

基于固/气反应的氧化石墨烯水热还原研究*

Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide via Solid/Gas Reaction

梁先庆,梁水英,韩滔韬,陈用标,郭进**

LIANG Xian-qing, LIANG Shui-ying, HAN Tao-tao, CHEN Yong-biao, GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院,广西南宁 530004)

(College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】对氧化石墨烯的水热还原过程进行系统研究。【方法】采用改进的水热装置,以乙醇为还原剂,通过固/气反应成功实现了水热条件下氧化石墨烯的还原,制备得到石墨烯。通过透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线近边吸收谱(XANES)和热重分析(TGA)对石墨烯材料的结构和性质进行了测试,探讨水热条件下乙醇蒸汽对氧化石墨烯的还原效果。【结果】研究结果表明,水热环境下的固/气反应还原能够有效地去除氧化石墨烯上的含氧基团,石墨烯的 π 网格结构得到很好的恢复。还原后的石墨烯材料比氧化石墨烯具有更为优异的热稳定性。【结论】该方法低成本、高效、环保,可用于石墨烯的大规模制备。

关键词:氧化石墨烯 水热还原 固/气反应

中图分类号:TQ127.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2014)03-0215-05

Abstract:【Objective】A systemic investigation was performed to study the reduction process of graphene oxide by hydrothermal method. 【Methods】The reduced graphene oxide (RGO) was facilely prepared *via* a solid/gas reaction of graphene oxide (GO) and ethanol vapor in a self-designed hydrothermal system. Ethanol was introduced into the hydrothermal system to improve the reduction. The structure and property of graphene materials were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). 【Results】The oxygen functional groups were effectively removed by the solid/gas interfacial reduction in a hydrothermal process, and the π -conjugated framework of graphene was effectively recovered. The TGA results show that the thermal stability of RGO is much better than that of GO. 【Conclusion】This method offers a low-cost, effective and eco-friendly route for large-scale production of grapheme.

Key words: graphene oxide, hydrothermal reduction, solid/gas reaction

收稿日期:2014-05-04

修回日期:2014-06-15

作者简介:梁先庆(1982-),男,副教授,主要从事碳纳米材料及同步辐射研究。

* 国家自然科学基金项目(11105032),广西高等教育教学改革工程项目(2013JGZ100)和广西大学实验室建设与实验教学改革项目(20120401)资助。

** 通讯作者:郭进(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事新能源材料、高能化学电源及第一性原理计算研究。E-mail: guojin@gxu.edu.cn.

【研究意义】石墨烯,一种由碳原子以 sp^2 杂化连接的单原子层构成的新型二维原子晶体,是构成其他石墨材料的基本单元^[1]。这种新型碳材料自从被发现以来,就立即成为理论和实验领域的研究热点^[2~4]。由于具有许多独特的性质,如高表面比、化学稳定性好、高电导率等,使得石墨烯具有广泛的潜在应用前景,如传感器、能量转换器,微电子器件

等^[5~7]。然而石墨烯的许多潜在应用要求能够大规模、低成本、可重复地制备结构规整、尺寸可控的高质量石墨烯材料。因此,如何采用简单的方法制备出满足要求的石墨烯材料对于将来的基础研究和实际应用都有着至关重要的影响。【前人研究进展】近年来,人们在石墨烯的制备方面取得了许多进展,已经发展出了多种制备方法,主要有机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法、液相剥离法以及氧化还原法^[6,8]。在这些方法中,以氧化还原法最为简单常用。它是通过强氧化剂氧化体相石墨获得石墨氧化物,然后经过水中超声剥离石墨氧化物,得到层状结构的石墨烯氧化物,最后通过化学还原的办法获得石墨烯。氧化还原法合成工艺简单,操作方便,产量大,同时氧化石墨烯(GO)易溶于水也便于材料的进一步加工和操作,是大规模制备石墨烯材料的一种有效途径。然而,由于化学还原法往往要使用到水合肼、氢碘酸或硼氢化钠等有毒或价格昂贵的试剂作为还原剂,不仅会对环境造成污染,而且还需要耗费大量的后续处理^[9~11]。因此,开发绿色、经济、高效的化学还原技术依然是十分必要的。【本研究切入点】水热法是一种新型的绿色温和的石墨烯制备方法,能够有效地还原氧化石墨烯。此外,石墨烯的性质还可以简单的通过改变压强和温度进行调控。目前报道的水热还原氧化石墨烯通常是在溶液中进行,还原后还需要将样品从溶液中分离出来^[12]。【拟解决的关键问题】通过改进现有的水热还原法,以无毒、绿色的乙醇为还原剂,通过固/气反应实现氧化石墨烯的一步还原,避免了样品的分离,更重要的是这种水热还原系统可多次重复使用。这种方法成本低、高效、环保,为大规模制备高品质石墨烯提供可能性。

