

文章编号 1000-5013(2002)04-0361-05

石墨电化学氧化制备纳米粒子及其表征

翁文桂 陈国华 吴大军 颜文礼

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 利用电化学氧化, 在氨介质中将石墨氧化剥离. 通过光子相关光谱(PCS)、透射电镜(TEM)、选区电子衍射(SAD)、粉末X射线衍射(XRD)、傅立叶红外转换光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)等分析表征, 表明电解过程中石墨被剥离成 50 nm 左右的颗粒, 这些纳米颗粒以无定型的多层和单层结构并存. 层片上含有石墨氧化后产生的含氧官能团, 赋予其良好的亲水性并可稳定地分散于水介质中.

关键词 电化学氧化, 石墨, 纳米粒子, 剥离

中图分类号 O 646 TQ 165 TB 34

文献标识码 A

石墨因其特殊的结构和优异的性能, 在许多方面得到广泛的应用. 近年来由于高新技术的要求, 传统石墨也渐显局限. 因此, 纳米石墨薄片、石墨超微粒子和纳米氧化石墨的研究受到人们的极大关注^[1~4]. 纳米氧化石墨由于富含含氧功能基团, 使它能被均匀地分散于水介质中, 为组装成膜^[5~7]及插层复合^[8,9]提供了极大的方便. 由此构建的纳米复合材料常表现出良好的性能, 在高级磁、电、光、光电器件以及催化、分子识别等领域有其特别应用. 目前制备纳米氧化石墨的方法是使用强酸、强氧化剂等对石墨进行长时间氧化^[10], 由于此过程使用了大量高氧化性、高污染物质, 在实验操作和后处理方面存在很大不便. 本文通过电化学氧化剥离方法, 制备了纳米级石墨氧化粒子, 它可均匀地分散于水介质中, 并具有较好的成膜性. 有望在光、电、磁等功能材料领域得到应用.

1 实验

1.1 材料与试剂

石墨电极(光谱纯, SES型, 上海碳素厂), 硫酸(H_2SO_4), 盐酸(HCl), 氢氧化钠(NaOH), 氯化钠(NaCl), 碳酸钠(Na_2CO_3), 氯化铵(NH_4Cl), 氨水等均为分析纯.

1.2 实验仪器

YJ26G型直流稳压电源(永恒精密电表厂). 透射电子显微镜 JEM-100CX (日本), 加速电压 100 kV. Nicolet Magna 750 傅立叶红外转换光谱仪, 分辨率 1 cm^{-1} . 光子相关光谱仪

收稿日期 2002-07-27

作者简介 翁文桂(1977-), 男, 助教

基金项目 国家自然科学基金资助项目

(Brookhaven Co. Ltd.), BI900AT 相关器, BI200SM 光度计. 理学(Rigaku) Rotaflex D/Max-CXRD 系统. X 射线光电能谱(XPS), 采用 VG 公司 ESCALAB- 仪器, 使用 Mg 靶, 功率 400 W, 通过能 50 eV.

1.3 石墨的剥离

以两根相同的光谱纯石墨棒为阳极和阴极, $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水为电解液, 利用 YJ26G 型直流电源控制电位, 进行恒电位(10~20 V)电解反应. 阳极石墨不断氧化剥离, 均匀分散于氨介质中. 液体出现棕色, 并逐渐加深至黑色. 一定时间后, 终止反应, 过滤去除粗悬浮颗粒后, 溶胶态黑色液体密封常温放置待用. 将盐酸、氢氧化钠、氯化钠等不同的酸、碱、盐配成 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 作为检验分散液稳定性的电解质.

2 结果与表征

2.1 分散性与沉淀及成膜性

分散液放置数月未发生沉淀, 具有很强的稳定性. 但是一旦加入少量的酸、碱、盐等外加电解质, 悬浮微粒就聚集而沉降, 且无法复原. 可见悬浮颗粒间存在一定的电荷平衡, 外加电解质对分散颗粒的稳定性有破坏作用. 将分散液蒸发, 液面上有亮黑色膜状物质形成, 并随时间而增厚加大. 当蒸发到一定程度, 液体将转变为凝胶状, 保水率(即水不至于从凝胶中渗出时, 含水量与固体物质重量之比)可达 30 倍以上. 适量分散液蒸发, 可在玻璃器皿表面形成均匀光亮的薄膜. 分散颗粒的带电性与成膜特性对超微薄膜的组装极为有利^[6~7].

