

功能化反应对氧化石墨烯结构和性质的影响研究

张越鹏, 杨晓峰*, 陈志萍, 毛贝贝, 孙振豪, 王慧婕

(中北大学理学院, 山西 太原 030051)

摘要:以 DMF 为分散剂, KI 为催化剂, 将环氧丙基接枝到 GO 表面制得功能化氧化石墨烯 (FGO)。利用 FT-IR、XRD、SEM 对功能化前后样品的结构、表面形貌和元素组成进行了测试; 利用 TG 和接触角测试仪分别表征了样品的热稳定性和表面性质。结果表明, 环氧丙基已成功接枝到 GO 表面, 且反应过程中 GO 发生了部分还原。接枝环氧氯丙烷后, FGO 热稳定性提高, 表现出一定的疏水特性, 与环氧树脂类分散体系有较好的相容性。

关键词:功能化氧化石墨烯; 环氧丙基; 环氧树脂; 相容性

中图分类号: O611

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0154-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.034

Effect of functional reaction on structure and properties of graphene oxide

ZHANG Yue-peng, YANG Xiao-feng*, CHEN Zhi-ping, MAO Bei-bei,
SUN Zhen-hao, WANG Hui-jie

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Functionalized graphene oxide (FGO) is prepared by grafting epoxypropyl group onto the surface of GO with DMF as dispersant and KI as catalyst. The structures, surface morphologies and elemental compositions of the FGO samples before and after functionalization are tested by FT-IR, XRD and SEM. The thermal stabilities and surface properties of the samples are characterized by TG method and contact angle test, respectively. It is shown from these tests that epoxy propyl group has successfully been grafted onto GO surface, and GO has partially been reduced during the reaction. After grafting with epichlorohydrin, FGO improves its thermal stability, exhibits certain hydrophobic properties, and shows a good compatibility with epoxy resin dispersion systems.

Key words: functionalized graphene oxide; epoxypropyl; epoxy resin; compatibility

氧化石墨烯 (GO) 具有较高的杨氏模量与比表面积^[1-2], 在复合材料^[3]、催化剂载体^[4]、药物释放载体^[5]、环境保护^[6]等领域有着广泛的应用。在高分子复合材料领域, GO 已被用作环氧树脂 (EP)、聚酰胺树脂以及聚碳酸酯的改性组分, 起到增强改性、提升屏蔽性能的作用。Pourhashem 等^[7] 制备出一系列 GO/EP 复合材料, 相比纯环氧树脂, 其在机械力学性能与防腐性能上都有较大的提升。但 GO 与 EP 的相容性较差, 复合材料在使用过程中会发生 GO 粒子的团聚、迁出, 同时导致环氧树脂基体出现缝隙, 进而影响其使用性能的发挥^[8]。表面性质的不同是导致 GO 与 EP 相容性差的重要原因, 常用表面功能化改性的方法改变 GO 的表面性质。表面功能化改性分为非共价改性与共价改性 2 种。非共价

改性将改性剂与 GO 物理共混, 通过分子间作用力或氢键将两者连接制备出 FGO, 具有操作简单的优点。但是非共价功能化得到的循环使用性差, 且功能化过程不易控制。共价功能化将改性剂与 GO 上的官能团共价键合, 得到的 FGO 不仅可以有效地在树脂材料中分散, 而且稳定性较好, 有长期耐候性。马文石课题组采用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷^[9] 和乙醇胺^[10] 接枝在氧化石墨烯表面, 在改变其表面性质的同时增大片层间距, 使之可分散于丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺中。Li 等^[11]、Xia 等^[12] 和 Pourhashem 等^[13] 采用官能团经过设计的 (3-氨基丙基) 三甲氧基硅烷 (APTS) 和 (3-环氧丙氧基丙基) 三甲氧基硅烷 (GPTS) 对 GO 进行共价接枝, 制得 APTS-f-GO 和 GPTS-f-GO 两种功能化氧化石墨烯, 这 2 种硅烷

收稿日期: 2019-07-17; 修回日期: 2020-03-06

基金项目: 山西省自然科学基金项目 (201801D121066, 201901D111138); 山西省留学人员科技活动择优资助项目 (2016); 山西省 131 领军人才项目 (2016); 超重力化工山西省重点实验室 (CZL201507); 中北大学第十五届研究生科技立项项目 (自然科学项目) (20181548)

