

# 石墨烯基多功能复合材料的制备研究进展

周芳灵,程霞,陈国红,段红珍\*

(中北大学理学院化学系,山西太原030051)

**摘要:**从石墨烯/金属(氧化物)复合材料、石墨烯/导电聚合物复合材料、石墨烯/杂原子掺杂复合材料、石墨烯/碳纳米管复合材料,以及多元化石墨烯复合材料这几个方面对石墨烯复合材料的制备方法进行了综述,并对石墨烯复合材料的发展前景进行展望。

**关键词:**石墨烯;金属(氧化物);导电聚合物;杂原子掺杂;碳纳米管

**中图分类号:**TB34

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)11-0047-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.011

## Progress of preparing multi-functional graphene composites

ZHOU Fang-ling, CHENG Xia, CHEN Guo-hong, DUAN Hong-zhen\*

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** A review about the preparation of graphene composites is carried out from the following aspects: grapheme/metal (oxide), grapheme/conductive polymers, grapheme/heteroatoms, grapheme/carbon nanotube and diversified graphene composites. The prospects of the graphene composites are also proposed.

**Key words:** graphene; metal(oxide); conductive polymer; heteroatom; carbon nanotube

石墨烯是一种二维纳米碳材料,具有优良的导电性能和较大的理论比表面积<sup>[1]</sup>,逐渐成为各种复合材料的理想组分,广泛应用于生化传感器、高速器件、太阳能电池、储能器件及柔性器件等电子器件<sup>[2]</sup>。

石墨烯因其特殊结构和优良性能成为复合材料领域的研究热点,但其层间具有很强的范德华力,存在严重的层间堆叠现象,导致其有效比表面积和离子电导率的减小,以石墨烯为单一原料制备的产品难以生产,需要对石墨烯进行改性,进而期望达到复合材料的协同效应。本文中从石墨烯与金属(氧化物)复合、与导电聚合物复合、杂原子化学掺杂、与碳纳米管复合等方面的制备方法对石墨烯基多功能材料进行了综述。

## 1 石墨烯/金属(氧化物)复合材料的制备

石墨烯和金属(氧化物)的复合可以有效地改善石墨烯层间的堆叠现象,同时具有大比表面积的石墨烯可作为金属(氧化物)纳米颗粒的载体,使颗粒分布得更均匀。石墨烯/金属(氧化物)复合材料的制备方法主要有溶剂(水)热法、溶胶-凝胶法、化学还原法、电化学沉积法等。

### 1.1 溶剂(水)热法

溶剂(水)热法是金属盐在高温高压的环境下结晶的反应过程。此方法反应过程简单,引入的杂质离子较少,但是不适合大规模生产。

Liang等<sup>[3]</sup>将氧化石墨烯和 $\text{Sn}^{4+}$ 盐加入到二甲基亚砜(DMSO)与水的混合溶液中,在高温高压的环境中得到了 $\text{SnO}_2$ /石墨烯纳米片。罗俊等<sup>[4]</sup>采用水热法制备了不同形貌的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料,一种是粒径在50~100 nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 以颗粒状态附着在石墨烯表面,另一种是粒径在100~200 nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 以棒状形态附着在石墨烯表面,实验表明,棒状形态复合材料比颗粒形态复合材料具有更好的吸波性能。Dong等<sup>[5]</sup>以三维石墨烯和钴盐为原料制备了纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料。

### 1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将石墨烯、金属盐及适量络合剂按比例溶于溶液中,原料之间进行水解、缩合化学反应,形成溶胶,溶胶经陈化、干燥及煅烧制得复合材料。该方法制备的产物粒径小,分布均匀,纯度较高,反应过程易控制。

Mishra等<sup>[6]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了石墨烯/ $\text{RuO}_2$ 复合材料,然后负载在以活性材料为电极上直接用于组装对称超级电容器,经过电化学检测得到,其最大比电容值为265 F/g(扫描速率为10 mV/s)。Chen等<sup>[7]</sup>以 $\text{FeCl}_3$ 和 $\text{FeCl}_2$ 为原料合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的水凝胶,然后再加入氧化石墨烯和 $\text{NaHSO}_3$ ,在90℃下反应3 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯水凝胶,将其进行冷冻干燥,最终制备了三维多孔的复合材料。实验结果表明,该材料作为锂离子阴极材料时,第一

收稿日期:2016-02-21;修回日期:2016-09-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51272239)

