

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180121001

超弹性石墨烯气凝胶的制备及其性能

汪利娜, 张弛道, 王新灵, 郑震

(上海交通大学化学化工学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 以多胺小分子二乙烯三胺(DETA)为还原剂和结构增强剂,采用水热还原法,制备了具有三维交联网络结构的高弹性石墨烯气凝胶(GA)。通过X射线衍射仪(XRD)、四探针测试仪、扫描电子显微镜(SEM)、万能拉力机和吸附实验等手段对GA的微观结构和性能进行了表征和测试。研究了氧化石墨烯(GO)和DETA的浓度对GA性能的影响。结果表明:GA的密度和导电率随着GO和DETA的质量浓度变化而变化,压缩强度随着GO和DETA质量浓度的升高而增大。当GO的质量浓度为8 mg/mL,GO与DETA的质量浓度之比为1:7.5时,其最大压缩强度高达6.8 MPa。GA被压缩后,其形貌可基本完全回复,表现出较好的抗疲劳性能。GA对7种常见有机溶剂的吸附量为自身质量的41至83倍,其中对二氯甲烷的吸附量最大,超过了自身质量的83倍。

关键词: 石墨烯气凝胶; 二乙烯三胺; 水热还原; 压缩; 吸附

中图分类号: O613

文献标志码: A

Preparation and Properties of Ultra-Elastic Graphene Aerogel

WANG Li-na, ZHANG Chi-dao, WANG Xin-ling, ZHENG Zhen

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In this paper, triethylenediamine (DETA) was used as a reducing agent and structural enhancer to prepare ultra-elastic graphene aerogel (GA) by means of hydrothermal reduction method. The effects of mass concentrations of both GO and DETA on the properties of GA were studied in detail. The microstructures and properties of GA were characterized by X-ray diffraction (XRD), four probe tester, scanning electron microscopy (SEM), universal tensile testing machine and adsorption measurements respectively. The density and conductivity of GA vary with different mass concentrations of GO and DETA. The compressive strength increases with increasing mass concentrations of GO and DETA. The maximum compressive strength is up to 6.8 MPa when the concentration of GO reaches 8 mg/mL and the ratio of mass concentration of GO and DETA keeps at 1:7.5. Besides, GA can recover its shape completely after compression, showing good anti-fragile performance. As confirmed from the brightness of Light-Emitting Diode (LED) light, the larger compression strain was, the better conductivity would achieve. In addition, adsorption behavior of GA towards seven kinds of common organic solvents was researched. It is presented that GA could absorb these liquids at 41 to 83 times its own weight requiring no further pretreatment, showing highly efficient absorption of these organic solvent.

收稿日期: 2018-01-21

基金项目: ×××国家自然科学基金(50803054;51273176)

作者简介: 汪利娜(1992-),女,湖北黄冈人,硕士生,研究方向为石墨烯功能材料。E-mail: Bottle124@sjtu.edu.cn

通信联系人: 郑震, E-mail: zzheng@sjtu.edu.cn

Key words: graphene aerogel; diethylenetriamine; hydrothermal reduction; compression; adsorption

石墨烯气凝胶(GA)具有密度小^[1]、压缩弹性好^[2]、比表面积大^[3]等优良特性,在吸附^[4-5]、超级电容器^[6]、电化学^[7]等多个领域有着巨大的潜在应用价值,因此受到人们的广泛关注。目前制备GA的方法有很多,主要包括化学气相沉积法(CVD)^[8]、水热还原法^[9-10]、硬模板法^[11-12]等。其中,CVD法需要使用昂贵的设备,不利于规模化生产。硬模板法一般使用聚氨酯泡沫^[13]和镍泡沫^[14-15]为模板,去除模板可能会引起GA结构的坍塌。而水热还原法制备过程简单,得到的气凝胶力学性能良好,并且气凝胶的形貌尺寸随容器而改变^[16],因此水热还原法是目前广泛使用的一种制备GA的方法^[17]。

