

低温一步制备氧化石墨烯及微波还原研究

One step synthesis of graphene oxide under low-temperature and its microwave reduction

宇文超^{1,2,3}, 刘秉国^{1,2,3}, 张立波^{1,2,3}, 郭胜惠^{1,2,3}, 彭金辉^{1,2,3}

(1 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2 云南省特种冶金重点实验室, 昆明 650093; 3 昆明理工大学 非常规冶金省部共建教育部重点实验室, 昆明 650093)

YUWEN Chao^{1,2,3}, LIU Bing-guo^{1,2,3}, ZHANG Li-bo^{1,2,3}, GUO Sheng-hui^{1,2,3}, PENG Jin-hui^{1,2,3}

(1 Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2 Yunnan Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy, Kunming 650093, China; 3 The Key Laboratory of Unconventional Metallurgy (Ministry of Education), Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

摘要: 以天然鳞片石墨为原料, 通过低温一步氧化制备氧化石墨烯, 经微波热还原得到低缺陷的还原氧化石墨烯。讨论了低温氧化过程中氧化剂用量、氧化时间对氧化石墨烯层间距、氧化程度的影响。结果表明: 在高锰酸钾与天然鳞片石墨的质量比为 1 : 3, 氧化温度为 0℃, 氧化时间为 48h 的条件下, 制备出碳氧原子比为 1.98、高 C—O 结构、低缺陷结构 ($I_D : I_G = 0.63$) 的氧化石墨烯, 避免了 Hummers 制备过程中由于 CO_2 的形成导致六元环断裂以及碳原子的缺失而使得氧化石墨烯的缺陷增加; 经微波热还原后, 得到的还原氧化石墨烯的两点平均缺陷距离 $L_D = 12\text{nm}$, 缺陷密度 $n_D = 2.21 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, $I_D : I_G$ 仅为 0.85 ($\Gamma_G = 32.1 \text{cm}^{-1}$), 制备出低缺陷的还原氧化石墨烯。

关键词: 氧化石墨烯; 缺陷; 低温; 微波

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000738

中图分类号: TB320 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)09-0021-08

Abstract: The graphene oxide was prepared *via* one step under low-temperature with natural flake graphite as raw material. Factors affecting oxidation degree and layer spacing of graphene oxide were discussed in the process of low-temperature oxidation, such as the dosage of oxidant and oxidation time in system. The results indicate that high C—O bond and low defect structure ($I_D : I_G = 0.63$) graphene oxide with the carbon and oxygen atom ratio of 1.98 can be prepared in the condition of the potassium permanganate with natural flake graphite mass ratio of 1 : 3, oxidation temperature of 0℃, oxidation time of 48h. This way avoids the increase of graphene oxide defects in the process of Hummers preparation due to the formation of CO_2 , which leads to the hexagon fracture and the absence of carbon atoms. After microwave reduction, the reduced graphene oxide with low defect is obtained, which the distance between defects (L_D) is 12nm, the defect density (n_D) is $2.21 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ and the ratio of $I_D : I_G$ is only 0.85 ($\Gamma_G = 32.1 \text{cm}^{-1}$).

Key words: graphene oxide; defect; low-temperature; microwave

石墨烯是富勒烯、碳纳米管和石墨等碳材料的基本构成单元, 是 sp^2 碳原子杂化排列的六角形蜂巢晶格的二维材料。自 2004 年被英国曼彻斯特大学

Novoselov 等^[1]剥离以来, 由于优良的导电、导热性能^[2-3]、强度高^[4]、比表面积大^[5]等特点, 在材料、化学、理论物理等众多领域展现了不凡的研究价值^[6]。

目前,在石墨烯众多的制备方法中,氧化还原法因工艺简单、成本低廉,一直是规模化制备石墨烯的主流工艺^[7]。基本原理是利用强氧化剂对鳞片石墨进行氧化,在石墨的表面和层间氧化形成亲水性的羟基、环氧基和羧基等含氧基团,减弱层间的范德华引力,便于下一步的还原,恢复石墨烯的 sp^2 杂化结构^[8]。经典的氧化还原法即 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)包括低温边缘氧化、中温深度氧化、高温水解 3 个步骤。然而在制备 GO 的过程中,当温度升高到 50°C 时,极易因 CO_2 的形成而产生空洞^[9]。大约每 35 个碳原子会形成一个 CO_2 分子^[10],缺失的碳原子让 GO 的六元环变成五元环、七元环和八元环,产生空洞等不可逆的缺陷^[11],导致共轭区域小^[12],并且还原后的 GO 缺陷仍占主导地位^[13],即使经过高温处理和分子修复,破损的石墨烯晶格结构亦不能恢复^[14],制备的石墨烯缺陷高($I_D : I_G \geq 1.28$, $L_D \leq 2\text{nm}$)^[11],导电性差^[15],只能应用于对导电性要求不太高的导电油墨、能量存储等领域,而对石墨烯品质要求较高的纳米电子等领域的应用前景并不明朗。因此,通过氧化还原法制备高质量的石墨烯,即要在氧化阶段,保证含氧官能团的插入的同时,避免碳六元环的断裂以及 CO_2 的形成^[10];又要在还原阶段脱出含氧官能团的同时,避免芳香区域的减少以及无定型结构和类石墨结构的恢复^[16]。

