

Preparation and Characterization of Graphene Induced Quasi 2D Nano Aluminum Oxide

Yong Xu¹, Fuling Guo^{2*}

¹Xuancheng Jing Rui New Materials Co., Ltd., Xuancheng Anhui

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Email: *guofuling198702@163.com

Received: Aug. 3rd, 2020; accepted: Aug. 17th, 2020; published: Aug. 24th, 2020

Abstract

In this work, the graphene materials were added with different doping contents during the process of preparing nano aluminum oxide by alcohol aluminum method. After solvothermal, drying and calcination, the quasi-2D structure of nano aluminum oxide was obtained. The SEM and XRD analysis showed that the aluminum oxide showed a trend of formatting the quasi-2D sheet structure with the increase of graphene content. when the content of graphene reached 0.04% (mass ratio), almost all aluminum oxide forms quasi 2D sheet structure. And the three-dimensional structure contained mutual stacking aluminum oxide was formed with the further increased graphene content.

Keywords

Aluminum Oxide, Graphene Doped, Quasi 2D, Sheet Structure

石墨烯掺杂诱导准2D纳米氧化铝的制备和表征

徐 勇¹, 郭福领^{2*}

¹宣城晶瑞新材料有限公司, 安徽 宣城

²合肥工业大学化学与化工学院, 安徽省先进催化材料与反应工程重点实验室, 安徽 合肥

Email: *guofuling198702@163.com

收稿日期: 2020年8月3日; 录用日期: 2020年8月17日; 发布日期: 2020年8月24日

*通讯作者。

摘要

通过在醇铝法制备纳米氧化铝的过程中, 添加不同掺杂量的石墨烯纳米材料, 经溶剂热、干燥和煅烧等过程后, 制备了准2D结构的片状纳米氧化铝材料; 通过SEM和XRD的测试表征, 随着石墨烯含量的增加, 纳米氧化铝有呈现准2D的片状结构的趋势, 当石墨烯含量在0.04%质量比时, 氧化铝几乎全部形成准2D片状结构, 石墨烯含量进一步增加时, 形成氧化铝相互堆叠的立体结构。

关键词

氧化铝, 石墨烯掺杂, 准2D, 片状结构

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

以氧化铝等材料为基础所形成的陶瓷基材料由于其优异的性能, 被用于多种多功能应用领域[1], 例如智能传感器[2], 电磁波吸收[3], 和防腐[4]等, 但是也存在一些如高脆性、低可重复压缩性、微缺陷敏感、低导电性等缺点。

为了克服这些缺陷, 许多科研工作者尝试采用“自上而下”或“自下而上”等方法, 将氧化铝等陶瓷基材料和其他纳米材料复合, 形成具有特殊性能的纳米复合材料。“自上而下”的方法主要是利用机械方法或者利用化学反应将化合物剥离成单层或者多层化合物[5] [6]。例如, 有科研工作者使用“自上而下”策略制备了石墨烯纳米材料增强的陶瓷基复合材料[7], 虽然材料的性能得到改善, 但是由于石墨烯材料在分散和烧结过程中会产生聚集和退化, 反过来也导致了微观结构(如微裂纹、气泡、分层和各向异性分布)和性能(如结构稳定性低、疲劳寿命低、导电性/导热性阈值大)等存在缺陷。“自下而上”是指从原子、离子以及分子角度直接生长成复合纳米结构[8]。“自下而上”的方法由于几何形体和材料成分可控, 在材料的机械强化和多功能化等方面都有很大的潜力。例如石墨烯纳米材料通过“自下而上”的方法电化学生长[9]、电子束蒸发[10]、和原子层沉积(ALD) [11]等与其他纳米材料结合, 形成具有优异性能的纳米复合材料。Wang 等合成了具有机械柔性的阵列石墨烯/陶瓷复合结构, 并将其用于锂离子电池的高性能阳极材料[12]。氧化铝作为一种常用的陶瓷基材料, 纳米氧化铝具有高的吸附容量、热稳定性以及催化活性, 因此在工业领域中广泛应用。氧化铝是在地壳中含量非常丰富的一种氧化物, 具有较高的熔点和良好的化学稳定性, 被广泛运用于制备各种陶瓷材料、耐火材料、绝缘材料、热防护材料及半导体材料等。对于纳米氧化铝材料而言, 除了具有氧化铝本身优异性能外, 同时还具有纳米材料的尺寸效应、量子效应、表面界面效应等, 使得纳米氧化铝材料具有比表面较大, 孔隙率高、耐热性强, 成型性好等特点, 在催化、半导体、医药、光吸收等新材料领域有广阔的应用空间。二维的 Al_2O_3 纳米片有望表现出优异的光、热、电学等性能。但是由于 Al_2O_3 本身不具备层状结构, 因此 Al_2O_3 与石墨烯的复合材料基本都是利用“自下而上”的方式, 与石墨烯直接生长氧化铝, 形成纳米氧化铝层状结构。Zhang 及其同事合成制备了一种石墨烯/氧化铝陶瓷的复合超轻材料, 其具有极佳的超弹性和高导电性能[13]。

