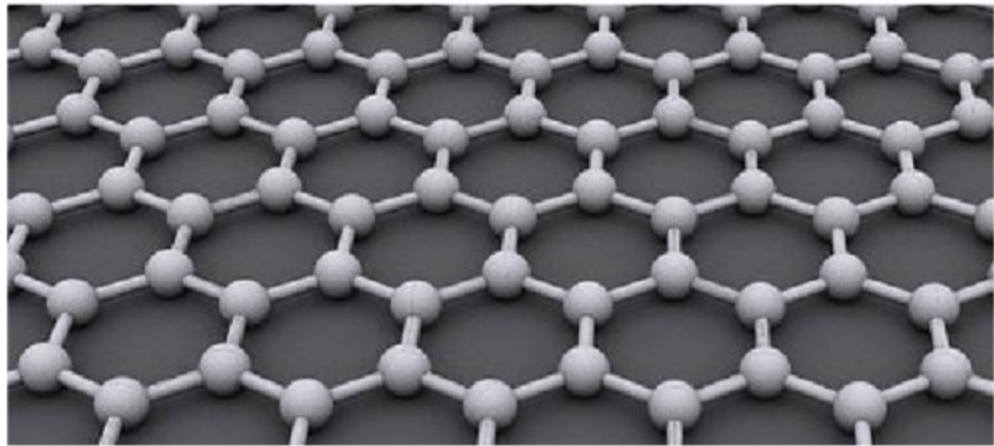


石墨烯性能及相關概念

1 石墨烯概念

石墨烯（Graphene）是從石墨材料中剝離出來、由碳原子組成的只有一層原子厚度的二維晶體。石墨烯狹義上指單層石墨，厚度為 0.335nm，僅有一層碳原子。但實際上，10 層以內的石墨結構也可稱作石墨烯，而 10 層以上的則被稱為石墨薄膜。單層石墨烯是指只有一個碳原子層厚度的石墨，碳原子-碳原子之間依靠共價鍵相連接而形成蜂窩狀結構。完美的石墨烯具有理想的二維晶體結構，由六邊形晶格組成，理論比表面積高達 $2.6 \times 10^3 \text{m}^2/\text{g}$ 。石墨烯具有優異的導熱性能 ($3 \times 10^3 \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 和力學性能 ($1.06 \times 10^3 \text{GPa}$)。此外，石墨烯穩定的正六邊形晶格結構使其具有優良的導電性，室溫下的電子遷移率高達 $1.5 \times 10^4 \text{cm} / (\text{V}\cdot\text{s})$ 。石墨烯特殊的結構、突出的導熱導電性能和力學性能，引起科學界巨大興趣，成為材料科學研究熱點。



石墨烯結構圖

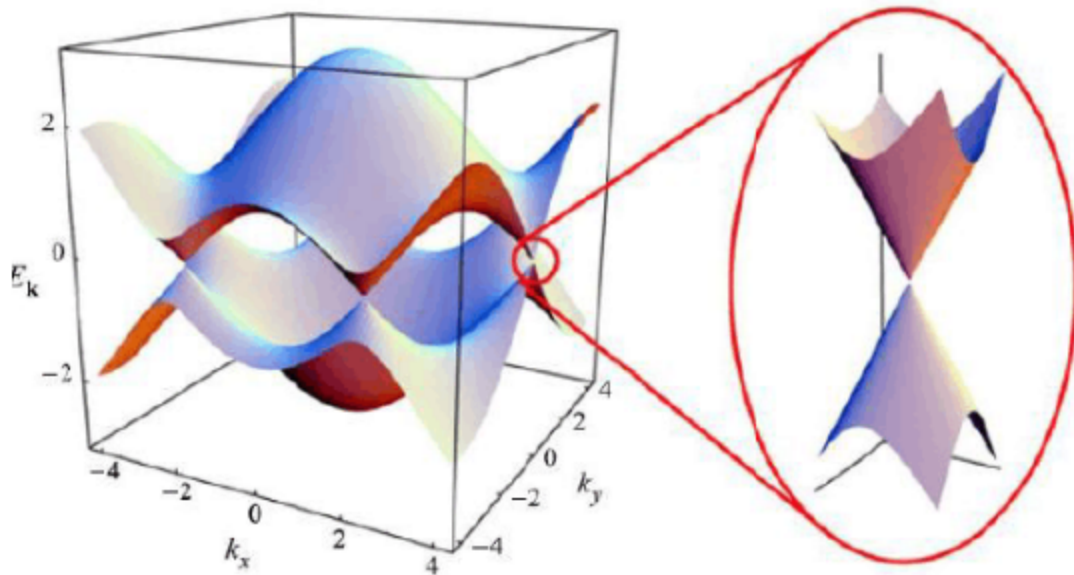
2 石墨烯結構

石墨烯指僅有一個原子尺度厚單層石墨層片，由 sp^2 雜化的碳原子緊密排列而成的蜂窩狀晶體結構。石墨烯中碳-碳鍵長約為 0.142nm。每個晶格內有三個 σ 鍵，連接十分牢固形成了穩定的六邊狀。垂直於晶面方向上的 π 鍵在石墨烯導電的過程中起到了很大的作用。石墨烯是石墨、碳納米管、富勒烯的基本組成單元，可以將它看作一個無限大的芳香族分子，平面多環烴的極限情況就是石墨烯。

