



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

接枝氟化的石墨烯作為防水塗料

Fluoroalkyl-Grafted Graphene for Hydrophobic Coating

研究生:黃睿洋

Jui- Yang Huang

指導教授:陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 112 年 11 月

November 2023



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

接枝氟化的石墨烯作為防水塗料

Fluoroalkyl-Grafted Graphene for Hydrophobic Coating

研究生：黃睿洋

Jui- Yang Huang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 112 年 11 月

November 2023

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生黃睿洋（學號：M102020018）所提論文

接枝氟化的石墨烯作為防水塗料

Fluoroalkyl-Grafted Graphene for Hydrophobic Coating

於中華民國 112 年 8 月 7 日經本委員會審查並舉行口試，符合
碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 陳嘉祥 陳嘉祥

委員 陳軍互 陳軍互

委員 張元賓 張元賓

委員 張均然 張均然

委員 _____

委員 _____

指導教授(陳軍互) 陳軍互 (簽名)

致謝

瞬息之間，在中山大學當碩士生的兩年轉眼就過去了，我不敢說我在這段時間裡變成一個完美的人，但是至少，我認為自己已經比兩年前的我更成熟了，不論是思考事情的邏輯或是應對實情該有的態度都是！

首先，我要謝謝的人就是我的指導教授，陳軍互老師。謝謝您在這兩年內對我的指導和包容。像是在面對一個報告時，該如何整理資料，以正確的邏輯彙整出「自己想表達的事情」，來告訴聽眾，讓對方能明白來龍去脈。至於為什麼說是包容呢？因為我雖然熱情幫忙很多事情，大部分處理完的事情往往會被您發現有哪裡不好或是可以做得更好，因此要我再加強。謝謝您在這種時候只告訴我「因為你現在還是學生，有事情老師會幫你頂著，但未來你就要靠自己了」。這句話一直烙印在我心中，告訴我做任何事情都需要盡力並且處理好！在未來的道路上我會繼續加油的，謝謝老師。除了陳老師，我也要謝謝張元賓老師、張均然老師和陳嘉祥老師，謝謝您們在我最後的報告上給了我寶貴的意見，讓我完成這一本碩論。

接下來我要謝謝 CHC LAB 的各位同學！首先是博士後，Vir。因為有你的想法引導，才能寫出這樣完整的故事，不然我的故事可能真的只有利用某種方法做出高效能的材料...在這段時間，謝謝你花費了大量時間與精力跟我討論數據，在實驗之餘也常常跟我打嘴砲，讓我也能一直保持樂觀的心情做這些實驗！在最後的兩個月裡我的所作所為還讓你勞累費心了，謝謝你也對不起你，還有我很喜歡你幫我取的英文名子-Ryan，謝謝你！接著是博士生，Yanita！我的拍照好夥伴~在出門玩時，我們就是彼此最好的攝影師！在實驗室中，也感謝你常在我被老師定在牆上時，對我伸出援手拯救我。並且在我想抒發心情時讓我用很破的英文跟我聊天，謝謝妳。再來是跟我們一起畢業的博士生，Joey。印象最深刻的就是當我被抽到要報告電化學相關的文獻，手足無措時，你願意花時間理解這些譜圖要表達的資訊。最後是今年才認識的，Mariel。有了妳的出現，

讓我又多了一位可以練習英文的老師，最好笑的是，雖然我的英文文法都是錯的，但妳卻都能聽得懂我的笑話，讓實驗室又多了一分歡樂!

再來是我石墨烯的「大」學姐，昀佩!從最一開始常把「睿洋，等我畢業後我就要刪掉你好友，讓你聯絡不到我」，到後來變成會互相加油打氣的朋友，到後來幫忙我看碩論撰寫的部分也給了我很多意見，謝謝妳!對了，不滿大家說，我 SEM 的拍照技術可是傳自昀佩的呢，想學的話可以趁昀佩還在的時候去跟她偷學一下。接著是崴任學長跟婉筠學姊，在你們畢業後，才知道你們真的替我們擋下了許多雜事，讓我們碩一時只需要顧好自己實驗和課業部分就好，謝謝你們。

接著是我的同儕，陳君豪，這兩年我們在實驗室裡，不知道留下多少眼淚跟汗水。印象最深刻的半夜，是我為了找出「疏水的濾紙的做法」而你為了要找到「最堅固的導電薄膜的參數」，那個夜裡，我們居然同時一起成功!當下真的為彼此都成功而開心到快掉眼淚，因為如果那個晚上我們沒成功，隔天的 meeting 我們就要一起被老師電到飛了吧，哈哈。在最後的這段時間，也謝謝你給我在碩論上的幫助還有收留了我這個因為找不到租約因始沒地方住的同學。當我們實驗室發生一些事情時，我們同時問了對方「ㄟ，你還願意繼續ㄍ一ㄥ下去嗎?」。我們的答案都是「會的」，謝謝你讓我有繼續堅持住的動力!雖然你嘴巴賤了點，會說出一些直白話，但我知道你真的是一個不錯的人!所以要賤就一起賤吧，沒在跟你客氣的。謝謝你這一路上的陪伴。

在來是我的學弟妹們，彥廷你真的是一個很厲害的學弟，從設計軟體、做出陽春版的硬體到本科的化學知識，真的感覺沒有什麼難得倒你，你也是我學習的榜樣，未來在拍 SEM 時，相信自己的能力並且冷靜!你也可以拍出跟我一樣的數據!映婷，謝謝妳也總是在我的報告上給我意見，在我心情不好時也會大方地分享妳私藏在實驗室的食物給我讓我換個心態，妳樂觀的態度也能影響到身邊的人，要繼續維持喔。佩瑾，我知道妳不是脾氣不好，妳只是比較會直接

表達出自己的想法而已，不管在實驗上還是做事情部分，只要知道自己在做什麼就好，對自己有信心點!這樣做事情才會明朗順利喔。璟翔，我知道你跟君豪都是相同類型的人，雖然嘴巴賤賤的，但在做事情上都不會馬虎，而且當別人有需要幫忙時，只要有向你開口，你大部分都會答應幫忙，謝謝你。這一年來謝謝你們的幫助陪伴，剩下一年了!捏一下就過了，加油!

接下來是我們的大專生，宗翰、宜諺、孟澤、冠廷和靜為，有了你們在的時候也幫我們實驗室增添了不少生氣，除了打嘴砲部分，我認為每個學弟都是很厲害的!不管在做事情的態度或是想法上，你們都有自己獨特的見解，相信有這謝特質，你們未來的到其他實驗室的碩士生活也都會很順遂的。宜諺，是個做自己實驗很有熱忱並且會做出很多無理頭事情的學弟，在你做感測裝置時還可以自嘲說在做化療，讓大家都笑得四腳朝天，真的是服了你!對了，你的冷笑話往往都很對我的胃口，我在畢業後會很懷念的。宗翰，你是一個很認真的學弟，每當我假日或是半夜在做實驗時，你也會出現在實驗室中，果然詹博不是說假的!哈哈，謝謝你也在我遇到瓶頸時傾聽我的心聲和給我意見，讓我振作。孟澤，我做疏水題目的難兄難弟，我一定幫你平反!我知道你會大喊大叫只是因為想要疏壓對吧，我也很認同!畢竟有壓力就是要釋放出來，對吧貓咪?我們要生在氫中，知氫惜氫再造氫!哈哈。冠廷，是一個比較悶騷的學弟，可以試著放開一些，不懂就問，做錯事情記得下次不要再犯就好!靜為，是個待人靦腆做事認真的學弟，從我碩一當 TA 認識你到現在，你都沒有變，要繼續保持喔!最後是新進的碩一生，在我們實驗室雖然辛苦，但撐過去，未來就是你們的了!祝大家實驗都順順利利。

謝謝大家這兩年來的關照，也謝謝我的家人們一直在我身後為我加油。讓我完成這得來不易的碩士文憑。

睿洋 黃

2023 年 10 月 於中山大學 化學系

摘要

疏水性材料在現今的社會中有著非常廣泛的應用，包括防冰塗層、防腐蝕塗層、抗菌塗層、油水分離...等。科學家透過結合低表面能的材料和適當的粗糙結構研發出疏水性材料。近年來，因為碳材料獨特的性質，像是密度小、高導電導熱效率、高表面積吸附效率，所以也被拿來做為疏水的起始物。

最常見的是使用多壁奈米碳管提供粗糙表面，隨後在這些表面分子上進行氟化反應就能得到超疏水的材料 (接觸角大於 150°)。雖然利用奈米碳管能輕易得到超疏水材料，但這些起始物都需要預先羥基化才能使用，因為羥基和氟化官能基在反應後才能形成 C-Si-O 的鍵結，除此之外，通常此類疏水材料都需要另外加上黏著劑，才能有效的附著在基材上。

本研究選擇使用先前實驗室開發的 PAOM 法 (Preformed Acidic Oxidizing Medium Approach, PAOM) 所做出的氧化石墨烯作為起始物，由於此方法做出的氧化石墨烯已經充滿含氧官能基，因此不需要再額外的修飾，就可以進行氟化反應，能有效的簡易步驟。並且因為原子級二維結構的關係，強大的凡德瓦力能提供附著力，但也因為沒有粗糙結構，所以氟化後產物的接觸角僅能達到 140° 。研究中探討了氟化皺褶氧化石墨烯能有粗糙表面的原因。藉由調控氟化劑和催化劑的參數，了解粗糙性表面的形成。並且在一系列的測試中，得知這些特殊的皺褶結構是來自於氟化官能基，也可以藉由氟原子間的分子交互作用來改變其表面結構，使結構變得更粗糙，達到更疏水的效果。

關鍵字：疏水性材料、皺褶結構、氟原子間的分子交互作用、氟化皺褶氧化石墨烯、碳材料

Abstract

Hydrophobic materials are widely used in today's society, including anti-icing coatings, anti-corrosion coatings, antibacterial coatings, oil-water separation, etc. Scientists have developed hydrophobic materials by materials with low surface energy and appropriate rough structures. In recent years, carbon materials have also been used as hydrophobic materials due to their unique properties, such as low density, high electrical and thermal conductivity, and high surface area adsorption efficiency.

Multi-walled carbon nanotubes are the most common chemical to use, because it provide rough surfaces. This is the reason why it can easily obtain superhydrophobic materials. (Contact angle up to 150°) Although carbon nanotubes can be used to easily obtain superhydrophobic materials, these chemical need to be hydroxylated before use, because the hydroxyl and fluorinated functional groups will form C-Si-O bonds in the reaction. In addition, these materials need additional adhesives when we use.

This study use the graphene oxide synthesized by the PAOM method that developed in the previous laboratory as the starting material. Since there is already full of oxygen-containing functional groups on the surface. It can be used without additional modification. Because of the atomic-level and two-dimensional structure, the strong van der Waals force can provide adhesion. The contact angle of the fluorinated product only have 140° , because there is no rough structure. The reason why fluorinated wrinkled graphene oxide can have a rough surface was explored in the study. It was known that the wrinkled structures came from the fluorinated functional groups and the molecular interaction between fluorine atoms can improve the roughness on the surface.

Keywords: Hydrophobic material, Wrinkle structure, Molecular interaction , Fluorinated wrinkled graphene oxide, Carbon material.

目錄

論文審定書	i
致謝	ii
摘要	v
Abstract.....	vi
目錄	vii
圖目錄	x
表目錄	xiii
方程式	xiv
緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究背景	3
1.2.1 表面濕潤性	3
1.2.2 對於疏水能力常見的理論	3
1.2.3 表面接觸角	7
1.2.4 遲滯角	7
1.2.5 滾動角	8
1.3 疏水的原理和機制	8
1.4 制備粗糙表面的方法	9
1.4.1 蝕刻法	9
1.4.2 化學分子添加法	10
1.4.3 碳材料的介紹	11
2.1 實驗藥品	14
2.2 實驗儀器	16
2.2.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀- (Fourier-transform infrared	

spectroscopy attenuated total reflection , FTIR)	16
2.2.2 掃描式電子顯微鏡- (Scanning electron microscope , SEM).....	16
2.2.3 熱分析設備-熱重分析及差示熱分析儀- (Thermogravimetric analysis , TGA).....	16
2.2.4 光學顯微鏡 (Optical microscope)	16
2.2.5 自動接觸角測量和輪廓分析系統 (Automatic Contact Angle Measuring and Contour Analysis System)	17
2.2.6 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer).....	17
2.3 實驗步驟	18
2.3.1 氧化石墨烯 (Graphene Oxide , GO) 合成	18
2.3.2 氟化氧化石墨烯 (Fluorinated graphene oxide, FGO) 合成.....	18
2.3.3 氟化奈米碳管(Fluorinated multiwall carbon nanotubes, F-CNT) 合成	20
2.3.4 矽烷官能基化氧化石墨烯 (Silane graphene oxide, OET- CH silane) 合成	20
2.3.5 刮塗法 (Doctor blade).....	21
2.3.6 滴落塗佈法 (Drop method)	21
2.3.7 噴槍法 (Spray method)	21
2.3.8 浸泡法 (Immerse method).....	21
第三章、研究結果	22
3.1 氟化氧化石墨烯的鑑定	22
3.2 不同合成參數對於 FGO 的影響	25
3.2.1 催化劑的選擇	25
3.2.2 氟化劑和催化劑濃度對於 FGO 的影響	28
3.3 探討疏水能力差異的原因	31
3.3.1 不同氟化劑濃度的 FGO 鑑定	31

3.3.2 接觸角數據	34
3.3.3 不同濃度的氟化試劑對皺褶結構的差異	36
3.4 探討皺褶結構的形成機制	39
3.4.1 GO 和 FGO 的皺褶差異	39
3.4.2 不同製程方法對於薄膜結構的影響	40
3.4.3 刮塗法與噴塗法的比較	41
3.4.4 不同矽烷鏈產物的表面結構對比	42
3.4.5 氟原子和氟原子的分子間作用力測試	44
3.5 應用性質測試	47
3.5.1 附著力測試	47
3.5.2 耐磨性測試	49
3.5.3 水下穩定測試	51
3.5.4 不同溶劑-穩定測試	52
3.5.5 FGO 塗料在各種材質上的應用	53
第四章、討論	54
4.1 起始物對於反應的比較	54
4.2 FGO 產生皺褶結構的原因	55
4.3 FGO 的附著力	58
第五章、結論	59
第六章、參考文獻	60

圖目錄

圖 1-1.接觸角三相點的示意圖 ⁶ 。	4
圖 1-2. Wenzel's Theory 理論的三相點示意圖 ⁴ 。	5
圖 1-3. Cassie's Theory 理論的三相點示意圖 ² 。	6
圖 1-4. (a)靜態接觸角，(b)前進角，(c)後退角的示意圖。 ^{1,2}	7
圖 1-5. 滾動角的示意圖 ⁶ 。	8
圖 1-6. 蝕刻法所做出的微結構表面。(a-b) 圓柱形的粗糙表面，(c) T 字形的粗糙表面 ⁶ 。	9
圖 1-7. 利用化學分子預先製作粗糙表面再進行氟化反應的示意圖 ⁵ 。	10
圖 1-8. (a) 使用各種不同氟化奈米碳管的接觸角 (b) 氟化奈米碳管的 SEM 圖 (c) 磨損測試後的接觸角測試圖 ³ 。	12
圖 1-9. PAOM 和哈默法合成 GO 的步驟 ³² 。	13
圖 1-10. GO、GO-TiO ₂ 和 rGO-TiO ₂ 的疏水能力示意圖 ⁵² 。	13
圖 3-1. 氧化石墨烯和不同氟化產物的 IR 圖譜。	25
圖 3-2. 氧化石墨烯和不同氟化產物的 TGA 圖譜。	26
圖 3-3. 各種氟化劑做出的 FGO 的接觸角示意圖。	27
圖 3-4. 各種催化劑做出的 FGO 的 IR 圖譜。只有 TBA 樣品成功進行氟化。	27
圖 3-5. 各種催化劑做出的 FGO 的接觸角示意圖。(a)GO，CA: 0°，(b)TBA， CA: 128.3±2.3°，(c)KOH，CA: 0°，(d)NaOH，CA: 0°，(e)NH ₃ OH，CA: 0°。	27
圖 3-6. 各種催化劑做出的 FGO 的 TGA 圖譜。	28
圖 3-7. (a)不同催化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖，(b)不同催化劑濃度的 FGO 的 TGA 圖譜。	29
圖 3-8. (a)不同氟化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖，(b)不同氟化劑濃度的 FGO 的 TGA 圖譜。	29

圖 3-9. (a)同時改變氟化劑和催化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖，(b)同時改變 氟化劑和催化劑濃度的 FGO 的 TGA 圖譜。.....	30
圖 3-10. 不同氟化劑濃度的 FGO 的 IR 圖譜。.....	33
圖 3-11. 不同氟化劑濃度的 FGO 的拉曼圖譜。.....	34
圖 3-12. 不同氟化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖。.....	35
圖 3-13. 不同氟化劑濃度的 FGO 的 SEM 示意圖。(a-b) 0.05 OET-5.0 TBA，(c- d) 0.5 OET-5.0 TBA，(e-f) 1.5 OET-5.0 TBA。.....	37
圖 3-14. 不同氟化劑濃度的 FGO 的 SEM 示意圖。(a-b) 2.5 OET-5.0 TBA，(c- d) 3.5 OET-5.0 TBA，(e-f) 4.5 OET-5.0 TBA。.....	38
圖 3-15. 利用刮塗法做出樣品的 SEM 示意圖。(a-c) GO，(d-f)FGO。.....	39
圖 3-16. 在震盪 30 分鐘後，兩種 FGO 的分散示意圖。(a)PFDTCS， (b)OET8C。.....	41
圖 3-17. 不同方法做出的樣品的接觸角數據和 SEM 示意圖。(a-c)GO，以噴塗 法製成，(d-f)FGO，以噴塗法製成，(g-i)FGO，以刮塗法製成。.....	42
圖 3-18. OET (CH silane) 的 IR 圖譜。.....	43
圖 3-19. 不同樣品的接觸角數據和 SEM 示意圖。(a-c)GO，以噴塗法製成，(d- f)FGO，以噴塗法製成，(g-i) OET (CH silane)，以噴塗法製成。.....	43
圖 3-20. 測試氟原子與氟原子間的分子作用力的示意圖。.....	45
圖 3-21. FGO 薄膜在反應前後的卡通示意圖。(a) 反應前的 FGO 樣品表面 是光滑平整的，(b) 滴落含氟溶劑到 FGO 樣品上，(c) 反應後的樣品 FGO 樣 品表面出現細微的紋路。.....	46
圖 3-22. 不同浸泡次數後的接觸角示意圖。.....	46
圖 3-23. 不同樣品進行黏著力測試。(a)測試裝置示意圖，(b)FGO，(c)GO， (d)CNT，(e)rGO。.....	47
圖 3-24. CNT 與 FCNT 的 FTIR 圖譜。.....	48

圖 3-25. 不同樣品附着力測試的示意圖。(a)FCNT，(b)FGO。	49
圖 3-26.測試裝置示意圖，(a) 磨損測試裝置示意圖，(b) 砂磨測試裝置示意圖。	49
圖 3-27. FGO 樣品在不同耐磨性測試後的照片及接觸角數據示意圖。(a)摩擦白紙，(b)摩擦 120 號砂紙，(c)摩擦 240 號砂紙，(d)砂磨測試。	50
圖 3-28. 各種樣品水下穩定測試的示意圖。(a) FGO，(b) GO，(c) CNT，(d) rGO。	51
圖 3-29. FGO 在水下穩定測試 120 小時的接觸角示意圖。	52
圖 3-30. FGO 在不同溶劑中穩定測試 120 小時的接觸角示意圖。(a) 植物油，(b) 肥皂水。	52
圖 3-31. FGO 在各種基材上測試水下穩定後接觸角的示意圖。(a)矽晶版，(b)玻璃載玻片，(c)濾紙。	53
圖 4-1. (a) 氟原子靠近彼此的分子模型示意圖，(b) 烷烴類型含氟分子的電子雲示意圖和模型。	55
圖 4-2. (a) 1 mol GO 所占的面積的模型示意圖，(b) GO 莫耳數與面積的等式，(c-d) tetracosachloro-C60graphene 的結構式與 3D 示意圖。	56
圖 4-3. 對稱矽酞菁衍生物的結構式與 3D 示意圖。	57
圖 4.4. 氟化交互作用力與氟化矽烷鏈接枝部分所涵蓋面基的半徑關係示意圖。(a) $SF > 1$ ，有氟化交互作用力，(b) $SF = 1$ ，有氟化交互作用力，(c) $SF < 1$ ，沒有氟化交互作用力。	57

表目錄

表 2-1. 各種參數做出的樣品名稱列表。	20
表 3-1 利用 TGA 算出的 F/C 比表格。	29
表 3-2 利用 TGA 算出的 F/C 比表格。	29
表 3-3 利用 TGA 算出的 F/C 比表格。	29
表 4-1 各種 FGO 產物的氟原子間作用力(SF) 的表格。	58

方程式

式 1. 楊氏方程式。 ¹	4
式 2. Wenzel's Theory 的方程式。 ⁴	5
式 3. Cassie's Theory 的方程式。 ²	5
式 4. 遲滯角方程式。 ⁷	7
式 5. 推測氟化矽烷多寡的定義式。.....	23
式 6 推測氟化交互作用力的定義式。.....	56

緒論

1.1 研究動機

近年來，為了防止濕氣或是液體與這些金屬物品的接觸，防水材料成為現今需要關注的議題之一。

大自然中，生物為了生存，演化出一些能力^{6, 8-12}。如植物的葉片、昆蟲的硬殼...等。受到這些自然界現象的啟發，科學家們嘗試模擬出這樣特殊的結構，只為了能控制各種材料的潤濕性，藉由控制潤濕性，親水或是疏水能力就會變成可以控制的。當潤濕性低時即代表液體接觸到材料表面時，液體無法將材料表面潤濕，能一直保持表面的乾燥，自然中的生物為了達到此效果，在表面或是皮膚上演化出微米級結構，觀察這樣的結構後，能發現結構中會有空隙產生形成氣墊層，進而達到疏水能力。

目前，科學家知道，可以透過結合低表面能材料和粗糙微結構得到疏水能力的材料^{6, 8-18}。低表面能材料通常透過氟化反應或是矽烷類^{3, 19-23}的反應來得到，這種化學反應通常需要在一些苛刻的條件下才能完成並且反應後會產出對生物不好的副產物。(ex: 真空環境、高溫高壓環境或是產生氟化氫...等) 而粗糙微結構的製作方法通常是利用各種蝕刻法或是添加化學分子^{5, 24-31} (ex: 奈米碳管、二氧化矽...等) 來得到粗糙表面，在普遍的蝕刻法可以得到圖形緊密並且規一化的粗糙微結構，可以到達奈米級尺度，但是只能在非常光滑的表面上進行蝕刻並且不能大面積的製造；再來是添加化學分子的方式，像是藉由奈米碳管容易團聚的這個現象，能提供疏水能力所需要的粗糙微結構，尺度約在 10-30 nm。透過這些方法雖然能有效得到微結構的粗糙表面，但是通常需要繁複的步驟才能完成。在添加化學分子的方法中，通常需要事先羥基化起始物，這過程會消耗大量的時間與經濟成本。此外氟化反應時，需透過水解反應才能讓矽烷類的化學分子與起始物上的羥基形成 C-Si-O 的鍵。

本研究中我們選擇實驗室先前方法得到的氧化石墨烯³²當成起始物，因為氧化石墨烯出色的分散特性能使其在反應上也可以有效地進行氟化，並且不用再額外的合成事先經基化，在氧化石墨烯本身就已經具有豐富的含氧官能基。氟化方式則使用氟化矽烷在液相中進行，除了不會反應出氟化氫這樣有害的副產物，也因為起始物的選擇，在我們反應時可以將所有藥品一次性添加達到簡約步驟的目的。在研究中我們也推論出氟化皺褶產生的原因是來自氟原子與氟原子內的分子作用力導致的。

1.2 研究背景

1.2.1 表面濕潤性

當液體與固體接觸，固體表面能發生下降的現象就是潤濕性的意思。常見的潤濕現象是液體取代固體表面上的氣體的過程，此時氣/固界面與液/固界面的張力差稱為「濕潤張力」。以水滴落在乾淨的玻璃板上為例，水延展到整個表面，形成了新的固/液界面，取代原有的固/氣界面。固體和液體的表面性質和固液分子間的相互作用都會影響其潤濕程度。在液體滴在固體表面上達熱力學平衡後，液滴切線的夾角和固體表面間形成的夾角就是表面接觸角。如果表面接觸角小，表示液體容易濕潤固體表面；相反如果表面接觸角大，代表液體不容易濕潤固體表面。

1.2.2 對於疏水能力常見的理論

對於如何定義疏水能力的表徵是科學家們研究疏水能力的關鍵問題之一。目前為止，已經開發了許多方法來測試表面的疏水性，常見的方式例如接觸角 (Contact angle) 和傾斜角 (Slide angle)。首先，接觸角測量是測量一個材料本身是親水性或是疏水性的重要指標。如圖 1.1 所示，接觸角發生在液體與固體接觸時，會形成一個固、液、氣三個相都接觸到的點稱作，三相點。接著由液/氣界面的切線方向延伸，在這一切線、三相點和固體表面間所形成的夾角就是接觸角 (θ)，單位為度。通常透過的接觸角的大小，就能知道材料疏水能力的好壞，接觸角越大代表疏水能力越好，反之接觸角越小代表疏水能力越差。通常科學家們將這些角度分成四個範圍，超親水性為 $\theta < 10^\circ$ 、親水性為 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 、疏水性為 $90^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$ 和超疏水性為 $\theta > 120^\circ$ 。

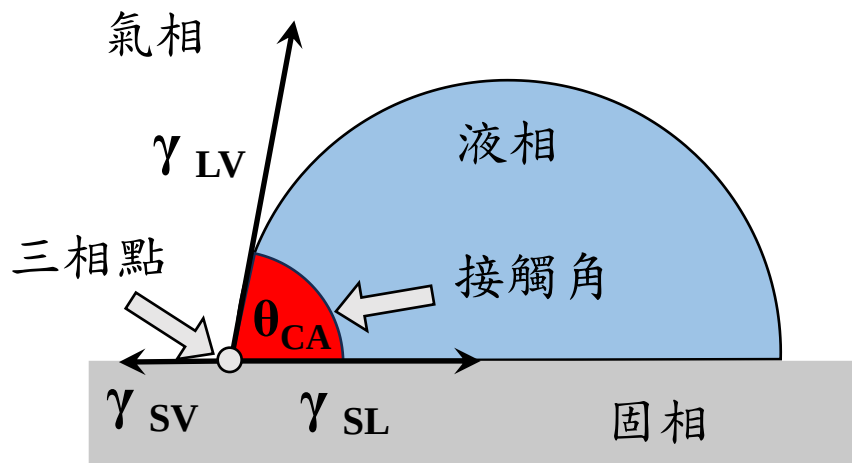


圖 1-1.接觸角三相點的示意圖⁶。

座滴法(Sessile drop)是最常見量測接觸角的方法，在待測的材料表面進行液滴滴定，隨後以軟體將接觸角的度數算出。最基本的理論是源自 200 多年前的博學家 托馬斯·楊所提出的楊氏方程式(Young's Equation)¹:

$$\cos \theta_{CA} = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}$$

式 1. 楊氏方程式。¹

θ_{CA} 是接觸角、(γ_{SL}) 是固-液之間的界面能、(γ_{SV}) 是固-氣之間的界面能、(γ_{LV}) 是液-氣界面之間的界面能。

此公式是在最理想的條件下所推算出的接觸角，所以只能套用在平坦且均勻的表面上，但在實際條件會影響接觸角的可能還有是否有其他外力、不同的溶劑在不同材料間是否會有相互作用發生。因為現實生活中不可能得到這樣的理想表面，因此後續有兩位科學家們提出延伸的理論，只為了要求出更精確的數據。

1936 年時，Wenzel 發表的理論⁴ (Wenzel's Theory)，現實中不可能得到一個平坦且均勻的表面，因此他提出了粗糙度和潤濕性之間的關係，如圖 1.2 所示，他指出增加表面粗糙度將改變表面化學引起的潤濕性，換句話說就是讓接觸角變大，變得更疏水。

$$\cos\theta_{CA} = R \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}$$

式 2. Wenzel's Theory 的方程式。⁴

算式中，R 是粗糙因子，為實際表面積與投影面積的比率 ($R > 1$)、 θ_{CA} 是接觸角、 (γ_{SL}) 是固-液之間的界面能、 (γ_{SV}) 是固-氣之間的界面能、 (γ_{LV}) 是液-氣界面之間的界面能。

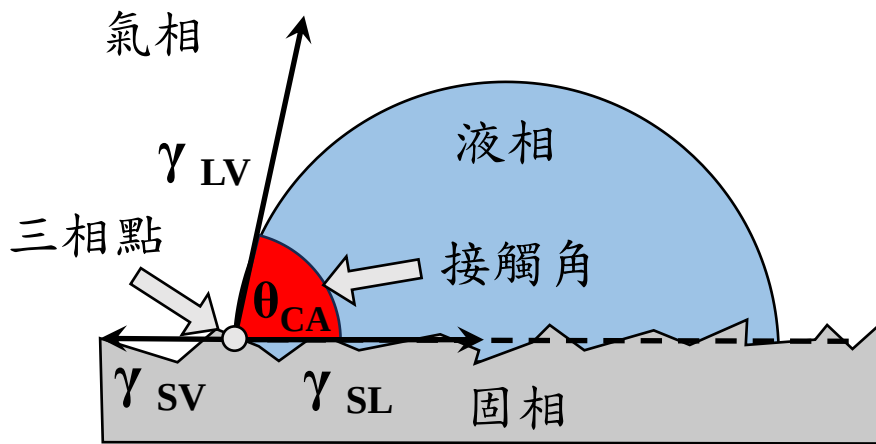


圖 1-2. Wenzel's Theory 理論的三相點示意圖⁴。

在這種情況下，當 $\theta < 90$ 度時，表面粗糙度可以促進潤濕性，接觸角降低，而當 $\theta > 90$ 度時即非潤濕性，接觸角提高。接觸角具體取決於表面的化學性質。因為在 Wenzel's theory 表面上的液滴與固體表面是完全接觸而在粗糙表面上，使的液滴不容易滑動，而 Young's theory 的液滴與固體表面是接觸在平坦表面上，液滴相對而言是容易滑動的進而讓液滴的滑動角相差很大。因此在 Wenzel's theory 的情況下，固體表面的粗糙度將影響液滴在表面的滑動情形。

另一推算液體在非均勻相表面之接觸角的是在 1948 年由 Cassie 所發表的理論² (Cassie's Theory)。

$$\cos\theta_{CA} = -1 + \Phi_s \left(1 + \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \right)$$

式 3. Cassie's Theory 的方程式。²

算式中， ϕ_s 是與液體接觸的表面部分、 θ_{CA} 是接觸角、 (γ_{SL}) 是固-液之間的界面能、 (γ_{SV}) 是固-氣之間的界面能、 (γ_{LV}) 是液-氣界面之間的界面能。

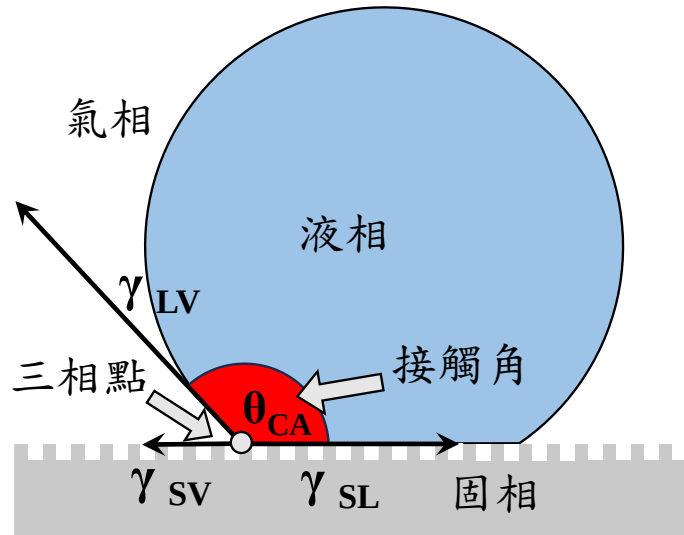


圖 1-3. Cassie's Theory 理論的三相點示意圖²。

如圖 1.3 所示，他假設液體滴落在充滿細小模型的表面（奈米級的粗糙表面）時，由於模型間都存在著無法被水填充的空隙，形成一個能提供疏水能力的氣墊層。假設有兩個材質相同的表面，一個表面上有細小模型而另一個表面是平坦的。當液滴觸碰有細小模型的表面和平坦表面時，細小模型的表面的接觸角將大於平坦表面測得的接觸角，因為水滴接觸的表面面積比較小。如果有數量更密集模型出現時，即代表粗糙程度越大。被限制在空隙中的空氣變得更多，會使接觸角更大，變得更疏水。因此，在這個理論中提出表面形貌對潤濕性有著非常深遠的影響。

透過上述的理論可以知道，為了測出更符合現實液體的接觸角，都會將觀點圍繞在探討基材表面結構（表面粗糙度）與表面接觸角之關係，遵循著液滴在固/液/氣三相間的界面張力大小對於接觸角的變化。簡單說就是液體與固體之間的界面張力要大，並且液/固間的界面張力需要大於氣/固間的界面張力，才能最有效的降低液體在表面上的接觸面積，就像是液體是懸浮在這個表面上，達到疏水能力的要求。

1.2.3 表面接觸角

表面接觸角^{1,2,4}的量測可以分成兩種，分別為靜態接觸角（Static Angle）和動態接觸角。如圖 1.4 所示，動態接觸角又能分成前進角（Advancing Angle）和後退角（Receding Angle）。靜態接觸角是將微量液滴置於待測表面，並在表面達到熱力學平衡時的表面接觸角；前進角是利用微量針筒在待測表面上滴落液滴後，再將針頭插進液滴內部，用固定的速度繼續打進液滴並且記錄接觸角的變化，直到液滴擴散延展的那瞬間，就是前進角；後退角則是將微量針筒插進液滴內部，以固定的速度吸取液滴並且記錄接觸角的變化，直到測出最小的角度，就是後退角。

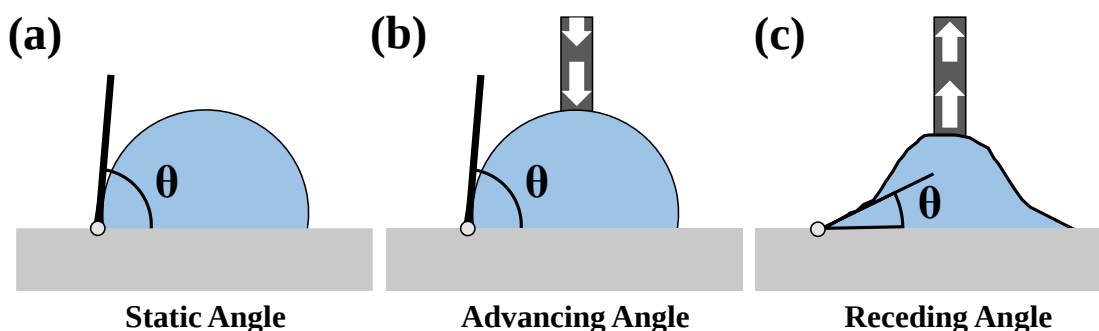


圖 1-4. (a)靜態接觸角，(b)前進角，(c)後退角的示意圖。^{1,2}

1.2.4 遲滯角

遲滯角^{1,2,4,7}（Hysteresis）指的是前進角（ θ_A ）和後退角（ θ_R ）的角度差，以 H 表示。算式為：

$$H = \theta_A - \theta_R$$

式 4. 遲滯角方程式。⁷

當在同一塊基板上進行表面接觸角測試時，理想上，擴散中的前進角和收縮中的後退角，這兩者所承受的阻力和吸引力應該都是一樣的，不管是基材表面或是環境都是相同的，所以遲滯角理論上不會有差異。但是實際上並非如此，假設有一塊純度 99.9% 的金屬做成的平坦表面為例，在巨觀上觀察它，可以說它就是一塊平坦的金屬材料，但當我們以微觀的角度去觀察時，其表面一定不可能是光滑無瑕的，多少會看到有些區域會有凹凸出現，並且以組成成分來說，可能這個區域的純度是 99.9，但是

在另一個區域的純度是 99.8，所以遲滯角一定會有差異。因此得出影響遲滯角的主要原因就是表面粗糙度和表面的組成成分。

1.2.5 滾動角

滾動角^{1,2,4} (Sliding angle)，也是常用來測試表面潤濕性的另一種指標。如圖 1.5 所示，當液滴在傾斜的固體表面上時，因為地心引力的關係，水滴會有向下滾動的趨勢，此時傾斜表面與水平面所形成的臨界角度，以 α 表示。當水滴越難在表面上滾動時，滾動角的角度會越大，代表固體表面的疏水能力不好；相反的，當水滴容易在表面上滾動時，滾動角的角度會越小，代表固體表面的疏水能力越好。

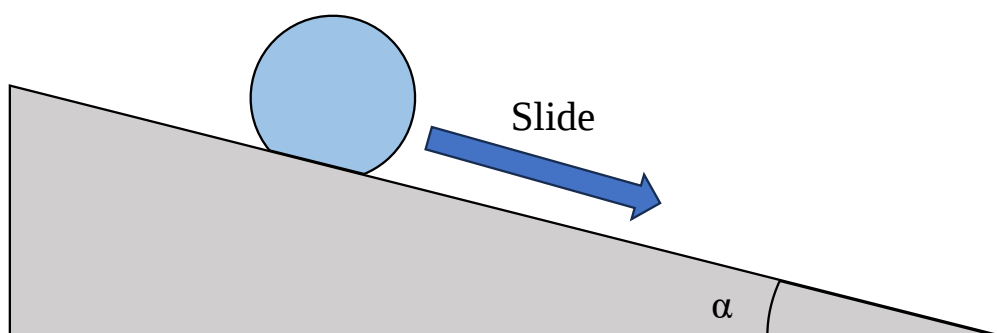


圖 1-5. 滾動角的示意圖⁶。

1.3 疏水的原理和機制

在看過這些大自然的現象後，可以知道如果想得到疏水能力，必須有兩個要素才能達成。就是有疏水性質的材料和適當的粗糙表面結構¹³⁻¹⁸。以目前來說，科學家們透過化學方式，像是利用氟系列的分子 (ex:鐵氟龍) 或是矽烷系列的分子 (ex:全氟矽烷)，進行合成後得到疏水性材料是最常見的方法^{3, 5, 19-26, 33-37}。這些氟系列分子之所以有疏水能力，是因為氟原子為元素週期表中電負度最大的元素和具有低極化的性質，當與極性的水接觸時無法形成有效的鍵結，所以疏水。除了進行氟化，另一種方式就是利用物理性方法³⁸⁻⁴⁴ 建造出粗糙性表面，像是蝕刻、光刻的方式在基材上建構出密集的微米結構或是添加奈米顆粒 (ex:二氧化矽粒子、奈米碳管)，這些疏水能力歸咎在這些微結構的表面結構，通常都能找到微米到奈米級的空隙，這些空隙將會使空氣滯留在裡面形成氣室，進而達到疏水層。

1.4 制備粗糙表面的方法

1.4.1 蝕刻法

蝕刻是一種簡便且廉價的方法，常用於產生表面粗糙度。根據基材的性質，蝕刻技術可分為以下幾類：酸蝕刻⁴³、鹼蝕刻⁴⁵、金輔助電化學蝕刻⁴⁶、離子蝕刻⁴⁷...等。不管是何種蝕刻法，此類的優點就是可以做到客製化的圖案。舉例來說，微影蝕刻的製作過程，先在基材上塗上一層光阻劑，再覆蓋用來成像的光罩，接著進行曝光、移除光罩、顯影後，將會在基材表面上得到我們想要的圖案，當利用不同之光罩圖案，可以製備出多樣化的表面微結構，如圖 1-10 中可以看到利用不同形狀和尺寸的光罩所做出的粗糙表面，並且對於深度部份也可以有效的控制。透過此類方法做出的模型表面都具有疏水的能力，因為在模型間的空隙都可以捕捉空氣，當空氣填滿空隙時，形成氣室，使水滴滴落在表面上的時候，會直接滑落而不是附著在表面上。為了達到更好的疏水能力，科學家們也常使用黏著劑混著低表面能的材料塗抹再這種表面上進行二次加工，使其達到超疏水的能力。

雖然利用蝕刻的方式可以有效得到客製化的粗糙表面，但仍有著缺點。在製作過程需經過曝光、移除光罩、顯影多步驟才能完成、使用的基材必須是光華平坦才能進行蝕刻，並且時刻的面積大小受機台限制。

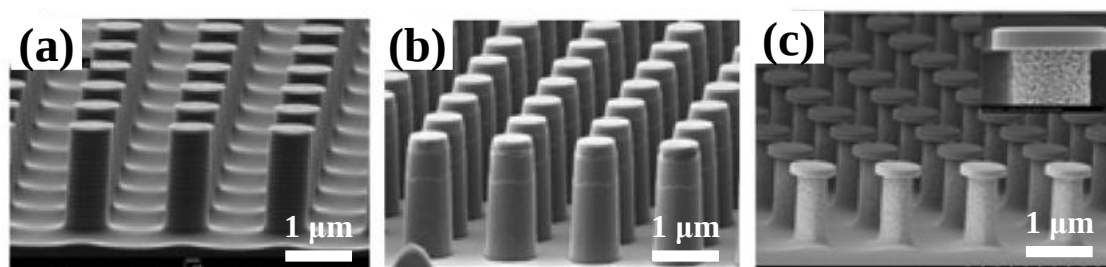


圖 1-6. 蝕刻法所做出的微結構表面。(a-b) 圓柱形的粗糙表面，(c) T 字形的粗糙表面⁶。

1.4.2 化學分子添加法

透過添加一維的化學分子來得到粗糙表面，隨後再進行氟化反應得到超疏水的能力。常使用的一維的化學分子有奈米二氧化矽^{5,48}、有機矽奈米絲⁴⁹、奈米碳管^{50,51}...等。這樣的方法就是利用這些化學分子官能基化在基材上後，依然保持本來形狀的特性來建構出奈米級的粗糙表面。

舉例來說，Zhoukun He 教授與他們的團隊⁵¹利用添加二氧化矽奈米粒子在燒結後得到奈米級的粗糙表面，並且在羥基化後才能繼續進行氟化反應，最後得到為超疏水材料。雖然使用二氧化矽作為建構粗糙表面的方法是非常有效的，但是步驟太繁瑣而且要在高溫下才能進行反應。為了改善高溫下反應的缺點，後來常以碳材料 (ex: 奈米碳管或是碳黑) 來取代二氧化矽。當使用這些一維的碳材料作為起始物時，都需要預先羥基化後，與全氟矽烷類的分子混合均勻就可以在室溫下進行反應。因為起始物表面上有羥基，水解反應後，會與氟化矽烷類的分子形成 C-Si-O 鍵，使氟化矽烷接枝到起始物表面上。

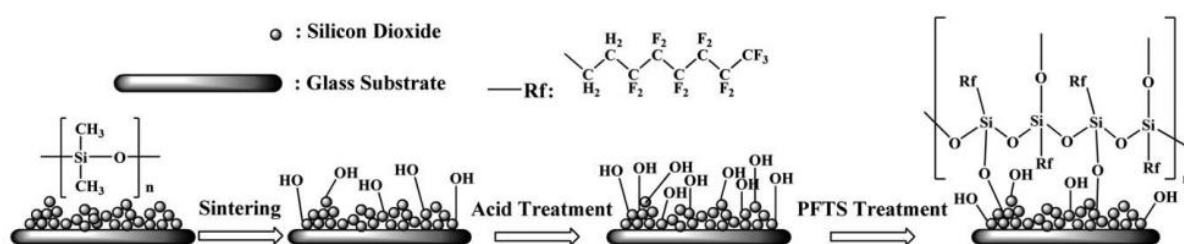


圖 1-7. 利用化學分子預先製作粗糙表面再進行氟化反應的示意圖⁵。

1.4.3 碳材料的介紹

當碳原子以 sp^2 混成軌域建構出六邊形的二維結構就可以稱做石墨烯 (Graphene)，電子遷移率高達 $1.9 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和導熱係數可以達到 5300 W/mK ，因此在材料研究方面非常具有研究價值。石墨烯除了以單元子厚度的二維結構出現，也能以不同形式存在，像是零維的富勒希、一維的單壁奈米碳管、多壁奈米碳管、二維的片狀石墨烯或是三維的皺褶石墨烯。

其中最常拿來當成疏水材料起始物的就是一維結構的多壁奈米碳管，由於其比表面積相當大，導致碳管容易聚集在一起，而且碳管間的距離約為 0.34 nm ，彼此間存在著凡德瓦力，因此難以將其分開。這樣的性質在疏水材料中給予極大的幫助，因為管壁間僅有奈米級的距離，提供了可以抓取空氣的氣室，並且當碳管與碳管聚集在一起時，也形成了粗糙的表面。因此達到疏水能力的要求之一，只要再以低表面能的材料進行後續的加工反應就能得到超疏水表面。

Dongjiu Zhang 實驗團隊就利用羥基的奈米碳管建構微結構粗糙表面，之後再使用不同碳數的氟化矽烷進行氟化，均能得到超疏水能力的塗層，接觸角都可以達到高於 160° ，接著由 SEM 圖看到奈米碳管提供奈米級的微結構，結構中的縫隙具有捕捉氣泡的能力，提供疏水能力。雖然使用奈米碳管當成起始物可以容易得到粗糙微結構表面，但卻有附著力不夠好和需要額外步驟進行羥基官能化的缺點。因為一維結構的關係，當把奈米碳管直接塗布在基材上，基材與奈米碳管間無法產生足夠的凡德瓦力導致附著力不夠，必須要額外添加黏著劑才能有效的附著，如圖 1-8 所示，在經過 50 次的磨損測試後，接觸角就由原本的 168° 下降到 162° ，可以推測導致附著力不佳的原因就是來自奈米碳管的一維結構。

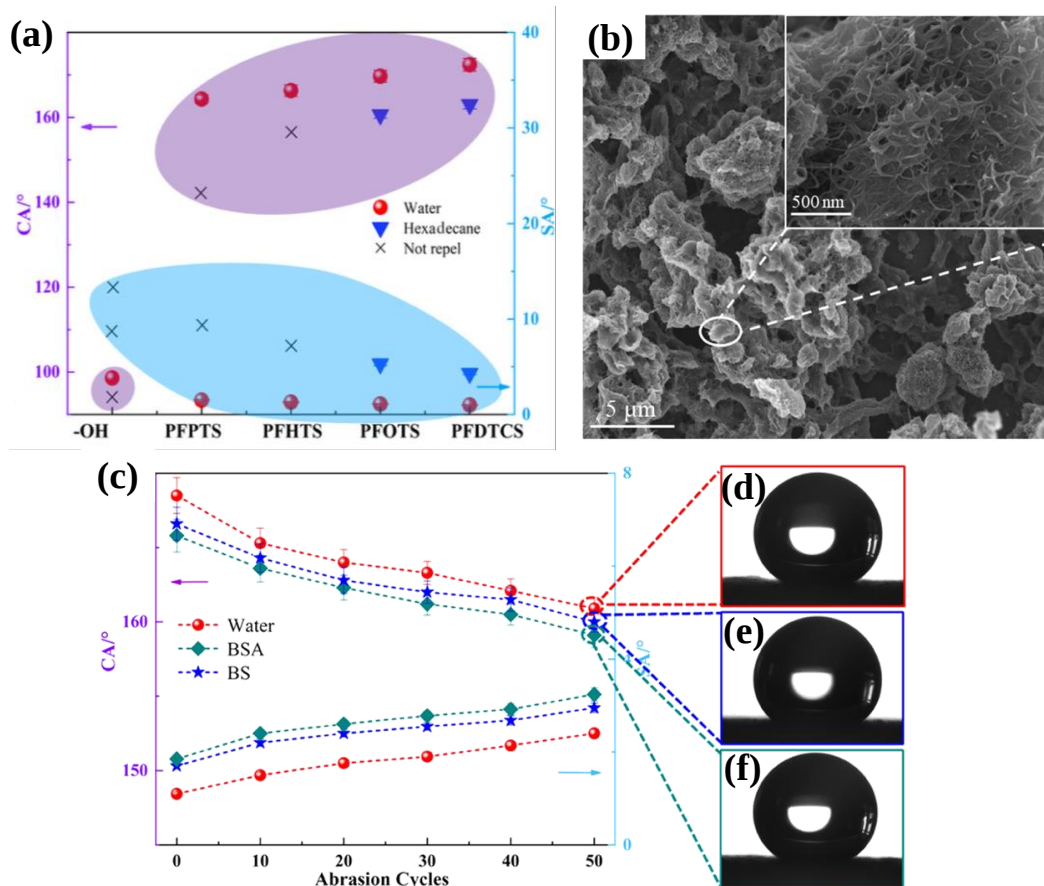


圖 1-8. (a) 使用各種不同氟化奈米碳管的接觸角 (b) 氟化奈米碳管的 SEM 圖 (c) 磨損測試後的接觸角測試圖³。

為了解決附著力不好的問題，我們認為二維結構的石墨烯可以幫忙解決，石墨烯有著大面積的共價苯環結構，所以凡德瓦力將比一維的奈米碳管還大，因此想利用此特性來解決附著力的問題。除此之外，當石墨以化學剝離法得到石墨烯，就已經具有豐富的含氧官能基在表面上，因此不需要再做額外的合成步驟，節省了更多的時間。本研究中利用實驗室先前開發的 PAOM 法來剝離石墨片，因為與 Hummers 方法相比，PAOM 法能加快氧化劑的擴散速率，快速氧化剝離石墨片，生成高氧化程度的石墨烯，也因為氧化程度更高，所以 GO 呈現亮黃色。

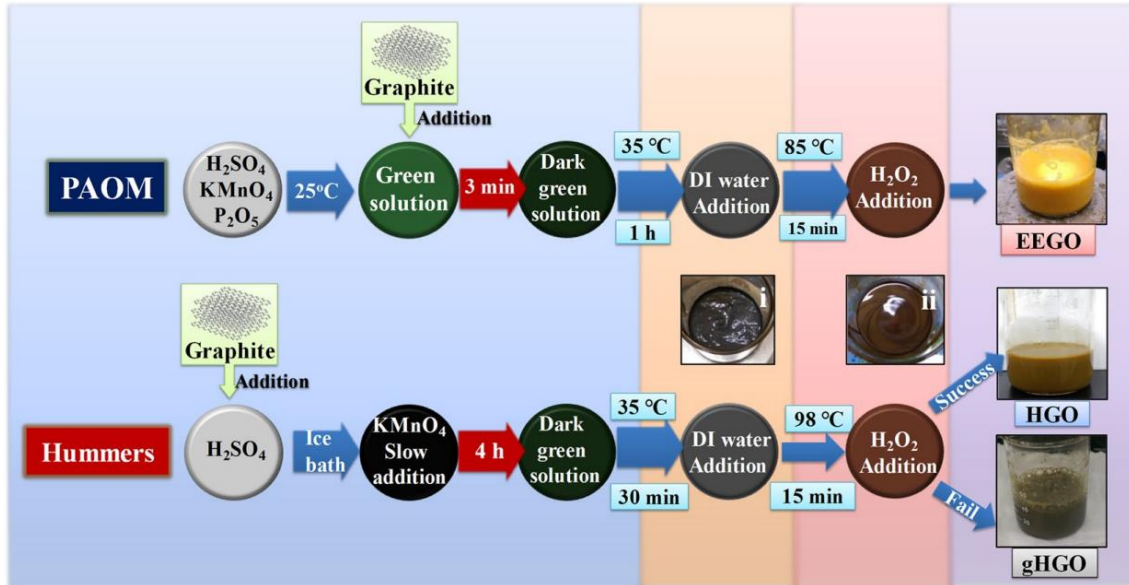


圖 1-9. PAOM 和哈默法合成 GO 的步驟³²。

利用石墨烯當作疏水材料的起始物雖然能解決附著力和簡化實驗的步驟，但在疏水程度上不是那麼的理想。儘管使用低表面能的材料進行反應，但由於石墨烯二維平面結構的關係，在成功變成疏水材料後無法提供粗糙表面，導致接觸角無法輕易達到高於 100° 。Pavan Kumar 實驗團隊利用二氧化鈦作為低表面能的起始物，並合成物氧化石墨烯-二氧化鈦的複合材料 (GO-TiO₂)，並且在真空加熱的條件下變成還原氧化石墨烯-二氧化鈦的複合材料 (rGO-TiO₂)，接觸角分別呈現 83° 和 96° 。

