

水溶性钛酸酯偶联剂改性石墨烯的制备与性能

王海花 李璐璐 邵彦明 费贵强* 让娜娜

(陕西科技大学,陕西省轻化工助剂重点实验室,西安 710021)

摘 要 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),然后在钛酸酯偶联剂 TM-200S 和水合肼共同作用下,对 GO 进行改性和还原,得到了功能化石墨烯。采用 X 射线光电子能谱、X 射线粉末衍射仪和透射电镜等手段对 GO 的结构和性能进行表征。讨论了 TM-200S 用量、温度和反应时间对改性石墨烯的影响,确定了 TM-200S 改性石墨烯的较佳制备方案:GO 与 TM-200S 的质量比为 1:7,反应温度为 80℃,反应时间为 8h。

关键词 钛酸酯偶联剂,氧化石墨烯,功能化

Preparation and property of water-soluble titanate coupling modified graphene

Wang Haihua Li Lulu ShaoYanming Fei Guiqiang Rang Nana

(Shanxi key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract TM-200S titanate coupling agent and hydrazine hydrate were added respectively to modify and reduced the graphene oxide prepared by the modified hummers method to obtain functionalized graphene oxide(GO). And the structure and properties of graphene oxide were characterized by XRD, TEM and SEM. And then the effects of titanate coupling agent content, temperature and reaction time on the modification of graphene were discussed. It was proved that the mass ratio of graphene oxide to TM-200S was 1:7, the reaction temperature of 80℃, the reaction time of 8 h were the optimum preparation condition.

Key words titanate coupling agent, graphene oxide, functionalization

石墨烯被称为世界上最薄的二维纳米材料^[1],具有较高的比表面积,良好的导电性,较佳的力学性能、热稳定性和化学稳定性等优异性能,有望在电子器件、储能器件及复合材料领域表现出非常好的应用前景^[2-3]。作为石墨烯的重要衍生物之一,氧化石墨烯(GO)片层之间连接大量的含氧基团,如羟基、环氧基、羰基、羧基和酯基等^[4]。然而,石墨烯自身结构和范德华力、 π - π 堆积使其在水和大多数有机溶剂中难以分散,容易发生团聚,这为石墨烯材料的加工应用带来困难。因此,对于石墨烯以及 GO 进行功能化就显得尤为重要。目前,石墨烯功能化的方法主要有非共价键功能改性和共价功能改性。然而,通过非共价键连接的功能化石墨烯虽然分散性得到提高,但是也存在作用力弱、不稳定的缺点^[5]。

本研究首先采用改进的 Hummers^[6]法制备出

氧化石墨,接着对其进行超声剥离,成功制备出 GO,然后分别用水溶性钛酸酯偶联剂和水合肼,同时对 GO 进行改性和还原,对 GO 羟基进行共价改性,不但避免了石墨烯在使用时产生团聚,而且生成的焦磷酸酯基也可明显的提高石墨烯与其他复合材料的相容性和分散性,大幅度提高了石墨烯复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

天然石墨(牌号 CM-97),青岛天和达石墨有限公司;浓硫酸(AR)、硝酸钠(AR)、高锰酸钾(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;双氧水(AR),天津化学试剂研究所;浓盐酸,国药集团化学试剂有限公司;氯化钡(AR)、氨水(AR),天津市天力化学试剂

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2018KW-007);创新人才推进计划-科技创新团队项目(2018TD-015)

作者简介:王海花(1982-),女,博士,博士研究生导师,主要从事水基功能高分子材料的合成、表征及性能等研究。

联系人:费贵强(1980-),男,教授,博士研究生导师。

剂有限公司;水合肼(80%,AR),天津市富宇精细化工有限公司;钛酸酯偶联剂 TM-200S,广州市区祺化工有限公司。

X射线衍射仪(XRD, Uitma IV型),理学电企仪器(北京)有限公司;显微共焦激光拉曼光谱仪(RL, Renishaw-invia型),英国 Renishaw 公司;热失重分析仪(TG, TGA Q500型),美国 TA 公司;X光电子能谱仪(XPS, AXIS SUPRA型),英国岛津公司。

1.2 GO 的制备

将 50mL 浓硫酸缓慢倒入 500mL 三口烧瓶中,冰水浴冷却 5min 后,加入 2g 天然石墨粉,搅拌 30min,使其混合均匀。然后加入 1g NaNO_3 混合后继续搅拌,冰水浴反应 30min,然后缓慢加入 6g KMnO_4 (约 90min),添加完毕后,在水浴中保持 2h,然后升温至 35℃继续搅拌反应 3h,之后在搅拌下滴加 90mL 去离子水,继续搅拌反应 1h,再加入 100mL 去离子水并冷却至室温,随后搅拌 10min,再加入适量的 H_2O_2 ,直至溶液变成亮黄色。将反应物倒入 1500mL 5%(wt,质量分数,下同)HCl 水溶液中静置一晚,高速离心,洗涤,直至用 BaCl_2 溶液检测不到 SO_4^{2-} ,且上层清液 pH 接近中性,最后将下层物质 60℃真空干燥 3d,即得 GO^[6]。

1.3 功能石墨烯的制备

将浓度为 1mg/mL 的 GO 置于三口烧瓶中,超声处理,待 GO 完全分散后调 pH=9—10,将三口烧瓶转移到恒温油浴锅中,加入适量水合肼和钛酸酯偶联剂,反应数小时后,趁热过滤,反复洗涤,直至滤液呈中性(除去未反应的钛酸酯偶联剂和水合肼),即得功能石墨烯,记作 TM200S-RGO,其中 RGO 为还原氧化石墨烯。

2 结果与讨论

2.1 TM200S-RGO 改性条件的优化

采用平行实验,分别考察了 GO/TM-200S、反应温度和反应时间对 TM200S-RGO 改性的影响。

2.1.1 GO/TM-200S

在反应时间 8h,反应温度 80℃的条件下,不同质量比 GO/TM-200S(1:5、1:6、1:7 和 1:8)所制 TM200S-RGO 的 XRD 谱图见图 1。

由图可知, TM200S-RGO 在 20°附近都出现 RGO 的(002)特征衍射峰。但质量比为 1:7 和 1:8 时,衍射峰强度明显减小,变成了峰包,这意味着石墨烯中褶皱和团聚明显减少。而且质量比为 1:7

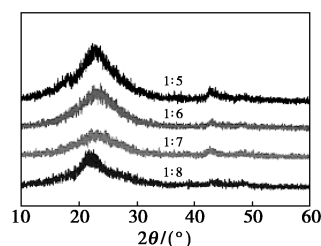


图1 不同质量比 GO/TM-200S 所制 TM-200S-RGO 的 XRD 谱图

时,衍射峰更宽,说明 TM-200S 与 GO 上羟基等含氧基团发生了反应,使所制备的石墨烯层间距增大,结晶度和有序度减弱。因此, TM-200S 适宜含量是 GO 质量的 7 倍。

2.1.2 反应温度

在 GO/TM-200S=1:7,反应时间 8h 的条件下,考察反应温度(60℃、70℃、80℃、90℃)对所制 TM-200S-RGO 的影响, XRD 结果见图 2。

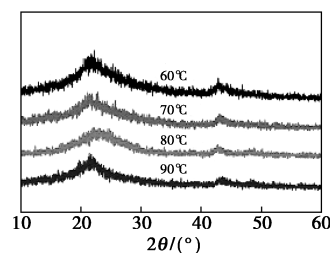


图2 不同反应温度下所制 TM-200S-RGO 的 XRD 谱图

由图可知, TM-200S-RGO 在 20°附近均出现了 RGO 的(002)特征衍射峰,且均为宽吸收带。相比之下,当反应温度为 80℃,其特征峰的吸收带最宽,且峰强最低,这意味着褶皱和团聚明显减少。当温度继续升高至 90℃,所制备的功能石墨烯吸收带变窄,原因可能是过高的温度使 GO 结构表面的 TM-200S 开始脱落,从而制备出的石墨烯容易发生团聚。所以适宜反应温度为 80℃。

