

还原氧化石墨烯及氧化石墨烯的过氧化物催化性能对比研究

白一丹, 李 硕, 魏凌锋, 程杨华

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2025年2月28日; 录用日期: 2025年4月8日; 发布日期: 2025年4月16日

摘 要

还原氧化石墨烯(RGO)因其独特的二维结构和优异的电子性质, 在催化领域展现出巨大潜力。本文以氧化石墨烯(GO)为原料通过水热还原的方法制备了RGO, 并结合机理讨论与机理验证的方法, 对比探究了RGO和GO的过氧化物催化性能。通过实验结果发现, RGO的过氧化物催化性能优于GO, 其原因在于RGO具有更高的电子迁移率。这一发现揭示了电子迁移率与过氧化物催化性能之间的密切关系。本研究为设计高效石墨烯基过氧化物催化剂提供了理论依据和新思路, 对推动其在环境治理、能源转换等领域的应用具有重要意义。

关键词

还原氧化石墨烯, 过氧化物催化, 电子迁移率

Comparative Study on Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide and Peroxide of Graphene Oxide

Yidan Bai, Shuo Li, Lingfeng Wei, Yanghua Cheng

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Feb. 28th, 2025; accepted: Apr. 8th, 2025; published: Apr. 16th, 2025

Abstract

Reduced graphene oxide (RGO) shows great potential in catalysis due to its unique two-dimensional structure and excellent electronic properties. In this paper, graphene oxide (GO) was used as raw material to prepare RGO by hydrothermal reduction method. Combined with mechanism discussion

文章引用: 白一丹, 李硕, 魏凌锋, 程杨华. 还原氧化石墨烯及氧化石墨烯的过氧化物催化性能对比研究[J]. 应用物理, 2025, 15(4): 193-200. DOI: 10.12677/app.2025.154021

and mechanism verification methods, the peroxide catalytic properties of RGO and GO were compared and explored. The experimental results show that the peroxide catalytic performance of RGO is better than that of GO, which is due to the higher electron mobility of RGO. This discovery reveals a close relationship between electron mobility and the catalytic performance of peroxides. This study provides theoretical basis and new ideas for the design of efficient graphene-based peroxide catalysts, and has important significance for promoting its application in environmental governance, energy conversion and other fields.

Keywords

Reduced Graphene Oxide, Peroxide Catalysis, Electron Mobility

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人工催化剂是一类通过化学、物理或生物技术等手段设计、合成和优化的非天然催化剂，它具有可调控的结构与性能，能够模拟天然酶的催化功能，表现出高效的催化性能，加速特定的化学反应[1]。近年来，人工催化剂不仅可以与天然酶的高催化性能相媲美，同时还具有天然酶不具备的高稳定性、可长期储存、制备简单和低成本等优点，可以作为天然酶的有力替代品[2][3]。人工催化剂的种类有很多，如贵金属材料、半导体材料、石墨烯材料以及与它们的一些复合材料，虽然这些纳米材料已经表现出高效的催化性能，主要用于工业污染物的检测[4]-[6]，然而贵金属材料成本高且容易团聚，不适合批量生产，半导体氧化物的催化性能不太理想。近年来，研究发现由于作为人工催化剂的石墨烯制备成本低、制备工艺简单，可以大批量生产[7]，其催化性能还可以通过氧化和还原进行调控，在比色检测领域引起科学界的广泛关注[8][9]。

研究表明，石墨烯因具有大量的共轭碳结构，可以使电子在石墨烯上快速转移，从而具有较高的电子迁移率。具有较高的电子迁移率的石墨烯可以促进 H_2O_2 分解产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与显色底物 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)之间的电子转移，从而加速 $\cdot\text{OH}$ 将无色的 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)氧化成蓝色的 ox-TMB [10]。但是，石墨烯上的含氧官能团不可避免地破坏了共轭碳结构，降低了石墨烯的电子迁移率，导致其催化性能产生了一定的损失[11]，如何修复石墨烯上的共轭碳结构，提高其电子迁移率进而优化其过氧化物催化性能是研究的关键。在本研究中，我们采用还原技术对石墨烯衍生物氧化石墨烯(GO)进行还原处理，成功制备了具有高电子迁移率的还原氧化石墨烯(RGO)催化剂[12]，该水热过程修复了该材料的共轭碳结构，显著提升了其电子迁移率。并且，得益于 RGO 的高电子迁移率特性，其催化性能得到了有效增强，实现了催化效率的显著提升，在比色检测领域具有较好的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 试剂和材料

氧化石墨烯溶液(5 mg/ml GO)、氢氧化钠($\text{NaOH} \geq 99\%$)、邻苯二甲酸氢钾缓冲液、过氧化氢(30% H_2O_2)、二甲基亚砜($\text{DMSO} \geq 99\%$)、去离子水(H_2O)、3,3',5,5'-二氨基联苯胺($\text{TMB} \geq 99\%$)，所有试剂均为分析级，无需任何处理或制备即可使用。

2.2. 表征设备及分析仪器

使用 Infite 200 PRO 酶标仪(TECAN, USA)测试紫外-可见吸收光谱(UV-vis)和吸光度值;在室温下分别应用具有 200 kV 加速电压的 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM, Hitachi, Japan)测试 RGO 和 GO 的形貌;使用傅里叶变换红外光谱仪测试 RGO 的傅里叶红外光谱仪(FTIR);使用拉曼光谱仪测试 GO、RGO 的拉曼光谱;通过电化学工作站测试 RGO 和 GO 光电流和阻抗。

2.3. RGO 的制备方法

以 GO 和 NaOH 为原料采用水热还原法制备 RGO 材料。具体方法如下:向含有 3 ml 0.5 mg/ml GO 的烧杯中加入 1200 μl 0.1 M/L NaOH 后,用去离子水将混合溶液稀释至 30 ml,然后将混合溶液进行超声处理 8 h,再将混合溶液转移到容量为 50 ml 的聚四氟乙烯内衬的高压釜中,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下对其进行水热还原反应 12 h。水热还原反应后,将所得溶液进行离心、冻干处理,即可获得 RGO 材料,最后将所得材料放置在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存。

2.4. 催化性能探究过程

将 1000 μl 邻苯二甲酸氢钾缓冲液、200 μl RGO 溶液、200 μl H_2O_2 溶液与 100 μl 的 TMB 溶液在 2 ml 离心管中充分混合,并在室温下反应 20 min 后,取 200 μl 上述溶液置于 96 孔微孔板中进行紫外-可见光谱测定。传感体系的溶液颜色变化用肉眼可见。测试反应后的溶液在 652 nm 处的吸收强度来评价 RGO 的催化性能。

3. 结果与讨论

3.1. 表征部分

RGO 材料是通过水热还原法制备得到的,图 1(a)为 GO 的 TEM 图像,从中可以看出 GO 呈现堆叠的片状结构,这是由于 GO 表面含有大量含氧官能团,这些基团使 GO 片层保持平整。图 1(b)为 RGO 的 TEM 图像,从中可以看出 RGO 呈现褶皱卷曲的片状结构,这种褶皱卷曲的结构可能是由于水热还原的过程中含氧官能团被大量去除,碳原子的 sp^2 结构逐渐恢复,而化学结构的变化使得片层间的相互作用力发生改变,导致片层发生卷曲[13]。

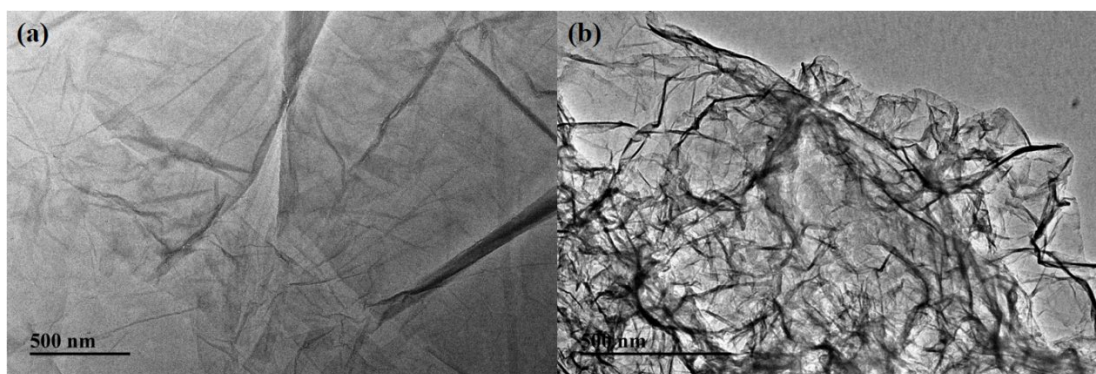


Figure 1. Transmission electron microscopy (TEM) images of (a) GO and (b) RGO

图 1. (a) GO 的 TEM 图像; (b) RGO 的 TEM 图像

在氧化石墨烯(GO)、RGO 材料的傅里叶红外光谱(FTIR) 图 2 中,GO 在 3369 cm^{-1} 的宽峰归因于 O-H 键的拉伸振动,这可能与化学吸附的水有关,1725 cm^{-1} (COOH 基团的 C=O 拉伸振动)和 1624 cm^{-1}

(C-OH 弯曲振动、环氧基团和骨架环振动引起的吸收)处表现出特征峰, 此外, 1063 cm^{-1} (C-O 拉伸振动)。而通过经过水热处理后的 RGO 的 FT-IR 光谱数据中我们可以看出在 3369 cm^{-1} (RCOOH 基团中的 O-H 拉伸振动)、 1725 cm^{-1} (C = O 拉伸振动)、 1063 cm^{-1} (C-O 拉伸振动)和 1624 cm^{-1} (C-OH 弯曲振动)的峰强明显变弱, 表明 GO 被还原为 RGO。

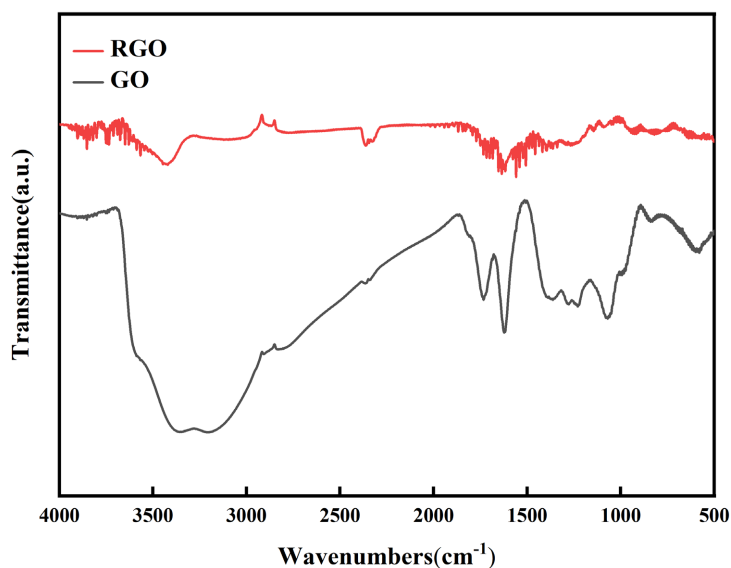


Figure 2. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of RGO) and GO

图 2. RGO 和 GO 的 FTIR 光谱

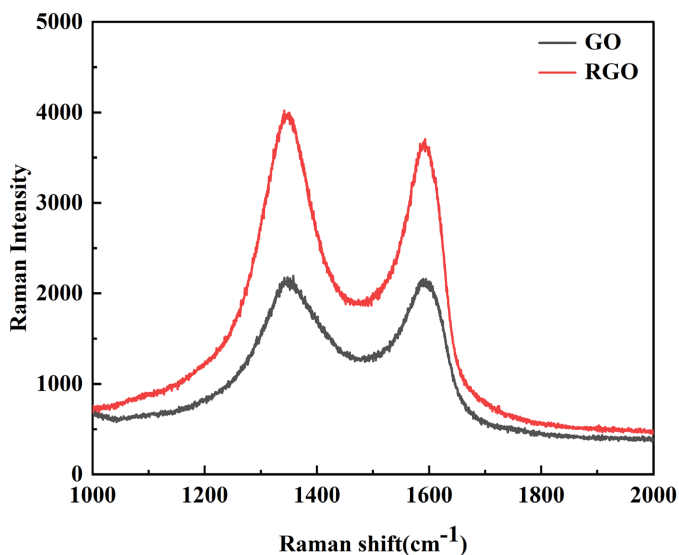


Figure 3. Raman spectra of RGO and GO

图 3. RGO 和 GO 的拉曼光谱

图 3 为 GO 和 RGO 材料的拉曼光谱。从拉曼光谱图中我们可以看到, D 带和 G 带都存在于 GO 和 RGO。在 GO 中 G 带位于 1578.66 cm^{-1} , 而经水热还原后的 RGO 中, G 带移动到了 1588.88 cm^{-1} , 靠近原料石墨的位置(1586 cm^{-1}), 表明水热还原处理对于 GO 的脱氧及石墨结构的修复。GO 和 RGO 的 D 带分别在 1347.87 cm^{-1} 和 1349.62 cm^{-1} , 对应的是石墨烯片结构上的缺陷以及形成平面内碳原子 sp^2 杂化形

成共轭结构的非对称结构。此外,通过拉曼数据可以算出 RGO 的 D 带与 G 带的拉曼信号强度的比值 ($I_D/I_G = 1.067$) 高于 GO 的 D 带与 G 带的拉曼信号强度的比值 ($I_D/I_G = 0.984$), 表明 GO 通过水热处理后其材料内部形成了很多新的缺陷。

3.2. RGO 和 GO 的催化性能探究

RGO 和 GO 催化显色机理如图 4 所示, 由于 RGO 和 GO 作为过氧化物催化剂具有可以催化 H_2O_2 快速分解, 生成羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot OH$ 会氧化显色底物 TMB 的氨基($-NH_2$), 使 TMB 失去电子形成阳离子自由基, 而阳离子自由基会与另一个 TMB 分子反应生成显蓝色的 TMB 二聚体, 该 TMB 二聚体则是发生氧化形成的 TMB 衍生物, 即氧化 TMB (ox-TMB), 吸收特征峰在 652 nm 左右[14]。所以, RGO 纳米催化剂可以催化 H_2O_2 氧化 TMB 产生显蓝色的 ox-TMB。

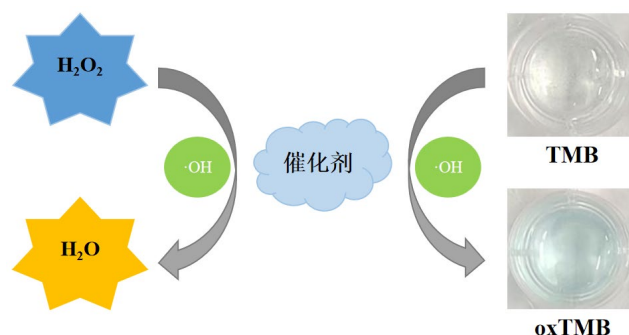


Figure 4. Schematic illustration of the colorimetric catalytic mechanism

图 4. 比色催化实验的机理图

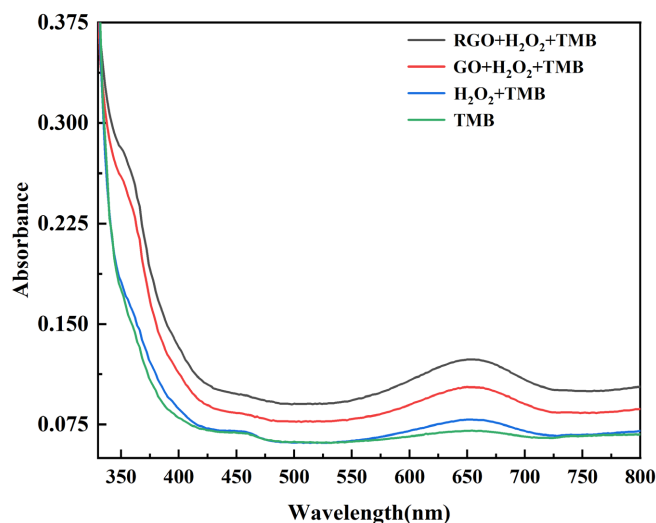


Figure 5. Absorption spectra of the colorimetric catalytic reaction

图 5. 比色催化实验的吸收曲线

为了探究 RGO 和 GO 的过氧化物催化性能, 在此我们对原材料 GO 和水热还原后的 RGO 进行了比色催化实验, 实验结果即催化实验的吸收光谱图 5 所示, 从图中可以看出当体系中单独含有 TMB 或 TMB 和 H_2O_2 时, 在 550 nm~750 nm 之间没有特别明显的吸收峰, 将 TMB、 H_2O_2 与 RGO 材料或 GO 材料混合后, 反应体系吸收强度有了明显的增强, 在 652 nm 处出现了显著的吸收峰, 并且 TMB、 H_2O_2 与 RGO

