

石墨氧化-还原法制备
石墨烯材料

——制备过程中产物成分、结构和性质的演变及应用

孙红娟 彭同江 著



科学出版社

石墨氧化-还原法制备石墨烯材料 ——制备过程中产物成分、结构和性质的 演变及应用

孙红娟 彭同江 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书反映了国家自然科学基金项目“石墨氧化和再还原过程中结构的演变与表征研究”及课题组多年来在石墨烯领域的主要研究成果。基于石墨的结构和化学键特点,以及氧化和还原程度对氧化石墨(烯)与还原氧化石墨(烯)成分、结构及形态、理化性能和用途的重要影响,结合理论计算与分子模拟,对石墨的矿物学、氧化和再还原过程中结构的演变与属性表征,以及石墨烯材料的制备技术进行了深入的研究,突出了氧化石墨、氧化石墨烯以及还原氧化石墨烯等作为气敏元件和超级电容器等方面的应用研究。对石墨矿物的晶体化学和石墨烯新材料的研究具有重要的理论和实际意义。

本书注重基础理论与应用技术研究并行,章节安排合理,层次分明,专业术语准确。写作上深入浅出,逻辑性强。可作为从事石墨、石墨烯和碳材料科研、生产及应用领域的研究和专业技术人员的参考书,也可作为高等院校教师和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石墨氧化-还原法制备石墨烯材料. 制备过程中产物成分、结构和性质的演变及应用 / 孙红娟, 彭向江著. —北京: 科学出版社, 2015.5

ISBN 978-7-03-044470-7

I. ①石… II. ①孙… ②彭… III. ①氧化还原聚合-应用-石墨-纳米材料-制备-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字 (2015) 第114958号

责任编辑: 杨 岭 黄 桥 / 责任校对: 韩雨舟

责任印制: 余少力 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年5月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2015年5月第一次印刷 印张: 22.25

字数: 500千字

定价: 89.00元

序 言

我国的石墨资源十分丰富,储量和产销量均居世界首位。由于石墨具有优异的耐火性、导电和导热性、润滑性、化学稳定性、可塑性及抗热震性等,在国民经济中,特别是高技术领域具有广泛的用途。

石墨烯作为一种新兴的二维纳米材料,具有完美的晶体结构和诸多优异的物理化学性能。石墨烯独特的电学、光学、热学和力学性能,使其在电子器件、场发射材料、复合材料、气体传感器、能量存储以及环境科学等领域具有广阔的应用前景。正因其潜在的价值和广泛的应用前景,使石墨烯材料的研究成为当前最受关注的研究领域之一。2004年,Geim和Novoselov采用机械法剥离高定向热解石墨获得了石墨烯,打破了传统的认识,并获得2010年诺贝尔物理学奖。

制备石墨烯的方法有多种,最主要的有微机械法、超声分散法、外延生长法和氧化还原法等。在诸多方法中,氧化还原法可以天然石墨为原料,工艺简单、成本低廉、产率高,可规模化生产,是当前应用最为广泛的方法之一。

鉴于氧化还原法制备石墨烯的普遍性和重要性,并基于石墨的结构和化学键特点,西南科技大学矿物材料及应用研究所的研究团队,率先开展了石墨结构层在氧化和再还原过程中结构的演变形式、驱动机制、含氧官能团的占位特点,以及由此引起的结构变化及规律性的研究,同时通过氧化-还原法成功地制备出系列石墨烯材料,并对产物的属性进行系统的表征。研究内容包括:①晶质和隐晶质石墨的矿物学特征;②氧化石墨、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯和烷基季铵盐/氧化石墨烯复合物、对苯二胺接枝还原氧化石墨烯、 TiO_2 /还原氧化石墨烯复合物,以及三维聚苯胺/还原氧化石墨烯复合物等多种石墨烯材料的制备技术及成分、结构和理化性能;③氧化石墨(烯)和 TiO_2 /氧化石墨烯复合材料气敏元件对水蒸气、乙醇、氨气、甲烷和氢气的敏感性能,以及三维还原氧化石墨烯和三维聚苯胺/还原氧化石墨烯材料的电化学性能;④石墨及其在氧化和再还原过程中结构的演化规律,并结合石墨、含一定官能团的氧化石墨烯的结构、谱学及性能参数的理论计算,建立石墨-氧化石墨-氧化石墨烯-石墨烯结构的演变模型等。这对于石墨的矿物学、氧化和再还原过程中石墨结构的演变与表征,以及石墨烯材料的制备和应用,具有重要的理论和实际意义。

