

氧化石墨烯还原程度的控制*

陈丽萍¹ 杨蓉^{2**} 燕映霖¹ 樊潮江¹ 史忙忙¹ 许云华³

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048; 2. 西安理工大学理学院 西安 710054; 3. 榆林大学 榆林 719000)

摘要 石墨烯作为只有一个原子层厚度的二维碳材料,具有优异的柔韧性、导电性等一系列优点,从而广泛应用于许多领域。氧化还原法是最常用且最有前景的石墨烯制备方法,然而在氧化过程中,大量含氧官能团的生成破坏了石墨烯的共轭结构,因此需要去除含氧官能团得到还原氧化石墨烯,以修复结构、恢复其高导电性。而许多领域运用石墨烯时,既需要其具有高导电性,又有一定量的含氧官能团或缺陷。因此,控制氧化石墨烯的还原程度尤为必要,既要充分利用含氧官能团的优点并保证石墨烯的导电性,又要根据石墨烯的应用需求,得到官能团种类及含量可控的还原氧化石墨烯,从而实现石墨烯材料的多元化应用。本文综述了近年来化学还原法、热还原(包括热退火和水/溶剂热还原)法和电化学还原法控制氧化石墨烯还原程度的研究现状,总结了几种方法的还原机制和效果以及部分还原氧化石墨烯的应用并进行了展望。

关键词 石墨烯 化学还原 热退火 水热还原 溶剂热还原 电化学还原 还原程度

中图分类号: TQ031.6; TQ127.1⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2018)12-1930-12

The Control of Reduction Degree of Graphene Oxide*

Liping Chen¹, Rong Yang^{2**}, Yinglin Yan¹, Chaojiang Fan¹, Mangmang Shi¹, Yunhua Xu³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China; 3. Yulin University, Yulin 719000, China)

Abstract Graphene, a two-dimensional material with monoatomic thickness, possesses a series of excellent properties, such as flexibility and electrical conductivity, which makes it widely applied in many fields. Oxidation-reduction method is the most commonly used and promising method for the preparation of graphene. However, large amounts of oxygen-containing functional groups, such as hydroxyl, epoxy, carboxyl and carbonyl groups, are formed on the planes and edges of the graphene during the oxidation process, which makes its conjugated structure destroyed, causing the excellent electrical conductivity decreased. Consequently, graphene oxide needs to be reduced by removing the oxygen-containing functional groups to recover conjugated structure. Interestingly, graphene-based materials need both a certain amount or types of oxygen-containing functional groups on graphene oxide which determines the characteristic of graphene oxide, chemical activity, hydrophilicity, band gap or defects, etc., and the characteristic of graphene, such as high electrical conductivity, for application in many fields. The control of reduction degree of graphene oxide, obtaining

收稿: 2018年4月4日, 收修改稿: 2018年6月23日, 网络出版: 2018年9月26日

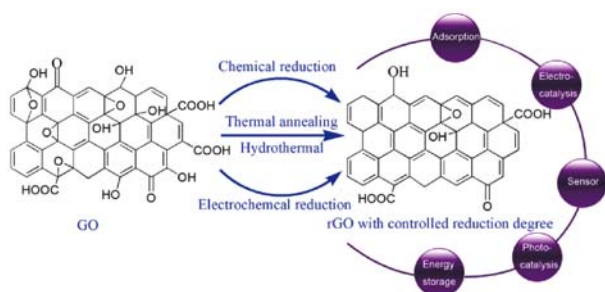
* 国家国际科技合作专项项目(No. 2015DFR50350)、陕西省科技计划项目(No. 2017GY-160)、陕西省自然科学基金计划(No. 2017JQ5055)和国家自然科学基金青年项目(No. 51702256)资助

The work was supported by the International Science and Technology Cooperation Program of China(No. 2015DFR50350), the Key Research and Development Plan of Shaanxi Province(No. 2017GY-160), the Basic Research Plan of Natural Science Funded by Shaanxi Science and Technology Department(No. 2017JQ5055), and the National Natural Science Foundation of China(No. 51702256).

** Corresponding author e-mail: yangrong@xaut.edu.cn

partially reduced graphene oxide, can not only make most use of the merits of oxygen-containing functional groups and ensure enough conductivity, but also obtain the partially reduced graphene oxide with determined types and amount of oxygen-containing functional groups on the requirements of the applications, realizing the diverse applications of graphene, such as adsorption, electrocatalysis, photocatalysis, and sensor. The methods for controlling reduction degree of graphene oxide include chemical reduction method, thermal reduction (thermal annealing, hydrothermal and solvothermal reduction) and electrochemical reduction. Herein research progress on the controlling conditions of partially reduced graphene oxide, reduction mechanism and effect, comparison of those reduction methods as well as the applications of partially reduced graphene oxide are reviewed, and current challenges and research directions are also presented.

Key words graphene; chemical reduction; thermal annealing; hydrothermal reduction; solvothermal reduction; electrochemical reduction; reduction degree



Contents

- 1 Introduction
- 2 Reduction degree of GO controlled by chemical reduction method
 - 2.1 Types and concentration of reduction agent
 - 2.2 Reduction temperature
 - 2.3 Reaction medium and pH
 - 2.4 Reduction time
- 3 Reduction degree of GO controlled by thermal reduction methods
 - 3.1 Thermal annealing
 - 3.2 Hydrothermal (solvothermal)
- 4 Reduction degree of GO controlled by electrochemical reduction method
 - 4.1 Reduction potential
 - 4.2 Reduction time
- 5 Reduction mechanism and effect
 - 5.1 Reduction mechanism of chemical reduction
 - 5.2 Reduction mechanism of thermal reduction
 - 5.3 Reduction mechanism of electrochemical reduction
 - 5.4 Comparison of different reduction methods
- 6 Applications of controlling reduction degree
- 7 Conclusion

1 引言

石墨烯作为只有一个原子层厚度的二维碳材料,具有优异的导热性、导电性、高的比表面积、良好的柔韧性及机械性能,在传感器、透明导电薄膜、太阳能电池、超级电容器、锂电池和燃料电池等众多领域得到了广泛应用^[1,2]。石墨烯的制备主要有机械剥离法^[3]、化学气相沉积法^[4]、电化学法^[5]和氧化还原法^[6]。其中,氧化还原法能在液相中得到高产率石墨烯,从而成为最常用的方法。此方法首先是将石墨原料经过氧化在石墨片基面和边缘生成大量含氧官能团——羟基、羧基、环氧基和羰基等,再超声剥离得到的氧化石墨形成氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)^[7]。然而,含氧官能团的存在引入了 sp^3 缺陷,使其共轭结构遭到破坏,失去了良好的导电性^[8],限制了石墨烯在电子、能源等领域的应用。因此,需要去除 GO 上的含氧官能团将其还原为还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, rGO),以修复其共轭结构、恢复石墨烯的导电性。

有趣的是,在 rGO 的制备与应用研究中发现,含氧官能团可与锂硫电池充放电中间产物多硫化物通过 C—S 键或 S—O 键发生强烈相互作用,固定硫及多硫化物、缓解穿梭效应,从而改善石墨烯/硫电极的倍率性能和循环性能^[9~15]。而高导电性是 rGO 作为锂硫电池正极材料的重要优势之一。实际上, rGO 应用于许多领域时,都既需要导电性,又有一定的含氧官能团或缺陷。例如,石墨烯修饰电极表面用于生物传感器时,官能团与酶共价键合在修饰电极表面,可提高生物传感器的重现性和稳定性,而过多的含氧官能团会降低其良好的导电性不利于提高传感器分析性能^[16]。因此,如何既能充分利用含氧官能团,又能保证 rGO 具有足够导电性或

结构有序性,是氧化还原法制备石墨烯需要解决的问题,也是扩大石墨烯应用范围的关键。

还原 GO 的方法主要有化学还原法、热还原法和电化学还原法。国内外学者通过调控各还原方法的工艺参数,研究了 GO 结构及官能团在还原过程中的变化,控制了 GO 的还原程度。本文综述了 GO 还原程度的控制方法及工艺参数,并对 GO 还原程度控制的研究方向进行了展望。

2 化学还原法控制 GO 的还原程度

化学还原法是用化学试剂作还原剂,与 GO 含氧官能团发生脱氧反应实现还原的方法,也是最常用于还原 GO 的方法,高效、低成本的优点使其得到广泛应用。通过化学还原法控制 GO 还原程度的参数有:还原剂种类及浓度、反应温度、反应介质及 pH 值和还原时间。

