

氧化石墨烯表面稀土改性机理

Surface Modification Mechanism of Graphene Oxide by Adding Rare Earths

王 莹,李 勇,朱 靖,赵亚茹,李 焕

(江西理工大学 工程研究院,江西 赣州 341000)

WANG Ying,LI Yong,ZHU Jing,ZHAO Ya-ru,LI Huan

(Institute of Engineering Research,Jiangxi University of Science and Technology,Ganzhou 341000,Jiangxi,China)

摘要: 石墨烯独特的物理、化学和力学性能为复合材料的开发奠定了重要基础,是各种复合材料的理想增强体,但石墨烯分散性和湿润性差的问题严重限制了其在复合材料中的进一步应用。采用浸润法和加热改性剂法制备了稀土改性氧化石墨烯(RE-M-GO),利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM),能谱仪(EDS)对 RE-M-GO 的形貌和相结构进行表征;并结合傅里叶变换红外(FTIR)和紫外光谱仪器(UV),分析改性氧化石墨烯的官能团结构的变化,探讨其改性机理。结果表明:稀土改性的氧化石墨烯的分散性有明显的改善,主要是由于稀土元素与氧化石墨烯的含氧官能团进行反应形成配位键,生成了新的官能团,降低了氧化石墨烯的界面能及表面能,从而改善了氧化石墨烯的分散性。

关键词: 稀土;氧化石墨烯;表面改性;分散性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000429

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)05-0029-07

Abstract: Graphene is an ideal reinforcement for various composites for its unique physical, chemical and mechanical properties. However, the problem of graphene dispersibility and poor wettability severely limits its further development in composites application. (RE-M-GO) were prepared by impregnation method and heating modifier method. The morphology and phase structure of RE-M-GO were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The changes of functional groups of modified graphene oxide were analyzed by means of Fourier transform infrared (FTIR), optical spectra (UV) and energy dispersive spectrometer (EDS), and the modification mechanism was also discussed. The results show that the dispersibility of rare earth modified graphene oxide is obviously improved due to the reaction of rare earth elements with the oxygen-containing functional groups of graphene oxide to form coordination bonds, resulting in a new functional group, which reduces the interfacial energy of graphene oxide and surface energy, thereby the dispersion of graphene oxide is improved.

Key words: rare earth; graphene oxide; surface modification; dispersibility

自 2004 年石墨烯被发现以来,由于其优异的导电、导热性能和力学性能,而成为各国研究的热点^[1]。利用石墨烯的优良性能,将石墨烯添加到金属基体中而实现金属材料综合性能的提升,是石墨烯应用研究的创新^[2-9]。然而结构完整的石墨烯易团聚堆积成石墨形态,并不利于与其他物质进行复合,致使其应用受到了大幅限制。为了解决这个问题,必须对石墨烯进行表面改性和修饰,来改善石墨烯的分散性及其与基体的湿润性,从而提高复合材料的综合性能。

对石墨烯进行有机功能化是目前石墨烯改性研究中主要方向之一。尽管石墨烯由稳定的六元环构成,表面呈化学惰性,但通过化学氧化法制得石墨烯氧化物具有较高的反应活性^[10]。氧化后的石墨烯表面和边缘引入了许多亲水基团,使得氧化石墨烯具有很强的亲水性,可实现对其表面进行改性处理。为了能够拓展石墨烯的应用范围,提高其在有机溶剂和聚合物等基体中的分散性,需要对其表面进行有机改性。目前石墨烯有机功能化改性,主要利用异氰酸酯、烷基胺、硅烷偶联剂、重氮盐等对其进行功能

化改性^[11-13]。

作为表面活性中心的稀土元素,由于配位数很高,可以与稀土改性剂中的有机活性基团继续发生配位化学反应,将一些有机活性基团引入到氧化石墨烯表面;此外,离子化稀土可以渗入石墨烯的缺陷部位,产生畸变区,并且在畸变区吸附碳^[14]。同时稀土的电负性低、活性大,不仅可以洁净石墨烯的表面,还可以形成 RE—C 键或混合杂化使其状态更稳定。

本工作分别采用浸润法和加热改性剂法制备了微量稀土元素(RE)改性氧化石墨烯,并对改性后的氧化石墨烯的物相和形貌进行了表征,分析了改性氧化石墨烯的官能团结构的变化,探讨了其改性机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

氯化铵(NH₄Cl,纯度≥99.5%),乙二胺四乙酸(EDTA,≥99.5%),硝酸(HNO₃,≥65%)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是由大茂化学试剂厂(中国天津)生产的。单层氧化石墨烯从安泰石墨烯投资管理有限公司(中国广州)购买,氯化镧(LaCl₃,0.05mol/L),氯化铈(CeCl₃,0.05mol/L)购自天津精细化工研究所,去离子水是由实验室制备。

1.2 稀土改性氧化石墨烯(RE-M-GO)的制备

本实验用两种化学方法制备稀土改性氧化石墨烯,分别是浸润法和加热改性剂法。

(1)加热改性剂法

首先将氯化镧(氯化铈)溶解于 100mL 的乙醇中,加入氯化铵、尿素等制成改性剂。其中稀土溶液中各种成分的质量分数为稀土化合物氯化镧(氯化铈)0.1%~1%,乙醇 96%~99.7%,乙二胺四乙酸 0.05%~0.5%,氯化铵 0.1%~1%,尿素 0.03%~1%。然后将改性剂水浴加热 80℃保温并搅拌 10min,用硝酸将改性溶液的 pH 值调至 4~6,即可得到稀土改性剂,将 10mg 的氧化石墨烯浸入 N,N-二甲基甲酰胺中超声分散后加入稀土溶液中,用功率为 100W 的超声波分散 5h,得到改性氧化石墨烯的分散液。然后将分散液用热的无水乙醇和去离子水洗涤多次,直至检测不到其他离子,60℃真空干燥 48h 得到改性的氧化石墨烯。

(2)浸润法

首先制备方案(1)中的改性剂,pH 值调至 4~6,然后将称量好的改性氧化石墨烯浸入改性剂中,静置 4h,超声分散后,离心洗涤干燥。样品编码及制备方法如表 1 所示。

表 1 试样编码及制备方法

Table 1 Sample coding and preparation method

Sample	Experimental method
LaCl ₃ -M-GO-1	Infiltrating method
LaCl ₃ -M-GO-2	Heating modifier
CeCl ₃ -M-GO-3	Infiltrating method
CeCl ₃ -M-GO-4	Heating modifier

1.3 改性氧化石墨烯的表征

本实验利用 ALPHA 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对改性后的氧化石墨烯进行测试,观察比较氧化石墨烯改性前后官能团的峰位的变化。利用 UV-2550 型紫外分光光度计(UV)对改性后的氧化石墨烯测试,观察比较改性后的氧化石墨烯吸收峰位的变化。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)对改性后的氧化石墨烯和石墨烯铜粉复合粉体及复合材料进行物相分析,X 射线源为 CuK_α 线,波长 λ=0.154nm,扫描速率 10(°)/min,加速电压 40kV。场发射 MLA650F 型扫描电子显微镜(SEM)用于观察改性后的氧化石墨烯表面形貌以及复合粉体,复合材料表面和界面结合的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 稀土改性氧化石墨烯(RE-M-GO)的表征

图 1 为氧化石墨烯(GO)和 LaCl₃ 改性氧化石墨烯(M-GO)的 SEM 图,通过对比观察,可以发现:未经过改性的氧化石墨烯团聚严重,石墨烯的团聚会使其比表面积明显降低,从而影响石墨烯的优异性能。经过改性后,氧化石墨烯的分散性得到了明显的改善,同时,采用加热法获得的改性氧化石墨烯比采用浸润法获得的改性氧化石墨烯的分散性要好。图 2 为 LaCl₃-M-GO 的高倍 SEM 图,从图 2 中可以看出改性氧化石墨烯表面存在大量的褶皱,大量褶皱的存在可以提高石墨烯的电化学性能。有研究发现,相较于平坦的石墨烯层,褶皱的石墨烯层作为电池电极,将会提高电化学电流密度。由图 3 改性氧化石墨烯的面扫描图可以看出稀土 La 加到了氧化石墨烯表面上。由图 4 线扫描可看出 La 的分布较为均匀。

图 5(a),(b)分别为 CeCl₃-M-GO-3,CeCl₃-M-GO-4 的 SEM 图,从图 5(a)中可以看出,采用加热改性剂法改性的氧化石墨烯,其分散性明显优于采用浸润法改性的氧化石墨烯(图 5(b));氧化石墨烯的表面分布着许多尺寸约为 80nm 的粒子,结合图 6 的能谱分析结果,可以确定图 6(a)中 A 处的粒子为稀土 Ce。

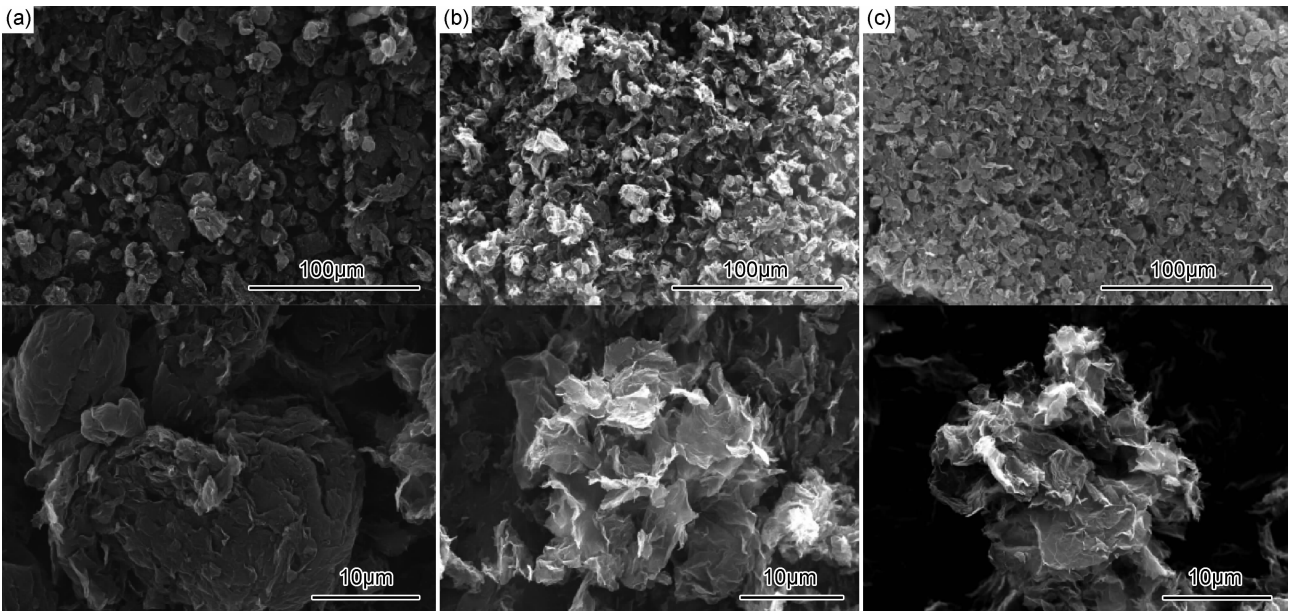


图 1 氧化石墨烯(GO)和 LaCl₃ 改性氧化石墨烯(M-GO)不同放大倍数的 SEM 图
(a)GO;(b)LaCl₃-M-GO-1; (c)LaCl₃-M-GO-2

Fig. 1 SEM images of grapheme oxide (GO) and LaCl₃ modified grapheme oxide (M-GO)
(a)GO;(b)LaCl₃-M-GO-1; (c)LaCl₃-M-GO-2

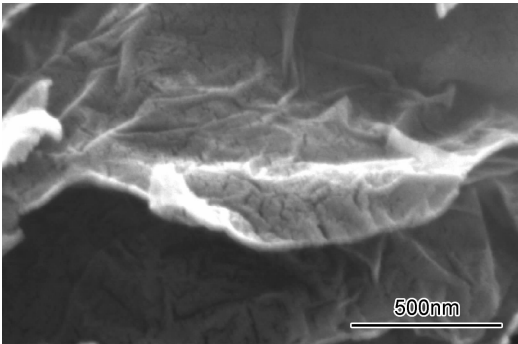


图 2 LaCl₃-M-GO 的高倍 SEM 图

Fig. 2 High magnification SEM image of LaCl₃-M-GO

图 7 为氧化石墨烯和稀土改性后的氧化石墨烯的透射电镜照片,其中图 7(a)为氧化石墨烯的透射电镜照片,从图中可以看出,氧化石墨烯呈现透明状,表面很光滑;图 7(b)为添加微量 LaCl₃,采用加热改性剂制备的改性氧化石墨烯的透射照片,从图中可以看出,LaCl₃ 改性后的氧化石墨烯表面分布着很多黑色颗粒,结合前面的相关实验数据可判断该黑色颗粒为稀土 La 的化合物;图 7(c)为添加微量 LaCl₃,采用浸润法制备的改性氧化石墨烯的透射照片,从图中可以看出,采用浸润法制备的氧化石墨烯表面也出现了少许的黑色颗粒,数量明显没有采用加热改性剂制备的氧化石墨烯表面的多,说明采用加热改性剂方法制备的氧化石墨烯的改性效果优于采用浸润法制备的氧化石墨烯。

