

真空退火对氧化石墨烯纸的还原特性研究

王兰喜¹, 何延春¹, 卯江江², 左华平¹, 王虎¹,
王艺¹, 胡汉军¹, 刘兴光¹, 张凯锋¹, 周晖¹

(1.兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000;
2.兰州大学 核科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: **目的** 获得真空退火对氧化石墨烯纸的还原特性, 为制备石墨烯纸柔性功能材料提供有效的还原方法。**方法** 通过不同温度真空退火对氧化石墨烯纸进行还原。利用 X 射线光电子能谱仪分析还原氧化石墨烯纸中的含氧基团及其含量, 利用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪和扫描电子显微镜表征还原氧化石墨烯纸的晶体质量, 利用高阻计和四探针测试还原氧化石墨烯纸的电阻率。研究了真空退火还原氧化石墨烯纸中含氧基团、晶体质量和电阻率随退火温度的演化规律。**结果** 200 °C 真空退火可有效去除氧化石墨烯纸中的主要含氧基团——环氧基, 使氧化石墨烯纸的电阻率大幅下降; 600 °C 以下真空退火主要以含氧基团相互作用形成羰基, 并形成原子空位缺陷; 600~1000 °C 真空退火主要去除缺陷边缘的羰基和羧基, 侵蚀原子空位形成较大的孔洞, 使晶体质量变差; 1200 °C 真空退火能够使石墨烯重结晶, 同时修复缺陷, 促进 sp² 结构的恢复, 但仍残留少量含氧基团不易去除, 晶体质量和电阻率与石墨比较也存在一定的差距。**结论** 真空退火是一种还原氧化石墨烯纸的有效方法, 退火温度在 1000 °C 以上具有良好的还原特性。为了获得深度还原的氧化石墨烯纸, 需要进一步提高真空退火温度或发展较低温度下氧化石墨烯纸的增强还原方法。

关键词: 氧化石墨烯纸; 真空退火; 还原; 含氧基团; 晶体质量; 电阻率

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0186-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.017

Study on the Reduction Characteristic of Vacuum-annealed Graphene Oxide Paper

WANG Lan-xi¹, HE Yan-chun¹, MAO Jiang-jiang², ZUO Hua-ping¹, WANG Hu¹,
WANG Yi¹, HU Han-jun¹, LIU Xing-guang¹, ZHANG Kai-feng¹, ZHOU Hui¹

(1.Key Laboratory of Vacuum Technology and Physics, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China;

2.School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The aim of the study was to achieve the reduction characteristic of vacuum annealed graphene oxide paper, and to

收稿日期: 2021-01-06; 修订日期: 2021-03-24

Received: 2021-01-06; Revised: 2021-03-24

基金项目: 真空技术与物理重点实验室基金项目 (6142207190405); 甘肃省自然科学基金项目 (20JR5RA080)

Fund: Key Laboratory of Vacuum Technology and Physics Fund Project (6142207190405), Natural Science Foundation of Gansu Province (20JR5RA080)

作者简介: 王兰喜 (1979—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为先进碳材料。

Biography: WANG Lan-xi (1979—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: advanced carbon materials.

通讯作者: 张凯锋 (1976—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程技术。

Corresponding author: ZHANG Kai-feng (1976—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface engineering.

引文格式: 王兰喜, 何延春, 卯江江, 等. 真空退火对氧化石墨烯纸的还原特性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 186-193.

WANG Lan-xi, HE Yan-chun, MAO Jiang-jiang, et al. Study on the reduction characteristic of vacuum-annealed graphene oxide paper[J]. Surface technology, 2021, 50(10): 186-193.

provide an effective reduction method for preparing flexible graphene paper functional materials. The graphene oxide papers were reduced by vacuum annealing with different temperatures. Oxygenous groups and their percentages in reduced graphene oxide papers were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. Crystalline quality of the reduced graphene oxide papers was characterized by X-ray diffraction and Raman spectrum. High resistance meter and four probe meter were used to measure the specific resistance of the reduced graphene oxide papers. From all above, evolutions of oxygenous groups, crystalline quality and specific resistance with annealing temperature were studied. The major oxygenous group in graphene oxide paper, epoxy group, can be removed by vacuum annealing at 200 °C, which resulted in significant decrease of the specific resistance. When the Graphene oxide paper was vacuum-annealed below 600 °C, the oxygenous groups would be interacted remarkably to form carbonyl groups and atomic vacancy defects. Carbonyl and carboxyl groups at defect edges would be removed primarily at temperatures between 600~1000 °C. Meanwhile, the crystalline quality would get worse as a consequence of large lattice holes generated by etching atomic vacancies. The graphene can be recrystallized to mend defects and restore sp^2 phase by vacuum annealing at 1200 °C. However, there were still a small number of oxygenous groups existing in the reduced graphene oxide paper annealed at 1200 °C, and the crystalline quality and specific resistance were not as good as the corresponding values of graphite. The results show that vacuum annealing is an effective method to reduce graphene oxide paper. Good reduction characteristic can be achieved by vacuum annealing above 1000 °C. In order to obtain reduced graphene oxide paper to an extreme, it is necessary to further increase the vacuum annealing temperature or develop enhanced reduction methods at lower temperatures.

