



流体剪切辅助超临界 CO₂ 技术制备石墨烯

李磊, 李耿辉, 李永峰*, 高金森, 徐春明*

中国石油大学(北京), 重质油国家重点实验室, 北京 102249

* 联系人, E-mail: yfli@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

2015-04-19 收稿, 2015-05-13 接受, 2015-05-22 网络版发表

国家自然科学基金(21322609, 11274362)和中国石油大学(北京)科研基金(2462014QZDX01)资助

摘要 石墨烯具有的各种优异性能使其在新材料领域具有十分广泛的应用前景, 但如何批量低成本制备高质量的石墨烯是实现其大规模应用前亟待解决的问题. 本文采用流体剪切辅助超临界CO₂剥离法, 以石墨粉为原料成功制备出高质量的石墨烯. 运用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)及拉曼光谱等技术对所制得的石墨烯进行分析表征, 发现得到的石墨烯具有完整的晶格结构及很高的导电率, 其中1~10层石墨烯含量达到90%以上. 本技术有望提供一种清洁、高效制备高质量石墨烯的方法.

关键词

超临界二氧化碳
石墨烯
流体剪切
扩散强化
制备

石墨烯作为世界上最薄的二维材料, 吸引了世界各地学者的研究兴趣. 因为其独特的单原子层结构, 石墨烯具有特殊的电学、光学、力学、热学性质, 在电子学、光电子、能源、材料、生物、涂料等领域将会产生巨大的影响, 具有重大的应用前景^[1-6]. 目前石墨烯的制备方法主要有微机械剥离法、氧化石墨还原法、碳化硅外延生长法、化学气相沉积法(CVD)及溶剂剥离法等. 2004年, Novoselov等人^[3]用一种极为简单的微机械剥离法成功地制备并观测到单层石墨烯. 然而由于其产量低、面积小、厚度不均一、不易重复且可控性不好, 因此这种方法一般仅限于实验室使用. 氧化还原法是将石墨氧化得到在溶液中分散(超声分散、高速离心)的氧化石墨烯, 再用还原剂还原制备石墨烯^[7-9]. 其成本低、产率高, 但在大量生产时带来太多化学废液, 易污染环境. 碳化硅外延生长法是将碳化硅(SiC)晶体在超真空中加热到1100℃以上, 使得表面附近的硅原子蒸发掉, 而剩余的碳原子重新排布从而合成出石墨烯^[10]. 此方法的缺点是SiC价格昂贵、制备条件苛刻、石墨烯难于转移. Kim等人^[11]在Ni基底上用CVD法成功生成大面积石墨烯膜, 长出的石墨烯质量与机械剥离的石墨烯

相当. 国内外对此方法的研究很多, 但CVD法最关键的一个难题在于石墨烯的转移, 难以大量制备应用. 溶剂剥离法的原理是将少量的石墨分散于溶剂中, 形成低浓度的分散液, 利用超声波的作用破坏石墨层间的范德华力, 此时溶剂可以插入石墨层间, 进行层层剥离, 制备出石墨烯^[12,13], 但此方法不适用于石墨烯的批量制备. 综上所述, 虽然目前制备石墨烯的方法很多, 但石墨烯的高效、清洁、批量制备一直是制约其大规模应用的瓶颈难题.

超临界状态是物质介于气态和液态之间的状态, 它同时具有气体和液体的优异性质, 黏度明显低于液体, 扩散系数为液体的10~100倍, 对物料有较好的渗透性和较强的溶解能力^[14]. Pu等人^[15]于2009年利用超临界二氧化碳对石墨进行插层剥离, 产率达到30%~40%(质量百分比, 下同), 其中10层以上石墨烯居多. 2010年Rangappa等人^[16]分别用超临界乙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基甲酰胺(DMF)剥离石墨, 得到小于8层石墨烯(90%~95%). 2012年, Sim等人^[17]通过重复使用超临界二氧化碳来剥离石墨, 得到了层数较少、产率较高的石墨烯. 最近, Gao等人^[18]提出了超临界二氧化碳辅以超声的作用来剥离

引用格式: 李磊, 李耿辉, 李永峰, 等. 流体剪切辅助超临界 CO₂ 技术制备石墨烯. 科学通报, 2015, 60: 2561-2566

Li L, Li G H, Li Y F, et al. Preparation of graphene from graphite by supercritical CO₂ exfoliation assisted with fluid shear (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2561-2566, doi: 10.1360/N972015-00293

制备石墨烯, 超声提供更多的能量产生空化泡崩溃促使石墨分离, 但是制备的效率较低. 本文采用流体剪切辅助超临界二氧化碳剥离技术, 通过扩散过程强化超临界CO₂分子在石墨片层间的扩散插层作用, 发展出一种高效的石墨烯制备方法.

