

超临界流体剥离制备石墨烯研究进展

代军, 陈颖, 陈立纲

(海装上海局驻宁波地区军事代表室, 浙江 舟山 316000)

摘要: 综述了石墨烯的制备方法及其优缺点, 详细介绍了超临界流体剥离制备石墨烯的原理、研究进展, 重点讨论了超临界二氧化碳剥离制备石墨烯法的特点, 并对发展方向进行了展望。超临界流体剥离制备石墨烯法设备简单、条件易达到, 为大规模高效生产高质量的石墨烯提供了新的思路。

关键词: 超临界流体; 石墨烯; 剥离

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.12.006

中图分类号: O613.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)12-0032-05

Progress on Preparation of Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation

DAI Jun, CHEN Ying, CHEN Li-gang

(Naval Representative Office in Ningbo, Zhoushan 316000, China)

ABSTRACT: The advantages and disadvantages in the synthesis of graphene were reviewed, and then the mechanism and recent progress in the preparation of graphene with supercritical fluid exfoliation method were introduced in details. The characteristics of supercritical carbon dioxide exfoliation method were discussed and the development direction was prospected. The method of preparing graphene by supercritical fluid exfoliation is simple in equipment and easily accessible in conditions, which provides a new idea for large-scale and efficient production of high-quality graphene.

KEY WORDS: supercritical fluid; graphene; exfoliation

石墨烯(Graphene)是碳原子通过 sp^2 杂化轨道 σ 键相连而成的二维六边形蜂窝状点阵结构材料, 其厚度仅有 0.35 nm, 是目前已知最薄的二维材料。其独特的稳定的二维结构, 使其具有优异的物理化学性能。它的断裂强度高达 130 GPa, 硬度比钻石还高, 有着独特的电子迁移性, 载流子迁移速率可高达 $200\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 远高于传统的硅片。石墨烯的热导率为 $5300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是铜热导率的 10 倍, 理论比表面积高达 $2630\text{ m}^2/\text{g}^{[1-4]}$ 。自 2004 年以来, 石墨烯由于这些优异的性质, 引起人们的广泛关注, 并被应用到新能源、新材料、生物、物理、化学、环境等领域。

目前石墨烯的制备方法主要分为自上而下法和自下而上法两大类。自上而下法主要是通过物理或化学的方法剥离石墨或石墨衍生物得到石墨烯, 这些方法主要有机械剥离法^[5]、直接液相剥离法^[6]、氧化石墨烯还原法^[7]和超临界流体剥离法^[8]等。自下而上的方法主要是通过小分子来制备石墨烯, 这类方法主要有碳化硅外延生长法^[9]、化学气相沉积法^[10]、有机合成法^[11]等。其中热解碳化硅可以制备大面积的石墨烯, 但该方法反应条件苛刻, 装置要求高, 同时不是一个自控过程, 石墨烯的层数很难控制, 很难从基底转移。另外 SiC 单晶衬底本身比较昂贵, 成本就高, 进行大规模制备很难。化学气相沉积法也可以制备大面积、

收稿日期: 2020-05-12; 修订日期: 2020-06-19

Received: 2020-05-12; Revised: 2020-06-19

作者简介: 代军(1992—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为材料学与船舶工程。

Biography: DAI Jun (1992—), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: materials science and ship engineering.

高质量、层数可控的石墨烯,但成本较高,工艺相对复杂,很难进行工业化生产。有机合成法一般以芳烃分子为原料,需经过精确的分子设计和严格的实验条件来获得石墨烯,可以做到可控制备,但离大规模制备还有很大的难度。机械剥离可以获得微米级的石墨烯,导电率高,无杂质,操作简单,但制备时间长,产率低,一般都在实验室中进行,难实现大规模制备。液相直接剥离法成本低、操作简单,但此方法获得的石墨烯常出现团聚,形成多层石墨烯,需加一些稳定剂来调高分散性。氧化石墨还原法装置简单,易于流程化、规模化,可以大规模制备出石墨烯,但此过程中用到的强氧化剂会破坏石墨烯电子结构级晶体的完整性,影响了石墨烯的应用范围。同时该方法会产生大量的废酸,一些还原剂还有毒,不利于安全和清洁生产。

