

# 极端条件下可控制备多维石墨烯

## 实验报告

化学 182 赵佳慧 10183847

### 一、实验目的

- 1、掌握氧化法和快速退火法制备材料的原理及操作方法。
- 2、学习先进功能材料的结构设计策略。
- 3、培养严谨的实验研究态度。
- 4、通过虚拟仿真实验学习掌握科研全流程并积累经验，激发科学创新使命感。

### 二、实验原理

#### 1. 石墨烯的结构及性能应用

石墨烯是由碳原子 ( $sp^2$  杂化) 按正六边形紧密排列形成的蜂窝状晶格结构。单层石墨烯的厚度仅为 0.35 nm, C-C 键长为 0.142 nm。由于石墨烯片层之间存在较强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 使其容易堆积成石墨, 或在外围存在不饱和键的情况下容易弯曲成碳纳米管、富勒烯甚至无定形碳等结构。

#### 2、氧化插层法制备氧化石墨

利用强氧化剂浓硫酸、 $KMnO_4$ 、硝酸钠氧化石墨, 使氧原子及含氧官能团进入到石墨层间, 结合 $\pi$ 电子, 使层面内的 $\pi$ 键断裂, 并以 C=O、C-OH、-COOH 等官能团与密实的碳网面中的碳原子结合, 形成共价键型石墨层间化合物。增大层间距, 减弱层间范德华力, 为后续剥离工作奠定基础。

#### 3、超声剥离的原理

超声波在石墨悬浮液中疏密相间地辐射, 使液体流动而产生数以万计的微小气泡, 这些气泡在超声波纵向传播成的负压区形成、生长, 而在正压区迅速闭合, 气泡闭合可形成超过 1000 个大气压的瞬间高压, 连续不断产生的高压就象一连串小“爆炸”不断地冲击石墨, 使层间官能团脱落或者石墨烯片剥落。

#### 4、快速热退火法构筑多维石墨烯

氧化石墨含有大量的含氧官能团, 当其被迅速置于 800℃ 的高温下, 这些含氧官能团瞬间热解并产生大量气体, 在氧化石墨烯片层间的有限空间中形成局部高压, 导致堆积的石墨烯片层局部剥离, 形成具有无序、开放大孔的三维网络石墨烯。

### 三、实验试剂与仪器

试剂: N-甲基吡咯烷酮、双氧水、氯化钡、浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、鳞片石墨

仪器: 烧杯、量筒、瓷舟、试管、电子天平、热电偶、水浴磁力搅拌器、管式气氛炉、烘箱、高速离心机、超声发生器、扫描电子显微镜 SEM

### 四、实验方法

- 1、在冰水浴中放入大烧杯, 用量筒加入 55 mL 浓  $H_2SO_4$ 。
- 2、开启磁力搅拌器, 控制温度在 4℃。
- 3、顺次加入 100 目鳞片状石墨 2.5 g、 $NaNO_3$  1.3 g 和  $KMnO_4$  7.5 g。
- 4、将冰水浴换成温水浴。