在本文中, 我们报道一种改进醇铝法制备纳米氧化铝的流程, 通过在前驱体形成过程中, 添加不同量

的石墨烯掺杂, 利用石墨烯较强的亲水性、吸附能力和表面积, 实现纳米氧化铝在石墨烯上的诱导生长, 制备具有准 2D 的片状结构纳米氧化铝材料。

2. 实验

2.1. 实验原料

实验所用试剂为分析纯异丙醇铝, 异丙醇, 乙基纤维素 M70, α -松油醇, 来源于伊诺凯化学试剂公司, 0.5% 石墨烯水溶液分散液来源于阿拉丁试剂有限公司。

2.2. 测试和表征

使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Gemini SEM 500, Zeiss)观察氧化铝颗粒的形貌等特征; 利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, Philips, Holland)表征氧化铝颗粒的结晶度和晶型等特征。

2.3. 实验方法和步骤

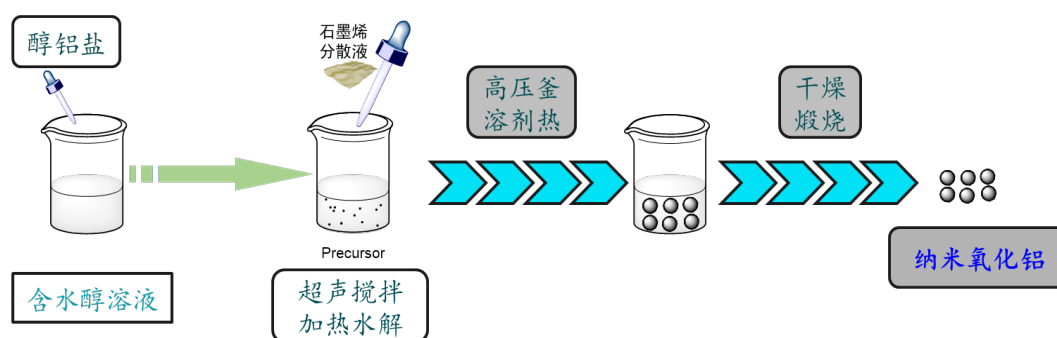


Figure 1. The preparation for graphene-doped nano aluminum oxide

图 1. 石墨烯掺杂纳米氧化铝制备流程图

异丙醇铝在不同条件和试剂用量下进行水解, 然后放置恒温箱水热。水解温度 80°C 时间 6 h, 水热温度 160°C 时间 12 h (如图 1 所示), 具体说明如下:

氧化铝制备: 将 5 g 异丙醇铝溶于 20 ml 无水异丙醇中, 搅拌均匀后, 缓慢滴加混合 1.326 g 去离子水的 10 ml 异丙醇混合液, 在滴加过程中, 保持 80°C 缓慢回流水解 6 h; 水解结束后, 将混合物加入到 50 ml 的反应釜中, 在 160°C 溶剂热保持 12 h, 反应结束冷却后, 离心去除大部分溶剂后, 将沉淀物与 0.1175 g 乙基纤维素, 1.224 g α -松油醇混合后, 加入 20 ml 无水乙醇, 搅拌混合均匀后, 旋蒸除去无水乙醇, 得到具有粘度的膏状纳米氧化铝浆料, 长期保存。

石墨烯掺杂氧化铝制备: 将 5 g 异丙醇铝溶于 20 ml 无水异丙醇中, 搅拌均匀后, 缓慢滴加混合不同比例石墨烯分散液和去离子水的 10 ml 异丙醇混合液(石墨烯分散液质量分别为 24.96 mg、49.92 mg、74.88 mg、99.84 mg、124.80 mg 以及 249.60 mg, 对用石墨烯质量比为 0.01%~0.05% 以及 0.1%, vs Al_2O_3), 保持 80°C 缓慢回流水解 6 h; 水解结束后, 将混合物加入到 50 ml 的反应釜中, 在 160°C 溶剂热保持 12 h, 反应结束冷却后, 离心去除大部分溶剂后, 将沉淀物与 0.1175 g 的乙基纤维素, 1.224 g α -松油醇混合后, 加入 20 ml 无水乙醇, 搅拌混合均匀后, 旋蒸除去无水乙醇, 得到具有粘度的膏状纳米氧化铝浆料, 长期保存。

测试样品制备: 将上述氧化铝浆料以及石墨烯掺杂的氧化铝浆料均匀涂布在石英玻璃表面, 在 150°C 干燥 5 min 后, 再在空气条件下 450°C 煅烧 3 h, 煅烧冷却后获得的粉末用于 SEM 和 XRD 测试。

3. 结果与讨论

3.1. 石墨烯掺杂对纳米氧化铝形成的影响

我们首先比较了含有 0.1% 质量比的石墨烯掺杂对醇铝法制备过程中纳米氧化铝的形成过程的影响：通过在醇铝法制备纳米氧化铝的过程中添加石墨烯后，我们发现，最终氧化铝产物在干燥后，经过 SEM 的测试：在不含石墨烯时，纳米氧化铝以颗粒形式存在(如图 2(a)所示)，相互之间没有明显的连接特点，纳米氧化铝颗粒分散，无明显的特征；但是在加入质量比含量在 0.1% 时的石墨烯时，我们通过 SEM 的测试发现，纳米氧化铝颗粒之间相互连接成片状结构的堆积形式(如图 2(b)所示)，颗粒之间相互连接形成类片状结构，并且片状结构之间相互堆叠，与不含石墨烯时有明显的区别。掺杂后所形成的纳米氧化铝的片状堆积形式，充分说明了石墨烯的添加对于纳米氧化铝的形成过程有着明显的影响。

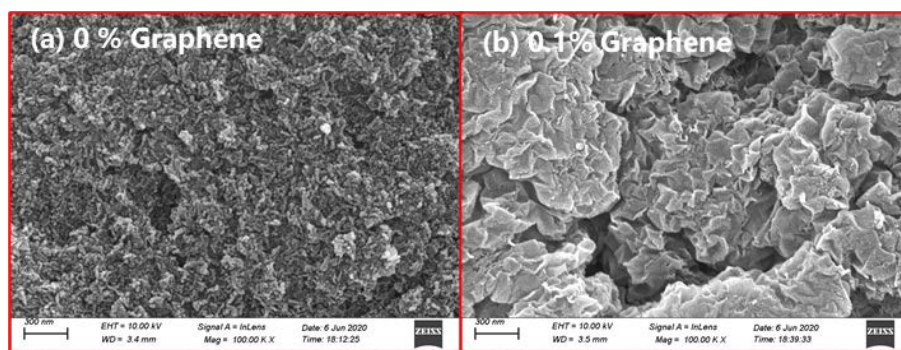


Figure 2. SEM images of graphene-doped nano aluminum oxide
图 2. 石墨烯掺杂对纳米氧化铝形成的影响的 SEM 图

