

石墨烯分散液的制备与应用研究进展

苏睿

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 石墨烯是一种二维蜂窝状碳质新材料, 其具有优异的热学、电学、机械性能。制备高浓度稳定分散且性能优良的石墨烯分散液在透明导电薄膜, 纳米复合材料领域有巨大的前景。但石墨烯片与片之间存在范德华力在分散液中容易发生团聚。本文综述了国内外多种石墨烯分散液的先进制备方法, 以及石墨烯分散液在光电器件以及生物方面的重要应用。

[关键词] 石墨烯; 石墨烯分散液; 石墨烯量子点

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2014)08-0190-02

Progress in the Preparation and Application of Graphene Dispersion

Su Rui

(Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Graphene, a new 2D honey-comb carbon material, has many excellent properties such as advantageous thermal, electrical and mechanical properties. A high-concentration stable Graphene dispersion with advantageous properties facilitates graphene for a range of applications in the area of transparent conductive films and nano composites. However, there is van der Waals force between graphene flakes and the flakes are easy to aggregate. This paper describes the advanced internal and external fixation operations for the graphene dispersion and introduces important applications in the area of photoelectric devices and biology.

Keywords: graphene; graphene dispersion; graphene quantum dots

石墨烯是一种二维蜂窝状碳质新材料^[1-2], 由于其独特的结构石墨烯具有很多优异的性能。石墨烯的电子迁移率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 比硅半导体高 100 倍^[3-4]。石墨烯的力学性能也十分优异, 研究者们通过原子力显微镜的针尖测量得到石墨烯的杨氏模量为 1 TPa^[5]。石墨烯还具有独特的光学性能, 单层的石墨烯仅吸收 2.3% 的白光, 对于 5 层以内的石墨烯, 吸光会随着层数而线性递增^[6]。石墨烯具有如此多优异性能, 可以作为光电性能优良的电子器件, 被广泛研究应用于太阳能电池, 传感器, 显示器等^[7-9]。高浓度稳定分散的石墨烯分散液有着巨大的应用前景, 可以应用于石墨烯复合材料的制备^[10], 透明导电薄膜的工业化生产^[7]等。但石墨烯片不亲水也不亲油, 并且由于范德华力还容易发生团聚, 难以长时间稳定分散在溶液中, 本文介绍了国内外多种石墨烯分散液的先进制备方法, 以及石墨烯分散液的一些重要应用。

1 石墨烯分散液的制备方法

目前按照制备石墨烯分散液的前驱体不同, 方法大致可分为两种: 一是以石墨粉为原料直接在液相中剥离制备石墨烯分散液。这种方法主要是将石墨烯片剥离到几百个纳米粒径的薄片, 利用分散液的表面能和石墨烯表面能相近, 使得其均匀分散在溶剂中, 这种方法能够保持石墨烯的优异导电导热性能, 但石墨烯难以高浓度分散在溶剂中。二是以还原氧化石墨为原料, 还原氧化石墨表面含有很多极性基团, 通过改性修饰这些极性基团, 可以将石墨烯分散在水和有机溶剂中。这种制备方法的优点是, 石墨烯能够在溶剂中保持高浓度稳定分散, 制备成的石墨烯分散液还可能具有其它新的应用, 但是此法制备的石墨烯分散液片层缺陷较大, 难以保持石墨烯原有的高导电性能。另外石墨烯量子点新材料, 由于其独特的结构, 可以被应用于生物成像等领域。

1.1 石墨粉的直接剥离

Khan 实验组^[11]利用石墨粉为原料, 在有机溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮中, 长时间超声剥离制备了浓度高达 1.2 mg/mL 的石墨烯分散液, 单层率达到了 4 wt%。实验组发现石墨烯粒径以及厚度与超声时间的开方呈线性关系, 另外超声时间长达 460 小时后剥离的石墨烯片粒径依然在 1 μm 以上, 并且发现在超声过程引入了部分缺陷。这种石墨烯分散液可用于制备一种导电性与机械性能均十分优良的薄膜。