2.1 还原剂种类及浓度

常用的还原剂主要有抗坏血酸(VC)^[17]、水合肼 N_2H_4 ^[18]、 HI ^[19]、 LiAlH_4 ^[18]、醋酸钠^[20]、 NaBH_4 ^[21]、 Al ^[22] 等。不同还原剂的还原能力不同,可以得到具有不同还原程度的 rGO。XPS 分析所得 C/O 比代表了 GO 的还原程度,C/O 比增大意味着还原程度增大,还可以从 XPS 得到各含氧官能团的含量,GO 被还原后含氧官能团含量减小,而 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 增多^[23]。FT-IR 光谱也可以提供官能团的信息,GO 被还原后含氧官能团的特征吸收峰强度减弱甚至消失^[24]。Xu 等^[25]用乙二醇和水合肼分别还原 GO,结果表明乙二醇只能还原 GO 中大部分环氧基,羟基和羧基仍被保留,C/O 比从 2.9 (GO) 增大到 5.4;水合肼能有效去除环氧基、羟基和羧基,而对羰基的去除无效,还原后 C/O 增大到 10.8。

XRD 测试可得到 rGO 的层间距,GO 在还原过程中层间距随官能团的去除而变小,还原程度增大^[23]。而对于大多数 rGO 应用领域,GO 还原过程中导电性的恢复也受到关注。rGO 的导电性是直接判断还原效果的标准^[26],高的 C/O 比意味着 rGO 具有更多被修复的共轭结构和相对少的含氧官能团,导致相对高的导电性^[27]。 N_2H_4 是 GO 的典型还原剂,常被用来对比还原效果。Choi 等^[28]通过测量阻抗对比了 NaBH_4 和 N_2H_4 对 GO 的还原效果,阻抗随氧含量减小而减小, NaBH_4 还原所得 rGO 与 N_2H_4 还原所得 rGO 相比阻抗小很多,甚至 10 mM NaBH_4 比 50 mM N_2H_4 能更有效减小阻抗。为了进一步减小 rGO 的阻抗,Choi 等增大了 NaBH_4 浓度,

并研究了对 GO 还原程度的影响。随 NaBH_4 浓度增大,GO 在 $9.1^\circ \sim 10.7^\circ$ 的 XRD 衍射峰逐渐消失,而在 $23.4^\circ \sim 26.4^\circ$ 逐渐出现 rGO 的衍射峰,层间距减小,而 C/O 比和导电性不断提高,如图 1 所示。其根本原因是官能团的含量变化,用 15 mM NaBH_4 还原时, $\text{C}=\text{O}$ 转变为 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 被部分去除,用 50 mM NaBH_4 还原时, $\text{C}=\text{O}$ 被去除, $\text{C}-\text{O}$ 含量也减少, NaBH_4 浓度增大到 150 mM, $\text{C}-\text{O}$ 含量从 51.6% 减小到 13.8%, $\text{C}=\text{O}$ 含量从 25.8% 减小到 4.2%。

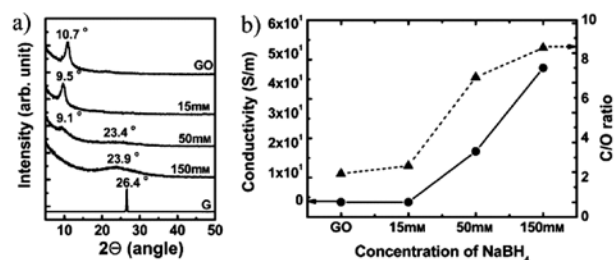


图 1 (a) GO、石墨、不同浓度 NaBH_4 还原所得 rGO 的 XRD 图谱;(b) rGO 的导电性与 C/O 比的关系^[28]

Fig. 1 (a) XRD patterns of GO, graphite (G) and rGOs reduced with various concentrations of NaBH_4 ; (b) Dependence of the conductivity on the C/O ratio^[28]. Copyright 2009, John Wiley and Sons.

2.2 还原温度

温度是影响化学还原 GO 的另一重要因素。Huang 等^[22]在低温下用 Al 还原 GO,100 °C 还原后 C/O 从 2.14 (GO) 增大到 10.2,温度升高到 200 °C 时,C/O 比进一步增大到 16.95,rGO 的 I_D/I_G 值和层间距也随温度升高而逐渐减小。不同官能团随温度升高的变化也不同。He 等^[29]在 25 ~ 80 °C 下用地质聚合物还原 GO,C/O 比从 2.48 (GO) 增大到 3.36 (rGO, 80 °C), $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{C}$ 含量比随温度升高先减小再增大,在 40 °C 时最小为 0.31, $\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{C}$ 含量比却逐渐减小,在 80 °C 达到最小值 0.07, $\text{O}-\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{C}$ 含量比却在室温还原时最小,为 0.03。Dong 等^[30]在 NaOH 溶液中用二氧化硫脲还原 GO,随温度从 30 °C 升高到 85 °C,羧基基本消失,C/O 比从 4.23 逐渐增大到 5.35,这是由于 NaOH 溶液中二氧化硫脲在 83 ~ 89 °C 还原能力强。

2.3 反应介质及 pH 值

化学法还原 GO 通常是在液相中进行,GO 的反应介质也会影响其还原程度。Zhang 等^[31]在二甲基乙酰胺 (DMAc)/水的混合溶剂中用茶多酚还原 GO,结果表明 GO 的还原程度随 $V_{\text{DMAc}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 的增大

而增大,且当 $V_{\text{DMAc}}/V_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1$ 时保持不变,其中,环氧基和羟基被去除,而羰基转变为苯二酚结构。许多学者也研究了 pH 对化学还原 GO 的影响。Li 等^[32] 用镍泡沫在 pH 分别为 2、4 和 6 的溶液中还原 GO, pH 相对较小时, rGO 片紧贴在镍泡沫骨架上,其 C/O 比为 4.4,随 pH 增大还原程度减小,形成疏松的 rGO 堆积在远离镍骨架的区域,其 C/O 比为 2.6,这是由于 pH 小时氧化还原电位的差异大,镍泡沫的氧化变快,释放电子的速率快。Trapalis 等^[33] 用联苯胺作为插层化合物能同时还原 GO,在强碱性条件(pH = 10.4 ~ 10.6)下,联苯胺插层和还原同时发生,而在强酸性条件(pH = 1.4 ~ 2.2)下联苯胺芳香环与未氧化域发生了 π - π 堆积。

2.4 还原时间

还原程度也与还原时间直接相关。Ajayan 等^[34] 用水合肼蒸气还原 GO,研究表明 GO 的还原是一个逐步反应过程:羰基经过 8 h 首先被还原,其次是苯酚(16 h),而叔醇最后被还原(108 h),由于官能团的逐步去除,C/O 比从 1.7(GO)逐渐增大到 4.5(108 h),控制时间可以实现 GO 的可控还原。Cheng 等^[35] 研究了 HI 还原 GO 的动态过程,当还原时间大于 8 min 时,电导率稳定增大,最大可达 298 S/cm,而 C/O 比在还原 2 min 后即从 2.1 增大到 8.2,30 min 后 C/O 比稳定在 12,他们也用 XRD 峰强比 $I_{\text{GO}}/I_{\text{rGO}}$ 描述了还原 GO 的动态过程, $I_{\text{GO}}/I_{\text{rGO}}$ 在前 8 min 快速减小,随后变化缓慢,在 45 min 时减小到零;上述结果均说明还原程度随时间增大而逐渐增大,这是因为化学反应需要反应物直接接触,是一个从外到内渐进的过程,且由反应物(HI)在 GO 薄膜内的扩散控制。这也与 HI 还原 GO 的机制相关,即环氧基的开环反应和羟基被卤素原子置换的取代反应,由于碳和卤原子(Br 或 I)的结合能低于 C—H 键,替代的卤原子易从碳基面上被去除生成石墨烯。通常情况下,在一定时间内还原程度随时间延长而增大,但并不意味着时间越长还原程度越大。Dong 等^[30] 在 NaOH 溶液中用二氧化硫脲还原 GO 1.5 h 时, rGO 的 C/O 比达到最大值,而随还原时间延长到 2 h 时 C/O 比又减小,这是由于 pH 减小不利于二氧化硫脲还原 GO。

利用金属(Au、Pt、Pd)和金属氧化物(TiO_2 、ZnO)光催化还原 GO 时,通过调控辐照时间可实现 GO 的可控还原。Akhavan^[36] 用紫外光辐照 ZnO/GO 乙醇分散液 0.5 h 时,含氧官能团减少 50%,辐照 2 h 后,C—OH、C=O 和 O=C—OH 分别减少

