

等离子体法制备及改性石墨烯粉体的研究进展

原晓菲^a, 钟睿^a, 洪若瑜^a, 陈剑^b

(福州大学 a. 石油化工学院; b. 电气工程与自动化学院, 福建 福州 350108)

摘要: 综述等离子体自上而下和自下而上制备石墨烯粉体的方法, 等离子体原位掺杂、后处理掺杂、刻蚀等石墨烯基材料改性工艺, 石墨烯及掺杂石墨烯粉体在超级电容器、锂电池和电催化剂等应用领域应用。提出等离子体技术制备石墨烯粉体材料工艺具有简单快速、有效可控、环境友好等优势, 可通过等离子体技术实现石墨烯表面功能化, 以提高其电化学和电催化性能。认为开发等离子体法工艺对工业化生产石墨烯粉体具有积极意义, 经等离子体法改性的石墨烯粉体材料可以拓宽石墨烯基粉体材料的应用领域。

关键词: 等离子体; 石墨烯; 掺杂; 电化学; 电催化

中图分类号: TU7

文献标志码: A

Research progress in plasma preparation and modification of graphene powder

YUAN Xiaofei^a, ZHONG Rui^a, HONG Ruoyu^a, CHEN Jian^b

(a. College of Chemical Engineering; b. College of Electrical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The methods of plasma top-down and bottom-up preparation of graphene powder, modification technology of plasma in-situ, plasma post-treatment adulteration and plasma etching of graphene-based materials, and the application of supercapacitors, lithium batteries and electrocatalysts of graphene and doped graphene powder were reviewed. It is proposed that the preparation of graphene powder materials by plasma technology is simple and rapid, effective and controllable, and environmentally friendly. The surface functionalization of graphene can be realized by plasma technology to improve its electrochemical and electrocatalytic properties. It is concluded that the development of plasma process is of positive significance to the industrial production of graphene powder, and the graphene powder materials modified by plasma can broaden the application field of graphene-based powder materials.

Keywords: plasma; graphene; heteroatom doping; electrochemistry; electrocatalysis

石墨烯是内部单层碳原子以 sp^2 杂化方式形成的具有蜂窝状结构的二维材料, 具有电子迁移率高、导热性好、比表面积大、机械强度高特性, 在物理、材料乃至生物领域有着巨大的应用和研究空间^[1-2]。石墨烯的层数和缺陷等结构特征决定石墨烯的性能差异, 单层石墨烯堆叠层数大于 10 可视为多层石墨烯, 3~10 层则为少层石墨烯^[3]。在已知报道中, 常用的石墨烯制备方法有机械剥离法、SiC 外延生长法、液相剥离法、氧化还原法、化学气相沉积法、电化学剥离法等^[4-14], 表 1 对比总结了石墨烯的各种制备方法。石墨烯粉体的几种制备方法中, 液相剥离法能够制备高品质的石墨烯, 但制备流程复杂且花费时间较长, 所需的剥离介质成本相对较高^[7]。氧化还原法在制备石墨烯的过程中极易产生废酸, 某些还原剂中存在毒性物质, 会造成环境污染等问题, 如水合肼。

收稿日期: 2021-12-21, 修回日期: 2022-04-21。

基金项目: 中央引导地方科技发展专项项目, 编号: 2017L3014; 福建省闽江学者奖励计划项目, 编号: 闽人社批复[2016]149 号; 福建省战略性新兴产业研发基金项目, 编号: 82918001; 福建省新能源发电与电能变换重点实验室项目, 编号: KLIF-202102。

第一作者简介: 原晓菲(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为石墨烯粉体的等离子体制备。E-mail: xiaof.yuan@qq.com。

通信作者简介: 洪若瑜(1966—), 男, 闽江学者特聘教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为纳米材料的制备与应用。E-mail: rhong@fzu.edu.cn。

表 1 几种常见的石墨烯制备方法
Tab. 1 Several common graphene preparation methods

方法	原理	石墨烯结构特征	参考文献
机械剥离法	通过机械力将石墨剥离成多个单层石墨烯	单层或少层石墨烯,缺陷小,能够制备最大粒径为 10 μm 的石墨烯薄膜,当粒径厚度 ≥3 nm 时,宽度可达 100 μm	[1, 4]
SiC 外延生长法	在高温和真空环境下, Si 原子先从 SiC 基板表面升华, C 原子通过重新排列组合形成石墨烯薄膜	热稳定性好,质量高,主要用于电子器件,最常用于场效应晶体管应用	[5-6]
液相剥离法	通过超声或溶剂将大块石墨破裂成较薄石墨片,进而再剥离成少层石墨烯薄片	缺陷小,层数和大小分布不均,石墨烯含量较低	[7-8]
氧化还原法	通过氧化—剥离—还原的过程,先利用强氧化剂,如硫酸、硝酸钠、高锰酸钾,将石墨氧化,使其层间插入含氧官能团,经超声剥离形成少层氧化石墨烯片,再加入还原剂去除其表面的含氧基团	少层石墨烯,制备的石墨烯晶格不完整,还原不彻底,存有少量的表面含氧基团	[9-10]
化学气相沉积法	将气态碳源在高温下热分解,使碳原子在衬底表面上沉积,并通过表面化学反应形成大面积石墨烯	主要为单层,双层和三层石墨烯面积占比 <5%,面积大,电子性能较好,质量好	[11-12]
电化学剥离法	分别以高纯石墨棒和铂网或铂板作为阳极和阴极,通过向两极间施加电源,在电解质溶液中制备石墨烯片	折叠层状结构、少层或多层石墨烯,厚度在 0.8 nm 到几纳米之间,含氧质量分数较大(>7%),高质量,溶液可加工性好	[13-14]

