

石墨烯导电涂料的研究进展

文芳¹, 杨波¹, 彭小坡², 张双红¹, 黄国家¹

(1. 广州特种承压设备检测研究院 国家石墨烯产品质量监督检验中心, 广州 510663;
2. 广州海关技术中心, 广州 510623)

摘要: 石墨烯具有超高的导电性、机械性及导热性, 是目前研究最广泛的二维纳米材料, 石墨烯作为特殊的功能填料, 在导电防腐涂料领域得到广泛研究。首先, 简要概述了石墨烯的结构特点, 特殊晶体结构使其具有优异的物化性能, 石墨烯作填料能够利用优异的导电性及片层结构, 提升涂料的导电性及防腐性。其次, 针对石墨烯在导电涂料应用过程中的具体问题进行了详细说明, 添加助剂以及氧化石墨烯功能化改性解决石墨烯的分散性, 适量的添加量是影响导电涂料性能的关键因素, 复合材料能够减少石墨烯添加量并产生协同作用, 制备工艺主要包括溶液混合法、熔融共混法、原位聚合法。然后, 阐述了石墨烯导电涂料的导电机理, 竞争机理认为掺杂型导电涂料的导电性是由导电通路、隧道效应、场发射三者竞争的结果, 结合导电模型分析了导电机理。最后, 对石墨烯导电涂料的应用前景进行了展望, 从石墨烯的分散方法、机理研究、制备工艺等方向, 提出了石墨烯在导电涂料领域的研究建议。

关键词: 石墨烯; 导电涂料; 填料; 机理; 电导率

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0141-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.012

Advance on Graphene Conductive Coatings

WEN Fang¹, YANG Bo¹, PENG Xiao-po², ZHANG Shuang-hong¹, HUANG Guo-jia¹

(1. Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, National Quality Supervision and Inspection Center of Graphene Product, Guangzhou 510663, China;
2. Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: Graphene has many physicochemical properties such as ultra-high conductivity, mechanical property and thermal conductivity, which makes it the most widely studied two-dimensional nanomaterials. As a special and functional filler, graphene has been widely studied in the field of conductive anticorrosive coatings. In this paper, the structure characteristics of graphene were briefly summarized. The special crystal structure made it excellent physical and chemical properties. As a filler, graphene could improve the conductivity and corrosion resistance of coatings by taking advantage of its excellent conductivity and lamellar structure. Next, specific problems in the application of graphene in conductive coatings were described in detail.

收稿日期: 2020-03-12; 修订日期: 2020-06-03

Received: 2020-03-12; Revised: 2020-06-03

基金项目: 广州市市场监督管理项目 (2019KJ16)

Fund: Guangzhou Municipal Market Regulatory Administration Project (2019KJ16)

作者简介: 文芳 (1990—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要从事石墨烯功能材料的研究。

Biography: WEN Fang (1990—), Female, Master, Assistant engineer, Research focus: graphene functional materials.

通讯作者: 杨波 (1983—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事石墨烯功能材料的研究。邮箱: 272818102@qq.com

Corresponding author: YANG Bo (1983—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: graphene functional materials. E-mail: 272818102@qq.com

引文格式: 文芳, 杨波, 彭小坡, 等. 石墨烯导电涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 141-148.

WEN Fang, YANG Bo, PENG Xiao-po, et al. Advance on graphene conductive coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 141-148.

The dispersion of graphene was solved by adding additives and functionalizing modification of graphene oxide; an appropriate amount of additive was the key factor of conductive coating performance; graphene composites could reduce the additive amount of graphene and produce synergistic effects; and the preparation process of graphene conductive coating mainly included: solution mixing, melt blending and in-situ polymerization. Then, the conductive mechanism of graphene conductive coatings was described and analyzed by combining with the conductive model. The competition mechanism suggested that the conductivity of doped conductive coatings was the result of competition among conductive pathways, tunnel effect and field emission. Finally, the application prospect of graphene conductive coatings was prospected, and the research suggestions of graphene in the field of conductive coatings were put forward from the aspects of graphene dispersion method, mechanism research, preparation process, etc.

KEY WORDS: graphene; conductive coatings; filler; mechanism; electrical conductivity

近年来,随着现代科学技术的快步发展,导电涂料作为一种新型特种功能涂料被广泛应用于输电设备、石油化工、电子电气和航空航天等领域。导电涂料可用于排除基体内的静电荷、传导电流,同时在基材表面形成保护层,有效阻隔腐蚀介质对基材的破坏,具有良好的导电性、耐腐蚀性、电磁屏蔽性和附着力^[1],被认为是粉末涂料发展的一个重要方向,拥有广阔的市场前景。

导电涂料按照导电机理的不同,分为本征型和掺杂型^[2]。本征型导电涂料以导电高聚物为基本成膜物质,无需添加其他导电填料,如聚苯胺、聚乙炔和聚吡咯等,该类材料因种类少,难以提纯和施工,在应用上受到限制。掺杂型导电涂料是以非导电高分子聚合物为成膜树脂,填充强导电性材料制备的导电涂层,填料是决定导电涂料体系性能的关键部分。目前,导电填料主要有碳系、金属系和金属氧化物系3类,其中碳系材料是目前使用最广泛的导电填料^[3]。2004年曼彻斯特大学的 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 等^[4]推翻了“热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下自由存在”的早期理论,利用机械剥离法成功获取石墨烯二维原子晶体。石墨烯作为一种新型二维层状结构的碳材料,具有高长径比和优异的疏水性、导热性及化学稳定性,共轭体系使其电子传导能力很强,具有优异的导电性,被认为是目前制备导电涂料的最佳选择^[5]。

