

石墨烯的制备及其应用进展

高坤光,刘毅,张振,王德禧

(青岛中科昊泰新材料科技有限公司,青岛胶州 266326)

摘要:概述了石墨烯(GNs)的定义及发展史,介绍了GNs的特性及表征方法,详细介绍了GNs的9种制备方法。

最后综述了GNs在聚合物中的应用情况,展望了GNs未来的应用前景。

关键词:石墨烯;复合材料;制备;功能化;表征;衍生物;应用

中图分类号: TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0102-06

Advances in the Preparation and Application of Graphene

Gao Kunguang, Liu Yi, Zhang Zhen, Wang Dexi

(Qingdao Zhongke Haotai New Material Science & Technology Co. Ltd., Jiaozhou 100740, China)

Abstract: The development history and the definition of graphene were overviewed. Properties and characterization methods of graphene were introduced. Among these, the nine sorts of preparation methods were introduced in detail. The applications of graphene on polymers were reviewed at last. The future applications of graphene were prospected.

Keywords: graphene; composite; preparation; functionalization; characterization; derivant; application

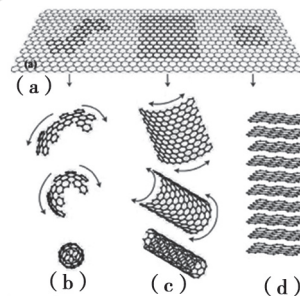
1 石墨烯概述

“石墨烯(GNs)”是指层数小于10的石墨片,只有它才表现出GNs的独特性能,而层数大于10的石墨片与石墨性质没有差别,所以通常将层数小于10的石墨片称为GNs。有关GNs的研究可以追溯到1960年^[1],由于单片的GNs不稳定,任何微小的温度波动都会破坏它的结构^[2-3],GNs的尺寸非常小,难以被发现,传统理论认为准二维晶体材料由于自身的热力学不稳定性,容易在室温条件下分解,受此影响,作为构成上述材料结构单元的准二维碳纳米材料——GNs一直被视为理论模型而存在。直到2004年GNs被安德烈·海姆等用透明胶带剥离法发现^[4]及2007年Meyer等报道单层GNs片层可以在真空或空气中自由地附着在微型金属支架上,这些片层只有一个碳原子层厚度(0.35 nm),自由态的GNs在室温下的真空或空气中可以稳定存在,从这才纠正了关于GNs不稳定的错误观念。

单层GNs以二维晶体结构存在,是构成其它维度碳质材料的基本单元,包裹起来的是零维的富勒烯,卷起来形成了一维的碳纳米管(CNTs),层层堆积形成的是三维石墨,所以GNs被称之为“碳材料之母”。其示意图如图1所示。

1.1 GNs的特性

GNs是一种没有能隙的半导体,具有优异的载流子特性及优异的电学质量,具有比硅高100倍、比砷化镓快20倍的载流子迁移率 $[2 \times 10^5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})]$,且不随温度而变化;良好的热导率 $[5000 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})]$,是金刚石的3倍;强度高,



a—GNs; b—富勒烯(0维); c—CNTs(一维); d—石墨(三维)

图1 GNs及所构筑的其它维度碳质材料示意图

拉伸强度高达130 GPa(是优质钢的100倍),其拉伸弹性模量高达1.0 TPa;高透明度,对光的吸收率只有2.3%左右;超大的比表面积($2630 \text{ m}^2 / \text{g}$);与昂贵的富勒烯和碳纳米管相比,氧化GNs(GO)价格低廉,原料易得。此外,GNs还具有室温量子霍尔效应及室温铁磁性等特殊性质;电子穿过GNs几乎没有任何阻力,产生的热量少,导电效率高,是已知导电性能最优良的材料。GNs因其优异的导电性、导热性和力学性能,有望作为超级纳米材料广泛应用于电子、光电、电容器及传感器等领域。