1 实验

(i) 材料. 所用的石墨粉原料(纯度99.5%以上)购自山东金日来石墨有限公司, 石墨粉片层大小分布在10~30 μm , 厚度50 nm以上. 高纯CO₂(纯度99.99%)购自北京氮普北分气体工业有限公司. 乙醇(AR级, 用于分散石墨烯)购自北京现代东方精细化学品公司. 乙二醇(AR级, 用于CO₂冷却液)及甲基吡咯烷酮(AR级, 用于分散石墨烯)购自北京化工厂.

(ii) 石墨烯的制备. 石墨烯的制备是在自行研发设计的流体剪切辅助超临界CO₂装置上完成的. 反应器系统包括CO₂冷凝系统、液压泵、控制系统及反应釜4个部分. 反应釜容积为0.5 L, 最大设计压力为20 MPa. 高速磁力搅拌电机(0~2000 r/min)安装在反应釜顶端, 电机带动的剪切刀片伸入反应釜内部. 水热夹层安装在反应釜外部, 通过热电偶控制釜内部温度. 超临界CO₂流体剥离石墨粉制备石墨烯的实验

步骤如下: 将一定量的石墨粉(1~20 g)原料放入高压釜内, 封装; 启动设备, 通过水浴加热调控反应釜内部的温度在35~55 $^{\circ}\text{C}$; 开启液压泵, 将液态的CO₂通入釜内, 反应釜压力范围控制在8~12 MPa, 关闭阀门, 开启搅拌电机, 通过流体剪切(0~2000 r/min)辅助超临界流体对石墨粉进行剥离; 反应一定时间(0.5~10 h)后, 关闭搅拌电机, 排出气体, 取出样品进行表征.

(iii) 石墨烯表征. 石墨烯的形貌及结构表征采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta200F)、透射电子显微镜(TEM, FEI F20)、原子力显微镜(AFM, Bruker Multimode 8)以及拉曼光谱(HORIBA JY T64000). 石墨烯的电性能在四探针电阻率方阻测试仪(KDY-1型)上完成.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征分析

石墨烯样品的制备条件如下: 反应温度55 $^{\circ}\text{C}$, 压力10 MPa, 流体剪切转速2000 r/min, 反应时间0.5 h及1 g初始原料质量. 首先对石墨烯纳米片的外观形貌进行了SEM观察, 结果如图1(a)所示. 图上可以清

