



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104812566 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201380061479. 3

代理人 王海宁

(22) 申请日 2013. 11. 22

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 5/00(2006. 01)

13/694, 356 2012. 11. 26 US

B82Y 30/00(2006. 01)

H01B 1/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/071469 2013. 11. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/082008 EN 2014. 05. 30

(71) 申请人 纳米技术仪器公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 M·王 W·熊 A·萨姆

B·Z·扎昂

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

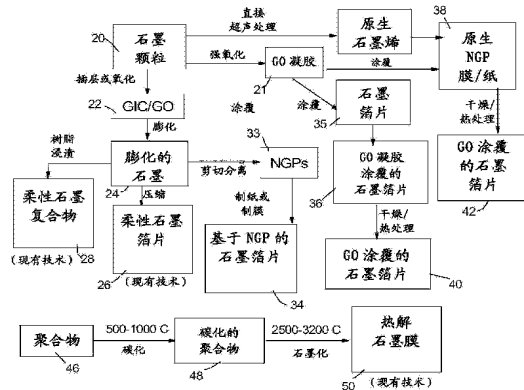
权利要求书3页 说明书27页 附图15页

(54) 发明名称

单体石墨烯层或石墨烯单晶

(57) 摘要

包含石墨烯单晶的单体石墨烯物体,所述石墨烯单晶含有密堆且化学结合的平行石墨烯平面,所述石墨烯平面具有0.335至0.40nm的石墨烯平面间的间距和0.01至10重量%的氧含量,该单体石墨烯层或石墨烯单晶是通过在高于100℃的温度下热处理氧化石墨烯凝胶制得,其中在两个石墨烯平面之间的平均错取向角小于10度,更典型地小于5度。在干燥和热处理时,氧化石墨烯凝胶中的分子化学互联和整合成不含离散石墨鳞片或石墨烯片晶的单体石墨烯物体。该石墨烯单块展现出优异的热导率、电导率、机械强度、表面光洁度、表面硬度和划伤的组合。



1. 包含石墨烯单晶的单体石墨烯物体,所述石墨烯单晶含有密堆且化学结合的平行石墨烯平面,所述石墨烯平面具有 0.335 至 0.40nm 的石墨烯平面间的间距和 0.01 至 10 重量%的氧含量,该单体石墨烯物体是通过在高于 100℃ 的温度下热处理氧化石墨烯凝胶获得的,其中在两个石墨烯平面之间的平均错取向角小于 10 度。

2. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其不含在其中分散的离散石墨鳞片或石墨烯片晶。

3. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述物体是层并且所述单晶在其中没有完整的晶界。

4. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述氧化石墨烯凝胶是由天然石墨或人造石墨的颗粒制成,所述天然石墨或人造石墨由石墨微晶构成,所述石墨微晶具有在晶体学 a- 轴方向的初始长度 L_a 、在 b- 轴方向的初始宽度 L_b 和在 c- 轴方向的厚度 L_c , 并且所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于石墨微晶的初始 L_a 和 L_b 的长度或宽度。

5. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述氧化石墨烯凝胶是由天然石墨或人造石墨的颗粒制成,所述天然石墨或人造石墨由石墨微晶构成,所述石墨微晶具有在晶体学 a- 轴方向的初始长度 L_a 、在 b- 轴方向的初始宽度 L_b 和在 c- 轴方向的厚度 L_c , 并且所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有至少大于石墨微晶的初始 L_a 的两倍或初始 L_b 的两倍的长度或宽度。

6. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中化学结合的平行石墨烯平面含有 sp^2 和 sp^3 电子构型的组合。

7. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有不小于 100 μm 的长度或宽度。

8. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有不小于 1mm 的长度或宽度。

9. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有不小于 1cm 的长度或宽度。

10. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中热处理温度是从 100℃ 至 1000℃, 并且所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 600W/mK 的热导率或大于 2000S/cm 的电导率。

11. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中热处理温度是从 1000℃ 至 1500℃, 并且所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 1300W/mK 的热导率或大于 3000S/cm 的电导率。

12. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中热处理温度是从 1500℃ 至 2500℃, 并且所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 1600W/mK 的热导率或大于 5000S/cm 的电导率。

13. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中热处理温度是从 2500℃ 至 3250℃, 并且所述单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 1700W/mK 的热导率或大于 10000S/cm 的电导率。

14. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其具有大于 1nm 的厚度。

15. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其具有大于 10nm 的厚度并且是光学不透明的。

16. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其具有大于 10 μm 的厚度。

17. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其具有 0.01 至 5 重量%的氧含量。

18. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述氧化石墨烯凝胶由分散在 pH 值不高于 5 的酸性介质中的氧化石墨烯分子构成,并且所述氧化石墨烯分子当处于凝胶态时具有

不小于 20 重量%的氧含量。

19. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中通过将粉末或纤维形式的石墨材料在反应温度下在反应容器中浸入氧化液体介质中持续一段时间而获得所述氧化石墨烯凝胶,所述时间足以获得由分散在液体介质中的氧化石墨烯分子构成的氧化石墨烯凝胶,并且所述氧化石墨烯分子在凝胶状态时具有不小于 20 重量%的氧含量和小于 43000 克 / 摩尔的分子量。

20. 根据权利要求 18 的单体石墨烯物体,其中所述氧化石墨烯分子在凝胶状态时具有小于 4000 克 / 摩尔的分子量。

21. 根据权利要求 18 的单体石墨烯物体,其中所述氧化石墨烯分子在凝胶状态时具有 200 克 / 摩尔和 4000 克 / 摩尔之间的分子量。

22. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其通过如下方式制成:向基底表面上沉积氧化石墨烯凝胶的层和从所述的沉积氧化石墨烯凝胶的层去除残余液体。

23. 根据权利要求 22 的单体石墨烯物体,其中使所述沉积氧化石墨烯凝胶的层经受至少 150°C 的热处理温度以便热还原和 / 或再石墨化。

24. 根据权利要求 22 的单体石墨烯物体,其中使所述沉积氧化石墨烯凝胶的层经受至少 1500°C 的热处理温度以便热还原和 / 或再石墨化。

25. 根据权利要求 22 的单体石墨烯物体,其中使所述沉积氧化石墨烯凝胶的层经受从 300°C 至 1500°C 的热处理温度以便热还原和 / 或再石墨化。

26. 根据权利要求 22 的单体石墨烯物体,其中使所述沉积氧化石墨烯凝胶的层经受从 1500°C 至 2500°C 的热处理温度以便再石墨化。

27. 根据权利要求 22 的单体石墨烯物体,其中使所述沉积氧化石墨烯凝胶的层经受大于 2500°C 的热处理温度。

28. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其中所述氧化石墨烯凝胶是由选自下列的石墨材料的氧化而制成:天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管、或它们的组合。

29. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其具有大于 60 的洛氏硬度值。

30. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其具有大于 1500S/cm 的电导率、大于 600W/mK 的热导率、大于 1.8g/cm³的物理密度和 / 或大于 40MPa 的拉伸强度。

31. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体或石墨烯单晶,其具有大于 3000S/cm 的电导率、大于 1000W/mK 的热导率、大于 2.0g/cm³的物理密度和 / 或大于 80MPa 的拉伸强度。

32. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体或石墨烯单晶,其具有大于 5000S/cm 的电导率、大于 1500W/mK 的热导率、大于 2.1g/cm³的物理密度和 / 或大于 100MPa 的拉伸强度。

33. 根据权利要求 1 的单体石墨烯物体,其含有密堆、无间隙且化学结合的平行石墨烯平面,该平行石墨烯平面具有 0.336 至 0.50nm 的石墨烯平面间的间距和小于 1 重量%的氧含量,其中所述单体石墨烯物体是厚度大于 10nm 的层,不含在其中分散的离散石墨鳞片或石墨烯片晶,并且具有小于 10 度的在两个石墨烯平面之间的平均错取向角,并且是由在高于 500°C 的温度下热处理氧化石墨烯凝胶获得的并且该物体适用于热量扩散或消散。

34. 根据权利要求 33 的单体石墨烯物体,其中所述单体石墨烯层包含具有不完整晶界的多晶体,不含在其中分散的离散石墨鳞片或石墨烯片晶,并且是通过在高于 500°C 的温度

下热处理氧化石墨烯凝胶获得。

35. 生产单体石墨烯物体的方法,所述方法包括:(a) 制备氧化石墨烯凝胶,该氧化石墨烯凝胶具有分散在流体介质中的氧化石墨烯分子,其中该氧化石墨烯凝胶是光学透明或半透明的;(b) 向支承基底的表面上沉积所述氧化石墨烯凝胶的层从而在其上形成沉积的氧化石墨烯凝胶;(c) 从沉积的氧化石墨烯凝胶层中部分地或完全地去除所述流体介质以形成氧化石墨烯层;和(d) 在高于 500°C 的温度下热处理氧化石墨烯层以形成所述单体石墨烯层或石墨烯单晶。

36. 根据权利要求 35 的方法,其中通过将粉末或纤维形式的石墨材料在反应温度下在反应容器中浸入氧化液体中持续一段时间以形成光学不透明的悬浮液来制备所述氧化石墨烯凝胶,所述时间足以获得光学透明或半透明的氧化石墨烯凝胶,其中所述氧化石墨烯凝胶由分散在 pH 值不高于 5 的酸性介质中的氧化石墨烯分子构成,并且所述氧化石墨烯分子具有不小于 20 重量%的氧含量。

37. 根据权利要求 35 的方法,其中通过将石墨材料浸入氧化剂中以形成光学不透明的悬浮液并且允许氧化反应进行直到形成光学透明或半透明的溶液来制备所述氧化石墨烯凝胶,并且其中所述石墨材料选自天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。

38. 根据权利要求 35 的方法,进一步包含压缩所述氧化石墨烯层的步骤。

39. 根据权利要求 35 的方法,其中所述步骤 (b) 和 (c) 包括:从滚筒向沉积区域供应固体基底材料片材,向所述固体基底材料片材的表面上沉积氧化石墨烯凝胶的层从而在其上形成氧化石墨烯凝胶层,干燥所述氧化石墨烯凝胶以形成沉积在所述基底表面上的干燥的氧化石墨烯层,以及在收集器滚筒上收集沉积氧化石墨烯层的基底片材。

40. 根据权利要求 35 的方法,进一步包括在所述收集器滚筒上收集之前,对所述氧化石墨烯层进行压缩的步骤。

单体石墨烯层或石墨烯单晶

发明领域

本发明总体上涉及石墨材料用于散热应用的领域，并且特别涉及氧化石墨烯衍生的石墨烯单块 (monolith) 或者石墨烯单晶，其展现出如下性能的组合：格外高的热导率、高的电导率、高的机械强度、良好的表面抗划伤性和良好的硬度。

发明背景

已知碳具有五种独特的晶体结构，包括金刚石、富勒烯 (0-D 纳米石墨材料)、碳纳米管 (1-D 纳米石墨材料)、石墨烯 (2-D 纳米石墨材料) 和石墨 (3-D 石墨材料)。

碳纳米管 (CNT) 是指以单壁或多壁生长的管状结构。碳纳米管具有几纳米到几百纳米量级的直径。其纵向、空心结构赋予材料独特的机械、电学和化学性质。CNT 是 1-D (一维) 纳米碳或 1-D 纳米石墨材料。

块体天然鳞片石墨是 3-D 石墨材料，每个颗粒由多个晶粒 (或石墨单晶或微晶) 构成，其具有界定邻近石墨单晶的晶界 (无定形或缺陷区)。每个晶粒由互相平行取向的多个石墨烯平面构成。石墨微晶中的石墨烯平面是由占据二维六方晶格的碳原子构成。在给定的晶粒或单晶中，石墨烯平面在晶体学 c- 方向 (垂直于石墨烯平面或基面) 堆叠或通过范德华力结合。虽然一个晶粒中的所有石墨烯平面是互相平行的，典型地一个晶粒中的石墨烯平面和相邻晶粒中的石墨烯平面在取向上是不同的。换言之，石墨颗粒中的不同晶粒的取向典型地从一个晶粒到另一个晶粒不同。

石墨单晶 (微晶) 是各向异性的，沿基面中的方向 (晶体学 a 或 b 方向) 测量的性质显著不同于如果沿晶体学 c- 方向测量 (厚度方向) 的性质。例如，石墨单晶的热导率在基面中 (晶体学 a- 和 b- 轴方向) 可以高达约 1920W/mK (理论值) 或 1800W/mK (实验值)，但沿晶体学 c- 轴方向小于 10W/mK (典型地小于 5W/mK)。因此，由不同取向的多个晶粒构成的天然石墨颗粒具有介于这两个极限之间的性质。在许多应用中非常期望的是生产块体石墨颗粒 (含有单个或多个晶粒)，其具有足够大的尺寸并且所有石墨烯平面沿一个期望方向基本上互相平行。例如，非常期望具有一种块体石墨颗粒 (例如多个石墨烯平面的单体层物体)，所有的石墨烯平面大体上互相平行) 并且该单体层物体对特定应用具有足够大的长度 / 宽度 (例如 $>5\text{cm}^2$ ，对于用作智能手机的 CPU 上的散热片而言)。

可以从石墨微晶提取或分离石墨微晶的成分石墨烯平面以形成碳原子的单独石墨烯片。通常将分离的、单独的石墨烯片称为单层石墨烯。通常将在厚度方向通过范德华力结合的多个石墨烯平面的堆叠体称为多层石墨烯，典型地具有至多 300 层或石墨烯平面 (在厚度上 $<100\text{nm}$)，但更典型地至多 30 个石墨烯平面 (在厚度上 $<10\text{nm}$)，再更典型地至多 20 个石墨烯平面 (在厚度上 $<7\text{nm}$)，并且最典型地至多 10 个石墨烯平面 (在科学界通常被称为少层石墨烯)。将单层石墨烯和多层石墨烯片统称为“纳米石墨烯片晶” (NGP)。石墨烯或 NGP 是新类型的碳纳米材料 (2-D 纳米碳)，其不同于 0-D 富勒烯、1-D CNT 和 3-D 石墨。

早在 2002 年，我们的研究小组开拓了石墨烯材料和相关生产工艺的开发：(1) 在 2012 年 10 月提交的申请，B. Z. Jang 和 W. C. Huang, “Nano-scaled Graphene Plates,” 美国专利号 US 7,071,258 (07/04/2006)；(2) B. Z. Jang 等人, “Process for Producing Nano-scaled

Graphene Plates,”美国专利申请号 10/858,814(06/03/2004);和 (3)B. Z. Jang, A. Zhamu 和 J. Guo, “Process for Producing Nano-scaled Platelets and Nanocomposites,”美国专利申请号 11/509,424(08/25/2006)。

典型地通过用强酸和 / 或氧化剂对天然石墨颗粒进行插层以获得石墨插层化合物 (GIC) 或氧化石墨 (GO) 来得到 NGP, 如图 1(a) (工艺流程图) 和图 1(b) (示意图) 所说明。这最通常是通过如下方式来完成:将天然石墨粉 (图 1(a) 中的 20 和图 1(b) 中的 100) 浸入硫酸、硝酸 (氧化剂) 和另一氧化剂 (例如高锰酸钾或氯酸钠) 的混合物中。产生的 GIC(22 或 102) 实际上是某种类型的氧化石墨颗粒 (GO)。然后将在水中反复地洗涤和冲洗该 GIC 以除去过多的酸, 从而导致氧化石墨悬浮液或分散体, 该悬浮液或分散体含有分散在水中的离散的和视觉上可辨识的氧化石墨颗粒。在该冲洗步骤之后存在两种后续处理路线。

路线 1 涉及从悬浮液中去除水以获得“可膨胀石墨”, 其实质上是大量的干燥 GIC 或干燥氧化石墨颗粒。当可膨胀石墨暴露至典型为 800-1050°C 范围内的温度约 30 秒到 2 分钟时, GIC 发生 30-300 倍的快速膨胀从而形成“石墨蠕虫”(24 或 104), 该石墨蠕虫各自是膨化 (exfoliated) 但大部分未分离或仍然互联的石墨鳞片的集合体。图 2(a) 中呈现出石墨蠕虫的 SEM 图像。

在路线 1A 中, 可以将这些石墨蠕虫 (膨化石墨或“互联的 / 未分开的石墨片的网络”) 再压缩以获得柔性石墨片或箔 (26 或 106), 其典型地具有在 0.125mm (125 μ m) 至 0.5mm (500 μ m) 范围内的厚度。为了生产所谓的“膨胀石墨鳞片”(108), 可以选择使用低强度空气磨或剪切机以简单地打破石墨蠕虫, 所述膨胀石墨鳞片主要包含厚度大于 100nm 的石墨鳞片或片晶 (因此, 按照定义不是纳米材料)。

膨化的石墨蠕虫、膨胀石墨鳞片和石墨蠕虫的再压缩物质 (通常称为柔性石墨片或柔性石墨箔) 都是 3-D 石墨材料, 其在根本上不同于并且明显地区别于 1-D 纳米碳材料 (CNT) 或 2-D 纳米碳材料 (石墨烯)。

如 M. Smalc 等人的美国专利号 US 7,292,441(11/06/2007) 和 US 6,982,874(06/03/2006)、以及 J. W. Tzeng 的美国专利号 US 6,482,520(11/19/2002) 所公开的, 可以将这些柔性石墨 (FG) 箔用作散热器材料, 但其展现出典型地小于 500W/mK (更典型地 <300W/mK) 的最大面内热导率和不大于 1500S/cm 的面内电导率。这些低传导率值是下列的直接结果:许多缺陷, 褶皱或折叠的石墨鳞片, 石墨鳞片之间的中断或间隙, 以及非平行的鳞片 (如图 2(b) 中的 SEM 图像)。许多鳞片以非常大的角度彼此倾斜。该角度被称为错取向角 (mis-orientation angle) 并且在 FG 中它的范围可从约 20 度到约 40 度。

在路线 1B 中, 膨化的石墨经受高强度机械剪切力 (例如使用超声处理器、高剪切混合器、高强度空气喷射磨或高能量球磨机) 以形成分离的单层和多层石墨烯片 (统称为 NGP, 33 或 112), 正如在我们的美国申请号 10/858,814 中所公开的。单层石墨烯可以薄至 0.34nm, 而多层石墨烯可以具有至多 100nm 的厚度。多层 NGP 的厚度是典型地小于 20nm。

路线 2 需要对氧化石墨悬浮液进行超声处理, 以便从氧化石墨颗粒分离 / 脱离出单个的氧化石墨烯片。这是基于如下思想:石墨烯平面间距离已从天然石墨中的 0.335nm 增加至高度氧化的氧化石墨中的 0.6-1.1nm, 显著地减弱了将邻近平面保持在一起的范德华力。超声功率可足以进一步分离石墨烯平面片从而形成分离的、脱离的或离散的氧化石墨烯

(GO) 片。然后可以将这些氧化石墨烯片化学或热还原从而获得“还原的氧化石墨烯”(RGO)，其典型地具有按重量 0.01% -10% 的氧含量，更典型为按重量 0.01% -5%。

NGP 包括单层和多层石墨烯或还原的氧化石墨烯，所述还原的氧化石墨烯具有 0-10 重量% 的氧含量，更典型地 0-5 重量%，并且优选地 0-2 重量%。原生石墨烯具有基本上 0% 的氧。氧化石墨烯（包括 RGO）可以具有 0.01-46 重量% 的氧。氧化石墨烯凝胶（后面将详细描述）典型地含有 20-46 重量% 的氧。本发明的氧化石墨烯凝胶 (gel) 衍生的单体 (unitary) 石墨烯层或石墨烯单晶的氧含量典型为 0.01 到 5 重量%，更典型地小于 2 重量%。

可以指出，用于电子器件热管理应用（例如作为散热器）的柔性石墨箔（通过再压缩膨化石墨蠕虫获得）具有以下主要缺点：

(1) 如前所述，柔性石墨 (FG) 箔展现出相对低的热导率，典型地 <500W/mK 且更典型地 <300W/mK。

(2) 柔性石墨箔也具有低强度和不良的结构完整性。柔性石墨箔分裂的高倾向性使得它们在将其集成到微电子器件的过程中难以操纵。

(3) FG 箔的另一个特点是它们剥落的高倾向性，石墨片易于从 FG 片表面脱离并散出到微电子器件的其它部分。这些高度导电的鳞片（典型地横向尺寸为 1-500 μm 且厚度 >100nm）可能导致电子器件的内部短路和失效。

(4) 由于该原因，必须向柔性石墨箔的表面或两个表面上施加保护性树脂涂层以便防止石墨鳞片的释放。该树脂涂层典型地不是导热或导电的材料，这在需要高传导性的情形中通常是不合需要的特征。在需要电绝缘或电隔离的其它情形中，该树脂层可能带来一些问题（如 FG 层和树脂涂层之间的热膨胀系数和弹性常数的失配，导致在一定数目的热循环之后的分层或剥落）。

可以用作散热器或热界面材料的其它片状石墨材料包括碳纳米管 (CNT) 纸（例如巴基纸）、碳纤维毡（例如碳纳米纤维或 CNF 毡）和碳纸（例如由短的碳纤维制成）。这些石墨片也遭受与 FG 箔类似的缺点。例如，虽然个体的 CNT 或 CNF 单独能展现出高的热导率 (1500-3000W/mK)，然而产生的 CNT 或 CNF 纸或毡典型地展现出小于 100W/mK 且通常小于 10W/mK 的面内热导率，很可能是因为个体 CNT 或 CNF 丝之间的很少且不良的接触，从而为电子流动提供了不足的截面或甚至妨碍电子流动。此外，片状的石墨层和热源之间的接触通常是不良的，因为这样的石墨层（例如 CNT 纸）和刚性的器件部件（例如移动电话中的 CPU）之间的接触表面有限。这导致热源和石墨层之间的低效的热传递。