2.2 光子相关光谱测试与 TEM 形貌

将分散液稀释后, 以 Innova 氩离子激光器为电源, 在入射波长 514.5 nm 下进行光子相关光谱测试. 测得悬浮颗粒的平均粒径约为 160 nm, 且粒径范围分布较窄, 如图 1 所示. 图中, D 为相对强度. 稀释的分散液直接滴在炭膜支撑的铜网上, 凉干后进行透射电镜观察, 可看到粒径在 50 nm 左右的圆片状颗粒, 如图 2 所示. 颗粒虽有重叠, 但轮廓清晰可辨. 与光电子光谱测得结果相比, 显然电镜下看到得颗粒要小得多, 可见在分散液中悬浮物质较少以单一颗粒存

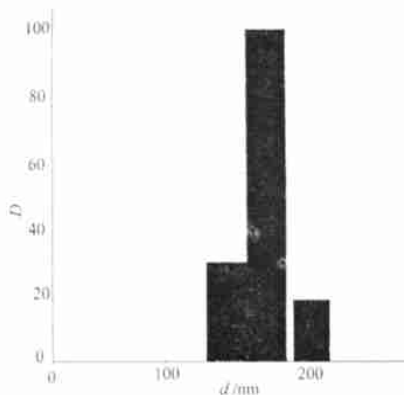


图1 分散液中颗粒的粒径分布

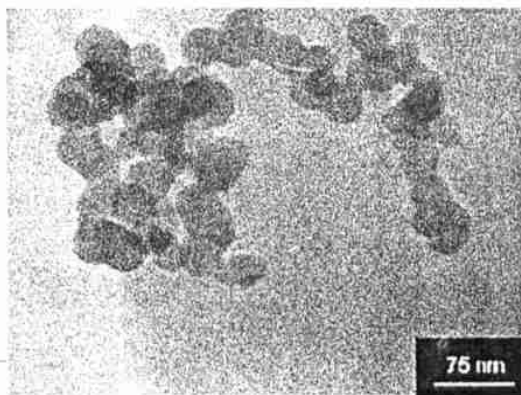


图2 分散物的 TEM 行貌

在, 应有部分团聚并受到水的溶胀作用. 利用同一仪器进行了选区电子衍射(SAD)实验, 结果发现这些颗粒不呈现石墨的晶体特征衍射, 说明氧化剥离过程已使石墨的晶体结构受到破坏.

2.3 XRD 结构

图3所示为样品(分散液于60℃下常压蒸干后, 120℃减压干燥12 h制得)的粉末X-射线衍射结构. 图中相应于石墨的002衍射峰几乎消失, 与上述SAD结果相符. 衍射角 2θ 分别为10.35和21.60的两个峰, 与报道的氧化石墨的特征峰相似^[1,12]. 10.35的衍射相应的 d 值在0.854 nm左右, 大的峰宽表明粉末样品的结构较为无序, 所含晶粒子尺寸也较小. 另外从强峰所在位置的峰高与其背景高度的大比值可知, 除了多层结构的颗粒外, 样品中还有大量的剥离碳层以单片形式存在^[3]. 这些单片碳层无疑将对纳米组装薄膜的厚度控制提供相当的便利^[6~7].