1 实验方法

1.1 氧化石墨烯的制备

本实验所用到的氧化石墨烯是由改进的 Hummers 方法^[13]制备的。首先将 1.5g 石墨放到 35mL 加有 0.75g 硝酸钠的浓硫酸中处理 16h,然后往里面加入 4.5g 的高锰酸钾并泡在冰水中搅拌 2h。接下来让混合液体在常温下反应 3h 后再加入 200mL 的冰水,紧接着将溶液加热到 98℃ 并保持 15min。最后加入大量的过氧水,搅拌一个晚上。反应结束后将上述溶液过滤,同时用 10% 的盐酸和大量的去离子水进行反复冲洗,直到洗涤液为中性。最后将所获得的固体干燥。

1.2 氧化石墨烯的水热还原

首先将所制备的氧化石墨烯放入一自制的玻璃

装置中,然后把玻璃装置放入加有一定量去离子水和乙醇的聚四氟乙烯水热釜中,其示意装置如图 1 所示,氧化石墨烯和乙醇溶液没有直接接触。接着将水热釜密封好放到干燥烘箱中,将温度升到 180℃ 并保持 10h。在加热过程中,乙醇溶液蒸发产生乙醇蒸汽并与氧化石墨烯发生反应。反应完毕后将水热釜冷却到室温,最后将所获得的样品从水热釜中取出干燥。

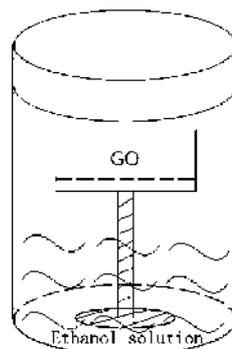


图 1 用于水热还原反应的装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the device for hydrothermal reaction

1.3 样品表征

利用透射电子显微镜 (FEI Tecnai G20, 美国 FEI)、X 射线衍射仪 (CuK α , D8ADVANCE, 德国 Bruker)、光电子能谱 (AlK α , ESCALAB 250XI, 美国 Thermo Scientific)、热重分析 (SDT Q600, 美国 TA) 对石墨烯样品的形貌、结构和性能进行了测试和分析。X 射线近边吸收谱 (XANES) 实验是在北京高能物理研究所同步辐射装置 (BRSF) 软 X 射线实验站上进行的。石墨烯样品被放到一个高真空腔体中,真空度为 5×10^{-4} Pa。所有吸收谱都是采用全电子产额 (TEY) 模式测量的,一种对表面比较敏感的探测模式,实验分辨率为 0.2eV,均在常温下测试。所测得的吸收谱都用入射光强进行了归一化。

2 结果与分析

图 2((a)和(b))分别为氧化石墨烯(GO)和还原石墨烯(RGO)的透射电子显微镜(TEM)图。可以看到,图中呈现出典型的石墨烯形貌,透明的层状结构石墨烯在表面有许多褶皱且边缘卷曲,这是由于石墨烯层间和边界处存在大量的含氧基团或缺陷所引起的。为进一步研究氧化石墨烯还原前后的结构变化,我们还对样品进行了 X 射线衍射(XRD)测试,如图 2(c)所示。从图 2(c)可以看到,石墨在 2θ 约为 26.5° 的位置出现一个很强很尖锐的(002)面衍射峰,对应的层间距离为 0.34nm。经过氧化之后,石墨的