3.2. 不同石墨烯含量对纳米氧化铝形成的影响

为了阐明石墨烯掺杂对与纳米氧化铝的形成过程的影响，我们比较了不同含量的石墨烯掺杂对纳米氧化铝的结构的影响；我们设计制备了含量在 0.01% 到 0.05% 之间的质量比的石墨烯掺杂的纳米氧化铝的制备。

首先，我们对 0.05% 和 0.1% 质量比含量的石墨烯后形成的纳米氧化铝的形态，发现含量为 0.05% 的石墨烯时，其形成的纳米氧化铝的形态和 0.1% 含量基本相同(如图 2(b)和图 3(f)所示)，说明在该范围内，石墨烯掺杂量的变化对纳米氧化铝的形成过程影响变化不大；因此，我们进一步比较了石墨烯掺杂含量在 0.01% 到 0.05% 之间时，对纳米氧化铝形成过程的影响；

在不含石墨烯的醇铝法制备纳米氧化铝的过程中，经过高压釜以及高温煅烧去除有机物后形成的氧化铝总体上呈现球形颗粒，颗粒粒径在 15 到 30 nm 之间，且分布较为均匀；在醇铝法制备纳米氧化铝的过程中，氧化铝颗粒生长基本保持各向同性，最终形成以均匀球形为主的颗粒，显示了醇铝法在制备纳米氧化铝的过程中的优势。当石墨烯掺杂含量增加时，球形纳米氧化铝形态依然存在，颗粒粒径随着石墨烯含量的增加，统计上有减小的趋势，但是变化不明显，颗粒粒径依然维持在 15 到 30 nm 之间。

另外，我们也能清晰的看到，随着石墨烯含量的增加，球形纳米氧化铝之间存在组装成片状准 2D 结构的趋势；这从 0.05% 石墨烯含量的氧化铝的 SEM 能明显看出：当石墨烯含量达到 0.05% 时，最终形成的纳米氧化铝依然能够看到颗粒状形态，但是我们能发现，这些球状纳米颗粒之间也呈现组装成片状结构的趋势，在含量达到 0.05% 时，已经基本上不存在未组装的球形纳米氧化铝，所有的纳米颗粒都呈现出片状的组装结构(如图 3(f)所示)。当石墨烯含量在 0.01% 时，形成的纳米氧化铝依然主要以球形颗粒为主，没有发现明显的组装结构(如图 3(b)所示)，这说明在石墨烯质量比在 0.01% 时，对纳米氧化铝的

