

文章编号:1673-2812(2017)03-0443-04

## 基于微波膨胀法制备石墨蠕虫的工艺

邱宁,陈修辉

(青岛理工大学 琴岛学院,山东 青岛 266106)

**【摘要】** 制备品质优良的石墨蠕虫是石墨烯工业化的研究热点。采用微波膨胀法对可膨胀石墨进行剥离,成功制备得到石墨蠕虫。比较了高温加热法、普通微波设备法、专用微波设备法这三种方法制备石墨蠕虫的效果,结果表明,专用微波设备法制备的石墨蠕虫品质最好,1g可膨胀石墨制备的石墨蠕虫体积可达333mL,比表面积可达280m<sup>2</sup>/g。与高温加热法相比,微波膨胀法具有制备速度快、蠕虫品质好、过程节能等优点,是一种大批量生产石墨蠕虫切实可行的方案。

**【关键词】** 石墨蠕虫;微波膨胀;高温加热

中图分类号:TQ165 文献标识码:A DOI:10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2017.03.019

## Graphite Worms Preparation through Micro-wave Expansion

QIU Ning, CHEN Xiuhui

(Qindao College, Qingdao Technological University, Qingdao 266106, China)

**【Abstract】** In the industrialization of Graphene, it has been a hot topic for research how high quality graphite worms are prepared. The production of graphite worms had been achieved through expansion stripping to expansible graphite by micro-wave. The effects of three methods had been compared including high-temperature heating method, common micro-wave equipment method and special micro-wave equipment method. The quality of graphite worms prepared by special micro-wave equipment was the best. The volume of graphite worms prepared by 1g expandable graphite could be up to 333mL, and specific surface area could be up to 280m<sup>2</sup>/g. Compared with the high-temperature heating method, the special micro-wave equipment method has certain advantages, such as high-speed, good quality and energy saving. It proves to be a practical strategy, which could be used for large-scale industrialized production.

**【Key words】** graphite worm; micro-wave expansion; high-temperature heating

### 1 引言

石墨烯在材料、生物医药和电子等领域<sup>[1-3]</sup>具有广阔的应用前景,但其工业化生产面临较大困难<sup>[4]</sup>。石墨烯的制备方法有很多种<sup>[5]</sup>,其中之一是先以天然鳞片石墨为原料,采用改进的hummers方法<sup>[6]</sup>制备可膨胀石墨,然后通过剥离可膨胀石墨制备石墨蠕虫,最后由石墨蠕虫制备石墨烯。现有的剥离方法主要是高温加热法<sup>[7]</sup>,该法存在石墨烯品质不均一、用时长、能耗高等问题。微波膨胀法是新兴的一

种快速剥离可膨胀石墨的方法<sup>[8-9]</sup>,是利用微波对可膨胀石墨进行膨胀剥离制备石墨蠕虫,微波对可膨胀石墨的剥离程度对最终的石墨烯产品质量有着至关重要的影响。

本文着重研究利用各种微波设备及在微波能量大小不同的情况下对可膨胀石墨进行剥离,或采用同种炉型通过不同的时间,对鳞片石墨进行剥离。微波工作时间不同,鳞片石墨所吸收的微波能量也不同,从而研究鳞片石墨在不同的微波能量下是否能够对可膨胀石墨进行完全剥离,同时将实验的样品与采用高温加热方式得到的样品进行对比。

收稿日期:2016-02-03;修订日期:2016-03-24

作者简介:邱宁(1980-),女,硕士,讲师,主要从事材料和工程力学等方面的研究和教学工作。E-mail:524916281@qq.com。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 试验材料

