

舊材料的新見解—氧化石墨烯之界面活性

New Insight into an Old Material – Graphene Oxide as Surfactant Sheets

黃嘉興 Jiaying Huang¹、Laura J. Cote²、Jeamyung Kim²、
Vincent C. Tung²、Jiayan Luo²、Franklin Kim²
西北大學(Northwestern University) 材料科學及工程系¹ 教授、² 研究生

氧化石墨烯薄片(Graphene Oxide; GO)是石墨粉末經化學氧化及脫層後的產物，氧化石墨烯是單一的原子層，可以隨時在橫向尺寸上擴展到數十微米，因此，其結構跨越了一般化學和材料科學的典型尺度。氧化石墨烯可視為一種非傳統型態的軟性材料，具有聚合物、膠體、薄膜的特性，以及本文所強調的兩性分子(Amphiphiles)。GO長久以來被視為親水性物質，因為其在水中具有優越的分散性，但是，近來的相關實驗結果顯示，GO實際上具有兩親性，從石墨烯薄片邊緣到中央呈現親水至疏水的性質分布。因此，GO可如同界面活性劑一般存在界面，並降低界面間的能量。這種新見解讓我們更加了解氧化石墨烯溶液的性質，並提供新材料裝配及加工方法之靈感，如利用可控制的微結構及不同尺寸之GO薄片來形成薄膜。此外，GO亦可做為一種表面活性劑薄片，用於有機溶劑的乳化及在水中分散不可溶的材料，如石墨和碳奈米管(CNTs)等，此無疑創造了石墨烯及其他 π -共軛系統物質之功能性混成材料的機會。

Graphite oxide sheet, now referred to as graphene oxide (GO), is the product of chemical oxidation and exfoliation of graphite powders. GO sheets are single atomic layers that can readily extend up to tens of microns in lateral dimension. Therefore, their structure bridges the typical length scales of both chemistry and materials science. GO can be viewed as an unconventional type of soft material as it carries the characteristics of polymers, colloids, membranes, and as highlighted in this review, amphiphiles. GO has long been considered hydrophilic due to its excellent water dispersity, however, our recent work revealed that GO sheets are actually amphiphilic with an edge-to-center distribution of hydrophilic and hydrophobic domains. Thus, GO can adhere to interfaces and lower interfacial energy, acting as surfactant. This new property insight helps to better understand GO's solution properties which can inspire novel material assembly and processing methods, such as for fabricating thin films with controllable microstructures and separating GO sheets of different sizes. In addition, GO can be used as a surfactant sheet to emulsify organic solvents with water and disperse insoluble materials such as graphite and carbon nanotubes (CNTs) in water, which opens up opportunities for creating functional hybrid materials of graphene and other π -conjugated systems.

關鍵詞 /Key Words

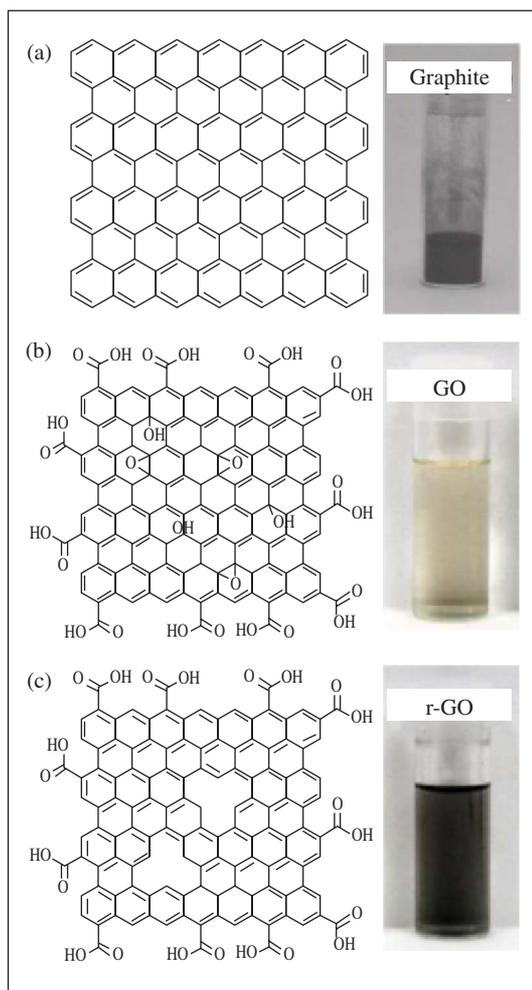
氧化石墨烯(Graphene Oxide; GO)、兩性分子(Amphiphiles)、界面(Interface)、界面活性劑(Surfactants)

簡介

根 據 IUPAC Gold Book 所述，石墨烯是一種類似於準無限大小之多環芳香族碳氫化合物之單一碳層的石墨結構⁽¹⁾，是一種由 sp^2 混成之單一碳原子層所組成的二維晶體 (圖一(a))。2004 年 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 利用膠帶以機械剝離法將石墨烯由石墨晶體上分離，並以光學顯微鏡觀察⁽²⁾，此發現引發科學界對此材料的興趣且使石墨烯的研究呈現爆炸性的成長，從而也發現了石墨烯許多傑出的性質⁽³⁾。舉例而言，單層的石墨烯具有極高的光學透明度達 97.7 %、高的電子遷移率達到 $200,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、高的熱傳導性達到 $5,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、高的表面積 $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以及高的斷裂強度 42 N/m 。因此，有許多令人興奮的應用已被假設及證明。而 Geim 和 Novoselov 對於石墨烯的突破性發現及其實驗，獲得了 2010 年的諾貝爾物理獎。

在衍生的石墨烯薄片家族中，氧化石墨烯薄片(GO)早一個世紀前就被製造^(4,5)，其典型合成方法是以強氧化劑(如濃硫酸中的高錳酸鉀)與石墨粉末反應(圖一(a))，在氧化之後，得到具有衍生之羧基在邊緣及主要為酚羥基和環氧基團在平面上之石墨烯薄片(圖一(b))^(6,7)。此石墨烯薄片層可以被脫層，並在水中形成安定、淺棕色的單層 GO 懸浮液。由於共軛網絡受到嚴重的官能化，此 GO 薄片具有絕緣的特質。不過，藉由化學^(8,9)、熱^(10,11)、光熱^(12,13)，以及光化學⁽¹⁴⁾處理可進行部分還原，形成具化學修飾的石墨烯薄片(亦被稱為還原之氧化石墨烯(r-GO))(圖一(c))，其傳導性可能會部分恢復。此氧化-脫層-還原的

程序可有效地讓不可溶的石墨粉末在水中變得可加工，提供了這種傳導 r-GO 產物的多種應用途徑。雖然最後得到的石墨烯產物或 r-GO 都具有較多的缺陷，導致其傳導性不如原始的石墨烯，但其簡易的製程及其溶液之可加工性，在考量量產的工業製程中，GO 已成為製造石墨烯相關材料及元件極具吸引力的前驅物⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。本文將強調一個不同 GO 薄片的觀點，亦即將其視為一



▲圖一 石墨烯薄片的化學結構模型：(a)石墨烯結構與石墨(右圖)；(b)氧化石墨烯(GO)結構及其水溶液分散膠體(右圖)；(c)化學修飾(部分還原)的石墨烯(r-GO)結構及其水溶液分散膠體(右圖)

非傳統的軟性材料^(19,20)，如兩性分子，並藉此展開一些新發現與應用的契機。

GO 做為一個新的二維兩性分子

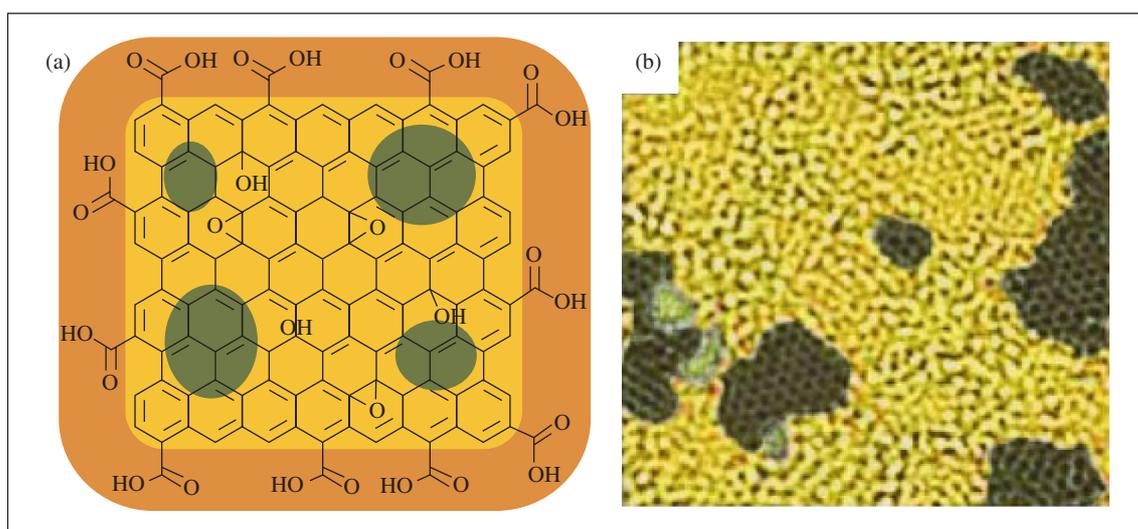
1. 基本假設

GO 具有可離子化的邊緣： $-\text{COOH}$ 基團可以很容易地在水中分散，因此長久以來被視為是親水性^(16,21-24)。不過，細究它的結構，可發現同時具有親水與疏水之兩親特性。雖然 GO 的邊緣是親水性（圖二(a)外圍灰色部分），但它的基面含有許多未氧化的多芳香族區域（圖二(a)的四個圈）。這些親水性及 π -共軛芳香族區域都可利用像差校正透射電子顯微鏡(TEM)而直接可視化圖二(b)⁽²⁵⁾。一般具有兩親性的分子包含了親水性及疏水性的區域，其通常排列成一個線性、頭-對-尾的形式，此種分子具有穩定界面的能力，並常扮演表面活性劑的角色，例如形成油和水的乳化或做為分

散劑，使疏水性的材料可溶於水中⁽²⁶⁾。

2. GO 的界面活性

兩性分子是一種可以黏著在界面的化合物⁽²⁶⁾。倘若 GO 是兩性的，它應該也具有表面活性，且當 GO 分散於水中，GO 薄片亦可能黏著到水的表面。由於 GO 具有大的橫向尺寸，其在空氣-水界面的存在可藉由布魯斯特(Brewster)角度顯微鏡(BAM)進行直接的偵測。BAM 是一種表面選擇性的影像技術，利用 π -偏極光以布魯斯特角度入射在水的表面，在此角度下不允許有任何的反射（圖三(b)，上方）。當導入一個單層於界面時，其表面之反射係數改變且入射光會在此區域產生反射（圖三(b)，底部)⁽²⁷⁾。剛製備完成的 GO 分散液之初始 BAM 影像顯示幾乎沒有材料在其表面，這可歸因於此種薄片材料之龐大的“分子”質量所導致的緩慢擴散。不過，藉由浮動的氣泡，可使 GO 薄片黏著到上升氣泡上並加速抵達



