

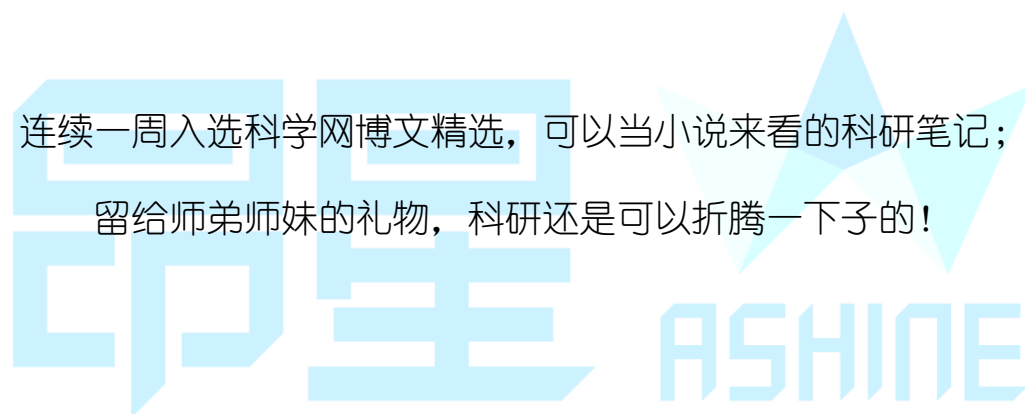


石墨烯往事

陈武峰 博士

二〇一五年四月

连续一周入选科学网博文精选，可以当小说来看的科研笔记；
留给师弟师妹的礼物，科研还是可以折腾一下子的！



摘要

吐槽下自己：好端端地在实验室搞科研，写论文，最后竟然写成小说了！这是要开辟科研小说流的节奏么……

石墨烯往事（一）——和朱清时校长的聊天	5
我原本以为他会跟我讲当年是如何立志成为一位科学家，并为了那个信仰而奋不顾身地奋战在实验室里。结果，事情并不是这样发展的……	
石墨烯往事（二）幸运的开端——溶剂热法还原氧化石墨烯（1）	7
抱着那么一丝希望，我和导师俩人兴冲冲地跑去商城抱了一台家用微波炉回来尝试先。结果，奇迹出现了！	
石墨烯往事（二）幸运的开端——溶剂热法还原氧化石墨烯（2）	9
这一类工作，我称之为“辅助性质的研究”，区别于很完整的一套工作；只是对某一个环节过程的揭示，但是能给其他人在后续工作上提供参考和启发。	
石墨烯往事（三）抢时间——化学法还原氧化石墨烯（1）	11
由于前面的工作比较顺利，所以在 2009 年底的时候，我的研一第一学期时已经有了 2 篇文章，达到了学校拿博士学位的文章要求……	
石墨烯往事（三）抢时间——化学法还原氧化石墨烯（2）	13
文章一开始是投给 RSC 旗下的 EES，修改后审稿人都同意了，但最后关头，编辑犹豫了！！把文章转到了《Nanoscale》发表？！	
石墨烯往事（四）插曲——波折与选择	15
经历那段时期的一系列事件，对于朱清时校长当时的真诚，我开始有了深深的感触，他的那句话也让我一直牢记在心……	
石墨烯往事（五）有趣的自组装——三维石墨烯的故事（1）	16
导师看后，大喜，“有料！”这里要说一下，为什么同样的东西，在我当时的眼里看不到价值，而导师见到之后就能眼冒金光呢？	
石墨烯往事（五）有趣的自组装——“烯网恢恢，疏而不漏”（2）	19
氧化石墨烯片本身便可以看成是二维单元，由他们自组装形成的凝胶便构成了一类新的三维网络结构，这个过程就像我脑子里的情景千万张网一同捕捉纳米颗粒，于是我灵光一闪……	
石墨烯往事（五）有趣的自组装——冰模板的故事（3）	22
所以当文章审稿人提出我们是不是测试的样本太少的时候，我很委屈，把之前那些失败的各类数据都丢给他看；而编辑也很理解地接受了……	
石墨烯往事（六）信念的力量——泡泡拼接氧化石墨烯薄膜（1）	24
在我博士毕业论文答辩的时候，有位老师问我最得意的工作是哪一项，当时我的	

第一反应就是下面要说的“泡泡拼接氧化石墨烯薄膜”工作了。因为在做这个工作的时候，我有一种践行自己信念的骑士精神……

石墨烯往事（六）信念的力量——和同路人的故事（2）27
有趣的是，当年曾一起抱怨科研的几个老兄，现在都已经奋斗在了高校和科研院所的岗位上，看来当初的抱怨是生活中的一点调味剂罢了，信念才是主旋律嘛……

石墨烯往事（七）重新发现——Zn-GO 原电池的故事（1）29
我在前面三维石墨烯工作部分曾经提到过概念对于一个工作在制高点上的重要性，这里我需要提一点，提出概念和真正解决问题是两码事……

石墨烯往事（七）重新发现——电化学法加工石墨烯材料（2）32
我很想知道在那些不做炭材料研究的科学前辈眼里，石墨烯是一个怎么样的材料，尤其是能够与代表了工业技术高大上的 GE 前辈们面对面……

石墨烯往事（八）收尾与新生力量——超级电容皮带与小师弟35
所以有时候觉得很有趣，在我即将离开实验室的时候能看到仿佛当年自己刚进实验室时好奇探索的情景，这或许就是一种缘分吧……

石墨烯往事（九）插曲——和通用电气（GE）的故事38
我很想知道在那些不做炭材料研究的科学前辈眼里，石墨烯是一个怎么样的材料，尤其是能够与代表了工业技术高大上的 GE 前辈们面对面……

石墨烯往事（十）答辩和总结40
“你做的工作很漂亮，基本符合到我们学校当特任教授的条件了。”当时我心里乐开花；不过嘴上我还是这么说的“我想到企业里去做研发。”（后来才从导师那里听说人家是认真的，我#¥%&*……

石墨烯往事（十一）开启新的探索42
不少人曾问我为什么不出国去做博后，回来后在高校做学术。应该说这确实是一条被无数人证明过切实可行的路，不过……

结语

你高兴地努力伸手去摘枝头的果实，我微笑地守护着正在发芽的种子。

石墨烯往事

陈武峰 (Wufeng Chen) 博士

石墨烯往事（一）——和朱清时校长的聊天

2008 年秋，在某一个下午，我怀着忐忑的心情站在朱清时校长办公室的门前……

离开中科大已经有大半年了，趁着记忆还未淡却，赶紧记录下五年多来的实验室研究生活，作为对自己研究生学术生涯的一个回顾总结。

可能内容有点像流水账，但是可以最大程度地还原当时每项研究工作发现时的过程，或许可以给科研上刚刚起步的师弟师妹带来一些启发也说不定。当然，借此机会也是希望给公司和推出的产品打打广告。欢迎有创业想法的朋友加入我们，此外我们这边对炭材料相关的创业项目也很感兴趣，愿意与有志于创业的同仁开展合作或者是提供一个创业平台。

虽然本科阶段有一年多时间在实验室里进行过纤维素和高分子方面的研究探索，但是石墨烯是贯穿五年研究生学术生涯的主线，所以就直接以石墨烯往事为题来介绍这一路走来的经历和体会好了。

2008 年秋，在某一个下午，我怀着忐忑的心情站在朱清时校长办公室的门前（实际上就在实验室隔壁）。这时的朱校长已经卸任中国科技大学校长；当时并不知道几个月后，他将会前往南方科技大学担任创校校长，揭开中国教育改革的一角大幕，否则我应该会更忐忑些。

为什么我会想着去找他聊呢？其实除了物理学家和教育家之外，朱校长也是我国“绿色化学”的倡导和推动者之一。我研究生期间的导师，便是他的博士生，当时研究的课题就是生物质方向，尤其是在纤维素方面的性质和应用。那时候我已经决定保研到这个实验室继续硕博连读，一想到即将面对漫长的五年，心里就充满惆怅。所以想找位前辈高人，作为过来人给我指点下方向，听听他们当年峥嵘岁月里的故事。我原本以为他会跟我讲当年是如何立志成为一位科学家，并为了那个信仰而奋不顾身地奋战在实验室里。结果，事情并不是这样发展的……

朱校长跟我讲了他的故事：从科大毕业后，分配到青海工作，发现在学校学的东西基本没有用武之地。大家都是白天上班，晚上打打牌，日子也就这样过去了。而他当时没有放弃学习，尤其是英语方面一直在自学。后来机会终于来了，凭借着良好的英语基础，幸运地入选了国家第一批出国留学人员。那时候，在国外很多中国留学生

也是省吃俭用（美国人不喜欢吃肥肉，所以价格非常低，他就去买这些肥肉吃）；另外中国留学生都非常刻苦和勤快，因为有一种危机感，所以是当时实验室里最忙碌的一群人。回国后，从青海到大连化物所，最后回到现在的中科大任职，直到当校长（抱歉，具体细节不是很记得了）。

于是我问：“当时您难道就没有什么伟大的目标吗？”（据我当时所知，那些牛人少年时候不都是胸怀大志的吗？！）

“没有想到过那么多，只觉得自己能够养活一家人的时候就已经感到很开心了。”朱校长微笑着，以真诚而肯定的口气答道。

当时并不能理解校长给我的那份真诚的答案，所以离开办公室后，更加迷茫了，并带着这种心情开始了我在实验室的研究生生活。现在回过头来看，或许这个社会里我们看过太多新闻报道将普通人神话了，为了某一个信仰而牺牲很多东西，并为之深深感动。好多这样的事迹其实都是事后编的故事，历史或许没有那么完美但很真诚。



石墨烯往事（二）幸运的开端——溶剂热法还原氧化石墨烯（1）

上一段里，借朱清时校长的名人效应，吸引各位强势围观；可惜没提到石墨烯，有点离题了。下面回归主题，回忆石墨烯相关的故事了，我还是基本按照做博士论文时候的思路来阐述相关内容，并在适当时候发点牢骚或者感慨之类的。

那么实验室为什么要研究石墨烯？我们是在 2009 年初的时候，开始了解石墨烯领域，并迈出第一步的。之前，实验室基本是做生物物质和高分子方面的而研究，这点和那些在碳纳米管领域混迹多年并转向研究石墨烯的课题组有比较大的区别。当时，从隔壁实验室王老师课题组听说这个概念，导师觉得是个机会，找了几篇文献让我做做看。我当时对纤维素的兴趣还是挺强烈的，心想这玩意做了有啥用？生物物质才是人类社会未来的希望！反正先试了再说，做不出来的话就可以继续去折腾我的纤维素了。短暂的妥协之后，抱着试试看的心里拿起了文献研究。在此之前我从没有听说过石墨烯这个概念，虽然距离 Geim 他们在《Science》上第一次发表石墨烯相关工作已经过去几年了。

现在回过头来看这一次实验室的转型，应该说是有相当道理的。追逐热点当然被一流科学家所不齿，可是对于我们当时实验室而言，就是创业初期的一根救命稻草。“夸张了吧，有这么严重吗？”您可能会问。当时的实验室是公用实验室，单独属于导师名下的大设备基本没有，可能最值钱的就是那台冷冻干燥机或者是杆式超声仪了（后来证明这台冻干机简直就是“神器”），什么液相、气相色谱都没有。而生物物质方面的工作，主要都集中在催化方面，没有检测设备，只能是无米之炊。不过，另一方面当时实验室和另外几个老师可以一起使用原子力扫描显微镜（AFM），这又是另一件研究石墨烯“神器”，所以做石墨烯的准入门槛，我们竟然达到了，甚至由于有 AFM 还超过了一般课题组。



当时的AFM，据布鲁克公司人员称，是国内早期原子力中硕果仅存的两台之一。

图 1 当时的原子力显微镜

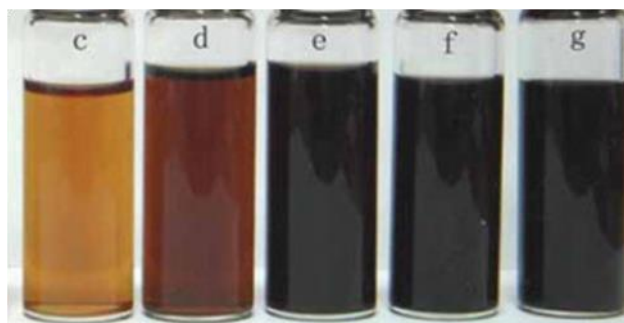
我当时并不知形势大好，抱着怀疑的态度开始制备石墨烯。首先是化学氧化法制备氧化石墨，由于那时候相关的资料还很少，基本都是对照文献，结合自身实验室条件做的。比如氧化石墨抽滤根本就抽不动，透析只能处理小批量的样品，所以就改离心洗涤；浆状的氧化石墨如果放在烘箱烘干，就会结成一块深色的膜，很难再分散，而冷冻干燥则可以很好地保持分散性。AFM 测试也跟着李老师学会了自己操作，然后扫出了单层的氧化石墨烯片（厚度 0.4-1.0nm）。我和导师都很高兴，可是光这样是发不了文章的。

