

氧化石墨烯的制备及低温还原研究

赵 静 张 红*

(上海工程技术大学化学化工学院 上海 201620)

摘 要 用化学氧化法制备氧化石墨烯,并用一种新型的低温化学还原方法将其还原。用红外光谱、拉曼光谱、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电镜、原子力显微镜等多种手段表征氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的结构与形貌。结果表明,即使在低温条件下,壳聚糖依然可以还原氧化石墨烯,从而预示,在低温条件下,能够在同一环境下实现氧化石墨烯的还原和石墨烯的应用。

关键词 氧化石墨烯 还原氧化石墨烯 低温

Preparation and Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide

Zhao Jing, Zhang Hong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract Graphene oxide (GO) is prepared by the modified Hummers method and reduced by a new low-temperature chemical reduction. The structure and morphology of GO and reduced graphene oxide (rGO) was characterized by FT IR, XRD, Raman, XPS, SEM and AFM. Results showed GO can be reduced by using chitosan as the reductant even at low temperature environment. This means the reduction of GO and application of graphene can be realized concurrently at same one low temperature environment.

Keywords Graphene oxide (GO), Reduced graphene oxide (rGO), Low temperature

石墨烯(Gr)是由单层碳原子紧密排列形成的蜂窝状二维结构的碳材料。自从2004年Novoselov等^[1]报道从石墨中剥离出Gr后,Gr的研究受到广泛关注。关于Gr,最基础的研究是其的制备。经过十余年来的发展,Gr的制备方法越来越多。氧化-还原法因成本低廉且容易实现规模化的优势成为最受关注的方法。氧化-还原法分为石墨的氧化和氧化石墨烯(GO)的还原两步。GO的还原直接影响产物Gr的性能和应用范围,所以GO的还原研究也越来越受到关注,还原方法也越来越多。化学还原是一种简单的还原方法,而且多数还原剂还能够起到稳定Gr的作用,从而得到稳定的Gr分散液,因此化学还原GO的方法值得深入研究。

GO的化学还原涉及到还原剂的选择,同时也涉及到还原过程中实验条件的设定和还原机理的研究。目前的报道中所用到的还原剂有水合肼、金属氢化物、碱性物质以及还原性糖等^[2~5]。

基于发展无毒、环境友好型材料的理念,用还原性糖还原GO的研究越来越多。几丁质广泛存在于自然界,壳聚糖(CS)是几丁质经过脱乙酰作用后所得的还原性多糖。因此,用CS来还原GO完全满足原料丰富、成本低的要求。实验条件对产物的影响同样不能忽视,有许多报道通过改变单一变量对GO的还原效果进行研究,结果表明,GO的还原对温度、时间、还原剂量等因素有很大的依赖性^[6~8]。

据目前的报道,GO对温度的依赖性与还原剂有关,不同的还原剂,还原效果对温度的依赖性不同。CS作为GO的还原剂时,还原效果对温度依赖性的研究主要集中在高温阶段。然而,Gr的应用环境有可能是常温或低温环境,这就迫使传统的Gr应用需要经历两个阶段,首先是GO的还原,然后将还原后所得的Gr用于所需的低温环境。若是GO在低温条件下能够被还原,则能够在同一环境下实现GO的还原和Gr的应用。

* 联系人 张红 女 博士 副教授。E-mail: zhanghonglindi@163.com

2015-10-10 收稿 2016-01-06 接受

本文采用改进的 Hummers 法制备 GO, 探讨在低温条件下 CS 对 GO 的还原效果, 并对其结构和形貌进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨(含碳量 99%, 青岛天和达石墨有限公司); 浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、盐酸、36% 乙酸(上海高信化玻仪器有限公司); 30% 双氧水、CS(国药集团化学试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯。

