

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.025

石墨烯掺杂聚苯胺导电复合材料的研究进展*

何小芳¹,何元杰¹,王旭华²,黄丽娜¹,王优¹,曹新鑫^{1,3}

[1. 河南理工大学材料科学与工程学院,河南焦作 454000; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031; 3. 环境友好型无机材料河南省高校(河南省)重点实验室培育基地,河南焦作 454000]

摘要: 主要分析原位聚合法、间接化学聚合法和阳极电位聚合法等不同石墨烯掺杂方法对石墨烯掺杂聚苯胺复合材料性能的影响,同时探讨了异丙醇溶液、酸和碱等不同环境中复合材料的导电特性,并综述了不同含量、形状及氧化或磺化处理的石墨烯掺杂聚苯胺复合材料。最后对石墨烯掺杂聚苯胺导电性研究的发展进行展望。

关键词: 石墨烯; 聚苯胺; 掺杂; 导电性

中图分类号: O633 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0107-04

Research Progresses in Conductive Properties of Graphene Doping Polyaniline Composite

He Xiaofang¹, He Yuanjie¹, Wang Xuhua², Huang Lina¹, Wang You¹, Cao Xinxin^{1,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 3. Cultivating Base for Key Laboratory of Environment-friendly Inorganic Materials in University of Henan Province, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The influences of the various graphene dropping ways, which include in-situ polymerization, chemical indirect polymerization and andoe potential polymerization on the properties of the graphene doping polyaniline composite were introduced. The electrical conductivity of the composite in different environment was discussed, for example, isopropanol solution, acid and alkali. Then all kinds of graphenes doping polyaniline, such as content, shape, and oxidation or sulfonated were reviewed. Finally, the development direction of the composite was also prospected.

Keywords: graphene; polyaniline; dope; conductivity

1977 年,艾伦·黑格,艾伦·詹尼弗和白川英树将高导电性碘与聚乙炔掺杂并获得巨大成功。此后,人们对导电聚合物领域有了极大兴趣^[1]。2004 年人们对石墨烯产生了研究兴趣,它是一种密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成的二维晶体碳材料^[2],具有良好的导电性,超大的比表面积等性质^[3]。制备石墨烯的方法主要有改进的 Hummer 法^[4],微机械剥离法^[5]、化学气相沉积法^[6]、氧化还原法、溶剂剥离法和溶剂热法等。聚苯胺(PANI)是一种重要的导电聚合物,具有成本低^[7]、易于合成^[8]、良好的环境稳定性等特点^[9],表现出巨大的应用前景。目前,导电 PANI 存在加工性能差、使用温度范围窄、导电率较低等问题^[10]。在石墨烯掺杂 PANI 这种新型纳米复合材料中,PANI 以非共价键形式($\pi-\pi$ 相互作用)修饰在石墨烯上^[11]。这样不仅保持了石墨烯的本征结构,同时还避免了石墨烯的团聚,因而石墨烯能够有效地分散在 PANI 中,复合材料获得了优异的电学性能^[12]。笔者主要阐述了石墨烯掺杂 PANI 导电性影响因素的研究进展与应用,并对其发展趋势进行了展望。

1 石墨烯掺杂 PANI 导电特性

电化学方法制得的石墨烯导电性能优异,电导率可达

到 $100 \text{ S/cm}^{[13]}$ 。PANI 是一种导电率较高的导电聚合物,经酸掺杂后,电导率可达到 $3.23 \text{ S/cm}^{[14]}$ 。将这两种导电性极佳的物质掺杂得到的石墨烯掺杂 PANI 复合材料也有极佳的导电特性。

1.1 石墨烯不同方法掺杂 PANI 复合材料的导电性

石墨烯掺杂 PANI 的方法有多种,常见的有原位聚合法、间接化学聚合法、阳极电位聚合法等。原位化学聚合法^[15]是通过直接氧化石墨和苯胺单体合成制备石墨烯掺杂 PANI 复合材料。间接化学聚合法^[16]是先用苯胺单体制得 PANI,再与石墨烯杂化。阳极电位聚合法^[17]是指以恒电位法将工作电极中的石墨烯与酸性电解液中的苯胺单体原位聚合。用这些不同的方法制得的复合物的性质有所差别。

