

改良氧化还原法制备石墨烯及其电学性能研究

钟 芬 潘雪江 刘恒全*

(成都理工大学材料与化学化工学院,成都 610059)

摘 要 为减少水合肼还原氧化石墨烯带来的污染并获得完整的石墨烯结构,采用改良 Hummers 法制备氧化石墨烯并通过维生素 C 对氧化石墨烯进行还原制备石墨烯。采用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪对制备的石墨烯结构进行表征,通过扫描电子显微镜观察石墨烯形貌,采用同步热分析仪及四探针测试法对石墨烯进行了性能表征;对比了维生素 C 和水合肼对石墨烯结构及性能的影响。结果表明,改良 Hummers 法缩短了氧化石墨烯的制备时间,且制备的氧化石墨烯电阻率较小,用维生素 C 还原法制备的石墨烯表面形貌更为平整,缺陷更少,性能更优,适合用作电极材料。

关键词 改良 Hummers 法,氧化石墨烯,维生素 C,水合肼

Preparation of graphene by modified redox and its electrical property

Zhong Fen Pan Xuejiang Liu Hengquan

(School of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract To reduce the pollution caused by the reduction of graphene oxide used hydrazine hydrate, and obtained graphene with no-defect structure, the modified hummers method was employed to prepare graphene oxide (GO), and GO was reduced via vitamin C. The structure and composition of obtained graphene was characterized by X-ray diffraction (XRD) pattern and Raman spectroscopy. Its morphology was observed by scanning electron microscope (SEM). Furthermore the electrical performance was evaluated by synchronous thermal analysis and resistance method. And the effects of vitamin C and hydrazine on the structure or properties of graphene were compared. The result showed that the preparing time was reduced, graphene oxide with small resistivity was obtained via the modified method, and the surface morphology of VC-RGO was more flat and less defective. The electrochemical behavior and physics property was enhanced owing to its less defect of structure, the grapheme prepared by the modified method was suitable to apply in electrode materials.

Key words modified hummers method, graphene oxide, vitamin C, hydrazine hydrate

石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化键合呈二维蜂窝状晶格网络的新型材料,被认为是掀起新一代工业革命的核心材料^[1]。由于其优异的电学性质、热学性质及量子霍尔效应等成为近年来研究的热点,在传感器、透明显示触摸屏、半导体和生物医药等领域得到广泛应用^[2-4]。

目前制备石墨烯的方法主要有液相剥离法、机械剥离法、化学气相沉淀法、氧化还原法^[5-7]。氧化还原法被认为是合成石墨烯的最佳手段之一^[8],该方法因安全可靠、成本低廉且可进行工业化生产而备受青睐,但是传统氧化还原法存在环境污染大、

还原不充分、石墨烯缺陷较多的缺点。针对这些缺点问题,本研究采用改良 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),通过改变原料配比并以维生素 C 作为还原剂^[9-11],获得缺陷较少的石墨烯,对比了维生素 C 与水合肼作为还原剂的还原效果,并对石墨烯的结构和电学性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨粉,湖北恒达石墨有限公司;硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、水合肼、双氧水,成都市科龙化工试剂

基金项目:四川省教育厅项目(17ZB0055),中青年科研骨干计划(KYGG201708)

作者简介:钟芬(1996-),女,本科,主要从事石墨烯材料相关研究。

联系人:刘恒全(1977-),男,副教授,从事功能薄膜材料设计及应用研究。

厂; 维他命 C, 成都方正化工有限公司。

电热恒温水浴锅(HH-6JA 型), 常州润华电器有限公司; X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型), 上海精密仪器仪表有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, S-530 型), 日本日立公司; 拉曼光谱仪(Renishaw 2000 型), 英国雷尼绍公司; 同步热分析仪(STA409 PC 型), 耐驰科学仪器商贸有限公司; 数字式四探针测试仪(ST2263 型), 苏州晶格电子有限公司。

1.2 GO 的制备

称取 2g 石墨粉和 1g 硝酸钠, 放入 500mL 烧杯中。量取 50mL 浓硫酸倒入烧杯, 将混合物放入含有大量冰块电热恒温水浴锅中, 使用磁力搅拌器搅拌 30min; 然后将 6g 高锰酸钾分 3 次加入, 每次 2g, 每次间隔时间为 15min。开启电热水浴锅, 于 35℃ 恒温反应 2h, 再缓慢加入 300mL 蒸馏水将溶液稀释。缓慢加入 2g 高锰酸钾反应 15min, 将水浴锅升温至 98℃ 恒温反应 30min。取出烧杯冷却至室温后加入 50mL 质量分数为 30% 的双氧水, 溶液颜色变成棕色时放入超声波清洗器中超声 30min, 将所得分散液分批倒入离心管进行离心。将沉淀物置于烘箱, 干燥时间超过 36h, 得到的固体即为 GO 样品。将 GO 样品用研钵碾成粉末, 留存备用。

1.3 石墨烯的制备

水合肼还原法: 取 0.3g GO 样品分散在 500mL 蒸馏水中, 超声 2h 得到稳定的 GO 分散液, 然后倒入 500mL 烧杯中。将烧杯固定在水浴锅中, 在 95℃ 条件下进行磁力搅拌, 往烧杯中倒入 20mL 质量分数为 80% 的水合肼^[12], 加热搅拌 12h。对溶液进行离心, 先用无水乙醇离心清洗 1 次, 以转速 5000r/min 离心 10min 后再用蒸馏水离心清洗 6 次。将沉淀物取出放入烘箱中于 60℃ 烘干 24h, 得到的固体即为石墨烯, 标记为 NH-RGO。

维他命 C(L-抗坏血酸)还原法: 取 1g GO 样品与 250mL 蒸馏水混合, 室温下搅拌 30min 后再超声处理 2h。称取 4g 维他命 C 粉末加入 GO 溶液超声 0.5h^[13]。将加入维他命 C 的 GO 溶液置于 80℃ 水浴锅中恒温反应 8h。由于整个反应过程中, 维他命 C 起着还原剂的作用, 其氧化产物起着稳定剂的作用, 因此反应不需要添加稳定剂^[14]。将反应物用无水乙醇离心清洗 1 次, 以转速 5000r/min 离心 10min, 再用蒸馏水离心清洗 6 次, 将离心管下部沉淀物转入干燥箱中于 60℃ 干燥, 干燥时间超过 24h, 得到的固体即为石墨烯, 标记为 VC-RGO。

1.4 结构表征

XRD 作为常用的检测分析设备, 具有制样简单, 测试速度快、精度高的特点。测试条件: 选择步进扫描模式, 扫描步宽为 0.05(°)/s, 扫描范围 5°~60°, 工作电压 40kV, 工作电流 30mA。测量晶面与 X 射线间的夹角, 根据公式 $2d \sin \theta = \lambda$ 可计算试样的晶面间距, 其中 d 为晶面间距, nm; θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角, (°); λ 为波长, nm。

拉曼光谱仪的测试原理是通过接收电子的非弹性散射部分的电子从而得到物质的特征谱线。采用拉曼光谱仪对制备的石墨烯进行测试, 分析拉曼谱图中 VC-RGO, NH-RGO 的 D 峰和 G 峰, 确定石墨烯缺陷。

1.5 电阻率测试

采用 ST2263 型四探针测试仪测试 VC-RGO, NH-RGO 样品电阻率, 样品直径分别为 6.5mm、1mm, 选取多个点位进行多次测量, 取平均值。

1.6 热性能分析

在空气环境下, 使用刚玉坩埚为容器, 将 GO 样品由室温升至 600℃, 升温速率为 10℃/min。为进一步对比样品的稳定性, 对石墨、GO、NH-RGO、VC-RGO 进行热性能分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为石墨、GO、NH-RGO、VC-RGO 的 XRD 谱图。由图可以看到: 石墨在 $2\theta = 26.8^\circ$ 处有一个特征峰, 特征峰窄而尖锐, 表明石墨具有良好的晶体结构(由公式 $2d \sin \theta = \lambda$ 计算得出, 其晶面间距 $d = 0.34\text{nm}$)。GO 在 $2\theta = 10.05^\circ$ 处, 特征峰(001)仍然明显, 但衍射峰宽度增加, 其 XRD 谱图曲线整体波动性比石墨的谱图曲线波动大, 主要是在浓硫酸膨胀及高锰酸钾的氧化作用下, 石墨结构受到较大破坏、无序性增加。含氧官能团的引入破坏了石墨原有的完美的六边形结构, 导致 GO 较石墨的层间间距增大、强度降低。

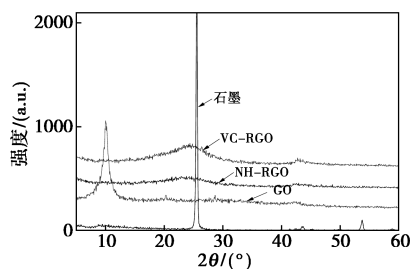


图 1 石墨、GO、NH-RGO 和 VC-RGO 的 XRD 谱图

从图1还可以看出:NH-RGO和VC-RGO的XRD谱图曲线相似,衍射峰都在 $2\theta=24.5^\circ$ 附近;与GO的衍射峰相比,两者的波动性更大,衍射峰宽度进一步增加。这是因为在去除GO中含氧官能团的过程中进一步破坏了晶体结构,石墨失去原有的晶体机构。与石墨相比,NH-RGO和VC-RGO的衍射峰均在石墨衍射峰偏小的角度方向,虽然同为(002)晶面,但还原过程中无法完全除去其中所含的含氧官能团,尽管石墨烯的层间间距有所减小,但仍比石墨层间间距大。与VC-RGO相比,NH-RGO在 $2\theta=24.68^\circ$ 处出现衍射峰,但峰值不明显且略有飘移;在 $2\theta=24.38^\circ$ 处,VC-RGO的衍射峰比NH-RGO衍射峰更明显。因此,使用维生素C还原的GO所含的含氧官能团较少、结构更完整。

2.2 拉曼光谱分析

NH-RGO、VC-RGO的拉曼光谱图如图2所示。由图可以看出:NH-RGO、VC-RGO在 1350cm^{-1} 附近和 1585cm^{-1} 处均出现明显的峰,分别属于石墨烯的D峰和G峰,D峰是由微晶的边界效应引起的畸变碳原子的 A_{1g} 模振动产生的,即双共振拉曼散射峰,其强度标志着石墨原样中微晶的无序度和尺寸;G峰是石墨晶格中碳原子层面内 sp^2 结构中的 E_{2g} 模振动峰,即原子层平面内光学振动引起的峰^[15]。 2922cm^{-1} 处是D峰的二阶倍频峰,D峰表明石墨烯的缺陷程度及结构无序性;G峰是石墨烯 sp^2 杂化的峰,G峰越明显、峰面越窄,则制备的石墨烯越好。D峰与G峰的相对强度比值(I_D/I_G)也是一个重要参数,该结果可以说明石墨烯的缺陷和无序性程度^[16]。VC-RGO和NH-RGO的D峰十分明显且D峰和G峰都有一定程度的宽化,说明两者都存在一定程度的缺陷及其结构的无序性。石墨经氧化还原转变为石墨烯的过程中,含氧官能团的插入和分解致使其缺陷显著增加,有序性降低。通过对比可以看出,VC-RGO的G峰宽化较NH-RGO更小, I_D/I_G 的值也更小。另外,VC-RGO的G峰和D峰相对NH-RGO均向高频段偏移,说明

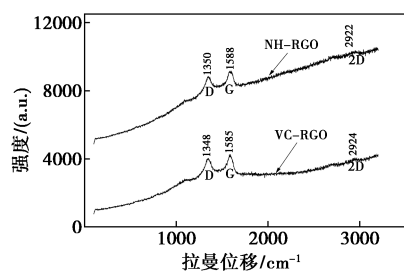


图2 VC-RGO和NH-RGO的拉曼光谱图

VC-RGO的晶面尺寸更小、缺陷更少、性能更优。

2.3 SEM分析

图3为GO、NH-RGO、VC-RGO的SEM图。石墨烯虽然非常薄但质地却很柔软,会在衬底产生褶皱,这些褶皱通过SEM表现出来的就是电镜照片的明暗和层次变化^[16]。从图3(a)可以看出,GO表面较为平整但明暗变化明显,这是GO折叠和褶皱导致的,说明其片层堆叠较多,片层较厚。通过对比可以发现,GO片层结构明显,结构稳定性相对较差。从图3(b)和图3(c)可以看出NH-RGO和VC-RGO均有不同程度的褶皱;但是,NH-RGO中石墨烯排列密集,层叠较多;VC-RGO中石墨烯更为平整,较为分散,说明使用维生素C还原的石墨烯层数更少,效果更好。石墨烯表面本身就不是完全平整的,为了维持其热稳定性,会降低体系的自由能,表面会出现一定高度的波浪起伏的褶皱,褶皱程度会随着石墨烯层数的增加越来越小^[17]。

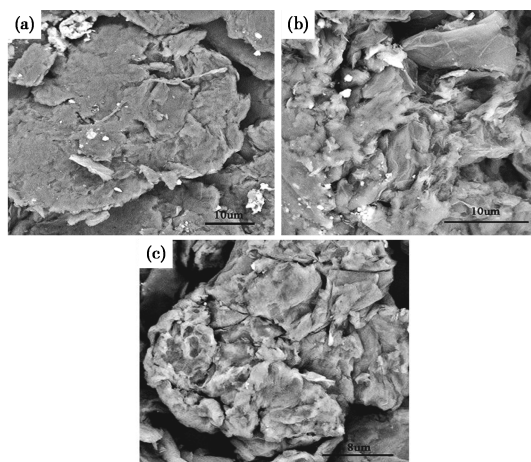


图3 GO(a)、NH-RGO(b)、VC-RGO(c)的SEM图

2.4 电阻率对比分析

采用ST2263型四探针测试仪测试GO、NH-RGO、VC-RGO的电阻率,测试结果见表1。由表1可知,GO的电阻率明显高于石墨烯。原因是石墨在强氧化剂缓慢氧化的过程中,氧原子结合到石墨层间,攫取可移动的 π 电子使层面内的 π 键断裂,形成 $C-O$ 、 $C=O$ 等含氧官能团,破坏了石墨原有的晶体结构^[18]。石墨的氧化程度越高,电阻率越大。从表1还可以看出,GO方差为35.58,说明其电阻率波动性较大,表明GO结构不是均匀稳定的,存在较多缺陷。NH-RGO和VC-RGO电阻率都非常小,但仍高于石墨烯的理论电阻率值。因为NH-RGO和VC-RGO中含氧官能团虽然大面积减少,但没有完全去除,另外石墨经氧化还原后晶体结构

不再完整,无序性增加也是导致其电阻率较高的原因。VC-RGO 的电阻率总体上还是略低于 NH-RGO,其方差为 4.47×10^{-7} ,比 NH-RGO(方差为 6.95×10^{-7})更小。由此可见,使用维他命 C 还原的 GO 更为彻底,结构更完整,性能更优。

表 1 GO、NH-RGO、VC-RGO 的电阻率

编号	GO 电阻率/ ($\Omega \cdot m$)	NH-RGO 电阻率/ ($\Omega \cdot m$)	VC-RGO 电阻率/ ($\Omega \cdot m$)
1	156.2	0.01600	0.01580
2	157.0	0.01600	0.01688
3	164.9	0.01750	0.01658
4	154.3	0.01729	0.01522
5	146.9	0.01750	0.01720
6	148.3	0.01828	0.01657
平均值	154.6	0.01710	0.01638
方差	35.58	6.95×10^{-7}	4.47×10^{-7}

2.5 同步热分析

GO 的 TG 和时差热分析(DTA)曲线图如图 4 所示。由图可以看出,GO 失重过程大概分为 4 个阶段:第一阶段在 $30 \sim 165^\circ\text{C}$,失重率最大达到 41.77%,这一过程是表面游离水在高温下挥发造成的,并没有结构的破坏。质量损失大说明样品含水量较高。GO 失重第二阶段在 $165 \sim 480^\circ\text{C}$,失重率为 28.28%,失重率比第一阶段低。这一过程不排除少量残留游离水的挥发,但大多数系结合水的分解和引入的固体杂质在高温下分解,如原料制备过程中掺入的含硫、含钠等化合物的分解。在 $480 \sim 550^\circ\text{C}$ 和 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 这两个阶段 GO 均表现出较大的质量损失,从 GO 的 DTA 曲线可以看出,在 $480 \sim 550^\circ\text{C}$ 存在明显的加速分解过程。这是由于 GO 中含氧官能团的大量分解迅速产生 CO 、 CO_2 等使其质量下降,在 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 阶段则是因为含氧官能团的大量流失,组织结构被完全破坏,GO 以另一种形式趋于稳定,质量不再变化, 600°C 时质量剩余 10.2%。

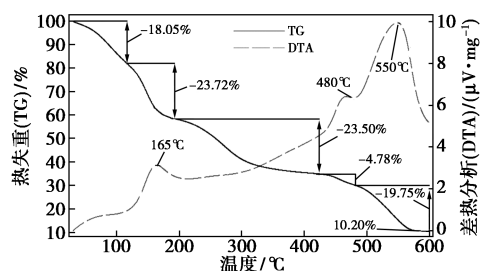


图 4 GO 的 TG 和 DTA 曲线图

图 5 为石墨、GO、VC-RGO 和 NH-RGO 的 TG 曲线图。对比 NH-RGO 和 VC-RGO 的 TG 曲线可以发现:NH-RGO 在 $30 \sim 165^\circ\text{C}$ 失重更快,失重率更大。如前所述, $30 \sim 165^\circ\text{C}$ 范围内主要是游离水的蒸发,说明在此阶段 NH-RGO 所含游离水较多。在 $165 \sim 480^\circ\text{C}$ 范围内,NH-RGO 和 VC-RGO 都存在结合水和固体杂质的分解,不同的是 VC-RGO 在此阶段失重超过 NH-RGO,原因可能是 VC-RGO 受维他命 C 的影响。在 $480 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围,NH-RGO 的失重率再次超过 VC-RGO,此阶段对应的是石墨烯中 $\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 等官能团的分解,说明经维他命 C 还原的 GO 含氧官能团更少。最终剩余质量也说明了使用维他命 C 还原的石墨烯比使用水合肼还原的石墨烯更为稳定。虽然 VC-RGO 的杂质含量不是很理想,但整体还原效果比 NH-RGO 更佳。通过对比 NH-RGO、VC-RGO、石墨、GO 的 TG 曲线还可以发现,石墨烯的失重率虽然比石墨大,但与 GO 失重率相比则小得多,证明石墨经氧化还原后虽然结构遭到一定程度的破坏,但石墨烯的稳定性还是比 GO 更高。

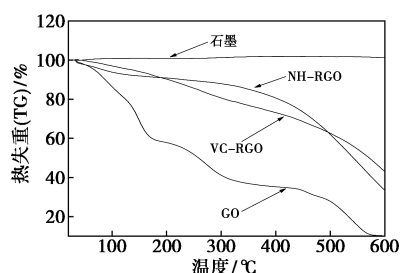


图 5 石墨、GO、VC-RGO 和 NH-RGO 的 TG 曲线图

3 结论

与用水合肼作为还原剂制备的 NH-RGO 相比,以维他命 C 作为还原剂制备的 VC-RGO 峰位更为明显、分散性最好、层数最少、稳定性好、结构缺陷较少。维他命 C 作为还原剂,无毒无污染,用维他命 C 还原的 GO 结构更完整,电阻率低,是替代水合肼生产石墨烯的理想材料。

参考文献

- [1] 郑双好,吴忠帅,包信和.石墨烯材料及石墨烯基超级电容器[J].科学,2017,69(4):18-22.
- [2] Drewniak S, Muzyka R, Stolarczyk A, et al. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors[J]. Sensors, 2016, 16(1): 1424-8220.

(下转第 75 页)