

文章编号: 1000-3851(2013)01-0027-05

以氧化石墨烯为氧化介质制备 石墨烯/聚苯胺导电复合材料

范艳煌, 邹正光*, 龙飞, 吴一, 高洁, 孔令奇

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 采用超声辅助 Hummers 法制得厚度约为 1 nm 的氧化石墨烯, 以其为氧化介质与苯胺反应合成了石墨烯/聚苯胺(RGO/PANI)导电复合材料。利用 AFM、SEM、XRD 和 FTIR 对反应所得产物进行了表征。结果表明: 苯胺在略高于室温的酸性水溶液中可以对氧化石墨烯(GO)进行还原, 而苯胺自身则被氧化石墨烯中大量的含氧基团氧化并发生聚合反应, 最终生成 RGO/PANI 导电复合材料, 当苯胺用量为 1 mL, 氧化石墨烯用量为 0.1 g, 在水浴温度为 70 °C 下剧烈搅拌 24 h 时, 获得的 RGO/PANI 复合材料导电性最佳, 约为 10 S/cm。

关键词: 氧化石墨烯; 含氧官能团; 石墨烯; 聚苯胺; 导电复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Preparation of graphene/polyaniline conducting composite by graphene oxide for oxidant

FAN Yanhuang, ZOU Zhengguang*, LONG Fei, WU Yi, GAO Jie, KONG Lingqi

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Graphene/polyaniline(RGO/PANI) conducting composites were synthesized using graphene oxide with 1 nm thickness, synthesized by ultrasound-assisted Hummers method, as the oxidant. AFM, SEM, FTIR and XRD were employed to characterize RGO/PANI composites. The results show that graphene oxide(GO) nanosheets can be readily reduced by aniline in an aqueous acid medium at the temperatures just above room temperature, while simultaneously aniline undergoes an oxidative polymerization by oxidability of oxygen functional groups on GO to produce RGO/PANI conducting composites. When the amounts of GO and aniline in the reaction are 0.1 g and 1 mL respectively, the best conductivity of the prepared RGO/PANI composites is 10 S/cm.

Keywords: graphene oxide; oxygen functional groups; graphene; polyaniline; conducting composites

氧化石墨烯(GO)一般被认为是一种准二维片状结构, 其顶部与底部含有大量的羧基、羟基和环氧基等基团, 向其层间插入带有活性基团—C—N—和富电子苯环的聚苯胺类有机物, 可形成一种层状导电复合产物。Han^[1]、Higashika^[2]、Liu^[3]和 Bissessur^[4]等采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 FeCl_3 等传统氧化剂制备出了具有叠层结构的氧化石墨烯/聚苯胺(GO/PANI)复合材料, 但其导电率较低(约为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ S/cm), 这主要是由于在复合过程中GO片表面存在大量含氧官能团影响了GO的导电性, 从而使复合物电阻也相应增加。也有研究人员试图将GO/PANI复合材料进行还原, 以获得具有较高导电性的石墨烯复合材料: Zhang等^[5]以

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂将石墨烯与聚苯胺原位复合得到石墨烯/聚苯胺复合材料, 由于在合成过程中采用的强还原剂(水合肼)破坏了聚苯胺的结构, 产物的导电率也较低(约为1 S/cm)。如果能够在合成中不影响聚苯胺的合成成为前提, 减少或消除GO表面含氧官能团, 可以预期获得导电性更佳的复合材料^[6]。此外, 若适当利用GO片周围存在着的羧基和环氧基等官能团的氧化性, 使其在与聚合物复合过程中充当氧化介质, 在为聚合反应作出贡献的同时其自身被还原则是更加理想的工艺选择。

本文中以GO为氧化介质, 直接对苯胺单体进行氧化聚合, 其反应过程为: 首先当反应体系到达一定温度时, GO表面的环氧基(C—O—C)和羧基

收到初稿日期: 2011-11-24; 收到修改稿日期: 2012-03-27; 网络出版时间: 2012-09-17 15:43:10

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120917.1543.012.html

基金项目: 国家自然科学基金(50862002)

通讯作者: 邹正光, 教授, 博士生导师, 研究方向无机功能材料 E-mail: zouzg@glite.edu.cn

(-COOH)等具有氧化性质的基团和苯胺单体被活化,进而引发氧化还原反应,苯胺单体失去电子,氧化成为阳离子自由基 $C_6H_5NH^+$,继而生成二聚体、多聚体,最终形成聚合物^[7],GO表面大量的活性含氧基团由于得到电子而被还原,使其表面的含氧基团减少或消失,达到还原GO的目的,最终得到复合产物石墨烯/聚苯胺(RGO/PANI)。