等离子体是除固、液、气以外的第四态物质,人工形成的低温等离子体常见放电形式有电弧放电、射频放电、电感耦合放电、微波放电、电晕放电、辉光放电和介质阻挡放电^[15]。低温等离子体的产生和维持通常是向中性气体中施加外部电场或电磁场实现的,中性气体中的载流子在电场或磁场中与气体的原子、分子或电极表面发生碰撞并产生新的带电粒子,从而导致带电粒子雪崩,最终通过载流子损失达到平衡状态,形成稳态的等离子体^[15-16]。近年来,随着等离子体技术的不断发展,等离子体在纳米材料科学与技术领域展现出特有的优势^[17],特别是碳纳米材料制备、改性和应用研究。Wang 等^[18]开发了基于磁旋转滑动电弧放电裂解丙烷连续合成“洋葱”碳的工艺。Sun 等^[19]采用组合等离子体,先在流化床中交流电弧放电裂解丙烷制备碳纳米颗粒和碳纳米管,而后通过介质阻挡放电在空气中对碳纳米颗粒改性。Pajootan 等^[20]使用射频等离子体对多壁碳纳米管进行氮和氧的功能化以作为超级电容器的电极。Li 等^[21]通过等离子体法原位合成硼、氮共掺杂碳并用作析氧反应电催化剂。

自 2004 年 Novoselov 等^[1]通过反复剥离高定向热解石墨获得石墨烯后,关于石墨烯的各项研究报道不断涌现。2008 年, Dato 等^[22]报道了一种在气相环境中无衬底合成石墨烯粉体的等离子体方法。此后,关于等离子体石墨烯粉体的各种制备方法研究得到快速发展^[23-25]。期间,对形成石墨烯形貌及性能的各种影响因素,如实验条件、等离子体参数、气体环境等不断地被深入研究,意在生产质量更佳的石墨烯粉体^[26-28]。此外,石墨烯粉体的等离子体工艺研究促进了石墨烯基粉体材料开发,也加快了石墨烯基粉体在各前沿应用领域中的发展速度^[29-31]。尽管在目前的报道中出现了不少关于等离子体增强化学气相沉积法制备石墨烯的研究,但这种方法主要用于石墨烯薄膜的制备^[32-33],是通过利用等离子体技术将含碳物质沉积在衬底表面,以达到降低化学气相沉积法实验条件要求的目的。

本文中首先讨论了等离子体有效且可控地制备石墨烯粉体的方法,其次讨论了石墨烯粉体或石墨烯衍生物的等离子体改性最新进展,再次对等离子体法制备或改性的石墨烯粉体在超级电容器、锂电池及电催化剂等领域的应用进行了归纳,最后总结了该研究领域的未来发展方向和挑战。

1 等离子体技术制备石墨烯粉体

与液相剥离法和氧化还原法相比,等离子体法具有能量利用率高、操作简单、快速反应和环境友好

等优点,成为广泛研究制备石墨烯粉体的方法之一。根据所使用的碳前体类型,可以分为自上而下和自下而上2种方法。

1.1 等离子体自上而下法

等离子体自上而下法是利用等离子体技术对石墨或石墨衍生物进行剥离获得石墨烯粉体的一种方法。电弧放电法是常用的一种等离子体剥离石墨制备石墨烯粉体的方法。图1所示为电弧放电实验系统示意图。通常将2根高纯度石墨棒分别作为阴极和阳极,依靠电极端部发生电弧放电产生等离子体,制备出具有高纯度、高结晶度和无结构缺陷的高质量石墨烯^[34]。

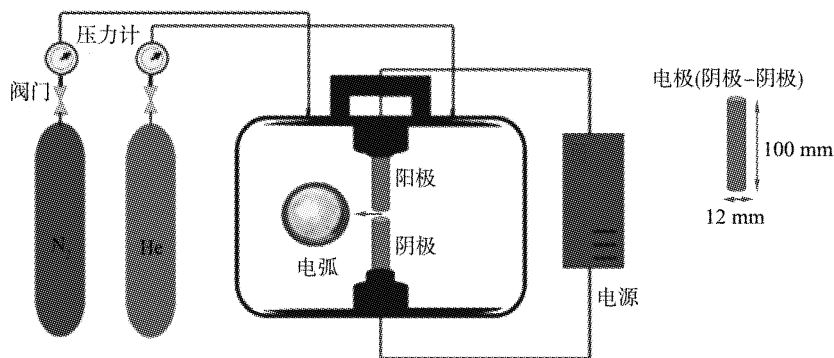


图1 电弧放电实验系统示意图^[25]

Fig.1 Schematic of arc discharge experimental system

Subrahmanyam等^[35]在氢气和氦气的混合气氛中利用电弧放电蒸发石墨电极制备2~4层的石墨烯纳米片,表明氢气在电弧放电过程中对形成石墨烯起到关键作用,并且不同区域(反应器内壁和阴极)收集的产物形貌不同。Roslan等^[36]在2根高纯度石墨电极间施加外部电源产生电弧放电制备石墨烯纳米片,并考察以空气、氩气、氢气为反应气体的环境和反应压力对石墨烯结构、层数和应变的影响。通常,利用电弧放电制备石墨烯对等离子体反应区域的气密性要求较高,因此,Tan等^[37]研究了在半开放环境中用氩气吹扫石墨电极间的电弧区域制备多层石墨烯的工艺,结果表明,与阴极处收集的石墨烯薄片相比,阳极处收集的石墨烯薄片中存在碳颗粒,从而导致高度缺陷的产生,这种方法安全、绿色,不产生有毒气体和有害物质,同时还降低了设备对气密性的要求。

其他方式的等离子体对石墨或氧化石墨进行剥离也能实现石墨烯粉体的成功制备。Wong等^[38]利用微波等离子体真空辅助剥离氧化石墨,通过对比3种氧化石墨制备方法还原的石墨烯和热还原的石墨烯结构与性能,发现氧化石墨制备方法的不同导致还原后的石墨烯片表现出形貌和结构上的差异,但微波等离子体还原的石墨烯具有相似,甚至优于热还原氧化石墨烯的电化学性能。Islam等^[39]采用直流等离子体喷枪组装的喷涂装置在氩气和氢气的等离子体气体中剥离石墨粉,得到单层选择性约为85%且片材中间部分无缺陷的高质量石墨烯粉体,产能高达48 g/h。

