

# 磷酸在GO插层阶段的功能化调控及机理

王佳瑞<sup>1</sup>, 李春丽<sup>1,2</sup>, 程佳豪<sup>1</sup>, 郝亚玲<sup>1</sup>, 周楠<sup>1</sup>, 杨鹏<sup>1</sup>

(1. 内蒙古工业大学资源与环境工程学院,

2. 环境污染控制与修复自治区高等学校重点实验室, 呼和浩特 010000)

**摘要** 针对氧化石墨烯(GO)制备过程中插层阶段的调控及机理研究对GO功能化应用于电极材料具有重要的研究意义. 本文在改进 Hummers 法的基础上, 向 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 插层剂中加入不同体积的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 制备了不同氧化程度的 GO. 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征手段, 分析了不同氧化程度的 GO 的微观形貌、元素组成、氧化程度, 以探究 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在插层石墨过程中的作用机理; 并采用循环伏安法(CV)和交流阻抗法(EIS)对不同 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比下的 GO 进行电化学性能测试, 分析了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对 GO 电化学性能的影响, 以达到调控石墨的插层氧化从而提高 GO 导电性的目的. 结果表明, 单一的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使 GO 基面上的邻位二醇过度氧化造成孔洞, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的加入会扩大石墨层间距, 使氧化剂更易进入石墨层间, 并与 1,2-二醇反应生成环状结构以起到保护基面的作用, 从而提高 GO 的导电性. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 作为辅助酸会协助 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 制备基面更加完整且氧化程度更高的 GO, 但其酸性较弱, 不可完全代替 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在氧化过程中的作用.

**关键词** 氧化石墨烯; 磷酸插层; 机理研究; 电化学; 化学反应; 部分氧化

中图分类号 O646; TQ232

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230410

## Functional Regulation and Mechanism of Phosphoric Acid in GO Intercalation Stage

WANG Jiarui<sup>1</sup>, LI Chunli<sup>1,2\*</sup>, CHENG Jiahao<sup>1</sup>, HAO Yaling<sup>1</sup>, ZHOU Nan<sup>1</sup>, YANG Peng<sup>1</sup>

(1. Resource and Environmental Engineering College,

2. Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Restoration of Colleges and Universities in Autonomous Region, Hohhot 010000, China)

**Abstract** The research on the regulation and mechanism of the intercalation stage in the preparation of graphene oxide (GO) is of great significance for the functionalization of GO and its application in electrode materials. On the basis of the improved Hummers method, different volumes of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> were added to the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intercalation agent to prepare GO with different oxidation degrees. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and other characterization methods were used to analyze the microstructure, elemental composition and oxidation degree of different GO to explore the mechanism of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the process of intercalation of graphite. The electrochemical properties of GO under different volumes of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> were tested by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on the electrochemical properties of GO was analyzed to achieve the purpose of improving the conductivity of GO by regulating the intercalation oxidation of graphite. The results show that the single H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> causes the excessive oxidation of the ortho-diol on the GO base surface to cause holes. The addition of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> will expand the graphite layer spacing and make the oxidant easier to enter the graphite layer and react with 1, 2-diol to form a ring structure to

收稿日期: 2023-09-15. 网络首发日期: 2023-10-26.

联系人简介: 李春丽, 女, 博士, 副教授, 主要从事新能源方面的研究. E-mail: lichunli16@163.com

基金项目: 内蒙古自然科学基金(批准号: 2023LHMS05020)和自治区直属高校基本科研业务费项目(批准号: JY20220042)资助.

Supported by the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China(No. 2023LHMS05020) and the Basic Scientific Research Business Fee Project of Universities Directly Under the Autonomous Region, China(No. JY20220042).

protect the base surface, thereby improving the conductivity of GO. As an auxiliary acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  will assist  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to prepare GO with more complete base surface and higher oxidation degree, but its acidity is weak and cannot completely replace the role of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the oxidation process. The research results provide experimental support and theoretical support for the subsequent development of functionalized GO and its application in energy storage.

**Keywords** Graphene oxide; Phosphoric acid intercalation; Mechanism research; Electrochemistry; Chemical reaction; Partial oxidation

石墨烯是由碳原子  $sp^2$  杂化堆积形成的单层二维蜂窝状材料, 具有完整的碳六元环结构, 氧化石墨烯(GO)作为石墨烯最为重要的衍生物之一, 因其基面和边缘拥有丰富的羟基、环氧基和羰基等含氧官能团, 使得GO具有较好的亲水性和表面易于功能化等优点<sup>[1-3]</sup>. GO能够与材料复合, 拓宽自身性能达到定向应用的目的<sup>[4-7]</sup>. 通常, 导电性能由载流子密度和电子迁移率决定, GO导电性较差的原因是其基面过度氧化产生缺陷, 导致电子不能自由移动<sup>[8]</sup>. 目前, Hummers法<sup>[9]</sup>主要使用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为插层剂, 最近, 众多学者提出 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 同样可以作为插层剂制备出氧化程度更高、基面较为完整的GO. 如2010年, Tour等<sup>[10]</sup>在Hummers法的基础上进行优化, 舍弃了硝酸, 利用体积比为9:1的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 制备GO. 结果表明,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 在此过程中作为插层剂, 保持了GO中芳香族基质结构的完整性, 但尚未确定GO的形成机制, 其氧化过程还不清楚. 由此, 开始了对 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作为插层剂制备石墨插层化合物(GIC)的优势展开研究. 2014年, Mallouk等<sup>[11]</sup>进行了多种布朗斯特酸(Brønsted acids)插层效率的研究, 发现仅用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 制备GO的拉曼光谱图G带和D带与石墨非常相似, 这意味着 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 插层不会引入缺陷(如 $sp^3$ 碳原子), 也不会明显地破坏 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系. 2015年, Pal等<sup>[12]</sup>研究了 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的混合物作为插层剂合成GO的方法, 改变 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的体积比来代替 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 通过X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等表征结果发现, 与传统Hummers法制备出的GO相比, 以 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合物作为插层剂, 不仅可以在短时间内制备出氧化程度较高的GO, 而且其热稳定性较强、基面也相对完整. 为了探索GO的氧化程度、缺陷与氧化剂、插层剂的关系, 2017年, Tan等<sup>[13]</sup>通过改变 $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的用量, 制备出了一系列具有不同氧化程度和缺陷的GO, 在固定 $\text{KMnO}_4$ 用量的情况下, 以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作为插层剂制备GO, 发现 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 对氧化程度的提高起到促进作用, 同时减少了基面缺陷的产生. 随着对 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 进一步的深入研究, 更多学者对不同的磷酸盐作为插层剂对GO的影响产生了兴趣. 2020年, Hao等<sup>[14]</sup>通过不同的磷酸二氢盐( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 分别作为插层剂制备了不同氧化程度的GO, 通过增加插层时间和添加磷酸二氢盐的用量作为变量来探究 $\text{PO}_4^{3-}$ 对GO制备产生的影响, 研究发现, 使用磷酸盐插层剂提高了插层效率. 但是此类研究并未从石墨氧化机理层面上分析 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的用量对GO在导电性方面的影响.

