

全氟辛胺修饰石墨烯复合材料的制备、表征及其疏水性能

李远耀 孔 妮 林晶晶 段世鹏 陈 伟 田思瑶 王贤保*

(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 通过化学法改性石墨烯,用全氟辛胺(FOA)的胺基与氧化石墨烯(GO)的羧基或烷氧基反应制备了含氟石墨烯复合材料(FOA-RGO),用傅里叶红外光谱、热失重分析、拉曼光谱、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)以及原子力显微镜(AFM)对复合材料的结构与形貌进行了表征。结果表明,FOA已经成功地修饰到石墨烯的边缘。与未修饰的石墨烯相比,水滴在FOA-RGO表面上的接触角从 68° 提高至 118° ,显示出良好的疏水性能。

关键词 石墨烯,全氟辛胺,化学修饰,疏水性

中图分类号:O613.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)03-0251-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00193

石墨烯是由碳原子紧密堆积成的、具有蜂窝状晶格结构的一种单层二维碳材料,其晶体薄膜的厚度只有 0.335 nm ,是构建碳材料的基本单元^[1-2]。石墨烯有许多优异的物理化学性质,其强度达 130 GPa ^[3];载流子迁移率通常有 $1.5 \times 10^4\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[4],在特定条件下甚至可高达 $2.5 \times 10^5\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[5],是目前已知的具有最高迁移率的铋化铟材料的2倍,比商用硅片迁移率高10倍;石墨烯的热导率可达 $5 \times 10^3\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是金刚石的3倍^[6];石墨烯还具有室温量子霍尔效应(Hall effect)^[7]及室温铁磁性^[8]等特殊性质。这些性能使石墨烯在纳米电子器件、碳晶体管、计算机芯片材料、贮氢材料和电容器等方面有着巨大的应用潜力。但是,石墨烯在大多数溶剂中的不溶解和低分散性,极大地制约了其优异性能的发挥和应用。因此,通过化学反应在其表面引入功能基团,在保留石墨烯特性的基础上改善其分散性和表面性质,以实现其巨大的应用价值,已成为新的研究热点。

浸润性是固体表面的重要性质之一,影响固体表面浸润性的2个重要因素是化学组成和几何结构^[9-12]。本文通过改变石墨烯表面的化学成分,在其表面引入含氟的功能基团,大大改善了石墨烯表面的疏水性能。石墨烯的化学修饰已有大量研究探索^[13-15],然而含氟功能基团的修饰却鲜有报道^[16],本文为含氟石墨烯复合材料的制备提供了一种新方法和思路。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氧化石墨烯按文献[17]方法制备;全氟辛胺,98%(江苏昆山博科化学有限公司);DMF、二氯甲烷、三乙胺、氨水和水合肼等试剂均为分析纯。PE-Spectrum one型傅里叶变换红外光谱仪(美国Perkin Elmer公司),KBr压片法;Perkin Elmer热重分析仪(美国Perkin Elmer公司),从室温升至 800°C ,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气气氛保护;LabRAM HR 800 UV型拉曼光谱仪(HORIBA Jobin Yvon,法国),激发波长 632.8 nm ;Tecnai F20型高分辨透射电子显微镜(美国FEI公司),操作电压为 200 kV ;Nanoscope IIIa型原子力显微镜(美国Digital Instruments(DI)公司),基底为云母片。

2011-05-10收稿,2011-07-27修回

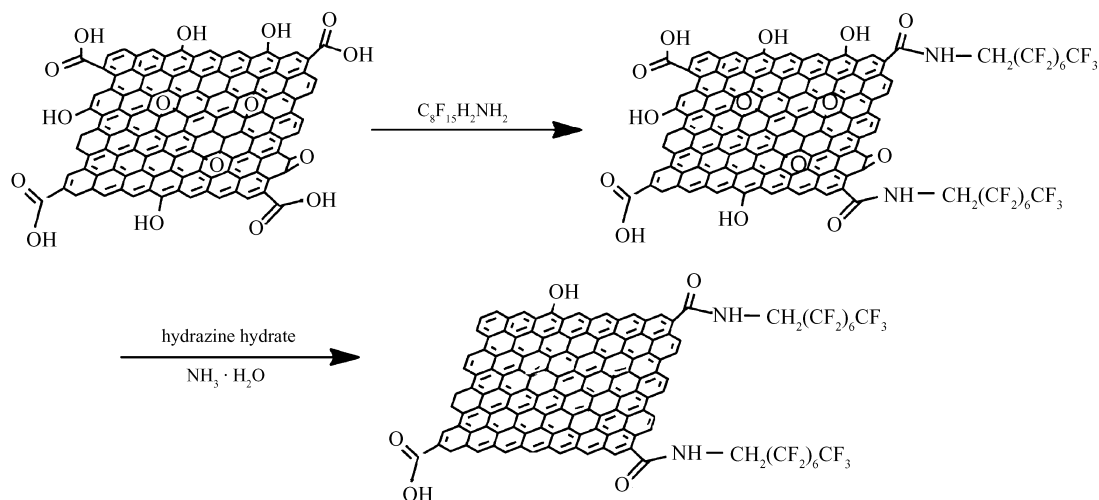
国家自然科学基金(50772031)资助项目,湖北省自然科学基金重点项目(创新群体)(2009CDA021),湖北省教育厅重点项目(D20111002)

通讯联系人:王贤保,教授;Tel:027-88662132; Fax:027-88661729; E-mail:wxh@hubu.edu.cn;研究方向:碳纳米材料的制备、性能及应用研究

1.2 FOA-RGO 的制备

将 80 mg 的氧化石墨烯 (GO) 加入 100 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 超声使之完全溶解, 同时将 500 mg 的全氟辛胺加入到 100 mL 的二氯甲烷和 5 mL 的三乙胺中超声溶解。再将上述 2 种溶液混合加入圆底烧瓶, 油浴加热搅拌下, 在 90 °C 反应 48 h, 然后用 1 mL 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 50 mL 的水合肼还原, 抽滤真空干燥得到产物。

其合成路线如 Scheme1 所示。



Scheme 1 Scheme of synthetic procedure of FOA-RGO composites

2 结果与讨论

2.1 FOA-RGO 复合材料的红外光谱

图 1 为氧化石墨烯 GO (谱线 *a*)、还原氧化石墨烯 RGO (谱线 *b*) 与 FOA-RGO 复合材料 (谱线 *c*) 的红外光谱图。图 1 曲线 *a*, 在 3435 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动峰, 也可能包含有水的吸收峰; 1630 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰; 1165 cm^{-1} 处为 C—O 的摇摆振动峰。RGO (谱线 *b*) 的红外图谱中, 3435 和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰减弱, 说明还原后 GO 上含氧官能团减少。而在 FOA-RGO (谱线 *c*) 谱图上, 2980 和 2898 cm^{-1} 处的 2 个新吸收峰分别为 C—H 对称伸缩振动峰和不对称振动峰, 对应于 FOA 的 $-\text{CH}_2$ 基团; 1638 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰, 与 GO 相比, 因酰胺键的生成发生了红移; 1084 以及 1048 cm^{-1} 为 C—F 键的摇摆振动峰, GO 以及 RGO 上没有这 2 个峰, 这表明了 FOA 成功的通过酰胺键连接到了石墨烯的表面。

2.2 FOA-RGO 复合材料的热稳定性

图 2A 为 GO、RGO 与 FOA-RGO 复合材料的 TGA 图谱。GO 在 $10 \sim 110\text{ °C}$ 之间失重率为 11%, 对应于氧化石墨烯纳米颗粒吸附水的失重。在 $110 \sim 150\text{ °C}$ 区间的失重, 对应于大部分含氧基团 (羧基、烷氧基、羟基等) 的分解, 生成了 CO 、 CO_2 及水蒸气; 在 $150 \sim 800\text{ °C}$ 之间, 失重约为 44.6%, 对应于氧化石墨烯碳骨架的热分解。RGO 比较稳定, 800 °C 时才失重 15%。GO 经过 FOA 修饰以后, 羧基等含氧基团与 FOA 发生了化学反应, 提高了产物 FOA-RGO 的热稳定程度。从图 2A 可知, FOA-RGO 在 250 °C 时的热失重 (对应于其中 FOA 的失重) 才较为明显, 800 °C 时, FOA-RGO 的热失重达到 35%, 这说明 FOA 和石

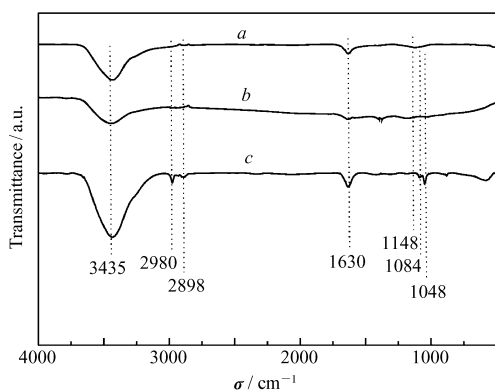


图 1 GO (*a*)、RGO (*b*) 和 FOA-RGO 复合材料 (*c*) 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of GO (*a*), RGO (*b*) and FOA-RGO composites (*c*)

石墨烯之间存在共价键的作用。

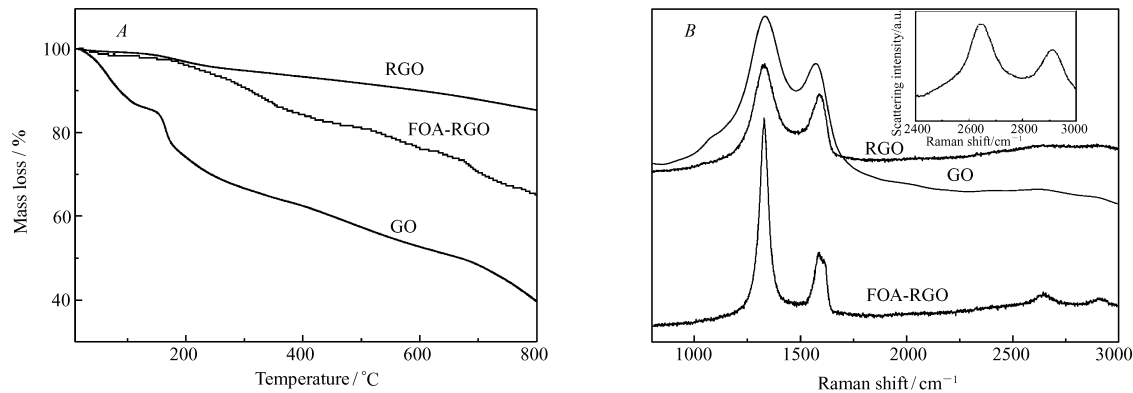


图 2 GO、RGO 和 FOA-RGO 复合材料的 TGA 图谱(A)和拉曼图谱(B)(内嵌图为 FOA-RGO 的 2D 峰图谱)
Fig.2 TGA(A) and Raman spectra(B) of GO, RGO and FOA-RGO composites(inset, 2D Raman spectrum)

2.3 FOA-RGO 复合材料的 Raman 光谱

石墨烯的 Raman 图谱通常包含有 3 个特征峰:G 带、D 带以及 2D 带^[18]。G 带在 1 583 cm⁻¹处,D 带在 1 350 cm⁻¹处,而 2D 带则在 2 700 cm⁻¹处。常用 D 带与 G 带峰强的比值(I_D/I_G)衡量功能化的程度, I_D/I_G 比值的增加说明了石墨烯上有更多的 sp^2 杂化碳原子发生反应而转变成 sp^3 杂化碳原子;2D 带的位置与峰型可以用来区别单层、双层以及多层石墨烯^[19]。图 2B 为 GO、RGO 与 FOA-RGO 复合材料的拉曼光图谱。在氧化石墨烯中,D 带出现在 1 330 cm⁻¹,G 带出现在 1 572 cm⁻¹。RGO 的 I_D/I_G 比值为 1.56,GO 为 1.35, I_D/I_G 增大,说明氧化石墨烯还原后, sp^2 杂化的碳原子区域减小,可以解释为还原后新生成的 sp^2 杂化碳原子所占的体积比还原前的含氧官能团小,但是数量比含氧官能团大^[20-21]。而在 FOA-RGO 中, I_D/I_G 的比值为 3.7,说明功能化程度增强,氧化石墨烯已经和全氟辛胺发生了反应。同时,FOA-RGO 的 D 带变强变窄,说明氧化石墨烯上的缺陷增多, sp^3 杂化碳原子数增多,也可以证明 FOA 修饰到石墨烯上。根据 2D 带的位置与峰型,推测 FOA-RGO 的片层数在 2~5 之间。

2.4 FOA-RGO 复合材料的形貌

图 3 为氧化石墨烯和 FOA-RGO 复合材料的 TEM 图。由图 3 可知,氧化石墨烯的表面很光滑,呈平面状。而用 FOA 精修饰后,石墨烯的表面虽然也呈平面,但是局部产生了褶皱,这也证明了 FOA 已经修饰到石墨烯表面。

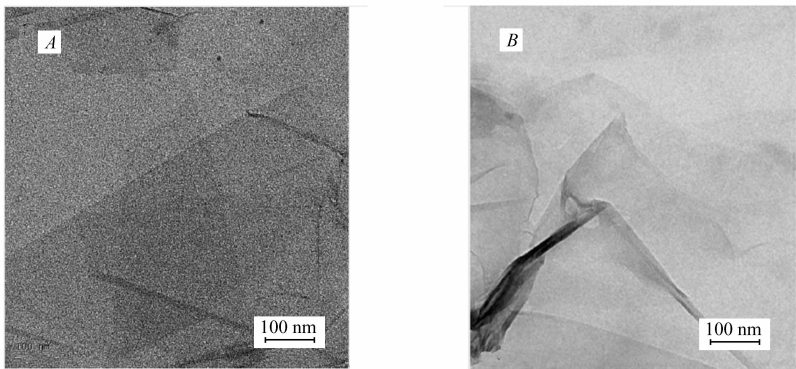


图 3 氧化石墨烯(A)和 FOA-RGO 复合材料(B)的 TEM 图
Fig.3 TEM images of GO(A) and FOA-RGO(B)

将修饰后的石墨烯超声分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中,然后滴加到云母片上,用红外灯烘烤使溶剂挥发后,石墨烯均匀沉积在云母片上,其原子力显微镜图如图 4 所示。从图 4 可以看出,片层氧化石墨烯的厚度为 0.8 nm。而 FOA-RGO 片层的厚度增加至 1.219 nm,据此可计算得到,FOA-RGO 的片

层层数为 3~4。

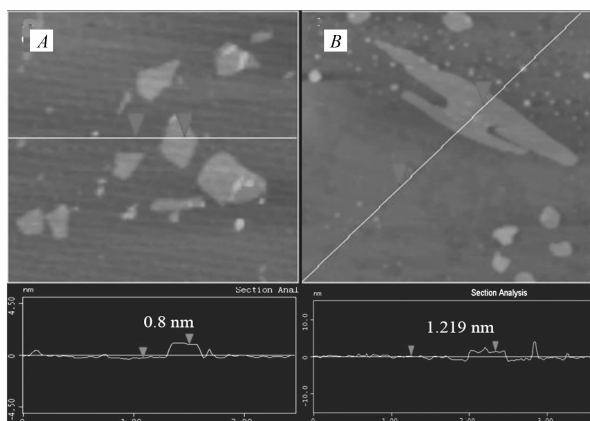


图 4 氧化石墨烯(A)和 FOA-RGO 复合材料(B)的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of GO(A) and FOA-RGO(B)

2.5 FOA-RGO 复合材料的疏水性能

接触角测试表明,水滴在还原石墨烯表面上的接触角为 68° ,在 FOA-RGO 复合材料表面上的接触角为 118° ,可见修饰后的石墨烯 FOA-RGO 是一种良好的疏水材料。

3 结 论

通过全氟辛胺的氨基和氧化石墨烯羧基间的反应制备了 FOA-RGO 复合材料。红外光谱图上 C—F 键的出现、FOA-RGO 热稳定性的提高以及 FOA 部分的失重、拉曼光谱 I_D/I_G 的增大以及 2D 峰的出现、FOA-RGO 片层起褶皱以及厚度的增加,均证明了 FOA 已成功的修饰到石墨烯上。该 FOA-RGO 含氟纳米复合材料具有较好的疏水性能,有着广阔的潜在应用前景。

