

超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯

邹正光 俞惠江 龙飞* 范艳煌

(桂林理工大学, 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 采用超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯, 单片层厚~1 nm。本法首先在 Hummers 法的低温、中温反应阶段加入超声振荡, 以此来分别提高石墨的插层效率和氧化程度, 然后在高温反应开始时, 采用把含有残留浓硫酸的混合液缓慢滴入低温去离子水中再加热的方式, 以此减少硫酸分子等插入物因为局部温度过高从石墨层间脱出, 最后通过低速离心得到氧化石墨。使用超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯既方便快捷, 又能有效地增大氧化石墨的层间距, 且随着超声功率的提高, 所得氧化石墨的层间距呈扩大趋势。

关键词: 无机非金属材料; 氧化石墨烯; Hummers 法; 超声振荡

中图分类号: O163.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)09-1753-05

Preparation of Graphene Oxide by Ultrasound-Assisted Hummers Method

ZOU Zheng-Guang YU Hui-Jiang LONG Fei* Fan Yan-Huang

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Graphene Oxide with layer spacing of ~1 nm was prepared by the ultrasound-assisted Hummers method. Firstly, the ultrasonic vibration was applied in the low temperature and mid temperature stages to improve the intercalation efficiency and oxidation degree of Graphite. Secondly, at the beginning of the high temperature stage, the mixed liquid containing residual sulfuric acid was added dropwise into the ice water, then the mixture was heated to the set temperature to avoid the inserting molecule such as sulfuric acid emerging from graphite since the local temperature was too high. Thirdly, Graphite Oxide was obtained after the low-speed centrifugation. Graphite oxide preparation by the title method was convenient and quick. The layer spacing of graphite oxide was effectively expanded and increased with the ultrasonic power.

Key words: inorganic nonmetallic materials; graphene oxide; method of Hummers; ultrasonic vibration

氧化石墨及其复合材料具有广泛的运用前景, 可用于催化剂载体^[1], 耐磨材料^[2], 控制药物释放的载体^[3], 阻燃材料^[4], 表面活性剂^[5]等。氧化石墨首次制备于 19 世纪 50 年代, 从氧化石墨制备之初到 20 世纪 50 年代, 研究人员主要探究了氧化石墨的制备方法, 经过近一个世纪的努力, 研究人员主要确立了通过化学液相氧化制备氧化石墨的 3 种主要方法, 其中 Hummers 法^[6]凭借其氧化时间短, 氧化程度较高, 产物的结构较规整, 安全系数较高等优

点, 成为制备氧化石墨最常用的方法^[7]。该方法主要包含了低温、中温、高温 3 个反应阶段。研究表明^[8]: 低温反应主要发生硫酸分子在石墨层间插层; 中温反应主要发生石墨的深度氧化; 高温反应过程则主要发生层间化合物的水解反应。低温反应插层充分, 中温反应深度氧化完全, 高温反应水解彻底, 是获得层间距较大氧化石墨的有效途径之一, 这种层间距较大的氧化石墨不仅有利于其他分子、原子等插入层间形成氧化石墨插层复合材料, 而且易于被

收稿日期: 2011-03-25。收修改稿日期: 2011-06-01。

国家自然科学基金(No.50862002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: long.drf@gmail.com

剥离成单层氧化石墨,为进一步制备单层石墨烯打下基础。

1999 年,Kovtyukhova 等^[9]在 Hummers 法进行之前采用了预氧化处理。利用浓硫酸、过硫酸钾、五氧化二磷和石墨粉在低温搅拌条件下反应 6 h,接着稀释、过滤、洗涤和干燥,实现对石墨的预氧化。预氧化的目的是提高石墨的氧化程度和层间距,但预氧化的操作过程较为繁琐。

超声振荡可促使或加速某些化学反应的发生,在 Hummers 法添加超声振荡可促使低温反应插层充分,中温反应深度氧化完全,高温反应水解彻底。而实践表明在高温反应阶段加入超声振荡将导致氧化石墨低速离心分离难以实现。因此本文在 Hummers 法的低温和中温反应阶段加入超声振荡,以此获得层间距较大的氧化石墨。

