

扫描探针显微镜 SPM 用于氧化石墨烯的厚度表征

SPM-022

摘要：氧化石墨烯是石墨烯的氧化物，因经氧化后，其上含氧官能团增多而使其性质较石墨烯更加活泼，可经由各种与含氧官能团的反应而改善其本身性质，从而具有良好的润湿性能、水分散性和表面活性，将在改善材料的热学、电学、力学等综合性能方面发挥重要作用。本文参考国家标准 GB/T 40066-2021《纳米技术 氧化石墨烯厚度测量 原子力显微镜法》，采用岛津扫描探针显微镜测试了氧化石墨烯样品的表面形貌，并通过线性拟合法计算了氧化石墨烯的厚度，希望对氧化石墨烯的研究提供一定的帮助。

关键词：扫描探针显微镜 氧化石墨烯 厚度 线性拟合法

技术特点：

- ❖ 利用岛津 SPM-9700HT 可简单、快速地表征氧化石墨烯的表面形貌。
- ❖ 参考 GB/T 40066-2021 中的线性拟合法可准确获取氧化石墨烯的厚度值。

石墨烯因具有优异的光、电、力学等性能，被称为“新材料之王”、“超级材料”等。氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是石墨烯的氧化物，其结构与石墨烯相似都为单层原子层状结构。将活性含氧基团引入石墨烯上，经过处理后得到经过修饰的石墨烯薄片，这样可以增加活性反应位点，使得氧化石墨烯变得更容易进行表面改性，丰富了功能化的手段，可以有效提高改性氧化石墨烯与溶剂、聚合物的相容性，使其在有机以及无机复合材料领域有着更为广阔的应用。

在氧化石墨烯的制备和研究中，其物理特性的精确表征技术和方法是关注的重点之一。其中，厚度测量更

是表征氧化石墨烯的首要核心指标。不同氧化程度的氧化石墨烯的厚度不同，其性能也不同，因此需要准确表征和测量氧化石墨烯的厚度。

本文参考国家标准 GB/T 40066-2021《纳米技术 氧化石墨烯厚度测量 原子力显微镜法》，使用岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT 测试了单层氧化石墨烯样品的表面形貌，并根据该标准中的线性拟合法，对获取的剖面线中上、下台阶的各坐标进行了线性拟合，上台阶和下台阶之间高度差即为氧化石墨烯样品的厚度，希望对氧化石墨烯的研究提供一定的帮助。

■ 实验部分

1.1 仪器



图 1 扫描探针显微镜 SPM-9700HT

1.2 分析条件

功能模式	动态模式	扫描范围	5 μm x 5 μm
探针	弹性常数 9 N/m	像素	512 x 512
扫描环境	大气环境		

1.3 样品



图2 样品图片

1.4 测试过程

1. 将云母用双面胶固定在铁片底座上，用胶带撕去云母表层后，待用；
2. 将 GO 溶液超声 1 min 后，用去离子水稀释 2 倍；
3. 将稀释后的 GO 溶液滴加在上述新撕的云母上，采用匀浆仪处理一段时间；
4. 采用扫描探针显微镜 SPM-9700HT 进行表面形貌测试。

■ 结果与讨论

2.1 软件直接读取厚度值

随机选取样品的两个区域，使用 SPM-9700HT 的动态模式对氧化石墨烯样品进行表面形貌测试，获取了 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 的两个区域内的样品表面形貌以及剖面分析（见图 3 和图 4）。在剖面线的上、下两个台阶上随机选取一点（见红色线）读取台阶的高度差，即样品的厚度值。两个区域内随机选取的三个样品的剖面线读取的厚度值见表 1。虽然软件选取的单点数据具有随机性，读取的厚度值存在一定误差，但是可以通过软件快速读取样品厚度值的大致范围，具有简单、快速、方便等特点。

