

学校编码: 10384
学号: 20720141150068

分类号_密级_
UDC_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

化学修饰石墨烯凝胶的制备及力学性能
研究

Study on Preparation and Mechanical Properties of
Chemically Modified Graphene Gels

周安安

指导教师姓名: 白华 副教授
专 业 名 称: 高分子化学与物理
论文提交日期: 2017年5月
论文答辩时间: 2017年 月
学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2017年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

石墨烯作为一种新型的二维碳纳米材料, 由于具有独特的物理化学性质, 在能量存储与转换、传感器、半导体材料、生物医学等领域有广阔的应用前景。目前石墨烯的制备方法主要包括自上而下和自下而上两类, 其中化学氧化还原法制备石墨烯是最有希望实现工业化大量生产的方法。本论文研究了氧化石墨烯的还原过程, 发展了一种全新的氧化石墨烯还原手段, 并探讨了氧化石墨烯和还原氧化石墨烯自组装气凝胶力学性能与化学结构的关系。本文的结论为还原氧化石墨烯的制备、组装及力学性能开发提供了新的思路。

本文发展了一种非还原性金属离子促进氧化石墨烯还原的方法。选择硫酸铜作为非还原性金属硫酸盐与氧化石墨烯溶液以一定比例混合, 90 °C 下反应 24 h, 可以得到还原氧化石墨烯水凝胶。我们通过红外光谱、X 射线衍射能谱、光电子能谱等手段证实了氧化石墨烯的还原。进一步实验表明其它非还原性金属离子, 如镁离子、锌离子等, 对氧化石墨烯的还原都有不同程度的促进作用。基于实验结果, 我们提出非还原性金属离子促进氧化石墨烯还原的机理, 我们认为金属离子与氧化石墨烯上的氧原子进行配位, 降低了氧化石墨烯自身歧化脱氧反应的活化能, 从而加速还原过程。这是首次在石墨烯领域提出非还原性的金属离子具有加速氧化石墨烯还原反应的效果。该工作一定程度上证实氧化石墨烯具有自发的氧化还原反应, 同时对于研究氧化石墨烯还原机理具有极其重要的意义。

本文还系统研究了氧化石墨烯和还原氧化石墨烯气凝胶的弹性与化学结构、环境因素之间的关系。我们详细研究了不同密度的氧化石墨烯和石墨烯气凝胶在有机溶剂和不同湿度空气中的压缩弹性性能, 发现气凝胶在有机溶剂中或者低湿度环境下压缩具有优异的弹性回复能力。据此我们提出, 压缩弹性是氧化石墨烯和还原氧化石墨烯气凝胶的本征特性, 但是实验中样品所表现出的压缩形变回复能力与样品的密度、还原程度、环境湿度三个因素密切相关。实验结果表明气凝胶密度是与其结构强度相关联, 氧化石墨烯的还原程度和环境湿度共同决定了凝胶的表观压缩弹性。我们发现氧化石墨烯表面吸附的水分子是通过产生粘附力和削弱回复力两个方面来阻碍弹性表达的机理。因此, 氧化石墨烯还原程度低, 吸附水能力较强, 进而受环境湿度的影响大, 弹性回复能力弱。本工作较好的解释

了氧化石墨烯和石墨烯气凝胶弹性性能较差的原因,对发展新的弹性纯石墨烯气凝胶方法有指导性意义,同时也对设计特定力学性能的石墨烯或其他二维材料的三维结构具有重要意义。

关键词: 氧化石墨烯; 还原; 非还原性金属离子; 弹性气凝胶; 湿度;

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

As a new type of two-dimensional carbon nanomaterials, graphene is widely used in energy conversion and storage devices, sensors, semiconductor and biomedicine, owing to its unique physical and chemical properties. At present, the synthesis methods of graphene can be generally classified into two categories: “top-down” and “bottom-up”, and chemical oxidation-reduction is the most promising method for mass production of graphene. In this thesis, we investigate the reduction process of graphene oxide, develop a new method to promote the reduction of graphene oxide, and discuss the relationship between mechanical properties and chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide self-assembled aerogels. The conclusions of this thesis provide a new idea for the preparation, assembly and mechanical properties of reduced graphene oxide.

