

石墨氧化过程中官能团及结构的变化

张 东, 李秀强

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 采用 Hummers 法, 通过改变中温氧化时间研究了石墨氧化过程中官能团和结构的变化. 结果表明: 随着中温氧化时间的增加, 含氧官能团的增加以 C—O 为主, 其次为 C=O 和 O—C=O; C—O 主要出现在氧化前期, 而 C=O 则主要出现在氧化后期; 氧化过程中, 片层的颜色从边缘开始, 由黑色逐渐向金黄色转变; 随着中温氧化时间的增加, 石墨在层间距被打开的同时, 其面内晶格结构逐渐遭到破坏, 无序程度逐渐增大, 氧化前期对面内晶格结构的破坏较为严重.

关键词: 氧化石墨; Hummers 法; 含氧官能团; 石墨烯

中图分类号: TQ127.1

文献标志码: A

Changes of Groups and Structure on Oxidation Process of Graphite

ZHANG Dong, LI Xiuqiang

(College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on Hummers' method, the changes of groups and structure on oxidation process were discussed by modifying the oxidation time at the medium temperature. The results show that the content of oxygen-containing groups increases gradually, especially the C—O bond, followed by C=O and O—C=O bond; C—O bond emerges at the beginning of the oxidation, and the C=O bond emerges mainly in the late stage of oxidation. The oxidation reaction occurs from the edge to the middle, corresponding to the color of graphite oxide's gradual changes from black to yellow. Throughout the oxidation process, with the increasing of distance between graphite layers, the structure of in-place lattice is destroyed and the disorder increases gradually. The early oxidation damage to the in-place lattice structure is more serious.

Key words: graphite oxide; Hummers' method; oxygen-containing groups; graphene

石墨烯是一种二维纳米材料, 由单层碳原子构成, 具有良好的导电、导热和力学性能. 室温下, 电子迁移率为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 热导率为 $5\,000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 杨氏模量和断裂强度分别为 $1\,060 \text{ GPa}$ 和 130 GPa , 其优异的性能决定了石墨烯在能源、化学、复合材料等诸多领域有着广阔的应用前景^[1-7]. 石墨烯的制备方法主要有微机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法以及氧化-还原法, 其中氧化-还原法以其生产成本低廉及容易规模化生产等特点, 成为目前研究石墨烯的热点之一^[8-12]. 该方法的主要步骤包括石墨的氧化、氧化石墨的剥离及氧化石墨烯的还原.

石墨氧化目前常用的方法主要有 Staudenmaier 法、Brodie 法和 Hummers 法. Hummers 法相比于其他两种方法具有高效、污染小、易操作等特点, 成为目前制备氧化石墨的主流方法之一. 在氧化过程中, 官能团的引入一方面破坏了石墨的面内结构, 形成缺陷; 另一方面, 氧化所引入的含氧官能团可使石墨烯片层接入一些基团, 从而丰富石墨烯的应用. 目前, 许多研究者开始关注石墨的氧化, 希望进一步了解氧化石墨烯的结构^[13-14], 制备更好品质的石墨烯^[15-16], 而对氧化过程中官能团变化的先后及结构变化的宏观表现研究较少.

本文通过改变中温氧化时间制备了不同氧化程度的氧化石墨, 借助 X 射线光电子能谱仪(XPS)以及傅里叶红外光谱(FT-IR)对氧化过程中官能团变化的先后进行了研究, 同时通过 X 射线衍射仪(XRD)和拉曼光谱仪(Raman)对氧化过程中结构的变化进行了研究, 并借助于金像显微镜更加直观地研究了氧化过程中氧化石墨颜色的变化以及石墨氧化方向的特点.

