

由石墨直接制备石墨烯的工艺研究进展

张 岳 吕晓猛 慕晓刚 王煊军*

(火箭军工程大学,西安 710025)

摘 要 针对当前石墨烯制备工艺产率低、步骤多的问题,提出从石墨直接制备石墨烯的合成路径,重点对溶剂法和石墨层间化合物法(GIC)进行分析论述,并指出两种方法存在的缺陷和提高反应产率的途径,为进一步设计改良石墨烯合成路径提供参考。

关键词 石墨烯,直接制备,溶剂法,石墨层间化合物法(GIC)

Review on the preparation of graphene directly from graphite

Zhang Yue Lv Xiaomeng Mu Xiaogang Wang Xuanjun

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025)

Abstract In view of problem of the current graphene preparation technology with low yield and multiple step, the direct synthesis route to prepare graphene from graphite was put forward. Focusing on the analysis and discussion of solvent and graphite intercalation compounds (GIC) method, which not only pointed out the defect of method and the way to improve the yield, but provided a reference for the further design of modified graphene synthetic route as well.

Key words graphene, direct preparation, solvent method, graphite intercalation compound method(GIC)

石墨烯是由碳原子组成的二维平面晶体,具有非常优异的物理和光电性能。目前,石墨烯的制备方法主要包括石墨法和非石墨法,石墨法分为物理剥离法和化学剥离法,非石墨法分为气相沉积法和化学合成法,其中化学剥离法和气相沉积法有较为成熟的工艺基础^[1-3]。

气相沉积法存在反应条件苛刻和生产成本较高的缺点,且衬底金属会影响石墨烯性质和限制应用范围。从化学剥离法中选择能适应量产,制得石墨烯品质较高的合成方法。在化学剥离法中,以液相剥离法为基础的石墨烯传统制备工艺,不管是直接剥离还是插层,两种方式的产率均低于 10%,说明 90% 的石墨原料仍处于未剥离状态,只有 10% 或者更少的石墨生成了石墨烯^[4];采用化学剥离法中的氧化还原法,石墨先氧化得到氧化石墨,随后氧化石墨进行剥离形成氧化石墨烯(GO),再经过还原制得石墨烯^[5]。这种方法产率相对提高,但是在还原过程中未能将含氧基团完全去除,表面结构缺陷多,后续需要多次进行高温退火工艺(热还原)来弥补结构缺陷,从而提高石墨烯的导电性能。上述两种方法

产率低、缺陷多的原因在于,合成工艺步骤多,制备的中间产物多,后续分离提纯过程繁琐。

笔者主要讨论了溶剂法和石墨层间化合物法(GIC)两种直接从石墨制得石墨烯的合成路径,其间不涉及氧化过程,不需要生成立体结构的 GO 等中间体,后续提纯工艺简单。

1 溶剂法

溶剂法是将石墨直接分散到水和某些特定的表面活性剂中,经过剥离形成悬浮样的石墨烯。当前,有许多关于 GO 在溶剂中进行分散的论述^[6]。GO 表面有许多含氧基团,这些亲水基使得 GO 能够在水中稳定存在。但是,这些基团破坏了石墨烯的平面电子结构,使得 GO 是绝缘的,不具备石墨烯优异的导电性能。因此,选择石墨直接在溶剂中进行分散和剥离,可以避免引入含氧基团,保证了石墨烯的导电性能。

1.1 溶剂的选择

在水和表面活性剂的溶液中,通过分散和剥离石墨得到石墨烯的胶体悬浮液,进行光学表征发现,

作者简介:张岳(1992-),男,硕士研究生,主要从事石墨烯制备工艺及应用方面的研究。

联系人:王煊军(1965-),男,教授,博士研究生导师,主要从事特种能源理论与技术研究。

这些悬浮样是由众多鳞片状石墨烯组成,经统计计算,阶层数小于 5 的石墨烯超过 40%,约 3%是单层石墨烯。由于吸附有表面活性剂,在库伦斥力的作用下,石墨烯能够稳定存在不发生团聚现象。经过一段时间后,尺寸较大的石墨烯片会沉淀下来,只有少数片层处于分散状态,对这些分散体进行真空过滤能制得石墨烯薄片。通过拉曼光谱和红外光谱分析,这些薄层表面结构良好,无含氧基和结构缺陷。

选择合适的表面活性剂,使溶剂的表面能和石墨烯的表面粘能相互匹配,即石墨单层剥落所需克服的能量与石墨烯溶剂之间的相互作用力相当^[7],剥离过程得以正常进行。活性剂选择与纳米管分散体的表面活性剂类似^[8]。此处用到的试剂是十二磺酸盐(SDBS)^[9],将 SDBS 的水溶液搅拌 12h,使浓度稳定在 5~10mg/mL。将石墨样品分散在 25mL SDBS 溶液中,在低功率的超声池中进行 30min 的超声震荡,后将悬浮液静置 24h 析出不稳定的物质,在 500r/min 速率下进行 90min 的离心处理,用移液管将顶上约 15mL 分散液移出,剩余即为石墨烯的分散液,经过多次超声处理后,进行沉积蒸发干燥制得石墨烯薄片。

1.2 溶剂法的机理分析

由于溶剂和石墨烯之间存在强的相互作用力,使得剥离过程和接下来的溶剂化作用需克服的能量壁垒变小^[10-11]。剥离过程只有当能耗很小时才能够发生,化学中,将这种能量平衡表示成混合焓 ΔH_{mix} ,计算公式如式(1)所示:

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \approx \frac{2}{T_{\text{flake}}} (\delta_{\text{G}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi \quad (1)$$

式中, V_{mix} 为石墨烯与溶剂的混合体积, L; T_{flake} 为石墨烯片层的厚度, nm; δ_{G} 为石墨烯表面能的平方根, J^{1/2}; δ_{sol} 为溶剂表面能的平方根, J^{1/2}; ϕ 是石墨烯的体积参数, nm⁻²。

结合希尔德-布兰德(Hildebrand-Scratchard)方程式^[12-13]可知,混合焓是由石墨烯和溶剂的表面能平衡关系确定的,对于石墨而言,表面能为剥离相邻片层所需要克服的范德华力。由式(1)可知,与石墨烯表面粘能相匹配的溶剂,即 ΔH_{mix} 较小,发生剥离时能耗较小。同时,在 660nm 波长下测定吸光度,发现溶剂的吸收峰和石墨烯表面能对应的吸收峰强度相近,所以石墨在良好的溶剂中进行分散不仅是因为混合焓接近于 0,而且是由于石墨和溶剂间的作用力是范德华力而不是共价键。通过计算分

析,具有良好分散性的溶剂的表面张力主要在 40~50mL/m² 之间,石墨分散性最好的溶剂是苯甲酸苄酯,离心处理后,产物的质量分数是反应物原料的 8.3%,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)次之,为 7.6%。

溶剂法制备的石墨烯导电性能良好,工艺步骤简单,但是溶剂法也存在一定缺点,所选溶剂价格昂贵,沸点较高,在使用时需要经过特殊处理,制得的单层石墨烯不易在表面进行沉积。针对上述问题,溶剂法应向低温价廉等方向改进。

2 GIC 法

已知膨胀石墨与插层剂反应,经过热处理或者酸处理后可以实现石墨部分剥离^[14-15],但是这种方法适宜合成少量石墨烯,不适宜量产;以 GO 为前驱制得的石墨烯能满足规模化生产需求,但由于制得的石墨烯含氧基团较多,存在一定的结构缺陷,此法也不可取。以石墨为前驱进行插层,形成 GIC,可制备出高质量的无氧化的单层石墨烯,产率能达到 90%。

2.1 GIC 法简介

2.1.1 工艺步骤

(1)获取石墨原料;(2)在一些金属盐的电解质溶液中进行石墨插层,如锂盐和锂电池中的电解质溶液;(3)酸处理去除存在的固体盐颗粒,通常是 HCl;(4)在混合溶剂中进行超声处理,超声波作为 GIC 剥离的驱动力。

上述步骤可以重复进行,当初步制备的石墨烯薄片厚度较大,层数较多时,经过循环剥离可制备出阶层数更少的石墨烯。

2.1.2 方法特点

(1)无氧化过程,主要是电化学作用,金属离子和电解质分子共同插层石墨来增大石墨的层间距;(2)采用多种类型的锂盐和非极性的液体电解质,锂盐主要有 LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCl 和 LiI 等,非极性的液相电解质主要有碳酸丁烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、二甲基碳酸(DMC)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、二乙氧基乙烷(DEE)和聚环氧乙烷(PEO)等;(3)石墨剥离过程的驱动力多样化,主要有超声波、热处理、微波或几种方式结合的形式。

2.2 GIC 法的合成机理

将两个石墨棒插入 LiClO₄ 的 PC 溶液中,一个石墨棒用作负极,另一个用作正极:C(-)/LiClO₄,

PC/C(+). 石墨棒的正负极性可以互换,在 7.5V 的直流电下充电 12h,互换极性,再充电 12h,电极再一次回到初始的极性状态。极性互换可以随着时间周期性地,使得经 PC 溶剂化后的 Li^+ 、 ClO_4^- 共同插层石墨,得到的膨胀石墨在(N_2/Ar)的惰性气氛中进行热处理,使 PC 和 LiClO_4 热分解产生气体来推动石墨膨胀^[16-17]。

一般认为 GIC 剥离是由于溶剂化的离子和插层分子相互作用引起的。溶剂化的阳离子,如电解质 PC 溶剂化后的 Li^+ 和阴离子如 PC 溶剂化后的 ClO_4^- 或者 DMF 溶剂化的 Cl^- ,扩散到石墨层间会削弱单层石墨烯的 π - π 键,降低石墨片层剥离的阻力。未被溶剂化的 Li^+ 的半径大约为 0.09nm,远比石墨的层间距 0.335nm 小的多,电位差可以推动 Li^+ 插层进入石墨层间或者层间的电解质分子中^[18]。

GIC 剥离主要有两大作用因素:第一,液体电解质(PC 或者 DMF)和锂盐(Li^+ 、 ClO_4^- 、 Cl^-)构成的系统;第二,推动 GIC 层间分离的驱动力。有机溶剂中的锂盐能够提供的 Li^+ 、 ClO_4^- 或者 Cl^- 分散到石墨层间;推动 GIC 层间剥离的驱动力,如电化学、热力学、微波、溶解热或者超声波。通过插层物质热分解产生的气体也能促进 GIC 的膨胀和剥离。由于大部分 GIC 的溶剂都是水溶性的,所以水可以用来去除大部分的石墨烯杂质。

2.3 自发的 GIC 剥离过程

这是一种自发的石墨烯合成途径,通过选择合适的液相介质包括电解质和金属盐离子,设置合适的参数如电压和温度等,石墨能通过剥离直接得到石墨烯而不需要经过超声处理。过程中不需要外界提供能量,只需用到锂电池、水(或酒精)、石墨和薄片锂等原料。自发过程的主要步骤:(1)将锂金属连接到石墨表面;(2)在锂电池的电解质中浸泡上述石墨,形成 $\text{Li}_x\text{-C}_y$, $0 < x \leq 1$, $y = 6$;(3)将 GIC 与水或者酒精反应,产生 H_2 推动 GIC 层间分离。

步骤(1)中可以进一步在石墨表面接入第二种金属,如 Cu、Ag、Au 和 Pt 等。如图 1 所示,锂和第二种金属在石墨表面相互作用,石墨处在它们中间。将石墨压在两种金属薄片上,然后卷成柱状或者折叠成一个角度,将上述薄片添加到锂电池的电解质溶液中。由于锂同石墨和另一金属之间存在电位差, Li^+ 和电解质分子共同插层到石墨层间,形成

GIC,颜色变成金色。

步骤(2)中由于锂和石墨之间存在电位差,所以 GIC 的形成是一个自发的过程;由于锂同另一金属间的电位差更大,所以能够加速 Li-GIC 的形成。GIC 的形成过程会持续 30min~1h,当锂和电解质分子插层到石墨层间时,电解质不会发生分解。

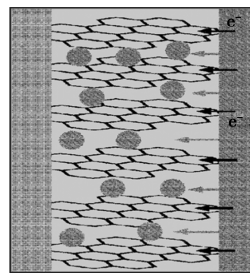


图1 两种金属间的 GIC 的电子传输示意图

步骤(3)中锂和水(或酒精)反应持续 1~12h,反应结束后进行蒸发洗涤、离心过滤和真空抽滤等操作来制得石墨烯粉末,将石墨烯分散到可溶性溶剂中,重复操作多次,最终形成纯度更高的石墨烯粉末。

在 GIC 中加入水或者酒精搅拌,一方面与锂发生反应达到去除锂的效果;另一方面产生的 H_2 会继续推动 GIC 的层间分离,逐渐生成石墨烯。从 GIC 形成石墨烯,颜色由金色变成黑灰色。

石墨烯有着很大的表面积,很容易发生团聚,可以将石墨烯分散到可溶性的溶剂,主要有 NMP、DMF、二甲基乙酰胺(DMAC)和二甲基亚砜 DMSO 等溶剂^[19],由上可知,分散性能最好的溶剂是苯甲酸苄酯;石墨烯初产物中含有电解质和去离子水,可以将其分散到乙醇中,然后用真空泵进行蒸发干燥。选择锂薄片,因为锂半径小、活泼性强,与石墨能有良好的表面接触,易于在石墨的特定位置上形成电势差。同时,锂薄片比锂粉末安全性更高。

本方法常温下就可进行,反应时间短,不需要额外的外界能量,制备出的石墨烯面积大、纯度高,基于纯物理过程没有氧化过程,石墨烯产率能达到 100%。

3 结语

以石墨为前驱,论述了溶剂法和 GIC 法两种石墨烯的合成方法。溶剂法的关键在于能找到与石墨表面能相匹配的溶剂,当前石墨分散性最好的有机溶剂是苯甲酸苄酯,但其价格较高,不适宜量产,可以通过有机合成的方法制备出合适的表面活性剂,

通过理论计算判断其混合焓,旨在找出一种既合适又经济的有机溶剂;对于 GIC 法,最终制备的石墨烯产率高低、品质优劣决定于插层的效果。在电解质中,将金属间或金属与石墨的电位差作为插层的驱动力,过程自发但插层效果还不够理想,一方面可以继续增大电位差,另一方面可以寻找溶解性更好的电解质。同时,插层物质还可以选择一些扩散性能更好的气体,通过气体膨胀或反应释放能量推动石墨片层间的剥离。两种方法克服了常见石墨烯制备工艺产率低、工艺繁琐的弊端,制备的石墨烯品质较高,在锂电池、锂电容和燃料电池等高转化率的电化学器件中有着广泛的应用。

参考文献

- [1] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(5): 270.
- [2] Liu W W, Xia B Y, Wang X X, et al. Exfoliation and dispersion of graphene in ethanol-water mixtures[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2012, 6(2): 176-182.
- [3] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, et al. Solution properties of graphite and graphene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7720.
- [4] Watcharotone S, Dikin D A, Stankovich S, et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 1888.
- [5] Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. *Acs Nano*, 2008, 2(3): 463-70.
- [6] Liu W W, Xia B Y, Wang X X, et al. Exfoliation and dispersion of graphene in ethanol-water mixtures[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2012, 6(2): 176-182.
- [7] Lotya M, Rakovich A, Donegan J F, et al. Measuring the lateral size of liquid-exfoliated nanosheets with dynamic light scattering[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(26): 3239-3246.
- [8] Strano M S, Moore V C, Miller M K, et al. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2003, 3(1-2): 81.
- [9] Hauge R H, Smalley R E, Rialon K L, et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2002, 297(5581): 593-596.
- [10] Walters D A, Casavant M J, Qin X C, et al. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 338(1): 14-20.
- [11] Strano M S, Moore V C, Miller M K, et al. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2003, 3(1-2): 81.
- [12] Sun Zhenyu, Nicolosi Valeria, Rickard David, et al. Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: dispersion quality and its correlation with zeta potential[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(29): 10692-10699.
- [13] Castell P, Cano M, Maser W K, et al. Combination of two dispersants as a valuable strategy to prepare improved poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 80(80): 101-107.
- [14] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [15] Dongil A B, Bachillerbaeza B, Rodriguezramos I, et al. Exploring the insertion of ethylenediamine and bis(3-aminopropyl) amine into graphite oxide[J]. *Nanoscience Methods*, 2014, 3(1): 28-39.
- [16] Furtado C A, Kim U J, Gutierrez H R, et al. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(19): 6095.
- [17] Giordani S, Bergin S D, Nicolosi V, et al. Debundling of single-walled nanotubes by dilution; observation of large populations of individual nanotubes in amide solvent dispersions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(32): 15708-18.
- [18] Landi B J L, Ruf H J, Worman J J, et al. Effects of alkyl amide solvents on the dispersion of single-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(44): 17089-17095.
- [19] Hasan Tawfique, Scardaci Vittorio, Tan Pingheng, et al. Stabilization and "debundling" of single-wall carbon nanotube dispersions in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(34): 12594-12602.

收稿日期: 2016-11-23

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82—816。

2018 年全年定价 360 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年