

# 不同还原程度的功能化氧化石墨烯的制备与性能研究

王浩宇, 李忠辉, 马新胜\*  
(华东理工大学化工学院, 上海 200030)

**摘要:**通过3-氨丙基三甲氧基硅烷(APS)对氧化石墨烯(GO)进行功能化得到功能化氧化石墨烯(F-GO),再用水合肼对GO进行还原,通过控制还原时间制备出不同还原程度的还原氧化石墨烯(F-rGO)。利用FT-IR、XPS、Raman光谱、TEM、TG对产物的结构、形貌和性能进行表征。结果表明,APS与GO表面的羟基和羧基发生反应,共价接枝到GO表面;随着水合肼还原时间的不断增长,F-GO表面的含氧官能团数量不断下降,并且石墨烯的缺陷程度不断增大,在DMF和丙酮中的分散性更加稳定;此外,还原程度的提高使其热稳定性也有所提高。

**关键词:**功能化;石墨烯;还原程度;含氧官能团;分散性

**中图分类号:**TB34

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)09-0163-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.033

## Preparation of functionalized graphene oxide with different reduction degree and their properties

WANG Hao-yu, LI Zhong-hui, MA Xin-sheng\*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** Functionalized graphene oxide (F-GO) is obtained by functionalizing graphene oxide (GO) with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS), and then reduced by hydrazine hydrate. The reduced graphene oxide (F-rGO) samples with different reduction degree are prepared by controlling the reduction time. The structure, morphology and property of the samples are characterized by FT-IR, XPS, Raman spectrum, TEM and TG. It is shown that APS has reacted with hydroxyl and carboxyl groups on the surface of GO, and is grafted covalently onto the surface of GO. With the increase of reduction time of hydrazine hydrate, the number of oxygen-containing functional groups on the surface of F-GO decreases and the defect degree of graphene increases, while the dispersion of graphene in DMF and acetone becomes more stable. Besides, the improvement of reduction degree means a higher thermal stability.

**Key words:** functionalization; graphene; reduction degree; oxygen-containing functional groups; dispersion

2004年,英国曼彻斯特大学的Geim和Novoselov教授通过“胶带法”从石墨中剥离出石墨烯<sup>[1]</sup>。石墨烯是由碳原子经过sp<sup>2</sup>杂化组成的二维平面碳纳米材料,具有很多优良的性质,如石墨烯具有130 GPa的超高强度,是钢的100多倍<sup>[2]</sup>,其热导率约为5 300 W/(m·K)<sup>[3]</sup>,其载流子迁移率达15 000 cm<sup>2</sup>/(V·s)<sup>[4]</sup>。但是石墨烯片层之间距离短、有较强的范德华力、容易团聚,并且很难溶解在水或有机溶剂中,极大地限制了石墨烯的应用。所以研究者制备出了氧化石墨烯,其表面存在羟基、羧基、羰基等含氧官能团<sup>[5]</sup>,这些基团可以促进氧化石墨烯在溶剂中的分散,也可以为表面修饰提供活性位点。

近年来,许多研究者对氧化石墨烯进行功能化研究,从而进一步提高石墨烯在各种溶剂中的分散

性以及其与基体的相容性。Wang等<sup>[6]</sup>使用3-氨丙基三乙氧基硅烷对石墨烯纳米片进行功能化,有效改善了石墨烯在溶剂中的团聚。Helio Ribeiro等<sup>[7]</sup>利用四乙基五胺的氨基与氧化石墨烯上的羧基反应形成共价键,扩大了石墨烯片层间距,增强了与环氧树脂的连接性和相容性。Stankovich等<sup>[8]</sup>利用异氰酸酯与氧化石墨烯的羟基和羧基发生反应,使其亲水性降低,可在极性溶剂中剥离,并且能稳定分散在二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)等有机溶剂中。然而,功能化后的氧化石墨烯表面仍然会有剩余的含氧官能团,这些剩余的含氧官能团会与片层之间产生作用力,从而影响石墨烯的片层状态及其在溶剂中的分散性。笔者利用3-氨丙基三甲氧基硅烷(APS)对氧化石墨烯(GO)进行功能化得到功能化氧化石墨烯(F-GO),再用水合肼对F-GO