▲圖二 GO 做為一界面活性劑薄片：(a) GO 的結構模型；(b) 氧化石墨烯之 TEM 圖，深色區為未氧化的芳香族區域⁽²⁵⁾

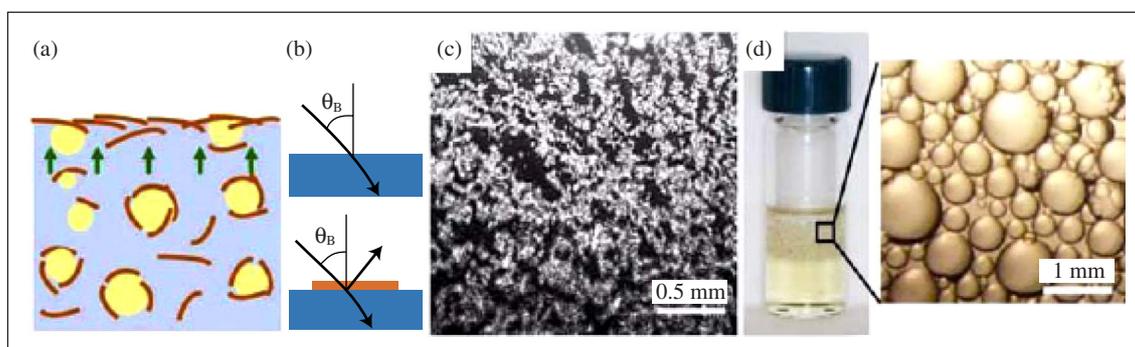
水的表面(圖三(a))。此過程可藉由空氣或氫氣泡泡通過分散的GO而達成，此外也可利用碳酸水當作水中CO₂氣體的來源，可簡單地將GO分散在碳酸化的水中，並且隨即加入沸石，以釋放溶解在水中的氣體⁽²⁸⁾。利用氣泡的浮動可大幅增加GO集中在水的表面之數量，如圖三(c)之BAM影像中，其顯示之亮點即為位於界面的GO⁽²⁹⁾。

GO也被發現能夠穩定油-水界面而形成微粒穩定化之Pickering乳液⁽³⁰⁾。如圖三(d)所示，溫和地搖晃甲苯/GO的兩相水混合物，導致大的甲苯液滴形成在水中(圖三(d))。這些大型液滴可維持動力學穩定的狀態達數個月，因為此時GO薄片已被困在油-水界面⁽²⁹⁾。相較於非芳香族溶劑，此種現象在乳化芳香族的溶劑中更可輕易地看到，如甲苯和苯，因為溶劑和GO表面之間的 π - π 交互作用有利於乳化物的穩定。與其他的微粒-穩定化的乳化物相同，其液滴的大小將視膠體的濃度而定，液滴的尺寸會隨著濃度降低而增加。

3. GO 薄片可調的兩親性

做為一個如薄片般的表面活性劑，GO

的兩性來自於其親水性的邊緣和位於表面上的疏水性基團。如同離子型表面活性劑分子，其兩親性可能會因為邊緣-COOH基團的離子化程度，或分散液的pH值而有所變化(圖四(a))。較高的pH值可能會導致邊緣的電荷增加，因而增加薄片的親水性。同樣地，GO的邊緣-對-中央之親水性和疏水性基團之排列，提示了尺寸大小亦為影響其兩親特性的參數。較小的薄片有較高的邊緣-對-區域的比例，因此具有較多的親水性(圖四(b))。最後，在GO薄片基面上之疏水性奈米石墨烯區域的尺寸也可藉由不同程度的還原，或自石墨烯薄片上移除其含氧官能基而進行調整(圖四(c))⁽²⁵⁾。如圖四(d)所示，pH值、尺寸，以及還原的程度將對電荷密度及GO的親水性有所影響：GO薄片的電荷密度隨著pH值的降低、石墨烯薄片尺寸的增加，以及還原程度之增加而降低。由於GO的親疏水特性與尺寸相關，啟發了GO尺寸分離的新概念，由於大尺寸的GO薄片更容易穩定於水表面，且為更好的乳化活性劑，因此可藉由水表面過濾或乳化萃取等方法進行GO薄片之尺寸分離⁽²⁹⁾。

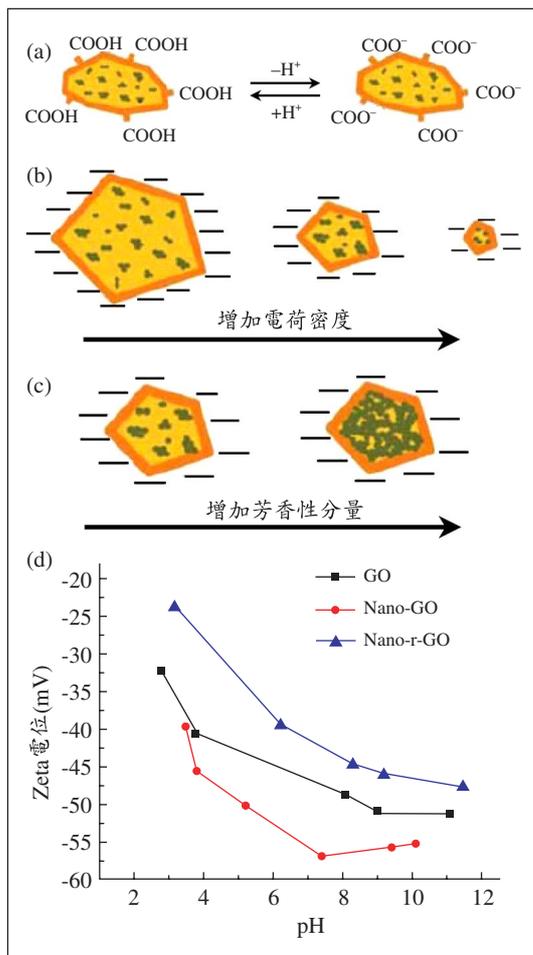


▲圖三 氧化石墨烯的界面活性：(a) GO可藉由水中氣體浮動而被豐富地集中在水-空氣之界面，外觀如白色的光散射點在(b)、(c)的BAM圖中；(d) GO在油-水界面也是具有活性的，可在水中穩定乳化甲苯⁽²⁹⁾

氧化石墨烯的效益及應用

1. 利用空氣-水界面組裝二維氧化石墨烯薄膜

GO 具有兩親性的新見解有助於對其加工及組裝有更深的了解。GO 可藉由旋轉塗佈、Drop Casting、噴塗及 Dip Coating 等方式形成薄膜^(15,17)，但利用這些技術來精確控制塗佈石墨烯的層數則相當困難。由於 GO