80%、85% 和 85%, ZnO/G 片层电阻逐渐减小也说明 GO 还原程度随辐照时间延长而增大。将 GO 沉积在 TiO_2 薄膜上,在乙醇溶液中用紫外可见光催化还原 0.5 h 后,C—OH、C=O 和 O=C—OH 含量分别减少 25%、41% 和 6%,辐照时间延长到 4 h 后这些官能团分别减少 73%、85% 和 72%^[37]。由此可见,通过控制光催化还原时间可调控 C—OH、C=O 和 O=C—OH 含量,这是因为 GO 具有定量接受 TiO_2 电子的能力,每克 GO 需要 0.01 mol 电子,还原 300 μg GO 需要辐照 3.7 mL、10 mM TiO_2 纳米颗粒 1 h^[38]。另外,GO 与光催化剂的接触面积是影响 GO 还原程度的另一因素,以及 GO 上的孔缺陷会阻碍大量官能团被还原,尤其是位于孔边缘的 C=O 键^[39]。再者,在 TiO_2 水溶液中光催化还原的 rGO 并不稳定,由于 TiO_2 表面形成的 $\text{OH}\cdot$ 自由基会氧化 rGO,这从总有机碳浓度随辐照时间延长而减小可以明显看出^[40]。

3 热还原法控制 GO 的还原程度

热还原包括热退火还原和水(溶剂)热还原。其中,热退火是于 200 ~ 2000 $^{\circ}\text{C}$,在空气、氮气、氩气、氢氩混合气体或真空环境中加热固态 GO 将其还原的方法,而水(溶剂)热还原是在密闭的高温高压反应釜中进行的一种溶剂热处理法。由于热还原法简单、无污染而得到广泛关注与应用。

3.1 热退火

在热退火还原过程中官能团和层间水的去除导致层间压力变大,有利于材料的剥离^[41],但这也易破坏石墨烯结构,造成更多缺陷。通过热退火还原控制 GO 还原程度的条件为热退火温度和气氛。

3.1.1 热退火温度

温度是影响热还原最重要的因素。Li 等^[42] 在热重分析仪中热还原 GO 粉末,低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时 GO 的质量由于松弛结合、吸附水和气体分子的消除而减少,当温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,GO 的质量由于不稳定的含氧官能团热解释放出 CO 、 CO_2 和蒸气而快速减小,因此,GO 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解。Agarwal 等^[43] 在高真空下分别在 130、200、300 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 下热还原 GO,在 130 $^{\circ}\text{C}$ 时—OH 键大量减少,而其他官能团无明显变化,随还原温度从 200 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 400 $^{\circ}\text{C}$, C—O 含量大量减小, C=O 含量逐渐增大,而 O=C—O 在 200 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 增大后在 400 $^{\circ}\text{C}$ 又减小。石墨烯和官能团间的结合能决定了官能团被去除的难易程度,羟基甚至可在不改变石墨烯面的情况下

被去除^[26],而羰基和醚基非常稳定很难被去除^[42]。Nagase 等^[44]研究了含氧官能团的分解温度,羧基在 100 ~ 150 °C 可被缓慢还原,在 700 ~ 1200 °C 于真空下热退火后,羟基(GO 边缘羟基的临界分解温度为 650 °C)完全消失,环氧基仍被保留,而羰基非常稳定,只有退火温度高于 1730 °C 才可被还原。

3.1.2 热退火气氛

气氛是影响还原 GO 的另一重要因素,含氧官能团在不同气氛中的去除温度也呈现出差异。GO 在氮气中热还原时,随退火温度从 100 °C 升高到 1000 °C, C—O、C=O 和 O—C=O 键含量逐渐减少,尤其是 C—O,而温度高于 600 °C 时 C—O 键含量减小缓慢, C=O 和 O—C=O 键基本不再变化^[45]。在氩气中于 200、300、500、700 和 900 °C 下热还原 GO,随温度升高, C/O 比逐渐从 2.86(GO)增大到 33.33(rGO-900 °C), C=C 键含量不断增大,意味着 sp² 碳域增大, C—C 键(对应于 sp³ 碳域)在低于 500 °C 热还原时含量增大,而再升高温度时减少,在热还原过程中,对结构有破坏的去除含氧官能团过程和修复 sp² 网络存在竞争关系,在 500 °C 以上可以抵消损伤,热还原后含氧官能团大幅减少,尤其是羰基和羧基^[41]。Lei 等^[46]分别在氮气和空气中还原 GO,结果表明在氮气中于 180 °C 即可达到在空气中 250 °C 热退火 GO 的效果(层间距、FTIR 吸收峰及 I_D/I_G 值),表明氮气有利于还原 GO,可加速热还原过程。由于氢气在高温下有强还原能力,在氢气中可在相对较低的温度下还原 GO^[26]。

3.2 水(溶剂)热还原

水(溶剂)热还原法是将 GO 分散液置于水热釜聚四氟乙烯衬里加热数小时还原 GO。通常情况下,实验室规模的水热釜可提供 250 °C、15 MPa 的水热环境,采用水或乙醇等溶剂,水热环境下产生的超临界水作为还原剂^[47]。影响水(溶剂)热还原的因素主要有温度、时间、介质及 pH。

3.2.1 水(溶剂)热温度及时间

Meng 等^[48]在 140、160、180 °C 下水热还原 GO,随水热还原温度升高, rGO 的层间距从 0.395 nm 逐渐减小到 0.376 nm, I_D/I_G 从 1.22 减小到 1.09,氧含量从 25.07% 减小到 20.94%,还原程度逐渐增大。Tai 等^[49]在 100 °C 水热还原 GO 24 h 后, C—O—C 和 C—OH 的特征峰仍然存在,而在 180 °C 还原 6 h 时这些特征峰消失,表明升高温度可加速水热还原过程。

Rajamathi 等^[50]用乙二醇、乙醇和正丁醇还原

GO 发现,当时间小于 8 h 时,还原不完全,当还原时间大于 16 h 时还原程度也没有明显增大。因此,时间也是调控 GO 还原程度的重要因素。Sun 等^[51]发现于 180 °C 水热还原 GO 1 ~ 3 h 时,只能部分还原 GO,当还原时间延长到 15 h 时完全还原。

3.2.2 水(溶剂)热介质及 pH

GO 的还原程度也与水(溶剂)热还原所用溶剂种类紧密相关。GO 易在还原过程中重新堆叠,还原程度越大, rGO 堆叠和褶皱更多^[23],因此 SEM 和 TEM 也可判断 GO 还原程度。Fang 等^[23]将 GO 分散在不同溶剂中水热反应,结果表明 GO 的还原程度严重依赖于溶剂种类,用 BuOH、PrOH、EtOH 和 PhOH 还原后 GO 的 XRD 衍射峰逐渐减弱, rGO 的衍射峰逐渐增强,层间距逐渐减小,且随还原程度增大, rGO 的堆叠和褶皱更多,这是由于几种溶剂随碳链增长氢捐赠能力逐渐衰减、位阻增大,还原能力顺序为 PhOH > EtOH > PrOH > BuOH。Rajamathi 等^[50]在不同温度下分别用乙二醇、乙醇和正丁醇还原 GO,由于还原能力依次减弱,还原 GO 需要的温度增大,分别为 120、120 和 160 °C,而尽管乙二醇和乙醇需要的温度相同, rGO 的层间距却不同,分别为 3.7 和 3.9 Å,表明乙二醇还原所得 rGO 的还原程度更大。

Han 等^[27]在水热釜中分别利用液相甲醛、甲酸和气相(蒸气)甲醛、甲酸还原 GO,对比了在气相和液相中还原 GO 的效果,在气相中还原 GO 时随还原时间从 9 h 延长到 24 h,两种还原剂还原所得 rGO 的 C—C、C—O 面积比 R_{cc/co} 减小,而在液相中从 2 ~ 24 h 其值增大,电导率与拉曼值变化也与此一致,说明液相有利于还原 GO,GO 上碳原子的气化可能是在气相中还原时 R_{cc/co} 随时间延长而减小的原因,蒸气还原剂还原过程中,随还原剂浓度、还原时间和温度增大, rGO 的碳原子与水或 CO₂ 也同时发生反应,使 rGO 片变小且存在更多缺陷,因此, rGO 的导电性不随时间延长而不断增大。

