

# 液相剥离法制备石墨烯导电油墨的研究进展

施彤, 邓巧云, 李大纲

(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

**摘要:** **目的** 综述液相剥离法制备石墨烯导电油墨的研究现状, 为促进石墨烯导电油墨在印刷电子领域的应用提供参考。**方法** 针对各种形式液相剥离制备石墨烯导电油墨的方法, 分别从所使用溶剂的物理化学性能、制备流程、制得石墨烯导电油墨的性能等方面进行归纳和对比。**结果** 目前, 液相剥离法制备石墨烯导电油墨的研究主要集中在提升石墨烯的分散性和油墨的导电性能等方面, 未来需关注液相剥离过程中溶剂和助剂的选择, 沿着低成本、绿色化、产业化等方向发展。

**关键词:** 液相剥离法; 石墨烯; 导电油墨; 溶剂; 表面活性剂; 聚合物

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)21-0050-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.21.007

## Recent Advances in Preparation of Graphene Conductive Inks by Liquid-phase Exfoliation

SHI Tong, DENG Qiao-yun, LI Da-gang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**ABSTRACT:** The work aims to review the current status of research on preparation of graphene conductive inks by liquid phase exfoliation, so as to provide references for further promoting the application of graphene conductive inks in printed electronics. The physical and chemical properties of the solvents and additives used, the preparation process, and the properties of the produced graphene conductive inks were summarized and compared for various methods of preparing graphene conductive ink by liquid phase exfoliation. Current research on graphene conductive inks prepared by liquid phase exfoliation mainly focuses on the enhancement of the conductive properties of the ink and the dispersibility of graphene. Future studies still need to pay attention to the selection of solvents and additives in the process of liquid phase exfoliation, and the development of the future graphene conductive ink should focus on low cost, green and industrialization.

**KEY WORDS:** liquid-phase exfoliation; graphene; conductive ink; solvent; surfactant; polymer

导电油墨是纳米导电材料分散在水或溶剂介质中形成的悬浮液,且在悬浮液中添加了作为稳定剂表面活性剂和聚合物<sup>[1]</sup>。石墨烯(Graphene)是由碳原子以 $sp^2$ 杂化方式构成的单原子厚度的二维材料<sup>[2]</sup>,其独特的原子排列和能带结构使其具有一系列独特的性质:石墨烯的弹性模量约为 1 TPa,本征应力约为 130 GPa,

载流子的本征迁移率高达  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,在室温下的热导率为  $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3 \sim (5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,在可见光范围内,其光透射率约为 97.7%,比表面积为  $2418 \text{ m}^2/\text{g}^{[3-5]}$ 。由此可见,以石墨烯为导电填料的油墨与金属系导电油墨相比,具有更好的生物相容性、更低的烧结温度、更短的烧结时间、更优良的柔

收稿日期: 2022-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(31670555); 南京林业大学青年科技创新基金(CX2015017)

作者简介: 施彤(2000—),女,本科生,主攻包装印刷与材料。

通信作者: 邓巧云(1983—),女,博士,高级实验师,主要研究方向为生物质复合材料、包装印刷与材料。

韧性、更低廉的价格, 其应用前景广阔。

石墨烯的制备方法通常分为自上而下和自下而上等方法<sup>[6]</sup>。自下而上法(如外延生长法、化学沉积法)可以制备出厚度可控的大尺寸石墨烯, 但它存在工艺复杂、产量低、金属基底成本高等问题。自上而下法(如机械剥离法、液相剥离法、氧化还原法)可制备高质量石墨烯, 且成本低廉, 但该方法的得率较低, 不适于大规模生产。氧化还原法在后续的还原过程中会破坏石墨烯的结构, 且还原时苛刻的温度条件限制了柔性基材的使用。相比之下, 液相剥离法(Liquid-Phase Exfoliation, LPE)可以制备结构完整的高质量单层或少层石墨烯, 且成本低廉、耗时少, 是最具前景的规模化生产高质量石墨烯的方法<sup>[7-8]</sup>。经液相剥离法制备的石墨烯分散体可直接用作导电油墨。文中主要介绍了液相剥离法制备石墨烯导电油墨的研究进展, 并对其发展趋势进行了展望。

## 1 液相剥离法

液相剥离法是将石墨分散在适当的溶剂中, 然后通过超声处理<sup>[9]</sup>、高剪切混合<sup>[10]</sup>、射流空化<sup>[11]</sup>或微流化<sup>[12]</sup>等技术克服石墨烯片层之间的范德华力, 从而剥离出石墨烯的方法。剥离出的石墨烯将在溶剂和表面活性剂的作用下维持分散性, 最后通过超速离心法等方法实现溶液中剥离石墨烯薄片与未剥离石墨薄片的分离<sup>[13]</sup>。

