



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066245 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200880121723. X

(22) 申请日 2008. 10. 17

(30) 优先权数据

2007905796 2007. 10. 19 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2008/001543 2008. 10. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/049375 EN 2009. 04. 23

(73) 专利权人 卧龙岗大学

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 戈登·乔治·华莱士 李丹

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 张淑珍 王维玉

(56) 对比文件

US 2798878 , 1957. 07. 09, 权利要求 1-16.

Sasha Stankovich et al.. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. 《carbon》. 2007, 第 45 卷 1558-1565.

Sasha Stankovich et al.. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). 《Journal of Materials Chemistry》. 2005, 第 16 卷 155-158.

审查员 任克刚

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006. 01)

B82B 3/00 (2006. 01)

C01B 31/02 (2006. 01)

B82B 1/00 (2006. 01)

C01B 31/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

石墨烯分散体的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及石墨烯的制备方法, 所述石墨烯可用来开发用于纳米电子学、纳米复合物、电池、超级电容器、氢贮藏以及生物应用的石墨烯纸或石墨烯薄膜、基于石墨烯的复合物以及制品。这一方法包括在碱的存在下, 将经过纯化的、剥落的石墨氧化物进行还原。

1. 一种用于制备稳定的石墨烯分散体的方法,所述方法包括在碱的存在下,将经过纯化的、剥落的石墨氧化物分散体进行还原,且不需要任何聚合物稳定剂或表面活性剂稳定剂,其中,所述还原通过加入还原剂进行,所述还原剂为肼、 NaBH_4 、氢醌、二甲基肼或 $\text{N,N}'$ -二乙基羟胺。
2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述石墨烯分散体在溶液中进行加工处理。
3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述石墨烯分散体为水基石墨烯分散体。
4. 如权利要求1所述的方法,其中,所述肼加入的量为每克石墨氧化物1.0-7.0g35wt%的肼。
5. 如权利要求4所述的方法,其中,所述肼加入的量为每克石墨氧化物1.5-5.0g35wt%的肼。
6. 如权利要求5所述的方法,其中,所述肼加入的量为每克石墨氧化物1.5-2.5g35wt%的肼。
7. 如权利要求1所述的方法,其中,所述碱为水溶性无机碱或水溶性有机碱。
8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述水溶性无机碱为氨、氢氧化钠或氢氧化钾。
9. 如权利要求8所述的方法,其中,所述氨加入的量为每克石墨氧化物7.0-20.0g28wt%的氨。
10. 如权利要求9所述的方法,其中,所述氨加入的量为每克石墨氧化物8.0-16.0g28wt%的氨。
11. 如权利要求10所述的方法,其中,所述氨加入的量为每克石墨氧化物10.0-13.0g28wt%的氨。
12. 如权利要求7所述的方法,其中,所述水溶性有机碱为甲胺、乙醇胺、二甲胺或三甲胺。
13. 如权利要求1所述的方法,其中,所述石墨氧化物通过化学氧化石墨制备。
14. 如权利要求13所述的方法,其中,所述石墨氧化物通过透析、过滤、离心或水洗进行纯化。
15. 如权利要求13所述的方法,其中,所述石墨氧化物通过超声处理或机械搅拌而剥落。
16. 如权利要求1所述的方法,其中,在所述还原前或在所述还原期间,加入与水不混溶的液体以充分除去液/气界面。
17. 如权利要求1所述的方法,其中,所述还原剂为肼溶液的形式。
18. 如权利要求1所述的方法,其中,所述碱为氨溶液的形式。
19. 通过权利要求1所述方法制备的石墨烯分散体。
20. 一种由权利要求19所述石墨烯分散体制备的制品。
21. 如权利要求20所述的制品,所述制品为纸、薄膜或复合物。
22. 一种用于制备石墨烯纸或石墨烯薄膜的方法,所述方法包括将通过权利要求1所述方法制备的石墨烯分散体进行过滤。
23. 如权利要求22所述的方法,其中,将所述经过过滤的石墨烯分散体进行热退火。

石墨烯分散体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯分散体的制备方法,所述石墨烯分散体可用来开发用于纳米电子学、纳米复合物、电池、超级电容器、氢贮藏以及生物应用的石墨烯纸或石墨烯薄膜、基于石墨烯的复合物以及制品。

背景技术

[0002] 石墨烯本质上是单层石墨。如图 9 所示,也可认为石墨烯是展开后的碳纳米管。

[0003] 石墨烯片 (graphene sheets) 提供了许多非凡的性能,人们正在研究其在纳米电子学、纳米复合物、电池、超级电容器、氢贮藏以及生物应用中的用途。使用石墨烯片的主要限制在于目前无法对其进行大量生产。类似于碳纳米管和许多其他纳米材料,在合成和处理大量石墨烯片的过程中,关键的挑战在于聚集作用。除非彼此完全分离,否则由于存在范德华相互作用,具有高比表面积 of 石墨烯片趋向于形成不可逆的结块 (agglomerates),甚至重新堆积形成石墨。在此前所有针对通过化学转化或热膨胀 / 还原来大规模生产石墨烯的工作中,已经遇到这一问题。

[0004] 防止聚集作用对于石墨烯片特别重要,这是因为它们的多数独特性能仅与单独的片有关。通过将其其他分子或聚合物附着在所述石墨烯片上,可以降低聚集作用。然而,对多数应用而言,不希望存在外来的稳定剂。需要新的策略来大量产生相对纯净的石墨烯片,并且使其保持各自分离。

[0005] 由扁平的石墨烯片堆叠组成的石墨较为廉价,其可由天然来源和合成来源大量得到。对于生成石墨烯片而言,这一普通的碳材料是最容易利用且最为廉价的来源。石墨的机械切割起初引起了石墨烯片的发现,并且目前用于多数石墨烯的实验性研究。然而,这一方法的生产能力低使其不适合大规模使用。由石墨进行化学转化似乎是以低成本大量生产石墨烯片的更加有效的方式。这一基于溶液的途径包括将石墨进行化学氧化生成亲水的石墨氧化物,所述石墨氧化物通过在水中进行超声处理,能够容易地剥落为单独的石墨烯氧化物片。石墨烯氧化物在电学上是绝缘的,其能够通过化学还原 (例如使用肼) 转变回导电的石墨烯。令人遗憾地是,此前的工作显示,除非用选定的聚合物保持稳定,否则通过这一方法得到的经化学转化的石墨烯 (CCG) 片会由于其疏水性而以不可逆的结块进行沉淀。所产生的石墨烯结块似乎不溶于水和有机溶剂,这使得进一步的处理变得困难。

[0006] 如碳纳米管所显示的那样,纳米材料在溶液中的分散对于推进许多技术应用是决定性的。人们普遍认为:由于其疏水性,石墨或石墨烯片在水中的直接分散难以实现。

发明内容

[0007] 我们目前发现:适当地通过化学手段对普通的天然石墨进行处理时,其能够容易地分散在水中,从而产生稳定的石墨烯和石墨烯分散体,而不需要任何聚合物稳定剂或表面活性剂稳定剂 (surfactant stabilisers)。具有重要意义的是,相对纯的石墨烯分散体的成功形成使得能够用常规的、低成本的溶液相处理技术来产生新的基于石墨烯的材料和