1.2 GNs的表征

GO和还原GNs(RGO)的红外光谱图及广角X射线

联系人:王德禧,研究员,中塑协专家委员会秘书长,主要从事新型高分子材料及产业化研究

收稿日期:2012-09-18

衍射(WAXD)谱图分别如图2及图3所示。

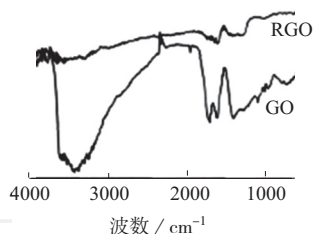


图2 GO和RGO的红外光谱图

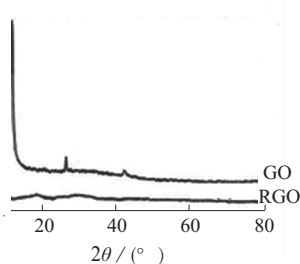


图3 GO和RGO的WAXD谱图

由图2可见,GO在 3400 cm^{-1} 的强烈宽峰代表O—H键的特征摆动频率,表示GO中存在大量羟基; 1740 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动峰, 1620 cm^{-1} 为层间吸附水振动和未氧化石墨芳香族区骨架振动的双重贡献。以L-半胱氨酸为还原剂的未氧化GNs的上述各种特征吸收峰都大为减弱,证明GO得到了很好的还原。

由图3可见,GO在 $2\theta=10.767^\circ$ (002晶面)处有很高的峰值,根据布拉格方程计算出GO的层间距 $d=0.832\text{ nm}$,明显高出石墨层间距 $d=0.334\text{ nm}$,可归因于石墨层片间引入含氧官能团膨胀所致。相比较,RGO在 $2\theta=10.767^\circ$ 处的峰值基本消失,表明GO得到了很好的还原。

图4所示GO及RGO的热失重(TG)曲线。由图4可见,GO在 80°C 左右的失重为自由吸附水所致, 230°C 的失重为GO中不稳定的含氧基团分解所致,并伴随着 CO 、 CO_2 和 H_2O 等小分子的溢出。而还原后的RGO在 230°C 左右没有明显的失重变化,表示大部分含氧基团已被清除。

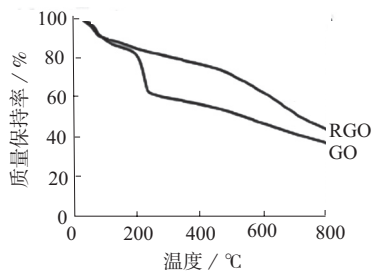


图4 GO和RGO的TG曲线

2 GNs的制备方法

GNs的制备大体可分为物理方法和化学方法,物理方法获得的GNs尺度都在 80 nm 以上,而化学方法得到GNs

尺度在 10 nm 以下。目前应用最广泛的GNs制备方法是氧化石墨还原法。该方法是将石墨氧化分散(借助超声、高速离心)于水或有机溶剂中,形成稳定均相的溶胶,再用还原剂还原成单层或多层GNs。近来有研究者用环境友好型如环血酸、还原性糖、铝粉等还原剂还原氧化GNs,其中L-半胱氨酸被用作氧化GNs还原剂可以制备出高电导率的还原氧化GNs,能较好地分散于乙醇溶液中,此法有望实现GNs的规模化生产。

(1)机械剥离法(效率低、不稳定)

(2)氧化石墨还原法

目前,对本体石墨进行氧化处理多采用Hummers法^[5]。一般将石墨粉和无水 NaNO_3 加入置于冰浴内的浓 H_2SO_4 中,以 KMnO_4 为氧化剂进行氧化处理,用30% H_2O_2 还原剩余的氧化剂。最后过滤、洗涤、真空脱水得到GO。利用化学还原或者其它方法还原GO可得到GNs产物。目前文献报道中主要使用的是化学还原方法。在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 和快速搅拌条件下,加入化学还原剂反应24 h,最终得到GNs产物,主要的还原剂有肼类^[6]、酚类^[7]等。

研究者对Hummers法不断改进,以便制备具有特殊性能的GNs产物^[8-11]。为了进一步强化其氧化强度,Wang Z.J.等^[12]利用过 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 P_2O_5 对本体石墨进行预氧化处理后,再进行Hummers法氧化。Zhang L.等^[13]系统研究了氧化剂用量与氧化时间对所得GNs产物的影响,发现随着氧化剂用量与反应时间的增加,所得产物的平均粒径变小,并呈现高斯分布。

(3)热分解SiC法(较难控制)

(4)化学气相沉积法

该方法最有可能实现GNs低成本、大面积、规模化制备的技术。蔡伟伟开发出一套化学气相沉积仪(CVD),在这套沉积仪的基础上,首次制备出可以媲美高定向热解石墨的高品质 ^{13}C 同位素合成石墨,其中同位素 ^{13}C 和 ^{12}C 的比例在1%~99.5%可调^[14]。目前研究人员已能够制备4英寸大小的薄片。

为消除金属催化剂杂质的影响,获得更高纯度的GNs产品,可以 H_2 和 CH_4 为载气,在等离子体作用下直接进行化学气相沉积,得到厚度均匀的单层、双层或三层GNs产物^[15-16]。Li N.等^[17]以纯石墨棒为碳源,利用直流电弧放电法直接制得纯GNs及氮掺杂GNs复合物。化学气相沉积法是最有可能实现GNs低成本、大面积、大规模化制备的技术。

(5)溶剂剥离法(质量高,产率低)

适合剥离石墨的溶剂最佳表面张力应在 $40\sim 50\text{ mJ/m}^2$,且在氮甲基吡咯烷酮中GNs的产率最高(大约为8%),电导率为 6500 S/m 。

(6) 溶剂热法

Ma Y.W. 等^[18]采用苯二胺还原氧化石墨纳米片,成功制备出高稳定性有机溶剂分散的 GNs 材料,并采用电泳沉积法获得了高导电性的 GNs 薄膜,其电导率为 150 S/cm。此方法制备的 GNs 分散性能好、产率高、导电性能好且成本低,将有望应用于超级电容器和复合功能材料等领域。

Qian W. 等^[19]采用溶剂热法辅助剥离制备出了高质量的 GNs,并且将 GNs 产率提高到 10~1200 (质量分数),这是继 M.Choucair 等^[20]利用钠和乙醇反应制备 GNs 后,对溶剂热法制备 GNs 效率的重大提高,也为化学方法制备 GNs 产率的提高提供了新思路。

(7) 化学剥离法

把石墨在 H_2SO_4 或 HNO_3 中进行氧化处理,在含 3% H_2 的氩气下快速升温至 1000℃,石墨剥离,并在化学试剂中进行超声分散,对石墨进行剥离-再嵌入-再扩张的方式制得了高质量的 GNs。该方法比通常的氧化石墨还原法的 GNs 的电导率高出两个数量级,再通过 LB 膜的组装技术,将悬浮在溶剂里的 GNs 一层一层地转移到固体表面上,制备成大面积的透明导电膜。这对 GNs 的大规模应用意义重大。

(8) 外延生长法

这是利用生产基质的结构上“种出”GNs 的方法。该方法缺点是 GNs 生长不均匀,且 GNs 与基质之间的粘会影响碳层的特性。

(9) 插层法

插层法是通过在氧化石墨片层之间插入其它分子或原子,使片层之间的距离增大,再利用超声或热力学方法进行分散,最后还原成 GNs。插层法是实现 GNs 大量制备的有效方法之一,相对其它制备方法成本较低,典型的插层过程如图 5 所示。

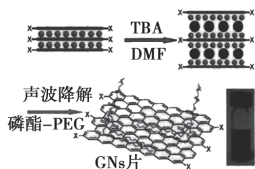


图5 插层法制备 GNs 示意图

蒋文俊等^[21]采用磷酸插层制出了低温(400℃)时膨胀率达 102 mL/g 的 GO; 张天友等^[22]探讨了插层过程参数对于 RGO 横向尺寸的影响,为插层法制备大面积 GNs 提供了有价值的参考; Yao X. D. 等^[23]提出了利用石墨原料的不同尺寸和结晶度来控制 GNs 层数的策略,宏量制备出单层、双层和 3 层占优的高质量 GNs,是 GNs 制备技术研究的重大进展。

(10) 微波法

A.K.Balasubram 等^[24]将 GO 分散到 *N,N*-二甲基乙酰胺

与水的混合溶剂中,然后将混合反应液置于微波炉中进行微波热还原,得到的 GNs 的导电性是原 GO 的 104 倍。

Guo H.L. 等^[25]将石墨与 $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ 及 H_2O_2 在超声波下混合,然后进行微波反应,成功制备了 GNs。

A.V.Murugan 等^[26]建立了一种快速、低温、简便的微波水热法制备 GNs 纳米片层。与传统化学还原法相比,微波水热法只需 5~15 min,大大缩短了反应时间。

3 GNs 的潜在应用情况

GNs 可应用在电子工程、复合材料等领域。具体应用领域包括极具吸引力的室温弹道场效应管,进一步减小器件开关时间,超高频率的操作响应特性;探索单电子器件;在同一片 GNs 上集成整个电路;电池电极材料以提高电池效率、储氢材料领域、场发射材料、量子计算机以及超灵敏传感器等;晶体管、场发射材料、传感器、超导材料、储能材料、透明电极、高硬度材料。

GNs 是目前世界强度最高的物质。这种物质不仅可以用来开发制造出纸片般薄的超轻型飞机材料、制造出超坚韧的防弹衣,甚至能使 2.3 万英里长太空电梯成为现实。如果用 GNs 制成包装袋,它将能承受大约 20 kN 重力。

GNs 是目前已知的导电性能最出色的材料,这使其在微电子领域极具应用潜力。用 GNs 制造微型晶体管将能够大幅度提高计算机的运算速度。用 GNs 器件制成的计算机的运行速度可达到太赫兹,即 1 千兆赫兹的 1000 倍。这使得 GNs 有望替代硅成为下一代半导体的首选材料,并可开发出更高速的计算机芯片和生化传感器。

GNs 是一种“透明”的导体,可用来替代现在的液晶显示材料。它有望取代硅在电子产品生产中广泛应用。

目前,研究者们已开发出一系列 CNTs 氟化处理的技术方法^[27-28],得到了具有独特性能的 CNTs,而 GNs 与 CNTs 的外表面具有相似的化学形态,GNs 的氟化过程从理论上更容易实现。S.B.Bon 等^[29]在等离子辅助下利用 CF_4 对化学还原得到的 GNs 片进行氟化,通过 XPS 和红外分析证明 F 原子跟 GNs 的碳原子之间通过共价键结合,得到的 GNs 氟化物在有机溶剂中具有良好的分散性,使得这种 GNs 衍生物易于在有机环境中进一步功能化。这种 GNs 氟化的方法可在室温下进行,条件不苛刻,易于工业放大,为 GNs 功能化的产业化道路提供了一条切实可行的崭新途径。

4 GNs 在聚合物中的应用

将 GNs 与聚合物结合形成复合材料是发挥 GNs 优异性能的途径之一。在制备这种复合材料过程中不仅要求 GNs 在基体树脂中形成单片层剥离分散,还要求 GNs 与基体树脂间有良好的界面相互作用。目前制备聚合物/GNs 复合材料的方法有熔融共混法、溶液混合法和原位聚合法。

熔融共混法是利用高温、高剪切作用将 GNs 或 GO 分散于聚合物基体中,由于聚合物熔体黏度高,GNs 在树脂中不易分散,与聚合物界面作用差,另外这些 GNs 大多由氧化还原法制得,这种 GNs 亦不利于在基体树脂中的分散,所以聚碳酸酯(PC)/GNs、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)/GNs 复合材料的力学性能都没有提高。

溶液混合法是利用溶剂的作用把聚合物分子插入 GO 片层之间,然后通过还原形成纳米复合材料。常用的方法是利用超声方法把 GO 分散于水或有机溶剂中,然后加入聚合物进行还原,通过挥发或絮凝的方式除去溶剂,GO 表面有着很多含氧官能团,如羟基、环氧基和羧基等,这些官能团不但有利于其在有机溶剂中的均匀分散,还有助于提高 GO 与聚合物之间的界面相互作用。研究发现,GO 能够在水、DMF、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、乙二醇中能形成完全剥离的稳定的悬浮液。利用上述 5 种溶剂的作用,可以很容易地制备出具有分子级分散水平的聚合物/GNs 复合材料。目前利用该方法制备的聚合物/GNs 复合材料体系有:聚乙烯醇(PVA)^[30-31]、聚苯乙烯(PS)^[32]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及聚氨酯(PUR)^[33],均获得了具有良好力学性能及界面结合性能的复合材料。

溶液混合法的优点是 GNs 的尺寸、形态可控,而且 GNs 的分散效果比较好,缺点是使用有机溶液,对环境有污染,而且还还原时有可能引起聚合物的降解。

原位聚合法是将 GNs 与聚合物单体混合,通过引发剂的引发作用使单体在 GNs 片层之间聚合而得到复合材料。同溶液混合法一样,在原位聚合过程中,GNs 会在聚合物单体中剥离、分散得比较均匀,达到分子级水平。由于聚合物聚合放热的膨胀作用,导致 GNs 片层间距过大,有利于进一步的剥离。因此,原位聚合的 GNs 分散得更均匀。

