

球磨辅助氧化还原法制备石墨烯

叶 剑 张海燕* 陈易明 胡 丽 冉启燕 杜 磊

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 本文利用天然石墨作为原材料, 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO)。首先将氧化石墨在低能球磨机中球磨 10 h, 然后超声剥离得到氧化石墨烯。最后利用水合肼作为还原剂, 通过磁力搅拌回流反应得到石墨烯。利用 SEM, AFM, XRD, Raman, FTIR, TEM 对所制备的石墨烯的形貌和结构进行表征。同时将经低能球磨制备的石墨烯与未经低能球磨制备的石墨烯进行比较, 分析了在不同工艺条件下制备的石墨烯的效果。结果表明低能球磨有利于减薄氧化石墨, 促进氧化石墨的剥离。并且有利于氧化石墨的还原, 从而缩短回流还原反应时间, 提高了制备石墨烯的效率。

关键词: 氧化石墨烯; 石墨烯; 球磨; 超声; 磁力搅拌

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)12-2523-07

Preparation of Graphene by Ball Milling-Assisted Oxidization-Reduction Method

YE Jian ZHANG Hai-Yan* CHEN Yi-Ming HU Li RAN Qi-Yan DU Lei

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Graphite oxide (GO) was prepared from natural graphite by a modified Hummers method. GO was firstly ball milled for 10 h and then exfoliated into graphene oxide by ultrasonication. Finally, graphene was prepared by magnetic mixing reflux method using hydrazine monohydrate as reductant. Graphene is characterized by SEM, AFM, XRD, Raman, FTIR, TEM measurements. The surface morphology and structure of graphene sheets which are prepared by low-energy ball milling assisted oxidization-reduction method and oxidization-reduction method without ball milling are compared and analyzed. The results show that ball milling contributes to the thinning and exfoliation of GO. Otherwise, low-energy ball milling can promote the reduction degree of GO, shorten the reflux reaction time and improve the efficiency of graphene preparation.

Key words: graphene oxide; graphene; ball milling; ultrasonication; magnetic mixing

0 引言

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子构成的二维六边形蜂窝状平面结构的新型碳材料, 由于其特殊的结构, 独特的电学^[1]、光学^[2]、热学^[1,3]性能引起了世界各国科学家的广泛关注, 应用前景十分广阔。因此如何高效、大量制备石墨烯成为我们首要解决的问题。目前, 随着科技的发展, 石墨烯的制备方法主要包括机械剥离法^[4], 氧化还原法^[5-6], 化学气相沉积法

(CVD)^[7-12], 剥开碳纳米管法^[13], 电弧法^[14-16], 外延生长法^[17-19], 热膨胀法^[20-24]等。这些方法都存在一些缺陷, 比如机械剥离法制备石墨烯产量低, 面积小, 不易操作等; 外延生长法一般是在 SiC^[17-18], Ru^[19]等单晶衬底上面生长石墨烯, 由于这些单晶衬底价格比较昂贵以及高温等严格的生长条件限制了该方法大规模生产石墨烯; CVD 法制备石墨烯通常需要高温并且工艺参数不易控制; 氧化还原法制备的石墨烯片层之间容易发生团聚, 还原不够彻底, 反应时间

收稿日期: 2012-05-09。收修改稿日期: 2012-06-11。

国家自然科学基金(No.20971027)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn, Tel: 020-39323232

长等。但是由于氧化还原法制备石墨烯成本低,设备简单,产量大等优点,已经广泛应用于石墨烯的制备。

邹正光等^[25]通过超声辅助 Hummers 法制备出了单层的氧化石墨烯,他们在低中温阶段引入超声振荡,增大了氧化石墨的层间距,有利于氧化石墨的剥离。Stankovich 等^[19]通过氧化还原法成功制备出了团聚的石墨烯片。Chen 等^[26]以氢溴酸作为还原剂还原氧化石墨,制备出的石墨烯保留了部分含氧官能团,同时具有良好的亲水性。Liu 等^[27]通过往氧化石墨溶液中引入压缩的气体,制备了卷曲的石墨烯片。然而通常的氧化还原法制备出的石墨烯层数较多,还原不够彻底,反应时间较长,制备石墨烯的效果并不是很理想。