NEXUS-670 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $4000 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 。InVia 型激光拉曼光谱仪, 波长 514 nm , 扫描范围 $800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 。BRUKER D2 PHASER 型 X 射线衍射仪, 辐射管电压 30 kV , 管电流 10 mA , Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。美国 PHI 5000C ESCA System 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析仪, 铝/镁靶, 高压 14.0 kV , 功率 250 W , $\rho \sim 1200(1000) \text{ eV}$ 全扫描谱(通能为 93.9 eV), 元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 46.95 eV)。SU8010 型 FESEM 扫描电镜。CSPM5500 型原子力显微镜。

1.2 氧化石墨的制备

将 1 g NaNO_3 和 2 g 天然鳞片石墨放入烧杯中, 加入 60 mL 预先冷却的浓硫酸, 再将烧杯置于 5°C 以下的水浴中, 缓慢加入 7 g KMnO_4 并不断搅拌, 温度控制在 5°C 以下。待 KMnO_4 完全加入后反应 15 min , 然后将烧杯置于 35°C 的水浴中搅拌反应 2 h 后, 在烧杯中逐滴加入 120 mL 蒸馏水, 35°C 水浴中继续反应 40 min 左右, 用蒸馏水将混合物稀释到 300 mL ; 取适量的 30% 双氧水, 逐滴加入烧杯中, 若溶液呈亮黄色, 说明氧化石墨制备成功。配置 5% 的盐酸用于洗涤氧化石墨, 将所配盐酸倒入盛有氧化石墨的烧杯中静止过夜, 将上层清液慢慢倒出, 用盐酸反复多次洗涤, 直至上层清液不含 SO_4^{2-} 。由于石墨不可能被完全氧化, 需要除去亮黄色溶液中的杂质, 先低速离心, 再将所得上层液体 8000 r/min 离心 10 min , 下层沉淀重复高速离心多次, 直到上清液的 pH 接近 7, 将下层沉淀转移至器皿中 60°C 条件下真空干燥, 即得氧化石墨固体。

1.3 低温还原 GO

称取 1 g CS , 将其溶解于提前配制好的乙酸

溶液(2%)中制成 CS 溶液; 将制备所得的氧化石墨研磨成粉末状, 称取 1 g 置于烧杯中, 加入适量的去离子水超声 2 h 得到均匀的 GO 分散液。将两种液体混合, 分别在 25°C 、 37°C 、 50°C 低恒温条件下搅拌 48 h 。再将混合液 8000 r/min 高速离心 50 min 以除去残留的 CS; 再进行反复离心水洗至接近中性。将高速离心所得的下层沉淀转移至器皿中 60°C 真空干燥 1 d , 即得 rGO。

2 结果与讨论

2.1 GO 的制备

图 1 为 GO 的 FT IR 谱图, 谱图中有 5 个显著的特征峰, 3413 cm^{-1} 附近属于 GO 中 O—H 的伸缩振动; 1726 cm^{-1} 处是羧基中 C=O 的伸缩振动, 1625 cm^{-1} 处是 C=C 结构引起的峰, 说明依然存在石墨的 sp^2 杂化结构, 这是氧化过程中部分石墨没有被氧化的缘故。 1204 cm^{-1} 处的峰是 GO 表面环氧基中 C—O 的振动吸收, 1055 cm^{-1} 归属于醇中 C—O 的伸缩振动。上述特征峰的出现说明 GO 结构内包含含氧官能团, 证实了经过氧化后石墨的结构被破坏, 在石墨的边缘或是表面多了含氧基团, 即 GO 的形成。