KEY WORDS: graphene oxide paper; vacuum annealing; reduction; oxygenous group; crystalline quality; specific resistance

石墨烯具有异乎寻常的高热导率(单层石墨烯面内热导率可达 5000 W/(m·K)以上^[1-5])和高导电性(单层石墨烯的电阻率可低至 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[6])。得益于化学方法制备宏量氧化石墨烯粉体的发展^[7-10], 近年来出现了一种称为石墨烯纸的柔性导热、电磁屏蔽材料^[11-15]。由于氧化石墨烯中的含氧基团使其具有良好的亲水性, 在无需添加任何分散剂或表面活性剂的情况下, 氧化石墨烯也能在水中制成稳定的分散液^[16-19]。因此, 通过自组装方法^[20-24]形成氧化石墨烯纸(Graphene Oxide Paper, GOP), 再将 GOP 还原, 是目前一种常用的石墨烯纸制备方法(将这种还原后的石墨烯纸称为还原氧化石墨烯纸, reduced Graphene Oxide Paper, rGOP)。GOP 的还原程度、含氧基团演化、还原诱导晶格损伤、杂质水平等, 对 rGOP 的导热和导电等方面的性质具有重要影响。化学还原法(常见的还原剂有肼^[16,25]、氢碘酸^[26-27]、维生素 C^[28-29]等)不可避免地存在杂质引入和还原不充分现象, 但其在杂质控制和样品制备工艺上更具有优势。目前, 有一些关于氧化石墨烯粉或少层氧化石墨烯的退火还原^[30-33], 以及 GOP 高温退火后对热导率或电导率影响的研究^[12-15], 而关于真空退火对 GOP 的还原特性方面的研究则不多。

本文开展了 GOP 真空退火还原实验研究, 通过分析不同温度真空退火对 GOP 的还原情况, 获得了 GOP 中含氧基团的种类、含氧基团随温度的演化过程、晶体学性质随温度的演化规律等相关内容, 拟为制备石墨烯纸柔性功能材料提供参考。

1 实验

图 1 为 rGOP 的制备过程示意图。首先, 将改进

Hummers 法制备的氧化石墨烯粉放入去离子水中, 利用磁力搅拌制成均匀稳定的分散液。然后, 采用真空抽滤法制备 GOP, 选用孔径为 0.22 μm 的尼龙滤膜。抽滤完成后, 将带有滤膜的 GOP 在空气中自然干燥 10 h, 再放置于 60 °C 的干燥箱中干燥 1 h, 这时可将 GOP 轻松地 从滤膜上剥离下来。最后, 采用真空退火方法对 GOP 进行还原, 不同退火温度下还原的 GOP 记作 T-rGOP (T 代表退火温度), 为防止 rGOP 中产生微气囊甚至破碎, 退火过程中压上表面光滑的氧化铝陶瓷板。

石墨烯尺寸对石墨烯热导率具有重要的影响。理论和实验结果均表明, 单层石墨烯的热导率随着石墨烯尺寸的增加而增加^[2,4]。在制备氧化石墨烯分散液时, 为避免超声辅助分散可能导致的氧化石墨烯片破碎的不利影响^[34], 最终采用磁力搅拌的方法。分散液氧化石墨烯的质量浓度为 3 mg/mL, 分别通过磁力搅拌 10、20、40、60 h 后, 观察分散液的稳定性, 如图 2 所示。磁力搅拌 10、20 h 的分散液很快就出现了沉淀分层现象, 说明搅拌不充分; 磁力搅拌 40 h 的氧化石墨烯分散液的稳定性得到了显著提高, 直到 10 d 后才出现了微弱的沉淀分层; 而磁力搅拌 60 h 的氧化石墨烯分散液直到 20 d 仍未见沉淀分层现象。氧化石墨烯中由于含氧基团的存在, 因此具有良好的极性和亲水性能, 在具有偶极矩的水中, 氧化石墨烯通过充分搅拌能够获得良好稳定性的分散液。本工作中, 抽滤制备 GOP 将采用 60 h 磁力搅拌的氧化石墨烯分散液。

