[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201305031

www.whxb.pku.edu.cn

石墨烯的纳米摩擦与磨损性质

朱齐荣¹ 李慧琴¹ 李 宁¹ 柴 静² 高润纲² 梁 齐^{1,*}(¹上海交通大学分析测试中心, 上海 200240; ²上海交通大学微纳科学技术研究院, 上海 200240)

摘要: 采用乙醇溶剂剥离的方法制备石墨烯. 通过对溶剂温度、超声时间、超声功率和溶剂离心速度及时间的控制, 从高定向热解石墨(HOPG)制备得到少层石墨烯. 用原子力显微镜(AFM)研究了云母基底上不同层数石墨烯在真空中的纳米摩擦过程, 发现从约4个原子单层(4 ML)起, 摩擦系数基本不再变化, 但摩擦力仍随着厚度的增加而显著减小, 7 ML之后, 其摩擦系数基本接近于零. 在磨损实验中, 少层石墨烯表面存在刮坏的现象, 且不同厚度的石墨烯的磨损现象明显不同, 其中2 ML石墨烯相比4 ML石墨烯表现出较好的耐磨损性能, 且不具有摩擦方向依赖性. 测试了真空下少层石墨烯和云母表面的粘附力, 发现不同层厚的石墨烯相差不大, 因此认为基底效应并不是磨损性质差异的主要原因. 相对于单层石墨烯, 少层石墨烯在抗磨损涂层等领域有着很大的潜在应用价值.

关键词: 高定向热解石墨; 石墨烯; 纳米摩擦学; 原子力显微镜; 磨损

中图分类号: O647

Nanotribological and Wear Properties of Graphene

ZHU Qi-Rong¹ LI Hui-Qin¹ LI Ning¹ CHAI Jing² GAO Run-Gang² LIANG Qi^{1,*}*(¹Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China;**²Research Institute of Micro/Nano Science and Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China)*

Abstract: We prepared few-layer graphene samples by liquid-phase exfoliation in ethanol. By controlling the solvent temperature, sonication time and power, and centrifugation speed and time, we fabricated several-layer graphene from highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The obtained supernatant was added dropwise onto freshly cleaved mica surfaces. Nanotribological study of the samples under high vacuum by atomic force microscope (AFM) showed that frictional force decreased as the number of monolayers (ML) of graphene increased, and their frictional coefficient remained constant when the sample was thicker than about 4 ML. When the coverage reached 7 ML, the frictional coefficient was close to zero. In wear experiments, 2-ML graphene exhibited better wear resistance than the 4-ML sample and had no dependence on directional friction. We also measured the adhesion force of samples containing different numbers of layers of graphene and the mica surface, and found that substrate adhesion is not the main reason for the wear resistance properties of 2-ML graphene. Compared with single-layer graphene, the low friction coefficient of few-layer graphene makes it promising for application in areas such as data storage devices, nanoelectromechanical systems, and anti-wear coatings.

Key Words: Highly oriented pyrolytic graphite; Graphene; Nanotribology; Atomic force microscope; Wear

Received: January 29, 2013; Revised: May 2, 2013; Published on Web: May 3, 2013.

*Corresponding author. Email: qiliang@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-34205698.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (10974134).

国家自然科学基金(10974134)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

近20年以来, 碳纳米材料一直是科技创新的热点, 从富勒烯到碳纳米管再到今天的石墨烯, 无一不掀起了科学界的研究热潮. 石墨烯是一种有单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的碳质新材料. 自2004年Geim等^[1]首次用微机械剥离法成功获得单层的石墨烯以来, 其特有的电学、热学、力学等性质引起了科学家的广泛关注.^[2-6]随着研究的深入展开, 石墨烯的制备方法也越来越多样化, 目前主要的方法有微机械剥离法、^[1]氧化还原法、^[7]溶剂剥离法、^[8]化学气相沉积法^[9,10]和外延生长法^[11]等. 由于石墨烯超薄的厚度及优异的摩擦性能, 使其在纳米尺寸数据存储设备、纳米复合材料和纳米机电系统中具有很大的潜在应用价值.^[12]这就使得石墨烯与其它材料接触时表面的相互作用研究, 如摩擦力、粘附力和磨损等, 显得尤为重要.

