

静电纺丝法制备石墨烯/聚乙烯吡咯烷酮复合纤维及其导电性能研究

曹嘉欣 陈 进* 邵水源

(西安科技大学材料学院, 西安 710054)

摘 要 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,并还原制得还原氧化石墨烯(rGO),将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与所制 rGO 共混作为纺丝溶液,采用静电纺丝法制备了石墨烯/PVP 复合纤维。通过扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)和四探针测试仪等手段对石墨烯及电纺复合纤维进行表征与导电性能研究。结果表明:随着还原时间的增加,石墨烯电导率逐渐增大,当还原 8h 时,电导率最大为 321.2S/cm;PVP 含量 10%,rGO 含量 1.5%,无水乙醇作为溶剂,静电纺丝制备的复合纤维直径分布均匀,表面光滑,电导率达到最大值 3.012S/cm。

关键词 石墨烯,聚乙烯吡咯烷酮,静电纺丝,复合纤维, Hummers 法

Preparation of graphene/PVP composite fiber by electrospinning and its conductive property

Cao Jiaxin Chen Jin Shao Shuiyuan

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054)

Abstract Graphene oxide was prepared by modified hummers method, and graphene was obtained by reduction. With polyvinylpyrrolidone (PVP)/graphene blend as the spinning solution, graphene/PVP composite fiber was prepared by electrospinning. The characterization and electrical conductivity of the fibers were studied by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometry (XRD) and four-probe tester. The results shown that the conductivity of graphene increased with the increase of reduction time. When the reduction was 8h, the conductivity was up to 321.2S/cm. The PVP content of 10%, the graphene content of 1.5%, anhydrous ethanol was used as solvent, the fiber prepared by spinning had a uniform diameter distribution, a smooth surface, and a conductivity of 3.012S/cm.

Key words graphene, polyvinylpyrrolidone, electrospinning, composite fiber, hummers method

石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化连接的单原子层构成的二维原子晶体,其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环^[1],具有优异的力学、热学、光电学等多种性能,可广泛应用于光催化、液晶显示器、锂离子电池、太阳能电池和伤口愈合等许多领域^[2-4]。

近年来,由于电纺制备的石墨烯/聚合物复合纤维具有高比表面积、优异的电学、热学等性能,成为研究领域广泛关注的一种高性能纤维材料。Das 等^[5]首次用分散的原始石墨烯增强电纺丝纳米纤维,研究表明:添加少量石墨烯便可显著地提高聚合物纤维的模量、热稳定性和结晶度。董文等^[6]运用

静电纺丝技术将聚乳酸(PLLA)与新型碳纳米材料石墨烯(Gr)复合来制备 PLLA-Gr 复合纳米纤维,并研究溶液浓度对复合纳米纤维直径的影响,结果表明,石墨烯含量少时能较好地分散于 PLLA 纳米纤维中。Gr 与 PLLA 质量比达到 1.0%时,复合纳米纤维直径最小为 $0.50 \pm 0.19 \mu\text{m}$ 。

本研究首先采用 Hummers 法制备氧化石墨烯,进一步还原制得还原氧化石墨烯。聚乙烯吡咯烷酮是一种对人体无害的绿色高分子产品,具有良好的生物兼容性,但由于导电性能差,限制了其在电子领域的应用。利用静电纺丝技术,制备石墨烯/聚

作者简介:曹嘉欣(1995-),女,硕士研究生,主要从事碳纳米粒子、碳纳米管及石墨烯的研究。

联系人:陈进。

乙烯吡咯烷酮复合纳米纤维,该复合纤维综合了聚乙烯吡咯烷酮和石墨烯二者的优良特性,将会在光催化、医药、压力传感器等领域具有极高的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯),上海阿拉丁生化科技有限公司;石墨烯,自制;无水乙醇(分析纯),西安三浦化学试剂有限公司。

1.2 还原氧化石墨烯(rGO)的制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨,超声分散得到稳定的氧化石墨烯,水合肼还原,多次洗涤,烘干、研磨制得 rGO 粉末。