形象來說，石墨烯是由單層碳原子緊密堆積成二維蜂窩狀晶格結構，看上去就像一張六邊形網格構成的平面。在單層石墨烯中，每個碳原子通過 sp^2 雜化與周圍碳原子成鍵結構整流變形，每一個六邊單元實際上類似苯環，碳原子都貢獻出各一個未成鍵電子。單層石墨烯厚度僅 0.35nm，約為頭髮絲直徑的二十萬分之一。

石墨烯的結構非常穩定，碳原子之間連接極其柔韌。受到外力時，碳原子面會發生彎曲變形，使碳原子不必重新排列來適應外力，從而保證了自身的結構穩定性。

石墨烯是有限結構，能夠以納米級條帶形式存在。納米條帶中電荷橫向移動時會在中性點附近產生一個能量勢壘，勢壘隨條帶寬度的減小而增大。因此，通過控制石墨烯條帶的寬度便可以進一步得到需要的勢壘。這一特性是開發以石墨烯為基礎的電子器件的基礎。



石墨烯能帶結構圖

3 石墨烯性能

石墨烯是一種超輕材料，面密度為 $0.77\text{mg}/\text{m}^2$ ，的主要性能是：一是具有超強的導電性。石墨烯的電子遷移率比碳納米管或矽晶體高，是矽的 100 倍，在室溫下可以達到 $15\ 000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。電阻率比鋁、銅和銀低很多，只有 $10\sim 6\Omega\cdot\text{cm}$ 左右。二是具有超強的導熱性。石墨烯的導熱性能優於碳納米管，是銅、鋁等金屬的數 10 倍，導熱係數高達 $5300\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。三是具有超強的力學性，石墨烯的硬度超過金剛石，斷裂強度達到鋼鐵的 100 倍。四是具有超強的透光性。石墨烯的吸光率非常小，透光率高達 97.7%。五是具有超強的比表面積。石墨烯的比表面積每克比普通活性炭高出 1130m^2 ，達到 $2630\text{m}^2/\text{g}$ 。

3.1 石墨烯的光學性能

石墨烯是已知的世上最薄、最堅硬的納米材料，它幾乎是完全透明的，只吸收 2.3% 的光，具有優異的光學性能。理論和實驗結果表明，單層石墨烯吸收 2.3% 的可見光，即透過率為 97.7%。從基底到單層石墨烯、雙層石墨烯的可見光透射率依次相差 2.3%，因此可以根據石墨烯薄膜的可見光透射率來估算其層數。結合非交互狄拉克-費米子理論，模擬石墨烯的透射率，可以得出與實驗資料相符的結果。

根據折射和干涉原理，不同層數的石墨烯在光學顯微鏡下會顯示出不同的顏色和對比度，為石墨烯層數的辨別提供了方便。

理論和實驗表明大面積石墨烯薄膜同樣具有優異的光學性能，且其光學特性與石墨烯的

厚度發生變化。石墨烯薄膜是一種典型的透明導電薄膜，可以取代氧化銦錫（ITO）、摻氟氧化銦（FTO）等傳統薄膜材料，即可克服 ITO 薄膜的脆性缺點，也可解決銦資源稀缺對應用的限制等諸多問題。石墨烯透明導電薄膜可作為染料敏化太陽能電池和液晶設備的視窗層電極。

另外，當入射光的強度超過某一臨界值時，石墨烯對其的吸收會達到飽和。這一非線性光學行為成為飽和吸收。在近紅外光譜區，在強光輻照下，由於其寬波段吸收和零帶隙的特點，石墨烯會慢慢接近飽和吸收。利用這一性質，石墨烯可用於超快速光子學，如光纖雷射器等。

3.2 石墨烯的電學性能

石墨烯的每個碳原子均為 sp^2 雜化，並貢獻剩餘一個 p 軌道電子形成 π 鍵， π 電子可以自由移動，賦予石墨烯優異的導電性。由於原子間作用力非常強，在常溫下，即使周圍碳原子發生碰撞，石墨烯中的電子收到的干擾也很小。電子在石墨烯中傳輸時不易發生散射，傳輸效率 $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ，約為矽中電子遷移率的 140 倍。其電導率可達 10^8 s/m ，而電阻率只約 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比銅或銀更低，為世上電阻率最小的材料。因其電阻率極低，電子遷移的速度極快，因此被期待可用來發展更薄、導電速度更快的新一代電子元件或電晶體。由於石墨烯實質上是一種透明、良好的導體，也適合用來製造透明觸控螢幕、光板甚至是太陽能電池。

石墨烯的出現在科學界激起了巨大的波瀾。人們發現，石墨烯具有非同尋常的導電性能，超出鋼鐵數十倍的強度和極好的透光性，它的出現有望在現代電子科技領域引發一輪革命。在石墨烯中，電子能夠極為高效地遷移，而傳統的半導體和導體，例如矽和銅遠沒有石墨烯表現得好。由於電子和原子的碰撞，傳統的半導體和導體用熱的形式釋放了一些能量，2013 年一般的電腦晶片以這種方式浪費 72%-81% 的電能，石墨烯則不同，它的電子能量不會被損耗，這使它具有了非比尋常的優良特性。

3.3 石墨烯的力學性能

石墨烯是一直材料中強度和硬度最高的晶體結構。其抗拉強度和彈性模量分別為 125 GPa 和 1.1 TPa 。石墨烯的強度極限為 42 N/m^2 。理想石墨烯的強度約為普通鋼的 100 倍，面積為 1 m^2 的石墨烯層片可承受 4 kg 的品質。石墨烯可作為一種典型的二維增強材料，在複合材料領域具有潛在的應用價值。

