

氧化石墨烯热重分析法表征研究

王 群, 刘 峥

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: 2021年1月20日; 录用日期: 2021年2月8日; 发布日期: 2021年2月20日

摘 要

本文涉及到一种氧化石墨烯热重分析方法研究, 通过用两种不同的升温速率测试, 寻求一种适合氧化石墨烯的热重分析法, 研究发现, 当采用常规热重测试方法中取恒定升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 会发生石墨烯溢出的现象, 样品在 190°C 到 200°C 之间会急剧失重, 造成结果失真, 本实验采取分段改变升温速率的方法进行操作, 从室温到 300°C , 升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 从 300°C 到 1000°C 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 试验证明此方法不仅可以有效避免石墨烯溢出, 让测试结果更准确, 同时可以避免检测时间过长, 易操作, 低成本, 结果准确。

关键词

氧化石墨烯, 热重分析法, 石墨烯溢出

Study on Graphene Oxide Thermogravimetric Method

Qun Wang, Zheng Liu

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

Received: Jan. 20th, 2021; accepted: Feb. 8th, 2021; published: Feb. 20th, 2021

Abstract

This article involves the study of a thermogravimetric analysis method for graphene oxide. By testing with two different heating rates, a thermogravimetric analysis method suitable for graphene oxide is sought. If the constant heating rate is $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, graphene overflow will occur. The sample will lose weight sharply between 190°C and 200°C , causing serious distortion of the results. This experiment uses a stepwise variable speed method to operate, from room temperature to 300°C , the heating rate is $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and the heating rate from (300°C to 1000°C) is $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. This can not only effectively avoid graphene overflow, make the test results more accurate, but also avoid ex-

cessive detection time. This method is easy to operate and low cost. The result is accurate.

Keywords

Graphene Oxide, Thermogravimetric Analysis, Graphene Overflow

Copyright © 2021 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]。

氧化石墨烯(简称 GO),顾名思义是石墨烯的氧化物,将活性含氧基团引入石墨烯上,经过处理后得到经过修饰的石墨烯薄片,这样就增加了活性反应位点,使得氧化石墨烯变得更容易进行表面改性,丰富了功能化的手段,可以有效提高改性氧化石墨烯与溶剂、聚合物的相容性,使其在有机以及无机复合材料领域有着更为广阔的应用。对于粉体材料的应用,其前提就是能够很好的分散在所使用的体系中,能做到单分散最好,这样才可以真正发挥粉体材料的特殊性能,然而想让石墨烯材料在水中完全的分散开来是十分困难的,因为石墨烯材料表面几乎没有亲水基团,但氧化石墨烯缺陷处附带的羟基、羧基等亲水基团可以使得其在水中的分散性要优于石墨烯。

氧化石墨烯是石墨通过强氧化剂,经深度液相氧化分散后得到的一种单层或少数几层石墨烯氧化物的集聚体。由于 GO 在结构上存在大量的羟基、环氧基、羧基等亲水基团,使其具备优良的生物亲和性,亲水性及其易于化学修饰等特性。利用 GO 中含氧活性基团化学反应性,可以与多种有特定化学和生物性能功能分子进行共价反应。如通过酰化或酯化反应可将生物分子或化学基团修饰在石墨烯上;也可以通过 π - π 堆叠作用、离子键或氢键等非共价键方式,对石墨烯进行表面功能化修饰。近几年这些优良特性使 GO 作为一种先进的纳米材料载体在生物医学界引起研究者的广泛关注[3] [4]。

氧化石墨烯含有很多有氧基团,当加热时会发生分解,热稳定性是氧化石墨烯材料一个非常重要的指标。热重分析是使用最多,最广泛的热分析技术。热重分析定量性强,能准确测出质量变化及变化的速率,不管引起这个变化是物理的还是化学的,因此研究出一种能正确表征氧化石墨烯热稳定性的热重分析法是非常有必要的。

2. 实验部分

2.1. 实验原理

热重分析,是在程序控制温度下,测量物质的质量与温度或时间的关系的方法,具体则指观测试样在受热过程中实质上的质量变化。热重分析所用的仪器是热天平,它的基本原理是,样品重量变化所引起的天平位移量转化成电磁量,这个微小的电量经过放大器放大后,送入记录仪记录;而电量的大小正比于样品的重量变化量。当被测物质在加热过程中有升华、汽化、分解出气体或失去结晶水时,被测的物质质量就会发生变化。这时热重曲线就不是直线而是有所下降。通过分析热重曲线,就可以知道被测

