

# 水热法制备石墨烯/碱式硫酸镁晶须的复合粉体

段红娟, 张海军, 李 伦, 李赛赛

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘 要:**以无水硫酸镁、氨水及氧化石墨为原料,以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,采用水热法制备了石墨烯/碱式硫酸镁晶须复合粉体,研究了水热温度和保温时间对产物物相组成及形貌的影响。采用 X 射线衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对产物进行了表征。结果表明:水热温度为 190 ℃时可制备出含有大量晶须的石墨烯/碱式硫酸镁晶须的复合粉体;延长保温时间有利于晶须的生长,9 h 反应后试样中碱式硫酸镁晶须的数量最少,而 12 和 15 h 反应后试样中碱式硫酸镁晶须的数量明显增多。

**关键词:**氧化石墨;碱式硫酸镁;晶须;水热法

**中图分类号:** TB321

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)S1-209-04

石墨烯具有比表面积大、机械性能优良、表面吸附性能好、导电性能优异等优点<sup>[1-3]</sup>。石墨烯的优良性能结合其平面二维的独特结构,常常被用于制备负载纳米颗粒、纳米片、纳米线等纳米材料的石墨烯基纳米复合材料,而被广泛应用于催化剂、吸附剂、传感器、锂离子等领域<sup>[4-6]</sup>。

目前,石墨烯基纳米复合材料的制备方法主要有:非原位杂化法,是将石墨烯与纳米材料在液相状态下直接混合,所制得复合材料存在分布不均匀、负载的纳米材料密度低的问题<sup>[7]</sup>;化学还原法,通过化学还原生成纳米材料负载在石墨烯上,该方法存在难于控制纳米材料的尺寸与形貌的缺点<sup>[8]</sup>;热蒸法,可将纳米颗粒沉积在石墨烯片上,但石墨烯片的厚度影响纳米颗粒的尺寸和负载密度<sup>[9]</sup>;水热法,反应速度快,工艺简单,能控制纳米材料的形貌,同时还可还原氧化石墨<sup>[10]</sup>。

碱式硫酸镁晶须是一种环境友好型的材料,被用作增强剂、阻燃剂、过滤介质等<sup>[11,12]</sup>。制备负载碱式硫酸镁晶须的石墨烯基纳米复合材料,兼具两者的性能,可望用于有害物质的吸附和材料的增强,而相关研究未见报道。

本研究以无水硫酸镁、氨水及氧化石墨为原料,以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,采用水热法制备石墨烯/碱式硫酸镁晶须复合粉体,研究水热温度和保温时间对产物的影响。

## 1 实 验

实验所用原料包括:无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>,分析纯,

天津博迪公司)、氨水(NH<sub>4</sub>OH:27%,质量分数,下同),国药集团)、氧化石墨浆体(GO,固含量2%,含碳量46%,昂星科技),十二烷基苯磺酸钠(C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NaO<sub>3</sub>S, SDBS、分析纯,国药集团)。

制备流程如下:首先分别称取一定量的 MgSO<sub>4</sub> 和 SDBS 置于烧杯中,分别加去离子水溶解。然后同时滴加 MgSO<sub>4</sub> 溶液和 NH<sub>4</sub>OH 于 SDBS 溶液中,控制  $n(\text{NH}_4\text{OH}):n(\text{MgSO}_4)$  的摩尔比为 3, SDBS 加入量为 2% (质量分数,下同)。再用磁力搅拌器搅拌 30 min 后,加入 10% (占 Mg<sup>2+</sup>质量的分数的)经超声分散后的 GO 胶体,继续搅拌形成均匀的悬浮液。最后将 50 mL 悬浮液放入内衬为聚四氟乙烯的水热釜后,静置于烘箱中,待反应完成后自然冷却至室温,用去离子水洗涤,经抽滤后于 80 ℃下干燥得到复合粉体。

