

三维石墨烯-聚合物复合材料制备方法研究进展

张礼强^{1,2}, 丁清然^{1,2}, 郝宝一^{1,3}, 吴立新^{2*}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350000;
3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

摘要: 石墨烯是一种具有蜂窝状结构的二维纳米碳材料, 具有高的比表面积、优异的导电/热性和理想的机械强度, 因而被广泛用作聚合物基复合材料的增强填料。将二维石墨烯片构筑成三维石墨烯, 既能充分发挥二维石墨烯片的性质, 又能具备三维材料的特性。聚合物填充三维石墨烯制备的实心三维石墨烯-聚合物复合材料(Three-Dimensional Graphene-Polymer Composites, 3DGPCs), 可实现石墨烯在基体中的均匀分散, 制备具有优异力学性能的导电、导热复合材料。以石墨烯三维网络为骨架制备的多孔 3DGPCs 具有高孔隙率、大比表面积和高电子传输能力等特性, 可广泛应用于能量存储、环境保护、传感、电磁屏蔽和油污清理等领域。本文综述了 3DGPCs 的制备方法, 并评述了制备 3DGPCs 所面临的挑战及发展前景。

关键词: 三维石墨烯; 聚合物; 复合材料; 制备方法

引言

石墨烯是由 sp^2 杂化的单层碳原子组成的具有二维蜂窝状结构的晶体材料, 是碳的同素异形体和构成其它石墨基材料的基本单元^[1]。由于它具有比表面积高、机械性能和导电/热性优异等特性, 被称为“超级材料”, 广泛应用在能源、电子、催化、涂层、生物医药和复合材料等领域^[2~5]。制备石墨烯-聚合物复合材料能够有效发挥石墨烯的特性, 然而, 能否提高石墨烯-聚合物复合材料的性能主要取决于石墨烯在聚合物基体中的分散程度。此外, 石墨烯与聚合物基体的界面结合作用以及石墨烯片的可控分散, 也会进一步影响复合材料的性能。由于石墨烯表面的惰性以及片层间较强的范德华作用力导致石墨烯在聚合物基体中分散性差, 并且同基体界面相互作用弱, 再加上填料的任意取向, 使石墨烯优异的特性难以发挥, 限制了石墨烯基聚合物复合材料的发展^[6~10]。

通过二维石墨烯片构筑三维石墨烯网络, 并与聚合物复合, 能够实现石墨烯在聚合物基体中的良好分散, 进而充分发挥二维石墨烯片优异的性质, 赋予聚合物复合材料优异的导电、导热和力学性能等。同时, 以石墨烯三维网络作为骨架构筑多孔三维石墨烯-聚合物复合材料, 在具备高孔隙率和大比表面积的同时, 也具有优异的的电子传输能力^[11~13], 从而可广泛应用于能量存储、环境保护、传感、电池屏蔽和油污清理等领域^[14~18]。本文结合当前研究热点, 综述了 3DGPCs 的制备方法, 并评述了目前制备 3DGPCs 所面临的问题及发展前景。

1 自组合法

自组合法是通过形成共价键或利用非共价键构筑新的复杂结构的方法, 非共价键的相互作用通常包括氢键、范德华作用力、 π - π 作用、静电作用和亲/疏水作用等^[19]。根据石墨烯和聚合物的自组装机理, 自组合法可分为交联诱导自组装和还原诱导自组装。通过此方法可实现石墨烯在聚合物基体中均匀分散, 同时在复合体系中石墨烯与基体之间也具有较强的界面相互作用。作为石墨烯的衍生物, 氧化石墨烯保

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.014

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-06-21;

作者简介: 张礼强, 男, 在读硕士, 研究方向为聚合物基复合材料。E-mail: zlq41104070214@163.com;

* 通讯联系人: 吴立新, 研究员, 主要研究方向为聚合物基复合材料和 3D 打印。E-mail: lxwu@fjirsm.an.cn.

