

# Progress in Surface Properties and the Surface Testing of Graphene

Jinfeng Dai<sup>1\*</sup>, Guojian Wang<sup>1,2</sup>, Chengken Wu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

<sup>2</sup>Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai

Email: \*jinfengdai0601@gmail.com, wanggj@tongji.edu.cn

Received: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2016; accepted: May 10<sup>th</sup>, 2016; published: May 13<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Graphene has been paid much attention for its special two-dimensional structure and excellent physicochemical properties. Researchers have done a great number of studies on these fields, and have made lots of outstanding results, while less on the surface properties, relatively. However, the surface properties of graphene usually play an important role in the practical application of graphene-based materials, especially, in the nano-composites, nano-coating and electrical nano-devices. In this review, the recent developments of surface properties and surface modification of graphene are summarized, where the relationship between the structure and surface properties of graphene is highlighted. The method of surface testing is also compared and commented on briefly. We believe that the future prospects of research emphasis on preparation of functionalized graphene with special surface properties, and a new comprehensive technique for testing the surface properties of graphene. Finally, the current challenges of research on structural surface and surface properties of graphene are commented based on our own opinion.

## Keywords

Surface Properties, Structural Surface, Surface Energy, Surface Testing, Graphene

---

# 石墨烯的表面性质及其分析测试技术

戴进峰<sup>1\*</sup>, 王国建<sup>1,2</sup>, 吴承恩<sup>1</sup>

<sup>1</sup>同济大学材料科学与工程学院, 上海

\*通讯作者。

<sup>2</sup>先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海  
Email: \*jinfengdai0601@gmail.com, wanggj@tongji.edu.cn

收稿日期: 2016年4月22日; 录用日期: 2016年5月10日; 发布日期: 2016年5月13日

## 摘要

石墨烯具有特殊的二维结构和完美的物理化学性能, 科研人员在这些领域做出了一系列研究成果, 但对石墨烯的表面性质研究相对较少。然而, 石墨烯的表面性质对石墨烯在纳米复合材料、纳米涂层以及纳米电子器件等领域的应用起着至关重要的作用。对此, 笔者通过综述石墨烯表面性质以及表面改性的研究进展, 着重探讨了石墨烯表面结构与表面性质间的关系; 分析和比较了常用的石墨烯表面分析测试技术。进而指出制备具有特定表面性质的功能化石墨烯和开发能适应石墨烯表面性质更宽测试范围的新技术, 将是今后研究的重点。最后, 对石墨烯表面结构与表面性质研究中的挑战以及应用前景进行了展望。

## 关键词

表面性质, 表面结构, 表面能, 分析测试技术, 石墨烯

## 1. 引言

随着纳米技术的不断发展, 各种碳纳米材料逐渐进入我们的视野, 从零维富勒烯到一维碳纳米管再到 2004 年在实验室中制备出的二维石墨烯。现有的研究表明, 各种碳纳米材料在众多应用领域中具有潜在的应用前景, 尤其以当前最被研究人员和科学家们注目的石墨烯。

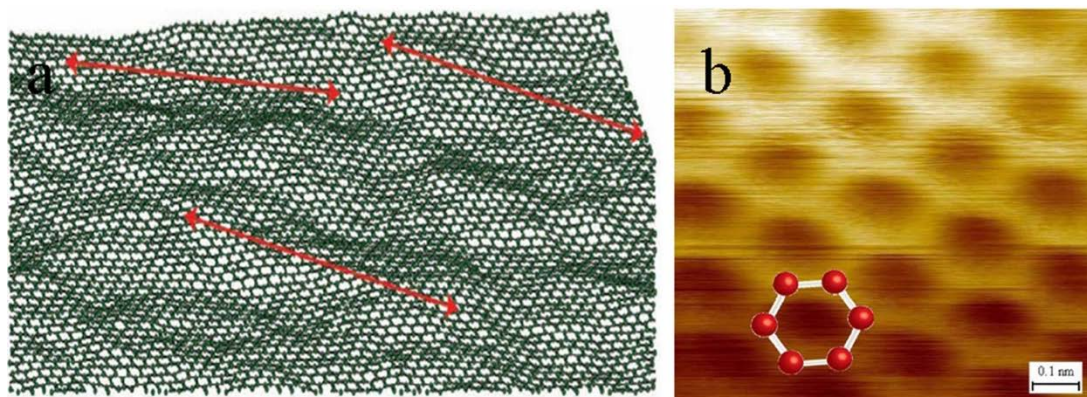
石墨烯, 当今世界上最薄的二维材料, 被认为是其它碳材料的基本单元[1]。由于其独特的性能[2], 石墨烯的出现迅速激起了科学家们对它在电子、光学、传感器、机械加工以及热传导等应用领域的憧憬, 同时, 石墨烯也为科学界研究二维材料的特性提供了充满魅力的研究平台。因此, 如何开发和应用石墨烯成为化学、物理和材料学等学科的研究热点。