在已报道的 LPE 技术中, 各类技术都存在优点和局限性。其中, 超声处理和高剪切混合技术较为成熟、使用广泛。超声处理可分为水浴超声处理(Bath Sonication, BS)和尖端超声处理(Tip Sonication, TS)等 2 类。在超声处理过程中, 气穴现象和剪切力起到了重要的作用(见图 1)<sup>[14-15]</sup>; 微气泡的炸裂导致高速冲击波和微射流的产生, 形成了法向力和剪切力, 进而促进了石墨层与层之间的分离。超声辅助的 LPE 已被广泛用于制备石墨烯, 但它存在高耗能和低效率等缺点<sup>[16]</sup>。高剪切混合技术使用高剪切混合器向石墨施加剪切力, 从而实现石墨烯在适当溶剂中的剥离。2014 年, Paton 等<sup>[17]</sup>通过实验证明, 利用高剪切技术处理分散在适当溶剂中的石墨, 可以制备出高浓度的石墨烯分散体, 且其效率与超声处理的效率相比更高。

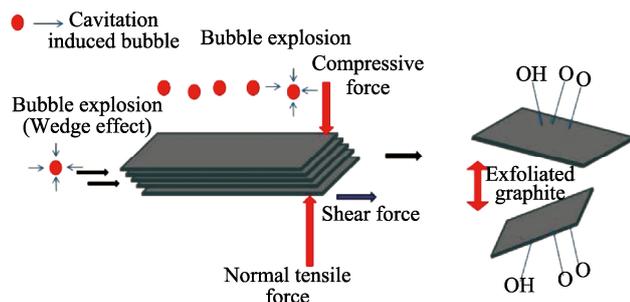


图 1 利用超声处理剥离石墨烯的机制  
Fig.1 Mechanism of graphene exfoliation by ultrasonic treatment

## 2 直接液相剥离的溶剂型石墨烯导电油墨

直接液相剥离所用的溶剂可分为纯溶剂和混合溶剂等, 剥离出的石墨烯仅在纯溶剂或混合溶剂的作用下维持分散性, 不添加其他任何助剂。常用溶剂及其特性见表 1。

表 1 用于制备石墨烯油墨的常见溶剂及其化学特性  
Tab.1 Common solvents used for preparation of graphene ink and their chemical properties

名称	表面张力/ ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	沸点温度/ $^{\circ}\text{C}$
N-甲基吡咯烷酮	40.8	202
N, N-二甲基甲酰胺	37.1	153
二甲基亚砜	43.6	189
1,2-二氯苯	36.6	181
环己醇	34.4	162
氯苯	33.6	131
甲苯	28.4	111
丙酮	27.6	56
异丙醇	23	83
乙醇	22.1	78
水	72.8	100

### 2.1 纯溶剂型石墨烯导电油墨

纯溶剂型石墨烯导电油墨仅在单一溶剂的作用下维持石墨烯的分散性。石墨烯在溶剂中的分散性与界面张力有关, 固体与液体之间的界面张力越高, 分散体的稳定性越差<sup>[18]</sup>。即石墨烯分散体的稳定性主要取决于石墨烯的表面自由能和溶剂的表面张力。在室温下, 石墨烯的表面自由能  $\gamma=46 \text{ mN/m}$ <sup>[19]</sup>。Coleman 等<sup>[20]</sup>研究表明, 表面张力  $\sigma=40 \text{ mN/m}$  的溶剂可使其与石墨烯的界面张力最小化, 故 N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl-Pyrrolidone, NMP,  $\sigma=40.8 \text{ mN/m}$ )、N, N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF,  $\sigma=37.1 \text{ mN/m}$ )是有效制备石墨烯分散体的溶剂<sup>[21]</sup>。2016 年, Majee 等<sup>[22]</sup>以 NMP 为溶剂, 使用功率为 250 W、最大转子转速为 8 000 r/min 的剪切混合机进行剪切剥离, 通过不断优化剪切混合速度和处理时间, 制备出质量浓度为 3.2 mg/mL 的高质量石墨烯油墨, 在储存 3 个月后油墨无明显沉淀。该油墨经喷墨印刷沉积在玻璃基底上, 在 350  $^{\circ}\text{C}$  下退火 150 min, 得到了方阻为 260  $\Omega/\text{sq}$ 、厚度为 160 nm 的透明导电电路, 可用于光电器件的制备。

溶剂 NMP 和 DMF 具有适合的表面张力, 但其沸点温度大于 150  $^{\circ}\text{C}$ , 这限制了其在柔性基材上的应

用。NMP、DMF 的价格昂贵,且具有一定毒性,因此在生物医疗领域的应用也受到限制。为此,可使用溶剂交换法去除 NMP 和 DMF。Sun 等<sup>[23]</sup>利用溶剂交换法成功制备出质量浓度为 5.6 mg/mL 的石墨烯油墨,并将其用于石墨烯电极的制备。制备石墨烯油墨和电极的过程(见图 2):将 1 g 石墨片分散在 100 mL 的 NMP 中,采用水浴超声处理 6 h 以剥离石墨烯,随后将得到的石墨烯分散体以 10 000 r/min 的转速在 15 °C 下离心 30 min,以去除沉淀的厚石墨烯片;将得到的石墨烯过滤后,将 1 L 的乙醇分批加入过滤瓶中,然后利用 5 mL 乙醇从过滤器中回收石墨烯,最终获得了质量浓度为 5.6 mg/mL 的石墨烯油墨。溶剂在交换过程中 NMP 的回收率达到了 90%,有效降低了生产成本,减小了对环境的危害。该石墨烯油墨在室温下被滴铸在 Cu 箔上,在对流烘箱中干燥 30 min 以制备石墨烯阳极,在电流密度为 100 mA/g 的情况下,经 100 次循环后的充/放电比容量为 503 mA·h/g,库仑效率 > 99.5%,可用于锂离子电池阳极的制备,具有快速、环保、成本低、规模大等优势。

