

## 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征

杨勇辉<sup>1</sup> 孙红娟<sup>\*2</sup> 彭同江<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

(<sup>2</sup> 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

**摘要:** 采用改进的 Hummers 法对天然鳞片石墨进行氧化处理制备氧化石墨, 经超声分散, 然后在水合肼的作用下加热还原制备了在水相条件下稳定分散的石墨烯。用红外光谱、拉曼光谱、扫描探针显微镜和  $\zeta$  电位仪对样品进行了结构、谱学、形貌和  $\zeta$  电位分析。结果表明, 石墨被氧化后形成以 C=O、C-OH、-COOH 和 C-O-C 等官能团形式的共价键型石墨层间化合物; 还原氧化石墨后形成的石墨烯表面的官能团与石墨的相似; 氧化石墨烯和石墨烯在碱性条件下可形成稳定的悬浮液; 氧化石墨烯和石墨烯薄片厚度为 1.0 nm 左右。考察并讨论了还原过程中水合肼用量, 体系反应温度、反应时间和 pH 值对石墨烯还原程度和稳定性的影响, 水合肼用量和反应时间是影响石墨烯还原程度的主要因素; pH 值对石墨烯稳定性影响较大。

**关键词:** 石墨烯; 氧化石墨; Hummers 法; 氧化还原法

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 100-4861(2010)11-2083-08

## Synthesis and Structural Characterization of Graphene by Oxidation Reduction

YANG Yong-Hui<sup>1</sup> SUN Hong-Juan<sup>\*2</sup> PENG Tong-Jiang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

(<sup>2</sup>Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

**Abstract:** The graphite oxide (GO) was prepared from purified natural flake graphite by the modified Hummers method. The colloidal form of graphene was subsequently prepared by ultrasonication of GO in the presence of hydrazine hydrate. The samples were characterized by using FTIR, Raman, Scanning Probe Microscopy (SPM) and  $\zeta$  potential technique. The results suggest that the graphite is oxidized to covalent bond-type graphite intercalation compounds with various oxygen bearing functional groups (C=O, C-O, C-OH, -COOH and C-O-C). FTIR spectra show that the surface functional groups of graphite and graphene are almost the same. Graphene oxide and graphene can readily form stable aqueous colloids in water or in alkali solution with uniform sheet thickness of 1 nm. The factors affecting reduction degree and stability of graphene were discussed in reduction process, such as hydrazine hydrate dosage, reaction time and pH value in system. Reduction degree of graphene is mainly controlled by hydrazine hydrate dosage, reaction time in system while the stability is mainly affected by the pH value.

**Key words:** graphene; graphite oxide; Hummers method; oxidation reduction

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶体结构的一种新型炭质材料, 是自然界已知材料中最薄的一种材料。这种二维材料保持了近乎完

美的晶体结构和优异的晶体学性质, 蕴含了丰富而新奇的物理现象, 具有重要的理论研究和应用价值。然而物理性能和潜在应用的实现离不开高质

收稿日期: 2010-04-16。收修改稿日期: 2010-06-28。

国家自然科学基金资助项目(No.40502008)。

\*通讯联系人。E-mail:sunhongjuan@swust.edu.cn; 会员登记号:S130010615S。

第一作者: 杨勇辉, 男, 26岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料制备。

量、低成本、大规模石墨烯的制备。目前石墨烯的制备仍然是这一领域的技术难题。如何采用简单的方法制备出满足要求的石墨烯对于将来的基础理论研究和广泛应用有重要影响<sup>[1]</sup>。

目前制备石墨烯的主要方法有：化学气相沉积法、微机械剥离法以及液相条件下的有机分子分散法、离子插层法、溶剂热法和氧化还原法等<sup>[2-4]</sup>。化学气相沉积法是以能量激化气体反应先驱物发生化学反应，在基底表面形成石墨烯薄膜的一种薄膜成长方法。Keun 等<sup>[5]</sup>、Kim 等<sup>[6]</sup>通过 CH<sub>4</sub> 分解、还原 CO 等反应生成气态碳原子，产物沉积在基底表面，生成二维石墨烯薄膜。然而现阶段工艺不成熟及较高的成本限制了其规模应用。微机械剥离法是采用离子束对物质表面刻蚀，并通过机械力对物质表面进行剥离制备石墨烯。Geim 等<sup>[7]</sup>用微机械剥离法从高定向热解石墨上剥离得到单层石墨烯。但由于工艺复杂，制备的石墨烯产率低，不能够满足工业化需求，在一定程度上限制了规模化生产。有机分子分散法将石墨在有机溶剂中超声分散得到石墨烯的一种方法。Hernandez 等<sup>[8]</sup>将石墨分散到有机溶剂中通过超声分散成功制备出石墨烯。这种方法得到的石墨烯缺陷少，但浓度不高，最高浓度为 0.01 mg·mL<sup>-1</sup>。离子插层法，是首先制备石墨层间化合物，然后在有机溶剂中分散制备石墨烯。Penicoud 等<sup>[9]</sup>制备了碱金属石墨层间化合物，在 N-甲基吡咯烷酮中分散得到石墨烯分散液。这种方法制备石墨烯分散度较低。溶剂热法是将反应物加入溶剂，利用溶剂在高于临界温度和临界压力下，能够溶解绝大多数物质的性质，可以使常规条件下不能发生的反应在高压釜中能够以较低的温度进行，或加速进行。Stride 小组<sup>[10]</sup>采用乙醇和金属钠为反应物，制备了产量达到克量级的石墨烯。由于这种方法发展时间短，现阶段许多理论和技术问题仍不能突破，有待进一步探索。氧化还原法是将石墨氧化得到在溶液中分散(超声分散、高速离心)的氧化石墨烯，再用还原剂还原制备石墨烯；其成本低、产率高，是未来大量生产石墨烯的最佳途径之一。常用的还原剂有水合肼、硼氢化钠和对苯二铵等。水合肼由于还原性强、还原效果明显、价格低廉等优点，目前在还原过程中被广泛采用。Stankovich 等<sup>[11-13]</sup>研究了氧化石墨的改性和还原。先将氧化石墨超声分散于水中，用水合肼还原。得到的石墨烯由于表面含氧官能团减少，表面电位降低，导致石墨烯在溶剂中分散性变