材料混合的反应溶液具有更高的吸收强度, 这表明 RGO 和 GO 都可以作为催化剂催化 H_2O_2 , RGO 具有更好的催化性能。

3.3. RGO 和 GO 的电子迁移率对其催化性能的研究

电子迁移率主要描述了材料的电子迁移能力, 影响着材料的导电性。由于瞬态光电流密度可以反映材料的电子迁移能力, 即当光照射到表征材料上时, 光子能够激发表征材料的电子从价带跃迁到导带, 生成自由的电子和空穴对, 而瞬态光电流密度的大小与产生的自由载流子数量相关, 而这些载流子的移动受到表征材料迁移率的影响, 表征材料迁移率越高, 瞬态光电流密度越大。因此测量材料的瞬态光电流密度可以评估该材料的电子迁移能力。因此为了探究 RGO 和 GO 的电子转移能力, 我们对 RGO 和 GO 进行了瞬态光电流密度测试。RGO 和 GO 的瞬态光电流密度在测试过程中用 500W 氙灯作为光源, 每间隔 50 s 就会进行一次光源变换, 从无光照到有光照, 再到从无光照来回循环。RGO 和 GO 的瞬态光电流密度随时间的变化如图 6 所示, 可以看出, 不管再无光照还是有光照的情况, GO 的瞬态光电流密度都接近于零, 而 RGO 在无光照时瞬态光电流密度都接近于零, 而有光照时产生了明显的光电流信号, 说明在氙灯照射下产生了光生电子和光生空穴, 从而形成了光电流。图中 RGO 与 GO 相比表现出更强的瞬态光电流密度, 说明还原后的 RGO 比未还原的 GO 有更高的电子迁移率。

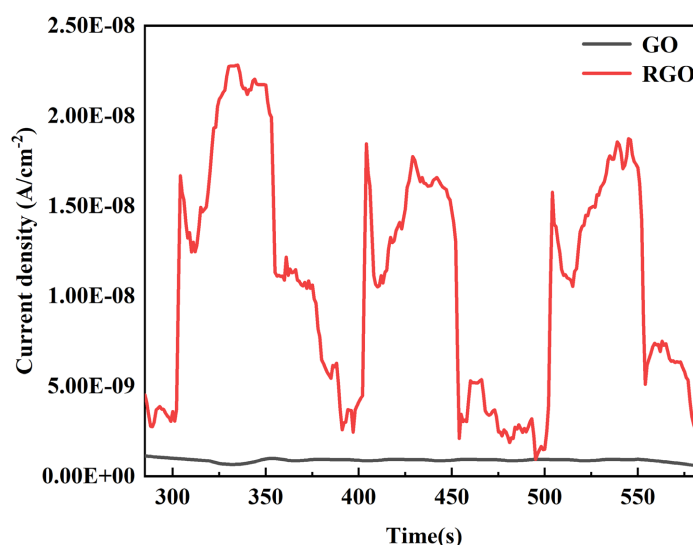
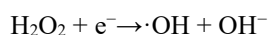


Figure 6. Transient photocurrent responses of RGO and GO
图 6. RGO 和 GO 的瞬态光电流图谱

材料的电化学阻抗 EIS 谱可以反应载流子在材料中的运动情况, 包括材料中载流子的浓度和材料的电子迁移率, 在 EIS 谱中, 圆弧的直径代表样品电荷转移阻抗, 圆弧越小代表材料的阻抗越低, 也就意味着电子和空穴的分离效果越好, 材料的电子迁移率越高。因此, 我们对 RGO 和 GO 进行了电化学阻抗测试, 其阻抗 EIS 谱如图 7 所示, 从图 7 中可以看出, 与 GO 相比, RGO 纳米催化剂具有更小的圆弧直径, 说明 RGO 的电化学阻抗更小, 因此, 可以说明 GO 被还原后电化学阻抗变小, 从而使得其电阻变小, 加速了电子的迁移效率, 提高了光生电子和光生空穴的分离效率。

结合以上讨论, 我们可以得出 RGO 具有较高的电子迁移率, 而具有电子迁移率的 RGO 作为电子供体可以促进 H_2O_2 的化学键断裂, 生成高活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 对应的分解化学反应式如下:



因此, 可以认为, RGO 和 GO 的电子迁移率影响了它们的过氧化物催化性能。

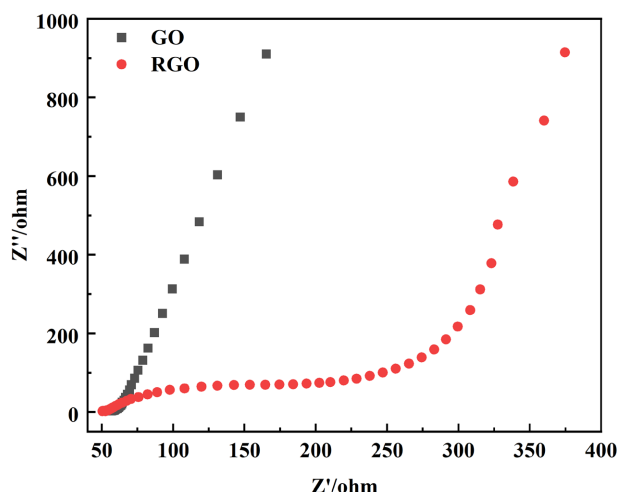


Figure 7. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) Nyquist plots of RGO and GO
图 7. RGO 和 GO 的瞬态光的阻抗图谱

