

机械剥离法制备石墨烯及其在石墨烯/陶瓷复合材料制备中的应用

江 莞, 范宇驰, 刘 霞, 王连军

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要:扼要介绍了石墨烯特殊的二维结构及因这种结构导致石墨烯所具有的极其优异的电学、光学和力学性质。回顾了石墨烯的研究历史以及微机械剥离法在其中所起到的重要作用, 并对主要制备方法进行了简要的介绍。然后, 阐述了以机械磨为剥离工具的新型机械剥离法的发展和已取得的成果。最后, 对利用机械剥离法制备石墨烯/陶瓷复合材料粉体的探索进行了总结和概括。同时, 展望了机械剥离法在制备石墨烯及其复合材料中的应用前景。

关键词:机械剥离法; 石墨烯; 石墨烯/陶瓷复合材料

中图分类号: TG 146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)01-0012-09

Preparation of Graphene by Mechanical Exfoliation and Its Application in Preparation of Graphene/Ceramic Composites

JIANG Wan, FAN Yuchi, LIU Xia, WANG Lianjun

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Both of the specific two-dimensional structure and the outstanding electrical, optical and mechanical properties brought along of graphene were summarized. The research history of graphene and the significant role played by micro-mechanical exfoliation were reviewed, and the main methods of micromechanical exfoliation were briefly introduced. Furthermore, the development and achievements of the new mechanical exfoliation methods which mainly use the mechanical mills as delaminating tool were illustrated. Finally, the progress in preparation of graphene/ceramic composites by mechanical exfoliation was generalized. In sum, mechanical exfoliation is a very promising method for the preparation of graphene and graphene-based composites.

Key words: mechanical exfoliation; graphene; graphene/ceramic composites

1 前 言

石墨烯是1种二维碳材料, 每个碳原子以 sp^2 杂化形成共价键的方式与另外3个碳原子相连, 继而排列成为蜂窝状的晶格。每个碳原子上剩余的1个 p 轨道, 垂直与晶格平面杂化形成 π^* 带(导带)和 π 带(价带), 控制着晶格面内的导电现象^[1]。这种特殊的二维结构导致石墨烯展现出各种特殊的性能。

在电学性能方面, 在低能极限处, 能量-动量色散

关系表现为线性, 其行为符合相对论狄拉克方程。这时, 载流子有效质量近似等于零, 速度可与光速相比较 ($\sim 10^6$ m/s)。在实验中发现, 通过微机械剥离法制得的石墨烯的载流子迁移率均超过 $2\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 通过电流退火进行表面气体脱附后, 载流子迁移率可以达到 $25\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 如果进一步去除石墨烯附着的衬底使其悬空, 则载流子迁移率可以达到 $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 这是已报道的半金属材料中可以达到的最大值^[2-4]。而且, 这个迁移率在 $10\sim 100\text{ K}$ 的温度范围内都是不随温度变化的, 即便在施加高场强引入的大载流子浓度下, 载流子迁移率依然很高, 并且化学掺杂对迁移率的影响也不大^[5]。这就使得载流子在亚微米尺度上实现弹道输运成为了可能。事实上, 通过对电导测量估算出的电子平均自由程已经接近 $1\text{ }\mu\text{m}$ ^[3]。正是因为石墨烯有如此

惊人的电学性能,使得它作为场发射晶体管核心材料、太阳能电池电极及微波吸收复合材料等等领域,都有广阔的应用前景。

光学性能方面,石墨烯有着极高的透明度。在可见光范围,石墨烯薄膜的透明度随着膜厚的增加而降低:对于 2 nm 厚的石墨烯薄膜,透过率超过 95%,对于 10 nm 厚的薄膜透过率也有 70%^[6-7]。事实上,已经证明从厚度为 1 层的石墨烯到厚度为 5 层的石墨烯,对白光的吸收率与石墨烯层数之间的关系是严格线性的:1 层石墨烯薄膜的吸收率为 2.3%,2 层石墨烯薄膜的吸收率为 4.6%,反射率均小于 0.1%^[8]。如此高的可见光透过率再加上优异的电学性能,使得石墨烯薄膜成为了作为工业标准的铟锡氧化物(ITO)的有力竞争者。铟锡氧化物薄膜电阻的典型值为 40 Ω/sq ,可见光透过率大约为 80%。用氧化还原法制备的还原氧化石墨烯薄膜厚度小于 3 nm,可见光透过率大于 90%,还原气氛下热处理后薄膜电阻可达 40 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ ^[9-11]。此外,还有用溶剂剥离法和化学气相沉积法制得的石墨烯薄膜,其薄膜电阻分别可达 50 和 280 Ω/sq ,可见光透过率均在 80% 以上^[6]。相对于价格不断上涨的铟锡氧化物镀膜,石墨烯薄膜有望以其低廉的原材料价格取而代之,在液晶显示器中的透明导电玻璃板以及太阳能电池电极材料中得到广泛应用。

在力学性能方面,通过类似纳米压痕的方法已经测得,单层石墨烯的刚度大约在 300 ~ 400 N/m,断裂强度在 125 GPa,估算得到的杨氏模量大约在 0.5 ~ 1.0 TPa^[12],即便在引入较多缺陷的情况下(比如氧化),力学性能几乎没有受到损失,杨氏模量依然维持在 0.25 TPa 的水平^[13],因此,许多人认为石墨烯也许是世界上目前发现的强度最高的材料。另外,对于无机陶瓷材料,石墨烯抑制晶粒长大的作用十分明显。以氧化铝陶瓷为例,平均粒径在 100 nm 的纯 α 氧化铝陶瓷,经过放电等离子烧结致密后,晶粒尺寸在几个微米左右,而添加体积分数为 1% 的石墨烯的石墨烯/氧化铝复合陶瓷,在同样条件下烧结后晶粒几乎没有长大,仍然维持在 100 nm 左右,所以有望大幅提高复合材料的抗弯强度^[14]。综上所述,石墨烯作为第二相复合到有机、无机材料中,能起到很好的增强和增韧的作用。

