

# 氧化石墨烯的表面羧基化与表征

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.005

胡泽艺 陈宪宏  
丁燕鸿 张昌凡

湖南工业大学  
冶金与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 采用丁二酸酐基过氧化物对氧化石墨烯(GO)进行表面羧基化,制得羧基化氧化石墨烯(GO—COOH),利用红外光谱、X射线电子能谱、热失重等手段对产物进行了表征,并对GO和GO—COOH在水中和甲苯中的分散性能进行观察。研究表明:丁二酸酐基过氧化物受热分解产生的端羧基自由基以共价键的方式接枝到GO表面;与GO相比,GO—COOH在水中的分散稳定性更好,而在甲苯中的分散稳定性变差,这一现象说明GO—COOH较GO引入了更多的极性基团。本方法为GO表面增加更多的活性点提供了一条新途径。

**关键词:** 氧化石墨烯;丁二酸酐基过氧化物;羧基化;分散性能

**中图分类号:** O613.71

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)02-0030-06

## 0 引言

石墨烯是由 $sp^2$ 杂化碳原子组成六角型的蜂巢品格紧密相连,并以片层结构排列的二维晶体材料。这种独特的结构使石墨烯在物理、电学、热学、力学等方面具有优异的性能<sup>[1-3]</sup>,但同时也使其表现出较高的表面能及化学稳定性。石墨烯片层间存在较强的分子间作用力,导致石墨烯与其它溶剂相互作用力弱,容易团聚<sup>[4]</sup>,使其难溶于水或有机溶剂,这限制了其应用。

为了促进石墨烯产业化并解决其分散问题,研究者竭力探索石墨烯制备及改性方法。自2004年A. K. Geim等人首次用微机械剥离法制得单层石墨烯以来,目前制备石墨烯的主流方法还有外延生长法、化学气相沉淀法和氧化石墨还原法等<sup>[5-6]</sup>。其中氧化石墨还原法被认为是目前制备石墨烯的最佳方法之一,该方法使石墨烯表面羧基(或羟基)等官能团数量增加,在很多溶剂或基体中的分散能力、界面结合力显著提

高;此外,该方法还能够生产出同样具有广泛应用前景的氧化石墨烯(graphene oxide, GO),并可以根据不同用途进一步功能化<sup>[7]</sup>,因而越来越受到人们的青睐。然而,氧化石墨还原法制备GO所引入的基团数量有限<sup>[8]</sup>,严重影响后续改性效果。因此,探索能在GO表面形成更多活性基团的方法具有重要意义。王正玮等人<sup>[9]</sup>将NaOH和一氯乙酸加入GO的水溶液中,使GO上的羟基(—OH)与环氧基转化为羧基(—COOH),以此提高—COOH的含量。许春萱等人<sup>[10]</sup>用酸处理的方法制备羧基化纳米石墨烯,首先用盐酸洗涤氧化石墨,再用去离子水反复冲洗至溶液呈中性,并通过快速加热和剥离的方法,得到了羧基功能化的石墨烯片。然而一氯乙酸具有毒性和腐蚀性,盐酸具有强腐蚀性,因此这些方法不适于大规模生产羧基化GO。

本文采用低毒、无腐蚀性的丁二酸酐基过氧化物,加热使其分解生成端羧基自由基,运用自由基

收稿日期: 2017-11-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374102), 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(16K025)

作者简介: 胡泽艺(1992-),女,新疆乌鲁木齐人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为氧化石墨烯包装材料的制备,  
E-mail: 1456716866@qq.com

加成法将羧基引入到 GO 表面性能, 即制得羧基化 GO。旨在改善氧化石墨还原法制备的 GO 表面性能, 增加活性基团的数量, 为其进一步改性提供更多的接枝可能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

#### 1) 原料

氧化石墨烯, 片层状, 南京先丰纳米材料科技有限公司生产。

丁二酸酐 (succinic anhydride, SA), 化学纯; N, N'-二甲基甲酰胺 (N, N'-dimethylformamide, DMF), 分析纯, 均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 质量分数为 30%, 分析纯, 长沙湘科精细化工厂生产。

去离子水, 实验室自制。

聚四氟乙烯微孔滤膜, 孔径为  $0.22\ \mu\text{m}$ , 国药集团化学试剂有限公司生产。

#### 2) 仪器

超声波清洗器, KQ-200KDE 型, 昆山市舒美超声仪器有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司。

