

Fabrication and Mechanical Properties of Graphene/PVA Nano-Composites

Hsin-Ming Cheng^{1*}, Yi-Chen Wang¹, Jen-You Chu¹, Ling-Na Tsai¹, Hsien-Kuang Liu²

¹Material and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute, Hsinchu Taiwan

²Department of Mechanical and Computer-Aided Engineering, Feng-Chia University, Taichung Taiwan

Email: SMCheng@itri.org.tw

Received: Apr. 30th, 2015; accepted: May 15th, 2015; published: May 21st, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this study, mechanical properties of nanocomposite materials, graphene and Polyvinyl Alcohol (PVA) are investigated. In the first part, the fabrication procedure of synthesizing graphene is discussed. Basically, we use Modified Hummer Method to oxidize graphite powder into graphene oxide (GO), and reduce graphene oxide back to graphene, also known as reduced graphene oxide (RGO), using hexamethylenetetramine (HTMA). From the result of XPS, Raman and AFM analysis, we've successfully demonstrated that graphene oxide is reduced back to graphene. In the second part, the mechanical properties of composite materials were discussed. We can extract stress and strain curve and Young's modulus from tensile test. From these results, we've concluded that the ductility of Polyvinyl Alcohol has been decreased and has turned into brittle material while incorporating additional graphene. In comparison with Young's Modulus of 714.3 MPa and the average tensile strength of 15 MPa for pure Polyvinyl Alcohol, the Young's modulus has increased to 11290.3 MPa (almost 16 times of pure Polyvinyl Alcohol) and the average tensile strength can achieve 37 MPa while incorporating additional 3% graphene oxide in Polyvinyl Alcohol. However, the tensile strength merely achieves 27 MPa while incorporating excess reduced graphene oxide in Polyvinyl Alcohol as a result of non-dispersive clusters of graphene.

Keywords

Graphen, Polyvinyl Alcohol, Nano-Composite

石墨烯 - 聚乙烯醇奈米复合材料之制程与机械性质

郑信民^{1*}, 王怡轸¹, 朱仁佑¹, 蔡玲娜¹, 刘显光²

*通讯作者。

¹工业技术研究院材料与化工研究所, 台湾 新竹

²逢甲大学机械与计算机辅助工程学系, 台湾 台中

Email: SMCheng@itri.org.tw

收稿日期: 2015年4月30日; 录用日期: 2015年5月15日; 发布日期: 2015年5月21日

摘要

本文探讨石墨烯与聚乙烯醇混合之奈米复材机械性质, 探讨重点主要分成两个部份, 第一部份是石墨烯制备方式, 使用Modified Hummer Method将石墨粉末改质成氧化石墨烯, 再使用六亚甲基四胺将氧化石墨烯还原成石墨烯, 称为还原氧化石墨。藉由拉曼、X光光电子能谱以及原子力显微镜检测分析结果, 显示成功的制造出单层的氧化石墨烯及将氧化石墨烯还原为石墨烯。第二部份是探讨氧化石墨烯与还原石墨烯于聚乙烯醇之不同添加量对奈米复材机械性质之影响。应用微拉力试验机对石墨烯-聚乙烯醇奈米复材进行拉伸试验, 可得应力-应变曲线与杨氏系数, 显示氧化石墨烯添加量的增加, 会使聚乙烯醇由延性材料改变成脆性材料, 纯聚乙烯醇于拉伸试验所得之杨氏系数714.3 MPa, 添加3%氧化石墨烯之聚乙烯醇复材杨氏系数高达11290.3 MPa, 杨氏系数提高了16倍。聚乙烯醇的拉伸强度平均约15 MPa, 添加3%氧化石墨烯之聚乙烯醇复材平均拉伸强度最高可提升到37MPa, 添加还原石墨烯之聚乙烯醇复材, 因内含石墨烯未能均匀分散, 强度最高仅为27 MPa。

