

# 原料尺寸对氧化石墨与石墨烯性能的影响

## Effects of Raw Materials Size on Properties of Graphite Oxide and Graphene

赵天宇, 杨 程, 宋洪松

(北京航空材料研究院 钢与稀贵金属研究所, 北京 100095)

ZHAO Tian-yu, YANG Cheng, SONG Hong-song

(Steel and Precious Metals Research Institute, Beijing

Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 采用改进的 Hummers 法对不同尺寸的天然石墨进行氧化处理, 水合肼还原获得石墨烯。利用红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线衍射 (XRD) 等对天然石墨、氧化石墨和石墨烯的化学结构、光谱学及结晶性进行表征。结果表明: 天然石墨被充分氧化为氧化石墨, 氧化石墨被还原为完美的石墨烯; 天然石墨尺寸越小, 氧化程度越大, 氧化石墨的层间距越大; 氧化石墨的 D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  与天然石墨尺寸大小成正比; 与同尺寸的氧化石墨相比, 石墨烯的  $I_D/I_G$  值比氧化石墨的大, 说明石墨烯中  $sp^2$  杂化碳层平面的平均尺寸小于氧化石墨的平均尺寸, 新生成的石墨化区域被一些缺陷分割成尺寸更小的  $sp^2$  杂化区域。

**关键词:** 石墨烯; 性能; X 射线衍射; 拉曼; 红外

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.09.013

**中图分类号:** O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)09-0076-07

**Abstract:** The graphite oxide (GO) was prepared from natural graphite of different size with the modified Hummers method, and then the graphene was prepared by using hydrazine hydrate to reduce the exfoliated graphite oxide. The chemical structure, spectroscopy and the crystallinity of graphite, graphite oxide and graphene were characterized by using FTIR, Raman and XRD, respectively. The results show that the natural graphite is fully oxidized to graphite oxide, the graphite oxide is reduced to the perfect graphene. The smaller the size of natural graphite is, the greater the degree of oxidation, and the greater the interlayer spacing of graphite oxide are. The ratio of graphene D to G band intensities is proportional to size of graphite; compared with graphite oxide at similar size, the ratio of graphene D to G band intensities is higher than that of graphite oxide, suggesting that the average size of  $sp^2$ -hybridized carbon layer surface of graphene is smaller than that of graphite oxide, and the new generation graphitization region is separated to smaller  $sp^2$ -hybridized regions by some defects.

**Key words:** graphene; property; XRD; Raman; IR

石墨烯自 2004 年被发现以来<sup>[1]</sup>, 作为一种改变世界的新型炭材料, 立刻引起了科研工作者的广泛关注。石墨烯在理想状态下具有单层平面结构, 而在实际情况下却是以两层或多层状态存在, 其结构具有重要的研究意义。石墨烯具有奇特的单分子层结构及  $sp^2$  杂化的富电子表面, 这使得它拥有很多新奇优异的物理化学性质, 其理论比表面积高达  $2630\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[2]</sup>, 具有超高的弹性模量 ( $\approx 1100\text{GPa}$ ) 和断裂强度 ( $125\text{GPa}$ )<sup>[3]</sup>, 以及优良的热传导性 ( $\approx 5000\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> 和载流子传导率 ( $200000\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>。因此, 石墨烯在场效应晶体管、传感器、纳米复合材料、微纳米器件、电池及超级电容器等能源材料

领域都有广泛的应用前景<sup>[6-9]</sup>。Oostinga 等<sup>[10]</sup>在双层石墨烯器件上通过外加电场调节其能隙, 从而控制石墨烯器件的开关及电流强度。Zhu 等<sup>[11]</sup>证明了石墨烯对多种几萘酚胺类物质都具有电催化活性, 可应用于生物传感器。石墨烯填充聚合物制备的纳米复合材料在弹性模量、拉伸强度、电导率和热稳定性等方面都会表现出显著的增强效果<sup>[12,13]</sup>。Wang 等<sup>[14]</sup>以溶剂热法还原的氧化石墨烯膜为电极, 构筑了染料敏化太阳能电池。Stoller 等<sup>[15]</sup>以化学改性的石墨烯作为电极修饰材料构筑了超级电容器。

目前, 国内外关于石墨烯制备方法的研究有很多种, 如微机械剥离法<sup>[16]</sup>、超声剥离法<sup>[17]</sup>、溶剂热法<sup>[18]</sup>、

