

石墨烯/无机微粉复合材料制备工艺研究进展

徐青¹, 黄贇婕², 王朝辉², 张洪峰¹, 张廉²

(1.天津市市政工程设计研究总院有限公司, 天津市 300074; 2.长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064)

摘要: 利用石墨烯对无机微粉进行改性,能有效提高无机微粉的使用品质。为进一步明确石墨烯/无机微粉复合材料制备方法、促进其在道路工程领域的推广应用,全面调查了石墨烯/无机微粉复合材料主流制备工艺:静电自组装法和高能球磨法的研究进展,系统梳理了两种方法的工艺流程、设备参数、试验机理、制备效果,为道路工程新材料的研究提供一定的有益参考。结果表明:静电自组装法和高能球磨法制备复合材料的工艺简单,过程环保,可推广性强,制得的复合材料稳定性良好,目前已成为石墨烯/无机微粉复合材料的主要制备手段。

关键词: 道路材料;复合材料;石墨烯;无机微粉;制备工艺

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2021)05-0272-04

0 引言

无机微粉作为一种功能材料在道路工程领域的应用已相对成熟,其表面进行优化处理后,可进一步提升使用品质及相关性能。在道路工程中,目前主要用于改善路面结构的性能,一方面可增强沥青混合料和结合料的致密性能;另一方面可提高发热路面的除冰雪能力。石墨烯因其优异的电磁学、热力学、光学和力学性能被广泛应用于光电子器件、红外探测及水处理等领域^[1]。为充分发掘石墨烯的功能特性,发挥复合材料的优势,带动道路建筑材料的升级换代,研究人员关于石墨烯及其复合材料在道路建筑材料领域的应用做了诸多有益探索,Mohamed等研发了掺加氧化石墨烯的粉煤灰地质聚合物多功能材料(RGO),有效提高了地聚物的机械和电气性能。Siyao等使用石墨烯基纳米材料对树脂进行增韧,研究了改性氧化石墨烯与几种常用填料(二氧化硅、高岭土、碳酸钙)的复合对乙烯基酯树脂增韧的影响^[2]。Moreno-Navarro等研究了不同剂量石墨烯对沥青结合料性能的影响^[3]。Li等将聚苯乙烯-石墨烯纳米板(PS-GNPS)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)复合材料和十八烷基胺-石墨烯纳米板(ODA-GNPS)/SBS复合材料应用于改性沥青中,系统研究了混合料低温、抗车辙等路用性能。纵观国内外研究成果可知,利用石墨烯对无机微粉表面进行改性,可以在提

升无机微粉属性的同时,拓宽其应用环境,具有极好的应用前景。

目前制备石墨烯/无机微粉复合材料的主要方法有静电自组装法、水热合成法、高能球磨法、溶胶凝胶法、熔融冶金法及化学沉积法等^[4]。其中,水热合成的工艺类与静电自组装法类似,但是反应过程需要高压反应釜等容器;溶胶凝胶法主要应用于由前驱体生成氧化物后,再进行复合组装;水热合成法、溶胶凝胶法、熔融冶金、化学沉积等方法使用范围较窄且成本及工艺要求高,不适于大规模推广应用。

因此,系统调查现阶段石墨烯/无机微粉复合材料制备方法研究动态,并基于静电自组装法和高能球磨法,梳理石墨烯/无机微粉复合材料的复合工艺参数、使用仪器,以及合成效果表征手段等,为石墨烯/无机微粉复合材料的研究与应用提供一定参考。

1 静电自组装法制备工艺调查及评价

静电自组装法无需与外界进行能量交换,是利用反应系统中自由能变或是熵变的一种平衡自组装的过程。当纳米粒子表面吸附可电解的电解质时,粒子之间的异种电荷产生相互作用,在静电力作用,以及各原子、分子及其他单元的氢键等的影响下,使得体系自发向熵低态转变,从而形成结构稳定有序的物质集合体^[5]。这种方法易于调控改变试验参数,制备的复合材料具有结构可控且试验过程简单易重复等特点。

自从1980年Sagiv等提出自组装技术以来,静电自组装在多层薄膜合成、离子的金属镀膜及粒子表

收稿日期: 2020-08-07

作者简介: 徐青(1979-),男,工学学士,高级工程师,从事道桥工程设计工作。

面碳载体的改性，以及提升无机微粉在橡胶塑料及树脂材料中的分散性等方面展现了极高的应用前景。在碳材料改性包覆方面主要有两种方式，一是通过改性碳纳米管(CNTs)、石墨烯、氧化石墨烯等，使其与带有与碳载体相反电荷的金属纳米粒子自组