电热真空干燥箱, ZKF035 型, 上海实验仪器厂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪 (fourier transform

infrared spectroscopy, FTIR), Nicolet380 型, 美国 Nicolet 公司。

X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), ESCALAB 250Xi 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

热失重分析仪 (thermo gravimetric analyzer, TG), Q50 型, 美国 TA 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 丁二酸酐基过氧化物的合成

参照文献 [11] 中的方法, 取双氧水、丁二酸酐、去离子水适量, 并按  $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{SA}):m(\text{H}_2\text{O})=1.0:1.3:1.9$  加入到 50 mL 三口烧瓶中, 在冰浴 ( $8\ ^\circ\text{C}$  左右) 中搅拌 3 h, 直至出现白色凝胶; 静置 3 h 后减压过滤制得固体产物, 于  $50\ ^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h, 即制得丁二酸酐基过氧化物。

#### 1.2.2 GO 的羧基化

加热上述制取的丁二酸酐基过氧化物使其分解, 生成端羧基自由基, 再按照自由基加成原理, 使自由基攻击 GO 上的不饱和双键, 以此将羧基成功接枝到 GO。具体操作方法如下: 将 0.1 g GO 和 20 ml DMF 加入到 50 ml 三口烧瓶中, 常温下超声分散 2 h, 即制得 GO 悬浮液; 升温至  $85\ ^\circ\text{C}$ , 反应 72 h, 在此过程中每 24 h 加入 0.1 g 丁二酸酐基过氧化物; 待反应完毕后冷却至室温, 减压过滤制得固体产物, 并在垫有微孔滤膜的抽滤瓶上用 DMF 反复洗涤产物去除杂质, 于  $80\ ^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h, 即得到羧基化氧化石墨烯, 记为 GO-COOH, 其反应原理如图 1 所示。

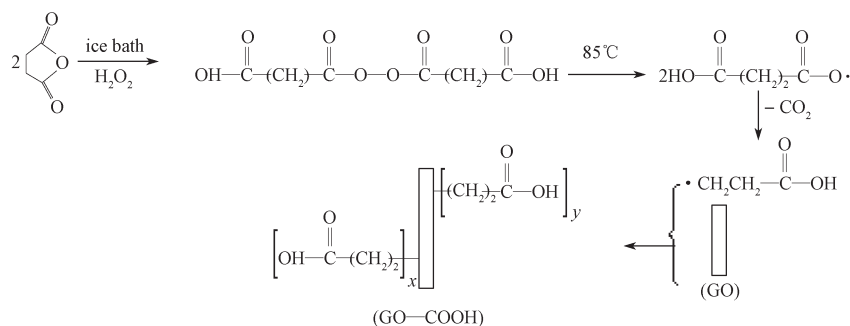


图 1 GO-COOH 的合成原理

Fig. 1 The synthesis principle of GO-COOH

#### 1.2.3 分散性能

称取相同质量的 GO 和 GO-COOH, 分别添加到相同体积的水和甲苯中, 超声分散 2 h 后, 静置, 观察二者的分散性能。其中 GO 和 GO-COOH 在水中的分散情况观察了 15 d, 在甲苯中观察了 5 h。

### 1.3 样品表征方法

用 FTIR 分析样品化学成分及键合作用: 采用 KBr 压片法制样, 扫描范围为  $400\sim 4\,000\ \text{cm}^{-1}$ 。

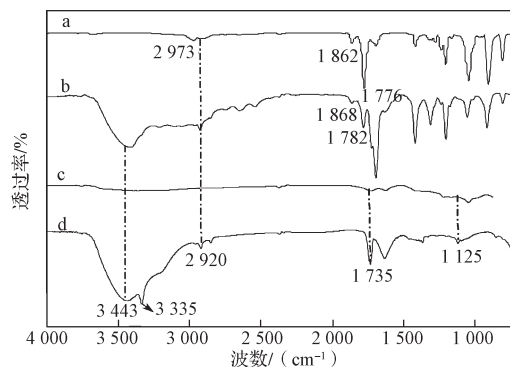
用 XPS 测定样品组成成分: 采用固定通能模式, 步长为 0.10, 0.05 eV;

用 TG 分析样品的热稳定性能：在  $N_2$  保护下，从室温升至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

SA、丁二酸酐基过氧化物、GO 和 GO—COOH 的红外光谱图如图 2 所示。



a: SA; b: 丁二酸酐基过氧化物; c: GO; d: GO—COOH

图 2 样品的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of sample

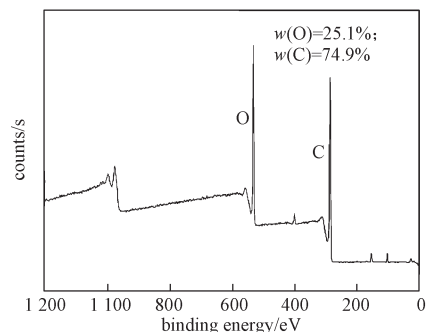
由谱图 a 可知，SA 在  $1862, 1776\text{ cm}^{-1}$  处呈现的 2 个吸收峰，是脂肪酸酐中  $C=O$  键的特征吸收峰；在  $2973\text{ cm}^{-1}$  处为 SA 中亚甲基 ( $-CH_2-$ ) 的吸收峰。与谱图 a 相比，谱图 b 除了在  $1868, 1782\text{ cm}^{-1}$  处出现脂肪酸酐中  $C=O$  键的特征吸收峰外，在  $3440\text{ cm}^{-1}$  附近出现了新的强而宽的吸收峰，该峰源是  $-OH$  的特征吸收峰<sup>[12]</sup>，综合谱图 b 可知，实验成功制得丁二酸酐基过氧化物。

由谱图 c 可知，GO 在  $3400\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $-OH$  的伸缩振动峰（因多个谱图叠加，峰形不够明显），在  $1735\text{ cm}^{-1}$  附近出现了  $-COOH$  中  $C=O$  键的伸缩振动峰，由此说明 GO 上存在  $-COOH$ <sup>[13]</sup>；此外，在  $1062\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是环氧基团中  $C-O-C$  的振动吸收峰，这说明 GO 上存在环氧基团<sup>[14-16]</sup>。谱图 d 在  $3443, 3335\text{ cm}^{-1}$  出现  $-OH$  伸缩振动峰， $1735\text{ cm}^{-1}$  附近出现了  $C=O$  键的伸缩振动峰以及在  $1125\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $C-O$  键的振动吸收峰，与谱图 c 相比，这些峰的强度明显增强，说明 GO 经羧基化后，其表面的羧基数量明显增加；另外，在  $2920\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰，该峰是来自丁二酸酐基过氧化物上  $-CH_2-$  的吸收峰。

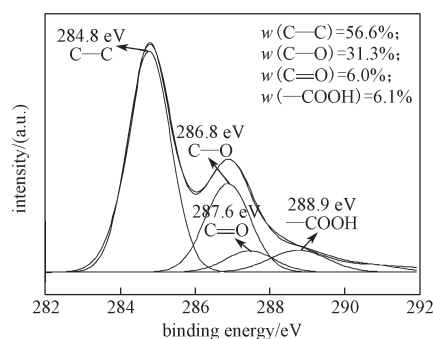
以上结果表明，由丁二酸酐基过氧化物产生的端羧基自由基已通过共价键接枝到 GO 表面。

### 2.2 X 射线光电子能谱分析

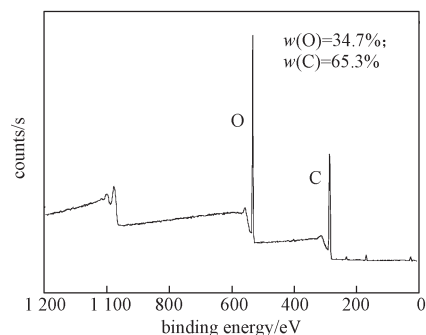
为了研究羧基化前后 GO 表面上原子、基团的变化，本文采用 XPS 对 GO 与 GO—COOH 样品进行表征，结果如图 3 所示。



