

石墨烯/聚苯胺/四氧化三锰纳米复合材料的制备

任莉君 张新博 陆 航 谭红艳

(宝鸡文理学院化学化工学院,铁电功能材料工程中心,陕西省植物化学重点实验室,宝鸡 721013)

摘 要 成功制备了石墨烯/聚苯胺/四氧化三锰(RGO/PANI/Mn₃O₄)纳米复合材料。首先,以过硫酸铵(APS)为氧化剂,在氧化石墨烯(GO)片层上氧化聚合苯胺单体,制备氧化石墨烯/聚苯胺(GO/PANI),再通过水热法将 GO 还原并热解 Mn(Ac)₂·4H₂O 从而制得 RGO/PANI/Mn₃O₄ 复合材料。形貌和结构表征结果表明 Mn₃O₄ 纳米颗粒均匀生长在以 PANI 为导电连接层的 RGO 片层上。

关键词 石墨烯,聚苯胺,四氧化三锰,纳米复合材料

Preparation of RGO/PANI/Mn₃O₄ composite nanomaterial

Ren Lijun Zhang Xinbo Lu Hang Tan Hongyan

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research Center of Advanced Ferroelectric Functional Materials, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013)

Abstract The reduced graphene oxide/polyaniline/mangano-manganic oxide (RGO/PANI/Mn₃O₄) composite nanomaterial was successfully prepared. The graphene oxide/polyaniline (GO/PANI) was prepared by chemical oxidative polymerization by using APS as oxidizing agent firstly, then the RGO/PANI/Mn₃O₄ was obtained by hydrothermal treatment of GO/PANI and Mn(Ac)₂·4H₂O. The morphology and structure of the materials were characterized and the results showed that Mn₃O₄ nanoparticles were grown on RGO layer uniformly with PANI as conducting connection layer.

Key words reduced graphene oxide, polyaniline, mangano-manganic oxide, composite nanomaterial

纳米复合材料是最具应用潜力的材料之一。由于纳米分散相具有强的界面相互作用和大的比表面积,从而使得纳米复合材料表现出独特的性能。这为设计制备高性能新材料提供了新的机遇^[1-3]。目前关于石墨烯/导电聚合物/锰氧化物三元复合材料的研究较少,由于材料本身制备条件的复杂性和顺序性,需要合理设计结构,才能得到性能优异的三元复合材料,因此优化三元复合材料制备方法尚需进行大量探索。目前制备方法主要有化学法和电化学法。Wang 等^[4]制备了一种新型的硫化石墨烯/二氧化锰/聚苯胺三元复合材料,以 KMnO₄ 为氧化剂采用原位聚合法制备的复合材料中 5~10nm 的二氧化锰/聚苯胺颗粒沉积在硫化石墨烯纳米片层表面。姚添元^[5]以 KMnO₄ 为氧化剂,苯胺为还原剂,常温一步法制备氧化石墨烯/二氧化锰/聚苯胺

(GO/MnO₂/PANI)三元复合材料。该复合材料微观结构呈片层状,且具有良好的电化学性能。Yu 等^[6]以石墨烯修饰的玻璃碳电极为工作电极,首先以 Mn(Ac)₂·4H₂O 为电解质溶液采用电化学沉积技术制备石墨烯/二氧化锰(RGO/MnO₂)复合材料,再进一步在其上电沉积 PANI 得到 RGO/MnO₂/PANI 三元复合材料。电化学法设备简单,操作方便,制备的产品纯度高,但其最大的缺点是由于受到电极表面积的限制难以大批量生产。

由于材料本身制备条件的复杂性和顺序性,需要合理设计结构才能得到性能优异的三元复合材料,因此优化三元复合材料制备方法尚需进行大量探索。本研究以柔性石墨烯为生长基体, PANI 为导电连接层,使 Mn₃O₄ 均匀生长在连接层上,从而制备了 RGO/PANI/Mn₃O₄ 三元纳米复合材料。

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ2065);宝鸡市科技计划项目(2017JH2-04);宝鸡文理学院博士启动项目(ZK2017031);宝鸡文理学院大学生创新创业训练计划项目(2017dc108)

