

# 导电聚碳酸酯/石墨烯纳米复合材料的制备

张有为<sup>1</sup> 马慧玲<sup>2\*</sup> 刘平桂<sup>1</sup> 赫丽华<sup>1</sup> 罗 文<sup>1</sup>

(1.北京航空材料研究院,隐身材料科技重点实验室,北京 100095;  
2.北京市射线应用研究中心,辐射新材料北京重点实验室,北京 100015)

**摘 要** 通过硅烷偶联剂(KH550)同步还原和改性氧化石墨烯(GO)制备得到高导电性能的石墨烯纳米片(r-GO),随后将得到的 r-GO 与聚碳酸酯(PC)复合,制备出高电导率的导电纳米复合材料(PC/r-GO)。通过 X 射线光电子能谱、X 射线衍射和热失重分析对 r-GO 的结构进行表征。结果表明:KH550 通过氨基修饰到石墨烯的表面,增加了 r-GO 与 PC 之间的相容性,并改善了 r-GO 在 PC 基体中的分散性,因此得到的导电纳米复合材料具有低的逾渗阈值( $\sim 0.34\%$ ,体积分数)。

**关键词** 聚碳酸酯,导电纳米复合材料,石墨烯,化学还原

## Preparation of polycarbonate/graphene nanocomposite with electrical conductivity

Zhang Youwei<sup>1</sup> Ma Huiling<sup>2</sup> Liu Pinggui<sup>1</sup> He Lihua<sup>1</sup> Luo Wen<sup>1</sup>

(1.Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Stealth Materials,Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095;2.Beijing Key Laboratory of Radiation Advanced Materials,Beijing Research Center for Radiation Application,Beijing 100015)

**Abstract** Simultaneously functionalization and reduction of graphene oxide (GO) was developed by simple refluxing of GO with silane coupling agent KH550 without adding other reducing agent. The structure of obtained reduced GO(r-GO) was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric Analysis. The results indicated that KH550 was functionalized on the surface of GO by the nucleophilic substitution reaction between amine groups of PPD and epoxide groups of GO. Additionally, after the incorporation of r-GO in polycarbonate (PC), PC/r-GO exhibited a sharp transition from electrically insulating to conducting behaviour with a low percolation threshold of  $\sim 0.34\%$  (volume fraction), which was attributed to the improved dispersion and the reduction of r-GO.

**Key words** polycarbonate, electrical conductive nanocomposite, graphene, chemical reduction

石墨烯是一种由碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成呈蜂巢晶格的二维平面材料。这种薄而坚固的纳米材料结构非常稳定,具有极好的电学、机械和热传导性质,其比表面积大( $\sim 2600\text{m}^2/\text{g}$ )、热稳定性高<sup>[1-3]</sup>,在催化<sup>[4-5]</sup>、电池<sup>[6]</sup>、超级电容器<sup>[7-8]</sup>和传感器<sup>[9]</sup>等领域显现出巨大的发展潜力。在众多石墨烯的制备方法中,氧化石墨烯化学还原法具有成本低廉、操作简单等优点,被认为是最有可能实现石墨烯工业化生产的方法<sup>[10]</sup>。该方法是采用强氧化剂将天然石墨氧化为氧化石墨,通过超声将氧化石墨片层剥离后用

还原剂将其还原<sup>[11]</sup>。常用的还原剂包括水合肼<sup>[12]</sup>、硼氢化钠<sup>[13]</sup>、二甲肼<sup>[14]</sup>和对苯二酚<sup>[15]</sup>等。但这些还原剂多具有毒性,并且还原后的石墨烯仍会残留部分含氧官能团,使得产物亲水憎油,极大限制了其在聚合物纳米复合材料中的应用。

通过化学还原对氧化石墨烯还原的同时进行表面功能化,可以提高石墨烯在聚合物中的分散性。例如通过二乙撑三胺对氧化石墨烯进行同步还原和功能化,得到的改性石墨烯加入到聚丙烯酸异辛酯后,可以显著地提高聚合物的机械性、导电性和热稳

基金项目:国家自然科学基金青年基金(11405168 和 11505011)

作者简介:张有为(1985-),男,博士,工程师,主要研究方向为石墨烯的辐射改性及石墨烯基聚合物的制备。

联系人:马慧玲(1984-),女,博士,副研究员,主要研究方法为功能化石墨烯及石墨烯纳米复合材料的制备。

定性<sup>[16]</sup>。本课题组之前的研究发现对苯二胺和乙二胺也可以实现氧化石墨烯的同步修饰和还原<sup>[17-18]</sup>。KH550 是含有氨基的硅烷偶联剂,广泛用于聚合物基体和填料的改性中。根据 KH550 的结构特点,使用 KH550 对氧化石墨烯进行还原和改性,并对产物进行了 X 射线衍射、X 光电子能谱和热失重等表征。结果表明,氧化石墨烯在被 KH550 还原的同时实现了表面功能化修饰。得到的还原氧化石墨烯(r-GO)的电导率高达 15S/m,与聚碳酸酯(PC)复合后制备得到高电导率的导电纳米复合材料(PC/r-GO)。由于 KH550 在还原过程中对 r-GO 的表面修饰增加了 r-GO 与 PC 之间的相容性,使得 r-GO 在 PC 基体中具有很好的分散性,因此得到的导电纳米复合材料具有低的逾渗阈值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

天然鳞片石墨,青岛市天和石墨有限公司;NaNO<sub>3</sub>,天津市福晨化学试剂厂;KMnO<sub>4</sub>,重庆昌元化工有限公司;硅烷偶联剂 KH550,南京优普化工有限公司;双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,30%);其他试剂均为分析纯。

### 1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

通过改进的 Hummer's 方法制备<sup>[9]</sup>:首先,将 5g 天然石墨和 120mL 浓硫酸加入到置于冰浴中的 500mL 三口烧瓶中机械搅拌。然后向体系中缓慢加入 2.5g NaNO<sub>3</sub>,搅拌 15min,之后再向体系中缓慢加入 15g KMnO<sub>4</sub>,搅拌 2h 后升温至 35℃,继续反应 0.5h。此后缓慢向三口烧瓶中滴加 200mL 去离子水,98℃下反应 0.5h。反应结束后,溶液颜色由黑色变为土黄色,边搅拌边向体系中依次加入 1000mL 去离子水和 20mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,静置 12h 后倒掉上层清液。再依次用 500mL 5%盐酸、去离子水洗涤至滤液呈中性后放于真空烘箱 60℃下干燥 24h。

### 1.3 KH550 还原 GO

向三口瓶中加入 0.1g GO 和 100mL 去离子水,超声(600W)剥离 0.5h 得到 GO 的水溶液。随后,将 1g KH550 加入到上述溶液中,95℃下反应 10h。反应结束后用 0.2μm 的聚丙烯膜减压抽滤,并用乙醇除去未反应的 KH550。过滤后的产物置于 80℃鼓风烘箱中放置 24h,得到 r-GO。

### 1.4 PC/r-GO 纳米复合材料的制备

PC/r-GO 纳米复合材料是通过溶液共混的方法制备得到的。步骤如下:将 0.1g r-GO 超声分散

于 100mL 四氢呋喃中,定为溶液 A;同时将 PC 溶解于 60℃的 200mL 四氢呋喃中,定为溶液 B。之后将 A 和 B 混合,用高速搅拌机在室温条件下搅拌 2h 后将混合液滴加到不断搅拌的 2L 甲醇溶液中。产物减压抽滤后,将产物放到 80℃鼓风烘箱中干燥 12h,之后转移至真空烘箱中 80℃干燥 12h。用热压机压片,于 270℃压片 30min,得到所需要的测试样品。

### 1.5 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD,XRD-6000 型,日本岛津公司)、X 光电子能谱仪(XPS,Axis Ultra DLD 型,英国 KRATOS 公司)和热失重分析仪(TGA,TG209C 型,德国 NETZSCH 公司)对产物进行表征;采用高阻仪(ZC-36 型)测量低电导率的样品;采用四探针(ZC-90G 型)测量高电导率的样品;采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)来表征导电样品中填料分散情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原表征

图 1 为 GO 和 r-GO 的 XRD 谱图。由图可知,GO 在  $2\theta=11.5^\circ$  处有一个明显的衍射峰,这个峰是 GO(200)晶面的衍射峰。该峰峰形很尖锐,说明 GO 氧化的程度很好,很均一。根据布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,求得 GO 的片层间距为 0.78nm,远高于天然石墨片层之间的距离(0.34nm)<sup>[10]</sup>。这一现象说明在天然石墨氧化过程中有大量的含氧基团插层到天然石墨的片层之间。r-GO 在  $2\theta=11.5^\circ$  处仍可以观察到一个减弱了的衍射峰,这说明用 KH550 作为还原剂还原 GO 的程度并不彻底,仍然有部分的含氧基团残留在石墨的片层上没有除去。此外,在  $2\theta=5.8^\circ$  处出现了一个明显的特征峰,通过方程计算出石墨烯的片层间距为 1.52nm,该数值大于 GO 的片层间距 0.78nm。这是因为在还原过程中,部分 KH550 的基团修饰到 r-GO 纳米片的表面,使得其片层间距进一步增加。在  $2\theta=20\sim 25^\circ$  处有一

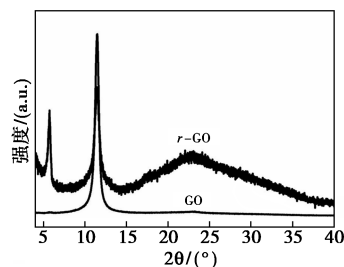


图 1 GO 和 r-GO 的 XRD 谱图

个宽的馒头形状的峰,该峰也属于 GO 的特征峰,这一特征峰的存在说明还原反应过程中有一部分 GO 被还原为 r-GO。通过 XRD 的表征结果可以推断,采用 KH550 还原 GO 的过程中,KH550 修饰到 GO 的表面,且一部分 GO 的含氧基团未被除去,另一部分 GO 被还原为结构不规整的 r-GO。

图 2 为 GO 和 r-GO 的 XPS 谱图。由图 2(a)可知,GO 具有 3 个特征峰,分别为 284.8、286.7 和 288.4 eV,对应 GO 上未被氧化的石墨骨架上的 C—C,经过强氧化剂氧化形成的含氧基团的 C—O 和 C=O 的峰。由图 2(b)可知,经过 KH550 的还原后,r-GO 的 C1s XPS 谱图发生了变化。首先,286.7 eV 处的 C—O 特征峰发生了明显的降低,这一现象说明在还原过程中大量的含氧基团被移除,GO 被还原。在 285.6 eV 处出现了 1 个新的特征峰,该峰对应的是 C—N 的特征峰。说明在还原的过程中 KH550 上的胺基和 GO 上的环氧基团发生了反应,从而使胺基修饰到了 GO 的表面。由图 2(c)可知,r-GO 的 XPS 谱图中还观察到 N 1s 的特征峰,这一现象进一步证明还原过程中 KH550 修饰到 GO 的表面。

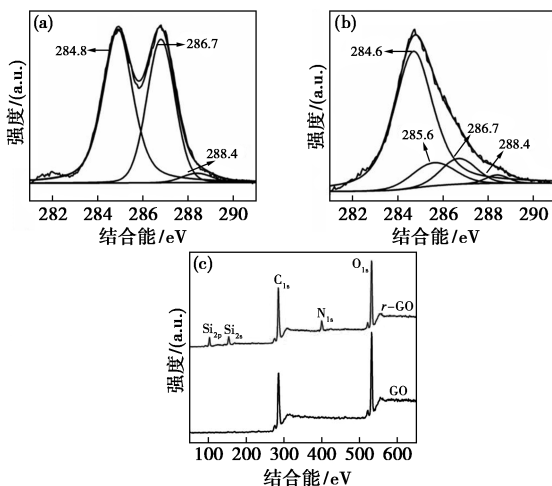


图 2 试样的 XPS 谱图

[(a)GO 的 C1s;(b)r-GO 的 C1s;(c)GO 和 r-GO 的全谱图]

GO 和 r-GO 的 TGA 曲线见图 3。由图可知,GO 在 100℃时有约 6.5%的质量损失,这是 GO 表面吸附水的蒸发造成的;在 200℃时 GO 有约 32.5%的质量损失,这归因于 GO 上部分不稳定的含氧基团在 200℃时的分解。而 r-GO 在 200℃时仅有约 9.8%的质量损失,该数值远远小于 GO 的 32.5%,因此,可以推断在还原过程中部分不稳定的含氧基团被除去。然而 GO 还原得并不彻底,仍然

有一小部分含氧基团存在,所以在 200℃仍有 9.8%的质量损失。在 450~500℃时,r-GO 出现了新的分解,这可能是因为 KH550 修饰,使得部分不稳定的含氧基团转变为更为稳定的含氧基团,提高了 r-GO 的热稳定性。

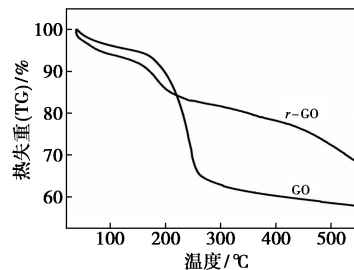


图 3 GO 和 r-GO 的 TGA 曲线图

## 2.2 PC/r-GO 的导电性能分析

将得到的 r-GO 真空抽滤得到 r-GO 薄膜,用四探针电导率仪测得其电导率为 15S/m,远高于 GO 的电导率( $\sim 1 \times 10^{-6}$  S/m)<sup>[11]</sup>,这说明 KH550 可以还原 GO,使石墨片层的  $\pi$ - $\pi$  结构得到修复。但是这个值仍低于石墨烯的理论电导率<sup>[12]</sup>(其理论电导率高达 6000S/m),这可能是 KH550 在还原过程中修饰到了 GO 上,修饰的 KH550 阻碍了石墨烯片层上的电子流动,造成 r-GO 的导电性能有所下降。但是由于 KH550 的修饰,制得的 r-GO 可以保持较为优异的导电性能,此外胺基的修饰使其能够很好地分散在 PC 中。

PC/r-GO 的导电曲线见图 4。由图可知,当 r-GO 含量小于 0.34%(体积分数,下同)时,石墨烯片层不能形成导电网络,复合物因此展现出绝缘材料的性能。当 r-GO 含量进一步增加时,PC/r-GO 的电导率出现了明显的增加,这是因为随着 r-GO 含量的增加,石墨烯片层在 PC 基体中形成了导电网络,且随着 r-GO 含量的增加,导电网络形成得更为完善,PC/r-GO 的电导率也逐渐升高。电导率锐增时的体积分数被称为聚合物的导电逾渗阈值,该数值是衡量聚合物导电网络形成的临界值,PC/r-GO

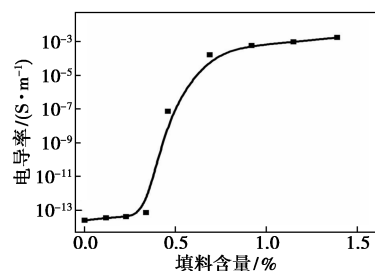


图 4 PC/r-GO 的导电曲线图

纳米复合材料的导电逾渗阈值为 0.34%。而当 r-GO 的体积分数为 0.92% 时,石墨烯片层在聚合物基体中已经形成了很好的导电网络,这时增加 r-GO 的含量,PC/r-GO 电导率的增加并不明显。

PC/r-GO 低的导电逾渗阈值归因于 r-GO 在聚合物基体中具有良好的分散。图 5 为 PC/r-GO 的 SEM 图。由图可知,r-GO 在 PC 基体中确实具有良好的分散。由于 r-GO 表面修饰的 KH550 的胺基可以和 PC 主链上的含氧基团形成氢键作用,因此 r-GO 可以很好地分散在 PC 基体中,从而更容易形成导电网络,因此 PC/r-GO 具有很好的导电性能。

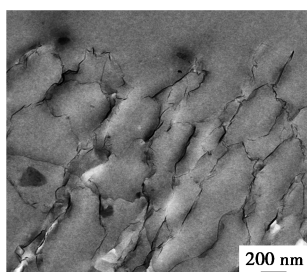


图 5 PC/r-GO 的 SEM 图

### 3 结论

(1)KH550 可以实现 GO 的还原与功能化修饰。但由于修饰的 KH550 阻碍了 r-GO 片层上的电子流动,造成 r-GO 薄膜的导电性能不如理论值。

(2)由于 r-GO 表面修饰的 KH550 的胺基可以和 PC 主链上的含氧基团形成氢键作用,因此 r-GO 可以很好的分散在 PC 基体中,制备的导电聚合物的逾渗阈值仅为 0.34%。

### 参考文献

- [1] Yang Jing, Li Xiaofeng, Han Shuang. Air-dried, high-density graphene hybrid aerogels for phase change composites with exceptional thermal conductivity and shape stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(46): 18067-18074.
- [2] Chen Pengpeng, Deng Guoqing, Hu Donghua, et al. Enhanced mechanical properties and thermal stability of PSMA by functionalized graphene nanosheets[J]. RSC Advances, 2016, 6(73): 68748-68753.
- [3] 马慧玲, 张龙, 张有为, 等. 水溶液体系中氧化石墨烯的  $\gamma$  射线辐射还原[J]. 物理化学学报, 2015, 31(10): 2016-2022.
- [4] Navaeae Aso, Salimi Abdollah. Graphene-supported pyrene-functionalized amino-carbon nanotube: a novel hybrid architecture of laccase immobilization as effective bioelectrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(14): 7623-7630.
- [5] 耿海康, 李颖, 张千, 等. 氧化锌量子点修饰磁性石墨烯三元复合材料制备和光催化性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 53-55.
- [6] Kim Chunggho, Kim Jinwook, Kim Hunhong, et al. Graphene oxide assisted synthesis of self-assembled zinc oxide for lithium-ion battery anode[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(23): 8498-8503.
- [7] Wang Faxing, Wang Chun, Zhao Yujuan, et al. A quasi-solid-state Li-ion capacitor based on porous  $\text{TiO}_2$  hollow microspheres wrapped with graphene nanosheets[J]. Small, 2016, 12(45): 6207-6213.
- [8] 傅深娜, 马利, 陈红冲, 等. 三维(3D)石墨烯-聚苯胺复合材料在超级电容器中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 7-9.
- [9] Tang Feng, Cong Longchao, Saucedo Nuvia Maria, et al. An electrochemically reduced graphene oxide chemiresistive sensor for sensitive detection of  $\text{Hg}^{2+}$  ion in water samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 226-233.
- [10] Zhang Youwei, Ma Huiling, Zhang Qilu, et al. Facile synthesis of well-dispersed graphene by gamma-ray induced reduction of graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(26): 13064-13069.
- [11] Kyu M I, L J H, Ruoff R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization[J]. Nature Communications, 2010, 1(6): 73.
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [13] Si Yongchao, Samuski Edward T. Synthesis of water soluble graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(6): 1679-1682.
- [14] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [15] Wang Guoxiu, Yang Juan, Park Jinsoo, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(22): 8192-8195.
- [16] Su Zheng, Wang Hua, Tian Konghu, et al. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide with wrinkled structure by diethylenetriamine (DETA) and their reinforcing effects in the flexible poly(2-ethylhexyl acrylate) (P2EHA) films[J]. Composites: Part A-Applied Science and Manufacturing, 2016, 84: 64-75.
- [17] Ma Huiling, Zhang Haobin, Hu Qihui, et al. Functionalization and reduction of graphene oxide with p-phenylene diamine for electrically conductive and thermally stable polystyrene composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(4): 1948-1953.
- [18] Ma Huiling, Zhang Youwei, Hu Qihui, et al. Chemical reduction and removal of  $\text{Cr(VI)}$  from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(13): 5914-5916.

收稿日期: 2017-02-28