采用等离子体自上而下的方法可以实现通过改变反应压力、停留时间、放电方式、电流、电压及碳前体种类等影响因素对石墨烯片进行可控制备,具有极大的研究空间,然而,反应过程中作为碳前体的石墨或石墨衍生物会发生损耗,所以在某种程度上无法实现连续制备石墨烯粉体。

1.2 等离子体自下而上法

等离子体的自下而上法利用等离子体直接裂解碳前体形成各种碳基自由基,通过自由基之间碰撞成核、生长石墨烯。其中,常见的碳前体为小分子气态烃类或醇类,例如甲烷、乙烯和甲醇等。

微波等离子体常用于石墨烯粉体的直接制备。Singh等^[40]利用微波等离子体反应器在Ar-CH₄-H₂的混合气中获得了不同结构的碳材料,通过研究甲烷和氢气的进料流量比对产品纯度和质量的影响,发现,当进料中的氢气较多时,产物中会出现较高石墨化程度和较大产量的石墨烯片。Jasek等^[41]在采用双通道的微波等离子体炬中制备石墨烯纳米片时,中心通道用于氩气的引入,其余通道用于乙炔、异丙醇或1-丙醇蒸气的引入。当氩气与乙炔的混合气中添加氢气时,乙炔在大功率的等离子体中裂解形成的

产物形貌由颗粒向片层转变;而在氩气与醇的混合气中,高温环境致使醇发生分解并产生氢气以形成石墨烯纳米片,但因含氧基团的存在而导致产量下降。

在近几年的研究报道中滑动弧放电被用于碳纳米材料的制备,尤其是石墨烯粉体在气相环境中的直接合成^[42-43]。磁驱动旋转滑动电弧是常见的滑动弧等离子体反应器之一,Wang等^[44]采用磁旋转电弧在大气压条件下裂解小分子气态碳氢化合物制备石墨烯纳米片,并探究了磁场、电流、碳前体气体流速和种类对形成石墨烯形态和结构性能的影响,并提出高温和富氢的环境适宜石墨烯纳米片的生长。

其他等离子体放电在石墨烯粉体一步法制备的研究上也有应用空间。Aissou等^[45]通过电感耦合等离子体炬裂解甲烷制备石墨烯粉体,并将得到的材料作为一种固体润滑剂直接均匀喷涂在不锈钢板上以提高不锈钢板的耐磨性。Zhang等^[46]采用大气压下的射频感应热等离子体裂解甲烷,并考察氢气对产物形态和结构的影响,发现氢气的加入可以促进石墨烯纳米片的形成。图2所示为加入氢气时大气压射频感应热等离子体制备的石墨烯纳米片的TEM图像。尽管射频等离子体技术在石墨烯粉体的气相合成中具有重要的应用,但多用于射频等离子体增强化学气相沉积方法中^[47-48]。

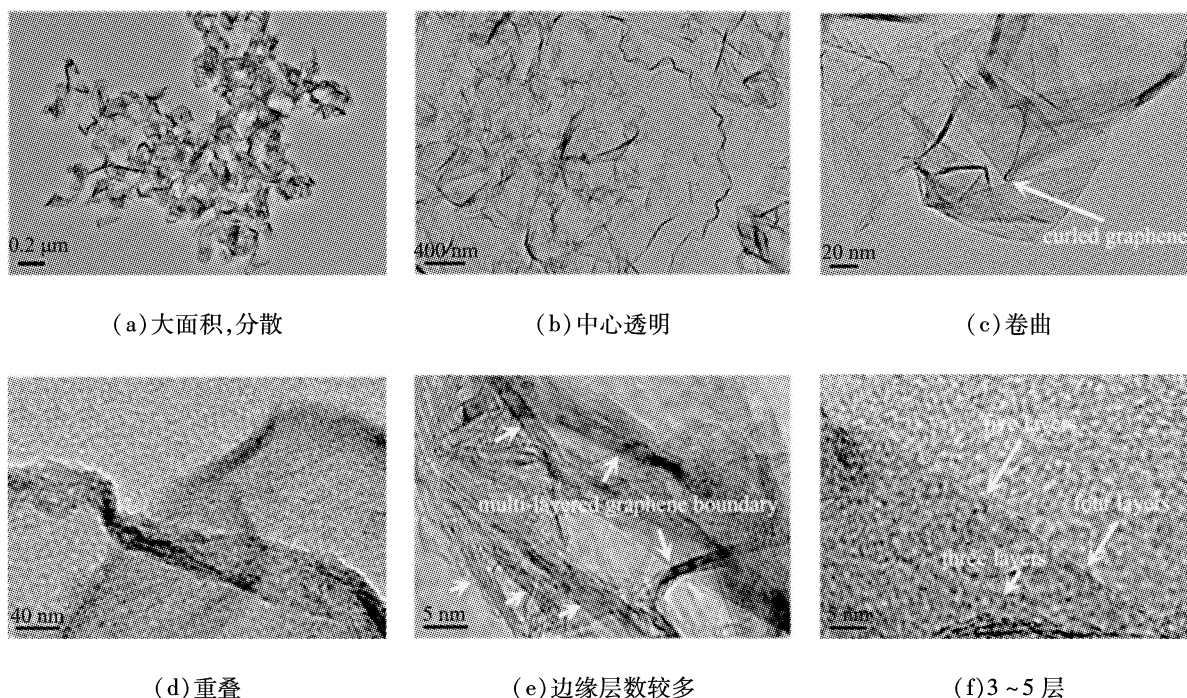


图2 等离子体制备的不同类型的石墨烯纳米片的TEM图像^[46]

Fig. 2 TEM images of graphene nanosheets with different types prepared by plasma

等离子体的自下而上法也可以通过控制反应变量实现对石墨烯粉体的可控制备。该方法无需衬底和催化剂且不损坏电极。石墨烯粉体在气相中直接生产,反应速度极快,质量高,有望成为大规模生产的方式之一,但目前也存在着石墨烯粉体的收率较低和缺陷产生等问题,有待未来进一步的研究来解决。

