

# 机械球磨法制备二维材料研究进展

夏志文, 吕俊毅, 李 韬, 李亚格, 张海军

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 二维材料因具有比表面积大、载流子迁移率及导热系数高等优点而被广泛应用于光学、生物学、材料学和半导体等领域。机械球磨法制备二维材料以其成本低、环保且可规模生产的优势而被广泛应用。本文从机械球磨法的机理及相关模型出发, 综述了机械球磨法制备石墨烯、氮化硼和二硫化钼等二维纳米片的研究现状, 总结了该方法制备二维纳米材料的优势及存在的问题, 并对机械球磨法制备二维材料的发展进行了展望。

**关键词:** 二维材料; 纳米片; 机械球磨; 剥离

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2975-12

二维材料,是指电子仅可在2个维度的纳米尺度上自由运动的材料,如纳米薄膜、超晶格和量子阱等,其全称为二维原子晶体材料。二维材料的载流子迁移<sup>[1]</sup>和热扩散<sup>[2]</sup>被限制在二维平面内,致使其具有许多奇特的特性。二维材料可调节的带隙使其可应用于场效应管、光电器件和热电器件等领域;其拉曼光谱、光致发光光谱、二阶谐波光谱、光学吸收光谱、热导率和电导率等的各向异性,使其在偏振光电子器件、偏振热电子器件、仿生器件和偏振光探测等领域具有巨大的发展潜力;其优异的电子、光学特性和介电损耗能力等使其广泛应用于碳基功能材料<sup>[3]</sup>和电磁波吸收材料<sup>[4]</sup>等功能材料与器件<sup>[5-6]</sup>;其良好的体积效应、表面效应以及填

充效应使其在光学<sup>[7]</sup>、医学<sup>[8]</sup>、生物学<sup>[9]</sup>、材料学<sup>[10-13]</sup>和半导体<sup>[14]</sup>等领域也有着广泛的应用。

二维材料发展至今,其制备方法也趋于成熟,常见的方法有外延生长法、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法、液相剪切法、微机械剥离(胶带)法、液相超声法、氧化还原法、电化学剥离法及机械球磨法等。表1为二维材料常用制备方法的优缺点对比。外延生长法<sup>[15]</sup>、化学气相沉积(CVD)法<sup>[16]</sup>及液相剪切法<sup>[17]</sup>等均可以制备出高质量的二维材料纳米片,但这些方法也存在着成本高、工艺流程复杂且产率低的缺点,不适合大规模生产。微机械剥离(胶带)法<sup>[18]</sup>及液相超声法<sup>[19]</sup>操作简单便捷,但产

表1 二维材料常用制备方法优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of two-dimensional materials prepared by different methods

Preparation method	Advantage	Disadvantage	Ref.
Epitaxial growth	High-quality and large area of nanosheet	Low efficiency and high cost	[15]
Chemical vapour deposition	High-quality and large area of nanosheet	Low efficiency and high cost	[16]
Shear exfoliation	High-quality, simple process, low cost and scalable of nanosheet	Low yield of mono layer of nanosheet and time consuming	[17]
Micromechanical exfoliation	High-quality of nanosheet	Low efficiency of nanosheet, high cost and poor controllability	[18]
Ultrasonic exfoliation	High-quality of nanosheet and simple process	Low yield and difficult to scalable	[19]
Oxidation and reduction	High efficiency, low cost and scalable	Multiple defects	[20]
Electrochemical exfoliation	High yield of nanosheet and short time consuming	Slight oxidation and uneven layer number	[21]
Wet ball milling	Simple process, low cost and functionalization	Defects in the basal plane	[23]
Dry ball milling	Simple process, low cost and functionalization	Defects in the basal plane and poor peeling effect	[24]

收稿日期: 2023-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(52072274, 52272021, 52232002)

作者简介: 夏志文, 男, 1999年生, 硕士生, 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: 2463331027@qq.com

率低,也难以实现大规模生产。氧化还原法<sup>[20]</sup>效率高、成本低且可扩展生产,但制备的纳米片基面缺陷多。电化学剥离法<sup>[21]</sup>产率高耗时短,但制备的纳米片存在氧化且层数不均匀的缺点。机械球磨法<sup>[22]</sup>利用研磨过程中高速旋转的动能给予磨球足够的能量使其将材料层层打开,在研磨过程中,研磨球对材料施加的剪切力将材料剥离,从而可制备出大量的二维材料纳米片;机械球磨法的成本低,对环境友好,可规模生产。机械球磨法制备二维材料可通过球磨时间、球磨转速以及球料比等参数的改变来控制最终的研磨效果,也可以加入辅助球磨剂优化球磨过程中的作用力来提高剥离效果。目前,使用粘性溶剂作为辅助球磨剂来制备二维材料纳米片的方法具有一定优势,该方法可制备出尺寸大且薄的二维纳米片<sup>[23]</sup>。

基于此,本文综述了近年来机械球磨法制备二维材料纳米片的研究现状,总结了该方法目前所面临的一些挑战,并对机械球磨法制备二维材料以后的发展进行了展望。

### 1 机械球磨法的机理及模型

机械球磨法是利用机械作用力对粉体或颗粒进行加工的一种常用方法,球磨过程中会产生两种相互作用力:一种是研磨球的碰撞和垂直冲击作用产生的垂直冲击力,这有助于粉体或材料的破碎并细化其粒径;另一种是研磨球间摩擦产生的剪切力,这有助于研磨粉体或材料的剥离减薄。利用球磨过程产生的剪切力,可以制备出横向尺寸大且厚度薄的二维材料<sup>[24]</sup>;但需要对球磨工艺进行优化,如球磨罐和研磨球的材质及体积、球料比、球磨时间和转速等。Burmeister 等<sup>[25]</sup>

人的研究表明球磨过程中最重要的参数之一是传递给粉体的比能量 ( $E_i$ ),比能量可通过设置不同的球磨参数加以调节,比能量  $E_i$  可以通过将总能量与粉末的总质量 ( $m_p$ ) 联系起来,具体如式 (1) 所示:

$$E_i = \frac{\sum_{j=1}^n SE_j \Delta SF_j}{m_p} \times t = \frac{SN \times \overline{SE}}{m_p} \tag{1}$$

式 (1) 表明总能量由区间  $j$  的应力频率  $\Delta SF_j$ 、区间  $j$  的平均应力能  $SE_j$  和球磨时间  $t$  决定,是总应力  $SN$  和平均应力能量  $\overline{SE}$  的乘积;应力能  $SE$  代表研磨球一次碰撞中施加给被研磨粉体颗粒的最大能量,可以由相对碰撞速度  $v_j$  和碰撞体的质量  $m_1$  和  $m_2$  计算得到,其计算公式如式 (2) 所示。频率和能量取决于球磨参数。

$$SE = \frac{v_j^2 m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} \tag{2}$$

球磨过程中研磨球的运动具有一定的规律,其传递给粉体的比能量  $E_i$  是确定研磨条件的关键因素,  $E_i$  为研磨球和粉体碰撞所产生的冲击能量的总和  $n$ ,可由式 (3) 计算得出。

$$E_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{4m_p} m v_j^2 \tag{3}$$

然而,由于被研磨粉体或材料的组成、粒径、形貌、结构和结晶度的不同,实验结果与模拟数据之间通常存在着一定的误差。

Ambika 等<sup>[26]</sup>为研究不同粒径的单质铁粉体对污染物降解性能的影响,通过机械球磨来细化铁粉体的尺寸。研究表明:在球磨的初始阶段,研磨球碰撞形成的压力可将球之间的大尺寸铁颗粒破碎(图 1a),局部机械应力会使单个颗粒的形状变得扁而平。同时,

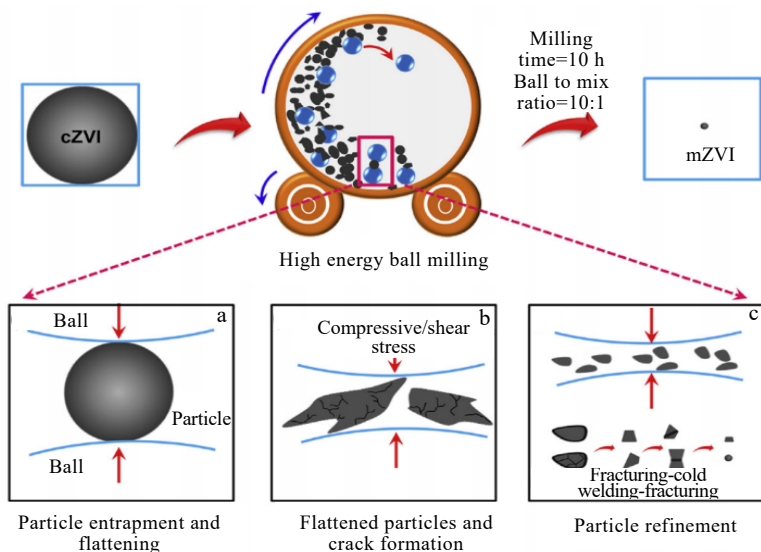


图 1 机械球磨法制备小粒径单质铁粉体的机理

Fig.1 Mechanism of preparation of small particle size elemental iron powder by mechanical ball milling<sup>[26]</sup>

颗粒开始变形并产生裂纹使前者解体，进而减小其尺寸（图 1b），但新形成的表面/界面也可使小颗粒再次发生团聚，从而增加颗粒的尺寸；在该阶段，随着球磨的进行，颗粒破碎所需的能量不断增加，直至达到团聚与破碎的平衡（图 1c）。此后，延长研磨时间对粉体颗粒的粒径不会再产生影响。

同样，Liang 等<sup>[27]</sup>研究了不同球磨时间下钨粉的细化过程和机理，并采用机械球磨法制备了平均粒径小于 20 nm，最小粒径低至 5 nm 的纳米钨粉。在球磨过程中，球磨罐围绕球磨机的中心公转，同时在自己的轴上以相反的方向自转，其俯视示意图如图 2 所示。在自转和公转两种离心力的作用下，钨粉和研磨球可以沿着罐壁滑动一段距离，而后飞离罐壁，最后再撞击在球磨罐壁上，球磨过程中作用于钨粉的两种力分别是冲击力和剪切摩擦力。（1）冲击力对粉体的作用主要有以下 3 种情况，如图 2 中 A、B 及 C；A 表示当研磨球撞击罐壁时，粘在磨球和罐壁上的粉体受到冲击，B 和 C 表示当研磨球沿罐壁滑动而后飞离罐壁时，粘在研磨球上的粉体受到的不同速度的球的冲击；（2）剪切摩擦力对粉体的作用主要如图 2 中 D、E 和 F 的 3 种情况，D 表示研磨球剪切摩擦粘附在球磨罐壁上的粉体，E 表示研磨球相互之间产生的剪切摩擦力，F 表示粉体在球磨罐中移动时，受到的来自球磨罐壁的剪切摩擦力。转速和球粉质量比等球磨参数的变化会改变以上各种相互作用力的大小，因此可以通过控制球磨参数来改变粉体的形状及尺寸。

使用机械球磨法剥离二维材料时，可以通过加入辅助球磨剂来改善剥离效果。Alinejad 等<sup>[28]</sup>以天然石墨粉为原料，以氯化钠颗粒为辅助球磨剂，采用机械球磨法制备了石墨烯纳米片。在球磨过程中，氯化钠加入量较高，且石墨的摩尔比为 3:1 时，可以抑制石

墨烯的团聚；氯化钠颗粒与研磨球沿着平行于石墨层的方向滑动，以及其引入产生的剪切摩擦力将石墨剥离成石墨烯纳米片。氯化钠颗粒比石墨硬且脆，其作为辅助球磨剂，与研磨球共同作用所产生的垂直冲击力更容易将石墨烯薄片切成横向尺寸更小的薄片（图 3）。氯化钠颗粒易溶于水，成本低，球磨后还可回收利用，因此，该方法简单、环保且成本低，可大规模生产石墨烯纳米片。

干法球磨难以生产出大尺寸且薄的二维材料纳米片，因此 Zhou 等<sup>[23]</sup>以葡萄糖粘性溶剂为辅助球磨剂，以氮化硼粉体为原料，采用机械球磨法制备了氮化硼纳米片。这种粘性溶剂辅助行星球磨的方法（图 4）可以制备大尺寸且薄的二维纳米片。传统球磨通过增加转速或球磨时间来提高剪切力对应的剥离能（ $E_c$ ），但同时与冲击力和冲击时间相关的冲击能（ $E_i$ ）也会增加，使得最终制备的二维纳米片平均尺寸较小。因此，制备更大更薄的二维纳米片的关键是在增加  $E_c$  的同时如何降低  $E_i$ ，但这是一个难题。使用粘性溶剂有助于吸收冲击能量，增加剥离能量。玻尔兹曼法（LBM）和离散元法（DEM）的模拟计算结果表明，选择适当的粘性溶剂，当其粘度（ $\eta = E_c/E_i$ ）比水系统高 2 个数量级时，粘性溶剂的加入即可限制研磨球的垂直冲击力，弱化冲击力并增加剪切力；此外，粘性溶剂在剥离后还可包覆在纳米片表面，抑制其再次团聚的发生。粘性溶剂的使用剥离了石墨、氮化硼、二硫化钼及二硫化钨等几种层状材料，表明该方法具有普适性。

总之，机械球磨法是大规模制备二维材料纳米片的具有前景的方法，其剥离机理的关键在于如何提高剥离能来克服二维材料的层间作用力，从而提高剥离效率。但是，关于此方面的研究仍然欠缺，未来的研究中，应该加强球磨过程及机理的模拟计算，调整球磨参数及工艺条件，或优化剥离能和冲击能来制备高质量的二维材料纳米片。

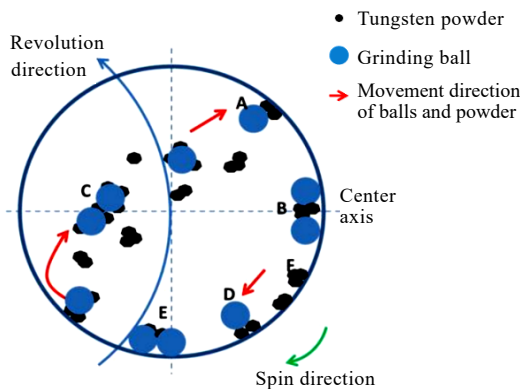


图 2 球磨过程的俯视示意图

Fig.2 Top view diagram of ball milling process<sup>[27]</sup>

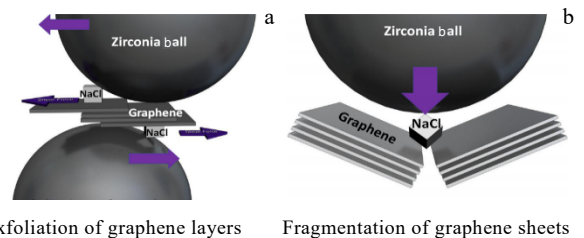


图 3 氯化钠辅助球磨过程中石墨烯的剥离和破碎示意图

Fig.3 Schematic diagrams of exfoliation (a) and crushing (b) of graphene during sodium chloride assisted ball milling<sup>[28]</sup>

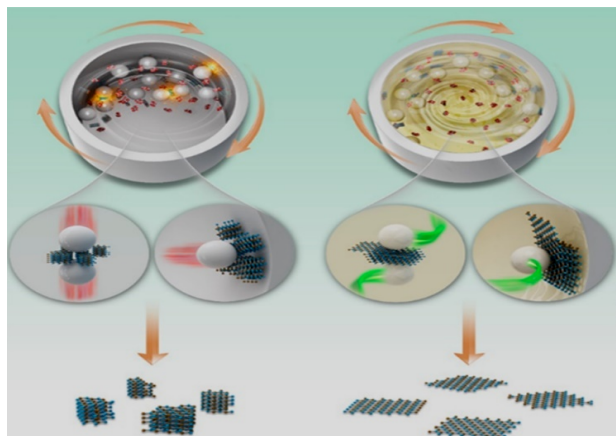


图4 传统干法球磨(左)和粘性溶液辅助球磨(右)示意图  
Fig.4 Schematic diagrams of traditional dry ball milling (left) and viscous solution-assisted ball milling (right)<sup>[23]</sup>

## 2 二维材料的制备

### 2.1 石墨烯纳米片的制备

石墨烯具有优良的热传导性能,热导率高达 5300 W/(m·K),是目前为止热导率最高的热材料,其单层比表面积大,载流子迁移率高,也是已知强度最高的材料之一<sup>[29]</sup>。

石墨烯因其较高的热导率常被用于改善聚合物的导热性能。王红莲等<sup>[30]</sup>以石墨和聚苯乙烯(PS)为原料,以氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)为分散剂,采用干法球磨法原位剥离石墨制备石墨烯纳米片的同时,也使石墨烯纳米片原位分散在聚合物颗粒表面。PS和SEBS-g-MAH具有较强的相互作用,其作为固态分散剂可以使制备的石墨烯纳米片不易发生团聚,有利于高性能PS复合材料的制备。研究表明,通过干法球磨先剥离石墨,再密炼加工和微型注塑成型制备的PS/石墨烯纳米片复合材料的平面热导率为1.565 W/(m·K);与石墨直接填充工艺制备的复合材料相比,产品的导热性能提高了27.5%,缺口冲击强度提高了14.9%。机械球磨法不仅可以通过剥离制得石墨烯纳米片,还可使其原位均匀分散在聚合物基体中,最终大幅改善了复合材料的性能,为石墨烯纳米片复合材料的大规模生产提供了新思路。

球磨过程产生的能量不仅有助于剥离石墨,还可实现石墨烯纳米片的表面原位掺杂。Guo等人<sup>[31]</sup>以石墨粉为原料,以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒为铁掺杂源,吡咯作为氮掺杂源,采用行星球磨机先450 r/min球磨30 min,再650 r/min球磨210 min,制备了铁掺杂石墨烯、氮掺杂石墨烯和铁-氮共掺杂石墨烯3种石墨烯基氧化

还原反应催化剂。结果表明,研磨过程的剪切力与冲击力可将石墨剥离成少层或单层石墨烯纳米片,同时球磨产生的能量使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒和含氮官能团附着在石墨烯纳米片表面基体上;球磨过程中在石墨烯纳米片基体表面产生的活性位点,以及基体上充分暴露的活性位点,使得该石墨烯基催化剂表现出更优异的性能。其中,铁-氮共掺杂石墨烯基催化剂在微生物燃料电池(microbial fuel cells, MFCs)中的最大功率密度为1380±20 mW/m<sup>2</sup>;计时电流法的电流-电位曲线表明,在-0.16 V(vs SHE)的最高电流密度为23.8 mA/cm<sup>2</sup>。但是,该方法并未解决Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒在石墨烯纳米片上分布不均匀的问题,从而限制了其氧化还原反应(ORR)活性的进一步提高。

通过加入球磨介质辅助球磨、引入其它剥离能量也可以增强球磨的机械能从而制备更高质量的石墨烯纳米片,并最终提高剥离效率。Lin等人<sup>[32]</sup>以膨胀石墨为原料,以BN、WC、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和GeO<sub>2</sub>为球磨介质,采用等离子辅助球磨的方法,制备了少层石墨烯纳米片。结果表明,在等离子辅助球磨过程中,少层石墨烯纳米片的生成可归因于机械能、电子冲击和热冲击的综合应用。机械能是由研磨介质和不锈钢磨球的摩擦和碰撞产生的,该过程主要提供剪切力。同时,氩气被击穿后产生的大量等离子体和电子也提供了电子冲击力,在膨胀石墨上产生较大的压力,使其保持高应力状态,进而变得更容易剥离。在传统的球磨过程中,石墨更容易变成无定形碳;而在等离子辅助球磨过程中,等离子体放电的辅助作用使得膨胀石墨更易变成少层石墨烯。此外,球磨介质的莫氏硬度对石墨烯纳米片的层数没有显著的影响。

添加辅助球磨介质会导致球磨成本的增加,并对石墨烯纳米片的质量及纯度产生不利影响。因此,洪佳斌等<sup>[33]</sup>以天然石墨为原料,以木糖醇为辅助球磨剂,采用行星球磨机,经500 r/min的干法球磨后,制备了石墨烯纳米片。结果表明,加入木糖醇后球磨过程中产生的横向剪切力增大,可以更好地克服石墨层间的范德华力,进而制备出质量更高的石墨烯纳米片,产物的平均厚度为2.5~5.8 nm,横向平均尺寸为200 nm,剥离后的石墨烯纳米片的比表面积也明显变大。在后续的锂离子电池循环伏安曲线电化学测试中,石墨烯纳米片作为阴极时的容量更高,其在165 mA/g的电流密度下循环300次后的比容量仍为501.4 mAh/g,可逆比容量达到382.26 mAh/g,循环300次后的容量没有衰减反而有少量的提升,库伦效率始终保持98.9%以上。原因是石墨烯纳米片表面存在着大量的微孔及介孔,有利于缩短锂离子的扩散路径,并且加快了电荷

转移速率。

干法球磨虽然简单便捷,但由于研磨球的机械冲击力大,使制备出的石墨烯纳米片不可避免存在着一些缺陷,且产物的横向尺寸较小。湿法球磨以加入的粘性溶液为缓冲剂,可以缓解大部分由研磨球产生的冲击力,进而增大产物的横向剪切力,提高石墨烯纳米片的质量。衣梓硕等<sup>[34]</sup>以鳞片石墨为原料,以不同直径的氧化锆研磨球进行球磨,设置球磨机转速为 400 r/min,分别以乙二醇、聚羧酸钠盐水溶液和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液为辅助球磨剂,制备了石墨烯纳米片,并以未加入任何球磨介质的样品为对照样品。结果表明,4种情况下所得产物的尺寸均有明显的下降,干法球磨 30 h 后产物的尺寸达到最小,约为 9.03  $\mu\text{m}$ ;湿法球磨产物的尺寸略大于干法球磨,也在 30 h 后尺寸达到最小,约为 11.96  $\mu\text{m}$ ;继续延长球磨时间,所制备的石墨烯纳米片的尺寸不再减小,原因是粘性溶剂的缓冲作用虽可使石墨表面所受到的冲击力减小,但是研磨时间的延长有可能导致样品产生轻微的团聚,使石墨难以进一步剥离。

Li 等<sup>[35]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵为分散剂,将石墨粉与其混合后在含乙醇的水溶液中进行机械球磨剥离,转速为 300 r/min。结果表明,加入十六烷基三甲基溴化铵后可以大大提高石墨的剥离效率,球磨 12 h 后所得石墨烯纳米片的平均尺寸为 1.7  $\mu\text{m}$ ;随着球磨时间的延长,石墨烯纳米片的厚度和尺寸均减小,所得石墨烯纳米片的拉曼光谱中  $I_D/I_{D'}$  ( $D'$  肩峰约出现在 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) 强度比值约为 3.5,表明边缘缺陷在石墨烯纳米片中占主导地位;因此,可以通过调控研磨时间来改变石墨烯纳米片的尺寸、厚度和边缘缺陷的数量。他们以 2.0 mg/L 的酚类污染物(包括对苯二酚、对氯苯酚和对硝基苯酚)混合溶液为研究对象,采用差分脉冲伏安法研究了由石墨烯纳米片制成的电化学传感器对酚类污染物的检测重复性,即使在 10 次测试后,电化学传感平台的重复性能仍然良好。将所制备的石墨烯纳米片作为原料制备改性玻碳电极(GCE)来检测酚类污染物混合溶液,其在室温储存七天后,对对苯二酚、对氯苯酚和对硝基苯酚的电流响应仍为原始值的 96.5%、94.8%和 97.8%,表明了所制备的改性玻碳电极稳定性较好。

胡佳伟等<sup>[36]</sup>以干酪素和天然石墨为原料,使用行星球磨 30 h 后制得干酪素/石墨烯杂化材料。结果表明,干酪素的特殊结构使杂化材料具有良好的乳化和稳定性。所制备石墨烯纳米片横向尺寸大于 2  $\mu\text{m}$  的占 5%,小于 400 nm 的占 84%;厚度小于 8 nm 的占到 88%,产率最高达到 21.4%。

使用辅助球磨剂时,在考虑剥离效果的同时,也应当考虑环境污染及成本等问题。因此,丁艳红等<sup>[37]</sup>以石墨粉为原料,以羧甲基壳聚糖为分散剂和辅助球磨剂,采用机械球磨法制备了石墨烯/壳聚糖分散液。结果表明,该方法可成功制备出分散性良好的大片石墨烯纳米片,其尺寸在几百纳米到几微米之间。以石墨烯/壳聚糖分散液为增强剂对聚乙烯醇薄膜进行改性,结果表明改性后的聚乙烯醇薄膜的分散性和相容性良好,当石墨烯/壳聚糖分散液的加入量为 20 vol% 时,复合薄膜的拉伸强度最大,相对于未改性薄膜提高了 150%。

杨子等<sup>[38]</sup>以鳞片石墨为原料,以尿素为辅助球磨剂和氮掺杂源,采用机械球磨法,在转速为 400 r/min 的条件下球磨 24 h,制备了氮掺杂石墨烯纳米片。结果表明,尿素加去离子水湿磨鳞片石墨,不仅可以剥离石墨,所得石墨烯纳米片的尺寸位于 1~10  $\mu\text{m}$  之间;而且在球磨过程中还实现了氮对石墨烯纳米片的掺杂,氮的掺杂量可达到 4.41 at%,且主要以吡啶氮的形式存在,少量以石墨氮的形式存在。作者将其制备为玻碳电极,使用三电极系统对其进行电化学性能测试,结果表明,氮掺杂石墨烯纳米片的双电层电容性能和循环可逆性能良好,在 1 A/g 电流密度下的质量比电容值为 201 F/g,表明所制备的石墨烯纳米片的电化学性能良好,应用前景广阔。

总之,机械球磨法可以制备出质量较高的石墨烯纳米片,无论是干磨还是加入一些如干酪素、十二烷基三甲基溴化铵、尿素以及木糖醇等辅助剥离剂,均可以一定程度上提高石墨烯纳米片的剥离效率。使用一些有助于石墨烯后续改性的辅助剥离剂,还可在一定程度提高石墨烯复合材料的导热性能、强度和电化学等性能。但是,机械球磨法制备的石墨烯纳米片会不可避免或多或少地出现边缘或表层缺陷;同时,球磨法较容易使石墨烯纳米片发生团聚,劣化其性能;此外,机械球磨法虽然可以快速、大规模且高效地制备质量较高的石墨烯纳米片,但该方法也存在着产物产率较低,单层或者少层的石墨烯较少等问题。

## 2.2 氮化硼纳米片的制备

氮化硼具有六方、菱方、立方和纤锌矿 4 种晶体结构<sup>[39]</sup>,其结构与石墨相似,具有优异的高温稳定性、机械性能和导热性能等。制备氮化硼纳米片的方法主要有微机械剥离法<sup>[40]</sup>、化学气相沉积法<sup>[41]</sup>、化学剥离法<sup>[42]</sup>、声波降解法<sup>[43]</sup>及机械球磨法<sup>[44]</sup>等,微机械剥离法产率低且不好控制,不能满足工业生产的要求;化学气相沉积法和化学剥离法虽然可以制备出高质量的氮化硼纳米片,但是成本高,难以大规模生产;机械

球磨法可以制备出质量较好的氮化硼纳米片,而且可以大规模生产。

球磨过程中,转速及方向等是影响氮化硼剥离效果的重要因素,Namba 等<sup>[45]</sup>以六方氮化硼为原料,采用机械球磨法,通过控制球磨转速和方向来制备六方氮化硼纳米片,他们每球磨 30 min,停止 5 min,反复进行了 24 个循环,且每次循环后都改变球磨旋转方向。结果表明,300 r/min 或更高转速下的球磨可以破坏原始六方氮化硼的层状结构,400 r/min 转速下的球磨效果最好。氮吸附结果表明,在 300 和 400 r/min 的条件下,原始六方氮化硼的比表面积从 3 m<sup>2</sup>/g 急剧增加到约 400 m<sup>2</sup>/g,但 400 r/min 和更高转速下,其比表面积可能由于团聚现象的发生而减小。氮化硼纳米片表面上形成了氨基和羟基,其数量随球磨速度的增加而增加;所制备的氮化硼纳米片在以硝基甲烷和苯甲醛为原料生成硝基醛醇的反应中表现出优异的催化活性,且 400 r/min 时制备的氮化硼纳米片的活性最高。

在球磨过程中加入辅助球磨剂,可以获得质量更高的纳米片。韩美胜等<sup>[46]</sup>以氮化硼微米片为原料,以 1,2-二氯乙烷、异丙醇和二甲基甲酰胺为辅助球磨剂,分别采用干式球磨和湿式球磨的方法制备了氮化硼纳米片。结果表明,湿磨的效果优于干磨,在 1,2-二氯乙烷、异丙醇和二甲基甲酰胺三种辅助球磨剂中,异丙醇的效果最好。当使用异丙醇为辅助球磨剂时,在大小球混合、球料比 100:1(研磨球的质量与氮化硼质量的比)、球磨转速 400 r/min、研磨时间为 24 h 以及剂料比 60:1(辅助球磨剂的质量与氮化硼质量的比)的条件下制得的氮化硼纳米片的质量最高,其平均横向尺寸为 2.5 μm 左右,平均厚度为 50 nm 左右。

欧道辉等<sup>[47]</sup>以商业氮化硼为原料,尿素为辅助球磨剂,加入去离子水球磨 12 h 制备了氨基功能化的超薄氮化硼纳米片。结果表明,该方法制备的超薄氮化硼纳米片的产率为 78.6%,其横向尺寸为 2~4 μm,厚度为 1.4~1.6 nm,用该超薄氮化硼纳米片制成的导热硅脂比商业导热硅脂具有更好的传热效果。

为了解决机械球磨法研磨时间过长并且产率低的缺点。Yusupov 等人<sup>[48]</sup>以商用六方氮化硼为原料,以氩气、异丙醇和乙二醇分别为辅助球磨介质,采用机械球磨法制备了均匀且未变形的氮化硼纳米片。结果表明,20 min 球磨后,前两种研磨介质的研磨效果相差不大;以乙二醇为研磨介质的效果较好,当研磨介质与氮化硼粉体的质量比为 1:1 和 2:1 时,球磨效率最高,在较短的时间内即可获得平均尺寸为 300 nm×600 nm、厚度为 20~50 nm 的均匀且未变形的氮化硼纳米片。原因是乙二醇具有 1.11 g/cm<sup>3</sup> 的较高密度,可以

减弱大球对氮化硼的冲击力,增强横向剪切力,最终使氮化硼纳米片的产率显著增加。他们还以剥离的氮化硼纳米片为原料,利用放电等离子烧结技术制备了 Al-氮化硼纳米片复合材料,当氮化硼纳米片的加入量为 1% (质量分数) 时,复合材料的拉伸强度最大,约为 152 MPa,与原始铝相比,提高 69%。

通过机械球磨法制备出的氮化硼纳米片极易团聚,因此在球磨时添加一些辅助球磨剂来提高剥离效率,不仅制备出纵横比大的氮化硼纳米片,并且还可以抑制纳米片的团聚。程江龙等<sup>[49]</sup>以六方氮化硼粉体为原料,以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂,以对氯苯胺、对氟苯胺和苯胺为辅助球磨剂,采用机械球磨法制备了氮化硼纳米片。结果表明,以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂,引入辅助球磨剂,并在球磨罐中鼓入氮气可以降低能量消耗,经 24 h 球磨后可以成功制备结构完整且片层数较少的氮化硼纳米片。该氮化硼纳米片在水中的最大分散浓度可到 2.3 mg/mL,在乙醇中的最大浓度为 1.94 mg/mL,在 N-甲基吡咯烷酮中可达 2.58 mg/mL,分散液可至少保持稳定两周,原因是球磨过程使部分氨基链接在氮化硼纳米片表面。纳米片的横向尺寸约为 170 nm,厚度约为 0.6 nm,对氯苯胺、对氟苯胺及苯胺 3 种辅助球磨剂均对六方氮化硼的剥离有着良好的作用。

Wang 等人<sup>[50]</sup>以六方氮化硼为原料,以蔗糖为辅助球磨剂,采用不连续多次球磨的方法剥离氮化硼,制备了一系列无缺陷的超薄且横向尺寸大的氮化硼纳米片。结果表明,所制备氮化硼纳米片的横向尺寸约为 3 μm,其厚度为 4~5 nm。蔗糖辅助球磨剂的加入大幅度提高了氮化硼的剥离效率,纳米片的产率高达 85% (质量分数);同时蔗糖分子也可起到一定的抑制纳米片团聚的作用。他们以所制备的氮化硼纳米片为原料(1 mg/mL),制备了氮化硼纳米片分离膜,后者对亚甲基蓝和刚果红的真空抽滤分离效率分别达 87% 和 95%。

徐荧<sup>[51]</sup>以氮化硼粉体为原料,以木糖粉为辅助球磨剂,经 500 r/min 干法球磨 8 h 后制备了亲水性的氮化硼纳米片。AFM 和 TEM 的结果表明,所制备的氮化硼纳米片的平均厚度为 4.46 nm,平均横向尺寸为 253.7 nm。以木糖粉为辅助球磨剂无腐蚀性,可再生且易于回收。此外,木糖粉的水溶性高,更容易实现氮化硼纳米片的功能化。

Zhou 等<sup>[23]</sup>以氮化硼粉体为原料,以葡萄糖粘性溶剂为辅助球磨剂,采用机械球磨法制备了氮化硼纳米片。产物的平均横向尺寸为 1.2 μm,平均厚度为 2.1 nm,氮化硼纳米片的产率达 74%。作者制备了厚度为 70 nm

的氮化硼纳米片薄膜来检测其过滤能力,其对 5 nm 的 Au 纳米颗粒的阻断率达到 99%。随后他们又制备了聚甲基丙烯酸甲酯/氮化硼纳米片复合薄膜,该复合薄膜的导热系数随氮化硼纳米片负载量的增加而增加,当负载量为 90%(质量分数)时,导热系数为 64 W/(m·K);负载量为 99%时,导热系数达到 74 W/(m·K)。

氮化硼纳米片的剥离主要依赖于机械球磨过程中产生的剪切力,目前的研究主要集中在如何提高质量,生产尺寸大而薄的纳米片,提高剥离效率、缩短球磨时间以及减少产物的团聚等。但是机械球磨法生产高质量氮化硼纳米片的效率仍然较低,尚需对其制备工艺条件进行深入的研究。

### 2.3 二硫化钼纳米片的制备

二硫化钼是辉钼矿的主要成分,其中 Mo 原子被夹在两层 S 原子之间,形成类似石墨烯的层状结构。分子层内靠共价键连接,作用力强,两个分子层间主要靠范德华力作用,其作用力较弱<sup>[52]</sup>。因此通过在两个分子层间施加剪切力可以剥离二硫化钼,得到相应的纳米片。二硫化钼是重要的固体润滑剂<sup>[53]</sup>,特别适合在高温高压环境中应用;二硫化钼具有抗磁性,可用作线性光电导体、P 型或 N 型的半导体<sup>[54]</sup>,具有整流和换能的作用,是制作晶体管的新型材料;二硫化钼的能带隙为 1.8 eV,在纳米晶体管领域拥有很广阔的应用空间<sup>[55]</sup>,单层二硫化钼晶体管的电子迁移率最高可达约 500 cm<sup>2</sup>/(V·s),电流开关比达到 1×10<sup>8</sup>;此外,二硫化钼还可用作复杂烃类脱氢的催化剂。

Yin 等<sup>[56]</sup>以二硫化钼粉体和溴化氧铋(BiOBr)为原料,通过离子液体辅助机械球磨法制备了 MoS<sub>2</sub>/BiOBr 复合粉体。结果表明,剥离后的二硫化钼纳米片质量较好,尺寸为 200~300 nm;在可见光照射下,MoS<sub>2</sub>/BiOBr 复合粉体表现出比单相 BiOBr 更强的光催化降解四环素活性。其中,1.0% MoS<sub>2</sub>/BiOBr(质量分数)的光催化降解活性最高,可在 120 min 内降解 68%的四环素,比单相的 BiOBr 提高了 30%。原因是 MoS<sub>2</sub> 纳米片的引入增大了复合粉体的比表面积、增强了其可见光吸收能力并提高了光生载流子分离和转移效率,最终提高了复合催化剂的光催化性能。

Tayyebi 等<sup>[57]</sup>以块体二硫化钼为原料,以胆酸钠为辅助剥离剂,采用机械球磨的方法,制备了二硫化钼纳米片。结果表明,当胆酸钠与二硫化钼的质量比为 0.75:1 时,二硫化钼的研磨效率最高,其产率可达到 95%,二硫化钼纳米片的尺寸和厚度可以通过球磨条件的改变予以调整,当研磨时间为 6 h,研磨球与球磨罐体积的比为 1:2,球磨转速为 600 r/min 时,二硫化钼纳米片的产率最高,其横向尺寸约为 70 nm,厚

度为 1~2 层;但当研磨球与球磨罐体积比为 10%,球磨转速为 300 r/min 时,二硫化钼纳米片产率仅为约 15%,其横向尺寸约为 150 nm,厚度为 4~5 层。

郑帅周<sup>[58]</sup>以二硫化钼粉体为原料,以聚乙烯吡咯烷酮为分散稳定剂,以乙醇/水溶液为辅助剥离剂,在球料比为 200:1 的条件下,经 300 r/min 球磨 10 h 后制备了二硫化钼纳米片。结果表明,聚乙烯吡咯烷酮在球磨过程中起到分散稳定剂的作用,可以抑制二硫化钼纳米片的团聚,乙醇/水溶液作为剥离溶剂可以有效地剥离二硫化钼,制备出少层的二硫化钼纳米片,其厚度为 3 nm 左右。将所制备的二硫化钼纳米片加入乙醇中作润滑剂,与乙醇润滑剂相比,钢块的磨损率减少了 48.7%(载荷为 40 N)。所制备的二硫化钼纳米片为润滑油的添加剂时,在一定浓度范围内可以有效地改善润滑油的抗磨损性能;当其添加浓度为 0.20 mg/mL 时,相同测试条件下,润滑油的抗磨损性能提高了 50%。

闫鑫等<sup>[59]</sup>以二硫化钼粉体为原料,以氮甲基吡咯烷酮为辅助剥离剂,先湿磨 24 h,再超声离心制备了二硫化钼纳米片。结果表明,该方法能得到浓度约为 4 mg/mL 的厚度为 4 层的二硫化钼纳米片悬浮液。作者同时还以剥离的二硫化钼纳米片为原料制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/氧化石墨烯复合催化剂,由于 MoS<sub>2</sub> 纳米片/氧化石墨烯的协同作用,在可见光照射下,催化剂在 120 min 内对罗丹明 B 的降解率为 96%,有效地提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光下对罗丹明 B 的光催化能力。

为了进一步提高剥离效果,还可以将机械球磨法与其它剥离方法结合以生产质量更高的纳米片。陈航<sup>[60]</sup>以二硫化钼粉体为原料,以氮甲基吡咯烷酮为辅助剥离剂,将装有原料和钢珠的烧杯固定在超声仪中,采用水平球磨和超声剥离相结合的方法,制备了二硫化钼纳米片。结果表明,氮甲基吡咯烷酮小分子被插入到二硫化钼的层间,起到促进二硫化钼剥离的作用。所制备纳米片的厚度为 2.0~3.8 nm,横向尺寸为 550~650 nm。该方法制备出的纳米片尺寸分布窄,表面光滑易于改性,可被灵活转移到其它液相中;且设备成本低,剥离效率高。

此外,还可将 2 种二维材料混合同时进行剥离,以进一步提高剥离效率。李曼等<sup>[61]</sup>以二硫化钼粉体和石墨粉体为原料,采用混合机械球磨的方法同时剥离二硫化钼和石墨,制备了二硫化钼纳米片/石墨烯纳米复合粉体。结果表明,该复合粉体具有良好的导电性和优异的结构稳定性,当将其用作锂离子电池的正极材料时,在 0.5 A/g 的电流密度下,其比电容约为 306 F/g,约为纯二硫化钼的 2 倍,且在 0.2 A/g 的电流密

度下循环 100 次后几乎没有比容量的衰减。

总之，目前使用机械球磨法制备出的二硫化钼纳米片的总体质量较好，当前的研究主要集中在加入辅助球磨剂来制备质量较好的二硫化钼纳米片上，所制备的二硫化钼纳米片可同时被改性；但尺寸大且厚度薄的二硫化钼纳米片的制备仍需进一步深入探索。

### 2.4 其它二维材料的机械球磨剥离制备

磷烯是单原子层二维材料，可应用于电子<sup>[62-63]</sup>、传感器<sup>[64-65]</sup>、热电器件<sup>[66]</sup>、能量转换<sup>[67-68]</sup>、存储<sup>[21]</sup>以及生物医学器件等领域<sup>[69]</sup>，但高质量、大批量制备少层磷烯仍然具有挑战性。Zhou 等<sup>[70]</sup>开发了一种简单高效的低熔点介质辅助球磨法来大量制备磷烯。他们以黑磷晶体为原料，以尿素-葡萄糖-NH<sub>4</sub>Cl 为辅助球磨剂，采用机械湿法球磨的方法，制备了磷烯纳米片。结果表明，与干法球磨获得的磷烯相比，尿素-葡萄糖-NH<sub>4</sub>Cl 固体混合物因球磨过程的升温而融化成液体，在球磨剪切力的作用下，液体的生成有利于黑磷层的滑动/卷曲，这种低熔点介质在高温下的相变有助于制备横向尺寸更大的磷烯，所制备磷烯的平均横向尺寸为 180 nm，厚度为 4.51~7.67 nm，其产率为 35.3%。当所制备的磷烯被用作锂离子电池的阳极时，磷烯纳米片-膨胀石墨复合材料表现出高的初始库仑效率（92.1%）、较好的循环稳定性（100 次循环后仍有 1440 mAh/g 的可逆比容量，容量保持率为 84.9%）和倍率容量。这种低熔点介质辅助球磨方法也可用于制备其他二维材料。

Liu 等<sup>[71]</sup>以 N-甲基吡咯烷酮、N, N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜为辅助球磨剂，采用有机溶液辅助球磨法剥离大块黑磷来制备磷烯纳米片（图 5）。结果表明，二甲基亚砜是较合适的剥离黑磷的有机溶剂，所得磷烯薄片的厚度为 3~5 层，横向尺寸为 1~5 μm。球

磨过程中，来自磨球的垂直力  $F_n$  和剪切力  $F_\tau$  同时施加在黑磷薄片上，将较大的黑磷破碎成较小的薄片；同时，有机溶剂的存在也为黑磷的有效剥离提供了适当的表面张力；连续球磨有利于黑磷边缘或表面缺陷的暴露，使溶剂分子“楔入”黑磷层的边缘并不断插入夹层中，降低剥离薄片的表面能，使其保持稳定和良好地分散，最终实现了黑磷的剥离。

类石墨相氮化碳（g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）是一种结构类似于石墨烯的单原子层状半导体光催化剂<sup>[72-74]</sup>，被广泛用于太阳能制氢<sup>[75-76]</sup>和太阳能转换<sup>[77-78]</sup>。其带隙约为 2.70 eV，可吸收太阳光谱中波长较小的蓝紫光。然而，其在可见光区域中的窄吸收不足以进行高效率的太阳能转换；此外，活性结合位点的数量有限和光诱导载流子的寿命短<sup>[79-80]</sup>也限制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在太阳能光催化领域的应用，将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片的厚度减少到纳米级或几个原子层<sup>[81]</sup>可较大幅度地提高类石墨相氮化碳的性能。Ma 等<sup>[82]</sup>以类石墨相氮化碳（g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）粉体为原料，采用机械球磨的方法，制备了易分散的类石墨相氮化碳纳米片。结果表明，球磨速度的增加导致了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片粒径和堆叠层数的减少，并提高了其分散稳定性，150 r/min 球磨后纳米片的横向尺寸约为 2 μm；与未处理的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比，其光催化能力提高了 2.2 倍。

二硫化钨、二硒化钨及二硒化钼是类似于二硫化钼的多原子层二维材料，其层间通过弱范德华力而非强化学键相互连接<sup>[83-86]</sup>，这些过渡金属二硫化物也可以通过物理或化学剥离获得少层或单层的纳米片。尺寸的变化会导致这些化合物的电子结构发生变化，并进而影响其物理和化学性能<sup>[85-86]</sup>。当过渡金属二硫化物的横向尺寸显著减小时，由于量子限域效应的影响<sup>[87-88]</sup>，这些过渡金属二硫化物纳米材料可在光电子<sup>[89-91]</sup>、催化<sup>[92-94]</sup>、储能<sup>[95-96]</sup>和生物医学<sup>[97]</sup>等领域广泛应用。

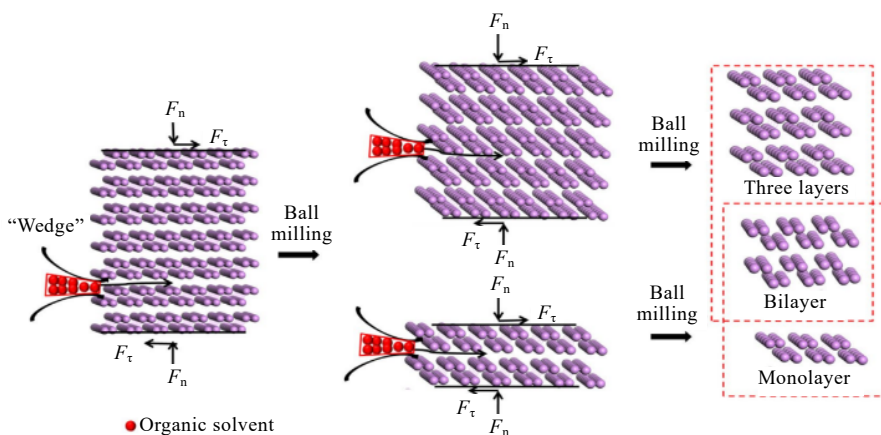


图 5 湿法球磨剥离黑磷示意图

Fig.5 Schematic diagram of stripping black phosphorus by wet ball milling<sup>[71]</sup>



Nasr 等<sup>[98]</sup>以氧化钨和硫脲为原料,采用化学气相沉积结合高能球磨的方法,成功制备了二硫化钨纳米片。结果表明,所得纳米片的宽度小于 20 nm,长度小于 150 nm;随后他们以该二硫化钨纳米片为原料,使用喷雾热解法制备了石墨烯/二硫化钨复合薄膜,其光学性能的研究结果表明,复合薄膜具有较高的光吸收能力(98%)和较低的带隙(1.75 eV);此外,光电化学的研究结果表明该复合材料在 1.23 V 偏压下的光电流密度为 95  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,其与可逆氢电极(RHE)相比表现出更高的光电流密度;电化学阻抗光谱(EIS)测试结果表明,该复合薄膜的电荷转移能力更高,说明其有可作为析氢反应的光阳极加以应用。

Paolucci 等<sup>[99]</sup>以二硫化钨粉体为原料,以乙腈为辅助球磨剂,通过机械球磨和超声处理制备了二硫化钨纳米片。结果表明,所制备的二硫化钨纳米片的平均尺寸为 110 nm,其横向与厚度的比值为 27。 $\text{WS}_2$ 的自发氧化会在其表面形成无定形的  $\text{WO}_3$ ,作者先在 180  $^\circ\text{C}$ 对  $\text{WS}_2$ 纳米片进行处理并使其表面氧化生成无定形  $\text{WO}_3$ 。随后作者以处理后的  $\text{WS}_2$ 纳米片为原料,研究其气敏响应重复性和敏感性。结果表明,当工作温度为 150  $^\circ\text{C}$ ,该材料可实现对  $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2$  以及湿度的可重复气敏响应,其对  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2$  的检测极限分别为 200 ppb 和 5 ppm;交叉敏感性研究表明,40%相对湿度下的水蒸气并不会对  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2$  气体的检测造成干扰,表明  $\text{WS}_2$ 纳米片可在气敏器件中加以应用。

硫脲和乙腈等液相辅助剥离介质都有一定的危险性并会对环境产生污染,因此,Xu 等<sup>[100]</sup>通过机械球磨与超声处理相结合的方法,以二硫化钨粉体为原料,以二氧化硅微球(直径约 450 nm)为辅助球磨介质,制备了二硫化钨纳米片。结果表明,二硫化钨纳米片的产率高达 28.2%(质量分数),与不用二氧化硅辅助球磨介质相比,产率提高了 40%,研磨球和二氧化硅微球的协同效应可使块状以及层状二硫化钨的粉碎和剥离效率最大化。该方法同样适用于石墨、氮化硼及二硫化钼的剥离,其产率分别为 35.5%、33.6%及 30.2%。

Zhang 等<sup>[101]</sup>以二硒化钨为原料,以羧甲基纤维素钠(CMC)为辅助剥离剂,采用机械球磨法制备了二硒化钨纳米片。球磨过程中,钢球产生的剪切力使层状材料剥离,其法向力的作用则使材料碎裂;聚合物为球磨介质可将钢球的冲击传递到二维材料上,并增强钢球和二维材料之间的相互作用;此外,聚合物分子可以吸附在二维材料纳米片的表面,减少其团聚,进而也提高了剥离效率。因此,聚合物辅助球磨不仅可以降低层状材料的厚度,而且还可一步制得均匀分散的复合材料。采用该方法制备的二硫化钨纳米片的

横向尺寸为 8~40 nm,产率可达 60%;且该方法也同样适用于其它过渡金属二硫化物纳米片的制备。

Ji 等<sup>[102]</sup>以三氧化钼和可膨胀石墨粉体为原料,采用机械球磨的方法,成功地制备了由多层三氧化钼和石墨纳米片组成的纳米复合材料( $\text{MoO}_3/\text{C}$ )。结果表明,三氧化钼纳米片的尺寸为 5~10 nm,碳纳米片的厚度也小于 10 层。 $\text{MoO}_3$ 纳米片均匀分布在碳纳米片的表面,该混合结构可为锂离子存储提供更多的活性位点;碳纳米片的存在保证了电极材料在充放电过程中结构的完整和循环稳定性。因此, $\text{MoO}_3/\text{C}$ 作为锂离子电池阳极材料时表现出高的倍率性能(817  $\text{mAh/g}$ , 1000  $\text{mA/g}$ )和稳定的循环性能(200  $\text{mA/g}$  下循环 70 次,810  $\text{mAh/g}$ ),经 70 次循环后电极材料仍具有 92.0% 的容量保持率。

总之,机械球磨法已被广泛用于各种二维材料的制备,所制备出的产品质量较好,机械球磨法与其它制备方法的结合有助于制备高质量的二维材料;辅助球磨介质的加入虽然也很有必要,但这会使制备成本增加,也会对环境造成污染。

### 3 总结与展望

单原子层或者几个原子层厚度的二维材料,因其独特的性能在电学、光学以及生物医学等领域都有着重要的应用前景,是目前的研究热点。近年来,二维材料在各行各业的广泛应用,致使其需求量也越来越大,尤其是需要高效率低成本的制备高质量且缺陷少的二维材料。机械球磨过程中高速旋转的研磨球和罐体能够给予层状材料足够的剪切力和剥离能,从而可有效地将其剥离成单层或少层的二维纳米片。机械球磨法成本低,制备的二维材料产率高,对环境友好,易实现大规模生产,是很有潜力的二维材料制备方法。但是,机械球磨法对原材料具有一定的选择性,并且在制备的过程中,由于研磨球之间的碰撞会不可避免地减小二维材料的尺寸,并产生一些结构缺陷。因此,机械球磨法如何大规模且高质量的制备二维材料是限制其发展的主要问题。当前,机械球磨法制备二维材料方面存在的主要缺点如下:(1)二维材料纳米片的产率依然较低;(2)球磨过程中产生的高能碰撞在二维材料纳米片表面及边缘产生了很多缺陷,高能碰撞问题无法有效解决;(3)将两种或两种以上的原料共同球磨时可得到纳米片复合粉体,但复合效果并不是特别好。

因此,机械球磨法制备二维材料纳米片以后的发展方向和研究进展应该主要集中于以下几个方面:

1) 深入研究球磨参数对不同二维材料纳米片剥离效果的影响,对同类型的二维材料的剥离效果进行总结。

2) 研发更高效且环保的辅助剥离剂, 促进二维材料纳米片的剥离效率和质量。

3) 对二维材料的球磨过程进行相应的模拟计算, 研究原料预处理条件和其它辅助工艺对球磨效果的影响。

4) 结合二维材料的特性, 将其与其它材料共同球磨, 探究一步制备二维复合材料的可能性, 拓宽其应用领域。

5) 将机械球磨法与其它二维材料制备方法结合起来, 尽可能削弱机械球磨法存在的缺点, 通过优势互补来提高二维材料剥离效果。

#### 参考文献 References

- [1] Ran Jingrun, Guo Weiwei, Wang Hailong *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(25): 1800128
- [2] Yu Shaoliang, Wu Xiaoqin, Wang Yipei *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(14): 1606128
- [3] Huo Kaili, Yang Shuhui, Zong Jiyong *et al.* *Carbon*[J], 2023, 213: 118193
- [4] Liu Tingting, Cao Wenqiang, Yuan Quan *et al.* *2D Materials*[J], 2023, 10(3): 035017
- [5] Fang Yongsheng, Cao Wenqiang, Chen Yubin *et al.* *Nanotechnology*[J], 2021, 32(44): 442002
- [6] Shu Jincheng, Zhang Yanlan, Qin Yong *et al.* *Nano-Micro Letters*[J], 2023, 15(1): 142
- [7] Ponraj J S, Xu Zaiquan, Dhanabalan S C *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27(46): 462001
- [8] Kostarelos K. *Nature Reviews Materials*[J], 2016, 1(11): 1
- [9] Seeman N. *Chemistry & Biology*[J], 2003, 10(12): 1151
- [10] Iguiniz N, Frisenda R, Bratschitsch R *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(10): 1807150
- [11] Zhang Na, Mao Yiqun, Wu Shuangshuang *et al.* *Forests*[J], 2022, 13(8): 1325
- [12] Chua C K, Sofer Z, Khezri B *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(27): 17875
- [13] Yu Shixiang, Guo Binbin, Zeng Tianbiao *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2022, 246: 110232
- [14] Chaves A, Azadani J G, Alsalman H *et al.* *npj 2D Materials and Applications*[J], 2020, 4(1): 29
- [15] Garcia J M, Wurstbauer U, Levy A *et al.* *Solid State Communications*[J], 2012, 152(12): 975
- [16] Chatterjee S, Luo Z, Acerce M *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2011, 23(20): 4414
- [17] Tian Xiaojuan, Li Yun, Chen Zhuo *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 17794
- [18] Chahal S, Ranjan P, Motlag M *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(34): 2102039
- [19] Qu Rong, Wen Xiaoqin, Zhao Yamei *et al.* *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2021, 73: 105491
- [20] Dalal M H, Lee C Y, Wallace G G. *ChemElectroChem*[J], 2021, 8(16): 3168
- [21] Rabiei B A, Khakpour I, Drozd V *et al.* *Small Structures*[J], 2021, 2(5): 2000148
- [22] Fecht H, Hellstern E, Fu Z *et al.* *Metallurgical Transactions A*[J], 1990, 21(9): 2333
- [23] Zhou Yicong, Xu Lanshu, Liu Minsu *et al.* *ACS Nano*[J], 2022, 16(7): 10179
- [24] Li Xiang(李翔). *Modern Business Trade Industry*(现代商贸工业)[J], 2015, 36(22): 235
- [25] Burmeister C F, Kwade A. *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(18): 7660
- [26] Ambika S, Devasena M, Nambi I M. *Journal of Environmental Management*[J], 2016, 181: 847
- [27] Liang Y X, Wu Z M, Fu E G *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 67: 1
- [28] Alinejad B, Mahmoodi K. *Functional Materials Letters*[J], 2017, 10(4): 1750047
- [29] Novoselov K S, Fal'Ko V I, Colombo L *et al.* *Nature*[J], 2012, 490(7419): 192
- [30] Wang Honglian(王红莲), Guo Yingjian(郭英健), Zhang Yang(张阳) *et al.* *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程)[J], 2022, 38(9): 80
- [31] Guo Xingguo, Wang Qiuying, Xu Ting *et al.* *Frontiers of Environmental Science & Engineering*[J], 2020, 14: 1
- [32] Lin Cheng, Yang Lingli, Ouyang Liuzhang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 578
- [33] Hong Jiabin(洪佳斌). *Exfoliation of Layered Graphite and Sulfide into Two-Dimensional Nanosheets by Assisted Ball Milling and their Electrochemical Properties*(辅助球磨剥离层状石墨、硫化物二维纳米片的制备及电化学性能研究)[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022
- [34] Yi Zishuo(衣梓硕), Xin Yuhan(辛俞翰), Kong Mengdi(孔蒙迪) *et al.* *Modern Information Technology*(现代信息科技)[J], 2020, 4(15): 55
- [35] Li Xiaoyu, Shen Jian, Wu Can *et al.* *Small*[J], 2019, 15(48): 1805567
- [36] Hu Jiawei(胡佳伟). *The Ball-Milling Preparation of Zwitterionic Graphene/Casein Nanohybrids and its Application*(球磨法制备双电性石墨烯/干酪素杂化纳米材料及其应用)[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020

- [37] Ding Yanhong(丁艳红), Kang Xingya(康星雅), Zhou Shubei(周书蓓) *et al. Journal of Molecular Science(分子科学学报)*[J], 2021, 37(4): 368
- [38] Yang Zi(杨子), Lou Youxin(娄有信), Li Feng(李峰) *et al. New Chemical Materials(化工新型材料)*[J], 2020, 48(10): 125
- [39] Luo Kun, Li Baozhong, Sun Lei *et al. Chinese Physics Letters*[J], 2022, 39(3): 036301
- [40] Wang Ting, Wang Meijie, Fu Li *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 1557
- [41] Khan M H, Liu H K, Sun X D *et al. Materials Today*[J], 2017, 20(10): 611
- [42] Shen Bao, Zhang Tianwen, Yin Yichen *et al. Chemical Communications*[J], 2019, 55(53): 7703
- [43] Wu Kai, Liao Ping, Du Rongni *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(25): 11863
- [44] Li L H, Chen Y, Behan G *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(32): 11862
- [45] Namba S, Takagaki A, Jimura K *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2019, 9(2): 302
- [46] Han Meisheng(韩美胜). *A Study on the Preparation of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Ball Milling(球磨法制备六方氮化硼纳米片的研究)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [47] Ou Daohui(欧道辉). *Preparation of Ultrathin Boron Nitride Nanosheets for Heat Dispersion(超薄氮化硼纳米片的制备及其散热应用)*[D]. Xiamen: Xiamen University, 2018
- [48] Yusupov K U, Corthay S, Bondarev A V *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 745: 74
- [49] Cheng Jianglong(程江龙). *Functionalization of Boron Nitride and the Construction High-Performance Polymeric Nanocomposites(功能化氮化硼及其复合材料制备及性能研究)*[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018
- [50] Wang Zhen, Zhu Yanjiao, Ji Dong *et al. ChemistrySelect*[J], 2020, 5(12): 3567
- [51] Xu Ying(徐莹). *Study on the Performance of Nanocomposites Base on Cellulose Nanofibrils and Functionalized Boron Nitride Nanosheet(纤维素纳米纤丝/氮化硼纳米片复合材料制备及其性能研究)*[D]. Nanning: Guangxi University, 2021
- [52] Ganatra R, Zhang Q. *ACS Nano*[J], 2014, 8(5): 4074
- [53] Vazirisereshk M R, Martini A, Strubbe D A *et al. Lubricants*[J], 2019, 7(7): 57
- [54] Zhang Ling, Ji Xuqiang, Ren Xiang *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(28): 1800191
- [55] Li Wanhui, Du Chengzhou, Chen Xingyu *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2022, 61(24): e202201464
- [56] Yin Weiqing, Cao Xujing, Wang Bin *et al. ChemistrySelect*[J], 2021, 6(5): 928
- [57] Tayyebi A, Ogino N, Hayashi T *et al. Nanotechnology*[J], 2020, 31(7): 075704
- [58] Zheng Shuaizhou(郑帅周). *Preparation and Tribological Properties of Two Typical Two-Dimensional Materials(两种典型二维材料的制备及其摩擦学性能研究)*[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017
- [59] Yan Xin(阎鑫), Lu Jinhua(卢锦花), Hui Xiaoyan(惠小艳) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(5): 515
- [60] Chen Hang(陈航). *Transition Metal Chalcogenide Two-dimensional Nano-Intelligent Material Applied to Photothermal Response Controlled Release(过渡金属硫族二维纳米智能材料应用于光热响应控制释放)*[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019
- [61] Li Man(李曼), Ji Hongmei(季红梅), Yang Gang(杨刚). *Journal of Changshu Institute of Technology(常熟理工学院学报)*[J], 2019, 33(5): 12
- [62] Molaei M, Alipour S, Targholi E *et al. Journal of Molecular Modeling*[J], 2021, 27(6): 181
- [63] Khandelwal A, Mani K, Karigerasi M H *et al. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*[J], 2017, 221: 17
- [64] Zhang Chunmei, Hu Fangxin, Hao Xijuan *et al. Advanced Science*[J], 2022, 9(6): 2104066
- [65] Srivastava A, Prajapati Y K. *Photonic Sensors*[J], 2019, 9(3): 284
- [66] Fei Ruixiang, Faghaninia A, Soklaski R *et al. Nano Letters*[J], 2014, 14(11): 6393
- [67] Ranjan P, Choudhary S. *Optical and Quantum Electronics*[J], 2022, 54(3): 143
- [68] Shi Tao, Zhang Meng, Liu Huan *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2022, 248: 112016
- [69] Rubio-Pereda P, Coccoletzi G H. *Applied Surface Science*[J], 2018, 427: 1227
- [70] Zhou Fengchen, Li Shaobo, Ouyang Liuzhang *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 444: 136593
- [71] Liu Wanying, Zhu Yabo, Xu Xiang *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(12): 9543
- [72] Saka C. *Environmental Science and Pollution Research*[J], 2023, 30: 43480
- [73] Kasinathan M, Thiripuranthagan S, Sivakumar A. *Materials*

- Research Bulletin*[J], 2020, 130: 110870
- [74] Li Hongfei, Ma Aiqiong, Zhang Dian *et al.* *RSC Advances*[J], 2022, 10(8): 4681
- [75] Shao Mengmeng, Shao Yangfan, Ding Shengjie *et al.* *Applied Catalysis B*[J], 2018, 237: 295
- [76] Sundaram I M, Kalimuthu S, Priya P G *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(6): 3709
- [77] Xiao Mu, Luo Bin, Wang Songcan *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2018, 27(4): 1111
- [78] Yang Xiaojie, Zhao Li, Wang Shimin *et al.* *Journal of Materiomics*[J], 2021, 7(4): 728
- [79] Wang Xuebing, Xu Kangning, Li Yexue *et al.* *Construction and Building Materials*[J], 2018, 180: 103
- [80] Tian Na, Zhang Yihe, Li Xiaowei *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 38: 72
- [81] Abdelhafeez I A, Chen Jiabin, Zhou Xuefei. *Separation and Purification Technology*[J], 2020, 250: 117085
- [82] Ma Zixuan, Zhou Peiwen, Zhang Linping *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2021, 766: 138335
- [83] Chhowalla M, Shin H S, Eda G *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2013, 5(4): 263
- [84] Kim Y, Woo W J, Kim D *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(47): 2005907
- [85] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D *et al.* *Nature Reviews Materials*[J], 2017, 2(8): 17033
- [86] Su Jianwei, Liu Guiheng, Liu Lixin *et al.* *Small*[J], 2021, 17(14): 2005411
- [87] Wang Xuewan, Sun Gengzhi, Li Nan *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2016, 45(8): 2239
- [88] Xu Yuanhong, Wang Xiaoxia, Zhang Wenling *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2018, 47(2): 586
- [89] Bernhardt N, Koshelev K, White S J U *et al.* *Nano Letters*[J], 2020, 20(7): 5309
- [90] Huang Haoxin, Zha Jiajia, Li Shisheng *et al.* *Chinese Chemical Letters*[J], 2022, 33(1): 163
- [91] Lorchat E, Lopez L E P, Robert C *et al.* *Nature Nanotechnol*[J], 2020, 15(4): 283
- [92] Chowdhury T, Sadler E C, Kempa T J. *Chemical Reviews*[J], 2020, 120(22): 12563
- [93] Eng A Y S, Ambrosi A, Sofer Z *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(12): 12185
- [94] Lin Liangxu, Sherrell P, Liu Yuqing *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2020, 10(16): 1903870
- [95] Cherusseri J, Choudhary N, Kumar K S *et al.* *Nanoscale Horizons*[J], 2019, 4(4): 840
- [96] Yun Qinbai, Li Liuxiao, Hu Zhaoning *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(1): 1903826
- [97] Liu Boshi, Yu Tao, Huang Renliang *et al.* *Frontiers in Chemistry*[J], 2019, 7: 166
- [98] Nasr M, Benhamou L, Kotbi A *et al.* *Nanomaterials*[J], 2022, 12(11): 1914
- [99] Paolucci V, Emamjomeh S M, Nardone M *et al.* *Nanomaterials*[J], 2019, 9(10): 1363
- [100] Xu Yuanqing, Chen Shulin, Dou Zhipeng *et al.* *Materials Horizons*[J], 2019, 6(7): 1416
- [101] Zhang Qi, Xu Fengjiao, Lu Pei *et al.* *Molecules*[J], 2022, 27(22): 7810
- [102] Ji Hongmei, Dai Chenchen, Jiang Zeyuan *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 267: 124646

## Research Progress on the Preparation of 2D Materials by Mechanical Ball Milling

Xia Zhiwen, Lv Junyi, Li Tao, Li Yage, Zhang Haijun

(State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Two-dimensional (2D) materials are widely used in optics, biology, materials science and semiconductor fields owing to their large specific surface area, high carrier mobility and high thermal conductivity. Mechanical ball milling method is widely used in the preparation of 2D materials because of its advantages including low cost, environmental protection and large-scale production. Starting from the mechanism and related models of mechanical ball milling, the research status of nanosheets of 2D materials prepared by mechanical ball milling was reviewed, such as graphene, boron nitride and molybdenum disulfide. The advantages and existing problems of this method in preparing 2D nanomaterials were summarized, and the development directions of 2D materials prepared by mechanical ball milling were prospected.

**Key words:** 2D materials; nanosheets; mechanical ball milling; exfoliation

---

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn