

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.006

原位聚合法制备 PANI/RGO 导电复合材料的性能

胡呈元¹, 刘媛², 常瑶¹, 范传杰¹, 周晓东¹

(1. 华东理工大学化学工程国家重点实验室, 上海 200237; 2. 中国石化国际事业有限公司, 北京 100728)

摘要: 采用原位聚合法制备聚苯胺 (PANI)、PANI/氧化石墨烯 (GO) 复合材料和 PANI/还原氧化石墨烯 (RGO) 复合材料。利用四探针测试仪、X 射线衍射 (XRD) 仪、傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪、热重 (TG) 分析仪和扫描电子显微镜 (SEM) 等对 PANI 及 PANI/GO 复合材料和 PANI/RGO 复合材料进行表征。电导率测试结果表明, 当加入 GO 质量分数为 50% 时, 先还原后聚合法制得 PANI/RGO 复合材料的电导率可达 9.916 S/cm, RGO 能有效提高复合材料的导电性; XRD 和 FTIR 分析结果表明, GO 和 RGO 都能较好分散在 PANI 中; TG 分析结果表明, 将 GO 还原为 RGO 后在小于 250℃ 时能有效提高复合材料的热稳定性。通过原位聚合法能将 GO 和 RGO 较好分散在 PANI 中, 形成较好的插层型复合材料, 尤其是先还原后聚合法制得的 PANI/RGO 复合材料具有较好的导电性和热稳定性。

关键词: 聚苯胺; 氧化石墨烯; 原位聚合法; 复合材料; 导电性; 热稳定性

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0030-05

Properties of PANI / RGO Conductive Composites Prepared by In-situ Polymerization

Hu Chengyuan¹, Liu Yuan², Chang Yao¹, Fan Chuanjie¹, Zhou Xiaodong¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. China Petrochemical International Company Limited, Beijing 100728, China)

Abstract: Polyaniline (PANI), PANI/graphene oxide (GO) composites and PANI/reduced graphene oxide (RGO) composites were prepared by in-situ polymerization. PANI, PANI/GO and PANI/RGO composites were characterized by four-probe tester, XRD, FTIR, TG analysis and SEM. The four-probe test result shows that the electrical conductivity of PANI/RGO composite prepared by reducing and polymerization is 9.916 S/cm when the mass fraction of GO is 50%, the conductivity of composite has improved by adding RGO. XRD and FTIR analysis results show that GO and RGO are dispersed in PANI well. TG analysis shows that the thermal stability of the composite can be effectively improved below 250 °C after reducing GO to RGO. The characterization results show that GO and RGO are dispersed in PANI very well. High quality PANI/RGO composite is prepared by reduction-polymerization. PANI/RGO composite has good conductivity and thermal stability.

Keywords: polyaniline; graphene oxide; in-situ polymerization; composite; conductivity; thermal stability

石墨烯作为一种结构独特的二维纳米材料, 具有优良的电学、力学及磁学性能, 成为材料领域的研究新热点^[1-5]。将石墨烯与聚合物复合制得的复合材料具有较好的功率特性、电化学稳定性和较高的能量密度, 能较好地应用于超级电容器材料和储能材料^[6-9]。王宏智等^[10]将苯胺单体与超声剥离的氧化石墨烯 (GO) 涂覆在铜锡氧化物半导体透明导电膜上, 然后通过电化学聚合法得到聚苯胺/还原

氧化石墨烯 (PANI/RGO) 复合材料, PANI 分散在 RGO 表面, 复合材料保持了石墨烯的基本形貌。王笑泽等^[11]将苯胺和 GO 分散均匀后通过乳液聚合得到不同比例的 PANI/RGO 复合材料, 结果表明, PANI 分散在 GO 表面, 复合材料的光催化性能明显提高。制备的 PANI/RGO 复合材料中 PANI 主要分布在 RGO 表面, 但两者的分散没有达到很好的效果, 且制备的工艺略显复杂。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金项目

通讯作者: 周晓东, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料及热塑性复合材料研究 E-mail: xdzhou@ecust.edu.cn

收稿日期: 2017-12-15

引用格式: 胡呈元, 刘媛, 常瑶, 等. 原位聚合法制备 PANI/RGO 导电复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):30-34.

Hu Chengyuan, Liu Yuan, Chang Yao, et al. Properties of PANI / RGO conductive composites prepared by in-situ polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):30-34.

笔者通过改进 Hummers 法^[12]制备氧化石墨,然后将超声剥离的 GO 与苯胺单体在超声波处理下分散均匀,使苯胺单体较好地分散在 GO 表面和层间,加入氧化剂通过原位聚合法制得插层型 PANI/GO 复合材料和 PANI/RGO 复合材料,并对复合材料的导电性、形态结构、表面形貌和热稳定性进行了分析。制备的 PANI/RGO 复合材料具有较好的导电性和热稳定性,且方法简便,有利于大规模制备。

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然鳞片石墨:粒径为 74 μm (200 目),上海一帆石墨有限公司;

苯胺:化学纯,上海国药化学试剂有限公司;

过硫酸铵:化学纯,上海国药化学试剂有限公司;

盐酸:化学纯,质量分数为 37%,上海国药化学试剂有限公司;

水合肼:化学纯,质量分数为 80%,上海国药化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高剪切分散乳化机:FM200 型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

超声波清洗机:SB1200 型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

四探针测试仪:RTS-8 型,广州四探针仪器有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪:D/max2550V 型,日本理学电机株式会社;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Thermo Nicolet 6700 型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6360LV 型,日本电子株式会社;

热重 (TG) 分析仪:STA449F3 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 复合材料的制备

(1) GO 的制备。

按照文献 [13],采用改进 Hummer 法制备氧化石墨,然后经过高剪切作用和超声波处理后得到 GO。

(2) 化学氧化聚合法制备 PANI。

取 0.5 g 苯胺单体加入烧瓶中,通氮气保护并加冰水浴,然后加入 10 mL 稀盐酸 (1 mol/L),再加入 1.217 g 过硫酸铵。低温反应 4 h 后去除冰水

浴,然后继续常温反应 20 h。反应结束后过滤,分别用稀盐酸、丙酮和乙醇进行洗涤,洗涤后将产物放置于 40℃ 真空烘箱中干燥 24 h 后得到盐酸掺杂的 PANI。

(3) 化学氧化聚合法制备 PANI/GO 复合材料。

取 0.5 g 氧化石墨加入 100 mL 去离子水中,经高剪切处理 30 min 和超声处理 1 h 后得到分散均匀的 GO 溶液,然后加入 0.5 g 苯胺单体,经超声波清洗机超声处理 20 min 得到混合均匀的苯胺 / GO 溶液,然后经化学氧化聚合法得到 PANI/GO 复合材料。

(4) 先聚合后还原法制备 PANI/RGO 复合材料。

先按照上述方法制备 PANI/GO 复合材料,然后加入 5 mL 水合肼在 90℃ 下反应 24 h 后得到 PANI/RGO 复合材料 (简称 PANI/RGO-1)。

(5) 先还原后聚合法制备 PANI/RGO 复合材料。

取 0.5 g 氧化石墨加入 100 mL 去离子水中,经高剪切处理 30 min 和超声处理 1 h 后得到分散均匀的 GO 溶液,加入 5 mL 水合肼在 90℃ 下反应 24 h 还原得到 RGO 溶液,然后加入 0.5 g 苯胺单体超声分散 20 min 后,经化学氧化聚合法得到 PANI/RGO 复合材料 (简称 PANI/RGO-2)。

1.4 性能测试与表征

电导率测试:用红外压片机将 PANI 及其复合材料压制成薄圆片,然后采用四探针测试仪测量其电导率。

XRD 分析:铜靶,管电流为 100 mA,管电压为 40 kV, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

FTIR 分析:采用溴化钾压片法制备样品,测试范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

SEM 分析:利用 SEM 观察复合材料的表面形貌及分散状况,加速电压为 15 kV,样品喷金时间为 30 s。

TG 分析:采用 TG 分析仪对复合材料的耐热性能进行测试,测试条件为:氮气氛围,室温 $\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的导电性能

测试加入 GO 质量分数分别为 1%, 5%, 10%, 35% 和 50% 的 PANI/GO 复合材料的电导率,结果列于表 1。

从表 1 可以看出,加入 GO 质量分数为 1% 时, PANI/GO 复合材料的电导率为 6.697 S/cm。随

表1 不同GO含量的PANI/GO复合材料的电导率测试结果

项目	GO质量分数/%				
	1	5	10	35	50
电导率/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	6.697	2.259	1.102	0.630	0.512

随着GO含量的增加,PANI/GO复合材料的电导率显著降低,当加入GO质量分数为50%时,复合材料的电导率仅为 0.512 S/cm 。这是由于GO的导电性较差,GO的加入破坏了PANI较好的导电结构,切断了复合材料中良好的电子传递路径,因而复合材料的电导率显著降低。GO的加入量越多,复合材料的导电结构被破坏越严重,其导电性能越差。当加入GO的质量分数为50%时,复合材料的导电性能下降最显著。笔者以GO质量分数为50%制备PANI/GO复合材料和PANI/RGO复合材料。

测试PANI,PANI/GO,PANI/RGO复合材料的电导率,结果列于表2。

表2 PANI及其复合材料的电导率测试结果

项目	PANI	PANI/GO	PANI/RGO-1	PANI/RGO-2
电导率/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	7.624	0.512	8.16×10^{-4}	9.916

从表2可以看出,PANI的导电性较好,电导率为 7.624 S/cm ;而PANI/GO复合材料的导电性能明显降低,其电导率为 0.512 S/cm ;先聚合后还原得到的PANI/RGO-1复合材料的电导率下降非常大,其电导率仅为 $8.16 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。这是由于先聚合的PANI将GO包裹在内,还原过程中GO不能与水合肼反应还原为RGO,同时水合肼的加入会将掺杂态PANI转变为还原态PANI,破坏了PANI中较好的 $\pi-\pi$ 共轭导电体系,破坏了复合材料的导电结构,大大降低了复合材料的导电性能。而先还原后聚合得到的PANI/RGO-2复合材料的电导率为 9.916 S/cm ,复合材料的导电性能明显提高。这是由于先还原的过程将导电性很差的GO还原为导电性较好的RGO^[14],聚合过程中苯胺单体在RGO的表面和层间进行聚合反应,PANI和RGO之间形成较好的分散,RGO能有效增强复合材料的导电结构,使复合材料的导电性能显著提高。笔者采用先还原后聚合的方法制备PANI/RGO复合材料。

2.2 复合材料的形态结构

PANI及PANI/GO和PANI/RGO复合材料的XRD曲线如图1所示。

由图1可以看出,PANI的XRD曲线中有3个较明显的特征峰,其中位于 15.3° 和 20.4° 的峰是PANI的结晶衍射峰,位于 25.2° 的峰是PANI的非

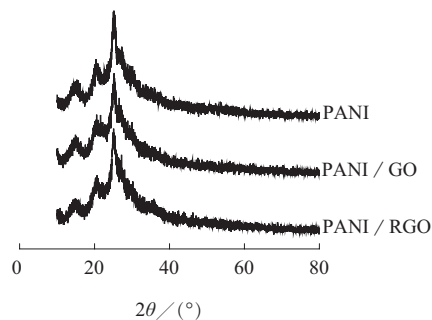


图1 PANI及PANI/GO和PANI/RGO复合材料的XRD曲线
结晶衍射峰^[14-17]。PANI/GO复合材料的XRD曲线中出现PANI的3个特征峰,但并没有出现GO的特征峰。这说明氧化石墨被剥离成GO分散在PANI中,形成了插层型PANI/GO复合材料,PANI结构没有明显改变。PANI/RGO复合材料的XRD曲线上也有PANI的3个特征峰,与PANI和PANI/GO复合物的XRD图相似,没有出现RGO的明显特征峰。这说明还原后RGO也较好地分散在PANI中,形成分散较好的插层型PANI/RGO复合材料。

XRD分析结果表明,制备的PANI具有较好的结晶性能,GO和RGO能较好地分散在PANI中,并没有改变PANI的结构,可得到分散较好的插层型PANI/GO复合材料和PANI/RGO复合材料。

PANI及PANI/GO和PANI/RGO复合材料的FTIR谱图如图2所示。

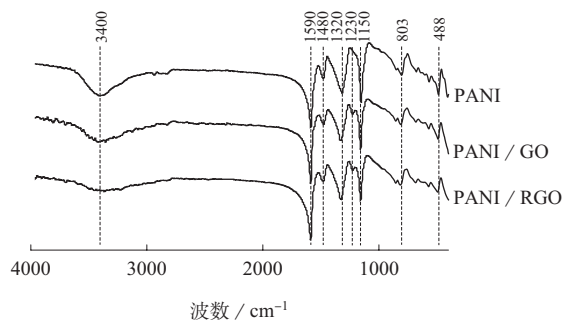


图2 PANI及PANI/GO和PANI/RGO复合材料的FTIR谱图

由图2可以看出,在PANI的FTIR谱图中,在 $3400, 1590, 1480, 1320, 1230, 1150, 803 \text{ cm}^{-1}$ 和 488 cm^{-1} 等处出现吸收峰。其中 3400 cm^{-1} 处是PANI中吸附水的吸收峰, 1590 cm^{-1} 处是醌式结构($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$)的吸收振动峰, 1480 cm^{-1} 处是苯式结构($\text{N}-\text{B}-\text{N}$)的吸收振动峰, 1320 cm^{-1} 处是芳香胺($\text{Ar}-\text{N}$)的吸收峰, 1150 cm^{-1} 和 803 cm^{-1} 处分别对应苯环面外和面内弯曲振动吸收峰, 488 cm^{-1} 处对应芳环弯曲振动峰。 803 cm^{-1} 处只存在一个

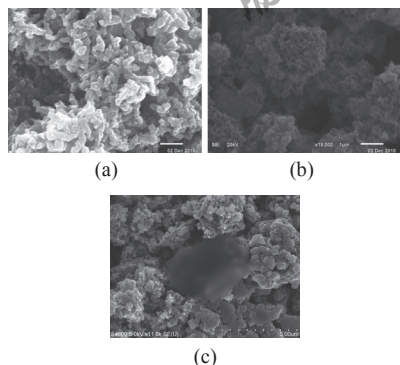
单独的吸收峰,这说明 PANI 是头尾相连对位聚合得到的^[18]。

在 PANI/GO 复合材料的 FTIR 谱图中,在 3 400,1 590,1 480,1 320,1 230,1 152,804 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 等处存在吸收峰。相比于 PANI 的 FTIR 谱图,PANI/GO 复合材料的 FTIR 谱图上的特征吸收峰的位置没有明显变化。其中在 1 230 cm^{-1} 处的吸收峰对应 O—C—OH 键,这是 GO 中羟基的特征吸收峰^[14],说明 GO 已经较好地分散在 PANI 中。

在 PANI/RGO 复合材料的 FTIR 谱图中,在 1 590,1 480,1 320,1 230,1 151,804 cm^{-1} 和 492 cm^{-1} 等处出现特征吸收峰,与 PANI 和 PANI/GO 复合材料的 FTIR 谱图基本一致,在 1 230 cm^{-1} 处依然出现了 O—C—OH 键的特征吸收峰,但峰的强度有所减弱。这说明复合材料中的羟基有的被还原,但是还原不彻底。

从 FTIR 表征结果可知,制备的 PANI 具有明显头尾相连的对位聚合结构。GO 和 RGO 的加入并没有引入明显官能团,说明引入 GO 和 RGO 并没有改变 PANI 本身结构。GO 与 RGO 都较好地分散在 PANI 中形成插层型复合材料。这与 XRD 表征结果一致。