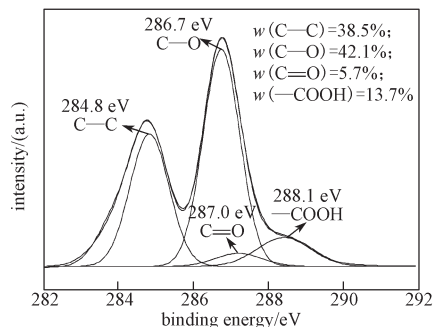
a) GO 的 XPS 扫描曲线



b) GO 的 C 1s 拟合图谱



c) GO—COOH 的 XPS 扫描曲线



d) GO—COOH 的 C 1s 拟合图谱

图 3 GO 与 GO—COOH 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of GO and GO—COOH

比较图 3a 和图 3c 可知, GO 与 GO—COOH 所含 O、C 原子质量分数之比  $w(\text{O})/w(\text{C})$  分别约为 0.34、0.53, 这说明 GO—COOH 在羧基化过程中引入了更多的 O 原子, 致  $w(\text{O})/w(\text{C})$  比值增加, 增加的 O 原子主要来源于 GO 表面接枝上的  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

由图 3b 可知, GO 图谱经分峰拟合后出现了 4 个峰, 分别归属于 C—C (284.8 eV)、C—O (286.8 eV)、C=O (287.6 eV)、—COOH (288.9 eV)<sup>[17]</sup>。图 3d 中 GO—COOH 图谱经分峰拟合后也出现了 4 个峰, 分别归属于 C—C (284.8 eV)、C—O (286.7 eV)、C=O (287.0 eV)、—COOH (288.1 eV)。与图 3b 相比, 图 3d 经分峰拟合后虽出现了同样的拟合峰, 但拟合峰的面积有所变化, 这说明 GO 经羧基化后, 表面的基团数量发生变化, 其中—COOH 质量分数由 6.1% 增加到了 13.7%, 提高了 7.6%, 此结果与红外光谱分析结果相一致。

### 2.3 热失重分析

图 4 为 GO 和 GO—COOH 的热失重曲线。

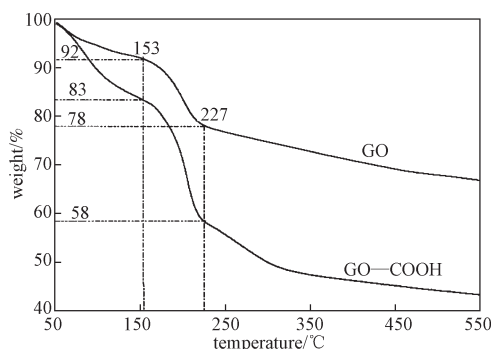


图 4 GO 与 GO—COOH 的 TG 曲线图

Fig. 4 TG curves of GO and GO—COOH

由图 4 可知, GO 和 GO—COOH 均呈现 2 个失重过程, 第 1 个过程出现在 50~153 °C, 失重是由 GO 失去羟基及表层吸附的水蒸发等引起; 第 2 个过程出现在 153~227 °C, 该阶段失重是由于结构中较稳定的含氧官能团受热分解释放出 CO、CO<sub>2</sub> 和水蒸气造成的<sup>[18-19]</sup>。对 GO 和 GO—COOH 而言, 失重率分别为 14% 和 25%, 该阶段受热分解的含氧官能团主要是—COOH, 则通过羧基化处理后, 羧基率提高了 11%, 这与 XPS 分析的结果基本吻合。

### 2.4 分散性能分析

为了进一步了解 GO 羧基化的效果, 本文对羧基化前后的 GO 进行了分散性能观察, 选用水和甲苯作为溶剂, 结果如图 5 所示。图 5a~c 为 GO (瓶标为 1) 和 GO—COOH (瓶标为 2) 在水中的分散性能, 图

