

文章编号:1673-9981(2012)03-0159-06

原料粒度及中温反应时间对石墨氧化程度影响规律的研究*

郭超,吉莉,张东

同济大学材料科学与工程学院,上海 201804

摘要:采用改进的液相氧化法制备氧化石墨,研究了原料粒度和中温反应时间对所得产物氧化程度的影响,并提出了一种基于X射线衍射和红外光谱分析来定量评价产物氧化程度的方法.实验结果表明:原料粒度和中温反应时间对天然石墨的氧化过程作用明显,原料粒度越小、中温反应时间越长,所得产物的氧化程度越高,但其亦有最优取值,当粒度为141.2 μm 的石墨经中温氧化3 h后其氧化程度达到最大;主要含氧基团在氧化过程中的形成顺序是羟基、环氧基和羰基.

关键词:氧化石墨;氧化程度;XRD;红外光谱

中图分类号:TQ127.1

文献标识码:A

氧化石墨(GO)作为化学法制备石墨烯的前驱物,其质量对最终所得的石墨烯材料的质量有重要的影响,例如氧化过程中会破坏天然石墨的理想晶体结构,在碳层内引入各种杂质和缺陷,以及氧化不充分会增大后续剥离和还原过程的难度等^[1-2].此外,随着对石墨烯材料研究的深入,氧化石墨本身的结构及诸多性能也不断被发现:类似石墨烯的二维结构,赋予了其巨大的比表面积及其它优异的力学性能;数目众多的含氧基团使其具有极高的生物化学活性.这些结构及性能优势使得其在复合材料、生物材料及传感器等领域中都有极大的应用前景^[1-3].因此,如何有效地调控石墨的氧化过程,包括产物的氧化程度、甚至不同种类或位置的含氧基团的选择性生成,这些都对石墨烯的制备及氧化石墨自身的应用具有深远的意义.

目前,最常用的石墨氧化的方法为液相氧化法(Hummers法)^[4].已有研究结果表明^[5],用Hummers法制备氧化石墨的过程中,最终产物的组成、结构及性能受多种工艺因素影响.本文依据Hummers法原理,对该法进行改进并制备了氧化石墨,同时对

石墨原料粒度及中温反应时间对石墨氧化过程的影响进行了研究,重点关注了不同含氧基团在氧化过程中的形成顺序,为可控、高质量地制备氧化石墨提供了依据.

1 实验部分

1.1 氧化石墨的制备

氧化石墨的制备分为低温、中温和高温三个反应阶段.首先将装有适量浓硫酸(浓度为98%)的烧杯置于冰水浴中,间隔加入适量天然鳞片状石墨和高锰酸钾,同时不断搅拌并控制体系温度不超过5 $^{\circ}\text{C}$,此过程为低温反应阶段.然后将上述反应体系移至35 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中并继续搅拌待反应一段时间,此过程为中温反应阶段.待中温反应结束后,向烧杯中加入适量去离子水并移入98 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中,30 min后加入浓度为3.5%的双氧水溶液,高温反应即结束.将最终溶液趁热过滤,并用5%的盐酸溶液及去离子水充分洗涤至溶液中无 SO_4^{2-} (用 Ba^{2+}

收稿日期:2012-04-19

*基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)课题(2009AA05Z419);国家高技术研究发展计划(863计划)课题(2012AA030303)

作者简介:郭超(1988-),男,陕西渭南人,研究生.

进行检测),最后在烘箱中于45℃下干燥48 h,经充分研磨后保存、待测。

实验中取天然鳞片状石墨为原料,其粒度分别为9.3 μm, 141.2 μm和271.6 μm,同时中温反应阶段的反应时间分别为0.5 h, 1 h, 2 h和3 h,然后对石墨的氧化程度进行研究.试样编号列于表1.