3.4 石墨烯的熱學性能

石墨烯的強度比金剛石還要硬，在高溫下，還能保持其原有的形態，從這一點就震撼了物理界，主要是因為石墨烯內碳原子排列是有規有律的，當施加外力作用于石墨烯時，內部的碳原子不會發生位移，只是發生了彎曲變形，就可以抵制外力，保證自己的穩定性。

石墨烯的室溫熱導率是室溫下銅的熱導率的 10 倍多，導熱係數高 $5300 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ，高於碳納

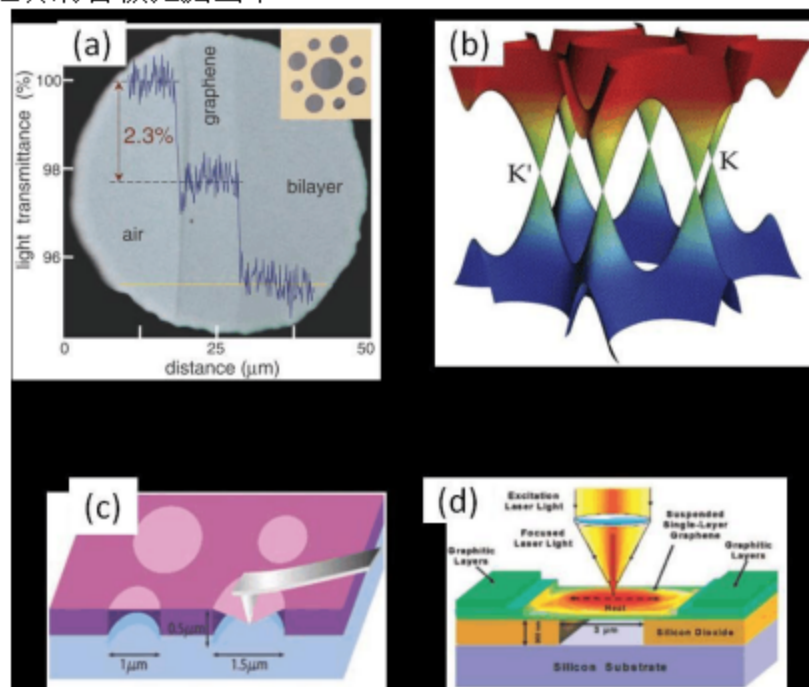
米管和金剛石。石墨烯的理論比表面積可達 $2630\text{m}^2/\text{g}$ ，用石墨烯支撐的微感測器可以感應單個原子或分子，當氣體附著或脫離石墨烯表面時，吸附的分子改變了石墨烯的局部載流子濃度，導致電阻發生階躍型變化。這一特性可用於製作氣體感測器。理論計算表明，石墨烯與鋰可形成多孔複合結構，具有極強的氫氣儲存能力。

3.5 石墨烯的磁學性能

石墨烯氫化以後往往會具有鐵磁性，主要是由於石墨烯在氫化以後，在邊緣處有孤對電子對，這樣就使得石墨烯有磁性。研究人員還在有磁場的情況下，做過通過改變溫度，看能否讓石墨烯的磁性有所變化。確定磁場強度為 1T ，當溫度 $T < 90\text{K}$ 時，石墨烯會表現出順磁特性；當溫度 $T > 90\text{K}$ 時，石墨烯會呈現出了反磁特性。

3.6 石墨烯的化學性能

石墨烯的電子性質受到了廣泛關注，然而石墨烯的化學性質卻一直無人問津，至今關於石墨烯化學性能我們只知道的是：石墨烯可以將周圍的原子和分子進行有序的吸附（例如：二氧化氮，氨，鉀），這條性質和我們所認知的活性炭有些相似。二氧化氮，氨，鉀往往是被作為給體或受體，使得石墨烯內部的碳原子濃度發生變化，然而石墨烯本身就是一種導電材料。其他的吸附物，如氫離子和氫氧根離子則會產生導電性很差的衍生物，但這些都不是新的化合物，只是石墨烯裝飾不同吸附物而已。由於石墨烯和石墨都是碳的同素異形體，從化學的角度上來看，往往它們具有一些相同的性質，所以在一些石墨烯不熟悉的領域可以通過石墨來進行相應的實驗，來發現石墨烯的規律，有了這條比較簡單又方便的思想，在未來，石墨烯更多的化學性質將會被挖掘出來。



石墨烯的光學、電學、力學以及熱學特性示意圖

石墨烯的檢測和分析方法

石墨烯自發現以來，在科學和產業界激起了巨大的波瀾，它在各學科方面的優異性能，使其成為近年來化學、材料科學、凝聚態物理、生物以及電子等領域的一顆新星。起初，只有氧化還原法能製備高質量的單層和多層石墨烯，到後來化學氣相沉積和碳化矽（SiC）表面外延也能生產大面積高遷移率的石墨烯片層（薄膜）。利用這些方法得到的石墨烯材料往往帶有空位、位錯和各類官能團修飾等缺陷。同時，人們還嘗試把二維的石墨烯做成一維的納米帶和零維的最子點，以期獲得優異的電學和光學性質。因此，石墨烯材料家族也迅速地壯大。上述的所有材料，都是以單層的石墨烯作為最基礎的“建築模組”，研究者們稱其為石墨烯基材料。

