

电弧法制备石墨烯材料的表征与评价

李嘉¹, 石峰晖^{*1,2}, 吕晶³, 张宝艳^{1,2}

(1. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300; 2. 中国航空工业集团公司北京航空材料研究院, 北京 100095;

3. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司 技术中心设计所, 沈阳 110862)

摘要: 针对一种电弧法制备的石墨烯材料, 通过 X 射线光电子能谱、拉曼光谱、红外光谱和扫描电镜分析等方法进行了表征与评价。结果表明: 石墨烯中 C 元素含量为 89.77%, O 元素和 N 元素含量分别为 3.03% 和 7.21%; 通过拉曼光谱中 G 峰和 2D 峰的位置确定石墨烯样品以多层石墨烯为主; 红外光谱显示石墨烯样品吸附了水分子; 显微结构观察确定了石墨烯片层结构的层数及尺寸。根据实验方法总结了一套石墨烯的测试表征方案, 为石墨烯在复合材料中的推广应用提供了评价依据。

关键词: 石墨烯; 片层; 表征; 评价; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2015)06-1658-05

石墨烯^[1]的制备方法众多, 在众多方法之中, 机械剥离法、化学剥离法、化学合成法以及化学气相沉积法(CVD)是最常见的几种。除此之外, 还有一些其他方法, 例如释放碳纳米管法、微波合成法和热解金刚石法等^[2-6]。不论是化学剥离法还是 CVD 法, 在获取片层石墨烯结构的制备过程中, 往往获得的是多层石墨烯, 同时容易引入其他杂质粒子或基团, 从而影响石墨烯的性能, 因此有效地评价石墨烯的品质是石墨烯应用的前提。

1 实验材料及方法

实验选用的石墨烯由清大际光生产, 采用直流电弧法制备^[7], 产品为氮原子掺杂石墨烯, 石墨片尺寸为 100~200 nm。使用 Thermo Fisher Scientific (USA)生产的 ESCALAB 250 对石墨烯样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 对石墨烯样品进行拉曼光谱分析及红外分析测试, 使用 BCPCAS4800 扫描电子显微镜对石墨烯进行微观结构观察。

X 射线光电子能谱分析: 由于石墨烯制备方法的不同, 在制备过程中极有可能引入其他杂质粒子或基团从而影响制备出的石墨烯的纯度及分子结构, 对制品的性能影响巨大。XPS 是表征材料表面

原子结构的有效手段之一, 通过 XPS 技术来研究石墨烯的表面原子组成与结构, 可以有效地反映出石墨烯制品的纯度及有无在石墨烯结构中引入其他基团或元素。

拉曼光谱分析: 拉曼光谱是另一种研究纳米碳材料的有效工具, 是用来表征碳材料最常用的、非破坏性的、快速的和高分辨的技术之一。每种特定的碳结构材料都具有其独特的拉曼光谱峰位置, 通过使用激光器对样品进行拉曼分析, 可以有效地分析出样品的组成, 以及样品中石墨烯的有序度和堆叠程度, 甚至石墨烯的片层数^[8-11]。

红外光谱分析: 红外光谱分析是一种常用的结构表征手段。通过溴化钾压片制样, 使用红外光谱仪对样品进行测试, 可以有效表征出样品的内部基团结构, 以便辨别石墨烯试样中是否引入其他杂质基团。

显微结构观察: 对石墨烯样品进行扫描电子显微镜(SEM)观察, 可有效表征出石墨烯的显微结构, 包括片层大小、分散程度及石墨烯片层厚度等。SEM 照片的颜色和表面褶皱可以大致反映出石墨烯的层数。单层石墨烯在 SEM 下有着一定厚度褶皱的不平整面, 为了降低其表面能, 单层石墨烯形貌会由

收稿日期: 2014-12-26; 录用日期: 2015-02-15; 网络出版时间: 2015-03-23 16:40

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150323.1640.001.html

通讯作者: 石峰晖, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为树脂基复合材料。 E-mail: fenghuishi@126.com

引用格式: 李嘉, 石峰晖, 吕晶, 等. 电弧法制备石墨烯材料的表征与评价[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1658-1662. Li J, Shi F H, Lyu J, et al. Characterization and evaluation of electric-arc-produced graphene material [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1658-1662.