▲圖四 GO之兩親性取決於(a)pH值；(b)薄片的尺寸；(c)還原的程度；(d)為不同尺寸之GO及r-GO之Zeta電位

可視為一表面活性劑，因此可利用其表面活性優點，以傳統的分裝配方法，如 Langmuir-Blodgett (LB)技術以創造單層結構⁽³¹⁾。在傳統的LB技術中，一個單層的表面活性劑分子會散開在水的表面，並且被封閉在兩個可移動的障蔽層之間(圖五(a))⁽³¹⁾。此二維之水表面應可做為裝配GO薄片形成薄膜的理想平台：①此界面在幾何形狀上與GO很相似，使其適合遷就平坦的薄片；②此一軟的、流體的“基板”可允許GO薄片在操作時的自由游動；③水的表面張力可以幫助柔軟的薄片保持平坦，而不至於有皺摺或起皺。一般擴散溶劑為揮發性且常與水不互溶的溶劑(例如氯仿、甲苯)，並不能很順利地將GO分散⁽²²⁾。然而GO的兩親特性可利用可互溶於水之醇類溶劑如甲醇，使GO順利分散於甲醇水溶液中當作擴散溶劑⁽¹⁸⁾。當GO/甲醇的液滴輕輕落在水的表面時，在甲醇與水混合之前，可先快速地在表面上擴散。在這種方式下，GO薄片可以有效地被困在空氣與水之界面。GO薄片的密度則可透過移動障蔽層而不斷地調整。當障蔽層越靠近、表面越壓縮，在界面的單層結構的表面壓力便開始逐漸增加，如圖五(b)所示。在不同的壓縮程度下，利用Dip Coating方式收集的GO薄膜則顯示出不同的堆排行為(圖五(c))。在最初階段表面壓力接近於零時，收集到的膜是由稀疏、分離的平坦薄片所組成。如壓縮持續，表面壓力則逐漸增加，GO薄片開始緊密地堆排成破碎的瓷磚馬賽克圖形(圖五(d))。更進一步壓縮之後，此柔軟的薄片在它們的接觸點開始被強迫摺疊而產生皺摺，以適應此一增加的壓力(圖五(e))。這種行為和傳統的分裝配或膠體的LB

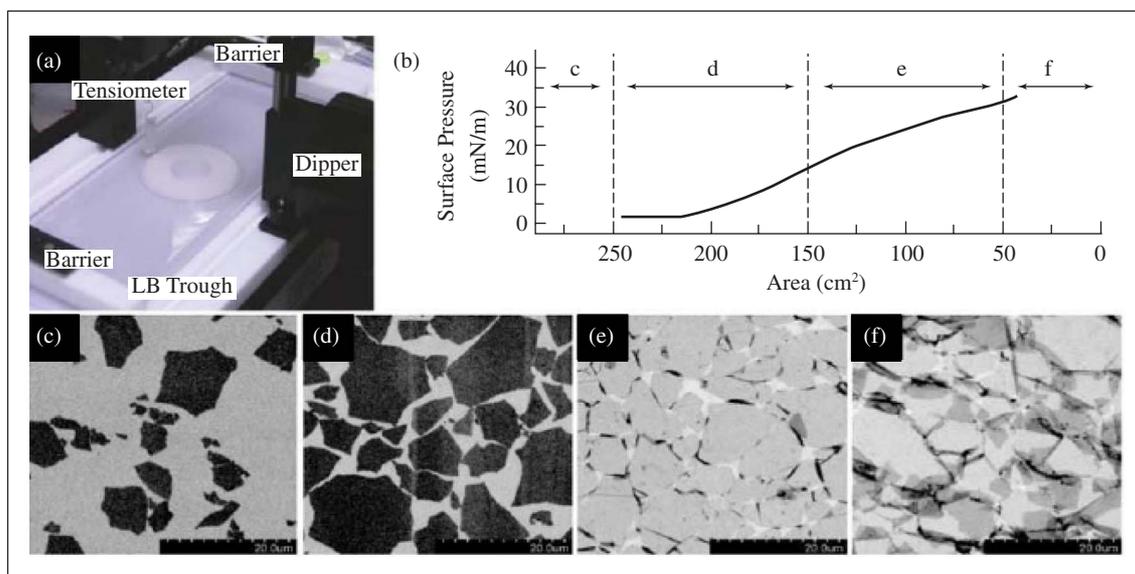
單層截然不同，一般的分子或膠體在壓縮超出緊密堆排的範圍時，可能會崩潰而形成雙層結構，以降低或維持一定之表面壓力。若更進一步地壓縮 GO 界面，則會造成相連薄片並接近完全的表面覆蓋（**圖五(f)**）。利用 LB 法可產生平坦的 GO 薄膜，具有均勻及連續性可調的表面覆蓋特性，此避免了使用其他技術製造薄膜時，無法控制的皺摺、重疊，以及氣泡⁽¹⁵⁾。

2. 建立單層 r-GO 的結構-性質之關係 - 皺摺與重疊對薄膜特性的影響

圖五(f)中顯示的單層結構具有連續及緻密的表面覆蓋度，在還原之後，它可以轉變成一具有電傳導性的 r-GO 薄膜。得到的單層結構之性質不只取決於個別薄片的品質，且與它們是如何組裝與排列有關，其產生之薄膜微結構最終會決定此薄膜之性質。因此，LB 單層結構可以做為一個模

型系統，以了解溶液製程所製備的石墨烯薄膜之微結構與特性之關係。舉例而言，皺摺和重疊是在彈性的、交疊的薄片之間兩種基本的型態，通常在濕法製備的石墨烯薄膜上是同時存在的，倘若此兩種型態可以個別地生產及區分其特性，將可了解這兩種基礎微結構如何影響其最終薄膜之電子及光學性質。

在 LB 法成膜過程中，藉由調整水亞相的 pH 值可發現，當亞相之 pH 值從酸性(pH 5.5)增加到鹼性(pH 10)時，在水表面堆排的 GO 會產生明顯的改變⁽³⁴⁾。如**圖六**所示，在酸性的亞相中，其初始的單層結構中有許多聚集的 GO 島嶼狀物質存在（**圖六(a)**），當單層結構進一步被壓縮時，這些島嶼狀物質會被強迫排列在一起。當亞相的 pH 值上升，這些島嶼狀物質會消失，且此單層結構會顯得更加均勻，因為 GO 薄片在高 pH 值具有較大的靜電排斥（**圖六(b)**）。此