正是因为石墨烯有如此出众的性能和如此广阔的应用前景,使得对石墨烯材料的制备成为一个十分重要的课题。到目前为止,世界上已报道的石墨烯制备方法可以归纳为 3 类:①机械剥离,②在支撑面上生长,③湿化学法。在这 3 种方法中,使用机械剥离法制得的石墨

烯无疑是质量最高的,本文旨在介绍机械剥离法制备石墨烯的发展过程及其在制备石墨烯/陶瓷复合材料中的最新进展。

2 机械剥离法制备石墨烯材料的发展

所谓机械剥离法,就是通过对石墨晶体施加机械力(摩擦力、拉力等)将石墨烯或石墨烯纳米片层从石墨晶体中分离出来的方法。计算结果表明,在石墨晶体中相邻两层石墨烯之间的范德华作用能约为 2 eVnm^{-2} ^[15],因此石墨片层很容易在机械力的作用下剥离。

2.1 早期的研究和石墨烯的发现

用机械剥离法将普通的石墨片层减至最薄的努力可以追溯到 1960 年,当时委内瑞拉电镜学家 Humberto Fernández-Morán 试图寻找一种具有足够强度的、对电子束透明的并且质地均一的材料作为样品的支持膜,他成功地从石墨晶体中剥离出了厚度为 5 nm(约 15 层石墨烯)的石墨片层^[16]。但从那以后,机械剥离法减薄石墨片层的研究几乎停滞了。1990 年以后,随着富勒烯和碳纳米管的发现,关于石墨烯的研究再次兴起。研究者发现当原子力显微镜(AFM)的探头在高定向热解石墨(HOPG)的表面摩擦后,可以掀起厚度在 4 nm 左右的石墨烯纳米带并可以将其在 HOPG 的表面上折成几折,如图 1 所示。但是当时研究者并未将石墨烯纳米片层从 HOPG 的表面上转移到其它的衬底上^[17]。

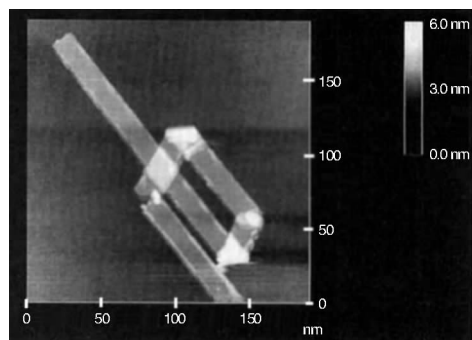


图 1 在 HOPG 的表面上折成 4 折的石墨纳米带的 AFM 图像

Fig. 1 AFM micrograph of a graphitic ribbon folded 4 times on the surface of HOPG

1999 年, Rodney S. Ruoff 等将 HOPG 上刻蚀出的石墨柱在硅衬底上涂抹,得到了厚度小于 10 nm 的石墨片层^[18]。具体的做法是:首先在 HOPG 的表面上镀一层 SiO_2 ,然后在 SiO_2 的表面涂上一层光刻胶,在光刻胶上光刻后用氢氟酸(HF)将不受光刻胶保护的 SiO_2 除去,再将剩余的光刻胶除净。这样留下的岛状 SiO_2 就会像面具一样保护 HOPG 不受氧等离子刻蚀的影响,而未受

保护的地方将会受到刻蚀。在除去剩余的 SiO_2 后, 最终在 HPOG 的表面上留下排列规整的石墨柱, 如图 2 所示。值得注意的是, 这些石墨柱的高度可以通过调节氧等离

子刻蚀的时间来改变。将这些石墨柱在 Si 衬底的 (001) 面上摩擦后, 会发现石墨柱解离为一系列堆叠在一起的纳米片层, 在某些地方留下的片层极薄(图 2c, 2d)。

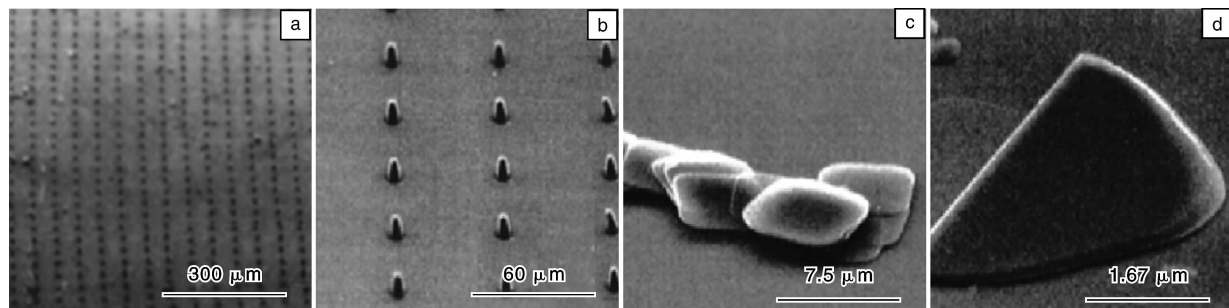


图 2 在 HOPG 表面上形成的岛状阵列的不同放大倍数的 SEM 照片(a, b), 岛状石墨柱在硅衬底(001)面上涂抹后的 SEM 照片: (c)图显示出堆叠在一起的薄片, (d)图显示的是一层极薄的片层折叠后留在衬底上的例子

Fig. 2 SEM images of island arrays created on a HOPG surface at different magnifications(a, b), SEM images of HOPG islands smeared on a Si(001) substrate(c, d): (c) is stacked thin platelets, and (d) is example of a very thin layer left on the substrate while the platelet folds over

在 Ruoff 方法的基础之上, Philip Kim 等发展出一种更为精细的剥离方法^[15]。在 HOPG 的表面上刻蚀出石墨柱之后, 用精密操作手将其转移到 AFM 的悬臂上固定好, 然后以悬臂上安装的石墨柱为针尖, 在 SiO_2/Si 衬底上进行接触模式(Contact Mode)下的操作。假设石墨与衬底之间的摩擦系数约为 1, 则从石墨晶体的顶部剥离面积约为 $1 \mu\text{m}^2$ 的石墨片层需要的力大约为

300 nN, 而 AFM 悬臂可以很容易的施加 $10 \sim 2\,000$ nN 的力, 因此, 通过控制 AFM 的悬臂产生合适的压力从而产生合适的剪切力, 就可以实现对石墨片层的剥离。在 $1 \sim 10 \mu\text{m}/\text{s}$ 的扫描速度下, 可以很容易地得到厚度在 $10 \sim 100$ nm、面积约为 $2 \mu\text{m}^2$ 的正方形石墨片层, 如图 3 所示。事实上, 利用此种方法可能已经得到了单层的石墨烯, 只不过由于单层石墨烯的产量极低且不易被

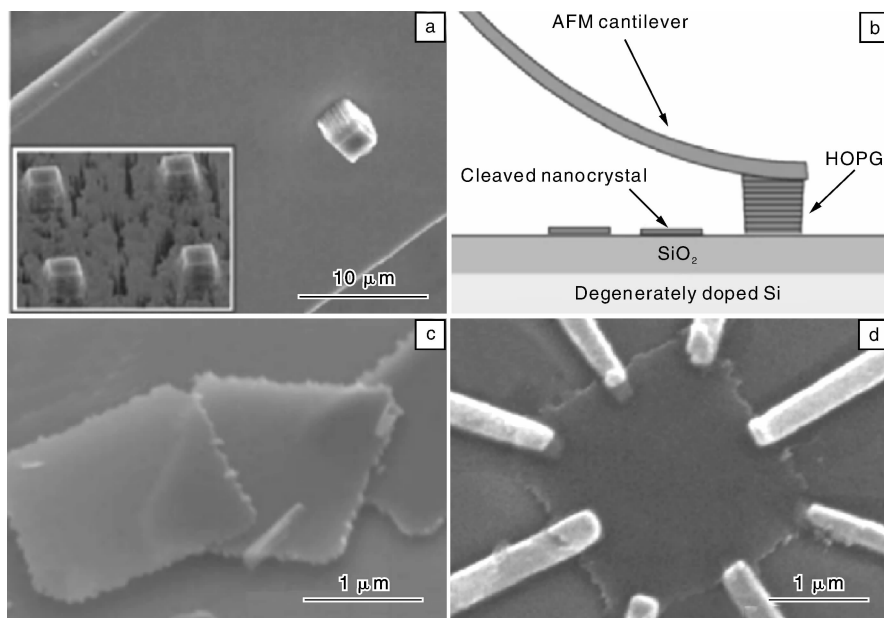


图 3 装载于悬臂上的 HOPG 晶体的 SEM 图像(a), 微剥离过程的示意图(b), 在 SiO_2/Si 衬底上剥离出的石墨片层(c), 用剥离出的石墨片层制作的原件(d)

Fig. 3 SEM image of HOPG crystallite mounted on microcantilever (a), schematic drawing of microcleaving process (b), thin graphite samples cleaved onto the SiO_2/Si substrate(c), and a typical mesoscopic device fabricated from a cleaved graphite sample(d)

观察到而未被发现。有报道表明,在合适的光学观察手段的辅助下,已经用 AFM 观察到了通过摩擦方法获得的单层石墨烯^[19]。

1 种简单有效但与上述方法有所区别的机械剥离法在 2004 年第 1 次得到了报道,该方法直接导致了石墨烯的发现。具体来说,在将 HOPG 上刻蚀出石墨柱的一面压在涂有 1 μm 厚湿光刻胶的玻璃片上,在烘烤后这些石墨柱就留在了光刻胶上,从而实现了与 HOPG 的分离,然后用透明胶带从光刻胶上反复的剥离,最后用丙酮将光刻胶溶解,那些留在光刻胶上的较薄的石墨片层也即分散在了丙酮溶液中。将 SiO_2/Si 衬底在丙酮溶液中浸过后,再用大量的水和丙醇冲洗衬底,一部分石墨片层就留在了衬底上,然后将衬底在丙醇中超声,最后留在衬底上的基本上都是厚度小于 10 nm 的片层,其中就有单层的石墨烯。通过光学显微镜可以将薄的片层筛选出来(相关原理在此不赘述),再利用 AFM 寻找单层石墨烯并得到精确的厚度(如图 4)^[20]。

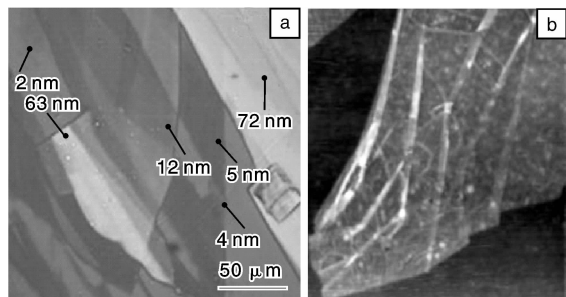


图 4 不同厚度的石墨薄片层在白光下的光学显微镜照片(a),所标厚度为 AFM 测量值;有褶皱的单层石墨烯 AFM 图像(b)双层折叠部分的厚度约为 0.8 nm,证明石墨片层为单层石墨烯(尺寸大小为 3 μm × 3 μm)

Fig. 4 Optical photo in white light of graphitic films of various thickness d measured by AFM (a) and single layer graphene sheet with several pleats (image size 3 μm × 3 μm) (b), the thickness of double-folds is ≈ 0.8 nm, proving that this is a single atomic sheet

2.2 新的机械剥离法的出现

回顾石墨烯的研究历程,我们不难发现机械剥离法在其中起到了至关重要的作用。由于这些方法大多需要涉及精密的操作来施加微小的机械力,研究人员又把它们命名为微机械剥离法。直到现在,利用微机械剥离法获得的石墨烯的质量仍然是最好的,被广泛的应用在凝聚态物理等基础研究中。然而,微机械剥离法无法应用在石墨烯的宏量制备中,从而阻碍了这种方法在石墨烯复合材料特别是石墨烯/陶瓷复合材料方面的应用。为了在提高石墨烯产量的同时最大限度地保留石墨烯优异性能,1 种新的机械剥离法逐渐得到人们的重视。这种