差，并发生不可逆团聚。Stankovich 等在还原过程中使用聚合物对氧化石墨烯表面进行包裹，避免了团聚，制备出了在聚苯乙烯磺酸钠包裹的改性石墨烯胶体分散液。然而聚合物分散剂的加入，影响石墨烯的物理性质，限制了在很多方面的应用。Li 等<sup>[14]</sup>在 Stankovich 等的研究基础上，利用纯肼还原氧化石墨烯的方法在无任何化学稳定剂存在的情况下，通过加入氨水改变 pH 值控制片层间的静电斥力，制备了在水相条件下稳定的石墨烯分散液。而从氧化石墨烯到石墨烯是从绝缘体向导体转变的过程，与石墨烯的结构变化密切相关。迄今为止，关于氧化石墨烯在还原过程中影响其结构演化及稳定分散的机理尚未见报道。

本工作采用改进的 Hummers 法<sup>[15]</sup>制备了氧化石墨，经超声分散，再以水合肼作为还原剂制备了石墨烯；用红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、扫描探针显微镜(SPM)和  $\zeta$  电位仪对样品进行了表征；并讨论了还原过程中水合肼用量，体系反应温度、反应时间和 pH 值对石墨烯还原程度和稳定性的影晌。

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

天然鳞片石墨( $\sim 74 \mu\text{m}$ )；高锰酸钾，浓硫酸，水合肼(50%)，均为化学纯，市售；5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液，0.05 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液，体系的 pH 值用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液调节。

### 1.2 制 备

**氧化石墨制备：**将 10 g 石墨、230 mL 98% 浓硫酸混合置于冰浴中，搅拌 30 min，使其充分混合，称取 40 g KMnO<sub>4</sub> 加入上述混合液继续搅拌 1 h 后，移入 40 °C 中温水浴中继续搅拌 30 min；用蒸馏水将反应液(控制温度在 100 °C 以下)稀释至 800~1 000 mL 后加适量 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，趁热过滤，用 5% HCl 和蒸馏水充分洗涤至接近中性，最后过滤、洗涤，在 60 °C 下烘干，得到氧化石墨样品。

**石墨烯制备：**称取上述氧化石墨 0.05 g，加入到 100 mL pH=11 的 NaOH 溶液中；在 150 W 下超声 90 min 制备氧化石墨烯分散液；在 4 000 r·min<sup>-1</sup> 下离心 3 min 除去极少量未剥离的氧化石墨；向离心后的氧化石墨烯分散液中加入 0.1 mL 水合肼，在 90 °C 反应 2 h，得到石墨烯分散液，密封静置数天观察其分散效果。

### 1.3 样品测试

FTIR 分析用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet-5700 型红外吸收光谱仪,扫描范围:4 000~400 cm<sup>-1</sup>;KBr 压片法制样。Raman 分析用英国 Renishaw 公司生产的 InVia 型激光拉曼光谱仪,Ar 离子激光,波长 514.5 nm,扫描范围:1 000~3 500 cm<sup>-1</sup>,波数精度: $\pm 1$  cm<sup>-1</sup>。SPM 分析用日本精工生产 SPI3800N 型扫描探针显微镜,工作模式:动态力模式(DFM),扫描范围: $X, Y: 20 \mu\text{m}, Z: 2 \mu\text{m}$ ;分辨能力  $X, Y: 0.2 \text{ nm}, Z: 0.01 \text{ nm}$ 。 $\zeta$  电位分析在西南科技大学材料科学与工程学院用英国马尔文公司生产的纳米粒度及  $\zeta$  电位分析仪进行的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 为石墨、氧化石墨和氧化石墨烯的 FTIR 光谱。石墨原样无红外吸收峰,氧化石墨烯的 FTIR 光谱和氧化石墨相同。在高频区 3 430 cm<sup>-1</sup>附近,归属于 OH 的伸缩振动,而 3 000~3 700 cm<sup>-1</sup>范围内出现的较宽的谱峰,来自于氧化石墨(烯)所吸附的水分子,由于样品吸湿性较强,因此,在位于 1 635 cm<sup>-1</sup>处的对应于水分子 OH 的弯曲振动的吸收谱峰较强,相应于在 3 200~3 700 cm<sup>-1</sup>处的水分子伸缩振动导致该处谱峰变宽。在 2 930、2 850 cm<sup>-1</sup>位置附近的吸收峰分别对应 CH<sub>2</sub> 的反对称和对称伸缩振动。