作者简介: 张越鹏 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为炭材料制备及性能研究, 312738561@qq.com; 杨晓峰 (1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有机-无机复合材料制备及性能研究, 通讯联系人, xiaofengyang2008@126.com。

给 GO 表面带来具有反应性的氨基和环氧丙基,增强其与环氧树脂的相容性。此外, Yu 等^[14]将对苯二胺和 4-乙烯基苯甲酸分步接枝到 GO 表面,利用苯乙烯基与聚苯乙烯(PS)单体的相似性,使其很好地分散在聚苯乙烯前驱体溶液中。受此启发,笔者利用基团相似的原理,探索了一种新的氧化石墨烯表面共价方法,将含有环氧丙基的小分子化合物环氧氯丙烷通过亲核取代反应接枝到 GO 的羟基、羧基上生成 FGO,利用 FGO 上环氧丙基与 EP 上环氧丙基的相似性,使其充分分散在 EP 前驱体溶液中^[15]。

1 实验部分

1.1 实验原料

鳞片石墨(500目)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、碘化钾、环氧氯丙烷(ECH),除鳞片石墨外所有试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯^[16],之后对氧化石墨烯的分散体系进行超声处理制得氧化石墨烯(GO)。将 1.0 g 鳞片石墨加入至体积比为 9:1 的 H_2SO_4/H_3PO_4 混合溶液中,边搅拌边缓慢加入 6 g $KMnO_4$ 。水浴加热到 35℃,反应 72 h。将反应液冷却至室温,缓慢倒在冰上,加入适量 30% H_2O_2 ,至溶液变为亮黄色,同时伴随有气泡产生,不断搅拌直至不再产生气泡。所得的溶液 1 000 r/min 离心 15 min,取上清液,再经 4 500 r/min 离心 4 h,取沉淀并加入至半透膜,室温下渗析至 SO_4^{2-} 、 Mn^{2+} 除尽,渗析产物经冷冻干燥获得氧化石墨烯。之后将适量氧化石墨烯分散在 DMF 中,超声制得 1 mg/mL 的 GO 分散液。

1.2.2 功能化氧化石墨烯的制备

FGO 的制备方法由文献^[15]中所述的方法改进。向 200 mL 1 mg/mL 的 GO 分散液中加入 6 g KI,分散均匀,置于三口烧瓶中;边搅拌边连续滴加 40 mL ECH,在 100℃、冷凝回流条件下反应 15 h;反应产物经 4 500 r/min 离心 10 min 分层得到浆状物,用 DMF 清洗 1 次,倾析溶剂后 160℃ 干燥 12 h,再用去离子水清洗 3 次,倾析溶剂,100℃ 干燥 12 h,得到 FGO。

1.3 样品表征

样品官能团在岛津 FTIR-8400S 型红外光谱仪上进行测试,扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} ,KBr 压片法制样;晶体结构采用丹东方圆 DX-2700B X 射线

粉末衍射仪进行测试,扫描范围 10~60°;表面形貌和微区成分采用日立 SU5000 型扫描电子显微镜(SEM)进行分析;热稳定性采用梅特勒-托莱多 TGA 1 STAR° System 热重分析仪进行测试;表面性质测试采用粉末压片接触角测量法,在 POWEREACH-JC2000D1 型接触角测量仪上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 功能化反应对表面基团种类的影响

GO 和 FGO 的 FT-IR 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,GO 在 1 103 cm^{-1} 处出现了较强的醚键(R—O—R)伸缩振动吸收峰;在 3 450、613 cm^{-1} 处出现了 O—H 的伸缩振动和面外弯曲振动的吸收峰;在 1 654 cm^{-1} 处出现 α,β -不饱和 C=O 的伸缩振动吸收峰,结合 2 925、1 448 cm^{-1} 处出现的羧羟基伸缩振动和弯曲振动吸收峰,可指认 GO 表面有不饱和羧基结构单元。上述分析表明,GO 表面发生了明显的氧化,在其表面存在羟基、羧基、环氧键等活性含氧基团,有利于后续步骤中 GO 表面的功能化改性。