综上所述,不论是等离子体的自上而下还是自下而上法,氢在石墨烯的制备研究中是一个关键影响因素,不仅能以氢气作为载气或工作气体形式出现,还能通过不同碳、氢物质的量比或碳、氢、氧物质的量比的碳前体的形式出现。除此之外,电流或功率也是一个主要影响因素,因为通过调节电流或功率的变化可以改变等离子体反应区域的温度。当然,在目前的等离子体石墨烯制备研究中,停留时间或气体流速、压力、载气等也是重要影响因素。

2 等离子体技术改性石墨烯粉体

等离子体法已被报道用于制备原子掺杂石墨烯,根据等离子体引入阶段不同,将等离子体原子掺杂

工艺分为原位和非原位(或称为后处理)工艺^[49],常见的掺杂原子有N、B、S和F等。此外,还可以通过等离子体技术刻蚀石墨烯材料引入缺陷以获得功能化的石墨烯基材料,因此,通过不同的等离子体工艺调控石墨烯改性,从而影响石墨烯的电化学、电催化性能。

2.1 等离子体原位掺杂

与等离子体法制备纯石墨烯纳米片相似,等离子体原子原位掺杂石墨烯是利用等离子体技术,将碳前体和掺杂剂在无衬底、无催化的条件下制备掺杂原子均匀分布的改性石墨烯粉体,具有操作简单、快速反应和一步合成的特点。

氮掺杂石墨烯是石墨烯原位掺杂改性中最常见的一类功能化石墨烯,是通过添加氮前体在气相环境中将氮元素加入到石墨烯中。Tasyganov等^[50]在大气压环境下利用微波等离子体裂解乙醇蒸汽,并将氨气由下往上的方式引入到温和的等离子体反应区域,成功制备出高产量、高掺氮水平、低含氧量和低 sp^3 杂化碳键的氮掺杂石墨烯。Song等^[51]使用非热磁旋转电弧等离子体在大气压条件下分别以甲烷、乙烯和乙炔为碳前体,和氮气直接生成最高掺氮原子分数为14.03%,且产量高于4 g/h的氮掺杂石墨烯纳米片。

除了在气相环境中一步合成,也可以通过将石墨的复合材料进行剥离的方式获得掺杂石墨烯粉体。Nan等^[52]将三聚氰胺和石墨的混合粉末的填充到石墨棒中,并通过直流电弧放电制备氮掺杂石墨烯,但这种方式获得的氮掺杂石墨烯的导电性能没有以氮气为氮前体剥离石墨电极获得的氮掺杂石墨烯的优异。Luan等^[53]将 $(NH_4)_3PO_4$ 粉末装入一端石墨棒的空腔内作为含氮、磷元素的碳前体材料,并通过电弧放电剥离的方式获得了粒径为100~500 nm,少层结构且掺氮、磷的原子分数分别约为1.3%和3.2%的氮、磷共掺杂石墨烯粉体。

2.2 等离子体后处理掺杂

等离子体后处理掺杂是以石墨烯或石墨烯衍生物为碳前体,掺杂剂作为等离子体气体引入掺杂原子的工艺。尽管该工艺相较于原位掺杂,不能通过一步法完成掺杂石墨烯的制备,但可以开发出更多种类的掺杂石墨烯粉体材料。

氧化石墨烯曝露在氮气等离子体下也可以实现氮掺杂石墨烯的成功制备。Wang等^[54]通过等离子体打印装置将氧化石墨烯溶液雾化喷涂在膜布上,并将氧化石墨烯膜布曝露在氮气环境下,利用介质阻挡放电处理,以实现氧化石墨烯的还原和氮元素的掺杂。这种方式得到的膜布可作为一种高性能电容器电极材料,处理后的碳原子分数从53.16%增加到66.15%,含氧原子分数从46.74%下降到30.16%,而氮元素的原子分数增加到3.69%。

硼原子与碳原子相邻,具有相似的原子半径和价电子数,且在化学周期表中位于第III主族,因此,硼原子可以取代碳原子并与相邻的碳原子以 sp^2 杂化方式成键,而不改变石墨烯的平面共轭结构^[55]。Li等^[56]采用介质阻挡放电并以氢气为等离子体气体处理氧化石墨烯和硼酸的混合物来制备硼掺杂还原氧化石墨烯,获得的材料中硼原子被有效地掺杂在石墨烯中,掺杂原子分数为1.4%。

氟掺杂氧化石墨烯是氟掺杂石墨烯的衍生物。Sim等^[57]通过Hummer法制得氧化石墨烯,在 $N_2-NF_3-H_2$ 的混合气中使用介质阻挡放电等离子体反应器大规模生产氟掺杂氧化石墨烯。最终,碳、氧和氟原子均匀地分布在氟掺杂氧化石墨烯上,且比表面积为 $3.71\text{ m}^2/\text{g}$,略大于氧化石墨烯的,平均孔径为10.24 nm。

2.3 等离子体刻蚀

由于缺陷位点更容易发生电化学反应,因此通过等离子体刻蚀石墨烯以产生结构缺陷,是一种提高催化剂活性的有效策略^[58-59]。此外,等离子体刻蚀杂原子掺杂的功能化石墨烯是一种将原子掺杂效应耦合等离子体刻蚀产生的缺陷效应的材料,进一步增加原子掺杂石墨烯的有限活性位点,在电催化领域具有应用前景。Chu等^[59]将氧化石墨烯和肌醇六磷酸利用水热法和在氮气保护的高温退火中制备磷掺杂石墨烯,通过氩气等离子体刻蚀磷掺杂石墨烯,并作为多巴胺传感的无金属基电催化剂,结果表明,等离子体刻蚀几乎不会改变石墨烯固有形貌特征,并产生高水平的边缘和空位缺陷,增加活性位点数量,促进电子传递能力。Tian等^[60]通过氩气等离子体蚀刻硫掺杂石墨烯,并作为析氢反应的无金属基

催化剂。图3所示为等离子体刻蚀硫掺杂石墨烯过程。蚀刻后可以有效地在硫掺杂石墨烯中引入高水平的拓扑缺陷,硫掺杂与拓扑缺陷在增强电催化活性方面起到了协同作用^[60]。