该专著中所反映的成果是以石墨为原料,通过氧化-还原法制备系列石墨烯材料的理论与技术的探索,研究体系完整,研究内容丰富,研究成果丰硕,创新性强。全书既有基础理论研究,又有表征方法、制备技术及实际应用研究。特别要指出的是,在石墨氧化与再还原过程中,产物结构的多维度演变机制研究上,具有相当的深度;在氧化石墨、氧化石墨烯及还原氧化石墨烯的制备和应用上,具有一定的广度;在小鳞片和微晶

(土状)石墨制备膨胀石墨,以及三维聚苯胺/还原氧化石墨烯复合物的制备与应用研究上,具有明显的突破。该专著丰富了纳米矿物材料和石墨烯材料研究的内容,是一份氧化-还原法制备石墨烯材料研究的优秀成果,也是我国矿物材料领域一本理论与应用紧密结合的优秀专著。

本书编写结构合理,体系完整,内容丰富、新颖,相信会得到广大石墨烯研究者的关注。有如此一本关于石墨烯研究佳作,我倍感欣慰,特为其作序,以表示我最热烈的祝贺。

谢先德 院士

2015年4月26日于广州

前 言

石墨是由碳原子构成的单质矿物。石墨结构层内的碳原子之间的强 σ 键使其具有优异的耐高温性能和热稳定性、良好的化学稳定性和耐辐射性能；结构层内的离域大 π 键使其具有优异的导电性、导热性以及良好的可氧化性与插层性；结构层之间弱的分子键力使其具有优异的润滑性能、良好的剥离分散性及良好的涂敷性和可塑性；等等。

在工业上石墨已有近 200 年的应用历史。石墨优良的理化性能是其能够被进行深度加工和具有广泛用途的基础。石墨为层状结构，呈鳞片状，一组极完全解理，分散剥离性好，并具有良好的化学反应活性。采用氧化处理可将石墨转化为氧化石墨，既可经膨胀处理制备膨胀石墨，也可经剥离分散获得氧化石墨烯；氧化石墨烯再经还原可获得还原氧化石墨烯或石墨烯，经改性、接枝和复合可制备功能化石墨烯或石墨烯复合材料等。

石墨在氧化作用过程中碳原子结构层上的 π 电子可与含氧官能团共用，原 sp^2 共价键变为 sp^3 共价键；经还原后碳原子结构层上键合的含氧官能团可被脱去，并使 sp^2 共价键和离域性大 π 键恢复。石墨的氧化程度和氧化石墨烯的还原程度对产物的物理化学特性影响非常大，这不仅与结构层连接的含氧官能团有关，而且还取决于石墨氧化产物的结构特点。

因此，基于石墨的结构和化学键特点，以及氧化和还原程度对氧化石墨(烯)与还原氧化石墨(烯)成分、结构、形态和理化性能及用途的重要影响，对石墨的矿物学、氧化和再还原过程中结构的演变与表征以及石墨烯材料的制备进行深入探索和研究，对石墨矿物的晶体化学和新型纳米结构石墨材料的开发与应用具有重要的理论和实际意义。