SiC 表面石墨化法<sup>[19]</sup>、化学剥离法<sup>[20]</sup>、热解膨胀剥离法<sup>[21]</sup>、化学气相沉积法<sup>[22]</sup>、碳纳米管轴向切割法<sup>[23]</sup>等。2004 年,Novoselov 等<sup>[1]</sup>用胶带从高定向热解石墨上剥下了单层石墨烯片,引起了人们对石墨烯的研究热潮。但该法产量和效率过低,效果不甚理想,因而如何获得高品质并可以大量生产石墨烯成为人们的关注热点。Hummers 等<sup>[24]</sup>提出了新的合成方法,以硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾和双氧水作为插层氧化剂去除氧化石墨,该方法不仅缩短了制备时间、提高了氧化程度,而且很安全。Cheng 研究组<sup>[18]</sup>用超声法获得了可控层数的石墨烯。Wang 等<sup>[20]</sup>也利用溶剂热法还原氧化石墨烯,并发现该方法制备的石墨烯薄膜电阻比传统方法制备的小。19 世纪 90 年代中期,Acheson<sup>[25]</sup>就发现,SiC 加热到 1000℃ 以上时 Si 原子被蒸发出来,发生石墨化反应。Srivastava 等<sup>[22]</sup>发现,以 Ni 包裹的 Si 作衬底,采用化学气相沉积法生长出花瓣状石墨片,厚度为 20nm 左右。Cano-Marquez 等<sup>[23]</sup>通过插入锂和氨,然后进行热处理,剪切开多壁碳管形成石墨烯带。相比而言,Hummers 制备技术由于其工艺相对简单,成本低,产率较高而在石墨烯制备领域备受青睐。

本文作者所在课题组前期研究<sup>[26-29]</sup>证实,石墨烯的性状决定了其应用价值。石墨烯的性状除了受其制备方法的控制外,其原料(天然石墨)的形貌、品质也是非常关键的影响因素。因此,探索原料性状对石墨烯性能的影响至关重要。本工作选用不同尺寸的天然石墨,采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨及石墨烯,就原料尺寸对石墨烯性能的影响进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 原料及制备

分别以不同尺寸的天然鳞片石墨(30, 200, 400, 900, 1600 目,青岛天盛有限公司,纯度均为 99.9%)为原料,在冰水浴和磁力搅拌下向干燥的单口烧瓶中加入天然石墨、浓硫酸、NaNO<sub>3</sub> 和高锰酸钾,控制反应温度在 10~15℃ 范围内,搅拌 2h,然后升温至 35℃,继续搅拌 30min,之后在搅拌下加入去离子水,控制反应温度在 100℃ 以内,继续反应 2h,最后用去离子水将反应液稀释后加入 5%(质量分数,下同)的双氧水,趁热过滤,用 5% 的稀盐酸和去离子水反复洗涤至中性,在 80℃ 真空烘箱中烘干,得到氧化石墨(Graphite Oxide, GO)。将 GO 配置成 1mg/mL 的水溶液,磁力搅拌溶解后,超声细胞粉碎处理 1h,超声水浴

处理 1h,低速离心 20min,去上层清液,超声水浴处理 10min,倒入三口烧瓶中,加入过量水合肼,在 95℃ 下反应 18h,反应结束后冷却到室温,用大量去离子水洗涤,在 70℃ 真空干燥箱中干燥得到石墨烯(Graphene, GR)。

### 1.2 分析测试

采用 DMLM 型金相显微镜观察天然石墨(Natural Graphite, GR)的显微结构。GO 及 GR 的性能由 X 射线衍射分析仪(Rigaku D/max-RBwith, CuK<sub>α</sub>, radiation),显微共焦拉曼光谱仪(RM2000 型,激光器波长 514.5nm,氩离子),傅里叶红外光谱仪(TENSOR27)表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同尺寸天然石墨的显微结构

5 种不同尺寸的天然石墨的显微照片如图 1 所示。可以看出天然石墨的粒径逐渐减小。图 1(a)所示粒径大于 400μm,且多层堆叠;图 1(b)所示粒径约为 60~80μm,且呈现片状不规则形貌;图 1(c)所示粒径约为 40~60μm,显示为粒状显微结构;图 1(d)所示粒径小于 50μm,粒径分布较宽;图 1(e)所示粒径基本小于 20μm,且有团聚现象。

### 2.2 氧化石墨的性能分析

#### 2.2.1 XRD 分析

图 2 为氧化石墨的 X 射线衍射谱。可以看出石墨的尺寸由大变小,对应的氧化石墨的层间距衍射峰(001)分别位于 11.6, 11.6, 10.8, 10.7° 及 10.6°, 依据布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $d$  为层间距,  $\theta$  为衍射角,  $n$  取 1,  $\lambda$  为 Cu 靶产生的 X 射线波长 0.154nm), 30, 200, 400, 600 目及 900 目的天然石墨制得氧化石墨的层间距(001)分别为 0.762, 0.762, 0.818, 0.831, 0.833nm。可见,氧化石墨的层间距衍射峰(001)随着天然石墨尺寸的减小而依次左移,即氧化石墨的层间距依次增大,说明天然石墨粒径越小,氧化剂越容易浸入层间,更多的官能团将接枝在石墨上,氧化程度越大,使得层间距增大。特别是天然石墨尺寸由 200 目变为 400 目,对应氧化石墨的层间距变化最为明显。

