

氟化石墨烯的研究及其在表面处理方面的应用进展

白瑞, 赵九蓬, 李垚, 牛永安, 张鑫, 寇玉洁

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 引用近几年的国内外参考文献对氟化石墨烯的制备方法、表征方法(透射电镜、X射线衍射和红外光谱)进行详尽的综述,并介绍了氟化石墨烯在研究中所遇到的难题。最后对氟化石墨烯在表面涂层的应用和其他领域的应用以及未来发展进行了展望。

关键词: 石墨烯; 氟化石墨烯; 制备; 表征; 应用

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)01-0131-06

Research of Fluorinated Graphene and Its Applications in Surface Treatment

BAI Rui, ZHAO Jiu-peng, LI Yao, NIU Yong-an, ZHANG Xin, KOU Yu-jie

(Centre for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Objective Domestic and international references in recent years were reviewed in detail on the preparation methods and characterization methods (transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Infrared spectroscopy) of fluorinated graphene. In addition, the challenges in the research of Fluorinated graphene were introduced. Finally, the application of Fluorinated graphene in surface coating and other areas and its future were prospected.

KEY WORDS: graphene; fluorinated graphene; preparation; characterization; application

石墨烯是一种新型的且只有1个原子厚度的二维碳纳米结构,近几年它在实验和理论方面引起了科学研究者广泛的关注^[1-2]。石墨烯独特的纳米结构使其在一些技术领域有潜在的应用前景,如纳米电子学、传感器、纳米复合材料、超级电容器以及储氢材料^[3-4]。最近一些研究者通过对石墨烯进行化学修饰来调节该材料的化学性能和电性能。例如,在石墨烯电子能带结构中引入带隙可以扩展其在微电子领域中的应用^[5]。此外,石墨烯功能化可以形成一系列的石墨烯衍生物,利用其对不同分子的选择性响应开启了新的传感器应用时代^[6-8]。

目前,石墨烯衍生物主要有三大类:氧化石墨烯

(GO)^[9-12]、氢化石墨烯^[13]以及最新发现的氟化石墨烯(FG)^[14-17]。氟化石墨烯可认为是石墨烯部分氟化或全部氟化的结果^[18],它保留了部分石墨烯的 Sp^2 结构和自身的 Sp^3 结构。氟化石墨烯是一种二维平面结构,其中碳原子和氟原子是以共价键的形式结合的。作为石墨烯的新型衍生物,氟化石墨烯具有表面能低、疏水性强及带隙宽等优异的物理化学性能^[19]。同时,氟化石墨烯还具有耐高温、耐腐蚀性、耐摩擦性、化学性质稳定和优异的润滑性,因此可广泛用于高温涂层、抗磨润滑涂层以及耐腐蚀涂层。此外,氟化石墨烯这些独特的性能使其在纳米电子器件、光电子器件以及热电装置等领域具有潜在的应用前

收稿日期: 2013-11-15; 修订日期: 2013-12-15

Received: 2013-11-15; Revised: 2013-12-15

作者简介: 白瑞(1988—),女,陕西榆林人,硕士研究生,主要从事聚酰亚胺/氟化石墨烯复合薄膜的制备及其性能的研究。

Biography: BAI Rui (1988—), Female, from Yulin, Shaanxi, Master, Research focus: preparation and performance study of fluorinated graphene/polyimide composite films.

景^[20—22]。

1 氟化石墨烯的制备

氟化石墨烯的研究尚处于起步阶段。截止目前为止,已报道的氟化石墨烯的制备方法主要可以归纳为 2 种:化学反应法和物理剥离法。这 2 种方法均存在各种各样的缺点,而且都不成熟,因此,还需进一步的研究探索。

1.1 化学反应法

利用氟化剂的氟化作用是合成氟化石墨烯最常规的方法。俄罗斯专家 L. G. Bulusheva^[23]所在实验室采用 2 种方法来获得氟化石墨和氟化碳纳米管:一种是在常温下采用 BrF_3 为氟化剂进行的;另一种是在高温下(200 ℃)进行的,即在密封的聚四氟乙烯反应器中通 F_2 使其氟化。第 2 种方法对 F_2 的纯度要求非常高,且 F_2 价格昂贵。Viktor G. Makotchenko 等^[24]人首先采用 ClF_3 对石墨进行氟化获得氟化石墨,再将氟化石墨进行高温热膨胀,从而获得了氟化石墨烯。这种氟化石墨烯结构并不是理想的单层或少数层,而是类似于膨胀石墨片层堆积在一起。Wang Jin-qing^[25]研究小组以氧化石墨烯和氟化氢为原料,通过水热法制得了片层很薄的氟化石墨烯。反应原理是首先通过 HF 和氧化石墨反应,氟原子接枝到氧化石墨烯表面,再通过反应釜高压高温的条件将含氟的氧化石墨烯还原。该研究小组还发现通过控制不同反应温度、不同反应时间以及不同用量,可以调节氟原子在氧化石墨烯上接枝率。最终确定当温度为 180 ℃、反应时间为 30 h、 HF 用量为 0.5 mL 时, F, C 原子比最高可达 0.32。R. R. Nair^[26]课题组尝试在高压下氟化单层石墨烯膜,采用石墨烯纸代替石墨烯膜,但是情况不理想。此外,Matteo Bruna^[27]课题组以天然石墨为原料采用电化学夹层技术方法对石墨进行化学修饰。Ruoff^[28]和 Virginia Wheeler^[29]等人分别采用借助激光法和等离子体法成功获得了氟化石墨烯。由于从氟化石墨中获得氟化石墨烯仅仅通过机械剥离的方法很难得到单层的或者少数片层的氟化石墨烯^[30—32],因此,Wang Xu^[33]研究发现了一种新型的、直接的方法可以获得大量高度氟化的而且少数层的氟化石墨烯。该方法以较大表面积的蜂窝状氧化石墨烯和最具有活性的 F_2 为原料,整个反应过程在不锈钢密封室进行,反应初始通氮气排除反应室

中氧气和水分,然后在室温下通 N_2/F_2 的混合气体,最后以 4 ℃/min 的升温速度加热至 180 ℃使其氟化。通过控制 F_2 的浓度可以获得不同氟化度的氟化石墨烯。实验结果表明 F, C 原子比最高可达 1.02,而且所得产物中约有 10% 为单层的氟化石墨烯,其余层数约为 2~5 层。

化学法制备氟化石墨烯主要存在以下问题:首先氟化剂有剧毒性,对环境污染严重,而且价格昂贵提高了生产成本;此外化学法对实验设备、实验条件要求苛刻,必须在密封的耐腐蚀的情况下进行。因此,化学法实现氟化石墨烯简单、友好、大量的制备还需攻克一系列技术问题。

1.2 物理剥离法

目前,制备氟化石墨烯比较常用的方法是液相剥离法和机械剥离法,液相剥离最初是用来制备石墨烯的。2010 年, R. R. Nair 课题组采用机械剥离氟化石墨的方法制备了氟化石墨烯,但是所得到的氟化石墨烯尺寸比较小,结构也遭到了破坏。Withers F^[34]等人首先是将氟化比较完全的天然石墨作为原料,然后将氟化石墨置于传统的 Si/SiO_2 衬底上通过机械剥离来获得氟化石墨烯片层。这种方法制备的氟化石墨烯片层与相同方法下制备的石墨烯比较要小得多。与机械剥离相比而言,液相剥离温和可控。氟化石墨层间距约为 6.1 Å,氧化石墨层间距约 7 Å,甚至更大。由此发现,氟化石墨层间距接近于氧化石墨烯。与石墨相比,由于氟化石墨拥有更小的层间作用力,采用液相超声剥离显得更容易,且对产品形貌损坏更小,因此可以借鉴剥离氧化石墨的方法^[35—41]。中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室研究人员在氟化石墨烯制备及其性能研究方面取得了重大进展。该课题组^[42]利用商业的氟化石墨为原料、N-甲基吡咯烷酮为插层试剂,通过加热使插层剂具有足够的能量进入到氟化石墨层间距中,再利用超声处理从而获得了较高质量的氟化石墨烯,制备过程如图 1 所示。该小组发现超声时间过长以及超声功率太大均会破坏氟化石墨烯的片层结构。Zhang Min^[43]采用将氟化石墨分散在乙醇溶剂中进行超声处理得到氟化石墨烯悬浮液,并通过旋涂法将其涂覆在处理过玻璃基板上,从而获得了疏水性和透光性良好的涂层。此外通过控制旋涂速率可以调节涂层的厚度、透光性以及其它性能。研究发现在涂层质量密度为 0.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,其接触角可达 123°,透光率可达

92% 以上。Fedorov V E^[44] 通过将 被 ClF_3 氟化的膨胀石墨与甲醇溶剂混合并超声一段时间,发现可以得到分散良好的溶液,而且超声时间越长,分散性越稳定。采用特殊的滤膜将其过滤可以得到棕色的薄膜,最后采用物质的量浓度为 3 mol/dm^3 的 NaOH 溶液将滤膜溶解掉并用水洗涤,由此获得了漂浮在水面上的氟化石墨烯薄膜,最后采用合适的衬底将其转移。Radek Zboril^[45] 和 Chang Hai-xin^[46] 分别在环丁砜有机溶液和 1-正丁基-3-甲基咪唑溴化物离子液体中对氟化石墨进行液相超声从而获得了片层较薄的氟化石墨烯。

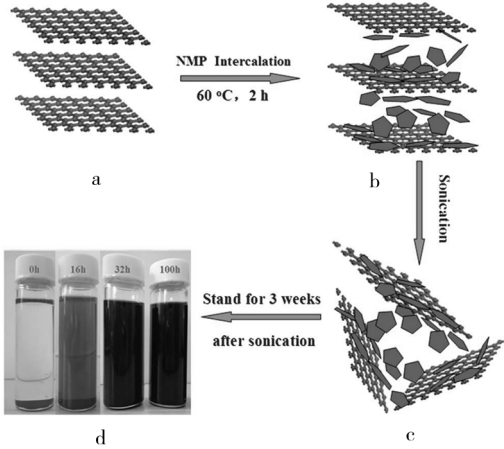


图 1 NMP 插层超声剥离制备氟化石墨烯分散液过程示意
Fig. 1 A schematic illustration of the NMP intercalation and exfoliation fabrication processes for FG dispersions

与化学法氟化石墨烯的方法相比较,液相剥离法主要有两大突出的优点:采用商业的氟化石墨原料替代了价格昂贵的石墨烯;该方法对技术设备要求简单而且方便(绝大部分仅通过超声清洗器即可),更易于大量生产。

目前用于氟化石墨烯分散的溶剂大多为环丁砜、溴化 1-丁基-3-甲基咪唑、N-甲基吡咯烷酮和 N,N-二甲基甲酰胺,这些溶剂中有些有毒,难以去除,甚至有还原氟化石墨烯使其脱氟的作用。因此,在剥离过程中溶剂发挥着重要的作用,选择适当的溶剂仍在探索中。

2 氟化石墨烯的表征

2.1 透射电子显微镜 (TEM)

TEM 是表征氟化石墨烯形貌和晶体结构的最直观、最有效工具之一。氟化石墨烯的透射电镜图如图

2 所示,颜色较深的位置片层较多,浅色部分被认为层数较少。图 2a 中可以明显观察到氟化石墨烯为透明的,且只有少数层,另外看到有一些不规则小片层覆盖在大的氟化石墨烯表面。这是由于溶剂在蒸发过程中小的单层和少数层的氟化石墨烯片层重聚造成的。从图 2b 中显然看到单层的氟化石墨烯不是一个平整的平面,而是有一定的褶皱。

