

# 纳米石墨薄片的制备、表征与应用

黄 琨 衣志勇 郭 静 黄渝鸿 范敬辉

(中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621900)

**文 摘** 为了获得适宜于同聚合物进行纳米复合的纳米石墨薄片(NGS),采用微波膨化制备膨胀石墨(EG),利用超声剥离与表面修饰获得NGS,并借助SEM、XRD、FTIR等分析其微观结构。结果表明:EG由许多厚100–300 nm的石墨薄片连接而成并形成网络结构,孔隙尺寸约几十纳米到几十微米;通过对EG的超声剥离可破坏其原有网络结构并将石墨晶片进一步剥离为大量30–60 nm厚的石墨薄片;石墨微波膨化与超声剥离过程中微观形貌的变化及其表面活性基团的引入,有利于进一步借助插层法实现聚合物与石墨的纳米复合。

**关键词** 膨胀石墨,超声剥离,纳米石墨薄片

## Preparation and Characterization of Nanographite Sheets

Huang Kun Yi Zhiyong Guo Jing Huang Yuhong Fan Jinghui

(Institute of Systematic Engineering, CAEP P. O. Box 919–412, Mianyang 621900)

**Abstract** The expanded graphite was prepared through microwave expanding method and the nanographite sheets were prepared through ultrasonic treatment and decoration technology. The microstructure of expanded graphite and nanographite sheets were characterized by means of SEM, XRD and FTIR. Meanwhile, the application of nanographite sheets in EPDM/Graphite nanocomposites were introduced. The results showed that EG are made from a lot of graphite sheets with 100 to 300 nm thickness and formed a kind of net structure. By means of ultrasonic treatment, graphite is exfoliated and became many nanographite sheets with 30 to 60 nm thickness, meanwhile, the active groups are led into the surface of nanographite sheets. The application effect of nanographite sheets in EPDM/Graphite nanocomposites are good.

**Key words** Expanded graphite, Ultrasonic delamination, Nanographite sheets

### 0 引言

膨胀石墨(EG)由天然鳞片石墨经插层及高温膨化而成,具有柔软、轻质、多孔、吸附性好、耐高低温、耐腐蚀、耐辐射、耐氧化、自润滑、抗渗透、高回弹、各向异性等优异特性。近年来聚合物/石墨纳米复合材料已逐步成为聚合物/层状无机物纳米复合材料领域的一个重要分支并引起学术界广泛关注<sup>[1–4]</sup>。聚合物与石墨的纳米复合虽可直接以膨胀石墨为原料,但由于膨胀石墨薄片间结合力较强、石墨薄片表面活性高易团聚、大量孔隙存在使粒子易变形破碎等原因,故难以得到结构与性能较为理想的纳米复合材料。利用超声剥离技术并结合表面修饰制备的纳米石墨薄片则可克服上述局限,降低复合体系黏度、控制分

散形态、提高分散性且并未破坏石墨固有的层状结构单元,因此,可望实现聚合物与石墨的纳米复合并获得更为理想的使用性能。

在纳米石墨薄片(NGS)的诸多制备方法中,球磨法产物纯度不高且生产效率较低,爆炸法工艺复杂且操作条件苛刻,电化学法速度慢且产量较低,激光脉冲法能耗大且工艺很难放大,而超声剥离法制备工艺简单、产品纯度高且易于实现工业化,因此,利用超声剥离法制备纳米石墨薄片最具发展潜力和应用前景。

本文通过超声剥离法获得适宜与聚合物进行纳米复合的纳米石墨薄片。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

收稿日期:2009-06-29;修回日期:2010-01-05

基金项目:中国工程物理研究院重大基金资助项目(2007A03003)

作者简介:黄琨,1976年出生,硕士,主要从事有机硅泡沫、橡胶密封及纳米复合材料方面的研究工作。E-mail:huangkun\_26@yahoo.com.cn

可膨胀石墨 DL80,工业级,青岛市天和石墨有限公司;硬脂酸,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;聚乙烯基吡咯烷酮,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;油酸钠,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;无水乙醇,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;