根据本课题组前期的研究, 在不添加 $\text{NaNO}_3$ 的改进Hummers法的基础上<sup>[15]</sup>, 本文将 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 加入到 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中作为共混酸来合成GO. 对不同 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 用量下GO的含氧官能团种类、氧化程度和层间距等方面进行对比分析, 旨在探究 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作为插层剂参与石墨氧化的反应机理; 通过实验过程中的现象变化与形成过程, 为GO的结构、含氧官能团的可控调节提供理论和实验支撑, 找到最佳的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 体积配比, 为后续基于GO制备高性能电极材料奠定基础.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

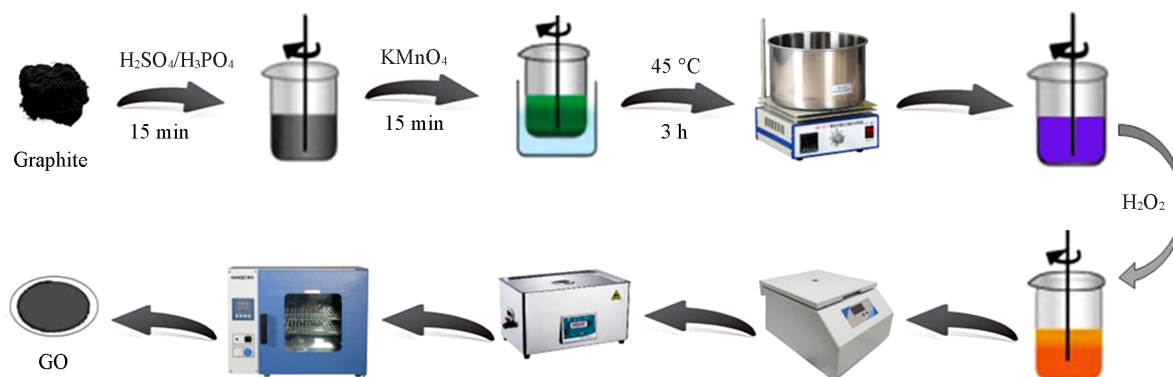
325目天然鳞片石墨(44  $\mu\text{m}$ , 优级纯), 青岛华泰润滑密封科技有限责任公司; 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 分析纯)、双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 分析纯)、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 分析纯)和高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ , 优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 泡沫镍, 苏州国泓泰环保科技有限公司; 去离子水(电导率0.056  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

QUANTA 650 FEG型场发射扫描电子显微镜(FESEM), 美国FEI公司; Nexus870型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国尼高力公司; INVIA REFLEX型拉曼光谱仪(Raman), 美国雷尼绍公司; ESCALAB 250Xi型X射线衍射仪(XRD)和Thermo SCIENTIFIC型X射线光电子能谱分析仪[XPS, Al靶

单色  $K\alpha$  射线, 碳  $C_{1s}$  (284.8 eV) 校正], 美国赛默飞公司; CHI650E 型电化学工作站, 上海辰华公司。

## 1.2 实验过程

在课题组前期改进的 Hummers 法的基础上, 使用  $H_2SO_4/H_3PO_4$  共混酸作为插层剂进行 GO 的制备。首先, 将 2 g 鳞片石墨加入 500 mL 烧杯中, 在冰浴下加入 60 mL 浓  $H_2SO_4$  和  $H_3PO_4$  混合溶液 (体积比为 10:0, 9:1, 5:5, 8:2 和 2:8), 搅拌 15 min 后, 向混合液中加入 12 g  $KMnO_4$ , 并继续搅拌 15 min, 冰浴完成后, 将混合物在 45 °C 下恒温搅拌 3 h, 之后将混合溶液连同烧杯取出置于空气中, 分两次加入 100 mL  $H_2O$  (50 mL/次), 自然升温并搅拌, 之后逐滴加入约 5 mL 30% (质量分数)  $H_2O_2$  溶液, 直到溶液颜色变成亮黄色。将获得的混合物用蒸馏水洗涤 3~4 遍, 直到上层清液的 pH 成中性, 然后将混合物离心 (4000 r/min, 10 min/次) 3~4 次, 去除上层清液。所得样品在 50 °C 下干燥 24 h 后, 与 300 mL  $H_2O$  混合, 超声处理 180 min 后, 在 50 °C 烘箱中干燥过夜, 得到最终的 GO。GO 的制备过程见 Scheme 1。



Scheme 1 Preparation process of GO

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

图 1(A)~(F) 分别显示了石墨氧化过程中引入不同量的  $H_3PO_4$  对 GO 表面形貌产生的影响。如图 1(F) 所示, 石墨本身为层状结构晶体, 表面光滑且形貌平整<sup>[16]</sup>; 由图 1(A) 可见,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为 10:0 时, 所得样品的表面出现大量的褶皱, 同时石墨片层出现缺失, 说明原本的石墨碳层被破坏性

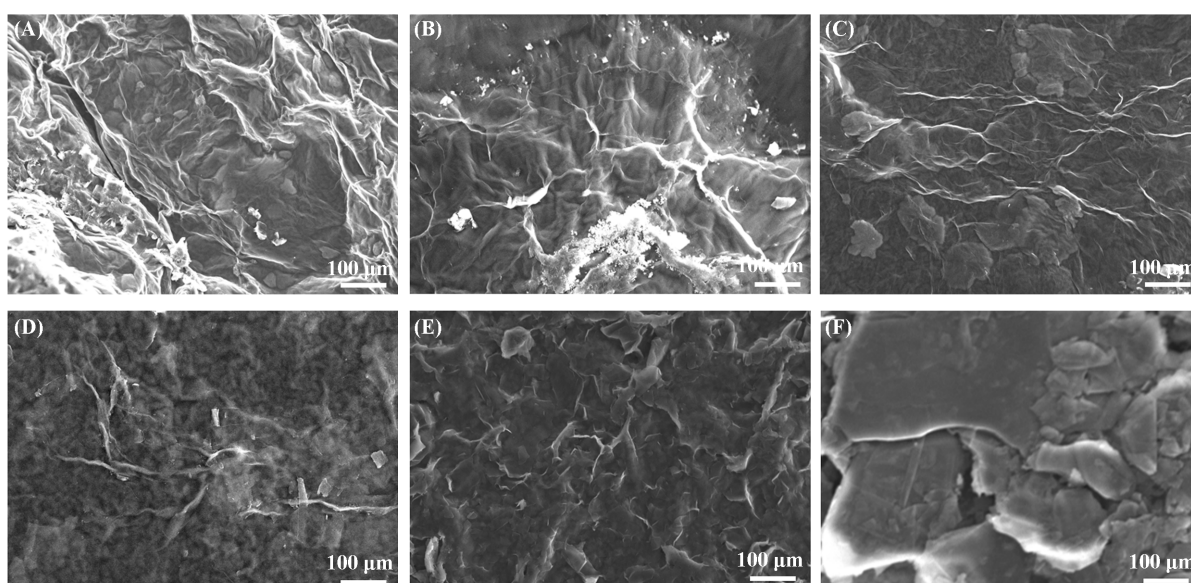


Fig. 1 SEM images of GO prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios (A—E) and graphite (F)  
 $V(H_2SO_4):V(H_3PO_4)$ : (A) 10:0; (B) 9:1; (C) 8:2; (D) 5:5; (E) 2:8.