收稿日期: 2013-10-23

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划(2012AA030303); 上海市基础研究重点项目(12JC1408600)

第一作者: 张 东(1968—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为石墨烯及其复合材料. E-mail: zhangdong@tongji.edu.cn

1 实验

1.1 原料和试剂

鳞片石墨(30目,国药集团化学试剂有限公司,质量分数99.99%),质量分数为98%的浓硫酸(分析纯AR,国药集团化学试剂有限公司),质量分数为30%的双氧水(优级纯GR,国药集团化学试剂有限公司),高锰酸钾(优级纯GR,国药集团化学试剂有限公司),质量分数为36%的盐酸(优级纯GR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 部分氧化石墨的制备

低温反应阶段:在500 mL的烧杯中倒入120 mL的浓硫酸,然后把烧杯放入冰水中静置,待浓硫酸的温度降到0℃,搅拌中加入石墨5 g,搅拌30 min后,在混合液中缓慢加入0.75 g的高锰酸钾,同时不断搅拌,并且控制温度不超过5℃。继续搅拌30 min后,在烧杯中缓慢加入15 g的高锰酸钾,同时不断搅拌,控制温度不超过5℃,连续搅拌30 min。

中温反应阶段:将盛有混合液的烧杯放入35℃的水浴中,分别搅拌2,4,6,8,10 h,标记为1号、2号、3号、4号、5号试样。搅拌完成后,取出水浴中的混合液样品,并缓慢地加入225 mL去离子水。

高温反应阶段:将盛有混合液的烧杯放入98℃的恒温水浴中不断搅拌,保持30 min。配制质量分数为3.5%的双氧水溶液。将恒温水浴中的混合液取出,加入150 mL质量分数为3.5%的双氧水溶液,混合液呈亮黄色。将上述溶液趁热过滤,除去大部分的水和强酸,再用质量分数为5%的盐酸溶液洗涤,除去金属离子,最后用蒸馏水反复洗涤直至中性,放入烘箱中充分干燥以待用。

1.3 分析和表征

XPS (Thermo Scientific, ESCA lab 250Xi), Al靶(1486.6 eV), X光枪功率为12 kV×15 mA,分析室本底真空为 2×10^{-7} Pa。FT-IR (Bruker, Equinoxss/hyperion 2000),光谱范围为370~7 500 cm^{-1} ,分辨率 $<0.5 \text{ cm}^{-1}$,噪声比 $>3\,600:1$ 。金相显微镜(上海光学仪器五厂),物镜放大倍数为5倍,电子目镜放大倍数为20倍。XRD (Rigaku International Corporation, D/max 2550VB3),采用Cu的 K_{α} 辐射(0.154 056 2 nm),管电压为40 kV,电流为100 mA。Raman(英国雷尼公司, InVia), Ar离子激光,波长为514.5 nm,扫描范围为1 000~3 000 cm^{-1} ,精度为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氧化过程中官能团的变化

图1为中温氧化2,4,6,8,10 h所得到的氧化石墨的XPS(C 1s峰)图谱。C 1s图谱经分峰拟合后,在284.5, 286.4, 287.8, 289.0 eV出现四个峰,分别对应于C=C和C—C, C—O, C=O, O—C=O^[15-16]。从拟合图像中可以看出,随着中温氧化时间的增加,含氧官能团的增加以C—O为主,其次为C=O,而O—C=O的变化相对较小。这可能是由于C—O的键能较低(约360 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而C=O的键能相对较高(约750 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。因此在氧化过程中,C—O生成较多,而C=O和O—C=O生成相对较少。同时可以看出,各个化学键的生成顺序上也存在差异,C—O键在氧化开始2 h后就已经大量出现,而C=O键则主要出现在中温氧化反应进行8 h后。图2为不同中温氧化时间下,氧化石墨碳氧原子个数比($n_c:n_o$)的变化图。从图中可以看出,随着中温氧化时间的增加,氧化石墨的 $n_c:n_o$ 分别为6.78, 5.76, 4.02, 3.44和2.57,依次减小,说明在氧化过程中含氧官能团的数目在逐渐增加。

