

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2016.03.011

石墨烯材料的结构、性质及表征解析

胡忠良, 李雪峰, 刘伟健, 梁耀华, 冷琪

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 介绍并解析了理想的和实际制备的石墨烯材料, 包括石墨烯、还原氧化石墨烯、氧化石墨烯、石墨烯复合材料的一些基本结构、性质和表征。根据石墨烯的结构, 从理论上对它的一些性质进行演算和推导。指出了今后对石墨烯结构、性质及表征等相关基础研究的方向。

关键词: 石墨烯; 结构; 性质; 表征

中图分类号: O613.71

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2016)03-0058-05

An Analysis of Graphene Materials' Physical Structures, Properties and Superficial Characteristics

HU Zhongliang, LI Xuefeng, LIU Weijiang, LIANG Yaohua, LENG Qi

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: An introduction and analysis has been made of the basic structures, properties and superficial characteristics of the desired and ready-made graphene materials, which take such different forms as graphene, reduced graphene oxide, graphene oxide and graphene composites. A calculation and deduction has been made of some properties of graphene according to its physical structures, thus pointing out a direction for the related basic research work concerning the physical structures, properties and superficial characteristics of graphene.

Keywords: graphene; structure; property; superficial characteristic

0 引言

石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的炭材料。它具有优异的物理、化学性能, 如超高的机械强度、优良的导电性、巨大的比表面积、禁带宽度为零、优良的热导率和透光性等, 已成为材料及研究领域研究的热点^[1-3]。近年来随着对石墨烯材料研究的不断深入, 其应用范围不断扩大。目前石墨烯材料已在电子、信息、能源、环保和生物医药等领域显示出广阔而美好的应用前景, 可望在 21 世纪掀起一场新的技术革命^[4-7]。

尽管目前石墨烯材料的研究取得了重要进展, 在某些领域已处于走向实际应用的重要阶段, 然而总体上石墨烯材料的研究还处于起步阶段, 大多数的研究是重复性的工作, 鲜有创新性成果。某些研究工作者由于专业知识结构的原因, 对石墨烯材料的结构、性质及表征等缺乏深刻认识, 不具有通过创造性设计制备获得高性能石墨烯材料的能力。本文对理想的和制备的石墨烯材料(包括石墨烯、还原氧化石墨烯、氧化石墨烯、石墨烯复合材料)一些基本的结构、性质、表征进行解析, 对这些结构、

收稿日期: 2016-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376069, 21576075), 湖南省科技计划基金资助重点项目(2015WK3020)

作者简介: 胡忠良(1968-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事能源和环保无机非金属材料方面的研究,

E-mail: david10103@sina.com

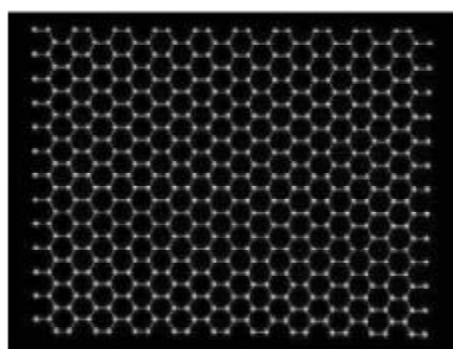
性质的变化以及与石墨烯复合材料性能的关系作简单介绍, 着重介绍与石墨烯结构、性质及表征等人们容易忽视的相关知识, 以期能够对从事石墨烯材料研究的工作者有所启迪和帮助。

1 石墨烯材料的结构

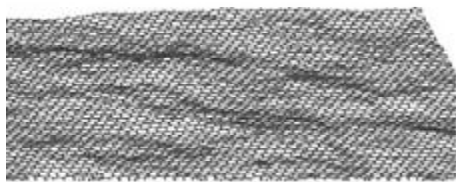
1.1 石墨烯的结构

理想的石墨烯结构如图 1a 所示, 具有正六边形蜂窝晶形结构的碳原子间以 σ 键相连, 每个碳原子由一个 π 轨道及一个核外电子共同组成了一个离域的大 π 键^[8]。该结构模型来源于石墨, 石墨是一种传统材料, 其结构早已被很好地解析出来。石墨就是由图 1a 所示的单层石墨烯堆积形成的层状材料, 层与层间靠范德华作用力连接, 层间距离为 0.335 nm。2004 年 K. S. Novoselov 等^[9]就是通过机械剥离法将高定向热解石墨层层剥离最终得到单层的石墨烯。