表1 实验试样编号

Table 1 The list of the experimental samples

试样编号	原料粒度/μm	中温氧化时间/h
A1	9.3	0.5
A2	9.3	1
A3	9.3	2
A4	9.3	3
B1	141.2	0.5
B2	141.2	1
B3	141.2	2
B4	141.2	3
C1	271.6	0.5
C2	271.6	1
C3	271.6	2
C4	271.6	3

1.2 样品表征

用Rigaku D/max2550VB型X射线衍射仪(Cu Kα)对样品进行晶体结构分析,用EQUINOXSS/HYPERION2000型红外光谱仪对样品进行化学结构分析(KBr压片法)。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为不同粒度石墨原料及不同氧化时间的XRD图谱.由图1可见:天然石墨的XRD谱图上仅在2θ约为26°处有一个尖锐的特征衍射峰,其归属于(002)晶面的特征衍射,对应的晶体层间距约为3.35 Å;与天然石墨相比,石墨氧化产物的XRD特征峰向左位移至2θ约10.7°处,且峰强急剧减弱,峰形宽化.依据布拉格方程计算得到,充分氧化的石墨晶体层间距增大至7~8 Å.这是由于氧化作用破坏了天然石墨原有的规整晶体结构,含氧基团和缺陷

不断被引入所致^[6].此外,在早期石墨氧化产物的XRD谱图中,还可看到一个弱衍射峰(2θ约23°处),这归因于早期石墨氧化产物的晶体结构不完整.由图1还可见,不同粒度的原料,随着中温氧化时间的延长,两个特征峰的变化速率并不一致.A类原料在氧化0.5 h后,天然石墨的特征峰已急剧减弱至近消失,氧化石墨的特征峰已占主导,而此时B类和C类原料的石墨特征峰仍然存在(图1(a));随着氧化时间延长至1 h,氧化石墨的特征峰不断增强,而石墨的特征峰不断减弱(图1(b));当氧化时间达到2 h时,氧化石墨的特征峰已占据主导,A类和B类原料的石墨特征峰几乎消失(图1(c));而在氧化3 h后,氧化产物的石墨特征峰基本消失,在氧化产物的XRD谱图上只剩下2θ约10.7°附近相对尖锐的氧化石墨特征峰(图1(d)).这表明,原料粒度小及中温氧化时间长,均有利于石墨的氧化。

为了定量比较石墨的氧化程度,基于XRD结果本文定义了氧化产物的氧化度 O_x , $O_x = I_0 / (I_0 + I) \times 100\%$.其中 I_0 为氧化石墨特征峰值,即2θ约10.7°处的特征峰的强度; I 为石墨特征峰值,即2θ约26°处的特征峰的强度.对应于图1,按定义计算得到不同粒度的石墨经中温氧化0.5 h, 1 h, 2 h和3 h后的氧化度 O_x ,同时对 O_x 与原料粒度及中温反应时间的关系进行了指数拟合,拟合方程为 $y = y_0 + Ae^{R_0 x}$.拟合曲线、相应的拟合方程及对应指数曲线的指数绝对值 $|R_0|$ 分布见图2.

由图2可见,随着原料粒度的减小及中温反应时间的延长,氧化产物的XRD氧化度 O_x 均呈指数增长,且在初始氧化阶段,氧化度增长急剧;随着氧化时间的继续延长,氧化度的增长变缓,最终达到中温阶段的最大氧化度(图1(a)和图1(b)).对A类和B类原料,中温反应3 h后氧化度已不再明显增大,说明对A类和B类两种原料,中温氧化时间3 h较为合理,而C类原料氧化3 h后的 O_x 增长速率仍然很大,因此还需延长中温氧化时间,以使其充分氧化.指数拟合曲线对应的各曲线指数 R_0 ,反映了 O_x 随中温氧化时间变化的变化速率, R_0 绝对值越大,指数拟合曲线上曲线平均斜率越小,氧化度增长越缓(图2(c)和图2(d)).

