

氧化石墨烯的制备还原及应用进展

张倩¹, 唐利斌^{1,2,3*}, 李汝劫^{2,3}, 项金钟^{1*}, 黄强¹, 刘树平⁴

(1. 云南大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650091;

2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;

3. 北京理工大学物理学院, 北京 100081;

4. 香港理工大学应用物理系, 中国 香港)

摘要: 随着石墨烯产业的蓬勃发展, 氧化石墨烯作为制备工程化应用石墨烯的中间体产物而备受关注。同时由于其自身优异的物理化学性质, 使其在各大领域均有前所未有的新兴应用。作者针对国内外氧化石墨烯的各种结构模型、制备方法、性质和相关应用, 以及氧化石墨烯的还原进行了总结与概述。在对比各种方法的基础上, 作者提出了氧化剂和还原剂的选择是反应的关键要素, 归纳了选择的基本原则。最后, 指出氧化石墨烯制备和还原研究中还需解决的问题, 并对其发展和影响做出了评价和展望。

关键词: 氧化石墨烯; 制备方法; 表征; 还原; 应用

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Graphene oxide: progress in preparation, reduction and application

ZHANG Qian¹, TANG Li-Bin^{1,2,3*}, LI Ru-Jie^{2,3}, XIANG Jin-Zhong^{1*}, HUANG Qiang¹, LAU Shu-Ping⁴

(1. College of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

4. Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Hong Kong S. A. R.)

Abstract: With the rapid development of graphene industry, graphene oxide has attracted much attention as an important intermediate product of the preparation of graphene. Due to its excellent physical and chemical properties, it has been widely used in multitudinous fields. Various structural models, preparation methods, properties and related applications, as well as the reduction of graphene oxide are summarized. The choice of oxidants and reduction agents were found to be important in the reaction. The basic selective principles are discussed after comparing various methods. Finally, it is pointed out that there are still some problems to be solved in the preparation and reduction of graphene oxide. The prospect of graphene oxide on its development and influence will also be evaluated.

Key words: graphene oxide, preparation methods, characterization, reduction, applications

PACS: 81.07.-b, 82.45.Vp, 73.40.Kp

引言

2004 年曼彻斯特大学的安德烈·盖姆与诺沃肖罗夫^[1]实验组, 利用微机械剥离法成功制备出单层石墨烯, 并因此获得了 2010 年诺贝尔物理学奖。

石墨烯具有超轻、超薄、超坚硬、抗拉、超高热导率等物理性质, 而且能在室温下观测到量子霍尔效应, 载流子迁移率是硅的十倍, 具有光学性能良好, 带隙可调等特殊的光电特性, 有望在光电子的众多领域带来新的应用^[2-5]。目前, 石墨烯的制备方法众多, 通过

收稿日期: 2018-09-20 修回日期: 2018-12-25

Received date: 2018-09-20 revised date: 2018-12-25

基金项目: 中央军委装备发展部装备预研项目(1422030209) 和中国兵器创新团队项目(2017CX024) 资助

Foundation items: The work was supported by the Equipment Pre-research Fund under the Equipment Development Department(EDD) of China's Central Military Commission (CMC) (1422030209) and the Innovation Team Program of NORINCO Group(2017CX024)

作者简介(Biography): 张倩(1993-) 女, 云南曲靖人, 硕士研究生. email: ynuzqq@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: scitang@163.com jzhxiang@yun.edu.cn

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)还原法得到的石墨烯,具有低成本和易获得性,可大规模批量生产的特点.另一方面,氧化石墨烯也显示出自身优异的物理、化学、光学、电学性质,并且由于石墨烯片层骨架的基面和边缘上有多种含氧官能团共存的结构,使得氧化石墨烯可以通过调控所含含氧官能团的种类及数量,来调制其导电性和带隙.所以作为一种新型的功能材料,GO不仅是氧化还原法制备石墨烯的中间体材料(见图1),而且在光电子、催化、水处理、医学及生物学等多个领域具有重要的潜在应用价值.

1 氧化石墨烯的结构模型

结构决定性质,要实现GO的广泛应用,研究GO的结构,制备大片层结构完整的氧化石墨烯是前提条件.GO主要含有碳、氧、氢三种元素.一般来说,GO的碳氧原子比在1.5~2.5之间.目前GO(单层氧化石墨)的精确化学结构没有统一的定论.研究报道的几种GO的经典化学结构模型如图2所示.1939年Hofmann^[6]和Holst提出了GO的第一个结构模型,他们认为在石墨烯基面上,存在环氧化物的重复单元,是一种 sp^2 杂化体系.1946年,Ruess^[7]提出的结构模型认为,在 sp^3 杂化的碳原子基面上,包含着1-3环氧基团和羟基,以此来解释氢原子在GO中的存在.1969年,Scholz^[8]和Boehm提出了仅含羟基和酮基官能团的模型.1994年,Nakajima^[9]和Matsuo提出的模型为石墨片层间均有插入基团的结构.上述几种模型结构大都是基于元素组成、化学反应以及GO的X射线衍射分析所推理出来的.

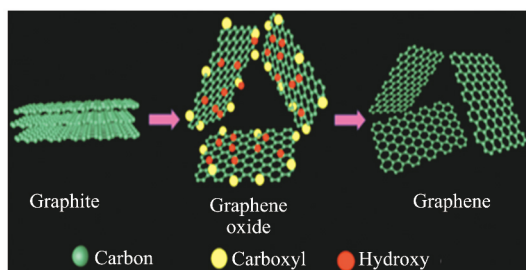


图1 石墨烯的制备(氧化石墨烯作为中间体产物)
Fig.1 Illustration of the preparation of graphene from graphite. (Graphene oxide is an intermediate product)

随后出现的模型得益于材料表征手段的不断发展.1996年,Lerf^[10]和Klinowski利用旋转核磁共振对GO的不同区域进行了研究,认为其结构包含两部分区域:(1)未被氧化 sp^2 杂化碳原子形成的苯

环芳香区;(2) sp^3 杂化的碳原子含氧官能团区域.GO中包含羟基、羧基、羰基、环氧基等含氧官能团,羰基、环氧基、少量羟基填充在石墨烯基面,大部分羧基和羟基则位于基面边缘位置处.2010年,Erickson^[11]等用高分辨率透射电子显微镜(TEM)分析得出氧化石墨薄片确实存在这样的特征,佐证了Lerf-Klinowski的模型结构,使Lerf-Klinowski模型成为目前被广泛接受的GO结构模型.

2006年,Dékány^[12]模型是在Ruess模型和Scholz-Boehm模型的基础上提出的.Dékány将GO的结构描述包含反式环己烷和波浪状的苯环带两种结构.进一步还发现环己烷结构中包含有环氧官能团和羟基,而苯环带结构中则含有环酮和醌类基团.

GO的酸性是由含氧官能团与水的相互作用逐渐生成的^[13].根据此机理,2013年,Ajayan等^[14]实验发现GO的酸性是由碳六元环边缘位置的酮官能团、酮的水合化合物或不完全水解的共价键硫酸盐,共同维持平衡而引起的.由此认为,GO不具有确定官能团的静态结构模型,而是在水中不断地变化转换,他们提出的这个模型被称为“动态结构模型”.

总之,GO是一种高度氧化的石墨形态.它保留了石墨的层状结构,但由于多种含氧官能团的大量存在,而具有较大的层间距.

2 氧化石墨烯的制备方法及其性质表征

2.1 氧化石墨烯制备方法

研究表明,GO的结构又与其氧化制备方法紧密相关,因此探索GO的氧化剥离机理,制备出氧化程度适中的氧化石墨,对于实现GO的应用价值尤为重要.在尽可能不破坏碳骨架结构的基础上,使其能够完全氧化剥离为单片层GO是制备的关键所在.

