

氧化石墨烯傅里叶红外光谱测定方法

王 群, 杨永强

江苏省特种设备安全监督检验研究院无锡分院, 江苏 无锡
Email: 495357810@qq.com

收稿日期: 2020年10月6日; 录用日期: 2020年10月21日; 发布日期: 2020年10月28日

摘 要

建立一种快速表征氧化石墨烯材料的傅里叶红外光谱表征方法, 该方法从传统的压片法着手, 同时优化了压片法的相关参数, 操作简单, 无污染, 低成本, 能够实时分析氧化石墨烯官能团类型, 同时能够很好地表征氧化还原程度, 能够为石墨烯制备工艺的改进提供重大依据。

关键词

氧化石墨烯(GO), 傅里叶红外光谱法, 压片法, 官能团

Graphene Oxide Fourier Infrared Spectroscopy Method

Qun Wang, Yongqiang Yang

Wuxi Branch of Jiangsu Special Equipment Safety Supervision and Inspection Institute, Wuxi Jiangsu
Email: 495357810@qq.com

Received: Oct. 6th, 2020; accepted: Oct. 21st, 2020; published: Oct. 28th, 2020

Abstract

To establish a Fourier infrared spectroscopy characterization method for rapid characterization of graphene oxide materials, the method starts from the traditional tableting method and optimizes the relevant parameters of the tableting method. It is simple to operate, pollution-free, low-cost, and can real-timely analyze the types of the graphene oxide functional group, and at the same time, can well characterize the degree of redox, which can provide a major basis for the improvement of the graphene preparation process.

Keywords

Graphene Oxide, Fourier Infrared Spectroscopy, Tableting Method, Functional Group

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯(Graphene)是一种可以独立存在的单碳原子层厚度的二维(2D)原子晶体,它是当前最薄的材料,并且具有坚韧致密的独特性质,2004年,首次通过胶带剥离石墨的方法得到[1]。石墨烯的制备中化学氧化-还原法最为有效,满足低成本、大批量实际生产的要求,其中以改进 Hummers 法最为普遍[2]。除此之外,含有多种含氧基团的氧化石墨烯(简称 GO)是一种非常好的功能化石墨烯的前驱体材料,可以通过接枝或化学改性得到。但是,不同氧化方法得到的石墨烯氧化度不同,进而导致材料性能有很大差异。特定频率的红外光照射被分析试样,如果分子中有某个基团的振动频率与照射的红外线频率一致,便会产生共振并吸收一定量的红外光,仪器记录仪便会记录这个分子的吸收情况,这样便能够得到试样成分的特征光谱,傅里叶红外光谱仪便是利用这一原理来推断化合物的类型与结构,因而根据此光谱确定该化合物或官能团是否存在[3]。

2. 实验部分

2.1. 实验原理

纯石墨或者石墨烯没有红外吸收峰,然而在利用氧化还原法制备石墨烯时,石墨经氧化插层会额外引入一些含氧官能团,主要有-COOH, -OH 和-C-O-C 等,其氧化产物氧化石墨及其剥离产物氧化石墨烯(以下简称 GO)的红外光谱图主要包含以下特征吸收峰,约 3400 和 1400 cm^{-1} ,属于羟基 O-H 的峰[4],在 1726 cm^{-1} 处为环氧基 C-O 的吸收峰,在用化学法制备石墨烯的过程中,石墨被氧化或者氧化石墨烯被还原,都会伴随有红外光谱图上特征吸收峰的变化,还可能引入新的特征吸收峰,因此我们可以用红外光谱仪观察其官能团的变化来判定氧化还原过程[5]。

KBr 压片法广泛用于红外定性分析和结构分析,通过称量压片质量也可方便的用于常量组分的定量分析。凡易于粉碎的固体试样都可以采用此法。在测量时应装入压片夹以 KBr 空白压片作参比扫描红外光谱。查谱线索引找出标准谱图对照谱峰位置、形状和相对强度进行鉴定。

采用压片法获得图谱时,样品的制备方法和制备技术对图谱的影响很大,为了更好的得到氧化石墨烯的图谱,我们在红外定性分析通则的基础上,经过不断的实战经验,在确保测试结果可靠性的基础上,将待测样品研磨时间,和溴化钾混含量,压片厚度等参数做了适合氧化石墨烯材料的优化,并找到一组比较适合参数,重复多次都可以得到理想结果,并使一般实验室和分析机构都能根据本测试条件进行测试。

2.2. 主要仪器

傅里叶变换红外光谱仪:由美国 ThermoFisher 公司生产,仪器型号为 Nicolet IS50,仪器条件符合 GB/T21186 规定,校准符合 JIF 1319 的规定;红外灯:由佛山花卉电源线材有限公司生产,型号为 HY340,

最大功率为 60 W; 分析天平: 感量为 0.0001 g; 固体压片机: 由上海山岳科学仪器有限公司生产, 型号为 YP-2, 压力范围 0~60 MPa; 玛瑙研钵; 真空干燥箱: 可实现高于室温(10℃~200℃)±1 范围内的程控恒温。

2.3. 主要试剂材料

氧化石墨烯(GO): 天然鳞片石墨加入高浓度酸中, 加入强氧化剂氧化得到氧化石墨, 再经剥离分散得到氧化石墨烯。

溴化钾(分析纯)。

3. 测试与表征

称取 1 mg 氧化石墨烯样品、250 mg 溴化钾, 装入玛瑙研钵, 打开红外灯, 调到 60 W, 按顺时针均匀用力, 使用 50 N 的力研磨 30 秒, 研磨完成之后, 在 60 W 的红外灯下烘 5 分钟, 对于样品颗粒的粒径是有要求的, 粉末粒径小于 2.5 μm, 可以减少颗粒散射对基线漂移的影响, 但也不能过度研磨, 研磨过度易吸水汽, 最好做到研磨力度一致, 不管是背景纯溴化钾或者是样品与它的混合物。

称取研磨后的混合物重量为 130~150 mg, 均匀的放入固体压片机磨具的顶模和底模之间, 然后将磨具放入压力机中, 装入压片装置, 压力为 20 MPa, 压片持续时间为 2 分钟, 压片厚度约为 0.45~0.5 mm, 取出锭片, 装入固体样品测试架中。

仪器按照规定校准, 设置如表 1 参数。

Table 1. Parameter settings
表 1. 参数设置

波数范围/cm ⁻¹ :	4000~400
分辨率/cm ⁻¹ :	4
扫描次数/次	32 或者 64

4. 结果与讨论

在给出本文所展示的压片条件前, 本实验室尝试了很多其它压片条件, 但是重复效果不理想, 有些压片条件检测出来的图谱甚至产生干涉条纹(见图 1), 经过多次实验摸索, 最终找到一组重复性高并且能制备出较高透明度片子的压片条件, 根据本组条件做出的单次图谱和重复图谱分别见图 2 和图 3。

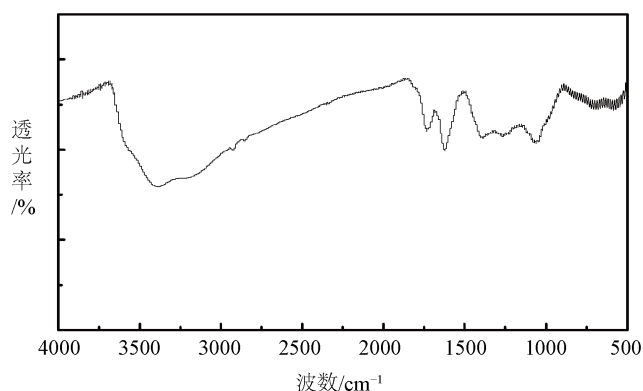


Figure 1. Fourier infrared spectrum with interference fringes
图 1. 出现干涉条纹的傅里叶红外光谱图

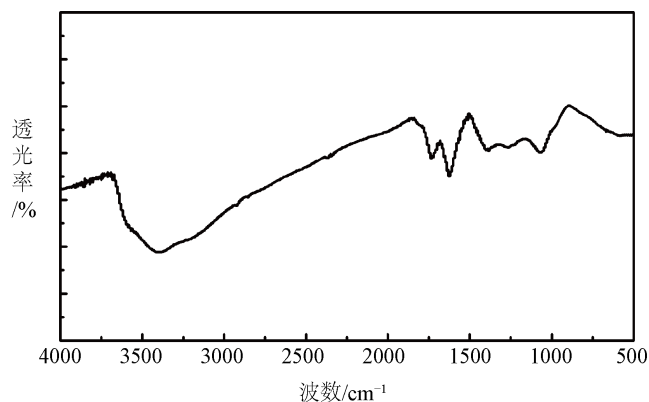


Figure 2. Fourier infrared spectrogram of a single GO produced under the conditions of this experiment

图 2. 本实验压片条件做出的单个 GO 的傅里叶红外光谱图

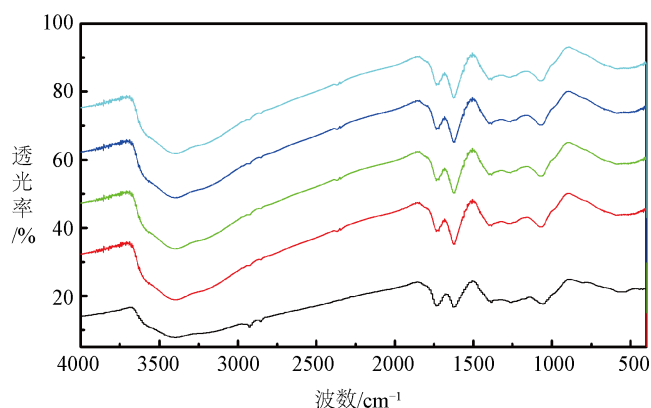


Figure 3. Fourier infrared spectra of the same sample repeatedly detected under the same compression conditions

图 3. 同个样品在相同压片条件下重复检出的傅里叶红外光谱图

图2为氧化石墨烯GO的红外光谱图,在 3420 cm^{-1} 和 1392 cm^{-1} 处分别为-OH振动峰和变形峰, 1627 、 1725 cm^{-1} 处分别对应氧化石墨烯中类苯环结构上的C=C的伸缩振动峰和C=O伸缩振动特征峰, 1224 和 1050 cm^{-1} 处为C-O-C的震动吸收峰。

通过实验得知,通过优化相关参数能够通过傅里叶红外光谱仪准确表征出氧化石墨烯的官能团,由图3看出重复性较好,且重复多次,未见有干涉图形出现,证明该组参数可靠性和适用性很好。

5. 结语

本实验通过在传统的傅里叶红外光谱压片法中,改变压片法的相关参数,得到一组参数,在该参数下,能快速表征氧化石墨烯官能团的类型,且重复性很好,然而此组参数不是唯一合适参数,未来本实验室将继续展开研究,寻求更多合适表征参数,让傅里叶红外光谱法在表征氧化石墨烯的道路上走得更远。

基金项目

本工作得到了江苏省市场监督管理局科研项目(KJ196010)支持。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] 许士才. 石墨烯的制备、表征及光电性质应用研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东师范大学, 2014.
- [3] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] 龚水水, 光善仪, 柯福佑, 徐洪耀. 红外光谱法氧化石墨烯羧基官能团含量的测定[J]. 中国测试, 2016, 42(4): 38-44.
- [5] 彭黎琼, 谢金花, 郭超, 张东. 石墨烯的表征方法[J]. 功能材料, 2013(21): 3055-3059.