



微波法制备石墨烯: 原理、研究进展与挑战

田文柔^{1,2†}, 郭昕苑^{3†}, 焦岩岩^{1†}, 李兆龙^{1,2,4}, 高照^{2,5}, 高振飞^{1,2*}, 张锦^{1,2*}

1. 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871

2. 北京石墨烯研究院, 北京 100095

3. 中国石油大学化学工程与环境学院, 北京 102249

4. 宁夏大学化学与化工学院, 高效煤利用与绿色化工国家重点实验室, 银川 750021

5. 沈阳师范大学能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: gaozf-cnc@pku.edu.cn; jinzhang@pku.edu.cn

2024-12-18 收稿, 2025-03-03 修回, 2025-03-03 接受, 2025-03-05 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFA1203302, 2022YFA1103304, 2018YFA0703502)、国家自然科学基金(52021006)、中国科学院战略性先导科技专项(XDB36030100)、北京分子科学国家实验室(BNLMS-XTD-202001)和北京市科技新星计划(20240484491)资助

摘要 石墨烯由于其独特的单原子层二维结构及优异的性能, 在材料、电子、化学、能源、生物医药等众多领域展现出广阔的应用前景. 高产量、高品质石墨烯的制备对其在未来的开发利用进程中起着极为关键的作用, 关乎其在相关领域的拓展与延伸. 微波辅助制备石墨烯作为一种新兴技术, 具有绿色、高效、简便快捷的特点, 已经取得了显著的进展. 通过微波辅助液相剥离法、微波辅助还原氧化石墨烯法以及微波等离子体化学气相沉积法等多种方法, 能够制备出具有多样化性能及满足不同应用场景需求的石墨烯材料, 从而为其在相关领域的技术创新和发展提供强有力的支撑. 本文综述了微波辅助制备石墨烯的研究进展, 详细介绍了微波辅助制备石墨烯的不同方法, 分析了各种方法的原理、工艺参数、优缺点及其在相关领域的应用情况. 同时, 对微波辅助制备石墨烯面临的挑战和未来发展趋势进行了探讨, 旨在为石墨烯的规模化生产和进一步应用研究提供参考.

关键词 石墨烯, 微波, 液相剥离, 还原氧化石墨烯, 等离子体气相沉积

自2004年Giem和Novoselov首次成功分离出石墨烯以来^[1], 石墨烯作为一种新型单层二维材料, 一直处于众多研究领域的前沿. 石墨烯由碳原子构成, 呈现六边形蜂窝晶体结构. 每个碳原子之间以强共价键(σ 键和离域 π 键)相连, 这种独特的晶体结构赋予了石墨烯优异的材料性能, 包括卓越的电导率和热导率、优良的机械强度、高热/化学稳定性以及极大的比表面积^[2-4]. 因此, 作为21世纪革命性的材料, 石墨烯已被广泛应用于先进电子设备、电磁干扰屏蔽、传感器、储能和生物医学应用等领域^[5-11].

随着科技的不断进步和应用领域的持续拓展, 对

石墨烯材料的需求量日益增长. 因此, 实现低成本、可控的大规模制备高品质石墨烯已经成为当前科研和工业领域的重点, 这对于推动各个领域的技术创新和产业发展具有重要意义. 目前, 研究人员已在高质量石墨烯的制备方法方面投入了大量的努力, 其制备方法主要包括自下而上和自上而下两类合成技术.

在自下而上的技术中, 石墨烯是由原子或分子逐渐生长而成的, 比如石墨烯在基材上的外延生长或通过化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)方法生长石墨烯片^[12-17]. 这些方法通过复杂的参数调控能够精确控制厚度、形状和尺寸分布, 通常能够制备出

引用格式: 田文柔, 郭昕苑, 焦岩岩, 等. 微波法制备石墨烯: 原理、研究进展与挑战. 科学通报, 2025, 70: 4694-4712

Tian W, Guo X, Jiao Y, et al. Microwave-assisted preparation of graphene: principles, progress and challenges (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4694-4712, doi: 10.1360/TB-2024-1385

结构完美且横向面积较大的高质量石墨烯片。然而,较高的生产成本、较低的生产效率和复杂的制备过程极大地限制了其大规模应用^[18]。

自上而下的合成方法是以石墨等具有石墨微观结构的材料为前驱体,通过物理、电化学或化学方法提取或剥离获得石墨烯。这些方法在低成本、高效率和大规模生产方面显示出显著的优势,但往往会牺牲石墨烯的质量。例如,氧化还原法使用强氧化剂,会导致石墨烯晶体结构损坏,造成严重的表面污染或缺陷^[19,20]。直接液相剥离虽然能够有效避免氧化过程引起的结构破坏,但由于长期的超声波或均质化处理,石墨烯片的横向尺寸通常很小,从而对其机械性能以及电学性能产生不利影响^[21~27]。电化学剥离方法在制备高质量石墨烯方面显示出良好的潜力,但由于受石墨几何形状和电极尺寸的限制,其剥离程度往往较低,制约了其在大规模生产及实际应用场景中的发展^[28~31]。

综上所述,以上列举的石墨烯制备技术各有优缺点,且由于制备路径和方法的多样性,石墨烯的产量、品质和成本均存在较大差异,这给满足各个领域对高质量石墨烯的需求带来了困难。因此,实现大规模生产高品质石墨烯的同时降低其生产成本,并避免复杂苛刻的反应条件以及对环境的二次污染,对于石墨烯在工业领域的广泛应用至关重要。

近年来,微波加热作为一种快速、非接触和体积加热的方式,已经在食品工业、废水处理以及陶瓷烧结等领域得到了应用^[32~39]。微波加热相较于传统加热方式具有显著差异:(i)微波体积加热使得材料核心能够更快地达到高温;(ii)选择性材料加热,即微波对材料加热的能力取决于材料的微波吸收特性。由于石墨烯结构中存在丰富的 π 电子,这些 π 电子会对微波产生强烈的吸收,从而使微波能量能够有效地转化为热能^[40,41]。因此,各种微波辅助制备高品质石墨烯的方法应运而生,为石墨烯的制备提供了新的思路和途径。

在本综述中,我们首先介绍了微波加热的原理及其在石墨烯制备中的特点及优势。随后总结了目前微波制备石墨烯的研究进展,如图1所示,包括自上而下和自下而上两类方法,并阐明了各种方法的原理。在自上而下的方法中,重点讨论了微波在液相剥离和氧化还原方法中的应用进展,并强调了微波技术在缩短反应时间方面的显著优势。在自下而上的方法中,详细探讨了微波等离子体化学气相沉积中的相关参数,如气源种类、温度和功率等对石墨烯品质的影响。通过对

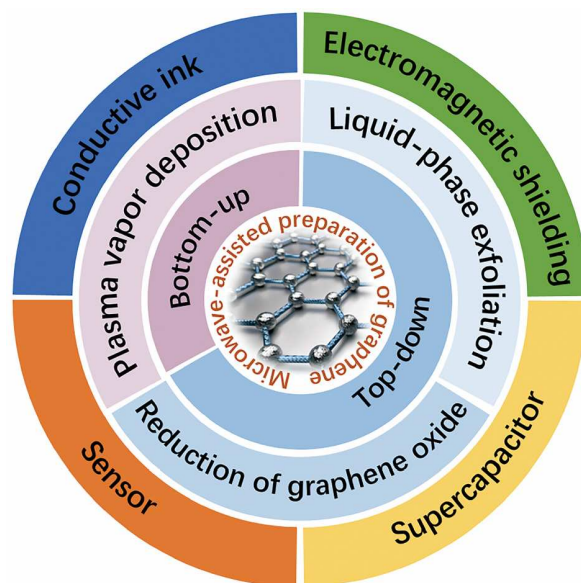


图1 (网络版彩色)微波辅助制备石墨烯的方法及应用

Figure 1 (Color online) Microwave-assisted methods for graphene preparation and its applications

微波辅助制备石墨烯的多种方法的梳理,能够帮助相关科研人员快速了解和对比不同的制备途径,为其选择合适的制备方法开展研究提供便利。此外,我们还综述了基于微波制备的石墨烯在各个领域中的应用潜力和发展前景,使读者明晰不同制备方法下石墨烯材料的适用场景,有利于推动石墨烯材料在材料、电子、化学、能源、生物医药等众多领域更好地发挥作用,拓展其应用范围。最后,对微波制备石墨烯的方法与应用进行了总结,并展望了未来的研究方向与可能的技术挑战,为后续石墨烯的规模化生产和更深入的应用研究提供全面参考。

1 微波加热的原理及特点

加热是指热能从一个系统(或源)传递到另一个系统(或物质)的过程。无论是传统加热方式还是微波加热,均能使材料发生物理或化学变化。传统加热方式依靠热对流、热传导和热辐射将热量从物料的外部传递到内部,缓慢且效率较低。微波加热通过电磁波与物质中分子运动的相互作用,直接在材料内部产生热量,从而实现直接加热,并达到更均匀的热处理效果(图2)^[42]。

微波加热具有独特的理论机制和反应模式。微波与材料的相互作用主要包括穿透、反射、吸收,其中吸收是材料被加热的主要机制,即微波损耗^[43]。微波损

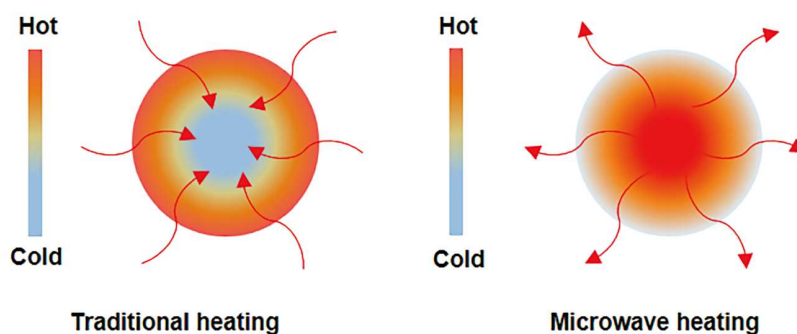


图2 (网络版彩色)微波加热与传统加热方式对比图^[42]

Figure 2 (Color online) The comparison of microwave heating and traditional heating^[42]

耗可分为介电损耗和磁性损耗,如偶极子损耗、传导损耗、磁滞损耗、涡流损耗等。当微波辐射材料时,电场和磁场作用于材料中的偶极子、自由电子或磁畴,促使它们与振荡电场对齐。由于电场的快速变化,偶极子无法完全同步,进而导致分子摩擦和碰撞,从而将微波能量转化为热量。同样,自由电子在振荡电场的激励下产生电阻加热,而磁畴则因磁矩在磁场作用下重新定向而产生损耗。大多数材料(尤其是非磁性材料)在微波频率下具有较强的介电响应,而磁性损耗通常仅在特定的磁性材料中才表现得较为显著。微波的电场效应在大多数材料中较为突出,因此介电损耗相较于磁性损耗更为常见,成为微波能量转化为热能的主要机制^[44]。此外,材料依据吸波能力可分为三类。(1)不透波材料:微波无法穿透并在表面反射的不透波导体;(2)透波材料:微波既不被反射也不被吸收,且通过该材料时几乎没有电磁能量损失;(3)吸波材料:具有极性分子或较强介电损耗能力的介质材料,能够有效吸收微波能量并将其转化为热能^[45]。

对于微波吸收材料,介电性能是评价材料吸收和转化微波能量的重要参数。当微波与吸收材料相互作用时,偶极子分子和离子在交变电场的驱动下发生摩擦、碰撞和运动。这种相互作用产生了偶极极化和界面极化,两者都对应于重新排列的运动。这两种极化的时间与微波频率范围($10^{-9} \sim 10^{-12}$ s)相吻合,最终导致碰撞和运动产生的能量以热量的形式耗散。在电场中,介电材料的极化表现为电流密度对电场的损耗,可用复介电常数 ε^* 来测量^[44]。

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (1)$$

其中, j 是虚数单位; ε' 是相对介电常数,与分子在电场

中的极化能力有关,表示材料储存电能的能力; ε'' 是相对介电损耗因子,表示材料以热量形式耗散电能的能力。

介电损耗正切角($\tan(\delta)$)可用于比较具有相似化学或物理特性的材料在微波辐射时的吸收能力^[45]。

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (2)$$

式中损耗角正切值越大,表示材料的微波吸收性能越好,热转化效率越高。

在微波反应中还必须考虑穿透深度的影响。穿透深度是指微波强度下降到原始强度的 $1/e$ (约37%)时的深度^[46]。对于具有高介电损耗和低磁损耗特性的吸波材料,穿透深度可表示为^[47]

$$D_p = \frac{\sqrt{2}c}{\omega \left\{ \varepsilon' (\sqrt{1 + \tan^2(\delta)} - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}}, \quad (3)$$

