

氧化石墨的谱学表征及分析

黄 桥¹ 孙红娟^{*2} 杨勇辉¹

(¹西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

(²西南科技大学固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 绵阳 621010)

摘要: 采用改进的 Hummers 法, 通过改变氧化剂用量获得不同氧化程度的氧化石墨, 用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)对产物进行结构和谱学特性的表征, 并结合数学分析软件对部分红外和拉曼数据进行分峰拟合。结果表明, 石墨经氧化后形成了含有 C-OH、-COOH 和 C-O-C 等官能团的石墨层间化合物; 氧化剂用量较少时, 石墨片层插层氧化不完全, 产物的结构中仍存在未被氧化的原石墨周期性结构; 随着氧化剂用量的增加, 氧化石墨产物的 XRD 图中原石墨(002)衍射峰逐渐消失, 结构中含氧官能团的量逐渐增加, 产物的亲水性也逐渐增强; 通过对红外光谱的拟合发现, 氧化石墨样品在 $3\,198\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个红外吸收峰, 应归属于 C-OH 中 OH 的伸缩振动; 随着氧化剂用量的增加, 所得氧化石墨产物的拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的强度积分比 $R(I_D/I_G)$ 逐渐增大, 产物结构中 sp^2 平面域的平均尺寸逐渐减小。

关键词: 氧化石墨; XRD; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1721-06

Spectroscopy Characterization and Analysis of Graphite Oxide

HUANG Qiao¹ SUN Hong-Juan^{*2} YANG Yong-Hui¹

(¹School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: The graphite oxide (GO) samples with different degrees of oxidation were prepared from purified natural flake graphite via modified Hummers method controlling the amount of oxidant. The structural and spectral analysis for samples were carried out by using XRD, FTIR, Raman and fitting part of spectral data. The results suggest that graphite is oxidized to graphite intercalation compounds with various oxygen-bearing functional groups such as C-OH, COOH and C-O-C, etc. When the amount of oxidant is low, the crystal layers of graphite could not be intercalated and oxidized completely. Part of the structure for as-obtained products remains the periodic repetition as in graphite along the c-axis direction. With increasing the amount of oxidant, the graphite (002) diffraction peak of products disappears gradually in XRD patterns. The content of oxygen-containing groups in as-obtained products obviously increases with increasing the amount of oxidant, and the hydrophilicity of products is improved. The curve fitting of FTIR data for graphite oxide samples shows an absorption band near $3\,198\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the stretching vibrations of OH in C-OH groups. With the increasing in amount of oxidant, the integral ratio of intensity between D and G bands also increases indicating the decrease in average size of sp^2 graphitic domains in products.

Key words: graphite oxide; XRD; FTIR spectra; Raman spectra

收稿日期: 2011-02-20。收修改稿日期: 2011-04-22。

西南科技大学研究生创新基金(No.10ycjj21)资助项目。

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

0 引言

石墨是由呈六方环网状排布的碳原子层以平行堆叠方式构成的具有典型层状晶体结构的物质;结构层之间靠范德华力联结,层间距为 0.335 nm^[1]。石墨在强酸体系(如浓硫酸、浓硝酸等)中,经强氧化剂(如高锰酸钾、高氯酸钾等)处理后,形成一种非传导性层间化合物,通常称为氧化石墨,又称石墨酸^[2]。在 1859 年,Brodie^[3]用 KClO₃ 和 HNO₃ 与石墨反应首次制备氧化石墨。发展到 20 世纪中期,氧化石墨的化学制备法主要有 3 种: Staudenmaier 法^[4]、Brodie 法^[3]、Hummers 法^[5]。其中 Hummers 法以其反应时间短、安全等优点,成为了目前制备氧化石墨应用最广泛的方法。至今,许多学者对 Hummers 法进行了改进,提高了反应效率^[6-7]。

氧化石墨是一种非化学计量化合物,其组分变化取决于合成条件(如原料、氧化剂用量、氧化时间等),所以氧化石墨结构方面的研究一直存在争议,期间学者们提出了多种结构模型,如 Hofmann 模型、Ruess 模型、Lerf-Klinowski 模型等^[8]。关于氧化石墨的结构表征研究已证实^[8-13],石墨经氧化后,结构层中的碳原子与含氧基团键合,如 C-OH、-COOH 和 C-O-C 等官能团,结构中部分碳原子杂化类型改变;层间距增大到(0.6~1.2 nm),层间相互作用力减弱,在一定条件下(如超声处理),结构层之间可实现剥离。总体来看,氧化石墨结构中含有的碳原子类型可归纳为 2 种:一种是与含氧基团联结的 sp³ 杂化碳;一种是仍保持原石墨结构中碳原子杂化类型的 sp² 杂化碳。考虑到氧化石墨的这种结构特征,可将其视为一种“特殊的无定形碳”。拉曼光谱作为一种无损检测技术已被广泛应用于石墨及其他碳材料(如金刚石、碳纤维、无定形碳等)的结构表征与研究^[14-18]。因此早期关于碳材料的拉曼谱学研究也适用于氧化石墨的结构分析。碳材料拉曼光谱的一级序区的频率范围为 1 100~1 800 cm⁻¹,在此范围内,石墨仅在 1 575 cm⁻¹ 处有一特征谱线,来源于石墨晶体碳原子平面层的 E_{2g} 模振动,被称为 G 谱线;石墨微晶中的缺陷和边界效应引起的碳原子畸变产生的 A_{1g} 振动模在 1 360 cm⁻¹ 附近,被称为 D 谱线^[19]。氧化石墨的拉曼光谱表现为 G 峰宽化、D 峰宽化且增强、两峰出现交叠^[20]。综合来看,前人关于氧化石墨结构及谱学特征的研究中,采用 XRD、IR、Raman 和数学分析软件拟合谱图的方法,并针对不同氧化程度氧化

石墨的结构及谱学特征的研究未见报道。如今,石墨烯及其复合材料是材料科学领域的研究热点,而氧化石墨作为“氧化还原化学法”制备石墨烯的中间产物,已被广泛应用于制备廉价的石墨烯及功能化石墨烯^[7-8,21]。因此,对不同氧化程度的氧化石墨进行谱学表征及结构分析研究,对于揭示石墨到氧化石墨的结构转变规律及氧化石墨烯的制备和表面修饰研究等具有重要的理论和实际意义。

本工作采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨,通过改变氧化剂用量控制氧化石墨的氧化程度。对获得的不同氧化程度的样品采用 XRD、FTIR、Raman 进行结构和谱学表征,并结合数学分析软件对部分红外和拉曼数据进行分峰拟合,研究了不同氧化程度产物的结构差异及谱学特征。

1 实验部分

1.1 实验原料

天然鳞片石墨(-106 μm);高锰酸钾,浓硫酸(98%),均为分析纯;0.05 mol·L⁻¹ HCl 溶液,5% H₂O₂。

1.2 样品制备

采用傅玲等^[22]改进的 Hummers 法制备氧化石墨。在烧杯中加入 23 mL 的 98% 浓硫酸,放入冰水浴中,搅拌中加入 1 g 石墨,之后再缓慢加入一定量的高锰酸钾,同时控制体系温度在 15 ℃ 以下,并持续搅拌 2 h;再将烧杯移置 35 ℃ 左右的温水浴中继续搅拌 30 min;用蒸馏水将反应体系稀释至 80~100 mL,之后加入一定量的 5% H₂O₂ 直至体系无气体产生,趁热过滤,并用 5% HCl 和蒸馏水将样品洗涤至接近中性,60 ℃ 下烘干,得到氧化石墨样品。重复上述整个操作,通过改变高锰酸钾用量(分别取 1 g, 1.5 g, 2 g, 2.5 g, 4 g),获得系列不同氧化程度的氧化石墨样品(分别记为 GO-1, GO-2, GO-3, GO-4, GO-5)。

1.3 样品测试

XRD、FTIR 和 Raman 分析均在西南科技大学分析测试中心完成。XRD 分析用荷兰帕纳科公司的 Xpert Pro 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 辐射(λ=0.154 18 nm);管压 40 kV,管流 40 mA;扫描方式:连续扫描;狭缝系统 DS 0.5°, SS 0.04 rad, AAS 5.5 mm。FTIR 分析用美国尼高力仪器公司的 Nicolet-5700 型红外吸收光谱仪,扫描范围:4000~500 cm⁻¹;KBr 压片法制样。Raman 分析用英国 Renishaw 公司的 InVia 型