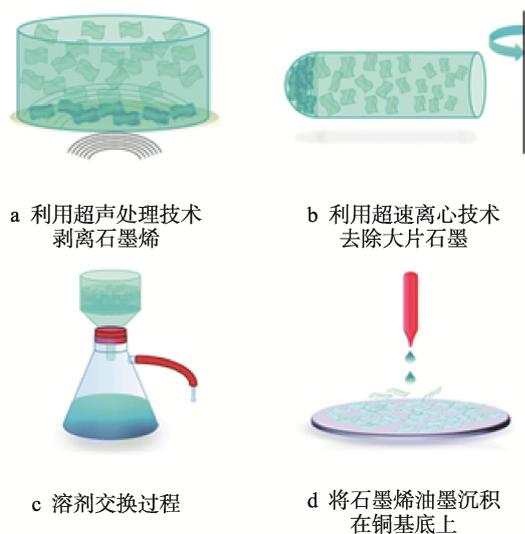


图 2 溶剂交换法制备石墨烯导电油墨和电极的示意图  
Fig.2 Schematic for preparation of graphene conductive ink and electrode with solvent exchange method

在上述研究的基础上, Leng 等<sup>[24]</sup>将石墨片分散在 NMP 中,在 20 °C 下使用装有方孔高剪切筛的 Silverson L4R 混合器以 8 000 r/min 的转速剪切混合 2 h,随后将获得的分散体转移至玻璃瓶中,并水浴超声处理 24 h。对超声完成后的分散体进行过滤、离心,从而获得了上清液。将收集的上清液经过真空过滤以去除 NMP,从而获得沉积在滤纸上的石墨烯薄片,将其以质量浓度 70 mg/mL 重新分散在乙二醇中,制备出石墨烯导电油墨。该油墨经丝网印刷沉积在纸基材上后,在 160 °C 下干燥 4 h,从而制备出石墨烯近场通信标签天线。该天线与经喷墨印刷沉积在纸基材上的 WS<sub>2</sub> 光电探测器集成后,可制备出柔性无电

池无线光电传感器,为纸质印刷电子器件的低成本制备提供了参考。

## 2.2 混合溶剂型石墨烯导电油墨

丙酮 ( $\sigma=27.6$  mN/m)、异丙醇 ( $\sigma=23$  mN/m) 和乙醇 ( $\sigma=22.1$  mN/m) 常作为 DMF、NMP 的低沸点替代品。这类溶剂的表面张力与石墨烯相比较低,使用其剥离石墨烯时,需要延长超声处理时间来提高石墨烯的分散性,但是长时间的超声处理会造成石墨烯特性上的缺陷,并会减小石墨烯片材的尺寸<sup>[25]</sup>,所以在采用此类溶剂剥离石墨烯时,常需要添加其他溶剂来降低溶液体系的表面张力,从而增加石墨烯的分散性。

使用表面张力与石墨烯表面自由能接近的共溶剂(如水/乙醇和水/异丙醇混合溶剂)是增强石墨烯分散体稳定性的有效方法。Capasso 等<sup>[26]</sup>通过研究计算发现,当乙醇与水的体积比为 1:4 时,混合溶剂的表面张力为 41.47 mN/m,最接近石墨烯的表面自由能。由于适用于喷墨印刷的导电油墨的表面张力不宜过高,混合溶剂的表面张力应控制在 28~33 mN/m 内为佳,故最终选用体积比为 1:1 的乙醇/水混合溶剂 ( $\sigma=30.9$  mN/m) 进行实验。这证明了使用环保、低沸点溶剂(如乙醇和水)制备石墨烯导电油墨的可行性,且该油墨可用于柔性基材上的喷墨印刷。该油墨无需采用任何前处理或后处理技术,可在低温环境(小于 60 °C)下进行喷墨打印,从而沉积在柔性基材聚对苯二甲酸乙二醇酯上,最终的导电电路方阻约为 13 k $\Omega$ /sq。该制备方法仍具有较大的改进空间,有待于进一步研究,以提高其导电性、稳定性,优化印刷工艺。

## 3 助剂辅助剥离的水基石墨烯导电油墨

### 3.1 表面活性剂辅助剥离

由于采用直接液相剥离的溶剂型油墨中未添加低导电性的表面活性剂,因此无需利用高温后处理技术去除其表面活性剂,避免了高温对柔性基材的破坏。由于有机溶剂在生产过程中会大量挥发,这会对人体和环境造成较大危害,因此急需研究一种合适的绿色油墨。水具有低沸点、无毒等特点,是最具发展潜力的环保溶剂,且大多数生物介质和细胞培养物都是水性的,以水为溶剂可以促进石墨烯在生物医学领域的应用。由于水的表面张力过高 ( $\sigma=72.8$  mN/m),而石墨烯具有疏水性,在水中难以有效分散,所以在用水作为溶剂时,常用表面活性剂辅助分散石墨烯,以降低 2 个不相溶相之间的界面能<sup>[27]</sup>。表面活性剂通过范德华力、氢键、静电作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用等对石墨烯层片进行非共价修饰,可以提升石墨烯分散液