三元乙丙橡胶 EPT4045,工业级,日本三井石化公司;高耐磨炉黑 N330,工业级,四川自贡炭黑有限公司。

## 1.2 仪器设备

主要仪器设备如表 1 所示。

表 1 主要仪器设备  
Tab. 1 Main instruments

仪器	规格型号	主要性能指标	厂家
高功率微波炉	QW-5KW	输出功率 0-5 kW,可调;工作频率(2 450±50) Hz	广州科威微波能有限公司
超声波发生器	DG-2000	输出功率 0-1.5 kW,可调	杭州市德嘉电子有限公司
真空干燥箱	DP01	室温-200℃,精度±0.5℃;极限压力 1.0 kPa	重庆四达试验设备有限公司
电子天平	PG1003-S	量程 0-1 000 g;精度±0.001 g	美国 METTLER 公司
平板硫化机	QLB-D	公称合模力 1.0 MN;热板面积 450 mm×450 mm;柱塞行程 350 mm	上海第一橡胶机械厂
密炼机	SU-B	温度范围:室温-300℃,精度±2℃;转速 0-120 r/min	常州苏研科技有限公司
扫描电镜	JSM-5900	加速电压 0.3-30 kV,分辨率 3 nm,放大倍数 18-3×10 <sup>5</sup>	日本电子公司
X 射线衍射分析仪	DX-1000	Cu 靶/石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 25 mA,扫描速度 1°/min	荷兰 PHILIPS 公司
红外光谱仪	Nicolet MX-1E	范围 12 500-3 300 cm <sup>-1</sup> ,分辨率 2 cm <sup>-1</sup>	美国 NICOLET 公司
紫外可见分光光度计	756	波长范围 190-1 100 nm,准确度±1 nm,重复性 0.5 nm	上海光谱仪器有限公司

## 1.3 样品制备

称取适量可膨胀石墨置于耐高温坩埚并放入微波炉内;于 900℃ 对其进行微波膨化处理得到 EG;适量 EG 置于乙醇中并加入适量表面修饰剂(如硬脂酸、聚乙烯基吡咯烷酮、油酸钠等)后用 1 200 W 超声波连续超声分散;抽滤混合液并用乙醇反复洗涤后将滤饼真空干燥 24 h 并过筛得到表面修饰 NGS;NGS 作为填料应用于三元乙丙橡胶密封材料制备,参照文献[2]完成插层复合、胶料配合、加工成型等工序得到橡胶密封材料板材,分析其性能并与 N330 炭黑填充的三元乙丙橡胶密封材料做对比。

## 1.4 结构表征

利用扫描电镜观察 EG 与 NGS 微观结构(石墨试样:将石墨粉体均匀覆盖于载玻片用乙醇稀释后喷金;复合材料试样:液氮冷冻脆断的板材断面喷金);利用 X 射线衍射分析仪分析高温膨化、超声剥离、表面修饰前后石墨晶体结构的差异;利用红外光谱仪分析高分子链与石墨表面官能团相互作用引起的高分子链变化(将石墨及其复合材料处理后所得粉末与 KBr 干粉混合研磨后压制成薄片试样);利用紫外可见分光光度计测试不同分散体系的吸光度变化率—时间曲线以评估其稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面修饰纳米石墨薄片制备工艺优化

石墨片层是共价键结合的正六边形片状结构单元,层间靠离域  $\pi$  键和范德华力连接,各层间可相对滑动,在浓硫酸等作用下,网状平面大分子变成带有正电荷的平面大分子,致使硫酸氢根等负离子插入石