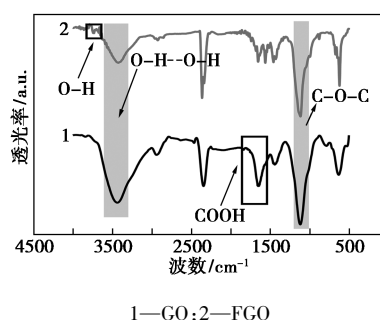


图 1 GO 和 FGO 的 FT-IR 图

对比 GO 与 FGO 的 FT-IR 图谱可发现,二者均在 3 450 cm^{-1} 和 1 103 cm^{-1} 处出现强度较大的缔合态羟基和醚键的伸缩振动吸收峰,但吸收峰面积之比存在较大差异。若定义 R 为同一谱图中缔合态羟基与醚键的吸收峰面积之比,发现 GO 的 $R_{(GO)}$ 值明显大于 FGO 的 $R_{(FGO)}$ 值。这是由于功能化改性后,FGO 中缔合态羟基数目减少,醚键数目增多引起的。这一现象表明 GO 经功能化改性后,表面的羟基与 ECH 中的活性基团发生了化学反应(如图 2 所示),环氧丙基成功接枝到了石墨烯的表面。同时,FGO 在 3 762 cm^{-1} 处出现自由 O—H 的伸缩振动吸收峰,表明功能化处理后 GO 中部分羟基由缔合态转变为自由态,这也从另一方面证明功能化改性后,GO 表面的羟基密度降低。此外,FGO 的红外

谱图中,在 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动,这与功能化改性过程中部分 GO 恢复了石墨烯结构有关。

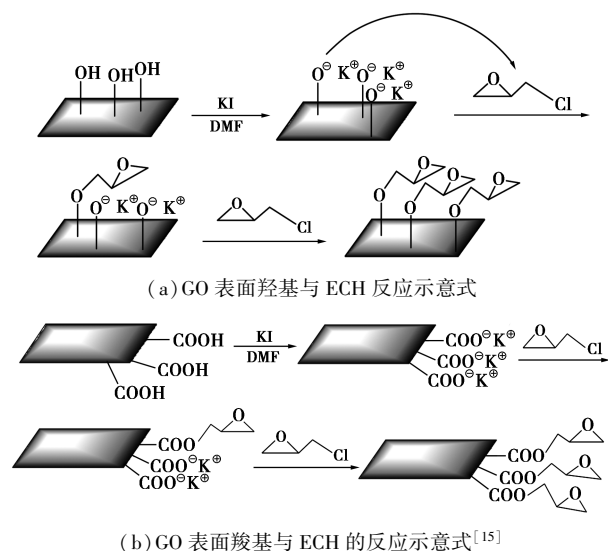


图 2 功能化反应原理示意图

2.2 功能化反应对表面形貌和元素组成的影响

样品 GO 和 FGO 在不同放大倍数下的 SEM 图如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出,样品 GO 的微观尺寸大致在 $500\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$, 颗粒的边缘呈阶梯状,且具有一定分散度。由图 3(b) 中可以看出,样

品 FGO 的颗粒整体呈多层堆叠结构,且堆叠状态出现明显差异,其中 A 区域堆叠较为严重,厚度约为 $300 \sim 400\ \text{nm}$,而 B 区域粒子分散度更高,相对 A 区域,片层间距增大,厚度减小。这可能与样品制备过程中超声不均匀有关,也可能与功能化改性后,GO 得到还原,恢复石墨烯结构 $\pi-\pi$ 堆叠有关。