氧化石墨的分离和洗涤也是一个难题,一般采用的方法是抽滤、透析和离心,其中抽滤和透析效率低下,而离心过程中样品摇晃会使氧化石墨被不经意剥离,而使得后续进行的离心分离越来越困难。本工作利用低速离心,通过逐步加快每次的离心转速并辅以轻微晃动来减少氧化石墨被剥离的发生。

1 实验部分

1.1 原 料

石墨粉(A.R.,汕头市西陇化工厂),硝酸钠(A.R.,成都科龙化工试剂厂),高锰酸钾(A.R.,汕头市西陇化工厂),浓硫酸 98.5%(A.R.,汕头市西陇化工厂),去离子水,水合肼 80%(A.R.,汕头市西陇化工厂),双氧水 30%(A.R.,汕头市西陇化工厂)和盐酸 35%(A.R.,汕头市西陇化工厂)。

1.2 制 备

1.2.1 Hummers 法制备氧化石墨烯

低温反应:量取 23 mL 浓硫酸倒入烧杯,烧杯放入冰浴中冷却至 4 ℃以下,称取 1 g 石墨粉和 0.5 g 硝酸钠放入烧杯,1 h 以后缓慢加入 3 g 高锰酸钾,控制温度不超过 10 ℃,反应时间共约 2 h;中温反应:把烧杯移至恒温水浴锅,水浴温度控制在 38 ℃反应 0.5 h,保持搅拌;高温反应:在所得混合液中缓慢加入 80 mL 的去离子水,保持混合液温度~95 ℃反应 30 min,期间保持适度搅拌;高温反应后加入约 60 mL 去离子水中止反应,加入 15 mL(30Vol%) 的双氧水,待反应约 15 min 后再加入 40 mL(10Vol%) 的盐酸溶液。低速离心洗涤去除过量的

酸及副产物,将洗涤后呈中性的氧化石墨分散于水中,超声震荡剥离 40 min,超声结束后在 2 500 r·min⁻¹ 转速下离心 30 min,上层液即是氧化石墨烯悬浊液。

1.2.2 预氧化-Hummers 法制备氧化石墨烯

将 30 mL 浓 H₂SO₄,10 g K₂S₂O₈,10 g P₂O₅ 置于三口烧瓶中,加热至 80 ℃后加入 20 g 石墨粉后保温 6 h,自然冷却至室温后,稀释,抽滤,洗涤直至中性,室温下自然干燥。取 1 g 预处理过的样品进行 Hummers 法制备氧化石墨烯(见 1.2.1)。

1.2.3 低中温超声辅助 Hummers 法合成氧化石墨烯

低温反应:量取 23 mL 浓硫酸倒入烧杯,烧杯放入冰浴中冷却至 4 ℃以下,称取 1 g 石墨粉和 0.5 g 硝酸钠放入烧杯,开启超声,1 h 以后缓慢加入 3 g 高锰酸钾,关闭超声并开始搅拌,控制温度不超过 10 ℃,反应时间共 2 h;中温反应:把烧杯移至水浴锅,开启超声,水浴温度控制在 38 ℃反应 0.5 h;高温反应:把所得混合液缓慢加入约 100 mL 的低温去离子水中,接着将以上混合液置于~95 ℃水浴中反应 30 min,期间保持适度机械搅拌;高温反应后加入 60 mL 去离子水中止反应,随后加入 25 mL(30Vol%) 的双氧水,待反应约 15 min 后再加入 40 mL(10Vol%) 的盐酸溶液溶解。低速离心洗涤去除过量的酸及副产物,将洗涤后呈中性的氧化石墨分散于水中,超声振荡剥离 40 min,超声结束后在 2 500 r·min⁻¹ 转速下离心 30 min,上层液即是氧化石墨烯分散液。

