

学校编码: 10384
学 号: 31420121150067

分类号_____ 密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型一维石墨烯纳米材料-石墨烯纳米管的
制备与应用

New Type of One-Dimensional Graphene Nanomaterials -
Preparation and Application of Graphene Nanotubes

胡 波

指导教师姓名: 翁 建 教 授

专 业 名 称: 生物医学工程

论文提交日期: 2015 年 6 月

论文答辩时间: 2015 年 6 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 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

摘要

一维碳纳米材料包括碳纳米管和一维石墨烯纳米材料(石墨烯纳米带和石墨烯纳米卷), 由于其独特的结构和物理、化学性质, 具有很大的潜在应用价值。但是高昂的制备成本和复杂的制备流程限制了一维碳纳米材料的广泛应用。因此, 通过利用一种低成本、简单的方法制备一维石墨烯纳米材料是现阶段有关一维碳纳米材料研究的重点。氧化石墨烯因为其结构中带有大量的含氧官能团, 使其具有与一些金属(如铜、铁等)自发发生氧化还原反应的能力。因此利用氧化石墨烯与金属铜可自发发生氧化还原反应的特点, 以铜纳米线作为模板, 可原位制备石墨烯纳米管。本模板法具有过程简单、成本低廉、石墨烯纳米管尺寸可控等特点。主要研究结果如下:

1. 氧化石墨烯与铜发生氧化还原反应产物表征及反应机理探究: 分散在水中的氧化石墨烯与铜自发发生氧化还原反应, 氧化石墨烯被还原为还原石墨烯, 铜被氧化为氧化亚铜。实验证明氧化石墨烯与铜反应最适的氧化石墨烯水溶液 pH 值为 3, 该反应的反应程度随温度的升高而加剧, 也随氧化石墨烯水溶液浓度的增大而加剧。此外, 铜也可以与分散在四氢呋喃等有机溶剂中的氧化石墨烯发生氧化还原反应, 但是反应程度较弱。最后通过理论计算, 得到氧化石墨烯与铜发生氧化还原反应过程中的动力学特征参数—反应速率常数(k)和热力学特征参数—反应活化能(E_a)、指前因子(A)和反应熵变(ΔS)。
2. 石墨烯纳米管的制备与表征: 根据铜与氧化石墨烯自发发生氧化还原反应的特点, 以自制的铜纳米线为模板, 原位制备尺寸可控的石墨烯纳米管, 所制备的石墨烯纳米管管径为 100 nm 左右, 管壁壁厚 15 nm 左右, 尺寸较均一。此外也可通过调控铜纳米线模板的尺寸来调控石墨烯纳米管管径。
3. 石墨烯纳米管掺杂的氧化石墨烯/PVA 水凝胶的制备与应用: 利用模板法成功制备出了石墨烯纳米管掺杂的氧化石墨烯/PVA 水凝胶, 石墨烯纳米管和凝胶中三维网络结构形成新型的多孔复合结构。所构建的石墨烯纳米管掺杂的氧化石墨烯/PVA 水凝胶电极可用于 DNA 检测, 检测下限为 10^{-18} M。

关键词: 石墨烯; 石墨烯纳米管; 水凝胶; 电化学

Abstract

One-dimensional carbon nanomaterials (including carbon nanotube and one-dimensional graphene nanomaterials (e.g., graphene nanoribbon and graphene nanoscroll)) has great potential application value because of its unique structure and physical and chemical properties. However, beyond the superb properties of one-dimensional carbon nanomaterials, we have to face the high cost, and complicated synthesized procedure of preparation. Therefore, achieving graphene 1D tubular structure with both low cost and simple method is becoming an urgent challenge to be addressed. The graphene oxide (GO) has natural oxidation ability that can oxidize some metals (e.g., Cu and Fe) spontaneously, this novel property can attribute to the presence of various oxygen-containing functional groups, such as the epoxies (C-O-C groups), hydroxyls (C-OH groups) and carboxyls (C-COOH). According to the Lerf's model, epoxies and hydroxyls are randomly distributed across the carbon backbone, carboxyls are mainly attached on the edge. Inspired by the reaction of Cu with GO, we successfully *in situ* synthesized the graphene nanotube (GNT) by using Cu NWs as template. This method has following advantages: low cost, simple process, controlled size of GNT. The major results of this thesis are outlined as followed:

