

浅析石墨烯制备工艺及其应用现状

张艾民 (中国化学赛鼎宁波工程有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 石墨烯作为 21 世纪初的重大发现, 因其具有的多种优异特性, 在众多材料领域展现出广阔的应用前景。文章就石墨烯的制备工艺及应用研究, 以及目前国内石墨烯领域存在的问题进行了论述, 提出了发展建议。

关键词: 石墨烯; 制备工艺; 应用技术

0 引言

石墨烯, 由一个碳原子与周围三个近碳原子结合形成蜂窝状结构的碳原子单层。理想的单层石墨烯片是由一层密集的碳六元环构成, 没有任何结构缺陷, 厚度约 0.35nm, 是目前为止最薄的二维纳米碳材料。现实中制备的石墨烯为单层或多层结构。

石墨烯材料^[1]由少于 10 层的石墨烯为结构单元构成的碳材料。石墨烯材料因其具有超高的载流子迁移率、超高载流子饱和漂移速度、超高热导率、高透光性及韧性等优异特性, 在大规模集成电路、能量存储与转换、复合材料、节能环保、柔性电子等众多材料领域具有广阔的应用前景。

1 石墨烯的制备工艺及其应用

1.1 机械剥离法

机械剥离法指利用机械外力克服石墨间的范德华力来剥离石墨层状晶体, 从而制备出单层或者少层石墨烯的方法。2004 年 Geim 教授和 Novoselov 研究员首次利用该方法制备出单层石墨烯, 由此获得 2010 年诺贝尔物理学奖。机械剥离法制备的石墨烯尺寸小, 通常为微米级, 难以满足工业化应用需求。

1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法 (CVD) 将碳氢化合物甲烷、乙醇等通入到高温加热的金属基底 Cu、Ni 表面, 反应持续一定时间后进行冷却, 冷却过程中在基底表面便会形成数层或单层石墨烯。该方法制备的石墨烯需要从金属衬底转移到其他半绝缘衬底, 在转移过程中容易在石墨烯材料中引入缺陷和杂质。

1.3 氧化还原法

氧化还原法是指以氧化石墨为前驱体, 经超声或膨胀等剥离处理后得到氧化石墨烯, 再通过还原除去氧化石墨烯表面的含氧官能团得到石墨烯的一种方法。该方法操作简单、制备成本低, 可大规模制备石墨烯, 被认为是目前量产石墨烯的最佳方法之一。该方法还有一个优点, 就是可以先生产出同样具有广泛应用前景的功能化氧化石墨烯。

1.4 外延生长法

外延生长法是晶圆级石墨烯制备的重要方法。该方法在高温和超高真空中使得单晶碳化硅中的硅原子蒸发, 剩下的碳原子经过结构重排形成石墨烯单层或多层, 从而得到石墨烯片。

2 石墨烯应用现状

2.1 能量存储与转换

与活性炭相比, 石墨烯材料具有更大的比表面积和更加优异的导电性, 其特殊的平面二维结构使其具有更丰富微观结构。因此, 石墨烯更加适合做为能量存储与转换的电极材料。

2015 年中车集团研发成功“3 伏 /12000 法拉石墨烯 / 活性炭复合电极超级电容器”和“2.8 伏 /30000 法拉石墨烯纳米混合型超级电容器”。

三星电子综合技术院^[2]利用石墨烯成功开发出充电速度为现有锂电池 5 倍的石墨烯电池。将石墨烯球作为锂电池正极保护膜和负极材料, 使锂电池容量增加 45%, 充电速度增大 5 倍。目前智能手机电池即使采用高速充电技术仍需 1h 才能充满, 但石墨烯电池只需 12min 即可。另外, 该电池升温至 60℃ 依然能够维持稳定性, 因此还可适用于电动汽车。

2018 年, 合肥工业大学一科研团队^[3]成功制备出一种石墨烯薄膜, 并将其组装为全固态柔性超级电容器。这种柔性超级电容器将为可穿戴设备提供高效安全电源, 是新一代柔性电子器件的关键设备。

刘兆平团队^[4]通过引入高导电性石墨烯作为一种更有效的导电促进剂和基底, 将聚苯胺锚定在基于水凝胶的可拉伸电极中。石墨烯不仅在电极中提供了有效的导电网络, 而且由于石墨烯和聚苯胺之间强大的 $\pi-\pi$ 键相互作用, 使得聚苯胺在反复充放电过程中十分稳定。所得到的电极具有 500.13mF/cm² 的高面积电容, 经过 10000 次充放电循环后, 其电容保持率仍为 100%。将该电极组装成可拉伸对称超级电容器后也显示出 218.26mF/cm² 的高面积比电容, 即使在 150% 应变下拉伸容量保留率仍可保持 43%, 并且在 0~100% 反复拉伸 2000 次循环后也无容量衰减。

2.2 复合材料

在高分子复合材料领域, 基于优异的导电、导热及力学特性, 石墨烯被视为导电橡胶、导电塑料、导热塑料等功能高分子复合材料的最理想的填料, 在提高复合材料功能性的同时, 还可以显著改善复合材料的机械性能。在橡胶领域, 石墨烯由于具有较高的电导率、径厚比以及较大的表面积, 使得石墨烯 / 橡胶复合材料达到相同电导率所需的填料浓度比其他碳填料低, 可以大幅度提高产品的性价比。加拿大先进材料公司 Gratomic Inc

最新研究表明,在胎面胶中使用石墨烯(单层碳原子的蜂窝状晶格)可以延长轮胎寿命达30%,降低大致相近幅度的滚动阻力。在橡胶中添加石墨烯会改变流变曲线的形状,从而影响硫化化学并导致橡胶混合物的变化。该公司还表示,在内衬层胶料中使用石墨烯可降低透气性,并且还能生产出更轻的轮胎。

