

# MON-3 超声辅助化学电位法制备氧化石墨烯

张岳, 王焕春, 慕晓刚, 王焯军

(火箭军工程大学, 西安 710025)

**摘要:** **目的** 得到关于氧化石墨烯制备的最佳工艺条件。**方法** 以绿色四氧化二氮推进剂和石墨为原料, 开展基于化学电位法和超声法制备氧化石墨烯的实验研究, 结合对氧化石墨烯产物进行扫描电子显微镜 (SEM) 和 X-射线衍射仪 (XRD) 表征。**结果** 对于氧化石墨的制备, 最佳初始 ORP 区间为 1700~1800 mV。石墨与  $N_2O_4$  配料比为 1:10、低温预处理工艺  $H_2O_2$  用量为 18 mL、 $KMnO_4$  用量为 1.5 g、氧化温度为 30 °C、氧化时间为 120 min 是最佳工艺条件。对于氧化石墨烯的制备, 分散溶剂 pH 为 11, 分散功率为 150 W, 分散时间为 40 min 是超声分散的最佳工艺条件。**结论** 采用该工艺条件制备氧化石墨烯, 既有利于解决大批量报废硝基氧化剂的转化处理难题, 也制备得到了氧化石墨烯这种高附加值的民用工业产品。

**关键词:** 绿色四氧化二氮; 化学电位; 超声; 氧化石墨烯

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.11.008

**中图分类号:** TQ127.1 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)11-0040-05

## Preparation of Graphene Oxide by Ultrasonic-assisted Chemical Potential Method Using MON-3

ZHANG Yue, WANG Huan-chun, MU Xiao-gang, WANG Xuan-jun  
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**ABSTRACT: Objective** To obtain the optimum experimental conditions for preparation of graphene oxide. **Methods** Mixed Oxide Nitrogen-3 (MON-3) and graphite were used as raw materials for the preparation of graphene oxide based on chemical oxidation potential and ultrasonic method. The products of graphene oxide were characterized by SEM and XRD. **Results** For preparation of graphite oxide, the optimal initial ORP range was 1700 - 1800 mV. The graphite and  $N_2O_4$  ingredient ratio of 1:10  $H_2O_2$  dosage, low temperature pretreatment of 18 mL,  $KMnO_4$  consumption of 1.5 g, oxidation temperature of 30 °C, and oxidation time of 120 min were the best process conditions. For preparation of graphene oxide, the dispersion solvent pH of 11, scattered power of 150 W, dispersing time of 40 min were the best process conditions of ultrasonic dispersion. **Conclusion** Preparation of graphene oxide with these process conditions is not only helpful to solve the conversion problem of large quantities of scrap nitro-oxidants, but also can prepare graphene oxide, which is a high value-added civil industrial product.

**KEY WORDS:** MON-3; chemical potential; ultrasonic; graphene oxide

硝基氧化剂 (硝酸-27S、四氧化二氮和绿色四氧化二氮) 是广泛应用于液体火箭和导弹武器的液体氧化剂。由于贮库温湿度、取样化验、多次转加注、以及导弹武器退役转型升级等因素的影响, 使得硝基氧

化剂质量下降导致报废<sup>[1-3]</sup>。对于报废绿色四氧化二氮 (MON-3) 的处理, 南京水泥工业设计研究院的谢国华等<sup>[4]</sup>发明了一个旋风筒式的催化反应器来处理工业窑炉中的一氧化氮和二氧化氮的混合物, 以粉煤

收稿日期: 2019-05-10; 修订日期: 2019-06-03

作者简介: 张岳 (1992—), 男, 博士, 主要研究方向为特种能源。

通讯作者: 王焯军 (1965—), 男, 教授, 主要研究方向为特种能源。

灰作为催化剂,在 800 °C 的高温下,将上述氮氧化物通过反应器,去除效率能够达到 95% 以上。美国环球科技的 C. K. 科赫等<sup>[5-6]</sup>采用银基催化剂,将 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料填充于流通式反应器壁中,在低温条件下通入氮氧化物(NO<sub>x</sub>),吸收临时性储存,然后对其进行选择性催化还原,直至 NO<sub>x</sub> 转化为氮气排入空气中。对于氧化石墨烯的制备,工业上一般选择改进 Hummers 法<sup>[7]</sup>,以浓硫酸和高锰酸钾作为强酸和氧化剂。该方法在制备后期阶段会产生大量的化学废液,环境污染性大,处理成本较高。

