

文章编号: 1673-9469 (2017) 01-0092-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2017.01.020

煤系石墨氧化过程中结构变化研究

张浩, 侯丹丹, 秦召, 李阔, 乔志川, 刘钦甫

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要:以湖南新化、郴州两地不同石墨化程度的煤系隐晶质石墨为原料,采用改进 Hummers 法,制备出系列氧化石墨,然后利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等对石墨原料及系列氧化产物进行表征。结果表明,经氧化后两个地区石墨化不同的石墨结构层上均接有羟基(C-OH)、环氧(C-O-C)、羧基(COOH)或羰基(C=O)等含氧官能团,高锰酸钾的用量和原矿的石墨化程度对氧化石墨的难易和产物的结构无序程度均有影响。低石墨化程度的石墨较高石墨化程度的石墨易于被氧化。随着 KMnO_4 用量的增加,两种石墨的结构无序程度都逐渐增加,但在相同的 KMnO_4 用量下,低石墨化度的石墨氧化产物的结构无序程度更高。推测一方面是隐晶质石墨的粒径偏小,与高锰酸钾及溶液的接触面积较大,另一方面是低石墨化度石墨 C-C 多,化学活性较强,易被氧化。此外,高石墨化程度的石墨氧化后的最大层间距大于低石墨化度石墨氧化后的最大层间距。

关键词:煤系; 隐晶质石墨; 石墨化度; 氧化石墨; 结构

中图分类号: P619.25

文献标识码: A

Study on structure change during the oxidation process of different graphitization graphite

ZHANG Hao, HOU Dandan, QIN Zhao, LI Kuo, QIAO Zhichuan, LIU QinFu

(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The Hunan Chenzhou and Xinhua graphite with different graphitization degree were oxidized by the modified Hummers method using different amounts of oxidizing agent (KMnO_4). X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, Raman spectroscopy (Raman), Transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The testing methods were used to study the structure of graphite samples and their oxidation products. The results showed that the hydroxyl group (C-OH), ethylene (C-O-C) and carboxyl group (COOH) were connected to the graphite layers during the course of oxidation, but the graphite with lower graphitization degree was easier to be oxidized when the amount of used KMnO_4 is lower; While the graphite with higher graphitization degree was easier to be oxidized when using more oxidizing agent. With the increase of the amount of KMnO_4 , the structure disorder degree of the two kinds of graphite increased gradually. But under the same amount of KMnO_4 , the oxidation product of graphite with low graphitization degree had higher degree of disorder. It can be speculated that: On the one hand, the contact area of graphite with potassium permanganate and solution is larger due to the particle size of graphite with low-degree of metamorphism is smaller; On the other hand, the graphite with low degree of graphitization has more C-C and easily oxidized due to its high chemical activity.

Key words: Coal-bearing strata; Cryptocrystalline graphite; Graphitization degree; Graphite oxide; Structure

氧化石墨于 1855 年首次被发现^[1],最近的研究主要集中于其结构以及潜在应用等方面。目前,虽然已有很多科学家提出不同的氧化石墨结构模型^[2],但是,几乎所有用天然石墨制备氧化石墨或石

收稿日期: 2016-12-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41672150)

