



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Graphene at fluidic interfaces

Belyaeva, L.A.

Citation

Belyaeva, L. A. (2019, October 23). *Graphene at fluidic interfaces*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/79822>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/79822>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/79822> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Belyaeva, L.A.

Title: Graphene at fluidic interfaces

Issue Date: 2019-10-23

Samenvatting

Dit proefschrift verbreedt onze kennis over de interactie tussen grafeen en vloeistofoppervlakken, in het bijzonder aangaande de effecten die vloeistoffen hebben op de structurele, elektronische en mechanische eigenschappen van grafeen. Daarnaast biedt het experimentele oplossingen en methodes, gebruikmakend van vloeistoffen, om het gebruik en de karakterisatie van grafeen te vergemakkelijken. In andere woorden, vloeistoffen en vloeistofoppervlakken veranderen gedurende dit proefschrift van studieonderwerp tot studievoorwerp en *vice versa*.

Hoofdstuk 2 laat zien hoe een tweefasensysteem bestaande uit twee onmengbare vloeistoffen gebruikt kan worden voor het verplaatsen van grafeen. Enerzijds vermijdt deze methode polymeervervuilingen die kenmerkend zijn voor de gebruikelijke verplaatsingsmethodes, en anderzijds versterkt het de grafeenstructuur, waardoor scheuren en vouwen van het grafeen wordt voorkomen. Dit is in contrast met andere polymeer-vrije verplaatsingsmethodes. Dit komt doordat de aanwezigheid van vloeistof boven en onder het grafeen mechanische steun verleent en een beschermlaag vormt voor het grafeen, zoals een vast substraat of polymeerlaag dat ook doet. In het bijzonder kan gesteld worden dat vloeistoffen een meer flexibele mogelijkheid geven voor de verplaatsing en gebruikmaking van grafeen, omdat hun eigenschappen *in situ* kunnen worden aangepast middels het mengen met andere vloeistoffen, bevroering, verdamping, etcetera. Bijvoorbeeld, een laag cyclohexaan bovenop grafeen kan worden bevroren om een zacht plastic polymorf kristaal te vormen (gelijk een beschermende polymeerlaag), welke na de verplaatsing kan worden verwijderd door directe sublimatie van de vaste fase naar de gasfase. Daarnaast wordt in hoofdstuk 2 een vloeistofgrensvlak (namelijk die van cyclohexaan en water, met daartussen grafeen) geïsoleerd om de elektronentransport door de grafeenlaag te bestuderen. Hier dient te worden opgemerkt dat de zogeheten *charge carrier mobility* groter was dan die gemeten werd op vaste substraten.

Daarna laat hoofdstuk 3 zien wat de voornaamste redenen zijn voor de verbeterde elektronische eigenschappen van grafeen wanneer het zich op het vloeistofgrensvlak bevindt, versus wanneer het zich op een vast substraat

bevindt, zijnde een verlaagde oppervlaktespanning en doping niveaus. Het is interessant om op te merken dat oppervlaktespanning al reeds lang bekend staat als een belangrijke factor voor de verslechterde elektronische eigenschappen van grafeen, en apparaten die hierop zijn gebaseerd, maar dat dit onmogelijk te voorkomen is aangezien vaste substraten niet perfect complementair zijn met de morfologie van grafeen en zodoende de homogeniteit van het grafeenoppervlak kunnen verstoren. Vloeistofoppervlakken, daarentegen, zijn homogeen van aard en volgen de morfologie van grafeen, ongeacht hun chemische samenstelling.

Hoofdstukken 4 en 5 demonstreren hoe vloeistoffen gebruik kunnen worden in toepassingen waar het gebruik van vaste substraten onpraktisch is. Het idee om vloeistoffen, in het bijzonder water, te gebruiken als studieonderwerp en tegelijkertijd als studievoorwerp blijkt bijzonder gunstig voor het bestuderen van de zogeheten *wettability* van grafeen. In tegenstelling tot vaste stoffen, is de zittende druppel configuratie instabiel op vrijstaand grafeen: grafeen breekt, als gevolg van zwaartekracht en de oppervlaktespanning van water. Echter, grafeen is geheel stabiel in de omgekeerde configuratie waar het water zich onder het grafeen bevindt ter ondersteuning; injectie van een luchtbel onder het drijvende grafeen resulteert in een omgekeerd (maar aan de zittende druppel configuratie gelijk zijnde) water-grafeen-lucht grensvlak, waardoor een betrouwbare contacthoekmeting kan worden uitgevoerd (Hoofdstuk 4). In hoofdstuk 5 zal water wederom, dit keer in de vorm van ijs en *hydrogels*, gebruikt worden als steunlaag voor grafeen, dit keer om de veel bediscussieerde *wetting transparency* van grafeen in water te onderzoeken. Tesaamen geven hoofdstukken 4 en 5 een aantal fundamentele inzichten: 1) grafeen is intrinsiek hydrofiel van aard (watercontacthoek van $42^{\circ} \pm 3^{\circ}$) 2) grafeen is *wetting transparant* voor water, wat betenkent dat het water-water interacties doorlaat, en 3) de kwaliteit van het grafeen-substraat grensvlak is een bepalende factor voor het ontstaan van de *wetting transparency* van grafeen.