#### 2.2.2 Raman 光谱

拉曼光谱由于对样品具有无损性而被广泛用于获得碳基材料的结构信息,碳基材料拉曼的主要特征是 G 峰和 D 峰以及它们的倍峰<sup>[30]</sup>。一阶的 G 峰和 D 峰分别出现在 1580cm<sup>-1</sup> 和 1350cm<sup>-1</sup> 处,都是由于 sp<sup>2</sup> 碳原子的振动,其中 G 峰是由于碳环或者链上的

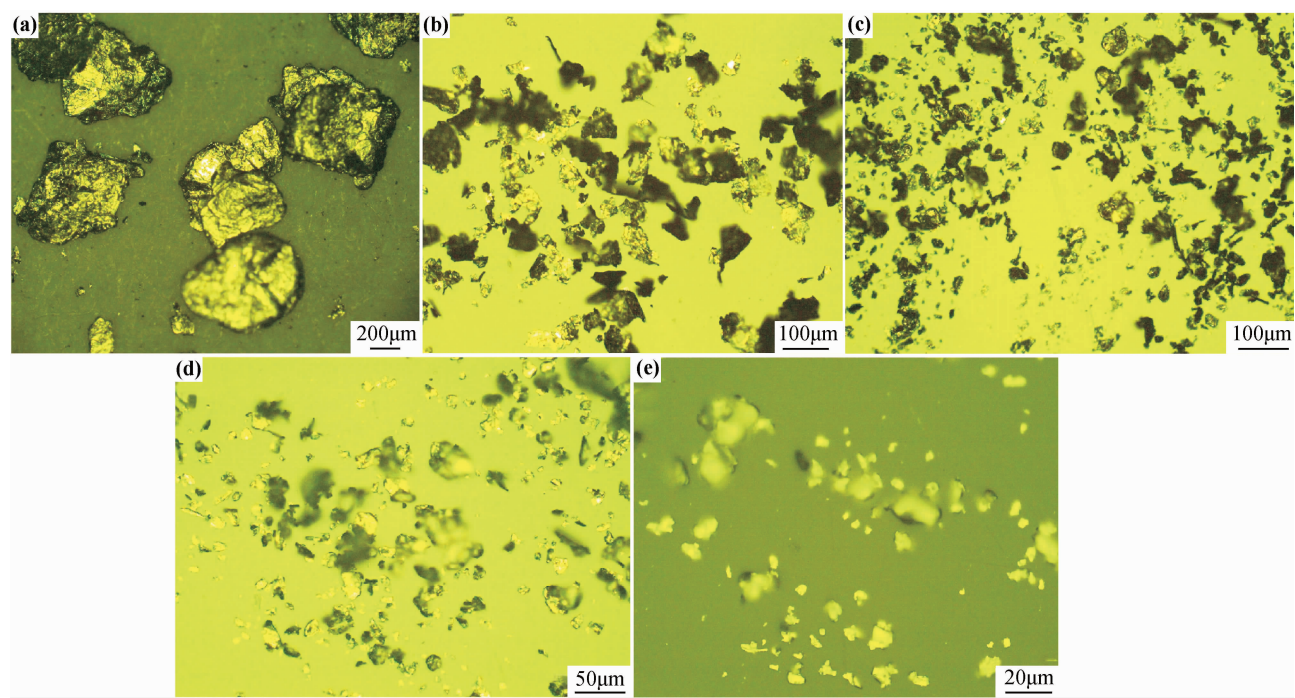


图1 不同尺寸天然石墨的显微照片 (a)30 目;(b)200 目;(c)400 目;(d)900 目;(e)1600 目  
Fig.1 Optical micrographs of different size natural graphite  
(a)30 mesh;(b)200 mesh;(c)400 mesh;(d)900 mesh;(e)1600 mesh