新的方法主要是以机械磨为剥离的工具来大量制备高质量的石墨烯。

2.2.1 臼式研磨仪 (Mortar Grinder)

臼式研磨仪可以看作是一个电动的研钵,它通过电机控制钵体围绕杵运动,在给粉体施加压力的同时带动粉体之间相互摩擦达到研磨的目的,如图 5 所示。这种研磨的方式有效的避免了撞击对石墨晶格造成的破坏,而几乎只提供剪切力对石墨晶体进行剥离。

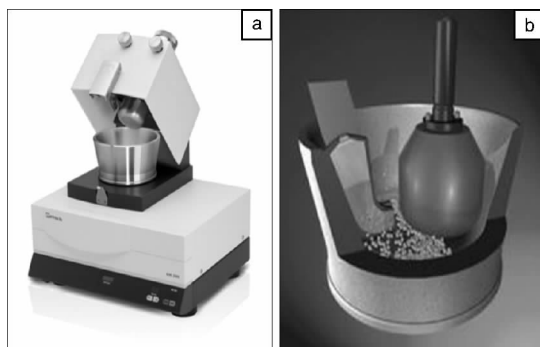


图 5 臼式研磨仪的外观照片(a),臼式研磨仪研磨过程的示意图(b)

Fig. 5 photo of the mortar grinder (a) and schematic drawing of the grinding process using a mortar grinder (b)

以水为助磨剂将石墨在臼式研磨仪中研磨 20 h 后,原始的颗粒状的石墨晶体全部转变为扁平的片状结构,高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像显示出这些石墨片层的厚度在 10 nm 以下(图 6)。此外,即便经过 60 h 的长时间研磨,XRD 表明这些石墨片层依然保持着相对完好的晶体结构^[21]。但是,此种方法得到的纳米级石墨片层的厚度从严格意义上讲还不能称为石墨烯。石墨晶体的厚度不能进一步降低的原因可能有两个:第 1,臼式研磨仪所能提供的能量有限,剪切力的来源是压力造成的摩擦力,而压力过大又会导致电机难以带动钵体运动,因此限制了臼式研磨仪所能提供的剪切力;第 2,效率不高,剪切力的提供依靠的是杵和钵之间的大面积接触,这势必导致研磨过程中总有一部分粉体没有受到压力或者受到很小的压力,即便粉体能有效的受到杵和钵的碾磨,由于同时受压的粉体很多,压力的传递衰减也会导致一部分粉体受到的剪切力不足。因此,要通过机械剥离法得到石墨烯,必须使用能量更高的机械磨。

2.2.2 搅拌球磨 (Attritor Mill)

搅拌球磨是 1 种可以大量研细粉体的机械磨,它以一根轴带动与轴垂直的许多横杆在固定的圆柱状腔体内搅动,这些横杆在搅动中带动腔体内的磨球相互碰撞和摩擦,从而对粉体进行研磨,如图 7 所示。

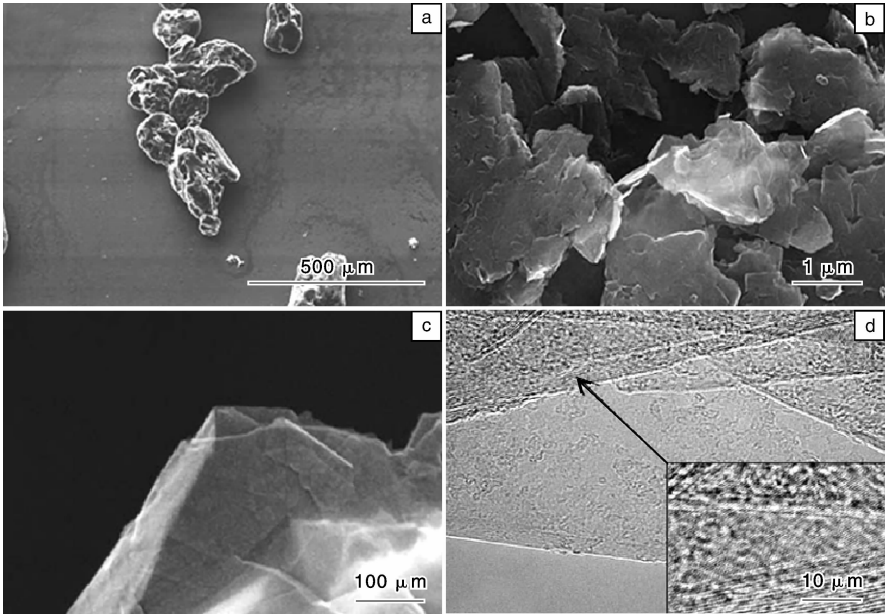


图 6 石墨原料的 SEM 照片(a)，石墨在研磨 20 h 后的 SEM 照片(b, c)，石墨在研磨 20 h 后的 HRTEM 照片(d)
Fig. 6 SEM image of feed powder of graphite (a), SEM image of graphite milled for 20 h (b, c), and HRTEM image of graphite milled for 20 h(d)

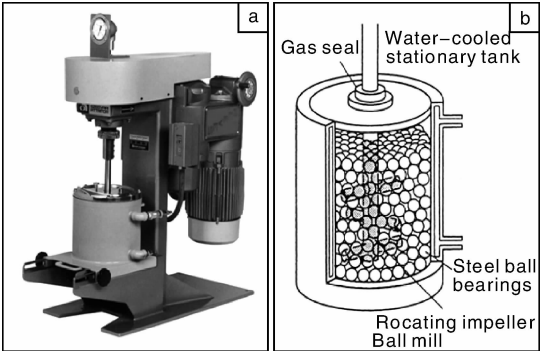


图 7 搅拌球磨的外观照片 (a)，搅拌球磨研磨过程的示意图 (b)
Fig. 7 Photo of the attritor mill (a) and schematic drawing of the grinding process using a attritor mill (b)