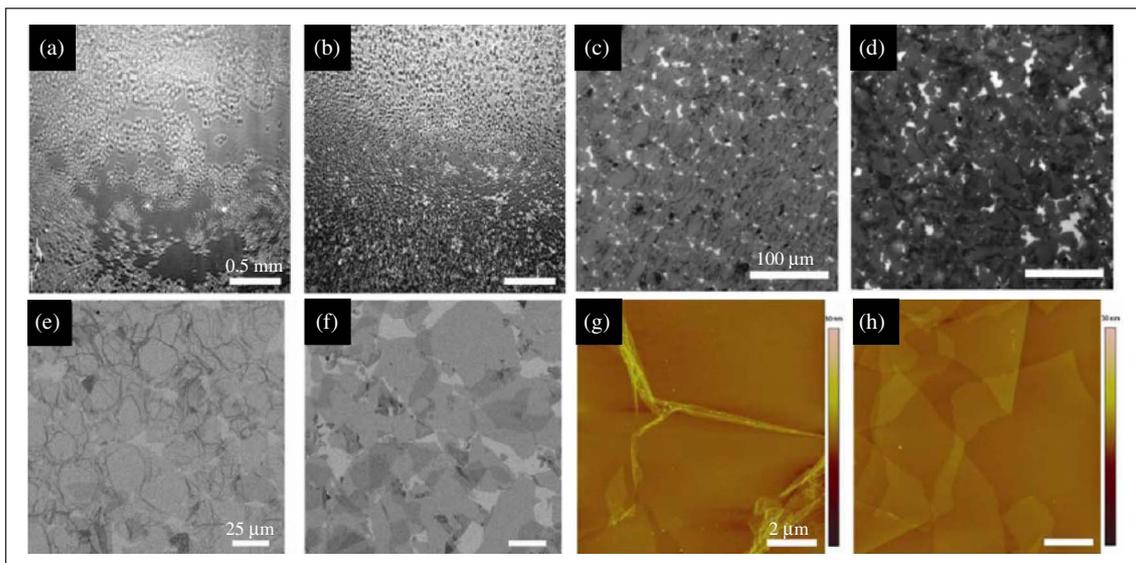


▲圖五 GO 薄片的 LB 組裝：(a) Langmuir-Blodgett (LB)組裝 GO 薄膜；(b)單層 GO 表面壓力-面積之等溫線；(c)~(f)從等溫線圖相對應的各區域所收集的單層結構之 SEM 圖⁽¹⁸⁾

種聚集狀態的變化伴隨著壓縮的薄膜之最終表面壓力之劇變，表面壓力可從酸性亞相之大約 25 mN/m 降低至鹼性亞相中之數 mN/m。在 LB 製程中，於高壓縮狀態下，分別在酸性和鹼性條件下得到具高表面覆蓋度的單層薄膜結構，以下分別以「酸性」與「鹼性」表示。由 Fluorescence Quenching Microscopy (FQM) 可觀察大面積概觀影像 (圖六(c)及圖六(d))，顯示兩種單層結構有著不相上下的覆蓋度。但在酸性條件下得到的單層結構中可看到有平行的皺摺，如圖中暗的線條。這些皺摺是垂直於壓縮的方向，這指出整個單層結構在壓縮時會被扣在一起。掃描式電子顯微相片 (圖六(e)) 則顯示有許多較小的皺摺在個別的薄片上。此種皺摺一般會發生在靠近 GO 薄片的邊緣處，且對齊相鄰薄片的接觸線。原子力顯微鏡 (AFM) 的影像 (圖六(g)) 顯示，這些皺摺的高度通常超過 3 nm 且常達到 5~10 nm，

等於是創造了許多 5~10 層的島嶼狀物質在 1 nm 厚的單層結構內。相反地，在鹼性的單層結構中只看到少數的皺摺，其微結構主要是透過相鄰薄片之間的部分重疊而形成 (圖六(f)、圖六(h))。這種不同的堆排行為歸因於 GO 薄片與 pH 相關的親水性。由於在鹼性狀態下良好的親水特性，允許它們對彼此滑動，這樣在被壓縮時，就可以避免擠壓到彼此，並可以減少 GO 薄片的電荷化邊緣之間的靜電排斥。在酸性條件下，由於薄片具有更多的疏水性，在被壓縮時可能會強迫彼此擠壓，而形成皺摺。事實上，皺摺的微結構需要比重疊的微結構有較高的表面壓力以維持其結構，如此可解釋為何當水亞相從酸性轉變為鹼性條件時，其表面壓力會大幅下降。

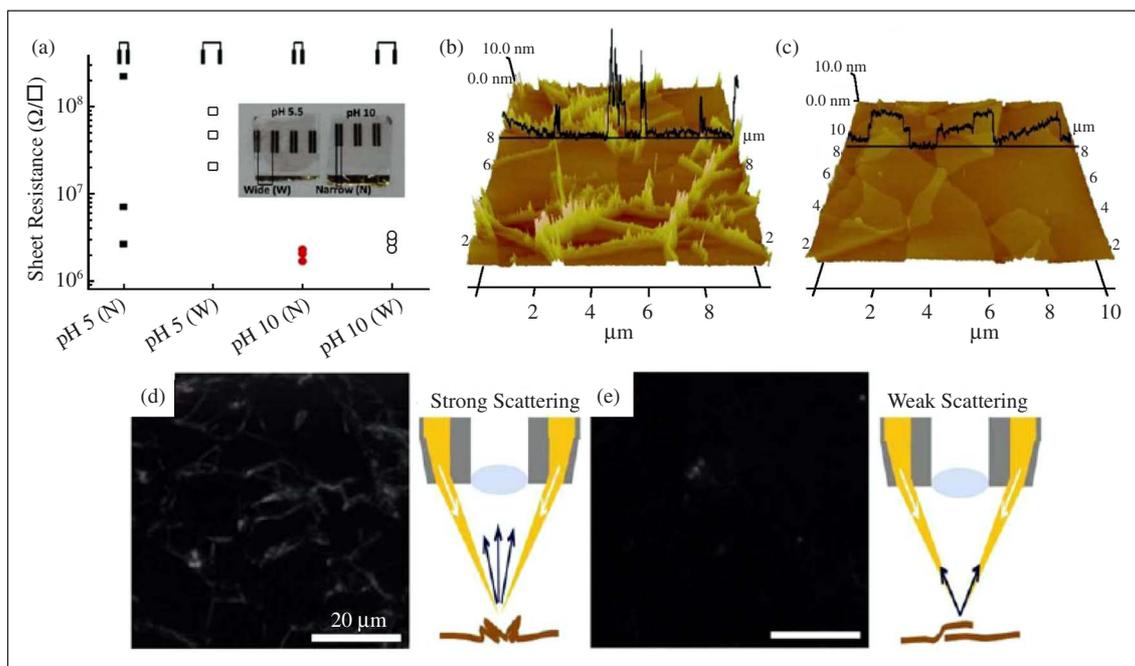
皺摺和重疊對光學與電性的影響，可藉由上述的 LB 薄膜製備來驗證⁽³⁴⁾，並了解此兩種結構對於石墨烯薄膜在透明導電薄