本工作立足于 Hummers 法,通过低温一步氧化制备出氧化石墨,经超声剥离,冻干得到 GO,然后利用微波快速、高效的“体加热”特性^[17],快速还原制备出低缺陷的微波还原氧化石墨烯(MW-rGO)。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

实验所用化学试剂均为化学纯,天然鳞片石墨(NG),325m,青岛丰稔石墨科技有限公司;高锰酸钾(KMnO_4),山东西亚化学股份有限公司;硝酸钠(NaNO_3),北京化工厂;30%双氧水(H_2O_2),天津致远化学试剂有限公司;98%浓硫酸(H_2SO_4);盐酸(HCl)。

1.2 不同氧化程度的 GO 的制备

1.2.1 不同氧化剂用量的 GO 样品的制备

冰浴条件下,将 1g 天然鳞片石墨,0.5g 硝酸钠,混合置于 40mL 的 98%浓硫酸中,反应 30min 后,缓慢加入一定量的高锰酸钾(1g/h),维持反应温度不超过 10°C ,低温反应 48h,用吊瓶缓慢滴加 250mL 的 5%的稀硫酸终止反应(初始 1 滴/s,2h 后 3 滴/s),保持温度不超过 15°C 。反应终止后加入适量的双氧水除掉残余的高锰酸钾,用质量分数为 5%的盐酸和去

离子水洗涤至滤液接近中性,得到氧化石墨。

将得到的氧化石墨经超声、离心,冻干得到海绵状的 GO 样品。重复以上步骤,加入不同量的高锰酸钾(NG 与 KMnO_4 的质量比分别为 1:1,1:2,1:3,1:4,1:5)制备出不同氧化程度的 GO 样品,记为 GO-1:1,GO-1:2,GO-1:3,GO-1:4,GO-1:5。

1.2.2 不同氧化时间的 GO 样品的制备

重复以上 GO 样品的制备过程,加入 3g 高锰酸钾,低温分别反应 12,24,36,48,60h 制备的 GO 样品记为 GO-12,GO-24,GO-36,GO-48,GO-60。

1.3 MW-rGO 的制备

称取 1g GO 粉末放置在 50mL 的碳化硅坩埚中,在氩气气氛下,在 1000W 管式微波炉中 400°C 保温 30min,得到 MW-rGO。

1.4 仪器和表征

采用 TTR III 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相,测试采用铜靶($\lambda = 0.15406\text{nm}$)为辐射源,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描区间 $5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。X 射线光电子能谱(XPS)采用 K-Alpha+型 X 射线光电子能谱测试,单色化的 $\text{AlK}\alpha$ 源($4.2\text{mA} \times 12\text{kV}$),束斑大小: $300\mu\text{m}$,扫描模式是 CAE 模式,鉴于石墨烯类材料,数据采用 C1s 污染碳(284.0eV)校正。采用 inVia 型共焦显微拉曼光谱仪(Raman)分析物相结构,激光波长 532nm,分辨率 1cm^{-1} ,波数范围 $800 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 。采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)进行物料形貌分析。原子力显微镜(AFM)采用 SPA-400SPM 型进行测试,工作模式 Tapping mode。

2 结果与分析

2.1 GO 材料的 XRD 分析

XRD 可以根据特征峰峰位、峰型、峰强的变化,区分 NG,GO 和石墨烯的晶体结构特征以及在氧化插层阶段,GO 层间距的变化情况。图 1 为 NG、不同高锰酸钾添加量下制备的 GO XRD 图以及对应的 GO 的层间距与高锰酸钾添加量的曲线图。从图 1(a)可知,NG 在 $2\theta = 26^\circ$ 附近出现(002)晶面的特征衍射峰,对应衍射峰的半高宽较窄且峰尖锐,表明石墨原料的结晶度较好,片层结构排列有序。经过低温氧化后,由于含氧官能团的插入,晶体有序结构被破坏程度增加,晶粒尺寸减小,出现 GO 的(001)晶面的特征衍射峰,与 NG 的特征峰相比,峰型宽化,峰强降低,这是由于碳层之间氧化程度的差异以及含氧官能团种类和数量分布不均导致的^[18]。随着氧化剂量的逐步增加,在 $2\theta =$

10.3°附近出现(001)晶面特征衍射峰并不断左移到 $2\theta=9.3^\circ$ 附近后保持平稳,表明GO的层间距随着氧化剂量的增加而逐步增加,对应的NG的(002)晶面特征衍射峰减弱并消失。由Bragg方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 计算得到NG和GO的晶面间距,如图1(b)图所示。可以看出在冰浴条件下随着氧化剂量的增加,层间距从

0.34nm急剧增加,当NG与高锰酸钾的质量比是1:3时,层间距增大至0.93nm左右,并趋于稳定。这表明NG经低温一步氧化后,由于含氧官能团的插入,层间距增大,这可能是由于氧化插层破坏了层间的 $\pi-\pi$ 共轭键,导致层间距增大。而进一步随着氧化剂含量的增加,氧化程度进一步提高并趋于稳定。

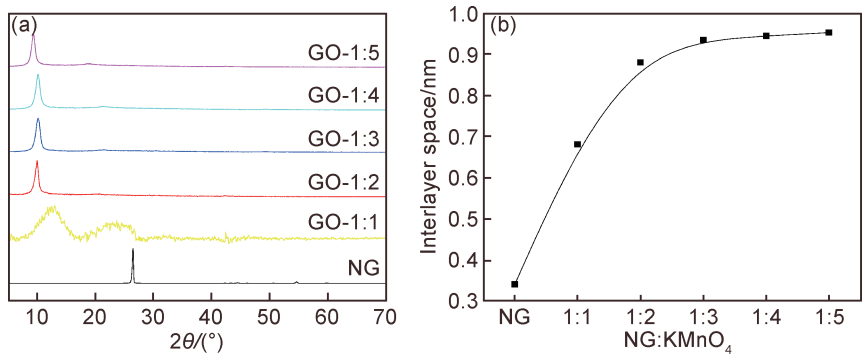


图 1 NG 及高锰酸钾制备 GO 的 XRD 图(a)和 GO 层间距与高锰酸钾添加量关系的曲线图(b)
Fig. 1 XRD patterns of NG and GO prepared by KMnO₄ (a) and interlayer space of GO vs KMnO₄ addition(b)

图 2 为不同氧化时间制备 GO 的 XRD 图以及 GO 层间距与氧化时间关系的曲线图。由图 2(a)可知当氧化时间较短时,不足以完全把石墨氧化成 GO,得到了石墨层间化合物 GO-12($2\theta=12.3^\circ$),随着氧化时间进一步的延长,层间距急剧增大,24h 后即可得到氧化程度较低的 GO-24($2\theta=11^\circ$),进一步随着氧化时间

的延长,当低温氧化 48h 后,GO-48($d_{001}=0.93\text{nm}$)的层间距趋于稳定,此时对应的 GO 氧化程度最高。与 Moon 等^[19]用改良的 Hummers 制备的 GO($d_{001}=0.86\text{nm}$)相比,层间距扩大了 0.08nm,表明低温氧化可以得到氧化程度更高的 GO。较高的氧化程度不仅更有利于还原,而且还原得到的石墨烯品质更高^[20]。

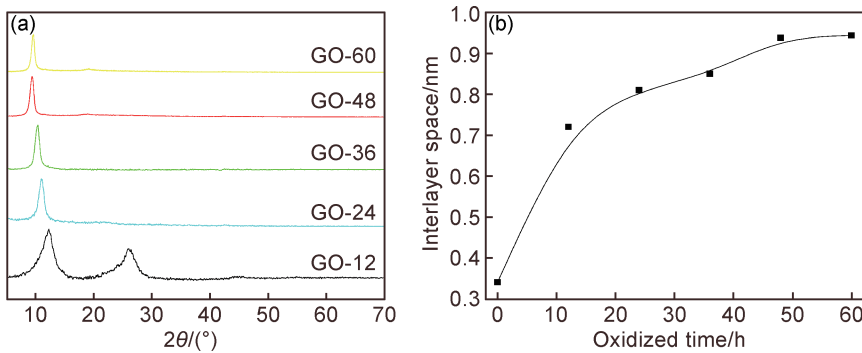


图 2 不同氧化时间制备 GO 的 XRD 图(a)及 GO 层间距与氧化时间关系的曲线图(b)
Fig. 2 XRD patterns of GO with different oxidation time (a) and interlayer space of GO vs oxidation time (b)

2.2 GO 材料的 XPS 分析

GO 的含氧官能团主要包括环氧基、羟基、羧基、酮基、酚、酯^[21]。对 GO 的 C1s 去卷积拟合证明了这些含氧官能团的存在。拟合发现在结合能为 286.0, 287.1, 288.1eV 处分别对应 C—O, C=O, O—C=O 官能团。在 NG 氧化制备 GO 的氧化过程中,共轭的 sp² 杂化的碳会向 sp³ 杂化的碳转化,因此 GO

存在着 sp² 杂化的碳和 sp³ 杂化的碳,并且对应的电子结合能会相互靠近^[21],因此 C—C 峰就可以去卷积拟合成两条洛伦兹曲线,与理论上的 sp² 杂化的碳(284.0eV)和 sp³ 杂化的碳(284.8eV)对应的电子结合能有轻微的差距,分别是 284.1, 284.6eV。图 3 是不同质量的高锰酸钾制备 GO 的 XPS 图以及不同氧化时间制备 GO 的 XPS 图。