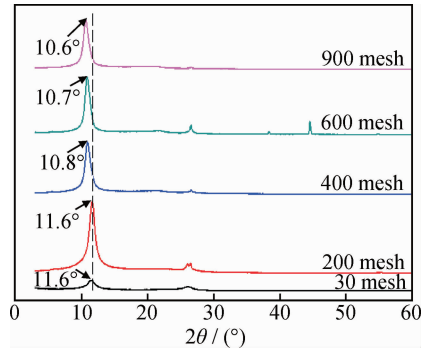


图2 氧化石墨的X射线衍射谱  
Fig.2 XRD patterns of graphite oxide

$sp^2$  碳原子之间键的拉伸,其峰形窄,强度高,表明碳原子具有六方密排结构;D 峰是由于芳香环上的“呼吸模式”,并且需要有缺陷来激活,它的出现意味着氧化过程破坏了石墨的整体  $\pi$  电子共轭有序结构,引入了杂质基团和缺陷,该峰强度较弱,表明石墨中存在边缘、其他缺陷和不规则碳(如  $sp^3$  键)等。 $I_D/I_G$  值用来衡量物质不规则度和  $sp^2$  杂化区域的平均尺寸, $I_D/I_G$  值与样品中石墨微晶尺寸的大小成反比,是判断物质有序性的重要指标。D 峰的倍峰,即 2D 峰,出现在约  $2700cm^{-1}$  处,2D 峰在石墨中出现主要随其层数的增加,其电子能带发生变化;而 2D 峰在石墨烯中出现归因于具有相反动量的两个声子产生的双共振跃迁,该峰的移动和形状与石墨烯的层数有关,并且不像 D 峰

只有在有缺陷存在的情况下出现,2D 峰在没有缺陷存在的情况下也会出现。

图 3 为氧化石墨的拉曼光谱。由图 3(a)可见,氧化石墨的 D 峰和 G 峰分别位于  $1350,1592cm^{-1}$  附近,随着氧化石墨粒径减小, $I_D/I_G$  值分别为 0.9376,0.9444,0.9269,0.8824,0.8167, $I_D/I_G$  值与氧化石墨尺寸的关系如图 3 (b)所示。可以看出氧化石墨的尺寸越小,其  $I_D/I_G$  值越小,说明  $sp^2$  杂化区域的平均尺寸越大。2D 峰和 D+G 峰分别出现在  $2700cm^{-1}$  和  $2936cm^{-1}$  处,其中 2D 峰微弱且宽化,可以认为得到的氧化石墨层数较少,层间耦合作用不明显,同时也说明了氧化石墨的无序性,D+G 峰的出现也表明有缺陷存在。

2.2.3 FTIR 分析

图 4 为氧化石墨的 FTIR 谱图。可以看出, $2920,2850cm^{-1}$  位置附近的吸收峰分别对应亚甲基— $CH_2$  的反对称和对称伸缩振动。在中频区  $1728cm^{-1}$  位置附近出现吸收峰,归属为氧化石墨边缘羧酸、羰基的  $C=O$  伸缩振动, $1618cm^{-1}$  归属为烯烃  $C=C$  伸缩振动, $1415cm^{-1}$  归属为羟基—OH 面内变形振动, $1255cm^{-1}$  位置附近归属为氧化石墨表面的  $C-O-C$  骨架振动, $1054cm^{-1}$  是由醇的  $C-O$  伸缩振动产生的, $640cm^{-1}$  归属为环酮面内弯曲振动,这些含氧基团的存在说明石墨已经被氧化了<sup>[31]</sup>。

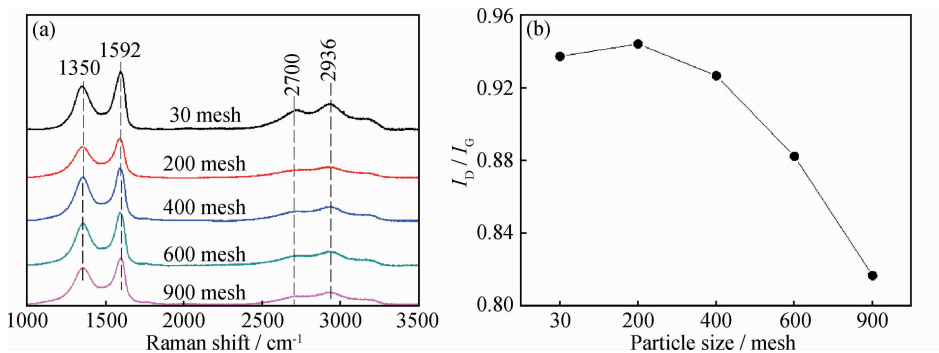


图 3 氧化石墨的拉曼光谱图 (a)不同尺寸氧化石墨的拉曼曲线;(b) $I_D/I_G$  与氧化石墨尺寸的关系  
Fig. 3 Raman spectra of graphite oxide (a)Raman spectra of different size graphite oxide;  
(b)relationship between  $I_D/I_G$  and size of graphite oxide