近几年来, 人们已经在石墨烯的制备方面取得了快速的进展, 发展了机械剥离法[1]、晶体外延生长法[3]、化学氧化还原法[4]、液相剥离[5]、化学气相沉积法[6]和有机合成[7]多种制备方法, 石墨烯制备技术的不断完善[2], 为石墨烯和氧化石墨烯的基础研究和应用提供了坚实的保证。但由于石墨烯层间极大的范德华力, 致使其不能良好地分散于众多溶剂中[8], 因此, 在通往应用的路上, 石墨烯还面临着一个比较严峻的问题: 如何获得良好分散于溶剂且不影响其性质的石墨烯。我们知道, 分散性的本质原因在于材料的表面性质, 因此, 研究并准确表征石墨烯的表面性质, 进而发展相关的表面功能化方法将为石墨烯的广泛应用奠定基础。

迄今为止, 关于石墨烯表面性质的研究报道尚较少涉及。笔者试图通过总结近年来国内外在石墨烯表面性质与表面改性方面的研究现状, 进而探讨了石墨烯表面性质与表面结构的关系, 以及石墨烯表面性质的分析测试方法, 并对石墨烯在表面性质方面的未来发展进行了展望。

## 2. 石墨烯的表面结构与表面性质

从表面性质的影响因素来看[9], 影响石墨烯表面性质的主要因素是石墨烯的表面结构, 即表面微观形貌和表面化学组成。石墨烯是由一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上呈二维平面排列的碳原子构成, 其厚度仅为 0.35 nm。从微观形貌上分析, 单层石墨烯并不是完全平整的[10]。通过 Monte Carlo 模拟的



**Figure 1.** (a) Schematic diagram of typical configuration of graphene [11]; (b) STM topographic image from a single layer of graphene [12]

**图 1.** (a)单层石墨烯的理论模拟示意图[11]; (b)STM 扫描电镜照片[12]

单层石墨烯示意图[11] (图 1(a))可知,它具有物质微观状态下的固有粗糙性,表面出现起伏而形成褶皱,这种褶皱自发地产生,起伏高度变化约为 $\pm 0.5$  nm,而边缘部位的变化超过 10 nm。正是这种纳米级别上的扭曲,使得单层石墨烯在实验室被制备出来,有力地推翻了过去几十年来科学家们一直认为严格的二维晶体在热力学上不稳定性、不可能存在的理论。

从化学角度分析[12] [13],石墨烯面上的碳原子以六元环形式周期性排列(如图 1b),每个碳原子通过 $\sigma$ 键以 $sp^2$ 杂化连接, $sp^2$ 杂化的 C-C 键长约为 0.142 nm,键角为 $120^\circ$ ,而每个碳原子剩余的 p 电子垂直于石墨烯平面,与周围碳原子上剩余的 p 电子形成 $\pi$ 键,可自由移动的 $\pi$ 电子赋予石墨烯良好的导电性[13] [14],但也使得石墨烯在宏观上易于团聚且具有强大的表面能[10] [15]。

Leenaerts 等[16]运用密度泛函理论研究了物理吸附于石墨烯表面的水滴对石墨烯电性能的影响,他们发现,由于水滴内部水分子间的结合能远远大于它们与单层石墨烯表面间的吸附能,致使石墨烯表现出强疏水性[17],从而使得表面的水滴对石墨烯的电性能几乎没有影响。Shin 等[18]研究了石墨烯的层数对静态水接触角的影响,并比较了经过表面处理后的石墨烯的静态水接触角的差异。首先,他们采用外延生长法制备了单层、双层以及多层石墨烯,并测试了水分子在不同层数石墨烯表面的接触角。实验发现,它们的静态水接触角分别为 $92.5^\circ$ 、 $91.9^\circ$ 和 $92.7^\circ$ ,与高度裂解石墨的接触角( $91.0^\circ$ )基本相同。其可能的原因:一方面是因为石墨烯层数的变化并没有改变石墨烯的表面粗糙度;另一方面是因为表面的水分子内部结合能远大于水分子与石墨烯片层间的吸附能,从而使得石墨烯的静态水接触角与高度裂解石墨的接触角相同。随后,他们对单层石墨烯先采用氧等离子体刻蚀,然后再进行高温退火处理,最后测定了它们的静态水接触角。结果发现,被氧等离子体刻蚀的石墨烯的静态水接触角由原来未经处理的 $92.5^\circ$ 减小为 $55.1^\circ$ ,但放置一天后其接触角增大至 $72.4^\circ$ 。将其再经过高温退火处理,则接触角又增加到 $87.3^\circ$ 。Raman 光谱的分析结果显示其静态水接触角的变化和其化学结构有直接联系[19]。当石墨烯受氧等离子体蚀刻后,其表面化学结构发生改变(如形成缺陷,生成 C-H、OH 等基团,部分 $sp^2$ 结构转变为 $sp^3$ 杂化等),这些结构的转变极大地改变了石墨烯的表面能,使得石墨烯从疏水性向亲水性转变。当放置一天后,由于石墨烯表面官能团吸附的一些亲水分子的离去导致其接触角有所增大。而再经过高温退火处理后的石墨烯,其表面上的含氧官能团大量脱离,因此,接触角又有所增加,其表面的润湿性又逐渐恢复了疏水性。这充分表明,石墨烯的表面化学组成在很大程度上影响石墨烯的表面性质。

