



单层氧化石墨烯的快速制备及表征

张晓清, 杨志岩, 降升平, 闫仲丽
(天津科技大学现代分析技术研究中心, 天津 300457)

摘要: 通过 Hummers 法制备氧化石墨, 经过超声波细胞粉碎机分散, 制备了稳定的氧化石墨烯悬浮液. 采用红外光谱和原子力显微镜等手段对样品进行光谱和形貌分析. 结果表明: 石墨被氧化成含有 C=O、—COOH、C—OH 和 C—O—C 的氧化石墨, 经较短时间的超声波细胞粉碎机分散, 能够形成高浓度、稳定的氧化石墨烯悬浮液, 而且在较高功率下可形成雪花状氧化石墨烯, 为其功能化研究提供了基础.

关键词: 氧化石墨; 氧化石墨烯; 分散; 表征

中图分类号: O613.71 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2013)02-0028-05

Rapid Preparation and Characterization of Single-layered Graphene Oxide

ZHANG Xiaoqing, YANG Zhiyan, JIANG Shengping, YAN Zhongli

(Research Center for Modern Analysis Techniques, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Graphite oxide was prepared from graphite by way of the Hummers method and then dispersed by using ultrasonic cell crusher to produce graphene oxide. The graphite oxide and graphene oxide were characterized by FTIR and AFM. The results suggest that graphite was oxidized into graphite oxide containing C=O, —COOH, C—OH and C—O—C; the graphene oxide can readily form stable colloidal suspensions with high concentration in distilled water. Graphene oxide in the shape of snowflake was obtained by using high frequency. It will provide foundation for the study of its functionality.

Key words: graphite oxide; graphene oxide; dispersion; characterization

2004 年, Novoselov 等^[1]用微机械剥离法成功地制备并观测到二维有序的碳材料, 这种材料被命名为石墨烯. 石墨烯为单层碳原子构成, 且各碳原子均为 sp^2 杂化, 按正六边形紧密排列成蜂窝状晶格的单层二维平面结构. 由于石墨烯具有耐热性、强导电性等优异物理性质, 引起人们的广泛关注. 制备石墨烯方法有许多, 如微机械剥离法、化学气相沉积法、氧化石墨还原法等, 其中氧化石墨还原法^[2]工艺简单, 成本低廉, 能够有效地制备大量的石墨烯, 而此方法中重要步骤是氧化石墨烯的制备, 因此氧化石墨烯的制备对于研究石墨烯十分关键.

Stankovich 等^[3]在聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)存在的情况下, 通过对氧化石墨(GO)的剥离/原位还原, 首次制备出稳定的石墨烯纳米片层的水相分散液, 解

决了还原后的石墨烯在水中不可逆凝聚的难题. 另外, 氧化石墨烯富含羰基、羧基、羟基与环氧基等含氧活性基团, 通过对其进行各种可控的功能化, 可发挥更大的应用潜力, 已引起了人们的研究兴趣. 氧化石墨烯具有良好的亲水性, 通过表面改性使其能够分散在有机溶剂里^[4]或使其具有亲油特性^[5]. Dikin 等^[6]制成了无支撑氧化石墨烯纸状材料, 可用于可控透气膜、各向异性离子导体、超级电容器、分子储存材料等诸多领域. Hu 等^[7]发现氧化石墨烯薄膜可抑制大肠杆菌生长, 表明此材料有望在环境、临床等方面得到广泛应用.

氧化石墨烯一般是将石墨氧化, 然后再通过适当方法分散制得. 常用的分散方法有热解膨胀和超声分散. 热解膨胀剥离成单片氧化石墨烯的程度较

收稿日期: 2012-08-28; 修回日期: 2012-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31000826); 天津科技大学实验室开放基金资助项目(1231A308)

作者简介: 张晓清(1976—), 女, 河北秦皇岛人, 工程师, zhangxiaoqing@tust.edu.cn.

低^[8]. 超声分散的剥离程度相对较高,基本上能够完全剥离成单片氧化石墨烯^[9]. 目前,绝大多数报道均使用超声来进行分散,但超声前需研磨,超声分散浓度很稀,时间较长,且分散不完全,只能取上清液使用. 本文通过 Hummers 方法制备石墨氧化物,使用超声细胞粉碎机对其进行破碎分散,制备单层氧化石墨烯. 讨论了超声粉碎功率、时间对氧化石墨烯分散效果的影响,优化了制备氧化石墨烯的分散条件.

