

半透明氧化石墨烯薄膜的制备及微观结构研究

王艳, 廉杰, 李智辉, 王永祯, 王晓敏

(太原理工大学材料科学与工程学院, 太原, 030024)

摘要: 用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨, 通过超声、沉聚和自组装等工序制得氧化石墨烯薄膜。用扫描电子显微镜(SEM)图像, 透射电子显微镜(TEM)图像, 拉曼光谱等测试表征了薄膜的形貌和微观结构。结果表明: 自组装方法制备氧化石墨烯薄膜简单易行, 厚度尺寸可控。薄膜宏观完整连续, 微观层状结构良好, 且有较好的透光性, 为其在光伏能源上应用提供实验依据。

关键词: 氧化石墨烯薄膜; 自组装制备; 透光性; 微观结构

中图分类号: TB 333

Study on microstructure of translucent graphene oxide film

WANG Yan, LIAN Jie, LI Zhihui, WANG Yongzhen, WANG Xiaomin

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: In this paper, by using modified Hummers method to prepare graphite oxide, graphene oxide (GO) film was then assembled through ultrasonication, deposition and self-assembly processes. Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectra were used to characterize the morphology and microstructure of GO films. Results show that self-assembly is facile to prepare GO film with controllable thickness and size. Preferable micro layer structure and good light transmission of macro continuous film provides experimental basis for its application in photovoltaic energy field.

Key words: graphene oxide film; self-assembly preparation; transmittance; microstructure

0 引言

石墨烯薄膜独特的二维结构使其具备较大的比表面积^[1], 独特的量子霍尔效应^[2], 优异的导电性^[3], 较高的强度^[4]等特性, 特别是还有良好的透光性^[5]。这使得其有望实现在光伏器件和光电子器件领域的广泛应用。目前, 有关石墨烯薄膜的研究主要集中在其制备方面。

有些研究者尝试用 CVD 的方法在金属基底上生长石墨烯薄膜, 如 Li 课题组^[6]用化学气相沉积 (CVD) 的方法在铜基底上通甲烷气体生长了大面积的石墨烯薄膜; Lee 等^[7]在低压状态下, 用 CVD 方法在 Ni 和 Cu 基底上制备了有 3 英寸大的圆片状高质量石墨烯, 并通过瞬时腐蚀金属层可将其转移到任意基底上。尽管用 CVD 法可以得到大尺寸的石墨烯薄膜, 但是, 它不可避免的对基底有严格的要求, 需要基底耐高温; 同时, 还需要有一个腐蚀掉晶体层的复杂过程; 最后, 需要将薄膜转移到其他基底上, 操作复杂条件严苛^[7-8], 尚不具备实现大规模制备的条件。

目前, 简单易行的自组装方法被学者广泛关注。Becerril 等^[9]在三乙氧基硅烷 (APTES) 处理的石英和玻璃表面上沉积用 Hummer 法制备的氧化石墨烯, 得到氧化石墨烯薄膜; Zheng

基金项目: 国家自然科学基金(51172152); 教育部新世纪优秀人才 (NECT-08-0888); 山西省自然科学基金(20100011033-2)

作者简介: 王艳 (1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事新型炭材料研究

通信联系人: 王晓敏 (1968-), 女, 教授, 主要从事新型炭材料研究. E-mail: wangxiaomin@tyut.edu.cn

等^[10]用 Langmuir-Blodgett (LB) 自组装的方法在基底上将大片层的氧化石墨烯层层沉积, 制备了透明导电薄膜; Chen 等^[11]提出在气/液界面通过蒸发氧化石墨烯水溶胶制备了宏观的氧化石墨烯薄膜。但是, 这些方法都需要先在溶液表面形成膜, 然后再转移到其他基底上, 过程比较复杂且难以控制, 而且, 由于过程不易控制, 使得所得薄膜偏厚, 表面不光滑, 透光性受到影响^[12]。

本研究尝试用重力沉积自组装的方法^[13-14]合成氧化石墨烯薄膜。所得宏观薄膜连续度好, 表面光滑, 半透明且无需基底转移。

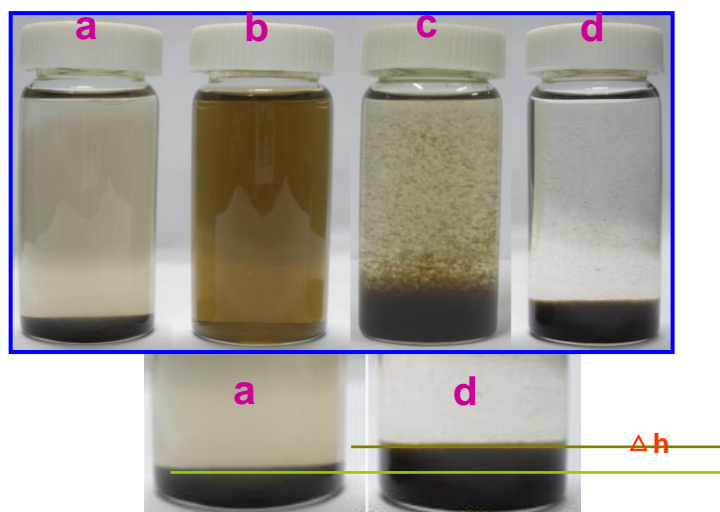
1 实验部分

采用改进的 Hummers 法^[15]制备氧化石墨。将一定比例的石墨粉、 NaNO_3 、浓硫酸先后倒入三口烧瓶中, 然后将烧瓶置于冰浴中使其降温。搅拌的同时缓慢加入 KMnO_4 , 至烧瓶中液体变色后, 转移至恒温水浴中, 在一定温度下反应一段时间后, 加入去离子水将反应液稀释, 然后加适量质量分数为 30% 的 H_2O_2 溶液中和高锰酸。待反应液冷却到室温, 离心过滤并用去离子水反复洗涤至中性。倒入烧杯, 真空干燥即得到氧化石墨。

用 S-6700F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Y-2000X 射线衍射分析仪 (XRD) 表征了样品的形貌、尺寸和结构; 傅里叶红外光谱测试仪 (FT-IR) (FTS165) 表征了样品的特征官能团; 紫外-可见光谱仪 (Cary-300VARIAN) 检测样品特征吸收峰; 拉曼显微镜 (Reinshaw inVia) 测试样品的有序度。

2 结果与讨论

自组装是无序系统在没有外部干预下, 由个别部件间互动 (如吸引和排斥, 或自发生成化学键), 而组成一个有组织的结构的过程。作为一种胶体, 氧化石墨烯溶液在电解液的作用下会发生沉聚^[16], 然后沉积物被导入玻璃基底上。在溶剂蒸发时所引起的毛细管力的作用下^[17], 会发生自组装的过程, 从而得到了规则有序的氧化石墨烯薄膜。这种方法组装胶体分子所成薄膜的厚度在两层到几十层间可控, 且长程有序。



65 图 1 剥离及自组装过程(a)将氧化石墨样品放入水溶液中(b)超声等处理后所得氧化石墨烯胶体溶液(c)电解质作用使得胶体沉聚(d)沉降过程完成

Fig.1 Exfoliation and assembly process (a) graphite oxide in water (b) grapheme oxide colloidal solution (c) colloid molecular sunk together under the action of electrolyte (d) the process of sinking completed