那时导师提出了一个高大上的想法，利用 Diels-Alder 反应的【4+2】环加成来调控石墨烯，如果说该反应是可逆的话，那么将是很好的控制石墨烯导电性的开关了。导师问了做富勒烯的王老师，他说或许可以，因为富勒烯方面就有类似反应。当时我的第一反应就是“够悬”，如果说石墨烯这么容易反应的话那么石墨的化学稳定性也不会好了；另外我们当时没有机械剥离的石墨烯，而是化学氧化过的氧化石墨烯，虽然说上面也有双键；还有一点就是反应物吸附上去和反应上去能区分出来吗……问题一大堆，管不了了。我查阅了一些文献，有人提到微波条件下进行 DA 反应，抱着那么一丝希望，我和导师俩人兴冲冲地跑去商城抱了一台家用微波炉回来尝试先。

结果，奇迹出现了！

石墨烯往事（二）幸运的开端——溶剂热法还原氧化石墨烯（2）

结果，奇迹出现了！



氧化石墨烯溶液随微波时间延长变黑。

图 2 氧化石墨烯溶液微波后变黑

在有机溶剂和水的混合溶剂里，GO 溶液中加入蒽系有机物，微波几分钟后，原本黄色的氧化石墨变成了黑色的浆状物。莫非就反应了？！当时必须激动啊！这一试就反应，人品爆发的节奏。马上就跟导师汇报，俩人开心了一下午，呵呵……

到了傍晚的时候，我意识到一件事：黑色的氧化石墨应该是对应着更多的共轭基团啊，那和预想中的 DA 加成不太一致，DA 加成应该是减少了氧化石墨的双键才对。难道有副反应？赶紧补做一个对照组：直接对氧化石墨烯的有机溶剂/水溶液进行微波处理，最终还是变黑了。所以可以得出结论，微波处理本身就能让氧化石墨烯发生反应，结合我之前的推论，氧化石墨烯可能发生了还原。基于此，我马上从失望中缓过来，并认为发现了一种制备石墨烯的简单方法。于是我和导师又兴奋地将目光转向了常压溶剂热法制备石墨烯方面的研究。

幸运的是，当时在氧化石墨烯还原制备石墨烯方面的工作还比较少，主要就是化学试剂如 N_2H_4 ， $NaBH_4$ ，碱性物质如 KOH 等对氧化石墨烯脱氧成石墨烯的报道，另外也有利用高温热还原固态氧化石墨烯的研究。所以，我们在微波法制备石墨烯的工作很快就发表在了《Carbon》上。当时审稿人比较关心的是能否获得分散状态的石墨烯溶液，应该说微波处理后所获得的石墨烯分散性小于氧化石墨烯，并且随温度升高会产生很多褶皱和聚集，而采用强力的杆式超声还是可以获得分散的石墨烯溶液，但是片层面积会减小，形貌也变得不规则。

这里还要提的一点是，早期大家对于石墨烯的概念存在一个模糊和放大的阶段。所以实际上化学法和溶剂热法所获得的应该是还原的氧化石墨烯，和学术意义上的石墨烯其实是有很大差距的。这一点在后来石墨烯研究的发展过程中，概念重新逐渐统

一，后来国内石墨烯标准委员会也制定了石墨烯的标准（具体可以参考我的博士毕业论文前沿部分）。

此外，为了验证微波是否有特殊的热还原效果，我们还设计了用油浴锅加热氧化石墨烯的对照实验，结果发现在 100°C 以上时，同样的脱氧反应也会发生，虽然速率上要远低于微波处理。因此，我们基本上可以认为常压溶剂热下氧化石墨烯就可以脱氧向石墨烯转变，相关的工作后来发表在当时刚创刊的《Nanoscale》上。

关于后一篇文章，我们当时有些犹豫，因为和微波方面的工作实在太雷同了，都有一种重复发表的感觉。但是考虑到当时氧化石墨烯研究的圈子里，肯定有很多研究人员也会对氧化石墨烯在溶剂中进行高温处理，那么我们这个现象的揭示对于他们肯定会有借鉴意义的——高温处理过的氧化石墨烯已经不再是原先的氧化石墨烯了。这一类工作，我称之为“辅助性质的研究”，区别于很完整的一套工作；只是对某一个环节过程的揭示，但是能给其他人在后续工作上提供参考和启发。类似的还有 Ruoff 小组在《Nanoletters》上发表的关于有机溶剂（例如 DMF, NMP 等）中添加少量的水可以促进氧化石墨的剥离和氧化石墨烯的稳定分散。第一次看到他们的这个工作，我也很震惊，这也太简单了点吧，我当时也发现了类似的现象，但是这一点小技巧对于同行里的人来说确实很实用。

所以说，对于很多刚刚踏入科研的新手而言，并不是完全没有机会。也许你没法有一个很完整的想法（idea），但是就实验中的某些细节进行仔细观察、研究，或许在这些细微处也能挖掘出对同行很有帮助地发现；当然这样的工作发表的时机一定要早，发表的档次也跟你团队的影响力有关。

关于石墨烯的 DA 加成反应，事实上，后来在 JACS 上确实看到有一个团队就有相似的思路。只不过人家是用机械剥离的方法，用拉曼对反应后的石墨烯进行检测，而当时，我们实验室所走的化学法肯定会引入缺陷，基本上是走不到 DA 加成的成功检测那一步的。可见，有时候看对了方向，也需要有正确的路径；而走错了路，也能到达一个不错的地方，只是和你最初的想法不一样而已。

科研路上充满了很多意外，很多研究发现，都不是按所制定的高明计划那样发展的。尽管我们往往在前沿里会给自己的文章找理由，便于读者理解同时提升论文高度，但是回过头来再看发现过程中的风景，却是别有一番风情。

石墨烯往事（三）抢时间——化学法还原氧化石墨烯（1）

由于前面的工作比较顺利，所以在 2009 年底的时候，我的研一第一学期时已经有了 2 篇文章，也达到了学校拿博士学位的文章要求。应该说早发论文对心态的影响还是比较大的，之后，我便以很轻松的心态去做实验读文献，时间相对比较充裕。曾经有导师反映学生发了论文就不干活了，看来我不在此列。

虽然我可以不急，但是整个石墨烯领域的研究已经越发火热，所以为了能够跟上每天不断更新的前沿研究，实际上我还是必须要一路小跑的。关于化学试剂还原氧化石墨烯的工作应该也算是计划外的成果。我原本的设计是想模仿木质的磺化反应，因为氧化石墨烯和木质素看起来有点像嘛。

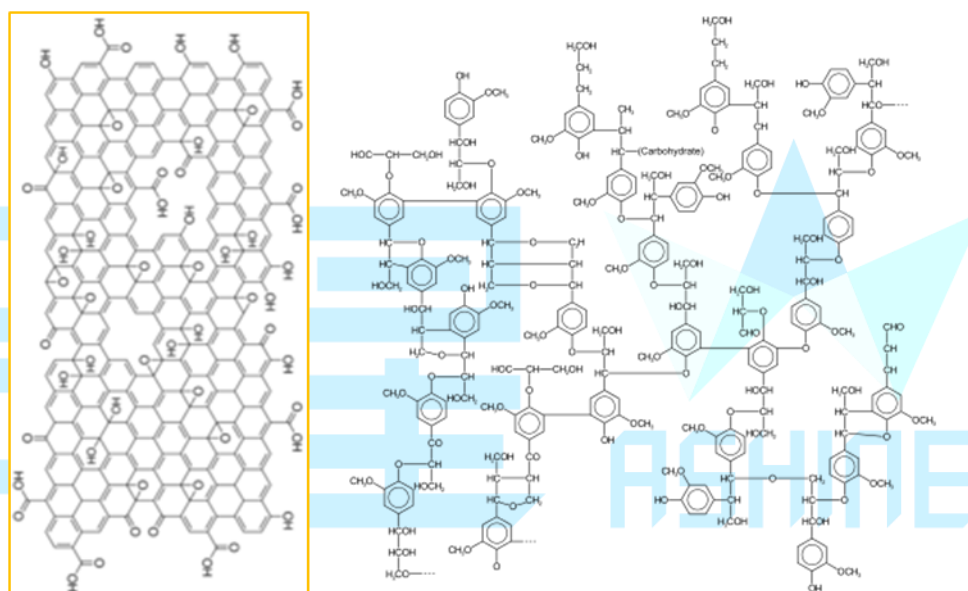


图 3(左为氧化石墨烯结构示意图，右侧为木质素结构示意图)

所以我选择了亚硫酸盐与之反应，希望能制备出磺化的氧化石墨烯。而事情的发展又一次超出了我的预料，反应后氧化石墨烯变黑析出了，有趣的是它们有时候还会结成一颗黑色的凝胶状球（当时没有意识到是三维石墨烯，这部分故事见后面章节）。

这一次，我吸取教训，没有马上跑去跟导师说发生了磺化反应。而是对黑色固体进行元素分析，发现硫含量并不高于 2%，反倒是氧含量下降明显，碳含量上升了。换句话说，可能又发生了还原反应生成了石墨烯，当然是聚集状态的那种。

从 2009 年底到 2010 年年初，围绕着还原试剂还原氧化石墨烯，我尝试很多实验，发现含硫的那些还原试剂都可以起作用。并且发现，相对于溶剂热还原的石墨烯，化学还原的石墨烯电导率要高一个数量级。事实上，以水合肼为对照，虽然含硫试剂还

原的石墨烯含氧量要比水合肼的高，但是导电性方面也比水合肼的高。这让我们意识到用 C/O 作为衡量化学还原效果的指标是片面的，最好把其他杂质元素也统计在内例如 C/(O+N+S)，这个 S 还是后来审稿人要求加的。

	GO	N ₂ H ₄ ^a	NaHSO ₃ ^a	N ₂ H ₄ ^b	NaHSO ₃ ^c	NaHSO ₃ ^b	NaHSO ₃ ^d
H (mass%)	1.310	0.77	0.52	0.63	0.43	0.77	0.64
N (mass%)	0.57	3.74	0.22	4.25	0.18	0.37	0.33
C (mass%)	44.84	84.51	81.76	84.87	82.33	83.92	82.97
S (mass%)	2.74	0.36	0.68	0.34	0.62	0.75	0.79
O (mass%)	50.54	10.62	16.83	9.91	16.44	14.19	15.27
C/O (mole)	1.18	10.67	6.48	11.4	6.68	7.89	7.24
C/(N+O) (mole)	1.17	7.57	6.39	7.66	6.59	7.66	7.07
C/(S+O) (mole)	1.16	10.47	6.35	11.2	6.55	7.69	7.06

^a 1.35 mmol, 3 h, in H₂O. ^b 2.7 mmol, 3 h, in DMAc/H₂O. ^c 2.7 mmol, 3 h, in H₂O. ^d 1.35 mmol, 24 h, in H₂O.