抽滤完成后的 GOP 接近于黑色(如图 3a), 具有类似于贝壳的多层微观结构(如图 3b)。多层结构中存在层间水分子^[35], 同时氧化石墨烯片上还结合着

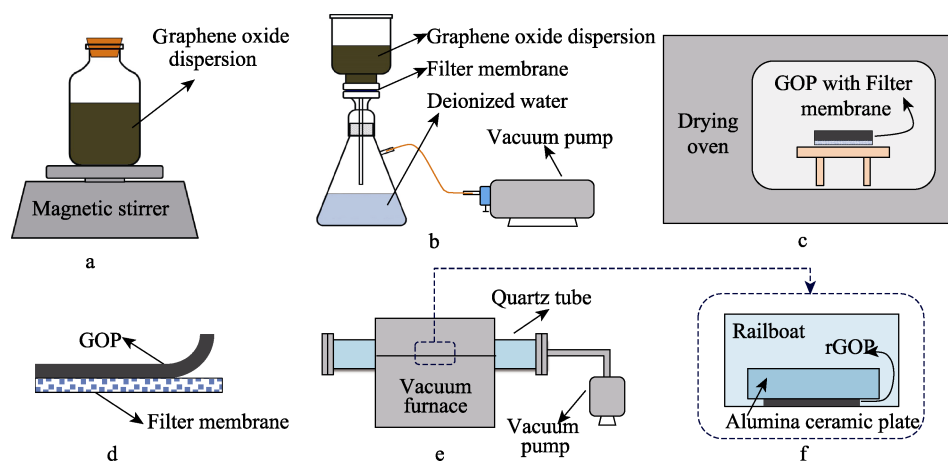


图1 rGOP的制备过程示意图
Fig.1 The schematic of preparation of rGOP

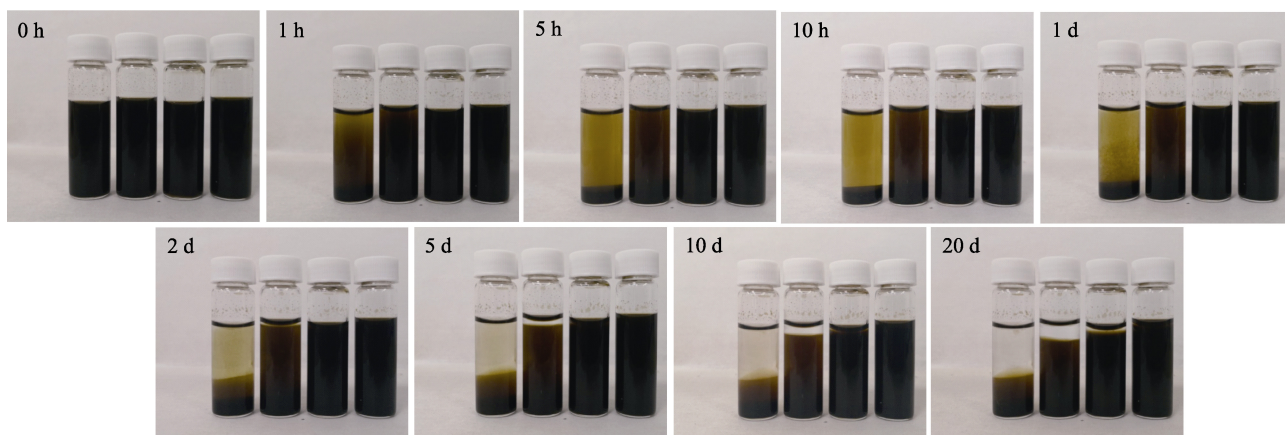


图2 磁力搅拌不同时间的氧化石墨烯分散液的稳定性 (从左到右 10、20、40、60 h)
Fig.2 The stability of graphene oxide dispersed in deionized water after magnetic stirring with different time (from left to right 10 h, 20 h, 40 h, 60 h)

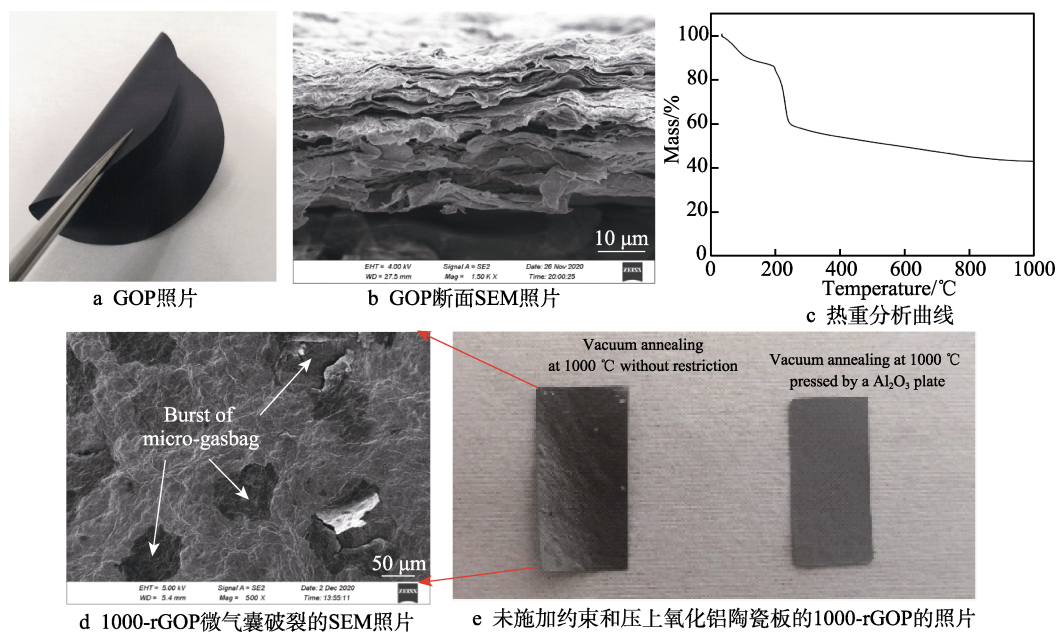


图3 GOP的宏观及微观SEM形貌和热重分析曲线

Fig.3 Photograph of the GOP (a), SEM picture of the cross-section of the GOP (b), thermogravimetric analysis of the GOP (c), SEM picture of the burst of micro-gasbag in 1000-rGOP (d), photographs of the 1000-rGOP without restriction and with alumina ceramic plate pressed (e)

大量的含氧基团。这些物质在加热的情况下会以气体的形式释出, 导致如图 3c 所示的 GOP 热重损失, 而且易在 rGOP 中形成微气囊^[15]。微气囊被气体冲破, 则会导致 rGOP 破裂 (如图 3d 和图 3e 左侧样品), 对 rGOP 的热导率、电导率和机械强度不利。因此, 本文将氧化铝陶瓷板压在 GOP 上进行退火还原, 还原后的 rGOP 具有金属光泽的浅灰色, 无微气囊破裂的现象, 如图 3e 右侧样品。

采用真空管式炉对 GOP 在不同温度下进行退火处理, 本底真空为 0.5 Pa, 退火温度分别为 150、200、400、600、800、1000、1200 °C, 升温速度为 5 °C/min, 退火时间为 1 h, 退火完成后随炉自然降温。

2 测试及结果分析

利用 Horiba LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪对不同温度退火后的 rGOP 进行测试, 激光光源波长为 532 nm, 结果如图 4a 所示。位于 1590 cm^{-1} 附近的 G 峰源于 sp^2 杂化的六边形碳原子晶格的平面伸缩振动, 而位于 1356 cm^{-1} 附近的 D 峰则源于边界或缺