Shin 等[20]研究了基底和层数对石墨烯润湿透明度的影响。他们采用 CVD 法先在铜箔上获得不同层数的石墨烯,然后将样品分别转移到玻璃、Cu、Si 和 Au 基底上,并通过光学显微镜[21] [22]和 Raman



光谱[23][24]测定了制备的石墨烯层数。通过对置于不同基底上的石墨烯的静态水接触角测试,发现当石墨烯层数低于4层时, Si、Au 和 Cu 三种基底上的石墨烯的水接触角与水直接滴在 Si、Au 和 Cu 基底上的接触角相差不大,但置于玻璃基底上的石墨烯的水接触角变化如下:单层时其接触角为  $48.1^\circ$ , 双层时其接触角为  $54.3^\circ$ , 与水直接滴在玻璃基底的接触角( $20.2^\circ$ )相差较大;但当石墨烯层数大于4层时,四种基底上的石墨烯的水接触角都逐渐增大,并趋于石墨的接触角大小。经分子动力学模型和理论计算证实,由于基底性质的不同决定了水分子在基底上形成的作用力不同。如水分子在亲水性基底形成短区域的化学键会因为石墨烯覆盖于基底也遭到破坏,而在疏水性基底上存在的长区域的范德华力不易受到明显影响(小于4层石墨烯间距)。因此,石墨烯的表面润湿性还受到基底性质的影响以及层数的一定限制。随后, Shih 等[25]在此基础上通过理论计算了基底存在情况下的单层、双层和三层石墨烯的理论表面张力,得出它们的色散表面能分别为  $79 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $99 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $103 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , 而当石墨烯层数再增大时,它的色散表面能趋于石墨的色散表面能  $129 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , 这是因为单层石墨烯在基底上起透明的半屏障作用,转移了大约30%的相互作用力到基底上所致,但当石墨烯层数增大,这方面的影响就被弱化甚至消失。他们采用浸润理论对此分析,认为少于4层的石墨烯在亲水性基底上比在疏水性基底上更容易被润湿透明,这同样是因为亲水性基底易与液滴形成短区域化学键所致。这一结论进一步证实了不同基底对石墨烯表面性质的影响。同时,这一发现也表明石墨烯是一种可以用于保护不同基底表面且又不会改变基底润湿性的理想材料。

为了考察石墨烯表面化学官能团的改变对其表面性质的影响, Zhang 等[26]采用不同溶剂采用不同溶剂处理了还原石墨烯液并通过相同的方法抽滤获得了石墨烯薄膜,测试发现薄膜的接触角变化幅度从  $\sim 91.0^\circ$  到  $\sim 140^\circ$ , 而且表面润湿性也发生了从疏水性到超疏水性的改变。这缘于还原石墨烯表面上残留的官能团对溶剂分子的吸附而引起的薄膜表面能的改变。接着,他们将制得的石墨烯薄膜反复放置于紫外灯辐照情况和空气中,发现薄膜的润湿性是可以相互转换的,即从疏水性到亲水性再到疏水性,这可归纳于石墨烯薄膜表面吸附的氧气分子在 UV 辐射下发生基态转变[27],使得石墨烯表面能亦随之发生改变,从而引起石墨烯薄膜的润湿性变化。Rafiee 等[28]对分散在不同配比的溶剂中(丙酮和水)的还原石墨烯采用超声波进行处理后,获得表面带有不同含量溶剂分子的功能化石墨烯,其表面性质可以发生由超亲水性到超疏水性的变化。而 Wang 等[29]研究了溶剂组分对氧化石墨烯表面结构变化的关系,发现具有含羰基的酮类溶剂小分子可以以化学键的形式吸附于氧化石墨烯表面,从而改变了氧化石墨烯的表面结构和表面粗糙度,最终使得具有极大亲水性的氧化石墨烯转变为疏水性。这一研究成果为石墨烯的功能化提出了一条便捷的途径。综上,从以上的研究中可以发现,石墨烯表面粗糙度的变化在一定程度上改变其表面性质,但难以改变其本身的疏水性特征,而石墨烯表面化学组成的改变却使得石墨烯本质表面性质发生变化,使其从疏水性到亲水性,且石墨烯表面官能团的引入能为后续石墨烯功能化以及实际应用提供更大的灵活性。