5d~f 为二者在甲苯中的分散性能。

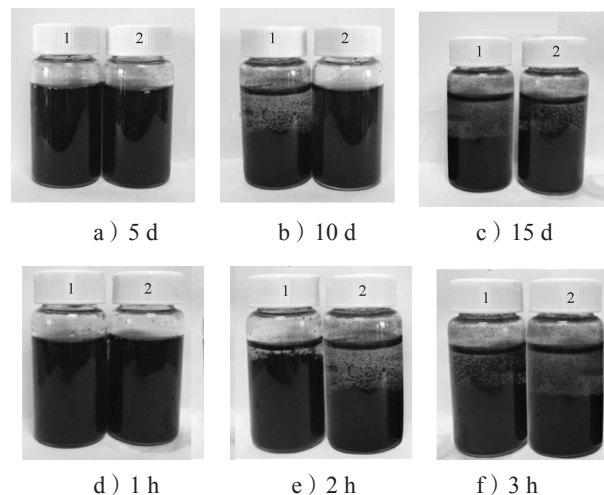


图 5 GO 与 GO—COOH 在水和甲苯中的分散性能

Fig. 5 The dispersion of GO and GO—COOH in water and toluene

由图 5a~c 可知, GO 与 GO—COOH 在水中静置 5 d 后, 二者仍分散均匀, 无沉淀产生; 静置 10 d 时, 发现 GO 在水中有部分沉淀产生, 而 GO—COOH 体系无明显的沉淀, 这说明 GO—COOH 在水中仍有较好的分散性能; 静置 15 d 时, GO 在水中基本全部沉淀到瓶底, 而 GO—COOH 亦开始出现明显的分层与沉淀现象。

由图 5d~f 可知, 静置 1 h 时, GO 与 GO—COOH 都能均匀地分散在甲苯中; 静置 2 h 时可发现 GO 与 GO—COOH 均出现明显的分层现象, GO—COOH 比 GO 沉淀现象明显; 静置 3 h 时二者沉淀明显增加, 且 GO—COOH 沉淀现象更明显。

之所以出现上述分散情况, 是因为 GO 表面含有一定数量极性基团 (如羟基或羧基), 按照相似相容原理, 其在水 (极性溶剂) 中具有一定的溶解性和分散性能, 因此, 静置 5 d 后也难以观察到明显的分层现象; 但随着时间的延长 (10 d), 由于 GO 表面的极性基团数量有限, 该体系出现分层现象; 而 GO—COOH 表面的极性基团数量比 GO 多, 因此 GO—COOH 分散稳定性也随之延长; 当静置时间进一步延长 (15 d), GO—COOH 在布朗运动作用下, 该体系亦出现分层现象。与此对比, 在甲苯 (非极性溶剂) 中, 由于石墨烯本身不溶于甲苯中, GO 和 GO—COOH 的极性比石墨烯强, 因此二者在甲苯中更加难以溶解, 分散性能更差; 且 GO—COOH 比 GO 极性更强, 在甲苯中的溶解性更差, 分散能力也



更差,故随着时间的延长,分层更显著。

这一现象也进一步验证了 GO—COOH 在羧基化过程中,引入了更多的羧基,与前面的表征结果相吻合。

### 3 结语

本研究针对石墨烯在大多数溶剂中难溶解、难分散的问题,以 GO 为基材,采用低毒、无腐蚀性的丁二酸酐基过氧化物,加热使其分解生成端羧基自由基,按照自由基加成原理,将羧基成功接枝到 GO 表面,以提高其羧基含量。通过 FTIR、XPS、TG 表征手段分析羧基化前后 GO 的变化,测试结果表明:丁二酸酐基过氧化物分解产生的端羧基自由基以共价键的方式接枝到 GO 表面,使 GO 表面羧基质量分数提高了 7.6% 以上。通过观察 GO 和 GO—COOH 在水和甲苯中的分散性能,发现 GO—COOH 在极性溶剂(水)中具有更好的分散稳定性,但在非极性溶剂(甲苯)中分散性能比 GO 还差;这也充分验证 GO—COOH 较 GO 引入了更多的羧基。本方法除了成功在 GO 表面引入羧基外,更重要的是为 GO 表面增加更多的活性点,为后续的应用提供了一条新途径。