1.2.4 低温超声辅助 Hummers 法合成氧化石墨烯

除把中温反应的超声振荡改为搅拌以外,其他均与 1.2.3 合成工艺相同。

1.2.5 中温超声辅助 Hummers 法合成氧化石墨烯

除在低温反应阶段只使用搅拌(不使用超声振荡)以外,其他均与 1.2.3 合成工艺相同。

1.3 样品测试

把未剥离的氧化石墨分散液置于带有刻蚀槽的载玻片上,放入真空干燥箱,40 ℃干燥 24 h,采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对样品进行测试,采用 Ni 滤波片,X-射线计数类型为充 Xe 正比计数器,X-射线强度技术是 X' Celerator 超能探测器, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1)=0.15406 \text{ nm}$,工作电压 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 10°·min⁻¹,扫描范围为 5°~50°。把超声剥离后的氧化石墨烯分

散液稀释后,滴于云母片,干燥,采用美国VEECO公司Multimode型原子力显微镜(AFM),工作模式:tapping mode,扫描范围: $X,Y:5\mu\text{m},Z:30\text{nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 低温辅助Hummers法:低温阶段

首先研究高锰酸钾在Hummers法低温反应时的作用。在低温反应加入或不加KMnO₄,完成低温反应,所得产物的XRD图如图1,从图中可以看出,两者的XRD图并没有明显差别,表明KMnO₄在低温阶段并没起到促进插层的作用^[8],而仅在低温反应时混合均匀,为下一步氧化反应做准备。

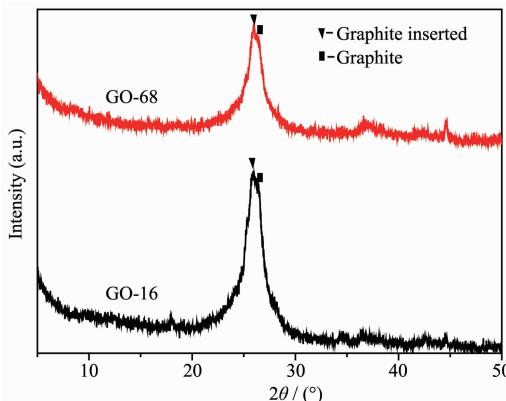
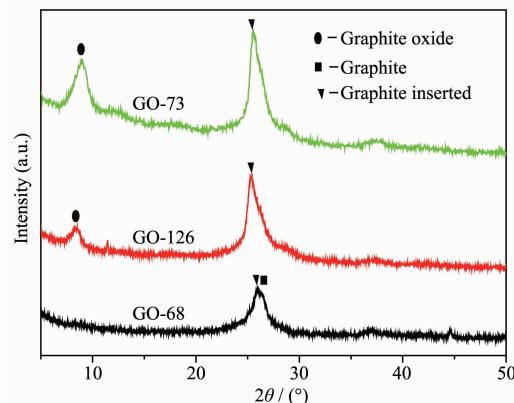


图1 在Hummers法低温反应加入(GO-68)或者不加(GO-16)KMnO₄,完成低温反应,所得中间产物的XRD图

Fig.1 XRD patterns for intermediate products with (GO-68) or without (GO-16) KMnO₄ in the low temperature stage of the Hummers method

KMnO₄在温度较高的中温反应阶段作为氧化剂使得石墨发生深度氧化^[8],然而低温反应时,KMnO₄在温度稍高或者有超声振荡等情况下,可能会使部分石墨被充分插层前就会发生深度氧化。对低温反应不同阶段进行超声振荡所得中间产物插层效果进行比较。产物的XRD如图2,从图中可以看出,样品GO-68的XRD图在 $2\theta=25.9^\circ$ 和 26.3° 处分别有2个峰,分别是石墨被硫酸分子插层后的峰和石墨(002)的特征峰,有石墨特征峰的存在说明该样品没有插层完全。与样品GO-68相比,样品GO-73和GO-126石墨层间被插层的峰分别在 $2\theta=25.5^\circ$ 和 25.2° ,且石墨的(002)特征峰消失,表明样品GO-73和GO-126插层反应较完全,同时样品GO-126比GO-73的插层石墨峰峰位左移,说明样品GO-126比GO-73插层更充分。样品GO-73的氧化石墨

(9.0°)与硫酸插层石墨峰(25.5°)的强度比值比GO-126中氧化石墨(8.8°)与硫酸插层石墨峰(25.2°)的高,说明前者在高锰酸钾存在的情况下超声,有更多石墨在低温阶段发生深度氧化。因此,在低温反应阶段,为了提高石墨的层间插层效率,减少深度氧化的发生,故在高锰酸钾加入之后停止超声振荡,改为搅拌。(除特别说明外,低温阶段超声振荡指在高锰酸钾加入之前超声振荡。)



GO-73: the sample obtained with ultrasound-assisted operation during low temperature stage; GO-126: the sample obtained with ultrasound-assisted operation before addition of KMnO₄; GO-68: the sample obtained with stirring during low temperature stage

图2 低温反应结束后中间产物的XRD图

Fig.2 XRD patterns for intermediate products after the low temperature stage of the Hummers method

2.2 Hummers法高温反应阶段

Hummers法高温反应阶段,在温度较高且含有残留浓硫酸的混合液中加入去离子水,会使混合液产生局部高温,造成反应温度难以控制,同时混合液的局部温度过高,使得硫酸-石墨层间化合物受热分解,硫酸等插入物从石墨层间脱出^[8],从而大大影响了氧化石墨的质量。本工作采用了把含有残留浓硫酸混合液缓慢滴入低温去离子水中,再把所得混合液放入水浴中加热的方式,有效地避免局部温度过高带来的问题。如图3可见,相同条件下,高温阶段采用把含有残留浓硫酸的混合液加入低温去离子水中再加热的方式得到的氧化石墨层间距较大。

2.3 超声辅助Hummers法制备氧化石墨

分别在Hummers法低温反应,中温反应,低中温反应阶段引入超声振荡,并改变超声功率,制备氧化石墨,并分别与先预氧化-Hummers法和Hummers法制备的氧化石墨进行比较,如图4,5所示。由图4可见,分别在Hummers法低温反应,中温

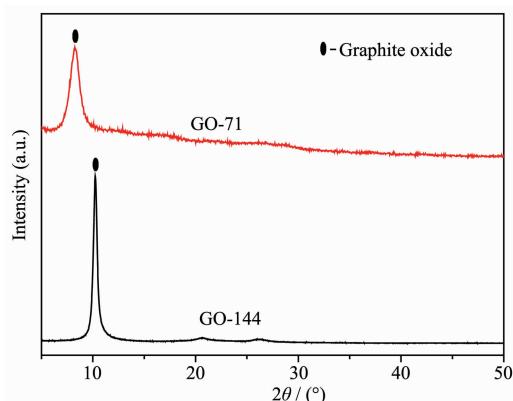
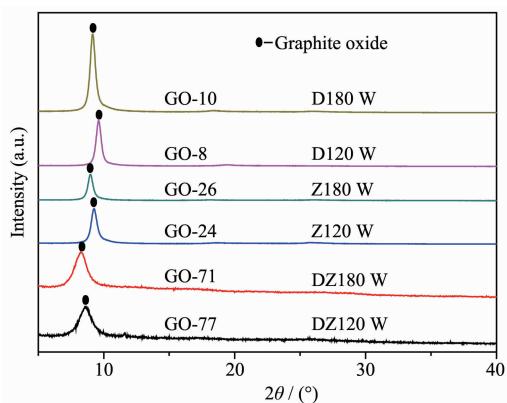


图 3 低中温超声辅助 Hummers 法, 高温反应时, 含残留浓硫酸混合液加入冰水中(GO-71)或者水加入含残留浓硫酸混合液(GO-144), 制备的氧化石墨 XRD 图

Fig.3 XRD patterns for graphite oxide with ultrasonic vibration during the low temperature stage and the mid temperature stage with the addition of the mixed liquid containing residual sulfuric acid into ice water (GO-71) or the addition of water into the mixed liquid during the high temperature stage (GO-144)



