

高疏水及超黏着性石墨烯薄膜的制备及表征

苏 庆, 张晓倩, 于明朗, 刘雪芹

(兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘 要: 石墨烯因其特殊的二维结构和优异的力热光电性能而备受关注, 因此研究石墨烯薄膜的表面性能具有重要的意义。以天然鳞片石墨为前驱体, 采用化学氧化还原工艺制备石墨烯纳米片, 利用原子力显微镜、拉曼光谱和红外吸收光谱等测试手段对样品进行表征。采用真空抽滤和喷涂两种方法制备石墨烯薄膜, 并用光学接触角测量仪对其表面性能进行测试。结果表明: 石墨烯纳米片的厚度约为 0.8 nm, 并且表面有 C=O、C-O、O-H 等基团和缺陷。真空抽滤制备的石墨烯薄膜具有微纳结构, 表现为高疏水性; 喷涂法制备的石墨烯薄膜结构较为平整, 其疏水性受基底影响。两种方法制备的石墨烯薄膜皆具有高黏着性。石墨烯薄膜所具有的优异性能为其在微纳功能部件、微流输运等高新技术领域的应用奠定了基础。

关键词: 石墨烯; 疏水性; 黏着性

中图分类号: TB43; O793

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)01-0083-06

Synthesis and Characterization of Strong Hydrophobic and Adhesive Graphene Films

SU Qing, ZHANG Xiao-qian, YU Ming-lang, LIU Xue-qin

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract: Graphene has been paid much attention for its special two-dimensional structure and excellent electronic transport performance, mechanical strength and electron mobility, thus the research about the surface properties of graphene films is significant. Graphene was synthesized via chemical exfoliation of natural flake graphite following redox process. The characteristics of graphene were investigated by atomic force microscopy (AFM), raman microscopy and fourier transform infrared microscopy (FTIR). Subsequently, graphene films were fabricated via two methods that were suction filtration and spray coating, and measured via optical contact angle meter. The results show that the graphene nanosheets are 0.8 nm height, and C=O, C-O, O-H groups and defects on the surface of graphene. Graphene films prepared via suction filtration show high hydrophobicity, while that via spray coating prove hydrophobicity concerning on the substrate, and both the graphene films show high adhesive performance. The excellent performances of graphene films are important to their application in devices and microfluidic transport, and so on.

Key words: graphene; hydrophobic; adhesion

0 引 言

石墨烯在 2004 年被英国曼彻斯特大学 Geim A K 和 Novoselov K S 等人发现^[1], 是由单层碳原子堆叠而成的二维蜂窝状晶体。石墨烯独特的晶体结构和零带隙能级结构, 使其具有优异的力热光电性能^[2-5], 有望在电池、显示器、场效应管、传感器等器件中得到广泛的应用。石墨

烯的表面性质, 如浸润性、润滑性、黏着性等极大地影响其在器件领域的应用^[6]。而到目前为止, 人们的研究主要集中在石墨烯的光电性质, 对其表面性质的研究却较少。

根据 Wenzel^[7] 和 Cassie^[8] 理论, 石墨烯薄膜的表面浸润性质由两个因素决定: 薄膜表面粗糙度和表面自由能。理论上, Leenaerts 等人^[9] 用

收稿日期: 2011-07-19; 修回日期: 2011-11-24

作者简介: 苏庆(1981-), 男(壮), 广西人, 讲师, 博士; 研究方向: 新能源材料

引文格式: 苏庆, 张晓倩, 于明朗, 等. 高疏水及超黏着性石墨烯薄膜的制备及表征 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 83-88.

密度泛函理论计算得出:石墨烯薄膜表面的水分子之间的结合能大于其与石墨烯的吸附能,使得水分子团簇为水滴,石墨烯表现为疏水性。实验上,Young Jun Shin 等人制备的外延石墨烯薄膜的接触角为 92° ^[10],并且与石墨烯层数无关;Shiren Wang 等人制备的还原石墨烯薄膜的接触角为 127° ^[11]。这是由于两种方法制备的薄膜微结构稍有不同。

因此,文中用氧化还原剥离石墨的方法制备石墨烯,并采用真空抽滤和喷涂制备石墨烯薄膜,测试其疏水性和黏着性,并对其高疏水和超黏着性进行解释。这些结论有助于人们了解石墨烯的表面性质,在设计器件方面具有指导意义。

1 试 验

1.1 石墨烯纳米片的制备

通过氧化还原天然鳞片石墨制得石墨烯纳米片。制备氧化石墨:通过 Hummers 法获得氧化石墨^[12]。所有化学试剂及材料都没有经过预处理。将 1 g 天然鳞片石墨 270 μm (50 目)和 1 g 硝酸钠放入 46 mL 98% 的浓硫酸冰浴中搅拌 4 h,随后缓慢加入 6 g 高锰酸钾,冰浴搅拌 2 h,然后缓慢加入 92 mL 蒸馏水,并在 98 $^{\circ}\text{C}$ 水中静置 15 min。用 350 mL、50 $^{\circ}\text{C}$ 左右温水稀释混合溶液,并用 20 mL 30% 双氧水去除残余高锰酸盐。最后过滤溶液,并分别用稀盐酸和蒸馏水冲洗所得物,50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥制得氧化石墨。

制备石墨烯纳米片:将氧化石墨按 1 mg/ml 的比例加到蒸馏水中,超声分散制得分散液。随后按体积比 3 : 2 加入 85% 水合肼,混合溶液在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 12 h。最后过滤溶液,并用蒸馏水冲洗,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥制得石墨烯粉末。

1.2 石墨烯薄膜的制备

将石墨烯粉末超声分散在丙酮中,用超声波细胞粉碎机(SCIENTZ-II D)在 200 W 下粉碎 10 min 获得石墨烯均一分散液。

真空抽滤成膜:在直径为 5 cm,孔径为 500 nm 的有机滤膜上抽滤,获得以滤膜为基底的薄膜。喷涂成膜:喷枪为莲花牌 NO. 1,在氮气气流下分别在钢片、硅片和玻璃片上喷涂石墨烯薄膜。

1.3 样品表征

采用 Nanoscope IIIa 多模式原子力显微镜

在敲击模式下测量石墨烯纳米片的厚度。采用 LABRAM HR800 型拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析,激光波长为 532 nm。采用 IFS 66 V/S 型红外光谱仪(KBr 制样)对石墨烯粉末进行红外光谱分析。利用 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品表面形貌进行观察。利用德国 Kruss 公司的光学接触角测量仪对样品进行接触角和滚动角测试。水滴体积为 5 μL 和 10 μL ,每个样品至少选取 5 个不同点进行测试,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯纳米片的表征

石墨烯纳米片通过氧化还原天然鳞片石墨制得,大小为微米量级,厚度为纳米量级(如图 1)。图 1 为石墨烯纳米片的原子力显微镜照片,从图中可以看出石墨烯纳米片厚度约为 0.8 nm,由于薄膜与硅基底的结合存在缝隙及石墨烯表面弯曲和褶皱使得这个值略大于理论值(0.34 nm)^[13]。