Catharina Knieke 等利用搅拌球磨在添加十二烷基硫酸钠 (SDS) 为表面活性剂的条件下球磨 5 h 即得到了厚度为 1 nm 左右的石墨烯纳米片层。图 8 是剥离后石墨层的 AFM 照片。图 9 是石墨层厚度与宽度的关系曲线^[22]。考虑到表面活性剂和常压环境，可以认为这是单层石墨烯的厚度。值得注意的是，研究者在实验中使用了极小的珠子(直径 50 或 100 μm)作为球磨介质，这应当是能够剥离出的一个重要原因。使用如此小的磨球意味着在球磨的过程中石墨片层被反复剥离的次数显著增加，从而提高了剥离的效率。研究者通过统计 300 片石墨片层的厚度得出结论：当使用直径更小的磨球时，所得石墨片层的厚度分布更为集中，不论使用哪一种尺寸的磨

球，50% 以上的石墨片层厚度都在 4 nm 以下。

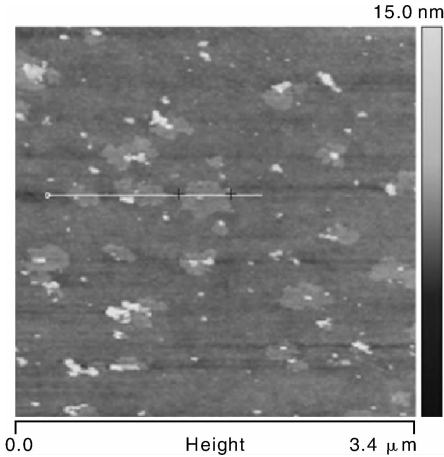


图 8 剥离后石墨片层的 AFM 图像
Fig. 8 AFM image of delaminated graphite sheets

2. 2. 3 行星球磨 (Planetary Mill)

行星球磨因其能提供相对较高的能量而广泛应用。实际上行星球磨对粉体也提供冲击力和剪切力两种类型的作用。球磨罐的自转使得磨球贴着内壁运动，而公转又使得向心力的方向和大小发生改变，这一方面会导致球与球之间的摩擦，另一方面，当向心力不足以使球靠在内壁上运动时，磨球会沿着类似抛物线的轨迹离开内壁运动直到又撞击在球罐内壁上对粉体造成冲击力，如图 10 所示。

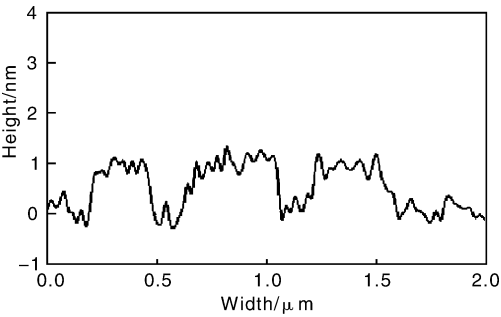


图 9 从 AFM 计算的石墨片层的厚度(高度)与宽度的关系
Fig. 9 Relationship between height and width of graphite sheets calculated by AFM

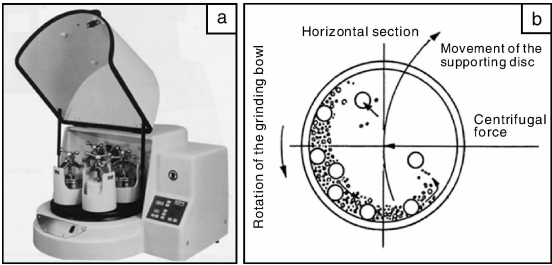


图 10 行星球磨的外观照片(a)，行星球磨研磨过程的示图(b)
Fig. 10 Photo of the planetary mill (a) and schematic drawing of the grinding process using a planetary mill (b)

利用行星球研磨石墨材料的研究由来已久。早在 1996 年，中科院金属研究所的沈同德等在美国北卡罗来纳州立大学就进行过相关研究并获得一些成果。他们在氩气氛保护下以 720 rpm 的转速用行星球磨干磨石墨得到了一些较薄的石墨片层，作者根据通过谢勒公式计算的结果认为球磨 8 h 后石墨片层的厚度在 2 ~ 4 nm，并认为进一步球磨会使无定形相增多^[23]。虽然通过谢勒公式计算得到的结果并不可靠，但是球磨石墨晶体的减薄效果得到了验证。在此之后，虽然有大量的研究者进行过在各种条件下利用行星球磨研磨石墨晶体的研究，真正用此方法剥离出石墨烯的报道不久之前才出现。江莞等利用行星球磨以甲基吡咯烷酮(NMP)为助磨剂研磨膨胀石墨和氧化铝粉体得到了石墨烯纳米片层和氧化铝的混合粉体，用于制备石墨烯/氧化铝复合陶瓷，所得石墨烯片层的厚度在 2.5 nm 左右^[14]。随后，华侨大学的陈国华教授等利用行星球磨在二甲基甲酰胺(DMF)的辅助下研磨膨胀石墨，得到了单层石墨烯和几层石墨烯组成的纳米片层，TEM、AFM 等表征手段都证实了这一结果(图 11)^[24]。这些开创性工作为宏量制备石墨烯及其复合材料奠定了基础。