其中, D_p 是穿透深度, ω 是角频率, c 是光速。材料导电率的增加,会导致穿透深度减小。需要注意的是,如果穿透深度远小于材料的尺寸,则只有入射波的表面会吸收能量,从而导致加热不均匀。综上所述,微波对不同材料会产生不同的加热效果,对于具有高介电损耗的材料可以吸收更强的微波能量,实现快速、选择性加热。

2 微波制备石墨烯的方法及其研究进展

2.1 自上而下

2.1.1 微波辅助液相剥离法制备石墨烯

如图3(a)所示,液相剥离法主要包括三个步骤。第一步是在合适的溶剂中制备石墨分散体,溶剂可以是

有机溶剂、离子液体或水表面活性剂。第二步是剥离技术,涉及三种方法:电化学、超声波或机械。而第三步是洗涤和纯化石墨烯分散体^[48,49]。在这个过程中,主要的挑战是克服石墨强烈的层间相互作用和高度有序的结构,这使得该过程既耗时又耗能^[50]。许多研究主要通过延长超声波时间或添加助剂来缓解这些问题。但总体而言,延长超声波时间通常会使石墨烯破碎程度较高,导致片径尺寸过小,而添加助剂容易与石墨烯结合,很难从最终产品中分离出来。因此,迫切需要开发一种新的方法,以简单且经济高效的方式快速制备石墨烯^[51]。

为了解决传统液相剥离方法面临的问题,有学者提出微波辅助液相剥离方法。此方法主要利用石墨层间化合物具有的强微波吸收能力,微波能量通过石墨化结构中的 π 电子转化为能量,将前驱体中的含氧官能团以及掺杂的物质快速分解为 CO_2 和 H_2O 。当这些气体

压力超过片层间的范德华力时,石墨层将被剥离开,从而得到石墨烯^[52]。微波辅助液相剥离法通常是将石墨前驱体先浸入溶剂中,再进行微波加热剥离。Liu等人^[51]报道了一种通过可膨胀石墨的重复微波辅助剥离制备大量多层石墨烯薄片的有效方法。在微波辐射下通过过硫酸铵或过氧化氢反复的插层和分解过程,实现可膨胀石墨的有效剥落(图3(b))。随后,此团队继续通过使用重复微波辐射方法来制备巨型石墨烯。首先利用微波加热商用可膨胀石墨(expandable graphite, EG),然后是氧化剂和硫酸的氧化和嵌入。最后,应用第二次微波辐照工艺有效地剥离和还原了氧化石墨。如图3(c), (d)所示,获得了高质量的大尺寸($\sim 50\ \mu\text{m}$)石墨烯片,平均厚度为 $\sim 2.15\ \text{nm}$ 。获得的石墨烯片的尺寸较大且层数较少,这主要归因于微波加热引起的有效剥落。采用此工艺不需要繁琐的离心、超声波和 H_2O_2 处理,大大减少了化学品的使用。重要的是制备的石墨

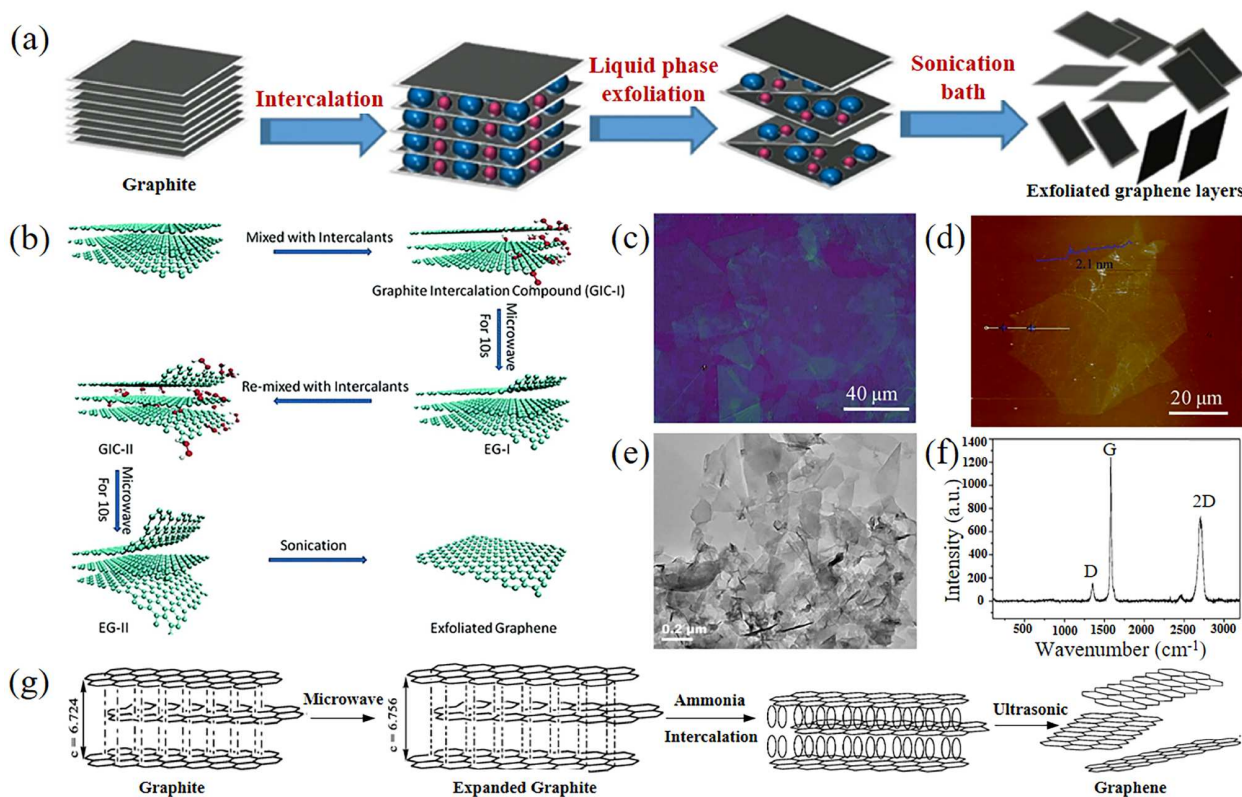


图 3 (网络版彩色)微波辅助液相剥离法制备石墨烯。(a) 液相剥离法生产石墨烯的主要步骤^[49];(b) 以 H_2O_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ 为插层剂制备石墨烯的工艺示意图^[51];巨型石墨烯片的光学图像(c)和原子力显微镜图像(d)^[53];合成石墨烯的透射电子显微镜图像(e)和拉曼光谱(f)^[54];(g)微波辅助插层剥离的机制^[55]

Figure 3 (Color online) Preparation of graphene by microwave-assisted liquid-phase exfoliation method. (a) Main steps to produce graphene in liquid-phase exfoliation method^[49]; (b) schematic of the process for preparing graphene using H_2O_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ as intercalants^[51]; optical image (c) and atomic force microscope (AFM) images (d) of the giant graphene sheets^[53]; transmission electron microscope (TEM) image (e) and Raman spectrum (f) of the as-synthesized graphene^[54]; (g) mechanism of microwave-assisted intercalation exfoliation^[55]

烯质量高, 结构损坏和残留官能团较少, 在储能方面表现出优异的电化学性能^[53]. Jiang等人^[54]提出了一种通过微波辅助 NH_3 分子插层剥离石墨来制备石墨烯的方法. 选择具有合适表面能且无毒的二元酯(dibasic ester, DBE)作为溶剂. 具体来说, 将石墨粉末(大于0.2 g)装入坩埚, 并放置于家用微波炉中, 在30 s循环中进行间歇处理(打开10 s, 关闭并冷却20 s), 共30 min. 将处理过的石墨与溶剂混合, 并加入100 mL氨(1.34 mol L^{-1})搅拌2 h. 然后, 将该混合物进行超声处理(40 kHz, 300 W) 1.5 h, 以获得均匀分散体. 最后, 通过旋转蒸发将石墨烯与其DBE溶剂分离. 如图3(e)所示, 制备的石墨烯尺寸大于 $3 \mu\text{m}$, 层数较少. 拉曼光谱中2D (2707 cm^{-1})和G (1578 cm^{-1})带的峰强度比($I_{2D}/I_G=0.535$)进一步证明了少层石墨烯的存在, D (1350 cm^{-1})与G (1578 cm^{-1})的峰强度比值 I_D/I_G (0.126)也表明石墨烯的缺陷较少(图3(f)). 微波辐射可以增加石墨的无序度和晶面间距, 使小分子氨容易将石墨剥离成石墨烯. 该团队进一步研究了氨对石墨烯制备的影响及其插层机理. 研究发现, 氨可以通过进入石墨之间的层间并形成C=N键的方式大大提高石墨烯的剥离效果(图3(g)). 石墨烯的质量在很大程度上取决于氨的量, 优化的氨量(与石墨的摩尔比)为4:1. 所获得的石墨烯厚度薄(2.3 nm), 比表面积大($379.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[55]. Wu等人^[56]提出了一种在阳极和阴极同时制备石墨烯的电化学方法. 石墨首先在阳极和阴极上进行充分的离子嵌入, 然后在微波辐射的帮助下超快膨胀. 通过大量的离子嵌入和适当的微波照射, 石墨烯被成功剥离. 所制备的阳极和阴极石墨烯薄片具有少层(超过80%≤4层)、大尺寸(约94%大于 $1 \mu\text{m}$)、低氧含量和少缺陷(阳极和阴极石墨烯的氧气百分比分别为6.1%和1.9%)等特征.

微波辅助液相剥离法可以快速制备尺寸较大且分布均匀的石墨烯片, 并能稳定悬浮在反应溶液中, 因而可以继续处理或沉淀在不同基材上以参与进一步的反应. 但通常使用有机溶剂作为剥离介质, 如N-甲基吡咯烷酮(NMP), 这些溶剂存在毒性大和成本较高等问题, 而且石墨烯片层之间容易团聚. 另外, 引入的稳定剂也需要去除, 在一定程度上增加了成本, 所以该方法在放量制备中受到一定的限制.

2.1.2 微波辅助还原氧化石墨烯法制备石墨烯

通过氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的还原可以宏量制备石墨烯, 也就是还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO或RGO), 而GO来自具有层状结构的

氧化石墨, 其中碳原子平面主要由含氧基团修饰. 通过去除含氧基团并恢复共轭结构, 可以(部分)还原为石墨烯结构薄片, 这种方法可以实现石墨烯粉体的大规模生产. 当前, GO还原最可行的两种方法是化学还原和热还原^[57-59]. 然而, 这两种方法通常需要长达数小时的传统加热处理和剧烈搅拌, 不仅能耗高, 还容易引入额外的杂质原子^[60-62]或由于氧官能团的析出而造成碳原子的流失, 导致石墨烯结构中形成新的空位缺陷, 严重影响最终产品的性能^[63]. 上述缺点促使研究人员探索更有效、更环保的还原方法.

(1) 微波辅助液相还原法. 目前, 已经开发出了微波辅助GO化学还原法, 其主要优势为可显著缩短反应时间. Kumar等人^[64]报道了一种使用氢碘酸/乙酸作为还原剂, 通过微波辅助化学还原合成高质量还原氧化石墨烯片的简便、快速和成本效益高的方法. 与传统的化学还原过程(耗时48 h)相比, GO在微波照射(分别照射4和7 h)下的还原更快速、更可持续. Chen等人^[65]通过微波辅助温和热还原工艺在N, N-二甲基乙酰胺和水(DMAc/ H_2O)的混合溶液中将GO在数分钟内热还原为石墨烯, 混合溶液既可以作为制备石墨烯的溶剂, 也可以作为将反应体系温度控制在 165°C 以下的介质(图4(a)). 拉曼光谱图显示D和G带的强度比(I_D/I_G)从0.95变化到0.96, 表明在微波处理还原GO后, sp^2 畴的平均尺寸略有增加(图4(b)). 通过这种方法制备的石墨烯的收率非常高, 易于达到克级的产量. 制备的石墨烯可以很好地分散在DMAc中, 在 1.0 mg mL^{-1} 的浓度范围内形成稳定的胶体悬浮液, 可用于石墨烯的进一步改性和新型材料的制备. 微波还原氧化石墨烯的电导率约为GO的104倍.

尽管微波辅助的化学还原与热还原工艺大大缩短了反应时间, 但仍然无法避免有毒有害化学还原剂的使用, 石墨烯中可能存在许多缺陷或表面污染. 此外, 微波还原效果依赖于溶剂的介电性质, 存在反应温度上限和效率低的缺点, 这主要是由于大部分微波能量在加热溶剂时损失. 对于介电性能较低的溶剂, 其无法有效吸收低频微波(2.45 GHz), 进而导致反应时间延长.

