

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.027

含石墨烯复合材料的研究进展

李萍,季铁正,张教强,谷敬凯,郑星卓,杨建锋

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:重点介绍了石墨烯在聚合物复合材料中的应用及对聚合物力学性能和电学性能的改善研究进展,简述了石墨烯对无机纳米材料的改性及石墨烯在生物医药、化学传感器及超级电容器等领域的潜在应用。

关键词:石墨烯;复合材料;性能;应用

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0118-04

Research Progress of Graphene-Containing Composites

Li Ping, Ji Tiezheng, Zhang Jiaoqiang, Gu Jingkai, Zheng Xingzhuo, Yang Jianfeng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : The research progress of graphene in polymer and its improvement effect on the mechanical and electrical properties of polymer are emphatically introduced. The modification of graphene in inorganic nanomaterials and the potential applications of graphene in the fields of biomedicine, chemical sensor and supercapacitor are simply summarized.

Keywords : graphene ; composite ; property ; application

碳材料一直以来都受到人们广泛关注,从1985年的富勒烯^[1]到1991年的碳纳米管^[2]均引起了研究人员的极大兴趣。2004年英国科学家用胶带微机械剥离高定向热解石墨,发现了一种由碳原子以 sp^2 杂化连接的单原子层构成的新型二维原子晶体——石墨烯^[3]。石墨烯具有优异的热学、力学、光学和电学性能,如强度高达130 GPa,比表面积理论值高达2630 m²/g、超高载流子迁移率、超高热导率和很好的柔韧性,还具有很高的透明度(约97.7%)^[4-8]。石墨烯由于以上的良好特性,成为材料科学领域的研究热点。

研究者们发现了多种制备石墨烯的方法,如机械剥离法、晶体外延生长法、化学气相沉积法、液相直接剥离法以及高温脱氧和化学还原法等^[9-12]。为了很好地发挥石墨烯的特性,也可以对石墨烯进行修饰,方法有:共价键功能化、非共价键功能化和掺杂功能化,使石墨烯的优点能够更好地在复合材料中体现出来。石墨烯添加到聚合物或是无机纳米粒子中,可以很好地改善材料的热学、力学和电学性能,使之应用于电子器件、化学传感器、能量储存材料等^[13]。笔者着重介绍了聚合物/石墨烯复合材料在力学性能、电学性能上的研究进展,并且阐述了石墨烯在无机纳米材料中的应用及其在复合材料中的潜在应用。

1 石墨烯在聚合物复合材料中的应用

1.1 对聚合物力学性能的改善

石墨烯有优异的力学性能,添加到聚合物基体中,理论上能很好地改善材料的力学性能,如拉伸强度、断裂伸长率、

硬度等,也有很多报道证实石墨烯的加入对力学性能的改善贡献很大。S. Vadukumpully等^[14]用溶液混合法制备了聚氯乙烯(PVC)/石墨烯复合材料,发现石墨烯质量分数为2%时,复合材料的拉伸弹性模量提高了58%,拉伸强度提高了130%。可见,石墨烯单独分散到基体中就能对材料力学性能有较好的改善。也有很多研究者将石墨烯纳米微片添加到材料中,J. Longun等^[15]通过原位聚合制备了聚酰亚胺(PI)/石墨烯复合材料,发现石墨烯加入量仅为1.18%时,复合材料高弹区的模量增加了110倍。而S. V. Polschikov等^[16]也是采用原位聚合的方法添加石墨烯微片,加入了高效贵金属催化剂,制备了聚丙烯(PP)/石墨烯复合材料,发现复合材料不仅力学性能有所提高,还具有热稳定性好、结晶温度高、导电率低等特点。有研究证实石墨烯微片的长径比对复合材料的性能也有影响,P. May等^[17]利用石墨烯对聚乙烯醇(PVA)增强,取用了长径比为1000和2000的两种石墨烯鳞片,石墨烯体积分数少于0.4%时,片层少时强度增加较小,片层多则强度和模量可以增加一倍。

石墨烯在复合材料中性能的体现与其在基体中的分散有关,如果分散不好或出现团聚,可能不能把石墨烯的优异性能很好地体现在复合材料中,所以有很多研究者会先对石

* 西北工业大学研究生创业种子基金(Z2013148)

