

## 上海微系统所在大尺寸石墨烯制备及导热应用方面获进展

石墨烯材料的可控制备是石墨烯行业的基础，更是石墨烯在下游应用中充分发挥性能优势的关键。在批量制造石墨烯材料的过程中，精确控制石墨烯片层厚度、横向尺寸和化学结构等参数已成为石墨烯在热管理、新能源、纤维等领域应用的瓶颈。鳞片石墨剥离技术是发展最为成熟的石墨烯规模化制备技术之一，该方法已实现石墨烯片层厚度和化学结构的精确控制，但在横向尺寸调控方面仍面临挑战，典型的石墨烯横向尺寸分布在几百纳米到几个微米以内。单一石墨烯片的横向尺寸越大，所组装构建的宏观结构在导热、导电和力学等性能方面具有更大的提升潜力和空间。因此，亟待发展横向尺寸在几十微米、甚至几百微米的大尺寸石墨烯材料规模化高效可控制备技术，而实现这一目标必须从制备机理上创新和突破。

近日，针对传统技术利用长时间、强氧化剂环境氧化剥离石墨存在剪切破碎严重、横向尺寸难保持等关键科学问题，中国科学院上海微系统与信息技术研究所丁古巧课题组在前期独创的“离域电化学解理”方法（*Chemical Engineering Journal*）和“预解理再剥离”技术（*Carbon*）的基础上，提出了“氧化新鲜石墨烯网络结构”新策略。该策略首先利用离域电化学法深度解理石墨获得多孔的石墨烯网络结构，然后对获得的石墨烯多孔网络结构进行氧化剥离，因多孔网络结构为氧化剂的输运提供了高速通道，实现了氧化剂当量和氧化剥离时间的同步大幅减小（图1a），氧化剂当量从通常报道的2-5减少至1，氧化时间从通常的3-5 h下降到1 h，为大尺寸石墨烯材料的制备提供了新思路。

该方法在不引入后续筛选处理的情况下实现了大尺寸高晶格质量氧化石墨烯的高效制备。将石墨剥离过程中横向尺寸保持率提高到目前文献报道最好水平的1.5-2倍，将氧化石墨烯的平均尺寸极限从~120  $\mu\text{m}$ 提升到~180  $\mu\text{m}$ （图1b）。结构表征数据表明，所制备的水相可分散大尺寸氧化石墨烯具有完全不同于传统氧化石墨烯的晶格结构，也不同于一般的石墨烯，是介于氧化石墨烯和高质量石墨烯之间的一种特殊结构石墨烯材料。氧化剂当量和氧化时间同时减少抑制了石墨/石墨烯碎裂，并在很大程度上保留了石墨原料的 $\text{sp}^2$ 结构，在剥离形成的石墨烯片中形成了“晶区网络包围非晶区岛”的特殊晶格结构（图1c）。机理研究发现，深度预解理石墨结构并保持其“新鲜性”对于石墨烯横向尺寸保持至关重要，传统方法在预解理和氧化剥离体系之间切换时引入的洗涤干燥等过程不可忽视。现有预解理方法较难将石墨解理成石墨烯网络结构，且溶液体系切换不可避免的片层“回叠”效应在很大程度上破坏了新构建的氧化剂输运通道。相反，“离域电化学解理”体系较好地匹配了氧化剥离体系，从根本上避免了不同体系切换造成的不良影响，是“氧化新鲜石墨烯网络结构”策略成功的关键。

进一步的物性结果（图2）表明，大尺寸高质量石墨烯具有良好水相分散性，可组装形成层状结构宏观膜。与绝缘的传统氧化石墨烯膜不同，在不经还原处理情况下大尺寸高质量石墨烯宏观膜表现出良好的导电性，电导率达到305.3 S m<sup>-1</sup>。同时，相对于小尺寸氧化石墨烯，大尺寸高质量石墨烯构建的宏观膜具有优异的力学性能，杨氏模量达到21.2 GPa，拉伸强度达到392.1 Mpa，分别是小尺寸石墨烯膜的~3倍和~5倍。大尺寸高质量石墨烯在构建石墨烯导热厚膜方面表现出明显优势，制备的100  $\mu\text{m}$ 石墨烯厚膜导热系数达到 $1576.1 \pm 26.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，超过此前文献报道水平，体现了大尺寸石墨烯的导热优势。

上述工作突破了氧化石墨烯的平均横向尺寸极限，拓展了氧化石墨烯的物性空间，形成了水相可分散大尺寸高质量氧化石墨烯的可规模化制备技术，并从材料层面为石墨烯基器件热管理体系、力学增强结构、导电复合材料的性能突破和应用升级提供了新的解决方案。相关研究成果以Oxidating Fresh Porous Graphene Networks toward Ultra Large Graphene Oxide with Electrical Conductivity为题，在线发表在Advanced Functional Materials上。研究工作得到国家自然科学基金等的支持。

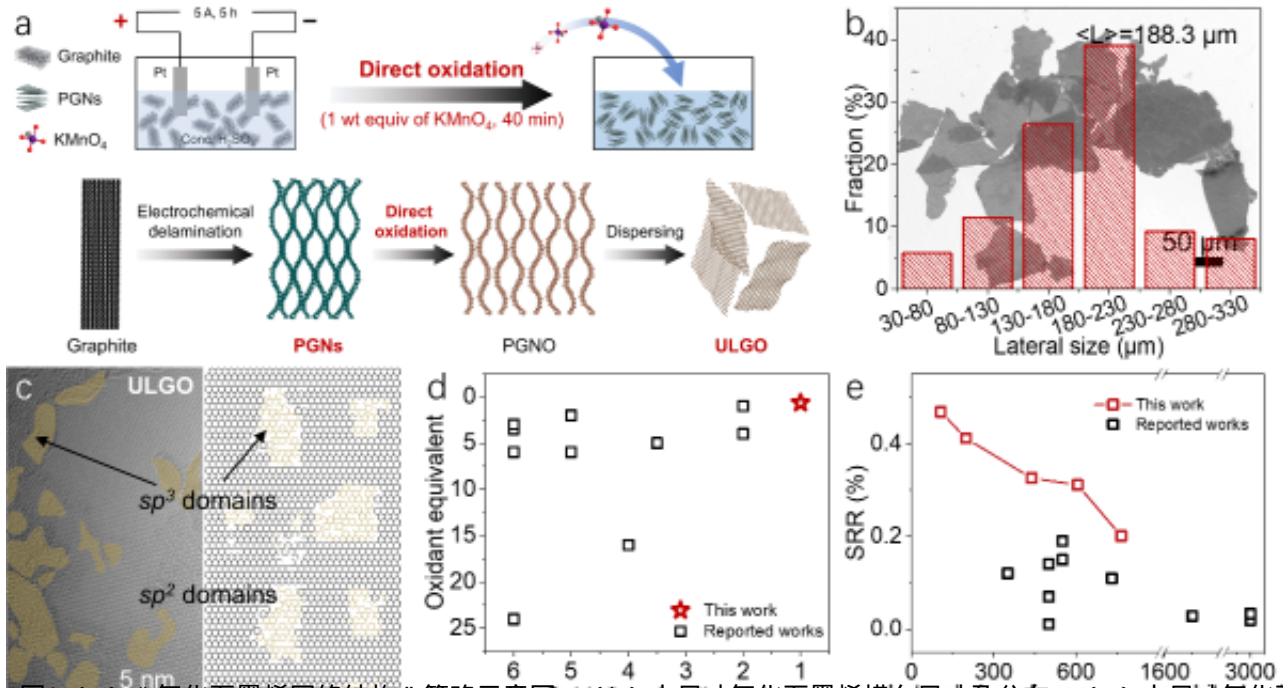


图1. (a) “氧化石墨烯网络结构”策略示意图；(b) 大尺寸氧化石墨烯横向尺寸及分布；(c) 大尺寸氧化石墨烯的晶格结构分析；(d、e) “氧化新鲜石墨烯网络”策略的优势。

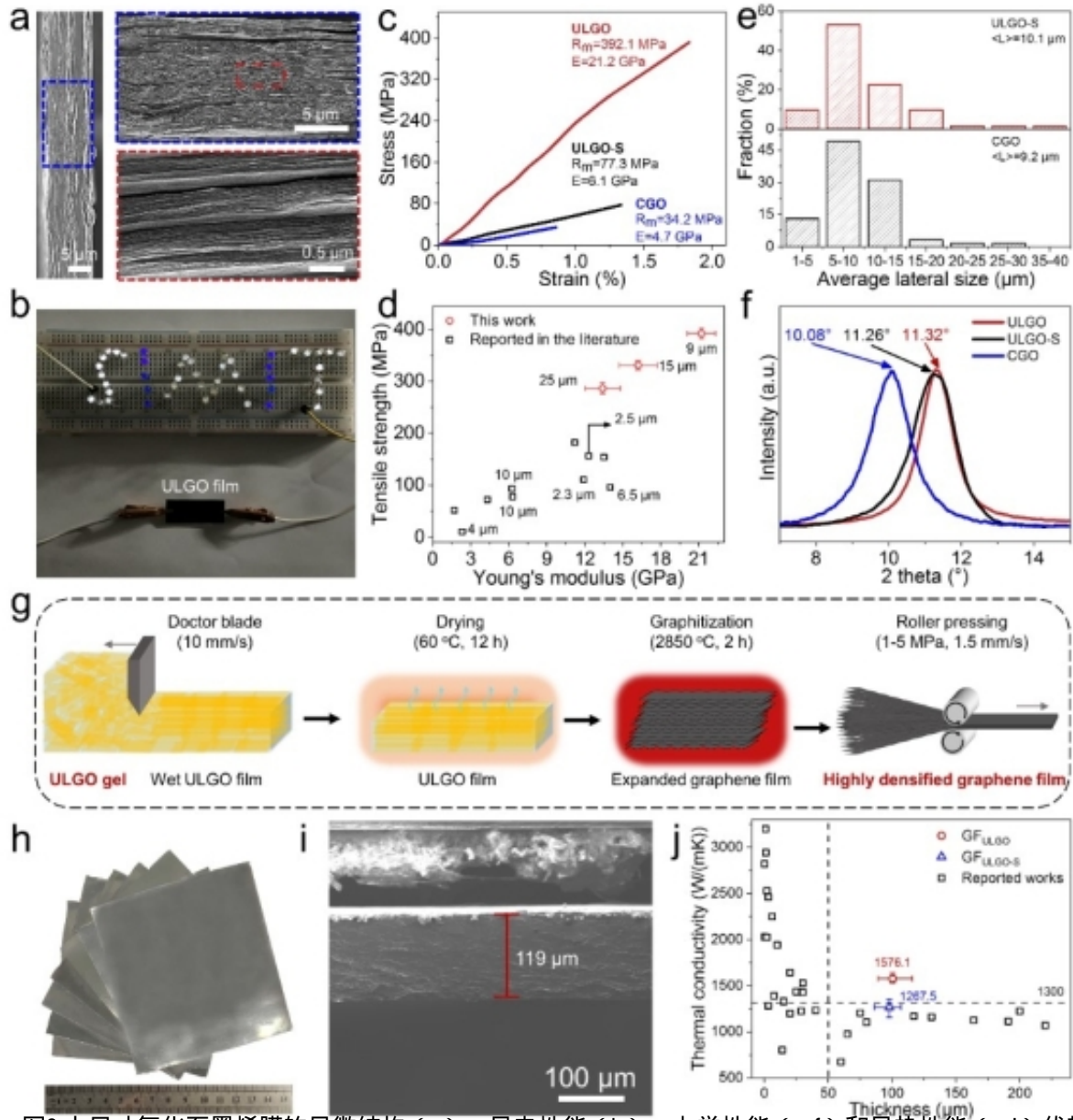


图2.大尺寸氧化石墨烯膜的显微结构 (a)、导电性能 (b)、力学性能 (c-f) 和导热性能 (g-j) 优势。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/185128.html>