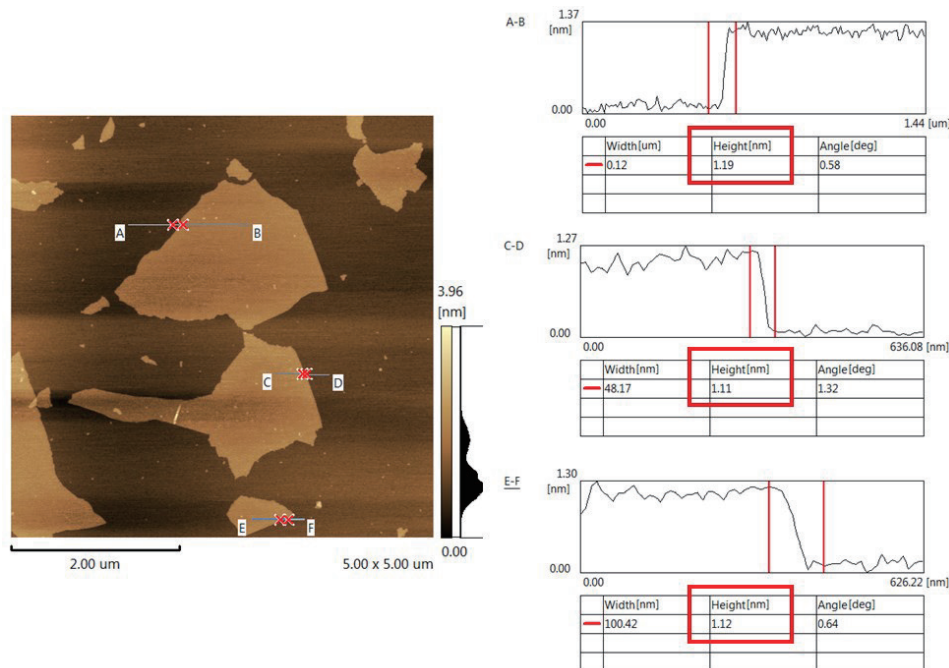


图3 区域1内氧化石墨烯的表面形貌和剖面分析

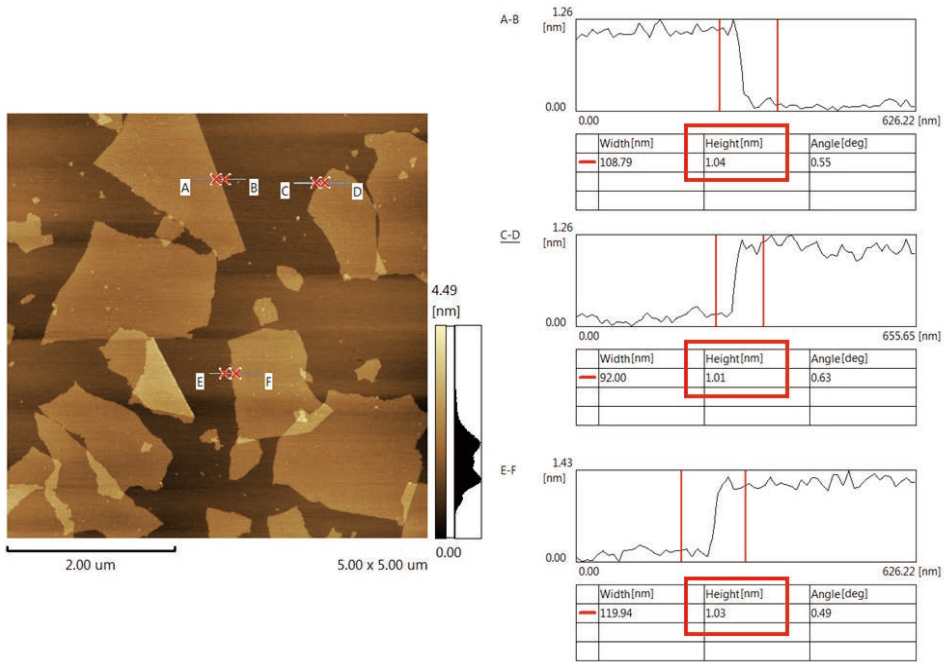


图 4 区域 2 内氧化石墨烯的表面形貌和剖面分析

表 1. 软件直接读取的厚度值

剖面线	厚度 (nm)	平均值 (nm)	标准偏差 (nm)
区域 1	A-B	1.19	
	C-D	1.11	1.140
	E-F	1.12	0.0356
区域 2	A-B	1.04	
	C-D	1.01	1.027
	E-F	1.03	0.0125

2.2 线性拟合法计算厚度

GB/T 40066-2021《纳米技术 氧化石墨烯厚度测量 原子力显微镜法》中计算氧化石墨烯样品厚度的方法之一是将获取的剖面线中的上、下台阶的各坐标进行线性拟合，得到两条拟合直线和对应的拟合参数， a_1 ， b_1 ， a_2 ， b_2 。通过公式 (1) 计算上、下台阶的高度差 H ，即为上直线和下直线在 x_T 点的距离（样品的厚度）。

$$H=(a_1+b_1*x_T)-(a_2+b_2*x_T) \quad (1)$$

式中：

H ——样品厚度值，单位为纳米 (nm)；

x_T ——两条拟合直线相邻端点中心位置的 x 坐标；

a_1 ， b_1 ——上台阶拟合直线对应的参数值；

a_2 ， b_2 ——下台阶拟合直线对应的参数值。

注：拟合的两条直线应具有相同的长度和点数，长度不小于 14 nm，点数不少于 20 个点，且这两条直线的 b_1 和 b_2 斜率应小于 0.1，否则弃用该轮廓线。