1.3 石墨烯/PVP 复合纤维的制备

将 3.9g PVP 加入到 39g 无水乙醇溶液中,常温下用磁力搅拌器搅拌,直至充分溶解,在室温下静止 2h 去泡,得到 10% 纯 PVP 纤维纺丝液;采用溶液共混法将石墨烯组分液按不同质量分数 0%、0.5%、0.7%、1%、1.5% 加入已经配制好的 PVP 纺丝液中,室温下磁力搅拌 2h,直至混合均匀,在室温下静止 2h 去泡,得到石墨烯/PVP 复合纳米纤维纺丝液。

在室温下,用注射器抽取 5mL 纺丝液,开启注射泵,注射器金属针头与高压电源正极相连接,铝箔纸板接地,调整好注射器金属针头到铝箔纸板的距离,使其为 9cm,打开高压电源,设置注射泵与高压电源参数,流速为 0.6mL/h,调节电压为 9kV,此时在铝箔纸上有石墨烯/PVP 复合纳米纤维出现。从铝箔纸上取下石墨烯/PVP 纳米纤维,置于 60℃ 干燥箱中烘干,即得到石墨烯/PVP 复合纳米纤维,同理可制得纯 PVP 纳米纤维。静电纺丝过程示意图见图 1。

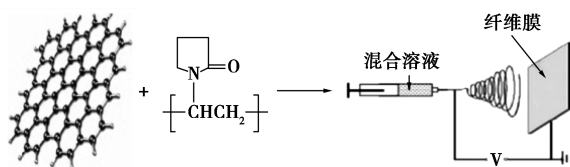


图 1 静电纺丝过程示意图

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6390A 型,日本电子光学公司)观察石墨烯和石墨烯/PVP 复合纤维微观形貌,加速电压为 5kV;使用傅里叶转换红外光谱仪(FT-IR,TENSOR II 型,德国 Bruker

公司)对制备的石墨烯粉末在 TR 模式下采用 KBr 压片法进行测试,制备的复合纤维在 ATR 模式下直接进行测试;采用 X 射线衍射仪(XRD,XD-3 型,北京普析通用仪器有限责任公司)观察石墨粉、氧化石墨烯和石墨烯晶相,Cu-Kα 靶,工作电流 25mA,工作电压 35kV,衍射角 $5 \sim 60^\circ$,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ 。

采用压片法,压制直径 3cm,厚度 1mm 的样品,通过 RTS-9 双电测测试软件控制四探针测试仪进行测量,并实时采集两次组合模式下的电压值,然后根据双电测测试原理公式计算出电阻值。材料电阻率按式(1)计算。

$$\rho = \rho_0 G \left(\frac{W}{S} \right) D \left(\frac{d}{S} \right) \quad (1)$$

式中, ρ_0 为块状体电阻率测量值, $\Omega \cdot \text{cm}$; W 为样品厚度, μm ; S 为探针间距, mm ; G 为样品厚度修正函数; D 为样品形状和测量位置的修正函数。

2 结果与讨论

2.1 rGO 的表征分析

2.1.1 SEM 分析

图 2 为石墨和 rGO 的 SEM 图。由图可见,制备的 rGO 呈片层状,具有许多褶皱,其原因可能是因为氧化石墨烯被还原,含氧基团被剥夺,石墨烯层间存在缺陷,使石墨烯表面不平整,具有物质微观下固有的粗糙性。

