

# X 射线光电子能谱对石墨烯材料测试分析的研究

苗利静<sup>1</sup>, 江柯敏<sup>1</sup>, 朱丽辉<sup>1</sup>

(1.中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 公共技术中心, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 通过研究确定石墨烯材料中 C-sp<sup>3</sup>、C-sp<sup>2</sup>、C-O、C=O、COOH、 $\pi$ - $\pi^*$ 及修正峰 P 峰等碳的不同化学状态在 XPS C 1s 谱图中不同线型、不对称性、半高宽和峰位移, 建立一套统一标准的石墨烯材料的谱图解析方法。本项目采用新的还原程度 =  $\text{Concentr. (Csp}^2 + \text{C}\pi\text{-}\pi^*) / \text{Concentr. (Csp}^3 + \text{C-O} + \text{C=O} + \text{COOH-P})$  的分析手段, 建立一套利用 X 射线光电子能谱快速量化石墨烯还原程度的实验方法, 这种方法可以避免氧、碳等对还原程度量化分析的影响, 为石墨烯材料的研究提供技术支撑。

**关键词:** 氧化石墨烯、还原石墨烯、还原程度、量化、官能团

## Study on measurement and analysis of graphene materials by X-ray photoelectron spectroscopy

Miao Li-jing, Jiang Ke-min, Zhu Li-hui, Lu Hu-ming

(1.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang China)

**Abstract:** By studying and determining the different chemical states of carbon in graphene materials such as c-sp<sup>3</sup>, c-sp<sup>2</sup>, C-O, C = O, COOH,  $\pi$  -  $\pi^*$  and modified peak P peak in XPS C 1s spectrum, a set of unified standard spectrum analysis method of graphene materials is established. This project adopts a new reduction degree =  $\text{concentrate (Csp}^2 + \text{C}\pi\text{-}\pi^*) / \text{Concentr. (CSP}^3 + \text{C-O} + \text{C} = \text{O} + \text{cooh-p})$  to establish a set of experimental methods to quickly measure the reduction degree of fossil graphene by X-ray photoelectron spectroscopy. This method can avoid the influence of oxygen and carbon on the quantitative analysis of reduction degree and provide technical support for the research of graphene materials.

**Key words:** graphene oxide, reduced graphene, reduction degree, quantification, functional group.

## 1 引言

2004年英国曼彻斯特大学科学家 Geim 和 Novoselov 教授用胶带剥离石墨晶体的方法首次获得了单层石墨烯,并在短短六年后获得诺贝尔物理学奖<sup>[1]</sup>。石墨烯材料具有力学性能好、热导率和电荷迁移率高、比表面积大等优异的物理化学性质,使其在电极材料、复合材料等多个领域具有广泛的应用前景<sup>[2-3]</sup>。

石墨烯分为氧化石墨烯(GO)和还原石墨烯(RGO),GO表面及边缘具有大量的含氧官能团;RGO中的碳元素主要以 $sp^2$ 杂化轨道成键和未成对电子间形成的 $\pi-\pi^*$ 键,所以石墨烯的还原程度决定了化学结构。石墨烯化学结构决定了接枝和化学改性的能力,表面的功能化程度影响石墨烯材料的导电、导热、储能、酸碱性等,从而影响石墨烯在太阳能电池、微纳米机电器件等诸多领域的潜在应用价值。探索石墨烯还原程度测试分析方法,对完善高质量石墨烯评价体系、提高材料性能和应用具有重要作用。

量化的“化学滴定法定量分析含氧官能团”的方法中受自身酸碱性影响;石墨烯质量较轻,所需样品体积大;涉及试剂及操作步骤过多等多重因素影响。XPS作为石墨烯材料化学成分测试的重要表征手段,已被科研人员广泛认可。据文献及专利报道<sup>[4-5]</sup>,XPS中有O/C含量比评判石墨烯还原程度<sup>[6]</sup>,此方法步骤简单,样品按体积计算,需求量较少,且可标定除含氧官能团外的其他基团。具有明显优势。但难以避免环境中吸附氧、样品残余氧(酸根等)等污染对结果的影响。有报道采用化学法还原后的O/C理论比例6.25%,而实验结果7.09%,含氧量的偏高,使得判断出的还原程度比实际还原程度偏高<sup>[7]</sup>。单层石墨烯实际厚度为0.335nm,垂直方向上约有1nm的起伏。与理论结果相比,AFM测试得到的厚度比理论厚度要大得多<sup>[8]</sup>。文献分析这是由于样品表面不纯净,样品接触空气易产生表面吸附,常有吸附物存在,或纳米片边缘一些残余氧存在而影响测得的石墨烯尺寸。残余氧及污染同样对XPS测试中氧含量计算有很大影响,制备还原石墨烯过程中 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 等含氧根的存在,也会影响O/C比值,进而影响石墨烯还原程度的判断。除了氧的污染外,碳污染同样会对还原程度的判断有影响。为了避免样品环境污染对还原程度分析的准确性,除了排除氧污染,碳的污染信号也要排除。所以O/C值难以代表石墨烯还原程度。

本文利用X射线光电子能谱(XPS)测试,解决石墨烯还原程度的定性和定量测定。应用最新的团簇离子技术,通过对设置C- $sp^3$ 的修正峰P峰以消除碳的污染对石墨烯还原判断的影响,解决XPS对还原程度测试分析方法的污染问题。实现不同还原程度的石墨烯测试分析,建立一套XPS相对简单、量化石墨烯还原程度的评判方法。

## 2 实验过程