图 4 含硫试剂与水合肼还原 GO 效果对比

这项工作没有前面顺利，文章修改了有小半年，最后发表在 JPCC 上。当时审稿人也认为需要得到单层的石墨烯而不是粉体的东东，为此我们还用了有机溶剂/水混合溶剂体系来分散 GO 并进行还原反应，在较低的浓度下终于获得了片状的还原石墨烯。

值得一提的是在 2010 年以后，关于化学还原剂还原氧化石墨烯的工作纷纷见诸报道，包括抗坏血酸、金属粉、葡萄糖、三苯基磷、HI 等等。很多工作，其实我相信不少实验室里都有过相同的尝试，因为我也曾亲手拿各种还原剂来做氧化石墨烯的还原工作，但是新工作爆发的阶段，也是大家抢时机拼速度的阶段，很多实验都没能跟上节奏。另外，就是在应用上比较吃亏，实验室没有任何材料应用测试方面的积累，貌似除了测吸附就不知道其他的了。而如果单纯做制备石墨烯的工作，发表难度越来越高，毕竟比水合肼还原效果好很多的还原试剂其实并不多，绝大多数报道的还原试剂效果都是半斤八两的。

事实上，这时候我也意识到实验室在石墨烯的研究上到了一个瓶颈的阶段，因为没有了一个可以长时间研究并有所发现的方向。这就要求我“走出去”，了解石墨烯相关的应用，可以是自学也可以是向其他实验室请教或者合作。

石墨烯往事（三）抢时间——化学法还原氧化石墨烯（2）

由于前面做石墨烯制备取得了不错的成果，也让我们意识到这是一个可以挖掘的领域。在 2010-2011 年，我带着本科生师弟——小朱一起做 γ 射线还原氧化石墨烯的工作，当时出发点是利用射线产生的强还原性的水和电子来还原氧化石墨，这和导师硕士期间的工作有所关联。这次，实验过程和预期的总算差不多了，我们发现氧化石墨烯在异丙醇的水溶液中经过辐照后变黑并析出沉淀了，和还原剂还原氧化石墨烯的过程非常像。但是在我们对结果进行检测分析的时候，意外却出现了。



图 5 氧化石墨烯溶液 γ 射线辐照后

元素分析表明产物中的碳含量很高，接近用含硫试剂来还原的水平；但是对其电导率测试后发现竟然低了一个数量级，接近溶剂热还原的水平。此外，我们还发现黑色产物中的 H 含量竟然高达 4% 以上。这不禁让人怀疑，莫非我们把氢加到石墨烯骨架上了？也就是氢化的石墨烯。通过固体核磁发现确实有 C-H 结构存在，那么我们实际上得到的就是氢化的还原石墨烯氧化物。事实上，后来我们也有看到报道 γ 射线还原氧化石墨烯制备石墨烯的文章，不过我们依然相信石墨烯上存在着氢化现象。

这个工作由于解析起来一波三折，从 2010 年底一直拖到 2011 年，最后发表在《Nanoscale》上的时间是 2012 年。工作的后半部分涉及到锂离子电池负极材料，当时觉得氢化石墨烯的概念挺火的，结合锂离子电池的应用也是不错的思路。因为 C-H 键的存在使得炭材料的富锂容量增加，只可惜在循环可逆性方面难以令人满意。当时也是借材料系陈老师的实验室合作，请 Li Sirong 同学帮忙测试，应该说跟他们的合作还是挺成功的。文章一开始是投给 RSC 旗下的 EES，修改后审稿人都同意了，但最后关头，编辑犹豫了！！把文章转到了《Nanoscale》发表。或许是 γ 射线方面的研究属于小众群体，又或许电池方面结果没有质的提升，最后我们也没搞清楚状况。

在这个工作之后，我们对氢化的石墨烯材料进行了类 Fenton 反应的研究，发现它可以起到一定的催化染料降解作用，还是有点意思的，相关工作发表在学校自己的期刊上。



石墨烯往事（四）插曲——波折与选择

2010年的时候，家里发生了很大的变故，这些事情对我到底产生了多大的影响我至今也无法衡量。或许有的事情过去了，但是事件本身却在心里种下了一颗不易枯萎的种子，谁也说不清。我感到深深的恐惧和无奈，才发现原来自己根本就帮不上家里什么。也因此，让我对金钱的看法发生了改变，或许后来的一些选择在那时候就已经有所铺垫了。事实上，我当时对自己的学术选择都发生了怀疑，有一段时间四处搜寻所谓的高薪行业。不过后来冷静下来，仔细分析自己的能力后发现还是从事技术类型的工作适合自己。

当时虽然在石墨烯研究上发表了若干篇文章，但是说实在的，对于毕业后的工作心里实在没底；总觉得石墨烯距离应用还是太遥远了。那时候，国内锂离子电池方面的公司发展迅猛，所以带动了相关专业学生的就业，考虑到这些因素，我想转到锂离子电池方面做研究；科大的硕博连读，在研二下学期进行转博答辩后就直接转入博士生阶段。当时我跟导师说了自己的想法，导师虽然不舍但考虑到我的情况还是同意了。于是我跑去找陈春华老师，希望能够到他门下做博士生阶段工作，可惜当时他那边名额已经没有了，不过他还是很支持我在那边实验室做些电池方面工作的。应该说在科大，各个课题组之间相互合作的气氛还是很浓烈的，这也给学生开拓视野提供了很大的帮助，真得非常感谢那些课题组。

后来，伴随着石墨烯在应用领域的发展，我将自己的研究方向定位到了电子类方向上，同时也在电化学和电池等领域自学和探索。而当时就是希望毕业后能够有能力和资格进入这些领域去从事研发工作。

经历那段时期的一系列事件，对于朱清时校长当时的真诚，我开始有了深深的感触，他的那句话也让我一直牢记在心。后来，我就到处找哪些奖学金可以申请，因为到处找奖学金也让我有幸接触到位于上海的通用电气研发中心（GE CTC），结交了炭材料以外更大科技圈里的新朋友，详细内容日后会提。

石墨烯往事（五）有趣的自组装——三维石墨烯的故事（1）

上节里回忆了一些曲折的事情，只是想说自己也不是那种石墨烯的狂热粉丝，也有过深深的迷茫，最终我还是选择了留下来，所以才有后面的故事可以讲。扯远了，拉回来继续聊石墨烯。

关于三维石墨烯方面的研究，现在已经是该领域的一个研究热点之一了。我们刚开始做这些工作的时候是在 2010 年春，当时并不清楚这样一个概念会受到热捧。事实上，我在前面就有所提及，第一次做出石墨烯凝胶小球是在含硫还原剂还原氧化石墨烯的时候。一开始，觉得凝胶小球有点意思，捏着有一定的弹性，我跟实验室的老赵开玩笑说“感觉像是块有生命力的肉”。可是在它吸水性能或者是弹性上都逊于高分子凝胶，因此没有给予多大关注。

后来，实验室的韩师兄和导师在研究石墨烯和高分子复合的凝胶，看到他们那糊糊的东西，我突然觉得之前的石墨烯小球更像是水凝胶，于是赶紧拿给导师看。导师看后，大喜，“有料！”

这里要说一下，为什么同样的东西，在我当时的眼里看不到价值，而导师见到之后就能眼冒金光呢？估计很多刚开始研究的同学都会有一种观点——研究工作必须要比现在文献里有的东西更优秀才能够算得上是研究成果。这种要求应该说是好的，但如果你研究的是一类新的东西，那么其中的可比性就很难衡量了。而导师为什么觉得有料呢？因为这是研究领域里一个新的概念，也就是一个“制高点”，后人开展工作都要参考你，也就意味着高影响力。所以我们会发现有些工作数据本身做得并不是很漂亮，但是期刊也依然乐于接收相关的文章。

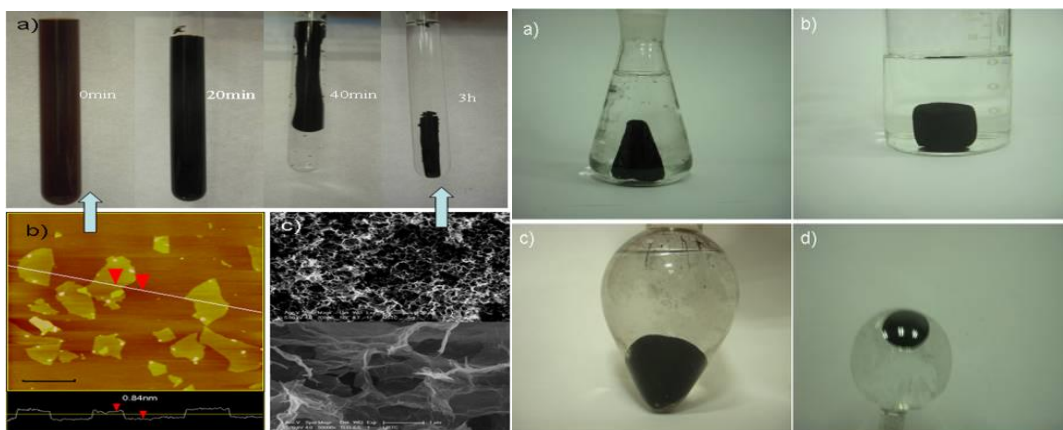


图 6 原位还原自组装及微观结构

图 7 容器诱导三维形貌

之后，我们对石墨烯水凝胶展开调研，可惜清华大学的石高全老师课题组已经在

《ACS Nano》上先行发表了，不过他们当时是用水相溶剂热的方法合成水凝胶，这是一个封闭的自加压的体系。相比于此，我发现常压下很多还原试剂在还原氧化石墨烯过程中都会形成石墨烯水凝胶，对石墨烯水凝胶的加工更加简便。为此，我还特意设计了各种形貌的水凝胶，从球形、梨形，圆柱形到棒形等等，都可以根据反应器形状来获得。后来，石老师课题组利用细长管子作为反应容器来制备石墨烯纤维，相关工作发表在 AM 上，应该说思路基本也是一致的，可惜我当时脑子里还没有纤维这样的概念。

除了石墨烯水凝胶之外，我们也研究了冷冻干燥后获得的纯石墨烯气凝胶，以及不同含水量状态下的干态石墨烯凝胶。发现水凝胶很脆，但是烘干后水凝胶可以收缩成致密的高强度“石墨烯干”，同时石墨烯的电导率也与密度息息相关。后来有人报道一定形状的石墨烯齿轮等小零件基本上就是基于这样一个原理。

关于应用方面，当时我们实验室还没什么积累，所以先做了简单的染料吸附实验，发现水凝胶的吸附能力远大于干燥后的石墨烯粉体，当时不知道这涉及到所谓的离子通道；但是做完之后觉得还不够分量，于是又进行了漏油的吸附测试，并发现有趣的现象——吸附的油可以直接燃烧去除，但是石墨烯气凝胶基本没什么损耗。类似的实验甚至新闻后来都有报道，我想还有更多小组都有过尝试，实际上在做碳纳米管的时候就有人报道过了。

应该说一开始对这项研究的期望还是挺高的，可惜这些工作并不被编辑赏识，当时给出的答复是我们的工作虽然很有趣，可是没法让人看到它的重要性。为了能够证明我们工作的价值，我们又在超级电容上面挖掘潜力应用。这个过程比较痛苦，当时在科大也没听说谁在超级电容器方面开展工作的，所以我只能根据有限的文献和书籍自学，很多概念性的东西也是一头雾水。比如说当时提到的单电极比电容与双电极下的电池比电容，两者并不是一个概念；在对称电极情况下，前者是后者的 4 倍，一开始没弄清楚发现自己测出的数值为什么比文献报道低那么多，后来想明白这个问题，其实就是单片电极上的电压只占两极电势差的一半，而质量又只有总质量的一半，就这样总算是搞明白为什么是 4 倍了。

最后这项工作发表在《Nanoscale》上，值得一提的是，这项工作引起了 RSC 编辑人员的兴趣，我们的工作以《Graphene Goes 3D》为题在 RSC 的官方网页和《Chemistry World》进行了报道。当时对我们来说，可谓是意外的惊喜吧。当时的新闻稿可以参见 <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/June/23061102.asp>

这项工作发表之后，陆续收到国内外一些同行的询问，很多人都提到很难获得强度较高的石墨烯凝胶体。这主要是由于各家所用的氧化石墨烯片尺寸上的差异造成

的，通常在 2mg/mL 以上采用还原剂还原是可以获得胶体的，但是如果片尺寸过大就会造成组装堆积密度比较稀疏，也会降低三维结构的强度，而通常几微米级别尺寸的氧化石墨烯制备出的水凝胶强度比较理想。

后来，沈阳金属研究所成院士课题组在《Nature Materials》上发表了 CVD 模板法制备 3D 石墨烯的工作，使得三维整体式石墨烯材料又向前推进了一大步。总之，之后三维石墨烯概念就火起来了。



石墨烯往事（五）有趣的自组装——“烯网恢恢，疏而不漏”（2）

通常大家提到石墨烯的时候都会说石墨烯具有非常巨大的比表面积 $2630\text{m}^2/\text{g}$ ，当然实际情况是石墨烯不可能悬浮在空中，发挥出全部的比表面积。但如果是在溶液里的话，尤其是氧化石墨烯这种易溶于水的状态下，那么在溶液中它确实可以发挥 100% 的比表面优势。下面的故事是三维石墨烯自组装的延续，我主要还是从研究发现过程的支线来给大家讲述。