超临界流体技术是一种制备石墨烯的新方法,该方法简单,环境友好,操作简单,可利用超临界流体的一些独特性质实现石墨的剥离制备石墨烯。超临界流体剥离制备石墨烯其实属于特殊的液相剥离,一般包括浸润、插入和剥离三个过程。目前吸引大量的研究人员用超临界流体,尤其是超临界二氧化碳制备石墨烯,都是从强化这几个过程来提高剥离效率的。文中综述了近几年用超临界流体制备石墨烯的相关进展,并对发展方向进行了展望。

1 超临界流体剥离石墨制备石墨烯

超临界流体是指温度级压力在临界点以上的流体,具有低黏度、高扩散系数、低表面黏度和良好的润湿性能,从而可以作为层状材料的插层剂和膨胀剂。二氧化碳的临界温度为 304.1 °C,临界压力为 7.38 MPa,化学性质不活泼,价格低廉,无毒无臭,能反复利用。在众多超临界流体剥离制备石墨烯的研究中,超临界二氧化碳用得最多^[12]。

Pu 等人^[13]首先报道利用超临界二氧化碳插层膨胀制备石墨烯的方法。先通过将天然石墨在超临界二氧化碳(10 MPa、45 °C)浸没 30 min,随后通过快速减压膨胀使石墨膨胀和剥落,从而生成石墨烯,通过将膨胀的二氧化碳直接排放到十二烷基硫酸钠溶液中来收集石墨烯纳米片,以避免石墨烯的重新堆积。此方法成本低、简单,但制备的石墨烯的层数较多,大部分在 10 层左右。胡玉婷^[14]也采用超临界二氧化碳剥离制备石墨烯成功制备了 2~4 层的石墨烯,并深入探讨了温度、压强、时间及搅拌对产率的影响。Zheng 等人^[15]以超临界二氧化碳为渗透剂、膨胀剂和抗溶剂,苊基聚合物作为分子楔和改性剂来直接剥离石墨,得到稳定分散的不同苊基聚合物修饰的石墨烯溶液。李利花^[16]利用超临界二氧化碳为辅助手段,在液相中利用苊及其衍生物对石墨进行剥离得到石

烯,而且将其应用在甲醇燃料电池阳极催化剂的载体材料中,表现出较好的催化活性和稳定性。这说明了超临界二氧化碳剥离制备的石墨烯性能优异,具有极好的应用前景。

Liu 等^[17-19]用膨胀石墨为原料,与二甲基甲酰胺充分混合 15 min,在临界条件下浸没 15 min,快速冷却,通过抽滤、清洗、干燥后,获得平均厚度为 3 nm 的石墨烯。同时通过研究可膨胀石墨的浓度、温度、体积比(混合反应物的体积/反应器容积)等实验条件对石墨烯产率的影响,发现多层石墨烯的产率随可膨胀石墨浓度的增加而降低,随温度的升高而减小,随体积比的增加而升高。在最佳条件下(石墨质量浓度为 2 mg/mL,温度为 399.85 °C,体积比为 0.67),石墨烯的产率为 7%,经超临界再循环剥离 4 次后,产率可达 19.5%。用硝酸处理的石墨为原料,通过超临界二甲基甲酰胺膨胀剥离,可获得单层的石墨烯,其产率为 3.9%。此方法简单,快速,但二甲基甲酰胺的临界温度高,不利于大规模生产。

Rangappa 等人^[20]利用乙醇、氮甲基吡咯烷酮和二甲基甲酰胺作为超临界流体,通过一步法剥离制备石墨烯。将石墨通过超声 10 min,使其分散到相应的溶剂中,然后将分散液置于高压反应釜中,快速升温至超临界状态。在 38~40 MPa 下,处理 1 h 后,获得 90%~95% 小于 8 层的石墨烯,其中有 6%~10% 的单层石墨烯。

2 超临界流体/夹带剂剥离石墨制备石墨烯

含有共轭结构的多环芳香族化合物能与石墨烯发生 π - π 相互作用,充当分子楔插入到石墨层间,减弱石墨层与层之间的作用力,便于溶剂分子插入到石墨层之间,通过膨胀从而制备得到石墨烯或功能化的石墨烯。该方法为石墨烯的制备和功能化开辟了新的途径。