#### 参考文献:

- [1] SHAM A Y W, NOTLEY S M. A Review of Fundamental Properties and Applications of Polymer-Graphene Hybrid Materials[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(29): 6645–6653.
- [2] LAYEK R K, NANDI A K. A Review on Synthesis and Properties of Polymer Functionalized Graphene[J]. *Polymer*, 2013, 54(19): 5087–5103.
- [3] GAMBHIR S, JALILI R, OFFICER D L, et al. Chemically Converted Graphene: Scalable Chemistries to Enable Processing and Fabrication[J]. *NPG Asia Materials*, 2015, 7(6): e186.
- [4] ZHANG Chao, LIU Tianxi. A Review on Hybridization Modification of Graphene and Its Polymer Nanocomposites[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(23): 3010–3021.
- [5] 彭展. 氧化石墨烯纳米复合材料的制备及其性能的研究[D]. 开封: 河南大学, 2013.  
PENG Zhan. Studies on the Preparation and Properties of Graphene Oxide Nanocomposites[D]. Kaifeng: Henan University, 2013.
- [6] 陈芊, 楚英豪. Hummers 法制备氧化石墨烯[J]. *四川化工*, 2016, 19(2): 14–16.
- CHEN Qian, CHU Yinghao. Graphene Oxide Prepared by Hummers Method[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2016, 19(2): 14–16.
- [7] 唐秀之. 氧化石墨烯表面功能化修饰[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.  
TANG Xiuzhi. Functional Modification of Graphene Oxide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [8] FU X B, LIU Y, ZHANG X K, et al. A Commercial Production Route to Prepare Polymer-Based Nanocomposites by Unmodified Multilayer Graphene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(44): 42742–42751.
- [9] 王正玮, 熊丽, 高云涛, 等. 羧基化氧化石墨烯的制备及其电化学性能[J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 2013, 22(2): 86–90.  
WANG Zhengwei, XIONG Li, GAO Yuntao, et al. Synthesis of Carboxylation of Graphene Oxide and Characteristics of Electrochemical Properties[J]. *Journal of Yunnan Minzu University(Natural Sciences Edition)*, 2013, 22(2): 86–90.
- [10] 许春萱, 吴志伟, 曹凤枝, 等. 羧基化石墨烯修饰玻碳电极测定水样中的痕量铅和镉[J]. *冶金分析*, 2010, 30(8): 30–34.  
XU Chunxuan, WU Zhiwei, CAO Fengzhi, et al. Determination of Trace Lead and Cadmium in Water Sample with Carboxylated Graphene Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(8): 30–34.
- [11] 沈国良, 唐丽华. 利用己二酸副产物制取过氧化丁二酸[J]. *石化技术与应用*, 2002, 20(6): 375–377.  
SHEN Guoliang, TANG Lihua. Preparation of Superoxide Succinic Acid Using Adipic Acid By-Product[J]. *Petrochemical Technology and Application*, 2002, 20(6): 375–377.
- [12] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 170–171.  
DONG Yanming. Practical Analysis of High Polymer Materials[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2005: 170–171.
- [13] MITTAL V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299(8): 906–931.
- [14] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [15] GHOSH D, SANG O K. Chemically Modified Graphene

- Based Supercapacitors for Flexible and Miniature Devices[J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, 11(5): 719–734.
- [16] YOU Y, SAHAWALLA V, YOSHIMURA M, et al. Graphene and Graphene Oxide for Desalination[J]. *Nanoscale*, 2015(1): 117–119.
- [17] NEILL A O, ARCHER E, MCILHAGGER A, et al. Polymer Nanocomposites: In Situ Polymerization of Polyamide 6 in the Presence of Graphene Oxide[J]. *Polymer Composites*, 2015, 38(3): 528–537.
- [18] SHEN J F, HU Y Z, SHI M, et al. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(15): 3514–3520.
- [19] 毕朝刚. 氧化石墨烯及其复合物的制备与表征 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- BI Chaogang. Synthesis and Characterization of Graphene Oxides and Their Composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.

## Surface Carboxylation and Characterization of Graphene Oxide

HU Zeyi, CHEN Xianhong, DING Yanhong, ZHANG Changfan

( School of Metallurgical and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** The carboxylated graphene oxide (GO—COOH) was prepared by carboxylation of graphene oxide (GO) using succinic acid acyl peroxide. The product was characterized by means of infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry, and the dispersion properties of GO and GO—COOH in water and toluene were observed. The results showed that the carboxyl terminal carboxyl groups generated by the thermal decomposition of succinic acyl peroxide were covalently grafted onto the GO surface. Compared with GO, GO—COOH had better dispersion stability in water, while the dispersion stability in toluene deteriorated, indicating that GO—COOH introduced more polar groups than GO. This method provided a new way for the GO surface to add more active sites.

**Keywords:** graphene oxide; succinicacyl peroxide; carboxylation; dispersibility