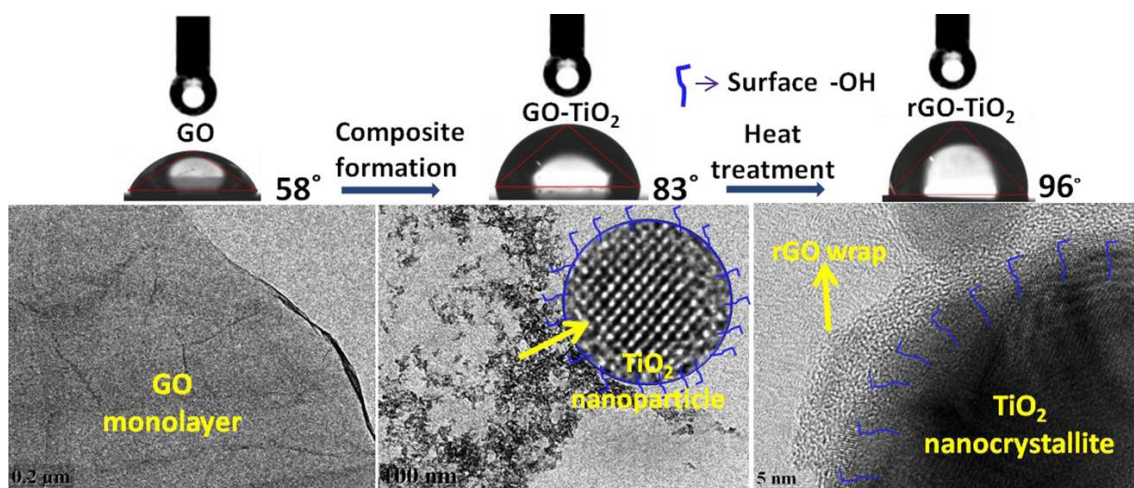


圖 1-10. GO、GO-TiO₂ 和 rGO-TiO₂ 的疏水能力示意圖⁵²。

第二章、實驗藥品與鑑定方法

2.1 實驗藥品

1. Sulfuric acid (98 %), H_2SO_4 , 硫酸, Aencore, 7664-93-9
2. Potassium permanganate, KMnO_4 , 過錳酸鉀, SHOWA, 7722-64-7
3. Graphite flake (100 mesh, 99.9 %), 石墨粉, UniRegion Bio-Tech, 7782-42-5
4. Graphite flake (325 mesh, 99.8 %), 石墨粉, Alfa Aesar, 7782-42-5
5. Hydrogen peroxide (35 %), H_2O_2 , 過氧化氫, Showa, 7722-84-1
6. Hydrochloric acid (37 %), HCl , 鹽酸, Honeywell, 7647-01-0
7. Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 丙酮, DuKsan Pure Chemicals, 67-64-1
8. 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane, $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_3\text{F}_{13}\text{Si}$, 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯矽烷, Sigma-Aldrich, 78560-45-9
9. 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{F}_{17}\text{Si}$, 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯矽烷, Sigma-Aldrich, 78560-44-8
10. 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (98%), $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Si}$, 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基矽烷, Sigma-Aldrich, 51851-37-7
11. Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 四氫呋喃, DuKsan Pure Chemicals, 109-99-9
12. Tert-butylamine (98%), $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, 2-氨基異丁烷, Alfa Aesar, 75-64-9
13. Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 酒精, 景明, 64-17-5
14. Isopropanol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 異丙醇, 友和, 67-63-0
15. n-hexadecane (99%), $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, 正十六烷, Alfa Aesar, 544-76-3
16. n-Hexane, C_6H_{14} , 正己烷, DuKsan Pure Chemicals, 110-54-3
17. Ethyl acetate, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 乙酸乙酯, Fisher, 141-78-6
18. Toluene, C_7H_8 , 甲苯, ECHO, 108-88-3
19. Ethoxyethane, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 乙醚, Fisher, 60-29-7
20. 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, 三氯三氟乙烷, 景明, 76-13-1

21. Sodium hydroxide, NaOH, 氫氧化鈉, SHOWA, 1310-73-2
22. Carbon nanotube, multi-walled 99.8%, 多壁奈米碳管, UniRegion Bio-Tech, 308068-56-6
23. Trichloro(octyl)silane 97%, $C_8H_{17}Cl_3Si$, 三氯辛基矽烷, ACROS, 5283-66-9。

2.2 實驗儀器

2.2.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀- (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection , FTIR)

儀器廠牌為 PerkinElmer，儀器型號為 Spectrum Two。掃描範圍由 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，每張圖譜會累積掃描疊圖 8 次。

2.2.2 掃描式電子顯微鏡- (Scanning electron microscope , SEM)

儀器廠牌為 FEI，儀器型號為 Inspect F50 d。量測時，加速電壓為 10 keV，放大倍率為 1000 至 50000 倍，spot size 為 3.0。樣品製備方式，所有樣品均是使用刮塗法、壓錠機或是噴槍噴塗法製作。氧化石墨烯的樣品製備完成後都要先鍍金後才能進行 SEM 實驗，因為氧化石墨烯的表面上還有氧化官能基團，會使樣品不易導電。氟化氧化石墨烯的樣品則不用。

2.2.3 熱分析設備-熱重分析及差示熱分析儀- (Thermogravimetric analysis , TGA)

儀器廠牌為 Mettler-Toledo，儀器形號為 2-HT。測量條件為在氮氣環境下，升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，量測溫度範圍由 25°C 至 900°C 。

2.2.4 光學顯微鏡 (Optical microscope)

儀器廠牌為 WITec，儀器型號為 Alpha300R。將光線投射到樣本上，然後物鏡將光反射放大，以便進行觀察。

2.2.5 自動接觸角測量和輪廓分析系統 (Automatic Contact Angle Measuring and Contour Analysis System)

儀器廠牌為 Dataphysics，儀器形號為 Oca 20。測量方法，將 5 μL 的待測液體滴上薄膜表面後，設定基準線對準液面和薄膜表面後和將輪廓線對準液滴外框，最後以儀器測出此薄膜的接觸角。在數據中呈現的接觸角均是在同個樣品上取不同的五個點測出的數值取出平均值和標準差。

2.2.6 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

儀器廠牌為 WITec，儀器型號為 Alpha300R。量測時，將雷射光波長設定為 532 nm，波數的範圍由 1000 cm^{-1} 至 2000 cm^{-1} ，鏡頭倍率為 20 倍，光柵為 600 lines/mm，並以每 5 秒的速率掃描累積一張，累積 10 張即可以得到拉曼光譜。

2.3 實驗步驟

2.3.1 氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 合成

利用實驗室先前開發的方法，Preformed Acidic Oxidizing Medium³² (PAOM) 合成氧化石墨烯。第一步，在冰浴下將 3 g 過錳酸鉀加入裝有 23 mL 的濃硫酸中，充分攪拌。以玻棒攪拌後，確定過錳酸鉀均勻分散，接著將 1 g 的石墨粉緩慢加入燒杯並攪拌 10 分鐘。第二步，把此燒杯轉移到 35°C 的油浴鍋攪拌 1 小時以上。反應結束後，將燒杯先冰浴 10 分鐘，並把 50 mL 的去離子水以 10 mL 分批加入燒杯。隨後把燒杯放入 85°C 的油浴鍋加熱 15 分鐘，反應結束後，將裝有深咖啡色溶液的燒杯放置冰浴中冷卻，並緩慢加入 10 mL 過氧化氫，在此過程會看到溶液顏色由深咖啡色轉為黃色。隨後把氧化石墨烯初產物依次使用濃度 1 M 的鹽酸和丙酮各 500 毫升進行清洗並進行自然風乾，最後就可以得到產物-氧化石墨烯。

2.3.2 氟化氧化石墨烯 (Fluorinated graphene oxide, FGO) 合成

研究中，使用氧化石墨烯與三種不同的氟化試劑來合成氟化氧化石墨烯 (Fluorinated graphene oxide, FGO)。氟化試劑分為含氟和不含氟兩種類。含氟的氟化試劑：1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯矽烷 (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane, PFDTCS) 和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯矽烷 (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane, PFOTS)。不含氟的氟化試劑：1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基矽烷 (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane, OET8C)。

首先，因為氟化試劑 PFDTCS 和 PFOTS 容易與空氣進行水解反應，因此合成時必須在氮氣環境下進行。將 0.2 g 的 GO 放入雙頸瓶並接上真空系統。抽真空 10 分鐘後灌入氮氣 30 秒，此動作重複 3 次。上述動作完成後，以玻璃針筒接上長針頭吸取 25 mL 的無水四氫呋喃，加入雙頸瓶中攪拌 1 小時，等到 GO 均勻分散在四氫呋喃後，再加入 1.0 mL 的氟化試劑 (PFDTCS 或是 PFOTS) 在室溫下反應 24 小時。待反應完成後，依序使用去離子水、乙醇和四氫呋喃將產物在轉速 9000 rpm 進行離心，之後取出下層沉澱物並進行真空乾燥後得到 FGO-PFDTCS 或是 FGO-PFOTS。

再來是氟化試劑 OET8C，因為藥品不會與空氣進行水解反應，所以可以在大氣下進行。將 0.2 g 的 GO 分散在 25 mL 的四氫呋喃，再加入 1.0 mL (2.5 mmol) 的氟化試劑 (OET8C) 和催化試劑 54 μ L (0.5 mmol) 的 2-氨基異丁烷 (TBA) 在室溫下反應 24 小時。待反應完成後，依序使用去離子水、乙醇和四氫呋喃將產物在轉速 9000 rpm 進行離心，之後取出下層沉澱物並進行真空乾燥後得到 FGO-OET8C。(3.1 節使用的方法)

在 3.2 節後，為了判斷催化試劑和氟化試劑多寡對於氟化程度的差異，將會修改一些地方，步驟如下。反應在大氣下進行。將 0.2 g 的 GO 分散在 25 mL 的四氫呋喃，加入不同莫爾量的氟化試劑 (OET8C) 和不同莫爾量的 2-氨基異丁烷在室溫下反應 24 小時。待反應完成後，依序使用去離子水、乙醇和四氫呋喃將產物在轉速 9000 rpm 進行離心，之後取出下層沉澱物並進行真空乾燥後得到 FGO-OET8C。(3.2 節使用的方法)

做出的樣品將會以「氟化劑的濃度-催化劑濃度」當成名字，下表示樣品的表格

表格 2-1. 各種參數做出的樣品名稱列表。

2.5 OET- 0.5 TBA	3.5 OET- 0.5 TBA	4.5 OET- 5.0 TBA	0.5 OET- 5.0 TBA
2.5 OET- 1.5 TBA	4.5 OET- 0.5 TBA	3.5 OET- 5.0 TBA	0.05 OET- 5.0 TBA
2.5 OET- 2.5 TBA	3.5 OET- 1.5 TBA	2.5 OET- 5.0 TBA	0.01 OET- 5.0 TBA
	4.5 OET- 2.5 TBA	1.5 OET- 5.0 TBA	

2.3.3 氟化奈米碳管(Fluorinated multiwall carbon nanotubes, F-CNT)

合成

參考文獻^{53, 54}使用的方法，先將奈米碳管 (Multiwall carbon nanotubes, CNT) 進行羥基化，得到羥基官能化的奈米碳管 (Hydroxyl-Functionalized CNT, OH-CNT)，接著在進行氟化得到 F-CNT。

首先將 100 mg 的多壁碳納米管和濃度 10 M 的 NaOH 溶液 10 mL 加入到 20 mL 的樣品瓶，將裝有藥品的樣品瓶放入冰浴中開始攪拌，隨後使用微量移液管將 0.1 mL 的雙氧水緩慢滴入樣品瓶中，之後將樣品瓶移至室溫反應 12 小時。反應結束後，使用抽氣過濾，以去離子水清洗沉澱物至 pH=7，清洗完後將產物放入 80°C 的烤箱烘烤 24 小時，最後得到產物 OH-CNT。

接下來將 100 mg 的 OH-CNT 分散在 12.5 mL 的四氫呋喃在 20 mL 得樣品瓶中攪拌 30 分鐘，隨後再加入 0.9 mL (4.5 mmol) 的氟化試劑 (OET8C) 和催化試劑 270 μ L (5.0 mmol) 的 2-氨基異丁烷在室溫下反應 24 小時。待反應完成後，依序使用去離子水、乙醇和四氫呋喃將產物在轉速 9000 rpm 進行離心，之後取出下層沉澱物並進行真空乾燥後得到 F-CNT。

2.3.4 矽烷官能基化氧化石墨烯 (Silane graphene oxide, OET- CH silane) 合成

因為三氯辛基矽烷容易與空氣進行水解反應，因此合成時必須在氮氣環境下

進行。將 0.2 g 的 GO 放入雙頸瓶並接上真空系統。抽真空 10 分鐘後灌入氮氣 30 秒，此動作重複 3 次。上述動作完成後，以玻璃針筒接上長針頭吸取 25 mL 的無水四氫呋喃，加入雙頸瓶中攪拌 1 小時，等到 GO 均勻分散在四氫呋喃後，再加入 1.0 mL 的三氯辛基矽烷在室溫下反應 24 小時。待反應完成後，依序使用去離子水、乙醇和四氫呋喃將產物在轉速 9000 rpm 進行離心，之後取出下層沉澱物並進行真空乾燥後得到 OET-CH silane。

2.3.5 刮塗法 (Doctor blade)

將各種起始物配置成濃度為 250 mg/mL 的漿料，將漿料塗佈到基材上，以玻璃載玻片進行刮塗。在刮塗完後，把樣品至於 100°C 的烤箱烘烤 30 分鐘。最後得到薄膜的厚度約為 0.5~1 mm。

2.3.6 滴落塗佈法 (Drop method)

將各種起始物配置成濃度為 5 mg/mL 的溶液，使用移液管將 50 μ L 的溶液滴至矽晶版上，隨後將樣品放入 100°C 的烤箱烘烤 30 分鐘，此步驟重複兩次。即可以得到數據中所使用的樣品，樣品上所使用的起始物約為 0.1 mg。

2.3.7 噴槍法 (Spray method)

將各種起始物配置成濃度為 5 mg/mL 的溶液，使用模型噴筆進行噴塗，使用溶液的總體積每次為 5 mL。噴塗時，先將矽基板放在加熱板上，然後將噴筆與基板的距離控制約為 5 cm，隨後開始噴塗，當看到矽基板被溶液覆蓋後，停止噴塗，等到液體揮發後，繼續噴塗直到所有溶液噴塗完畢。

2.3.8 浸泡法 (Immerse method)

將 15 mL 想浸泡的溶劑裝入 20 mL 的樣品瓶中，把準備的矽基板或是樣品放入浸泡 5 分鐘，浸泡完後將矽基板或是樣品放入 100°C 烤箱烘烤 10 分鐘。

第三章、研究結果

3.1 氟化氧化石墨烯的鑑定

首先以 IR 光譜鑑定 GO 反應成 FGO 後有哪些官能基離去或是生成。如圖 3-1 所示，將光譜分成 (a)- (d) 共四個色塊。(a) 區塊是氧化石墨烯中醇類 O-H 官能基之伸縮震動^{55, 56}，波數為 $2500-3500\text{ cm}^{-1}$; (b) 區塊是氧化石墨烯中 C=O 的伸縮震動^{55, 56}，波數為 1720 cm^{-1} ; (c) 區塊是氧化石墨烯骨架上烯類 C=C 的伸縮震動^{55, 56}，波數為 1600 cm^{-1} ；(d) 區塊是 C-F 官能基的伸縮震動^{57, 58}，波數為 $1150-1220\text{ cm}^{-1}$ 。三種氟化產物的 IR 譜圖中，可以看到 OH group 伸縮震動訊號 ($2500-3500\text{ cm}^{-1}$) 已經明顯消失，說明在氟化反應後，GO 上的 OH group 已經與氟矽烷鍊進行接枝，因此無法看到 OH group 的訊號；另一方面，氧化石墨烯上 C=O (1720 cm^{-1}) 和 C=C (1600 cm^{-1}) 的伸縮震動訊號強度相比於起始物 GO 的訊號還小，據文獻所知是因為氟化過程會消耗含氧官能基，造成整體結構的對稱性上升，所以讓分子上的極化現象減弱，導致了振動光譜的訊號強度變弱；最後可以看到 C-F 官能基伸縮震動訊號 ($1150-1220\text{ cm}^{-1}$) 的出現，說明全氟矽烷已經接枝到 GO 表面上。

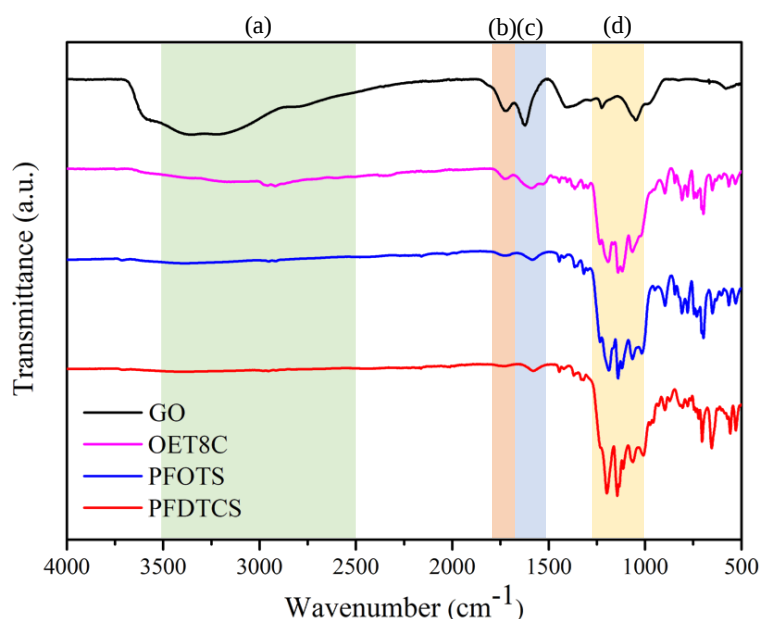


圖 3-1. 氧化石墨烯和不同氟化產物的 IR 圖譜。

接著看到 TGA 數據，當氧化石墨烯 (GO) 結構上接枝氟化官能基後，可由重量損失的多寡，能知道不同官能基的耐熱性質。如圖 3-2 所示，室溫至 100°C 的範圍，GO 重量損失為 19.8 wt.%，為在 GO 表面上的吸附水^{55, 56}離去 (藍色區間)。從 100°C 至 200°C 的重量損失，表示表面上環氧化物以 CO 及 CO₂ 的形式脫去^{55, 56}，GO 為 30.6 wt.%、OET8C 為 5.8 wt.%、PFDTCS 為 1.9 wt.%、PFOTS 為 2.7 wt.% (黃色區間)。在 400°C 的重量損失表示已被氟化接枝的氟化矽烷官能基被裂解^{3, 33, 59}，OET8C 為 64.8 wt.%、PFDTCS 為 88.0 wt.%、PFOTS 為 83.5 wt.% (綠色區間)。最後 500°C 後的重量則假設為 rGO 剩下的重量。氟化產物 (PFDTCS、PFOTS、OET8C) 在 200°C 的重量損失明顯比起始物 GO 少，可根據 IR 光譜得知氟化試劑會與這些氧化官能基進行反應，因此質量損失才會明顯小於 GO。並且在 400°C 時這些氟化產物出現明顯的重量損失比，代表氟化矽烷已成功接枝在 GO 表面上。在此利用 TGA 在 400°C 時的質量損失比去比較不同氟化試劑做出的 FGO 的氟含量差異。各自的質量損失比為 FGO-OET8C 是 64.8 %、FGO-PFDTCS 是 88.0 % 和 FGO-PFOTS 是 83.5 %。造成質量損失比的差異可能是因為合成時，氟化試劑都使用 1 mL，但因為三種藥劑的分子量各不同，導致反應的莫爾數也不同，因此才會有明顯的差異。透過下面算式假設出每幾個碳上有一個氟化矽烷接枝在上面。

透過以下算式：

$$\frac{400^{\circ}\text{C 的質量損失值}}{100\%} \times \text{TGA 使用的質量} = \frac{\text{氟化基團的質量損失}}{\text{氟化官能基的分子量}} = \text{氟化試劑的莫爾數}$$

$$\frac{\text{最後剩下的質量}}{100\%} \times \text{TGA 使用的質量} = \frac{\text{假設為 rGO 的質量}}{\text{碳的原子量}} = \text{碳的莫爾數}$$

碳的莫爾數：氟化試劑的莫爾數 = 每幾個碳上會接枝一個氟化矽烷官能基

式 5. 推測氟化矽烷多寡的定義式。

由式 5 可以求得各種 FGO 氟化官能基團和碳的莫爾數比，F/C 比分別為 OET8C: 1/13，代表每 13 個碳可以看到一個氟化官能基團、PFDTCS: 1/2.7，代表每 2.7 個碳可以看到一個氟化官能基團、PFOTS: 1/4，代表每 4 個碳可以看到一個氟化官能基團。

最後在看到三種 FGO 的接觸角數據，圖 3-3 中可看到分別為 OET8C: $128.3^{\circ} \pm 0.3$ 、PFDTCS: $120.6^{\circ} \pm 0.5$ 、PFOTS: $143.5^{\circ} \pm 0.2$ ，三種 FGO 均有呈現疏水性質，在後續的實驗中，將會使用 OET8C 的產物進行研究，因為此種氟化試劑相對 PFDTCS 和 PFOTS，是較安全且好控制的，可以直接在大氣下進行反應，歸因於矽原子上的官能基團是乙氧基而不是鹵素基團的，所以在反應中並不會有產生氯氣的疑慮；在 OET8C 反應中有使用鹼性催化試劑，因此可以藉由改變氟化試劑或是催化劑的濃度來比較其輸水能力是否有差異。

藉由 FTIR、TGA 和接觸角數據皆能證明我們能使用此合成方法得到具疏水性的氟化氧化石墨烯。

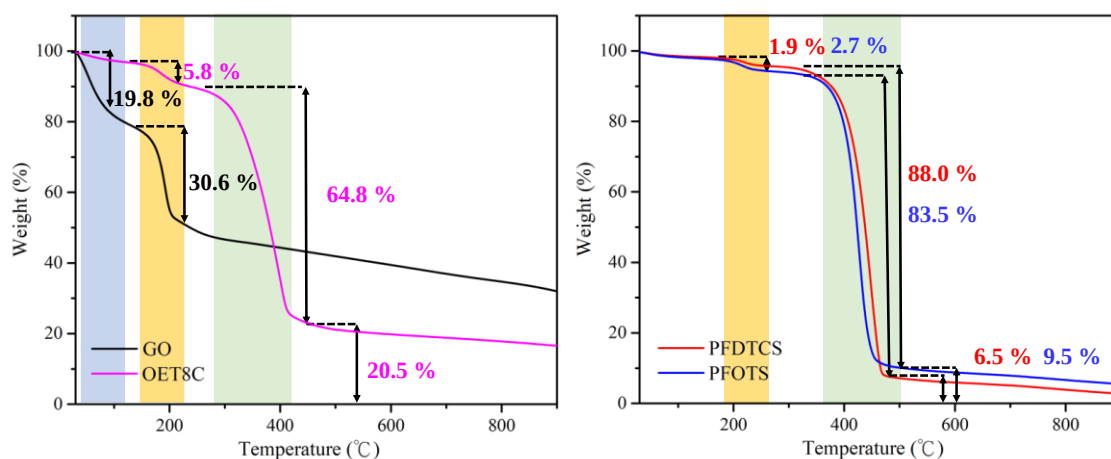


圖 3-2. 氧化石墨烯和不同氟化產物的 TGA 圖譜。

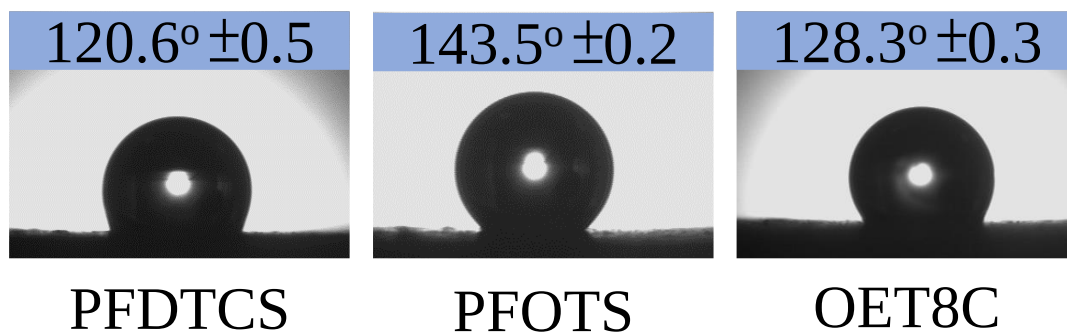


圖 3-3.各種氟化劑做出的 FGO 的接觸角示意圖。

3.2 不同合成參數對於 FGO 的影響

3.2.1 催化劑的選擇

使用的催化劑分為四種，分別是氫氧化鈉 (NaOH)、氫氧化鉀 (KOH)、氨水 (NH₃OH) 和 2-氨基異丁烷 (TBA)，在此以使用的催化劑當作樣品名字。首先在 3-4 圖中看到標註顏色的這兩個區塊，綠色區塊為氧化石墨烯中醇類 O-H 官能基之伸縮震動，波數為 2500-3500 cm⁻¹，而黃色區塊為 C-F 官能基的伸縮震動，波數為 1150-1220 cm⁻¹。在氟化反應後，比較四種 FGO 與 GO 的 IR 峰值，在波數為 2500-3500 cm⁻¹ 的區間都還是可以看到 O-H 官能基的訊號出現，接下來在波數為 1150-1220 cm⁻¹ 的區間，可以發現只有 TBA 的訊號不同於其他三種催化劑和 GO 的訊號，這組訊號是來自於 C-F 官能基的伸縮震動，由 TBA 可以知道，儘管在氟化反應後，並不是所有的氫氧官能基都會反應成 C-F 官能基，但是藉由 TBA 是可以進行氟化反應的。