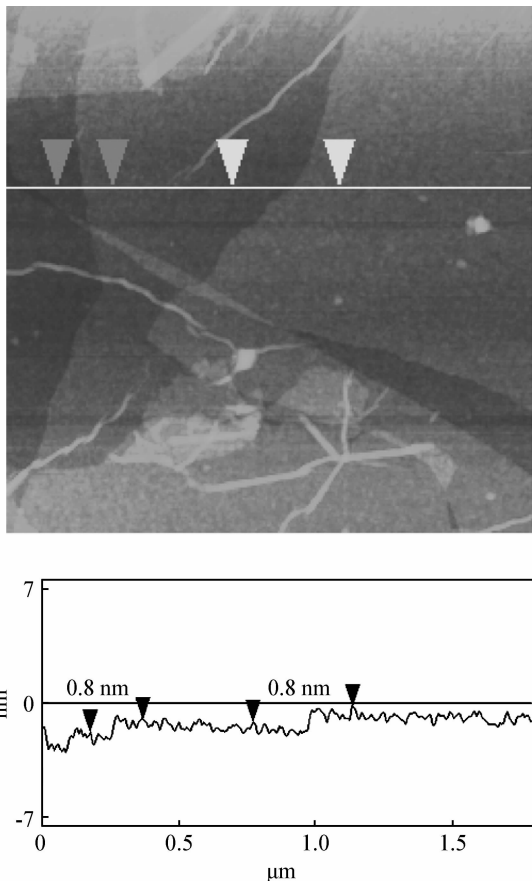


图 1 石墨烯的原子力显微镜照片

Fig. 1 AFM image of the graphene nanosheets

由于石墨烯与基底的结合力差,使得实际单层石墨烯厚度为 1 nm 左右^[13-16],并且石墨烯纳米片之间有无规则堆叠和褶皱现象。

图 2 为还原石墨烯粉末的拉曼光谱图。图中有两个主峰 D 峰和 G 峰,分别位于 1 361 cm⁻¹ 和 1 614 cm⁻¹; 2D、D + G 和 2D' 峰分别位于 2 453 cm⁻¹、2 721 cm⁻¹ 和 2 930 cm⁻¹^[17]。G 峰为 C-C 键的 sp² 杂化振动,D 峰源于 C-C 键的 sp³ 杂化和空位等缺陷,与杨生荣等人报道的结果一致^[18]。图中 D 峰强度近似于 G 峰强度,说明 sp³ 杂化或空位等引起缺陷的 C-C 键数量可以和 sp² 杂化的 C-C 键数量相比拟,因此氧化还原法制备的石墨烯有较多的缺陷。单层石墨烯的拉曼光谱 2D 峰强于 G 峰^[19],而图中 2D 峰弱于 G 峰,这是因为制备的石墨烯为厚度不均一的纳米片混合物。

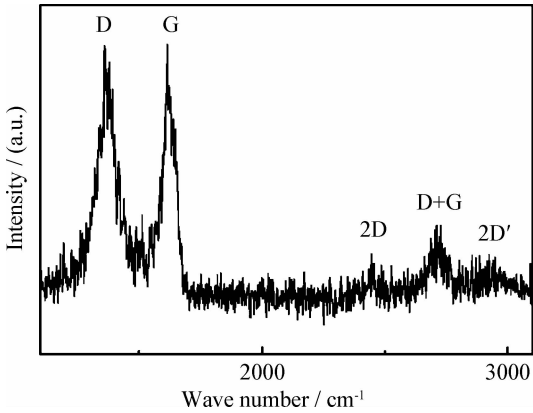


图 2 石墨烯的拉曼光谱图

Fig. 2 The raman spectrum of graphene

图 3 为石墨烯粉末的红外吸收光谱,波数为 1 050 cm⁻¹ 的吸收峰源于 C-O 的伸缩振动, 1 453 cm⁻¹ 和 3 233 cm⁻¹ 的吸收峰源于 O-H 的弯曲振动和伸缩振动,1 631 cm⁻¹ 的吸收峰源于 C=O 的伸缩振动,2 853 cm⁻¹、2 921 cm⁻¹ 和 2 968 cm⁻¹ 的吸收峰分别源于 CH₂ 和 CH₃ 的伸缩振动^[4, 20-21]。石墨烯的红外光谱说明还原石墨烯表面除了存在正常的 CH₂ 键,还有 C=O、C-O 和 O-H 基团。基于以上表征,制备的石墨烯为厚度不均一,表面有 C=O 等基团的纳米片混合物。

2.2 石墨烯薄膜的高疏水性

图 4 为各种石墨烯薄膜的静态接触角。抽滤法制备的石墨烯薄膜静态接触角为 140°。喷

涂法制备的石墨烯薄膜静态接触角随基底的 不同而改变,基底为钢片、玻璃和硅片的石墨烯薄膜接触角分别为 128°、121°和 97°。根据 Wenzel 理论^[7],