王宏智等^[18]用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),经超声分散后与苯胺混合滴涂在 ITO 导电玻璃上,然后采用三电极体系,在电化学工作站利用循环伏安(CV)法

* 河南省高校科技创新团队支持计划项目(2012IRTSTHN007),河南理工大学博士基金项目(B2013-010)

联系人:何小芳,副教授,从事功能材料改性研究工作

收稿日期:2013-08-22

制得石墨烯掺杂 PANI 复合材料。经测试,在硫酸溶液中,石墨烯质量分数为 12.5% 的石墨烯掺杂 PANI 复合材料电阻为 $4\ \Omega$ 。因为复合材料中 PANI 的掺杂程度很高, PANI 的导电性随它的掺杂程度升高而增大,所以石墨烯掺杂 PANI 复合材料具备良好的导电性。

袁冰清等^[19]在无水乙醇中,将直流电弧放电法制备的高结晶性石墨烯通过原位聚合法与 PANI 掺杂制得石墨烯掺杂 PANI 复合材料。通过测试发现,随着石墨烯掺杂量的增加,复合材料电导率增大,当复合材料中石墨烯质量分数达 25% 时,电导率为 $19.4\ \text{S/cm}$,且此时总屏蔽效能在电导率所考察频率范围 ($2\sim 18\ \text{GHz}$) 内达到 $34.2\ \text{dB}$,达到商业要求。

Yan Jun 等^[20]通过原位聚合法合成 PANI/石墨烯纳米片(GNS)/碳纳米管复合材料。发现掺杂碳纳米管后,以 GNS 为支撑材料的 PANI 均匀地附聚在碳纳米管表面,碳纳米管成为 GNS 和 PANI 之间的导电线,这种结构将进一步提高复合材料的导电性,实验测得复合材料表面电阻为 $1.48\ \Omega$ 。用频率为 $100\ \text{kHz}$ 至 $0.1\ \text{Hz}$, $5\ \text{mV}$ 交流的开路电位测试复合材料,1000 个周期后表面电阻增长到 $1.66\ \Omega$ 。说明其具有良好的导电性和循环稳定性。

范艳煌等^[21]用超声辅助 Hummers 法制得 $1\ \text{nm}$ 厚的 GO,再将其与苯胺在略高于室温的酸性水溶液中反应,苯胺被 GO 中含氧基团氧化并聚合,而 GO 被还原,生成 PANI/GO 导电复合材料。实验发现,当苯胺为 $1\ \text{mL}$,GO 为 $0.1\ \text{g}$ 时,复合材料的导电性最好,电导率约为 $10\ \text{S/cm}$ 。

1.2 不同石墨烯掺杂 PANI 复合材料的导电性

石墨烯经过氧化或其它反应(例如磺化^[22],羧基功能化等^[23])后导电性会发生改变。石墨烯导电性的改变会引起石墨烯掺杂 PANI 复合材料导电性改变。这些改变大多都与石墨烯的变化相对应,说明复合材料导电性主要由石墨烯提供。

Wang Hualan 等^[24]用不同比例的异丙醇与水混合溶液制备石墨烯掺杂 PANI 复合材料和脱氧 PANI/石墨烯复合材料(GOPM),再用四探针测试复合材料的电导率,复合材料的电导率在 $0\sim 0.7\ \text{S/cm}$ 之间,当混合溶剂中异丙醇体积分数小于 50% 时,还原后复合材料的电导率高于还原前, GOPM 的电阻率为 $0.18\ \text{S/cm}$,石墨烯掺杂 PANI 复合材料的电阻率为 $0.09\ \text{S/cm}$;当异丙醇体积分数大于 50% 时结果正好相反,此时, GOPM 的电导率为 $0.1\ \text{S/cm}$,石墨烯掺杂 PANI 复合材料的电导率为 $0.68\ \text{S/cm}$ 。

Liu Ling 等^[25]通过原位聚合法分别制作质量比为 $90:10$ (PANI-GO10)和 $60:40$ (PANI-GO40)石墨烯掺杂 PANI 复合材料,发现当石墨烯的比例越大复合材料电阻越

低,其中 PANI-GO40 仅为 PANI-GO10 电阻的 $1/2$ 。Du Yong 等^[26]分别将 PANI, GNS 溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,超声处理后过滤掉不溶物。两种溶液以 PANI 与 GNS 质量比分别为 $4:1$, $3:1$, $2:1$ 和 $1:1$ 混合,超声处理, PANI/GNS 混合溶液在玻璃基板上浇铸和干燥制膜,制得膜的厚度为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 。通过实验发现,当复合材料中 PANI 与石墨烯的质量比由 $4:1$ 变为 $1:1$ 时,材料中 GNS 之间载流子迁移率发生明显提高,达到 $259.6\ \text{cm}^2/\text{VS}$,从而使其电导率由 $80\ \text{S/cm}$ 变为 $14\ \text{S/cm}$ 。

Dong Xiaochen 等^[27]通过化学气相法使石墨烯在泡沫镍上沉积为三维(3D)状,再在酸性条件下,将苯胺单体聚合在泡沫石墨烯上,形成了石墨烯掺杂 PANI 复合材料。相对于二维石墨烯掺杂 PANI 复合材料,三维泡沫结构质轻,价格低廉。并且,泡沫状的石墨烯可以提供更好的导电网络,复合材料的导电性有明显提高,其表面电阻为 $4\ \Omega$ 。

1.3 不同环境中石墨烯掺杂 PANI 复合材料的导电性

石墨烯掺杂 PANI 复合材料主要用作电极材料,而电极需要在有机溶液、酸、碱等不同环境下使用^[8,28],所以研究复合材料在不同的环境下导电性差别十分重要。近几年,研究复合材料的环境集中于有机环境、酸、碱 3 个方面,且效果明显。

田姣等^[29]用化学原位聚合法在水系中分别以异丙醇(质量分数为 50%, 66.6%, 75%, 80%)溶剂,原位合成 GO 掺杂 PANI 复合材料,研究溶剂中异丙醇含量变化对材料性能的影响。用四探针测试仪测量材料的电导率,结果显示制得的所有复合材料的电导率均在 $1.5\sim 5\ \text{S/cm}$ 之间,对复合材料做电流密度为 $0.2\ \text{A/g}$ 的恒电流充放电测试,当异丙醇质量分数为 75% 时,其比功率和能量密度最大,最适合做电极材料。

Zhang Kai 等^[30]在酸性环境下,将质量比为 $90:10$ 的 GO 与 PANI 纳米纤维通过原位聚合法合成 GO 掺杂 PANI 纳米复合材料。经测试,GO 掺杂 PANI 纳米复合材料均匀沉积在石墨烯表面或填充在石墨烯之间,这种统一的结构使复合材料的电导率达到 $2.31\ \text{S/cm}$,比电容达到 $480\ \text{F/g}$ 。高电导率和比电容使得复合材料在电池电极方面有很广的应用。

Luo Jing 等^[31]研究了一种新型的,更易分散的水分散性石墨烯掺杂 PANI 复合材料,该材料是通过原位聚合法将 PANI 涂在被聚 4-苯乙烯磺酸(PSS)包裹的石墨烯表面上。得到的复合材料易分散在水中且在中性和碱性水溶液中有很好的导电性($4.5\ \text{S/cm}$)。当在磷酸缓冲液(浓度: $0.1\ \text{mol/L}$)中进行 $100\ \text{mV/s}$ 循环电位扫描时,500 个周期后,峰值电流保持其初始的 90%,说明其有稳定的电化学性质。将酸

环境与碱环境对比,发现碱性更有助于复合材料导电。

1.4 掺加其它物质的复合材料的导电性

在石墨烯掺杂 PANI 复合材料中还可能加入其它物质复合,并且这些物质的加入可能影响复合材料的导电特性。加入的其它物质可以分为无机和有机两种,无机物中一般加入的是 SnO_2 ^[32]、钨^[33]、铂^[34]等,有机物一般加入的是聚氯乙烯(PVC)、十二烷基苯磺酸^[35]、PSS等。

韦莹等^[36]采用改进的 Hummer 法制备 GO,用原位聚合合法合成了 PANI/ SnO_2 /GO 复合物。交流阻抗实验测试发现,在低频段, PANI 有扩散电阻,但掺杂 SnO_2 和 GO 后,发现 PANI/ SnO_2 和 PANI/ SnO_2 /GO 复合物几乎没有扩散电阻,说明复合 SnO_2 和 GO 后提高了电解液与电极材料间的电荷转移能力;在高频段,测得 PANI 电荷转移电阻为 12 Ω 、复合 SnO_2 后电荷转移电阻提高到 60 Ω ,掺杂 SnO_2 和 GO 后复合材料的电荷转移电阻降低到 10 Ω ,扩散电阻的变化说明掺杂 SnO_2 增加了电极的阻抗,而掺杂 GO 增加了电极的导电性。

Ma Feifei 等^[37]将苯胺单体与 GO 通过原位聚合合法合成 PANI/GO 复合材料,然后,将 PVC 通过溶液共混来改性复合材料。经过测试发现,GO 平面和聚苯胺链的有效界面之间的相互作用减少,苯胺单体原位聚合在 GO 平面形成了导电网络结构,共混 PANI(7%)/GO(4%) 复合材料后, PVC 的导电性能显著提高,电导率由 $7.4 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ 增长到 $7.20 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。

N.T.Tung 等^[38]通过原位聚合合法将苯胺单体、PSS 和石墨烯合成 PANI/PSS-石墨烯纳米复合材料。实验结果发现,PSS-GNS 无序结构完全破坏,通过 PSS-石墨烯的环氧基团和 PANI 芳香环之间的氢键作用,单个 PSS-石墨烯和堆叠 PSS-石墨烯均分散在聚苯胺基体中。通过与质量分数为 5% 的 PSS-石墨烯复合后, PANI 电导率由 0.84 S/cm 提高到 4.96 S/cm 。此外 PANI/PSS-石墨烯纳米复合材料的热稳定性也明显得到改善,耐热温度从纯 PANI 的 360 $^\circ\text{C}$ 提高到 460 $^\circ\text{C}$ 。

靳瑜等^[39]对碳纳米管纸进行循环伏安电化学氧化处理,然后以处理后的碳纳米管纸(CV-CNT)为基体,采用电化学聚合沉积 PANI,再吸附石墨烯,制得外层为石墨烯、内层为 PANI 包裹 CNT 形成网络骨架的具有三明治夹心结构的 PANI/碳纳米管/石墨烯(PANI/CV-CNT/石墨烯)复合纳米碳纸,在大量的碳纳米管纸间的空隙形成大孔区域。这样的结构充分发挥 CV-CNT 导电网络及大孔隙的优势,并且石墨烯对 PANI 形成固定保护作用,使复合材料拥有高导电性和高比电容, PANI/CNT/石墨烯的溶液电阻为 1.5 Ω ,电荷转移电阻为 7.1 Ω ,比电容高达 672.5 F/g 。

Cong Huaiping 等^[40]以石墨烯纸为基体将苯胺聚合合成石墨烯掺杂 PANI 复合材料,再在复合材料加入粘合剂(聚四氟乙烯)制得电极。通过实验测试,石墨烯掺杂 PANI 复合材料的溶液电阻为 4.1 Ω ,石墨烯掺杂 PANI 复合材料在做电极时需要在粉末状的复合材料中加聚四氟乙烯等粘合剂,这些粘合剂大部分都会导致复合材料的导电性降低。

2 结语

石墨烯掺杂 PANI 复合材料是一种良好的导电复合材料。近几年,对该复合材料的导电性的影响因素有复合材料中石墨烯的不同、制备的方法的不同、所处环境的不同和加入其它物质 4 个方面。在不同石墨烯、制备方法和加入其它物质这 3 方面,如何改进复合材料导电性的研究很多且效果明显,但在所处环境的不同方面的研究很少。因为该复合材料主要应用于电池电极,所以需加入一些粘合剂,这些粘合剂会降低石墨烯掺杂 PANI 的电导率。但是在如何降低粘合剂的影响方面的研究也很少。

未来石墨烯掺杂 PANI 复合材料的研究主要集中在以下几个方面:(1)由于复合材料在电极方面应用很广,需要研究其不同环境下的导电性差别,并且由于电池电极大多在碱性环境下,未来要重点关注在碱性环境中的影响;(2)由于复合材料在制作电极时,需要加入粘合剂,未来要将苯胺参加的粘合剂对石墨烯掺杂 PANI 复合材料导电性影响方面进行重点研究。

参考文献

- [1] Ansari M O, et al. Chemistry of Materials, 2012, 47:155-161.
- [2] Li Zhefei, et al. Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(7):2 685-2 691.
- [3] 雷芸,等. 非金属矿, 2011, 34(1):4-5.
Lei Yun, et al. Non-Metallic Mines, 2011, 34(01):4-5.
- [4] Xue Mianqi, et al. Advanced Functional Materials, 2012, 22(6):1 284-1 290.
- [5] Kim K S, et al. Nature, 2009, 457(7 230):706-710.
- [6] Iqbal M Z, et al. Carbon, 2013, 59:366-371.
- [7] Gribkova O L, et al. Chemical Papers, 2013, 67(8):1-9.
- [8] Dong Yongping, et al. Electrochimica Acta, 2013, 91:240-245.
- [9] Liu Yingdan, et al. Chemical Papers, 2013, 67(8):849-859.
- [10] 叶文虎,等. 化学工程与装备, 2012(5):13-15.
Ye Wenhui, et al. Chemical Engineering and Equipment, 2012(5):13-15.
- [11] 贾海鹏,等. 化工学报, 2013, 64(5):1 862-1 868.
Jia Haipeng, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(5):1 862-1 868.
- [12] Wu Zuquan, et al. Ieee Sensors Journal, 2013, 13(2):777-782.
- [13] 朱龙秀,等. 高等学校化学学报, 2012, 33(8):1 804-1 808.
Zhu Longxiu, et al. Chemical Journal of Chinese Universities,

- 2012,33(8):1 804–1 808.
- [14] 孙文兵. 化工新型材料,2007,34(4):69–71.
Sun Wenbing. New Chemical Materials,2007,34(4):69–71.
- [15] Hu Liwen, et al. Physical Chemistry Chemical Physics,2012,14(45):15 652–15 656.
- [16] Liu Sheng, et al. New Journal of Chemistry,2011,35(2):369–374.
- [17] Wang Dawei, et al. Acs Nano,2009,3(7):1 745–1 752.
- [18] 王宏智,等. 物理化学学报,2013,29(1):117–122.
Wang Hongzhi, et al. Acta Physico-Chimica Sinica,2013,29(1):117–122.
- [19] 袁冰清,等. 复合材料学报,2013,30(1):22–26.
Yuan Bingqing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica,2013,30(1):22–26.
- [20] Yan Jun, et al. Journal of Power Sources,2010,195(9):3 041–3 045.
- [21] 范艳煌,等. 复合材料学报,2013,30(1):27–31.
Fan Yanhuang, et al. Acta Materiae Compositae Sinica,2013,30(1):27–31.
- [22] Lu Jinlin, et al. RSC Advances,2012,2(28):10 537–10 543.
- [23] Liu Yan, et al. Journal of Materials Chemistry,2012,22(27):13 619–13 624.
- [24] Wang Hualan, et al. Advanced Materials Research,2011,148:1 547–1 550.
- [25] Liu Ling, et al. Synthetic Metals,2013,170:57–62.
- [26] Du Yong, et al. Synthetic Metals,2012,161(23):2 688–2 692.
- [27] Dong Xiaochen, et al. Materials Chemistry and Physics,2012,134(2):576–580.
- [28] Zhong Ming, et al. Journal of Power Sources,2012,217:6–12.
- [29] 田皎. 石墨烯—聚苯胺杂化材料的可控合成及其电化学性能[D]. 南京:南京理工大学,2011.
Tian Jiao. Controlled formation and electrochemical preformance of graphene/polyaniline hybrids[D]. Nan jing:Nanjing University of Science and Technology,2011.
- [30] Zhang Kai, et al. Chemistry of Materials,2010,22(4):1 392–1 401.
- [31] Luo Jing, et al. Electrochimica Acta,2013,96:103–109.
- [32] 吴红英,等. 材料导报,2012,26(11):54–58.
Wu Hongying, et al. Materials Review,2012,26(11):54–58.
- [33] Zheng Zhixiang, et al. Journal of Molecular Catalysis,2012,353:80–86.
- [34] Qiu Jianding, et al. Chemistry-A European Journal,2012,18(25):7 950–7 959.
- [35] Basavaraja C, et al. Polymer Composites,2012,33(3):388–396.
- [36] 韦莹,等. 安徽大学学报(自然科学版),2013,157(1):616–620.
Wei Ying, et al. Journal of Anhui University(Natural Sciences),2013,157(1):616–620.
- [37] Ma Feifei, et al. Journal of Applied Polymer Science,2012,33(3):388–396.
- [38] Tung N T, et al. Macromolecular Research,2011,19(2):203–208.
- [39] 靳瑜,等. 物理化学学报,2012,28(3):609–614.
Jin Yu, et al. Acta Physico-Chimica Sinica,2012,28(3):609–614.
- [40] Cong Huaiping, et al. Energy and Environmental Science,2013,6(4):1 185–1 191.

国外已将工程塑料广泛应用于汽车零部件

汽车功能和结构件包括:发动机组件、暖风机和空调组件、燃油箱和燃油管组件、照明系统、挡位标牌、暖风操纵面板、操纵旋钮及导光块等,这些部件必须满足特殊的使用功能。国外已将工程塑料及其合金广泛应用于汽车上各种功能零部件。尼龙(PA)主要用于汽车发动机及发动机周边部件。改性聚甲醛一般用于制造轴套、齿轮、滑块等耐磨零件。改性聚苯醚在汽车上主要用作对耐热性、阻燃性、电性能、冲击性能、尺寸稳定性、力学强度要求较高的零部件。汽车照明系统部件主要有车窗玻璃、挡风玻璃、车灯等,基本上都已经塑料化,主要采用的材料是聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯等。燃油箱具有单层或多层复合结构,其应具有耐寒、耐热、耐蠕变、耐应力开裂、耐大气老化、耐溶剂、耐化学药品腐蚀等特性以适应耐冲击、抗渗漏、阻燃、防爆等方面的较高要求。

德国宝马汽车公司采用尼龙进气歧管,组成是质量分数为30%~35%的玻璃纤维增强的PA6或PA66,与铝合金比较,塑料进气歧管可以减轻40%左右的质量,生产成本降低20%~30%,同时通过部件集成还可以进一步降低成本。德国拜耳、巴斯夫、美国杜邦、罗地亚推出可激光焊接PA,注射成

型后,通过激光焊接组装。

(工程塑料网)

欧盟研制自清洁车用塑料

自然界最著名的疏水性自清洁杰作当属植物荷叶。欧盟第七研发框架计划(FP7)提供部分资助的欧洲NANOCLEAN研发团队,利用荷叶内部与表面的微结构特征,日前成功研制开发出创新型疏水性自清洁汽车用塑料工程技术及生产工艺,并在欧洲汽车制造业的推广应用中获得好评。

微-纳米加工技术主要涉及增加材料与表面的纳米特性以及材料的纳米改性。NANOCLEAN研发团队在深入研究荷叶材料与表面微结构的基础上,优化和升级汽车用塑料材料与表面的疏水性及自清洁功能。利用激光脉冲测试技术和纳米结构材料与表面建模工程技术,实现若干汽车用聚合物复合材料与不同配方表面材料的纳米技术改性,均取得疏水性、自清洁、力学性能、无毒副作用和外观形象的检测验证。其中,最关键的技术突破在于汽车用塑料材料微-纳米纹理技术被成功应用于汽车三维弯曲表面及其纹理。

该研发团队自行研制开发的创新型疏水性自清洁汽车用塑料技术及生产工艺成本低廉,已拥有多项专利授权。

(色母料网)