1859年Brodie^[15]教授采用发烟硝酸体系,以氯酸钾为氧化剂,在0℃下将泥浆状石墨与发烟硝酸的混合溶液反应20~24小时,然后在60℃条件下,再加热反应3~4天,水洗4次后,在100℃下干燥后得到黄色固体.所得产物的原子比为C:H:O=61.04:1.85:37.11.这是最早制备得到氧化石墨的方法.1898年,Staudenmaier^[16]在Brodie教授方法的基础上改进,将氯酸钾分多次加入,并加入浓硫酸进一步酸化,得到了与Brodie法相同C/O比的氧化石墨.

1958年Hummers^[17]和Offeman将高锰酸钾作

为氧化剂加入到石墨、硫酸和 NaNO_3 的混合物中, 反应生成氧化石墨。高锰酸钾和硝酸钠的组合使用使生成的氧化石墨氧化程度更高, 结构更规整且易于在水中发生溶胀和层离。这种方法优点是原位生成硝酸, 避免了使用高腐蚀性的发烟硝酸, 并且用高锰酸钾代替氯酸钾减少了有毒气体的排放, 提高了制备的安全性和环保性。缺点是不能完全避免反应中 NO_2 , N_2O_4 气体释放。1999 年 Nina^[18] 等人在制备预处理中增加了石墨预氧化过程, 即先在 80°C 的 H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 P_2O_5 混合溶液中预氧化, 再对其进行 Hummers 法制备 GO。此方法提高了石墨的氧化率, 使 GO 的氧化质量更好。

2010 年 Tour 等^[19] 用弱腐蚀性的磷酸代替硝酸进行原位生成法实验。他们发现增加高锰酸钾的用量, 并在 9:1 的硫酸和磷酸混合物中进行反应, 可提高氧化效率, 反应过程示意图如图 3(a) 所示。该方法不涉及大量放热, 温度易于控制, 无有毒性气体逸出, 在大规模制备 GO 材料中被广泛采用。

2013 年, 清华大学的 Chen 等^[20] 在 Hummers 法的基础上改进, 将硝酸钠直接去除, 制备出在结构、化学性质上与 Hummers 法相同的氧化石墨。这种方法减少了实验试剂的使用, 降低了制备成本, 所以更加环保经济。

2015 年 Peng 等^[21] 觉得上述方法依然会产生对环境有害的重金属和有毒气体, 而且存在爆炸风险, 反应时间长, 成本高等阻碍其实际应用的因素, 所以他们探索了一种铁基绿色高效氧化剂, 合成反应机理如图 3(c) 所示。这种方法反应过程简单, 无需加

热或者冷却, 可以直接按比例放大反应物获得高产量。

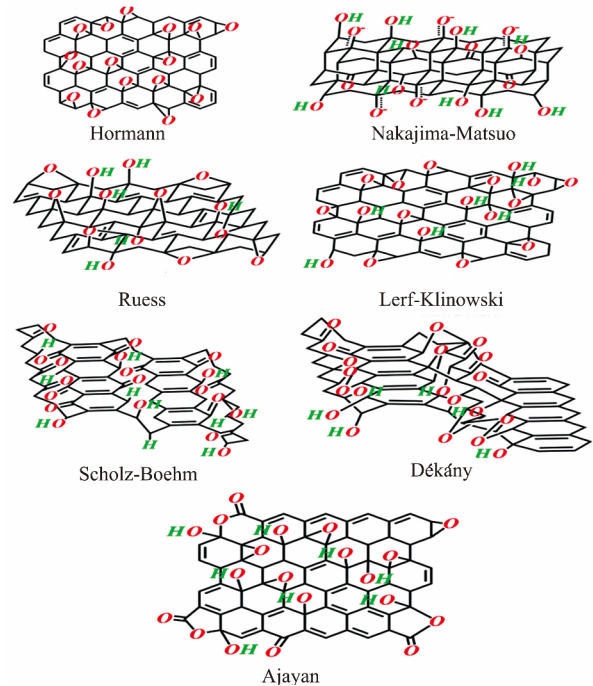


图 2 氧化石墨烯(GO)结构模型

Fig. 2 Various structural models of graphene oxide

2015 年 Wazir 等^[22] 报道了一种电化学氧化石墨棒制备 GO 的方法。他们利用废旧干电池的石墨棒作为电极, 使用硫酸溶液作为电解液, 加载 10 V 直流偏置电压即可剥离得到 GO 溶液。2016 年 Hos-sain 等用过氧化氢水溶液代替硫酸作为电解质溶液, 通过电化学法剥离得到石墨烯, 合成示意图为图

表 1 氧化石墨烯的制备方法

Table 1 Summary of the preparation methods of graphene oxide

Oxidation method	Reaction media	Oxidant	Reaction	C/O	Advantages and disadvantages	Ref.
Brodie's method	HNO_3	KClO_3	Graphite, chlorate of potash and sufficient fuming nitric acid were reacted at 0°C for 24h, then reacted at 60°C for 3-4 days.	1.64	Time-consuming, Complicated, Noxious	15
Staudenmaier's method	Fuming HNO_3	KClO_3	Concentrated H_2SO_4 was added into the reactive solutions of the Brodie's Method	2.89	Noxious, Inefficient	16
Hummers method	Concentrated H_2SO_4	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_3$	Graphite was mixed with the concentrated H_2SO_4 solution containing KMnO_4 and NaNO_3 . NaNO_3 were excluded.	/	Time-consuming, Unsafe	17
Tour's method	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$	KMnO_4	KMnO_4 were increased in the reactive solutions of the Hummers method.	/	Low-risking, High-rate	19
Iron-based Approach	H_2SO_4	K_2FeO_4	Concentrated H_2SO_4 , K_2FeO_4 and flake graphite were mixed and stirred for 1 h at room temperature	2.20	High-rate, Safe, Non-toxic	21
Tang-Lau method	/	/	Glucose, sugar or fructose solution were reacted using a hydro-thermal method	2.8	Environmental-friendly, low cost and large size	29
Electrochemical method	/	/	Applying DC bias of +10 V, two graphite rods and H_2SO_4 solution were used as electrodes and electrolyte.	/	Non-risk, Non-toxic	22

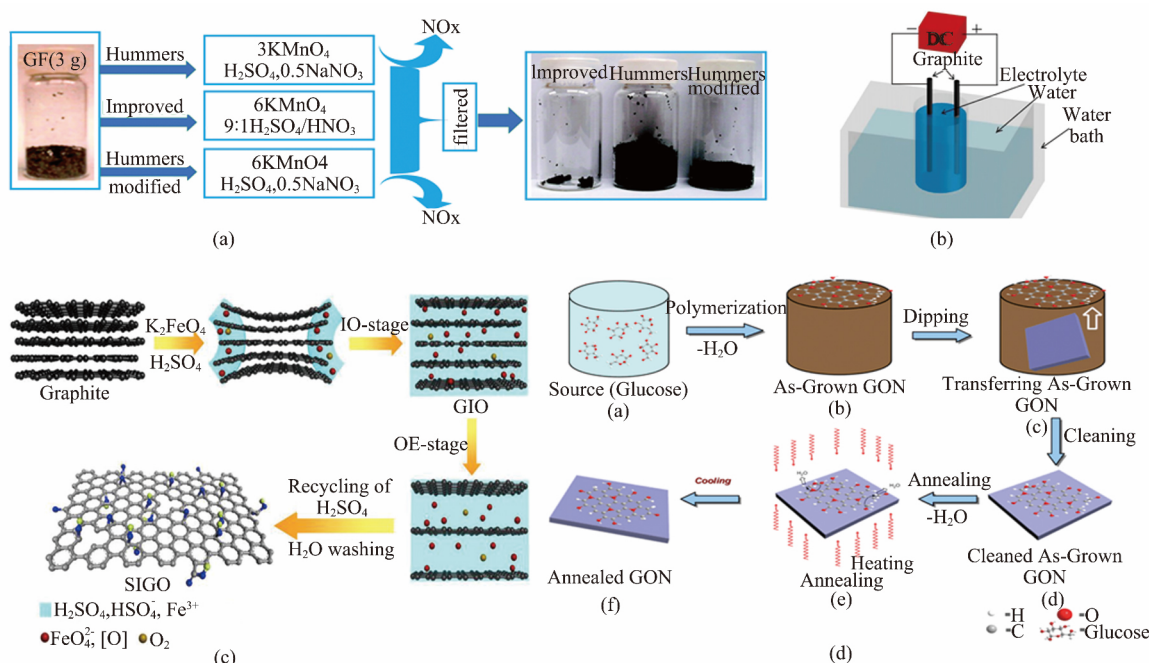


图3 氧化石墨烯的制备方法。(a) Tour 法流程图^[19] (b) 电化学法示意图^[23] (c) 铁基氧化剂氧化剥离机理图^[21], (d) Tang-Lau 法流程图^[29]