类似地，NGP（包括原生石墨烯和 GRO 的离散片晶），当堆积成无纺聚集体的膜或纸片时 (34 或 114)，典型地不展现出高的热导率。发现只有将膜或纸浇注并压成厚度低于 10 μm 的片时热导率才高于 1000W/mK，并且只有将膜或纸浇注并极大地压成厚度低于 1 μm 的片时热导率才高于 1500W/mK。这报道于我们早前的美国专利申请号 11/784, 606 (2007 年 4 月 9 日) 中。然而，超薄膜或纸片 (<10 μm) 难以大量生产，并且当试图在制造微电子器件期间将这些薄膜纳入散热器材料时难以操纵。此外，热导率的厚度依赖性（不能在宽的膜厚度范围实现高的热导率）不是合意的特征。

通常，由石墨烯、氧化石墨烯和 RGO 的片晶制成的纸（例如通过真空辅助过滤工艺制备的那些纸片）展现很多缺陷，褶皱或折叠的石墨烯片，片晶之间的中断或间隙，以及非平

行的片晶（例如图 3(b) 中的 SEM 图像），从而导致差的热导率和电导率。离散的 NGP、GO 或 RGO 片晶的这些纸或聚集体还具有剥落的倾向，向空气中散发导电颗粒。

我们早前的申请（美国申请号 11/784,606）进一步公开了用金属、玻璃、陶瓷、树脂和 CVD 石墨基质材料浸渗的 NGP 的毡、膜或纸。随后，Haddon 等人（美国公开号 2010/0140792, 2010 年 6 月 10 日）也报道了用于热管理应用的 NGP 薄膜和 NGP- 聚合物复合材料。Haddon 等人用以生产 NGP 的方法与我们（Jang 等人，美国专利申请号 10/858,814(06/03/2004)）显著更早公开的那些相同的。NGP- 聚合物复合材料，作为期望的热界面材料，具有很低的热导率，典型地 $\ll 2\text{W/mK}$ 。Haddon 等人的 NGP 薄膜基本上是离散石墨烯片晶的无纺聚集体，与我们早先发明（美国申请号 11/784,606）的那些相同。同样，这些聚集体具有很大的倾向使石墨颗粒从膜表面剥落和分离，对于含有这些聚集体的电子器件造成内部短路的问题。它们也表现出低的热导率，除非将其制成薄膜（10nm-300nm，如 Haddon 等人所报道的），所述薄膜在实际器件制造环境中非常难以操纵。Balandin 等人（美国公开号 2010/0085713, 2010 年 4 月 8 日）也公开了用于散热器应用的通过 CVD 沉积或金刚石转变生产的石墨烯层。更近期，Kim 等人（N. P. Kim 和 J. P. Huang, “Graphene Nanoplatelet Metal Matrix”, 美国公开号 2011/0108978, 2011 年 5 月 10 日）报道了金属基质浸渗的 NGP。然而，金属基质材料太重而且所产生的金属基质复合材料不展现出高的热导率。

用于热管理应用的另一种现有技术材料是热解石墨膜。图 1(a) 的下部说明了从聚合物生产现有技术的热解石墨膜或片的典型工艺。该工艺开始于在 500-1000°C 的碳化温度下碳化聚合物膜 46 持续 2-10 小时以获得碳化材料 48，其后在 2500-3200°C 下石墨化处理 5-24 小时以形成石墨膜 50。这是缓慢、冗长、和耗能的过程。此外，某些聚合物（如聚丙烯腈）的碳化涉及有毒物质的排放。

另一种类型的热解石墨是通过在真空中高温分解碳氢化合物气体随后将碳原子沉积到基底表面而产生。这实质上是化学气相沉积 (CVD) 工艺。特别地，高取向热解石墨 (HOPG) 是通过在极高温（典型地 3000-3300°C）下在沉积的高温碳或热解石墨上施加单轴压力而产生的材料。这需要在保护气氛中组合的机械压缩和超高温度的热机械处理持续延长的时段；这是非常昂贵、耗能和技术挑战性的工艺。该工艺需要高真空和超高温设备，该设备不仅制造起来非常昂贵而且维护起来非常昂贵和困难。即使利用如此极端的加工条件，产生的 PG（包括 HOPG）仍具有许多缺陷、晶界和错取向（邻近石墨烯平面互相不平行），导致不尽如人意的面内性质。典型地，最好制备的 HOPG 片或块仍远不是石墨单晶；相反，它通常仍含有许多晶粒或单晶以及大量的晶界和缺陷。一般来说，PG 或 HOPG 不含碳以外的任何元素。

类似地，通过碳氢化合物气体（例如 C_2H_4 ）在 Ni 或 Cu 表面上的催化 CVD 制备的石墨烯薄膜 ($\ll 2\text{nm}$) 不是单晶粒晶体，而是具有很多晶界和缺陷的多晶结构 [例如 Piran R. Kidambi 等人, “The Parameter Space of Graphene Chemical Vapor Deposition on Polycrystalline Cu,” *The Journal of Physical Chemistry C* 2012116(42), 22492-22501]。利用 Ni 或 Cu 作为催化剂，将通过在 800-1000°C 下分解碳氢化合物气体分子获得的碳原子沉积到 Ni 或 Cu 箔表面以形成单层或几层石墨烯（其为多晶）的片。晶粒尺寸典型地远小于 $100\ \mu\text{m}$ ，更典型地尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$ 。光学透明且导电的

这些石墨烯薄膜意图用于触摸屏（以代替氧化铟锡或 ITO 玻璃）或半导体（以代替硅, Si）应用。然而, 这些多晶石墨烯膜不是充分热传导的（太多的晶粒或太多的晶界, 并且所有晶粒是以不同的方向取向）并且厚度不足以用作电子器件中的散热器。

因此, 本发明的目的是提供氧化石墨烯 (GO) 凝胶衍生的单体或单块膜, 其展现出与 PG、HOPG 或 CVD 石墨烯膜相当或更大的热导率。

本发明的具体目的是提供 GO 凝胶衍生的单体或单块的物体, 其具有以下特性（单独或组合）:

(1) 该单体物体是整合的石墨烯实体, 其或者是石墨烯单晶（仅单晶粒）或者是多晶（多个晶粒但具有不完整的晶界）, 晶粒中的石墨烯平面基本上互相平行取向（例如, 所有晶粒的晶体学 c- 轴基本上互相平行）。(2) 该整合的石墨烯物体不是多个离散的石墨鳞片或者石墨烯或 GO 的离散片晶的聚集体或堆叠体, 并且不包含任何可辨别的或离散的鳞片 / 片晶。(3) 该整合的石墨烯物体不是用粘合剂、连接剂或粘结剂将离散的鳞片 / 片晶胶粘或结合在一起制成的。相反, GO 凝胶中的 GO 分子合并（主要是边缘到边缘, 通过互相连接或形成共价键）成整合的石墨烯物体, 不使用任何外部添加的连接剂或粘合剂分子或聚合物。(4) 该单体或单块的石墨烯物体（单晶或所有石墨烯平面具有基本上互相平行的晶体学 c- 轴的多晶）衍生自 GO 凝胶, 该 GO 凝胶又是从最初具有多个石墨微晶的天然石墨或人造石墨颗粒的重度氧化获得。在被化学氧化成为 GO 凝胶之前, 这些起始的石墨微晶具有初始长度（在晶体学 a- 轴方向的 L_a ）、初始宽度（在 b- 轴方向的 L_b ）和厚度（在 c- 轴方向的 L_c ）。该单体石墨烯物体典型地具有显著大于原始微晶的 L_a 和 L_b 的长度或宽度。

本发明还提供了生产这样的 GO 凝胶衍生的单体或单块石墨烯物体或石墨烯单晶（包括具有不完整晶界的石墨烯多晶）的方法或工艺。该工艺开始于制备优选为层形式的 GO 凝胶物质（厚度优选地小于 10mm, 更优选地小于 1mm, 且最优选地在干燥之前厚度小于 500 μm ）。然后将该 GO 凝胶的液体组分部分地或全部地去除并且（同时或依次地）将该 GO 凝胶热转变为整合的石墨烯薄膜, 其是通过热处理氧化石墨烯凝胶以便主要以边缘到边缘的方式使个体的氧化石墨烯分子化学合并而获得的。

本发明的另一目的是提供生产 GO 衍生的石墨烯单块的成本有效的工艺, 所述 GO 衍生的石墨烯单块展示出优异的热导率、电导率、机械强度、表面硬度和抗划伤性的组合, 这是具有可比较的厚度范围的任何薄膜石墨材料所无法匹敌的。

特别地, 本发明提供了一种由 GO 凝胶生产单体或单块的石墨烯层或石墨烯单晶的工艺。该工艺不涉及或需要如从碳化聚合物（例如聚酰亚胺）生产热解石墨（包括 HOPG）或者使用 CVD 沉积的工艺中的超高温。本发明的工艺简单、耗能较少并且高度可扩展。

这种导热和导电的石墨烯单块可用于微电子器件如移动电话（包括智能电话）、笔记本电脑、平板电脑、电子书、电信装置和任何手持计算装置或便携式微电子装置中的热管理应用（例如用作散热器）。

本发明的另一个目的是提供 GO 衍生的单体石墨烯物体, 其展示出优异的热导率、电导率、机械强度、表面硬度和抗划伤性的组合, 这是具有可比较的厚度范围的任何薄膜石墨材料所无法匹敌的。

发明概述

本发明提供了单体石墨烯层或石墨烯单晶, 其含有密堆且化学结合的平行石墨烯平

面,所述石墨烯平面具有 0.335 至 0.40nm 的石墨烯平面间的间距和 0.01 至 10 重量%的氧含量。该单体石墨烯层或石墨烯单晶是通过在高于 100°C 的温度热处理氧化石墨烯凝胶获得的,其中在两个石墨烯平面之间的平均错取向角小于 10 度,优选地且典型地小于 5 度。对于热管理应用,该单体石墨烯物体或石墨烯单晶的厚度典型地大于 1nm,并且更典型地大于 10nm(光学不透明),并且更加典型地大于 10 μm 。

在本文中石墨烯单晶是指单晶粒或单域石墨烯,或者其中所有晶粒中的所有石墨烯平面基本上互相平行的多晶结构(但具有不完整的晶界)。

本文中使用的术语“石墨烯单晶”意指单晶粒石墨烯晶体或者具有多个晶粒但不完整的晶界的多晶体,除非术语“单晶”伴随着明确排除具有多个晶粒的多晶体。术语“单体”和“单块”意图排除具有多晶粒的多晶体,其中所有的晶界是完整的并且那些物体是在石墨烯片或片晶之间不具有边缘到边缘的化学连接的石墨烯片或石墨鳞片的简单聚集体。

氧化石墨烯凝胶衍生的单体或单块的石墨烯层或石墨烯单晶具有下列性质的独特组合:出色的热导率、电导率、机械强度、抗划伤性、并且消除了使表面石墨鳞片或颗粒“剥落”的可能性(实际上,没有从其剥离的离散鳞片/片晶)。

在一个实施方案中,高度传导性的石墨烯单块薄膜片具有以下性质:(a) 面内热导率大于 600W/mK(优选地大于 1000W/mK,且进一步优选地大于 1700W/mK);(b) 面内电导率大于 2000S/cm(优选地 >3000S/cm,更优选地 >5000S/cm,且最合意地 >10000S/cm);(c) 洛氏表面硬度值 >60(优选地 >80);和/或(d) 拉伸强度大于 10MPa(优选地 >40MPa,更优选地 >60MPa,且最优选地 >100MPa)。

氧化石墨烯(GO)凝胶衍生的单体或单块的物体具有以下特征(单独或组合):

(1) 这种单体物体是整合的石墨烯实体,其要么是石墨烯单晶体要么是具有多个晶粒的多晶体(但具有不完整或不明确划定的晶界)。这种单体石墨烯物体由基本上互相平行取向的多个石墨烯平面构成。具体地,所有晶粒中的所有石墨烯平面的晶体学 c-轴方向基本上互相平行。

(2) 与膨胀石墨鳞片或石墨烯片晶的纸状片(例如通过制纸工艺制备的那些)不同,该整合的石墨烯物体不是多个离散的石墨鳞片或石墨烯、GO 或 RGO 的离散片晶的聚集体或堆叠体。其为单个石墨烯物体或单块,不是多个石墨鳞片(FG 箔)或石墨烯片(石墨烯纸)的简单聚集体。该单体石墨烯物体不包含分散在其中的离散石墨鳞片或离散纳米石墨烯片晶(原生石墨烯、氧化石墨烯和还原的氧化石墨烯的片晶)。

(3) 换言之,该石墨烯单块不是使石墨烯片或石墨鳞片(其构成石墨颗粒的原始结构)膨化并然后使这些离散的薄片/鳞片沿一个方向简单地重新取向的结果。这样的聚集过程导致离散鳞片/薄片/片晶的简单汇集或堆叠,可用肉眼或在低倍率光学显微镜($\times 100$ 至 $\times 1000$)下检测或分辨所述汇集或堆叠。

相反地,原始的石墨颗粒被重度氧化,达到如下程度:几乎每个原生石墨烯平面已经被氧化并且互相隔离从而成为在边缘且(主要)也在石墨烯平面上具有高度反应性官能团的单独分子。将这些单独的碳氢化合物分子(包含元素例如 O 和 H,不仅仅是碳原子)溶解在反应介质(例如水和酸的混合物)中以形成凝胶状物质,本文中称为 GO 凝胶。然后将该凝胶浇注到平滑基底表面上,将液体组分去除以形成干燥的 GO 层。当在固体基底表面上适当地分散并加热时,这些高度反应性的分子反应并且主要沿石墨烯平面在横向上(以边

缘到边缘的方式)相互连接,并且在某些情形中也在石墨烯平面之间。这些连接和合并反应以这样的方式进行:使分子化学合并、连接和整合成一个单体物体或单块(不仅仅是物理堆叠或挤在一起)。分子完全失去它们自身的原始特性并且它们不再是离散的薄片/片晶/鳞片。仅存在一个单体层状结构(单体石墨烯物体),其实质上是一个巨大分子或一些巨大分子,具有实质上无限的分子量。也可以将其描述为石墨烯单晶(在整个结构或物体中仅具有一个晶粒,或具有几个晶粒的多晶体,但典型地没有可辨别的、明确的晶界,例如图 3(f))。所有的组分石墨烯平面的横向尺寸(长度和宽度)都非常大并且基本上互相平行。

深入的 X 射线衍射、原子力显微镜和电子显微镜(包括选区衍射)研究表明石墨烯单块由几个巨大的石墨烯平面构成(长度/宽度典型地 $\gg 100 \mu\text{m}$,更典型地 $\gg 1\text{mm}$,且最典型地 $\gg 1\text{cm}$)。这些巨大的石墨烯平面不仅通过常规石墨微晶中的范德华力而且通过共价键沿厚度方向堆叠和结合(晶体学 c-轴方向)。不受理论限制,但基于联合拉曼、FTIR 和化学分析电子光谱法(ESCA)的研究似乎表明了 sp^2 (主要的)和 sp^3 (弱但存在)电子构型的共存,而不仅是石墨中单独的常规 sp^2 。

(4) 该整合的石墨烯物体不是通过用粘合剂、连接剂或粘结剂将离散的薄片/片晶胶粘或结合在一起制成。相反,将 GO 凝胶中的 GO 分子合并(主要是边缘到边缘,通过相互连接或形成共价键)成整合的石墨烯物体,不使用任何外部添加的连接剂或粘合剂分子或聚合物。

(5) 该单体或单块的石墨烯物体是单晶或者所有晶粒中的晶体学 c-轴基本上互相平行的多晶(具有不明确定义的或不完整的晶界)。该物体衍生自 GO 凝胶,该 GO 凝胶又是从初始具有多个石墨微晶的天然石墨或人造石墨颗粒获得。在被化学氧化之前,这些起始的石墨微晶具有初始长度(在晶体学 a-轴方向的 L_a)、初始宽度(在 b-轴方向的 L_b)和厚度(在 c-轴方向的 L_c)。所产生的单体石墨烯物体典型地具有显著大于原始微晶的 L_a 和 L_b 的长度或宽度。该单体石墨烯物体的长度/宽度或者石墨烯单晶的长度/宽度典型地大于原始微晶的 L_a 和 L_b 。甚至多晶单体石墨烯物体中的个体晶粒具有显著大于原始微晶的 L_a 和 L_b 的长度或宽度。它们可以与单体石墨烯物体自身的长度或宽度一样大,不仅仅是原始微晶的初始 L_a 和 L_b 的 2 或 3 倍。

对于散热器应用,氧化石墨烯衍生的单体石墨烯层优选地具有小于 $200 \mu\text{m}$ 的厚度,但其可以更厚。进一步优选地,单块的石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 $1 \mu\text{m}$ 、但少于 $200 \mu\text{m}$ 的厚度。在一些应用中,厚度优选地大于 $10 \mu\text{m}$ 。 $20\text{--}100 \mu\text{m}$ 的厚度范围对于移动装置热管理应用是特别有用的。

本申请的单体石墨烯片克服了与通过再压缩天然石墨和/或人造石墨的膨化的石墨蠕虫或膨化的石墨鳞片生产的柔性石墨箔相关的主要问题。通过再压缩(例如辊压)膨化石墨蠕虫或鳞片制备的柔性石墨片或箔具有很大的倾向剥落、向空气中散发石墨鳞片并且最后迁移到危险地点(例如石墨鳞片的存在可引起内部短路之处)。此外,柔性石墨片或箔是相对易碎且薄弱的,因为难以在实际的微电子器件制造环境中操纵。它们也不具有高的热导率(最典型地 $<300\text{W/mK}$)。本发明的单体石墨烯物体出乎意料地有效克服了与用于热管理目的的微电子器件中使用柔性石墨片相关的这些和其它主要问题。

该单体石墨烯片衍生自氧化石墨烯凝胶,所述氧化石墨烯凝胶是由多个石墨微晶构

成的天然石墨或人造石墨的颗粒产生。这些微晶典型地具有小于 $100\ \mu\text{m}$ (更典型地小于 $10\ \mu\text{m}$) 的初始长度 L_a (在晶体学 a-轴方向)、也更典型地小于 $10\ \mu\text{m}$ 的在 b-轴方向的初始宽度 L_b , 和在 c-轴方向的厚度 L_c (典型地 0.2 至 $10\ \mu\text{m}$)。然而, 本发明的 GO 衍生的单体石墨烯层或石墨烯单晶典型地具有至少大于起始材料的石墨微晶的初始 L_a 两倍 (更典型地显著大于 3 倍) 或 L_b 两倍 (更典型地显著大于 3 倍) 的长度或宽度。单体石墨烯层或石墨烯单晶典型地具有不小于 $10\ \mu\text{m}$ 、更典型地不小于 $100\ \mu\text{m}$ 且甚至更典型地不小于 1cm 的长度或宽度。它们通常延伸以涵盖沉积在基底表面上的原始 GO 凝胶层的全部宽度, 其可以 $>100\text{cm}$, 正如所期望的。

作为用于所述单体石墨烯层或石墨烯单晶的优选的加工条件, GO 的热处理温度是从 100°C 至 1000°C 并且该单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 600W/mK 的热导率或大于 2000S/cm 的电导率。作为替代, 热处理温度是从 1000°C 至 1500°C , 并且所产生的单体石墨烯层或石墨烯单晶典型地具有大于 1300W/mK 的热导率或大于 3000S/cm 的电导率。利用从 1500°C 至 2500°C 的热处理温度, 该单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 1600W/mK 的热导率或大于 5000S/cm (或甚至 $>8000\text{S/cm}$) 的电导率。利用从 2500°C 至 3250°C 的热处理温度, 该单体石墨烯层或石墨烯单晶具有大于 1700W/mK 的热导率或大于 8000S/cm (典型地大于 10000S/cm 并且在很多情形中大于 15000S/cm) 的电导率。

单体石墨烯层或石墨烯单晶可以具有低至 1nm 的厚度, 但优选地 $>10\text{nm}$, 更优选地 $>1\ \mu\text{m}$, 更加优选地 $>10\ \mu\text{m}$ 。为了用作散热器, 厚度典型地在 10 – $200\ \mu\text{m}$ 的范围内, 但最典型地或合意地在 20 和 $100\ \mu\text{m}$ 之间。如前面指出的, 单体石墨烯层或石墨烯单晶典型地具有显著大于 $100\ \mu\text{m}$ 的横向尺寸 (长度或宽度)。

单体石墨烯层或石墨烯单晶典型地具有 0.01 至 5 重量%的氧含量, 更典型地为 0.01 至 2 重量%。如果再石墨化温度超过 2000°C 并且在非常严格的保护气氛或极高真空条件下进行, 能够基本上消除氧。

对于单体石墨烯层或石墨烯单晶的制备, 氧化石墨烯凝胶由分散在 pH 值不高于 5 的酸性介质中的氧化石墨烯分子构成, 并且氧化石墨烯分子当处在凝胶态时具有不小于 20 重量%的氧含量。

通过将粉末或纤维形式的石墨材料在反应温度下在反应容器中浸入氧化液体介质中持续一段时间而获得所述 GO 凝胶, 所述时间足以获得由分散在液体介质中的氧化石墨烯分子构成的氧化石墨烯凝胶。氧化石墨烯分子优选地且典型地具有不小于 20 重量%的氧含量 (典型地 20 – 46 重量%的氧) 以及当处在凝胶状态时小于 43000 克 / 摩尔的分子量。优选地, 氧化石墨烯分子当处在凝胶状态时具有小于 4000 克 / 摩尔的分子量, 更优选地当处在凝胶状态时介于 200 克 / 摩尔和 4000 克 / 摩尔之间。

通过将氧化石墨烯凝胶的层沉积到基底表面上并且从沉积的氧化石墨烯凝胶的该层中去除残余液体而产生单体石墨烯层或石墨烯单晶。其后使该氧化石墨烯层经历至少 100 – 150°C 的热处理温度以便热还原和 / 或再石墨化。对于再石墨化, 良好的热处理温度是从 300°C 至 1500°C 。虽然不需要, 对于再石墨化的热处理温度可以高于 1500°C , 或者可以在从 1500°C 至 2500°C 的范围内。可以使用高于 2500°C 的温度, 如果期望这样的话。

用于制备氧化石墨烯凝胶的起始材料包括选自如下的石墨材料: 天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或

它们的组合。

具有大于 200 μm 的厚度的单体石墨烯层或石墨烯单晶显示出意料地高的洛氏硬度值，典型地大于 60 并且通常大于 100。这是前所未有的，因为现有技术的柔性石墨箔、热解石墨或块体石墨不显示这样的高硬度。

本发明的单体石墨烯层或石墨烯单晶可以展现出大于 1500S/cm 的电导率、大于 600W/mK 的热导率、大于 1.8g/cm³ 的物理密度和 / 或大于 40MPa 的拉伸强度。

利用较高的再石墨化温度，石墨烯单块可以具有大于 3000S/cm 的电导率、大于 1000W/mK 的热导率、大于 2.0g/cm³ 的物理密度和 / 或大于 80MPa 的拉伸强度。它甚至可以展现出大于 5000S/cm 的电导率、大于 1500W/mK 的热导率、大于 2.1g/cm³ 的物理密度和 / 或大于 100MPa 的拉伸强度。

本发明还提供生产上述的单体石墨烯层或石墨烯单晶的方法。该方法包括：(a) 制备氧化石墨烯凝胶，该氧化石墨烯凝胶具有分散在流体介质中的氧化石墨烯分子，其中该氧化石墨烯凝胶是光学透明或半透明的；(b) 向支承基底的表面上沉积所述氧化石墨烯凝胶的层从而在其上形成沉积的氧化石墨烯凝胶；(c) 从沉积的氧化石墨烯凝胶层中部分地或完全地去除所述流体介质以形成氧化石墨烯层；和 (d) 热处理该氧化石墨烯层以形成单体石墨烯层或石墨烯单晶。该方法进一步包括压缩氧化石墨烯层的步骤（例如通过一组或多组辊子经由辊压进行）。

特别地，通过如下方式制备氧化石墨烯凝胶：将粉末或纤维形式的石墨材料在反应温度下在反应容器中浸入氧化液体中持续一段时间以形成最初光学不透明的悬浮液，所述时间足以获得光学透明或半透明的氧化石墨烯凝胶。氧化石墨烯凝胶由分散在 pH 值不高于 5 的酸性介质中的氧化石墨烯分子构成，并且氧化石墨烯分子具有不小于 20 重量% 的氧含量（典型地按重量计从 20% 至约 46%）。

典型地，通过将石墨材料浸入氧化剂中以形成最初光学不透明的悬浮液并且允许氧化反应进行直到形成光学透明或半透明的溶液来制备氧化石墨烯凝胶。所述石墨材料选自天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。

该方法优选地是卷到卷工艺，其中步骤 (b) 和 (c) 包括：从滚筒向沉积区域供应固体基底材料片材，向所述固体基底材料片材的表面上沉积氧化石墨烯凝胶的层从而在其上形成氧化石墨烯凝胶层，干燥所述氧化石墨烯凝胶以形成沉积在所述基底表面上的干燥的氧化石墨烯层，以及在收集器滚筒上收集沉积氧化石墨烯层的基底片材。该方法优选地包括在所述收集器滚筒上收集之前对所述氧化石墨烯层进行压缩的附加步骤

该氧化石墨烯凝胶具有如下特征：它是光学透明或半透明的并且视觉上均匀，没有分散在其中的可辨识的离散石墨烯或氧化石墨烯片。相比之下，离散的石墨烯或氧化石墨烯片或者石墨鳞片的常规悬浮液看上去为不透明，颜色为深色、黑色或深棕色，其中个体的石墨烯片、氧化石墨烯片或石墨鳞片用肉眼可辨别或可识别。

溶解在氧化石墨烯凝胶的液体介质中的氧化石墨烯分子是芳族链，其在链中的苯环平均数典型地少于 1000，更典型地少于 500，且最典型地少于 100。由组合的原子力显微镜、高分辨 TEM 和分子量测量，大多数所述分子具有多于 5 个或 6 个苯环（大部分 >10 个苯环）。这些苯环类型的芳族分子已经被严重氧化并且含有官能团例如 -COOH 和 -OH，并且因此在

极性溶剂例如水中是“可溶的”（不止是可分散的）。

这些可溶性分子的行为类似于树脂并且令人惊讶地能够形成具有良好结构完整性和高热导率的氧化石墨烯的粘聚层 (coherent layer)。相比之下，常规的离散石墨烯或氧化石墨烯片和石墨鳞片不具有任何自粘结或粘聚能力。这些薄片或鳞片将只是形成不具有任何结构完整性的未结合颗粒的松散堆积物质。

本发明还提供用于手持装置比如电动工具、微电子器件或电信装置（例如移动电话、平板电脑、膝上型电脑、LCD 显示器等）、发光二极管 (LED) 照明装置或系统的散热器或散热产品。轻重量（与金属和陶瓷材料相比具有更低的密度）、优异的热导率、相对较高的结构完整性、优秀的表面硬度和抗划伤性、以及消除或显著减少的向空气中散发游离石墨或碳颗粒的倾向使得发明的涂覆氧化石墨烯的石墨层成为理想的热管理材料。

概括地说，本申请公开了单体石墨烯物体以及（在一个实施方案中）用于散热应用的层。在一个优选的实施方案中，该石墨烯单块含有密堆、无间隙且化学结合的平行石墨烯平面，其具有 0.335 至 0.50nm（更典型地 0.336 至 0.50nm）的石墨烯平面间的间距和小于 1 重量%的氧含量。该单体石墨烯层典型地具有大于 10nm 的厚度、不含在其中分散的离散的石墨鳞片或石墨烯片晶、并且具有小于 10 度的介于两个石墨烯平面之间的平均错取向角。该石墨烯单块是由在高于 500°C 的温度下热处理氧化石墨烯凝胶获得的。

本发明的另一个优选实施方案是单体石墨烯层（对散热应用特别有用），其含有密堆且化学结合的平行石墨烯平面，所述平行石墨烯平面具有 0.335 至 0.50nm 的石墨烯平面间的间距和小于 1 重量%（典型地从 0.001% 至 1%）的氧含量。该单体石墨烯层或单块含有多晶或多晶粒结构，该结构具有不完整的晶界、不含在其中分散的离散石墨鳞片或石墨烯片晶，并且是由在高于 500°C 的温度下热处理氧化石墨烯凝胶获得的。

附图简述

图 1：(a) 流程图说明生产膨化石墨产品（柔性石墨箔和柔性石墨复合物）和热解石墨（底部）的各种现有技术工艺，连同生产氧化石墨烯凝胶和涂覆 GO 凝胶的叠层体的工艺；(b) 示意图说明生产简单聚集鳞片 / 片晶的石墨或氧化石墨烯的纸、毡和膜的工艺。所有工艺开始于石墨材料（例如天然石墨颗粒）的插层和 / 或氧化处理。

图 2：(a) 在石墨插层化合物 (GIC) 或氧化石墨粉的热膨化之后的石墨蠕虫样品的 SEM 图像；(b) 柔性石墨箔的横截面的 SEM 图像，显示具有不平行于柔性石墨箔表面的取向的许多石墨鳞片并且还示出许多缺陷、弯曲或折叠的鳞片。

图 3：(a) GO 衍生的石墨烯单块的 SEM 图像，其中多个石墨烯片（横向尺寸最初为 30nm-2 μm）已经被氧化、膨化、再取向并且无缝地合并成连续长度的石墨烯片或层，所述石墨烯片或层能持续几百厘米宽或长（在该 SEM 图像中仅显示 25-cm 宽的单体石墨烯层的 120 μm 或 0.12mm 宽度）；(b) 使用造纸工艺（例如真空辅助过滤）由离散的石墨烯片 / 片晶制备的石墨烯纸 / 膜的横截面的 SEM 图像。该图像显示许多折叠或中断（不是整合）的离散石墨烯片，取向不平行于该膜 / 纸的表面并且具有许多缺陷或瑕疵；(c) 示意图和伴随的 SEM 图像说明了由互相平行的多个石墨烯平面构成并且在厚度方向或晶体学 c- 轴方向化学结合的单体石墨烯物体或石墨烯单晶的形成过程；(d) 通过在催化表面（例如 Cu 或 Ni）上 CVD 碳氢化合物得到的现有技术石墨烯多晶的示意图；(e) 本发明的石墨烯单晶体的示意图；(f) 本发明的另一石墨烯单晶体的示意图（具有不完整晶界的“多晶体”，例如具有

缺陷的石墨烯单晶体)。

图 4:(a) 作为石墨化或再石墨化的最终热处理温度的函数绘制的 GO 衍生的单独的单体石墨烯层 (▲)、GO 纸 (■) 和 FG 箔 (◆) 的热导率值;(b)GO 衍生的单体石墨烯层 (■) 以及热处理 1 小时 (x) 和 3 小时 (▲) 的聚酰亚胺衍生的热解石墨 (PG) 的热导率值,均作为最终石墨化或再石墨化温度的函数绘制;(c) 作为最终石墨化或再石墨化温度的函数绘制的 GO 衍生的单体石墨烯层 (◆)、GO 纸 (■) 和 FG 箔 (x) 的电导率值。注意:从 (a) 至 (c) 符号命名变化。

图 5:(a)GO 膜、(b) 在 150°C 热还原的 GO 膜(部分地再石墨化)和 (c) 高度还原和再石墨化的 GO 膜(单体石墨烯层)的 X 射线衍射曲线。

图 6:(a) 通过 X 射线衍射测量的石墨烯平面内的间距;(b)GO 衍生的单体石墨烯层的氧含量;和 (c)GO 衍生的单体石墨烯层和相应的柔性石墨 (FG) 箔的热导率,均作为最终热处理温度的函数绘制。

图 7:两个相同的智能手机运行相同的视频程序 10 分钟的表面温度场。一个智能手机(上图)含有设置在 CPU 和外壳之间的 2 片柔性石墨 (FG) 箔,显示高达 38.6°C 的外表面温度。另一部智能手机(下图)含有一片涂覆单体石墨烯层的 FG 箔,显示 25.4°C 的外表面温度。

图 8:(a) 作为最终石墨化或再石墨化的温度的函数绘制的 GO 层单独 (■)、涂覆 GO 的柔性石墨 (FG) 箔 (◆) 和 FG 箔单独 (▲) 的热导率值,连同基于混合法则的理论预测值 (x) (对于所有试样石墨化时间=1 小时);(b) 作为持续一小时的最终石墨化或再石墨化温度的函数绘制的 GO 层单独 (■)、涂覆 GO 的柔性石墨 (FG) 箔 (◆) 和聚酰亚胺衍生的热解石墨 (PG) 的热导率值,连同石墨化 3 小时的 PG 的热导率值;(c) 作为最终石墨化或再石墨化的温度的函数绘制的 GO 层单独 (◆)、涂覆 GO 的柔性石墨 (FG) 箔 (▲) 和 FG 箔单独 (x) 的电导率值,连同基于混合定律的理论预测值 (■)。注意:从 (a) 至 (c) 符号命名变化。

图 9:作为涂层与芯部的厚度比率的函数绘制的一系列 GO 衍生的涂覆单体石墨烯的 FG 箔的 (a) 拉伸强度、(b) 划伤可见性、(c) 划伤深度和 (d) 洛氏硬度。

优选实施方案的描述

[0069] 本发明提供单体或单块的石墨烯物体例如由石墨烯单晶构成的层,该石墨烯单晶含有密堆且化学结合的基本上互相平行走向的石墨烯平面。这些石墨烯平面涵盖具有长度和宽度的宽广范围,所述长度和宽度能够延伸涵盖整个试样长度或宽度。该石墨烯单块具有由 X 射线衍射确定的 0.335 至 0.40nm 的石墨烯平面间的间距和 0.01 至 10 重量%的氧含量。该单体石墨烯层或石墨烯单晶是由在高于 100°C、典型地高于 150°C 且更典型地在 1000°C 至 1500°C 范围内的温度下热处理氧化石墨烯凝胶得到的。尽管不必要,但热处理温度可高于 1500°C,甚至高于 2500°C。在该石墨烯单块中的两个石墨烯平面之间的平均错取向角小于 10 度,优选地且典型地小于 5 度。石墨烯层中的大多数是基本上互相平行的,具有零错取向角。相比之下,常规柔性石墨片中的错取向角显著高于 10 度。

氧化石墨烯 (GO) 凝胶衍生的单体或单块的物体具有以下特征(单独或组合):

(1) 这种单体石墨烯物体是整合的石墨烯实体,其要么是石墨烯单晶体要么是具有多个晶粒的多晶体,所述晶粒基本上互相平行取向。所有晶粒的晶体学 c-轴方向以及所有的

它们的成分石墨烯平面基本上互相平行。可以指出在石墨烯多晶中的晶粒具有不明确划定或不完整的晶界。这些晶粒基本上是具有一些残余分界线的单个晶粒（例如图 3(f)）。将这样类型的石墨烯多晶体最佳描述为具有一些排列但零星的缺陷的石墨烯单晶体。在使用 SEM、TEM、选区衍射（用 TEM）、X 射线衍射、原子力显微镜（AFM）、拉曼光谱和 FTIR 的组合的深入研究之后得出该结论。

(2) 膨胀石墨鳞片的纸状片（柔性石墨箔）或者基于石墨烯或 GO 片晶的纸（例如通过造纸工艺制备的那些）是多个离散石墨鳞片或者石墨烯、GO 或 RGO 的离散片晶的简单未结合的聚集体 / 堆叠体。相比之下，该单体石墨烯物体是完全整合的、不含离散的鳞片或片晶的单个石墨烯物体或单块。

(3) 换而言之，该石墨烯单块不是使石墨烯片或石墨鳞片（其构成石墨颗粒的原始结构）膨化并然后使这些离散的薄片 / 鳞片沿一个方向简单地重新取向的结果。即使利用肉眼或在低倍率光学显微镜（ $\times 100$ 至 $\times 1000$ ）下，所产生的聚集体（纸、膜或毡）的鳞片或薄片保持为离散鳞片 / 薄片 / 片晶。

相反地，为了制备本发明的单体石墨烯结构，原始的石墨颗粒被重度氧化，达到如下程度：几乎每个原生石墨烯平面已经被氧化并且互相隔离从而成为在边缘且（主要）也在石墨烯平面上具有高度反应性官能团的单独分子。将这些单独的碳氢化合物分子（包含元素例如 O 和 H，除碳原子之外）溶解在反应介质（例如水和酸的混合物）中以形成凝胶状物质，本文中称为 GO 凝胶。然后将该凝胶浇注到平滑基底表面上并然后将液体组分去除以形成干燥的 GO 层。当加热时，这些高度反应性的分子反应并且主要沿石墨烯平面在横向上（以边缘到边缘的方式）相互连接，并且在某些情形中也在石墨烯平面之间。这些连接和合并反应以这样的方式进行：这些分子合并、连接和整合成一个单体物体或单块。分子完全失去它们自身的特性并且它们不再是离散的薄片 / 片晶 / 鳞片。仅存在一个单体层状结构（单体石墨烯物体），该结构是一个巨大分子或一些巨大分子，具有实质上无限的分子量。也可以将其描述为石墨烯单晶（在整个结构或物体中仅具有一个晶粒），或多晶体（具有几个晶粒，但典型地没有可辨别的、明确的晶界）。所有的成分石墨烯平面的横向尺寸（长度和宽度）都非常大并且基本上互相平行。

使用 SEM、TEM、选区衍射、X 射线衍射、AFM、拉曼光谱和 FTIR 的组合进行的深入研究表明石墨烯单块由几个巨大的石墨烯平面构成（长度 / 宽度典型地 $\gg 100 \mu\text{m}$ ，更典型地 $\gg 1\text{mm}$ ，且最典型地 $\gg 1\text{cm}$ ）。这些巨大的石墨烯平面不仅通过常规石墨微晶中的范德华力而且通过共价键沿厚度方向堆叠和结合（晶体学 c- 轴方向）。不受理论限制，然而拉曼和 FTIR 光谱的研究似乎表明了 sp^2 （主要的）和 sp^3 （弱但存在）电子构型的共存，而不仅是石墨中单独的常规 sp^2 。

(4) 该整合的石墨烯物体不是由将离散的薄片 / 片晶连同粘合剂、连接剂或粘结剂粘合或键合制成。相反，将 GO 凝胶中的 GO 分子合并（主要边缘到边缘的通过与彼此共价键的连接或形成）入整合的石墨烯物体，不使用任何外部添加的连接剂或粘合剂分子或聚合物。

(5) 该单体或单块的石墨烯物体是单晶（例如图 3(e)）或者所有晶粒中的晶体学 c- 轴基本上互相平行的多晶（具有不完整的晶界，图 3(f)）。该物体衍生自 GO 凝胶，该 GO 凝胶又是从初始具有多个石墨微晶的天然石墨或人造石墨颗粒获得。在被化学氧化之前，这

些起始的石墨微晶具有初始长度（在晶体学 a- 轴方向的 L_a ）、初始宽度（在 b- 轴方向的 L_b ）和厚度（在 c- 轴方向的 L_c ）。在重度氧化时，这些初始离散的石墨颗粒被化学转变为高度芳族的氧化石墨烯分子，其具有大浓度的边缘承载或表面承载的官能团（例如 -OH、-COOH 等）。GO 凝胶中的这些芳族 GO 分子已经失去它们作为石墨颗粒或鳞片一部分的原始特性。从 GO 凝胶去除液体成分时，产生的 GO 分子形成基本上无定形的结构。在热处理（再石墨化处理）时，这些 GO 分子化学合并以及连接成单体或单块的石墨烯物体。

所产生的单体石墨烯物体典型地具有显著大于原始微晶的 L_a 和 L_b 的长度或宽度。该单体石墨烯物体的长度 / 宽度或者石墨烯单晶的长度 / 宽度典型地大于原始微晶的 L_a 和 L_b 。甚至多晶单体石墨烯物体中的个体晶粒具有显著大于原始微晶的 L_a 和 L_b 的长度或宽度。它们可以与单体石墨烯物体自身的长度或宽度一样大，不仅仅是原始微晶的初始 L_a 和 L_b 的 2 或 3 倍。

(6) 由于这些独特的化学组成（包括氧含量）、形态、晶体结构（包括石墨烯内的间距）和结构特征（例如缺陷、不完整晶界或缺乏晶界、化学结合和石墨烯片之间没有间隙、以及在石墨烯平面中没有中断），氧化石墨烯凝胶衍生的单体或单块石墨烯层具有下列性能的独特组合：出色的热导率、电导率、机械强度和抗划伤性（包括消除表面石墨鳞片或颗粒“剥落”的倾向，因为在这种石墨烯单块结构中基本上没有离散的鳞片或片晶）。

对上述特征进一步描述和详细说明如下：

如图 1(b) 中所示，石墨颗粒（例如 100）典型地由多个石墨微晶或晶粒构成。石墨微晶由碳原子的六边形网络的层面构成。六边形排列的碳原子的这些层面基本上是平的并且使其取向或排列以便在特定的微晶中是基本上互相平行和等距的。碳原子的这些层（通常被称为石墨烯层或基面）在它们的厚度方向（晶体学 c- 轴方向）通过弱的范德华力弱结合在一起并且多组这些石墨烯层排列在微晶中。

通常以两个轴或方向来表征石墨微晶结构：c- 轴方向和 a- 轴（或 b- 轴）方向。c- 轴是垂直于基面的方向。a- 轴或 b- 轴是平行于基面的方向（垂直于 c- 轴方向）。

高度有序的石墨颗粒可以由大尺寸微晶组成，所述微晶具有沿晶体学 a- 轴方向的 L_a 长度、沿晶体学 b- 轴方向的 L_b 宽度和沿晶体学 c- 轴方向的厚度 L_c 。微晶的成分石墨烯平面是相对于彼此高度对齐或取向的，因此，这些各向异性的结构引起许多高度方向性的属性。例如，微晶的热导率和电导率沿平面方向（a- 轴或 b- 轴方向）具有大幅度，但在垂直方向（c- 轴）相对较低。如在图 1(b) 的左上部分所示，石墨颗粒中的不同微晶典型地以不同方向取向，因此多微晶石墨颗粒的特定性质是所有成分微晶的方向平均值。

由于保持平行石墨烯层的弱范德华力，可对天然石墨进行处理使得可将石墨烯层之间的间距明显打开以便提供在 c- 轴方向上的显著膨胀，从而形成膨胀石墨结构，其中碳层的层状特征基本上得到保留。制造柔性石墨的方法是众所周知的并且 Shane 等人的美国专利号 3,404,061 中描述了典型实践，通过引用将其公开内容并入本文。通常，将天然石墨的鳞片（例如图 1(b) 中的 100）酸溶液中插层以产生石墨插层化合物（GIC, 102）。将 GIC 洗涤、干燥并且然后通过暴露于高温持续短的时段以膨化。这导致鳞片在石墨的 c- 轴方向膨胀或膨化达到它们原始尺寸的 80-300 倍。膨化石墨鳞片在外观上是蠕虫状的，因此通常被称为蠕虫 104。能够在不使用粘合剂的情况下将已极大膨胀的这些石墨鳞片蠕虫成形为粘聚或整合的膨胀石墨片，例如对于大多数应用典型密度为约 0.04-2.0g/cm³ 的网、纸、条、带、

箔、毡等（典型称为“柔性石墨”106）。

图 1(a) 的左上部分显示了一个流程图，其说明了用以制造柔性石墨箔和树脂浸渍的柔性石墨复合物的现有技术工艺。该工艺典型地开始于用插层剂（典型为强酸或酸混合物）对石墨颗粒 20（例如天然石墨或合成石墨）插层以得到石墨插层化合物 22(GIC)。在水中冲洗以去除过量酸之后，GIC 变成“可膨胀石墨”。然后将 GIC 或可膨胀石墨暴露至高温环境（例如在预设于 800-1050°C 范围内的温度下的管式炉中）持续短时间（典型地从 15 秒至 2 分钟）。该热处理允许石墨在其 c- 轴方向膨胀 30 至几百倍以获得蠕虫状的蠕虫结构 24（石墨蠕虫），其包含膨化但未分离的石墨鳞片，具有位于这些互联鳞片之间的大孔。在图 2(a) 中呈现了石墨蠕虫的实例。