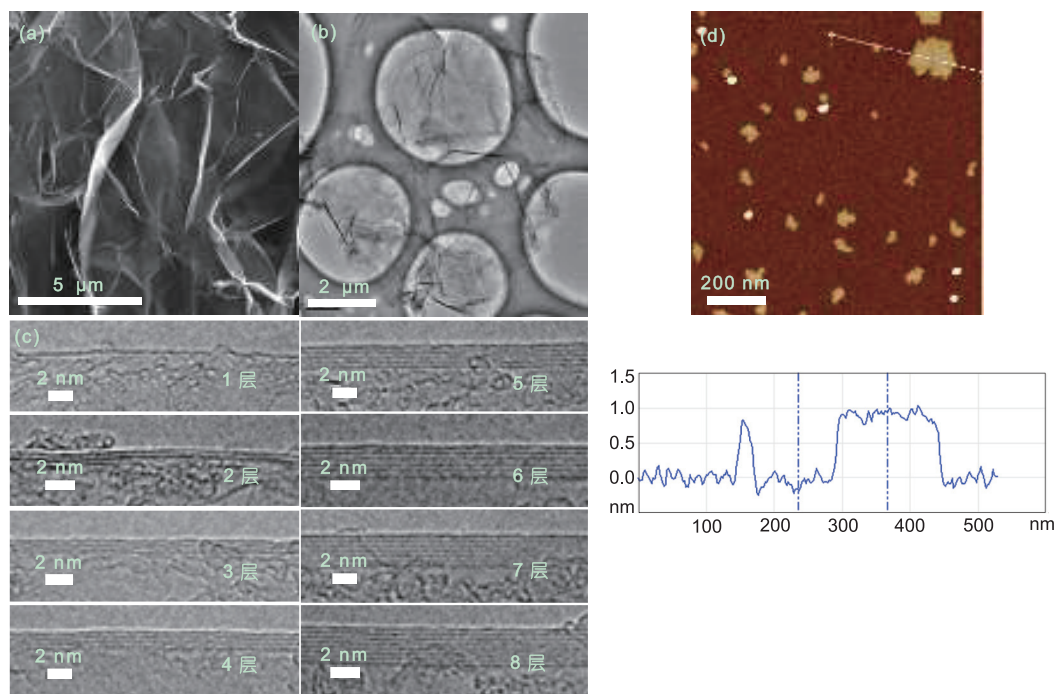


图1 (网络版彩色)石墨烯SEM图(a), TEM图(b), 1~8层HRTEM图(c)以及AFM和高度剖面图(d)

Figure 1 (Color online) SEM (a) and TEM (b) image of graphene. (c) HRTEM images of 1~8 layers graphene. (d) AFM image and height profile along the line of graphene

楚看到石墨烯呈几乎透明的片层结构, 尺寸在10 μm 以上, 并且伴有很多褶皱和重叠. 为了进一步表征石墨烯的层数, 用TEM对石墨烯片层进行观察. 图1(b)所示为1片完整的石墨烯, 其尺寸在10 μm 左右. 图1(c)为1~8层石墨烯边缘高分辨TEM(HRTEM)照片, 从图中可以依次看到层数为1~8层的石墨烯. 本实验制备的片层石墨烯层数分布主要通过统计大量的TEM照片得出, 其中8层以下石墨烯较多, 达到70%以上, 说明通过流体剪切辅助超临界 CO_2 技术能够将石墨粉原料剥离, 得到层数很薄的石墨烯产品. 但得到的石墨烯是不同层数的混合, 很难再分离得到单一层数的石墨烯, 这也将成为未来超临界流体剪切制备石墨烯技术的一个重要研究方向. AFM被认为是表征石墨烯片层结构的最有力、最直接有效的工具, 它可以精确地反映石墨烯片的大小、厚度等信息(图1(d)). 图中可以观察到很多石墨烯的细小碎片, 其直径在几十到几百纳米, 厚度约为1 nm. 鉴于残留溶剂或有机分子的影响^[19], 可以认为其层数在2层以下(单层厚度为0.34 nm). 但是原子力显微镜的观测范围较小, 而且本实验所制备的石墨烯尺寸较大, 容易卷曲, 表征的效率较低.

拉曼光谱是表征石墨烯层数、缺陷的重要手段, 光谱中D峰(约1350 cm^{-1})、G峰(约1580 cm^{-1})及2D峰(约2700 cm^{-1})的位置、强度和形状是其表征的重要依据^[20,21]. 采用拉曼光谱对石墨烯和石墨粉原料进行对比研究, 结果如图2所示, 可以观察到剥离前后谱图主要区别在于D峰强度的增强, D峰强度反映的是

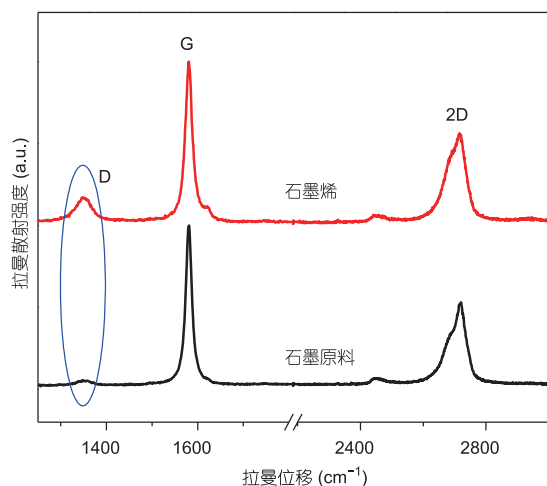


图2 (网络版彩色)石墨烯与石墨粉原料拉曼对比图

Figure 2 (Color online) Raman spectra of graphite and exfoliated graphene

石墨烯边缘的性质, 如缺陷、空位等. 剥离后的石墨烯由于层数变薄, 其边缘缺陷相对增多, 从而导致其D峰增强. G峰和2D峰基本不变是因为石墨烯层数相对较厚, 层数从1~10余层不等, 2D峰和G峰的强度变化最明显是在5层以下^[22]. 同时, 石墨烯层数相对较厚也导致其XRD衍射峰与样品剥离前相比变化不大(图S1).