将上述形貌图中的剖面线数据导入 Origin 软件中进行分段线性拟合，获取上、下台阶的拟合直线参数。以区域 1 中的剖面线 A-B 为例，上、下台阶拟合直线参数见图 5。两个区域内的氧化石墨烯样品的厚度值见表 2，其中区域 1 的三个氧化石墨烯样品的厚度为 (1.018 ± 0.049) nm；区域 2 的三个氧化石墨烯样品的厚度为 (1.040 ± 0.030) nm。

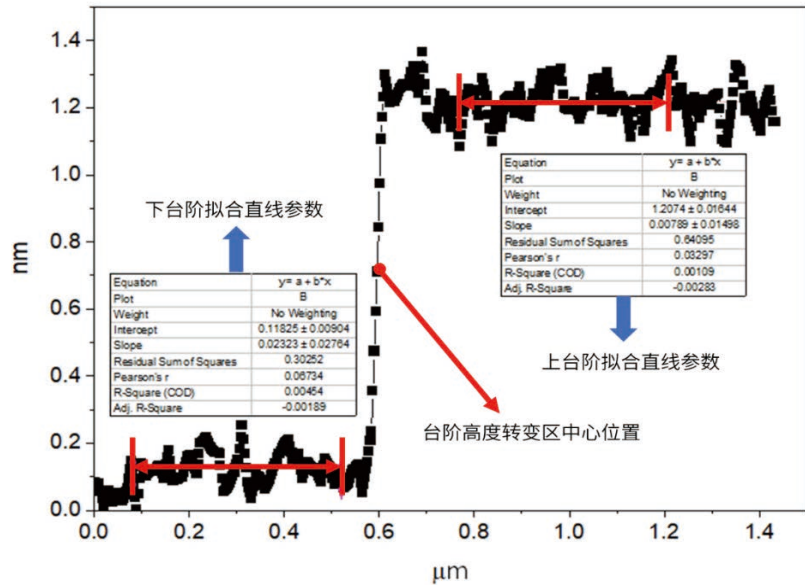


图 5 氧化石墨烯样品的剖面线拟合图

表 2 剖面线拟合计算的厚度值

剖面线	上台阶拟合直线参数		下台阶拟合直线参数		x_T	厚度 (nm)	平均值 (nm)	标准偏差 (nm)
	a_1 截距	b_1 斜率	a_2 截距	b_2 斜率				
区域 1	A-B	1.207	0.00789	0.118	0.0232	0.597	1.080	
	C-D	1.109	-0.0392	0.0952	-0.0340	0.341	1.012	1.018
	E-F	1.121	-0.0789	0.139	-0.0252	0.391	0.961	
区域 2	A-B	1.132	-0.0581	0.0241	0.0682	0.305	1.070	
	C-D	1.041	0.0218	0.0505	-0.00834	0.305	0.999	1.040
	E-F	1.189	0.0468	0.162	-0.0456	0.255	1.051	

此外，为了更加直观且美观地观察氧化石墨烯样品，对上述两个 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 范围内的二维图像进行了三维转换，得到了氧化石墨烯样品的三维形貌图（见图 6）。

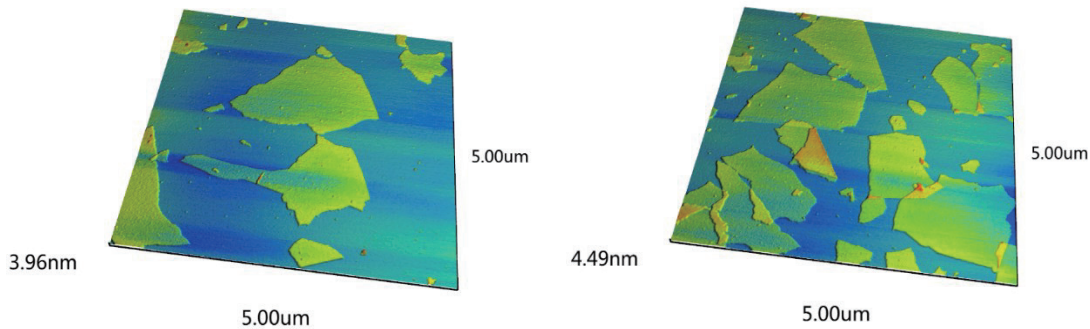


图 6 氧化石墨烯样品的三维形貌图

■ 总结

岛津扫描探针显微镜 SPM 具有快速响应的高速扫描器、独特的头部滑移结构以及丰富的测量模式，除了普通的形貌扫描，还可拓展电流、电势、磁力以及纳米力学测量等功能。本文参考 GB/T 40066-2021《纳米技术氧化石墨烯厚度测量 原子力显微镜法》，使用岛津 SPM-9700HT 测试了氧化石墨烯样品的表面形貌，并分别采用软件直接读取以及线性拟合的方法获取了氧化石墨烯的厚度值，希望能够对氧化石墨烯的研究提供一定的数据支持。

岛津应用云