2.2 红外光谱分析

红外光谱是表征氧化石墨含氧官能团种类及

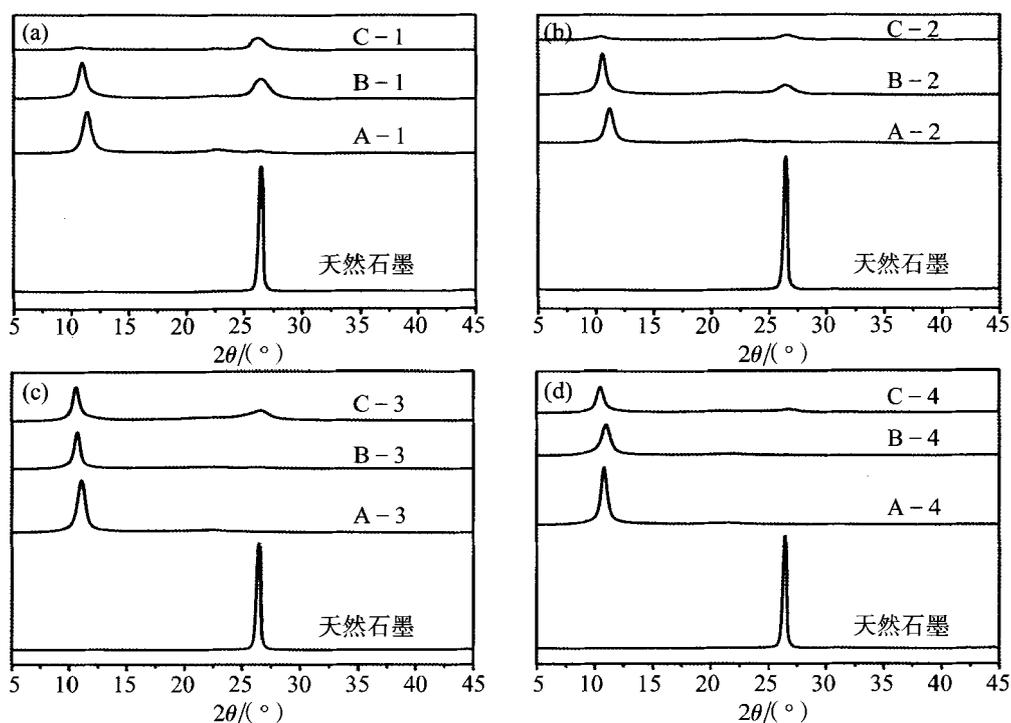


图1 不同粒度石墨氧化不同时间后的XRD图谱

(a)0.5 h;(b)1 h;(c)2 h;(d)3 h

Fig.1 XRD patterns of natural graphite with different sizes and their corresponding oxidative products after varied time of oxidation