二维向三维转变, 所以单层石墨烯的表面褶皱明显大于双层石墨烯, 并且随着石墨烯层数的增多, 褶皱程度越来越小。在图像中颜色较深的位置石墨层数较多, 颜色较浅的位置石墨层数相对较少。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯元素成分

图 1 为石墨烯的 XPS。可以看到 3 个峰, 其中 C 元素峰最明显, O 元素和 N 元素峰存在但不明显。通过对峰面积积分可以得到各元素的相对含量, 如图 2 所示, 可见, 石墨烯中的 C 元素含量为 89.77%, O 元素和 N 元素含量分别为 3.03% 和 7.21%, 未检测到其他元素。O 元素的存在可以排除利用机械剥离法和 CVD 法制备样品的可能性, 同时考虑到样品已经规模化商业生产的前提, 可以初步确定样品石墨烯是通过氧化还原法、直流电弧法和化学剥离法等方法制备得到的。

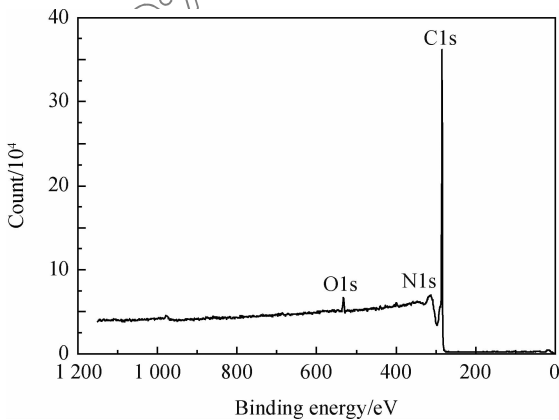


图 1 石墨烯的 XPS
Fig. 1 XPS of graphene

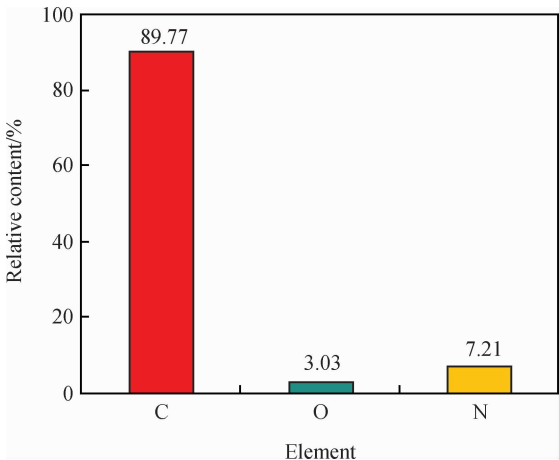


图 2 石墨烯中元素相对含量
Fig. 2 Relative contents of elements in graphene

图 3 为 N 元素和 C 元素高分辨光电子峰。石墨烯中出现 N 元素有多种可能性, 比如氧化还原过程中杂质基团的引入等, N 元素光电子峰分别对应 C—NH₂ (399.5 eV)、吡咯类含氮物 (399.9 eV) 和吡啶型氮 (398.2 eV)。图 3(a) 中的峰对应为 C—NH₂, 可以认定石墨烯样品中有杂质基团 C—NH₂ 的存在。