基于石墨烯特殊的二维平面结构,它可以作为有效的修饰其它材料表面能的改性基底材料[30]。为了获得石墨烯具体的表面能数值,包括由范德华力相互作用产生的色散表面能和由酸碱相互作用产生的极性表面能[31]-[33], Wang 等[34]采用五种极性溶剂测定了氧化石墨烯和还原石墨烯的静态接触角,并通过固液界面能理论对实验数据进行分析,得到了表面能的具体数值。结果显示,相对于石墨的室温表面能  $54.8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,还原石墨烯的室温表面能较低,为  $46.7 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ;而氧化石墨烯的室温表面能为  $62.1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。显然,含氧官能团的引入以及表面微观结构的变化造成的三者表面能的不同。该研究首次给出的还原石墨烯以及氧化石墨烯的具体色散表面能值,对制备石墨烯基复合材料、生物材料以及电子器件具有非常重要的指导意义。

Shaffer 等[35]采用反气相色谱法对自制的碳纳米管、商业级碳纳米管、退火处理的碳纳米管、热氧处理的碳纳米管和甲基丙烯酸甲酯接枝的碳纳米管等五种具有不同表面结构的碳纳米管进行了测试分析。首先,他们对这五种材料进行了结构表征,发现它们表面结构上最大的不同在于含氧官能团的数量以及表面缺陷的多少。随后的反气相色谱测试结果表明这五种碳纳米管的色散表面能分别为  $111 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $115 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $96 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $113 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $81 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,在此基础上经过 Gutmann 公式[36]计算获得它们的酸碱常数,表明这五种材料均为碱性材料。他们认为,材料色散表面能变化的主要是由于它们表面上的含氧官能团以及表面缺陷的不同引起的。在现有的文献中,尚未见到关于石墨烯酸碱性质的表征研究。由于石墨烯具有和碳纳米管非常类似的结构,Shaffer 等对碳纳米管的酸碱性质的研究,无疑为表征石墨烯的酸碱性质提供了实验基础,而石墨烯酸碱性质的确定将有助于改善其在复合材料加工应用中的相容性问题。

综合上述研究结果表明,在无基底作用的情况下,石墨烯的表面性质并不受石墨烯的层数的影响,但在有基底存在的情况下,石墨烯的表面性质对其层数有一定的依赖且受到基底性质的影响。此外,通过引入官能团改变石墨烯表面化学组成,可以获得具有完全不同表面性质的石墨烯材料,如使得石墨烯的润湿性从疏水性到亲水性、或超疏水性、又或超亲水性的改变。因此,了解石墨烯表面结构对石墨烯表面性质的影响对进一步开展石墨烯其它的表面现象如润湿性、团聚现象和分散作用等研究有重要意义。

### 3. 分析测试技术

随着石墨烯研究热潮的兴起,科学家们发展了许多新的、重要的表面分析测试技术,为研究石墨烯的表面形貌、化学结构和表面性质,进而为推断石墨烯的物理化学性质以及在复合材料中的界面形成和界面作用奠定了实验基础。目前,对石墨烯的表面形貌和化学结构的分析技术发展得比较成熟,主要包括原子力显微镜(AFM) [1] [21],透射电子显微镜(TEM) [10] [37]、扫描隧道显微镜(STM) [12] [38] [39]、拉曼光谱(Raman) [23] [24] [40]以及 X 射线光电子能谱(XPS) [41] [42]等。而石墨烯表面性质的分析测试技术的发展则显得相对滞后,这可能是由于石墨烯的化学研究相对滞后[43]。与测试液体表面张力不同,除了理论模拟计算外(如分子动态模拟方法计算和密度泛函理论计算),至今为止,尚没有一种可以直接用于测试固体表面能的分析技术。而间接的测试方法则主要是基于杨氏方程发展起来的接触角法和反气相色谱法,以及基于 Washburn 方程建立的毛细渗透法。但由于毛细渗透法对制样要求非常严格且其测定的接触角和表面能成分仍是个存在争议的课题,尤其是针对比表面积巨大的纳米材料更是无法实现,因此,毛细渗透法并没有在测试纳米材料的表面能中得到广泛应用。接触角法和反气相色谱法凭借其易操作及结果可信的特点等成为实验普遍用于测试表面能的表征手段。