<p>5、中温反应结束之后，缓慢加入 110 mL 去离子水，加热保持温度 70 ~ 100℃左右，缓慢加入一定双氧水(5%)进行反应。</p> <p>6、洗涤沉淀，离心分离。</p> <p>7、用 BaCl<sub>2</sub> 检验是否出现白色沉淀，若有，继续洗涤；若无，放入烘箱干燥。</p> <p>8、将 0.5 g 氧化石墨 A 置于 150 mL 烧杯，加入 50 mL N-甲基吡咯烷酮，开启超声发生器进行液相剥离，得到氧化石墨 B。</p> <p>9、待管式气氛炉温度达到 800℃后，将盛有氧化石墨 A 的瓷舟推入 800℃温区进行快速热退火，得到石墨烯 C。</p> <p>10、待管式气氛炉温度达到 800℃后，将盛有氧化石墨 B 的瓷舟推入 800℃温区进行快速热退火，得到石墨烯 D。</p> <p>11、将氧化石墨 A 以 10℃/min 的加热速度升温到 800℃，恒温 30 min，得到石墨烯 E。</p> <p>12、通过扫描电镜观察石墨烯 C，D，E 的形貌。</p>
<h3>五、实验结果</h3> <p>由电镜图得：</p> <p>①由氧化石墨直接于 800℃快速退火的石墨烯 C 在 500nm 的标尺下呈无序、开放大孔的三维网络状；</p> <p>②由氧化石墨经超声剥离后于 800℃快速退火的石墨烯 D 在 10μm 的标尺下呈碎片化状态；</p> <p>③由氧化石墨经程序升温至 800℃恒温后的石墨烯 E 在 500mm 的标尺下呈堆垛的石墨烯片层。</p>
<h3>六、分析讨论</h3> <p>氧化插层使石墨烯层面内的 <math>\pi</math> 键断裂，以 C=O、C-OH、-COOH 等官能团与密实的碳网面中的碳原子结合，形成共价键型石墨层间化合物，增大层间距、减弱层间范德华力，为后续剥离工作奠定基础。通过快速热退火的方式使含氧官能团瞬间热解并产生大量气体，在氧化石墨烯片层间的有限空间中形成局部高压，导致堆积的石墨烯片层局部剥离，形成具有开放大孔的三维网络石墨烯 C。氧化石墨 D 的形状为碎片化的石墨烯，是因为在超声剥离中，层间官能团脱落，石墨烯片也被击碎剥落。氧化石墨 E 的形状为严重堆垛的石墨烯片层，是因为逐渐升温这一过程使得含氧官能团分解速率过低，无法瞬间释放大量的气体在氧化石墨层间形成局部高压，抑制官能团脱落和石墨烯片剥落。</p> <p>1. 简述石墨烯在新能源领域的使用前景。</p> <p>答：石墨烯是由碳原子之间依靠 <math>sp^2</math> 杂化而形成的一种紧密堆积的二维蜂窝状结构材料。自发现以来，石墨烯以其具有的多重优异性能如极佳的导电导热性、超高强度及超柔韧性、超轻超薄性能被誉为“新材料之王”。在锂离子电池上，可用少剂量的石墨烯代替原有的导电剂实现对电池性能巨大的提升。在超级电容器方面，由于采用石墨烯的功能化复合策略，能够有效地改善石墨烯片层容易团聚的问题而大幅度提高材料性能的稳定性，从而促进电化学储能器件的性能提升，带动新能源汽车等领域的发展。通过“石墨烯+复合材料”的结合，如石墨烯防腐涂料、石墨烯导电添加剂、石墨烯润滑油、石墨烯智能可穿戴产品、石墨烯复合纤维纺织产品等，在储能、传感器、散热、导电等领域具有广泛的应用前景。</p>

2. 从交互操作步骤中选取 3 个及以上步骤，解释说明操作背后的化学原理和操作要点。

答：选择步骤一：“顺次加入 100 目鳞片状石墨 2.5 g、 $\text{NaNO}_3$  1.3 g 和  $\text{KMnO}_4$  7.5 g”

利用强氧化剂高锰酸钾、硝酸钠，以及之前加入的浓硫酸氧化石墨，使含氧官能团进入到石墨层间，结合  $\pi$  电子，使层面内的  $\pi$  键断裂，并以  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等官能团与密实的碳网面中的碳原子结合，形成共价键型石墨层间化合物。增大层间距，减弱层间范德华力，为后续剥离工作奠定基础。

选择步骤二：“用  $\text{BaCl}_2$  检验是否出现白色沉淀，若有，继续洗涤；若无，放入烘箱干燥。”氯化钡可以与硫酸根离子生成硫酸钡沉淀，若有沉淀产生，说明洗涤液中含有硫酸根离子，沉淀没有洗涤干净，需要再次洗涤。

选择步骤三：“将 0.5 g 氧化石墨 A 置于 150 mL 烧杯，加入 50 mL N-甲基吡咯烷酮，开启超声发生器进行液相剥离，得到氧化石墨 B。”N-甲基吡咯烷酮是良好溶剂，可以溶解石墨烯。超声波在石墨悬浮液中疏密相间地辐射，使液体流动而产生数以万计的微小气泡。这些气泡在超声波纵向传播成的负压区形成、生长，而在正压区迅速闭合。气泡闭合可形成超过 1000 个大气压的瞬间高压，连续不断产生的高压就象一连串小“爆炸”不断地冲击石墨，使层间官能团脱落或者石墨烯片剥落。

3. 经过虚拟仿真实验的学习和思考，在“氧化插层”“物理/化学剥离”“三维网络石墨烯的构筑”等子课题中选择一个进行实验设计。

答：从“氧化插层”来看，本实验选择的氧化剂为浓硫酸、高锰酸钾和硝酸钠，而从工艺流程绿色化角度考虑，选择高铁酸钾作为氧化剂比较好，同时重铬酸钾也是一种较为常用的强氧化剂。为了比较三种氧化剂的氧化效果，现设计实验如下：

(1) 在水浴中放入大烧杯，用量筒加入 55 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

(2) 开启磁力搅拌器，控制温度在  $4^\circ\text{C}$ ，在磁力搅拌器上搅拌，待温度降至  $4^\circ\text{C}$  左右。

(3) 顺次加入 100 目鳞片状石墨 2.5 g、 $\text{NaNO}_3$  1.3 g 和  $\text{KMnO}_4$  7.5 g。

(4) 将冰水浴换成温水浴。

(5) 中温反应结束之后，缓慢加入 110 mL 去离子水，加热保持温度  $70\sim 110^\circ\text{C}$  左右，缓慢加入一定双氧水（5%）进行反应。

(6) 洗涤沉淀，离心分离。

(7) 用  $\text{BaCl}_2$  检验是否出现白色沉淀，若有，继续洗涤；若无，放入烘箱干燥。

(8) 将  $\text{KMnO}_4$  换成等质量的  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，重复上述步骤。

(9) 将氧化剂为  $\text{KMnO}_4$  的氧化石墨编号为 A，氧化剂为  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的氧化石墨编号为 B，氧化剂为  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的氧化石墨编号为 C。

(10) 将三组石墨放入烘箱中烘干。

(11) 待管式气氛炉温度达到  $800^\circ\text{C}$  后，将盛有氧化石墨 A 的瓷舟推入  $800^\circ\text{C}$  温区进行快速热退火，得到石墨烯 D。

(12) 待管式气氛炉温度达到  $800^\circ\text{C}$  后，将盛有氧化石墨 B 的瓷舟推入  $800^\circ\text{C}$  温区进行快速热退火，得到石墨烯 E。

(13) 待管式气氛炉温度达到  $800^\circ\text{C}$  后，将盛有氧化石墨 C 的瓷舟推入  $800^\circ\text{C}$  温区进行快速热退火，得到石墨烯 F。

(14) 通过扫描电镜观察石墨烯 D,E,F 的形貌。

## 七、结论

通过氧化插层和快速热退火的方法可以制备具有开放大孔的三维网络石墨烯，而超声剥离不但不利于形成具有开放大孔的三维网络石墨烯，还会使得石墨烯片剥落。在快速热退火的过程中，必须将氧化石墨直接放入预先加热至高温的管式气氛炉中，若先放入氧化石墨再采用程序升温的方式升至高温，会使石墨层发生严重堆垛。综上所述，在制备具有开放大孔的三维网络石墨烯时，采用氧化插层和快速退火两步，而不采取超声剥离步骤。

## 八、反思、收获与建议

本次实验通过虚拟的形式让我们身临其境地尝试了极端条件下可控制备多维石墨烯的方法，通过设计实验对比超声剥离和快速退火两大过程对石墨烯最终产物形貌的影响加深对石墨烯制备的原理和条件的掌握，在实验设计和实验操作两大模块给予探讨学习，让我体会到严谨求实的科研态度与精神。

同时在本次实验中接触了管式气氛炉与扫描电子显微镜，对这二种仪器有了一定程度的了解，建议在虚拟实验中细化 SEM 的操作步骤，如聚焦、倍数放大等，能更大程度了解 SEM，增加互动性与体验感。