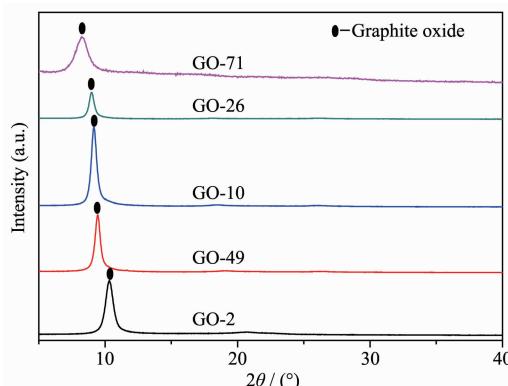
GO-71 和 GO-77: Samples obtained with stirring in the high temperature stage, and ultrasonic vibration at 180 W and 120 W in the low temperature stage and the mid temperature stage, respectively; GO-26 和 GO-24: Samples obtained with stirring in both the low temperature stage and the high temperature stage, and ultrasonic vibration at 180 W and 120 W in the mid temperature stage, respectively; GO-10 和 GO-8: Samples obtained with stirring in both the mid temperature stage and the high temperature stage, and ultrasonic vibration at 180 W and 120 W in the low temperature stage, respectively

图 4 超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for graphite oxide obtained by ultrasound-assisted Hummers method

反应和低中温反应阶段引入超声振荡, 随着超声功率的增大, 相应产物的层间距均呈扩大的趋势, 说

明超声功率增大对氧化石墨层间距的扩大有促进作用。由图 5 可知, 样品 GO-71, GO-26, GO-10, GO-49, GO-2 的氧化石墨(001)特征峰峰位依次右移, 可见在超声功率 180 W 条件下, 超声辅助 Hummers 法制备的氧化石墨层间距依次大于预氧化-Hummers 法和 Hummers 法的, 同时, 低中温超声辅助 Hummers 法所得氧化石墨层间距依次大于中温超声辅助 Hummers 法和低温超声辅助 Hummers 法的, 因为超声振荡促使低温阶段插层反应更充分以及中温阶段深度氧化更彻底, 且超声振荡对中温深度氧化导致的氧化石墨层间距扩大较低温阶段插层反应稍显著。

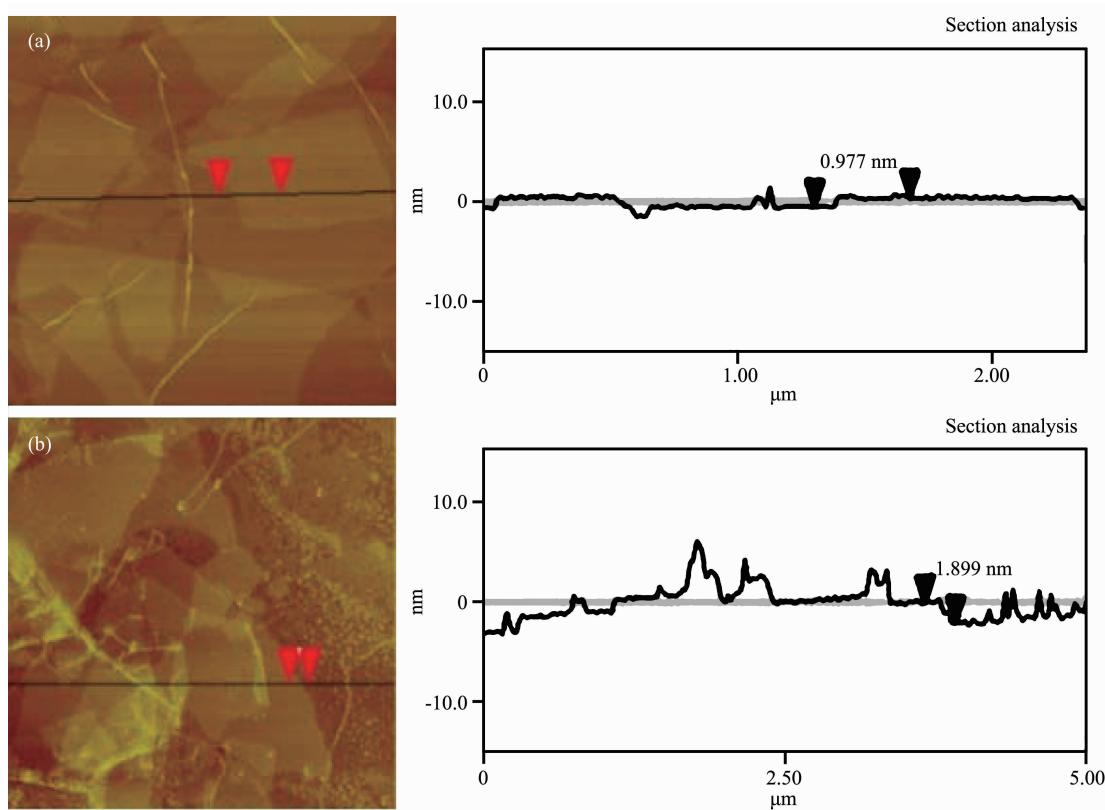


GO-71: Sample obtained with stirring in the high temperature stage, and ultrasonic vibration at 180W in both the low temperature stage and the mid temperature stage; GO-26: Sample obtained with stirring in both the low temperature stage and the high temperature stage, and ultrasonic vibration at 180 W in the mid temperature stage; GO-10: Sample obtained with stirring in both the mid temperature stage and the high temperature stage, and ultrasonic vibration at 180 W in the low temperature stage; GO-49: Sample obtained with preoxidation-Hummers method; GO-2: Sample obtained with Hummers method

图 5 超声辅助 Hummers 法, 预氧化-Hummers 法与 Hummers 法制备氧化石墨的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Graphite Oxide prepared by ultrasound-assisted Hummers method, preoxidation-Hummers method and the Hummers method

分别对(a)低中温超声辅助 Hummers 法以及(b)预氧化-Hummers 法制备的氧化石墨烯进行 AFM 分析, 所得片层厚度分别是 0.977 nm, 1.899 nm, 如图 6 可见, 而单层氧化石墨的片层厚~1 nm^[10], 表明样品(a)所得氧化石墨烯片层为单层, 剥离较好, 而样品(b)的氧化石墨烯片层结构有部分为双层, 进



(a) Graphene oxide prepared with ultrasonic power of 180 W during both the low temperature stage and the mid temperature stage, (b) Graphene oxide prepared with preoxidation-Hummers method

图6 氧化石墨烯AFM图

Fig.6 AFM images for graphene oxide

步确认低中温超声辅助Hummers法制备的氧化石墨层间距较大,易于被剥离成单层。

3 结 论

与Kovtyukhova等^[9]采用的预氧化-Hummers法相比,使用低中温超声辅助Hummers法制备氧化石墨烯既方便快捷,节约资源,又能更有效地提高氧化石墨层间距,且随着超声功率的提高,所得氧化石墨的层间距呈扩大趋势。层间距较大的氧化石墨不仅利于其他分子、原子等插入层间形成氧化石墨插层复合材料,而且易于被剥离成单层氧化石墨,为进一步制备单层石墨烯打下基础。

参考文献:

- [1] Matsuo Y, Tahara K, Sugie Y. *Carbon*, **1997**,*35*(1):113-120

- [2] FENG Da-Peng(冯大鹏), WANG De-Guo(王德国), LAN Hui-Qing(兰惠清), et al. *Tribology(Mocaxue Xuebao)*, **2003**, *23*(1):1-4
- [3] Yang X Y, Zhang X Y, Liu Z F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,*112*(45):17554-17558
- [4] Ding R F, Hu Y, Gui Z, et al. *Polymer Degradation and Stability*, **2003**,*81*(3):473-476
- [5] Kim J, Cote L J, Kim F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,*132*(23):8180-8186
- [6] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,*80*:1339-1339
- [7] Li D, Müller M B, Wallace G G, et al. *Nature Nanotech.*, **2008**,*3*:101-105
- [8] FU Ling(傅玲), LIU Hong-Bo(刘洪波), ZOU Yan-Hong(邹艳红), et al. *Carbon(Tansu)*, **2005**,*124*(4):10-14
- [9] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,*11*(3):771-778
- [10] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,*45*(7):1558-1565