收稿日期:2019-11-25;修回日期:2020-07-04

作者简介:王浩宇(1996-),男,硕士研究生,研究方向为石墨烯功能化材料,857647818@qq.com;马新胜(1959-),男,硕士,教授,研究方向为纳米材料、化学工程、功能高分子材料,通讯联系人,xsma@ecust.edu.cn。

进行还原,通过控制还原时间调控 F-GO 表面的含氧基团数量,同时,考察了 F-GO 含氧官能团以及结构变化对其在溶剂中的分散性影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

原料和试剂:3-氨丙基三甲氧基硅烷(APS),上海笛柏生物科技有限公司生产;丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、水合肼、盐酸、乙醇,上海凌峰化学试剂有限公司生产;氧化石墨烯(GO),深圳市图灵进化科技有限公司生产。

仪器:Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱(FT-IR),KBr 压片制样,波数范围为  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ;英国 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪,工作条件:铝靶 X 射线源,工作电压为 15 kV,发射电流为 10 mA,功率为 150 W,所得能谱图用 XPS PEAK4.1 软件分峰,进行高斯-洛伦兹混合拟合,校准以 C 1s 的电子结合能( $284.6\text{ eV}$ )为参比;英国雷尼绍公司生产的 invia reflex 拉曼光谱仪,数据收集范围  $100\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ ,氦离子激光器,波长为 514 nm;将石墨烯超声分散于 DMF 中,然后滴于微栅上,干燥后,用日本电子公司生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜观察其形态;Perkin Elmer TGA 8000 热重分析仪,氮气气氛,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 功能化氧化石墨烯(F-GO)的制备

将 100 mg GO 溶解于 100 mL  $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=2:1$  的混合溶剂中,加入一定量的稀盐酸调节 pH 至 2~3,再加入 APS 2 g,超声分散 1 h,在三口烧瓶中磁力搅拌  $60\text{ }^\circ\text{C}$  反应 24 h 后,用去离子水或丙酮离心洗涤溶液至 pH 为 7,将得到的 F-GO 在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,研磨成粉后待用。

#### 1.2.2 功能化还原氧化石墨烯(F-rGO)的制备

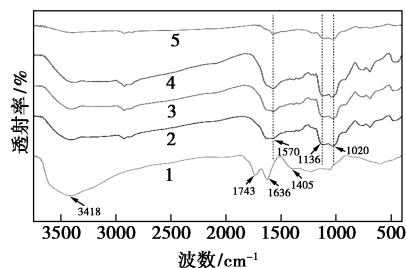
将 100 mg F-GO 溶于 50 mL 水中,超声分散 1 h 后倒入三口烧瓶,加入水合肼 0.5 g 后在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  进行还原,反应结束后用去离子水或乙醇离心洗涤至 pH 为 7,然后将得到的 F-rGO 在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,研磨成粉状后保存备用。将还原时间为 30、90 min 和 24 h 的 F-rGO 分别记为 F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3 的红外

外谱图如图 1 所示。



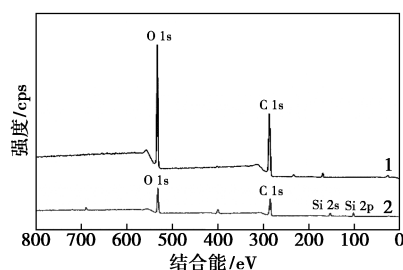
1—GO;2—F-GO;3—F-rGO-1;4—F-rGO-2;5—F-rGO-3