1 石墨烯的结构与特性

石墨烯是由碳原子紧密堆积以 sp^2 杂化轨道组成的六边形蜂窝状二维晶体薄膜,厚度为单层碳原子厚度 (0.335 nm), 约为头发直径的二十万分之一。石墨烯弯曲可形成零维富勒烯,卷曲可形成一维的碳纳米管,紧密堆垛可形成三维的石墨,是富勒烯、碳纳米管、石墨的基本单元。根据边缘碳链的不同,可将石墨烯分为扶手椅型和锯齿型2种纳米条带,分别呈现出不同的电子传输特性,其中锯齿型石墨烯纳米条带通常为金属型,而扶手椅型石墨烯纳米条带可为金

属型或者半导体型^[6]。石墨烯中的每个碳原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 最外层4个价电子中的3个电子与周围的3个碳原子的最外层电子,在2s轨道、 $2p_x$ 轨道和 $2p_y$ 轨道以 sp^2 杂化的形式形成 σ 共价键^[7], 键长 0.142 nm, 键角 120° , 每个碳原子中未成键的 $2p_z$ 轨道电子在石墨烯平面内形成离域大 π 键。具有 sp^2 杂化碳原子的原始石墨烯结构见图1^[8]。

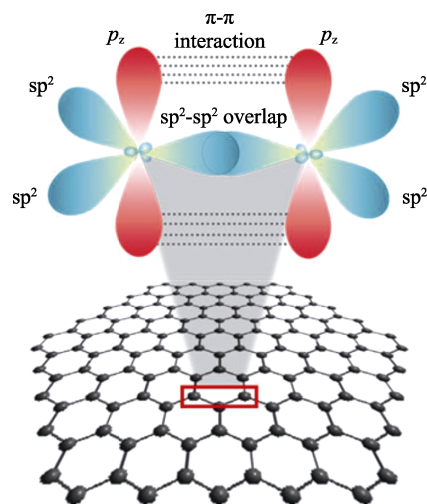


图1 具有 sp^2 杂化碳原子的原始石墨烯(纯排列的碳原子)结构^[8]

Fig.1 Structure of the pristine graphene (pure-arranged carbon atoms) with sp^2 -hybridized carbon atoms^[8]

石墨烯的特殊晶体结构使其具有优异的物化性能,其弹性模量高达 1100 GPa,强度极限为 42 N/m²,断裂强度高达 130 GPa^[9],电子迁移率高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[10],室温下的热导率约为 5000 W/(m·K)^[11],可见光透过率达到 97.7%^[12],理论比表面积高达 2630 m²/g^[13],具有优异的疏水、疏油性能。单层石墨烯理论电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[14],是目前电阻率最小的材料,石墨烯作填料能够有效提升涂料的导电性。此外,二维片层石墨烯在涂料中平行交叠排列,在涂层中能够起到物理隔绝作用,阻碍水、氧气和其他腐蚀性离子向金属材料渗透,提升涂料的防腐性能^[15],石墨烯与树脂紧密结合能够改善涂层的机械性能。石墨烯特殊的物理

结构与表面特征使其在导电涂料行业中被广泛地研究应用,并取得了良好的效果^[16-19]。

2 石墨烯导电涂料

2.1 分散性

石墨烯导电涂料是以高分子聚合物为基础,通过一定的制备工艺,填充石墨烯导电填料,从而使涂料具有导电性能。导电涂料主要由高分子聚合物、石墨烯导电填料、溶剂及助剂组成。石墨烯导电涂料的导电性能受石墨烯本身的分散性的影响极大,一般来说,石墨烯分散越均匀,导电涂料的导电性越好^[20]。然而,由于石墨烯自身的不溶性以及片层之间存在较强的范德华力和 π - π 堆积作用^[21-22],通常情况下石墨烯在水、有机溶剂和聚合物中容易发生不可逆的聚集和沉淀^[23-24],直接影响导电网络在聚合物中的构建,极大地限制了石墨烯在导电涂料中的应用^[25]。氧化石墨烯(GO)具有与石墨烯相似的平面结构,且表面含有大量的含氧官能团,如羟基($-\text{OH}$)、环氧基 $[-\text{C}(\text{O})\text{C}-]$ 、羰基($-\text{C}=\text{O}$)、羧基($-\text{COOH}$)等,这类基团的存在使 GO 的部分物理性能低于石墨烯,但能够赋予其良好的分散性和反应活性^[26]。大量的研究表明,一方面,通过添加不同的助剂,改善石墨烯的分散性以及和树脂的相容性,制备成石墨烯分散液,可减少石墨烯在涂料中的团聚程度;另一方面,利用 GO 功能化改性处理实现分散的目的,满足不同涂料体系的使用需求^[27]。