Non-reductive metal ions are employed to promote the reduction of graphene oxide. We choose copper sulfate as non-reductive metal sulfate, and reduced graphene hydrogel can be obtained by heating the mixture of copper sulfate and graphene oxide at 90 °C for 24 h. We prove the reduction of graphene oxide by means of Fourier transform infrared spectroscopy, X-Ray diffraction and X-Ray photoelectron spectroscopy. Further experiments show that the other non-reductive metal ions, such as magnesium ion, zinc ion, also can promote the reduction of graphene oxide to varying degrees. Based on the experimental results, we propose the mechanism of the promotion of the graphene oxide reduction by non-reductive metal ions. We believe that the coordination of metal ions with oxygen atoms on graphene oxide could accelerate reduction process by decreasing the activation energy of deoxidation reaction of graphene oxide. It is the first time that non-reductive metal ions are reported to have the ability of accelerating the graphene reduction reaction in the field of graphene. This work confirms that graphene oxide tend to loss oxygen spontaneously, thus it is of great significance in the study of the reduction mechanism of graphene oxide.

The relationship between the elasticity of graphene oxide and reduced graphene oxide aerogels and the chemical structures, environmental factors are also systematically studied in this thesis. We make a thorough investigation on the compressive elastic properties of graphene oxide and reduced graphene oxide aerogels with different densities in organic solvents, or air with different humidity. It is found that when the aerogels are compressed in organic solvents or in low-humidity air, they have excellent elastic recovery. According to these phenomena, we propose that the compressive elasticity is the intrinsic characteristic of graphene oxide and reduced graphene aerogels. However, the recovery of compressive deformation is related to the density of the sample, the reduction degree, and the environmental humidity. The experimental results show that the density of aerogels is associated with its structural strength, while the reduction degree of graphene oxide and the environment humidity determine the apparent compressive elasticity of the aerogels together. We find that the water molecules adsorbed on the surface of graphene oxide hinder elastic expression by producing adhesion force and weakening recovery force. Lower reduction degree results in large water adsorption capacity of graphene oxide. As a result, the elastic properties of graphene oxide aerogel with low reduction degree strongly depend on the environmental humidity, and these aerogels show weak apparent elastic recovery ability. This work well explains the reason for the poor elastic properties of graphene oxide and graphene aerogels, thus can guide the further development of new preparation methods of elastic graphene aerogels, and also has a great significance to the design of the graphene with specific mechanical properties or the three-dimensional structure of other two-dimensional materials.

Key words: graphene oxide; reduction; non-reductive metal ions; elastic aerogel; humidity;

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 石墨烯概述.....	1
1.2 氧化石墨烯.....	3
1.2.1 氧化石墨烯简介.....	3
1.2.2 氧化石墨烯的制备.....	4
1.2.3 氧化石墨烯的结构.....	5
1.2.4 氧化石墨烯的还原.....	6
1.2.4.1 热还原.....	7
1.2.4.2 化学还原剂还原.....	8
1.2.4.3 电化学还原.....	10
1.2.4.4 光催化还原.....	11
1.2.4.5 溶剂热还原.....	12
1.2.4.6 多步还原法.....	12
1.3 石墨烯气凝胶制备及应用.....	13
1.3.1 由碳源直接合成.....	13
1.3.1.1 模板法.....	13
1.3.1.2 无模板法.....	14
1.3.2 氧化石墨烯还原自组装.....	14
1.3.2.1 化学还原法.....	14
1.3.2.2 溶剂热法.....	16
1.3.2.3 模板法.....	17
1.3.3 石墨烯气凝胶的应用.....	19
1.4 本论文的选题思路及论文主要内容.....	20

第二章	非还原性金属离子促进氧化石墨烯还原	22
2.1	引言	22
2.2	实验部分	23
2.2.1	实验试剂	23
2.2.2	实验仪器	24
2.2.3	表征手段	24
2.2.4	氧化石墨烯的制备与纯化	25
2.2.5	铜离子促进氧化石墨烯还原制备石墨烯	25
2.3	结果与讨论	26
2.3.1	铜离子促进的氧化石墨烯还原产物性能及表征	26
2.3.2	探究其他非还原性金属离子促进氧化石墨烯还原的效果	36
2.3.3	铜离子促进氧化石墨烯还原的机理推测	37
2.4	本章小结	39
第三章	氧化石墨烯和石墨烯气凝胶力学性能研究	40
3.1	引言	40
3.2	实验部分	41
3.2.1	实验试剂	41
3.2.2	实验仪器	42
3.2.3	表征手段	42
3.2.4	氧化石墨烯的制备与纯化	43
3.2.5	氧化石墨烯和石墨烯气凝胶的制备	43
3.3	结果与讨论	44
3.3.1	冷冻干燥法制备的气凝胶在空气中的力学性能研究	44
3.3.2	冷冻干燥法制备的气凝胶在溶剂中的力学性能研究	47
3.3.3	湿度对冷冻干燥法制备的气凝胶力学性能的影响	49
3.3.4	冷冻干燥法制备的气凝胶弹性行为的解释	53
3.4	本章小结	54
第四章	结论	56
	参考文献	57