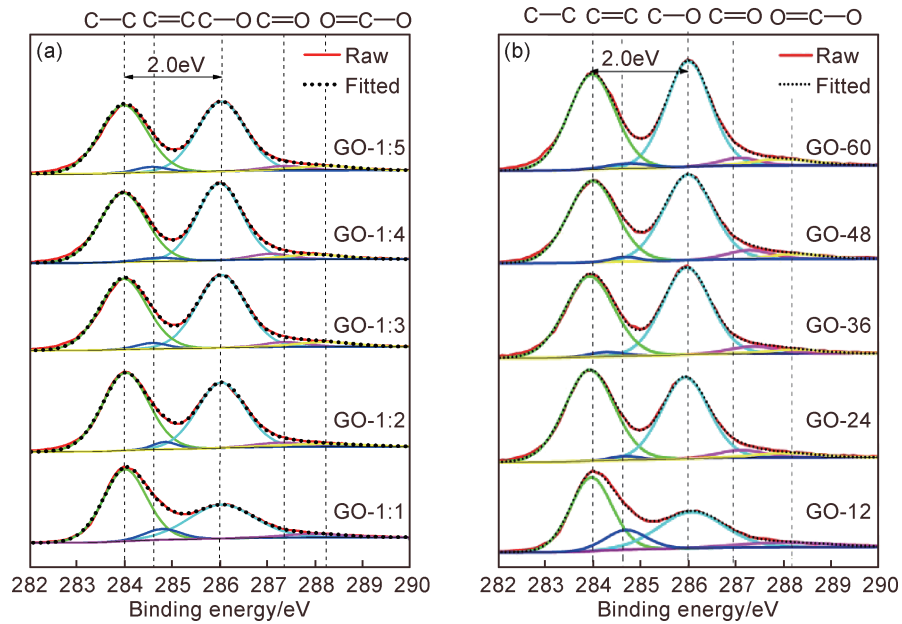


图 3 不同高锰酸钾添加量(a)及不同氧化时间(b)制备 GO 的 XPS 图
Fig. 3 XPS patterns of GO prepared by different KMnO_4 addition (a) and with different oxidation time(b)

由图 3(a)可知,在低温氧化过程中,当鳞片石墨与高锰酸钾的质量比是 1 : 1,经 48h 的低温氧化,石墨层间含氧碳的含量有了明显增加。随着高锰酸钾质量进一步的增加,含氧碳的含量继续增加,直到它超过无氧碳的含量,即在鳞片石墨与高锰酸钾的质量比是 1 : 3 时,含氧碳的含量达到最大。继续增加氧化剂高锰酸钾的质量,含氧碳的含量不再变化,说明继续增加氧化剂的质量,对氧化石墨烯的氧化程度影响不大。由图 3(b)可知,在鳞片石墨与氧化剂的质量比是 1 : 3 的情况下,低温氧化 12h 后,制备出的产品介于石墨和氧化石墨之间,C—O 含量相比于鳞片石墨,有了明显的增加。继续延长低温氧化的时间到 24h,得到了含氧量较低的氧化石墨烯。随着氧化时间的进一步延

长,C—O 含量超过了 C—C 含量,含氧碳的含量也超过了无氧碳的含量,制备出的氧化石墨烯的氧化程度将达到低温氧化的最大程度,此时低温氧化的时间是 48h。继续延长氧化时间,对含氧基团的数量影响不大,含氧碳的含量也基本维持不变。

图 4 展示了不同氧化程度的 GO 产品的 C : O 原子比随高锰酸钾以及氧化时间变化的曲线图。由图 4 (a)可知,在低温氧化过程中,随着高锰酸钾质量的不断增加,氧 GO 中的 C : O 原子比也随之下降,而后趋于稳定。当 NG 与高锰酸钾的质量比为 1 : 1 时,对应的 C : O 原子比是 4 : 1。随着高锰酸钾质量的增加,对应的 C : O 原子比从 4 : 1 下降到 1.98。进一步增加氧化剂的质量,C : O 原子比不再变化。表

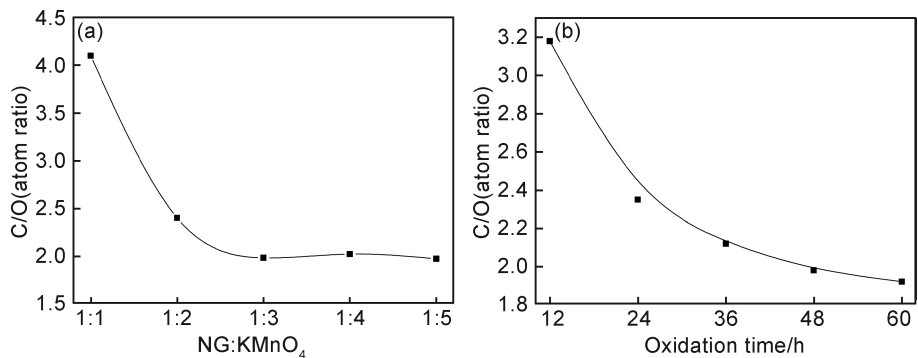


图 4 不同氧化程度的 GO 的 C : O(原子比)随 KMnO_4 添加量(a)及氧化时间(b)变化曲线图
Fig. 4 Relationship between C : O (atom ratio) of GO with different oxidation degrees as a function of KMnO_4 addition (a) and oxidation time (b)