为了进一步证实改性氧化石墨烯的结构,进行了 XRD 测试分析。图 8 是实验室通过 Hummer 法制备的氧化石墨烯衍射图,由图 8 可以看出氧化石墨烯在 $2\theta=11^\circ$ 存在特征衍射峰。由于购买来的氧化石墨烯厚度较小,测得衍射峰不明显。图 9 为改性氧化石墨烯(M-GO)的 XRD 图,对比图 8,9 可以发现 $2\theta=11^\circ$ 的特征衍射峰在 LaCl₃-M-GO-2, CeCl₃-M-GO-3, CeCl₃-M-GO-4 衍射中消失,而 LaCl₃-M-GO-1 在 11° 的特征峰减弱了很多,没有完全消失。改性后的氧化石墨烯 LaCl₃-M-GO-1, LaCl₃-M-GO-2 在 $2\theta=23^\circ$ 左右均出现了石墨烯的衍射峰,但都有不同程度的偏移,说明氧化石墨烯在改性中得到了部分还原,石墨烯片层间距发生了改变,另外改性后出现了 La 的氧化物。CeCl₃-M-GO-3, CeCl₃-M-GO-4 出现了 CeO₂ 的衍射峰,而 GO 的特征衍射峰消失的主要原因可能是在 GO 的中间层之间由 CeO₂ 的晶体生长对 GO 的规则层堆积的破坏, CeO₂ 承担良好的结晶性提供强烈的反射覆盖 GO 信号是另一个原因。

图 10(a)为氧化石墨烯经过改性后的 FT-IR 图谱,氧化石墨烯在高频区 3442.19cm^{-1} 归属于—OH 伸缩振动区,这部分较宽的峰主要来自吸附的水分子,吸收峰宽且高是因为制得 GO 的固体试样易受潮, 1749cm^{-1} 附近的峰对应于羧基中 C=O 双键伸缩振动, 1615cm^{-1} 处的吸收峰,说明有一C=C—的存在, 1380cm^{-1} 附近的峰对应于 C—O—C 伸缩振动区,

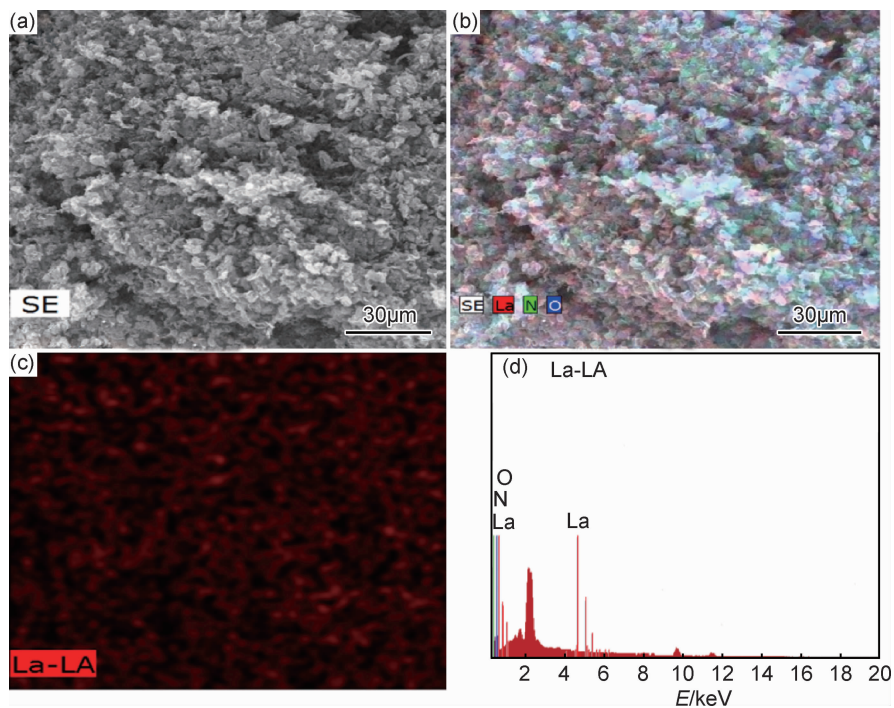


图 3 LaCl₃ 改性氧化石墨烯(M-GO)的面扫描能谱图

(a)LaCl₃-M-GO 的 SEM 图;(b)LaCl₃-M-GO 的面扫描图;(c)LaCl₃-M-GO 上 La 的面扫描图;(d)LaCl₃- M-GO 的能谱图