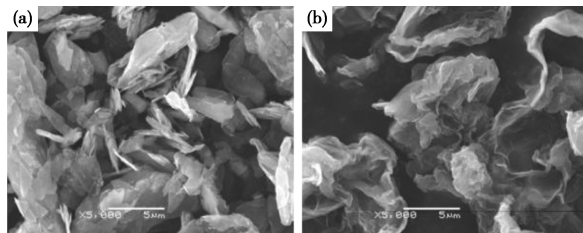


图 2 石墨(a)和 rGO(a)的 SEM 图

2.1.2 FT-IR 分析

图 3 为石墨、氧化石墨烯和 rGO 的 FT-IR 谱图。由图可见,石墨无明显红外吸收峰。氧化后制得的氧化石墨烯,在 3395cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动峰, 1385cm^{-1} 处为 —OH 的面内弯曲振动峰, 1725cm^{-1} 处为 C=O 和 —COOH 的伸缩振动峰,而 1627cm^{-1} 处为氧化石墨烯中共轭区域的呼吸振动峰, 1092cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动峰。则所制备的氧化石墨烯中含有 C—O—C 、 —OH 和 —COOH 这 3 种含氧官能团。rGO 在 3444cm^{-1} 处出现了一个相对很弱且窄的吸收峰,属于 —OH 的

伸缩振动峰,这是由于氧化石墨烯被还原得到的 rGO 中仍含有少量未被还原的—OH 基团和一些吸附的水分子,而 1725cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰和 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 吸收峰完全消失,说明这些含氧基团基本上已经被完全脱去。

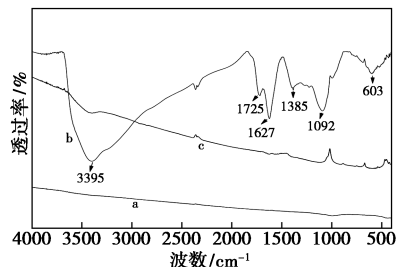


图3 石墨(a)、氧化石墨烯(b)和 rGO(c)的 FT-IR 谱图

2.1.3 XRD 分析

图4为石墨、氧化石墨烯和 rGO 的 XRD 谱图。由图可见,天然石墨在 26.3° 处出现窄而强的衍射峰,对应于石墨的(002)晶面,而氧化石墨烯在 26.3° 左右的石墨衍射峰消失,在 11.4° 处出现较弱的衍射峰,对应于氧化石墨烯的(001)晶面,这是由于石墨在强氧化剂氧化作用下,表面产生许多含氧基团,使得天然石墨紧密堆叠的有序层状结构被破坏。与石墨和氧化石墨烯相比,rGO 在 25° 左右具有较宽且强度非常弱的衍射峰,这是由于氧化石墨烯经水合肼还原其表面含氧基团数量逐渐减少,石墨烯片层之间的分子间作用力逐渐增强,使得层与层之间的距离逐渐减小,导致还原后的氧化石墨烯易发生团聚。

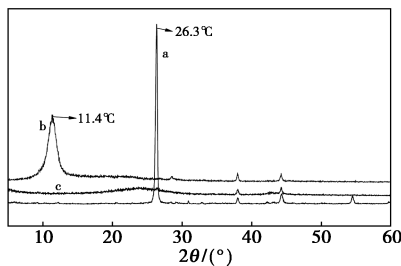


图4 石墨(a)、氧化石墨烯(b)和 rGO(c)的 XRD 谱图

2.1.4 电导率分析

表1列出了还原时间对 rGO 电导率的影响。由表1可知,石墨与 rGO 的电导率相差不大。水合肼还原 2h 后,rGO 的电导率为 201.5S/cm ,随着还原时间的增加,所制 rGO 的电导率逐渐增大,当还原时间为 4h 时,其电导率为 316.8S/cm 。此后,还原时间继续增加,但 rGO 的电导率却增加缓慢,这可能是由于还原 2h 时,部分氧化石墨烯未完全被还原,rGO 上还有少数含氧基团,这些含氧基团的存

在对电导率有一定的影响。还原时间为 4~8h 时,氧化石墨烯的含氧基团都已经被水合肼彻底还原,使 rGO 的电导率接近极值,随后还原时间的增加仅仅是增加了反应时间,对产物 rGO 的电导率影响较小。

表1 还原时间对 rGO 电导率的影响

试样	还原时间/h	电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
石墨	—	264.8
rGO	2	201.5
	4	316.8
	6	319.0
	8	321.2