Tai 等^[49]水热还原时调整溶剂 pH,随 pH 从 3 增大到 10, O—H 键和 C—OH 键的特征峰消失,弱碱性溶液可以提高 GO 的还原程度。Zheng 等^[52]的研究也表明在弱酸性条件下得到的 rGO 含氧官能团含量高而 sp² 含量低,反应速度相对较低,在 pH = 11 的溶液中还原后 C=C 键的衍射峰比在 pH = 5 的溶液中还原的 rGO 强,表明碱性环境比酸性环境更有利于修复 sp² 网络结构和去除含氧官能团。

4 电化学还原法控制 GO 的还原程度

电化学还原法是电子作为还原剂还原 GO 的一种方法,负电位可以克服含氧官能团的能量势垒,从而有效还原 GO^[53],电化学还原 GO 得到的石墨烯常被称为电化学还原氧化石墨烯(ERGO)^[54]。电化学还原可在常温常压下进行,且还原速度快,还原过程绿色且不残留化学还原剂,是一种绿色无污染的方法。电化学还原法控制 GO 还原程度的参数主要是电位和时间。

4.1 还原电位

电化学还原能否完成首先取决于电位,含氧官能团的种类和含量也可通过电位来控制。Yan 等^[55]通过改变还原电位(-0.8、-1.0、-1.2、-1.4 和 -1.6 V)控制了 GO 的还原程度,在 -0.8 V 还原后,氧含量从 25.0% 减小到 21.9%,C—O 基本消失,电位增大到 -1.0 V 时氧含量基本不变,表明该实验条件下仅 C—O 可在电位小于 -1.0 V 时被还原;而当电位从 -1.0 V 增大到 -1.6 V 时,C/O 比从 3.85 增大到 5.56。Wang 等^[56]研究了 ERGO 上含氧官能团含量随电位的变化,如图 2 所示,在 -0.5 V(vs Ag/AgCl) 还原后,C—O 的含量减小,而 C=O(O—C—O)和 O=C—OH 的含量增加,同时 C/O 比相对于 GO 明显增大;随负电位增大,C—O 继续减少,直到 -1.8 V 仍然存在;O=C—OH 在 -0.5 ~ -1.0 V 间非常稳定,在 -1.0 ~ -1.4 V 减少,高于 -1.4 V 时消失,O=C—OH 可能被还原为 C=O,使得 C=O(O—C—O)在 -1.0 ~ -1.4 V 间含量增大;而 C=O(O—C—O)在 -1.6 ~ -1.8 V 间减少,

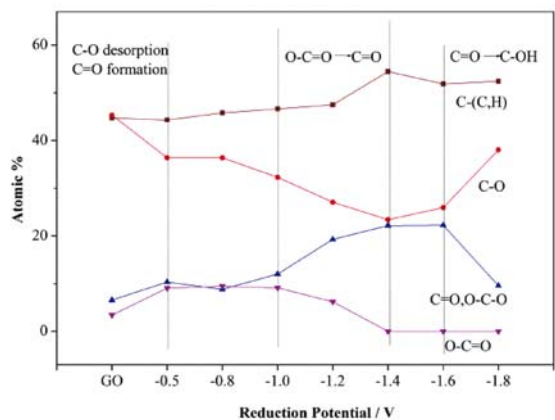


图2 ERGO 上含氧官能团含量随电位的变化^[56]

Fig. 2 The relative amount of oxy-functional groups of ERGOs changing with applied reduction potentials^[56].

Copyright 2016, John Wiley and Sons.

同时 C—O 增多,因此 C=O 转变为 C—OH 的反应主要在 -1.6 ~ -1.8 V。

4.2 还原时间

电化学还原的优势还在于还原时间可短至几十秒,且由电脑精确控制,因此,通过改变时间控制 GO 的还原程度是电化学还原的另一可靠因素。

Yan 等^[57]电化学还原条状 GO,结果发现随还原时间增长,条状 ERGO 的长度增大(如图 3a、b 所示),且条状 ERGO 不同位置的还原程度也不同,条状 ERGO 尾部(后还原部位)的层间距比头部(先被还原的部位)的大,对不同位置的 ERGO 进行 XPS 分析(如图 3c ~ f 所示),头部 GO 大部分含氧官能团被除去,而尾部 GO 仍存在大量含氧官能团,尾部比头部的还原程度小,表明还原是一个多步过程,随还原时间延长,还原程度增大。Demir 等^[58]在 -0.9 V(vs. Ag/AgCl) 下电化学还原 GO 5 ~ 60 min, ERGO 的 FTIR 图谱分析结果表明随还原时间增长,GO 上几乎所有的含氧官能团特征峰都逐渐消失,即电化学还原可以去除大多数官能团。

5 还原机制及效果

5.1 化学还原 GO 机制

GO 上各含氧官能团的反应活性不同,化学还原 GO 的实质是还原剂与 GO 上的某一种或某几种官能团反应,不同还原剂去除官能团的效果不同。通常情况下,还原程度随还原剂还原能力增强而增大。例如,乙二醇只能去除 C—O—C,VC 可去除 C—O—C 和 C—OH,NaBH₄ 可有效去除 C=O 和 C—O—C,水合肼能去除绝大多数官能团^[25, 28, 59]。水合肼还原 GO 主要是通过 N₂H₄ 攻击环氧基临近 sp² 碳,将氢原子转移到环氧基激发环氧基发生开环反应并形成羟基和—HNNH₂,接着—HNNH₂ 上的另一个氢原子转移到羟基形成水分子^[60]。事实上,许多还原剂均能使环氧基发生开环反应使其去除,再通过氢原子与羟基反应生成水使羟基去除,如 N₂H₄^[60]、抗坏血酸^[61]、卤化氢^[62]、乙二胺^[63]、醋酸钠^[64]、多元酚^[65]、茶多酚^[60]。环氧基和羟基易被去除,而羰基相对难以去除。NaBH₄ 可有效去除羰基,羰基为亲电子试剂,硼氢阴离子通过氢负离子转移反应形成氧离子和缺电子 BH₃ 分子,随后氧离子使 BH₃ 分子稳定,使其恢复为氢化物转移剂,直到 B—H 键被耗尽^[62]。

金属粉末在酸性环境下具有强还原能力,可有效去除所有种类官能团。如 Zn 在 H₂SO₄ 水溶液中

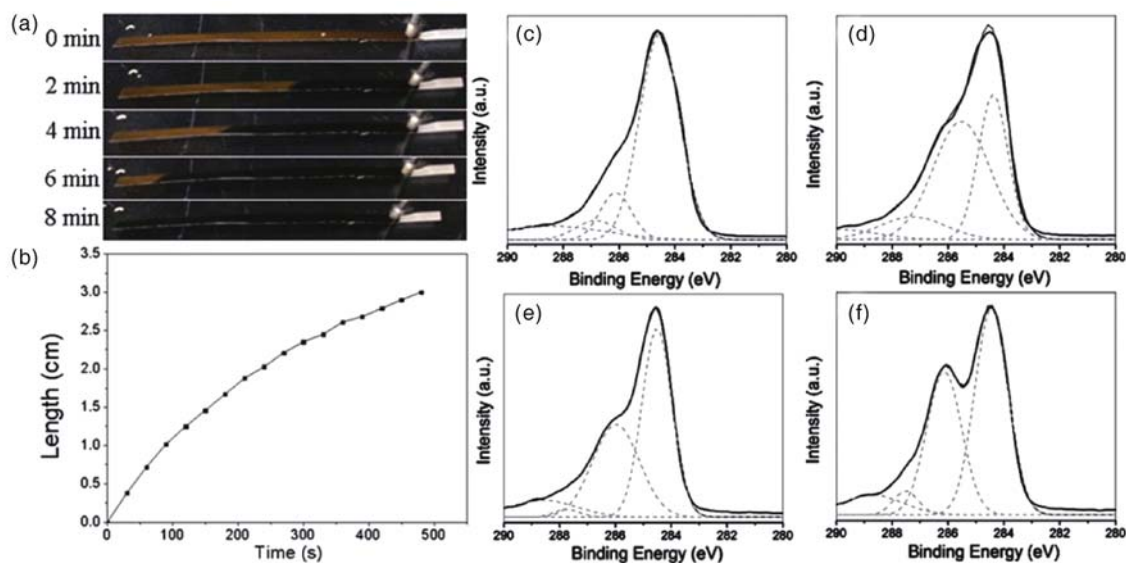
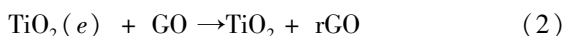
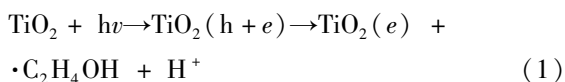


图3 (a) (b)电化学还原不同时间所得 ERGO 的长度;不同阶段或区域 ERGO 薄膜的 XPS 图谱:(c)头部(30 min);(d)尾部(30 min);(e)头部(6 min);(f)尾部(6 min)^[57]

Fig. 3 Length of ERGO strip reduced for different times (a) (b); Typical XPS patterns of the rGO film obtained using electrochemical reduction at different stages or segments: (c) “head” section of a long time (30 min); (d) “tail” section of a long time (30 min); (e) “head” section of a short time (6 min); (f) “tail” section of a short time (30 min)^[57]. Copyright 2016, Royal Society of Chemistry.