联系人:李萍,硕士研究生,主要从事环氧树脂基复合材料的电性能研究

收稿日期:2013-09-22

石墨烯进行修饰,使其能更好地分散在体系中。Wang Xin 等^[18]就用 3-氨基丙基三乙氧硅烷对石墨烯纳米微片修饰,再添加到环氧树脂中,修饰了的石墨烯质量分数为 1% 时,复合材料的拉伸强度提高了 45%,而断裂伸长率提高了 133%。T. Kuila 等^[19]利用十八烷基胺 (ODA) 作为表面活性剂来改性石墨烯 (ODA-G),再与乙烯-乙酸乙烯酯 (EVAC) 共混得到复合材料,ODA-G 质量分数为 1% 就可以使复合材料的拉伸强度提高 74%。S. K. Yadav 等^[20]采用聚 ϵ -己内酯 (PCL) 改性石墨烯微片,再添加到基体中,加入量为 2% 可使复合材料的拉伸弹性模量提高 158%,断裂伸长率提高 28%,破坏应力提高 109%。当然也可以通过将石墨烯掺杂在复合材料中改善其性能, S. Sheshmani 等^[21]把 GNS 作为增强剂添加到 PP/木粉材料中,石墨烯的质量分数为 0.8% 就使复合材料的拉伸和弯曲强度达到了最大值。

由于石墨烯特殊的性能,其衍生物如氧化石墨烯 (GO) 和还原的氧化石墨烯 (RGO) 都被广泛应用于功能性复合材料中^[22]。Cai Dongyu 等^[23]将 GO 添加到聚氨酯 (PUR) 中制得了 PUR/GO 复合材料,发现 GO 质量分数为 4% 可以使拉伸弹性模量提高 7 倍,GO 质量分数为 1% 能使韧性提高 50%,而且硬度和刮伤性也有明显的提高。可见,GO 在复合材料中体现了其自身良好的力学性能, Han Donglin 等^[24]在稀乙酸的条件下,利用溶液共混法制备了壳聚糖/GO 复合材料,壳聚糖与 GO 的质量比为 5:1 时复合材料的拉伸强度是纯壳聚糖的 1.7 倍,且在 200℃ 有很高的储能模量。赵茜等^[25]也是采用 GO 添加到壳聚糖中,发现 GO 质量分数为 4% 时,复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度分别提高了 123% 和 117%,但使断裂伸长率和韧性有所下降。因此在添加石墨烯时应该综合考虑多个力学性能,根据实际所需改善的性能情况决定添加量的多少。GO 改善复合材料的力学性能也可以应用在生物医学方面,如 PVA 在生物医用和组织工程学上有潜力,但是 PVA 的力学性能差, Zhang Lu 等^[26]就利用冻结/解冻法制得 PVA/GO 材料,GO 的质量分数为 0.8% 时,比纯 PVA 的拉伸强度增加了 132%,压缩强度增加了 36%。Zhao Xin^[27]等在 PVA 中添加体积分数 1.8% 的石墨烯,使复合材料的拉伸强度提高了 150%,拉伸弹性模量提高了 10 倍。

1.2 对聚合物电学性能的改善

石墨烯本身除了有很好的力学性能外,还有优异的电学性能,可以添加到复合材料中使绝缘体成为可以导电的材料,而且效果非常明显。A. S. Wajid 等^[28]只添加了体积分数 0.27% 的石墨烯到聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 中,即发现材料的导电率成数量级增加, S. Vadukumpully 等^[14]得到的 PVC/石墨烯复合材料的渗流阈值低至体积分数 0.6%,当石

烯体积分数为 6.47% 时导电率为 5.8 S/m。可见,石墨烯对材料的电学性能有明显的改善作用。Zhang Haobin 等^[29]采用热熔混合的方法制备了聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/石墨烯复合材料,实现了电绝缘体到半导体的很好转变,而且渗流阈值仅为体积分数 0.47%,石墨烯体积分数为 3.0% 时导电率为 2.11 S/m。Huang Yingjuan 等^[30]先用格氏试剂还原 GO,再利用原位聚合得到 PP/石墨烯复合材料,其渗流阈值仅为体积分数 0.2%,而且有很好的导电性能,如石墨烯体积分数 1.2% 时导电率可达 3.92 S/m。然而,低渗流阈值和良好的导电率等优越电学性能与石墨烯在材料中的良好分散有关,如果可以很好地分散,添加石墨烯的复合材料可以应用到很多领域, Wang Xia 等^[31]就用原位聚合制得的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/石墨烯复合材料作为探测器的电极,可以大大降低检测器的工作电压,提高信噪比,也降低了使用费用。