持了石墨烯的二维结构,其表面具有丰富的亲水基团(如羟基、羧基和环氧基团),能均匀地分散在水中,而且具有成本低廉、易于还原成石墨烯和批量生产的优势^[20],因此常被用作自组装法制备 3DGPCs 的前驱体。

1.1 交联诱导自组装

交联诱导自组装法制备 3DGPCs 的基本原理是:氧化石墨烯片在水溶液中通过静电排斥作用、亲水作用和氢键形成的动态平衡体系,当加入聚合物时,这种动态平衡体系被打破,继而通过共价或非共价作用形成三维氧化石墨烯-聚合物凝胶;然后再通过化学还原,将其转化成三维还原氧化石墨烯-聚合物复合材料。Tang 等^[11]在水溶液体系中,首先利用共价作用诱导交联形成三维氧化石墨烯-细菌纤维素复合骨架,然后用聚吡咯进行表面修饰以改善导电性,最后经过 FeCl_2 的还原作用,制备了三维聚吡咯-纳米纤维素-石墨烯复合材料。电化学测试表明,采用该方法制备的三维聚吡咯-细菌纤维素-石墨烯复合材料可用于超级电容器的工作电极,具有良好的导电性、高的能量密度和较好的循环稳定性。除了水体系外,Shakir 等^[21]以 *N*-甲基吡咯烷酮为介质,通过蒽醌基硫化聚合物与氧化石墨烯之间的 π - π 相互作用,自组装成三维氧化石墨烯-蒽醌基硫化聚合物复合材料;然后通过抗坏血酸钠的还原作用,制备了用于可充电锂离子和钠离子电池的聚合物复合阳极材料。该复合电极具有较高容量和较长的循环稳定性。

1.2 还原自组装

还原诱导自组装法是指在氧化石墨烯化学还原自组装过程中,直接将聚合物插入氧化石墨烯片间制备 3DGPCs。在该制备方法中,聚合物不仅作为基体,而且像“垫片”一样插在石墨烯片间,有效地解决了分散性差的问题。Yang 等^[22]在弱酸性($\text{pH}=4$)的氧化石墨烯和聚苯胺纳米纤维分散体系中加入 *L*-半胱氨酸,制备了三维还原氧化石墨烯-聚苯胺纳米纤维水凝胶薄膜电极。电化学测试结果表明,用此薄膜电极进一步组装成的柔性固态超级电容器不仅有较高的容量、能量密度以及优异的循环稳定性,而且在弯曲状态下,也没有明显的结构损坏和性能损失。

2 浸渍法

浸渍法是通过直接将聚合物插入或涂覆在预先制备好的三维石墨烯多孔骨架上来制备三维石墨烯-聚合物(多孔)复合材料。由于该方法操作简单,过程可控,易于工业化生产,广泛用于制备 3DGPCs。Xu 等^[11]采用自组装及原位还原法制备了三维石墨烯骨架,然后通过树脂传递模塑成型的方法制备了机械性能优异的三维石墨烯-环氧树脂复合材料。Kim 研究组^[23]采用冰模板法制备了高度取向、多孔的石墨烯气凝胶,然后通过真空辅助抽滤的方法将液态环氧树脂渗入石墨烯气凝胶,最后固化成型,得到低渗流阈值($0.007\%(\text{vol})$)和各向异性的石墨烯气凝胶-环氧树脂复合材料。此外,也可通过模板法制备三维石墨烯,再将其浸渍在聚合物溶液中来制备三维石墨烯-聚合物复合材料。Zhang 等^[24]以镍泡沫为模板,采用改善的化学气相沉积法制备了三维石墨烯泡沫,随后将泡沫浸入环氧树脂-乙醇溶液,刻蚀镍模板后,得到三维石墨烯-环氧树脂复合材料,最后在离心作用下混合环氧树脂和钨球,从而得到具有优异声学性能的三维石墨烯-钨球-环氧树脂基底材料。通过先形成三维网络后填充聚合物,可有效地解决石墨烯在基体中分散性差这一问题,保证了在较低的填充量下构筑连通的导电、导热通路,对获得具有优异力学性能的导电、导热复合材料无疑具有重要的意义。同时,该方法可实现石墨烯在特定方向上的取向排列,可高效发挥石墨烯超高面内导电、导热特性,进一步提高复合材料的导电、导热性能。对于多孔三维石墨烯-聚合物复合材料,由于其具有较高的孔隙率和较强的电子传输能力,也逐渐引起人们的研究兴趣。最近,Zheng 等^[16]采用化学气相沉积法制备了三维石墨烯泡沫,随后用十二烷基苯磺酸通过非共价作用进行表面功能化,改善石墨烯表面的润湿性,最后通过滴涂法将导电聚合物涂层(PEDOT:PSS)涂覆在功能化的石墨烯泡沫表面,制备了超低密度($0.00182\text{g}/\text{cm}^3$)、高孔隙率(98.8%)、优异电导率($43.2\text{S}/\text{cm}$)和高电磁屏蔽效率(90dB)的电磁屏蔽材料,如图 1 所示。