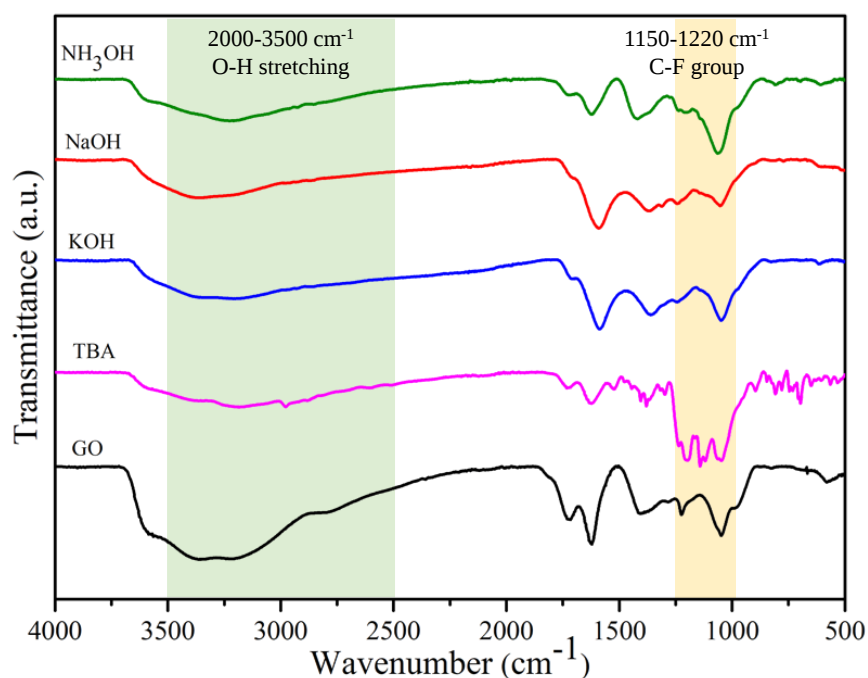


圖 3-4. 各種催化劑做出的 FGO 的 IR 圖譜。只有 TBA 樣品成功進行氟化。

接著看到接觸角數據，如圖 3-5 所示，樣品均使用滴落塗佈法製成，在這些樣品中只有 TBA 呈現出 128.3° 的接觸角，其他樣品的接觸角均為 0° (因為液滴在滴落表面後均被表面吸收，因此定義成 0°)。

再來是 TGA 數據，如圖 3-6 所示， 400°C 的重量損失表示氟化矽烷官能基被高溫裂解時的溫度，這四種樣品在 400°C 時的質量損失比分別為 NaOH: 5.5%、KOH: 5.3%、 NH_3OH : 4.2% 和 TBA: 20.2%。四個樣品相較之下只有 TBA 可以看到明顯的質量損失，因此說明 TBA 是成功氟化的。

藉由 IR、TGA 和接觸角數據，只有 TBA 能成功進行氟化反應，是因為胺基的親核力大於羥基，可以更有效的進行水解反應，幫助氟化矽烷變成 Si 陽離子並且能與 GO 上的 O 陰離子形成 C-O-Si 鍵結。

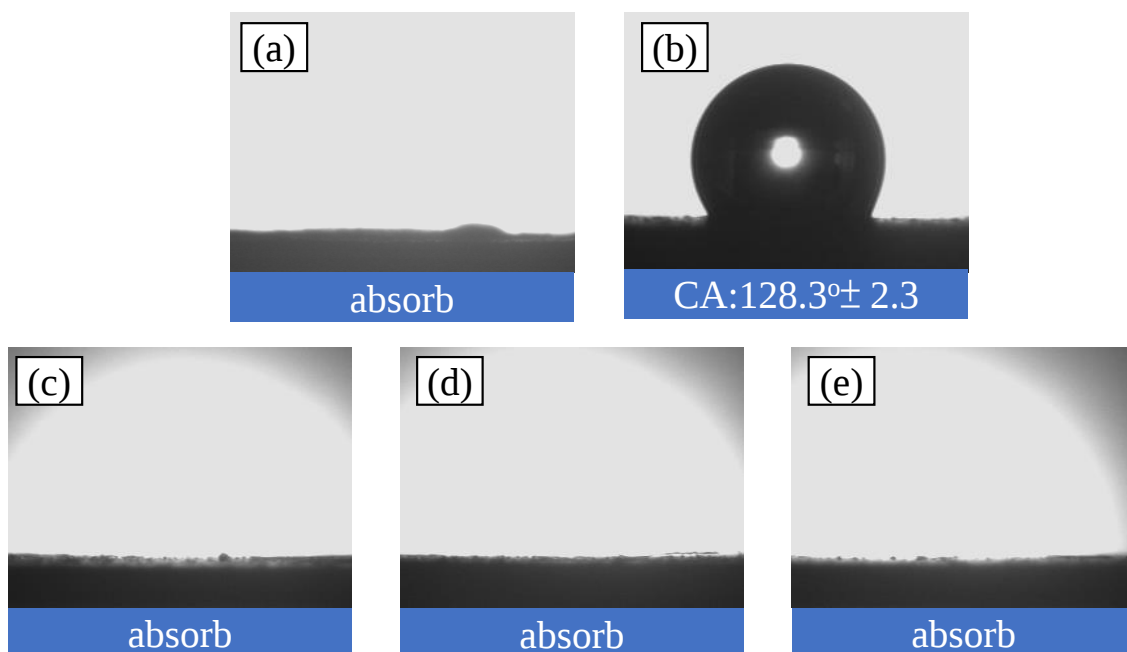


圖 3-5.各種催化劑做出的 FGO 的接觸角示意圖。(a)GO，CA: 0°，(b)TBA，CA: 128.3±2.3°，(c)KOH，CA: 0°，(d)NaOH，CA: 0°，(e)NH₃OH，CA: 0°。

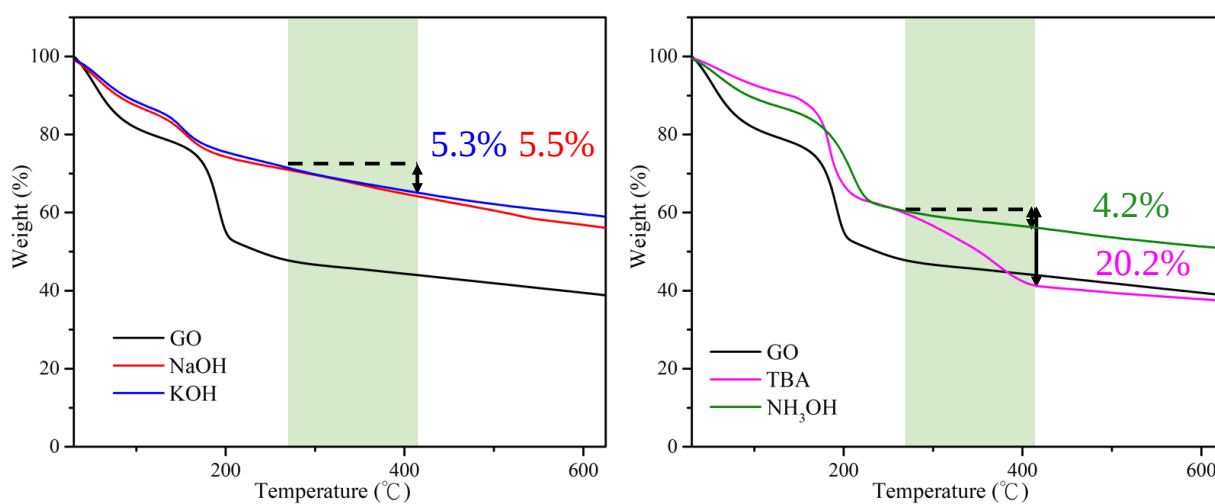


圖 3-6. 各種催化劑做出的 FGO 的 TGA 圖譜。只有 TBA 樣品成功進行氟化。

3.2.2 氟化劑和催化劑濃度對於 FGO 的影響

首先先調整催化劑的濃度，由圖 3-7.(a) 可以看到每當催化劑濃度增加 1 mmol 時，接觸角大約上升 $3.1^{\circ} \pm 1.2$ 左右；在圖 3-7.(b) 看到，400°C 出現的質量損失比分別為 38.3%、31.3%和 20.2%；和 500°C 後剩餘的質量比分別為 40.7%、37.3%和 33.5%。將 TGA 的數據套用進式 5 可以得到表 3-1。由 F/C 比可以算出約幾個六碳環相連才看到一個氟化矽烷官能基，假設 GO 的六碳環結構以線性延伸，碳的化學式可以看成 $6+4n$ ，在 2.5 OET-0.5 TBA 為 18 個六碳環連接；2.5 OET-1.5 TBA 樣品為 11 個六碳環連接；2.5 OET-2.5 TBA 樣品為 7 個六碳環連接。

表 3-1. 利用 TGA 算出的 F/C 比表格

	氟化基團的質量損失	rGO 剩下的質量比	F/C 比
2.5 OET-0.5 TBA	20.2 %	40.7 %	1: 72.5
2.5 OET-1.5 TBA	31.3 %	37.3 %	1: 42.6
2.5 OET-2.5 TBA	38.3 %	33.5 %	1: 29.8

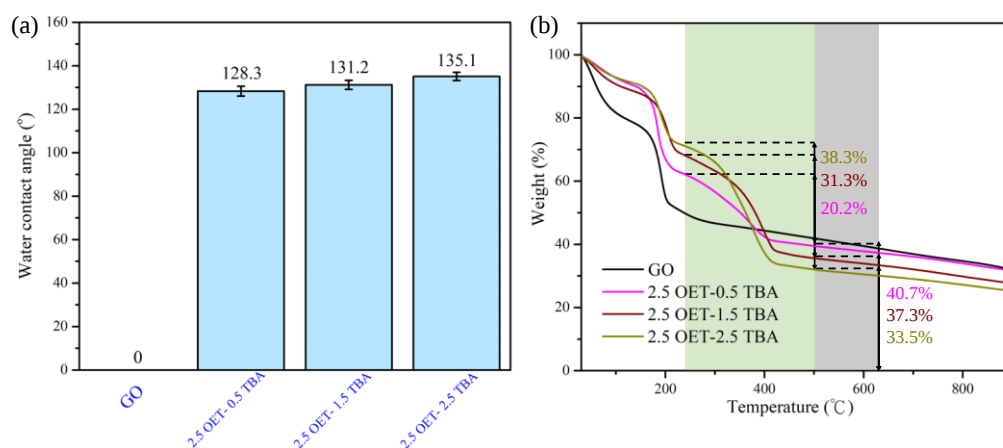


圖 3-7. (a)不同催化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖，(b)不同催化劑濃度的 FGO 的 TGA 圖譜。

接著改變氟化劑的濃度，如圖 3-8. (a) 顯示，每當氟化劑濃度增加 1 mmol 時，接觸角大約上升 $4.5^{\circ} \pm 1.1$ 左右；在 3-8. (b) TGA 數據可以看到 400°C 出現的質量損失比分別為 47.7%、36.3%和 21.2%；和 500°C 後剩餘的質量比分別為 40.7%、33.9%和 30.1%。將 TGA 的數據套用進式 5 可以得到表 3-2。由 F/C 比可以算出約幾個六碳環相連才看到一個氟化矽烷官能基，在 2.5 OET-0.5 TBA 為 18 個六碳環連接；3.5 OET-0.5 TBA 樣品為 9 個六碳環連接；4.5 OET-0.5 TBA 樣品為 6 個六碳環連接。

表 3-2 利用 TGA 算出的 F/C 比表格

	氟化基團的質量損失	rGO 剩下的質量比	F/C 比
2.5 OET-0.5 TBA	20.2 %	40.7 %	1: 72.5
3.5 OET-0.5 TBA	36.3 %	33.9 %	1: 32.7
4.5 OET-0.5 TBA	47.7 %	30.1 %	1: 22.1

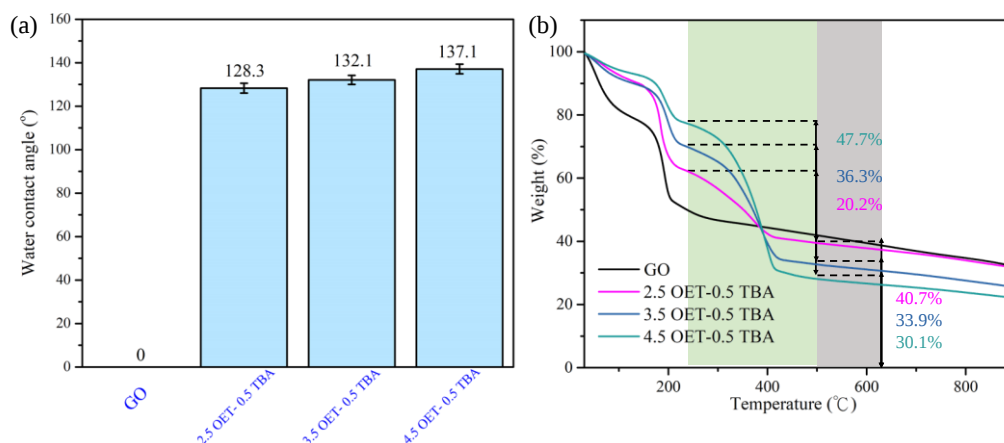


圖 3-8. (a)不同氟化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖，(b)不同氟化劑濃度的 FGO 的 TGA 圖譜。

最後同時提高氟化劑和催化劑濃度，在圖 3-9. (a) 中顯示，接觸角大約上升 $3.7^{\circ} \pm 1.9$ ；在圖 3-9. (b) TGA 數據可以看到 400°C 出現的質量損失比分別為 69.1%、67.4%、56.8%和 21.2%；和 500°C 後剩餘的質量比分別為 40.7%、28.1%、24.0%和 23.7%。將 TGA 的數據套用進式 5 可以得到表 3-3。由 F/C 比可以算出約幾個六

碳環相連才看到一個氟化矽烷官能基，在 2.5 OET-0.5 TBA 為 18 個六碳環連接；3.5 OET-1.5 TBA 樣品為 4 個六碳環連接；4.5 OET-2.5 TBA 樣品為 3 個六碳環連接；4.5 OET-5.0 TBA 樣品為 2 個六碳環連接。

表 3-3 利用 TGA 算出的 F/C 比表格

	氟化基團的質量損失	rGO 剩下的質量比	F/C 比
2.5 OET-0.5 TBA	20.2 %	40.7 %	1: 72.5
3.5 OET-1.5 TBA	56.8 %	28.1 %	1: 16.7
4.5 OET-2.5 TBA	67.4 %	24.0 %	1: 12.5
4.5 OET-5.0 TBA	69.1 %	23.7 %	1: 11.7

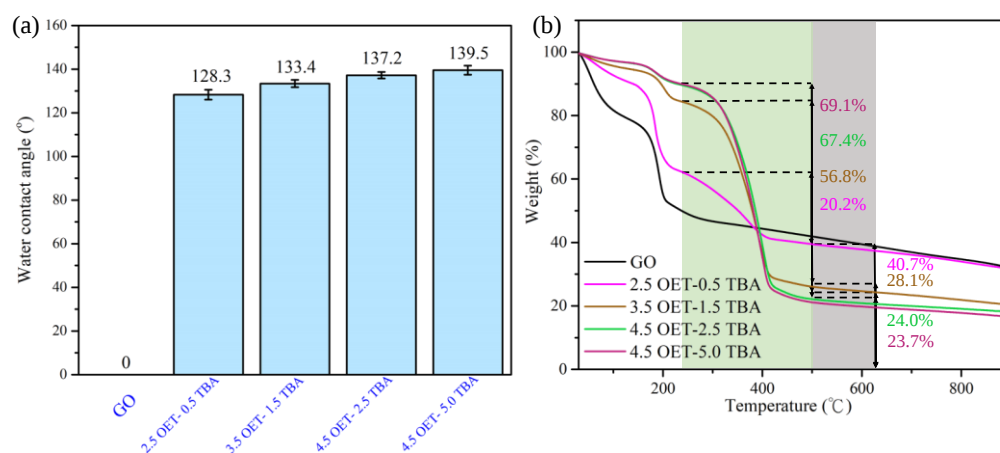


圖 3-9. (a)同時改變氟化劑和催化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖，(b)同時改變氟化劑和催化劑濃度的 FGO 的 TGA 圖譜。

藉由接觸角、TGA 和推算 F/C 比的數據，知道各種樣品的接觸角和推測有多少氟化官能基團在 FGO 表面上。為了得到疏水能力的材料，需要有低表面能的材料和適當的粗糙表面。研究中，因為我們都是使用 FGO-OET8C 當作疏水材料，但卻看到不同的接觸角，因此有一個假設被提出：「接觸角的改變是由於表面上的氟化官能基的多寡導致的，當表面的氟化官能基團越多，或許會改變表面上的結構，進而導致接觸角的不同。」

3.3 探討疏水能力差異的原因

在 3.2 節中可以看到在不同條件下做出的 FGO 產物會有不同的疏水能力，在此節想要試著去探討造成疏水能力不同的原因。上一小節的結果顯示不同濃度的氟化劑和催化劑結果相比，可以看到氟化劑濃度的影響比較明顯，因此在本節將會去做更細微參數的調整，並且觀察這些產物的疏水能力。

3.3.1 不同氟化劑濃度的 FGO 鑑定

首先以 IR 光譜鑑定不同氟化劑濃度的 FGO 有哪些官能基離去或是生成，圖 3-10 所示。可以看到 (a)-(d) 四個色塊，在 (a) 咖啡色區域是 Si-OEt 官能基的伸縮震動^{57,58,60}，波數為 778、820、956 cm^{-1} 。在 (b) 黃色區塊則包含了 FGO 的訊號，像是 C-F 官能基的伸縮震動⁶⁰，波數為 1150-1220 cm^{-1} 、 CF_2 的伸縮震動^{57,58}，波數為 1146 cm^{-1} 、 CF_3 的伸縮震動^{57,58}，波數為 1210 cm^{-1} ；GO 的訊號則有環氧官能基 (epoxide) C-O-C 的伸縮震動^{61,62}，波數為 1050-1265 cm^{-1} 、醚類的 C-O-C 的伸縮震動⁶²，波數為 1024-1151 cm^{-1} 。在 (c) 藍色區塊是 C-H 的伸縮震動訊號，波數為 2830 和 2940 cm^{-1} 。最後是 (d) 綠色區塊是氧化石墨烯中醇類 O-H 官能基之伸縮震動^{55,56}，波數為 2750-3500 cm^{-1} 。

首先把 GO 和 OET8C 當作參考，GO 因為沒有進行氟化反應，所以可以看到 O-H group 伸縮震動的訊號^{55,56} (2750-3500 cm^{-1}) 和環氧官能基 (epoxide) C-O-C 伸縮震動的訊號 (1100 cm^{-1}) 出現；接著是 OET8C，可以看到 Si-OEt 的伸縮震動訊號 (778、820、956 cm^{-1})、各種 C-F 官能基的伸縮震動訊號和 C-H 的伸縮震動的訊號。

接著看到氟化劑濃度小於 0.1 mmol 的樣品，除了有 O-H group 伸縮震動的訊號和環氧官能基 C-O-C 伸縮震動的訊號因為靠近氟化官能基所以變寬，也有 C-F 官能基伸縮震動的訊號出現，儘管訊號強度微弱，說明已經開始氟化反應，如圖 3-10 的小圖所示；接著看到氟化劑濃度 0.1 和 0.075 mmol 的樣品，相比濃度小

於 0.1 mmol 的樣品，C-F 官能基伸縮震動的訊號增強（出現較明顯的一組訊號），還有 O-H group 伸縮震動的訊號的出現，代表 GO 上仍有反應位點可以繼續進行氟化反應除此之外，再去比較 0.05、0.075 和 0.1 mmol 的樣品時，可以看到在 (b) 黃色區塊中 C-F 官能基的訊號除了訊號強度逐漸增強（沒有明顯訊號> 有一半的訊號出現> 完整的 C-F 官能基訊號出現），由此可以說明當添加氟化劑達到 0.075 mmol 時，C-F 鍵的生成開始影響此段區間的訊號環境，導致峰值變寬；氟化劑濃度大於 0.1 mmol 的樣品，O-H group 伸縮震動的訊號基本上都消失，只看得到 C-F 官能基的出現。我認為訊號有無出現的原因，是因為在氟化反應中，氟化試劑因為容易自行發生水氧反應（會先消耗一定濃度的氟化試劑），當水氧反應都結束後，剩下的氟化試劑才會與 GO 上的含氧官能基進行反應並生成 C-F 官能基，因此在 IR 圖譜中才會看到當濃度到達 0.1 mmol 時會直接出現 C-F 官能基的訊號。

由此可知，可以把氟化劑濃度 0.1 mmol 當成一個分水嶺，當濃度大於 0.01 mmol 時，基本上可以斷定氟化劑的水氧反應已經結束，並且剩下的氟化劑能與 GO 上的含氧官能基反應成氟化官能基團；當氟化劑濃度小於 0.01 mmol 時，代表大部分的氟化劑都先進行自身反應，所以看不到 C-F 官能基的訊號生成。

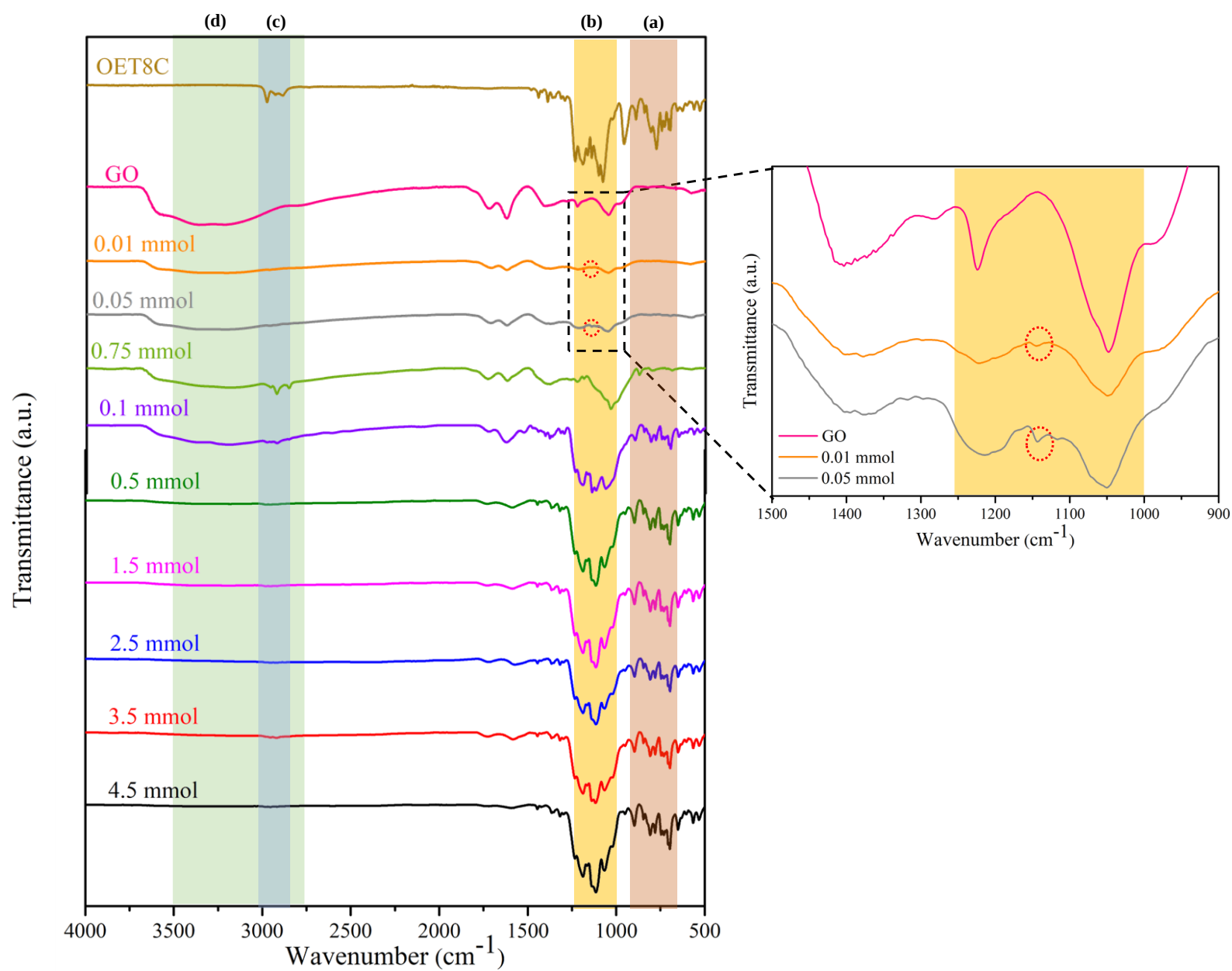


圖 3-10. 不同氟化劑濃度的 FGO 的 IR 圖譜。

接著看到拉曼數據，如圖 3-11 所示，可由光譜上觀察到碳材料才有的特別峰^{32, 55, 56}，分別是 1360 cm^{-1} 的 D band 和 1580 cm^{-1} 的 G band。其中 G band 代表 sp^2 的拉伸震動，而 D band 代表 sp^3 空缺或是含氧官能基造成的缺陷，在氟化反應後，材料仍然為碳材料。

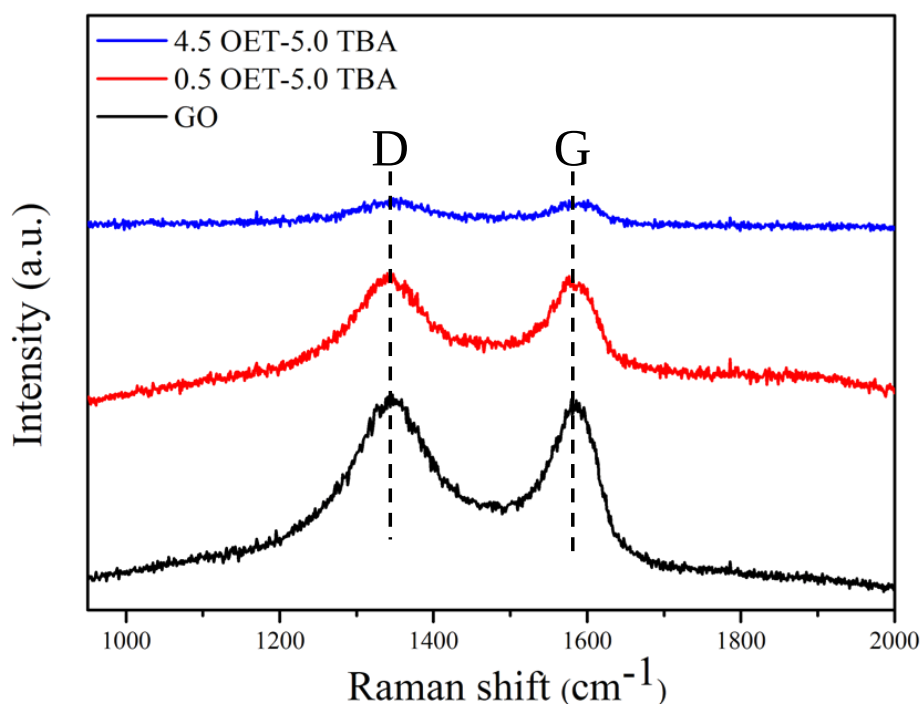


圖 3-11. 不同氟化劑濃度的 FGO 的拉曼圖譜。

3.3.2 接觸角數據

所有樣品都是以刮塗法製作，在製程手段都相同的情況下。接著以接觸角去對樣品做解釋，Silicon wafer 在此作為對照組。把接觸角分為 2 個區塊做比較，分別為濃度 $0.5\text{--}0.01\text{ mmol}$ 和 $4.5\text{--}0.5\text{ mmol}$ ，由圖 3-12 可以看到接觸角確實會隨著氟化試劑的濃度由高到低遞減，在第一個區塊，濃度 $0.05\text{--}0.1$ 的樣品，在此區可以看到接觸角有上升的趨勢呈現指數形的上升，結合 FTIR 的數據可以說明因為有部分的 O-H 基團已經反應成氟化官能基團，才能看到疏水能力的出現。接著看到第二區塊，濃度 $0.5\text{--}4.5\text{ mmol}$ 的樣品，可以發現，接觸角會隨著濃度每增加 1

mmol 而上升約 $3.9^{\circ} \pm 1.2$ ，結合 FTIR 的數據，這些樣品的 O-H 基團的訊號基本上都消失，並且都出現高強度的 C-F 官能基的訊號，可以推測在 GO 上的 O-H 基團都反應成氟化官能基團。

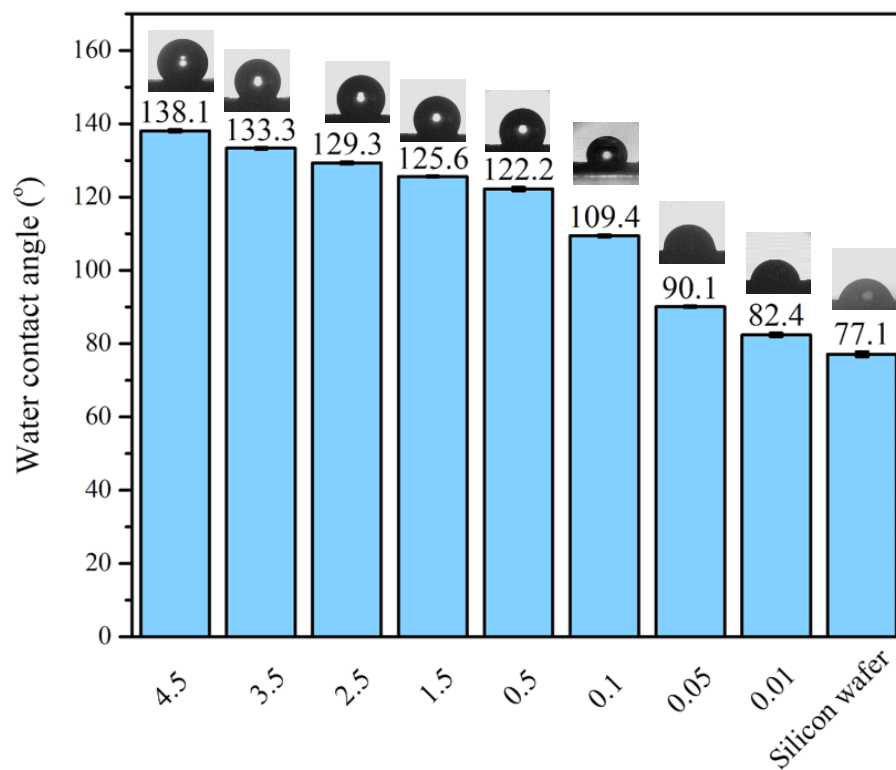


圖 3-12. 不同氟化劑濃度的 FGO 的接觸角示意圖。

3.3.3 不同濃度的氟化試劑對皺褶結構的差異

由 3.3.2 節知道不同濃度的 FGO 薄膜可以看到接觸角有所差異，接著把這些薄膜拿去測定 SEM，如圖 3-13 和圖 3-14 可以看到當不同濃度的氟化劑將導致不同的表面結構生成。濃度從 0.05 mmol 提高到 4.5 mmol，低濃度時 (0.05 mmol - 1.5 mmol)，大部分表面是光滑的，只能在部分區域看到皺褶結構的生成；當濃度提高時 (2.5 mmol - 4.5 mmol)，大面積且明顯的皺褶結構出現在表面上。

據文獻所知，在氟化物與氟化物間存在著非共價相互作用力，推測導致這種皺褶表面結構的原因可能有兩個，第一，因為 FGO 表面上的氟矽烷鍊造成的，當氟化劑濃度越高時，氟化程度越高，在 FGO 表面上應該有更多的氟原子存在，並且當氟原子與氟原子靠近彼此時，將互相吸引，所以生成皺褶結構。順著此想法看到氟化劑濃度低的樣品，因為氟化程度較低，反應在 FGO 表面上的氟原子不夠多，氟原子與氟原子間相互吸引的機會變少，因此形成較平滑的表面結構。第二，推測皺褶結構也可能是外力生成的，進行刮塗法時，載玻片與 FGO 塗料接觸而導致的。因此，為了驗證皺褶結構生成是因為氟化官能基或是製作方法導致的，在下一節將會進行驗證。

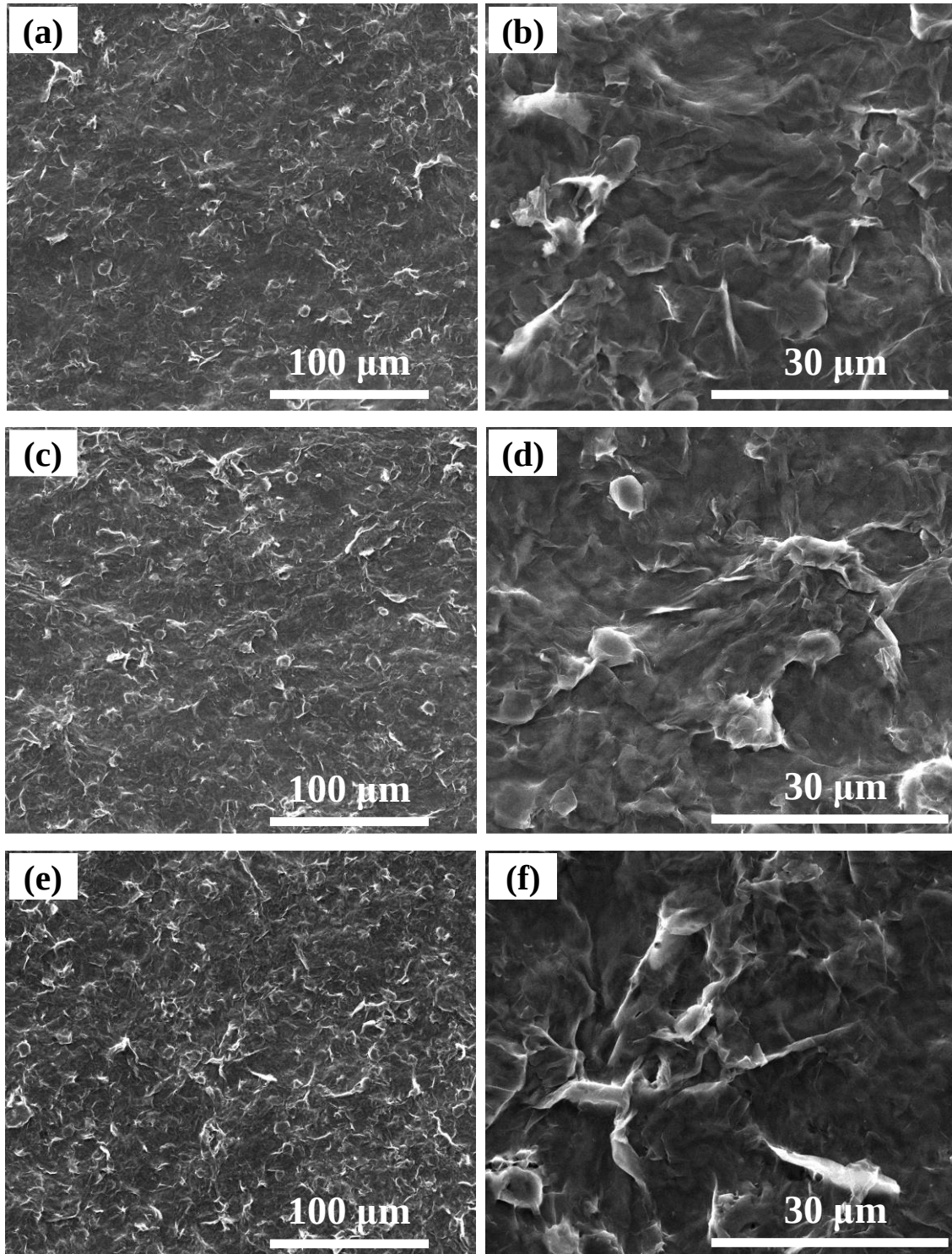


圖 3-13. 不同氟化劑濃度的 FGO 的 SEM 示意圖。(a-b) 0.05 OET-5.0 TBA，(c-d) 0.5 OET-5.0 TBA，(e-f) 1.5 OET-5.0 TBA。

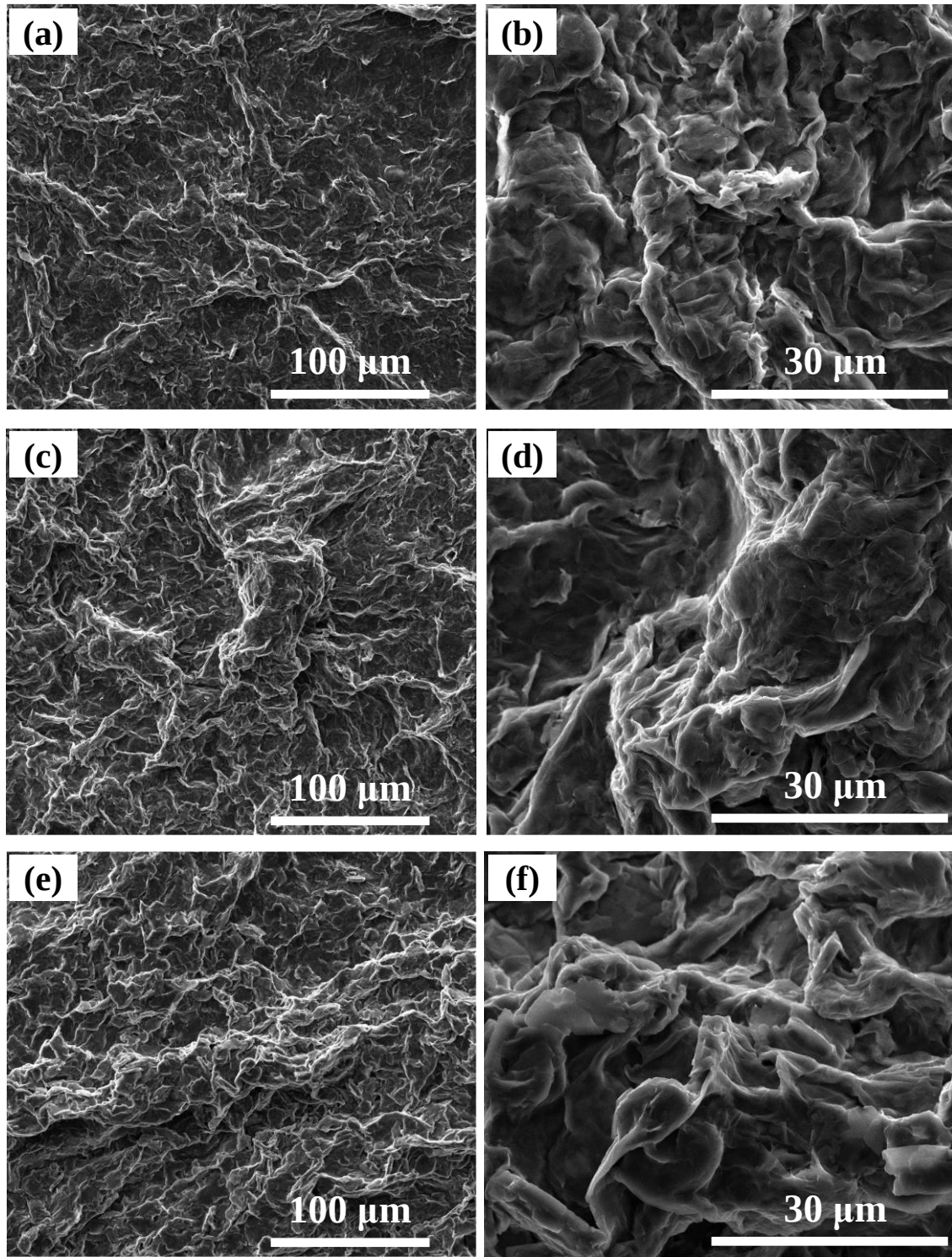


圖 3-14. 不同氟化劑濃度的 FGO 的 SEM 示意圖。(a-b) 2.5 OET-5.0 TBA，(c-d) 3.5 OET-5.0 TBA，(e-f) 4.5 OET-5.0 TBA。

3.4 探討皺褶結構的形成機制

延續 3.3.2 節，為了確定皺褶結構的生成是來自於氟化反應或是外力導致皺褶結構生成，在此節將會以實驗去嘗試說明這些事情。

3.4.1 GO 和 FGO 的皺褶差異

同時使用 GO 和 FGO (4.5 OET- 5.0 TBA) 以刮塗法製備薄膜，並以 SEM 觀察其表面結構。結果如圖 3-15 所示，在 GO 薄膜上看到有部分皺褶生成，但除了部分皺褶的區域以外，其他區域大多是光滑的，摺痕結構因為 π - π 作用力而生成。而在 FGO 樣品中看到相比於 GO 更為密集的皺褶結構生成，由於 FGO 是在氟化後得到，表面上將有許多氟化官能基。因為這些氟化官能基的分子間作用力才導致分子相互吸引生成密集的皺褶結構。透過 SEM 數據看到結構上的差異，以此數據可以當作證明皺褶結構的成因是來自氟化官能基修飾而來。

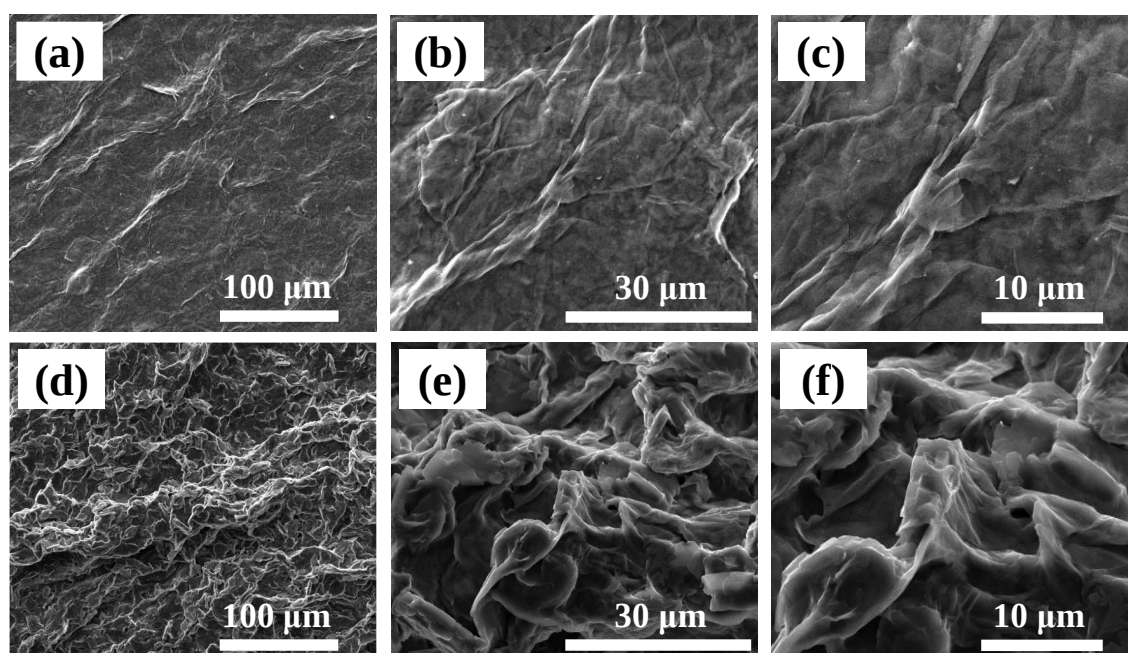


圖 3-15. 利用刮塗法做出樣品的 SEM 示意圖。(a-c) GO，(d-f) FGO。

3.4.2 不同製程方法對於薄膜結構的影響

為了更確定皺褶結構確實是因為氟化反應導致，接著要探討製成方法的部分。因為原本合成薄膜的方法為刮塗法，在此方法下，可能會因為刮塗過程中，有力量接觸到薄膜，進而產生了皺褶結構。隨後改以噴槍噴塗法進行測試，因為以噴塗法製成過程時，是以空氣壓力將塗料噴塗到基板上，靜待乾燥後就能得到樣品。利用此方法就能排除接觸的力量導致皺褶結構生成的疑慮。

噴塗時，為了確保 FGO 溶劑都有均勻的噴灑在基板上，基板必須放在加熱版上持續將溶劑揮發，使這些 FGO 能附著在基板上。因此需要一種沸點低並且能良好分散 FGO 的溶劑。所以需要先將原本使用的溶劑 (DMF，沸點為 153°) 給替換掉，在圖 3-16 中用了幾個沸點低並且能分散 FGO-OET8C，分別為酒精 (沸點為 78°) 和異丙醇 (沸點為 83°)，加入 FGO- PFDTCS 和 FGO- OET8C 都以超聲波震盪 30 分鐘，並觀察分散後溶液的顏色和是否有固體沉澱在底部來判斷分散能力的優劣。由數據得可以看到 FGO- PFDTCS 只有在 DMF 中分散的最完全，而 FGO-OET8C 在這三種溶劑中均可以分散完全。說明了 FGO-OET8C 相較 FGO-PFDTCS 可以更有效分散到這些溶劑中。

至於為甚麼 FGO- OET8C 可以分散在酒精和異丙醇而 FGO- PFDTCS 不行？推測的原因可能是因為兩種氟化產物上的氟化鏈數目不同，導致分散性的差異。由圖 3-2 的 TGA 數據中可以知到 FGO-PFDTCS 和 FGO-OET8C 氟化官能基的質量損失比分別為 88% 和 64.8%。因此相較之下，可以知道 FGO- PFDTCS 產物上的氟化鏈數量比 FGO- OET8C 的數量還要多。所以當兩種 FGO 的產物加入溶劑時，因為表面上氟鏈多寡的關係，導致 FGO- PFDTCS 會更難分散在溶劑中。如果想應證此事情，可以針對不同氟化劑濃度做一系列的實驗。將不同濃度的產物都分散在溶劑中，如果此想法是正確的，將會看到濃度高的產物將會難分散在溶劑，濃度低的產物則容易分散在溶液中。未來如果有學弟妹有興趣研究，將會繼續探討。

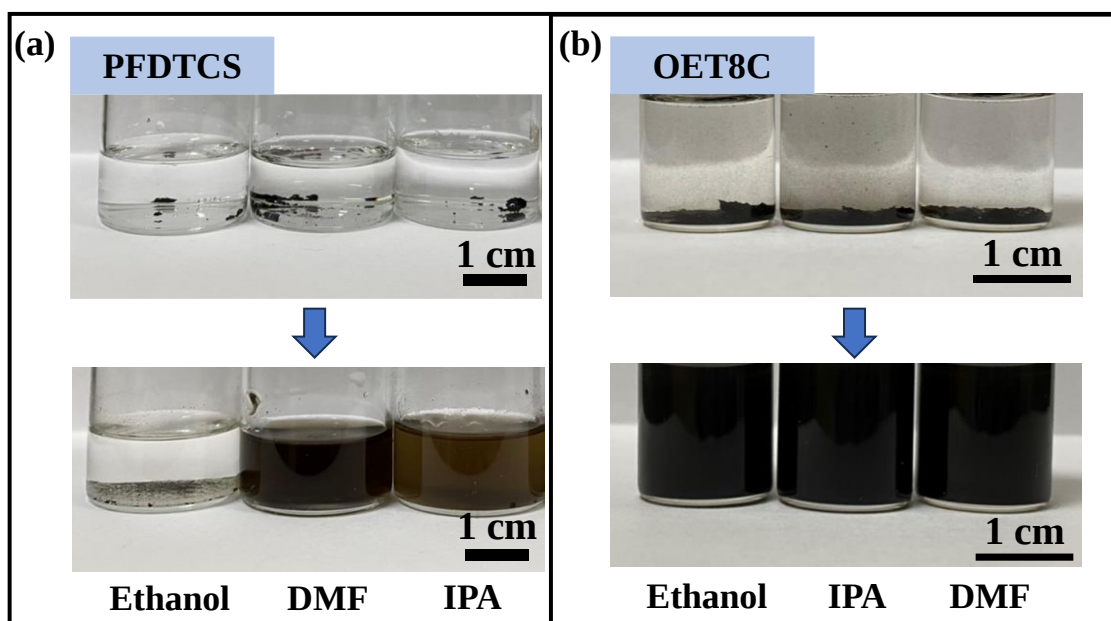


圖 3-16. 在震盪 30 分鐘後，兩種 FGO 的分散示意圖。(a)PFDTCS，(b)OET8C。

3.4.3 刮塗法與噴塗法的比較

以酒精當成溶劑並以噴塗法製作樣品。首先，要先要證明皺褶結構是因為氟化反應導致的，先比對 GO 和 FGO 的表面差異性，看到 GO 樣品，圖 3-17.(a-c) 和 FGO 樣品，圖 3-17.(d-f)。在 GO 樣品表面上，依然可以看到由 π - π 作用力而生成的部分摺痕結構，而在 FGO 樣品表面上大部分的區域還是有密集的皺褶結構生成。在這邊的結果也與 3.4.1 的結果相同，因此證明密集的皺褶結構是因為氟化反應而造成。

接下來，將比較 FGO 樣品噴塗法和刮塗法，以不同方法製作樣品並觀察皺褶結構是否有差異，噴塗法的樣品，圖 3-17.(d-f) 和刮塗法的樣品，圖 3-17.(g-i)。首先比較兩種樣品的接觸角數據，噴塗法和刮塗法分別為 $138.2^{\circ} \pm 0.5$ 和 $138.8^{\circ} \pm 0.5$ ，並且在 SEM 觀察下，表面都呈現出類似的密集皺褶結構。藉由這兩組數據可以證明皺褶結構的生成是因為氟化反應導致，並且在製作薄膜時有無外在力並不會影響皺褶結構的差異。

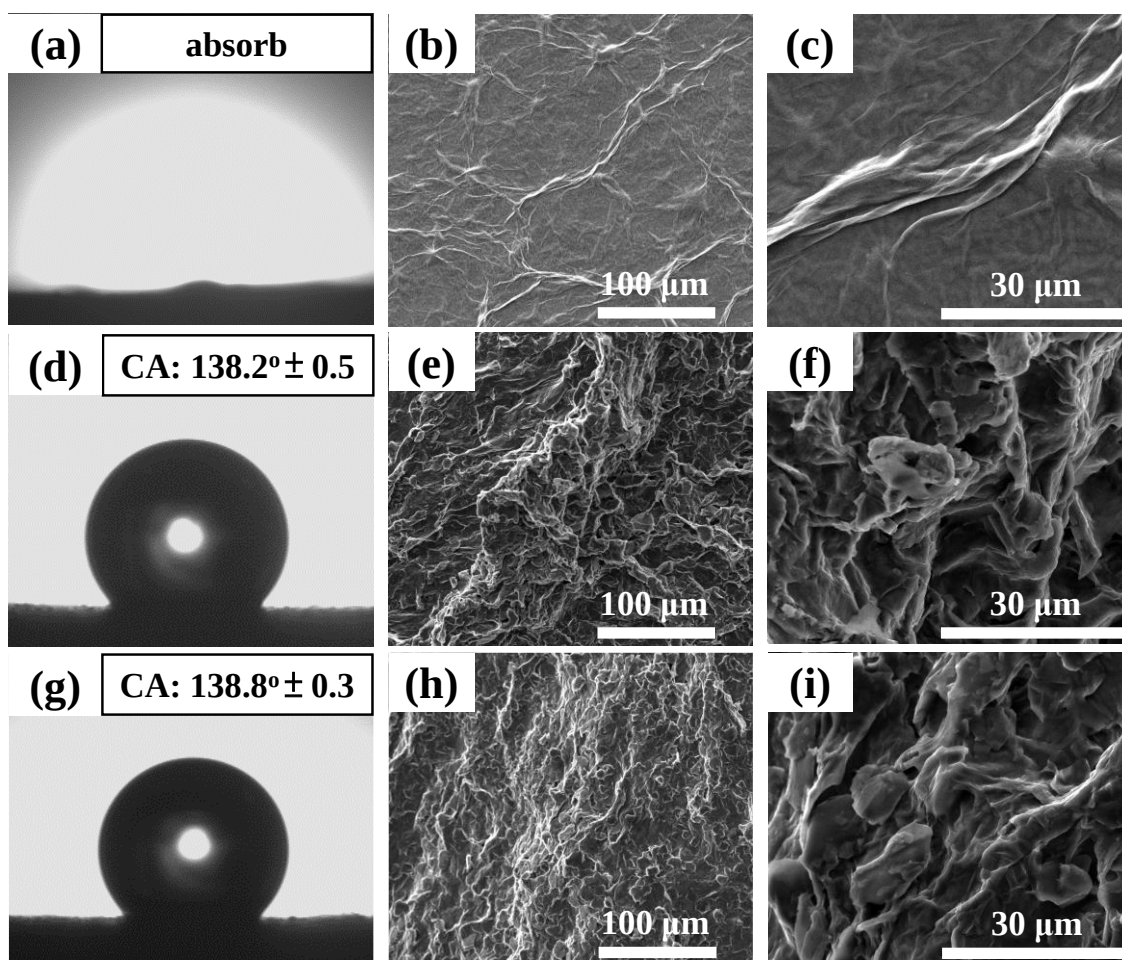


圖 3-17. 不同方法做出的樣品的接觸角數據和 SEM 示意圖。(a-c)GO，以噴塗法製成，(d-f)FGO，以噴塗法製成，(g-i)FGO，以刮塗法製成。

3.4.4 不同矽烷鏈產物的表面結構對比

為了確定皺褶結構只會出現在氟化反應後的產物，在此將使用三氯辛基矽烷與 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基矽烷 (OET8C) 的產物進行比較，這兩種矽烷均是 8 個碳的長碳鏈，唯一的區別就是氟原子的有無。

