

# 机械法制备石墨烯的研究进展

## Research Progress in Preparation of Graphene by Mechanical Exfoliation

段 淼,李四中,陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院,福建 厦门 361021)

DUAN Miao,LI Si-zhong,CHEN Guo-hua

(Department of Materials Science and Engineering,  
Huaqiao University,Xiamen 361021,Fujian,China)

**摘要:** 作为近年来的材料“明星”石墨烯,其制备方法的研究大多集中在化学方向,然而其许多本征物性的发现却来自于微机械剥离法制备的石墨烯。本文全面介绍了各类机械法诸如胶带法,“纳米铅笔”法,超薄切片法,超声波法,行星式球磨法,搅拌球磨法,低能纯剪切磨法和三辊磨剥法制备石墨烯的研究进展,评述了以上制备方法的特点及其面临的问题,并展望了机械法制备石墨烯的未来发展前景。

**关键词:** 石墨烯;制备;机械剥离

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.12.016

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)12-0085-07

**Abstract:** The preparation methods of graphene as a “star” material were mainly tended to chemical ways in recent years. However, many intrinsic physical properties of graphene were discovered from the graphene that was prepared by micro-mechanical peeling method. In this review, the recent advances in all kinds of mechanical exfoliation methods which contained “scotch tape” method, “nanopencil” method, ultrathin sections method, ultrasonic method, planetary ball milling method, stirred ball milling method, low energy pure shear milling method and three-roll milling method were highlighted, and the advantages and disadvantages of these methods were analyzed. The development trend of mechanical exfoliation was prospected.

**Key words:** graphene; preparation; mechanical exfoliation

石墨烯凭借其独特的性质成为了近年来材料研究领域的热点之一。最初发现的石墨烯是由单层碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构,可称为本征石墨烯或单碳层石墨烯,它是 K. S. Novoselov 等<sup>[1]</sup>通过胶带法制备获得的。它可以翘曲成零维的富勒烯,卷成一维的碳纳米管或者堆垛成三维的石墨,因此单碳层石墨烯是构成其他石墨材料的基本单元<sup>[2]</sup>。作为一种准二维晶体,单碳层石墨烯在碳平面内有无限重复的周期性结构,但在垂直于碳平面的方向只具有纳米尺度,可以看作是具有宏观尺寸的纳米材料,表现出许多独特的性质。研究发现,单碳层石墨烯具有很强的双极场效应,其电子和空穴的密度达到了  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ,在室温下的载流子迁移率为  $10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,是作为场效应晶体管的极佳材料<sup>[3]</sup>。如今,IBM 研究中心已经声称研究出世界上速度最快的石墨烯场效应晶体管,运行频率达到 26GHz。Lee C. 等<sup>[4]</sup>在原子力显微镜

下利用纳米压痕对单层石墨烯的力学性能进行了测试,研究表明其弱弹性模量为 1000GPa 左右,强度是钢铁的 100 倍,堪称世界上最薄却也是最坚硬的纳米材料。此外,单碳层石墨烯还具有高热导率(约  $5000 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{K} \cdot \text{s})$ )<sup>[5]</sup>和超大比表面积(理论计算值  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[6]</sup>等优良性能,有望应用于热界面材料和超级电容器储能材料等<sup>[7-11]</sup>。

如今,谈到石墨烯,已经不仅仅是最初“胶带法”获得的单碳层石墨烯了,它已形成了一个新的材料系列。按照石墨烯的厚度或碳层数不同,除了单碳层石墨烯外,还有多层石墨烯或少数碳层石墨烯以及石墨烯微片(Graphene Nanoplatelets, GNPs)。少数碳层石墨烯是厚度在 2~10 碳层的石墨薄片材料,研究表明,厚度 2~10 碳层的石墨薄片,其层内的电子运动行为有别于原来的石墨材料;而厚度在 10 个碳层至 100nm 厚的石墨薄片材料,则称为石墨烯微片。石墨烯微片

与宏观石墨材料只存在几何结构、形貌的差别,而无电子、声子等输运性质上的差异<sup>[12]</sup>。

目前,制备石墨烯的方法主要有机械剥离法<sup>[1,13]</sup>,氧化石墨还原法<sup>[14,15]</sup>,热分解 SiC 法<sup>[16,17]</sup>,化学气相沉积(CVD)法<sup>[18-20]</sup>和外延生长法<sup>[21,22]</sup>等。其中,氧化石墨还原法相对高效且成本较低,并能够制备出大量的石墨烯悬浮液及石墨烯衍生物,但在氧化还原的过程中,石墨烯的电子结构以及晶体的完整性容易受到强氧化剂的破坏,造成石墨烯的结构存在较多的不可控缺陷,而导致其部分电学、热学性能损失;热解 SiC 法也会产生不可控缺陷以及多晶畴结构,难以获得较好的长程有序结构,制备大面积具有单一厚度的石墨烯比较困难;化学气相沉积法虽然可以实现石墨烯薄膜的大面积生长,但工艺控制较为复杂,而且机械剥离法制备的石墨烯所具有的一些属性(如量子霍尔效应)并没有在 CVD 法制备的石墨烯中观测到;外延生长法生产的石墨烯薄片往往厚度不均匀,且石墨烯和基质之间的黏合会影响碳层的特性。相比之下,机械剥离法是一种能以低成本制备出高质量石墨烯的简单易行的方法。本文主要评述微机械剥离法,液相机剥离法和普通机械剥离法这 3 大类机械法制备石墨烯的研究进展。

## 1 微机械剥离法

### 1.1 胶带法

胶带法作为一种微机械剥离法,其剥离原理:由于石墨为层状结构,其碳原子层之间以较弱的范德华力结合在一起,当胶带的黏力对石墨表面进行撕揭作用时,层与层之间易发生滑动、分离,不断重复该动作,即制备出层数较少的石墨烯材料。应该说,胶带法是为了剥离石墨而发明的微机械剥离法<sup>[1]</sup>。

K. S. Novoselov 等<sup>[1]</sup>利用胶带法成功地剥离出了单层石墨烯。他们首先利用等氧离子对高定向热解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)进行表面刻蚀,并用光刻胶将其转移到玻璃衬底上,再用透明胶带反复撕揭,然后把玻璃衬底放入丙酮中,以溶解光刻胶,再用单晶硅片捞出悬浮于丙酮溶液中的石墨片,最后把硅片放于丙醇里超声以去除较厚的石墨片,而石墨薄片(包括单层石墨烯)会由于范德华力或毛细作用力吸附在硅片上。J. C. Meyer 等<sup>[23]</sup>研究了单层石墨烯和双层石墨烯的结构,研究表明单层石墨烯并不是一个平整的平面,而是带有一定高度的褶皱,且单层石墨烯表面褶皱程度明显大于双层石墨烯,并随着石墨烯层数的增加褶皱程度越来越小,并趋于平滑。

这是因为单层石墨烯片为降低其表面能量,由二维向三维形貌转换<sup>[24]</sup>。同时,他们推测石墨烯表面的褶皱也是二维石墨烯存在的必要条件。唐多昌等<sup>[25]</sup>借鉴胶带法直接用胶带从高定向热解石墨表面撕下一层石墨薄片,然后对折胶带反复粘贴,重复 3~10 次剥离,直到胶带上出现颜色如墨水斑点一样的石墨薄片。再将胶带上的石墨薄片转移到硅片上,而其中部分样品就是少数层,甚至是单层的石墨烯。Pang S. P. 等<sup>[26]</sup>在胶带法的基础上发展了一种新方法——外部褶皱辅助胶带法,可用于制备大面积的单层石墨烯。他们首先把石墨置于洁净的硅片上,然后在 350°C 下热退火处理 2h,使得石墨的底层紧贴硅片表面,再利用胶带不断地撕揭石墨的上部,最后得到了超过 60% 的单层石墨烯。研究者认为,由于硅片表面具有微褶皱的 SiO<sub>2</sub> 表层,当进行热退火时,底层石墨烯起皱,并且与硅片表面紧密贴合,这样就明显提高了石墨烯与 SiO<sub>2</sub> 之间的黏着力,以至于能够克服石墨碳层之间的范德华作用力,故当用胶带不断撕揭石墨时,位于最底部的单层石墨烯便可能会留在硅片上。

胶带法是制备高质量石墨烯最为简单有效的方法,被广泛用于石墨烯本征物性的研究<sup>[27-29]</sup>。目前报道的石墨烯的大量优越特性大多来自胶带法制备的石墨烯,但该方法产量低且不可控,难以实现石墨烯的规模化制备。

### 1.2 轻微摩擦法

利用轻微摩擦法剥离石墨<sup>[30]</sup>的研究由来已久。有关学者尝试着将石墨晶体在另一种固体表面摩擦而获得石墨薄片。尽管该方法较为原始,但成为了一种典型的微机械剥离法。在早期,研究者们就已经得到了少于 100 个碳层的石墨晶体。

后来,Zhang Y. B. 等<sup>[31]</sup>改进了传统的轻微摩擦法,发明了一种微型装置——“纳米铅笔”(nanopencil)。通过纳米铅笔“写”出了仅仅只有几十个碳层的石墨烯。他们首先在高定向热解石墨的表面使用等氧离子刻蚀出石墨柱,再用精密的微型操作装置将石墨柱转移到原子力显微镜(AFM)的悬臂上,然后以悬臂上的石墨柱为针尖,在硅片衬底上进行接触模式下的操作。通过控制 AFM 的悬臂产生一定的剪切力,就可以对石墨片层进行剥离。利用这种方法得到了面积约为 2 $\mu\text{m}^2$ 、厚度为 10~100nm 的正方形石墨片。但实际上,这种方法可能已经剥离出了单层的石墨烯,只是由于其产量太小且依附厚片存在而被忽略了。当利用胶带法制备出单层石墨烯,证明了二维晶体能在常态下稳定存在后,K. S. Novoselov 等<sup>[13]</sup>认为早期的摩擦剥离法也可能得到单层石墨烯,只不过人们被“热

力学涨落不允许任何二维晶体在有限的温度下存在”这一观点所局限而忽略了它,因此他们再次使用传统的轻微摩擦法剥离石墨,从得到的一大堆石墨碎片中无意中找到了单层石墨烯。同时,他们将该方法应用到了其他层状材料(如  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  等),并成功剥离出了这些材料的二维晶体。

轻微摩擦法与胶带法的特点相似:成本较低,产品质量高,但是单层及少数层石墨烯不易寻找,其尺寸也不易控制。

### 1.3 超薄切片法

R. Perret 等<sup>[32]</sup>提出了聚丙烯腈基碳纤维的条带结构模型,指出了条带模型的基本单元是  $\text{sp}^2$  杂化的碳,由平均宽度为 5~7nm、平均长度为几百纳米的带状结构组成。因此,对聚丙烯腈碳纤维进行超薄切片可以制备石墨烯薄膜材料。

王延相等<sup>[33]</sup>采用超薄切片法由高性能聚丙烯腈基碳纤维制备了结构规整的石墨烯薄膜。首先对碳纤维进行表面处理以得到表面无杂质的纯碳纤维,然后配制环氧树脂溶液,并将一束预浸透的碳纤维分别按平行于模具侧面方向压入溶液中,再对其固化、包埋,最后进行超薄切片。借助于高分辨透射电镜、X 射线衍射、拉曼光谱等方法对石墨烯薄膜进行了表征,结果发现由 T700 聚丙烯腈基碳纤维制备的石墨烯薄膜中碳原子网络部分平直,部分扭曲,网平面上碳原子之间的距离减小,石墨烯层排列较致密并沿牵伸方向择优取向,相邻石墨烯层连贯性较好。

## 2 液相机械剥离法——超声波法

超声波剥离法,就是利用超声波作用,对石墨进行剥离而制备石墨烯的方法。当超声波能量足够高时,就会产生“超声空化”现象,存在于液体中的微小气泡(空化核)在超声场的作用下振动、生长并不断聚集声场能量,当能量达到某个阈值时,空化气泡就会急剧崩溃闭合,它在急剧崩溃时可释放出巨大的能量,产生高速冲击波。超声波法正是利用超声波的空化效应,将石墨片层剥离开来。

Chen G. H. 等<sup>[34-36]</sup>报道了利用超声波法制备石墨烯微片。他们首先对天然鳞片石墨进行酸插层制备石墨层间化合物(Graphite Intercalation Compounds, GIC),然后高温处理 GIC 得到膨胀石墨(Ex-pansible Graphite, EG),最后利用超声波粉碎 EG 获得了厚度约为 52nm、尺寸约 13 $\mu\text{m}$  的 GNPs。研究表明,超声时间越长,得到的石墨烯微片的尺寸越小,并且最优的超声时间为 10h,之后石墨烯微片的尺寸基

本不变。该研究组将石墨烯微片作为聚合物(如尼龙 6 等)的填料,明显降低了聚合物的导电渗滤阈值<sup>[37,38]</sup>。这些开创性的工作为超声波法制备石墨烯及其复合材料奠定了基础。

后来, Coleman 课题组在液相超声制备石墨烯领域进行了一系列的探索,并取得了重要成果。起初,该组将没有经过氧化的石墨分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N, N-二甲基乙酰胺(DMA)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMEU)等有机溶剂中进行超声剥离,得到了浓度约为 0.01mg/mL 的石墨烯悬浮液<sup>[39,40]</sup>。J. N. Coleman 等<sup>[40]</sup>根据  $\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \approx$

$$\frac{2}{T_{\text{flake}}}(\delta_{\text{G}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi (\Delta H_{\text{mix}} \text{ 为混合后的焓变, } V_{\text{mix}} \text{ 为混合}$$

溶液的体积,  $\delta$  为表面能的算术平方根,  $T_{\text{flake}}$  为石墨片厚度,  $\phi$  为石墨烯的体积分数)这一近似公式<sup>[39]</sup>推出当石墨烯与溶剂的表面能相近时,混合后的焓变较小,剥离石墨烯所需的能量较小,并进一步得出最适合剥离石墨烯溶剂的表面能为 40~50mJ/m<sup>2</sup>。这种方法获得的单层石墨烯的产量约为 1%。为了提高石墨烯的产率,他们在 NMP 中对石墨“长时间”“低功率”超声,制备了 1.2mg/mL 的石墨烯悬浮液<sup>[41]</sup>。研究发现,延长超声时间能提高石墨烯悬浮液的浓度,归因于超声时间越长,石墨烯的尺寸越小。笔者根据开尔文

公式  $\ln \frac{S_r}{S_o} = \frac{2\sigma_{\text{sl}}M}{\rho R T r}$  ( $S_r$  为溶质小颗粒的溶解度,  $S_o$  为溶质大颗粒的溶解度,  $\sigma_{\text{sl}}$  为溶质的表面张力,  $M$  为溶质的分子量,  $\rho$  为溶质的密度,  $R$  为气体的普适常数,  $T$  表示溶液温度,  $r$  为溶质小颗粒的半径)<sup>[42]</sup>推出,溶质颗粒越小溶解度越大,故得到的石墨烯悬浮液的浓度较大。值得注意的是,高频率超声波在介质中产生的热效应可能会致使溶剂变质,因此需要低频率超声。由于适合剥离石墨的溶剂沸点较高(例如 NMP 的沸点约 200℃),限制了其应用。课题组又采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的水溶液对石墨进行超声剥离,结果超过 40% 的石墨薄片小于 5 层,3% 的含有单层石墨烯<sup>[43]</sup>。后来, L. Guardia 等<sup>[44]</sup>进一步探索了不同表面活性剂的水溶液对超声剥离石墨的影响,得出加入非离子表面活性剂超声所得到的石墨烯悬浮液的浓度较大,同时,还发现增大原料石墨的浓度进行短时间超声也能提高石墨烯悬浮液的浓度。

超声波法也被广泛应用于氧化石墨的剥离<sup>[45-47]</sup>。由于氧化石墨的表面和边缘具有大量的含氧官能团,如羟基、羧基和环氧基等,因此不需要加入表面活性剂而利用自身含氧基团的亲水性使之稳定分散于极性溶液(例如水)中。但是氧化作用对石墨烯的  $\text{sp}^2$  杂化结

构产生了很大破坏,使之几乎不具有导电性。虽然能够利用还原剂修复石墨烯的平面共轭结构,使其导电性有所提高,但难以将其彻底还原,仍然留下了较多的结构缺陷。另外,吉莉等<sup>[48]</sup>对超声剥离氧化石墨的影响因素进行了探究,发现超声波的频率和作用方式会影响氧化石墨烯的剥离效率和横向尺寸。其中,频率为 60kHz 超声波的剥离效率明显高于 40kHz 的。同时,与超声波粉碎(即直接作用剥离的方式)相比,超声清洗(即间接作用方式)对氧化石墨横向尺寸的破坏程度相对较低,可获得横向尺寸较大的氧化石墨烯。

超声波法简单直接,安全环保,适用于大批量地生产石墨烯悬浮液,或通过喷涂等其他方式能够制作半透明导电薄膜和导电复合物以及传感器等。但是,液相超声法存在着石墨烯在溶剂中会团聚的弊端,虽然可以通过加入表面活性剂以及对石墨烯进行化学修饰来防止团聚,但是所得到的石墨烯悬浮液的浓度仍然较低,限制了其应用。若能通过改变超声条件可控性地生产各种所需浓度的石墨烯悬浮液,那么液相超声生产石墨烯将有非常广阔的应用前景。

### 3 普通机械剥离法

#### 3.1 球磨法

球磨法被广泛应用于超细粉体的制备<sup>[49]</sup>。物料在球磨过程中被粉碎是由于研磨体对其冲击与研磨作用的结果。若以某一单独颗粒为研究对象,则在球磨过程中它可能反复地受到研磨压应力的作用,致使存在于该颗粒表面上固有的或新生成的裂纹扩张,进而导致其破碎或产生塑性变形,使之被磨细。球磨法主要包括行星式球磨和搅拌球磨。

##### 3.1.1 行星式球磨

行星式球磨能够提供较高的能量,是制备石墨烯的有效工艺。当球磨机的转盘转动时,球磨罐在绕转盘轴公转的同时又围绕自身轴心自转,作行星式运动。球磨罐的公转可以产生数倍,甚至数十倍于重力加速度的向心加速度,在强大的离心力作用下,磨球与物料在研磨罐内高速翻滚,相互摩擦,进而对物料产生强烈的剪切力。行星式球磨机操作方便,可以根据产品质量需要,通过调节转速和时间来控制对物料的研磨程度。

Zhao W. F. 等<sup>[50]</sup>采用原位湿法球磨成功地制备出了单碳层以及少数碳层( $\leq 3$  层)的石墨烯,其电导率约  $1.2 \times 10^3 \text{ S/m}$ 。通过对行星式球磨机的转速进行调控,发现在较低转速下球磨,能够降低磨球在法线上的撞击力,同时增强了磨球对石墨片的剪切作用,使石墨烯的晶体结构得到了有效保护。但是,这种方法在

进一步的使用过程中出现了石墨烯的团聚等问题,如果能进行原位湿法化学修饰,就能避免该问题。Wu H. 等<sup>[51,52]</sup>首次利用原位湿法球磨对非氧化石墨功能化,借助石墨烯与聚苯乙烯(PS)上的苯环  $\pi$ - $\pi$  作用力实现非共价键合,从而得到了 PS/graphene 复合材料。其中,PS 的接枝率达到了 85%。同时,PS/graphene 复合材料的渗滤阈值大约为 2.7% (质量分数)。PS/graphene 复合材料有如此低的渗滤阈值主要归功于石墨烯具有较大的径厚比,以及原位湿法化学修饰能使之均匀分散在聚合物中,因此石墨烯在聚合物基体中更易于形成有效的导电通路,从而降低了复合材料的渗滤阈值。湿法球磨不仅可以应用于石墨烯/高分子复合材料的制备,也能制备石墨烯/陶瓷复合材料。Fan Y. C. 等<sup>[53]</sup>研究了行星球磨法制备 GNPs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料,其导电渗滤阈值约为 3% (体积分数,下同),且当 GNPs 的含量为 15% 时,该复合材料的电导率达到了 5709 S/m,比 CNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料高 170%,该工作为制备导电型的石墨烯基陶瓷复合材料开辟了一条新道路。

在湿法球磨制备石墨烯的同时,V. León 等<sup>[54]</sup>报道了利用三聚氰胺干法球磨石墨来制备石墨烯。通过密度泛函理论,可知三聚氰胺二聚体间的氢键使三聚氰胺分子能够牢牢地吸附在石墨烯表面,从而抵消了石墨层间的范德华力,以便于剥离。实验表明,若不加入三聚氰胺而直接干磨石墨,则不能获得石墨烯悬浮液。当行星球磨成功制备出石墨烯后,研究者开始探索利用该法制备功能化石墨烯。I. Y. Jeon 等<sup>[55]</sup>以干冰为磨介,利用行星球磨制备了边缘羧基化石墨烯。经过热脱羧后,其电导率达到了 1214 S/cm。因此,行星球磨法也为大量生产边缘功能化的石墨烯提供了一条可行的途径。

##### 3.1.2 搅拌球磨

甘路平等<sup>[56]</sup>在早期曾报道了搅拌球磨制备超薄片状石墨。他们指出了搅拌球磨的机理:在石墨晶体中,同层碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化形成共价键,剩下的 p 轨道上的电子形成离域  $\pi$  键,所以碳原子间的结合力相当强,不易碎裂。而层与层之间是靠微弱的范德华力相结合,距离较大,容易滑动。当较大的法向力(冲撞力)作用于鳞片石墨表面时,其显示了一种韧性;而当另一种平行的切向力(摩擦力)作用于鳞片石墨表面时,层与层之间易发生错位和滑动。

C. Knieke 等<sup>[57]</sup>利用搅拌湿法球磨成功地制备出了单层和少数层数石墨烯。在球磨过程中,石墨受到了磨球的压力和剪切力。剪切力需要足够大以克服石墨层间的范德华力。同时,压力需要尽量小以防止石

墨片因挤压而断裂。实验发现,搅拌球磨 5h,便会有超过 50% 的石墨片的厚度小于 3nm。而球磨 3h 后就能得到 25g/L 的单层和少数层石墨烯。为了避免团聚,通过加入阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS),使石墨烯均匀分散在去离子水中,得到了稳定的石墨烯悬浮液。

作为一种工业技术,球磨法不仅操作简单,经济实用,而且易于扩大化生产,为石墨烯及其复合材料的大规模制备提供了一条途径。同时,通过控制球磨条件(如转速、时间、磨介、磨球等)可以实现对石墨烯层数及尺寸的调控。但是,在球磨的过程中,石墨片由于受到了磨球的强烈挤压,造成了一些边缘缺陷及纳米孔洞。因此,在以后的工作中,可以尝试通过改进机器的构造及球磨条件以实现剪切力的最大化,并将磨球对石墨烯的撞击力降到最低。

### 3.2 低能纯剪切磨法

低能纯剪切磨法主要用到了臼式研磨仪。臼式研磨仪可以看作是一个电动的研钵,它是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,能有效地避免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<sup>[58]</sup>。

M. V. Antisari 等<sup>[59]</sup>以去离子水为助磨剂,将石墨在臼式研磨仪中研磨 20h 后,获得了具有较高比表面积的超薄石墨片。由于超薄石墨片是由两个旋转体之间产生的纯剪切力引起的塑性变形所致,而没有由磨球撞击引起的冲击变形,因而具有相对完整的晶体结构。但是,这种研磨方法剥离出的石墨片厚度还不能到达单层石墨烯的级别,主要是因为臼式研磨仪提供的能量有限,从而限制了其所能提供的剪切力。

### 3.3 三辊磨剥法

最近,Chen J. F. 等<sup>[60]</sup>巧妙地将用于橡胶生产的三辊研磨机进行连续化剥离石墨烯(图 1)。他们用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增容聚氯乙烯(PVC)制备高分子胶黏剂,将其覆盖辊筒,模拟胶带,利用胶黏剂强大的黏性剥离石墨。其实质类似胶带法,但其独特之处在于弥补了胶带法间歇式操作的缺点,实现了石墨剥离的连续化。通过 AFM 表征,可以得到石墨烯的厚度为 1.13~1.41nm,考虑到石墨烯与云母片间可能存在毛细水层以及硅片表面约 1nm 的粗糙度,这个厚度能够推测出得到的是单层或双层石墨烯。另外,通过控制剥离条件,如剥离时间,高分子胶黏剂的种类,辊的转速等能提高单层石墨烯的产率。

三辊剥离法成功地“放大”了胶带法,将石墨烯的剥离连续化,不仅有望制备出高质量的石墨烯,而且易于进行大量生产以及原位复合制备出石墨烯/聚合物

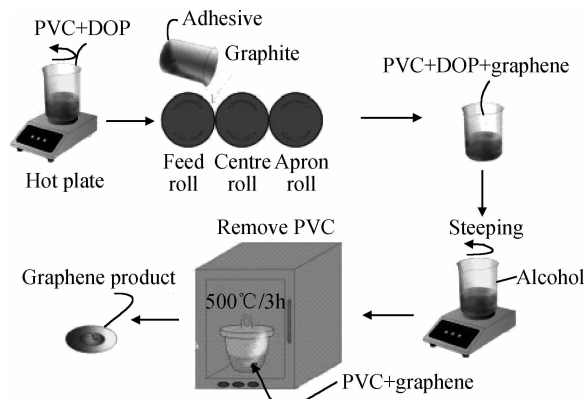


图 1 三辊剥离过程示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the approach used to exfoliate natural graphite by a three-roll mill<sup>[60]</sup>

复合材料。

## 4 结论与展望

英国曼彻斯特大学的 A. K. Geim 等<sup>[1]</sup>凭借胶带法剥离出的石墨烯获得了诺贝尔物理学奖,预示着机械剥离法的巨大潜力。机械法制备石墨烯的最大特点就是在剥离过程中没有对石墨进行氧化作用,因此能够获得高质量的石墨烯。其中,微机械剥离法生产成本低,适用于基础科研,却难以大规模生产;超声波法制备石墨烯的过程不涉及到化学变化,操作简单,但产品易于团聚;球磨法生产石墨烯同样具有成本低,操作简单的优点,同时能够对石墨烯与高分子以及金属、陶瓷等材料进行原位复合。

当前,石墨烯研究和应用的关键是如何大规模、低成本、可控地制备石墨烯。作为一种典型的机械剥离法,球磨法把颇具潜力的机械力化学应用于石墨烯的生产,其工艺简单,易于量产,并且通过控制球磨条件可以实现对石墨烯层数及尺寸的调控,这必将为工业化生产石墨烯提供一条非常可行的路线。同时,由于球磨法的生产成本较低,一旦其实现了对石墨烯的规模化生产,将会带来无穷的市场价值,甚至将掀起纳米材料产业的革命。

### 参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306 (5696): 666—669.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183—191.
- [3] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene [J]. Nature Nanotechnology,

- 2008,3(8):491—495.
- [4] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385—388.
  - [5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902—907.
  - [6] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498—3502.
  - [7] ZHANG L L, ZHOU R, ZHAO X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(29): 5983—5992.
  - [8] 何铁石, 赵龙, 刘志成, 等. 石墨烯基超级电容器电极材料研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2011, 30(12): 71—73.  
HE Tie-shi, ZHAO Long, LIU Zhi-cheng, et al. Research progress of graphene-based composites for supercapacitor electrodes[J]. *Electronic Components and Materials*, 2011, 30(12): 71—73.
  - [9] 余泉茂, 王仁清. 石墨烯制备及其在超级电容器中的应用研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(8): 7—13.  
YU Quan-mao, WANG Ren-qing. Research on preparation and application of graphene as electrode in supercapacitors[J]. *Materials Review*, 2012, 26(8): 7—13.
  - [10] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展[J]. *科学通报*, 2009, 54(18): 2657—2666.  
FU Qiang, BAO Xin-he. Progress in graphene chemistry[J]. *Chinese Sci Bull*, 2009, 54(18): 2657—2666.
  - [11] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. *中国科学*, 2009, 39(9): 887—896.  
HUANG Yi, CHEN Yong-sheng. Functionalization of graphene and their applications[J]. *Sci China*, 2009, 39(9): 887—896.
  - [12] 陈国华. 石墨烯材料科技与产业现状[R]. 北京: 科学出版社, 2012. 21—24.
  - [13] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHIEDIN F, et al. Two dimensional atomic crystals[J]. *PNAS*, 2005, 102(30): 10451—10453.
  - [14] BOURLINOS A B, GOURNIS D, PETRIDIS D, et al. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids[J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6050—6055.
  - [15] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558—1565.
  - [16] BERGER C, SONG Z M, LI X B, et al. Electron confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191—1196.
  - [17] BERGER C, SONG Z M, LI T B, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 19912—19916.
  - [18] OBRAZTSOV A N. Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 212—213.
  - [19] LI X S, CAI W W, COLOMBO L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon iso-tope labeling[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268—4272.
  - [20] SHU H B, CHEN X S, TAO X M, et al. Edge structural stability and kinetics of graphene chemical vapor deposition growth[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3243—3250.
  - [21] SUTTER P W, FLEGE J I, SUTTER E A. Epitaxial graphene on ruthenium[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(5): 406—411.
  - [22] PAN Y, ZHANG H G, SHI D X, et al. Highly ordered, millimeter scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru(0001)[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(27): 2777—2780.
  - [23] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes[J]. *Solid State Commun*, 2007, 143(1—2): 101—109.
  - [24] FASOLINO A, LOS J H, KATSNELSON M I. Intrinsic ripples in graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 858—861.
  - [25] 唐多昌, 李晓红, 袁春华, 等. 石墨烯机械剥离法[J]. *西南科技大学学报*, 2010, 25(3): 16—18.  
TANG Duo-chang, LI Xiao-hong, YUAN Chun-hua, et al. Preliminary study of high quality graphene prepared by mechanical exfoliation[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2010, 25(3): 16—18.
  - [26] PANG S P, ENGLERT J M, TSAO H N, et al. Extrinsic corrugation-assisted mechanical exfoliation of monolayer graphene[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(47): 5374—5377.
  - [27] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197—200.
  - [28] ZHANG Y B, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201—204.
  - [29] NOVOSELOV K S, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene[J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1379—1379.
  - [30] OHASHI Y, KOIZUMI T, YOSHIKAWA T, et al. Size effect in the in-plane electrical resistivity of very thin graphite crystals[J]. *TANSO*, 1997, 180: 235—238.
  - [31] ZHANG Y B, SMALL J P, PONTIUS W V, et al. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 073104-1—073104-3.
  - [32] PERRET R, RULAND W. The microstructure of PAN-based carbon fibres[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1970, 3: 525—532.
  - [33] 王延相, 刘玉兰, 王丽民, 等. 由聚丙烯腈基碳纤维制备石墨烯薄膜的探索研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(3): 520—523.  
WANG Yan-xiang, LIU Yu-lan, WANG Li-min, et al. Preparation and research of graphene sheets from PAN based carbon fibers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(3): 520—523.
  - [34] CHEN G H, WENG W G, WU D J. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique[J]. *Carbon*, 2004, 42(4): 753—759.

- [35] CHEN G H, WENG W G, WU D J, et al. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(12): 2329—2335.
- [36] 张洪艳, 王海泉, 陈国华. 新型导电填料——纳米石墨微片[J]. *塑料*, 2006, 35(4): 42—45.  
ZHANG Hong-yan, WANG Hai-quan, CHEN Guo-hua. A new kind of conducting filler—graphite nanosheets [J]. *Plastics*, 2006, 35(4): 42—45.
- [37] WENG W G, CHEN G H, WU D J. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foiled graphite nanocomposites [J]. *Polymer*, 2003, 44(26): 8119—8132.
- [38] CHEN G H, WENG W G, WU D J. Nonlinear conduction in the nylon6/foiled graphite nanocomposites above the percolation threshold[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(1): 155—167.
- [39] HERNANDEZ Y, NICOLosi V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563—568.
- [40] COLEMAN J N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(23): 3680—3695.
- [41] KHAN U, O'NEILL A, LOTYA M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. *Small*, 2010, 6(7): 864—871.
- [42] 颜肖慈, 罗明道. 界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 12—15.
- [43] 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.
- [44] GUARDIA L, FERNANDEZ-MERINO M J, PAREDES J I, et al. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants[J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1653—1662.
- [45] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282—286.
- [46] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906—3924.
- [47] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217—224.
- [48] 吉莉, 张天友, 张东. 超声波频率和作用方式对剥离氧化石墨的影响[J]. *材料开发与应用*, 2011, 26(1): 42—44.  
JI Li, ZHANG Tian-you, ZHANG Dong. Influence of ultrasonic frequencies and modes on exfoliation of graphite oxide[J]. *Development and Application of Materials*, 2011, 26(1): 42—44.
- [49] 方景光. 粉磨工艺及设备[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2002. 1—4.
- [50] ZHAO W F, FANG M, WU F R, et al. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(28): 5817—5819.
- [51] WU H, ZHAO W F, HU H W, et al. One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized graphene nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8626—8632.
- [52] WU H, ZHAO W F, CHEN G H. One-pot in situ ball milling preparation of polymer/graphene nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(5): 3899—3903.
- [53] FAN Y C, WANG L J, LI J L, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(6): 1743—1749.
- [54] LEÓN V, QUINTANA M, HERRERO M A, et al. Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(39): 10936—10938.
- [55] JEON I Y, SHIN Y R, SOHN G J, et al. Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling[J]. *PNAS*, 2012, 109(15): 5588—5593.
- [56] 甘路平, 程起林, 顾达. 石墨超细片状磨碎的机理及方法[J]. *化工生产与技术*, 1999, (22): 28—30.  
GAN Lu-ping, CHENG Qi-lin, GU Da. Mechanism and method of grinding natural scale graphite into laminate ultrafine particles in water[J]. *Chemical Production and Technology*, 1999, (22): 28—30.
- [57] KNIEKE C, BERGER A, VOIGT M, et al. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination [J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3196—3204.
- [58] 江莞, 范宇驰, 刘霞, 等. 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[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(1): 12—20.  
JIANG Wan, FAN Yu-chi, LIU Xia, et al. Preparation of graphene by mechanical exfoliation and its application in preparation of graphene/ceramic composites[J]. *Materials China*, 2011, 30(1): 12—20.
- [59] ANTISARI M V, MONTONE A, JOVIC N, et al. Low energy pure shear milling: a method for the preparation of graphite nano-sheets[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(11): 1047—1050.
- [60] CHEN J F, DUAN M, CHEN G H. Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19625—19628.

**基金项目:**国家自然科学基金面上项目资助(51373059);福建省产学研重大项目资助(2013H6014)

**收稿日期:**2012-12-16;**修订日期:**2013-07-07

**作者简介:**段森(1988—),男,硕士研究生,从事石墨烯和C/C复合材料制备的相关研究工作,联系地址:福建省厦门市集美区集美大道668号华侨大学材料科学与工程学院(361021),E-mail:duan@hqu.edu.cn

**通讯作者:**陈国华(1964—),男,教授,博士,从事石墨烯的制备及其聚合物基复合材料研究,联系地址:福建省厦门市集美区集美大道668号华侨大学泛华科技大楼石墨烯工程实验室(361021),E-mail:hdchg@hqu.edu.cn