用 X 射线衍射仪(XRD, Philips, X'Pert Pro MPD)研究合成试样的物相组成,用扫描电子显微镜(SEM, FEI, Nova 400 Nano)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100)观察合成试样的形貌,用能谱仪(EDS, Oxford, Penta FET×3)检测合成试样的化学组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水热温度对合成复合粉体的影响

$n(\text{NH}_4\text{OH}):n(\text{MgSO}_4)$ 的摩尔比为 3, SDBS 加入量为 2%, GO 加入量为 10%的试样,经 180、190、200 ℃保温 12 h 水热合成复合粉体的 XRD 图谱如图 1 所示。由

收稿日期:2017-07-15

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51472184, 51472185);湖北省科技支撑计划对外科技合作项目(2013BHE003);湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602);湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2016001);武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室青年基金项目(2014QN02)

作者简介:段红娟,女,1980年生,博士,讲师,武汉科技大学,湖北 武汉 430081,电话:027-68862258, E-mail: duanhongjuan@wust.edu.cn

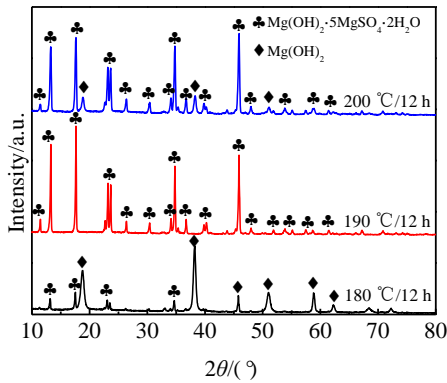


图 1 不同水热温度处理后试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples fired at different temperatures for 12 h by hydrothermal method

图可知，190 °C 反应后试样的物相组成为  $Mg(OH)_2 \cdot 5MgSO_4 \cdot 2H_2O$ ，180 和 200 °C 反应后试样的物相组成均为  $Mg(OH)_2 \cdot 5MgSO_4 \cdot 2H_2O$  和  $Mg(OH)_2$ ，180 °C 反应生成的  $Mg(OH)_2$  较多，而 200 °C 反应生成的  $Mg(OH)_2 \cdot 5MgSO_4 \cdot 2H_2O$  较多。

图 2 为经不同温度水热合成产物的 SEM 照片。从

图中可以看出，当水热合成温度为 180 °C 时（图 2a），试样中仅有少量晶须生成；水热温度升高至 190 °C 时（图 2b），试样中生成大量长径较大的晶须，且晶须表面光滑；继续升高水热温度至 200 °C（图 2c）时，试样中生成的晶须直径增大，晶须数量减少。

进一步研究经 190 °C 水热合成试样的 SEM 照片和 EDS 分析结果如图 3 所示。由图可知，试样中晶须状生成物（1 点）含有 Mg、O、S，结合 XRD 分析可知晶须为  $Mg(OH)_2 \cdot 5MgSO_4 \cdot 2H_2O$ 。试样中的颗粒状生成物（2 点）含有 O、Mg，结合该体系中产物的物相分析可知颗粒状物质应为  $Mg(OH)_2$ ，但 190 °C 水热处理后粉体中含有的  $Mg(OH)_2$  过少，在 XRD 图谱中未出现。

以上研究表明：水热温度为 190 °C 时可制备出含有大量  $Mg(OH)_2 \cdot 5MgSO_4 \cdot 2H_2O$  晶须的复合粉体。根据 L. Xiang 等人<sup>[13,14]</sup>提出的离子诱导定向生长的理论，试样中生成晶须的原因是：滴加搅拌过程中  $MgSO_4$  和  $NH_4OH$  生成  $Mg(OH)_2$ ，水热过程中液相里的  $SO_4^{2-}$  离子选择性吸附在生成物  $Mg(OH)_2$  的某一晶面，诱导材料沿一维生长，从而生成  $Mg(OH)_2 \cdot 5MgSO_4 \cdot 2H_2O$  晶须。

