

# 石墨烯的制备及表征

李 亮,胡 军,班兴明,陈郁勃

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了得到高性能的石墨烯材料,采用水合肼、茶多酚与抗坏血酸 3 种不同的还原剂将氧化石墨烯还原制备得到石墨烯.通过红外光谱、X 射线衍射、接触角对产物的结构进行表征,采用四探针法测试电导率,循环伏安法和计时电位法测试电化学性能.水合肼、茶多酚与抗坏血酸这 3 种还原剂都能有效地将氧化石墨烯结构中的亲水基团去除,得到疏水的石墨烯.通过比较 3 种还原剂制备的石墨烯的电化学性能,发现通过茶多酚还原得到的石墨烯的导电性能最好,当电流密度为 3 A/g 时,茶多酚还原得到的石墨烯电容性能达到 609 F/g,保持率达到 87.71%.这表明由茶多酚还原得到的石墨烯具有更为优良的电化学性能.

**关键词:**石墨烯;茶多酚;电化学性能

**中图分类号:**O633

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.08.008

## 0 引 言

石墨烯因其优异的电学、光学和机械性能被科学界称作奇迹材料<sup>[1-2]</sup>,吸引了众多科学家和大量科研资金的投入,石墨烯的发现更是获颁 2010 年度诺贝尔物理学奖<sup>[3-5]</sup>.

石墨烯最常用的制备方法是氧化还原法,步骤是先将石墨氧化成氧化石墨,再将氧化石墨剥离成氧化石墨烯,最后将氧化石墨烯还原成石墨烯.过程中常用到的氧化剂为高锰酸钾,高氯酸等,常用的还原剂为水合肼,联氨等.

本文分别采用传统的水合肼,茶多酚,抗坏血酸作为还原剂,将氧化石墨烯还原成石墨烯,并将不同还原剂还原得到的石墨烯产物的电化学性能进行对比研究.

## 1 实验部分

### 1.1 石墨烯的制备方法

**a. 水合肼作为还原剂:**取一定量氧化石墨烯放入 30 mL 蒸馏水中,超声分散 30 min 后加水稀释至 100 mL.用 25% 的氨水调节 pH=10.向氧化石墨烯悬浮液中加入 2 mL 水合肼,使其混合均匀.加热至 90 ℃,搅拌 5 h.将所得产物过滤,用蒸馏水洗涤,真空 60 ℃干燥 24 h.密封保存,备用.

**b. 茶多酚作为还原剂:**取 2 g 绿茶粉加入到 100 mL 蒸馏水中,煮沸.过滤掉剩余茶叶粉末,绿茶水备用.取一定量氧化石墨烯加入到上述

绿茶水中,加热至 90 ℃,搅拌 10 h.将产物过滤,用蒸馏水洗涤,真空 60 ℃干燥 24 h.密封保存,备用.

**c. 抗坏血酸作为还原剂:**取一定量氧化石墨烯放入 30 mL 蒸馏水中,超声分散 30 min 后加水稀释至 100 mL.取一定量维生素 C 片研磨成粉末,加入氧化石墨烯悬浮液中,搅拌使其混合均匀.加热至 90 ℃,搅拌 24 h.将所得产物过滤,用蒸馏水洗涤,真空 60 ℃干燥 24 h.密封保存,备用.

### 1.2 石墨烯的表征

红外光谱(FT-IR)测试采用 TJ270 红外光谱仪,X 射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 X 射线粉末衍射仪.电化学性能测试是以 1 mol/L KCl 溶液为电解液,将产物固定在铂盘电极上作为工作电极,铂丝为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极的三电极体系中进行.

## 2 结果讨论与分析

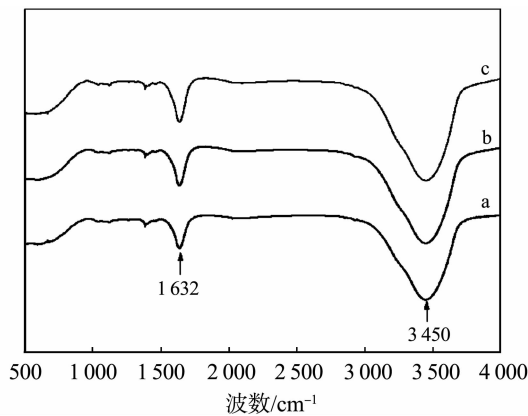
### 2.1 红外光谱分析(FT-IR)

图 1 为采用不同还原剂还原氧化石墨制备的石墨烯的红外光谱图.从图中可以看出不同还原剂制备的石墨烯光谱图均在 3 450  $\text{cm}^{-1}$  和 1 632  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰,这与石墨原料的红外光谱图基本一致<sup>[6]</sup>,而未出现氧化石墨中一些极性基团的吸收峰,说明在还原剂的作用下,石墨烯中的含氧官能团大大减少,还原效果较好.

