

特约稿

直接液相剥离法制备无缺陷石墨烯

石梦燕, 张晓凤, 王孝英, 王文珠, 蒋晓青

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 石墨烯优良的物理和化学性能,使它日益得到广泛的关注. 如何获得高质量高产量的石墨烯对石墨烯未来的开发和应用至关重要. 直接液相剥离法制备石墨烯是一种有望实现高质量石墨烯量产化的方法. 该方法是在一定介质中通过超声手段将石墨烯晶体从石墨中剥离出来,形成胶体溶液,从而得到石墨烯. 通过剥离介质(溶剂及辅助试剂)的筛选可以有效地提高石墨烯的剥离效率. 本文主要介绍近年来液相剥离法制备石墨烯的研究进展,讨论了在不同的剥离介质、剥离条件下制得的石墨烯的质量和产量. 旨在为未来液相剥离法制备石墨烯的发展提供参考,开发更加有效的剥离体系,研究能够高效生产高性能石墨烯的新方法.

[关键词] 石墨烯,液相剥离法,制备,综述

[中图分类号] TQ127.1+1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2014)02-0001-07

Direct Liquid-Phase Exfoliation of Graphite to Produce Defect-Free Graphene

Shi Mengyan, Zhang Xiaofeng, Wang Xiaoying, Wang Wenzhu, Jiang Xiaoqing

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Graphene has attracted much attention due to its excellent physical and chemical properties. Development of a method to obtain graphene with high quality and high yield is crucial for the investigation and application of graphene in future. The direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce graphene is a potential method to produce high quality graphene on an industrial scale. The method prepares graphene in some appropriate medium, by using the ultrasonication to exfoliate graphite to form a colloidal solution of graphene. The exfoliation efficiency can be effectively increased by screening the medium (including solvent and auxiliary reagent). In this review, we mainly introduce the recent progress made on the preparation of graphene by direct liquid-phase exfoliation and discuss the qualities and yields of graphene prepared in different mediums or under different conditions, aiming to provide references for the further development of liquid-phase exfoliation of graphite to produce graphene, such as developing more effective exfoliation systems or new methods to prepare high quality graphene more effectively.

Key words: graphene, liquid-phase exfoliation, preparation, review

石墨烯,是一种由 sp^2 杂化的碳原子以六方形格子的形式成键,所形成的碳的二维平面单层结构,是碳的同素异形体. 石墨烯是构建其他维数碳材料的基本单元,当它以包裹、卷绕和堆砌的方式变化时,可以分别形成零维的富勒烯、一维的碳纳米管和三维的石墨. 石墨烯具有良好的电学与光学性能^[1]、力学性能^[2]、热传导性能^[3]以及极高的电荷载流子迁移率^[4],同时还有出色的机械强度和柔韧性^[5]. 石墨烯的这些性质,让它受到众多关注而迅速成为研究的热点. 通过化学修饰处理的石墨烯及其衍生物更是具有特殊功能的材料,可用于晶体管^[6]、液晶装置^[7]、电化学生物传感器^[8,9]、超级电容器、燃料电池、太阳能电池^[10]等等.

在过去的研究过程中,人们通常用机械剥离法^[11]、化学气相沉积法^[12]、外延生长法^[13,14]、氧化还原法^[15]等制备石墨烯. 但是,上述这些方法均无法用来大批量制备无缺陷的高品质石墨烯. 例如,机械剥离法虽然理论上能够制得无缺陷高品质石墨烯,但所得石墨烯的产量却非常有限. 而气相沉积法虽然可用于

收稿日期:2014-02-11.

基金项目:国家自然科学基金(20773066).