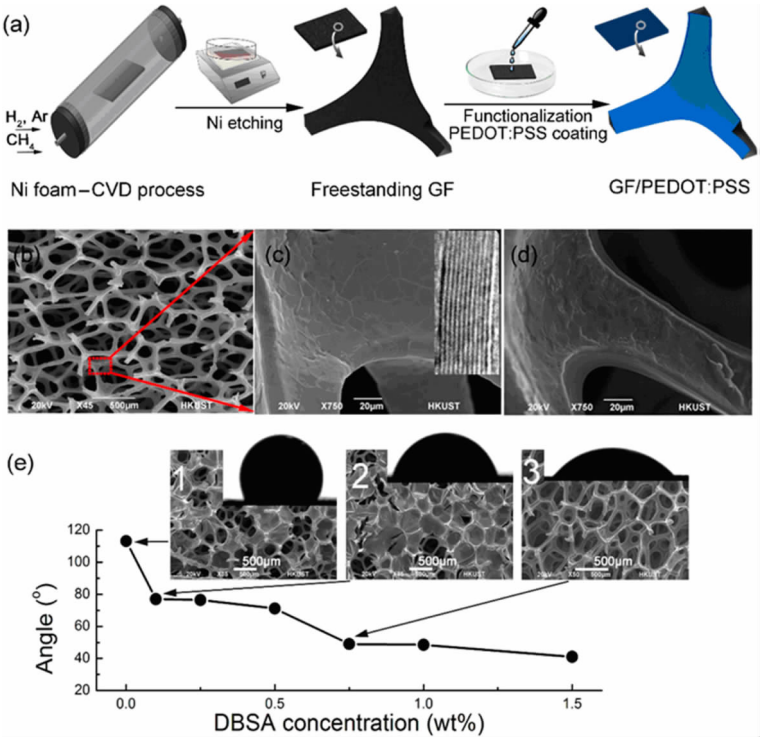


图 1 (a) 制备 GF/PEDOT:PSS 复合材料的示意图;(b,c) 石墨烯泡沫未滴涂 PEDOT:PSS 涂层时的 SEM 和 TEM 照片;(d)滴涂 PEDOT:PSS 涂层后的 TEM 照片;(e) 压实的石墨烯泡沫片的接触角与十二烷基苯磺酸 (DBSA) 浓度的关系,内部图示表明用不同浓度 DBSA 滴涂得到的 GF/PEDOT:PSS 复合材料的 SEM 照片和 PEDOT:PS 液滴的形状(1. 未经滴涂处理;2. 经 0.1%(wt) DBSA 处理;3. 经 0.75%(wt) DBSA 处理)^[16]。

Figure 1 (a) Schematic procedure of the preparation of GF/PEDOT:PSS composites; (b, c) SEM and TEM images of GF before PEDOT:PSS coating; (d) TEM image of GF after PEDOT:PSS coating; (e) Contact angles of compressed GF plates as a function of DBSA concentration. The inset in (e) show the SEM images GF/PEDOT:PSS composites treated with different DBSA concentrations and the shapes of corresponding GF/PEDOT:PSS droplets (1. no treatment; 2. treated with 0.1%(wt) DBSA; 3. treated with 0.75%(wt) DBSA)^[16].