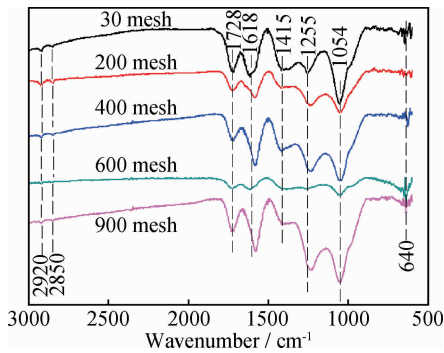


图 4 氧化石墨的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of graphite oxide

多,而图 3(a)中依然显示有缺陷存在。

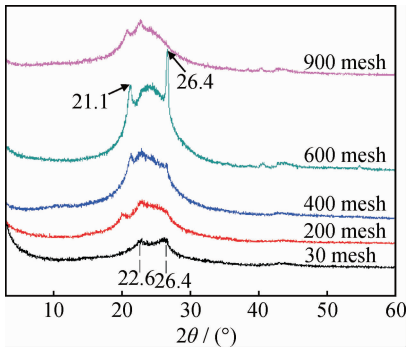


图 5 石墨烯的 X 射线衍射谱  
Fig. 5 XRD patterns of graphene

2.3 石墨烯的性能分析

2.3.1 XRD 分析

氧化石墨经水合肼还原后成为石墨烯,其 XRD 谱如图 5 所示,10~12°之间氧化石墨的(001)层间距衍射峰在此完全不见了,说明还原较充分,结晶结构有所恢复,而在 22.6~26.4°之间是弱而缓的衍射峰,说明氧化石墨上的官能基团基本被还原掉,但是晶格结构有一定程度的破坏,且由原来较大的体形变成了剥离的较薄的片层,同时也说明经过水合肼还原的氧化石墨仍有部分含氧官能团残存于碳层中,从而使得该石墨烯的层厚稍大于 0.34nm。比较 5 个试样可见,600 目天然石墨制得的氧化石墨在 21.1°和 26.4°依然有 2 个较尖锐的峰,特别是  $2\theta = 26.4^\circ$  是天然石墨(002)层间距的典型特征峰,说明氧化石墨剥离不充分,经还原后重新回到天然石墨的结晶态。结合 600 目天然石墨制得的氧化石墨的红外光谱图(图 4),600 目曲线较其他曲线平缓,说明极性基团弱,分析认为 600 目天然石墨本身结构较稳定且具有惰性,不易被氧化而形成较强化学键,氧化剂插层进入层间只是一种物理吸附,表现为 600 目氧化石墨的(001)层间距为 0.831nm(图 2),是天然石墨层间距 0.34nm 的两倍

2.3.2 Raman 光谱

图 6 为石墨烯的拉曼光谱图。由图 6(a)可见,不同尺寸石墨烯的 D 峰和 G 峰都分别位于  $1347\text{cm}^{-1}$  和  $1584\text{cm}^{-1}$  处,由 30~900 目天然石墨制得的石墨烯的  $I_D/I_G$  比值分别为 0.9550,0.9867,0.9383,1.0081 及 0.9392, $I_D/I_G$  值与石墨烯尺寸的关系如图 6(b)所示,可见,400 目石墨烯的  $I_D/I_G$  最小,说明杂化程度最小,同时也说明被还原得最充分。

与同尺寸的氧化石墨相比,不论是何种尺寸,石墨烯的  $I_D/I_G$  比值明显增加,如图 6(b)所示,说明  $\text{sp}^2$  杂化区域的平均尺寸减小,还原使得  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子总数增加,但是新生成的石墨化区域被一些缺陷分割成尺寸更小的区域,即石墨微晶平均尺寸有所减小,但石墨微晶数量增多,特别是 600 目石墨烯的  $I_D/I_G$  值大于 1,微晶数量增多得更为明显<sup>[32]</sup>。

与图 3 氧化石墨相比,石墨烯的 D 峰和 G 峰及 2D 峰都红移了,认为是氧化石墨经还原后,缺陷减少,结构规整性有所恢复造成的,而 2D 峰的蓝移则认为是氧化石墨被剥离为层数较少石墨烯后声子振动发生



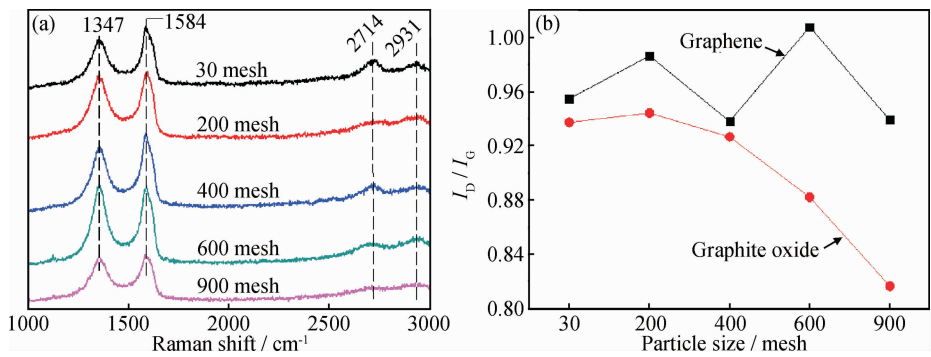


图 6 石墨烯的拉曼光谱图 (a)不同尺寸石墨烯的 Raman 光谱;(b) $I_D/I_G$  与石墨烯尺寸的关系

Fig. 6 Raman spectra of graphene (a)Raman spectra of different size graphene;(b)relationship between  $I_D/I_G$  and size of graphene