陷处的碳原子^[30]。与石墨的拉曼光谱比较, GOP 及 rGOP 的 2D 峰 ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) 宽化且强度降低, 这是由于含氧基团、非晶及部分还原 sp^2 区域在层状堆叠结构中产生的空间效应^[32]所致。这种空间效应随着 GOP 还原程度的提高而减弱, 表现出 2D 峰随退火温度的升高而增强。在 2D 峰旁边 $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 处还存在一个 (D+G) 峰, 来源于 GOP 和 rGOP 中的无序结构^[36], (D+G) 峰强度随着退火温度的升高具有减弱趋势。如图 4b 所示, 随着退火温度的升高, D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 呈现出先缓慢增加、后快速增加的趋势, 退火温度为 1000 °C 时, I_D/I_G 达到最高; 继续升高退火温度, I_D/I_G 转而快速下降。 I_D/I_G 的比值经常被用来表征 GOP 和 rGOP 中缺陷或者无序结构的多少^[11], 根据 I_D/I_G 随退火温度的演化过程可以推测: 600 °C 和 1000 °C 是 GOP 还原过程中的两个关键温度, 低于 600 °C 退火仅轻微造成了碳晶格的缺陷, 600~1000 °C 退火能够显著在碳晶格中产生缺陷, 而 1000 °C 以上退火则能够修复碳晶格中的缺陷, 使其恢复 sp^2 结构。

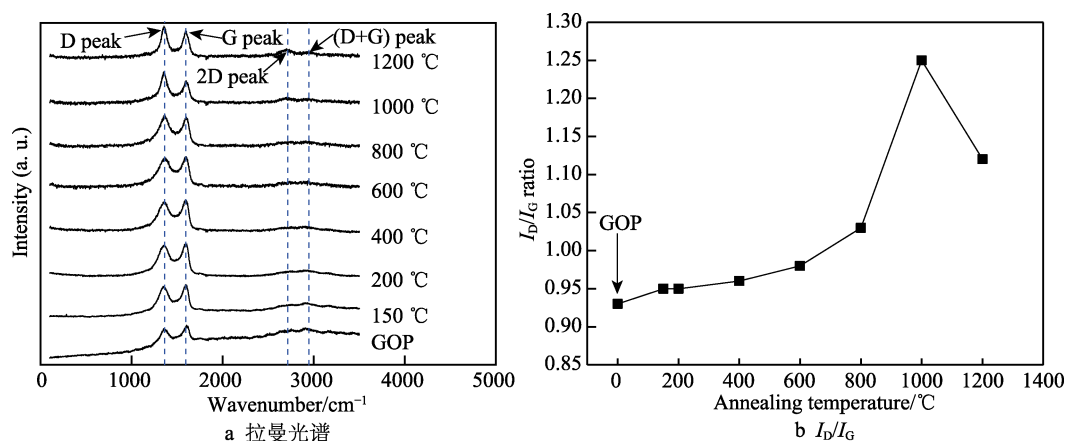


图 4 氧化石墨烯纸的拉曼光谱及 I_D/I_G

Fig.4 Raman spectra (a) and the intensity ratio of D peak and G peak (b) of graphene oxide papers vacuum-annealed at different temperatures

为了研究不同退火温度下含氧基团的演化过程, 利用 PHI 5000 Versaprobe III X 射线光电子谱仪对 GOP 和不同温度下退火的 rGOP 的表面化学态进行表征, X 射线源为 Al 单色化的 $\text{K}\alpha$ 线 (能量 1486.6 eV), 谱线经过位于 84.0 eV 的 Au 4f7/2 峰进行校准。分峰拟合时采用 Shirley 本底, 拟合函数为高斯和洛伦兹卷积函数。图 5a—h 为 GOP 和不同温度退火 rGOP 的 C1s 精细谱及其分峰结果, 图 5i 为各个子峰所占百分数随退火温度的变化情况。结合能位于 284.2 eV 左右的峰归结于 sp^2 杂化的 C—C 键, 结合能位于 285.5 eV 的峰来源于羟基 C—OH, 结合能位于 286.3 eV 的峰可能源于环氧基 C—O—C, 结合能位于 287.5 eV 和 288.6 eV 左右的峰一般认为分别来源于羰基 C=O 和羧基 O=C—OH^[14,37]。由于层间水的

存在, GOP 碳原子骨架上会化学吸附一定量的氢原子形成碳氢键, 即便在室温下, 氢原子也能够缓慢促进环氧基的还原, 并形成水分子产物^[38], 该反应可用公式 (1) 表达。相邻的羟基与羟基、环氧基与环氧基、羟基与环氧基之间, 在较低温度 (175 °C) 下就能够发生反应生成羰基, 并打开六元碳环形成缺陷^[31], 分别用公式 (2) — (4) 表示。当在 200 °C 对 GOP 真空退火时, 能够促进层间水分子形成羟基和碳氢键, 从而使得羟基含量在 200 °C 退火后快速上升, 化学吸附氢的增多又加速了公式 (1) 的反应进程, 再加上公式 (3) 和公式 (4) 的反应, 使环氧基的含量在 200 °C 退火后得以快速下降。公式 (2) — (4) 的产物中均含有羰基, 且在附近形成原子空位缺陷, 在羟基的作用下易形成羧基, 因此羰基和羧基含量在

200 °C退火后也有明显的上升。之后随着退火温度的不断升高,羟基、环氧基、羰基和羧基含量缓慢下降,直到1200 °C退火后仍具有较多的含氧基团,这说明这些含氧基团在相互邻近时才能发生反应,而且rGOP的多层结构也利于含氧基团的残留。 sp^2 杂化的C—C键含量由61.4% (150 °C) 陡峭上升至73.1% (200 °C),之后随着退火温度的提高缓慢上升至