可去除环氧基、羰基及羧基,Zn 促使环氧基开环反应并与氢生成羟基,羰基在酸性条件下被 Zn 还原为相应的醇并与氢离子反应生成羟基,最终脱水形成烯烃;羧基是通过与其相连的六元环上的 C=C 键被 H⁺ 质子化后生成 CO₂ 被去除^[24]。另外,还原剂的还原能力不同,达到一定 C/O 所需时间、温度不同。强还原剂所需还原时间短,且一般情况下可免去加热等条件。

光催化还原具有根据需要调整紫外辐照引发还原的优势,且 TiO₂ 向 GO 转移电子的速度为亚微秒时间尺度。紫外光辐照 TiO₂ 产生电荷分离,在乙醇溶液中空穴被消除生成乙氧基,留下的电子累积在 TiO₂ 颗粒内与 GO 上的官能团相互作用使得 GO 被还原,还原机制如下所示^[38]:



ZnO 光催化还原 GO 具有相似的还原机制^[36]。

5.2 热还原 GO 机制

5.2.1 热退火还原 GO 机制

热退火还原羟基的机制如图 4a 所示,羟基可直接脱离石墨烯形成羟基自由基和石墨烯自由基。热退火羰基为吸热反应,其吉布斯自由能 $\Delta G_{25^\circ\text{C}}$ 和反

应能量势垒 $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^+$ 分别为 44.5 和 133.0 kcal/mol,因此不能在室温下自发进行,热退火还原羰基机制如图 4b 所示。热退火脱羧基的 $\Delta G_{25^\circ\text{C}}$ 和 $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^+$ 分别为 -14.3 和 65.7 kcal/mol,因此脱羧基在室温下即可缓慢发生,实验表明羧基在 100 ~ 150 °C 可被缓慢还原,还原机制如图 4c 所示^[44]。

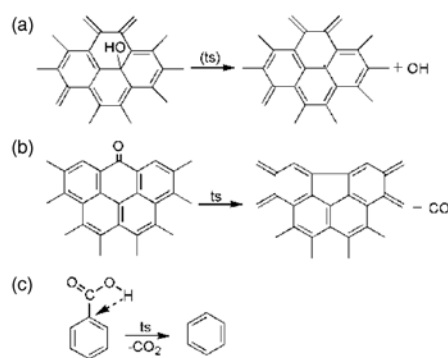


图4 热退火还原机制:(a) 羟基;(b)羰基;(c) 羧基^[44]

Fig. 4 The mechanism for the thermal de-hydroxylation (a); de-carbonylation (b) and de-carboxylation (c)^[44]. Copyright 2010, American Chemical Society.

Nagase 等^[44]也研究了温度影响 GO 还原的机制,当退火温度升高,脱羟基 ΔG 从正值减小到负值,使得脱羟基自发进行,在 650 °C 可被完全去除。对于羧基, ΔG 同样随温度升高而减小,且 $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^+$ 不

会增大,因此,升高温度也促进热脱羧基,在 1000 °C 可被完全去除。温度升高也促进羰基被还原,然而,其理论临界分解温度高达 1730 °C。

羟基所处位置也是影响还原效果的重要因素。Nagase 等^[44]对不同位置羟基的离解能研究结果表明,位于芳香环内部的单独羟基($\Delta G_{25\text{ °C}}$ 为 -3.1 ~ 3.5 kcal/mol)不稳定,易在室温分解,而位于边缘的羟基($\Delta G_{25\text{ °C}}$ 为 25.8 或 16.5 kcal/mol)室温下稳定,因此,附着于芳香环内部的羟基会离解或移向边缘。

在有还原能力的气氛中热退火还原 GO 时需要的温度低于在惰性气体中还原所需温度,这是因为与直接断裂 C—O 键相比,氢原子的参与使得脱氧变成能量势垒相对较低的化学反应,环氧基在氢气中形成羟基后被热退火还原,羟基通过形成水分子被去除,羰基通过形成羟基和水分子被去除^[26]。

5.2.2 水(溶剂)热还原 GO 机制

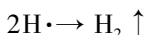
水(溶剂)热还原在密闭容器中进行,加热使得压力增大、溶剂温度高于沸点,超临界水作为还原剂,水热还原需要的温度(<200 °C)低于热退火还原(>200 °C)。水热还原 GO 包括环氧基开环反应生成羟基和随后的 H⁺ 催化脱水,酸性和碱性条件均可促进环氧基开环反应,但 H⁺ 催化脱水不同。GO 在碱性溶液中为分子内脱水,超临界水提供羟基质子化的 H⁺,羟基与临近氢原子被消除,随后 π 键恢复,增加了 sp² 碳域尺寸;而在酸性环境中,分子间脱水使得 GO 被还原;在碱性环境下 sp² 网络结构的修复比在酸性环境中更完整,能更有效去除含氧官能团和恢复 π 键^[52]。

通过调整 GO 分散液的 pH 值及溶剂种类可调控残余官能团种类及含量,是比热退火还原更灵活的还原方法,还原程度却通常不如高温热退火还原。通过调整水热釜中 GO 分散液的体积,造成不同压力以影响超临界水反应活性,以此控制 GO 还原程度却鲜见报道。

5.3 电化学还原 GO 机制

电化学还原是在 -0.5 ~ -1.8 V 间通过 GO 和电极间的电子交换实现还原^[56],且还原时间仅为几十秒到几百秒,是一种高效绿色、反应不可逆的还原方法。电化学还原可在三电极体系中完成,H⁺ 得电子变为 H·使得 GO 被还原,电极反应分别为^[55]:

阴极反应: $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}\cdot$



阳极反应: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e + \text{O}_2 \uparrow$

合适的还原电位和时间对完成电化学还原 GO 至关重要,更高的负电位可增大 GO 的还原速率^[54]。

不同电位对不同的官能团起到一定的去除效果,与化学还原相似地,C—O—C 键具有开环张力易发生开环并最终变为 C—OH 后通过脱水被还原,而 C=O 和 O—C=O 键变化很小,说明其不易被电化学还原^[66]。还原 GO 所需电位受电解液 pH 影响,低的 pH 有利于还原 GO^[67],这可能与 GO 的电化学还原机制($\text{GO} + a\text{H}^+ + be^- \rightarrow \text{graphene} + c\text{H}_2\text{O}$ ^[68])相关。另外,反应体系(电极种类、电极面积及电解液种类、浓度等)也会影响电化学还原,因此,不同文献采用不同电解体系对 GO 的还原程度具有差异。此外,升高还原温度可加速电化学还原 GO 还原速率^[53],而通过调控此参数控制 GO 还原程度的研究却未见报道。

5.4 不同还原方法的对比

不同还原方法可得到不同还原程度的 rGO,且通过调整工艺参数可控制 rGO 的 C/O 比及官能团种类。表 2 基于几种不同还原方法所能去除的含氧官能团和所得 rGO 的 C/O 比、电导率对不同还原方法进行了定性、定量对比。通常情况下,高温热还原所得石墨烯具有更高的还原程度甚至高于水合肼还原所得 rGO。Chen 等^[69]分别用水合肼蒸气还原 GO、水合肼还原后在超纯氩气中于 400 °C 再热退火 3 h、仅在 1100 °C 真空热还原 3 h,结果表明这三种还原方法所得 rGO 还原程度依次增大。而低温热退火所得 rGO 还原程度不如化学还原法。Huang 等^[22]在 500 °C 热还原后石墨烯的 C/O 和 I_D/I_G 值分别为 4.98 和 1.06,而用 Al 在 200 °C 还原后其值分别为 16.95 和 0.77。Lian 等^[70]对比了 VC 还原和 200 °C 低温热还原 GO,两种方法还原后 C—O—C 和 C=O 都消失,而 C—OH 和 C=C 在 VC 还原后消失,热还原后仍然存在,表明 VC 比 200 °C 热还原能更有效去除含氧官能团。

