

# *N*-甲基吡咯烷酮与正丁醇液相 剥离制备高浓度石墨烯

赵 木, 黄国强\*

(天津大学化工学院, 天津 300350)

**摘要:**采用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)与正丁醇(NBA)二元溶剂体系液相剥离法制备石墨烯,探究高浓度、高质量石墨烯的制备条件,通过比较不同体积比溶剂对石墨的剥离效果,得出最佳剥离体积比为  $V(\text{NMP}):V(\text{NBA})=1.5:1$ 。通过正交试验得到初始石墨质量浓度对剥离后石墨烯的浓度影响最大,超声功率、时间、温度次之。结果表明,初始石墨质量浓度为 10 mg/mL 时,制备的石墨烯 80% 以上为少层石墨烯,结构完整,片层大小最大可达到 3~4  $\mu\text{m}$ ,石墨烯溶液质量浓度最高达到 7.2 mg/mL。该体系制备的石墨烯产率与片层大小比以往文献的报道均有大幅度提高。

**关键词:**石墨烯;二元溶剂;液相剥离;结构完整;高浓度

中图分类号:TQ127.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0097-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.021

## Preparation of high concentration graphene by liquid phase exfoliation in NMP and butyl alcohol

ZHAO Mu, HUANG Guo-qiang\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** Graphene is prepared through liquid phase exfoliation in a binary solvent system composing of *N*-methyl pyrrolidone (NMP) and *n*-butyl alcohol (NBA) to explore the conditions of preparing high quality and high concentration graphene. Through comparing the exfoliation effects of graphite within different volumetric ratio of solvents, the optimal ratio is confirmed as  $V(\text{NMP}):V(\text{NBA})=1.5:1$ . It is found via orthogonal experiments that the initial mass concentration of graphite has the greatest influence on the concentration of graphene after exfoliation, followed by the ultrasonic power, time and temperature. The result shows that 80% of prepared graphene are of less layer, with structural integrity and 3-4 microns in lamella size, and the mass concentration of graphene solution can reach 7.2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  when the initial mass concentration of graphite is 10  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . The yield and lamella size of graphene prepared in this system has a significant improvement than that reported in previous literatures.

**Key words:** graphene; binary solvent; liquid phase exfoliation; structural integrity; high concentration

石墨烯是一种从石墨材料中剥离出由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的新材料<sup>[1]</sup>。石墨烯具有优良的电学性能、机械性能、力学性能、热学性能以及极高的电荷载流子迁移率<sup>[2-4]</sup>。这些优异的性能使其在微电子、功能材料和能源电池等领域展现出广阔的应用前景<sup>[5-8]</sup>。自 2008 年 Hernandez 研究组发现,当溶剂的表面能与石墨烯的表面能相近时,通过超声波剥离可直接制备高品质石墨烯<sup>[9]</sup>,该方法具有制作工艺简单的优点,有望实现工业化。

液相剥离法是将石墨原料分散到各种有机溶剂或者表面活性剂的水溶液中,对其进行超声处理,即可得到单层或多层的石墨烯。石墨本身是层状结

构,层与层之间由范德华力连接,为了克服范德华力,超声波法被广泛地应用<sup>[10]</sup>。

液相剥离法的机理由 Coleman 最先提出,表面张力与石墨烯接近的有机溶剂可以作为良好的分散介质<sup>[11]</sup>。利用该理论可以初步筛选出能够高效剥离石墨的有机试剂,但是得到的分散液浓度很低,无法实现大批量的生产<sup>[12-13]</sup>。最近报道称二元溶剂的使用可以提高石墨烯剥离效率<sup>[14]</sup>,Chia 等<sup>[15]</sup>以水和乙醇为二元溶剂成功剥离出石墨烯。Chen 等<sup>[16]</sup>以二元有机溶剂制备得到浓度可观的石墨烯分散液。

为提高石墨烯的剥离效率,笔者选用二元体系(NMP/NBA)作为剥离剂,通过超声波辅助剥离制

收稿日期:2018-03-08;修回日期:2018-09-12

基金项目:国家自然科学基金(21676197)

