

石墨层间化合物的合成及其结构研究

黄颖霞^{1 2}, 周宁琳^{1 2 3}, 李利^{1 2 3}, 刘颖^{1 2}, 魏少华^{1 2 3}, 沈健^{1 2 3}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院 210097 江苏 南京)

(2. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心 210097 江苏 南京)

(3. 江苏省表面与界面工程技术研究中心 210093 江苏 南京)

[摘要] 石墨层间化合物是一种重要的化合物,它不仅保留了石墨原有的优良特性,还被激发出一些优异的物化性能.本文以天然石墨、可膨胀石墨为原料分别合成了膨胀石墨及氧化石墨,并利用 X 射线衍射、红外光谱及热分析等手段对其进行结构研究.

[关键词] 石墨,可膨胀石墨,膨胀石墨,氧化石墨

[中图分类号] O613.71, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2005)04-0057-03

Researches on the Structures and Synthesis of the Graphite Intercalation Compounds

Huang Yingxia^{1 2}, Zhou Ninglin^{1 2 3}, Li Li^{1 2 3}, Liu Ying^{1 2}, Wei Shaohua^{1 2 3}, Shen Jian^{1 2 3}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(2. Jiangsu Engineering Research Center for Bio-Medical Function Materials, 210097, Nanjing, China)

(3. Jiangsu Research Center of Surface and Interface Engineering and Technology, 210093, Nanjing, China)

Abstract Graphite intercalation compounds as a important kind of compounds, not only retain the good original graphitic properties, but also are evoked to show some fine performances. A comparative study on the forming process of exfoliated graphite and graphite oxide prepared from both natural graphite and expandable graphite is accomplished with XRD, FTIR and TG techniques.

Key words natural graphite, expandable graphite, exfoliated graphite, graphite oxide

0 引言

石墨层间化合物材料(Graphite Intercalation Compounds, 简称 GICs)是近 40 年发展起来的新型炭素材料,由美国联合碳化物公司在 1963 年首先申请可膨胀石墨制造技术专利并于 1968 年进行工业化生产^[1]. GICs 不但保留了石墨原有的理化特性,而且由于碳原子层与插入层原子的相互作用又产生了一系列的新特性,如高导电性、超导性、电池特性、催化剂特性、储氢特性等^[2-4],因而被用作极富特色的功能材料、结构材料,吸引了众多学者进行实验和理论研究.自 1841 年德国 Schaufautl^[5]发现 GICs 以来,100 多年的历史已使 GICs 发展成为碳素材料科学的独立分支,成为一门新兴的边缘学科.

本研究以天然鳞片石墨和可膨胀石墨作为原料,用化学氧化的方法分别合成膨胀石墨和氧化石墨两种石墨层间化合物,并利用 X 射线衍射、红外光谱及热分析等手段对其进行结构研究.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

天然鳞片石墨,可膨胀石墨,双氧水、浓硫酸、发烟硝酸、氯酸钾、氢氧化钠等均为分析纯试剂.

收稿日期:2005-05-28.

基金项目:江苏省科技厅自然科学基金(JH03 - 013, JHjd03 - 008),江苏省教育厅自然科学基金(04KJB430072)资助项目.

作者简介:黄颖霞,女,1980—,硕士研究生,主要从事高分子材料的学习与研究工作. E-mail : xiaqing521@ sina. com

通讯联系人:沈健,1957—,教授,博士生导师,主要从事功能高分子复合材料的研制及其界面化学的研究、多相体系的界面化学研究及精细高分子的合成、表征和应用. E-mail : jshen@ njnu. edu. cn

1.2 仪器

日本理学 D/max-rC 型转靶 X-射线衍射仪 ,Nexus670 型(Nicolet)红外光谱仪 ,Perkin-Elmer 热分析仪 ,ASAP2020 比表面积分析仪 ,精密数显酸度计.

1.3 实验方法

1.3.1 膨胀石墨的制备

在烧杯中加入 10 g 天然石墨 ,搅拌中滴加 1.4 g 双氧水溶液后 ,缓慢将此混合料加入盛有 35 g 浓硫酸的烧杯中 ,搅拌 1 h ,使其充分氧化. 反应完成后对其进行水洗、过滤、干燥、称重 ,即得可膨胀石墨.

可膨胀石墨在 900℃ 高温下膨胀 ,获得膨胀石墨.

1.3.2 氧化石墨的制备

采用 Brodie 法^[6]. 在烧杯中加入 30 mL 发烟硝酸 ,用冰水冷至 4℃ 左右 ,搅拌中加入 1 g 石墨或可膨胀石墨 ,缓慢加入 8 g 氯酸钾粉末 ,同时控制温度在 20℃ 以下. 氯酸钾加料完毕以后移去冰水浴. 持续反应 9 h. 反应产物用大量蒸馏水洗涤至中性 ,60℃ 下干燥 24 h.