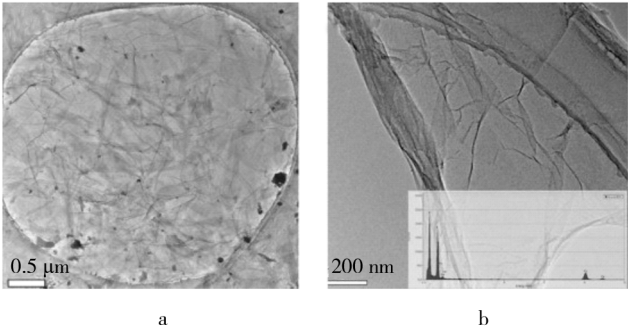


图 2 氟化石墨烯的透射电镜图
Fig. 2 TEM and HRTEM images of FG

2.2 X 射线衍射 (XRD)

水热法制备氟化石墨烯是以氧化石墨烯和氢氟酸为原料,由于原料制备中氧化不完全或反应过程中还原不彻底会产生一些副产物,如石墨、氧化石墨、石墨烯。石墨 (GR)、氧化石墨烯 (GO)、石墨烯 (HGS) 以及氟化石墨烯 (FGS) 的 XRD 图如图 3 所示。石墨在 26.4° 处有一个很尖锐的衍射峰,说明石墨烯的规整度非常高,由布拉格衍射方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知,石墨烯层间距为 0.34 nm 。石墨转化为氧化石墨烯,可以观察到衍射峰下移到 11° ,对应层间距为 0.8 nm ,这是由于一些含氧官能团插入层间距中所造成的。同时,在 GO 的 XRD 曲线中,还可以观察到在 23.6° 处有一个宽而弱的衍射峰,表明一部分氧化石墨烯不全受含氧官能团的的相互作用。当氧化石墨烯在高

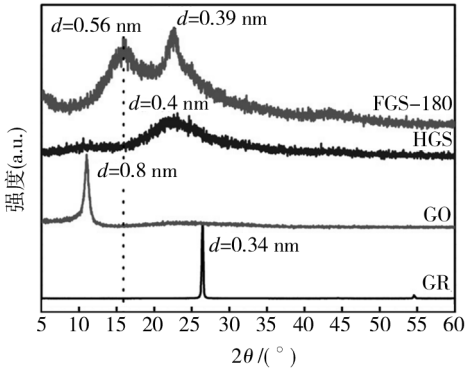


图 3 石墨、氧化石墨烯、石墨烯和氟化石墨烯 XRD 图
Fig. 3 Typical XRD patterns of GR, GO, HGS and FGS samples

温高压下处理后, 11° 处的衍射峰消失, 而在 22.04° 处出现一个宽峰, 层间距为 0.4 nm , 表明氧化石墨烯中的含氧官能团已去除, 制备了层数较少的石墨烯。氟化石墨烯曲线中我们看到在 $2\theta = 15.8^\circ$ 处出现一个新的衍射峰, 对应层间距为 0.56 nm , 该峰是六方晶系 (001) 晶面的衍射峰。

2.3 红外光谱图 (FTIR)

不同超声时间下的氟化石墨烯的 FTIR 图谱如图 3 所示。可以看出, 氟化石墨原料中, $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰、 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰和变形振动峰分别出现在 $1642, 3436, 1392\text{ cm}^{-1}$, 而 1212 cm^{-1} 和 1084 cm^{-1} 处对应的是 CMP 有机溶剂中剥离后。随着超声时间的延长, CF_2 基团所对应的伸缩振动峰逐渐减弱甚至消失。同时, $\text{C}-\text{F}$ 官能团所对应的振动峰强度减弱。相反, 芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 官能团所对应的振动峰强度逐渐增加, 由此表明氟化石墨烯恢复芳香烃结构主要是由于一部分 $\text{C}-\text{F}$ 基团的分解。

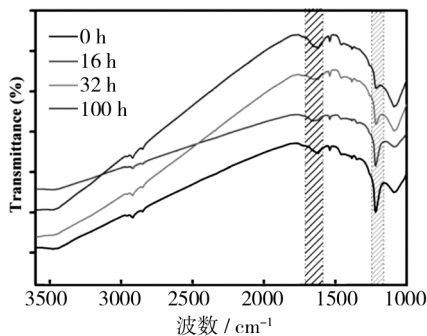


图4 不同超声时间下的氟化石墨烯 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of FG obtained at different sonication times

3 氟化石墨烯表面处理应用进展

聚四氟乙烯 (又叫特氟龙) 是目前应用非常广泛的一种材料, 而氟化石墨烯实际上是特氟龙的一种特殊结构。氟化石墨烯这种新材料不仅具有特氟龙那样的化学稳定性和耐高温性, 而且它表面自由能低, 具有疏水疏油性, 这种特殊的表面物理性质在防污、防水、防油以及自清洁领域得到广泛应用。例如, 可替代特氟龙用于生产不粘锅表面的耐高温涂层以及各种热交换器、换热器上的耐高温防腐涂层^[47]。目前国内外报道最多的是有机耐高温防腐涂层, 但是其耐高温性差, 而且涂层表面容易存在一些细孔和微区, 水分子及空气中的氧通过微区扩散到基底表面造成腐蚀。因此采用无机耐高温防腐涂层代替有机涂层