关键词

石墨烯, 聚乙烯醇, 奈米复合材料

1. 引言

复合材料泛指将两种或两种以上不同的材料复合后, 在物理或化学性质上截长补短, 结合不同材料的优点与特性, 进而成为有特殊机能性的材料[1] [2]。复合材料可分为“基材”(Matrix)与“强化材”(Reinforcement)两个部份; 基材视为连续相, 占复合材料的大部份; 强化材视为分散相, 主要补强材料性质。例如玻璃纤维强化环氧树脂, 即是在环氧树脂(基材)中填加了玻璃纤维(强化材), 增强环氧树脂的耐冲击性, 由此可知复合材料可弥补单一材料的缺点, 可增加材料的物理及化学性质(如导电、光、磁、阻尼、声、绝热、导热、抗磨耗、耐酸、耐碱等) [3] [4]。复合材料可经由不同的调配及制程, 设计复合成非常多样的复合构造, 达到期望性质之新材料, 目前大量的应用在日常生活中, 如交通运输、航天、建筑、体育用品、通讯产品、医疗用品、服饰等等。

复合材料会因分散相粒径尺寸的缩小而增加基材与分散相的接触面积, 界面的作用力也会相对增强, 进而力学补强加成的效果会越显注, 复合材料所得到的机械强度与机械性质也越为优异。当分散相之材料粒径大小在奈米尺度, 即称为奈米复合材料。但奈米复材制程中需考虑到奈米材料的最佳添加量、分散性及与基材之间的兼容性问题。

石墨烯在导电与导热的效果优于奈米碳管, 是当前很热门的材料[5]-[9]。本实验所添加的石墨烯片是由单层至数层石墨烯所组成, 其厚度从0.34 奈米至数十奈米, 直径则是从0.5 至20 毫米, 而直径与厚度比可达数千倍, 而且其片状结构可提供较大的表面积有利于化学改质, 进而在高分子中有较优良的分散效果。奈米石墨烯片有许多优良的物理性质, 可应用于奈米复合材料当做补强基材的补强材, 提升基材的机械、光电及热性质等[10] [11]。

2. 材料与方法

2.1. 氧化石墨烯和还原石墨烯制备

将 10 g 的过硫酸钾及 10 g 的五氧化二磷倒入 50 mL 浓硫酸里搅拌。加入 12 g 的石墨粉末(>100 mesh, 99.9%, Sigma-Aldrich)于前述溶液中, 并加温至 85℃ 搅拌 4.5 h, 加入 2 L 的去离子水静置一晚, 使用 0.2 μm 的滤纸, 真空过滤方式将石墨粉末取出。取出的石墨粉末加入 460 mL 的硫酸里冰浴搅拌, 加入 60 g 的过锰酸钾升温至 35℃ 搅拌 2 h, 再缓慢的加入 920 mL 的去离子水控制温度使不超过 50℃, 搅拌 2 h 后加入 2.8 公升的去离子水和 50 mL 双氧水, 此时颜色会变成褐黄色。再用离心机将氧化石墨烯分离取出。还原剂选用对环境较温和而毒性较低的六亚甲基四胺[12]。于氧化石墨烯溶液中加入适量的还原剂, 于 95℃ 烘箱内 12 小时, 此时颜色会变成棕黑色, 用离心机将还原石墨烯分离取出。

2.2. 氧化石墨烯/还原石墨烯/聚乙烯醇复合材料之制备

将聚乙烯醇粉末(BP-05, 27,000~32,000 MW, 长春石化)添加 60℃ 去离子水搅拌均匀混合, 混合完成后放入搅拌脱泡机内减少液体内的气泡, 取出后静置冷却。将液体倒在离型膜上, 用刮刀刮出需要的厚度, 放入烘箱烘干成膜。奈米复合材料制备, 则是将氧化石墨烯与还原石墨烯的水溶液与聚乙烯醇调配成重量百分比分别为 1 wt%、2 wt% 及 3 wt% 之混合溶液, 加热搅拌均匀混合。接续步骤则与前述制程相同。拉伸实验使用 MTS Tytron 250 微拉力试验机, 每组条件测试五片试片, 试片尺寸统一为 5 mm $\times$ 50 mm、厚度 0.2 mm。

