

石墨氧化过程的 XRD/XPS 研究

韩志东 王建祺*

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

关键词: 氧化石墨 XRD XPS 天然石墨 可膨胀石墨
 分类号: O613.71 O657

石墨用强氧化剂如硝酸、高氯酸、氯酸钾或高锰酸钾等处理后, 在石墨层间形成一种没有化学计量的层间化合物, 通常叫做氧化石墨, 又称石墨酸^[1]。氧化石墨的研究历史可追溯到 1855 年^[2], 期间, 有关氧化石墨的制备及表征的报导获得了广泛的重视。就目前的研究现状而言, 普遍认为化学法制备的氧化石墨中存在羟基、环氧官能团和双键结构^[3], 这一结果已经得到广泛的证实, 如 FTIR^[4]结果表明氧化石墨中含有 C-OH、-OH、C=O 等基团, ¹³C NMR^[5]也检测到与醚或羟基相联的碳原子, 并发现 *sp*² 杂化的碳原子, 元素分析的结果表明^[6], 氧化石墨中的 C/O 比应在 2~3 之间。

为进一步表征氧化石墨的结构, 研究者们根据碳骨架结构和 C-O 键的性质建立了多个结构模型, 如: Ruess 模型^[7]、Hofmann 模型^[8]以及 Scholz-Boehm 模型^[9], 但是, 由于氧化石墨的组成结构与原材料的选择、反应条件、反应方法密切相关, 同时由于氧化石墨具有很强的吸水性^[10], 给分析工作带来很大困难, 直接影响实验结果的重复性。因此, 迄今为止氧化石墨的结构仍然不十分确定。

氧化石墨的制备方法有很多种, 我们的前期研究工作^[11]表明: 与天然石墨相比, 采用可膨胀石墨为原料大大缩短了制备时间, 有效提高了产物的氧化程度, 有利于简化氧化石墨的制备过程。同时, 作为一种已工业化产品, 可膨胀石墨原料来源广泛, 可直接用于本研究工作。为进一步研究氧化石墨的形成过程及其结构, 本文采用 XRD 和 XPS 手段比较

研究了氧化石墨形成过程中结构及表面含氧基团的变化情况, 为确定氧化石墨的结构提供了有用的信息。

1 实验部分

1.1 氧化石墨的制备

采用 Hummers 方法^[11,12]制备氧化石墨。

1.2 试验方法

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 α 辐射线, 后单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描速度 2°·min⁻¹。

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 α (1253.6eV), 功率为 250W(12.5kV×20mA), 采用固定通能(FAT)模式工作。本底真空优于 10⁻⁷Pa。

TGA(Thermogravimetric Analysis)实验条件: 美国 Dupont 公司 Dupont 2000 型热分析仪。高纯氮气气氛中, 气流流速 50mL·min⁻¹, 升温速率为 10℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 石墨氧化过程的 XRD 研究

本文通过可膨胀石墨与天然石墨的氧化过程进行对比, 对氧化石墨的形成过程进行了研究, 实验中, 对反应时间分别为 2h、6h、12h 以及 24h 的天然

收稿日期: 2003-06-18。收修改稿日期: 2003-07-28。

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

第一作者: 韩志东, 女, 29 岁, 博士; 研究方向为聚合物阻燃材料。

石墨 (NG) 和可膨胀石墨 (EG) 的氧化产物进行了分析, 结果如图 1、图 2 所示。

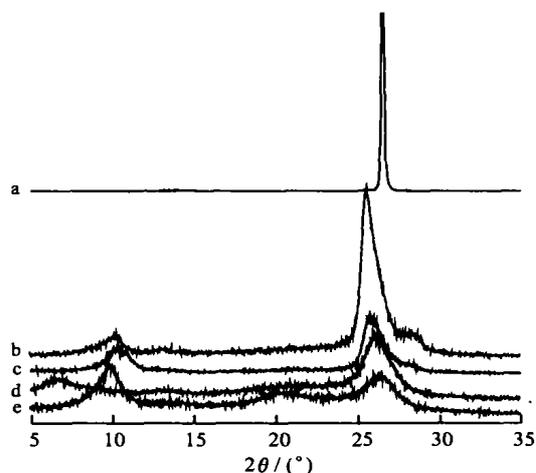


图 1 天然石墨(a)及其经过 2h(b)、6h(c)、12h(d)和 24h(e)氧化的 XRD 结果

Fig. 1 XRD patterns of NG(a) and its oxidized intermediates of 2h(b), 6h(c), 12h(d), and 24h(e), respectively

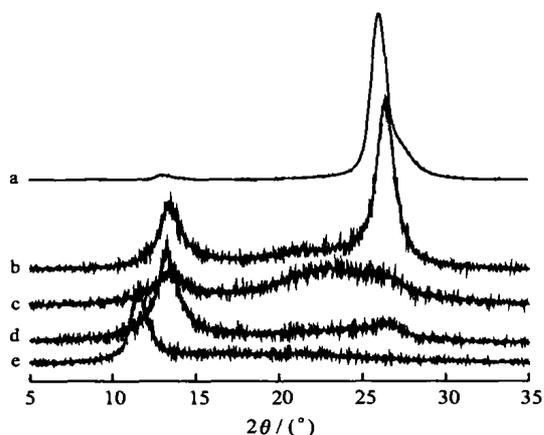


图 2 可膨胀石墨(a)及其经过 2h(b)、6h(c)、12h(d)和 24h(e)氧化的 XRD 结果

Fig. 2 XRD patterns of EG(a) and its oxidized intermediates of 2h(b), 6h(c), 12h(d), and 24h(e), respectively

天然石墨在 2θ 为 26° 左右出现强衍射峰对应于石墨的 002 衍射峰 (图 1)。由于天然石墨表面极少量的氧化, 导致在 14° 附近出现微弱氧化石墨的衍射峰。氧化 2h 之后, 石墨的 002 衍射峰变宽并向低角度方向移动, 说明形成了石墨层间化合物。 2θ 为 10° 左右出现微弱衍射峰对应于氧化石墨的 001 衍射峰。氧化时间为 24h 的产物表现出较强的氧化石墨衍射峰, 同时伴有其它石墨层间化合物的存在, 这一结果与 Nakajima 等人^[13]的实验结果相一致, 证

明了氧化石墨的形成过程是通过石墨层间化合物的形成及其进一步氧化实现的。实验中, 产物吸湿性不同是影响氧化石墨 001 衍射峰位置的主要原因, 并与原料种类、产物氧化程度以及干燥方式均有关系, 随氧化石墨含水量不同, 其层间距可在 $0.6\text{nm} \sim 1.1\text{nm}$ 之间变动^[10], 因此, 含水量不同是导致各阶段氧化石墨 001 衍射峰的位置不同的主要原因 (本文后一部分对此进行了实验研究)。图 1 中 d 较低的氧化石墨 001 衍射峰一方面是这种原因作用的结果, 另一方面实验中的误差也不可避免。

可膨胀石墨的 XRD 谱图 (图 2) 中 2θ 为 $24^\circ \sim 26^\circ$ 出现较宽的衍射峰, 以及 13° 附近出现了明显的氧化石墨衍射峰。陈祖耀^[14]等人认为, 可膨胀石墨表层及附近不可避免的存在一定程度的氧化, 而内部仍存在极少量的石墨层结构。图中主峰位置为一阶可膨胀石墨的衍射峰, 较高角度位置出现的肩峰为残余石墨的衍射峰。可见, 可膨胀石墨是一种石墨插层化合物, 其中伴有部分非插层的石墨结构。图中可膨胀石墨的 XRD 结果中, 在 2θ 为 13° 左右出现了较弱的衍射峰 (氧化石墨的 001 衍射峰), 说明在可膨胀石墨中已经存在少量的氧化石墨。随着氧化反应的进行, 2θ 为 $24^\circ \sim 26^\circ$ 的衍射峰不断减弱, 直至检测不到; 相反, 氧化石墨的衍射峰越来越强, 氧化 24h 后, 已经完全表现为氧化石墨的衍射峰。

通过图 1 和图 2 的比较可以看出, 天然石墨氧化 2h 后的产物与可膨胀石墨未经氧化时的 XRD 谱图存在一定结构的类似, 而且对于天然石墨氧化 12h 的产物与可膨胀石墨氧化 2h 的产物、天然石墨氧化 24h 的产物与可膨胀石墨氧化 6h 的产物的 XRD 结果中均具有一定的相似之处, 说明二者的氧化过程存在一定的相似之处。考虑到天然石墨和可膨胀石墨的本质区别在于: 可膨胀石墨为一种石墨层间化合物, 因此, 在强氧化剂的作用下, 可膨胀石墨可以直接进行石墨层间的氧化过程, 进而形成氧化石墨, 这样就省去了在天然石墨氧化过程中形成石墨层间化合物的过程, 从而有效提高了产物的氧化程度, 节省了制备氧化石墨需要的时间。这与采用可膨胀石墨的初衷是一致的, 也很好解释了存在上述类似之处的原因。