当然,对石墨烯进行修饰同样可以使石墨烯在材料中的电学性能有良好改善, V. Eswaraiah 等^[32]采用修饰的石墨烯和聚偏氯乙烯 (PVDF) 制得的复合材料,发现石墨烯质量分数仅为 0.5% 即可使导电率由原来的 10^{-16} S/m 转变到 10^{-4} S/m,且修饰后的石墨烯也能在材料中形成良好的导电网络。而 N. A. Kumar^[33]等先修饰石墨烯微片再添加到 3,4-丙烯二氧基噻吩中通过氧化聚合得到复合材料,常温下的导电率为 22.5 S/m,比电容值为 158 F/g,这种性能使材料有应用在超级电容器上的潜力。

RGO 同样具有优异的电学性能, Zhang Lili 等^[34]将 RGO 制成了韧性的多孔碳薄膜,面内导电率为 5880 S/m,比表面积为 $2400 \text{ m}^2/\text{g}$,如果将其作为电极可以应用在超级电容器上,体现出优异的高频效应。V. H. Pham 等^[35]制得了 PMMA/RGO 复合材料,制备过程如图 1 所示,渗流阈值低至体积分数 0.16%,当 RGO 体积分数为 2.7% 时导电率就为 64 S/m,而 RGO 体积分数仅为 0.5% 可使玻璃化转变温度增加 15℃。R. Potts 等^[36]将 RGO 添加到天然橡胶 (NR) 中,发现也能很好地改善 NR 的力学和电学性能。

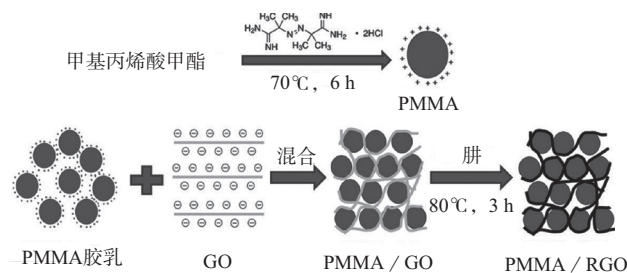


图 1 PMMA/RGO 复合材料制备示意图

2 石墨烯在无机纳米材料中的应用

石墨烯及其衍生物 (GO 和 RGO) 不仅可以添加到聚合

物基体中,也可以添加到无机纳米粒子中得到复合材料,从而使无机粒子本身较弱的力学、电学或热学性能得到改善。

Hu Yaojuan 等^[37]将纳米金(Au)粒子采用电化学沉积法沉积到片状石墨烯的表面,制备了 Au-石墨烯纳米复合材料,发现可通过控制沉积时间和 HAuCl_4 前驱体的含量调整纳米 Au 粒子的形状和大小,所得复合材料的催化活性比单独的纳米 Au 粒子或石墨烯都要高。Xu Zhengxia 等^[38]通过 RGO 和银(Ag)离子的混合液得到银(Ag)纳米粒子/石墨烯混合液,通过真空过滤制得复合材料薄膜,发现薄膜具有高反射率和很好的柔韧性。T. S. Spreepasad 等^[39]采用 RGO 与金属 Ag 制得复合材料,发现复合材料对 Hg(II) 具有很好的吸附性,且分配系数比 RGO 高一个数量级,可应用在水净化领域。Wang Jingyue 等^[40]以 Al 为基体加入质量分数 0.3% 的石墨烯,改性后材料的拉伸强度高达 249 MPa,比纯 Al 提高了 62%。Chen Yanli 等^[41]采用两步法制备 ZnO/RGO 复合材料,发现 ZnO 的含量会影响 RGO 在复合材料中的分散效果,其质量分数为 6.7% 时分散效果最好。用电子显微镜扫描发现 ZnO 几乎充满了 RGO 片,体现出了较高的比电容和优良的循环性能,且形成了三维网状结构,使电解质很容易接触到 RGO 表面的化学活性位点。而 A. R. Marlinda 等^[42]利用水热法处理含有 GO, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH 和氨水的混合液,采用一步法制备了 ZnO/GO 纳米复合材料,研究表明 GO 的含量会影响复合材料的形态和光学性质,预计这种材料可以应用在气体探测器领域。Chen Lianyi 等^[43]采用石墨烯增强镁基复合材料,材料也表现出了优异的力学性能和很好的增强效果。Huang Xiaodan 等^[44]将石墨烯微片添加到 Fe_3O_4 纳米粒子中,放电容高达 750 mAh/g,且具有良好的循环稳定性,在锂离子电池上存在很大的潜在应用。由此可见,石墨烯对无机材料力学性能和电性能的改善都是很明显的。