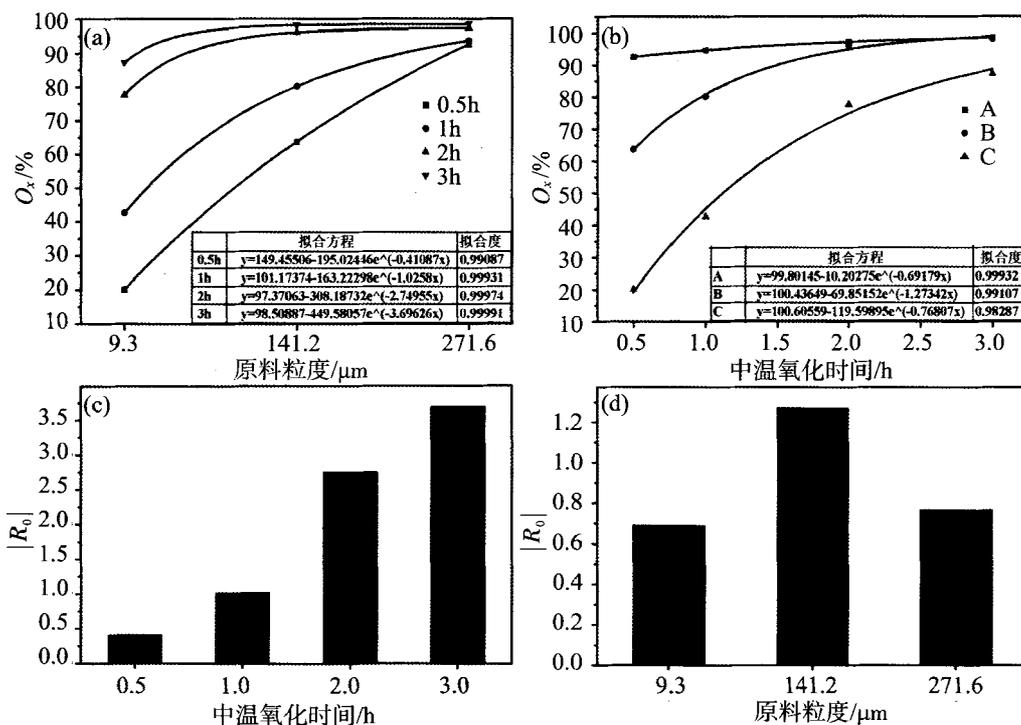


图2 氧化产物的氧化度 O_x 与原料粒度及中温氧化时间的关系

(a) O_x 与粒度关系拟合曲线;(b) O_x 与中温氧化时间关系拟合曲线;

(c) O_x 与粒度关系拟合曲线指数绝对值 $|R_0|$;(d) O_x 与中温氧化时间关系拟合曲线指数绝对值 $|R_0|$

Fig. 2 The O_x of oxidative products as a function of graphite sizes and oxidation time under medium temperature

(a)relation of O_x and graphite sizes;(b)oxidation time under medium temperature;

(c)absolute value of the exponential fitting curves in (a); (d) absolute value of the exponential fitting curves in (b)

氧化程度的有力工具.图3分别是不同粒度的原料在氧化反应时间分别为0.5 h,1 h,2 h和3 h的红外图谱.从图3可见:相比于天然石墨,在氧化石墨的红外谱图上分别于3397 cm^{-1} 和1396 cm^{-1} 处新增了特征吸收峰,新增的特征吸收峰分别属于羟基O—H的伸缩吸收峰和变形吸收峰;在1722 cm^{-1} 处的特征峰归属于羰基C=O的伸缩振动吸收峰,在1226 cm^{-1} 处的特征峰归属于环氧基C—O的伸缩振动峰,在1045 cm^{-1} 处的特征峰归属于烷氧基C—O的伸缩振动峰,在1620 cm^{-1} 处的特征峰归属于吸附水分子的变形振动峰或 sp^2 区域的未被氧化的碳骨架振动吸收峰^[7].无论原料粒度大小,随着中温反应时间的延长,各含氧基团的吸收峰强度均不断增强.根据红外光谱分析的原理,在保持取样和测试条件一致的情况下,基团吸收峰的强度可近似等价于相应基团

的相对浓度.因此可认为,充足的中温氧化时间有利于各含氧基团的形成,从而使石墨氧化得更完全.

同样,为了深入研究石墨氧化程度与中温反应时间的关系,采用半定量的方法对不同含氧基团的吸收峰高度随中温反应时间的变化进行了统计(表2)和指数拟合分析(图4).

