石墨烯用于提高材料抗原子氧剥蚀性能

张 雯 易 敏 沈志刚 张晓静

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 提出新型二维纳米材料石墨烯在航天器上的应用. 首先采用超声空化法制备得到石墨烯,然后将其添加到环氧树脂中,采用共混法制成纳米复合材料. 热失重分析显示材料的热稳定性能有所提高. 在地面模拟设备中对环氧树脂和纳米复合材料进行了原子氧效应试验,并对试验前后材料的质量损失、表面形貌和表面成分等进行了分析,结果表明纳米复合材料相对于纯环氧树脂,其抗原子氧剥蚀性能有明显提高.

关 键 词: 石墨烯; 原子氧; 环氧树脂; 航天器; 纳米复合材料

中图分类号: V 258

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2014)02-0172-05

Application of graphene on improving atomic oxygen resistance of material

Zhang Wen Yi Min Shen Zhigang Zhang Xiaojing

(School of Aeronautic Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The application of graphene on spacecrafts was proposed. Graphene was prepared by the ultrasonic cavitation method, then it was added into epoxy resin and nanocomposites were prepared by the mixing method. Results of thermogravimetric analysis show that the thermal stability of the nanocomposite is improved. The atomic oxygen effect experiments of pure epoxy resin and nanocomposites are conducted in a ground-based simulation facility. Results of mass loss, surface morphology and surface composition indicate that the atomic oxygen erosion resistance of nanocomposites is improved obviously.

Key words: graphene; atomic oxygen; epoxy resin; spacecraft; nanocomposite

原子氧(AO, Atomic Oxygen)是低地球轨道(LEO, Low Earth Orbit)中对航天器影响最严重的环境因素之一[1-2]. 环氧树脂是一种在航天器上应用广泛的热固型聚合物[3]. 但是环氧树脂在原子氧的作用下,会发生严重的剥蚀和性能退化[4]. 为了满足长寿命航天器的要求,必须对其采取原子氧防护措施. 在材料中添加抗原子氧的成分,是提高抗原子氧剥蚀性能的一种有效方法. 当暴露在原子氧环境中时,填料会在材料表面形成一层氧化物保护层,能阻止原子氧对材料的进一步侵蚀,而且在保护层被破坏后还具有"自愈"功能[5].

石墨烯是一种新兴的纳米材料,它的长程 π-π 共轭结构给其带来了非凡的热学、力学和电学性能[6-8]. 在作为纳米复合材料的备选填料方面,由于其比表面积大和电导率高的特性,石墨烯展现出了比碳纳米管更为诱人的前景. 理想结构的石墨烯是由不含任何不稳定键的苯六元环组合而成的结构完整的二维晶体. 这种惰性的表面结构也使得其具有较高的化学稳定性. 最近,聚合物基石墨烯纳米复合材料已经引起了极大的关注[9-10]. 但是,大多数研究重点都在通过添加石墨烯提高聚合物的力学性能或电学性能上,而关于石墨烯在航天器材料上应用的研究还较少.

从理论上来讲,石墨烯具有抗原子氧剥蚀的潜力:首先,已经通过实验证明单层石墨烯对于普通气体是不可渗透的,所以石墨烯分散于基体中

收稿日期: 2013-04-12; **网络出版时间**: 2013-06-24 14:34

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20130624.1434.002.html

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2132025); 北京市教委共建项目建设计划资助

作者简介: 张 雯(1985-),女,湖北武汉人,博士生,zhangwenzw650@sina.com.

可以用于阻挡气体渗透复合材料[11-12]. 另外,数值模拟结果显示石墨烯与原子氧反应后会形成很强的化学键,不易被破坏[13].

综上所述,本研究将石墨烯添加到环氧树脂中制备了纳米复合材料,并在原子氧效应地面模拟设备上,开展了材料抗原子氧剥蚀性能的试验研究,对原子氧暴露前后的试样进行了多项表征,分析了其抗原子氧剥蚀的机理.