图 1 GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3 的红外谱图

从图 1 中谱线 1 可以看出,  $3\ 418\text{ cm}^{-1}$  处为 GO 表面—OH 基团的伸缩振动峰,  $1\ 743\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 405\text{ cm}^{-1}$  处分别是羧基的 C=O 伸缩振动吸收峰以及 O—H 振动吸收峰,  $1\ 638\text{ cm}^{-1}$  处为所吸收的水分子的振动吸收峰<sup>[9]</sup>。从图 1 中谱线 2 可以看出, GO 与 APS 发生反应后,在  $3\ 418\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度减弱,表明部分—OH 被取代,  $1\ 743\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 405\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,说明羧基和 APS 上的氨基进行了反应,并且在  $1\ 136\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 020\text{ cm}^{-1}$  处出现 Si—O—C 和 Si—O—Si 的特征峰,以及  $1\ 570\text{ cm}^{-1}$  处出现氨基的 N—H 弯曲振动吸收峰,表明 GO 成功被功能化。然而,在  $3\ 300\text{ cm}^{-1}$  左右的氨基的 N—H 伸缩振动峰未出现,这是由于该区域中吸收水的特征峰重叠所致。从图 1 中谱线 3~5 可以看出,随着水合肼对 F-GO 的还原时间不断增长,—OH 的峰强度不断减弱,表明剩余羟基仍可通过还原操作除去,而  $1\ 136\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 020\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰仍然保持非常明显的强度,说明水合肼对 Si—O—C 和 Si—O—Si 的影响非常小。

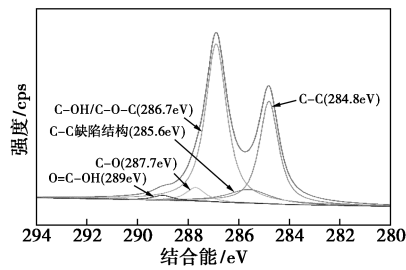
### 2.2 X 射线光电子能谱分析

GO 和 F-GO 的 XPS 全谱及 GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3 的 C 1s XPS 谱图如图 2 所示。

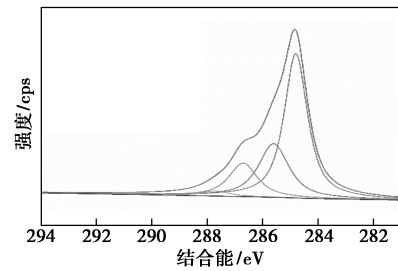


1—GO;2—F-GO

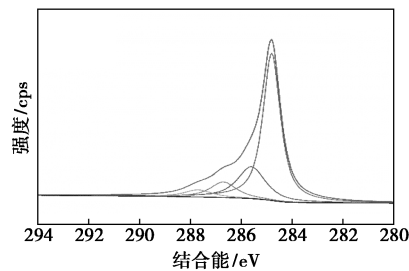
(a) GO 和 F-GO 的 XPS 全谱



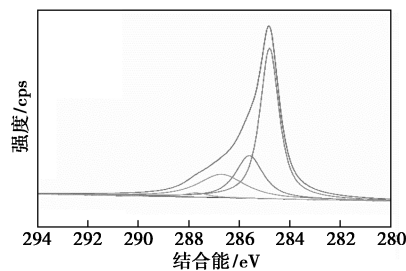
(b) GO的 C 1s XPS 谱图



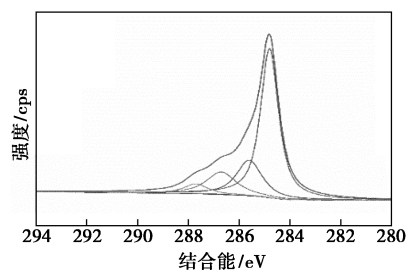
(c) F-GO的 C 1s XPS 谱图



(d) F-rGO-1的 C 1s XPS 谱图



(e) F-rGO-2的 C 1s XPS 谱图



(f) F-rGO-3的 C 1s XPS 谱图

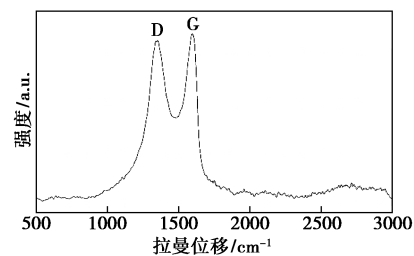
图2 GO和F-GO的XPS全谱及GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3的C 1s XPS谱图