硕士期间发表的论文67

致谢.....68

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chineses	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of graphene	1
1.2 Graphene oxide	3
1.2.1 Introduction of graphene oxide	3
1.2.2 Preparation of graphene oxide	4
1.2.3 Structure of graphene oxide	5
1.2.4 The reduction of graphene oxide	6
1.2.4.1 Thermal reduction	7
1.2.4.2 Chemical reagent reduction	8
1.2.4.3 Electrochemical reduction	10
1.2.4.4 Photocatalyst reduction	11
1.2.4.5 Solvothermal	12
1.2.4.6 Multi-step reduction	12
1.3 The preparation and applications of graphene aerogels	13
1.3.1 Synthesized directly by the carbon source	13
1.3.1.1 Templating method	13
1.3.1.2 Non-templating method	14
1.3.2 Reduction self-assembly of graphene oxide	14
1.3.2.1 Chemical reduction	14
1.3.2.2 Solvothermal reduction	16
1.3.2.3 Templating method	17
1.3.3 The application of graphene aerogels	19
1.4 Research signification and content.....	20

Chapter 2 The non-reductive metal ions promote the reduction of graphene oxide	22
2.1 Introduction.....	22
2.2 Experimental section	23
2.2.1 Chemical reagents	23
2.2.2 Experimental instruments	24
2.2.3 Methods of characterization.....	24
2.2.4 Preparation and purification of graphene oxide.....	25
2.2.5 Preparation of graphene by Cu(II) ion-promoted reduction of graphene oxide.....	25
2.3 Results and discussion	26
2.3.1 Characterization of graphene by Cu(II) ion-promoted reduction of graphene oxide	26
2.3.2 Explore the reduction of graphene oxide by the other non-reductive metal ions.....	36
2.3.3 Mechanism investigation of Cu(II) ion-promoted reduction of graphene oxide.....	37
2.4 Summary.....	39
 Chapter 3 Research on mechanical properties of graphene oxide and graphene aerogels	 40
3.1 Introduction.....	40
3.2 Experimental section	41
3.2.1 Chemical reagents	41
3.2.2 Experimental instruments	42
3.2.3 Methods of characterization.....	42
3.2.4 Preparation and purification of graphene oxide.....	43
3.2.5 Preparation of graphene oxide and graphene aerogels	43
3.3 Results and discussion	44
3.3.1 Investigation on mechanical properties of aerogels prepared by freeze drying in air.....	44

3.3. Investigation on mechanical properties of aerogels prepared by freeze drying in the solvent.....	47
3.3.3 Effect of Humidity on Mechanical Properties of aerogels prepared by freeze drying	49
3.3.4 Explaining the elastic behavior of aerogels prepared by freeze drying	53
3.4 Summary.....	54
Chapter 4 Conclusions.....	56
References	57
Articles published during postgraduate	67
Acknowledgements	68

第一章 绪论

1.1 石墨烯概述

碳元素是地球上广泛存在的一种元素，同时也是构成生物和自然界物质基础以及相互交换的核心元素之一。它具有独特的性质和多样的形态，且随着人类文明的进步而逐渐被发现。1985年富勒烯的发现^[1]以及1991年碳纳米管的发现^[2]，扩大了碳的同素异形体的范畴，并且促使人们对碳元素的多样性有了更进一步的认识，三维结构的石墨、无定形碳、金刚石，一维结构的碳纳米管，零维结构的富勒烯。但是各种维度的结构中唯独缺少了二维结构的碳同素异形体即石墨烯，可见碳材料家族的成员种类并不完美。