通讯联系人:蒋晓青,博士,教授,博士生导师,研究方向:材料物理化学、纳米电化学. E-mail:jiangxiaoping@njnu.edu.cn

制备大面积石墨烯,但是其生产工艺复杂、制备条件苛刻、生产成本低并且石墨烯薄膜的分离和转移工艺更是难度很大,所以这一方法仍有很大的局限性.另外氧化还原法虽然能够实现石墨烯的大规模工业化生产,但是得到的石墨烯存在组成和结构上的缺陷,大大地影响了石墨烯的各种性能^[16],从而使得其在应用领域发展缓慢.所以,发展一种可以大量制备高性能石墨烯的新方法很重要.

2008年,Coleman 研究组发现,在特定的溶剂中,通过超声波剥离可直接制备高品质石墨烯^[17].Coleman 还通过各种方法证实了剥离液中主要存在有单层、少层石墨烯,该石墨烯不含氧化物,并且无结构缺陷.直接液相剥离法使用温和的湿化学方法处理石墨与石墨烯,保持了石墨烯完整的形貌和性能.利用胶体溶液制备高质量高产量的石墨烯,简单廉价,对石墨烯的产业化具有重要的推动作用.

1 液相剥离机理

石墨作为碳的存在形式长期以来就得到广泛的应用,如制作铅笔芯、固体润滑剂等.而石墨烯作为碳的新形态因其独特的优势也已经渐渐应用于纳米材料领域.石墨是由层状结构组成的晶体,每一层由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列,每一个这样的层状结构就是石墨烯.石墨就可以看做是石墨烯层状结构通过范德华力相互粘结起来的,层间距大约为 0.34 nm ^[18].在石墨结构中,单层石墨烯片之间的相互引力相当小,外部机械力即可克服,由于范德华力与分子间距离(r)存在的反比关系($F=1/r^6$),所以扩大石墨层与层之间的距离可以减弱层间力甚至完全消除这种力^[19].当层间距离大于 5 Å 时,范德华力则变为 0 ^[20].这一过程同样可以通过在石墨层间插入分子或原子实现.此步骤叫做石墨插层.经过该步骤处理的石墨,在超声波作用下可轻易分散制得少层石墨烯^[21].

石墨也可以在特定溶液中直接剥离或溶解成为石墨烯,这一过程类似于聚合物在特殊溶液中溶解.液相剥离法的机理可以通过热力学的混合焓理论以及石墨碳层与溶剂分子之间的电子传输作用来说明.对于混合焓理论,Coleman 给出了一个近似的表达式来解释他们的实验结果:表面张力与石墨烯相近的有机溶剂(约 $40\sim 50\text{ mN/m}$)可以作为良好的分散介质^[17].

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \approx \frac{2}{T_{\text{NS}}} (\sqrt{E_{s,s}} - \sqrt{E_{s,g}})^2 \phi_c.$$

上式中 ΔH_{mix} 是混合前后的焓变, V_{mix} 是混合物的体积, T_{NS} 是剥离得石墨烯的厚度, $E_{s,s}$ 和 $E_{s,g}$ 分别为溶剂和石墨烯的表面能, ϕ_c 是溶解的石墨烯的体积分数.利用这一等式理论上可以初步筛选出能够高效剥离石墨的有机试剂,并且在实际实验过程中,很多有效的试剂也证实这一等式的合理性,如苄基苯、NMP、GBL、DMA、NVP、DMF 等,它们的表面能都与石墨烯很相近,能够高效剥离石墨;而像乙醇、丙酮和水等,表面能远远小于石墨烯,剥离效率则不高.

2 已有的剥离体系

原始的石墨粉在特定溶液(有机溶剂、离子溶液、水溶液)中超声波处理可以分散成均匀石墨烯胶体溶液,石墨烯水平尺寸达到几纳米到几十纳米,且多为单层或少层石墨烯.使用不同性质的溶剂对石墨烯的剥离效率的影响也不同.下面介绍常用的几种剥离介质,并对比它们剥离石墨的效率.