Fig. 3 Preparation methods of graphene oxide. (a) Schematic illustration of an electrochemical exfoliation process to prepare graphene^[19] (b) Schematic illustration of electrochemical method^[23] (c) The mechanism of GO synthesis with oxidant of K_2FeO_4 ^[21]; (d) Schematic diagram of Tang-Lau's method^[29]

3(b)^[23].

从 GO 制备的发展历程 不难发现 制备过程中氧化剂的种类和剂量是最重要的因素. Brodie-Staudenmaier-Hummers 法本质上就是不同氧化剂的选择. 最初使用的氯酸钾和高锰酸钾氧化剂 具有高氧化性的同时也带来了高污染和易爆性. 为了解决这个问题, 各种改性 Hummers 法相继出现. 主要措施总结为以下几条^[24-28]:

(1) 增加预氧化处理过程 提高反应氧化率;

(2) 采用改良引发剂替换硝酸钾, 改善环境友好性;

(3) 用高铁酸钾代替高锰酸钾, 避免易爆中间产物生成 提高反应安全性.

以上都属于采用氧化剂自上而下氧化剥离制备 GO 的方法. 这类制备法有几点不足: 使用强氧化剂 反应步骤多, 反应时间长, 产物厚度不可控 横向尺寸小等. 为了解决这些问题有实验组另辟蹊径 采用分子自组装 自下而上的方法来合成 GO.

2012 年 Tang 等^[29] 利用水热法自下而上生长出了 GO 纳米片 国际上称为 Tang-Lau 法. 实验方法步骤是首先在适宜的温度下使葡萄糖脱水, 再对其进行真空退火处理, 使之石墨化合成 GO, 合成过程示意

图如图 3(d) 所示. 可调节葡萄糖浓度和采用不同退火温度来调控 GO 的电学, 光学特性. 用该方法制备出了 1 ~ 1500 nm 厚度可控的 GO 片, 单层 GO 横向尺寸为 20 μm , 多层 (< 5 层) GO 横向尺寸 100 μm . 他们研究还发现除了葡萄糖外, 蔗糖、果糖都可以作为源试剂制备 GO. 该方法具有简易、环保、经济的优点, 具备工程化生产 GO 的潜力.

2.2 氧化石墨烯的性质表征

GO 是石墨烯的重要衍生材料. GO 具有石墨烯骨架和多种含氧官能团共存的结构特性, 这使其具有诸多优异的力学、化学、光学和电学性质.

图 4(a) (b) (c) 为 GO 的傅里叶红外光谱图 (FTIR), 从图中可看出存在伸缩振动峰 (3420 cm^{-1})、($1720 \sim 1740\text{ cm}^{-1}$)、($1590 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$)、(1250 cm^{-1}), 分别对应 O-H、C=O、未氧化 sp^2 杂化的 C=C 和 C-O 的振动峰. 此外, 红外图像显示 GO 片从边缘向内部区域过渡的化学变化, 可看到羧基在边缘地区较多, 而环氧树脂和羟基在 GO 内部区域更为丰富, 这与 Lerf-Klinowski 模型一致.

石墨化碳基材料拉曼光谱 (Raman) 的主要特点是有 D 峰, G 峰和其倍频峰共存, 共轭碳-碳双键导致高拉曼强度. 在激发波长 λ 为 633 nm, 功率为 0.8

mW 的测试条件下,GO 基面上 sp^2 碳的振动产生了一阶拉曼散射的 G 峰和 D 峰,分别出现在 1580 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 处 如图 4 (d) 所示^[30],其中 D 峰为缺陷峰,代表 GO 表面和边缘的缺陷程度,G 峰来源于声子平面振动,反映石墨烯晶格对称性和有序度.2D 峰是双声子共振峰,其强度反映石墨烯的堆叠程度,出现在 2680 cm^{-1} ,一般 GO 的拉曼谱图只有 D 峰和 G 峰,没有或者仅有微弱的 2D 峰,且氧化程度越高,G 峰越弱.

图 4 (e) 为 GO 的 X 射线衍射图(XRD)^[31],从图中可以看出,GO 的衍射峰相对单一,最强衍射峰位于 $2\theta = 11^\circ$ 附近,特征衍射峰高且尖,说明 GO 的结晶程度良好;对应的面间距值约为 $d = 7.9\text{ \AA}$,明显大于石墨的特征峰,这与氧化后膨胀导致面间距增大相对应,位于 26.5° 的衍射峰为石墨的特征峰.图 4 (f) 和 4 (g) 分别为 GO 的 C1s 和 O1s 轨道的 X 射线光电子能谱图(XPS)^[32].C1s 轨道的 XPS 频谱分别对应的官能团为: sp^3 碳(C-C 284.4 eV),环氧基团/羟基(C-O 285.3 eV),羰基(C=O 288.0 eV).同样地,O1s 每个频谱分别对应于下列官能团:O=C-OH (529.5 eV),C=O 或-OH(530.5 eV),C-O-C (532.7 eV).很明显,通过 XPS 谱图分析,可以再次确定 GO 既含有六元环芳香区又含有被含氧官能团包围的非芳香区.

GO 由于众多含氧官能团的存在,所以在高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)中已经不能观测到清晰的六角晶格条纹.TEM 表征手段主要是用来观

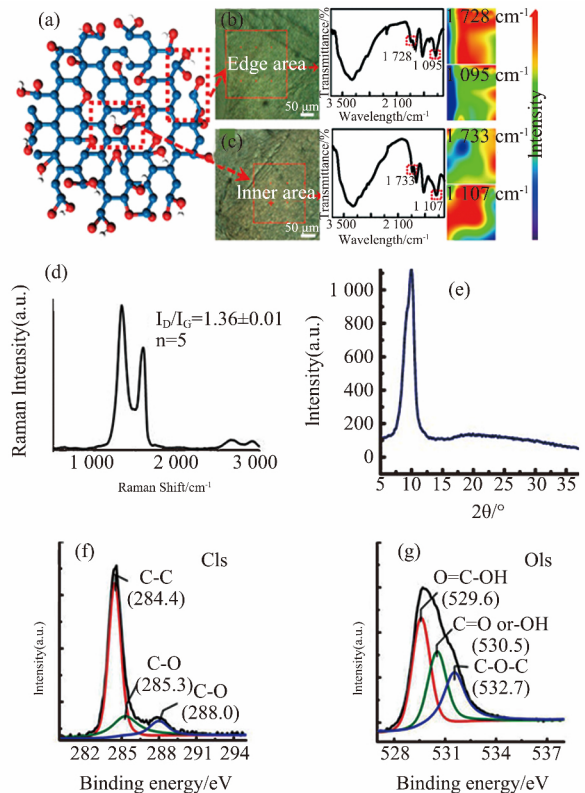


图 4 (a) GO 示意图^[28] (b) (c) GO 对应区域的傅里叶红外光谱^[28] (d) GO 拉曼光谱^[30] (e) GO 的 X 射线衍射图^[31] (f) (g) 分别为 GO 的 C1s 和 O1s 的 X 射线光电子能谱^[32]
Fig. 4 (a) Schematic diagram of GO^[28] (b) (c) The Fourier transform infrared spectra of the GO area^[28] (d) Raman spectrum^[30] (e) X-ray diffraction pattern^[31] (f) (g) X-ray photoelectron spectroscopy spectra^[32]