单层石墨烯作为石墨的结构层，是已知矿物中最薄的二维纳米单元。1947 年 Philip Wallace 开始研究了石墨烯的电子结构。1956 年 J. W. McClure 推导出了相应的波函数方程。1987 年 S. Mouras 首次使用“graphene”名称来指代单层石墨烯。传统理论指出二维晶体材料在常温常压下是热力学不稳定的。因而石墨烯一直被认为是假设性的理论结构，难以单独稳定存在。直到 2004 年 Geim 和 Novoselov 以最普通的胶带在高定向热解石墨上反复剥离，最终获得了石墨烯，打破了传统的认识。二人因石墨烯的发现被授予 2010 年诺贝尔物理学奖。

石墨烯作为一种新型的碳纳米材料，正引领新一轮碳材料制备和应用的潮流，引发一场全球性的技术革命。2004 年 1 月至 2014 年 12 月，短短十年时间国内外已发表与石墨烯相关的论文约 68841 篇(源于 Web of Knowledge 网站)，近五年则发表 61651 篇，呈现出井喷式增长态势。石墨烯材料的研究和应用涉及新材料、新能源、微电子、信息、医药及航空等诸多领域。

我国石墨资源丰富，以晶质石墨为主，又有隐晶质石墨产出。石墨及其加工产品已

广泛应用于冶金、机械、电子、环保、造纸、电池、核电、石油化工、医药、军工和航空航天等领域，在国民经济中的地位越来越重要，特别是在太阳能光伏产业和新型能源材料等领域的发展尤为被关注。近年来采用氧化—还原法成功制备石墨烯以来，石墨矿物学和深度加工利用研究越来越受到关注和重视。

本书围绕以天然石墨为原料，制备石墨氧化物和石墨烯材料等诸多新型石墨功能材料过程中所涉及的共性问题，即石墨结构层在氧化和再还原过程中结构的演变形式、驱动机制、含氧官能团的占位等特点及由此引起的结构变化及规律性，通过氧化—还原法制备系列石墨烯材料，并对产物的属性进行系统的表征，研究了品质和隐品质石墨的矿物学特征，氧化石墨、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯和烷基季铵盐/氧化石墨烯复合物、对苯二胺接枝还原氧化石墨烯、 TiO_2 /还原氧化石墨烯复合物及三维聚苯胺/还原氧化石墨烯复合物等石墨烯材料的制备技术和成分、结构和理化性能；研究了氧化石墨(烯)和 TiO_2 /氧化石墨烯复合材料气敏元件对水蒸气、乙醇、氨气、甲烷和氢气的敏感性能及三维还原氧化石墨烯和三维聚苯胺/还原氧化石墨烯材料的电化学性能；研究了石墨及其在氧化和再还原过程中结构的演化规律，并结合石墨、含一定官能团的氧化石墨烯的结构、谱学及性能参数的理论计算，建立了石墨—氧化石墨—氧化石墨烯—石墨烯结构的演变模型；等等。

西南科技大学矿物材料及应用研究所研究团队多年来在石墨烯材料制备、表征和应用等方面开展了大量基础性和前沿性研究工作，积累了丰富的关于石墨、石墨烯材料的结构、制备及应用研究等方面的经验，获得了大量的实验数据，取得了众多重要研究成果(见附录)。作者以这些成果为基础，撰写了这本专著，系统、全面而又深入浅出地向读者介绍了石墨氧化—还原过程中产物的成分、结构、形貌和理化性能表征方法以及石墨烯材料的制备和在气敏和超级电容器电极材料应用的具体方法和技术等。

全书分为12章。前言、第1章、第3章、第4章、第6章、第7章、第10章、第11章由孙红娟主笔；第2章、第5章、第8章、第9章、第12章由彭同江主笔；刘波参与了第1章、第3章、第4章、第5章、第6章、第7章，鲜海洋参与了第1章、第2章，汪建德参与了第11章、第12章，陈军刚参与了第8章、第9章，林舜嘉参与了第10章、第11章，侯若男参与了第5章、第8章，王培草参与了第3章、第4章的初稿或部分内容的编写。陈吉明、刘海峰、赵二正、杨勇辉、黄桥、万臣等参加了前期的研究工作。全文由孙红娟和彭同江统稿。