Fig. 3 Surface scanning spectra of LaCl₃ modified graphene (M-GO)

(a)SEM of LaCl₃-M-GO;(b)surface scanning of LaCl₃-M-GO;(c)surface scanning of La on LaCl₃-M-GO;(d)energy spectra of LaCl₃-M-GO

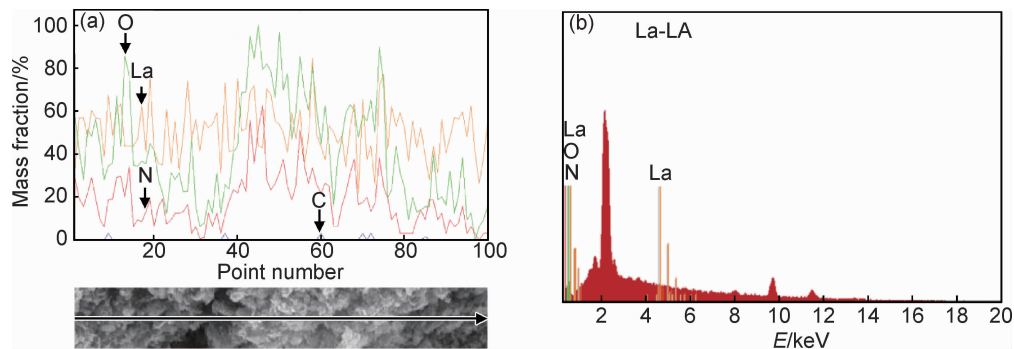


图 4 LaCl₃ 改性氧化石墨烯(M-GO)的线扫描能谱图 (a)LaCl₃- M-GO 的线扫描图;(b)LaCl₃- M-GO 的能谱图

Fig. 4 Line scanning spectra of LaCl₃ modified graphene oxide (M-GO) (a)line scanning of LaCl₃-M-GO;(b)energy spectra of LaCl₃-M-GO

1110cm⁻¹归属于 GO 结构中 C—OH 弯曲吸收振动峰^[15]。从红外图谱可以证明氧化石墨烯存在—OH, C—O—C, C=O 等结构。从图中可以发现,经过改性,1380cm⁻¹附近的峰对应于 C—O—C 均增强,1749cm⁻¹对应的 C=O 附近的峰,1615cm⁻¹对应的—C=C—,1176cm⁻¹对应的 C—OH 在 LaCl₃-M-GO-1, LaCl₃-M-GO-2 附近的峰均减弱且产生了红移。在 CeCl₃-M-GO-3, CeCl₃-M-GO-4 附近的峰几乎消失且产生了红移,说明 GO 片的表面官能团可以与 RE 元素相互作用,导致强度降低,甚至特征带消失,而 RE 附着到 GO 似乎能够防止官能团的平面外振荡^[16]。图 10 (b)为改性氧化石墨烯的紫外吸收谱图,

从谱图可以观察到氧化石墨烯在 270nm 存在吸收峰,而经过改性后的氧化石墨烯均产生不同程度的蓝移,说明经过改性后的氧化石墨烯的官能团产生了变化。

2.2 稀土改性氧化石墨烯的原理

稀土元素属于硬酸,极易和硬碱原子形成配位键。稀土元素价电子构型(n-1)d^m4f⁰⁻¹⁴ns²(m=0 或 1)由于 4f 电子层不能完全遮盖其原子核,稀土原子带有很强有效电荷,导致他们特殊的性质结构,与 H, O, N, C 等典型非金属元素亲和力极强^[17],稀土元素的加入,可以显著地降低这些元素的界面能及表面能^[18]。在氧族元素中,稀土元素则更倾向于与氧元素形成配