(002)晶面衍射峰移动到了 $2\theta=11.7^\circ$ 处,表明氧化后的石墨层间距离已增大到 0.75nm ,这说明在石墨层上引入了大量C—O和C=O等含氧官能团,使得石墨层间距离增大。利用水热法对氧化石墨烯进行还原后,还原石墨烯的衍射峰出现在 $2\theta=24.2^\circ$ 附近,这与石墨的衍射峰位置非常相近,不过峰的强度减弱并且变得宽化,这说明水热法能够很好的还原氧化石墨烯,但仍有一些含氧官能团存在,从而使得石墨烯层间距离要稍大于石墨的;同时衍射峰宽化说明所得石墨烯材料基本上以少层的形式无序堆积存在。

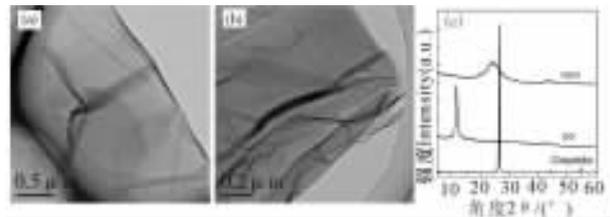


图2 氧化石墨烯(a)和还原石墨烯(b)的TEM图以及石墨、氧化石墨烯和还原石墨烯的XRD谱图(c)

Fig. 2 TEM images of GO (a) and RGO (b), and XRD patterns of graphite, GO and RGO(c)

为进一步对水热还原过程的细节进行研究,我们还利用X射线光电子能谱(XPS)对还原前后的样品进行了测试,图3为氧化石墨烯和还原石墨烯的C1s XPS分峰拟合谱图。从图3(a)中可以看到,氧化石墨烯的C1s XPS谱中在能量位置为 284.5eV 和 288.4eV 的地方出现了两个明显的谱峰,分别对应于C=C键和C—O键(包括羟基和环氧基),而在结合能在 288.2eV 的峰对应的是C=O键(包括羰基和羧基)^[14,15]。C1s峰具有明显的分裂结构是氧化石墨烯的一个重要特征,说明在氧化过程中大量的含氧基团被引入到石墨层上,同时石墨网格结构也因此遭到破坏。当氧化石墨烯经水热还原后(图3(b)),峰的分裂结构消失,取而代之的是一个源于C=C键的主峰,而C—O和C=O峰的强度则明显减弱。尽管目前对氧化石墨烯的还原机理还不是很清楚,但通过XPS分析可知,在水热环境下乙醇蒸汽可以很好地还原氧化石墨烯。

X射线近边吸收谱(XANES)是一种能够同时探测材料局域结构变化和化学成键信息的元素分辨表征技术,它通过X射线将原子内壳层电子激发到导带的部分占据或未占据态的过程来获得材料电子结构信息,是研究碳纳米材料的有力工具之一^[16]。图4为石墨、氧化石墨烯和还原石墨烯的C的K边XANES谱图。从图中可以看到,石墨标样在 285.5eV 和 292eV 的地方出现两个明显的特征峰,分别用符号A和C标记。其中,特征峰A峰对应的广西科学 2014年6月 第21卷第3期

是C 1s能级电子被X射线激发跃迁到导带上C=C π^* 轨道所形成的吸收峰,而具有劈裂结构的C峰则对应于跃迁到导带上C=C σ^* 轨道所形成的吸收峰^[17]。除此之外,在 π^* 峰和 σ^* 峰之间还存在着一个结构峰B,根据已有的文献报道,它主要是源于石墨层间类自由电子态结构、石墨表面吸附污染物或是被氧化而形成的 sp^3 杂化态^[15,18]。氧化石墨烯具有和石墨相类似的谱形,表明氧化石墨烯中还保留有一定的 sp^2 杂化结构。相比之下,氧化石墨烯具有一个很强的B峰,而且C峰失去了劈裂结构,这说明石墨层被大量氧化,石墨 π 网格结构遭到了严重扭曲^[15,19]。当氧化石墨烯在水热环境中与乙醇蒸汽反应后,还原石墨烯的 sp^3 杂化峰B峰明显下降,强度变小,同时A峰大幅度增强,说明水热条件下乙醇蒸汽能够大量地还原氧化石墨烯上的含氧基团使得 sp^2 杂化碳增多。此外,C峰也出现了明显的劈裂结构,也说明了石墨烯氧化程度大大减弱,石墨 π 网格结构得到恢复。尽管还原后的氧化石墨烯依然存在一个较小的杂化峰,但经实验结果对比还是表明这种通过固/气反应的水热处理方法能够很好地还原氧化石墨烯。