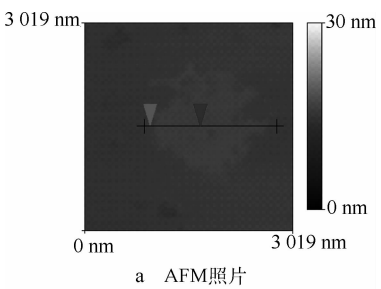
1　材料制备

1.1　石墨烯的制备

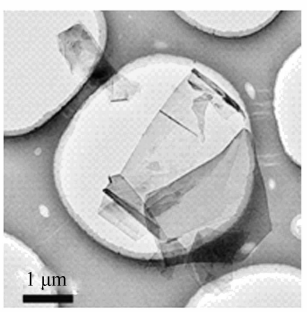
选择晶体石墨粉、异丙醇和去离子水为制备石墨烯的原料,原料皆购自国药集团化学试剂北京有限公司.

石墨烯的制备采用超声空化法[14],其基本过程为:分别称取石墨粉、异丙醇和水(异丙醇的质量分数为 55%),进行混合;超声处理 4 h,将石墨剥离成石墨烯(每小时换一次水,尽量使水温在 30℃左右,防止温度过高影响超声效率);静置 8 h 后,放入离心机处理(转速 2 000 r/min(×569 g),时间 30 min);使离心管保持角度,静置 8 h 后,取上层清液,移入广口瓶;抽滤石墨烯溶液,将滤纸放入真空干燥箱中干燥,最后刮取滤饼得到石墨烯.

图 1 是石墨烯薄片的原子力显微镜(AFM, Atomic Force Microscope)照片和透射电镜(TEM, Transmission Electron Microscope)照片. AFM 照片中石墨烯的横向尺寸约为 1.6 μm,厚度约为 0.77 nm,说明了它是单层,或最多双层的石墨烯[15]. TEM 照片中石墨烯薄片几乎为透明,横向尺寸约为几个微米.



a　AFM照片



b　TEM照片

图 1　石墨烯的 AFM 和 TEM 照片

1.2　石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的制备

选择常用的双酚 A 型环氧树脂(商品牌号 E51)作为树脂基体,固化剂和稀释剂分别选用乙二胺和丙酮,原料皆购自国药集团化学试剂北京有限公司.

本文中石墨烯/环氧树脂纳米复合材料是用溶液共混法制备的,其基本过程为:量取一定量的环氧树脂用丙酮稀释降低黏度;加入制得的石墨烯溶液,超声分散 30 min;在 80℃真空干燥箱中放置 12 h,除去丙酮;加入固化剂乙二胺,超声分散 10 min;放于真空干燥箱中 10 min,除气;倒在玻璃板上室温下固化 24 h,然后再在 50℃下 4 h,在 80℃下 4 h 使其完全固化;将已固化的试样剪裁成 1 cm × 1 cm 的方形[16-19].

图 2 是石墨烯含量为 0.5%(质量分数)的纳米复合材料横断面的 SEM 照片,其中黑色箭头指出了石墨烯薄片. 可以清晰地看到,一些近乎透明的石墨烯薄片很好地分散在环氧树脂基体中.

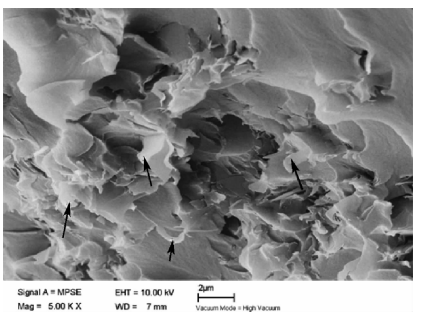


图 2　石墨烯/环氧树脂纳米复合材料横断面的 SEM 照片

2　石墨烯/环氧树脂纳米复合材料性能的试验研究

2.1　热稳定性能

图 3 显示了纯环氧树脂和石墨烯含量为 0.5%(质量分数)的环氧树脂基纳米复合材料的热失重分析结果. 热失重试验中加热速率为 20℃/min,N_2 流量为 30 mL/min. 从这些结果可以看出,相对于纯环氧树脂,石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的热稳定性有所提高. 这说明石墨烯和环氧树脂在界面之间有较强的相互作用. 因为界面附近的聚合物链的流动性减少,所以复合材料的热稳定性才会提高. 另外,均匀分布的石墨烯薄片还能阻挡热降解的小气体分子的挥发,因此该纳米复合材料的热降解速度减慢,导致纳米复合材料最终的灰分残余量比其中石墨烯的含量要高. 空间环境中温度变化是非常巨

大且复杂的,因此热稳定性的提高对于材料在空间中的耐久性很重要.

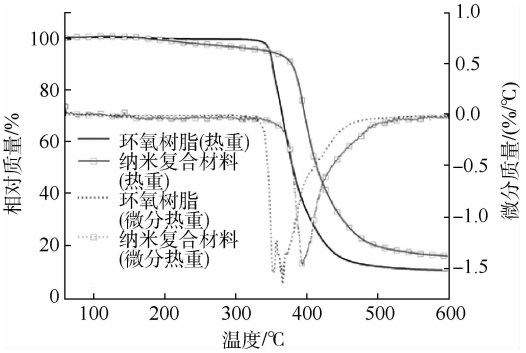


图 3 纯环氧树脂和纳米复合材料的热失重分析结果

2.2 抗原子氧剥蚀性能

在北京航空航天大学的原子氧效应地面模拟设备上对纯环氧树脂和纳米复合材料进行了 50 h 的原子氧效应试验[20-21]. 试验条件:真空室气压为 0.15 Pa;放电电压为 120 V;放电电流为 140 mA;暴露时间为 50 h;原子氧累积通量约为 11.8×10^{20} atoms/cm^2(相当于空间 400 km 高度约 253 d 的通量水平). 在试验过程中,每隔 10 h 称量一次试样的质量,并详细地分析了试样的抗原子氧剥蚀性能. 试样的质量、表面形貌变化和表面成分变化总结如下.

1) 质量损失与剥蚀率.

图 4 和图 5 分别是添加不同份数石墨烯的纳米复合材料的原子氧效应试验的质量损失和剥蚀率曲线. 可以看出,与纯环氧树脂相比,添加不同份数石墨烯的复合材料的质量损失都有所下降,并且质量损失曲线的斜率随原子氧通量的增加而减小,即试样的剥蚀率是不断减小的. 此外,当石墨烯的添加量为 0.01% ~0.50%(质量分数)时,添加量越大,试样的质量损失和剥蚀率越小,说明在此范围内,试样的抗原子氧剥蚀性能随石墨烯添加量的增加而提高.

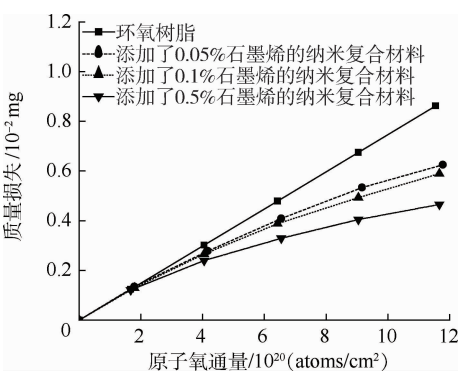


图 4 纯环氧树脂和纳米复合材料的质量损失

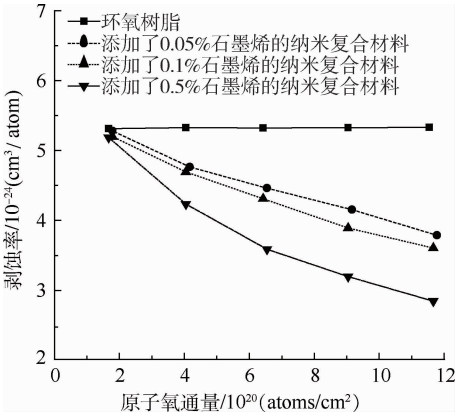
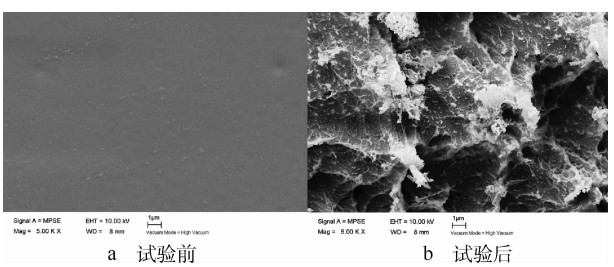


图 5 纯环氧树脂和纳米复合材料的原子氧剥蚀率

2) 表面形貌变化结果.

