

水溶性石墨烯及其高导电率薄膜的制备与表征

陈 操¹, 翟文涛¹, 郑文革¹, 卢叮叮¹, 汪 璟¹, 沈 斌¹, 张好斌²

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 高分子与复合材料事业部, 宁波 315201; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 石墨烯表面不含含氧基团, 这导致石墨烯在水中很难分散. 制备具有水溶性的石墨烯是一个研究焦点. 本研究采用氧化石墨低温真空膨胀的方法, 通过调控氧化石墨烯的含氧基团数目, 制备具有水溶解性的石墨烯材料. AFM 测试表明所制备的水溶性石墨烯的最小片层厚度约为 1.7 nm, 尺寸为 1.0 μm . 分散实验结果表明: 所制备的石墨烯在不添加任何表面活性剂的中性水溶液情况下可以稳定分散, 其浓度为 0.07 mg/mL; 此外, 电性能测试表明: 石墨烯薄膜材料的导电率可高达 1000 S/m, 比通过非共价键石墨烯制备的薄膜导电率要高.

关 键 词: 石墨烯; 薄膜; 电学性质

中图分类号: O645

文献标识码: A

Preparation and Characterization of Water-soluble Graphene and Highly Conducting Films

CHEN Cao¹, ZHAI Wen-Tao¹, ZHENG Wen-Ge¹, LU Ding-Ding¹, WANG Jing¹,
SHEN Bin¹, ZHANG Hao-Bin²

(1. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Graphene has no oxygen groups on its surface, resulting in a poor dispersion in water. The synthesis of graphene with high water solubility is popular nowadays. In this study, the oxygen content of graphite oxide was adjusted by a low-temperature and high-vacuum expansion process, the resultant graphene sheets exhibited the smallest thickness of about 1.7 nm and size of 1.0 μm . The results indicated that prepared graphene could be stable in neutral aqueous solution without surfactant, and the solubility of the water-soluble graphene was 0.07 mg/mL. In addition, the electrical conductivity of the graphene film of around 1000 S/m was higher than many reported non-covalent graphene films.

Key words: graphene; film; electrical properties

石墨烯, 由于其特殊的机械和光电性质, 是制备新颖的纳米器件和高性能复合物的理想材料^[1]. 为了充分发挥石墨烯的优异性质, 提高石墨烯在溶剂中的分散性和在聚合物基体中的分散性是先决条件^[2].

目前, 水溶性石墨烯的制备方法主要包括非共价键修饰方法和离子键修饰方法. 前者主要选用具有共轭结构的高分子和小分子作为分散剂, 通过 $\pi-\pi$ 相互作用吸附在石墨烯表面来抑制石墨烯的团聚^[3]; 后者主要是在 pH 值为 10 左右的碱性条件下,

通过透析除杂和控制还原, 在除去氧化石墨的羟基、环氧键等官能团的同时, 保留了其中的羧基负离子, 利用电荷排斥作用从而得到可以分散于水中的还原石墨烯^[4]. 通过非共价键改性修饰的方法可以得到大量并可长时间稳定存在的石墨烯分散液. 但其问题在于: 石墨烯表面大量吸附的稳定剂分子与石墨烯表面的分子减少了石墨烯的有效吸附面积, 且也降低了其导电性; 而通过离子键改性修饰方法需要透析, 除盐过程的周期较长, 采用这种方法较

收稿日期: 2010-09-06; 收到修改稿日期: 2010-11-16

作者简介: 陈 操(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: chencao@nimte.ac.cn

通讯作者: 郑文革, 研究员. E-mail: wgzheng@nimte.ac.cn

难制备大量的石墨烯溶液。

氧化石墨本身也具有大量的亲水含氧基团,因而在水中表现出一定的分散性,但是与石墨烯相比,氧化石墨的导电性能由于含氧基团数目多而大大的被减弱^[5]。功能化石墨烯,主要是通过将氧化石墨在 1000℃ 左右或高真空 200℃ 下进行部分脱氧处理而得到的^[6]。在高处理温度下,虽然能使所得石墨烯导电性提高,但是由于表面亲水的含氧基团减少,其水溶性则大大降低;而温度过低,氧化石墨则不易膨胀,难以实现完全剥离。因此,石墨烯的导电性和水溶性难以兼顾。本工作在高真空中通过热还原对氧化石墨的脱氧处理,使得到的功能化石墨烯(本文称为水溶性石墨烯)保持良好的水溶性同时,其导电性也能得到一定程度的恢复。