的稳定性<sup>[28]</sup>。目前, 通过使用各类表面活性剂在水溶液中剥离石墨烯方面的研究已经取得了许多成果, 所使用的表面活性剂可简单归纳为离子型、非离子型和生物型等。

### 3.1.1 离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂

常用的离子型表面活性剂包括胆酸钠 (Sodium Cholate, SC)、十二烷基硫酸钠 (Sodium Dodecylsulfate, SDS) 和十二烷基苯磺酸钠 (Sodium Dodecylbenzenesulfonate, SDBS) 等, 此类活性剂与碳材料有良好的兼容性<sup>[29]</sup>, 已广泛用于碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs) 的分散, 在石墨烯的分散中具有极大的应用潜力。Lotya 等<sup>[30]</sup>报道了一项关于表面活性剂 SC 用于稳定石墨烯的经典实验。该实验以水为溶剂, 以 SC 为表面活性剂, 采用低功率 (16 W) 水浴超声处理 430 h, 然后对得到的分散体进行 30 或 90 min 的离心处理, 得到了高浓度的石墨烯油墨 (0.3 mg/mL), 可用于透明导电薄膜的制备。该实验结果表明, 长时间、多步骤的低功率超声处理程序显著提高了石墨烯分散体的浓度。

常用的非离子型表面活性剂包括 Pluronic F-127、Triton X-100、氧化聚乙烯 (Polyethylene Oxide, PEO) 等。Giglio 等<sup>[31]</sup>以去离子水为溶剂, 以质量分数为 15% 的 Pluronic F-127 为表面活性剂, 在高达 420 W/L 的超声功率密度下, 对混合溶液进行 20 °C 恒温超声处理 4 h, 制备出质量浓度为 3.01 mg/mL 的 GNPs 油墨, 可用于制备透明导电薄膜。

### 3.1.2 生物型表面活性剂

生物型表面活性剂适于制备具有生物相容性的水基油墨, 因而获得了研究者的广泛关注。目前, 已报道的生物型表面活性剂包括酶、RNA (或 DNA)、维生素 B 衍生物、蛋白质、碳水化合物、多酚、植物提取物等<sup>[32-33]</sup>。其中, 蛋白质被认为是最有效的生物型表面活性剂。

牛血清白蛋白 (Bovine Serum Albumin, BSA) 是肉类工业中常见的废弃物, 其来源广泛、成本低廉<sup>[34]</sup>。2014 年, Paton 等<sup>[17]</sup>首次在 LPE 制备石墨烯过程中, 将牛血清白蛋白作为稳定剂。有实验证明<sup>[35]</sup>, 在各类蛋白质中, 以 BSA 为稳定剂剥离出的石墨烯的产量相对最高。2020 年, Asli 等<sup>[36]</sup>以水为溶剂, 以 BSA 为稳定剂, 采用湿式球磨法对石墨进行液相剪切剥离, 然后将分散体以 1 500 r/min 的转速离心处理 45 min, 从而制备了质量浓度为 5.1 mg/mL 的无缺陷 FLGs 油墨。该油墨可在数周内保持稳定。将此种油墨经喷墨印刷沉积在柔性基材聚酰亚胺上, 在 280 °C 下干燥 30 min 后得到了方阻为 36.75 Ω/sq 的导电线路。该导电线路在与水接触后仍能保持良好的导电性和对基材的附着力, 可用于生物传感器的制备, 实现对细胞膜上电信号的感应。

### 3.1.3 表面活性剂/石墨烯的稳定机制

目前, 对表面活性剂分子和石墨烯薄片之间的分子相互作用还缺乏基本了解, 表面活性剂/石墨烯分散体的稳定机制尚未得到充分研究。关于表面活性剂/石墨烯的稳定机制, 广泛被接受的是 Smith 等<sup>[37]</sup>在 2010 年提出的。Smith 等以石墨为原料, 以去离子水为溶剂, 利用超声处理技术, 分别采用 8 种离子型表面活性剂和 4 种非离子型表面活性剂制备石墨烯薄片。实验结果表明, 所有分散体中石墨烯的剥离程度 (薄片长度和厚度) 都是相似的, 分散的石墨烯薄片平均长度为 750 nm, 4 层厚, 但石墨烯在分散体中的浓度因表面活性剂而异。对于离子型表面活性剂, 石墨烯的浓度主要由表面活性剂包覆的石墨烯片的 Zeta 电位来控制, 与静电势成正比。对于非离子型表面活性剂, 石墨烯的浓度与石墨烯的空间电阻势呈线性关系。非离子型表面活性剂辅助剥离的石墨烯分散体的浓度更高、剥离效果更好, 而由离子型表面活性剂辅助剥离的效果较差<sup>[38]</sup>。2021 年, Motae 等<sup>[39]</sup>通过实验和计算证明, 当表面活性剂的浓度低于表面活性剂的临界胶束浓度 (Critical Micelle Concentrations, CMCs) 时, 它在辅助石墨烯液相剥离过程中吸附的能量越高, 其分散能力越好, 但当浓度高于 CMC 时, 这一结论不适用。表面活性剂/石墨烯分散体的稳定机制有助于揭示表面活性剂辅助 LPE 的因素, 实现石墨烯油墨的规模化生产, 但此类研究较为耗时。目前, 相关报道仍然较少, 需要进一步实验研究。