石墨烯发现之路是曲折的。一直以来，大多数物理学家认为热力学的涨落是不允许任何二维晶体在有限温度下存在^[3]，也就是说碳的二维同素异形体是热力学不稳定的，不可能以自由态的形式存在，这从理论上否定了石墨烯。所以石墨烯一直被认为是假设性的结构，只能作为理论模型广泛用于描述碳材料的物理性能^[4-6]或者作为一种极佳的用于模拟(2+1)维量子电动力学的凝聚态物质^[7, 8]。直到2004年，英国曼彻斯特大学的物理学教授 Geim 和他的团队^[9]通过胶带反复剥离高定向裂解石墨时意外发现独立存在的石墨烯。石墨烯的这一发现震撼了整个凝聚态物理界，同时也引发了石墨烯的研究热潮^[10, 11]。

石墨烯具有许多不同于其他碳材料的优异物理化学性质。单层石墨烯的厚度仅为0.335 nm^[12]，而弹性模量高达1060 GPa^[13]，是世界上最薄的材料也是力学强度最高的材料。此外石墨烯理论比表面积可达2630 m² g⁻¹^[14]，电荷迁移率230000 cm² V⁻¹ s⁻¹^[15]，热导率5000 W m⁻¹ K⁻¹^[16]，可见光吸收率为2.3%^[17]，还有独特的量子隧道效应等等。由于以上特殊的纳米结构和优异性能，石墨烯具有极其广阔的应用前景，可应用于许多先进材料和器件中，如储氢材料^[18]、纳米电子器件^[18]、液晶材料^[19]、薄膜材料^[20]等。

石墨烯物理性能和潜在应用的实现离不开宏量、可控、高质量、低成本的制备工艺。如何制备出满足实际应用的石墨烯是极其重要的。目前石墨烯制备方法主要分为两大类：“自下而上”法和“自上而下”法。

“自下而上”指碳源中的碳原子重新堆积排列形成石墨烯。这类方法包括碳化硅 (SiC) 外延生长法^[21, 22]和化学气相沉积法^[23-27]。(1) 外延生长法是以 SiC 单晶为基底, 在其表面生长高质量的石墨烯, 其最大的优点是该过程可以在绝缘体或半导体表面生长石墨烯薄膜, 之后直接应用于基于 CMOS 的电子器件中。但该方法需要高真空条件和昂贵的仪器且只能获得尺寸较小的石墨烯, 苛刻的条件直接限制了其大规模的应用。(2) 化学气相沉积法是以能量激发气体反应前驱体, 使其发生化学反应, 在基体 (钎、铌、镍、铜) 表面生成石墨烯薄膜, 通过这种方法可以大规模制备高质量、低成本、大面积石墨烯薄膜, 得到的石墨烯电导率高、透明性好, 并且可转移到不同衬底上用于例如显示器、手机屏幕等的电子器件中。但是存在一个问题, 化学气相沉积法所得的是石墨烯薄膜, 只能用于石墨烯薄膜材料的制备, 并不适用于三维石墨烯复合材料的制备。

“自上而下”指从石墨出发, 通过外加物理作用克服层间范德华力剥离石墨片, 或者化学强氧化剂对石墨进行插层、氧化、剥离, 从而得到二维石墨烯或者氧化石墨烯。这类方法主要包括: 机械剥离法^[9, 28]、液相剥离法^[29, 30]、化学氧化还原法等。(1) Geim 和 Novoselov^[9]就是采用机械剥离法, 胶带反复刮擦石墨片, 得到单层石墨烯。这种方法得到的石墨烯具有高质量、高性能, 而且工艺简单、成本低, 尤其适合石墨烯本征物理化学性质的研究。但是其中存在的不确定因素比较多, 产率低, 重复性差, 操作过程繁琐, 工业化生产较困难, 不适合大规模制备。(2) 液相剥离方法与机械剥离类似, 均要克服石墨片间的范德华力, 不同的是液相剥离需借助溶剂的作用。因为石墨烯具有疏水性、易聚集, 只有在添加表面活性剂的溶液中^[31, 32]或者直接在极性有机溶剂中^[33, 34]超声才能得到较稳定分散的石墨烯溶液。但是存在产率低, 溶剂后期处理困难等问题。

目前化学氧化还原法制备石墨烯是最有希望实现工业化大量生产的方法, 也是当前应用最为广泛的方法之一。石墨本身是一种憎水性物质, 在适当条件下能与强氧化剂反应生成大量的羧基、羟基、羰基、环氧基等官能团, 使得石墨层间距明显增加, 再通过超声或震荡分离形成氧化石墨烯水悬浮液, 最后将氧化石墨烯进行还原就可以制备石墨烯 (见下图 1-1)。这种方法制得的石墨烯, 通常称为还原氧化石墨烯。在本文中, 在不引起混淆的情况下, 还原氧化石墨烯简称为石墨烯。与其它方法相比, 化学氧化还原法具有成本低廉、工艺简单、生产设备简