收稿日期:2014-03-01

基金项目:国家自然科学基金项目(20904044);武汉工程大学第五届研究生教育创新基金项目(CX2013082)

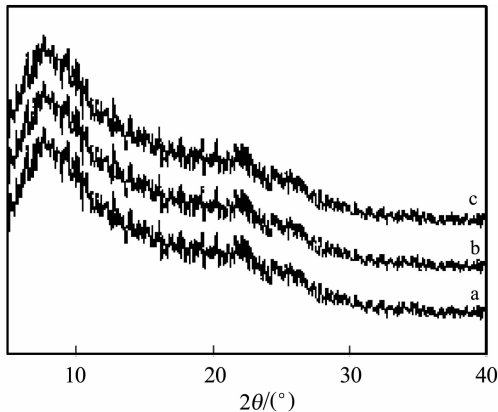
作者简介:李 亮(1978-),男,湖北黄石人,教授,博士.研究方向:功能复合材料制备与应用.



注:(a)水合肼,(b)茶多酚,(c)抗坏血酸  
图 1 采用不同还原剂制备的石墨烯的红外光谱图  
Fig.1 FTIR spectrum of graphene

2.2 X-射线衍射分析(XRD)

图 2 为产物的 X 射线衍射谱图,图中在 2 $\theta$  角为 22.4°和 7.2°出现了衍射峰,22.4°处的衍射峰对应石墨的(002)晶面,说明部分氧化石墨中的含氧官能团被除去了,同时说明石墨烯微晶排列较为无序或者存在较大的晶格缺陷,无法回到有序排列的状态.7.2°可能对应未氧化完全的氧化石墨(001)晶面的衍射峰.



注:(a)水合肼,(b)茶多酚,(c)抗坏血酸  
图 2 采用不同还原剂制备的石墨烯的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of graphene

2.3 电导率

表 1 为 3 种不同还原剂制备的石墨烯的电阻率和电导率数据. 石墨在强氧化剂的作用下,其结构中的  $sp^2$  结构和共轭  $\pi$  键被破坏,形成羟基,羧基及环氧基等极性官能团,形成  $sp^3$  杂化的氧化石墨. 结构层中的共轭  $\pi$  键被破坏,导致氧化石墨是绝缘体. 氧化石墨经过还原剂还原后,其结构中的极性官能团被除去,恢复表面共轭结构,从而恢复期导电性. 图中数据也说明了这一点,石墨烯(茶多酚)的电导率为 2.604 S/cm,其导电性最好.

表 1 3 种不同还原剂制备的石墨烯的电导率数据

Table 1 Conductivities of graphene prepared by three different reducing agents		
样品	电阻率/( $\Omega$ /cm)	电导率/(S/cm)
石墨烯(水合肼)	0.596	1.678
石墨烯(茶多酚)	0.384	2.604
石墨烯(抗坏血酸)	0.47	2.128

2.4 接触角

从表 2 中可以看出,3 种还原剂制备的石墨烯的接触角都大于 90°,说明产物是完全疏水的,氧化石墨烯 GO 层状结构中含有大量的极性基团,例如羟基,羧基,羰基以及环氧基等,大大增强了 GO 的亲水性能,所以 GO 是完全溶于水的,可见还原过程 GO 结构中极性基团还原了,得到了疏水的层状石墨烯.

表 2 3 种不同还原剂制备的石墨烯的接触角数据

Table 2 Water contact angles of graphene prepared by three different reducing agents	
样品	接触角/(°)
石墨烯(水合肼)	123.87
石墨烯(茶多酚)	92.62
石墨烯(抗坏血酸)	101.99

2.5 电化学性能测试

石墨烯是由碳原子紧密堆积成的准二维层状结构物质,具有优异的电学性质,光学性质以及力学性质等. 其结构中未成键的电子可以在晶格中自由移动,使其具有很好的导电性和电容性质,本文通过循环伏安法和恒电流充放电法对石墨烯的电容性质进行研究.

