

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201903011



室温下氧化石墨的制备工艺

郝雅鸣^{1,2}, 邓智鹏^{1,2}, 赵小敏^{1,2}, 陈丹青^{1,2}, 陈国华^{1,2}

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 福建省石墨烯粉体及复合材料工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

摘要: 在改进的 Hummers 法的基础上, 提出室温制备氧化石墨(GO)的方法, 制备一系列氧化石墨. 考察磷酸和硫酸的体积比、反应时间及石墨尺寸对氧化石墨氧化程度的影响. 采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪和能谱仪对产物进行表征. 研究表明: 当石墨与氧化剂高锰酸钾的质量比为 1 : 6, 磷酸和硫酸的体积比为 6 : 4 时, 在低温处理 30 min, 中温处理 2 h, 常温处理 7 d 的条件下, 制得的氧化石墨的氧化程度最高; 所提方法的制备工艺操作简单、安全且能耗低.

关键词: 氧化石墨; 室温; 制备; X 射线衍射仪; 氧化程度

中图分类号: O 613.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2019)05-0634-06

Process for Preparing Graphite Oxide at Room Temperature

HAO Yaming^{1,2}, DENG Zhipeng^{1,2}, ZHAO Xiaomin^{1,2},
CHEN Danqing^{1,2}, CHEN Guohua^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Fujian Research Center for Graphene Powder and Composite Materials Engineering,
Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Graphite oxide (GO) was fabricated by a room-temperature method based on improved Hummers' method. The influence factors on the oxidation degree of GO were studied systematically, including the volume ratio of H_3PO_4 and H_2SO_4 , the time under room-temperature and the size of graphite. As-prepared samples were characterized by powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrometer, and energy dispersive spectrometer. The results showed that GO with the highest oxidation degree was obtained at such conditions; the mass ratio of graphite flakes and potassium permanganate was 1 : 6; the volume ratio of H_3PO_4 and H_2SO_4 was 6 : 4; the reaction time was 30 min at low temperature, 2 h at mild temperature and 7 d under room temperature. The method is considered to be simple, safe and low-energy consumption.

Keywords: graphite oxide; room temperature; preparation; X-ray diffraction; oxidative degree

石墨烯^[1]是石墨晶体沿着 c 轴方向剥离成的碳原子单层, 是一种新型的二维材料, 它通过折叠和卷曲可以形成其他维度的同素异形体. 石墨烯具有优异的电学、热学、力学及高透光性等性能^[2]. 这些特殊的性能使石墨烯在透明电极、储能器件、传感器及复合材料等^[3-6]众多领域中得到广泛应用. 氧化石墨烯又被称为功能化石墨烯, 是石墨烯重要的派生物之一, 其表面含有大量的羟基、环氧基, 边缘分布着羧

收稿日期: 2019-03-05

通信作者: 陈国华(1964-), 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事石墨烯制备与应用的研究. E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51373059); 福建省高校产学研合作项目(2018H6012); 华侨大学科技创新领军人才支持计划项目(Z14X0046); 华侨大学研究生科研创新能力培养计划项目(2017H2001)

基、酯基和羰基^[7]. 氧化石墨(GO)作为制备石墨烯重要前驱体之一, 它的品质直接影响石墨烯材料的制备及应用. 在制备 GO 的方法中, 最普遍的是 Hummers 法^[8], 该方法可在短时间内成功制备出 GO, 使用高锰酸钾代替氯酸钾作为氧化剂, 降低了反应的危险性(不会产生易爆的 ClO_2 气体), 且所得产物的氧化程度较高. 但是, 其原料中的硝酸钠在反应过程中会产生有毒气体, 且废液中的无机盐 Na^+ 难以除去. Marcano 等^[9]首次提出舍弃原料硝酸钠、增加氧化剂用量、引入磷酸和硫酸混合物(体积比为 1 : 9)的方法, 该方法得到的 GO 虽然具有很好的结构完整性, 但也存在氧化剂和硫酸用量过多等问题. Yu 等^[10]提出用 K_2FeO_4 代替部分 KMnO_4 , 并减少硫酸的用量. Peng 等^[11]也用 K_2FeO_4 作为氧化剂, 不同的是, 后者在不改变 GO 质量的同时, 可循环利用硫酸(可连续循环使用 10 次), 避免了有毒气体对环境的污染. Yu 等^[12]报道了不使用硫酸的方法, 仅用石墨、双氧水、水和高铁酸钾就可以制备出产率较高的 GO. 尽管如此, 上述方法依然存在氧化剂危险性较高、硫酸用量过度、环境负担重、不适合宏量制备等问题^[13-16]. 为了解决这一问题, 本文在文献^[9]方法的基础上, 提出室温下制备氧化石墨的方法.