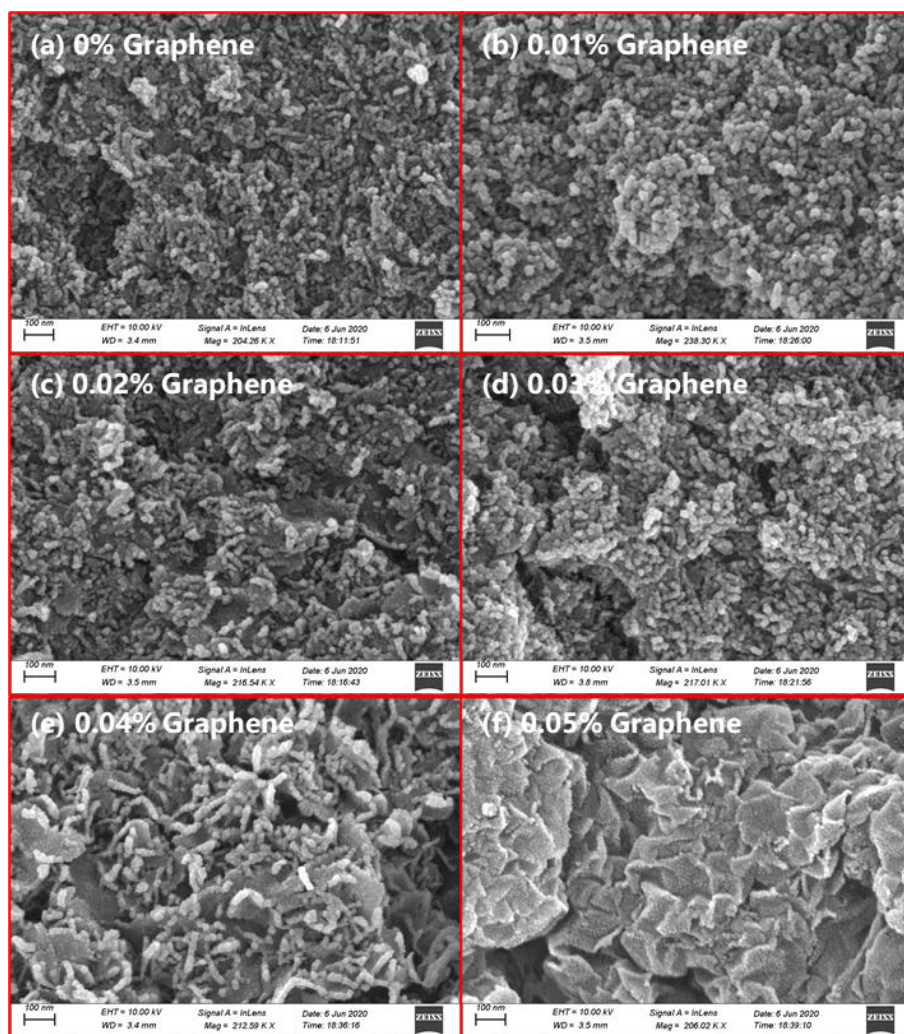


Figure 3. SEM images of nano aluminum oxide doped with different contents of graphene: (a) no graphene; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.03%; (E) 0.04%; (f) 0.05%

图 3. 不同质量比石墨烯掺杂量的纳米氧化铝的 SEM 图: (a)不含石墨烯; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.03%; (e) 0.04%; (f) 0.05%

形成和组装的影响并不大。当石墨烯掺杂含量增加到在 0.02%和 0.03%时,通过 SEM 图已经能够看到,纳米颗粒之间存在明显的组装片状结构(如图 3(c)、图 3(d)所示);我们也能发现,在含量在 0.02%和 0.03%时,纳米氧化铝组装的片状结构并没有完全包括所有的球形纳米氧化铝,依然存在一定比例的未组装的球形纳米氧化铝,这说明了,随着掺杂石墨烯含量的增加,球状纳米氧化铝会相互之间连接组装形成准 2D 的片状结构,当石墨烯含量较低时,连接组装的纳米氧化铝占比较低,存在片状结构的氧化铝和未组装的球形纳米氧化铝共存的状态。当石墨烯含量达到 0.04%时,我们能够明显看到所形成的纳米氧化铝中,组装结构的准 2D 片状结构占据主导地位(如图 3(e)所示),未组装的球形纳米氧化铝含量已经降低到了极低的程度;在如图 3(e)所示的 SEM 图中,能够明显看到片状的组装结构;另外虽然在图中也看到一些球形的纳米氧化铝,但是我们要注意到,这些球形纳米氧化铝和不含石墨烯掺杂的球形纳米氧化铝存在明显的不同;在不含石墨烯掺杂的非组装纳米氧化铝中,球形结构之间堆叠随机,没有明显的结构特点(如图 3(a)所示);但是在 0.04%石墨烯含量的球形纳米氧化铝却呈现“线状”结构,通过这个明显的不同,结合纳米氧化铝组装的准 2D 片状结构,可以推测,石墨烯含量在 0.04%的“线状”纳米氧化铝属

于片状结构的边缘,当片状结构的边缘和 SEM 的观测方向垂直时,就呈现“线状”结构;因此在石墨烯含量 0.04% 时,所形成的纳米氧化铝主要为组装结构的准 2D 片状结构。当石墨烯含量进一步增加到 0.05% 时,已经基本看不到未组装的纳米氧化铝,主要表现为片状结构的纳米氧化铝相互堆叠形成的立体构型。

3.3. 结晶性能影响

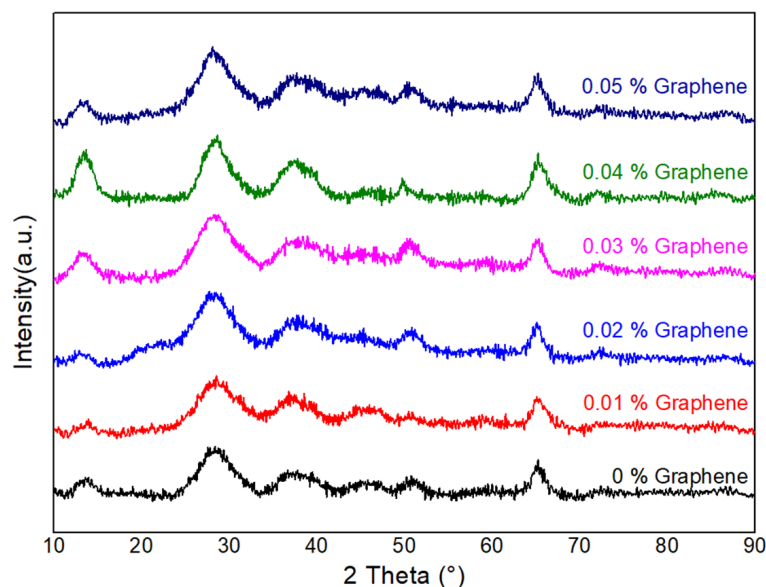


Figure 4. XRD patterns of aluminum oxide with different contents of graphene
图 4. 不同石墨烯含量的氧化铝的 XRD 图

我们比较了不同石墨烯掺杂量的纳米氧化铝的 XRD 谱图(如图 4 所示),能观察到所有的纳米氧化铝都在 2θ 角度 37.23° 、 66.20° 有明显的衍射峰,这可能主要属于 γ -氧化铝 311 和 440 面的衍射峰,说明了在高温煅烧后,不同石墨烯掺杂量的纳米氧化铝都在向 γ -氧化铝转变;其余明显衍射峰 14.01° 、 28.14° 等可能属于勃姆石等正交晶系向 γ -氧化铝转变的中间状态[14],这可能时由于煅烧时间和温度的限制。同时,对比不同石墨烯掺杂量的纳米氧化铝的 XRD 谱图,能够观察到在 14.01° 和 66.20° 衍射峰都存在随石墨烯含量增加,峰强度先增加后减小的趋势,在石墨烯含量在 0.04% 时,衍射峰的强度最高;这说明了石墨烯掺杂对于 γ -氧化铝以及其前驱体的晶体结晶都是有利的,石墨烯能够增加他们的结晶性;但是当石墨烯含量达到 0.05% 时,反而有所降低,这是由于过多的石墨烯使得前驱体溶液中的 Al^{3+} 等离子都和石墨烯产生相互作用,自生结晶的相互作用反而受到了影响,这也和 SEM 测试结果类似,在石墨烯含量在 0.04% 时,几乎所有的纳米氧化铝都正好集中在准 2D 的片状结构中,石墨烯含量再增加,反而使得片状结构之间相互堆叠形成立体结构。

