

## 纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料的制备及导电性能

莫尊理\* 左丹丹 陈红 孙银霞 张平

(甘肃省高分子材料重点实验室,西北师范大学化学化工学院,兰州 730070)

**摘要:** 膨胀石墨经过超声处理制备了纳米石墨薄片。以其为导电填料,对甲苯磺酸为掺杂剂,FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为氧化剂,引发吡咯单体发生原位聚合,制备出纳米石墨薄片/聚吡咯(NanoGs/PPy)复合材料。利用红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征了材料的组成和结构。结果表明,石墨薄片被聚吡咯完全包覆;并且以纳米级尺寸分散在聚吡咯基体中。热失重(TG)分析和电导率测试结果表明,复合材料的耐热性能和导电性能较纯聚吡咯有所提高。

**关键词:** 纳米石墨薄片; 聚吡咯; 纳米复合材料

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)02-0265-05

## Synthesis and Conductivity of Graphite Nanosheets/Polypyrrole Composites

MO Zun-Li\* ZUO Dan-Dan CHEN Hong SUN Yin-Xia ZHANG Ping

(Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

**Abstract:** Graphite nanosheets (NanoGs) were prepared by treating the expanded graphite with sonication in aqueous alcohol solution. The graphite nanosheets/polypyrrole (NanoGs/PPy) composites were fabricated via in situ polymerization of pyrrole monomer in the presence of NanoGs, using p-toluene-sulfonic acid and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O as dopant and oxidant, respectively. The structure of nanocomposites was characterized by FTIR, SEM and TEM. The results show that NanoGs are embedded in PPy matrix, and the dispersion of graphite sheets is in nanoscale. The thermal stability and electrical conductivity of NanoGs/PPy nanocomposites are superior to pure PPy as shown by TG analysis and electrical conductivity test.

**Key words:** graphite nanosheet; polypyrrole; nanocomposite

聚吡咯(PPy)是一种典型的导电高分子,其合成简便,抗氧化性能良好,有较高的电导率,容易成膜等优点而倍受人们的关注<sup>[1]</sup>。但是,由于聚吡咯不溶不熔、加工性能较差,限制了其在实际中的广泛应用。为了改善聚吡咯的加工性能,人们通过聚吡咯与无机物的复合制备了复合材料。目前,国内外已有很多关于聚吡咯纳米复合材料的报道,如 PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>、PPy/MMT<sup>[3]</sup>、PPy/SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>等。

在众多聚吡咯无机-有机复合材料中,人们所选

用的无机相大多为不导电或是低导电的氧化物,有关聚吡咯(PPy)与高导电无机物的纳米复合研究工作报道相对较少。石墨是一种高导电层状材料,将其作为导电填料,并与导电聚合物复合可制备出导电性能优良的聚合物基复合材料<sup>[5,6]</sup>。但是由于石墨层间距小,有机聚合物很难插入石墨层间,在制备前需对石墨进行必要的物理和化学改性<sup>[7,8]</sup>。最近,研究人员发现纳米石墨薄片是制备石墨/聚合物复合材料优良的前驱体<sup>[9]</sup>。当单体与纳米石墨薄片分

收稿日期:2006-09-22。收修改稿日期:2006-12-18。

甘肃省科技攻关计划项目(No.2GS064-A52-036-08)、甘肃省自然科学基金重点项目(No.3ZS051-A25-050)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No.20030699011)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: mozl@163.com

第一作者:莫尊理,男,43岁,教授,博士;研究方向:纳米材料科学。

散均匀后,引发剂的加入立即促使单体发生聚合,使得石墨薄片原位固定在聚合物基体中。

本工作是以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为氧化剂,对甲苯磺酸为掺杂剂,在纳米石墨薄片的悬浮体系中进行吡咯的原位聚合,成功制备了纳米石墨薄片/聚吡咯无机-有机纳米复合材料,并进一步研究了复合材料的内部结构。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

可膨胀石墨,膨胀体积  $300 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,青岛巨晶石墨加工厂,将可膨胀石墨置于  $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$  高温炉中膨化 10~15 s,得到膨胀石墨;吡咯(化学纯),中国医药(集团)上海化学试剂公司,水蒸气蒸馏后使用; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),中国金山化工厂;对甲苯磺酸(化学纯),中国上海化学试剂公司;聚乙二醇-400,中国上海试剂一厂;无水乙醇为市售分析纯试剂。

### 1.2 纳米石墨薄片的制备

将膨胀石墨分散于体积分数为 75% 的乙醇水溶液中,超声处理 10~12 h,超声温度控制在 30~40  $^\circ\text{C}$  之间,然后进行减压过滤,沉淀用二次水和无水乙醇反复洗涤,所得石墨粉末即为纳米石墨薄片,将其在真空条件下室温干燥 24 h,备用。

### 1.3 纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料的制备

将 0.5 mL 水蒸气蒸馏过的吡咯单体溶于 3.0 mL 无水乙醇中,向其中加入一定量的纳米石墨薄片和 1.0 mL 聚乙二醇-400,将该混合体系在室温下超声分散 30 min;然后转入冰水浴条件下搅拌,待温度稳定后加入 4.5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  氧化剂和 0.4 g 对甲苯磺酸掺杂剂,冰水浴条件下反应 2 h,将最终得到的悬浮液在室温条件下搅拌 24 h。过滤、沉淀用二次水、无水乙醇洗涤,所得固体在真空条件下室温干燥 24 h,待测。

### 1.4 结构与性能表征

采用 Nicolet AVATAR360 型红外光谱仪对材料的组成进行测试和表征,KBr 压片,扫描范围:  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ;日立公司的 S-450 型扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌特征,试样经辉光放电喷金处理后测试;JEM-100SX 型透射电子显微镜(TEM)(日本电子公司)观察复合材料的微结构;日本岛津 DT-40 型热分析仪对样品升温扫描,测试条件为静态空气气氛,升温速度为  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,观察试样的质量损失与温度的关系(TG)来研究纳米石墨薄片的引入

对材料稳定性的影响;电导率的测定在广州半导体材料研究所生产的 SDY-4 型四探针测试仪上进行,试样在  $300 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  的压力下冷压成型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱(FTIR)分析

PPy 及纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料的 FTIR 谱图如图 1 所示。在图 1 PPy 谱带中,  $3425 \text{ cm}^{-1}$  为 PPy 中 N-H 伸缩振动峰<sup>[10,11]</sup>,  $1648 \text{ cm}^{-1}$  为 N-H 的面内弯曲振动吸收峰,  $1512 \text{ cm}^{-1}$  是吡咯环中 C=C 伸缩振动吸收峰。  $1537$ 、 $1459$ 、 $1291$ 、 $1161$ 、 $885 \text{ cm}^{-1}$  等处为聚吡咯的特征吸收峰,这些数值与文献报道值相符<sup>[12]</sup>。

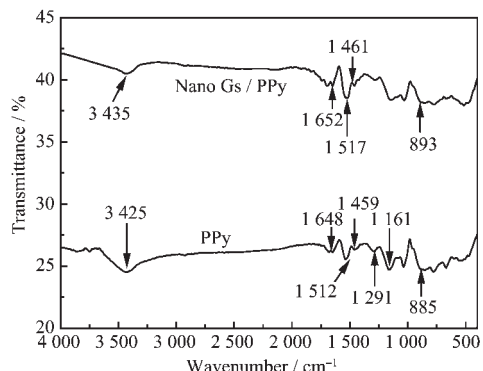


图 1 聚吡咯、纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料红外光谱图

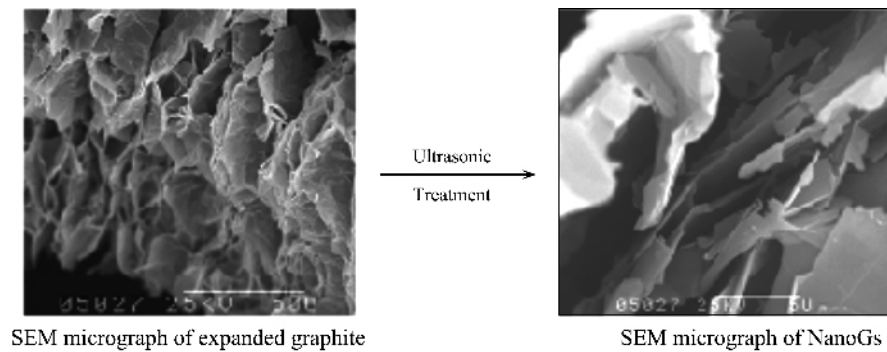
Fig.1 FTIR spectra of PPy and NanoGs/PPy composites

在 NanoGs/PPy 复合材料的谱带中体现了 PPy 的各主要特征峰。通过细致比较,可以发现 PPy 中 N-H 伸缩振动的吸收峰  $3425 \text{ cm}^{-1}$  在复合材料中强度变得很小。此外,各吸收峰都有不同程度的蓝移,这主要是由于纳米薄片的小尺寸效应和量子尺寸效应导致的。在 PPy 与纳米石墨薄片的复合过程中,它们之间有化学键的结合,会影响与之结合的原子的振动频率,而聚吡咯具有一种全共轭的分子结构,这种影响会随着大  $\pi$  键而影响整个分子链的振动频率,导致蓝移。这些现象表明 PPy 并不是对纳米石墨薄片的简单物理包覆,而是在形成复合材料时 PPy 与它发生了一定的物理和化学相互作用。

### 2.2 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析

#### 2.2.1 纳米石墨薄片的制备过程简图及其结构

从图 2 膨胀石墨的扫描电镜照片可以看出,它外观如蠕虫状,由许多粘连、叠合的微小鳞片构成,片间有许多蜂窝状的微细孔隙。膨胀石墨的这种结



SEM micrograph of expanded graphite

SEM micrograph of NanoGs

图 2 纳米石墨薄片的制备过程简图

Fig.2 Schematic illustration of the process for the preparation of NanoGs

构特征为制备纳米石墨薄片提供了依据,但由于膨胀石墨的膨松导致受力后极易相互粘连,一般的机械粉碎方法不可能制备出纳米石墨薄片。目前,陈国华等<sup>[13]</sup>提出了用超声波粉碎的方法。

本工作采用超声波粉碎技术,具体实验步骤如前所述。在该实验条件下,原膨胀石墨的蠕虫状结构全部被破坏,得到纳米石墨薄片的含量在 80%以上。纳米石墨薄片的扫描电镜照片如图 2 中的右图所示,通过观察发现,其粒径为 0.5~20  $\mu\text{m}$ ,厚度为 30~80 nm,显示出很大的径厚比。纳米石墨薄片如此大的径厚比,为其以低填充量便能在聚合物基体中搭建良好导电网络奠定基础。

### 2.2.2 纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料的形态和结构分析

图 3 是 NanoGs/PPy 纳米复合材料不同放大倍数下的 SEM 照片。图 3(a)是材料放大  $1.6 \times 10^3$  倍的 SEM 图片,图(b)是图(a)的局部放大图,放大倍数为  $2.0 \times 10^4$  倍。从图 3(a)可以清楚地看出,材料中片状灰色物质是纳米石墨薄片,其中一部分石墨片还发生了明显的弯曲,这有利于搭建石墨导电网络。位于石墨片层之上的分散均匀的白色物质为聚吡咯有机体。图(b)则更为清晰地展示出石墨薄片上聚吡咯的堆积情况。由此可以得出:纳米石墨薄片与聚

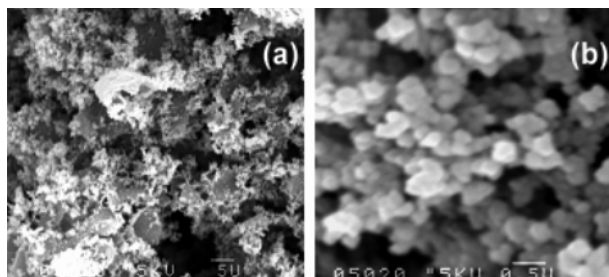


图 3 纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料 SEM 照片

Fig.3 SEM micrograph of NanoGs/PPy composites

吡咯已形成复合体系。超声处理制得的纳米石墨薄片保持原有的片层结构,这为吡咯的化学氧化聚合提供异相晶核,促使生成的聚吡咯颗粒变细,并且变得均匀规整<sup>[14]</sup>。

图 4 是 NanoGs/PPy 纳米复合材料 TEM 照片。该图中黑色线状的石墨薄片以纳米级尺寸分散在灰色的有机聚吡咯分子里。片层的厚度为 10~50 nm,径长为 2~7  $\mu\text{m}$ ,显示出很大的径厚比。从图中还可以看到,分散在聚吡咯基体中的石墨薄片有的彼此相互连接,形成局部的导电网络;加之石墨具有优良的导电性,电流可通过电子或空穴在局部导电网络间并通过隧道效应跃过聚吡咯基体阻隔而传导,从而提高复合材料的电导率。

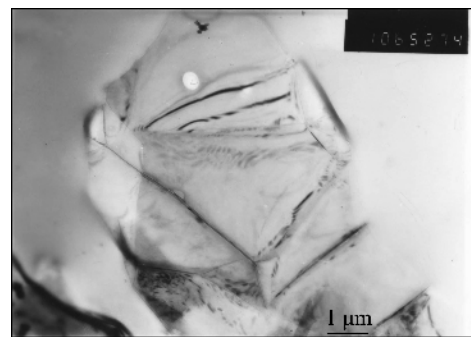


图 4 纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料 TEM 照片

Fig.4 TEM micrograph of NanoGs/PPy composites

另外,石墨作为聚合物复合材料的导电填料,一般以粉末形态居多,用此种石墨填料往往需要较高的填充量才能得到理想的导电性能<sup>[15]</sup>,如将纳米石墨薄片与聚合物复合,则可以大幅度降低石墨的填充量<sup>[16]</sup>。从而制备出导电性能良好且石墨填充量低的纳米导电复合材料。

### 2.3 热失重(TG)分析

通常情况下,对于无机-有机纳米复合材料来讲,无机物的引入会使聚合物的热稳定性有所提高<sup>[17]</sup>。

图5中曲线1和2分别为纯聚吡咯和 NanoGs/PPy 纳米复合材料的热失重曲线。很明显, NanoGs/PPy 复合材料的热失重曲线位于纯聚吡咯的上方, 这表明复合材料的热稳定性要好于纯聚吡咯。仔细来看, 在 NanoGs/PPy 复合材料的热失重曲线中有两个明显的失重阶段, 第一失重阶段发生在 300~650 °C, 对应有机相聚吡咯的燃烧; 第二失重阶段为 700~780 °C, 应为无机相纳米石墨薄片的氧化。而纯聚吡咯只有一个明显的失重阶段(280~500 °C), 失重的原因为聚吡咯的氧化分解。

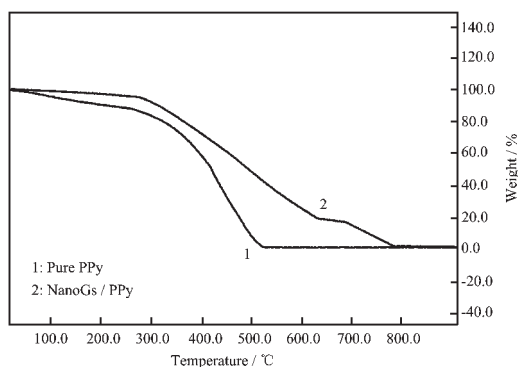


图5 聚吡咯 TG 曲线(1)和纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料 TG 曲线(2)

Fig.5 Thermogravimetric curves of PPy (1) and NanoGs/PPy composites (2) in air

可以看出, 复合材料中聚吡咯的燃烧起始温度较纯聚吡咯滞后约 20 °C, 并且最终燃烧完全的温度也相应推后, 失重曲线较纯聚吡咯的平缓很多。导致这一现象产生的原因可能存在两个方面: 一方面, 经由聚乙二醇-400 修饰的纳米石墨薄片, 可能使石墨薄片上带有含氧极性官能团(-OH), 这些极性基团增强了石墨薄片与聚吡咯分子之间的作用力<sup>[7]</sup>。有机相聚吡咯首先要吸收一定的能量破坏它与石墨薄片之间的作用力, 然后再进行自身的燃烧过程。另一方面, 石墨薄片的片层结构对纳米空间中的聚吡咯有阻隔、保护作用<sup>[8]</sup>, 限制了层间聚吡咯分子的活动性, 延缓了热分解反应的进行。

#### 2.4 NanoGs 用量对 NanoGs/PPy 纳米复合材料电导率的影响

如图6所示, 起初 NanoGs/PPy 复合材料的电导率随 NanoGs 的加入量的增加呈上升趋势, 并且当导电 NanoGs 与聚吡咯的质量比为 2%时, 产物的电导率增加幅度最大, 为  $4.610 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 随后继续增加 NanoGs 的掺量, 电导率进一步增大, 但增大的幅度大大降低。导致此现象产生的原因为: 当 NanoGs

掺量低时, 它均匀地分散在聚吡咯基体材料中, 彼此相互隔离而不搭接, 对导电的贡献较小, 电导率主要由聚吡咯的电导率决定; 随掺量的增加, NanoGs 间出现搭接并形成局部的导电网络, 其电导率增大; 当掺量增大到某临界值时, 局部导电网络相互接触, 从而在 PPy 基体内形成相互连通的导电通道, 电导率急剧增大; 在达到此临界值后, 继续增加 NanoGs 的掺量, 将进一步增加导电通路或增大接触面积, 使电导率进一步增大, 但增大的幅度不明显<sup>[19,20]</sup>。这表明掺入少量的纳米石墨薄片即可获得较好的稳定的导电 NanoGs/PPy 复合材料。

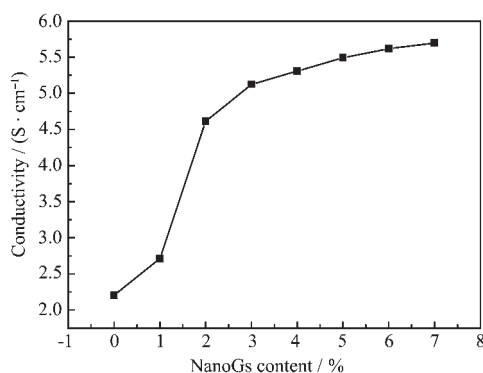


图6 NanoGs 用量对纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料电导率的影响

Fig.6 Electrical conductivity of NanoGs/PPy composites vs NanoGs content

### 3 结论

对膨胀石墨进行超声处理可简易制得纳米石墨薄片。NanoGs/PPy 纳米复合材料是在纳米石墨薄片的存在条件下, 利用氧化剂  $\text{FeCl}_3$  使吡咯单体发生原位聚合反应而得到的。SEM 和 TEM 测试结果表明石墨薄片以纳米级尺寸分散于聚吡咯分子中, 这对复合材料的导电性、聚吡咯粉料的加工成型及与其它复合成分的共混都很有利。热重分析说明 NanoGs/PPy 纳米复合材料的热稳定性优于单纯的聚吡咯。当 NanoGs 与聚吡咯的质量比为 2%时, 可获得电导率为  $4.610 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的导电 NanoGs/PPy 复合材料。

#### 参考文献:

- [1] SHI Yu-Quan(时雨荃), ZHANG Shu-Fen(张淑芬), HU Ming(胡明), et al. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Polymer Materials Science and Engineering)*, **2001**, *17*(1):1~4

- [2] CHEN Ai-Hua(陈爱华), WANG Hai-Qiao(王海侨), ZHAO Bin(赵彬), et al. *Fuhe Cailiao Xuebao (Acta Materiae Compositae Sinica)*, **2004**,**21**(2):157~160
- [3] Oriakhi C O, Michael M. *Materials Research Bulletin*, **1995**, **30**(6):723~729
- [4] Tuyen L T T, Kamloth K, Liess H D. *Thin Solid Films*, **1997**, **292**:293~298
- [5] Zheng G H, Wu J S, Wang W P, et al. *Carbon*, **2004**,**42**(14): 2839~2847
- [6] Bourdo S E, Viswanathan T. *Carbon*, **2005**,**43**(14):2983~2988
- [7] HUANG Ren-He(黄仁和), WANG Li(王力). *Shandong Keji Daxue Xuebao (Journal of Shandong University of Science and Technology)*, **2005**,**24**(3):14~17
- [8] Xiao P, Xiao M, Liu P G, et al. *Carbon*, **2000**,**38**(4):626~628
- [9] HUANG Ren-He(黄仁和), WANG Li(王力). *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2005**,**36**(1):7~8
- [10] ZHOU Yu-Ming(周钰明), WU Chang-Ru(吴长如), LI Shi-Bing(李世冰). *Dongnan Daxue Xuebao (Journal of Southeast University)*, **1996**,**26**(3):53~56
- [11] GENG Li-Na(耿丽娜), WANG Shu-Rong(王淑荣), LI Peng(李鹏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**,**21**(7):977~981
- [12] Park H J, Ko M J, Park O O, et al. *J. Power Sources*, **2002**,**105**(1):20~25
- [13] Wever D J. *Biomaterials*, **1997**,**18**:1115~1120
- [14] ZHU Chang-E(朱嫦娥), REN Li(任丽), WANG Li-Xin(王立新), et al. *Fuhe Cailiao Xuebao (Acta Materiae Compositae Sinica)*, **2005**,**22**(3):45~48
- [15] Xiao M, Sun L Y, Gong K C, et al. *Polymer*, **2002**,**43**(8): 2245~2248
- [16] XU Guo-Cai(徐国财), ZHANG Li-De(张立德). *Nanocomposite Materials (纳米复合材料)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [17] Du X S, Xiao M, Meng Y Z. *Eur. Polym.*, **2004**,**40**(7):1489~1493
- [18] Mo Z L, Sun Y X, Chen H, et al. *Polymer*, **2005**,**46**(26): 12670~12676
- [19] ZHANG Qi-Ying(张其颖). *Guisuanyan Tongbao (Bulletin of the Chinese Ceramic Society)*, **2003**,**22**(3):22~28
- [20] LU Yue-Xian(吕月仙). *Huabei Gongxueyuan Xuebao (Journal of North China Institute of Technology)*, **1998**,**19**(4):329~332