石墨氧化过程中, 氧原子与碳原子形成共价键, 使石墨晶格沿 c 轴方向有所增大, 增大的程度随嵌

入的氧原子的多少而增减^[11], 因此, 随氧化程度的不断增加, 氧化石墨衍射峰的位置逐渐降低, 这一现象在图 1 和图 2 中均有表现。此外, 天然石墨氧化产物中氧化石墨的衍射峰位置偏低, 其原因应在于不同原料制备的氧化产物结构有所差异^[10], 而相同原料的氧化产物之间氧化石墨衍射峰位置不同, 除了氧化程度不同, 还在于氧化石墨含水量的不同^[15], 为进一步研究含水量不同对氧化石墨层间距离的影响, 本文把在相同氧化条件下制备的氧化石墨在相同条件下进行了不同时间的干燥处理, 得到样品 A、B、C(干燥时间分别为 6h、12h 和 72h), 并采用热分析技术(TGA)及 XRD 技术对其含水量及结构进行了表征, 其 XRD 结果和热分析结果分别在图 3 和表 1 中给出。

表 1 不同干燥时间的氧化石墨的 TGA 和 XRD 结果

Table 1 TGA and XRD Results of Graphite Oxides Dried for Different Time

sample	drying/h	2θ/(°)	interlayer spacing/nm	weight loss at 120°C/%
A	6	7.9	1.1	21
B	12	8.5	1.0	18
C	72	11.0	0.8	5

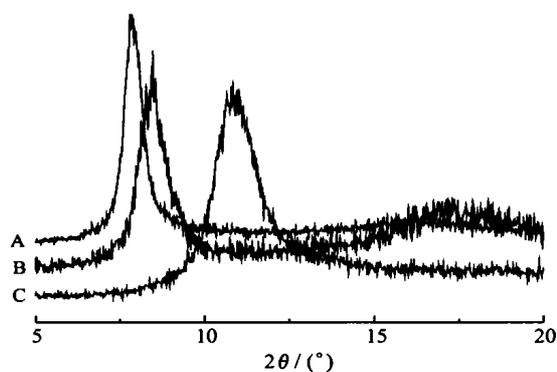


图 3 真空干燥(A)6h、(B)12h 和(C)72h 的氧化石墨的 XRD 结果

Fig. 3 XRD patterns of graphite oxides dried in vacuum for 6h (A), 12h (B) and 72h (C), respectively

由图 3 和表 1 可见, 虽然采用相同的方法制备出氧化石墨, 但由于干燥时间不同, 3 个样品的含水量不同, 导致三者的 XRD 结果也有所不同, 主要表现在氧化石墨衍射峰出现的位置不同。随着氧化石墨含水量的增加, 层间距离增大。因此, 氧化石墨衍射峰位置的变化是由于含水量不同造成的。这就解

释了图 1 和图 2 中氧化石墨衍射峰位置不同的原因。

以上过程说明, 在采用可膨胀石墨制备氧化石墨的过程中, 氧化石墨的形成仍然是通过先形成石墨插层化合物(GIC), 而后通过 GIC 的进一步氧化, 最终形成氧化石墨, 但由于可膨胀石墨本身即是一种 GIC, 因此, 在形成氧化石墨的过程中, 可直接进行石墨层间化合物的氧化, 因此氧化石墨的形成就要快一些, 经过较短的时间, 就可以达到较高的氧化程度, 但由于在可膨胀石墨中仍有残留的天然石墨, 在实验中仍可以检测到石墨的(002)衍射峰。

2.2 石墨氧化过程的 XPS 研究

2.2.1 O/C 原子比随氧化时间的变化

图 4 表明氧化之前, 天然石墨表面氧/碳比值(O/C)为 0.05, 表面的氧主要来自表面污染或在空气中的少量氧化, 因而 O/C 很低; 可膨胀石墨的 O/C 可达到 0.14, 较高的 O/C 是氧化作用的结果。在制备氧化石墨的过程中, 随着氧化时间的不断增加, 二者的 O/C 不断增加, 在反应时间达到 12h 后, O/C 增加速度减缓, 表现为反应 12h 和反应 24h 的氧化产物的 O/C 的变化不大(对于可膨胀石墨而言, 两个时间的 O/C 分别为 0.34 和 0.38), 由此说明, 氧化 12h 之后, 表面氧化程度已经接近一定程度。天然石墨虽经 24h 的氧化, O/C 仍仅为 0.26, 需要进一步氧化^[16], 而以可膨胀石墨为原料, 经过 24h 氧化反应, 即可成功制备氧化石墨^[11]。图 4 中的两条曲线也说明在相同反应条件下, 可膨胀石墨氧化产物的氧化程度始终高于天然石墨。可膨胀石墨 12h 的氧化产物(O/C 为 0.34)的氧化程度甚至比天然石墨 24h 的氧化产物(O/C 为 0.26)还要高, 这一结