作者简介:周芳灵(1990-),女,硕士生;段红珍(1971-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米功能材料,通讯联系人,0351-3922165,duan-hz2000@163.com。

次充电容量和放电容量分别为 2 006 mAh/g 和 1 093 mAh/g。经过 50 次循环后,电池容量仍保持在 1 000 mAh/g。

### 1.3 化学还原法

化学还原法是在氧化石墨烯和金属盐混合溶液中加入对应的还原剂,最终制得复合材料。该方法不仅可以还原出不同类别的金属,而且可以控制金属的形貌。

Tien 等<sup>[8]</sup>采用两步化学还原法制备了纳米石墨烯片及石墨烯/Ag 复合材料,其还原剂为硼氢化钠。顾大明等<sup>[9]</sup>采用化学还原法制备了石墨烯/Pt 复合材料,实验首先以  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氧化石墨烯为原料,采用微波辅助,乙二醇为还原剂,制备了 Pt/石墨烯复合材料,再加入纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末,与其混合均匀,最终得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt/石墨烯复合材料。经电化学测试可得,其比容量大于 8 000 mAh/g,电池的放电平台高于 2.6 V,可以用于制备锂电池阴极材料。

### 1.4 电化学沉积法

电化学沉积法是指利用电场作用使金属氧化物从金属盐溶液中沉积的过程。

孙伟等<sup>[10]</sup>采用电化学沉积法把纳米金和石墨烯沉积到碳糊电极上,复合材料电极的电化学性能得到显著提高。Chan 等<sup>[11]</sup>用电化学沉积法制备了  $\text{MnO}_2$ /石墨烯复合材料,经三电极体系电化学测试,表明该复合材料在 1 mV/s 扫描速率下的最大比电容值可达 378 F/g。

### 1.5 其他制备方法

乔玉林等<sup>[12]</sup>以膨胀石墨和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为原料经超声乳化分散、超声细胞分散机超声剥离的过程,制备了石墨烯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合材料,该复合材料可以用于改善纯水的摩擦性能。Li 等<sup>[13]</sup>采用热压法制备了不同质量分数的石墨烯/Cu 复合材料,实验表明,随着石墨烯/Cu 复合材料中石墨烯体积分数的不断增加,复合材料的摩擦系数及磨损率明显降低。刘永欣等<sup>[14]</sup>采用液相共沉淀法制备了石墨烯/镍掺杂二氧化锰复合材料,经三电极电化学测试,表明复合材料的比电容是 319 F/g,500 次循环的比电容保持率是 92%,循环伏安曲线接近矩形。

## 2 石墨烯/导电聚合物复合材料的制备

导电聚合物具有生产成本低、柔韧性好、比表面积较大、较高的室温电导率、存储容量较高等优点,很多研究期望通过制备石墨烯/导电聚合物复合材料,一方面改善导电聚合物形貌难于控制的缺陷,实现聚

合物对石墨烯的插层反应,改善石墨烯层间堆叠现象,进而提高石墨烯的电化学性能;另一方面期望实现韧性的协同效应,进而提高石墨烯的机械性能。石墨烯/导电聚合物的制备方法主要有溶剂共混法、熔融共混法、原位聚合法、电化学沉积法等方法。

### 2.1 溶剂共混法

溶剂共混法是制备石墨烯/导电聚合物复合材料最常用的方法,将通过化学还原法或是热还原法制备的石墨烯粉体超声于特定溶剂中,得到分散均匀的石墨烯溶液,加入聚合物与之超声并搅拌得到分散均匀的石墨烯/聚合物混合溶液,然后除去溶剂,最后经高温固化即得石墨烯/导电聚合物复合材料。Kim 等<sup>[15]</sup>采用溶剂共混法制备了氧化石墨烯/聚氨酯复合材料,溶剂采用的是 DMF 溶液。

溶剂共混法可以使石墨烯和导电聚合物在溶剂中均匀分散,控制石墨烯的尺寸和形态,但该方法需要消耗大量的溶剂,增加了实验步骤和能源消耗,残留的溶剂影响石墨烯电化学性能。

### 2.2 熔融共混法

熔融共混法是将石墨烯纳米粒子与导电聚合物直接进行分散、混合,采用机械加工的方式,并调节适宜的条件(如温度、时间、转速等),密炼、挤出、注塑或吹塑成型制备石墨烯复合材料。Chen 等<sup>[16]</sup>采用熔融共混法制备了石墨烯/聚苯乙烯纳米复合材料,聚苯乙烯链端与石墨烯片层表面发生  $\pi$ - $\pi$  堆积,有效地抑制石墨烯的层间堆积,使石墨烯处于游离状态,聚合物单体均匀地分散在石墨烯层间,进而提高石墨烯的导电性能。

该方法过程简单、成本低,具有较高的环保性,适合大规模生产;但是由于石墨烯具有较高的表面能,分散过程中没有溶剂,所以石墨烯容易发生团聚,这样导电聚合物的均匀分散比较困难,不利于复合材料的稳定。

### 2.3 原位聚合法

原位聚合法是将石墨烯或是改性的石墨烯与聚合物单体均匀混合,加入引发剂,通过控制聚合条件(温度、时间),使石墨烯表面的  $\pi$  键参与链式聚合反应,最终制备石墨烯/导电聚合物复合材料。于平平<sup>[17]</sup>利用原位聚合法将具有纳米线状的聚苯胺附着在修饰过的石墨烯表面,经过减压抽滤得到聚苯胺/石墨烯薄膜,该复合薄膜具有较好的电化学性能,在该复合材料中添加泡沫镍后可以进一步提高复合材料的比电容,可以直接用于组装柔性超级电容器。Qiu 等<sup>[18]</sup>采用原位聚合法制备了氧化石墨烯/水性丙烯酸聚氨酯预聚体,可以用于制备 UV 固

化导电涂料。

原位聚合法使石墨烯均匀分散在导电聚合物中,增强了石墨烯与导电聚合物之间的界面作用,有助于提高复合材料内部稳定性,然而由于引入了具有高比表面积的石墨烯,增加了聚合反应体系的黏度,降低了聚合反应速率,使反应变得更加复杂。

## 2.4 电化学沉积法

电化学沉积法是将石墨烯和导电聚合物溶液滴涂到电极模板上,通过电化学还原得到石墨烯,同时通过恒电位阳极电沉积亦或通过恒电流阴极极化的方法使导电聚合物沉积。陈六云<sup>[19]</sup>采用一步电化学沉积法在电极表面制备了石墨烯/聚吡咯复合材料薄膜,电化学测试结果表明,当氧化石墨烯与聚吡咯之比为20:80时CV曲线接近矩形,具有较好的电容特征。

通过电化学沉积法制备的复合材料力学性能很好,直接得到用于电化学测试的石墨烯/导电聚合物电极材料,但是该方法中的电化学设备具有一定的局限性,不适合大量生产石墨烯/导电聚合物复合材料。

## 2.5 其他制备方法

包晨露<sup>[20]</sup>提出一种母粒-熔融复合法:首先通过原位聚合法或溶剂混合法制备含有石墨烯的聚合物母粒,然后通过熔融混合法将母粒与聚合物基体复合制备GPNC。母粒中的聚合物防止了石墨烯片层的团聚,可以使石墨烯均匀地分散于聚合物中。闻俊峰等<sup>[21]</sup>采用化学气相聚合法制备了聚-3,4-乙烯二氧噻吩/石墨烯薄膜,经电化学测试,薄膜的比电容是176.7 F/g,循环充放电800次后,比容量保持率是84%。Fu等<sup>[22]</sup>采用溶液铸膜法制备了氧化石墨烯/聚醋酸乙烯酯复合材料薄膜,采用硫酸钠和氢氧化钠进行还原,最后制备石墨烯/聚醋酸乙烯酯复合材料,复合材料的力学性能和电化学性能有显著提高。

## 3 石墨烯/杂原子掺杂复合材料的制备

通过化学掺杂方法来引入杂原子(N、B、P等)可以有效地改善石墨烯的层间堆叠现象,显著地提高复合材料的浸润性、电子密度、导电率及氧化还原性,拓宽了石墨烯的应用范围。

目前,石墨烯/杂原子掺杂复合材料的制备方法主要有化学气相沉积法、水热法、高温煅烧法等。化学气相沉积法一般是将含杂元素的气体如甲烷通入到石墨烯中,在高温反应环境下获得杂原子掺杂的石墨烯复合材料,该方法具有反应条件复杂,生产成本低,产品分离困难的缺点。Jeong等<sup>[23]</sup>采用化学气相沉积法和N<sup>2</sup>等离子体的辅助合成了N掺杂石墨烯电极材料,复合材料的比电容为280 F/g。水热

法是利用反应釜高温高压的反应环境,将氧化石墨烯还原成石墨烯的同时含杂元素的单体也发生分解,从而得到杂原子掺杂的石墨烯复合材料,该方法可以利用的高温下分解的杂元素单体种类较少,石墨烯杂原子的掺杂种类受到限制。张怡等<sup>[24]</sup>采用水热法制备了氮硫共掺杂石墨烯气凝胶,实验过程中将前驱体过氧酸铵和石墨烯放到高压反应釜中进行反应,过氧酸铵在170℃下会分解氨气、二硫化碳和硫化氢,将硫、氮掺杂到石墨烯凝胶中,然后对复合材料进行煅烧,进一步将杂原子掺杂到石墨烯的碳骨架中。高温煅烧法一般先制备表面改性的氧化石墨烯,再和含杂元素的聚合物单体发生聚合反应,最后进行高温煅烧,即得到杂原子掺杂的石墨烯复合材料,该方法反应条件可控,成本低,是制备杂原子掺杂石墨烯复合材料最常用的一种方法。石敏等<sup>[25]</sup>采用高温煅烧法制备了氮掺杂的石墨烯复合材料。该复合材料具有较高的氧还原性能,应用于制备燃料电池。

## 4 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备

碳纳米管和石墨烯分别具有优异的一维、二维各向异性、导电性、力学性能和导热性等。由于碳纳米管的曲率半径较小,对其进行纳米活性物质的负载比较困难,限制了其在电子器件方面的应用;石墨烯存在严重的层间堆叠现象,降低了有效比表面积,也减小了垂直于二维片面的电子转移率以及电解质的扩散速率。2种材料结合起来,可以有效地解决这些问题,产生协同效应。石墨烯/碳纳米管的制备方法分2种:①对石墨烯进行碳纳米管的插层反应;②分别活化碳纳米管和石墨烯,两者上面的官能团发生化学反应,进而得到石墨烯/碳纳米管复合材料。例如于浩等<sup>[26]</sup>将多壁碳纳米管滴涂在基础电极表面,采用电化学沉积法从含有氧化石墨烯的溶液中将石墨烯沉积到碳纳米管的表面,最后制备了石墨烯/多壁碳纳米管复合膜修饰电极。该电极对亚硝酸根具有很强的催化氧化能力,对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>具有检出限低、线性范围宽等优点。

## 5 多元化石墨烯复合材料的制备

以上都是关于石墨烯基多功能复合材料一元复合的制备方法,目前,也有一些关于多元化石墨烯复合材料的制备期望实现石墨烯多方面的改性,集合各个物质的优势,达到石墨烯复合材料的协同效应,极大程度地提高了石墨烯的电化学性能和机械性能。靳瑜

等<sup>[27]</sup>采用真空抽滤和循环伏安电化学氧化处理得到碳纳米管纸,以碳纳米管纸为基体,聚苯胺经电化学沉积法附着在碳纳米管纸表面,石墨烯吸附在聚苯胺外面,最终制备了碳纳米管/聚苯胺/石墨烯复合纳米碳纳米纸。经电化学测试表明,该复合材料具有优异的电化学性能,在电流密度为0.5 A/g时,比电容为415 F/g;在电流密度为20 A/g时仍能保持106 F/g的比电容,掺杂了石墨烯后的复合材料1000次恒流充放电测试中,比电容衰减21%,未掺杂石墨烯的复合材料经过1000次恒流充放电测试后,比电容衰减了52%。李炎等<sup>[28]</sup>采用电化学沉积法在柔韧的石墨烯/聚酰亚胺复合膜上制备一种花状微纳米结构的Pd电催化剂,通过循环伏安法和计时电流法测试表明,该复合材料对甲酸的电催化氧化性能有显著提高。

## 6 结语

总结了石墨烯基多功能复合材料的制备研究进展。从石墨烯的发现到石墨烯复合材料的制备,所应用的产品大部分处于实验室阶段,石墨烯复合材料存在稳定性差、导电率低、不适合大规模生产的缺陷,而且对石墨烯性能的应用研究主要集中在电化学性能方面。今后需要进一步研究石墨烯的功能化改性,寻找更加方便简单、稳定优异的制备工艺,期望实现石墨烯复合材料的大规模生产,层数及性能的可控性,使其不仅仅局限于电化学性能的应用,不断拓展其在高导热性、高机械强度等方面的应用。

## 参考文献

[1] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 - 907.

[2] Colombo L, Wallace RM, Ruoff RS. Graphene growth and device integration[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2013, 101(7): 1536 - 1556.