1 实验部分

1.1 主要试剂

五氧化二磷(P_2O_5)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、高锰酸钾($KMnO_4$)、硝酸钠($NaNO_3$)、30%过氧化氢,分析纯,天津市化学试剂批发公司;浓硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl),分析纯,北京化工厂;无水乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 石墨的预氧化

称取 4 g 石墨与 24 mL 浓 H_2SO_4 、8 g $K_2S_2O_8$ 和 8 g P_2O_5 放入三口瓶内,在 80 °C 的水浴中反应 1 h,自然冷却至室温后,倒入 200 mL 水中,洗涤、抽滤、真空干燥后备用.

1.2.2 石墨的氧化

称取 2 g 预氧化的石墨和 12 g $KMnO_4$ 放入 500 mL 的三口瓶内,在 0 °C 下加入 92 mL 浓 H_2SO_4 ,搅拌 15 min,再加入 2 g $NaNO_3$,35 °C 下反应 2 h,将 200 mL 水缓慢滴入三口瓶内,再加入 10 mL 30% 过氧化氢,终止反应,产物用 1:10 ($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{水}}$) 的盐酸洗涤、透析、离心洗涤、真空干燥,备用.

1.2.3 分散

将上述产物配制成 1 mg/mL 的水溶液,搅拌 2 h 后采用超声细胞粉碎机分散,额定功率 1 000 W,粉碎时间 3.5 s;间歇时间 1.5 s. 样品不同处理条件见表 1.

表 1 样品不同处理条件

Tab. 1 Different conditions for samples treatment

编号	功率/W	时间/h	编号	功率/W	时间/h
1	238	0.5	6	418	1.5
2	238	1.0	7	598	0.5
3	238	1.5	8	598	1.0
4	418	0.5	9	598	1.5
5	418	1.0			

1.3 样品测试

FTIR 分析采用德国布鲁克光谱仪公司生产的

Vector 22 傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,KBr 压片法制样;原子力显微镜分析采用日本电子公司生产的 JSPM-5200 扫描探针显微镜,工作模式为轻敲模式.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为石墨和氧化石墨的红外光谱图. 因石墨没有红外活性,所以图中没有红外特征吸收. 氧化石墨的谱图在高频区 3 377 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—OH 的伸缩振动,由于氧化石墨烯易吸水,因此,该峰强且宽,而位于 1 622 cm^{-1} 处对应于水分子—OH 的弯曲振动吸收峰,证明了这一点. 在 1 733 cm^{-1} 、1 224 cm^{-1} 和 1 052 cm^{-1} 处的吸收峰应分别归属于 C=O、C—O—C 和 C—O 的伸缩振动,这些含氧官能团的存在说明石墨已经成功被氧化,这与以前的报道^[10-12]相符. 这些基团易与水分子形成氢键,因而氧化石墨烯具有很好的亲水性.

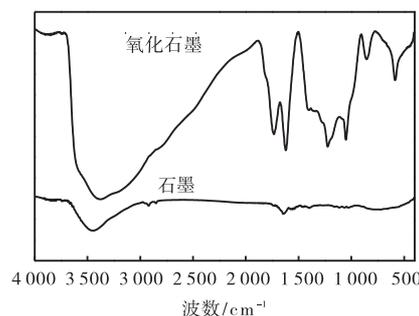


图 1 石墨和氧化石墨的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of graphite powder and graphite oxide

2.2 超声粉碎后的形态

浓度为 1 mg/mL 氧化石墨溶液分别在功率为 238、418、598 W 下各超声粉碎分散 0.5、1.0、1.5 h 的样品,静置 3 个月后又经过离心处理的数码照片如图 2 所示(编号见表 1). 样品分散处理后,均呈现为黄褐色的悬浮液. 从图中可看出,1、2、3、4 号样品管底部出现了沉淀,且沉淀量逐渐减少,而其他 5、6、7、8、9 号样品没有沉淀,表明氧化石墨烯的分散效果与超声粉碎功率和时间有很大关系. 对比 1、2、3 号样品可知,在相同功率下,随着时间增长,沉淀量减小,分散效果变好. 当超声功率达到 418 W,时间为 1.0 h 时(5 号样品),即可使氧化石墨烯达到较好的分散效果,且在长达 3 个月的放置后又经过 10 min、5 000 r/min 离心处理后都没有产生沉淀,表明所制备

的氧化石墨烯悬浮液具有很好的稳定性. 继续增加超声破碎功率或超声时间, 氧化石墨烯悬浮液样品均保持稳定, 但是增加超声破碎功率和延长超声时间可能会影响氧化石墨烯微观形貌及尺寸, 仍需进一步研究.