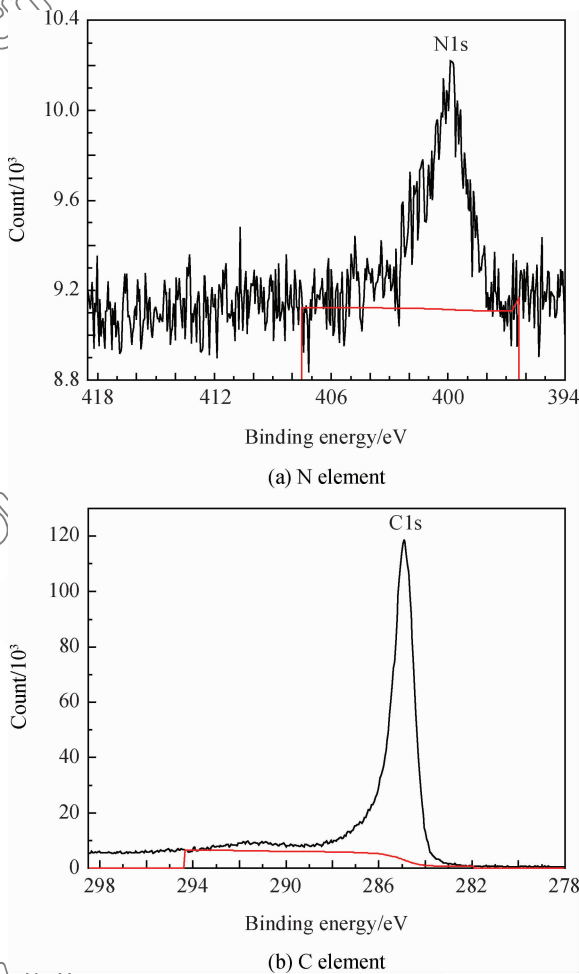


图 3 N 元素和 C 元素高分辨光电子峰
Fig. 3 High resolution photoelectron peaks of N element and C element

图 3(b) 中, C—C、C—O、CO 和 C(O)O 分别对应于 284.6、285.4、286.5 和 289 eV, 可以看出, C—O、C=O、C(O)O 峰不明显, 主要以 C—C 峰为主, 说明样品中存在的 O 元素并没有与 C 元素成键, C 的键位主要以 C—C 键为主, 即石墨烯主结构中并没有引入 O 元素, 样品整体纯度较高。

2.2 石墨烯堆叠程度

图 4 为石墨烯拉曼谱图(图 4(a)和图 4(b)为同一批次石墨烯样品两次取样测试结果)。580 cm⁻¹

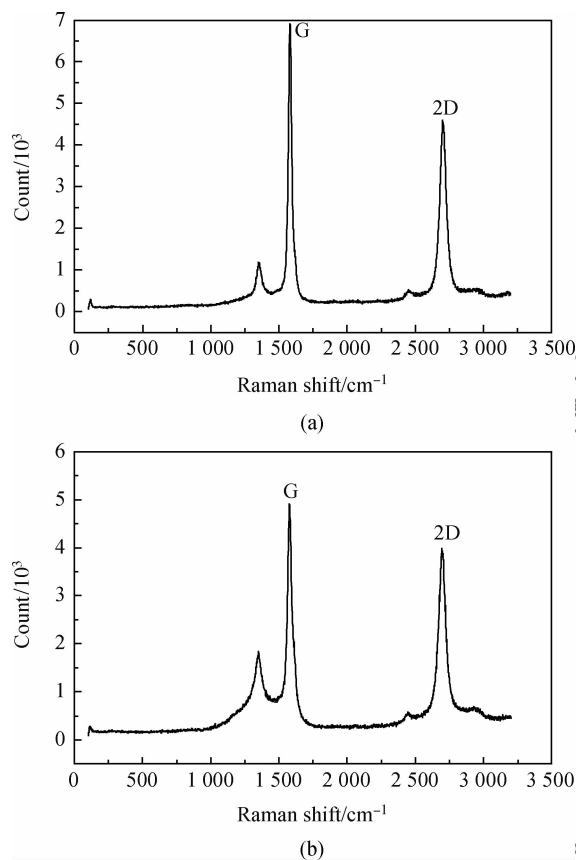


图4 石墨烯拉曼谱图
Fig. 4 Raman spectra of graphene

附近出现的 G 峰来源于一阶 E_{2g} 声子平面振动，反映材料的对称性和有序度^[12]； $1\ 670\text{ cm}^{-1}$ 附近的 2D 峰是双声子共振拉曼峰，其强度反映石墨烯的堆叠程度^[13]。在图 4 中可以明显观测到 G 峰和 2D 峰的存在，未出现其他碳结构的明显峰，符合石墨烯拉曼图谱特征。

5 层以下的石墨层数可以用拉曼谱图进行判定^[14]，尤其是可以利用 2D 峰区分单层石墨烯和多层石墨烯。单层石墨烯的 2D 峰宽约为 30 cm^{-1} ，双层石墨烯的 2D 峰宽约为 50 cm^{-1} ，3 层以上更宽，但是差别不大。本实验中石墨烯样品的 2D 峰宽均超过 100 cm^{-1} ，因此可以判定测试石墨烯的片层数大于 3 层，为多层石墨烯结构。一般情况下，石墨烯层数越多，碳原子的 sp^2 振动越强，G 峰越高。对比图 4(a)和图 4(b)石墨烯样品的拉曼谱图可以看出，图 4(b)中 G 峰明显低于图 4(a)中 G 峰。图 4(b)中 2D 峰宽约为 100 cm^{-1} ，图 4(a)中 2D 峰宽约为 107 cm^{-1} ，通过峰宽对比说明图 4(b)所取石墨烯样品片层数更少，有效印证了之前 G 峰高低反

映层数多少的论述。因此在实际测试表征中，可以不用计算 2D 峰宽，直接通过 G 峰的强度变化对比出石墨烯片层数的多少。

测试结果表明，本实验所选用的石墨烯片层数变化较大，样品由一系列不同层数的石墨烯组成，且以层数超过 3 层的多层石墨烯为主。

2.3 石墨烯基团

图 5 为石墨烯的红外谱图。可以看出， $3\ 441.6\text{ cm}^{-1}$ 处出现较宽较强的吸收峰，此为水分子—OH 的伸缩振动峰； $1\ 400.0\text{ cm}^{-1}$ 处为水分子—OH 的变形振动峰，说明原材料石墨烯样品中含有水分子，这是因为石墨烯具有强吸水性，在空气中环境中吸附少量水分子； $1\ 629.8\text{ cm}^{-1}$ 处是石墨烯中C=C的伸缩振动峰；并未在石墨烯红外谱图中观测到其他明显吸收峰的存在。可以证明样品石墨烯在制备的过程中，并未引入大量其他基团对石墨烯结构构成影响，样品石墨烯纯度较高。

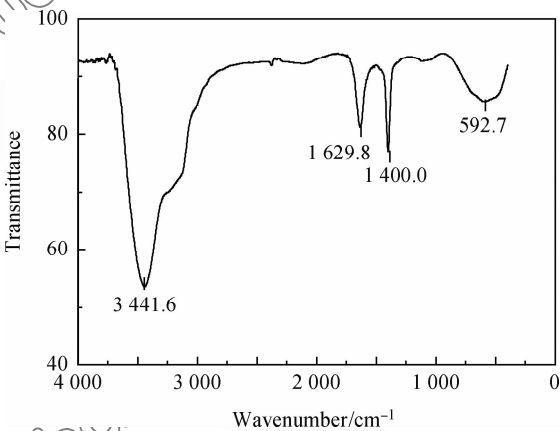


图5 石墨烯红外谱图
Fig. 5 Infrared spectrum of graphene

2.4 石墨烯显微结构

图 6 为石墨烯 SEM 照片。从图 6(a)中可以看出，石墨烯呈现明显的片层结构，片层尺寸约为 $3\sim5\text{ }\mu\text{m}$ ，片层结构大多具有明显厚度，可以认定样品以多层石墨烯结构为主；可以观测到呈现三维卷曲状态的石墨烯片层结构，因此样品中也存在一些单层或者双层石墨烯片层结构；由图 6(b)可以看出，石墨烯样品中存在大团絮状未分散开的结构，这是由石墨烯大量卷曲团聚造成的，因此在后期的石墨烯使用过程中，应高度重视石墨烯的分散。