本文以天然鳞片石墨作为原材料,采用改进的 Hummers 法^[28]制备氧化石墨(GO)。利用球磨辅助剥离还原氧化石墨,按照一定的球料比在低能球磨机中对氧化石墨进行球磨减薄。然后经超声振荡剥离得到氧化石墨烯,最后利用水合肼回流还原制备石墨烯,并在回流的同时进行磁力搅拌。该方法提高了氧化还原法制备石墨烯的效率和氧化石墨的还原程度。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

天然石墨(99.9%,青岛),浓硫酸 98%(AR,天津市津沽工商实业有限公司),浓硝酸 65%~68%(AR,天津市津沽工商实业有限公司),硝酸钠(天津市福晨化学试剂厂),高锰酸钾(AR,广州化学试剂厂),双氧水 30%(AR,广州化学试剂厂),氢氧化钾(AR,天津市津沽工商实业有限公司),水合肼 80%(AR,广州天赐高新材料有限公司),甲醇 99.5%(AR,天津市百世化有限公司),盐酸 36%(AR,广州化学试剂厂);DZF-6021 真空干燥箱(上海精密实验设备有限公司),SHZ-17(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市英峪子华仪器厂),85-2 恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司),FA2004 精密电子天平(上海良平仪器仪表有限公司)。

1.2 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨。首先,往 500 mL 锥形瓶中加入 115 mL 浓硫酸,并将锥形瓶放入低温恒温箱中,将温度控制在 0℃左右。加入预先用稀盐酸处理过的天然石墨粉 5 g,再缓慢加

入 2.5 g NaNO_3 和 15 g KMnO_4 ,搅拌反应 2 h。然后将锥形瓶移入 35℃的恒温水浴箱中,继续搅拌反应 2 h,此时溶液呈紫绿色,接着缓慢加入 230 mL 的去离子水,将恒温水浴箱温度调到 75℃,继续搅拌反应约 30 min。最后缓慢加入适量的 H_2O_2 ,此时溶液变成金黄色,趁热过滤,并用质量分数为 5%的盐酸和去离子水反复洗涤直到滤液中无硫酸根离子为止(用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 检测)。将过滤后的产物置于 60℃真空干燥箱中充分干燥,保存备用。

1.3 石墨烯的制备

首先将氧化石墨按照一定的球料比(质量比约为 100:1)放入低能球磨机中球磨 10 h。然后称取球磨后的氧化石墨 0.2 g,溶于 500 mL 去离子水,然后超声 30 min,得到均匀分散的黄棕色的氧化石墨烯溶液。通过加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液调节氧化石墨烯溶液的 pH 值在 11 左右,然后往圆底烧瓶中滴加 2 mL 水合肼。让装有氧化石墨烯溶液的平底烧瓶处于恒温磁力搅拌仪中 90℃的温度下回流反应 8 h,析出的黑色固体物质即为石墨烯。然后将制备出石墨烯溶液分别用甲醇,去离子水充分洗涤,最后将过滤后的产物置于 60℃的真空干燥箱中充分干燥,保存备用。

1.4 氧化石墨与石墨烯的表征

采用日本理学公司的 D/MAX-Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪对样品晶体结构进行分析;采用日本日立公司的 S3400N II 型扫描电子显微镜(SEM)、日本电子株式会社的 JEM-2010HR 型透射电子显微镜(TEM)以及美国 VEECO 公司的 DI Multimode NanoScope III a 型原子力显微镜(AFM)分别对样品的表面形貌和结构进行表征;采用美国尼高力 Nicolet 380 型红外光谱仪对样品化学成分及化学键进行分析;采用英国雷尼绍公司的 Renishaw inVia+Plus 型显微共焦拉曼光谱仪研究样品中的缺陷和分子振动模式。

2 结果与讨论

为了使氧化石墨充分剥离成氧化石墨烯,首先将制备出的氧化石墨在低能球磨机中球磨 10 h。球磨过程中珠子的摩擦和碰撞对氧化石墨造成的剪切力对氧化石墨具有减薄和剥离的作用,如图 1 所示^[29]。