测 GO 的形貌及边缘细节.图 5 (a) 和 (b) 为不同层叠的 GO 薄片的 TEM 图,从图中可看出 GO 从一层

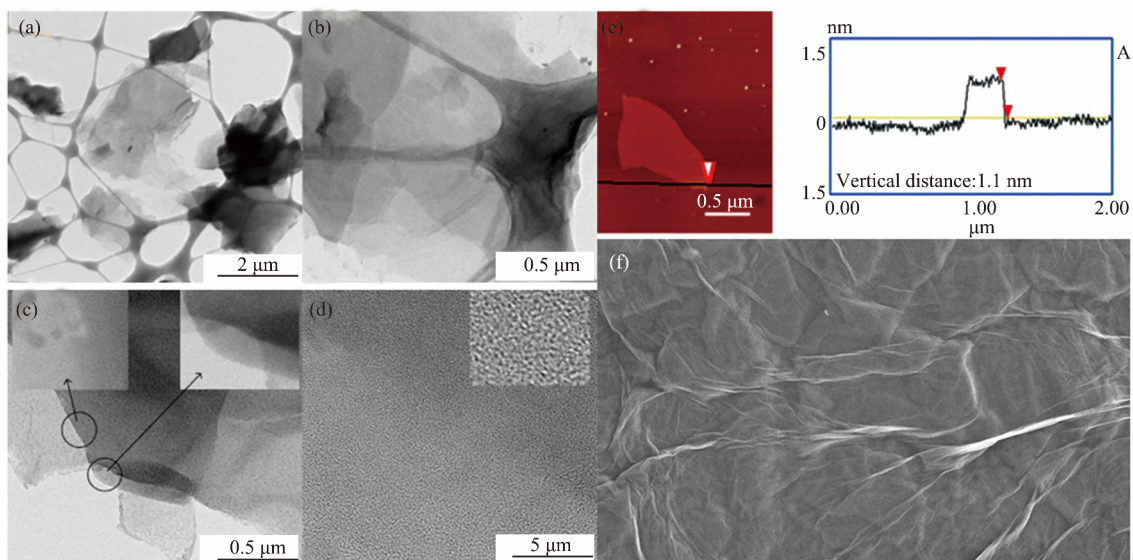


图 5 (a) (b) (c) (d) GO 的电子透射显微镜图^[33] (e) 为 GO 的原子力显微镜^[19] (f) 为 GO 的扫描电子显微镜图
Fig. 5 (a) (b) (c) (d) TEM images of GO^[33] (e) AFM image of GO^[19] (f) SEM image of GO

到多层,从透明到不透明的形貌^[33],横向尺寸面积约为几平方微米,在大的平坦区域内有一些褶皱.5 (c)图是大片状的边缘散布特写,其中插图对应于GO薄片的边界,可以清晰看到被包覆区域与凹凸型结构,这两种不同的末端区域同时存在于GO薄片.图5(d)中的插图显示,GO片层内包含有序和无序两部分区域,与前面所描述的Lerf-Klinowski模型呼应.

原子力显微镜是GO等纳米薄膜材料表征必不可少的手段,可以在大气和液体环境下对各种纳米

薄膜材料和样品进行纳米区域的物理性质、形貌进行表征,或者直接进行纳米操作^[34,35].图5(e)为轻敲模式GO的原子力显微镜图(AFM).从图中可看出GO的横向尺寸为1 μm左右,单层厚度为1.1 nm.石墨烯的理论片层厚度仅为0.35 nm,而GO由于含氧官能团的存在,面间距增大,片层厚度增大,再次印证了其结构特征,而且不同的氧化方法和条件得到的尺寸和厚度会有所差异.图5(f)为GO的扫描显微镜图(SEM),图中GO为薄纱状的片层,横向面积大,有部分褶皱.

表2 化学方法还原氧化石墨烯的还原剂列表

Table 2 List of reduction agents for graphene oxide

Reduction agent	2θ	Absorption peak (nm)	C/O of pGO (at. %)	O/(C+O) of pGO (at. %)	O/(C+O) of rGO (at. %)	C/O of rGO (at. %)	Reduction condition	Ref.
Hydrazine	/	/	2.7	27	9	10.3	100°C 24h	39
Phenyl hydrazine	14.5°	230	1.68	37	10	9.51	RT, 24h	40
Hydroxylamine	/	/	0.77	56	40	1.5	80°C 30h	41
Pyrrrole	10.1°	/	2.2	31	11	7.7	95°C 15h	42
Benzylamine	/	230	2.27	31	17	4.77	RT, 0.5h + 90°C 1.5h	43
Ethylenediamine	10.78°	/	2.54	28	11	7.87	DMF/H ₂ O 80°C 8h	44
Methanol	10.6°	/	2	33	20	4.0	100°C 120h	45
Ethanol	10.6°	/	2	33	14	6.0	100°C 120h	45
Isopropyl alcohol	10.6°	/	2	33	13	6.9	100°C 120h	45
Benzyl alcohol	10.6°	/	2	33	3	30	100°C 120h	45
Glucose/NH ₃	10.4°	230	/	/	/	/	95°C 1h	46
NaHSO ₃	/	/	1.18	46	11	7.89	95°C 3h	47
Na ₂ S ₂ O ₄ /NaOH	9.98°	/	/	/	/	/	60°C 0.25h	48
Thiophene	10.27°	/	2	33	8	10.9	80°C 24h	49
Thiourea dioxide /NaOH	/	/	2.5	29	6	16	90°C 2~5h	50
Thiourea dioxide/NaOH/cholate	12.14°	/	1.84	35	15	5.89	80°C 0.5h	51
NaBH ₄	10.7°	230	2.2	31	10	8.6	RT 2h	52
NaBH ₃ (CN)	/	/	1.93	34	28	2.52	MeOH 70°C 2h	53
NaBH(OAc) ₃	/	/	1.93	34	31	2.24	MeOH 70°C 2h	53
NH ₃ BH ₃	/	/	2.2	31	7%	14.2	80°C 12h	54
HI/AcOH	10.27°	/	/	/	8	11.5	40°C 40h	55
HI/TFA	10.27°	/	0.96	51	7	12.5	-10°C 40h	56
HI	10.9°	/	2.1	32	8	12	100°C 1h	57
HBr	10°	230	2	33	20	3.9	110°C 24h	58
HBr-KOtBu	/	/	2.4	29	12	7.1	THF 66°C 0.5h	59
LiAlH ₄	/	/	3.4	23	8	12	THF, 70°C 24h	60
Fe/HCl	10.3°	230	2.1	32	11	7.9	RT 6h	61
Al/HCl	10.3°	/	3.01	25	5	18.53	RT 1/3h	62
Al foil /HCl	/	232	2.1	32	5	21.1	RT 1/3h	63
Mg/HCl	11.6°	/	0.98	51	20	3.95	RT 1/12h	64
Zn/HCl	/	230	2.58	28	3	33.5	RT 1/60h	65
Zn/H ₂ SO ₄	/	235	2.45	29	5	21.22	RT 2h	66
Sn/HCl	11.1°	/	2.6	28	12	7.6	RT 7h	67
Zn/NH ₃	11.9°	/	1.68	37	10	8.58	RT 1h	68
Na/NH ₃	10.21°	/	/	/	6	16.64	-78°C 0.5h	69
Zn/NaOH	11.41°	230	1.19	46	11	7.79	100°C 6h	71
Al foil/NaOH	/	232	2.1	31	16	5.35	RT 1/3h	63