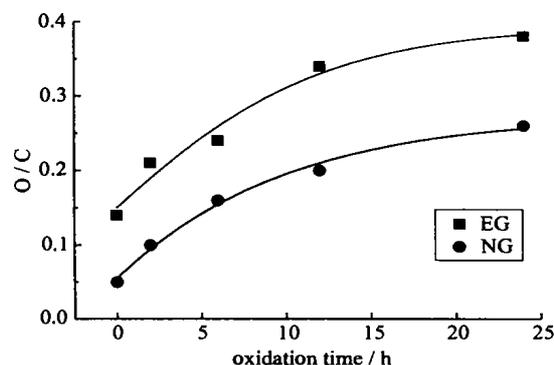


图 4 O/C 与氧化时间的关系

Fig. 4 O/C ratio versus oxidation time

果验证了在采用可膨胀石墨制备氧化石墨中所得到的实验结果^[11]。

2.2.2 表面含氧基团的研究

根据污染 C 来校正样品荷电, 所得拟合结果如图 5 所示。

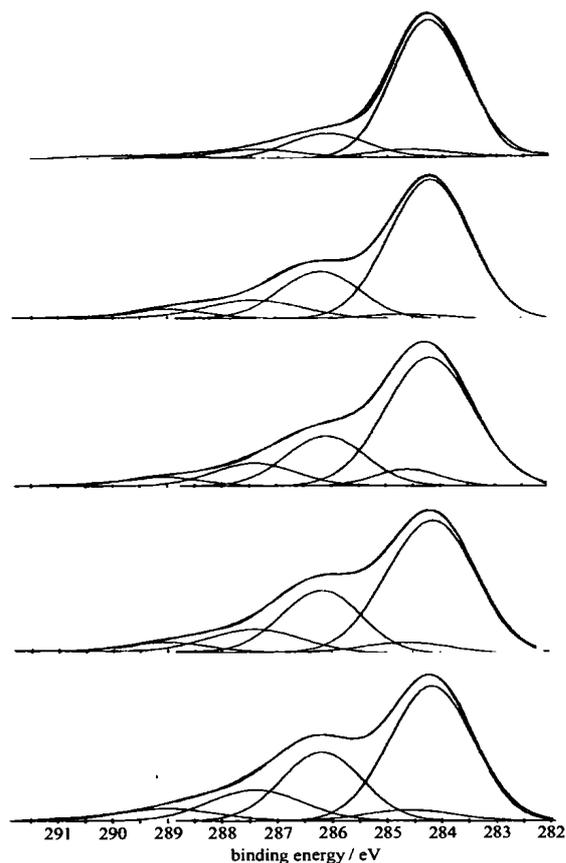


图 5 C1s 拟合结果(由上至下氧化时间分别为 0、2、6、12、24h)

Fig. 5 C1s curve-fitting of products of expandable graphite oxidized for 0, 2, 6, 12, 24h from top to bottom, respectively

从图 5 中可以看出, 随着氧化时间的不断增加, 在结合能为 286.4eV 位置的 C-O 谱峰强度增加显著, 在结合能为 287.9eV 位置的 C=O 谱峰强度增加相对较弱, 而在结合能为 289.2eV 位置的 C(O)O 谱峰强度没有十分明显的变化, 对于反应 12h 和反应 24h 的氧化产物, C1s 拟合曲线较为相似, 变化不明显, 说明二者具有类似的表面状态, 根据对可膨胀石墨制备氧化石墨的过程的研究, 认为此时的氧化已达到一定的程度。另外, 从反应 24h 的样品(该样品已经确认为氧化石墨)看来, 尽管样品中含有较高

含量的含氧基团, 但石墨结构仍为主峰, 说明氧化过程并没有破坏石墨片层的结构, 氧化反应发生在石墨层间或表面, 致使石墨层间距离扩大, 形成氧化石墨结构, 此时的 C/O 为 2.6, 与文献报道的氧化石墨 C/O 相近^[6]。C1s 谱峰拟合的定量结果在表 2 中列出。

表 2 可膨胀石墨氧化产物 C1s 谱峰拟合结果

Table 2 C1s Curve-fitting of Oxide Products of Expandable Graphite

content/% O. T. **	B. E. *	graphite C	C-O	C=O	C(O)O
		284.3	286.4	287.9	289.2
0		74.02	13.85	5.81	1.73
2		68.47	17.58	8.85	2.99
6		63.02	21.35	9.61	3.43
12		57.83	23.15	11.46	4.97
24		51.88	25.11	13.13	5.51

*B. E.: Binding Energy, eV.