在一种现有技术方法中，通过使用碾压或辊压技术将膨化石墨（或大量石墨蠕虫）再压缩以获得柔性石墨箔（图 1(a) 中的 26 或图 1(b) 中的 106），其典型地远厚于 100 μm 。在图 2(b) 中呈现了柔性石墨箔的横截面的 SEM 图像，其显示具有不平行于柔性石墨箔表面的取向的许多石墨鳞片并且存在许多缺陷和瑕疵。

主要地由于石墨鳞片的这些错取向和缺陷的存在，市售的柔性石墨箔通常地具有 1000-3000S/cm 的面内电导率、15-30S/cm 的面间（厚度方向或 Z- 方向）电导率、140-300W/mK 的面内热导率和约 10-30W/mK 的面间热导率。这些缺陷和错取向还造成低机械强度（例如缺陷是潜在的应力集中部位，裂纹优先地在此处萌生）。这些性质对于许多热管理应用是不适当的。

在另一现有技术方法中，可以用树脂浸渍膨化的石墨蠕虫 24，然后压缩并固化以形成柔性石墨复合物 28，其通常也具有低强度。另外，一经树脂浸渍，石墨蠕虫的电导率和热导率可以降低两个数量级。

可以使用高强度空气喷射磨、高强度球磨或超声装置使膨化石墨经受高强度机械剪切 / 分离处理以生产分离的纳米石墨烯片晶 33(NGP)，所有的石墨烯片晶均薄于 100nm，大多数薄于 10nm 并且在许多情况下是单层石墨烯（也如图 1(b) 中 112 所示）。NGP 由石墨烯片或多个石墨烯片组成，其中每一片是碳原子的二维、六边形结构。

利用低强度剪切处理，石墨蠕虫倾向于被分离成所谓的“膨胀石墨”（图 19(b) 中的 108），利用制纸或制毡工艺可将其形成石墨纸或毡 106。这种膨胀石墨纸或毡 106 只是离散鳞片的简单聚集体或堆叠体，具有缺陷、中断和介于这些离散鳞片之间的错取向角。

为了定义 NGP 的几何结构和取向，将 NGP 描述为具有长度（最大维度）、宽度（第二大维度）和厚度。厚度是最小的维度，其不大于 100nm，在本申请中优选地小于 10nm。当片晶在形状上大致为圆形时，长度和宽度被称为直径。在目前定义的 NGP 中，长度和宽度都可以小于 1 μm ，但可以大于 200 μm 。

可以使用制膜或制纸工艺将大量的多重 NGP（包括单层和 / 或少层石墨烯片，图 1(a) 中的 33）制成石墨烯膜 / 纸（图 1(a) 中的 34 或图 1(b) 中的 114）。图 3(b) 显示使用制纸工艺由离散的石墨烯片制备的石墨烯纸 / 膜的横截面的 SEM 图像。该图像显示存在许多被折叠或中断（非整合）的离散石墨烯片、大多数片晶取向不平行于膜 / 纸表面，存在许多缺陷或瑕疵。NGP 聚集体（即使在紧密堆积时），仅当浇注膜或纸并强力压成厚度低于 10 μm 的片时展现出高于 1000W/mK 的热导率，以及仅当浇注膜或纸并压成厚度低于 1 μm 的片时展现出高于 1500W/mK 的热导率。主要基于操作的容易性和结构完整性考虑，很多电子器件

中的散热器通常需要厚于 $25\ \mu\text{m}$ 和更合意地厚于 $50\ \mu\text{m}$ (但不大于 $200\ \mu\text{m}$, 由于器件体积约束)。

单体石墨烯层的前体是氧化石墨烯 (GO) 凝胶。通过将粉末或纤维形式的石墨材料 20 浸入反应容器中的强氧化液体中以形成悬浮液或浆料 (其初始是光学不透明的) 来获得该凝胶。这种光学不透明反应了如下事实: 在氧化反应的开始, 离散的石墨鳞片以及 (在后续阶段) 离散的氧化石墨烯鳞片散射可见光波长, 导致不透明的且通常为深色的流体物质。如果允许石墨粉末和氧化剂之间的反应在足够高的反应温度进行足够长的时间, 该不透明的悬浮液转变成半透明或透明的溶液, 这时其是称作“氧化石墨烯凝胶”的均匀流体 (图 1(a) 中的 21), 所述均匀流体不含可辨别的离散石墨鳞片或氧化石墨片晶。

换言之, 该氧化石墨烯凝胶是光学透明或半透明的并且视觉上均匀, 没有分散在其中的石墨、石墨烯或氧化石墨烯的可辨别的离散鳞片 / 片晶。相比之下, 离散的石墨烯片、氧化石墨烯片和膨胀石墨鳞片的常规悬浮液看上去颜色为深色、黑色或深棕色, 其中个体的石墨烯或氧化石墨烯片或膨胀石墨鳞片用肉眼或低放大率光学显微镜 (100X 至 1000X) 可辨别或可识别。

溶解在氧化石墨烯凝胶的液体介质中的氧化石墨烯分子是芳族链, 其在链中的苯环平均数典型地少于 1000, 更典型地少于 500, 且最典型地少于 100。由组合的原子力显微镜、高分辨 TEM 和分子量测量, 大多数所述分子具有多于 5 个或 6 个苯环 (大部分 >10 个苯环)。基于我们的元素分析, 这些苯环类型的芳族分子已经被严重氧化并且含有高浓度的官能团例如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$, 并且因此在极性溶剂例如水中是“可溶的”(不止是可分散的)。在凝胶状态的这些氧化石墨烯聚合物的估计分子量典型地在 200 克 / 摩尔和 43000 克 / 摩尔之间, 更典型地在 400 克 / 摩尔和 21500 克 / 摩尔之间, 并且最典型地在 400 克 / 摩尔和 4000 克 / 摩尔之间。

这些可溶性分子的行为类似于聚合物并且令人惊讶地能够相互反应并化学连接从而形成具有良好结构完整性和高热导率的单体石墨烯层。常规的离散石墨烯片、氧化石墨烯片和石墨鳞片不具有任何子反应或粘聚结合能力。

特别地且最重要地, 当使凝胶干燥并且在足够高的温度下热处理足够长的时间段时, 以 GO 凝胶状态存在的这些氧化石墨烯分子能够互相化学合并并且整合成极其长和宽的石墨烯层 (例如图 3(a))。这些石墨烯层能延续宽达试样自身的宽度 (多达几百厘米), 其是互相平行的。没有个体石墨烯片晶或片是可辨别的; 它们已充分地互相连接和化学整合从而形成层状的单体物体。这些单体物体似乎是沿厚度方向 (或 Z- 方向) 互相化学结合。X- 射线衍射研究已经证实 d- 间距 (石墨烯平面间的距离) 已被恢复至约 0.335nm (具 <0.02 重量% 的氧) 至 0.40nm (约 5.0-10% 的氧)。在这些石墨烯层之间似乎没有任何间隙, 因此这些层实质上已合并为一个大的单体物体, 其是石墨烯单晶。图 3(a) 描绘了这样的巨大单体物体的实例。虽然在单体层之间似乎存在一些分界, 但这些感知到的分界是由于层之间的轻微不同宽度所致。每个层由互相平行的多个石墨烯平面中的一个构成。这些看似独立的单体层实际上已经形成为单个整合的物体或石墨烯单晶。图 3(c) 中说明这样的石墨烯单晶的形成过程。

可以指出, 在化学组成、微观结构、形态、生产方法、所有的化学和物理性质以及预期的应用方面, 本发明的石墨烯单晶在根本上不同于并且明显区别于起催化 CVD 石墨烯薄膜:

(a) 如图 3(d) 中示意显示, 通过在起催化表面上(例如 Cu 或 Ni) CVD 碳氢化合物得到的现有技术石墨烯多晶体典型地由许多晶粒构成, 这些晶粒具有典型地小于 $10\ \mu\text{m}$ (最通常 $<5\ \mu\text{m}$) 的晶粒尺寸。这些晶粒也具有相对彼此不同的取向。

(b) 相比之下, 图 3(e) 示出具有仅一个单晶粒或域的本发明的石墨烯单晶的示意图。不存在能阻碍电子或声子移动的晶界, 因此该单晶粒的单晶体具有格外高的电导率和热导率。

(c) 图 3(f) 示出本发明的另一石墨烯单晶的示意图, 其是具有不完整晶界的“多晶体”。所有晶粒中的石墨烯平面均互相平行取向。

(d) 本发明的来自 GO 凝胶的石墨烯单晶典型地具有 0.01% 至 5% 的氧含量, 但没有氢(H)。相比之下, 催化 CVD 石墨烯膜具有一些氢含量, 但没有氧。

(e) 典型地, 在 Cu 或 Ni 表面上生长的 CVD 石墨烯膜是具有小于 2nm 厚度的单层或不均匀的少层石墨烯(当沉积的碳层超过 2nm 时下方的 Cu 或 Ni 箔不能提供催化作用)。这些超薄层因此是光学透明的并且意图用于触摸屏应用以替换 ITO 玻璃。相比之下, 我们的石墨烯单块典型地厚于 10nm (更典型地厚于 $1\ \mu\text{m}$, 并且最典型地厚于 $10\ \mu\text{m}$) 并且因此典型地是光学不透明的。本发明的石墨烯单块具有显著更高的热导率并且当将作为散热器应用到电子器件(例如移动电话)中时能更容易地操纵。

该单体石墨烯层能够单独用作电子器件中的散热器。作为替代, 该单体石墨烯层可以是两层或多层结构的涂覆层。换言之, 可以将一层氧化石墨烯衍生的单体石墨烯物体涂覆到石墨材料的基底或芯层的一个或两个主表面上, 形成 2 层或 3 层结构。石墨芯部或基底层在层的相对侧上具有两个主表面。如果用一层 GO 衍生的单体石墨烯涂覆所述主表面中的一个, 则我们拥有 2 层的叠层体。如果用 GO 涂覆两个主表面, 则我们拥有 3 层的叠层体。可以在单体石墨烯涂覆层上进一步沉积保护材料层以制造例如 4 层的叠层体。该保护层对于某些应用可以是电绝缘的树脂层, 例如对于从移动电话或膝上型电脑的 CPU 转移热量至 GO 涂覆层使得 GO 涂层能帮助消散 CPU 产生的热量。电绝缘层对于防止内部短路是必要的。进一步可选地, 可以向该 4 层叠层体的相对侧上沉积另一材料层(例如热界面材料)以制造 5 层结构。

该单体石墨烯涂覆的叠层体优选地具有不大于 1mm 的厚度, 进一步优选地小于 $200\ \mu\text{m}$, 并且最优选地小于 $100\ \mu\text{m}$ 。更优选地, 厚度大于 $10\ \mu\text{m}$, 进一步优选地在 10 和 $100\ \mu\text{m}$ 之间, 并且最优选地在 $10\ \mu\text{m}$ 和 $50\ \mu\text{m}$ 之间。小于 $10\ \mu\text{m}$ 的厚度将使得当试图将叠层体的零件纳入热管理应用的器件(例如作为微电子器件中的散热器)中时难以操纵该叠层体。

在使用基于石墨烯的石墨芯层的特定情形中, 成分石墨烯片(NGP) 优选地含有多层石墨烯片, 其优选地具有 3.35nm 至 33.5nm 的厚度。优选地, 产生的石墨芯层具有不大于 $100\ \mu\text{m}$ 的厚度, 更优选地小于 $50\ \mu\text{m}$ 。当多层石墨烯片具有 6.7nm 至 20nm 的厚度时, 可以容易地产生具有优异热导率的石墨芯层。

基于石墨烯的石墨芯层合意地含有不含氧的原生石墨烯。可在不涉及石墨材料的氧化的情况下由直接超声处理获得原生石墨烯。如在图 1(a) 的上部所示, 可以将原始石墨颗粒 20 (不暴露至氧化或其它化学处理) 直接暴露于高强度超声处理以产生原生石墨烯片。然后经由例如造纸过程可以将多个原生石墨烯片聚集到一起形成石墨烯纸/膜 38。然后用一

或两层 GO 凝胶涂覆所述原生石墨烯纸 / 膜（作为石墨芯部箔）以在热处理后获得涂覆单体石墨烯的叠层体 42。

GO 涂层材料（当处在凝胶状态时）典型地具有 20-46 重量%的氧含量。在被沉积到石墨芯层的主表面上以形成叠层体后，随后的热处理过程自然地减少氧含量至典型为 0.01-10 重量%，更典型地 0.01% -5%。

形成石墨烯凝胶的有用氧化剂的代表性实例包括硝酸、硝酸钠 (NaNO_3)、 NaClO_4 、 KClO_4 、高锰酸钾、硫酸、过氧化氢及其混合物。

由氧化石墨烯凝胶得到氧化石墨烯。在一个实施方案中，凝胶由分散在 pH 值不高于 5 的酸性介质中的氧化石墨烯分子构成，并且氧化石墨烯分子具有不小于 20 重量%的氧含量。特别地，通过将粉末或纤维形式的石墨材料在反应温度下在反应容器中浸入氧化液体介质中持续一段时间而获得所述氧化石墨烯凝胶，所述时间足以获得由分散在液体介质中的氧化石墨烯分子构成的氧化石墨烯凝胶，并且所述氧化石墨烯分子具有不小于 20 重量%的氧含量如在图 1(a) 中所示，通过将氧化石墨烯凝胶层 21 沉积到石墨芯层 35 的一个或两个主表面以形成涂覆 GO 凝胶的石墨箔 36 而形成涂覆单体氧化石墨烯的叠层体。通过从 GO 凝胶涂覆层中的凝胶去除残余液体并使涂覆 GO 凝胶的叠层体经受热处理，我们获得期望的涂覆 GO 的石墨箔叠层体 40。

为了形成氧化石墨烯凝胶目的的起始石墨材料可以选自天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。石墨材料优选地处于粉末或短纤丝形态，其具有低于 $20\ \mu\text{m}$ 、更优选地低于 $10\ \mu\text{m}$ 、更加优选地小于 $5\ \mu\text{m}$ 并且最优选地小于 $1\ \mu\text{m}$ 的尺寸。

使用平均颗粒尺寸为 $9.7\ \mu\text{m}$ 的人造石墨作为实例，典型的工艺涉及将石墨颗粒分散在典型为 $0-60^\circ\text{C}$ 温度的硫酸、硝酸和高锰酸钾的氧化剂混合物（以 3:1:0.05 的重量比）中持续典型地至少 3 天、优选 5 天并且更优选 7 天或更长。如果处理时间是 3 天则在凝胶中产生的氧化石墨烯分子的平均分子量是约 20,000-40,000 克 / 摩尔，如果是 5 天则 $<10,000$ 克 / 摩尔，并且如果长于 7 天则 <4000 克 / 摩尔。需要的凝胶形成时间依赖于原始石墨材料的颗粒尺寸，较小的尺寸需要较短的时间。具有根本重要性的是应注意，如果不达到临界的凝胶形成时间，石墨粉和氧化剂的悬浮液（分散在氧化剂液体中的石墨颗粒）看上去完全不透明，这意味着离散的石墨颗粒或鳞片保持悬浮（但不溶解）在液体介质中。一超过该临界时间，整个悬浮液就变得光学半透明或透明，这意味着严重氧化的石墨完全失去其原始石墨特性并且产生的氧化石墨烯分子完全溶解在氧化剂液体中，从而形成均匀的溶液（不再只是悬浮液或浆料）。

必须进一步注意，如果将悬浮液或浆料（处理时间短于所需的凝胶形成时间）冲洗并且干燥，我们将简单地回收氧化石墨粉末或石墨插层化合物 (GIC) 粉末，可将其膨化和分离以产生纳米石墨烯片晶 (NGP)。没有足量的强氧化剂和足够的氧化持续时间，石墨或氧化石墨颗粒不会被转变为 GO 凝胶状态。

因此，可以通过使石墨材料经受氧化、膨化和分离的组合处理来产生 NGP（用于石墨芯层中）。该石墨材料也可以选自天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。还可由诸如以下的方法生产 NGP：(a) 直接超声处理，(b) 钾熔体插层和水 / 醇诱导的膨化，或 (c) 非氧化的石墨材料

的超临界流体插层 / 膨化 / 分离。这些方法产生不含氧的原生石墨烯。

本发明的氧化石墨烯衍生的单体石墨烯涂覆的叠层体典型地具有大于 800W/mK 的热导率、更典型地大于 1000W/mK (即使当膜厚度大于 10 μm 时) 并且通常大于 1700W/mK。当石墨芯层与单体石墨烯涂覆层相比相对较薄时并且当最终热处理温度是高于 2500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 典型地获得这后一数值。涂覆的叠层体典型地具有大于 3000S/cm (甚至 >10000S/cm) 的电导率。能够获得该高的电导率 (大于 3000S/cm 且至多 20000S/cm) 且同时获得大于 1000W/mK 的热导率 (至多 1900W/mK)。通常地, 涂覆单体石墨烯的叠层体能展现高电导率 (大于 1500S/cm)、高热导率 (大于 600W/mK)、相对较高的物理密度 (大于 1.4g/cm³) 和相对较高的拉伸强度 (大于 10MPa, 通常 >40MPa 并且能够 >120MPa) 的组合。涂覆单体石墨烯层的叠层体也展现出优异的表面硬度和抗划伤性, 从而消除石墨芯部箔 (特别地柔性石墨箔和再压缩的石墨烯片晶箔) 剥落 (从而向空气中散发游离碳或石墨颗粒) 的倾向。

非常出乎意料地, 在许多样品中, 涂覆单体石墨烯层的叠层体具有大于 2000S/cm 的电导率、大于 800W/mK 的热导率、大于 1.8g/cm³ 的物理密度和大于 40MPa 的拉伸强度。尚未使用任何石墨或非石墨材料实现过这种优异性质的组合。在一些情形中, 涂覆的叠层体展现出大于 3000S/cm 的电导率 (至多 20000S/cm)、大于 1500W/mK 的热导率 (至多 1900W/mK)、大于 2.0g/cm³ 的物理密度和大于 40MPa 的拉伸强度 (至多 120MPa)。可以将该类型的涂覆氧化石墨烯的叠层体用作便携装置中的散热器部件。

本发明还提供了生产单体石墨烯层或石墨烯单晶的方法。该方法包括: (a) 制备氧化石墨烯凝胶, 该氧化石墨烯凝胶具有分散在流体介质中的氧化石墨烯分子, 其中该氧化石墨烯凝胶是光学透明的或半透明的; (b) 向支承基底的表面上沉积所述氧化石墨烯凝胶的层从而在其上形成沉积的氧化石墨烯凝胶; (c) 从沉积的氧化石墨烯凝胶层中部分地或完全地去除所述流体介质以形成氧化石墨烯层; 和 (d) 热处理该氧化石墨烯层以形成单体石墨烯层或石墨烯单晶。该方法可有利地进一步包括如下步骤: 在热处理步骤之前、期间和 / 或之后压缩所述氧化石墨烯层。

通过如下方式制备氧化石墨烯凝胶: 将粉末或纤维形式的石墨材料在反应温度下在反应容器中浸入氧化液体中持续一段时间以形成最初光学不透明的悬浮液, 所述时间足以获得光学透明或半透明的氧化石墨烯凝胶, 其中所述氧化石墨烯凝胶由分散在 pH 值不高于 5 的酸性介质中的氧化石墨烯分子构成, 并且该氧化石墨烯分子具有不小于 20 重量% 的氧含量。用于制备 GO 凝胶的起始材料是选自于如下的石墨材料: 天然石墨、人造石墨、中间相碳、中间相沥青、中间相碳微球、软碳、硬碳、焦炭、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。

在该方法中, 步骤 (b) 和 (c) 可以有利地包括: 从滚筒向沉积区域供应固体基底材料片材, 向所述固体基底材料片材的表面上沉积氧化石墨烯凝胶的层从而在其上形成氧化石墨烯凝胶层, 干燥所述氧化石墨烯凝胶以形成沉积在所述基底表面上的干燥的氧化石墨烯层, 以及在收集器滚筒上收集沉积氧化石墨烯层的基底片材。这实质上是适合于单体石墨烯材料的连续大量生产的卷到卷工艺。过程可以进一步包括在收集器滚筒上收集之前, 压缩氧化石墨烯层的步骤。

在该方法中, 可以使用任何涂覆、浇注、喷涂或液体分配工艺将氧化石墨烯凝胶沉积到支承基底的主表面上。有用基底的代表性实例包括玻璃、陶瓷、聚合物、金属的膜或片, 以及

石墨箔。

一经从涂覆层中去除液体介质,然后使产生的涂覆叠层体经热处理或再石墨化处理(典型地 100–1000°C,但可以更高),这允许个体的氧化石墨烯分子互相化学结合。该热处理出乎意料地使得或激发另外的小氧化石墨烯分子的再连接、聚合或链生长,从而导致非碳元素(例如所有的 H 和大部分 O)的去除和巨大石墨烯片的形成。看起来氧化石墨烯分子能够合并和整合成几个单体石墨烯层,所述单体石墨烯层彼此平行并且这些石墨烯层能够涵盖涂覆层的全部长度而没有中断。换言之,这些石墨烯层各自是完整的单体石墨烯物体。这些完整的单体石墨烯层实际上构成一个单体物体,其本质上是石墨烯块,其中所有的石墨烯平面沿一个单一方向取向(例如在图 3(a) 或 3(c) 中示意所示)。

本发明的单体石墨烯层通常是单晶体(如图 3(e) 中示意所示)或具有不完整晶界的多晶体(如图 3(f) 中示意所示),其实质上也是石墨烯单晶体。相比之下,通过在催化剂表面(Cu 或 Ni)的催化化学气相沉积(CVD)制备的现有技术石墨烯薄膜(单层或 <2nm 厚的少层)实质上是晶粒尺寸典型地 <100 μm 并且更典型地 <10 μm 的多晶石墨烯。该 CVD 石墨烯薄膜意图用作半导体材料(例如以代替 FET 晶体管中的 Si)或用作触摸屏(例如以代替显示器件如移动电话屏幕中使用的 ITO 玻璃)。通过碳氢化合物气体分子的催化剂辅助的分解和产生的碳原子在典型为 800–1000°C 的 CVD 温度下在 Cu 或 Ni 箔上的沉积制造该 CVD 石墨烯。CVD 石墨烯膜的电导率(<2000S/cm)和热导率(<500W/mK)典型地显著低于本发明石墨烯单晶的电导率和热导率,尽管这些 CVD 膜典型地薄于 2nm 并且我们的石墨烯单晶典型地厚于 10nm(通常厚于 10 μm)。