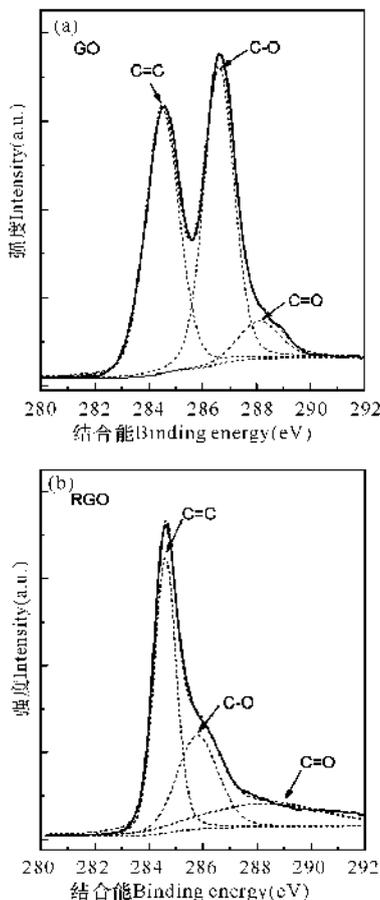


图3 氧化石墨烯(a)和还原石墨烯(b)的C1s XPS谱图
Fig. 3 C1s XPS spectra of GO(a) and RGO(b)

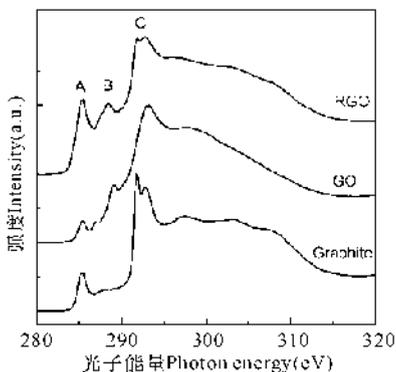


图4 石墨、氧化石墨烯和还原石墨烯的 XANES 谱

Fig. 4 C K-edge XANES spectra of graphite, GO and RGO

图5是石墨、氧化石墨烯和还原石墨烯的热重分析(TGA)曲线图。从图中可以看到,氧化石墨烯在测试温度范围内出现了两次明显的质量损失。在温度低于100℃,氧化石墨烯的质量损失了大约11%,这是由于吸附在氧化石墨烯中的水分子脱除造成的;当温度继续升高到300℃左右,质量大约损失了40%,主要是由于氧化石墨烯中的含氧基团发生热分解,生成CO、CO₂、H₂O等^[20];温度升高到800℃时氧化石墨烯的质量总共损失62.5%。相比之下,大多数容易热分解的含氧基团在水热还原中被去除,因此在温度低于300℃时还原石墨烯只损失很小一部分质量(4.2%),到800℃时总共损失20.5%。这说明氧化石墨烯被还原后,大部分氧化基团已被去除,使得还原石墨烯具有非常好的热稳定性能,同时也表明水热条件下乙醇蒸汽能够有效地还原氧化石墨烯。

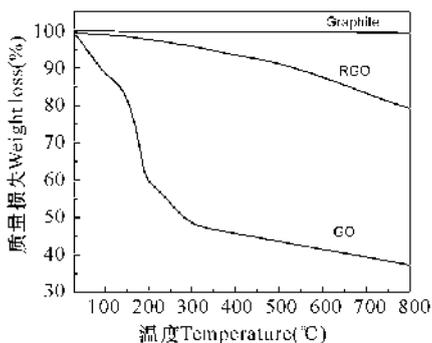


图5 石墨、氧化石墨烯和还原石墨烯的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of graphite, GO and RGO

3 结论

采用改进过的水热方法,通过固/气反应还原氧化石墨烯,并且对氧化石墨烯和还原石墨烯的形貌、结构和性质进行了表征和分析,发现经水热还原后氧化石墨烯上的含氧基团能够被有效去除,并且具有良好的热稳定性能。所制备的石墨烯是通过固/气反应而得的,因此避免了后续的分处理。该合成方法使