明 GO 的氧化程度达到最大,继续增加氧化剂的质量,对氧化程度影响不太明显。由图 4(b)可知,当 NG 与高锰酸钾的质量比是 1 : 3 时,随着低温氧化时间的延长,C : O 原子比随氧化时间的延长而减小,对应的 C : O 的原子比从 3.1(GO-12)降低到 1.98(GO-48),之后趋于稳定。

对不同氧化程度的 GO 的 C1s 谱峰拟合(表 1)表明,在低温氧化过程中,随着氧化剂用量的增加以及低温氧化时间的延长,C—O 的含量一直增加。低温氧化 48h 后,趋于平稳并与 Hummers 制备的 GO 的 XPS 图谱基本一致,但低温氧化制备的 GO 的 C—O 的含量超过了王培草等^[22]用 Hummers 法制备的 10%左右,同时 C=O 的含量低于 10%,O=C—O 含量近似相等,说明经过长时间低温氧化,碳原子层间上下面的含氧量显著提高,边缘部位的含氧量明显减少^[23]。原因可能是 Hummers 制备氧化石墨烯的过程中,在低温阶段不断氧化生成 C—O 结构,在中温和高温阶段,C—O 结构转化为 O=C—O 结构。

表 1 不同氧化程度 GO 的 C1s 谱峰拟合结果
Table 1 C1s curve-fitting of the GO with different degrees of oxidation

Sample	C—C/%	C=C/%	C—O/%	C=O/%	O=C—O/%
GO-1 : 1	62.47	4.28	31.21	2.04	—
GO-1 : 2	48.99	2.39	42.66	2.86	3.10
GO-12	46.29	12.35	37.96	3.30	—
GO-24	45.75	5.57	43.38	3.02	2.28
GO-36	44.46	2.18	46.68	3.78	2.90
GO-48	44.74	2.22	47.17	3.74	2.13
GO-60	44.07	2.00	47.25	3.00	3.67
GO-1 : 4	44.09	2.42	47.08	2.71	3.69
GO-1 : 5	44.12	2.43	47.12	2.52	3.81

2.3 GO 和 MW-rGO 材料的 Raman 分析

目前有大量的研究工作致力于通过拉曼光谱来量化纳米石墨、无定型碳、碳纳米管和石墨烯中的缺陷。石墨的拉曼光谱沿着非晶轨迹从石墨到四面体无定形碳可简单地按 3 个阶段分类^[24]: I 阶段为石墨到纳米晶石墨; II 阶段为纳米晶石墨到低 sp³ 杂化的无定型碳; III 阶段为低 sp³ 杂化的无定型碳到高 sp³ 杂化(四面体)的无定型碳。其中 I, II 阶段在石墨烯缺陷的研究中尤为重要。

在 I 阶段,拉曼光谱的变化如下:(a)D 峰出现,同时 D 峰和 G 峰的强度比($I_D : I_G$)增大;(b)D'峰出现;(c)所有的峰均发生展宽,石墨的 2D 峰失去肩峰;(d)D+D'峰出现;(e)在第一阶段的结束时,G 峰和 D'峰由于展宽而重叠,近似可看作是一个发生了红移并且展宽了的 G 峰,其峰位置位于 1600cm⁻¹处。在 II 阶

段,拉曼光谱的变化如下:(a)G 峰的位置从 1600cm⁻¹减小到 1510cm⁻¹;(b)Tuinstra 和 Koenig 关系不再适用;(c)G 峰会随着激发的激光能量和有序性而色散;(d)没有了二阶峰,同时在 2300 ~ 3200cm⁻¹会出现 2D,D+D',2D'峰^[24-25]。