光谱仪,Ar⁺激发源,激光波长为514.5 nm;扫描范围:1 000~4 000 cm⁻¹;波数精度:±1 cm⁻¹;扫描重复性:±0.2 cm⁻¹。谱图的分峰拟合采用软件 Peakfit v4.12 和 OriginPro 8.0。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为石墨原料与不同氧化程度氧化石墨样品的XRD图。图1中石墨原料在 2θ 为 26.5° 左右有一个明显的衍射峰,此峰为石墨晶体的(002)特征衍射峰(记为 GP_{002}), $d_{002}=0.3353$ nm,且峰形窄而尖锐,表明所选用石墨原料的结晶度较好。对比石墨原料的X射线衍射图,干燥后的不同氧化程度的样品在 2θ 为 10° 附近均出现了一个峰型较宽的衍射峰,此峰为氧化石墨的衍射峰(记为GOP)。GOP的出现是因为石墨经氧化后,碳原子结构层接入大量含氧基团,导致石墨晶格沿 c 轴方向的层间距有所增大,形成石墨层间化合物。这些含氧基团的存在使得氧化石墨具有极强的亲水性,水分子与层间基团的氧原子以氢键的方式联结,使其层间距进一步增大,GOP的位置会随着结构层间水分子的多少而发生变化^[23]。从图1中可以看出,随着氧化剂用量的增加,所得系列氧化石墨样品的XRD图表现为 GP_{002} 减弱且宽化,并出现峰型较宽的GOP,两峰之间的“强度比”逐渐减小,呈一种“此消彼长”的关系。结合前人的研究成果^[22,24]可以解释这种关系,Hummers法制备氧化石墨过程中的低温反应阶段主要是一个伴随有轻度氧化的“插层过程”,氧化剂在这个反应阶段的主要作用是氧化石墨片层边缘或是缺陷处,使得极

性硫酸分子和硫酸氢根离子能顺利的插入石墨结构层间,从而能进行后续的深度插层和氧化过程形成含氧官能团。在氧化剂用量相对较少的反应条件下,石墨片层在整个反应过程中未能“插层氧化完全”,所以这种条件下所得氧化产物除了含有“氧化石墨相”结构之外,其沿 c 轴方向的部分结构会保有原石墨的周期性,如图2中的氧化石墨结构模型所示,椭圆虚线所围区域为具有石墨周期性结构的区域。当氧化剂用量相对较多时,所得产物中基本不存在图2中所示的结构,产物结构为“氧化石墨相”,此时产物的X射线衍射图中 GP_{002} 基本消失,如图1中GO-5样品的XRD图所示。产物GOP的宽化是因为石墨片层碳原子与含氧基团以共价键的形式联结之后,片层结构发生“曲翘”,沿 c 轴方向的规整度、有序性较原石墨晶体结构大大降低所致;产物 GP_{002} 的宽化可用图2中的结构模型解释,当产物结构中“氧化石墨相”与“石墨相”并存时,石墨片层中经氧化过程产生的“曲翘”结构会导致残存的“石墨相”结构沿 c 轴方向的晶格扭曲、变形,进而引起 GP_{002} 的宽化。

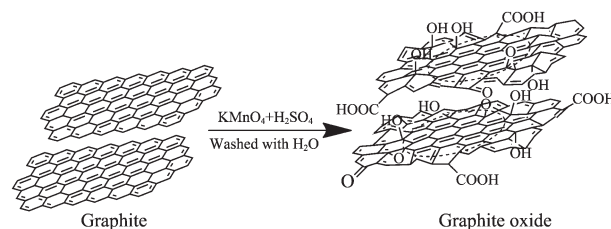


图2 石墨到氧化石墨的结构演变示意图

Fig.2 Structural variation scheme for graphite to graphite oxide

2.2 FTIR 分析

图3为石墨原料与GO-5样品的FTIR谱图。从图中可以看到,石墨原料在 3432 cm⁻¹附近有一个相对较小的隆峰,归属于水分子的OH伸缩振动;由于结构中存在含氧基团,氧化石墨极易吸附水分子,所以GO-5样品在这个波数附近有个相对很强的吸收带。石墨原料在 1581 cm⁻¹附近还有一个明显的吸收峰,归属于石墨片层结构中碳原子与相邻碳原子之间以 sp^2 杂化形成的C=C键。值得注意的是,GO-5样品在 3200 cm⁻¹附近有一个明显的隆峰,通过软件对红外数据进行Lorenz曲线分峰拟合处理后得到的谱图如图3中插图所示,拟合结果表明在 3198 cm⁻¹附近有一个吸收带,应归属于氧化石墨结构中羟基的OH伸缩振动^[13]。谱图中 2926 、 2854 cm⁻¹处峰分别归属于CH₂的反对称、对称伸缩