本文采用物理方法剥离制备石墨烯, 由于没有引入其他化学官能团而保证了其高导电性. 利用KDY-1型四探针电阻率方阻测试仪器测试石墨烯粉体的导电性, 首先将石墨烯粉体压成均匀厚度的小圆片, 千分尺测出其厚度、直径; 然后用测试仪测量圆片电压和电流, 进行电阻率计算:

$$\rho = \frac{V}{I} W F_{\text{sp}} F(W/S) F(S/D) F_t, \quad (1)$$

式中, V 为电压; I 为电流; W 为厚度(cm); S 为探针距离; D 为直径(cm); $F(W/S)$, $F(S/D)$, F_{sp} , F_t 分别为厚度、直径、探针间距和温度修正系数. 根据公式可计算得到石墨烯电阻率倒数, 即导电率, 可达到 $4.7 \times 10^6 \text{ S/m}$. 因此本技术生产的石墨烯具有完整的晶格结构及很高的导电率, 远远大于氧化还原法制备的石墨烯($3.04 \times 10^4 \text{ S/m}$)^[23]. 石墨烯产物X射线光电子能谱(XPS)检测发现氧原子含量为3.13%(图S2), 可见本方法制备的石墨烯氧含量很低.

2.2 实验参数对石墨烯产率的影响

为了探索不同实验参数对石墨烯产率的影响, 对超临界温度、压力、流体剪切刀转速、反应时间及初始原料质量5个因素进行单一变量考察, 详细实验参数如表S1~S5所示. 通过TEM及AFM表征得到石墨烯的产率, 结果如图3(a)~(e)所示. 图中仅给出了层数少于10层的石墨烯产率, 其由大量TEM照片统计得出. 图3(a)和(b)为不同温度和转速对石墨烯产率的影响, 随着温度和转速的增高, 石墨烯产率迅速提高. 这是因为温度和转速的增高, 促使 CO_2 分子运动加剧, 不仅增加了其在石墨层与层之间的扩散效果, 而且强化了石墨层间的剥离过程, 从而提高了石墨烯的产率. 压力和时间改变时石墨烯产率基本保持不变, 因此压力和时间这2个因素对产率影响较弱(图3(c)和(d)). 当初始原料加入量增多时, 石墨烯剥离效率明显下降, 如图3(e)所示. 原料质量增多, 即石墨颗粒和 CO_2 分子比例增大, 引起分子的相对渗透

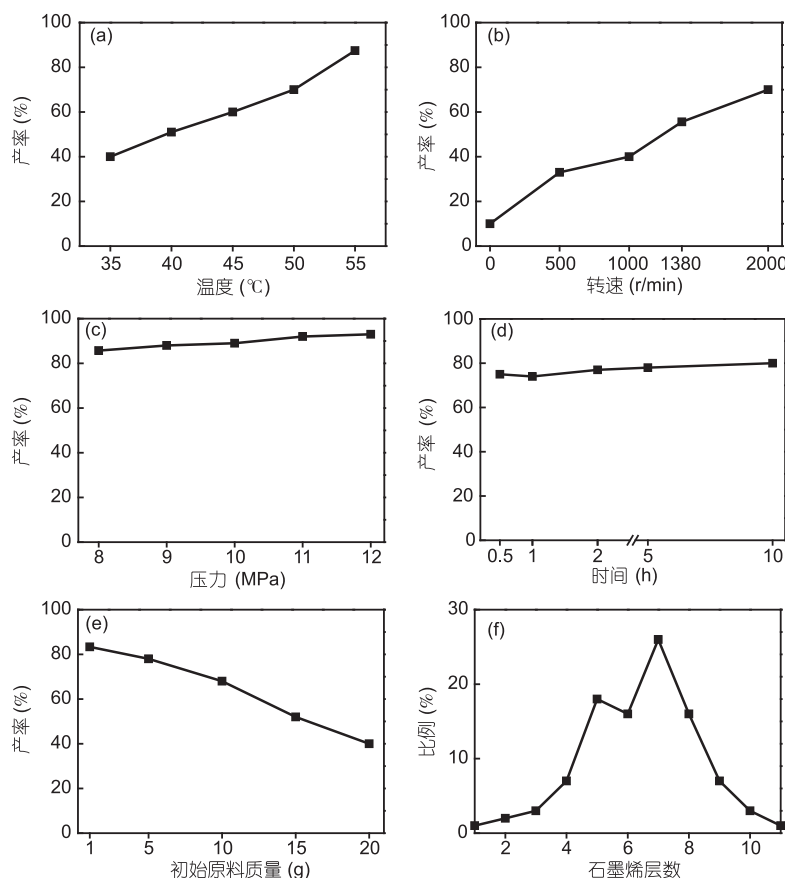


图3 实验参数在单一变量时石墨烯产率变化: (a) 温度; (b) 转速; (c) 压力; (d) 时间; (e) 初始原料质量. (f) 最优实验参数下不同石墨烯层数分布比例