然后将球磨后的氧化石墨溶于水,对氧化石墨溶液进行超声 30 min,超声振荡能使氧化石墨片之



图 1 球磨对氧化石墨的剥离作用的说明:球磨过程中剪切力和碰撞作用导致氧化石墨的减薄及剥离^[29]

Fig.1 Illustration of the exfoliation effects of ball milling: Shear force and collisions lead to thinning and exfoliation of graphite oxide in the ball milling process^[29]

间发生断裂和剥离,最终得到氧化石墨烯。

图 2 为氧化石墨以及经球磨和超声剥离后的氧化石墨烯在不锈钢衬底上的 SEM 图。如图 2(a),我们可以看到未剥离前的氧化石墨呈片层堆叠起来的团状结构。从图 2(b)中我们可以看到经过球磨和超声作用后,氧化石墨片层之间发生了剥离,呈薄膜状,局部位置发生了皱折和卷曲。

图 3 为分别为未经低能球磨研磨及采用低能

球磨研磨所制备的石墨烯在不锈钢衬底上的 SEM 图。从图 3a 中,我们可以看到未经低能球磨研磨的氧化石墨经回流还原反应后容易团聚在一起。这主要是由于氧化石墨烯被还原后,碳层表面上的含氧官能团被除去,导致亲水性变差,同时由于碳层之间的范德瓦尔斯力的作用容易引起团聚。还可能由于未经低能球磨研磨的氧化石墨未充分剥离,从而导致所制备出的石墨烯也呈团聚状。从图 3b 中,我们可以看到在采用低能球磨研磨所制备的石墨烯的表面形貌。氧化石墨经低能球磨及超声振荡后被充分剥离,经 SEM 观察发现大部分还原后得到的石墨烯片层呈透明的薄膜状。我们可以透过石墨烯片清晰的看到衬底,表明石墨烯的层数较少,局部地方发生了少许皱折。

图 4 分别为未经低能球磨研磨及采用低能球磨研磨所制备的石墨烯的 AFM 图。从图 4a(未经低能球磨研磨所制备的石墨烯),4b (采用低能球磨研

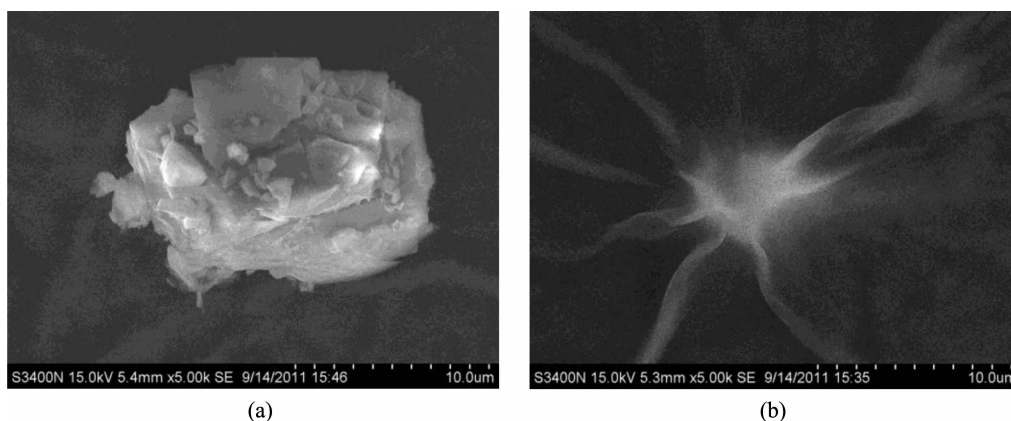


图 2 氧化石墨(a)与氧化石墨烯(b)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of graphite oxide (a) and graphene oxide (b)

