

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2010.06.005

# 压力促进氧化石墨烯水热还原反应的机理

常艳丽, 陈胜, 曹傲能

(上海大学环境与化学工程学院 纳米化学与生物学研究所, 上海 200444)

**摘要:** 研究水相中氧化石墨烯(graphene oxide, GO)在敞口容器和密闭容器中的水热还原过程,发现氧化石墨烯还原后更容易通过超声破碎成小片.原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)和动态光散射(dynamic light scattering, DLS)结果表明,密闭容器中产生的压力不仅能促进氧化石墨烯的还原,而且可使其在超声处理后破碎形成尺寸更小、分布更窄、适合生物医药应用的石墨烯纳米小片.红外(infrared, IR)光谱结果表明,加压和常压下还原的氧化石墨烯的C=O伸缩振动峰和O—H弯曲振动峰没有明显区别,但加压下环氧键C—O—C伸缩振动峰明显减弱.据此推测,氧化石墨烯水热还原的机理是压力促进环氧键转化为C—OH,这一开环反应为水分子参加加成反应,加压有利于反应的进行.开环反应产物进一步以CO<sub>2</sub>形式脱除而形成缺陷,氧化石墨烯在超声处理后沿缺陷断裂,从而得到尺寸更小的石墨烯片.

**关键词:** 氧化石墨烯;水热还原;压力;环氧基

中图分类号: TQ 127.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2010)06-0577-05

## Mechanism of Pressure-Accelerated Solvothermal Reduction of Graphene Oxide

CHANG Yan-li, CHEN Sheng, CAO Ao-neng

(Institute of Nanochemistry and Nanobiology, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Solvothermal reduction of graphene oxide (GO) is a convenient green method to produce graphene. It has been found that the autogenous pressure in the sealed vessel can accelerate reduction of GO comparing to the same reaction in an open vessel at the same temperature. However, the underlying mechanism is unknown. We have investigated the solvothermal reduction of GO in aqueous dispersion in the absence of reductants in both open and sealed vessels at the same temperature. We found that the solvothermal reduction of GO made it easy to sonicate the reduced GO sheets into small pieces. Atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) results show that the high pressure not only accelerates the reduction of GO, but also makes the reduced GO sheets easily become broken by sonication into smaller pieces with a narrower size distribution. Infrared (IR) spectra shows no apparent difference of C=O stretching and O—H bending between the reduced GO under both conditions. However the C—O—C stretching of GO was significantly decreased after reduction at high pressure. We

收稿日期: 2010-05-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2009CB930200);上海市重点学科建设项目(S30109)

通信作者: 曹傲能(1967~),男,教授,博士生导师,博士,研究方向为纳米化学和纳米生物学. E-mail: ancao@shu.edu.cn

propose that C—O—C bonds of GO can be converted to C—OH, which is an addition reaction with water molecules, therefore can be accelerated at high pressure. The epoxy-converted C—OH is then removed in the form of CO<sub>2</sub>, leaving lines of defects on the GO sheets and making the GO sheets more easily be broken into small pieces at those sites.

**Key words:** graphene oxide (GO); solvothermal reduction; pressure; epoxy

石墨烯(graphene)是目前世界上已知的最薄材料,它由单层碳原子组成,具有蜂窝状二维晶体结构.石墨烯具有较高的比表面积(2 600 m<sup>2</sup>/g)、突出的导热性能(约3 000 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)和极限强度(>1 060 GPa)、室温下高速的电子迁移率(15 000 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)等特点,使其在纳米器件<sup>[1-2]</sup>、储氢材料<sup>[3]</sup>、复合材料<sup>[4]</sup>等领域得到广泛关注.近两年,石墨烯及氧化石墨烯(graphene oxide, GO)已逐渐应用于生物领域,例如载药<sup>[5-7]</sup>、成像<sup>[8]</sup>以及DNA探针<sup>[9-10]</sup>等方面.由于在生物体系体内与体外的研究与应用均需要特殊尺寸的石墨烯片,因此石墨烯尺寸的控制与选择是发展石墨烯生物应用的基础.

