石墨烯空心微球制备方法的研究进展

王艺晨[a] 罗 静[a*] 刘 仁[a] 戴胜华[b]
([a]江南大学化学与材料工程学院;[b]无锡市爱邦特种电线有限公司 江苏 无锡 214000)

摘 要 石墨烯被认为是一种颇具潜力的新型材料,具有优异的导电性能、力学性能以及大的比表面积,但石墨烯极易因为片层间的分子间作用力以及 π-π 作用而发生堆叠团聚。构筑三维空心微球结构不仅能够有效阻止石墨烯片团聚,从而保证大的比表面积与优异的性质,还具有结构规整、尺寸可调的独特优势。本文对近年来石墨烯空心微球的制备方法进行了阐述,主要按照模板法与无模板法两大类进行了整理与分析,又将模板法分为硬模板法与软模板法两类来叙述,对石墨烯空心微球的制备过程中应用到的多种技术进行了介绍与举例,并分别对硬模板法、软模板法、无模板法各自的优缺点进行了分析与总结。

关键词 石墨烯;空心微球;制备方法
中图分类号:O647 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2020)12-1374-10
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2020.12.200163

石墨烯具有导电率高、比表面积大、机械性好、抗腐蚀和耐高温等优异的物理和化学性能,在传感、电池/电容器、催化和电磁屏蔽等许多领域有着广阔的应用前景。但是二维石墨烯片的层间 π-π 作用使得石墨烯片层间极易发生堆叠团聚,很大程度上影响了石墨烯材料的优异性质并限制了其应用与发展[1-2]。

研究表明,将二维片状的石墨烯构建成三维空心结构可以有效克服石墨烯片层间的堆叠与团聚,进而大幅度保留其原有的理论性质。三维材料的主要结构有网络、框架、多孔薄膜、花朵状、气凝胶、泡沫、空心微球等等,而在众多三维结构中,空心微球具有其特殊优势。空心微球指一类直径尺寸在纳米至数毫米、内部中空的球壳型材料,其材质无机、有机或有机无机复合皆可。空心微球具有密度低、分散性好、比表面积大、结构规整、尺寸可调等优点,在封装、催化、能量存储、吸附、磁学、光学以及生物医药领域有着广泛的应用[3-4]。

石墨烯空心微球的制备方法主要可分为模板法和无模板法,而模板法中,又可根据模板的不同分为硬模板法和软模板法。

1 硬模板法制备石墨烯空心微球

硬模板法是目前最常用的制备石墨烯空心微球的方法。硬模板法是指在制备过程中,以一些固体颗粒作为模板,在其表面吸附上石墨烯片层,随后通过高温煅烧或溶液刻蚀的方法除去模板,从而得到所需的石墨烯空心微球。最常使用的硬模板主要有无机非金属颗粒(比如二氧化硅纳米粒子等)、聚合物微球(比如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)、金属颗粒等[3]。这些作为模板的固体颗粒大多需要一定的前处理,比如使之表面带正电等,以利于后续步骤中石墨烯或前驱体利用静电作用吸附在模板表面[5-8]。自组装技术、层层自组装技术(LBL)以及化学气相沉积技术(CVD)等方法常被用于石墨烯在模板表面的吸附。

1.1 自组装技术

氧化石墨烯(GO)本身带负电,边缘带有大量的含氧基团,使其较容易地参与各类反应,从而对 GO

2020-06-01 收稿,2020-06-22 修回,2020-07-23 接受
国家自然科学基金(51873080)资助
通讯联系人:罗静,教授; Tel/Fax:0510-85917763; E-mail:jingluo19801007@126.com; 研究方向:导电复合材料的制备及应用

进行改性使之带不同电荷。基于静电相互作用的自组装技术常常被应用于使 GO 包覆在模板表面,以形成初步的壳层。Yan 等[5]通过静电相互作用使带负电的氧化石墨烯纳米片(GONs)组装到聚乙烯亚胺(PEI)修饰的磺化聚苯乙烯微球(PSMs)上,与三聚氰胺相混合后在 N_2 气氛下进行热解,去除 PSMs 的同时完成了 GONs 的还原与氮掺杂,得到了氮掺杂石墨烯空心微球(NGHMs)。虽然在煅烧过程中 GONs 收缩使 NGHMs 发生变形,但其空心微球结构与高氮含量(特别是吡啶氮和石墨氮含量)仍旧赋予了 NGHMs 极高的催化活性。

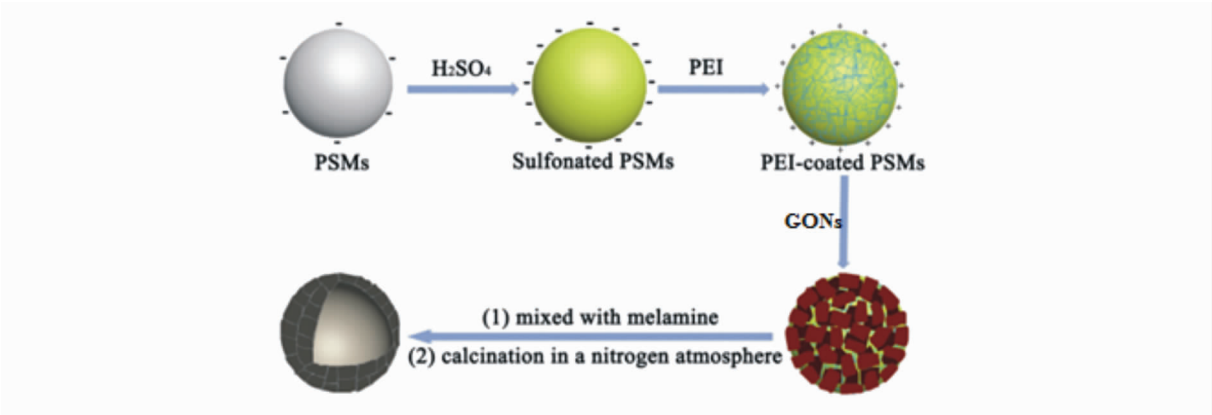


图 1　NGHMs 的制备过程示意图[5]

Fig. 1　Schematic illustration of the construction process of NGHMs[5]

Jiang 等[6]用相似的方法制备了硼氮共掺杂的空心石墨烯微球作为氧还原反应(Oxygen Reductive Reaction,ORR)催化剂。以氨基修饰的二氧化硅纳米粒子(NH_2-SiO_2)为模板,带负电的 GO 通过静电相互作用包裹在 NH_2-SiO_2 上,添加三氟化硼氨(NH_3BF_3)并在 180 ℃下进行水热处理 12 h 完成硼氮共掺杂,最后将产物在 Ar 气氛中煅烧,除去 NH_2-SiO_2 模板的同时将 GO 还原。特殊的空心微球结构降低了传质问题的限制,扩大了电解质的可接触表面积,并降低了 ORR 的过电势,这使所得的空心微球除了具有低廉的成本和良好的稳定性外,还有望取代常用的金属/碳催化剂对 ORR 反应进行有效电催化。

Trung 等[7]以带正电荷的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为模板,先通过静电相互作用使 GO 吸附在 PMMA 粒子表面得到 PMMA/GO 颗粒,随后将其与苯胺单体混合并引发苯胺聚合,得到 GO 与聚苯胺包覆的 PMMA 颗粒,最后用氯仿刻蚀掉 PMMA 核,并用肼还原 GO 得到三维石墨烯-聚苯胺复合球(3D-HBGP)。对得到的三维复合空心微球进行电化学测试,发现虽然制备得到的 3D-HBGP 球与球之间有比较严重的粘连,但其表现出优异的电容性能,而且在弯曲状态下电化学性能未发生显著降低,在柔性超级电容器电极材料方面具有较好的应用前景。

Fan 等[8]首先制备了聚苯胺/聚苯乙烯微球,再将聚苯乙烯刻蚀,得到聚苯胺空心球(PANI-HS),再将 PANI-HS 水分散液与 GO 水溶液混合,带负电的 GO 通过静电作用吸附在带正电的 PANI-HS 表面,最后通过电化学还原得到核壳结构的聚苯胺空心球@ 石墨烯(PANI-HS@ ERGO)复合材料。电化学测试显示 PANI-HS@ ERGO 的电化学性能远优于单纯的 PANI-HS,作者将其归功于石墨烯将相邻的PANI-HS 桥接在一起,提供了导电桥梁,从而在快速充放电过程中促进电解质离子在电极中的快速迁移。作者发现当PANI-HS的壳层厚度较薄(20 nm)时,空心微球材料在除去 PS 的过程中易碎裂;当PANI-HS的壳层厚度较厚(80 nm)时,过量的苯胺单体在球与球之间形成聚苯胺纤维;而当 PANI-HS 的壳层厚度适中(36 nm)时,材料具有最佳的电化学性能。

得益于石墨烯自身的性质,基于静电相互作用的自组装技术在硬模板法制石墨烯空心微球中得到了非常广泛的应用,也为进一步的研究提供了理论依据与实验基础。

1.2　层层自组装技术

在静电吸附的基础上,层层自组装技术也被应用于硬模板法制备石墨烯空心微球。层层自组装作为一种简易的、多功能的表面修饰方法,不仅可以通过选择和调控原料性质来调控所得材料的特性,还

可以通过调节修饰层数来优化材料性质,因此在传感器、分离膜、超疏水/超亲水表面等领域得到了广泛的应用。尽管层层自组装的驱动力得到了广泛扩展,并不仅仅局限于静电力作用,但在硬模板法制备石墨烯空心微球中,主要还是利用静电力进行组装。

Hong 等[9]首先制备了带负电的还原氧化石墨烯(rGO-COO^-)和氨基修饰的带正电的还原氧化石墨烯(rGO-NH_3^+),随后利用层层自组装技术使 rGO-COO^- 与 rGO-NH_3^+ 交替逐层沉积到 PS 模板上,除去模板后即可得到石墨烯空心微球,作者还在层层自组装的过程中向空心微球中引入了金纳米粒子,通过调节自组装的层数来调控中空石墨烯微球中金纳米粒子的掺入量,为制造具有多种功能的中空石墨烯结构带来了新的可能性。

Fan 等[10]通过将聚苯乙烯(PS)微球分别先后浸入 GO 与聚苯胺(PANI)分散液,使 GO 与 PANI 在 PS 球上完成层层自组装,最后通过高温煅烧除去 PS,即可制备得到一种氮掺杂的石墨烯空心球(NGHS)。作者通过控制层层自组装层数制备了NGHS-2bi、NGHS-4bi和NGHS-6bi(分别表示氧化石墨烯/聚苯胺双层膜的数量为 1、2、3),对材料的表征结果显示随着层层自组装的层数增加,纳米球的表面光洁度降低,球与球之间过量并互相缠绕的 GO 与聚苯胺增多,球与球之间的粘连程度增加,球壳的厚度增加。而在这 3 个样品中,NGHS-4bi 具有最高的比电容,较薄或较厚的壳层都会导致较差的电化学性能。

Luo 等[11]运用层层自组装技术将质子化的聚苯胺和磺酸基修饰的带负电荷的石墨烯通过静电作用交替吸附到磺化聚苯乙烯(PSS)微球上,随后用溶剂将模板 PSS 溶解,得到多层结构的石墨烯/聚苯胺空心微球材料(RGO-PANI HS)。电化学性能探究结果显示,在相同测试条件下三维的 RGO-PANI HS 具有比二维的 RGO-PANI 层层自组装膜高约 32% 的比电容。