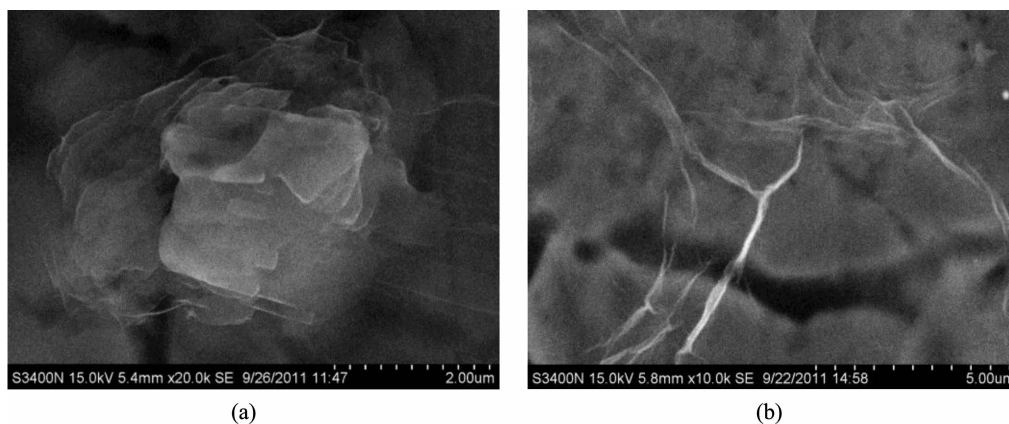
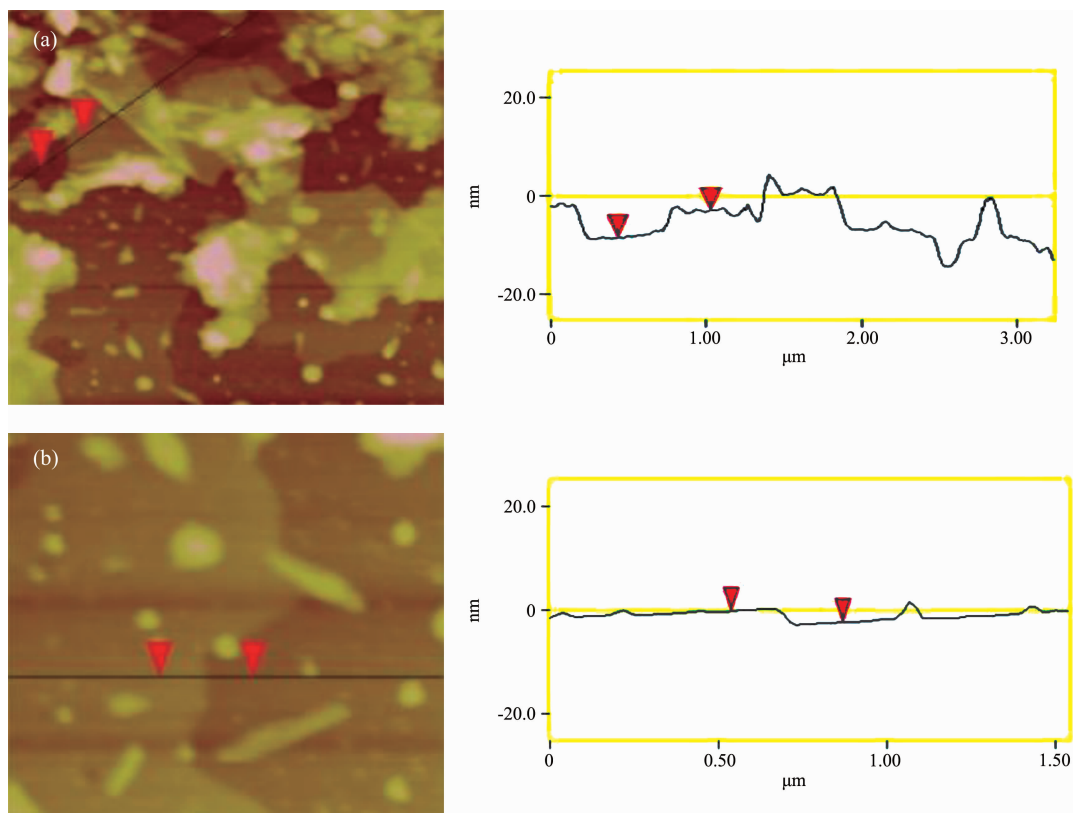


图 3 未经低能球磨研磨所制备的石墨烯(a),采用低能球磨研磨后所制备的石墨烯(b)的 SEM 图

Fig.3 SEM images of graphene prepared by oxidation-reduction method without ball milling (a), graphene prepared by low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method (b)