2.1.3 反应时间

在 GO/TM-200S=1:7,反应温度 80℃的条件下,考察反应时间(6h、7h、8h、9h)对所制 TM-200S-RGO 的影响, XRD 结果见图 3。

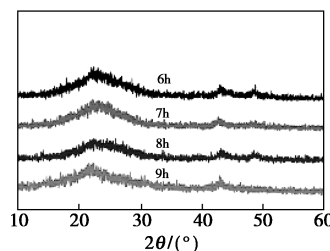


图3 不同反应时间下所制 TM-200S-RGO 的 XRD 谱图

由图可知, TM200S-RGO 在 20° 附近都出现了 RGO 的 (002) 特征衍射峰, 且均为宽吸收带。相比之下, 当反应时间为 8h, 其特征峰的吸收带最宽, 且峰强最低, 这意味着褶皱和团聚明显减少。继续增加反应时间, 反应 9h 制备的功能石墨烯, 其吸收带变窄, 其原因可能是反应时间越长, GO 的还原程度越高, 越容易发生团聚。所以适宜反应时间为 8h。

综上, 最佳实验条件为 GO/TM-200S=1:7, 反应温度 80°C , 反应时间 8h。以下采用最佳实验条件下所制 TM200S-RGO 进行实验。

2.2 结构与性能分析

2.2.1 XRD 分析

GO、RGO 和 TM200S-RGO 的 XRD 谱图见图 4。由图可知, 在 GO 中, $2\theta \approx 11.4^\circ$ 处出现较强的衍射峰, 对应 GO 的 (001) 晶面, 说明其氧化完全, 具有明显的片状结构, 根据布拉格方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ ($\lambda - X$) (其中, λ 为射线的波长, nm; θ 为衍射角, $^\circ$; d 为晶面间距, nm; n 为衍射级数), 计算可得 (001) 晶面的层间距 $d = 0.78\text{nm}$, 这是由于在氧化剂的作用下, 碳原子结构层接入 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等含氧官能团, 引起碳原子结构层发生褶皱, 导致层间距增大, 同时证明此时的 GO 为单层的。在 RGO 的 XRD 谱图中, GO 的 (001) 晶面消失, 在 $2\theta = 19.9 \sim 29.9^\circ$ 范围内出现较宽的衍射峰 (002), 其平均值为 26° , 对应层间距约为 0.342nm , 这是由于 GO 在还原时大量含氧官能团逐渐脱落, 片层间较强的分子间作用力和范德华力使其更容易团聚, 导致层间距减小^[7]。而 TM200S-RGO 在 $2\theta = 15.3 \sim 29.5^\circ$ 范围内出现较宽的衍射峰 (002), 其平均值为 20.4° , 对应层间距约为 0.396nm , 相比于 RGO, 由于 TM-200S 的引入, 结构层基面上官能团数量增加, 使层间距比 RGO (0.342nm) 增大了 0.054nm 。而且 TM200S-RGO 的衍射吸收峰强明显减小, 这意味着褶皱和团聚明显减少。TM200S-RGO 的 $d(002)$ 峰变宽, 说明 TM200S-RGO 片层的无序度增加。