作者简介:任莉君(1981-),女,讲师,主要从事超级电容器电极材料方面的研究。

用柔性石墨烯作支撑,导电性好的 PANI 作为连接物,有助于 Mn_3O_4 纳米颗粒在石墨烯片层上均匀生长,从而制备出纳米颗粒分布均匀的三元纳米复合材料。该复合材料将有望应用于超级电容器电极材料、催化和传感器等方面。

1 实验部分

1.1 GO/PANI 和 RGO/PANI 的制备

采用改进的 Hummers 法^[7]制备氧化石墨,将 100mg 氧化石墨超声 2h 分散于 200mL 超纯水中,制得 0.5mg/mL GO 分散液备用。称取 5mg 十二烷基硫酸钠溶解于 25mL 超纯水中,将 150 μL 苯胺加入其中搅拌均匀。另取 30mL 0.5mg/mL 的 GO 分散液与其混合,搅拌均匀后,超声处理 15min;另外,将 25mL 溶有 0.35g 过硫酸铵(APS)的 1mol/L HCl 缓慢加入上述分散液中,30min 滴完后搅拌均匀,在冰浴中($\sim 5^\circ\text{C}$)搅拌反应 12h。将墨绿色悬浮液抽滤,洗涤抽滤后真空 60°C 干燥 10h,得 GO/PANI 固体粉末样;将冰浴中反应制得的墨绿色 GO/PANI 悬浮液抽滤后超声分散于 40mL 超纯水中,将 40mL GO/PANI 分散液移入反应釜中 180°C 水热反应 12h,冷却至室温得产物 RGO/PANI 分散液,抽滤洗涤后真空 60°C 干燥 10h 得 RGO/PANI 固体粉末样。

1.2 RGO/PANI/ Mn_3O_4 的制备

向 20mL GO/PANI 分散液中加入 0.15g $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,搅拌均匀后 180°C 水热反应 12h。冷却至室温,抽滤洗涤后,真空 60°C 干燥 10h,得最终产物 RGO/PANI/ Mn_3O_4 。根据各个阶段产物反应前后的质量差计算得到复合材料 RGO/PANI/ Mn_3O_4 中 PANI 和 Mn_3O_4 的质量分数分别为 47% 和 35%。

1.3 PANI 和 Mn_3O_4 的制备

将 150 μL 苯胺溶解于 55mL 水中,将 25mL 溶有 0.35g APS 的 1mol/L 盐酸缓慢加入上述溶液中搅拌均匀,在冰浴中搅拌反应 12h。将所得墨绿色悬浮液进行抽滤洗涤,真空 60°C 干燥 10h,制得 PANI 固体粉末样。在 20mL 超纯水中加入 0.15g $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,搅拌均匀后 180°C 水热 12h。冷却至室温,抽滤洗涤,真空 60°C 干燥 10h,制得 Mn_3O_4 固体粉末样。

1.4 分析与表征

采用粉末衍射仪(XRD, Rigaku D/Max-3c 型,日本理学公司)对样品进行 XRD 物相分析,测试条

件:Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线($\lambda = 0.154\text{nm}$),Ni 滤波,电压和电流分别为 40kV 和 30mA,扫描范围为 $5 \sim 60^\circ(2\theta)$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$;样品的表面形貌观察所用仪器为冷场发射扫描电镜(FE-SEM, SU8020 型,日立高新技术公司);样品的微观形貌观察分析所用仪器为透射电镜(TEM, JEM-2100 型,日本电子公司);采用红外光谱仪(FT-IR, EQUINX55 型,德国布鲁克公司),KBr 压片法测定试样的红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

RGO、RGO/PANI 和 RGO/PANI/ Mn_3O_4 的 FE-SEM 图见图 1。由图可知,RGO 呈柔软的薄片层状形貌,且层与层之间十分松散。这是因为 RGO 是由冷冻干燥而得来的,层间水分的去除速度较慢,层与层之间的结合是非常松散的,因此表现出非常蓬松的形貌。RGO 片层上生长 PANI 之后,片层变厚,直径约为 10nm 的针状 PANI 均匀垂直生长在柔性 RGO 片层上且片层产物在分散性良好。当在其上生长 Mn_3O_4 纳米颗粒之后,所得 RGO/PANI/ Mn_3O_4 复合材料片层变厚,片层上的颗粒尺寸较之前变大且分布均匀,片层进一步变厚。