1.3.3 氧化石墨表面酸性基团含量的分析

准确称取 0.5 g 氧化石墨放入 100 mL 烧杯中 ,加入 20 mL 的 0.1 mol/L NaOH 溶液 ,超声振荡 1 h ,用标准 0.1 mol/L 硫酸溶液滴定振荡前后 NaOH 溶液浓度的变化 ,测定出样品吸附 NaOH 的数量 ,计算单位质量的样品所消耗的 NaOH 量 ,即为其表面酸性基团的含量.

2 结果与讨论

2.1 膨胀石墨的比表面积

通过测定本文选用的石墨原料 ,其比表面积仅 $1.509 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积 $5.474 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径 4.911 nm ,而膨胀石墨是可膨胀石墨瞬时高温 ,急速分解 ,沿 c 轴方向发生片层剥离的产物 ,具有疏松、多孔和蠕虫状形貌 ,其比表面积为 $29.641 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积 $54.830 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径 8.473 nm.

对比石墨与膨胀石墨的上述特点可知 ,膨胀石墨具有发达的网络状孔型结构及高的比表面积. 而物质的比表面积增加 ,表面自由能就会迅速增加 ,使其表面活性增加 ,表面吸附力增大.

2.2 X 射线衍射分析

图 1 比较了石墨、膨胀石墨及氧化石墨的 X 射线衍射谱图. 可见标准石墨晶体的(002)晶面的层间距 d 为 0.335 nm ,膨胀石墨中的 d 值为 0.336 nm ;氧化石墨中的 d 值为 0.884 nm ,0.442 nm. 对于膨胀石墨来说 ,其层间距相对于天然石墨来说基本上没有发生变化. 究其原因 GICs 膨化后 ,层间化合物分解 ,一方面气化推力使石墨晶片间的距离大大增加 ,但另一方面由于晶格中的低分子物挥发又使石墨晶片内的碳层间距得以回复 ,所以膨胀石墨的 X 射线衍射图中石墨晶体的(002)特征峰仍然是最强峰. 而对于氧化石墨来说 ,谱图中石墨晶体的(002)衍射峰消失 ,取而代之的是氧化石墨的(001) 、(002)两个衍射峰 ,可以看到其层间距明显增大 ,由原来的 0.335 nm 增大到了 0.884 nm. . 这是由于石墨在氧化过程中 ,在石墨层间形成大量极性基团. 这些基团中的氧原子与碳原子以共价键结合 ,导致石墨晶格沿 c 轴方向有所增大. 同时由于氧化石墨具有极强的吸水性 ,导致水分子可能插层进入氧化石墨层间 ,使其层间距进一步扩大.

2.3 红外光谱分析

图 2 为分别由石墨、可膨胀石墨制备的氧化石墨和膨胀石墨的 FT-IR 对比图. 从中可以看出 ,氧化石墨中位于 3444 cm^{-1} 处的吸收峰对应于其—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. 由于样品吸湿性较强 ,在位于 1617 cm^{-1} 处的对应于水分子

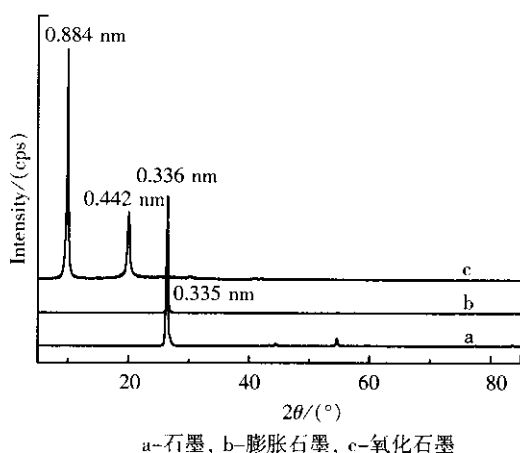


图 1 石墨、膨胀石墨及氧化石墨的 XRD 图

变形振动的吸收谱峰较强,相应于在 $3\ 200 \sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处的水分子伸缩振动导致该处谱峰变宽。相应于 $1\ 384\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的振动吸收,位于 $1\ 708\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰相应于氧化石墨层边缘部分的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。而膨胀石墨层间的极性基团很少。由此可见当石墨、可膨胀石墨被强酸氧化后,极性基团明显增多且其峰所处的位置基本一致。

2.4 氧化石墨表面基团的分析

氧化石墨表面的化学状态,特别是有机基团的存在对氧化石墨的各种性能影响很大。通过 NaOH 中和氧化石墨后的 H_2SO_4 溶液的反滴,测得其表面酸性基团含量为 1.04 mmol/g 。

我们还通过 TGA 测试了氧化石墨表面有机化处理的效果。图 3 所示为氧化石墨在 N_2 气氛下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温的失重曲线 TG 和微分曲线 DTG。从图中可以看出热失重过程可分 3 个阶段。第 1 阶段在升温的初始阶段,温度为 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 。在此阶段,随着温度升高,氧化石墨层间的水分蒸发,引起氧化石墨的轻微失重,失重率主要与物料的干燥程度有关,同时 DTG 曲线出现一个小吸热峰;第 2 段是物料发生急剧失重的阶段,温度为 $200 \sim 390^\circ\text{C}$,在此阶段氧化石墨表面有机基团开始分解,它是热解的主要阶段,其间物料的失重率占总失重率的 20%,DTG 曲线在 300°C 出现了最高峰值;最后一段是氧化石墨炭骨架逐渐分解的过程,温度为 $390 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

由此可知氧化石墨表面有机基团的含量大约为 0.2 g/g ,而通过中和反应测定每克氧化石墨中表面酸性基团的含量约为 0.0468 g ,则氧化石墨表面 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等有机基团的含量约为 0.1532 g/g 。

3 结论

本文利用天然石墨和可膨胀石墨分别成功制备了膨胀石墨和氧化石墨,并比较了这两种石墨层间化合物的区别。XRD、FTIR 及 TG 等研究结果表明,相较于膨胀石墨,氧化石墨的层间距明显增大且其层间含有大量有机基团,并通过中和反应测得其表面酸性基团含量约为 0.0468 g/g 。

[参考文献]

- [1] 刘力,王昌惠,姚鼎文. 双氧水-硫酸法低硫可膨胀石墨的研究[J]. 湖北化工,1995(4):23—24.
- [2] 时虎,胡源. 石墨层间化合物的合成和应用[J]. 炭素技术,2002(2):29—32.
- [3] Ramesh P, Bhagyalakshmi S, Sampath S. Preparation and physicochemical and electrochemical characterization of exfoliated graphite oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274(1):95—102.
- [4] 杨东兴,康飞宇. 一种纳米复合材料——石墨层间化合物的结构与合成[J]. 清华大学学报:自然科学版,2001,41(10):9—12.
- [5] 刘开平,周敬恩. 膨胀石墨化学氧化法制备技术研究进展[J]. 长安大学学报:地球科学版,2003,25(4):85—91.
- [6] Uhl F M, Wilkie C A. Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(2):215—226.

[责任编辑:孙德泉]

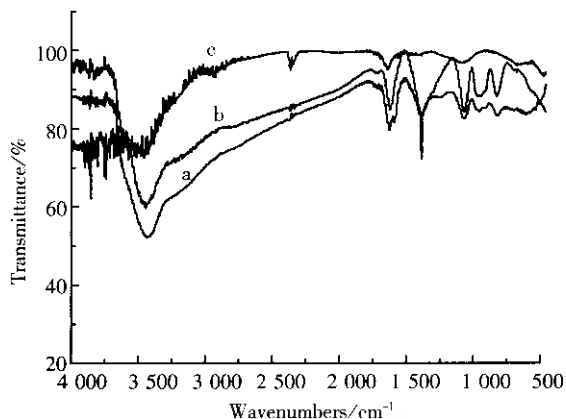


图2 氧化石墨及膨胀石墨的 FT-IR 图

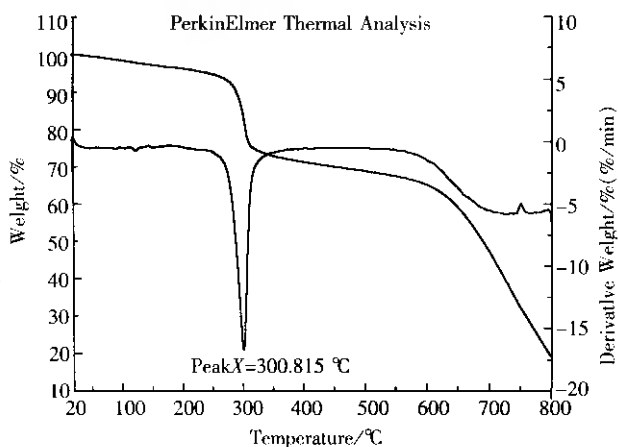


图3 氧化石墨热重分析曲线图