试验用膨胀石墨购于青岛莱西南墅石墨有限公司,可膨胀倍数 300。

### 2.2 仪器设备

试验用炉采用箱式 SX2-6-13 型电阻高温炉、MKG-M5TB 型微波管式气氛膨化炉、MDD-D1A 型微波石墨烯专用炉。

### 2.3 石墨蠕虫样品制备方法

主要通过以下三种方式制备石墨蠕虫。

**高温加热法:**称取 1g 可膨胀石墨,将坩埚放入高温电阻炉中加热至 1000℃,将可膨胀石墨投入坩埚中,待石墨剥离完毕后,观察实验所得样品是否完全剥离,并测量所得样品的体积、比表面积;

**普通微波设备法:**称取 1g 可膨胀石墨,置于微波管式气氛膨化炉中,分别用全功率工作 1~5min 对可膨胀石墨进行微波剥离,观察实验所得石墨蠕虫样品是否完全剥离,并测量所得样品的体积、比表面积;

**专用微波设备法:**称取 1g 可膨胀石墨,放入耐高温的容器中,采用微波石墨烯专用炉全功率工作 30s、

60s、90s 对可膨胀石墨进行微波剥离,观察实验所得石墨蠕虫样品是否完全剥离,并测量所得样品的体积、比表面积。

### 2.4 石墨蠕虫样品体积测量方法

采用量筒法测量石墨蠕虫样品的体积:将石墨蠕虫样品倒入量筒中,使样品在量筒中堆积,无明显缝隙,读取顶面的最低点刻度,即为石墨蠕虫体积。

### 2.5 石墨蠕虫样品形貌观察及比表面积测量

采用日本 JEOL 的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察制得的石墨蠕虫样品的形貌,并测量其比表面积<sup>[10]</sup>。

## 3 结果与讨论

通过上述三种方式所得石墨蠕虫样品的形态如图 1(a)、(b)、(c) 所示,与图 1(d) 所示的原料可膨胀石墨相比,所得样品形态发生了变化,体积膨胀,可观测到明显的蠕虫状石墨,说明三种方法均可以实现可膨胀石墨的剥离,得到石墨蠕虫样品。

判断石墨蠕虫的品质优劣可以从以下两个方面进行:一方面是 1g 可膨胀石墨经过剥离后所生成石墨蠕虫的体积,体积越大品质越好;另一方面是可膨胀石墨

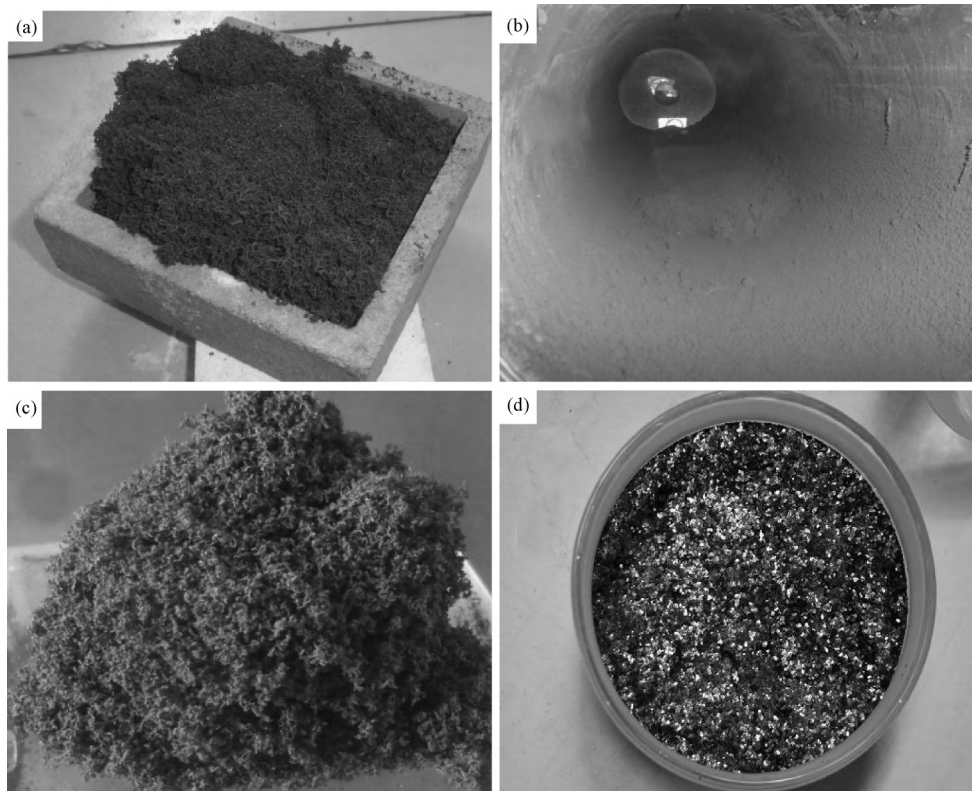


图 1 石墨蠕虫样品和可膨胀石墨形态图(a,SX2-6-13 型箱式高温电阻炉制备;

b,MKG-M5TB 微波管式气氛膨化炉制备;c,MDD-D1A 型微波石墨烯专用炉制备;d、原料可膨胀石墨)