3 模板法

模板法是以聚合物泡沫或微球为模板,通过石墨烯(氧化石墨烯)与聚合物自组装制备 3DGPCs 的方法。Li 等^[25]采用聚苯乙烯(PS)微球为模板,通过在 PS 微球上包覆氧化石墨烯,然后热压微球制备复合材料。包覆在 PS 微球上的石墨烯相互接触形成三维网络,所得到复合材料导电率高,电磁屏蔽性能优异。最近,俞书宏研究团队^[17]以密胺树脂海绵为模板,采用离心辅助浸涂法和碘化氢(HI)还原制备了疏水且导电的石墨烯-密胺树脂复合海绵,如图 2 所示。通过提供焦耳热,同时降低了原油的粘度,并提高原油吸附速率,实现了原位调节原油流变性,以达到快速清理的目的。很明显,模板法的优点在于复合材料的孔径大小和石墨烯的层数可通过模板的尺寸、氧化石墨烯溶液的浓度以及制备条件来有效调控。

4 乳液聚合法

乳液聚合法是一种成本低廉、环境友好的制备 3DGPCs 的新方法。其基本原理是:利用石墨烯对高能量油/水界面的亲和性^[26],将石墨烯作为乳化剂(表面活性剂)来降低体系自由能,达到稳定乳胶体系的目的。选择合适的有机溶剂,包裹水滴微球的石墨烯片,可相互接触形成三维网络,然后通过乳液聚合

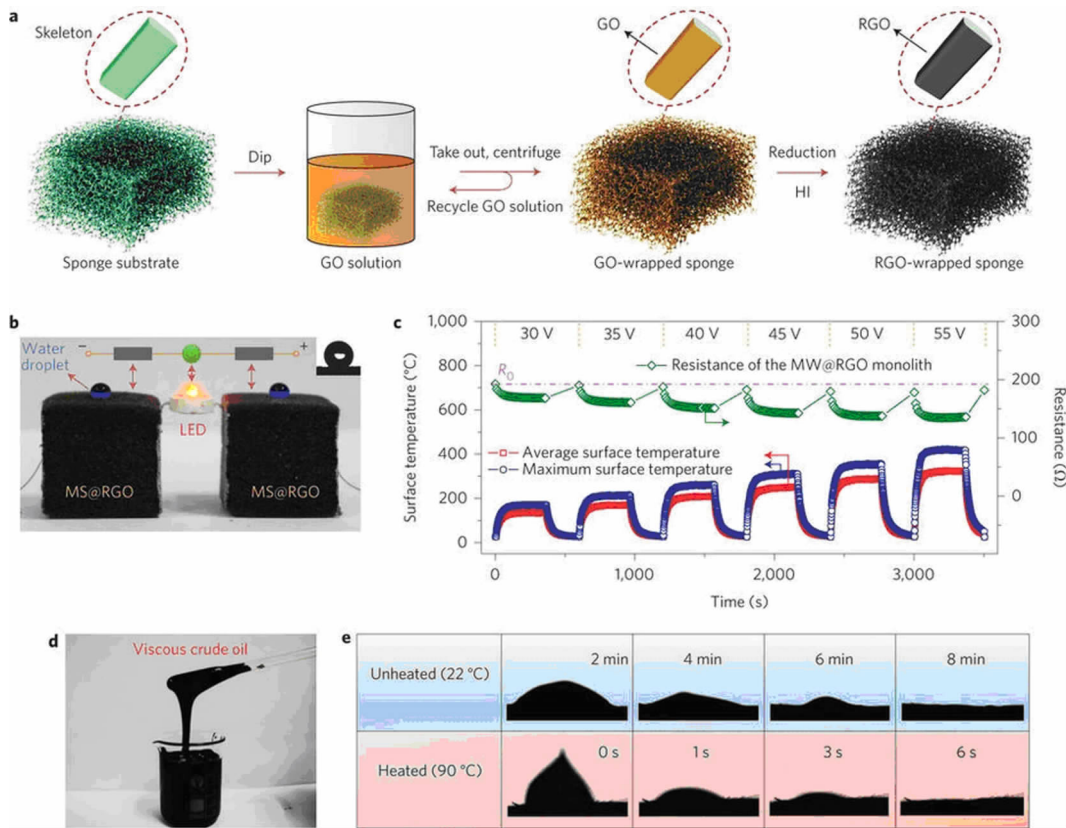


图 2 a. 制备石墨烯-密胺树脂复合海绵的示意图;b. 图示证明石墨烯-密胺树脂复合海绵具有良好的疏水性和导电性;
c. 施加不同电压时石墨烯-密胺树脂复合海绵的电阻和表面温度改变;d. 典型的海洋粘油的照片;e. 施加电压和未施加电压时粘油在石墨烯-密胺树脂复合海绵的渗透行为^[17]。