装；另外则是通过无机微粉表面改性使之与碳材料携带相反的电荷再与碳材料进行组装反应，实现碳载体均匀分散包覆^[6]。系统梳理基于静电自组装法的无机微粉与石墨烯复合材料的制备方法^[6-10]，见表 1 所列。

表 1 静电自组装法制备石墨烯与无机微粉复合材料研究动态调查表

研究单位	制备方法	用料及配比	使用仪器	性能检测项	备注
安徽大学	制备氧化石墨烯超声分散悬浊液，配置乙醇溶液，滴加 KH550 后搅拌，均匀后继续超声，待组装完毕后静置、干燥	GO:ATT-KH550=1:9 ATT:KH550=2:1 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)	恒温加热磁力搅拌器、超声分散机、离心机、抽滤装置	Zeta 电位（悬浊液）、SEM、TEM、FT-IR、拉曼光谱、XRD、TGA	GO 电位为 -24.8 mV，经过 KH550 改性后，表面电性转变
兰州石化职业技术学院	配置壳聚糖草酸及乙酸混合溶液，搅拌后加热完全溶解后，用去离子水稀释、振荡，加入凹凸棒土，持续搅拌，制备超声分散氧化石墨烯悬浊液，向氧化石墨烯悬浮液中缓慢加入壳聚糖改性凹凸棒土悬浊液，搅拌，反应后洗涤，抽滤，干燥	壳聚糖:ATT=1:5 GO 悬浊液:1 mg/mL 混合溶液后超声分散	水浴恒温振荡器、超声分散机、抽滤装置	UV1801 紫外可见分光光度计、FTIR、比表面积测定仪、TEM、SEM 及 BET	有效阻止了氧化石墨烯团聚，增大了氧化石墨烯比表面积，提高了其吸附性能
郑州大学	ATP/HNTs 进行酸处理，无水甲苯 ATP（或 HNTs）混合液，超声后加入 APTES，搅拌回流，配置 GO 悬浊液并超声分散均匀；ATP+GO 悬浊液，机械搅拌+超声，稀盐酸调节，离心分离清洗，研磨。采用水合肼还原复合物	3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)2 ml ATP(凹凸棒)0.6 g HNTs(埃洛石)0.6 g rGO0.5 mg	恒温磁力搅拌器、数显恒温水浴锅、离心机、过滤仪器	Zeta 电位测试、TEM、SEM 及 BET	改性后 APATP 和 APHNTs 表面链接有末端为氨基的有机短链，在一定 pH 值下使负电性粘土表面变为正电性，实现粘土与 GO 复合
兰州理工大学	配置 APT 悬浊液，加入 CTAB 搅拌，抽滤、烘干；配置 GO 悬浊液并超声分散均匀；将 GO 和 APTG 的悬浮液充分混合，并利用稀盐酸调节，静置过滤水洗离心，真空干燥	ATP5g CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)0.656 g GO 0.3 mg/ml ATP:GO=5:1	恒温磁力搅拌器、数显恒温水浴锅、直流电动搅拌器	Zeta 电位测试、吸附色素试验	利用石墨烯合成复合吸附材料，有效进行重金属离子和有机污染物的去除，水体吸附净化处理
北京交通大学	制备纳米尺寸 ZIF-8 晶体颗粒的，超声处得到氧化石墨烯悬浮液；将上述制备纯净 ZIF-8 晶体颗粒加入氧化石墨烯悬浮液，离心处理洗涤干燥	金属离子:有机配体:咪唑=1:4:1250 GO 质量分数:2%、4%、6%、10%	台式高速离心机、超声波清洗器、磁力加热搅拌器	XRD、FTIR、SEM、TGA BET	氧化还原过程会在石墨烯上产生缺陷位点，其在气体吸附、存储、分离等应用上具有明显优势
中国科学院青海盐湖研究所	制备氧化石墨，配置 GO 悬浊液制备，分散好的 GO 溶液中加入 4A，超声溶解后，搅拌蒸发水分并烘干，管式炉灼烧后自然冷却，得复合电极材料	m4A:mGO=6:1 煅烧温度为 320 ℃ (氮气气氛)80℃烘干	管式炉、低温恒温槽、超声波处理器、过滤仪器	XRD、SEM、孔径分析、循环伏安、恒电流充放电与交流阻抗测试	RGO 包覆效果好，制得兼有高容量、优异循环性与倍率性的超级电容器复合电极材料
上海大学	制备氧化石墨(GO)，制备 GO 乙醇溶液，NaA 溶于乙醇水溶液中，超声后加入石墨烯溶液，室温下搅拌，过滤干燥制得	mNaA:mGO=3:5 烘干温度 45 ℃	管式电阻炉、微波消解仪、抽滤装置	XRD、SEM、矢量网络分析仪(测试电磁参数)	制得复合吸波材料，具有轻质、宽频带、强吸收的优异表现
扬州大学	采用晶种法合成足量的 Silicalite-1 分子筛，进行酸处理。制备氧化石墨烯悬浊液。Silicalite-1 分子筛重分散于水加入 GO 悬浮液，超声后搅拌、干燥	氧化石墨烯溶液用量(2 wt%、6 wt%、10 wt%)	恒温磁力搅拌器、超声波清洗器、过滤装置	XRD、FTIR、SEM、拉曼光谱、XPS、BET	制得操作简单、成本低廉、吸附量大、污染物可以回收利用的氧化石墨烯/分子筛吸附材料
西安工程大学	制备氧化石墨烯分散液，将 4A 分子筛溶于盐酸溶液中，在搅拌条件下缓慢滴加到氧化石墨烯分散液中，持续搅拌、干燥	mGO=1 g m4A=2.0、3.0、4.0、5.0、6.0(g) 干燥条件:60 ℃	恒温干燥箱、磁力搅拌器、电动搅拌器、超声波清洗器、过滤装置	XRD、FTIR、SEM、热失重	制得有效去除金属离子的吸附材料
北京化工大学	制备氧化石墨，配置 GO 溶液，SiO ₂ 溶于乙醇水溶液，加入 KH550 机械搅拌反应，洗涤并烘干。SiO ₂ -NH ₂ 超声分散后加入 GO 悬浊液，反应，冷冻干燥	改性剂:KH550(1 ml)、PDDA10wt% GO 与 SiO ₂ -NH ₂ 的质量比为 1:50	超声波清洗器、电子天平、水浴锅、磁力搅拌器、旋转蒸发器	Zeta 电位测试、XRD、FTIR、SEM、拉曼光谱、XPS、BET	制备具有高介电常数、低介电损耗、低电压下获得高电致形变的硅橡胶介电弹性体复合材料
四川大学	制备 CTAB 修饰 SiO ₂ 的材料分别超声分散于水中，将 MCM-NH ₄ F 逐滴加入到天然胶乳(NR)中，后逐滴加入氧化石墨烯分散液，复合液继续超声直至胶乳完全破裂	CTAB SiO ₂ MCM-NH ₄ F:NR:GO=9:10:1	超声波清洗仪、湘仪离心机、平板硫化机、抽滤装置	SEM FTIR	MCM-NH ₄ F 和 GO 之间的协同作用极大地提高了复合材料的性能