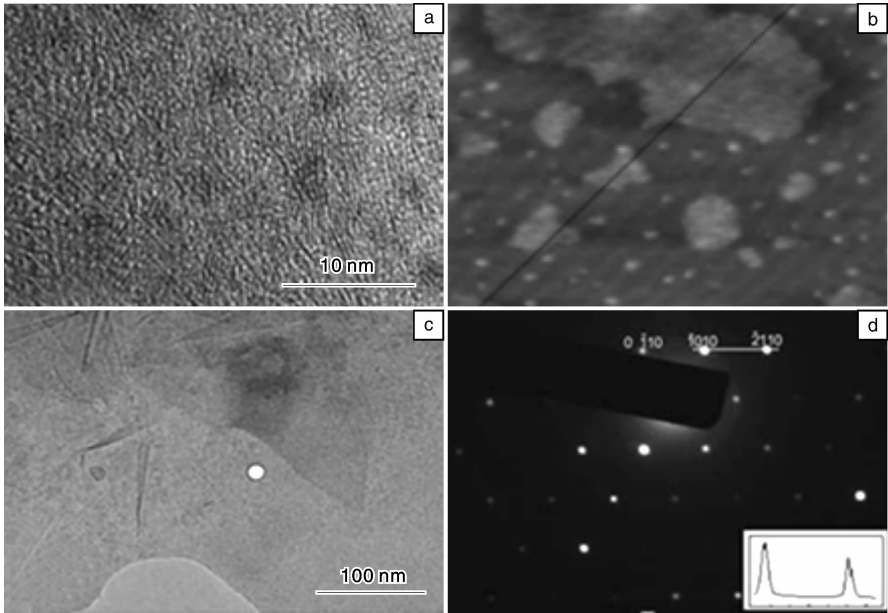


图 11 包埋在环氧树脂切片中的石墨烯的 HRTEM 图像(a)，沉积在云母片表面上的石墨烯片层的 AFM 图像(b)，厚度测量显示片层高度约为 0.8 nm 的石墨烯片层的 TEM 图像(c)，石墨烯片层的电子衍射图像(d)
Fig. 11 HRTEM imaging of graphene products embedded in epoxy resin slice (a)，AFM image of the supernatant graphite sheets deposited on a mica substrate (b)，followed with the corresponding height cross-section along the line in the image, the height difference between arrows is ~0.8 nm, TEM image of graphene sheets deposited onto grid from the supernatant(c)，and electron diffraction pattern(d)

3 机械剥离法在石墨烯复合陶瓷制备中的应用

由于机械剥离法能够大量的制备质量较好的石墨烯,而球磨等设备在陶瓷、合金等材料的制备过程中被广泛使用,因此通过选择合适的参数和条件,利用适当的球磨设备制备石墨烯复合材料是非常具有实际意义的研究方向。江莞等从 2004 年开始进行了利用球磨制备石墨烯/陶瓷复合材料的相关研究,并取得了初步成果。

研究人员首先对比了振动式高能球磨和行星球磨研磨石墨/氧化铝混合粉体的制备效果。在研究中发现,通过长时间的球磨作用,随着厚度仅为几纳米的石墨层片的生成,氧化铝纳米颗粒之间也逐渐团聚形成约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的较大颗粒,纳米颗粒本身发生明显的塑性变形,成为扁形的颗粒相互叠加。由于不断积累高能球磨带来的能量,石墨在破碎的同时也有局部的相变发生,进一步的分析得出,纳米复合粉体中有少量的无定形碳,以极微小的薄片形态分布其中。而硬质合金钢的磨罐与磨球在与粉体的碰撞过程中也带入了约为 5% (质量分数) 的 Fe 杂质。粗大的颗粒会直接影响组分中石墨层片在混合粉体中分布均匀性,而杂质的引入使得粉体在烧结过程中 Fe 与含量本身就极小的 C 发生反应形成化合物,大大影响了实验的结果。基于以上方面的原因,虽然可以制得氧化铝/纳米石墨层复合粉体,但是对于这种添加极小含量石墨的复合粉体,高能球磨不适合应用于后续实验。在行星球磨中,如果使用较低的转速 (250 rpm) 在使用乙醇为分散剂湿磨的情况下,球磨 30 h 可以得到 3~4 nm 厚的纳米层片^[25]。研究者认为,氧化铝的加入对石墨的减薄起到了至关重要的作用,纳米的氧化铝颗粒在球磨中起到了微小磨球的作用,有利于提高减薄的效率。使用压痕法对石墨烯/氧化铝复合材料的断裂韧性和维氏硬度进行测试的结果表明,该材料的断裂韧性在成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.7\% \text{ C}$ (体积分数,下同)、粉体球磨时间为 30 h 这一条件下达到最大,为 $3.81\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比氧化铝材料提高了 20%。材料的硬度大体上随石墨的含量上升而逐步下降,而且石墨含量高于 1.0% 时,韧性很快下降^[26]。

紧接着研究者对制备工艺进行了进一步的改进。首先从原材料着手,用石墨进行插层后得到的可膨胀石墨作为制备起点,将其高温膨胀后得到蓬松的蠕虫状膨胀石墨,其片层厚度大约在 100 nm 左右。第 2 个重要改进在于选择更为合适的分散剂来辅助球磨。从热力学上考虑,只要石墨烯纳米片层 (GNS) 在分离前和在分散剂

中相比,混合焓变化不大,则分离后这种含有石墨烯的溶剂整体在热力学上是可以稳定存在的。当然,即便找到一种分散剂使得混合焓变化为零,石墨烯也不会自动分散在这种溶剂中,这是由于剥离的过程中克服范德华引力做功还需要越过一个能垒,但这个能垒并不高,已经有实验证明,即便是简单的超声也可以将石墨烯剥离下来分散在溶剂中,何况使用行星球磨这样可以产生高能量剪切作用的工具。因此,问题的关键就是找到一种合适的溶剂,使得石墨烯能够稳定存在,且不至于在石墨烯被剥离下来之后便马上与其它片层复合。另外,在球磨过程中加入分散剂,可以起到助磨剂的作用,首先它可以减小磨球造成的冲击力,从而减小对石墨烯晶格的破坏;其次,它可以使球磨过程中磨球对粉体的作用更加均匀,有利于得到厚度分布集中的石墨烯纳米片层;再次,它同时也可以起到阻止石墨烯纳米片层在球磨过程中发生冷焊乃至重新复合的作用。综合以上几点考虑,最终选择了甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为分散剂辅助球磨。第 3 个重要改进在于提高球磨的转速至 500 rpm,转速太低用于剥离石墨烯的剪切力就不足,这一点在石墨烯减薄到一定厚度以下时尤为明显:由于石墨烯纳米片层的厚度可能薄至小于磨球的粗糙度,磨球之间的压力不足,可能导致不能对石墨片层形成有效的接触,从而不能施加有效的压力和摩擦力。因此,为了保证磨球对石墨烯纳米片层提供有效的剪切作用,必须使行星球磨保持足够高的转速。

