

## 氧化石墨的制备及其有机化处理

韩志东 王建祺\*

(国家阻燃材料研究实验室, 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

关键词: 氧化石墨 可膨胀石墨 天然石墨  
分类号: O611.4 0613.71

自 1855 年 Brodie 制备出氧化石墨 (GO) 以来, 已经研究出多种制备氧化石墨的方法。目前, 广泛采用的制备方法有 Brodie 法<sup>[1]</sup>, Staudenmaier 法<sup>[2]</sup> 以及 Hummers 法<sup>[3]</sup>。在这些方法中, 往往采用天然石墨为原料来合成氧化石墨。一般来讲, 反应时间较长, 有时为了达到较高的氧化程度, 甚至需要重复氧化。在氧化石墨的研究过程中, 大量文献报道了氧化石墨的形成过程, 目前, 普遍接受的氧化过程包括三个步骤: 首先是形成石墨层间化合物, 其次是石墨层间化合物的氧化, 最后是氧化物的水解<sup>[4]</sup>。可以预料, 采用石墨层间化合物来合成氧化石墨, 可能有助于提高氧化程度, 同时又可以减少反应所需要的时间。

作为一种石墨层间化合物, 可膨胀石墨的研究最早可以追溯到 1860 年。当时的科学家在研究石墨的湿式反应时, 偶然发现天然石墨经特殊的化学处理和物理化学处理后, 石墨的体积会发生较大膨胀的现象, 以后不少学者都做过类似的研究。但是, 膨胀石墨发展成为具有工业用途的材料, 还是 20 世纪 60 年代的事情。可膨胀石墨的制备方法一般有化学氧化法和电化学法两种。传统的生产方法, 是在氧化剂的作用下, 将鳞片石墨与浓硫酸反应而制得<sup>[5]</sup>。但到目前为止, 有关可膨胀石墨制备氧化石墨的研究工作还未见报道。本文旨在: (1) 尝试选用可膨胀石墨为原料制备氧化石墨, 探索一种更省时、更便捷、更有效的方法制备氧化石墨; (2) 通过有机化处理氧化石墨 (S-GO), 并配合 XRD、XPS、FTIR 等技术对产物结构进行分析表征。

## 1 实验部分

## 1.1 氧化石墨的制备

分别以天然鳞片石墨 (NG) 和可膨胀石墨 (EG) 为原料, 采用 Hummers 方法<sup>[3]</sup> 制备氧化石墨。

## 1.2 氧化石墨的有机化处理

选择十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 为有机化试剂, 具体处理方法是: 取一定量的氧化石墨 (由可膨胀石墨制备) 溶解在蒸馏水中, 用超声波处理 30min。之后, 再用氢氧化钠溶液处理至 pH 值为 8 左右。在搅拌下加入表面活性剂的水溶液过程中, 将反应继续进行一段时间后, 过滤, 用热的乙醇和水的混合溶液 (乙醇/水 (体积比) = 1:1), 冲洗数次, 至检测不到溴离子, 产物在真空烘箱中, 60℃ 下干燥 12h, 取出, 研磨后进行测试。

## 1.3 氧化石墨的表征

XRD (X-Ray Diffraction) 实验条件: 日本理学 D/max-RB 型 12kW X-射线衍射仪连续记谱。Cu K $\alpha$  辐射线, 后单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描速度 2°·min<sup>-1</sup>, 步长为 0.02。

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 实验条件: 美国 Perkin-Elmer Physical Electronics 公司的 PHI 5300 X 射线能谱仪上采集。Mg K $\alpha$  (1253.6eV), 功率为 250kW (12.5kV × 20mA), 采用固定通能 (FAT) 模式工作。本底真空优于 10<sup>-7</sup>Pa (10<sup>-9</sup>Torr)。

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometers) 实验条件: Bruker 公司 EQUINOX 55 型 FT-IR 光谱仪, 分辨率 8cm<sup>-1</sup>, 扫描范围 4000 ~ 400cm<sup>-1</sup>, KBr 压

收稿日期: 2003-01-02。收修改稿日期: 2003-03-15。

\* 通讯联系人。E-mail: bitjq@public.bta.net.cn

第一作者: 韩志东, 女, 29 岁, 博士; 研究方向: 阻燃材料。

片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化石墨的制备

为考察不同反应时间对氧化石墨产物结构的影响,以 XRD 为分析手段分别对天然石墨和可膨胀石墨在反应时间分别为 12h 和 24h 的氧化产物进行了分析,结果如图 1 所示。从天然石墨的氧化产物的 XRD 结果可见,反应 12h 的产物在  $2\theta$  约为  $26^\circ$  左右具有较强衍射峰(石墨的(002)衍射峰),相对而言,氧化石墨的衍射峰较弱,当反应时间延长至 24h 后,氧化石墨的衍射峰( $2\theta$  约为  $10^\circ \sim 13^\circ$  左右)较强,但仍能检测到较强的石墨(002)衍射峰,此时产物中还含有高阶石墨插层化合物<sup>[6]</sup>。可膨胀石墨的氧化过程表现明显不同于天然石墨,前者在反应时间仅为 12h 时,氧化产物就表现出很强的氧化石墨衍射峰,此时, XRD 结果中仅能检测到很弱的石墨(002)衍射峰,而在反应 24h 后的氧化产物中,基本上已经检测不到石墨的衍射峰。

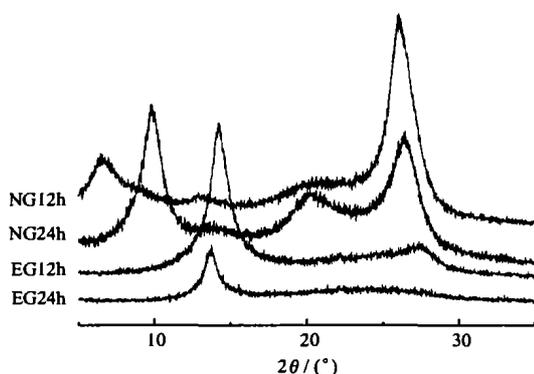


图 1 不同氧化时间制备的氧化石墨的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of graphite oxides after different oxidation times

NG12, NG24: graphite oxide prepared from natural graphite after 12h and 24h oxidation, respectively.

EG12, EG24: graphite oxide prepared from expandable graphite after 12h and 24h oxidation, respectively.

由此可见,以可膨胀石墨为原料,在反应 12h 时,其结果就已经优于天然石墨氧化 24h 的结果,而在反应时间达到 24h 时,氧化产物中就已经检测不到石墨的衍射峰,此时的 XRD 结果与大量文献中报道的氧化石墨的结果完全相同,说明采用可膨胀石墨已经成功制备了氧化石墨,而且,与天然石墨相比,制备氧化石墨所用的时间大大缩短。

采用 XPS 技术分别对以天然石墨和氧化石墨为原料,对反应时间为 24h 的氧化产物的表面碳、氧含量进行了分析,结果表明,在天然石墨的氧化产物中, C/O 仅为 3.9,而在可膨胀石墨的氧化产物中,该比值可达到 2.6,这一比值与文献<sup>[6]</sup>中报道的体相比值(C/O = 2~3)相近,由此说明,反应时间相同的条件下,由可膨胀石墨制备的氧化产物具有更高的氧化程度。

### 2.2 氧化石墨的有机化处理

尽管氧化石墨的层间距(0.6~0.8nm,此值与氧化石墨的吸水量或干燥程度有关)与石墨(0.3354 nm)相比有了大幅度的提高,为了制备适于多种用途的氧化石墨,对氧化石墨进行有机化处理,以进一步控制氧化石墨的层间距与界面性质。实验中选择十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)为有机化插层剂,对氧化石墨进行了有机化处理,结果如图 2 所示。

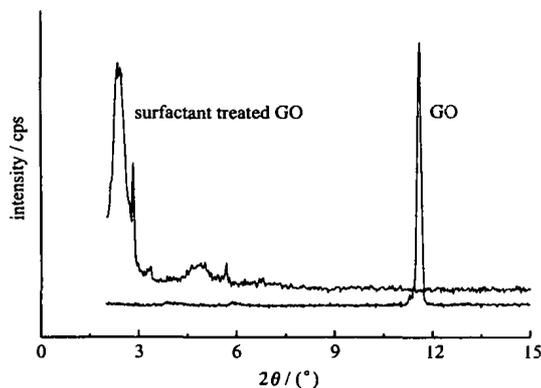


图 2 氧化石墨(GO)及有机化处理氧化石墨的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of GO and GO treated by CTAB

经过有机化处理之后,氧化石墨的结构发生了显著的变化,氧化石墨在  $2\theta$  为  $11.58^\circ$ (对应层间距离为 0.76nm)处的衍射峰在有机化处理后消失,与此同时在  $2\theta$  为  $2^\circ \sim 8^\circ$  之间出现了一系列新的衍射峰,最小  $2\theta$  角为  $2.4^\circ$ ,对应此时的层间距离为 3.7 nm。与氧化石墨相比,层间距离显著增加,说明有机化试剂已经成功插入氧化石墨层间,使层间距离有效扩大。FTIR 的实验结果也表明了处理后的氧化石墨中有机化试剂的存在,如图 3 所示。

未处理的氧化石墨的 FTIR 谱图中,位于  $3450 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于氧化石墨中 OH 伸缩振动。而  $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  范围内出现的较宽的谱峰,也可能来自于氧化石墨所吸附的水分子。由于样品吸湿

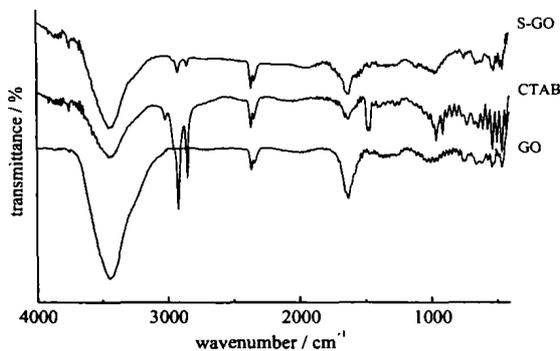


图 3 GO、CTAB 以及有机化 GO 的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of GO, CTAB and treated GO

性较强, 因此, 在位于  $1620\text{cm}^{-1}$  处的对应于水分子变形振动的吸收谱峰较强, 相应于在  $3200 \sim 3600\text{cm}^{-1}$  处的水分子伸缩振动导致该处谱峰变宽。相应于  $1390\text{cm}^{-1}$ 、 $1060\text{cm}^{-1}$  为 O-H 和 C-O 的振动吸收, 位于  $1710\text{cm}^{-1}$  处的谱峰相应于氧化石墨层边缘部分的羰基伸缩振动。位于  $2360\text{cm}^{-1}$  左右的峰是由于  $\text{CO}_2$  产生的<sup>[7]</sup>。

有机化处理之后,  $1390\text{cm}^{-1}$  处对应的 CO-H 基团的谱峰减弱, 这一点说明有机化试剂与氧化石墨间有一定的化学作用, 可能产生阳离子型有机化试剂与氧化石墨中的 C=O 以离子键的状态存在<sup>[8]</sup>。与此同时, 新出现的谱峰有:  $2960 \sim 2850\text{cm}^{-1}$  范围内出现两个新的谱峰, 分别为  $2920\text{cm}^{-1}$  和  $2850\text{cm}^{-1}$ , 对应于烷基的 C-H 伸缩振动吸收带, 同时在  $1360\text{cm}^{-1}$  附近处出现  $\text{CH}_3$  基的对称变形振动吸收

带以及在  $750\text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{CH}_2$  基的平面内摇摆振动吸收带, 这些都对应于有机化试剂的特征谱峰, 由此可见, 有机化试剂已经插入氧化石墨的层间<sup>[9]</sup>。

### 3 结 论

本文利用可膨胀石墨为原料成功制备了氧化石墨。实验表明, 与天然石墨相比, 采用可膨胀石墨不仅有效缩短了制备氧化石墨的反应时间, 在相同反应条件下, 可以大大提高氧化程度。XRD 和 FTIR 结果表明, 十六烷基三甲基溴化胺成功地插入氧化石墨层间, 有效地增加了层间距离。

### 参 考 文 献

- [1] Brodie B. C. *Ann. Chim. Phys.*, **1855**, **45**, 351.
- [2] Staudenmaier L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, **31**, 1484.
- [3] Hummers W. S., JR and Offeman R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**, 1339.
- [4] Tsuyoshi Nakajima, Yoshiaki Matsuo *Carbon*, **1994**, **32**, 469.
- [5] CHEN Zu-Yao(陈祖耀), ZHU Ji-Ping(朱继平) *Zhongguo Keji Daxue Xuebao (J. of China University of Sci. and Tech.)*, **1998**, **28**(2), 205.
- [6] Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. *Carbon*, **1988**, **26**, 357.
- [7] Scholz W., Boehm H. P. *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **1969**, **369**, 327.
- [8] Mermoux M., Chabre Y., Rousseau A. *Carbon*, **1991**, **29**, 469.
- [9] Matsuo Y., Niwa T. *Carbon*, **1999**, **37**, 897.

## Preparation of Graphite Oxide and its Organic Modification

HAN Zhi-Dong WANG Jian-Qi\*

(National Laboratory of Flame Retardant Materials, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Graphite oxide(GO) was successfully prepared by using expandable graphite, which is a new starting material instead of the normally adopted natural graphite. XRD and XPS data indicated that, in the same reaction condition due to the application of expandable graphite, the extent of oxidation for the product, GO, was considerably enhanced and the period required for oxidation was greatly shortened. In addition, the prepared GO was modified by surfactant, that is the new sample, S-GO, was obtained. As a consequence the extended interlayer space has proved itself to be successfully intercalated by the surfactant.

**Keywords:** graphite oxide expandable graphite natural graphite