为了解决溶液处理涂层技术过程中石墨烯在水和有机溶剂中分散性差的难题, Nine 等^[28]提出一种无分散剂的“转鼓”法制备石墨烯静电粉末涂料,基于石墨烯的固有润滑性和层间静电作用力,采用圆柱形旋转锅,加入金属球在石墨烯粉末与纤维之间产生更好的碰撞介质,从而产生均匀的涂层。结果显示,在相对湿度为 85%(高于临界湿度)、30 °C 的情况下,石墨烯涂层能最大限度地降低商品尿素颗粒的吸水结块倾向,同时具有较强的排湿能力(约为未包覆尿素的 2 倍),并能提高产品的耐磨性,石墨烯粉末涂层应用于绝缘的丙烯酸纤维能够提供一个稳定的导电层(0.1~0.8 k Ω /m²)。

石墨烯的强疏水性导致其不能采用传统的逐层技术(LbL)制备多层涂料。Kruk 等人^[29]利用表面带负电的 GO 实现其在水中的分散,采用改进的 LbL 技术,以 GO 作为阴离子层并与聚乙烯亚胺(PEI)阳离子聚合物电解质形成(PEI/GO)_n 复合多层膜,然后在适当的温度下,利用热还原法将其从绝缘态转化为导电(PEI/rGO)_n 层。结果显示,GO 在 180 °C 以上进行热还原最易形成 sp² 杂化碳原子,并且可以直接应用于薄膜涂层,当还原氧化石墨烯(rGO)薄膜间达到渗透阈值,沉积 5 层以上(PEI/rGO)双层膜后,

杂化多层膜的电导率显著增加。

2.2 添加量

石墨烯的共轭结构使之具有很高的电子迁移率、优异的电学性能和强的力学性能,有利于制备高电导率、耐冲击、耐腐蚀的导电涂料^[30],在树脂基体中加入少量石墨烯时,会发生明显的电子渗流现象,显示其在导电涂料领域巨大的应用潜力。然而,石墨烯添加量过少,则不能形成导电网络,使电子传输滞后;而过量的石墨烯又会引起石墨烯堆叠和团聚,在涂料体系中引入大量空气界面,大大降低涂料的机械性、附着力及导热性等。大量实验开展了对石墨烯添加量的研究(如表 1),结果表明,不同体系的导电涂料所需石墨烯的含量有差别。

Kim 等^[31]通过控制石墨烯的添加量(质量分数为 1%~10%),研究合成了具有高导电性和耐腐蚀性双重功能的石墨烯/聚硅氧烷纳米复合薄膜。其中,无机聚合物基体作为石墨烯缺陷的主要防护层和保护剂,石墨烯作为导电填料和膨松剂缓解聚合物矩阵形成过程中不可避免的应力,二者协同作用,使复合涂层的腐蚀速率降低(1/40),电荷转移电阻与未涂布的金属基材相比显著提高(2000%),电导率增加(1700 S/m)。Yan 等^[32]以石墨和石墨烯作为填料,环氧丙烯酸酯(EA)为齐聚物,丙烯酸丁酯(BA)、超支化聚硅氧烷(HPSi)为单体和其他助剂,制备了一种新型紫外光固化超支化有机硅环氧丙烯酸酯树脂涂料。结果表明,随着 HPSi 质量分数的增加,固化时间缩短,质量分数为 7.5%时,涂料的电导率最佳;质量分数为 10%时,固化后的耐蚀性最佳。而在添加 0.75%(质量分数)石墨烯的情况下,涂料可以获得最大的拉伸强度,添加 1.5%石墨烯的涂料表面电阻率最小为 3.14 $\times 10^8 \Omega$ 。Messina 等^[33]使用异丙醇作为溶剂,同时实现碳纳米管和石墨烯的剥离以及树脂的溶解,将碳纳米结构有效分散到商用银导电树脂中,复合物具有增强的导热性(+470%)和导电性(高达+1100%),在极小添加量(CNTs 为 1%,GNPs 为 0.01%)时制备出的导电胶黏剂的热导率约为 12 W/(m·K),电阻率约为 30 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

2.3 复合填料

随着石墨烯导电填料含量的增加,涂层的表面电阻逐渐减小,但是当石墨烯添加量过大时,涂料的力学性、施工性能、外观质量及稳定性均变差,通过将碳系、金属、金属氧化物中的两种及以上用物理或化学方法进行复合,制得高分散性及导电性、低成本的复合导/静电填料,是减少填料用量的一种方法^[34]。此外,片层结构的石墨烯纳米材料与 0D 和 1D 的导电粒子有效搭接、协同分散,更好地形成空间导电网络,使复合体系具备良好的导电性^[35-38]。