## 3.2 聚合物辅助剥离

在聚合物辅助的液相剥离中, 聚合物通过界面的相互作用吸附在石墨烯表面后, 在超声处理或剪切混合下破坏石墨层之间的  $\pi-\pi$  堆积作用<sup>[40]</sup>, 从而获得高浓度和高稳定性的石墨烯分散体。该技术不需要特定的溶剂, 在制备石墨烯油墨方面具有良好的应用前景。根据界面相互作用的类型, 剥离可分为基于 CH- $\pi$  界面相互作用的剥离、基于  $\pi-\pi$  堆积作用的剥离、基于阳离子- $\pi$  界面相互作用的剥离 (见图 3)<sup>[41]</sup>。

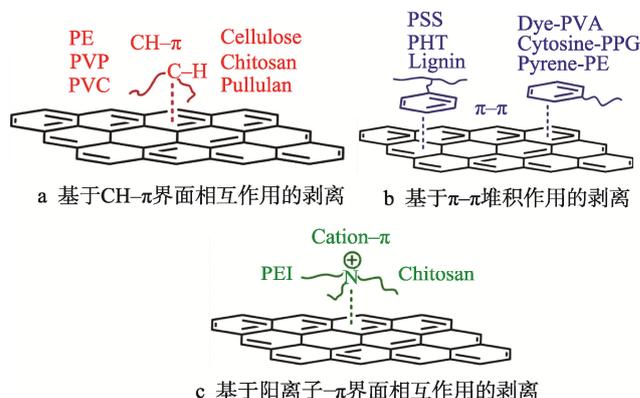


图 3 基于界面作用的剥离机制

Fig.3 Exfoliation mechanism based on interfacial interaction

### 3.2.1 基于 CH- $\pi$ 界面相互作用的剥离

由于所有的有机聚合物都含有 C—H 键,因此 CH- $\pi$  的相互作用是石墨烯与一般聚合物之间的主要作用,含有 C—H 键且可用于辅助剥离石墨烯的聚合物可分为合成聚合物和天然聚合物等 2 类。合成聚合物易于控制结构和成分,已被广泛用于石墨的液体剥离,常用的合成聚合物包括聚环氧乙烷(Polyethylene Oxide, PEO)、PVP、聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)、聚丙烯酸酯等。对比多项研究可以发现,单独使用 PEO 或 PVP 制备的分散体的质量浓度较低(0.5~1.0 mg/mL),使用含有 PEO 和 PVP 的嵌段聚合物(如 PVP-PEO)时,石墨烯分散体的质量浓度(2.6 mg/mL)得到大幅提高<sup>[42-43]</sup>。

与合成聚合物相比,天然聚合物可以从可再生资源中以较低的成本获得,常用于辅助剥离石墨烯的天然聚合物包括纤维素、多糖等。2021 年, Kim 等<sup>[44]</sup>以萜品醇/乙醇(体积比为 5:5)为溶剂,以乙基纤维素(Ethylcellulose, EC)为表面活性剂。将 EC 与石墨以质量比 1:9 分散在溶剂中,然后装入流体动力学反应器中,在 2 000 r/min 的转速下处理 2 h,反应器内产生的泰勒涡流为石墨烯的剥离提供了高剪切力(见图 4a)。将获得的石墨烯分散体以 250 r/min 的转速离心处理 30 min,以去除沉淀的厚石墨烯片,再将其以 3 200 r/min 的转速离心处理 60 min,以去除超小尺寸的石墨烯,从而获得无缺陷的多层石墨烯(见图 4b—d),制备出高浓度(47.5 mg/mL)的石墨烯导电油墨。该油墨经丝网印刷(见图 4e)和 225 °C 热退火 24 h 后制备出厚度为 20  $\mu\text{m}$  的导电薄膜,它表现出  $1.49 \times 10^4$  S/m 的高导电性和良好的机械弹性(见图 4f—g),此方法制备的电化学钠离子传感器表

现出高电位感应性能,其应用前景广阔。

### 3.2.2 基于 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用的剥离

对于含有芳香环或杂芳环的聚合物,除了 CH- $\pi$  相互作用外,石墨烯与聚合物之间还存在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用。此类聚合物可分为由芳香族单体组成的聚合物和功能化的芳香环聚合物。由芳香族单体组成的聚合物可以在石墨烯与被吸附的聚合物之间提供更强的界面作用,从而提高石墨的剥离效率。此类聚合物依照其来源可分为合成聚合物(聚苯乙烯、聚噻吩及其衍生物)和天然聚合物(木质素和单宁酸)等 2 类。对于功能化的芳香环聚合物,石墨烯和被吸附的聚合物之间可以形成更强的位阻排斥,从而提高石墨烯分散体的稳定性。常用的功能化芳香环聚合物主要包括染料改性的聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)、胞嘧啶改性的聚丙二醇、茈功能化的聚合物等。