对显微结构的分析是利用 TEM 进行的。图 12 是石墨烯纳米片层体积含量为 5% 的氧化铝复合陶瓷具有代表性的 TEM 和 HRTEM 照片。从图中可以看出,石墨烯纳米片层半包围在氧化铝晶粒的周围,并与其它片层相连形成网络的结构 (图 12a)。在用 TEM 观察的过程中,我们发现大部分石墨烯纳米片层的厚度都在 10 nm 以下,厚度在 20 nm 以上的片层很少被观察到。一些石墨烯纳米片层的厚度仅为 2.5 nm,也就是说,片层中仅含有 7 层石墨烯 (如图 12c 所示)。仅有少量的片层交叠在石墨烯中被发现,这说明本制备和分散石墨烯纳米片层的方法是有效且成功的。

经过对制备工艺的改进,石墨烯纳米层的平均厚度显著降低,石墨烯在粉体中的分散性明显提高,这一点通过对烧结后复合陶瓷电学性能的研究可以得到很好的说明。在复合陶瓷中,当导电组分的浓度超过临界值或者也可以称为渗流值的时候,复合材料的直流电导率会急剧升高 8~10 个数量级。实验中已经测得纯氧化铝陶瓷是绝缘体,其电导率极低 (约 10^{-13} S/m),但是电导率随着石墨烯纳米片层含量增加至 3% 附近时迅速增加。

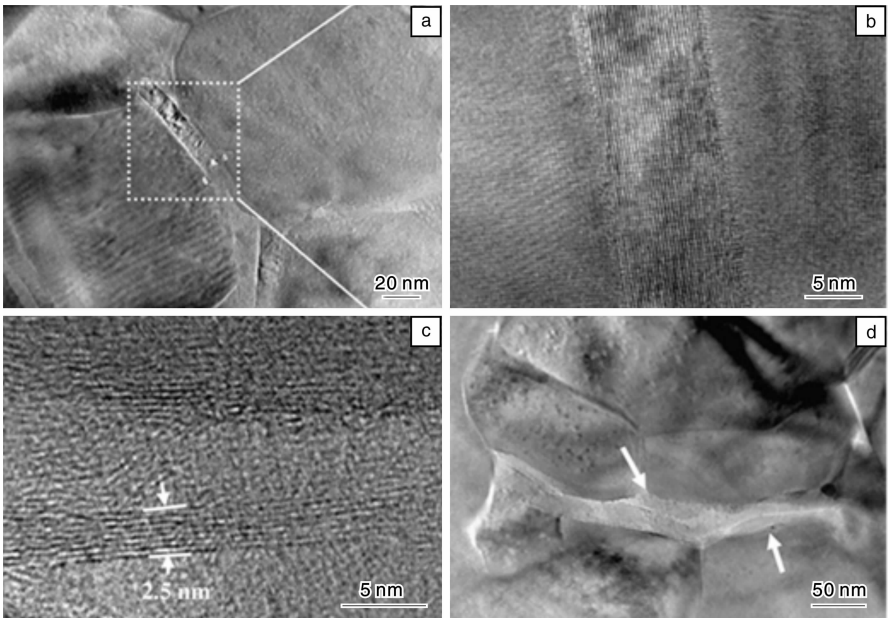


图 12 含 5% GNS 的 GNS/Al₂O₃ 复合陶瓷的 TEM 和 HRTEM 照片：(a) 石墨烯纳米片层包围的氧化铝纳米颗粒，(b) 图(a) 中石墨烯纳米片层的放大像(片层厚度大约为 10 nm)，(c) 厚度为 2.5 nm 的石墨烯纳米片层，(d) 晶界上石墨烯纳米片层的交叠

Fig. 12 TEM and HRTEM images of GNS/Al₂O₃ composite containing 5% GNSs: (a) GNSs surrounding Al₂O₃ nanoparticles, (b) a magnified image of GNSs with a thickness of about 10 nm in (a) , (c) GNSs with a thickness of 2.5 nm, and (d) overlap of GNSs between Al₂O₃ nano-particles

这是由于石墨烯纳米片层含量的增加使得片层之间的连接数量增加了，从而使导电通路增加了。电导率的增加来自于更多的载流子有机会在网络中自由移动。值得注意的是，当石墨烯纳米片层的含量增加到渗流值以上时，电导率的增加仍然很快，当含量增加到 15% 时，复合陶瓷的电导率达到了 5 709 S/m，这个结果比相同含量单壁碳纳米管增强的氧化铝陶瓷要高出 170% (图 13)^[14]。导致这种现象的原因在于石墨烯纳米片层之间的接触是面接触，不但接触电阻较小，片层之间接触的几率也高，也就大大增加了基体内的导电通路，这是石墨烯作为复合陶瓷增强相的显著优点之一。

4 结 语

围绕机械剥离法制备石墨烯及其陶瓷复合材料，可以从以下几个方面继续研究工作：①选择合适的插层剂能在充分分离石墨片层的同时最小程度地对石墨片层的结构造成破坏；②从球磨速度、球磨时间、球料比等参数入手优化球磨过程，提高剥离效率；③尝试不同的分散剂或者表面活性剂，使其既有利于石墨烯的机械剥离，又有利于稳定保存制得的石墨烯。总之，通过对机械剥离法制备石墨烯的深入研究，有望使这种性能优越的超级材料早日得到广泛的应用。