首先看到在 IR 鑑定中，比較起始物 GO 和 OET (CH silane)，在波數 2850 和 2920 cm^{-1} 出現 CH_2 官能基的伸縮震動^{63, 64}，因此可以證明成功合成出 OET (CH silane)。接著使用 GO、FGO 和 OET (CH silane) 以噴塗法製備出樣品，以 SEM 觀察後，GO 呈現光滑的薄紗狀；FGO 呈現明顯的皺褶結構；OET (CH silane) 呈現出片狀，在這些片狀上也看不到像 FGO 的皺褶結構。

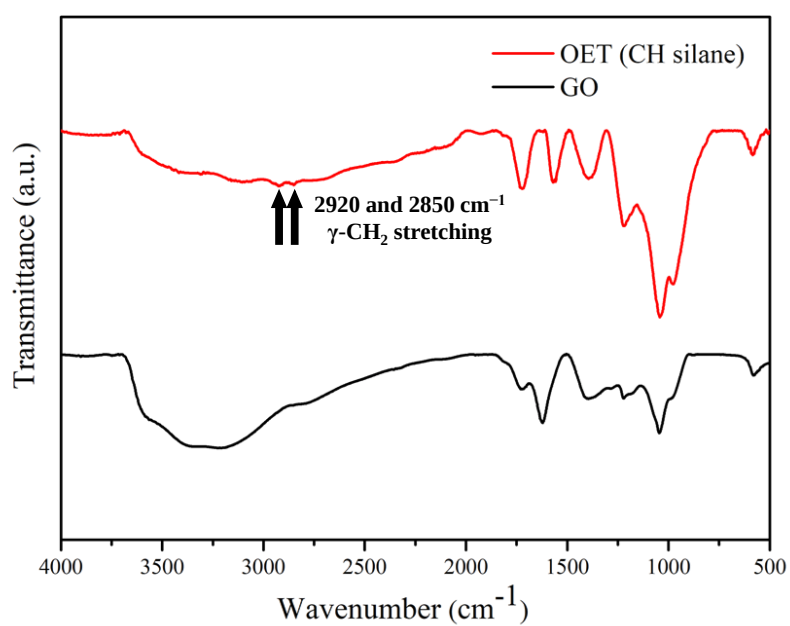


圖 3-18. OET (CH silane) 的 IR 圖譜。

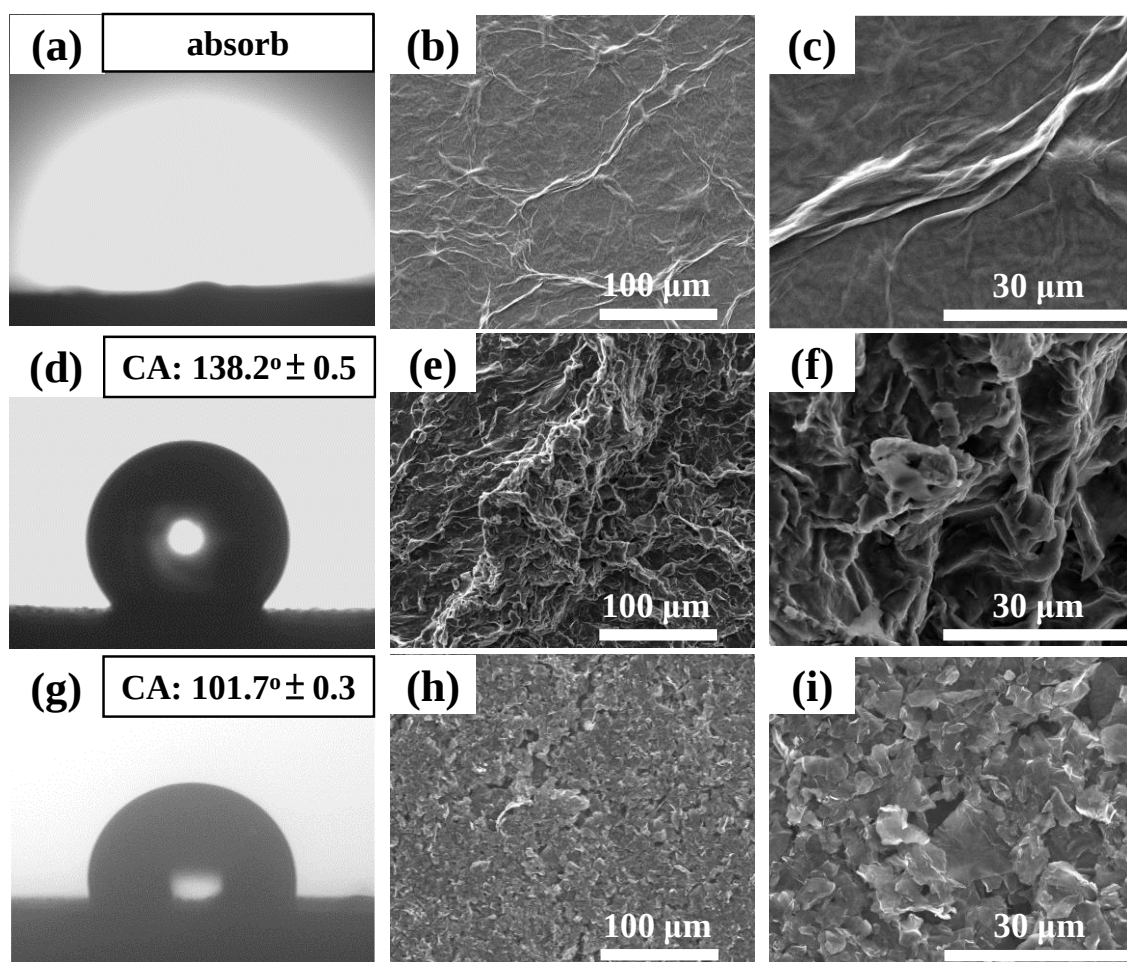


圖 3-19. 不同樣品的接觸角數據和 SEM 示意圖。(a-c)GO，以噴塗法製成，(d-f)FGO，以噴塗法製成，(g-i) OET (CH silane)，以噴塗法製成。

3.4.5 氟原子和氟原子的分子間作用力測試

為了更確定形成表面皺褶的原因是來自於氟原子與氟原子間的作用力導致的。在此設計一個實驗，將樣品與各種溶劑反應，反應後對樣品進行接觸角測試，藉由接觸角是否有改變來判斷氟原子間的作用力有無發生。含氟溶劑為三氯三氟乙烷，不含氟的溶劑為丙酮、酒精、正己烷。

實驗方式:將會使用 FGO (4.5 OET-TBA 5.0) 以刮塗法製作成樣品，接下來分為三條路線進行。第一種，直接將樣品浸泡於含氟溶劑 5 分鐘，在 100°C 乾燥樣品 10 分鐘後並測驗接觸角；第二種，先將樣品浸泡在不含氟的溶劑 5 分鐘，在 100°C 乾燥樣品 10 分鐘後，測驗接觸角，接著再將此樣品浸泡到含氟溶劑中 5 分鐘，等樣品在 100°C 乾燥 10 分鐘後測驗接觸角；第三種，使用噴槍噴灑含氟溶劑到樣品上，在 100°C 乾燥樣品 10 分鐘後測驗接觸角。

如圖 3-20 所示，一開始 FGO 樣品的接觸角為 137.7°，看到第一條路線，在浸泡含氟溶劑後，接觸角為 146.4°(紅色箭頭)；第二條路線，三個樣品分別浸泡丙酮、酒精和正己烷，接觸角分別為 137.5°、138.3°和 138.0°，隨後再將這三個樣品浸泡含氟溶劑後得到的接觸角分別為 146.1°、146.6°和 146.9°(黑色箭頭)；第三條路線，使用噴槍噴灑含氟溶劑後，接觸角為 158.3°。

使用含氟溶劑和不含氟溶劑的用意，因為含氟溶劑中也具有氟原子，當 FGO 表面上的氟原子和含氟溶劑中的氟原子接觸時，推測也會產生氟原子間的分子作用力生成，導致薄膜上的表面結構產生變化並改變疏水能力；反之當使用不含氟溶劑時，因為溶劑中不存在任何氟原子，所以當 FGO 表面上的氟原子與這些分子接觸時，因為氟原子親電性大的原因導致氟原子無法與這些分子產生分子間的作用力，導致將這些溶劑排斥，不影響表面結構，使接觸角沒有變化。

實驗結果證明，接觸角產生變化的現象只發生在 FGO 薄膜與含氟溶劑反應後，接觸角上升大約 $9^{\circ} \pm 0.5$ (浸泡法)或是 $10.6^{\circ} \pm 1.5$ (噴塗法)，然而在 FGO 薄膜與不含氟溶劑反應後，接觸角基本上沒有變化。在這情況下可以說明的確是有氟原子分子

間作用力產生的可能性。至於為什麼同樣使用含氟溶劑對薄膜反應，在浸泡和噴灑方式得到的接觸角會不一樣呢？推測是因為當溶劑與薄膜接觸開始反應，在皺褶生成並且溶劑還為揮發前的這段時間，這個階段是薄膜可以改變表面的時候。浸泡法後做出的樣品，含氟溶劑是在沒有任何外力下均勻覆蓋整個表面，因此表面應該相對平坦；而使用噴槍噴灑含氟溶劑時因為會有風壓吹拂到薄膜表面，可能就會出現表面改變的情況，因此表面會相對粗糙。所以在同樣使用含氟溶劑時，才會看到噴灑法的接觸角高於浸泡法。

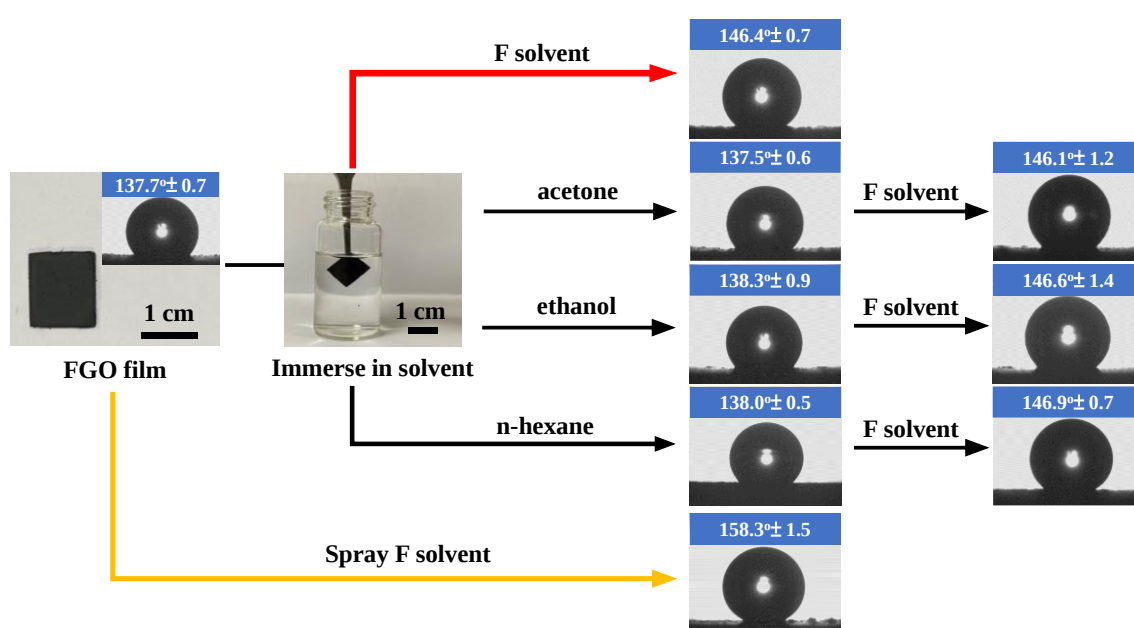


圖 3-20. 測試氟原子與氟原子間的分子作用力的示意圖。

接著使用 SEM 去觀察 FGO 樣品與含氟溶劑反應後的表面。如圖 3-21 所示，透過光學顯微鏡捕捉的畫面，能知道表面結構如何改變。為了清楚看到差異，將想看到差異的區域以黃色和紅色方形框住。在 (a) 過程中可以看到 FGO 樣品在反應前，整體結構雖然凹凸不平，但是在表面上都是呈現平整光滑的樣子。接著 (b) 過程中將含氟溶劑滴落在樣品表面後，等待溶劑揮發完全。最後在 (c) 過程中可以看到整體結構維持原來的凹凸不平，但是原本光滑平整的表面上出現了一些細緻的紋路。藉由接觸角與光學顯微鏡的實驗結果證明氟原子間產生的交互作用會改變表面的結構，進而使接觸角上升，得到更好的疏水能力。

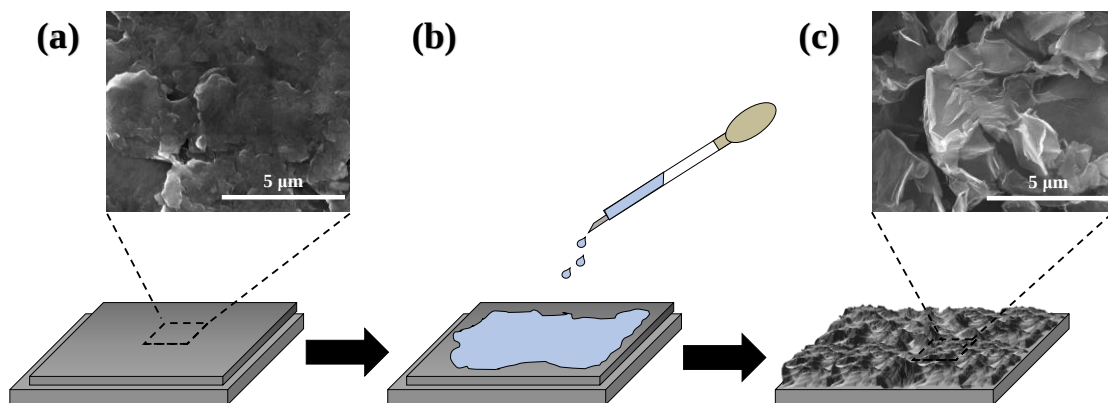


圖 3-21. FGO 薄膜在反應前後的卡通示意圖。(a) 反應前的 FGO 樣品表面是光滑平整的，(b) 滴落含氟溶劑到 FGO 樣品上，(c) 反應後的樣品 FGO 樣品表面出現細微的紋路。

由上述數據可以知道氟原子間有交互作用力可以改變表面結構，接著測試一直重複讓氟原子間產生交互作用，並觀察能否以此方式得到超疏水表面。如圖 3-22 所示，可以看到在最先開始的接觸角為 $138.8^\circ \pm 0.7$ ，在浸泡第三次後，接觸角分別為 $148.3^\circ \pm 0.7$ 、 $148.8^\circ \pm 0.5$ 和 $149.0^\circ \pm 0.5$ 。由此可知，氟原子間的作用力只會發生在第一次浸泡時，儘管後來再浸泡樣品，都不會再改變表面結構，所以接觸角不會再有太大的改變。

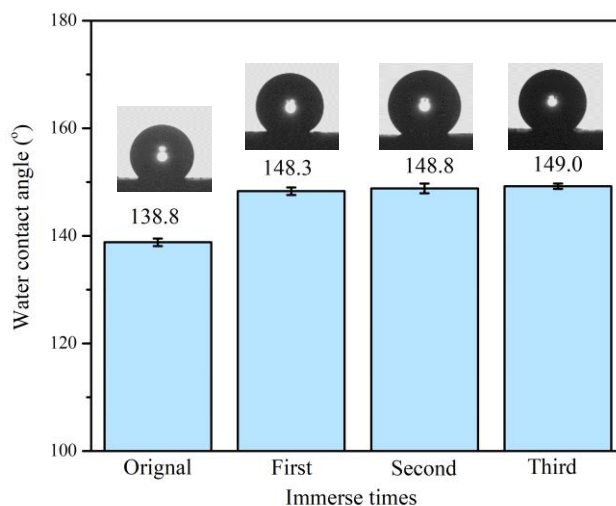


圖 3-22. 不同浸泡次數後的接觸角示意圖。

3.5 應用性質測試

在此會先比較各種碳材料是否都有做成塗料的潛力。使用此研究合成出的 FGO-OET8C (4.5 OET-5.0 TBA)、奈米碳管 (CNT)、氧化石墨烯 (GO)、還原氧化石墨烯 (Reduced graphene oxide, rGO) 和參考文獻合成出的氟化奈米碳管 (FCNT) 五種不同的碳材料以一系列的實驗比較不同碳材料的穩定性測試。

3.5.1 附著力測試

將 FGO-OET8C、CNT、GO 和 rGO 分別以 DMF、酒精、去離子水和酒精調成濃度 250 mg/mL 的塗料，將這些塗料以刮塗法製作成樣品並進行測試。首先以膠帶測試黏著力，如圖 3-23. (a) 所示，使用膠帶將樣品黏好後，在上面放置 100 g 的重物 5 秒後，再將膠帶撕開。四種材料中，由圖 3-23. (b-e) 得知只有 FGO 樣品能經過 500 次循環，並且膠帶上沒有任何塗料被撕下的痕跡，而其他樣品在第一次黏貼後，薄膜均被黏到膠帶上。說明了 FGO 有一定的附著力。

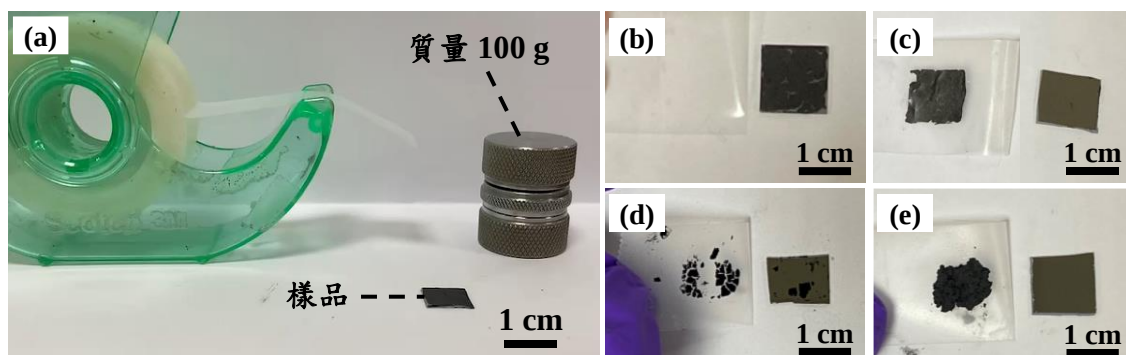


圖 3-23. 不同樣品進行黏著力測試。(a)測試裝置示意圖，(b)FGO，(c)GO，(d)CNT，(e)rGO。

接下來比較 FGO 與 FCNT 的黏著力測試，由於 F-CNT 是參考文獻合成出來的，如圖 3-24 所示，在 IR 圖中可以黃色區塊是 C-F 官能基的伸縮震動，波數為 $1150-1250\text{ cm}^{-1}$ 。在 CNT 進行氟化反應後，可以看到黃色區塊範圍出現了 C-F 官能基才有的訊號，波數為 $1150-1250\text{ cm}^{-1}$ 。說明我們成功合成出 F-CNT。

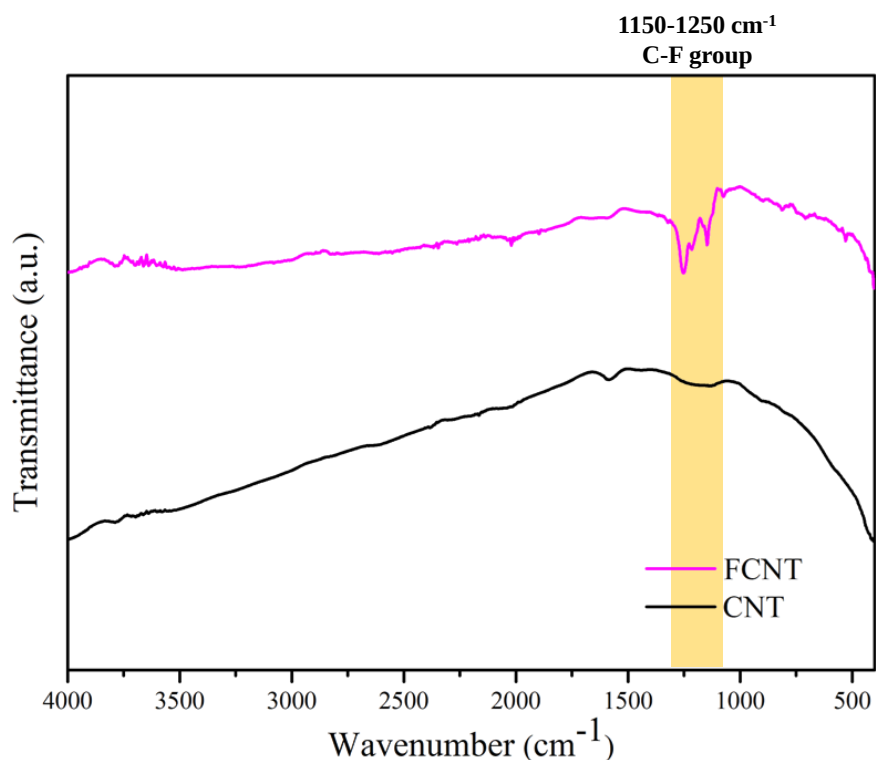


圖 3-24. CNT 與 FCNT 的 FTIR 圖譜。

接著為了方便觀察，在玻璃載玻片上以刮圖法製備 FGO-OET8C (4.5 OET-5.0 TBA) 和 F-CNT 的樣品。實驗步驟一樣是使用膠帶將樣品黏好後，在上面放置 100 g 的重物 5 秒後，再將膠帶撕開。如圖 3-25 所示，以紅線當作分隔，在相同的測試條件下，FCNT 在膠帶撕開的瞬間，大部分的塗料將被撕掉；相反的在 FGO 上並沒有發生這樣的現象，FGO 的塗料依然穩固的黏著在載玻片上，由此證明 FGO 的附著力好於 FCNT。

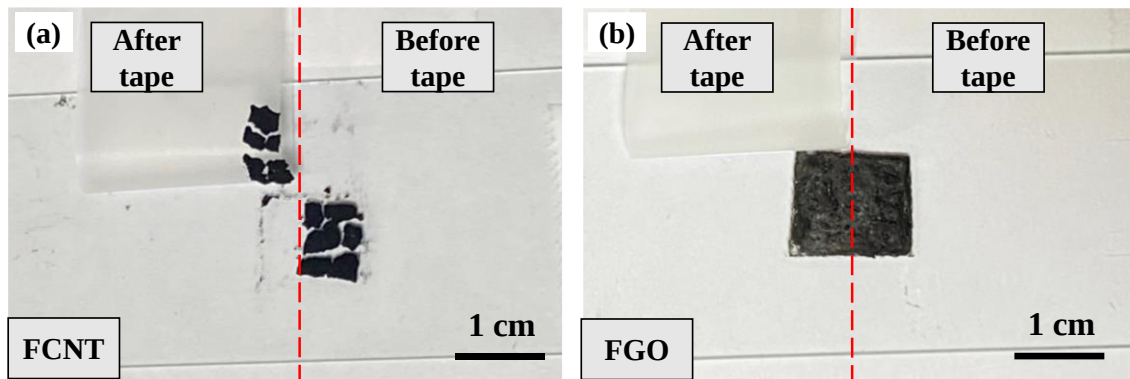


圖 3-25. 不同樣品附着力測試的示意圖。(a)FCNT，(b)FGO。

3.5.2 耐磨性測試

在 3.4.1 節中確定到 FGO 薄膜有附着力後，隨後對 FGO 薄膜進行各種材質的磨損測試 (ex:紙張、砂紙 120/ 240 號和砂磨測試)。耐磨測試的實驗過程，圖 3-26 (a)，將 FGO-OET8C 的薄膜黏貼在玻璃載玻片後以 35 mg 的重物壓在上面，並以棉線將載玻片拖行 5 cm，這樣為一次循環。總共進行 500 次循環，每 50 次時會將薄膜拿去測接觸角。砂磨測試的實驗過程，圖 3-26 (b)，將 FGO-OET8C 在玻璃載玻片上鍍膜後，將樣品推入砂子中，再抽出來。這樣為一次循環。總共進行 500 次循環，每 50 次時會將薄膜拿去測接觸角。

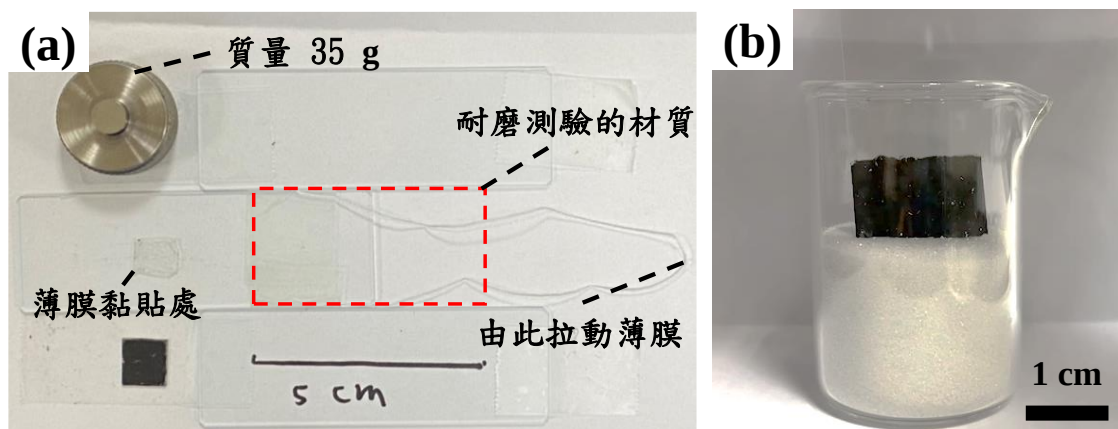


圖 3-26.測試裝置示意圖，(a) 磨損測試裝置示意圖，(b) 砂磨測試裝置示意圖。

在圖 3-27 可以看到，FGO 在所有的耐磨測試中均有良好的耐磨測試結果。在這四種不同的磨損測試結果可以看到在 500 次的循環後，FGO 塗料基本上都還

是完好的附著在我們的基材上，只有在砂磨測試中的基板才會看到幾個部分出現塗料被刮掉的情況，可以看出 FGO 具有良好的附著力。另一方面在接觸角的部分，首先看到將重物壓在薄膜上在紙上進行耐磨測試，接觸角下降的速率大約為 0.4 度/50 次，儘管在 500 次循環下，接觸角依然保持在 136.7°；當使用 120 號砂紙、240 號砂紙和砂磨測試時，接觸角下降的速率分別約為 1.97、1.46 和 1.52 度/50 次，在 500 次的耐磨循環下也分別維持 119.6°、124.6° 和 123.7°，經過上述這些不同的耐磨測試下可以證明 FGO 具有良好的附著力，並且說明表面就算被破壞，依然還是能具有良好的疏水能力。

