

# 高浓度石墨烯水分散液的制备与表征

Preparation and characterization of high concentration  
graphene aqueous dispersion

王 晨, 燕绍九, 南文争, 王继贤, 彭思侃

(中国航发北京航空材料研究院 石墨烯及应用研究中心, 北京 100095)

WANG Chen, YAN Shao-jiu, NAN Wen-zheng,

WANG Ji-xian, PENG Si-kan

(Research Center of Graphene Applications, AECC Beijing Institute  
of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 利用高压均质液相剥离法, 以鳞片石墨为原料, 水为介质, 制备高浓度石墨烯水分散液。采用紫外可见光谱研究表明活性剂浓度、高压均质压力和循环次数对石墨烯水分散液浓度  $C_G$  的影响。通过拉曼光谱、扫描电镜、透射电镜、激光粒度仪分析水分散液中石墨烯的结构和形貌。结果表明: 通过调节各工艺参数, 获得了浓度为  $324.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的石墨烯水分散液, 所得浓度是超声液相剥离法的 10 倍; 石墨烯水分散液中石墨烯缺陷少、厚度薄、片径大, 具有良好的品质; 将所得石墨烯分散液制备石墨烯自支撑膜, 其电导率可达  $3.2 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

**关键词:** 鳞片石墨; 高压均质液相剥离; 石墨烯水分散液; 高浓度

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000478

**中图分类号:** TQ127.1<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)04-0056-08

**Abstract:** The high concentration graphene aqueous dispersion was obtained by high-pressure homogenization liquid phase exfoliation (HPH-LPE) of flake graphite in water. The effect of surfactant concentration, HPH pressure and cycle number on the concentration of graphene dispersion  $C_G$  was studied by UV-Vis spectra. The structure and morphology of graphene were analyzed by Roman spectra, SEM and TEM. The results indicate that  $C_G$  is obtained up to  $324.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  for the first time by the parameters optimization, which is 10 times higher than that obtained by sonication; graphene obtained has few defects, thin thickness and large size, indicating the good quality of graphene production; the conductivity of free-standing film prepared by the obtained graphene dispersion can reach  $3.2 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**Key words:** flake graphite; high-pressure homogenization liquid phase exfoliation; graphene aqueous dispersion; high concentration

作为目前最为理想的二维材料, 石墨烯具有优异的力学、电学、光学和热学性能, 有望引发从结构材料到功能材料领域广泛的材料革命<sup>[1-7]</sup>。为了实现石墨烯的工程应用, 自 2004 年英国物理学家首次通过机械剥离法制备出石墨烯<sup>[8]</sup>以来, 在过去的十几年中, 人们不断探索低成本、大规模生产石墨烯的方法<sup>[9-11]</sup>。目前, 有望实现石墨烯大规模生产的方法主要有 2 种: 基底原位化学生长法<sup>[12]</sup>和天然石墨液相剥离法<sup>[13]</sup>。第一种方法如化学气相沉积法虽能获得缺陷少、单原子层的大尺寸石墨烯薄膜, 但是该方法耗能、耗时, 石墨烯的转移过程复杂、成本较高、大规模生产难度较大。相比较而言, 天然石墨的液相剥离 (liquid phase

exfoliation, LPE) 法具有多个优点: (1) 可直接利用天然石墨, 成本低; (2) 石墨烯无须转移, 操作简单; (3) 所得石墨烯分散液可用来制备石墨烯复合材料和膜材料, 如薄膜晶体管和透明导电电极等<sup>[14-15]</sup>; (4) 可实现技术多 (如超声<sup>[16-18]</sup>、高压均质<sup>[19-20]</sup>等)。因此, LPE 法更具有低成本、大规模生产石墨烯的可能。对比石墨烯的剥离技术发现, 传统技术如超声等生产效率低, 所得石墨烯分散液浓度低 ( $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>、生产周期长<sup>[16-18]</sup>, 石墨烯晶体结构破坏严重。高压均质 (high-pressure homogenization, HPH) 是石墨烯液相剥离制备的新技术, 指在增压机构的作用下, 高压溶液快速通过均质阀, 石墨同时受到高速剪切、空穴效应和

对流冲击 3 种作用达到快速剥离的效果<sup>[19-20]</sup>。通过高压均质液相剥离(HPH-LPE)法所得石墨烯分散液浓度高( $223\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、处理时间短、石墨烯晶体结构破坏小。

目前,通过 LPE 法制备石墨烯所用溶剂均为 NMP 等高沸点有机溶剂<sup>[16-20]</sup>,此类溶剂虽然能够提高石墨烯分散液的浓度,但将对产品 and 环境带来不可避免的影响:(1)有机溶剂价格高,增加生产成本;(2)需要经过复杂的后处理过程去除有机溶剂,增加了设备和工艺的复杂性;(3)溶剂残留易给后续石墨烯产品带来质量问题;(4)产品无法在生物、医学等领域使用;(5)污染环境。以水为介质则可以克服上述问题,实现低成本、绿色环保、大规模石墨烯的生产,并扩大石墨烯的应用领域。然而,石墨本身的疏水性增大了其在水中剥离和稳定分散的难度,虽然 Coleman 等通过低功率超声液相剥离(low power sonication-liquid phase exfoliation, LPS-LPE)法实现了石墨在水中的剥离(超声时间 $>100\text{h}$ ,离心转速 $5000\text{r/min}$ ),但所得石墨烯水分散液的浓度仅为 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[16]</sup>。

