

# 改进 Hummers 法制备氧化石墨烯及其表征

王 露

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 通过增加高锰酸钾的用量, 并将体系改为浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的体积比为 9:1, 对传统 Hummers 法进行改进, 将利用改进后的 Hummers 法所制得的 I-GO 与以传统 Hummers 法所制得的 H-GO 进行对比, 结果表明, 改进 Hummers 法不但工艺简单易操作, 而且所制备的氧化石墨烯不仅具备更多数量的羟基和羧基, 且含有一定数量的环氧基团, 同时层间距较大, 更方便之后的超声剥离, 制备层数较少的氧化石墨烯。

**关键词:** 氧化石墨烯; 改进 Hummers 氧化法; 环氧基团

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2015)02-0028-04

## Synthesis and Characterization of Graphene Oxide with Improved Hummers Method

Wang Lu

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Hummers method was improved by increasing the amount of potassium permanganate, and the system was replaced by concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$ =9:1. The surface of the GO prepared by traditional Hummers method and improved Hummers method were characterized. The improved method with easier procedure produced a greater amount of hydrophilic oxidized graphene material as compared with Hummers' method while contained a certain amount of epoxy groups with greater layer spacing in the resulting graphite oxide, which was beneficial for later sonication.

**Key words:** graphene oxide; improved Hummers method; epoxy group

### 1 研究背景

石墨烯作为一种新型单层碳材料, 自 2004 年首次发现以来便引起了巨大轰动, 被誉为世界上最坚硬、导电性能最好的材料, 加上其优异的储能性能和大的比表面积, 石墨烯应用范围十分广阔, 新研发的柔性显示屏即是以其为主材料<sup>[1-2]</sup>。石墨烯主要通过机械剥离法制得, 此外, 气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法、外延生长法<sup>[3-6]</sup>等都可制备面积较大的石墨烯片, 但成本过高, 这限制了其商业应

用。目前, 将天然石墨氧化制得氧化石墨, 增大石墨层间距, 后期进行剥离, 制得氧化石墨烯 (graphite oxide, GO)。以还原氧化石墨烯的方式制备石墨烯, 可作为大量生产石墨烯的战略起点。而氧化石墨烯作为石墨烯与氧化石墨的中间物, 其不仅在一定程度上继承了石墨烯的优异性能, 且氧化石墨烯表面所具备的含氧基团赋予其表面活性, 作为表面功能化处理的活性点, 使其能与有机基材更好地融合, 制备出性能优异的功能材料。因此, 氧化石墨烯表面含氧基团的种类和数量决定了复合材料的功能化处

收稿日期: 2014-12-09

基金项目: 湖南省研究生创新基金资助项目 (CX2014B430)

作者简介: 王 露 (1992-), 女, 湖北武汉人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为材料加工工程,

E-mail: 1024233183@qq.com

理以及性能的优劣。

制备氧化石墨的主要方法有 Bordie 法、Saudenmaier 法和 Hummers 法。这 3 种方法中,以 Hummers 氧化法最为安全和稳定,因此在大多数研究中采用此方式生产氧化石墨<sup>[7]</sup>。图 1 所示为 Hummers 氧化法的基本化学原理。

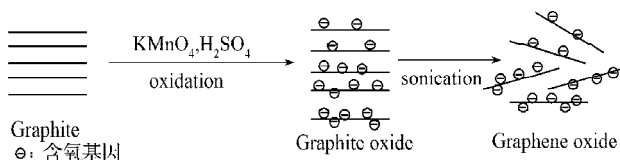


图 1 Hummers 法的基本化学原理

Fig. 1 Basic chemical schematics of Hummers method

天然鳞片石墨经过氧化反应后,石墨片层表面接入含氧基团,从而使得石墨的层间距增大;经过超声处理后,石墨片层克服范德华力,从而剥离,得到较少层数的氧化石墨烯。但值得注意的是,传统的 Hummers 法中所应用的浓硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$ 、硝酸钠  $\text{NaNO}_3$  3 种物质混合反应的产物中包含有毒气体  $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$  或  $\text{ClO}_2$ <sup>[8]</sup>,并且该反应温度控制分为低、中、高 3 段,难以操作;更重要的是,在制备复合材料的应用中,GO 的表面功能化处理对其表面含氧基团的数量及种类提出的要求较高<sup>[9-10]</sup>。氧化石墨烯上环氧基团的反应可用来稳定其在液相中的分散,Wang Shuai 等人<sup>[11]</sup>通过在氧化石墨烯体系中加入十八胺,引起开环反应,得到能在有机溶剂中稳定悬浮的功能化石墨烯片层。而传统 Hummers 法制备的 GO 表面官能团单一,限制了其应用范围。本研究采用改进后的 Hummers 法制备氧化石墨烯,在制备过程中,能减少有毒气体的排放,且反应温度分为低、中 2 段,容易控制;同时,对传统 Hummers 法与改进 Hummers 法 2 种方式制备的 GO 进行表征,对其所含含氧官能团的比例、种类及氧化效果等方面进行对比分析。

## 2 试验部分

### 2.1 主要原料及仪器

#### 1) 主要原料

天然石墨:工业级,青岛恒利得石墨有限公司生产。浓硫酸、磷酸、硝酸钠、双氧水(质量分数为 30%),均为 CP 级,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产。

#### 2) 试验仪器

JB 系列强力搅拌机:上海标本模型厂生产;

真空泵:SHB-III 型,郑州长城科工贸有限公司

生产;

傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR): Nicolet 380 型,美国 Nicolet 仪器公司生产;

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪: 6100 型,岛津企业管理有限公司生产;

热重分析仪(thermo gravimetric analyzer, TGA): Q50 型,美国 TA 公司生产;

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),JSM-6510 型,由日本电子株式会社(JEOL)生产。

### 2.2 样品的制备

#### 2.2.1 传统 Hummers 法制备氧化石墨烯(H-GO)

1) 取 1 g 天然石墨、23 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以及 0.5 g  $\text{NaNO}_3$ ,倒入 250 mL 的三口烧瓶中,置于冰水浴中,于 4 °C 以下搅拌 0.5 h,并在搅拌过程中分次加入  $\text{KMnO}_4$  3 g,加入完毕后,保温反应 2 h。完成低温反应。

2) 将体系温度升高到 35 °C,保温反应 3 h。完成中温反应。

3) 将体系温度升至 100 °C,并用恒压漏斗滴加 46 mL 蒸馏水,反应 1 h。完成高温反应。

4) 反应结束后,加入 70 mL 蒸馏水和 10 mL 双氧水,持续搅拌 15 min,接着趁热抽滤,并用大量 HCl(体积分数为 5%)及蒸馏水将产物洗至 pH 值接近 7。最后,将所得氧化石墨分散在水中,超声 8 h,置于真空干燥箱中干燥备用。

#### 2.2.2 改进 Hummers 法制备氧化石墨烯(I-GO)

1) 将 1 g 天然石墨、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  三者置于三口烧瓶中,且浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的体积比为 9 : 1,并分次加入 6 g 高锰酸钾,在冰水浴中搅拌 1 h。

2) 温度升至 50 °C,保温反应 12 h。

3) 将所得产物倒入冰水中,边搅拌边加入适量双氧水,直至溶液颜色变为金黄色,然后过滤,并用 HCl(体积分数为 5%)及蒸馏水将产物洗至 pH 值接近 7。最后,将所得氧化石墨分散在水中,超声 8 h,置于真空干燥箱中干燥备用。

### 2.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪测试样品的官能团结构。取适量样品进行 KBr 压片,扫描范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

采用 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构。测试时的扫描速度为 10 °/min,扫描范围为 5~60°,测试条件为 Cu 靶,  $\text{K}\alpha_1$  线, Ni 滤波,电压为 40 kV,电流为 100 mA。

采用热重分析仪测试样品的受热分解情况及接枝率,氮气保护,升温范围为30~600℃,升温速度为10℃/min;

采用扫描电子显微镜测试样品的表面微观形貌。将I-GO超声分散在丙酮中,滴在导电胶上,干燥,得到I-GO的SEM图。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 红外光谱分析

图2所示为天然石墨、传统Hummers法及改进Hummers法所制备的氧化石墨烯的红外光谱图。

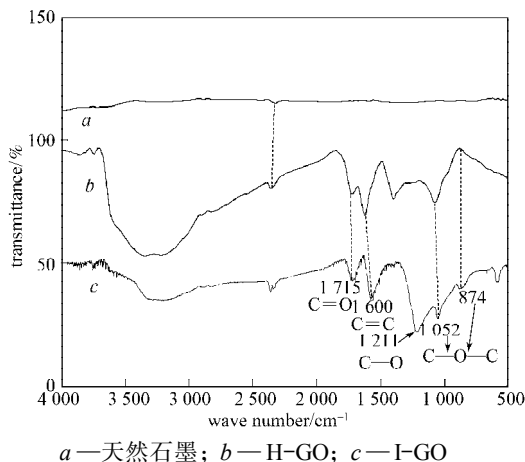


图2 天然石墨、H-GO、I-GO的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of graphite, H-GO and I-GO

由图2可看出,天然石墨在2300 cm⁻¹左右出现的峰为石墨sp²结构中的C=C的伸缩振动峰。两种氧化石墨烯在3422, 1715, 1052 cm⁻¹处出现的峰分别归属于—OH、—COOH中的C=O键、C—O—C的振动吸收峰<sup>[8]</sup>,相较于H-GO, I-GO的红外光谱图中C—O和C=O峰更为强烈,且在874 cm⁻¹处出现明显的环氧基团特征峰<sup>[12]</sup>。从以上分析可得出,改进后的Hummers法所制备的GO表面含氧基团种类更为丰富,这有利于拓宽其改性应用。

图3为I-GO结构图,其中,羧基主要分布在石墨边缘,羟基及环氧基分布在石墨表面。

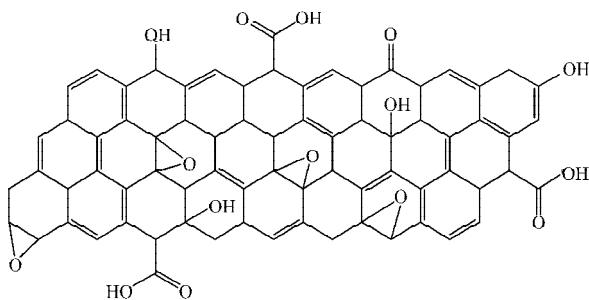
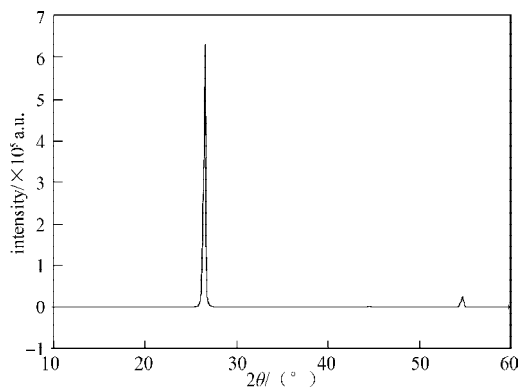


图3 I-GO结构图

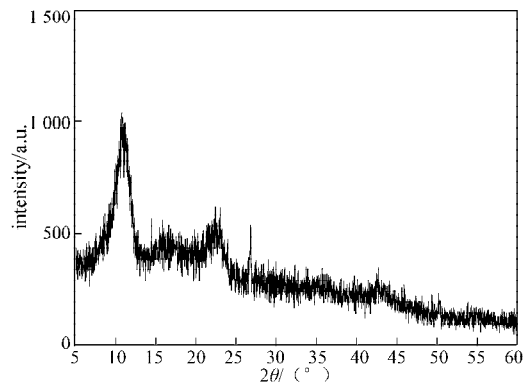
Fig. 3 The structure of I-GO

#### 3.2 X-射线衍射分析

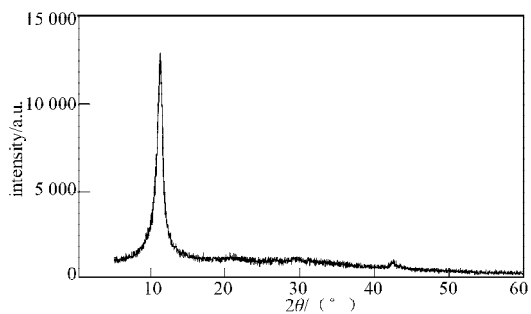
图4所示为天然石墨、传统Hummers法及改进Hummers法所制备的氧化石墨烯的XRD图。



a) 天然石墨



b) H-GO



c) I-GO

图4 天然石墨、H-GO、I-GO的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of graphite, H-GO and I-GO

由图4a可看出,天然石墨在2θ为26.6°处出现了一个尖锐的衍射峰,即石墨的(002)衍射峰<sup>[13]</sup>,说明石墨的晶型结构排列得十分整齐。图4c中,石墨被氧化后,石墨的(002)面峰基本消失;图4b中, H-GO在2θ为11.29°处出现氧化石墨的(001)面衍射峰,由如下公式计算可得知,石墨层间距由原来的0.335 nm增大到0.783 nm。

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

式中:  $d$  为晶面距离, nm;  $n$  为衍射级数;  $\lambda$  为X射线

波长, nm;  $\theta$ 为衍射半角。

由图4c可看出, I-GO的(001)面峰出现在 $2\theta$ 为 $10.83^\circ$ 处, 计算得到石墨层间距为0.816 nm。

综上可知, 采用改进后的Hummers氧化法所制得的氧化石墨烯层间距明显大于传统法所制备的, 而大的层间距更有利于之后的超声剥离, 得到层数更少的氧化石墨烯。

### 3.3 热失重分析

图5为H-GO及I-GO的TG曲线。

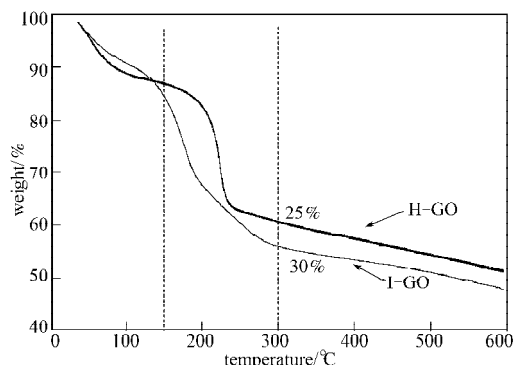


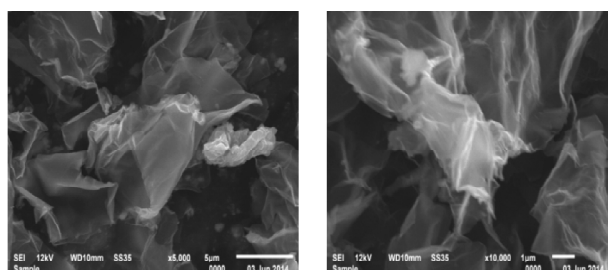
图5 H-GO与I-GO的TG曲线

Fig. 5 TGA curves of I-GO and H-GO

由图5可以看出, 在测试温度范围内, H-GO与I-GO均出现2个阶段的明显质量损失, 第一阶段为 $32\sim 150^\circ\text{C}$ , 主要为吸附在GO上残留水分子的挥发造成的, H-GO与I-GO的质量损失分别为15%和20%。第二阶段为 $150\sim 300^\circ\text{C}$ , 此阶段为GO表面的含氧基团受热分解, 以 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 的形式挥发出去, 因此, 此阶段的失重率可作为GO表面含氧率的依据, H-GO与I-GO的质量损失分别为25%和30%。在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 区间, 两者质量仍有些许下滑, 但质量损失不超过10%, 这是由残存的含氧基团分解造成的。由此可得出, H-GO的氧化率近29%, 而I-GO的氧化率达到35%, 很明显, I-GO体现出更好的氧化效果<sup>[12, 14]</sup>, 这与红外光谱分析结果相一致。

### 3.4 I-GO的SEM分析

图6所示为I-GO的SEM图。



a) 放大5 000倍

b) 放大10 000倍

图6 I-GO的SEM图

Fig. 6 The SEM images of I-GO

由图6可看出, I-GO表面为带有褶皱的薄层状, 与文献[15]中报道一致, 其片层大小约为 $5\sim 10\mu\text{m}$ , 少数地方存在团聚现象, 但大多数I-GO分散较为均匀。

## 4 结论

通过增加高锰酸钾的用量, 并且将体系改为浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的体积比为9:1, 对传统Hummers法进行改进。将利用改进后的Hummers法所制得的I-GO与利用传统Hummers法所制得的H-GO进行对比, 得到如下结论:

1) I-GO表面的含氧基团在种类以及数量上都比H-GO更为丰富;

2) I-GO层间距更大, 更有益于之后的超声剥离, 得到层数更少的氧化石墨烯。

### 参考文献:

- [1] 胡忠良, 陈 晗, 肖 利, 等. 石墨烯/Pd复合材料的制备及其形成机制研究[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(6): 11-14.  
Hu Zhongliang, Chen Han, Xiao Li, et al. Preparation of Graphene/Pd Composites and Study on Their Formation Mechanism[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(6): 11-14.
- [2] 董丽婷, 马桃林, 罗 桥. 石墨烯/氧化石墨烯-聚乳酸的制备与表征[J]. 包装学报, 2015, 7(1): 23-29.  
Dong Liting, Ma Taolin, Luo Qiao. Preparation and Characterization of Graphene/PLA and Graphene Oxide/PLA[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 23-29.
- [3] 胡耀娟, 金 娟, 张 卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2073-2086.  
Hu Yaojuan, Jin Juan, Zhang Hui, et al. Graphene, Synthesis, Functionalization and Applications in Chemistry [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(8): 2073-2086.
- [4] 韩 韬. 石墨烯环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.  
Han Tao. Research on Preparation and Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [5] Zhu Yanwu, Murali Shanthi, Cai Weiwei, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [6] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 2898-2926.

(下转第37页)