1. Reaction of GO with Cu and its reaction mechanism: GO could oxidize some metals (e.g., Cu and Fe) spontaneously, then GO reduced while Cu oxidized to Cu^+ . The optimized pH value of the reaction of GO aqueous solution (1 mg/mL) is 3, and both the concentration of reactants and the reaction temperature have the

positively influence on reaction degree. Moreover, Cu not only can react with GO of GO aqueous solution, but also can react with GO dispersed in organic solvents (e.g., DMF, NMP and THF). Finally, we get reaction rate constant (k) which is characteristic parameter of dynamics research, and the characteristic parameters of thermodynamic research (e.g., activation energy (Ea), the pre-exponential (A) and the entropy of activation).

2. In situ synthesis of GNT: Based on the reaction of GO with Cu, we successfully *in situ* synthesized the GNT by using Cu NWs as template, the diameter of GNT is about 100 nm, and its wall thickness is about 15 nm. We can get GNT with different diameter only by changing Cu NWs template.
3. Preparation of GNT doped GO/PVA hydrogel and its application: We successfully *in situ* synthesized the GO/PVA/GNT hydrogel, where GNT and three-dimensional network structure of hydrogel to form complex porous structure. GO/PVA/GNT hydrogel electrode was used to detect DNA, and the detection limit was low to 10^{-18} M.

Key words: Graphene; Graphene nanotube; Hydrogel; Electrochemistry

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 石墨烯概述	1
1.1.1 石墨烯的结构与性质	1
1.1.2 石墨烯的制备	3
1.2 石墨烯自组装材料	4
1.2.1 石墨烯纤维	4
1.2.2 石墨烯微米管	9
1.2.3 石墨烯纳米带	10
1.2.4 石墨烯纳米卷	11
1.3 本课题研究目的和研究思路	15
参考文献	16
第二章 氧化石墨烯与铜反应机理探究	24
2.1 引言	24
2.2 实验部分	25
2.2.1 实验试剂	25
2.2.2 实验仪器	25
2.2.3 实验方法	25
2.2.4 样品表征	29
2.3 结果与讨论	30
2.3.1 GO 形貌与结构表征	30
2.3.2 分散在超纯水中的 GO 与 Cu 反应产物的表征	31
2.3.3 GO 与 Cu 在不同实验条件下的反应	37
2.4 本章小结	46
参考文献	48
第三章 石墨烯纳米管的制备与应用	52
3.1 引言	52

3.2 实验部分	53
3.2.1 实验试剂.....	53
3.2.2 实验仪器.....	53
3.2.3 实验试剂的配制.....	53
3.2.4 实验方法.....	56
3.2.5 样品表征.....	60
3.3 结果与讨论	60
3.3.1 石墨烯微米管的制备.....	60
3.3.2 石墨烯纳米管的制备.....	61
3.3.3 石墨烯纳米管掺杂的 GO/PVA 水凝胶的制备	68
3.3.4 石墨烯纳米管掺杂的 GO/PVA 水凝胶用于 DNA 的检测	71
3.4 本章小结	73
参考文献	75
第四章 结论与展望	79
4.1 主要结论	79
4.2 展望	80
硕士期间发表论文情况	81
致谢	82

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of graphene	1
1.1.1 Structure and properties of graphene	1
1.1.2 Preparation of graphene	3
1.2 Graphene self-assembly materials	4
1.2.1 Graphene fiber	4
1.2.2 Graphene microtubing	9
1.2.3 Graphene nanoribbon.....	10
1.2.4 Graphene nanoscroll	11
1.3 Objectives and conceivability of this dissertation	15
References	16
Chapter 2 The reaction of GO with Cu	24
2.1 Introduction	24
2.2 Experimental	25
2.2.1 Reagents.....	25
2.2.2 Instruments.....	25
2.2.3 Methods.....	25
2.2.4 Characterization	29
2.3 Results and discussion	30
2.3.1 Structure and morphology characterization of graphene	30
2.3.2 Characterization of reaction products of Cu and GO	31
2.3.3 Reaction of GO and Cu under different conditions	37
2.4 Conclusions	46
References	48
Chapter 3 Preparation and Application of Graphene Nanotube	52
3.1 Introduction	52