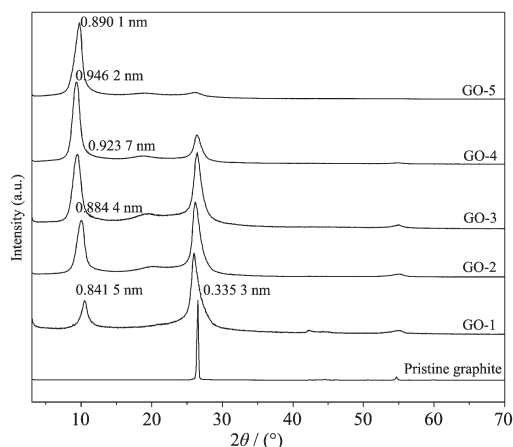


图1 石墨与系列氧化石墨样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns for pristine graphite and several graphite oxide samples

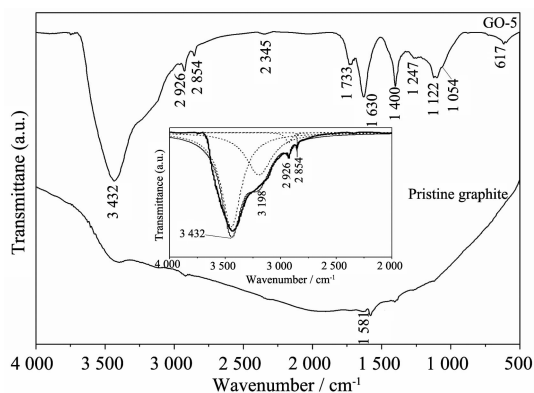


图3 石墨原样与 GO-5 样品的傅里叶变换红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra for pristine graphite and sample GO-5

振动; 1733 cm^{-1} 附近的峰归属于氧化石墨片层边缘羧基、羰基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[25]; 1630 cm^{-1} 附近的峰归属于水分子的 OH 弯曲振动; 1400 cm^{-1} 附近的峰归属于结构中羟基的 OH 弯曲振动; 1247 cm^{-1} 附近的峰归属于羧基中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; 1122 cm^{-1} 附近的峰归属于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动; 1054 cm^{-1} 附近的峰归属应属于 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动^[13]。而 2345 、 617 cm^{-1} 两处的吸收峰可能是由于氧化石墨样品中吸附的少量 CO_2 分子的不对称伸缩振动、面内(外)弯曲振动引起的。正因为上述极性基团的存在,氧化石墨在极性溶剂(如水溶液、碱性溶液等)中经超声处理后,结构片层表面带负电荷,在静电力的作用下,可以形成稳定的分散液。

图4是等比例缩放(GO-5样品的红外谱图为基础,对其余的谱图进行等比缩放)得到的所有氧化石墨样品的 FTIR 谱图。从图中可以明显看出, $\text{C}-\text{OH}$ 中的 ν_{OH} 以及 $\nu_{\text{C=O}}$ 所引起的吸收峰随氧化程度的增加逐渐增强。值得注意的是,在 1581 cm^{-1} 附近以垂直虚线标示的吸收峰却随着产物氧化程度的增加而

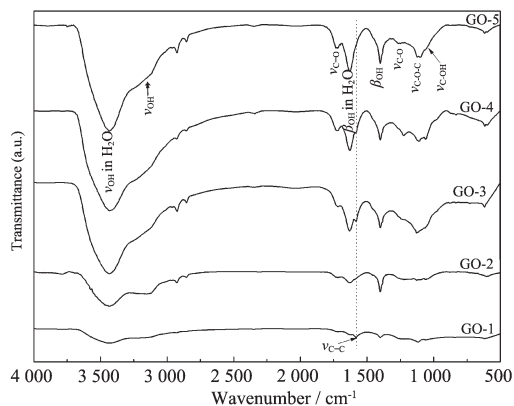


图4 系列氧化石墨样品的傅里叶红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra for graphite oxide samples