在上一章研究化学还原自组装制备三维石墨烯的过程中，我也尝试了三维石墨烯复合材料的制备；当时就是一个简单的思路，没有什么高大上的设计理念。实验结果令我印象深刻：纳米颗粒与 GO 的溶液在还原后一同收缩成石墨烯凝胶，而剩余的溶液变得澄清了，也就是说基本上所有的纳米颗粒都在 GO 还原过程中被捕集了。看到这个景象之后，我脑子里鬼使神差蹦出几个字“一网打尽！”仔细再一琢磨，觉得又不一样，因为这是由成千上万的石墨烯网一起参与捕集的。

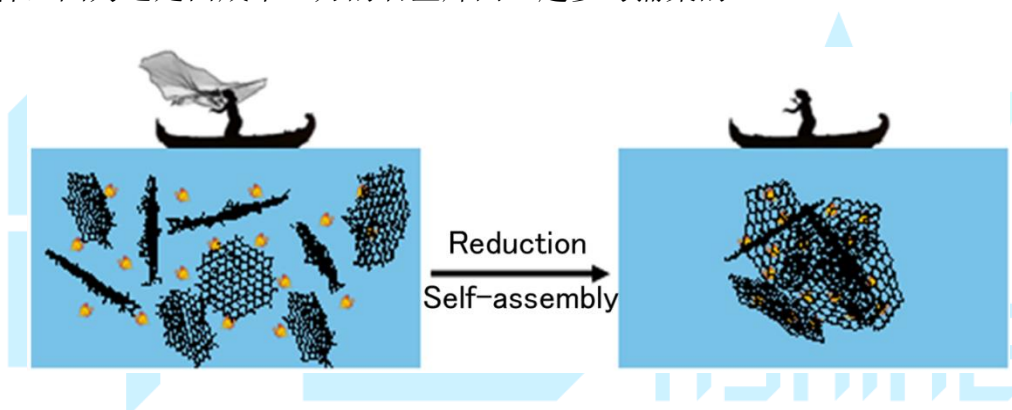


图 8. 石墨烯片组装并包裹捕集纳米颗粒

通常我们见到的网状结构包括由一维线单元构成的二维结构，以及由一维线单元构成的三维网结构，而氧化石墨烯片本身便可以被看成是二维单元，由他们自组装形成的凝胶便构成了一类新的三维网络结构，这个过程就像我脑子里的情景千万张网一同捕捉纳米颗粒，于是我灵光一闪“烯网恢恢，疏而不漏”。便构思了一张撒氧化石墨烯网捕纳米颗粒的示意图（感谢好友 Huang Yuxi 的 PS 技术），也就是后来发表在 AM 上的那张示意图。所以里面包含了我对于石墨烯三维网络结构的理解。

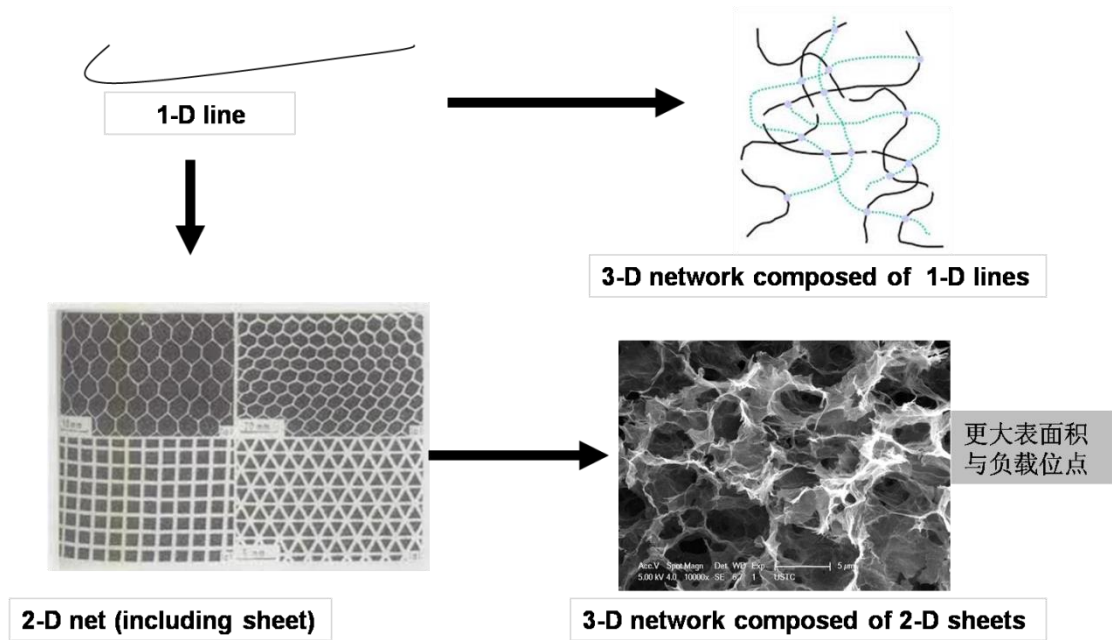


图 9 两类三维网络的结构对比

应该说这种方法在制备水溶性石墨烯纳米复合材料方面还是有很大的适用范围。通常我们都认为是因为石墨烯上有官能团和纳米颗粒相互吸引所以能够进行捕集的，也就是说纳米颗粒是被固定在了氧化石墨烯片上。准确的说，在冷冻干燥之后，纳米颗粒都是被固定在石墨烯片上了，但在水凝胶状态时，并不是所有的颗粒都是固定死的。事实上，在做完水凝胶后，我通常会吧胶体放在清水中浸泡，结果发现有部分纳米颗粒是可以扩散出来的，也就是说胶体里面可能存在着类似“灌汤包”的结构。因此，实际上这个自组装的过程更像是一个打包的过程，我尝试往溶液里加入染料，结果绝大多数都可以被收集到最后的凝胶体当中，而这个数值比简单的吸附要大得多。

当然，很幸运的是我们当时与陈春华老师合作，Li Sirong 帮助完成了电池性能的测试，结果还是相当漂亮的。

本来这项工作在设计之初我们不抱什么大的希望，觉得发到 JMC 上差不多了。但是后来导师在看到了撒氧化石墨烯片捕鱼的示意图后，临时改变了主意；觉得可以尝试下投稿给《Advanced Materials》看看，最后幸运的入了编辑的法眼。所以有时候一张图可以起到画龙点睛的效果，遗憾的是，我们的绝大多数工作中都没有漂亮的图片设计加工。

A note from an *Adv. Mater.* editor

...nowadays there are many reports on the synthesis of novel nanostructures of a range of materials using a variety of techniques. Therefore, what we additionally look for is an interesting property or a unique understanding of the behavior of these materials.

图 10. *Adv. Mater.* 编辑的金玉良言

这里要加一段 AM 主编的话，对于想投稿给 AM 的小伙伴可以参考一下。“nowadays there are many reports on the synthesis of novel nanostructures of a range of materials using a variety of techniques. Therefore, what we additionally look for is an interesting property or a unique understanding of the behavior of these materials.” 这是我在科大陈春华老师的《材料合成化学》课堂上收获的，这门课对做材料的同学来说还是相当实用的，不是科大校内的同学可以在科大的网上公开课里找找看。

这篇文章的审稿过程中，审稿人提到了石墨烯气凝胶比表面的问题，因为比理论值小很多嘛，很多同行可能也有过同样的疑问。说实话，我一直觉得 BET 测定的比表面积和石墨烯的几何表面积是两码事情，BET 更多反映的是小孔吸附的情况，这是跟结构中心丁延伟老师学习到的。比如说一片呈悬浮状态的石墨烯，如果用吸附法来测定的话，就一定会是 $2630\text{m}^2/\text{g}$ 吗？当时大牛 Ruoff 正好来科大做报告讲《Science》上那篇比表面积超高的活化石墨烯的工作。我于是借机问了下这个问题，他当时也觉得 BET 面积和实际表面积不是一个概念，比如说用氮气和 CO_2 两种气体来做测试，结果差别就很大。可见，不能把 BET 测试的比表面积跟几何比表面积混淆。

石墨烯往事（五）有趣的自组装——冰模板的故事（3）

下面要介绍的故事，应该算是我的研究工作中比较坎坷的一项了。

这个工作开始于 2011 年下半年，当时三维石墨烯的工作发表后觉得可以趁热打铁拓展下游的应用，除了锂离子电池材料外，还有一个方向便是微生物燃料电池的电极材料。这个方向是和我的室友 Huang Yuxi 合作，他在俞汉青老师课题组，俞老师也是微生物环境工程方面的大牛，这也给了我一个学习微生物燃料电池方面的契机。

简单说微生物燃料电池其实就是利用细菌消耗化学能产生电能的装置，其中有一个重要的部分就是负载细菌的电极材料，通常是有导电性的碳布、碳毡或者是金属网等。当时的核心思路是利用三维石墨烯网络巨大的孔结构作为细菌的载体，从而达到优秀的电子集流效果。想法是好的，但是在实际操作过程中发现细菌基本只在石墨烯块体结构的外围生长，中间很难进去。因为孔隙结构大概在 2 微米左右，而细菌尺寸也在上百纳米到微米级别，考虑到细菌迁移以及溶液的传质等问题；三维结构的石墨烯气凝胶实际上很难真正起到三维集流体的作用。

因此，还是需要在大孔结构的石墨烯气凝胶上寻找突破，问题是怎样制备大孔结构的石墨烯气凝胶？我很早尝试过采用大片的氧化石墨烯来还原自组装制备石墨烯水凝胶并冷冻干燥，结果发现气凝胶除了密度变小之外，在孔隙上并没有出现我想的那种大片搭接出的大孔结构。可见，氧化石墨烯片并不是我们想象的那样刚性，它很容易受外力变形。这里的外力是什么？除了自组装过程中的收缩还有就是冰冻干燥了。

之前，在做石墨烯气凝胶的时候就尝试过不同冷冻干燥条件下，形貌会有差别，比如在液氮下干燥后孔隙更均匀致密，而如果是在 -40°C 冰箱里干燥的话，可能会出现部分石墨烯被压缩成鳞片状，孔径变大的现象。这跟石墨烯水凝胶当中的结构绝对不一致，经历了额外的再组装。于是我就调研冰模板方面的工作，还真发现在上世纪有人对冰模板就进行过研究，冰模板可以将纳米材料组装出多层次微观结构。所以我们设计了 2 个结冰速率很大的实验，液氮速冻和 -10°C 冰箱缓冻。应该说，差别确实是比较明显的，石墨烯水凝胶速冻情况下弹性很差，但是机械强度大；而如果采用缓冻的方法，可以产生上百微米级别的大孔结构，并且气凝胶是弹性的导电材料。这是因为冰晶的大小和结冰速率有着直接的关联。

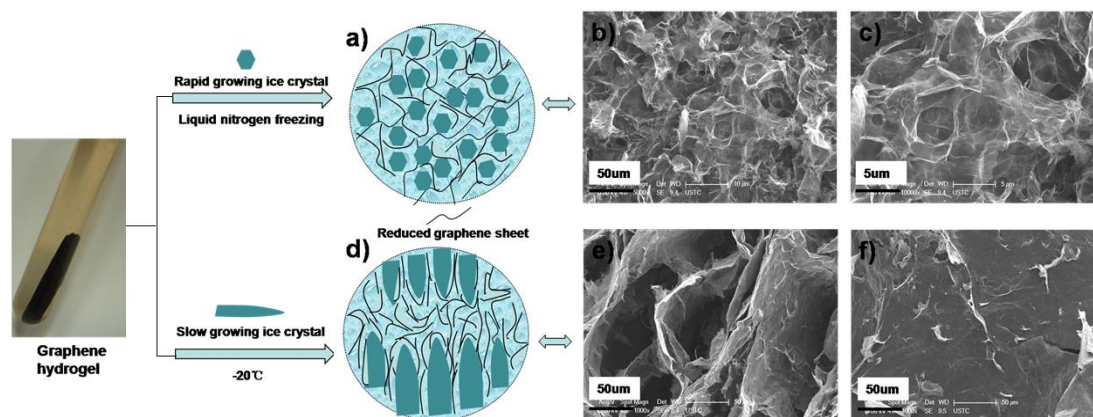


图 11. 冰模板再组装效果图

关于冰模板方面的研究我们在合作早期就发现了，但是总觉得应该有一个漂亮的应用来证明它的价值，所以就等一个好的细菌电极材料测试数据，而后面的测试却是诸多不顺。后来，在 2013 年的《Scientific Reports》上看到单独冰模板做石墨烯弹性体的工作时，我傻眼了，思路基本一样。所以有时候，在热点领域做一项研究，如果你做得是一个新概念的题材，那么尽量抓紧时间不要拖，很多现象都是大家也会观察到并且去想到的，当然这仅限于发文章。

话说回来，在微生物燃料电池方面的测试上，我和好友一开始拿碳毡作为对比，结果在排除几次不稳定的实验后，发现两者效果差不多。这有点令人失望，我们一开始抱的希望是有显著的提升，这样才显得高大上，当然如果知道会有人也在做冰模板就不会那么挑剔了。中间好友去国外交流一年，所以后来又跟课题组里的另一位同学 Li Daobo 合作来测试电池。应该说微生物方面的实验确实不稳定，有时候实验组很成功，但是空白对照组却没起来；或者有时候，又由于摇床或者是更换铁氰化钾溶液导致石墨烯电极受损。哎，总之测试过程不容易，尤其是每次实验周期都是按周来算的。

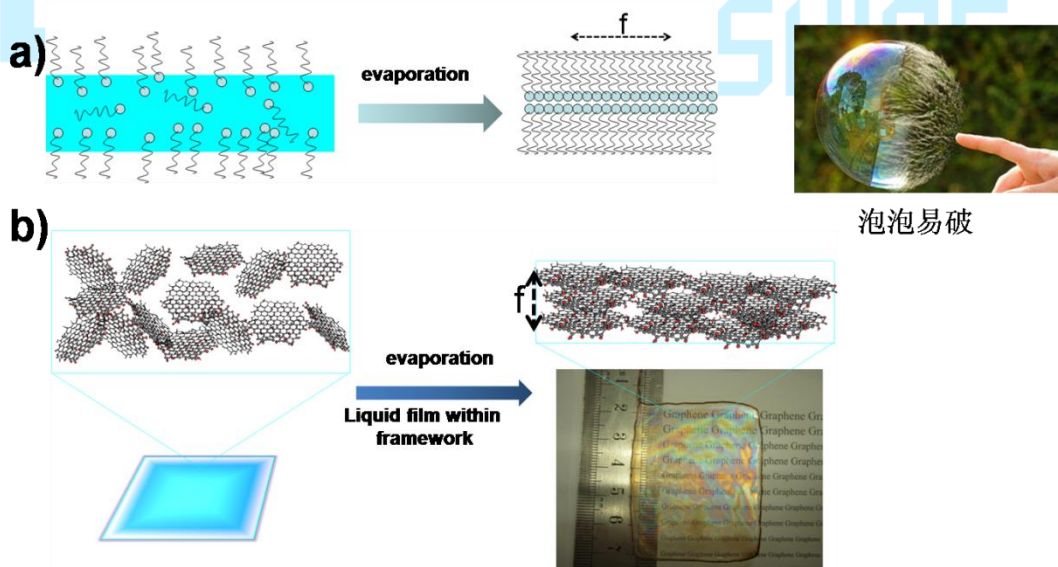
所以当文章审稿人提出我们是不是测试的样本太少的时候，我很委屈，把之前那些失败的各类数据都丢给他看；而 RSC Advances 编辑也很理解地接受了论文。回过头来看这段经历，最大的启发就是双方合作中必须要有一方积极去推动，否则合作就会陷入到各种阻力中而进展缓慢，甚至于有些合作到一半就会不了了之，也挺可惜的。这项工作大概是和 2012 年初，自己心思放到泡泡膜模板法制备石墨烯薄膜上有关，所以整个工作前进动力变弱了。

石墨烯往事（六）信念的力量——泡泡拼接氧化石墨烯薄膜（1）

在我博士毕业论文答辩的时候，有位老师问我最得意的工作是哪一项，当时我的第一反应就是下面要说的“泡泡拼接氧化石墨烯薄膜”工作了。因为在做这个工作的时候，我有一种践行自己信念的骑士精神。

这个想法的来源可能是跟中学时代的一个兴趣实验有关，那时候，我们利用肥皂泡在两根玻璃棒构成的轨道上拉膜并测试拉力与距离的关系。而自从我接触到了石墨烯之后，脑子里常常就会有将石墨烯片拼接成一张完整的薄膜的景象。所以有一天我琢磨着能不能模仿当年的那个实验来拉氧化石墨烯的薄膜，通过拉出膜的厚薄就可以控制氧化石墨烯薄膜的厚薄了。这是一个令人兴奋的想法，我马上就投入到了尝试当中，在添加少量表面活性剂的情况下，果然是可以拉膜的，但是不管怎样在干燥过程中泡泡膜肯定会破。那么问题来了，有不会破的泡泡膜吗？

据我当时的理解，应该说是很有可能的。液膜里面存着这双分子层结构，在干燥过程中疏水端朝外，亲水端向里，但是亲水端往往带有同种电荷所以存着静电排斥，降低了干燥态的稳定性。但是二维的氧化石墨烯片层结构却完全不同，片层间可以通过范德华力相互牵制，抗拒液膜法向和切向的力都要大的多，所以干燥成一个干的氧化石墨烯片泡泡膜完全是有可能的，至少以那种存在状态是合理的。



a) 常规泡泡液膜于干燥过程中两亲性的表面活性剂分子组装成双分子膜的过程 f 代表分子间平行液膜的引力。b) 金属框架固定的GO液膜于干燥成GO薄膜的过程， f 代表GO片层间垂直液膜方向的吸引力。

图 12. 泡泡模板拼接 GO 膜设计图

为了简化问题，我采用简单的金属框架和试管口作为支撑来拉膜，同时也设计了不加表面活性剂的 GO 溶液作为对照组之一。发现有时候薄膜其实可以部分干燥然后从边缘开始破损了。还尝试着把液态的泡泡膜在低温下直接冻住再冷冻干燥，这样就可以保证膜不会破裂了。可惜干燥后非常酥松，强度也很低，也就很难做非常薄的石墨烯膜了。

这个工作是从 2012 年初开始尝试的，一开始有好几个星期都没能获得干燥的薄膜。导师觉得想法不错，但是做起来够悬，催我在三维石墨烯复合纳米材料方面多挖掘下，只要结合超级电容或者是催化之类的概念，肯定是可以发文章的。那时候，我傻傻地认为必须要做创新性的工作才能算科学研究，最好是那种只有你能想到的研究。而事实上我也很享受研究过程中的挑战和发现的乐趣，所以泡泡膜的想法对我有巨大的诱惑力。后来导师估计对我也绝望了，所以干脆就让我指导本科生来做三维石墨烯方面的工作。

在此期间不断失败，泡泡破碎前 GO 的液滴会溅到实验服上，后来白大褂都变成灰色了；有时候为了观察它干燥的过程，必须小心翼翼地拿在手里保持 20 分钟一动不动，中间经历过太多眼看要成功，最后却破碎的打击；于是就想想爱迪生试灯泡丝的次数好像比我要多，这样心理会平衡些，然后继续尝试。工作取得进展大概是在 2 个月后，当我改变了不同添加剂后，终于发现了让薄膜稳定干燥的秘密。

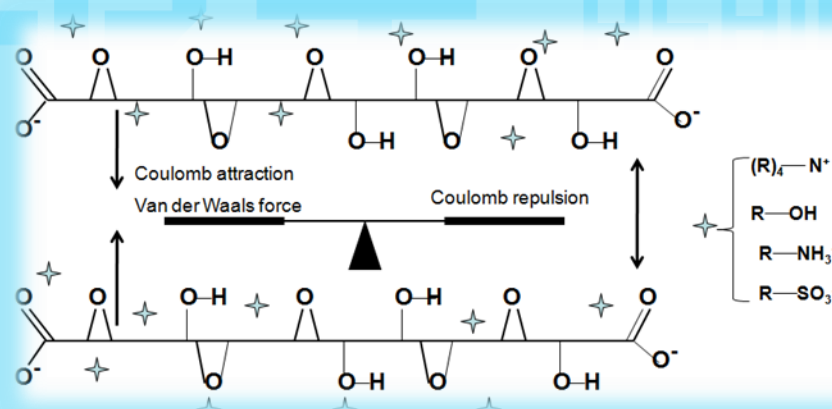


图 13. 氧化石墨烯片层间作用力构成与离子影响

简单说，水溶液的表面张力对于形成泡泡影响较大，但是要保证干燥过程中泡泡膜不会破，就需要溶液中的骨架分子之间能够有比较强的结合力。之前的多次失败，有一部分是因为溶液中表面张力太大，所以液膜本身不稳定而破碎了；也有加入阴离子表面活性剂在干燥后期发生破碎的，因为氧化石墨烯带负电荷；而添加胺类物质可以明

显增加氧化石墨烯片层间的相互作用力，保证泡泡稳定干燥成膜。事实上，只要起骨架作用的也可以是其他高分子，当时我尝试过用聚乙烯醇等溶液，确实也可以形成类似的高分子透明薄膜材料。因此，该方法具有一定的通用性。

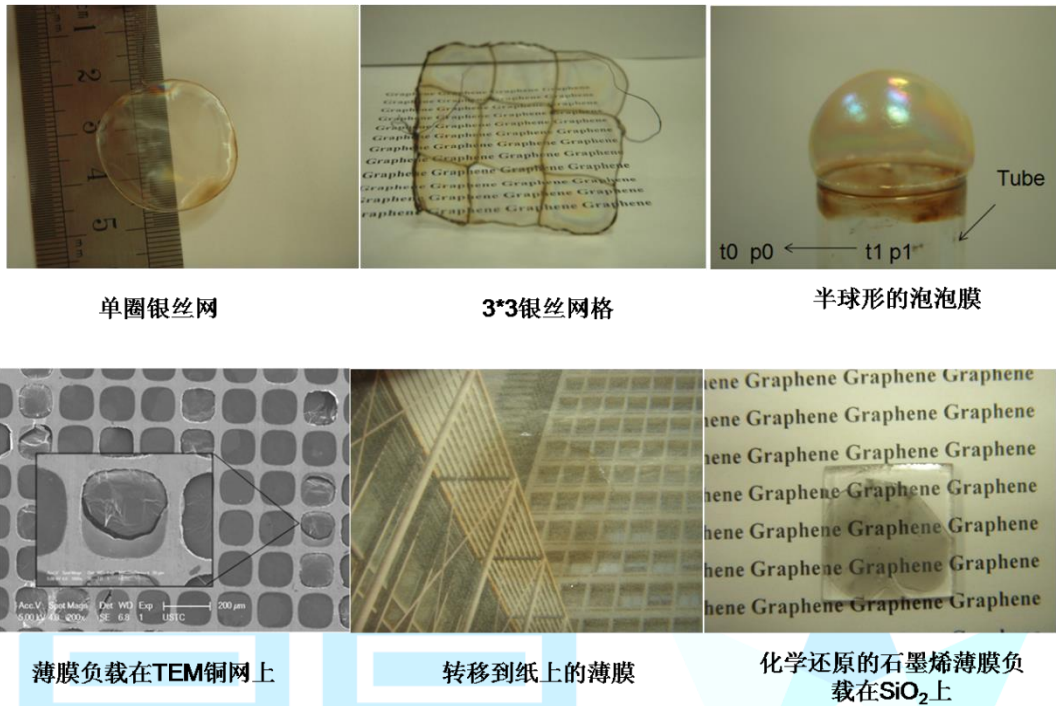


图 14. 基于泡泡膜的各种加工尝试

这项工作当时被寄予厚望希望能被《Nature communication》看上眼，可惜人家不理我们。后来匆忙转投给《德国应化》，结果编辑说“工作很漂亮，本来是可以接收的；但是我们只收 communication, 不收 full paper”。我们当然从善如流，马上改成 communication，但是人家严谨地拒绝了。最后这篇文章以 communication 的形式偷偷地投给了 AM，生怕人家发现曾经被写成过 full paper。可见，各位有好工作的时候，也一定要细心阅读投稿要求啊，发篇文章不易啊。