2004 年石墨烯在实验室被制备出来之前, 相关研究认为石墨烯只能是一个理论上的材料, 是不可能单独稳定存在的。而 2004 年 K. S. Novoselov 等^[9]创造性的工作确实制备出来了能稳定存在的单层石墨烯。对此, J. C. Meyer 等^[10]通过实验模拟, 并利用透射电镜对石墨烯结构进行了进一步的研究, 揭示出了自由分散的石墨烯具有带波纹状结构的单层结构, 波纹状层状高度落差为 0.7~1.0 nm, 而横截面长度为 8~10 nm, 如图 1b 所示。由于石墨烯的褶皱波纹结构大大降低了它的表面能, 因而能够稳定存在。2004 年前相关的理论的欠缺, 就在于没有考虑到石墨烯的褶皱波纹结构^[10-11]。



a) 理想结构



b) 实际结构

图1 石墨烯的结构

Fig. 1 Physical structures of graphene

石墨烯是当今世界已发现的最薄材料, 只有一个碳原子厚度, 其厚度为 0.335 nm。这个厚度数据来源于石墨的层间距, 并不严格。因为单层石墨烯的厚度不仅受其褶皱波纹结构的影响, 还与测量时放置石墨烯的基体材料有关。原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 测量单层石墨烯的厚度为 0.6~1.0 nm^[11]。

1.2 氧化石墨烯的结构

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是石墨烯的氧化形式, 如图 2 所示。在其碳原子晶格中出现大量的如—OH、—COOH、环氧基、羰基等含氧功能团^[10]。氧化石墨烯的结构可以看作是石墨烯片层结合含氧功能团而形成的, 这些含氧功能团主要为一COOH、—OH、环氧基, 一COOH一般认为位于石墨烯层的边缘。氧化石墨烯一般可通过将石墨氧化随后超声分散而得到。随氧化程度的增加, 一般认为—COOH含量增加, 且环氧基与—OH之比增加。

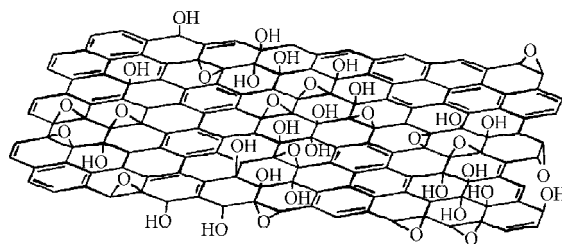


图2 氧化石墨烯的结构

Fig. 2 Physical structure of graphene oxide

氧化石墨烯的制备过程简单、成本低, 因此通过还原氧化石墨烯制备石墨烯被认为是大规模制备石墨烯的一种有效方法。然而, 氧化石墨烯在还原过程中, 还原的石墨烯趋向重新聚集形成堆积的石墨结构^[12-13]。因此, 需要选择合适的方法及还原剂, 通过控制还原过程的各工艺过程, 可以避免还原石墨烯的堆积重新形成石墨^[14]。

2 制备石墨烯的结构及表征

2.1 制备石墨烯材料的结构

图 1、图 2 是完美的石墨烯及氧化石墨烯的结构, 然而在实际制备过程中, 由于制备过程往往会发生偏差, 从而使其结构产生各种缺陷。

图 3 是化学氧化制备的氧化石墨烯及还原氧化石墨烯的结构示意图。由图可以看出, 在石墨氧化形成氧化石墨的过程中, 氧化过程在赋予石墨烯层含氧功能团的同时, 还使其结构和性能发生了很大的变化。如出现碳原子空缺, 甚至有的 6 边形碳环变成了 5 边形或 7 边形碳环^[15]。还原氧化石墨烯 (reduced

graphene oxide, RGO)是将氧化石墨烯通过化学试剂、加热、光还原等方式还原得到的。虽然还原能够将绝大部分的氧除去,但是不能完全去除^[16]。还原氧化石墨烯保留了母体氧化石墨烯的各种缺陷,从而导致其各种性能较石墨烯而下降(如电子性能、机械性能),因此还原氧化石墨烯只是部分恢复了石墨烯的性能。在制备石墨烯复合材料的过程中,减少石墨烯材料的缺陷,恢复石墨烯的物理化学性能,提高石墨烯的质量对最终得到高性能的石墨烯复合材料至关重要^[17]。