2.1 有机溶剂和助剂

在研究制备石墨烯的过程中,有机溶剂是最先用作剥离介质的物质,该想法源于已有的碳纳米管分散溶剂的理论和实验成果^[22],实验证明用来制备碳纳米管的试剂也适用于制备石墨烯.在不同有机溶剂中制备得到的石墨烯的浓度对比表明,要取得良好剥离效果,有机溶剂应该具备特定的表面张力^[17](约 $40\sim 50\text{ mN/m}$)^[23]和适当的 Hansen 溶解度参数^[23].

NMP 是制备石墨烯的代表性有机溶剂,也是运用最广泛的有机剥离介质.不仅仅是因为它有合适的表面张力(41 mN/m)和 Hansen 溶解度参数($18.33\text{ Mpa}^{1/2}$),而且由它制备所得的石墨烯具有良好的稳定性. Coleman 课题组成功地在 NMP 中将石墨剥离为石墨烯(0.01 mg/mL)^[17];将石墨粉在 NMP 中温和超声波处理 30 min ,然后将反应液在 500 r/min 下离心 90 min ,除去没有被剥离的石墨颗粒.随后的透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱、以及石墨烯的 X 射线光电子能谱(XPS)等测试结果均证实了该方法得到的是单层、双层、多层($n<5$)的石墨烯,且制得的石墨烯没有缺陷.

除了常见的有机溶剂外,其他一些特殊的有机溶剂也常用做剥离介质.表1列出了采用一些不同的有机试剂,在一定剥离条件下制得的石墨烯的浓度.

表1 石墨在不同有机纯溶剂中剥离效果的比较

Table 1 The comparison of exfoliation effect of graphite in different pure organic solvents

原料	剥离条件	石墨烯浓度	参考文献
石墨粉+NMP	超声波处理:30 min; 离心:500 r/min,90 min	0.01 mg/mL	17
石墨粉(0.1 mg/mL)+丙醇	超声波处理:320 W,20 min; 离心:4500 r/min,10 min	0.025 mg/mL	24
柔性石墨(microcrystalline Graphite) 或石墨粉(25 mg/mL)+氯磺酸	自然溶解; 离心:5000 r/min,12 h	~2 mg/mL	25
合成层状石墨(microcrystalline synthetic graphite)或膨胀石墨 (expanded graphite)(500 mg)+邻二氯苯(ODCB)(100 mL)	角杯(cup-horn)超声波处理:30 min; 离心:4 400 r/min,30 min	0.02 ~0.03 mg/mL	26
石墨粉(5 mg)+特定的芳香族溶剂(1 mL)	超声波处理:135 W,1 h; 放置5 d	0.05 ~1 mg/mL	27
天然鳞片状石墨(natural flake graphite)或高度有序的热解石墨(HOPG)(50 mg/mL)+C ₆ H ₆ /C ₆ F ₆	超声波处理	50 mg/mL	28
石墨粉(30 mg/mL)丙酮或氯仿	超声波处理:16 W,48 h; 离心:500 ~5 000 r/min,45 min	0.01 ~0.5 mg/mL	29
天然鳞片状石墨(10 mg)+苯乙烯(15 mL)	钛角(Titanium horn)超声波处理: 氩气氛围,0 ℃,50 W,2 h; 离心:1 000 r/min,5 min	~10%	30
石墨粉(120 mg)+甲磺酸(MSA)(60 mL)	超声波处理:2 h; 离心:3 000 r/min,90 min	0.2 mg/mL	31

如果在有机溶剂加入辅助剂,会得到更好的剥离效果.例如在NMP、DMA或环己酮中添加NaOH,混合液经过超声处理1.5 h得到的石墨烯浓度是相同情况下不加NaOH的3倍^[32].XRD分析数据表明,由于NaOH的加入增大了石墨的层间距,从而提高了剥离效率.稳定剂在有机溶剂剥离石墨中也能起到提高剥离效率的作用.一些常见的有机盐如:柠檬酸钠、酒石酸钠、酒石酸钾钠和乙二胺四乙酸钠,在常见有机溶剂如NMP、DMSO和DMF中展现了良好的提高剥离效率的作用^[33].仅仅通过常温超声2 h,剥离效率就明显提高,石墨烯浓度达到近1 mg/mL,得到的石墨烯性能优越,没有缺陷.表2列出了某些辅助剂在有机溶液体系中制得的石墨烯浓度.