文中为了实现高效低污染制备氧化石墨烯兼顾处理报废硝基氧化剂的目的,以廉价石墨为原料,选择 MON-3 作为新的氧化剂源来替代 Hummers 法中的浓硫酸,引入氧化还原电位(ORP)<sup>[8-9]</sup>来控制产物的氧化程度和反应进程,添加超声辅助手段,制备了氧化石墨烯。

## 1 实验方案

### 1.1 仪器试剂

实验所用原料试剂有:天然鳞片石墨(青岛天和石墨有限公司,含碳量(质量分数)90%~99.9%,粒径<75 μm)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>, A.R., 纯度≥99.5%)和双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, A.R., 纯度 30.0%)均为市售,实验用水为>10 MΩ·cm 的超纯水,绿色四氧化二氮(MON-3; N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量为 97.65%, NO 含量为 2.51%,相当水含量为 0.15%, Fe 含量为 0.023%)。

实验所用仪器有:低温恒温反应浴(上海安春仪器有限公司)、ORP 自动测定仪(FJA-5 型,南京传滴仪器设备有限公司)、XRD 射线衍射仪(D8ADVANCE, 德国布鲁克公司)、超声波处理器(FS-300N, 上海生析超声仪器有限公司)、扫描电子显微镜(VEGAI, 捷克 TESCAN 公司)、恒温干燥箱、电子天平和超纯水系统等。

### 1.2 步骤

#### 1.2.1 氧化石墨烯的制备

低温反应阶段:称取 2 g 石墨,将其加入盛有一定量 MON-3 的反应釜中,置于低于 5 °C 的恒温反应浴中,缓慢搅拌,同时缓慢加入适量 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,保持温度不变,测定 ORP 值变化。

中温反应阶段:控制速度缓慢加入适量 KMnO<sub>4</sub>,将反应釜移至加热套中,升高温度保持反应一定时间,每间隔一定时间测定 ORP 值。

后处理阶段:反应结束后,继续搅拌,加入适量超纯水,快速升温控制温度低于 100 °C。30 min 后趁热过滤,用 5% 稀盐酸和超纯水洗涤样品 3~5 次直至中性后过滤,在 60 °C 的恒温干燥箱中干燥 12 h<sup>[10-11]</sup>。

#### 1.2.2 氧化石墨烯的制备

选用 NaOH 溶液作为分散剂,配置 pH 为 8、9、10、11、12 的 50 mL NaOH 溶液 5 份,每份溶液中各加入 0.2 g 上述氧化石墨产物。用超声波处理器对 NaOH 溶液分散一定时间。用高速台式离心机对分散液离心 2 min,转速为 12 000 r/min,洗涤过滤干燥后获得氧化石墨烯产物。保持溶液 pH 恒定,设定不同的超声功率和超声时间,重复上述步骤,考察分散率和分散时间对产物的影响<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化石墨制备工艺优化

#### 2.1.1 石墨-MON-3 配料比

不同石墨用量的初始 ORP 图如图 1 所示。MON-3 的沸点为 18 °C,反应需要在低温恒温反应浴中进行,设置温度为 5 °C。MON-3 的加入量为 10 mL,然后向其中加入不同质量石墨来设置不同的配料比。

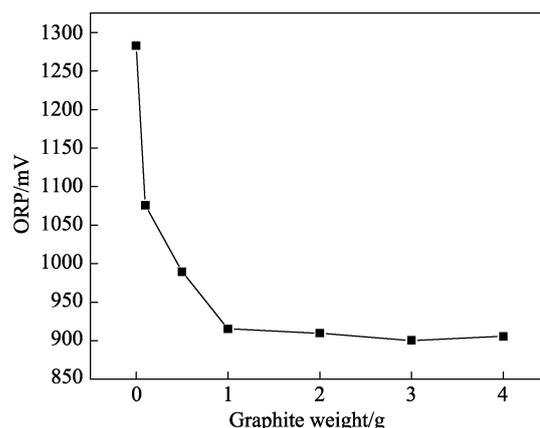


图 1 不同石墨用量的初始 ORP 图

由图 1 可知,石墨的加入量分别为 0.1~4.0 g 之间等 6 个实验样品,对应配料比在 0.1~4.0 之间,对应实验样品编号为 GO-P-n (n=1,2,3,4,5,6)。随着配料比逐渐加大,MON-3 的 ORP 值逐渐降低。当石墨添加量不少于 1.0 g 时,ORP 值为 900 mV 左右,并逐渐趋于稳定,表明在 5 °C 下,石墨的加入量已经初步达到饱和,溶液体系的 ORP 趋于稳定,MON-3 对于石墨无法进行进一步氧化。因此,MON-3 的加入量为 10 mL 时,石墨最佳用量为 1 g,即最佳配料比为 1:10。