地氧化从而产生缺陷,同时 $sp^3$ 杂化碳和含氧官能团出现.由于过度氧化导致原石墨表面光滑度降低<sup>[17]</sup>.相比于 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为10:0时的样品,二者体积比为9:1时样品的褶皱明显减少,石墨片层变得相对完整. $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为8:2和5:5时,样品的表面变得相对平滑,前者表现出了类似叶片状的结构区域,后者基面褶皱进一步减少. $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为2:8时,样品石墨片层较为分散,表现出与石墨片层类似的光滑平面,说明氧化程度较低.SEM的结果表明, $H_3PO_4$ 加入会使GO基面的缺陷程度呈现下降的趋势,插层剂以 $H_3PO_4$ 为主导(即 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为2:8)时,仅会对石墨碳层造成轻微的破坏,导致氧化性下降<sup>[18]</sup>.

图2(A)~(C)为 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为2:8时所制样品的能量色散能谱(EDS)元素分布图,可见,P元素在GO表面均匀分布,证实了 $H_3PO_4$ 在GO基面上形成了有机磷酸盐.

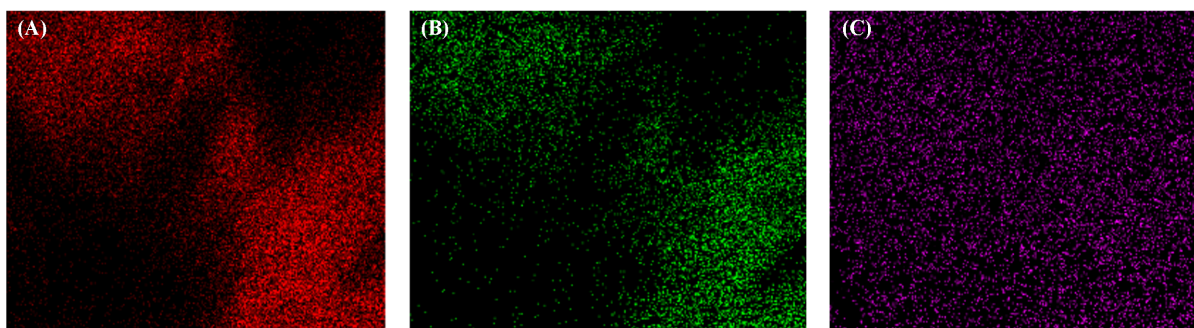


Fig. 2 EDS element mapping images of C(A), O(B) and P(C) of GO prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  (Volume ratio 2:8)

采用Raman光谱进一步分析不同 $H_3PO_4$ 用量下GO的结构缺陷和无序程度.石墨烯的拉曼光谱图会形成2个主要的吸收峰,分别为D峰( $1270 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ )和G峰( $1560 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ).D峰强度反映的是样品晶体结构的缺陷程度,缺陷越多,D峰越明显;G峰是石墨烯中 $sp^2$ 杂化碳原子的特征峰,该峰一般产生于 $sp^2$ 碳原子的面内振动,其强度反映的是样品的结晶程度和晶体结构的完整性<sup>[19]</sup>;D峰与G峰的比值( $I_D/I_G$ )可以评价材料的氧化程度、缺陷程度等,若比值较大,说明石墨烯的结构遭到破坏越严重,结构越不完整.反之,比值越小则表明材料越有序,被破坏程度越低,即 $I_D/I_G$ 值的大小与氧化程度呈正相关<sup>[20]</sup>.

如图3(A)所示, $I_D/I_G$ 的值从 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为10:0时所制样品的0.94增加到 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为9:1时所制样品的0.96,缺陷程度增加,表明少量的 $H_3PO_4/H_2SO_4$ 作为共混酸具有更强的插层效率,有能力制备出氧化程度更高的GO;随着 $H_3PO_4$ 添加量增多,所制样品的 $I_D/I_G$ 值呈下降趋势.说明 $H_2SO_4$ 在氧化过程中占主导地位,会促进更多含氧官能团的形成并造成GO的基面缺陷, $H_3PO_4$ 作为插层剂处理的GO则具有相对更多的 $\pi$ - $\pi$ 共轭结构.GO的Raman光谱中另一个重要的特征峰是泛频峰

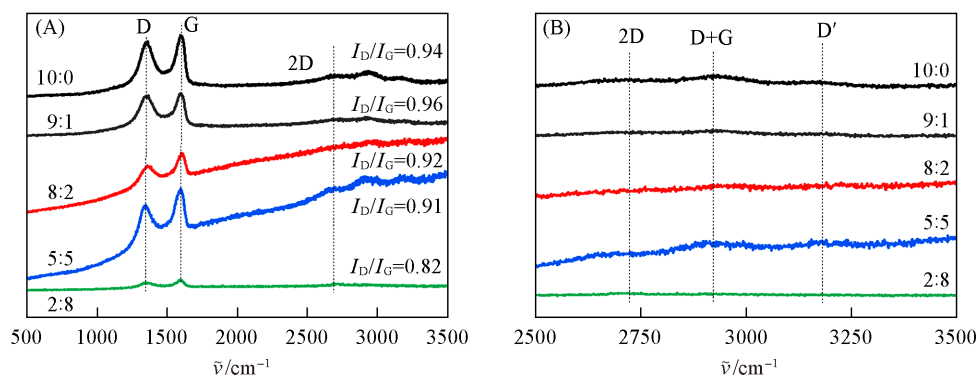


Fig. 3 Raman spectra of samples prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios(A), zoomed-in image of Raman spectra in the range of  $2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$  representing the intensity of 2D, D+G, and D' bands(B)

(2D, D+G, D'), 用来评估 GO 片层 AB 堆叠结构的整齐度与氧化程度的关系<sup>[21]</sup>. 由图 3(B) 可见, 除 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 2:8 时所制样品的泛频峰不明确之外, 其余 GO 均有变化, 说明 GO 片层的 AB 堆叠结构被破坏, 证实了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的氧化性不如 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 保留了石墨原本 C 轴的堆叠次序.

通过计算 GO 中的晶体尺寸 (La., nm) 同样可以判断 GO 氧化程度. 晶体尺寸的变化与氧化程度呈反比. 本实验激光器波长 ( $\lambda_{\text{laser}}$ ) 以 nm 为单位, 应用下式<sup>[22]</sup> 进行计算:

$$La. = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{\text{laser}}^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (1)$$

计算得出所有样品的 La. 值 (表 1). 石墨的 La. 值为 122 nm. La. 的值从 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 2:8 时所制样品的 23.443 nm 减至 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 8:2 时所制样品的 20.496 nm, 之后开始趋于稳定. 从结果分析来看, 平均晶体尺寸随氧化程度的增加而减小, 这可能是由于石墨氧化程度高引起晶体破裂, 导致 GO 基面的缺陷和 AB 堆叠的无序<sup>[23]</sup>. 电阻率产生的部分原因是由 GO 晶体之间载流子的跳跃引起, 因此, La. 也是 GO 电化学性能评价的指标之一, La. 的增加说明了电阻率降低, 从侧面印证了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的加入可以降低 GO 的电阻, 提高其导电性<sup>[24]</sup>.