书中第1章概述了碳的家族与石墨烯的研究现状；第2章介绍了石墨的矿物学特征；第3章介绍了氧化石墨的制备与表征技术；第4章介绍了氧化石墨烯及其薄膜的制备与表征技术；第5章介绍了还原氧化石墨烯及其薄膜的制备与表征技术；第6章介绍了石墨烯与氧化石墨烯的电子结构与导电性质；第7章介绍了石墨烯及氧化石墨烯的计算分子振动光谱；第8章介绍了氧化石墨(烯)作为二维薄膜材料的气敏性能的研究及应用；第9章介绍了 TiO_2 /氧化石墨烯纳米复合物的制备技术及敏感性能的研究及应用；第10章介绍了改性氧化石墨烯的制备技术及其电化学性能的研究及应用；第11章介绍了聚苯胺/氧化石墨烯纳米复合物的制备技术及应用；第12章介绍了三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及超级电容性能。

2015年2月四川省科技厅组织专家对“石墨氧化-还原过程中产物的结构、性能表征与石墨烯材料制备技术研究”进行了成果鉴定。鉴定委员会专家们一致认为,项目系统研究了不同产地石墨的矿物学特征,以及石墨在氧化和还原过程中产物结构、性能的演变规律及机理;突破了天然鳞片状石墨制备大片氧化石墨烯、微晶和小鳞片石墨制备膨胀石墨及三维聚苯胺/还原氧化石墨烯材料的工艺技术;建立了石墨氧化-还原过程中三维结构的演变模型;揭示了在氧化-还原过程中产物成分、结构和性能的演变机理。项目在膨胀微晶石墨、大片氧化石墨烯和三维聚苯胺/还原氧化石墨烯纳米复合材料制备技术方面已处于国际先进水平,具备应用推广能力,应用前景广阔。

书中的研究工作得到了国家自然科学基金“石墨氧化与再还原过程中结构的演变及表征研究”项目(批准号:41272051)和西南科技大学博士基金“石墨烯制备过程中的晶体化学研究”项目(编号:11zx7135)的资助。

在本书编写过程中,得到了科学出版社编辑同志的大力支持;西南科技大学矿物材料及应用研究所全体师生对本书的顺利成稿给予了协助;环境与资源学院在项目研究和专著出版中给予了多方面的支持;为了全面、准确地反应石墨烯的研究现状,编写过程中引用和参考了大量的优秀文献和专著。在此一并表示最诚挚的感谢。

本书涉及石墨矿物学、石墨加工学及氧化石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯(或石墨烯)的制备与属性表征方法和技术等诸多内容,尽管尽了最大努力,但由于水平及经验不足,疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

作者
2015年2月

目 录

第 1 章 碳的家族与石墨烯的研究现状	1
1.1 碳的家族	1
1.1.1 碳元素及碳原子的键合方式	1
1.1.2 碳家族的组成	2
1.2 石墨烯的研究现状	9
1.2.1 石墨烯的制备方法	9
1.2.2 石墨烯的结构	16
1.2.3 石墨烯的性质	17
1.2.4 石墨烯的应用	18
1.3 石墨烯材料的分类	22
第 2 章 石墨的矿物学特征	31
2.1 样品采集与表征方法	31
2.1.1 样品采集	31
2.1.2 表征方法	32
2.2 显微形貌、结构与化学组成特征	33
2.2.1 显微形貌与能谱分析	33
2.2.2 显微结构与电子衍射分析	36
2.2.3 光电子能谱元素分析与结合能	37
2.3 晶体结构特征	39
2.3.1 晶胞参数	39
2.3.2 石墨化度与 3R 多型含量	40
2.3.3 结构缺陷与无序度	42
2.4 物理化学性质	43
2.4.1 热稳定性	43
2.4.2 表面电性	44
2.4.3 界面湿润性	45
2.4.4 导电性	46
2.4.5 可膨胀性	46
2.5 小结	50

第3章 氧化石墨的制备与表征	52
3.1 氧化石墨制备的试验方法与表征技术	52
3.1.1 制备方法	52
3.1.2 表征方法	55
3.2 石墨和氧化石墨的主要特征	56
3.2.1 石墨和氧化石墨的结构	56
3.2.2 石墨与氧化石墨的官能团类型	56
3.2.3 石墨与氧化石墨的化学键类型	58
3.2.4 石墨与氧化石墨的拉曼光谱	59
3.2.5 石墨与氧化石墨的微形貌	60
3.3 氧化石墨的 XRD 特征与结构变化	61
3.3.1 高锰酸钾用量的影响	61
3.3.2 浓硫酸用量的影响	62
3.3.3 低温阶段反应时间的影响	63
3.3.4 中温阶段反应时间的影响	63
3.4 氧化石墨的红外光谱特征与官能团的变化	64
3.4.1 高锰酸钾用量的影响	64
3.4.2 浓硫酸用量的影响	65
3.4.3 低温阶段反应时间的影响	66
3.4.4 中温阶段反应时间的影响	67
3.5 氧化石墨的拉曼光谱与氧化程度和结构有序性变化	68
3.5.1 高锰酸钾用量的影响	68
3.5.2 浓硫酸用量的影响	69
3.5.3 低温阶段反应时间的影响	70
3.5.4 中温阶段反应时间的影响	71
3.6 氧化石墨的 X 射线光电子能谱与含氧官能团的变化	72
3.7 简化 Hummers 法制备氧化石墨及表征	73
3.7.1 XRD 特征	74
3.7.2 FT-IR 光谱特征	74
3.7.3 Raman 光谱特征	75
3.8 石墨在氧化过程中的结构演变规律	76
3.8.1 石墨氧化过程中结构的变化过程	76
3.8.2 石墨氧化过程中的化学反应过程	77
3.9 小结	79
第4章 氧化石墨烯(薄膜)的制备与表征	82
4.1 氧化石墨烯(薄膜)的制备方法与表征技术	82
4.1.1 氧化石墨烯的制备方法	82

4.1.2	氧化石墨烯薄膜的制备方法	84
4.1.3	表征方法	85
4.2	pH 对氧化石墨烯分散性和 Zeta 电位的影响	86
4.2.1	分散性	86
4.2.2	Zeta 电位	88
4.3	氧化石墨烯粒度与 AFM 表征	89
4.3.1	粒度分析	89
4.3.2	AFM 特征与片层厚度变化	89
4.4	氧化石墨烯薄膜的结构与性能表征	91
4.4.1	氧化石墨烯薄膜的 XRD 特征与结构变化	91
4.4.2	氧化石墨烯薄膜的 TG-DTA 特征与热稳定性变化	92
4.4.5	氧化石墨烯薄膜的 UV-vis 光谱与电子跃迁	92
4.5	大片径氧化石墨烯分散液的制备与表征	93
4.5.1	大片径氧化石墨烯分散液的制备方法	93
4.5.2	大片径氧化石墨烯分散液的 AFM 表征	94
4.6	氧化石墨在制备氧化石墨烯过程中结构与属性的演变	94
4.7	小结	96

第 5 章	还原氧化石墨烯(薄膜)的制备及表征	99
5.1	还原氧化石墨烯(薄膜)的制备方法 & 表征技术	99
5.1.1	还原氧化石墨烯的制备方法	99
5.1.2	还原氧化石墨烯薄膜的制备方法	103
5.1.3	表征方法	105
5.2	化学还原过程中还原氧化石墨烯的属性表征	105
5.2.1	颜色与分散性	105
5.2.2	Zeta 电位	106
5.2.3	粒度分析	107
5.2.4	显微形貌	107
5.2.5	还原后产物的结构属性变化	111
5.2.6	化学法制备还原氧化石墨烯机理	115
5.3	焙烧还原过程中还原氧化石墨烯的属性表征	116
5.3.1	空气气氛中焙烧处理氧化石墨烯制备的还原氧化石墨烯的属性特征	116
5.3.2	氮气气氛中焙烧处理氧化石墨制备的还原氧化石墨烯的属性特征	121
5.3.3	氮气气氛下焙烧氧化石墨制备还原氧化石墨烯的机理	128
5.4	水热还原过程中三维还原氧化石墨烯的属性表征	129
5.4.1	外观形貌与显微形貌特征	129

