

电解氧化法膨胀石墨形成机理研究

连锦明¹, 童庆松¹, 郑曦¹, 胡光辉¹, 王水菊²

(1. 福建师范大学化学系 实验中心, 福州 350007; 2. 厦门大学分析测试中心, 厦门 361005)

摘要: 采用现代测试方法对电解氧化法制备的膨胀石墨各阶段产物进行了表征, 对其形成机理作了一些探讨。结果证实, 在氧化过程中, 层间表面的石墨被氧化后, 与嵌入层间的 H_2SO_4 、 H_2O 等生成层间化合物, 该化合物瞬间受高热而分解, 产生的推力使石墨沿 C 轴方向膨胀, 而层平面碳—碳结构未被破坏。

关键词: 电解氧化; 氧化石墨; 膨胀石墨; 表征

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1008-1011(2000)02-0045-03

Studies on the Formation Mechanism of Expanded Graphite by Electrolytic Oxidation Method

Lian Jiming¹, Tong Qingsong¹, Zheng Xi¹, Hu Guanghui¹, Wang Shuiju²

(1. Dept of Chem., Fujian Teacher's Univ., Fuzhou 350007; 2. Analysis and Testing Center, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract: The expanded graphite was prepared by electrolytic oxidation. The nature graphite (NG), oxidized graphite (OG) and expanded graphite means of (EG) is characterized by scanning electron microscopy SEM, X-Ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the surface graphite in interlayer is oxidized first, and then sulphate-graphite intercalation compounds is formed with H_2SO_4 and H_2O intercalated in the interlayer. It expands along c-axis when heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in a twinkling. The C—C structure on the layer does not destroy.

Keywords: electrolytic oxidation; oxidized graphite; expanded graphite; characterization

膨胀石墨(又称石墨蠕虫), 在生产和生活有许多用途。自七十年代初美国碳化物公司首先开发其商用价值至今, 膨胀石墨主要用来制作各种密封材料。近几年来对它在环境保护^[1~3], 能源^[4,5]和催化^[6]等领域的应用进行了研究, 而对它的形成机理的研究很少报道。作者采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X光电子能谱(XPS)和透射电子显微镜(TEM)等多种现代手段对电解氧化法制备的膨胀石墨进行了表征, 并对其形成机理进行了一些探讨。

1 实验部分

1.1 膨胀石墨的制备

称取一定量的鳞片石墨(来自南墅高碳天然石墨), 装于多孔圆筒内, 中间插入不锈钢组成阳极。将圆筒浸在一定浓度的硫酸水溶液中, 以铅板作阴极, 用恒电流仪调制某一恒定电流进行电解氧化。一定时间后取出, 用蒸馏水洗涤至 $\text{pH}=3.0\sim 4.0$, 过滤, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 左右烘干(松散不结团即可), 该样品即为氧化石墨或称可膨胀石墨。取适量该样品在高温中瞬间膨胀, 所得产品即为膨胀石墨(又称石墨蠕虫)。经检验, 这样制备的膨胀石墨符合国家标准 GB10698-89 优等品指标。

1.2 石墨样品的表征

将以上各个阶段所制备的产品, 用日本 JEOL 公司 JSM-35CF 型扫描电镜(SEM)观察其表面形貌; 用 VG ESCALAB MK II (U.K) 电子能谱仪记录样品元素的电子谱线, 仪器基础真空优于 $1\times 10^{-8}\text{ Pa}$, 激发源为 Mg K α

收稿日期: 1999-10-19.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E97011).

作者简介: 连锦明(1952-), 男, 副教授, 研究无机新材料.

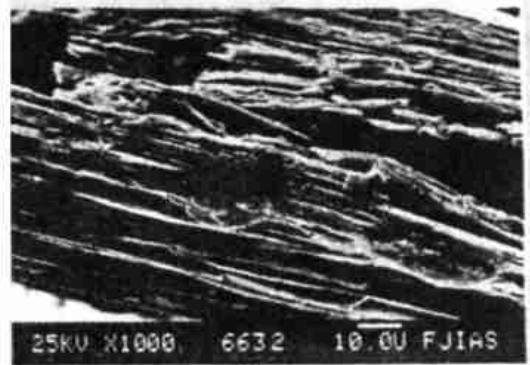
射线, 12 kV, 20 mA, 通过能为 20 eV; 用日本理学 D/Max3C 型 X 射线衍射仪, 记录各样品的粉末 XRD 谱, 条件为 $\text{Co K}\alpha$, 35 kV, 15 mA; 并用 JEOL JEM-100CX II 型透射电镜对样品的电子衍射花样进行了研究, 加速电压 100 kV。