分析表1可知:

(1)由于静电自组装法因其具有制备过程环保、工艺简单、可推广性强的优点,制得的复合材料具有稳定性良好的特点,在制备石墨烯/无机微粉方面的研究已经不断深入,石墨烯/无机微粉的制备应用领域得到极大的拓展。目前在石墨烯复合凹凸棒粉、沸石分子筛、蒙脱土、金属及其氧化物粒子和二氧化硅等方面已经有了较为详尽的研究应用。研究表明石墨烯/氧化石墨烯的加入有效提升了无机微粉的分散性、吸附性、耐热导电等一些列物理化学特性,拓宽了材料的应用范围。

(2)在原材料的选择方面,无机微粉多为天然原矿或是已制得的金属及氧化物等,并无特殊限制;而石墨烯材料为氧化石墨烯材料,多数研究认为氧化石墨烯的表面化学基团使得其在溶液中有着独特的电化学表现,与石墨烯相比更容易发生自组装反应。此外,这些氧化基团在气体吸附、助分散等应用上优势明显。在制得氧化石墨烯包覆无机微粉的复合材料后还可以视情况选择高温或是还原剂还原的方式制得还原氧化石墨烯/无机微粉复合材料。

(3)氧化石墨烯与石墨烯相比因为在制备过程中引入了强氧化剂生成了大量的含氧官能团,使得氧化石墨烯比疏水的石墨烯表现出更强的亲水性能。这同时也意味着水分子更容易地浸润至层间,在超声作用下氧化石墨烯比较容易在水分子的插层作用下分散形成更薄的结构,并且在水溶液中可以稳定分散,这也是自组装反应发生的前提。值得注意的是含氧官能团的生成相对石墨烯而言是一种缺陷,在不同程度上破坏碳骨架,会导致石墨烯的导电性能下降等。

(4)静电自组装备备石墨烯/无机微粉复合材料的制备工艺大致如下:第一步是制备超声分散的氧化石墨烯悬浊液,然后是按需将无机微粉表面改性并配置成水溶液,最后就是将两者的悬浊液混合反应一段时间收集反应产物,冷冻干燥或是低温烘干即可。因为制备材料不同,各试验所需的设备也有一定的差异,但是集热式磁力搅拌仪、超声分散仪、抽滤装置和烘箱是复合材料制备的核心装置。

(5)在制备过程中,氧化石墨烯的分散尤为重要,这一步是将被氧化剂插层的氧化石墨烯撑开,最终形成层数较少的氧化石墨烯的过程。由表中可见,氧化石墨烯的浓度分布在0.5~3 mg/ml之间,用量随着应用目的不同有所差别,占无机微粉0.5 wt%~20

wt%之间;此外制备过程需要将改性无机微粉表面改性,使其在溶剂中的表面电性发生改变,目前使用的改性剂主要集中在3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)两种。值得注意的是在使用过程中KH550需要在乙醇和水的混合溶液中进行,此外在改性后多余的改性剂需要在抽滤过程中不断清洗去除。

(6)为验证石墨烯复合材料的合成效果,主要选择Zeta电位测试、SEM、AFM、XRD、FTIR和拉曼光谱等试验。其中,Zeta电位测试可以有效表征无机微粉表面改性前后在溶剂中的带电情况,能够有效论证改性后无机微粉和氧化石墨烯能否由静电相互作用结合在一起;SEM和AFM通过成像来验证最终的复合效果,XRD、FTIR和Raman通过元素成分检测等有效揭示材料复合效果。

2 高能球磨法制备工艺调查及评价

球磨是利用强度硬度高的氧化锆在高速离心旋转过程摩擦挤压罐中粉体,材料在球磨冲击作用下发生剪切、扭转和拉弯变形,常用于细化晶粒颗粒大小控制形貌,提升改性物质在基体中的分布均匀性,减少复合材料缺陷,提高致密度等。球磨过程中石墨烯在剪切力和压应力的作用下进一步发生剥离和粉碎,有助于石墨烯包覆在基材上,低温条件下即可实现生产粉体粒径分布均匀的石墨烯包覆改性材料^[11]。现阶段研究人员对高能球磨法球磨时间、球磨转速等对改性产物的物相变化等进行了深入的研究,主要应用在电极材料制备,提升材料的导电导热等方面。总结现有高能球磨法制备无机微粉与石墨烯复合材料的制备工艺参数^[12-14],见表2所列。

分析表2可知:

(1)目前使用高能球磨法制备复合材料的工艺较为简单,是一种十分有利于复合材料制备的工艺。现阶段已是石墨烯和无机材料复合制备较为常用的手段,尤其在制备高导电导热复合材料类有着更为明显的优势。

(2)球磨时间过长会对晶粒的表面形貌及结晶程度产生不利影响,产生难以避免的性能损失。球磨转速和时间对复合材料的制备有着关键的作用;球磨过程石墨烯材料会发生卷曲成团等现象难以分散均匀,晶体会因过度球磨发生破坏。故在干磨过程往往需要通入惰性气体防止氧化,亦或是采用湿磨的方法使用乙醇或是去离子水作为溶剂,添加硬脂酸等