鳞片石墨被氧化后,氧化石墨表面主要接有—OH, C—O—C, C=O和O—C=O四种含氧官能团。氧化石墨的FT-IR图主要包含以下特征吸收峰:3 407 cm^{-1} 和1 373 cm^{-1} ,分别属于—OH的振动吸收峰和变形吸收峰;1 720 cm^{-1} ,属于C=O的伸缩振动吸收峰;1 054 cm^{-1} ,属于C—O的伸缩振动峰;1 617 cm^{-1} ,属于吸附水分子的变形振动峰^[17-18]。图3为中温氧化2,4,6,8,10 h所得到的不同氧化程度氧化石墨的FT-IR图。从图中可以看出,随着中温氧化时间的增加,各个官能团的吸收峰在逐渐增加。这与XPS的分析结果相一致。

综合FT-IR和XPS的分析结果表明,整个氧化过程中, $n_c:n_o$ 逐渐减小,各个含氧官能团逐渐增加,其中含氧官能团的增加主要以C—O为主,其次为C=O,而O—C=O的变化相对较小。同时,不同化学键形成的先后顺序也存在差异。C—O在氧化开始阶段就已经大量出现,而C=O则主要出现在氧化的后期。

2.2 氧化过程中结构的变化

天然鳞片石墨为黑色片层,经强氧化剂,如浓硫酸、高锰酸钾、发烟硝酸、氯酸钾等完全氧化后,最终

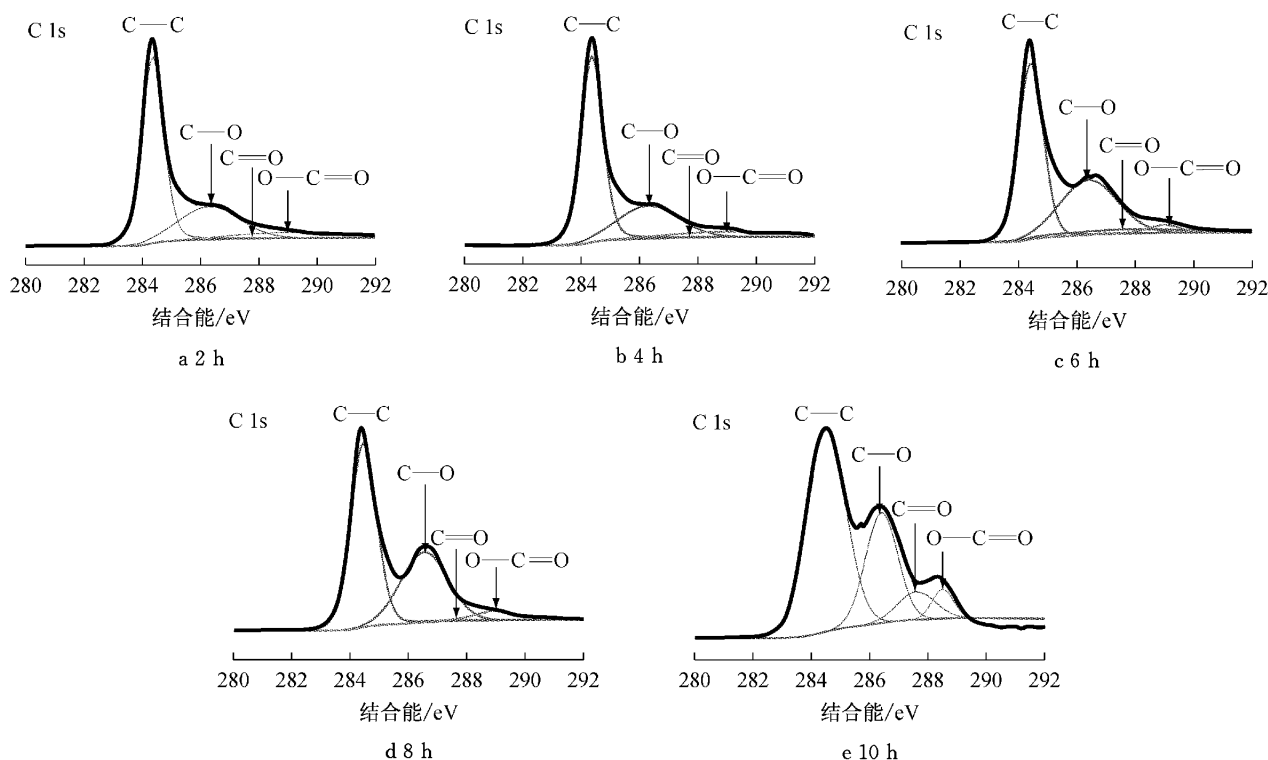


图 1 中温氧化得到的氧化石墨的 XPS 图

Fig.1 XPS patterns of the graphite oxide obtained from the oxidation at medium temperature

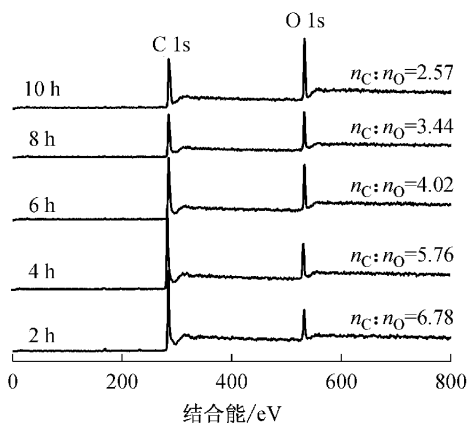


图 2 中温氧化得到的氧化石墨的碳氧原子个数比