图 3 为通过不同还原剂(分别为水合肼,茶多酚和抗坏血酸)还原氧化石墨制备石墨烯的循环伏安图,扫描速率分别为 a:0.01 V/s,b:0.02 V/s,c:0.05 V/s,d:0.1 V/s. 石墨烯(水合肼)的循环伏安曲线没有明显的氧化还原峰,并且曲线呈现近似的矩形形状,石墨烯(茶多酚)的循环伏安曲线有微弱的氧化还原峰,但是曲线整体也呈现矩形形状,对于石墨烯(抗坏血酸)曲线呈现规则的矩形,没有明显的氧化还原峰,说明 3 种还原剂制备的石墨烯材料都具有很好的电容性质. 从图 3(IV)中可以看出,石墨烯(水合肼)的循环伏安图面积最小,说明其电容最小,其次电容较小的是石墨烯(抗坏血酸),循环伏安面积最大的是石墨烯(茶多酚),说明其比电容最大,电化学性能最好.

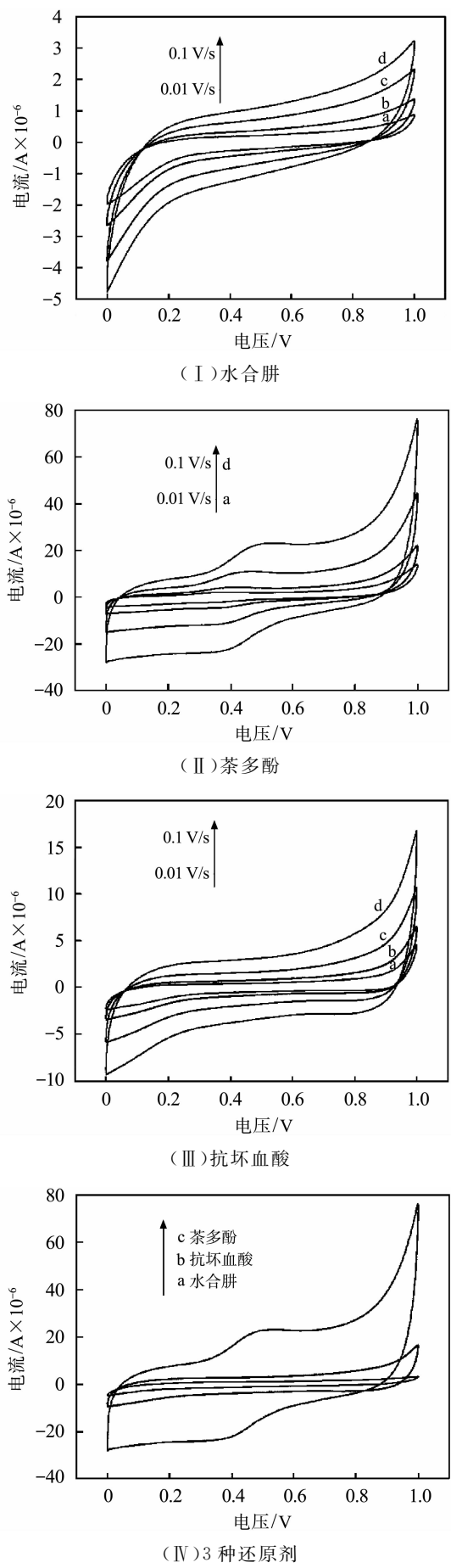


图 3 不同还原剂合成石墨烯的循环伏安图  
Fig. 3 Cyclic voltammograms of graphene reduced

由图 4(I)、(II)、(III)中可以看出,3 种石墨烯材料的充放电曲线呈现良好的线性关系,并且对称性良好,说明这 3 种石墨烯材料的充放电可逆性良好,具有良好的电容特性. 当电流密度为 3 A/g 时,根据计算石墨烯(茶多酚)的电容性能最好,其比容量最大,值为 609 F/g,石墨烯(抗坏血酸)最大比容量为 237.15 F/g,石墨烯(水合肼)的最大比容量为 82.5 F/g,这也与循环伏安图计算的结果相一致. 说明石墨烯(茶多酚)最适合做超级电容器电极材料.

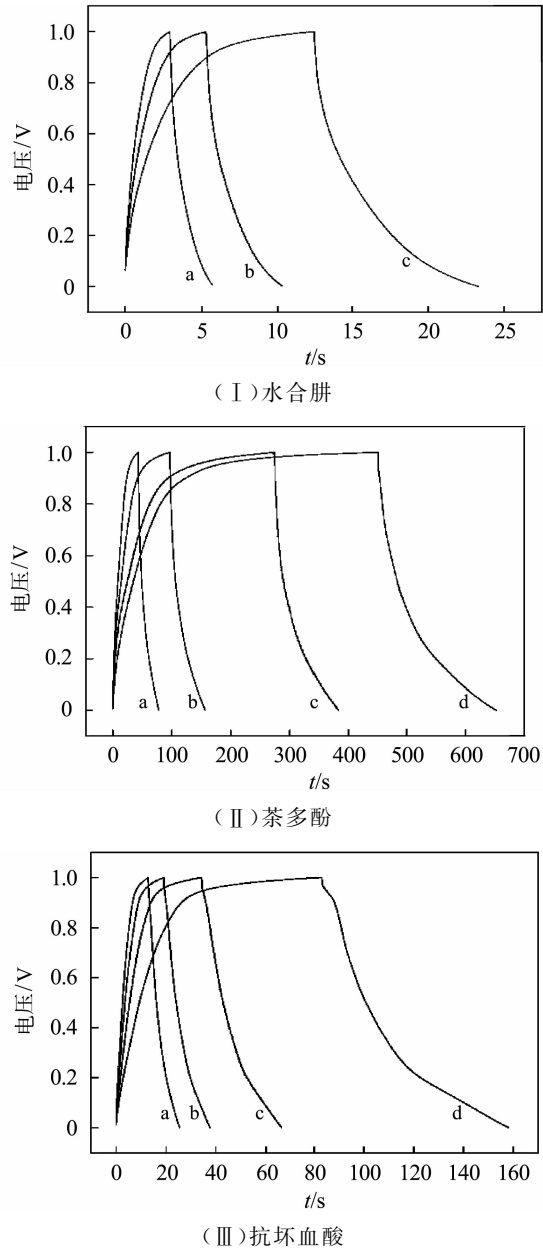


图 4 不同还原剂合成石墨烯的充放电图  
Fig. 4 Constant current charge/discharge curves

图 5 为根据充放电图计算的石墨烯比电容与电流密度关系图. 从图 5 可以看出随着电流密度的增大,比容量值逐渐减小. 主要是在电流较小的情况下,石墨烯内部较深的孔洞都能发挥双

电层电容的性质,使整个电路中的阻抗较小;当电流升高时,由于受扩散控制,石墨烯内部较深的孔不能被完全利用,电路中的阻抗增加,导致比电容下降.

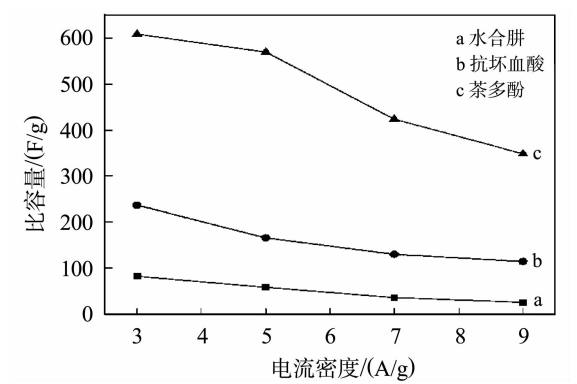
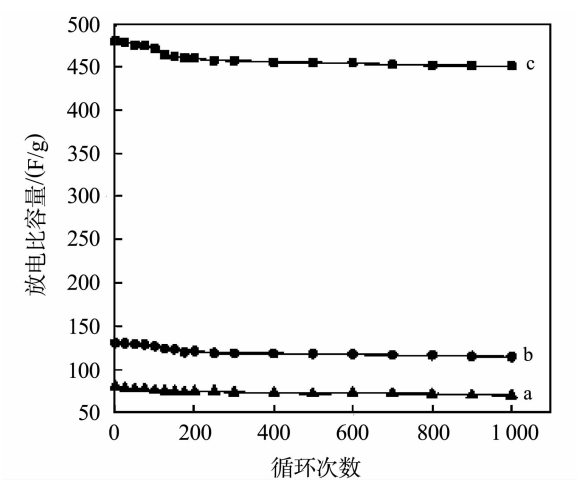