#### 3.1. 接触角法

接触角法属于热力学方法。将液体滴在固体表面上,液体由于在其表面上并不完全铺展会呈现出一个不完整的球状,在固-液-气三相交点处的切线与固液面间的夹角,即为接触角。Wang 等[34]采用静态接触角法获得了氧化石墨烯和石墨烯的表面自由能,并给出了材料的相关润湿性,但却未具体指出其色散表面能和极性表面能。Bouchard 等[44]在对  $\text{C}_{60}$  与石英的表面能以及它们之间的界面作用的研究中发现,通过对  $\text{C}_{60}$  粉末进行特殊制样后采用接触角座滴法测试,可以获得  $\text{C}_{60}$  的色散表面能和极性表面能,分别为  $40.64 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $1.06 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,其中范德华力对  $\text{C}_{60}$  的表面能起决定性作用。这一研究结果显示了可以通过接触角法分别获得碳纳米材料的色散表面能和极性表面能,同时,也补充了 Wang 等人的研究[34]中没有给出石墨烯的色散表面能和极性表面能的不足,为后续石墨烯表面性质的测试(包括色散表面能、极性表面能和总体表面能)提供了借鉴。但由于该方法中,制样方法获得的样品表面存在许多微孔,导致获得的接触角可能存在不稳定,因此,仍然无法获得真正意义上材料的表面能。Raj 等[45]认为单独使用静

态接触角法不能真实反映石墨烯的润湿性和表面能, 这种方法具有一定的局限性。他们采用动态接触角法测试了不同层数石墨烯在不同基底上的接触角, 结果发现后退接触角法的测试结果很大程度上依赖于石墨烯的表面结构和层数, 其滞后接触角  $\Delta\theta > 30^\circ$ 。这种纳米表面和表面非均质引起的严重接触角滞后现象, 使得接触角与表面能之间的关系变得非常复杂, 且由于物理机制仍未明确, 这将导致测试的结果存在误差甚至无效。结合上述工作中相关接触角测试石墨烯表面性质的研究和现有的文献报道, 可以发现, 虽然接触角法能简便而直观地表征出石墨烯的润湿性以及界面效应, 但对于测试石墨烯的表面能方面却存在某些程度上的限制, 尤其在获取材料的吸附能以及酸碱性质方面涉及得更少, 这可能是因为基底效应、材料表面的纳米结构和材料表面的非均质性等方面的影响所致。此外, 接触角法无法实现对石墨烯与小分子间的吸附能的测定。为了进一步了解和表征石墨烯的表面性质, 需要结合其他测试手段一同完成对石墨烯表面性质的探究。

### 3.2. 反气相色谱法

由 1969 年提出的反气相色谱(IGC) [46]是传统气相色谱的延伸, 它以装入色谱柱中的不挥发固体物质作为固定相, 惰性气体为流动相, 通过测定性能已知的探针分子(挥发性低分子)的保留情况, 从而可了解固定相的各种性质以及固定相与探针分子间的相互作用, 这种测试方法刚好与气相色谱分析法相反。随着该测试方法被用于研究聚合物和探针分子间的相互作用参数, 其相关理论及研究方法[47]逐渐被发展起来, 直至今日成为材料科学的重要研究方法之一。反气相色谱法具有无需特殊制样, 无损被测物, 测试温度范围宽广和简便, 测试灵敏, 且能获得大量热力学数据等优点, 因此在研究固体表面能、酸碱性质、吸附能力以及吸附焓等热力学参数[47]等方面获得了广泛的应用。目前, 已有较多的文献报道反气相色谱法在石墨[48], 活性炭[49] [50]以及碳纤维[51]等碳材料中的应用, 但在非均质纳米材料方面的应用却相对较少, 尤其应用于石墨烯表面性质的研究方面更是寥寥无几。近年来, 有少数的研究人员采用 IGC 对碳纳米管[35] [52] [53]的表面性质进行了研究, 但仍因碳纳米管本身的表面化学结构差异以及巨大的比表面积等因素导致测试结果缺乏可比性。最近, Shaffer 等[54]在反气相色谱测试中引入了具有相同分子式但结构不同的结构型探针分子和具有相同主链结构但支链上的官能团不一样的化学型探针分子, 分别对三种碳纳米管的表面结构和表面性质进行了研究。结果表明, 三种微观表面结构相似但表面化学结构不同的碳纳米管, 极性表面能有很大的差别。这一研究在一定程度上解决了由于样品本身的表面化学结构存在差异而导致 IGC 测试结果无法比较的缺点, 同时, 也为石墨烯表面能以及表面酸碱性质的研究提供了理论依据和实验基础。Otyepka 等[55]同样采用反气相色谱法对石墨烯表面吸附有机小分子的吸附焓进行研究, 并对实验数据采用密度泛函理论公式、波动理论公式以及 OPLS-AA 力场经验公式进行验证。结果证实, 石墨烯表面吸附有机小分子是缘于石墨烯表面具有强大的色散表面能, 并能与分子间产生吸附界面能, 这种吸附界面能对吸附焓有很大的影响, 因此, 石墨烯可以作为一种良好的有机气体捕集器。笔者所在的课题组[56] [57]采用反气相色谱法对石墨烯及其衍生物的表面结构与表面性质、Hansen 溶解度参数之间的关系进行了研究, 获得了大量关于石墨烯及其衍生物的热力学参数。结果显示, 石墨烯表面的含氧官能团对石墨烯的表面性质起着非常重要的影响, 随着表面含氧官能团的减少, 其色散表面能增加而极性表面能则减小。同时, 测试结果还给出了材料的表面酸碱性质以及石墨烯及其衍生物的 Hansen 溶解度参数范围。这有助于从理论上对石墨烯及其衍生物材料分散介质的选择, 促进石墨烯基复合材料的制备和发展。

由此可见, 采用反气相色谱法测试石墨烯的表面性质, 能快速而准确地获得石墨烯的表面能值, 且能进一步得到材料的相关酸碱性质, 同时, 通过该方法还能获得石墨烯对其它有机小分子的吸附焓。这在很大程度上能较好地弥补接触角法存在的不足。此外, 反气相色谱法还能在较大的温度变化范围内考



察材料表面性质受温度变化的影响, 获得更加丰富的材料热力学参数(如玻璃转变温度, 结晶动力学等), 为定量地表征石墨烯的表面性质提供了一个全面、新颖的测试方法。但反气相色谱法同样存在一些不足, 它无法直观地给出石墨烯材料的润湿性和界面作用, 以及由于受制样装色谱柱方面的影响会出现测试结果存在一定的偏差, 这些因素在一定程度上制约了反气相色谱法在测试石墨烯表面性质的应用。

#### 4. 总结与展望

石墨烯独特的化学结构及其优秀的电学、光学、热学和机械性能, 都展现出石墨烯在研究领域的重大科研意义和应用潜力。但是在开发石墨烯的应用过程中, 由表面性质引起的分散问题, 极大地限制了石墨烯优异性能的发挥, 实现石墨烯的良好分散是解决当前石墨烯应用领域的研究困境的有效途径。通过对石墨烯表面性质和其分析测试技术已有研究的概述, 得出以下结论: 1) 石墨烯是一种疏水性材料, 其表面性质受表面微观结构和化学结构的共同影响, 且化学结构能从本质上改变石墨烯的表面性质, 这为功能化石墨烯的深入研究提出了新的思路, 如研究不同类别官能团对功能化石墨烯表面性质的影响, 制备出具有与某种聚合物表面能相近的功能化石墨烯, 从而获得性能优异的石墨烯基复合材料; 2) 接触角法和反气相色谱法作为两种常用的表面性质分析测试技术, 它们各有优缺点且能相互弥补各自的一些缺陷, 但单靠以上某一种测试技术仍难以满足对表征石墨烯表面性质的需求。

虽然石墨烯有丰富而有趣的历史, 人们更多关注的是它的未来发展。综合前期研究人员对石墨烯表面性质的研究成果, 笔者提出以下几点建议, 以期对石墨烯表面性质的深入研究起抛砖引玉的作用: 1) 从石墨烯的表面结构入手, 采用多种分析技术综合地、定量地研究石墨烯的表面结构与表面性质的联系, 并与实际应用性能相结合起来, 获得表面结构、表面性质与性能的三维网络关系, 为后续的应用开发提供理论基础; 2) 在石墨烯的制备工艺方面, 实现石墨烯表面结构、片层尺寸和数量的精确调控, 这将对石墨烯表面性质的深入研究起关键决定作用, 并将为石墨烯的功能化提供精确的模板; 3) 在界面相互作用方面, 石墨烯及其衍生物与复合材料间、与基底间的界面能亟待进一步深入研究; 4) 在表面分析测试技术方面, 深化和完善石墨烯表面性质的测试方法, 开发出一种准确、可信、简便且能适应石墨烯表面性质更宽测试范围的新技术将大大推动石墨烯的应用研究。总之, 深入研究石墨烯的表面性质, 将对石墨烯在复合材料、纳米涂层以及电子器件的应用起着积极推进作用, 同时对加深石墨烯内在性质的了解也有着重要意义。

#### 参考文献 (References)

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Geim, A.K. (2009) Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1158877>
- [3] Berger, C., Song, Z., Li, T., *et al.* (2004) Ultrathin Epitaxial Graphite: 2d Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 19912-19916. <http://dx.doi.org/10.1021/jp040650f>
- [4] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., *et al.* (2006) Graphene-Based Composite Materials. *Nature*, **442**, 282-286. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04969>
- [5] Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y., *et al.* (2009) High-Throughput Solution Processing of Large-Scale Graphene. *Nature Nanotechnology*, **4**, 25-29. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.329>
- [6] Di, C.-A., Wei, D., Yu, G., *et al.* (2008) Patterned Graphene as Source/Drain Electrodes for Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, **20**, 3289-3293.
- [7] Wu, J., Pisula, W. and Müllen, K. (2007) Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chemical Reviews*, **107**, 718-747. <http://dx.doi.org/10.1021/cr068010r>
- [8] Shih, C.-J., Lin, S., Strano, M.S., *et al.* (2010) Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in

