

# 液相剥离法制备石墨烯研究进展

田 杰, 郭 丽, 沈 嵩, 张 毅, 尹翔鹭, 毋 伟

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘要** 对石墨剥离体系的选择原则, 石墨在有机溶剂体系、含水表面活性剂、离子液体体系中的剥离, 球磨机、高压射流机、超声波发生器、高速搅拌剪切机、超临界装置、超重力旋转床等石墨的剥离设备进行综述, 认为提出液相剥离法制备的石墨烯应用前景良好, 液相剥离法还存在浓度低、层数和尺寸的多分散性、剥离介质价格昂贵或沸点高、辅助剂不易分离等不足, 液相剥离法规模制备石墨烯面临的挑战主要是选择和设计合适的剥离体系和剥离设备。

**关键词** 石墨烯; 液相剥离; 体系; 设备

中图分类号: TQ 127.1+1 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)03-0045-05

## Research progress on preparation of graphene by liquid exfoliation method

TIAN Jie, GUO Li, SHEN Song,  
ZHANG Yi, YIN Xianglu, WU Wei

(High Gravity Engineering Research Center of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The selection principle of the graphite stripping system, the graphene stripping systems including the organic solvent system, the aqueous surfactant system and the ionic liquid system, and the stripping equipments such as the ball mill, the high pressure jet machine, the ultrasonic generator, the high speed mixing shear, the supercritical device and the high-gravity rotating bed were reviewed. It is considered that the method of liquid-phase exfoliation is the most promising preparation method because of its low cost, simplicity, high yield and latent industrial expansibility. There are many shortcomings, such as low concentration, the polydispersity of layer and size, expensive or high boil of stripping medium, difficult separation of auxiliary agent. The major challenge in preparing graphene is the selection

and design of suitable stripping system and equipment.

**Keywords:** graphene; liquid-exfoliation; system; equipment

自从 2004 年 Geim 等<sup>[1]</sup>首次利用石墨制备出石墨烯以来, 其独特的化学和物理性能, 如高机械强度、良好热导率和透光率、高载流子迁移率、较大的比表面积等, 受到科学界和商业界的瞩目。石墨烯是碳原子以  $sp^2$  杂化形成的单原子二维平面材料, 石墨烯是碳纳米管和富勒烯的基本结构单元。石墨是许多石墨烯片通过范德华力堆叠在一起而组成的。功能化的石墨烯及其衍生物具有广泛的应用, 如储能材料、高分子复合材料、液晶设备、机械谐振器等。

根据已有的文献报道, 石墨烯的制备方法包括机械剥离法、热还原法、外延生长法、化学气相沉积法、电化学制备法、碳管割裂法、氧化还原法等。国家目前规模化的石墨烯制备方法主要是氧化还原法和化学气相沉积法(CVD)。每种方法都有自己的优缺点, 但相同的不足是不能高产量、低成本地生产无缺陷石墨烯。

为了解决上述问题, 利用低价和自然界丰富的石墨作为原料在液相中直接剥离制备石墨烯是非常有前景的方法。2008 年, Coleman 等<sup>[2]</sup>于超声作用下在不同的溶剂中在首次制备出了单层和少层的石墨烯, 并表征制备的石墨烯既不含氧化物, 也没有结构缺陷, 保持了完好的性能, 应用不受限制。该方法对石墨烯的制备和应用具有一定的推动作用。目前液相直接剥离法制备石墨烯按剥离体系, 可分为有机溶剂体系、水-表面活性剂体系及离子液体体系; 按制备设备, 可分为超声、高速剪切及超重力等。

本文中对液相剥离法制备石墨烯的研究现状进行系统综述。

### 1 石墨剥离体系的选择原则

石墨本身是亲油疏水的材料, 要实现剥离, 首先必须和体系的溶剂相容。石墨的剥离往往发生在网格能最小的地方, 也就是说混合焓最小的位置。单位体积溶剂的石墨烯的混合焓的关系表达式<sup>[3]</sup>为(已知石墨烯的表面张力约为 40~50 mN/m)。

收稿日期: 2016-10-22, 修回日期: 2017-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 21376025, 21676023。

第一作者简介: 田杰(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料。  
E-mail: 646300529@qq.com。

通信作者简介: 毋伟(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为微米粉体制备及应用。E-mail: wuwe@mail.buct.edu.cn。

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \approx \frac{2}{T_{\text{flake}}} (\sqrt{E_{\text{sur}}^G} - \sqrt{E_{\text{sur}}^{\text{sol}}})^2 \Phi, \quad (1)$$

式中  $E_{\text{sur}}^G$  为石墨烯的表面能,  $E_{\text{sur}}^{\text{sol}}$  为溶剂的表面能;  $T_{\text{flake}}$  为石墨烯片的厚度,  $\Phi$  为石墨烯的体积分数。

由式(1)可知:石墨烯的表面能和溶剂的表面能越接近,石墨烯越易剥离,因此,可以选择与石墨烯表面能相近的溶剂或体系,来剥离石墨烯。

## 2 在不同体系中石墨的剥离

### 2.1 有机溶剂体系

2008 年 Coleman 等<sup>[2]</sup>首次在有机溶剂 NMP 中制备出了单层和少层石墨烯。水浴中超声 30 min, 之后在 500 r/min 离心 90 min 后得到石墨烯的稳定分散液, 其质量浓度达到 0.01 mg/mL。根据表征结果, 石墨烯是零缺陷。Hamilton 等<sup>[4]</sup>发现在邻二氯苯(ODCB)中也能剥离石墨制备石墨烯。利用 3 种不同的石墨作为原料, 合成微晶石墨、热膨胀石墨和高定向热解石墨, 分别分散在邻二氯苯中并超声处理, 最终得出以热膨胀石墨为原料的分散液, 质量浓度最高为 0.03 mg/mL, 另外 2 种的分散液, 质量浓度都为 0.02 mg/mL。邻二氯苯的表面张力是 36.6 mN/m, 它能通过  $\pi$ - $\pi$  键的堆叠插入石墨烯中, 从而剥离石墨制备石墨烯。另外一类是全氟化的芳族分子, 包括六氟苯( $\text{C}_6\text{F}_6$ )、八氟甲苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ )、五氟苯腈( $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ )、五氟吡啶( $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ )<sup>[5]</sup>。在这些溶液中得到的石墨烯的浓度由小到大的顺序为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3 \approx \text{C}_5\text{F}_5\text{N} < \text{C}_6\text{F}_6 < \text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ 。

在有机溶剂中, 超声处理后石墨烯的浓度都较小。为了提高石墨烯的浓度, 可以向有机溶剂中加入辅助剂。辅助剂的加入能增大石墨的层间距, 更易于剥离。常见的辅助剂有氢氧化钠、柠檬酸钠、酒石酸钠、酒石酸钾钠和乙二胺四乙酸钠等。Du 等<sup>[6]</sup>在天然石墨粉和二甲基亚砷组成的剥离体系中加入柠檬酸钠, 剥离效率明显提高, 石墨烯的质量浓度高达 0.72 mg/mL。Ball 等<sup>[7]</sup>在石墨粉(50 mg)和樟脑磺酸(CAS)溶液(质量分数为 99.9%, 6 mL)的混合物中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 33.3%, 3 mL) 剥离后石墨烯的质量浓度能达到 3 mg/mL。上述方法制备出的石墨烯基本是无缺陷的, 性能优越。目前存在的主要问题是大多数有机溶剂毒性较大, 且成本高, 适用的有机溶剂种类有限, 不易除掉等。

### 2.2 含水表面活性剂体系

石墨在有机溶剂中被剥离, 只有 2 个相分散体, 即溶剂和石墨烯, 是简单的, 然而, 适合的溶剂的数量是有限的。此外, 可用于分散石墨的许多溶剂相对昂贵且具有毒性, 相反, 将表面活性剂添加在水里, 调节体系的表面张力, 同样能够将石墨剥离, 且更绿色环保。

有文献报道在水-表面活性剂的分散液中石墨烯的质量浓度达到 0.012 mg/mL, 其中有 60% 是单层<sup>[8]</sup>。Lotya 等<sup>[9]</sup>在十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的水溶液中剥离得到 40% 小于 5 层的石墨烯, 其中有 3% 的无缺陷单层石墨烯, 但其质量浓度小于 0.1 mg/mL, 由于质量浓度太小, 因此几乎无法大规模制备。Hersam 等<sup>[8]</sup>研究表明石墨烯能稳定地分散在胆酸钠(SC)溶液中, 尽管石墨烯分散液的浓度很小, 但是单层石墨烯的含量高达 60%。从文献看, 可用于水相剥离法制备石墨烯的表面活性剂有离子型和非离子型 2 类, 如离子型的有十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠、胆酸钠、牛黄脱氧胆酸钠(STC)等, 非离子型的有聚乙烯吡啶烷酮(PVP)。研究表明非离子型的表面活性剂的效果更佳。