Fig.2 C:O atomic ratio of the graphite oxide obtained from the oxidation at medium temperature

颜色变为金黄色^[8]. 图 4 为中温氧化得到的氧化石墨的光学照片. 从图中可以看出, 中温氧化时间为 2 h 时, 石墨片层边缘为金黄色(见图中深灰色区域), 而中心位置为黑色, 随着中温氧化时间的增加, 片层金黄色区域逐渐增大, 而黑色区域逐渐减小, 在 10 h 时, 黑色区域完全消失. 这一现象说明, 随着中温氧化时间的增加, 石墨被氧化的区域在逐渐增加. 同时, 也说明氧化反应的发生是由四周向中间进行氧化, 整个氧化过程片层的颜色从边缘开始, 由黑色向金黄色逐渐进行转变.

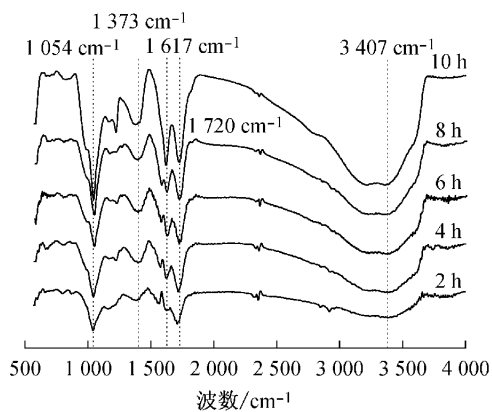


图 3 中温氧化得到的氧化石墨的 FT-IR 图

Fig.3 FT-IR patterns of the graphite oxide obtained from the oxidation at medium temperature

天然鳞片石墨的 XRD 特征衍射峰出现在 26° , 归属于(002)晶面的特征衍射. 由于氧化过程中, 含氧官能团的接入以及水分子的插层, 导致石墨的层间距沿 c 轴方向由原来的 0.34 nm 增加到 1.00 nm (10°)^[19]. 图 5 为中温氧化 0, 2, 4, 6, 8, 10 h 所得到的氧化石墨的 XRD 图. 随着中温氧化时间的增加, 石墨特征峰(26°)的衍射强度呈逐渐减小的趋势, 而且在氧化前期衍射峰强度的减小较快, 后期相对较慢, 说明氧化反应的前期对结构的破坏较重. 随着石墨层间距被逐渐打开, 氧化石墨的特征峰(10°)应逐

