

# 超临界乙醇体系中石墨烯剥离技术的工艺研究

张小诗<sup>1</sup>,周秋香<sup>2\*</sup>,刘扬<sup>3</sup>,程乐明<sup>3</sup>

(1.河北工业大学化工学院,天津300130;2.廊坊师范学院化学与材料科学学院,河北廊坊065000;3.新奥科技发展有限公司,煤基低碳能源国家重点实验室,河北廊坊065001)

**摘要:**以超临界乙醇为介质剥离石墨制备了石墨烯,考察了实验条件对石墨烯收率的影响。当石墨/乙醇质量浓度为0.32 mg/mL,温度为250℃,压力为26 MPa,反应时间为0.5 h时,石墨烯的收率为12.49%。在该实验条件下,经过6次反复冷热循环过程后,石墨烯的收率达到最大为21.32%。采用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)及拉曼光谱(Raman)等技术对石墨烯样品进行表征,TEM分析结果表明,超临界法可剥离得到薄层石墨烯;XRD和拉曼分析结果表明,由该方法可以得到结构缺陷较少的优质石墨烯。

**关键词:**超临界乙醇;剥离;石墨烯

中图分类号:O613.71

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)09-0146-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.034

## Preparation of graphene sheets by exfoliation of graphite in supercritical ethanol system

ZHANG Xiao-shi<sup>1</sup>, ZHOU Qiu-xiang<sup>2\*</sup>, LIU Yang<sup>3</sup>, CHENG Le-ming<sup>3</sup>

(1.College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2.The Chemistry and Material Science College, Langfang Teachers University, Langfang 065000, China;

3.State Key Laboratory of Coal-Based Low Carbon Energy, ENN Science and Technology Development Co., Ltd., Langfang 065001, China)

**Abstract:** Supercritical ethanol is employed as medium to make graphene by exfoliation of graphite. The influences of experimental parameters on graphene yield are systematically investigated and discussed. The graphene yield reaches 12.49% when the initial graphite concentration in ethanol is 0.32 mg·mL<sup>-1</sup>, temperature is at 250℃, pressure is 26 MPa and reaction time is 0.5 hour. The maximum yield 21.32% is reached after six times' repeated exfoliation under those optimum conditions. The graphene samples are characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy. TEM results suggest that the thin layer graphene is prepared by supercritical method. The results from XRD and Raman show that the prepared graphene exhibits high quality and intact lattice structure.

**Key words:** supercritical ethanol; exfoliation; graphene

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状晶格结构的碳质新型材料。石墨烯的特殊二维结构使其在电子学、传感器、储能、复合材料等方面应用广泛<sup>[1-4]</sup>。目前,石墨烯的制备方法主要包括:机械剥离法、氧化还原法、液相剥离法和化学气相沉积法等<sup>[5-8]</sup>。这些方法均存在一定的缺陷,如机械剥离法和液相剥离法生产效率低;氧化还原法制得的石墨烯晶体结构受到氧化剂的严重破坏,导致石墨烯电化学性能下降;CVD法工艺复杂,生产成本较高,限制了其在工业生产中的应用。

超临界流体技术已在纳米材料科学领域得到广泛应用。超临界流体具有类似于气体的扩散性质,界面张力为零,容易实现石墨插层,同时具有类似于液体的溶解能力,能够与石墨层相互作用,将其剥

离。Rangappa等<sup>[9]</sup>首次以乙醇、DMF和NMP等有机溶剂为介质,采用超临界技术剥离石墨制得高质量石墨烯。Hadi等<sup>[10]</sup>以乙醇/水溶液为介质,通过超临界法剥离石墨得到石墨烯,但分离不彻底,产品中掺杂了大量层数较厚的石墨。乙醇为无毒溶剂,相对低的临界点和沸点,容易从石墨烯表面蒸发,不会影响石墨烯的质量。因此,笔者以乙醇为介质,采用超临界技术剥离石墨制备石墨烯,对制备条件进行优化和探讨,并通过将乙醇和石墨原料进行多次冷热循环处理来提高石墨烯的收率。

## 1 实验

### 1.1 实验原料与仪器

磷片石墨、石墨烯(中科时代纳米)、无水乙醇

收稿日期:2017-03-13

作者简介:张小诗(1991-),女,硕士研究生,研究方向为石墨烯的制备,zhangxiaoshie@126.com;周秋香(1963-),女,博士,教授,研究方向为石墨烯的制备,通讯联系人,zhouqiuixiang@126.com。

(分析纯)。

Tecnai G2 F30 型场发射透射电子显微镜,FEI 公司生产;D2 PHASER KJ141002231 型多晶衍射仪,布鲁克(北京)科技生产;LabRAMHR800 型拉曼光谱仪,HORIBA 公司生产。

## 1.2 石墨烯的制备

石墨烯在 inconel 625 高压间歇反应釜中制备完成。反应釜容积为 500 mL,设计压力为 32 MPa。通过电加热套加热反应釜,热电偶控制反应釜内外温度。超临界乙醇剥离石墨制备石墨烯的实验步骤:配置一定质量浓度的石墨/乙醇溶液(0.32~0.8 mg/mL),超声处理 15 min,将超声后的分散液倒入反应釜中,设置反应温度为 250~400℃,打开加热套开关,以升温速率 10℃/min 升至设定值附近并在设定温度附近上下波动,通过调节加入乙醇溶液的体积,使压力范围控制在 18~26 MPa,保温一段时间(0.5~3 h)后,关闭加热开关,将加热套移走,并由冷却装置对反应釜进行冷却降温。随后,将粗品石墨烯取出,超声 15 min,静置一段时间除去部分未剥离的石墨,取上清液并在 1 000 r/min 条件下离心 30 min,收集上清液置于 80℃ 真空干燥箱中干燥整夜得到石墨烯粉末。

## 2 结果与讨论

### 2.1 机理

超临界乙醇剥离石墨制备石墨烯的机理如图 1 所示。

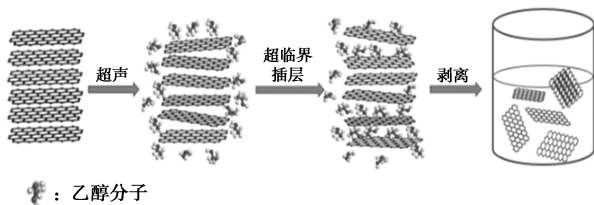


图 1 超临界乙醇剥离石墨制备石墨烯的机理

石墨片层在超声波的作用下发生横向滑移以及纵向翘起,乙醇分子插层到这些石墨层间,当温度、压力升高时,插入的乙醇分子膨胀,进一步增大了石墨层间距。当温度、压力高于临界值时,乙醇分子扩散性和渗透性大大增强,在热运动的驱使下,更多的乙醇分子插入到石墨层间与其相互作用,从而减弱并破坏石墨层间的范德华力。在这过程中,部分石墨层剥离。再通过冷却装置对反应釜进行快速冷却降温,超临界状态破坏,超临界乙醇分子迅速冷凝形成稠密且连续的液膜<sup>[10]</sup>,更大程度地破坏石墨的分

子间作用力,并且提高了石墨烯的产率。

### 2.2 剥离条件的优化

采用称量法计算石墨烯的收率: $Y(\%) = m_c/m_i$  式中: $m_c$  为石墨烯的质量; $m_i$  为石墨的质量。分别对石墨/乙醇溶液质量浓度、温度、压力、反应时间、冷热循环次数等 5 个因素进行单一变量考察,探索并讨论各实验参数对石墨烯收率的影响。

#### 2.2.1 石墨/乙醇溶液质量浓度

石墨/乙醇溶液质量浓度对石墨烯收率的影响如表 1 所示。

表 1 石墨/乙醇溶液质量浓度对石墨烯收率的影响

石墨/乙醇溶液浓度/(mg·mL <sup>-1</sup> )	0.32	0.4	0.6	0.8
收率/%	10.49	8.42	5.58	4.36

由表 1 可以看出,当石墨质量浓度从 0.32 mg/mL 增大到 0.8 mg/mL 时,石墨烯收率从 10.49% 降低到 4.36%。特别地,当石墨质量浓度分别为 0.32 mg/mL 和 0.8 mg/mL 时,石墨烯质量浓度为 0.033 5 mg/mL 和 0.034 8 mg/mL,变化不大。所以,石墨烯的收率受其在乙醇中的分散浓度的影响。石墨烯不稳定,容易吸附和团聚,当溶液的质量浓度增加时,石墨烯与石墨之间的碰撞次数加剧,容易吸附到石墨的表面,分离过程中吸附到石墨上的石墨烯随其一块沉降,导致石墨烯收率减小。

#### 2.2.2 温度和压力

温度对石墨烯收率的影响如表 2 所示,压力对石墨烯收率的影响如表 3 所示。

表 2 温度对石墨烯收率的影响

温度/℃	250	300	350	400
收率/%	10.49	9.53	8.44	5.42

表 3 压力对石墨烯收率的影响

压力/MPa	18	20	22	26
收率/%	8.74	10.49	11.38	12.49

由表 2 可以看出,当温度为 250℃ 时,石墨烯的收率为 10.49%;当温度升高到 400℃ 时,石墨烯产率由最初的 10.49% 降低至 5.42%。由表 3 可以看出,当压力从 18 MPa 增加到 26 MPa 时,产率从 8.74% 升高到 12.49%。因此,低温、高压有利于石墨烯的剥离,说明石墨烯的剥离过程与超临界流体的性质有关。Wu 等<sup>[11]</sup>用分子动力学模拟来解释石墨烯片层在超临界 CO<sub>2</sub> 中的分散行为和稳定性,结

果表明,在较高的超临界密度下,更多的超临界 CO<sub>2</sub> 分子可以插入层间,并提供一个较高的排斥自由能垒,从而有利于石墨烯的分散。这也说明在较高的超临界密度条件下,超临界乙醇分子更容易渗入石墨层间与石墨层相互作用,从而减弱石墨层间的范德华力,有利于剥离。在较高的超临界密度下,石墨烯片层的分散性更好,也可以进一步防止其重新团聚。

2.2.3 反应时间

反应时间对石墨烯收率的影响如表 4 所示

表 4 反应时间对石墨烯收率的影响

时间/h	0.5	1.0	2.0	3.0
收率/%	12.49	12.37	12.55	12.40

由表 4 可以看出,当反应时间从 0.5 h 增加到 3 h 时,石墨烯的收率基本保持不变,说明石墨烯的剥离并不是在稳定的超临界状态下发生的,延长反应时间并不利于石墨烯的剥离。

综合单因素试验结果得到石墨烯剥离的最佳工艺条件为:石墨/乙醇质量浓度为 0.32 mg/mL,反应温度为 250℃,反应压力为 26 MPa,反应时间为 0.5 h,此时,石墨烯的收率最大为 12.49%。

2.2.4 冷热循环

为了提高石墨烯的收率并探讨冷热循环过程对石墨烯收率的影响,在最佳实验条件下,对乙醇溶剂和石墨原料进行多次冷热循环操作,结果如表 5 所示。

表 5 超临界温度对石墨烯收率的影响

次数	1	2	3	4	6	10
收率/%	12.49	16.96	19.50	20.38	21.32	20.63

由表 5 可以看出,随着冷热循环次数的增加,石墨烯收率随之升高,当冷热循环次数为 6 次时,石墨烯的收率达到最高,为 21.32%;继续增加冷热循环次数,石墨烯的收率基本保持不变。结合 2.2.3 的试验结果可确定,石墨烯剥离过程主要发生在加热和冷却过程中,冷热循环过程交替刺激乙醇溶剂和石墨层,能够更大程度地破坏石墨层间的分子作用力,提高石墨烯的产率。

2.3 表征

在最优实验条件下制备石墨烯样品,并对石墨烯样品进行 TEM、XRD 和拉曼光谱表征,结果如图 2 所示。

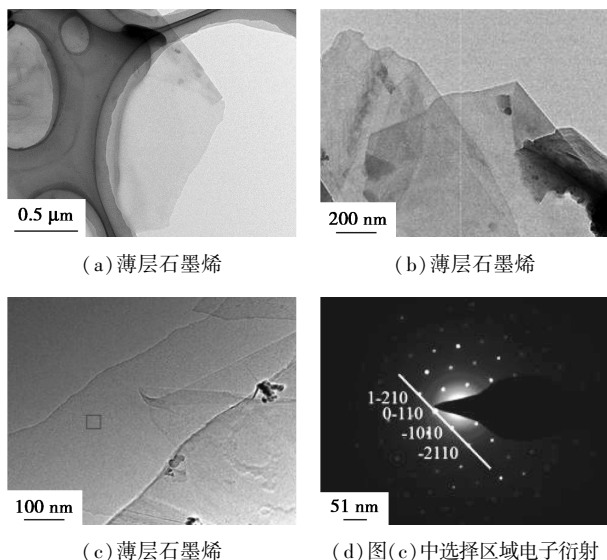
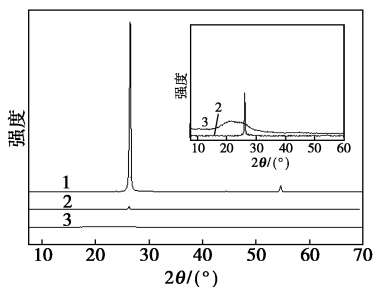


图 2 石墨烯的透射电镜图

从图 2(a)~图 2(c)可以清楚地看到,石墨烯呈几乎透明的片层结构,光能很好地透过片层,说明石墨烯非常薄。图 2(d)是图 2(c)中选区的衍射图案,图案呈现典型的六重对称性,并且衍射的六角形图案内侧光斑的强度大于外侧光斑的强度,即  $I\{0-110\}/I\{1-210\} > 1$ ,表明该区域是单层石墨烯结构<sup>[12]</sup>。

石墨原料、石墨烯样品以及 rGO 的 XRD 谱图如图 3 所示。

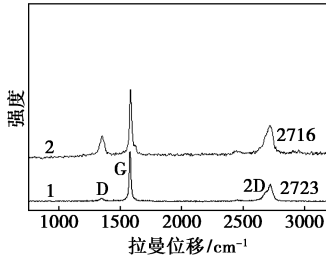


1—石墨原料;2—石墨烯样品;3—rGO

图 3 石墨原料、石墨烯样品以及 rGO 的 XRD 谱图

从图 3 中可以看出,石墨在 2θ 为 26.5° 处出现 1 个尖锐的衍射峰,即石墨(002)衍射峰,说明石墨片层的空间排列非常规整。利用布拉格公式可计算得到石墨层间距为 0.336 nm。与石墨相比,石墨烯的(002)衍射峰位置没有变化,表明由超临界法制备石墨烯过程并不影响石墨烯的层间结构及层间距,即少层石墨烯的层间距仍为 0.336 nm。石墨烯的峰值强度明显弱于原始石墨的峰值强度,这是由于石墨被剥离成较少层的石墨烯<sup>[10]</sup>。插图 2 种

方法制得的石墨烯的 XRD 图。由图可知,由氧化还原法得到的石墨烯在  $17.5 \sim 30^\circ$  之间有 1 个较宽的峰,这是因为经氧化还原过程之后,石墨层的晶体结构完整性下降,无序度增加。而由超临界法制得的石墨烯的峰型较为尖锐,说明由超临界法剥离得到的石墨烯保持了石墨层原有的相对完整的晶格结构。石墨原料及石墨烯样品的拉曼谱图见图 4。



1—石墨原料;2—石墨烯

图 4 石墨原料及石墨烯样品的拉曼谱图

光谱中与石墨和石墨烯相关的 D、G 和 2D 峰分别出现在  $1350$ 、 $1590$ 、 $2700 \text{ cm}^{-1}$  附近。D 峰与石墨晶体的表面和边缘的缺陷程度有关。G 峰反映的是石墨烯晶格对称性和有序度。2D 峰是双声子共振峰,其移动和形状与石墨烯的层数密切相关<sup>[13]</sup>。由图 4 可以看出,在石墨的拉曼光谱中, $1352 \text{ cm}^{-1}$  处出现非常微弱的 D 峰,主要是由石墨中碳层边缘引起的。与石墨相比,石墨烯的 D 峰增强,而 G 峰依然尖锐,说明了 D 峰主要来自于石墨烯的边缘,而不是来自于基面。石墨烯的  $I_D/I_G$  值为 0.35,远远低于氧化还原法制备得到的石墨烯。从图 4 中还可以看出,剥离后石墨烯的 2D 峰向低频区偏移,且  $I_{2D}/I_G$  值为 0.45,表明石墨发生剥离并且获得的石墨烯的层数大于 3 层<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

(1) 以超临界乙醇为介质剥离石墨制备石墨烯,并通过一系列单因素试验确定了剥离石墨烯的最佳工艺条件:石墨/乙醇质量浓度为  $0.32 \text{ mg/mL}$ ,反应温度为  $250^\circ\text{C}$ ,反应压力为  $26 \text{ MPa}$ ,反应时间为  $0.5 \text{ h}$ ,此时,石墨烯的收率为  $12.49\%$ 。随着冷热循环次数的增加,石墨烯收率随之升高,当冷热循环次数为 6 次时,石墨烯的收率达到最大,为  $21.32\%$ 。

(2) TEM 表征结果表明,由超临界法剥离可得到薄层石墨烯,并且剥离过程不会对晶格结构造成破坏。XRD 和拉曼表征结果也表明,由该方法

制得的石墨烯具有较高的质量和较完整的晶格结构。

### 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666–669.
- [2] Sindhu S, Shishir K, Krishna B B, *et al.* Million-fold decrease in polymer moisture permeability by a graphene monolayer [J]. *ACS NANO*, 2016, 10(7): 1–26.
- [3] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655.
- [4] Yoo E J, Kim J, Hosono E, *et al.* Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 2277–2282.
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666.
- [6] Eda G, Fahini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 270–274.
- [7] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(9): 563–568.
- [8] Seah C M, Chai S P and Mohamed A R. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals [J]. *Carbon*, 2014, 70: 1–21.
- [9] Rangappa D, Sone K, Wang M S, *et al.* Rapid and direct conversion of graphite crystals into high-yielding good-quality graphene by supercritical fluid exfoliation [J]. *Chem*, 2010, 16: 6488–6494.
- [10] Hadi A, Sabet J K, Moosavian S M A, *et al.* Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach [J]. *J Supercrit Fluid*, 2015, 107: 92–105.
- [11] Wu B and Yang X N. A molecular simulation of interactions between graphene nanosheets and supercritical  $\text{CO}_2$  [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 361: 1–8.
- [12] Qian W, Hao R, Hou Y L, *et al.* Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality [J]. *Nano Res*, 2009, 2: 706–712.
- [13] Tang B, Hu G X, Gao H Y. Raman spectroscopic characterization of graphene [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2010, 45: 369–407.
- [14] Tu Z Q, Liu Z C, Li V F, *et al.* Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition [J]. *Carbon*, 2014, 73: 252–258. ■