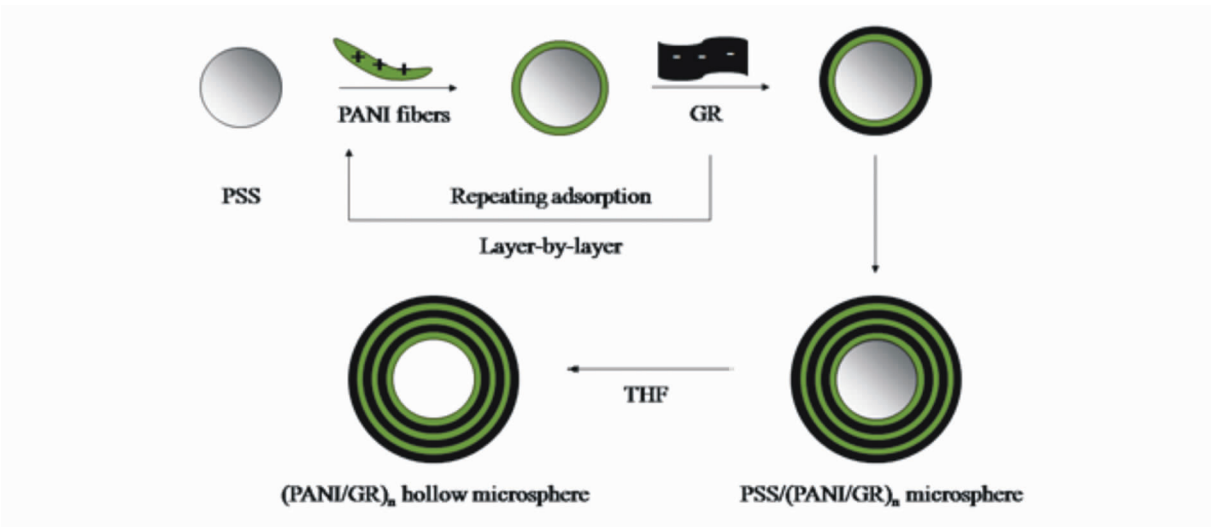


图 2 层层自组装法(LBL)制备聚苯胺/石墨烯复合空心微球[11]

Fig. 2 The illustration of the fabrication procedure of the graphene-PANI hollow spheres (RGO-PANI HS)[11]

硬模板法制备石墨烯空心微球可以通过控制模板来对空心微球的尺寸、直径、内部结构等性质进行调整,而由于目前制备各种微球粒子的技术已经非常成熟,硬模板法制备的空心微球结构规整且可设计性高、尺寸高度规整。但通过高温烧结或化学刻蚀的方法除去模板由于高温或强腐蚀性溶剂的使用,是非常复杂、繁琐、耗时、耗能且危险的。

2 软模板法制备空心微球

软模板法与硬模板法的区别主要在于所用的模板并不是固体颗粒,而是液滴、小囊泡、细菌等[12-14],这类模板的去除相对于固体模板而言更为容易,且除去软模板的过程对空心微球壳层的破坏较小,有时甚至可以通过软模板法一步制备得到空心微球材料。但是由于软模板的可变形性,通过软模

板法制备得到的空心材料往往形态可控性、尺寸稳定性以及单分散性较差。因此,如何在软模板法制空心微球的过程中控制中空结构的单分散性和球形形态,仍旧是该技术的一大挑战。

2.1　喷雾热分解技术

喷雾热解技术是通过将液体以雾状喷入高温气氛中,高温使得溶剂的蒸发与溶质的热分解在瞬间完成,从而直接一步得到纳米粉体。通过喷雾热解法可以得到粒径小、分散性好的粉体,但这种技术对设备和操作要求较高,因为工艺参数对产物性质有着很大的影响。

Sohn 等[15]利用气溶胶喷雾热解技术,令 GO 水分散液与聚苯乙烯(PS)胶体的混合体系在超声雾化作用下形成纳米级的液滴,然后将该纳米液滴通入 500 ℃热腔干燥。在干燥的过程中,GO 片在 PS 胶体表面发生组装,随后聚苯乙烯发生热分解,GO 被同时还原为石墨烯,从而直接得到石墨烯空心微球。喷雾热解方法的一个优点是可以结合多种组分进入气溶胶液滴以达成不同的功能性目的,如作者通过在 GO 水分散液中加入 Fe_3O_4,则最后得到的石墨烯空心微球将具有磁性;加入金纳米粒子,则石墨烯空心微球将具有催化活性。

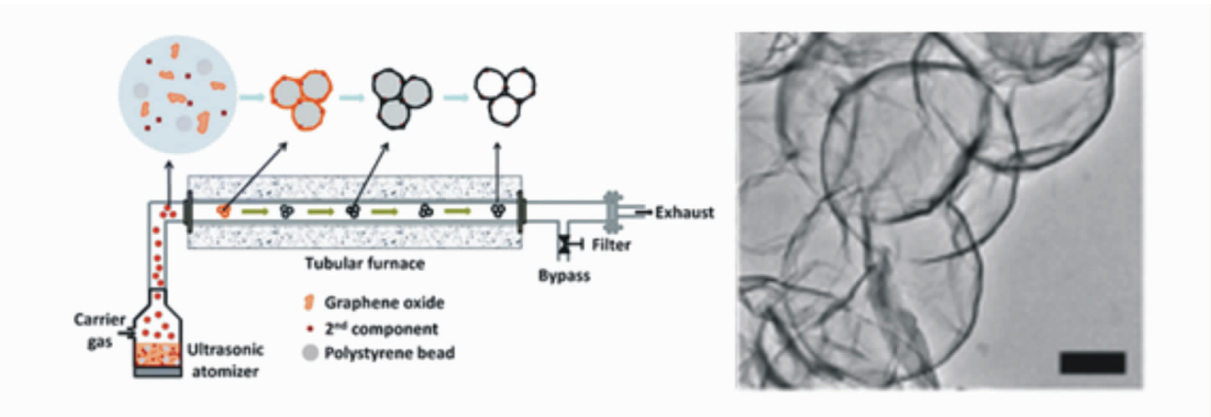


图 3　PS 胶体模板法制备石墨烯空心微球的流程图以及制备得到的石墨烯空心微球的 TEM 照片(标尺:200 nm)[15]