了变化而形成的。

2.3.3 FTIR 分析

氧化石墨经水合肼还原后得到石墨烯,如图 7 所示,在 2920,2850 $\text{cm}^{-1}$ 位置附近的亚甲基对称和反对称伸缩振动有所减弱,但是还没有完全消失,1628 $\text{cm}^{-1}$ 归属为烯烃  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动。相比氧化石墨(图 4),各曲线极性基团特征峰明显减弱或消失,1406 $\text{cm}^{-1}$ 附近的羟基—OH 面内变形振动明显减弱,1728 $\text{cm}^{-1}$ 位置附近羧酸、羰基的  $\text{C}=\text{O}$  振动消失了,640 $\text{cm}^{-1}$ 附近的环酮面内弯曲振动完全消失,说明这些含氧基团被还原去除了。此外,在 1257 $\text{cm}^{-1}$ 附近石墨表面的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  骨架振动峰基本消失,表明这些含氧基团被还原后不存在了,在 1034 $\text{cm}^{-1}$ 位置附近醇的  $\text{C}-\text{OH}$  振动引起的吸收峰在还原过程中一直存在,这可能是由于纳米粒子在碱性条件下表面吸附羟基所致。新增的 807 $\text{cm}^{-1}$ 特征峰归属为  $\text{N}-\text{H}$  变形振动<sup>[33]</sup>,认为是还原剂水合肼的  $\text{N}-\text{H}$  变形振动峰,说明水合肼在后处理过程中未完全去除。

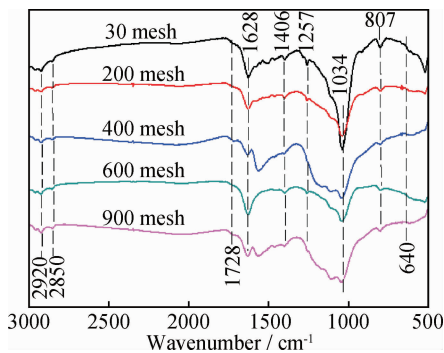


图 7 石墨烯的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of graphene

2.3.4 400 目天然石墨及其制备的氧化石墨与石墨烯的性能对比分析

对 400 目天然石墨,氧化石墨及石墨烯的 XRD, Raman 及 FTIR 分别作对比分析。

对 400 目 NR,GO 和 GR 分别进行粉末 X 射线衍射分析,其分析结果如图 8 所示。NR 在  $2\theta=26.4^\circ$  处具有一条较高强度的衍射峰,说明天然石墨的存在以及利用布拉格公式算得在(002)处的晶面层间距约为 0.34nm。GO 是经强氧化剂氧化和超声剥离后获得的氧化石墨,其(001)层间距的衍射峰为  $10.9^\circ$ ,衍射峰强度降低。这是由于加入强氧化剂后,氧与碳原子的多种键合作用,使得石墨片层与层之间以及层边缘等位置引入了  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  等官能团和其他缺陷,最终使得层与层之间的距离增大。此外,由 NR 到 GO, $26.4^\circ$ 处石墨晶面峰强度减弱,说明了石墨结晶程度变差,且由原来的较大的多层体状变成了剥离的较薄的少片层。由 GR 的 XRD 图可以看出(002)层间距的衍射峰左移至  $23^\circ$ 左右,且变低变宽,几乎为一直线,这说明经过水合肼还原的氧化石墨仍有部分含氧官能团残存于碳层中,从而使得该石墨烯的层厚稍大于 0.34nm,同时,也表明体状石墨变成了层数较少的石墨烯。

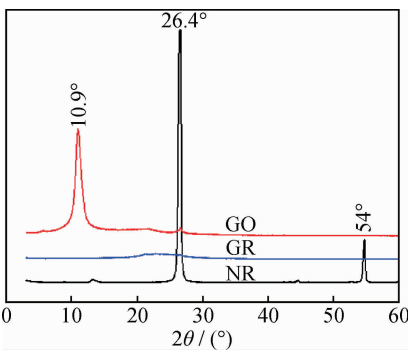


图 8 400 目 NR, GO 及 GR 的 X 射线衍射谱

Fig. 8 XRD patterns of NR, GO and GR of 400 mesh

图 9 是 NR, GO 和 GR 的 Raman 光谱图,1580 $\text{cm}^{-1}$ 是天然石墨的拉曼特征峰,经强氧化剂氧化及超声处理后,劈裂为 2 个峰,从 GO 曲线可以看到,分别是 D 峰(1354 $\text{cm}^{-1}$ )和 G 峰(1592 $\text{cm}^{-1}$ ),GO 的