作者简介: 张浩(1991-),男,重庆人,硕士,研究方向为非金属矿开发利用。

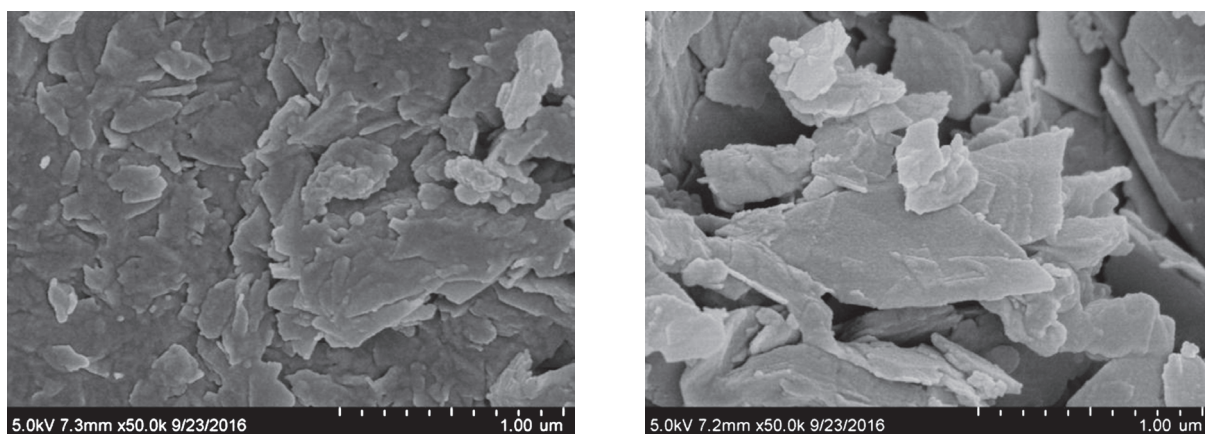


图 1 郴州石墨 (左) 和新化石墨 (右) 样品的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of Chenzhou graphite and Xinhua graphite

石墨烯的研究均是以鳞片状石墨为原料^[3], 鲜见利用结晶形态与鳞片状石墨明显不同的煤系隐晶质石墨制备氧化石墨或氧化石墨烯的报道。与昂贵的富勒烯和碳纳米管相比, 氧化石墨烯价格低廉, 原料易得, 有望成为聚合物纳米复合材料的优质填料。近年来, Ruoff 等用化学方法相继研制出石墨烯/聚合物导电纳米复合材料和无支撑的氧化石墨烯纸。我国优质鳞片石墨资源十分有限, 为了拓宽石墨的应用, 利用煤基炭质材料和隐晶质石墨通过化学方法制备氧化石墨、石墨烯材料已成为研究热点^[4]。隐晶质石墨的晶粒小, 有晶格缺陷, 但在各向同性化、反应活性、力学性能等方面优于鳞片石墨, 在石墨化及其制备石墨材料时, 具有择优取向性^[5]。接触变质石墨是一种重要成因类型的石墨矿床。该类型石墨由岩浆侵入煤系地层引起煤层接触变质形成。经过接触变质作用的煤层会形成一个从高级无烟煤到石墨的逐渐过渡的接触变质带^[6]。煤本身是由许多热稳定性不同的基团(碳核、侧链、官能团等)组成。李宝华等研究发现, 煤在实验室条件下加热过程中会产生大量气体, 芳香晶核增大, 微晶层片发生重排, 变得有序化^[7]。

本实验采用改进 Hummers 法, 通过改变 KMnO_4 用量, 获得不同石墨化度的石墨的氧化产物, 对比研究了低石墨化度的石墨在氧化过程中的结构演变过程。利用 XRD、SEM、红外等对氧化产物进行了表征, 探究其在氧化过程中的结构及性质差异, 并试图阐明氧化石墨的形成机理, 探讨低石墨化的石墨矿物(或说是高变质无烟煤)在制备氧化石墨方面的可行性。

1 实验部分

1.1 实验原料

石墨化程度较高的隐晶质石墨采自湖南郴州石墨矿床, 石墨化程度较低的石墨采自湖南新化石墨矿床, 将两个地方的石墨样品用氢氟酸和浓盐酸进行脱矿处理, 得到的纯净石墨样品名分别为 CZ(郴州)和 XH(新化)。扫描电子显微镜(SEM)观察发现郴州石墨微粒由平均直径为 500 nm 左右的细小鳞片构成, 新化石墨微粒由平均直径为 350 nm 左右的细小鳞片构成(图 1、图 2)。