3. 结果与讨论

3.1. 氧化石墨烯和还原石墨烯微结构分析

在 50 毫升氧化石墨烯溶液内填入不同重量(300 毫克、900 毫克、1500 毫克)的六亚甲基四胺作为还原剂, 并加热至 95℃ 持温 12 小时, 颜色由淡黄色转变成棕黑色, 如图 1。此外, 图 2 拉曼光谱显示 I_D/I_G 比例因还原剂添加量增加比例有上升的趋势, 而 2D 跟 S3 峰更有明显的成长, 显示氧化石墨烯的材料结构上发生改变。更进一步, 利用 X 光光电子能谱分析 C_{1s} 谱峰(图 3), 可分别出看氧化石墨烯与经过六亚甲基四胺还原的还原石墨烯在 284.6 eV 有 C-C 的讯号峰、286.5 eV 有 C-O 的讯号峰、287.8 eV 有 C=O 的讯号峰、289.1 eV 有 C(O)O 的讯号峰。两者相比可看出 C-O、C=O 以及 C(O)O 的讯号峰, 经过还原后此三个含氧的官能机讯号峰有明显大幅下降的趋势, 表示六亚甲基四胺成功将氧化石墨烯还原为还原石墨烯。

图 4 为扫描式电子显微镜影像, 可看出氧化石墨烯的尺寸分布大约在 1~6 微米的范围。由横截面影像观察显示, 干燥后的氧化石墨烯和还原石墨烯易于聚集堆栈形成层状结构, 且氧化石墨烯的表面形貌较为光滑, 经过还原后的氧化石墨烯表面则产生皱折。进一步藉由原子力显微镜量测结果, 如图 5, 显示氧化石墨烯厚度大约在 0.8 奈米左右。根据理论碳原子厚度约为 0.2 奈米而氧基约为 0.3 奈米, 氧化石墨烯结构为碳原子上下各接一层氧基, 其单层的厚度约为 0.8 奈米, 如果双层以上应大于 1 奈米以上, 故分析此为单层的氧化石墨烯。

3.2. 氧化石墨烯/还原石墨烯/聚乙烯醇奈米复材之机械性质分析

复合材料主要目的是为了补强原本纯基材在使用上功能性不足的缺点, 而拉伸强度是复合材料重要性质之一。拉伸试验是以一定的受力速率来拉伸试片, 从试片面积单位所受之拉力对其伸长量作图, 可得应力-应变曲线。对金属及塑料材料而言拉伸应力-应变曲线是最能表达出材料的机械性质。可得知材料抗拉强度、杨氏系数以及断裂延伸率三种物理量。