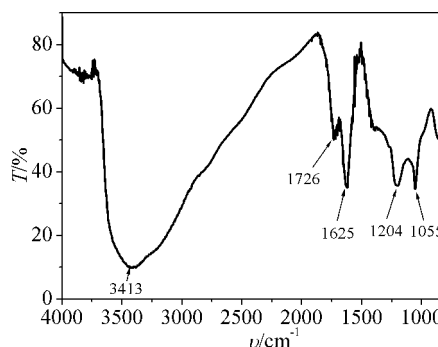


图 1 GO 的红外谱图

Fig. 1 FT IR spectrum of GO

图 2 是氧化石墨和石墨的 XRD 谱图。从图中可看到, 石墨的谱图中在 2θ 为 26° 附近有个 (002) 特征峰, 此峰强度较高且峰型较尖。按照布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可计算得石墨的层间距离约是 0.34 nm , 与石墨理论上的层间距离相符, 说明实验所用的石墨原料是满足实验研究要求的。相比于石墨的 XRD 衍射峰, 在氧化石墨谱图中没有 (002) 特征峰, 但是在 2θ 约为 11° 附近出现另一显著的 (001) 特征峰, 由此可算出氧化石墨层间距离 $d = 0.81 \text{ nm}$, 比石墨的层间距离明显增大。结合红外谱图的分析, 说明在氧化过程中, 含

氧基团介入石墨层中,使得石墨层间的范德华力减弱,层间距离增大。同时也正是因此,氧化石墨在经过适当的超声后,可以剥离出 GO。

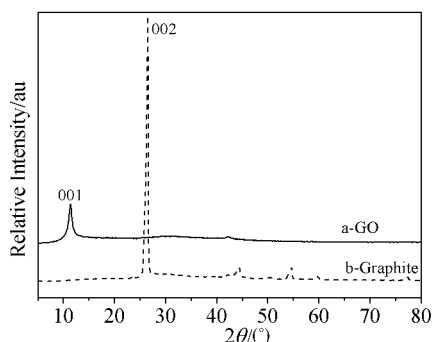


图 2 石墨和 GO 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of graphite and GO

拉曼光谱是最常见的表征碳材料结构和性能的有力工具。碳材料的拉曼光谱中有 D 和 G 两个明显的特征峰,1350 cm^{-1} 处的 D 峰代表 Gr 无定形结构或缺陷,1580 cm^{-1} 处的 G 峰归属于 sp^2 杂化的碳原子的 E_{2g} 振动模式,代表有序的 sp^2 键杂化结构。

图 3 是石墨和 GO 的拉曼谱图。从图中可看到,在石墨的拉曼谱图中,G 峰强度远高于 D 峰强度,说明石墨中的缺陷甚少,碳碳间的共轭结构完善,这与石墨的理论结构是一致的;与石墨相反,在 GO 的谱图中,D 峰强度比 G 峰强度要强,此现象说明石墨经过氧化后结构已经改变,这是因为含氧官能团的形成使得石墨的 sp^2 杂化结构转化为 sp^3 杂化结构。

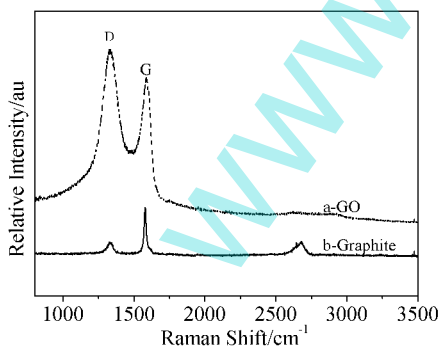


图 3 石墨和 GO 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of graphite and GO

2.2 GO 的低温还原

图 4 是 GO 经过低温还原后的 FT IR 谱图。从图中可看到,经过低温还原后,在 GO 中出现的特征峰大幅度减弱甚至几乎消失,这是由于低温还原过程中含氧官能团被移除的缘故,同时也说

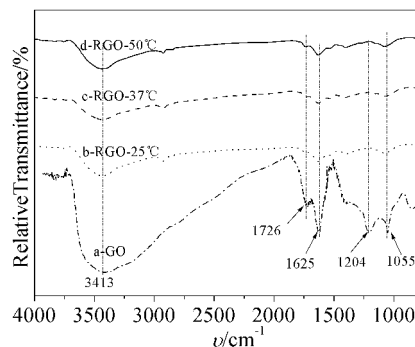


图 4 GO 和 rGO 的红外谱图

Fig. 4 FT IR spectra of GO and rGO

明 GO 被还原了。

图 5 是 GO 经过低温还原后的 XRD 图。从图中可看到,经过低温还原后,(001) 特征峰强度减弱甚至消失,说明层间距离减小甚多,这与红外分析一致,同是含氧基团移除的结果。值得注意的是,(002) 特征峰并没有像预期的强度增大,这可能是由于还原力度还不够,只是将含氧基团移除,而石墨的共轭结构还没有完全恢复。