无论是在真空环境还是大气环境下, 大多数纳米摩擦领域研究显示, 相对于单层石墨烯, 多层石墨烯表现出更低的摩擦力及摩擦系数. 对于这种现象的解释至今尚未得到最终统一, 解释的原理包括褶皱效应及电子-声子耦合效应等.^[13-16]这种不一致的解释, 与研究者的制备方法、石墨烯的基底及测试条件有很大的关系. 然而在这些石墨烯的摩擦学研究中, 却较少提及所可能存在的磨损问题.^[17-19]为了考察石墨烯在纳米尺寸数据存储设备、纳米复合材料和微纳机电系统(MEMS)中的实际应用, 以及其是否适合作为固体润滑剂, 石墨烯磨损的研究至关重要.

本文采用溶剂剥离法将从高定向热解石墨(HOPG)上剥离下的石墨片放到无水乙醇中超声, 离心后, 将制备好的石墨烯乙醇溶液滴在干净的新解理云母片上, 密封条件下自然干燥. 在高真空中, 将制备好的样品用原子力探针显微镜(接触模式AFM)进行检测, 研究了不同层数石墨烯的摩擦力及磨损过程, 以及在真空中改变不同扫描角度后, 石墨烯形貌的变化.

2 实验部分

2.1 石墨烯的制备

实验采用昆山市超声仪器有限公司生产的数控超声波清洗器(型号KQ-500DE), 离心机为上海卢湘仪TG16-WS台式高速离心机, 高定向热解石墨是购于上海奈米派实业有限公司的高序石墨(型号

GRAS/1.2), 无水乙醇(纯度是99.7%)是常熟市杨园化工有限公司生产的. 实验过程如下, 首先用特定的胶带从HOPG上撕下石墨片层, 将撕下的石墨称取约0.002 g加到盛有60 mL无水乙醇的烧杯中, 密封后放入超声波清洗器中超声. 在超声过程中, 温度保持在20–25 °C, 超声功率为200 W. 超声约48 h之后, 将石墨烯溶液在10000 r·min⁻¹下离心5 min. 离心之后, 取上层清液滴到新解理的云母表面上, 密封环境下室温干燥, 干燥后放到原子力探针显微镜中抽至高真空, 为后面的测试实验做准备. 为了证实少层石墨烯的存在与否, 将离心后的上层清液滴到SiO₂基底上, 在干燥箱(60 °C)中烘干后, 用德国Bruker Senterra R200-L型显微激光拉曼光谱仪测试得到拉曼光谱.

2.2 石墨烯的摩擦学及其磨损性质测试

摩擦学性能测试采用日本精工公司生产的环境可控型多功能扫描探针显微镜(型号SII Nano-Navi E-Sweep)进行, 测试石墨烯纳米摩擦学采用探针为日本OLYMPUS生产的Si₃N₄探针, 其法向弹性系数为~0.08 N·m⁻¹, 悬臂长为200 μm; 测试磨损的探针是日本Veeco公司生产的Si₃N₄探针, 其法向弹性系数为~0.58 N·m⁻¹, 悬臂长为100 μm. 纳米摩擦学研究的实验过程中, 腔体的真空度始终保持在1.5×10⁻⁴–3.6×10⁻⁴ Pa之间, 扫描速率为1.5 Hz, 扫描范围约为60 nm×60 nm, 扫描角度为90°, 由于并未对横向扭力系数作数值标定, 这里摩擦力的坐标用任意单位表示; 磨损实验的真空度始终保持在4×10⁻⁴–7×10⁻⁴ Pa之间, 扫描速度为1.5 Hz, 扫描范围是8.4 μm×8.4 μm. 在AFM接触模式下, 测量石墨烯形貌磨损的整个变化过程, 并改变不同的扫描角度, 研究扫描方向对磨损的影响情况. 此外, 我们还分析了不同层厚的石墨烯和云母表面与Si₃N₄探针之间的粘附力.