4. 总结与展望

综上所述, 我们采用水热还原法制备了 RGO 催化剂, 通过表征数据得出 RGO 呈褶皱的片状结构, 且还原程度高于 GO, 接着通过比色实验发现 RGO 的过氧化物催化性能优于 GO, 其原因是受到电子迁移率的影响, RGO 的高电子迁移率促进了过氧化物催化反应中 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 导致被 $\cdot\text{OH}$ 氧化的 ox-TMB 的产量增大, 反应溶液的吸光度增强。这一发现为开发高效、稳定的人工催化剂提供了新的思路, 为人工催化剂的发展和应用提供了新的机遇。

参考文献

- [1] Breslow, R. and Baldwin, S.W. (1970) Conversion of Cholesterol to 12-Oxocholesterol and to Cholest-14-Enol And-8(14)-Enol by Remote Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **92**, 732-734. <https://doi.org/10.1021/ja00706a068>
- [2] Liang, M. and Yan, X. (2019) Nanozymes: From New Concepts, Mechanisms, and Standards to Applications. *Accounts of Chemical Research*, **52**, 2190-2200. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00140>
- [3] Zhou, Y., Liu, B., Yang, R. and Liu, J. (2017) Filling in the Gaps between Nanozymes and Enzymes: Challenges and Opportunities. *Bioconjugate Chemistry*, **28**, 2903-2909. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.7b00673>
- [4] Wang, X., Zhao, M., Song, Y., Liu, Q., Zhang, Y., Zhuang, Y., *et al.* (2019) Synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ Heterostructures Decorated Three-Dimensional Graphene Foam as Peroxidase Mimetics for Colorimetric Assay of Hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **283**, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.079>
- [5] Husain, Q. (2009) Peroxidase Mediated Decolorization and Remediation of Wastewater Containing Industrial Dyes: A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **9**, 117-140. <https://doi.org/10.1007/s11157-009-9184-9>
- [6] Kora, A.J. and Rastogi, L. (2018) Peroxidase Activity of Biogenic Platinum Nanoparticles: A Colorimetric Probe Towards Selective Detection of Mercuric Ions in Water Samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **254**, 690-700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.108>
- [7] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., *et al.* (2010) Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, **22**, 3906-3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
- [8] Song, Y., Qu, K., Zhao, C., Ren, J. and Qu, X. (2010) Graphene Oxide: Intrinsic Peroxidase Catalytic Activity and Its Application to Glucose Detection. *Advanced Materials*, **22**, 2206-2210. <https://doi.org/10.1002/adma.200903783>
- [9] Sun, W., Ju, X., Zhang, Y., Sun, X., Li, G. and Sun, Z. (2013) Application of Carboxyl Functionalized Graphene Oxide

-
- as Mimetic Peroxidase for Sensitive Voltammetric Detection of H_2O_2 with 3, 3', 5, 5'-Tetramethylbenzidine. *Electrochemistry Communications*, **26**, 113-116. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.09.032>
- [10] Wang, Z., Lv, X. and Weng, J. (2013) High Peroxidase Catalytic Activity of Exfoliated Few-Layer Graphene. *Carbon*, **62**, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.051>
- [11] Jia, J., Sun, L., Hu, N., Huang, G. and Weng, J. (2012) Graphene Enhances the Specificity of the Polymerase Chain Reaction. *Small*, **8**, 2011-2015. <https://doi.org/10.1002/smll.201200139>
- [12] Zhang, C., Chen, S., Alvarez, P.J.J. and Chen, W. (2015) Reduced Graphene Oxide Enhances Horseradish Peroxidase Stability by Serving as Radical Scavenger and Redox Mediator. *Carbon*, **94**, 531-538. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.036>
- [13] 陈武峰. 石墨烯材料的化学调控, 组装及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [14] Josephy, P.D. (1985) Oxidative Activation of Benzidine and Its Derivatives by Peroxidases. *Environmental Health Perspectives*, **64**, 171-178.