

硫化铜/氧化石墨烯复合材料的制备与表征

王 璇 鲁 静 田红丽

(银川能源学院,永宁 750105)

摘 要 首先采用 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO),反应体系为浓硫酸加硝酸钠,高锰酸钾为氧化剂,反应过程可分低温(4℃以下反应 2h)、中温(38℃反应 2h)和高温(98℃反应 2h)3 个阶段,将 4g 石墨经过强酸氧化得到氧化石墨烯(GO)。以制备的 GO 为结构单元,采用水热合成法将 GO 与硫化铜(CuS)进行复合,并以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂来制备 CuS/GO 复合材料。制得的 CuS/GO 复合材料,为薄片结构单元叠加而成,形貌类似花瓣,大小均一,尺寸为 5μm,具有较好的分散性,没有出现团聚现象。

关键词 氧化石墨烯,硫化铜,复合材料

Preparation and characterization of CuS/GO composite

Wang Xuan Lu Jing Tian Hongli

(Yinchuan Energy Institut, Yongning 750105)

Abstract First, GO was prepared by Hummers method. The reaction system consists of concentrated sulfuric acid plus sodium nitrate and potassium permanganate as oxidant. The reaction process can be divided into three stages: low temperature (reaction for 2 hours under 4℃), medium temperature (reaction for 2 hours at 38℃) and high temperature (reaction for 2 hours under 98℃). 4 g graphite was oxidized by strong acid to get GO. The prepared GO was used as the structural unit, GO and Cu sulfide (CuS) were compounded by hydrothermal method. The CuS/GO composite was prepared with polyethylene pyrrolidone (PVP) as stabilizer. The CuS/GO composite was superimposed by lamellar structural unit, the morphology was similar to petals, the size of the flat, the size was 5μm. It had good dispersion, there was no reunion.

Key words graphene oxide(GO), copper sulfide, composite material

石墨烯是由一层或几层碳原子组成的二维碳材料^[1],其结构类似蜂窝状晶格结构,是一个非常大的芳香烃。石墨烯的优异性能,在很大程度上使得它的制备技术能够得到快速的发展^[2],较为常用的方法有氧化还原法、化学气相沉积法、机械剥离法和外延生长法^[3-5]4 种。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的发展前沿,也是海内外研究热点中无机层状材料之一^[6-9]。GO 是一个二维的碳基材料的单层膜^[10],含有多种功能团,如羧基、环氧、酮和羟基,在其基础和边缘平面,由于其大的表面积,丰富的共轭结构,GO 可为生物分子做良好的支撑,它可以在水溶液以及极性溶剂中稳定存在^[11],也因其丰富的共轭结构,使 GO 具有良好的化学活性,更容易与其他物质作用,可以获得性能更优异的复合材料^[12]。因此,本

研究选择 GO 为结构单元,让其与其他物质进行复合材料的制备。

硫化铜(CuS)是一种带宽在 1.2~2.0eV 的金属硫族化合物半导体材料^[13],它可以通过改变它们的化学组成和结构来调节材料的物理和化学性能。由于纳米尺寸效应,在金属硫化物的尺寸降低到纳米尺寸的条件下,它们就会表现出一些新的物理和化学性能^[14]。新的形貌和不同尺寸的纳米结构合成方法的进步,正在推动金属硫化物应用的拓展。

GO 主要是采用 Hummers 法制备^[15-17],时效性相对较好^[18],而且制备过程也比较简单,是通过高锰酸钾和硫酸处理石墨,在此基础上,本研究提出新的制备工艺制备 GO,该方法所需的氧化时间较短,产物的氧化程度较高,缺点是反应过程中需控制

基金项目:“十三五”宁夏回族自治区优势特色学科(化学工艺)建设项目(宁教高[2015]110 号);宁夏回族自治区能源化学工程重点专业子项目(宁教高[2016]98 号);银川能源学院校级科研项目(2016-KY-Y-03)

作者简介:王璇(1984-),女,硕士,讲师,主要从事分析化学方面研究。

的工艺因素较多。再以制备好的 GO 为结构单元,和过渡金属 CuS 进行复合,并对这种复合材料进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓硫酸(质量分数 98%)、盐酸(质量分数 36%~38%)、硝酸钠,天津市科密欧化学试剂制造有限公司;过硫酸钾,Aladdin 公司;五氧化二磷、氯化钡、双氧水、氯化铜、无水乙醇、乙醇(95%)、过氧化氢、氯化氢,天津市大茂化学试剂厂;氯化钾、CuS、硫脲,均为分析纯,天津市光复科技发展有限公司;*n*-正己烷(分析纯),上海广诺化学科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;鳞片石墨,南京先丰纳米材料公司。