表 1 石墨烯在导电涂料中的添加量
Tab.1 Additive amount of graphene in conductive coating

Polymer matrix	Graphene			Optimum Conductivity	Dispersion method	Performance	Reference
	Type	Loading /wt%	Optimum /wt%				
Polyethylene imine (PEI)	GO	1~11 bilayers	5 bilayers	20~50 kΩ/sq	The layer-by-layer method	High conductivity, precisely control the thickness and resistance of the multilayers, cheaper, flexible, transparent	[29]
Polysiloxane	Graphene	1~10	10	1700 S/m	Bar coating using a metering rod	High electrical conductivity and superior corrosion protection.	[31]
Epoxy	Graphene	0.5~3	1.5	$3.14 \times 10^8 \Omega$	Blending method	Good electrical conductivity mechanical properties, and chemical properties	[32]
Silver-added commercial resins	GNPs	0.001~3	0.01	$30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$	"In situ polymerization" approach	Enhanced thermal and electrical conductivity	[33]
Epoxy	GNPs	0.3 (a fixed filler content)	CNT : GNP = 5 : 1	0.009 S/m	Direct mixing	Higher electrical conductivity than that of single composites, a synergistic effect and tunnelling of electrons between GNPs and MWCNTs	[35]
Epoxy	GO	0.1~2.0 (composite filler)	rGO-PPD : MWCNTs = 1 : 3	$1.90 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$	Ultrasonic dispersion and mechanical mixing	Good dispersibility and synergistic effect, improved electrical conductivity and corrosion resistance	[36]
Epoxy E-44	Graphene	0.5, 1.0, 1.5	1.0	$10^6 \Omega$	Melt blending	Good anticorrosive and conductive performance, good adhesion	[41]
Epoxy	GNPs	0~2.5	2.5	(0.987±0.040) S/m	Ultrasonic dispersion and magnetic stirring	Approve the desired conductivity and mechanical; no aggregation and dispersion is stability	[46]
Epoxy	GO	0.2~3	1.5	0.5 S/m	A chemical intercalation process, a high-speed homogenizer with a simple stirring method	High electrical conductivity, eco-friendly	[52]

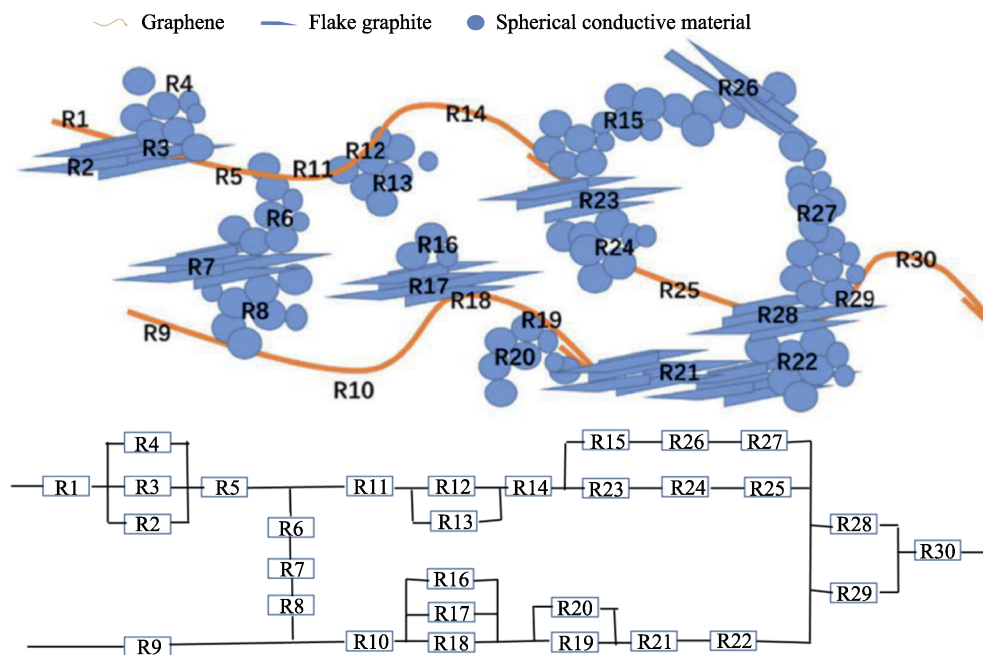
为提高接地网导电涂层的导电性及防腐性,姜雄峰等^[36]采用对苯二胺(PPD)对氧化石墨烯(GO)进行还原改性,而后与多壁碳纳米管(MWCNT)进行化学接枝,制备了rGO-PPD-MWCNT复合纳米材料,并将此作为导电填料填充到以环氧树脂为基质的涂料中,制备了一种新型的导电涂料。结果表明:rGO-PPD-MWCNT复合纳米材料具有良好的分散性与协同效应,显著提高了环氧涂层的导电性、防腐性,当rGO-PPD与MWCNT质量比为1:3时,复合纳米导电涂层的体积电阻率为 $1.90 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 。Yang等^[37]采用氧化锑锡粉(ATO)和石墨烯纳米片,制备了一种新型的环氧树脂/ATO/GNPs导电防腐涂层,在环氧/ATO(质量分数15.4%)复合涂层中添加GNPs可以显著提高ATO涂层的阻隔性能,增强其防腐性和导电性,石墨烯质量分数为0.3%时,涂层的力学性能也有明显的提高。Zhang等^[38]采用乙炔炭黑、导电炭黑、石墨、石墨烯、锌粉等导电填料,制

备了石墨烯基导电防腐涂料,通过模拟导电涂料的导电模型及等效电路图(图2),清晰地表示石墨烯的桥接特性、填料间接触形成的导电通道。分析认为几种混合填料比单一填料对电导率的贡献更大,涂料的导电通道是通过填料之间的堆积和接触形成的,并构成导电涂层的电阻,其值随着填料含量的增加而减小,其中石墨烯由于具有柔性结构和薄层,可将涂层不同区域的隔离填料和导电通路与之连接,对提高导电效率的贡献最大。