### 2.2 水热时间对复合粉体的影响

图 4 为  $n(NH_4OH):n(MgSO_4)$  的摩尔比为 3，SDBS

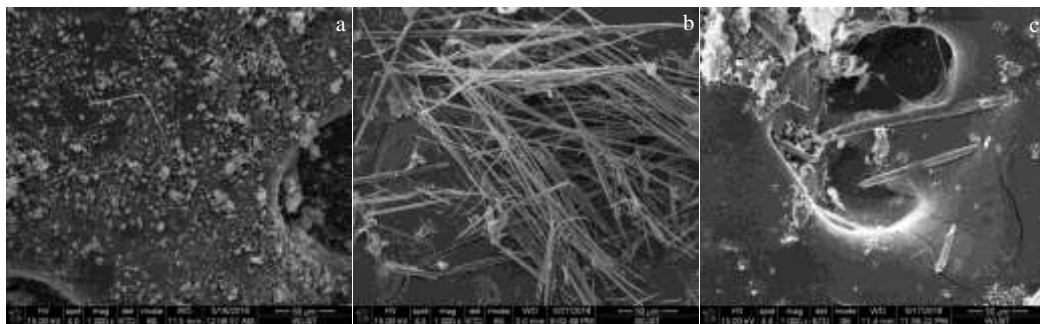


图 2 不同水热温度处理后试样的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the samples fired at different temperatures for 12 h by hydrothermal method: (a) 180 °C, (b) 190 °C, and (c) 200 °C

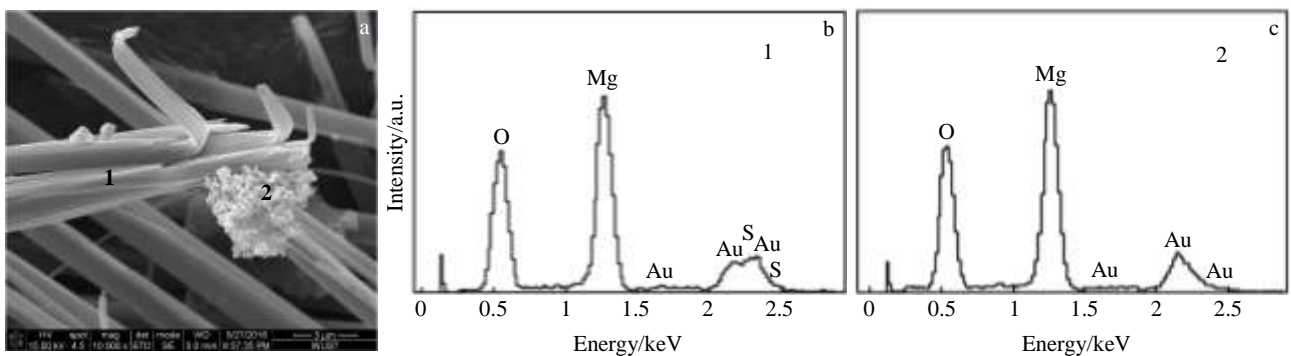


图 3 190 °C 水热处理后试样的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.3 SEM image (a) and EDS analysis of the samples fired at 190 °C for 12 h for the point 1 (b) and point 2 (c) in Fig.3a

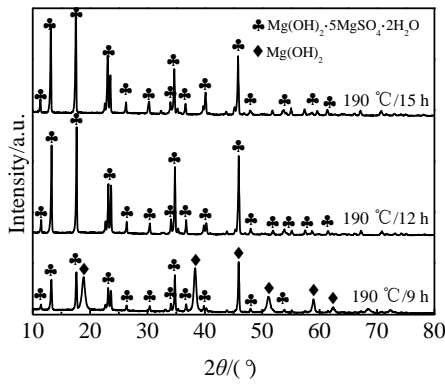


图 4 不同水热时间处理后试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the samples fired at 190 °C for different holding time by hydrothermal method