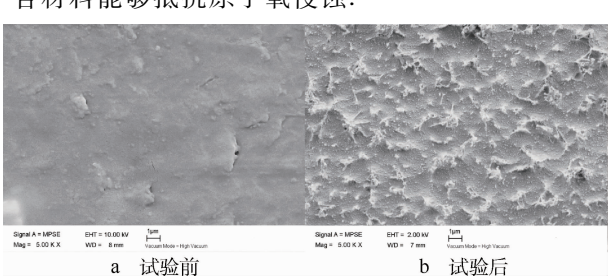
图 6 是纯环氧树脂在原子氧暴露试验前后的 SEM 照片. 可以看出,纯环氧树脂在原子氧暴露前非常平整光滑,但在暴露后表面粗糙度大大增加,表现出被严重侵蚀的形貌.



a 试验前 b 试验后

图 6 AO 效应试验前后纯环氧树脂的 SEM 照片

图 7 是添加了 0.5%(质量分数)的石墨烯的纳米复合材料在原子氧暴露试验前后的 SEM 照片. 复合材料在暴露前,表面有一些片状结构,应该是被树脂覆盖的石墨烯. 而在原子氧暴露后,表面只是稍微有一些不平,说明相比纯环氧树脂,复合材料能够抵抗原子氧侵蚀.



a 试验前 b 试验后

图 7 AO 效应试验前后纳米复合材料的 SEM 照片

3) 表面成分变化结果.

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析是用 ESCALAB-250 型 X 射线光电子能谱仪测试的. 图 8 是纯环氧树脂在原子氧效应试验前后的 XPS 曲线. 可以看出,纯环氧树脂在原子氧暴露前后,表面成分没有明显变化,这是因为其与原子氧反应形成挥发性产物,所以当表面被完全侵蚀掉后,下层树脂又暴露出来.

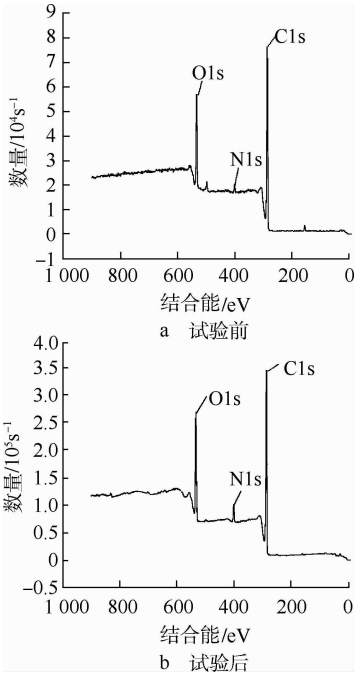


图 8　AO 效应试验前后纯环氧树脂的 XPS 光谱

图 9 是原子氧效应试验前后纳米复合材料的 XPS 曲线. 可以看到,纳米复合材料的碳含量明显减少,而氧含量明显增加. 这说明石墨烯被氧化后留在了材料表面.

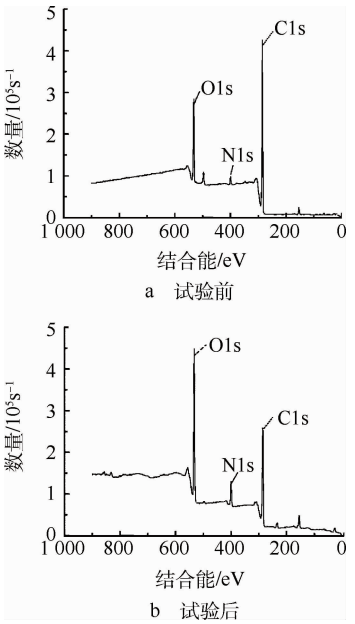


图 9　AO 效应试验前后纳米复合材料的 XPS 光谱

3　石墨烯/环氧树脂纳米复合材料抗原子氧剥蚀机理

添加石墨烯之所以能够提高聚合物基体的抗原子氧剥蚀性能,主要是有以下原因:

首先,原子氧对材料的侵蚀是从原子氧渗透入材料开始的. 石墨烯具有高的纵横比和大的表面积,且不可渗透,其在聚合物基体中的均匀分散,有利于形成大量弯曲折回的路径,可以有效阻碍或延缓原子氧在材料中的扩散,从而导致原子氧在石墨烯纳米复合材料中的整体渗透性明显降低. 有文献报道即使是很小含量的纳米薄片也能让气体通过聚合物的渗透性减少至 1/50 ~ 1/500[22-23].

其次,纳米复合材料的这种屏障性质可以通过以下方式进一步提高:添加的填充物与渗透进来的气体反应,阻止了气体的进一步扩散. 石墨烯很容易被原子氧氧化,形成很强的化学键,如环氧键. 热力学研究结果显示分解环氧键需要高于 6 eV的能量[24]. 原子氧的能量约为 4.5 ~ 5 eV,不能破坏环氧键. 所以石墨烯与原子氧反应后会继续留在材料表面,而不会损失掉. 随着原子氧与树脂的反应,越来越多的石墨烯暴露于材料表面,对吸附的原子氧形成了一个高能的屏障,能够保护石墨烯下层的树脂不被侵蚀[25]. 该过程可以用图 10 清楚地表示出来.

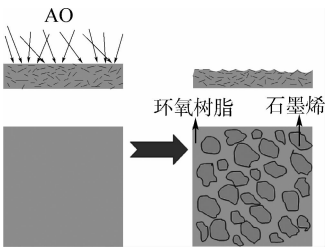


图 10　纳米复合材料抗原子氧剥蚀示意图

应用石墨烯抗原子氧剥蚀的方法虽然仅从材料的质量损失和剥蚀率来看,效果没有传统的无机氧化物涂层(如 TiO_2 和 SiO_2)好,但是石墨烯可以提高材料的力学性能、热学性能和导电性能等,因而有利于材料综合性能的提高. 而且添加石墨烯的方法可以克服无机涂层在空间环境中容易产生缺陷,造成基底材料发生掏蚀的后果这一缺点,因此更适合长寿命航天器的抗原子氧应用.

4　结　论

本文首次提出了将新型无机材料石墨烯应用于航天器材料的原子氧防护. 在环氧树脂中添加石墨烯,制备出了新型的纳米复合材料,并通过原子氧效应地面模拟试验评估了其抗原子氧剥蚀性能,主要结论如下:

1) 在仅仅添加了 0.5%(质量分数)的石墨烯后,石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的质量损失和剥蚀率相比纯环氧树脂分别下降了 46% 和 47%.

2) 与纯环氧树脂相比,原子氧暴露后的纳米

复合材料表面粗糙度小,且表面残留一些片层结构,说明环氧树脂被侵蚀后,分散的石墨烯能留在表面保护下层树脂.

3) XPS分析显示,石墨烯/环氧树脂纳米复合材料表面的氧含量升高,碳含量降低,进一步说明了石墨烯被氧化后留在了材料表面,能够对下层树脂起到保护作用.

4) 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的抗原子氧机理为:首先石墨烯薄片可以增强复合材料的气体阻隔性,其次石墨烯与原子氧作用形成键能较大的环氧键,不容易被原子氧破坏.