3.2 Experimental	53
3.2.1 Reagents	53
3.2.2 Instruments.....	53
3.2.3 Preparation of reagents	53
3.2.4 Methods.....	56
3.2.5 Characterization	60
3.3 Results and discussion	60
3.3.1 Preparation of graphene microtube	60
3.3.2 Preparation of graphene nanotube	61
3.3.3 Preparation of GO/PVA/ Graphene nanotube hydrogel.....	68
3.3.4 Detection of DNA mutation with GO/PVA/ Graphene nanotube hydrogel work electrode.....	71
3.4 Conclusions.....	73
References.....	75
Chapter 4 Conclusions and future work.....	79
4.1 Main conclusions.....	79
4.2 Future work.....	80
Publications	81
Acknowledgements	82

第一章 绪论

1.1 石墨烯概述

2004 年, 来自英国曼彻斯特大学的物理学家安德烈·海姆(Andre Geim) 和康斯坦丁·诺沃肖洛夫(Konstantin Novoselov)通过不断重复撕拉粘附有铅笔芯主要成分—“石墨”的透明胶带, 获得了只有一个碳原子厚度的(0.334 nm)的单层材料石墨烯(Graphene)[1,2]。此后, 随着在 2005 年中进行的后续相关实验进一步证实了电子在石墨烯中的传输显示出了半整数量子霍尔效应[3,4], 便掀起了前所未有的石墨烯研究热潮。同时, 石墨烯在物理、化学、力学和材料等学科也引起了强烈的关注和讨论。在 2010 年, 安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫两人凭借这项“在二维石墨烯材料的开创性实验”获得了诺贝尔物理学奖。

1.1.1 石墨烯的结构与性质

简单地说, 石墨烯就是指单层石墨层片, 仅有一个碳原子尺寸厚度, 是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成的蜂窝状晶体结构。石墨烯中的碳碳键长约为 0.142 nm, 每个晶格内有三个 σ 键, 连接十分牢固, 形成了稳定的六边形。此外, 垂直于晶面方向上的 π 键在石墨烯导电过程中起到了很大的作用。石墨烯是构建其他维度石墨材料的基本单元。可以将它看做一个无限大的芳香族分子, 平面多环芳烃的极限情况就是石墨烯[5]。

完美的石墨烯仅包括六边形单元, 由 sp^2 杂化成键形成稳定的二维结构。如果引入五边形和七边形, 就会在平面结构中形成缺陷。如果只有一个单独的五边形存在, 则石墨烯会形成圆锥形。如果有 12 个五边形, 则会形成一个 C_{60} 。相反, 如果只有一个单独的七边形存在, 则石墨烯平面会形成马鞍形。因此添加不同数目的五边形和七边形会形成各种不同的复杂形状。如图 1-1 所示, 石墨烯可以包聚成零维的富勒烯, 卷曲成一维的碳纳米管或者通过层层堆叠形成三维的石墨, 因此可以将石墨烯看做构建其他维度碳材料的基本结构单元[6]。