如此繁多的石墨烯基材料具有不同的應用場合。因此，急需能同時在實驗室和大規模生產中來表徵石墨烯基材料的通用技術，並探索這些材料在對應器件中的狀態、作用和工作機理，這對於石墨材料的合成、基礎研究和設備應用都是至關重要的。但是真實存在的石墨烯並不是一張絕對平整的由碳六元環構成的大分子結構。研究表明，二維石墨烯材料本身具有一定的褶皺，並不絕對平整；由於石墨烯本身並不是純天然條件下存在的物質，而人工製備和合成的石墨烯由於各種製備方法的限制和制約，導致製備的石墨烯結構中存在各種缺陷和官能團。本文主要對表徵石墨烯層數、純度、官能團等結構指標的測試方法加以分類和匯總。

一、石墨烯的結構和性能

全部由 sp^2 軌道雜化的碳原子，組成的六元環向平面方向空間延伸，就可以構成石墨烯單元的理論結構模型（如圖 1 所示），從圖中可以看出，石墨烯通過卷繞包裹、堆垛層疊等，可以形成多種碳材料，如富勒烯（ C_{60} ）、碳納米管（CNT）、石墨等。

石墨烯具有高導熱、高導電性、高韌性、高強度、超大比表面積等特點，在水處理、生物醫藥、電子晶片、航太科技、新能源汽車、塗料、船舶等領域有廣泛應用。目前石墨烯材料的主要製備方法包括溶液機械剝離法、機械球磨法、化學氧化還原法、爆炸法、表面化學氣相沉積法（CVD），外延生長法、超重力法等。每種製備方法生產的石墨烯品質千差萬別，因此是否有必要對石墨烯的各個方面的指標加以表徵，區分不同石墨烯及其具有的不同性質，進而在石墨烯的應用方向對其加以區分，充分發揮不同的石墨烯的特殊性能。

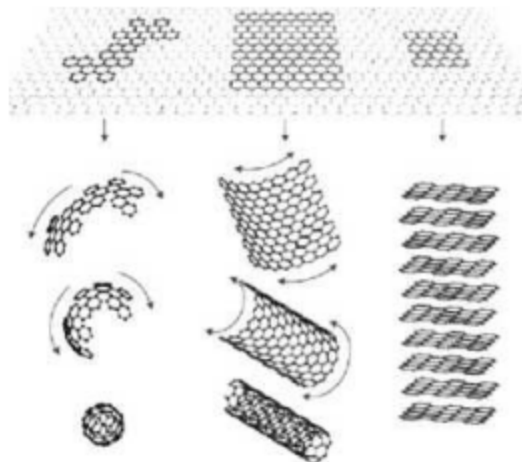


圖 1 石墨烯結構及其相關碳材料

二、石墨烯的檢測和分析方法

1. 光學顯微鏡

考慮到單層石墨烯的厚度為 0.34nm 。利用常見的光學顯微鏡 (optical microscopy) 就可以直接觀察到單層或多層石墨烯粉體材料。基本原理為在有一定厚度氧化矽層的 矽襯底平面上，當氧化矽層厚度在特定的條件下，由於光路衍射和干涉效應而引起成像的顏色變化，石墨烯粉體會顯示出特有的顏色。通過對比度的差異，從而分辨出石墨烯粉體的層數。圖 2 為不同層數的石墨烯粉體在光學顯微鏡下通過光路衍射和干涉效應顯示出不同的顏色和對比度的示意圖。

為了更加精確測苗石墨烯粉體的層數，需要將光學顯微鏡下顯示的顏色對比度與石墨烯粉體層數之間建立相應的模型或者數學公式關係。有研究者給出了石墨烯層數與對比度之間的對應關係，公式為：

$$C=0.0925N-0.00255N^2+0.0046 \quad (1)$$

其中 C 為顏色對比度， N 表示石墨烯粉體層數， $N \leq 10$ 通過公式(1) 可以準確計算出 10 層以內的石墨烯層數，通過對比驗證，公式計算值與真實實驗值的偏差在 2% 以內。美國科學家通過使用軟體 Image J (圖像軟體)，直接得到已知層數的石墨烯粉體對比度與氧化矽層襯底的對比度的差值，對比度差值與石墨烯層數的關係見圖 3。

同理，經過光學顯微鏡測試，將未知層數石墨烯粉體樣品的對比度卷值與圖 2 直接進行比較即可得出 10 層以內石暖烯粉體樣品的層數。因為通過該方法得到的對比度差值的絕對數值較大，對比顯著，因此可以很容易地對石墨烯層數做出準確的判斷。

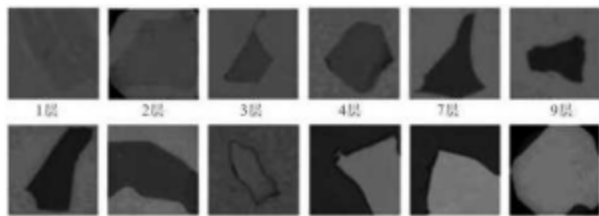


圖 2 石墨烯粉體的光學顯微鏡成像

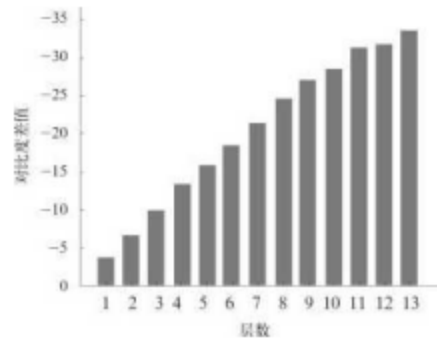


圖 3 不同層數石墨烯通過 Imaged 軟體計算出的對比度

2. 掃描顯微鏡和透射顯微鏡

掃描電子顯微鏡. 用一束高能量的聚焦電子束代替光來形成圖像，可與能譜（EDX）連用。可以獲得形貌資訊（物體的表面特徵）、形態資訊（構成物體的粒子的形狀和大小）、組成資訊（組成物體的元素和化合物以及他們的量）和晶體資訊（原子在物體中的排列）。