1 实验部分

1.1 氧化石墨的制备

按照 Staudemire 法^[7]来制备氧化石墨。在氮气保护氛围中,将 40 g 天然石墨,270 mL 浓硝酸和 525 mL 浓硫酸分别加入至带机械搅拌的 1000 mL 的三口烧瓶中,将烧瓶置于在冰浴保护下,搅拌均匀后缓慢加入 330 g 氯酸钾,待反应 120 h 后利用离心分离法将氧化石墨从溶液中分离,用去离子水清洗至中性以除去氧化石墨中的杂质。

1.2 氧化石墨的低温脱氧处理

将上述制得的氧化石墨置于真空烘箱中,抽真空至压力小于 1 Pa,在 200℃ 下保持 48 h,即可制备出石墨烯^[6]。

1.3 水溶性石墨烯及其薄膜的制备

将 25 mg 上述制得的石墨烯置入圆底烧瓶中,然后加入 500 mL 的去离子水,油浴加热到 100℃,冷凝回流下搅拌 48 h。然后以 5000 r/min 速度离心 15 min 除去多余的未分散的石墨烯,取上层滤液待用。

用纤维素薄膜(孔径: 0.22 μm)作为滤膜,将上述滤液通过真空过滤通过该滤膜,然后用丙酮清洗溶解附有石墨烯的纤维素滤膜,即得到石墨烯的薄膜(厚度约为 5 μm)。

1.4 表征方法

用原子力显微镜(AFM, Nanoscope V Controller, Veeco)观测在硅片上的石墨烯样品的尺寸和厚度。X 光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, Kratos AXIS ULTRA)研究氧化石墨烯脱氧前后的基团变化。紫外光谱仪(UV-Vis, UV WinLab, Perkin-Elmer)则用来研究前后的紫外吸收变化。用综合性测量仪(PPMS, Quantum Design)来测量得到的薄膜的电压-电流变化,并计算该石墨烯的导电率。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的形貌表征

图 1(a)是氧化石墨和水溶性石墨烯在水中分散状况照片。黑色的水溶性石墨烯与淡黄色的氧化石墨水溶液相比颜色发生了较大的变化,说明了氧化石墨在脱氧后,其光学性质发生了一定的改变。这可能是由于原来氧化石墨中大量的 sp^3 碳结构通过低温真空下分解还原,变成 sp^2 碳结构,吸光度变强

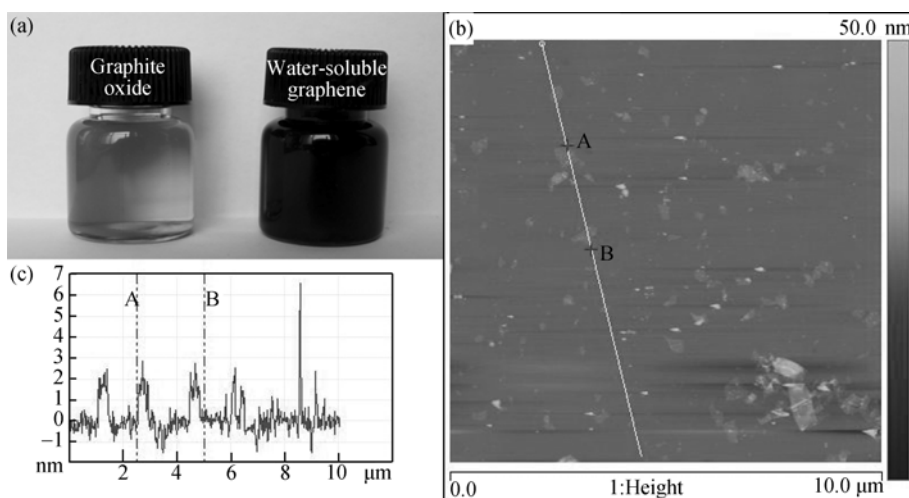


图 1 (a)氧化石墨(左)和水溶性石墨烯(右)在水中的分散情况;(b)石墨烯在硅片基底上的原子力显微镜图;(c)原子力显微镜图所得的石墨烯高度和尺寸分布图(A 到 B)

Fig. 1 (a) Photograph of aqueous suspension of graphite oxide (left) and water-soluble graphene (right); (b) AFM image of water-soluble graphene sheets on a silicon substrate; (c) Height and size distribution of water-soluble graphene (from A to B)

引起的. 溶解实验表明, 水溶性石墨烯在水中的溶解度未发现明显的降低. 其溶解量为 0.07 mg/mL . 图 1(b)是将石墨烯水溶液滴在硅片上得到石墨烯的原子力显微镜图. 图 1(c)中的高度和尺寸分布图表明, 其厚度最小可达到 1.7 nm 左右, 尺寸约为 $1.0 \mu\text{m}$, 证明这种水溶性石墨烯充分剥离分散在水溶液中, 而该结果也与文献报道的低温真空膨胀石墨烯的厚度比较接近^[6]; 激光粒度分析证明, 其平均尺寸则大致在几百纳米和几微米之间, 和 AFM 图中石墨烯的尺寸一致.