Fig. 3　The schematic of preparation of r-GO capsules and the hollow nature of the spheres shown in TEM image (scale:200 nm)[15]

2.2　微流体技术

微流体技术是近年来快速发展起来的一门全新的交叉学科技术,是通过构建微流体通道系统来对微观尺寸下的复杂流体进行控制、操作和检测,已经在化学、医药及生命科学等领域上取得了极大的进展。

Byun 等[16]通过微流体法制备了 GO 包覆的水凝胶微胶囊,利用玻璃毛细管微流控装置制备了均匀的O/W/O双乳液滴,而添加在水相中间流体的 GO 会吸附在内外水油界面处,当光引发水层中的单体聚合成水凝胶,界面处的 GO 就会形成紧密贴合的氧化石墨烯片层膜。这种方法制备得到的空心微球结构主要由水凝胶支撑,GO 只是紧密贴合在水凝胶空心微球内外形成包覆膜。

2.3　Pickering 乳液法

由于 GO 纳米片的特殊结构,本身自带有亲水的含氧基团与疏水的石墨烯簇,这使得 GO 具有双亲性,可以直接作为乳化剂稳定油水界面。因此,亦有研究者以 GO 纳米片作为颗粒乳化剂,通过 Pickering 乳液法制备石墨烯空心微球。

Guo 等[17]以分散于氨水中的氧化石墨烯作为水相,选择氨水作为分散介质是因为氧化石墨烯在碱溶液中的分散性更好,又以预加热至 90 ℃的橄榄油为油相,在 90 ℃下通过剧烈搅拌乳化制备得到W/O型 Pickering 乳液;在剧烈搅拌下继续升高温度至 95 ℃,以蒸发水相,冷却后经过离心、洗涤和干燥,即可得到空心石墨烯微球(HGOSs)。石墨烯片层之间的范德华力和静电相互作用使石墨烯片紧密结合,得到密实的石墨烯壳层。将所得到的石墨烯微球在 773 K 下碳化 1 h 以减少附着在表面的官能团,得

到的样品其球形表面上出现了约 1 μm 的孔,在可逆锂离子存储方面表现出增强的循环稳定性与倍率性能。

Luo 等[18]以 GO 水分散液作为水相,含六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的甲苯为油相,经过涡漩与超声制备 Pickering 乳液。GO 在油水界面完成组装,并阻止了 HDI 与水的反应,而 GO 片上的羟基和羧酸可以与 HDI 的异氰酸酯基团反应,形成氨基甲酸酯和酰胺键,从而完成交联,交联使得这些微胶囊具有更加稳定的球形结构,不至于在除去内部油相的过程中破碎变形。作者发现基于 HDI 与 GO 的反应完成的交联是非常必要的,没有经过 HDI 交联的石墨烯空心微球虽然可以对金纳米粒子进行封装但无法在酒精中保持稳定,且交联样品比非交联样品表现出更长的释放曲线。

Thickett 等[19]以 GO 作为 Pickering 乳化剂稳定苯乙烯、二乙烯基苯、十六烷的混合油相,并在油相中添加了 AIBN 作为引发剂,水相 GO 水分散液的 pH 控制在 2.4,并添加了少量的 NaCl 以维持恒定的离子强度。水相与油相混合后在冰水浴中超声 10 min 以形成微乳液,N_2气脱氧后在 70 ℃下完成聚合,而苯乙烯与二乙烯基苯聚合后的产物不溶于十六烷,因此会在界面形成聚合物层,去除十六烷后即可得到石墨烯复合空心微球,作者认为这种材料有望在储能、催化和封装材料等领域得到应用。Thickett 的小组[20]还研究了单体、交联剂和引发剂种类,以及疏水剂用量和引发剂浓度对此法制备石墨烯复合空心结构材料的影响。结果发现,由单体、交联剂和引发剂种类与用量等实验条件决定的聚合物聚合速率对产物结构的影响很大:当聚合物聚合速率过快时,会导致反应时聚合液滴内黏度过高,阻止了交联聚合物的有效相分离和向油-水界面的扩散,最终导致只能得到固体颗粒而不是中空微球。作者还发现当以甲基丙烯酸苄酯(BzMA)为主要单体时,得到的中空微球材料具有极低的孔隙率,其有效表面积几乎是苯乙烯为单体时的 60 倍,这主要归因于 BzMA 极高的最终转化率,产生了极为致密的交联壳,这种空心微球能够经受通过水合肼处理的氧化石墨烯的化学还原,这对于中空石墨烯支架的制备有着重要的意义。

Ali 等[21]以 GO 作颗粒乳化剂制备了 SiO_2-GO 复合胶囊用于封装香草油,并完成了对香兰素的持续释放。以 pH = 2.5 的 GO 水分散液为水相,含有质量分数 20% 正硅酸乙酯(TEOS)的甲苯为油相,而需要被封装的香草油被溶解在油相中,两相混合后超声乳化,在搅拌过夜的过程中,作为二氧化硅前体的 TEOS 在酸性条件下发生界面水解与聚合,沉积在 GO 稳定的油水界面上,形成了 SiO_2-GO 复合壳层。其中 GO 不仅提供羧基促进 TEOS 水解,还会为 SiO_2的生长提供成核位点。作者在实验中发现当 TEOS 在油相中的体积分数为 20%、油水体积比为 1∶1 时,制备得到的乳液及胶囊最为稳定。这种封装了香草油的 SiO_2-GO 复合胶囊可以在数周至数月的长时间内持续释放香味,在纺织敷料、洗衣和家庭护理产品中具有潜在用途。