目前已有多种石墨烯的制备方法<sup>[11-12]</sup>,其中以还原氧化石墨烯最为简便.通过水合肼来还原氧化石墨烯<sup>[13-14]</sup>是应用较广的一种大量生产石墨烯的有效方法,但其生产过程要用到肼等有毒还原剂.水热还原氧化石墨烯<sup>[15-18]</sup>是一种新型的绿色温和的制备石墨烯的方法,虽然还原的程度不够彻底,但已可以满足生物等领域的应用需求.研究发现,在氧化石墨烯水热还原反应中,密闭容器中加热产生的压力能够促进氧化石墨烯的还原,但其机理尚不清楚.

本课题研究了在没有还原剂存在的条件下,水中氧化石墨烯在敞口容器和密闭容器中的水热还原过程.结果发现,氧化石墨烯还原后更容易通过超声破碎成小片,即加压不仅能促进氧化石墨烯的还原,而且可使其在超声处理后破碎成尺寸更小、分布更窄、更适合生物医药应用的石墨烯纳米小片.结合红外光谱等实验结果,本研究提出了一个压力促进氧化石墨烯的部分还原并使还原的石墨烯更容易超声破碎成小片的机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

天然石墨粉(≤30 μm, 99.85%),中国国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、五氧化二磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%)、盐酸(HCl, 35%)、氢氧化

钠(NaOH)均为分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 氧化石墨烯胶体的制备

采用改进的Hummers方法<sup>[4,19-20]</sup>制备氧化石墨烯胶体.以天然石墨粉为原料,取3 g 325目细度的天然石墨粉,加入12 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.5 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和2.5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,在80 °C下混合均匀,反应4.5 h.混合物冷却至室温后,用去离子水稀释,静置过夜.静置后的混合物用大量去离子水过滤洗涤,并再次于室温下静置过夜.将上述预氧化的石墨边搅拌边缓慢加入到冷却至0 °C的由120 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和15 g KMnO<sub>4</sub>组成的混合溶液中,35 °C搅拌2 h.用250 mL去离子水稀释,继续搅拌2 h后再加入700 mL去离子水,经搅拌后加入20 mL 30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液.将上述溶液过滤,并用体积比为1:10的稀HCl溶液洗涤产物以除去金属离子,再用去离子水洗涤除去多余的酸,至洗涤液呈中性,最终得到氧化石墨烯胶体.

### 1.3 氧化石墨烯片的制备

将氧化石墨烯胶体稀释至0.5 mg/mL,超声2 min(40 kHz, 180 W)使其混合均匀.取3份,各45 mL,分别做以下处理:①超声2 h(40 kHz, 180 W);②油浴120 °C加热回流3 h,冷却至室温,超声2 h(40 kHz, 180 W);③装入水热反应釜,放入烘箱,120 °C加热3 h,冷却至室温,超声2 h(40 kHz, 180 W).得到的样品分别记作GO-a, GO-b, GO-c.将3份样品以18 000 r/min离心1 h,得到的上层溶液样品分别记作GO-a', GO-b', GO-c'.

### 1.4 样品表征

将GO-a, GO-b, GO-c溶液置于80 °C烘箱中干燥48 h,研磨成粉, KBr压片,利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, AVATAR 370, Thermo Nicolet)研究表面性质.将GO-a, GO-b, GO-c溶液用去离子水稀释,滴在新剥离的云母片上干燥,利用原子力显微镜(AFM, SPM-9600, Shimadzu, Japan)采用相模式研究其形貌及尺寸.将GO-a, GO-b, GO-c溶液用去离子水稀释,利用纳米粒度及电位分析仪(Zetasizer 3000 HS, Malvern, UK)分析其尺寸.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同氧化石墨烯片溶液的表现特征

图1为3种处理方法制备的氧化石墨烯片的溶液.图中,GO-a颜色为棕黄色,GO-b为褐色,GO-c为棕黑色.颜色加深反映了氧化石墨烯片含氧基团还原程度的加深,即 $sp^2$ 碳原子比例的增加和 $sp^3$ 碳原子比例的减少.经过18 000 r/min离心2 h后,相应上清溶液(GO-a',GO-b',GO-c')颜色同样依次加深.这不仅是因为氧化石墨烯还原程度的加深,更主要是因为上层溶液中所含尺寸较小、不易沉降的氧化石墨烯片依次增多.其中GO-a'溶液几乎为无色透明,这说明不经过加热或水热反应处理的情况下,溶液主要由大片氧化石墨烯片组成,经过离心后,氧化石墨烯片几乎完全沉淀.

