# 恒电压电泳沉积氧化石墨烯薄膜的 生长过程及摩擦学性能

杨保平<sup>1</sup> 周峰<sup>1,2</sup> 曹恒喜<sup>1,2</sup> 张兴凯<sup>2</sup> 张俊彦<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050;2. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘 要:利用恒电压电泳沉积方法在单晶硅(100)表面通过控制不同沉积时间制备了氧化石墨烯薄膜。利用 AFM 对薄膜的表面形貌进行了观察;采用拉曼光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对薄膜的表面元素化学状态和结构进行了 表征;利用原位纳米压痕仪和旋转摩擦测试仪对薄膜的力学性能和摩擦学性能进行了测试。结果表明,恒电压电 泳沉积氧化石墨烯是一个沉积速率逐渐减小,先沉积大片径氧化石墨烯,后沉积小片径氧化石墨烯的过程,并且力 学性能逐渐增强。摩擦学性能表征发现含氧基团和缺陷越少的氧化石墨烯更有利于减摩抗磨。 关键词:恒电压电泳沉积;氧化石墨烯薄膜;生长过程;摩擦;磨损 中图分类号:TQ 050.4<sup>+</sup>6 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2016)12-2212-05 DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2016.12.010

# Tribological properties and development of graphene oxide film by CV-EPD

YANG Bao-ping<sup>1</sup> ZHOU Feng<sup>1</sup><sup>2</sup> ,CAO Heng-xi<sup>1</sup><sup>2</sup> ZHANG Xing-kai<sup>2</sup> ZHANG Jun-yan<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering Lanzhou University of Technology Lanzhou 730050 , China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)

**Abstract**: The graphene oxide films with various deposition time were prepared on *n*-type Si (100) substrates by constant voltage-eletrophoretic deposition (CV-EPD) method. The surface morphology of the film was observed by AFM; the surface composition element state and the microstructure of the film were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectrum; the mechanical properties and tribological behaviors were tested by nano-indenter and rotary friction tester. The results show that the deposition rate of graphene oxide by CVEPD was decreased gradually. The graphene oxide of larger diameter was firstly deposited on Si substrate at the beginning stage ,and followed by the graphene oxide of smaller diameter furthermore mechanical properties of the graphene oxide film was enhanced. The tribological test found that the graphene oxide with less oxygen-containing groups and defects was conductive to reducing friction and wear.

Key words: constant voltage-eletrophoretic deposition; graphene oxide film; development; friction; wear

在大多数机械系统两个相互作用的接触面之间, 摩擦和磨损一直是个严重的问题<sup>[1]</sup>。常由于摩擦学 问题如粘附、摩擦和磨损,微/纳米电子机械系统 (MEMS/NEMS)设备成品率很低<sup>[2-3]</sup>。在这方面,许 多研究者提出了不同涂层材料以减少摩擦和磨损<sup>[4]</sup>。

石墨烯是由 sp<sup>2</sup>杂化碳原子构成的单层二维碳 材料 具有大的比表面积和优异的热学、电学、力学 和摩擦学性能。但是 ,传统的石墨烯薄膜制备方法 无法满足 MEMS/NEMS 的制备要求 ,这就限制了石 墨烯薄膜在这些设备中的使用。相比较石墨烯,氧 化石墨烯表面和边缘有大量的极性含氧基团,具有 强的亲水性,容易分散在水中<sup>[5]</sup>。目前的研究发 现,氧化石墨烯可以通过调谐表面功能化作为 MEMS/NEMS的一种潜在的固体润滑材料。Berman 等<sup>[5]</sup>利用滴-涂法在Si基底上沉积氧化石墨烯薄 膜,研究发现氧化石墨烯在潮湿环境下的摩擦系数 和石墨烯差别不大。但磨损率却是石墨烯的1~2 倍。这主要是由于氧化石墨烯在Si基底上的覆盖

收稿日期: 2016-03-07 修改稿日期: 2016-05-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51475447)

作者简介:杨保平(1968 -) 男 山东临清人,兰州理工大学教授 理学硕士 博士生导师,主要从事精细化工方面的研究。 电话:15769391819 ,E - mail: zhoufeng201407@163.com

不完全。出于这一点 梁红玉等<sup>[6]</sup> 发现在水相中,Si 基底上电泳沉积的氧化石墨烯薄膜具有良好的覆盖 率、机械性能和摩擦学性能,可以作为一种良好的固 体润滑剂。通过改变电压,可以调节氧化石墨烯薄 膜的粗糙度和结合力。