5.4.2	微区形貌与晶格条纹特征	130
5.4.3	物相结构特征	131
5.4.4	Raman 光谱特征	132
5.4.5	FT-IR 光谱特征	132
5.4.6	XPS 光谱特征	133
5.5	氧化—还原法制备还原氧化石墨烯的属性变化	134
5.5.1	结构的变化	134
5.5.2	产物结构中官能团的变化	136
5.5.3	产物微晶尺寸的变化	137
5.6	小结	139
第 6 章	石墨烯与氧化石墨烯的能带结构计算	142
6.1	计算方法的选择与参数设定	142
6.1.1	紧束缚近似法	142
6.1.2	第一性原理计算法	143
6.1.3	方法的选择与参数设定	143
6.2	石墨烯的电子结构	144
6.3	石墨烯纳米带的电子结构	146
6.4	氧化石墨烯电子结构	148
6.4.1	环氧型氧化石墨烯电子结构	148
6.4.2	羟基型氧化石墨烯电子结构	154
6.5	环氧与羟基共存型氧化石墨烯电子结构	158
6.5.1	结构模型与稳定性	158
6.5.2	禁带宽度与电子态密度	161
6.6	缺陷型石墨烯电子结构	163
6.7	小结	164
第 7 章	石墨烯与氧化石墨烯的分子振动光谱计算	168
7.1	石墨烯的分子振动光谱	168
7.1.1	石墨烯分子振动光谱的因子群分析	168
7.1.2	石墨烯分子振动光谱的理论计算	170
7.1.3	石墨烯与石墨分子振动光谱的对比分析	171
7.2	氧化石墨烯的分子振动光谱	173
7.2.1	环氧型氧化石墨烯的分子振动光谱	173
7.2.2	羟基型氧化石墨烯的分子振动光谱	177
7.2.3	环氧和羟基共存型氧化石墨烯的分子振动光谱	179
7.3	缺陷型石墨烯拉曼光谱	183
7.4	小结	184

第 8 章 不同氧化—还原程度氧化石墨(烯)的气敏性能	187
8.1 氧化石墨(烯)气敏元件的制备技术	187
8.1.1 气敏元件的制备	187
8.1.2 气敏元件的表面形貌	188
8.1.3 气敏元件的气敏性能测试	189
8.2 不同氧化程度氧化石墨(烯)的气敏性能	190
8.2.1 不同氧化程度氧化石墨(烯)的阻温特性	190
8.2.2 不同氧化程度氧化石墨(烯)的湿敏性能	192
8.2.3 不同氧化程度氧化石墨(烯)的乙醇敏感性能	194
8.2.4 不同氧化程度氧化石墨(烯)的氨气敏感性能	196
8.2.5 不同氧化程度氧化石墨(烯)的甲烷敏感性能	197
8.2.6 不同氧化程度氧化石墨(烯)的氢气敏感性能	199
8.3 不同还原程度氧化石墨(烯)的气敏性能	200
8.3.1 不同还原程度还原氧化石墨(烯)的阻温特性	200
8.3.2 不同还原程度还原氧化石墨(烯)的湿敏性能	203
8.3.3 不同还原程度还原氧化石墨(烯)的乙醇敏感性能	207
8.3.4 不同还原程度还原氧化石墨(烯)的氨气敏感性能	210
8.3.5 不同还原程度还原氧化石墨(烯)的甲烷敏感性能	213
8.3.6 不同还原程度还原氧化石墨(烯)的氢气敏感性能	215
8.4 氧化石墨(烯)敏感机理	217
8.4.1 氧化石墨(烯)的结构和半导体特性	217
8.4.2 氧化石墨(烯)对气体分子的吸附与响应	217
8.4.3 氧化石墨(烯)的敏感机理分析	219
8.4.4 氧化石墨(烯)的敏感模型	220
8.5 小结	221
第 9 章 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物的制备、表征与气敏性能	223
9.1 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物及其气敏元件的制备技术及表征方法	223
9.1.1 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物及其气敏元件的制备技术	223
9.1.2 表征方法	224
9.2 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物制备过程中产物的结构变化	225
9.2.1 氧化石墨及插层、水解产物的结构变化	225
9.2.2 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ /氧化石墨烯纳米复合物焙烧过程中的结构变化	226
9.2.3 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物的微观形貌	227
9.2.4 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物官能团变化	229
9.2.5 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物的成键特点	229
9.2.6 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米复合物制备过程中结构的变化模型	231