2.2 石墨烯的元素变化和紫外分析

图 2(a)为氧化石墨脱氧前后的 XPS 能谱. 如图所示, 石墨烯中主要存在以下几种碳的基团: C-C/C=C (284.6 eV), C-O (286.4 eV), C=O (288.0 eV), O-C=O (289.5 eV). 从图中还可以观察到: 与氧化石墨相比, 水溶性石墨烯的 C-O 和 C=O 组分的含量大量减少, 而 C-C/C=C 的比例则随之增加增高. 一般来说, 石墨烯的导电性与导电性的 C=C 的数量成正比. 碳氧比可以用来衡量导电性^[8]. 计算结果显示, 氧化石墨和水溶性石墨烯的碳氧比分别为 3.4 和 9.5, 这说明水溶性石墨烯可能具有更优异的导电性能.

紫外吸收主要用来研究水溶性石墨烯的紫外吸收变化情况, 如图 2(b)所示. 氧化石墨在水中的主要紫外吸收峰在 237 nm 左右; 而水溶性石墨烯的吸收峰值则在 279 nm 左右, 这说明相对与氧化石墨, 水溶性石墨烯的吸收峰峰位发生了红移. 该结果表明, 水溶性石墨烯在部分脱氧后其共轭结构得到了一定程度的恢复, 这种现象与通过化学还原得到的石墨烯的紫外吸收峰移动趋势一致^[4].

2.3 石墨烯薄膜的形貌和电性能分析

图 3(a)所示为氧化石墨和水溶性石墨烯薄膜附着在载玻片上的照片. 如图所示, 氧化石墨薄膜的

颜色为黄色, 而水溶性石墨烯薄膜的颜色为黑色. 石墨烯薄膜的截面扫描电镜图如图 3(b)所示, 从断面可以观察到水溶性石墨烯薄膜是一种典型的层状结构, 且堆砌良好. 图 3(c)为石墨烯薄膜的电压-电流曲线, 测得的薄膜导电率为 1000 S/m , 而氧化石墨的电导率仅为 10^{-5} S/m . 与很多非共价键改性获得水溶性石墨烯相比, 由于少了不导电的小分子影响, 这种水溶性石墨烯提高了两个数量级左右^[3, 9].

氧化石墨表面含有大量的含氧基团, 破坏了石墨烯的共轭结构, 因此氧化石墨的导电性较差. 通过对氧化石墨表面脱氧还原, 部分的含氧基团被除去, 使得石墨烯的碳原子重新成为 sp^2 碳原子, 因此其导电性得到大幅提高. 水溶性石墨烯表面仍具有一定的含氧基团, 从而确保石墨烯在水溶液具有一定的溶解度. 本研究表明通过调控氧化石墨表面的含氧基团, 可以在不明显降低其水溶性的同时显著改善其导电性.

3 结论

通过控制温度和真空度, 对氧化石墨进行脱氧处理. 在一定的温度和真空度下, 氧化石墨表面的部分含氧基团分解, 随之则是导电的 sp^2 结构恢复, 而由于所得石墨烯的表面仍然具有一定数目的含氧基团, 其在水中的分散浓度也不会发生明显降低. AFM 测试表明这种水溶性石墨烯片层的厚度最小为 1.7 nm , 尺寸约为 $1.0 \mu\text{m}$. XPS 能谱和紫外吸收光谱说明低温真空脱氧过程显著提高了水溶性石墨烯的碳氧比, 并促进其共轭结构的恢复. 实验采用溶剂刻蚀滤纸的方法制备了氧化石墨和水溶性石墨烯的薄膜材料. SEM 观察发现所制备的水溶性石墨烯薄膜是一种典型的层状结构; 导电测试表明石墨烯薄膜材料具有优异的导电性能.