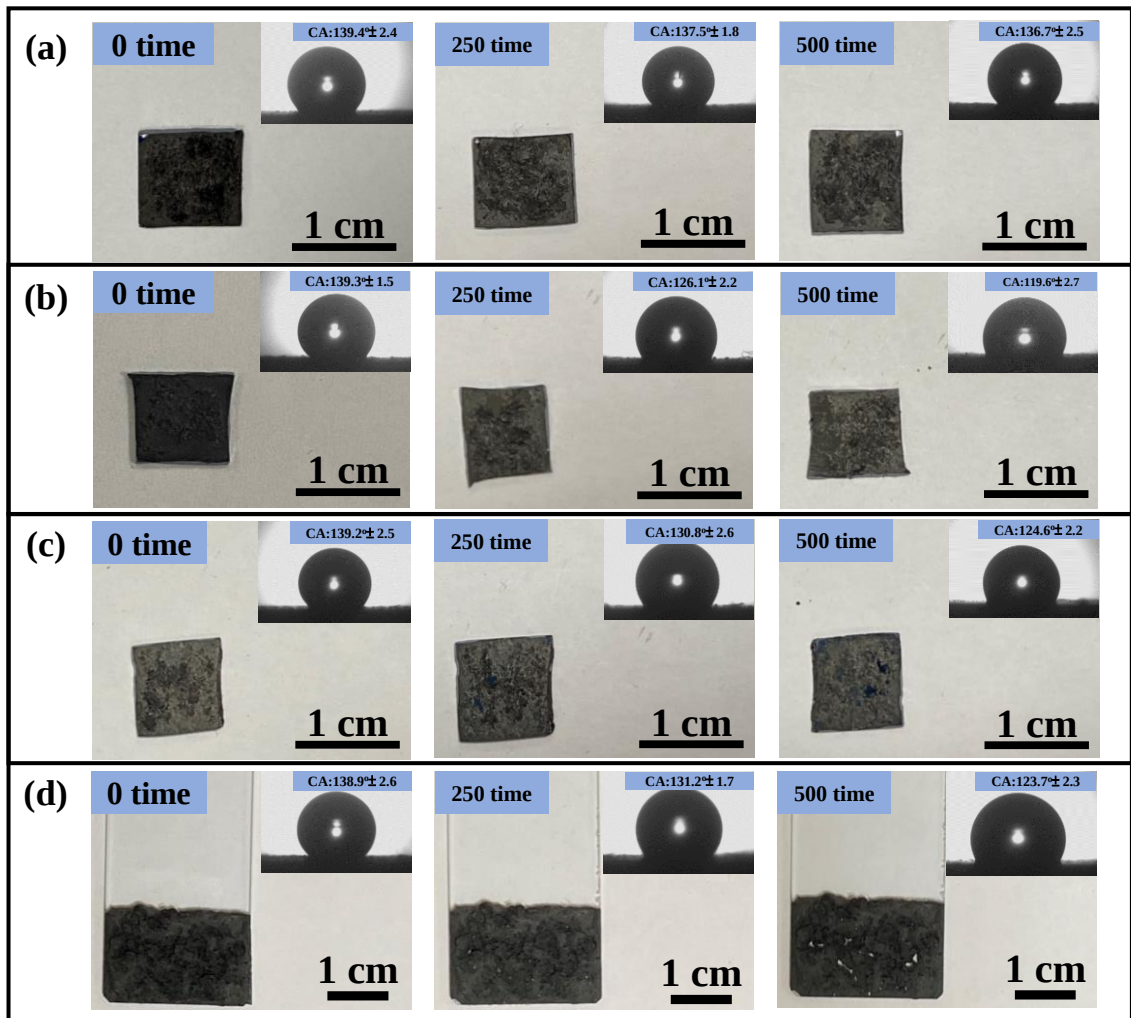


圖 3-27. FGO 樣品在不同耐磨性測試後的照片及接觸角數據示意圖。(a)摩擦白紙，(b)摩擦 120 號砂紙，(c)摩擦 240 號砂紙，(d)砂磨測試。

3.5.3 水下穩定測試

圖 3-28 所示，將各種樣品進行水下穩定測試，將製備好的樣品黏在盛滿去離子水的燒杯中，轉速為 600 rpm，並持續 120 小時。結果顯示只有(a) FGO 樣品在 120 小時後，水杯依然是透明沒有任何塗料剝落的現象，而 (b) GO、(c) CNT、(d) rGO 這三種樣品在放入水中時就可以看到塗料脫落的現象。

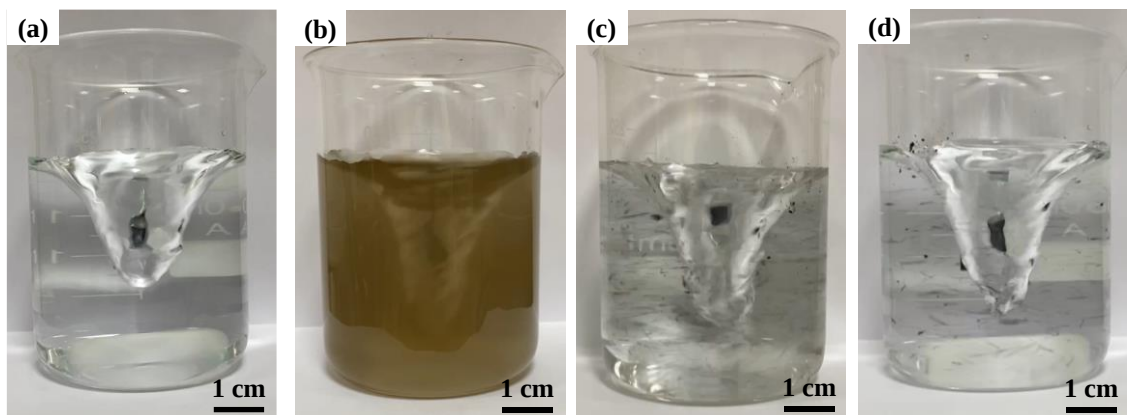


圖 3-28. 各種樣品水下穩定測試的示意圖。(a) FGO，(b) GO，(c) CNT，(d) rGO。

並且在圖 3-29 中可以看到薄膜接觸角對時間的關係圖。表中呈現的時間為每 24 小時觀察一次接觸角，在 24、48、72、96、120 小時的接觸角分別為 137.3° 、 137.2° 、 137.2° 、 137.2° 、 137.0° ，接觸角下降的速率約為 $<1^\circ/24$ 小時。看到塗料不會因為攪拌的因素而脫落並且接觸角大致上沒有改變的結果，斷定 FGO 塗料有著水下的長效能力和良好的穩定度。

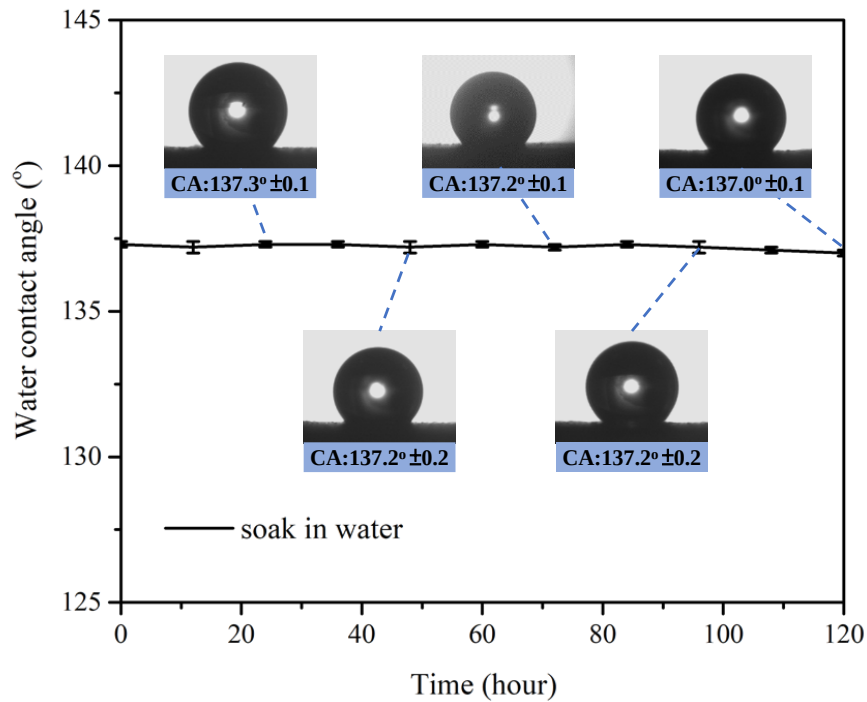


圖 3-29. FGO 在水下穩定測試 120 小時的接觸角示意圖。

3.5.4 不同溶劑-穩定測試

為了確定 FGO 薄膜是否能在不同溶劑下提供一樣的穩定性，除了將薄膜放入水下做測試 (3.5.3 節)，在此也以油和肥皂水進行測試，每隔 24 小時把薄膜乾燥並測試接觸角。從結果上可以看到在測試 120 小時後，接觸角基本上都沒有太大的變化，因此能證明 FGO 薄膜具在水以外的溶劑中也有良好的穩定性。

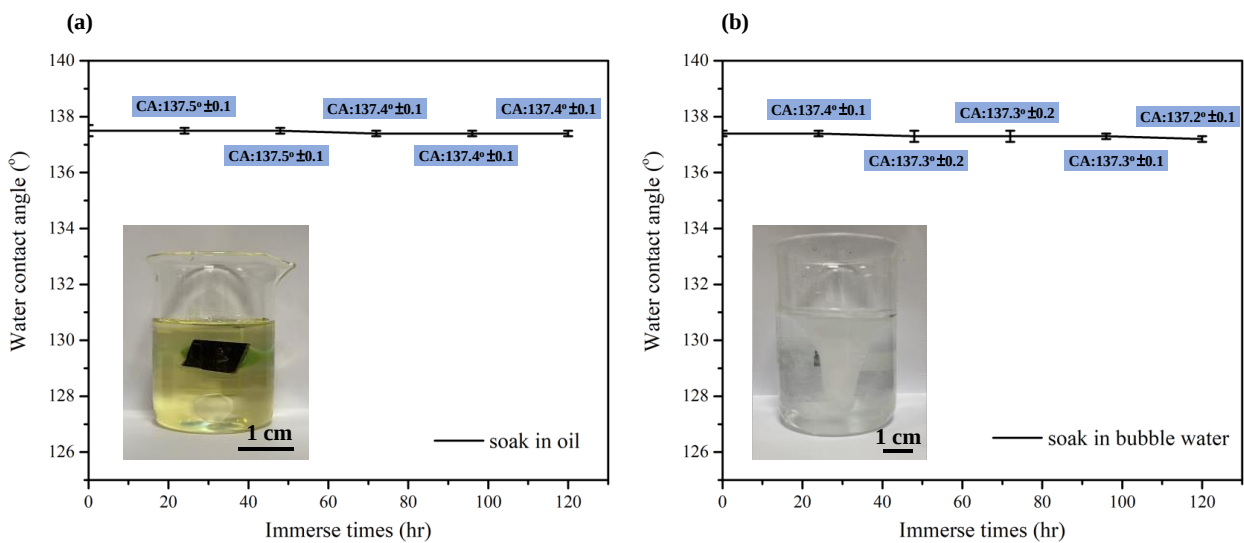


圖 3-30. FGO 在不同溶劑中穩定測試 120 小時的接觸角示意圖。(a) 植物油，(b) 肥皂水。

3.5.5 FGO 塗料在各種材質上的應用

為了確定 FGO 能使用在各種基材上，使用刮塗法將 FGO (4.5 OET-5.0 TBA) 塗在矽晶版、濾紙和玻璃載玻片上，如圖 3-29 所示。並且將這些樣品黏在燒杯中，在轉速 600 rpm 下測試 48 小時，每 12 小時將樣品拿出測試其接觸角並記錄。結果顯示，在水下測試 48 小時後，(a) 矽晶版和 (b) 玻璃載玻片上的接觸角基本上並沒有太大的差異，代表 FGO 在這兩種基材上均有長效的水下能力；在 (c) 濾紙上的接觸角可以看到有下降，下降速率約為 $0.3^\circ/12$ 小時，推測角度會下降的原因可能是因為 FGO 塗料只塗在濾紙的表面，背面並沒有，因此導致濾紙本身有被潤濕，在乾燥後，導致紙張產生皺褶而影響到接觸角，儘管角度有些微的下降，但總結來說，本研究合成出的 FGO 能在眾多基材上呈現出廣泛的應用性。

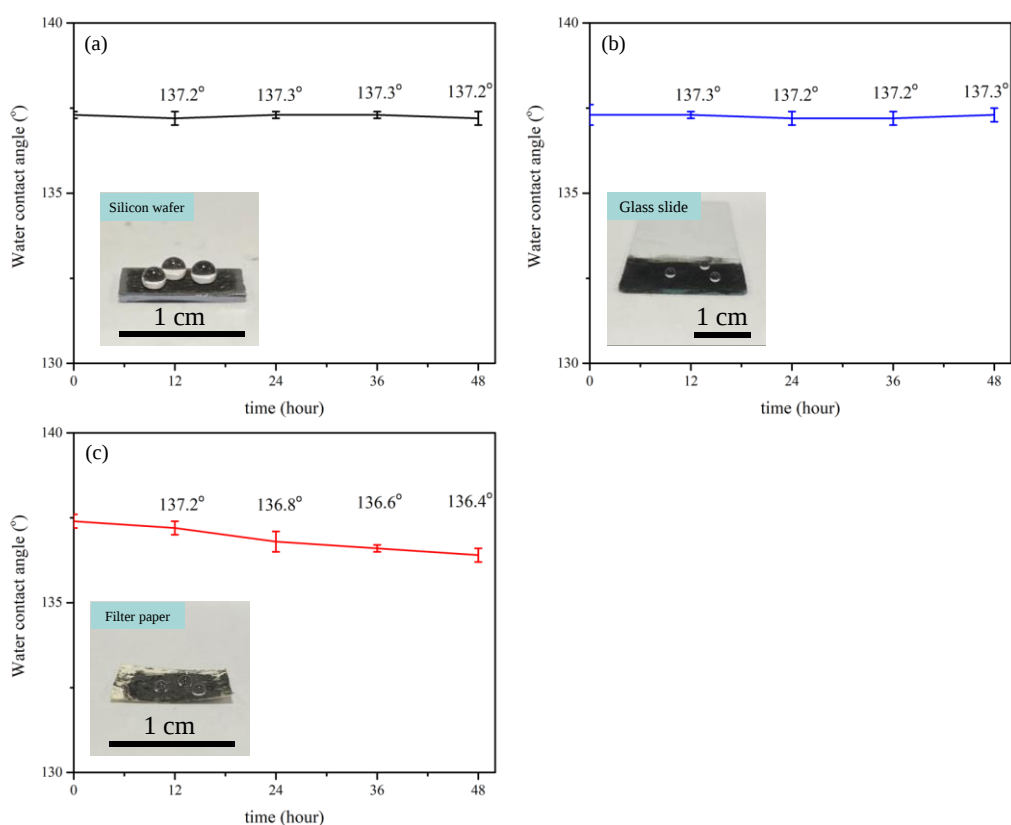


圖 3-31. FGO 在各種基材上測試水下穩定後接觸角的示意圖。(a)矽晶版，(b)玻璃載玻片，(c)濾紙。

第四章、討論

4.1 起始物對於反應的比較

本研究中使用一鍋化的方式進行氟化反應，使因為相比於先前文獻使用氣相沉積法，我們選擇的氟化方式是相對更容易控制、安全的。因為在氣相沉積時，常會使用到含氟原子的氣體或是化合物(ex: 氟氣或是二氟化氫)，在反應時需要在高溫下才能進行反應，並且這類含氟化合物在反應後會產生氟氣。為了讓操作更簡易安全，取而代之的是使用氟矽烷鎂的化合物，因為這類化合物在進行氟化反應時，僅需在室溫下，就能透過水解作用，最後反應成氟化產物。

在碳材料的選擇上，我認為先前文獻多以使用羥基化的奈米碳管而不是氧化石墨烯當作氟化起始物的原因，推測有兩個原因。一，作為起始物，透過 Hummer 法做出的 GO，無法提供足夠的含氧官能基（羥基）讓氟化矽烷進行水解反應，所以無法促使 C-Si-O 鍵的生成。二，為了想得到粗糙表面，會利用奈米碳管容易團聚的特性以建構出粗糙結構。而在研究中所使用的 GO 是透過實驗室先前開發出的 PAOM 方法³²製成的，此種 GO 相對 Hummer 法做出的 GO，是有足夠多的含氧官能基團可以進行氟化，並且這些含氧官能基還能有效地提供分散能力，使的反應可以更容易進行。

Dongjiu Zhang 教授團隊³的研究中使用可以提供粗糙結構的 CNT 當成起始物進行氟化反應，他們做出 FCNT 的接觸角分別為 PFDTCS: 165° 和 PFOTS: 163°; Zhicai Zhang 教授團隊³¹的研究中使用可以提供顆粒結構的碳化矽 (SiC) 當成起始物進行氟化反應，他們做出的 F-SiC 的接觸角為 126.5°。在有粗糙表面的幫助下，的確是可以讓接觸角上升，使材料變為更疏水。接下來看到本研究的數據，在 3.1 節中可以看到我們利用 GO 成功進行氟化反應，並且在不同氟化劑的條件下均能成功反應。在我們的條件下，三種 FGO 的接觸角分別為 OET8C: 128.3° ± 0.3、PFDTCS: 120.6° ± 0.5、PFOTS: 143.5° ± 0.2; 雖然沒有辦法與他們做比較接觸角的高

低，但是在此數據中可以知道兩點，第一，我們的材料能在沒有任何粗糙表面的輔助下，接觸角就能超過 120° ，證明 FGO 本身也具有良好的疏水能力。第二，此合成方法也能與多種的氟化劑進行反應。

4.2 FGO 產生皺褶結構的原因

在先前的文獻⁶⁵⁻⁷¹中，提出 F..F 相互作用力是一種非共價相互作用力 (noncovalent interaction)，非共價相互作用力又包含分散力 (London dispersion force) 和取向力 (Dipole-dipole interactions)。首先根據鮑林原理，(Pauling's principle) 氟具有低極化率，所以排除原子間吸引色散力，接著在 Robert J. Baker⁶⁹ 和 Harrison Omorodion⁷⁰ 實驗團隊均在研究烷烴類型的含氟分子，當兩個含氟分子靠得很近時，氟原子會產生正電勢⁷¹ (positive σ -hole)，如圖 4-1 (a)，接著透過電子雲模型可以觀察到在 CF_3 或是 CF_2 的官能基上的電子雲分布情形，能看到偶極之間同極相斥異極相吸的現象發生，促使這些分子以一定方向排列，使結構處於穩定狀態，如圖 4-1 (b)。因此說明氟原子間作用力是因為取向力生成。

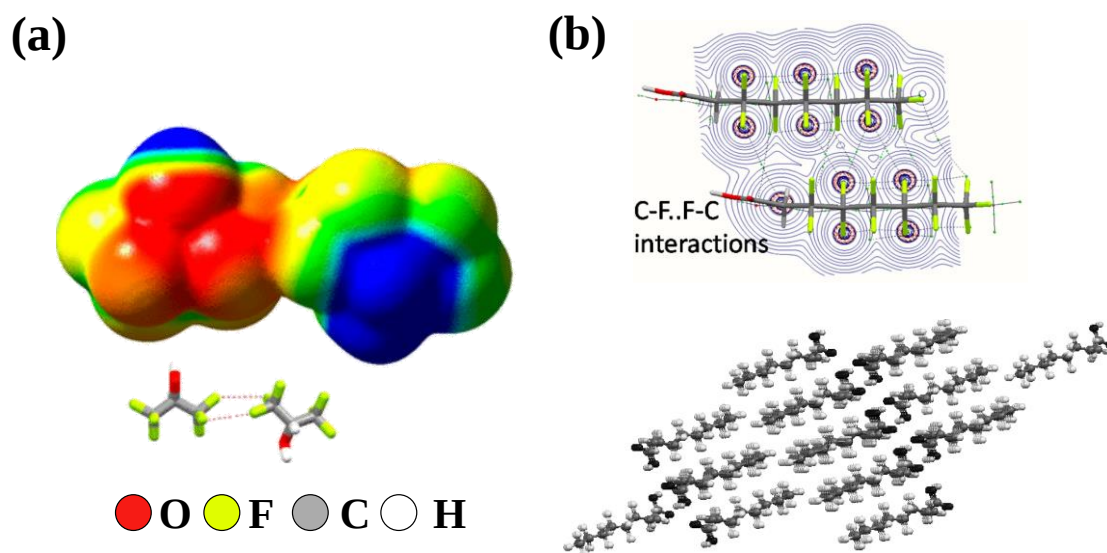


圖 4-1. (a) 氟原子靠近彼此的分子模型示意圖⁶⁹, (b) 烷烴類型含氟分子的電子雲示意圖和模型⁷⁰。

為了要證明 FGO 表面的皺褶結構是來自氟原子間的作用力，在此將結合文獻中對於 C-F..F-C 的作用力^{69, 70, 72-75}和我們假設的模型來說明。

我們先假設 1 mol 的碳將會以圖中模樣形成 GO 模型，由中心點往六碳環的

最邊界，由文獻⁷⁶可以知道距離為 2.83Å，以此當作半徑畫出一個同心圓，覆蓋的面積就是 1 mol 碳所占的面積（約為 0.252 nm²）。為了得到 FGO 碳的莫爾數，會先使用到式 5，知道莫耳數後，由於 1 mol GO 的面積為 0.252 nm²，將式 5 得到的碳莫爾數套入 (b)就能得到應對的面積比。

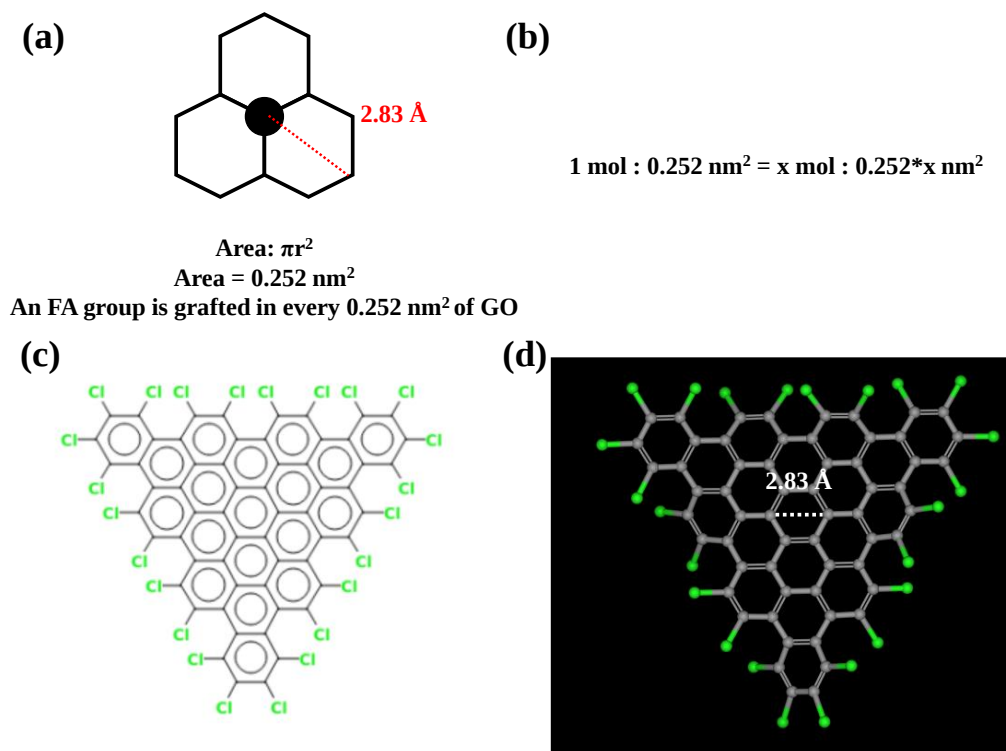


圖 4-2. (a) 1 mol GO 所占的面積的模型示意圖，(b) GO 莫耳數與面積的等式，(c-d) tetracosachloro-C60graphene 的結構式與 3D 示意圖。

在這邊定義氟化的相互作用力 (SF) 為氟化鏈的長度 (L_{FA}) 除以氟化矽烷鏈接枝部分所涵蓋面基的半徑 (r_{cc}) 所得到的數值。透過此式算出的 SF 值代表 FGO 產物表面上的氟化矽烷究竟夠不夠多，多到足以形成氟化的相互作用力進而影響皺褶生成。由文獻⁷⁷可以得到氟化鏈長度 (L_{FA}) 為 1.171Å。算式為：

$$SF = L_{FA} / r_{cc}$$

式 6 推測氟化交互作用力的定義式。

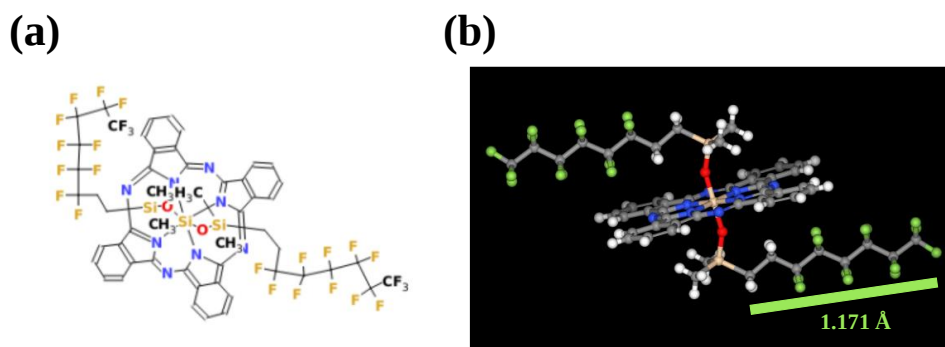


圖 4-3. 對稱矽酞菁衍生物的結構式與 3D 示意圖。

由此算式算出的 SF 值將可以得到以下這些結果。當 SF 值 ≥ 1 時，代表氟化矽烷的長度 $\geq$ 氟化矽烷鏈接枝部分所涵蓋面基的半徑，因此能夠互相接觸鄰近的氟化矽烷，並形成氟化的作用力；反之，當 SF 值 < 1 時，就代表儘管附近也有氟化矽烷，但因為長度不夠，所以無法形成氟化的作用力。