Figure 3 Effect of (a) temperature, (b) rotating speed, (c) pressure, (d) time and (e) initial graphite mass on the yield of graphene. (f) Distribution of the different layer numbers of graphene under the optimized experimental conditions

作用减小, CO_2 不能在石墨层内很好地扩散, 因而降低了石墨烯剥离效率.

综上所述, 超临界温度、转速和初始原料质量是影响石墨烯产率的主要因素, 本实验的最优参数是 55°C , 10 MPa, 2000 r/min, 0.5 h, 1 g初始原料质量. 图3(f)是在此条件下得到的不同层数石墨烯所占的比例分布图, 通过统计大量TEM照片得出. 图中可以看出最优实验参数下石墨烯(少于10层)的产率可以达到90%, 其中层数分布最多集中在5~8层, 层数在4层以下的石墨烯占到约10%.

2.3 流体剪切辅助超临界 CO_2 技术的机理

流体剪切的辅助能使超临界 CO_2 高效地剥离石墨粉制备石墨烯, 得到10层以内的石墨烯. 综合上述实验影响因素的探索, 对此技术的机理进行了探索和讨论, 图4所示为剥离石墨制备石墨烯的机理示意

图. (1) 首先在达到超临界状态时, 由于扩散性和渗透性的大大增强, CO_2 分子将插层进入到石墨层间. 经过查证, CO_2 分子的空气动力学直径(0.33 nm)小于石墨层间距(0.34 nm), 因此 CO_2 分子是能够对石墨插层. (2) 然后在剪切刀片高速旋转下, 使 CO_2 流体间产生强大的剪切力, 这种力作用可以强化 CO_2 分子在气-液-固界面的扩散过程, 同时对 CO_2 在石墨片层间传递过程进行强化, 使 CO_2 更有效地插层到石墨层内; 进入石墨层内的分子产生激烈的震荡, 不停减弱并破坏石墨层间的范德华力, 最终将石墨层层分离制备得到石墨烯. 可见 CO_2 分子扩散插层和剥离是本实验中最关键的2个环节. 当温度升高以及转速增大时, 扩散和剥离2个过程得到强化, 石墨烯制备效率提升; 当石墨原料颗粒与 CO_2 分子比例增大时, 更少的 CO_2 分子扩散到石墨层间, 石墨剥离效果降低, 石墨烯产率降低, 这与文中的实验结果相符. 文献[24]

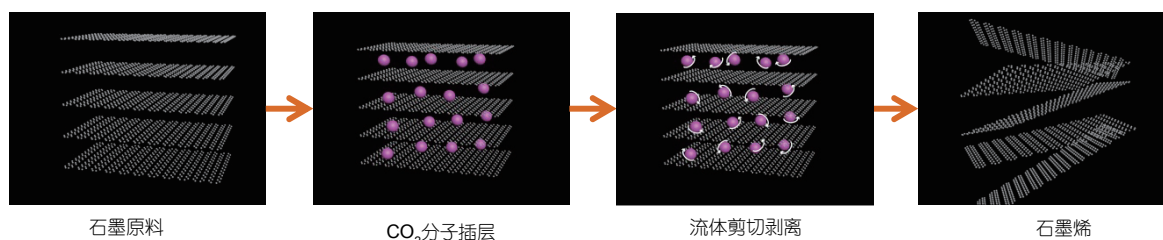


图4 (网络版彩色)流体剪切辅助超临界CO₂剥离石墨制备石墨烯机理图

Figure 4 (Color online) The exfoliation mechanism for preparation of graphene sheets from graphite by the supercritical CO₂ assisted with fluid shear

报道了利用有机溶剂的流体剪切力对石墨进行剥离的研究,从理论上证实了这项技术的可行性.这项新技术利用超临界CO₂优异的扩散性和渗透性,并辅

3 结论

以流体剪切力的过程强化作用,为清洁、高效制备高质量石墨烯提供了一条新的途径.

超临界流体作为一种溶解能力大、扩散性好、渗透性强的绿色溶剂,近年来得到了日益广泛的应用,特别是超临界流体剥离石墨制备片层石墨烯的研究

得到了越来越多的关注.本文在前人研究的基础上,创新性地加入流体剪切力对扩散剥离过程产生了强化作用,大大提高了剥离石墨制备石墨烯的效率.通过一系列对影响石墨烯产率的实验参数研究,得出了最佳实验条件,其10层以下石墨烯的产率可以达到90%.通过流体剪切辅助超临界CO₂技术制备得到的石墨烯产品具有较高的导电性,在电池、油墨等领域具有很大的应用前景.此技术为实现低成本、高效率、清洁制备石墨烯的工业化道路上提供了新的途径.

参考文献

- 1 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 2 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 3 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 4 Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7752–7777
- 5 Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, et al. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 2007, 448: 571–574
- 6 Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- 7 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565
- 8 Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem*, 2006, 16: 155–158
- 9 Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 2006, 44: 3342–3347
- 10 Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, 312: 1191–1196
- 11 Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706–710
- 12 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 563–568
- 13 Lotya M, Hernandez Y, King P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3611–3620
- 14 Reverchon E, Adami R. Nanomaterials and supercritical fluids. *J Supercrit Fluids*, 2006, 37: 1–22
- 15 Pu N W, Wang C A, Sung Y, et al. Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite. *Mater Lett*, 2009, 63: 1987–1989
- 16 Rangappa D, Sone K, Wang M, et al. Rapid and direct conversion of graphite crystals into high-yielding, good-quality graphene by supercritical fluid exfoliation. *Chem Eur J*, 2010, 16: 6488–6494

- 17 Sim H S, Kim T A, Lee K H, et al. Preparation of graphene nanosheets through repeated supercritical carbon dioxide process. *Mater Lett*, 2012, 89: 343–346
- 18 Gao Y, Shi W, Wang W, et al. Ultrasonic-assisted production of graphene with high yield in supercritical CO₂ and its high electrical conductivity film. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 2839–2845
- 19 Jang J H, Rangappa D, Kwon Y U, et al. Direct preparation of 1-PSA modified graphene nanosheets by supercritical fluidic exfoliation and its electrochemical properties. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3462–3466
- 20 Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 235–246
- 21 Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 1–4
- 22 Gupta A, Chen G, Joshi P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett*, 2006, 6: 2667–2673
- 23 Moon I K, Lee J, Ruoff R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nat Commun*, 2010, 1: 73
- 24 Paton K R, Varla E, Backes C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat Mater*, 2014, 13: 624–630

Preparation of graphene from graphite by supercritical CO₂ exfoliation assisted with fluid shear

LI Lei, LI GengHui, LI YongFeng, GAO JinSen & XU ChunMing

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Recently graphene has attracted a great interest in scientific research due to its excellent electronic, mechanical, optical, and thermal properties. Many methods have been explored for preparation of high-quality graphene efficiently. However, it still remains a great challenge for the scalable production of graphene with low cost. Graphite oxide reduction was commonly recognized as the most promising method, but many oxygen-containing groups such as hydroxyl (-OH) and carboxyl (-COOH) are introduced into the graphene framework during the process, which dramatically decreases the quality of graphene. As a green solvent, supercritical CO₂ possesses excellent characteristics of high diffusivity and high permeability. In this work, supercritical CO₂ is employed as medium for the exfoliation of graphite. The diffusion and exfoliation process are intensively enhanced with the assistance of fluid shear, which strikingly facilitates the graphite exfoliation, resulting in an improvement of graphene yield. The graphene obtained in our work exhibits intact lattice structure and high electronic conductivity. Moreover, it is found that the graphene synthesized by supercritical CO₂ exfoliation consists of 90% exfoliated sheets with less than 10 layers. Our work can provide a clean and low-cost way to commercially produce graphene with high quality.

supercritical CO₂, graphene, fluid shear, the diffusion process intensification, preparation

doi: 10.1360/N972015-00293

补充材料

- 图 S1 石墨和石墨烯的 XRD 谱图
- 图 S2 石墨烯的 XPS 谱图
- 表 S1 不同温度条件下超临界剥离法制备石墨烯
- 表 S2 不同流体剪切速度条件下超临界剥离法制备石墨烯
- 表 S3 不同压力条件下超临界剥离法制备石墨烯
- 表 S4 不同反应时间条件下超临界剥离法制备石墨烯
- 表 S5 不同初始原料质量条件下超临界剥离法制备石墨烯

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.