加入量为 2%，GO 加入量为 10% 的试样，经 190 °C 水热处理 9、12、15 h 合成复合粉体的 XRD 图谱。由图可知，水热处理 9 h 后试样的主要物相组成为 Mg(OH)<sub>2</sub>·5MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Mg(OH)<sub>2</sub>，水热处理 12 和 15 h 后试样的主要物相组成均为 Mg(OH)<sub>2</sub>·5MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O。

图 5 为不同水热时间处理试样的 SEM 照片。从图中可以看出，当水热时间为 9 h 时（图 5a），试样中仅有少量晶须生成；当水热时间延长至 12 h 时（图 5b），产物中晶须数量明显增加；继续延长水热时间至 15 h 时（图 5c），试样中的晶须出现团聚现象，呈扇形簇状。

以上研究表明，延长水热时间有利于合成晶须状的 Mg(OH)<sub>2</sub>·5MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O，但水热时间过长晶须则易发生团聚。

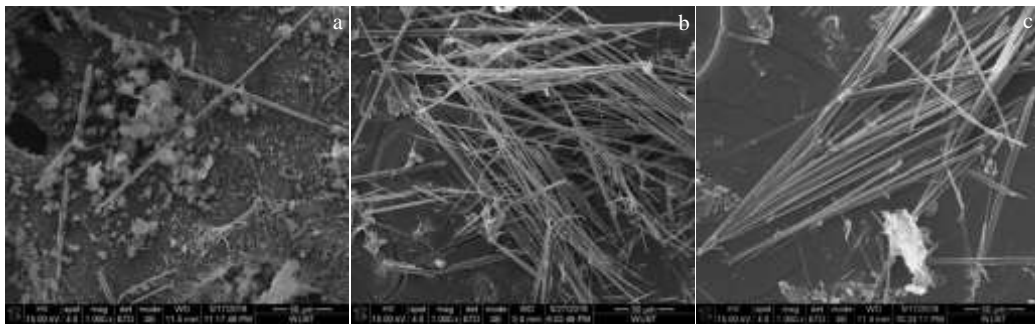


图 5 不同水热时间处理后试样的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the samples fired at 190 °C for different holding time by hydrothermal method: (a) 9 h, (b) 12 h, and (c) 15 h

### 2.3 合成复合粉体的 TEM 表征

$n(\text{NH}_4\text{OH}):n(\text{MgSO}_4)$  的摩尔比为 3，SDBS 加入量为 2%，GO 加入量为 10% 的试样，经 190 °C 水热处理 12 h 合成复合粉体的 TEM 照片如图 6 所示。由图可知，复合粉体呈薄片状和晶须状（图 6a）。由 SAED 的结果表

明，薄片状生成物为多晶石墨，衍射环分别对应石墨的 {111}、{311}、{220}、{331} 晶面，说明经水热处理后氧化石墨被还原为石墨烯；晶须状生成物为单晶 Mg(OH)<sub>2</sub>·5MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O。