墨层间中形成可膨胀石墨(GIC)。GIC 作为一种石墨层间化合物,高温下层间化合物分解会产生沿石墨层间 C 轴方向的足以克服其层间作用力的推力,使其沿 C 轴方向高倍膨胀得到 EG。石墨膨化通常采用微波炉或高温膨化炉。由于石墨具有导电导热特性,内部在微波作用下会产生很强的涡流,加热效应强烈而快速,故微波法与高温膨化法相比,不仅膨化效果优良而且设备简单、加热均匀、安全高效。GIC 微波膨胀率与时间的关系如图 1 所示。结果显示:微波作用下 GIC 在 2 min 内即完成膨化,膨胀率达 190 mL/g,之后膨胀率增加趋缓并最终保持在 200 mL/g。

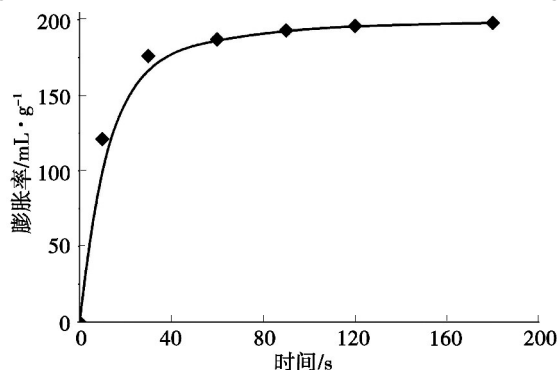


图 1 GIC 微波膨胀率—时间曲线

Fig. 1 Expanding ratio-time curve of GIC

EG 的超声处理,既有空化冲击波也有微射流,空化冲击波的粉碎作用、高速微射流导致的局部破坏、短暂的高温高压微环境使其具有优异的粉碎效果<sup>[5-6]</sup>。以乙醇为分散溶剂,以硬脂酸等为表面修饰剂,在超声粉碎制得 NGS 的同时对其进行表面修饰。利用紫外可见分光光度计测试不同条件下分散体系

吸光度变化率与时间的关系,进而评估其分散稳定性。表面修饰剂种类、硬脂酸浓度、超声处理时间等因素对分散体系吸光度变化率—时间曲线的影响如图2—图4所示。由图2可知:无表面修饰剂以及采用油酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、硬脂酸为表面修饰剂,60 min内吸光度变化率分别为9.6%、8.5%、5.5%、3.1%,表明硬脂酸等表面修饰剂加入分散体系后,通过对NGS的表面修饰并借助其空间位阻效应,确保了分散体系良好的稳定性,同时也表明硬脂酸的应用效果最佳;由图3、图4还可知:随着硬脂酸浓度增加与超声处理时间延长,分散体系吸光度变化率—时间曲线下降趋缓,表明:较高的硬脂酸浓度有利于分散体系稳定,对促进超声剥离有利,浓度以1%为宜;长时间超声处理对促进石墨粉碎、剥离和分散有益,考虑到工艺可操作性,超声处理时间以60 min为宜。