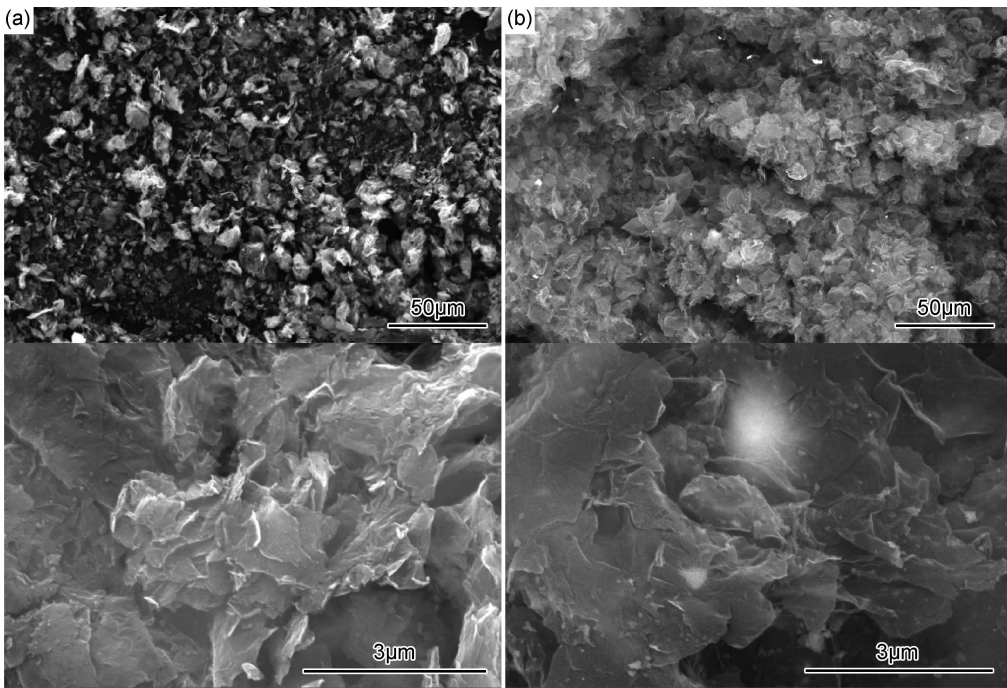


图 5 CeCl_3 改性氧化石墨烯(M-GO)的 SEM 图
(a) CeCl_3 -M-GO-3;(b) CeCl_3 -M-GO-4
Fig. 5 SEM images of CeCl_3 modified grapheme oxide (M-GO)
(a) CeCl_3 -M-GO-3;(b) CeCl_3 -M-GO-4

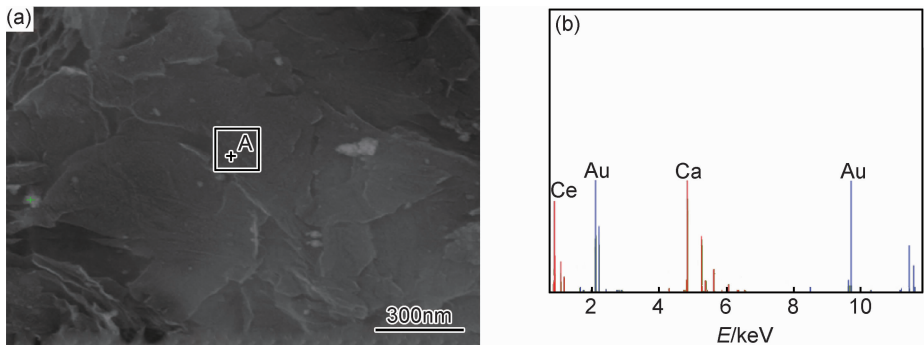


图 6 CeCl_3 改性氧化石墨烯(M-GO)的扫描电镜图(a)和能谱图(b)
Fig. 6 SEM image (a) and energy spectra (b) of CeCl_3 modified graphene oxide (M-GO)

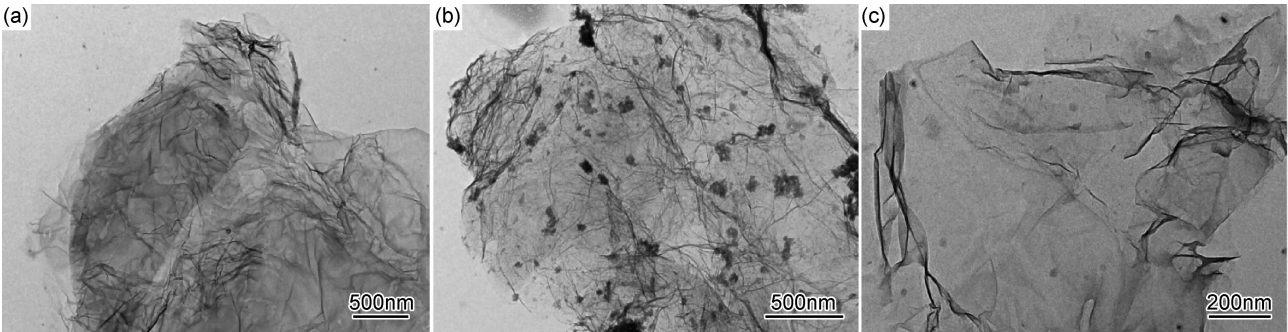


图 7 稀土改性氧化石墨烯的 TEM 照片
(a)氧化石墨烯;(b) LaCl_3 -M-GO-2;(c) LaCl_3 -M-GO-1
Fig. 7 TEM images of modified grapheme oxide (M-GO)
(a)graphene oxide;(b) LaCl_3 -M-GO-2;(c) LaCl_3 -M-GO-1