Table 1 La. parameters of GO prepared under different volume ratios of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

| V(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ):V(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | 10:0   | 9:1    | 8:2    | 5:5    | 2:8    |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| La./nm  | 20.851 | 20.025 | 20.496 | 21.125 | 23.443 |

通过 FTIR 探究了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的加入对 GO 含氧官能团种类产生的影响 (图 4). 在 3000~3700 cm<sup>-1</sup> 区域的较宽吸收峰对应石墨碳层上的羟基 (—OH) 和吸附水分子的伸缩振动; 在 1718 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应石墨碳层边缘羧酸、羰基的 C=O 伸缩振动; 在约 1635 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为石墨 C=C 键的伸缩振动; 在 1062 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应环氧基团 (C—O—C) 的伸缩振动<sup>[25]</sup>. 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 10:0 所制样品相比, 添加少量 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 制备的 GO (即 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 9:1, 8:2) 的 —C=O, C—O—C 基团的峰值强度高, 说明其基面和边缘的含氧官能团丰富, 氧化程度高. 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 2:8 所制样品中, 峰值不明确且非常宽, 意味着石墨的氧化程度非常低, 与 Raman 分析结果一致. 除 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体积比为 10:0 时所制样品外, 其余 GO 的 —OH 峰值均有所下降, 推测 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与石墨基面上两个邻位二醇之间形成五元环状磷酸基团, 消耗了一定量的 —OH, 导致峰值下降, 在 980, 1178 和 890 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别对应 P—O—C, P=O 和 P—O 的伸缩振动<sup>[26]</sup>.

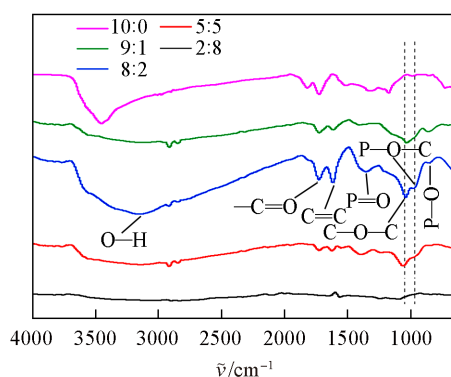


Fig. 4 FTIR spectra of samples prepared by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with different volume ratios

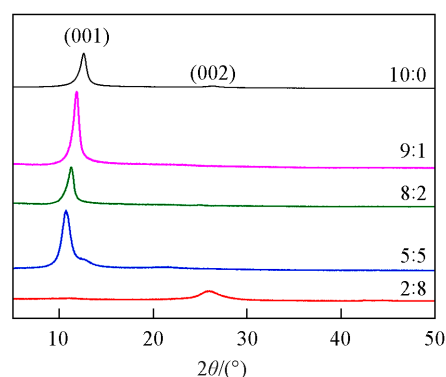


Fig. 5 XRD patterns of samples prepared by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with different volume ratios

通过 XRD 分析不同配比的插层剂对石墨插层的影响. 如图 5 所示,  $2\theta=26.6^\circ$  为石墨相的 (002) 衍射峰;  $2\theta=11^\circ$  左右为氧化石墨相的 (001) 衍射峰,  $15^\circ\sim 20^\circ$  之间为高锰酸钾相的衍射峰<sup>[27]</sup>.

层间距由布拉格方程计算, 如下所示:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2)$$

式中:  $d$  (nm) 为晶面间距;  $\theta$  ( $^\circ$ ) 为入射 X 射线与相应晶面的夹角;  $\lambda$  (nm) 为 X 射线的波长;  $n$  为衍射级数.

由图5可见,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  体积比为2:8所制样品在  $2\theta=26.6^\circ$  附近出现了较宽的石墨相(002)衍射峰, 说明此样品的氧化程度不高, 峰变宽是由于轻度氧化而引起石墨AB堆叠顺序的晶格畸变, 这与 Jeong 等<sup>[28]</sup>的实验结果一致。

由式(2)计算得出的层间距( $d$ )值列于表2, 层间距  $d$  值与氧化程度相关<sup>[29]</sup>. 层间距由原始石墨中的 0.335 nm 增至纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (10:0)所制样品的 0.704 nm. 随着  $\text{H}_3\text{PO}_4$  用量的增加, GO 的层间距不断变大,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  体积比为5:5所制样品显示出最高的  $d$  值, 为 0.829 nm, 代表着最大的氧化和剥离的潜力; 但是  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的体积大于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2:8)时, 所制样品层间距减小到 0.346 nm. 计算结果进一步证实, 混合体系中  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的初始含量增加有助于扩大石墨层间距, 从而促进氧化. 但是  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为辅助酸, 并不能代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为主要插层剂使用, 若同时促进氧化和剥离需要这两种酸达到一个最佳配比。

Table 2 Interlayer spacing( $d$ ) of samples prepared by  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  with different volume ratios

| $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_3\text{PO}_4)$ | 10:0  | 9:1   | 8:2   | 5:5   | 2:8   |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d/\text{nm}$                                       | 0.704 | 0.750 | 0.785 | 0.829 | 0.346 |

石墨氧化的过程首先是酸插层石墨形成石墨插层化合物(GIC), 随后  $\text{KMnO}_4$  进入石墨层间对石墨碳层的基面和边缘进行氧化. 因此, 推测  $\text{H}_3\text{PO}_4$  可能会帮助  $\text{H}_2\text{SO}_4$  插层石墨形成层间距较高的 GIC, 但是其氧化性弱于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 因为  $\text{KMnO}_4$  的价态变化取决于混合体系的 pH 值.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  相对于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性较弱, 导致  $\text{KMnO}_4$  中 Mn 离子的氧化价态在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  体系下从  $\text{Mn}^{7+}$  缓慢还原为  $\text{Mn}^{3+}$ , 并放出氧气. 而在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, Mn 离子的价态从  $\text{Mn}^{7+}$  还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  在两种酸单独存在下分别表现出不同的氧化还原电位<sup>[30]</sup>.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  会扩大石墨层间距, 使大量氧化剂进入石墨层间, 但是无法克服酸性较弱所带来的氧化还原电位差。

图6显示了GO的XPS谱图, 探究改变两种酸的比例对GO表面上形成不同类型的含氧官能团数量的影响. 图6(A)~(E)为不同  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  体积比制备的GO的  $\text{C}_{1s}$  XPS谱图. 284.6, 286.7, 287.6和289.1 eV 处的峰分别对应于  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  和  $-\text{COOH}$  官能团<sup>[31]</sup>.