表2 石墨在不同的有机溶剂/辅助剂混合体系中剥离效果的比较

Table 2 The comparison of exfoliation effect of graphite in different organic solvent/assistant systems

原料	剥离条件	石墨烯浓度	参考文献
鳞片石墨(flakes graphite)(50 mg)+ 有机试剂(10 mL)+片状NaOH	超声波处理:1.5 h; 离心:3 000 r/min,60 min	0.05 ~0.07 mg/mL	34
高定向热解石墨(HOPG)(100 mg)+冰醋酸+ 十二烷基二甲基溴化铵(CTAB)(0.5 mol/L)	超声波处理:4 h;在氮气氛围下循环加热48 h; 离心:20 000 r/min,45 min	~10%	35
石墨(0.1 mg/ml)+叔丁醇(TBA)(10 mg/ml)+ 吡啶(0.1 mg/ml)+NMP	超声波处理:30 min; 离心:500 r/min,90 min	0.05 mg/mL	36
石墨(30 mg)+二甲亚砜(DMSO)(3 mL)+ 柠檬酸三钠(60 mg)	超声波处理:100 W,2 h; 离心:3 000 r/min,40 min	0.72 mg/mL	33
石墨粉(50 mg)+樟脑磺酸(CSA)溶液(质量百分比 99.9%)(6 mL)+H ₂ O ₂ (质量百分比30%)(3 mL)	—	高浓度(95%) 3 mg/mL	37

2.2 水/表面活性剂溶液

有机溶剂作剥离介质时存在一些缺点,如毒性大,价格昂贵,难分离,生物相容性不好等.水是良好的溶剂并且无毒性,在生物学中广泛应用.如果水能够作为剥离介质有效地剥离石墨的话,研究开发价值将大大提高.

遗憾的是水的表面张力(72.75 mN/m)并不能与石墨烯相匹配,必须对水进行处理.表面活性剂在很低浓度即能大大降低水的表面张力,使得其与石墨烯相符合,从而帮助剥离石墨.但是,不同的表面活性剂由于其结构性质的不同,剥离石墨烯的效果也各不相同,而且,同一种表面活性剂,所加的量不同时,石墨

的剥离效果也往往不同,即每一种表面活性剂都有一个最佳剥离浓度. L. Guardia 等人通过实验说明了这一点^[38],其实验如下:分别用含量为 0.5% 和 1.0% (质量/体积浓度)的不同表面活性剂来制备石墨烯,通过水浴超声 2 h,离心 5 min,再取上清液离心 30 min,用 UV-vis 来测定所得石墨烯溶液的吸光度,通过朗伯比尔定律,计算求得其所含石墨烯浓度. 从实验结果可以看出各种表面活性剂都能够在水溶液中剥离出一定浓度的石墨烯,只是剥离效果各不相同,其中 HTAB(十六烷基三甲基溴化铵)在用量为 0.5% (质量/体积浓度)时表现出良好的剥离效果,而在用量为 1.0% (质量/体积浓度)时只有轻微的剥离,TDOC(牛黄脱氧胆酸钠)和 DBDM(十二烷基-P-D-麦芽糖苷)不管是含量为 0.5% (质量/体积浓度)还是 1.0% (质量/体积浓度),剥离效果都较差,而 Tween80 和 P-123 在 2 种情况下都表现出优异的剥离效果^[38].

此外还有很多种表面活性剂已经应用到石墨烯的液相剥离制备. 表 3 比较了文献中提到的不同水/表面活性剂体系对石墨的剥离情况.