- Polar Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 14638-14648. <http://dx.doi.org/10.1021/ja1064284>
- [9] Li, X., Li, L., Wang, Y., *et al.* (2013) Wetting and Interfacial Properties of Water on the Defective Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 14106-14112. <http://dx.doi.org/10.1021/jp4045258>
- [10] Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M.I., *et al.* (2007) The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature*, **446**, 60-63. <http://dx.doi.org/10.1038/nature05545>
- [11] Fasolino, A., Los, J.H. and Katsnelson, M.I. (2007) Intrinsic Ripples in Graphene. *Nature Materials*, **6**, 858-861. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2011>
- [12] Stolyarova, E., Rim, K.T., Ryu, S., Maultzsch, J., Kim, P., Brus, L.E., *et al.* (2007) High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Mesoscopic Graphene Sheets on an Insulating Surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **104**, 9209-9212. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0703337104>
- [13] Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B. (2010) Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, **110**, 132-145. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900070d>
- [14] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. and Firsov, A.A. (2005) Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, **438**, 197-200. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>
- [15] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Hone, J., Stormer, H.L. and Kim, P. (2008) Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene. *Physical Review Letters*, **101**, Article ID: 096802. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.096802>
- [16] Leenaerts, O., Partoens, B. and Peeters, F.M. (2009) Water on Graphene: Hydrophobicity and Dipole Moment Using Density Functional Theory. *Physical Review B*, **79**, Article ID: 235440. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235440>
- [17] Taherian, F., Marcon, V., van der Vegt, N.F.A. and Leroy, F. (2013) What Is the Contact Angle of Water on Graphene? *Langmuir*, **29**, 1457-1465.
- [18] Shin, Y.J., Wang, Y.Y., Huang, H., *et al.* (2010) Surface-Energy Engineering of Graphene. *Langmuir*, **26**, 3798-3802. <http://dx.doi.org/10.1021/la100231u>
- [19] Zong, Z., Chen, C.-L., Dokmeci, M.R. and Wan, K.-T. (2010) Direct Measurement of Graphene Adhesion on Silicon Surface by Intercalation of Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 026104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3294960>
- [20] Rafiee, J., Mi, X., Gullapalli, H., *et al.* (2012) Wetting Transparency of Graphene. *Nature Materials*, **11**, 217-222. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3228>
- [21] Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V. and Geim, A.K. (2005) Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 10451-10453. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- [22] Blake, P., Hill, E.W., Neto, A.H.C., Novoselov, K.S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T.J. and Geim, A.K. (2007) Making Graphene Visible. *Applied Physics Letters*, **91**, Article ID: 063124. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2768624>
- [23] Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., *et al.* (2006) Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, **97**, Article ID: 187401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- [24] Calizo, I., Balandin, A.A., Bao, W., Miao, F. and Lau, C.N. (2007) Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers. *Nano Letters*, **7**, 2645-2649. <http://dx.doi.org/10.1021/nl071033g>
- [25] Shih, C.-J., Strano, M.S. and Blankshtein, D. (2013) Wetting Translucency of Graphene. *Nature Materials*, **12**, 866-869. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3760>
- [26] Zhang, X., Wan, S., Pu, J., Wang, L. and Liu, X. (2011) Highly Hydrophobic and Adhesive Performance of Graphene Films. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12251-12258. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm12087e>
- [27] Yang, J., Zhang, Z., Men, X., Xu, X. and Zhu, X. (2010) Reversible Superhydrophobicity to Superhydrophilicity Switching of a Carbon Nanotube Film via Alternation of UV Irradiation and Dark Storage. *Langmuir*, **26**, 10198-10202. <http://dx.doi.org/10.1021/la100355n>
- [28] Rafiee, J., Rafiee, M.A., Yu, Z.-Z. and Koratkar, N. (2010) Superhydrophobic to Superhydrophilic Wetting Control in Graphene Films. *Advanced Materials*, **22**, 2151-2154. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200903696>
- [29] Wu, C.K., Wang, G.J. and Dai, J.F. (2013) Controlled Functionalization of Graphene Oxide through Surface Modification with Acetone. *Journal of Materials Science*, **48**, 3436-3442. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-7131-6>
- [30] Kim, B.H., Kim, J.Y., Jeong, S.-J., *et al.* (2010) Surface Energy Modification by Spin-Cast, Large-Area Graphene Film for Block Copolymer Lithography. *ACS Nano*, **4**, 5464-5470. <http://dx.doi.org/10.1021/nn101491g>
- [31] Fowkes, F.M. (1964) Attractive Forces at Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 40-52. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50660a008>