88.4% (1200 °C)。结合拉曼光谱的结果可以推测,600 °C以下退火形成的缺陷主要是羰基生成过程中C—C键断裂产生的原子空位,此时拉曼光谱的 I_D/I_G 随着温度的升高而缓慢上升;600 °C以上退火能够提供更高的能量,侵蚀原子空位形成孔洞,产生CO或 CO_2 ,导致 I_D/I_G 快速上升;1000 °C以上退火能够修复孔洞缺陷,使石墨烯重结晶, I_D/I_G 转而下降。

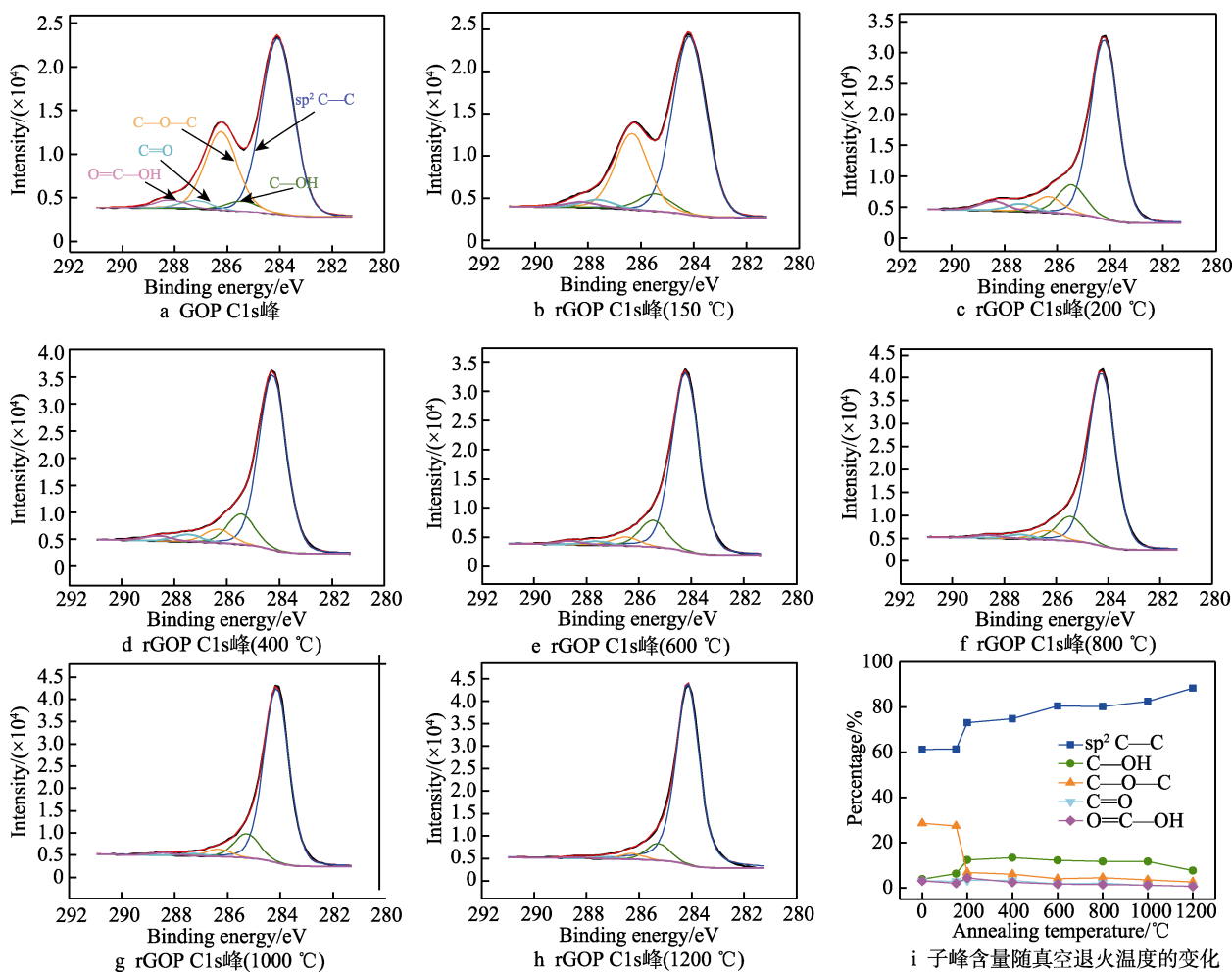
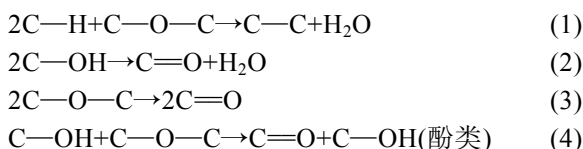


图5 GOP和rGOP的XPS C1s峰的分峰结果以及子峰含量随真空退火温度的变化

Fig.5 Multippeak fitting results of the XPS C1s peak of GOP and rGOP (a)–(h) and the evolution of sub-peak area percentage with different vacuum annealing temperatures (i)



利用Rigaku SmartLab X射线衍射仪(X射线源为波长0.154 nm的Cu单色化 $K\alpha$ 线)对GOP和rGOP的晶体结构进行表征,如图6a所示。 2θ 分别位于 11.5° (GOP)和 12.5° (150-rGOP)的衍射峰源于(001)晶面,在 22.9° 附近也存在非常弱的(002)衍射峰。退火温度继续升高至200 °C, (001)峰逐渐消失, (002)峰逐渐增强并向高角度偏移,说明此时GOP得到还原, rGOP的晶面间距不断缩小。随着退火温度继续升高,