电化学还原与其他方法相比是最温和且反应速度最快的还原方法,得到的 ERGO 缺陷最少,且能保持 GO 的形貌^[67],然而还原程度不如化学法和热还原法。Pumera 等^[71]对比了热还原、NaBH₄ 还原和电化学还原的效果,结果表明化学还原和电化学还原只能部分去除含氧官能团,对缺陷密度没有明显影响,而热还原所得 rGO 虽然结构缺陷密度最大,含氧官能团含量最小,即该实验范围内热还原 rGO 的还原程度最大。

表1 不同还原条件所得 rGO 的还原效果

Table 1 Reduction efficiency of rGO obtained by different reduction conditions

Reduction Conditions	Reduction effectiveness			ref
	Removed functional groups	C/O	σ (S/cm)	
Ethylene glycol, 160 °C, 6 h	Only C—O—C significantly reduced	5.4 (2.9 for GO)	6.7×10^{-2} (2×10^{-4} for GO)	25
(I) no reducing agent, 26 mM ammonia, 240 min	(I) C—O—C is not very different, —OH decrease significantly	(I) (II) 3.33 ~ 5 (III) 5.56	(I) 5×10^{-4} (II) 2.6×10^{-3}	60
(II) 10 mM NaBH ₄ , 15 min	(IV) (V) C—O—C and -OH exhaustively decrease (recorded by ATR-FTIR)	(IV) (V) 12.5 (2.33 for GO)	(III) 4.88 (IV) 77 (V) 99.6	
(III) 1 mM pyrogallol, 60 min				
(IV) 2 mM vitamin C, 15 min				
(V) 21 mM hydrazine, 15 min				
(I) 15 mM NaBH ₄ solution	(I) C=O transformed into C—O (C—OH), O=C—OH partially removed	(I) 2.6 (II) 7.1	(I) 1.5×10^{-6} (II) 0.17	28
(II) 50 mM NaBH ₄ solution	(II) all C=O nearly removed, C—O decrease	(III) 8.6 (2.2 for GO)	(III) 0.45 (6.8×10^{-10} for GO)	
(III) 150 mM NaBH ₄ solution	(III) no significant reduction for all groups			
55% HI acid, 1 h, 100 °C	C—OH and C—O—C almost all removed	12 (2.1 for GO)	298	35
GO, Zn/H ₂ SO ₄ , RT, 2 h	—OH, C—O—C, C=O, O=C—OH remarkable decrease	21.22 (2.45 for GO)	34.16 (< 0.03 for GO)	24
TiO ₂ /ethanol, UV-photocatalytic reduction, 4 h	C—OH, C=O and O=C—OH decreased to 73, 85, and 72%, respectively	—	—	37
(I) 400 °C (Ar, 1 h)	(I) C—O decrease significantly	(I) 6.5	(I) 0.71	74
(II) 800 °C	(II) C—O and C=O decreased	(II) 18.1		
(III) 1100 °C		(III) 65 (2.2 for GO)		
Ar/H ₂ (I) 550 °C	C—OH and C=O disappeared after thermal treated at 1100 °C (by IR spectra)	—	(I) 49	73
(II) 700 °C	1100 °C (by IR spectra)		(II) 93	
(III) 1100 °C			(III) 550	
Hydrothermal (I) 140 °C	—	(I) 3.03 (EDS spectra)	—	48
(II) 160 °C		(II) 3.57		
(III) 180 °C		(III) 3.85 (1.43 for GO)		
-0.6 ~ -1.5 V (vs. Ag/AgCl), 500 s	C—O—C turn into C—OH, C=O and O=C—OH changed very little	—	—	66
PBS (pH 5.1 ~ 5.5), 3 min	(I) almost reduced	(I) 3.57	—	55
(I) -0.8 V	(II) (III) C—O and C=O gradually reduced	(II) 4.35		
(II) -1.2 V		(III) 5.56 (3.03 for GO)		
(III) -1.6 V				

水合肼被认为是 GO 的标准还原试剂,常被用来对比还原效果。然而, Li 等^[72]用水合肼还原 GO 后,羧基仍存在于 rGO,因此,即使水合肼这样的强还原剂也无法彻底去除 GO 上的所有官能团。实际上,各种还原方法均无法完全去除所有含氧官能团。其首要原因为,残余官能团受初始氧浓度、羟基/环氧基含量比的影响^[73]。再者,晶格缺陷浓度也会影响 GO 还原程度,位于没有晶格缺陷石墨域内的环氧基和羟基热力学和动力学上都易被还原,位于缺陷点和边缘的难以被完全去除^[26,44],而 GO 片具有高浓度晶格缺陷,因此难以被完全脱氧^[26]。结合不同还原方法,即多步还原可以得到具有高还原程度的 rGO。Ajayan 等^[75]依次用 NaBH₄、浓 H₂SO₄ 还原后再在 Ar/H₂ 中热退火,使 rGO 的电导率依次从 4.08×10^{-3} (GO) 增大到 8.23×10^{-3} 、16.6 和 202 S/cm。rGO 的 C/O 比是决定其导电性的直接因素,

而官能团种类也是重要因素,其中,羟基和环氧基是影响石墨烯导电性的主要因素,而位于边缘的官能团对导电性的影响较小^[26,76]。另外,由于 GO 中环氧基和羟基占主要比例,而羧基和羰基含量很小^[77,78]。因此,就 rGO 的导电性而言,GO 的还原程度的控制应重在羟基和环氧基。

由于不同还原方法具有不同特点,赋予了 rGO 不同特点,决定了各自的适用范围。采用化学还原法可实现石墨烯量产,有利于石墨烯广泛应用,且得到的液相石墨烯方便进一步改性、加工,发展功能化石墨烯;绿色化学还原法所得 rGO 分散液具有更好的稳定性,且减少了环境污染而被广泛用于生物和生物医学领域^[79]。与化学还原法相比,热退火可得到更有序的 rGO,且易于控制 rGO 基面上的缺陷^[41],有利于 rGO 作为吸附剂的应用。另外,热退火过程中,层间释放的 CO 和 CO₂ 气体使氧化石墨

的剥离和还原同时完成,有利于节省 rGO 制备流程及时间,提高还原效率。同时,热退火还原也具有产量高的优点。水热法还原所得石墨烯通常为自组装石墨烯气凝胶,被称为 3D 石墨烯,这种独特的宏观形貌使其可直接用于某些领域,如用于电容器电极^[80]、锂硫电池自支撑电极等^[14]。另外,通过设计水热釜内衬形状,还可得到三角柱、四棱柱、坍塌、螺杆、齿轮等各种形状的石墨烯气凝胶铸件,其密度为 $1.4 \sim 1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,压缩强度高达 401 MPa,可应用于传统石墨行业(高度稳定石墨加热器、电极、结晶器、抗磨机械组件)及航空航天工业、核能和核科学领域^[51]。电化学还原所得产品具有无污染的特点,修饰在电极表面的石墨烯薄膜可直接用于电化学领域,如生物分析、生物传感器、电催化、超级电容器^[53, 68, 81, 82];特别地,采用两步法电化学还原 GO 时,通过设计模板可得到不同图案和复杂图案的大面积 ERGO 薄膜,且薄膜厚度可通过改变 GO 浓度和喷涂次数控制,使其可用于柔性集成电路^[67]。

6 控制 GO 还原程度的应用

对于许多 rGO 应用领域,部分还原氧化石墨烯(prGO)可兼具 GO 和 rGO 的优点,因此,GO 还原程度的控制是调控 prGO 的结构及性能、发挥其优势及提高相应性能的重要手段。例如,rGO 基面上的晶格缺陷和含氧官能团被认为不利于许多技术领域的应用,却非常有利于吸附。相对于 GO,经水合肼还原所得 rGO 对 He 、 H_2 和 N_2 等气体的吸附能力提高了 3~6 倍,这是由于还原过程中含氧官能团的去除打开了吸附的层间距^[83]。类型和尺寸适宜的缺陷可作为气体存储、分离或净化系统的特定位点,控制 GO 的还原调控其结构可得到高效吸附剂^[41]。Dolbin 等^[41]的研究表明 rGO 的吸附能力与结构变化密切相关,300 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 热退火所得 rGO 对 He 、 H_2 和 N_2 等气体的吸附性能有不同程度提高,其原因是 300 $^{\circ}\text{C}$ 热退火后层间水和不稳定含氧官能团的去除导致结构无序和孔的消除,900 $^{\circ}\text{C}$ 退火时在 rGO 表面形成了新的缺陷,褶皱和片层间提供了额外的内部空间,使气体吸附能力得到提高。调控 GO 的还原程度,也可以提高石墨烯对油的吸附能力用于油污污染治理^[84]。