木质素是植物界仅次于纤维素的第二丰富的有机聚合物,作为纸浆和造纸工业的低成本副产品,其高价值产品中的利用正受到越来越多的关注。因为木质素与石墨烯之间存在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用的可能性,且具有两亲性,故可用于分散石墨烯。2015 年, Liu 等<sup>[45]</sup>首次使用木质素辅助剥离石墨烯,制备出质量浓度为 0.65 mg/mL 的石墨烯分散体。该实验以去离子水为溶剂,以碱性木质素(Alkali Lignin, AL)为表面活性剂,将 AL 通过水浴超声处理溶解在去离子水中后,向 AL 溶液中加入 20 g 石墨,将混合物在功率 750 W 下冰浴超声处理 2~20 h 后静置 24 h,最后将分散体以 600 r/min 的转速离心处理 90 min,以去除多余的石墨,从而实现了 AL-石墨烯油墨的简单、环保、低成本制备。

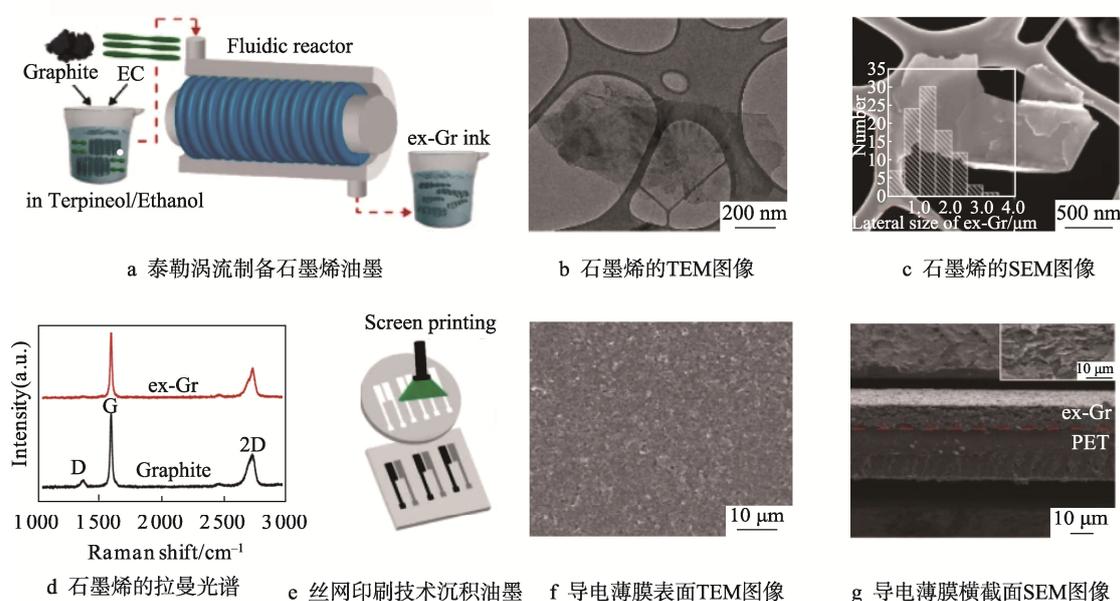


图 4 乙基纤维素辅助剥离石墨烯  
Fig.4 Ethylcellulose assisted exfoliation of graphene

### 3.2.3 基于阳离子- $\pi$ 界面相互作用的剥离

对于含有阳离子基团的聚合物,除了 CH- $\pi$  的相互作用外,石墨烯与聚合物之间还存在阳离子- $\pi$  界面相互作用,此类聚合物主要有聚乙二醇、天然壳聚糖等。

2020 年, Kasim 等<sup>[46]</sup>首次利用超声处理技术,分别在普鲁兰多糖、壳聚糖和海藻酸盐中剥离石墨,制备出 FLGs 油墨,并首次将多糖用于应变敏感材料的制备。该实验以去离子水为溶剂,以多糖为稳定剂,将混合物在 400 W 下水浴超声处理 2.5 h,然后将得到的分散体以 500 r/min 的转速离心处理 30 min,以去除石墨,再将其以 500 r/min 的转速进一步离心处理 60 min,以去除残留物和过剩的多糖。该实验制备出的石墨烯导电油墨可沉积在纸基材上,并用于纸基应变敏感材料的制备。实验结果显示,壳聚糖-石墨烯/纸应变敏感材料具有较好的电阻率 ( $1.66 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ),且由该材料制备的应变传感器表现出对应变的较高敏感性(灵敏度系数为 18.6),该石墨烯导电油墨在食品包装应变敏感纸的制备中具有较大的应用潜力。