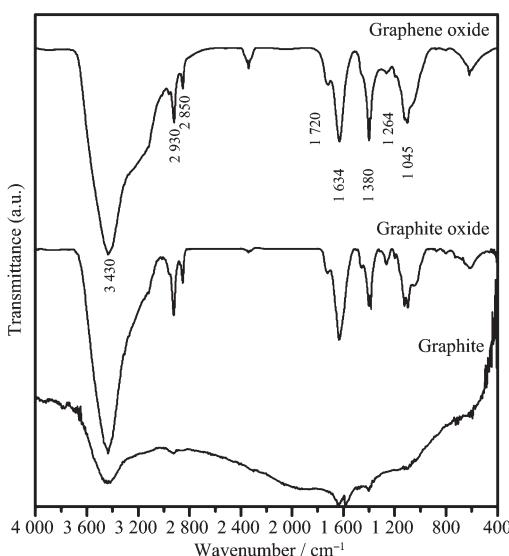


图 1 石墨、氧化石墨和氧化石墨烯红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of the samples: graphite; graphite oxide; graphene oxide

在中频区 1 720 cm<sup>-1</sup>位置附近出现吸收峰,归属氧化石墨边缘羧酸、羰基的 C=O 伸缩振动;在 1 380 cm<sup>-1</sup>归属为羧基的 C-O 伸缩振动;在 1 264 cm<sup>-1</sup>位置附近归属为氧化石墨表面 C-O-C 伸缩振动;在 1 110 cm<sup>-1</sup>附近,是由醇的 C-OH 伸缩振动产生的。这些含氧基团的存在说明石墨已经被氧化了,且这些极性基团特别是表面羟基的存在,使氧化石墨很容易与水分子形成氢键,进而解释了氧化石墨具有良好亲水性的原因。

还原过程中,保持体系反应温度、时间和 pH 值等反应条件不变,改变水合肼用量所得产物的 FTIR 光谱如图 2 所示。当水合肼用量为 0.05 mL 时,产物表面官能团变化较小。随着水合肼用量的增加,在 2 930、2 850 cm<sup>-1</sup>位置附近 CH<sub>2</sub> 对称和反对称伸缩振动、1 720 cm<sup>-1</sup>位置附近的 C=O 振动和 1 264 cm<sup>-1</sup>位置附近的 C-O-C 引起的吸收峰逐渐减弱。当用量增加到 1 mL 时,这些官能团振动引起的吸收峰基本消失,表明被完全还原。在 1 045 cm<sup>-1</sup>位置附近的 C-OH 振动引起的吸收峰在还原过程中一直存在,可能的原因是纳米粒子在碱性条件下表面吸附羟基所致。以上的 FTIR 数据表明,水合肼用量对终产物官能团变化有明显影响,增加水合肼用量可以得到还原程度较高的石墨烯。

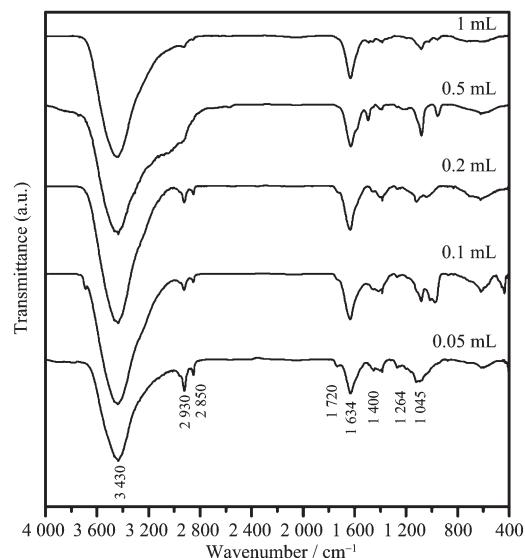


图 2 不同水合肼用量制备石墨烯红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of the graphene at different dosages of hydrazine hydrate