Figure 2 a. Schematic illustration of the fabrication process of RGO-wrapped sponge; b. The two photograph of two MW@RGO monoliths demonstrates their good hydrophobic and electric conductivity properties; c. The resistance and surface-changes of the MW@RGO monoliths applied with multivoltage from 30 to 55V; d. Photograph of a typical viscous crude oil; e. Permeating behaviour of one droplet on the surface of MW@RGO monoliths with (lower row) or without (upper row) a voltage applied^[17].

形成的聚合链固定石墨烯片的排列,在移除水分子后,即可得到开孔的 3DGPCs。Adamon 等^[27]采用乳液聚合法制备了密度低、机械性能和导电性能优异的三维石墨烯-聚苯乙烯复合材料,其将该材料应用于超级电容器电极、催化剂载体等领域。最近,Dobrynin 等^[28]以丙烯酸丁酯单体为油相,偶氮二异丁腈为引发剂,二乙烯基苯为交联剂,通过乳液聚合法制备了具有化学选择性、导电性和形状响应性的聚丙烯酸丁酯-石墨烯复合泡沫。该泡沫材料能够快速、选择性地吸收不同的有机溶剂并发生膨胀,其膨胀形状随溶剂的种类而变化;通过简单挤压,即可将溶剂移除并恢复原来形状。当石墨烯的质量含量大于 0.15% 时,形成的三维互连石墨烯网络赋予该复合泡沫导电性,其导电性随泡沫变形而变化,因此可用于柔性多孔电极、选择性油相分离等领域。该方法的优势是成本低廉,易于大量生产。此外,石墨烯既是乳化剂,又可作为复合材料的填料,不需要石墨烯的表面修饰,避免了复杂的制备过程。由于该方法使用的单体不能溶于水相,而且单体的表面能必须低于石墨烯的表面能,因此,单体的选择性具有局限性^[25,26]。