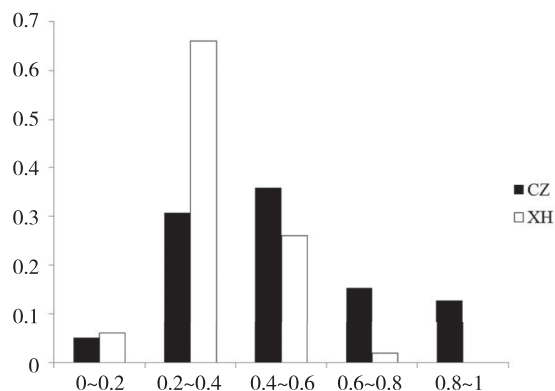


图 2 郴州、新化石墨粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution of Chenzhou graphite and Xinhua graphite

X 射线衍射曲线的(002)衍射峰 d 值及半高宽反映了石墨结晶的程度, 结晶程度越高, 峰形越尖锐, 其 d 值及半高宽越小。由图 3 和表 1 可以看出, CZ 样品的 $d_{(002)}$ 为 0.335 5 nm, 半高宽为 0.376° , 石墨化程度达 97.91%。而 XH 样品的 $d_{(002)}$ 为 0.337 8 nm, 半高宽为 1.652° , 石墨化度为 77.67%。衍射峰强度与锐度的变化反映了样品中 C 原子由高变质煤中

表 1 不同地区石墨的结构参数
Tab.1 Structure parameters of Chenzhou graphite and Xinhua graphite

样品	$d_{(002)}/\text{nm}$	石墨化度 /%	半高宽 / (°)	L_c/nm	L_a/nm
CZ	0.335 5	0.979 1	0.376	21.467	65.980
XH	0.337 8	0.776 7	1.652	4.880	11.350

不连续多环芳烃结构，向规则的石墨 C 原子点阵结构转变。这种变化趋势从表 1 中计算的微晶结构参数 L_c 、 L_a 也可得到印证。总的来讲，湖南郴州石墨的结晶程度大于新化石墨。

1.2 实验步骤

采用改进 Hummers 法对石墨进行氧化。

(1) 低温反应：取 1 g 天然石墨，2.5 gNaNO₃ 装入 500 ml 三口烧瓶中，将该反应容器置于冰浴中，向瓶中慢慢加入 24 ml 浓 H₂SO₄，同时不停搅拌使体系散热均匀。之后缓慢加入 3 gKMnO₄（每次加 0.6 g，期间间隔 6 min，共需 2 h，注意保证烧瓶内温度 <5℃）。

(2) 中温反应：其次将三口烧瓶加热至 35℃ 并继续搅拌保持 2 h 左右。

(3) 高温反应：再向三口烧瓶中添加 40 ml 去离子水（水要连续加入，防止部分温度高过 100℃），并保证烧瓶内部温度 <100℃，随后升温至 95℃ ~ 100℃ 之间，在此温度下继续搅拌保持 30 min。接着将三口烧瓶中液体倒入 2 000 ml 烧瓶中，向其中加入 140 ml 去离子水，并逐滴加入大量（>20 ml）双氧水（30%），以除去多余 KMnO₄。

(4) 过滤分离：然后将该溶液进行离心处理，得到的糊状物用大量超纯水多次清洗来除掉残留的溶剂。直到硫酸根离子完全除去（用 Ba⁺ 试纸测试）。产物放入 50℃ 烘箱中直至水分完全挥干，即得到氧化石墨。

(5) 在烧杯中配制 pH 为 11 的 NaOH 溶液，将氧化石墨研碎，加入烧杯中配制 0.3 g/L 氧化石墨悬浮液 100 mL，置于超声波清洗器中在 200 W 功率下超声 30 min ~ 2 h，超声结束后在 2 500 r/min 转速下离心 30 min，上层液即是氧化石墨烯悬浊液。