高度取向的石墨烯平面的这种单体物体(或“单晶体”)展示出优异的热导率、电导率、结构完整性(强度和操纵容易)的前所未有的组合。这些性质是任何石墨或非石墨材料所无法匹敌的。

可使用碾压或辊压操作辅助热处理过程以帮助改善产生的涂覆叠层体的表面光洁度。该单体石墨烯层厚度可小于 10 μm,但优选地在 10 μm 和 200 μm 之间,且最优选地在 20 μm 和 100 μm 之间。

如上所示,通过再压缩膨化石墨鳞片或石墨蠕虫制备的柔性石墨箔展示出相对较低的热导率和机械强度。可通过压缩将石墨蠕虫形成为柔性石墨箔(不使用任何粘结材料),大概这是由于在巨大膨胀的石墨鳞片之间的机械连锁。虽然显著比例的这些鳞片中取向在主要地平行于柔性石墨片的相对表面的方向上(如关于热导率和电导率的高度各向异性所证明),许多其它鳞片是扭曲的、弯折的、弯曲的,或取向在不平行于这些片表面的方向(图 2(b))。在公开的文献或专利文献中公布的许多扫描电子显微图(SEM)已经很好证明了该观察结果。此外,大量的石墨鳞片的存在暗示在鳞片之间的大量界面,这导致很高的接触阻抗(热阻和电阻两者)。

结果,产生的柔性石墨箔的电导率或热导率显著偏离对于完美石墨单晶或石墨烯层所期望的。例如,石墨烯层的理论面内电导率和热导率据预测分别是 $1-5 \times 10^4 \text{S/cm}$ 和 $3000-5000 \text{W/(mK)}$ 。然而,柔性石墨箔的实际相应值分别是 $1-3 \times 10^3 \text{S/cm}$ 和 $140-300 \text{W/(mK)}$;比所能实现的低一个数量级。相比之下,本发明的涂覆单体石墨烯的石墨箔的相应值分别是约 $3.5-20 \times 10^3 \text{S/cm}$ ($3500-20000 \text{S/cm}$) 和 $600-2000 \text{W/(mK)}$ 。

本发明还提供可用于热管理应用的高度导热的单体石墨烯层或涂覆单体石墨烯的叠

层体；例如用作微电子器件（如移动电话、笔记本电脑、电子书和平板电脑）、柔性显示器、发光二极管（LED）、电动工具、计算机 CPU 和功率电子中的散热器。我们正在提交独立的专利申请以要求保护本发明的涂覆 GO 的石墨叠层体的不同产品或应用。

比较例 1：纳米石墨烯片晶（NGP）的制备

将具有 12 μm 的平均直径的短切石墨纤维用作起始材料，将其浸入浓硫酸、硝酸和高锰酸钾的混合物（作为化学插层和氧化剂）中以制备石墨插层化合物（GIC）。首先在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下在真空炉中将纤维片段干燥 24 小时。然后，在适当的冷却和搅拌下，将浓硫酸、发烟硝酸和高锰酸钾的混合物（以 4:1:0.05 的重量比）缓慢添加至含有纤维片段的三颈烧瓶。在 16 小时的反应之后，将酸处理过的石墨纤维过滤并且用去离子水充分洗涤直到溶液的 pH 水平达到 6。在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜之后，使产生的石墨插层化合物（GIC）在管式炉中经受 1050 $^{\circ}\text{C}$ 的热冲击 45 秒以形成膨化石墨（蠕虫）。将 5 克所产生的膨化石墨（EG）与 2000ml 醇溶液混合持续 12 小时以得到悬浮液，所述醇溶液由比率为 65:35 的醇和蒸馏水组成。然后使悬浮液混合物经受功率为 200W 的超声辐射持续不同时间。在两个小时的超声处理后，EG 颗粒被有效地分为薄的 NGP。然后将悬浮液过滤并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥以去除残留溶剂。刚制备的 NGP 具有约 9.7nm 的平均厚度。

比较例 2：从中间相碳微球（MCMB）制备单层石墨烯

由中国钢铁化工有限公司（China Steel China Chemical Co.）提供的中间相碳微球（MCMB）。该材料具有约 2.24g/cm³ 的密度，具有约 16 μm 的中值颗粒尺寸。用酸溶液（以 4:1:0.05 比率的硫酸、硝酸和高锰酸钾）对 MCMB（10 克）进行插层 72 小时。在完成反应时，将混合物倒入去离子水并过滤。在 HCl 的 5% 溶液中反复地洗涤插层 MCMB 以去除大部分的硫酸根离子。然后用去离子水反复地洗涤样品直到滤液的 pH 是中性。将浆料干燥并且在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时保存于真空炉中 24 小时。将干燥的粉末样品放置在石英管中并且插入预设在期望温度 1080 $^{\circ}\text{C}$ 的水平管式炉中持续 45 秒以获得石墨烯材料。TEM 和原子力显微研究表明大多数的 NGP 是单层石墨烯。

比较例 3：制备原生石墨烯

在典型的过程中，将五克的石墨鳞片（研磨到尺寸为约 20 μm 或更小）分散在 1000mL 的去离子水中（含有 0.1 重量%的分散剂，来自 DuPont 的 **Zonyl**[®] FSO）以获得悬浮液。将 85W 的超声能量水平（Branson S450 超声发生器）用于石墨烯片的膨化、分离和尺寸缩减持续 15 分钟至 2 小时的时段。

实施例 1：制备氧化石墨烯（GO）凝胶

通过在 30 $^{\circ}\text{C}$ 用氧化剂液体氧化石墨鳞片来制备氧化石墨凝胶，所述氧化剂液体由 4:1:0.05 比率的硫酸、硝酸钠和高锰酸钾组成。当将天然石墨鳞片（14 μm 的颗粒尺寸）浸入并分散在氧化剂混合物液体中时，悬浮液或浆料呈现为光学不透明和深色。该悬浮液在反应的开始 52 小时期间保持不透明。然而，当反应时间超过 52 小时的时候，悬浮液逐渐地变成光学半透明的（稍浑浊），并且悬浮液的颜色从黑色变成深棕色。在 96 小时后，悬浮液突然变成具有浅棕色的光学透明的溶液。该溶液在颜色和透明度上显得很均匀，这表明没有任何分散的离散物体。整个溶液的行为像凝胶，与典型的聚合物凝胶相似。

出乎意料地，通过将该凝胶浇注到玻璃表面上并且从浇注膜去除液体介质，我们获得氧化石墨烯的薄膜，所述氧化石墨烯的薄膜是光学透明的。该薄膜看起来像、摸起来像并且

行为像通常的聚合物膜。然而,在(典型地 $>100^{\circ}\text{C}$ 、更典型地 $>1000^{\circ}\text{C}$ 、更加典型地 $>1500^{\circ}\text{C}$ 、且可以 $>2500^{\circ}\text{C}$)的温度下再石墨化持续典型 1-3 小时,该 GO 膜被转变成包含或者是大尺寸石墨烯单晶的单体石墨烯物体。这是独立的单体石墨烯层,其可以直接用作电子器件中的散热器。作为替代,作为许多应用的一种,可以将单体石墨烯层沉积到石墨基底层的表面上以形成热传导的叠层体,描述如下:

通过向石墨材料箔(石墨纸、薄膜、毡等)上浇注一层 GO 凝胶并且从凝胶去除液体含量,所产生的固体涂覆层很好地粘附于石墨箔。实际上,GO 涂层和石墨箔之间的结合是很强的并且在热处理后,GO 衍生的单体石墨烯层不能从石墨箔剥落,而不撕去或除去一些石墨箔材料。这暗示着当再石墨化时,GO 凝胶具有优异的粘聚强度。这是非常令人惊讶的观察结果。

图 5(a)、5(b) 和 5(c) 中分别示出 GO 膜(涂覆在玻璃表面上且液体介质被除去的 GO 凝胶)、在 150°C 热还原一小时的 GO 膜、和高度还原并再石墨化的 GO 膜(单体石墨烯层)的 X 射线衍射曲线。在干燥 GO 膜的约 $2\theta = 12^{\circ}$ 处的峰(图 5(a))对应于约 0.7nm 的石墨烯间的间距(d_{002})。利用在 150°C 下的一些热处理,GO 膜展示出中心在 22° (图 5(b))处的隆起的形成,这表明其已开始减少石墨烯间的间距的过程,从而表明天然石墨颗粒的原始结构的部分恢复。利用 2500°C 的热处理温度持续一小时, d_{002} 间距已经降至约 0.336,接近天然石墨的 0.335nm。

通过在不同温度下在宽温度范围内的热处理得到的 GO 衍生的单体石墨烯膜的石墨烯间的间距值汇总在图 6(a) 中。GO 衍生的单体石墨烯层的相应氧含量值显示在图 6(b) 中。同样作为相同的最终热处理温度范围的函数的 GO 衍生的单体石墨烯层和相应的柔性石墨(FG)箔的热导率汇总于图 6(c) 中。重要的是指出低至 500°C 的热处理温度足以使 GO 中的平均石墨烯间的间距恢复至低于 0.4nm,越来越接近天然石墨的所述间距。该方法的妙处是这种 GO 凝胶策略已经使我们能够将碳原子的石墨烯平面再组织和再定向为石墨烯单块的概念,所有的石墨烯平面这时基本上是互相平行的。这造成了大于 420W/mK 的热导率,其比相应的柔性石墨箔的值(200W/mK)的两倍更大。这些碳原子的石墨烯平面源自于构成原始天然石墨结构的石墨烯平面。当原始天然石墨颗粒被随机堆积成聚集体或“石墨压块”时,它们的成分石墨烯平面随机取向,展现出相对较低的热导率,并且具有基本上为零的强度(没有结构完整性)。相比之下,单体石墨烯层的强度典型地在 $40\text{--}140\text{MPa}$ 的范围内。

利用低至 800°C 的热处理温度,产生的单体石墨烯层展现出 1148W/mK 的热导率,与具有相同热处理温度的柔性石墨箔的 244W/mK 形成对照。事实上,无论热处理温度多高(例如即使高达 2800°C),柔性石墨箔仅显示低于 600W/mK 的热导率。在 2800°C 的热处理温度下,本发明的单体石墨烯层提供 1807W/mK 的热导率。

图 2(a)、3(a) 和 3(b) 的仔细审查和比较表明石墨烯单晶或石墨烯单块中的石墨烯层基本上互相平行取向;但对于柔性石墨箔和氧化石墨烯纸并不是这样。单体石墨烯物体中的两个可辨别的层之间的倾斜角通常小于 5 度。相比之下,在柔性石墨中存在如此多的折叠石墨鳞片、扭结和错取向以致于在两个石墨鳞片之间的角度许多大于 10 度,一些高达 45 度(图 2(b))。虽然没有那么糟糕,NGP 纸中的石墨烯片晶之间的错取向(图 3(b))也是高的并且在片晶之间存在许多间隙。单体石墨烯物体基本上是无间隙的。

图 4(a) 示出 GO 衍生的单体石墨烯层(▲)、通过 RGO 的真空辅助过滤制备的 GO 纸

(■) 以及 FG 箔 (◆) 分别的热导率值,全部作为石墨化或再石墨化的最终热处理温度的函数绘制。这些数据已经清楚地证明了在给定的热处理温度下在可实现的热导率方面,单体石墨烯层或石墨烯单晶的优越性。

为了比较,我们还在惰性气氛中在 500°C 持续 1 小时以及在 1000°C 下持续 3 小时碳化聚酰亚胺膜,并且然后在 2500-3000°C 范围内的温度下石墨化该膜 1 至 5 小时以形成常规的石墨薄膜、热解石墨 (PG)。图 4(b) 示出 GO 衍生的单体石墨烯层 (■) 以及热处理 1 小时 (x) 和 3 小时 (▲) 的聚酰亚胺衍生的热解石墨 (PG) 的热导率值,全部作为最终石墨化或再石墨化温度的函数绘制。这些数据显示常规的热解石墨 (PG) (通过使聚酰亚胺碳化并然后使碳化的 PI 石墨化而生产) 展示出比 GO 衍生的单体石墨烯层单独 (■) 始终更低的热导率,给定相同的热处理 (石墨化或再石墨化) 温度持续相同长度的热处理时间。例如,来自 PI 的 PG 在 2000°C 下的石墨化处理一小时之后展现出 820W/mK 的热导率,以及在 2000°C 下 3 小时为 1242W/mK。这些观察结果证实了使用 GO 凝胶方法相对于常规的 PG 方法的明显且显著的优势。事实上,无论 PG 的石墨化时间如何长,热导率始终低于 GO 凝胶衍生的单体石墨烯层的热导率。换言之,在化学组成、结构、形态、生产工艺和性质方面,单体石墨烯层根本上不同于并且明显区别于柔性石墨和热解石墨两者。

图 4(c) 中的数据进一步支持以上结论,该数据显示在研究的最终石墨化或再石墨化温度的整个范围,GO 衍生单体石墨烯层 (◆) 的电导率值远优于来自 RGO 片晶的 GO 纸 (■) 以及 FG 箔 (x) 的电导率值。

实施例 2:具有涂覆在芯部或基底石墨箔上的氧化石墨烯衍生的单体石墨烯层的叠层体的制备和测试

将比较例 1-3 中制备的 NGP 制成薄纸或薄膜形态 (例如使用真空辅助过滤技术) 以用作石墨箔。研究的其它石墨箔包括碳纳米管纸 (来自 Buckeye Composites, Inc., Dayton, Ohio 的 巴基纸)、碳纳米纤维毡 (Applied Sciences, Inc., Cedarville, Ohio 提供的 CNF)、具有几种不同厚度的柔性石墨箔 (由 Graftech 和 Timcal Graphite 提供)、内部制备的石墨-环氧树脂复合膜、内部制备的碳碳复合层 (用酚醛树脂加固然后将其碳化的碳纤维毡) 和碳纸 (Toray)。我们还制备了纳米厚度的 CNT 和石墨烯膜。将这些纳米薄膜首先沉积在塑料膜 (PET 膜, 聚对苯二甲酸乙二醇酯) 上。PET 膜充当电绝缘层以使散热器层与移动电话或膝上型电脑的 CPU 电绝缘。

将实施例 1 中制备的氧化石墨烯凝胶用于制备氧化石墨烯衍生的单体石墨烯涂层。在一些情况下,将离散的 NGP 加入 GO 凝胶以形成混合物凝胶或 NGP-GO 凝胶浆料。在这些情形中,将完全分离的 NGP 片晶分散在氧化石墨烯凝胶中以产生具有约 1-50 重量% (优选 5-20 重量% NGP) 片晶浓度的石墨烯片晶凝胶。采用超声波以辅助 NGP 在凝胶中的分散。

然后使用配备干燥和加热设备的涂布机将纯 GO 凝胶或 NGP-GO 混合物凝胶或浆料浇注到石墨箔的主表面或两个主表面上。在某些情形中,将 GO 凝胶或 NGP-GO 凝胶混合物浇注到基底上并且通过刮刀调控以在其上形成均匀的涂层。在真空炉中进一步去除涂层中的液体以形成固体 GO 涂层。然后使产生的涂覆石墨箔 (也称为涂覆叠层体) 经受在从 100°C 至高达约 3000°C 的温度的热处理。我们利用了若干温度模式: 100°C -1000°C; 1000°C -1500°C; 1500°C -2500°C; 和 2500°C -3000°C。

实施例 3:不同的氧化石墨烯衍生的单体石墨烯涂覆的石墨箔的电导率和热导率测量

在涂覆单体石墨烯层的石墨箔（例如柔性石墨箔，FG）、GO 衍生的单体石墨烯层单独（涂覆在玻璃基底上并然后剥离并热处理）和 FG 箔单独（无涂层）上进行四点探针测试以测量它们的面内电导率。使用激光闪光法（Netzsch 热扩散率装置）测量它们的面内热导率。

研究不同膜或叠层体的面内热导率和电导率以及拉伸性能。由测试结果（例如图 8(a)、(b) 和 (c) 中所汇总的）可以做出几项重要的观察结论：

(1) 对于约 $75\ \mu\text{m}$ 的厚度，如果不在等于或高于 700°C 热处理 FG 箔，那么柔性石墨箔单独（FG，图 4(a) 中的▲）的热导率小于 237W/mK 。随着再压缩后的热处理温度从 700°C 提高至 2800°C （在每种情形中持续一小时的石墨化处理），FG 箔的热导率从 237W/mK 提高至 582W/mK ，这表明热处理引起的石墨结构的一些但有限的重构。相比之下，GO 衍生的单体石墨烯层单独的热导率（通过在玻璃基底上沉积 GO 凝胶层、在真空中从 GO 层去除液体 1 小时、和从玻璃基底剥离干燥的固体 GO 层得到）从 983 提高到 1807W/mK （图 8(a) 中的■）。这表明了热处理引起的石墨结构的较大或显著的重构，其中所有的 GO 分子边缘到边缘地连接或合并成单体石墨烯层并且整合成具有充分且有序结合的石墨烯平面的单体物体，即石墨烯单晶体。

(2) 相应系列的 GO 衍生的单体石墨烯涂覆的 FG 箔的热导率（图 8(a) 中的◆）从 698W/mK 增至 1803W/mK 。这是显著高于将由混合法则理论预测的热导率值（图 8a 中的 x），所述混合法则通常用于从成分的性质预测复合物的性质。每个涂覆层是约 $75\ \mu\text{m}$ 厚。这些数据清楚地证实了 GO 衍生的单体石墨烯涂层（衍生自氧化石墨烯凝胶）和 FG 箔芯层之间的出乎预料的协同作用。

(3) 图 8(b) 显示常规的热解石墨（PG）（其通过碳化聚酰亚胺并然后使碳化的 PI 石墨化而生产）展示出比 GO 衍生的单体石墨烯层单独（■）或涂覆单体石墨烯层的 FG 叠层体（◆）始终更低的热导率，给定相同的热处理（石墨化或再石墨化）温度持续相同长度的热处理时间。例如，来自 PI 的 PG 在 2000°C 下石墨化处理一小时之后展现出 820W/mK 的热导率，以及在 2000°C 下石墨化处理 3 小时之后展现出 1242W/mK 的热导率。这些观察结果已证实使用该 GO 凝胶方法相对于常规 PG 方法的明显和显著的优势。事实上，无论用于 PG 的石墨化时间有多长，热导率总是低于 GO 凝胶衍生的单体石墨烯或涂覆单体石墨烯的 FG 叠层体的热导率。换言之，在化学组成、结构、形态、生产工艺和性质方面，所述 GO 衍生的单体石墨烯层和涂覆单体石墨烯的石墨箔两者都根本不同于并且明显区别于热解石墨。

(4) 图 8(c) 也显示当将 GO 凝胶涂覆至 FG 箔的表面以形成涂覆 GO 的叠层体并然后热处理以形成涂覆单体石墨烯的叠层体时在电导率方面的显著协同作用。涂覆单体石墨烯的叠层体的所有电导率值均显著高于通过混合法则预测的电导率值。

实施例 4：不同的氧化石墨烯衍生的单体石墨烯涂覆的石墨箔的拉伸强度

制备一系列的 GO 衍生的单体石墨烯涂覆的 FG 箔，其中对于每个涂覆层，涂层厚度从约 $10\ \mu\text{m}$ 至 $80\ \mu\text{m}$ 变化。芯部 FG 箔是约 $100\ \mu\text{m}$ 厚。使用万能试验机来确定各个涂覆叠层体和它们的未涂覆对应物（仅芯层）的拉伸强度。

将拉伸强度值作为涂层 / 芯部厚度比率的函数绘图，即图 9(a)。数据证实柔性石墨箔的拉伸强度关于 GO 衍生的单体石墨烯涂层厚度单调增加。（通过将试样破坏力除以实际的试样横截面积从而已考虑到由于 GO 衍生的单体石墨烯层的沉积所致的试样厚度增加的影响

响)。对于均匀沉积到 FG 箔的两个主表面上的两个涂层（每个 $80\ \mu\text{m}$ 厚），观察到拉伸强度的十倍增加，从 12MPa 至 121MPa 。该结果是相当惊人的并且进一步反映了 GO 凝胶衍生的 GO 层（单体石墨烯物体或石墨烯单晶）本身是一类材料的概念。

试样断裂表明的 SEM 研究显示这些箔和叠层体的失效总是开始于 FG 箔自身（而不是开始于 GO 衍生的单体石墨烯涂覆层，如果存在的话），并且通常是从 FG 表面或边缘附近的位置。FG 表面或边缘似乎具有丰富的表面缺陷，这些表面缺陷能够充当机械应力集中点，从而促进裂纹萌生。单体石墨烯涂覆层的存在似乎能够显著地消除表面缺陷并延迟裂纹萌生步骤。当应力足够高的，裂缝最终在 FG 表面 / 边缘附近萌生，导致最终的拉伸失效。

另一个出于意料观察结论是涂覆单体石墨烯的叠层体的拉伸强度随着提高单体石墨烯涂覆量而单调增加的概念，拉伸强度达到 121MPa 的值，这比柔性石墨型材料的典型强度高一个数量级。这似乎表明 GO 凝胶具有能够将 GO 结合至石墨箔的强劲的粘附能力，而且 GO 凝胶中的 GO 分子能够互相结合 / 整合从而形成更大和更强的单体石墨烯层或单晶（其是相对无缺陷的），导致相对较高的内聚强度。