氧化石墨烯(GO)具有良好的亲水性和分散性,且表面含有多种含氧基团^[18],有利于进一步的功能修饰,在水热还原法中,一般使用GO为制备气凝胶的前驱体^[19]。在水热反应中,还原剂在高温高压条件下将GO还原,以得到还原氧化石墨烯(rGO)片材,rGO经自组装成三维网络结构,再通过冷冻干燥或者超临界干燥法得到GA。使用不同还原剂,得到的GA的性能不同,目前常见的还原剂有抗坏血酸^[20-21]、亚铁离子^[22]、氢碘酸^[23]、氨水^[4]和乙二胺^[2]等。以抗坏血酸为还原剂制备的GA体积收缩严重,结构致密,硬度较大^[21]。以胺类为还原剂制备的GA具有较好的弹性,例如,Ruoff等^[4]使用氨水为还原剂,得到的GA对多种有机溶剂具有优异的吸附性能。Han等^[2]使用乙二胺为还原剂,乙二胺与GO上的羧基和羟基发生复杂的化学反应,乙二胺的N原子掺杂在石墨烯骨架中,最后使用微波进一步还原,使得到的GA具有超弹性。但是这些方法得到的GA,均没有同时实现较好的力学性能和功能性。

本文尝试采用水热还原法,以二乙烯三胺(DETA)为还原剂和结构增强剂,制备了超弹性GA。DETA与乙二胺的结构类似,在水热过程中,胺基与GO上的含氧官能团反应,部分以N原子的形式掺杂到石墨烯的碳骨架中。同时,由于DETA中两个胺基距离相对较远,它们分别与GO表面的含氧官能团之间形成氢键后,可以避免还原的rGO片过度堆积,增强相邻纳米片的相互作用,由此得到具有稳定三维空间结构的GA。本文制备的GA压缩强度可达6.8 MPa,且具有超弹性和有机溶剂吸附能力。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

天然石墨: >45 μm ,阿拉丁试剂(上海)公司;浓硫酸、盐酸、磷酸、高锰酸钾、过氧化氢、DETA、乙醇、甲醇、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、环己烷、石油醚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试和表征

X射线衍射仪(德国Bruker公司D8 Advance型):将GA研碎后直接进行测试,射线光源为CuK α ,扫描范围 $5\sim 40^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$;场发射扫描电子显微镜(美国FEI公司Nova NanoSEM 450型):选取GA样品中间部分,表面镀金60 s之后进行表征;万能试验机(美国MTS系统公司MTS Criterion 43型):样品直径约为2 cm,高度约为1.5 cm,压缩速率为2 mm/min,每个样品平行测试5次;数字式四探针测试仪(苏州晶格电子有限公司ST2253型):样品直径约为4 cm,厚度约为2 cm,每个样品平行测试5次。

1.3 GO的制备

本文使用改进的Hummers方法制备GO^[24]。在500 mL三口烧瓶中,加入1.5 g天然石墨粉,然后加入180 mL浓硫酸和20 mL浓磷酸,在冰浴条件下,缓慢加入9 g高锰酸钾,搅拌(200 r/min)使其混合均匀,升温至 50°C ,反应12 h后得到深墨绿色的浑浊溶液。静置一晚,去掉上层澄清液体,使用200 mL, $w=10\%$ 的盐酸和去离子水离心洗涤沉淀物至中性,离心速率为5 000 r/min。将得到的胶状物转移至透析袋中,在去离子水中透析2 d,每天换3次水,最后,于冷冻干燥机中冻干,得到黄色固体产物GO。

1.4 GA的制备

采用水热还原法制备GA。称取一定质量的GO于去离子水中,超声1 h使GO分散均匀,然后滴加一定量的DETA溶液,超声10 min使其混合均匀。将反应物置于反应釜中,于 180°C 烘箱中静置14 h。反应结束后,取出产物于 $w=1\%$ 的乙醇水溶液中浸泡6 h,最后冻干,得到GA,记为GA x -y,其中 x 为GO的质量浓度, y 为DETA的质量浓度。

1.5 GA 的有机溶剂吸附测试

常温下,称取一定质量(m_1)的 GA 浸入有机溶剂中。浸泡 10 s 后,称量其质量(m_2),根据公式(1)计算 GA 对有机溶剂的吸附量(Q_A):

$$Q_A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 GA 的 XRD 表征

图 1 所示为合成的 GO 和 GA 样品的 XRD 图谱。从图中可以看出,GO 的 XRD 图谱在 $2\theta=9.53^\circ$ 处出现了一个特征峰,对应 GO 的(001)晶面,由布拉格方程计算得到,GO 层间距为 0.93 nm,远大于天然石墨的层间距,说明含氧官能团的加入,大大增加了 GO 的层间距离。GA 的 XRD 图谱在 $2\theta=25^\circ$ 处附近出现了一个宽峰,对应层间距约为 0.355 nm,而 GO 在 $2\theta=9.53^\circ$ 处的特征峰消失,说明在水热还原反应过程中,GO 上的含氧官能团被有效地还原。GA 的层间距略微大于天然石墨的层间距,这可能是因为 DETA 连接在 GA 的表面,增大了 GA 片层之间的距离。