或者有机—无机掺杂的方法制备高温耐防腐涂层已经成为一种趋势^[48—50]。此外还可以通过给橡胶掺杂一定量的氟化石墨烯来提高橡胶的耐摩擦性和耐老化性, 用来生产轮胎、密封垫圈等产品。

在高温涂层的应用中, 氟化石墨烯和聚四氟乙烯存在同样的问题。即表面不易润湿, 同时溶解度参数与一般胶黏剂的溶解度参数差值较大, 界面间难于任意相互扩散, 分散性差等原因, 而难产生紧密的粘附, 被认为是一种难粘材料, 因此限制了其应用。为了改进粘接性能, 对聚四氟乙烯表面处理方法进行了很深的研究。目前国内外解决聚四氟乙烯的粘结主要是先通过表面活化提高表面能, 改善表面活性, 降低接触角, 再选用适宜的胶黏剂进行粘接, 来达到所需的粘接需求。常用的表面处理方法有化学处理法、高温熔融法、辐射接枝法、准分子激光处理法、等离子体法等。此外, 氟化石墨烯难以大量制备的问题一直是国内外致力研究的热点。目前还没有一种合适的方法来获得大量的氟化石墨烯, 而且单层的氟化石墨烯涂层较难转移, 尚没有找到一种理想的衬底。

4 展望

除上述应用外, 氟化石墨烯还可调节的宽能带 ($0\sim3\text{ eV}$), 在光电子和电子领域应用广泛。有专家提出, 可以利用氟化石墨烯的超薄性有望生产出透明的电子设备等。随着对氟化石墨烯的探索, 其应用领域也正在一步步地开拓出来。

氟化石墨烯自诞生以来, 不论是在制备方面还是在应用方面均取得了重大的进展, 但是目前想要实现大规模地制备单层、氟化度较高氟化石墨烯还存在许多问题, 需不断探索研究。此外, 氟化石墨烯分散比较困难, 虽然采取了一些措施 (加表面活性剂、超声等), 仍然没有完全解决这个问题。随着氟化石墨烯的深入研究, 其应用也将受到广泛的关注。相信未来氟化石墨烯不管在理论研究还是应用方面都将大放异彩。

参考文献

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The Rise of Graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183—191.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004(306): 666—669.