为了探索反应时间对还原效果影响,保持体系中水合肼用量、反应温度和 pH 值不变,改变反应时间在 0.5~4 h 下制备石墨烯的 FTIR 光谱如图 3 所

示。从图中可以看出,反应时间为 0.5 h 时,由于反应时间过短,产物表面官能团变化较小。随着反应时间的增加,在 2 930、2 850 cm<sup>-1</sup> 位置附近 CH<sub>2</sub> 对称和反对称伸缩振动、1 720 cm<sup>-1</sup> 位置附近的 C=O 伸缩振动和 1 264 cm<sup>-1</sup> 位置附近的 C-O-C 振动引起的吸收峰逐渐减弱。当反应时间增加到 4 h 时,这些产物表面官能团振动引起的吸收峰基本消失,表明已被还原。在反应过程中,1 045 cm<sup>-1</sup> 处 C-OH 振动引起的吸收峰仍存在。以上的 FTIR 数据表明,反应时间能够影响产物表面官能团,通过控制体系反应时间能够得到不同还原程度的石墨烯。

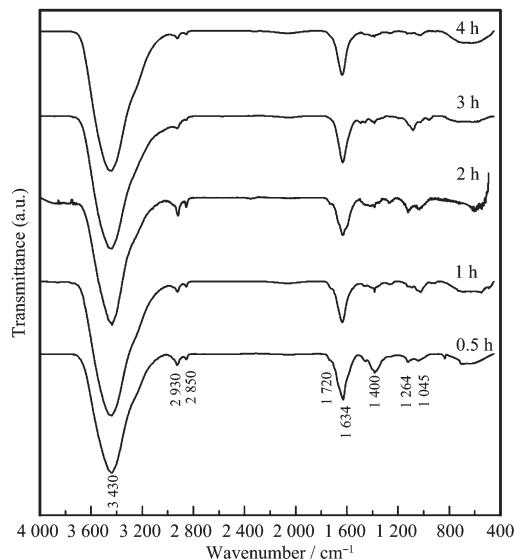


图 3 不同反应时间制备石墨烯红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of the graphene at different times

图 4 为保持体系水合肼用量、反应时间和 pH 值不变的情况下,温度变化在 20~90 ℃下制备石墨烯的 FTIR 图。从图中可以看出,温度对其影响不明显。随着反应温度的升高,在 2 930、2 850 cm<sup>-1</sup> 位置附近 CH<sub>2</sub> 对称和反对称伸缩振动、1 720 cm<sup>-1</sup> 位置附近的 C=O 伸缩振动和 1 264 cm<sup>-1</sup> 位置附近的 C-O-C 振动引起的吸收峰逐渐减弱,但不明显。到 90 ℃时,这些吸收峰仍然存在。1 045 cm<sup>-1</sup> 位置附近的 C-OH 振动引起的吸收峰在此过程中基本未发生变化。以上的 FTIR 数据表明,保持其他条件不变的情况下,还原过程中改变体系反应温度对石墨烯表面官能团影响较小。

以上数据分析表明,在还原过程中体系水合肼用量和反应时间对石墨烯还原效果影响较大,体系反应温度对结果影响较小,通过控制反应条件可以得到不同还原程度的石墨烯。

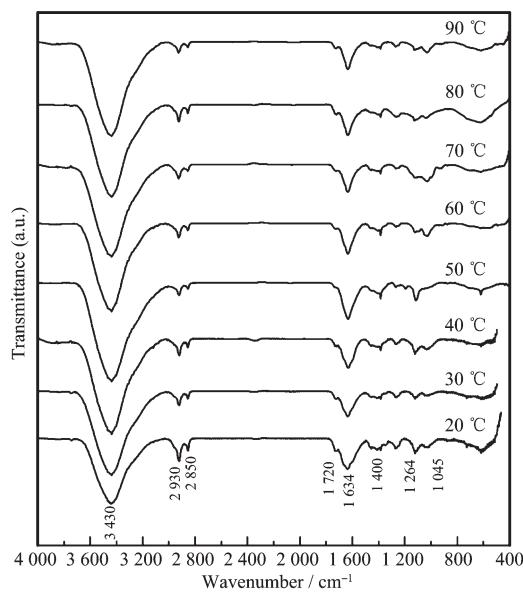


图 4 不同反应温度制备石墨烯红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of the graphene at different temperatures

## 2.2 拉曼光谱分析

石墨、氧化石墨和氧化石墨烯的 Raman 光谱如图 5 所示。石墨原样的 Raman 光谱在 1 351、1 582、2 722 和 3 250 cm<sup>-1</sup> 分别对应 D、G、D\*、和 G\* 模。G 和 D 峰是由于 sp<sup>2</sup> 结构产生的,G 峰是由于碳环或长链中的所有 sp<sup>2</sup> 原子对的拉伸运动产生的。D 峰是由碳环中 sp<sup>2</sup> 原子呼吸振动模式产生的。D 模与 G 模相对强度  $I(D)/I(G)$  与样品中石墨微晶尺寸大小  $L_a$  有关,D 峰增强服从 TK 关系, $I(D)/I(G) \propto 1/L_a^{16-17}$ 。