参考文献 (References)

[1] Silverman E M. Spacecraft environmental effects on spacecraft: LEO materials selection guide[R]. NASA CR-4661,1996

[2] Legar L,Santosmason B,Visentine J,et al. Review of LEO flight experiments[R]. NASA-1987-26173,1987

[3] Jana S,Zhong W H. Curing characteristics of an epoxy resin in the presence of ball-milled graphite particles[J]. J Mater Sci, 2009,44:1987 - 1997

[4] Young P R,Slemp W S,Whitley K S,et al. LDEF polymeric materials: summary of Langley characterization [R]. NASA-95-23899,1995

[5] Wang X,Zhao X H,Wang M Z,et al. An experimental study on improving the atomic oxygen resistance of epoxy resin/silica composites[J]. Polym Eng Sci,2007,47(7):1156 - 1162

[6] Song P G,Cao Z H,Cai Y Z,et al. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene composites with enhanced mechanical and thermal properties[J]. Polymer,2011,52(18):4001 - 4010

[7] Woo R S C,Chen Y H,Zhu H G,et al. Environmental degradation of epoxy-organoclay composites due to UV exposure part I: photo-degradation[J]. Compos Sci Technol,2007,67(15/16): 3448 - 3456

[8] Zhu Y W,Murali S,Cai W W,et al. Graphene and graphene oxide: synthesis,properties,and applications[J]. Adv Mater,2010, 22(35):3906 - 3924

[9] Zhao X,Zhang Q H,Chen D J. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites[J]. Macromolecules,2010,43(5):2357 - 2363

[10] Rafiee M A,Rafiee J,Wang Z H,et al. Enhanced mechanical properties of composites at low graphene content[J]. ACS Nano,2009,3(12):3884 - 3890

[11] Bunch J S,Verbridge S S,Alden J S,et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. Nano Lett,2008,8(8): 2458 - 2462

[12] Leenaerts O,Partoens B,Peeters F M. Graphene: a perfect nanoballoon[J]. Appl Phys Lett,2008,93(19):193107-1 - 193107-3

[13] Vinogradov N A,Schulte K,Ng M L,et al. Impact of atomic oxygen on the structure of graphene formed on Ir (111) and Pt (111) [J]. J Phys Chem C,2011,115(19):9568 - 9577

[14] Yi M,Shen Z G,Ma S L,et al. A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. J Nanopart Res,2012,14:1003

[15] Lotya M,Hemandez Y,King P J,et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. J Am Chem Soc,2009,131(10):3611 - 3620

[16] Serena Saw W P,Mariatti M. Properties of synthetic diamond and graphene nanoplatelet-filled epoxy thin film composites for electronic applications[J]. J Mater Sci-Mater Electron,2012, 23(4):817 - 824

[17] Kuilla T,Bhadra S,Yao D H,et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Prog Polym Sci,2010, 35(11):1350 - 1375

[18] Cong H L,Radosz M,Towler B F,et al. Polymer-inorganic nanocomposite memberanes for gas separation[J]. Sep Purif Technol,2007,55(3):281 - 291

[19] Zaman I,Phan T T,Kuan H,et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength[J]. Polymer,2001,52(7):1603 - 1611

[20] 沈志刚,赵小虎,陈军,等. 灯丝放电磁场约束型原子氧效应地面模拟试验设备 [J]. 航空学报,2000,21(5):425 - 430
Shen Zhigang,Zhao Xiaohu,Chen Jun,et al. Ground-based atomic oxygen effects simulation facility with the filament discharge and bound of magnetic field [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica,2000,21(5):425 - 430 (in Chinese)

[21] Zhao X H,Shen Z G,Xing Y S,et al. Experimental study of vacuum ultraviolet radiation effects and its synergistic effects with atomic oxygen on a spacecraft material-polytetrafluoroethylene[J]. Chinese Journal of Aeronautics,2004,17(3):181 - 196

[22] Singh V,Joung D,Zhai L,et al. Graphene based materials: past,present and future[J]. Prog Mater Sci,2011,56(8): 1178 - 1271

[23] Choudalakis G,Gotsis A D. Permeability of polymer/clay composites: a review[J]. Eur Polym J,2009,45(4):967 - 984

[24] Sun T,Fabris S,Baroni S. Surface precursors and reaction mechanisms for the thermal reduction of graphene basal surfaces oxidized by atomic oxygen[J]. J Phys Chem,2011,115(11): 4730 - 4737

[25] Topsakal M,Sahin H,Ciraci S. Graphene coatings: an efficient protection from oxidation[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2012,85(15):155445-1 - 155445-7