2.4 制备工艺

石墨烯填充聚合物制备导电复合涂料的制备工艺主要有三种:溶液混合法、熔融共混法、原位聚合法^[39]。

溶液混合法:将聚合物溶解于水性或油性溶剂中,再与分散好的石墨烯分散液混合,最后再除去溶剂制备导电涂料。Shahabadi等^[40]利用木质素从石墨

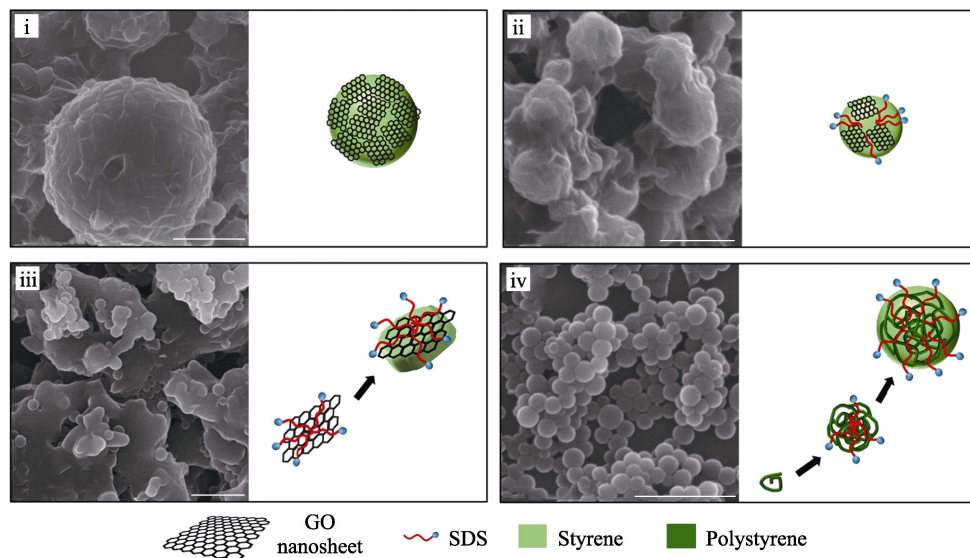
图 2 石墨烯导电涂层的导电模型及等效电路图^[38]Fig.2 Conductive model and equivalent circuit diagram of graphene conductive coatings^[38]

原料中制备非共价键修饰的石墨烯,将木质素修饰的石墨烯(LMG)加入到水性聚氨酯(WPU)中,通过一种简单、环保、仅以水为介质的方法制备得到WPU/LMG纳米复合材料,动态力学分析显示其储能模量增量高达171%,并表现出良好的自修复功能和紫外线光稳定性,其导电性高达0.276 S/m。

熔融共混法:在聚合物基体中加入石墨烯基填料、助剂等,通过高温和剪切力的作用,将聚合物和填料混合均匀。黄坤等^[41]以石墨烯粉体为填料、环氧E-44为基料研制了一种环氧复合防腐导电涂料,对比了不同石墨烯含量的复合涂料与纯环氧涂料、炭黑环氧涂料、环氧富锌涂料、玻璃鳞片涂料的导电和防

腐等方面的性能。结果表明:石墨烯用量为0.5%时,涂层的防腐性能优良;用量为1%时,涂层表面的电阻率为 $10^6 \Omega/\text{m}$ 。

原位聚合法:将石墨烯分散到聚合物单体中,利用聚合物和石墨烯基团之间发生“单体-石墨烯-单体”原位聚合反应,制备出性能稳定的导电复合涂料,为了提高石墨烯和聚合物的相容性以及石墨烯的分散性,该反应中通常加入改性石墨烯或者氧化石墨烯。Fadil等^[42]采用苯乙烯(St)和丙烯酸正丁酯(nAB)为聚合物基体,以十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面活性剂,通过微乳液聚合法合成胶体稳定的GO聚合物纳米颗粒(如图3所示),进而使其在室温下滴注

图 3 SDS 存在下 St/GO 的微乳液聚合所涉及的成核机制(i—iv 型)的示意图和 SEM 图像^[42]Fig.3 Schematic depiction and SEM images of the proposed nucleation mechanisms (type i—iv) involved in the miniemulsion polymerization of St/GO in the presence of SDS^[42]

成膜,再经过热处理将 GO 转化为 rGO,使纳米复合膜导电。结果显示,负载 5% (质量分数) 大片层 GO 的薄膜,其电导率随着 SDS 质量分数的增加而增加,SDS 最高的质量分数为 1% (相对于有机相) 时,其电导率达到了 1 S/m。Zhao 等^[43]采用热强碱还原 GO 得到 rGO,而后再加入十二烷基苯磺酸 (DBSA) 和 NaOH 得到 rGO/SDBS (十二烷基苯磺酸钠) 溶液,再将掺杂多种酸的 PANI (聚苯胺) 加入到 rGO/SDBS 溶液中,通过一步乳液聚合使 PANI 在 rGO 表面均匀分布并制备 PANI/rGO,改善 rGO 在 PANI 体系中的分散性。结果显示, PANI/rGO 具有良好的热稳定性、导电性 (11.71 S/cm) 和水分散性。基于其优异的性能,将 PANI/rGO 与水性环氧树脂相结合制备了导电防腐涂料,并对其进行了测试研究,添加了 3% (质量分数) PANI/rGO 的涂料表面电阻率为 $2.48 \times 10^8 \Omega$,并表现出良好的耐腐蚀性、附着力、脆性和耐冲击性。

3 导电机理

截至目前,关于掺杂型导电防腐涂料导电机理的阐述还没有得到统一的定论,研究者更多地认可竞争机理。竞争机理认为掺杂型导电涂料的导电性是由导电通路、隧道效应、场发射三者竞争的结果^[44]。导电通路机理认为涂层中部分导电粒子能够相互接触形成链状的导电通路,使导电涂料导电。隧道效应认为隧道电流是在热振动作用下激发电子而形成的。场发射理论则认为导电微粒与树脂界面层之间的电容是在外加电压作用下形成的,电流是通过电子迁移得到的^[45]。

实验研究表明石墨烯导电涂料的微观结构和传导机制十分复杂,影响石墨烯导电涂料导电性的因素较多,包括石墨烯的尺寸、形态、性能,高分子基体的类别、中间相成分等,因此建立一种适用于石墨烯基导电聚合物的导电模型用于解释导电机理和支撑实验结果,成为众多科研人员的追求。目前,许多计算模型可以用来研究填充金属粉末、炭黑、碳纤维、石墨等导电填料的导电高分子复合材料的导电性,但由于石墨烯导电涂料导电机理的复杂性,这些研究结果并不适用于石墨烯基复合材料。Hashjin 等^[46]将石墨烯纳米片 (GNPs) 掺入环氧树脂中,利用紫外可见光谱、比浊法、光学显微镜技术及 SEM 等分析测试方法,通过采用 Kirkpatrick 和 Zellen 模型^[47]、GEM 模型^[48]、新版 Mamunya 模型^[49]以及加性模型^[50],对石墨烯/环氧树脂的电导率进行预测,发现加性模型综合考虑了 GNPs 的物理特性 (长径比)、涂层方向、与环氧基体的相互作用、各组分的固有电导率、渗滤阈值与适当的临界指数相结合,电导率的评估值与实测值的一致性最好,并对其进行修正,进一步提高了模型的精度。

Liu 等^[51]结合导电网络中碳纳米管 (CNTs)、界面间区域和隧道效应对导电复合材料的渗透阈值和电导率的影响,给出了计算模型,并将几个样品的电导率实验结果与所建立模型的预测结果进行了比较,二者一致性较好。所建立的模型也合理地解释了不同参数对电导率的影响,例如:长、薄、直的 CNTs 因其在纳米复合材料中形成网状结构,可以有效地提高导电性。此外,厚的界面相具有较低的渗滤阈值和较小的间相电阻,从而获得理想的导电性。然而,结果证明使用高导电性的 CNTs 时, CNTs 和界面间区域的有效电导率对复合材料电导率的影响可以忽略, CNTs 的导电性仅取决于隧穿电阻。Moghaddam 等^[52]利用化学插层法、氧化剥离法结合高速均质法制备 3 层以下、质量浓度高达 15 mg/mL 的氧化石墨烯薄片,将其加入到环氧固化剂预混料中固化后,再高温热处理还原氧化石墨烯,得到环氧-石墨烯导电涂料,石墨烯加入量为 1.5% 时,环氧-石墨烯纳米复合材料的电导率高达 0.5 S/m。笔者结合 Liu 等^[51]的研究结论,分析导电机理如图 4 所示,石墨剥离后在水介质中形成稳定高效的分散液,制备的低填充环氧-石墨烯导电涂料中搭接的石墨烯片层之间通过电子直接传导,两相界面间电子通过跃迁传导,电子传导和电子跃迁共同作用得到低石墨烯负载情况下的高电子导电性涂料。

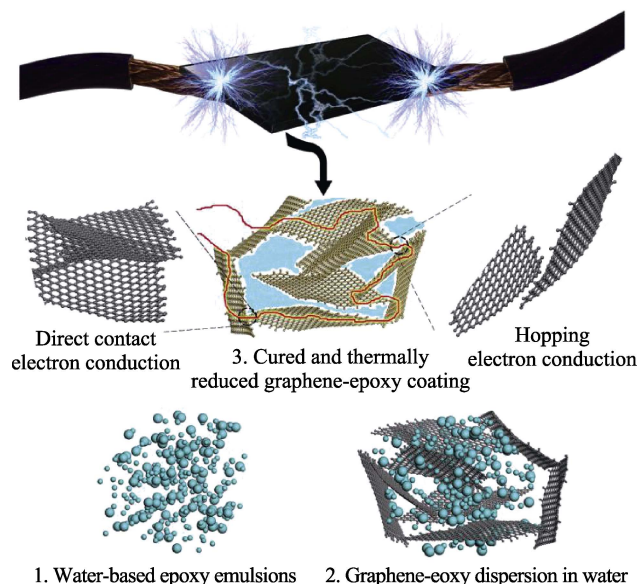


图 4 导电机理示意图^[52]

Fig.4 Schematic illustration for the electrical conduction mechanism^[52]

4 结语与展望

随着科学技术和涂料工业的快速发展,导电涂料的需求会逐步增加,对其质量的要求也会越来越高。石墨烯具有电子迁移率高、电阻率低、透光性好、导热系数高、机械强度高众多特性,作为一种新型的导

电填料用于提升导电涂料的导电性,在生产、生活和军用等方面有着良好的发展前景。目前针对石墨烯在导电涂料中的应用尚处于基础研究阶段,关于石墨烯在导电涂料中的分散方法、添加量、石墨烯复合填料以及制备工艺等问题在实际应用中的研究较少,因此开展石墨烯在导电涂料中的实际应用研究具有重要意义。为开发高导电性、耐腐蚀性、成本低廉、绿色环保等综合性能优异的石墨烯导电涂料,推动石墨烯导电涂料的市场化应用,仍需要从以下几个方面开展更深入的研究工作:

1) 以氧化石墨烯为原料实现石墨烯分散的技术。由于石墨烯片层结构的破坏以及杂质的引入,通常很难达到工业化要求,需要考虑将石墨烯与其他助剂结合,研究新的制备方法与加工工艺,改善石墨烯的团聚难题。

2) 石墨烯复合导电填料具有明显的优势,但是目前针对采用多种填料复合结构的导电涂料研究比较少,如何实现石墨烯更好地分散和不同填料间的协同效应,其中的机理尚不清晰,缺乏系统的理论研究和数值分析方法等,需要进一步深入的研究和探讨。

3) 石墨烯导电涂料的制备工艺仍然具有很大的研发空间:大规模、低成本、高质量石墨烯的制备,怎样控制石墨烯实际应用中的添加量,石墨烯和涂料树脂复合方法以及如何选择助剂等。

参考文献:

- [1] 孙慧君. 石墨烯在涂料领域中的应用研究概况[J]. 无机盐工业, 2019, 51(2): 21-24.
SUN Hui-jun. Application research status of graphene in coating field[J]. Inorganic chemicals industry, 2019, 51(2): 21-24.
- [2] 刘世念, 王群昌, 苏伟, 等. 导电涂料的研究现状及发展趋势[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 153-156.
LIU Shi-nian, WANG Qun-chang, SU Wei, et al. Synthesis of Ga-doped ZnO nanomaterial via thermal evaporation[J]. Materials protection, 2014, 47(1): 153-156.
- [3] 杨明坤, 刘斌, 夏杰. 防静电防腐涂料的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(2): 307-311.
YANG Ming-kun, LIU Bin, XIA Jie. Research progress of static conductive anti-corrosive paints[J]. Materials reports, 2018, 32(2): 307-311.
- [4] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [5] 杨修宝, 崔定伟, 瞿研. 石墨烯在功能性涂料应用中的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(9): 83-87.
YANG Xiu-bao, CUI Ding-wei, QU Yan. Research progress of graphene's application in functional coatings[J]. Electronic components & materials, 2017, 36(9): 83-87.
- [6] 陈鹰. 石墨烯纳米带电子输运器件结构的设计与性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
CHEN Ying. Design the device structure and study of electronic transport characteristics of graphene nano-ribbons[D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- [7] 王雅珍, 庆迎博, 孟爽, 等. 石墨烯制备及应用研究进展[J]. 化学世界, 2019, 60(7): 385-394.
WANG Ya-zhen, QING Ying-bo, MENG Shuang, et al. Progress in preparation and application of graphene[J]. Chemical world, 2019, 60(7): 385-394.
- [8] ARSHAD A, JABBAL M, YAN Y, et al. A review on graphene based nanofluids: Preparation, characterization and applications[J]. Journal of molecular liquids, 2019, 42: 578.
- [9] SCHADLER L S, GIANNARIS S C, AJAYAN P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. Applied physics letters, 1998, 73(26): 3842-3844.
- [10] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid state communications, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [11] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [12] LEE C, WEI X, KYRISAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [13] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [14] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.
- [15] 贾方凯, 曹顺安. 导电涂料用于接地网防腐的研究进展[J]. 涂料工业, 2016, 46(3): 83-87.
JIA Fang-kai, CAO Shun-an. Research progress in conductive coatings for corrosion protection of grounding grid[J]. Paint & coatings industry, 2016, 46(3): 83-87.
- [16] 何文龙. 基于石墨烯的水性电热涂料的制备与性能研究[J]. 上海涂料, 2019, 57(3): 11-14.
HE Wen-long. Study on the preparation and properties of waterborne electro-thermal coatings based on graphene[J]. Shanghai coatings, 2019, 57(3): 11-14.
- [17] LIANG Q, HSIE S A, WONG C P. Low-temperature solid-state microwave reduction of graphene oxide for transparent electrically conductive coatings on flexible polydimethylsiloxane (PDMS)[J]. Chem phys chem, 2012, 13(16): 3700-3706.
- [18] 杨贻婷. 石墨烯/聚氨酯导电涂料的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2015.
YANG Yi-ting. The research of graphene/polyurethane conductive coatings[J]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2015.
- [19] WANG Y, HUANG K, DERRE A, et al. Conductive graphene coatings synthesized from graphenide solutions[J]. Carbon, 2017, 121: 217-225.