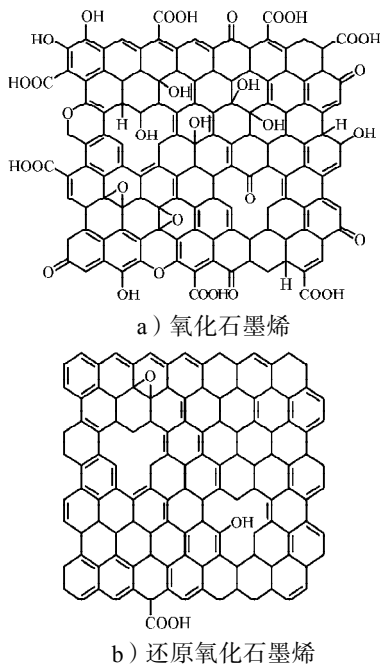


图3 制备的氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的结构
Fig. 3 Physical structures of graphene oxide and reduced graphene oxide in desired forms

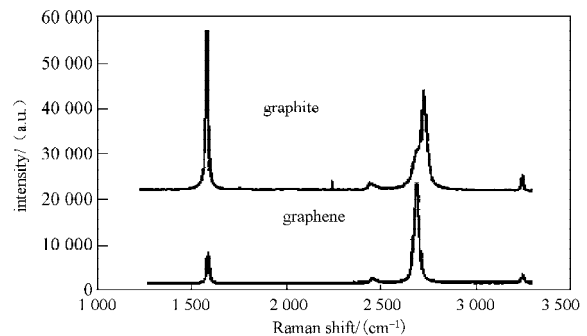
图1及图3讨论的是单层石墨烯的结构,然而在石墨烯的实际制备过程中,往往得到的是石墨烯片层的颗粒,包含具有多种层数的石墨烯。石墨烯的各种性质与聚集的石墨烯的层数密切相关,一般将石墨烯分为单层石墨烯、双层石墨烯和多层石墨烯(3~10层)。当颗粒的石墨烯层数超过10后,由于其性质和石墨烯本体性质相差太大,故一般不宜将其称为石墨烯材料,而称为石墨颗粒和石墨薄膜^[18]。

随着对石墨烯研究的深入,研究者发现通过改变石墨烯的部分结构,可以大幅度提高其性能^[19-20]。例如,利用气相沉积制备石墨烯的过程中,在碳前驱体中加入NH₃等气体,可以合成N掺杂的石墨烯,在石墨烯基体中,N原子取代部分碳原子。该掺杂的石墨烯功能材料作为质子膜燃料电池催化剂,表现出了优异的催化性能^[21]。

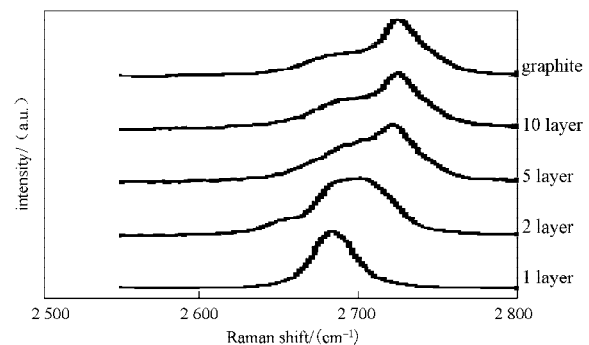
2.2 制备石墨烯的表征

对石墨烯的表征,像其他材料一样,会用到如XRD、SEM/TEM常用手段等。石墨烯的XRD图谱在2θ为20°~30°时出现一个非常宽的峰,这是典型的石墨烯峰;在高分辨电镜下,可以清晰地看到石墨烯的片层结构^[22]。然而由于石墨烯独特的结构,还有其他特有的表征方法。

