2644-2648.
- [15] 梁勇明,周建新,张芸秋.铜箔形貌对石墨烯生长质量影响的表面氧化法评判[J].机械工程材料,2015,39(7):25-30.
- [16] SU Y, KRAVETS V G, WONG S L, *et al.* Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide[J]. Nature Communications, 2014, 5:1-5.
- [17] MOON I K, LEE J, RUOFF R S, *et al.* Reduced graphene oxide by chemical graphitization [J]. Nature Communications, 2010, 1(6):73-77.
- [18] 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.
- [19] TUINSTRAL F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite [J]. Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3):1126-1130.
- [20] LI X, CAI W, AN J, *et al.* Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils [J]. Science, 2009, 324:1312-1317.
- [21] WU W, LIU Z H, YU Q K, *et al.* Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing[J]. Sensors and Actuators, 2010, 150(1):296-301.
- [22] 王富耻.材料现代分析测试方法[M].北京:北京理工大学出版社,2006.
- [23] LI X, RUOFF R S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324:1312-1314.
- [24] 冯伟,张建华,杨连乔.抛光铜衬底表面形貌对 CVD 制备石墨烯的影响[J].功能材料,2015,46(1):1129-1134.

欢 迎 来 稿

欢 迎 订 阅

欢 迎 刊 登 广 告