### 2.3 离子液体体系

离子液体是一种熔点小于 100 °C 的特殊的有机盐, 具有蒸气压小、毒性低、热稳定性高和成分可调节等特点。在水或有机溶剂的石墨烯分散液中离子液体也能用作稳定剂。Dai 等<sup>[10]</sup>首次报道在 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺酰)亚胺中直接剥离天然鳞片石墨, 分散液的质量浓度达到 0.98 mg/mL, 经过超声和离心后石墨烯的片层小于 5 层。认为被剥离的石墨烯分散液的稳定性, 来源于石墨烯层和芳族离子液体的阳离子之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 或石墨烯片通过离子液体电荷极化。Nuvoli 等<sup>[11]</sup>发现商业离子液体 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(HMIH)也能用于石墨烯的剥离, 该离子液体的石墨分散液在水浴中超声 24 h 离心得到质量浓度为 5.33 mg/mL 的石墨烯的分散液。虽然在离子液体中能获得高浓度的石墨烯分散液, 然而, 作为剥离石墨烯的溶剂-离子液体, 其价格昂贵且不易除去, 限制了其广泛使用, 同时离子液体的黏性较大, 在剥离过程中会对剥离有一定的影响。

## 3 石墨的剥离设备

在石墨的直接剥离工艺中, 主要通过以下几个方面来强化剥离效果: 1) 强化石墨的预处理, 削弱石墨的层间作用力, 目前的预处理方法有微波法<sup>[12]</sup>、热处理法<sup>[13]</sup>等, 所用设备为管式炉、微波炉等; 2) 优选和研发新的体系, 如溶剂和表面活性剂等; 3) 研发新的剥离设备, 目前已报到的石墨剥离设备有球磨机、高压射流机、超声波发生器、高速搅拌剪切机、超临界装置、超重力旋转床等, 这些设备各有优缺点, 但存在的主要问题仍然是效率低、剥离时间长等。

### 3.1 球磨机

用于石墨烯制备的球磨设备主要为行星球磨和搅拌球磨, 都是对粉体提供冲击力, 使相互碰撞和摩擦, 从而达到剥离的效果, 但是又有不同之处。

行星式球磨机的工作原理是利用磨料与试料在研磨罐内高速翻滚,对物料产生强力剪切、冲击、碾压达到粉碎、研磨、分散、乳化物料的目的。行星式球磨机在同一转盘上装有4个球磨罐,当转盘转动时,球磨罐在绕转盘轴公转的同时又围绕自身轴心自转,作行星式运动。罐中磨球在高速运动中相互碰撞,研磨和混合样品。Shen等<sup>[14]</sup>在氩气的作用下,行星球磨机以720 r/min的转速球磨石墨8 h后得到厚度为2~4 nm的石墨的片层。Li等<sup>[15]</sup>把膨胀石墨分散在NMP中用行星球磨机进行球磨,最终得到的石墨烯的厚度约为2.5 nm。Zhao等<sup>[16]</sup>在有机溶剂二甲基甲酰胺(DMF)的辅助下利用行星球磨机研磨膨胀石墨,通过一系列的表征证明得到了单层石墨烯。Knieke等<sup>[17]</sup>在表面活性剂十二烷基硫酸钠的环境下利用搅拌球磨机球磨5 h即得到了厚度为1 nm左右的石墨烯纳米片层,图1是搅拌球磨后石墨烯的AFM图像。

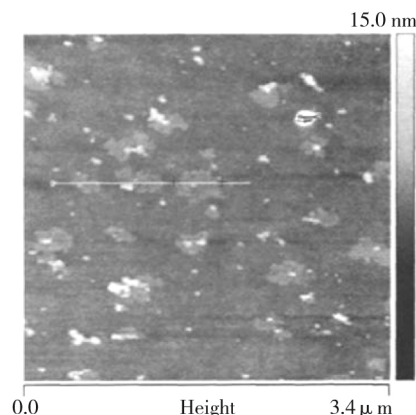


图1 搅拌球磨后的石墨烯的AFM图像

Fig. 1 AFM image of graphene after stirring

有文献报道,转速的改变可以改变磨球对石墨的剪切作用,从而减少对石墨烯晶体结构的损坏,因此球磨法有可能大量生产石墨烯,但是球磨法制备的石墨烯的片层较厚,片层大小也不均匀,很难大量生产单层或少层石墨烯。