为了更好地理解电泳沉积氧化石墨烯薄膜的沉 积过程和摩擦学性能 通过研究不同沉积时间的氧化 石墨烯薄膜 发现恒电压电泳沉积氧化石墨烯薄膜是 沉积速率逐渐减小 ,先沉积大片径的氧化石墨烯 ,后 沉积小片径的氧化石墨烯 ,并且力学性能逐渐增强的 一个过程。而且氧化石墨烯薄膜的摩擦学性能与氧 化石墨烯的结构和表面基团有很大关系。含氧基团 越少 结构越完整的氧化石墨烯更有利于减摩抗磨。

1 实验部分

#### 1.1 材料与仪器

天然石墨(320 目) 购自美国 Sigma 公司; 单面 抛光 N 型(100) 单晶硅片,购自麦斯克电子材料有 限公司; 实验用水为超纯水(>18 MΩ/cm)。

ESCALAB 250Xi 型 X-射线光电子能谱仪; JY-HR800 型拉曼光谱仪; Smart SPM 型 AFM; TI-950 型 原位纳米压痕仪; L116-E 型偏振光椭圆测厚仪; MS-T3000 旋转摩擦测试仪; Milli-Q 净水系统。

## 1.2 氧化石墨烯薄膜的制备

实验用氧化石墨烯由 Hummers 方法制备<sup>[78]</sup>。 使用超声波辅助将氧化石墨烯粉末分散于水中,配 成稳定的胶体溶液。沉积之前,用超声波清洗机将 硅片先后在丙酮、乙醇和水中清洗干净,随后用氮气 吹干。使用一个简单的电泳沉积装置制备 GO 薄 膜<sup>[6]</sup>。使用恒电压直流电源在 35 V,3 mg/mL 的 GO 胶体溶液分别沉积 1 5,10,30 60,120 min 相对 的薄膜表示为 GOF001、GOF005、GOF010、GOF030、 GOF060 和 GO120。所有试验都在室温(20 ℃)条 件下进行的。

#### 1.3 薄膜表征

利用 X-射线光电子能谱仪(XPS) 对薄膜表面 组成和元素化学状态进行分析。利用拉曼光谱仪 (激发波长 532 nm) 对薄膜的结构进行分析。利用 AFM 获得薄膜表面形貌和薄膜粗糙度。利用原位 纳米压痕仪测量了薄膜的力学性能。偏振光椭圆测 厚仪测量薄膜的厚度。利用旋转摩擦测试仪测试薄 膜的宏观摩擦学性能,摩擦副接触形式为球-面点接 触,薄膜样品粘在旋转运动的样品台上,摩擦对偶钢 球(直径 = 3 mm),线速度 25 mm/s,载荷 20 mN,同 一样品重复 3 次。所有测试都在室温(20 ℃)条件 下进行的。 2 结果与讨论

# 2.1 氧化石墨烯薄膜的表面形貌表征

氧化石墨烯的边缘带有极性含氧基团<sup>[9]</sup>,氧化 石墨烯在水分散液中现负电性,在外加电场驱使下 会向正极移动,在正极上沉积薄膜<sup>[10]</sup>。利用 AFM 测量了薄膜的表面形貌和粗糙度。图1(a~d)分别 是薄膜 GOF001、GOF005、GOF010 和 GOF120 的 AFM 图片,可以发现在1~5 min,以较大片径氧化 石墨烯沉积为主,当沉积时间超过10 min 时,以较 小片径沉积为主。





GO films with different deposition time

由图 2a 可知,随着沉积时间的增大,薄膜的粗糙度逐渐增大,在沉积时间 10 min 粗糙度达到最大值 22.9 nm,继续沉积,薄膜的粗糙度没有明显变化。图 2b 是通过偏振光椭偏测厚仪测量薄膜的厚度,GOF001、GOF005、GOF010、GOF030、GOF060 和GOF120 的厚度分别是 11,15,17,39,49,67 nm。发现薄膜的平均沉积速率在 0~5 min 为 3 nm/min 5~30 min 为 0.96 nm/min,当时 30~120 min 时,速率降低到 0~5 min 时的 1/10,即 0.31 nm/min。这

也解释了薄膜的粗糙度的变化,10 min 之间沉积速 率大 粗糙度迅速增大,当时间超过10 min 时,沉积 速率变小 粗糙度变化较小。

2.2 氧化石墨烯薄膜的表面元素化学状态和结构 表征

为了探究薄膜沉积过程,利用 XPS 光电子能谱 和拉曼光谱对各个沉积时间段氧化石墨烯薄膜的元 素组成、化学状态以及电子结构进行分析<sup>[11]</sup>,见图 3~图5。