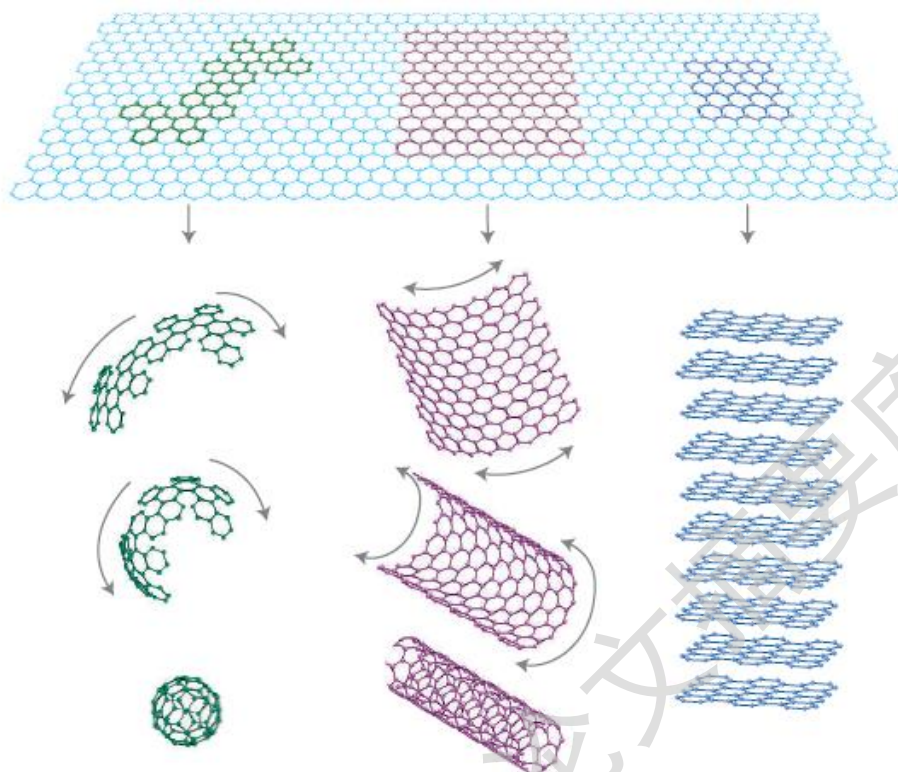


图 1-1 石墨烯及其衍生物示意图[6]

Figure 1-1 Schematic of graphene and its derivatives

石墨烯由于其完美的二维结构，赋予了它独特的电学、光学、热学和力学性能，又由于其仅有一个碳原子尺寸厚度，其理论厚度仅有 0.334 nm，目前被认为是最薄的二维材料，理论比表面积为 2630 m²/g [7]，面密度为 0.77 mg/m² [5]。理论和实验结果表明，单层石墨烯可见光透过率为 97.7 % [8]，证明了石墨烯具有优异的光学性能。同时因为石墨烯的每个碳原子均为 sp² 杂化，并贡献剩余一个 p 轨道电子形成大 π 键，π 电子可以自由移动，因此赋予了石墨烯优异的导电性。电子在其中的迁移率为可达 2×10⁵ cm²/(V s) [9]，约为硅中电子迁移率的 140 倍，其电导率可达 10⁶ S/m [10]，石墨烯面电阻约为 31 Ω/sq，是室温下导电性最佳的材料。此外，石墨烯还具有优异的力学与热学等性能，石墨烯的抗拉强度和弹性模量分别为 125 GPa 和 1.1 TPa [11]，强度极限(抗拉强度)为 42 N/m²，石墨烯是已知材料中强度和硬度最高的晶体结构。石墨烯的室温热导率约为 5×10³ W/M·k [12]，高于碳纳米管和金刚石，是室温下铜的热导率(401 W/m·K)的 10 倍多。

1.1.2 石墨烯的制备

石墨烯由于其独特的结构和优异的性能，已经在不同领域广泛引起了科研工作者的深入研究，因此如何能够合成出质量好且成本低廉的石墨烯也就成为了热门研究方向之一。目前，石墨烯的制备最常用的方法主要有以下几种：微机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法、超声分散法和氧化还原法等。

安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫[1]利用微机械剥离法第一次制备出单层石墨烯，机械剥离法的主要思路是用胶带黏住石墨片的两侧反复剥离而获得石墨烯。该方法得到的石墨烯宽度一般在几微米至几十微米，最大可达毫米级别，肉眼即可观察到。另外一种机械剥离法是将石墨表面在另一固体表面上摩擦，使石墨烯片层附着在固体表面，但是所制备的石墨烯尺寸不易控制[2]。机械剥离法的优点是操作简单，制作成本低和所制备的石墨烯质量高，但缺点是产量低，制备过程不可控，难以应用于大规模生产。