**O. T.: Oxidation Time, hours.

从表 2 的结果可见, 在氧化石墨的结构中, 仍以石墨结构为主, 碳与氧的键合结构以 C-O 为主, 其次为 C=O, 而 C(O)O 结构很少。

3 结 论

本文比较研究了天然石墨和可膨胀石墨两个氧化过程的区别。XRD 研究结果表明, 可膨胀石墨的氧化过程与天然石墨类似, 仍存在三个步骤: 石墨层间化合物的形成、石墨层间化合物的氧化以及氧化物的水解。具有石墨插层结构的可膨胀石墨可直接参与层间的氧化过程, 其氧化程度更高。在相同反应条件下, 与天然石墨相比, 可膨胀石墨的 O/C 比值较高, 在氧化 24h 后即可成功形成氧化石墨, 而天然石墨的氧化产物中仍含有未反应的天然石墨和石墨插层化合物。对可膨胀石墨各阶段氧化产物的 XPS 分析研究表明, 碳氧键合的主要方式为 C-O, 并随着氧化时间的增加, 含量迅速上升。可膨胀石墨经 24h 反应后得到的最终产物中石墨结构仍为主要结构, 碳-氧官能团以 C-O 为主, 其次为 C=O, 而 C(O)O 结构相对很少。

参 考 文 献

- [1] LI Shi-Xian(李士贤), YAO Jian(姚建), LIN Ding-Hao(林定浩) *Graphite*(石墨), Beijing: Chemical Industry

- Press, 1991.
- [2] Brodie B. C. *Ann. Chim. Phys.*, **1855**, **45**, 351.
- [3] Hontoria-Lucas C., Lopez-Peinado A. J., Lopez-Gonzalez J., Rojas-Cervantes M. L., Martin-Aranda R. M. *Carbon*, **1995**, **33**, 1585.
- [4] Lowde D. R., Williams J. O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1979**, **72**, 2312.
- [5] Mermoux M., Chabre Y., Rousseau A. *Carbon*, 1991, **29**, 469.
- [6] Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. *Carbon*, **1988**, **26**, 357.
- [7] Ruess G. L. *Monatsh. Chem.*, **1947**, **76**, 381.
- [8] Clauss A., Plass R., Boehm H. P., Hofmann U. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1957**, **291**, 14.
- [9] Scholz W., Boehm H. P. *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **1969**, **369**, 327.
- [10] Pechett John W., Philippe Trems *Carbon*, **2000**, **38**, 345.
- [11] HAN Zhi-Dong (韩志东), WANG Jian-Qi (王建祺) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. of Inorg. Chemistry)*, **2003**, **19**, 459.
- [12] Hummers W. S., JR, Offeman R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**, 1339.
- [13] Nakajima Tsuyoshi, Matsuo Yoshiaki *Carbon*, **1994**, **32** (3), 469.
- [14] CHEN Zu-Yao (陈祖耀), ZHU Ji-Ping (朱继平) *Zhongguo Keji Daxue Xuebao (J. of University of Sci. and Tech. of China)*, **1998**, **28**(2), 205.
- [15] Liu Pinggui, Gong Kecheng, Xiao Peng, Xiao Xin *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, **10**(4), 933
- [16] Kotov Nicholas A., Imre Dékány, Fendler Janos H. *Advanced Materials*, **1996**, **8**(8), 637.

XRD/XPS Study on Oxidation of Graphite

HAN Zhi-Dong WANG Jian-Qi*

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

A comparative study on the formation process of graphite oxide (GO) prepared both from natural graphite (NG) and expandable graphite (EG) was accomplished by XRD and XPS techniques. It reveals that expandable graphite, a graphitic intercalated compound (GIC), can have easy access to an interlayer oxidation leading to higher extent of oxidation within shortened time interval. An XPS study on GO surface shows a complicate chemistry. Much more involved is the dominated graphitic carbon accumulated on the surface accompanied with a variety of oxygen-containing functional groups along with oxidation. The bonding state in the surface is mostly in control of the single bond linkage, C-O.

Keywords: graphite oxide XRD XPS expandable graphite natural graphite