图 5 为 NG,GO,MW-rGO 的拉曼谱图,由图 5 可知,NG 在 1583,2723cm⁻¹位置出现了较强的峰,分别对应 G,2D 峰,G 峰是由 sp² 杂化的碳原子面内震动引起的,2D 峰也称为 G'峰,是双声子共振二阶拉曼峰^[25]。NG 在 2D 峰处,有明显的肩峰,而石墨烯只有一个单峰,同时 NG 也出现了较为微弱的 D 峰(1384cm⁻¹),D 峰通常被认为是无序震动峰,用来表征石墨材料的缺陷,是由晶格振动离开布里渊区中心引起的^[25]。经长时间低温氧化后,GO 出现了 D 峰(1347cm⁻¹)和 G 峰(1602cm⁻¹),且 D 峰强度相较于 NG 明显增强,这是由于低温氧化过程中氧原子的插入导致氧化石墨烯的缺陷增多,使得 GO 的 D 峰强度明显增强。 $I_D : I_G$ 常用来表征石墨烯的缺陷密度,两个缺陷之间的平均距离(L_D)作为量化石墨烯缺陷密度的标准,根据 Lucchese 等^[26]的研究, L_D 与 $I_D : I_G$ 的关系如式(1)所示:

$$L_D^2 = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \tag{1}$$

式中: E_L 为入射激光能量。

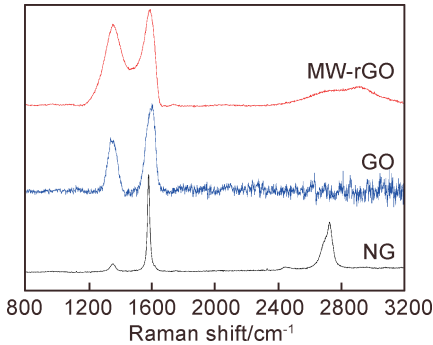


图 5 NG,GO,MW-rGO 的拉曼谱图
Fig. 5 Raman spectra of NG,GO and MW-rGO

图 6 是激光波长 532nm, $I_D : I_G$ 与平均缺陷距离 L_D 的关系图。在缺陷碳材料中,随着缺陷的增加,缺陷区域被激活而后开始重叠,最终达到饱和,D 峰的强度会持续增加并达到最大。随着碳材料紊乱程度的进一步增加,石墨烯的缺陷以结构缺陷为主,D 峰的强度会随着缺陷的增加而降低^[16]。同时 G 峰的色散会一直随着缺陷的增加而增大,即 G 峰的半峰宽 Γ (有些文献也称之为 FWHM)会随着缺陷的增加而变大,因此,结合 $I_D : I_G$ 以及对应的 G 峰半峰宽就可以区分

对应的石墨烯属于哪个阶段^[25-26]。如图 6 所示,在 I 阶段($L_D \geq 3.2\text{nm}$)随着石墨烯中缺陷的增加,每个缺陷对 L_D 的影响是单独的, $I_D : I_G$ 会随着缺陷的增加而增加($I_D : I_G \propto L_D^2$)并达到最大值,约为 3.2。当 $L_D \leq 3.2\text{nm}$, $I_D : I_G$ 会随着缺陷的增加而减少(II 阶段),缺陷总数与 $I_D : I_G$ 成反正($I_D : I_G \propto 1/L_D^2$)。经典 Hummers 法制备氧化石墨烯的过程中,极易形成 CO_2 ,还原后得到的石墨烯大部分都处于 II 阶段($L_D \leq 2\text{nm}$),石墨烯 sp^2 杂化的区域较小,蜂窝点阵六边形结构因断裂而变少,样品的缺陷率高($I_D : I_G \geq 1.28$, $L_D \leq 2\text{nm}$, $n_D \geq 7.96 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, $\Gamma_G \geq 39\text{cm}^{-1}$),导电性差^[11]。

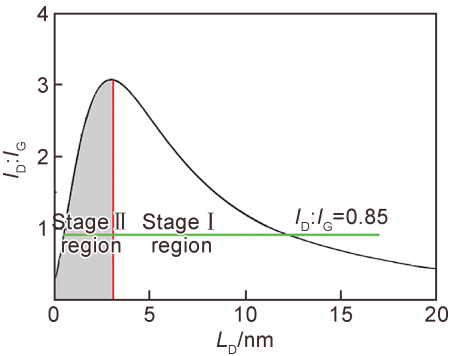


图 6 $I_D : I_G$ 与 L_D 的关系图

Fig. 6 $I_D : I_G$ ratio vs distance between two defects (L_D)

通过低温一步氧化,并用 0°C 的 5%稀硫酸终止反应,并控制反应温度不超过 15°C ,可以有效地避免在制备氧化石墨的过程中 CO_2 的形成,得到氧化程度较高($\text{C} : \text{O} = 1.98$)、 $I_D : I_G$ 仅为 0.63 的氧化石墨烯。而且拉曼分析的结果表明,氧化程度较高而对应的 $I_D : I_G$ 更小,说明低温一步氧化可以有效避免在制备过程中缺陷的产生。将制备的低缺陷的 GO 在氩气气氛下经 1100W 微波快速热还原后,含氧官能团迅速分