C. Berger 等人通过加热 SiC，获得了单层和多层石墨烯[13,14]，该外延生长法是在单晶 4H 或 6H-SiC 的特定晶面上热解脱除 Si 来制备石墨烯。将样品的表面进行氧化或氢化刻蚀后，在超低压高真空下进行点击轰击加热到 1000 °C 以除去表面的氧化物，然后升温至 1250-1450 °C，保持恒温 1-20 min，即可获得石墨烯薄片，其厚度由加热温度决定。

化学气相沉积法是制备碳纳米管广泛采用的方法，目前被成功应用于石墨烯的合成，从而实现了石墨烯的大面积连续合成。该技术主要借鉴了早期薄层石墨的制备思路，利用金属-碳固溶体或碳化物中的过饱和碳沿晶体(常用的晶体包括钨[15]、铱[16]和镍[10,17,18])台阶析出在特定的晶面上形成石墨烯。通过对渗碳、冷却等工艺的控制，可以在金属基底上析出大面积、高质量的石墨烯薄膜，也可将石墨烯薄膜转移到其他衬底上，并能够保持原有的透光性和导电性。P. W. Sutter 等人使用稀有金属钨作为催化基底实现了石墨烯的外延生长[15]，首先在 1150 °C 条件下将碳原子渗入钨，然后冷却到 850 °C，此时大量的过饱和碳原子就会析出在钨基底表面，组装成连续的石墨烯薄膜。

超声分散法就是直接将石墨和石墨层间化合物在具有匹配表面能的有机溶剂中进行超声剥离和分散，再将所得到的悬浊液离心分离，即可得到不同厚度的石墨烯。Hernandez 等人[19]使用 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-pyrrolidone, NMP)

作为分散剂，利用超声分散法制备了大批量石墨烯。超声分散法制备的石墨烯片层缺陷少，因而其光学、电学及力学性能得以很好的保持。

氧化还原法是目前被广泛采用的石墨烯制备方法,其基本过程是：第一步，在强酸和强氧化剂的条件下对石墨进行氧化处理，使其表面修饰上含氧官能团(如羟基、羧基、羰基及环氧基)，这些含氧官能团可以降低石墨层片之间的范德华力，同时也增强了石墨的亲水性[20],便于分散在水中；第二步，借助超声波等外力使氧化石墨剥离分散为氧化石墨烯胶体；第三步，由于氧化石墨烯为绝缘体，并且在制备过程中产生了很多缺陷，因此需要将氧化石墨烯进行一定程度的还原。氧化石墨制备方法有 Hummers[21]、Brodie 法[22]和 Standenmaier 法[23,24]。常用的还原方法有化学还原[25-31]、热还原[32]和电化学还原等 [33]。氧化还原方法反应操作简单，成本低廉，适合石墨烯的大批量制备，而且由于大量氧化官能团的引入使得后续的改性和功能化等方面具有较强的优势。还有一种特殊的氧化还原法，以碳纳米管替代石墨为起始原料，通过硫酸和高锰酸钾氧化处理或等离子刻蚀处理可以打断碳纳米管表面的成键，进而将其纵向“切开”形成石墨烯，将其形象的称为“碳纳米管纵切法” [34,35]。

1.2 石墨烯自组装材料

石墨烯自组装材料包括一维石墨烯材料(包括宏观的石墨烯纤维和石墨烯微米管等、微观的石墨烯纳米带和石墨烯纳米卷)，二维石墨烯材料(石墨烯纸和石墨烯薄膜)和三维石墨烯材料(石墨烯海绵、石墨烯泡沫及石墨烯凝胶等)。二维石墨烯材料和三维石墨烯材料制备技术已经较成熟，相应的研究与应用也较多，但关于一维石墨烯材料的研究才刚刚开始。