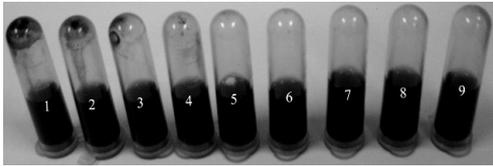


图2 氧化石墨烯样品的数码照片
Fig. 2 Suspensions of graphene oxide

2.3 原子力显微镜分析

图3是9个氧化石墨烯样品的原子力显微镜(AFM)图, 每个样品的扫描面积为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. 图4为图3中的所选横线垂直方向的高度分布(氧化石墨烯的厚度)图, 图中X轴代表图3中线段的长度, Y轴代表线段上两点之间的高度. 从图3可以看出, 不同处理条件下的样品厚度都在 $1.0 \sim 1.8\ \text{nm}$ 之间, 这符合单层氧化石墨烯 $1.0\ \text{nm}$ 左右的厚度^[9,13], 表明实验已经成功制备了单层氧化石墨烯. 虽然单层石墨烯的理论厚度为 $0.34\ \text{nm}$, 但在由于以下几方面的原因使得单层氧化石墨烯的厚度接近于 $1\ \text{nm}$: 首先, 在氧化过程中, 氧原子的介入, 造成石墨中碳原子的 sp^2 杂化变成 sp^3 , 一些含氧基团突出在其表面^[13-15]; 其次, 样品表面的含氧基团易于吸收外界水分子, 在样品表面形成一层水膜^[13-15], 最后, 基底云母片与氧化石墨烯之间也不是完全接触, 存在间隔^[16].

从图3和图4还可以看出, 功率相同, 随着时间增加, 氧化石墨烯粒径逐渐减小; 时间相同, 随着功率增加, 粒径也逐渐减小. 从图1中得知, 1号和4号样品离心后虽然有沉淀产生, 但从AFM图中看到, 这两个样品的粒径大, 大部分直径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上, 最大的在 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上, 且表面平滑, 说明表面受外力破损较小; 2、5、7号样品粒径大小在 $1.0\ \mu\text{m}$ 左右; 3、6、8、9号样品的粒径几乎 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下, 大小相差无几, 且均在单层氧化石墨烯的厚度范围内, 表明增加超声破碎功率, 氧化石墨烯受到的外力较大, 所得的氧化石墨烯片尺寸较小. 因此, 在保证氧化石墨烯完全分散的前提下, 可通过调节适当功率, 在短时间内能够更快速地制备分散稳定、尺寸可调的单层氧化石墨烯, 无需消耗更大的功率和更长的时间, 从而也为快速制备石墨烯和功能化的制备提供了必要的条件.

另外, 在样品8的AFM图(图5)中出现了类似雪花状的图案, 其厚度也接近于氧化石墨烯的厚度于 $1\ \text{nm}$. 这样的形状大大地提高了氧化石墨烯边缘面积, 从而提高边缘含氧基团数量, 对这些含氧基团进行功能化和衍生化^[17], 将会在电、光、热等方面得到很好地应用.

通过上述研究, 可以根据氧化石墨烯的应用需求, 制备尺寸可控的氧化石墨烯. 较大尺寸和浓度的氧化石墨烯可在细胞破碎机功率为 $418\ \text{W}$, 分散 $1\ \text{h}$ 得到, 而边缘化程度较高的氧化石墨烯则可在较大功率 $598\ \text{W}$, 分散 $1.5\ \text{h}$ 下得到, 这就为石墨烯的可控制备及功能化奠定了基础.