3 石墨烯的潜在应用

3.1 生物医药

石墨烯的宏观比表面积较大,化学纯度高,容易对其进行表面修饰,使得石墨烯复合材料非常适合用作药物载体。

Qi Xiaoying 等^[45]采用聚乙二醇-氧化聚乙烯(PEG-OPE)共聚物作为稳定剂,通过强的 $\pi-\pi$ 作用,吸附在 RGO 的表面,合成了新型的两亲性石墨烯复合材料 PEG-OPE-RGO,能溶于甲苯、氯仿、丙酮、乙醇、水等多种溶剂中形成稳定溶液,而且在血浆等生理环境中能保持稳定分散,可以应用在不溶于水和芳香族的药物传递。Xu Yuxi 等^[46]制备了三维自组装 DNA/GO 多功能凝胶,该水凝胶具有高力学强度、环境稳定性、很好的染料负载能力和自愈性,因此可以应用于药物传递和有机污染物的除去。

3.2 化学传感器

关于化学传感器的研究方向,主要在于传感器的材料,由于石墨烯基材料的电学性能对环境非常灵敏,正成为公众关注的焦点。

C. K. Tzahi 等^[47]利用石墨烯微片制得石墨烯场效应晶体管(Gra-FETs),通过 Gra-FETs 传递信号,可以在石墨烯和活细胞的界面检测到生物电信号。Wang Zhengming 等^[48]采用单层石墨烯作为基础,使其两侧吸附介孔二氧化硅,形成三明治型纳米复合材料,这种结构对 pH 值、氧化石墨烯的表面活性剂、二氧化硅前驱体的含量及合成温度都很敏感,其导电率对分析时的蒸汽压力也敏感,也可应用在传感方面。Jiang Zaixing^[49]等采用 GO 分散液制备的石墨烯和 Al_2O_3 得到纳米复合材料,其对乙醇气体高度敏感,提供了一个轻便、绿色且低成本的测定乙醇的纳米级传感设备。

3.3 超级电容器

石墨烯具有很高的理论比表面积,而结构上是独立存在的单层碳系材料,因此石墨烯微片的两边均可以负载电荷形成双电层。石墨烯微片的特有的褶皱和叠加效果,可以形成纳米孔道和纳米空穴,有利于电解液的扩散,这使得石墨烯复合材料在超级电容器应用上有很大的潜质。

Xu Yuxi^[50]等采用一步水热法制备了自组装石墨烯微片凝胶。这些凝胶具有良好的导电性、力学强度、热稳定性和高比电容,可以用作超级电容器的电极。Yoo J J^[51]等充分利用石墨烯的片层结构,制备超薄的超级电容器,由石墨烯和 RGO 作为电极。研究发现 1~2 层片状石墨烯容量达 $80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,而多层 RGO 的容量可达 $394 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,能应用于薄壁储能设备。Yang Shinyi 等^[52]采用石墨烯纳米片和一维的碳纳米管(CNT)制备 3 维的层级结构能提高石墨烯基复合材料的电容性能,得到高孔隙的纳米结构,石墨烯-CNT 材料的比电容得到了很大的提高,能很好地用于超级电容器。

4 结语

目前聚合物/石墨烯复合材料的研究热点主要是电学性能和力学性能,而将石墨烯添加到无机纳米粒子中的研究也不多。如果对石墨烯进行修饰,可以使石墨烯的性能更好地体现到聚合物复合材料中,应用到更多的领域。相关研究大多数处于实验室阶段,在实际产品中的应用有待于进一步的开拓。可以预见,随着研究的深入,含石墨烯的复合材料会有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Kroto H W, et al. Nature, 1985, 318:162.
- [2] Iijima S. Nature, 1991, 354:56-58.
- [3] Novoselov K, et al. Science, 2004, 306:666-669.