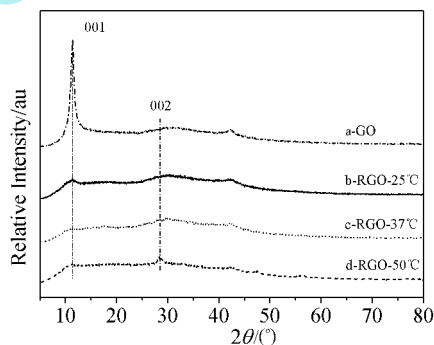


图 5 GO 和 rGO 的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of GO and rGO

图 6 是 GO 经过低温还原后的拉曼光谱图。从图中可直接看到,经过还原后,D 峰强度下降,说明 sp^3 杂化结构减少。GO 的还原氧化程度可以用 D 峰和 G 峰的强度之比 (I_D/I_G) 来评价, I_D/I_G 值越小,表明 GO 的还原程度越高,石墨的氧化程度越小,反之 I_D/I_G 比值越大,表明石墨的氧化程度越大,GO 的还原程度越小。从图中可看到,经过还原后 I_D/I_G 值比 GO 的 I_D/I_G 值下降,说明 GO 的还原程度增加。

图 7 是 GO 和不同温度下还原所得的 rGO 的 X 射线光电子能谱图,从图中可以明显看到 C(1s 285eV)、O(1s 539eV) 两种元素,从图中可直接看到 GO 的 C1s 与 O1s 的强度差较

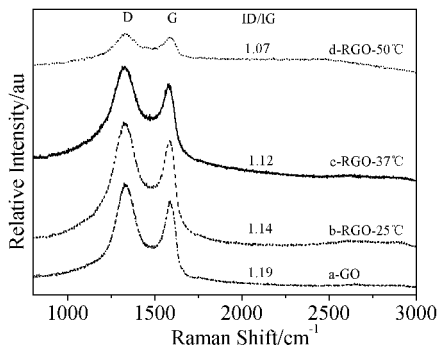


图6 GO和rGO的拉曼光谱图
Fig.6 Raman spectra of GO and rGO

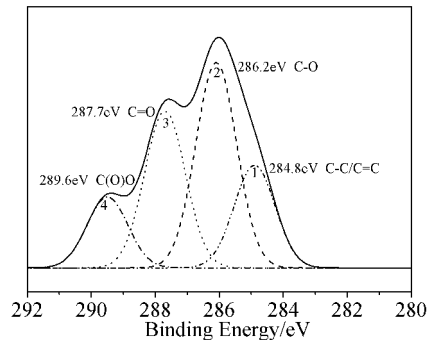


图8 GO的C1s的XPS图
Fig.8 C1s XPS spectra of GO

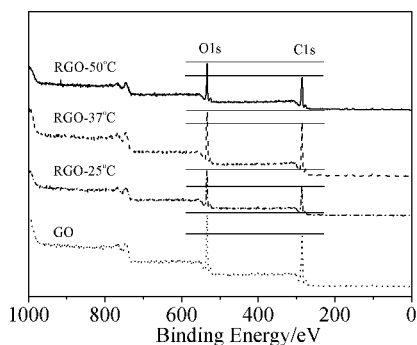


图7 GO和rGO的XPS谱图
Fig.7 XPS spectra of GO and rGO

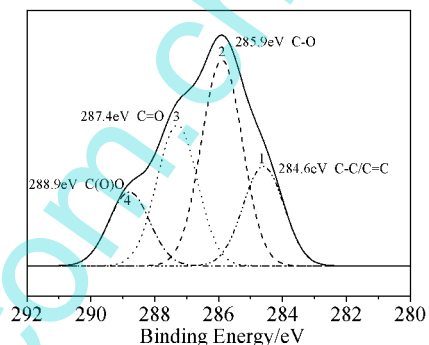


图9 rGO(25°C) C1s的XPS图
Fig.9 C1s XPS spectra of rGO (25°C)

大,而经过还原后的rGO的C1s与O1s的强度差明显减小,说明CS的还原改变了GO的C/O含量。

图8~11分别是GO和在25、37、50°C条件下还原所得的rGO的C1s的分峰谱图,从图中可看到,能够分出4个峰C—C/C=C、C—O、C=O、C(O)O,分别出现在284.4、286.0、287.7、289.2eV附近。对比图8~11可知,经过CS还原后,位于289.2eV处的C(O)O峰的强度逐渐下降,同时,位于284.4eV处的C—C/C=C峰的强度逐渐增强,说明在这种低温条件下CS对GO的还原作用依然存在。但是,从这些图的对比中看不出C—O、C=O峰的明显变化,此现象也从侧面说明CS对GO的还原作用可能是通过CS与GO上的环氧基作用而实现的。此外,由XPS测试所得的GO和各个rGO的C/O比例为2.24、2.51(25°C)、2.58(37°C)、2.69(50°C),此数据说明经过还原后全谱中的C/O含量变化是增大的,进一步证实GO在低温条件下被还原了。

图12是GO(A)和37°C条件下所得的rGO(B)的SEM图。在GO的SEM图像中,可看到明

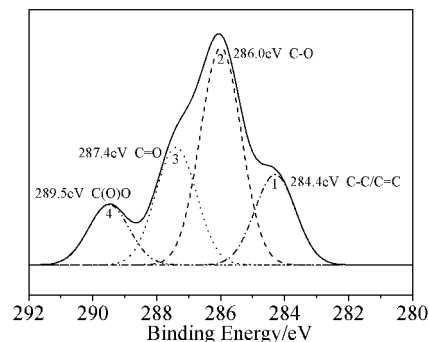


图10 rGO(37°C) C1s的XPS图
Fig.10 C1s XPS spectra of rGO (37°C)

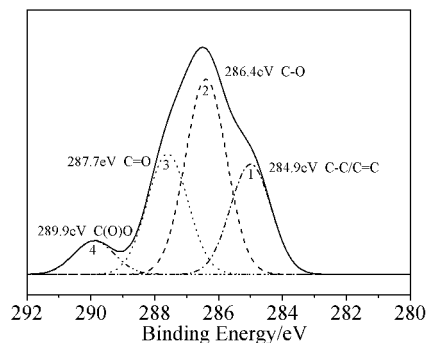


图11 rGO(50°C) C1s的XPS图
Fig.11 C1s XPS spectra of rGO (50°C)

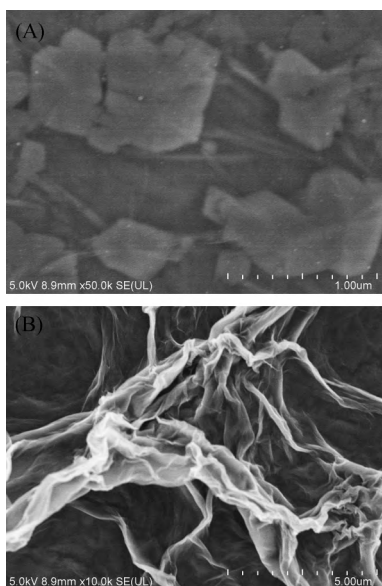


图 12 GO 和 rGO(37°C) 的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of GO (A) and rGO(37°C) (B)

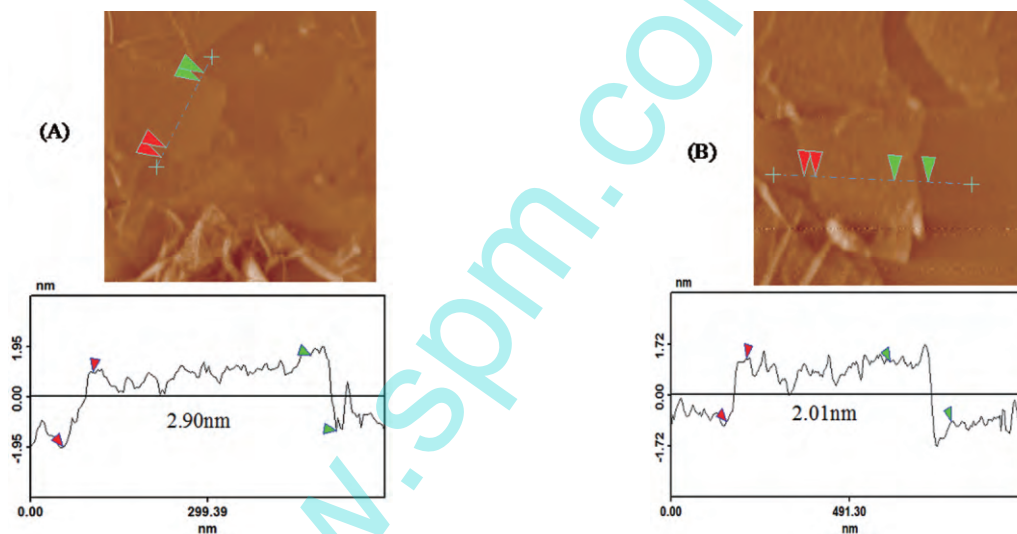


图 13 GO 和 rGO(37°C) 的 AFM 以及剖面分析图

Fig. 13 AFM images and section analysis of GO (A) and rGO(37°C) (B)

3 结论

利用改进的 Hummers 法成功制备了 GO,以 CS 作为还原剂,探究低温条件下 CS 对 GO 是否具备还原效果,结果表明,GO 和 CS 经过低温反应后,含氧官能团明显减少,说明即使在低温条件下 CS 对 GO 的还原作用依然存在,这一结果预示着在低温条件下也可达到还原 GO 的目的,为在同一低温环境下实现 GO 的还原和 Gr 的应用奠定了基础。

参 考 文 献

[1] K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov et al. Science,

2004, 306: 666 ~ 669.

显的片状结构。在低温还原后所得的 rGO 的图像中,则是明显的褶皱结构,这种结构与文献报道类似。这可能是由于经过还原后,含氧基团的除去导致 rGO 的团聚,从而出现 SEM 图像中的褶皱现象。

图 13 是 GO (A) 和 37°C 条件下所得的 rGO (B) 的 AFM 图以及剖面分析图。从 AFM 图中可以看到明显的片层结构,剖面分析图显示,GO 的片层厚度为 2.90nm, rGO 的片层厚度为 2.01nm,这些数据表明, rGO 的厚度比 GO 的厚度要薄,此结果与文献报道一致。结合上述表征结果, rGO 的厚度变薄是由于含氧官能团的消除,进一步证明了低温环境下依然可以实现 GO 的还原。

[2] S Park, J An, J R Potts et al. Carbon, 2011, 49: 3019 ~ 3023.

[3] P Liu, Y Huang, L Wang. Mater. Lett., 2013, 91: 125 ~ 128.

[4] X B Fan, W C Peng, Y Li et al. Adv. Mater., 2008, 20: 4490 ~ 4493.

[5] C Z Zhu, S J Guo, Y X Fang et al. ACS Nano, 2010, 4: 2429 ~ 2437.

[6] 杨勇辉,孙红娟,彭同江. 无机化学学报, 2010, 26: 2083 ~ 2090.

[7] 杨旭宇,王贤保,李静等. 高等学校化学学报, 2012, 33: 1902 ~ 1907.

[8] D Z Chen, L D Li, L Guo. Nanotechnology, 2011, 22: 1 ~ 7.