9.3	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的阻温特性	231
9.4	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的湿敏性能	233
9.5	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的乙醇敏感性能	235
9.6	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的氨气敏感性能	236
9.7	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的敏感机理	238
9.7.1	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的吸附机理	238
9.7.2	TiO ₂ /还原氧化石墨烯纳米复合物的气敏机理及模型	239
9.8	小结	241
第 10 章	氧化石墨烯改性产物的制备及属性表征	244
10.1	氧化石墨烯的有机改性及表征方法	244
10.1.1	有机改性方法	244
10.1.2	表征方法	249
10.2	烷基季铵盐插层氧化石墨的结构和属性表征	249
10.2.1	C _n TAB 插层氧化石墨的结构变化	249
10.2.2	C _n TAB 插层氧化石墨的 FT-IR 光谱分析	251
10.2.3	C _n TAB 插层氧化石墨的 Raman 光谱	252
10.2.4	C _n TAB 在氧化石墨层间的排布模式	253
10.3	烷基季铵盐改性还原氧化石墨烯的结构和属性表征	255
10.3.1	烷基季铵盐改性氧化石墨烯的有机分散性	255
10.3.2	烷基季铵盐改性氧化石墨烯还原产物的结构变化	256
10.3.3	烷基季铵盐改性氧化石墨烯还原产物的 FT-IR 光谱	257
10.3.4	烷基季铵盐改性还原氧化石墨烯的 Raman 光谱	257
10.3.5	烷基季铵盐改性氧化石墨烯还原产物的有机分散性	258
10.4	对苯二胺(PPD)接枝还原氧化石墨烯的结构和属性表征	259
10.4.1	PPD 接枝还原氧化石墨烯的结构	259
10.4.2	PPD 接枝石墨烯的 FT-IR 光谱	260
10.4.3	PPD 接枝还原氧化石墨烯的 Raman 光谱	261
10.4.4	PPD 接枝还原氧化石墨烯的 XPS	264
10.4.5	PPD 接枝还原氧化石墨烯的有机分散性	265
10.4.6	PPD 接枝还原氧化石墨烯的热稳定性	266
10.4.7	PPD 接枝还原氧化石墨烯的电导率	267
10.4.8	PPD 接枝还原氧化石墨烯的机理	268
10.5	小结	268
第 11 章	聚苯胺/还原氧化石墨烯纳米复合物的制备及属性表征	271
11.1	聚苯胺/还原氧化石墨烯纳米复合物制备与表征技术	271
11.1.1	制备方法	271