GNs 与聚合物的衍生物主要分为 2 类:共价键复合和非共价键复合。共价复合既可以通过化学反应来实现聚合物与 GNs 之间的直接复合,也可以将 GNs 跟聚合物单体进行混合,然后再进行聚合反应;GNs 跟聚合物之间的非共价键复合作用包括氢键、离子键及 π - π 堆叠。

L.M.Veca 等^[34]通过 PVA 跟 GNs 氧化物进行酯化反应获得了 PVA 功能化的 GNs 材料,该复合物在水及其它极性溶剂中均有很好的溶解性。Zhuang X.D. 等^[30]将三苯胺聚甲亚胺与 GNs 氧化物共价复合得到了具有电子开关性能的 GNs 衍生物,进行 10^8 次循环电压测试,其电子开关性能仍然保持不变,这一独特的电子记忆性能使得这种 GNs 衍生物有望在电子开关以及信息存储材料方面得到广泛应用。

S.Park 等^[31]将聚丙烯胺加入到 GNs 氧化物的水溶液中,通过超声混合得到了交联结构的 GNs 复合物,经测试表

明这种 GNs 衍生物具有很好的韧性和力学性能。GNs 的高透明度和低薄层电阻,使其有望替代氧化铟锡(ITO)用作平板电视、触摸屏、太阳能电池等电子器件的重要组成部分。

GO 的表面和边沿富含诸如羟基、羧基及环氧基等高反应活性的含氧官能团,可以将 GNs 氧化物作为前驱体,利用其表面丰富的反应基团进行表面化学修饰,然后再将其还原制备不同的 GNs 衍生物。

GNs 同聚合物的非共价键复合与共价复合相比较,其特点是简单易行,且不破坏 GNs 固有结构特征,从而最大程度地保持其本征性能。Liu J.Q. 等^[35]利用 GNs 和聚合物之间的 π - π 堆叠作用,制备得到了热敏型聚苯胺(PANI)/GNs 复合材料。该复合材料兼有 GNs 的高导电率和 PANI 的高电容率,同时还具有很好的柔韧性,使得这种复合材料在超级电容器及电极材料领域有着广泛的应用前景。

Yan J. 等^[36]利用原位聚合的方法将得到的 PANI 颗粒通过电沉积镶嵌到化学还原的 GNs 片上,同样制备得到了 PANI/GNs 复合材料。

近年来,研究者还利用自由基引发实现聚合物跟 GNs 的共价复合,成功地将 PS^[33]和聚偏氟乙烯(PVDF)^[37]等聚合物嫁接到了 GNs 上,通过聚合物对 GNs 的改性,得到了多种 GNs 的聚合物复合膜。

Wei T. 等^[38]利用原位萃取还原的方法制得聚合物/GNs 片复合材料,在油-水两相溶液体系中,由于 GNs 氧化物和 GNs 片分别具有亲水和亲油性,因此在水相中实现了 GNs 氧化物的还原,然后再将得到的亲油 GNs 片萃取到上层油相中跟聚合物复合。该方法简单易行,实现了 GNs 制备和复合的一步完成,有望成为大量工业制备 GNs 复合材料的有效方法。

原位聚合过程中可利用 GO 片层上含氧基团的反应性使 GO 与部分基体形成牢固的共价键,如环氧树脂(EP)等^[39]。如 Huang Y.J. 等^[40]利用 Zeigler-Natta 催化剂的聚合反应成功制备出了聚丙烯(PP)/GO 复合材料;Xu Y.F. 等^[41]利用高度硫化 GNs 和硫酸铁混合引发聚合制备了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/GNs 新型复合材料;Y.R. Lee 等^[42]通过热还原及原位聚合技术,制备了水性 PUR/GNs 纳米复合材料。Xu Z 等^[43]利用氨基己酸为还原剂,采用原位聚合方法制备了 PA6/GNs 复合材料。

利用 GNs 可以开发出诸如新型导电高分子材料、多功能聚合物复合材料和高强度多孔陶瓷材料等。

T. Bramanathan 等^[44]发现,1.0% GNs 可以使 PMMA 的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 20% 和 80%;Fang M. 等^[33]发现 0.9% GNs 可以使 PVA 的拉伸强度、拉伸弹性模量分别提高 69.5% 和 57.2%;Liang J.J. 等^[45]发现在热塑性

PUR 中加入质量分数 1% 的 GNs,使复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 75% 和 120%。