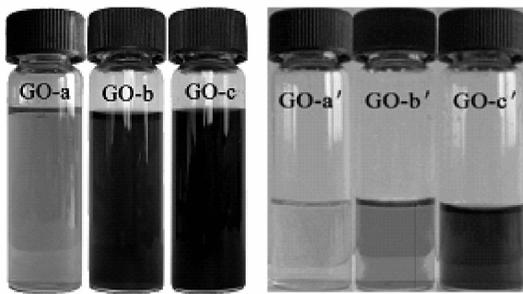


图1 3种处理方法制备的氧化石墨烯片溶液图像  
Fig.1 Images of different graphene oxide samples

### 2.2 不同氧化石墨烯片的粒径分布

图2为动态光散射实验得到的几种氧化石墨烯片的粒径分布.由于本研究所用材料为片状单层,所以测试结果与实际粒径值有差别,但几种氧化石墨烯片粒径分布之间的比较具有重要的参考价值.粒径分布结果显示,3种氧化石墨烯片(GO-a,GO-b,GO-c)的平均粒径依次减小.GO-a样品的粒径分布的峰位在180和888 nm处,说明对于不经过水热反应处理的氧化石墨烯胶体溶液,其中的氧化石墨烯片的尺寸仍然较大,而且分布范围较宽.经过常压水热反应处理后的GO-b样品中的氧化石墨烯片的尺寸和分布都发生了明显变化,主要为一个峰位在450 nm左右范围的较宽分布.经过密闭加压热反应处理后的GO-c样品中的氧化石墨烯片的尺寸显著变小,尺寸的分布也明显变窄,主要为一个峰位在220 nm左右范围的较窄分布.而GO-c样品通过离心分离后,可以得到一个峰位在130 nm左右范围的更小更窄的氧化石墨烯片尺寸分布(GO-c').

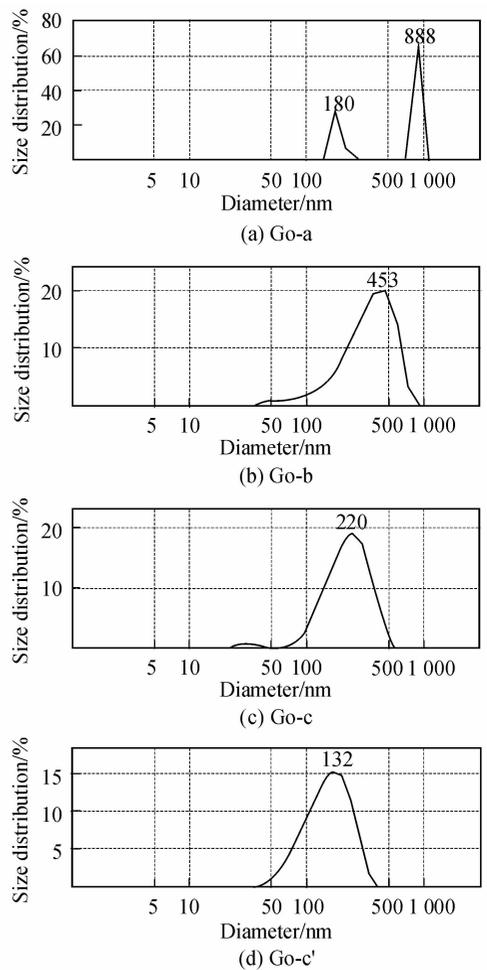


图2 4种氧化石墨烯片的粒径分布图

Fig.2 Size distribution graph of four graphene oxide samples

### 2.3 不同氧化石墨烯片的原子力显微镜表征结果

原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)是最直接有效的表征石墨烯材料的方法.由图3可以看出,氧化石墨烯单片的厚度在0.9 nm左右,与文献[7]中的报道相一致(0.8~1.0 nm).经过常压120 ℃水热反应3 h得到的GO-b样品(见图3(b))虽然可以通过超声得到很多小片氧化石墨烯,但石墨烯片的尺寸分布很宽,还存在大量的未超声破碎的氧化石墨烯片.与之形成鲜明对比的是,对于经密闭加压水热处理得到的GO-c样品(见图3(c)),超声处理后的氧化石墨烯片尺寸显著变小且分布比较窄.将GO-c再经过18 000 r/min离心1 h得到的GO-c'样品的氧化石墨烯为纳米尺度,且尺寸分布比较窄,可以满足生物医学应用的要求.