解。拉曼分析表明,D 峰出现在 1359cm^{-1} 左右和 G 峰左移到 1597cm^{-1} 左右,同时出现了微弱的 2D 峰 (2672cm^{-1})和二阶拉曼散射峰 $\text{D} + \text{D}'$ (2946cm^{-1})。微波还原后 MW-rGO 的 $I_D : I_G$ 从 0.63 轻微上升到 0.85,对应的 $\Gamma_G = 32.1\text{cm}^{-1}$,制备出的 MW-rGO 处于第一阶段($L_D = 12\text{nm}$, $n_D = 2.21 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$),尽管相比于 CVD 生长的石墨烯($L_D = 36\text{nm}$, $n_D = 2.28 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$)^[21] 品质仍存在差距,与通过微波还原 Hummers 法^[27]或其他还原方法^[11]制备的石墨烯相比,品质有了显著提高。通过低温一步制备 GO 也避免了传统法制备的 GO 在还原过程中芳香区域的大量减少以及无定型结构和类石墨结构的大量恢复^[16]而导致 $I_D : I_G$ 的比值迅速增加,进一步可以推测氧化阶段拓点缺陷的数量以及碳六元环的面积对还原阶段芳香区域的增加以及无定型结构和类石墨结构的恢复影响较大。通过 SZ-82 型数字式四探针测试仪对样品的电导率进行测量,测量结果表明 GO 和 MW-rGO 电阻率分别是 267.85,0.03k $\Omega \cdot \text{cm}$,修正后的电导率分别是 0.13,1156.7S/m。较之传统方法制备的 GO 经微波还原后^[27],MW-rGO 导电率提高了 4 倍之多。

2.4 MW-rGO 材料的 TEM 分析

图 7(a)为 MW-rGO 的 TEM 照片,可以看到形如薄纱的透明薄膜,右下角的皱褶较为集中明显,而左半部分较为分散,层片之间空隙也较大。这是由于微波“体加热”的特点^[17],含氧官能团瞬间分解,产生的热量和气体瞬间从低能量的地方释放出来,使得 GO 得以还原和剥离,从而形成了松散的形貌结构。边缘部分的皱褶和蜷曲现象,是因为降低自身比表面能而自发形成。与化学还原得到的石墨烯形貌结构有着细微的差距,说明 GO 经微波剥离后可以得到层数较少的石墨烯材料。图 7(b)是相应的 SAED 图,存在 6 个明显的亮点,亮点周围逐渐模糊成环,表明经微波还原后仍有少量的缺陷未恢复,形成明显的多晶结构。

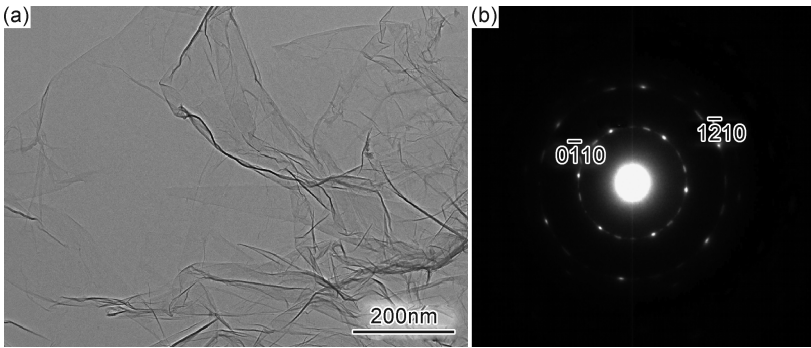


图 7 MW-rGO 的 TEM 照片(a)和选取电子衍射图(b)

Fig. 7 TEM image (a) and selected area electron diffraction pattern(b) of MW-rGO

2.5 MW-rGO 材料的 AFM 分析

原子力显微镜 (AFM) 是目前表征石墨烯表面形貌和厚度层数最直观有效的手段。将 MW-rGO 超声分散后旋涂在云母衬底上, 测量的结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, MW-rGO 的表面均匀, 中间厚度较小, 约为 1.62 nm, 由于静电吸附、卷曲等原因导致两侧的厚度明显高于中间, 这与 TEM 表征的结果相印证。同时由于碳的范德华引力和基底材料以及表面吸附物的影响, 实测的厚度要比理论单层石墨烯的厚度 (0.334 nm) 要大, 云母表面单层石墨烯的厚度一般为 (0.5~1.0 nm) 之间^[28], 因此所制备的 MW-rGO 的层数大部分在 5 层以内。

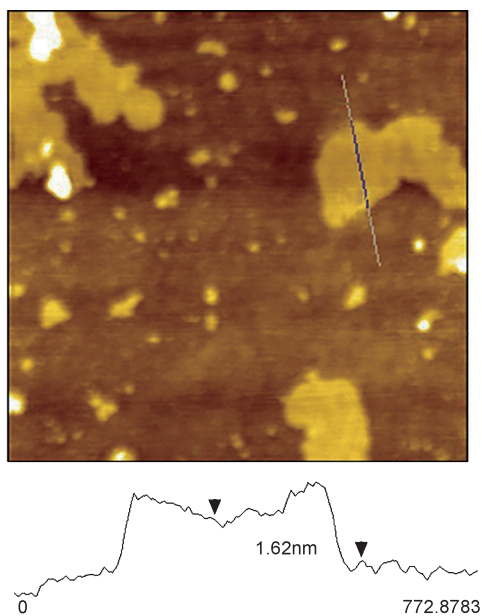


图 8 MW-rGO 的 AFM 图

Fig. 8 AFM image of MW-rGO

3 结论

(1) 通过控制低温一步氧化过程中氧化剂高锰酸钾的添加量和氧化时间, 确定了制备氧化石墨烯的最佳工艺参数, 即氧化时间为 48 h, 高锰酸钾的质量与鳞片石墨的质量比为 3 : 1。