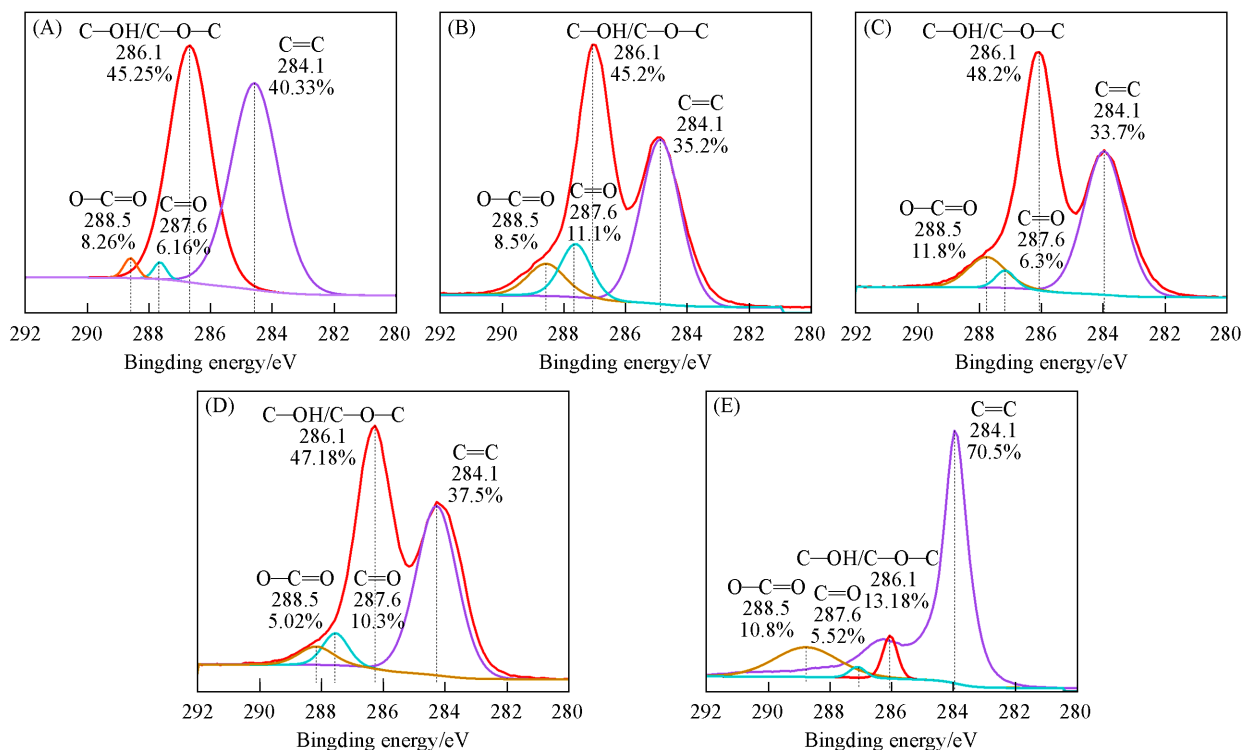


Fig. 6  $\text{C}_{1s}$  XPS spectra of GO prepared by  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  with volume ratios of 10:0(A), 9:1(B), 8:2(C), 5:5(D) and 2:8(E)

依照不同配比样品的XPS  $C_{1s}$ 分峰谱图得到各元素的相对百分比含量. 如表3所示, 与 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为10:0所制样品对比发现, 二者体积比为9:1和8:2时所制样品氧的相对含量升高, C/O的值下降, 说明少量 $H_3PO_4$ 的加入有助于促进石墨的氧化, P在二者体积比为9:1所制样品中含量较少, 所以未检出. 随着 $H_3PO_4$ 的含量进一步增加, 氧的相对含量下降, 碳氧比逐渐上升, 二者体积比为2:8所制样品的C/O的值到达最高(6.08), 说明氧化程度降低.

**Table 3 Fitting results of the elemental composition of samples prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios**

| $V(H_2SO_4):V(H_3PO_4)$ | Atom fraction(%) |       |      |   | C/O  |
|-------------------------|------------------|-------|------|---|------|
|                         | C                | O     | P    |   |      |
| 10:0                    | 63.38            | 28.2  | —    | — | 2.24 |
| 9:1                     | 66.18            | 32.01 | —    | — | 2.07 |
| 8:2                     | 66.63            | 31.68 | 0.55 | — | 2.10 |
| 5:5                     | 60.15            | 26.66 | 0.88 | — | 2.26 |
| 2:8                     | 83.79            | 13.78 | 1.38 | — | 6.08 |

各种含氧官能团的差异主要归因于 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比的变化. 相比于 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为10:0时所制样品, 二者体积比为9:1和8:2时所制样品的C—OH/C—O—C, —C=O, —COOH基团峰值强度上升, 同时, 代表着 $sp^2$ 杂化的C=C峰的峰值强度下降, 说明氧化程度的提高. 随着 $H_3PO_4$ 含量进一步增加(即 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为5:5), —COOH峰值强度略微下降, C=C峰上升, 此体积比所制样品仍以C=C和C—OH/C—O—C基团为主, 代表着氧化程度略微下降. 对比 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为8:2与2:8时所制样品发现, 后者C—OH, C—O—C含量大幅度减小, 而以对应于283~284 eV处的非氧化石墨 $sp^2$ 杂化的C=C的峰成为了最主要的峰, 代表着最低的氧化程度和最完整的氧化石墨基面.

分析原因是: $H_3PO_4$ 的加入有助于石墨打开更大的层间距, 水分子中的 $OH^-$ 与 $HSO_4^-$ 发生离子交换作用置换出部分 $HSO_4^-$ , 并与石墨上的C原子连接, 因此C—OH, C—O—C含量升高<sup>[32]</sup>. 随着氧化程度的不断增加, 部分C—OH, —C=O进一步氧化为C—O—C, 所以286.1 eV处对应的C—O—C峰整体呈上升趋势. 石墨的氧化过程是通过Mn(VII)从碳原子中夺取电子和水分子对带正电荷碳原子的亲核攻击<sup>[33]</sup>.  $H_3PO_4$ 酸性较弱, 在其体系下 $Mn^{7+}$ 只能还原为 $Mn^{3+}$ , 氧化能力不足, 无法进一步将—C=O氧化为C—O—C, 所以 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为2:8所制样品的C—OH和C—O—C含量下降. 同时 $H_2SO_4/H_3PO_4$ 体积比为2:8所制样品中代表着 $sp^2$ 杂化的C=C峰最高, 也说明了 $H_3PO_4$ 在降低基面缺陷度方面提供了帮助.

随着 $H_3PO_4$ 的大量增加, 邻位二醇(1,2-二醇)与磷酸盐反应转化为P—O—C, P=O和P—O环状结构, 消耗了C—OH, 保护了基面, 此时, P元素掺杂到了GO中, 通过化学键与周围的原子结合, 掺杂结构比较稳定, 同时不会破坏石墨烯完美的六元环结构而引入缺陷位点. P—O—C, P=O和P—O 3种保护基团均可在后续其它应用过程中通过化学手段发生自水解反应去除.

## 2.2 样品的电化学性能

使用循环伏安法测试 $H_2SO_4$ 与 $H_3PO_4$ 不同体积比所制的GO, 并与纯 $H_2SO_4$ 制备的GO样品进行对比, 旨在探究 $H_3PO_4$ 的加入对GO电化学性能的影响. 将0.2 mg GO放置于泡沫镍上, 随后通过压片方式复合到泡沫镍电极上. 表4列出了每个样品的峰值电流差( $\Delta I_p$ )、峰值电势差( $\Delta E_p$ )以及峰值电流比.  $\Delta I_p$ 可以反映出材料的电子和离子电导率, 即材料的导电性能;  $\Delta E_p$ 可以看出可逆反应体系的极化

**Table 4 Results of CV curves of samples prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios**

| $V(H_2SO_4):V(H_3PO_4)$ | $10^4 \Delta I_p / A$ | $10^2 \Delta E_p / V$ | $I_{pa} / I_{pc}$ |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| 10:0                    | 1.387                 | 0.075                 | 1.767             |
| 9:1                     | 2.847                 | 0.083                 | 1.714             |
| 8:2                     | 2.644                 | 0.087                 | 1.499             |
| 5:5                     | 3.243                 | 0.091                 | 1.581             |
| 2:8                     | 1.785                 | 0.074                 | 2.412             |

程度,氧化峰和还原峰的峰值电势差值越小,说明极化现象越小,反之说明极化现象越明显;峰值电流比  $I_{pa}/I_{pc}$  可以反映出材料的可逆性,比值越接近1,该体系的可逆性越好,比值越大其可逆性越差<sup>[34]</sup>.