通過圖 4 的 SEM 圖片可以清晰看出石墨烯的片層結構，厚度，片層尺寸大小等資訊，是最直觀表徵石墨烯尺寸的測試方法之一，再結合掃描電鏡的配備的能譜儀，可以半定量測定石墨烯材料中的微苗元素含量。掃描隧道顯微鏡的應用使石墨烯的層數和石墨烯的蜂窩六邊形結構可視化，從大量的石墨碳層區分出 3 層石墨烯也可以被可視化。通過透射電鏡的電子束透射過超薄的樣本，並與其發生相互作用。透射電鏡具有更高解析度的成像能力。通過透射電鏡（TEM）的測試方法，可以在測試過程中借助石墨烯邊緣部分或褶皺凸凹處的高分辨圖像來直接觀察石墨烯材料的層數和尺寸大小。圖 5 所示，分別為單層和雙層石墨烯的 TEM 圖像，TEM 這種測試方式簡便直觀有效，可以直接從圖像裏的資訊中計算出石墨烯的層數。採用透射電鏡，可以借助石墨烯邊緣或褶皺處的高分辨電子顯微像來估計石墨烯片的層數和尺寸。這種方式簡單方便，顯示了不同層的石墨烯片在透射電子顯微鏡下的照片。垂直單線表示層數。a 顯示的為單層，而 b 顯示為雙層，c 顯示為 3 層石墨烯的生長。

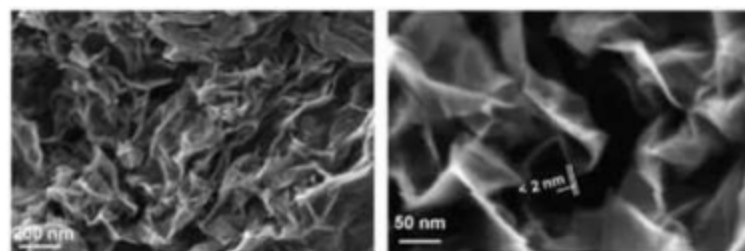


圖 4 還原氧化石墨烯掃描電鏡（SEM）照片

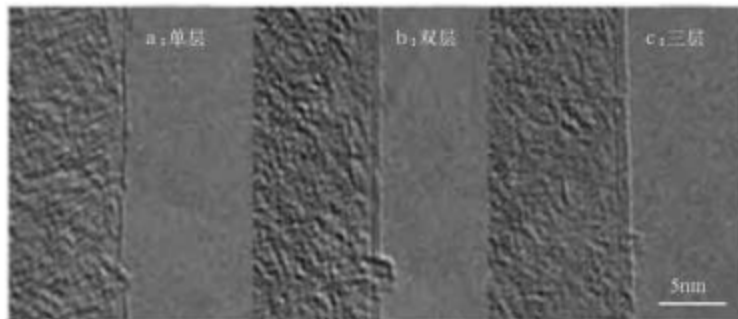


圖 5 不同層數石墨烯的高分辨透射電鏡圖像

但是，也有 TEM 圖像對比度不明顯的情況，通過單一 TEM 圖像無法精確判斷石墨烯材料的層數，尤其是單層和雙層石墨烯材料。在這種特殊情況下需要輔助電子衍射（ED）進行圖像分析，通過改變電子束入射方向的方式，用電子衍射斑點產生的強度變化來區別單層和多層石墨烯材料。如果石墨烯材料為單層石墨烯，在改變電子束入射角度的情況下，各衍射斑點的強度沒有明顯變化；如果石墨烯材料為雙層或者多層石墨烯，由於石墨烯層間干涉效應的存在，當改變電子束入射角度時，各衍射斑點的強度會發生明顯的改變。因此，通過 TEM 測試圖像結合 ED 的方式，可以非常精確的區別單層或多層石墨烯材料。但如果石墨烯材料層數過多，該方法無法石墨烯材料的具體層數，有明顯的局限性。

3. 拉曼光譜和原子力顯微鏡

拉曼光譜是用來表徵碳材料最常用的、快速的、非破壞性和高解析度的技術之一。通過對石墨烯粉體進行拉曼表徵我們可以判斷石墨烯的層數、缺陷等資訊。圖 6 顯示的是石墨烯與石墨的拉曼光譜的對比，2 個特徵峰分別是 G 峰和 2D 峰（倍頻峰）。

石墨烯粉體材料的拉曼光譜由很多峰組成，主要為 G 峰，D 峰以及 2D 峰。G 峰是石墨烯材料的主要特徵峰，出現在波長 1580cm^{-1} 處左右，它是由石墨烯六元環結構面 sp^2 碳原子規律振動引起的，此峰能反映石墨烯的層數特徵，但其極易受石墨烯表面應力等因素的影響。D 峰被認為是石墨烯平面上碳原子的無序振動峰，該峰出現的具體位置與入射鐳射波長有關，它是由於碳原子二維平面內晶格振動離開布裏淵區中心而引起的，主要用於表徵石墨烯產品中的結構缺陷或邊緣狀態。2D 峰，是石墨烯平面內雙聲子共振的二階拉曼峰，主要用於表徵石墨烯產品中微觀碳原子的層間堆垛方式，它的出峰頻率也受鐳射波長影響。

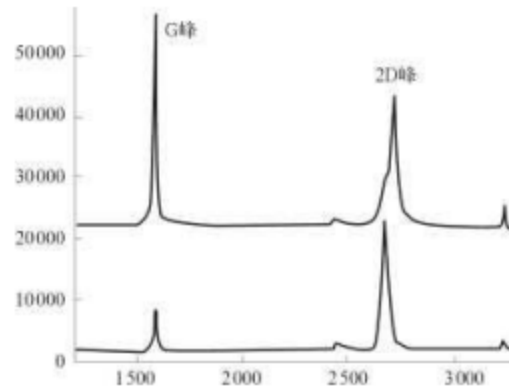


圖 6 石墨與石墨烯粉體的拉曼光譜對照圖

多層和單層石墨烯的電子色散不同，導致了拉曼光譜的明顯差異。圖 7 為 532nm 鐳射激發下，SiO₂(300nm)/Si 基底上 1~4 層石墨烯的典型拉曼光譜圖，由圖可以看出，單層石墨烯材料的 2D 峰表現為尖銳且對稱，具有完美的單洛倫茲特徵峰型。另外單層石墨烯材料的 2D 特徵峰強度大於 G 峰，並且隨著石墨烯層數的增加，2D 峰的半峰寬 (full width at half maximum, FWHM) 逐漸增大且向高波數位移 (藍移)。雙層石墨烯的 2D 峰可以分裂成 4 個洛倫茲峰，其中半峰寬約為 24cm⁻¹。這是由於雙層石墨烯的電子能帶結構發生分裂，導帶和價帶均由 2 支拋物線構成，因此存在著 4 種可能的雙共振散射過程 (即 2D 峰可以擬合成 4 個洛倫茲峰)。相同的原理，3 層石墨烯的 2D 峰可以由 6 個洛倫茲峰來進行擬合。此外，不同層數石墨烯材料的拉曼光譜除了 2D 峰的不同，G 峰的強度也會隨著石墨烯層數的增加而近似線性增加 (10 層以內)，這是由於在多層石墨烯中會有更多的碳原子被檢測到。綜上所述，1~4 層的石墨烯材料，G 峰強度有所差別，且 2D 峰也有其各自的特徵峰型以及不同的分峰方法，因此，G 峰強度和 2D 峰的峰型常被用來作為石墨烯層數的判斷依據。但是當石墨烯層數增加到 4 層以上時，雙共振過程增強，2D 峰也可以用 2 個洛倫茲峰來擬合，拉曼譜圖形狀越接近石墨。所以，利用拉曼光譜用來測定少層石墨烯的層數具有一定的優越性 (清楚、高效、無破壞性)，其給出的是石墨烯的本征資訊，而不依賴於所用的基底。

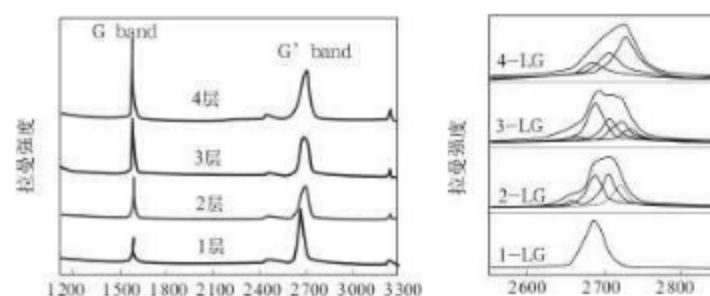


圖 7 (a) 1,2,3,4 層石墨烯的拉曼光譜 (b) 1~4 層石墨烯的 2D 峰

原子力顯微鏡 (AFM) 已廣泛用於研究石墨烯的表面形貌，厚度、均性及疇生長。AFM 被認為是表徵石墨烯粉體材料片層結構的最有力、最直觀且最直接有效的測試工具。AFM 主要用於瞭解石墨烯的形微觀貌和確切的層數厚度等資訊。

單層石墨烯材料的厚度通常在 0.4~0.7nm 之間，通過原子力顯微鏡 (AFM) 測試得出的高度曲線可以直接估算出石墨烯粉體材料的層數。如圖 8 所示的石墨烯材料主要由單層石墨烯材料和雙層石墨烯材料組成。

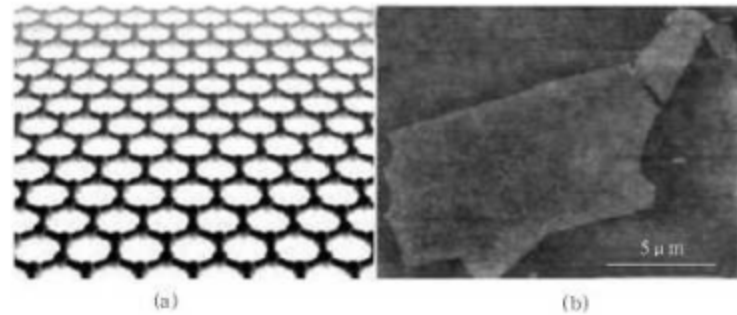


圖 8 (a) 石墨烯的結構圖和 (b) 其 AFM 圖像

然而，由於石墨烯材料具有極高的比表面能，通常石墨烯表面吸附大量的雜質或異物；並且受石墨烯材料製備方法的限制，石墨烯材料上存在大量的缺陷、官能團和褶皺等因素的影響，不同的科學家研究小組之間測出單層石墨烯材料的厚度從 0.35~1nm 不等的結果。AFM 還可引入儀器偏移 (如圖 9 所示)。因此可知通過單一的 AFM 高度差來判斷石墨烯材料層數是不準確的，通常還需要輔助採取高度曲線和相位圖像結合的方法來進行多角度判斷，即先通過相位圖像的方法區分出特定的區域，再使用高度曲線精確估算出石墨烯材料的厚度和層數。

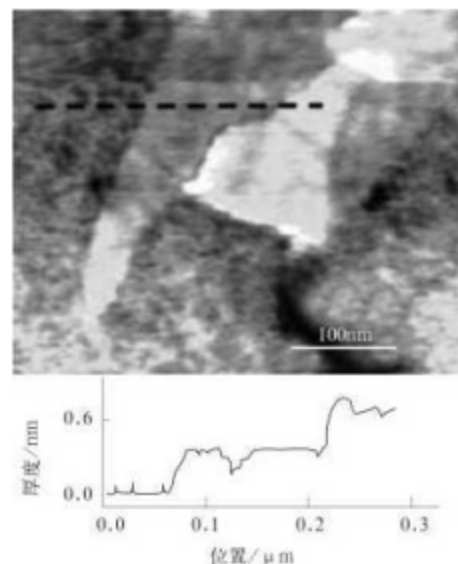


圖 9 石墨烯的 AFM 圖像及沿著黑色虛線位置測得的高度曲線

4. X 射線衍射 (XRD)

X 射線衍射是一個很重要的實驗和測試技術，一直以來被用來解決固體的晶體結構相關的問題。XRD 主要用於表徵材料石墨烯的二維晶體結構、石墨烯的晶面間距和晶格參數等。同時 XRD 可對石墨烯粉體的還原程度和缺陷情況進行半定居的分析評價。

圖 10 為用度化石圈還原法制備石墨烯時石墨、氧化石墨和石墨烯的 X 射線衍射圖譜，由圖 10(a)可以看出，石墨在 2θ 為 26° 左右有一個很強的 (002) 晶面衍射峰，同時沒有其他位置的衍射峰存在，這直接說明石墨的晶體中石墨片層的空間排布非常規整。當石墨經過反應被氧化後 (圖 10(b))，原來石墨的 (002) 晶面衍射峰消失，而對應的 2θ 為 10.5° 附近出現了一個很強的晶體晶面衍射特徵峰。通過標準卡片對比得知，這對應氧化石墨 (001) 晶面的特徵衍射峰，說明石墨通過氧化反應，原來的石墨的晶體結構轉化為氧化石墨的晶體結構。

經過還原反應，反應產物的 XRD 圖譜 (圖 10(c)) 看到，在 2θ 為 23.1° 附近出現了明顯的衍射峰。與石墨的衍射峰相比，位置相近，但峰變寬而且強度有所減弱，這表明實驗產物為還原石墨烯，並且氧化石墨還原比較徹底。通過不同方法製備的石墨烯的 XRD 圖譜有所差異，其可以作為一種輔助手段對石墨烯的結構進行表徵。

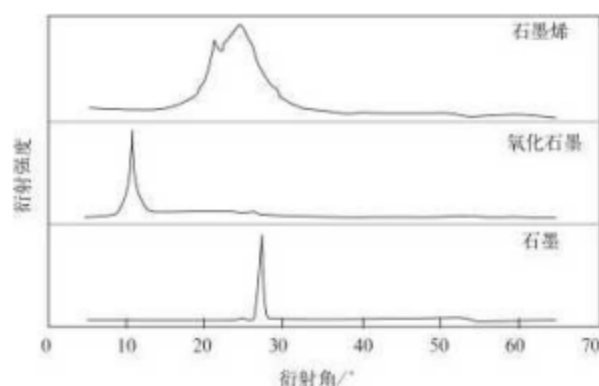


圖 10 石墨、氧化石墨和石墨烯的 XRD 圖譜

5. 核磁共振分析

核磁共振分析是為了獲取結構資訊，如 sp^2 和 sp^3 碳資訊。氧化石墨烯顯示非晶態和非計址性質。這個屬性使其實際結構難以理解。此外，氧化石墨烯顯示出不同的氧化水準。氧化石墨烯納米片的典型核磁共振譜如圖 11 所示。

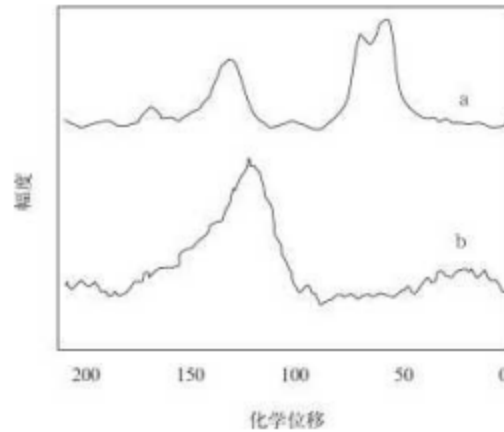


圖 11 氧化石墨烯 (a) 和還原石墨烯 (b) 的 ^1H 核磁共振譜

然而，列夫等提出的結構已為業界所接受。這一結構基於固態核磁共振 (NMR) 光譜的使用，列夫和其同事們提出羥基 (-OH)、環氧基 (-O) 分散於石墨烯平面。羧基和酮基主要存在於石墨烯平面的邊緣。一直有質疑 sp^2 群聚是否存在於芳香烴中。由於儀器儀錶和磁力不斷得以開發，核磁共振已成為瞭解石墨烯結構非常有用的工具。事實上列夫的模式就是基於 ^{13}C 核磁共振的結果。3 個主要的峰被分配至環氧組 (60mg/kg)、羥基 (70mg/kg) 和 sp^2 碳原子 (129 ~ 130mg/kg)°。在核磁共振研究中，值得注意的是，在 ^1H 核磁共振譜 (接近 2.8kHz) 中水峰的半峰寬 (極大值一半處的全寬度) 在廣泛的溫度範圍下 (123 - 473K) 幾乎保持不變，表明水和氧化石墨烯之間有著極強的相互作用。這可能是氧化石墨烯能保持堆疊結構的重要因素。官能化氧化石墨烯的 ^{13}C 核磁共振譜顯示 60% 的碳原子是 sp^3 或芳香碳，在半縮醛中也包含了羥基。碳主要以醇和環氧化合物的形式 (有些也以半縮醛的形式) 進行雜化與氧化。剩下的 40% 是烯烴原子 (sp^2 雜化)。其他主要為非官能化酯、酸、酮。

6. 熱重分析 (TGA) 和熱穩定性

通過熱量分析可以提供關於熱穩定性的資訊，或還原劑還原石墨烯片晶體結構的能力，在氧化過程中該能力可能會發生變化 (如圖 12 所示) 石墨是具有熱穩定性的化合物。它的分解溫度為 600°C ，而氧化石墨烯的分解溫度為 200°C ，這是因為已加入石墨烯片中的氧原子的作用。如果對氧化石墨烯進行還原，即從表面上除去氧，其分解溫度將升高，溫度升高多少取決於所使用的還原劑。如果分解溫度提高至 600°C ，石墨烯將與石墨類似。石墨、氧化石墨烯和還原石墨烯的熱重分析通常在氮氣流下使用熱重分析儀來進行。

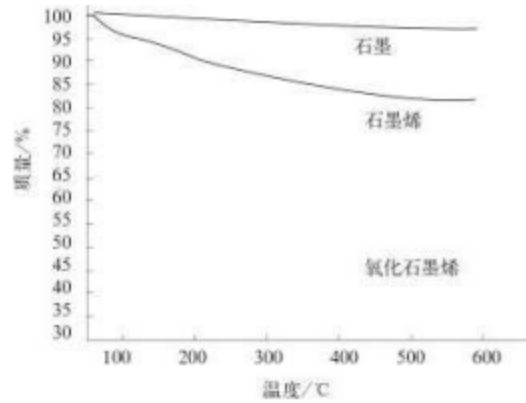


圖 12 石墨、氧化石墨烯、石墨烯的熱失重分析

值得注意的是，石墨在室溫到 600°C 之間顯示出幾乎可以忽略不計的變化。石墨烯的重量呈直線下降，而氧化石墨烯在室溫至 200°C 時重量急速下降，然後在 200 - 600°C 時重量呈逐漸下降趨勢。因此，熱重分析是確定材料純度及穩定性的有效方法。

7. 石墨烯的紅外光譜分析

紅外光譜分析常被用來鑒定分子中某些官能團的存在。此外，這種技術的獨特性在於它是吸收帶的集合，有助於確認純化合物的身份或檢測特定雜質的存在。分析石墨烯時，它有助於石墨、氧化石墨烯、還原石墨烯和官能化的石墨烯的表徵。圖 13 為某研究機構通過使用氧化還原法制備石墨烯過程中採用不同用量水合肼製備出的石墨烯紅外光譜圖。

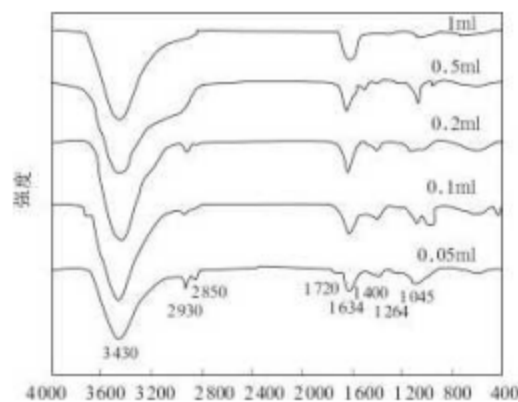


圖 13 採用不同用量水合肼製備出的石墨烯紅外光譜圖

當還原反應中水合肼用量為 0.05ml 時，通過紅外圖譜可以看出石墨烯產物表面官能團變化不明顯。隨著還原反應體系中水合肼用量的逐漸增加，製備的石墨烯材料在波長 2930cm^{-1} 、 2850cm^{-1} 處附近的 CH_2 官能團、 1720cm^{-1} 位置附近的 C=O 官能團和 1264cm^{-1} 位置附近的 C-O-C 官能團收縮振動峰強度逐漸減弱至消失。當還原反應體系水合肼用量達到 1ml 時，以上 3 種含氧官能團振動引起的吸收峰基本消失，這直接表明氧化石墨烯被徹底還原，全部轉化為還原石墨烯。

由此可見，紅外光譜表征方法對通過氧化還原法制備石墨烯的品質具有一定的指導作用，能夠為氧化還原法制備石墨烯工藝的改進提供一定的依據。

三、結語

本文為主要的石墨烯材料的常見檢測方法總結，通常它們需要結合在一起使用，達到相互印證，提高檢測的精確性和可信度，進而為石墨烯材料的大規模生產和應用提供科學的保障。隨著石墨烯研究的進一步發展，未來會有出了更多的有關石墨烯測量的方法出現。目前對石墨烯材料的層數、純度、缺陷等關鍵指標的精確測量方法仍需進一步完善，相關的測試和結果分析標準急需制定。如何快速、高效、準確地表征石墨烯材料的各項性能指標將會是未來幾年內石墨烯材料研究中的重點和熱點。