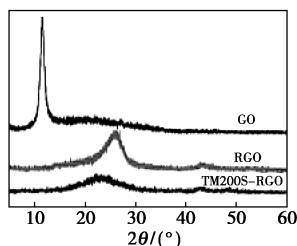


图 4 GO、RGO 和 TM200S-RGO 的 XRD 谱图

2.2.2 XPS 分析

图 5 为 GO、RGO 和 TM200S-RGO 的 XPS 谱

图。由图可知, RGO 全谱图中出现了 N 1s 峰, 可能由于样品中残留了部分水合肼。比较 GO、RGO 和 TM200S-RGO 的 C_{1s} 谱图, RGO 和 TM200S-RGO 的 sp^2 杂化 $\text{C}=\text{C}$ 数量增多, 这是石墨烯恢复导电性的一个原因。由图 5(c) 可知, 284.6eV 处的最强峰为石墨烯 $\text{C}-\text{C}$ 键的拟合峰, 284.60eV 处的次强峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的拟合峰, 288.08eV 处对应 $\text{C}=\text{O}$ 的拟合峰, 说明石墨烯表面残留了部分羰基和羧基官能团。而由图 5(d) 可知, $\text{C}=\text{O}$ 官能团明显消失, 但是存在 $\text{C}-\text{O}$ 官能团的拟合峰, 这一官能团来源于 TM-200S。在图 5(e) 中, 531.48eV 处为 $\text{P}=\text{O}$ 的拟合峰, 530.53 和 529.58eV 处分别为 $\text{P}-\text{O}$ 与 $\text{C}-\text{O}$ 的峰值^[8-9], 529.12eV 处为 $\text{Ti}-\text{O}$ 的拟合峰^[10], 与 C_{1s} 结果相同。由图 5(f) 可知, 456.8 和 462.6eV 处分别为 TM200S-RGO 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 的拟合峰^[11-12]。在复合物中没有发现 $\text{Ti}-\text{C}$ 键, 说明 TM-200S 是与石墨烯片层的含氧官能团结合的, 也说明石墨烯被改性。

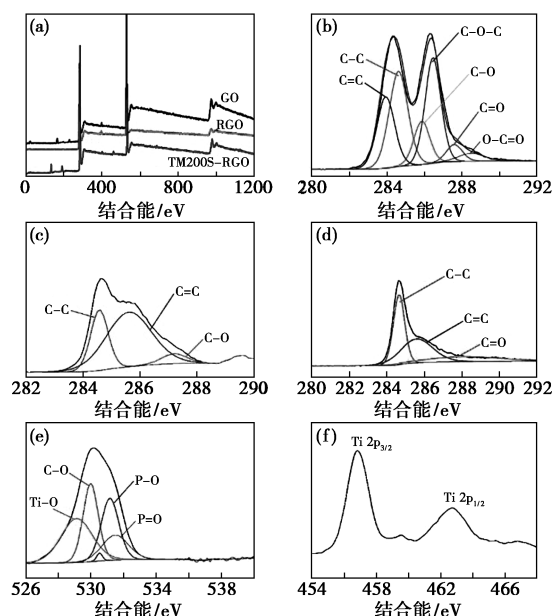


图 5 GO、RGO 和 TM200S-RGO 的 XPS 谱图

[(a) 全谱图; (b) GO 的 C_{1s} 谱图; (c) RGO 的 C_{1s} 谱图; (d) TM200S-RGO 的 C_{1s} 谱图; (e) TM200S-RGO 的 O_{1s} 谱图; (f) TM200S-RGO 的 $\text{Ti}2p$ 谱图]

2.2.3 RL 分析

图 6 为 GO、RGO 和 TM200S-RGO 的 RL 谱图。由图可见, 三者均在 1590 和 1360cm^{-1} 附近有吸收峰出现, 其中 1360cm^{-1} 附近为 D 吸收峰, 其强度 (I_D) 代表碳材料的无序性和结构不完整性。 1590cm^{-1} 附近为 G 吸收峰, 它对应于有序的 sp^2 杂

化石墨烯网络,其强度(I_G)代表碳材料的有序性和结构完整性,而 $R(I_D/I_G)$ 值的大小是无序的量度,其值越大,无序度越大^[13]。比较发现,RGO比GO的 R 值明显增大,这说明GO经还原处理后,碳层的规整性被破坏了,导致无序度增加。而TM200S-RGO的 R 值大于RGO,说明TM-200S分子在GO表面接枝, sp^3 碳形式增多^[14],无序度增加,导致层间距增大,有利于TM200S-RGO在有机基体中的分散。GO、RGO和TM200S-RGO在 2700cm^{-1} 附近都存在2D特征峰,为二阶双声子模式。