RT: Room temperature; pGO: pristine GO; rGO: reduced GO

图6^[36]包括了GO的紫外可见吸收光谱、光致发光光谱和激发光谱。从GO的紫外可见吸收谱图中可以看出有两个特征吸收峰,位于230 nm的强吸收峰,对应石墨烯的苯环碳-碳双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,这种跃迁的摩尔消光系数很大;位于300 nm左右的肩吸收峰,对应羰基上的氧所带孤对电子向反键轨道的跃迁,这个跃迁反映了石墨烯表面被氧化的情况。对于GO的光致发光光谱和激发光谱可以看到很宽的荧光性(320 nm ~ 1 300 nm)。光致发光光谱两个峰分别位于400 nm和740 nm。

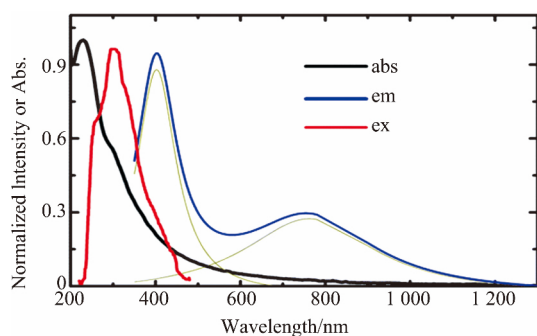


图6 GO的紫外-可见吸收光谱及荧光光谱^[36]

Fig. 6 Ultraviolet-visible absorption and fluorescence spectra^[36]

3 氧化石墨烯的还原

GO是氧化石墨和石墨烯转化的重要中间产物。选择优质可行的还原剂,将GO有效地还原为目标产物石墨烯,一直是国际上争相探究的热点之一^[37,38]。目前文献报道的氧化石墨烯还原剂种类繁多。从众多的还原剂中选择合适有效的类型要综合考虑以下几点原则:

- (1) 还原能力强,满足实验还原率要求;
- (2) 能修复有缺陷的石墨烯;
- (3) 能选择性地除去单一类型含氧官能团;
- (4) 能提高所得石墨烯的分散稳定性;
- (5) 应用环保、经济实惠。

表2^[39-70]中列出了GO的化学还原剂,主要包

括肼、硼氢化物、氢卤酸、含硫化合物、 LiAlH_4 、酸性和碱性条件下的金属等。

2006年,Stankovich^[39]等人首次使用肼作为化学还原剂通过GO得到单层石墨烯,使碳氧原子比由GO中的2.7提升到10.3。2008年Muszynski等^[71]首次报道使用 NaBH_4 作为还原剂,还原GO得到石墨烯。2009年Shin^[72]等人同样用 NaBH_4 还原得到碳氧比为8.6的石墨烯,并测试了其电学性质。2011年Cui等^[41]发现氢碘酸在四氢呋喃环境中,可将GO还原且碳氧原子比可高达12.5,而且在 -10°C 时可得到有序性最好的rGO。2010年Chen^[73]等人发现一系列含硫化合物如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、水合硫酸钠,亚硫酸氯和 SO_2 可以取代肼作为还原剂还原GO,且还原质量更高。他们用 NaHSO_3 还原GO,碳氧比可以达到7.9。2012年Ambrosi等^[60]采用有机合成方法中常用的还原剂 LiAlH_4 将GO从碳氧比3.4还原成碳氧比达12的高质量rGO。2010年Fan^[61]等人利用在酸性条件下的铁来还原GO,还原后的碳氧比达到7.9,这种方法较前面几种方法更绿色环保。2011年Liu^[68]等人首次利用在氨水环境下加入锌粉使之形成Zn-GO电池来还原GO。

显而易见,单一还原剂的使用效果并不尽如人意,多种还原剂的配合使用将成为下一步的研究重点,以此来不断提升GO的还原率,从而达到还原更彻底,还原后的石墨烯结构更完整,对环境更友好的要求。

近年来很多物理还原的方法也有相继的报道,如表3所示^[74-78]。特别值得一提的是微波辐照还原GO法。2016年Voiry^[78]等人报道了采用微波还原GO制备的石墨烯,其品质已经接近于通过CVD方法制备的石墨烯。这种高效氧化石墨烯的还原方法已被广泛采用,同时亦会有进一步发展应用。

4 氧化石墨烯的应用

GO的高比表面积,在水中和有机溶剂中的高分散性以及其表面丰富的含氧官能团,使得GO基

表3 氧化石墨烯的其他还原方法

Table 3 Other reduction methods for graphene oxide

Reduction method	C/O of pGO (at. %)	O/(C+O) of pGO (at. %)	O/(C+O) of rGO (at. %)	C/O of rGO (at. %)	Reduction condition	Ref.
Electrochemical reduction	1.45	41	4%	24.3	Low pH buffer solution	74
Solvothermal reduction	2.34	30	14%	6.03	240°C, Reflux to 205°C 24 h	75
Thermal reduction	2.09	32	15	5.46	DMAc/ H_2O , 165°C	76
Ultraviolet radiation reduction	/	/	/	/	450 W 300 K	77
Microwave reduction	/	/	4%	24.3	1 000 W, 1-2 s	78

材料在很多方面都有广泛的应用。

4.1 光电领域

图 7(a)^[79] 为 GO/*n*-Si 垂直异质结二极管器件示意图,其 *p* 型 GO 中的含氧官能团使得光致发光光谱显示出无序诱导的局部跃迁. 此器件具有很多优点: 暗电流极低,漏电流密度仅为 $0.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,并具有出色的整流特性,其值高达 1 MHz,同时在紫外光的照射下,光电流与暗电流比值 > 105 . 该方法制作的 *p* 型 GO 可用于与 Si-CMOS 技术兼容的紫外和宽光谱光电探测器中,且具有工艺简单、易于调控、可批量生产的优势,较好地解决了目前石墨烯/半导体异质结器件性能有限、制备效率低等问题.

2016 年 Karteri^[80] 等人研究了具有 SiO₂/GO 双绝缘层的有机薄膜晶体管及其光响应特性器件,如图 7(d) 所示. GO 的加入不仅增加了绝缘层的种类和厚度,并且增强了晶体管的特性.

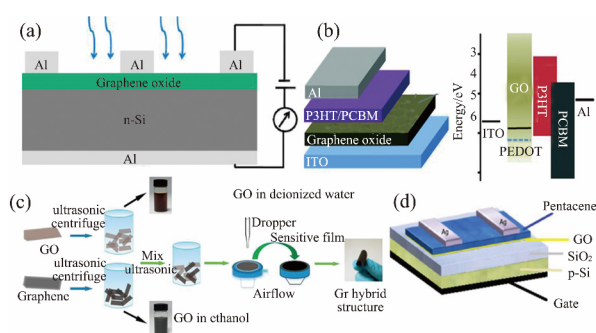


图 7 GO 的光电器件示意图. (a) GO/*n*-Si 垂直异质结二极管器件示意图^[79], (b) 太阳能电池结构示意图^[81], (c) GO/石墨烯复合材料制备示意图^[83], (d) SiO₂/GO 双绝缘层有机薄膜晶体管的光响应特性器件示意图^[80]

Fig. 7 Various GO's optoelectronic devices. (a) Schematic diagram of the Al/GO/*n*-Si heterojunction photo-diode^[79], (b) Schematic illustration of the photovoltaic structure ITO/GO/P3HT:PCBM/Al^[81], (c) Schematics of the synthesis procedure of the GO/Gr composite film^[83], (d) Schematic diagram of the pentacene TFT with solution-processed SiO₂/GO bilayer insulators structure^[80]

4.2 太阳能电池

2010 年, Li^[81] 等人使用 GO 替代 PEDOT: PSS 作为聚合物太阳能电池的空穴传输层, 得到相近的光电转换效率(PCE), 器件示意图如图 7(b) 所示. 他们在实验中还研究了不同 GO 层厚度对聚合物太阳能电池 PCE 的影响, 发现 GO 薄膜层厚度为 2 nm 时, 器件光电转换效率最高, 且短路电流和填充因子也均高于 GO 厚度为 4 nm 和 10 nm 时. 当 GO 层厚度从 4 nm 增加到 10 nm 时, 器件 PCE 值从 2% 下降

到 0.9%. 但是, 由于 GO 中大量含氧官能团的存在, 破坏了石墨烯完整的共轭平面结构, 使其具有较大电阻, 从而导致太阳能电池内部电阻增大. 为了解决这个问题, 通过优化 GO 的掺杂水平和控制 GO 氧化率来提高 GO 导电性的研究相继涌现^[82].