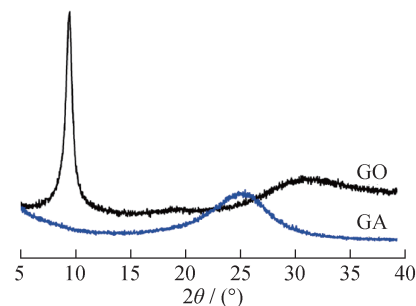


图 1 GA 和 GO 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GA and GO

2.2 GA 的密度与导电率测试

图 2 所示是各样品的密度和导电率分别随 GO 和 DETA 的质量浓度的变化曲线。从图 2(a)中可以看出,当保持 GO 和 DETA 的质量浓度之比为 1:7.5 时,GA 的密度随着 GO 质量浓度的增加而逐渐增大,电导率也相应增加,这可能是因为随着 GO 质量浓度的增加,GA 的结构趋于致密,GA 中 rGO 片之间距离减小。从图 2(b)可以看出,当 GO 的质量浓度为 4 mg/mL 时,随着 DETA 质量浓度的增加,GA₄₋₁₀ 至 GA₄₋₅₀ 样品的密度略有增加。样品 GA_{1-7.5}、GA₂₋₁₅ 和 GA₄₋₀ 的体积太小,无法使用四探针测试仪进行电导率测试。

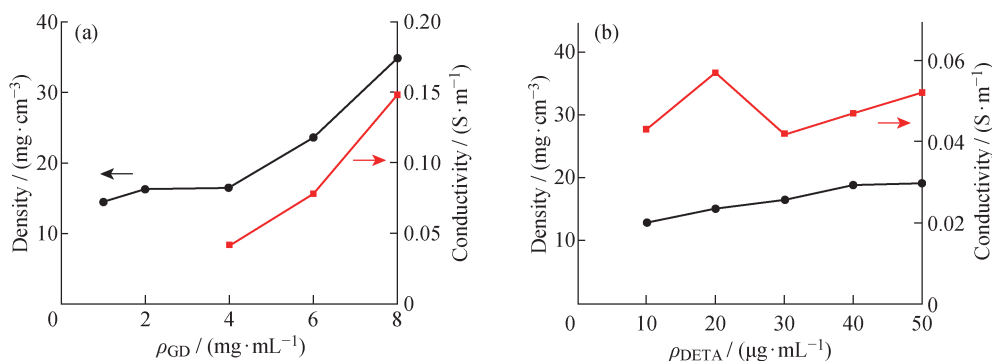


图 2 GA 的密度(a)和导电率(b)曲线

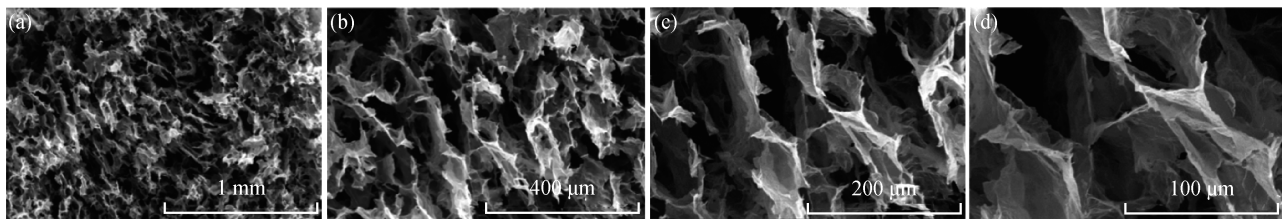
Fig. 2 Curves of density (a) and conductivity (b) of GA

2.3 GA 的 SEM 表征

图 3 所示为 GA₄₋₃₀ 的 SEM 照片。从图 3 中可以看出,GA 具有多孔网络结构。从高倍放大中可以明显看出 GA₄₋₃₀ 的孔壁表面褶皱,以及片层之间的相互交联。这种结构较稳定,能够承受一定外力带来的变形,有利于力学性能的提高。这种多孔结构增大了 GA 的比表面积,可提供更多内部相互连通的分子通道,有利于 GA 在气液吸附方面的应用。