从图2(a)中可以看出,F-GO的XPS全谱出现非常明显的Si 2p峰和N 1s峰,而Si和N元素峰强度的增加源于APS,表明成功实现了APS对GO的

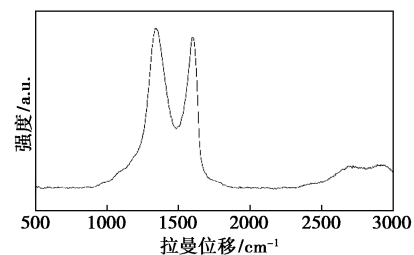
共价功能化,这与红外谱图中得出的结论具有一致性。从图2(b)~图2(f)中可以观察到GO的功能化以及F-GO的还原过程中的结构变化。从GO的XPS图谱中可以看出,GO中的不同共价结合态C原子分别为:C—C(284.4 eV)、 $sp^3$ 缺陷结构C—C(285.6 eV)、C—OH/C—O—C(286.7 eV)、C=O(287.7 eV)、O=C—OH(289 eV)。而F-GO的XPS图谱中,C—OH/C—O—C的含量减小,O=C—OH的含量基本消失,说明Si(OCH<sub>3</sub>)水解产生的硅羟基和氧化石墨烯表面上的羟基发生了反应,并且APS中的部分氨基也与GO中的羧基发生了反应。从图2(c)~图2(f)中可以看出,随着F-GO还原程度的不断增大,C—C结合态碳原子含量有微量的上升趋势, $sp^3$ 缺陷结构C—C的含量不断下降,C—OH/C—O—C的含量也在不断下降,说明随着水合肼对F-GO的还原时间不断增长,F-GO表面的羟基和环氧基含量不断下降, $sp^3$ 杂化轨道的碳原子部分恢复成 $sp^2$ 杂化轨道的碳原子。

### 2.3 拉曼光谱分析

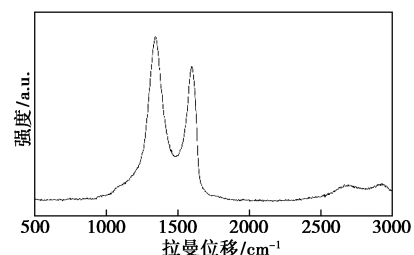
GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3的拉曼光谱和 $I_D/I_G$ 关系如图3所示。



(a) GO的拉曼光谱



(b) F-GO的拉曼光谱



(c) F-rGO-1的拉曼光谱

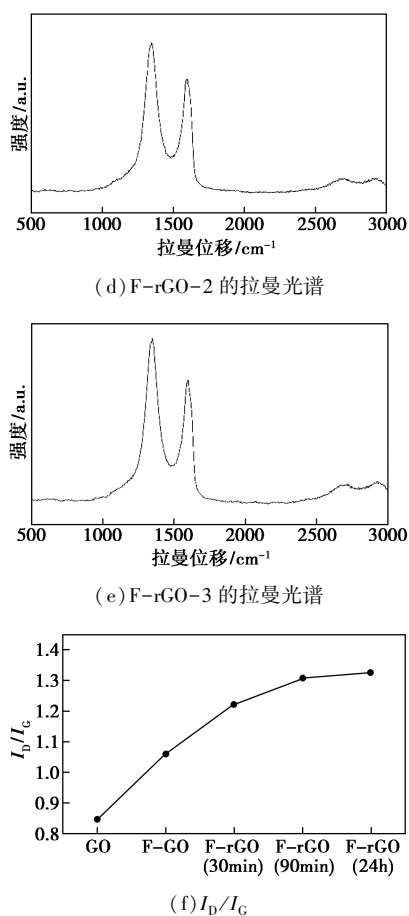


图 3 GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3 的拉曼光谱和  $I_D/I_G$

拉曼光谱可以表征石墨烯缺陷程度,G 峰是石墨烯的主要特征峰,是由  $sp^2$  碳原子的面内振动引起的,D 峰通常被认为是石墨烯的无序振动峰,用于表征石墨烯样品中的结构缺陷<sup>[10]</sup>。D 峰与 G 峰的强度比即  $I_D/I_G$ ,则表示石墨烯的缺陷密集程度,其比值越大,缺陷程度越大<sup>[11-12]</sup>。由图 3(a)和图 3(b)可知,GO 在功能化后  $I_D/I_G$  值增大,表明 APS 和 GO 表面含氧基团反应会引入缺陷,使部分  $sp^2$  杂化碳原子转变为  $sp^3$  杂化碳原子。而从图 3(b)~图 3(e)中可以看出,随着还原时间的增长, $I_D/I_G$  的值不断上升,表明在还原过程中石墨烯的缺陷程度不断增大。虽然 XPS 中已经说明在一定程度上将  $sp^3$  杂化轨道的碳原子恢复成  $sp^2$  杂化轨道的碳原子,但是在还原过程中,脱除氧原子的同时也会脱除碳原子形成空洞,造成石墨烯的本征缺陷,如点缺陷、单空穴缺陷等,导致石墨烯中含有非六元环结构,导致在石墨烯片层的一定区域中  $sp^2$  的区域数量增加,但是每片  $sp^2$  的区域面积减小,无序度增加,使得  $I_D/I_G$  增大,故缺陷程度不减反增。

## 2.4 分散性分析

为了观察所制备石墨烯的分散性变化,将 GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3 分散在 DMF 和丙酮中,石墨烯在各溶剂中分散 1 d 和 7 d 时的照片如图 4 所示。

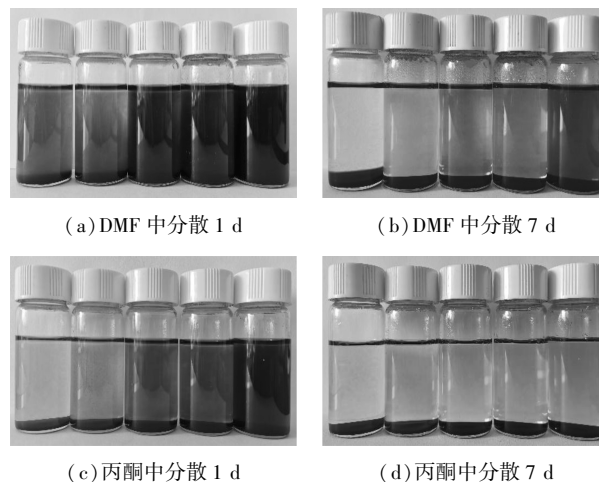


图 4 GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3(从左往右)在各溶剂中分散状况

从图 4(a)和图 4(b)可以看出,GO 和 F-GO 在 DMF 中分散 1 d 后出现很明显的沉降现象,分散效果较差,而 F-rGO-1、F-rGO-2 和 F-rGO-3 仍然稳定分散在 DMF 中;在 DMF 中分散 7 d 后,GO 和 F-GO 基本已经完全沉底,F-rGO-1 和 F-rGO-2 还有部分分散在溶剂中,只有 F-rGO-3 能够比较稳定地分散在 DMF 中。从图 4(c)和图 4(d)可以看出,石墨烯在丙酮中的分散性变化趋势与在 DMF 中大致相同,只不过在丙酮中的稳定分散时间比在 DMF 中略长。因此,GO 和 F-GO 在各溶剂中的分散性大致相同,将 F-GO 还原后,其分散性有一定的提升,随着还原时间的增长,其分散性越来越好,并且石墨烯在 DMF 中的分散性要优于丙酮。

## 2.5 透射电子显微镜分析

GO、F-GO、F-rGO-3 的 TEM 图如图 5 所示。

由图 5 中可以看出,GO 的片层较薄、褶皱较多,符合 GO 柔性、超薄的二维片层结构特征<sup>[13]</sup>。相比之下,F-GO 的片层相互堆砌、厚度较大,以少层石墨烯的形式存在,这是因为 APS 和 GO 表面的含氧官能团反应,使部分片层之间通过共价键连接起来,并且剩余含氧基团较多,石墨烯片层间的氢键以及偶极作用很大。F-rGO-3 的层数介于 GO 和 F-GO 之间,主要是由于 F-GO 还原 24 h 后,其表面含氧基团数量下降,片层间的氢键作用力下降,片层之间更加容易分离。