Hoofdstuk 6 is het enige hoofdstuk in dit proefschrift dat niet per se de interactie tussen grafeen en vloeistoffen bestudeert. Het voegt echter wel een belangrijk inzicht toe aan het geheel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek, namelijk, dat de *wetting* eigenschappen van grafeen op macroscopisch niveau niet eenduidig vertaald kunnen worden naar de interactie tussen grafeen en individuele watermoleculen. Concepten als hydrofiliciteit en hydrofobiciteit

worden vaak gebruikt om andere fenomenen te kunnen beschrijven, zoals bijvoorbeeld adsorptie, desorptie en chemische affiniteit jegens bepaalde typen stoffen. En hoewel het vinden van correlaties tussen dezen breder perspectief biedt, kan een algehele generalisatie leiden tot onjuiste conclusies. In het bijzonder, hoofdstuk 6 laat zien dat de kristalliniteit van het gegroeide substraat de desorptie kinetiek van watermoleculen van grafeen kan beïnvloeden, maar geen effect heeft op de macroscopische wettability.

Grafeen en andere 2D-materialen bieden unieke mogelijkheden voor onderzoek en technologie, maar eisen daarvoor wel een bijzondere aanpak en de ontwikkeling van alternatieve hulpmiddelen en karakterisatiemethodes, anders dan die normaal gebruikt worden voor 3D materialen. De aanpak die in dit proefschrift wordt beschreven heeft reeds enkele interessante inzichten verschaft maar, des te belangrijker, bidet ook een aanknopingspunt voor verdere ontwikkeling. Een eerste aanzet is in dit proefschrift beschreven en methodologieën kunnen rechtstreeks toegepast worden op andere 2D van der Waals materialen, zoals hexagonaal boor-nitride, dichalcogeniden en fluorgrafeen.

Bovendien, de karakterisatie en elektronische metingen van grafeen, gesitueerd op vloeistofgrensvlakken, zoals beschreven in hoofdstukken 2 en 3, levert de mogelijkheid voor het *in situ* bestuderen van grensvlakfenomenen door het variëren van de oplosmiddelsamenstelling, het oplossen van stoffen of surfactanten, het aanbrengen van een *gate voltage*, een magnetisch veld, of andere externe stimuli. Chemisch gefunctionaliseerd grafeen kan worden gebruikt om de interactie tussen het vloeistofmedium en de opgeloste stoffen af te stemmen. Bovendien, Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS), zoals beschreven in hoofdstuk 3, kan in tegenstelling tot conventionele Raman spectroscopie, toegepast worden om subtiele veranderingen op het grensvlak waar te kunnen nemen met een hogere resolutie.

Het relaxeren van de spanning en het vergroten van de *charge carrier mobilities* – mogelijk de belangrijkste bevindingen van dit proefschrift – maken vloeistofoppervlakken met grafeen in het bijzonder aantrekkelijk voor het *in situ* bestuderen van vloeistoffen: vloeistoffen staan een verhoogde gevoeligheid toe (door het reduceren van de spanning en vergroting van de charge carrier

mobilities) en dient tegelijkertijd als een experimenteel medium. Technische implementatie wordt echter verhinderd door één grote uitdaging: het elektrisch meten van een één-atoom-dikke laag grafeen, op een vloeistofoppervlak is extreem moeilijk, zelfs in een laboratoriumomgeving (zie hoofdstuk 2). Om dit te bewerkstelligen dienen een aantal problemen te worden opgelost: het aanbrengen van een betrouwbaar grafeen-electrode contact, waarbij de structurele integriteit intact blijft, en het grafeen dient gestabiliseerd te worden op het wateroppervlak. De inherente flexibiliteit is een significant nadeel voor het gebruik van vloeistofoppervlakken voor grafeenonderzoek. Als alternatief voor directe elektrische metingen, werd *remote electrical probing* van grafeen in vloeistof toegepast, ook vanwege de snelle ontwikkeling die deze techniek momenteel ondergaat.

Hoewel vaste substraten niet volledig door vloeistoffen vervangen kunnen worden in grafeenonderzoek, laat dit proefschrift zien dat de voordelen die vloeistoffen rieden hun toepassing vinden in een breed aantal onderzoeksgebieden. In een wereld die zoekt naar oplossingen voor duurzame energie zullen vloeistoffen vanwege de commerciële beschikbaarheid (in het bijzonder in vergelijking met vaste substraten in high-tech industrieën) zondermeer een essentieel onderdeel gaan vormen van toekomstige technologieën. De resultaten die in dit proefschrift zijn beschreven dragen bij aan deze trend door de ontwikkeling van concepten en middelen die het gebruik van vloeistoffen in combinatie met grafeen mogelijk maakt, en door te bewijzen dat simpele en duurzame oplossingen superieure resultaten op kunnen leveren.