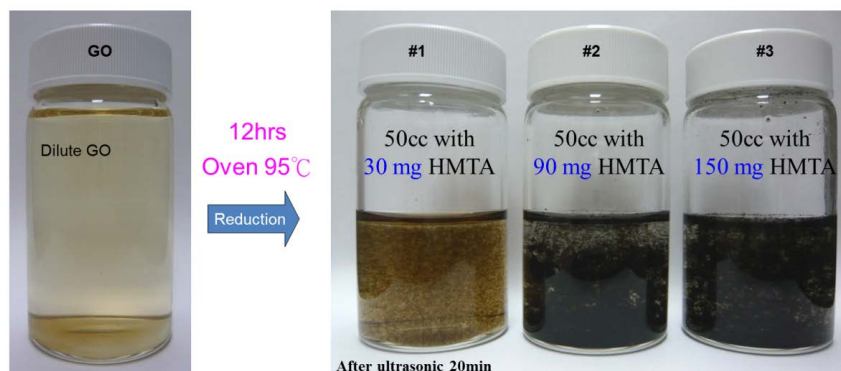


Figure 1. Reduction of RGO from GO with adding 300 mg, 900 mg, 1500 mg HTMA

图 1. 氧化石墨烯添加 300 mg、900 mg、1500 mg 的六亚甲基四胺还原成石墨烯

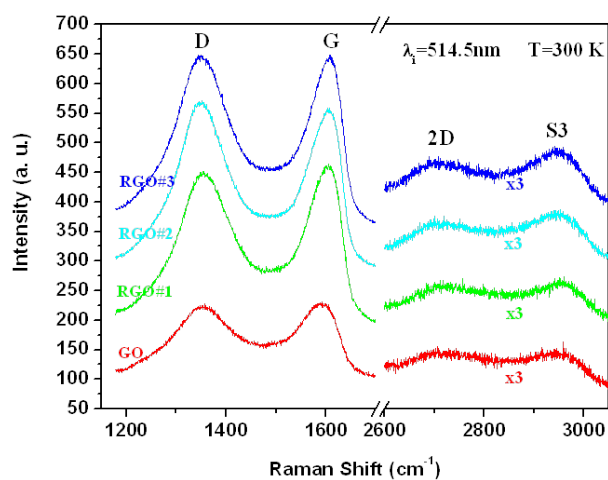


Figure 2. Raman spectrum of GO and RGO

图 2. 氧化及还原石墨烯拉曼图谱

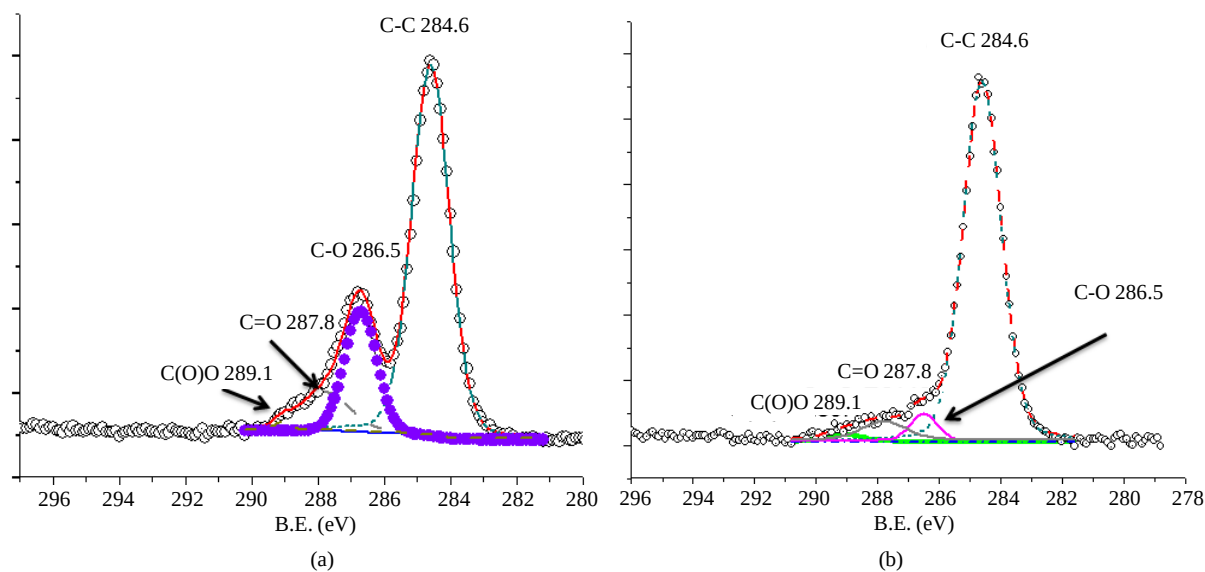


Figure 3. XPS spectrum of (a) GO and (b) RGO, respectively

图 3. (a) 氧化及 (b) 还原石墨烯 X 光光电子能谱

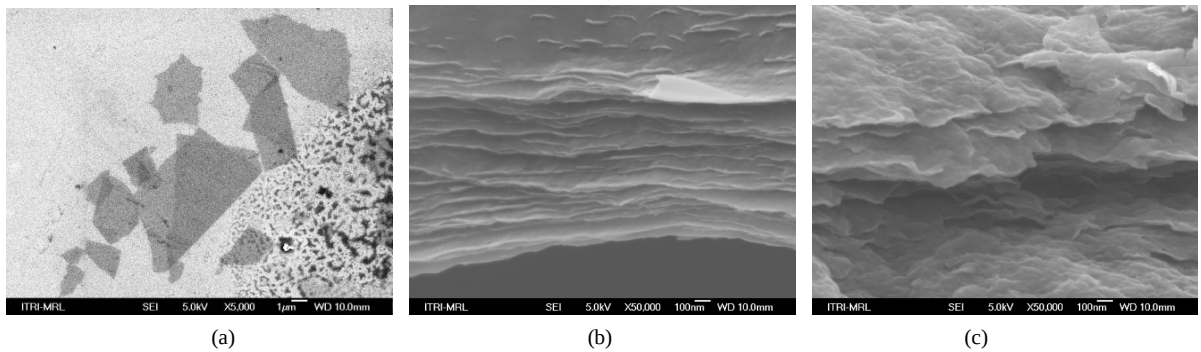


Figure 4. (a) SEM morphology of GO, (b) and (c) cross section of stacked GO and RGO, respectively