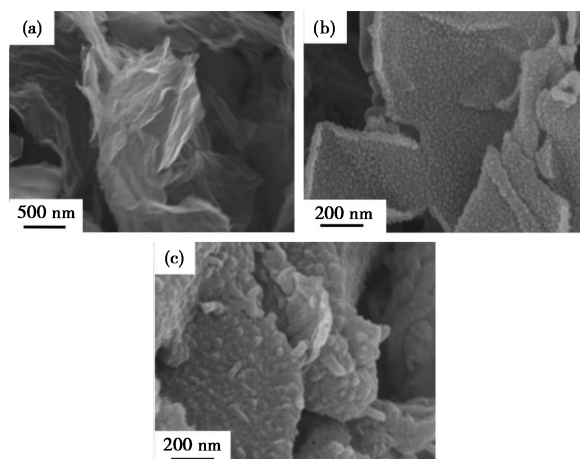


图1 RGO(a)、RGO/PANI(b)和 RGO/PANI/ Mn_3O_4 (c)的 FE-SEM 图

图 2 为 RGO、RGO/PANI 和 RGO/PANI/ Mn_3O_4 的 TEM 图。由图可知,RGO 呈现出带有褶皱的薄纱状形貌,面积约为几百平方纳米。另外,图中的褶皱和卷曲现象明显,这是由于单层石墨烯的内在热应力所致^[8]。在 RGO/PANI 中,可以明显观察到针状 PANI 均匀生长在 RGO 片层上。当生长上 Mn_3O_4 之后,片层明显变厚且片层上的颗粒增大,这与 FE-SEM 结果一致。

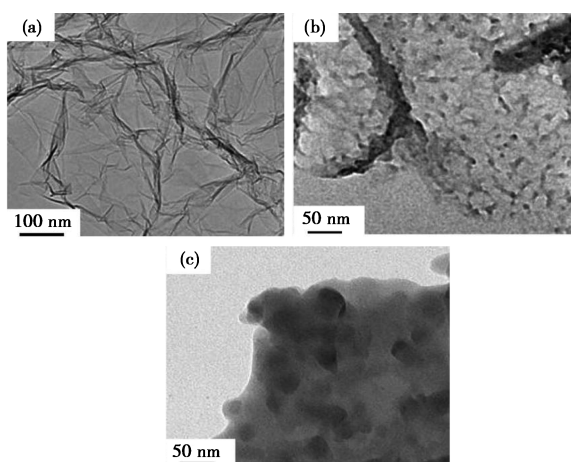


图 2 RGO(a)、RGO/PANI(b)和 RGO/PANI/Mn₃O₄ (c) 的 TEM 图

2.2 结构表征

图 3 为 RGO、PANI、Mn₃O₄、RGO/PANI 和 RGO/PANI/Mn₃O₄ 的 XRD 谱图。由图可知, RGO 在 $2\theta=25^\circ$ 处出现强度很弱的宽化衍射峰, 对应于石墨烯材料的 (002) 衍射面^[9]。PANI 在 $2\theta=8^\circ$ 、 15° 、 20° 和 25° 处均出现衍射峰, 在 $2\theta=15^\circ$ 、 20° 和 25° 处出现的衍射峰是 PANI 的特征衍射峰, 分别归属为周期平行于聚合物分子链和周期垂直于聚合物