Liang J.J. 等^[45]发现,仅质量分数 0.7% 的 GO 就可以使 PVA 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 62% 和 76%。Kai W.H. 等^[46]发现,经 GO 填充的聚己内酯(PCL)复合材料的拉伸弹性模量从 340 MPa 增加到 1000 MPa,拉伸强度从 15 MPa 增加到 26 MPa。H.Kim 等^[47]利用熔融共混所得的 PC/热还原 GNs (TRG) 复合材料的导电逾渗阈值为 0.66%;而采用乳液和溶液共混制得的复合材料的导电逾渗阈值仅为 0.14% 和 0.38%^[48]。

Du J.H. 等^[49]利用熔融法制得的具有隔离结构的高密度聚乙烯(PE-HD)/GNs 导电复合材料,其导电逾渗阈值仅为 0.1%,低于 PE-HD/CNTs 的导电逾渗阈值。Ren P.G. 等^[50]采用 GNs/CNTs 混合填充的超高分子量聚乙烯(PE-UHMW),得到了电导率高且导电逾渗阈值低的导电复合材料,这是因为 GNs 具有二维结构,更容易形成导电通道。S.Stabovich 等^[55]采用水合肼还原制备了苯基异氰酸酯功能化 PS/RGO 纳米复合材料,发现当 RGO 体积分数为 0.1% 时,就出现了导电逾渗现象。

化学还原 GNs (CRG) 比 TRG 还有更多的含氧基团,所以导电性更差。目前采用 TRG 填充的导电聚合物基体有 PUR,EP,PA,PANI,PVDF,PVA,PC。

Yan J. 等利用 GNs 的高比表面积和高的电子迁移率,制备了以 GNs 为支撑材料的 PANI/GNs 复合物,该复合物拥有高的比电容(1046 F/g),远远大于 PANI 的比电容(115 F/g)。

杨波等^[52]以自制的苯丙乳液和 GNs 为原料,通过简单共混的方式制备出新型苯丙乳液/GNs 复合导电膜。发现当 GNs 质量分数较低时,GNs 在聚合物基体中分散均匀,复合导电膜导电性良好,表面电阻率达到 $0.29 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

C.T.Vincent 等^[53]找到制造 GNs 和 CNTs 混合材料的新方法,得混合材料有望作为太阳能薄膜电池和家用电器设备的透明导体。GNs 的加入提高了复合材料的多功能性和复合材料的加工性,为复合材料提供更广阔的应用领域。

GNs 的加入使 PVDF 介电常数大幅提高,当 GNs 质量分数为 0.25% 时, PVDF 复合材料介电常数接近 16,是纯 PVDF 的 1.7 倍,这为 GNs 的应用和低成本介电复合材料的制备提供了新思路^[54]。

A.S.Patole 等^[55]用水基于原位微乳液聚合大量地生产 PS 纳米粒子-功能性 GNs。在复合材料中,PS 的热性能随着 GNs 的插入而提高。修复的 GNs 显示出良好的兼容性,其与主体 PS 母体相互作用形成电导的 PS 膜。

Zhang H.B. 等^[56]由熔化混合物制备聚对苯二甲酸乙二

酯(PET)/GNs 纳米复合材料,其中,GNs 纳米片由原始的石墨经完全氧化,然后经热剥离和还原制备。GNs 纳米片在 PET 母体上均匀地分散。GNs 的插入极大地提高了 PET 的导电性。从电绝缘体向半导体急剧的转变带有低的渗透临界值体积分数,为 0.7%,仅质量分数为 3.0% 的 GNs 可使复合材料获得 2.1 S/m 的电导率。

用压制成型制备的 PE-UHMWPE/GNs 复合材料,形成二维的电导网络,得到的渗透临界值为 0.7% (体积分数)。

良好的导热性是 GNs 成为导热高分子复合材料的首选填充材料。用于 EP^[57]、聚氯乙烯(PVC)^[58]和 PP^[59]等填充时,可大幅度地提高材料的热导率,而且有助于材料热稳定性的提高。

T.Bramanathna 等^[44]发现质量分数 1% 的功能化 GNs 填充的聚丙烯腈(PAN)的玻璃化转变温度(T_g)可提高 40℃,质量分数 0.05% 的功能性 GNs 可使 PMMA 的 T_g 提高 30℃。Wang J.C. 等^[60]发现 GNs 的加入可使 PVA 材料的起始分解温度和热失重温度提高 100℃以上。热稳定性的提高可能源于 GNs 的大片层结构对聚合物分子链运动的限制及其良好的气体阻隔性能。