Fig. 1 Different graphite worms samples and expandable graphite (a, graphite worm by the SX2-6-13 high temperature furnace; b, graphite worm by the MKG-M5TB microwave atmosphere expansion furnace; c, graphite worm by the MDD-D1A microwave furnace for graphene; d, expandable graphite)

经过剥离后所生成石墨蠕虫的比表面积,比表面积越大,品质越好。

### 3.1 微波时间对石墨蠕虫体积的影响

使用微波管式气氛膨化炉对可膨胀石墨进行剥离制备石墨蠕虫,考察了微波时间对制备的石墨蠕虫体积的影响。分别进行 60s、120s、180s、240s 和 300s 的剥离,测量所生成石墨蠕虫的体积,结果如表 1 所示。

表 1 普通微波设备法不同微波时间制备石墨蠕虫的体积

Table 1 Volume control of graphite worms at different working time of MKG-M5TB microwave tube type atmosphere expansion furnace

No.	Time/s	Volume/mL
1	60	150
2	120	290
3	180	240
4	240	225
5	300	220

从表 1 中可以看出使用微波管式气氛膨化炉制备石墨蠕虫,随着微波时间的增加,所得石墨蠕虫的体积呈现先增加后减小的趋势。微波处理 60s 所生成的石墨蠕虫体积最小,所得蠕虫中夹杂着未膨胀的鳞片石墨片,未得到良好品质的石墨蠕虫样品。在微波处理 120~300s 所生成石墨蠕虫样品中均未发现鳞片石墨片,微波处理 120s 所生成石墨蠕虫体积最大,可达 290mL,但延长微波处理时间至 180s 以上时,所生成石墨蠕虫的体积相应减少,说明微波能量过量,部分石墨蠕虫灰化,石墨蠕虫品质下降。因此对可选定微波处理时间为 120s。

使用微波石墨烯专用炉对可膨胀石墨进行剥离制备石墨蠕虫,考察了微波时间对制备的石墨蠕虫体积的影响。分别进行 30s、60s 和 90s 的剥离,测量所生成石墨蠕虫的体积,结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出专用炉微波处理 60s 所制得的石墨蠕虫体积最大,可达 333mL。因此可选定微波处理时间为 60s。

### 3.2 三种方法对石墨蠕虫制备的影响

在确定了使用微波管式气氛膨化炉和微波石墨烯

表 2 专用微波设备法不同微波时间制备石墨蠕虫的体积

Table 2 Volume control of graphite worms with different working time of MDD-D1A microwave graphite furnace

No.	Time/s	Volume/mL
1	30	260
2	60	333
3	90	305

专用炉制备石墨蠕虫的最佳微波处理时间之后,比较了高温加热法、普通微波设备法、专用微波设备法三种方法制备的石墨蠕虫样品的体积、比表面积等参数,所得结果列在表 3 中。

表 3 三种不同工艺制备石墨蠕虫参数表

Table 3 Parameter table of three different graphite worms

No.	Method	Volume/mL	Specific area /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
1	SX2-6-13	270	170
2	MKG-M5TB	290	250
3	MDD-D1A	333	280

从表 3 中可以看出,使用微波膨胀法制备的石墨蠕虫的体积和比表面积均优于高温加热法,且微波膨胀法所用时间远少于高温加热法,节能环保,更适合石墨烯的工业生产。比较两种微波膨胀法制备的石墨蠕虫,可以发现经特别设计用于石墨烯制备的微波专用炉制备的石墨蠕虫品质最好。理论上,单层石墨烯的比表面积为 2630m<sup>2</sup>/g,比表面积越大的石墨蠕虫,其层数越少,微波石墨烯专用炉所得石墨蠕虫样品层数约为 10 层,与其它两种工艺所得石墨蠕虫相比,其性能更趋近于石墨烯,以此种蠕虫为基础制备石墨烯的工艺过程更为简单。因此,微波膨胀法制备石墨蠕虫优于高温加热法,使用微波石墨烯专用炉制备石墨蠕虫更有利于得到高品质的石墨烯产品。