结合 XRD 测试数据以及 SEM 特征,当我们在纳米氧化铝形成过程中,加入石墨烯时,由于石墨烯具有良好的亲水性以及极高的表面积和吸附能力,醇铝法制备工艺过程中,易于实现以石墨烯为核心和模板,在石墨烯上实现 Al^{3+} 离子以及水分子等吸附,使得氧化铝前驱体易于在石墨烯表面形成,氧化铝的前驱体以石墨烯为模板,进一步生长形成片状结构。如图 5 所示,在未加入石墨烯时,氧化铝前驱体形成不受影响,各向同性生长形成球形结构,经过煅烧后形成纳米氧化铝前驱体;随着石墨烯含量的增加,以石墨烯为核心和模板,生长形成的片状结构依次增加,在含量达到 0.04%,几乎所有的氧化铝都沿着石墨烯生长,形成具有准 2D 的片状结构。石墨烯的含量进一步增加,主要增加纳米氧化铝之间的相互结合,片状结构相互堆叠形成立体构型,对增加片状的准 2D 结构是不利的。

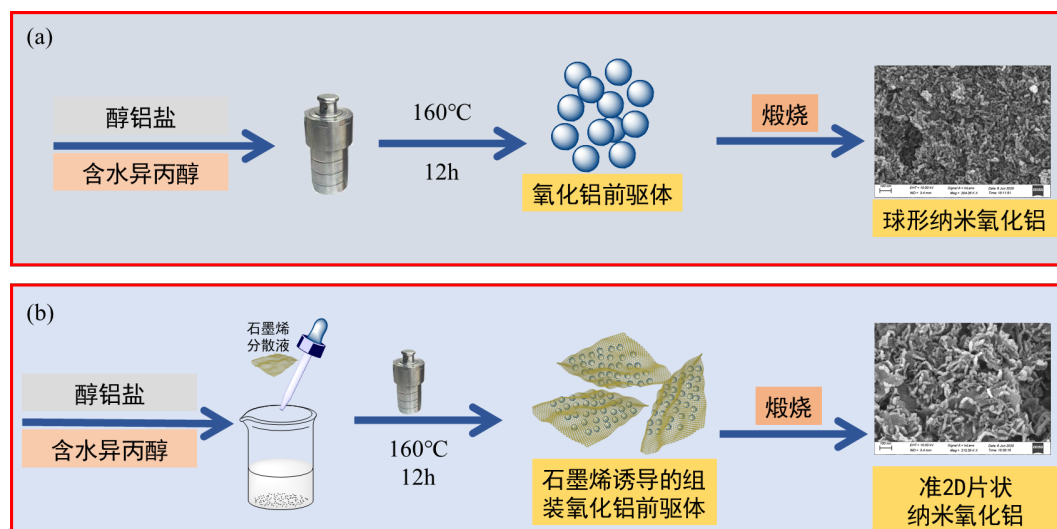


Figure 5. The schematic diagram of the formation process of nano aluminum oxide: (a) no graphene; (b) graphene doped

图 5. 纳米氧化铝的形成过程示意图: (a) 不含石墨烯; (b) 掺杂石墨烯

4. 结论

通过对醇铝法制备纳米氧化铝的过程进行优化, 在水解和前驱体形成过程中加入不同含量的石墨烯掺杂, 通过石墨烯实现氧化铝颗粒的诱导制备, 并用 SEM、XRD 等测试方法研究了纳米氧化铝的微观结构和晶体特征。测试结果表明, 石墨烯的加入利于实现纳米氧化铝的准 2D 片状结构的制备, 利用石墨烯本身的强吸附、高表面积等特点, 实现氧化铝沿着石墨烯模板的生长; 当石墨烯含量在 0.04% 质量比时, 获得的纳米氧化铝基本完全组装形成准 2D 的片状结构。在 0.01% 到 0.04% 的范围内, 随石墨烯含量的增加, 片状结构越来越多, 含量达到 0.05% 后, 石墨烯含量过多造成纳米氧化铝之间的相互堆叠, 形成立体构型; 准 2D 结构的纳米氧化铝对于氧化铝性质的影响有待进一步研究。