作者简介:赵木(1991-),女,硕士生,主要从事石墨烯制备工艺的研究,zhaomutd@tju.edu.cn;黄国强(1972-),男,博士,副教授,主要从事多晶硅精馏领域的研究、开发与工程设计以及石墨烯制备工艺研究,通讯联系人,hgq@tju.edu.cn。

备得到稳定的石墨烯分散液,正丁醇的加入使得短时间内即可得到较大片层石墨烯,剥离效率大大提高,分散液更加稳定。同时,利用 Hansen 溶解度系数与氢键共同作用解释了相关剥离机理。通过试验探讨了不同体积比和工艺条件对制备石墨烯分散液浓度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

*N*-甲基吡咯烷酮( $C_5H_9NO$ , 优级纯)、乙醇( $C_2H_5OH$ , 优级纯)、石墨粉(325 目,纯度 99.95%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;正丁醇( $C_4H_{10}O$ , 优级纯),天津市光复精细化工研究所生产。

### 1.2 实验设备与分析仪器

电子天平,JA2003A 型,上海佑科仪器仪表有限公司生产;超声波清洗机,SB25-12 DTD 型,最大功率 600 W,宁波新芝生物科技股份有限公司生产;离心机,H1850 型,湖南湘仪仪器有限公司生产;搅拌器,JJ-1 型,常州润华电器有限公司生产;场发射透射电子显微镜(TEM),JEM-2100F 型,日本电子生产;原子力显微镜(AFM5500),安捷伦生产;拉曼光谱,inVia reflex 型,激光波长为 532 nm,英国 RENISHAW 生产;傅里叶红外光谱仪;紫外-可见分光光度计,UV1800PC 型,上海丙林电子科技生产,选用 1 cm×1 cm 石英比色皿,所选波长为 660 nm<sup>[17]</sup>。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 石墨烯样品的制备与表征

采用二元溶剂液相剥离天然石墨粉的方法制备石墨烯。配制不同体积分数 *N*-甲基吡咯烷酮和正丁醇混合溶剂,其中正丁醇体积分数分别为 0、

10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、100%。配制完成后充分振荡,放置 24 h 备用。分别取 50 mL 上述不同体积分数溶剂和 200 mg 石墨粉进行 10 组实验,在 150 r/min 转速搅拌的条件下,以 99% 最大功率超声处理 3 h,再以 4 000 r/min 的转速离心分离 30 min,取 10 mL 上层石墨烯分散液备用。通过测量石墨烯分散液的吸光度来探究最佳剥离体积比。

#### 1.3.2 石墨烯分散液浓度及稳定性的探究

取 50 mL 二元溶剂(NMP/NBA 的体积分数比为 1.5:1),在初始石墨质量浓度为 10 mg/mL 下进行超声剥离,超声功率为 99% 最大功率,处理时间为 8 h,在 4 000 r/min 的转速下离心分离 30 min,取上层分散液 A 液。相同条件下进行多次实验,冷冻干燥得石墨烯。配制 1~5 号质量浓度分别为 1、2、3、4 mg/mL 和 5 mg/mL 的石墨烯分散液。在波长 660 nm 下,将 5 个样品分别稀释 10 倍并测吸光度,以石墨烯质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,拟合得到质量浓度-吸光度标准曲线。

#### 1.3.3 正交试验的设计

考察了温度、初始石墨质量浓度、超声功率和超声处理时间 4 个因素对所制得的石墨烯分散液吸光度的影响,测吸光度前对所有样品均进行稀释相同倍数的处理,以免质量浓度过大影响测量,设计四因素三水平的正交试验,以此寻求最优水平组合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯制备的溶剂最佳剥离体积比

不同正丁醇体积分数下剥离所得石墨烯分散液的吸光度如图 1 所示。

(上接第 96 页)

- [13] 郑伟,杨曦,张金凤,等.Fe(II)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 对水体中 As(III) 的氧化研究[J].环境科学与技术,2007,30(11):41-42.
- [14] Xu X R, Li X Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(1): 105-111.
- [15] Liang C, Huang C F, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. Water Research, 2008, 42(15): 4091-4100.
- [16] Xu X R, Li X Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(1): 105-111.
- [17] 王凯,齐广宇,蒋章妹,等.亚甲基蓝溶液中分子二聚现象的压致增强研究[J].高等学校化学学报,2014,35(11):2431-2434.
- [18] Chen Y, Deng P, Xie P, et al. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1628-1636.
- [19] 张焱,程晓迪,徐观军,等.降解亚甲基蓝染料废水的动力学特性及影响因素[J].江西农业大学学报,2012,34(6):1273-1280.
- [20] Huang F, Chen L, Wang H, et al. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1): 250-256.
- [21] 张祥龙.高压脉冲水中放电特性及亚甲基蓝模拟废液降解研究[D].北京:北京交通大学,2012. ■

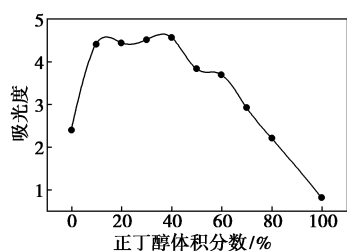


图 1 不同正丁醇体积分数下吸光度的变化趋势

溶剂的混合会使溶剂的 Hansen 溶解度参数发生改变,其值可由式(1)、式(2)计算得到,式(2)表示溶剂与溶质的 Hansen 溶解度参数的距离, $R_a$  越小则溶质质量浓度越大<sup>[18]</sup>。

$$\delta_{i,\text{mix}} = (\delta_{i,1}m_1/\rho_1 + \delta_{i,2}m_2/\rho_2)/(m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2) \quad (1)$$

$$R_a = (4(\delta_{D,1} - \delta_{D,2})^2 + (\delta_{P,1} - \delta_{P,2})^2 + (\delta_{H,1} - \delta_{H,2})^2)^{0.5} \quad (2)$$

其中: $i=D,P,H$ ;  $m_j$  为  $j$  组分的质量,  $j=1,2$ ;  $\rho_k$  为  $k$  组分的密度,  $k=1,2$ 。

通过计算得到  $R_a$  随正丁醇体积分数的增加先减小后增大。由图 1 可以看出,正丁醇的加入大大提高了剥离效率,当  $V(\text{NMP}):V(\text{NBA})=1.5:1$  时,石墨烯分散液的吸光度达到局部最大,当正丁醇的体积分数继续增加时,分散液吸光度逐渐减小,可以看出理论值与实验值变化趋势一致但不尽相同。

上述结果表明,二元混合溶剂的剥离并不只是溶剂表面能的影响,为探究其他原因,对溶剂进行红外表征,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,3 种溶剂在  $3350\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  吸收峰间有明显的不同,混合溶剂存在一吸收峰,该峰不仅仅是两溶剂氢键峰的叠加,而是 NMP 和 NBA 分子形成氢键所致<sup>[16]</sup>。

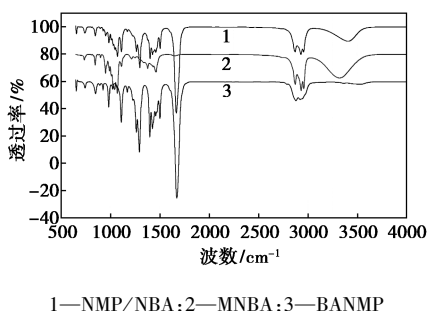


图 2 3 种不同类型溶剂的红外表征曲线

溶剂间氢键的形成过程如图 3 所示。在 NMP/NBA 体系中,混合焓理论起到主导作用,氢键达到辅助效果,氢键的加入使得插层分子占据更大的空间范围,从而更容易克服石墨层间的范德华力,并且使得剥离下来的石墨烯片层之间可以保持一定的距离,进一步防止片层重聚而导致的不稳定性。

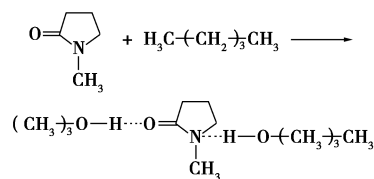


图 3 NMP 和 NBA 分子间氢键的组成

## 2.2 石墨烯的浓度和稳定性

### 2.2.1 标准曲线绘制

根据朗伯比尔定律 (Beer-Lambert Law)  $A = abC + D$  拟合数据得到的标准曲线如图 4 所示。可以得出标准曲线方程为  $A = 1.0177C + 0.5014$ , 相关系数  $R^2 = 0.9978$ , 石墨烯质量浓度与吸光度有良好线性关系,表明该标准曲线方程成立。因此计算出最佳体积比下,初始石墨质量浓度为  $10\text{ mg/mL}$  条件下,制备所得石墨烯质量浓度为  $7.2\text{ mg/mL}$ 。

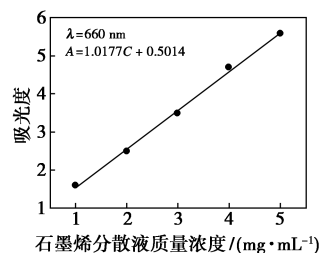


图 4 不同质量浓度石墨烯溶液在 660 nm 处的吸光度

### 2.2.2 石墨烯稳定性

紫外-可见光光谱可用于石墨烯的定性分析。制备的石墨烯/NMP/NBA 分散液的紫外-可见光吸收光谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,峰位置为  $276\text{ nm}$ , 吸收峰的红移表示石墨烯的结构更加完整<sup>[19]</sup>, 并且峰强较大,说明该石墨烯结构完整且稳定分散于溶剂中。

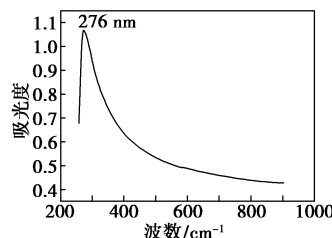
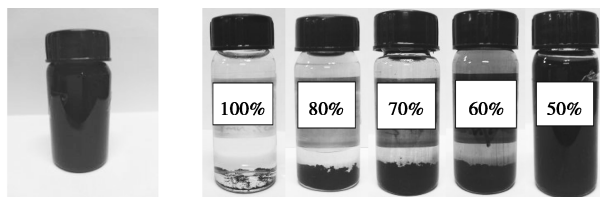


图 5 石墨烯 NMP/NBA 分散液的紫外-可见光吸收光谱

放置 9 个月后的石墨烯分散液如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着正丁醇体积分数的增加分散液更加不稳定,说明当正丁醇过量时石墨烯分散液不稳定,进一步说明石墨的剥离是混合焓理论和氢键

共同作用的结果。

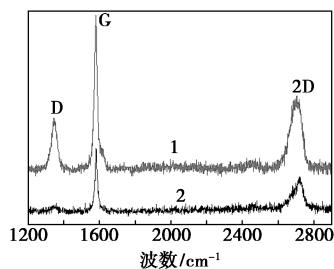


(a) 最佳体积比 (b) 不同体积分数的正丁醇

图 6 最佳体积比及不同体积分数的正丁醇下放置 9 个月后的石墨烯分散液

### 2.3 拉曼光谱 (Raman) 表征分析

原始石墨粉和超声功率为 594 W、超声时间 8 h 制得的石墨烯拉曼光谱如图 7 所示。由图 7 可以看出, 2 700  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为石墨烯的重要特征峰 (2D 峰), 单层石墨烯的 2D 峰为单一对称的尖锐峰, 随着层数增多, 该峰会呈现出规则形状<sup>[15]</sup>。Raman 谱图中的 1 350  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了 1 个 D 峰, 这是石墨烯的缺陷峰, 由图 7 可得,  $I_D/I_G$  约为 0.3, 表明该石墨烯结构完整, 石墨烯缺陷是由边缘效应所致<sup>[20]</sup>。



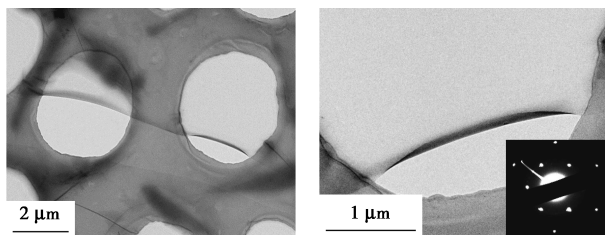
1—石墨烯; 2—石墨

图 7 石墨烯和石墨的拉曼光谱图

此外, 2D 峰为尖锐对称的峰, 是单层石墨烯的特征峰, 证明制得单层石墨烯, 且结构缺陷较小, 是完整的石墨烯片层。

### 2.4 透射电子显微镜 (TEM)

超声剥离 8 h 并在 6 000  $\text{r}/\text{min}$  条件下离心 30 min 所得石墨烯的透射电子显微镜图和电子衍射图如图 8 所示。图 8(b) 为局部放大图, 可以清晰地看到石墨烯的卷曲现象, 呈半透明轻纱状。图 8(a)



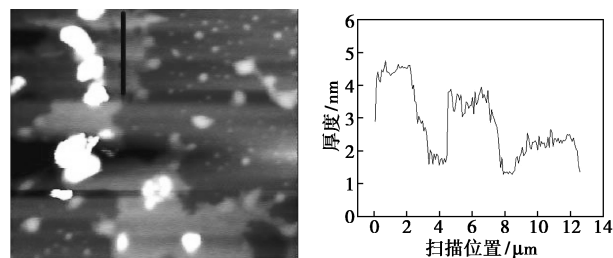
(a) 石墨烯 TEM 及电子衍射图 (b) 石墨烯 TEM 局部放大图

图 8 石墨烯 TEM (右为放大图) 和电子衍射图

显示片层大小可达 3~4  $\mu\text{m}$ , 得到片层比以往报道中更大的石墨烯, 少层石墨烯占多数部分。由石墨烯的衍射图样可以看出内环点的强度稍高于外环点, 由此可以确定该石墨烯为单层石墨烯, 并且六元环的特征说明所得石墨烯的结构相对完整<sup>[21]</sup>, 此结果与拉曼表征结果一致。

### 2.5 原子力显微镜 (AFM)

最佳体积比下超声剥离 8 h 后 6 000  $\text{r}/\text{min}$  离心得到样品的原子力显微镜图如图 9(a) 所示, AFM 图的画线区厚度分布图如图 9(b) 所示。由图 9 可以看出, 制得的石墨烯的片层大小在 3~4  $\mu\text{m}$  左右, 厚度为 0.5~3 nm, 为单层或少层石墨烯。图中高亮部分为杂质或者未完全剥离开的石墨分散其中所致。



(a) 石墨烯原子力显微镜图 (b) 石墨烯片层厚度分布图

图 9 石墨烯的原子力显微镜图及 (a) 中画线区厚度分布图

通过随机选取 100 个石墨烯片层, 统计得出的石墨烯层数分布如表 1 所示。由表 1 可以看出, 少层石墨烯占绝大部分, 少层石墨烯在工业应用中有着巨大的前景。

表 1 石墨烯片层数目分布表

石墨烯层数	1	2	3	4	5	6	7	8
片层个数	15	20	25	18	8	4	5	0

### 2.6 正交试验结果

根据所测的吸光度的结果对四个因素进行正交试验, 结果如表 2 所示。其中温度为超声水浴温度, 质量浓度为初始石墨质量浓度。

表 2 中的  $\bar{K}_i (i=1, 2, 3)$  为各因素同一水平试验指标的吸光度平均值。极差  $R_i = \bar{K}_{i, \text{max}} - \bar{K}_{i, \text{min}}$ , 极差越大代表该因素对实验结果影响越大。由表 2 可以看出, 初始石墨质量浓度、超声波功率及超声波处理时间对石墨烯的制备有较大的影响, 温度的影响较小, 且可以通过比较  $\bar{K}_i (i=1, 2, 3)$  得出剥离的最优条件为: 初始石墨质量浓度为 8  $\text{mg}/\text{mL}$ , 超声功率为 600 W×90% W, 超声时间为 12 h。

表2 正交试验结果

样品	温度/ ℃	石墨质量浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	最大超声功率 百分比/%	超声 时间/h	吸光度 (660 nm)
1	35	4	60	3	0.227
2	35	6	80	8	0.591
3	35	8	99	12	1.175
4	48	4	80	12	0.460
5	48	6	99	3	0.568
6	48	8	60	8	0.646
7	60	4	99	8	0.580
8	60	6	60	12	0.556
9	60	8	80	3	0.530
$\bar{K}_1$	0.664	0.422	0.476	0.605	
$\bar{K}_2$	0.558	0.571	0.774	0.730	
$\bar{K}_3$	0.555	0.783	0.527	0.441	
<i>R</i>	0.109	0.361	0.298	0.288	

### 3 结论与展望

(1) 通过二元溶剂体系(NMP/NBA)并采用液相超声剥离法制备出低层数较高质量浓度的高质量石墨烯,通过试验找出最佳剥体积比,在溶剂  $V(\text{NMP}) : V(\text{NBA}) = 1.5 : 1$ 、初始石墨质量浓度为 10 mg/mL 条件下,石墨烯质量浓度达到最大值 7.2 mg/mL。

(2) 拟合得到了石墨烯分散液标准曲线为  $A = 1.0177C + 0.5014$ 。并利用紫外-可见分光光度计、Raman、TEM 以及 AFM 对石墨烯进行表征,结果表明,制得了单层石墨烯,片层大小可达 3~4 μm,80%以上为少层石墨烯。

(3) 通过正交试验得出初始石墨质量浓度对剥离后石墨烯的质量浓度影响最大,其次为超声功率、时间,温度对其质量浓度的影响最小。

(4) 液相剥离法制备的石墨烯结构完整、性能优异,具有很好的发展前景。

### 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(5696): 666-669.
- [2] Neto A H C. The electronic properties of graphene[J]. *Vacuum*, 2010, 244(11): 4106-4111.
- [3] Bets K V, Yakobson B I. Spontaneous twist and intrinsic instabilities of pristine graphene nanoribbons[J]. *Nano Research*, 2009, 2(2): 161-166.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z. Superior thermal conductivity of single layer graphene[J]. *Lau Nano Lett*, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, *et al.* Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots[J]. *Science*, 2008, 320(5874): 356-358.
- [6] Yoo E, Kim J, Hosono E, *et al.* Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2277-2282.
- [7] 任成, 王小军, 李永祥, 等. 石墨烯复合材料的研究及其应用[J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 32-35.
- [8] 唐捷, 华青松, 元金石, 等. 超级电容器中的二维材料[J]. *材料导报*, 2017, 31(9): 26-35.
- [9] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, *et al.* High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.
- [10] Wei Y, Sun Z. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015, 20(5-6): 311-321.
- [11] Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, *et al.* Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(5): 3208.
- [12] Zhong Y L, Tian Z, Simon G P, *et al.* Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges[J]. *Materials Today*, 2015, 18(2): 73-78.
- [13] Niu L, Coleman J N, Zhang H, *et al.* Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation[J]. *Small*, 2016, 12(3): 272-293.
- [14] Arao Y, Mori F, Kubouchi M. Efficient solvent systems for improving production of few-layer graphene in liquid phase exfoliation[J]. *Carbon*, 2017, 118: 18-24.
- [15] Chia J S Y, Tan M T T, Khiew P S, *et al.* A novel one step synthesis of graphene via sonochemical-assisted solvent exfoliation approach for electrochemical sensing application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 270-278.
- [16] Chen J, Shi W, Fang D, *et al.* A binary solvent system for improved liquid phase exfoliation of pristine graphene materials[J]. *Carbon*, 2015, 94: 405-411.
- [17] Posudievsky O Y, Khazieieva O A, Cherepanov V, *et al.* High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(11): 2046.
- [18] Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, *et al.* Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(5): 3208.
- [19] 彭黎琼, 谢金花, 郭超, 等. 石墨烯的表征方法[J]. *功能材料*, 2013, 44(21): 3055-3059.
- [20] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [21] Saito R. Raman spectroscopy of graphene edges[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1433-1441. ■