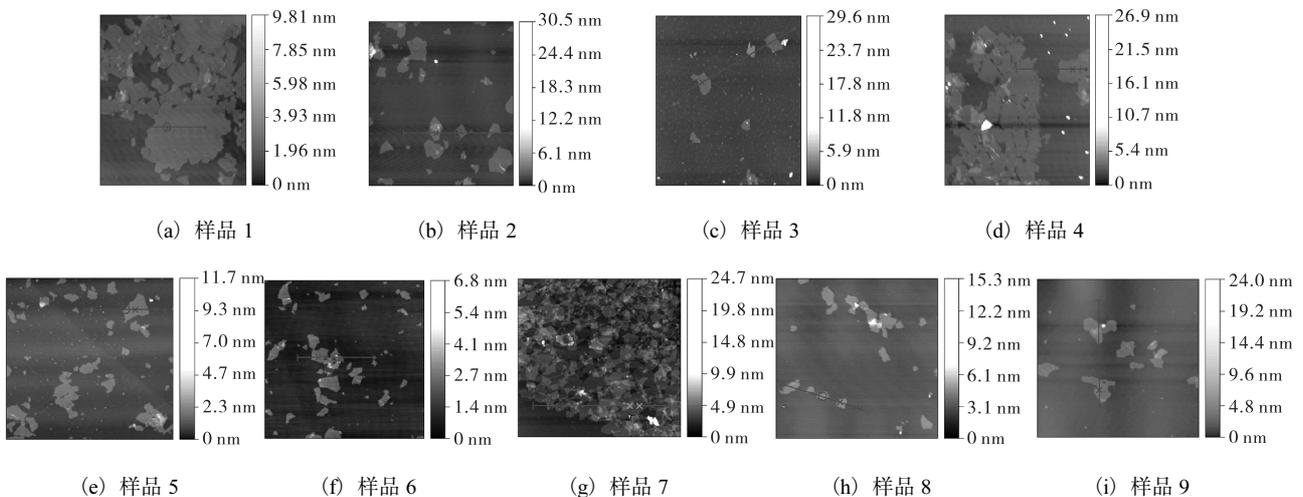


图3 不同样品的原子力显微镜图
Fig. 3 AFM images of different samples

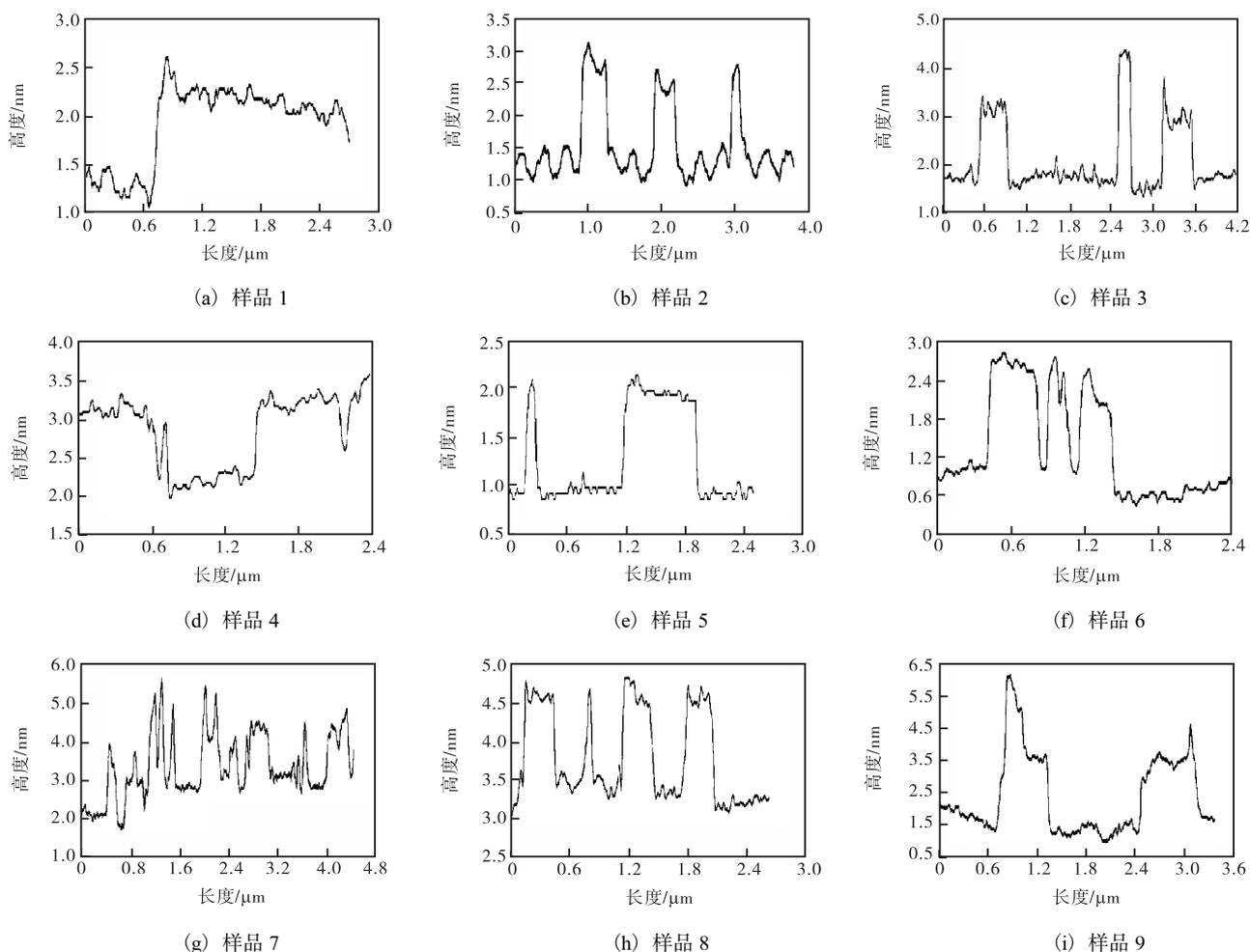


图 4 不同样品的高度分布图

Fig. 4 Height distribution diagram of different samples

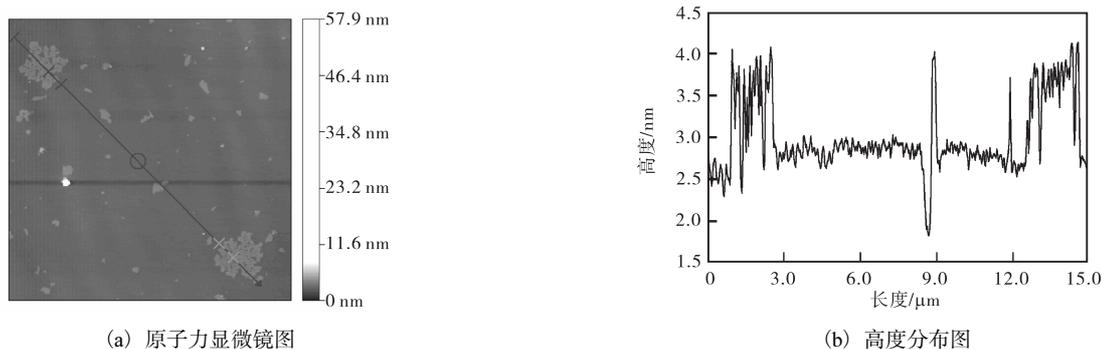


图 5 样品 8 的原子力显微镜图和高度分布图 (12 μm×12 μm)

Fig. 5 AFM image and height distribution diagram of sample 8 (12 μm×12 μm)

3 结 语

本文采用 Hummers 法制备氧化石墨, 然后通过改变超声波细胞粉碎机的功率和时间对氧化石墨进行破碎分散, 制备了氧化石墨烯. 利用数码图像、红外光谱、原子力显微镜对样品进行表征分析, 证明超

声波细胞粉碎机可以在短时间内更快速地制备分散良好且稳定单层氧化石墨烯, 从而也为其快速制备石墨烯和功能化的研究奠定了基础.

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] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80 (6) : 1339.
- [3] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets *via* the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16 (2) : 155–158.
- [4] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S B T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. Carbon, 2006, 44 (15) : 3342–3347.
- [5] Xu Chao, Wu Xiaodong, Zhu Junwu, et al. Synthesis of amphiphilic graphite oxide [J]. Carbon, 2008, 46 (2) : 386–389.
- [6] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper [J]. Nature, 2007, 448 (7152) : 457–460.