易、单次质量产量最大、产品层数较集中、横向尺寸均匀等诸多优点。下面将会对氧化石墨烯进行详细阐述。

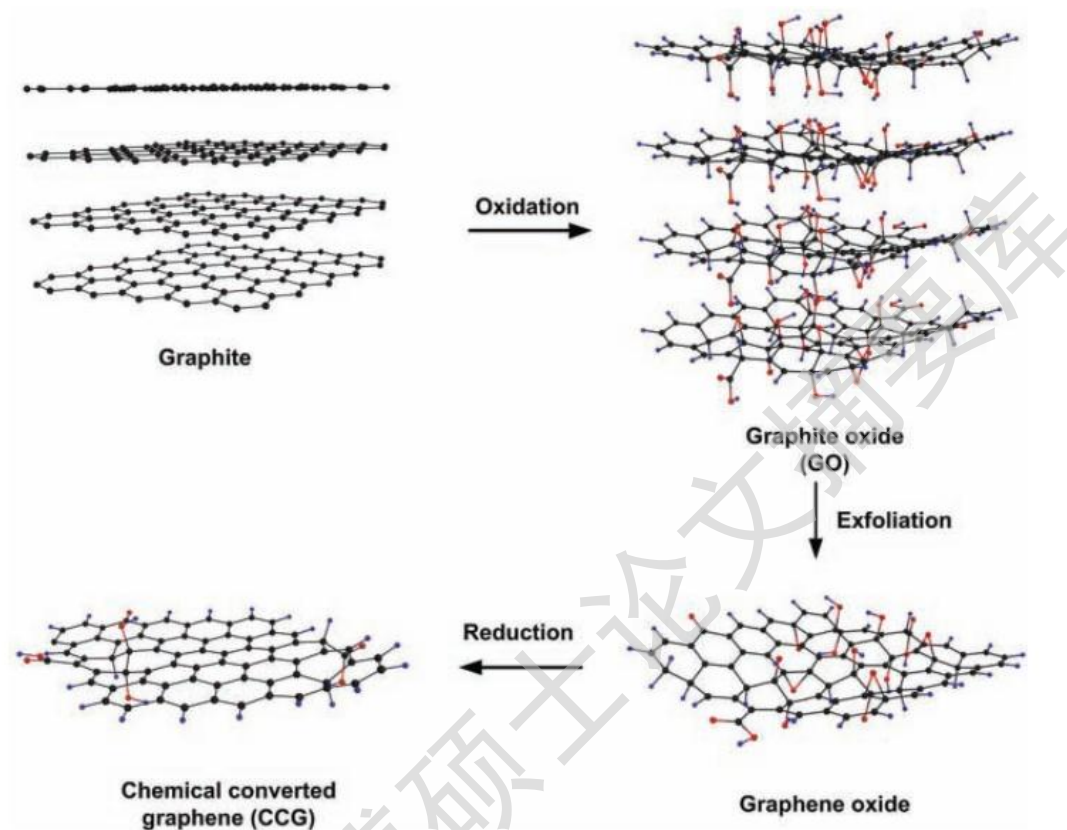


图 1-1 化学氧化还原法制备石墨烯的流程示意图

1.2 氧化石墨烯

1.2.1 氧化石墨烯简介

氧化石墨烯是石墨经过深度氧化、剥离得到的典型二维纳米结构，其厚度为 1 nm 左右，片层上富含大量羧基、羟基、环氧基等极性含氧基团。氧化石墨烯中的碳原子很大一部分属于 sp^3 杂化，只存在部分且零散的共轭区域，这直接导致了氧化石墨烯极低的电导率。但相比于石墨烯的疏水、易聚集，氧化石墨烯片层呈现亲水效应、表面能低、层与层之间还存在较强的静电斥力，使得氧化石墨烯极易分散在水溶液或者一些有机溶剂中形成均匀的氧化石墨烯溶液，之后进行化学还原就可以得到还原氧化石墨烯。除此之外，氧化石墨烯与大多数的聚合物有较好的相容性，为制备石墨烯基复合材料提供了极大的可能。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库