如图 1, 将氧化石墨研碎, 用去离子水配制 0.5mg/mL 悬浮液 200mL, 超声 (150W) 处

70 理 1h 后, 悬浮液离心 (5000r/min) 处理除去其中少量杂质, 得到均质稳定的氧化石墨烯胶状悬浮液 (图 1b)。滴加电解质溶液, 调节 pH 值, 胶体发生沉聚, 氧化石墨烯沉到烧杯底部, 上层溶液清澈透明。将图 1a 和图 1d 对比可以发现, 图 1d 中容器底部沉淀物的高度几乎是图 1a 的二倍, 说明了物质的层间距有所增加。将清澈液体缓慢倾倒入, 然后, 再将烧杯里留下的所有混合物都倒在一个表面光滑的玻璃容器中 (表面皿), 置于真空烘箱中干燥, 75 最后得到氧化石墨烯的半透明薄膜, 该薄膜在张力作用下自动与玻璃器皿分离, 得到完整的薄膜。可以通过控制基底、温度等条件和调整沉积物的浓度来得到不同厚度的薄膜。

图 2 为样品的 SEM 照片。从图中可以看出, 薄膜是由微观结构上的一层层氧化石墨烯片层组装而成的。由于自组装时分子之间的氢键作用力较强, 层与层之间紧密结合。逐层组装形成比较有序的结构。图 c 为比较薄的膜的图片, 与图 d 相比可以看出图 c 的堆叠层数较少, 厚度仅为几十纳米。图 d 中的厚度不到 1 μ m, 因此可以通过控制自组装条件来控制其厚度。80

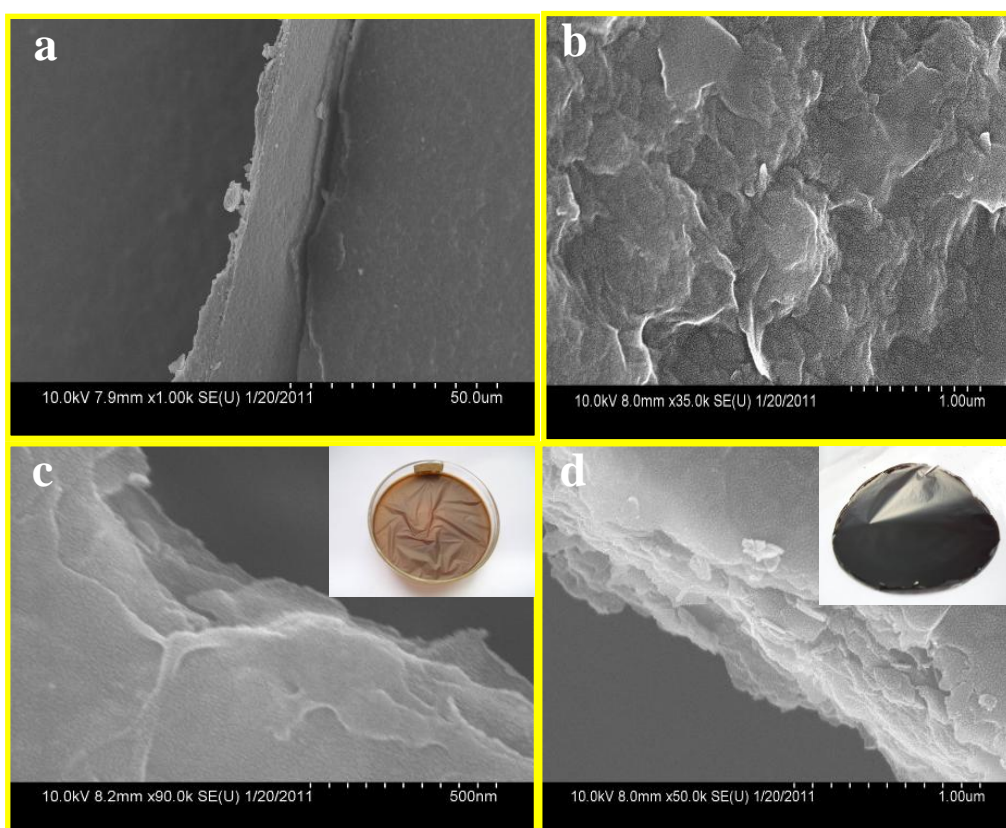


图 2 不同放大倍数下氧化石墨烯薄膜的 SEM 照片(a)图标尺为 50 μ m (b)图标尺为 1 μ m (c)图较薄的薄膜的 SEM 图片, 标尺为 500nm (d)图为较厚薄膜的图片, 标尺为 1 μ m