- [7] Hu Wenbing, Peng Cheng, Luo Weijie, et al. Graphene-based antibacterial paper [J]. ACS Nano, 2010, 4 (7) : 4317–4323.
- [8] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (17) : 8535–8539.
- [9] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Carbon, 2007, 45 (7) : 1558–1565.
- [10] Titelman G I, Gelman V, Bron S, et al. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide [J]. Carbon, 2005, 43 (3) : 641–649.
- [11] Mermoux M, Chabre Y, Rousseau A. FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide [J]. Carbon, 1991, 29 (3) : 469–474.
- [12] Singh V K, Patra M K, Manoth M, et al. In situ synthesis of graphene oxide and its composites with iron oxide [J]. New Carbon Materials, 2009, 24 (2) : 147–152.
- [13] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江, 等. 石墨烯薄膜的制备和结构表征 [J]. 物理化学学报, 2011, 27 (3) : 736–742.
- [14] 黄桂荣, 陈建. 化学分散法制备石墨烯及结构表征 [J]. 炭素技术, 2009, 28 (4) : 10–15.
- [15] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征 [J]. 无机化学学报, 2010, 26 (11) : 2083–2090.
- [16] 冯颖, 黄世华, 康凯, 等. 石墨烯片的制备与表征 [J]. 新型炭材料, 2011, 26 (1) : 26–30.
- [17] 陈连清, 程国森, 徐华诚, 等. 单层边缘功能化石墨烯的制备和表征 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 30 (4) : 6–10.

责任编辑: 周建军