## 4 结语

液相剥离法是一种绿色、大规模制备高质量石墨烯的有效方法,经液相剥离法制备的石墨烯分散体可直接作为导电油墨使用,有望实现石墨烯导电油墨的低成本、高效益生产。文中主要介绍了超声辅助或高剪切混合辅助 LPE 制备石墨烯导电油墨,并按照所使用溶剂的不同,将其分为直接液相剥离的溶剂型导电油墨和助剂辅助剥离的水基导电油墨。目前,多类溶剂被开发用于制备高质量的石墨烯导电油墨。传统的溶剂(如 NMP)存在沸点温度高、价格昂贵、有毒等问题,限制了其在生物医疗设备 and 不耐高温的柔性基材上的使用,需开发新的溶剂来提高石墨烯的剥离效率和分散稳定性。水具有沸点温度低、绿色环保、成本低廉等特点,受到了研究者的广泛关注。对于石墨烯,水的表面张力过高,需添加表面活性剂或聚合物来改善,但部分助剂具有毒性,且难以利用后处理技术完全去除,将会长期留存在印刷制品中,因此开发新的表面活性剂和聚合物,以低成本的方法制备绿色安全、导电性好的油墨是未来水基导电油墨发展的主要方向。此外,对于液相剥离过程中石墨烯和表面活性剂之间的稳定机制也缺乏深入的探讨,进一步研究液相剥离的剥离机制,以及石墨烯与表面活性剂之间的稳定机制,将有利于设计出有效的剥离体系,从而找到液相剥离法制备石墨烯导电油墨的最佳溶剂或助剂组合。

### 参考文献:

- [1] SAIDINA D S, EAWWIBOONTHANAKIT N, MARIATTI M, et al. Recent Development of Graphene-Based Ink and other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(6): 3428-3450.
- [2] 姜欣, 赵轩亮, 李晶, 等. 石墨烯导电墨水研究进展: 制备方法、印刷技术及应用[J]. *科学通报*, 2017, 62(27): 3217-3235.  
JIANG Xin, ZHAO Xuan-liang, LI Jing, et al. Recent Developments in Graphene Conductive Ink: Preparation, Printing Technology and Application[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(27): 3217-3235.
- [3] SHAO Yuan-long, EL-KADY M F, WANG L J, et al. Graphene-Based Materials for Flexible Supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3639-3665.
- [4] 冯婷婷. 石墨烯场效应晶体管的制备及其特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014: 4.  
FENG Ting-ting. Fabrication and Characterization of Graphene Field-Effect Transistors[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014: 4.
- [5] ZHANG Song-di, WANG Hui-hui, LIU Jian-ping, et al. Measuring the Specific Surface Area of Monolayer Graphene Oxide in Water[J]. *Materials Letters*, 2020, 261: 127098.
- [6] YAN Yu-xin, ZAHRA N F, SHARON C, et al. Synthesis of Graphene: Potential Carbon Precursors and Approaches[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 1284-1314.
- [7] YU Qi, JIANG Jian-chao, JIANG Li-yun, et al. Advances in Green Synthesis and Applications of Graphene[J]. *Nano Research*, 2021, 14(11): 3724-3743.
- [8] NOVOSELOV K S, FALCO V I, COLOMBO L, et al. A Roadmap for Graphene[J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [9] CHENG Zhi-lin, KONG Ying-chao, FAN Lei, et al. Ultrasound-Assisted  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  Co-Intercalated Exfoliation of Graphite into Few-Layer Graphene[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 66: 105108.
- [10] YUAN Yi-nan, LIU Zhao-yuan, WEI Bing, et al. Effects of High-Shear Mixing and the Graphene Oxide Weight Fraction on the Electrochemical Properties of the GO/Ni(OH)<sub>2</sub> Electrode[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(6): 1752-1764.
- [11] LIU Li-xin, SHEN Zhi-gang, ZHANG Xiao-jing, et al. Highly Conductive Graphene/Carbon Black Screen Printing Inks for Flexible Electronics[J]. *Journal of*