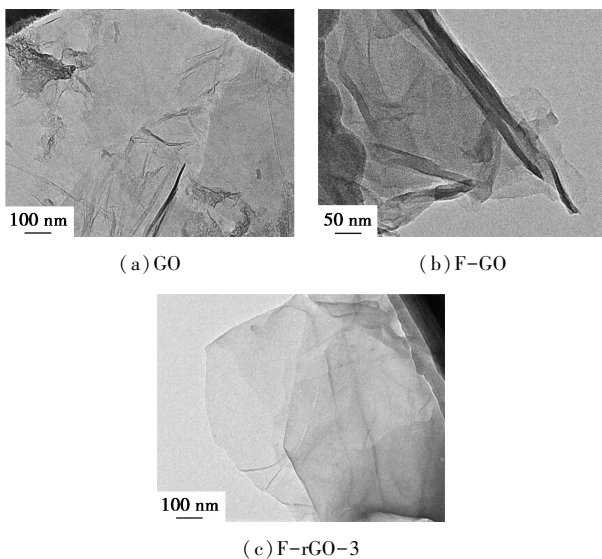
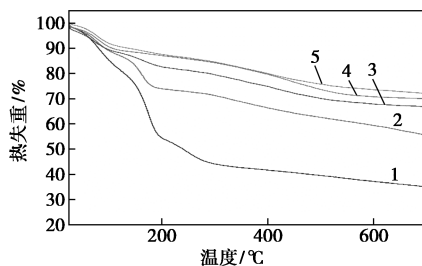


图5 GO、F-GO、F-rGO-3的TEM图

## 2.6 热重分析

利用热重分析仪对石墨烯的热稳定性进行分析,结果如图6所示。



1—GO;2—F-GO;3—F-rGO-1;4—F-rGO-2;5—F-rGO-3

图6 GO、F-GO、F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3的TGA曲线

由图6中可以看出,GO在25~200℃范围内有45%的质量损失,这是由于GO层间吸附有水分子,其表面的羟基和羧基等含氧官能团热分解生成CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O导致<sup>[14]</sup>。而F-GO在25~200℃内只有25%的质量损失,这主要是因为APS与F-GO表面的含氧官能团发生反应,减少了石墨烯中不稳定的含氧基团数量。随着F-GO被水合肼还原的程度不断提升,其在25~700℃范围内的质量损失逐渐缩小,热稳定性显著提升,这是由于水合肼进一步减少了石墨烯表面的含氧官能团数量,增大了石墨烯中的碳含量。

## 3 结论

通过APS对GO进行功能化修饰得到F-GO,并用水合肼制备出不同还原程度的功能化石墨烯F-rGO-1、F-rGO-2、F-rGO-3。实验结果表明:

(1)通过XPS和拉曼光谱分析可以看出,随着F-GO的还原程度的不断增大,其表面含氧官能团数量逐渐减少,缺陷程度有所上升。

(2)通过分散性实验发现,GO和F-GO的分散性基本无差异,F-GO经过还原后,随着还原程度的增大,其分散性显著提升。并且通过TEM图进一步说明了含氧官能团数量的减少,降低了石墨烯片层间的氢键以及偶极作用,使片层间更加容易分离,导致分散性的提升。同时,结合拉曼光谱也说明石墨烯缺陷程度的提升并不会造成其分散性变差。

(3)通过热重分析发现,APS对GO的功能化能够提高其热稳定性,并且水合肼对F-GO的还原能够去除其表面的含氧官能团,从而进一步提高石墨烯的热稳定性。

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [2] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321: 385-388.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 902-907.
- [4] Chen J H, Jang C, Xiao S D, *et al.* Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub> [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 206-209.
- [5] Gao W, Alemany L B, Ci L, *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403-408.
- [6] Wang X, Xing W, Zhang P, *et al.* Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(6): 737-743.
- [7] Helio Ribeiro, Wellington Marcos da Silva, *et al.* Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy [J]. *Polymer Testing*, 2015, 43: 182-192.
- [8] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S B T, *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342-3347.
- [9] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 87(5): 1155-1156.
- [10] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, *et al.* Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 36-41.
- [11] Torres D, Pinilla J L, Moliner R, *et al.* On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2015, 81: 405-417.
- [12] Liu Z, Duan X, Zhou X, *et al.* Controlling and formation mechanism of oxygen-containing groups on graphite oxide [J]. *Physical Review B*, 2015, 53(1): 253-258.
- [13] Zhu W, Low T, Perebeinos V, *et al.* Structure and electronic transport in graphene wrinkles [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3431-3436.
- [14] Zhang S, Xiong P, Yang X, *et al.* Novel PEG functionalized graphene nanosheets: Enhancement of dispersibility and thermal stability [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(5): 2169-2174. ■