

三维石墨烯空心球的制备及应用现状研究

林轩宇, 岳红彦*, 高鑫, 张虹, 姚龙辉, 郭二军

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 三维石墨烯空心球除了保留石墨烯本身优良的机械性能和导电、导热等物理性能外, 还具有中空三维形貌和大的比表面积。相比于二维石墨烯, 球形的三维石墨烯空心球可以增大与溶液的接触面积, 拓展其应用空间, 越来越受到研究者的关注。综述了三维石墨烯空心球的制备方法和应用研究, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: 石墨烯空心球; 制备方法; 应用前景

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0056-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.014

Preparations and applications of 3D hollow graphene balls

LIN Xuan-yu, YUE Hong-yan*, GAO Xin, ZHANG Hong, YAO Long-hui, GUO Er-jun

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: 3D Graphene balls not only has the excellent mechanical and physical properties such as electric and heat conductivity, but also has three-dimensional hollow morphology and a large specific area. Moreover, 3D graphene balls can also increase the contact area with solution, compared with 2D graphene, attracting more and more attention in recently years. The preparation methods and application status of 3D graphene balls are reviewed in this paper. The application prospects is also proposed.

Key words: graphene balls; preparation method; application prospect

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道结合且只有单原子层厚度的二维材料, 是构成碳质材料的基本单元^[1], 具有优良的机械性能和物理性能。石墨烯的弹性模量和抗拉强度分别为 1.02 TPa 和 130 GPa^[2], 杨氏模量为 1.05 TPa, 泊松比为 0.186^[3]。石墨烯电学性能亦极好, 室温电子/空穴迁移率达 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[4]。同时, 石墨烯具有良好的热学性能, 热导率约为 5 000 W/(V·S)^[5]。石墨烯的比表面积达到 2 630 m^2/g ^[6]。因此, 石墨烯广泛应用于复合材料、电化学、光学以及生物医学等方面。目前, 石墨烯的制备方法主要有机械剥离法^[7]、化学气相沉积法(CVD法)^[8]和还原氧化石墨烯法^[9]。

石墨烯的平面二维结构大大降低了石墨烯与溶液的接触面积, 限制了石墨烯在电化学及传感器方面的应用。因此, 研究者设计将原本的石墨烯的二维平面结构转变成三维的中空球状结构, 从而获得具有不同直径的、形变场稳定的石墨烯空心球。分散开的石墨烯空心球既保留原来碳的网状结构, 又增加了与溶液接触面积, 拓展了石墨烯的应用空间。目前, 在电化学、传感器等领域, 该三维石墨烯空心球开始有一些研究。

1 三维石墨烯空心球的制备方法及应用研究

目前, 制备三维石墨烯空心球均采用模板法, 首先制备出球形模板, 再通过化学气相沉积、多元醇热解或石墨烯包覆模板的方法, 使石墨烯沉积或包覆在模板表面, 去掉模板后, 制备出与原模板形状和尺寸相同的三维石墨烯空心球。常用的模板有镍、二氧化硅、纳米氧化镁和分子球形颗粒等。而且可根据控制模板的直径来控制三维石墨烯空心球的直径, 如用水合肼还原氯化镍制备镍颗粒模板时, 可通过改变反应物的浓度、反应物之间的摩尔比以及反应温度制备出不同粒径的镍球^[10]。Jae-Young Choi等^[11]在实验温度和反应物浓度相同的条件下, 利用不同摩尔浓度的氯化镍、水合肼、氢氧化钠制备出不同直径的镍颗粒模板, 通过多元醇热解法制备石墨烯空心球时, 可通过改变多元醇的浓度等参数改变石墨烯的层数。采用化学方法制备石墨烯包覆模板时, 可通过石墨烯的包覆量改变石墨烯的厚度。化学气相沉积的方法制备石墨烯空心球时, 可通过碳源的浓度等反应条件来控制石墨烯的层数。

1.1 化学气相沉积法

鲁焱琦^[12]以二氧化硅球为模板制备石墨烯空

收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(51201052); 黑龙江省自然科学基金(LC2015020); 哈尔滨理工大学青年拔尖创新人才培养计划项目(201306)

作者简介: 林轩宇(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为电化学生物传感器, 0451-86392258, xylin0706@163.com; 岳红彦(1978-), 男, 博士, 教授, 从事电化学以及金属基复合材料的研究, 通讯联系人, 0451-86392258, hyue@hrbust.edu.cn。

心球。首先采用溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯为原料合成单个分散的二氧化硅球^[13]。并以制备出的分散的二氧化硅球为模板,采用化学气相沉积法,在管式炉 960℃ 温度下通入甲烷气体,沉积 1 h,在二氧化硅球表面沉积碳,最后用 10% HF 刻蚀二氧化硅,得到石墨烯空心球。二氧化硅球的直径随着正硅酸乙酯量的增加而增大,且加入 TEOS 可以得到单分散的二氧化硅。当加入 1.5 mL 和 8 mL TEOS 时,二氧化硅球的直径分别为 180、360、400 nm。由此可以用该方法制备直径尺寸不同的石墨烯空心球。

He 等^[14]采用纳米氧化镁模板,以氢氧化钾为活化剂,将其与沥青一同放入管式炉中,在氩气或氮气的保护下,以 5 K/min 的速率升温至 423 K,保温 30 min,再升温至 1 073 K,保温 1 h。然后用盐酸和去离子水去除无机杂质,在 383 K 下干燥后得到三维石墨烯空心球。并将该石墨烯空心球用于超级电容器的电极材料进行电化学性能测试。结果表明,在电流密度为 0.05 A/g 时,其比容达到了 321 F/g;增大电流密度至 20 A/g,其比容仍可保持为 244 F/g。在 1 000 次循环充放电之后,其容量保持在 94.4% 以上,显示出很好的循环稳定性。

1.2 碳化包覆法

Yoon 等^[15]利用水合肼还原氯化镍的方法制备镍球后,用多元醇包覆在镍球表面,在 250℃ 醇解和 500℃ 退火碳化处理,最后用稀盐酸刻蚀镍,得到多层中空三维石墨烯空心球,如图 1 所示,其中石墨烯的厚度大约为 3 nm。并将制得的三维石墨烯空心球作为锂电池的阳极,并对其电化学性能进行测试。结果表明,在 300 mA/g 的高电流密度下,该电极保持较好的循环稳定性,在 25 次循环后,经退火处理与未经退火处理的石墨烯空心球电容量剩余分别为 82.3% 和 75.5%。

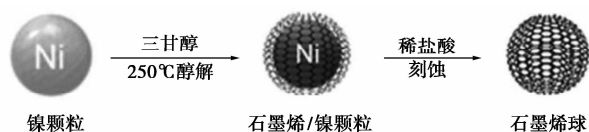


图1 石墨烯空心球的制备过程

Li 等^[16]用水合肼还原氯化镍的方法制备镍球,将镍球加入含有少量 NaOH 溶液的三甘醇中,220℃ 保温 12 h,使碳包覆在镍球表面。随后将其在氩气的保护下于 550℃ 进行退火处理,并用稀盐酸刻蚀镍,得到石墨烯空心球。将石墨烯空心球用电泳沉积法沉积在不锈钢表面,利用等离子体增强化学气

相沉积法,在 300℃ 时引入 SiH_4 气体,沉积 5 h 使硅沉积在石墨烯空心球表面。最后用原子层沉积方法在 150℃ 下使氧化铝包覆在硅的表面,制备了石墨烯空心球/硅/氧化铝复合材料。将该复合材料作为电极,在电流密度为 1 A/g,100 个循环后,测得电容为 1 560 mA·h/g,电容保留 85%,平均每个循环损失率为 0.16%。其中石墨烯空心球的作用是在电化学循环中提供三维结构,并解决充放电试验中硅的膨胀导致硅球结构破坏的问题。氧化铝薄层有利于减少固体电解质界面的形成。

Liu 等^[17]以二氧化硅球为模板,加入 80 mg 多巴胺,多巴胺首先在二氧化硅球表面发生聚合反应,在氮气保护下 400℃ 热处理 2 h,使聚合物碳化,然后在 800℃ 进一步热处理 3 h,将产物用氢氟酸处理以除去二氧化硅球模板,得到石墨烯空心球。

1.3 氧化石墨烯包覆法

Kim 等^[18]首先用 Hummers 法^[19]制备氧化石墨烯(GO)片,再将 GO 与氯化镍混合,在温度为 70℃ 下磁力搅拌 2 h 后加入水合肼进行还原,之后加入 1 mol/L 的 NaOH,反应 2 h 后用乙醇和去离子水清洗。再用化学气相沉积法,在管式炉中于 700℃ 下通入甲烷和氢气,使石墨烯包覆在镍球表面,同时,在高温下将 GO 还原成石墨烯,用盐酸刻蚀镍,最后得到石墨烯和石墨烯空心球的复合材料。将 GO 片和石墨烯空心球结合的优点是石墨烯空心球在加入后可以防止 GO 片的结块,中间过程中镍球的生成,不仅可以作为石墨烯空心球生长的模板,而且可以作为催化剂修复化学气相沉积过程中石墨烯的缺陷。该工艺制备的复合材料大大增加了材料的导电率及比表面积。测得该产物的电导率为 18 620 S/m,比表面积为 527 m^2/g ,使之在双电层电容器中具有极佳的表现。

Cai 等^[20]以二氧化硅球为模板,将 Hummers 法制备的 GO 加入到制备好的二氧化硅球溶液中,加入去离子水,超声分散后冷冻干燥,得到 SiO_2/GOs 核壳结构,将复合材料在氩气保护下 800℃ 还原 GO,最后用质量分数为 20% 的氢氟酸刻蚀掉二氧化硅,得到石墨烯空心球。将材料应用于锂离子电池中,当电流密度高达 5 000 mA/g 时,比容量达到 249.3 mAh/g,表现出优异的电化学性能。

Trung 等^[21]首先用 Hummers 法制备 GO,将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与 GO 片按质量比 96:4 的比例混合,由于溶液中 PMMA 带有正电荷,GO 带有负电荷,利用静电吸附的原理使 GO 吸附在球形的

PMMA 球表面,用聚苯胺(PANI)作形貌控制剂加入上述制得的产物中,以保持石墨烯空心球的形貌,之后在室温、搅拌的情况下用三氯甲烷刻蚀 PMMA 4 h,再用水合肼还原 GO,从而制得三维的石墨烯空心球。并将其作为超级电容器的电极,进行了电化学测试。结果表明,该电极在电流密度为 1 A/g 时比容量为 331 F/g。在循环稳定性测试中,进行 500 次的充放电试验后,电容只损失了 14%。

Fan 等^[22]用聚苯乙烯(PS)作模板制备出掺杂氮的石墨烯空心球并应用于超级电容器的研究。在双电层电容器中,无论是水质或有机电解液,纯净石墨烯片堆积导致的电极的比容量不足,为 200 F/g^[23-24]。较好的改进办法就是向石墨烯中掺入其他原子,氮的原子结构及强的键结合均与碳相似,由此,将氮引入石墨烯空心球中。首先用 Hummers 法制备 GO,将 GO 与水配制成 0.5 mg/mL 的溶液,将 PANI 溶解在二甲基乙酰胺中配置成质量浓度为 20 mg/mL 的溶液。随后将 PANI 缓慢加入石墨烯溶液中。再将直径为 370 nm 的 PS 加入,运用层自组装技术将 GO/PANI 包覆在 PS 微球表面,最后在纯氮气中 800℃ 煅烧 2 h,除去 PS 后得到氮掺杂的石墨烯空心球。结果表明,该材料在电流密度为 1 A/g 时的比容量为 381 F/g,明显地提高了材料的电化学性能。

2 三维石墨烯空心球的应用前景

目前,三维石墨烯空心球的研究仍然是一个较新的课题。石墨烯空心球相比二维石墨烯,既保留了石墨烯自身的优良的机械性能和导电导热等性能,又大大地增加了与溶液的接触面积,拓展了其空间应用。另外,由于石墨烯空心球的中空结构特点,可以提高导电性能。因此,将石墨烯空心球应用于超级电容器、生物传感器等电化学领域中,具有很大的发展前景。随着研究的深入,石墨烯空心球的优异性能一定可以得到很好的利用,最终可以将其做成电子电化学以及传感器等领域的先进材料。

参考文献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183 - 191.
 [2] Lee C G, Wei X D, Kysar J K, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321: 385 - 388.
 [3] Liu F, Ming P M, Li J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(6): 064120.

[4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146: 351 - 355.
 [5] 独涛, 张洪迪, 范同祥. 石墨烯/金属复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(2): 121 - 129.
 [6] Stoller M D, Park S, Y Z. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498.
 [7] Meyer C J, Geim A K, Novoselov K S, *et al.* The structure of suspended graphene sheets[J]. *Nature Materials*, 2007, 446: 60 - 63.
 [8] Reina A, Jia X T, Ho J, *et al.* Few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30 - 35.
 [9] Li D, Muller M B, Gilje S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nanosheets*, 2008, 3(2): 101 - 105.
 [10] 翟爱霞, 蔡雄辉. 水溶液湿化学法可控制备超细镍粉[J]. *粉末冶金技术*, 2009, 10(5): 357 - 361.
 [11] Choi J Y, Lee Y K, Yoon S M, *et al.* A Chemical route to large-scale preparation of spherical and monodisperse Ni powders[J]. *American Ceramic Society*, 2005, 88(11): 3020 - 3023.
 [12] 鲁焱琦. 单分散二氧化硅球的制备及其直接催化生长石墨烯空心球[J]. *化工技术与开发*, 2015, 6(44): 20 - 22.
 [13] Stober W, Fink A, Bohn E J. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62 - 69.
 [14] He X J, Zhang H B, Zhang H, *et al.* Direct synthesis of 3D hollow porous graphene balls from coal tar pitch for high performance supercapacitors[J]. *Materials Chemistry A*, 2014, 2(46): 19633 - 19640.
 [15] Yoon S M, Choi W M, Baik H, *et al.* Synthesis of multilayer graphene balls by carbon segregation from nickel nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6803 - 6811.
 [16] Li B, Yao F, Bae J J, *et al.* Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries[J]. *Science Reports*, 2015, 5: 7659.
 [17] Liu R, Mahurin S M, Li C, *et al.* Dopamine as a carbon source: The controlled synthesis of hollow carbon spheres and yolk-structured carbon nanocomposites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 6799 - 6802.
 [18] Kim K H, Yang M H, Cho K M, *et al.* High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures[J]. *Science Reports*, 2013, 3(11): 3251.
 [19] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *American Chemical Society*, 1958, 80: 1339.
 [20] Cai D D, Ding L X, Wang S Q, *et al.* Facile synthesis of ultrathin-shell graphene hollow spheres for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 139: 96 - 103.
 [21] Trung N B, Tam T V, Kim H R, *et al.* Three-dimensional hollow balls of graphene-polyaniline hybrids for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 89 - 96.
 [22] Fan W, Xia Y Y, Tjiu W W, *et al.* Nitrogen-doped graphene hollow nanospheres as novel electrode materials for supercapacitor applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243: 973 - 981.
 [23] Huang Y, Liang J J, Chen Y S, *et al.* An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors[J]. *Small*, 2012, 8: 1805 - 1834.
 [24] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y. Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. *Physical Chemistry C*, 2009, 113: 13103 - 13107. ■