Luo 等[22]以磺化的石墨烯作为 Pickering 乳化剂稳定含有苯胺的油相,通过向乳液中添加引发剂引

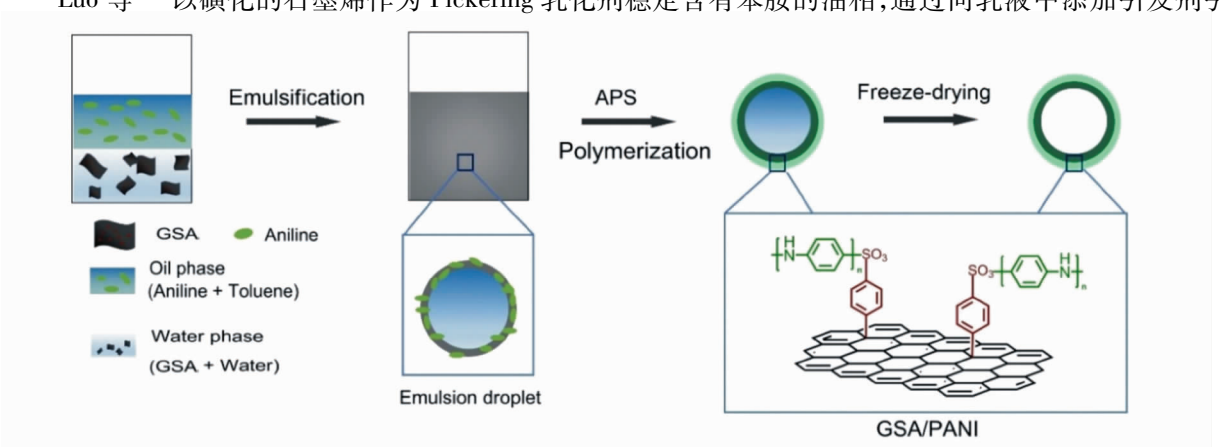


图 4 石墨烯/聚苯胺空心微球的制备流程示意图[22]

Fig. 4 Schematic illustration of the fabrication of graphene-polyaniline hollow spheres (GSA/PANI HS) *via* Pickering emulsion route using sulfonated graphene (GSA) as Pickering stabilizer[22]

发苯胺的界面聚合,苯胺很容易通过静电作用被吸附在磺化石墨烯表面,因此石墨烯与聚苯胺共同形成微球材料的壳体,在去除中心油相后即得到石墨烯/聚苯胺复合空心微球。作者通过调整磺化石墨烯的亲水性、用量,以及油水比等乳化条件,完成了对乳液稳定性、乳液滴尺寸以及均匀性的优化,最终得到了尺寸仅约 15 μm 的稳定 Pickering 乳液。对最后得到的石墨烯/聚苯胺复合空心微球作为超级电容器电极材料的电化学性能进行了探究,其比电容最大可达 545.84 F/g(1 A/g),这相对于二维结构石墨烯/聚苯胺复合材料提高了 131.2%。

与硬模板法制空心微球相比,软模板法去除模板的手段可以更为温和,比如温和蒸发、溶剂溶解等,而且该方法可以容易且有效地向空心微球内部引入其它活性物质或其他操作。然而,由于软模板所固有的热力学不稳定性,对所得空心微球的尺寸稳定性、结构规整性以及微观结构复杂性进行控制仍然是一个挑战,尽管通过一定的手段可以在一定程度上解决该问题,但这一挑战仍然显著影响着软模板法制空心微球的应用;构成空心微球球壳的材料前体可以存在于连续相、分散相、甚至同时存在于两相中;部分软模板自身的结构与稳定性受到许多因素的影响,比如溶剂极性、体系 pH 值和离子强度等[23]。

3　无模板法制备空心微球

模板法作为最为常用的制备空心微球材料的方法,自有其独特的优点,但其固有缺陷亦难以克服。对于硬模板法而言,在制备过程中去除模板是一步十分繁杂、耗时长且耗能高但又必不可少的步骤;而在软模板法中,虽然可以通过一步反应得到空心的纳米微球结构,但所得空心微球的形貌、结构、分散性等重要性质往往难以得到有效控制。无模板法并不需要进行模板的去除过程,从制备步骤上而言更为简洁。

3.1　奥斯特瓦尔德熟化

Zeng 等[24]在 2004 年首次提出了一种基于奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening)机制制备空心微球的无模板方法。奥斯特瓦尔德熟化也称作奥氏熟化,由德国籍物理化学家弗里德里希·威廉·奥斯特瓦尔德(Friedrich Wiliam Ostwald)于 1896 年首次提出[25],描述了一种在固溶体或液溶胶中观察到的、非均匀结构随时间流逝所发生的变化:溶质中较小的结晶或溶胶颗粒发生溶解并沉积到较大的结晶或溶胶颗粒上。随着溶液中过饱和程度的降低,在表面能最小化的驱动下,将会出现亚稳态纳米粒子聚集,而一旦不同大小的粒子相互附着,大粒子就会从较小的粒子那里获取溶质进一步生长,从而孔隙会逐渐在大聚集体的核心中形成并扩大,最后形成空心微球结构[26]。这种由内向外的奥斯特瓦尔德熟化机制已被广泛应用于各种材料的空心微球制备,但多为无机材料。

Bera 等[27]将 GO 和乙酸锌二水合物($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,ZA)分别溶于二甲基甲酰胺(DMF)中,ZA 在 DMF 中形成 ZnO 纳米粒子与 Zn^{2+},Zn^{2+} 吸附在 ZnO 上形成 ZnO/Zn^{2+}。GO 与 ZA 混合后的前体在 95 ℃的空气烘箱中进行热处理 12 h,在这一过程中,ZnO/Zn^{2+} 会与 GO 上的含氧官能团作用,从而将 GO 化学转化为石墨烯(CCG),且随着反应时间的延长,通过奥斯特瓦尔德熟化过程形成了中空的内部,材料由固体微球转变为核-壳微球,最后转变为空心微球。

虽然采用奥斯特瓦尔德熟化过程制备空心微球无需繁复的模板去除过程,步骤简便,所制备的空心微球亦具有均一的尺寸和可控的形貌,貌似结合了硬模板法和软模板法的优点,还避免了它们的缺陷。但是,目前这种策略仅限于一些特定的物质的制备,且基本都是单组分无机非金属材料。上述的研究[27]也是将 GO 包覆在 ZnO 纳米粒子上先行形成纳米复合材料,再借助 ZnO 纳米粒子的奥斯特瓦尔德熟化形成 CCG/ZnO 复合的空心微球材料。

3.2　喷雾干燥法

近年来,还有研究者利用喷雾干燥法来制备石墨烯空心微球。喷雾干燥是一种典型的溶胶-凝胶加工技术,可用于将材料加工成细颗粒,已广泛应用于悬浮干燥、封装、微粉化、结晶等方面。喷雾干燥法制备石墨烯空心微球并不需要过程复杂条件苛刻的乳液制备过程,也避免了表面活性剂的引入,而且喷雾干燥法可以调节 GO 微胶囊的渗透性。

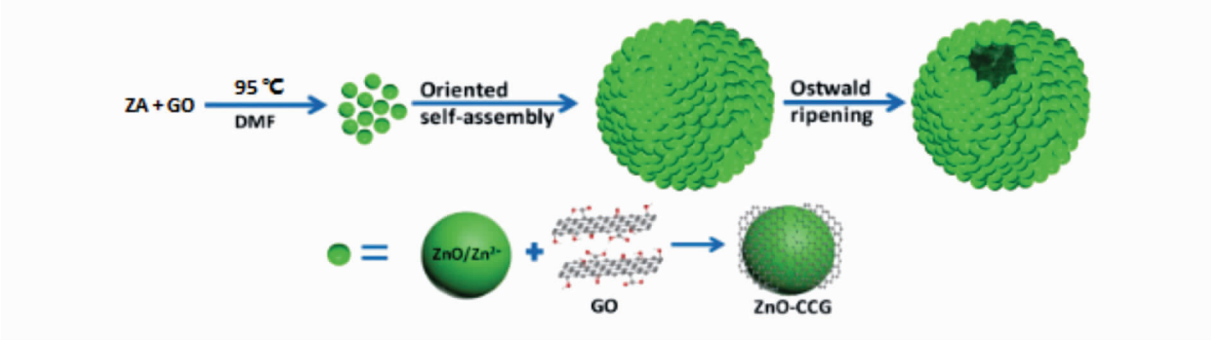


图 5 以氧化锌化学转化石墨烯纳米复合材料为原料,采用溶液法制备多层中空微球的示意图[27]

Fig. 5 Schematic illustration for the development of hierarchical hollow microspheres from ZnO-chemically converted graphene nanocomposite by the solution process[27]

利用喷雾干燥法,陈琛[28]首先制备了褶皱氧化石墨烯微球(fGO):使浓度为 4 mg/g 的 GO 水分散液通过压力雾化成为小液滴,随后经 140 ℃的空气进行热交换,这一过程在几秒内完成,水分的蒸发导致 GO 片的皱缩与和折叠,产物随热空气进入旋风分离中,即可收集得到干燥的 fGO 粉体。之后将 fGO 粉体置于管式炉中,在 N_2 气保护下缓慢升温,在 1300 ℃下保温 1 h,GO 表面在受热条件下快速分解产生气体,发生类似于爆米花形成的反应,最后得到了具有开孔结构的石墨烯空心微球(GMPs)。当石墨烯微球添加的质量分数为 10% 时,复合材料具有最优异的综合吸波性能,且石墨烯空心结构以及一定程度的缺陷可以同时实现多次反射损耗和导电网络构建,有助于提高材料的吸波性能,这为今后石墨烯吸波材料的设计提供了新的思路。

Mei 等[29]发现在 GO 溶液中加入柠檬酸,在经过喷雾干燥和热处理后,能够快速获得石墨烯空心微球。这是由于在喷雾干燥的过程中,柠檬酸与 GO 之间的酯化作用使 GO 片之间发生了一定程度的交联,随后在热处理时 GO 表面的基团分解产生气体,导致微球体积膨胀,此时 GO 片之间的交联使产物保持了球形,从而可以得到空心球结构。作者将该石墨烯空心球用于锂离子电池中,发现可逆放电容量可达到 583.6 mA·h/g,远高于还原氧化石墨烯纳米片的 472.5 mA·h/g。

3.3 电子束辐照法

电子束辐照法也同样可以应用于无模板法制备石墨烯空心微球,但其机理仍旧是利用 GO 受热时

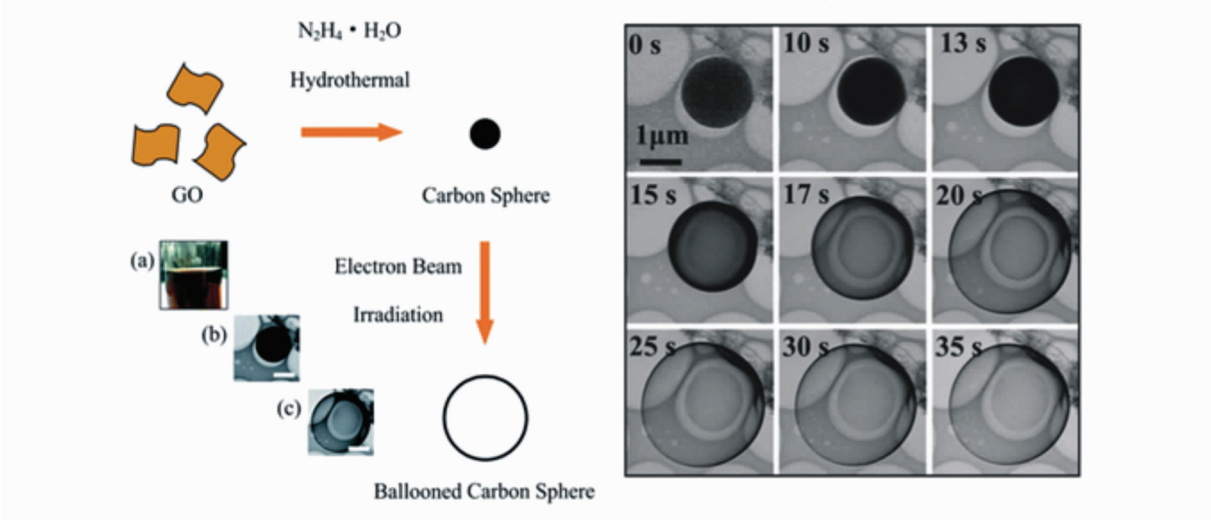


图 6 肼辅助水热法从 GO 前驱体获得固体碳球并经电子束诱发膨胀的示意图以及电子束辐照引起的碳球形状变化的整个过程的 TEM 照片[30]

Fig. 6 Schematic illustration of the hydrazine assisted hydrothermal method to derive solid carbon spheres from GO precursor and the *in situ* TEM image of the whole process of electron beam induced shape changes of carbon sphere[30]

含氧基团会分解产生气体。Wang 等[30]首先通过肼辅助水热法还原氧化石墨烯得到自组装碳球,在对碳球进行电子束辐照处理 20 s 后,碳球发生了显著的体积膨胀并在内部形成中空结构,同时伴随着球壳变薄,此过程类似吹气球,最后达到中空碳球的稳定状态,尺寸不再变大。作者认为自组装碳球的形成可能归因于独特的热液环境和肼的强还原性,但制备得到的碳球仍然含有原子分数 16.7% 的 O,而氧化石墨烯在高温下会产生大量气体。因此,电子束引起碳球形状变化的合理机制是:电子束在辐照过程中产生局部热,当温度达到一定值时,剩余的氧基团将分解并在碳球内产生一定量的气体,造成碳球膨胀成空心碳球。

总体而言,目前通过无模板法制石墨烯空心微球的研究较少。奥斯特瓦尔德熟化适用范围狭窄,而利用 GO 受热时含氧基团分解产生气体的喷雾干燥法与电子束辐照法都涉及高温过程。无模板法制石墨烯空心微球无需模板去除这一步骤,但在适用范围以及空心微球形貌规整可控等方面还需要进一步的研究。

4　结论与展望

构建三维空心多孔结构是有效调控石墨烯基材料性能的方法之一,石墨烯空心微球在石墨烯基材料中占据着有力的一席之地。在现有的石墨烯空心微球制备方法中,硬模板法适用范围广,所得空心微球尺寸可调,但步骤繁琐,且模板去除过程易对空心微球的结构造成损伤;软模板法能够较好地保留空心微球原有结构,但空心微球形貌与尺寸的可调节性与稳定性均不如硬模板法;无模板法虽然步骤简便,但目前的研究较少,且反应条件较为苛刻,适用范围亦颇受限制。但总而言之,石墨烯空心微球具有极大的应用价值和发展潜力,其优异的性质与广泛的应用前景必然吸引研究者们的目光。

参　考　文　献

[1] Lee T, Min S H, Gu M, *et al*. Layer-by-layer Assembly for Graphene-based Multilayer Nanocomposites: Synthesis and Applications[J]. *Chem Mater*, 2015, **27**: 3785-3796.

[2] Jiang L, Fan Z. Design of Advanced Porous Graphene Materials: From Graphene Nano Mesh to 3D Architectures[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**: 1922-1945.

[3] Li S, Pasc A, Fierro V, Celzard A. Hollow Carbon Spheres, Synthesis and Applications-A Review[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**: 12686-12713.

[4] Liu T, Zhang L Y, Cheng B, *et al*. Hollow Carbon Spheres and Their Hybrid Nanomaterials in Electrochemical Energy Storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, **9**: 1614-6832.

[5] Yan W, Wang L, Chen C, *et al*. Polystyrene Microspheres-Templated Nitrogen-Doped Graphene Hollow Spheres as Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2016, **188**: 230-239.

[6] Jiang Z, Zhao X, Tian X, *et al*. Hydrothermal Synthesis of Boron and Nitrogen Codoped Hollow Graphene Microspheres with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**: 19398-19407.

[7] Trung N B, Van Tam T, Kim H R, *et al*. Three-Dimensional Hollow Balls of Graphene-Polyaniline Hybrids for Supercapacitor Applications[J]. *Chem Eng J*, 2014, **255**: 89-96.

[8] Fan W, Zhang C, Tjiu W W, *et al*. Graphene-wrapped Polyaniline Hollow Spheres as Novel Hybrid Electrode Materials for Supercapacitor Applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**: 3382-3391.

[9] Hong J, Char K, Kim B S. Hollow Capsules of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Assembled on a Sacrificial Colloidal Particle[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, **1**(24): 3442-3445.

[10] Fan W, Xia Y, Tjiu W, *et al*. Nitrogen-doped Graphene Hollow Nanospheres as Novel Electrode Materials for Supercapacitor Applications[J]. *J Power Sources*, 2013, **243**: 973-981.

[11] Luo J, Ma Q, Gu H, *et al*. Three-dimensional Graphene-Polyaniline Hybrid Hollow Spheres by Layer-by-Layer Assembly for Application in Supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2015, **173**: 184-192.

[12] Yang D, Chen S, Huang P, *et al*. Bacteria-Template Synthesized Silver Microspheres with Hollow and Porous Structures as Excellent SERS Substrate[J]. *Green Chem*, 2010, **12**: 2038-2042.

[13] Wang S, Gu F, L M K. Sonochemical Synthesis of Hollow PbS Nanospheres[J]. *Langmuir*, 2006, **22**: 398-401.

[14] Chen G, Xia D, Nie Z, *et al*. Facile Synthesis of Co-Pt Hollow Sphere Electrocatalyst[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**: 1840-1844.

[15] Sohn K, Joo Na Y, Chang H, *et al*. Oil Absorbing Graphene Capsules by Capillary Molding[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**: 5968-5970.

[16] Byun A, Shim J, Han S W, *et al*. One-pot Microfluidic Fabrication of Graphene Oxide-patched Hollow Hydrogel Microcapsules with Remarkable Shell Impermeability[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**: 12756-12759.

[17] Guo P, Song H, Chen X. Hollow Graphene Oxide Spheres Self-assembled by W/O Emulsion[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**: 4867-4874.

[18] Luo Q, Wei P, Pentzer E. Hollow Microcapsules by Stitching Together of Graphene Oxide Nanosheets with a Di-functional Small Molecule[J]. *Carbon*, 2016, **106**: 125-131.

[19] Thickett S C, Wood N, Ng Y H, *et al*. Hollow Hybrid Polymer-Graphene Oxide Nanoparticles via Pickering Miniemulsion Polymerization[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**: 8590-8594.

[20] Teo G H, Ng Y H, Zetterlund P B, *et al*. Factors Influencing the Preparation of Hollow Polymer-Graphene Oxide Microcapsules *via* Pickering Miniemulsion Polymerization[J]. *Polymer*, 2015, **63**: 1-9.

[21] Ali M, Meaney S P, Abedin M J, *et al*. Graphene Oxide-silica Hybrid Capsules for Sustained Fragrance Release[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, **552**: 528-539.

[22] Luo J, Chen Y, Zheng Y, *et al*. Hollow Graphene-Polyaniline Hybrid Spheres Using Sulfonated Graphene as Pickering Stabilizer for High Performance Supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2018, **272**: 221-232.

[23] Hu J, Chen M, Fang X, *et al*. Fabrication and Application of Inorganic Hollow Spheres[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**: 5472-5491.

[24] Liu B, Zeng H. Symmetric and Asymmetric Ostwald Ripening in the Fabrication of Homogeneous Core-Shell Semiconductors[J]. *Small*, 2005, **1**: 566-571.

[25] Ostwald W. Über die Vermeintliche Isomerie des Roten und Gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung Fester Körper[J]. *Z Phys Chem*, 1900, **34**(1): 495-503(in German).

[26] Kim K, Voorhees P W. Ostwald Ripening of Spheroidal Particles in Multicomponent Alloys[J]. *Acta Mater*, 2018, **152**: 327-337.

[27] Bera S, Pal M, Naskar A, *et al*. Hierarchically Structured ZnO-Graphene Hollow Microspheres Towards Effective Reusable Adsorbent for Organic Pollutant *via* Photodegradation Process[J]. *J Alloy Compd*, 2016, **669**: 177-186.

[28] CHEN Chen. Preparation of Crimpled Graphene Micro-spheres and Its Applications in Composites[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2018(in Chinese).
陈琛. 褶皱石墨烯微球的制备及其在复合材料中的应用[D]. 浙江: 浙江大学, 2018.

[29] Mei R, Song X, Hu Y, *et al*. Hollow Reduced Graphene Oxide Microspheres as a High-Performance Anode Material for Li-Ion Batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2015, **153**: 540-545.

[30] Wang Y, Cao J, Rao J, *et al*. Electron Beam "Ballooned" Carbon Sphere Derived from Graphene Oxide by a Hydrazine Assisted Hydrothermal Method[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 5826-5829.

[31] MU Ya′nan. Study on the Preparation of GR/CNTs/MnO_2 Hollow Composite Microspheres and Its Application in Supercapacitors[D]. Shanxi: Northwest University, 2017(in Chinese).
慕亚男. 石墨烯/碳纳米管/二氧化锰空心复合微球的制备及其在超级电容器中的应用研究[D]. 陕西: 西北大学, 2017.

[32] ZENG Qiang. Design and Preparation of Magnetic Particles-Cotaining Graphene Hollow Micropheres and Their Microwave Absorption Performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017(in Chinese).
曾强. 含磁性粒子石墨烯空心微球的设计、制备及其吸波性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.

[33] XU Zehai. Design of Novel Functionalized Hollow Microspheres and Composites for Versatile Purposes[D]. Zhejiang: Zhejiang University of Technology, 2017(in Chinese).
徐泽海. 新型功能化空心微球及其复合材料制备与性能[D]. 浙江: 浙江工业大学, 2017.

Progress in Preparation of Graphene Hollow Microspheres

WANG Yichen[a], LUO Jing[a*], LIU Ren[a], DAI Shenghua[b]
([a]*School of Chemical and Material Engineering Jiangnan University*, *Wuxi*, *Jiangsu* 214000, *China*;
[b]*Wuxi Aibang Special Electric Wire Co., Ltd*, *Wuxi*, *Jiangsu* 214000, *China*)

Abstract With excellent electrical conductivity, mechanical properties and large specific surface areas, graphene is a new material with great potentials. However, graphene is prone to stacking because of the intermolecular forces and π-π interaction between sheets. Constructing a three-dimensional hollow microsphere structure not only effectively prevents the agglomeration of graphene sheets, ensures a large specific surface area and excellent properties, but also has unique advantages of regular structures and adjustable sizes. This article describes the preparation methods of graphene hollow microspheres reported in recent years. It is mainly arranged and analyzed according to two major categories: template method and templateless method, and the template method is divided into two categories: hard template method and soft template method. Introductions and examples of various technologies applied in the preparation of graphene hollow microspheres are presented. The review concludes with the analyses and summaries of the hard template method, soft template method and templateless method respectively, as well as a discussion of future perspectives.

Keywords graphene; hollow microspheres; preparation method

Received 2020-06-01; Revised 2020-06-22; Accepted 2020-07-23
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51873080)
Corresponding author: LUO Jing, professor; Tel/Fax: 0510-85917763; E-mail: jingluo19801007@126.com; Research interests: preparation and application of conductive composites