1 实验部分

1.1 磷酸/硫酸法

首先, 配制不同体积比的磷酸/硫酸溶液($V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别为 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5), 冷却至室温备用. 然后, 称取一定量的鳞片石墨于干燥的烧杯中, 缓慢倒入 100 mL 上述配制好的混酸溶液中, 冰水浴磁力搅拌 3~5 min 后, 分批加入 12 g 高锰酸钾, 期间控制体系温度不超过 10 °C, 持续搅拌 30 min. 接着, 将体系转入中温 38 °C 恒温水浴中反应 2 h, 反应结束后, 在室温(或高温 80 °C)下放置一定时间. 最后, 向体系中依次加入 250 mL 蒸馏水和几滴质量分数为 30% 的双氧水, 将所得产物用质量分数为 5% 的盐酸和蒸馏水洗涤多次, 直至滤液呈中性. 将其转移至 60 °C 烘箱干燥后, 即得到一系列不同混酸体积比(不同反应时间、不同原料尺寸)的氧化石墨. 为了与传统方法制备的 GO 区分, 磷酸/硫酸法制备的产物标记为 NGO.

1.2 改进的 Hummers 法

称取 2 g 鳞片石墨于烧杯中, 缓慢加入 100 mL 浓硫酸, 在冰水浴下磁力搅拌 3~5 min; 接着, 缓慢加入 12 g 高锰酸钾, 期间控制体系温度小于 10 °C, 持续搅拌 30 min; 然后, 将上述体系转入到中温 38 °C 恒温水浴中反应 2 h, 反应结束后, 加入 250 mL 蒸馏水, 并用玻璃棒辅助搅拌, 控制温度不超过 90 °C, 待其冷却至室温后, 用一次性滴管向体系中加入几滴质量分数为 30% 双氧水, 此时, 溶液变成黄色. 将所得产物用质量分数为 5% 的盐酸和蒸馏水洗涤多次, 直至滤液呈中性, 再将其转移至 60 °C 烘箱中进行干燥, 即得到氧化石墨.

1.3 分析测试方法

采用 Rigaku Smar/SmartLa 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)(日本理学株式会社)对样品进行晶体结构的分析. 衍射条件如下: X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 测试前需将样品置于烘箱中进行干燥. 使用 Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(中国岛津公司)分析样品的官能团. 测量模式为衰减全反射(ATR), 波数范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$. 在 S-4800(II)型场致发射扫描电子显微镜能谱仪(日本 Hitachi 公司)上测试产物中的元素原子含量. 采用 SZ-82 型数字式四探针测试仪(苏州电讯仪器厂)测试还原氧化石墨烯的电导率. 采用 Evolution 220 型紫外可见分光光度计(中国 Thermo Fisher Scientific 公司)测试氧化石墨的紫外图谱. 采用 inVi/inVia 型拉曼光谱仪(Raman)(英国雷尼绍公司)测试氧化石墨的拉曼图谱, 使用波长为 512 nm 的激光光源, 测量范围是 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 混酸体积比对制备氧化石墨的影响

为了考察混酸体积比对制备氧化石墨的影响, 制备了不同磷酸和硫酸体积比($V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别为 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5)的一系列 NGO 样品, 采用后期高温(80 °C)处理. 以 XRD 为分

析手段对样品进行测试,表征结果如图1所示。

由图1可知:当混酸体积比为10:0,即溶液为纯磷酸时,产物在 2θ 约为 26° 处有着一个尖锐的衍射峰,其对应石墨的(002)晶面^[7]。此外,随着混酸体积比的变化,石墨的峰逐渐减弱并向低角度方向移动,说明形成了石墨层间化合物。当 $V_{H_3PO_4}:V_{H_2SO_4}=8:2$ 时,在 2θ 约为 10° 处开始出现微弱的氧化石墨(001)的特征衍射峰,同时,仍保留有部分石墨的衍射峰,这意味着产物中仍有部分高阶石墨插层化合物,也证实GO的形成是由石墨层间化合物进一步氧化实现的,跟文献报道的结果一致^[17]。当 $V_{H_3PO_4}:V_{H_2SO_4}=6:4$ 时,NGO在 10° 处表现出较强的衍射峰,石墨的特征衍射峰基本消失,说明鳞片石墨已基本被氧化。根据Jade软件分析结果,相比于原始鳞片石墨0.3 nm的层间距,制备得到的NGO的层间距范围在0.8~1.2 nm内(与Hummers法得到的相似),明显NGO的层间距增大,这主要是因为样品在经历了长时间的氧化过程中,引入了丰富的含氧官能团,碳原子与氧原子之间形成了共价键,石墨晶格沿着 c 轴方向不断扩展,从而扩大了层间距。

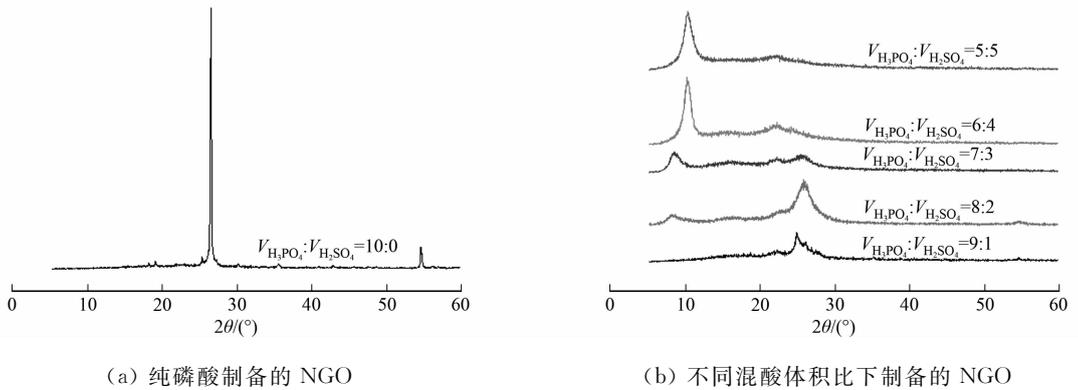


图1 不同混酸体积比下NGO的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of NGO under different mixed acid volume ratios

采用紫外可见分光光度计对不同混酸体积比制备的NGO进行分析,结果如图2所示。图2中: λ 为波长; D 为吸光度。由图2可知:混酸体积比为8:2时,对应的NGO在300 nm处出现了肩峰,此处的峰是由C=O双键 $n-\pi^*$ 跃迁引起的^[18];当混酸体积比为6:4时,300 nm处的肩峰已经很明显,说明该条件下NGO的氧化程度相对较高,且与传统方法得到的GO的紫外谱图几乎一致。

电导率(κ)可以衡量还原氧化石墨烯片层结构的完整性^[7],选用抗坏血酸作为还原剂,对部分样品进行还原,结果如图3所示。由图3可知:当 $V_{H_3PO_4}:V_{H_2SO_4}$ 分别为9:1,8:2,6:4,5:5时,虽然电导率呈现逐步降低的趋势,但仍能说明氧化程度较高的GO并没有导致层结构完整性的明显下降。

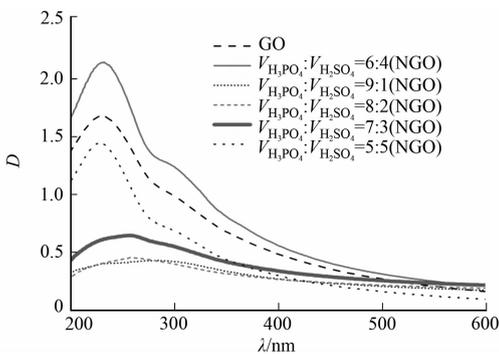


图2 不同混酸体积比下GO和NGO的紫外图谱

Fig. 2 UV-vis spectra of GO and NGO under different mixed acid volume ratios

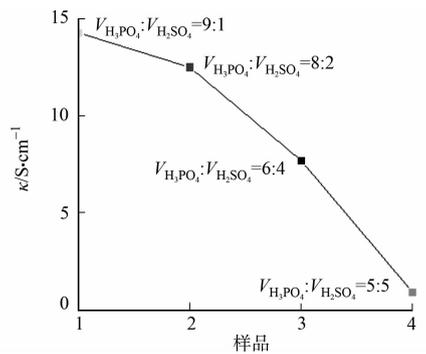


图3 不同混酸体积比下部分产物被还原后的电导率

Fig. 3 Conductivity of some products after reduction in different mixed acid volume ratios

此外,氧化石墨分散在水中的颜色也可以反映氧化程度的高低。不同混酸体积比制备的NGO分散液的光学照片,如图4所示。由图4可知:当 $V_{H_3PO_4}:V_{H_2SO_4}=6:4$ 时,对应的分散液呈现出浅黄色,即该条件下的产品具有较高的氧化程度。

综合上述测试结果可知:除了纯磷酸外,其余混酸体积比均能得到GO,尤其是当混酸体积比为6:

4 时, 样品具有很高的氧化程度. 在不影响 GO 品质的前提下, 本着减少硫酸用量, 降低环境负担的原则, 确定最佳混酸体积比 $V_{H_3PO_4} : V_{H_2SO_4} = 6 : 4$. 该结论与不同混酸体积比后期室温 (25 °C) 处理得到的产物 XRD 图结论一致 (图 5). 为了尽量降低能耗, 下面的制备实验均采用后期室温处理.

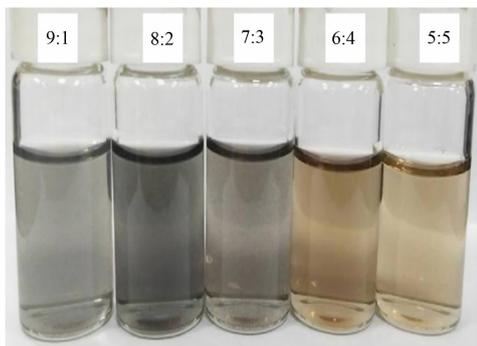


图 4 不同混酸体积比制备的 NGO 分散液的光学照片
Fig. 4 Optical photographs of NGO dispersions prepared with different mixed acid ratios

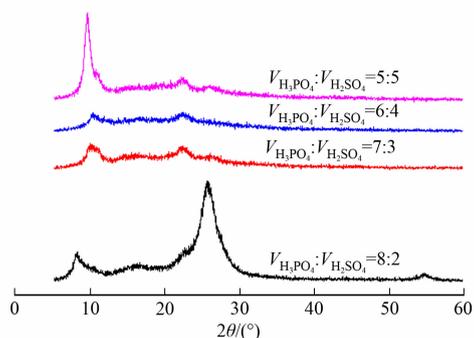


图 5 后期室温处理所得产物的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of the product obtained by normal temperature treatment

2.2 反应时间对制备氧化石墨的影响

当混酸体积比 $V_{H_3PO_4} : V_{H_2SO_4} = 6 : 4$ 时, 对样品采用后期室温处理, 不同反应时间 (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 d) 制得产物的 XRD 图, 如图 6 所示.