(2) 通过低温一步氧化, 得到了氧化程度较高, 缺陷却较低的氧化石墨烯产品, 并且对应的 C—O 官能团的含量提高了 10% 左右。

(3) 对低温一步氧化得到的 GO, 经过微波热还原后, 得到的 MW-rGO 的缺陷更低。进一步表明了低温氧化的优势, 为其他方法还原氧化石墨烯提供了良好的前驱体, 为低成本、低缺陷的石墨烯复合材料的制备奠定了良好的基础。

参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [2] GÓMEZ N C, WEITZ R T, BITTNER A M, et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(11): 3499-3503.
- [3] PRASHER R. Graphene spreads the heat[J]. *Science*, 2010, 328 (5975): 185-186.
- [4] NOVOSELOV K S, FALCO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene[J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [5] ZHU Y, MURAL S, CAI W, et al. Graphene-based materials: graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [6] GEIM A K. Graphene: status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324 (5934): 1530-1534.
- [7] TUNG V C, ALLEN M J, YANG Y, et al. High-throughput solution processing of large-scale graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 25-29.
- [8] HE D, SHEN L, ZHANG X, et al. An efficient and eco-friendly solution-chemical route for preparation of ultrastable reduced graphene oxide suspensions[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60 (8): 2757-2764.
- [9] DIMIEV A, KOSYNKIN D V, ALEMANY L B, et al. Pristine graphite oxide[J]. *Journal American Chemical Society*, 2012, 134 (5): 2815-2822.
- [10] EIGLER S, ENZELBERGER H M, GRIMM S, et al. Wet chemical synthesis of graphene[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(26): 3583-3587.
- [11] EIGLER S, DOTZER C, HIESCH A, et al. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50 (10): 3666-3673.
- [12] HASHIMOTO A, SUENAGAK, GLOTER A, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers[J]. *Nature*, 2004, 430(7002): 870-873.
- [13] PEI S, CENG H M. The reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3210-3218.
- [14] MAO S, PU H, CHEN J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress[J]. *Cheminform*, 2012, 43 (22): 2643-2662.
- [15] EIGLER S, DOTZER C, HIRSCH A, et al. Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(7): 1276-1282.
- [16] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [17] YU V B, RYBAKOV K I, SEMENOV V E. High-temperature microwave processing of materials[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2001, 34(13): 55-75.
- [18] JU H M, HUH S H, CHOI S H, et al. Structures of thermally and chemically reduced graphene[J]. *Materials Letters*, 2010, 64 (3): 357-360.

- [19] MOON I K, LEE J, RUOFF R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization[J]. *Nature Communications*, 2010, 1(6): 73-79.
- [20] YAMAGUCHI H, EDA G, MATTEVI C, et al. Highly uniform 300mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 524-528.
- [21] VORIY D, YANG J, KUPFERBER J, et al. High-quality graphene *via* microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide[J]. *Science*, 2016, 353(6303): 1413-1416.
- [22] 王培草, 孙红娟, 彭同江, 等. 氧化程度对氧化石墨烯 a-b 轴结构及电学性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(2): 275-281.
WANG P C, SUN H J, PENG T J, et al. Influence of oxidation degrees on the a-b structures and conductivity of graphene oxide sample[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(2): 275-281.
- [23] SZABÓ T, TOMBÁCA E, ILLÉS E, et al. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides[J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 537-545.
- [24] BASKO D M. Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene[J]. *Physics*, 2008, 78(12): 1884-1898.
- [25] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2001, 64(7): 075414.
- [26] MARTINS F E H, MOUTINBO M V O, STAVALE F, et al. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(12): 4079-4085.
- [27] CHEN W, YAN L, BANGGAL P R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves[J]. *Carbon*, 2010, 48(4): 1146-1152.
- [28] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. *Proceeding of the National Academy Sciences of the United States of America*, 2005, 102(30): 10451-10455.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(51564033); 云南省应用基础研究重点项目(2016FA023)
- 收稿日期:**2018-06-19; **修订日期:**2019-05-25
- 通讯作者:**刘秉国(1973—), 男, 教授, 从事微波冶金新技术和新工艺的研究, 联系地址: 云南省昆明市五华区昆明理工大学冶金与能源工程学院(650093), E-mail: bingoliu@126.com
- (本文责编: 解 宏)