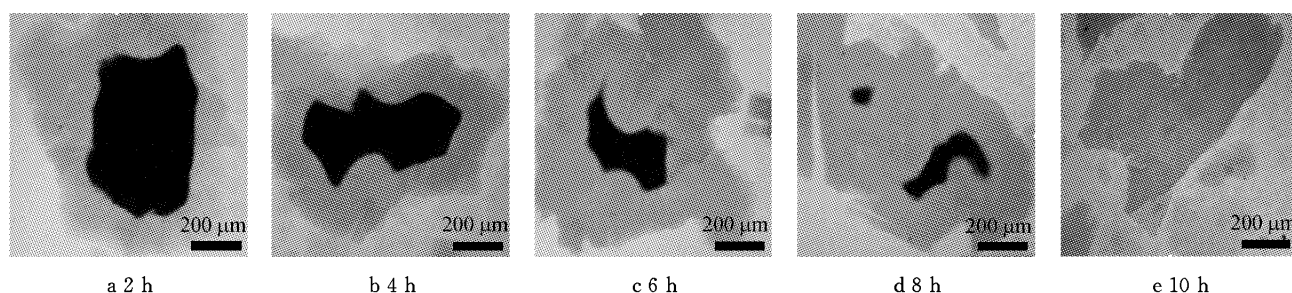


图4 中温氧化得到的氧化石墨的光学照片

Fig.4 Optical images of the graphite oxide obtained from the oxidation at medium temperature

渐增强,然而在氧化4 h后不仅峰强出现了减小的趋势,而且特征峰有宽化的现象,这说明中温氧化使石墨片层面间结构逐渐遭到破坏,非晶和无序程度也在逐渐增大。

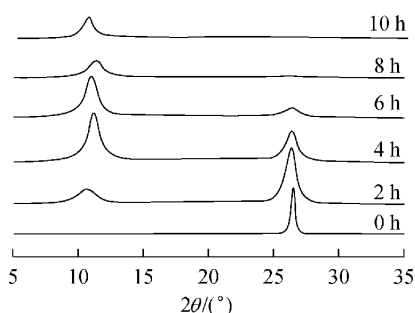


图5 中温氧化得到的氧化石墨的XRD图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of the graphite oxide obtained from the oxidation at medium temperature

D峰和G峰均是C原子晶体的Raman特征峰,分别在 1353 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近。D峰代表的是C原子晶格的缺陷,G峰代表的是C原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动。在碳材料研究中,常用D峰和G峰的峰强(或面积)之比(I_D/I_G)来表征石墨烯的缺陷密度和结构的无序程度^[11,20]。同时 I_D/I_G 也与结构的微晶尺寸(L_a)相关,近似有 $L_a = 44(I_D/I_G)^{-1}$ 。其中, L_a 可以理解成氧化石墨结构中未连接含氧基团的 sp^2C 原子组成的连续区域的平均尺寸^[16]。图6为中温氧化2,4,6,8,10 h所得到的氧化石墨的Raman图。在中温氧化时间为2 h时, $I_D/I_G = 0.39$,峰型较尖锐。随着中温氧化时间的增加, I_D/I_G 值分别为0.80,0.83,1.02和1.03,呈逐渐增大的趋势。而 L_a 随着中温时间的增加,逐渐减小。这是由于氧化过程中石墨的C原子层接入了大量含氧官能团,使其长程周期被破坏,无序度增加,从而导致石墨相微晶尺寸的减小。同时,随着中温氧化时间的增加,D峰和G峰逐渐宽化。这一现象也表明石墨的长程周期结构遭到破坏,无序度在逐渐增加。此结果与