11.1.2	表征方法	276
11.2	聚苯胺/氧化石墨烯纳米复合物的属性表征	277
11.2.1	PANI/GOs 纳米复合物的结构变化	277
11.2.2	PANI/GOs 纳米复合物的形貌	278
11.2.3	PANI/GOs 纳米复合物的 FT-IR 光谱	280
11.2.4	PANI/GOs 纳米复合物的 Raman 光谱	281
11.2.5	PANI/GOs 纳米复合物的电学性能	282
11.2.6	PANI/GOs 纳米复合物的电化学性能	284
11.2.7	PANI/GOs 纳米复合物的复合机理	285
11.3	聚苯胺/还原氧化石墨烯纳米复合物的属性表征	286
11.3.1	PANI/Gs 纳米复合物的结构变化	286
11.3.2	PANI/Gs 纳米复合物的形貌变化	287
11.3.3	PANI/Gs 纳米复合物的 FT-IR 光谱分析	288
11.3.4	PANI/Gs 纳米复合物的 Raman 光谱分析	289
11.3.5	PANI/Gs 纳米复合物的电学性能	289
11.3.6	PANI/Gs 纳米复合物的电化学性能	291
11.3.7	PANI/Gs 纳米复合物的复合机理	292
11.4	小结	293

第 12 章 三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及超级电容性能 296

12.1	三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备技术及表征方法	297
12.1.1	三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备——一步复合法	297
12.1.2	三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备——两步复合法	297
12.1.3	工作电极的制备	298
12.1.4	表征方法	298
12.2	聚苯胺与三维还原氧化石墨烯的超级电容性能	299
12.2.1	聚苯胺的超级电容性能	299
12.2.2	三维还原氧化石墨烯的超级电容性能	300
12.3	三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的形貌、结构与超级电容性能 ——一步复合法(A)	304
12.3.1	形貌特征	304
12.3.2	结构特征	307
12.3.3	谱学特征	308
12.3.4	超级电容性能	309
12.3.5	一步复合法制备三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的机理分析	315
12.4	三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的形貌、结构与超级电容性能 ——两步复合法(B)	316

12.4.1	形貌特征	316
12.4.2	结构特征	318
12.4.3	谱学特征	319
12.4.4	超级电容性能	320
12.4.5	两步复合法制备三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的机理分析	327
12.5	小结	327
索 引		332
附 录		339

第 1 章 碳的家族与石墨烯的研究现状

1.1 碳的家族

碳作为自然界最为重要、分布最广的元素之一，其多种多样的存在形式不断被人们发现、认识和利用。在地球上，碳以单质或化合物的形式广泛存在于岩石圈和生物圈中。碳除了以单质形式形成多种同素异形体外，还可以形成大量的碳酸盐类矿物和含碳有机物等。

目前，已知最为典型的碳同素异形体有金刚石、石墨、碳纳米管、富勒烯和石墨烯等，除此之外，还包括活性炭、炭黑、煤炭、碳纤维等非晶形式。虽然它们都是由碳原子构成的，但由于其碳原子键合方式及结构不同，从而导致它们的性质也大为不同^[1]。

1.1.1 碳元素及碳原子的键合方式

1. 碳元素

碳元素位于元素周期表第二周期第四主族，原子序数为 6，有¹²C 和¹³C 两种稳定同位素，其质量数分别为 12 和 13，¹²C 在数量上占绝对优势，相对丰度为 98.892%，而¹³C 仅为 1.108%。碳原子中有 6 个核外电子，碳原子的存在状态和能量的高低取决于这些电子的运动状态和能量的大小。而且当碳原子处于能量最低的基态时，这些电子将分属于 K、L 层，K 层有两个 1s 电子，L 层有两个 2s 电子和两个 2p 电子。所以碳原子的基态可表示为： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。L 层的 2s 和 2p 轨道上的 4 个电子为价电子。

2. 碳原子的键合方式

碳原子之间在结合形成化学键过程中，由于原子间的相互影响，位于 L 层的 2s 和 2p 原子轨道进行线性组合，形成杂化轨道。根据原子杂化轨道理论，碳原子之间结合形成化学键时，参与杂化的 2p 电子数不同，2s 和 2p 轨道进行线性组合可形成 sp^n 杂化轨道 ($n=1, 2, 3$)。即 1 个 2s 轨道与 1, 2 或 3 个 2p 轨道杂化形成 sp , sp^2 或 sp^3 杂化轨道。如图 1.1 所示。