2.2 石墨烯/PVP 复合纤维的表征分析

2.2.1 SEM 分析

图5为 rGO 质量分数分别为 0.5%、0.7%、1% 和 1.5% 时石墨烯/PVP 复合纤维的 SEM 图。由图可见,当 rGO 添加量为 0.5% 时,石墨烯/PVP 复合纤维中还存在少许的珠状结构;随着 rGO 添加量的增加,纤维发生弯曲缠绕,表面光滑且石墨烯/PVP 复合纤维的直径分布范围逐渐减小,分析其原因,这可能是由于 rGO 质量分数的增加使得聚合物浓度增大,在纺丝电压等条件不变的情况下,单位时间聚合物在细射流出增多,静电场提供的电场力不能充分地使射流细化、分裂,这才造成纤维的直径分布范围逐渐减小,直径增大。当 rGO 加入 1.5% 时,纤维排列规整,分布密集,石墨烯/PVP 复合纤维的直径分布范围为 $490\sim 540\text{nm}$ 。这表明 rGO 的加入改善了 PVP 纤维的成纤情况,并使石墨烯/PVP 复合纤维的直径增大。

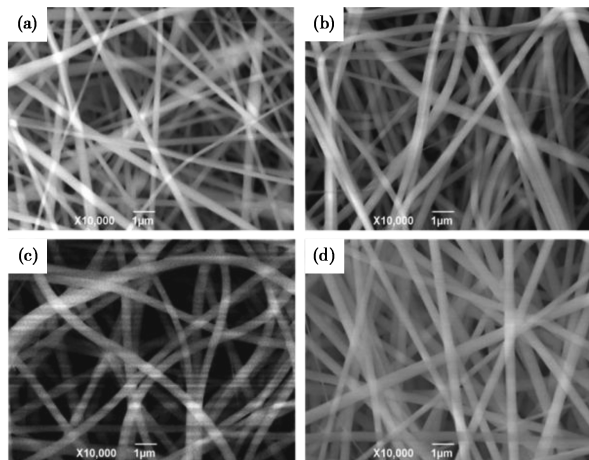


图5 rGO 质量分数分别为 0.5% (a)、0.7% (b)、1% (c) 和 1.5% (d) 时复合纤维的 SEM 图

2.2.2 FT-IR 分析

图6为 rGO 质量分数分别为 0.5%、0.7%、1%

和 1.5% 时石墨烯/PVP 复合纤维的 FT-IR 谱图。由图可见, 3700 ~ 500 cm⁻¹ 都有纯 PVP 纤维的 FT-IR 吸收峰。PVP 的特征吸收带为—C=O 伸缩振动跃迁产生的谱带, 在 1660 ~ 1680 cm⁻¹ 范围内。另外, 4 种石墨烯/PVP 复合纤维都在 1650 cm⁻¹、1435 cm⁻¹ 和 1280 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 分别为—C=O、—CH₂ 和 C—N 的伸缩振动峰。3000 ~ 3600 cm⁻¹ 之间宽的吸收带为 PVP 中 O—H 的吸收峰。随着 rGO 含量的增加, —C=O、C—N 和 —CH₂ 的伸缩振动峰均发生了不同程度的移动, 吸收峰的强度也发生了变化。此外无其他峰的存在, 与 rGO 的 FT-IR 谱图正好对应, 这表明石墨烯组分液的加入并没有使 PVP 的结构发生改变。

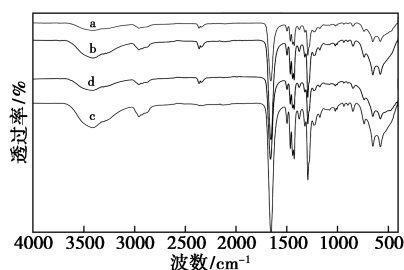


图 6 rGO 质量分数分别为 0.5% (a)、0.7% (b)、1% (c) 和 1.5% (d) 时石墨烯/PVP 复合纤维的 FT-IR 谱图

2.2.3 XRD 分析

因为添加 1.5% rGO 时, 复合纤维排列规整, 纤维直径分布均匀, 选取 rGO 质量分数为 1.5% 的石墨烯/PVP 复合纤维进行 XRD 分析, 结果见图 7。