- [4] Weitz R T, et al. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(10):699–700.
- [5] Lee C, et al. *Science*, 2008, 321:385–388.
- [6] Geim A K. *Science*, 2009, 324:1 530–1 534.
- [7] Ziegler K. *Phys Rev B*, 2007, 75(23):233–407.
- [8] Nair R, et al. *Science*, 2008, 320:1 308.
- [9] Novoselov K S, et al. *Science*, 2004, 306:666–669.
- [10] Chen Cao, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(7):707–710.
- [11] Yuan Xiaoya. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(6):561–570.
- [12] Wang Lin, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(10):1 009–1 019.
- [13] Singh V, et al. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(8):1 178–1 271.
- [14] Vadukumpully S, et al. *Carbon*, 2011, 49(1):198–205.
- [15] Longun J, et al. *Carbon*, 2012, 50(5):1 823–1 832.
- [16] Polschikov S V, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(2):904–911.
- [17] May P, et al. *J Mater Chem*, 2012, 22(1):1 278–1 282.
- [18] Wang Xin, et al. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(6):737–743.
- [19] Kuila T, et al. *Polymer Testing*, 2012, 31(2):282–289.
- [20] Yadav S K, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, 51(1):39–47.
- [21] Sheshmani S, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 58(2):1–6.
- [22] Huang Xiao, et al. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(2):666–686.
- [23] Cai Dongyu, et al. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(6):702–707.
- [24] Han Donglin, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2):653–658.
- [25] 赵茜, 等. *化学学报*, 2011, 69(10):1 259–1 263.
- Zhao Qian, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(10):1 259–1 263.
- [26] Zhang Lu, et al. *J Mater Chem*, 2011, 21(28):10 399–10 406.
- [27] Zhao Xin, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(5):2 357–2 363.
- [28] Wajid A S, et al. *Carbon*, 2012, 50(2):526–534.
- [29] Zhang Haobin, et al. *Polymer*, 2010, 51(5):1 191–1 196.
- [30] Huang Yingjuan, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 213(7):720–728.
- [31] Wang Xia, et al. *Journal of Chromatography A*, 2011(32):5 542–5 548.
- [32] Eswaraiah V. *Macromolecular Materials Engineering*, 2011, 296(10):894–898.
- [33] Kumar N A, et al. *J Mater Chem*, 2012, 22(24):12 268–12 274.
- [34] Zhang Lili, et al. *Nano Lett*, 2012, 12(4):1 806–1 812.
- [35] Pham V H, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5):2 630–2 636.
- [36] Potts J R, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(15):6 045–6 055.
- [37] Hu Yaojuan, et al. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(1):491–500.
- [38] Xu Zhengxia, et al. *Carbon*, 2011, 49(14):4 731–4 738.
- [39] Sreeprasad T S, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):921–931.
- [40] Wang Jingyue, et al. *Scripta Materialia*, 2012, 66(8):594–597.
- [41] Chen Yanli, et al. *J Phys Chem C*, 2011, 115(5):2 563–2 571.
- [42] Marlinda A R, et al. *Materials Letters*, 2012, 80(1):9–12.
- [43] Chen Lianyi, et al. *Scripta Materialia*, 2012, 67(1):29–32.
- [44] Huang Xiaodan, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 514(15):76–80.
- [45] Qi Xiaoying, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(49):9 426–9 429.
- [46] Xu Yuxi, et al. *ACS Nano*, 2010, 4(12):7 358–7 362.
- [47] Tzahi C K, et al. *Nano Letters*, 2010, 10(3):1 098–1 102.
- [48] Wang Zhengming, et al. *ACS Nano*, 2010, 4(12):7 437–7 450.
- [49] Jiang Zaixing, et al. *Chemical Communications*, 2011, 47(22):6 350–6 352.
- [50] Xu Yuxi, et al. *ACS Nano*, 2010, 4(7):4 324–4 330.
- [51] Yoo J J, et al. *Nano Letters*, 2011, 11(4):1 423–1 427.
- [52] Yang Shinyi, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(7):2 374–2 380.

松原针对汽车领域推出新型热稳定剂

韩国稳定剂生产商松原公司近期推出了 Songxtend 系列热稳定剂产品。

Songxtend 1101 和 Songxtend 1102 通用型稳定剂解决方案能够帮助 PP 生产商与加工商在高温环境下保持聚合物原有性能。

Songxtend 稳定剂还有助于在严苛的加工环境中避免降解和变色现象。在产品转换和终端应用中,稳定剂解决方案依然可以发挥其特有作用。

Songxtend 2121, Songxtend 2122 和 Songxtend 2123 稳定剂是面向汽车行业而设计的,主要针对车内雾化和汽车内饰件异味散发问题,能够降低挥发性有机化合物的排放量,

通过消除或减少汽车内饰件散发不良气味而提高感官性能。松原方面表示, Songxtend 2121 稳定剂在保持高热性能的情况下,能降低 60% 硫排放量。Songxtend 2122 稳定剂的性价比极高,能降低 30% 硫排放量。Songxtend 是 100% 无硫产品,能最大限度降低汽车内饰件的异味散发,其热稳定性完全符合汽车生产商的要求。

松原全球技术服务总监 Thomas Schmutz 说道:“松原稳定剂为加工领域开启了一扇新窗户,广泛适用于多种应用场合与环境设置,能有效改善车辆内部雾化和异味散发等关键问题。创新是松原战略的核心内容。我们的解决方案能够降低树脂产品或化合物中的添加剂含量,比一般的稳定剂产品更为出色。”
(慧聪塑料网)