表 3 石墨在不同表面活性剂中剥离效果的比较

Table 3 The comparison of exfoliation effect of graphite in aqueous solutions with different surfactants

反应初始原料	剥离条件	石墨烯浓度	参考文献
石墨(0.1~14 mg/mL)+十二烷基苯磺酸钠(SDBS)(5~10 mg/mL)+水(25 mL)	超声波处理:30 min; 离心:500 r/min,90 min	0.022~0.05 mg/mL	39
天然石墨粉(100 mg/mL)+Pluronic P-123(0.5~1% 质量百分比)或其他表面活性剂	超声波处理:2~5 h; 离心:5 000 r/min,5 min	0.9~1.5 mg/mL	38
石墨粉(250 mg)+去离子水(50 mL)+聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(1 g)	超声波处理:135 W,9 h; 离心:1 500 r/min,30 min	0.1 mg/mL	40
石墨粉(0.1 mg/mL)+Py-NH ₂ 或 Py-SO ₃ (0.4 mg/mL)+去离子水	超声波处理:0 ℃,130 W,1 h; 离心:4 000 r/min,20 min	—	41
石墨(5 mg/mL)+NaC(0.1 mg/mL)+水(400 mL)	超声波处理:80 W,430 h; 离心:500~5 000 r/min,30~90 min	0.05~0.3 mg/mL	42
可膨胀石墨(2 mg)+四氯四碘荧光素(RB)(0.5 mg)+10% 二甲基乙酰胺(DMA)水溶液	超声波处理:250 W,6~10 h; 离心:500~9 000 r/min,20~30 min	12% (质量百分比)	43
石墨粉(100 mg)+吡甲酸(PCA)(16.5 mg)+甲醇(50 mL)+蒸馏水(200 mL)	超声波处理:45 min+1 d; 沉降一晚	1% (质量百分比)	44
膨胀石墨(0.1% 质量百分比)+去离子水(20 mL)+十二烷基磺酸钠(SDS)粉末(0.1~0.1% 质量百分比)	超声波处理:25 ℃,60~80 min	1% (质量百分比)	45
石墨粉(5 mg/L)+牛黄脱氧胆酸钠(STC)(3 mg/L)	超声波处理:0 ℃,24 h; 离心:90 min	>7.1 mg/mL	46
膨胀石墨(2 mg)+20 mL 二氯乙烷(DCE):乙醇(EtOH)(1:1)	超声波处理:0 ℃,15 min; 离心:1000RCF,45 min; 上清液离心:18000RCF,20 min	>13 μg/mL	47
石墨粉(500 mg)+100 mL 0.1 mg/mL 胆酸钠(SC)或壬苯醇醚(IGEPAL)水溶液	超声波处理:30 min; 沉降一晚,取上层 20 mL 离心:1 500 r/min,90 min	~26 μg/mL	48
石墨粉(200 mg/mL)+牛黄脱氧胆酸钠(STC)(3 mg/mL)	超声波处理:25 ℃,24 h; 离心:5 000 r/min,90 min	12 mg/mL	49
石墨粉(6 g)+胆酸钠(SC)(2% 质量/体积浓度,70 mL)	超声波处理:0 ℃ 51~52 W,1 h; 离心	~	50
膨胀石墨(1 mg)+2 mg+7,7,8,8-四氰基对二次甲基苯醌(TCNQ)(2 mg)+0.5 mL 二甲基亚砷(DMSO)+5 mL 去离子水(50 mg KOH)	超声波处理:90 min; 离心	15~20 μg/mL	51

2.3 离子液体

离子液体,即在 100 ℃ 下以液体状态存在的特殊盐. 离子液体具有高离子性、难挥发、良好的热化学稳定性、与许多有机无机溶剂有良好的兼容性等性质. 因为带电离子与石墨的 π 电子的作用为静电相互作用,所以离子液体作为介质剥离得到的石墨烯纳米材料性质稳定^[52]. 目前一些离子液体已作为溶剂或助剂运用于分散碳纳米管以及石墨烯的电化学合成,同样,离子液体也可作为剥离介质来制备石墨烯. 离子液体[Bmim][Tf₂N](1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐)和 HMIH(1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐)等已被成功用作液相超声剥离石墨的剥离介质^[53,54].