图 4. (a) 氧化石墨烯尺寸形貌, (b) 氧化及(c) 还原石墨烯多层横截面形貌

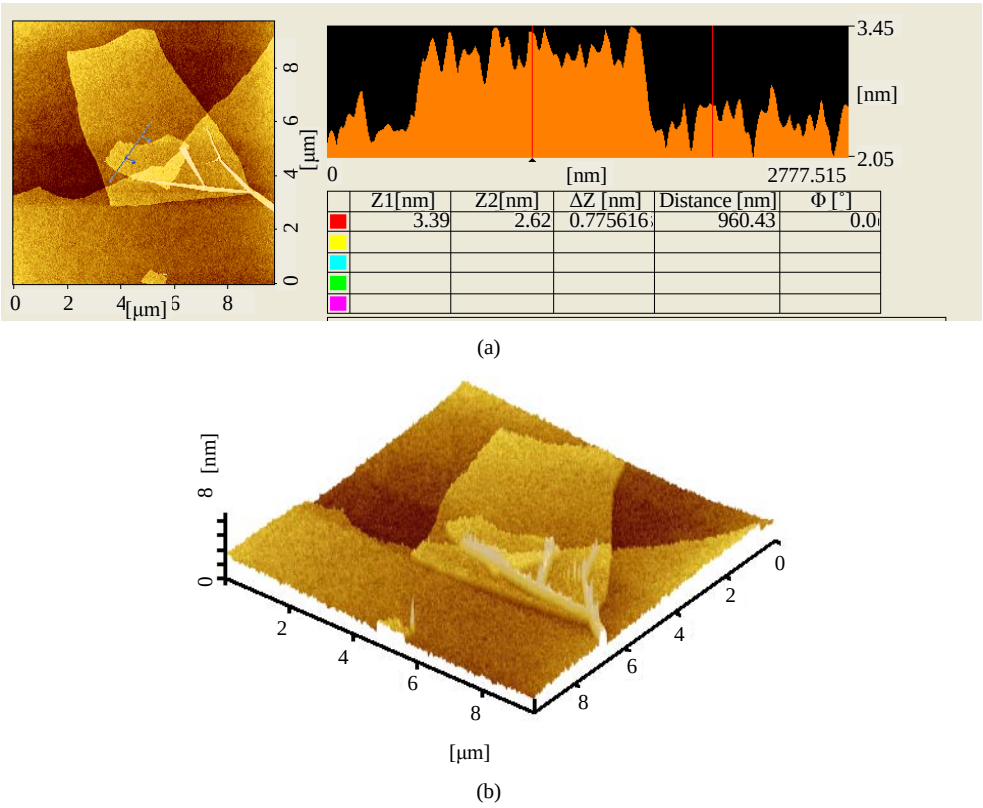


Figure 5. (a) 2D and (b) 3D of AFM image of GO, respectively

图 5. (a) 二维、(b) 三维氧化石墨烯原子力显微镜影像

从未添加补强材之纯聚乙烯醇的应力 - 应变关系, 可得知聚乙烯醇为延性材料, 在加入氧化石墨烯及还原石墨烯 1~3 wt%后, 复材抗拉强度及应变随着添加量不同开始产生变化。图 6 显示, 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合材料之抗拉强度, 随着氧化石墨烯添加量的增加随之增加, 但应变则相反, 随着氧化石墨烯添加量的增加随之减少。杨氏系数也随着添加量的增加而提升, 由未添加补强材的纯聚乙烯醇 714.3 MPa, 添加 3wt%氧化石墨烯后提升至 11290.3 MPa, 亦即由延性材料渐渐转变为脆性材料。反之, 由图 7 数据, 添加还原石墨烯之聚乙烯醇复合材料, 添加量为 1 wt%时抗拉强度有增加, 但应变减少。但随着还原石墨烯添加量增加至 2~3 wt%时, 抗拉强度及应变同时减少。复合材料之抗拉强度、杨氏系数以及应变量之关系整理如图 8。