图 3 是薄膜 XPS 中的 C1s 精细谱,可以看出主 要有 3 个峰,碳骨架 C—C 和 C —C(~284.7 eV), 羟基和环氧基 C—O(~286.8 eV)和羰基 C —O(~ 288.7 eV)<sup>[12-43]</sup>。比较这些薄膜的 XPS 中氧、碳元 素对应的峰面积可以得到氧碳原子数量比,见图 4。



发现在沉积时间 1 ~ 10 min,薄膜的 O/C 从 2.22增加到 3.03 但是在 10 ~ 120 min,薄膜的 O/C 从 3.03 减小到 0.72。C—C 和 C —C 峰的强度在 各个时间段没有明显变化,但是,C—O 和 C —O 峰 值强度随着时间的增加而减小。薄膜的 AFM 也解 释了这一现象,在 1 ~ 10 min,以带有较多的含氧官 能团的大片径氧化石墨烯沉积为主,所以薄膜的 0/ C 增大,当超过 10 min 时,以带有较少的含氧官能 团的小片径氧化石墨烯,薄膜的 0/C 逐渐减小。



of the CO films deposited for different time 图 5 是薄膜 GOF120 的拉曼谱图和不同沉积时 间薄膜拉曼谱 D 峰和 G 峰的强度比 *I*<sub>0</sub>/*I*<sub>6</sub>。在薄膜

间海膜拉曼谱 D 峰和 G 峰的强度 C  $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 。 在海膜 拉曼 光 谱 中,出 现 石 墨 烯 的 两 个 特 征 峰 ~ 1 348 cm<sup>-1</sup>(D 峰)和~1 603 cm<sup>-1</sup>(G 峰)<sup>[1445]</sup>,并 且发现随沉积时间的增大,D 峰和 G 峰的强度比  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 变小  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 从 1.26 降到 0.99。一般  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 越大 反映氧化石墨烯的缺陷越多<sup>[16]</sup>。这是因为功能基 团中断石墨烯结构中的  $sp^2$ 键,而随着沉积时间的 增大,沉积的氧化石墨烯含氧基团较少,所以随沉积 时间增大氧化石墨烯的  $I_p/I_c$ 减小。值得注意的是  $I_p/I_c$ 反映出的现象与薄膜 O/C 的变化一致,这可能 是沉积初始阶段,带有较多的极性含氧官能团的氧 化石墨烯首先沉积。因为氧化石墨烯导电性差,随 沉积时间的增大,阳极的电阻会逐渐增大,电流变 小,带有较少极性含氧官能团的氧化石墨烯逐渐沉 积。薄膜的 XPS 和表面形貌所反映的现象也证实 这一点,在1~5 min,以较大片径氧化石墨烯沉积为 主。沉积时间超过 10 min,以较小片径氧化石墨烯 沉积为主。大片径氧化石墨烯含有较多的极性含氧 基团 缺陷较多,小片径氧化石墨烯则相反。

#### 2.3 薄膜的力学性能表征

利用原位纳米压痕仪测量薄膜的力学性能。图 6 显示了氧化石墨烯膜的硬度和弹性模量的变化曲 线。1~120 min 薄膜的硬度和弹性模量逐渐增大, GOF120 弹性模量 48.69 GPa 和硬度 3.35 GPa,分 别是 GOF001 的 1/5 和 1/3。这可能是由于在 1~ 120 min 沉积速率逐渐减小,薄膜趋于密实。总之, 薄膜的硬度和弹性模量随时间的增大而增大。



図 6 ハロル枳町回氧化石 牽焼 海峡的硬度和 年生候重 Fig. 6 Hardnesses and elastic moduluses of the GO films versus different deposition time

#### 2.4 薄膜的摩擦学表征

图 7 是薄膜的摩擦曲线、摩擦系数以及薄膜的 磨损率。对薄膜的摩擦学性能研究发现,从 GOF001 到 GOF010 摩擦系数从 0. 104 增大到 0. 144 ,GOF010 到 GOF120 摩擦系数从 0. 104 增大到 0. 081 降低大约1/2 ,见图8。图9 是薄膜随时间 的磨损率的变化,可以看到磨损量随时间而减小, GOF120 的磨损率大约是 GOF001 的 1/4。摩擦系 数的变化主要是因为1~10 min 薄膜的粗糙度以及 沉积的氧化石墨烯 $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 和 O/C 较大,10~120 min 薄膜的  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 和 O/C 逐渐减小。 $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 和 O/C 较小 的氧化石墨烯具有弱的层间剪切力,使得石墨烯层 间更容易滑移。而薄膜力学性能增大,更加密实,是 磨损率逐渐减小的主要原因。结合薄膜的摩擦和磨 损行为 较小 O/C 和  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ 的氧化石墨烯更有利于 减摩抗磨。