装置。

[0008] 一方面,本发明提供了制备稳定的石墨烯分散体的方法,所述方法包括在碱的存在下,将经过纯化的、剥落的石墨氧化物分散体进行还原。

[0009] 第二方面,本发明提供了通过上述方法制备的石墨烯分散体。

[0010] 所述石墨烯分散体可为水性的 (aqueous) 石墨烯分散体。

[0011] 本发明所述的方法实现了石墨烯分散体的大规模制备,该方法不需要外来的聚合物稳定剂或表面活性剂稳定剂,可用来开发用于纳米电子学、纳米复合物、电池、超级电容器、氢贮藏以及生物应用的石墨烯纸或石墨烯薄膜、基于石墨烯的复合物以及制品。

[0012] 已经表明,所述石墨烯纸或石墨烯薄膜显示出热学性能、力学性能和电学性能的出色组合,而初步的细胞毒性试验表明了其生物相容性,这使得该材料对于许多潜在的应用具有吸引力。

[0013] 第三方面,本发明提供了由上述石墨烯分散体制备的制品。

[0014] 所述制品可以是纸、薄膜或复合物。

[0015] 第四方面,本发明提供了用于制备石墨烯纸或石墨烯薄膜的方法,所述方法包括将通过上述方法制备的石墨烯分散体进行过滤。

具体实施方式

[0016] 本发明涉及用于制备石墨烯分散体的方法。

[0017] 石墨烯本质上是单层的石墨或石墨纳米薄片 (nanoplatelets),通常为石墨烯片的形式。

[0018] 基于对石墨具有出色的面内力学性能、结构性能、热学性能和电学性能的预测,石墨纳米薄片作为在纳米复合物中代替碳纳米管的可行且廉价的填充剂,近来吸引了相当多的注意力。同碳纳米管一样,石墨纳米薄片在聚合物纳米复合物应用中的充分利用将会不可避免地取决于实现所述纳米薄片在所选聚合物基质中完全分散的能力。

[0019] 通过本发明所述方法制备的石墨烯为石墨烯分散体 (包括水性的石墨烯分散体) 的形式,使得能够利用溶液相化学将所述石墨烯片进一步功能化。

[0020] 本发明所述的方法包括在碱的存在下,将经过纯化的、剥落的石墨氧化物进行还原。

[0021] 由扁平的石墨烯片堆叠组成的石墨较为廉价,其可由天然来源和合成来源大量得到。可使用任何适当的已知氧化剂将石墨化学氧化来合成石墨氧化物,所述氧化剂例如: H_2SO_4 、 HNO_3 和 KClO_4 的组合^[1]; H_2SO_4 和 KMnO_4 的组合^[2]; 或 KClO_4 和发烟 HNO_3 的组合^[3]。

[0022] 石墨氧化物是亲水性的,因而也能以石墨氧化物分散体的形式制备。

[0023] 剥落的石墨氧化物或石墨烯氧化物可形成分散良好的水性分散体。对于所制备的石墨烯氧化物 (GO) 片的表面电荷 (ζ 电位) 的研究结果表明,当分散在水中时,这些石墨烯氧化物片带有大量负电 (参见图 1a),显然这是由于已知存在于所述石墨烯氧化物片上的羧酸基和酚羟基的电离作用。这一结果表明,稳定的石墨烯氧化物分散体的形成应归因于静电斥力,而非仅仅是此前所假定的石墨烯氧化物的亲水性。考虑到羧基无法被还原,因此这些基团应保留在还原产物中,并通过 FT-IR 分析证实 (参见图 1b)。羧基的存在表明,水溶液中石墨烯片的表面在还原后应该仍具有电荷。不希望受到任何理论的约束,认为使

得石墨烯氧化物分散体保持稳定的静电斥力机理也能形成分散良好的石墨烯分散体。在还原后常常保留在石墨烯氧化物中的金属盐和酸（例如羧基）的去除有助于形成稳定的石墨烯片。这些残留的电解质会中和所述石墨烯片上的电荷，使得所产生的分散体变得不稳定。因此，有必要使用任何适当的已知技术在还原之前对所述石墨氧化物进行纯化，以除去残留的盐和酸，所述技术例如透析、过滤、以及离心或水洗。通过使用任何适当的已知技术例如超声处理或机械搅拌，使得所述经过纯化的石墨氧化物剥落为石墨烯氧化物。此外，所述经过纯化的石墨氧化物和石墨烯氧化物均可作为分散体的形式。所述的石墨烯氧化物或石墨烯氧化物分散体可使用例如离心处理进一步进行纯化，以除去可能少量存在的任何未剥落的石墨氧化物。

[0024] 此时，所述经过纯化的、剥落的石墨氧化物为石墨烯氧化物的形式，然后在碱的存在下进行还原。所述还原优选化学还原，所述化学还原包括向所述石墨烯氧化物中加入还原剂。适当的还原剂的实例包括：无机还原剂，例如肼或 NaBH_4 ；以及有机还原剂，例如氢醌、二甲基肼或 $\text{N,N}'$ -二乙基羟胺。优选所述还原剂为肼。当所述还原剂为肼时，加入的量可为每克石墨氧化物 1.0-7.0g 35%的肼，优选每克石墨氧化物 1.5-5.0g 35%的肼，更优选每克石墨氧化物 1.5-2.5g 35%的肼。

[0025] 静电学上稳定的分散体的胶体稳定性取决于 pH、电解液浓度以及分散粒子的含量。目前发现：通过控制这些参数，石墨烯片通过静电稳定作用能够形成稳定的胶体。石墨烯氧化物分散体可通过在控制条件下进行还原，直接转化为稳定的石墨烯胶体。不需要使用聚合物稳定剂或表面活性剂稳定剂。为了在所产生的石墨烯片上得到最大的电荷密度，在还原期间加入碱以提高 pH，优选 pH 6 以上，更优选 pH 9-11。适当的碱的实例包括：水溶性无机碱，例如氨、氢氧化钠、氢氧化钾；或水溶性有机碱，例如甲胺、乙醇胺、二甲胺和三甲胺。优选所述碱为挥发性碱（例如氨），可在将所述石墨烯片处理为固态薄膜或复合物后将其去除。当所述碱为氨时，可加入的量为每克石墨氧化物 7.0-20.0g 28%的氨，优选每克石墨氧化物 8.0-16.0g 28%的氨，更优选每克石墨氧化物 10.0-13.0g 28%的氨。可以理解的是，碱的量取决于所使用的碱的种类。

[0026] 过量还原剂（例如肼）的使用还使得所述分散体具有碱性。然而，肼的毒性较高，应尽可能少地使用。

[0027] 还发现：在还原期间，液/气界面处的石墨烯片会随着水的蒸发而发生结块，并且在液体表面上逐渐出现黑色固体层。可通过在所述分散体上加入与水不混溶的液体层，充分 (substantially) 除去液/气界面，从而克服这一问题。适当的与水不混溶的液体包括油剂，例如密度低于水（为了浮在水上）、且沸腾温度高于 100℃ 的与水不混溶的油剂，例如甲苯、矿物油、石蜡和疏水性离子液体。可以理解的是，与水不混溶的液体的量取决于水的表面积。与水不混溶的液体层能够充分覆盖水的表面即可。

[0028] 已经观察到，如果浓度低于 0.5mg/mL 的石墨烯氧化物分散体在这些条件下被肼还原，所产生石墨烯片的颗粒尺寸在还原完成后没有增加（参见图 2a）。即使在所述分散体以 4000RPM 离心数小时之后，也未观察到充分的沉积物。原子力显微镜 (AFM) 显示，所得到的浇铸于硅片上的石墨烯片是扁平的，具有约 1nm 的厚度（参见图 2b）。这些结果表明，类似于最初的石墨烯氧化物分散体，石墨烯片在分散体中保持分离。所得石墨烯分散体的胶体性质通过胶体科学中常用的两个实验进一步确定：丁达尔效应和盐效应。经过稀释的石