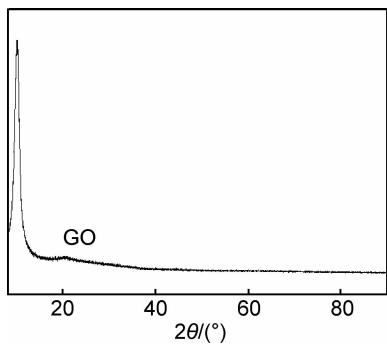


图 8 氧化石墨烯的 XRD 图
Fig. 8 XRD spectrum of GO

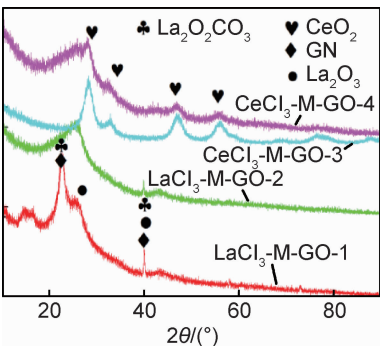


图 9 改性氧化石墨烯(M-GO)的 XRD 图
Fig. 9 XRD spectra of modified GO

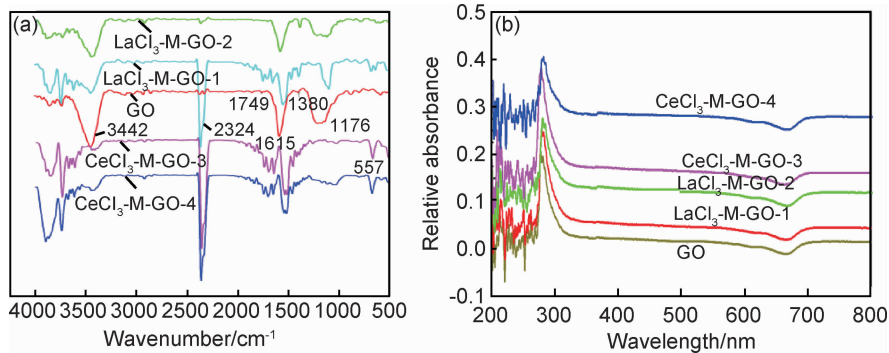


图 10 改性氧化石墨烯的红外(a)和紫外(b)图谱
Fig. 10 FT-IR(a) and UV(b) spectra of modified GO

位键。氧原子既可以提供一个空的 2p 轨道,接受外来配位电子对而成键,也可以接受配位电子对而成键,还可以同时提供两孤对电子对反馈给原配位原子的空轨

道而形成反馈键。由于氧化石墨烯含有大量的含氧官能团,可以和稀土元素进行反应形成配位键,进行石墨烯表面功能化改性,改性原理如图 11 所示。

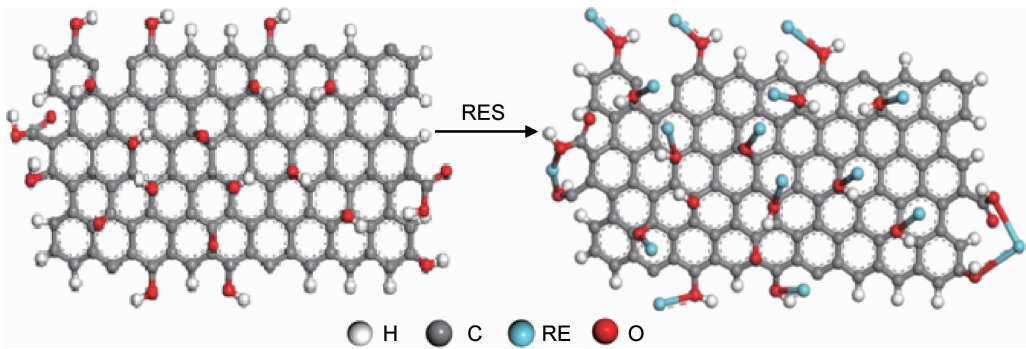


图 11 稀土改性氧化石墨烯原理示意图
Fig. 11 Schematic representation of the mechanism of RE modified graphene oxide