# 3 结论

(1)恒电压电泳沉积氧化石墨烯薄膜使沉积速率逐渐减小,先沉积大片径的氧化石墨烯,后沉积小片径的氧化石墨烯,并且力学性能逐渐增强的一个过程。

(2)通过氧化石墨烯薄膜的摩擦学研究,发现 含氧基团和缺陷越少的氧化石墨烯更有利于减摩 抗磨。

### 参考文献:

- Scharf T W ,Prasad S V. Solid lubricants: a review [J]. Journal of Materials Science 2012 48(2):511-531.
- [2] Subhash G ,Corwin A D ,De Boer M P. Evolution of wear characteristics and frictional behavior in MEMS devices
  [J]. Tribology Letters 2010 A1(1):177-189.
- [3] Ku I S Y ,Reddyhoff T ,Holmes A S ,et al. Wear of silicon surfaces in MEMS [J]. Wear , 2011 , 271 (7/8): 1050-1058.
- [4] Wang Y ,Guo J ,Zhang J ,et al. Ultralow friction regime from the in situ production of a richer fullerene-like nanostructured carbon in sliding contact [J]. RSC Adv 2015 5 (129):106476-106484.
- [5] Berman D , Erdemir A ,Sumant A V. Graphene: a new emerging lubricant [J]. Materials Today ,2014 ,17 (1): 31-42.
- [6] Liang H ,Bu Y Zhang J et al. Graphene oxide film as solid lubricant [J]. ACS Applied Materials & Interfaces , 2013 5(13):6369-6375.
- [7] William S Hummers Jr ,Richard E Offeman. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society ,1958 80: 1339.

(上接第2211页)

- [9] 王琳,孙成.沸石负载四氧化三铁基于微波-UV 装置降 解甲基紫废水[D].南京:南京大学 2012.
- [10] Lin S S ,Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics ,mechanism and implications [J]. Environmental Science & Technology ,1998 ,32 (10):1417-1423.
- [11] 柴多里,刘忠煌 陈刚,等.水热法合成纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及其 对含酚废水的处理[J]. 硅酸盐学报,2010,38(1): 105-109.
- [12] 张国卿,王罗春,徐高田,等. Fenton 试剂在处理难降 解有机废水中的应用[J]. 工业安全与环保,2004,30 (3):17-19.
- [13] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜. 碳纳米管负载纳米四氧化三 铁多相类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6):1436-1442.

- [8] Zhu Y James D K ,Tour J M. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications [J]. Adv Mater 2012 24(36):4924-4955.
- [9] Park S ,Lee K ,Bozoklu G ,et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking [J]. ACS Nano ,2008 ,2 (3):572-578.
- [10] Hilder M ,Winther-Jensen B ,Li D ,et al. Direct electrodeposition of graphene from aqueous suspensions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP ,2011 ,13 (20):9187-9193.
- [11] Mathkar A , Tozier D , Cox P , et al. Controlled stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide [J]. J Phys Chem Lett 2012 3(8):986-991.
- [12] Becerril H Mao J Liu Z et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors [J]. ACS Nano 2008 2(3): 463-470.
- [13] Yang D , Velamakanni A , Bozoklu G , et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy [J]. Carbon 2009 A7(1): 145-152.
- [14] Wang G , Yang J , Park J , et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets [J]. The Journal of Physical Chemistry C 2008 ,112(22): 8192-8195.
- [15] Konstantin N Kudin ,Bulent Ozbas ,Hannes C Schniepp et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets [J]. Nano Letters 2008 8(1): 36-41.
- [16] Paredes J I ,Villar-Rodil S ,Solis-Fernandez P ,et al. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids , 2009 25(10): 5957-5968.
- [14] 刘琰 孙德智. 高级氧化技术处理染料废水的研究进 展[J]. 工业水处理 2006 26(6):1-5.
- [15] 朱舜 姚玉元. Fenton-like 催化纤维的制备及其催化氧 化染料的研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学 2013.
- [16] Doorslaer X V ,Heynderickx P M ,Demeestere K ,et al. TiO<sub>2</sub> mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: operational variables and scavenger study [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2012 ,111/112: 150-156.
- [17] Pang S Y Jiang J Ma J. Response to comment on "Oxidation of sulfoxides and Arsenic (III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in Fenton reaction" [J]. Environmental Science & Technology 2011, 45: 3179–3180.