鉴于 HPH-LPE 法在有机溶剂中对石墨烯剥离的高效性,本工作开创性地进行了环保高效的 HPH-LPE 法水系石墨烯剥离制备的研究。采用 HPH-LPE 法,以水为介质,鳞片石墨为原料,在表面活性剂的作用下制备高浓度石墨烯水分散液。系统地开展了工艺参数优化研究,分析影响石墨烯水分散液浓度和石墨烯品质的关键因素。对所得石墨烯水分散液进行表征发现,石墨得到了充分的剥离,所得石墨烯水分散液可制备成具有良好柔韧性和导电性的自支撑膜,有望实现在电子、储能等领域中的应用。

## 1 实验材料与方法

实验所用鳞片石墨购自青岛聚和三杰石墨新材料有限公司,纯度 $>99.5\%$ 。表面活性剂脱氧胆酸钠(NaDC)购自 Sigma Aldrich 公司。所有原料在使用前均未经进一步纯化。超纯水(以下简称为水)由 Millipore 纯水仪制备(电阻率不低于 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

石墨烯的剥离:将 NaDC 在水中溶解,浓度为 $0.1 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了获得最高浓度的石墨烯水分散液,选取 1 个较高的石墨初始投料浓度( $5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),当 NaDC 充分溶解后,加入石墨低速搅拌 1h,然后通过高压均质机(Panda PLUS 2000)进行剥离,剥离过程如图 1 所示,循环次数 $N_{\text{HPH}}$ 为 1~6,压力 $P_{\text{HPH}}$ 为 25~120MPa。最后,将高压均质后的悬浮液离心,时间 15min,转速 $5000\text{r/min}$ 。离

心结束后,用移液枪将上层清液(石墨烯水分散液)取出备用。

石墨烯自支撑膜的制备:将一定体积的石墨烯水分散液,通过真空抽滤沉积在多孔铝膜上(Milli-pore, 孔径 $0.02\mu\text{m}$ ,滤膜直径 $47\text{mm}$ ),然后在 $70^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 24h 取出,脱去铝膜衬底即为石墨烯自支撑膜。

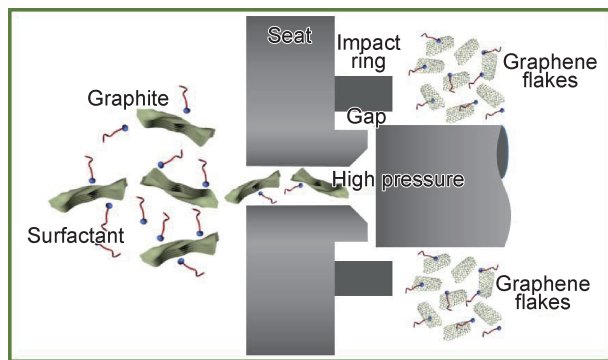


图 1 石墨烯水分散液的 HPH-LPE 法制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of graphene aqueous dispersion with HPH-LPE method

通过紫外可见分光光度计(Hitachi U-2800)对得到的石墨烯水分散液的浓度 $C_G$ 进行分析,扫描范围为 $300 \sim 800\text{nm}$ ;采用冷场发射扫描电镜(Hitachi S4800,加速电压 $20\text{kV}$ )、高分辨透射电镜(FEI Tecnai G2 F30,加速电压 $300\text{kV}$ )和激光粒度仪(Bettersize 2000)对石墨烯的形貌进行表征;通过拉曼光谱仪(LabRAM HR800)对石墨烯的晶体缺陷进行分析,扫描范围为 $500 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ ;石墨烯自支撑膜的电导率通过 PPMS 综合物性测量系统(Quantum Design Model-9)测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 高浓度石墨烯水分散液的制备

以水代替有机溶剂为介质,通过 HPH-LPE 法制备石墨烯水分散液。为克服石墨本身的疏水性,加入表面活性剂以促进水对石墨和石墨烯的润湿<sup>[21]</sup>,增强剥离和分散效果。图 2 为压力 $40\text{MPa}$ 、循环次数为 6 时所得石墨烯水分散液的光学照片和石墨烯的 SEM 照片。石墨烯水分散液均匀、稳定,无大颗粒和沉降现象出现,石墨烯厚度明显变薄,说明石墨得到了充分剥离。

为了获得高浓度的石墨烯水分散液,需要对剥离过程中的工艺参数进行系统研究,如图 3 所示。在 $C_{G,i}$ 固定的情况下,影响 $C_G$ 的主要工艺参数为 NaDC

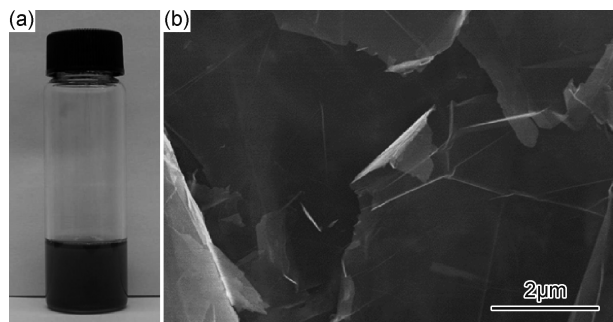


图2 石墨烯水分散液的光学照片(a)及石墨烯的SEM图(b)

( $P_{\text{HPH}}=40\text{MPa}$ ,  $N_{\text{HPH}}=6$ )

Fig. 2 OM image of graphene aqueous dispersion(a) and SEM image of graphene(b) ( $P_{\text{HPH}}=40\text{MPa}$ ,  $N_{\text{HPH}}=6$ )

的浓度  $C_{\text{NaDC}}$ ,  $P_{\text{HPH}}$  和  $N_{\text{HPH}}$ 。离心处理后,将所得石墨烯水分散液进行 UV-Vis 分析,测试 660nm 波长处的吸光度值即可得到各分散液的浓度。由 Lambert-Beer 定律可知,吸光度  $A$  的强弱和石墨烯水分散液的浓度成正比,吸光度  $A=\alpha_{\text{G}}C_{\text{G}}l^{[16-18]}$ ,其中  $\alpha_{\text{G}}$  为吸收因子, $l$  为光程。经过对不同  $P_{\text{HPH}}$  和  $N_{\text{HPH}}$  下标准溶液的测定,测得  $\alpha_{\text{G}}=(5462\pm28)\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ,如图 3(a) 所示。

NaDC 能够促进石墨烯的剥离,而且在较低浓度下也可以发挥良好的作用<sup>[22]</sup>,因此本工作选取 NaDC 作为表面活性剂以促进石墨烯在水中的剥离和分散。为了提高所得结果的可靠性和适用性,分别选取最低和最高循环次数,测试 40~120MPa 范围内  $C_{\text{G}}$  和  $C_{\text{NaDC}}$  的对应关系,结果如图 3(b) 所示。可以看出,不同  $N_{\text{HPH}}$  和  $P_{\text{HPH}}$  下,  $C_{\text{G}}$  均随  $C_{\text{NaDC}}$  的增大先升高后降低,在  $C_{\text{NaDC}}=2.5\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时出现最高值。因此,为了获得更高浓度的石墨烯水分散液,在以下实验中  $C_{\text{NaDC}}$  均固定为  $2.5\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

除  $C_{\text{NaDC}}$  外,  $N_{\text{HPH}}$  和  $P_{\text{HPH}}$  对  $C_{\text{G}}$  也具有较大的影响。如图 3(c) 所示,在测试压力范围内,  $C_{\text{G}}$  均随  $N_{\text{HPH}}$  的增加而增大。不难理解,高压均质过程中物料流速较快,每次循环在均质腔内停留时间较短,剥离不够充分。当  $N_{\text{HPH}}$  增加时,物料能够得到更加均匀和充分的剥离,石墨烯数量越多  $C_{\text{G}}$  越高。但是,由于每次循环物料均要受到剧烈剪切、空化和冲撞作用,  $N_{\text{HPH}}$  的增加势必会对石墨烯晶体结构产生一定的破坏。从前人以有机溶剂为介质通过 HPH-LPE 法制备石墨烯的工作中可以发现<sup>[19-20]</sup>,当  $N_{\text{HPH}}$  增加时,石墨烯的缺陷随之增多。本工作中,由于  $N_{\text{HPH}}>4$  时石墨烯开始出现较为明显的缺陷,因此,为了得到晶体结构较为完整的石墨烯,除特殊说明外,选定  $N_{\text{HPH}}=4$ 。除  $N_{\text{HPH}}$  外,  $C_{\text{G}}$  随  $P_{\text{HPH}}$  的增大也呈现出明显升高的趋势,并在

$P_{\text{HPH}}=100\text{MPa}$  时达到最高值  $324.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当  $P_{\text{HPH}}$  由 100MPa 增大到 120MPa 时,  $C_{\text{G}}$  反而有所下降。Yi 等<sup>[23]</sup>通过计算流体动力学模拟研究了高压微通道流体的流动并发现,石墨的剥离是雷诺切应力、空化作用和颗粒之间相互冲撞共同作用的结果。Gothsch 等<sup>[24]</sup>通过显微粒子成像测速的方法研究高压微通道流体,发现即使在 5MPa 的压力下也会产生空化作用,而且随压力的增加而增大。显然,高压均质作用与此相似,在高压均质剥离过程中,  $P_{\text{HPH}}$  的增加造成雷诺切应力、空化作用和颗粒之间相互冲撞作用的增强,所以  $C_{\text{G}}$  随  $P_{\text{HPH}}$  的增加而增大。但是,当  $P_{\text{HPH}}$  继续增大到 120MPa 时,  $C_{\text{G}}$  反而下降。对此认为,在剥离过程中压力过高造成了颗粒的团聚,因此在相同的离心速率下分散液中石墨烯数量减少,使得  $C_{\text{G}}$  降低。对不同压力所得石墨烯的片径  $S_{\text{G}}$  分布 (flake size distribution, FSD) 进行了表征,结果如图 3(d) 所示。  $P_{\text{HPH}}=120\text{MPa}$  时石墨烯最大片径约为  $3.0\mu\text{m}$ ,而其他压力下石墨烯最大片径约为  $20\mu\text{m}$ 。可以发现,若限定石墨烯片径上限为  $3.0\mu\text{m}$ ,则和预期一致,  $C_{\text{G}}$  随压力的增加而增大,并于 120MPa 时取得最高值。该结果说明 120MPa 时所得分散液中多为片径较小的石墨烯,和其他各组相比,片径范围在  $3.0\sim20\mu\text{m}$  的石墨烯大量缺失,此片径范围内的石墨烯可能在过高的压力下发生了团聚,形成了大颗粒并在离心过程中被去除,因此  $C_{\text{G}}$  降低。表面活性剂在石墨和石墨烯表面吸附可以促进石墨的剥离和已剥离石墨烯的分散,而表面活性剂尤其是离子表面活性剂在固/液界面的吸附随温度升高而降低,甚至出现解吸附行为<sup>[25-26]</sup>,导致颗粒的团聚,这一现象已在表面活性剂辅助碳纳米管的分散中得到证实<sup>[27-28]</sup>。相似地,高压均质剥离制备石墨烯的过程中,压力的增加造成循环温升  $T_{\text{i}}$  的不断提高(图 3(e)),NaDC 极有可能出现吸附量减小或者解吸附行为,从而导致石墨的团聚或者石墨烯的重新堆叠,最终形成大颗粒而被去除。在压力分别为 100MPa 和 120MPa 的剥离过程中,将每次循环处理后的物料均经过充分冷却降温至  $20^{\circ}\text{C}$ ,保证每次循环处理时物料的最高温度不高于  $60^{\circ}\text{C}$ ,以不经过冷却降温处理的分散液浓度作为参照,结果如图 3(f) 所示。可以看出,对于 100MPa 和 120MPa 所得石墨烯水分散液,当循环过程中增加冷却降温处理后,最终所得  $C_{\text{G}}$  均有所增大,说明温度的升高能够导致  $C_{\text{G}}$  的下降。不难发现,120MPa 下增加冷却降温处理与未经过冷却降温处理所得石墨烯分散液的浓度差远高于 100MPa 下所得石墨烯分散液的浓度差,从而说明循环过程温度升高确实是造成颗粒团聚并导致 120MPa

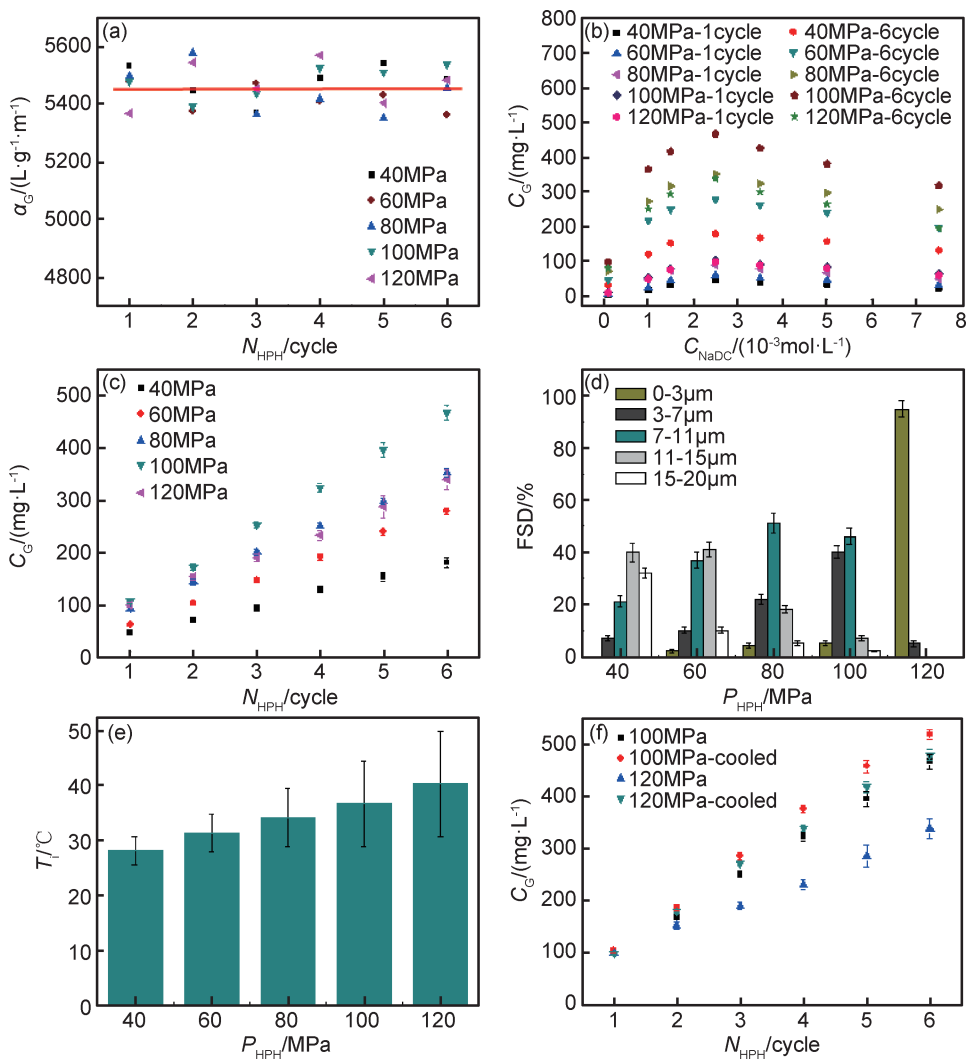


图3 石墨烯水分散液制备工艺参数 (a) $\alpha_G$ 随 $N_{HPH}$ 的变化;(b) $C_G$ 随 $C_{NaDC}$ 的变化;  
(c) $C_G$ 随 $N_{HPH}$ 的变化;(d)石墨烯的片径分布;(e) $P_{HPH}$ 对 $T_i$ 的影响;(f)冷却降温对 $C_G$ 的影响  
Fig. 3 Parameters in the preparation of graphene aqueous dispersion (a) $\alpha_G$  as a function of  $N_{HPH}$ ;  
(b) $C_G$  as a function of  $C_{NaDC}$ ; (c) $C_G$  as a function of  $N_{HPH}$ ; (d) graphene flake size distribution;  
(e)  $T_i$  as a function of  $P_{HPH}$ ; (f)  $C_G$  as a function of temperature after cooled

时  $C_G$  下降的重要原因之一。此外,高压均质剥离过程中颗粒之间相互冲击碰撞的概率和强度也随压力的增大而增加,因此除温升以外,过高压力造成的颗粒之间的过多、过强冲撞作用也可能是团聚现象的另外一个重要原因<sup>[20]</sup>。

通过以上测试分析可知, $C_{NaDC}=2.5\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $P_{HPH}=100\text{ MPa}$ , $N_{HPH}=4$  时,可以得到浓度为 $324.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的石墨烯水分散液。与其他方法制备的石墨烯水分散液浓度相比(表 1),本工作制备的石墨烯水分散液浓度显著提高。通过对工艺参数的精确调控,所得石墨烯水分散液的浓度可以和高沸点有机溶剂为介质时相媲美,甚至有所超越,为摆脱有机溶剂的使用以真正实现以水为介质的低成本、绿色环保、大规模石墨烯的制备奠定坚实基础。

### 2.2 石墨烯的剥离品质

高压均质剥离过程中,石墨受到强烈的剪切力、空化和冲撞作用,因此所得石墨烯片径较石墨显著减小(图 4),经过充分剥离后( $P_{HPH}=100\text{ MPa}$ ),石墨烯平均片径降至 $7.6\mu\text{m}$ (图 5)。所得石墨烯片径大小和原料石墨的片径以及高压均质的压力和次数有关,可在实际应用中进行调整。

长时间或者剧烈超声易对石墨烯的晶体结构造成影响<sup>[16-18,29]</sup>。在通过 HPH-LPE 法制备石墨烯时,物料在均质阀停留时间非常短暂( $<1\text{ s}$ ),因此降低了对石墨烯晶体结构的破坏<sup>[25]</sup>。将  $P_{HPH}=100\text{ MPa}$  不同循环次数得到的石墨烯进行拉曼光谱分析并对其缺陷进行表征(图 6(a))。拉曼光谱中,D 峰代表的是石墨烯中  $\text{sp}^2$  杂化碳原子环的环呼吸振动及碳晶格的缺陷

表 1 不同方法制备的石墨烯分散液浓度和质量

Table 1  $C_G$  and the quality of graphene aqueous dispersion prepared by different methods

Method	Solvent	$N_{\text{HPH}}/\text{cycle}$	Time/h	$C_G/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	FSD/%		$S_G/\mu\text{m}$
					Monolayer	$\leq 5$ layers	
HPH-LPE	Water	4		324.3	16	85	7.6
	NMP-water <sup>[20]</sup>	6		223	0.5	$\approx 89$	$\leq 0.4$
	DMF <sup>[19]</sup>		0.17	84			
LPS-LPE	NMP <sup>[17]</sup>		140	130	10		$\approx 1$
	Chloroform <sup>[18]</sup>		48	70	10	$\approx 78$	0.84
	Acetone <sup>[18]</sup>		48	10			
	Isopropanol <sup>[18]</sup>		48	70	5	$\approx 80$	1.1
	Water <sup>[16]</sup>		$>24$	30	19		0.5

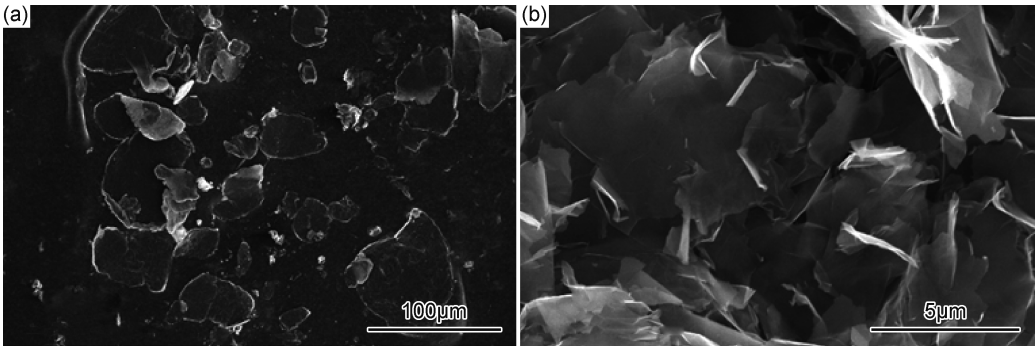


图 4 鳞片石墨(a)及石墨烯(b)的 SEM 图( $P_{\text{HPH}}=100\text{MPa}$ )  
Fig. 4 SEM images of flake graphite(a) and graphene(b) ( $P_{\text{HPH}}=100\text{MPa}$ )

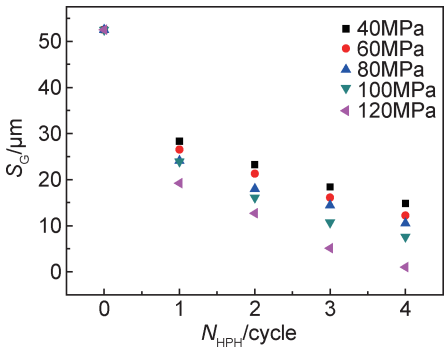


图 5 不同压力时石墨烯片径  $S_G$  随  $N_{\text{HPH}}$  的变化  
Fig. 5  $S_G$  as a function of  $N_{\text{HPH}}$  with different applied pressures

和有序化,D 峰的强度和样品中的缺陷成正比。石墨和高质量石墨烯的 D 峰一般较弱,若 D 峰明显,则说明缺陷较多<sup>[16-18,20,30]</sup>。和原料石墨相似, $N_{\text{HPH}}=1\sim 4$  时所得石墨烯的 D 峰强度均较弱,说明产品缺陷较少。当  $N_{\text{HPH}}>4$  时,D 峰强度随  $N_{\text{HPH}}$  的增加逐渐增强,意味着石墨烯缺陷的增加。相似地,低压下循环次数的增加也使得石墨烯出现缺陷(图 6(b)),说明即使循环次数较少,但多次高速剪切、空化和冲撞作用也可能对石墨烯晶体结构造成破坏,这也是本工作选择  $N_{\text{HPH}}=4$  的主要原因。

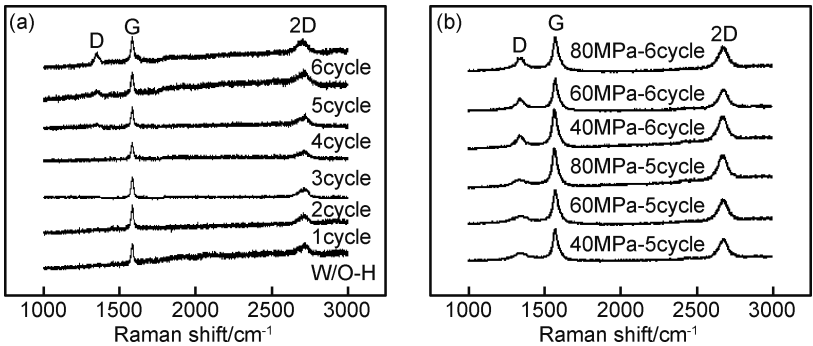


图 6 石墨烯的拉曼光谱图 (a) $P_{\text{HPH}}=100\text{MPa}$  不同循环次数;(b) $P_{\text{HPH}}=40,60,80\text{MPa}$   
Fig. 6 Raman spectra of graphene  
(a) $P_{\text{HPH}}=100\text{MPa}$  with different cycle numbers;(b) $P_{\text{HPH}}=40,60,80\text{MPa}$



图 7 为  $P_{\text{HPH}}=100\text{MPa}$  时所得石墨烯的 TEM 照片。可知,石墨得到了充分的剥离(图 7(a)),所得石墨烯具有均匀的高透明度,说明其厚度较薄。可以看出,石墨烯具有整齐清晰的边缘,通过高分辨 TEM 可以清楚辨认出石墨烯的层数  $L_G$ (图 7(b)~(d))。通过对超过 100 片石墨烯的层数进行统计,得出了不同

层数的分布比例  $R$ (图 8)。其中单层石墨烯的比例为 16%,5 层及以下比例为 85%。与以混合溶剂为介质通过 HPH-LPE 法剥离所得结果相对比,单层石墨烯比例提高 30 倍以上。 $P_{\text{HPH}}$  的提高以及对表面活性剂种类和浓度的选择、控制是获得高的单层石墨烯比例的主要原因。

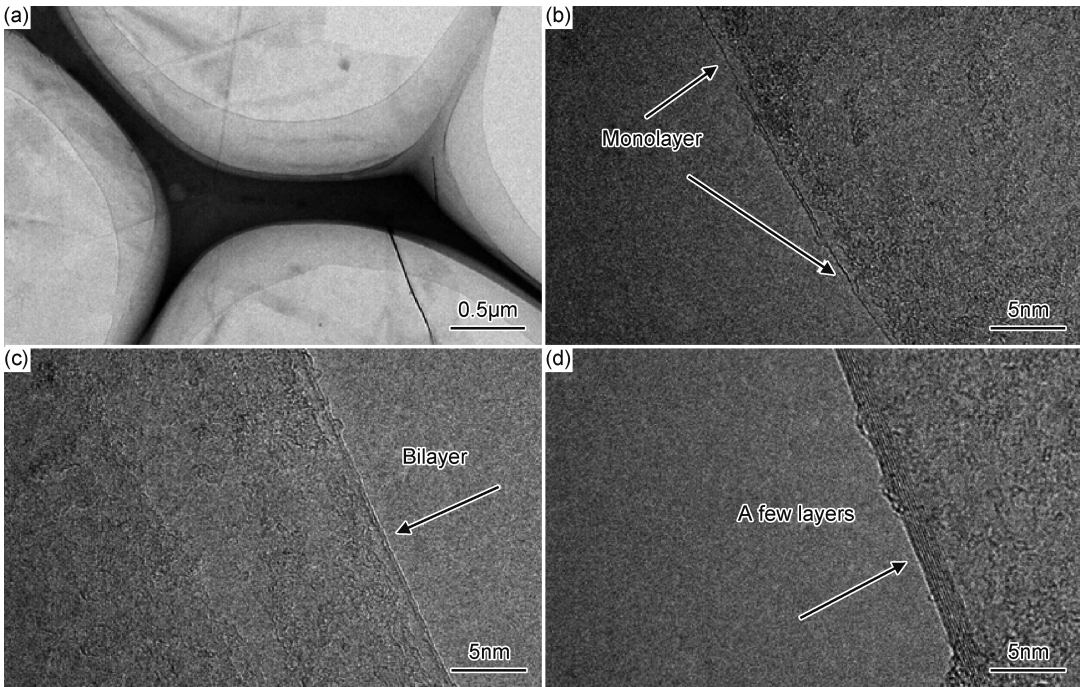


图 7 石墨烯(a),单层石墨烯(b),双层石墨烯(c)和少层石墨烯(d)的 TEM 照片  
Fig. 7 TEM images of graphene(a), monolayer graphene(b), bilayer graphene(c) and a few layers graphene(d)

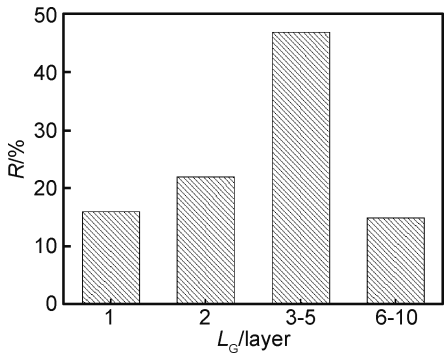


图 8 石墨烯不同层数的分布

Fig. 8 Distributions of graphene layer numbers

将所得最高浓度的石墨烯水分散液在样品瓶中静置 1~4 周,考察沉降现象和重新离心后上清液浓度的变化,结果如图 9 所示。随着静置时间  $t_s$  的增加,分散液开始出现沉降现象,但沉降现象并不明显,仍可保持较高的分散浓度,静置 1 个月后,分散液开始出现分层现象,但经重新离心后浓度仍可达到  $230.4\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

说明石墨烯水分散液具有良好的稳定性。  
从以上结果可以看出,通过 HPH-LPE 法可以制备高浓度的石墨烯水分散液,并且所得石墨烯具有较高的质量,有利于推进其在电子、储能、涂料、生物传感、医疗器械等各个领域中的应用。

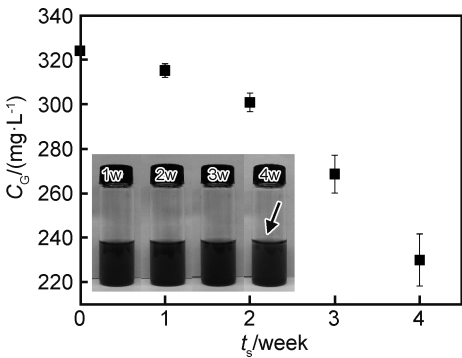


图 9  $C_G$  随静置时间的变化(内置图为不同静置时间的石墨烯水分散液图)

Fig. 9  $C_G$  as a function of standing time(inset image: graphene aqueous dispersion with different standing time)

2.3 石墨烯自支撑膜

通过真空抽滤法快速制备结构均匀的石墨烯自支撑膜,如图 10(a)所示,所得自支撑膜具有闪亮的金属光泽。从图 10(b)中横断面的 SEM 照片可以看出,该膜具有清晰且均匀的层次结构(厚度为 10~100 $\mu\text{m}$ ,去除 NaDC 后密度为 450~800 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,孔隙率 30%~50%),石墨烯在膜中良好的分散和铺展,说明自支撑膜在制备的过程中,石墨烯并没有发生团聚和重新堆叠的现象,再次证明了分散液良好的稳定性。同时由于上述两方面的优势,石墨烯可以充分发挥本

身优异的力学性能,使得自支撑膜具有良好的强度和柔韧性,可轻微弯折而不断裂(图 10(a))。除此之外,由于石墨烯本身良好的质量,因此所得膜材料还具有 良好的导电性。对自支撑膜进行热处理(500 $^{\circ}\text{C}$ , 2h,  $\text{Ar}/\text{H}_2$ )除掉表面活性剂后的直流电导率进行表征,其电导率为 $(3.2\pm0.2)\times10^4\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ,分别为超声法和氧化还原法制备的石墨烯自支撑膜电导率 $((1.8\pm0.2)\times10^4,0.7\times10^4\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$ 的 1.8 倍和 4.6 倍<sup>[17,31]</sup>。通过高浓度石墨烯水分散液制备了具有良好柔韧性和导电性的石墨烯自支撑膜,为其在电子、储能等领域的应用

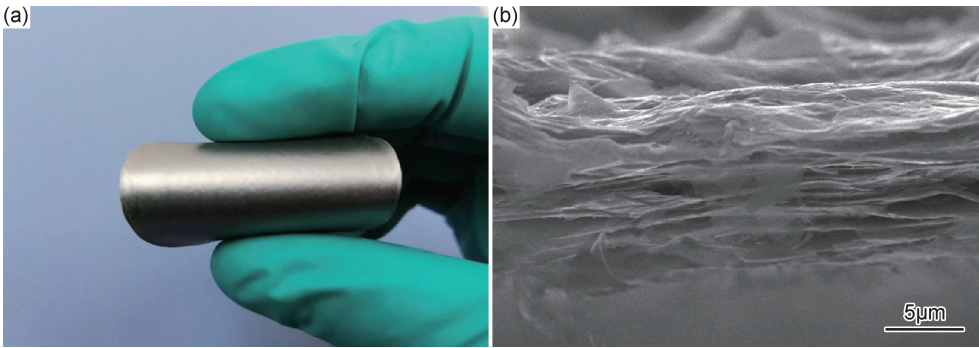


图 10 石墨烯自支撑膜的光学照片(a)及自支撑膜裂缝横断面 SEM 图(b)

Fig. 10 OM image of free-standing graphene film(a) and SEM image of the cross section of a crack on the free-standing film(b)

奠定了基础。

3 结论

- (1)以鳞片石墨为原料,水为介质,NaDC 为表面活性剂,通过 HPH-LPE 法实现了高浓度石墨烯水分散液的制备,优化各工艺参数可将所得石墨烯水分散液的浓度提高至 324.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (2)所得石墨烯缺陷少、片径大(7.6 $\mu\text{m}$ )、单层率高(16%),具有较高的品质。石墨烯水分散液具有良好的稳定性,静置 1 个月后浓度仍可达 230.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (3)通过 HPH-LPE 法制备的高浓度石墨烯水分散液可以制备结构均匀的石墨烯自支撑膜,石墨烯在膜中良好的分散和铺展,保证了自支撑膜良好的柔韧性和导电性。

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] BOLOTIN K I,SIKES K J,JIANG Z,et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communication, 2008,146(9/10):351-355.  
[3] BUNCH J S,VERBRIDGE S S,ALDEN J S,et al. Impermeable

atomic membranes from graphene sheets[J]. Nano Letter,2008,8 (8):2458-2462.  
[4] BALANDIN A A,GHOSH S,BAO W,et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letter,2008,8 (3):902-907.  
[5] PENG S K,YAN S J,WANG N,et al. Fluorinated graphene/sulfur hybrid cathode for high energy and high power density lithium primary batteries[J]. RSC Advances,2018,8(23):12701-12707.  
[6] 南文争,燕绍九,彭思侃,等. 磷酸铁锂/石墨烯复合材料的合成及电化学性能[J]. 材料工程,2018,46(4):43-50.  
NAN W Z,YAN S J,PENG S K,et al. Synthesis and performance of  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ /graphene composite[J]. Journal of Materials Engineering,2018,46(4):43-50.  
[7] 燕绍九,杨程,洪起虎,等. 石墨烯增强铝基纳米复合材料的研究[J]. 材料工程,2014(4):1-6.  
YAN S J,YANG C,HONG Q H,et al. Research of graphene-reinforced aluminum matrix nanocomposites[J]. Journal of Materials Engineering,2014(4):1-6.  
[8] GEIM A K,NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials,2007,6(3):183-191.  
[9] PARK S,AN J H,JUNG I W,et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents [J]. Nano Letter,2009,9(4):1593-1597.  
[10] HUANG H,CHEN W,CHEN S,et al. Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) [J]. ACS Nano, 2008, 2 (12):2513-2518.

- [11] GÜNTHERE S, DÄNHARDT S, WANG B, et al. Single terrace growth of graphene on a metal surface[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(5):1895-1900.
- [12] REINA A, JIA X, HO J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letter*, 2009, 9(1):30-35.
- [13] HERNANDEZ Y, NICOLSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9):563-568.
- [14] WATCHAROTONE S, DIKIN D A, STANKOVICH S, et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors[J]. *Nano Letter*, 2007, 7(7):1888-1892.
- [15] CHEN S Q, CHEN M J, QIU L Z. Organic thin-film transistor based on graphene electrodes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals & Displays*, 2012, 27(5):595-598.
- [16] LOTYA M, KING P J, KHAN U, et al. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6):3155-3162.
- [17] KHAN U, O'NEILL A, LOTYA M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. *Small*, 2010, 6(7):864-871.
- [18] O'NEILL A, KHAN U, NIRMALRAJ P N, et al. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13):5422-5428.
- [19] SHANG J, XUE F, DING E. Facile fabrication of few-layer graphene and graphite nanosheets by high pressure homogenization[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51:15811-15814.
- [20] NADCKEEN T J, DAMM C, WALER J. Delamination of graphite in a high pressure homogenizer[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71):57328-57338.
- [21] WANG S, ZHANG Y, ABIDI N, et al. Wettability and surface free energy of graphene films[J]. *Langmuir*, 2009, 25(18):11078-11081.
- [22] TEXTER J. Graphene dispersions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(2):163-174.
- [23] YI M, SHEN Z, ZHANG X. Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2013, 46(2):25301.
- [24] GOTHSCHE T, SCHILCHER C, RICHTER C. High-pressure microfluidic systems (HPMS): flow and cavitation measurements in supported silicon microsystems[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015, 18(1):1-10.
- [25] SOMASUNDARAN P, HEALY T W, FUERSTENAU D W. Surfactant adsorption at the solid-liquid interface-dependence of mechanism on chain length[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(12):3562-3566.
- [26] ZHU B, GU T. Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1991, 37(1/2):1-32.
- [27] STRANO S M, 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 and Nanotechnology*, 2003, 3(1/2):81-86.
- [28] KUMAR P, PANI B, BATRA H, et al. The influence of different surfactants on the dispersion behavior of single wall carbon nanotube (SWNT) [J]. *International Journal of Engineering Technology and Sciences*, 2014, 5(2):16-21.
- [29] ARAO Y, KUBOUCHI M. High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication[J]. *Carbon*, 2015, 95:802-808.
- [30] TANG B, HU G, ARAO Y, et al. Raman spectroscopic characterization of graphene[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2010, 45(1):369-407.
- [31] CHEN H, MULLER M B, GILMORE K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18):3557-3561.

基金项目:中国航发航材院石墨烯专项基金项目(GR150308)

收稿日期:2018-04-27;修订日期:2019-01-10

通讯作者:燕绍九(1980—),男,研究员,博士,主要从事纳米材料、磁性材料及石墨烯应用方面的研究工作,联系地址:北京市 81 信箱 72 分箱(100095),E-mail:shaojiuyan@126.com

(本文责编:王 晶)