(2) 微波辅助固相还原法. 由于微波加热依赖于微波的穿透和材料的吸收特性, 因此在固相反应中更有效. 材料能够被均匀且高效地加热, 同时避免了因机械搅拌或溶剂造成的能量损失. Zhu等人^[66]通过使用功率为700 W的微波, 在环境气氛中照射1 min, 实现了氧化石墨的同时剥离和还原. 在微波辐照下, 可观察到GO

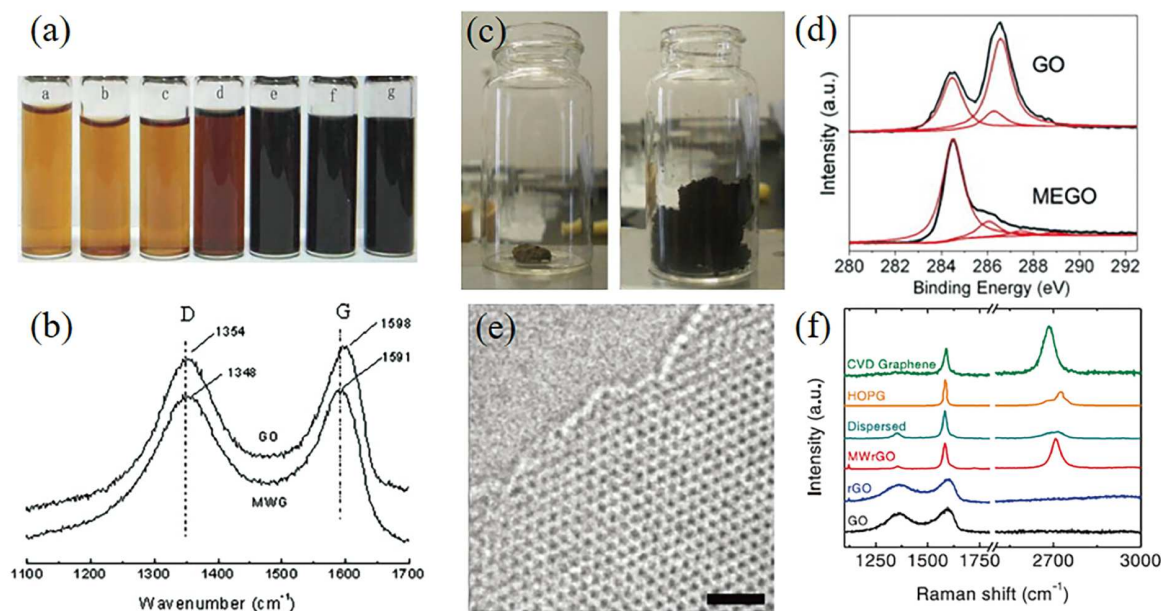


图4 (网络版彩色)微波辅助还原法制备石墨烯。(a) 不同条件下浓度为 0.56 mg mL^{-1} 的GO悬浮液的照片^[65]；(b) GO和微波热还原石墨烯的拉曼光谱^[65]；(c) GO在微波炉中处理1 min前后的光学照片^[66]；(d) GO和微波剥离GO的XPS C1s光谱^[66]；(e) 微波还原GO (MW-rGO)的双层高分辨透射电子显微镜显示出高度有序的结构，比例尺：1 nm^[67]；(f) MW-rGO和其他石墨烯基样品的拉曼光谱^[67]

Figure 4 (Color online) Preparation of graphene by microwave-assisted reduction method. (a) Photographs of GO suspension with a concentration of 0.56 mg mL^{-1} under different conditions^[65]；(b) Raman spectra of GO and microwave thermal reduced graphene^[65]；(c) optical photos of GO before and after treatment in a microwave oven for 1 min^[66]；(d) XPS C1s spectra of GO and microwave exfoliated GO^[66]；(e) bilayer high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) of microwave-reduced GO (MW-rGO) showing a highly ordered structure, scale bars: 1 nm^[67]；(f) Raman spectra of MW-rGO and other graphene-based samples^[67]

粉末出现大体积膨胀现象，进而生成黑色蓬松的微波还原氧化石墨烯粉末(图4(c))。他们还发现，使氧化石墨烯粉末成功膨胀的最小功率为280 W，这可能是氧化石墨烯的绝缘特性导致其微波吸收能力较差。经微波处理后，C/O比从0.79增加到2.75(图4(d))，电导率值为 274 S m^{-1} ，将其用作超级电容器电池中的电极材料，在KOH电解质中其比电容值高达 191 F g^{-1} 。2016年，Damien Voiry等人^[67]在Ar条件下，以1000 W的微波功率辐射1~2 s，伴随着剧烈的电弧(等离子体)，制备了高质量的微波还原氧化石墨烯(microwave-reduced GO, MW-rGO)(图4(e))。与溶液剥离的rGO薄片相比，微波还原法得到的rGO表现出更高的 I_D/I_G 比值和更大的石墨烯尺寸(图4(f))。GO吸收微波能量后会在短时间内释放出巨大热能，这些热能可将GO在氧化过程中增加的含氧基团以CO、CO₂气体形式去除。同时，在高温条件下，游离的碳原子会对石墨烯碳骨架中的结构缺陷进行修复，解决了高温还原中因部分碳原子二次损失而产生新缺陷的问题。与前述微波辅助化学还原技术相比，该工艺不需要任何溶剂，具有成本低、简单、加工

时间短等优点，有望在石墨烯的制备中得到实际应用。

由于GO的微波吸收能力较差，其自身可能无法被加热到足够高的温度，从而影响其剥落和还原效果。针对这一问题，研究人员已经尝试了多种解决方法。Park等人^[52]将氧化石墨粉末与10%石墨烯纳米片混合，以便在微波辐射下实现有效的剥离和还原。10 s后观察到混合材料发生巨大的体积膨胀，制备的rGO具有蠕虫状结构。他们进一步探究了还原气氛对产品质量的影响。在空气、Ar、H₂+Ar(1:9)中制备的rGO在拉曼光谱中的C/O比分别为3.6、11.45、18.5， I_D/I_G 值分别为0.853、0.842和0.785。在Ar、H₂+Ar中制备的rGO的电导率分别为 7.41×10^2 和 $1.25 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ 。含氢气氛的效果是最有效的，因为反应生成了H₂O而不是CO₂，这可以避免因碳原子损失而形成空位和缺陷。Liu等人^[68]则以少量石墨充当催化剂，极大地促进了环境空气中氧化石墨的微波剥离和还原。石墨的 π 电子吸收微波并激活附近的气体分子，产生等离子体来催化反应。与没有催化剂时需十多分钟的反应时间相比，反应可以在几秒钟内完成(图5(a))。催化微波剥离石墨氧化物的效率高于传

统的微波剥离石墨氧化物,可获得更薄、剥离程度更高的石墨烯片,其具有大的C/O比(19.4)(图5(b))、超高的比表面积($886\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)(图5(c))、低的晶格缺陷和极高的电导率(53180 S m^{-1}),以及优异的溶剂分散性和加工性.虽然这种添加微波吸收剂的方法能够有效提高氧化石墨烯的还原效率,但直接加入另一种粉末材料会改变所用材料的化学成分. Jiang等人^[69]开发了一种简单的方法,使用rGO纸作为还原过程的触发器来合成高质量的石墨烯.拉曼光谱中尖锐对称的2D峰和低强度D峰表明,制备的rGO具有高度有序的石墨烯的拉曼特征.此外,其他触发源(如铁丝和回形针)也可以使用相同的方法制备高质量的石墨烯. Tang等人^[70]首先将轻度还原氧化石墨烯(mildly reduced graphene oxide, MG)膜在 N_2 氛围中 300°C 下加热退火1 h进行轻度还原,随后将其作为微波吸收器,通过混合微波加热方法有效地还原了GO(图5(d)).当MG与GO的质量比为0.045时,在2000 W的氩气下微波照射30 s,GO的C/O原子比从1.8增加到17.84(图5(e)).然而,当GO在相同条件下单独照射时,C/O比基本不变(1.88).作为对比,对MG

进一步用2000 W的微波照射30 s,其C/O比从4.17提高到8.46,表明混合微波加热工艺中的混合加热模式具有更高的还原效率.

总之,微波加热还原氧化石墨烯的方法具有速度快、节能高效、工艺简单、可控性强等优势,制备的rGO具有高品质、高纯度、低含氧量、少层的特点,有效保留了石墨烯的本征特性^[71],具有连续化批量制备高品质rGO的潜力.然而,该方法对氧化石墨烯的质量和结构存在一定要求,如氧化程度、片层尺寸、分散性等.如果氧化石墨烯的质量不佳,可能会影响还原效果和石墨烯的性能,进而增加原料成本和制备难度.

2.2 自下而上

除了前文所述的微波辅助液相剥离法和氧化还原法等自上而下的方法,石墨烯还可以通过CVD^[72]等自下而上的方法获得,该方法通过碳原子的分子生长来制备石墨烯.通过这些方法,能够制备出高质量和高纯度的石墨烯片^[49].在诸多气相沉积方法中,微波辅助气

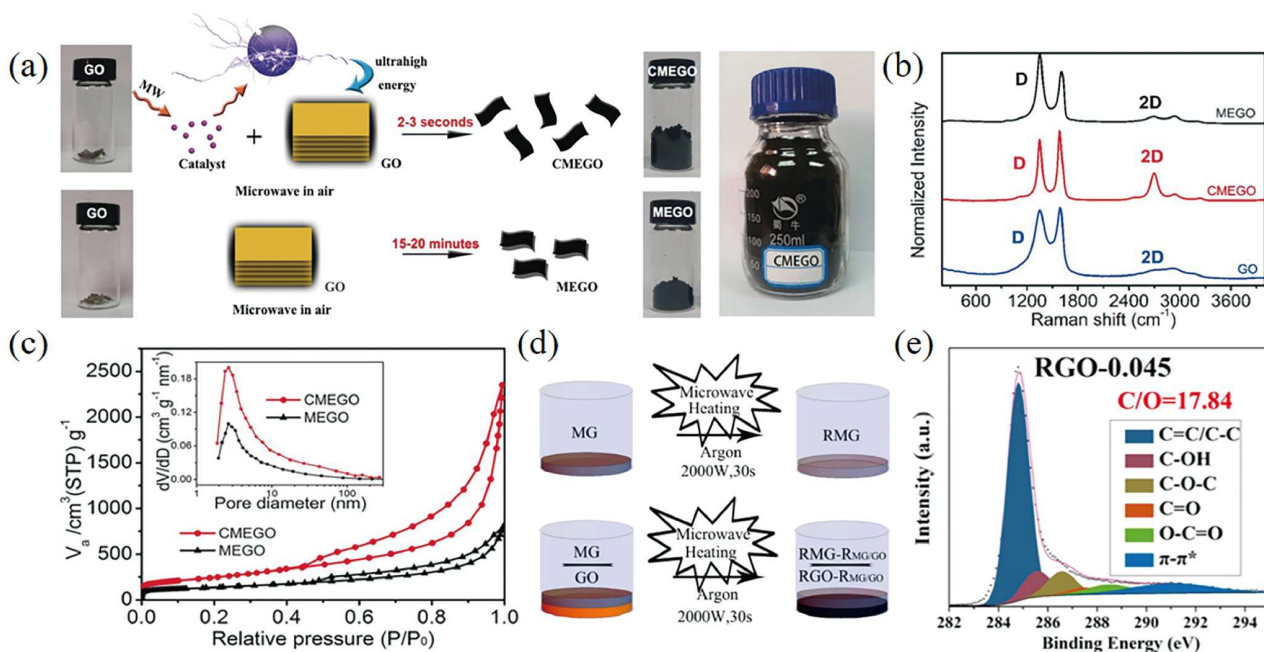


图5 (网络版彩色)微波辅助固相混合加热还原法制备石墨烯. (a) 微波剥离石墨氧化物和催化微波剥离石墨氧化物的合成工艺^[68]; (b) GO、微波剥离石墨氧化物和催化微波剥离石墨氧化物的拉曼光谱^[68]; (c) 微波剥离石墨氧化物和催化微波剥离石墨氧化物的氮吸附和解吸等温线^[68]; (d) 以轻度还原的氧化石墨烯膜作为微波吸收器还原GO的实验示意图^[70]; (e) RGO-0.045的去卷积C1s XPS光谱^[70]