物质在多少度时产生变化, 并且根据失重量, 可以计算失去了多少物质。

通过分析热重曲线, 我们可以知道样品及其可能产生的中间产物的组成、热稳定性、热分解情况及生成的产物等与质量相联系的信息。但由于温度的动态特性, 有很多因素会影响试验测试结果。影响测试结果的因素有很多, 例如试样用量、粒径、装填方式、升温速度等。常见的升温速率一般采用 $10^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [5] [6] [7]。

2.2. 实验仪器

电子天平: 梅特勒-托利多超微量天平。热重分析仪(TGA/DSC2/1600HT 瑞士梅特勒-托利多)可以从室温至 1500°C 温度范围内以一定的气氛温度环境下进行程序控温加热和冷却, 该仪器可以自动进样器通过了坚固的出厂耐久性测试, 可确保实现全天候高效可靠地运行, 通过自动浮力补偿, 降低了要求生成精确结果的实验时间, 无需再执行空白测量。通过内置的质量流量控制器的气体供给单元为样品周围提供较好的气氛, 该装置由软件控制, 启动实验时根本无需用户干预。

2.3. 试剂和材料

氧化石墨烯粉末(单层, 由上海碳源汇谷新材料科技有限公司提供);
坩埚(材质为氧化铝, 含盖)。

2.4. 实验步骤

1) 将氧化石墨烯粉末样品过 100~300 目筛, 称取 5~10 mg 过筛后的样品放入坩埚中, 用小勺子压实样品, 保证样品体积不超过坩埚体积的二分之一。

2) 打开仪器, 预热 2 小时。通保护气为纯度 99.999% 的氮气, 速率为 20 ml/min, 将包含样品的坩埚放在热重分析仪样品室里, 分别采用恒定速率 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温范围为室温至 1000°C , 和分温度段采用不同的升温速率, 从室温到 300°C , 采 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 从 300°C 到 1000°C 采用 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 开始执行温度程序并记录热重曲线。

3. 结果与讨论

采用升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 测试结果见图 1, 使用升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时测试过程中石墨烯溢出现场见图 2, 采用分段变温速率得出的热重分析结果见图 3, 分段变温速率下试验结束后热重分析仪内现场见图 4。

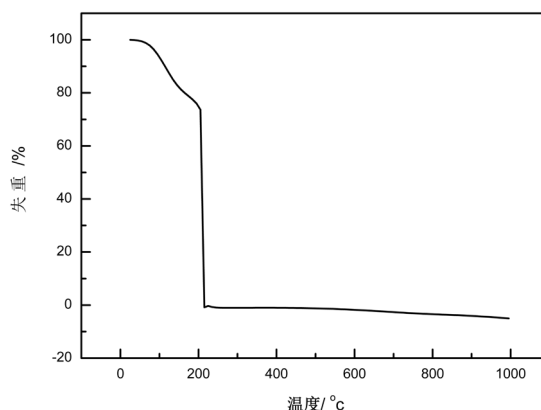


Figure 1. Graphene oxide thermogravimetric analysis diagram with a heating rate of $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

图 1. 升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的氧化石墨烯热重分析图

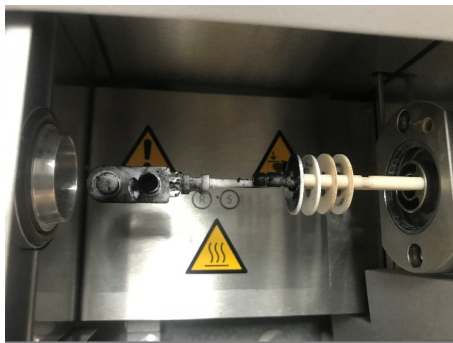


Figure 2. Graphene overflows during the test when the heating rate is $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

图 2. 是使用升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时测试过程中石墨烯溢出现场

由图 1 看出, 氧化石墨烯在($190^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$)左右的时候质量迅速下降, 根据相关文献得知, 可能有两个原因, 第一: 这是由于氧化石墨烯在 200°C 时会被还原成石墨烯, 氧化石墨烯含有大量的含氧官能团, 在加热的过程中, 这些官能团在($150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$)之间会裂解产生大量的气体和热量, 反应非常剧烈, 导致压力增大, 一方面, 含氧官能团裂解产生气体失重, 裂解气增加氧化石墨烯的石墨烯片之间的压力, 当此压力大于范德华力时, 氧化石墨烯会瞬间膨胀, 导致样品和灰分的飞溅。另一方面, 产生的热量会自加速裂解反应过程, 进而产生更多的气体和热量。石墨烯粉末不会溢出, 第二: 氧化石墨烯层间的水分子会与含氧官能团形成氢键, 当氧化石墨烯内的含氧官能团被破坏后, 水分子失去了氢键的作用, 在 190°C 高温下会变成水蒸气, 当压力过大时, 就会冲破的狭窄氧化石墨烯层状结构, 这时氧化石墨烯的粉末被高压的水蒸气裹挟冲开坩埚盖, 散落在样品架外。大量的氧化石墨烯样品和坩埚盖脱离样品架, 热重测试的样品质量出现异常变化, 导致热重分析会出现异常数据, 溢出现场如下图 2, 造成质量损失, 结果失真, 由图 2 看出, 样品所在的坩埚盖脱离坩埚, 大量的黑色粉末样品散落在支架外, 样品的散落容易污染和损坏设备, 值得注意。