表 2 高能球磨法制备石墨烯与无机微粉复合材料研究动态调查表

研究单位	复合制备方法	材料及掺配比例	试验表征手段	结果
中北大学	将石墨烯和铝粉的混合粉体在球磨机中使不同球料比在转速为球磨氩气气氛保护	石墨烯 0.5 wt% 最优球料比 5:1	SEM、XRD	石墨烯被均匀地分散在铝粉中,无特别明显的团聚或偏聚现象发生
常州大学	将石墨烯和硅粉、水泥混合,球磨后得到石墨烯/水泥混合料,球磨	石墨烯 0.1 wt%、 0.5 wt%、1 wt%	XDR、FTIR、SEM、导热仪和压力试验机	复合材料的导热率提高,适量添加石墨烯能提高复合材料的抗压强度
中国科学院过程工程研究所	将 Li2CO3、TiO2、石墨烯、去离子水和氧化锆球加入到球磨罐,球磨后煅烧,冷却,得到复合材料(LTO-G-1)	Li2CO3:TiO2:石墨烯 =6.73:17.66:459	XRD、拉曼光谱、SEM	适量的石墨烯可以提高材料的电子导电性,改善材料电化性能
哈尔滨工业大学	将石墨烯粉与纳米镍粉混合,加入乙醇搅拌混合,加入氧化锆球,球磨后抽滤,干燥	纳米镍粉:石墨烯粉 =537.63 球料比 1:3	XRD、Raman、SEM	复合材料压缩屈服强度远高于纯镍
哈尔滨工业大学	将石墨烯微片与 Al 合金粉氮气保护下球磨分散,加压制成预制体	石墨烯微片质量分数 为 0 wt.%~4.2 wt%	SEM、XRD、TEM、拉曼光谱、XPS	石墨烯不利于改善复合材料塑性,热膨胀系数有所降低
西南交通大学	将配料在行星式球磨机进行球磨使得配料混合均匀,氩气保护	GNPs0.5 wt%、1.0 wt%	XRD、SEM、拉伸和压缩试验	GNPs 的含量越高,复合材料的抗拉强度越大但塑性降低
昆明理工大学	石墨烯和镍粉分别添加到铜粉中,以硬脂酸作为控制剂球磨	石墨烯掺量 0.2 wt%、 球料比为 10:1	SEM、XRD 压缩性能测试、电导率	添加镍粉壳增强石墨烯和铜之间的结合

过程控制剂等。

(3)与表 1 的调查结果不同,球磨所用的试验原材料多为已经经过还原的石墨烯,相较氧化石墨烯更为纯净,少了氧化基团,在复合材料中所占比例在 0.5 wt%~4 wt%之间;石墨烯复合材料的表征手段与静电自组装方法制得样品的表征手段基本一致。针对宏观性能,研究人员分别在导电、导热、力学性能等方面展开了研究,普遍认为石墨烯复合无机材料可以有效提升复合材料的性能指标。

3 结 语

静电自组装法和高能球磨法具有工艺简单、适用范围广、可推广性强等特点,已经成为石墨烯/无机微粉复合材料的主要制备手段。静电自组装法在关于石墨烯/无机微粉方向的研究表明了石墨烯/氧化石墨烯的加入对于无机微粉的物理化学特性具有有效提升;高能球磨法作为现阶段常用的制备复合材料的方法,也有效验证了石墨烯复合无机材料后对材料的性能具有显著优良影响。石墨烯作为新时代的特种材料在与无机微粉复合后制得的复合材料在力学、电化学、抗老化、耐腐蚀等方面展现出独特的性能,对改善道路工程建设材料具有重要意义,具有较好的推广应用前景。

参考文献:

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in

atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696):666.
[2] He S, Qian Y, Liu K, et al. Effects of Inorganic Fillers on Toughening of Vinyl Ester Resins by Modified Graphene Oxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(13): 4592-4599.
[3] Moreno-Navarro F, Sol-Sánchez M, Gómez F, et al. Mechanical and thermal properties of graphene modified asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2018, 180: 265-274.
[4] 张丹丹,沈洪雷,曹霞,等. 石墨烯增强金属基航空复合材料研究进展[J].材料工程,2019,47(1):1-10.
[5] 刘真,吴欣,曾建皇.自组装方法在质子交换膜燃料电池电催化剂制备中的应用[J].材料保护,2016,49(S1):164-168.
[6] 夏德强,本莲芳,杨汝婷,等. GO-ATP 复合材料的制备及吸附性能研究[J].非金属矿,2018,41(3):97-99.
[7] 赵泽婷. 石墨烯复合材料的制备及吸附性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2017.
[8] 周杨. ZIF-8/GO 复合材料的制备及其对二氯甲烷气体吸附性能的研究[D].北京:北京交通大学,2016.
[9] 李艳香. 氧化石墨烯/分子筛复合材料的制备及其吸附罗丹明 B 的性能研究[D].扬州:扬州大学,2017.
[10] 张建民,王晶,张继,等. 氧化石墨烯复合材料的制备及对铜离子吸附性能的研究[J].粉末冶金术,2018,36(6):445-449.
[11] 刘宾,周明扬,任凌宝,等.石墨烯增强镁合金塑性加工的组织和力学性能[J].材料科学与工艺,2019,27(1):9-15.
[12] 高一波,程少磊,姬秀芳,等.球磨法制备石墨烯包覆铝复合粉体及其特性研究[J].热加工工艺,2019(6):124-129.
[13] 陈宝锐,吴其胜,诸华军,等.石墨烯/水泥基复合材料的制备与性能[J].材料科学与工程学报,2018,36(4):650-655.
[14] 谢一鸣. 石墨烯纳米片/6063Al 复合材料微观组织及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.