XRD的分析结果相一致。从 I_D/I_G 增加的幅度来看,在氧化的前4个小时增加较快,后期增加较慢,表明在氧化前4个小时,强氧化剂对石墨面内晶格结构的破坏较重,无序程度增加较快。

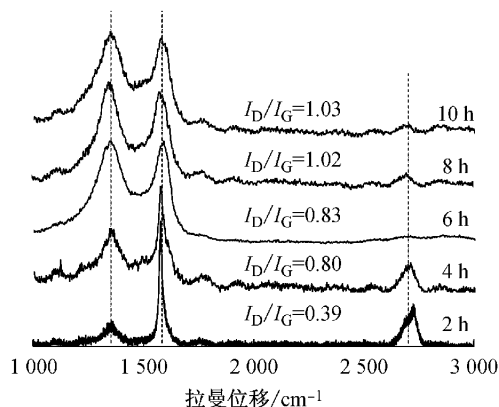


图6 中温氧化得到的氧化石墨的Raman图

Fig.6 Raman spectra of the graphite oxide obtained from the oxidation at medium temperature

综合金相显微镜、XRD和Raman的分析结果表明,氧化反应的发生是由四周向中间进行氧化,片层的颜色从边缘开始,由黑色向金黄色逐渐进行转变。氧化过程中,层间距被打开的同时,其面内晶格结构逐渐遭到破坏,无序程度逐渐增大,氧化前期对面内晶格结构的破坏较大。

3 结论

(1) 随着氧化反应的进行,各个含氧官能团逐渐增加,主要以C—O为主,其次为C=O,而O—C=O的变化相对较小。同时,不同化学键形成的先后顺序也存在差异。C—O在氧化开始阶段就已经大量出现,而C=O则主要出现在氧化的后期。

(2) 氧化反应的发生由石墨片层四周向中间进行氧化。随着氧化反应的进行,片层的颜色也从边缘开始,由黑色逐渐向金黄色转变。同时,氧化石墨在

层间距被打开的同时,其面内晶格结构逐渐遭到破坏,无序程度逐渐增大,氧化前期对面内晶格结构的破坏较为严重。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8:902.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321:385.
- [4] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, *et al.* Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 6156.
- [5] Chen D, Feng H B, Li J H. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112:6027.
- [6] Mao S, Pu H H, Chen J H. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress[J]. *RSC Advances*, 2012 (2):2643.
- [7] Virendra S, Daeha J, Zhai L, *et al.* Graphene based materials: past, present and future[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56: 1178.
- [8] Zhang T Y, Zhang D. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication[J]. *Bulletin of Material Science*, 2011, 34:22.
- [9] Song H K, Yu Y, Li Y Z, *et al.* A hybrid reduction procedure for preparing flexible transparent graphene films with improved electrical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 18306.
- [10] Zheng Q B, Zhang B, Lin X Y, *et al.* Highly transparent and conducting ultralarge grapheme oxide/single walled carbon nanotube hybrid films produced by Langmuir-Blodgett assembly [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 25072.
- [11] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22:2392.
- [12] Zhu Y W, Murali S, Wei W, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22:3906.
- [13] Cristina B, Patricia A'l, Clara B, *et al.* The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50: 275.
- [14] Cristina B, Patricia A'l, Patricia B, *et al.* Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the hummers and brodie methods[J]. *Carbon*, 2013, 65: 156.
- [15] Xu Y Z, Sheng K X, Shi G Q. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21:7376.
- [16] Zhao J P, Pei S F, Ren W C. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films [J]. *ACS Nano*, 2010(4):5245.
- [17] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides[J]. *Chemistry Materials*, 2006, 18:2740.
- [18] Zhu P Y, Shen M, Xiao X H, *et al.* Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate [J]. *Physical B—Condensed Matter*, 2011, 406:498.
- [19] Jeong H K, Lee Y P, Lahaye R J. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130:1362.
- [20] Goki E, James B, Cecilia M, *et al.* Partially oxidized graphene as a precursor to graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 11217.