实施例 5：不同的氧化石墨烯涂覆的石墨箔的表面抗划伤性（关于划伤可见性和划伤深度）和硬度

使用所谓的福特实验室测试法 (FLTM) BN108-13 进行划擦试验。该设备由连接至具有 250mm 长度的五个梁的可移动平台组成。划擦针连接至每个梁的一端。将高度抛光的硬化钢球 ($1.0 \pm 0.1\text{mm}$ 直径) 放置在每个针的尖端上。对每个针加载重量，所述重量分别施加 7N 、 6N 、 3N 、 2N 和 0.6N 的力。受压缩空气驱动，所述梁牵拉针跨越试样表面并产生划痕。以约 100mm/s 的滑动速率制造划伤。所有测试在室温下进行。虽然测试方法要求评估有晶粒的表面，但在该研究中仅测试试样的光滑表面。

在划擦试样斑块后，用包括氙光源的反射光偏光显微镜对它们进行评价。使用具有图像分析软件的图像分析器来测量“灰度总量”，其是目标的总灰度值。使相机物镜定位在离划伤 90° 的角处。然后物镜记录约 1mm 长的一部分划伤。然后将每个划伤线的电子信号整合并记录。目标的光学总量 M 是目标中所有像素的灰度值的总和 GL 。通过图像分析程序在 $0-255$ 的范围内（其中 $0 = \text{黑色}$ 和 $255 = \text{白色}$ ）的单位步幅分配个体的灰度值。可以由 $M = \sum GL_i$ (i 至 n 求和) 计算光学总量 M ，其中 n 是像素数目。目标的亮度 B 是 $B = M/A$ ，其中 A 代表目标的面积。在划伤和背景之间的亮度的百分比变化是划伤可见性 ΔB ，由 $\Delta B = [(B_{\text{划伤}} - B_{\text{背景}}) / (B_{\text{背景}})] \times 100\%$ 给出。使用干涉仪测量划伤的深度。将放大率设置在 $5X$ 。由扫描区域的深度直方图进行深度测量。也使用扫描电子显微镜 (SEM) 检查划伤。

还在选定的试样上进行压痕硬度测试。对于洛氏硬度试验，遵照 ASTM D 785 测试程序。压头是直径为 12.5mm 的圆钢球（洛氏 R 标度）。洛氏硬度数是在 588N 的重负载持续 15s 的时段并随后减至 98N 的较小负载持续另一 15s 的时段之后，不可恢复的压痕的测量值。然后将正常硬度定义为负载除以投影面积。

图 9(b)、9(c) 和 9(d) 分别显示了一系列 GO 衍生的单体石墨烯涂覆的 FG 箔的划痕可见性、划痕深度和洛氏硬度数据，作为涂层 / 芯层厚度比率的函数绘制。这些数据表明裸 FG 箔不是抗划伤性的，展现出高程度的划痕可见性和深的划伤痕迹。通过沉积 GO 衍生的单体石墨烯涂层的薄层显著改善抗划伤性；单体石墨烯涂层越厚，则抗划伤性越好。由于图 9(d) 中所示的单体石墨烯涂覆层，该抗划伤性是改善的表面硬度的反映。

实施例 6 : 各种类型的单体石墨烯涂覆的石墨箔的性能

研究的石墨箔的实例包括 : NGP 纸、CNT 纸、CNF 毡、石墨 - 环氧树脂复合物膜、碳 - 碳复合物层、碳纸、GO 凝胶结合的 NGP 复合物、PET 承载的 CNT 膜和 PET 承载的石墨烯膜 (在热处理 GO 涂层后附着 PET 膜)。大量涂覆 GO 的石墨箔的物理和机械性能汇总于下表 1 中。相对于单独的芯部或基底的各种性能的改善是由于 GO 凝胶衍生的单体石墨烯层的优异性能或者 GO 凝胶衍生的单体石墨烯层与芯层 / 基底层之间的协同作用。对于单独芯层 (例如柔性石墨)、催化 CVD 石墨烯膜和热解石墨 (包括 HOPG) 没有观察到这些优异的性能。

表 1 : 选定的石墨箔和它们的 GO 衍生单体石墨烯涂覆型式的性能。

样品号	石墨芯层和厚度	涂层热处理温度和厚度	电导率 (S/cm)	热导率 (W/mk)	拉伸强度 (MPa)	表面硬度 (洛氏)	抗划伤性
20-A	NGP 纸, 120 μm	无	1427	354	27	34	尚可
20-B	NGP 纸, 120 μm	1500 $^{\circ}\text{C}$; 40 μm	4205	765	98	72	优秀
21-A	CNT 纸, 126 μm	无	238	67	61	26	尚可
21-B	CNT 纸, 126 μm	1500 $^{\circ}\text{C}$; 40 μm	4122	667	235	88	优秀
22-A	CNF 毡, 155 μm	无	162	54	52	28	尚可
22-B	CNF 毡, 155 μm	1500 $^{\circ}\text{C}$; 40 μm	3825	621	167	82	优秀
23-A	石墨-环氧, 268 μm	无	83	11	-	-	-
23-B	石墨-环氧, 268 μm	300 $^{\circ}\text{C}$; 65 μm	1224	252	-	-	-
24-A	C/C 复合物 232 μm	无	320	88	-	-	-
24-B	C/C 复合物, 232 μm	1200 $^{\circ}\text{C}$; 45 μm	3672	617	-	-	-
25-A	碳纸, 156 μm	无	167	61	62	25	差
25-B	碳纸, 156 μm	2200 $^{\circ}\text{C}$; 75 μm	5250	970	165	82	优秀
26-A	GO 凝胶结合的 NGP 复合物 103 μm	无	3241	602	-	-	-
26-B	GO 凝胶结合的 NGP 复合物 103 μm	1500 $^{\circ}\text{C}$; 40 μm	4725	898	-	-	-

这些数据进一步证明 GO 衍生的单体石墨烯涂层能显著改善石墨层的电导率、热导率、

拉伸强度、抗划伤性和硬度。优秀的抗划伤性和表面硬度也导致减少或消除从箔表面擦掉的任何石墨或碳颗粒。

样品 21-A 和 21-B 之间的比较以及 22-A 和 22-B 之间的比较揭示了非常令人感兴趣且重要的结果。由 CNT 和 CNF 制成的纸或毡（两个据推测为高强度的材料）显示相对较差的强度和硬度。据推测可以用树脂浸渍这些多孔的纸或毡结构，但这会显著降低电导率和热导率。相反，通过用一薄层的 GO 凝胶涂覆毡或纸结构的两个主要表面并然后干燥和在 1000℃ 再石墨化 GO 层一小时，我们已观察到两种材料的拉伸强度都提高 3-4 倍。此外，CNT 纸和 CNF 毡两者的热导率和电导率都增加了一个数量级。即使将树脂基体在 1500℃ 下碳化持续延长的时段，用树脂浸渍的 CNT 纸或 CNF 毡不可能实现这些优异的性能（单独或组合）。在本领域中众所周知的是，即使在反复的树脂浸渍和碳化之后，碳 / 碳复合物也不能达到 1000S/cm（典型地 \ll 500S/cm）的电导率并且也不能达到 1000W/mK（典型地 \ll 300W/mK）的热导率。

实施例 7：含有氧化石墨烯衍生的单体石墨烯涂覆的石墨箔的散热系统

我们已经使用基于红外热成像的手持装置来测量一系列微电子装置如智能手机和膝上型电脑的表面温度。例如，图 7 显示两个相同的智能手机运行相同视频程序 10 分钟的表面温度场。一个智能手机（上图）在 CPU 和外壳之间含有 2 片柔性石墨（FG）箔，显示高达 38.6℃ 的外表面温度。CPU 附近的内部温度大概远高于 60 或 70℃，这是可能最终损害该装置的危险温度。相比之下，另一智能手机（下图）含有一片 GO 衍生的单体石墨烯涂覆的 FG 箔，显示 25.4℃ 的外表面温度。该实施例形象地证实了在热管理系统中实施基于 GO 涂覆的石墨箔的散热器层的效果。

如图 8(a) 和 8(b) 所示，本发明的单体石墨烯涂覆的石墨箔不必经过超高温度的石墨化处理。碳化树脂（例如聚酰亚胺）或其它碳材料的石墨化需要典型高于 2000℃、最典型地高于 2500℃ 的温度。为了碳化材料或热解石墨实现 1600-1700W/mK 的热导率，石墨化温度最典型地是在 2800℃ - 3200℃ 的范围内。相比之下，本发明的 GO 涂覆的叠层体的典型的热处理温度（再石墨化处理）是显著地低于 2500℃ 且更典型地低于 1500℃（可低达 100-150℃）。

例如，聚酰亚胺（PI），如果碳化并石墨化 5 小时（包括在 1000-1500℃ 下碳化 4 小时和在 2000℃ 下石墨化 1 小时）展现出 820W/mK 的热导率。相比之下，利用在 500℃ 下总共两小时 GO 的热处理我们能够达到 876W/mK 的热导率。这是非常令人惊讶的并且没有人曾经想到这样的低石墨化温度是可能的。此外，GO 衍生的单体石墨烯涂覆的石墨箔在相同的 2000℃ 下热处理 1 小时赋予 1680W/mK 的热导率。显然，这是显著更快、更少耗能和更有成本效益的工艺。产生的产品也远优于热解石墨。在化学组成、形态、结构、生产工艺和各种性质方面，所述单体石墨烯涂覆的石墨箔、单体石墨烯层本身（来自 GO 凝胶）和热解石墨是三种根本上不同并且明显有区别的材料类别。

总之，我们已经公开了：氧化石墨烯凝胶衍生的单体石墨烯层或石墨烯单晶。该新材料的化学组成、结构、形态、生产工艺和性质在根本上不同于并且明显区别于柔性石墨箔、聚合物衍生的热解石墨、CVD 衍生的 PG（包括 HOPG）和催化 CVD 石墨烯薄膜。通过本发明的材料展示的热导率、电导率、抗划伤性、表面硬度和拉伸强度远高于现有技术的柔性石墨片、石墨烯纸或其它石墨薄膜所可能获得的。这些 GO 衍生的单体石墨烯材料的实施方案

具有优异的电导率、热导率、机械强度、表面抗划伤性、硬度的组合,并且没有剥落的倾向。

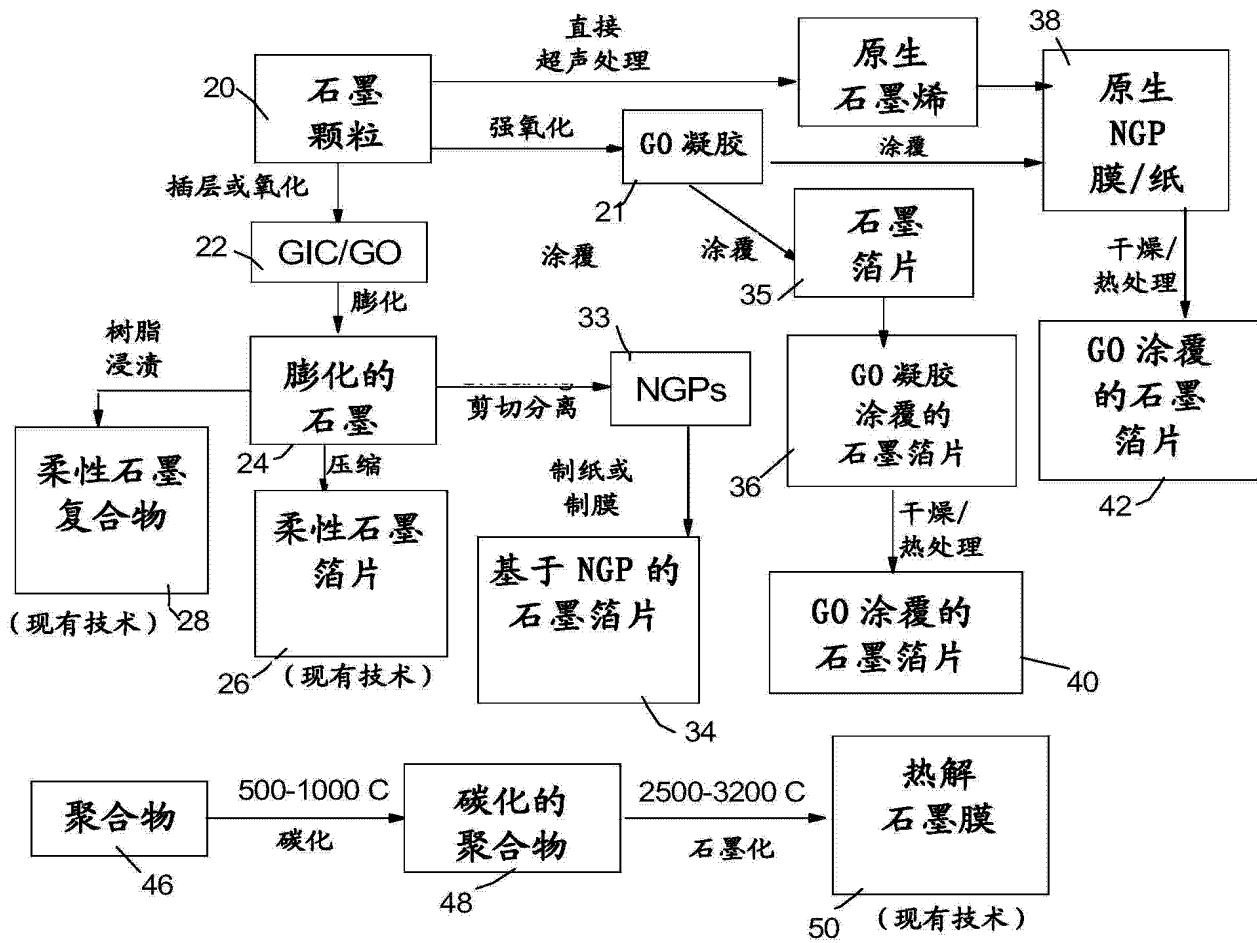


图 1(a)

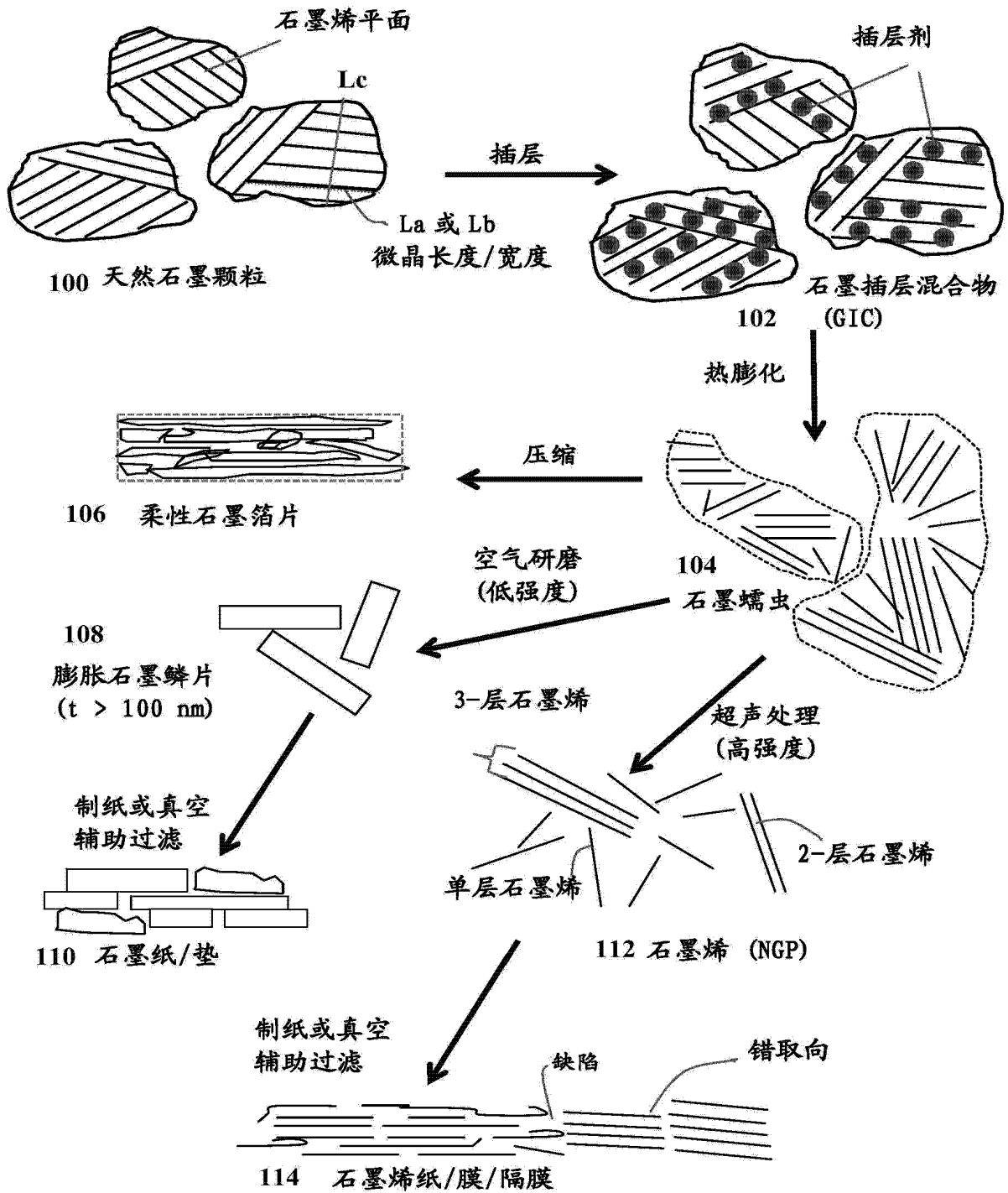


图 1(b)

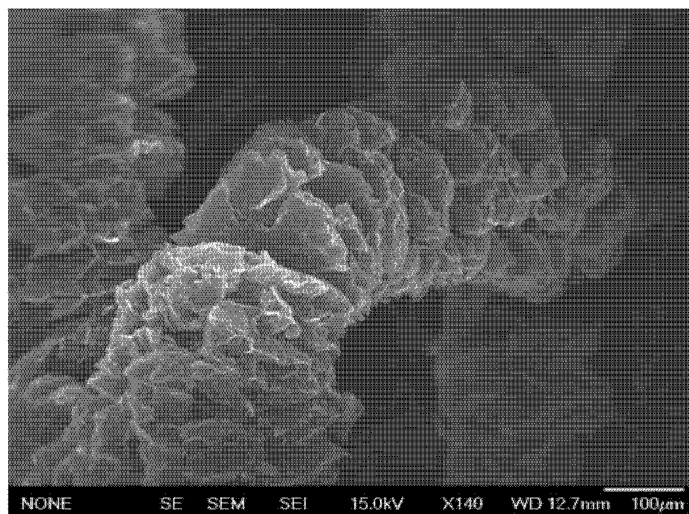
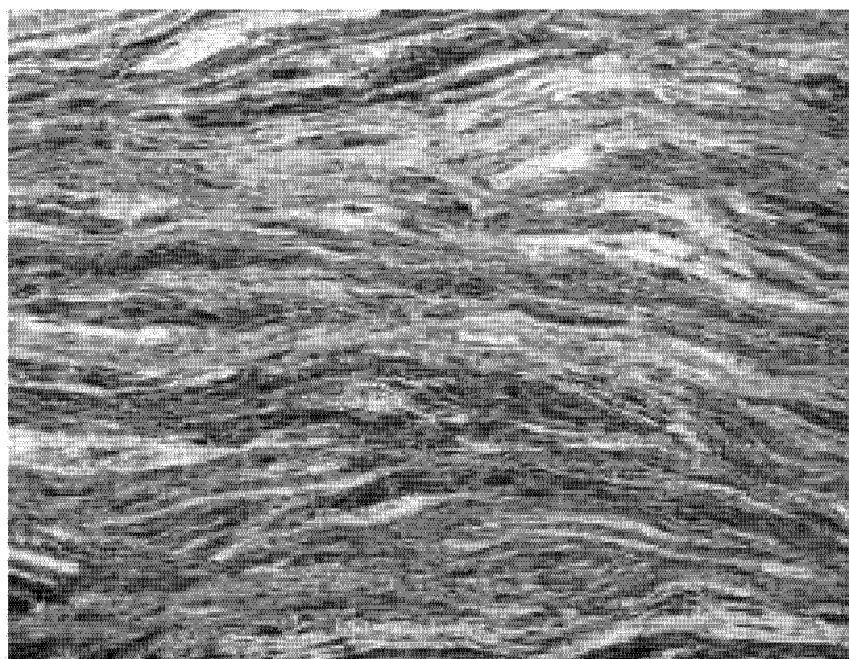
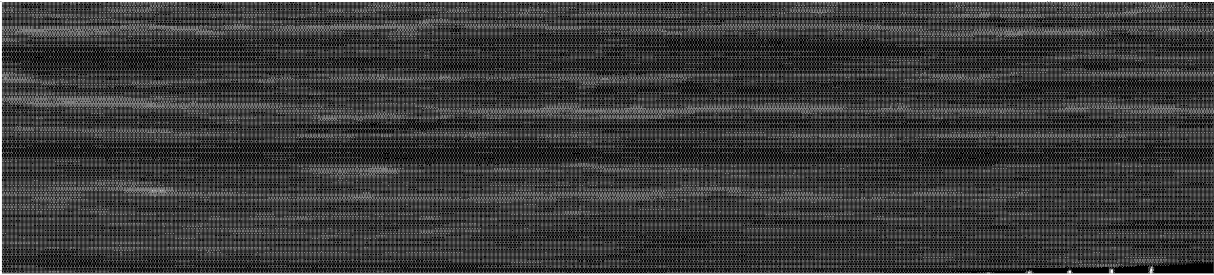


图 2(a) 现有技术



20 µm

图 2(b) 现有技术



(标尺 = 5 μm 每个间隔)



图 3(a)

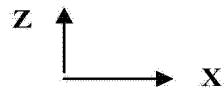
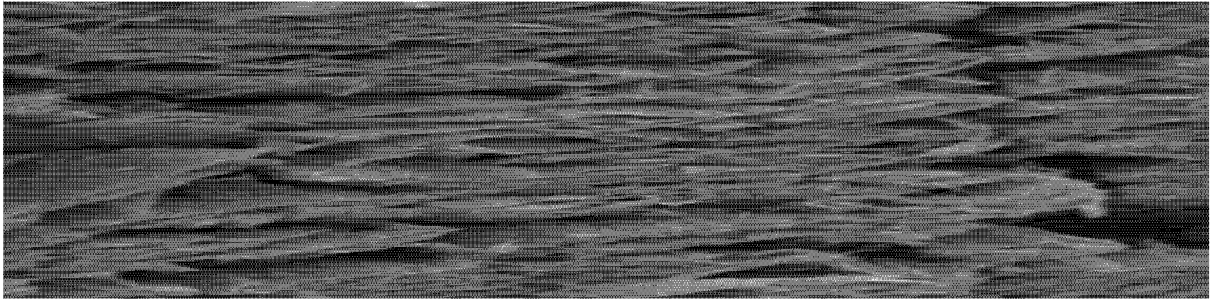


图 3(b) 现有技术

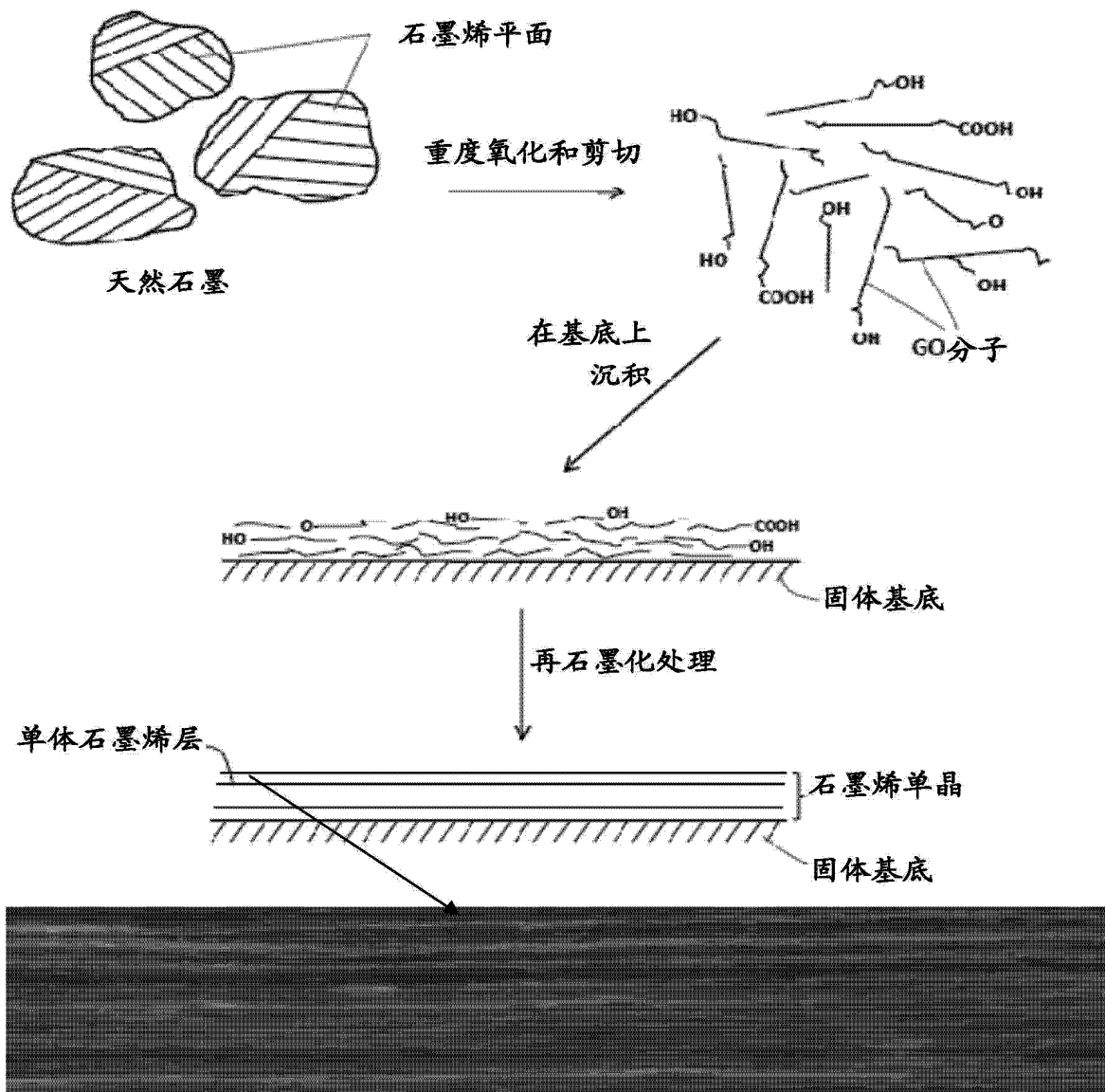
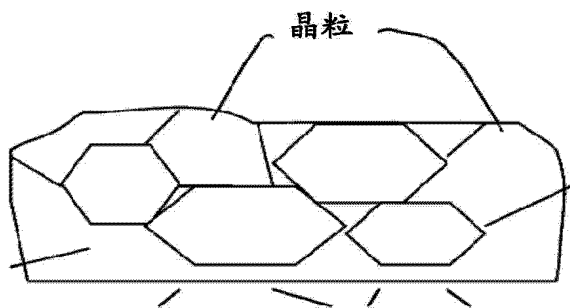
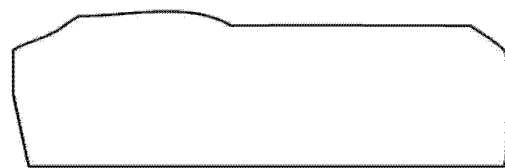


图 3(c)



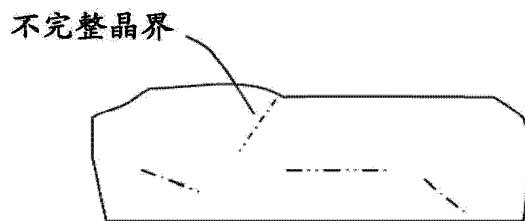
来自催化 CVD 的多晶石墨烯

图 3(d) 现有技术



单一晶粒 (单晶) 石墨烯

图 3(e)



具有不完整晶界的石墨烯多晶体
(实质上为具有缺陷的石墨烯单晶体)

图 3(f)

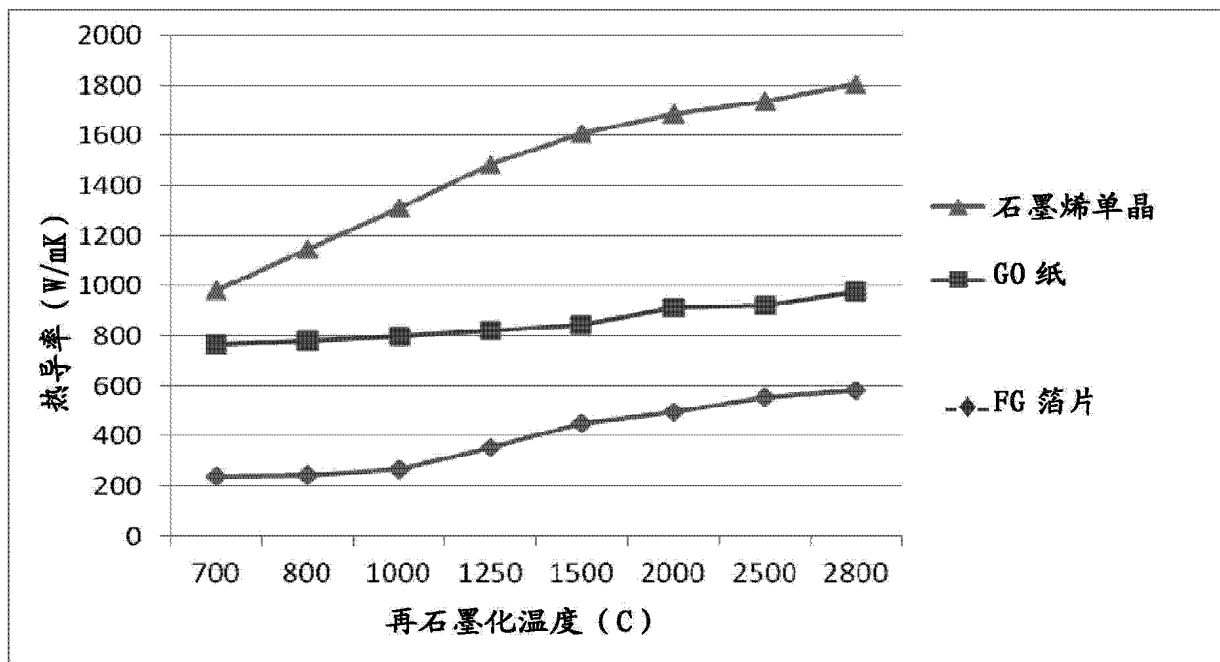


图 4(a)

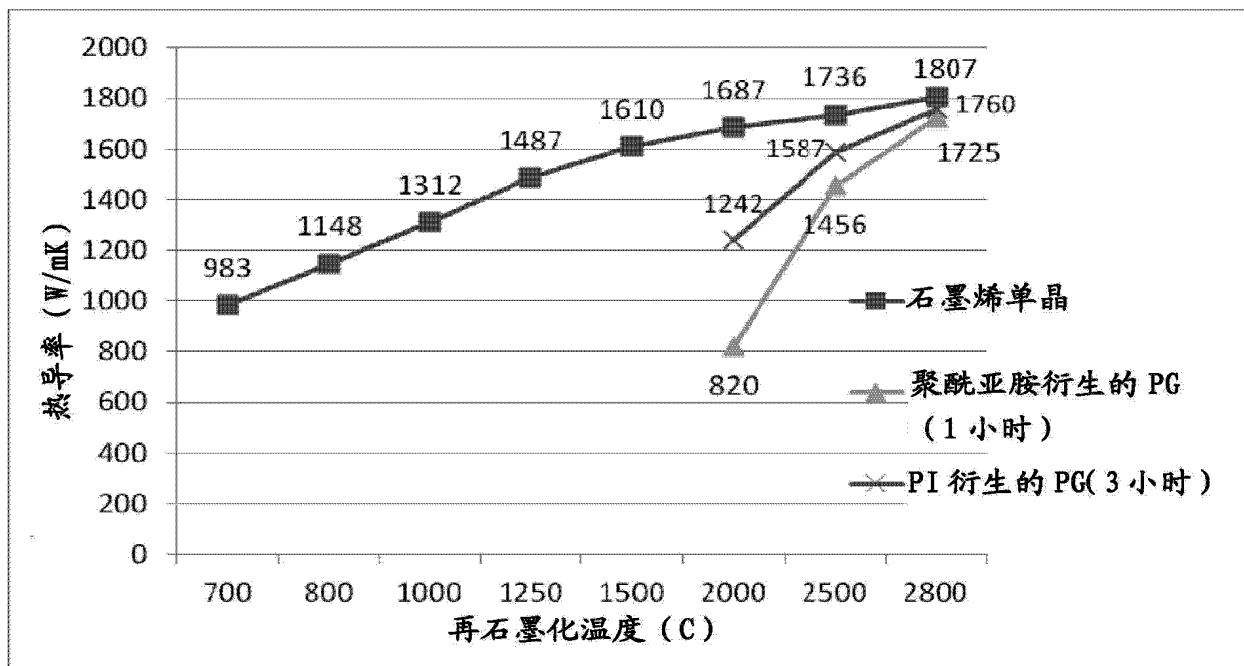


图 4(b)

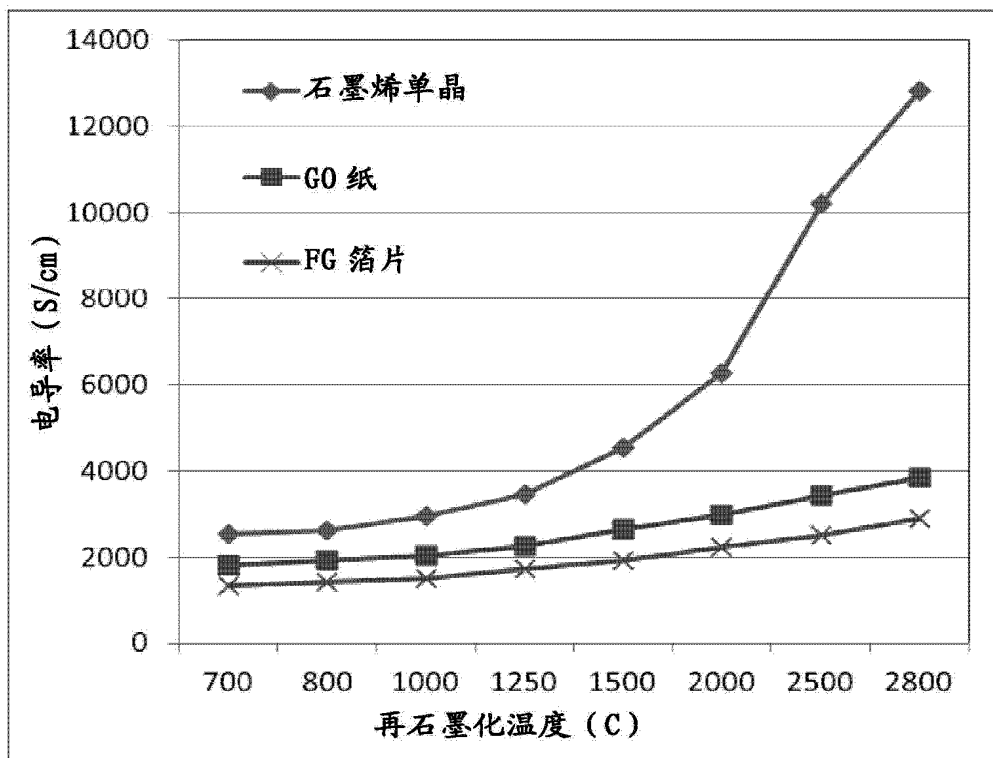


图 4(c)

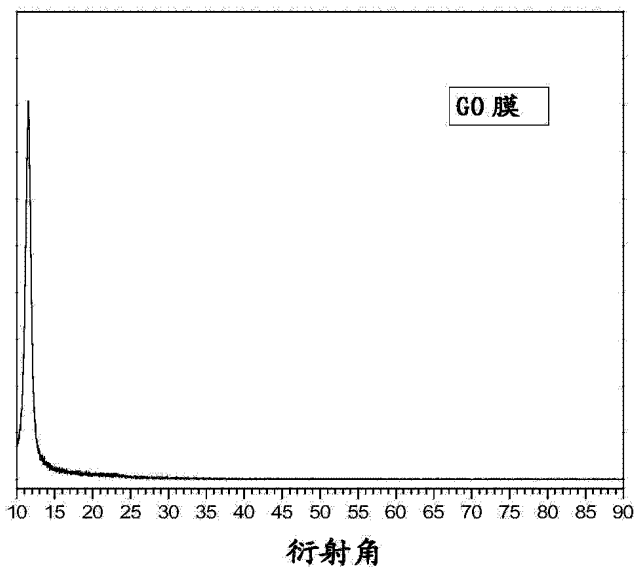


图 5(a)

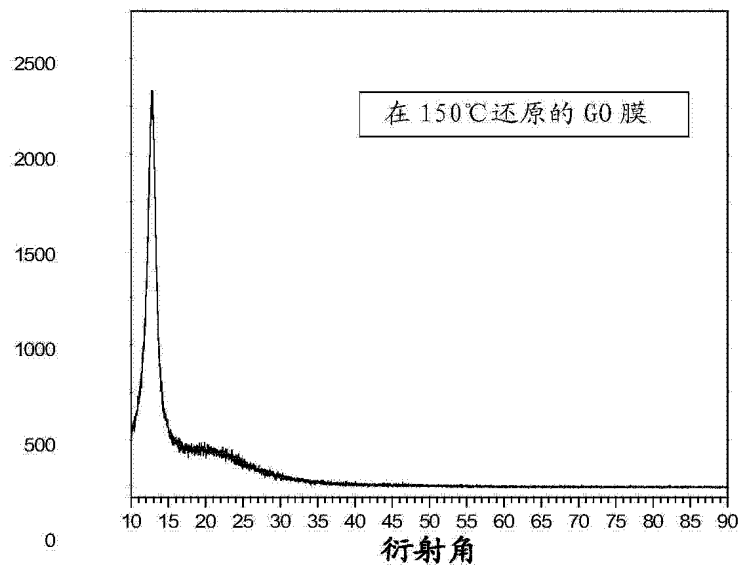


图 5(b)

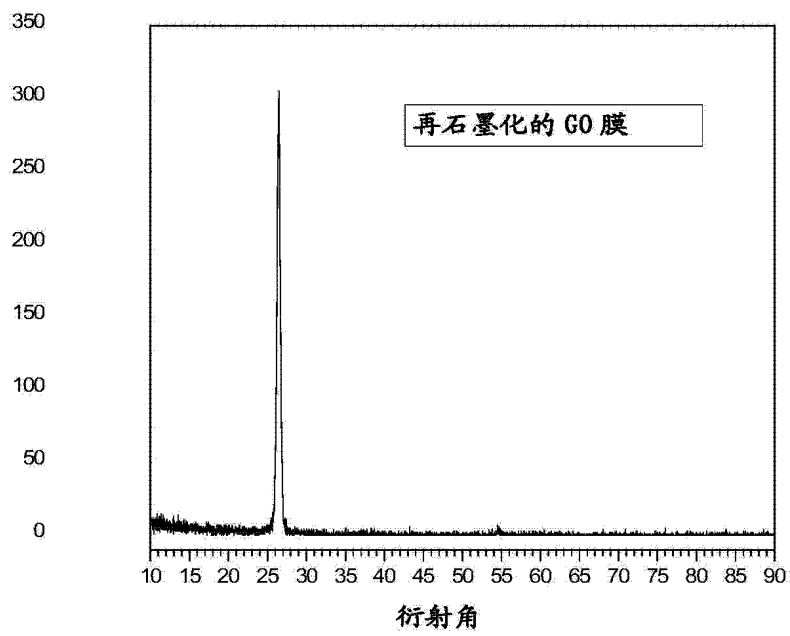


图 5(c)

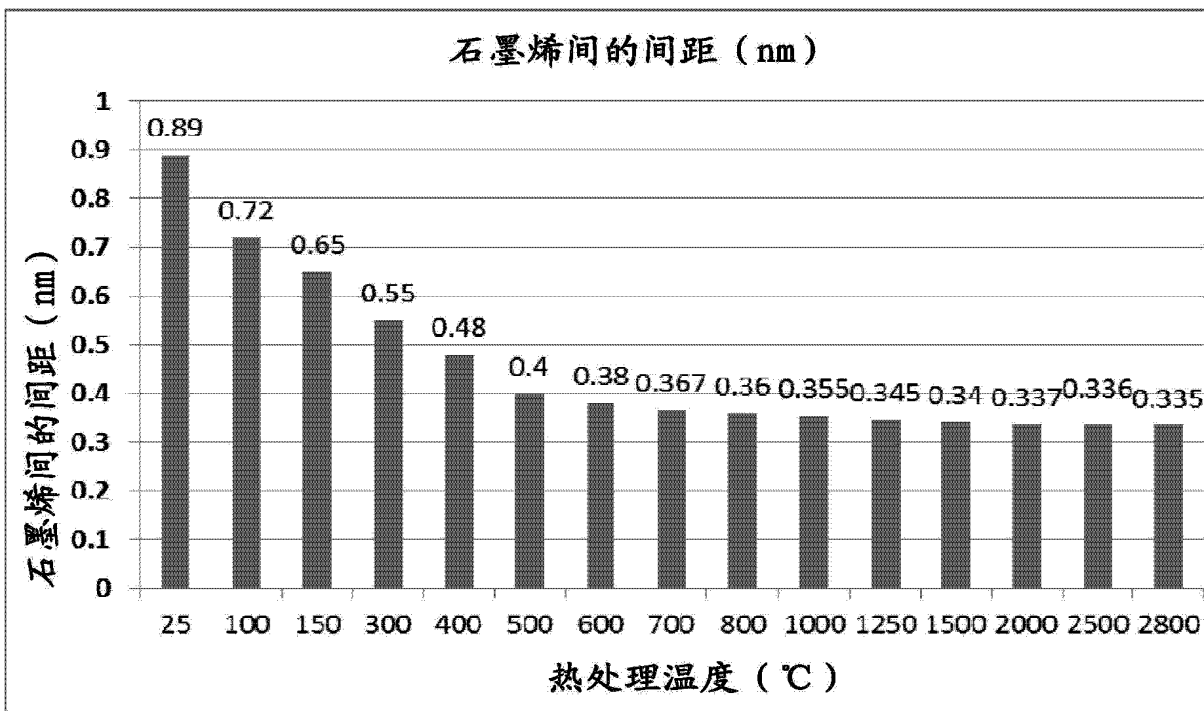


图 6(a)

