

综述与专论

液相剥离宏量制备石墨烯研究进展

裴久阳^{1,2} 常 艺^{1,2} 周苏生^{1,2} 陈名海^{2*} 刘 宁¹ 李清文²

(1.合肥工业大学材料科学与工程学院,合肥 230009;

2.中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所,苏州 215123)

摘 要 石墨烯作为高导热、高导电、高比表面积的二维材料,在物理、化学等诸多领域具有重要的应用价值。目前高品质石墨烯低成本宏量制备,仍是阻碍下游产业化应用的瓶颈之一。液相剥离石墨制备石墨烯具有工艺简单、成本低、易于放大等特点,是当前规模化制备领域研究的热点。基于近年来液相剥离制备石墨烯的研究进展,综述了不同石墨烯前驱体和剥离方法对石墨烯品质、产率的影响,阐述了石墨烯宏量制备技术的发展动态。

关键词 石墨烯,液相剥离,规模化生产,高品质

Progress in macro preparation of graphene by liquid exfoliation

Pei Jiuyang^{1,2} Chang Yi^{1,2} Zhou Susheng^{1,2} Chen Minghai² Liu Ning¹ Li Qingwen²

(1.School of Materials Science and Engineering,Hefei University of Technology,Hefei 230009;

2.Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics,Chinese Academy of Sciences,Suzhou 215123)

Abstract Graphene is two-dimensional material which has high thermal conductivity,high conductivity and high specific surface area.It has potential applications in physics,chemistry and many other fields.The large scale preparation of high quality graphene at a low-cost is still a bottleneck for application in downstream industry. Therefore, the graphene preparation by exfoliating graphite in liquid is a hotspot,because of the feature of simple process,low cost,high-yield and others.The progress in graphene preparation by liquid exfoliation in recent years was reviewed,and summarized the influence of different graphene precursors and exfoliation methods on graphene's quality and yield.The recent development trends of large scale preparation of graphene was presented.

Key words graphene,liquid exfoliation,scale production,high quality

自 2004 年 Geim 和 Novoselov 通过微机械法制备出石墨烯以来^[1],石墨烯作为首次被发现的二维纳米材料引起相关领域科研工作者的广泛关注。石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构,是构成其他 sp^2 碳材料的基本单元^[2]。石墨烯具有高热导率 $[5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ ^[3]、高杨氏模量 (1.0TPa) ^[4]、高电子迁移率 $[2\times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$ ^[5]和较高的理论比表面积 $(2630\text{m}^2/\text{g})$ ^[6]等优异性能。这些特性有望应用到人们生活的各个领域,因此对石墨烯的相关研究也成为近年来的热点。

如何实现高品质石墨烯的规模化、低成本、快速

制备是制约石墨烯产业化发展的瓶颈之一。液相剥离法制备的石墨烯不仅缺陷少而且适合放大生产,是当前规模化制备领域研究的热点之一。笔者综述了近年来液相剥离制备石墨烯的研究进展,阐述了不同石墨烯前驱体和剥离方式对石墨烯品质和产率的影响,并对液相剥离规模化制备低缺陷石墨烯进行了展望。

1 石墨结构与石墨插层化合物

液相剥离主要通过物理或者化学过程破坏石墨层间范德华力,再进一步剥离得到石墨烯,其又可分

基金项目:国家重点研发计划(2016YFA0203301)

作者简介:裴久阳(1991-),男,硕士研究生,主要从事石墨烯的剥离制备及储能应用研究。

联系人:陈名海,博士,项目研究员,主要从事功能纳米碳材料制备及应用研究。

为剥离石墨法^[7]和剥离石墨衍生物法^[8]。

石墨是典型的层状混合晶体,其晶胞结构如图 1(a)所示^[9],层间距 0.34nm,片层间以弱相互作用——范德华力结合起来。相邻两层碳原子之间的结合能仅 2eV/nm²^[10],因此石墨片在一定外力作用下可以实现层层剥离。

为了提高剥离效率,可以通过增加石墨层间距先制备出石墨层间化合物(GICs)或者膨胀石墨(EG)再进一步剥离得到石墨烯^[11]。由于石墨层间是通过较弱的范德华力结合,片层间具有一定缝隙,插层物质进入后石墨层间距进一步增大,当层间距超过 0.5nm 时,这种 π - π 相互作用的范德华力几乎消失殆尽^[12]。

早在 1840 年,Schafhaeutl^[13]将石墨浸入浓硫酸和浓硝酸的混合液中发现石墨轴向的伸展,由此拉开了 GICs 研究的序幕。阶数是 GICs 最重要的参数之一, n 阶 GICs 就是指每隔 n 个碳原子层就有一层插入物,如图 1(b)所示^[14]。GICs 的性质与 n 息息相关,当 n 越小,石墨片层中的插入物质就越多,石墨就越容易被剥离成更少层的石墨烯。有些 GICs 可以在一定条件下快速膨胀,形成沿 Z 轴高度伸展的蠕虫状石墨,可以显著提高石墨烯的制备效率。

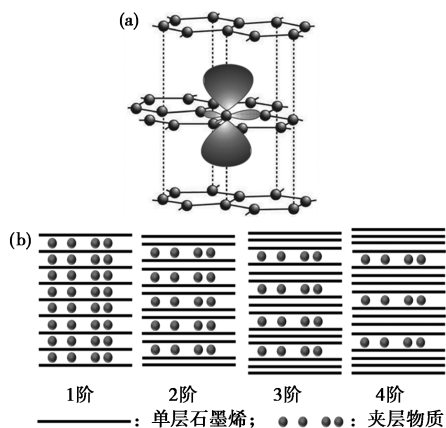


图 1 石墨结构及石墨插层化合物

[(a)石墨晶胞的电子结构图;(b)石墨插层化合物阶数示意图]

2 剥离方式

2008 年 Hernandez 等^[7]将石墨粉溶解到 N -甲基吡咯烷酮(NMP)里,通过超声剥离得到高品质石墨烯,并基于混合焓理论总结出表达式[见(1)]来解释剥离机理:当溶剂的表面张力与石墨烯相近时(40~50mN/m)可作为良好的分散介质剥离石墨制备石墨烯。

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

式中, ΔH_{mix} 是混合前后的焓变; V_{mix} 是混合后的体积; T_{flake} 是剥离后的石墨烯厚度; δ_{G} 和 δ_{sol} 分别为石墨烯和溶剂表面能的算术平方根; Φ 是石墨烯的体积分数。

这为液相剥离规模化制备高品质石墨烯提供了可行性的方案。Barron 等^[15]研究发现,适合液相剥离的主要是高定向热解石墨、膨胀石墨和微晶人造石墨。石墨插层化合物作为膨胀石墨的前驱体由于层间插入纳米粒子弱化了石墨层间范德华力,在外力作用下更易被剥离得到少层石墨烯^[16]。

2.1 剥离石墨

2.1.1 超声剥离

超声剥离主要利用超声波在液体中的分散效应,使液体产生空化作用,在石墨片破碎的过程中液相分子或离子进入石墨片层实现层层剥离,其操作简单,易放大生产。Coleman 研究组^[17]在 NMP 中超声 460h 可获得质量浓度高达 1.2mg/mL 的石墨烯分散液,其中单层石墨烯产率高达 4.0%(wt,质量分数,下同)。Coleman 课题组的一系列工作,极大地推动了液相剥离制备石墨烯的研究进展。

Liu 和 Wang 在有机溶剂中添加氢氧化钠,超声剥离天然石墨片制备的石墨烯浓度最大提高近 20 倍^[18]。Niu 等^[19]将石墨粉浸入到含有氯化钠和十二烷基苯磺酸钠的溶液中,无机盐离子进入石墨片层增大石墨层间距,经离心处理后得到 86% 的 1—5 层石墨烯且面积高达 210 μm^2 。Yang 等^[20]用 Py-ISO₃ 和 Py-4SO₃ 水溶液成功将石墨片超声剥离获得石墨烯,少于 7 层的石墨烯高达 70%,并发现 Py-ISO₃ 溶液的剥离效果明显优于 Py-4SO₃ 溶液。

Chen 等^[21]用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和正丁醇组成的二元混合溶剂制备了质量浓度为 6.5mg/mL 的高纯度石墨烯。电导率为 $2.7 \times 10^4 \text{ S/m}$ 的石墨烯膜应用于超级电容器不仅具有优异的循环稳定性,而且比电容高达 600F/g。Siddique 等^[22]将球磨和磁力搅拌制备的球形聚乙二醇纳米颗粒溶于水后,加入商业石墨经过超声和离心处理获得少于 4 层的石墨烯。在不同非离子表面活性剂溶液中加入原始石墨,经超声剥离得到的石墨烯溶液浓度也不同,其中在质量分数为 0.5% 的 P-123 溶液中,石墨烯质量浓度高达 1.0mg/mL^[23]。

2.1.2 机械剥离

Paton 等^[24]通过高速剪切的方式,在溶剂中成

功将石墨粉剥离,得到大量、无缺陷的石墨烯,并在剥离机理上进行了分析研究。研究发现,当剪切速率大于 10^4 s^{-1} 时剥离效果才会显现。该方法操作方便,适合放大生产。Barwich 等^[25]利用剪切和超声相结合的方式在 NMP 中制得了质量浓度高达 39 mg/mL 的少层、低缺陷石墨烯。

Tran 等^[26]在特定的反应器中,通过泰勒-库特(Taylor-Couette)涡流的剪切作用制备了产率为 5% 的少层石墨烯。Chen 课题组^[27]通过超声、搅拌后再湿法球磨,制得了少层石墨烯,并在溶有聚合物分子的有机溶剂中原位合成了石墨烯/聚合物复合材料。此外,在有机溶剂或者含有表面活性剂的溶液中,通过研磨或者球磨也可以制备低氧化的少层石墨烯^[28-29]。不可思议的是,通过厨式搅拌器的涡流作用也能得到高品质的石墨烯且生产率高达 0.15 g/h,这为石墨烯的宏量制备开辟了一个新思路^[30]。

运用机械方式制备石墨烯,工艺简单、适合规模化生产,并且可以原位制备石墨烯/聚合物复合材料。

2.1.3 超临界流体剥离

超临界流体剥离制备的石墨烯不仅产率高、缺陷少而且纯度较高^[31]。Li 等^[32]采用搅拌剪切辅助超临界二氧化碳的方法成功制备出高导电的清洁石墨烯。石墨粉在超临界流体剪切和 CO_2 快速气化的共同作用下迅速膨胀剥离,所得粉体中少于 10 层的石墨烯高达 90%,测得石墨烯薄膜的电导率为 $4.7 \times 10^6 \text{ S/m}$,比还原氧化石墨烯(rGO)膜的电导率高 2 个数量级。超临界的条件是影响剥离效果的重要因素^[33],在乙醇和水的混合流体中,当乙醇的质量分数为 28.9%,反应室温度 325.1℃、压强 39.8 MPa 时,石墨烯产率最高为 18.5%。

2.1.4 溶剂热剥离

溶剂热法具有高温高压的制备环境,在膨胀剥离的同时可以将一定氧化程度的石墨烯前驱体直接还原成石墨烯。在含有氯化亚铁的水/表面活性剂溶液里加入热解石墨,水热条件下不断搅拌制备了产率可达 10% 的低缺陷石墨烯,通过残渣的回收利用产率可提高到 35%^[34]。Al-Hazmi 等^[35]使用预处理的石墨片在异丙醇中 400℃ 处理 2h,得到了平均厚度 0.53 nm 的单层石墨烯。X 射线光电子能谱(XPS)测试分析表明,氧质量分数只有 6%。

2.1.5 其他剥离方式

除上述方法外,在液相中还可通过其他方式剥

离制备石墨烯。如脉冲激光法^[36]制备的寡层石墨烯(厚度 $< 1 \text{ nm}$),因其优异的导电性能(透光率 75% 的薄膜电导率为 1000 S/m),在透明导电薄膜领域具有广阔的应用前景。Liang 等^[37]通过射流空化装置,在 10 L 的石墨分散体系中,用 20 MPa 高压射流处理 8 h,石墨烯的产率可达 12%。

脉冲激光法和射流空化法制备石墨烯产率有限,激光与高压射流耗费较大能量且很难实现规模化生产,而上述 4 种常用剥离方式也各具特色(见表 1)。

表 1 四种剥离方式的对比

剥离方式	优点	缺点
超声剥离	操作简单、易放大生产	片径较小且分布不均
机械剥离	工艺简单、可以原位制备石墨烯/高分子复合材料	尺寸较厚、单层率低
超临界流体剥离	效率高、缺陷少、纯度高	设备要求高、单层率低
溶剂热剥离	可以部分还原氧化石墨	工艺复杂、压强不易操控

2.2 剥离氧化石墨

氧化还原法作为液相剥离的一种,成本低廉且产率很高,是规模化生产石墨烯的重要方法之一。目前常用来制备氧化石墨烯(GO)的是 Hummers 法^[38]及其改良法^[39],由于该方法大量使用强酸和强氧化剂,因此加重了环境的负担。Gao 课题组^[40]采用环境友好的高铁酸钾做氧化剂,在 1 h 内就制备了单层 GO。该方法环保、高效、成本低廉,为石墨烯的商业化应用开辟了道路。由于 GO 引入了大量官能团基本丧失了导电性,因此需采取必要的还原措施来改善结构提高性能,如在氢气中 700℃ 处理 30 min,导电性就可提高到 $8.1 \times 10^3 \text{ S/m}$ ^[41],而用氨硼烷($\text{NH}_3\text{-BH}_3$)还原后导电性高达 $2.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ ^[42]。

2.3 剥离石墨插层化合物

液相剥离虽然被认为是最有可能实现低成本、高品质石墨烯规模化制备的方法^[7],但是早期的研究^[17]都需要较长的超声时间,这严重阻碍了液相剥离的规模化应用。为了提高剥离效率,EG 常被用作液相剥离制备石墨烯的前驱体^[11]。而 EG 一般是由 GICs 通过电化学、高温或化学反应的形式获得。

2.3.1 电化学膨胀石墨

Yang 等^[43]使用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物制得低缺陷($I_D/I_G < 0.1$, I_D 和 I_G 分别为石墨烯拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰强度,下同)、大片径(5~10 μm)、高载流子迁移率 [$405 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$] 的石墨

烯。还原性助剂的加入减弱了电化学剥离过程中活性自由基带来的氧化等问题。另外,通过特殊装置在通电过程中引入定向束流,可以在低电压下促发剥离制得大片径($10\mu\text{m}$)、低缺陷($I_D/I_G < 0.32$)的寡层石墨烯^[44]。为了减少石墨作为阳极带来的氧化问题,Wang 等^[45]在碳酸丙烯酯电解质中成功将锂离子插入石墨阴极,并通过调控超声时间得到了产率为 70%且少于 5 层的石墨烯。然而,由于超声时间较长,大部分石墨烯片径小于 $2\mu\text{m}$ 。为了解决长时间超声造成片径缩小的问题,在两种电解质溶液中分别进行电化学插层来扩大石墨层间距,有利于后续的超声剥离。

电化学阳极膨胀剥离不可避免地造成石墨烯的氧化问题,而阴极插层所用的有机电解质不稳定、有毒性制约着电化学剥离制备石墨烯的应用与发展。

2.3.2 热膨胀石墨

Janowska 等^[46]以商业 EG 为原料,在氨水溶液中低功率超声 30min 制备了产率接近 8%的少层石墨烯。电化学插层制备的可膨胀石墨,高温膨胀后再次电化学剥离,随后超声 10min 制备的大片径寡层石墨烯(少于 7 层)产率超过 75%,且石墨烯膜的电导率高达 $2.5 \times 10^4 \text{ S/m}$ ^[47]。由氯化碘或溴化碘和石墨形成的卤素-石墨插层化合物,经高温处理得到高倍率 EG。短时间温和超声制备出面积约 $50\mu\text{m}^2$ 的低缺陷石墨烯,且具有较高的电学性能^[48]。

为了高效生产石墨烯,可采用微波快速热剥离方法制备石墨烯。该方法大都以氧化程度较高的可膨胀石墨为前驱体,利用石墨对微波辐射能的快速吸收,在短时间内高度膨胀得到 EG 或石墨烯。微波快速热膨胀所得的 EG 在木质素磺酸钠溶液中经超声剥离,制备的石墨烯质量浓度高达 13.5 g/L ^[49]。基于微波快速剥离,Matsumoto 等^[50]在改性的离子液体中加入石墨粉制备出质量浓度高达 100mg/mL 的石墨烯。

微波或者高温处理条件苛刻会使石墨烯边缘褶皱、卷曲,甚至重新团聚,而大批量生产时受热不均会使已剥离与未剥离石墨难以分离,但该方法适合快速还原氧化石墨生产 rGO。

2.3.3 化学膨胀石墨

Eigler^[51]将石墨加入浓硫酸与过硫酸钾的混合液中,反应一段时间制备出有一定膨胀倍率的石墨烯前驱体。经过不断改进工艺^[52-53],制备的石墨烯微片产率高达 100%,后续进一步剥离有望得到大片径高产率的石墨烯。由于强氧化剂的作用,这种

自膨胀得到的石墨烯有一定缺陷且强酸、强氧化剂的使用给环境带来负担。双区气相传输法制备的一阶 $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$ 加入一定浓度的双氧水中, H_2O_2 在石墨层间 Fe^{3+} 的催化作用下分解出 O_2 ,使得天然石墨膨胀成蠕虫状,温和超声 5min 就能获得大片径、高品质的寡层石墨烯,所得石墨烯组装的锂离子电池比容量高达 600mAh/g ,循环 1000 次以上仍保持较好的稳定性^[54]。但是,双区气相传输法制备 GICs 成本较高、工艺复杂,制约了它的规模化应用。Lin 等^[55]在室温条件下合成的 $\text{CrO}_3\text{-GIC}$ 在 H_2O_2 中同样可以生成 O_2 ,得到膨胀 1000 倍的蠕虫状石墨,其比表面积高达 $847\text{m}^2/\text{g}$ 。经过温和超声剥离,石墨烯产率可达 70%。

石墨层间的插层粒子作为催化剂或反应物参与化学反应,实现石墨的高度膨胀,反应条件温和,产物结构均匀、比表面积大。室温条件下规模化制备这种低阶 GIC 对后期石墨烯高效制备意义重大。表 2 列举了不同石墨烯前驱体制备的石墨烯的优缺点。

表 2 不同石墨烯制备路线的优缺点

制备路线	优点	缺点
剥离石墨	品质高、工艺简单、可规模化	产率低、片径不均匀、分散性差
剥离氧化石墨	成本低、高产、易工业化	结构缺陷多、安全隐患、污染环境
剥离石墨插层化合物	效率较高、品质较高	需要特殊的插层工艺、尺寸受限于初始晶体

3 结语

综上所述,液相剥离规模化制备高品质石墨烯还需要在以下几个方面加强研究:(1)选用温和插层剂常温下制备低阶 GIC,通过微波、化学反应快速制备 EG,提高效率的同时可获得大尺寸低缺陷石墨烯;(2)寻找低毒、低沸点、易于剥离且稳定分散的溶剂体系,同时实现边插层边剥离的效果;(3)深入研究液相剥离的机理,实现液相剥离的连续制备和快速检测。

参考文献

- [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] Geim A K, Novoselov K S, The rise of graphene[J]. Nature

- Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] Liu T Y, Kim C J. Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids[J]. Science, 2014, 346(6213): 1096-1100.
- [5] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9/10): 351-355.
- [6] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [7] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(9): 563-568.
- [8] Cai W, Piner R D, Stadermann F J, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ^{13}C -labeled graphite oxide[J]. Science, 2008, 321(5897): 1815-1817.
- [9] Mitura S, Mitura K, Niedzielski P, et al. Nanocrystalline diamond, its synthesis, properties and applications[J]. Journal of Achievements in Materials & Manufacturing Engineering, 2006, 16(1/2): 9-16.
- [10] 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): 7720-7721.
- [11] Li X, Zhang G, Bai X, et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(9): 538-542.
- [12] Spanu L, Sorella S, Galli G. Nature and strength of interlayer binding in graphite[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(19): 196401.
- [13] Schafhaeuti C. Ueber die verbindungen des kohlenstoffes mit silicium, eisen und andern metallen, welche die verschiedenen arten von gusseisen, stahl und schmiedeeisen bilden[J]. Journal fur Praktische Chemie-practical Applications and Applied Chemistry, 1840, 19(1): 159-174.
- [14] Naz A, Kausar A, Siddiq M. Influence of graphite filler on physicochemical characteristics of polymer/graphite composites: a review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 55(6): 604-625.
- [15] Hamilton C E, Lomeda J R, Sun Z Z, et al. High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene[J]. Nano Letters, 2009, 9(10): 3460-3462.
- [16] Fu W, Kiggans J, Overbury S H, et al. Low-temperature exfoliation of multilayer-graphene material from FeCl_3 and CH_3NO_2 co-intercalated graphite compound[J]. Chemical Communications, 2011, 47(18): 5265-5267.
- [17] Khan U, O'Neill A, Lotya M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. Small, 2010, 6(7): 864-871.
- [18] Liu W W, Wang J N. Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH[J]. Chemical Communications, 2011, 47(24): 6888-6890.
- [19] Niu L, Li M, Tao X, et al. Salt-assisted direct exfoliation of graphite into high-quality, large-size, few-layer graphene sheets[J]. Nanoscale, 2013, 5(16): 7202-7208.
- [20] Yang H, Hernandez Y, Schlierf A, et al. A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt[J]. Carbon, 2013, 53: 357-365.
- [21] Chen J, Shi W, Fang D, et al. A binary solvent system for improved liquid phase exfoliation of pristine graphene materials[J]. Carbon, 2015, 94: 405-411.
- [22] Siddique J A, Attia N F, Geckeler K E. Polymer nanoparticles as a tool for the exfoliation of graphene sheets[J]. Materials Letters, 2015, 158: 186-189.
- [23] Guardia L, Fernández-Merino M J, Paredes J I, et al. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1653-1662.
- [24] 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.
- [25] Barwich S, Coleman J N, Mobius M E. Yielding and flow of highly concentrated, few-layer graphene suspensions[J]. Soft Matter, 2015, 11(16): 3159-3164.
- [26] Tran T S, Park S J, Yoo S S, et al. High shear-induced exfoliation of graphite into high quality graphene by Taylor-Couette flow[J]. RSC Advances, 2016, 6(15): 12003-12008.
- [27] Wu H, Zhao W, Chen G. One-pot in situ ball milling preparation of polymer/graphene nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5): 3899-3903.
- [28] Damm C, Nacken T J, Peukert W. Quantitative evaluation of delamination of graphite by wet media milling[J]. Carbon, 2015, 81: 284-294.
- [29] Mao M, Chen S, He P, et al. Facile and economical mass production of graphene dispersions and flakes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(12): 4132-4135.
- [30] 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.
- [31] Liu C, Hu G. Effect of nitric acid treatment on the preparation of graphene sheets by supercritical N,N -dimethylformamide exfoliation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(37): 14310-14314.
- [32] Li L, Xu J, Li G, et al. Preparation of graphene nanosheets by shear-assisted supercritical CO_2 exfoliation[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 78-84.
- [33] Hadi A, Karimi-Sabet J, Moosavian S M A, et al. Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: a response surface methodology approach[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107: 92-105.
- [34] Liu X, Zheng M, Xiao K, et al. Simple, green and high-yield production of single- or few-layer graphene by hydrothermal exfoliation of graphite[J]. Nanoscale, 2014, 6(9): 4598-4603.
- [35] Al-Hazmi F S, Al-Harbi G H, Beall G W, et al. Synthesis and

- structure of high quality graphene prepared via solvothermal exfoliation of intercalated graphite flakes[J]. Superlattices and Microstructures, 2015, 86: 270-274.
- [36] Qian M, Zhou Y S, Gao Y, et al. Production of few-layer graphene through liquid-phase pulsed laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 9092-9095.
- [37] Liang S, Shen Z, Yi M, et al. Effects of processing parameters on massive production of graphene by jet cavitation[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(4): 2686-2694.
- [38] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [39] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [40] Peng L, Xu Z, Liu Z, et al. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide[J]. Nature Communications, 2015(6): 5716-5724.
- [41] Vallés C, Núñez J D, Benito A M, et al. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper[J]. Carbon, 2012, 50: 835-844.
- [42] Pham V H, Hur S H, Kim E J, et al. Highly efficient reduction of graphene oxide using ammonia borane[J]. Chemical Communications, 2013, 49: 6665-6667.
- [43] Yang S, Bruller S, Wu Z S, et al. Organic radical-assisted electrochemical exfoliation for the scalable production of high-quality graphene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(43): 13927-13932.
- [44] Shinde D B, Brenker J, Easton C D, et al. Shear assisted electrochemical exfoliation of graphite to graphene[J]. Langmuir, 2016, 32(14): 3552-3559.
- [45] Wang J, Manga K K, Bao Q, et al. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(23): 8888-8891.
- [46] Janowska I, Chizari K, Ersen O, et al. Microwave synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia[J]. Nano Research, 2010, 3(2): 126-137.
- [47] Wu L, Li W, Li P, et al. Powder, paper and foam of few-layer graphene prepared in high yield by electrochemical intercalation exfoliation of expanded graphite[J]. Small, 2014, 10(7): 1421-1429.
- [48] Shih C J, Vijayaraghavan A, Krishnan R, et al. Bi- and trilayer graphene solutions[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(7): 439-445.
- [49] Lou H, Zhu D, Yuan L, et al. Fabrication of high-concentration aqueous graphene suspensions dispersed by sodium lignosulfonate and its mechanism[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(40): 23221-23230.
- [50] Matsumoto M, Saito Y, Park C, et al. Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine "single-layer" graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(9): 730-736.
- [51] Eigler S. Graphite sulphate—a precursor to graphene[J]. Chemical Communications, 2015, 51(15): 3162-3165.
- [52] Dimiev A M, Ceriotti G, Metzger A, et al. Chemical mass production of graphene nanoplatelets in approximately 100% yield[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 274-279.
- [53] La D D, Bhargava S, Bhosale S V. Improved and a simple approach for mass production of graphene nanoplatelets material[J]. Chemistry Select, 2016, 1(5): 949-952.
- [54] Geng X, Guo Y, Li D, et al. Interlayer catalytic exfoliation realizing scalable production of large-size pristine few-layer graphene[J]. Scientific Reports, 2013(3): 1134-1139.
- [55] Lin S, Dong L, Zhang J, et al. Room-temperature intercalation and # 1000-fold chemical expansion for scalable preparation of high quality graphene[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(7): 2138-2146.

收稿日期: 2017-01-24

修稿日期: 2018-01-22

2018(第十七届)中国国际化工展览会将在上海隆重开幕

中国国际化工展由中国石油和化学工业联合会主办,中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办,自1992年创办以来,已成功举办了16届,现已成为国内外石油和化工界影响力较高的行业品牌展会。本届展会规模庞大,展出内容丰富,聚焦行业热点,引领行业方向,将于2018年9月19~21日展览亮相上海新国际博览中心E5、E6、E7、N1、N2、N3、N4、N5等8个展馆,展出规模达10万m²,是目前石油和化工行业高水准、大规模、展贸结合的国际盛会。

本届展会主题是“智慧化工——创新引领未来”,围绕我国石油和化工行业“十三五”规划发展思路与重点,展示最新的产品与理念,开展贸易洽谈、技术交流、经济合作、信息发布、专题会议等系列活动。展会同期召开“2018国际智慧化工大会”,业内企业家、专家、学者将聚集上海共谋行业发展大计。展会以“形式创新、服务创新”为宗旨,

整合石油化工、橡胶与轮胎、胶粘与密封剂、定制化学品、工业与环保、水处理与造纸化学品等行业优质展会,集中优势资源全新打造一年一度的化工行业国际盛会。展品范围涵盖基础化学品及原料、精细与专用化学品、工业水处理化学品、橡胶与轮胎、化工新材料、化工品储运与包装、石油化工及新能源、化工器械及成套设备、化工新产品与新技术成果等。

欢迎广大石油、石化、化工、环保等行业的生产企业、贸易公司、科研院所及相关行业企业报名参展。目前尚有少量展位,欲购从速,先到先选,并可享受展前预览、网上宣传、市场推广、新闻发布等展前宣传活动。

2018化工展组委会办公室电话/传真:010-64419605

联系人:王东升 手机 13701182864

QQ:2292921920 E-mail:wangds@cncic.cn