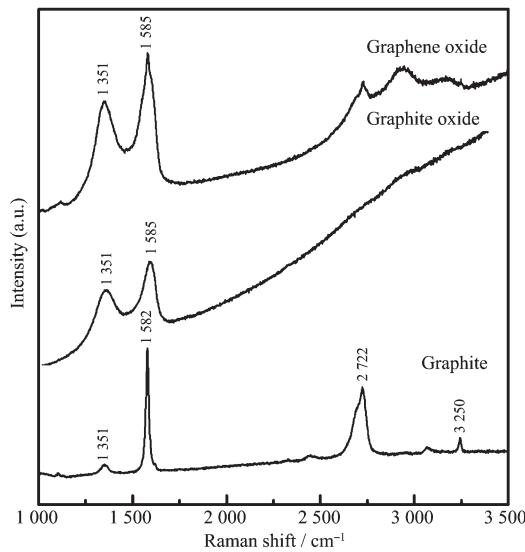


图 5 石墨、氧化石墨和氧化石墨烯拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of the samples: graphite; graphite oxide; graphene oxide

$D^*$ 、 $G^*$  模对应于无序拉曼模的和频和倍频，在完整的石墨晶体和缺陷存在的情况下是拉曼允许的，故具有较强的拉曼信号。由于石墨氧化，表面碳键结合方式发生变化，氧化对石墨对称性的破坏，导致一个增强的 D 频带；同时，G 峰峰宽变宽，进一步说明氧化后石墨结构无序的增加。与氧化石墨相比，氧化石墨烯的  $I(D)/I(G)$  增大，主要是由于在氧化石墨向氧化石墨烯转变过程中，随着有序度的进一步降低所致。

还原过程中，保持体系反应温度、时间和 pH 值等反应条件不变，改变水合肼用量所得产物的 Raman 光谱如图 6 所示。当水合肼用量为 0.05 mL 时，与氧化石墨烯 Raman 光谱相比，G 峰向高波数偏移、宽化； $I(D)/I(G)$  增强。当用量为 0.2 mL 时，G 峰逐渐向高波数偏移、宽化； $I(D)/I(G)$  达到最大；继续增加水合肼用量，G 峰变化相对较小， $I(D)/I(G)$  有降低趋势。由于石墨烯石墨化程度很低，因此  $D^*$ 、 $G^*$  模通常很弱且很宽，此处未考虑二阶拉曼峰。上述 G 峰和  $I(D)/I(G)$  变化的原因是由于还原导致石墨烯表面缺陷增多，引入拓扑无序，同时片层上碳键的断裂，石墨烯片层平面相对尺度  $L_a$  减小导致。

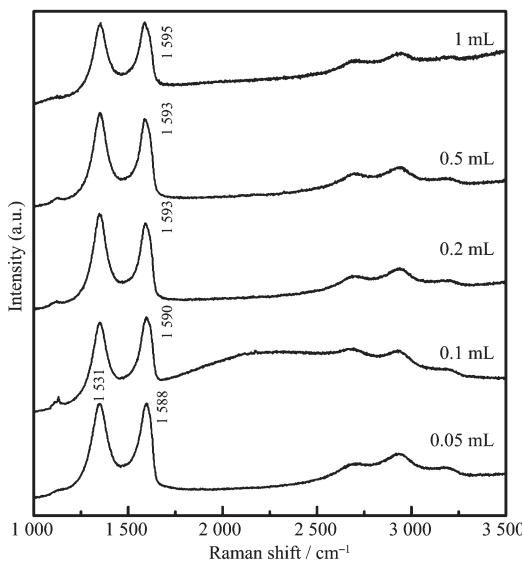


图 6 不同水合肼用量制备石墨烯拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of the graphene at different dosage of hydrazine hydrate

为了探索反应时间对还原效果影响，保持体系中水合肼用量、反应温度和 pH 值不变，改变反应时间在 0.5~4 h 下制备石墨烯的 Raman 光谱如图 7 所示。从图中可以看出，当反应时间在 0.5 h 时，与氧化石墨烯相比，G 峰和  $I(D)/I(G)$  变

化较小。随着体系反应时间增加，G 峰逐渐向高波数偏移、宽化；同时， $I(D)/I(G)$  逐渐增大。当反应时间增加至 4 h 时，G 峰偏移至最大，同时  $I(D)/I(G)$  比值大于 1。上述 G 峰和  $I(D)/I(G)$  变化的原因主要是体系反应时间过短时反应不完全，还原对其破坏较小。随着反应时间增加，反应进行，导致表面缺陷增多，同时片层碳键断裂，致使片层相对尺度  $L_a$  较小所致。

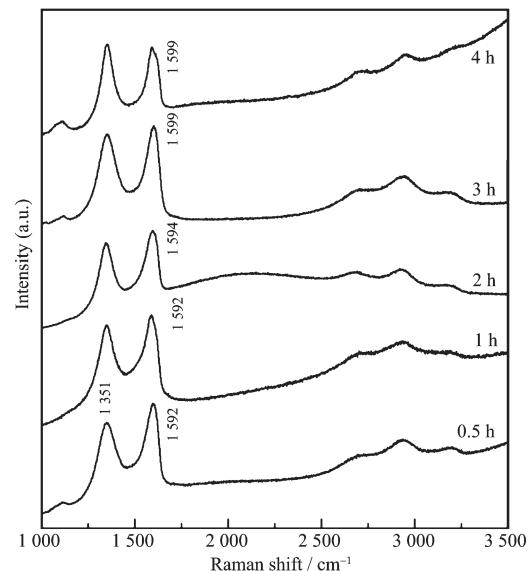


图 7 不同反应时间制备石墨烯拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of the graphene at different times

图 8 为保持体系水合肼用量、反应时间和 pH 值不变的情况下，温度变化在 20~90 °C 下制备石墨

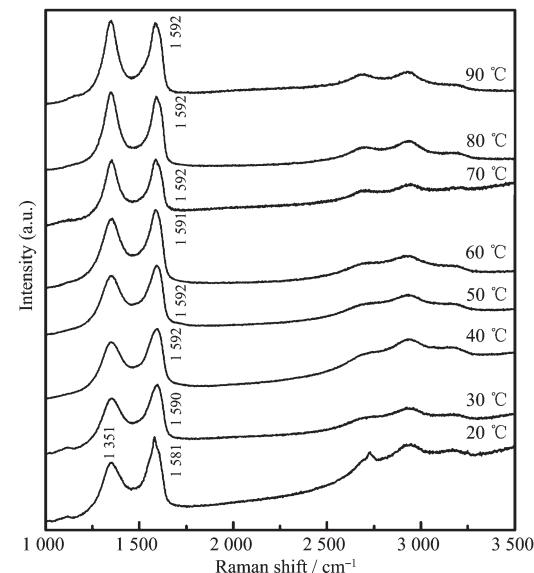


图 8 不同反应温度制备石墨烯拉曼光谱

Fig.8 Raman spectra of the graphene at different temperatures

烯的 Raman 光谱图。从图中可以看出,当体系反应温度过低时,与氧化石墨烯 Raman 相比,  $I(D)$  和  $I(D)/I(G)$  变化较小。随着体系反应温度升高,  $G$  峰逐渐向高波数偏移、宽化;同时,  $I(D)/I(G)$  逐渐增大。当反应温度增加 90 ℃时,  $G$  峰偏移至最大, 同时  $I(D)/I(G)$  比值大于 1。上述  $G$  峰和  $I(D)/I(G)$  变化的原因可能是反应温度过短时体系反应不能正常进行, 还原对其破坏较小, 随着温度升高, 反应进行, 导致表面缺陷增多, 同时片层碳键断裂, 致使片层相对尺度  $L_a$  较小, 导致上述现象发生。

以上的 Raman 数据表明, 在还原过程中体系水合肼用量、反应时间和反应温度对石墨烯结构变化影响较大。通过控制上述反应条件, 可以影响石墨烯片层碳键的成键方式, 进而影响其无序度的变化。

### 2.3 $\zeta$ 电位测试分析

$\zeta$  电位是反映固体粒子电动行为的一个重要参数, 氧化石墨烯和石墨烯悬浮体的稳定分散主要取决于纳米颗粒表面  $\zeta$  电位,  $\zeta$  电位决定于纳米颗粒的表面电位, 如果氧化石墨烯、石墨烯的表面电位不能在其间产生足够大的排斥力, 悬浮体将不稳定, 导致团聚发生。氧化石墨烯、石墨烯类似于石墨, 其等电点在 pH=3 左右, 本文主要研究碱性条件下石墨烯的稳定性。图 9 为保持体系水合肼用量、

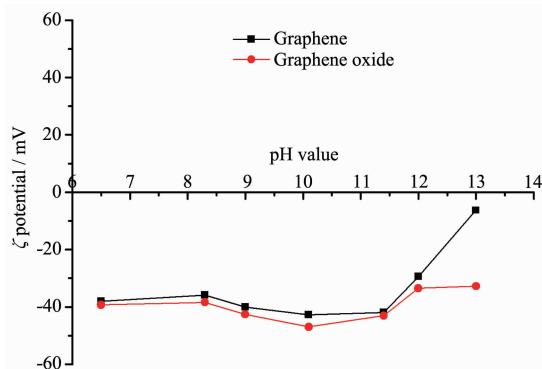


图 9 不同 pH 下氧化石墨烯和石墨烯的  $\zeta$  电位

Fig.9  $\zeta$  potential of graphene oxide and graphene as a function of pH value

反应时间和反应温度不变的情况下, 氧化石墨烯和石墨烯的  $\zeta$  电位随 pH 值的变化关系。

由图 9 可见, 氧化石墨烯表面带负电, 随着 pH 值增大, 纳米颗粒表面荷负电量明显增大; 在 pH=10 时,  $\zeta$  电位绝对值达到最大值 47.0 mV。pH 值对纳米颗粒的电动性能有着显著的影响。氧化石墨烯的表面  $\zeta$  电位绝对值比石墨烯明显提高, 从而在颗