参 考 文 献

- [1] Shioyama H, Akita T. A New Route to Carbon Nanotubes[J]. *Carbon*, 2003, **41**(1):179-181.
- [2] Viculis L M, Mack J J, Kaner R B. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls[J]. *Science*, 2003, **299**(5611):1361.
- [3] Lee C G, Wei X D, Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. *Science*, 2008, **321**(5887):385-388.
- [4] Chen J H, Jiang C, Xiao S D, et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO_2 [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, **3**:206-209.
- [5] Service R F. Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Graphene Dreams[J]. *Science*, 2009, **324**(5929):875-877.
- [6] 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.
- [7] Novoselov K S, Jiang Z, Geim A K, et al. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene[J]. *Science*, 2007, **315**(5817):1379.
- [8] Wang Y, Huang Y, Song Y, et al. Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**(1):220-224.
- [9] Pastine S J, Okawa D, Kessler B, et al. A Facile and Patternable Method for the Surface Modification of Carbon Nanotube Forests Using Perfluoroarylazides[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(13):4238-4239.
- [10] Deng J N, Cao J, Li J H, et al. Mechanical and Surface Properties of Polyurethane/Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **108**:2023-2028.
- [11] Sun T L, Tan H, Han D, et al. No Platelet Can Adhere—Largely Improved Blood Compatibility on Nanostructured Superhydrophobic Surfaces[J]. *Small*, 2005, **1**(10):959-963.
- [12] Zou J H, Chen H, Chunder A, et al. Preparation of a Superhydrophobic and Conductive Nanocomposite Coating from a Carbon-Nanotube-Conjugated Block Copolymer Dispersion[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**:3337-3341.
- [13] Suggs Kelvin, Reuven Darkeyah, Wang Xiaoqian. Electronic Properties of Cycloaddition-Functionalized Graphene[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(8):3313-3317.

- [14] Zhang J T, Jiang J W, Zhao X S. Synthesis and Capacitive Properties of Manganese Oxide Nanosheets Dispersed on Functionalized Graphene Sheets[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**:6448-6454.
- [15] Loh Kian Ping, Bao Qiaoliang, Ang Priscilla Kailian, *et al.* The Chemistry of Graphene[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**:2277-2289.
- [16] Hamilton Christopher E, Lomeda Jay R, Sun Z Z, *et al.* Radical Addition of Perfluorinated Alkyl Iodides to Multi-Layered Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Nano Res*, 2010, **3**(2):138-145.
- [17] Wang J C, Wang X B, Wan L, *et al.* An Effective Method for Bulk Obtaining Graphene Oxide Solids[J]. *Chinese J Chem*, 2010, **28**:1935-1940.
- [18] Berciaud S, Ryu S, Brus L E, *et al.* Probing the Intrinsic Properties of Exfoliated Graphene: Raman Spectroscopy of Free-Standing Monolayers[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**:346-352.
- [19] Tuinstra F, Koenig J L. Raman Spectrum of Graphite[J]. *J Chem Phys*, 1970, **53**:1126-1130.
- [20] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of Graphene-based Nanosheets *via* Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide[J]. *Carbon*, 2007, **45**:1558-1565.
- [21] Ferrari A C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects[J]. *Solid State Commun*, 2007, **143**:47-57.

Preparation, Characterization and Hydrophobic Properties of Pentadecafluorooctylamine Modified Graphene Composites

LI Yuanyao, KONG Ni, LIN Jingjing, DUAN Shipeng, CHEN Wei, TIAN Siyao, WANG Xianbao*
(*Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

Abstract Graphene composites have been prepared in this paper through the reaction between the amine group of 1-*H*, 1-*H*-pentadecafluorooctylamine (FOA) and the carboxyl or alkoxy of graphene oxide (GO). The structures of the resulted composites were characterized by the means of FT-IR infrared spectrum, thermogravimetric analyzer, Raman microscope, high resolution transmission electron microscope, and atomic force microscope. The results indicated that the FOA molecule was linked to the edge of graphene. Meanwhile, the contact angle of the FOA-RGO composites was increased to 118° at room temperature compared with that of RGO (68°).

Keywords graphene, pentadecafluorooctylamine, chemical modification, hydrophobicity