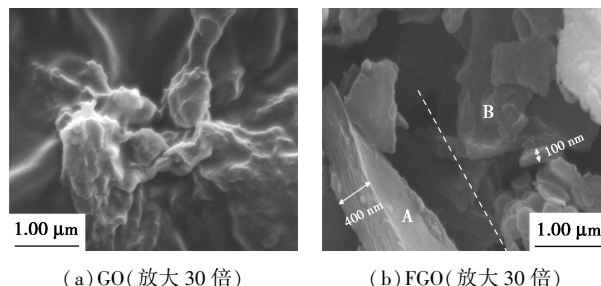
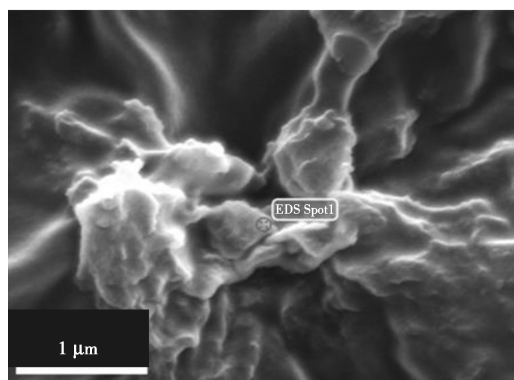
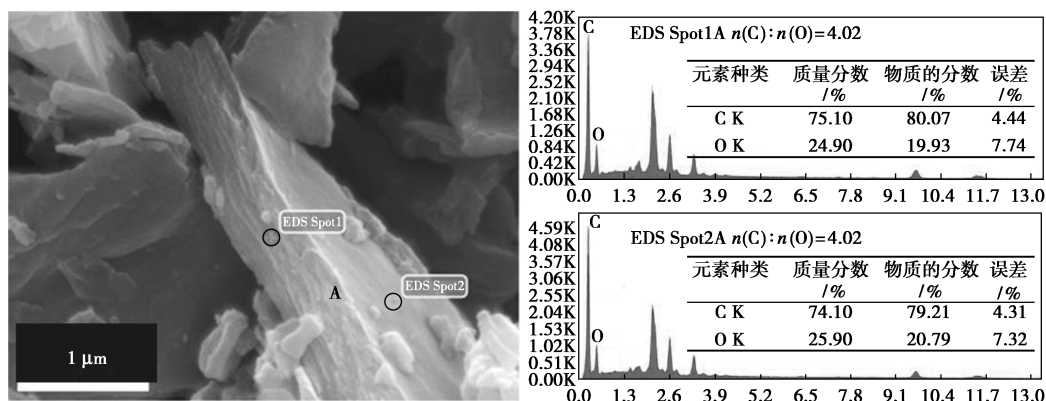


图 3 GO、FGO 的 SEM 图

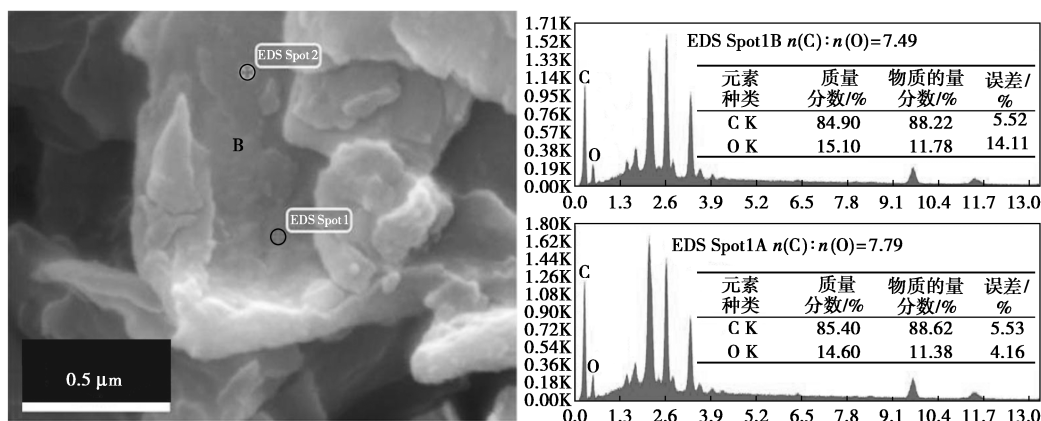
为了考察功能化后 GO 与 FGO 的元素组成变化情况,采用 EDS 对样品不同区域进行微区成分分析,结果如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出,GO 的碳元素与氧元素的质量分数分别为 64.36% 和 35.64% ,碳氧原子物质的量的比 $[n(\text{C})/n(\text{O})]$ 为 $2.4:1$ (图 5 中 O 点),与 Park 等的研究结果相近^[17-19]。由图 4(b)~图 4(c) 中可以看出,用类似方法可计算得 A、B 区域的 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 值分别为



(a) GO 的 EDS 能谱图及元素含量测试结果



(b) FGO 上 A 区域的 EDS 能谱图及元素含量测试结果

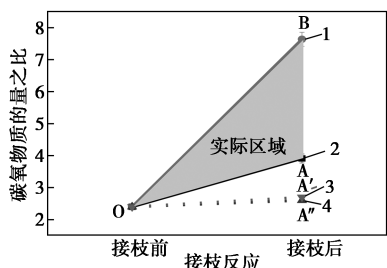


(c) FGO 上 B 区域的 EDS 能谱图及元素含量测试结果

图 4 样品的 EDS 能谱图及元素质量分数测试结果

3.81:1(图 5 中 A 点)和 7.49:1(图 5 中 B 点),远高于 GO 的 $n(C)/n(O)$ 值,证明功能化反应后,样品中碳元素质量分数升高,氧元素质量分数降低。且 FGO 中的 B 区域的 $n(C)/n(O)$ 值明显大于 A 区域,可推测片层较薄、分散性较好的 B 区域发生了充分的功能化反应。这是因为功能化反应过程中,GO 表面的羟基(醇或酚)、羧基与 ECH 按图 2(a)或图 2(b)发生反应,羟基中的氢原子被环氧丙基取代,致使体系中碳质量分数增加。

对 $n(C)/n(O)$ 值进一步分析发现,环氧氯丙基的接枝并不是致使 $n(C)/n(O)$ 值提高的唯一原因。因为当 GO 中含氧基团全部为羟基或羧基,且全部与 ECH 发生图 2(a)所示的反应,则 $n(C)/n(O)$ 理论值应分别为 2.7 和 2.6(图 5 中的 A' 点和 A'' 点)。而实际反应后的 $n(C)/n(O)$ 值在 3.81~7.79 之间,显然,理论 $n(C)/n(O)$ 值远低于实际反应后不同部位的 $n(C)/n(O)$ 值。结合 FT-IR 分析结果可推测反应过程中有部分 GO 发生了还原。

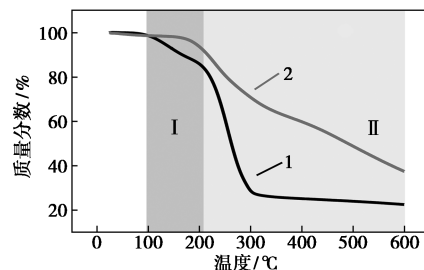


- 1—FGO 的实际最大 $n(C)/n(O)$ 变化曲线;
- 2—FGO 的实际最小 $n(C)/n(O)$ 变化曲线;
- 3—FGO 的理论最大 $n(C)/n(O)$ 变化曲线;
- 4—FGO 的理论最小 $n(C)/n(O)$ 变化曲线

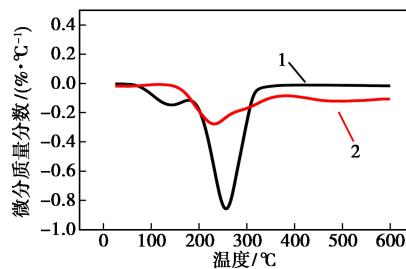
图 5 FGO 的实际 $n(C)/n(O)$ 与理论 $n(C)/n(O)$ 的关系

2.3 功能化反应对热稳定性的影响

为了比较功能化对样品热稳定性的影响,对样品进行热失重测试,结果如图 6 所示,所对应的热性质参数如表 1 所示。由图 6 中可以看出,在相同升温速率下,600℃ 时,FGO 残炭率(37%)更高,失重区间(177~600℃)较 GO(99~306℃)更宽,表明功能化反应提高了样品的热稳定性。结合文献[20-21]中的报道可知,区域 I 的失重对应样品表面及层



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线
1—GO; 2—FGO

图 6 GO 和 FGO 的热重分析曲线

表 1 GO 和 FGO 的热性质参数

参数	GO	FGO
失重温度区间/℃	99~306	177~600
残炭率/%	27	37
脱羧速率/(%·℃ ⁻¹)	-0.856	-0.277
脱羧温度区间/℃	206~306	177~600
脱水温度区间/℃	99~206	不脱水

间氢键结合水的解吸,区域 II 对应脱羧及其他基团脱除的过程。FGO 在区域 I 无明显的解吸失水。这与功能化反应使样品氧元素质量分数减少和不易与水分子形成氢键有关,预示 FGO 具有一定的疏水特性。

由表 1 可以看出,对比 II 区域的失重过程发现,FGO 脱羧失重速率更小,但失重温度范围更宽。这与接枝反应前后样品表面官能团的种类差异有关。反应前,GO 表面主要有羧基、羟基和环氧官能团;反应后,FGO 除包含部分未反应的上述基团外,还有新的醚键、酯基等新的官能团。不同的官能团受热分解温度存在差异,因此,FGO 热失重的温度范围变宽,热失重速率减小。这也从另一个角度表明 GO 表面发生了接枝反应。

2.4 功能化反应对表面性质的影响

为验证 FGO 是否具有疏水特性,对样品 GO 与 FGO 的粉末压片后进行接触角测试,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,将水滴滴加在 FGO 表面后,可形成接触角为 41.5° 的水滴,随着时间的推移,水滴逐渐铺展,5 s 后接触角减小到 23.5°。而将水滴滴加到 GO 表面后,初始接触角也为 41.5°,但 5 s 后样品上水滴全部铺展。验证了 FGO 的疏水特性。

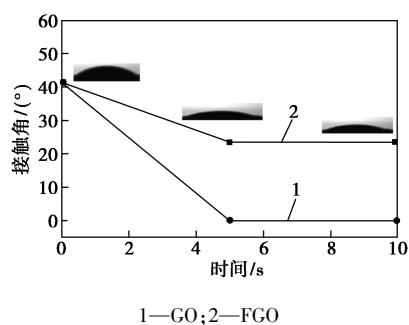


图 7 GO 和 FGO 的接触角测试结果

3 结论

以 DMF 为分散剂,在 KI 存在下将 ECH 成功接枝于 GO 的表面,实现 GO 的功能化改性;在该条件下,GO 会部分发生还原。功能化改性制得的 FGO 热稳定性较 GO 提高,且具有一定的疏水特性。初步实验发现 FGO 与 EP 具有较好的相容性,该方法制得的 FGO 可用作 GO/高分子聚合物复合材料原料。

参考文献

[1] Suk J W, Piner R D, An J, *et al.* Mechanical properties of monolayer graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6557-6564.
 [2] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-

based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.

- [3] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene; Versatile building blocks for carbon-based materials[J]. *Small*, 2010, 6(6): 711-723.
 [4] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, *et al.* Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the suzuki-miyaura coupling reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(23): 8262-8270.
 [5] Yang X, Zhang X, Liu Z, *et al.* High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(45): 17554-17558.
 [6] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3715-3723.
 [7] Pourhashem S, Vaezi M R, Rashidi A, *et al.* Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel[J]. *Corrosion Science*, 2017, 115: 78-92.
 [8] Li D, Müller M B, Gilje S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 101-105.
 [9] 马文石,周俊文.一种可分散性石墨烯的制备[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(10): 1982-1986.
 [10] 马文石,周俊文,林晓丹.乙醇胺功能化石墨烯的制备与表征[J]. *化学学报*, 2011, 69(12): 1463-1468.
 [11] Li Z, Wang R G, Young R J, *et al.* Control of the functionality of graphene oxide for its in epoxy nanocomposites application[J]. *Polymer*, 2013, 54(23): 6437-6446.
 [12] Xia W, Xue H R, Wang J W, *et al.* Functionalized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites[J]. *Carbon*, 2016, 101: 315-323.
 [13] Pourhashem S, Vaezi M R, Rashidi A, *et al.* Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 47-56.
 [14] Yu Y H, Lin Y Y, Lin C H, *et al.* High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(2): 535-550.
 [15] Li W, Wen H J, Shi Q Q, *et al.* Study on immobilization of (+) gamma-lactamase using a new type of epoxy graphene oxide carrier [J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51(2): 270-276.
 [16] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
 [17] Park S, An J, Potts J R, *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide[J]. *Carbon*, 2011, 49(9): 3019-3023.
 [18] Chen C M, Huang J Q, Zhang Q, *et al.* Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 659-667.
 [19] Haubner K, Murawski J, Olk P, *et al.* The route to functional graphene oxide[J]. *Chemphyschem*, 2010, 11(10): 2131-2139.
 [20] Liang X Q, Zhang F, Feng W, *et al.* From metal-organic framework (MOF) to MOF-polymer composite membrane: Enhancement of low-humidity proton conductivity [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(3): 983-992.
 [21] Zhao G, Wen T, Yang X, *et al.* Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(20): 6182-6188. ■