85 Fig. 2 Different magnified SEM images of GO films (a) scale bar is 50 μ m (b) scale bar is 1 μ m (c) thin GO film, scale bar is 500nm (d) thick GO film, scale bar is 1 μ m

将氧化石墨烯薄膜研磨成粉末, 用 TEM 分析了其形貌尺寸, 测试照片如图 3 所示, 标尺都为 100nm。从图中可以看到较大面积的片层, 表明组成薄膜的氧化石墨烯片层具有比较大的表面积, 而且结构连续完整。这有助于储存较大的电容量, 在超级电容器等电子器件领域具有潜在的应用价值^[18-19]。90

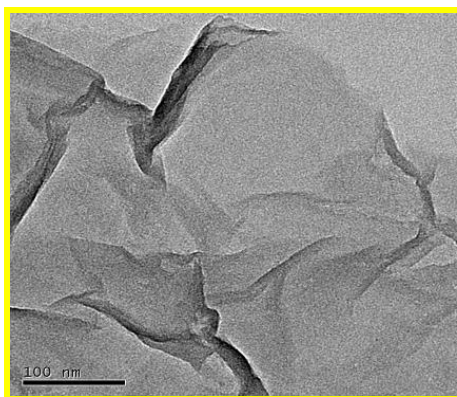


图3 GO薄膜的TEM照片

Fig. 3 TEM image of GO film

进一步用XRD对样品进行了分析。鳞片石墨的XRD图中，在大约 26.6° 的地方出现了明显的尖锐的峰，这是属于石墨的(002)晶面衍射峰，对应的层间距为 0.334nm 。与石墨的图对比，氧化石墨烯薄膜的XRD图谱中，原先在 26.6° 左右的C(002)晶面衍射峰消失，而在 12.7° 左右处出现了氧化石墨烯(GO)的(002)晶面衍射峰，对应的层间距为 0.698nm ，这一转移表明鳞片石墨被成功地氧化为GO。且氧化后层间距增大，比石墨层间距增加了近一倍^[20]，这与图1a和图1d比较出现 Δh 的结果一致，可以归结为石墨被氧化后层间存在含氧官能团。

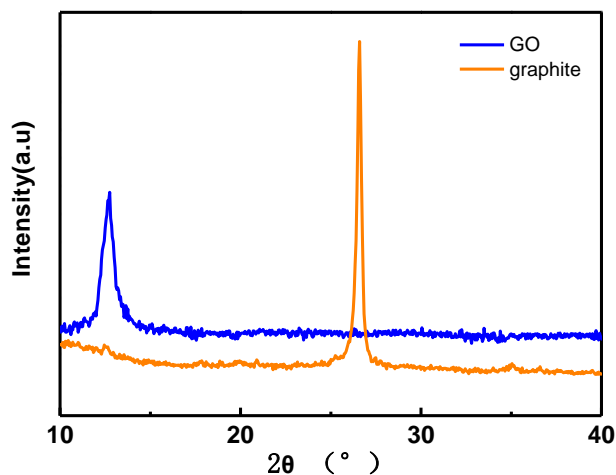


图4 鳞片石墨和GO膜的XRD图谱对比图

Fig. 4 XRD spectra of graphite and GO film

将氧化石墨烯薄膜研磨，用UV-vis对样品进行测试分析，结果如图5(a)所示。 λ_{max} 可以反映物质的共轭程度，随着共轭体系的增加， π 电子云跃迁就会减小，跃迁所需要的能量就相应减少，能带吸收就往长波长的方向偏移^[21]。图5(a)中的数据显示，样品在波长为 230nm 左右出现一个 λ_{max} 。这一较宽的吸收带说明样品具有有序的结构，这是因为有较多碳环结构存在^[22]。

在Raman光谱中，如果样品越是无序，团簇就会变得越小，环状结构就越少且越扭曲，直到环打开。只有在一些无序碳中，G峰才会分散，这时分散与无序度成正比。在各种形式的碳中，D峰的分散越小，样品越无序，G峰则相反^[23]。样品的Raman图谱如图5(b)所示。图

中在 1500cm^{-1} 左右出现一个尖锐的G峰, 在 1300cm^{-1} 左右出现一个相对较弱较宽的D峰, $I(D):I(G)$ 大约为0.78:1, 说明样品有较为有序的结构。在第一个D峰的二倍频位置出现了2D峰, 峰型较宽, 说明样品为数层结构。这可能是由于声子波向量与电子能带结构连接在一起, 引起了双共振引起的^[24]。

115

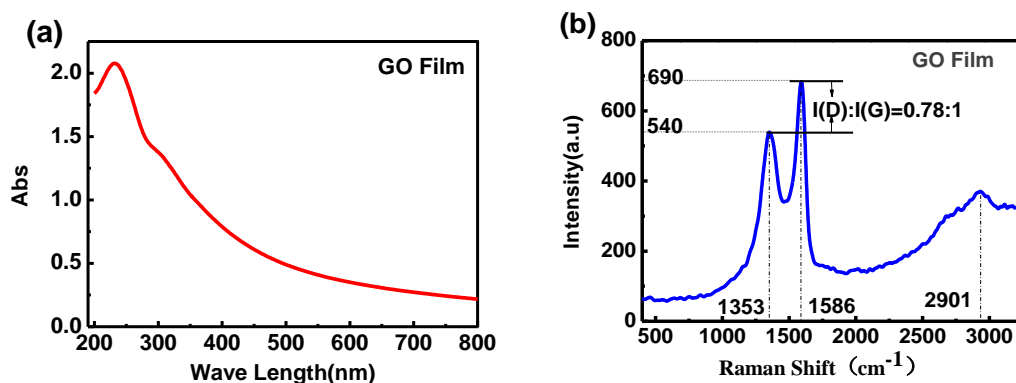


图5 GO薄膜的紫外和拉曼分析图谱 (a) 紫外图谱 (b) 拉曼光谱

Fig.5 UV-vis and Raman spectra of GO film (a) UV-vis spectrum (b) Raman spectrum

用红外光谱对样品进行表征, 结果如图6所示。从图中可以看到特征官能团的存在。在 3400cm^{-1} 左右出现的宽峰为-OH特征峰, 氧化石墨烯良好的水溶性正是由于大量羟基的存在; 在 1000cm^{-1} 左右出现了明显的烷氧基C-O伸缩振动峰; 1380cm^{-1} 出现的羧基C-OH伸缩振动峰和 1600cm^{-1} 左右出现的C=O伸缩振动峰, 表明了羧基官能团的存在; 大量羧基的存在也是样品具有良好水溶性的另一个原因。此外, 2027cm^{-1} 处也出现了C-H的伸缩振动峰。

120

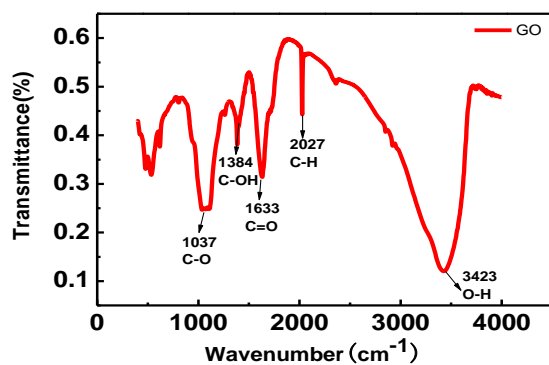


图6 氧化石墨烯薄膜的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectrum of GO



图7 半透明的氧化石墨烯薄膜

Fig. 7 Translucent GO film

图7为氧化石墨烯薄膜的光学照片。如图所示, 制得的氧化石墨烯薄膜为宏观无支撑的薄膜。它是一种柔韧的, 半透明的薄膜, 直径可达10cm左右。将薄膜放在一张印有校徽的A4纸上, 透过薄膜可以看见校徽上的数字和字母, 说明其透光性能较好。图中所示为圆形的薄膜, 可以通过改变基底的形状和大小及自组装条件来控制所制薄膜的尺寸和形状。