J.S.Bunch 等^[61]发现由于较大的宽厚比和 GNs 在流动过程中的取向效应,使 GNs 成为极理想的高阻隔包装材料的填充材料。仅需极少量的 GNs 或 GO 就可使复合材料的阻隔性能获得明显提高。他们采用熔融共混方法制备 PC/GNs 复合材料,当 GNs 的体积分数为 1.6% 时,复合材料的渗透率低了近一倍。O.C.Kompton 等^[62]发现苯基异氰酸酯功能化的 GO 在溶液中还原后能完全分散于 PS 中,仅需体积分数 0.02% 的 GO 就导致 PS 的透气率发生明显下降。H.Kim 等^[63]发现,用溶液共混更有利于 GO 的片层剥离,阻隔效果更好。加入体积分数 1.6% 功能化的 GO,可使 PET 的氮气通过率下降 90%。H.Kim 等^[64]发现,仅质量分数 0.3% 的 PVA/GO 涂层就可以使 PET 膜的阻氧性能提高 17 倍,经肼还原后其阻隔性能可以提高 86 倍,且透光性可达 92%。

4 结语

GNs 各种优异的性能使其在纳米电子器件、液晶器件、传感器、能量存储、生物医用材料、复合材料、太阳能电池、航空航天、分离技术、催化剂载体、防静电装置、可折叠的有机发光二极管、显示器、防弹衣材料、高效导热材料及阻隔材料等领域有广泛的应用前景。

GNs 作为稳定的二维材料有望突破传统半导体材料的极限,引领下一代的半导体工业。在今后的 10 年 GNs 必将走向工业化应用和形成新型产业,从而推动传统产业的发展和创造更多的新兴产业领域。