$$\gamma_l \cos \theta = r(\gamma_s - \gamma_{sl}) \tag{1}$$

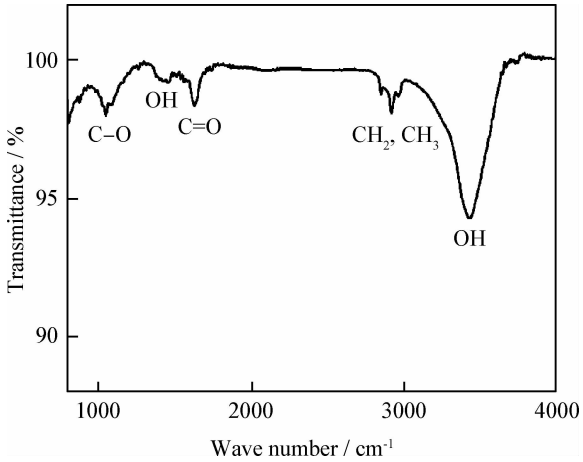


图 3 石墨烯的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 3 The FTIR spectrum of graphene

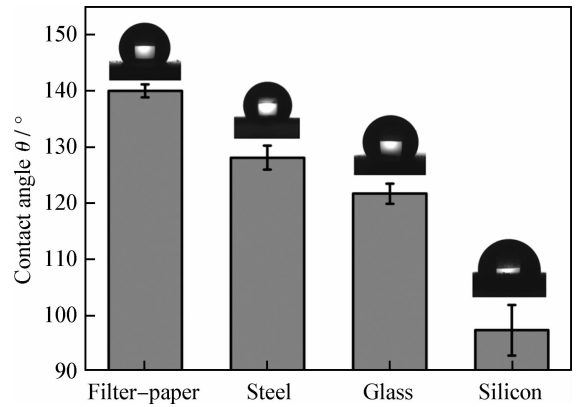


图 4 各种石墨烯薄膜的静态接触角及相应的水滴照片
Fig. 4 The static contact angles of graphene films and the water shapes according to the films

其中 γ_l , γ_s 和 γ_{sl} 分别为液体表面自由能、固体表面自由能和固液界面能。 θ 为固体表面接触角, r 为表面粗糙度,即固体表面真实面积与投影面积之比。由公式(1)可知,固体表面自由能和表面粗糙度是影响表面润湿性的两个主要因素。固体表面自由能越小,接触角越大;固体表面自由能越大,接触角越小。此外,在公式(1)中, $r > 1$, 当 $\theta < 90^\circ$ 时, r 越大, θ 越小; 当 $\theta > 90^\circ$ 时, r 越大, θ 越大。即粗糙度增加,使得疏水材料更加疏水,亲水材料更加亲水^[22]。

从材料的表面自由能方面分析,石墨烯薄膜是由石墨烯悬浮液通过抽滤或喷涂制备而成。由傅里叶变换红外光谱可知,石墨烯粉末表面有C=O、C-O 和 O-H 等亲水性基团,但获得的薄膜具有疏水性,这是因为石墨烯的分散剂为丙酮,丙酮的 C-O-C 键吸附在石墨烯表面的缺陷和 C=O 等基团上^[23],使得石墨烯表面表现为-CH₃疏水性基团^[24],使得石墨烯薄膜疏水。

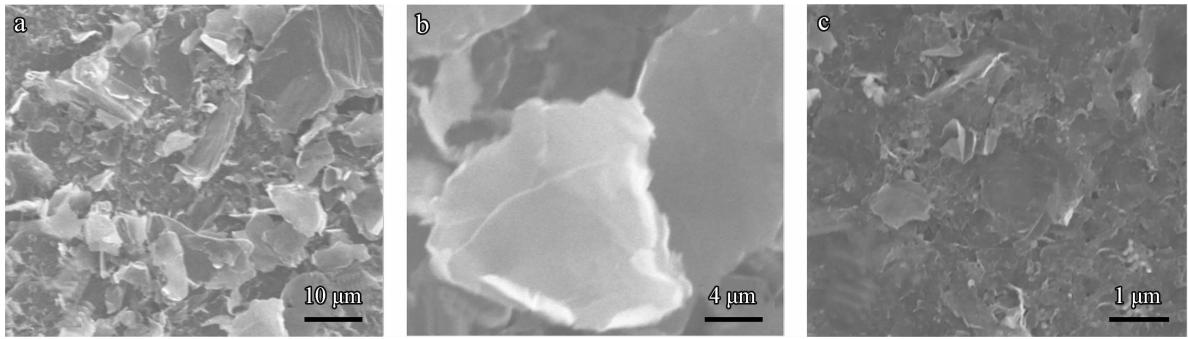


图 5 抽滤法制备的石墨烯薄膜不同放大倍数下的场发射扫描电镜图

Fig. 5 The FE-SEM images of graphene film prepared via suction filtration in different magnifications

图 6 为喷涂法制备的石墨烯薄膜的场发射扫描电镜图。由图 6(a)可以看出,薄膜表面较为平整,石墨烯纳米片出现无规则的褶皱(图 6(b)),分布均匀,薄膜厚度约为 2 μm(图 6(c))。喷涂法制备的石墨烯薄膜的表面粗糙度小于抽滤法制备的石墨烯薄膜,因此,具有略小的接触角。

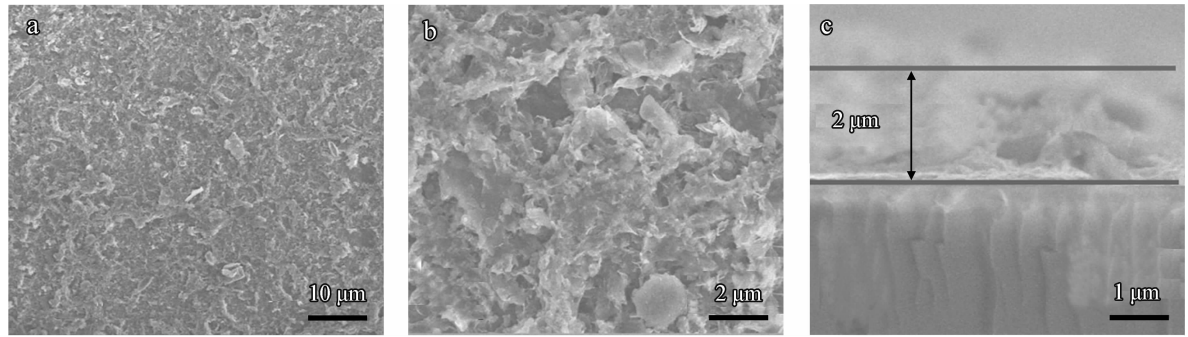


图 6 喷涂法制备的石墨烯薄膜不同放大倍数下的场发射扫描电镜图(a)(b)和薄膜的截面图(c)

Fig. 6 The FE-SEM images of graphene film prepared via spray coating in different magnifications (a) (b) and the cross section image of graphene film(c)

制备石墨烯薄膜的这两种方法操作简便,成本低,可以大量制备样品。同时,这两种方法又各有优缺点:抽滤法制备的石墨烯薄膜疏水性好,但基底只能为滤膜,薄膜和基底难以分离;而喷涂法制备的石墨烯薄膜可以是任意基底,但疏水性受基底影响较大。

图 5 为抽滤法制备的石墨烯薄膜的场发射扫描电镜图。从图 5(a)中可以看出,抽滤法制备的石墨烯薄膜具有微纳等级结构;较厚的石墨烯纳米片构筑微米结构(图 5(a), 5(b));较薄的石墨烯纳米片无规则地附着在微米结构上,并有褶皱现象(图 5(c))。根据 Wenzel 理论^[7],这种结构极大地提高了薄膜的表面粗糙度,有利于增加薄膜的表面疏水性。

喷涂法制备的石墨烯薄膜受基底的粗糙度影响较大。不同基底上的石墨烯薄膜接触角大小顺序为钢片>玻璃>硅片,与基底粗糙度的大小顺序一致。基底越粗糙,使得喷涂法制备的薄膜越粗糙,接触角越大。

2.3 石墨烯薄膜的高黏着性

通过测试薄膜的滚动角,发现两种方法制备的不同基底的石墨烯薄膜的滚动角皆大于 90°,为 180°。如图 7 所示,水滴在竖直石墨烯薄膜表面成椭球形。即使将薄膜反转,水滴还是黏着在

薄膜表面,说明石墨烯薄膜具有高黏着性。一般而言,固体表面粘滞性和固体表面的三相线(固-液-气)有关,三相线连续则黏着性高,三相线不连续则黏着性低^[25]。

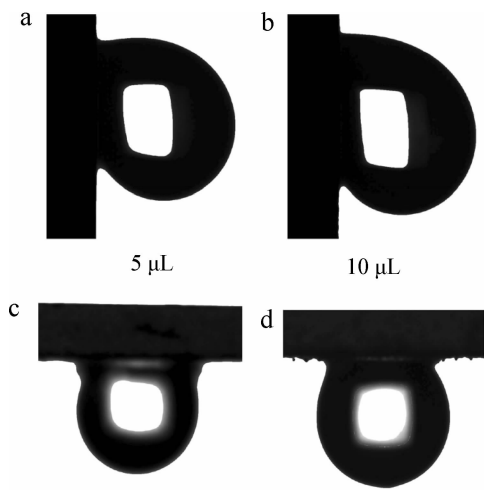


图 7 抽滤法制备的石墨烯薄膜表面水滴形状

Fig. 7 Shapes of water droplet on the surface of the graphene film prepared by suction filtration with different volumes under title angle of 90° (a) (b), 180° (c) (d)

从图 6 可以看出喷涂法制备的石墨烯薄膜三相线连续,故黏着性高,而抽滤法制备的石墨烯薄膜三相线不连续(图 5),但仍具有很高的黏着性。这主要源于以下三方面原因:首先,由石墨烯的红外吸收光谱知,石墨烯表面残存少量的 C=O、C-O 和 O-H 等亲水性基团,这些基团极易与水结合,增强了石墨烯与水滴之间的相互作用力。其次,石墨烯薄膜的微纳结构增加了其与水滴之间的毛细管力^[26-27],使得水滴填满薄膜表面的沟壑,从而使薄膜表面的水滴不易滑动。此外,石墨烯纳米片的无规则堆积和褶皱,使薄膜具有各向同性,利于薄膜的黏着性^[28]。基于以上原因,石墨烯薄膜与水滴之间的结合力大于水滴的重力,使得水滴牢固的粘附在薄膜表面^[29]。石墨烯薄膜的高疏水、高黏着性质使其在微流器件领域具有重大意义^[30]。

3 结 论

(1)通过氧化还原天然鳞片石墨制备石墨烯纳米片,其厚度约为 0.8 nm,表面有 C=O、C-O 和 O-H 等基团。

(2)分别通过抽滤法和喷涂法制备了石墨烯薄膜。抽滤法制备的石墨烯具有微纳结构,很大

程度上增加了薄膜疏水性,使得薄膜表现为高疏水性,接触角高达 140° 。喷涂法制备的石墨烯薄膜没有微纳结构,只有纳米结构,薄膜较为平整,其疏水性受基底影响较大。

(3)石墨烯薄膜的滚动角为 180° ,表现为高黏着性,其主要原因是石墨烯表面的亲水性基团增强了薄膜表面与水滴之间的结合力,薄膜的纳米结构增强了薄膜的毛细管力,而且薄膜的各向同性有利于薄膜的黏着性。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5296): 666-669.
- [2] Yang N L, Zhai J, Wang D, et al. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar Cells [J]. Acs. Nano., 2010, 4(2): 887-894.
- [3] Zhou Y, Bao Q, Tang L A L, et al. Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties [J]. Chem. Mater., 2009, 21(13): 2956.
- [4] Weber C M, Eisele D M, Rabe J P, et al. Graphene-based optically transparent electrodes for spectroelectrochemistry in the UV-Vis region [J]. Small, 2010, 6(2): 184-189.
- [5] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [6] Chen H, Muller M B, Gilmore K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper [J]. Adv. Mater., 2008, 20(18): 3557.
- [7] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Ind. Eng. Chem., 1936, 28: 988-994.
- [8] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. 1944, 40: 546-551.
- [9] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Water on graphene: hydrophobicity and dipole moment using density functional theory [J]. Phys. Rev. B, 2009, 79 (23): 235440.
- [10] Shin Y J, Wang Y Y, Huang H, et al. Surface-energy engineering of graphene [J]. Langmuir, 2010, 26(6): 3798-3802.
- [11] Zong Z, Chen C L, Dokmeci M R, et al. Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation of nanoparticles [J]. J. Appl. Phys., 2010, 107(2): 026104.
- [12] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80 (6): 1339.
- [13] Nemes-Incze P, Osváth Z, Kamarás K, et al. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer

graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy [J]. 2008, 46(11): 1435-1442.