利用扫描式电子显微镜分析膜材拉伸实验后之断裂截面结构，如图 9。结果显示在未添加补强材的纯聚乙烯醇膜截面结构非常平坦，并无发现未聚合之聚乙烯醇膜颗粒以及孔洞缺陷。添加氧化石墨烯之复材可看出氧化石墨烯在聚乙烯醇内部分散相当均匀，呈现片状分布。相较而言，添加还原石墨烯之复材，石墨烯在内部造成聚集，形成团簇。由于还原石墨烯本质疏水，于水溶性聚乙烯醇中分散性较差，形成复材后结构不均匀，石墨烯聚集处反而形成缺陷，减少了还原石墨烯与聚乙烯醇之补强作用。如何改善还原石墨烯之分散性应可后续提升复材特性之主要课题。

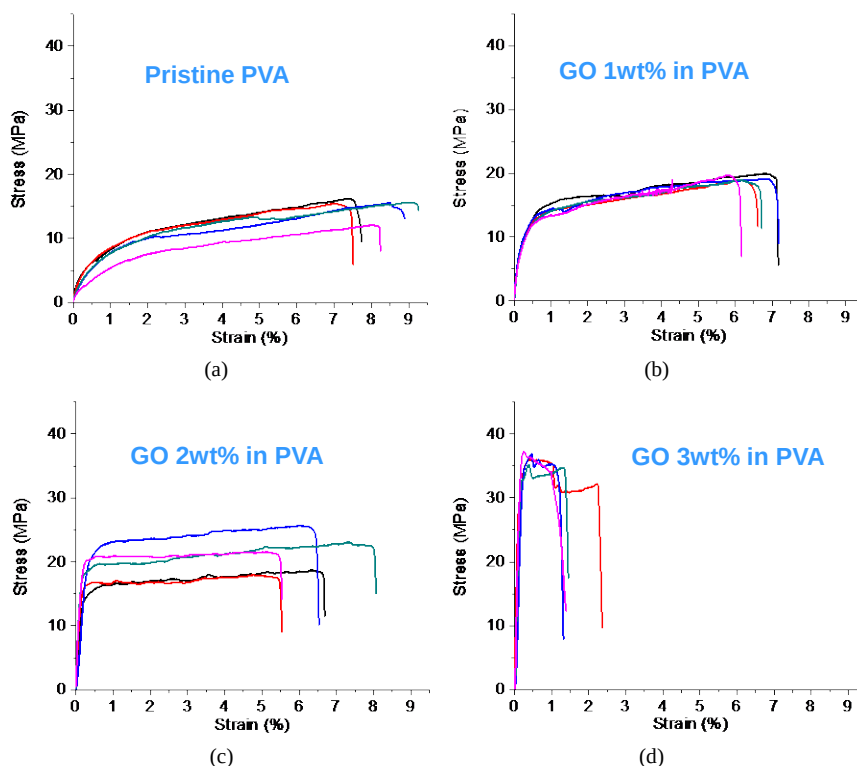


Figure 6. Typical stress-strain diagrams for (a) pristine PVA and GO/PVA nanocomposite with adding (b) 1 wt% (c) 2 wt% and (d) 5 wt% GO, respectively

图 6. (a) 纯、(b) 添加 1 wt% 氧化石墨烯、(c) 添加 2 wt% 氧化石墨烯、(d) 添加 3 wt% 氧化石墨烯之聚乙烯醇复材拉伸试验应力-应变关系图