3 结论

(1)通过稀土改性,氧化石墨烯的分散性明显改善,采用加热改性剂方法制备的稀土改性氧化石墨烯的分散性优于浸润法制备的氧化石墨烯的分散性。
(2)稀土元素与氧化石墨烯的含氧官能团进行反应形成配位键,生成了新的官能团,降低了氧化石墨烯

的界面能及表面能,从而改善了氧化石墨烯的分散性。

参考文献

[1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.
[2] 李勇, 赵亚茹, 李焕, 等. 石墨烯增强金属基复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(6): 71-76.

- LI Y, ZHAO Y R, LI H, et al. Research progress of metal matrix composites hybridized with graphene as reinforcement[J]. Materials Review, 2016, 30(6): 71-76.
- [3] TJONG S C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2013, 74(10): 281-350.
- [4] SUI H Y, ZHAO J C, TANG B, et al. Research progress of graphene-based composite materials[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2011, 25: 252-257.
- [5] 任鹏刚. 石墨烯及石墨烯基复合材料研究进展[J]. 中国印刷与包装研究, 2012, 4(3): 1-9.
- REN P G. Research progress of graphene and graphene-based nanocomposites[J]. China Printing and Packaging Study, 2012, 4(3): 1-9.
- [6] 吕生华, 朱琳琳, 李莹, 等. 氧化石墨烯复合材料的研究现状及进展[J]. 材料工程, 2016, 44(12): 107-117.
- LYU S H, ZHU L L, LI Y, et al. Current situation and progress of graphene oxide composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(12): 107-117.
- [7] 张丹丹, 战再吉. 石墨烯/金属复合材料力学性能的研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(5): 112-119.
- ZHANG D D, ZHAN Z J. Progress in research on mechanical properties of graphene/metal composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(5): 112-117.
- [8] ZHANG Y Y, CHENG Y, PEI Q X, et al. Thermal conductivity of defective graphene[J]. Physics Letters A, 2012, 376: 3668-3672.
- [9] LI Z J, YANG B C, ZHANG S R, et al. Graphene oxide with improved electrical conductivity for supercapacitor electrodes[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3726-3731.
- [10] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(9): 887-896.
- HUANG Y, CHEN Y S. Functionlization of graphene and their application[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2009, 39(9): 887-896.
- [11] LOMEDA J R, DOYLE C D, KOSYNKIN D V, et al. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(48): 16201-16206.
- [12] WANG X, XING W Y, ZHANG P, et al. Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites[J]. Compos Sci Techn, 2012, 72(6): 737-742.
- [13] MAO A Q, ZHANG D H, JIN X, et al. Synthesis of graphene oxide sheets decorated by silver nanoparticles in organic phase and their catalytic activity[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012, 73(8): 982-986.
- [14] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 26-30.
- JIANG Z C, CAI R X, ZHANG H S. Rare earth elemental analytical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000: 26-30.
- [15] JEONG H K, COLAKEROL L, JIN M H, et al. Unoccupied electronic states in graphite oxides[J]. Chemical Physics Letters, 2008, 460(4/6): 499-502.
- [16] MBHELE Z H, SALEMANE M G, Van SITERT C G C E, et al. Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites[J]. Chem Mater, 2003, 15: 5019-5024.
- [17] 黄振泉. 稀土元素及其应用[J]. 材料科学与工程学报, 1987(4): 34-40.
- HUANG Z Q. Rare earth elements and its application[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 1987(4): 34-40.
- [18] 宋美慧, 王春雨, 武高辉. 碳纤维增强镁基复合材料稀土表面改性研究[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(2): 24-27.
- SONG M H, WANG C Y, WU G H. Investigation of improving corrosion resistance of C fibre reinforced magnesium matrix composites by permeating rare earths[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2008, 29(2): 24-27.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51561007, 51261007); 江西省科技厅自然科学基金项目(20161BBM26036); 江西理工大学青年英才支持计划资助(JXUSTQJBJ2017005)

收稿日期:2017-04-10; **修订日期:**2018-01-03

通讯作者:李勇(1975—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为新型铜基复合材料, 联系地址: 江西省赣州市章贡区客家大道 156 号江西理工大学工程研究院(341000), E-mail: liyong0248@163.com

(本文责编: 解 宏)