- [3] 张文毓,全识俊. 石墨烯应用研究进展[J]. 技术综述, 2011(5):6—11.
ZHANG Wen-yu, QUAN Shi-jun. Application Research Progress of Graphene[J]. Technology Review, 2011(5):6—11.
- [4] 梁爽,赵孝文,王刚毅. 石墨烯的制备及应用进展[J]. 黑龙江科学, 2013, 4(3):58—61.
LIANG Shuang, ZHAO Xiao-wen, WANG Gang-yi, et al. Study Progress of Preparation and Application of Graphene[J]. Heilongjiang Science, 2013, 4(3):58—61.
- [5] ELIAS D C, NAIR R R, MOHIUDDIN T M G, et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Grapheme[J]. Science, 2009, 323(5914):610—613.
- [6] CUI Y, KIM S N, JONES S E, et al. Chemical Functionalization of Graphene Enabled by Phage Displayed Peptides[J]. Nano Letters, 2010, 10(11):4559—4565.
- [7] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The Chemistry of Graphene Oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1):228—240.
- [8] LEE S H, LEE D H, LEE W J, et al. Tailored Assembly of Carbon Nanotubes and Graphene[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(8):1338—1354.
- [9] ZHU Yan-wu, MURALI Shanthi, CAI Wei-wei, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(35):3906—3920.
- [10] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S B T, et al. Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-treated Graphene Oxide Nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44(15):3342—3347.
- [11] EDA G, CHHOWALLA M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin Film Electronics and Optoelectronics[J]. Advanced Materials, 2010, 22(22):2392—2415.
- [12] KIM J E, HAN T H, LEE S H, et al. Graphene Oxide Liquid Crystals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(13):3043—3047.
- [13] SOFO J O, CHAUDHARI A S, BARBER G D. Graphane: A Two-dimensional Hydrocarbon[J]. Physical Review B, 2007, 75(15):153—401.
- [14] LEENAERTS O, PEELAERS H, HERNANDEZ-NIEVES A D. First-principles Investigation of Graphene Fluoride and Graphene[J]. Physical Review, 2010, 82:195—436.
- [15] ROBINSON J T, BURGESS J S, JUNKERMEIER C E, et al. Properties of Fluorinated Graphene Films[J]. Nano Letters, 2010, 10(8):3001—3005.
- [16] OKOTRUB A V, BABIN K S, BULUSHEVA, et al. Interaction of NH_3 with Reduced Surface of Graphite Fluoride C_2F [J]. Phys Status Solidi B, 2010, 11(12):3039—3042.
- [17] ZBOŘIL R, KARLÍČKY F, BOURLINOS A B, et al. Graphene Fluoride: a Stable Stoichiometric Graphene Derivative and Its Chemical Conversion to Graphene[J]. Small, 2010, 6(24):2885—2891.
- [18] DUBOIS M, GUÉRIN K, PINHEIRO J P, et al. NMR and EPR Studies of Room Temperature Highly Fluorinated Graphite Heat-treated under Fluorine Atmosphere[J]. Carbon, 2004, 42(10):1931—1940.
- [19] BETTINGER H. F. Experimental and Computational Investigations of the Properties of Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. ChemPhys, 2003, 4(12):1283—1289.
- [20] WHEELER V, GARCES N, NYAKITI L, et al. Fluorine Functionalization of Epitaxial Graphene for Uniform Deposition of Thin High- κ Dielectrics[J]. Carbon, 2012, 50(6):2307—2314.
- [21] WANG Z F, WANG J Q, LI Z P, et al. Cooperatively Exfoliated Fluorinated Graphene with Full-color Emission[J]. RSC Adv, 2012(2):11681—11686.
- [22] HUANG W X, PEI Q X, LIU Z S, et al. Thermal Conductivity of Fluorinated Graphene: a Non-equilibrium Molecular Dynamics Study[J]. Chem Phys Lett, 2012, 552(12):97—101.
- [23] BULUSHEVA L G, FEDOSEEVA Yu V, OKOTRUB A V, et al. Stability of Fluorinated Double-walled Carbon Nanotubes Produced by Different Fluorination Techniques[J]. Chem. Mat., 2010(22):4197—4203.
- [23] CHOI B G, PARK H S, PARK T J, et al. Solution Chemistry of Self-assembled Graphene Nanohybrids for High-performance Flexible Biosensors[J]. Acs Nano, 2010, 4(5):2910—2918.
- [25] WANG Zhao-feng, WANG Jin-qing, LIU Xiao-hong, et al. Synthesis of Fluorinated Graphene with Tunable Degree of Fluorination[J]. Carbon, 2012(50):5403—5410.
- [26] NAIR R R, REN W C, JALIL R. Fluorographene: a Two Dimensional Counter part of Teflon[J]. Small, 2010, 6(24):2877—2884.
- [27] MATTEO Bruna, BARBARA Massessi. Synthesis and Properties of Monolayer Graphene Oxyfluoride[J]. J Mater Chem, 2011(21):18730—18737.
- [28] LEE W H, SUK J W, CHOU H, et al. Selective-Area Fluorination of Graphene with Fluoropolymer and Laser Irradiation[J]. Nano Lett, 2012, 12(5):2374—2378.
- [29] VIRGINIA Wheeler, NELSON Garces, LUKE Nyakiti, et al. Fluorine Functionalization of Epitaxial Graphene for Uniform Deposition of Thin High- κ Dielectrics[J]. Carbon, 2012(50):2307—2314.
- [30] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, et al. Two-di-

- mensional Atomic Crystals [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005(102):10451—10453.
- [31] CHENG S H, ZOU K, OKINO F, et al. Graphene: Evidence of a Two-Dimensional Wide Bandgap Semi-conductor [J]. *Phys Rev B*, 2010(81):205435—205439.
- [32] WORSLEY K A, RAMESH P, MANDAL S K, et al. Soluble graphene Derived from Graphite Fluoride [J]. *Chem Phys Lett*, 2007(445):51—56.
- [33] WANG Xu, DAI Yun-yang, GAO Jie, et al. High-yield Production of Highly Fluorinated Graphene by Direct Heating Fluorination of Graphene-oxide [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013(5):8294—8299.
- [34] WITHERS F, DUBOIS M, SAVCHENKO A K. Electron Properties of Fluorinated Single-layer Graphene Transistors [J]. *Phys Rev*, 2010(82):73403—73406.
- [35] 沈明, 张天友, 张东. 氧化石墨烯剥离方法的研究进展 [J]. *炭素*, 2009(3):13
- SHEN Ming, ZHANG Tian-you, ZHANG Dong. Review of Exfoliation Methods of Graphene [J]. *Carbon*, 2009(3):13.
- [36] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of Graphene-based Nanosheets Via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7):1558—1565.
- [37] RUI Hao, WEN Qian. Aqueous Dispersions of TCNQ-anion-stabilized Graphene Sheets [J]. *Chem Commun*, 2008, 48(12):6576—6578.
- [38] YENNY Hernandez, VALERIA Nicolosi, MUSTAFA Lotya, et al. High-yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008(3):563—568.
- [39] KHAN U, PORWAL H, O'NEILL A, et al. Solvent-exfoliated Graphene at Extremely High Concentration [J]. *Langmuir*, 2011, 27(15):9077—9082.
- [40] O'NEILL A, KHAN U, NIRMALRAJ PN, et al. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents [J]. *Phys Chem C*, 2011, 115(13):5422—5428.
- [41] COLEMAN J N. Liquid-phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene [J]. *Adv Funct Mater*, 2009(19):3680—3695.
- [42] GONG Pei-wei, WANG Zhao-feng, WANG Jin-qing, et al. One-pot Sonochemical Preparation of Fluorographene and Selective Tuning of Its Fluorine Coverage [J]. *Mater Chem*, 2012(22):16950—16956.
- [43] ZHANG Min, MA Yao-chen, ZHU Yin-yan, et al. Two-dimensional Transparent Hydrophobic Coating Based on Liquid-phase Exfoliated Graphene Fluoride [J]. *Carbon*, 2013(63):149—156.
- [44] FEDOROV V E, GRAYFER E D, MAKOTCHENKO V G, et al. Highly Exfoliated Graphite Fluoride as a Precursor for Graphene Fluoride Dispersions and Films [J]. *Croat Chem Acta*, 2012, 85(1):107—112.
- [45] ZBOŘIL Radek. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and Its Chemical Conversion to Graphene [J]. *Small*, 2010, 6(24):2885—2891.
- [46] CHANG Hai-xin, CHENG Jin-sheng, LIU Xu-qing, et al. Facile Synthesis of Wide-Bandgap Fluorinated Graphene Semiconductors [J]. *Chem Eur J*, 2011(17):8896—8903.
- [47] 鲍光辉, 亢世江, 卢屹东, 等. 耐磨耐高温涂层无机胶粘涂层制备及研究 [J]. *表面技术*, 2006, 35(5):18—20.
- BAO Guang-hui, KANG Shi-jiang, LU Yi-dong, et al. Preparation and Study of the Antiwear and Heat-resisting Inorganic Adhesive Coating [J]. *Surface Technology*, 2006, 35(5):18—20.
- [48] 王彬, 苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展 [J]. *装备环境工程*, 2012, 9(2):64—68
- WANG Bin, SU Yan. Research Progress in Atmospheric Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Aluminum Alloy [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 9(2):64—68.
- [49] 迟来俊, 樊自拴, 肖旭东, 等. 热喷涂高温抗氧化耐磨损涂层的研究 [J]. *表面技术*, 2009, 38(2):37—41.
- CHI Lai-ju, FAN Zi-shuan, XIAO Xu-dong, et al. Study on Thermal Sprayed Coating with High-temperature Oxidation Resistance and Wear Resistance [J]. *Surface Technology*, 2009, 38(2):37—41.
- [50] 胡平东, 季锡林, 姜蜀宁, 等. 纳米 TiC 涂层的制备技术研究 [J]. *表面技术*, 2004, 33(2):19—21.
- HU Dong-ping, JI Xi-lin, JIANG Shu-ning, et al. Research on Preparation of Nano TiC Coating [J]. *Surface Technology*, 2004, 32(2):19—21.