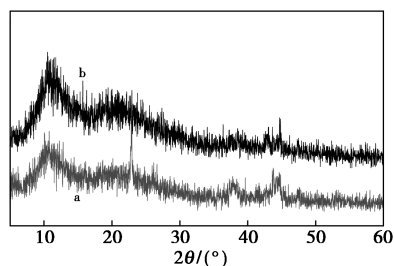


图 7 PVP 纤维(a)和石墨烯/PVP 复合纤维 (rGO 质量分数为 1.5%, b) 的 XRD 谱图

由图可知, 纯 PVP 纤维在 10.7° 和 22.8° 左右出现衍射峰, 这是无定型聚合物典型的衍射峰。而石墨烯/PVP 复合纤维在 22.8° 处的衍射峰消失, 这可能是石墨烯表面未完全还原的含氧基团(—OH)与聚乙烯吡咯烷酮中含有的水分结合形成氢键, 使得石墨烯/PVP 复合纳米纤维衍射峰体系减弱。

2.2.4 石墨烯/PVP 复合纤维的导电性能分析

rGO 质量分数对石墨烯/PVP 复合纤维电导率的影响见表 2。由表 2 可知, PVP 烷酮多被用作分

散剂, 其本身不具有导电性。当加入 0.5% rGO 后, 石墨烯/PVP 复合纤维的电导率为 1.069 S/cm, 随着 rGO 含量的增加, 石墨烯/PVP 复合纤维的电导率随之增大, 当 rGO 含量为 1.5% 时, 石墨烯/PVP 复合纤维的电导率达到最大值 3.012 S/cm, 表明 rGO 的加入, 明显地改善了石墨烯/PVP 复合纤维的导电性能, 但石墨烯/PVP 复合纤维电导率增幅较小。这是由于纳米纤维本身为三维网状结构, 这种结构使得纤维之间存在一定的空隙, 不能使分散在复合纳米纤维中的片层石墨烯之间相互连接, 因此阻碍了导电网络结构的形成。

表 2 rGO 质量分数对石墨烯/PVP 复合纤维电导率的影响

试样	rGO 质量分数/%	电导率/(S·cm ⁻¹)
PVP	—	0
石墨烯/PVP 复合纤维石墨烯(1.0%)	0.5	1.069
	0.7	2.546
	1.0	2.681
	1.5	3.012

3 结论

(1) 通过 Hummers 法制备氧化石墨烯, 进一步还原得到 rGO。

(2) 采用静电纺丝法制备石墨烯/PVP 复合纤维, rGO 质量分数对复合纤维形貌有一定影响。

(3) 当 rGO 含量为 1.5% 时, 纤维排列规整, 直径为 490 ~ 540 nm, 石墨烯/PVP 复合纤维的电导率达到最大值 3.012 S/cm。

参考文献

- [1] Yarris L. Falling into the gap berkeley lab researches take a critical first step toward graphene[J]. Sci, 2007, 25(4): 30-35.
- [2] Hu Wenbing, Peng Cheng, Luo Weijie, et al. Graphenebased antibacterial paper[J]. ACS Nano, 2010, 4: 4317-4323.
- [3] Standley B, Bao Wenzhong, Zhang Hang, et al. Graphene-based atomscale switches[J]. Nano Letter, 2008, 8: 3345-3349.
- [4] Zhang Y, Nayak T, Hong H, et al. Graphene: a versatile nano-platform for biomedical applications[J]. Nanoscale, 2012, 4: 3833-3842.
- [5] Das S, Wajid A S, Bhattacharia S K, et al. Electrospinning of polymer nanofibers loaded with noncovalently functionalized graphene[J]. Applied Polymer Sci, 2013, 10: 4040-4046.
- [6] 董文, 包敏, 李碧云, 等. 含石墨烯的聚乳酸复合纳米纤维的制备及细胞相容性[J]. 功能高分子学报, 2014, 27(2): 147-156.

收稿日期: 2019-02-20

修稿日期: 2019-04-08