参考文献

- [1] Ubbelohde A R, et al. Graphite and its crystal compounds [M]. London: Oxford University Press, 1960.
- [2] Peierls R E. Annales De l'Institut Henri Poincaré, 1935, 3 (5): 177–222.
- [3] Landau L D. Physikalisches Zeitschrift Sowjetunion, 1937, 11 (26): 26–35.
- [4] Novoselov K S, et al. Science, 2004, 306 (5296): 666.
- [5] Hummers W S. J Am Chem Soc, 1958, 80 (6): 1339.
- [6] Li D, et al. Nat Nanotechnol, 2008, 3 (2): 101–105.
- [7] Wang G X, et al. Phys Chem C, 2008, 112 (22): 8192–8195.
- [8] Srinivas G, et al. Carbon, 2010, 48 (3): 630–635.
- [9] Shan C S, et al. Anal Chem, 2009, 81 (6): 2378–2382.
- [10] Zhou M, et al. Anal Chem, 2009, 81 (14): 5603–5613.
- [11] Shen J F, et al. Langmuir, 2009, 25 (11): 6122–6128.
- [12] Wang Z J, et al. J Phys Chem C, 2009, 113: 14071–14075.
- [13] Zhang L, et al. Carbon, 2009, 47 (14): 3365–3380.
- [14] 马圣乾, 等. 现代物理知识, 2011, 21 (4): 44–47.
- [15] Yuan G D, et al. Chem Phys Lett, 2009, 467 (4–6): 361–364.
- [16] Zhu M Y, et al. Diam Relat Mater, 2007, 16 (2): 196–201.
- [17] Li N, et al. Carbon, 2010, 48 (1): 255–259.
- [18] Ma Y W, et al. Chem Commun, 2009 (4): 4527–4529.
- [19] Qian W, et al. Nano Research, 2009 (2): 706–712.
- [20] Choucair M, et al. Nat Nanotech, 2009, 4 (4): 30–33.
- [21] 蒋文俊, 等. 功能材料, 2010, 41 (2): 200–203.
- [22] 张天友, 等. 功能材料, 2009, 40 (10): 1695–1698.
- [23] Yao X D, et al. J Am Chem Soc, 2009, 129 (50): 15650–15654.
- [24] Balasubram A K, et al. Adv Mater, 2003 (15): 1515–1518.
- [25] Guo H L, et al. ACS Nano, 2009, 3 (9): 2653–2659.
- [26] Murugan A V, et al. Chem Mater, 2009, 21: 5004–5006.
- [27] Khabashesku V N, et al. Acc Chem Res, 2002, 35: 1087–1095.
- [28] Mickelson E T, et al. Chem Phys Lett, 1998, 296: 188–194.
- [29] Bon S B, et al. Chem Mater, 2009, 21: 3433–3438.
- [30] Zhuang X D, et al. Adv Mater, 2010, 22: 1731–1735.
- [31] Park S, et al. J Phys Chem C, 2009, 113: 15801–15804.
- [32] Liu Q, et al. Adv Funct Mater, 2009, 19: 894–904.
- [33] Fang M, et al. Mater Chem, 2009, 19: 7098–7105.
- [34] Veca L M, et al. Chem Commun, 2009, 2565–2567.
- [35] Liu J Q, et al. J Polym Sci Pol Chem, 2010, 48: 425–433.
- [36] Yan J, et al. Carbon, 2010, 48: 487–493.
- [37] Ansari S, et al. J Polym Sci Pol Phys, 2009, 47: 888–897.
- [38] Wei T, et al. Carbon, 2009, 47: 2296–2299.
- [39] Rafiee M A, et al. Small, 2012, 62 (2): 179–183.
- [40] Huang Y J, et al. Chemistry of Materials, 2012, 22 (13): 4096–4102.
- [41] Xu Y F, et al. Nano Research, 2009, 2 (4): 343–348.
- [42] Lee Y R, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210 (15): 1247–1254.
- [43] Xu Z, et al. Macromolecules, 2010, 43 (16): 6716–6723.
- [44] Bramanathan T, et al. Nature Nanotechnology, 2008, 3 (6): 327–331.
- [45] Liang J J, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (22): 9921–9927.
- [46] Kai W H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107 (3): 1395–1400.
- [47] Kim H, et al. Polymer, 2009, 50 (15): 3797–3809.
- [48] Yoonessi M, et al. ACS Nano, 2010, 4 (12): 7211–7220.
- [49] Du J H, et al. Carbon, 2011, 49 (9): 1094–1100.
- [50] Ren P G, et al. Macromolecular Materials Engineering, 2011, 297 (5): 437–443.
- [51] Stabovich S, et al. Nature, 2006, 442 (7100): 282–286.
- [52] 杨波, 等. 涂料工业, 2010, 40 (9): 5.
- [53] Vincent C T, et al. Nano Lett, 2009, 9 (5): 1949.
- [54] 宋洪颂, 等. 化学工程师, 2011 (8): 1–3, 8.
- [55] Patole A S, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350 (2): 530–537.
- [56] Zhang H B, et al. Polymer, 2010, 51 (5): 1191–1196.
- [57] Ganguli S, et al. Carbon, 2008, 46 (5): 806–817.
- [58] Vadukumpully S, et al. Carbon, 2011, 49 (1): 198–205.
- [59] Kalaitzidou K, et al. Carbon, 2007, 45 (7): 1446–1452.
- [60] Wang J C, et al. Polymer International, 2001, 60 (5): 816–822.
- [61] Bunch J S, et al. Nano Letters, 2008, 8 (8): 2458–2462.
- [62] Kompton O C, et al. Advanced Materials, 2010, 22 (42): 4759–4763.
- [63] Kim H, et al. Chemistry Materials, 2010, 22 (11): 3441–3450.
- [64] Kim H, et al. Thin Solid Films, 2011, 519 (22): 7766–7771.

2015 年全球聚碳酸酯需求量将超 500 万 t

聚碳酸酯(PC)是6大通用工程塑料中唯一具有良好透明性的品种,耐冲击强度高,自身具有阻燃性。2010年全球对PC的消费量约405万t,未来几年内,世界PC的需求量将维持在7%~10%左右的增长速度,预计2015年需求量将达到515万t。预计,在“十二五”期间,我国PC的表观需求量将维持在10%~15%左右的增长速度,到2015年需求量将达到200万t左右。

2011年全球PC产能为469.5万t。其中沙特SABIC年

产131.5万t,占全球产能28%,位居世界第一。德国拜耳集团年产130万t,屈居第二。我国2011年PC产能仅为43.6万t,不到全球产能的一成。因此我国PC产业具有良好的发展前景。

“十二五”末我国力争PC产能达到110万t左右,届时国内的年需求量为170~200万t,本土化供应率达到50%~60%。据相关统计显示,截至2015年底前新增60万t左右的PC产能。

(中国聚合物网)