- [20] 胥会, 陈建, 熊壮, 等. 石墨烯复合导电涂料的制备[J]. 炭素技术, 2015, 34(3): 23-26.
XU Hui, CHEN Jian, XIONG Zhuang, et al. Preparation of graphene composite conductive coatings[J]. Carbon techniques, 2015, 34(3): 23-26.
- [21] SONG Y, YU J, DAI D, et al. Effect of silica particles modified by in-situ and ex-situ methods on the reinforcement of silicone rubber[J]. Materials & design, 2014, 64: 687-693.
- [22] RAZA M A, WESTWOOD A, BROWN A, et al. Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4269-4279.
- [23] RAZA M A, WESTWOOD A V K, STIRLING C. Graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications[C]//International symposium on advanced packaging materials: Microtech. Cambridge: IEEE, 2010: 34-48.
- [24] GHOSH S, BAO W, NIKA D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. Nature materials, 2010, 9(7): 555-558.
- [25] 蔡文曦, 盛鑫鑫, 张心亚, 等. 石墨烯在功能涂料中的应用概述[J]. 涂料工业, 2014, 44(10): 74-79.
CAI Wen-xi, SHENG Xin-xin, ZHANG Xin-ya, et al. Application of graphene in functional coatings[J]. Paint & coatings industry, 2014, 44(10): 74-79.
- [26] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
HUANG Guo-jia, CHEN Zhi-gang, LI Mao-dong, et al. Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. Acta chimica sinica, 2016, 74(10): 789-799.
- [27] 梁宇, 陈凯锋, 黄从树, 等. 石墨烯在功能涂料中的应用研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 16(8): 95-101.
LIANG Yu, CHEN Kai-feng, HUANG Cong-shu, et al. Application research progress of graphene functional coatings[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(8): 95-101.
- [28] NINE M J, KABIRI S, TUNG T T, et al. Electrostatic powder coatings of pristine graphene: A new approach for coating of granular and fibril substrates[J]. Applied surface science, 2018, 441: 187-193.
- [29] KRUK T, SOCHA R P, SZYK-WARSZYNSKA L, et al. Flexible and ultrathin polyelectrolyte conductive coatings formed with reduced graphene oxide as a base for advanced new materials[J]. Applied surface science, 2019, 484: 501-510.
- [30] 李念伟. 石墨烯在涂料领域中的应用探析[J]. 科技创新与应用, 2016(20): 133.
LI Nian-wei. Application of graphene in coatings[J]. Technology innovation and application, 2016(20): 133.
- [31] KIM H, LEE H, LIM H R, et al. Electrically conductive and anti-corrosive coating on copper foil assisted by polymer-nanocomposites embedded with graphene[J]. Applied surface science, 2019, 476: 123-127.
- [32] YAN F, BAO F, YAN S, et al. Hyperbranched polysiloxane-modified UV-curable graphene conductive coatings: Preparation and characterization[J]. Iranian polymer journal, 2018, 27(12): 939-949.
- [33] MESSINA E, LEONE N, FOTI A, et al. Double-wall nanotubes and graphene nanoplatelets for hybrid conductive adhesives with enhanced thermal and electrical conductivity[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(35): 23244-23259.
- [34] 程红红, 张仁坤, 赵晓栋, 等. 大型原油储罐导静电涂料的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2017(10): 13-18.
CHENG Hong-hong, ZHANG Ren-kun, ZHAO Xiao-dong, et al. Research progress of electrostatic conductive coatings for large crude oil tank[J]. Electropating & finishing, 2017(10): 13-18.
- [35] KRANAUSKAITE I, MACUTKEVIC J, BORISOVA A, et al. Enhancing electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites by graphene nanoplatelets[J]. Lithuanian journal of physics, 2017, 57(4): 232-242.
- [36] 朱华杨, 曹从军. 石墨烯/纳米银导电油墨导电性能研究[J]. 包装工程, 2018, 39(13): 42-46.
ZHU Hua-yang, CAO Cong-jun. Conductivity of graphene/nano Ag conductive ink[J]. Packaging engineering, 2018, 39(13): 42-46.
- [37] YANG M, LIU B, XIA J, et al. Study on the properties of a novel electrostatic conductive and anti-corrosive composite coating improved by graphene nanosheets[J]. Progress in organic coatings, 2019, 136: 105244.
- [38] ZHANG X, SUN H, QIAN B, et al. Study on conductive mechanism of graphene conductive and anticorrosive coatings on steel bar surface in concrete[J]. IOP conference series: Earth and environmental science, 2019, 304(5): 052101.
- [39] 刘国杰. 石墨烯研究进展及在水性涂料中应用简况[J]. 中国涂料, 2015, 30(4): 22-28.
LIU Guo-jie. Study on graphene and its application in waterborne coatings[J]. China coatings, 2015, 30(4): 22-28.
- [40] SEYED S S I, KONG J, LU X. Aqueous-only, green route to self-healable, UV-resistant, and electrically conductive polyurethane/graphene/lignin nanocomposite coatings[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2017, 5(4): 3148-3157.
- [41] 黄坤, 曾宪光, 裴嵩峰, 等. 石墨烯/环氧复合导电涂层的防腐性能研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(1): 17-20.
HUANG Kun, ZENG Xian-guang, PEI Song-feng, et al. Research on anticorrosive performance of graphene/epoxy composite conductive coatings[J]. Paint & coatings industry, 2015, 45(1): 17-20.