(a) AFM image of graphene sheets prepared by oxidation-reduction method without ball milling on freshly cleaved mica, the height difference between two arrows is 5.488 nm; (b) AFM image of graphene sheets prepared by low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method on freshly cleaved mica, the height difference between two arrows is 2.138 nm, indicating two-layer graphene sheet

图 4 未经低能球磨研磨及采用低能球磨研磨后所制备的石墨烯的 AFM 图

Fig.4 AFM images of graphene prepared by oxidation-reduction method without ball milling and low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method

磨所制备的石墨烯)中,我们可以定量的分析所制备的石墨烯的厚度。从图 4a 中我们可以看到未经低能球磨研磨所制备的石墨烯部分区域比较厚,层数较多。甚至部分区域存在明显的团聚。从图 4b 中我们可以看到采用低能球磨研磨后所制备的石墨烯的横向尺寸大约有几个微米,厚度为 2.138 nm,约为机械剥离高定向热解石墨法制备的单层石墨烯的厚度(0.9 nm)^[30]的 2 倍,表明石墨烯的厚度大约为 2 层。可能是由于干燥过程中导致石墨烯表面产生的皱折使得 AFM 测得的石墨烯的厚度有少许增加,表明采用低能球磨研磨所制备的石墨烯剥离较充分,效果比较好。

图 5 为天然石墨(G)、氧化石墨(GO)、采用低能球磨研磨所制备的石墨烯(a),未经低能球磨研磨所制备的石墨烯(b)的 XRD 图。天然石墨表现出良好的晶体结构,在 25.86°出现了较强的特征衍射峰,而氧化石墨的特征衍射峰则出现在 10.56°。经水合

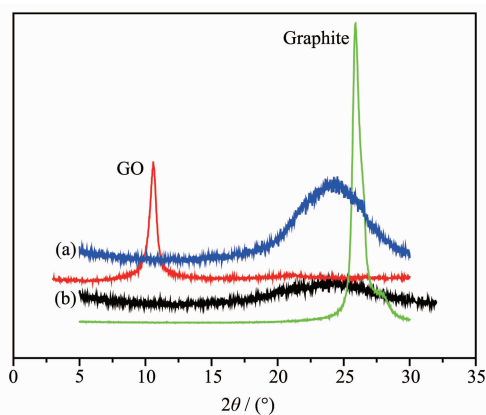


图 5 天然石墨、氧化石墨、采用低能球磨研磨所制备的石墨烯(a)、未经低能球磨研磨所制备的石墨烯(b)的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of natural graphite, graphite oxide and graphene prepared by low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method (a), graphene prepared by oxidation-reduction method without ball milling (b)

册还原后的所制备的石墨烯在 11° 左右的衍射峰消失,取而代之的是在 24° 左右出现了很较弱的衍射峰。与天然鳞片石墨的特征衍射峰位置非常接近,此处是石墨的(002)特征衍射峰,说明氧化石墨已经被剥离还原。同时我们可以看到采用低能球磨研磨所制备的石墨烯在 24° 处出现的衍射峰的强度比未经低能球磨研磨所制备的石墨烯略大一些,说明低能球磨研磨条件下制备的石墨烯的晶体结构更加明显,氧化石墨的还原效果更好。

图 6 为天然石墨、氧化石墨、未经低能球磨研磨及采用低能球磨研磨所制备的石墨烯的拉曼光谱图。从图中我们可以看到天然石墨在 1586 cm^{-1} 处出现强烈的 G 峰,为天然石墨的特征峰,表明天然石墨具有高度有序的结构。同时在 1352 cm^{-1} 处出现非常微弱的 D 峰,主要是由天然石墨中碳层边缘引起的^[31],其强度比 $I_D/I_G=0.036$ 。从氧化石墨的拉曼光谱图中我们可以看到氧化石墨的 G 峰变宽并移动到了 1598 cm^{-1} 处,同时在 1352 cm^{-1} 处的 D 峰强度明显增强。这主要是由于石墨经强烈的氧化过后,碳层之间插入许多含氧官能团破坏了碳碳键结构导致石墨层中缺陷的增加^[5,32]。

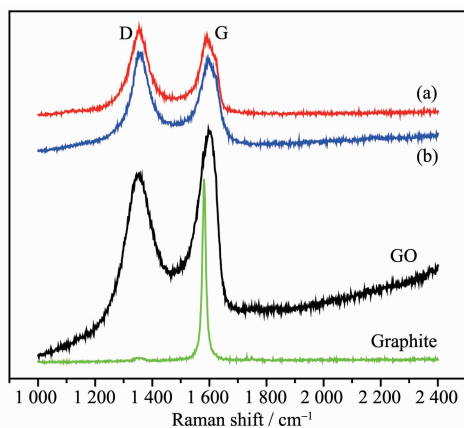


图 6 天然石墨、氧化石墨、采用低能球磨研磨所制备的石墨烯(a)、未经低能球磨研磨所制备的石墨烯(b)的 Raman 图谱

Fig.6 Raman shifts of natural graphite, graphene oxide and graphene prepared by low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method (a), graphene prepared by oxidation-reduction method without ball milling (b)

从所制备的石墨烯的拉曼光谱图中,我们明显可以看到未经低能球磨研磨及采用低能球磨研磨所制备的石墨烯都同时包含 D 峰 (约 1354 cm^{-1})和

G 峰(约 1590 cm^{-1})。其中石墨烯的 G 峰与天然石墨 G 峰出现的位置略有偏移,但相差无几。同时由于石墨片层中的碳碳键无序振动和缺陷引起的 D 峰强度明显增加,G 峰同时变宽。其强度比 I_D/I_G 相对于氧化石墨($I_D/I_G=0.768$)明显增加,略大于 1,分别为 1.095(未经球磨研磨制备的石墨烯)和 1.118(采用低能球磨研磨制备的石墨烯)。说明了所制备的石墨烯中含有很多缺陷^[33]。这主要是因为氧化石墨在随后的还原过程中 sp^2 碳原子尺寸减少^[34],并且羟基和羧基等含氧官能团的消失引起了氧化石墨结构中某些化学键的断裂,更进一步增加了碳层之间的缺陷。同时我们看到经球磨研磨制备的石墨烯的 I_D/I_G 比未经球磨研磨制备的石墨烯的大,这可能是由于球磨过程中的摩擦和碰撞引起的更加彻底的还原进一步增加了石墨层结构的缺陷。

图 7 为氧化石墨、未经低能球磨研磨及采用低能球磨研磨所制备的石墨烯的红外吸收光谱图。石墨在被氧化过程中,碳碳键遭到破坏,碳与碳之间的结合力减小,碳层之间引入了诸如羟基、羧基、环氧基等含氧官能团。如图所示,氧化石墨在 3417 cm^{-1} 处出现一个较宽,较强的吸收峰,这主要是由于 -OH 的伸缩振动引起的;在 1716 cm^{-1} 的吸收峰归属于氧化石墨中羧基上 C=O 的伸缩振动; 1618 cm^{-1} 处对应为水分子的伸缩振动^[34,35]。 1382 cm^{-1} 处对应为羧基上 C-O-H 的吸收峰, 1216 cm^{-1} 对应为

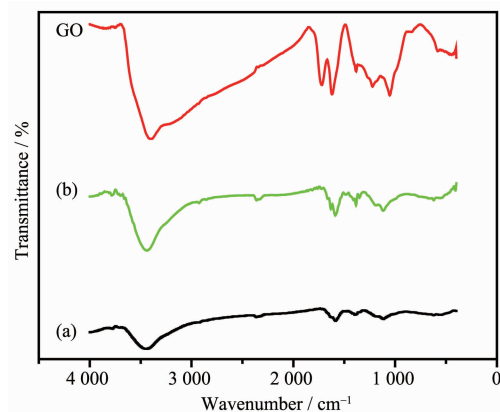
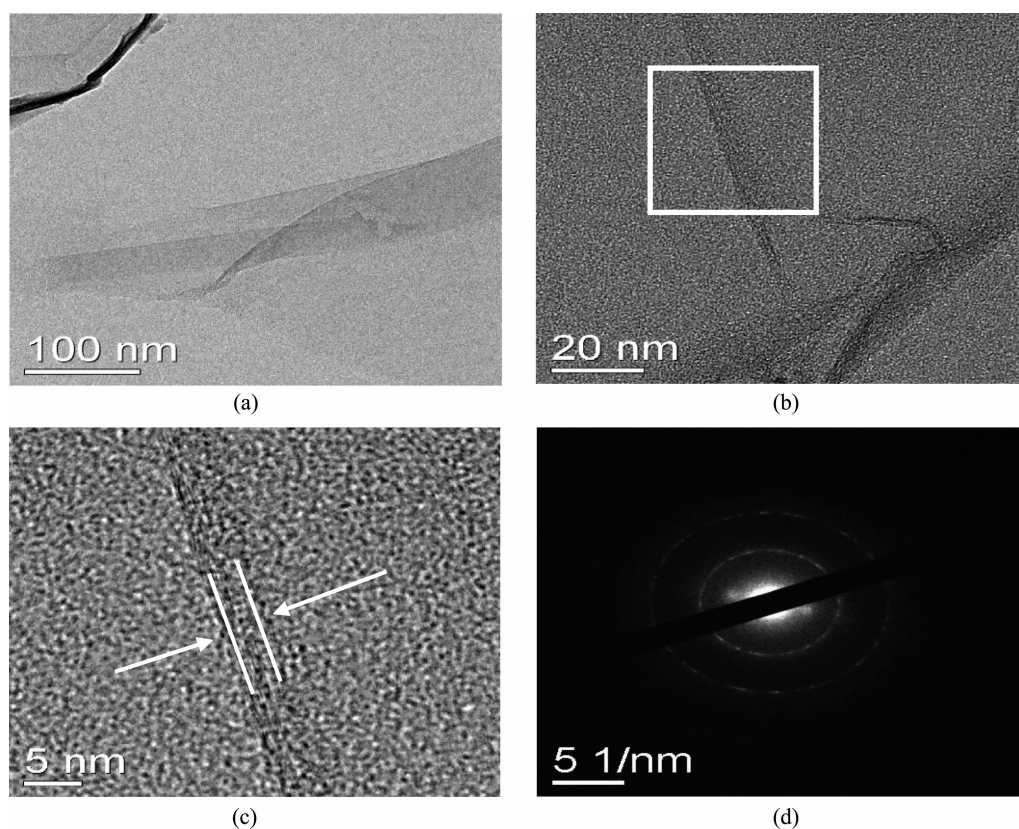


图 7 氧化石墨、采用低能球磨研磨所制备的石墨烯(a)、未经低能球磨研磨所制备的石墨烯(b)的 FTIR 图谱

Fig.7 FTIR spectra of graphite oxide, graphene prepared by low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method (a), graphene prepared by oxidation-reduction method without ball milling (b)



(a, b) TEM images of low-magnification; (c) TEM image of high magnification of a part of graphene in panel b; (d) Electron diffraction of the selection part in panel b

图 8 低能球磨研磨后所制备的石墨烯的 TEM 图以及电子衍射图

Fig.8 TEM observations and electron diffraction image of graphene prepared by low-energy ball milling assisted oxidation-reduction method

羧基上的-OH 的吸收峰^[34], $1\,053\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是氧化石墨层表面的 C-O 的振动吸收峰。

从图 7 中我们可以看出, 未经低能球磨研磨所制备的石墨烯在 $3\,417\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,618\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,382\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,053\text{ cm}^{-1}$ 处仍然有一定强度吸收峰, 说明在此条件下所制备的石墨烯内部仍然含有非常一定量的羟基、羧基、环氧基等含氧官能团, 还原不够彻底。而采用低能球磨研磨所制备的石墨烯在 $1\,716\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,216\text{ cm}^{-1}$ 处的峰基本消失, 氧化石墨烯内部的含氧官能团进一步减少。这主要是由于氧化石墨在球磨过程中, 由于机械碰撞作用以及温度的升高造成氧化石墨中部分活性氧的消失, 促进了氧化石墨的还原。