用了绿色的乙醇作为还原剂,反应条件简单,可重复性好,有利于石墨烯的大规模制备。

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: 666-669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6: 183-191.
- [3] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324: 1530-1534.
- [4] Brumfiel G. Graphene gets ready for the big time[J]. Nature, 2009, 458: 390-391.
- [5] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48: 7752-7777.
- [6] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22: 3906-3924.
- [7] Avouris P, Dimitrakopoulos C. Graphene: synthesis and applications[J]. Materials Today, 2012, 15: 86-97.
- [8] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54: 2657-2666.
- [9] Fu Q, Bao X H. Progress in graphene chemistry[J]. Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 2657-2666.
- [10] 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: 1558-1565.
- [11] Pei S, Zhao J, Du J, et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids[J]. Carbon, 2010, 48: 4466-4474.
- [12] Shin H J, Kim K K, Benayad A Y, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19: 1987-1992.
- [13] Zhou Y, Bao Q, Tang L A L, et al. Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 2950-2956.
- [14] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1339.
- [15] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy[J]. Carbon, 2009, 47: 145-152.
- [16] Dennis R V, Schultz B J, Jaye C, et al. Near-edge X-ray

absorption fine structure spectroscopy study of nitrogen incorporation in chemically reduced graphene oxide [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2013,31:041204.

[16] Stöhr J. NEXAFS spectroscopy[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

[17] Fischer D A, Wentzcovitch R M, Carr R G, et al. Graphitic interlayer states: a carbon K near-edge X-ray-absorption fine-structure study[J]. Physical Review B, 1991,44:1427-1429.

[18] Zhong J, Deng J J, Mao B H, et al. Probing solid state N-doping in graphene by X-ray absorption near-edge

structure spectroscopy[J]. Carbon, 2012, 50:335-338.

[19] Lee V, Dennis R V, Schultz B J, et al. Soft X-ray absorption spectroscopy studies of the electronic structure recovery of graphene oxide upon chemical defunctionalization [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116:20591-20599.

[20] Moon I K, Lee J, Ruoff R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization[J]. Nature Communication, 2010, 1:73.

(责任编辑:陈小玲)

广西科学院 2014 年招聘计划

广西生物科学与技术研究中心

1. 岗位名称和专业要求:

仪器分析岗位 2 名:化学仪器分析专业,具有结构化学、物理化学、高级仪器分析的学习或工作背景。

蛋白质化学岗位 2 名:化学类蛋白质化学或生物类蛋白质化学、酶工程专业毕业,具有蛋白质分离纯化、分子改造及结构分析的学习或工作背景。

化学工程技术岗位 2 名:生物化工、应用化学、工业催化等相关专业,具有有机合成、生物质化学、催化剂、材料化学等的学习或工作背景。

微生物学与分子生物学岗位 2 名:微生物学,分子生物学专业,具有工业微生物学、分子生物学、发酵工程、生物信息学、生物化学等学科的学习或工作背景。

2. 学历要求:硕士或博士

3. 其它要求:本科要求 211 以上高校或原国家部属院校毕业,硕士要求不超过 30 岁,条件优越的可放宽至 35 岁,博士要求不超过 40 岁。

4. 待遇:按广西壮族自治区事业单位工资相关规定执行工资待遇。

广西北部湾海洋研究中心

1. 岗位名称和专业要求:

海洋生物生态与生态毒理学岗位 1 名:海洋生物、浮游生物专业。 河口海岸学岗位 1 名:沉积动力学或泥沙运动力学相关方向。2. 学历要求:博士

3. 其它要求:

海洋生物生态与生态毒理学岗位:掌握生物毒理学以及浮游动物、浮游植物的种类鉴定、数量统计等专业知识和技能。具有相关工作经验者优先。

河口海岸学岗位:具有较好的相关理论基础,能熟练应用 FVCOM、ECOMSED、ROMS 等模型,熟悉现场监测;具有近岸波浪理论研究背景者优先考虑。

4. 待遇:按广西壮族自治区事业单位工资相关规定执行工资待遇。

联系方式:陆兰天 何处长 0771-2503920 2503917 gxkxy@126.com