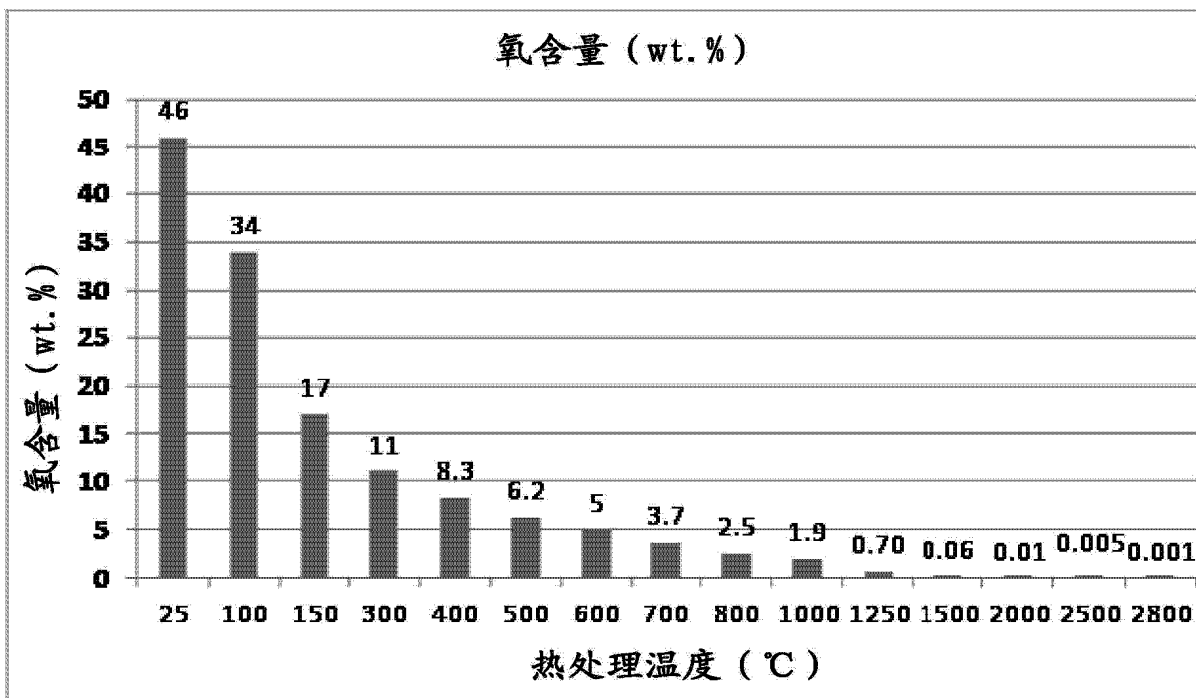


图 6(b)

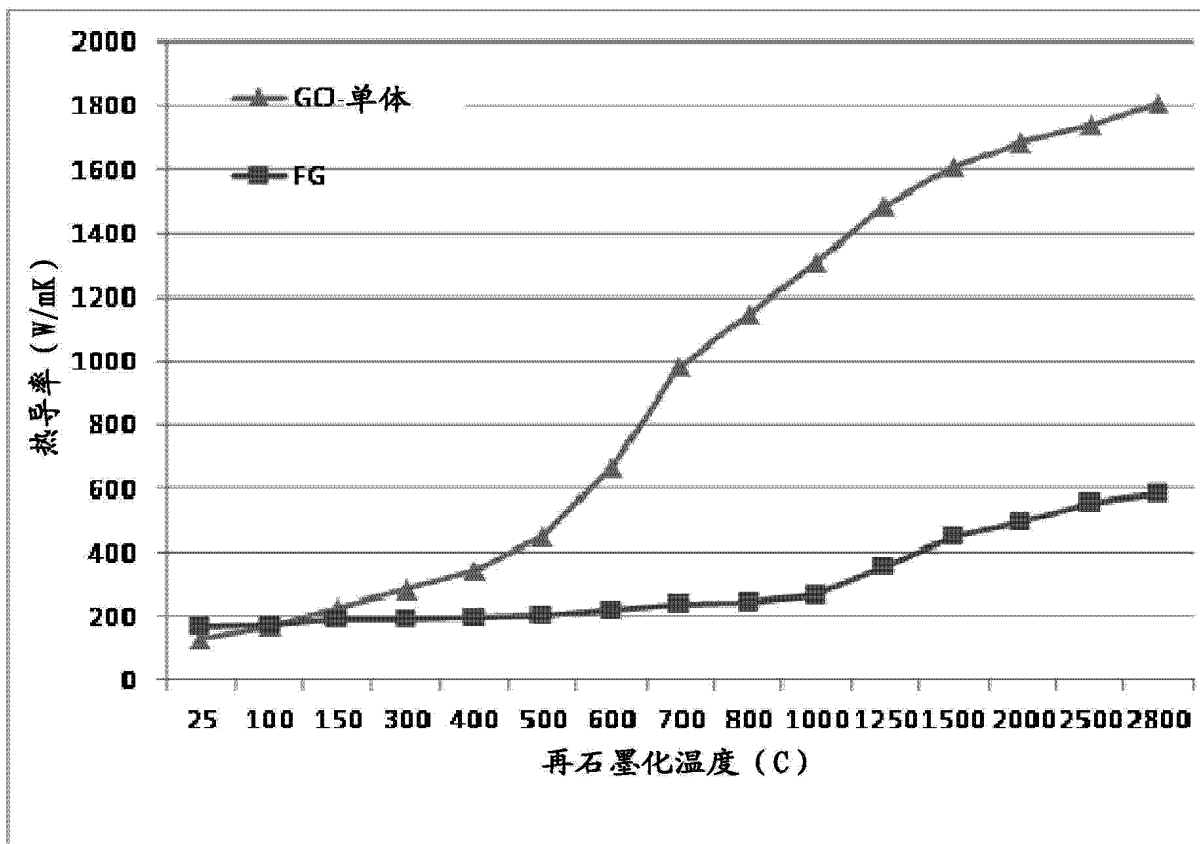


图 6(c)

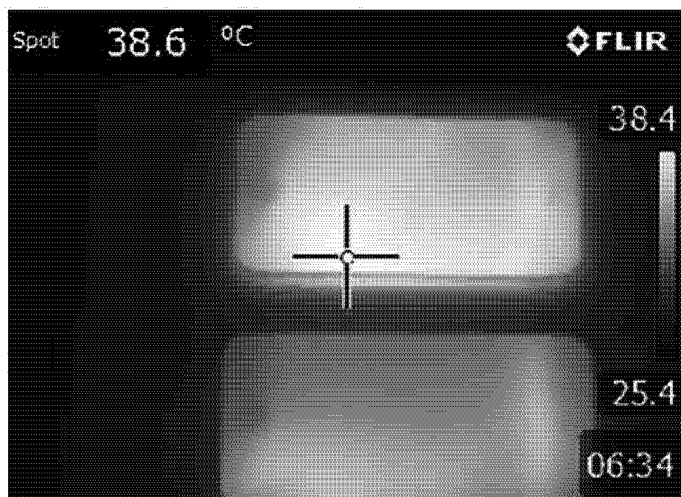


图 7

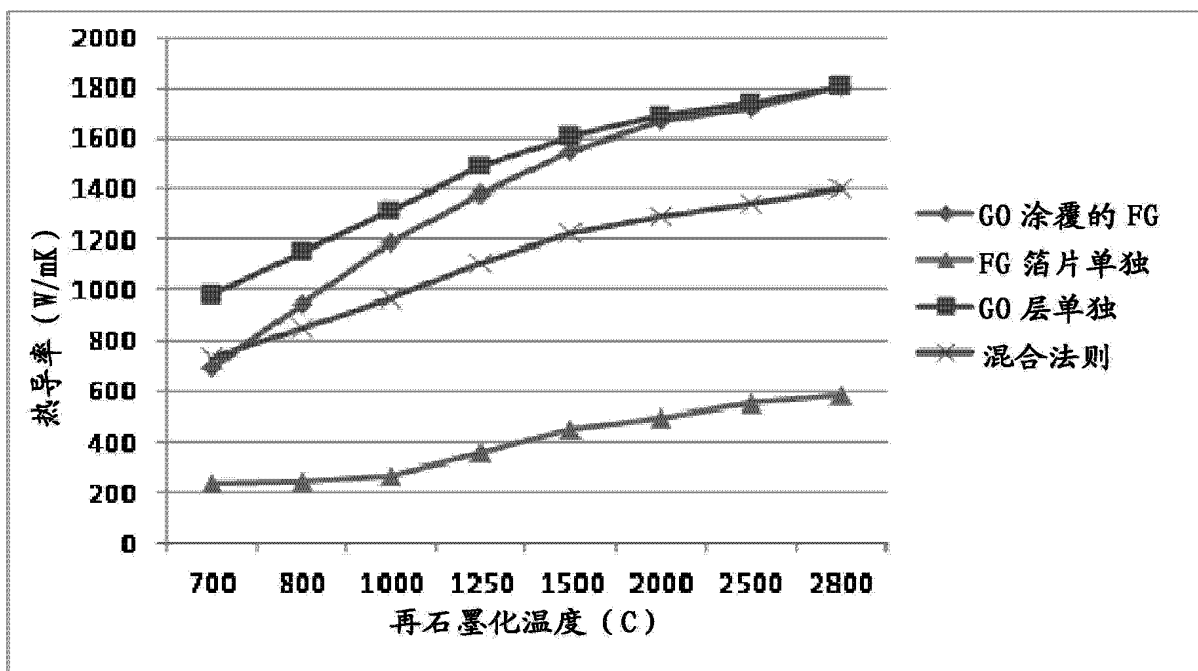


图 8(a)

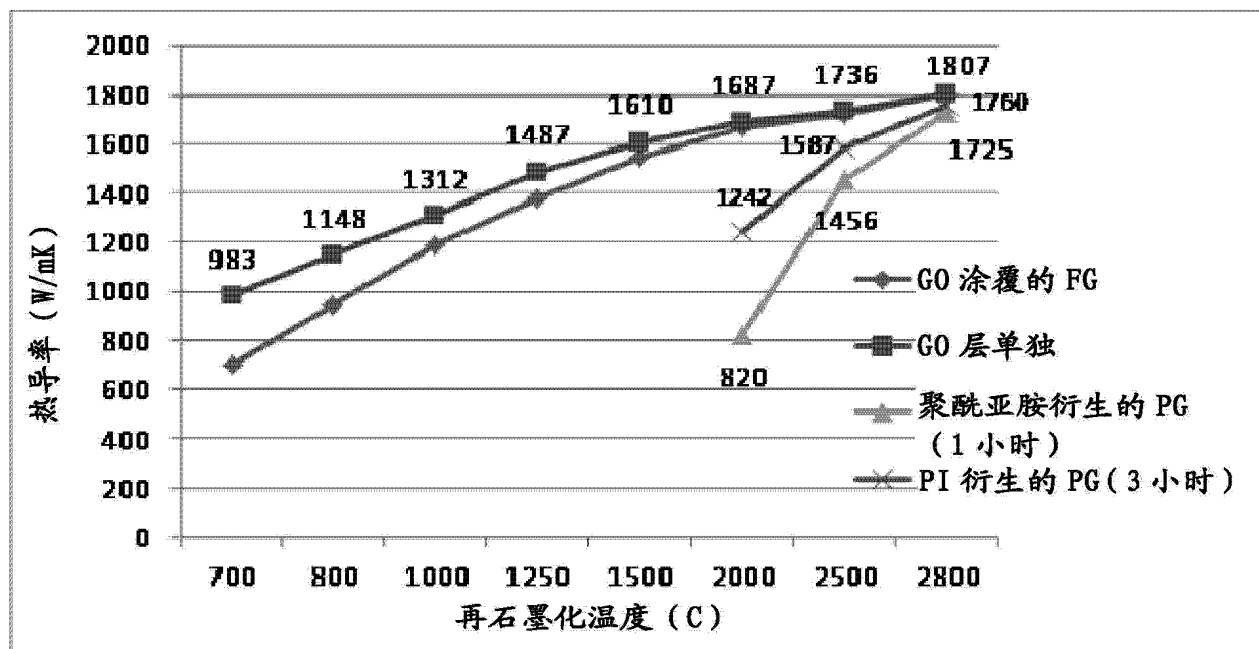


图 8(b)

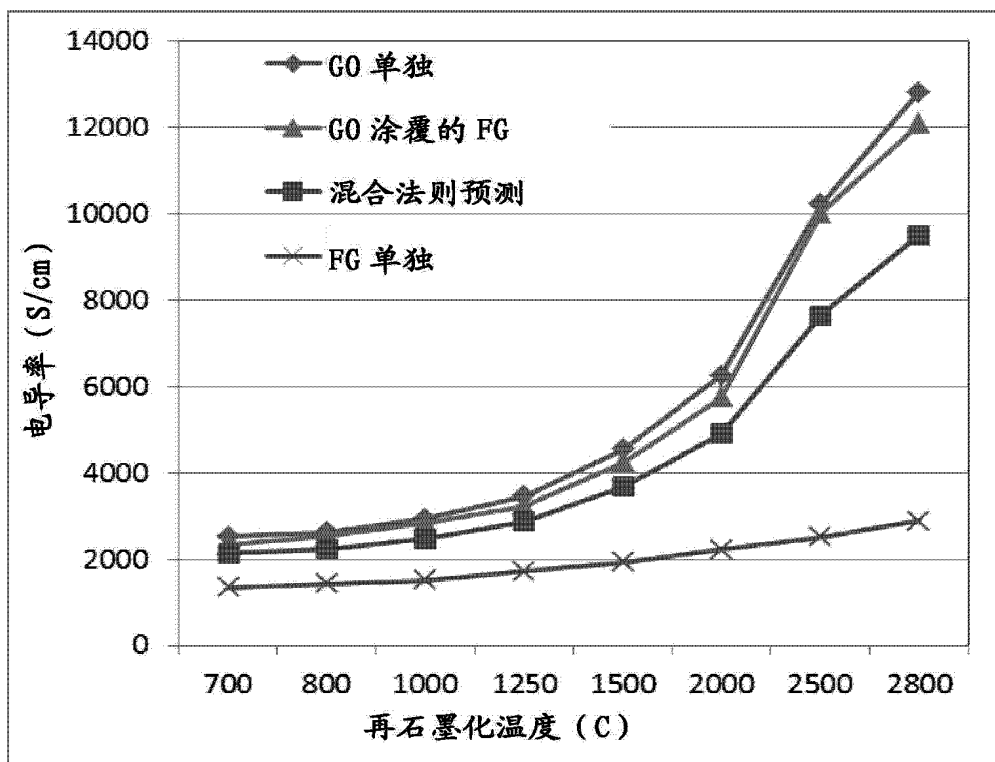


图 8(c)

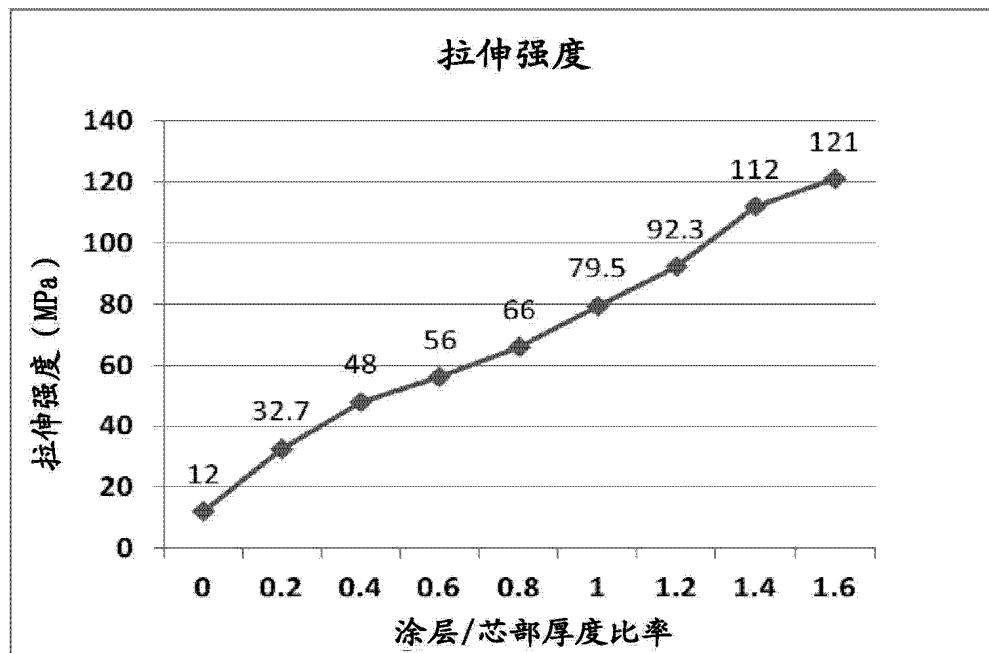


图 9(a)

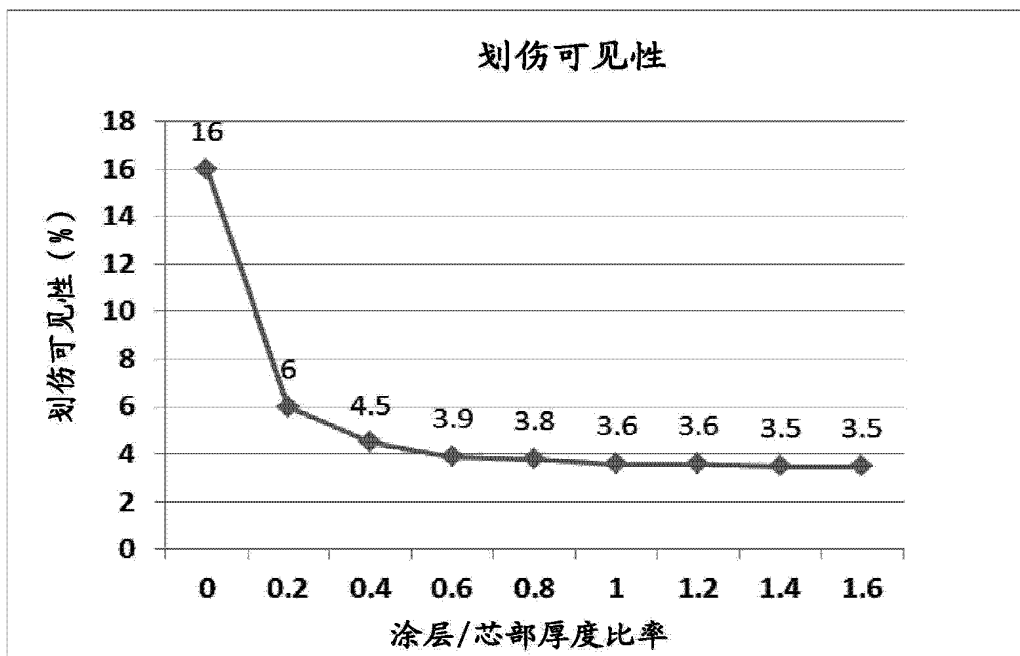


图 9(b)

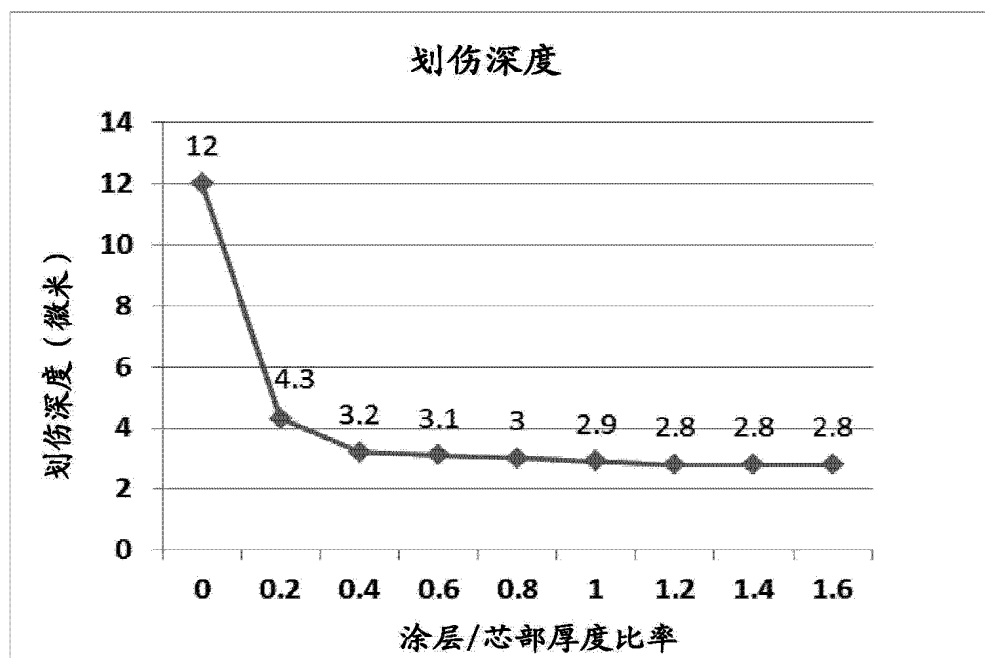


图 9(c)

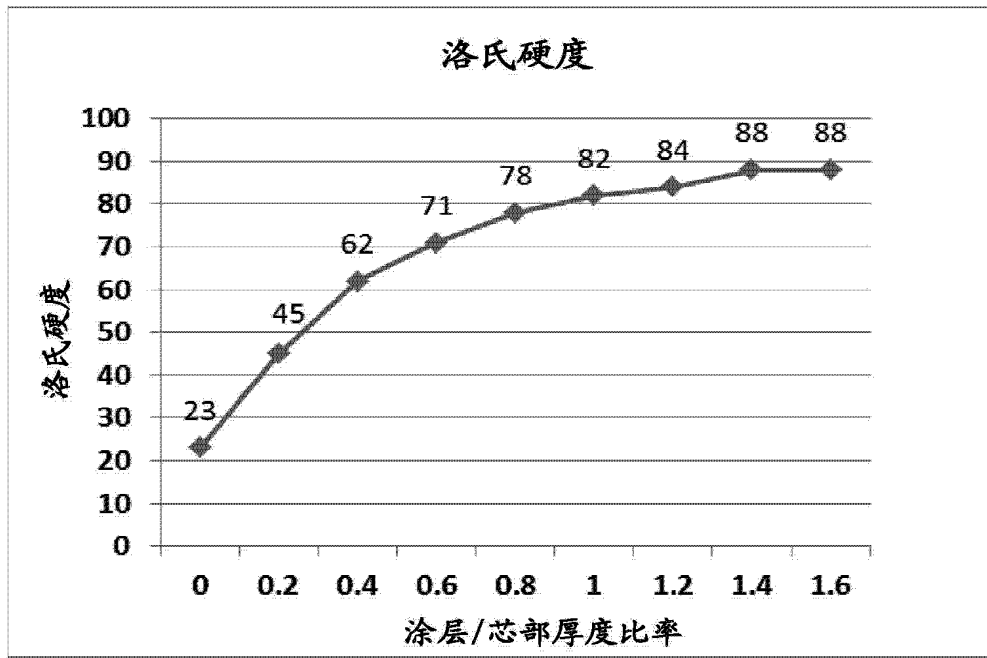


图 9(d)