### 3.3 三种石墨蠕虫的 SEM 观测

对三种方法制备的石墨蠕虫进行 SEM 观测,通过石墨蠕虫的微观形态特征,直观比较三种石墨蠕虫制备方法的优劣,所得 SEM 图像分别如图 2、图 3、图 4 所示。

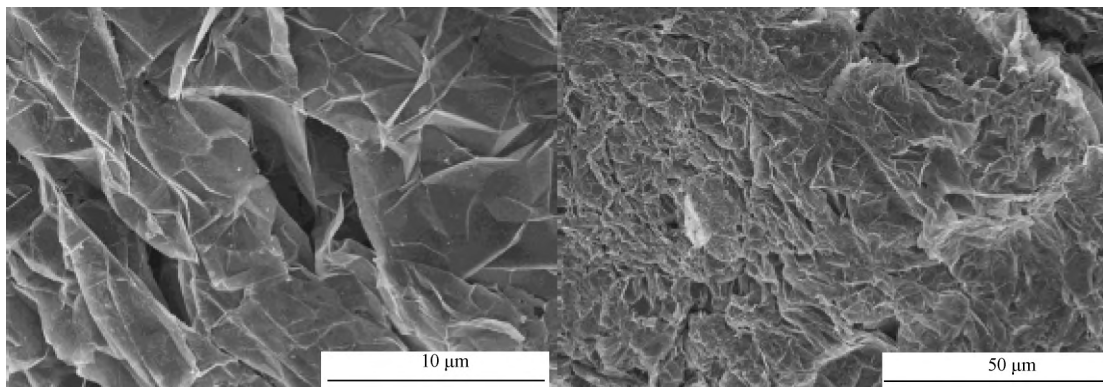


图 2 SX2-6-13 型高温箱式电阻炉所得石墨蠕虫样品 SEM 图像

Fig. 2 SEM picture of the graphite worms samples from the high temperature furnace of SX2-6-13 box type resistance

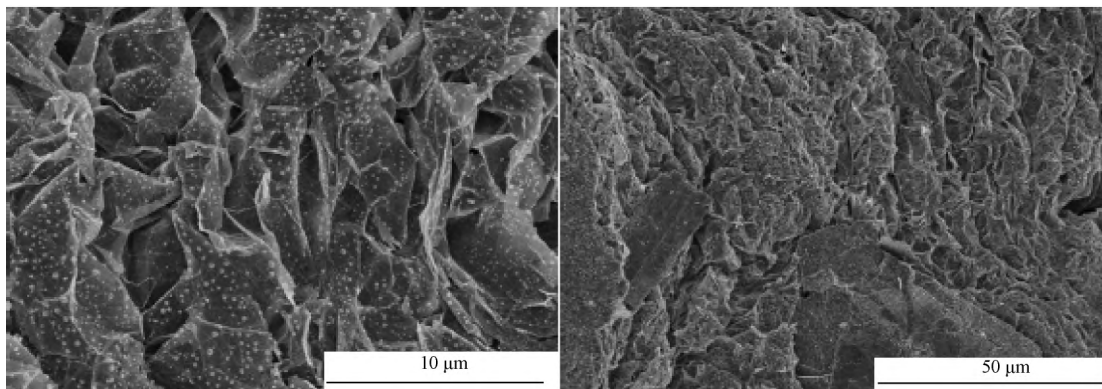


图 3 MKG-M5TB 微波管式气氛膨化炉所得石墨蠕虫样品 SEM 图像

Fig. 3 SEM picture of the graphite worms sample from the MKG-M5TB microwave tube atmosphere

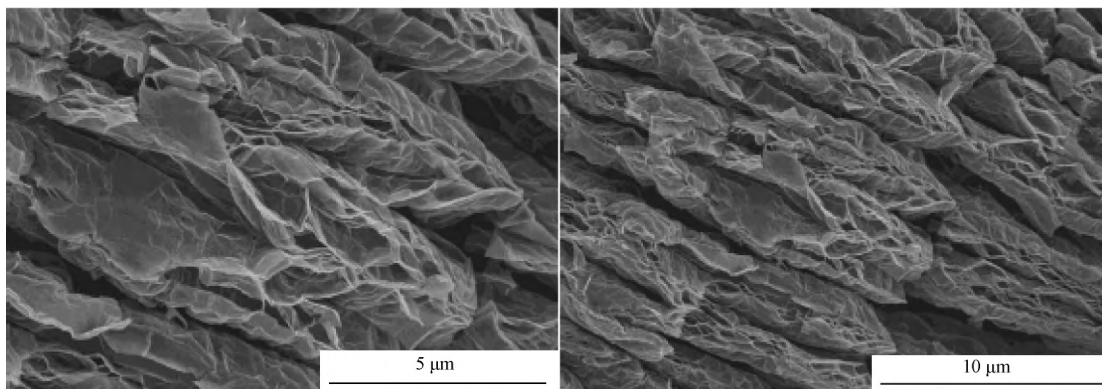


图 4 MDD-D1A 型微波石墨烯专用炉所得石墨蠕虫样品 SEM 图像

Fig. 4 SEM picture of the graphite worms from the special MDD-D1A microwave graphite furnace

可膨胀石墨具有天然层片结构,吸收外部热能或微波能之后,层片结构的间距增大,产生膨胀效果。通过 SEM 图像可以直接观测不同方法制备的石墨蠕虫的层片结构,从微观尺度对三种方法的效果进行比较。结果表明,由于热能传导的不均一性,高温加热法制备的石墨蠕虫层片之间的间距增大并不明显,且形成的层片结构呈现零碎状态,而微波膨胀法制备的石墨蠕虫层片间距明显增大,特别是用微波石墨烯专用炉制备的石墨蠕虫间距增大最多。因此,与其体积、比表面积等性质的规律一致,三种石墨蠕虫中微波膨胀法制备的石墨蠕虫优于高温加热法的,同样是使用微波石墨烯专用炉制备的石墨蠕虫性质最优,层数最少,产品形态最为均匀致密。

#### 4 结 论

微波膨胀法利用微波对可膨胀石墨进行膨胀剥离,可以成功制备品质优良的石墨蠕虫。与传统的高温加热膨胀方法相比,微波加热膨胀法制备的石墨蠕虫无论是体积、比表面积等性质还是微观形态方面均具有明显优势,在最优条件下制备的石墨蠕虫仅由约 10 层石墨烯组成,大大降低了石墨烯制备的难度。微

波膨胀法可快速高效、节能低耗地制备石墨蠕虫,易于做到规模化生产,对实现石墨烯的产业化具有重要意义,但其对所采用的微波设备依赖性强,微波设备的性能决定了制得的石墨蠕虫的品质。

#### 参 考 文 献

- [1] 杨勇辉,孙红娟,彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征[J]. 无机化学学报, 2010, 26(11): 2083~2090.
- [2] 陈茂军,楼白杨,倪忠进,徐斌. Pt-Co/膨胀石墨的制备及其电催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(2): 211~214.
- [3] 郭益均,黄林军,唐建国,等. 石墨烯/银导电复合材料的制备与表征[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(6): 879~883.
- [4] 张文毓. 石墨烯应用研究进展综述[J]. 新材料产业, 2011, 7: 57~59.
- [5] 冯明,张海燕,等. 微波固相剥离制备石墨烯及其纳米流体的稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 671~677.
- [6] Hummers S, Offeman R. Preparation of graphitic oxide [J]. J Am Chem Soc., 1958, 80(6): 1339~1340.
- [7] 陈莹莹,宓一鸣,阮勤超,阮晓栋,金言宜. 石墨烯的制备及应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 755~763.
- [8] 蒋奉君,薛亚东,韦亚,等. 石墨烯的微波法制备及其电化学电容性能的研究[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(9): 68~72.
- [9] 田禾青,王维龙,丁静,郭祥. 微波法制备膨胀石墨及其膨胀特性[J]. 化工学报, 2015, 66(S1): 354~358.
- [10] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. Graphene-based Ultracapacitors[J]. Nano Lett., 2008, 8(10): 3498~3502.