### 3.2 高压射流机

北京航空航天大学沈志刚等<sup>[18]</sup>利用射流空化技术在水溶液中制备石墨烯。射流机的工作原理是采用多个直管接扩张管组成的喷嘴,通过该喷嘴前后的巨大压变和几何形状突变的喷嘴通道来形成强烈的射流空化,用空化力来制备石墨烯,其装置示意图如图2。

利用水、改性剂和石墨的混合水溶液,在射流空化力的作用下使石墨剥离而得到石墨烯。最终获得单层且缺陷小的石墨烯。

射流空化法主要受空化处理时间和射流压力的影响。空化时间越长剥离的效果越好,但是石墨烯的尺寸有所减小;射流压力越大石墨烯的产率就越大。

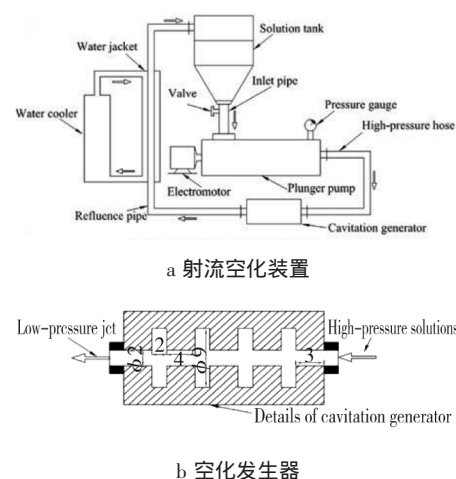


图2 射流空化装置示意图

Fig. 2 Schematic of designed jet cavitation device

这种制备石墨烯的方法具有简易、安全、环境友好等特点,具有工业化前景。

### 3.3 超声波发生器

超声波发生器是最早、最广泛使用的石墨剥离装置。Coleman等<sup>[2]</sup>最早在NMP中超声剥离制备石墨烯。后来学者在不断的改进有机溶剂或添加剂。Lee等<sup>[19]</sup>把石墨分散在丙醇中超声处理20 min,最终通过离心得到质量浓度为0.025 mg/mL的石墨烯分散液。之后Oyer等<sup>[20]</sup>用苯( $C_6H_6$ )和六氟苯的等摩尔混合溶液作为剥离介质,超声剥离天然鳞片状石墨或高度有序的热解石墨。通过处理获得石墨烯的分散液。超声法直接液相剥离石墨,所得石墨烯缺陷较多,片层较小且大小不均匀。此外,超声波发生器的规模放大也较困难。

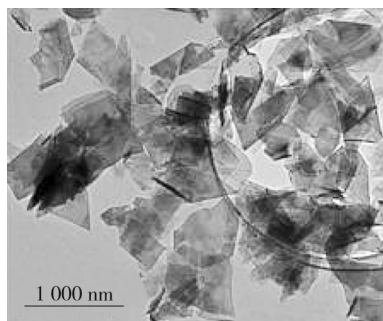
### 3.4 高速搅拌剪切机

许多文献报道,在液体中可以用剪切力剥离石墨制备石墨烯。Paton等<sup>[21]</sup>在一个高剪切混合器中剥离石墨制备石墨烯,在高剪切转子-定子混合器中,在转子和定子以及定子中的孔之间的间隙中达到非常高的剪切速率。弊端是受力不均,导致石墨烯的生产可能局限在转子-定子的附近。为了避免上述局限性,Varilla等<sup>[22]</sup>用厨房的搅拌机和清洁剂生产出大量的无缺陷石墨烯(图3)。石墨烯的质量浓度达到0.15 mg/mL,石墨烯的质量大于500 mg。其机理认为是搅拌机的平均湍流剪切速率超过了石墨剥离所需要的临界剪切速率,从而剥离出石墨烯。这种方法能大规模生产石墨烯,但是制备单层石墨烯还是有一些困难。

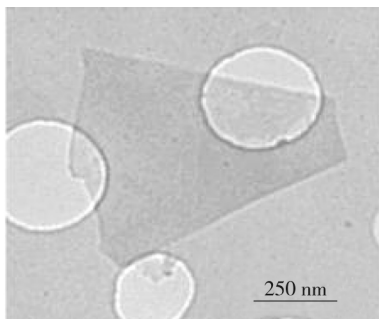
### 3.5 超临界装置

超临界流体的物性兼具液体性质与气体性质。良好的扩散性质使得其容易实现石墨插层,其强的溶解能力能够在特定条件下“溶解”石墨。目前已有很多文献报道将超临界技术应用于石墨烯的制备。Pu等<sup>[23]</sup>用如图4所示的装置将天然石墨粉浸泡在超临界 $CO_2$ 中保持





a 大范围石墨烯



b 单个石墨烯

图 3 搅拌机剥离石墨烯的 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of graphene stripped by a stirrer

30 min 随后快速降压, 插入层间的  $\text{CO}_2$  瞬间膨胀, 使石墨分层剥离出少层石墨烯。为避免石墨烯片的团聚, 将产物收集在十二烷基硫酸钠溶液中。此方法剥离的石墨烯大约为 10 层, 相对其他剥离方法而言, 片层稍厚, 不易控制。这种方法简单, 成本低, 易于大规模生产, 目前日本已经使用超临界装置工业化生产出石墨烯。

### 3.6 超重力旋转床

超重力技术是利用比地球重力加速度大得多的超重力环境对传质、传热过程和微观混合过程进行强化的新技术, 在地球上通过旋转产生模拟的超重力环境而获得。它能够大幅度提高反应的转化率和选择性, 显著地缩小反应器的体积, 简化工艺、流程, 实现过程的高效节能, 减少污染排放。在超重力旋转床中

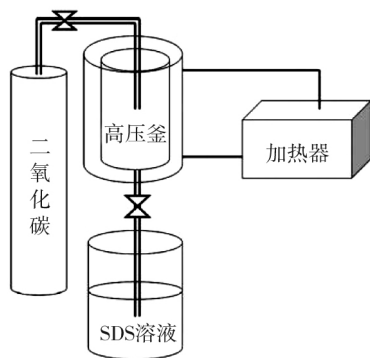


图 4 超临界二氧化碳制备石墨烯的装置

Fig. 4 Supercritical carbon dioxide preparation of graphene device

液体被分散成大量的液滴、液丝和液膜, 具有极大的比表面积<sup>[24]</sup>。其中的丝网填料可产生均匀、可控的大范围剪切力, 适于石墨的剥离。本课题组中把超重力旋转床与氧化还原法结合在一起制备石墨烯, 所用的是外循环超重力旋转床, 如图 5 所示。



图 5 外循环超重力旋转床

Fig. 5 High-gravity rotating bed of external circulation

超重力法与常规的超声法对比, 制备的氧化石墨烯片层面积提高十几倍以上, 片层厚度降低近 50%, 氧化石墨烯还原程度更高, 制备的石墨烯缺陷程度更低, 比容量和电容保持率提升 20% 以上, 电导率比常规方法制备的提高 30%<sup>[25]</sup>。如图 6 和图 7 所示。

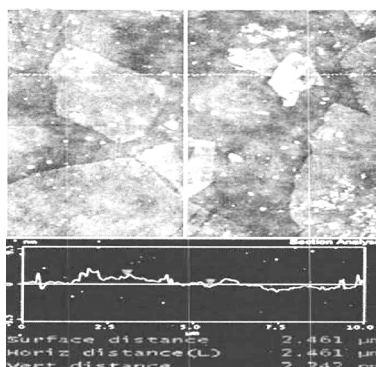


图 6 超重力法制备的石墨烯的 AFM 图像

Fig. 6 AFM image of graphene prepared by high gravity method

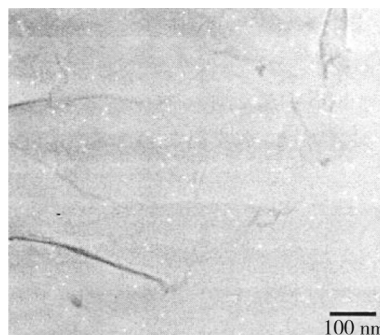


图 7 超重力法制备的石墨烯的 TEM 图像

Fig. 7 TEM image of graphene prepared by high gravity method

张毅等<sup>[26]</sup>将石墨分散在有机溶剂和含表面活性剂的水溶液中用超重力旋转床直接剥离,同样获得了少层的石墨烯。超重力旋转床与其他剪切设备相比,剪切力均匀、可控且作用范围大,能更有效地实现剥离。同时该方法简单,所得石墨烯缺陷少,表面积大,层数少。同时,由于超重力旋转床的放大效应不明显,该方法有良好的工业应用前景。

## 4 展望

液相剥离法制得的石墨烯在很多领域具有良好的应用前景。为了发展高效的液相剥离法,人们尝试着做了很多努力,尽管如此,液相剥离法还存在很多不足:如得到的石墨烯浓度仍然较小,制得的石墨烯在层数和尺寸大小上还存在着多分散性,需要的剥离介质不是价格昂贵就是沸点很高,辅助剂,如表面活性剂,不易从最终的石墨烯产物中分离出来等。现在液相剥离法规模制备石墨烯面临的挑战主要是选择和设计合适的剥离体系和剥离的设备。理想的剥离条件是使用较常见的溶剂、易于分离的表面活性剂、低廉的天然石墨,取得高的剥离效率。随着对更加有效的剥离体系的开发和石墨的剥离机理深入理解,研发出液相剥离法高质量、高产量石墨烯的制备方法指日可待。

## 参考文献(References):

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5296): 666–669.
- [2] COLEMAN J N, HERNANDEZ Y, NICOLSI V, et al. High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9):563–568.
- [3] COLEMAN J N. Liquid exfoliation of defect-free graphene [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(1):14–22.
- [4] HAMILTON C E, LOMEDA J R, SUN Z, et al. High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10):3460–3462.
- [5] BOURLINOS A B, GEORGAKILAS V, ZBORIL R, et al. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes[J]. *Small*, 2009, 5:1841–1845.
- [6] DU W, LU J, SUN P, et al. Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 568/569(5):198–201.
- [7] BALL D L, EDWARD J O. The kinetics and mechanism of the decomposition of caro's acid. I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 78(6):1125–1129.
- [8] GREEN A A, HERSAM M C. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation[J]. *Nano Lett*, 2009(9):4031–4036.
- [9] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(10):3611–3620.
- [10] WANG X, FULVIO P F, BAKER G A, et al. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(25):4487–4489.
- [11] NUVOLI D, VALENTINI L, ALZARI V, et al. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 21(10):3428–3431.
- [12] HASSAN H M A, ABDELSAGED V, KHDER A E R S, et al. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(23):3832–3837.
- [13] MCALLISTER M J, LI J L, ADAMSON D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19:4396–4404.
- [14] SHEN T D, GE W Q, WANG K Y, et al. Structural disorder and phase transformation in graphite produced by ball milling [J]. *Nanostructured Materials*, 1996, 7(4):393–399.
- [15] LI J, FAN Y, WANG L, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites [J]. *Carbon*, 2010, 48(6): 1743–1749.
- [16] ZHAO W F, FANG M, WU F R, et al. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(28): 5817–5819.
- [17] KNIEKE C, BERGER A, VOIGT M, et al. Scalable production of graphene sheem by mechanical delamination[J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3196–3204.
- [18] SHEN Z, LI J, YI M, et al. Preparation of graphene by jet cavitation. [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(36):365306–365312.
- [19] LEE Y B, CHOI E Y, CHOI W S, et al. Production of graphene by exfoliation of graphite in a volatile organic solvent[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(36):365601–365606.
- [20] OYER A J, CARRILLO J M, HIRE C C, et al. Stabilization of graphene sheets by a structured benzene/hexafluorobenzene mixed solvent.[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(11):5018–5021.
- [21] PATON K R, VARRLA E, BACKES C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(6):624–630.
- [22] VARRLA E, PATON K R, BACKES C, et al. Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender.[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(20):11810–11819.
- [23] PU N W, WANG C A, YU S, et al. Production of few-layer graphene by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation of graphite [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23):1987–1989.
- [24] HONG Z, LEI S, CHEN J F. High-gravity process intensification technology and application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(3):588–593.
- [25] 沈嵩. 超重力氧化还原法制备石墨烯的研究[D]. 北京 北京化工大学, 2015.
- [26] 张毅, 毋伟, 郭丽. 超重力液相剥离法制备石墨烯[C]// 中国化学学会年会. 2015.