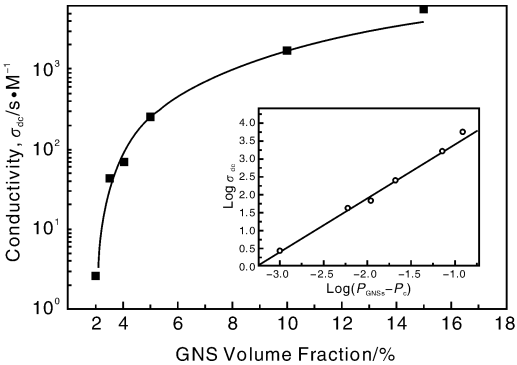


图 13 石墨烯纳米片层/氧化铝复合陶瓷的电导率与加入相 GNS 的体积分数的关系，插图： $\log \sigma_{dc}$ 与 $\log (P_{GNS} - P_c)$ 之间的关系，其中 P_c 代表渗流值

Fig. 13 Electrical conductivities of GNS/Al₂O₃ composites as a function of GNS volume fraction. Inset: $\log \sigma_{dc}$ plotted against $\log (P_{GNS} - P_c)$, where P_c is percolation threshold

参考文献 References

[1] Kelly B. *Physics of Graphite* [M]. London: Applied Science Publishers, 1981.

[2] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146 (9-10): 351-355.

- [3] Bolotin K I, Sikes K J, Hone J, *et al.* Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(9): 4–7.
- [4] Du X, Skachko I, Barker A, *et al.* Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(8): 491–495.
- [5] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene [J]. *Nat Mater*, 2007, 6(9): 652–625.
- [6] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, *et al.* Graphene-Based Liquid Crystal Device [J]. *Nano Lett*, 2008(6): 1 704–1 208.
- [7] Wang X, Zhi L J, Mullen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(1): 323–327.
- [8] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1 308–1 313.
- [9] Li D, Muller M B, Gilje S, *et al.* Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(2): 101–105.
- [10] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(5): 270–274.
- [11] Gilje S, Han S, Wang M, *et al.* A Chemical Route to Graphene for Device Applications [J]. *Nano Lett* 2007, 7(11): 3 394–3 398.
- [12] Lee C, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [J]. *Science*, 2008: 321(5 887): 385–388.
- [13] Gomez-Navarro C, Burghard M, Kern K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(7): 2 045–2 048.
- [14] Fan Y C, Wang L J, Li J L *et al.* Preparation and Electrical Properties of Graphene Nanosheet/ Al_2O_3 Composites [J]. *Carbon*, 48(6): 1 743–1 749.
- [15] Zhang Y B, Small J P, Pontius W V, *et al.* Fabrication and Electric-Field-Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(7): 3–5.
- [16] Fernandezmoran H. Single-Crystals of Graphite and of Mica as Specimen Supports for Electron Microscopy [J]. *J Appl Phys*, 1960; 31(10): 1 840–1 843.
- [17] Ebbesen T W, Hiura H. Graphene in 3-Dimensions -Towards Graphite Origami [J]. *Adv Mater*, 1995; 7(6): 582–586.
- [18] Lu X K, Huang H, Nemchuk N, *et al.* Patterning of Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Oxygen Plasma Etching [J]. *Appl Phys Lett*, 1999; 75(2): 193–195.
- [19] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, *et al.* Two-Dimensional Atomic Crystals [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102(30): 10 451–10 453.
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [J]. *Science*, 2004, 306(5 696): 666–669.
- [21] Antisari M V, Montone A, Jovic N, *et al.* Low Energy Pure Shear Milling: A Method for the Preparation of Graphite Nanosheets [J]. *Scr Mater*, 2006, 55(11): 1 047–1 050.
- [22] Knieke C, Berger A, Voigt M, *et al.* Scalable Production of Graphene Sheets by Mechanical Delamination [J]. *Carbon*, 48(11): 3 196–3 204.
- [23] Shen T D, Ge W Q, Wang K Y, *et al.* Structural Disorder and Phase Transformation in Graphite Produced by Ball Milling [J]. *Nanostruct Mater*, 1996, 7(4): 393–399.
- [24] Zhao W F, Fang M, Wu F R, *et al.* Preparation of Graphene by Exfoliation of Graphite Using Wet Ball Milling [J]. *J Mater Chem*, 20(28): 5 817–5 819.
- [25] He T, Li J L, Wang L J, *et al.* Preparation and Consolidation of Alumina/Graphene Composite Powders [J]. *Mater Trans*, 2009, 50(4): 749–751.
- [26] He Ting(贺挺). *Preparation and Properties of Alumina/Graphene Composite*(氧化铝/纳米石墨层复合材料的制备和性能研究) [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2007.

催化氧化新材料——空心钛硅分子筛获 2010 年度 国家技术发明奖二等奖

“催化氧化新材料——空心钛硅分子筛”项目经过近 20 年研究,取得了 4 方面的创新:① 空心钛硅分子筛。发明重排技术,首创了世界上独特的空心钛硅分子筛 HTS;② 分子筛原粉催化剂制备。开发原位粘结、细颗粒去除和表面改性 3 项技术。首创无需成型可直接用于催化氧化反应的纳米/亚微米多空心钛硅分子筛原粉催化剂,实现了跨越式技术进步;③ 水解成核新工艺。开发了硅钛酯匹配水解和脱醇成核 2 项技术,解决了工业生产中硅酯和钛酯匹配水解、晶核控制以及成胶过程强放热等工业放大难题,为重排工艺提供质量稳定的钛硅分子筛中间体;④ 低排放低能耗制造技术。首次移植膜过滤和微波干燥技术用于分子筛生产,解决了纳米/亚微米分子筛收率低易污染难干燥等工业难题。该产品和技术具有自由运作权,突破了国外知识产权壁垒,标志着我国拥有空心钛硅分子筛及催化剂全套生产技术,并于 2003 年实现空心钛硅分子筛工业化,建成 50 吨/年生产装置。(摘自科技部网站)