PANI 及 PANI/GO 和 PANI/RGO 复合材料的 SEM 照片如图 3 所示。



a—PANI ; b—PANI/GO 复合材料; c—PANI/RGO 复合材料

图 3 PANI 及 PANI/GO 和 PANI/RGO 复合材料的 SEM 照片

由图 3a 可以看出, PANI 的 SEM 照片呈现出微片状并有序堆积在一起, PANI 微片聚集体的直径大小约为 0.5 μm 。由图 3b 可以看出, PANI/GO 复合材料的 SEM 照片依然呈现微片状,尺寸较为平均,没有出现明显的 GO 微片,这是由于 GO 微片在 PANI 中均匀分散并被包覆。由图 3c 可以看出, PANI/RGO 复合材料的 SEM 照片为微片状且分散较好,同时出现 RGO 微片。SEM 分析结果表

明, GO 和 RGO 都很好地分散在 PANI 中, PANI 分子链的增长将 GO 和 RGO 较好地包覆起来,形成分散较均匀的 PANI/GO 复合材料和 PANI/RGO 复合材料。

2.3 复合材料的热稳定性

图 4 为 PANI 和 PANI/GO 和 PANI/RGO 复合材料的 TG 曲线。

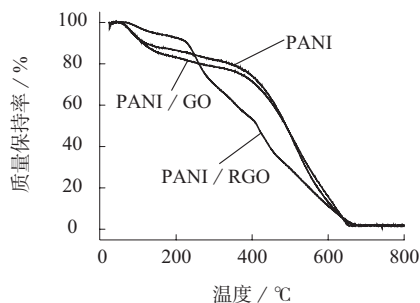


图 4 PANI 和 PANI/GO 和 PANI/RGO 复合材料的 TG 曲线

从图 4 可以看出, PANI 的质量保持率随着温度的升高而明显下降。当温度升高至 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右时, PANI 的失重率约为 7.5%,这是由于 PANI 的吸附水受热挥发所致;当温度继续升高至 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, PANI 的失重率约为 26%,这是由于 PANI 中掺杂的盐酸受热脱除所致;随着温度继续升高, PANI 的质量保持率急剧下降,这是由于 PANI 的本体结构受热分解而造成质量损失所致;当温度达到约 670 $^{\circ}\text{C}$ 时, PANI 的分解结束,残炭率仅为 2.08%。

PANI/GO 复合材料的 TG 曲线与 PANI 的 TG 曲线较为相似,当温度升高至 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右时, PANI/GO 复合材料的失重率约为 7.8%,这是由于复合材料中吸附水受热挥发所致;当温度升高至 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,复合材料的失重率约为 28.6%,这主要是由于 PANI 中掺杂的盐酸和 GO 中含氧官能团受热脱除所致;随着温度继续升高,复合材料的 TG 曲线急剧下降,这是由于 PANI 和 GO 的本体结构破坏而分解所致;当温度达到 650 $^{\circ}\text{C}$ 后,复合材料的 TG 曲线趋于直线,残炭率仅为 1.60%。

与 PANI 和 PANI/GO 复合材料的 TG 曲线相比, PANI/RGO 复合材料的 TG 曲线有所不同。在温度升至约 230 $^{\circ}\text{C}$ 前,复合材料的 TG 曲线较为平缓,复合材料的失重率约为 10.2%,热稳定性高于同温度下 PANI 和 PANI/GO 复合材料,这是由于 GO 被还原为 RGO,热稳定性显著提高^[14];随着温度继续升高,复合材料的 TG 曲线直线下降,当温度升至 680 $^{\circ}\text{C}$ 后,复合材料分解结束,残炭率为 1.67%。

TG 分析结果表明,GO 的加入未能提高复合材料的热稳定性,将 GO 还原为 RGO 后,当温度小于 250℃时,复合材料的热稳定性有一定程度提高,但继续升高温度复合材料的热稳定性明显下降。

3 结论

(1) 将 GO 和 RGO 与苯胺单体混合均匀后通过原位聚合法制得 PANI/GO 复合材料和 PANI/RGO 复合材料。

(2) 随着 GO 含量的增加, PANI/GO 复合材料的导电性能显著降低。当加入 GO 质量分数为 50% 时,经过先还原后聚合法制得的 PANI/RGO 复合材料的电导率为 9.916 S/cm,远高于先聚合后还原法制得的 PANI/RGO 复合材料的电导率 (8.16×10^{-4} S/cm)。