4.3 柔性传感器

由于 GO 含有众多亲水官能团, 所以易于被修饰. 另外其比表面积大, 分散性好, 具有良好的湿敏特性, 使其成为一种理想的传感器材料, 尤其在柔性传感器领域有很广泛的应用. Liu^[83] 等人报道了一种 GO 复合材料的柔性压力传感器. 他们将 GO 纳米片作为表面活性剂, 以防止石墨烯在水溶液中的再沉积, 通过真空过滤的方法, 制备得到氧化石墨烯和石墨烯的复合材料, 材料制备示意图如图 7(c) 所示. 这种 GO 复合材料具有超快动态压力响应, 宽频的压力电阻传感特性, 可以提供从静态到 10 000 Hz 的动态频率的瞬态响应. 使用这种柔性阵列式传感器, 可以实现远程操控和自动控温. GO 在柔性传感器方面的诸多探索, 为可穿戴式电子产品的应用奠定了良好的基础.

4.4 GO 其他领域的应用

GO 的二维纳米材料属性: 纳米厚度、微米级平面尺寸从而具有极高的比表面积; 高氧化程度 GO 的非晶态特征, 使其能作为良好的 2D 模板, 应用于制备纳米复合材料. 2016 年 Huang^[84] 等人发明了一种自下而上的方法来制备类石墨烯二维 Al₂O₃ 纳米片. 在这种方法中, GO 被用作 2D 模板, 硫酸铝与氢氧化铝的共沉淀物(BAS) 首先沉积到 GO 片上, 形成的 GO-Al 复合板煅烧除去 GO, 转换成二维 Al₂O₃ 纳米片, 示意图如图 8(a) 所示. GO 的非晶态特征使 BAS 能均匀地涂布在 GO 片上, 而 BAS 的缓慢稳定的分解保证了二维形状的完整性. 所制备的 γ -Al₂O₃ 纳米片作为吸附剂去除水中氟离子, 吸附速度快, 吸附容量大, 而且在催化、环境、心理科学和复合材料方面得到广泛应用.

GO 的二维结构和众多官能团的特殊属性, 大大增加了其对生物分子的亲和力, 故 GO 可应用于生物传感领域. 2017 年 Bardhan^[85] 等人报道了一种通过温和退火处理 GO 基底的平面性器件, 可以快速高效地从小鼠血液中捕捉 II 类 MHC 阳性细胞, 捕捉过程如图 8(b) 所示, 该器件灵敏、高效.

GO 具有众多含氧官能团, 良好的亲水性和高比表面积, 应用于催化领域中以提高催化活性. 2014 年 Ren^[86] 等人开发了一款轻便环保的产品, 不使用

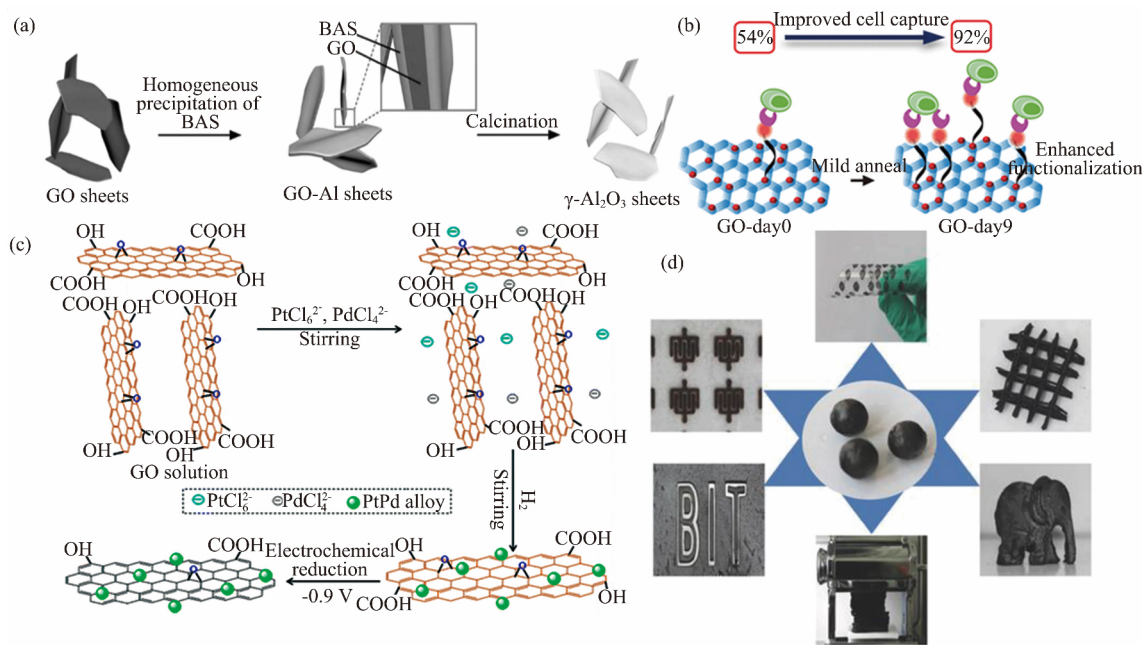


图 8 GO 在其他领域的应用。(a) GO 做模板制备二维氧化铝纳米片示意图^[84] (b) GO 基底生物器件捕捉癌细胞示意图^[85] (c) Pt-Pd/rGO 复合材料催化剂合成示意图^[86] (d) GO 粉状材料用做 3D 打印基材和制备大面积器件阵列^[89]

Fig. 8 Applications of GO in other fields. (a) Schematic illustration of the preparation of 2D-Al₂O₃ nanosheets^[84], (b) Schematic diagram of GO basal biological devices to capture cancer cells^[85] (c) Typical procedure for the synthesis of the Pt-Pd/rGO with composite catalyst^[86] (d) Graphene oxide putty-like material is used as the starting materials for direct 3D printing and fabricating large-area device arrays^[89]

任何稳定剂或表面活性剂,通过控制不同铂钯比率合成的 Pt-Pd/rGO 复合材料催化剂,能更好的确保所制备的催化剂具有清洁的表面,提高其催化活性,催化剂合成如图 8(c) 所示。

GO 具有强吸附性,拥有众多含氧官能团,易于和有机材料复合,所以近年来 GO 基有机复合材料在水处理领域应用突出。2012 年 Madadran^[87] 等人利用乙二胺四乙酸 (EDTA) 和 GO 制备成 EDTA-GO 复合材料,材料对 Pb²⁺ 的吸附符合 Langmuir 热力学吸附模型,并可重复利用 10 次以上。2017 年 Perez^[88] 等人合成了氧化石墨烯/聚乙胺/壳聚糖 (GO-PEI-CS) 纳米复合材料,用于水中的铬离子和铜离子的去除,经实验证明这种材料可高效环保的去除水中的铬离子和铜离子。

GO 可辅助制造相关基础材料,而且 GO 具有优异的光电性能,可在大面积柔性衬底上直接打印光电器件阵列。2016 年 Jiang^[89] 等人用 GO 水溶液与苯胺制备出具有卓越的加工性能的氧化石墨烯粉状材料 (GOP),如图 8(d) 所示。同时还可以通过设计剪裁图案结构,使器件打印在柔性衬底上一次成型,应用于智能领域。