粒间产生更大的静电排斥力, 这有利于形成稳定的胶态悬浮液。由图 9 还可知, 对于分散体系来说, 当  $\zeta$  电位绝对值达到最大值后, 随着 pH 值继续增大,  $\zeta$  电位降低, 分散液趋向于不稳定。

氧化石墨烯和石墨烯  $\zeta$  电位的上述变化特征与其表面特性有关。氧化石墨烯表面含有-COOH、-OH 等亲水官能团, 在水中或碱性条件下分散时, 羧基会电离出氢离子, 使表面带负电, 同时氧化石墨烯表面的羟基与碱性条件下的 OH<sup>-</sup>生成水合阴离子, 使氧化石墨烯表面负电增加, 高于石墨烯表面带电(在还原过程中羧基被还原, 剩下不多的羟基存在), OH<sup>-</sup> 是上述溶液的电荷决定离子。随着 pH 值增加, 表面电位升高,  $\zeta$  提高, 增加表面斥力, 增加了斥力位能, 分散体系稳定分散; 当  $\zeta$  电位达到最大, 电解质浓度的继续增加时, 压缩扩散层导致  $\zeta$  电位降低, 斥力位能减小, 分散系又趋于不稳定。实验表明, pH 值在 10~11 左右时, 电位的绝对值最大, 在此范围内有利于石墨烯通过静电稳定机制分散。此外, 根据 DLVO 理论, 分散相粒子浓度、分散介质和温度等因素在此处尚未考虑, 进一步的研究仍在进行。

### 2.4 扫描探针分析

下图为在上述 pH=11 左右分散良好的氧化石墨烯及石墨烯的 DFM 图。

图 10 为氧化石墨烯的 DFM 图, 所选观察区域:  $X, Y: 5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (左图); 其中右上图为其观察区域中所选横线位置样品的剖面分析图。图中横坐标代表观察区域平面( $X, Y$ )内横线位置样品剖面的水平长度, 纵坐标代表轮廓线的竖直高度( $Z$  轴方向)。纵坐标  $Z_1$  代表第一条纹与轮廓线交点的竖直高度, 纵坐标  $Z_2$  代表第二条纹与轮廓线交点的竖直高度,  $\Delta Z$  为轮廓线竖直方向的高度差, 即所测单层氧化石墨烯的厚度。 $Z$  轴方向的扫描数据如右下表所示。从图中可以看出, 氧化石墨烯的厚度在 1.36 nm 左右, 大于前期氧化石墨层间距(0.8 nm 左右, 与层间含水量有关)。主要是由于氧化导致石墨碳原子成键由  $sp^2$  向  $sp^3$  转化, 同时碳原子平面两侧键合羟基、羧基、环氧等官能团; 理想石墨烯单层碳原子厚度在 0.34 nm 左右; 氧化石墨烯由于碳原子间的  $sp^3$  杂化和两侧官能团的存在, 同时纳米效应导致氧化石墨烯表面起伏(表面起伏引起 DFM 图衍射条纹), 增加了单层的厚度; 因此我们认为水相条件下制备的氧化石墨烯已经单层分散。

图 11 为石墨烯的 DFM 图, 所选观察区域:  $X,$

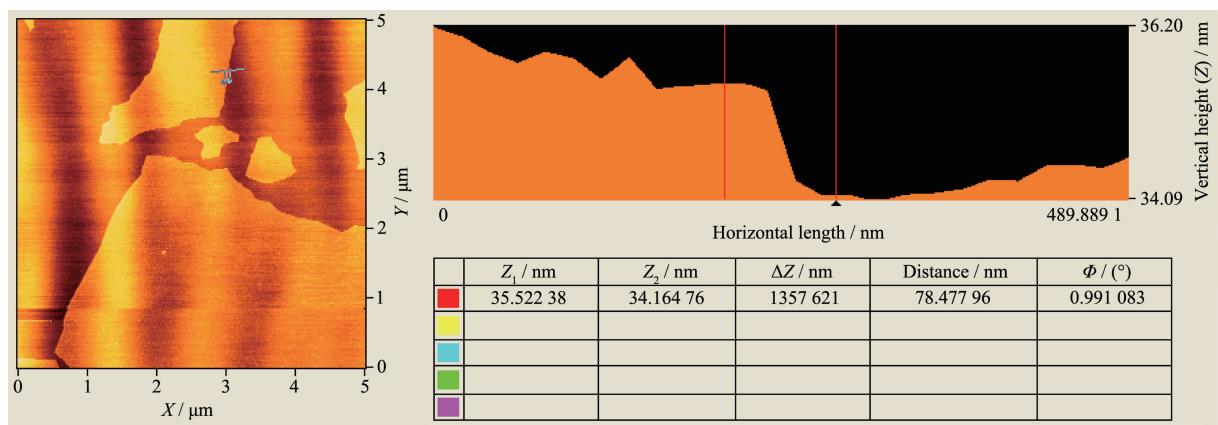


图 10 氧化石墨烯的 DFM 图

Fig.10 DFM images of graphene oxide

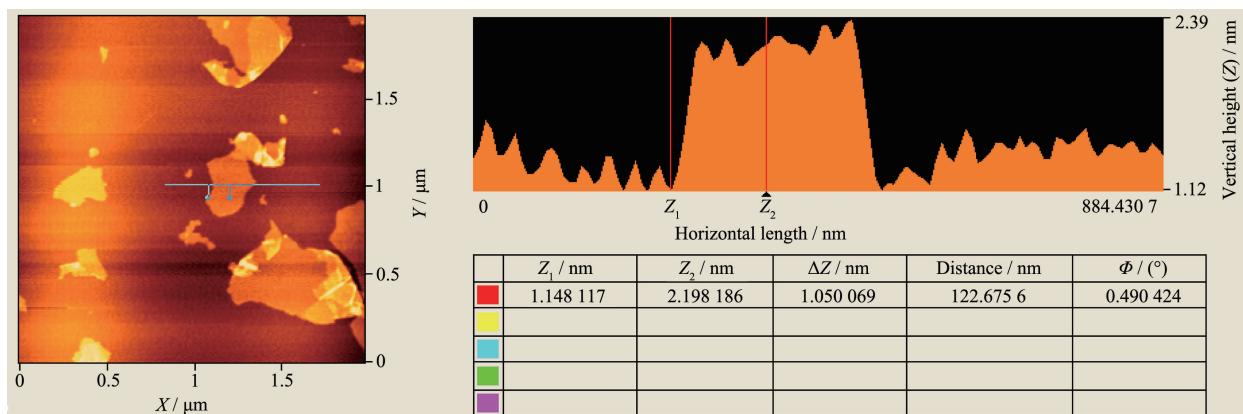


图 11 石墨烯的 DFM 图

Fig.11 DFM images of graphene

$Y:2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ; 其他条件相同, 其中  $\Delta Z$  为轮廓线竖直方向的高度差, 即所测单层石墨烯的厚度。从图 11 中可以看出, 还原后得到石墨烯的厚度在 1 nm 左右; 主要是由于还原导致部分碳原子间的  $sp^2$  杂化在还原过程中恢复, 同时表面官能团减少, 使单层的厚度减小。结合前期  $\zeta$  电位稳定性分析, 可以得出, 氧化石墨烯和石墨烯能够在水相条件下形成单一稳定的分散液。

### 3 结 论

通过氧化还原法成功制备了水相条件下稳定分散的石墨烯。石墨烯表面官能团和结构变化可以通过控制体系水合肼用量、反应温度和反应时间进行调控。通过控制体系 pH 值改变石墨烯表面带电, 使其稳定分散在水溶液中, 形成 1 nm 左右单一稳定的胶体悬浮液。同时, 由于石墨烯表面含有丰富的羟基, 为有机改性制备复合材料和金属氧化物包覆制备纳米材料的研究提供理论依据。

### 参 考 文 献:

- [1] Geim A K. *Science*, **2009**, *324*:1529-1534
- [2] LI Xu(李旭), ZHAO Wei-Feng(赵卫峰), CHEN Guo-Hua(陈国华). *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2008**, *22*(8):48-55
- [3] YANG Quan-Hong(杨全红), LÜ Wei(吕伟), YANG Yong-Gang(杨永刚), et al. *New Carbon Mater.(Xinxing Tan Cailiao)*, **2008**, *23*(2):97-103
- [4] CHEN Jian-Yi(陈建毅), ZHANG Hong-Liang(张洪亮), HUANG Li-Ping(黄丽平), et al. *Physics(Wuli)*, **2009**, *38*(6):387-394
- [5] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. *Nature(Letters)*, **2009**, *457*:706-710
- [6] Kim D C, Min K B, Jung S W. *Carbon*, **2009**, *47*:1605-1612
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**, *306*:666-669
- [8] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. *Nature*, **2008**, *3*:563-568
- [9] Vallés C, Drummond C, Saadaoui H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2008, **130**:15802-15804
- [10] Choucair M, Thordarson P, Stride A J. *Nat. Nanotech.*, **2009**, **4**:30-33
- [11] Stankovich S, Piner D R, Chen X Q, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**:155-158
- [12] Stankovich S, Piner D R, Nguyen T S, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(15):3342-334
- [13] Stankovich S, Dikin A D, Piner D R, et al. *Carbon*, **2007**, **45**(7):1558-1565
- [14] Li D, Müller B M, Gilje S, et al. *Nat. Nanotech.*, **2008**, **3**:101-105
- [15] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **80**(6):1339-1339
- [16] Ferrari C A, Robertson J, Translated by TAN Ping-Heng(谭平恒), LI Feng(李峰), CHENG Hui-Ming(成会明). *Raman Spectroscopy in Carbons: from Nanotubes to Diamond*(碳材料的拉曼光谱:从纳米管到金刚石). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.193
- [17] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **2000**, **61**(20):14095-14107