由图 6 可知: 随着氧化时间的延长, 2θ 约为 10° 处对应的氧化石墨的衍射峰 (001) 越来越明显, 这是由于在石墨层间引入了含氧官能团; 反应时间为 6 d 和 8 d 制备的 NGO 在 10° 处的特征峰尤为显著, 且峰位向左偏移也比较大, 说明在此期间有最佳的氧化时间, 当处理时间大于 7 d, 氧化石墨的特征峰逐渐减弱且不稳定, 这与反应过程中产生的中间产物有关. 因此, 基本确定反应的最佳时间为 7 d.

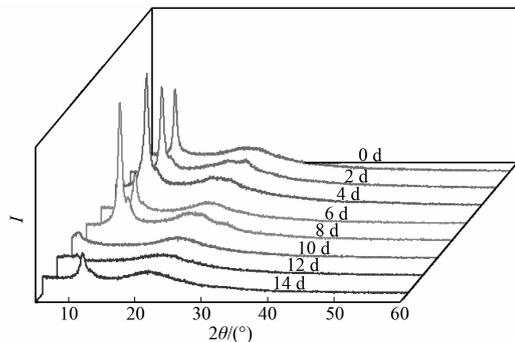


图 6 不同反应时间制备的 NGO 的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD pattern of NGOs prepared at different reaction times

不同反应时间制备的 NGO 的层间距和 EDS 图谱, 如图 7 所示. 图 7 中: d_s 为层间距; t 为反应时间. 由图 7 可知: 当反应时间分别为 1, 7, 14 d 时, 通过 Jade 软件对产物的 XRD 图谱分析, 其层间距分别为 0.913, 0.869, 0.806 nm, 说明 NGO 的氧化程度是先增加后减少. 导致这种现象的原因可能有: 1) 层内部分插层分子发生脱附引起的; 2) 随着反应时间的延长, 氧化产物的氧化程度可能会达到“饱和”状态, 当超过这个界限状态, 部分氧化产物会发生还原反应. 由图 7 还可知: C/O 原子比值越大, 氧化程度越低, 当反应时间为 7 d 时, 产物的氧化程度最高.

当反应时间分别为 1, 7, 14 d 时, 采用改进的 Hummers 法制备的 GO 的红外图谱, 结果如图 8 所

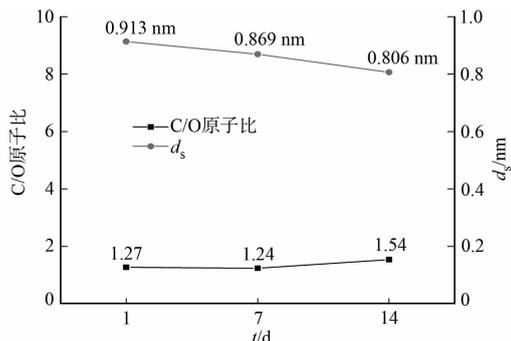


图 7 不同反应时间制备的 NGO 的层间距和 EDS 图谱
Fig. 7 Layer spacing and EDS spectra of NGOs prepared at different reaction times

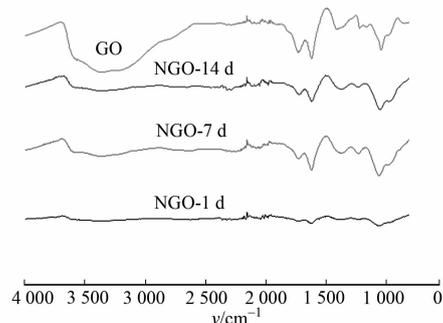


图 8 不同反应时间制备的 NGO 的 FT-IR 图谱
Fig. 8 FT-IR spectra of NGOs prepared at different reaction times

示.图8中: ν 为波数.由图8可知:制得样品在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近均存在羟基和水的吸收峰; $1\,730, 1\,062, 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 分别对应 $\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{OH}, \text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰; $1\,581\text{ cm}^{-1}$ 对应结合水的 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动.这表明氧化石墨表面的官能团种类不随时间的变化而变化,这与文献[7]报道的结论一致.

2.3 石墨片径对制备氧化石墨的影响

当混酸体积比 $V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6 : 4$ 时,采用不同片径(50,150目)鳞片石墨制备氧化石墨,后期室温下处理14 d,所得产物的XRD,如图9所示.

由图9可知:50目和150目的鳞片石墨制备得到的产物在 10° 附近均出现氧化石墨的特征衍射峰,但随着反应时间的延长,该特征峰会逐渐减弱,意味着其氧化程度在逐渐减弱.由此可知,混酸体积比为 $6 : 4$ 时,后期室温处理的最佳时间是7 d,跟上文所得结论一致.

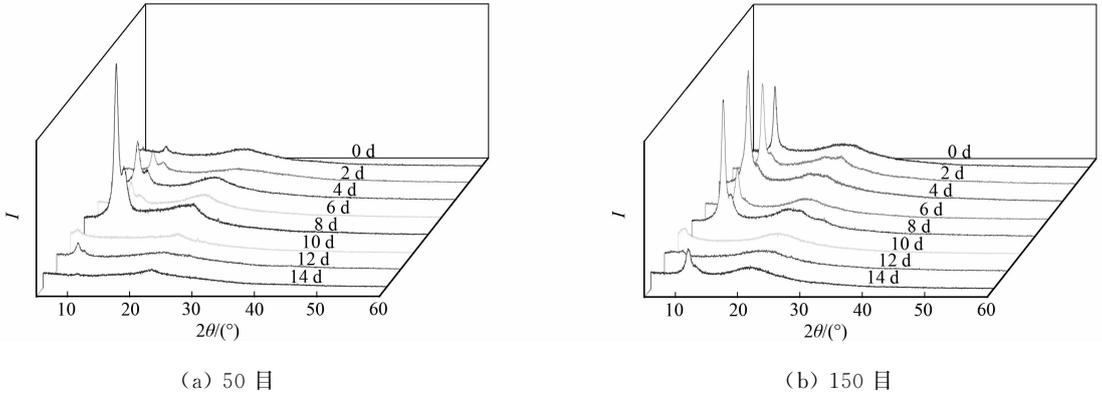


图9 不同石墨片径制备的NGO的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of NGOs prepared with different graphite flake diameters

由图9还可知:在相同的混酸体积比下,150目石墨制备的NGO的氧化峰强度明显高于50目的,由此可推断,产物的氧化程度随着石墨片径的增大而降低.这一结论也在不同石墨片径制备的NGO的拉曼图谱中得到验证,如图10所示.图10中: σ 为拉曼位移; $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 为D峰与G峰的强度比.由图10可知: $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 可以反映材料的缺陷程度,其值越大,说明样品中以 sp^3 杂化的碳原子越多,无序程度越大,意味着氧化石墨的氧化程度越高.根据分峰拟合计算可知,二者的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 分别为0.75,1.00,这也证实了石墨尺寸为150目制备的NGO具有较高的氧化程度.

导致这种现象的原因可能有两个方面:1)从石墨本身来看,相比于150目的石墨,50目的石墨具有更大的结晶区域;2)从氧化过程来看,可能是由于片径小的石墨,插层分子越容易进入石墨层间,从而带来了更多的氧化活性位点.因此,在同等条件下,尺寸越小的石墨越容易被氧化.