3 结果与讨论

3.1 石墨烯膜的拉曼光谱

图1为所用样品的激光拉曼光谱图. 其测试条件是在室温下进行, 入射功率为20 mW, 激光波长为532 nm, 曝光时间为40 s. 从图中可以见到D峰在1374 cm⁻¹附近, G峰在1577 cm⁻¹附近, 2D峰在2894 cm⁻¹附近. 根据以上峰位数据, 可以确定在所制备的上层清液中的片层就是石墨烯.^[20]

3.2 真空中石墨烯的纳米摩擦性质

图1 大量少层石墨烯的拉曼谱图

Fig.1 Raman spectrum of numerous graphene in several layers

图2是云母表面不同厚度石墨烯薄层(3、4、7、13 ML)的摩擦力曲线. 由于未对所使用的探针进行横向扭转系数的标定, 我们采用归一化的任意单位作为摩擦力的坐标. 从图2中可以看出, 随着层数的增加, 摩擦力逐步降低. 从拟合的曲线中可以看出从~4 ML之后, 摩擦力仍在进一步降低, 而摩擦系数(斜率)不再有明显变化. 特别值得注意的是, 当石墨烯的厚度达到7 ML以上时, 在小载荷(10 nN以内)情况下, 其摩擦系数接近于零, 且摩擦力在一定实验误差范围内不再变化, 这种特殊的摩擦性质在微纳机电系统中有着重要的应用前景. 以上的摩擦力曲线均是在相同的扫描面积、扫描速率及温度下测得的, 排除了外界因素的影响. 由于表面粘附力是影响纳米摩擦性质的重要因素, 因此, 我们分别测量了这几个不同厚度石墨烯以及清洁云母的表面粘附力, 发现在误差范围内数值上并无明显区别. 综观之前一系列的研究, Filletter等¹⁴发现在SiC基底上双层石墨烯的摩擦力及摩擦系数小于单层石墨烯. Lee等¹³发现在SiO₂/Si基底上不同层数石墨烯的摩擦力及摩擦系数随着层数的增加而减小, 到~4 ML之后, 摩擦力及摩擦系数几乎就没有太大差异, 且不同层数石墨烯的粘附力不可区分. 另外Lee等¹³还提到云母基底对上述现象有抑制的作用, 但是我们在真空中的实验证明了尽管有一定抑制作用, 但是这一摩擦性质仍然是存在的. 这样也说明了无论是SiC基底、SiO₂/Si基底或云母基底, 石墨烯的摩擦力随着层数的增加而减小, 且摩擦系数也相应减小, 到~7 ML之后几乎为零. 这种现象是由于随着层数的增加, 针尖与衬底之间较强的相互作用力逐渐被石墨烯的覆盖层屏蔽, 即van der Waals力的作用减弱, Lennard-Jones势的吸引能以距离的负6次方

图2 云母上不同层数石墨烯的摩擦力对载荷关系图

Fig.2 Friction versus load curves for graphene films with different layers on mica

衰减, 也就是说随距离的衰减极快. 大约7层石墨烯后衬底的作用基本可以忽略, 相应的摩擦力也就在一定的误差范围内不再变化.

3.3 真空中样品的磨损

为了防止大气中的水蒸气等吸附物在表面形成的水膜所产生的毛细力影响实验结果, 我们将磨损实验放入高真空中进行研究. 在实验的扫描过程中针尖始终保持着对样品表面不超过1 nN的正压力. 图3是真空环境下吸附在清洁云母表面的多层石墨烯逐渐磨损过程的AFM形貌图. 图3(a-f)分别对应着第2、3、4、5、8、20次扫描后得到的AFM形貌图, 其中图3(g)和3(h)分别是图3(b)和3(f)标记中的剖线图. 另外, 由于石墨分子层的理论层间距约为0.34 nm,¹从图3(g)可以看出约0.6 nm和约1.3 nm石墨烯的存在, 它们分别对应着~2 ML和~4 ML石墨烯; 图3(h)中均为~0.7 nm的石墨烯, 即~2 ML石墨烯. 从图3(b)和3(g)可以看出在磨损发生之前及磨损前期, 石墨烯为~2 ML层和~4 ML层的组合; 从图3(f)和3(h)可以看出磨损后期, ~4 ML结构的石墨烯几乎磨损殆尽, 但是~2 ML结构的石墨烯几乎完好无损. 在AFM图扫描次数达到8次后, 其磨损状况基本达到了稳定, 形貌图已经没有太大变化, 之后又进行了二十余次扫描也没有大的磨损的发现. 整个实验过程采用相同的扫描速率和扫描角度(方向), 不同于大气环境下的石墨烯, 在真空中样品表面包括水分子在内的气体吸附分子显著减少, 样品表面的毛细作用力基本可以忽略弱化. 另外, 不同于大多数文章中将石墨烯放置到SiO₂或SiC基底的研究, 我们将石墨烯置于能达到原子级平坦的新鲜清洁云母片上, 这样就可以在一定程度上抑制石墨烯的褶皱效应对摩擦力及磨损的影响.^{21,22} 以上的现

图3 云母上石墨烯磨损过程的AFM形貌图

Fig.3 AFM topographic images of the wear process of graphene on mica

From (a) to (f), the numbers of scans are 2, 3, 4, 5, 8, and 20, respectively. (g) and (h) are the line profiles of the marking parts in (b) and (f), respectively. The rotation of the images above is 0° .