图 8 为采用低能球磨研磨所制备的石墨烯的透射电镜照片以及电子衍射照片。从图 8a, b 低倍透射电子显微镜观察到, 石墨烯具有皱折的片状结构, 边缘部分呈卷曲透明状。从图 8c 高倍透射电子显微镜照片, 我们观察到所制备的石墨烯具有较规

则的层状结构, 层数大约为 3~4 层。根据计算得到每层之间的间距约为 0.35 nm , 与石墨碳层之间的间距(0.34 nm)^[5]相当, 表明氧化石墨烯已经被还原。从选区的电子衍射图 8d 中, 我们可以发现衍射环比较弱, 所以制备出的石墨烯结晶度不是很高, 晶体结构的有序性不是很明显。

3 结 论

本文改进了氧化还原法制备石墨烯的工艺过程。首先对氧化石墨进行球磨, 低能球磨过程中的机械碰撞和摩擦能促使氧化石墨发生剥离, 并且能造成氧化石墨中的部分不稳定氧的消失, 从而促进氧化石墨的还原。因此该方法缩短了后续回流还原反应时间, 提高了氧化还原法制备石墨烯的效率。

参考文献:

- [1] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. *Carbon*, **2010**, *48*(8):

- 2127-2150
- [2] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, et al. *J. Nano Lett.*, **2008**,**8**:1704-1708
- [3] Prasher R. *Science*, **2010**,**328**(5975):185-186.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**:666-669
- [5] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(7):1558-1565
- [6] Stoller M D, Park S, Zhu Y W, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(10): 3498-3502
- [7] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. *Nature*, **2009**,**475**:706-710
- [8] Liu W, Chung C H, Miao C Q, et al. *Thin Solid Films*, **2010**, **518**:S128-S132
- [9] Park H J, Meyer J, Roth S, et al. *Carbon*, **2010**,**48**:1088-1094
- [10] Reina A, Thiele S, Kong J, et al. *Nano Res.*, **2009**,**2**:509-516
- [11] Cai W W, Zhu Y W, Ruoff R S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**95**:123115
- [12] Reina A, Jia X T, Kong J, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**(1):30-35
- [13] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. *Carbon*, **2009**,**46**:3242-3246
- [14] Subrahmanyam K S, Panchakarla L S, Govindaraj A, et al. *J. Phys. Chem.*, **2009**,**113**(11):4257-4259
- [15] LV Yan(吕岩), WANG Zhi-Yong(王志永), ZHANG Hao(张浩), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**,**25**(7):725-728
- [16] Wu Z S, Ren W C, Gao L B, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(2): 411-417
- [17] Berger C, Song Z M, Li X B, et al. *Science*, **2006**,**312**(5777): 1191-1196
- [18] Berger C, Song Z, Li T, et al. *J. Phys. Chem.*, **2004**,**108**(52): 19912-19916
- [19] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A, et al. *Nat. Mater.*, **2008**,**7**(5):406-411
- [20] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:4396-4404
- [21] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:8535-8539
- [22] Lü W, Tang D M, He Y B, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(11): 3730-3736
- [23] Ye J, Zhang H Y, Hu L, et al. *J. Power Source*, **2012**,**212**: 105-110
- [24] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, et al. *Carbon*, **2010**,**48**(7): 2118-2122
- [25] ZOU Zheng-Guang(邹正光), YU Hui-Jiang(俞惠江), LONG Fei(龙飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(9):1753-1757
- [26] Chen Y, Zhang X, Zhang D C, et al. *Carbon*, **2011**,**49**:573-580
- [27] Liu C G, Yu Z N, Neff D, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10**(12): 4863-4868
- [28] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(6):1339-1339
- [29] Li L H, Chen Y, Behan G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 11862
- [30] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**:183-191
- [31] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Chem. Phys.*, **1970**,**53**(3):1126-1130
- [32] Ferrari A C, Meyer, J C, Novoselov K S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**,**97**:187401
- [33] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(1):36-41
- [34] Kaniyoor A, Baby T T, Ramaprabhu S. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:8467-8469
- [35] Jeong H K, Colakerol L, Jin M H, et al. *J. Chem. Phys. Lett.*, **2008**,**460**:499-502