Figure 5 (Color online) Preparation of graphene by microwave-assisted solid-state mixed heating reduction method. (a) The synthesis process of microwave exfoliated graphite oxide and catalytic microwave exfoliated graphite oxide^[68]; (b) Raman spectra of GO, microwave exfoliated graphite oxide, and catalytic microwave exfoliated graphite oxide^[68]; (c) nitrogen adsorption and desorption isotherms for microwave exfoliated graphite oxide and catalytic microwave exfoliated graphite oxide^[68]; (d) schematic of GO reduction using the lightly reduced graphene oxide film as a microwave absorber^[70]; (e) the deconvoluted C1s XPS spectra of RGO-0.045^[70]

相沉积制备石墨烯因具备温度低、反应速度快、反应条件易于控制以及制备的石墨烯质量好、纯度高优点而获得广泛关注。微波辅助气相沉积制备石墨烯主要基于微波等离子体技术。由于等离子体具有独特的表面激活能力,无需催化剂即可实现等离子体辅助纳米结构的生长,从而为成核和生长过程创造了有利条件。该方法的主要优势在于:等离子体反应器中具有非常高且极其可控的能量密度,通过合理的反应器设计以及等离子体环境的调控,能够有效控制生长纳米结构的能量和材料通量^[73]。在微波场的作用下,反应气体(如碳氢化合物、醇类等)被激发至等离子体状态。以甲烷等碳源气体为例,在等离子体环境中,气体分子发生电离、激发和分解,产生高活性的碳物种,如碳原子、碳离子和碳自由基等。这些活性碳物种经历成核、生长和团聚等复杂的反应过程,逐步形成石墨烯结构。研究表明,微波等离子体中的高能电子与气体分子碰撞,能够有效降低化学反应的活化能,使得碳源气体在相对较低的温度下即可发生分解和重组反应,从而实现石墨烯的快速生长。

(1) 有衬底支撑。Kumar等人^[74]以 CH_4 和 H_2 为气源,借助微波等离子体化学气相沉积技术(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD),在短短约100 s内,于铜箔上快速沉积了从非晶到高度结晶的质量可控的石墨烯薄膜。然而,在生长步骤结束以后,大量残留的含碳物质将进一步沉积在所获得的石墨烯薄膜上,导致石墨烯薄膜合成的可控性变差,例如形成无序的多层堆叠和/或高缺陷密度。Fang等人^[75]利用氢等离子体对各种碳材料,特别是对 sp^2 杂化碳原子的强蚀刻作用来抑制这种不利情况的发生。如图6(a)所示,他们在自制的10 kW不锈钢环形腔MPCVD系统中,以 H_2 和 CH_4 为原料气进行石墨烯薄膜合成。研究发现,石墨烯薄膜的层数和缺陷密度强烈依赖于氢等离子体的持续时间。在初期阶段,残留的碳物种可用于在氢等离子体环境中进一步促进石墨烯薄膜的生长。随后,原位氢等离子体的主要作用转变为逐渐蚀刻最顶层的石墨烯层。最终,在仅10 s的生长时间和150 s的氢等离子体后处理时间内,获得了表面光滑、缺陷密度低的单层石墨烯薄膜(图6(b))。实际上,早在2011年, Kim等人^[76]就在450~750°C的温度范围内,通过改变氢气和甲烷的混合比例(如80:1、40:1、20:1、10:1等)研究了氢气对合成石墨烯薄膜的影响。如图6(c), (d)所示,氢气与甲烷比例为80:1时,能合成高质量单层石墨烯,此时其拉曼光谱

中呈现出2D峰强、D峰弱的特征, I_{2D}/I_G 约为3.7, HRTEM图像显示为单层。随着氢气比例降低, 2D峰逐渐减弱、D峰逐渐增强, 石墨烯层数随之增加, 当比例为10:1时合成了6层石墨烯薄膜; 而当比例高于80:1时, 同样可以合成高质量石墨烯。这表明80:1是合成大面积高质量单层石墨烯的优化气体混合比例。总之, 氢气在微波气相制备石墨烯过程中发挥着多方面的重要作用, H/C比例是关键的控制参数。氢气可以作为载气, 帮助碳源气体均匀分散到反应腔中, 确保反应的均匀性。同时, 氢气具有刻蚀作用, 能够去除生长过程中产生的非晶碳等杂质, 提高石墨烯的结晶质量。当H/C比例较低时, 刻蚀作用不足, 可能导致石墨烯中杂质含量增加, 影响其电学和光学性能; 而过高的H/C比例可能会过度刻蚀碳原子, 抑制石墨烯的生长, 甚至破坏已形成的石墨烯结构。Mehedi等人^[77]则系统研究了生长温度、烃原料(CH_4)的摩尔浓度、沉积时间和微波功率等工艺参数对石墨烯厚度和缺陷密度的影响, 并找到了通过钴催化 CH_4 分解生产高结晶薄膜的最合适的实验条件。研究发现, 该过程主要受生长温度的影响, 其显著影响了石墨烯层的数量。通过控制生长温度能够使层数最小化, 并降低生长的石墨烯薄膜内的缺陷密度。虽然微波功率对所制备的石墨烯薄膜的结晶度有一定影响, 但对石墨烯层的数量没有显著影响。如图6(e), (f)所示, 通过拉曼光谱研究了在优化合成条件下获得的石墨烯的结构特性, 并通过高分辨率透射电子显微镜和扫描隧道显微镜进行的原子尺度表征加以证实, 揭示了由2~7个高质量石墨烯层组成的连续薄膜的形成(图6(g))。

尽管如此, 这些技术存在工艺复杂的问题, 而且制备的石墨烯性能在很大程度上依赖于基底材料的种类。此外, 为了进行后续应用, 还需要将石墨烯从基底上转移。然而, 在转移过程中容易引入杂质, 产生褶皱或破损, 从而影响石墨烯的性能和质量, 这无疑增加了制备工艺的复杂性和成本。因此, 如何摆脱催化剂或基材的限制, 直接可扩展地制备高质量和高纯度的石墨烯粉体成为科学家研究的重点。

(2) 无衬底支撑。Bundaleska等人^[78]基于含碳前体(CH_4), 通过调整微波等离子体的环境实现了石墨烯片和类金刚石纳米粒子的可控合成。实验装置如图7(a)所示, 石英管垂直放置在波导的较宽壁上。首先将氩气注入石英管, 通过放电激发等离子体, 然后通入碳源甲烷气体。产物由与两级真空泵连接的膜过滤系统捕获。当

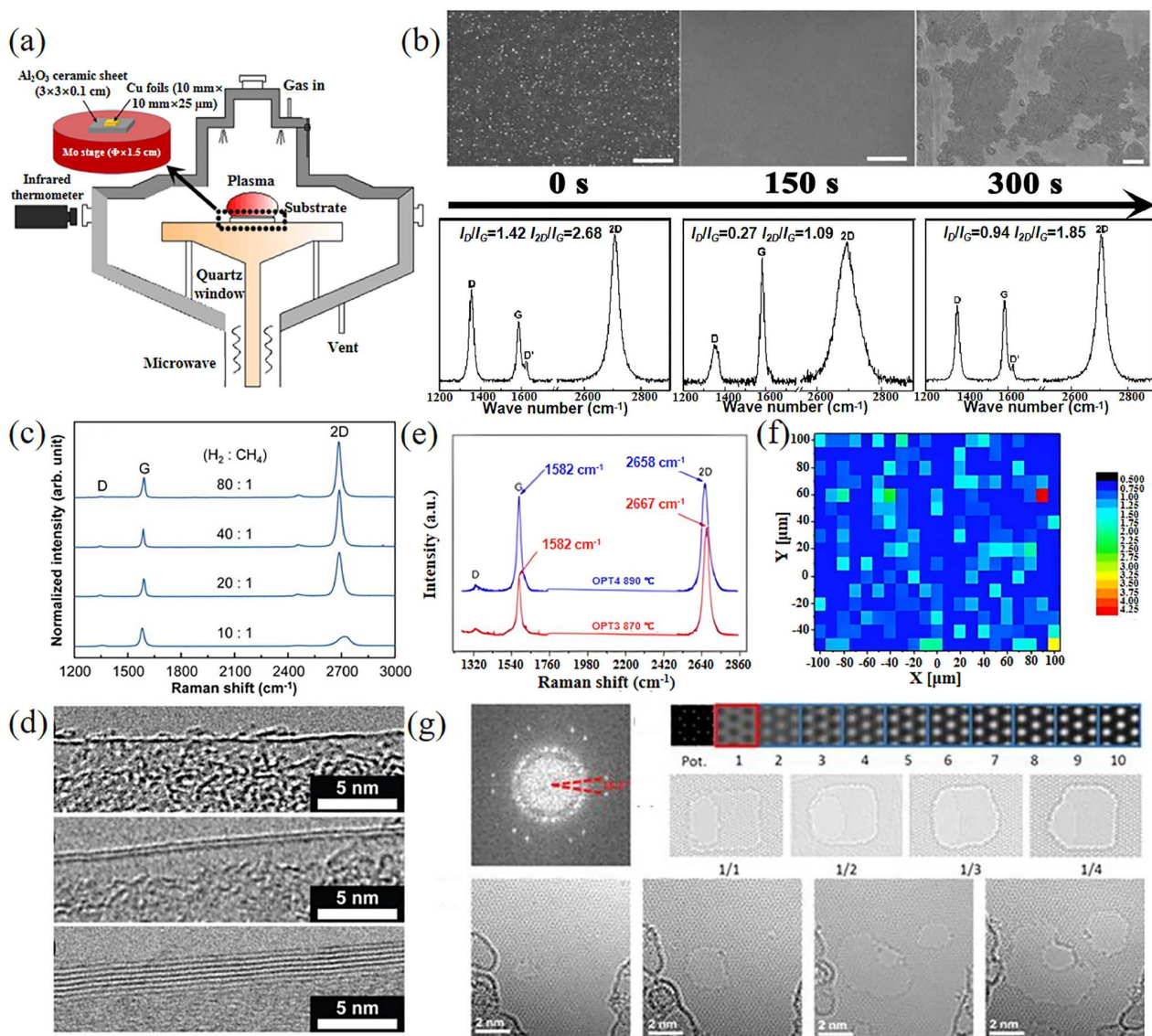


图 6 (网络版彩色)微波等离子体气相沉积法制备石墨烯薄膜。(a) MPCVD腔室的示意图; (b) MPCVD生长石墨烯薄膜的实验方案^[75]; 在不同气体混合比(合成时间: 1 min, 温度: 750°C)下合成的石墨烯薄膜在514 nm激发波长下的拉曼光谱(c)和HR-TEM图像(从上到下, $\text{H}_2:\text{CH}_4=80:1$, 40:1, 10:1) (d)^[76]; (e) 在632 nm激光激发下, 在OPT3和OPT4中获得的钴基板上沉积的石墨烯薄膜的拉曼光谱^[77]; (f) OPT3实验中获得的石墨烯薄膜在632 nm激光激发下 I_{2D}/I_G 比的拉曼图^[77]; (g) 等离子体增强化学气相沉积石墨烯的HRTEM分析^[77]

Figure 6 (Color online) Preparation of graphene thin films by microwave plasma vapor deposition method. (a) The schematic diagram of the MPCVD chamber; (b) experimental protocol of MPCVD-grown graphene films^[75]; Raman spectra taken at an excitation wavelength of 514 nm (c) and HRTEM images (from top to bottom, $\text{H}_2:\text{CH}_4=80:1$, 40:1, 10:1) (d) for the graphene films synthesized at various gas mixing ratio (synthesis time: 1 min, temperature: 750°C)^[76]; (e) Raman spectra of the as-deposited graphene films on cobalt substrates obtained in test experiments OPT3 and OPT4 at 632 nm laser excitation^[77]; (f) Raman map of I_{2D}/I_G ratio at 632 nm laser excitation for graphene films obtained in OPT3 experiment^[77]; (g) HRTEM analyses of plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) graphene^[77]

微波功率为1 kW, 氩气和甲烷的流量分别为600和2 sccm时, 能够选择性地合成石墨烯薄片; 而在相同功率下, 当氩气和甲烷的流量分别提高到1000和7.5 sccm时, 则主要合成类金刚石纳米颗粒。如图7(b)所示, TEM图像显示了石墨烯片固有的弯曲形态, 观察到起皱的纸

状微小结构。拉曼光谱结果进一步证实了石墨烯的成功合成, 2D峰和G峰强度的比值为 $I_{2D}/I_G \approx 0.8$, D峰与G峰强度的比值为 $I_D/I_G \approx 0.62$ (图7(c))。Tsyganov等人^[79]在微波等离子体合成氮掺杂石墨烯的研究中, 强调了温度是影响合成的关键因素。实验中发现, 气体温度在等

离子体区域可达约 3000 ± 200 K. 在如此高的温度下, 乙醇分解形成稳定分子, 同时含氮物种如HCN、CN等开始形成, 这些反应发生在化学活性区域, 新反应器几何结构增强了此区域, 有利于氮掺杂石墨烯形成. 理论计算表明, 大约 $3000 \sim 4000$ K是形成氮掺杂石墨烯的适宜温度范围, 此时HCN浓度达最大值. 由此可见, 温度通过影响前驱体分解、含氮物种形成及反应活性等, 对氮掺杂石墨烯的合成过程和质量起重要作用.

Sun等人^[80]利用普通家用微波炉在环境压力下, 以甲烷为气源通过 SiO_2/Si 的电晕放电在气相中实现了高

质量石墨烯的合成. 如图7(d)所示, 该过程类似于“下雪”, 无需催化剂、无基材. 其收率约为 6.28% , 速率可达约 0.11 g h^{-1} , 生成的石墨烯具有较高的 I_D/I_G 值(≈ 0.36)(图7(e)), 平均尺寸约 $100 \pm 16 \text{ nm}$ (图7(f)), 约74.4%的纳米片层为五层或更少. 与雪花一样, “下雪式”石墨烯可以自组装形成蓬松的泡沫状宏观结构, 表现出高灵敏度(平均应变系数 ≈ 171.06)和较大的可工作应变范围($0\% \sim 110\%$). 然而, 随着反应的持续进行, 反应器中石英管的内壁逐渐被部分生成的石墨烯包覆, 石墨烯不仅充当“微波吸收介质”, 吸收输入的微波并产

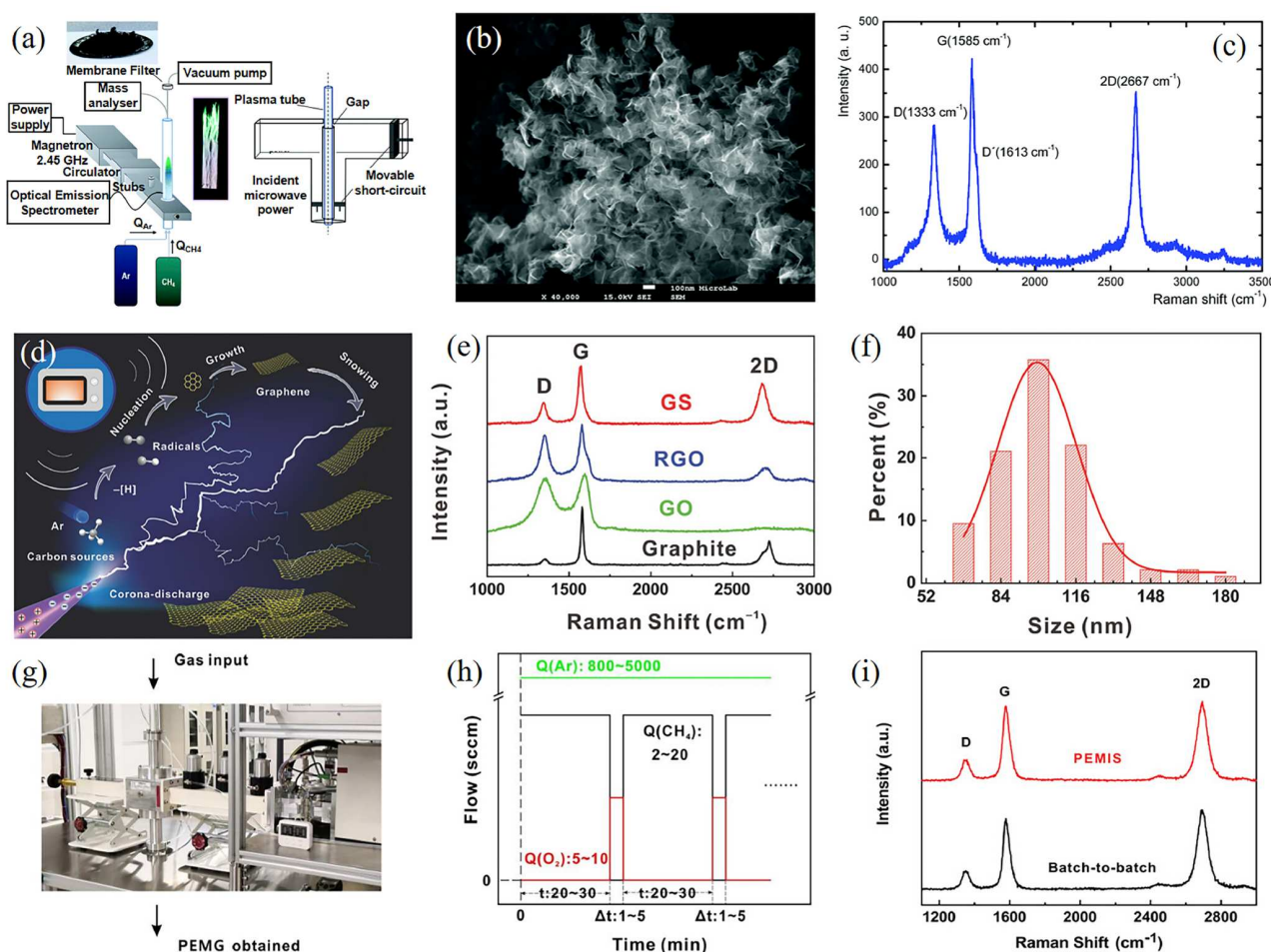


图7 (网络版彩色)微波等离子体气相沉积法制备石墨烯粉体. (a) 实验装置和横截面; 在 $Q_{Ar}=600 \text{ sccm}$ 、 $Q_M=2 \text{ sccm}$ 、 $P=1 \text{ kW}$ 、 $p=1 \text{ atm}$ 下合成的石墨烯片的扫描电子显微镜图像(b)和相应的拉曼光谱(c)^[78]; (d) 使用传统微波炉生长“下雪式”石墨烯的示意图^[80]; (e) “下雪式”石墨烯、RGO、GO和石墨的拉曼光谱图^[80]; (f) 在1.0 vol%的低 CH_4 浓度下, “下雪式”石墨烯的尺寸分布^[80]; 反应系统的照片(g)和气体输入剖面技术图(h)^[81]; (i) 采用“脉冲蚀刻”技术或石墨烯批量生产PEMG的拉曼光谱^[81]

Figure 7 (Color online) Preparation of graphene powder by microwave plasma vapor deposition method. (a) Experimental setup and cross-section of the field applicator; scanning electron microscope (SEM) image (b) and the corresponding Raman spectrum (c) of graphene sheets synthesized at $Q_{Ar}=600 \text{ sccm}$, $Q_M=2 \text{ sccm}$, $P=1 \text{ kW}$, $p=1 \text{ atm}$ ^[78]. (d) schematic illustration of growing “Graphene Snow” using a conventional microwave oven^[80]. (e) Raman spectra of “Graphene Snow”, RGO, GO, and graphite^[80]. (f) size distribution of “Graphene Snow” at a low CH_4 concentration of 1.0 vol%^[80]. (g) photograph of the system (g) and the technical graph of the gas input profile (h)^[81]. (i) Raman spectra of PEMG by PEMIS process (with “pulse-etching” technology) or graphene from batch-to-batch production^[81]

生热量,还充当“电磁屏蔽层”,影响等离子体的连续生成,进而影响石墨烯的持续“下雪”过程.为了解决这个问题,该团队创新性地开发了“脉冲蚀刻”技术,实现了石墨烯的连续“下雪”^[81].如图7(g), (h)所示,与之前的研究工作类似,在Ar等离子体中引入甲烷等碳源时,石墨烯直接在气相中生长.碳源和蚀刻剂以脉冲方式交替引入.在石墨烯生长一段时间后,将反应气体切换为蚀刻剂(蚀刻剂可以是氧气、水蒸气或二氧化碳等).内部包裹的石墨烯在O₂等离子体的作用下吸收热量发生反应(石墨烯+O₂→CO₂),从而被蚀刻干净,而新生成的石墨烯不受影响,因为它在气相中生长并随载气从系统中漂移出去.因此,通过最简单地替换反应气体气氛,以“生长-蚀刻-生长-蚀刻”的方式实现了石墨烯的连续“下雪”,这有利于以低成本大规模地生产石墨烯.石墨烯的收率可以高达10.46%(石墨烯/碳源的g/g重量比),具有小尺寸(约180 nm)、高质量、低氧含量以及高纯度的特点(图7(i)),且气固转化效率较高,约为10.46%.鉴于这种高纯度、小尺寸且具有生物相容性的石墨烯所具备的内在特性,尤其是低频微波吸收特性以及良好的热转化能力,首次展示了基于该石墨烯的联合治疗系统用于微波热疗(microwave thermotherapy, MTT),其肿瘤消融率高达约86.7%.Fortugno等人^[82]通过改变乙醇和乙烯等碳源的流量来调控碳源浓度,进而研究了碳源浓度对石墨烯的质量和产量的影响.以乙醇为碳源时,能得到高质量的少层石墨烯;而在相同流量下,乙烯产生的是碳同素异形体的混合物.当乙烯流量减半时,生成石墨烯的趋势更为明显,且随着向石墨烯中加入水(改变C/O比,间接影响碳源浓度),生成石墨烯的选择性增加,但产量降低.例如,乙烯流量从0.19 slm降至0.095 slm时,产物中石墨烯的含量增加;当乙烯与水混合且C/O比为2:1.5时,可得到几乎纯的少层石墨烯,但产量从6.5wt% (0.8 g/h)降至1.5wt% (0.2 g/h),而乙醇为碳源时产量约为1.8wt% (0.23 g/h).

总之,微波等离子体气相沉积法在制备石墨烯粉体方面优势显著,应用前景广阔.这种方法能够制备出高纯度、结晶度好且层数可控的石墨烯;生长速率快且工艺简单;可大规模生产而环保无污染.这种技术有望在众多行业中推动技术革新与发展,为各领域带来性能提升与新的机遇.

2.3 其他微波方法制备石墨烯

除了以石墨或含碳气体为前驱体分别经过微波辅

助的液相剥离、氧化还原以及化学气相沉积合成石墨烯之外,其他的如生物质、废弃塑料及废旧电池等含碳废料,经过热解转化也可以转化为石墨烯.相比于传统的加热过程,微波热解因其快速高效的特点而受到广泛应用.Sударsono等人^[83]以生物质木材为原料,利用800 W的微波进行加热,碳化25 min后获得碳粉.随后,进一步采用Hummer方法制备GO.接着,在惰性条件下,将GO分别在700、800和900°C这三个不同的温度下热解1 h后得到RGO.将制备的RGO进一步掺杂到催化剂(Fe/N/RGO)中,该催化剂的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)活性达到了高达2.43 mA cm⁻²的电流密度.Wu等人^[84]发现,轮胎中的软碳是制备石墨烯的优质前驱体,可以在高温下转化为石墨甚至石墨烯.将废旧轮胎与氢氧化钾混合,利用微波快速选择性加热的特性在微波环境中加热,实现了轮胎中软碳向多孔石墨烯的快速转化.这一制备过程没有复杂的预处理,成本较低,与传统的加热方法相比,制备过程所需的时间大幅减少.研究表明,当温度达到750°C以上时,钾离子与碳发生还原反应生成钾蒸气,进而将轮胎中的碳催化形成多孔石墨烯.同时,轮胎中的碳在气体快速热解挥发过程中被剪切得更小更薄,这有利于石墨烯的生成.Chao等人^[85]基于金属箔良好的微波反射能力和石墨涂层优异的微波吸收能力,通过微波实现了废旧电池中铜箔和石墨的绿色高效分离.将裁剪后的锂离子电池阳极放入800 W微波炉中,在氮气气氛中放置20~30 s,冷却后取出样品,通过振动将废石墨与铜箔分离,得到的微波剥离石墨保留了有序的层状结构并恢复了电化学活性.

综上所述,微波辅助法制备石墨烯与传统的机械剥离法、氧化还原法以及CVD等常规制备方法在多方面存在明显区别(表1).在效率上,相较于机械剥离法的耗时久和氧化还原法的流程冗长,微波辅助法反应迅速,往往只需较短时间就能完成制备.产量方面,微波辅助法比机械剥离法更具规模化优势,虽与CVD法各有不同的规模化特点,但也能满足一定生产需求.质量上,若控制好工艺条件,可得到高质量石墨烯.成本角度,不像CVD法设备和运行成本高,也无需像氧化还原法使用一些高成本试剂,微波辅助法在成本方面具有很大优势.制备后处理环节,相比CVD法转移易损伤、氧化还原法后处理繁杂,微波辅助法在石墨烯制备领域有着自身独特的特点与优势,为石墨烯的高效、高质量制备提供了一种有价值的途径.

表 1 微波辅助法制备石墨烯与其他常规方法的区别
Table 1 The difference between microwave-assisted preparation of graphene and other conventional methods

	微波辅助法	机械剥离法	化学气相沉积法	氧化还原法
效率	数秒至几分钟即可完成制备	数小时或更长时间	整体流程耗时较长	制备过程耗时较长
产量	相对较高, 适合一定规模制备	单次剥离量极少, 难以大规模生产	调节工艺参数可实现规模生产	能实现量产, 但流程较繁琐
质量	可制备高质量、缺陷少的石墨烯	可得到高质量、缺陷少的石墨烯	能生长出高质量、大面积连续的石墨烯	还原过程可能引入杂质影响纯度
成本	无需大型高温设备, 能耗相对较低	设备成本相对低, 人工操作等成本较高	设备投入和运行成本较高, 需要高温、特定气源等	成本受原料、氧化及还原试剂等影响, 部分试剂成本高
制备后处理	部分方法得到的石墨烯可直接进行后续处理与应用, 无需复杂转移	可直接收集使用	需要从基底表面转移到目标衬底, 易造成损伤	还原后需经过洗涤、干燥等多道后处理工序
反应条件	相对温和, 通常在室温下即可进行	无需复杂化学反应条件	需要高温环境及特定含碳气体等	需要强氧化剂氧化, 高温、剧毒还原剂还原或苛刻热处理条件
产物纯度	部分方法如微波固相剥离法可避免大量有机溶剂使用, 产品纯度较高	可获得较纯净的石墨烯, 但产量限制导致应用场景有限	可得到高纯度石墨烯, 但转移等环节可能引入杂质	易引入杂质影响纯度

3 微波制备石墨烯的应用领域

3.1 导电油墨

导电油墨是一种具有导电性质的新型功能墨水, 它由导电材料制成, 在印刷或涂覆于非导电基材上后, 能够形成导电路径. 导电油墨的组成多样, 包括但不限于碳系材料、金属纳米粒子以及高分子导电材料等. 微波法制备的石墨烯在导电油墨中的应用具有多方面的优势. 首先, 微波法制备的石墨烯具有良好的热稳定性和机械性能, 这对于导电油墨在高温或承受机械应力条件下的应用非常重要. 王友昌等人^[86]的研究发现, 在低温热管理应用中, 基于石墨烯的导电油墨能够在低电压下实现快速升温, 在电压为8 V时的升温速率为5°C s⁻¹, 实现了120次的重复开关循环和长达72 h的持久运行, 并且在2000次的弯折后温度变化仅小于2.1%. 这表明, 经过长时间运行以及反复弯折后, 该导电油墨依然能够保持稳定的导电性能(图8(a), (b)). 这种优异的热稳定性和机械性能使得微波法制备的石墨烯成为导电油墨的理想选择, 尤其适用于对性能和耐用性要求高的应用场景. 其次, 微波法制备的石墨烯通常还具有较高的剥离度和完整的晶体结构, 这使得其在导电油墨中能够构建更加致密和连续的导电网络, 从而显著提高导电性能. 王友昌等人^[86]还指出, 微波法制备的石墨烯具有较大的横向尺寸(约1 μm), 这有助于在印刷图案中搭建更有效的导电通道, 进一步提升导电油墨的导电性能. 此外, 通过优化配方和工艺, 微波法制

备的石墨烯在导电油墨中的应用性能还可以进一步提升. 王友昌等人^[86]通过调整炭黑含量和选择合适的溶剂, 成功优化了导电油墨的流变性能和印刷性能, 从而实现了更好的导电效果和印刷质量.

3.2 电磁干扰屏蔽

在电子设备与通信技术迅猛发展的背景下, 电磁干扰(electromagnetic interference, EMI)屏蔽研究在近年来受到了广泛关注. 电磁干扰屏蔽材料是指能够有效阻挡或吸收电磁波的材料, 广泛应用于电子设备、通信等领域, 旨在防止电磁干扰, 保护设备免受电磁污染的危害. 理想的电磁屏蔽材料应具备电磁屏蔽效能高、重量轻、吸波能力强以及二次反射弱等特性^[87]. 相比于传统的金属电磁屏蔽材料, 石墨烯具有透光性和部分微波吸收特性, 不仅质量轻、耐腐蚀, 还具备良好的柔韧性, 且更易于塑形和加工, 是一种在微波屏蔽与微波吸收领域极具应用前景的导电填料. 李佳颖等人^[87]采用微波辐照处理方法制备了微波还原氧化石墨烯薄膜, 这种方法进一步去除了石墨烯上的含氧官能团, 恢复了碳原子的sp²杂化结构, 从而赋予复合材料更高的电磁屏蔽性能. Cai等人^[88]利用Ti₃C₂T_x (一种常见的Mxene材料, 通过使用氢氟酸刻蚀MAX相如Ti₃AlC₂中的Al制备得到的二维材料, T_x指表面的官能团-OH或-F, 而x则表示其一定的数量)作为高效引发剂, 在微波照射下实现了氧化石墨烯的热还原. 当氧化石墨烯与Ti₃C₂T_x比例为1:4时, 所得复合材料经过10 s的

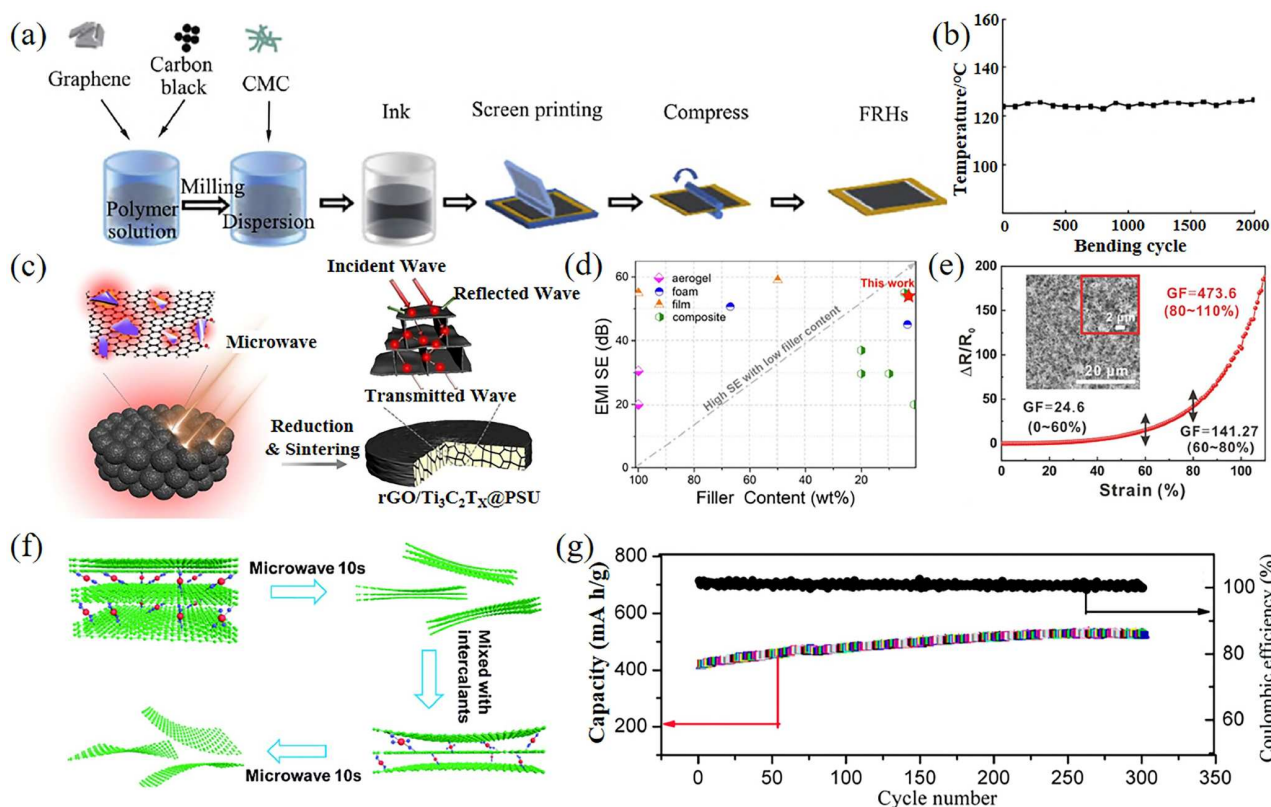


图8 (网络版彩色)微波制备石墨烯的应用。(a) 油墨的制备示意图^[86]；(b) 柔性电阻加热器的长期循环和机械可靠性^[86]；(c) 电磁波在具有三维分离结构的复合材料部件中的传播路径^[88]；(d) 各种材料的电磁干扰屏蔽效能值和填料含量与之前的文献的比较^[88]；(e) 电阻与应变的相对变化图，显示了高应变系数和大的可工作应变范围，SEM图像(作为插图)展示“石墨烯雪”相互重叠形成网络结构^[80]；(f) 巨型石墨烯片的制造工艺示意图^[53]；(g) 在500 mA g⁻¹的电流密度下，巨型石墨烯片的容量保持300次循环^[53]

Figure 8 (Color online) Application of microwave preparation of graphene. (a) Schematic diagram of ink preparation^[86]. (b) Long-term cycling and mechanical reliability of flexible resistive heaters^[86]. (c) The propagation pathway of electromagnetic waves in the composite part with a 3D segregated structure^[88]. (d) Comparison of the electromagnetic interference shielding effectiveness values and filler content of various materials with previous pieces of literature^[88]. (e) Plot of the relative change of resistance versus strain, showing a high gauge factor as well as a large workable strain range. SEM image (as an inset) shows that “Graphene Snow” overlaps with each other to form a network structure^[80]. (f) Schematic of the giant graphene sheets fabrication process^[53]. (g) Capacity retention of giant graphene sheets at a current density of 500 mA g⁻¹ for 300 cycles^[53]

辐照处理后，在厚度为2 mm的情况下，气体的EMI屏蔽效能52.81 dB，而反射屏蔽效能仅为4.8 dB(图8(c), (d))。由此可见，选择性微波加热或许是大规模生产还原氧化石墨烯以及制造具有高EMI屏蔽性能的复合材料的一种清洁和低能耗策略。

3.3 传感器

微波法制备的石墨烯在传感器中的应用主要依赖于其优异的电化学性能、高灵敏度和良好的稳定性。通过微波辅助合成方法制备的石墨烯及其复合材料，不仅能够提高传感器的灵敏度和选择性，还能够实现对复杂环境样品的多重分析，进一步提高检测灵敏度和选择性，增强传感器的稳定性和重复使用性^[89]。元云

龙^[90]采用吡咯诱导氧化石墨烯形成交联结构，随后进一步用微波法制备了聚吡咯/石墨烯复合材料。研究结果表明，二羟基苯在聚吡咯/石墨烯复合物电化学传感器上呈现出较强的电化学响应、较好的区分度和可逆性，该传感器用于二羟基苯检测时具有良好的稳定性和抗干扰性。Sun等人^[80]在普通家用微波炉中，利用环境压力下的SiO₂/Si电晕放电实现了在气相中低成本高质量石墨烯的合成。在传统的微波炉中，该合成过程可获得约6.28%的高收率，速率高达0.11 g h⁻¹。研究表明，此过程中可产生泡沫状、蓬松的3D宏观结构，将其进一步用于应变传感器时，可同时实现高灵敏度(平均测量因子约171.06)和大工作应变范围(0%~110%)(图8(e))。这种简便且可扩展的方法有利于石墨烯的低

成本生产和广泛应用。

在传感器的实际应用中,湿度、温度等环境因素可能会影响石墨烯基传感器的性能。因此,如何设计和优化石墨烯基传感器,使其在复杂环境中仍能保持良好的性能,成为一个亟待解决的问题。此外,石墨烯由于具有二维层状结构而暴露出丰富的表面,这意味着其表面结构的变化可以很大程度上决定石墨烯的电学特性,进而影响传感器的性能。因此,通过微波法合成并调控石墨烯的表面结构以满足特定传感器的需求,仍是当前面临的一大挑战。

3.4 超级电容器

超级电容器(supercapacitors, SCs)作为一种性能优异的新型储能元件,其性能介于传统电容器与电池之间,具有高功率密度、长循环寿命以及快速充放电等特性^[91]。近年来,超级电容器的研究热点主要聚焦于对电极材料的性能研究,旨在提高其能量密度和功率密度。使用石墨烯等新型材料作为电极材料,可以显著提高超级电容器的比电容和能量密度。此外,随着电子产品向微型化和便携式方向的发展,对微型超级电容器的需求日益增加。微波法制备的石墨烯具有优异的电学和力学特性,且比表面积大,在质量一定的情况下有助于减小器件体积,从而有助于实现超级电容器的小型化和微型化,满足市场对小型高效能量存储设备的需求。方华等人^[92]在研究中发现,通过微波热解膨胀法制备的石墨烯,其比表面积可达 $158.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。当电流密度为 1.25 A g^{-1} 时,比电容为 161 F g^{-1} ;当电流密度增加到 25.00 A g^{-1} 时,比电容为 91 F g^{-1} 。由于该超级电容器基于双电层工作原理,通过简单地增大比表面积可以实现比电容值的增加。石墨烯的高导电性和大比表面积使其成为提高超级电容器能量密度和功率密度的理想材料。Liu等人^[53]开发了一种简单、低成本且节能的方法,通过双微波辐射辅助可膨胀石墨的剥落来制备大尺寸石墨烯。首先利用微波加热可膨胀石墨(expanded graphite, EG),使其氧化并插入氧化剂和硫酸,之后应用第二种微波辐照工艺,实现氧化石墨的有效剥落和还原(图8(f))。这种方法制备的石墨烯的平均尺寸大,厚度薄,结构损坏和残余官能团较少,在储能方面表现出优异的电化学性能。在对称电容器测量中,扫描速率为 10 mV s^{-1} 时,经过5000次循环后电容可达 221 F g^{-1} ;在锂离子电池中,电流密度为 0.5 A g^{-1} 时,300次循环后电容可达 400 mA h g^{-1} (图8(g))。对于石墨

烯基超级电容器而言,在长期循环使用过程中,其容量保持率和倍率性能是衡量其实际应用价值的重要指标。因此,在实际应用中,如何进一步优化其循环稳定性和倍率性能,以满足高要求的应用场景,仍是一项挑战。

4 总结与展望

微波法作为一种新兴且极具潜力的石墨烯制备技术,在近年来取得了显著的研究进展。相较于传统的制备方法,微波法具有独特的优势。其制备过程通常能够在较短的时间内完成,显著提高了生产效率,这得益于微波辐射能够使反应物迅速升温并引发快速的化学反应。同时,微波的选择性加热特性可使反应体系中的特定成分优先被激活,从而能够实现更精准的反应控制和产物调控。在石墨烯的质量方面,微波法制备的石墨烯往往具有较高的结晶度和较好的电学性能,这为其在电子学领域的应用奠定了良好基础。此外,该方法在实验操作上相对简便,所需的设备和工艺条件也较为容易实现,有利于大规模的推广应用。

近年来,利用微波法制备石墨烯的研究层出不穷。在原材料方面,以石墨为原料的微波膨化法,能够通过微波辐射使石墨层间迅速产生气体并剥离,从而得到石墨烯。氧化石墨作为原料时,微波还原法可有效去除氧化石墨表面的含氧官能团,恢复石墨烯的共轭结构并改善其电学性能。而以碳源前驱体为基础的微波辅助化学气相沉积法,则能够在等离子体作用下将碳源裂解,实现碳原子的有序排列和石墨烯的生长,并且可以通过控制反应条件来调控石墨烯的层数、尺寸和形貌等参数。在反应体系方面,不同的溶剂、添加剂以及微波辐射参数(如功率、时间、频率等)对石墨烯的制备结果均有着重要影响。研究人员通过大量的实验研究,逐渐揭示了这些因素与石墨烯产量、质量之间的内在联系,为进一步优化制备工艺提供了依据。

尽管微波法制备石墨烯已经取得了令人鼓舞的成果,但仍然面临着一些挑战 and 有待深入研究的问题,同时也展现出广阔的发展前景。

第一,在基础研究方面,虽然目前对于微波法制备石墨烯的基本过程有了一定的认识,但仍需要借助先进的表征技术和理论计算方法,进一步深入研究微波与反应物之间的相互作用机制。例如,详细解析微波辐射下石墨或碳源前驱体的结构演变过程、化学键的断裂与形成规律,以及石墨烯生长过程中的原子扩散和组装机制等。这将有助于从根本上理解和优化制备工

艺,实现对石墨烯结构和性能的精准调控。

第二,在工艺优化方面,为了满足石墨烯在不同领域中大规模应用的需求,开发可连续化、规模化的微波制备工艺是关键。这需要对现有设备进行创新设计,如设计大型微波反应腔体、优化微波场分布均匀性等,同时优化反应流程,提高原料利用率和产物收率,降低生产成本,以实现石墨烯的工业化大规模生产。

第三,在应用拓展方面,随着科技的不断进步,石墨烯在新兴领域的应用潜力不断被挖掘。在能源存储领域,进一步研究微波法制备的石墨烯在高性能超级电容器、锂离子电池等电极材料中的应用,通过优化石墨烯的微观结构和表面性质,提高其储能性能和循

环稳定性。在柔性电子领域,进一步优化石墨烯的柔性和电学性能,开发可穿戴电子设备、柔性显示屏等新型产品。此外,石墨烯与其他材料的复合结构往往能够表现出优于单一材料的性能。深入研究石墨烯与其他功能材料的复合协同效应,通过调控复合结构的界面特性和微观形貌,有助于开发多功能性的复合材料,拓展其在电子、光学、催化等领域的应用范围。

综上所述,微波法制备石墨烯在理论研究和实际应用方面都具有巨大的发展潜力。随着相关研究的不断深入和技术的持续创新,相信微波法将在石墨烯的大规模制备和广泛应用中发挥越来越重要的作用,为推动材料科学和相关领域的发展作出重要贡献。

参考文献

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 2 Urade A R, Lahiri I, Suresh K S. Graphene properties, synthesis and applications: a review. *JOM*, 2023, 75: 614–630
- 3 Geim A K, Novoselov K S. The rise and rise of graphene. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 755
- 4 Jang H, Park Y J, Chen X, et al. Graphene-based flexible and stretchable electronics. *Adv Mater*, 2016, 28: 4184–4202
- 5 Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351–355
- 6 Lin Z, Mikhael C, Dai C, et al. Self-assembly for creating vertically-aligned graphene micro helices with monolayer graphene as chiral metamaterials. *Adv Mater*, 2024, 36: e2401451
- 7 Jeong J, Kiem D H, Guo D, et al. Spin-selective memtransistors with magnetized graphene. *Adv Mater*, 2024, 36: e2310291
- 8 Guo M, Ni K, Zhu Y. Storage dynamics of ions on graphene. *Interdisciplinary Mater*, 2024, 3: 189–202
- 9 Cheng L, Yeung C S, Huang L, et al. Flash healing of laser-induced graphene. *Nat Commun*, 2024, 15: 2925
- 10 Wu Q, Qian J, Wang Y, et al. Waveguide-integrated twisted bilayer graphene photodetectors. *Nat Commun*, 2024, 15: 3688
- 11 Foo M E, Gopinath S C B. Feasibility of graphene in biomedical applications. *Biomed Pharmacother*, 2017, 94: 354–361
- 12 Sridhar V, Jeon J H, Oh I K. Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon*, 2010, 48: 2953–2957
- 13 Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, 312: 1191–1196
- 14 Zhi L, Müllen K. A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1472–1484
- 15 Jeon S, Kim S H, Yu J S, et al. Multistacked graphene grown by copper-pocket-assisted chemical vapor deposition for versatile device integration. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7: 22779–22792
- 16 Shen C, Qing F, Li X. The etching effect of oxygen during the cooling process of graphene CVD synthesis. *Carbon*, 2024, 230: 119654
- 17 Fan S, Chen Y, Wu J, et al. Structure, superlubricity, applications, and chemical vapor deposition methods of graphene solid lubricants. *Tribol Int*, 2024, 198: 109896
- 18 Lin L, Deng B, Sun J, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene. *Chem Rev*, 2018, 118: 9281–9343
- 19 Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 20 Chen J, Zhang Y, Zhang M, et al. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. *Chem Sci*, 2016, 7: 1874–1881
- 21 Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 206–209
- 22 Du W, Lu J, Sun P, et al. Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene. *Chem Phys Lett*, 2013, 568–569: 198–201
- 23 Nacken T J, Damm C, Walter J, et al. Delamination of graphite in a high pressure homogenizer. *RSC Adv*, 2015, 5: 57328–57338
- 24 Hou B, Liu H, Qi S, et al. Preparation of pristine graphene in ethanol assisted by organic salts for nonenzymatic detection of hydrogen peroxide. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 510: 103–110
- 25 Du W, Jiang X, Zhu L. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene.

- [J Mater Chem A](#), 2013, 1: 10592–10606
- 26 Güler Ö, Tekeli M, Taşkın M, et al. The production of graphene by direct liquid phase exfoliation of graphite at moderate sonication power by using low boiling liquid media: The effect of liquid media on yield and optimization. [Ceramics Int](#), 2021, 47: 521–533
 - 27 Fang X, Pang K, Zhao G, et al. Improving the liquid phase exfoliation efficiency of graphene based on the enhanced intermolecular and interfacial interactions. [Chem Eng J](#), 2024, 480: 148263
 - 28 Yang S, Lohe M R, Müllen K, et al. New-generation graphene from electrochemical approaches: production and applications. [Adv Mater](#), 2016, 28: 6213–6221
 - 29 Paredes J I, Munuera J M. Recent advances and energy-related applications of high quality/chemically doped graphenes obtained by electrochemical exfoliation methods. [J Mater Chem A](#), 2017, 5: 7228–7242
 - 30 Liu F, Wang C, Sui X, et al. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: recent progress and future potential. [Carbon Energy](#), 2019, 1: 173–199
 - 31 Kumar Das N, Badhulika S. Recyclable waste derived green triboelectric nanogenerator for self-powered synthesis of defect-free graphene via mechano-electrochemical exfoliation. [Chem Eng J](#), 2024, 480: 147897
 - 32 Kıpçak A S. Microwave drying kinetics of mussels (*Mytilus edulis*). [Res Chem Intermed](#), 2016, 43: 1429–1445
 - 33 Lv W, Li D, Lv H, et al. Recent development of microwave fluidization technology for drying of fresh fruits and vegetables. [Trends Food Sci Tech](#), 2019, 86: 59–67
 - 34 Cerdá-Bernad D, Baixinho J P, Fernández N, et al. evaluation of microwave-assisted extraction as a potential green technology for the isolation of bioactive compounds from Saffron (*Crocus sativus* L.) floral by-products. [Foods](#), 2022, 11: 2335
 - 35 Vialkova E, Obukhova M, Belova L. Microwave irradiation in technologies of wastewater and wastewater sludge treatment: a review. [Water](#), 2021, 13: 1784
 - 36 Xia H, Li C, Yang G, et al. A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment. [Chemosphere](#), 2022, 287: 131981
 - 37 Aman B, Acharya S, Reeja-Jayan B. Making the case for scaling up microwave sintering of ceramics. [Adv Eng Mater](#), 2024, 26: 2302065
 - 38 Pitolli Lyra G, Santos V, Maria de Jesus Agnolon Pallone E, et al. Microwave hybrid fast sintering of red clay ceramics. [Int J Appl Ceramic Tech](#), 2021, 18: 705–715
 - 39 Thomaz D T, Guiotoku M, Hotza D, et al. Microwave-assisted synthesis and dielectric properties of Al_2O_3 – MgAl_2O_4 spinel composites from ironsand. [J Mater Sci-Mater Electron](#), 2017, 28: 17131–17139
 - 40 Wang Z, Yu C, Huang H, et al. Carbon-enabled microwave chemistry: from interaction mechanisms to nanomaterial manufacturing. [Nano Energy](#), 2021, 85: 106027
 - 41 Pérez-Botella E, Peumans D, Vandersteen G, et al. Challenges in the microwave heating of structured carbon adsorbents. [Chem Eng J](#), 2023, 476: 146632
 - 42 Mishra R R, Sharma A K. Microwave–material interaction phenomena: heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. [Compos Part A-Appl Sci Manufacturing](#), 2016, 81: 78–97
 - 43 Sun J, Wang W, Yue Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. [Materials](#), 2016, 9: 231
 - 44 Gabriel C, Gabriel S, H. Grant E, et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. [Chem Soc Rev](#), 1998, 27: 213–224
 - 45 Devi N, Sahoo S, Kumar R, et al. A review of the microwave-assisted synthesis of carbon nanomaterials, metal oxides/hydroxides and their composites for energy storage applications. [Nanoscale](#), 2021, 13: 11679–11711
 - 46 Schwenke A M, Hoeppener S, Schubert U S. Synthesis and modification of carbon nanomaterials utilizing microwave heating. [Adv Mater](#), 2015, 27: 4113–4141
 - 47 Morte M, Dean J, Kitajima H, et al. Increasing the penetration depth of microwave radiation using acoustic stress to trigger piezoelectricity. [Energy Fuels](#), 2019, 33: 6327–6334
 - 48 Amiri A, Naraghi M, Ahmadi G, et al. A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. [FlatChem](#), 2018, 8: 40–71
 - 49 Jehad A K, Kocabas K, Yurddaskal M. A comparative study for producing few-layer graphene sheets via electrochemical and microwave-assisted exfoliation from graphite powder. [J Mater Sci-Mater Electron](#), 2020, 31: 7022–7034
 - 50 Chi Tran L, Hong Nguyen H, Su X, et al. An eco-friendly approach for graphene nanoplatelets by innovative wet thermal expansion and liquid-phase exfoliation. [Appl Surf Sci](#), 2025, 681: 161497
 - 51 Liu X, Liu J, Zhan D, et al. Repeated microwave-assisted exfoliation of expandable graphite for the preparation of large scale and high quality multi-layer graphene. [RSC Adv](#), 2013, 3: 11601–11606
 - 52 Park S H, Bak S M, Kim K H, et al. Solid-state microwave irradiation synthesis of high quality graphenenanosheets under hydrogen containing

- atmosphere. *J Mater Chem*, 2011, 21: 680–686
- 53 Liu X, Zhan D, Chao D, et al. Microwave-assisted production of giant graphene sheets for high performance energy storage applications. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12166–12170
- 54 Jiang F, Yu Y, Wang Y, et al. A novel synthesis route of graphene via microwave assisted intercalation-exfoliation of graphite. *Mater Lett*, 2017, 200: 39–42
- 55 Jiang F, Yu Y, Feng A, et al. Effects of ammonia on graphene preparation via microwave assisted intercalation exfoliation method. *Ceramics Int*, 2018, 44: 12763–12766
- 56 Wu J, Wang H, Qiu J, et al. Efficient preparation of high-quality graphene via anodic and cathodic simultaneous electrochemical exfoliation under the assistance of microwave. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 608: 1422–1431
- 57 Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker C W, et al. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS Nano*, 2010, 4: 2865–2873
- 58 Lee S. Effect of intrinsic ripples on elasticity of the graphene monolayer. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 422
- 59 Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 60 De Silva K K H, Huang H H, Joshi R, et al. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2020, 166: 74–90
- 61 Lyu J, Mayyas M, Salim O, et al. Electrochemical performance of hydrothermally synthesized rGO based electrodes. *Mater Today Energy*, 2019, 13: 277–284
- 62 Huang H H, Joshi R K, De Silva K K H, et al. Fabrication of reduced graphene oxide membranes for water desalination. *J Membrane Sci*, 2019, 572: 12–19
- 63 Li J, Yang Z, Qiu H, et al. Microwave-assisted simultaneous reduction and titanate treatment of graphene oxide. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11451–11456
- 64 Kumar D, Raghavan C M, Sridhar C, et al. Microwave-assisted synthesis, characterization of reduced graphene oxide, and its antibacterial activity. *Bull Korean Chem Soc*, 2015, 36: 2034–2038
- 65 Chen W, Yan L, Bangal P R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, 2010, 48: 1146–1152
- 66 Chu Z, He R, Zhang X, et al. Fabrication of porous SiC (core)/C (shell) fibres using a hybrid precursor of polycarbosilane and pitch. *Carbon*, 2010, 48: 2115–2118
- 67 Voiry D, Yang J, Kupferberg J, et al. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science*, 2016, 353: 1413–1416
- 68 Liu R, Zhang Y, Ning Z, et al. A catalytic microwave process for superfast preparation of high-quality reduced graphene oxide. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15677–15682
- 69 Jiang W S, Yang C, Chen G X, et al. Preparation of high-quality graphene using triggered microwave reduction under an air atmosphere. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 1829–1835
- 70 Tang S, Jin S, Zhang R, et al. Effective reduction of graphene oxide via a hybrid microwave heating method by using mildly reduced graphene oxide as a susceptor. *Appl Surf Sci*, 2019, 473: 222–229
- 71 Hu H, Zhao Z, Zhou Q, et al. The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide. *Carbon*, 2012, 50: 3267–3273
- 72 Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 574–578
- 73 Tatarova E, Bundaleska N, Sarrette J P, et al. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly. *Plasma Sources Sci Technol*, 2014, 23: 063002
- 74 Kumar A, Voevodin A A, Zemlyanov D, et al. Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil. *Carbon*, 2012, 50: 1546–1553
- 75 Fang L, Yuan W, Wang B, et al. Growth of graphene on Cu foils by microwave plasma chemical vapor deposition: The effect of *in-situ* hydrogen plasma post-treatment. *Appl Surf Sci*, 2016, 383: 28–32
- 76 Kim Y, Song W, Lee S Y, et al. Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 263106
- 77 Mehedi H A, Baudrillart B, Alloyeau D, et al. Synthesis of graphene by cobalt-catalyzed decomposition of methane in plasma-enhanced CVD: optimization of experimental parameters with Taguchi method. *J Appl Phys*, 2016, 120: 065304
- 78 Bundaleska N, Tsyganov D, Dias A, et al. Microwave plasma enabled synthesis of free standing carbon nanostructures at atmospheric pressure conditions. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 13810–13824
- 79 Tsyganov D, Bundaleska N, Henriques J, et al. Simultaneous synthesis and nitrogen doping of free-standing graphene applying microwave plasma. *Materials*, 2020, 13: 4213
- 80 Sun Y, Yang L, Xia K, et al. “Snowing” graphene using microwave ovens. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803189

- 81 Sun Y, Chen Z, Gong H, et al. Continuous “snowing” thermosteric graphene. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002024
- 82 Fortugno P, Musikhin S, Shi X, et al. Synthesis of freestanding few-layer graphene in microwave plasma: the role of oxygen. *Carbon*, 2022, 186: 560–573
- 83 Sudarsono W, Wong W Y, Loh K S, et al. Noble-free oxygen reduction reaction catalyst supported on Sengon wood (*Paraserianthes falcataria L.*) derived reduced graphene oxide for fuel cell application. *Int J Energy Res*, 2019, 44: 1761–1774
- 84 Wu B, Liu B, Yuwen C, et al. Microwave preparation of porous graphene from wasted tires and its pyrolysis behavior. *Waste Biomass Valor*, 2022, 14: 1969–1978
- 85 Yuwen C, Liu B, Zhang H, et al. Efficient recovery and regeneration of waste graphite through microwave stripping from spent batteries anode for high-performance lithium-ion batteries. *J Cleaner Production*, 2022, 333: 130197
- 86 Wang Y C, Zhang X J, Zhu Y W, et al. Preparation of graphene-based water-based conductive inks and application of low-temperature thermal management (in Chinese). *Chin Powder Technol*, 2014, 30: 1–12 [王友昌, 张晓静, 朱宇薇, 等. 石墨烯基水性导电油墨的制备及低温热管理应用. *中国粉体技术*, 2014, 30: 1–12]
- 87 Li J Y. Preparation of graphene/PES-C layered materials and study of electromagnetic shielding properties (in Chinese). Master Thesis. Shenyang: Shenyang University of Aeronautics and Astronautics, 2022 [李佳颖. 石墨烯/PES-C层状材料的制备和电磁屏蔽性能研究. 硕士学位论文. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2022]
- 88 Cai W, Ma W, Chen W, et al. Microwave-assisted reduction and sintering to construct hybrid networks of reduced graphene oxide and MXene for electromagnetic interference shielding. *Compos Part A-Appl Sci Manufacturing*, 2022, 157: 106928
- 89 Lei X Y, Zuo G F, Wang P, et al. Research progress on sensors with high analytical performance based on graphene and related materials (in Chinese). *Bio Bull*, 2018, 34: 90–96 [雷新有, 左国防, 王鹏, 等. 基于石墨烯及其相关材料高分析性能传感器研究进展. *生物技术通报*, 2018, 34: 90–96]
- 90 Qi Y L. Three-dimensional structure construction and sensing application based on grapheme (in Chinese). Master Thesis. Zibo: Shandong University of Technology, 2019 [亓云龙. 基于石墨烯的三维结构构建及传感应用. 硕士学位论文. 淄博: 山东理工大学, 2019]
- 91 Zhu L, Wu B R, Chen H, et al. Supercapacitor research and its applications (in Chinese). *Rare Metals*, 2003, 27: 385–390 [朱磊, 吴伯荣, 陈晖, 等. 超级电容器研究及其应用. *稀有金属*, 2003, 27: 385–390]
- 92 Fang H, Wang L Z, Gao K Z, et al. Preparation of three-dimensional porous graphene by microwave radiation pyrolysis expansion method and its capacitance properties (in Chinese). *J Light Ind*, 2017, 32: 8–15 [方华, 王力臻, 高可政, 等. 微波辐射热解膨胀法制备三维多孔石墨烯及其电容性能研究. *轻工学报*, 2017, 32: 8–15]

Summary for “微波法制备石墨烯: 原理、研究进展与挑战”

Microwave-assisted preparation of graphene: principles, progress and challenges

Wenrou Tian^{1,2†}, Xinyuan Guo^{3†}, Yanyan Jiao^{1†}, Zhaolong Li^{1,2,4}, Zhao Gao^{2,5}, Zhenfei Gao^{1,2*} & Jin Zhang^{1,2*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² Beijing Graphene Institute (BGI), Beijing 100095, China

³ School of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

⁴ State Key Laboratory of High-efficiency Coal Utilization and Green Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

⁵ Institute of Catalysis for Energy and Environment, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: gaozf-cnc@pku.edu.cn; jinzhang@pku.edu.cn

Graphene is a planar sheet composed of densely arranged sp^2 -bonded carbon atoms in a honeycomb lattice structure. It exhibits remarkable properties, including a high specific surface area ($\sim 2650 \text{ m}^2/\text{g}$), excellent mechanical properties, and superior thermal and electrical conductivity. These characteristics make it an ideal candidate for applications in diverse fields such as electromagnetic interference shielding, sensors, advanced electronic devices, energy storage, water purification, gas separation, and biomedical applications. It is no exaggeration to say that the successful preparation of high-yield and high-quality graphene in future developments and utilizations is directly related to the extent of its in-depth expansion and application in various related fields. Microwave-assisted preparation of graphene has emerged as a burgeoning research direction in the field of graphene preparation due to its environmental friendliness, high efficiency, and convenient characteristics, and notable progress has been achieved in this area. Specifically, various methods such as microwave-assisted liquid-phase exfoliation, microwave-assisted reduction of graphene oxide, and microwave-assisted chemical vapor deposition can be employed to prepare graphene with diverse properties. These methods are capable of meeting the requirements of different application scenarios, thereby providing robust support for technological innovation and development in related fields. This review aims to offer a comprehensive view of the research advancements in microwave-assisted graphene preparation. First, we introduce the principle of microwave heating and briefly describe the characteristics and advantages of microwave-assisted graphene preparation. Subsequently, we summarize the current research progress in various microwave-assisted graphene preparation methods, mainly including two types: top-down and bottom-up. The principles, process parameters, advantages and disadvantages of each method are elucidated, as well as their applications in related fields. In the top-down approach, we elaborate on the utilization of microwaves in liquid-phase exfoliation and graphene oxide reduction methods. A notable feature of these methods is the significant shortening of the reaction time. Moreover, the merits of microwaves in solid-state reaction systems are emphasized during the microwave-assisted reduction of graphene oxide. This is because microwave heating depends on the wave penetration and the absorption properties of materials. In contrast, the presence of liquid-phase solvents may result in the dissipation of microwave energy. Consequently, the reduced graphene oxide (rGO) prepared by this approach exhibits qualities such as high quality, high purity, low oxygen content, and a limited number of layers. This effectively preserves the inherent characteristics of graphene and shows promise for the continuous large-scale production of high-quality rGO. In the bottom-up approach, the focus is mainly on presenting the microwave plasma vapor deposition technique for graphene preparation. Subsequently, the production of graphene is expounded upon from the aspects of both graphene thin films and powders, and the influence of certain pertinent parameters, such as gas source type, proportion, flow rate, reaction temperature, microwave power, etc on the quality of graphene is elaborated in detail. Additionally, a brief introduction is provided on the method of preparing graphene by microwave pyrolysis conversion of other carbon-containing waste materials, such as biomass, waste plastics, and waste batteries. We also review the related application fields of graphene prepared by microwave methods. Finally, the challenges and future development trends of microwave-assisted preparation of graphene are discussed, aiming to provide a reference for the large-scale production and further application research of graphene.

graphene, microwave, liquid-phase exfoliation, reduced graphene oxide, plasma vapor deposition

doi: [10.1360/TB-2024-1385](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1385)