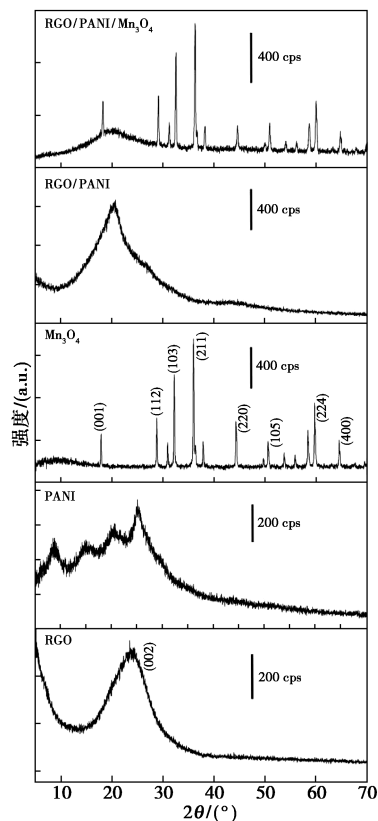


图 3 RGO、PANI、Mn₃O₄、RGO/PANI 和 RGO/PANI/Mn₃O₄ 的 XRD 谱图

分子链^[10]。此外, 在 $2\theta=8^\circ$ 处出现的衍射峰归属为 PANI 主链上的氮原子和掺杂剂之间的短程有序^[11]。因此, 制备的 PANI 具有一定的结晶性。所制备 Mn₃O₄ 的 XRD 谱图与标准卡片一致 (JCPDS card no. 24-0734)^[12-13]。RGO/PANI 在 $2\theta=20^\circ$ 处出现衍射峰, 与纯 PANI 相比, 出现在 $2\theta=8^\circ$ 、 15° 和 25° 的衍射峰消失, 表明 RGO 与 PANI 复合后 PANI 的结晶性变差。RGO/PANI/Mn₃O₄ 在 $2\theta=20^\circ$ 处出现衍射峰, 表明纳米复合材料中 RGO/PANI 的存在, 此外一系列尖锐衍射峰的出现与 Mn₃O₄ 纯相衍射峰位置重合, 表明成功制备了三元复合物 RGO/PANI/Mn₃O₄。

RGO、PANI、Mn₃O₄、RGO/PANI 和 RGO/PANI/Mn₃O₄ 的 FT-IR 谱图见图 4。由图可知, RGO 在 1556 和 1176cm⁻¹ 处为碳骨架的弯曲振动峰^[14]。PANI 在 1568cm⁻¹、1487cm⁻¹、1298cm⁻¹、1132cm⁻¹ 和 801cm⁻¹ 处出现较强吸收峰, 与文献报道的典型 PANI 红外光谱特征吸收峰一致^[15], 1568 和 1487cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应于掺杂态 PANI 分子链上醌式结构和苯式结构中的 C=C 伸缩振动特征吸收峰, 1298cm⁻¹ 为苯环上的 C—N 伸缩振动特征吸收峰, 1146cm⁻¹ 为苯环中 C—H 面内弯曲振动特征吸收峰, 而 821cm⁻¹ 则对应于 1,4 取代苯环中 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰。Mn₃O₄ 在 632 和 528cm⁻¹ 处为 Mn—O 的振动吸收峰。在 RGO/PANI 和 RGO/PANI/Mn₃O₄ 的 XRD 谱图中, 有 RGO 和 PANI 特征峰的出现, 表明复合物中 RGO 和 PANI 的存在, 与 RGO/PANI 相比, 在 RGO/PANI/Mn₃O₄ 的 FT-IR 谱图中, 出现了 Mn₃O₄ 的特征吸收峰。FT-IR 结果再次表明

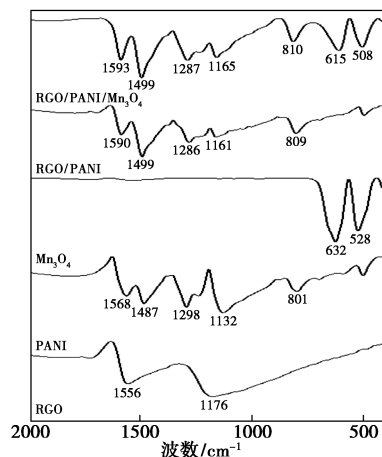


图 4 RGO、PANI、Mn₃O₄、RGO/PANI 和 RGO/PANI/Mn₃O₄ 的 FT-IR 谱图

RGO/PANI/Mn₃O₄ 三元纳米复合材料成功制备。由于 PANI 具有共轭分子结构,材料在复合过程中发生了氢键及 π 键的共轭作用影响整个分子链的振动频率,导致吸收峰蓝移^[16-17]。

3 结语

采用 Mn(Ac)₂·4H₂O 作为锰源,在水热条件下,以 PANI 导电连接层控制 Mn₃O₄ 纳米颗粒在柔性石墨烯基体上的形成和生长。RGO/PANI/Mn₃O₄ 中 PANI 和 Mn₃O₄ 的质量分数分别为 47% 和 35%。结构和形貌表征结果表明制备的 RGO/PANI/Mn₃O₄ 三元纳米复合材料中 Mn₃O₄ 纳米颗粒均匀分布在 RGO/PANI 片层上。