分析天平(GB2100E 型),上海辰华公司;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;高速(台式)离心机(H-1850 型),湖南湘仪实验室仪器有限公司;HH 数显恒温油水浴槽(XMTD-702 型),江苏正基仪器有限公司;超声波清洗器(KQ3200E 型),昆山市超声仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(TGL-16B 型),上海琅玕实验设备有限公司;水热反应釜(PTHW-50mL 型),郑州华瑞仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 型),FEI 公司;X-射线衍射仪(XRD, DXRD/MARX2200/pc 型),日本理学公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 GO 的制备

(1)石墨的预氧化。准确称取 2.5g 五氧化二磷和 2.5g 过硫酸钾,缓慢加入到 15mL 浓硫酸中,向其加入提前称取好的鳞片石墨 3.0g,采用恒温(加热)磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)80℃磁力搅拌反应 6h,溶液冷却至室温后,过滤,用超纯水多次洗涤滤饼,洗至溶液呈中性(pH=7),然后将产物采用电热鼓风干燥箱(TGL-16B 型,上海琅玕实验设备有限公司)80℃干燥 12h,制得预氧化石墨。

(2)氧化石墨烯的制备。根据 Hummers 法,首先量取 100mL 浓硫酸倒入干净烧杯中,将其采用 HH 数显恒温油水浴槽(XMTD-702 型,江苏正基仪器有限公司)冰水浴中冷却至 4℃以下。称取预氧化石墨 4.0g,硝酸钠 2.0g,加入盛有浓硫酸溶液的烧杯中,玻璃棒均匀搅拌 5min,往烧杯缓慢加入 12g 高锰酸钾,控制整个反应体系温度不超过 10℃,

反应 2h。再将烧杯采用 HH 数显恒温油水浴槽(XMTD-702 型,江苏正基仪器有限公司)38℃反应 2h。待烧杯中的溶液从墨绿色变为褐色黏稠液时加入 200mL 的超纯水,并且控制温度不能超过 98℃(反应 2h),待溶液由褐色变为棕黄色时停止搅拌,加入 500mL 超纯水以及适量的过氧化氢,直到溶液变为亮黄色,过滤,并用 5%的氯化氢洗涤滤饼,接着用超纯水多次洗涤滤饼至中性。最后向所得产物中加入适量的超纯水,采用超声波清洗器(KQ3200E 型,昆山市超声仪器有限公司)超声 6h,再采用高速(台式)离心机(H-1850 型,湖南湘仪实验室仪器有限公司)4000r/min 转速离心 3min,取上层棕黄色的固体,采用电热鼓风干燥箱(TGL-16B 型,上海琅玕实验设备有限公司)60℃干燥 24h,即制得 GO。

1.2.2 CuS/GO 复合材料的制备

将制备好的 GO 准确称取 0.0040g,加入 40mL 超纯水,采用超声波清洗器(KQ3200E 型,昆山市超声仪器有限公司)超声处理,直至 GO 全部溶解。准确称取氯化铜 0.0171g 和 PVP 0.0320g,倒入 GO 溶液中,形成混合溶液并搅拌均匀。准确称取硫脲 0.0228g,溶解于 40mL 超纯水中,用滴管将硫脲溶液滴入上述混合溶液中,采用恒温(加热)磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)磁力搅拌 30min。将混合溶液转移至水热反应釜(PTHW-50mL 型,郑州华瑞仪器有限公司)中,采用电热鼓风干燥箱(TGL-16B 型,上海琅玕实验设备有限公司)180℃24h,冷却至室温。取出混合溶液,采用高速(台式)离心机(H-1850 型,湖南湘仪实验室仪器有限公司)12000r/min 离心 10min,用超纯水洗产品至少 3 次,采用电热鼓风干燥箱(TGL-16B 型,上海琅玕实验设备有限公司)50℃烘干,即制得 CuS/GO 复合材料。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 型, FEI 公司)观察样品的形貌。采用 X-射线衍射仪(XRD, DXRD/MARX2200/pc 型,日本理学公司)对样品的结晶度与相纯度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

GO 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,GO 的表面光滑,状态蓬松,边缘部分由于氧化蜷缩成一个褶皱的状态,边界呈不规则片层,表明本研究采用

Hummers 改进法成功制得 GO。

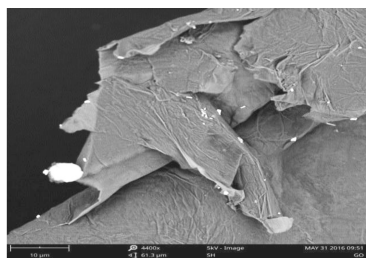


图 1 GO 的 SEM 图

CuS/GO 复合材料的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出, CuS 材料成功附着在 GO 片层结构上, 颗粒大小均一, 尺寸为 $5\mu\text{m}$, 所合成的 CuS/GO 复合材料的形貌由许多厚度为薄片结构单元叠加而成, 形貌类似花瓣。从图 2(b)可以看出, 所合成的 CuS/GO 复合材料为花状结构, 尺寸均匀, 具有较好的分散性, 没有出现团聚现象。