电极材料应该具有较低的极化效应,由图7可知,随着  $H_3PO_4$  添加量的增加,GO的极化现象缓慢增大,至  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为5:5时所制样品后开始减小,还原峰出现正移,氧化峰出现负移,此样品的  $\Delta I_p$  表现出  $3.243 \times 10^{-4}$  A的最大峰值电流差,说明导电性良好,且峰值电流比处于1.581的较低水平,具有良好的可逆性.这与GO的层间距、氧化程度有关,对于能量转换和储存,较大的层间距离可以促进离子、电子的储存和有效传输<sup>[35]</sup>.一些半径较大或带电荷较多的离子(如  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ )也能在膨胀的GO片层中自由迁移,膨胀的夹层可以暴露大量的边缘活性位点和不饱和原子,有效地加速电化学反应过程.此外,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为5:5时所制样品具有更低的氧化程度,引起基面褶皱的—OH、C—O—C官能团较少,同时  $H_3PO_4$  与邻位二醇反应生成环状结构,保护了基面的同时进一步消耗了一OH,保证了基面的平整,提高了载流子密度和电子迁移率<sup>[36]</sup>.综合考虑  $\Delta I_p$ 、 $\Delta E_p$  和峰值电流比后,得出  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为5:5时所制样品在充当电极材料方面具有一定的优异性.

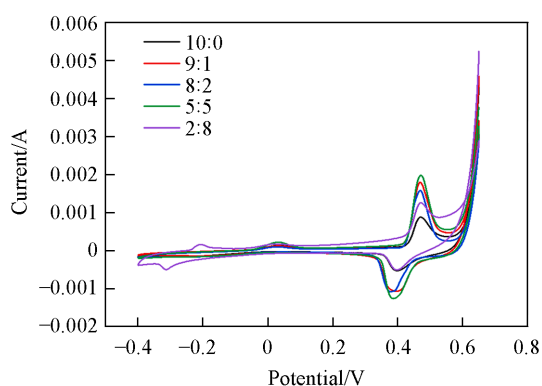


Fig. 7 CV curves of GO prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios

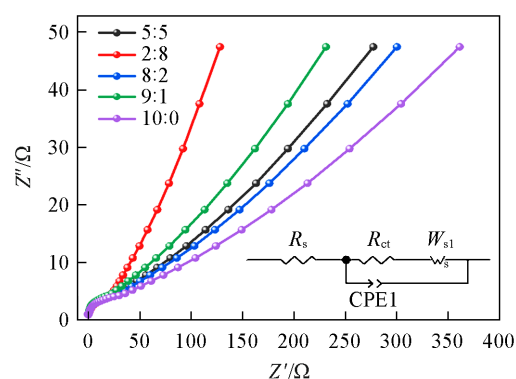


Fig. 8 EIS curves of samples prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios  
Inset is equivalent circuit diagram.

GO基面的含氧官能团对GO在电化学性能方面的影响可以使用交流阻抗进一步测试.图8为  $H_2SO_4/H_3PO_4$  不同体积比所制样品的阻抗谱图.其中,CPE1为恒相位元件,  $W_{s1}$  为电阻.曲线与  $x$  轴的截距为材料的内阻( $R_s$ )<sup>[37]</sup>,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  不同体积比所制GO的  $R_s$  列于表5.可见,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为2:8时所制样品的  $R_s$  最小,二者体积比为9:1时所制样品的最大.电荷转移电阻( $R_{ct}$ )以中高频区半圆形的直径表示,该阻值在很大程度上受法拉第氧化还原反应影响,一般直径越大,  $R_{ct}$  越大.发现  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为2:8时所制样品的半圆直径最小,说明电荷转移动力学最大,较易发生氧化还原反应<sup>[38]</sup>.归因于  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为2:8时所制样品是以  $H_3PO_4$  为主导的插层剂制备得到,氧化程度低,较少的表面电荷会吸引电解液中的离子到电极表面用于电化学反应.材料的扩散电阻( $Z_w$ )以低频区直线的斜率表示,斜率越大,  $Z_w$  越小,该区域由电极的反应物或产物的扩散控制<sup>[39]</sup>,其中,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  体积比为2:8时所制样品的斜率最大,扩散电阻最小.由于氧化程度较低,基面存在大量的  $\pi$ - $\pi$  共轭结构提供了更多的载流子传输路径,导致电解质离子的快速动力学反应,从而获得更好的倍率性能,最终对电化学性能产生积极影响.

Table 5 Impedance fitting parameters of samples prepared by  $H_2SO_4/H_3PO_4$  with different volume ratios

| $V(H_2SO_4):V(H_3PO_4)$ | $R_s/(\Omega \cdot cm^{-2})$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot cm^{-2})$ |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 10:0                    | 2.506                        | 44.31                           |
| 9:1                     | 2.556                        | 32.13                           |
| 8:2                     | 2.447                        | 38.11                           |
| 5:5                     | 2.523                        | 34.31                           |
| 2:8                     | 2.306                        | 28.90                           |

### 2.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>制备GO的机理

GO制备过程中由于H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的添加量不同导致反应阶段会产生不同的实验现象,图9将制备过程分为4个阶段,从实验现象出发深入机理,探究H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>在制备GO过程中的作用.向混合体系中加入不同体积配比的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>时,会导致样品的颜色随时间发生明显变化,纯H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>所制样品显示出标志性的绿色.这是由于H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与KMnO<sub>4</sub>反应生成Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,这是一种墨绿色油状物,该物质的产生会使得混合体系在低温环境下由黑色转变为墨绿色.随着H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>添加量的增加,KMnO<sub>4</sub>加入后会与H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>生成Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的量减少,因此,样品的颜色由绿色变至紫色.涉及的反应如下<sup>[40]</sup>:

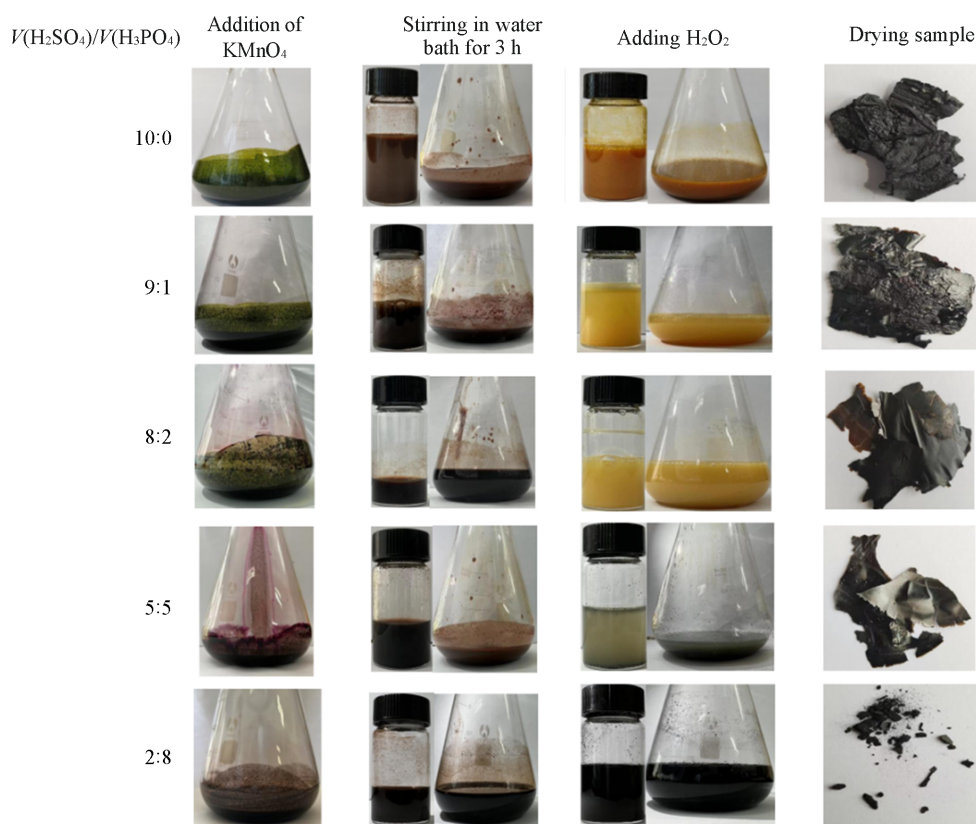
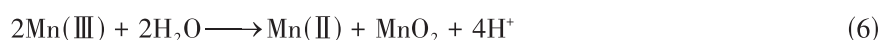


Fig. 9 Color change of sample prepared by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with different volume ratios at different stages



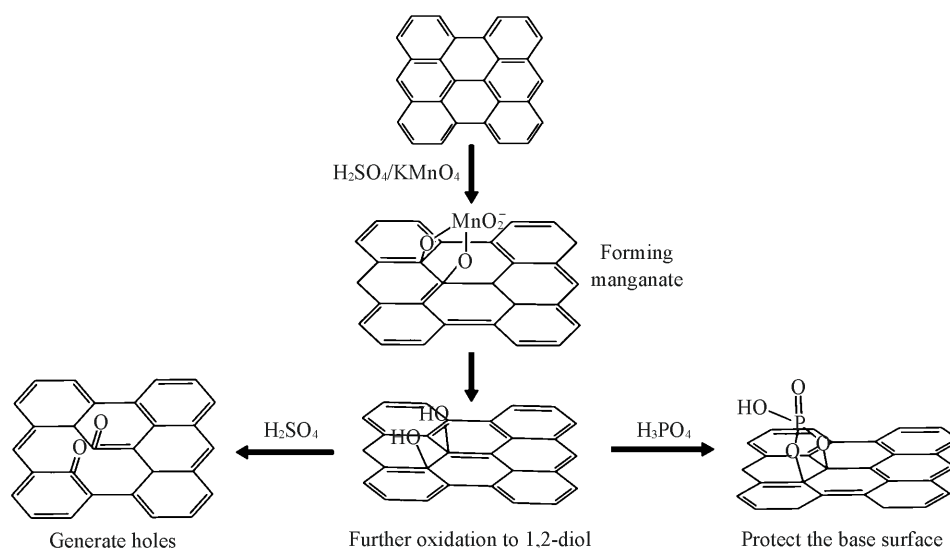
Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>会进入石墨层间进行氧化,由于H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的加入导致Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的量减少,因此,大部分石墨片层未被氧化.在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中发现形成许多锰离子的中间氧化态,但是Mn(III)是H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中唯一的价态.加水可以与Mn(III)反应生成Mn(II)和MnO<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的加入会使混合物体系有大量的气泡产生,导致这个阶段石墨的层间距扩大,反应溶液由红褐色逐渐变为棕褐色.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入使得混合体系中产生大量气泡,进一步冲击石墨片层并氧化残余的石墨,使得混合体系中的黑色MnO<sub>2</sub>沉淀转变为无色可溶于水的锰酸盐,混合体系呈现氧化石墨特有的金黄色.涉及到的反应式如下<sup>[41]</sup>:



由图9可见,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>体积比为8:2时所制样品的颜色呈现效果最好的金黄色,说明氧化效果最佳,但是二者体积比为5:5和2:8时所制的两个样品的溶液则呈现黑色,是高锰酸盐在H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中的价

态不同,不足以使石墨完全氧化,使得样品保留了之前石墨的部分特征,溶液呈现黑色.

最终烘干的GO显示出不同的颜色和状态.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  体积比为 10:0 时所制样品为黑色薄膜,而二者体积比为 2:8 所制样品为黑色有光泽的粉末,保留了石墨本来的特征. 中间样品为较深的棕色薄膜. 当  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为辅助酸存在于反应体系中时,所获得的 GO 的产率变得相当高. 分析其结果如 Scheme 2 所示: 不加  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的情况下,  $\text{MnO}_4^-$  氧化  $\text{C}=\text{C}$  并与  $\text{MnO}_4^-$  上两个 O 在基面上形成两个邻位二醇, 1,2-二醇最终会在它们之间的  $\text{C}-\text{C}$  上裂开,得到二酮和基面上的一个孔洞,然后,在整个结构中发生破坏性氧化,并导致基底平面产生不可逆的缺陷和变化,这些缺陷和变化无法用化学还原法修复. 然而,当有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  存在时,它将通过形成  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{P}=\text{O}$  和  $\text{P}-\text{O}$  环状结构来保护邻位二醇,从而防止或延缓邻位二醇的过氧化反应.



Scheme 2 Mechanism diagram of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  protecting graphene oxide basal plane

### 3 结 论

通过使用不同体积比的  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  制备 GO, 对  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为插层剂在石墨氧化过程中的机理进行了探究, 从而寻找一个最佳配比进而提升 GO 的导电性. 研究发现, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{KMnO}_4$  体系中, 单一的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  制备出的 GO 基面褶皱较多、结构不完整, 进而影响其导电性.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  加入后会与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  产生协同作用帮助石墨片层扩大, 使更多的氧化剂进入层间, 提高 GO 的氧化程度. 通过 XPS 分析得到, GO 表面上生成的功能性官能团的性质和数量主要由两者的比例决定, 少量  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的加入促进了石墨氧化, 从而在基面上生成了更多的含氧官能团, 并且  $\text{H}_3\text{PO}_4$  在石墨基面上的两个邻位二醇之间形成五元环状磷酸基团, 防止其过度氧化成二酮, 形成孔洞, 在提高氧化性的同时减少了含氧官能团给基面带来的孔洞和褶皱, 但是由于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的量较少, 保护程度有限. 当  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的加入量  $\geq \text{H}_2\text{SO}_4$  后, 氧化性不足进而导致氧化程度降低,  $\text{C}-\text{OH}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的数量减少, 但是层间距扩大, 一些半径较大的离子能够在膨胀的石墨层间和相对完整的基面上自由移动, 在很大程度上会增加 GO 基面上的载流子密度和载流子迁移率, 从而提高 GO 的导电性. 研究结果不但有助于 GO 制备工艺参数的优化, 还可以扩大 GO 在超级电容器、电极材料等储能领域的应用.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Xu B., Li C. L., Zhang H. Y., Gong Z., Yu Y., Qiu G. M., *Membrane Sci. Technology*, 2021, 41(6), 18—26 (徐博, 李春丽, 张浩月, 弓哲, 于颖, 邱广明. 膜科学与技术, 2021, 41(6), 18—26)
- [ 2 ] Zhang Z. H., Schnieqq H. C., Adamson D. H., *Carbon*, 2019, 154, 510—521
- [ 3 ] Meng C. F., Hu P. F., Chen H. T., Cai Y. J., Zhou H., Jiang Z. H., Xiang Z., Liu Z. Y., Wang C. Y., Yuan A. H., *Nanoscale*, 2021, 13(16), 7751—7760