2.4 GA 的力学性能测试

图 4 所示为 GA 样品的压缩应力-应变曲线图。从图 4 (a)可见,当 GO 和 DETA 的质量浓度之比为 1:7.5 时,随着 GO 质量浓度的增加,GA 的压缩强度逐渐增大。这是因为当 GO 浓度较高时,GA 的体积

图3 GA_{4-30} 的不同倍率 SEM 照片Fig. 3 SEM images of GA_{4-30} with different magnification

收缩减小,得到的产物具有更稳定的三维结构,使其压缩强度增大。当 GO 质量浓度达到 8 mg/mL 时, GA_{8-60} 样品的压缩强度高达 6.8 MPa,约为 $GA_{1-7.5}$ 样品压缩强度的 14 倍。从图 4(b)可见,当 GO 的质量浓度为 4 mg/mL 时,GA 的压缩强度随着 DETA 质量浓度的升高而增大。这是因为 DETA 的引入,同样增强了 GO 片层之间的相互作用,使其三维结构更加稳固。

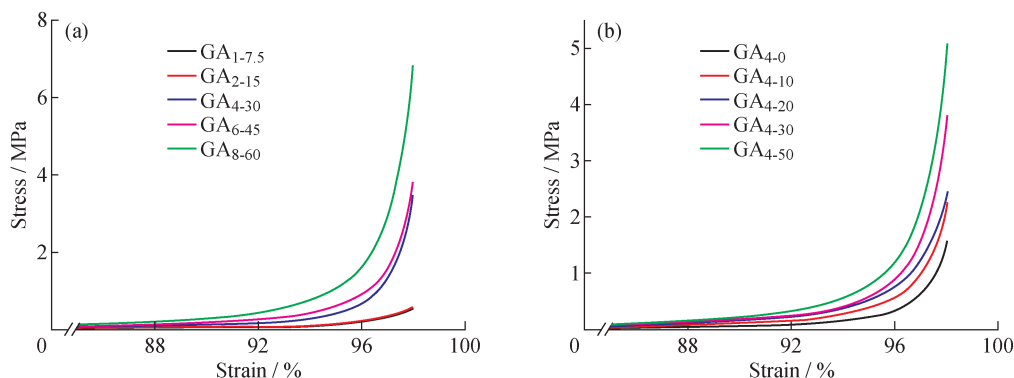


图4 GA 的压缩强度-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of GA

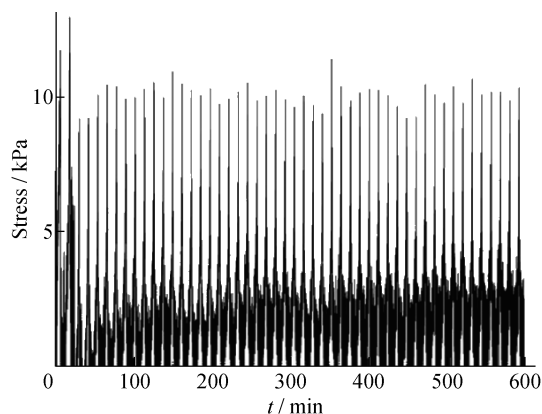
图 5 为 GA_{4-30} 连续压缩过程中的压缩应力-时间曲线。该压缩过程连续进行了 50 次,样品没有明显的损坏,并且最大压缩强度基本保持不变,表现出较好的抗疲劳性能。说明样品的三维空间结构被压缩时,能够储存能量;当外力释放时,储存的能量得到有效地耗散,三维结构得以恢复,样品恢复原状。

2.5 GA 的导电性能

为了解 GA 的导电性能,使用 LED 灯与 GA_{4-30} 连接成一个简单的电路,通过 LED 灯的明亮程度来表征电路中电阻的大小,LED 灯的亮度随着电路电阻的减小而增加。图 6 的左侧为测试过程中的俯视图,可直观地观察 LED 灯的亮度。右侧分别对应左侧图的侧视图,可直接观察到样品的形变量,图中 3 个样品的压缩形变量分别为 0, 40% 和 70%。从图 6 左侧图中可以观察到,随着压缩形变量的增大,LED 灯的亮度逐渐增强,说明压缩之后, GA_{4-30} 的电阻变小。这可能是因为 GA_{4-30} 在压缩过程中,其结构更加致密,电子传输速率更快。

2.6 GA 的有机溶剂吸附性能

图 7 所示为 GA_{4-30} 对 7 种常见的有机溶剂吸附的结果。从图 7 可见, GA_{4-30} 样品对每种有机溶剂的吸附量均超过自身质量 40 倍,对这 7 种有机溶剂均具有较好的吸附性能。GA 对有机溶剂的吸附速率部分取决于溶剂分子的大小,分子越小,扩散越快,在单位时间内,被 GA 吸附的量越多。因此, GA_{4-30} 对 CH_2Cl_2 、 CH_3Cl 和 CH_3OH 的吸附量明显高于其他有机溶剂分子。极性溶剂分子和非极性溶剂分子均被 GA_{4-30} 有效

图5 GA_{4-30} 循环压缩过程中应力-时间的变化曲线Fig. 5 Stress-time curve of GA_{4-30} during cyclic compression

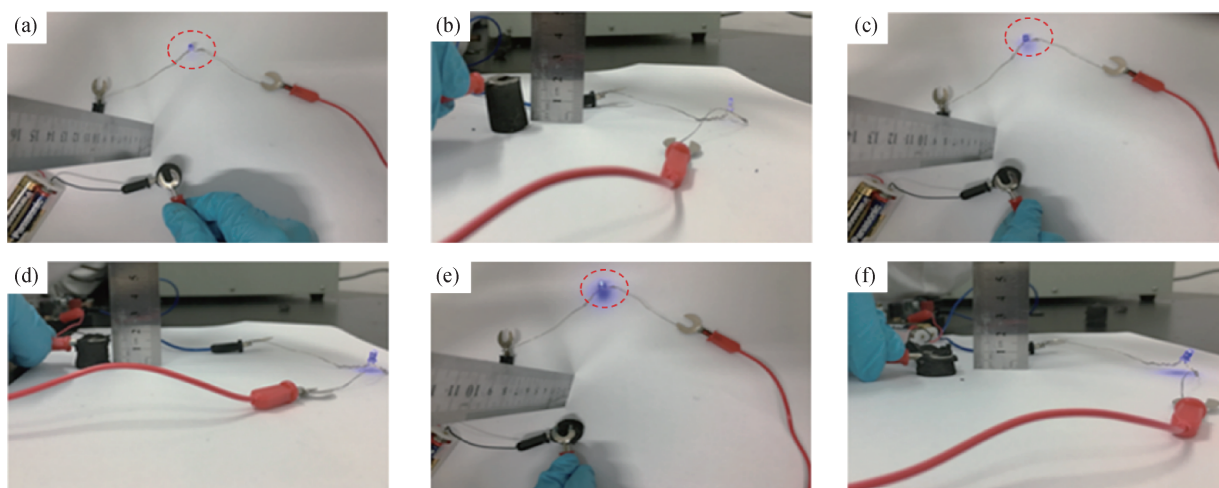


图6 LED灯的亮度随GA的压缩变形量的变化

Fig. 6 Brightness of LED varied with GA compression strain

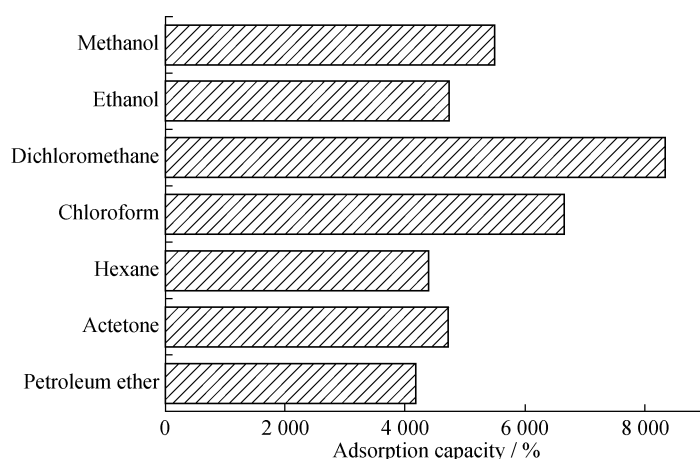


图7 GA对不同有机溶剂的吸附量

Fig. 7 Adsorption capacity of GA towards different kinds of organic solvents

地吸附,表明在 GA_{4-30} 的结构中除了可能存在少量未被完全还原的含氧基团外,还存在较强的物理吸附。一方面,含氧基团增强了气凝胶与极性分子间的作用力,另一方面,通过物理吸附也大大提高了气凝胶对极性分子的吸附能力。