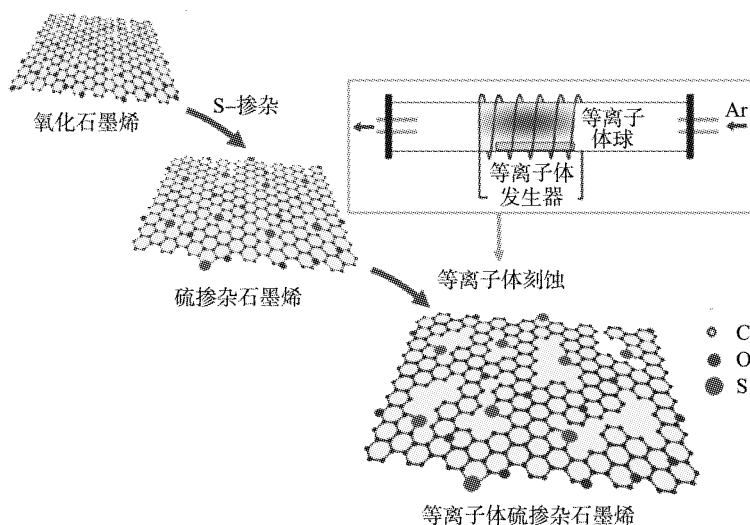


图3 等离子体刻蚀硫掺杂石墨烯示意图^[60]

Fig.3 Schematic diagram of plasma etching sulfur-doped graphene^[60]

3 石墨烯及掺杂石墨烯粉体的应用

3.1 超级电容器

超级电容器作为一种既能快速储能又能释放能源的设备,具有能量密度大、循环寿命长和维护成本低等特点,引起了学者的极大兴趣^[61]。Kim等^[62]通过氩气等离子体将氧化石墨烯还原,作为超级电容器的电极材料。图4所示为石墨、氧化石墨烯和等离子体处理的氧化石墨烯电极材料的电化学性能。经等离子体处理得到的还原氧化石墨烯在扫描速率为50 mV/s时的循环伏安测试结果证明是最好的电极材料,具有最大的面积比电容,为0.85 F/cm²。

原子掺杂石墨烯可作为超级电容器电极材料的另一优秀选择。Wu等^[63]利用低温射频等离子体合成硼掺杂的还原氧化石墨烯与氮掺杂的还原氧化石墨烯,并应用于超级电容器中,以测试其电化学性能。结果表明,硼掺杂还原氧化石墨烯和氮掺杂还原氧化石墨烯的比电容高于氧化石墨烯的,在电流密度为0.2 A/g时,比电容分别达到345、365 F/g。在循环5 000次后仍拥有很好的稳定性,比电容保持率分别为91.7%和95.5%。硼掺杂原子分数约为1.4%时的硼掺杂还原氧化石墨烯作为超级电容器的电极材料,在电流密度为0.5 A/g时的比电容达到446.24 F/g,在20 A/g的高电流密度下,比电容为237 F/g,具有优异的倍率性能;在10 A/g的电流密度下循环1 000次后仍拥有很好的循环稳定性^[56]。

3.2 锂电池

近年来,锂电池作为新能源为大多数便携电子设备乃至电动汽车提供动力来源。目前,各种锂电池新材料的开发仍是研究的重点和热点。由于石墨烯粉体的特殊层状和堆叠结构使得锂离子更容易嵌入和脱出,因此石墨烯作为锂离子电池的导电材料是一个不错的选择。Chen等^[64]采用直流电弧放电在H₂与惰性气体的混合气中剥离石墨电极,制备少层石墨烯片,并作为锂离子电池的负极材料。在电流密度为50 mA/g时,首次电池放电容量高达1 332 mA·h/g。循环350次后放电容量仍保持在323 mA·h/g,优于还原氧化石墨烯的,表明电弧等离子体制备的石墨烯在锂离子电池负极材料中具有较强的循环稳定性。

原子掺杂石墨烯是提高锂电池性能的电极材料又一选择。一种3D石墨烯框架可以缓解锂硫电池中锂离子的脱出与嵌入过程中硫的膨胀,Duan等^[65]在Ar-N₂的混合气中采用中空阴极放电等离子体处理3D氧化石墨烯制备3D氮掺杂石墨烯气溶胶,通过制备硫与3D氮掺杂石墨烯和硫与3D氧化石墨

烯复合材料分别作为锂硫电池的含硫主体正极材料。在电化学性能测试中,硫与 3D 氮掺杂石墨烯复合材料表现出了优于硫与 3D 氧化石墨烯复合材料的初始放电比容量、循环稳定性和倍率性能。

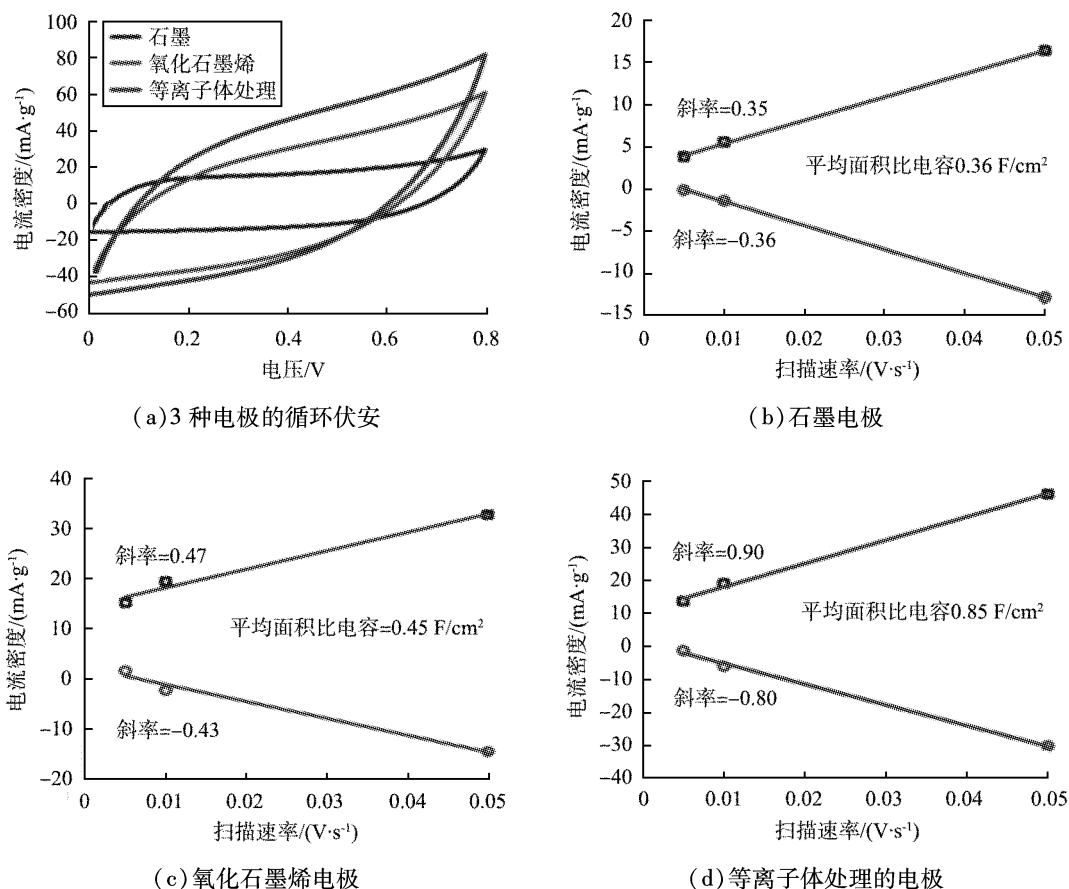


图4 不同电极的电化学性能^[62]

Fig. 4 Electrochemical properties of different electrode materials

3.3 电催化剂

原子掺杂是调节石墨烯电子特性的一种有效手段之一,因此原子掺杂石墨烯作为提高电催化活性的材料具有巨大的应用潜力。氧还原反应对于燃料电池具有重要意义^[66]。掺杂石墨烯作为燃料电池的氧还原反应催化剂逐渐引起人们的关注,然而贵金属和金属氧化物,作为燃料电池的阴极材料由于成本高、选择性低、耐用性差等问题受到诸多限制^[67]。Li 等^[68]在介质阻挡放电的等离子体反应系统中,通过 NH_3 等离子体处理得到铁、氮共掺杂石墨烯,并考察对氧还原反应的催化性能。尽管铁、氮共掺杂石墨烯中可能仍有少量未被完全去除的含氧基团存在,从而导致在线性循环伏安法中出现导电性能差和负起始电位的结果,但铁、氮共掺杂石墨烯遵循准四电子反应途径,在碱性介质中 15 000 s 后,归一化的电流仍保持 84 %,表明其对氧还原反应具有良好的活性和耐久性。

电解水是一种大规模制氢的方法,析氢反应和析氧反应对于电解水具有重要意义。掺杂石墨烯作为无金属高效双功能电催化剂在生产清洁能源领域有着巨大的潜在应用。Yi 等^[69]将氮气等离子体处理石墨烯并负载金属铱纳米粒子作为析氢反应和析氧反应的催化剂,当退火温度为 600 °C、石墨烯和 IrCl_3 的质量比为 10:1 时,负载铱的氮掺杂石墨烯在酸性或碱性介质中对析氢反应和析氧反应表现出优于 Pt-C、 RuO_2 、Ir-C 等商业催化剂的极佳耐久性和活性。

4 结论

1) 无论是在纯石墨烯粉体还是原子掺杂石墨烯粉体的制备过程中,等离子体都凸显出简单快速、

有效可控、环境友好的制备或改性石墨烯粉体的优势。由于等离子体自上而下法通过剥离石墨或氧化石墨来获得石墨烯片,因此无法实现连续生产。等离子体自下而上法可以实现在气相环境中连续生产,但受到实验条件、等离子体参数和反应气体种类的影响导致一定程度的缺陷产生。

2) 等离子体杂原子的原位掺杂与纯石墨烯粉体制备方法类似,是一步法工艺,而等离子体后处理要先获得石墨烯或其衍生物粉体材料,在此基础上进行掺杂改性,是两步法工艺。等离子体刻蚀石墨烯可以引入大量缺陷,提高石墨烯粉体材料的催化活性。利用杂原子掺杂效应耦合等离子体刻蚀产生的缺陷效应,通过等离子体刻蚀杂原子掺杂石墨烯增加掺杂石墨烯的有效活性位点,进一步提高石墨烯基材料的电催化活性。

3) 等离子体制备或改性的石墨烯粉体在电化学和电催化方面具有广阔的应用前景,在锂电池、超级电容器、燃料电池、水制氢等应用领域的相关研究报道较多。

随着等离子体技术的快速发展,各种纳米材料的制备研究及应用已成为材料科学中的热点领域之一。虽然石墨烯粉体在等离子体工艺中的制备及改性的方法越来越成熟及多样化,但面临的挑战和难题也随之而来,如等离子体技术如何制备出高质量、高产量的石墨烯粉体以及如何可控改性石墨烯粉体。综合考虑上述的制备方法及产物性质,未来等离子体制备与改性石墨烯的研究主要倾向于以下3个方面。

首先,当前石墨烯粉体的规模化生产方式主要还是通过传统的氧化还原法,这种方法易产生污染,对人员安全造成威胁,且制备出的石墨烯失去了部分电学和力学性能,因此,等离子体法工业化生产石墨烯粉体具有现实意义,然而,等离子体制备石墨烯工艺在目前存在石墨烯收率较低的问题。在未来,通过优化工艺和改进等离子体装置有望进一步提高石墨烯收率实现等离子体法石墨烯粉体的工业化生产。

其次,不断开发有望大批量生产的等离子体改性石墨烯的绿色工艺,制备出具有更优异的电化学、电催化性能的功能化石墨烯粉体,从而拓展石墨烯应用领域,缩小纯石墨烯粉体应用限制,促进石墨烯基器件的发展。