因此, 为了得到准确的热重, 降低裂解反应的速度, 和减缓短时间内大量水蒸气在氧化石墨烯片层中的聚集, 减低氧化石墨烯片层水蒸气的压力, 需要在($150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$)范围内慢速升温, 并且及时排出产生的气体和热量, 为了缓解在 200°C 左右的剧烈反应, 本实验设想降低反应速率, 如下图 3 所示, 从室温

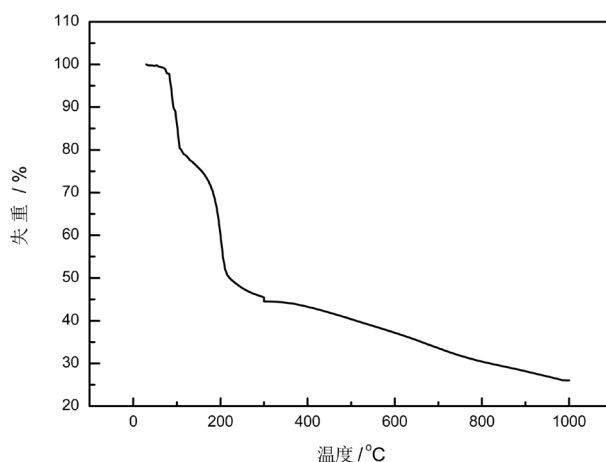


Figure 3. Graphene oxide thermogravigram with variable temperature rate

图 3. 采用变温速率的氧化石墨烯热重图

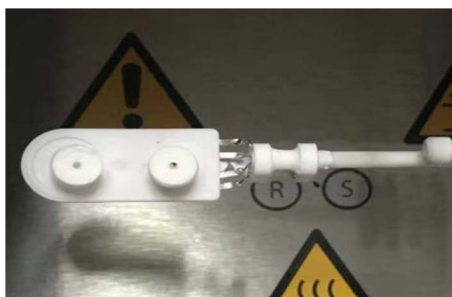


Figure 4. The scene of the detection in the thermogravimetric analyzer under non-constant rate

图 4. 非恒定速率下热重分析仪内检测完成现场图

到 300℃, 采取了 2℃/min 的升温速率, 为了不让实验时间过长, 从 300℃到 1000℃采用了 10℃/min 的升温速率, 得到了正确的热重曲线(见图 3)。由图四得知, 在此条件下测试, 热重分析仪样品室内样品并未溢出(见图 4), 保证了数据的准确性。

4. 结论

本文研究结果考察了升温速率对氧化石墨烯热重分析的影响, 结果表明以 2℃/min 升温速率从室温到 300℃, 可以有效避免样品溢出, 避免造成热重分析仪的损坏, 300℃到 1000℃可以采用相对较高一点的升温速率, 可以缩短整个反应时间。即减缓了反应的剧烈程度, 可以及时排除气体和热量, 避免了石墨烯溢出现象, 得到了准确的数据结果。

基金项目

本文研究得到国家重点研发计划(2018YFF0216004)支持。

参考文献

- [1] Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., *et al.* (2004) Direct Evidence for Atomic Defects in Graphene Layers. *Nature*, **430**, 870-873. <https://doi.org/10.1038/nature02817>
- [2] Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L., *et al.* (2005) Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature*, **438**, 201-204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>
- [3] Eda, G., Ball, J., Mattevi, C., *et al.* (2011) Partially Oxidized Graphene as a Precursor to Graphene. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 11217-11223. <https://doi.org/10.1039/c1jm11266j>
- [4] Xu, Y., Sheng, K., Li, C., *et al.* (2011) Highly Conductive Chemically Converted Graphene Prepared from Mildly Oxidized Graphene Oxide. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 7376-7380. <https://doi.org/10.1039/c1jm10768b>
- [5] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987: 36, 41.
- [6] 刘维桥. 桂大-固体催化剂实用研究元法[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999.
- [7] Buchsteiner, A., Lerf, A. and Pieper, J. (2006) Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 22328-22338. <https://doi.org/10.1021/jp0641132>