以离子溶液[Bmim][Tf₂N]为例将 20 mg 天然鳞片石墨加入 10 mL[Bmim][Tf₂N]中,超声处理 60 min

(750 W), 5 ~ 10 min 一个周期. 然后将产物以 1 000 r/min 转速离心 20 min, 留用含有石墨烯片层的上清液, 根据朗波比尔定律测量出石墨烯的浓度为 0.95 mg/mL^[53]. 除此之外, 其他包含非芳香族阳离子的离子溶液, 如 1-丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲磺酰基)亚胺([C4mpy][Tf₂N])^[53], 也可得到类似的剥离效果. 并且实验测试结果表明, 离子液体剥离出的石墨烯性质稳定, 石墨烯浓度较高, 分散体系较为稳定, 不易聚沉.

3 超声时间等其他条件对剥离效率的影响

虽然液相法剥离石墨得到的石墨烯高质量且无缺陷, 然而在实际操作中, 石墨在这些溶剂中的剥离效率却不高. 因此想要将这一方法运用到大规模生产中还需要在提高产量这一方面下工夫.

增加超声时间可以显著提高石墨烯的产率. 在离子液体 HIMH 体系中, 鳞片石墨(1 质量百分比)与离子液体混合后超声处理, 超声时间不同得到的石墨烯的浓度也不同, 表 4^[54]列出了在 HIMH 中超声时间与最终得到的石墨烯浓度的关系.

由表 4 可以看出, 在超声处理 24 h 后石墨烯的浓度可达到 2.332 mg/mL, 浓度是超声 0.5 h 浓度的 200 倍以上. 但增加超声时间这一方法耗时耗能, 并不能运用到实际中去; 不仅如此, 超声处理时间过长还会导致石墨烯尺寸大大减小, 不利于后续的运用研究.

热处理的方法能够增大石墨的层间距, 使剥离更加方便, 从而提高石墨烯的产率. 文献中的做法: 首先在室温下用超声法将石墨分散到 NMP 中, 过滤得到 NMP 处理的石墨; 然后在氩气气氛下将 NMP 处理的石墨加热处理一段时间, 得到热处理的 NMP 石墨; 最后将前一步得到的特殊石墨在 NMP 中超声处理 3 h, 再离心得到石墨烯胶体. 这一方法大大提高了石墨烯的浓度, 如果增加超声时间到 15 h, 石墨烯的浓度甚至可以提高到 1 mg/mL^[55].

共熔盐的引入同样也能够起到扩大石墨层间距的作用. Park 等^[56]用共熔盐(KCl-NaCl-ZnCl₂)作为剥离辅助剂, 实现了石墨烯的大规模制备. 共熔盐在 350 °C 和高压下进入到石墨的层隙中(熔盐与石墨质量比为 9:1), XRD 数据分析表明石墨的层间距全部扩大为 5.71 Å, 石墨层间的范德华力为 0, 证明共熔盐完美地实现了插层, 后将混合物在吡啶中超声 30 min, 使石墨烯分散到有机溶剂中. 所得的石墨烯的水平直径为 50 nm, 厚度为 0.4 ~ 10 nm, 即得到了单层和少层的石墨烯.

4 总结

近年来, 为了发展低耗能的液相剥离法, 科学家们做了很多努力. 实验证明, 液相法制得的石墨烯在很多领域具有良好的应用前景. 但是, 液相剥离法还存在很多不足: 得到的石墨烯浓度仍然很低, 制得的石墨烯在层数和尺寸大小上还存在着多分散性, 需要的剥离介质不是价格昂贵就是沸点很高, 辅助剂如表面活性剂不易从最终的石墨烯产物中分离出来, 长时间的超声波降解容易会减小产物石墨烯的尺寸.

现在大规模制备石墨烯面临的挑战主要是选择和设计合适的剥离溶剂, 包括分散试剂和辅助剂. 理想的剥离条件是使用较常见的溶剂, 易于分离的辅助剂, 低廉的天然石墨. 同时, 随着更加有效的剥离体系的开发, 相信我们对石墨的剥离机理也会有更加深入的理解, 从而从根本上研究出制备高质量高产石墨烯的方法.

表 4 离子液体 HIMH 体系中不同超声时间与制得石墨烯的浓度
Table 4 The yield of graphene in ionic liquid (HIMH) under different sonication time

超声时间/h	石墨烯浓度/(mg/mL)
0.5	0.011
6.5	0.238
14.5	1.640
24	2.332

[参考文献] (References)

- [1] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 109-162.
- [2] Bets K V, Yakobson B I. Spontaneous twist and intrinsic instabilities of pristine graphene nanoribbons[J]. Nano Research, 2009, 2(2): 161-166.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.

- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5 696): 666–669.
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5 887): 385–388.
- [6] Schwierz F. Graphene transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 487–496.
- [7] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, et al. Graphene-based liquid crystal device[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1 704–1 708.
- [8] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652–655.
- [9] Kimmel D W, LeBlanc G, Meschievitz M E, et al. Electrochemical sensors and biosensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 84(2): 685–707.
- [10] Luo B, Liu S, Zhi L. Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas[J]. *Small*, 2012, 8(5): 630–646.
- [11] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6 042): 162–163.
- [12] Eizenberg M, Blakely J M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111)[J]. *Surface Science*, 1979, 82(1): 228–236.
- [13] Berger C, Song Z, Li T, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nano-electronics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 19 912–19 916.
- [14] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5 777): 1 191–1 196.
- [15] Stankovich S, Piner R D, Chen X, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(2): 155–158.
- [16] 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): 1 558–1 565.
- [17] 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.
- [18] Chung D D L. Review graphite[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(8): 1 475–1 489.
- [19] Atkins P W, Paula J D. *Physical Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [20] Spanu L, Sorella S, Galli G. The nature and strength of inter-layer binding in graphite[J]. *arXiv Preprint arXiv:0910.4983*, 2009.
- [21] Fu W, Kiggans J, Overbury S H, et al. Low-temperature exfoliation of multilayer-graphene material from FeCl₃ and CH₃NO₂ co-intercalated graphite compound[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(18): 5 265–5 267.
- [22] Coleman J N. Liquid-Phase exfoliation of nanotubes and graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(23): 3 680–3 695.
- [23] Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, et al. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery[J]. *Langmuir*, 2010, 26(5): 3 208–3 213.
- [24] Choi E Y, Choi W S, Lee Y B, et al. Production of graphene by exfoliation of graphite in a volatile organic solvent[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(36): 365 601.
- [25] Behabtu N, Lomeda J R, Green M J, et al. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(6): 406–411.
- [26] Hamilton C E, Lomeda J R, Sun Z, et al. High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10): 3 460–3 462.
- [27] Bourlinos A B, Georgakilas V, Zboril R, et al. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes[J]. *Small*, 2009, 5(16): 1 841–1 845.
- [28] Oyer A J, Carrillo J M Y, Hire C C, et al. Stabilization of graphene sheets by a structured benzene/hexafluorobenzene mixed solvent[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(11): 5 018–5 021.
- [29] O'Neill A, Khan U, Nirmalraj P N, et al. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5 422–5 428.
- [30] Xu H, Suslick K S. Sonochemical preparation of functionalized graphenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(24): 9 148–9 151.
- [31] Wang Y, Shi Z, Fang J, et al. Direct exfoliation of graphene in methanesulfonic acid and facile synthesis of graphene/polybenzimidazole nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2): 505–512.
- [32] Wei Liu W, Nong Wang J. Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH[J]. *Chemical Communi-*

- cations,2011,47(24):6 888–6 890.
- [33] Du W, Lu J, Sun P, et al. Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene[J]. Chemical Physics Letters,2013,568:198–201.
- [34] Wei L, Liu W, Nong W, Wang J. Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH[J]. Chemical Communications,2011,47(24):6 888–6 890.
- [35] Vadukumpully S, Paul J, Valiyaveetil S. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes[J]. Carbon,2009,47(14):3 288–3 294.
- [36] Geng J, Kong B S, Yang S B, et al. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite[J]. Chemical Communications,2010,46(28):5 091–5 093.
- [37] Ball D L, Edwards J O. The kinetics and mechanism of the decomposition of caro's acid[J]. Journal of the American Chemical Society,1956,78:1 125–1 129.
- [38] Guardia L, Fernandez-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):1 653–1 662.
- [39] Lotya M, Hernandez Y, King P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. Journal of the American Chemical Society,2009,131(10):3 611–3 620.
- [40] Bourlino A B, Georgakilas V, Zboril R, et al. Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes[J]. Solid State Communications,2009,149(47):2 172–2 176.
- [41] Zhang M, Parajuli R R, Mastrogianni D, et al. Production of graphene sheets by direct dispersion with aromatic healing agents[J]. Small,2010,6(10):1 100–1 107.
- [42] Lotya M, King P J, Khan U, et al. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions[J]. ACS Nano,2010,4(6):3 155–3 162.
- [43] Bang G S, So H M, Lee M J, et al. Preparation of graphene with few defects using expanded graphite and rose bengal[J]. Journal of Materials Chemistry,2012,22(11):4 806–4 810.
- [44] An X, Simmons T, Shah R, et al. Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications[J]. Nano Letters,2010,10(11):4 295–4 301.
- [45] Hassan M, Reddy K R, Haque E, et al. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2013,410:43–51.
- [46] Sun Z, Dong N, Xie K, et al. Nanostructured few-layer graphene with superior optical limiting properties fabricated by a catalytic steam etching process[J]. Journal of Physical Chemistry C,2013,117(22):11 811–11 817.
- [47] Risley M J. Surfactant-assisted exfoliation and processing of graphite and graphene[D]. Atlanta:School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology,2013.
- [48] Smith R J, Lotya M, Coleman J N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants[J]. New Journal of Physics,2010,12(12):1 367–2 360.
- [49] Sun Z, Masa J, Liu Z, et al. Highly concentrated aqueous dispersions of graphene exfoliated by sodium taurodeoxycholate: dispersion behavior and potential application as a catalyst support for the oxygen-reduction reaction[J]. Chemistry-A European Journal,2012,18(22):6 972–6 978.
- [50] Green A A, Hersam M C. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation[J]. Nano Letters,2009,9(12):4 031–4 036.
- [51] Hao R, Qian W, Zhang L, et al. Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets[J]. Chemical Communications,2008(48):6 576–6 578.
- [52] Harnisch J A, Porter M D. Electrochemically modulated liquid chromatography: an electrochemical strategy for manipulating chromatographic retention[J]. Analyst,2001,126(11):1 841–1 849.
- [53] Wang X Q, Fulvio P F, Baker G A, et al. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids[J]. Chem Commun,2010,46(25):4 487–4 489.
- [54] Bittolo Bon S. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid[J]. Journal of Materials Chemistry,2011,21(10):3 428–3 431.
- [55] Oh S Y, Kim S H, Chi Y S, et al. Fabrication of oxide-free graphene suspension and transparent thin films using amide solvent and thermal treatment[J]. Applied Surface Science,2012,258(22):8 837–8 844.
- [56] Park K H, Kim B H, Song S H, et al. Exfoliation of non-oxidized graphene flakes for scalable conductive film[J]. Nano Lett,2012,12(6):2 871–2 876.