$I_D/I_G=0.9269$ ,且在  $2700\sim 3250\text{cm}^{-1}$  之间出现了 2D 和 D+G 的宽峰,表明由于强氧化剂的加入使得原本规则排列的石墨片层间引入了大量的含氧官能团和悬挂键,导致大量缺陷的产生以及  $\text{sp}^2$  碳杂化向  $\text{sp}^3$  碳杂化的转变,破坏了石墨的结晶性能。GR 曲线反映出还原后的石墨烯的拉曼光谱图,其中 D 峰出现在  $1347\text{cm}^{-1}$ ,G 峰位于  $1584\text{cm}^{-1}$  处,其峰位与氧化石墨烯相比有所左移,强度变弱且宽化,2D 峰也完全消失,GR 的  $I_D/I_G=0.9383$ ,相比 GO 的  $I_D/I_G$  值增大,说明  $\text{sp}^2$  杂化区域的平均尺寸减小,还原使得  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子总数增加。氧化石墨的 G 峰( $1592\text{cm}^{-1}$ )较天然石墨的 G 峰( $1580\text{cm}^{-1}$ )蓝移,这是由于孤立的双能带共振频率高于天然石墨的 G 峰,认为氧化石墨中存在的相互分离的  $\text{C}=\text{C}$  区域会在高频处产生振动,在将氧化石墨还原成石墨烯之后,G 峰又红移回到原来的位置附近<sup>[34]</sup>。

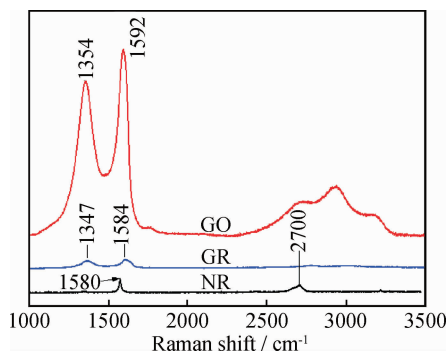


图9 400目NR、GO及GR的Raman光谱

Fig. 9 Raman spectra of NR, GO and GR of 400 mesh

图10为400目NR、GO及GR的FTIR谱图。石墨晶体在  $1635\text{cm}^{-1}$  处有1个  $\text{sp}^2$  结构的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动峰,这也是石墨的特征峰。从NR和GO曲线比较可以看出,GO曲线存在一系列的红外吸收峰,表明NR经氧化后,极性基团显著增多。比较GO与GR可见,GO曲线中  $1728\text{cm}^{-1}$  附近的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,  $1415\text{cm}^{-1}$  附近的羟基—OH 面内变形振动,  $1255\text{cm}^{-1}$  附近的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  骨架振动,在GR中都没有出现,说明这些含氧基团经水合肼还原后都不存在了。GR和NR的曲线中,在  $3100\sim 3700\text{cm}^{-1}$  范围内出现一个较宽、较强的吸收峰,认为是残存水分子的—OH 的伸缩振动峰。另外,在GR和NR曲线中,  $1635\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{sp}^2$  的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动峰都存在,说明GO经还原剂还原后得到了结晶结构较为完整的石墨烯,使得  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动特征峰在GR中得以体现。在  $1043\text{cm}^{-1}$  位置附近醇的  $\text{C}-\text{OH}$  振动引起的吸收峰在GR和GO中都存在,这可能是由于纳米粒子在碱性条件下

表面吸附羟基所致。另外,在GR和GO中,  $1564\text{cm}^{-1}$  附近都有特征峰,归属为  $\text{N}=\text{O}$  伸缩振动峰<sup>[34]</sup>,认为是未洗涤掉的残留氧化剂硝酸中硝基的  $\text{N}=\text{O}$  伸缩振动特征峰,GR中  $802\text{cm}^{-1}$  归属为还原剂水合肼的  $\text{N}-\text{H}$  变形振动峰。

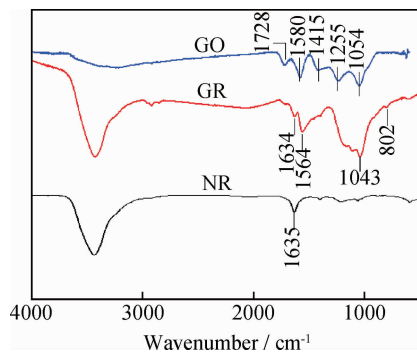


图10 400目NR、GO及GR的FTIR谱图

Fig. 10 FTIR spectra of NR, GO and GR of 400 mesh

### 3 结论

(1)改进的 Hummers 法是制备氧化石墨和石墨烯的有效方法,其工艺易控、成本低、产率高且产物品质好。

(2)氧化石墨和石墨烯的性能与天然石墨的尺寸有关,天然石墨尺寸越小,氧化剂越容易浸入层间,氧化石墨的层间距越大。

(3)氧化石墨的 D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  与天然石墨尺寸成正比关系;与同尺寸的氧化石墨相比,石墨烯的  $I_D/I_G$  值比氧化石墨的大,说明石墨烯中  $\text{sp}^2$  杂化碳层平面的平均尺寸小于氧化石墨的平均尺寸,还原使得  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子总数增加。