晶面间距不断减小至1200-rGOP的0.340 nm,如图6b所示,但仍未达到石墨的晶面间距(0.3355 nm)^[39],可能原因是1200-rGOP中仍然残留一定量的含氧基团。图6b同时显示,从200 °C开始,随着退火温度的升高, (002)衍射峰的半高宽(FWHM)先下降至600-rGOP的 1.14° ,随后上升至1000-rGOP的 2.58° ,最后又下降至1200-rGOP的 1.69° 。该趋势与拉曼光谱结果相一致,说明600 °C和1000 °C是真空退火还原GOP的两个关键转换温度。600 °C退火去除含氧基团,但未造成rGOP明显的晶体结构缺陷。提高退火温度,增强对含氧基团分解的同时,也造成了rGOP的晶体损伤。然而,高于1000 °C真空退火反而开始

修复 rGOP 的晶体结构缺陷。

利用 Zeiss Sigma 500 扫描电子显微镜 (SEM) 对 GOP 和 rGOP 的表面和断面形貌进行观测, 图 7a—d 分别为 GOP 以及 200、600、1000 °C rGOP 表面和断面形貌 (插图) 的 SEM 照片, 其他温度 rGOP 的表面形貌与此类似, 表面完整无裂痕, 无微气囊破裂现象。相比 GOP, 真空退火后的 rGOP 的褶皱增多, 可能主要是由于脱水过程造成的。GOP 的断面 SEM

照片显示, 氧化石墨烯片有序地排列成类似于贝壳微观下的层状结构, 层间具有均匀微小的间隙, 氧化石墨烯片之间相互搭接完好, 整体起伏和褶皱不大, 也从侧面说明了氧化石墨烯片在水中具有类似于液晶的定向排列特性^[40-42]。真空退火后, rGOP 中的层间距变小, 变得更为致密, 整体起伏和褶皱变大。rGOP 的厚度随退火温度呈近似双指数规律下降, 400 °C 及其以上温度退火后, rGOP 的厚度减小缓慢, 如图 7e 所示。

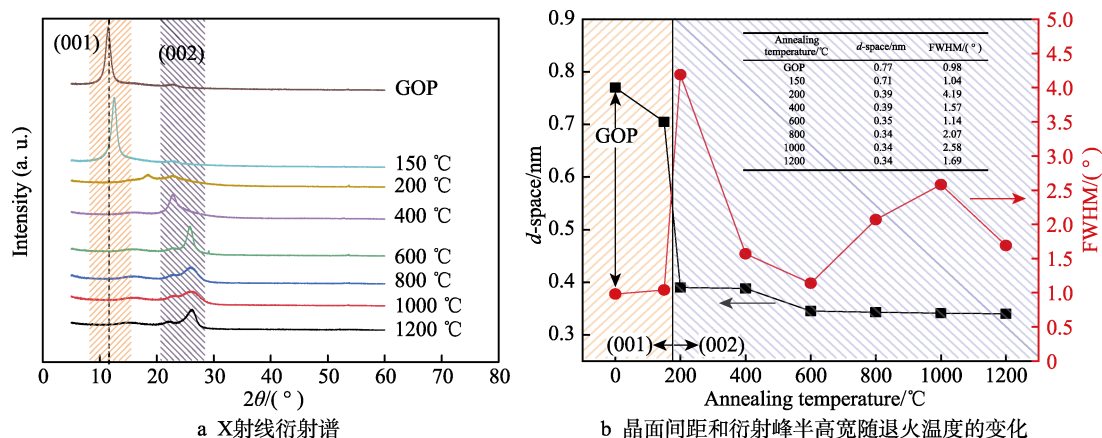


图 6 GOP 和不同温度真空退火后 rGOP 的晶体结构分析

Fig.6 X ray diffraction patterns (a) and variation between interplanar spacing and peak FWHM (b) of GOP and rGOP vacuum-annealed at different temperatures

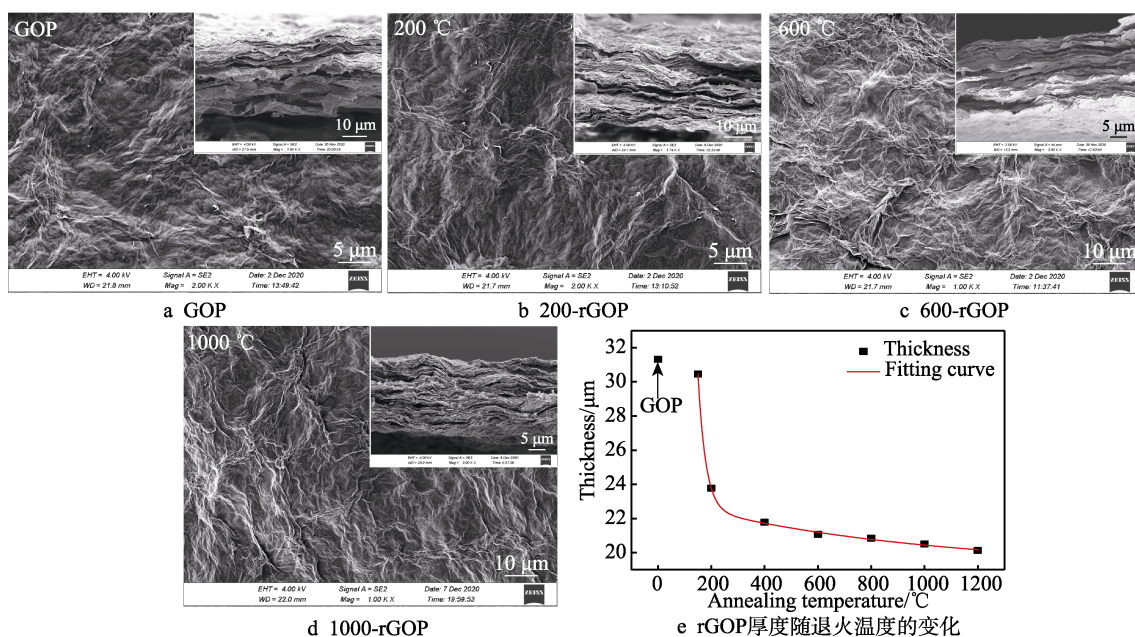


图 7 GOP 和 rGOP 的扫描电镜照片及 rGOP 厚度随退火温度的变化

Fig.7 SEM pictures of the surface and cross-section (insertion) of the GOP, 200-rGOP, 600-rGOP and 1000-rGOP (a)—(d), the thickness evolution of rGOP with annealing temperatures(e)

GOP 和 150-rGOP 电阻率通过 KEITHLEY 6517B 静电计/高阻计测试已知尺寸的条状样品的电阻并计算得出, 其他温度退火后 rGOP 的电阻率由广州四探针科技有限公司 RTS-9 四探针测试仪进行测量。GOP 和 rGOP 电阻率随真空退火温度的变化如图 8 所示。由于含氧基团破坏了石墨烯的二维共轭结构, 导致

GOP 和 150-rGOP 具有非常高的电阻率, 分别为 4.0×10^7 、 $2.7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过 XPS 结果可知, 200 °C 真空退火能够大幅去除 GOP 中的环氧基, 因此 200-rGOP 的电阻率得以显著下降至 $0.86 \Omega \cdot \text{cm}$ 。随着真空退火温度的升高, 各种含氧基团被不断去除, rGOP 的电阻率不断下降, 1200-rGOP 的电阻率为 $2.9 \times$

$10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 约为块体石墨电阻率 ($\sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[43]) 的 3 倍, 说明通过 1200 °C 真空退火不能完全还原 GOP, 1200-rGOP 中仍然存在一定的含氧基团。同时, 由于 rGOP 是由微小的氧化石墨烯片组成, rGOP 中的还原氧化石墨烯片间存在大量的晶界, 也影响了 rGOP 电阻率进一步下降。

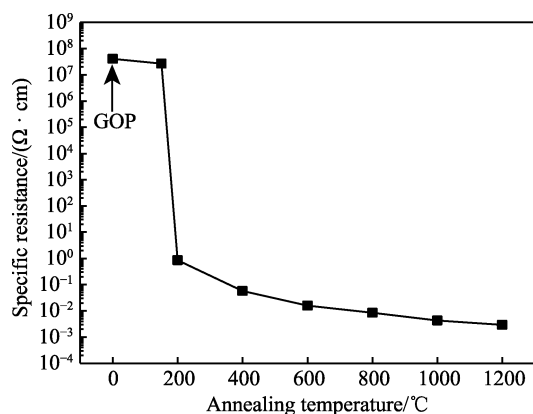


图 8 GOP 和 rGOP 电阻率随真空退火温度的变化

Fig.8 The variation of specific resistance of GOP and rGOP with annealing temperatures

3 结论

1) 在 200 °C 下就可以显著对 GOP 进行还原, 导致表面化学态、材料结构和导电性能的显著变化。

2) 随着真空退火温度的升高, GOP 持续向深度还原发展, 结果表现出 600 °C 和 1000 °C 是退火过程中两个关键温度。低于 600 °C 退火, 可能通过氧化石墨烯基本上含氧基团的相互作用实现还原, 并产生原子级的空位缺陷; 600~1000 °C 退火主要去除氧化石墨烯缺陷边界处的羧基, 导致缺陷被侵蚀扩大, 晶体质量变差; 而 1000 °C 以上退火则能够使石墨烯重结晶, 对晶格进行修复, 晶体质量转而提高。

参考文献:

- [1] KLEMENS P G. Theory of thermal conduction in thin ceramic films[J]. International journal of thermophysics, 2001, 22(1): 265-275.
- [2] NIKA D L, GHOSH S, POKATILOV E P, et al. Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite[J]. Applied physics letters, 2009, 94(20): 203103.
- [3] NIKA D L, POKATILOV E P, ASKEROV A S, et al. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering[J]. Physical review B, 2009, 79(15): 155413.
- [4] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO Wen-zhong, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. Nature materials, 2011, 10(8): 569-581.
- [6] RIZZI L, ZIENERT A, SCHUSTER J, et al. Electrical conductivity modeling of graphene-based conductor materials[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(49): 43088-43094.
- [7] HUMMERS W S Jr, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [8] DEEMER E M, PAUL P K, MANCIU F S, et al. Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors[J]. Materials science and engineering: B, 2017, 224: 150-157.
- [9] ALKHOUSAAM A, QIBLAWEY H, KHRAISHEH M, et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method[J]. Ceramics international, 2020, 46(15): 23997-24007.
- [10] HOU Yong-gang, LV Sheng-hua, LIU Lei-peng, et al. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size[J]. Ceramics international, 2020, 46(2): 2392-2402.
- [11] KUMAR P, SHAHZAD F, YU S, et al. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Carbon, 2015, 94: 494-500.
- [12] PENG Li, XU Zhen, LIU Zheng, et al. Ultrahigh thermal conductive yet superflexible graphene films[J]. Advanced materials, 2017, 29(27): 1700589.
- [13] WANG Nan, SAMANI M K, LI Hu, et al. Tailoring the thermal and mechanical properties of graphene film by structural engineering[J]. Small, 2018, 14(29): 1801346.
- [14] SONG Ning-jing, CHEN Cheng-meng, LU Chun-xiang, et al. Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders[J]. J mater chem A, 2014, 2(39): 16563-16568.
- [15] DING Ji-heng, RAHMAN O U, ZHAO Hong-ran, et al. Hydroxylated graphene-based flexible carbon film with ultrahigh electrical and thermal conductivity[J]. Nanotechnology, 2017, 28(39): 39LT01.
- [16] KONIOS D, STYLIANAKIS M M, STRATAKIS E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. Journal of colloid and interface science, 2014, 430: 108-112.
- [17] COMPTON O C, AN Zhi, PUTZ K W, et al. Additive-free hydrogelation of graphene oxide by ultrasonication[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3399-3406.
- [18] DU Wen-cheng, WU Han-guang, CHEN Hong-wu, et al. Graphene oxide in aqueous and nonaqueous media: Dispersion behaviour and solution chemistry[J]. Carbon, 2020, 158: 568-579.
- [19] ZHANG Tian-you, ZHANG Dong. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication[J]. Bulletin of materials science, 2011, 34(1): 25-28.
- [20] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, et al.

- Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [21] KONG Qing-qiang, LIU Zhuo, GAO Jian-guo, et al. Hierarchical graphene-carbon fiber composite paper as a flexible lateral heat spreader[J]. *Advanced functional materials*, 2014, 24(27): 4222-4228.
- [22] LIU Si-yu, HU Kai-wen, CERRUTI M, et al. Ultra-stiff graphene oxide paper prepared by directed-flow vacuum filtration[J]. *Carbon*, 2020, 158: 426-434.
- [23] MUHSAN A A, LAFDI K. Fabrication and characterization of graphene-based paper for heat spreader applications[J]. *Journal of applied physics*, 2019, 126(15): 155109.
- [24] SHEN Bin, ZHAI Wen-tao, ZHENG Wen-ge. Ultrathin flexible graphene film: An excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding[J]. *Advanced functional materials*, 2014, 24(28): 4542-4548.
- [25] DONG Lei, YANG J, CHHOWALLA M, et al. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets[J]. *Chemical Society reviews*, 2017, 46(23): 7306-7316.
- [26] MOON I K, LEE J, RUOFF R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization[J]. *Nature communications*, 2010, 1: 73.
- [27] JIA Hui, KONG Qing-qiang, YANG Xiao, et al. Dual-functional graphene/carbon nanotubes thick film: Bidirectional thermal dissipation and electromagnetic shielding[J]. *Carbon*, 2021, 171: 329-340.
- [28] DE SILVA K K H, HUANG H H, JOSHI R K, et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants[J]. *Carbon*, 2017, 119: 190-199.
- [29] GUO Yang, DUN Chao-chao, XU Jun-wei, et al. Ultrathin, washable, and large-area graphene papers for personal thermal management[J]. *Small*, 2017, 13(44): 1702645.
- [30] BOTAS C, ÁLVAREZ P, BLANCO C, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide[J]. *Carbon*, 2013, 52: 476-485.
- [31] BAGRI A, MATTEVI C, ACIK M, et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide[J]. *Nature chemistry*, 2010, 2(7): 581-587.
- [32] GANGULY A, SHARMA S, PAPAKONSTANTINOU P, et al. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution *in situ* X-ray-based spectroscopies[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2011, 115(34): 17009-17019.
- [33] CHUA C K, PUMERA M. Selective removal of hydroxyl groups from graphene oxide[J]. *Chemistry: A European journal*, 2013, 19(6): 2005-2011.
- [34] LI Yuan-qing, UMER R, SAMAD Y A, et al. The effect of the ultrasonication pre-treatment of graphene oxide (GO) on the mechanical properties of GO/polyvinyl alcohol composites[J]. *Carbon*, 2013, 55: 321-327.
- [35] ACIK M, MATTEVI C, GONG Cheng, et al. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide[J]. *ACS nano*, 2010, 4(10): 5861-5868.
- [36] PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, DRESSELHAUS M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy[J]. *Phys chem chem phys*, 2007, 9(11): 1276-1290.
- [37] CHEN Xiang-nan, WANG Xiao-hui, FANG De. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials[J]. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*, 2020, 28(12): 1048-1058.
- [38] KIM S, ZHOU Si, HU Yi-ke, et al. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films[J]. *Nature materials*, 2012, 11(6): 544-549.
- [39] HOWE J Y, RAWN C J, JONES L E, et al. Improved crystallographic data for graphite[J]. *Powder diffraction*, 2003, 18(2): 150-154.
- [40] KUMAR P, MAITI U N, LEE K E, et al. Rheological properties of graphene oxide liquid crystal[J]. *Carbon*, 2014, 80: 453-461.
- [41] HONG Y L, RYU S, JEONG H S, et al. Surface functionalization effect of graphene oxide on its liquid crystalline and assembly behaviors[J]. *Applied surface science*, 2019, 480: 514-522.
- [42] KIM M, PARK J H, SHAHINI S, et al. Graphene: A new liquid crystal for high performance electro-optic applications[C]//*SPIE organic photonics+electronics*. California: Proc SPIE, 2018: 49-55.
- [43] LEE Sang-min, KANG Dong-su, ROH J S. Bulk graphite: Materials and manufacturing process[J]. *Carbon letters*, 2015, 16(3): 135-146.