- [ 4 ] Štengl V., Bakardjieva S., Grygar T. M., Bludská J., Kormunda M., *Chem. Cent. J.*, **2013**, 7(41), 1—12
- [ 5 ] Li D., Müller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G., *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3(2), 101—105
- [ 6 ] Alkhouzaam A., Qiblawey H., Khraishes M., Atieh M., Al-Ghouti M., *Ceram. Int.*, **2020**, 46(15), 23997—24007
- [ 7 ] Contreras J. G., Briones C. F., *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, 153, 209—220
- [ 8 ] Sun L., Miyakai T., Seki S., Dincă M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(22), 8185—8188
- [ 9 ] Hummers W. S. Jr., Offeman R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80(6), 1339
- [ 10 ] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z. Z., Slesarev A. S., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M., *ACS Nano*, **2010**, 4(8), 4806—4814
- [ 11 ] Kovtyukhova N. I., Wang Y., Berkdemir A., Cruz-Silva R., Terrones M., Crespi V. H., Mallouk T. E., *Nat. Chem.*, **2014**, 6(11), 957—963
- [ 12 ] Panwar V., Chattree A., Pal K., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2015**, 73, 235—241
- [ 13 ] Tan P., Bi Q., Hu Y., Fang Z., Chen Y., Cheng J., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 423, 1141—1151
- [ 14 ] Shuai S., Liu Y., Zhao C., Zhu H., Li Y., Zhou K., Ge W., Hao J., *Chem. Phys.*, **2020**, 539, 110938
- [ 15 ] Zhang H. Y., Li C. L., Xu B., Li X. H., Tong L., Qiu G. M., *Prog. Chem.*, **2023**, 42(5), 2606—2615(张浩月, 李春丽, 徐博, 李筱贺, 仝铃, 邱广明. 化工进展, **2023**, 42(5), 2606—2615)
- [ 16 ] Chen J., Yao B., Li C., Shi G., *Carbon*, **2013**, 64, 225—229
- [ 17 ] Shao G., Lu Y., Wu F., Yang C., Zeng F., Wu Q., *J. Mater. Sci.*, **2012**, 47, 4400—4409
- [ 18 ] Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., Atieh M. A., *Ceramics International*, **2019**, 45(11), 14439—14448
- [ 19 ] Kim D., Yang S. J., Kim Y. S., Jung H., Park C. R., *Carbon*, **2012**, 50(9), 3229—3232
- [ 20 ] Dimiev A. M., Tour J. M., *ACS Nano*, **2014**, 8(3), 3060—3068
- [ 21 ] Yadav N., Kallur V., Chakraborty D., Johari P., Lochab B., *ACS Omega*, **2019**, 4(5), 9407—9418
- [ 22 ] Caçado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L. N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M. A., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88(16), 163106
- [ 23 ] Samsonidze G. G., Barros E. B., Saito R., Jiang J., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., *Phys. Rev. B*, **2007**, 75(15), 155420
- [ 24 ] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., *Adv. Phys.*, **2002**, 51(1), 1—186
- [ 25 ] Liu Z., Duan X. Z., Zhou X. G., Qian G., Zhou J. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(1), 253—258
- [ 26 ] Matsumoto R., Okabe Y., *Synthetic. Met.*, **2016**, 212, 62—68
- [ 27 ] Lai Q., Luo X. P., *J. Mater. Res.*, **2015**, 29(2), 155—160(赖奇, 罗学萍. 材料研究学报, **2015**, 29(2), 155—160)
- [ 28 ] Jeong H. K., Jin M. H., So K. P., Lim S. C., Lee Y. H., *J. Phys. D*, **2009**, 42(6), 065418
- [ 29 ] Liang Y., Zhang R. L., Liu B. H., Wang J. P., Wang S. H., Han M. Y., Zhang Z. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(38), 10109—10113
- [ 30 ] Yu H. T., Zhang B. W., Bulin C. K., Li R. H., Xing R. G., *Sci. Rep.*, **2016**, 6(1), 36143
- [ 31 ] Becerra-Paniagua D. K., Sotelo-Lerma M., Hu H. L., *J. Mater. Sci. Mater. E*, **2019**, 30, 3973—3983
- [ 32 ] Dimiev A. M., Bachilo S. M., Saito R., Tour J. M., *ACS Nano*, **2012**, 6(9), 7842—7849
- [ 33 ] Narayanan Kutty T. R., Vasudeva Murthy A. R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 379(2), 218—224
- [ 34 ] Shan H., Xin B. J., Chen Z. M., Liu Y., *Text. Res. J.*, **2019**, 89(6), 1038—1050
- [ 35 ] Fu L., *The Research on Synthesis, Characterization and Application of Graphite Oxide and Polypyrrole/Graphite Oxide Nanocomposites*, Hunan University, Changsha, **2005**(傅玲. 氧化石墨和聚吡咯/氧化石墨纳米复合材料的制备、表征及应用研究, 长沙: 湖南大学, **2005**)
- [ 36 ] Zubair N. A., Rahman N. A., Lim H. N., Sulaiman Y., *Nanoscale Res. Lett.*, **2017**, 12, 1—13
- [ 37 ] Jiang B., Wu L. T., Yu L. H., Qiu X. P., Xi J. Y., *J. Membr. Sci.*, **2016**, 510, 18—26
- [ 38 ] Mohan V. B., Jayaraman K., Stamm M., Bhattacharyya D., *Thin Solid Films*, **2016**, 616, 172—182
- [ 39 ] Hou M., Hong X. H., Tang Y. J., Jin Z. M., Zhu C. Y., Tao C., Wan J. M., Dong Y. B., *Text. Res. J.*, **2021**, 91(19/20), 2169—2183
- [ 40 ] Narayanan Kutty T. R., Vasudeva Murthy A. R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 379(2), 218—224
- [ 41 ] Zhu Y. H., Zhu X. M., Wang X. X., Zhang X., Zheng H. L., Deng H. P., Zhao C., *China Environ. Sci.*, **2020**, 40(3), 1139—1145(朱云华, 朱轩墨, 王旭旭, 张轩, 郑怀礼, 邓慧萍, 赵纯. 中国环境科学, **2020**, 40(3), 1139—1145)

(Ed.: Y, K, S)