- Colloid and Interface Science, 2021, 582: 12-21.
- [12] ZHANG Nan, ZHANG Yao-ming, DUAN Chun-jian, et al. Supercritical CO<sub>2</sub>-Assisted Microfluidization as Ultra-High Efficiency Strategy for Graphene Preparation[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(28): 15653-15666.
- [13] KUMAR N, SALEHIYAN R, CHAUKE V, et al. Top-down Synthesis of Graphene: A Comprehensive Review[J]. FlatChem, 2021, 27: 100224.
- [14] 祁帅, 黄国强. 液相剥离法制备石墨烯的新进展[J]. 材料导报, 2017, 31(17): 34-40.  
QI Shuai, HUANG Guo-qiang. Progress of Graphene Preparation by Liquid-Phase Exfoliation[J]. Materials Review, 2017, 31(17): 34-40.
- [15] LIN Z, KARTHIK P S, HADA M, et al. Simple Technique of Exfoliation and Dispersion of Multilayer Graphene from Natural Graphite by Ozone-Assisted Sonication[J]. Nanomaterials, 2017, 7(6): 125.
- [16] PHIRI J, GANE P, MALONEY T C. High- Concentration Shear-Exfoliated Colloidal Dispersion of Surfactant-Polymer-Stabilized Few-Layer Graphene Sheets[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(13): 8321-8337.
- [17] 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.
- [18] GOUJON F, GHOUFI A, MALFREYT P. Associated Molecular Liquids at the Graphene Monolayer Interface[J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 154(10): 104504.
- [19] WANG Shi-ren, ZHANG Yue, ABIDI N, et al. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25(18): 11078-11081.
- [20] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.
- [21] TRAN T S, DUTTA N K, CHOUDHURY N R. Graphene Inks for Printed Flexible Electronics: Graphene Dispersions, Ink Formulations, Printing Techniques and Applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 261: 41-61.
- [22] MAJEE S, SONG Man, ZHANG Shi-li, et al. Scalable Inkjet Printing of Shear-Exfoliated Graphene Transparent Conductive Films[J]. Carbon, 2016, 102: 51-57.
- [23] SUN Hai-yan, DEL RIO CASTILLO A E, MONACO S, et al. Binder-Free Graphene as an Advanced Anode for Lithium Batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(18): 6886-6895.
- [24] LENG Ting, KHALED P, PAN Ke-wen, et al. Printed Graphene/WS<sub>2</sub> Battery-Free Wireless Photosensor on Papers[J]. 2D Materials, 2020, 7(2): 24004.
- [25] 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.
- [26] CAPASSO A, DEL RIO CASTILLO A E, SUN H, et al. Ink-Jet Printing of Graphene for Flexible Electronics: An Environmentally-Friendly Approach[J]. Solid State Communications, 2015, 224: 53-63.
- [27] MOHAMED A, ARDYANI T, BAKAR S A, et al. Graphene-Philic Surfactants for Nanocomposites in Latex Technology[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 230: 54-69.
- [28] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, et al. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(9): 5464-5519.
- [29] 张帆, 叶辰, 崔乃元, 等. 表面活性剂辅助的水相剥离法制备石墨烯研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 20-29.  
ZHANG Fan, YE Chen, CUI Nai-yuan, et al. Recent Advances in Surfactant Assisted Water-Phase Exfoliation for Graphene Preparation[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 20-29.
- [30] LOTYA M, KING P J, KHAN U, et al. High- Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3155-3162.
- [31] GIGLIO C S, OSAZUWA O, KONTOPOULOU M, et al. Achieving High Yield of Graphene Nanoplatelets in Poloxamer-Assisted Ultrasonication of Graphite in Water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 539: 107-117.
- [32] BA H, TRUONG-PHUOC L, PHAM-HUU C, et al. Colloid Approach to the Sustainable Top-down Synthesis of Layered Materials[J]. ACS Omega, 2017, 2(12): 8610-8617.
- [33] SALUNKE B K, KIM B S. Facile Synthesis of Graphene Using a Biological Method[J]. RSC Advances, 2016, 6(21): 17158-17162.
- [34] 郭玲, 刘爱国, 胡志和. 牛血浆中主要蛋白质的研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 489-492.  
GUO Ling, LIU Ai-guo, HU Zhi-he. Research Advances in Main Proteins in Bovine Blood Plasma[J]. Food Science, 2009, 30(21): 489-492.
- [35] PATTAMMATTEL A, KUMAR C V. Kitchen Chemistry

- 101: Multigram Production of High Quality Biographene in a Blender with Edible Proteins[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(45): 7088-7098.
- [36] ASLI A E, GUO Jing-shuai, LAI Pei-lun, et al. High-Yield Production of Aqueous Graphene for Electrohydrodynamic Drop-on-Demand Printing of Biocompatible Conductive Patterns[J]. *Biosensors*, 2020, 10(1): 6.
- [37] 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): 125008.
- [38] 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.
- [39] MOTAEI A, JAVADIAN S, KHOSRAVIAN M. Influence of Adsorption Energy in Graphene Production via Surfactant-Assisted Exfoliation of Graphite: A Graphene-Dispersant Design[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(4): 3545-3556.
- [40] SHI Ge, ARABY S, GIBSON C T, et al. Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(19): 1706705.
- [41] HAN Xiao-bing, GAO Jie, CHEN Tao, et al. Interfacial Interaction and Steric Repulsion in Polymer-Assisted Liquid Exfoliation to Produce High-Quality Graphene[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(3): 757-765.
- [42] WAJID A S, DAS S, IRIN F, et al. Polymer-Stabilized Graphene Dispersions at High Concentrations in Organic Solvents for Composite Production[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 526-534.
- [43] PERUMAL S, PARK K T, LEE H M, et al. PVP-b-PEO Block Copolymers for Stable Aqueous and Ethanolic Graphene Dispersions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 464: 25-35.
- [44] KIM D S, JEONG J M, PARK H J, et al. Highly Concentrated, Conductive, Defect-Free Graphene Ink for Screen-Printed Sensor Application[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 87.
- [45] LIU Wan-shuang, ZHOU Rui, ZHOU Dan, et al. Lignin-Assisted Direct Exfoliation of Graphite to Graphene in Aqueous Media and Its Application in Polymer Composites[J]. *Carbon*, 2015, 83: 188-197.
- [46] KASIM N F A, WIDRIS W F, ABDULLAH A H, et al. The Preparation of Graphene Ink from the Exfoliation of Graphite in Pullulan, Chitosan and Alginate for Strain-Sensitive Paper[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153: 1211-1219.

责任编辑: 彭颀