Lotya 实验组^[12]将石墨烯分散在了胆酸钠水溶液中, 分散液的浓度能够达到 0.3 mg/mL。这种方法是先经过长时间超声然后再离心, 通过选取合适的工艺参数发现在离心转速 500~2000 r/min 能够得到质量较好的分散液。通过透射电镜对分散液的表征, 实验组发现石墨烯片绝大部分在 10 层以内, 单层的含量大于 20%, 另外石墨烯片的平均长度为 1 μm , 平均宽度为 400 nm, 平均层数

为 4 层。通过 Raman 图谱的表征发现离心转速在 2000 r/min 以下时, 能够得到结构完整, 缺陷很低的石墨烯片。

Lotya 实验组的另一项工作^[13]是将石墨烯分散在了十二烷基磺酸钠水溶液中。研究中通过分散液的吸光情况来判断分散液浓度, 进而优化制备工艺。透射电镜图表明 40% 的片小于 5 层, 单层含量为 3%。利用原子力显微镜说明分散液中的石墨烯缺陷非常少。石墨烯之所以能够在水溶液中稳定分散是由于加入了表面活性剂, 使得片与片之间存在库仑斥力, 所以不会发生团聚。研究者利用 DLVO 和 Hamaker 理论分析了石墨烯稳定分散的机理。并发现分散液中较大的片在 6 个星期后就会发生沉淀, 粒径较小的片依然分散在溶液中。

1.2 还原氧化石墨的剥离

目前, 从还原氧化石墨入手制备石墨烯分散液主要分为三类方法: 一, 在表面活性剂或者乳化剂存在的条件下去还原氧化石墨溶液, 进而乳化功能化石墨烯; 二, 有机改性氧化石墨烯、热还原氧化石墨烯、化学还原氧化石墨烯使得其分散在水或者非水介质中; 三, 无需表面活性剂的还原氧化石墨烯分散液。

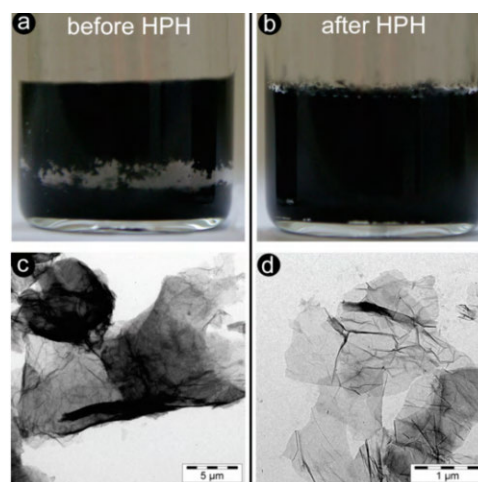


图1 高压均质前(a,c)与高压均质后(b,d)的石墨烯分散液以及对应的透射电镜图^[14]

Fig.1 Graphene dispersion and its TEM

[收稿日期] 2014-03-31

[作者简介] 苏睿(1989-), 女, 内蒙古呼和浩特人, 硕士研究生, 主要研究方向为石墨烯功能化。

Tolle^[14]报道了一种新型合成法来制备功能化石墨烯分散液,石墨烯能够在水、乙醇、异丙醇长时间稳定分散。分散液制备方法以还原氧化石墨为原料,石墨烯中含氧量为4~16 w%。石墨烯分散液的制备首先通过 hummers 氧化,后热还原处理,最后经过一个高压均质(high-pressure homogenization, HPH)过程,整个流程无需表面活性剂还原剂,就能够制备出浓度高达 15 mg/mL 的还原氧化石墨烯分散液。如图 1, 未经过 HPH 过程,石墨烯会发生团聚进而发生沉淀,但是经过 HPH 过程后,石墨烯片变薄,对应的溶液也可以稳定分散。这种高浓度分散液可以通过 3D 微型挤出(micro extrusion)来打印石墨烯,制备微小图案的石墨烯和独立的石墨烯薄膜。由于未使用任何还原剂,所以制备的石墨烯是无毒无害的,并且,由于未添加任何表面活性剂,石墨烯的导电性也大大的提升了。石墨烯可以被打印在不同的基底上制备成有韧性的芯片,这种芯片力学稳定,弯折数次导电性依然不会受到影响。