5 总结和展望

通过二维石墨烯片构筑三维石墨烯制备复合材料,可有效克服石墨烯在聚合物中分散性差的缺点,

同时容易实现对石墨烯同基体之间的界面结合作用以及石墨烯的取向进行调控。因此,3DGPCs 是当前石墨烯基复合材料领域的研究热点。目前的研究还处于初级阶段,未来有关 3DGPCs 的研究将从以下几个方面着手:(1)优化制备方法,实现快速、可控、低成本地制备多功能的 3DGPCs;(2)改进目前的制备方法或开发新的制备方法,高效制备孔径大小、密度和分布可控的三维石墨烯-聚合物多孔复合材料对促进实际应用具有重要意义;(3)研究者对三维石墨烯的结构-性能关系已有深入研究^[29~32],但三维石墨烯-聚合物(多孔)复合材料的结构-性能-应用之间的关系还有待深入研究;(4)3DGPCs 在柔性可穿戴电子器件领域具有巨大的应用潜力,将多功能的聚合物与三维石墨烯复合,制备具有柔韧性、拉伸性、可压缩性和自修复性的三维石墨烯-聚合物复合材料是非常值得探索的应用领域。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat Mater*, 2007, 6(3):183.
- [2] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, et al. *Nature*, 2012, 490(7419):192.
- [3] Kong X K, Chen C L, Chen Q W. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(8):2841.
- [4] Tan L, Wang C, Zeng M, et al. *Small*, 2017, 13(13):1603337.
- [5] Hu K, Kulkarni D D, Choi I, et al. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(11):1934.
- [6] Sun X, Sun H, Li H, et al. *Adv Mater*, 2013, 25(37):5153.
- [7] Parviz D, Irin F, Shah S A, et al. *Adv Mater*, 2016, 28(40):8796.
- [8] Zhao X, Zhen X, Zheng B, et al. *Sci Rep*, 2013, 3(7474):3164.
- [9] Naskar A K, Keum J K, Boeman R G. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(12):1026.
- [10] Sun R, Chen H, Li Q, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(21):12912.
- [11] Liu Y, Zhou J, Tang J, et al. *Chem Mater*, 2015, 27(20):7034.
- [12] Ni Y, Chen L, Teng K, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(21):11583.
- [13] Jia J, Sun X, Lin X, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(6):5774.
- [14] Meng W, Duan X, Xu Y, et al. *ACS Nano*, 2016, 10(8):7231.
- [15] Qin Y, Peng Q, Ding Y, et al. *ACS Nano*, 2015, 9(9):8933.
- [16] Wu Y, Wang Z, Liu X, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10):9059.
- [17] Jin G, Luan S, Wang Y C, et al. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(5):434.
- [18] Yao Q, Fan B, Xiong Y, et al. *Sci Rep*, 2017, 7:45914. DIO: 10.1038/srep45914.
- [19] Xu Y, Shi G. *J Mater Chem*, 2011, 21(10):3311.
- [20] Kim J, Cote L J, Huang J. *Acc Chem Res*, 2012, 45(8):1356.
- [21] Y Zhang, Y Huang, G Yang, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(18):15549.
- [22] Hu N, Zhang L, Yang C, et al. *Sci Rep*, 2016, 6:19777. DIO: 10.1038/srep19777.
- [23] Wang Z, Shen X, Han N M, et al. *Chem Mater*, 2016, 28(18):6731.
- [24] Qiu Y, Liu J, Lu Y, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(28):18496.
- [25] Yan D, Pang H, Li B, et al. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(4):559.
- [26] Woltornist S J, Oyer A J, Carrillo J M, et al. *ACS Nano*, 2013, 7(8):7062.
- [27] Woltornist S, Carrillo J M, Xu T, et al. *Macromolecules*, 2015, 48(3):687.
- [28] Woltornist S J, Varghese D, Massucci D, et al. *Adv Mater*, 2017, 29(18):1604947.
- [29] Qin Z, et al. *Sci Adv*, 2017, 3(1):e1601536. DOI: 10.1126/sciadv.1601536.
- [30] Pettes M T, Ji H, Ruoff R S, et al. *Nano Lett*, 2012, 12(6):2959.
- [31] Nieto A. *Carbon*, 2015, 85:299. DOI: org/10.1016/j.carbon.2015.01.003.
- [32] Worsley M A, Kucheyev S O, et al. *Chem Commun*, 2012, 48(67):8428.

Research Progress on Fabrication Methods for Three-Dimensional Graphene-Polymer Composites

ZHANG Li-qiang^{1,2}, DING Qing-ran^{1,2}, HAO Bao-yi^{1,3}, WU Li-xin^{2*}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350000, China;*

3. *Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China*)

Abstract: Graphene, a 2D honeycomb-like nanocarbon material with high specific surface area, excellent electrical/thermal conductivity and ideal mechanical properties, is emerging as a desirable reinforced filler for the fabrication of polymer-based composites. Three-dimensional graphene-polymer composites (3DGPCs) can not only fully utilize the exceptional properties of two-dimensional graphene nanosheet, but also desirably impart characteristics of 3D porous material. Solid 3DGPCs fabricated by backfilling polymer into three-dimensional graphene network have the ability to achieve uniform dispersion in polymeric matrix, thus significantly improving its mechanical, electrical and thermal properties. Porous 3DGPCs based on three dimensional graphene framework is characteristic of high porosity, large surface area and outstanding electrical conduction ability, holding significant potential applications in energy storage, environmental protection, sensor, electromagnetic interference shielding and oil pollution clean, and so forth. In this paper, fabrication methods for 3DGPCs are reviewed, and a brief perspective on the challenges and future opportunities is concluded.

Key words: Three-dimensional graphene; Polymer; Composites; Fabrication methods