石墨烯的性质与其层数、厚度密切相关,因此常常用到表征合成石墨烯材料的厚度及层数的方法。原子力显微镜可以有效测量物质的厚度。根据测量的石墨烯材料厚度,就可以判断合成的石墨烯材料是单层、双层还是多层的^[23]。Raman光谱是表征机械剥离法制备石墨烯材料另一种有效手段,石墨烯的Raman光谱如图4所示。由图可知,在1584 cm⁻¹及2700 cm⁻¹左右有2个明显的峰,分别是G和2D峰,根据G、2D峰的位置及强度比的变化,就可以确定测量石墨烯的层数。如单层的石墨烯G峰位置比石墨的要高3~5 cm⁻¹,2D峰位置向左移动,单层石墨烯的2D峰强度比G峰要高4倍左右^[8]。



a) 石墨烯及石墨的Raman光谱比较



b) 石墨烯Raman光谱随层数的变化规律

图4 石墨烯的Raman光谱

Fig. 4 Raman spectra of graphene materials

3 石墨烯的性质推导

石墨烯优异的物理和化学性质由其独特的结构所决定,石墨烯的许多性质可以由其结构从理论上推导

出来。如理论上其比表面积可以达到 $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$ 就可以由其结构计算出来。

如图 1a 所示, 蜂窝状正六边形面积 $S=5.24 \times 10^{-20}\ \text{m}^2$ (C—C 键长为 $1.42 \times 10^{-10}\ \text{m}$)。由于 S 是 6 个 C 原子组成的正六边形的面积, 每个 C 原子还参与其他 2 个正六边形的组成, 且单层的石墨烯表面有上下 2 个表面, 因此 6 个 C 原子组成的表面积为 $6S$, 石墨烯的理论比表面积为

$$6S \div \frac{12.01}{6.023 \times 10^{23}} \div 6 \approx 2\ 630\ (\text{m}^2/\text{g})。$$

在合成的石墨烯及其复合材料中, 其比表面积一般都远小于该数据, 其主要原因可能是: 1) 合成的石墨烯材料往往是多层的, 而比表面积测量的只是最外层的面积; 2) 合成的石墨烯材料存在掺杂等缺陷, 掺杂原子质量远大于 C 原子质量; 3) 合成的石墨烯片层较小, 其比表面积和理论值存在较大的误差。

石墨烯的其他性质, 如机械强度、导电性等也可以从其结构计算出来。知道石墨烯材料各性质的理论演算及推导原理后, 在制备石墨烯材料时, 就可针对性地考虑影响石墨烯材料性能的各种不利因素, 从而提高石墨烯材料的性能。

4 结语

石墨烯材料是当今材料及相关领域研究的明星材料, 对石墨烯材料结构、性质及表征的深入研究必将促进该门学科的进一步发展。石墨烯材料结构等基础性的研究, 对石墨烯材料的设计、制备及性能的提高具有重要的理论指导意义。

相关学科的研究工作者要协同攻关, 从不同角度, 如从分子、原子水平上揭示石墨烯材料的结构及变化规律。同时要利用各种新型仪器加强其表征工作, 从而加深对石墨烯材料结构的认识, 提高所制备石墨烯材料的性能。

参考文献:

- [1] GEIM A K. Graphene: Status and Prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530–1534.
- [2] HUANG X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-Based Composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666–686.
- [3] GEIM A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183–191.
- [4] FANG Y, Lü Y Y, CHE R, et al. Two-Dimensional Mesoporous Carbon Nanosheets and Their Derived Graphene Nanosheets: Synthesis and Efficient Lithium Ion Storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1524–1530.
- [5] LIN Y M, VALDES-GARCIA A, HAN S J, et al. Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit[J]. *Science*, 2011, 332(6035): 1294–1297.
- [6] PERREAULT F, FONSECA de FARIA A, ELIMELECH M. Environmental Applications of Graphene-Based Nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861–5896.
- [7] XU C, ZHU J L, YUAN R S, et al. More Effective Use of Graphene in Photocatalysis by Conformal Attachment of Small Sheets to TiO_2 Spheres[J]. *Carbon*, 2016, 96: 394–402.
- [8] FERRARA A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401–1–187401–4.
- [9] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [10] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The Structure of Suspended Graphene Sheets Nature[J]. *Nature*, 2007, 446(7131): 60–63.
- [11] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [12] BOURLIONS A B, GOURNIS D, PETRIDIS D, et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids[J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6050–6055.
- [13] NETHRAVATHI C, RAJAMATHI M. Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide[J]. *Carbon*, 2008, 46(14): 1994–1998.
- [14] 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(7): 1558–1565.
- [15] GOMEZ-NAVARRO C, MEYER J C, SUNDARAM R S, et al. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1144–1148.
- [16] PEI S F, CENG H M. The Reduction of Graphene Oxide [J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3210–3228.
- [17] BAI H, LI C, SHI G Q. Functional Composite Mmaterials Based on Chemically Converted Graphene[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1089–1115.
- [18] 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(42): 7752–7777.

[19] XU Y, MO Y P, TIAN J, et al. The Synergistic Effect of Graphitic N and Pyrrolic N for the Enhanced Photocatalytic Performance of Nitrogen-Doped Graphene/TiO₂ Nanocomposites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 810-817.

[20] LIN Y P, KSARI Y, AUBEL D, et al. Efficient and Low-Damage Nitrogen Doping of Graphene via Plasma-Based Methods[J]. Carbon, 2016, 100: 337-344.

[21] YANG Z, NIE H G, CHEN X A, et al. Recent Progress in Doped Carbon Nanomaterials as Effective Cathode Catalysts for Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction[J].

Journal of Power Sources, 2013, 236: 238-249.

[22] ZHANG S, SHAO Y Y, LIAO H G, et al. Polyelectrolyte-Induced Reduction of Exfoliated Graphite Oxide: a Facile Route to Synthesis of Soluble Graphene Nanosheets [J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 1785-1791.

[23] AYDIN O I, HALLAM T, THOMASSIN J L, et al. Interface and Strain Effects on the Fabrication of Suspended CVD Graphene Devices[J]. Solid-State Electronics, 2015, 108: 75-83.

(责任编辑: 邓光辉)



(上接第 11 页)

[5] 蔡新, 郭兴文, 张旭明. 工程结构优化设计[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2003: 3-6.
CAI Xin, GUO Xingwen, ZHANG Xuming. Optimization Design of Engineering Structure[M]. Beijing: China Water Conservancy and Hydro-Power Press, 2003: 3-6.

[6] 中国建筑科学研究院. 混凝土结构设计规范: GB 50010—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010: 123.
China Academy of Building Research. Code for Design of Concrete Structures: GB 50010—2010 [S]. Beijing: China Architecture & Building Industry Press, 2010: 123.

[7] 王金龙. ANSYS 12.0 土木工程应用实例解析[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 67-89.
WANG Jinlong. ANSYS 12.0 Application Case Analysis of Civil Engineering[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 67-89.

[8] 中国建筑科学研究院. 建筑结构荷载规范: GB 50009—2012[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012: 14-22.
China Academy of Building Research. Load Code for the

Design of Building Structure: GB 50009—2012[S]. Beijing: China Architecture & Building Industry Press, 2012: 14-22.

[9] 中国建筑科学研究院. 高层建筑混凝土结构技术规程: JGJ 3—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010: 66.
China Academy of Building Research. Technical Specification for Concrete Structures of Tall Building: JGJ 3—2010 [S]. Beijing: China Architecture & Building Industry Press, 2010: 66.

[10] 中国建筑科学研究院. 建筑抗震设计规范: GB 50011—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010: 44.
China Academy of Building Research. Code for Seismic Design of Buildings: GB 50011—2010[S]. Beijing: China Architecture & Building Industry Press, 2010: 44.

(责任编辑: 邓光辉)