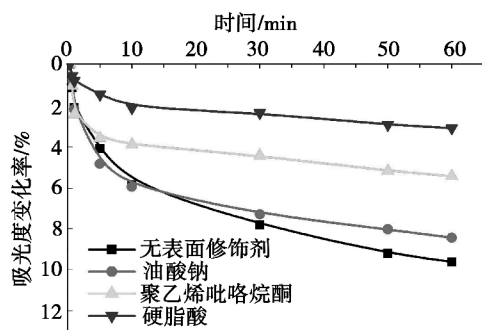


图2 不同表面修饰剂对NGS修饰效果的影响

Fig. 2 Influence of modified reagent on dressing result

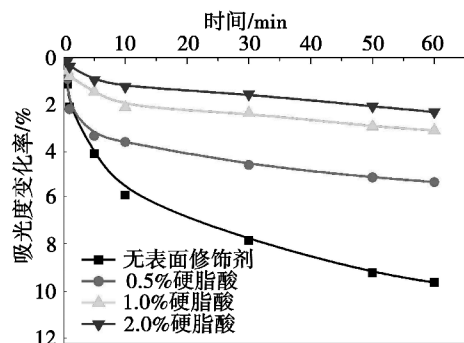


图3 硬脂酸浓度对NGS修饰效果的影响

Fig. 3 Effect of stearic acid dosage on dressing result

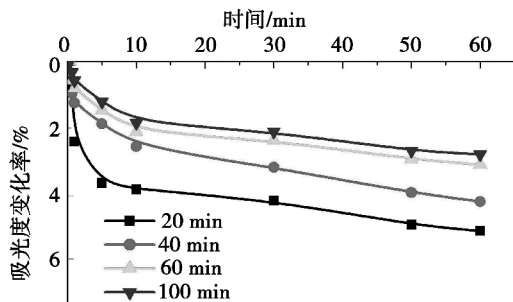
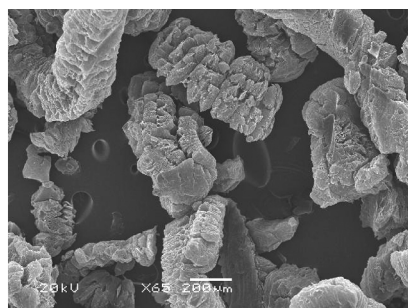


图4 超声处理时间对NGS分散效果的影响

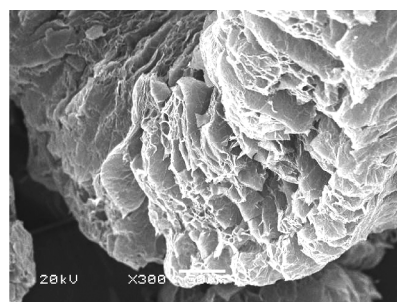
Fig. 4 Effect of ultrasonic time on dispersion of NGS

## 2.2 膨胀石墨与纳米石墨薄片的微观结构分析

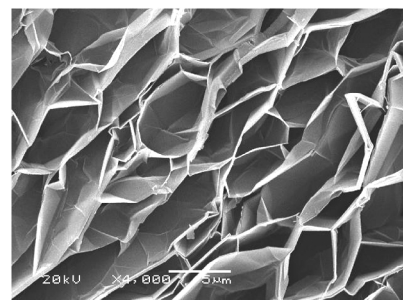
EG与NGS的SEM照片如图5所示。可知:EG外观呈疏松多孔的蠕虫状,由许多纳米级厚度的石墨薄片连接而成,其厚度为100–300 nm;薄片间存在微细孔隙并形成网络结构,孔隙尺寸约为几十纳米到几十微米;文献[7–8]表明,EG具有四级孔结构,即表面V型开孔(一级孔,几十至几百微米)、亚片层间柳叶型孔(二级孔,几至几十微米)、亚片层内多边形孔(三级孔,微米至0.1 μm量级)、纳米孔(四级孔,几十纳米);图5中以二级孔和三级孔为主;超声处理后EG原有网络结构被破坏,诸多内部孔孔壁变为新表面,比表面积减小且粒度均匀化,石墨晶片则被进一步剥离为大量厚度为30–60 nm的薄片。



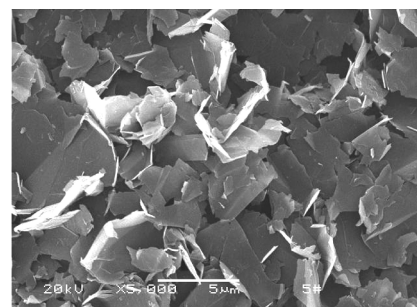
(a) EG 65x



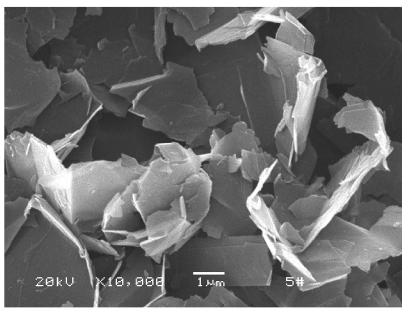
(b) EG 300x



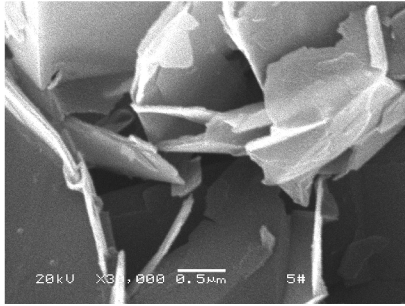
(c) EG 4 000x



(d) NGS 5 000x



(e) NGS 10 000×



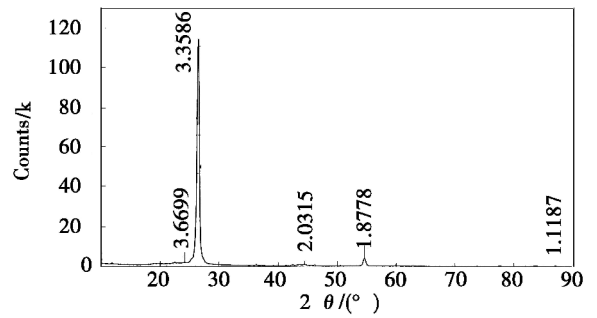
(f) NGS 30 000×

图5 EG与NGS的SEM图

Fig. 5 SEM micrographs of EG and NGS

### 2.3 超声剥离前后纳米石墨薄片晶体结构的差异

GIC、EG与NGS的XRD谱图如图6所示(均采用同样的试样量与制样方法,压制成12 mm×12 mm×1 mm的薄片)。石墨晶体结构与层状硅酸盐不同,其六方晶体(001)晶面完全解理,谱图上不出现(001)衍射峰,但(002)晶面衍射峰强度变化可作为石墨片层剥离的证据。(002)衍射峰强度大小反映石墨微晶单元叠层多少,强度减小证明单元叠层减少,表明石墨片层发生剥离。



(c) NGS

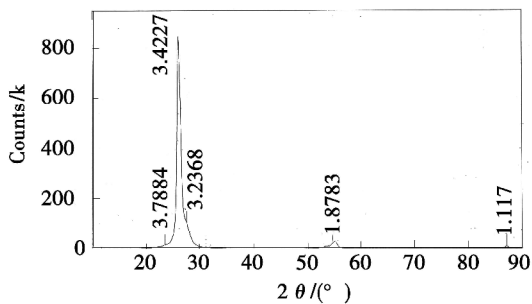
图6 GIC、EG与NGS的XRD谱图

Fig. 6 XRD spectrum of GIC, EG and NGS

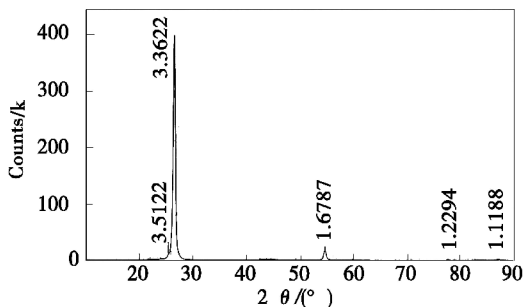
由图6可知:GIC、EG与NGS的(002)衍射峰强度相对大小为1.00:0.47:0.14,衍射峰强度依次减小表明微波膨化与超声处理促进石墨片层剥离;层间距分别为0.332、0.336、0.336 nm,表明膨化时一方面气化推力使石墨晶片内碳层间距增加,另一方面晶格中低分子物挥发使层间距有所恢复,故层间距基本不变,也说明微波膨化与超声处理并未破坏石墨的层状结构单元。

### 2.4 超声剥离前后石墨薄片的表面状态

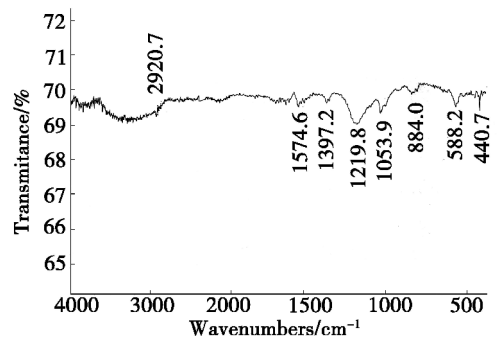
GIC、EG与NGS的FTIR谱图如图7所示。GIC特征峰包括:2 920  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H伸缩振动峰,1 575  $\text{cm}^{-1}$ 处为C骨架振动吸收峰,1 397  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H对称弯曲振动峰,1 054、864、588  $\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{SO}_4^{2-}$ 中S、O单键的吸收峰,与图7(b)和图7(c)相比指纹区吸收峰较紊乱。EG特征峰包括:3 440  $\text{cm}^{-1}$ 处为O—H伸缩振动峰,2 930、2 858  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H不对称和对称伸缩振动峰,1 590  $\text{cm}^{-1}$ 处为C骨架振动吸收峰,1 397  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H对称弯曲振动峰。NGS的特征峰包括:3 446  $\text{cm}^{-1}$ 处为O—H伸缩振动峰,2 915、2 847  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H不对称和对称伸缩振动峰,1 699  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O伸缩振动峰,1 575  $\text{cm}^{-1}$ 处为C骨架振动吸收峰,1 456、1 397  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H不对称和对称弯曲振动峰。NGS谱图中2 915、2 847  $\text{cm}^{-1}$ 处C—H伸缩振动吸收峰的加强以及1 699  $\text{cm}^{-1}$ 处C=O伸缩振动吸收峰的出现反映出其表面吸附了硬脂酸分子。



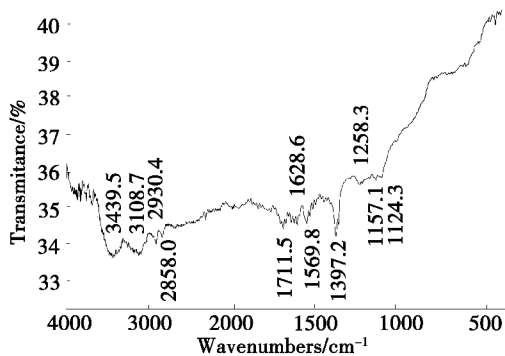
(a) GIC



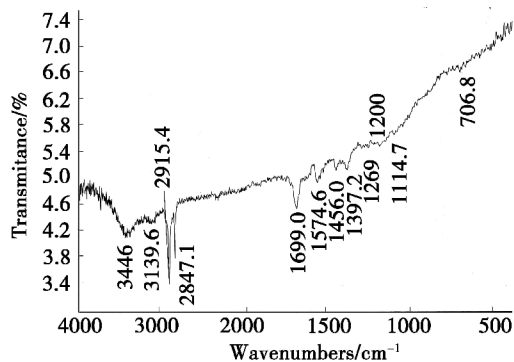
(b) EG



(a) GIC



(b) EG



(c) NGS

图7 GIC,EG与NGS的FTIR图

Fig.7 FTIR spectrum of GIC,EG and NGS

## 2.5 石墨薄片在三元乙丙橡胶中的应用

借助溶液插层复合技术,将NGS应用于三元乙丙橡胶密封材料制备,其微观结构及气体阻隔性能见图8、图9。

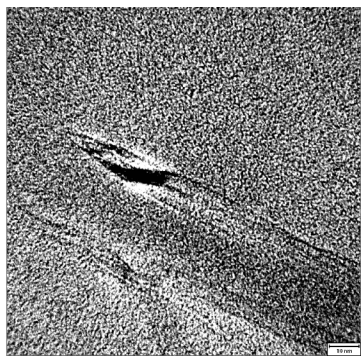
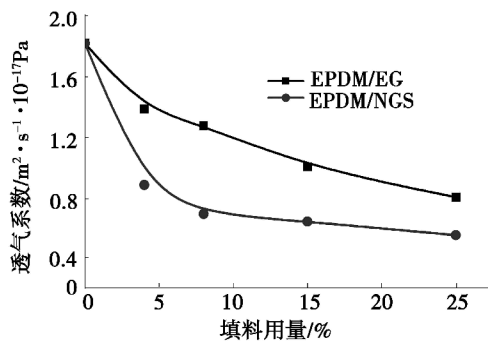
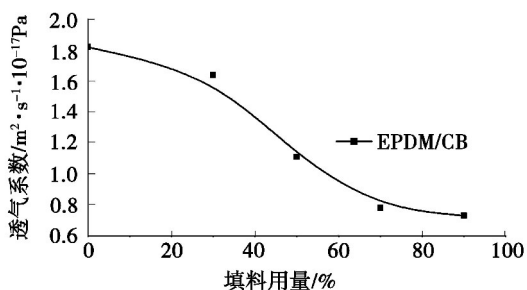


图8 EPDM/NGS复合材料的TEM图

Fig.8 TEM micrographs of EPDM/NGS composites



(a) EPDM /NGS



(b) EPDM /CB

图9 三元乙丙橡胶的气体阻隔性能

Fig.9 Gas barrier properties of EPDM rubber sealing materials

TEM显示橡胶基体中石墨片层近似平行排列,厚度和间距为10-30 nm,说明石墨片层与聚合物形成复合结构;其气体阻隔性能显著提高(EPDM中加入8份NGS即可降低透气系数至基材的38%,相当于填充90份炭黑的效果);NGS在三元乙丙橡胶密封材料中的应用效果明显优于炭黑及膨胀石墨。

## 3 结论

利用微波膨化制备EG,采用超声剥离与表面修饰获得NGS,优化EG与NGS制备工艺并分析EG与NGS微观结构。结果表明:通过微波膨化得到的EG由许多100-300 nm厚度的石墨薄片连接而成并形成网络结构,孔隙尺寸约几十纳米到几十微米;通过对EG的超声剥离可破坏其原有网络结构并将石墨晶片进一步剥离为大量30-60 nm厚度的石墨薄片;微波膨化与超声处理均可促进石墨片层剥离。石墨微波膨化与超声剥离过程中微观形貌的变化及其表面活性基团的引入,将有利于进一步借助插层法实现聚合物与石墨的纳米复合。

## 参考文献

- [1] 陈翔峰,等. 聚合物/石墨纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报,2004(4):39-47
- [2] 王家俊,等. 高聚物/无机物插层型纳米复合材料[J]. 材料导报,1999(6):54-56
- [3] Pan Y X, Yu Z Z, Ou Y C. Preparation and properties of nylon6/graphite nanocomposite [J]. 4 Polym. Acta sinica, 2001(1):42-47
- [4] Chen X M, Shen J W, Huang W Y. Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites [J]. J Mater. Sci. Lett., 2002(21):213-214
- [5] 曹梦竺,阳应华,王兴涌. 膨胀石墨的研究与应用现状[J]. 炭素技术,2003(4):34-36
- [6] 黄仁和,王力. 纳米石墨薄片及聚合物/石墨纳米复合材料制备与功能特征研究[J]. 功能材料,2005(1):6-10
- [7] 陈志刚,张勇,杨娟,等. 膨胀石墨的制备、结构和应用[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2005,26(3):248-252
- [8] 周伟,董建,兆恒. 膨胀石墨结构的研究[J]. 炭素技术,2000(4):26-30

(编辑 吴坚)