实验中 KMnO₄ 用量分别为 0.6、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g，所得的系列氧化产物样品编号为 C- n （郴州石墨）和 X- n （新化石墨）（ $n=0.6, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ ）以及原矿 CZ、XH，然后对各样品的结构、含氧官能团、结构无序度进行表征。

1.3 样品表征

扫描电镜测试采用日本日立公司生产的 S-4800 型号扫描仪，工作电压 3 kV。

X 射线衍射分析使用日本 RIGAKU 公司的 D/MAX-2500PC，全自动粉末 X 射线衍射仪测定；傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱分析采用美国 Nicolet6700 型红外吸收光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨的 XRD 分析

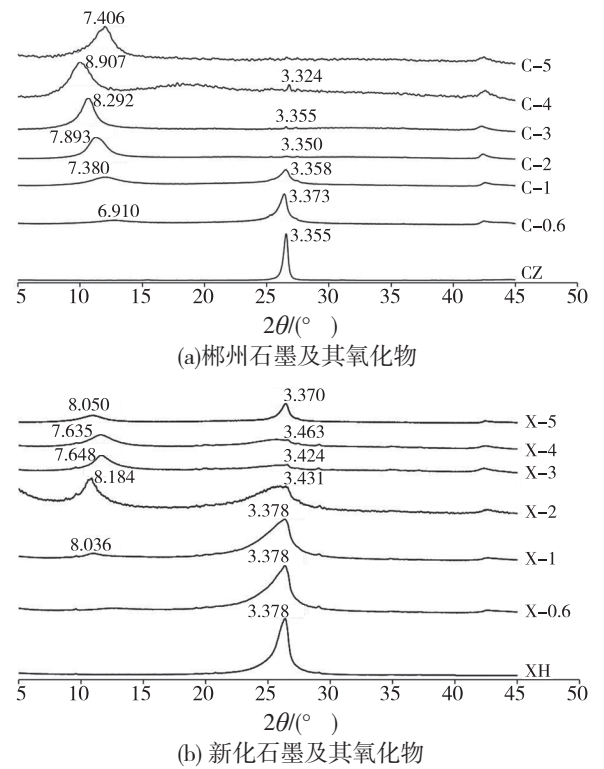


图 3 石墨原样以及不同 KMnO₄ 用量下氧化产物 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of graphite andgraphite oxide under the different dosage of KMnO₄

图 3 为不同高锰酸钾用量制备的氧化石墨样品垂直于 C 轴方向面网的 XRD 图。可以看出，随着高锰酸钾的增加，石墨峰宽都逐渐增大，强度逐渐降低至几乎消失；而在 2θ 为 10° 左右则出现了峰宽较大的衍射峰，即氧化石墨的特征衍射峰。由图

可知,新化石墨结晶尺寸小,择优取向弱,而CZ结晶尺寸大,择优取向强。 $CZ_{(002)}$ 衍射峰更尖锐,表明郴州石墨的石墨化程度高于新化石墨。

由图3(a)知,当 $KMnO_4$ 用量从0.6 g增加至5.0 g,郴州石墨氧化产物中石墨 $_{(002)}$ 出现强度降低和宽化现象, d 值在0.335~0.373 nm之间变化,总体强度逐渐降低至几乎消失,同时在低角度区出现了氧化石墨衍射峰, d 值先由0.671 nm增大至0.890 nm,而后减少至0.740 nm,且衍射峰强度逐渐增强。在 $KMnO_4$ 用量为4 g时,氧化石墨的层间距最大,而当超过4 g后,层间距反而降低。所以整个氧化过程中层间距有一个先增后减的过程。

由图3(b)知,新化石墨与郴州石墨氧化过程中区别较大,氧化程度先是逐渐增大,当 $KMnO_4$ 用量达到2 g时其氧化程度最高, $d=0.818$ 为最大,而后慢慢降低,并在5 g时又有回升。