2 结果和讨论

2.1 石墨样品的微观形貌



(a) 天然石墨



(b) 氧化石墨

图 1 石墨的 SEM 形貌图

图 1(a)、(b)分别为天然鳞片石墨和电解氧化石墨的电子显微形貌照片, 由图可直观看出天然石墨层间结构较为紧密。当电解氧化后, 石墨层间显得较为松散, 呈层状开裂。这是由于随着电解的进行, 层间表面的石墨被氧化成 C^{n+} , HSO_4^- 在静电引力和浓差扩散的作用下嵌入石墨层间生成层间化合物 $\text{C}^{n+}(\text{HSO}_4^-)_n$, 有文献认为还带着若干结合水或 H_2SO_4 ^[7]。这种状态下氧化石墨瞬间受高热, 层间化合物分解, 产生强大推力, 使石墨沿 C 轴方向膨胀, 形成膨胀石墨, 其 SEM 形貌照片如图 2 所示, 其状如虫, 故又称石墨蠕虫。膨胀时之所以只沿 C 轴方向膨胀, 是因为层平面内的碳原子通过 sp^2 杂化轨道以共价 σ 键与相邻碳原子连接成六元环形网状结构, 而相邻各层之间仅以较弱的范德华力相连, 所以在热解气体的推力作用下, 石墨得以膨胀, 而层平面内碳-碳结构未被破坏, 这一结论可以从石墨的 TEM 照片上得到证实(图 3)。图 3(a)(b)(c)分别为天然石墨, 氧化石墨及膨胀石墨的电子衍射花样, 观察表明石墨经过氧化, 膨胀等一系列变化, 其石墨层间结构基本上保持不变。从(b)中尚可看到一些弥漫的点, 这是层间化合物产生的, 膨胀后该化合物分解, 所以(c)中弥漫点也基本消失。作者首次用 SEM 和 TEM, 从不同角度证实了前人所作的解释。

2.2 石墨样品的 XPS 分析

图 4 为天然石墨(NG), 氧化石墨(OG)和膨胀石墨(EG)的 C_{1s} 经计算机平滑处理后的 XPS 谱图, 从谱图上可以算出, 电解氧化后的层间石墨电子结合能较天然石墨的碳原子平均电子结合能增加 0.2 eV, 这是因为化学环境改变如氧化态变化或与电负性不同的原子结合引起的化学位移所致, 这里 C_{1s} 的电子结合能向高结合能方向移动, 说明碳上的电荷密度 q 减少, 价电子对内壳层电子屏蔽减少, 原子的氧化态增大。一般说来, C_{1s} 结合能是随 C 原子氧化态增大而增加, 这说明在阳极氧化过程中, 虽石墨的层间结构基本不变, 但 C 原子的氧化态增大, 电荷密度减少, 吸附了嵌入的 HSO_4^- , 而在膨胀后氧化态有所降低, 电荷密度增加, 这是由于热膨胀时, 使 HSO_4^- 等热分解成低氧化态硫, 化学环境又发生了变化, 氧化石墨的半峰宽较天然石墨的 FWHM 大, 表明电解氧化后, 其晶体的完整性不如天然石墨。另从 XPS 谱中

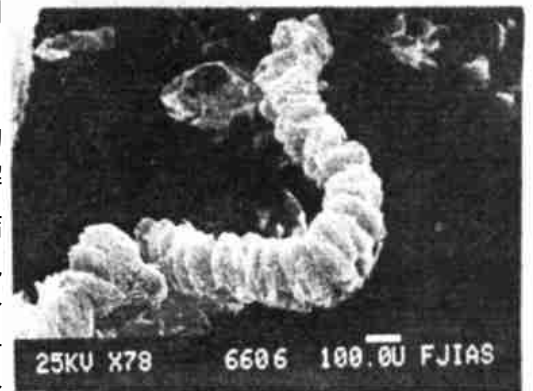


图 2 膨胀石墨的 SEM 的形貌图

氧硫的窄扫描谱上可算出电解氧化后的氧化石墨中所含的硫其 S_{2p} 电子结合能是 169.3 eV, 与 FeSO_4 中 S_{2p} (169.3 eV)相同, 可确认嵌于层间的硫以高氧化态硫形式存在(原子比为 $\text{C}:\text{O}:\text{S}=0.9066:0.0862:0.0030$, 从碳硫原子比看出, 氧化深度尚嫌不足), 而热解膨胀后, 石墨中仅残存微量的硫(原子比为 $\text{C}:\text{O}:\text{S}=0.9596:$

0.0389 \pm 0.0014), 其 S_{2p} 电子结合能为 164.3 eV, 与噻吩中的 S_{2p} (164.3 eV) 相当, 而较单质硫的 S_{2p} (164.1 eV) 大, 所以膨胀后的石墨中微量硫的价态介于 0~4 间。这些事实证实了上面的推测。该推测在 XRD 上同样可得到佐证, 天然石墨、氧化石墨以及膨胀石墨其最强峰位置 2θ 分别为 30.80, 30.76 与 30.98, 其 d 值分别为 3.36, 3.37 与 3.35。只是衍射强度从 2.2×10^5 cps 锐减至 4.1×10^4 cps 和 1.7×10^4 cps, 表明三种石墨虽然状态上改变了, 但其微观结构还是基本保持不变。