1 实验材料及方法

1.1 主要试剂

苯胺单体(An)、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、石墨粉、高锰酸钾、浓硫酸、30%双氧水、36%盐酸和 $BaCl_2$ 均购于汕头市西陇化工厂, $NaNO_3$ 购于成都科龙化工试剂厂,以上试剂均为分析纯。

1.2 测试与表征

采用双电测四探针测试仪(广州四探针科技有限公司 RTS-9)测试样品的导电率;采用傅里叶红外光谱仪(德国 Thermo 科学仪器部 NEXUS470 型)和 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型)对样品的结构和物相进行分析;采用原子力显微镜(俄罗斯 NT-MDT 型)对剥离后的氧化石墨烯片进行表征;采用扫描电子显微镜(日本电子公司 JSM-5610LV)对复合产物的形貌进行表征。

1.3 氧化石墨烯的制备

采用超声辅助 Hummers 法^[8]制得氧化石墨烯,经离心洗涤后于 $40^\circ C$ 真空干燥后备用。

1.4 RGO/PANI 复合材料的制备

称取 0.1 gGO 于 100 mL 水中超声 30 min 使之充分剥离制成 GO 分散液;再量取适量苯胺加入 50 mL 盐酸溶液(1 mol/L)中,充分溶解后加入 GO 分散液中,置于不同温度水浴中剧烈搅拌一定时间使之反应,此反应过程中体系颜色由褐色变为墨绿色,反应结束将产物离心洗涤后真空条件下 $80^\circ C$ 干燥 12 h 获得 RGO/PANI。为了研究反应条件对制备 RGO/PANI 复合材料的影响,分别取反应时间为 12、24 h,反应温度为 50、70、 $90^\circ C$ 以及反应物不同用量(如表 1 所示)等条件下得到的不同产物进行对比,以下如不特殊说明,反应物 GO 的用量为 0.1 g,苯胺的用量为 1 mL。

1.5 以过硫酸铵为氧化剂制备 PANI

将 20 mL 含 2.5443 g $(NH_4)_2S_2O_8$ 的盐酸溶液(1 mol/L)缓慢加入到盛有预冷至 $0\sim 4^\circ C$ 苯胺单体

表 1 反应温度为 $70^\circ C$ 反应时间为 24 h 时反应中 GO 和苯胺的不同用量

Table 1 Different dosage of GO and An in the reaction at $70^\circ C$ for 24 h

Material	Mass of GO/g	Volume of An/mL
1	0.10	0.5
2	0.10	1.0
3	0.05	11.0

1 mL 和 20 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸混合溶液的三口瓶中,冰水浴条件下连续搅拌反应 4 h,溶液变为墨绿色,依次用 1 mol/L 盐酸、蒸馏水和酒精对产物离心洗涤后 $80^\circ C$ 下于真空烘箱中干燥 12 h 得到 PANI。

2 结果与讨论

2.1 GO 的 AFM 表征

图 1 为 GO 的 AFM 照片及其相应高度图。可以清晰地看出,剥离后呈分散状态的 GO 片厚度约为 1 nm,同时图中也可以观察到单片皱褶和片状的堆叠现象,这分别归因于石墨片的氧化和样品制备时的自然沉积。