[3] Liang J, Wei W, Zhong D, *et al.* One-step in situ synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and its application as an anode material for Li-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2011, 4(1): 454 - 459.

[4] 罗俊, 王方辉, 孔令汉, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/石墨烯复合材料的制备与表征[J]. *功能材料*, 2015, 7(46): 7100 - 7103.

[5] Dong X, Xu H, Wang X, *et al.* 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3206 - 3214.

[6] Mishra A K, Ramaprabhu S. Functionalized graphene-based nanocomposites for supercapacitor application[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(29): 14006 - 14013.

[7] Chen W F, Li S R, Chen C H, *et al.* Self-assembly and embedding of nanoparticles by in situ reduced graphene for preparation of a 3D graphene/nanoparticle aerogel [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(47): 5679.

[8] Tien H W, Huang Y L, Yang S Y, *et al.* The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films[J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1550 - 1560.

[9] 顾大明, 杨丹丹, 李加展, 等. 四氧化三钴-铂/石墨烯锂空气电池阴极材料[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(10): 35 - 39.

[10] 孙伟, 王丹, 张媛媛, 等. 电化学沉积纳米金和石墨烯修饰离子液体碳糊电极检测芦丁的研究[J]. *分析化学*, 2013, 41(5): 709 - 713.

[11] Chan P Y, Rusi, Majid S R. RGO-wrapped MnO<sub>2</sub> composite electrode for supercapacitor application[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 226 - 229.

[12] 乔玉林, 赵海朝, 臧艳, 等. 石墨烯负载 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的摩擦学性能[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(1): 41 - 46.

[13] Li J F, Zhang L, Xiao J K, *et al.* Sliding wear behavior of copper-based composites reinforced with graphene nanosheets and graphite [J]. *Transaction. Nonferrous Met Soc China*, 2015, 25(10): 3354 - 3362.

[14] 刘永欣, 唐佳勇, 王诗迪, 等. 石墨烯/镍掺杂二氧化锰复合材料的电化学性能[J]. *电池*, 2014, 44(5): 268 - 270.

[15] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(11): 3441 - 3450.

[16] Chen B, Zhai W, Chen C, *et al.* Melt blending in situ enhances the interaction between polystyrene and graphene through  $\pi - \pi$  stacking[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 3103 - 3109.

[17] 于平平. 石墨烯/聚苯胺柔性复合材料的制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2014: 43 - 56.

[18] Qiu F X, Yu H Q, Zhao Z Y, *et al.* Preparation and property of UV curable GO/PUA composite functional coatings[J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2015, 36(9): 43 - 46.

[19] 陈六云. 石墨烯及石墨烯/聚吡咯复合材料的一步电化学制备及应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012: 30 - 38.

[20] 包晨露. 石墨烯及其典型聚合物纳米复合材料的制备方法、结构及机理研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2012: 29 - 30.

[21] 闻俊峰, 蒋亚东, 杨亚杰, 等. 化学气相沉积导电聚合物复合纳米薄膜及性能[J]. *功能材料*, 2014, 16(45): 16101 - 16106.

[22] Fu T N, Cheng F, Tang C Y, *et al.* The preparation of high performance and conductive poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite via reducing graphite oxide with sodium hydrosulfite[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(9): 1266 - 1270.

[23] Jeong H M, Lee J W, Shin H J, *et al.* Nitrogen-doped graphene for high performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes[J]. *Nano Letter*, 2011, 11(6): 2472 - 2477.

[24] 张怡, 庄小东, 苏跃增. 氮硫共掺杂石墨烯气凝胶的制备及氧化还原电催化性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(5): 134 - 139.

[25] 石敏, 张庆, 牛璐, 等. 氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原电催化性能[J]. *河南师范大学学报*, 2015, 43(2): 74 - 79.

[26] 于浩, 刘再彤, 郑笑晨, 等. 石墨烯/碳纳米管复合膜修饰电极检测亚硝酸根[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(6): 809 - 814.

[27] 靳瑜, 陈宏源, 陈名海, 等. 碳纳米管/聚苯胺/石墨烯复合纳米碳纸及电化学电容行为[J]. *物理化学学报*, 2015, 28(3): 609 - 614.

[28] 李炎, 王琴, 叶为春, 等. Pd 微纳米纳米粒子在石墨烯/聚酰亚胺薄膜上的电沉积及其电催化氧化甲酸[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(9): 2986 - 2993. ■