最后,随着等离子体技术的迅速发展,等离子体制备及改性石墨烯粉体工艺更加成熟的同时,探索功能化石墨烯粉体材料的新应用对于能源日益枯竭的时代具有非凡的意义,对于提升人类幸福感同样具有重要的意义。

参考文献(References):

- [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] 张达, 戴永年, 梁风. 电弧法制备石墨烯: 工艺参数, 生长机理, 存在的问题与对策[J]. *材料导报*, 2017, 5(31): 64–71.
- [3] ZHOU L Z, FOX L, WLODEK M, et al. Surface structure of few layer graphene[J]. *Carbon*, 2018, 136: 255–261.
- [4] CHEN J F, DUAN M, CHEN G H. Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19625–19628.
- [5] TRABELSI A B, KUSMARTSEV F V, KUSMARTSEVA A, et al. Raman spectroscopy imaging of exceptional electronic properties in epitaxial graphene grown on SiC[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2234.
- [6] MISHRA N, BOECKL J, MOTTA N, et al. Graphene growth on silicon carbide: a review[J]. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2016, 213(9): 2277–2289.
- [7] 田杰, 郭丽, 沈嵩, 等. 液相剥离法制备石墨烯研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(3): 45–49.
- [8] LI Z L, YOUNG R J, BACKES C, et al. Mechanisms of liquid-phase exfoliation for the production of graphene[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 10976–10985.
- [9] WU W L, YU B W. Corn flour nano-graphene prepared by the hummers redox method[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(46): 30252–30256.
- [10] OLIVEIRA A E F, BRAGA G B, TARLEY C R T, et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and

- characterization[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(17): 12005 – 12015.
- [11] WANG J B, REN Z, HOU Y, et al. A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(3): 193 – 208.
- [12] LI X S, CAI W W, AN J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312 – 1314.
- [13] PARVEZ K, LI R J, PUNIREDD S R, et al. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3598 – 3606.
- [14] GUO Q, HUANG D G, LUO C, et al. Electrochemical stripping features of graphite and its products characterization[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2017, 25(2): 79 – 85.
- [15] ASL P J, RAJULAPATI V, GAVAHIAN M, et al. Non-thermal plasma technique for preservation of fresh foods: a review [J]. *Food Control*, 2022, 134: 108560.
- [16] CONRADS H, SCHMIDT M. Plasma generation and plasma sources[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2000, 9(4): 441 – 454.
- [17] OSTRIKOV K, CVELLBAR U, MURPHY A B. Plasma nanoscience: setting directions, tackling grand challenges[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(17): 174001.
- [18] WANG C, LI D N, LU Z S, et al. Continuous preparation of carbon nano-onions in a non-thermal plasma process[J]. *Materials Letters*, 2020, 272: 127808.
- [19] SUN D L, HONG R Y, WANG F, et al. Synthesis and modification of carbon nanomaterials via AC arc and dielectric barrier discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 9 – 20.
- [20] PAJOOTAN E, YE M N, ZHANG M Y, et al. Plasma-functionalized multi-walled carbon nanotubes directly grown on stainless steel meshes as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(19): 194001.
- [21] LI O L, PHAM N N T, KIM J, et al. Insights on boosting oxygen evolution reaction performance via boron incorporation into nitrogen-doped carbon electrocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 146979.
- [22] DATO A, RADMILOVIC V, LEE Z, et al. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 2012 – 2016.
- [23] WANG C, SONG M, CHEN X H, et al. Effects of buffer gases on graphene flakes synthesis in thermal plasma process at atmospheric pressure[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 309.
- [24] WU A J, LI X D, YAN J H, et al. Co-generation of hydrogen and carbon aerosol from coalbed methane surrogate using rotating gliding arc plasma[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 67 – 79.
- [25] BORAND G, AKCAMLI N, UZUNSOY D. Structural characterization of graphene nanostructures produced via arc discharge method[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(6): 8044 – 8052.
- [26] FORTUGNO P, MUSIKHIN S, SHI X, et al. Synthesis of freestanding few-layer graphene in microwave plasma: the role of oxygen[J]. *Carbon*, 2022, 186: 560 – 573.
- [27] ZAIKOVSKII A V, SMOVZH D V, SAKHAPOV S Z, et al. Morphological and structural features of materials formed in carbon plasma of arc discharge[J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2018, 1105: 012135.
- [28] MA J, CHEN X H, SONG M, et al. Study on formation mechanism of three types of carbon nanoparticles during ethylene pyrolysis in thermal plasmas[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 117: 108445.
- [29] KOSTOGLU N, LIAO C W, WANG C Y, et al. Effect of Pt nanoparticle decoration on the H₂ storage performance of plasma-derived nanoporous graphene[J]. *Carbon*, 2021, 171: 294 – 305.
- [30] AKADAAB K, OBATA S, SAIKI K. Radio-frequency plasma assisted reduction and nitrogen doping of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2022, 189: 571 – 578.
- [31] SON H, KIM S, EE J H, et al. Dye-synthesized N, S co-doped carbon via plasma engineering as metal-free oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 55(7): 074001.
- [32] MALESEVIC A, VITCHEV R, SCHOUTEDEN K, et al. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(30): 305604.
- [33] MIAO R X, ZHAO C H, WANG S Q, et al. Direct growth of graphene films without catalyst on flexible glass substrates by PECVD[J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30(9): 098101.
- [34] SHASHURIN A, KEIDAR M. Synthesis of 2D materials in arc plasmas[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015,