逐渐减弱,最后在 GO-5 样品的谱图中消失。这是因为随着氧化剂用量的增加,所得产物结构中以 sp^2 杂化类型存在的碳原子逐渐减少,结构中存在的 $\text{C}=\text{C}$ 键逐渐减少。当双键的数量减少到一定程度后, $\nu_{\text{C=C}}$ 所引起的红外吸收峰在谱图中对比其它临近的强吸收峰,可能是由于其峰强太弱,以至于无法区分或是“消失不见”。从图中还可以看出,吸收峰强度增加较明显的还有 $\text{C}-\text{OH}$ 中的 β_{OH} 、 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 以及 $\nu_{\text{C-OH}}$ 所引起的吸收峰。综合来看,石墨经不同程度的氧化后,结构中含氧基团的量随氧化程度的增加而增加,而基团的种类未有不同。但需要指出的是,含氧基团的多少在很大程度上直接决定产物亲水性的强弱,进而影响产物在溶剂中的分散稳定性。从图4中可以看出,在红外光谱测试条件一致的情况下,产物的红外谱图中由水分子的 ν_{OH} 及 β_{OH} 引起的吸收峰是随氧化程度的增加逐渐锐化且增强的,这表明产物的氧化程度很大程度上影响产物的亲水性。

2.3 Raman 分析

图5为石墨原料与系列氧化石墨样品的拉曼光谱图。从图中可以看到石墨原料在一阶拉曼谱区的 1362 、 1574 cm^{-1} 附近有两个明显的拉曼峰分别对应于 D 模和 G 模。通常在石墨的拉曼光谱研究中,首先考虑单层石墨碳原子所构成的六边网格平面(即石墨烯),然后再考虑石墨平面堆叠方式产生的弱相互作用对其对称性的影响。石墨烯在布里渊区中心 $q=0$ 处的简正模式分别为 B_{2g} 、 E_{2g} 、 A_{2u} 、 E_{1u} , 其中 A_{2u} 、 E_{1u} 代表石墨烯平面的平移; B_{2g} 是碳原子移动方向垂直于石墨烯平面的一个光学模^[26]; E_{2g} 是双重简并的平面内光学振动(即 G 模),而只有 E_{2g} 是有拉曼

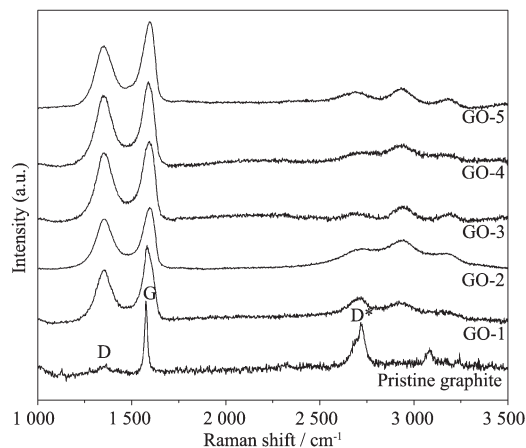


图5 石墨与系列氧化石墨样品的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra for pristine graphite and graphite oxide samples

活性的,在图5中产生相应的G谱线。值得注意的是,在完整石墨单晶的拉曼光谱中并未出现D峰^[26],而在石墨样品有缺陷或是无序结构位置收集拉曼散射光时,拉曼光谱中才会产生D谱带,如图中石墨原料在 $1\,362\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的拉曼峰,且无论结构中是何种形式的无序,D模都会出现^[14,26]。D模被解释为无序诱导拉曼模,由石墨布里渊区K临界点附近的声子参与的双共振拉曼散射过程所导致^[27]。图中二阶拉曼谱区域 $2\,717\text{ cm}^{-1}$ 附近较强的峰对应于D*模,为D峰的和频与倍频峰,起源于双声子参与的双共振拉曼散射,在完整的石墨晶体和有缺陷存在的情况下是拉曼允许的,故具有较强的拉曼信号^[26]。对比石墨的拉曼光谱,图中氧化石墨的拉曼光谱表现为G峰宽化,D峰宽化且增强。产生这种现象的原因可以解释为:石墨经氧化后,石墨片层中碳原子与含氧基团联结,出现碳原子以 sp^3 杂化形式成键的相对无序结构,石墨晶格的对称性、长程有序度遭到破坏。此时拉曼光谱中的G模可以是来自任何一对 sp^2 晶格格位的伸缩,D模是 sp^2 在环晶格格位的呼吸模^[28]。

在碳材料的研究中,D模与G模的相对强度之比,即 $R=I_D/I_G$,可用来表征结构的无序程度。而早期关于石墨的拉曼光谱研究得出过这样的结论, R 与石墨微晶的相对尺度 L_a 有关,近似的有 $L_a=44(I_D/I_G)^{-1} \propto 1/R$ ^[14,28-29]。为了准确描述与分析系列氧化石墨样品的拉曼光谱,对各谱图进行Lorenz曲线分峰拟合处理。GO-1样品的拉曼光谱图经处理后如图6所示,原本交叠的D峰和G峰经处理后分成两个独

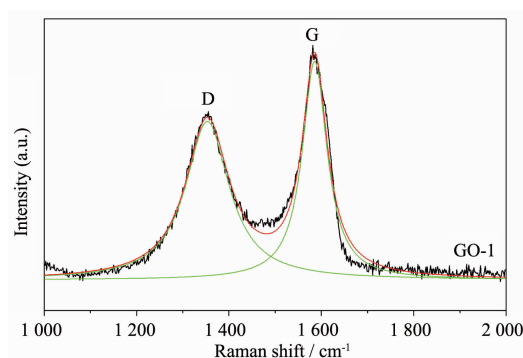


图6 GO-1样品的拉曼光谱曲线拟合谱图

Fig.6 Curve fitting for Raman spectrum of sample GO-1

立的谱带,从而可以得到各项光谱参数和两峰的积分面积之比(即 R),其他样品处理后的谱图均类似于图6,所以这里并未列出。表1中列出了各样品经拟合后的光谱参数,从表中可以明显看出 R 的值是随氧化剂用量的增加而逐渐增大,即 L_a 是逐渐减小的。由于氧化石墨的结构有别于石墨微晶,此时的 L_a 可以理解为氧化产物结构中存在的 sp^2 平面域(结构中未联结含氧基团的 sp^2 碳原子组成的连续区域)的平均尺寸。当氧化剂用量较少时,结合XRD分析得出的结论,氧化产物结构中由于插层氧化不完全而尚存很多相对较大的 sp^2 平面域结构,所以此时 L_a 的值相对较大。早期关于氧化石墨结构组成的研究结果表明^[8-13,22],当氧化剂用量较多或是过多时,氧化产物结构片层氧化完全,但并不意味着结构中所有的碳原子均转变为 sp^3 杂化形式,此时只是相对较大的 sp^2 平面域基本不存在,而结构中仍然存在很多相对尺寸较小的 sp^2 平面域,所以 L_a 的值较小。

表1 不同氧化程度氧化石墨的拉曼光谱参数

Table 1 Raman parameters for graphite oxide samples with different degrees of oxidation

Sample	D-band / cm^{-1}		G-band / cm^{-1}		R	L_a / nm
	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM		
GO-1	1 353.23	114.75	1 585.59	65.43	1.270	3.465
GO-2	1 355.72	110.38	1 590.94	66.71	1.376	3.198
GO-3	1 356.44	114.72	1 588.67	71.20	1.381	3.186
GO-4	1 354.44	122.45	1 586.45	73.60	1.414	3.112
GO-5	1 354.00	129.34	1 589.84	69.75	1.520	2.895

3 结 论

本文采用改进的Hummers法,通过改变氧化剂用量获得了系列不同氧化程度的氧化石墨,通过结构和谱学表征研究获得如下结论。

(1) 石墨经氧化后,红外光谱显示,产物结构层中碳原子与 C=O 、 C-OH 、 -COOH 和 C-O-C 等含氧官能团键合,层间距增大,且含氧官能团的“水化作用”导致结构层间距进一步增大,产物的XRD谱图与石墨相比,出现氧化石墨的特征衍射峰;随氧化剂用量