墨烯分散体产生丁达尔效应,其中,穿过胶体溶液的激光束由于光的散射留下可辨别的轨迹(参见图 2c)。向石墨烯分散体中加入电解质溶液(例如氯化钠)造成立即凝聚(参见图 2d)。观察到的这些现象是通过静电斥力保持稳定的疏液胶体(lyophobic colloid)的特征,并且可用 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 理论^[4]进行解释。

[0029] 通过静电稳定作用形成稳定的石墨烯分散体的可行性由 ζ 电位分析进一步支持。如图 1a 所示,还原后的石墨烯分散体的 ζ 电位具有 pH 依赖性,与羧基的电离作用高度相关于 pH 的事实一致。虽然所述 ζ 电位的大小低于相同 pH 下最初石墨烯氧化物的 ζ 电位,但当 pH 大于 6.1 时,所述 ζ 电位低于 30mV,而当 pH 接近 10 时,所述 ζ 电位可达到 -43mV。根据胶体科学公知的内容^[2],人们普遍认为, ζ 电位值低于 -30mV 代表确保分散体稳定性的足够的互斥作用。

[0030] 形成稳定的石墨烯分散体使得所述反应能够使用紫外-可见光谱进行监测。如图 3 所示,所述石墨烯氧化物分散体在 230nm 处的吸收峰逐渐红移至 270nm,并且整个光谱区(> 230nm)内的吸收随反应时间的增加而提高,这表明所述石墨烯片内的电子共轭在肼的还原作用下得以恢复。1h 后发现吸收几乎不再提高,表示还原作用在该时间段内已经完成。这还表明,类似于共轭聚合物,石墨烯的电子共轭水平在化学上是可控的,从而为定制石墨烯片的光学性能和电学性能提供了可能。如果用本发明所述的方法进行制备,具有不同还原水平的石墨烯片都可形成稳定的分散体。

[0031] 通过本发明所述的方法制备的石墨烯分散体可用来开发用于工程应用的石墨烯纸或石墨烯薄膜、基于石墨烯的复合物以及制品。所述石墨烯可沉积在包括片、薄膜、纸和涂层在内的任何适当形式的基板和膜上。可以想见,可将包括抗体、生长因子和酶在内的生物分子并入所述石墨烯。预计还可能与包括导电聚合物、金属或碳纳米管、金属纳米颗粒、富勒烯(bucky ball)在内的其他导体形成复合物,或是形成独特的催化结构(例如含有卟啉或酶)。还可以想见,可形成生物学功能性复合物,所述复合物含有特定的生长促进剂、药物、抗体或其他生物学实体(entities)。

[0032] 举例来说,已经观察到单层石墨烯片可由稀的石墨烯分散体通过滴铸法(drop-casting)沉积在基板上(参见图 2b),其提供了一种易行的方式得到单一石墨烯片,所述石墨烯片用于设备制造或单片性能的研究。也可通过将已还原的分散体进行真空过滤,在滤膜上容易地形成均匀的石墨烯纸或石墨烯薄膜。独立的薄膜或石墨烯纸可从所述膜上剥离。然后,在冷却至室温前,将石墨烯纸样品在不同温度下退火以进行各种测定。所产生的薄膜可以弯曲,并显示出闪亮的金属光泽(图 4a)。发现室温下的电导率为约 6000S/m,这可与化学修饰的单壁碳纳米管纸^[5]相当。类似于许多其他的疏液分散体,一旦所述石墨烯分散体被干燥,它们就无法再分散于水中,这使得所制备的石墨烯薄膜具有耐水性。近来表明,可使用类似的策略^[6]制备强度较高的石墨烯氧化物纸。所产生的纸可用于许多领域,例如膜、各向异性导体以及超级电容器。初步测定表明,通过将所述稳定的石墨烯分散体直接过滤而获得的石墨烯纸具有高达 35GPa 的拉伸模量,这接近于所述石墨烯氧化物纸的拉伸模量。可以预计,在实际应用中,具有高强度、导电性、柔性和热稳定性的石墨烯纸应该比不导电、对热稳定差的石墨烯氧化物纸更具有吸引力。

[0033] 扫描电子显微镜(SEM)分析显示,图 4a 所示的石墨烯纸的表面相当平滑(图 5B),并且所述纸的裂缝边缘显示出横贯整个截面的层状结构(图 5C 和 5D),看起来类似于使

用相同方法制备的石墨烯氧化物纸的微观结构^[6]。这些结果表明,类似于亲水性石墨烯氧化物片^[6],在由真空过滤诱导的定向流动下,经化学还原的石墨烯片也可组装形成高度有序的宏观结构。通过调整所述胶体分散体的体积,所述石墨烯纸的厚度可为数十纳米至约 10 μm 。尽管如此,只有稳定且无结块的石墨烯胶体能够产生均匀、平滑且有光泽的纸。与石墨烯氧化物纸^[6]相反,石墨烯纸不能通过超声处理重新分散到水中,显示出出色的耐水性质。

[0034] 石墨烯纸另一个出色的性能是其热稳定性高,特别是使用热重分析 (TGA) 与石墨烯氧化物进行比较的情况下 (图 6A)。200°C 以下的质量损失可归因于所吸附的水的气化。在 200°C 和 500°C 之间出现轻微的质量损失,推测是由于某些残留含氧基团的分解。与石墨烯氧化物纸相反,石墨烯纸在 200°C 附近没有急剧的重量损失,这表明多数含氧基团已经通过肼的还原作用除去。石墨烯纸在 200°C 和 500°C 之间的总重量损失 (< 10%) 远低于石墨烯氧化物纸的总重量损失 (约 30% 的损失)。当将石墨烯纸在 200°C 和 500°C 之间退火时,所述纸的机械完整性以及产品的外观 (平滑且闪亮的表面) 得以保持。事实上,所述闪亮的外观通过热退火得以增强。相反,当以 200°C 以上的温度处理石墨烯氧化物纸时,所述的纸会变皱,推测是由于热分解造成的剧烈的气体释放^[12]。这些结果清楚地表明,由经化学还原的石墨烯组成的纸比未还原的石墨烯氧化物纸的热稳定性高很多。

[0035] 在所产生的纸中,使用 X 射线衍射研究热退火对于石墨烯片微观结构有序性的作用。如图 6B 所示,当将经过过滤的石墨烯纸在室温下进行干燥时,在 23°C 附近显示出微弱且较宽的 X 射线衍射峰,对应于约 0.387nm 的层间距离 (d 间距)。随着退火温度的提高,23°C 附近的峰变得更为明显且更尖锐。在 500°C 进行处理时,所述 d 间距略微减小,接近 0.341nm。XRD 结果清楚地表明,热退火使得所述二维片更为有序。值得注意的是,所得石墨烯纸的 d 间距略大于但相当接近于原始天然石墨中的石墨烯层,这表明化学制备的石墨烯片类似于所述原始的片。化学制备的石墨烯纸 d 间距的略微增加可归因于少量残留含氧官能团或其他结构缺陷的存在。

[0036] 作为因热退火而更加有序以及额外的脱氧作用的结果,发现石墨烯纸的导电性随处理温度的增加而提高 (图 6C)。值得注意的是,虽然石墨烯氧化物可通过热脱氧作用转化为导电的石墨烯,但发现经热处理的石墨烯氧化物纸的导电性低于本发明所述石墨烯纸的导电性,这很可能是由于经热处理的石墨烯氧化物具有断裂 (disrupted) 结构。举例来说,在 220°C 和 500°C 进行热处理的石墨烯氧化物纸的电导率分别为约 0.8S/cm 和 59S/cm,而在相同温度进行处理的本发明所述石墨烯纸分别显示出 118S/cm 和 351S/cm 的电导率。在 500°C 进行处理的石墨烯纸样品的电导率高于所报道的经压缩的原始石墨粉一个数量级,再次表现出所述石墨烯纸中较强的片间相互作用^[12]。

[0037] 类似于使用相同方法制备的石墨烯氧化物^[6],认为石墨烯纸是在由过滤诱导的定向流动下,通过将单独的片进行堆叠并连锁 (interlocking) 而形成。基于对单独的石墨烯片具有高达 1.01TPa^[13] 拉伸模量的预测以及所述的片被很好地包入石墨烯纸中,推测石墨烯纸应类似于石墨烯氧化物纸,具有出色的力学性能。所述石墨烯纸的力学分析显示,其刚度和拉伸强度可与石墨烯氧化物纸的刚度和拉伸强度相当,或者如果退火适当的话,甚至要高于石墨烯氧化物纸的刚度和拉伸强度。图 7A 表现出在各种温度下退火的石墨烯纸典型的应力 - 应变曲线。类似于对石墨烯氧化物纸^[6]的观察,用在室温下干燥的样品得到的

结果显示弹性变形区和塑性变形区以及初始矫直区 (initial straightening region)。当在高于 100℃ 的温度对样品进行退火时,很难观察到塑性变形 (图 7A)。发现石墨烯纸样品的刚度和强度取决于所使用的热退火温度。如图 6B 和图 6C 所示,随着退火温度升高至 220℃,刚度和强度也随之提高。力学性能的增强归因于由热退火引起的石墨烯堆叠更为有序,从而实现石墨烯片的层间接触和相互作用增强。这与 XRD 和电导率测定结果一致。在 220℃ 退火的样品产生最大的平均杨氏模量 41.8 GPa,并产生最大的平均拉伸强度 293.3 MPa。虽然上述两个值远低于单独片的值 (可能是由于片之间的键合更弱),但它们都高于石墨烯氧化物纸的值,并且是柔性石墨箔^[6,14,15] 的十倍以上。当以高于 220℃ 的温度进行热处理时,所述石墨烯纸变得更脆,并且所测定的刚度和强度趋向于随退火温度的升高而降低。

[0038] 注意到对于石墨烯氧化物纸样品而言,在 150℃ 以下进行热退火时,其力学性能与石墨烯纸的力学性能相当。然而,由于由热分解造成的结构破坏的结果,当在 220℃ 进行处理时,刚度和强度都显著降低 (图 6B 和图 6C)。

[0039] 已证明碳材料对于生物医学应用 (例如组织工程学和移植) 比较有前途,某种程度上是由于其固有的生物相容性。据我们所知,尚无关于基于石墨烯的化学制备材料的生物相容性的报道。由于操作简易,石墨烯纸为细胞培养试验提供了理想的平台。所述石墨烯纸的初步生物相容性评估通过培养小鼠成纤维细胞系 (L-929) 进行,该细胞系常用以评价用于细胞生长的潜在基板的细胞毒性,并且此前已经用于碳纳米管的生物相容性测试^[16]。发现 L-929 细胞附着于所述石墨烯纸并于其上进行增殖,从而经过 48h 的培养时间,可显现出代谢活性细胞的亚汇合层 (sub-confluent layer) (图 8)。在石墨烯纸上,所述细胞的倍增时间 (doubling time) 与在商品聚苯乙烯组织培养塑料上的相同,这表明在这些材料上具有正常的增殖速率。因此,石墨烯纸提供了一种良好的用于 L-929 细胞粘附和增殖的基板,这表明经化学制备的石墨烯可为生物相容的材料。

[0040] 喷涂技术 (例如气刷) 也可用于在各种基板上产生导电的石墨烯涂层。特别重要的是,由于所述石墨烯片的宽厚比 (aspect ratio) 较高,数层石墨烯片几乎是透明的,可实现连续导电网络的形成。图 4b 显示了载玻片上喷涂的石墨烯涂层的透射光谱。所述涂层在室温下产生 $2.0 \times 10^7 \Omega / \square$ 的方块电阻,而可见光波长范围内的透过率高于 96%。所喷涂的涂层的电导率足以用于抗静电应用。抗静电涂层对于各种不同产业的材料、机器和个人的安全而言是不可缺少的。这能够实现新一代抗静电涂层的开发,所述抗静电涂层能够兼备导电性与透明度、出色的热稳定性和化学稳定性、耐水性以及低生产成本。因此,石墨烯分散体可找到直接的实用用途。

[0041] 此外,所述石墨烯片在水中的高电荷状态使得下述方案成为可能:使用已知的逐层静电组装技术^[7-11],用其他功能分子、聚合物和纳米结构来构建络合物和基于石墨烯的可控纳米体系。通过将石英载片交替浸入稀的石墨烯分散体和作为典型阳离子聚合电解质的聚二甲基二烯丙基氯化铵,已经证明了这一可能性。通过吸收光谱 (图 4c) 和 AFM 分析 (与图 2b 相似,因此未显示) 证实,可用这一方法将石墨烯片成功地进行组装。此前已经使用这一技术制备了石墨氧化物片的薄膜。然而,为了使得所产生的石墨氧化膜具有导电性,需要另外的还原步骤。对于含有更精密的分子结构的复合物例如生物分子或共轭聚合物而言,这一还原过程很可能是不利的。已经广泛证明,多层自组装电活性薄膜在许多应用 (例

如传感器和神经修复装置)中保持了巨大的潜力。可以合理预计,石墨烯分散体的成功形成将会开启使用这一强大的静电组装技术处理石墨烯片的大门,从而产生许多可能有用的新型纳米体系。

[0042] 总而言之,已经证明水性的石墨烯分散体能够容易地通过将石墨烯氧化物还原而形成,而不需要聚合物稳定剂或表面活性剂稳定剂。就热稳定性和化学稳定性以及机械强度而言,石墨烯片优于正常的合成导电聚合物,并且在生产成本方面比碳纳米管更具竞争力。此外,如碳纳米管所显示的那样,溶液中的石墨烯片以及所述片上残留羧基的成功溶解使得可使用溶液相化学将石墨烯片进一步功能化以用于新的用途。石墨烯片易于合成及其不同寻常的溶液相加工性能,使得这一导电纳米结构不仅对于未来的纳米电子学具有吸引力,而且对于常规的技术领域(例如透明抗静电涂层和电化学装置)和新兴领域(例如柔性/透明电子设备、高性能纳米复合物、纳米医学和仿生材料)中的大规模应用也具有吸引力。

[0043] 在特定的应用中,所述石墨烯可用于制备透明导电涂层,所述涂层例如用于 LCD 和包括柔性屏幕技术在内的其他可视屏幕。

[0044] 还可以证明的是,高度有序的石墨烯纸可通过将溶液中分散良好的石墨烯片进行组装来制备,所述组装由定向流动诱导。适度的热退火可增强其机械刚度和强度以及导电性。细胞培养试验的结果还表明,石墨烯纸可具有生物相容性,因此适合于生物医学应用。不同寻常的力学强度、热稳定性、高导电性以及生物相容性的组合,使得石墨烯纸在从用于柔性电池的电极到生物医学应用(例如包括心脏瓣膜)的许多技术应用中成为一种有前途的材料。

附图说明

[0045] 图 1 为显示石墨烯氧化物(GO)和经化学转化的石墨烯(CCG)表面性能的图。a:在浓度 0.05mg/mL 的水性分散体中,GO 和 CCG 的 ζ 电位随 pH 的变化情况。b:GO 和 CCG 的 FT-IR 光谱。1700cm⁻¹附近的吸收带由羧基产生。在这一范围可以观察到 CCG 片的吸收,但不如在 GO 中观察到的那么显著,这可能是由于在这一区域内石墨烯片的强吸收发生重叠。

[0046] 图 2 为显示在胶体学和形态学方面对 CCG 分散体进行表征的图和照片。a:氨的加入对于 CCG 片的分散体状态的影响,通过测定长的时间段内的平均颗粒尺寸进行表征。在插图中显示的照片是在还原反应完成两天后拍摄的,分别是加入氨(左图)和未加入氨(右图)的情况。起始石墨烯氧化物溶液的浓度为 0.25mg/mL。b:CCG 片的轻敲模式(tapping mode)AFM 图像,具有沿直线绘制的高度曲线。所述样品通过将稀的 CCG 分散体滴铸在硅片上进行制备。c 和 d:证实所述 CCG 分散体胶体性质的丁达尔效应和盐效应。所述盐效应实验突出了从所述石墨烯氧化物分散体中去除残留的盐和酸的重要性。

[0047] 图 3 为显示石墨烯氧化物分散体随反应时间变化情况的紫外-可见吸收光谱。

[0048] 图 4 为显示可使用各种溶液相处理技术由 CCG 分散体容易地制造薄膜的照片和图,所述薄膜由 CCG 片制成。a:通过氧化铝膜将 CCG 分散体进行真空过滤而制备的 10 μ m 厚的 CCG 薄膜或 CCG 纸。所述薄膜显示出闪亮的金属光泽。将从所述薄膜上剪下的 CCG 条带(右上方插图)弯曲以证明其柔韧性。b:CCG 涂层的透射光谱,所述涂层通过将 CCG 溶液气刷喷涂(air-brush spraying)而沉积在载玻片上。在可见光范围内的透过率高于 96%。

c:聚阳离子/CCG薄膜的紫外-可见光谱,所述薄膜通过逐层静电自组装技术制备。吸光度随组装循环次数(在每条曲线上方标明)增加而线性增加,表现出CCG片在所述基板上的成功组装。

[0049] 图5为图4a中的石墨烯纸样品SEM俯视图像的照片,显示出光滑的表面;C、D为约6 μm 厚的样品在增加放大倍数情况下的SEM侧视图像。

[0050] 图6为显示下述内容的图:(A)分别在空气和氩气中,石墨烯纸归一化的剩余质量随温度的变化情况。(B)在各种温度下进行热处理的石墨烯纸样品的XRD图像。作为对比,包含了原始石墨粉的XRD图像。所有XRD图像均在室温下记录得到。(C)在各种温度下进行热退火的石墨烯样品的室温导电性。

[0051] 图7为显示在各种温度下进行热处理的石墨烯纸条带的(A)典型的应力-应变曲线、(B)杨氏模量以及(C)拉伸强度的图。GO纸的力学性能还显示于(B)和(C)中以进行对比。(B)和(C)中显示的数据为六次测定的平均值。

[0052] 图8为由钙黄绿素染色的L-929细胞的荧光显微图像,所述细胞在石墨烯纸上生长。

[0053] 图9为显示石墨烯本质上为单层石墨、且可视为展开后的碳纳米管的图。

[0054] 实施例

[0055] 现在,将会参考下述非限制性实施例对本发明进行描述。

[0056] 实施例1

[0057] 合成

[0058] 通过应用Hummers方法^[1],由天然石墨(SP-1, Bay Carbon)合成石墨氧化物,所述合成过程使用了另外的透析步骤用于将产物进行纯化。将所合成的石墨氧化物悬浮于水中,产生褐色的分散体,然后进行透析以完全除去残留的盐和酸。在所有实验中使用超纯Milli-Q[®]水。然后将所纯化的石墨氧化物悬浮液分散于水中,产生0.05wt%的分散体。通过使用Brandson数字超声波仪(S450D, 500W, 30%振幅)将所述分散体超声处理30min,使石墨氧化物剥落为石墨烯氧化物。然后将所得的褐色分散体以3000RPM离心30min,以除去任何未剥落的石墨氧化物(通常只存在非常少的量)。为了实现石墨氧化物向石墨烯的化学转化,将所产生的均匀分散体(5.0mL)在20mL玻璃小瓶中与5.0mL水、5.0 μL 胍溶液(35wt%水溶液, Aldrich)以及35.0 μL 氨溶液(28wt%水溶液, Crown Scientific)进行混合。在用力摇动或搅拌几分钟后,将所述小瓶放入水浴(约95 $^{\circ}\text{C}$)1h。所述反应混合物中过量的胍可通过对稀的氨溶液进行透析而除去。

[0059] 表征

[0060] 使用Shimadzu UV 1601分光光度计进行紫外-可见吸收光谱和/或透射谱的测定。对不同时间的反应混合物(稀释因子30)进行光谱测定。通过使用Malvern Zetasizer Nano-ZS颗粒分析仪测定其平均颗粒尺寸,监测CCG片在水中的分散/聚集状态。值得注意的是,在该仪器上的颗粒尺寸测定是基于所述颗粒为球形的假设进行的,因此该仪器无法给出石墨烯片的绝对尺寸。尽管如此,所得到的测定结果提供了一种监测分散稳定性的手段。在NicoletAVATAR 360FTIR光谱仪上,用具有锗晶体的Smart OMNI采样器记录得到通过真空过滤制备的独立薄膜的衰减全反射FT-IR光谱。用Veeco的SPM Dimension 3100得到轻敲模式下的AFM图像。在Jandel RM3测试装置上,用4点探头以约1mm的针距对通

过真空过滤制备的独立 CCG 薄膜进行电导率测量。

[0061] 实施例 2

[0062] 石墨烯纸的制造:通过将石墨烯分散体进行真空过滤来制造石墨烯纸。在典型的过程中,使用改进的 Hummers 方法^[2,17]由天然石墨粉(SP-1,Bay Carbon,Bay City,MI)合成石墨氧化物。在通过过滤以及随后的透析或通过若干次的离心/洗涤进行纯化后,使用 Branson 数字超声波仪(S450D,500W,30%振幅)通过 30min 的超声处理,使石墨氧化物剥落入水中。将所得到的石墨烯氧化物稀释至 0.25mg mL⁻¹。用氨将所述分散体的 pH 调节至 10 并将所述溶液的表面用矿物油薄层覆盖,然后在约 95℃将所述分散体用肼还原 1h。通过将产生的实测量的胶体穿过 Anodisc 滤膜(直径 47mm,孔隙大小 0.2 μm,Whatman)进行过滤,然后进行风干并从所述过滤器上剥离而制得石墨烯纸。除非特别声明,在本文所报道的所有测定中使用厚度约 6 μm 的石墨烯纸。在冷却至室温用于各种测定以前,将这些石墨烯纸样品以不同温度在空气(< 220℃)或氩气(> 220℃)中退火 1h。作为对比,还使用参考文献 6 所报道的类似的过滤法制备了石墨烯氧化物纸。

[0063] 结构表征和性能表征:通过热重分析(TGA Q500,TA Instruments)对所述石墨烯纸的热学性能进行表征。所有测定在空气或氮气中进行,流速 40mL min⁻¹,温度范围 30-800℃,升温速率 5℃ min⁻¹。在 AustraliaGBC Scientific X 射线衍射仪上(40kV,20mA,Cu Kα 辐射, $\lambda=1.5418\text{\AA}$),在室温下记录得到在不同温度下退火的石墨烯纸样品的 XRD 图像。用动态机械分析仪(DMA Q800,TA Instruments)进行静态单轴面内拉伸测试。将样品用剃刀切成大约 3mm×15mm 的矩形条用于机械试验,然后用夹钳柔量(clamp compliance)约 0.2 μm N⁻¹ 的薄膜张力夹夹紧。所有拉伸测试在受控的应变速率模式下进行,预加载 0.01N,应变变化速率为 0.05% min⁻¹。在 Jandel RM3 电导率仪上使用 4 点探头进行电导率测定。使用以 4kV 的加速电压运行的 Hitachi S-900 场致发射扫描电子显微镜得到 SEM 图像。

[0064] 生物相容性测试:通过监测 L-929(小鼠成纤维细胞)细胞的生长,筛选在 100℃进行热退火的石墨烯纸的生物相容性。将所述石墨烯纸样品置入 96 孔聚苯乙烯细胞培养板的孔中,在更换两次培养基的情况下浸泡过夜,然后用水冲洗以除去可溶性杂质。通过用 70%乙醇进行冲洗将样品灭菌,然后自然干燥并置于紫外线灯下 20min。将样品以每孔 5×10^3 个 L-929 小鼠成纤维细胞进行接种,并在补充有 5% FBS 的 DMEM:F12 培养基中培养 48h。最后,将所述细胞用钙黄绿素 AM 进行染色,所述钙黄绿素 AM 被代谢活性细胞切割产生绿色荧光产物。使用装有 LeicaDC500 照相机的 Leica DMIL 倒置荧光显微镜得到图像。

[0065] 参考文献

[0066] 1. L. Staudenmaier, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 31(1898)1481.

[0067] 2. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of graphite oxide. J. Am. Chem. Soc. 80,1339(1958).

[0068] 3. B. C. Brodie, Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A 149(1859)249, J. Maire, C. R. Acad. Sci. Paris 232(1951)61.

[0069] 4. Everett, D. H. Basic Principles of Colloid Science. The Royal Society of Chemistry, 1988.

[0070] 5. Skakalova, V., Kaiser, A. B., Dettlaff-Weglikowska, U., Hrnčarikova,

K. & Roth, S. Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and Raman spectra of single-walled carbonnanotubes. J. Phys. Chem. B 109, 7174-7181 (2005).

[0071] 6. Dikin, D. A. et al Preparation and characterization of graphene oxidepaper. Nature 448, 457-460 (2007).

[0072] 7. Decher, G. Fuzzy nanoassemblies : Toward layered polymericmulticomposites. Science 277, 1232-1237 (1997).

[0073] 8. Hammond, P. T. Form and function in multilayer assembly : Newapplications at the nanoscale. Adv. Mater. 16, 1271-1293 (2004).

[0074] 9. Tang, Z. Y., Wang, Y., Podsiadlo, P. & Kotov, N. A. Biomedicalapplications of layer-by-layer assembly : From biomimetics to tissueengineering Adv. Mater. 18, 3203-3224 (2006).

[0075] 10. Gheith, M. K., Sinani, V. A., Wicksted, J. P., Matts, R. L. & Kotov, N. A. Single-walled carbon nanotube polyelectrolyte multilayers andfreestanding films as a biocompatible platform for neuroprostheticimplants. Adv. Mater. 17, 2663-2670 (2005).

[0076] 11. Jan, E. & Kotov, N. A. Successful differentiation of mouse neural stemcells on layer-by-layer assembled single-walled carbon nanotubescomposite. Nano Lett. 7, 1123-1128 (2007).

[0077] 12. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, Ruoff, R. S. Carbon 2007, 45, 1558.

[0078] 13. M. J. McAllister, J. L. LiO, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. CarO, R. K. Prud' homme, I. Aksay, Chem. Mater. 2007, 19, 4396.

[0079] 14. M. B. Dowell, R. A. Howard, Carbon 1986, 24, 311.

[0080] 15. Y. Leng, J. L. Gu, W. Q. Cao, T. Y. Zhang, Carbon 1998, 36, 875.

[0081] 16. M. A. Correa-Duarte, N. Wagner, J. Rojas-Chapana, C. Morsczeck, M. Thie, M. Giersig, Nano Lett. 2004, 4, 2233.

[0082] 17. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy, Chem. Mater. 1999, 11, 771.

[0083] 本领域技术人员将会明了的是,许多改进并没有脱离本发明的精神和范围。

[0084] 除上下文由于表达语言或必要的含义另有需要外,在所附权利要求书和之前的本发明的说明书中,单词“包含”或“包括”用于包容性的意义,即为了在本发明的各种实施方式中,指定所声明的特征的存在,而非排除其他特征的存在或加入。

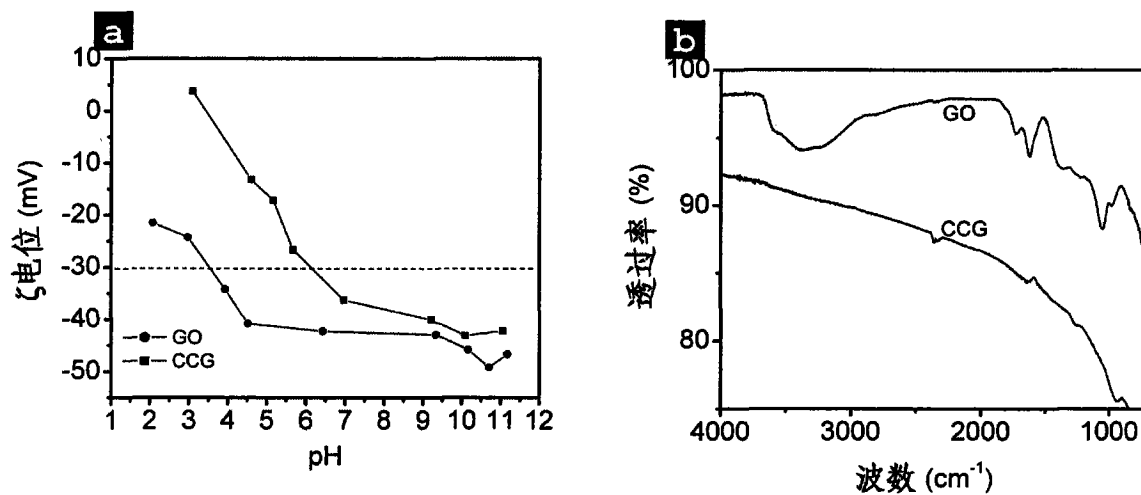


图 1

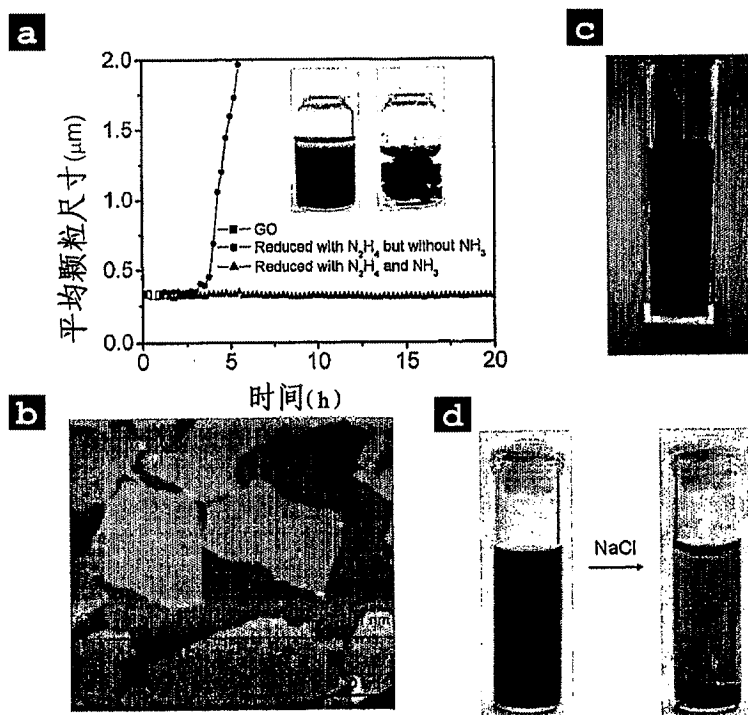


图 2

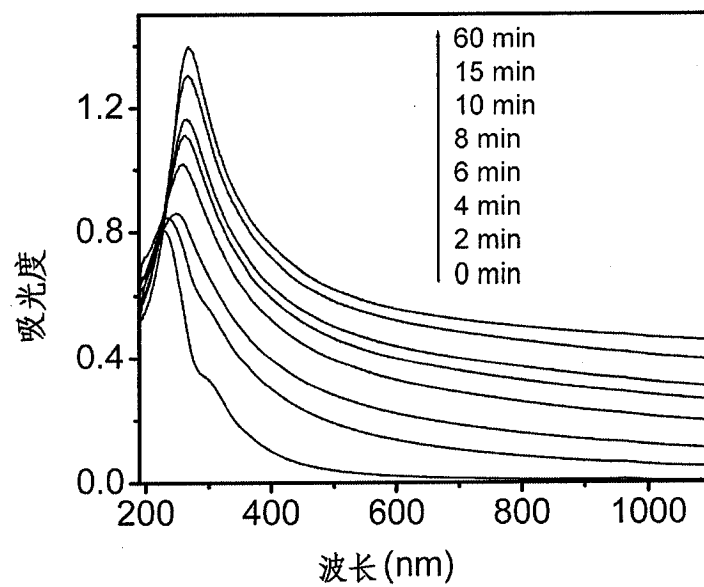


图 3

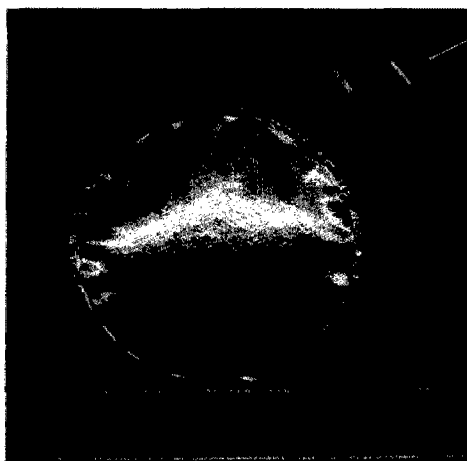
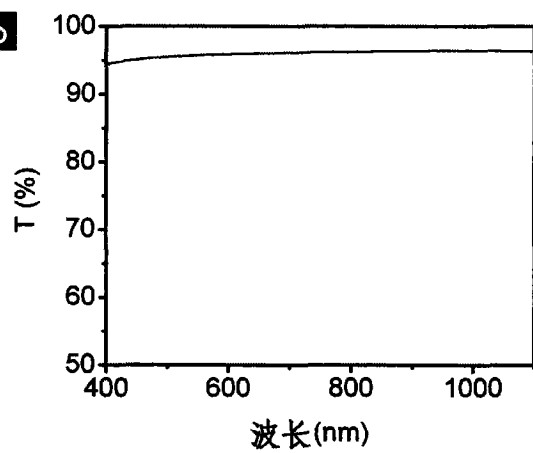
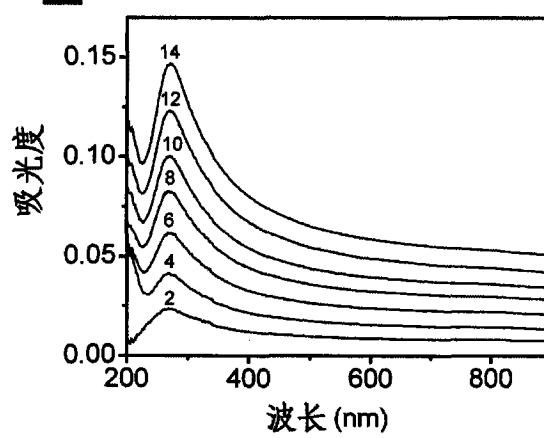
a**b****c**

图 4

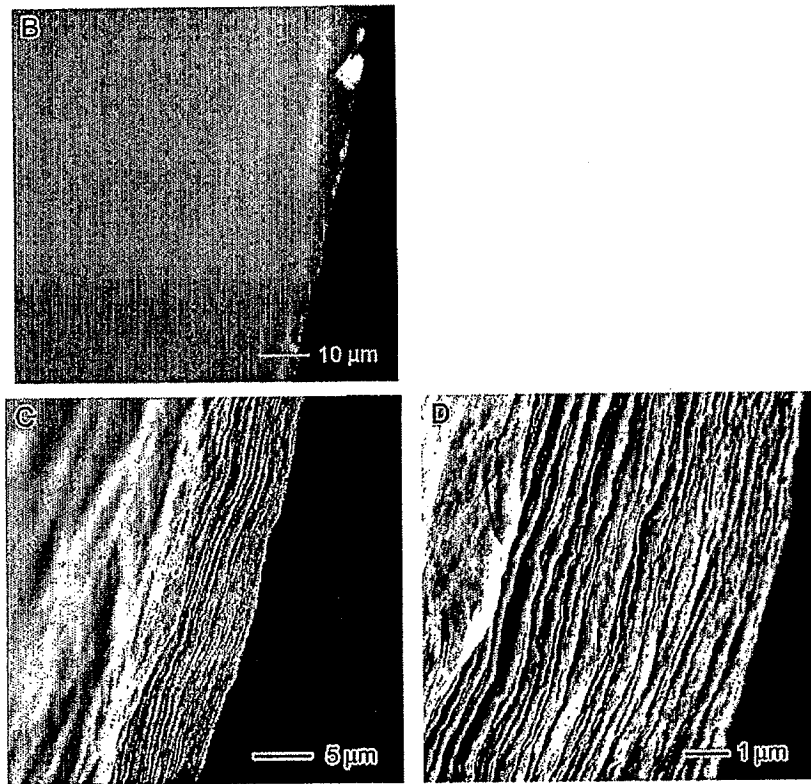


图 5

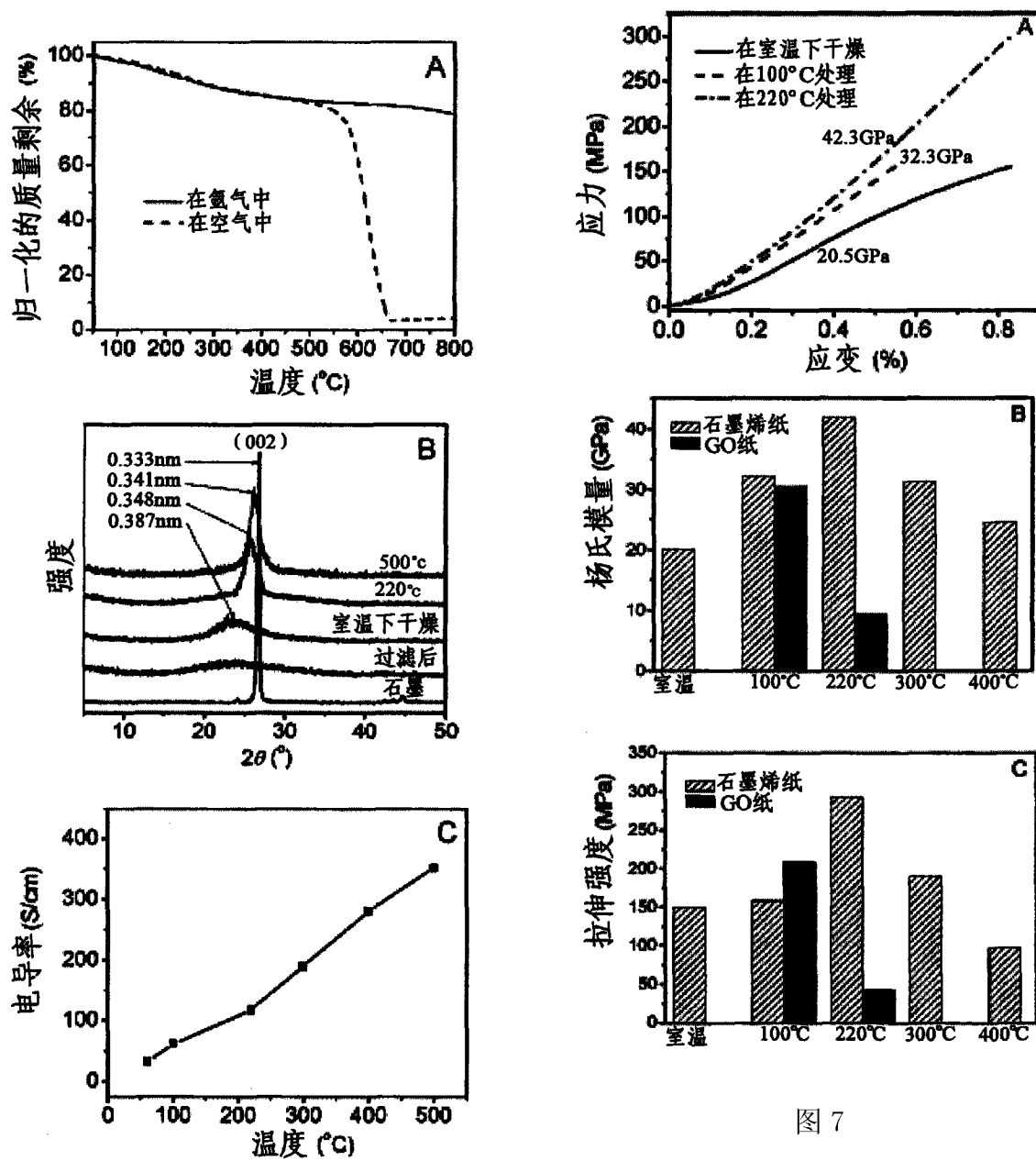


图 6

图 7

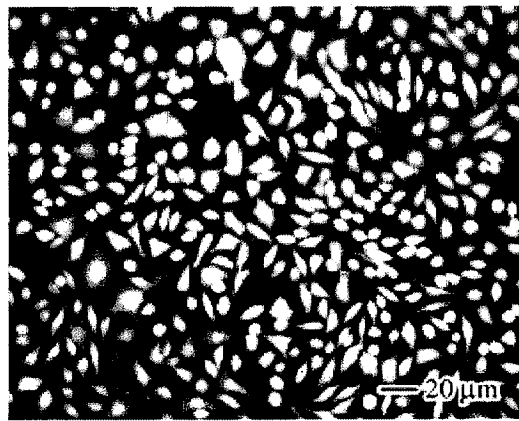


图 8

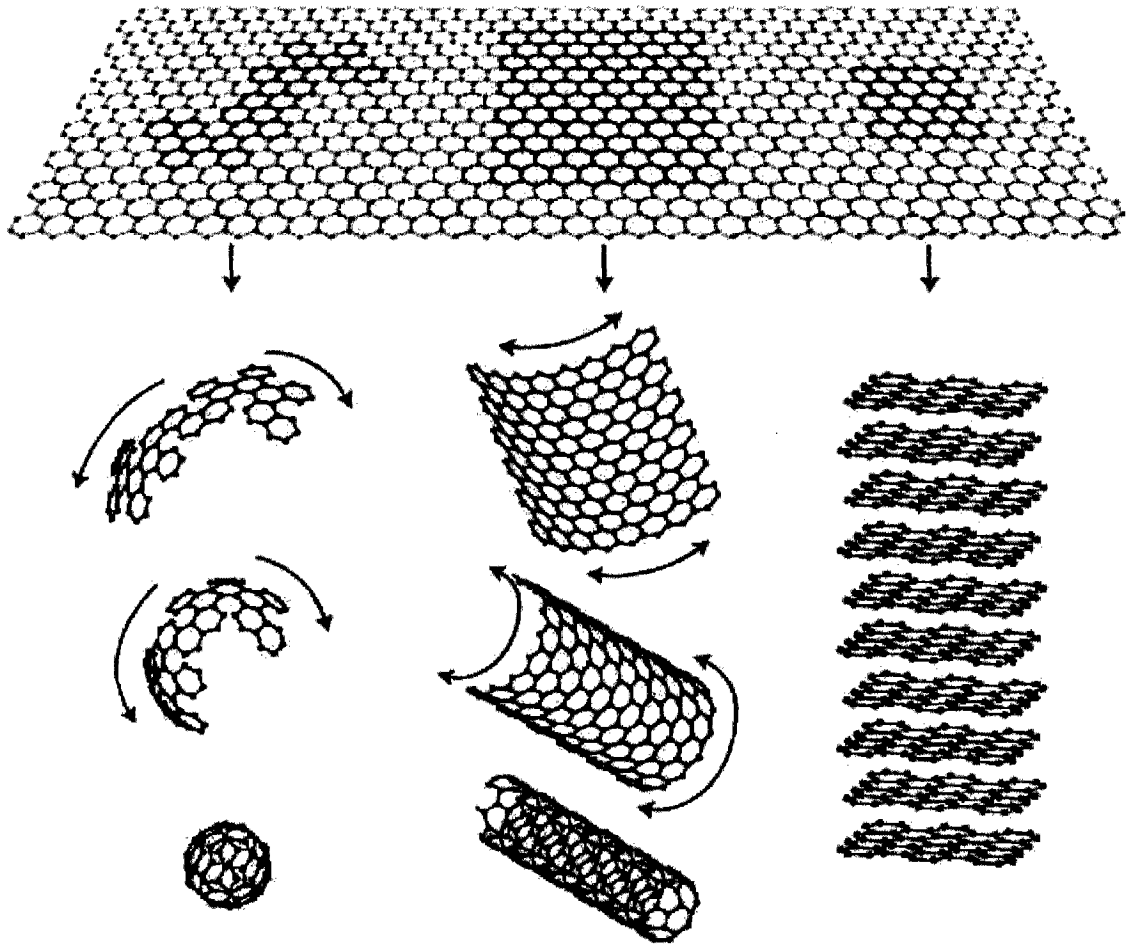


图 9