- [32] Kobayashi, M., Terayama, Y., Yamaguchi, H., *et al.* (2012) Wettability and Antifouling Behavior on the Surfaces of Superhydrophilic Polymer Brushes. *Langmuir*, **28**, 7212-7222. <http://dx.doi.org/10.1021/la301033h>
- [33] Das, S.C., Larson, I., Morton, D.A.V. and Stewart, P.J. (2011) Determination of the Polar and Total Surface Energy Distributions of Particulates by Inverse Gas Chromatography. *Langmuir*, **27**, 521-523. <http://dx.doi.org/10.1021/la104135z>
- [34] Wang, S.R., Zhang, Y., Abidi, N. and Cabrales, L. (2009) Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. *Langmuir*, **25**, 11078-11081. <http://dx.doi.org/10.1021/la901402f>
- [35] Menzel, R., Lee, A., Bismarck, A. and Shaffer, M.S.P. (2009) Inverse Gas Chromatography of As-Received and Modified Carbon Nanotubes. *Langmuir*, **25**, 8340-8348. <http://dx.doi.org/10.1021/la900607s>
- [36] Gutmann, V. (1978) The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum Press, New York and London.
- [37] Meyer, J.C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M.D., Crommie, M.F. and Zettl, A. (2008) Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Letters*, **8**, 3582-3586. <http://dx.doi.org/10.1021/nl801386m>
- [38] Soler, J.M., Baro, A.M., Garc, N. and Rohrer, H. (1986) Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface. *Physical Review Letters*, **57**, 444-447. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.444>
- [39] Berger, C., Song, Z., Li, X., *et al.* (2006) Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, **312**, 1191-1196. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1125925>
- [40] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A.G., Pimenta, M.A. and Saito, R. (2002) Single Nanotube Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, **35**, 1070-1078. <http://dx.doi.org/10.1021/ar0101537>
- [41] Stankovich, S., Piner, R.D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S. (2006) Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 155-158. <http://dx.doi.org/10.1039/B512799H>
- [42] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., *et al.* (2007) Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [43] Ruoff, R. (2008) Graphene: Calling All Chemists. *Nature Nanotechnology*, **3**, 10-11. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.432>
- [44] Ma, X., Wigington, B. and Bouchard, D. (2010) Fullerene C<sub>60</sub>: Surface Energy and Interfacial Interactions in Aqueous Systems. *Langmuir*, **26**, 11886-11893. <http://dx.doi.org/10.1021/la101109h>
- [45] Raj, R., Maroo, S.C. and Wang, E.N. (2013) Wettability of Graphene. *Nano Letters*, **13**, 1509-1515. <http://dx.doi.org/10.1021/nl304647t>
- [46] Giddings, J.C. and Keller, R.A. (1969) Advances in Chromatography. CRC Press, Boca Raton.
- [47] Conder, J.R. and Young, C.L. (1979) Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. John Wiley and Sons, Chichester.
- [48] Donnet, J.B., Park, S.J. and Brendle, M. (1992) The Effect of Microwave Plasma Treatment on the Surface Energy of Graphite as Measured by Inverse Gas Chromatography. *Carbon*, **30**, 263-268. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90089-F](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(92)90089-F)
- [49] Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F. and Balard, H. (1999) Comparison of the Surface Properties of Graphite, Carbon Black and Fullerene Samples, Measured by Inverse Gas Chromatography. *Carbon*, **37**, 1265-1274. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00323-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00323-6)
- [50] Thielmann, F. (2004) Introduction into the Characterisation of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1037**, 115-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.03.060>
- [51] Lavielle, L. and Schultz, J. (1991) Surface Properties of Carbon Fibers Determined by Inverse Gas Chromatography: Role of Pretreatment. *Langmuir*, **7**, 978-981. <http://dx.doi.org/10.1021/la00053a027>
- [52] Zhang, X.L., Yang, D., Xu, P., Wang, C.C. and Du, Q.G. (2007) Characterizing the Surface Properties of Carbon Nanotubes by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Materials Science*, **42**, 7069-7075. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-1536-7>
- [53] Díaz, E., Ordóñez, S. and Vega, A. (2007) Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, and High-Surface-Area Graphites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **305**, 7-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.036>
- [54] Menzel, R., Bismarck, A. and Shaffer, M.S.P. (2012) Deconvolution of the Structural and Chemical Surface Properties of Carbon Nanotubes by Inverse Gas Chromatography. *Carbon*, **50**, 3416-3421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.094>

- 
- [55] Lazar, P., Karlický, F., Jurečka, P., Kocman, M., Otyepková, E., Šafářová, K. and Otyepka, M. (2013) Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 6372-6377. <http://dx.doi.org/10.1021/ja403162r>
- [56] Dai, J.F., Wang, G.J. and Wu, C.K. (2014) Investigation of the Surface Properties of Graphene Oxide and Graphene by Inverse Gas Chromatography. *Chromatographia*, **77**, 299-307. <http://dx.doi.org/10.1007/s10337-013-2597-1>
- [57] Dai, J.F., Wang, G.J., Ma, L. and Wu, C.K. (2014) Study on the Surface Energies and Dispersibility of Graphene Oxide and Its Derivatives. *Journal of Materials Science*, **50**, 3895-3907. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-8934-z>