控制 GO 的还原程度也可提高其电催化性能。例如,GO 及低还原程度 ERGO 由于电阻高阻碍了电子转移,无法电催化烟酰胺腺嘌呤二核苷酸氢化物(NADH)的电氧化,而氧化电流并非随 ERGO 还原程度的增大而不断增大,这是由于含氧官能团也

对 NADH 的电催化起重要作用。因此,为了优化 ERGO 对 NADH 氧化的电催化能力,可通过控制 GO 的还原程度使含氧官能团和电导率达到一定平衡^[85]。ERGO 薄膜电极的背景电流随还原程度增大而增大,而部分还原氧化石墨烯对多巴胺电氧化具有非常高的电催化活性,背景电流却相对较低,因此,可通过控制 GO 的还原程度提高多巴胺检测极限,用于多巴胺伏安传感器^[86]。用作透明染料敏化太阳能电池的石墨烯基电极时,GO 基电极具有更好的机械稳定性和电化学性能,而 GO 上的含氧官能团基本没有电催化活性,但经过还原后明显提高,因此,调控 GO 的还原程度可提高 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}/2+$ 氧化还原反应的电催化活性及电化学性能^[87]。类似地,控制 GO 还原程度可调控抗坏血酸和尿酸的电催化性能^[68]。石墨烯具有优异的电子传输性能,是极具潜力的电子器件材料。然而,大多数电子应用依赖于带隙,而石墨烯缺乏带隙^[88]。官能团的存在使 GO 获得了带隙,且控制 GO 的还原程度可改变 rGO 的带隙^[21]。同时,对于光电子器件,高电导率是优异器件性能的关键因素。因此,基于上述目的应用时 GO 应被部分还原,优化导电性的同时保留一定带隙,使导电性和带隙达到平衡^[45]。此外,通过调控 GO 的还原程度调控带隙也适用于光催化应用^[21]。

另外,GO 还原程度的控制适用于生物质复合材料^[89]。石墨烯和 GO 可作为明胶基生物复合材料的填充剂用于生物可降解瞬态装置,电介质和机械性能的差异与所用填料的疏水/亲水特性决定的不同结构组织有关。将 GO 加入到明胶中,GO 通过形成氢键与明胶相互作用,这有助于填料的分散和增加交联进基质的程度,引起弹性模量和机械稳定性的增加。而疏水石墨烯不与明胶相互作用,并延缓蛋白质链的网络形成,所得生物复合材料的介电性能显著增加,而机械性能降低^[90]。调控 GO 上的官能团改变其疏水/亲水性从而调整其复合材料的介电性能和机械性能,将有助于提高生物质材料在此应用中的性能。

诸如此类,GO 上官能团的存在使其具有化学活性、缺陷、带隙、亲水性及低电导率等特点,而 rGO 具有优异的导电性和光学透射率等。在很多特定领域,GO 和 rGO 的特点往往不能同时满足要求或不利于提高材料的某些性能,而 prGO 可兼具这些特点。因此,通过控制 GO 的还原程度得到 prGO 以平衡这些特点并提高某些性能,对其应用具有非常高的实际意义。

7 结论

调整几种还原方法对应的工艺参数均能控制 GO 的还原程度,其中,化学还原法和水(溶剂)热还原法由于影响因素较多而难以控制,且还原机制更加复杂,却是能调控含氧官能团种类及含量最有潜力的两种方法,且两种方法易互相结合实现多步还原。对于热退火还原,石墨烯和官能团间的结合能决定官能团被去除的温度,在一定气氛下仅需控温即可实现还原程度的控制。而电化学还原可通过电脑控制电位、时间实现可控还原,是目前控制 GO 还原程度最精确的方法。

然而,现有的还原方法及工艺仅能控制 rGO 的 C/O,对含氧官能团种类及含量的精确控制仍存在问题和挑战,其难点在于不同还原方法对各种官能团还原机理的研究。未来关于控制 GO 还原程度的研究应主要集中在四个方面:(1)对石墨的氧化程度进行控制,以利于 GO 的可控还原;(2)深入理解、研究 GO 的结构,尤其是含氧官能团的具体位置、活性以及不同含氧官能团与 GO 间的结合能;(3)深入探索各种还原方法还原 GO 的机理;(4)结合不同还原方法,例如选取某几种还原方法或化学还原时选择某几种还原剂,通过多步还原以得到具有特定种类及含量官能团的 rGO。这些因素是制备还原程度可控 rGO 的难题和挑战,更是实现石墨烯材料多领域应用的关键。

参考文献

- [1] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S. *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56(8): 1178.
- [2] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, Li X S, Suk J W, Potts J R, Ruoff R S. *Adv. Mater.*, 2010, 22(35): 3906.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306(5696): 666.
- [4] Somani P R, Somani S P, Umeno M. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 430(1/3): 56.
- [5] Parvez K, Wu Z, Li R, Liu X, Graf R, J. *Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 6083.
- [6] William S, Hummers J R, Richard E O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 1339.
- [7] Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(23): 4477.
- [8] Compton O C, Nguyen S T. *Small*, 2010, 6(6): 711.
- [9] Zu C X, Manthiram A. *Adv. Energy Mater.*, 2013, 3: 1008.
- [10] Ji L W, Rao M M, Zheng H M, Zhang L, Li Y C, Duan W H, Guo J H, Cairns E J, Zhang Y G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(46): 18522.
- [11] Wang Z Y, Dong Y F, Li H J, Zhao Z B, Wu H B, Hao C, Liu S H, Qiu J S, Lou(David) X W. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5002.
- [12] Zhou X Y, Chen F, Yang J, Ma L L, Bai T, Long B, Liao Q C, Liu C W. *J. Electroanal. Chem.*, 2015, 747: 59.
- [13] Jiang Y, Lu M N, Ling X T, Jiao Z, Chen L L, Chen L, Hu P F, Zhao B. *J. Alloy. Compd.*, 2015, 645: 509.
- [14] Zhou G M, Yin L C, Wang D W, Li L, Pei S F, Gentle I R, Li F, Cheng H M. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5367.
- [15] Wang C, Wang X S, Wang Y J, Chen J T, Zhou H H, Huang Y H. *Nano Energy*, 2015, 11: 678.
- [16] 夏前芳(Xia Q F), 黄颖娟(Huang Y J), 杨雪(Yang X), 李在均(Li Z J). *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2012, 70(11): 1315.
- [17] Zhang J L, Yang H J, Shen G X, Cheng P, Zhang J Y, Guo S W. *Chem. Commun.*, 2010, 46(7): 1112.
- [18] Ambrosi A, Chua C K, Bonanni A, Pumera M. *Chem. Mater.*, 2012, 24(12): 2292.
- [19] Huang H, Tang Y, Xu L, Tang S, Du Y. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, 6(13): 10248.
- [20] Zhang X M, Li K Z, Li H J, Lu J H, Fu Q G, Chu Y H. *Synthetic Met.*, 2014, 193: 132.
- [21] Tajul Arifin N F, Aziz M. *Jurnal Teknologi*, 2017, 79(1/2): 1.
- [22] Wan D Y, Yang C Y, Lin T Q, Tang Y F, Zhou M, Zhong Y J, Huang F Q, Lin J H. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 9068.
- [23] He J L, Fang L. *Curr. Appl. Phys.*, 2016, 16(9): 1152.
- [24] Dey R S, Hajra S, Sahu R K, Raj C R, Panigrahi M K. *Chem. Commun.*, 2012, 48(12): 1787.
- [25] 徐超(Xu C), 员汝胜(Yuan R S), 汪信(Wang X). *新型炭材料(New Carbon Materials)*, 2014, 71(1): 345.
- [26] Pei S F, Cheng H M. *Carbon*, 2012, 50(9): 3210.
- [27] 常云珍(Chang Y Z), 韩高义(Han G Y), 肖尧明(Xiao Y M), 周海涵(Zhou H H), 董建华(Dong J H). *新型炭材料(New Carbon Materials)*, 2017, 32(1): 21.
- [28] Shin H J, Kim K K, Benayad A, Yoon S M, Park H K, Jung I S, Jin M H, Jeong H K, Kim J M, Choi J Y, Lee Y H. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(12): 1987.
- [29] Yan S, He P G, Jia D C, Yang Z H, Duan X M, Wang S J, Zhou Y. *Ceram. Int.*, 2016, 42(16): 18181.
- [30] Dong L L, Chen W G, Deng N, Zheng C H. *Chem. Eng. J.*, 2016, 306: 754.
- [31] Wang R, Liu Y, Zhang Y Z, Wang L L, Yang G, Shen F, Deng S H, Zhang X H, He Y, Luo L. *Ceram. Int.*, 2016, 42(16): 19042.
- [32] Yang J, Zhang E W, Li X F, Yu Y H, Qu J, Yu Z Z. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, 8(3): 2297.
- [33] Vermisoglou E C, Giannakopoulou T, Romanos G, Boukos N, Psycharis V, Lei C, Lekakou C, Petridis D, Yu J G, Trapalis C. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 392: 244.
- [34] Mathkar A, Tozier D, Cox P, Ong P, Galande C, Balakrishnan K, Reddy A L M, Ajayan P M. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3(8): 986.
- [35] Pei S F, Zhao J P, Du J H, Ren W C, Cheng H M. *Carbon*, 2010, 48(15): 4466.