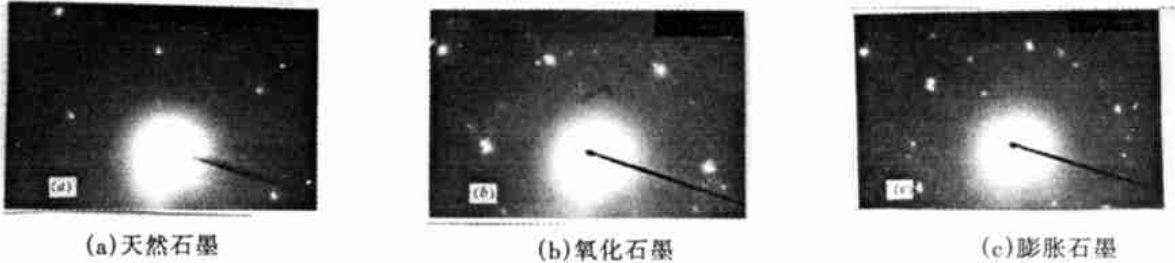


图 3 石墨的电子衍射花样

[参 考 文 献]

- [1] 张红波, 徐仲榆, 莫孝文. 膨胀石墨流态化电极处理酸性含铜废水的研究[J]. 环境科学, 1993, 14(6): 20.
- [2] 沈万慈, 刘英杰. 膨胀石墨对有机化合物的吸附[J]. 碳素技术, 1996, (3): 1.
- [3] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸等. 膨胀石墨对油亲和吸附分析[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(1): 54.
- [4] 孟宪光, 刘淑春. 膨胀石墨在无汞高能电池中的应用[J]. 碳素, 1996, (2): 41.
- [5] 黄启恩, 谢有赞. 颗粒膨胀石墨在干电池中的应用研究[J]. 碳素, 1993, (3): 45.
- [6] Jin T S, Ma Y R, Zhang Z H, et al. An efficient and facile procedure for the deprotection of 1,1-diacetates catalysed by expansive graphite[J]. *Synthetic Communications*, 1997, 27: 19.
- [7] 姜荆. 碳和石墨的电化学阳极嵌入化和过度氧化的可逆性[J]. 碳素, 1990, (2): 28.

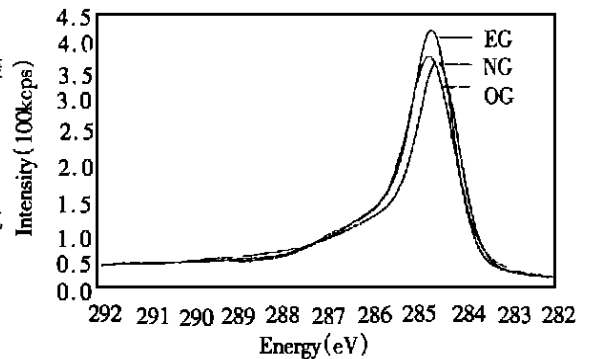


图 4 石墨样品的 C_{1s} 电子能谱图

(上接第 44 页)

[参 考 文 献]

- [1] Yashima T, Ahmad H, Yamazaki Y, et al. Alkylation on Synthetic Zeolites I. Alkylation of Toluene with Methanol[J]. *J. Catal.* 1970, 16: 273~280.
- [2] Young L B, Butter S A, Kaeding W W. Shape Selective Reactions with Zeolite Catalysts[J]. *J. Catal.* 1982, 76: 418~432.
- [3] Kaeding W W, Chu C, Young L B, et al. Selective Alkylation of Toluene with Methanol to Produce para-Xylene[J]. *J. Catal.* 1981, 67: 159~174.
- [4] 朱庶, 孟宪平, 王颖霞等. Sb_2O_3 与 HZSM-5 的相互作用[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 616~619.
- [5] 谢有畅, 唐有琪. 氧化物和盐类在分子筛内外表面及穴中的自发分散及其应用[J]. 北京大学学报, 1998, 34(2~3): 303~307.
- [6] 李爽, 张春雷, 袁艺等. 第四周期过渡金属离子交换改性的 HZSM-5 沸石催化剂上甲烷的无氧芳构化[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(6): 964~966.
- [7] Kim J H, Namba S, Yashima T. Shape Selectivity of HZSM-5 Type Zeolite for Alkylation of Ethylbenzene with Ethanol[J]. *Bull. Chem. Soc Jpn.* 1988, 61: 1051~1055.