象说明, 尽管~4 ML 石墨烯比~2 ML 石墨烯拥有更低的摩擦力, 但是~2 ML 石墨烯拥有更大的耐磨损性能. 我们推测, 这可能是由于分子层数少, 石墨烯覆盖层与云母衬底表面分子相互作用更强的缘故.¹³ 在研究表面科学中, 基底的效应一向是不可忽略的,^{23,24} 随着样品表面与基底的距离增大, 石墨烯与云母基底之间的相互作用力则相应变弱, 因此在相同的针尖压力下, ~4 ML 结构的石墨烯比~2 ML 结构更加容易被针尖破坏并带走.

相对于其它材料, ~2 ML 石墨烯已经拥有很低摩擦力, 与~4 ML 石墨烯及石墨相差不是很大, 且具有更好的抗磨性. 这个实验现象说明, 很可能~2 ML 石墨烯更适合作为纳米机电系统等领域的固体润

滑薄膜.

3.4 真空中不同扫描方向下石墨烯的磨损

为了进一步验证我们的结论, 考虑到石墨烯平面结构的对称性, 我们改变了不同的扫描方向, 以研究其磨损性质与原子排列方向的依赖性和关联性. 图4是在图3的基础上改变不同扫描角度时石墨烯样品的AFM形貌图. 任选其中两个角度看表面的石墨烯片层厚度变化, 由图4(e)和4(f)发现图4(a)和4(c)中的石墨烯厚度均为~0.7 nm, 即两个石墨烯单层的厚度. 我们尝试变换了四个角度, 分别为 90° 、 -90° 、 -120° 和 -60° , 且扫描次数分别达到22、23、27、33次, 样品表面的磨损变化不大, 特别是2 ML 石墨烯依然几乎无损坏现象. 这种现象, 表明即

图4 不同扫描方向石墨烯AFM形貌图

Fig.4 AFM topographic images of graphene at different scanning directions

From (a) to (d), the angles of the AFM topographic images are 90°, -90°, -120°, and -60°, respectively. The corresponding numbers of scans are 22, 23, 27, and 33, respectively. (e) and (f) are the line profiles of the marking parts in (a) and (c), respectively.

使在不同的针尖相对运动的方向上, 2 ML 的石墨烯始终具有相当好的耐磨性。

由于摩擦力与表面的粘附力有着直接的关系, 因此, 我们对不同样品进行了粘附力的研究. 图 5 给出的是大气环境(图中以 AE 表示)和真空中(以 VC 表示)不同厚度石墨烯和云母基底的表面粘附力的变化情况. 云母基底不同于 SiO₂ 基底, 它更容易吸附水分子及杂质, 但是在真空中这种效应会大大弱化.²⁵ 从图中可见, 大气的云母表面粘附力可达 35

nN, 而在真空中可降到 15 nN 左右. 真空下~2 ML 石墨烯(~2 MLG)与~4 ML 石墨烯(~4 MLG)几乎不可区分. 由此可见, 粘附力并非是影响不同石墨烯层数变化导致磨损性质不同的主要原因.

经过采用力曲线的方法多次测量样品表面粘附力, 发现表面出现了一些亮的点(图 6). 我们推测, 这些高出表面的亮点应该就是粘在针尖表面的石墨烯碎片, 说明前述磨损实验中被破坏掉结构的石墨烯碎片吸附在针尖的表面, 但它们与针尖之间的相互作用并不是特别的强, 在测量力曲线的过程

图5 大气和真空中的石墨烯和云母的粘附力

Fig.5 Adhesion for graphene and mica under the vacuum condition and the ambient environment

AE: ambient environment, VC: vacuum condition, 2MLG: 2-ML graphene, 4MLG: 4-ML graphene

图6 石墨烯碎片散落在样品表面的AFM形貌图

Fig.6 AFM topographic image of graphene powder on the surface of the sample

中, 容易出现脱落的现象, 这也是为什么前面的磨损图(图3)上并未在磨损发生点附近观察到碎片石墨烯的缘故. 有关这方面的研究今后还将进一步深入.