▲圖六 pH-相關的 GO 薄片之 LB 裝配圖像：(a 及 b) BAM；(c 及 d) FQM；(e 及 f) SEM；(g 及 h) AFM。在溫和的壓縮時，(a) 為酸性條件，(b) 為鹼性條件 (分散較均勻) 之石墨烯單層結構照片。在高壓縮條件下，(c, e, g) 為酸性條件，(d, f, h) 為鹼性條件下所得之微結構圖像⁽³⁴⁾

膜應用上的影響。r-GO單層結構再經由500°C的氫氣環境下還原後而得。在薄膜上，不同點測得的片電阻值分布直接反映了r-GO膜覆蓋度之均勻性。酸性條件下製作的r-GO膜具有較多皺摺，而其片電阻數值會有較寬的分布（圖七(a)，實心及空心的正方形），此薄膜於FQM影像下亦顯示較不均勻的覆蓋度。相反地，在鹼性、重疊的單層結構測得的數值（圖七(a)，實心和空心圓）則較為一致。總之，對於酸性的r-GO單層結構，其片電阻較鹼性r-GO略高，但其不均勻度則較鹼性、重疊的單層結構來得大。在薄膜的光學性質方面，如原子力顯微鏡影像所示（圖七(b)及圖七(c)），在皺摺的位置比重疊的位置粗糙，因此具有較強的光散射能力，而導致較高

的光學損失。舉例而言，圖七中有皺摺和重疊的r-GO單層結構之平均透光度分別為94.1%和96.1%。如圖七(d)及圖七(e)所示，在暗場成像的模式，光線是以一個斜角入射到樣品上，使得只有被該樣品散射的光線才會進入前端的鏡頭而形成影像。其明亮的皺摺可以被黑色的背景伴隨而清楚地看見（圖七(d)），而重疊結構基本上則無此特徵（圖七(e)）。皺摺的r-GO膜之較大的粗糙度，對於有機薄膜元件之應用也是一個缺點，因為這些點狀位置會有較高的可能性產生短路。雖然此處描述的是以LB法組裝平鋪的GO薄片所呈現的結構與性質的關係，然而所獲得的知識應該有益於研究者利用其他方法（如CVD）製造石墨烯薄膜。



▲圖七 r-GO單層結構之結構-性質關係：(a)“皺摺的”r-氧化石墨烯(GO)與“重疊的”單層結構（灰色圓圈）之薄膜面電阻特性；(b及c)三維及線掃描之原子力顯微鏡影像顯示出皺摺的膜比重疊的膜有較大的表面粗糙度；(d及e)分別為皺摺和重疊的樣品之暗場光學顯微鏡影像⁽³⁴⁾

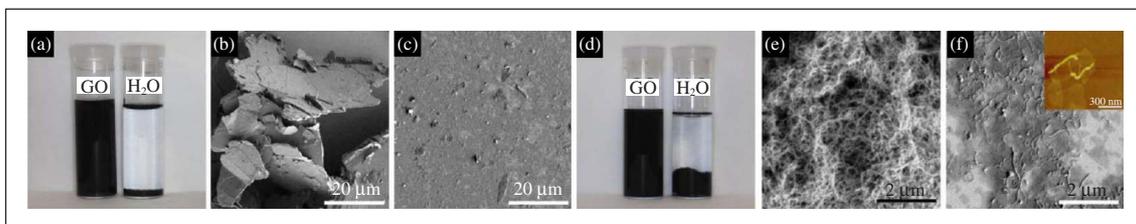
3. GO 做為分散試劑

表面活性劑的主要作用是在不溶固體的溶液加工過程做為分散試劑。GO 在空氣-水及油-水界面的表面活性劑行為，表示 GO 可能也扮演分散試劑的角色，以穩定固體-液體界面。不像小分子的表面活性劑，一個 GO 薄片具有較大的橫向尺寸，並且在其平面上具有疏水性、 π -共軛的奈米區間。這讓 GO 可以黏著或甚至是以多重的黏著位置包住一個不溶的顆粒，如同章魚用吸盤捉住獵物般。石墨和碳奈米管(CNTs)都是已知很難在水中分散的物質，卻可因為 GO 的存在而幫助其分散。如圖八(a)所示，石墨粉末即使在超音波處理後，仍無法在水中分散，然而加入 GO 後，此材料能有效地分散且穩定地停留數日之久。經過超音波後的石墨粉末在水中之 SEM 影像顯示有數十微米的大型板狀物形成(圖八(b))，然而，當 GO 存在時，就會形成只有數微米直徑的小顆粒(圖八(c))。此外，當溶液中有 GO 存在時，可以在超音波進行中阻礙石墨顆粒的移動，導致大部分的超音波能量被轉移去震碎顆粒⁽²⁹⁾。另一方面，圖八(d)顯示 CNTs 可以在 GO 的分散液中，藉由超音波而分散，此分散液可以保持穩定至

少達數個月之久；相反地，在純水中進行超音波是無效的(圖八(d))。SEM 影像顯示大量糾纏的碳管(圖八(e))可藉由在 GO 分散液中使用超音波而解開(圖八(f))。顯微鏡的分析顯示，幾乎所有 CNTs 可被解開，並且黏著到 GO。不同於 CNTs 典型的分散試劑，如分子表面活性劑^(43,44)、聚合物⁽⁴⁵⁾，以及 DNA⁽⁴⁶⁾，GO 可以很容易地被還原成化學修飾的石墨，使得氧化石墨烯成為一個可用於溶液加工之功能性表面活性劑。GO 還被發現可以分散其他的 π -共軛材料，如有機半導體及傳導聚合物。

4. 全碳複合材料

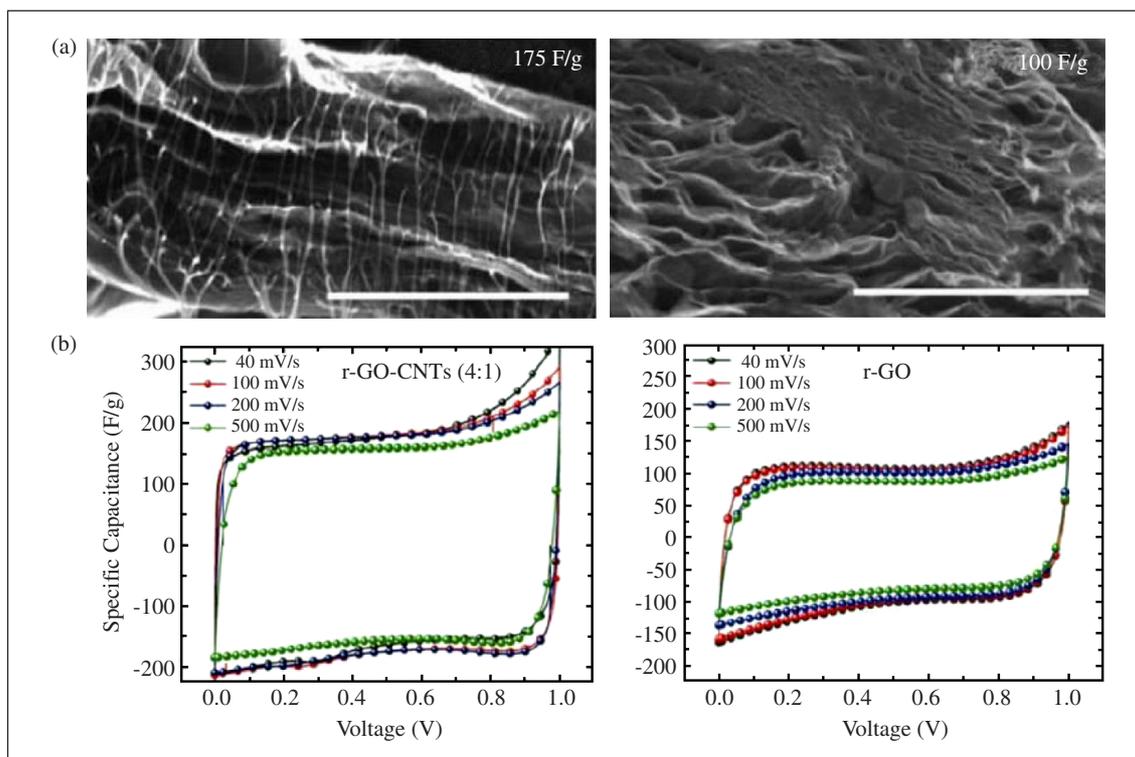
由於 CNTs 和石墨烯-基底薄片之高電導性和表面積，長久被認為是極具潛力的儲能材料，例如超級電容⁽⁴⁷⁾。然而，CNTs 和石墨烯兩者都很容易聚集，因而大幅限制其在表面積及高比電容之展現，此問題可藉由共同裝配這兩種幾何材料來解決。一般來說，此種複合結構的製備牽涉到在混合之前以分散試劑處理奈米碳管、石墨烯或 r-GO 薄片^(48,49)，而導入難以移除的分散試劑進入最終的複合材料中。雖然也可以直接混合來達到同樣的結果，但必須使用高度不穩定及高毒性溶劑如無水 Hydrazine⁽⁵⁰⁾。



▲圖八 (a)石墨粉末在 GO 分散液及純水經超音波分散的樣品；(b)在純水處理之石墨粉末；(c)在 GO 分散液中，經超音波處理之石墨粉末；(d) CNTs 在純水或 GO 分散液經超音波處理後之樣品；(e)在純水處理之 CNTs；(f)在 GO 分散液中，經超音波處理之 CNTs⁽²⁹⁾

若採用 GO 則提供了一個立即的解決方案，因為 CNT 嵌入的石墨烯膜可以很容易地藉由將 CNT 置於 GO 溶液中，並使用超音波處理進行分散，接著再進行熱或化學還原而製成。如圖九所示，這些被嵌入相鄰的 GO 層的奈米碳管可阻隔 GO 薄片重新堆疊，並且可做為額外的電傳導通道，以改善其總體傳導性。此 CNTs/GO 混成可藉由熱或化學還原被轉成為一個具傳導性、全碳的複合材料。此外，GO 的還原不會產生任何難以移除的副產物，如此可在該複合材料中形成良好的碳-碳內部連接。熱和化學還原也會從 GO 中產生氣體，最終形成稍微擴張的結構，在其中水平的 CNT 會沿著薄片的法

線方向伸縮，形成支柱以支撐混成結構（圖九(a)左圖）。此全碳混成材料可做為電化學雙層超級電容之電極材料。循環電位測量（圖九(b)）顯示導入 CNT 之後，在 40 mV/s 的掃描速率下，r-GO 膜的比電容從 100 F/g 增加到 175 F/g，這是因為電解質有更多可使用的表面積。同時，混成材料之電位曲線的形狀比 r-GO 更長方形，且當電壓掃描速率改變時，此混成材料的比電容也更穩定，因此該電極材料具有較高的內部傳導度，可允許更有效率的電荷傳輸。如圖九(b)所示，當掃描速率從 40、100、200 增加到 500 mV/s 時，CNTs/r-GO 的比電容僅減少了 2~5%，而對於單純 r-GO 電極



▲圖九 CNTs/r-GO 之全碳複合材料電化學雙層超級電容性能：(a) CNTs/r-GO 膜（左）及 r-GO 膜（右）的截面 SEM 圖，刻度 = 500 nm；(b) CNTs/r-GO 及 r-GO 電極在不同掃描速率下的比電容（彩圖請見材料世界網 <http://www.materialsnet.com.tw>）