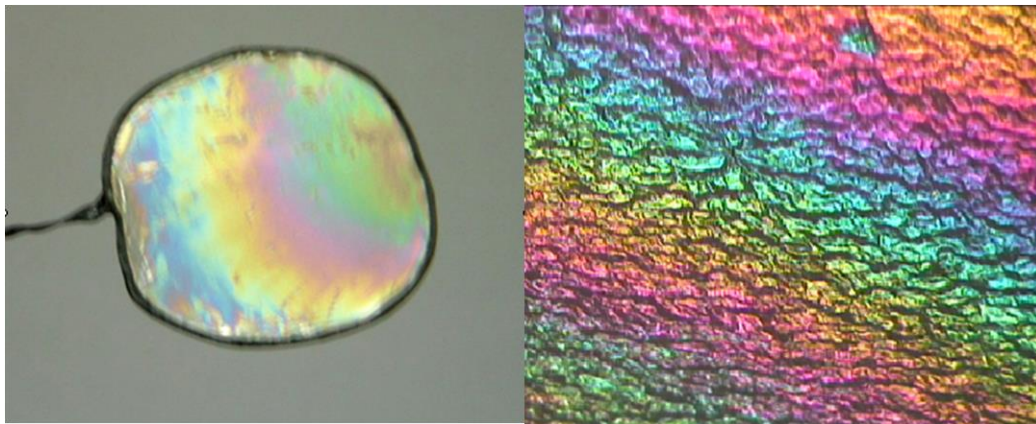


图 15 泡泡上的彩虹（插图）

石墨烯往事（六）信念的力量——和同路人的故事（2）

在泡泡膜工作的基础上，我以“[“泡泡”拼接出的石墨烯薄膜](#)”为题撰写新闻稿，参加 Material Views China 网页举办的第一届材料科技新闻写作竞赛，并幸运地获奖。这件事的机缘巧合，让我接触到了两个人，一位是科大校友——包师兄，他是那种坚定地走学术路线的科研派，鼓励我出国做博后。我羡慕他对职业生涯规划的强大信心和对未来的把握，有一段时间还真是按照这条路去准备了下。但发现自己没他坚定，总因为一些小想法就动摇，后来也就不了了之了。（现在看来当时的想法也是有道理的，以后会提及。）

另一位则是负责 Materials Views China 网页的徐广臣大编，我们当时聊得很 High，从新闻稿的写作，到网站的理念，网站的维护和运营方式等方面，我们都交换了看法。我当时就觉得小木虫非常成功，可以通过科研群体的力量推着它往前走，或许在材料领域，Materials Views China 也可以朝着这样的定位去发展，尤其是以能够帮助新生科研力量为定位。（现在觉得在科学网写点科研笔记也蛮好啊）

他也想发动大家一起参与到网站的建设中来，邀请我们获奖人作为撰稿人给网站提供信息内容。也是在那次电话交谈后才知道我们投给 Wiley 旗下期刊的文章，很多都是在他们手里先过一遍的，瞬间就觉得他的形象很高大。后来去北京参加纳米国际会议的时候见到徐大编，大家都是小年轻嘛。他一如既往地展现了强大的职业精神，希望我能够为这个网页多做点推广工作。我感觉 Materials Views China 网页从创建建设想到内容布置都挺不错的：对于科研新手，可以快速地洞察到材料领域的研究热点（尤其还是中文内容，通俗易懂）；对于科研老手，不妨尝试下把自己的工作写成新闻报道，可以增加自己工作的影响力。（感兴趣的老师好同学可以将稿件写好，给订阅新闻的那个邮箱回复就可以了，徐大编每周会查看的。）

在那段科研生活中，很多迷茫的时候我们都喜欢找年龄相仿的同学朋友倒倒苦水来解忧愁，比如说往往在实验不顺的时候会找岳哥、涛哥他们发一通牢骚。之后，或许依然有迷茫但是转身又各做各的实验去了（大概我们在没有确定下一步出路的时候都很容易陷入这种状态中吧。而实验有进展的时候，太兴奋，就不会去想未来的事了，呵呵）。而跟那些已经走出校园的过来人交流则往往会给我们很多新鲜想法，所以在校园里一听说有谁的报告，马上会有一堆人围观。其实并不是因为真的仰慕，而是因为我们当时内心的迷茫……

并且那时候一旦遇到校外有人聊起他们的职业，我们往往就会情不自禁地设想自

己如果从事他们的工作，是否合适，又有多大发展空间呢？等等诸多想法。而不经意间，看到他们身上所展示出的执着和投入时又会感到佩服和惭愧，纳闷自己对于学术为啥就没有那样的一份信念呢？当然他们肯定也有茫然时，只不过我们相互之间都有一道围墙罢了；总之对一件事有信念容易，但是对于一条选择的路要有信念就难得多了，更多时候我们也就是在那样的摇摇摆摆间前进。（现在回想起来，已经毫无愧疚感了，因为当时摇摆前进的趋势其实是一致的）

有趣的是，当年曾一起抱怨科研的几个老兄，现在都已经奋斗在了高校和科研院所的岗位上，看来当初的抱怨是生活中的一点调味剂罢了，信念才是主旋律嘛。



石墨烯往事（七）重新发现——Zn-GO 原电池的故事（1）

在泡泡膜方面的工作是基于氧化石墨烯的自组装，但是我們希望能够获得的是自支持状态的石墨烯薄膜。那么问题来了，厚度为数百纳米到微米的 GO 薄膜在自支撑状态下能否实现还原呢？

我尝试过 HI、维生素 C 等还原剂添加到 GO 溶液中然后拉膜，或者是将成型的 GO 薄膜浸渍还原剂然后再将样品进行加热还原，但伴随着还原过程薄膜都破掉了。这是由于还原后的氧化石墨烯相比原料 GO 存在着一定比例的收缩和变形，直接导致薄膜承受巨大的张力而绷紧破碎。继而我又开始尝试溶液中室温下进行还原的实验方案。而首先想到的就是锌粉，这和隔壁课题组的耿博士有关，可惜当时锌粉还原的研究很多课题组都在抢时间发表，而他的工作非常细致认真但是因为时间上晚了一点导致错失良机，有些遗憾吧。当时他曾经给我展示过锌粉快速还原氧化石墨烯的工作，不得不说，锌粉还原确实非常快速和高效，并且貌似锌粉并不需要触及所有的氧化石墨烯就能达到比较高效的还原。

这个现象一开始令人感到困惑，后来仔细一想发现锌粉可能更多的是起到电子给予体的作用，实际发挥还原效果的应该是传递过去的电子。应该说这个想法是我后续的 Zn-GO 原电池以及原位电化学加工组装工作的基础。这个地方我先介绍原电池方面的故事。

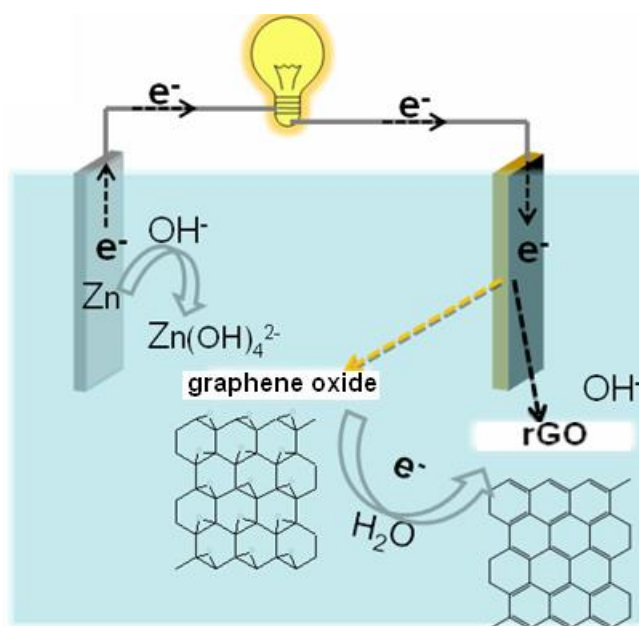


图 16 Zn-GO 原电池设计模型

既然氧化石墨烯的还原可以不接触锌粉就能达到，那么就可以利用金属框架直接把锌的电子传递给 GO 薄膜，从而避免锌粉颗粒对薄膜的破坏，在溶液中实现氧化石墨烯薄膜的原位还原。这不就是原电池吗？！我突然意识到自己以前研究还原氧化石墨烯的工作，一直以来都是以一种“材料的视角”来看待 GO，但是如果从“能量的视角”去看的话。金属锌还原 GO 的过程，实际上是一个对外输出能量的过程，能够获得电子的 GO 不正发挥着电池正极材料的作用吗？并且碳元素能够展现出很多金属方面的性能，从某种意义上讲，那么它的氧化物是不是也有类似金属氧化物的性质呢？或许在某些场合真的可以替代氧化锰等金属氧化物。

于是我马上去尝试原电池的可行性，将 GO 粉体和导电炭黑混合涂覆在金属网上作为集流体，另一端是用锌片，在 KOH 电解液中，外接 LED 灯后，灯泡果然亮了！当然这要感谢现在的 LED 技术进步，所以现在 0.7V 以上就可以点亮 LED 灯了。不管怎么说，这个想法是可行的。于是我又认真分析了下，理想状态的氧化石墨 C₂O 理论比容量高达 1340mAhg⁻¹，如果说可以达到制备出这种状态的氧化石墨或许将成为高效的电池正极材料。

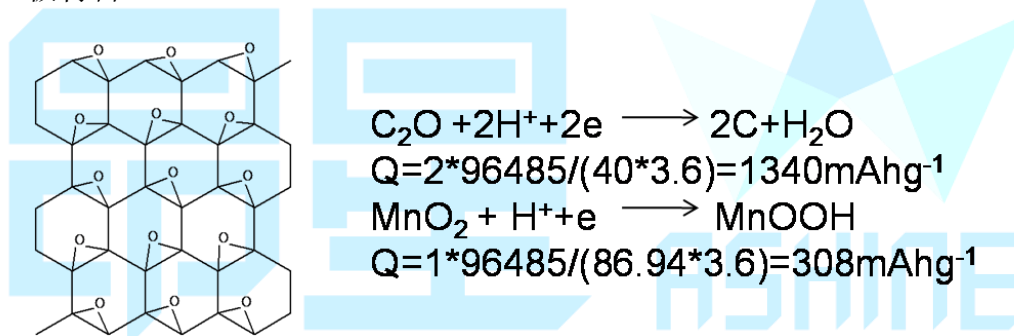


图 17 C₂O 理论比容量计算

这次，我在验证完实验之后，马上就去做文献检索了，深怕人家已经抢先发表了。检索结果是，最近确实没有人研究基于氧化石墨烯的原电池。但是我发现早在上世纪七八十年代就有人做过类似研究了！（那时候还不叫氧化石墨烯）只不过他们采用的是 Li-GO 电池，后来这个方向朝着氟化石墨发展，并有了今天市场上的锂氟化碳电池。我从没想到过，有一天我在实验室里重新走了那些科学前辈曾经走过的老路——重新发现他们在几十年前做过的类似的实验。（脑海里又浮现起在前几天博文里，和[陈楷翰](#)先生探讨的发 nature 上的冰模板的故事了）

当时我的感受是复杂的：有些失落，原本以为我是第一个做这件事的人，可惜不是；有些感动，因为和科学前辈不约而同地做了相似的实验；有些小伤感，当年做这些工作的人是否知道有一天石墨烯领域的研究会迎来如今的盛况呢？不过，回顾我一路的研究足迹，突然又释然了，作为新想法的第一个发现人和尝试者，这份探索过程

中的乐趣已经是莫大的回报和享受了。

这种电池如果可行的话，最大的两个优点就是放电平台稳定以及电池容量大。

这里面有一个有趣的类多米诺效应的现象存在，绝缘体的 GO 在边界处获得电子后转变成导体的 RGO，从而把导电边界不断往前推进。这也是电池放电平台能够稳定的重要原因，氧化锰电池中就不会有此机理。

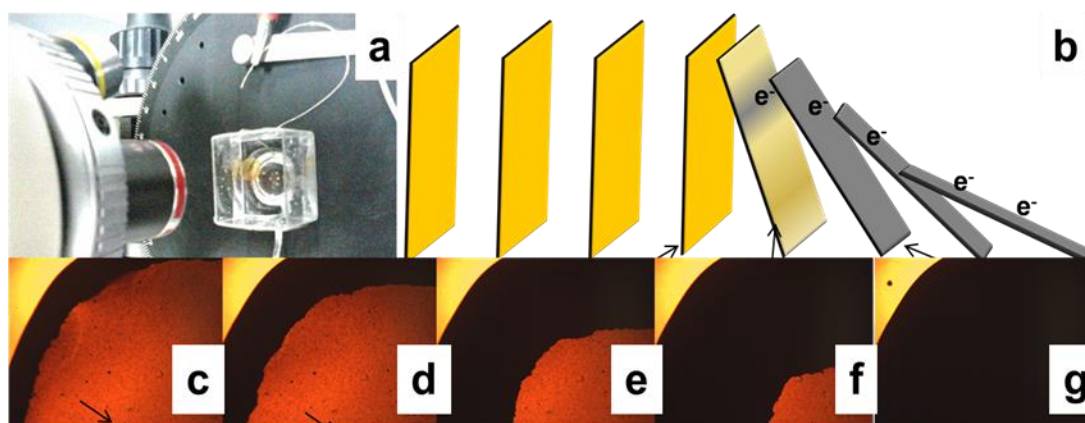


图 18. 放电过程中 GO 膜上的类多米诺效应

客观地讲，电池最大的缺点就是电位比较低，具体放电电位和 GO 的含氧量有关，弱氧化的 GO 其平均工作电位高，而强氧化则会低得多，虽然可以通过串联电池的方法提高输出电压，但是总体效果就不是那么理想了。另外现阶段我们也没法实现绿色制备高品质 GO，这里的高品质是指石墨烯骨架上的氧都可以起到氧化作用。