下常压蒸干后, 120℃减压干燥12 h制得)的粉末X-射线

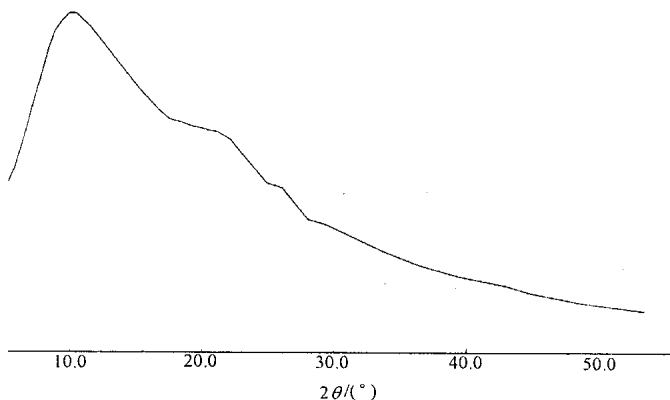


图3 样品的粉末XRD衍射光谱

2.4 FTIR 与 XPS 分析

减压干燥后的粉末样品与KBr压片制样用于FTIR测试, 结果如图4所示. 3 433.32 cm^{-1} 处的吸收峰来源于O-H的吸收, 3 207.21 cm^{-1} 则属于N-H的特征吸收, 而1 701.23 cm^{-1} 的强尖峰表明样品中有-C=O基团存在^[10], 在1 577.52 cm^{-1} 和1 429.48 cm^{-1} 左右的强吸收则应分别来自羧酸根离子, -COO⁻, 的反对称及对称振动. 由此说明石墨剥离过程中片层上的碳原子已被氧化. 光电光谱分析(XPS)获得的C1s和N1s谱见图5, 6. 由图5可知, 样品中具有4种碳键结构: C-C(284.50 eV), C-O(285.70 eV), C=O(287.70 eV), O-C=O(289.05 eV). 对谱峰进行积分得各碳键的

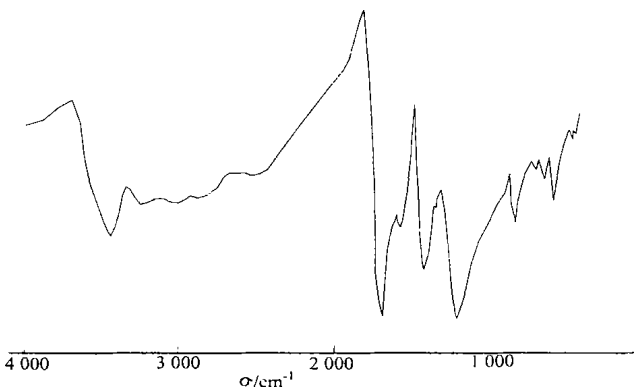


图4 粉末样品的FTIR光谱

近似质量分数, 分别为C-C(0.378 2), C-O(0.122 0), C=O(0.042 7), O-C=O(0.110 5). 图6中N1s的特征峰值在401.33 eV左右, 因此认为氮原子以铵盐形式存在^[14]. 由于XPS分析适用于固体试样的表面分析, 所得各元素的含量可能与试样内部有所不同. 但这些数据仍然支持了红外分析的结果. 这些极性基团使剥离石墨极易与水形成氢键, 进而具有良好的亲水性^[10]. 层片上的弱酸性基团不仅为自组装创造了条件^[6~7], 还可与氨反应而成盐. 如图7所示, 它给出剥离石墨碳层的模拟结构. 石墨氧化时处在碳层边缘的碳原子将最先被氧化, 而且程度会较高. 但在强氧化作用下, 碳层平面区域的碳原子也会受到氧化而促使碳六员环的破坏. 最

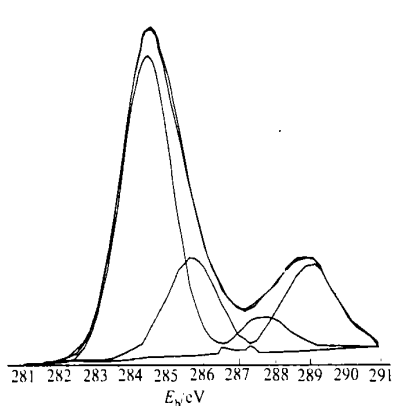


图 5 粉末样品的 C 1s XPS 谱

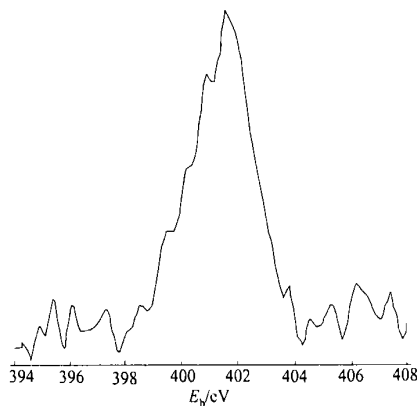


图 6 粉末样品的 N 1s XPS 谱

终在碳平面上出现两种区域, 未被氧化的苯环区域和含有碳六员环的芳香区域^[7]. 这些区域应是无规分布, 并且依赖于氧化的程度. 由于认为氧化后的石墨可以预先在材料表面形成类固体电解液中间相(SEI)膜, 在作为锂离子电池阳极材料时减少了不可逆容量; 而单片碳层由于两面均可嵌锂, 将大大提高可逆容量^[5]. 氧化还原性基团(如醌/氢醌)的存在又为电化学电容器提供假电容, 同样对提高电极容量有益^[6].

3 结束语

在碱性介质中通过电化学插层成功

实现了石墨的剥离, 制得 50 nm 左右的分散颗粒. 这些纳米粒子以多层和单层的无定型碳层并存, 碳层上含有丰富的含氧功能团. 这种兼具特殊的碳层结构和化学结构的剥离石墨, 在电极材料, 多功能纳米自组装薄膜, 纳米插层复合材料等新型功能材料上将具有其应用优势.

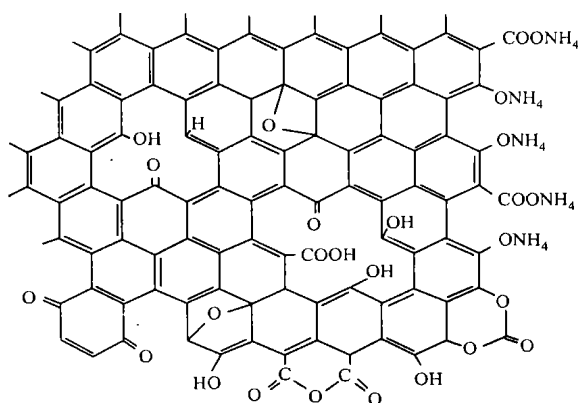


图 7 剥离石墨碳层的模拟结构示意图

参 考 文 献

- 1 Kyotani T, Sonobe N, Tomita A. Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae [J]. *Nature*, 1988, (331): 331~333
- 2 文 潮, 刘晓新, 周 刚等. 爆炸法制备超分散石墨的初步研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2000, 23(1): 50~53
- 3 Peng Xiao, Min Xiao, Pinggui Liu, et al. Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide nanocomposite [J]. *Carbon*, 2000, (38): 623~641
- 4 徐加艳, 胡 源, 宋 磊等. 聚丙烯酰胺/氧化石墨纳米复合材料的制备及其表征 [J]. *火灾科学*, 2001, 10(2): 92~94
- 5 Cassagneau T, Fendler J H. High density rechargeable lithium-ion-batteries self-assembled from graphite

- oxide nanoplates and polyelectrolytes [J]. *Adv. Mater.*, 1998, (10): 877 ~ 881
- 6 Kotov N A, Dekany I, Fendler J H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states [J]. *Adv. Mater.*, 1996, (8): 637 ~ 641
- 7 Kovtyukhova N I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations [J]. *Chem. Mater.*, 1999, (11): 771 ~ 778
- 8 Liu P, Gong K. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction [J]. *Carbon*, 1999, (37): 706 ~ 707
- 9 Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y. Monomer emission from pyrene adsorbed in surfactant-intercalated graphite oxide [J]. *Chem. Commun.*, 1999, (1): 43 ~ 44
- 10 苏育志, 刘成波, 张瑞芬等. 氧化石墨的合成及其结构[J]. *广州师范学院学报(自然科学版)*, 2000, 21(3): 55 ~ 59
- 11 Kovtyukhova N, Buzaneva E, Senkevich A. Ultrathin supported graphite oxide and carbon films [J]. *Carbon*, 1998, (36): 549 ~ 554
- 12 Nakajima T, Mabuchi A, Hagiwara R. A new structure model of graphite oxide [J]. *Carbon*, 1988, (26): 357 ~ 361
- 13 Dahn J R, Xing W, Gao Y. The falling cards model for the structure of microporous carbons [J]. *Carbon*, 1997, (35): 825 ~ 830
- 14 Beamson G, Briggs D. The scienta ESCA 300 database[M]. New York: John Wiley & Sons Press, 1995. 1 ~ 380
- 15 唐致远, 庄新国, 翟玉梅. 锂离子蓄电池负极材料的研究进展[J]. *电源技术*, 2000, (24): 108 ~ 111
- 16 王建立, 刘文华. 碳基电学电容器及其研究进展[J]. *电源技术*, 2000, (24): 57 ~ 60

Preparing Nanoparticles from Graphite by Electrochemical Oxidization and Their Characterization

Weng Wengui Chen Guohua Wu Dajun Yan Wenli

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Graphite was oxidized and exfoliated in ammonia medium by applying electrochemical oxidation. The nanoparticles so prepared are characterized by PCS, TEM, SAD, XRD, FTIR, XPS and other analyses. As shown by the results, these nanoparticles in about 50 nm diameter existed as multilayer and monolayer amorphous structure. On the carbon sheets of these particles, there are oxygen-containing functional groups produced from graphite after oxidation. Due to these functional groups, these nanoparticles are endowed with good hydrophilicity and thus can be stably dispersed in water.

Keywords electrochemical oxidation, graphite, nanoparticle, exfoliation