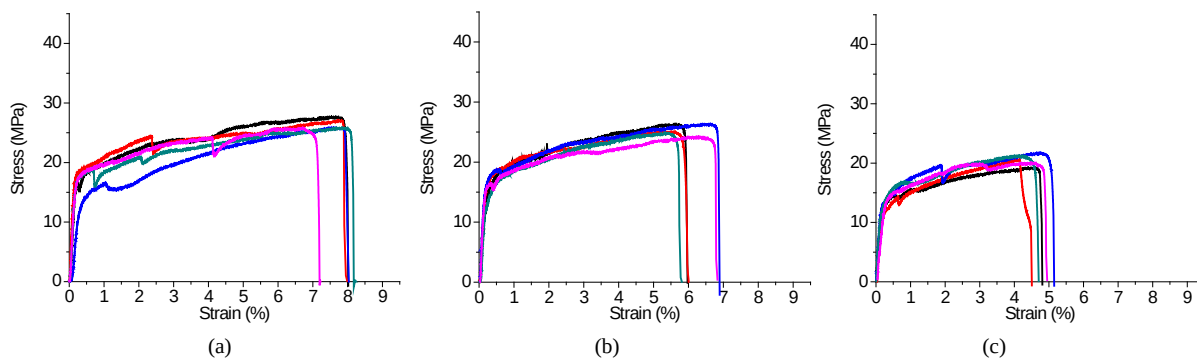


Figure 7. Typical stress-strain diagrams for RGO/PVA nanocomposite with adding (a) 1 wt% (b) 2 wt% and (c) 5 wt% RGO, respectively

图 7. (a) 纯、(b) 添加 1 wt% 还原石墨烯、(c) 添加 2 wt% 还原石墨烯、(d) 添加 3 wt% 还原石墨烯之聚乙烯醇复材拉伸试验应力-应变关系图

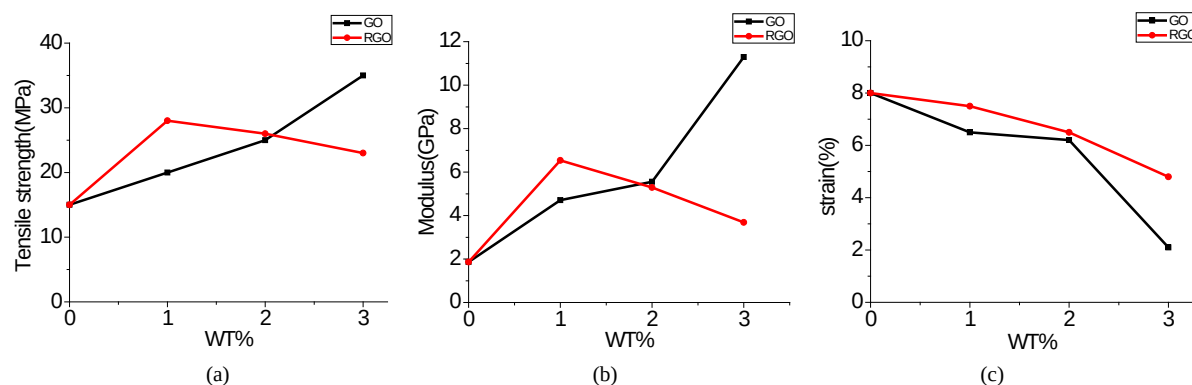


Figure 8. (a) Tensile strength, (b) Young's modulus and (c) rupture strain of nanocomposites with adding various amount of GO and RGO in PVA

图 8. 不同氧化石墨烯与还原石墨烯添加量之聚乙烯醇复材之(a)抗拉强度、(b)杨氏系数、(c)破坏应变比较图

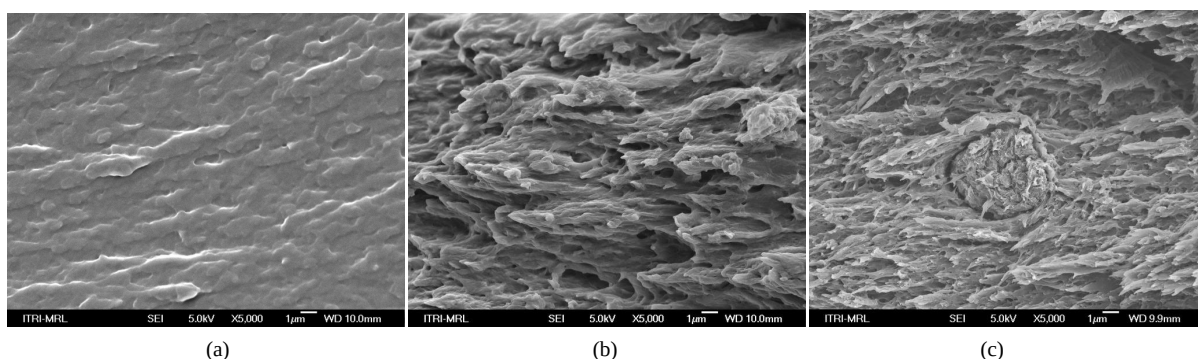


Figure 9. SEM morphology of fracture region of (a) pristine PVA, (b) GO/PVA nanocomposite with adding 3 wt% GO, (c) GO/PVA nanocomposite with adding 3 wt% RGO (the arrow in point out the cluster of RGO)