#### 2.1.2 低温阶段 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量

低温阶段不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量的初始 ORP 图如图 2 所示。在小于 5 °C 的低温反应浴中,石墨与 MON-3 混合均匀后,需要对 MON-3 进行预处理,将其中 NO 和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 全部氧化为硝酸<sup>[13-16]</sup>。在缓慢搅拌的过程中,以 2 mL 为单位,逐渐向石墨与 MON-3 的混合液中

加入 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，每加入 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，即测定溶液实时 ORP 值，直至  $\text{H}_2\text{O}_2$  累积量为 24 mL，对应的实验样品编号为 GO-H- $n$  ( $n=1,2,3,\dots,12$ )。

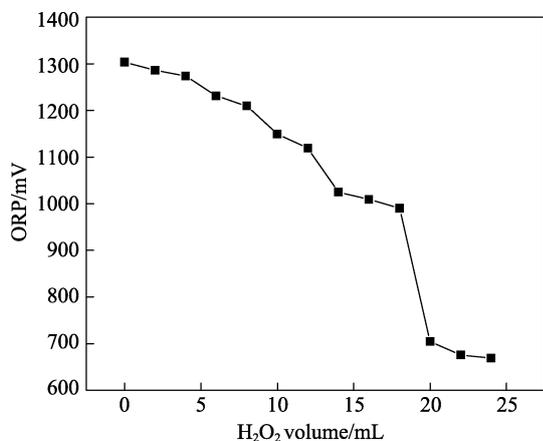


图2 低温阶段不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量初始 ORP 图

由图 2 可知，随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入量增加，ORP 值缓慢降低，当  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入量达到 18 mL 时，ORP 值为 990 mV，继续加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，ORP 明显降低至 700 mV，然后继续减小直至 663 mV。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入的过程中，NO 和  $\text{N}_2\text{O}_4$  逐渐被氧化为  $\text{HNO}_3$ 。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入量为 18 mL 左右时，ORP 值有一个明显降低，说明此时 NO 和  $\text{N}_2\text{O}_4$  基本全部转化为  $\text{HNO}_3$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$  与生成的  $\text{HNO}_3$  共存，且  $\text{H}_2\text{O}_2$  逐渐增多，处于过量状态。继续加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，ORP 继续降低，主要因为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过低。因此，低温阶段对 MON-3 预处理最佳  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 18 mL。

### 2.1.3 $\text{KMnO}_4$ 加入量

不同  $\text{KMnO}_4$  加入量的初始 ORP 图如图 3 所示。MON-3 经过预处理转化为  $\text{HNO}_3$ ，体系 ORP 降低较多，向其中加入  $\text{KMnO}_4$  来提高 ORP，同时升温进入到中温氧化阶段。

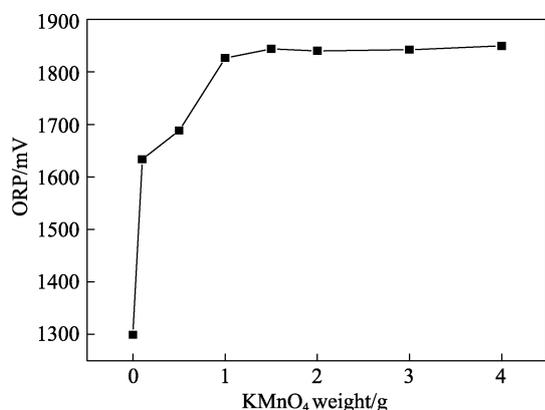


图3 不同高锰酸钾用量的初始 ORP 图

由图 3 可知，预处理后 MON-3 经过升温，ORP 逐渐升高。向其中加入  $\text{KMnO}_4$ ，累积加入量分别为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 g，对应的实验样

品编号为 GO-L- $n$  ( $n=1,2,3,4,5,6,7$ )。每加入一次  $\text{KMnO}_4$ ，搅拌均匀后，即测定反应体系的实时 ORP 值。当  $\text{KMnO}_4$  的加入量大于 1.5 g 时，ORP 达到 1835 mV，并趋于稳定保持不变，表明  $\text{KMnO}_4$  用量大于 1.5 g 时不能够进一步提高反应体系的氧化能力。因此， $\text{KMnO}_4$  最佳投加量为 1.5 g。

### 2.1.4 中温阶段氧化温度及氧化时间

中温阶段不同反应温度及时间下反应体系的 ORP 图如图 4 所示。MON-3 完成低温预处理工艺，升温进入到中温反应阶段。为了确定最佳氧化温度和氧化时间，将样品在不同氧化温度下，保持恒温反应一定时间，等时间间隔测定反应溶液的 ORP 值。设定反应温度为 20~40 °C 之间，每隔 5 °C 设定一个温度值，对应的实验样品编号为 GO-T- $n$  ( $n=20, 25, 30, 35, 40$  °C)。

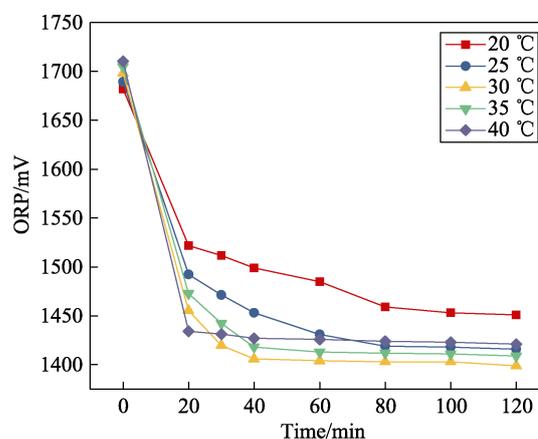


图4 中温阶段不同反应温度及时间下的 ORP 图

由图 4 可知，GO-T- $n$  的最初 ORP 值在 1670~1720 mV 之间。随着反应的进行，ORP 值开始降低，反应初期下降速率较快，然后趋于平缓，并逐渐保持恒定。反应温度越高，ORP 下降越快，并最先达到平衡。GO-T-5 在反应进行 20 min 后，ORP 开始趋于稳定；当反应进行到 120 min 时，ORP 为 1430 mV。GO-T-3,4 的 ORP 均在反应进行 40 min 后开始趋于稳定，最终 ORP 值为 1405 mV 和 1415 mV。GO-T-1,2 的 ORP 值相继在 80 min 和 100 min 达到平衡，最终值分别为 1425 mV 和 1466 mV。GO-T-3 的 ORP 始末差值最大为 295 mV。由此表明，中温阶段氧化温度设为 30 °C 较为适宜。为保证氧化反应充分进行，中温阶段氧化时间设定为 120 min。

## 2.2 氧化石墨烯超声工艺优化

### 2.2.1 分散剂 pH

在不同 pH 的 NaOH 溶液下，对 GO-L-4 进行超声和高速离心后，得到的氧化石墨烯悬浮液的效果如图 5 所示。氧化石墨烯系列产物 GOS-P- $n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) 从左到右对应的 pH 依次为 8~12。当 pH 为 9~11 时，

氧化石墨烯悬浮液均达到较好的分散效果。pH 为 9 和 10 对应的 GOS-P-2 和 GOS-P-3 在静置 12 h 后出现少许沉淀, 上层溶液颜色变浅。GOS-P-4 的稳定性较好。因此, 设定分散溶剂最佳 pH 为 11。



图 5 不同 pH 下氧化石墨烯的分散效果

### 2.2.2 分散功率

不同超声功率下, 氧化石墨烯的分散效果如图 6 所示。在 pH=11 的 NaOH 溶液中, 氧化石墨烯系列产物 GOS-W- $n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) 的超声功率从左到右分别为 90~210 W, 功率依次递增 30 W。当超声功率为 150 W 左右时, 分散效果较好, 超声功率过低导致分散不充分, 超声功率过高会使得氧化石墨片层破坏严重, 降低悬浮液的分散性<sup>[17]</sup>。因此, 氧化石墨最佳分散功率为 150 W。

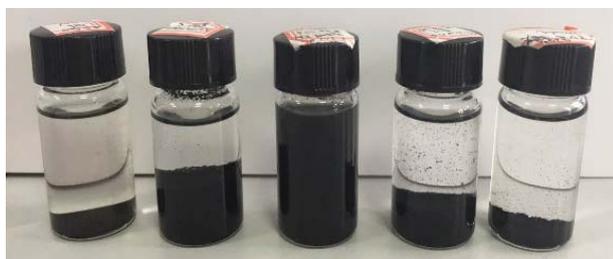


图 6 不同超声功率下氧化石墨烯的分散效果

### 2.2.3 分散时间

不同超声时间下, 氧化石墨烯的分散效果如图 7 所示。在 pH=11 的 NaOH 溶液中, 超声功率为 150 W 的条件下, 氧化石墨烯系列产物 GOS-t- $n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) 对应的超声时间从左到右分别为 10~50 min, 依次延长 10 min。由图 7 可知, GOS-t-2,3,4 分散效果均较好, 其中分散时间为 40 min 时, GOS-t-4 分散液稳定性最好, GOS-t-2,3 在静置 12 h 后就有明显沉积物。因此, 设定氧化石墨最佳分散时间为 40 min。



图 7 不同超声时间下氧化石墨烯分散效果图

## 2.3 产物表征

### 2.3.1 SEM 表征

上述氧化石墨烯产物 GOS-t-4 的扫描电子显微镜 (SEM) 图如图 8 所示。在 2  $\mu\text{m}$  的观测量级下, 可以发现“石墨相”层状结构逐渐消失, 基本没有光滑平整的表面层状结构, 产生许多波纹, 呈现褶皱较多且分布均匀的氧化石墨烯形态。表明石墨的平整表面由于氧化作用而消失, 片层结构被较好剥离, 形成了均匀的氧化石墨烯<sup>[18]</sup>。因此, 在 pH=11, 超声功率为 150 W, 分散时间为 40 min 的条件下, 制备得到的氧化石墨烯相比其他的分散条件剥离效果较好。

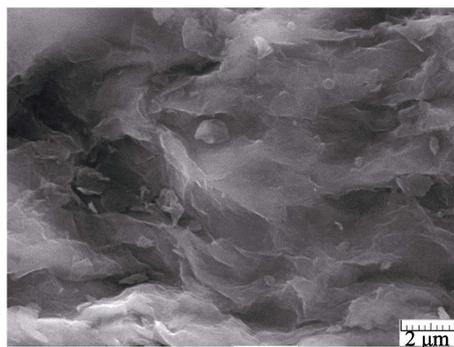


图 8 氧化石墨烯产物的 SEM 图

### 2.3.2 XRD 表征

不同 ORP 条件下制备的 GOS-L 系列氧化石墨烯样品的 XRD 图如图 9 所示。与之对应的氧化石墨原料 GO-L- $n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) 在氧化阶段的初始 ORP 值分别为 1300、1422、1534、1745、1909 mV。由图 9 可知, 随着 ORP 的增加, 氧化石墨烯的氧化程度加大。2 $\theta$  为 26.5° 是石墨的衍射峰<sup>[19-21]</sup>, 从 GOS-L-1 的 0.354 nm 开始减小, 直至 GOS-L-5 完全消失。在 2 $\theta$  为 10° 时, 产生的衍射峰对应的最大底面间距呈现增大的趋势, 从 0.720 nm 增加至 0.787 nm。表明随着氧化石墨氧化程度的提高, 含氧官能团种类增多, 含量增加, 层间分子间作用力降低, 使得氧化石墨更容易剥离, 氧化石墨烯的最大底面积间距增加。

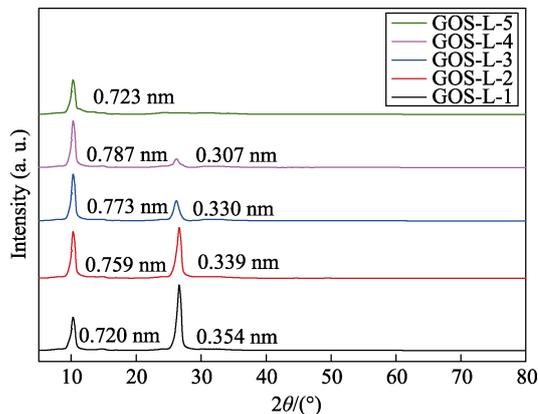


图 9 氧化石墨烯系列产物的 XRD 图

### 3 结论

采取超声辅助化学电位法,以绿色四氧化二氮和石墨作原料,结合 SEM 和 XRD 表征,探究了氧化石墨烯的最佳制备工艺。对于氧化石墨的制备,最佳初始 ORP 区间为 1700~1800 mV。最佳工艺条件:石墨与  $N_2O_4$  配料比为 1:10,低温预处理工艺  $H_2O_2$  用量为 18 mL,  $KMnO_4$  用量为 1.5 g,氧化温度为 30 °C,氧化时间为 120 min。对于氧化石墨烯的制备,超声分散的最佳工艺条件:分散溶剂 pH 为 11,分散功率为 150 W,分散时间为 40 min。

#### 参考文献:

- [1] 樊秉安,任向红. 硝基氧化剂废水处理研究[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(6): 290-293.
- [2] 罗跃辉,王菊香,刘洁,等. 化学法处理大批量导弹液体推进剂废液废水[J]. 海军航空工程学院学报, 2010, 25(5): 591-594.
- [3] 郑宏建,马艳,陈传信. 火箭推进剂废液处理技术[J]. 上海航天, 2000(5): 56-58.
- [4] 谢国华,崔重九. 去除工业窑炉废气中一氧化氮和二氧化氮混合物的方法: 中国, CN1125159[P]. 1996-06-26.
- [5] KOCHC K, QIG, SHMIGELS J, et al. The Method of Treatment of the Engine Exhaust Gas Stream over a Period of Time after the Cold Start of the Engine: CN10338-8515B[P]. 2013-11-13.
- [6] KOCHC K, QIG, SHMIGELS J, et al. Tight Coupling  $NO_x$  Absorber over Silver-based Catalyst: CN103388-515A[P]. 2013-11-13.
- [7] 傅玲,刘洪波,邹艳红. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素, 2005(4): 10-14.
- [8] 温丹妮. 氧化还原电位的研究进展及相关应用[J]. 轻工科技, 2017(7): 101-103.
- [9] 王越,杨世亮, NAGARAJ D R. 电位控制法在国内铜钼分离工艺中的应用探索[J]. 有色金属: 选矿部分, 2017(3): 11-15.
- [10] 孙红娟,鲜海洋,彭同江,等. 一种用天然鳞片状石墨制备大片径氧化石墨烯的方法: 中国, CN104556021A[P]. 2015-04-29.
- [11] 韩志东,王建祺. 氧化石墨的制备及其有机化处理[J]. 无机化学学报, 2003, 19(5): 459-461.
- [12] 杨全红,李欢,罗加严,等. 一种石墨烯基厚密电极的制备方法: 中国, CN105869924A[P]. 2016-08-17.
- [13] 金虎,周振义,彭鹏等. 一种连续制备和转移石墨烯的装置及方法: 中国, CN103435035A[P]. 2013-12-11.
- [14] 鲍桥梁,袁建,李绍娟,等. 一种在电场环境下旋转剪切制备石墨烯的方法: 中国, CN104876211A[P]. 2015-09-02.
- [15] 周向阳,杨娟,陈锋,等. 一种以生物质废料为原料制备石墨烯的方法: 中国, CN105060288A[P]. 2017-03-01.
- [16] 程斌,鞠耀明,王凯南,等. 氧化法处理亚硝酸盐废水资源化回收硝酸盐[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 177-178.
- [17] XIAN H Y, PENG T J, SUN H J. Effect of Particle Size of Natural Flake Graphite on the Size and Structure of Graphene Oxide Prepared by the Modified Hummers Method[J]. Materials Science Forum, 2015, 814: 185-190.
- [18] LIU Y, WANG J, SU C, et al. Nucleation Rate and Supercooling Degree of Water-based Graphene Oxide Nanofluids[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 115: 1226-1236.
- [19] ZHI H. XRD/XPS Study on Oxidation of Graphite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(12): 1366-1370.
- [20] MUZYKA R, DREWNIAK S, PUSTELNY T, et al. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy[J]. Materials, 2018, 11(7): 1050.
- [21] KLECHIKOV A, SUN J, BABURIN I A, et al. Multilayered Intercalation of 1-octanol into Brodie Graphite Oxide[J]. Nanoscale, 2017, 9(20): 6929-6936.