### 2.4 不同氧化石墨烯片的红外检测结果

图4为不同处理方法得到的氧化石墨烯片的红

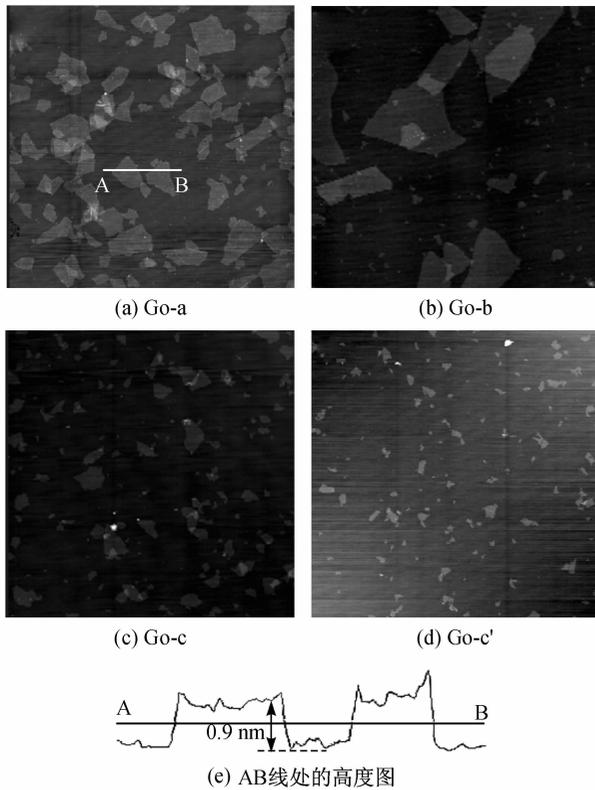


图3 4种氧化石墨烯片的AFM图(均为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ )

Fig.3 AFM images of four graphene oxide samples

外谱图,其中 $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处为O—H的伸缩振动峰, $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处为C=O的伸缩振动峰, $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处为O—H的弯曲振动峰, $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 处为C—O—H的伸缩振动峰, $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$ 处为C—O—C的伸缩振动峰。GO-b与GO-a相比,各特征峰的大小没有明显变化,但GO-c与GO-a相比,在 $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$ 左右环氧键的特征峰有明显的降低,说明经加压水热还原处理后,氧化石墨烯表面的环氧基数量大大减少。