5 总结与展望

GO 具有大的比表面积,可调的能带隙以及优良的力学性质。此外,GO 表面的多种含氧官能团,可作为活性位点,嫁接其他官能团或掺杂元素,以优化其性能。故 GO 基系列材料近年来发展迅速,已成为光电器件、能源、电池、催化以及功能材料等领域的研究热点。从已报道的研究成果来看,在制备、还原及应用方面还是存在一些亟待解决的问题: (1) GO 的具体结构依然不能确定; (2) 化学氧化或电化学氧化剥离法,虽能大批量制造 GO,但受限于原料鳞片石墨尺寸,所得 GO 横向尺寸有限; (3) 自下而上组装生长 GO 法,由于涉及到生长条件及转移技术,虽能制备层数可控的大尺寸氧化石墨烯,但工程化应用还需进一步研究实现; (4) 化学还原剂仅能针对 GO 表面存在的某一类或几类含氧官能团反应,并不能将氢氧元素去除干净,而且也不能完全修复碳苯环骨架; (5) 在器件制备中,GO 膜片转移成功率低,膜破损率高; (6) 在 GO 的光电器件研究方面,GO 的氧化程度和膜厚对光电器件性能影响的机理尚未清晰,还需要进行深入的理论与实验研究。

(7) GO 或其复合材料作为光电探测器的光敏材料, 其作用机理和协同作用机制尚需进一步明确。

虽然 GO 从材料制备到实际应用还存在很多挑战, 但从目前已显示出的巨大应用潜力来看, GO 及其复合材料已经取得重要的研究进展。随着研究的不断深入及其相关还原技术的快速发展, GO 将在更多的领域显示出重要的应用价值。

References

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* [J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.
- [2] Zhao G, Li X, Huang M, *et al.* The physics and chemistry of graphene-on-surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(15): 4417-4449.
- [3] Ni Z, Ma L, Du S, *et al.* Plasmonic Silicon Quantum Dots Enabled High-Sensitivity Ultrabroadband Photodetection of Graphene-Based Hybrid Phototransistors [J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(10): 9854-9862.
- [4] Liu X Y, Chen H, Wang R, *et al.* 0D-2D Quantum Dot: Metal Dichalcogenide Nanocomposite Photocatalyst Achieves Efficient Hydrogen Generation [J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(22): 1700463.
- [5] Guo N, Hu W, Jiang T, *et al.* High-quality infrared imaging with graphene photodetectors at room temperature. *Nanoscale*, 2016, **8**(35): 16065-16072.
- [6] Hofmann U, Holst R. [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **72**(4): 754-771.
- [7] Ruess G. ? ber das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd) [J]. *Monatshfte für Chemie –Chemical Monthly*, 1947, **76**(3): 381-417.
- [8] Scholz W, Boehm H P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids [J]. *Z Anorg Allg Chem. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1969, **369**(3-6): 327-340.
- [9] Nakajima T, Matsuo Y. Formation process and structure of graphite oxide [J]. *Carbon*, 1994, **32**(3): 469-475.
- [10] Heyong He, Thomas Riedl, Anton Lerf A, *et al.* Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(51): 19954-19958.
- [11] Erickson K, Ermi R, Lee Z, *et al.* Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide [J]. *Advanced materials*, 2010, **22**(40): 4467.
- [12] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, *et al.* Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(11): 2740-2749.
- [13] Dimiev A M, Alemany L B, Tour J M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model [J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(1): 576-588.
- [14] Dimiev A, Kosynkin D V, Alemany L B, *et al.* Pristine graphite oxide [J]. *Journal of America Chemistry Society*, 2012, **134**(5): 2815-2822.
- [15] Brodie B C. On the Atomic Weight of Graphite [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 2009, **149**(1): 249-259.
- [16] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsure [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1898, **31**(2): 1481-1487.
- [17] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of Graphitic Oxide [J]. *Journal of America Chemistry Society*, 1958, **80**(6): 1339.
- [18] Nina I K, Patricia J O, Benjamin R M, *et al.* Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, **11**(3): 771-778.
- [19] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(8): 4806-4814.
- [20] Chen J, Yao B W, Li C, *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2013, **64**(11): 225-229.
- [21] Peng L, Xu Z, Liu Z, *et al.* An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide [J]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 5716.
- [22] Wazir A H, Kundi I W. Synthesis of Graphene Nano Sheets by the Rapid Reduction of Electrochemically Exfoliated Graphene Oxide Induced by Microwaves [J]. *Journal of America Chemistry Society of Pakistan*, 2016, **38**(1): 11-16.
- [23] Hossain S T, Wang R G. Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition [J]. *Electrochim Acta*, 2016, **216**: 253-260.
- [24] Sun J J, Yang N X, Sun Z, *et al.* Fully Converting Graphite into Graphene Oxide Hydrogels by Preoxidation with Impure Manganese Dioxide [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, **7**(38): 21356-21363.
- [25] Liou Y J, Tsai B D, Huang W J. An economic route to mass production of graphene oxide solution for preparing graphene oxide papers [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2015, **193**: 37-40.
- [26] ZHOU Peng, WEI Hong-Qiang, SUN Hai-Tao, *et al.* High-k gate oxides integration of graphene based infrared detector [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (周鹏, 魏红强, 孙清清, 等. 石墨烯基红外探测器的高 k 栅氧集成. 红外与毫米波学报) 2012, **31**(2): 118-121.
- [27] Chen J, Li Y R, Huang L, *et al.* High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process [J]. *Carbon*, 2015, **81**(1): 826-834.
- [28] Yu C, Wang C F, Chen S. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation [J]. *Science Reports*, 2016, **6**: 17071.
- [29] Tang L B, Li X M, Ji R B, *et al.* Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(12): 5676-5683.
- [30] Newman L, Lozano N, Zhang M, *et al.* Hypochlorite degrades 2D graphene oxide sheets faster than 1D oxidised carbon nanotubes and nanohorns [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2017, **1**(1): 39.
- [31] Chang J H, Li H H, Yang Z B, *et al.* Efficient and compact Q-switched green laser using graphene oxide as saturable absorber [J]. *Optics And Laser Technology* 2018, **98**: 134-138.
- [32] Chu J H, Kwak J, Kim S D, *et al.* Monolithic graphene oxide sheets with controllable composition [J]. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3383.