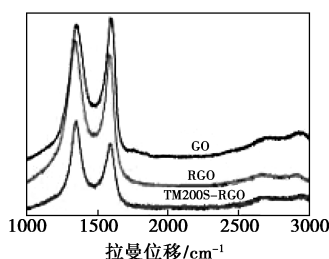


图6 GO、RGO和TM200S-RGO的RL谱图

2.2.4 分散性分析

考察RGO和TM-200S-RGO在丙酮(At)、乙酸乙酯(EA)、乙醇(EtOH)、水、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 N 甲基吡咯烷酮(NMP)等6种溶剂中分别分散0d和20d后的情况。实验发现,RGO仅分散于At、DMF和NMP中,其原因是GO还原后,表面的一OH和一COOH等亲水性官能团减少,使得RGO在水中的分散性明显减弱。而TM-200S-RGO分散性得到明显改善,不但可以分散于6种溶剂中并且20d后仍可以稳定分散于除水以外的溶剂中。这是因为当TM-200S与GO发生反应后,GO表面的极性官能团减少非极性基团增多,使功能石墨烯在除水以外的溶剂中的分散性明显提高,这也为功能石墨烯的进一步研究、应用创造了条件。

2.2.5 TG分析

GO、RGO和TM-200S-RGO的TG曲线见图7。由图可知,GO的受热质量损失大致可分为3个阶段,第一阶段为 $25\sim 135^\circ\text{C}$,质量损失达18%左右,其原因是GO表面大量含氧官能团的存在使GO的亲水性增强,从而导致其表面存在有大量的物理吸附水;第二阶段为 $135\sim 300^\circ\text{C}$,质量损失为34%左右,这个阶段的热损失是GO片层上羟基、羧基等含氧官能团受热分解为CO、 CO_2 和水蒸汽等所致;第三阶段为 $300\sim 600^\circ\text{C}$,质量损失为10%左右,这一过程较为缓慢,这部分是由于GO释放 O_2 后残余官能团及碳碳骨架的燃烧造成的。RGO的

热分解是一个较缓的过程,其原因可能是RGO是由碳的六元环组成并含有大量的 sp^2 杂化结构,形成的共轭体系使整个石墨层结构比较稳固不易被热分解,这也表明GO在被还原的过程中,大部分含氧基团已被还原,使得石墨烯具有较好的热稳定性,到 600°C 时热失重率仅为15%左右。TM-200S-RGO的热分解也可分为3个阶段,第一阶段为 $25\sim 260^\circ\text{C}$,质量损失为10%左右,为TM-200S-RGO中含有的水分和少量烷基等基团的分解过程;第二阶段为 $260\sim 340^\circ\text{C}$,质量损失为23%左右,这一阶段失重比较迅速,可能是因为各化学键及分子间键合在这一阶段受损比较严重导致各基团迅速脱落发生热分解;第3阶段 $340\sim 600^\circ\text{C}$,这一过程较为缓慢,质量损失为6%左右,相对于GO和RGO,TM-200S中碳层的热失重率明显减小,说明改性后的石墨烯热稳定性得到了明显改善。

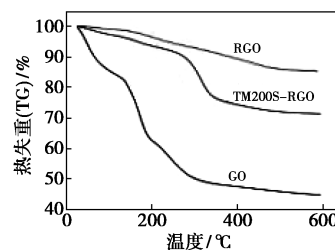


图7 GO、RGO和TM200S-RGO的TG曲线图

2.2.6 电导率分析

电导率测试结果表明:TM-200S-RGO的电导率较未改性石墨烯从 421S/m 提升至 627S/m 。

3 结论

本实验结果表明成功制备了TM-200S-RGO,其最佳实验条件为 $\text{GO/TM-200S}=1:7$,反应温度为 80°C ,反应时间为8h。制备的TM200S-RGO较未改性前分散性、热稳定性都有明显的提高,电导率从 421S/m 提升至 627S/m 。

参考文献

- [1] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [2] Park S, Hu Y, Hwang J O, et al. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping[J]. Nature Communications, 2012, 3(48): 638.
- [3] Dai L. Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(1): 31-42.
- [4] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1350-1375.

(下转第104页)