1.3 石墨烯量子点的合成

石墨烯量子点是指粒径小于 100 nm 的石墨烯片^[15],是准零维的一种材料,内部电子在各个方向上的运动都会受到限制,量子局域效应显著。

Pan 实验组^[15]报道了以预氧化的石墨片为原料,通过水热合成法,制备成超细的石墨烯量子点,这种石墨烯量子点在合适的光源激发下发出明亮的蓝色荧光。切割的机理为环氧链的完全断裂,环氧链包括了少量的环氧基团以及大量的羧基基团。研究组还分析了石墨烯量子点在酸性和碱性介质中的结构模型以及产生荧光的机理,电子会从三碳烯的基态发生 $\sigma\pi^1$ 跃迁。

Zhu^[16]报道了一种一步水热合成法制备具有绿色荧光的石墨烯量子点,荧光量子点产率高达 11.4%,这种方法制备的石墨烯量子点具有很好的稳定性,能够在大多数极性溶剂中分散。并且这种石墨烯量子点具有很好的生物亲和性以及低毒性,可以被应用于生物成像。

总体来说,石墨烯量子点的研究工作正在逐步展开,石墨烯量子点具有的荧光效应扩展了石墨烯基础材料在光电领域,生物标记领域的应用。

2 石墨烯分散液的应用

2.1 在光电器件中的应用

石墨烯分散液主要被研究应用于透明导电薄膜。最简单的工艺即是 将石墨烯分散液旋涂在基底上, Cote 实验组^[17]利用 Langmuir-Blodgett 膜技术将不同含量的氧化石墨烯分散液涂在石英基底上,通过层层组装控制氧化石墨的沉积,随着沉积次数的增加薄膜的厚度也在逐渐增加,最后得到了透光为 95%,表面电阻为 19 M Ω /square 的薄膜。

Blake 实验组^[18]利用石墨烯的 DMF 分散液进行喷涂制备了厚度仅为 1.5 nm 的透明导电薄膜。此薄膜透光率为 90%,表面电阻率约为 5 k Ω /square。总之,高透光率低电阻,并且具有很好的化学稳定性的石墨烯薄膜是代替常规 ITO 的一种理想透明电极材料。目前,已经有先进的技术能够大批量连续生产厚度小于 5 层的石墨烯薄膜,所以石墨烯基础的透明导电薄膜在未来的实际应用中极具竞争力。

2.2 生物应用

石墨烯量子点不仅具有荧光特性,好的稳定性,低负荷的特点,并且具有较低的细胞毒性,当在石墨烯量子点中加入细胞,不会降低细胞活性。从石墨烯量子点生物成像实验中更可以观察到量子点可以穿过细胞膜。石墨烯量子点对 MC3T3 细胞有不同光的吸收行为,如图 2。这些结果均表明,石墨烯量子点均可以在高浓度的条件下应用于生物成像等其他应用^[16]。

3 结论与展望

综上所述,石墨烯分散液的制备方法按照前驱物的不同可以分为以石墨粉为原料的直接剥离法和以还原氧化石墨为原料的改性法。两种方法各有优缺点,前者得到的石墨烯片层结构完整,导电等性能优异,但分散浓度较低;后者分散稳定性好,但是片层缺陷较大,电学热学性能难以恢复,但也可能产生新的应用。石墨烯分散液的制备属于崭新领域,虽然目前石墨烯分散液的稳定性、性能、制备等方面已经取得了一定成果,但是将石墨烯分散液应用于大规模生产透明导电薄膜或者其它应用,还需要更多的研究和努力,提升性能又要保证分散的稳定性,进一步降低生产成本,以充分发挥石墨烯分散液的潜力。

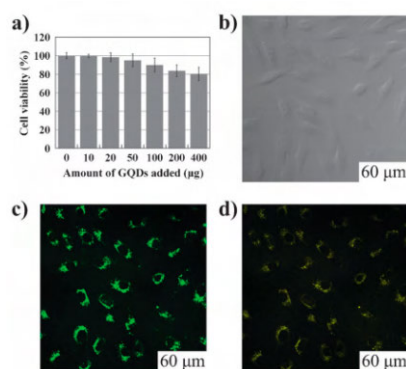


图 2 石墨烯量子点的细胞毒性和细胞成像应用^[16]。
Fig.2 Cytotoxicity and cell imaging applications of graphene quantum dots

参考文献

- [1]Geim A K . Graphene : status and prospects . science , 2009 , 324(5934) : 1530-1534 .
- [2]Geim A K , Novoselov K S . The rise of graphene . Nature materials , 2007 , 6(3) : 183-191 .
- [3]Kane C L . Materials science : erasing electron mass . Nature , 2005 , 438(7065) : 168-170 .
- [4]Novoselov K S , Jiang Z , Zhang Y , et al . Room-temperature quantum Hall effect in graphene[J] . Science , 2007 , 315(5817) : 1379-1379 .
- [5]L S Schadler , S C Giannaris , P M Ajayan . Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J] . Appl . Phys . Lett . , 1998 , 73 : 3842-3844 .
- [6]Nair R R , Blake P , Grigorenko A N , et al . Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J] . Science , 2008 , 320(5881) : 1308-1308 .
- [7]Bonaccorso F , Sun Z , Hasan T , et al . Graphene photonics and optoelectronics[J] . Nature . Photonics , 2010 , 4(9) : 611-622 .
- [8]Torrissi F , Hasan T , Wu W , et al . Inkjet-printed graphene electronics[J] . ACS Nano , 2012 , 6(4) : 2992-3006 .
- [9]Sun D M , Liu C , Ren W C , et al . A Review of Carbon Nanotube and Graphene Based Flexible Thin Film Transistors[J] . Small , 2013 , 9(8) : 1188-1205 .
- [10]Ramanathan T , Abdala A A , Stankovich S , et al . Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J] . Nature Nanotechnology , 2008 , 3(6) : 327-331 .
- [11]Khan U , O'Neill A , Lotya M , et al . High Concentration Solvent Exfoliation of Graphene[J] . Small , 2010 , 6(7) : 864-871 .
- [12]Lotya M , King P J , Khan U , et al . High-concentration surfactant-stabilized graphene dispersions[J] . ACS nano , 2010 , 4(6) : 3155-3162 .
- [13]Lotya M , Hernandez Y , King P J , et al . Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J] . Journal of the American Chemical Society , 2009 , 131(10) : 3611-3620 .
- [14]Tölle F J , Fabritius M , Mülhaupt R . Emulsifier Free Graphene Dispersions with High Graphene Content for Printed Electronics and Freestanding Graphene Films[J] . Advanced Functional Materials , 2012 , 22(6) : 1136-1144 .
- [15]Pan D , Zhang J , Li Z , et al . Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue Luminescent Graphene Quantum Dots[J] . Advanced Materials , 2010 , 22(6) : 734-738 .
- [16]Zhu S , Zhang J , Qiao C , et al . Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications[J] . Chem . Commun . , 2011 , 47(24) : 6858-6860 .
- [17]Cote L J , Kim F , Huang J . Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers[J] . Journal of the American Chemical Society , 2008 , 131(3) : 1043-1049 .
- [18]Blake P , Brimicombe P D , Nair R R , et al . Graphene-based liquid crystal device[J] . Nano letters , 2008 , 8(6) : 1704-1708 .

(本文文献格式: 苏睿. 石墨烯分散液的制备与应用研究进展 [J]. 广东化工, 2014, 41(8): 190-191)