(3) XRD 和 FTIR 的分析结果表明,当加入 GO 质量分数为 50% 时, PANI/GO 复合材料和 PANI/RGO 复合材料都是具有较好分散的插层型复合材料。SEM 的分析结果表明, GO 和 RGO 都能较好地分散在 PANI 中形成较好的插层型复合材料。TG 分析结果表明, GO 未能提高复合材料的热稳定性,将 GO 还原为 RGO 后,在 250℃前能有效提高复合材料的热稳定性。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696):666–669.
- [2] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1):228–240.
- [3] Novoselov K S, Falco V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene[J]. Nature, 2012, 490(7419):192–200.
- [4] Bonaccorso F, Colombo L, Yu Guihua, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. Science, 2015, 347(6217):doi: 10.1126/science.1246501.
- [5] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. Nature Materials, 2015, 14(3):271–279.
- [6] Li Yingzhi, Zhao Xin, Xu Qian, et al. Facile preparation and enhanced capacitance of the polyaniline / sodium alginate nanofiber network for supercapacitors[J]. Langmuir, 2011, 27(10):6 458–6 463.
- [7] Wang Qian, Yan Jun, Fan Zhuangjun, et al. Mesoporous polyaniline film on ultra-thin graphene sheets for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247:197–203.
- [8] Cong Huaiping, Ren Xiaochen, Wang Ping, et al. Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(4):1 185–1 191.
- [9] Feng Xiaomiao, Li Ruimei, Ma Yanwen, et al. One-step electrochemical synthesis of graphene / polyaniline composite film and its applications[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(15):2 989–2 996.
- [10] 王宏智,高翠侠,张鹏,等. 石墨烯 / 聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(1):117–122.
Wang Hongzhi, Gao Cuixia, Zhang Peng, et al. Synthesis and electrochemical performance of graphene / polyaniline[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(1):117–122.
- [11] 王笑泽,方宋辉,于清波. 石墨烯 / 聚苯胺复合材料的制备及其光催化性能 [J]. 工业催化, 2017, 25(8):30–34.
Wang Xiaoze, Fang Songhui, Yu Qingbo. Preparation of graphene / polyaniline composite materials and their photocatalytic performance[J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(8):30–34.
- [12] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6):1 339.
- [13] 胡呈元,周晓东. 高速剪切辅助氧化还原法制备石墨烯 [J]. 材料导报, 2015, 29(8):29–32, 61.
Hu Chengyuan, Zhou Xiaodong. Preparation of graphene by high speed shearing-assisted oxidization-reduction method[J]. Materials Review, 2015, 29(8):29–32, 61.
- [14] Hu Chengyuan, Zhou Rong, Fan Chuanjie, et al. Influence of reducing reagent combination in graphene oxide reduction[J]. Micro & Nano Letters, 2016, 11(4):215–220.
- [15] Hassan M, Reddy K R, Haque E, et al. Hierarchical assembly of graphene / polyaniline nanostructures to synthesize free-standing supercapacitor electrode[J]. Composites Science and Technology, 2014, 98:1–8.
- [16] Yan Jun, Fan Zhuangjun, Wei Tong, et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2010, 48(13):3 825–3 833.
- [17] Majumdar D, Baskey M, Saha S K. Epitaxial growth of crystalline polyaniline on reduced graphene oxide[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(16):1 277–1 283.
- [18] Zhang Kai, Zhang Lili, Zhao X S, et al. Graphene / polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(4):1 392–1 401.
- [19] 张清华,王献红,景遐斌. 聚苯胺的合成及其光谱特性 [J]. 化学世界, 2001, 42(5):242–244.
Zhang Qinghua, Wang Xianhong, Jing Xiabin, et al. Synthesis of polyaniline and its spectra properties[J]. Chemical World, 2001, 42(5):242–244.