基金项目

感谢安徽省重点研究和开发计划面上攻关项目(201904a05020074)提供的经费支持。

参考文献

- [1] 颜正国, 王宏, 蒋昆, 于景坤. 超声波辅助沉淀法制备纳米氧化铝粉体[J]. 材料科学, 2020, 10(1): 24-30.
- [2] Pei, X., Zhai, W. and Zheng, W. (2015) Preparation of Poly(aryl ether ketone ketone)-Silica Composite Aerogel for Thermal Insulation Application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **76**, 98-109. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3756-7>
- [3] Janas, V.F. and Safari, A. (1995) Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing. *Journal of the American Ceramic Society*, **78**, 2945-2955. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb09068.x>
- [4] Han, M., Yin, X., Duan, W., Ren, S., Zhang, L. and Cheng, L. (2016) Hierarchical Graphene/SiC Nanowire Networks in Polymer-Derived Ceramics with Enhanced Electromagnetic Wave Absorbing Capability. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 2695-2703. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.003>
- [5] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M.G., Strano, M.S. and Coleman, J.N. (2013) Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, **340**, 1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>
- [6] Coleman, J.N. (2013) Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 14-22. <https://doi.org/10.1021/ar300009f>
- [7] Yin, H., Zhao, S., Wan, J., Tang, H., Chang, L., He, L., Zhao, H., Gao, Y. and Tang, Z. (2013) Three-Dimensional

- Graphene/Metal Oxide Nanoparticle Hybrids for High-Performance Capacitive Deionization of Saline Water. *Advanced Materials*, **25**, 6270-6276. <https://doi.org/10.1002/adma.201302223>
- [8] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S. (2009) Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, **324**, 1312-1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>
- [9] Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., Hu, D.H., Wang, C., Saraf, L., Zhang, J., Aksay, I. and Liu, J. (2009) Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-ion Insertion. *ACS Nano*, **3**, 907-914. <https://doi.org/10.1021/nn900150y>
- [10] Lichty, P., Wirz, M., Kreider, P., Kilbury, O., Dinair, D., King, D., Steinfeld, A. and Weimer, A.W. (2013) Surface Modification of Graphite Particles Coated by Atomic Layer Deposition and Advances in Ceramic Composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **10**, 257-265. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02750.x>
- [11] Wang, G., Gao, Z., Wan, G., Lin, S., Yang, P. and Qin, Y. (2014) High Densities of Magnetic Nanoparticles Supported on Graphene Fabricated by Atomic Layer Deposition and Their Use as Efficient Synergistic Microwave Absorbers. *Nano Research*, **7**, 704-716. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0432-0>
- [12] Wang, J., Du, N., Zhang, H., Yu, J. and Yang, D. (2011) Large-Scale Synthesis of SnO₂ Nanotube Arrays as High-Performance Anode Materials of Li-Ion Batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 11302-11305. <https://doi.org/10.1021/jp203168p>
- [13] Zhang, Q., Lin, D., Deng, B., Xu, X., Nian, Q., Jin, S., Leedy, K.D., Li, H. and Cheng, G.J. (2017) Flyweight, Superelectric, Electrically Conductive, and Flame-Retardant 3D Multi-Nanolayer Graphene/Ceramic Metamaterial. *Advanced Materials*, **29**, 1605506. <https://doi.org/10.1002/adma.201605506>
- [14] 郭庆梅, 沈智奇, 凌凤香, 杨卫亚, 郭长友, 季洪海, 胡琦. 高指数表面晶面纳米 γ -Al₂O₃ 的合成及表征[J]. 当代化工, 2015(44): 951-954.