3 结 论

(1) 采用改进 Hummers 法制备了 GO,再采用水热还原法,以 DETA 为结构增强剂和还原剂,成功制备了超弹性 GA。

(2) GA 的密度和导电率随着 GO 的质量浓度的升高而增大。

(3) GA 的压缩强度随着 GO 和 DETA 的浓度的增加而增大,最大值可达 6.8 MPa,且表现出较好的抗疲劳性。

(4) GA 对常见的 7 种有机溶剂均可较快地吸附,吸附量至少超过 GA 自身质量的 40 倍,其中对二氯甲烷的吸附量高达自身质量的 83 倍。

参考文献:

[1] SUN H Y, XU Z, GAO C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Advanced

- Materials, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [2] HU H, ZHAO Z B, WAN W B, *et al.* Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2219-2223.
- [3] ZHANG X T, SUI Z Y, XU B, *et al.* Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(18): 6494-6497.
- [4] BI H C, XIE X, YIN K B, *et al.* Graphene: Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(21): 4401-4401.
- [5] ZHANG X P, LIU D, YANG L, *et al.* Self-assembled three-dimensional graphene-based materials for dye adsorption and catalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(18): 10031-10037.
- [6] CHEN C M, ZHANG Q, HUANG C H, *et al.* Macroporous ‘bubble’ graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors[J]. Chemical Communications, 2012, 48(57): 7149-7151.
- [7] ZHAO Y, HU C G, HU Y, *et al.* A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 124(45): 11533-11537.
- [8] CHEN Z P, REN W C, GAO L B, *et al.* Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424-428.
- [9] XIE X, ZHOU Y L, BI H C, *et al.* Large-range control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene[J]. Scientific Reports, 2013, 3(7): 2117-2123.
- [10] XU X, ZHANG Q Q, YU Y K, *et al.* Naturally dried graphene aerogels with superelasticity and tunable poisson’s ratio [J]. Advanced Materials, 2016, 28(41): 9223-9230.
- [11] YAN J, DING Y, HU C G, *et al.* Preparation of multifunctional microchannel-network graphene foams[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(39): 16786-16792.
- [12] CHOI B G, YANG M H, HONG W H, *et al.* 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. Acs Nano, 2012, 6(5): 4020-4028.
- [13] LIU Y, MA J K, WU T, *et al.* Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(20): 10018-10026.
- [14] SUN H, SHE P, XU K L, *et al.* A self-standing nanocomposite foam of polyaniline@reduced graphene oxide for flexible super-capacitors[J]. Synthetic Metals, 2015, 209: 68-73.
- [15] WANG Z L, XU D, WANG H G, *et al.* In situ fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage[J]. Acs Nano, 2013, 7(3): 2422-30.
- [16] BI H C, YIN K B, XIE X, *et al.* Low temperature casting of graphene with high compressive strength[J]. Advanced Materials, 2012, 24(37): 5124-5129.
- [17] 刘志森, 李泽胜, 张志远, 等. 不同氧化剂制备石墨烯-聚苯胺超级电容器材料[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(4): 423-428.
- [18] 曹小倩, 王新威, 王新灵, 等. 基于氧化石墨烯的锂硫电池用聚乙烯隔膜改性[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(3): 341-346.
- [19] LI G Y, WU X H, HE W N, *et al.* Controlled assembly of graphene-based aerogels[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(9), 2146-2158
- [20] SUI Z Y, ZHANG X T, LEI Y, *et al.* Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4314-4321.
- [21] WAN W C, ZHANG F, YU S, *et al.* Hydrothermal formation of graphene aerogel for oil sorption: The role of reducing agent, reaction time and temperature[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(4): 3040-3046.
- [22] CONG H P, REN X C, WANG P, *et al.* Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process[J]. Acs Nano, 2012, 6(3): 2693-2703.
- [23] ZHANG W H, SUN Y Y, LIU T T, *et al.* Preparation of graphene foam with high performance by modified self-assembly method[J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 259.
- [24] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. Acs Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.