由此可以看出,新化石墨在 $KMnO_4$ 用量较低时即可得到较好的氧化效果,这可能与新化石墨粒度

较小,比表面积较大,与试剂接触充分有关。此外,还与其结构有关,低石墨化度石墨结构中C=C含量低,而C-C含量高,C-C较C=C活性强,不稳定,从而使其更易氧化。郴州石墨氧化后的最高层间距($d=0.890$)大于新化石墨($d=0.805$),这可能与郴州石墨结晶程度较高,粒度较大,层片结构完整,其层间可容纳更多的氧化剂分子,并形成较多的含氧官能团,同时各种含氧官能团之间也存在相互作用,例如氢键作用等有关。

2.2 氧化石墨的红外光谱特征与官能团的变化

从图4可以明显看出,在3 750~2 700 cm^{-1} 波数区间,两个系列样品都产生一个较宽较强,与氧化石墨中羟基和水的伸缩振动相关的吸收带。随高锰酸钾用量的增加,在3 460 cm^{-1} 附近的主吸收带明显增强,低波数一侧的吸收肩(与形成氢键的水分子的伸缩振动相关)伴随着主吸收带而增强,因此,随高锰酸钾氧化剂用量的增加,氧化石墨的氧化程度明显增加,不仅使结构层上接入的羟基官能团含量增加,而且大

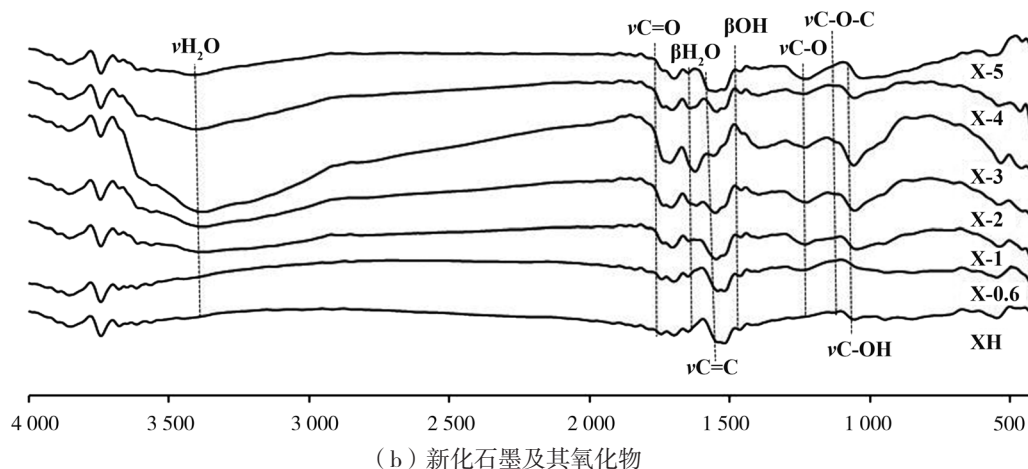
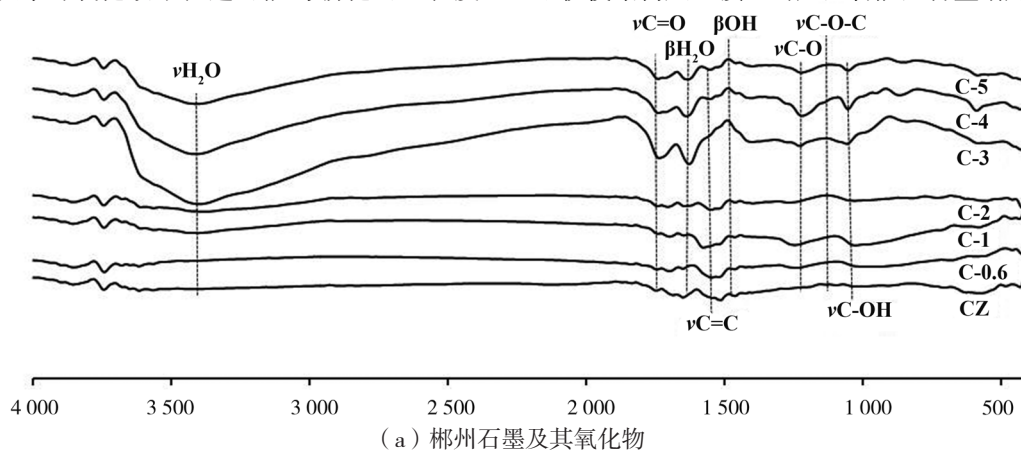