1.2.1 石墨烯纤维

Gao 等人[36-38]研究发现氧化石墨烯在水溶液中会自发排列形成液晶，并且随着浓度的变化可由向列相转变为层状相。这一发现不但丰富了液晶家族，为二维材料形成液晶提供了先例，而且为长程有序石墨烯自组装材料的发展奠定了基础。同时发现在利用湿法纺织技术制备凯夫拉纤维与碳纳米管纤维时也都巧妙地利用了它们的液晶性质[39-41]。这种氧化石墨烯特有的液晶性质，为通过湿法纺织技术制备石墨烯纤维提供了可能。Gao 等人借鉴湿法纺织技术首

次成功制备出了无需表面活性剂或高分子增强的石墨烯纤维。具体的制备过程是先把氧化石墨烯溶液利用湿法纺丝技术纺织到甲醇-氢氧化钾溶液中，再用氢碘酸进一步还原得到石墨烯纤维，这种石墨烯纤维具有很好的机械强度(~ 140 M Pa, 极限伸长率为 5.8 %)以及优良的导电性($\sim 2.5 \times 10^4$ S m^{-1})。同时，因为该石墨烯纤维具有良好的柔韧性，可以将其编织为有特殊图案的纺织品(图 1-2)。此外，与石墨烯-碳纳米管复合纤维比较而言[42,43]，虽然这种纯石墨烯纤维具有更好的导电性，但是其拉伸强度相对较低，因此 Gao 等人[44]通过增大氧化石墨烯尺寸和进一步改进纺丝工艺，再加入可以起到交联石墨烯片层作用的 Ca^{2+} ，得到了具有更高强度的石墨烯导电纤维，其拉伸强度达到了 501.5 M Pa, 这要比已报道的石墨烯纤维最高拉伸强度 420 M Pa [45]还要高 20%。

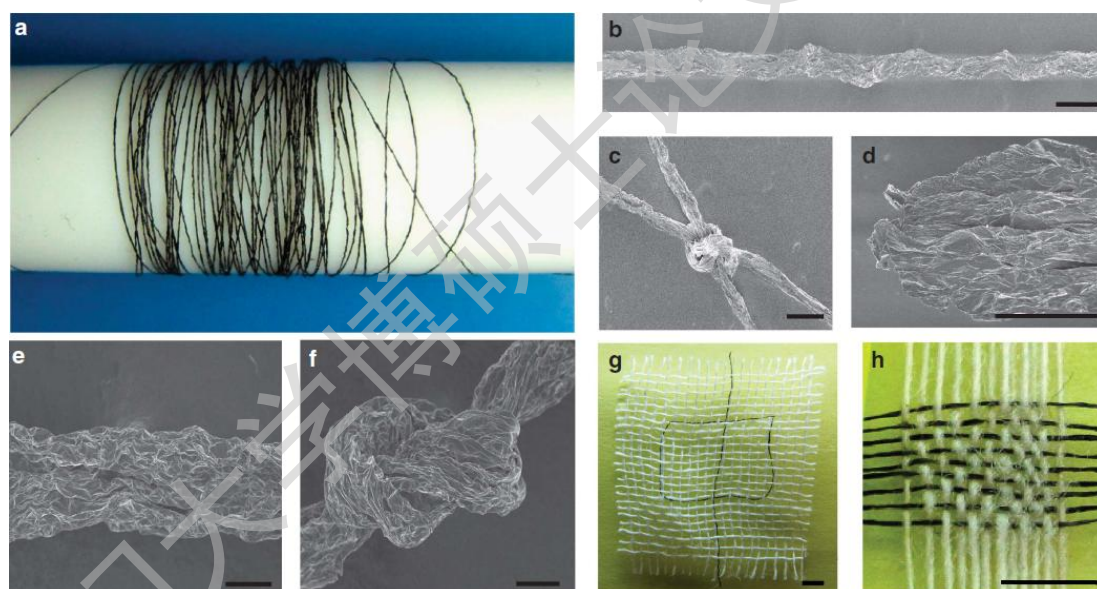


图 1-2 石墨烯纤维宏观照片，石墨烯纤维 SEM 图和石墨烯纤维编织品[38]

Figure 1-2 Macroscopic neat GO fibres, SEM images of GO fiber and the fibres can be woven into designed patterns and complex textiles

此外，也可以对石墨烯纤维进行功能化改性，Qu 等人[45]通过超声将具有磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子均匀分散于氧化石墨烯水溶液中，再通过后续的热处理使 Fe_3O_4 纳米粒子与氧化石墨烯片层相互结合，最后利用水热合成法成功制备出了具有磁性响应的石墨烯纤维，这种磁性石墨烯纤维对磁场非常灵敏，可以

反复多次弯向磁铁(图 1-3)。因为通过氧化石墨粉的方法制备的石墨烯存在很多结构上的缺陷以及大量的含氧官能团,所以制备的石墨烯纤维的导电性有限(4.1×10^4 S/m) [46-50]。为了更进一步提高石墨烯纤维的导电性, Gao 等人首先通过在氧化石墨烯二甲基甲酰胺溶液中加入一定量的 Ag 纳米线形成氧化石墨烯-Ag 纳米线凝胶,再对该凝胶通过湿法纺织技术制备出了超高导电性的石墨烯纤维,其导电率和电流容量分别高达 9.3×10^4 S/m 和 7.1×10^3 A/cm² [51],这分别要比已报道的石墨烯纤维的导电率和电流容量高 330% 和 1500%。

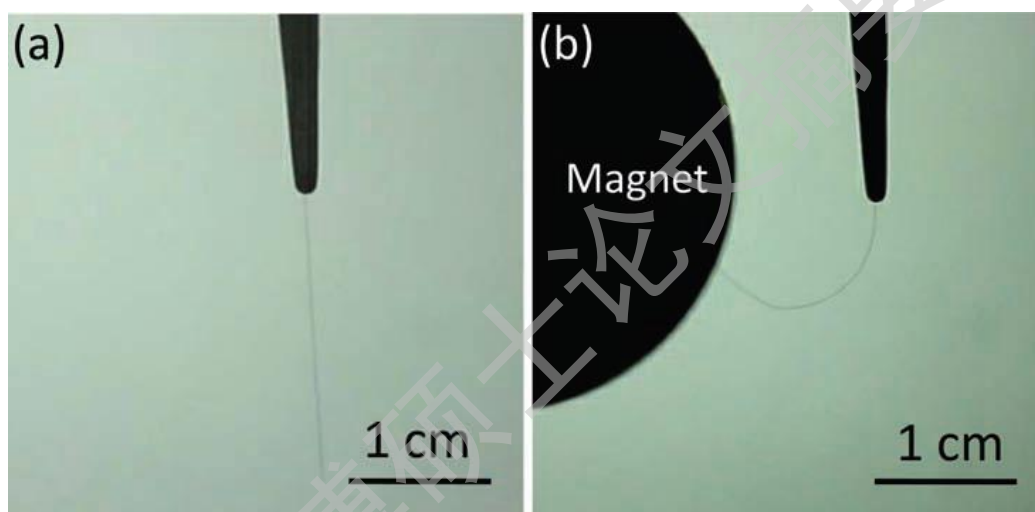


图 1-3 磁性石墨烯纤维的磁响应特性[45]

Figure 1-3 Magnetic response of functional graphene fibers

Qu 等人[52]又在原先制备的石墨烯纤维基础上,以石墨烯纤维充当工作电极,利用电化学工作站在石墨烯纤维表面电化学沉积石墨烯,通过后续水洗和冻干处理,制备出了石墨烯纤维表面包覆了具有三维网络结构的石墨烯核-壳纤维结构(图 1-4)。这种特殊的石墨烯核-壳纤维结构将石墨烯纤维的诸多优点(如高强度、良好的柔韧性、优异的导电性、易成型和可编织等特点)与石墨烯三维网络结构优点(如高比表面积、很好的化学稳定性等)巧妙地结合起来。因此,利用这种新颖的石墨烯核-壳结构制备了超级电容器,这种超级电容器在自然状态-伸直-弯曲状态下均具有很好的充放电性能。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.