### 参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, FIRSOV A A. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666—669.
- [2] DIKIN D A, STANKOVIEH S, ZINMEY E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448(7): 457—460.
- [3] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385—388.
- [4] BLANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902—907.
- [5] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9—10): 351—355.
- [6] KUILA T, BOSE S, KUMAR A, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. Progress in Materials

- Science, 2012, 57(7): 1061—1105.
- [7] HUANG X, QI X Y, BOEY F, et al. Graphene-based composites[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 666—686.
  - [8] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7): 282—286.
  - [9] KUILLA T, BHADRA S, YAO D H. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Materials Science, 2010, 35(11): 1350—1375.
  - [10] OOSTINGA J B, HEERSEHE H B, LIU X, et al. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices[J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 151—157.
  - [11] ZHU C, GUO S, FANG Y, et al. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets[J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 2429—2437.
  - [12] RAMANATHAN T, ABDALA A A, STANKOVIEH S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6): 327—331.
  - [13] STEURER P, WISSERT R, THOMANN R, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(4—5): 316—327.
  - [14] WANG X, ZHI L, MULLEN K, et al. conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2008, 8(1): 323—327.
  - [15] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498—3502.
  - [16] VASILIOS G, MICHAL O, ATHANASIOS B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 6156—6214.
  - [17] JAY R LOMEDA, CONDELL D DOYLE, DMITRY V KOSYNKIN, et al. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16201—16206.
  - [18] WU Z S, REN W C, CHENG H M, et al. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers[J]. Carbon, 2009, 47(2): 493—499.
  - [19] NETHRAVATHI C, RAJAMATHI M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide[J]. Carbon, 2008, 46(14): 1994—1998.
  - [20] WANG H L, ROBINSON J T, LI X L, et al. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(29): 9910—9911.
  - [21] ARISTOV V Y, URBANIK G, KNUPFER M, et al. Graphene synthesis on cubic SiC/Si wafers. Perspectives for mass production of graphene-based electronic devices[J]. Nano Letters, 2010, 10(3): 992—995.
  - [22] SINGH N, GUPTA P K, SRIVASTAVA, et al. Growth, structure and field emission characteristics of petal like carbon nanostructured films[J]. Thin Solid Films, 2005, 492(1—2): 124—130.
  - [23] CANO-MARQUEZ A G, RODRIGUEZ-MACAS F J, CAMPOS-DELGADO J, et al. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2009, 9(4): 1527—1533.
  - [24] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
  - [25] WOLF E L. Graphene[M]. New York: Oxford University Press, 2014. 98—125.
  - [26] 杨程, 刘大博, 成波, 等. 石墨/聚苯乙烯插层复合材料的介电性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(11): 1994—1997.
  - YANG Cheng, LIU Da-bo, CHENG Bo, et al. Dielectric performances of graphene/PS intercalation composites[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(11), 1994—1997.
  - [27] YANG C, SUN L J, SONG H S, et al. Process conditions of exfoliated single-layer graphite[J]. Advanced Materials Research, 2012, 430—432: 350—354.
  - [28] 宋洪松, 刘大博. 石墨烯的制备及石墨烯/PVDF 复合材料介电性能的研究[J]. 化学工程师, 2011, (8): 1—4.
  - SONG Hong-song, LIU Da-bo. The preparation of graphene and the research of dielectric properties of graphene/PVDF composites[J]. Chemical Engineer, 2011, (8): 1—4.
  - [29] 宋洪松, 杨程, 刘大博. 石墨烯/环氧树脂复合材料的介电性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(9): 1185—1188.
  - SONG Hong-song, YANG Cheng, LIU Da-bo. Dielectric properties of graphene/epoxy composites[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(9): 1185—1188.
  - [30] 陈翠红. 少层石墨的制备及 Raman 光谱研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
  - CHEN Cui-hong. Preparation and Raman spectroscopy of few-layer grapheme [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010.
  - [31] 俞惠江. 氧化石墨及石墨烯复合材料的制备及表征[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2011.
  - YU Hui-jiang. Preparation and characterization of graphite oxidation and graphene composite materials[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2011.
  - [32] ZHANG Hong-xin, FENG Peter-x. Fabrication and characterization of few-layer graphene[J]. Carbon, 2010, 48(2): 359—364.
  - [33] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 251—307.
  - ZHANG Hua. Modern Organic Spectral Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 251—307.
  - [34] PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, DRESSELHAUS M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(11): 1276—1291.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50903079)

收稿日期: 2013-06-17; 修订日期: 2014-07-21

通讯作者: 杨程(1978—), 女, 博士, 主要从事石墨烯的性能及应用研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 72 分箱(100095), E-mail: chengyang\_78@126.com