图4 石墨原样以及不同 $KMnO_4$ 用量下氧化产物红外图谱

Fig.4 FTIR spectra of graphite and graphite oxide under different dosage of $KMnO_4$

大提高了氧化石墨的亲水性,导致结构层之间吸附的水分子含量明显增加。在 $1\ 850\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 波数区间,随高锰酸钾用量的增加,两系列样品在 $1\ 062\text{ cm}^{-1}$ 处 $\nu\text{C-OH}$ 以及 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处 $\nu\text{C=O}$ 震动吸收峰逐渐增强, $\nu\text{C-O-C}$ 振动吸收峰先增加后减少。这是因为随着高锰酸钾用量的增加,氧化石墨的氧化程度逐渐增加,进而导致结构中含氧基团的量逐渐增加,而以 SP^2 杂化类型存在的碳原子数目逐渐减少,即结构中存在的 C=C 、 C-C 键逐渐减少。

3 结论

1) 煤系石墨氧化难易程度与其石墨化度和粒度有关。石墨化度高,结晶程度也高,从而形成较大粒度的石墨晶体片层。石墨化低的石墨相比石墨化高的石墨更容易氧化,其原因除与其粒度小,与试剂的接触面积较大有关外,还与其结构中 C=C 含量较低,而 C-C 含量较高有关。 C-C 较 C=C 活性强,其更不稳定,所以低石墨化度的石墨易被氧化。

2) 红外光谱表明,石墨氧化后形成了各种含氧官能团,例如 C-OH 、 C-O-C 等。含氧官能团的形成导致石墨层间距由 $0.335\ 5\text{ nm}$ 增大至 $0.738\sim 0.891\text{ nm}$ 。在氧化过程中,石墨层间距呈现先增后减的趋势,说明随着氧化程度的增高,含氧官能团增多,层间距逐渐变大;但 KMnO_4 用量过高时,石墨发生过氧化现象,部分碳过氧化生成 CO_2 溢出,导致层间的水分子及含氧官能团变少,层间距降低。

3) 氧化石墨的层间距与石墨的结晶度有关。高

结晶度石墨氧化后的最高层间距($d=0.890$)大于低结晶度的石墨($d=0.805$),这可能是石墨结晶程度越高,粒度越大,其层间可容纳更多的氧化剂分子,同时各种含氧官能团之间也存在相互作用,例如氢键作用等。

参考文献:

- [1] STEWART D A, MKHOYAN K A. Graphene nanoelectronics. Part of the series nanoscience and technology [M]. USA, Hassan Raza, 2012.
- [2] LERF A, HE H, FORSTER M. ^{13}C and ^1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives[J]. Solid State Ionics, 1998, 101-103 (2): 857-862.
- [3] HUMMERS J R W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [4] 张亚婷, 张晓欠, 刘国阳, 等. 神府煤制备超细石墨粉[J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1514-1520.
- [5] XIAN HAIYANG, TONGJIANGPENG, WANG JIANDE, et al. Preparation, characterization and supercapacitive performance of graphene nanosheets from amorphous graphite[J]. Materials in Electronics, 2015(26): 242-249.
- [6] 莫如爵. 中国石墨矿床地址 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989.
- [7] 李宝华, 李开喜, 吕春祥, 等. 煤基炭材料结构的初步考察 [J]. 煤炭转化, 2001, 24(4): 68-70.

(责任编辑 王利君)