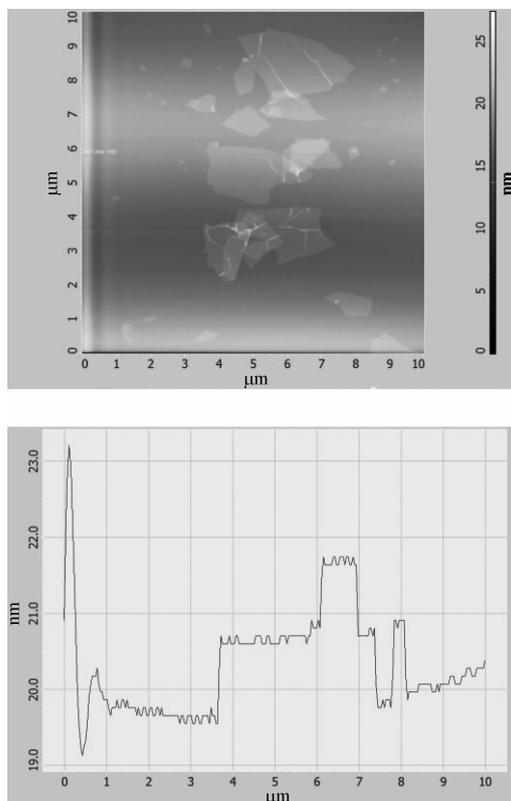


图 1 GO 的 AFM 照片及其相应高度图

Fig. 1 AFM images of GO and corresponding height profiles

2.2 GO、PANI 及 RGO/PANI 的 XRD 分析

图 2 为 GO、RGO/PANI 与 PANI 的 XRD 谱图。可见, 在 GO 的 XRD 衍射曲线上, 仅于 $2\theta = 10.1^\circ$ 处出现强衍射峰, 对应于 GO(001) 晶面, 衍射图中未出现其他的衍射强峰, 表明 GO 为明显的片状结构, 根据布拉格公式得出其层间距为 0.88 nm。在 RGO/PANI 衍射谱图中, 于 $2\theta = 6.4^\circ$ 处出现一个较强衍射峰, 对应层间距为 1.37 nm, 即 GO 的层间距扩大了 0.49 nm, 认为是苯胺与 GO 反应后在 GO 片层间生成的聚苯胺起到了插层的作用, 使 GO 进一步剥离导致其层间距增加。而在 $2\theta = 25^\circ$ 附近的宽峰有着与 PANI 的 XRD 谱图相似的衍射峰, 证实聚苯胺链确实形成并存在于 RGO/PANI 复合物中。综上所述, 可以确认有一定量的聚苯胺嵌入 GO 层间形成一种层状复合结构^[9]。

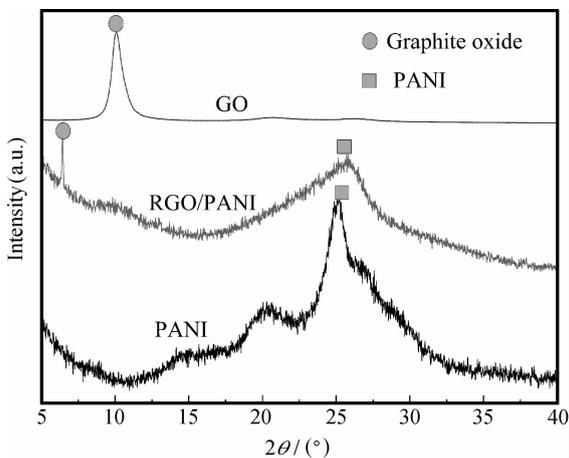


图 2 GO、RGO/PANI 及 PANI 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the GO, RGO/PANI and PANI

2.3 FTIR 分析

2.3.1 GO 及 RGO/PANI 复合物的 FTIR 分析

图 3 为 GO 及 70°C 下反应 24 h 获得的 RGO/PANI 与 PANI 的红外吸收谱图。可以看出 An 与 GO 发生反应生成了 RGO/PANI, 其红外吸收光谱与以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂得到的 PANI 在位于 1120 、 1290 、 1480 、 1560 cm^{-1} 处有着相似的红外吸收峰。上述特征峰分别归属于掺杂态聚苯胺^[10-11] 的 $\text{Q}=\text{NH}^+$ 伸缩振动、 $\text{B}-\text{N}$ 伸缩振动、苯二亚胺的骨架振动、醌二亚胺骨架振动(Q 为醌环, B 为苯环), 说明在复合物中确实有 PANI 存在; 而相对于 GO^[12], 复合物 RGO/PANI 在 1081 、 1634 、 1734 cm^{-1} 附近, 分别归属于 GO 中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩

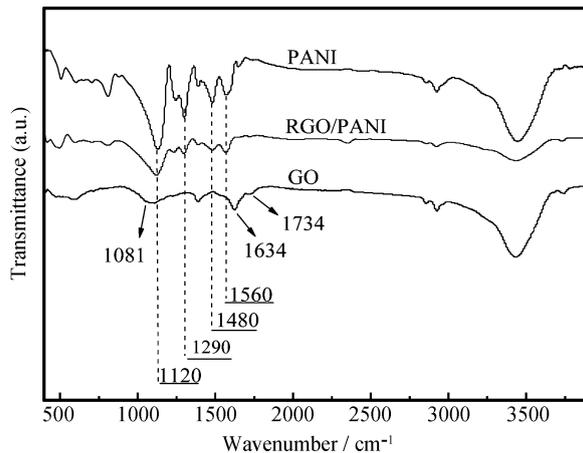


图 3 GO 及 70°C 下反应 24 h 获得的 RGO/PANI 和 PANI 的红外吸收谱图

Fig. 3 FTIR spectra of GO, RGO/PANI synthesized at 70°C for 24 h and PANI

振动、羧盐伸缩振动和羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动的特征吸收峰消失或明显减弱, 可知, GO 得到了还原。综上, 通过 GO 与苯胺的氧化还原反应, 在 GO 被还原的同时苯胺单体被氧化为 PANI, 最终形成了 RGO/PANI 复合物。