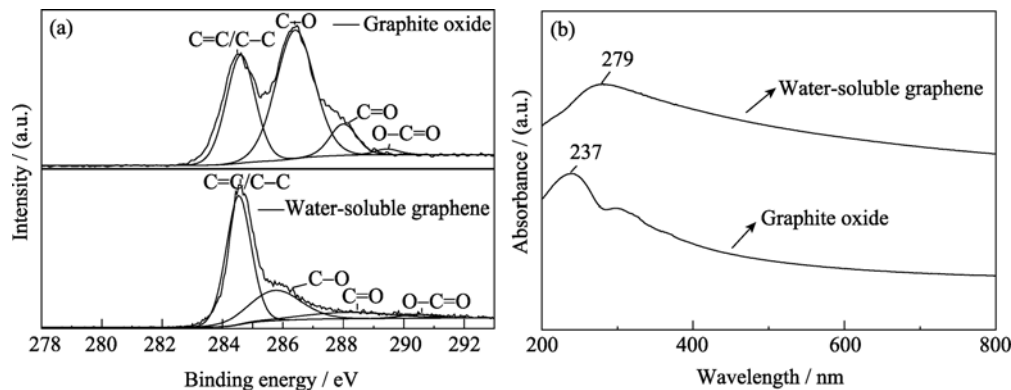


图2 氧化石墨和水溶性石墨烯 X 射线光电能谱(a)和紫外吸收谱(b)

Fig. 2 (a) X-ray photoelectron spectra of graphite oxide and water-soluble graphene sheets; (b) UV-Vis absorption spectra of graphite oxide and water-soluble graphene

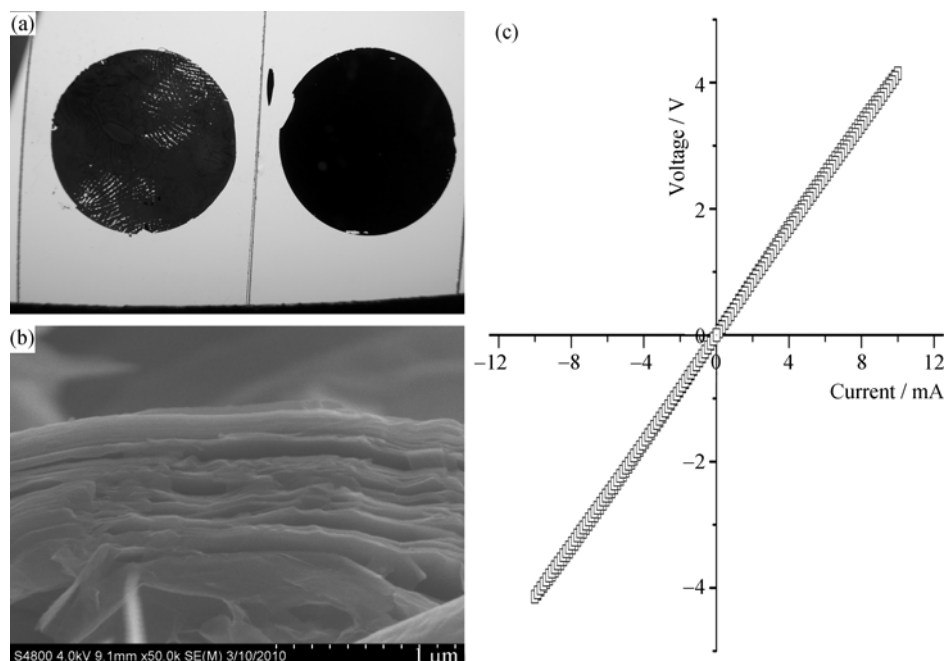


图 3 氧化石墨(左)和水溶性石墨烯(右)薄膜在载玻片上的照片(a); 水溶性石墨烯薄膜边缘的扫描电镜图(b); 石墨烯薄膜的电压-电流关系曲线(c)

Fig. 3 (a) Photograph of graphite oxide (left) and graphene film (right) fixed on a glass substrate; (b) Side-view SEM image of graphene film; (c) Current-voltage (I - V) plots taken on graphene film (c)

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, **6**(8): 183–191.
- [2] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用. 中国科学B辑: 化学, 2009, **39**(9): 887–896.
- [3] Xu Y X, Bai H, Lu G W, *et al.* Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(18): 5856–5857.
- [4] Li D, Muller M B, Gilje S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Materials*, 2008, **3**(2): 101–105.
- [5] Stankovic 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). *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**(2): 155–158.
- [6] Lv W, Tang D M, He Y B, *et al.* Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 2009, **3**(11): 3730–3736.
- [7] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, *et al.* Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer*, 2010, **51**(5): 1191–1196.
- [8] Shin H J, Kim K K, Benayad A, *et al.* Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(12): 1987–1992.
- [9] Gao J, Liu F, Liu Y L, *et al.* Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(7): 2213–2218.