由图4(a)~图4(c)可见,随着中温反应时间的延长,各含氧基团的吸收峰高都呈指数增强,即中温反应时间的延长,对各基团的形成均有利.此外,从分析拟合曲线还可以看出,不同含氧基团在氧化过程中形成的难易程度存在差异.在氧化反应过程中,最容易形成的基团是羟基,其次是环氧基,最难形成的是羰基.这与产物的XRD氧化度 O_x 先剧增后缓增的实验结果一致,并可由氧化石墨的独特化学结构予以解释.氧化石墨是由碳原子层及其上的众

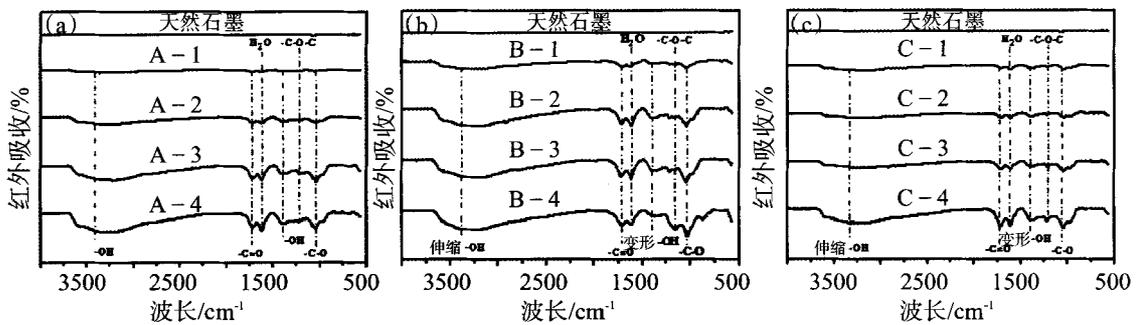


图3 不同粒度原料的红外谱图

(a)粒度为9.3 μm ; (b)粒度为141.2 μm ; (c)粒度为271.6 μm

Fig.3 FT-IR spectra of the oxidative products from different graphite

表2 各含氧基团吸收峰值

Table 2 FT-IR peak heights of different oxygen-containing groups after oxidation

原料粒度/ μm	含氧官能团	红外吸收波长/ cm^{-1}	中温氧化一定时间后的红外吸收峰高			
			0.5h	1h	2h	3h
9.3	—C=O —OH —C—O—C	1722	0.01184	0.03307	0.07779	0.08352
		3397	0.01516	0.03933	0.08055	0.10574
		1396	0.00764	0.02317	0.04692	0.06063
		1226	0.00602	0.02022	0.04502	0.06063
141.2	—C=O —OH —C—O—C	1722	0.00086	0.03371	0.07240	0.08668
		3397	0.04787	0.07958	0.09905	0.11072
		1396	0.01674	0.03697	0.06942	0.08926
		1226	0.01981	0.04694	0.07051	0.08577
271.6	—C=O —OH —C—O—C	1722	0.01649	0.02482	0.04434	0.09908
		3397	0.02556	0.02539	0.03255	0.07625
		1396	0.01748	0.01877	0.02948	0.06282
		1226	0.01128	0.01155	0.02736	0.07283

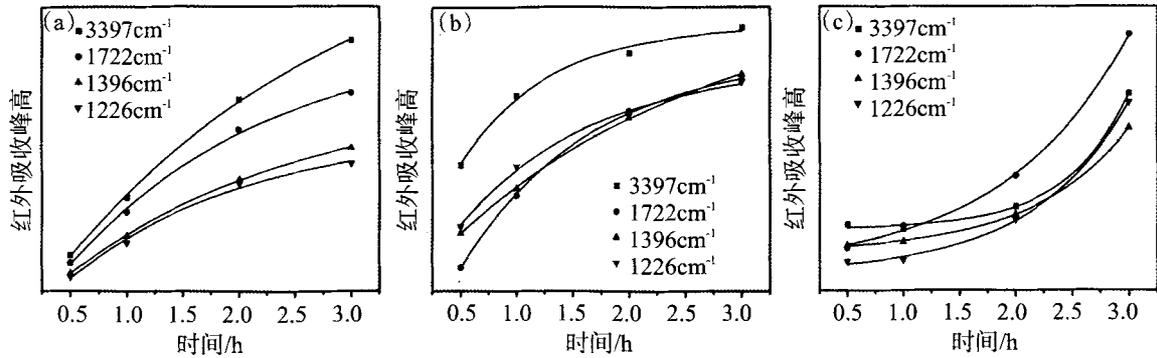


图4 不同粒度的原料各含氧官能团吸收峰高度与中温反应时间的关系

(a)粒度为9.3 μm; (b)粒度为141.2 μm; (c)粒度为271.6 μm

Fig. 4 The FT-IR peak heights of different oxygen-containing groups as a function of different graphite sizes and oxidation time under medium temperature