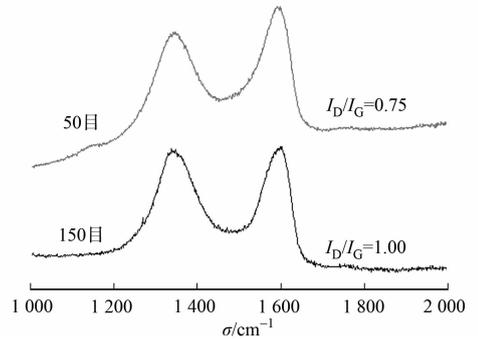


图10 不同石墨片径制备的NGO的拉曼图谱

Fig. 10 Raman map of NGO prepared by different graphite chip diameters

3 结束语

文中利用条件温和的磷酸/硫酸法成功制备出一系列的氧化石墨产品,并确定最佳混酸体积比($V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$)为 $6 : 4$.在此条件下,探讨了反应时间和石墨片径对产物的氧化程度的影响.结果表明:当石墨与高锰酸钾质量比为 $1 : 6$,硫酸和磷酸的体积比为 $6 : 4$,低温处理30 min,中温处理2 h,室温处理7 d时,制备出的氧化石墨有着较高的氧化程度.该方法实验过程简便,反应条件温和,在一定程度上缓和了环境压力,为宏量制备氧化石墨提供了一种新途径.

参考文献:

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849.

- [2] BONACCORSO F, SUN Zicai, HASAN T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622. DOI: 10. 1038/nphoton. 2010. 186.
- [3] XU Jing, YANG Dezhi, LIAO Xiaozhen, *et al.* Electrochemical performances of reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(5): 913-919. DOI: 10. 3866/PKU. WHXB201503162.
- [4] 郭睿. 氧化石墨烯的湿敏特性及其在电容式湿度传感器上的应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [5] CAO Hailiang, ZHOU Xufeng, ZHENG Chao, *et al.* Two-dimensional porous micro/nano metal oxides templated by graphene oxide[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(22): 11984-11990. DOI: 10. 1021/acsami. 5b02014.
- [6] BI Jijun, WANG Zhaozheng, CUI Yiping, *et al.* A new type of graphene oxide and its application in laser devices[J]. *Optical Materials*, 2017, 66: 277-280. DOI: 10. 1016/j. optmat. 2017. 02. 008.
- [7] 陈骥. 氧化石墨烯的制备及结构控制[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- [8] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1340. DOI: 10. 1021/ja01539a017.
- [9] MARCANO D C, KOSYKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814. DOI: 10. 1021/nn1006368.
- [10] YU Huitao, ZHANG Bangwen, BULIN Chaoke, *et al.* High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36143(1-7). DOI: 10. 1038/srep36143.
- [11] PENG Li, XU Zhen, LIU Zheng, *et al.* An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5716. DOI: 10. 1038/ncomms6716.
- [12] YU Chao, WANG Caifeng, CHEN Su. Facile access to graphene oxide from ferro-induced oxidation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 17071. DOI: 10. 1038/srep17071.
- [13] 侯永刚, 吕生华, 张佳, 等. 氧化石墨烯的制备及形成机理[J]. *精细化工*, 2019(4): 559-567.
- [14] 朱碧馨, 毋伟. 氧化石墨的制备及应用[J]. *中国粉体技术*, 2018, 24(3): 15-21. DOI: 10. 13732/j. issn. 1008-5548. 2018. 03. 004.
- [15] CHENG Huhu, ZHAO Fei, XUE Jiangli, *et al.* One single graphene oxide film for responsive actuation[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9529-9535. DOI: 10. 1021/acsnano. 6b04769.
- [16] AHER A, CAI Yuguang, MAJUMDER M, *et al.* Synthesis of graphene oxide membranes and their behavior in water and isopropanol[J]. *Carbon*, 2017, 116: 145-153. DOI: 10. 1016/j. carbon. 2017. 01. 086.
- [17] IWASHITA N, PARK C R, FUJIMOTO H, *et al.* Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials[J]. *Carbon*, 2004, 42(4): 701-714. DOI: 10. 1016/j. carbon. 2004. 02. 008.
- [18] XU Yuxi, SHENG Kaixuan, LI Chun, *et al.* Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(20): 7376-7380. DOI: 10. 1039/C1JM10768B.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)