[14] Shen J, Hu Y, Li C, et al. Layer-by-layer self-assembly of graphene nanoplatelets [J]. 2009, 25(11): 6122-6128.

[15] Kim Y K, Min D H. Durable large-area thin films of graphene/carbon nanotube double layers as a transparent electrode [J]. 2009, 25(19): 11302-11306.

[16] Koh Y K, Y K, Bae M H, et al. Reliably counting atomic planes of few-layer graphene ($n > 4$) [J]. Acs Nano, 2011, 5(1): 269-274.

[17] Su C Y, Xu Y P, Zhang W J, et al. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers [J]. Chem. Mater., 2009, 21(23): 5674-5680.

[18] Ou J F, Wang J Q, Liu S, et al. Tribology study of reduced graphene oxide sheets on silicon substrate synthesized via covalent assembly [J]. Langmuir, 2010, 26(20): 15830-15836.

[19] De Arco L G, Zhang Y, Kumar A, et al. Synthesis, transfer, and devices of single- and few-layer graphene by chemical vapor deposition [J]. Ieee T Nanotechnol, 2009, 8(2): 135-138.

[20] Lim H S, Kwak D, Lee D Y, et al. UV-driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity [J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(14): 4128.

[21] Yan B, Tao J, Pang C, et al. Reversible UV-light-induced ultrahydrophobic-to-ultrahydrophilic transition in an α -Fe₂O₃ nanoflake film [J]. 2008, 24(19): 10569-10571.

[22] Feng X J, Jiang L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces [J]. Adv. Mater., 2006, 18(23): 3063-3078.

[23] Ellis A V, Vijayamohan K, Goswami R, et al. Hydrophobic anchoring of monolayer-protected gold nanoclusters to carbon nanotubes [J]. 2003, 3(3): 279-282.

[24] Rafiee J, Rafiee M A, Yu Z Z, et al. Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films [J]. Adv. Mater., 2010, 22(19): 2151-2154.

[25] Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples [J]. 1999, 15(10): 3395-3399.

[26] Jin M H, Feng X J, Feng L, et al. Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force [J]. Adv. Mater., 2005, 17(16): 1977.

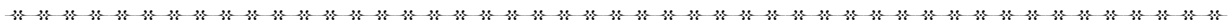
[27] Xi J M, Jiang L. Biomimetic superhydrophobic surface with high adhesive forces [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47(17): 6354-6357.

[28] Gao X F, Yao X, Jiang L. Effects of rugged nanoprotuberances on the surface hydrophobicity and water adhesion of anisotropic micropatterns [J]. Langmuir, 2007, 23(9): 4886-4891.

[29] Bhushan B, Her E K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal [J]. Langmuir, 2010, 26(11): 8207-8217.

[30] Hong X, Gao X F, Jiang L. Application of superhydrophobic surface with high adhesive force in no lost transport of superparamagnetic microdroplet [J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(6): 1478.

作者地址：甘肃省兰州市城关区天水路 222 号 730000
兰州大学物理科学与技术学院
Tel: (0931) 8912 753
E-mail: suqing@lzu.edu.cn



• 本刊常任理事介绍 •

孙正福, 1963 年 7 月出生。1985 年毕业于沈阳航空工业学院飞机制造专业, 大学本科。1986~1987 年在解放军管理干部学院培训班学习企业管理, 1988 年在国家经委、解放军后勤部管理干部班培训, 2005 年在上海财经大学研究生班学习工商管理, 2006~2009 年在空军工程大学攻读管理科学与工程硕士, 获硕士学位。曾担任中国人民解放军 5706 工厂飞机车间技术主任、质量管理处处长、副总工程师兼技术处处长、总工程师等职务, 现任中国人民解放军 5701 工厂技术副厂长兼总工程师。主要研究各型飞机、直升机维修工程和表面工程, 为航空装备修理技术的发展做出了突出贡献。