

# 山东天然鳞片石墨微波法制备石墨烯片

传秀云

(北京大学 地球与空间科学学院 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

石墨烯是由单层碳原子成六方环、构成二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料, 是目前已知世界上强度最高、最薄的材料 (Geim & Novoselov, 2007)。自从2010年诺贝尔物理学奖以来, 石墨烯成为碳科学的热点问题。因为优异的电学、力学性能, 石墨烯有可能成为高性能纳米电子器件、场发射材料、气体传感器及能量存储材料等。但是, 目前, 石墨烯产量低、价格高、层片小。石墨烯的低成本、大面积、无缺陷、高产率的制备是该领域的主要难题, 制约其发展和应用。

我国拥有大量优质的大鳞片石墨, 结晶程度高。作为天然碳源-天然石墨有可能成为制备石墨烯片的重要原料。本文采用我国优势天然石墨资源为原料、用微波法制备石墨烯片, 对于我国天然石墨的应用以及石墨烯片制备有重要意义。

## 1 实验材料与过程

石墨烯主要原料: 山东平度某石墨矿天然鳞片石墨。石墨矿经破碎、球磨、初级浮选、砂磨与多级浮选、精选等工艺提纯后得到石墨粉, 采用“一种无硫碳石墨的制备方法” (Chuan 等, 2011; Zhang, 2011), 制备成高纯低硫石墨, 其

中, 硫的含量远低于 $50 \times 10^{-6}$ 、碳含量达到99.99%。以这种高纯低硫鳞片石墨为原料, 浓硝酸、过氧化氢和乙酸共同氧化插层, 用微波辐射辅助加热膨化制备高膨胀率的膨胀石墨, 利用超声分散技术结合离心分离, 得到纳米级的石墨烯薄片。采用X射线粉晶衍射仪 (XRD, Rigaku RINT 2000) 分析产物物相特征、环境扫描电子显微镜 (ESEM, FEI Quanta 200F) 观察产物形貌、激光拉曼光谱仪 (Raman, Renishow System1000, 英国) 分析产物结构, 用原子力显微镜 (AFM, CSPM5500, 本原纳米仪器) 分析石墨烯片的形貌表征, 并测定其厚度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 天然石墨和制备的石墨烯片在电子显微镜下的形貌特征

经过微波膨化处理, 天然鳞片石墨沿c轴膨胀, 形成蠕虫状, 盘旋成螺旋状, 形成了高膨胀率膨胀石墨 (图2a)。经超声分散处理, 石墨层片分散成片 (图2b), 但仍粘连在一起, 离心分散后, 形成独立的很薄的石墨烯片 (图2c)。

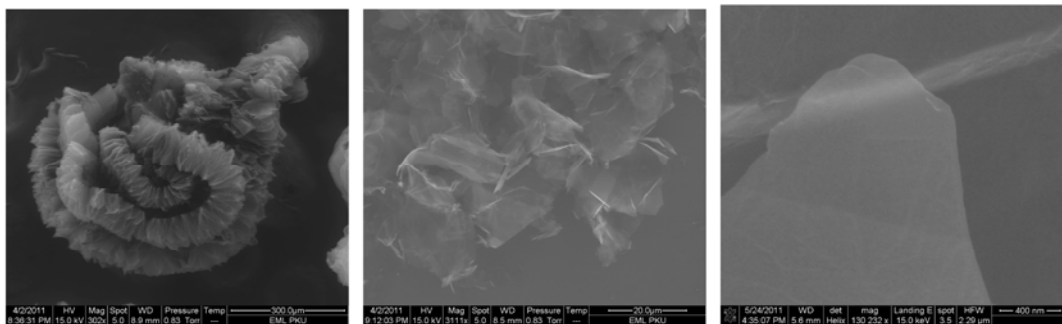


图1 天然鳞片石墨为原料制备的膨胀石墨(a)、超声分散得到的石墨烯薄片(b)以及经超声分散并离心后的石墨烯薄片(c)的SEM形貌。

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 40972027)

作者简介: 传秀云, 女, 1965, 教授, 博导, 主要从事矿物材料教学和研究工作. E-mail: yxchuan@pku.edu.cn

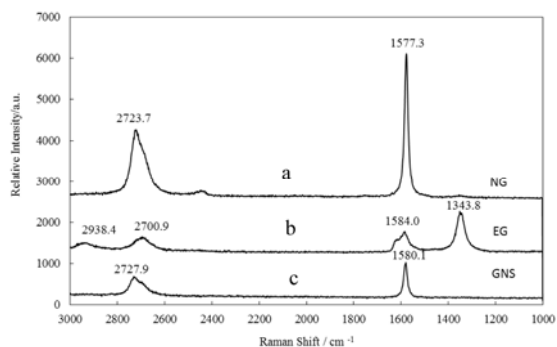


图2 天然鳞片石墨原料(NG)制备的膨胀石墨(EG)以及经超声分散并离心后的石墨烯薄片(GNS)SEM 形貌

## 2.2 天然石墨和制备的石墨烯片的拉曼光谱分析

天然鳞片石墨的激光拉曼光谱特征峰为  $1580\text{ cm}^{-1}$  的 G 峰和  $2700\text{ cm}^{-1}$  的 2D 吸收峰 (图 3)。根据峰位和峰形分析, 为高结晶度的石墨。制备成可膨胀石墨后, 产生大量结构缺陷, 在  $1343.8\text{ cm}^{-1}$  处出现明显 D 峰。合成石墨烯片后, 又恢复了石墨原料的两个特征峰 ( $1580\text{ cm}^{-1}$  的 G 峰和  $2700\text{ cm}^{-1}$  的 2D 峰)。然而, 石墨烯的 G 峰比石墨原料高约 3 个波数。根据 G 峰的峰形、与 2D 峰强度的对比分析认为 (Ferrari 等, 2006), 制备得到多层石墨烯片。

## 2.3 天然石墨和制备的石墨烯片的原子力显微镜特征分析

根据原子力显微镜高度分析认为, 采用天然

鳞片石墨制备石墨烯片厚度约为  $1.1\text{ nm}$  (图 4)。按照单层石墨烯理论厚度  $0.335\text{ nm}$  计算, 合成的层状石墨薄片为 3 个碳原子层厚的石墨烯。

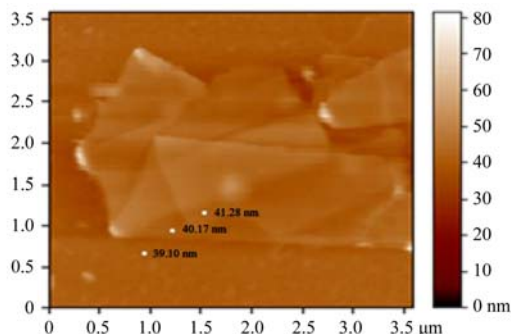


图3 用天然鳞片石墨 HN 制备得到的石墨烯的 AFM 形貌图像

## 3 结 论

以天然鳞片石墨为原料, 采用化学插层的方法, 利用微波膨化后能够制备盘旋卷曲状高膨胀率的膨胀石墨, 经超声分散、离心分离成功获得了薄片状石墨片; 根据拉曼光谱、原子力显微镜分析认为, 以天然鳞片石墨为原料, 通过微波膨化可制备约为 3 个碳原子层的石墨烯片。该方法是一种快速、有效、环境相容性好、成本低廉的石墨烯纳米片制备方法。

## 参 考 文 献:

- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, 6:183-191.  
 Chuan XY, Zhang XL, Zhou SH, Qin L, Tang Y. One method prepared graphite without sulfur. Patent, CN 201110067693. 2, March 21, 2011.  
 Zhang Xiao-lin. Ph.D. thesis, Peking University. 2011: 65-78.  
 Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18):7401-1-4.