的增加,产物的氧化石墨特征衍射峰相对强度逐渐增强,“氧化石墨相”结构含量逐渐增加,而产物中的“石墨相”结构含量逐渐减少,其特征衍射峰的相对强度逐渐降低,直至消失。

(2) 随氧化剂用量的增加,所得氧化石墨产物结构中 C=C 键引起的红外吸收峰逐渐减弱至“消失不见”;结构中 C-OH 基团的 OH 振动与 H₂O 的 OH 振动引起的红外吸收峰发生交叠,红外谱图的 3 198 cm⁻¹ 附近出现一个宽缓的吸收峰;而结构中含氧基团引起的红外吸收峰逐渐增强,含量逐渐增加,产物亲水性逐渐增强。

(3) 石墨经氧化后,结构与含氧基团键合的碳原子,其杂化类型由原来的 sp² 转变为 sp³,结构层面上的长程有序度遭到破坏,产物的拉曼光谱中 G 峰宽化,D 峰宽化且增强;随氧化剂用量的增加,石墨的“插层氧化”逐渐趋于完全,D 峰与 G 峰的强度积分比(R)逐渐增大,产物中未经氧化、尺寸较大的 sp² 平面域的相对含量逐渐减少,平均尺寸(L_a)逐渐减小。

参考文献:

- [1] Chung D D L. *J. Mater. Sci.*, **2002**,**(37)**:1475-1489
- [2] HAN Zhi-Dong(韩志东), WANG Jian-Qi(王建琪). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(12):1366-1370
- [3] Brodie B C. *Ann. Chim. Phys.*, **1860**,**59**:466-472
- [4] Staudenmaier L. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1898**,**31**(2):1481-1487
- [5] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(2):1339-1343
- [6] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(3):771-778
- [7] Li D, Müller M B, Gilje S, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3**:101-105
- [8] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:228-240
- [9] Nakajima T, Mabuchi A, Hagiwara R. *Carbon*, **1988**,**26**(3):357-361
- [10] Mermoux M, Chabre Y, Rousseau A. *Carbon*, **1991**,**29**(3):469-474
- [11] Lerf A, He H Y, Forster M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**(23):4477-4482
- [12] Hontoria-Lucas C, López-Peinado A J, López-González J D, et al. *Carbon*, **1995**,**33**(11):1285-1592
- [13] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(11):2740-2749
- [14] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Compos. Mater.*, **1970**,**4**(4):492-499
- [15] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Chem. Phys.*, **1970**,**53**(3):1126
- [16] Nemanich R J, Solin S A. *Phys. Rev. B*, **1979**,**20**(2):392-401
- [17] Knight D S, White W B. *J. Mater. Res.*, **1989**,**4**(2):385-393
- [18] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B*, **2001**,**64**(7):075414
- [19] LI Dong-Feng(李东风), WANG Hao-Jing(王浩静), WANG Xin-Kui(王心葵). *Spectrosc. Spect. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007**,**27**(11):2249-2253
- [20] Kudin K N, Ozabs B, Schniepp H C, et al. *Nano. Lett.*, **2008**,**8**(1):36-41
- [21] HU Yao-Juan(胡耀娟), JIN Juan(金娟), ZHANG Hui(张卉), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(8):2073-2086
- [22] FU Ling(傅玲), LIU Hong-Bo(刘洪波), ZOU Yan-Hong(邹艳红), et al. *Carbon(Tansu)*, **2005**(4):10-14
- [23] Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**,**67**(5/6):1106-1110
- [24] Mermoux M, Charbe Y. *Synthetic Met.*, **1989**,**34**(1/2/3):157-162
- [25] Szabó T, Tombácz E, Illés E, et al. *Carbon*, **2006**,**44**(3):537-545
- [26] 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**:1-15
- [27] Tomsen C, Reich S. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**,**85**:5214-5217
- [28] YANG Xu-Gang(杨序纲), WU Qi-Lin(吴琪琳). *Raman Spectroscopy Analysis and Application(拉曼光谱的分析与应用)*. Beijing: National Defense Industry Press, **2008**:211-214
- [29] Knight D S, White W B. *J. Mater. Res.*, **1989**,**4**(2):385-393