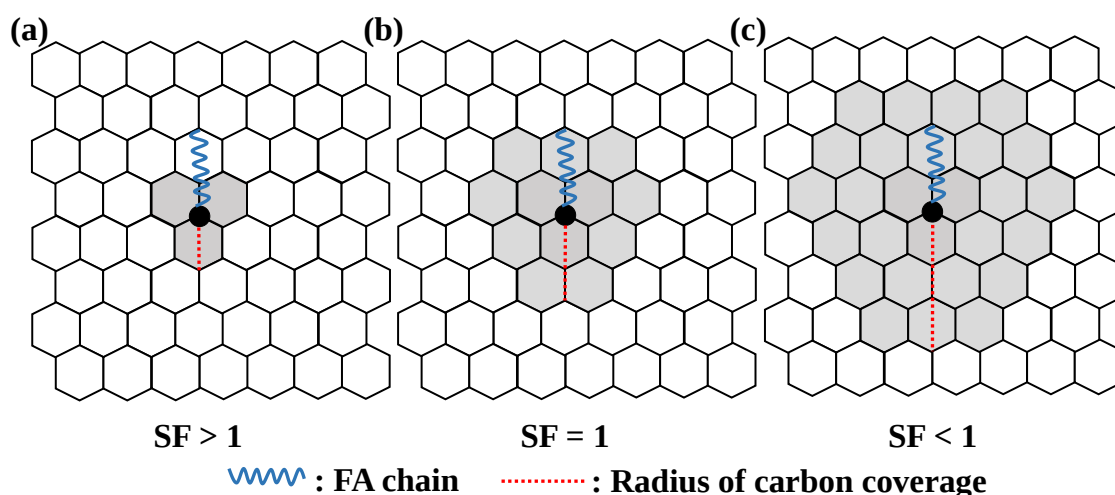


圖 4.4. 氟化交互作用力與氟化矽烷鏈接枝部分所涵蓋面基的半徑關係示意圖。(a) $SF > 1$ ，有氟化交互作用力，(b) $SF = 1$ ，有氟化交互作用力，(c) $SF < 1$ ，沒有氟化交互作用力。

因此，如果將我們的所做出的 FGO 產物都套用進此公式，分別得到的 SF 值如下。在這裡就可以看到當 SF 值越大時，代表氟原子間的作用力越明顯，進而生成足夠的原子間作用力去互相拉扯，最後使 FGO 薄膜的表面變粗糙，使對水的接觸角更有效的提高。

Sample	FA _{cc}	Radius of carbon coverage (nm)	Site-out factor	WCA(°)
2.5 OET-0.5 TBA	56	0.732	1.59	128.3
2.5 OET-1.5 TBA	35	0.492	2.38	131.2
2.5 OET-2.5 TBA	26	0.497	2.39	135.1
3.5 OET-0.5 TBA	29	0.492	2.40	132.1
4.5 OET-0.5 TBA	18	0.375	3.12	137.1
4.5 OET-2.5 TBA	10	0.283	4.14	138.2
4.5 OET-5.0 TBA	10	0.283	4.14	138.5

表 4-1. 各種 FGO 產物的氟原子間作用力(SF) 的表格。

4.3 FGO 的附著力

由 3.5.1 各種碳材料附著力的測試下，可以明顯看出在 GO、FGO、rGO、CNT 和 F-CNT 中，就只有 FGO 有著高效的附著力。到底這個附著力是哪裡來的，最初聯想到的是凡德瓦爾力⁷⁸⁻⁸⁰，藉由 3.5.1 節可以看到 FGO 樣品在黏貼後是完全沒有脫落現象的產生，得到這個想法。接著想到這個凡德瓦爾力是來自氟化官能基與否，比對 F-CNT 與 FGO 的部分就可以看到當兩種材料都是經過氟化，但是在黏貼測試後，F-CNT 的薄膜也是經過一次黏貼測試後就脫落，並不像 FGO 樣品可以一直附著在基材上，由這個測驗可以得出凡德瓦爾力並不是來自於氟化官能基團。在 FGO 和 F-CNT 間的差異就是起始物的部分，因此看到 GO 和 CNT 兩種樣品，雖然兩種材料在第一次黏貼測試就被脫落，但看到膠帶上這兩種材料呈現的樣子，GO 呈現的是完整一片；而 CNT 呈現的是已經碎裂的樣子，由此現象說明 GO 中的凡德瓦爾力是好於 CNT 的。Songfeng Pei 教授的研究⁸¹中也提到 GO 有著高凡德瓦爾力的特性。

綜合這兩個結果，我認為 FGO 能有良好黏著力的原因可能是來自於起始物的不同。因為 GO 有著強的凡德瓦爾力的特性，在氟化反應後依然保持這個性質，並且在氟化反應後，FGO 表面上的氟化官能基是有低表面能的性質，因此幫忙阻擋膠帶的黏性，使薄膜不會被撕下。

第五章、結論

本研究成功透過一鍋法的方式，在不需要繁複步驟而且簡單安全的條件控制下成功將氧化石墨烯合成為氟化皺褶氧化石墨烯，探討 FGO 皺褶形成的原因並且找到可以調控的方式增加皺褶結構，儘管與其他種疏水材料相比，FGO 的疏水能力無法達到最好，但是在我們的研究中證明 FGO 所做出的疏水塗料能有高附著力的優點。藉由使用 PAOM 製成的 GO 將不同種的氟化試劑反應成具有良好疏水能力的 FGO，說明了此方法的實用性質。在調控實驗參數的數據中得出如何在不添加額外的化學分子下能得到增加疏水能力的粗糙表面；藉由 FGO 樣品與含氟試劑反應後得到的成果證明，氟原子與氟原子間存在著分子間作用力，在分子間作用力的促使下，將會更有效的改變表面結構，使表面變為更粗糙，使疏水能力更加提升；在應用性質測試中，FGO 塗層能在水下環境 120 小時後，接觸角依然維持 138° 左右，證明了 FGO 有著不遜於其他疏水材料想要的長效水下能力；在耐磨測試下也證明其優良的耐用性，並且也能將這種塗料應用在多種不同的基材上。

第六章、參考文獻

- (1) Genzer, J.; Efimenko, K. Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Marine Fouling: a Review. *Biofouling*. **2006**, *22*, 339-360.
- (2) Baxter, S.; Cassie, A. B. D. Wettability of Porous Surface. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *67*, 546-551.
- (3) Zhang, D.; Liu, Z.; Wu, G.; Yang, Z.; Cui, Y.; Li, H.; Zhang, Y. Fluorinated Carbon Nanotube Superamphiphobic Coating for High-Efficiency and Long-Lasting Underwater Antibiofouling Surfaces. *ACS Appl Bio Mater.* **2021**, *4*, 6351-6360.
- (4) Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surface to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1936**, *28*, 988-994.
- (5) He, Z.; Ma, M.; Lan, X.; Chen, F.; Wang, K.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. Fabrication of a Transparent Superamphiphobic Coating with Improved Stability. *Soft Matter*. **2011**, *7*, 6435-6443.
- (6) Chu, Z.; Seeger, S. Superamphiphobic Surfaces. *Chem Soc Rev*. **2014**, *43*, 2784-2798.
- (7) Gao, L.; McCarthy, T. J. Contact Angle Hysteresis Explained. *Langmuir*. **2006**, *22*, 6234-6237.
- (8) Barry, A. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification. *Gelest, Inc.* **2011**, 1-6.
- (9) Cheng, L.; Jandhyala, S.; Mordi, G.; Lucero, A. T.; Huang, J.; Azcatl, A.; Addou, R.; Wallace, R. M.; Colombo, L.; Kim, J. Partially Fluorinated Graphene: Structural and Electrical Characterization. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2016**, *8*, 5002-5008.
- (10) Darmanin, T.; Guittard, F. Recent Advances in the Potential Applications of Bioinspired Superhydrophobic Materials. *J. Mater. Chem. A*. **2014**, *2*, 16319-16359.
- (11) He, J.; Wang, K.; Zhang, X.; Wu, P.; Liu, C.; Jiang, W. Efficient Antiscaling Technology Based on Superhydrophobicity Coupled Ultrasonic Technology. *Industrial &*

Engineering Chemistry Research. **2022**, *61*, 5272-5284.

(12) Li, B.; Xue, S.; Mu, P.; Li, J. Robust Self-Healing Graphene Oxide-Based Superhydrophobic Coatings for Efficient Corrosion Protection of Magnesium Alloys.

ACS Appl Mater Interfaces. **2022**, *14*, 30192-30204.

(13) Li, X. M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? a Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces. *Chem Soc Rev*. **2007**, *36*, 1350-1368.

(14) Nishimoto, S.; Bhushan, B. Bioinspired Self-Cleaning Surfaces with Superhydrophobicity, Superoleophobicity, and Superhydrophilicity. *RSC Adv*. **2013**, *3*, 671-690.

(15) Xia, F.; Jiang, L. Bio-Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials. *Adv Mater*. **2008**, *20*, 2842-2858.

(16) Yong, J.; Chen, F.; Yang, Q.; Huo, J.; Hou, X. Superoleophobic Surfaces. *Chem Soc Rev*. **2017**, *46*, 4168-4217.

(17) Zhang, X.; Wan, S.; Pu, J.; Wang, L.; Liu, X. Highly Hydrophobic and Adhesive Performance of Graphene Films. *J. Mater. Chem*. **2011**, *21*, 12251-12258.

(18) Zhang, Y.; Chen, Y.; Shi, L.; Li, J.; Guo, Z. Recent Progress of Double-Structural and Functional Materials with Special Wettability. *J. Mater. Chem*. **2012**, *22*, 799-815.

(19) Azoubel, S.; Magdassi, S. Controlling Adhesion Properties of SWCNT-PET Films Prepared by Wet Deposition. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2014**, *6*, 9265-9271.

(20) Kenneth, K. S.; Jose', B.; Kenneth, B. K.; Manish, C.; Gehan, A. J.; William, M.; Gareth, M.; Karen, G. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. *Nano Lett*. **2003**, *3*, 1701-1705.

(21) Shen, Y.; Wu, Z.; Tao, J.; Jia, Z.; Chen, H.; Liu, S.; Jiang, J.; Wang, Z. Spraying Preparation of Eco-Friendly Superhydrophobic Coatings with Ultralow Water Adhesion for Effective Anticorrosion and Antipollution. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2020**, *12*,

25484-25493.

(22) Wang, X., Haiyuan.; Ye, Q.; Gao, T.; Zhou, F.; Xue, Q. Superamphiphobic Coatings with Coralline-Like Structure Enabled by One-Step Spray of Polyurethane/Carbon Nanotube Composites. *J. Mater. Chem.* . **2012**, *22*, 9624-9631.

(23) Zhang, D.; Wu, G.; Li, H.; Cui, Y.; Zhang, Y. Superamphiphobic Surfaces with Robust Self-Cleaning, Abrasion Resistance and Anti-Corrosion. *J. Chem. Eng.* **2021**, *406*.

(24) Brassard, J. D.; Sarkar, D. K.; Perron, J. Fluorine Based Superhydrophobic Coatings. *Appl. Sci.* **2012**, *2*, 453-464.

(25) Sriramulu, D.; Reed, E. L.; Annamalai, M.; Venkatesan, T. V.; Valiyaveetil, S. Synthesis and Characterization of Superhydrophobic, Self-cleaning NIR-reflective Silica Nanoparticles. *Sci Rep.* **2016**, *6*, 35993.

(26) Xu, Q. F.; Wang, J. N.; Smith, I. H.; Sanderson, K. D. Superhydrophobic and Transparent Coatings Based on Removable Polymeric Spheres. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 655-660.

(27) Bai, X.; Xue, C. H.; Jia, S. T. Surfaces with Sustainable Superhydrophobicity upon Mechanical Abrasion. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8*, 28171-28179.

(28) Cao, L. C. T.; Jong, C. A.; Hsu, S. H.; Tseng, S. F. A Simple Approach to MXene Micropatterning from Molecularly Driven Assembly. *ACS Omega.* **2021**, *6*, 35866-35875.

(29) Jin, H.; Tian, X.; Ikkala, O.; Ras, R. H. Preservation of Superhydrophobic and Superoleophobic Properties Upon Wear Damage. *ACS Appl Mater Interfaces.* **2013**, *5*, 485-488.

(30) Zhang, L.; Wu, J.; Wang, Y.; Long, Y.; Zhao, N.; Xu, J. Combination of Bioinspiration: a General Route to Superhydrophobic Particles. *J Am Chem Soc.* **2012**, *134*, 9879-9881.

(31) Zhang, Z.; Zhao, N.; Qi, F.; Zhang, B.; Liao, B.; Ouyang, X. Reinforced Superhydrophobic Anti-Corrosion Epoxy Resin Coating by Fluorine–Silicon–Carbide

Composites. *Coatings*. **2020**, *10*, 1244-1260.

(32) Chen, C. H.; Hu, S.; Shih, J. F.; Yang, C. Y.; Luo, Y. W.; Jhang, R. H.; Chiang, C. M.; Hung, Y. J. Effective Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxide That Enables Wafer-scale Nanopatterning: Preformed Acidic Oxidizing Medium Approach. *Sci Rep*. **2017**, *7*, 3908.

(33) Zhang, Z.; Yuan, H.; Qi, F.; Zhao, N.; Zhang, B.; Ouyang, X. Functionalized Modified BN@F-SiC Particle-Incorporating Epoxy: An Effective Hydrophobic Antiwear and Anticorrosion Coating Material. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2021**, *60*, 8430-8441.

(34) Bhairamadgi, N. S.; Pujari, S. P.; van Rijn, C. J.; Zuilhof, H. Adhesion and Friction Properties of Fluoropolymer Brushes: on the Tribological Inertness of Fluorine. *Langmuir*. **2014**, *30*, 12532-12540.

(35) Wang, C.; Liu, S.; Li, M.; Wang, Z.; Luo, H.; Fan, W.; Liu, Z.; Liu, F.; Wang, H. Novel Environmentally Friendly Waterborne Epoxy Coating with Long-Term Antiscaling and Anticorrosion Properties. *Langmuir*. **2021**, *37*, 9439-9450.

(36) Wang, H.; Zhou, H.; Gestos, A.; Fang, J.; Niu, H.; Ding, J.; Lin, T. Robust, Electro-Conductive, Self-Healing Superamphiphobic Fabric Prepared by One-Step Vapour-Phase Polymerisation of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the Presence of Fluorinated Decyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Fluorinated Alkyl Silane. *Soft Matter*. **2013**, *9*, 277-282.

(37) Zhou, H.; Wang, H.; Niu, H.; Gestos, A.; Lin, T. Robust, Self-Healing Superamphiphobic Fabrics Prepared by Two-Step Coating of Fluoro-Containing Polymer, Fluoroalkyl Silane, and Modified Silica Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. **2013**, *23*, 1664-1670.

(38) Teisala, H.; Tuominen, M.; Aromaa, M.; Stepien, M.; Makela, J. M.; Saarinen, J. J.; Toivakka, M.; Kuusipalo, J. Nanostructures Increase Water Droplet Adhesion on

Hierarchically Rough Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*. **2012**, 28, 3138-3145.

(39) Aulin, C.; Yun, S. H.; Wagberg, L.; Lindstrom, T. Design of Highly Oleophobic Cellulose Surfaces from Structured Silicon Templates. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2009**, 1, 2443-2452.

(40) Feil, A. F.; Weibel, D. E.; Corsetti, R. R.; Pierozan, M. D.; Michels, A. F.; Horowitz, F.; Amaral, L.; Teixeira, S. R. Micro and Nano-Texturization of Intermetallic Oxide Alloys by a Single Anodization Step: Preparation of Artificial Self-Cleaning Surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2011**, 3, 3981-3987.

(41) Jiang, L.; Tang, Z.; Clinton, R. M.; Breedveld, V.; Hess, D. W. Two-Step Process to Create "Roll-Off" Superamphiphobic Paper Surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2017**, 9, 9195-9203.

(42) Nair, R. R.; Ren, W.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V. G.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A. S.; Yuan, S.; et al. Fluorographene: a Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*. **2010**, 6, 2877-2884.

(43) Yang, J.; Zhang, Z.; Xu, X.; Zhu, X.; Zhou, X. Superoleophobic Textured Aluminum Surfaces. *New J. Chem*. **2011**, 35, 2422-2426.

(44) Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir*. **2002**, 18, 5818-5822.

(45) Yao, X.; Gao, J.; Song, Y.; Jiang, L. Superoleophobic Surfaces with Controllable Oil Adhesion and Their Application in Oil Transportation. *Advanced Functional Materials*. **2011**, 21, 4270-4276.

(46) Cao, L.; Price, T. P.; Weiss, M.; Gao, D. Super Water and Oil-Repellent Surfaces on Intrinsically Hydrophilic and Oleophilic Porous Silicon Films. *Langmuir*. **2008**, 24, 1640-1643.

(47) Stella M, M. R.; Abdenacer, B.; Bruno, B.; Cécile, J. Superoleophobic Behavior

Induced by Nanofeatures on Oleophilic Surfaces. *Langmuir*. **2009**, 26, 5141-5146.

(48) Leng, B.; Shao, Z.; With, G.; Ming, W. Superoleophobic Cotton Textiles. *Langmuir*. **2009**, 25, 2456-2460.

(49) Stojanovic, A.; Artus, G. R. J.; Seeger, S. Micropatterning of Superhydrophobic Silicone Nanofilaments by a Near-Ultraviolet Nd:YAG Laser. *Nano Res.* **2010**, 3, 889-894.

(50) Wang, C. F.; Chen, W. Y.; Cheng, H. Z.; Fu, S. L. Pressure-Proof Superhydrophobic Films from Flexible Carbon Nanotube/Polymer Coatings. *J. Phys. Chem.* **2010**, 114, 15607-15611.

(51) Zhang, M.; Zhang, T.; Cui, T. Wettability Conversion from Superoleophobic to Superhydrophilic on Titania/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Coatings. *Langmuir*. **2011**, 27, 9295-9301.

(52) Narayanam, P. K.; Soni, P.; Botcha, V. D.; Singh, G.; Major, S. S. Transparent and Hydrophobic “Reduced Graphene Oxide–Titanium Dioxide” Nanocomposites for Nonwetting Device Applications. *ACS Applied Nano Materials*. **2018**, 1, 5691-5701.

(53) Çakır, Ü.; Kestel, F.; Kızılduman, B. K.; Bicil, Z.; Doğan, M. Multi Walled Carbon Nanotubes Functionalized by Hydroxyl and Schiff Base and Their Hydrogen Storage Properties. *Diam. Relat. Mater.* **2021**, 120.

(54) Li, S.; Wang, Z.; Jia, J.; Hou, C.; Hao, X.; Zhang, H. Preparation of Hydroxyl and (3-aminopropyl)Triethoxysilane Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes for Use as Conductive Fillers in the Polyurethane Composite. *Polym. Compos.* **2018**, 39, 1212-1222.

(55) Abdelkader, A. M.; Valle, C.; Cooper, A. J.; Kinloch, I. A.; Dryfe, R. A. W. Alkali Reduction of Graphene Oxide in Molten Halide Salts: Production of Corrugated Graphene Derivatives for High-Performance Supercapacitors. *ACS Nano*. **2014**, 8, 11225-11233.

(56) Ebajo, V. D., Jr.; Santos, C. R. L.; Alea, G. V.; Lin, Y. A.; Chen, C. H. Regenerable

Acidity of Graphene Oxide in Promoting Multicomponent Organic Synthesis. *Sci Rep.* **2019**, *9*, 15579.

(57) Wang, X.; Dai, Y.; Gao, J.; Huang, J.; Li, B.; Fan, C.; Yang, J.; Liu, X. High-Yield Production of Highly Fluorinated Graphene by Direct Heating Fluorination of Graphene-Oxide. *ACS Appl Mater Interfaces.* **2013**, *5*, 8294-8299.

(58) Vilcnik, A.; Jerman, I.; Surca Vuk, A.; Kozelj, M.; Orel, B.; Tomsic, B.; Simoncic, B.; Kovac, J. Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics. *Langmuir.* **2009**, *25*, 5869-5880.

(59) Sun, R.; He, L.; Shang, Q.; Jiang, S.; Zhou, C.; Hong, P.; Zhao, H.; Sun, S.; Li, C. Hydrophobic Magnetic Porous Material of Eichhornia crassipes for Highly Efficient Oil Adsorption and Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* . **2020**, *5*, 9920-9928.

(60) Pereira, C.; Alves, C.; Monteiro, A.; Magén, C.; Pereira, A. M.; Ibarra, A.; Ibarra, M. R.; Tavares, P. B.; Araújo, J. P.; Blanco, G.; et al. Designing Novel Hybrid Materials by One-Pot Co-condensation: From Hydrophobic Mesoporous Silica Nanoparticles to Superamphiphobic Cotton Textiles. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2011**, *3*, 2289-2299.

(61) Shen, Z.; Feng, J. Highly Thermally Conductive Composite Films Based on Nanofibrillated Cellulose in Situ Coated with a Small Amount of Silver Nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces.* **2018**, *10*, 24193-24200.

(62) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 19761-19781.

(63) Bao, L.; Ji, Z.; Wang, H.; Chen, R. Hollow Rodlike MgF(2) with an Ultralow Refractive Index for the Preparation of Multifunctional Antireflective Coatings. *Langmuir.* **2017**, *33*, 6240-6247.

(64) Li, X.; Zhang, T.; Lu, J.; Xu, Z.; Zhao, Y. Emulsion-Templated, Magnetic, Hydrophilic-Oleophobic Composites for Controlled Water Removal. *Langmuir.* **2022**, *38*,

1422-1431.

(65) Jeong, H. G.; Lim, B.; Khim, D.; Han, M.; Lee, J.; Kim, J.; Yun, J. M.; Cho, K.; Park, J. W.; Kim, D. Y. A Novel Thermally Reversible Soluble-Insoluble Conjugated Polymer with Semi-Fluorinated Alkyl Chains: Enhanced Transistor Performance by Fluorophobic Self-Organization and Orthogonal Hydrophobic Patterning. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6416-6422.

(66) Percec, V.; Johansson, V.; Ungar, G.; Zhou, J. Fluorophobic Effect Induces the Self-Assembly of Semifluorinated Tapered Monodendrons Containing Crown Ethers into Supramolecular Columnar Dendrimers Which Exhibit a Homeotropic Hexagonal Columnar Liquid Crystalline Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9855-9866.

(67) Schneider, H. J. Linear Free Energy Relationships and Pairwise Interactions in Supramolecular Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 227-234.

(68) Janjić, G. V.; Jelić, S. T.; Trišović, N. P.; Popović, D. M.; Đorđević, I. S.; Milčić, M. K. New Theoretical Insight into Fluorination and Fluorine–Fluorine Interactions as a Driving Force in Crystal Structures. *Crystal Growth & Design.* **2020**, *20*, 2943-2951.

(69) Baker, R. J.; Colavita, P. E.; Murphy, D. M.; Platts, J. A.; Wallis, J. D. Fluorine-Fluorine Interactions in the Solid State: an Experimental and Theoretical Study. *J Phys Chem A.* **2012**, *116*, 1435-1444.

(70) Omorodion, H.; Twamley, B.; Platts, J. A.; Baker, R. J. Further Evidence on the Importance of Fluorous–Fluorous Interactions in Supramolecular Chemistry: A Combined Structural and Computational Study. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2835-2841.

(71) Vuluga, D.; Legros, J.; Crousse, B.; Slawin, A. M.; Laurence, C.; Nicolet, P.; Bonnet-Delpon, D. Influence of the Structure of Polyfluorinated Alcohols on Bronsted Acidity/Hydrogen-Bond Donor Ability and Consequences on the Promoter Effect. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1126-1133.

(72) Barceló-Oliver, M.; Estarellas, C.; García-Raso, A.; Terrón, A.; Frontera, A.;

Quiñonero, D.; Mata, I.; Molins, E.; Deyà, P. M. Experimental and Theoretical Study of Uracil Derivatives: the Crucial Role of Weak Fluorine–Fluorine Noncovalent Interactions. *CrystEngComm*. **2010**, *12*.

(73) Bauzá, A.; Frontera, A. Electrostatically Enhanced $F \cdots F$ Interactions Through Hydrogen Bonding, Halogen Bonding and Metal Coordination: an ab Initio Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20381-20388.

(74) Kawai, S.; Sadeghi, A.; Xu, F.; Peng, L.; Orita, A.; Otera, J.; Goedecker, S.; Meyer, E. Extended Halogen Bonding between Fully Fluorinated Aromatic Molecules. *ACS Nano*. **2015**, *9*, 2574–2583.

(75) Wang, L. F.; Ma, T. B.; Hu, Y. Z.; Wang, H.; Shao, T. M. Ab Initio Study of the Friction Mechanism of Fluorographene and Graphane. *J. Phys. Chem. C*. **2013**, *117*, 12520-12525.

(76) Tan, Y. Z.; Yang, B.; Parvez, K.; Narita, A.; Osella, S.; Beljonne, D.; Feng, X.; Mullen, K. Atomically Precise Edge Chlorination of Nanographenes and its Application in Graphene Nanoribbons. *Nat Commun*. **2013**, *4*, 2646-2652.

(77) Cranston, R. R.; Vebber, M. C.; Faleiro Berbigier, J.; Brusso, J.; Kelly, T. L.; Lessard, B. H. High Performance Solution Processed n-Type OTFTs through Surface Engineered F–F Interactions Using Asymmetric Silicon Phthalocyanines. *Adv. Electron. Mater.* **2022**, *8*, 2200696-2200706.

(78) Lee, S. W.; Kim, K. K.; Cui, Y. A. N.; Lim, S. C.; Cho, Y. W.; Kim, S. M.; Lee, Y. H. Adhesion Test of Carbon Nanotube Film Coated onto Transparent Conducting Substrates. *Nano*. **2011**, *05*, 133-138.

(79) Rahy, A.; Bajaj, P.; Musselman, I. H.; Hong, S. H.; Sun, Y. P.; Yang, D. J. Coating of Carbon Nanotubes on Flexible Substrate and Its Adhesion Study. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7084-7089.

(80) Xu, T. T.; Fisher, F. T.; Brinson, L. C.; Ruoff, R. S. Bone-Shaped Nanomaterials for

Nanocomposite Applications. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1135-1139.

(81) Pei, S.; Cheng, H. M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon*. **2012**, 50, 3210-3228.