4 结 论

(1) HOPG 片层置于无水乙醇中, 控制超声的功率和溶剂温度, 一定时间后, 离心并取上层清液滴到干净的云母表面, 可得到不同层数石墨烯, 为进一步研究石墨烯的磨损性能提供了条件.

(2) 真空条件下, 发现石墨烯薄层的摩擦力和摩擦系数都随着层数的增加而减小, 到~7 ML 之后摩擦力在一定误差范围内不再变化, 其摩擦系数趋近于零.

(3) 在磨损实验中数次扫描且改变扫描方向后, 沉积在云母基底上的~2 ML 石墨烯比~4 ML 石墨烯具有更好的耐磨性质. 这可能是因为随着石墨烯的层数的增加, 其与基底的相互作用力逐步减弱, 也就更容易被磨掉的原因.

References

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666. doi: 10.1126/science.1102896
- (2) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109
- (3) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W. Z.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 902. doi: 10.1021/nl0731872
- (4) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183. doi: 10.1038/nmat1849
- (5) Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530. doi: 10.1126/science.1158877
- (6) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197. doi: 10.1038/nature04233
- (7) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339. doi: 10.1021/ja01539a017
- (8) Hamilton, C. E.; Lomeda, J. R.; Sun, Z.; Tour, J. M.; Barron, A. R. *Nano Lett.* **2009**, *9* (10), 3460. doi: 10.1021/nl9016623
- (9) Renia, A.; Jia, X. T.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 30. doi: 10.1021/nl801827v
- (10) Obraztsov, A. N. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 212. doi: 10.1038/nnano.2009.67
- (11) Berger, C.; Song, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A. *Science* **2006**, *312*, 1191. doi: 10.1126/science.1125925
- (12) Donnet, C.; Erdemir, A. *Surf. Coat. Tech.* **2004**, *180–181*, 76.
- (13) Lee, C.; Li, Q.; Kalb, W.; Liu, X. Z.; Berger, H.; Carpick, R. W.; Hone, J. *Science* **2010**, *328*, 76. doi: 10.1126/science.1184167
- (14) Filleter, T.; McChesney, J. L.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Horn, K.; Bennewitz, R. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 086102. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.086102
- (15) Kim, K. S.; Lee, H. J.; Lee, C.; Lee, S. K.; Jang, H.; Ahn, J. H.; Kim, J. H.; Lee, H. J. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5107. doi: 10.1021/nn2011865
- (16) Shin, Y. J.; Stromberg, R.; Nay, R.; Huang, H.; Wee, A. T. S.; Yang, H.; Bhatia, C. S. *Carbon* **2011**, *49*, 4070. doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.046
- (17) Lin, L. Y.; Kim, D. E.; Kim, W. K.; Jun, S. C. *Surf. Coat. Tech.* **2011**, *205*, 4864. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.092
- (18) Sandoz-Rosado, E. J.; Tertuliano, O. A.; Terrell, E. J. *Carbon* **2012**, *50*, 4078. doi: 10.1016/j.carbon.2012.04.055
- (19) Marchetto, D.; Held, C.; Hausen, F.; Wählich, F.; Dienwiebel, M.; Bennewitz, R. *Tribol. Lett.* **2012**, *48*, 77. doi: 10.1007/s11249-012-9945-4
- (20) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401
- (21) Lui, C. H.; Liu, L.; Mak, K. F.; Flynn, G. W.; Heinz, T. F. *Nature* **2009**, *462*, 339. doi: 10.1038/nature08569
- (22) Li, Q. Y.; Lee, C. G.; Carpick, R. W.; Hone, J. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 2909. doi: 10.1002/pssb.v247.11/12
- (23) Du, X. Q.; Li, H. Q.; Zhu, Q. R.; Zou, Z. Q.; Liang, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (10), 2457. [杜晓青, 李慧琴, 朱齐荣, 邹志强, 梁 齐. 物理化学学报, **2011**, *27* (10), 2457.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111010
- (24) Liang, Q.; Li, H. N.; Xu, Y. B.; Xiao, X. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 403. doi: 10.1021/jp054939o
- (25) Shin, Y. J.; Wang, Y.; Huang, H.; Kalon, G.; Wee, A. T. S.; Shen, Z. X.; Bhatia, C. S.; Yang, H. *Langmuir* **2010**, *26* (6), 3798. doi: 10.1021/la100231u