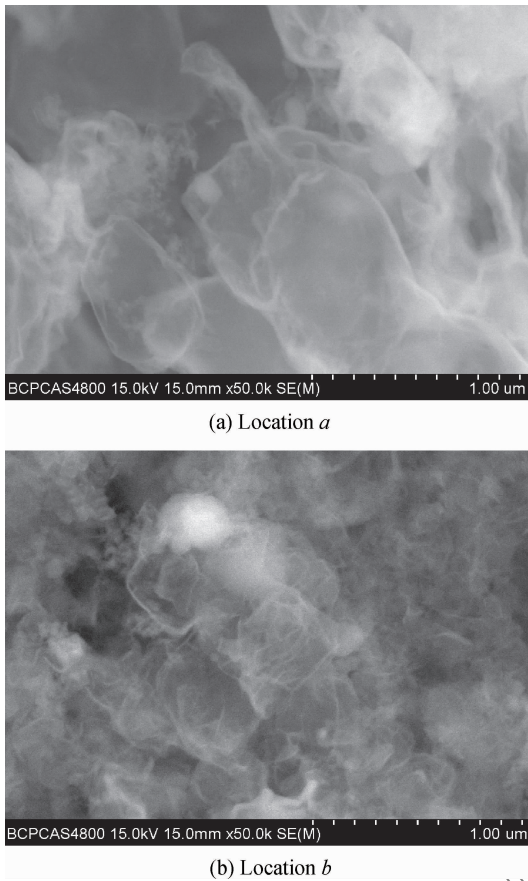


图 6 石墨烯 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of graphene

3 结 论

(1) 样品石墨烯中 C 元素含量为 89.77%，O 元素和 N 元素含量分别为 3.03% 和 7.21%。通过 N 元素和 C 元素的高分辨光电子峰确认样品中存在 C—NH₂，但 O 元素并未与 C 元素成键。

(2) 通过拉曼光谱中 G 峰的高度和 2D 峰的宽度评价出样品石墨烯以多层石墨烯为主。

(3) 通过红外光谱分析出石墨烯样品中杂质基团含量较低，但样品在空气中吸附了水分子。

(4) 通过显微结构观察确定石墨烯片层结构的尺寸约为 3~5 μm，同时可以观测到单层石墨烯和石墨烯团聚体的存在。

(5) 总结出了一套石墨烯的测试表征方法，即通过 X 射线光电子能谱分析石墨烯杂质基团，大体确定石墨烯制备工艺；通过拉曼光谱表征石墨烯片层数；通过红外光谱分析石墨烯是否吸湿；通

过显微结构观察确定石墨烯片层结构的尺寸及是否大量团聚。为石墨烯以后的推广使用提供了参考和依据。

参考文献:

[1] Novoseiov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.

[2] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457: 706-710.

[3] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium[J]. Nature Materials, 2008, 7(5): 406-411.

[4] Dedkov Y S, Fonin M, Rudiger U, et al. Rashba effect in the graphene/Ni(111) system[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(10): 107602.

[5] Li X L, Wang X R, Zhang L, et al. Chemically derived ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. Science, 2008, 319(5687): 1229-1232.

[6] Li D, Mueller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(2): 101-105.

[7] Li N, Wang Z Y, Zhao K K, et al. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method[J]. Carbon, 2010, 48(1): 253-259.

[8] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite[J]. Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-1130.

[9] Ferrari A C, Meyer J C, Scardino V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(18): 187401.

[10] Gupta A, Chen G, Joshi P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films [J]. Nano Letters, 2006, 6(12): 2667-2673.

[11] Graf D, Molitor F, Ensslin K, et al. Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene[J]. Nano Letters, 2007, 7(2): 238-242.

[12] Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(11): 1276-1291.

[13] Thomsen C, Reich S. Double resonant Raman scattering in graphite[J]. Physical Review Letters, 2000, 85 (24): 5214-5217.

[14] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 30-35.

Characterization and evaluation of electric-arc-produced graphene material

LI Jia¹, SHI Fenghui^{*1,2}, LYU Jing³, ZHANG Baoyan^{1, 2}

(1. AVIC Composite Co. Ltd. , Beijing 101300, China; 2. AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3. Design and Technology Center, AVIC Shenyang Liming Aero-engine Group Co. Ltd. , Shenyang 110862, China)

Abstract: The electric-arc-produced graphene materials were characterized and evaluated by a series of methods such as X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectra, infrared spectroscopy and scanning electron microscope analysis. Results show that the content of C element in graphene is 89.77%, and those of O and N elements are 3.03% and 7.21%. The sample has been identified as multilayer graphene-based Raman spectra G peak and 2D peak position. Adsorption of water in graphene sample is also detected by infrared spectroscopy. The layer number and size of graphene layer structure are observed through microscopic observation. This paper summarized a series of test schemes to characterize graphene, which provides a basis of evaluation for the dissemination and application of graphene in composites.

Keywords: graphene; layer; characterization; evaluation; composites