130

3 结论

用简单的自组装方法在固相基底上制备了氧化石墨烯薄膜, 无需基底转移, 且可以实现薄膜厚度和尺寸可控。通过SEM, TEM, RAMAN对其微观结构表征, 表明氧化石墨烯薄

膜具有比较有序的微观层状结构。所得宏观尺寸的氧化石墨烯薄膜具有较好的透光性，为其在光伏能源领域应用起到一定的借鉴作用。

[参考文献] (References)

- [1] Geim A. K. Graphene: Status and Prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [2] Du X., Skachko I., Duerr F., et al. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene[J]. Nature, 2009, 462(7270): 192-195.
- [3] Jung I., Dikin D. A., Piner R. D., et al. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at "Low" Temperatures[J]. NANO LETTERS, 2008, 8(12): 4283-4287.
- [4] Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(3): 183-191.
- [5] Prezzi D., Varsano D., Ruini A., et al. Optical properties of graphene nanoribbons: The role of many-body effects[J]. Physical Review B, 2008, 77(4): 041404.
- [6] Li X., Cai W., An J., et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [7] Lee Y., Bae S., Jang H., et al. Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films[J]. NANO LETTERS, 2010, 10(2): 490-493.
- [8] Choi D., Choi M.-Y., Choi W. M., et al. Fully Rollable Transparent Nanogenerators Based on Graphene Electrodes[J]. Advanced Materials, 2010, 22(19): 2187-2192.
- [9] Becerril H. A., Mao J., Liu Z., et al. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors[J]. ACS Nano, 2008, 2(3): 463-470.
- [10] Zheng Q., Ip W. H., Lin X., et al. Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir-Blodgett Assembly[J]. ACS Nano, 2011: 6039-6051.
- [11] Chen C., Yang Q.-H., Yang Y., et al. Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane[J]. Advanced Materials, 2009, 21(29): 3007-3011.
- [12] Prezzi D., Varsano D., Ruini A., et al. Optical properties of graphene nanoribbons: The role of many-body effects[J]. Physical Review B, 2008, 77(4): 041404.
- [13] Kralchevsky P. A., Nagayama K. Capillary forces between colloidal particles[J]. Langmuir, 1994, 10(1): 23-36.
- [14] F. Meseguer, A Blanco, H Miguez et al. Synthesis of inverse opals[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 202: 281-290.
- [15] Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [16] Claesson P. M., Poptoshev E., Blomberg E., et al. Polyelectrolyte-mediated surface interactions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 114-115: 173-187.
- [17] Kralchevsky P. A., Nagayama K. Capillary forces between colloidal particles[J]. Langmuir, 1994, 10(1): 23-36.
- [18] Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(5): 270-274.
- [19] Lin Y.-M., Dimitrakopoulos C., Jenkins K. A., et al. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene[J]. Science, 2010, 327(5966): 662.
- [20] S.M. Choi, M.H. Seo, H.J. Kim, W.B. Kim. Synthesis of surface-functionalized graphene nanosheets with high Pt-loadings and their applications to methanol electrooxidation[J]. Carbon, 2011(49):904-909.
- [21] Paredes J. I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10560-10564.
- [22] Li D., Muller M. B., Gilje S., et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nano, 2008, 3(2): 101-105.
- [23] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects[J]. Solid State Communications, 2007(143): 47-57.
- [24] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers[J]. PRL, 2006(97):187401.