來說，則減少了 10%。

結 論

GO 是一個獨特的二維兩性分子，它可以黏著到氣體－水、液體－水，以及固體－水的界面，並且能夠降低界面能。GO 的兩親性可藉由溶液的 pH 值、GO 薄片尺寸，以及還原的程度而調整。此種新的見解讓我們對於 GO 溶液性質有更佳的了解，對於設計更好的石墨烯薄膜之組裝及加工技術是很有幫助的。GO 薄片可做為分散試劑，以創造不溶材料之膠體分散液，特別是 π 共軛的芳香族系統如共軛的聚合物、CNTs，以及石墨，以此讓它們變成可以加工的溶液。做為一個新的表面活性劑，GO 提供了幾項優點，如做為一個大尺寸的膠體表面活性劑，它們可以輕易地回收（例如藉由過濾）。此外，GO 可以容易地轉變成 r-GO，使得此分散系統下的最終複合物能具有電傳導性。當 GO 使用於分散碳基底的材料時，它可以創造乾淨的碳－碳接合面，以便於電荷在界面間的傳送，這在以往的方法中，會被一般的表面活性劑所污染、或因共價性的官能化而損壞。表面活性劑被廣泛使用在化工、材料工業及我們的日常生活中，或許這種新的表面活性劑系統將能提供更大的想像空間。☞

附 註

本文為原作者於“Pure and Applied Chemistry”期刊 2011 年第 83 卷第 1 期 p95-110 之“Graphene Oxide as Surfactant Sheets”一文翻譯與些微修改而來。該期為國際純粹與應用化學聯合會(IUPAC)之 2011 國際化學年(IYC2011)特刊“國際化學年之展望與

挑戰”。本文作者與工業材料雜誌編輯感謝 Pure and Applied Chemistry 允許發表此中文版本。

參考文獻

1. E. Fitzer, K. H. Kochling, H. P. Boehm, H. Marsh. *Pure Appl. Chem.* 67, 473 (1995).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science* 306, 666 (2004).
3. A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nat. Mater.* 6, 183 (2007).
4. B. C. Brodie. *Philos. Trans. R. Soc. London* 149, 249 (1859).
5. W. S. Hummers, R. E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339 (1958).
6. A. Lerf, H. Y. He, M. Forster, J. Klinowski. *J. Phys. Chem. B* 102, 4477 (1998).
7. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. *Nat. Chem.* 1, 403 (2009).
8. W. H. Dobelle, M. Beer. *J. Cell Biol.* 39, 733 (1968).
9. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Carbon* 45, 1558 (2007).
10. R. C. Croft. *Quarterly Rev.* 14, 1 (1960).
11. H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay. *J. Phys. Chem. B* 110, 8535 (2006).
12. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11027 (2009).
13. S. Gilje, S. Dubin, A. Badakhshan, J. Farrar, S. A. Danczyk, R. B. Kaner. *Adv. Mater.* 22, 419 (2010).
14. G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat. *ACS Nano* 2, 1487 (2008).
15. M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner. *Chem. Rev.* 110, 132 (2010).
16. S. Park, R. S. Ruoff. *Nat. Nanotechnol.* 4, 217 (2009).
17. O. C. Compton, S. T. Nguyen. *Small* 6, 711 (2010).
18. L. J. Cote, F. Kim, J. Huang. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1043 (2009).
19. I. W. Hamley. *Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*, John Wiley, New York (2007).
20. R. A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press (2002).
21. D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner,

- G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Nature* 448, 457 (2007).
22. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner. *Nano Lett.* 7, 3394 (2007).
23. D. Li, R. B. Kaner. *Science* 320, 1170 (2008).
24. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace. *Nat. Nanotechnol.* 3, 101 (2008).
25. K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl. *Adv. Mater.* 22, 4467 (2010).
26. D. Myers. *Surfactant Science and Technology*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ (2006).
27. M. M. Lipp, K. Y. C. Lee, J. A. Zasadzinski, A. J. Waring. *Rev. Sci. Instrum.* 68, 2574 (1997).
28. F. Kim, L. J. Cote, J. Huang. *Adv. Mater.* 22, 1954 (2010).
29. J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, W. Yuan, K. R. Shull, J. Huang. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8180 (2010).
30. S. U. Pickering. *J. Chem. Soc.* 91, 2001 (1907).
31. M. C. Petty. *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1996).
32. A. R. Tao, J. X. Huang, P. D. Yang. *Acc. Chem. Res.* 41, 1662 (2008).
33. C. Ybert, W. X. Lu, G. Moller, C. M. Knobler. *J. Phys. Chem. B* 106, 2004 (2002).
34. L. J. Cote, J. Kim, Z. Zhang, C. Sun, J. Huang. *Soft Matter* (2010), 6, 6096-6101
35. J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, J. Huang. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 260 (2010).
36. J. Kim, F. Kim, J. Huang. *Materials Today* 13, 28 (2010).
37. H. c. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen. *ACS Nano* 2, 463 (2008).
38. S. De, J. N. Coleman. *ACS Nano* 4, 2713 (2010).
39. G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla. *Nat. Nanotechnol.* 3, 270 (2008).
40. Q. Su, S. P. Pang, V. Alijani, C. Li, X. L. Feng, K. Mullen. *Adv. Mater.* 21, 3191 (2009).
41. X. Wang, L. Zhi, K. Mullen. *Nano Lett.* 8, 323 (2007).
42. X. S. Li, W. W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff. *Nano Lett.* 9, 4268 (2009).
43. N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C. E. Koning. *Chem. Mater.* 18, 1089 (2006).
44. L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom. *Adv. Colloid Interface Sci.* 128-130, 37 (2006).
45. R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen. *Nano Lett.* 2, 25 (2001).
46. M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi. *Nat. Mater.* 2, 338 (2003).
47. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff. *Nano Lett* 8, 3498 (2008).
48. D. S. Yu, L. M. Dai. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 467 (2010).
49. Y. K. Kim, D. H. Min. *Langmuir* 25, 11302 (2009).
50. V. C. Tung, L. M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang. *Nano Lett.* 9, 1949 (2009).