第三代半导体材料先进电子器件的功能性、集成度和功率密度的持续提高,势必会造成器件运行产生废热的高度集中。中科院宁波材料所表面事业部功能碳素材料团队^[5]使用低成本的商用聚氨酯泡沫为模板,在其表面包覆石墨烯纳米片并采用快速加热移除聚氨酯模板而得到结构完整的三维石墨烯泡沫。在石墨烯含量为6.8wt%时,环氧复合材料的导热系数达到了8.04W/mK,较纯环氧树脂提高了44倍,环氧复合材料同时保持了良好的力学性能。

2.3 节能环保

基于优异的性能和二维结构,石墨烯在环保领域具有广阔的应用前景。在大气污染治理与防治领域,石墨烯可以作为催化剂,催化污染气体的转化,也可作为吸附剂吸附空气中的有害物质,还可以用来制造高灵敏传感器用于大气污染物的检测。在水污染处理领域,石墨烯可作为载体制备高性能催化剂,催化污水中重金属的转化;也可以作为重复使用的吸附剂,吸附水中的重金属以及有机染料、溶剂以及泄露的原油等。而在土壤污染治理方面,石墨烯可作为可回收、吸附容量高的吸附剂材料对有机污染物和重金属进行吸收。

赵连勤^[6]研究发现掺杂二氧化钛-石墨烯泡沫(TiO_2 -GS)对四环素污水具有很高的吸附能力,吸附量达到1543mg/g。

谢义鹏等^[7]发明了一种吸附重金属离子的磁性氧化石墨烯污水处理剂,用有机硅氧烷对磁性纳米四氧化三铁进行改性处理,然后再与氧化石墨烯进行修饰反应制得。该处理剂能快速捕捉并强烈吸附污水中的重金属离子,尤其是 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等,选择性强、吸附率高,而且氧化石墨烯对金属离子能产生络合作用,因此吸附的重金属离子不易脱落,效果优异,广泛用于工业污水的处理。

2.4 柔性显示

石墨烯由于具有优异的导电性,可弯折、机械强度高以及良好的透明性,使其在柔性显示领域有着广阔的应用前景。相较于氧化铟锡,石墨烯具有更佳的柔性及透光性。这种超柔性的石墨烯让许多产品得以实现,包括可折叠的电子产品。电子领域的三星、苹果已经涉足柔性触摸屏领域,且三星已经有相关产品问世。剑桥石墨烯中心和Plastic Logic公司也于2015年联合宣布,首次将石墨烯应用到基于晶体管的柔性设备中,此举将开启实现完全可穿戴及柔性设备的机会。刘忠范^[8]采用柔性石墨烯膜作为集流体,氧化石墨烯改性聚偏氟乙烯-三氟乙烯作为凝胶电解质多孔支架,制备了高能量密

度的全柔性锂离子电池(LiCoO_2 为负极, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为正极)。测试结果表明,该研究制备的全柔性锂离子电池具有优异的能量密度、功率密度、耐高温性、阻燃性和耐弯折性。将该柔性锂电池切割之后,依然可以提供能量使LED灯保持发光。这项研究使柔性锂离子电池的商业化应用变得指日可待,可以为未来可穿戴电子产品和其他极端条件下的应用提供能源。

3 我国目前石墨烯领域存在的问题

目前中国石墨烯企业数量远超世界其他国家,但多为石墨烯下游应用企业,基于石墨烯理论研究能力不足。目前国内大尺寸石墨烯材料仍是发展面临的瓶颈,制备的大尺寸石墨烯通常为多晶结构,材料迁移率通常为几千的数量级,远低于理想值。晶圆级石墨烯材料质量提高和产业化是我国石墨烯发展中急需解决的问题。

4 结束语

①作为第三代半导体材料,需重点在SiC基外延石墨烯材料生长动力学研究、石墨烯掺杂机制和掺杂控制技术、石墨烯载流子输运机理、晶圆级石墨烯材料均一性控制等方面加强研究;

②整合资源,创建石墨烯研发中心并培养一定数量的石墨烯龙头企业;

③加强人才培养,通过实践和教学等手段,培养出我国自己的石墨烯研发领军专家和一批骨干技术专家,形成新材料的持续开发能力。

参考文献:

- [1] Q/LM01CGS001-2013. 石墨烯材料的名词术语和定义[S]. 中共石墨烯产业技术创新战略联盟,2013.
- [2] 佚名. 韩国成功研发出高性能石墨烯电池[J]. 航天器工程,2018(1):153.
- [3] 佚名. 合工大制备新型石墨烯电容器[J]. 中国石油和化工,2018(5):55.
- [4] Wen Chen, Shunqiong Jiang, Han Xiao, Xufeng Zhou, Xueyan Xu, Jingdong Yang, Ahmad Hassan Siddique, Zhaoping Liu. Graphene Modified Polyaniline-Hydrogel Based Stretchable Supercapacitor with High Capacitance and Excellent Stretching Stability. ChemSusChem, 2020, 13:1-9.
- [5] Liu Zhiduo, Chen Yapeng, Li Yifan, Dai Wen, Yan Qingwei. Nanoscale, 2019, 11: 17600-17606.
- [6] 赵连勤, 杨胜韬. 掺杂二氧化钛的石墨烯泡沫吸附处理四环素污水的研究,2014 中国环境科学学会学术年会[Z].
- [7] 合众(佛山)化工有限公司、韶关市合众化工有限公司:中国,CN201610591110.9[P].2016.
- [8] Wei Shen, Ke Li, Zhongfan Liu. Highly-Safe and Ultra-Stable All-Flexible Gel Polymer Lithium Ion Batteries Aiming for Scalable Applications. Advanced Energy Materials,2020,21.