参考文献

- [1] Sun J, Zhang Q C, Wang X N, et al. Constructing hierarchical dandelion-like molybdenum-nickel-cobalt ternary oxide nanowire arrays on carbon nanotube fiber for high performance wearable fiber-shaped asymmetric supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(40): 21153-21160.
- [2] Chen W W, He P, Sun S, et al. Smart electronic textiles[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(21): 6140-6169.
- [3] Yin Z G, Zheng Q D. Controlled synthesis and energy applications of one-dimensional conducting polymer nanostructures: an overview[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2: 179-218.
- [4] Wang G, Tang Q, Bao H, et al. Synthesis of hierarchical sulfonated graphene/MnO₂/polyaniline ternary composite and its improved electrochemical performance [J]. J Power Sources, 2013, 241: 231-238.
- [5] 姚添元. 氧化石墨烯/锰氧化物/聚苯胺三元复合电极材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [6] Yu L, Gan M Y, Ma L. Facile synthesis of MnO₂/polyaniline nanorod arrays based on graphene and its electrochemical per-

formance[J]. Synth Met, 2014, 198: 167-174.

- [7] Kovtyukhova N, Ollivier P, Martin B, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. Chem Mater, 1999, 11(3): 771-778.
- [8] Li S, Wu D Q, Cheng C, et al. Electrochemical supercapacitors from conducting polyaniline-graphene platforms[J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(46): 12105-12109.
- [9] Wang W, Li F, Zhao J, et al. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1745-1752.
- [10] 邓玲娟. 过渡金属氧化物/石墨烯纳米电极材料制备及其电容性质研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2013.
- [11] Hua M Y, Su Y N, Chen S A. Water-soluble self-acid-doped conducting polyaniline: poly(aniline-Co-N-propylbenzenesulfonic acid-aniline)[J]. Polymer, 2000, 41(2): 813-815.
- [12] Wan M X. A template-free method towards conducting polymer nano-structures[J]. Adv Mater, 2008, 20(15): 2926-2932.
- [13] Nethravathi C, Rajamathi M, Ravishankar N, et al. Synthesis of graphene oxide-intercalated α -hydroxides by metathesis and their decomposition to graphene/metal oxide composites[J]. Carbon, 2010, 48(15): 4343-4350.
- [14] Gotoh K, Kinumoto T, Fujii E, et al. Exfoliated graphene sheets decorated with metal/metal oxide nanoparticles: simple preparation from cation exchanged graphite oxide[J]. Carbon, 2011, 49(4): 1118-1125.
- [15] Li D, Marc B, Scott G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nanotech, 2008, 3: 101-105.
- [16] 莫尊理, 左丹丹, 陈红, 等. 纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料的制备[J]. 无机化学学报, 2007, 23(2): 265-269.
- [17] 陈思明. 新型石墨材料的制备及其在电化学领域方面的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.

收稿日期: 2018-02-12

修稿日期: 2018-06-26

(上接第 71 页)

- [3] Zhu H, Guo Z. A superhydrophobic copper mesh with micro-rod structure for oil-water separation inspired from ramee leaf[J]. Chemistry Letters, 2014, 43(10): 1645-1647.
- [4] Cengiz U, Erbil H Y. Superhydrophobic perfluoropolymer surfaces having heterogeneous roughness created by dip-coating from solutions containing a nonsolvent[J]. Applied Surface Science, 2014, 292(1): 591-597.
- [5] Wang J, Chen Y. Oil-water separation capability of superhydrophobic fabrics fabricated via combining polydopamine adhesion with lotus-leaf-like structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(39): 42614-42619.
- [6] Wu L, Zhang J, Li B, et al. Facile preparation of super durable

superhydrophobic materials[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2014, 432(20): 31.

- [7] 王冠, 张德远, 陈华伟. SiO₂-PTFE 超疏水复合涂层的制备与分析[J]. 功能材料, 2014, 45(22): 22013-22016.
- [8] 何威, 高鑫, 韩峰. 玻璃表面 PDMS/TiO₂ 杂化超疏水涂层的制备[J]. 广东化工, 2016, 43(10): 39-40.
- [9] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 860-871.
- [10] Sasaki K, Tenjimbayashi M, Manabe K, et al. Asymmetric superhydrophobic/superhydrophilic cotton fabrics designed by spraying polymer and nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 8(1): 651-659.

收稿日期: 2018-01-30

修稿日期: 2019-02-12