这项工作最后发表在 RSC Advances 上，由于在氧化石墨制备方面一直未能取得突破，所以导致我们的研究成果没能远远超越前人。不过另一方面，如果能在碳材料的绿色氧化方面取得进展，那么这种类型的电池未必就不能成为现实了。并且如果从战略角度去思考的话，这样的电池也是非常符合利用碳材料来解决能源环境问题的理念。所谓的“以炭治碳”这个在我博士论文的前沿也有提及，并且和科学网的“研炭翁”前辈可谓是不谋而合，感兴趣的小伙伴可以去看看他老人家。

<http://blog.sciencenet.cn/blog-526286-418010.html>

石墨烯往事（七）重新发现——电化学法加工石墨烯材料（2）

下面要介绍的应该是我博士论文部分的收尾工作了，虽然是在 2013 年初就有相关想法了，可是最后面临着毕业后工作的纠结以及选择时内心的斗争，各种效率低下，所以磨蹭到了毕业。这段经历也提醒各位重要的工作一定要趁早去执行，千万不要拖到毕业阶段，否则那时就难以静下心来做研究了。

前面提到的在做 Zn-GO 电池的过程中，我们只需要电子就可以还原氧化石墨烯，由于存在着类似多米诺效应的扩散机制，所以通过一个导电边界就可以实现连续的氧化石墨烯的还原。这让我很容易想到直接用电化学的方法来还原氧化石墨烯结构材料。在之前的电化学还原氧化石墨烯的工作中，有不少工作报道了采用电极的导电一面来还原氧化石墨烯薄膜的工作，这就让读者产生一种错觉，那就是要还原多大面积的氧化石墨烯薄膜最好有相对应尺寸的面电极。事实上，Ruoff 等人在一篇 Review 中就提到过这么一段话 “This route appears to be extremely (and yet mild) at reducing the extant oxide functionality, and it precludes the need for hazardous chemical reactants and their byproducts, electrochemical reduction has not been demonstrated on a large sample. The deposition of reduced graphene oxide onto the electrodes is likely to render bulk electrochemical reduction difficult on a preparative scale. Scalability is a fundamental requirement of a useful synthetic protocol if graphene is to be broadly utilized.” 简单地讲就是说电化学法虽然高效又环保，但是需要把氧化石墨烯覆盖在电极表面上，限制了大规模应用这种技术的可能。（电极面积有多大，石墨烯面积有多大。）

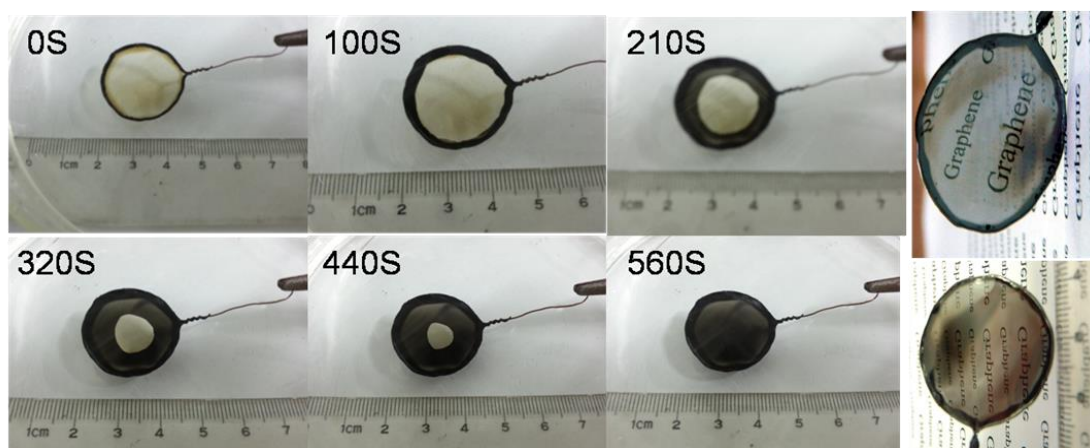


图 19. 电化学还原 GO 泡沫膜及效果图

可是事情的真相不是这样的！根据我之前对这个过程的理解（参见 石墨烯往事

(七) 重新发现——Zn-GO 原电池的故事 (1)), 通过导电的点或者是线的接触, 实际上是可以实现整个 GO 面的电化学反应的, 这个实验很好操作。我们简单地设计了点、线、面接触还原 GO 薄膜的实验组, 发现电极的面接触并不比其他两种接触更高效。这里面主要由两方面原因, 首先实际应用过程中的面接触不可能是两个理想的平面, 往往是混有线接触和点接触; 其次也是最主要的因素, 氧化石墨烯还原过程中除了电子传递外还需要涉及到离子扩散传递过程, 面接触实际上是不利于 GO 薄膜接触面内离子扩散的。

想通了这一点之后, 眼前就豁然开朗了, 很多类型的 GO 结构材料都可以通过点或者是线的接触达到高效的电化学反应效果。比如说, 我当时在眼镜片的曲面上涂了一层 GO 薄膜, 可以通过边缘与银丝的点接触就能将整个曲面上还原成半透明的还原石墨烯; 再比如, 我们可以直接将银丝穿插绕缠在浸渍了 GO 的海绵上, 就可以电化学反应还原出有弹性的导电石墨烯海绵了。这种方法在薄膜材料的加工尺度上很容易就能够达到分米以及米的级别, 只要电解池够大放得下就行。

事实上, 电化学反应的优势确实很明显, 室温下就行, 不需要加热; 中性电解质就行, 不需要强酸强碱或者是剧毒还原剂; 并且还原出来的石墨烯电导率竟然可以和浓 HI 的还原效果相近, 超过 20000S/m。因此, 这种方法特别适合于化学稳定性差的石墨烯复合材料加工, 比如说生物蛋白或者是纤维素之类的材料。

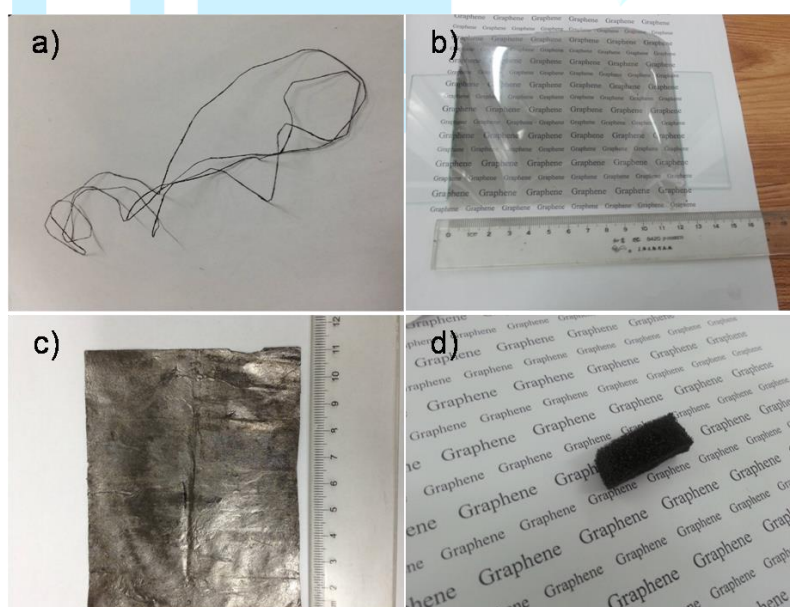


图 20. 电化学反应加工的石墨烯结构材料 (从一维到三维)

这个工作对我其实也挺有启示的, 很多人认为电化学反应的方法 2010 年附近就已经被人报道了, 也就很难在这个上面做工作了。我在前面三维石墨烯工作部分曾经提到过概念对于一个工作在制高点上的重要性, 这里我需要提一点, 提出概念和真正解决

问题是两码事，很多业余的新闻报道就是没搞清楚两种情况而闹出笑话。

而对于我们这些搞科研的人来说，新概念毕竟为数有限，运气好能遇到，更多时候摆在我们面前的就是在前人研究的基础上再上一个台阶。什么意思呢？

就是说，提出概念表明有一条路可以走，但是中间必然有很多细节问题需要克服，甚至于某些细节会成为一个领域的拦路荆棘。这时候，咱就好比需要清掉路上的一株又一株荆棘，而在此过程中往往不经意间往旁边一瞥，发现可以换条路走嘛？根本就不像自己想的那样狭窄，路可以很宽，甚至有很多条。而这时候，你的局面也就打开了，眼前豁然开朗。当初认为非要不可的条件，也只是其中的某一条小路而已。



石墨烯往事（八）收尾与新生力量——超级电容皮带与小师弟

在超级电容方面的研究工作中，我一直都觉得不太满意，从最早自学超级电容用于三维石墨烯凝胶的对称超级电容器；到后来指导师妹做不对称石墨烯超级电容器的工作。虽然三维石墨烯可以直接作为整体式电极组装电池进行测试，不需要加入额外导电和粘结添加剂，但是其中存在两个明显的缺点：1. 尽管整体式石墨烯可以直接作为活性电极使用，但是它的加工性能是受限的，没办法和现有的工艺直接对接，并且颗粒本身容易碎裂脱落。2. 三维石墨烯本身虽然有优秀的孔隙结构，但是本身密度低也制约了最终电容的体积比容量和体积能量密度，这使得该材料基本上只能用于概念性的研究而实际应用价值很低。

除此之外，在早期三维石墨烯超级电容器的研究中我们发现用石墨烯水凝胶测试的数值远比干燥后的石墨烯气凝胶要来的大。当时有种感觉就是三维石墨烯中存在的水能很好的维护其中的孔隙结构，但是还没有上升到“离子通道”这个概念上来。当时澳大利亚的李丹老师课题组在 AM 上发表过抽滤法制备湿的石墨烯薄膜用于超电容测试，发现效果比干态的石墨烯薄膜要好得多，起初他用了一个仿生材料的概念。后来，他们又重新设计了这个实验，用离子液体和浓硫酸等不易挥发的液体保留在石墨烯片层间，得到了高体积能量密度的石墨烯电容。这个工作是发表在 2014 年的《Science》上，在这项研究中他把离子通道的概念进行了详细的阐述并解释了高容量石墨烯电容器的结构要求。

当时在做电化学还原的我，需要在应用方面做些突破，自然而然就想到了电化学还原石墨烯在超电容方面应用的可能性。基于我当时对离子通道的理解，我对电化学原位还原 GO 电极作为超电容电极还是有几分把握的。为什么这么说呢？因为在氧化石墨烯的还原过程中除了电子的传递外，实际上还涉及到离子的传递，换句话说，原位还原过程中的离子通道可以非常方便的用于超电容中的双电层离子的迁移，简直就是量身定做的！还有一条有趣的创新点就是直接将氧化石墨烯电极可以在超电容的电解液中还原，方便直接组装成电池。