- 48(31): 314007.
- [35] SUBRAHMANYAM K S, PANCHAKARLA L S, GOVINDARAJ A, et al. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4257–4259.
- [36] ROSLAN M S, HAIDER Z, CHAUDHARY K T. Characterization of the impact of nanoparticles on micro strain in 2D graphene synthesized by arc discharge plasma[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 25: 101285.
- [37] TAN H, WANG D G, GUO Y B. A Strategy to synthesize multilayer graphene in arc-discharge plasma in a semi-opened environment[J]. *Materials*, 2019, 12(14): 2279.
- [38] WONG C H A, JANKOVSKY O, SOFER Z, et al. Vacuum-assisted microwave reduction/exfoliation of graphite oxide and the influence of precursor graphite oxide[J]. *Carbon*, 2014, 77: 508–517.
- [39] ISLAM A, MUKHERJEE B, PANDEY K K, et al. Ultra-fast, chemical-free, mass production of high quality exfoliated graphene[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1775–1784.
- [40] SINGH M, SENGUPTA A, ZELLE K, et al. Effect of hydrogen concentration on graphene synthesis using microwave-driven plasma-mediated methane cracking[J]. *Carbon*, 2019, 143: 802–813.
- [41] JASEK O, TOMAN J, SNIRER M, et al. Microwave plasma-based high temperature dehydrogenation of hydrocarbons and alcohols as a single route to highly efficient gas phase synthesis of freestanding graphene [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(50): 505608.
- [42] MA X T, LI S R, CHAUDHARY R, et al. Carbon nanosheets synthesis in a gliding arc reactor: on the reaction routes and process parameters[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2020, 41(1): 191–209.
- [43] ZHONG R P, HONG R Y. Continuous preparation and formation mechanism of few-layer graphene by gliding arc plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124102.
- [44] WANG C, SUN L, DAI X Y, et al. Continuous synthesis of graphene nano-flakes by a magnetically rotating arc at atmospheric pressure[J]. *Carbon*, 2019, 148: 394–402.
- [45] AISSOU T, BRAIDY N, VEILLEUX J. A new one-step deposition approach of graphene nanoflakes coating using a radio frequency plasma: synthesis, characterization and tribological behaviour [J]. *Tribology International*, 2022, 167: 107406.
- [46] ZHANG H B, CAO T F, CHENG Y. Preparation of few-layer graphene nanosheets by radio-frequency induction thermal plasma[J]. *Carbon*, 2015, 86: 38–45.
- [47] SHI H K, WU W Q, WEI F, et al. Three elements for the preparation of vertical graphene by RF-PECVD method [J]. *Flat Chem*, 2021, 30: 100306.
- [48] MIAO R X, ZHAO C H, WANG S Q, et al. Direct growth of graphene films without catalyst on flexible glass substrates by PECVD[J]. *Chinese Physics: B*, 2021, 30(9): 098101.
- [49] HAN Z J, MURDOCK A T, SEO D H, et al. Recent progress in plasma-assisted synthesis and modification of 2D materials [J]. *2D Materials*, 2018, 5(3): 032002.
- [50] TASYGANOV D, BUNDALESKA N, DIAS A, et al. Microwave plasma-based direct synthesis of free-standing N-graphene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(8): 4772–4787.
- [51] SONG M, WANG C, CHEN X H, et al. Large-scale in-situ synthesis of nitrogen-doped graphene using magnetically rotating arc plasma[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 116: 108417.
- [52] NAN Y L, LI B, ZHANG X J, et al. Catalyst-free, tunable doping content of graphitic-N in arc-discharged graphene via gas and solid nitrogen sources and their formation mechanisms[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20: 274.
- [53] LUAN Y T, HU R, FANG Y Z, et al. Nitrogen and phosphorus dual-doped multilayer graphene as universal anode for full carbon-based lithium and potassium ion capacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(2): 166–178.
- [54] WANG Y H, ZHANG K, WANG R X, et al. Plasma jet printing for preparation of N-doped graphene electrode [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(9): 8944–8954.
- [55] ZHAO W Q, ZHANG D, CUI M H, et al. Graphene modification based on plasma technologies[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(9): 095208.
- [56] LI S B, WANG Z F, JIANG H M, et al. Plasma-induced highly efficient synthesis of boron doped reduced graphene oxide for supercapacitors[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(73): 10988–10991.
- [57] SIM Y, SURENDRAN S, CHA H, et al. Fluorine-doped graphene oxide prepared by direct plasma treatment for supercapacitor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 428: 132086.

- [58] TAO L, WANG Q, DOU S, et al. Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(13): 2764 – 2767.
- [59] CHU K, WANG F, TIAN Y, et al. Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensing: synergistic effect of dopants and defects[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 557 – 564.
- [60] TIAN Y, WEI Z, WANG X J, et al. Plasma-etched, S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(7): 4184 – 4192.
- [61] BROWNSON D A C, KAMPOURIS D K, BANKS C E. An overview of graphene in energy production and storage applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(11): 4873 – 4885.
- [62] KIM H J, JEONG H K. Direct reform of graphite oxide electrodes by using ambient plasma for supercapacitor applications[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 686: 49 – 54.
- [63] WU S L, ZHANG C, CUI X Y, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped and boron-doped reduced graphene oxide using radio-frequency plasma for supercapacitors[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(26): 265501.
- [64] CHEN Y N, ZHAO H B, SHENG L M, et al. Mass-production of highly-crystalline few-layer graphene sheets by arc discharge in various H₂-inert gas mixtures[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 538: 72 – 76.
- [65] DUAN L F, ZHAO L J, CONG H, et al. Plasma treatment for nitrogen-doped 3D graphene framework by a conductive matrix with sulfur for high-performance Li – S batteries[J]. *Small*, 2019, 15(7): 1804347.
- [66] TATAROVA E, BUNDALESKA N, SARRETTE J P, et al. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2014, 23(6): 063002.
- [67] ZHANG J T, ZHAO Z H, XIA Z H, et al. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 444 – 452.
- [68] LI X, ZHANG B W, YAN X M, et al. Fe, N-doped graphene prepared by NH₃ plasma with a high performance for oxygen reduction reaction[J]. *Catalysis Today*, 2019, 337: 97 – 101.
- [69] YI L Y, FENG B M, CHEN N, et al. Electronic interaction boosted electrocatalysis of iridium nanoparticles on nitrogen-doped graphene for efficient overall water splitting in acidic and alkaline media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 129034.

(责任编辑:吴敬涛)