多含氧官能团构成,主要包括位于碳原子平面边缘的羧基,以及位于碳原子层表面、层间的羟基和环氧基,亦即,石墨经氧化后所得产物是由未被氧化的芳香族苯环和被氧化的脂肪烃类六元环所构成,两环所构成区域的大小与产物的氧化程度有直接关系.因为芳香族苯环、双键及环氧基几乎都在同一个平面上,只有羟基与碳连接后呈四面体构型,会对石墨的层间距产生影响,进而对其 O_2 造成影响^[8].据

此,在制备氧化石墨时,可通过合理选择中温反应时间,来控制产物的氧化程度,使其在达到合适层间距的同时又可避免引入更多的含氧基团,从而为后续的剥离、还原及功能化提供便利.

原料粒度对不同含氧基团形成的影响规律如图5所示.从图5可见:相比于粒度最大的C类原料,在中温反应的初始阶段A类和B类原料的氧化度增长较快,随着反应的继续,它们的氧化度增长速率

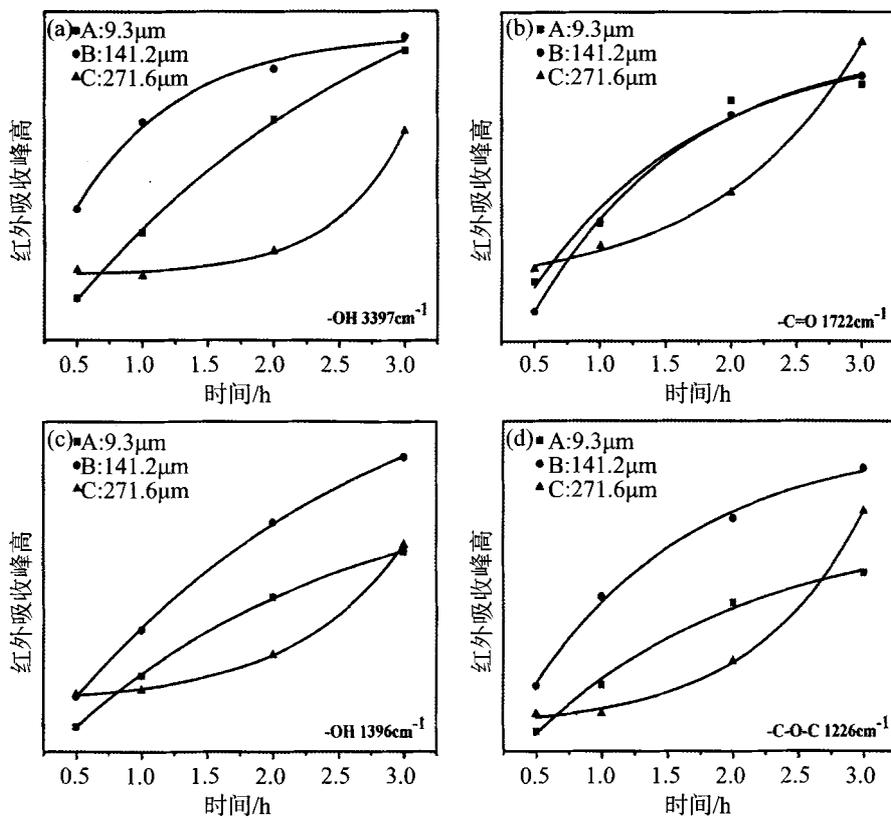


图5 各含氧官能团红外吸收峰高与原料粒度的关系

Fig.5 The FT-IR peak heights of different oxygen-containing groups as a function of particle sizes of graphite

变缓;而大粒度的C类原料需要更长的中温时间(远多于3 h),其氧化度才能达到饱和值.这是由于A类和B类原料的粒度较小,初始比表面积较大,反应活性更高,氧化过程中与反应介质的接触也更容易,因而在相同的中温时间下,小粒度的原料氧化得更完全.此外,从图5还可见,在中温反应过程中,B类原料中各基团吸收强度反而比粒度更小的A类原料的高,这说明原料粒度的选择并非越小越有利,这是由于粒度更小会导致反应过程中原料的团聚,从而阻碍了原料与氧化剂的接触,反而使反应速率降低.因此,需结合反应时间及后期使用,综合考虑选取合适粒度的石墨作为原料.

3 结 论

(1)采用改进的Hummers法制备了氧化石墨,XRD和红外光谱可有效表征石墨的氧化程度.随着氧化过程的不断进行,XRD图谱上石墨的(002)晶面特征峰强度 I 不断减弱,而氧化石墨(002)晶面的特征峰强度 I_0 则不断增强.

(2)定义的产物XRD氧化度 O_r 可有效地反映石墨的氧化程度;同时,红外谱图上各含氧基团的吸收强度也随石墨氧化程度的增加而增强.

(3)原料粒度和中温反应时间对天然石墨的氧化过程有重要影响.原料粒度较小及较长的中温反应时间,均有利于石墨的氧化,但有最优取值范围,

需结合后期研究及应用目的进行选取.

(4)石墨氧化过程中,主要含氧基团的形成顺序依次是羟基、环氧基和羧基.

参考文献:

- [1] DANIEL R D, SUNGJIN P, CHRISTOPHER W B, et al. The chemistry of graphene oxide[J].*Chem Soc Rev*, 2010, 39:228 - 240.
- [2] GOKI E, MANISH C. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics [J].*Adv Mater*, 2010, 22:2392 - 2415.
- [3] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J].*Adv Mater*, 2010, 22:3906-3924.
- [4] HUMMERS W, OFLEMAN R. Preparation of graphite oxide [J].*Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339.
- [5] 傅玲,刘洪波,邹艳红,等.Hummers法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J].*炭素*, 2005(4): 10-14.
- [6] CHEN H C, MÝLLER M B, GILMORE K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J].*Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3557-3561.
- [7] TITELMAN G I, GELMAN V, BRON S, et al. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide[J].*Carbon*, 2005, 43(3): 641-649.
- [8] ANTON L, HEYONG H, MICHAEL F, et al. Structure of graphite oxide revisited[J].*Phys Chem*, 1998, 102: 4477-4482.

Effects of particle size of graphite and the reaction time under medium-temperature on the oxidation of graphite

GUO Chao, JI Li, ZHANG Dong

School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

Abstract: In this paper, the graphite oxides (GOs) were synthesized by the modified Hummers method. The main emphasis was placed on the influences of graphite particle size and the reaction time under medium temperature on the oxidation of graphite; Besides, a quantitative method based on X-ray diffraction and Fourier Infrared spectrum analysis was developed to evaluate the oxidation degree of the as-prepared GOs. The results indicated that the above two processing parameters had major influences on the oxidation of graphite, smaller particle size and longer time under medium temperature made it easier for graphite to be oxidized and gave a higher oxidation degree of GOs; but the two parameters had their optimal ranges, for instance, graphite powers of 141.2 μm obtained best oxidation degree after 3 hours' oxidation. Moreover, the forming order of the oxygen-containing groups in the oxidation process was hydroxyl, epoxide and carboxyl.

Keywords: graphite oxide; oxidation degree; XRD; infrared spectrum