图 5 根据充放电图计算的石墨烯比电容

Fig. 5 Constant current charge/discharge curves of graphene

图 6 为石墨烯(水合肼)(a)石墨烯(抗坏血酸)(b)和石墨烯(茶多酚)(c)的循环次数图,从图中可以看出 3 种还原剂制备的石墨烯材料的循环性能很好. 石墨烯(茶多酚)的初次放电容量为 480.25 F/g,前 200 圈的比容量有相对较大幅度的损耗,损耗率约为 4.14%,循环 1 000 圈后的放电比容量为 451.33 F/g,总容量损耗率为 6.02%,说明制备的石墨烯(茶多酚)的稳定性很好,具有很好的循环性能. 而石墨烯(抗坏血酸)的初次放



注:(a)水合肼,(b)抗坏血酸,(c)茶多酚

图 6 还原的石墨烯的循环圈数—电容保持率曲线比较图

Fig. 6 Comparison of cycle number and retention rate of capacitance of graphene

电容量为 130.7 F/g,循环1 000圈后,放电比容量为 114.63 F/g,总容量损耗为 12.29%,石墨烯(水合肼)的初次放电比容量为 80.4 F/g,循环 1 000 圈后,放电比容量为 70.125 F/g,总容量损耗为 12.77%.说明制备的石墨烯材料的电化学性能很好,稳定性良好,具有较好的循环性能.

3 结 语

分别用水合肼,抗坏血酸和茶多酚还原得到石墨烯,并分别测试了它们的性能,茶多酚还原得到石墨烯的导电性能最好,电容性能也最好. 石墨烯具有很好的导电性,化学稳定性及热力学稳定性,有望被用于电子器件构造.

致 谢

此研究受到国家自然科学基金委员会资助和武汉工程大学资金资助,特表感谢!

参考文献:

[1] LI D,MULLERr M B,GILJE S. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nano, 2008,3:101-105.

[2] JUNG I,DIKIN D A,PINER R D. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at low temperatures[J]. Nano Lett, 2008, 8: 4283-4287.

[3] GUO S J,DONG S J,WANG E K. Polyaniline/Pt hybrid nanofibers: high-efficiency nanoelectrocatalysts for electrochemical devices[J]. Small, 2009, 5: 1869-1876.

[4] WANG H L,ROBINSON J T,LI X L. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 9910.

[5] CHEN G H,WENIG W G,WU D. PMMA/graphite nanosheets and its conducting properties [J]. Eur Polym J, 2003, 39: 2329-2335.

[6] CHANDRA S,BAG S,BHAR R,et al. Sonochemical synthesis and application of rhodium-graphene nanocomposite[J]. J Nanoparticle Res, 2011, 13, 2769-2777.

## Preparation and characterization of graphene

*LI Liang ,HU Jun ,BAN Xing-ming ,CHEN Yu-bo*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To prepare graphene with high performance, hydrazine hydrate, tea polyphenols and ascorbic acid were used to reduce graphene oxide. The effect of the reducing agents on the properties and structures of graphene was studied. The structure of graphene was characterized by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic, X-ray diffraction and contact angle measurements. Moreover, the conductivity was tested by the four-probe method and the electrochemical performance was characterized by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. Hydrazine hydrate, tea polyphenols and ascorbic acid can remove the hydrophilic groups on graphene oxide to get hydrophobic graphene. The result shows that the conductivity of graphene reduced by tea polyphenols is the best of the three and the specific capacitance is 609 F/g at the current density of 3 A/g. The specific capacitance of graphene reduced by tea polyphenols can keep 87.71% after 1 000 charge/discharge cycles. It indicates that graphene reduced by polyphenols has good electrochemical and recyclable properties.

**Key words:** graphene; tea polyphenols; electrochemical properties

本文编辑: 龚晓宁