2.3.2 不同反应时间对产物的影响

图 4 为 70°C 条件下不同反应时间所得 RGO/PANI 的红外吸收谱图。可以看出, 随着 GO 与苯胺反应时间的延长, 二者间的反应趋于完全, 当反应时间为 12 h 时, 产物 RGO/PANI 红外图谱在 1120 、 1290 、 1560 cm^{-1} 附近出现了聚苯胺基团的特征峰, 而 1081 cm^{-1} 附近 GO 中含氧基团的特征峰减弱, 此时反应体系的颜色由最初的褐色变为黑褐

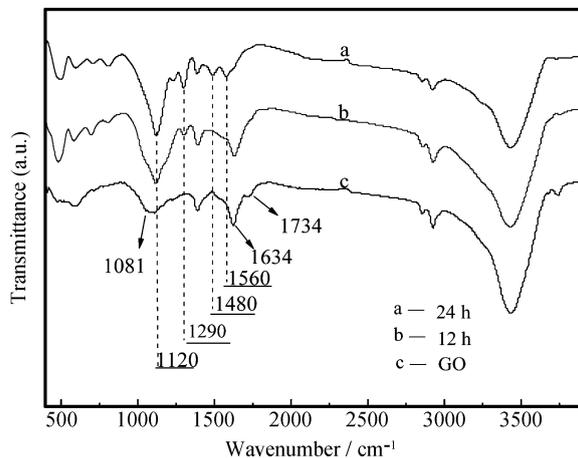


图 4 70°C 条件下不同反应时间所得产物 RGO/PANI 的红外吸收谱图

Fig. 4 FTIR spectra of RGO/PANI synthesized for different reaction times at 70°C

色,并随反应时间的延长进一步向墨绿色转变。当反应时间延至 24 h 时,反应体系变为墨绿色,而产物红外谱图上有较强的聚苯胺特征峰出现,并伴随着 GO 特征峰的出现或明显减弱,此时,GO 与苯胺的反应已趋于完成。

2.3.3 不同反应物比例的影响

图 5 为 70 °C 下不同反应物比例反应 24 h 所得产物 RGO/PANI 红外吸收谱图。可以看出,与其他氧化还原反应相同,还原剂的增加会促使还原反应趋于完全,GO 与苯胺的反应中,随着苯胺量的增加,GO 被还原得更加彻底。当反应物 GO 的量为 0.1 g,苯胺的量为 1 mL 时,产物中归属于 GO,位于 1081、1634、1734 cm^{-1} 附近归属于 GO 的特征峰逐渐减弱或消失,而在 1120、1290、1480、1560 cm^{-1} 出现归属于聚苯胺特征基团的红外吸收特征峰。这表明反应物的最佳配比为:GO 0.1 g,苯胺 1 mL;当苯胺过量时,剩余的苯胺溶解在盐酸溶液中被离心除去;当 GO 过量时,GO 表面的含氧基团无法得到充分的还原从而保留下来,而影响了产物的导电率。

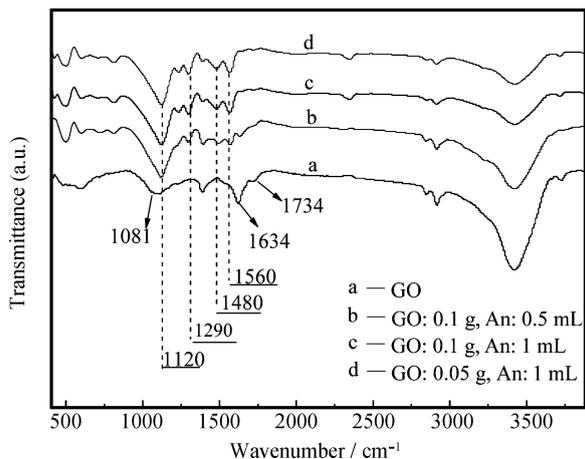


图 5 70 °C 下不同反应物比例反应 24 h 所得产物 RGO/PANI 的红外吸收谱图

Fig. 5 FTIR spectra of RGO/PANI synthesized with reactants of different ratios at 70 °C for 24 h

2.3.4 不同温度对反应产物影响

图 6 为不同温度下所得产物 RGO/PANI 的红外吸收谱图。可以看出,当温度较低,为 50 °C 时,反应产物红外吸收光谱中出现了聚苯胺的特征吸收峰(1120、1290、1480、1560 cm^{-1})和 GO 表面含氧基团的特征吸收峰(1081、1634、1734 cm^{-1}),说明温度较低时,GO 表面的基团没有很好地活化,未能与苯胺反应完全;当反应温度为 70 °C 时,产物中

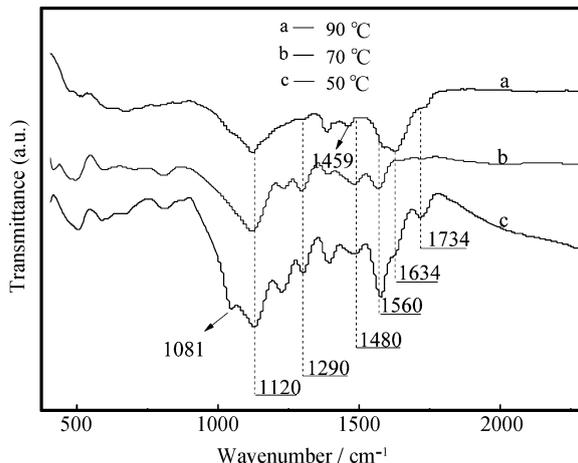


图 6 不同温度下反应 24 h 所得产物 RGO/PANI 的红外吸收谱图

Fig. 6 FTIR spectra of RGO/PANI synthesized with different temperatures of reaction for 24 h

GO 表面的含氧基团特征吸收峰较 50 °C 反应温度时明显减弱或消失;当反应温度进一步升至 90 °C 时,产物中 GO 表面含氧基团的特征吸收峰完全消失,此时 GO 还原得更为彻底,但聚苯胺的部分特征吸收峰消失(1290、1480、1560 cm^{-1}),并且在 1459 cm^{-1} 出现一个新的特征吸收峰,对应于偶氮基团(N=N)的伸缩振动^[13],说明 GO 与苯胺在过高温度下反应时,部分苯胺会以头-头的方式聚生成偶氮基团(N=N),而没有以头-尾的方式进行聚合。

2.4 RGO/PANI 复合材料的形貌分析

图 7 为 PANI/RGO 复合物 SEM 照片。可见,复合物由大量的片状或者层状结构单元^[14]堆叠形成,片状结构表面相对平整,其层间和表面吸附有少量不规则颗粒,形成这种结构的原因是具有二维结构的超薄氧化石墨烯片使苯胺单体在其表面均匀吸附,并在其表面发生氧化还原反应。

2.5 RGO/PANI 导电率表征

表 2 为以不同比例反应物反应得到的 RGO/PANI 与 PANI 的电导率。可以得出,当 GO 没有被苯胺完全还原时,GO 对产物电导率具有负面影响(产物电导率小于 PANI 电导率 0.5 S/cm),这归因于 GO 表面的含氧基团未被反应掉而降低了整体电导率;而当 GO 被苯胺完全还原后,产物具有较高的电导率(约为 10 S/cm),其原因是还原后 GO 间的面接触和还原后的 GO 及聚苯胺层层堆叠结构^[15]有利于构建电子的快速传输网络,使复合材料具有更低的电阻。

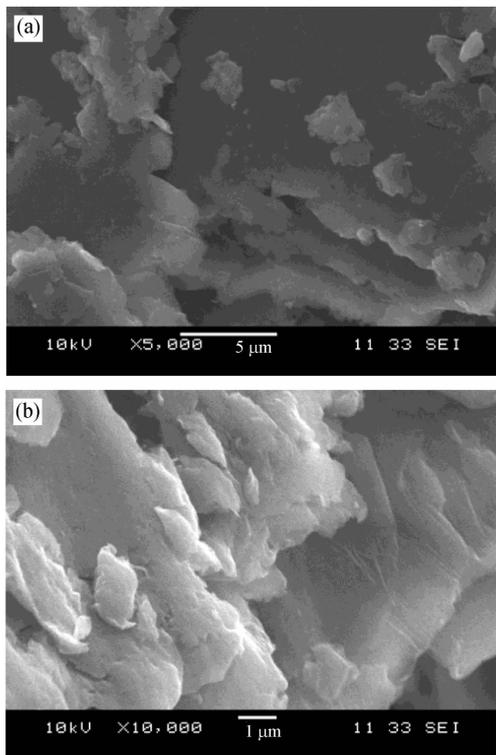


图 7 70 °C 下反应 24 h 所得产物 RGO/PANI 的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM photographs of RGO/PANI synthesized at 70 °C for 24 h

表 2 以不同比例反应物进行反应制备出的 RGO/PANI 和 PANI 在室温下的电导率

Table 2 Electrical conductivity of RGO/PANI synthesized with reactants of different ratios and PANI at room temperature

Sample	Conductivity/(S · cm ⁻¹)
RGO/PANI(GO: 0.1 g, An: 0.5 mL)	0.3
PANI	0.5
RGO/PANI(GO: 0.1 g, An: 1 mL)	10

3 结 论

(1) 采用超声辅助 Hummers 法制得氧化石墨烯, 经 AFM、XRD 和 FTIR 表征得到剥离开的厚度约为 1 nm 的单层氧化石墨烯片。

(2) 以氧化石墨烯为氧化介质通过原位聚合方法制备出导电率为 10 S/cm 的聚苯胺与还原后氧化石墨烯的复合产物。当苯胺的量为 1 mL, 氧化石墨烯的量为 0.1 g 时, 在水浴温度为 70 °C 下剧烈搅拌 24 h, 获得的石墨烯/聚苯胺复合材料导电性最佳。

参考文献:

[1] Han Yongqin, Lu Yun. Characterization and electrical proper-

ties of conductive colloidal graphite oxide/polymer nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(7/8): 1231-1237.

- [2] Higashika S, Kimura K, Matsuo Y, Sugie Y. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide [J]. *Carbon*, 1999, 37(2): 354-356.
- [3] Liu Pinggui, Gong Kecheng. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction [J]. *Carbon*, 1999, 37(4): 706-707.
- [4] Bissessur R, Liu Peter K Y, White W, Scully Stephen F. Encapsulation of polyanilines into graphite oxide [J]. *Langmuir*, 2006, 22(17): 29-34.
- [5] Zhang Kai, Zhang Lili. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(4): 1392-1401.
- [6] Li Qunxu, Liu Yiliang, Koon Gee Neoh, En Tang Kang, Fu Guodong. Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(8): 684-688.
- [7] Gospodinova N, Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline [J]. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23(8): 1443-1484.
- [8] Yu Huijiang, Zou Zhengguang, Long Fei. Preparation of graphene with ultrasound-assisted in the process of oxidation [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2010, 34-35: 1784-1787.
- [9] Xiao Peng, Xiao Min, Liu Pinggui, Gong Kecheng. Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide [J]. *Nanocomposite Carbon*, 2000, 38(4): 623-641.
- [10] 王杨勇, 井新利, 强军锋. 聚苯胺/碳纳米管的原位复合 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21(3): 38-43.
Wang Yangyong, Jing Xinli, Qiang Junfeng. In-situ polymerization of polyaniline/carbon nano composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(3): 38-43.
- [11] 刘萍云, 张长瑞, 冯 坚, 邹晓蓉. 原位聚合(PSS/PANI)_n 复合膜的静电层-层自组装 [J]. *复合材料学报*, 2008, 25(1): 52-58.
Liu Pingyun, Zhang Changrui, Feng Jian, Zou Xiaorong. Layer-by-layer self-assembly of in-situ polymerized (PSS/PANI)_n composite films based on electrostatic interaction [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(1): 52-58.
- [12] Dreger D R, Park Sungin, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [13] Sun Hongjuan, Hu Aohou, Peng Tongjiang. The Effect of pH on the structure and conductive of polymers [J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2011, 26(1): 28-32.
- [14] 马文石, 邓帮君. 纳米功能化石墨烯/室温硫化硅橡胶复合材料的制备与表征 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 40-45.
Ma Wenshi, Deng Bangjun. Preparation and characterization of nano functionalized graphene/room temperature vulcanized silicone rubber composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 40-45.
- [15] Wang Hualan, Hao Qingli, Yang Xujie. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications* [J]. 2009, 11(6): 1158-1161.