图 9. (a) 聚乙烯醇、(b) 添加 3 wt% 氧化石墨烯/聚乙烯醇复材、(c) 添加 3 wt% 氧化石墨烯/聚乙烯醇复材之拉伸试片断裂面扫描式电子显微镜影像。(箭头处为还原石墨烯团簇)

4. 总结

起始原料是容易取得的石墨粉末，并应用 Modified Hummer Method 制作出氧化石墨烯。在还原氧化石墨烯为石墨烯的过程中，考虑避免使用有毒以及对环境危害较高的联胺，改使用六亚甲基四胺以降低对环境的危害。还原石墨烯经拉曼光谱、X 光光电子能谱分析检测所得到的图谱，与氧化石墨烯的图谱比对结果显示，还原程度受还原剂添加量的增加其比例有上升的趋势，2D 跟 S3 拉曼谱峰有明显的成长及 G 峰的半高宽有明显变窄。此结果显示氧化石墨烯的材料结构上发生改变。X 光光电子能谱 C_{1s} 图谱明显的看出环氧基的讯号降低，表示本文设计的方法成功的将氧化石墨烯还原为石墨烯。

氧化石墨烯及还原石墨烯与聚乙烯醇混合之奈米复材，经由微拉力试验机拉伸测试结果显示，将氧化石墨烯及还原石墨烯加入聚乙烯醇，能有效提升机械性质。纯聚乙烯醇材料的拉伸强度为 15 MPa 杨氏系数为 714.3 MPa。添加 3 wt% 氧化石墨烯/聚乙烯醇复材拉伸强度高达 35 MPa，杨氏系数也提升为 11290.3 MPa，拉伸强度提高 2.3 倍，杨氏系数提高了 16 倍。1 wt% 还原石墨烯/聚乙烯醇复材拉伸强度达到 27 MPa，杨氏系数提升为 6538.5 MPa，拉伸强度提高 1.8 倍，杨氏系数提高了 9.2 倍。但当还原石墨烯添加量继续增加至 3 wt%，机械性质反而开始降低。经分析复材拉伸断裂截面显示，还原石墨烯易于聚乙烯醇内部形成聚集，导致机械性质未随添加量增加而有所提升。未来若使用适当分散剂将还原石墨烯的分散性提高，即能增加奈米复材之机械性质及后续其它领域之应用。

致 谢

感谢工业技术研究院计划补助(E301AA4330)。

参考文献 (References)

- [1] Kamigaito, O. (1991) What can be improved by nanometer composites? *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **38**, 315-321.
- [2] Podsiadlo, P., Kaushik, A.K., Arruda, E.M., Waas, A.M., Shim, B.S., Xu, J.D., Nandivada, H., Pumphlin, B.G., Lahann, J., Ramamoorthy, A. and Kotov, N.A. (2007) Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. *Science*, **318**, 80-83.
- [3] Mayer, R.M. (1993) Design with reinforced plastics. Springer, 28 Haymarket London SW1Y 4SU.
- [4] Nawy, E.G. (2001) Fundamentals of high-performance concrete. 2nd Edition, John Wiley and Sons, Hoboken.
- [5] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. (2004) Electric field effect in atomically thin carbon film. *Science*, **306**, 666-669.
- [6] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. and Firsov, A.A. (2005) Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, **438**, 197-200.
- [7] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The rise of graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191.
- [8] Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y. and Kaner, R.B. (2009) High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, **4**, 25-29.
- [9] Park, S. and Ruoff, R.S. (2009) Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, **4**, 217-224.
- [10] Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T. and Chen, Y. (2009) Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, **19**, 2297-2302.
- [11] Putz, K.W., Compton, O.C., Palmeri, M.J. and Nguyen, S.T. (2010) High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly. *Advanced Functional Materials*, **20**, 3322-3329.
- [12] Shen, X., Jiang, L., Ji, Z., Wu, J., Zhou, H. and Zhu, G. (2011) Stable aqueous dispersions of graphene prepared with hexamethylenetetramine as a reductant. *Journal of Colloid and Interface Science*, **354**, 493-497.