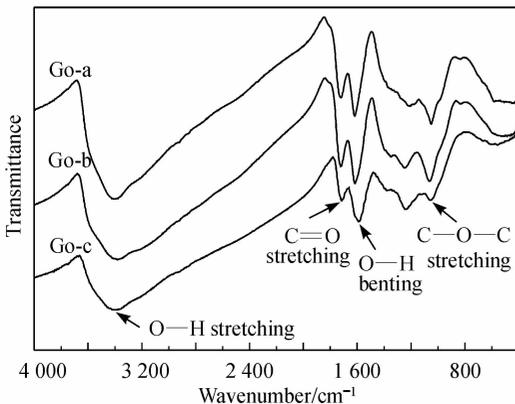


图4 3种氧化石墨烯片的红外谱图

Fig.4 Infrared spectra of three graphene oxide samples

如上所述,与常压下处理的样品对比,加压水热还原并超声后,氧化石墨烯尺寸显著变小,主要原因是环氧基数量的减少.有研究表明,氧化石墨烯表面的环氧基团有成线性排列的聚集现象<sup>[21]</sup>.我们推测,这些线性排列的环氧基团最终以 $\text{CO}_2$ 的形式脱除,从而在氧化石墨烯表面形成线性排列的缺陷聚集或裂纹,使氧化石墨烯片更容易断裂成较小尺寸.为验证这一过程中是否存在 $\text{CO}_2$ 释放,本研究将氧化石墨胶体溶液( $0.5\ \text{mg/mL}$ )用 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液调节pH值至10,装入水热反应釜,放入烘箱, $120\ ^\circ\text{C}$ 加热3 h,冷却至室温,此时测定pH值约为6.4. pH值的显著降低说明反应体系中有大量 $\text{CO}_2$ 释放.据此推测,压力促进氧化石墨烯水热还原的机理是,压力促进了氧化石墨烯中环氧基团的还原(实际上是通过环氧基团的脱除以减少 $\text{sp}^3$ 杂化碳原子比例).氧化石墨烯上的环氧基团先经过一个水分子参与的开环加成反应(根据化学反应平衡移动原理,加压有利于这一开环加成反应),开环反应的产物又进一步以 $\text{CO}_2$ 形式脱除而形成缺陷.由于环氧基团倾向于线性聚集形式排列<sup>[21]</sup>,因此,氧化石墨烯最终形成线性排列的缺陷聚集或裂纹.经超声处理后,氧化石墨烯沿线性缺陷断裂,从而得到尺寸更小的石墨烯片。

### 3 结束语

本研究发现,加压可促进氧化石墨烯水热还原反应,而且其产物易通过超声破碎成尺寸更小的小片,并推测其机理为压力促进了氧化石墨烯中环氧键的转变.本研究不仅为压力促进氧化石墨烯水热还原反应这一现象提出了一个合理的解释,同时也为控制和制备小尺寸石墨烯提供了一种简单有效的方法。

### 参考文献:

- [1] FREITAG M, STEINER M, MARTIN Y, et al. Energy dissipation in graphene field-effect transistors [J]. Nano Lett, 2009, 9(5):1883-1888.
- [2] LIN Y, JENKINS K A, VALDES-GARCIA A, et al. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies [J]. Nano Lett, 2009, 9(1):422-426.
- [3] DIMITRAKAKIS G K, TYLIANAKIS E, FROUDAKIS G E. Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage [J]. Nano Lett, 2008, 8

- (10):3166-3170.
- [4] CAO A, LIU Z, CHU S, et al. A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(1):103-106.
- [5] LIU Z, ROBINSON J T, SUN X, et al. PEGylated nano-graphene oxide for delivery of water insoluble cancer drugs [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(33):10876-10877.
- [6] ZHANG L, XIA J, ZHAO Q, et al. Functional graphene oxide as a nanocarrier for controlled loading and targeted delivery of mixed anticancer drugs [J]. *Small*, 2009, 6(4):537-544.
- [7] YANG X, ZHANG X, LIU Z, et al. High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(45):17554-17558.
- [8] SUN X, LIU Z, WELSHER K, et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery [J]. *Nano Res*, 2008, 1(3):203-212.
- [9] LU C, YANG H, ZHU C, et al. A graphene platform for sensing biomolecules [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(26):4785-4787.
- [10] HE S, SONG B, LI D, et al. A graphene nanoprobe for rapid sensitive and multicolor fluorescent DNA analysis [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 20(3):453-459.
- [11] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(4):217-224.
- [12] LIU Z, FAN C, CHEN L, et al. High-throughput production of high-quality graphene by exfoliation of expanded graphite in simple liquid benzene derivatives [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, 10(11):7382-7385.
- [13] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(5):270-274.
- [14] PARK S, AN J, JUNG I, et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(4):1593-1597.
- [15] NETHRAVATHI C, RAJAMATHI M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide [J]. *Carbon*, 2008, 46(14):1994-1998.
- [16] FAN X, PENG W, LI Y, et al. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation [J]. *Adv Mater*, 2008, 20(23):1-4.
- [17] ZHOU Y, BAO Q, TANG L A L, et al. Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties [J]. *Chem Mater*, 2009, 21(13):2950-2956.
- [18] CHEN W, YAN L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(4):559-563.
- [19] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6):1339.
- [20] KOVTYUKHOVA N I, OLLIVIER P J, MARTIN B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(3):771-778.
- [21] FUJII S, ENOKI T. Cutting of oxidized graphene into nanosized pieces [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(29):10034-10041.

(编辑:丁嘉羽)