- [33] Guerrero-Contreras J, Caballero-Briones F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method [J]. *Materials Chemistry And Physics*, 2015, **153**: 209-220.
- [34] ZHANG Dong-Xian ZHANG Hai-Jun LIN Xiao-Feng Characteristics of PSD233 position sensitive detector and its application in atomic force microscope [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (张冬仙, 章海军, 林晓峰. PSD233 型位置敏感元件的特性及其在 AFM 中的应用. 红外与毫米波学报) 2003, **22**(5): 384-388.
- [35] Hu Y S, Ma H B, Liu W, et al. Preparation and Investigation of the Microtribological Properties of Graphene Oxide and Graphene Films via Electrostatic Layer-by-Layer Self-Assembly [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 1-8.
- [36] Zhang X F, Shao X, Liu S. Dual fluorescence of graphene oxide: a time-resolved study [J]. *The journal of physical chemistry A*, 2012, **116**(27): 7308-7313.
- [37] Chua C K, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(1): 291-312.
- [38] Brauer G. Handbook of preparative inorganic chemistry [M], 2nd edition. Texas; UT Back-in-Print Service, 1963.
- [39] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558-1565.
- [40] Pham V H, Cuong T V, Nguyen-Phan T D, et al. One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2010, **46**(24): 4375-4377.
- [41] Mao S, Yu K, Cui S, et al. A new reducing agent to prepare single-layer, high-quality reduced graphene oxide for device applications [J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(7): 2849-2853.
- [42] Amarnath C A, Hong C E, Kim N H, et al. Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent [J]. *Carbon*, 2011, **49**(11): 3497-3502.
- [43] Liu S, Tian J Q, Wang L, et al. A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection [J]. *Carbon*, 2011, **49**(10): 3158-3164.
- [44] Che J F, Shen L Y, Xiao Y H. A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(9): 1722-1727.
- [45] Dreyer D R, Murali S, Zhu Y W, et al. Reduction of graphite oxide using alcohols [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(10): 3443-3447.
- [46] Zhu C, Guo S, Fang Y, et al. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2429-2437.
- [47] Chen W F, Yan L F, Bangal P R. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, **114**(47): 19885-19890.
- [48] Zhou T, Chen F, Liu K, et al. A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite [J]. *Nanotechnology*, 2011, **22**(4): 045704.
- [49] Some S, Kim Y, Yoon Y, et al. High-Quality Reduced Graphene Oxide by a Dual-Function Chemical Reduction and Healing Process [J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**(1929): 1929.
- [50] Chua C K, Ambrosi A, Pumera M. Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(22): 11054-11061.
- [51] Wang Y Q, Sun L, Fugetsu B. Thiourea Dioxide as a Green Reductant for the Mass Production of Solution-Based Graphene [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2012, **85**(12): 1339-1344.
- [52] Shin H J, Kim K K, Benayad A, et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(12): 1987-1992.
- [53] Chua C K, Pumera M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(5): 1892-1898.
- [54] Pham V H, Hur S H, Kim E J, et al. Highly efficient reduction of graphene oxide using ammonia borane [J]. *Chemical Communication*, 2013, **49**(59): 6665-6667.
- [55] Moon I K, Lee J, Ruoff R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization [J]. *Nature Communications*, 2010, **1**(6): 73.
- [56] Cui P, Lee J, Hwang E, et al. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2011, **47**(45): 12370-12372.
- [57] Pei S F, Zhao J P, Du J H, et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids [J]. *Carbon*, 2010, **48**(15): 4466-4474.
- [58] Chen Y, Zhang X O, Zhang D C, et al. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes [J]. *Carbon*, 2011, **49**(2): 573-580.
- [59] Chua C K, Pumera M. Renewal of sp² bonds in graphene oxides via dehydrobromination [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(43): 23227-23231.
- [60] Ambrosi A, Chua C K, Bonanni A, et al. Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, **24**(12): 2292-2298.
- [61] Fan Z J, Kai W, Yan J, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(1): 191-198.
- [62] Fan Z J, Wang K, Wei T, et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder [J]. *Carbon*, 2010, **48**(5): 1686-1689.
- [63] Pham V H, Pham H D, Dang T T, et al. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(21): 10530-10536.
- [64] Barman B K, Mahanandia P, Nanda K K. Instantaneous reduction of graphene oxide at room temperature [J]. *RSC Advances*, 2013, **3**(31): 12621-12624.
- [65] Mei X G, Ouyang J Y. Ultrasonication-assisted ultrafast

- reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature [J]. *Carbon*, 2011, **49**(15): 5389-5397.
- [66] Dey R S, Hajra S, Sahu R K, *et al.* A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2012, **48**(12): 1787-1789.
- [67] Kumar N A, Gambarelli S, Duclairoir F, *et al.* Synthesis of high quality reduced graphene oxide nanosheets free of paramagnetic metallic impurities [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(8): 2789-2794.
- [68] Liu Y Z, Li Y F, Zhong M, *et al.* A green and ultrafast approach to the synthesis of scalable graphene nanosheets with Zn powder for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(39): 15449-15455.
- [69] Feng H, Cheng R, Zhao X, *et al.* A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide [J]. *Nature Communications*, 2013, **4**(2): 1539.
- [70] Yang S, Yue W B, Huang D Z, *et al.* A facile green strategy for rapid reduction of graphene oxide by metallic zinc [J]. *RSC Advances*, 2012, **2**(23): 8827-8832.
- [71] Muszynski R, Seger B, Kamat P V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(14): 5263-5266.
- [72] Shin H J, Kim K K, Benayad A, *et al.* Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(12): 1987-1992.
- [73] Chen W, Yan L, Bangal P R. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(47): 19885-19890.
- [74] Zhou M, Wang Y, Zhai Y, *et al.* Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films [J]. *Chemistry*, 2009, **15**(25): 6116-6120.
- [75] Dubin S, Gilje S, Wang K, *et al.* A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(7): 3845-3852.
- [76] Chen W F, Yan L F, Bangal P R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves [J]. *Carbon*, 2010, **48**(4): 1146-1152.
- [77] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(7): 1487-1491.
- [78] Voiry D, Yang J, Kupferberg J, *et al.* High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide [J]. *Science*, 2016, **353**(6306): 1413-1416.
- [79] Maiti R, Manna S, Midya A, *et al.* Broadband photore-sponse and rectification of novel graphene oxide/n-Si heterojunctions [J]. *Opt Express*, 2013, **21**(22): 26034-26043.
- [80] Karteri I, Karatas S, Yakuphanoglu F. Photosensing properties of pentacene thin film transistor with solution-processed silicon dioxide/graphene oxide bilayer insulators [J]. *Journal Of Materials Science-Materials In Electronics*, 2016, **27**(5): 5284-5293.
- [81] Li S S, Tu K H, Lin C C, *et al.* Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(6): 3169-3174.
- [82] Wang P, He F L, Wang J, *et al.* Graphene oxide nanosheets as an effective template for the synthesis of porous TiO₂ film in dye-sensitized solar cells [J]. *Applied Surface Science* 2015, **358**: 175-180.
- [83] Liu S, Wu X, Zhang D, *et al.* Ultrafast Dynamic Pressure Sensors Based on Graphene Hybrid Structure [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, **9**(28): 24148-24154.
- [84] Huang Z, Zhou A, Wu J, *et al.* Bottom-Up Preparation of Ultrathin 2D Aluminum Oxide Nanosheets by Duplicating Graphene Oxide [J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(8): 1703-1708.
- [85] Bardhan N M, Kumar P V, Li Z, *et al.* Enhanced Cell Capture on Functionalized Graphene Oxide Nanosheets through Oxygen Clustering [J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(2): 1548-1558.
- [86] Ren F, Wang H, Zhai C, *et al.* Clean method for the synthesis of reduced graphene oxide-supported PtPd alloys with high electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, **6**(5): 3607-3614.
- [87] Madadrang C J, Kim H Y, Gao G, *et al.* Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb(II) removal [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, **4**(3): 1186-1193.
- [88] Perez J V D, Nadres E T, Nguyen H N, *et al.* Response surface methodology as a powerful tool to optimize the synthesis of polymer-based graphene oxide nanocomposites for simultaneous removal of cationic and anionic heavy metal contaminants [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(30): 18480-18490.
- [89] Jiang Y, Shao H, Li C, *et al.* Versatile Graphene Oxide Putty-Like Material [J]. *Advanced materials*, 2016, **28**(46): 10287-10292.

(上接第 60 页)

- [10] NONG Wen-jie, JIN Ning. Evaluation of Binary Optics Manufacturing Parameters [J]. *Infrared Technology (农文捷, 金宁. 二元光学工艺参数计算. 红外技术)* 2004, **26**(6): 13-16.
- [11] DING Xue-zhuan, WANG Xin, LAN Wei-hua, *et al.* Design of Re-imaging MIR Optical System Employing Refractive and Diffractive Optical Elements [J]. *Infrared Technology (丁学专, 王欣, 兰卫华, 等. 二次成像中波红外折射衍射光学系统设计. 红外技术)* 2009, **31**(8): 450-457.
- [12] Buralli D A, Morris G M, Rogers J R. Optical performance of holographic kinoforms [J]. *Applied Optics*, 1989, **28**(5): 976-983.