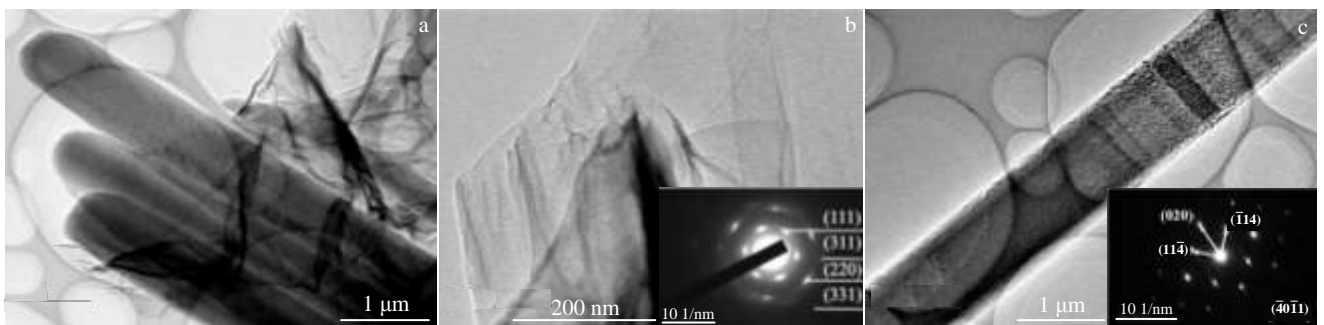


图 6 复合粉体的 TEM 照片、石墨烯 TEM 照片和对应的 SAED 谱、碱式硫酸镁晶须的 TEM 照片和对应的 SAED 谱

Fig.6 TEM image of as-prepared powders (a); TEM image and SEAD pattern of graphene (b) and magnesium hydroxide sulfate whisker (c)

### 3 结 论

1) 水热温度为 190 °C 时可制备出含有大量晶须的石墨烯/碱式硫酸镁晶须的复合粉体。

2) 延长水热时间有利于晶须的生长, 9 h 反应后试样中碱式硫酸镁晶须的数量最少, 而 12 和 15 h 反应后试样中碱式硫酸镁晶须的数量明显增多。

#### 参考文献 References

- [1] Ferrari A C, Basko D M. *Nature Nanotechnology*[J], 2013, 8(4): 235
- [2] Guan Renguo(管仁国), Lian Chao(连超), Zhao Zhanyong(赵占勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(S2): 607
- [3] Wang Weiwei(汪伟伟), Wang Wenfang(王文芳), Cheng Xiaoli(陈小丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(9): 12
- [4] Shao Y L, El-Kady M F, Wang L J *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(11): 3639
- [5] Perreault F, Faria A F D, Elimelech M. *Chemical Society Reviews* [J], 2015, 44(16): 5861
- [6] Luo B, Zhi L J. *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(2): 456
- [7] Feng M, Sun R Q, Zhan H B *et al. Nanotechnology*[J], 2010, 21(7): 075 601
- [8] Huang X, Zhou X Z, Wu S X *et al. Small*[J], 2010, 6(4): 513
- [9] Zhou H Q, Qiu C Y, Liu Z *et al. Journal of American Chemical Society*[J], 2010, 132(3): 944
- [10] Cao A, Liu Z, Chu S S *et al. Advanced Materials*[J], 2010, 22(1): 103
- [11] Gao C H, Li X G, Feng L J *et al. Applied Surface Science*[J], 2010, 256(10): 3234
- [12] Kang K H, Lee D K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2014, 20(4): 2580
- [13] Sun X T, Shi W T, Xiang L *et al. Nanoscale Research Letter*[J], 2008, 3(10): 386
- [14] Sun X T, Xiang L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 109: 381

## Hydrothermal Preparation of Graphene/Whiskery Magnesium Hydroxide Sulfate Composite Powders

Duan Hongjuan, Zhang Haijun, Li Lun, Li Saisai

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Grapheme/whiskery magnesium hydroxide sulfate composite powders were prepared by a hydrothermal synthesis method with anhydrous magnesium sulfate, ammonia and graphite oxide as raw material, and sodium dodecyl benzene sulfonic acid as surface active agent. The effect of hydrothermal synthesis temperature and holding time on the preparation of grapheme/whiskery magnesium hydroxide sulfate composite powders was discussed. The phase composition and the microstructure of the products were investigated by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED). The results show that the magnesium hydroxide sulfate whisker can be synthesized at the hydrothermal temperature of 190 °C. Prolonging holding time is beneficial to the growth of whisker, and there are the fewest whiskers formed when the holding time is 9 h. However, the quantity of the whiskers evidently increases as the holding time increases to 12 h and 15 h.

**Key words:** graphite oxide; magnesium hydroxide sulfate; whiskers; hydrothermal method

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn