

石墨烯涂层棉织物的制备及性能研究

钟智丽 万 佳 王玉新 史晓腾

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘 要 以氧化石墨烯为原料、L-抗坏血酸为还原剂,采用化学还原法通过多次浸渍-还原过程,制备了涂层次数不同的石墨烯涂层纯棉织物,并分别命名为 C-GO、C-1RGO、C-2RGO、C-3RGO。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线光电子能谱分析(XPS)及傅里叶变换衰减全反射红外光谱分析(FTIR-ATR)对织物进行表征,分析氧化石墨烯的还原程度。结果表明,首次浸渍于氧化石墨烯分散液后,纤维表面附着少量氧化石墨烯,随着浸渍-还原过程的进行,纤维表面完全被石墨烯片层包覆且包覆均匀。导电性测试结果显示,石墨烯涂层棉织物具有较好的导电性,且随着还原次数的增加,导电性逐渐变得更好;多次还原后,织物表面 C/O 原子比例逐渐升高,还原程度加剧,进而证明织物导电性得到改善。

关键词 氧化石墨烯,石墨烯,棉织物,L-抗坏血酸

Preparation and property of graphene coated cotton fabric

Zhong Zhili Wan Jia Wang Yuxin Shi Xiaoteng

(College of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract A way to synthesize graphene-coated fabrics was reported adopting graphene oxide as raw material and L-ascorbic acid as reductant. Through multiple impregnation-reduction process, the graphene oxide/graphene coating fabrics were obtained, named C-GO, C-1RGO, C-2RGO, C-3RGO respectively. Field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR) were used to characterize and analyze the reduction degree of graphene oxide. It showed that fibers can be attached to a small amount of graphene oxide after dipped in graphene oxide dispersion for one time. With multiple impregnation-reduction process, the fibers' surfaces were completely and uniformly coated with graphene. The conductivity test results showed that the graphene coated cotton fabric had better conductivity, and with the increase of reduction, the conductivity gradually became better. With the increase of reduction, C/O atom ratio of fabric surface increased gradually, which indicated the adequacy of the reduction was increased and thus assisted to prove the gain and improvement of the fabric conductivity. A reference for the application of graphene in the textile field was provided.

Key words graphene oxide, graphene, cotton fabric, L-ascorbic acid

石墨烯是二维碳原子片层,是目前生产出的最薄的材料。石墨烯具有导电、导热性和极高的化学稳定性,在复合材料^[1]、超级电容器^[2]、透明电极^[3]、太阳能电池^[4]、储氢材料^[5]、催化剂载体^[6]、生物支架材料、传感器^[7]等领域得到广泛应用。

近年来,众多研究者将纳米材料与纺织品结合以制备柔韧、轻薄的织物,这类织物可以达到能量转换和储能的效果。石墨烯因具有优异的导电、导热及光学性能而备受关注;另一方面,纺织品表面积大,柔韧性及力学性能优良,适宜与纳米材料结合并赋予纺织品更多功能,如抗紫外线、超疏水性、自清洁整理、防污、抗菌、生物催化性、生物相容性、导电、

防静电、耐磨和阻燃等。

目前,石墨烯包括石墨烯纤维^[8-9]、石墨烯共混纤维^[10]、石墨烯织物^[11]、抗菌织物^[12]、防静电织物和导电织物等,在纺织领域的应用非常广泛^[13-15]。2011 年, Xu 等^[16]用湿法纺丝技术首次成功纺制出石墨烯纤维,采用氧化石墨烯(GO)纺丝,然后再进行化学还原,得到石墨烯纤维。Molina 等^[17]采用传统的浸渍-还原方法,以 GO 为原料、连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)为还原剂制备了石墨烯涂层涤纶织物,织物表现出导电性能。Zhao 等^[12]采用 GO,制备了抗菌效果优良的棉织物,经 100 次洗涤后,织物抗菌率依然保持在 90% 以上。

本研究以 *L*-抗坏血酸为酸性还原剂,以片径规格较大的 GO 和纯棉织物为主要原料,采用化学还原法通过多次浸渍-还原过程制备了石墨烯涂层棉织物,对石墨烯与纤维之间的附着状态、附着牢度以及棉织物的导电性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

GO 水溶胶:片径 $48\mu\text{m}$,质量浓度 10mg/mL ,分散于水中,北京中科纳通电子科技有限公司;还原剂 *L*-抗坏血酸,天津科密欧化学试剂有限公司;纯棉织物(经纬纱线密度均为 25tex ,经密 260 根/10cm,纬密 220 根/10cm,克重 126g/m^2),实验室自备。

1.2 仪器

电子天平(CP224C 型),奥豪斯仪器(上海)有限公司;电热恒温水浴锅(DZKW-S-6 型),余姚市东方电子仪器厂;万用电炉(DL-1 型),北京中兴伟业仪器公司;超声波分散器(XR-8144GW 型),常州市鑫仁超声波设备有限公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800 型),日本日立公司;傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(FTIR-ATR, Tensor37 型),德国 Bruker 公司,扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率为 4cm^{-1} ;X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS Ultra DLD 型),日本岛津-Kratos 公司,能量分辨率 $0.48\text{eV}/(\text{Ag } 3\text{d}_{5/2})$;宽频介电谱仪(BDS, Concept 80 型),德国 Novocontrol.GmbH 公司。

1.3 实验方法

石墨烯涂层棉织物制备过程主要涉及 GO 的分散、GO 涂层棉织物的制备以及 GO 涂层棉织物的还原过程,实验流程如图 1 所示。

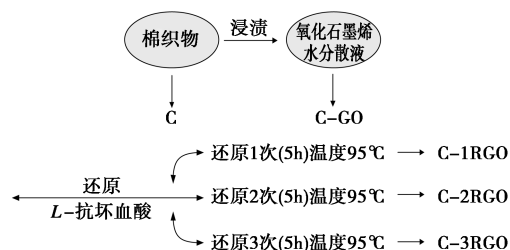


图 1 实验流程图

首先,对高浓度 GO 水溶胶进行稀释。取 GO 水溶胶 6mL ,加蒸馏水稀释至 30mL ,超声处理稀释溶液 2h。将质量 3g 的织物浸泡在 30mL GO 分散液中,然后置于恒温水浴锅中常温浸泡 2h。浸泡完毕取出织物,于 70°C 烘箱中烘干 2h,所得样品命名

为 C-GO。

用电子天平称取 4g *L*-抗坏血酸,溶于 30mL 蒸馏水,将溶液置于 95°C 水浴锅中,然后把 C-GO 织物投入 *L*-抗坏血酸溶液中还原 5h,还原后将织物置于烘箱,于 70°C 持续烘干 6h,得到干燥的样品 C-1RGO。重复上述浸渍-还原操作,得到样品 C-2RGO 和 C-3RGO。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

图 2 为纯棉织物、C-GO、C-1RGO、C-3RGO 样品的 FESEM 图。图 2(a)为放大 1000 倍的纯棉织物纤维形貌。从图可以看出,纯棉纤维细而长,呈扁平带状结构,有天然的扭转,一般称其为棉的“天然转曲”。图 2(b)为棉织物在 GO 分散液中浸泡涂层 2h 后的纤维形貌。与图 2(a)对比可发现,处理后的棉织物表面纤维表层已经形成 GO 包覆层,但纤维包覆率不是很高。图 2(c)为放大 1000 倍的 C-1RGO 样品纤维形貌。从图可以看出,通过涂层处理在棉织物表面形成了石墨烯包覆层,该包覆层存在大量褶皱,表面较粗糙。图 2(d)为放大 2500 倍的 C-3RGO 样品纤维形貌,从图可见石墨烯片层已均匀地包覆在棉纤维表面。观察图 2(c)和图 2(d)发现,经过酸性还原剂的长时间处理,棉纤维并未出现断裂现象或表面受到破坏,这也证明石墨烯片层对棉纤维的包覆及保护效果较好。

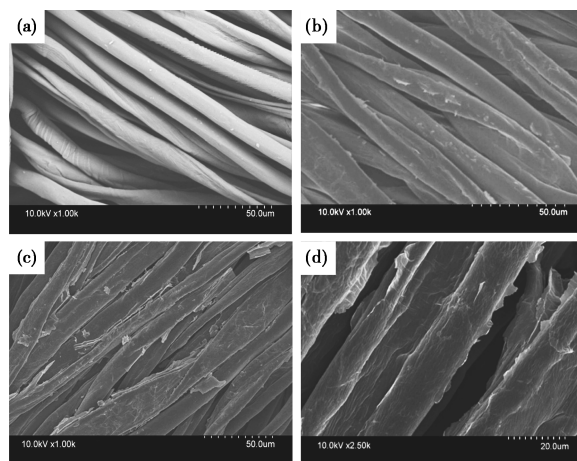


图 2 不同样品的 FESEM 图

[(a)纯棉织物;(b)C-GO;(c)C-1RGO;(d)C-3RGO]

2.2 FTIR-ATR 表征

Molina 等^[17]对 GO 及石墨烯粉体进行了 FTIR-ATR 测试。测试结果显示,在 $1720, 1613, 1220, 1050\text{cm}^{-1}$ 处依次出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{C}-\text{C}$

骨架振动、C—OH 伸缩振动、C—O 伸缩振动特征峰。

对附着在棉织物表层的 GO 及石墨烯涂层进行测试, C-GO、C-3RGO 样品 FTIR-ART 谱图如图 3 所示。从图可以看出: 在 1714.917cm^{-1} 处出现 C=O 的伸缩振动峰; 在 1648.866cm^{-1} 处出现的是由 C—C 构成的骨架振动峰; 在 1317.896cm^{-1} 处出现 C—OH 特征峰, 该特征峰为 C—O 伸缩振动与 O—H 变形的耦合; 1050.112cm^{-1} 处出现的是 C—O 伸缩振动峰。得出的结论与 Molina 等的结论基本一致, 但当 GO 被还原后, 所有峰值与 Molina 等的测试结果并不相同。如图 3 所示, GO 还原后, 含氧基团仍然存在, 只是峰位和峰强度有轻微的变化。

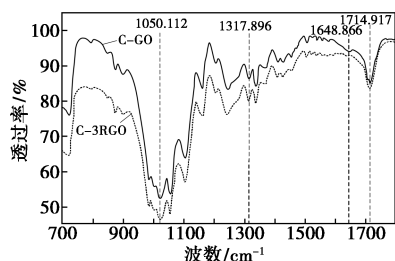


图 3 C-GO 和 C-3RGO 样品的 FTIR-ATR 谱图

2.3 XPS 分析

图 4(a)—图 4(d) 分别为样品 C-GO、C-1RGO、C-2RGO、C-3RGO 的 XPS 谱图, 通过测试检测到样品中存在 C、O、N、Si 等元素。

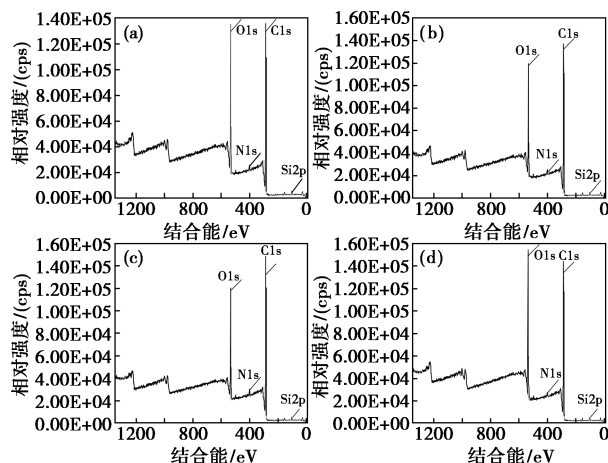


图 4 样品的 XPS 谱图

[(a)C-GO; (b)C-1RGO; (c)C-2RGO; (d)C-3RGO]

对样品 XPS 测试中的 C1s 峰进行分峰处理, 结果见表 1。从表 1 可知, 分峰处理后 4 个样品均出现 4 个峰。以 C-1RGO 为例, 第 1 个峰的结合能为 284.66eV , 为石墨骨架中 C—C 键的结合能, 第 2—4 个峰的结合能依次为 285.94eV 、 287.43eV 、

286.44eV , 分别代表 C—O—H、O=C—O—H、C—O—C/C=O 键的结合能。从样品结合能来看, 彼此差异不大, 但样品 C-GO 中 C—C 键的含量明显低于石墨烯涂层织物的含量, 其含氧基团的含量远大于石墨烯涂层织物, 随着还原次数的增多, 样品中 C—C 键的含量逐渐增大到 64.43% , 表明还原的充分性在增强。

表 1 样品的 C1s 分峰结果

样品	C-GO	C-1RGO	C-2RGO	C-3RGO
C—C 键结合能/eV	284.68	284.66	284.84	284.90
C—O—H 键结合能/eV	285.11	285.94	285.42	286.43
O=C—O—H 键结合能/eV	287.63	287.43	287.49	288.80
C—O—C/C=O 键结合能/eV	286.72	286.44	286.46	287.40
C—C 键含量/%	30.46	60.12	62.45	64.43

对样品 XPS 测试中的 O1s 峰进行分峰处理, 结果见表 2。从表 2 可知, 分峰处理后样品均出现 3 个峰。以 C-1RGO 为例, 样品在 533.49eV 、 532.20eV 、 532.80eV 处出现 3 个峰, 分别代表 C—O、C=O、C—O—H/C—O—C 键的结合能。

表 2 样品的 O1s 分峰结果

样品	C-GO	C-1RGO	C-2RGO	C-3RGO
C—O 键结合能/eV	533.63	533.49	533.21	533.55
C=O 键结合能/eV	532.16	532.20	531.99	532.04
C—O—H/C—O—C 键结合能/eV	532.99	532.80	532.59	532.82

表 3 为不同样品的 O1s/C1s 原子比。从 O1s/C1s 原子比可以看出, 样品 C-GO 的 O1s/C1s 原子比为 32.25, 高于 C-1RGO、C-2RGO、C-3RGO 的 O1s/C1s 原子比, 表明还原过程的发生和还原程度加剧。

表 3 不同样品的 O1s/C1s 原子比

样品	C-GO	C-1RGO	C-2RGO	C-3RGO
O1s/C1s 原子比	32.25	31.30	25.78	25.40

通过上述 XPS 分析不难发现, 随着还原次数的增加, 还原时间的延长, 所得样品的氧原子含量逐渐减少。当还原时间由 5h 延长至 10h 时, O1s/C1s 原子比明显缩小, 这说明经过 5h 还原后, 样品表面仍然存在一定量的含氧基团, 还原并不充分, 继而会对织物整体导电性能产生影响。当还原时间由 10h 延长到 15h 后, 样品中 O1s/C1s 原子比发生了微小的变化, 表明还原已比较充分。由此得出, 还原时间维持在 15h 左右较适宜。

2.4 导电性研究

图 5 为宽频介电谱仪测试的样品频率-阻抗、频率-相角曲线图。由图可知:低频时,纯棉织物的阻抗值为 $10^9 \Omega$,随着频率的增大,阻抗值降低,显示出样品的绝缘性;C-GO 阻抗值基本没有变化,呈现出绝缘性;随着还原次数的增加,织物阻抗值明显降低(C-3RGO 样品阻抗值在 $10^2 \sim 10^3 \Omega$ 之间),且阻抗值并未随着频率的变化而变化,呈现出电阻性和良好的导电性,其阻抗值比纯棉织物降低了 6—7 个数量级。

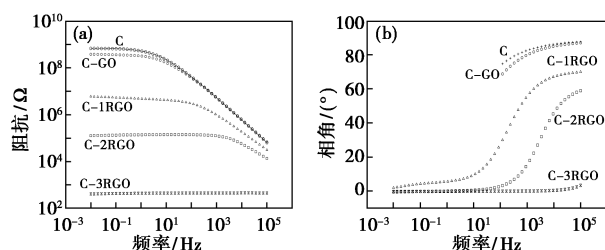


图 5 样品的频率-阻抗、频率-相角曲线图

观察棉织物样品的频率-相角曲线发现,纯棉织物与 C-GO 的相角接近 100° ,在交流电下显示出电容性,由于二者阻抗值较大,低频条件下存在严重的扰动,所以低频时相角并未绘出。而随着还原次数的增加,石墨烯涂层棉织物相角逐渐趋于 0° ,显示出电阻性。由此可见,石墨烯涂层棉织物具有较好的导电性,且随着浸渍-还原次数的增加,导电性逐渐变得更强。

3 结论

(1)用石墨烯对纯棉织物进行涂层处理,采用浸渍-还原法制备石墨烯涂层棉织物,且石墨烯对棉纤维表面的包覆效果良好。浸渍-还原次数影响着石墨烯对织物表面的包覆效果,涂层次数增多,纤维表面石墨烯包覆层加厚,织物内部纤维也得到包覆且效果良好。

(2)FTIR-ATR 表征结果显示:C-GO 及 C-3RGO 织物在 1714.917cm^{-1} 处出现 C=O 的伸缩振动峰;在 1648.866cm^{-1} 处出现由 C—C 构成的骨架振动峰;在 1317cm^{-1} 出现的是 C—OH 特征峰(为 C—O 伸缩振动与 O—H 变形的耦合); 1050.112cm^{-1} 处出现 C—O 伸缩振动峰,说明二者的官能团基本一致,只是峰强略有变化。

(3)随着还原次数的增多,C-3RGO 样品中 C—C 键的含量逐渐增大到 64.43%,表明还原的充分性在增强;C-GO 样品的 O1s/C1s 原子比为 32.25,

高于样品 C-1RGO、C-2RGO、C-3RGO。

(4)C-GO 无导电性,但随着浸渍-还原次数的增加,样品阻抗值明显降低,C-3RGO 织物的阻抗值在 $10^2 \sim 10^3 \Omega$ 之间,比纯棉织物降低了 6—7 个数量级;纯棉织物与 C-GO 的相角接近 100° ,在交流电下显示出电容性,而随着还原次数的增加,石墨烯涂层棉织物相角逐渐趋于 0° ,显示出电阻性。

参考文献

- [1] 周冠蔚,何雨石,杨晓伟,等.石墨烯及其复合材料在锂离子电池中的应用[J].化学进展,2012,24(2):235-245.
- [2] 张勇,陈腾飞,张建,等.石墨烯的制备及其超级电容性能[J].北京科技大学学报,2014,36(7):931-937.
- [3] 刘沛波,杨俊,魏大鹏,等.柔性透明纳米发电机的电极材料研究现状[J].功能材料,2017,48(1):1019-1028.
- [4] 张超,陈学康,郭磊,等.石墨烯太阳能电池透明电极的可行性分析[J].真空与低温,2012,18(3):160-166.
- [5] 万勇,马延灿,冯瑞华,等.石墨烯国际发展态势分析[J].科学观察,2010,5(3):25-34.
- [6] Nam K W, Song J, Oh K H, et al. Monodispersed PtCo nanoparticles on hexadecyltrimethylammonium bromide treated graphene as an effective oxygen reduction reaction catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. Carbon, 2012, 50(10):3739-3747.
- [7] Castro E V, Ochoa H, Katsnelson M I, et al. Limits on charge carrier mobility in suspended graphene due to flexural phonons[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(26):266601.
- [8] 张克勤,杜德壮.石墨烯功能纤维[J].纺织学报,2016,37(10):153-157.
- [9] Xu Z, Liu Z, Sun H Y, et al. Highly electrically conductive Ag-doped graphene fibers as stretchable conductors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(23):3249.
- [10] 莫高明,陈宜波,陈友汜,等.一种石墨烯改性的聚丙烯腈基碳纤维的制备方法:中国,201110450967.6[P].2012-07-04.
- [11] Li X, Sun P Z, Fan L L, et al. Multifunctional graphene woven fabrics[J]. Scientific Reports, 2012, 2(5):395.
- [12] Zhao J M, Deng B, Lv M, et al. Graphene oxide-based antibacterial cotton fabrics[J]. Advanced Healthcare Materials, 2013, 2(9):1259-1266.
- [13] Shateri-Khalilabad M, Yazdandshenas M E. Preparation of superhydrophobic electroconductive graphene-coated cotton cellulose[J]. Cellulose, 2013, 20(2):963-972.
- [14] 朱如华,樊理山,王曙东,等.抗静电纺织矿服面料及石墨烯在该面料中的应用[J].山东纺织经济,2012(12):38-39;59.
- [15] 赵兵,祁宁.石墨烯和氧化石墨烯在纺织印染中的应用[J].印染,2014,40(5):49-52.
- [16] Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres[J]. Nature Communications, 2011, 2(1):571.
- [17] Molina J, Fernández J, Río A I D, et al. Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2013, 279(279):46-54.

收稿日期:2017-07-22

修稿日期:2018-09-01