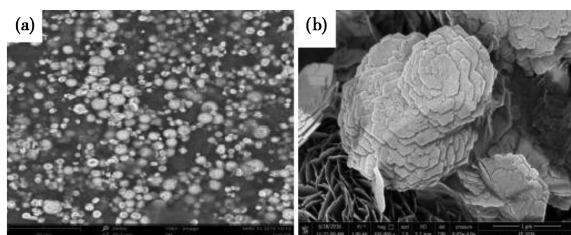


图 2 CuS/GO 复合材料的 SEM 图

综上所述, 制得的 CuS/GO 复合材料表面光滑, 状态蓬松, 边缘部分由于氧化蜷缩成一个褶皱的状态, 边界呈不规则片层, 褶皱形成原因是 GO 只有一到几层原子的厚度, 所以很容易就褶皱在一起, 从宏观动力学来说这些弯曲和褶皱使得其二维结构趋于稳定, 从微观结构来说这些形成的褶皱可形成很多的褶皱孔穴和褶皱孔道, 从而使得 CuS/GO 复合材料有了比较大的比表面积, 可以为生物分子提供良好的支撑。

2.2 XRD 分析

GO 的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出, 制得的 GO(002) 的特征衍射峰在其 $2\theta = 9.94^\circ$ 处出现, 由此可知, 采用 Hummers 法成功制得 GO。

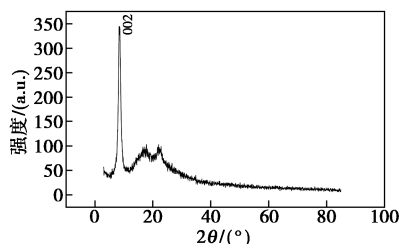


图 3 GO 的 XRD 谱图

CuS/GO 复合材料的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出, 制得的 CuS/GO 复合材料的所有衍射峰均与六方 CuS(JCPDS NO.6—464) 的特征衍射峰对应, 说明所制得的产物是单一相的 CuS, 从晶面指标 (110)、(103)、(102) 和 (006) 的衍射峰可以看出所制得的 CuS/GO 复合材料的结晶度相对较高。

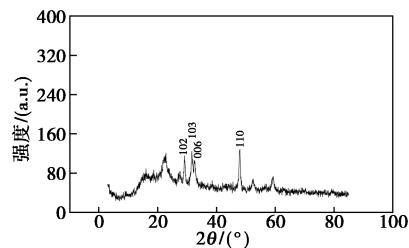


图 4 CuS/GO 复合材料的 XRD 谱图

3 结论

采用 Hummers 法制备了 GO, 反应体系为浓硫酸加硝酸钠, 高锰酸钾作氧化剂, 反应过程分为低温、中温和高温 3 个阶段, 将 4g 石墨经过强酸氧化得到 GO, 该方法所需的氧化时间较短, 产物的氧化程度较高, 缺点是反应过程中需控制的工艺因素较多。制得的 GO 表面光滑, 状态蓬松, 边缘部分由于氧化蜷缩成一个褶皱的状态, 边界呈不规则片层, 从而使 GO 有比较大的比表面积, 可以为生物分子提供良好的支撑。

采用水热合成法成功制得 CuS/GO 复合材料, CuS 成功附着在 GO 片层结构上, 颗粒大小均一, 由许多厚度为薄片结构单元叠加而成, 形貌类似花瓣, 尺寸为 $5\mu\text{m}$, 具有较好的分散性, 没有出现团聚现象。

参考文献

- [1] 郭娟. 基于石墨烯的纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- [2] 周君. 石墨烯-超分子纳米复合材料的制备及其应用[D]. 扬州: 扬州大学, 2014.
- [3] 杨睿燕. 石墨烯负载纳米银复合材料的制备及催化性能研究[J]. 科技创新导报, 2016, 13(23): 54-56.
- [4] 裴久阳, 常艺, 周苏生, 等. 液相剥离宏量制备石墨烯研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(5): 1-5.
- [5] 刘慧萍. 基于石墨烯的电化学酶传感器的制备及传感性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [6] 杨旭宇, 王贤保, 李静. 氧化石墨烯的可控还原及结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2012, 9(33): 1902-1907.
- [7] 许士才. 石墨烯的制备、表征及光电性质应用研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2014.

(下转第 134 页)