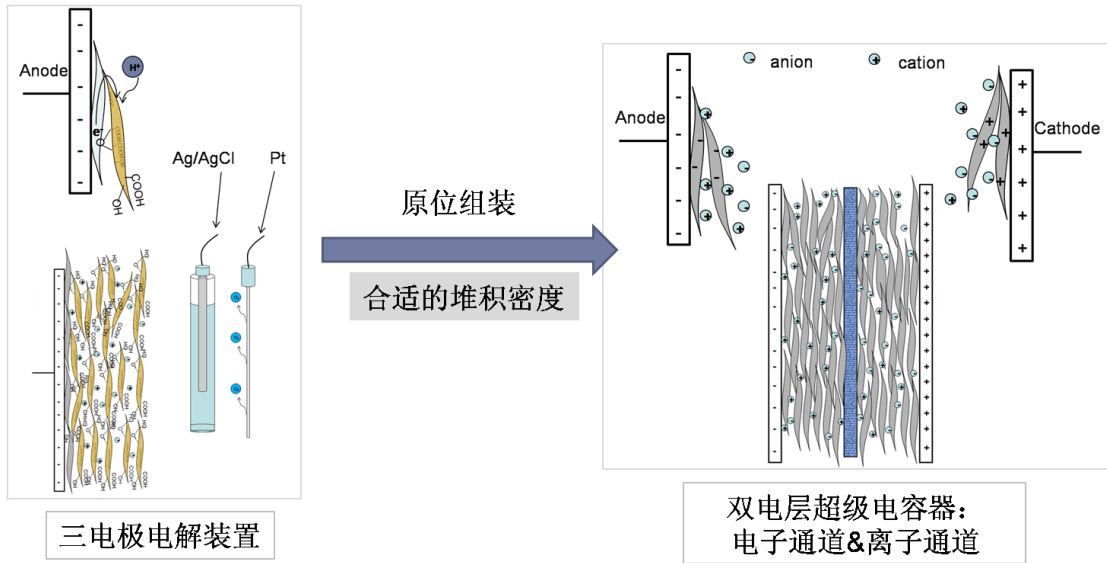


图 21. 电化学原位组装超电容电极

实验也证明这种原位电化学法加工出的电极确实比烘干后的材料有优势，并且相比之前三维石墨烯，我们用 GO 的涂膜层来替代，不论是电极机械强度、电容体积密度抑或是加工方法的普适性，都比以前三维石墨烯材料要有优势的多。在此基础上，我们又结合最近比较热门的“可穿戴”设备题材，以金属网作为集流体骨架制成超电容腰带，应该说这还是一个相当不错的发展方向。



图 22. 皮带式的可穿戴超电容模型与未来方向

这项工作在最近整理完成发表在《Nanoscale》上，对超电容有兴趣的同学可以去围观下。

由于当时忙着准备毕业论文和工作等诸多杂事，很多实验都是指导师弟去进行的，结果意外发现一个科研好苗子。

这里要花点笔墨讲我的这位师弟小宇，小宇是我们系一位本科生，有点小胖，很憨厚，性格好的真心赞。他一开始跟我做氧化石墨烯薄膜方面的探索，有时候他会持续个把小时盯着泡泡膜在琢磨，所以我果断得出结论——他有科研潜质。为什么呢？

如果能够长时间的观察一个实验，那么说明他的观察力和想象力很优秀，他肯定是有思考的，（想我当初就是经常这么过来的，呵呵，自夸下）反正他不可能在那发呆或者是睡着吧？并且他还能够提出自己的看法或者是尝试的一些想法；研究内容从传感器到电池领域，展现了优秀的自学能力。总之，就是很靠谱的科研新生力量。

所以有时候觉得很有趣，在我即将离开实验室的时候能看到仿佛当年自己刚进实验室时好奇探索的情景，这大概就是缘分吧。师弟想出国深造，这大概是科大绝大多数本科生的想法了。（虽然我和导师从情感上都想要挽留他，但也发自内心地希望他能有个更高的平台）对于锂电池方向很感兴趣，2015年可能会申请国外相关方向的课题组，如果恰好有这方面课题组，并且准备招人的话不妨联系他，我还是强力推荐的，另外他现在也已经有不错的文章了。



石墨烯往事（九）插曲——和通用电气（GE）的故事

这里需要讲讲和通用电气的一些接触经历，因为在石墨烯方面的很多工作都曾作为参赛资料参加了通用电气基金会的科技创新大赛，并多次获奖。这也是一个向其他人展示自己的思想和科研思路，并向他们展示石墨烯材料的过程，对我来讲也是一次非常重要的锻炼机会。我很想知道在那些不做炭材料研究的科学前辈眼里，石墨烯是一个怎么样的材料，尤其是能够与代表了工业技术高大上的 GE 前辈们面对面。同样的，我想现在做石墨烯的很多同学甚至老师，也依然会很在意其他人的看法和观点吧。

在很久之前听说过通用电气，只知道它是世界 500 强，最大的电器设备制造和相关技术服务的公司；反正很厉害，距我很遥远。最初有机会接触到通用电气是在 2011 年的通用电气基金会科技创新大赛，当时到处找可以申请的奖学金，正好从导师那里听说有这么个活动。所以果断积极参加，实际上很简单，只要你将自己的研究计划写出来就可以了，甚至于不是要求你必须正式发表了。负责基金会科技创新大赛的是香港国际教育基金会的 Wallace（吴茂勤）先生，他性格非常好，很好打交道的。这个大赛每年举办一期，具体信息可以去以下网页查询，也可以邮件询问网页上的邮箱。

http://www.iie.org/Offices/Hong-Kong/Scholarship_Programs/GE-Foundation-TECH

应该说这个大赛是一个很好的认识 GE 和走进 GE 的平台，获奖者除了有丰厚的奖金，还可以参观通用电气中国研发中心并和里面的前辈高人交流学习；我也是在参观了研发中心后才更多的了解 GE，发现爱迪生竟然是公司的早期创始人。公司涵盖了从能源、医疗、交通、金融、水处理、航空等等诸多领域，GE 在中国的理念就是“在中国，为中国”，GE 研发中心的总裁是科大的骨灰级大师兄陈向力博士，另外还有吕师兄等科大校友的身影，倍感亲切和温馨。

大赛里我们还认识了其他学校的小伙伴们，了解同为理工科学校里研究生生活和学习的的面貌，交流从科研到出国和就业等方面的信息；由于参赛范围很广泛，包含了诸多研究领域的同学，每个人都有自己独特的想法，应该说对我们相互之间启发思路还是很有帮助的。至今还是很嫉妒清华的同学，感觉在清华的话，科研项目和经费都不是事，从来都是钱找上门的，只需要负责挑项目就可以……

我当然不忘自己的本行，问 GE 里的科学家是怎么看石墨烯的？GE 有可能会做石墨烯方面的研究吗？毕竟从学术到股市宣传得都很火。可惜前辈们的回答是如果这个材料确实有大的市场，才会考虑去研究。可见，GE 的研发中心虽然也有从基础到应用

的一系列科研，但是和高校差别还是很大的，具有典型的市场导向性在里面。从某种意义上讲，这也是一种高度的自信，如果某些新技术通过评估后确实值得研究，他们就能够快速组织团队进行攻关，在强大的技术和人才积淀上能够快速成为新技术的领导者。高校的科研重视的是技术上的创新，而在 GE 这种创新只是最起码的门槛，很多时候做的都是把市场、产品、工程和科研结合在一起的系统性创新。

当然，要想去领略 GE 的魅力，GE 基金会科技创新大赛是条不错的途径，现在大赛所开放的学校已经有 15 所理工科（包括香港科技大学），感兴趣的小伙伴可以去看看自家学校在里面没。托通用电气基金会和国际教育基金会的福，这也算是帮 Wallace 搞点宣传工作吧；还有就是当时吕师兄伸出橄榄枝的时候纠结得放弃了，有点遗憾，大概是自己和石墨烯的尘缘未了吧，在这里一并记下。



石墨烯往事（十）答辩和总结

2014年6月，博士论文答辩。答辩前有点担心自己时间把握不住，害怕超时；幸运的是，我是最后一个答辩。面对台下这么多观众的时候，渐渐找到感觉，发现讲起来还是挺流畅的。

11. 结论



石墨烯材料的化学调控

石墨烯材料的性能研究

石墨烯材料的组装

研究工作在以下方面取得进展：

石墨烯材料的电导率
200—6500—28000S/m

石墨烯材料的加工方法
3D, 2D, ERGO (1-3D)

基于石墨烯的器件与应用
LIB, EDLS, TCF,
MFC, Zn-GO

47

图 23. 博士论文答辩 PPT 的结论部分

“你做了这么多的工作，那么你觉得哪项工作是你的得意之作，最重要的工作，或者说是对国际同行影响最大的工作？”评委席上的张老师提问。

“您这个问题我记得当时实验室一位师兄答辩的时候就问过，刚才我就在猜您今天可能也还会问，呵呵……”

可见，听课题组师兄师姐的答辩还是很有帮助的，哪天就遇到一样的问题了。

“事实上，我个人最喜欢的工作就是泡泡模板法制备石墨烯薄膜的这项工作，可是现在回头看当初微波法制备石墨烯的工作，那项工作虽然很粗糙但对我的影响却很大，当时发现那个现象的时候还兴奋的以为能发《Science》了，呵呵，当时什么也

不懂……但是第一篇工作确实给我很大的信心，让我能够继续在这个领域立足研究下去，所以也是很重要的。也许对于同行来说，三维石墨烯和电化学加工氧化石墨烯等方面的工作会对他们有大启发，可是如果没有开始时候的信心，或许也就不会有后续的研究了。所以我觉得，我做的每项工作都很重要！”我觉得说出了自己当时的心声。……听到掌声……我愣了一下。

“你做的工作很漂亮，基本符合到我们学校当特任教授的条件了。”有评委这样称赞，张老师笑着说“他给你发 offer 了！”

“真的是很高的评价”，当时我心里这么想，真的很开心；不过嘴上我还是这么说的“我想到企业里去做研发。”（后来才从导师那里听说人家是认真的，我#¥%&*, 纠结完之后还是觉得有必要在企业里去学习提升自己的眼界。）

另外，有评委表示，“现在的小孩子论文致谢都写得这么好”。（以下放上我博士论文的致谢片段）

“在科大的五年硕博连读即将结束，博士毕业论文完成的时刻，再回首本科时光，转眼我已在科大将近9年了，而来这个实验室也已经过去6年。作为一位“土著”的科大人，感谢母校这些年来的培育！依然记得当时第一次做纤维素水凝胶课题时，发现有趣的实验现象后的激动心情，跑去和闫老师讨论其中的原理；也记得第一次接触石墨烯，向王晓平老师组同学一起切磋学习；记得第一次李老师教自己扫原子力显微镜，看到单层氧化石墨烯时心里满满的希望；记得第一次发现溶剂热还原氧化石墨烯后，和闫老师一起心情激动地分析研究；记得第一篇论文送审时，心情忐忑地等待消息，以及论文被接受后长舒口气和升起的成就感；记得自己一次次的拉GO泡泡膜破碎，却依然怀着希望继续尝试，飞溅的GO液体让实验服都变成了灰色……。在实验室里，在石墨烯研究中，留下了很多终生都难以忘记的故事。”

感谢各位能够耐心读到这里，我将博士论文答辩时候的PPT内容放上和大家分享。

石墨烯往事（十一）开启新的探索

不少人曾问我为什么不出国去做博后，回来后在高校做学术，应该说这确实是一条被无数人证明过切实可行的路。不过想到自己在学术圈里做研究很多时候都是为了创新而创新时就替自己捏把汗，很多科研工作的基础我们都是依据别人的文章，而自身却没有更加近距离的接触那些应用；大概这也是我和其他小伙伴当时容易陷入迷茫兼发牢骚状态的重要原因；往大了讲，在科学网上每过一段时间就会看到关于文章与科研的讨论。或许走出这个圈子，能见识到更多真实的情况吧。

另外一点也是比较重要的原因，现在的很多科学研究已经不再像 19 世纪以前那样，科学家是凭着骑士精神在未知世界里驰骋纵横，很多时候都是单打独斗的局面。今天的很多重要研究都是建立在先进的设备和比较庞大的团队基础上，科学精神当然也是需要的，但是资金对科学研究工作的影响力正在日益加深。如何整合资源以及如何创新是今日科学发展的两大主题。而在现阶段的中国，面临转型需要的企业对于将资源转换成科技成果这样的努力也是充满热情。

在高校做研究的时候，常常想要是能帮企业做点东西就能够知道自己工作到底有多少价值了。可惜身在高校不知企业事，既然如此，那么就干脆到企业中去学习锻炼一把好了。至少对于企业里的研发人员来说，我对高校里面的情况还是比较了解的。“换一个视角，就会有新的发现。”这也是石墨烯研发过程中的体会。面对着全新的开始，我常常想到当初刚进实验室面对石墨烯科研时的那段经验。或许这段探索的过程和自己所预计的会不一样，可是当回过头来再看时，发现一路走来的风景又是别样的美丽。

为什么会选择这个企业，或许是因为缘分，当时也是碰巧在论坛上看到盘固集团招聘石墨烯研发负责人的消息（当然现在已经不是单纯地做石墨烯了）。或许心里对石墨烯有些执念，放不下，既然有机会当然要好好努力一把。还有一点，那就是感受到公司里的勃勃生机，尤其是在公司董事长张总身上。我当时评价张总就像一个园丁，兴趣盎然地守护着一片苗圃，这里既有许多新项目，也有更多一道成长的年青人。

结语：

你高兴地努力伸手去摘枝头的果实，我微笑地守护着正在发芽的种子。

（全文完）