- [36] Akhavan O. Carbon, 2011, 49(1): 11.
- [37] Akhavan O, Ghaderi E. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(47): 20214.
- [38] Williams G, Seger B, Kamt P V. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487.
- [39] Akhavan O. ACS Nano, 2010, 4(7): 4174.
- [40] Radich G, Krenselewski A L, Zhu J, Kamat P V. Chem. Mater., 2014, 26(15): 4662.
- [41] Dolbin A V, Khlistyuck M V, Esel'son V B, Gavrilko V G, Vinnikov N A, Basnukaeva R M, Maluenda I, Maser W K, Benito A M. Appl. Surf. Sci., 2016, 361: 213.
- [42] Nia Z K, Chen J Y, Tang B, Yuan B, Wang X G, Li J L. Carbon, 2017, 116: 703.
- [43] Singh M, Yadav A, Kumar S, Agarwal P. Appl. Surf. Sci., 2015, 326: 236.
- [44] Gao X F, Jang J, Nagase S. J. Phys. Chem. C, 2010, 114(2): 832.
- [45] Yamaguchi H, Ogawa S, Watanabe D, Hozumi H, Gao Y Q, Eda G, Mattevi C, Fujita T, Yoshigoe A, Ishizuka S, Adamska L, Yamada T, Dattelbaum A M, Gupta G, Doorn S K, Velizhanin K A, Teraoka Y, Chen M W, Htoon H, Chhowalla M, Mohite A D, Takakuwa Y. Phys. Status Solidi A, 2016, 213(9): 2380.
- [46] Lei Y, He Y, Fang C Y, Zhang Z. J. Mater. Sci.-Mater. El., 2017, 28(2): 1750.
- [47] Sasikala S P, Poulin P, Aymonier C. Adv. Mater., 2017, 29(22): 1605473.
- [48] Mei X F, Meng X Q, Wu F M. Physica E, 2015, 68: 81.
- [49] Tai G A, Zeng T, Li H X, Liu J S, Kong J Z, Lv F Y. Mater. Res. Express, 2014, 1(3): 35605.
- [50] Nethravathi C, Rajamathi M. Carbon, 2008, 46(14): 1994.
- [51] Bi H C, Yin K B, Xie X, Zhou Y L, Wan N, Xu F, Banhart F, Sun L T, Ruoff R S. Adv. Mater., 2012, 24(37): 5124.
- [52] Zheng X L, Peng Y S, Yang Y, Chen J L, Tian H W, Cui X Q, Zheng W T. J. Raman Spectrosc., 2017, 48(1): 97.
- [53] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, Wang F B, Xia X H. ACS Nano, 2009, 3(9): 2653.
- [54] Toh S Y, Loh K S, Kamarudin S K, Daud W R W. Chem. Eng. J., 2014, 251: 422.
- [55] Li W Y, Liu J G, Yan C W. Carbon, 2013, 55: 313.
- [56] Gao M M, Xu Y Y, Wang X H, Sang Y H, Wang S G. Electroanal., 2016, 28(6): 1377.
- [57] Feng X Y, Chen W F, Yan L F. RSC Adv., 2016, 6(83): 80106.
- [58] Doğan H Ö, Ekinici D, Demir Ü. Surf. Sci., 2013, 611: 54.
- [59] Fernández-Merino M J, Guardia L, Paredes J I, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, Martínez-Alonso A, Tascón J M D. J. Phys. Chem. C, 2010, 114: 6426.
- [60] Abdullah M F, Zakaria R, Zein S H S. RSC Adv., 2014, 4(65): 34510.
- [61] Gao J, Liu F, Liu Y L, Ma N, Wang Z Q, Zhang X. Chem. Mater., 2010, 22(7): 2213.
- [62] Chua C K, Pumera M. Chem. Soc. Rev., 2014, 43(1): 291.
- [63] Chen J F, Shen L Y, Xiao Y H. J. Mater. Chem., 2010, 20(9): 1722.
- [64] Jin Y H, Huang S, Zhan M, Jia M Q, Hu D. Appl. Surf. Sci., 2013, 268: 541.
- [65] Thakur S, Karak N. Carbon, 2012, 50(14): 5331.
- [66] Toh S Y, Loh K S, Kamarudin S K, Daud W R W. Electrochim. Acta, 2016, 199: 194.
- [67] Zhou M, Wang Y L, Zhai Y M, Zhai J F, Ren W, Wang F, Dong S J. Chem.-Eur. J., 2009, 15: 6116.
- [68] Raj M A, John S A. J. Phys. Chem. C, 2013, 117(8): 4326.
- [69] Becerril H A, Mao J, Liu Z F, Stoltenberg R M, Bao Z N, Chen Y S. ACS Nano, 2008, 2(3): 463.
- [70] Li S W, Wang M, Lian Y F. Sci. China Chem., 2016, 59(4): 405.
- [71] Ambrosi A, Bonanni A, Sofer Z, Cross J S, Pumera M. Chem.-Eur. J., 2011, 17(38): 10763.
- [72] Li D, Müller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. Nat. Nanotechnol., 2008, 3(2): 101.
- [73] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal Y J, Chhowalla M, Shenoy V B. Nat. Chem., 2010, 2(7): 581.
- [74] Ye S B, Feng J C, Wu P Y. ACS Appl. Mater. Inter., 2013, 5(15): 7122.
- [75] Gao W, Alemany L B, Ci L J, Ajayan P M. Nat. Chem., 2009, 1(5): 403.
- [76] 侯若男(Hou R N), 彭同江(Peng T J), 孙红娟(Sun H J), 陈军刚(Chen J G). 人工晶体学报(Journal of Synthetic Crystals), 2014, 23(5): 418.
- [77] Boukhalov D W, Katsnelson M I. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 10697.
- [78] Li Z Y, Zhang W H, Luo Y, Yang J L, Hou J G. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(18): 6320.
- [79] Sadhukhan S, Ghosh T K, Rana D, Roy I, Bhattacharyya A, Sarkar G, Chakraborty M, Chattopadhyay D. Mater. Res. Bull., 2016, 79: 41.
- [80] Zhao X, Dong H W, Xiao Y, Hu H, Cai Y J, Liang Y R, Sun L Y, Liu Y L, Zheng M T. Electrochim. Acta, 2016, 218: 32.
- [81] Yang J, Gunasekaran S. Carbon, 2013, 51(1): 36.
- [82] Liu X, Qi X, Zhang Z, Ren L, Hao G L, Liu Y D, Wang Y, Huang K, Wei X L, Li J, Huang Z Y, Zhong J X. RSC Adv., 2014, 4(26): 13673.
- [83] Dolbin A V, Esel'son V B, Gavrilko V G, Manzhelii V G, Vinnikov N A, Basnukaeva R M, Danchuk V V, Mysko N S. Low Temp. Phys., 2013, 39(12): 1397.
- [84] Wan W C, Zhang F, Yu S, Zhan R Y, Zhou Y. New J. Chem., 2016, 40(4): 3040.
- [85] De Camargo M N L, Santhiago M, Maroneze C M, Silva C C C, Timm R A, Kubota L T. Electrochim. Acta, 2016, 197: 194.
- [86] Zhang Z P, Yan J, Jin H Z, Yin J G. Electrochim. Acta, 2014, 139: 232.
- [87] Kavan L, Yum J H, Graetzel M. ACS Appl. Mater. Inter., 2012, 4(12): 6999.
- [88] Novoselov K. Nat. Mater., 2007, 6(10): 720.
- [89] Ambrosi A, Pumera M. Chem.-Eur. J., 2013, 19(15): 4748.
- [90] Landi G, Sorrentino A, Iannace S, Neitzert H C. Nanotechnology, 2017, 28(5): 054005.