

氧化石墨烯的制备及复合材料的性能研究

黄华栋^{1,2},倪自丰^{2*},黄国栋²,赵治安²,庞文超²,赵永武^{2*}

(1. 苏州工业职业技术学院,江苏 苏州 215104;2. 江南大学 机械工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要:采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),利用 SEM、TEM、AFM 观察 GO 表面形貌,XRD、Raman、FT-IR 表征 GO 分子结构,通过 MH-3 型显微硬度仪测试 GO/UHMWPE 复合材料的显微硬度。结果表明:制备的 GO 为二维片状结构,厚度约 1.1 nm;GO 的衍射峰为 10.8° ;G 峰和 D 峰分别出现在 1590 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 附近;GO 含有氧官能团;随着 GO 含量的增加,GO/UHMWPE 复合材料的显微硬度也随之增加。

关键词:氧化石墨烯;表征;GO/UHMWPE;显微硬度

中图分类号:TU521.5 文献标志码:A DOI:10.13451/j.cnki.shanxi.univ(nat.sci.).2015.04.020

Preparation of Graphene Oxide and Property of Its Composites

HUANG Huadong^{1,2},NI Zifeng²,HUANG Guodong²,ZHAO Zhian²,PANG Wenchao²,ZHAO Yongwu²

(1. Suzhou Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China;

2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared via Hummers methods. Surface topography of GO was studied by SEM, TEM and AFM. The molecular structure of GO was characterized by XRD, Raman, FT-IR. HM-3 micro-hardness tester was used to measure micro-hardness of GO/UHMWPE composites. The results indicated that GO was a two-dimensional sheet with the thickness about 1.1 nm. In the XRD pattern, the strong and sharp peak appeared at 10.8° . The Raman spectrum show that G band and D band were observed at 1590 cm^{-1} and 1350 cm^{-1} . GO contained the numbered of oxide-containing functional groups. With the increase of GO content, micro-hardness of the GO/UHMWPE composites increased.

Key words: graphene oxide; characterization; GO/UHMWPE; micro-hardness

0 引言

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物,在单层片状纳米状态下,具有高强度、高抗拉性能、高弹性模量等特性^[1],相比蒙脱土^[2]、高岭土^[3]、碳纳米管^[4]等纳米材料,GO 具有较强的力学性能,通过混合工艺得到的复合材料,其机械性能显著改善。

化学法制备 GO 工艺简单,生产效率高,可以大批量制备,有 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法。Brodie^[5]教授于 1860 年最先提出用发烟 HNO_3 作为化学氧化法体系中主要质酸,以 KClO_3 为氧化剂,

* 收稿日期:2015-05-29;修回日期:2015-06-25

基金项目:国家自然科学基金(51305166);江苏省自然科学基金(BK20130143);中央高校基本科研业务费专项资金(JUDCF13028);江苏省高等职业院校国内高级访问学者计划资助项目(2014FX057);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ13-0738);苏州市教科研资助项目(GJNP201405)

作者简介:黄华栋(1976-),男,江苏徐州人,副教授,从事摩擦学与表面工程技术、先进制造技术研究,E-mail:huanghd@siit.edu.cn; * 通信作者:赵永武,E-mail:zhaoyw@jiangnan.edu.cn;倪自丰,E-mail:nizf@jiangnan.edu.cn

对石墨进行化学氧化。Staudenmaier^[6]教授于 1898 年提出用浓 H_2SO_4 与发烟 HNO_3 共混成混合酸作为主要质酸,同时以 KClO_4 为主要氧化剂,对鳞片石墨进行化学氧化。Hummers^[7]于 1958 年提出用冰浴条件下的浓 H_2SO_4 和无水 NaNO_3 共混物做体系,以 KMnO_4 作为氧化剂进行化学氧化,用 H_2O_2 中和剩余的氧化剂,最后洗涤、过滤、真空干燥得到 GO。

本文利用改进的 Hummers 法制备 GO,利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜对 GO 进行表面形貌和层厚分析,通过 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪对 GO 衍射峰、特征峰和官能团进行测试和表征,通过显微硬度仪对 GO/UHMWPE 复合材料进行显微硬度测试。

1 实验

1.1 实验原料

石墨粉:天然鳞片石墨粉,325 目,碳含量 99.9%,青岛金日来石墨有限公司;高锰酸钾、浓硫酸、硝酸钠、去离子水、盐酸、体积分数(下同)30%过氧化氢:分析纯,国药试剂;超高分子量聚乙烯(UHMWPE):美国西湖化工 Lennite[®]GUR1050,500 万 g/mol。

1.2 实验仪器

场发射扫描电子显微镜(SEM):SU1510 型,日本日立株式会社;透射电子显微镜(TEM):JEM-2100 型,日本电子株式会社;原子力显微镜(AFM):CSPM5000 型,本原纳米仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD):D8 型,德国布鲁克 AXS 有限公司;拉曼光谱仪(Raman):Invia 型,雷尼绍贸易有限公司;红外光谱仪(FT-IR):Nicolet IS10 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;显微硬度测试仪:MH-3 型,上海恒一电子测试设备有限公司。

1.3 GO 的制备

将 23 mL 浓硫酸加入到 300 mL 容量的锥形瓶中,将锥形瓶放入 0°C 冰浴电热磁力搅拌器中,磁力搅拌 5 min;分别加 0.5 g 硝酸钠和 0.5 g 膨胀石墨,继续磁力搅拌 5 min;然后分批均匀加入 3 g 高锰酸钾,每次加入 1 g,每次间隔 3 min,避免过量的高锰酸钾导致石墨局部过氧化;在 0°C 冰浴情况下保温 12 h,随后将电热磁力搅拌器加热到 35°C ,保持 30 min;然后,将电热磁力搅拌器温度升至 98°C ,在向锥形瓶中加入 46 mL 去离子水,保持 15 min,此步骤特别注意安全,观察到锥形瓶中有紫色烟雾出现,并且黑色的石墨混合物变为金黄色。然后用 30%过氧化氢中和多余氧化剂(高锰酸钾),直至无气泡生成,溶液变为亮黄色。用 10%的稀盐酸和去离子水分别离心洗涤多次,转速 4 000 r/min,每次 5 min,直到溶液 pH 为中性,用 BaCl_2 溶液检验滤液中无 SO_4^{2-} 为止,将溶液放入 60°C 真空干燥箱中充分干燥后得到 GO。

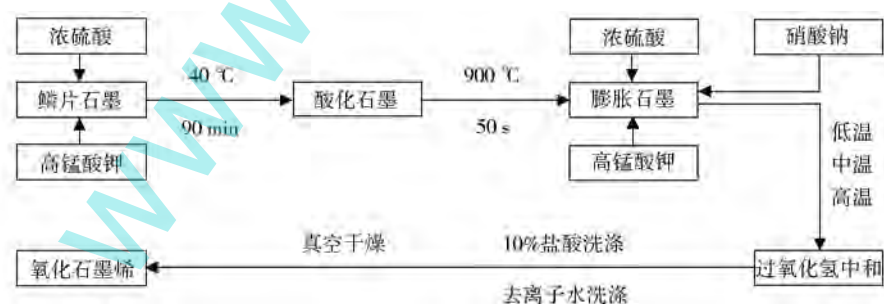


Fig. 1 Flowchart of preparing GO

图 1 氧化石墨烯制备流程图

1.4 GO/UHMWPE 复合材料制备

通过高速球磨和热压成型法制备纯 UHMWPE 材料和质量分数为 0.1%、0.3%、0.5%、1%GO 含量的 GO/UHMWPE 复合材料。根据美国标准 ASTM G99,制备摩擦磨损标准尺寸试样。

1.5 分析与性能测试

SEM 分析:测试膨胀石墨粉体和 GO 微观结构;TEM 分析:测试 GO 微观结构;AFM 分析:使用轻敲模式下分析 GO 厚度和微观形貌;XRD 分析:测试石墨粉体和 GO 粉体的特征峰;Raman 分析:测试 GO 粉体

的微区拉曼光散射信号;FT-IR 分析:对 GO 粉体材料结构和官能团进行分析。

1.6 硬度测试方法

显微硬度计压头采用金刚石正棱角锥体,相对锥面夹角为 136° ,在载荷 P 的作用下,被测量样品表面压出一对角线长度为 d 的正方形压痕,保压时间为 10 s,载荷 $P=98.07$ mN,样品的显微硬度即为所压压痕单位面积所承受的压力,可按公式(1)计算:

$$HV = 0.1891 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

式中: HV ——显微硬度, P ——载荷, d ——压痕对角线长度

显微硬度计测试不同 GO 质量分数对 GO/UHMWPE 复合材料的硬度影响。将 GO/UHMWPE 复合材料按质量分数 0%、0.1%、0.3%、0.5%、1.0% 分为 5 组,每组测试样品 5 个,每个样品测试 10 个点,并取所有点平均值表示样品硬度。

2 结果与讨论

2.1 GO 的形貌表征分析

2.1.1 扫描电子显微镜表征分析

由图 2 膨胀石墨的 SEM 图可以看出,酸化石墨经过 900°C 高温加热后石墨体积明显增大,形成蠕虫状、片状、层状的膨胀石墨。天然鳞片石墨经过浓硫酸预处理之后形成酸化石墨,部分强酸质子已经开始插入石墨层间,强酸质子使石墨层间开始分离,在石墨的层间形成一定的空隙,过程中没有破坏碳原子层内的六角网状结构。高温加热使石墨层间的大量硫酸氢盐迅速分解、气化,分解气化对碳原子层间产生很大的张力,推动碳原子沿层间延伸方向(C 轴方向)膨胀,碳原子层间距增大后破坏了碳原子层间的范德华力,生成膨胀石墨。

由图 3 中 GO 的 SEM 图像可以看出,有不规则的褶皱和起伏现象出现,这是因为 GO 比表面积大、厚度为纳米级别、广度为微米级别,就像一张 A0 纸张存在空间之中,容易出现褶皱和起伏现象,是 GO 固有的结构和现象,图中没出现团聚现象,与文献[9]研究一致。

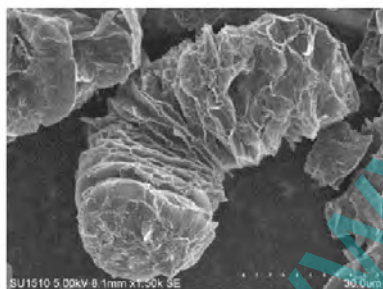


Fig. 2 SEM image of expanded graphite

图 2 膨胀石墨的扫描电镜图像

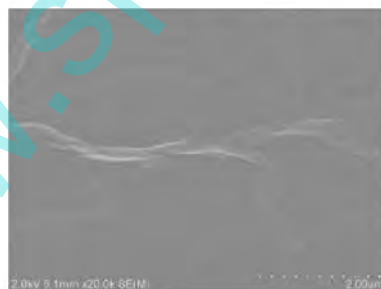


Fig. 3 SEM image of GO

图 3 氧化石墨烯的扫描电镜图像

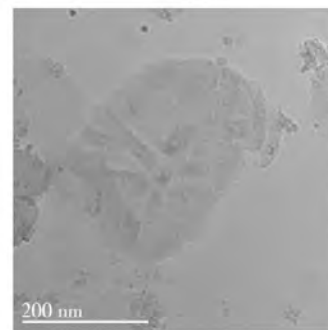


Fig. 4 TEM image of GO

图 4 氧化石墨烯的透射电镜图像

2.1.2 透射电子显微镜表征分析

根据 HUANG^[10] 等人研究可知 GO 宏观结构为薄膜状的片层结构,呈现透明状,由图 4 可以看出本文制备的 GO 的 TEM 图中有褶皱,GO 透射电子性能很好,几乎是全透明状。

2.1.3 原子力显微镜表征分析

由图 5 中 GO 的 AFM 三维立体图像和对应位置高度剖面曲线图可以看出,GO 的层厚为 1.1 nm 左右,厚度方向尺寸较为均匀,片层尺寸为微米级别,表面较为平整。根据 Stankovich^[11] 等人研究报道的单层 GO 厚度(1.0 nm)接近,由于存在实验仪器误差和材料基底缺陷,同时 GO 官能团引起的表面的褶皱,造成实际值与理论值有一定的差距是可以接受的,可以说明本文制备的是单层 GO。

2.2 GO 的分子结构表征分析

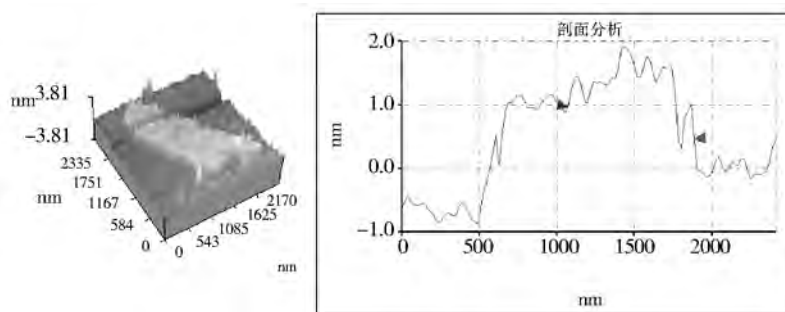


Fig. 5 AFM image of GO

图5 氧化石墨烯的原子力显微镜图像

2.2.1 X射线衍射表征分析

本文石墨粉体的衍射峰与文献[12]研究一致,在 $2\theta=26.4^\circ$ 左右有特征峰,图6中XRD图可以看出,GO在001面有一个 $2\theta=10.8^\circ$ 左右出现较强的衍射峰,这是GO固有的特征峰。而GO在 $2\theta=26.4^\circ$ 左右的反射峰消失,是由于GO是表面含氧官能团的单层石墨,层与层之间距离变大,使片层脱离石墨原来的堆积结构,层间范德华力作用较弱,所以反射特征峰也同时发生偏移。

2.2.2 拉曼光谱表征分析

文献[13]表述了石墨碳原子呈六边形晶格排列成蜂窝状,GO分子结构呈对称排列。图7为GO的拉曼光谱图,可以看出GO在 1590 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 附近有两个最明显的特征峰,分别为G峰和D峰。G峰出现 1590 cm^{-1} 附近表示碳原子的 sp^2 杂化,说明碳原子在单原子层内伸缩振动; sp^2 杂化说明GO形成了单层六边形状的二维碳原子结构,即GO的主要结构为二维平面结构,且呈现蜂窝形状。D峰出现在 1350 cm^{-1} 附近表示碳原子的 sp^3 杂化,表示碳原子晶格的缺陷,由于GO制备是使用化学氧化法,石墨粉体在强酸分子氧化作用下,表面接枝羟基、羰基、环氧基和羧基等环氧基团,使得GO原子平面结构发生变化,层间和内部引入含氧官能团,所以GO也向 sp^3 杂化转变,GO晶格缺陷越来越明显; sp^3 杂化说明GO表面被含氧官能团功能化,即GO具有羧基、羟基等“特征官能团”。

2.2.3 傅里叶变换红外光谱表征分析

图8为GO的红外光谱图,表1为GO的FT-IR吸收峰峰值对照表,据文献[14]研究,图8表1对照可以分析出红外特征峰。

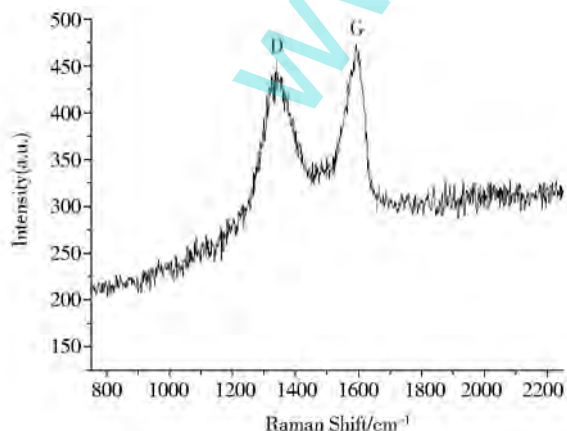


Fig. 7 Raman pattern of GO

图7 氧化石墨烯的拉曼光谱图像

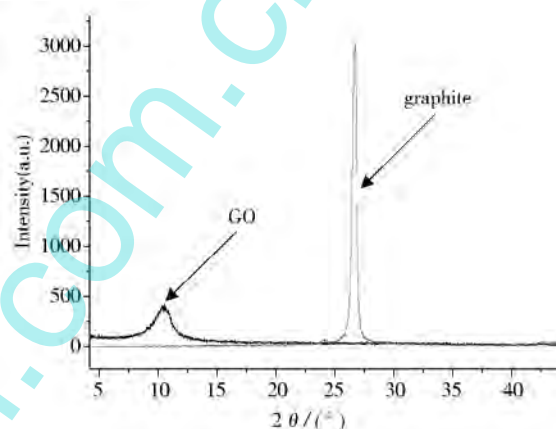


Fig. 6 XRD pattern of GO and graphite

图6 氧化石墨烯和石墨的X射线衍射图像

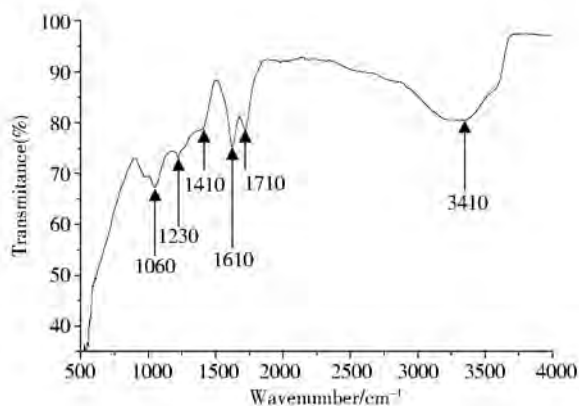


Fig. 8 FT-IR spectrum of GO

图8 氧化石墨烯的红外光谱图

在波长为 $1\ 065\ \text{cm}^{-1}$ 时为 GO 内 C—O—C 的伸缩振动吸收峰;在波长为 $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 时为 GO 边缘羧基中 C—OH 的伸缩振动吸收峰;在波长为 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 时为羟基 CO—H 的面内弯曲振动峰;在 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 时为石墨本身六边形“苯环”的 C=C 的吸收振动峰;在波长为 $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ 时为 GO 边缘羧基 COOH 和羰基 C=O 的吸收振动峰;在波长为 $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 时的特征峰为 GO 表面上羟基和水分子中 OH 的振动吸收峰。从实验数据表明本文制备的 GO 含有羧基、羰基、羟基和环氧基团。

2.3 GO/UHMWPE 复合材料显微硬度分析

图 9 为 GO/UHMWPE 复合材料的显微硬度与 GO 含量的关系图,由图可以看出随着 GO 质量分数的增加,复合材料的显微硬度呈现明显的上升趋势。纯 UHMWPE 基体平均显微硬度为 $12.5\ \text{HV}$,当 GO 填充量为 0.1% 时,GO/UHMWPE 复合材料的平均显微硬度为 $14.2\ \text{HV}$,相比纯 UHMWPE 基体的平均显微硬度提高了 13.6% ;当 GO 的填充量为 0.3% 时,GO/UHMWPE 复合材料的平均显微硬度为 $15.2\ \text{HV}$,相比纯 UHMWPE 提高了 21.6% ;当 GO 的含量为 0.5% 时,GO/UHMWPE 复合材料的平均显微硬度为 $18.8\ \text{HV}$,相比纯 UHMWPE 显微硬度提高了 50.4% ;当 GO 的含量为 1.0% 时,GO/UHMWPE 复合材料的平均显微硬度为 $24.5\ \text{HV}$,相比纯 UHMWPE 显微硬度提高了 96% 。

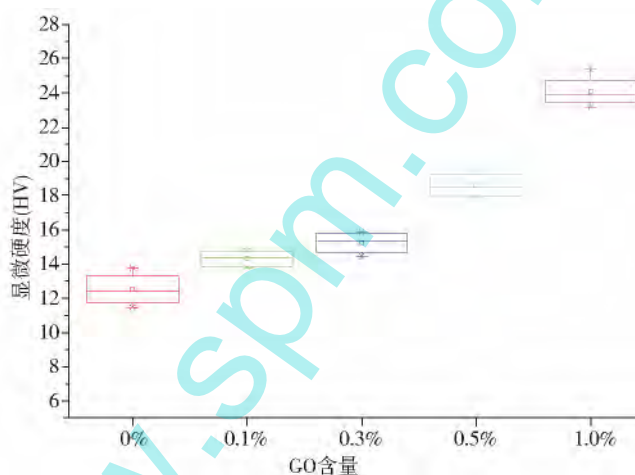


Fig. 9 micro-hardness of the GO/UHMWPE composites

图 9 GO/UHMWPE 复合材料的显微硬度

由图 9 明显看出随着 GO 含量的增加,GO/UHMWPE 复合材料的显微硬度成二次函数比例的提升。由于 GO 具有巨大的比表面积、单原子层二维平面结构、强大的弹性模量和力学性能,当复合材料基体承受应力时,基体把应力传递给 GO 片层,GO 与聚合物基体之间良好的黏附,使 GO 在基体中承受主要的应力,并且 GO 较好的机械性能在承受较大应力的同时保持基体不变,使复合材料基体的平均显微硬度得到提高。

3 结论

(1) 酸化石墨经过 $900\ ^\circ\text{C}$ 高温加热后,形成蠕虫状、片状、层状结构的膨胀石墨。

(2) 制备的 GO 有不规则的褶皱和起伏现象,广度为微米级别,厚度为纳米级别(约 $1.1\ \text{nm}$)且尺寸均匀。

(3) 制备的 GO 在 001 面有一个 $2\theta=10.8^\circ$,G 峰和 D 峰分别出现在 $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近,表面含有羧基、羰基、羟基和环氧基团。

(4) 随着 GO 含量的增加,GO/UHMWPE 复合材料的显微硬度成二次函数的方式提升。

表 1 氧化石墨烯的红外吸收峰值对照表

Table 1 FT-IR absorptionpeak value of GO

吸收峰位	所属官能团
$3\ 410\ \text{cm}^{-1}$	OH
$1\ 710\ \text{cm}^{-1}$	C=O
$1\ 610\ \text{cm}^{-1}$	C=C
$1\ 410\ \text{cm}^{-1}$	CO—H
$1\ 230\ \text{cm}^{-1}$	C—OH
$1\ 065\ \text{cm}^{-1}$	C—O—C

参考文献:

- [1] 杨洪江. 超高分子量聚乙烯的生产技术及应用[J]. 广州化工, 2014, **11**:20-21,49.
- [2] 石宁,王庆昭,倪礼忠,等. 纳米蒙脱土的制备及在超高分子量聚乙烯中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, **7**:56-58,62.
- [3] 龚国芳,曲敬信,杨华勇. 高岭土填充改性超高分子量聚乙烯的浆体冲蚀磨损特性[J]. 摩擦学学报, 2001, **21**(4):266-269.
- [4] 韩亚刚,赵国樑. UHMWPE/CNTs 复合体系及其纤维的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2013, **36**(1):54-57.
- [5] Brodie B C. On the Atomic Weight of Graphite[J]. *Philos Trans R Soc London*, 1859, **149**:249-259.
- [6] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure[J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1898, **31**(2):1481-1487.
- [7] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, **80**:1339.
- [8] Hirata M, Gotou T, Horiuchi S, *et al.* Thin-film Particles of Graphite Oxide 1: High-yield Synthesis and Flexibility of the Particles[J]. *Carbon*, 2004, **42**(14):2929-2937.
- [9] Tang H X, Ehlert G J, Lin Y R, *et al.* Highly Efficient Synthesis of Graphene Nanocomposites[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**(1):84-90.
- [10] Huang X, Qi X Y, Boey F, *et al.* Graphene-based Composites [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(2):666-686.
- [11] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, *et al.* Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-treated Graphene Oxide Nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2006, **44**(15):3342-3347.
- [12] Xu Y X, Sheng K X, Li C, *et al.* Highly Conductive Chemically Converted Graphene Prepared from Mildly Oxidized Graphene Oxide[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(20):7376-7380.
- [13] Zhu Y, Murali S, Cai W, *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(46):3906-3924.
- [14] Han Y, Wu Y, Shen M, *et al.* Preparation and Properties of Polystyrene Nanocomposites with Graphite Oxide and Graphene as Flame Retardants[J]. *J Mater Sci*, 2013, **48**(12):4214-4222.

www.spm.com.cn