Jang 等人^[21]以超临界乙醇为渗透剂、膨胀剂,1-苊磺酸钠(1-PSA)为分子楔和改性剂直接剥离石墨,得到了 1-苊磺酸钠修饰的石墨烯。研究发现,石墨烯的剥离效率随着苊磺酸钠浓度的增加而提高。当苊磺酸钠与石墨烯的碳原子比为 1:1 时,2 层及以下的石墨烯的产量为 60%,是不加苊磺酸钠的 4 倍。Li 等人^[22]研究了以苊、1-苊甲酸(PCA)、1-苊丁酸(PBA)和 1-吡啶胺(PA)在超临界二氧化碳中剥离石墨制备得到单层、少层非共价修饰的石墨烯,并进一步通过密度泛函理论(vdw-DFT)研究了这几种分子与单层石墨烯和处于石墨烯层键的相互作用能。

一些研究表明,乙二醇等小分子也可以充当分子楔用于超临界流体制备石墨烯,而水的添加可以增加

超临界密度,提高石墨烯的产率。Chen 等人^[23]以氟化石墨烯为原料,借助乙二醇为插层材料,在 10 MPa 和 50 °C 的超临界二氧化碳中反应 24 h 后,制备得到荧光石墨烯纳米材料,产率达 32%。Hadi 等人^[24]报道了以乙醇为溶剂,以水为共溶剂,通过超临界法制备石墨烯的研究。将石墨粉超声 10 min,分散在溶剂后,置于高压反应釜中,在超临界状态处理 1 h 后获得石墨烯。研究发现,通过添加水来增加超临界密度,可以提高石墨烯的产率,水含量达 28.9%(质量分数)时,产率可达 18.5%。经过汉森溶解度参数(HSPs)的理论计算,发现当溶剂的溶解度参数值越接近石墨烯的溶解度参数值时,石墨烯的剥离效率越高。通过改变温度和压力,可以调整溶解度参数,这为选择合适的溶剂来制备石墨烯提供了另一种依据。

Xu 等人^[25]报道了一种通过添加表面活性剂,在超临界二氧化碳/水体系中形成微乳制备少层石墨烯的方法。对超临界二氧化碳体系中加入 Tween-20、PI23、F127、PVP、CTAB 和 SDBS 制备石墨烯进行了研究,结果表明,添加有 PVP 超临界二氧化碳剥离石墨的效果最好,在最佳条件下获得 87.7% 3 层以下的石墨烯,最大尺寸可达 5 μm。通过添加表面活性剂,形成微乳环境,通过改变条件促使微环境发生相转变(胶束到反胶束),从而有效地促进石墨烯的剥离。

3 超声辅助超临界流体剥离石墨制备石墨烯

利用超声波在超临界流体中产生的“空化作用”,从而产生的冲击波和微射流可以促进溶剂分子插入到石墨层与层之间,促进石墨的剥离,从而提高石墨烯的产率。

Wang^[26]等人研究了超声结合超临界二氧化碳技术制备石墨烯,研究发现,在超临界二氧化碳中,超声空化作用能够减弱石墨层间的范德华力,帮助二氧化碳插入层间,提高剥离效率,超声功率对石墨烯的层数、石墨烯的尺寸大小有很大的影响。在此基础上,该课题组^[27]又研究了超声功率和超声时间对石墨烯层数和收率的影响,单层石墨烯的收率随超声时间和超声功率的增加而增大,在 12 MPa、60 min 和 240 W 的条件下获得的石墨烯有 24% 的单层石墨烯、44% 的双层石墨烯和 26% 的三层石墨烯。此课题组^[28]采用计算流体力学(CFD)方法对超声辅助超临界二氧化碳的耦合效应进行了研究。研究表明,超声波产生的剪切应力和周期性压力波动对剥离有重要影响,从而阐明了超声功率,临界压力对剥离产率的影响机理,为优化和扩大超声辅助超临界二氧化碳技术生成石墨烯提供了相应的策略。

Gao^[29]利用超声辅助超临界二氧化碳/水体系,分

别用天然石墨、膨胀石墨和氧化石墨来制备相应的石墨烯量子点。研究表明,水溶液含量比、操作压力和超声波功率对三种石墨烯量子点的产率有显著影响,在相同条件下,天然石墨烯量子点的产率最高。造成这种结果的原因主要有两个:天然石墨的疏水表面更容易受到超声空化气泡的影响,能产生更多的缝隙插入;另一方面,天然石墨较大的层间作用力阻碍了二氧化碳分子的插入,从而防止大片石墨烯的形成,为量子点的形成提供了条件。此课题组^[30]同时研究了在与超声波发生器耦合的压力反应器中,超临界二氧化碳/体系中水溶液含量比、体系压力、超声波功率和表面活性剂添加量对石墨剥离效率的影响。在最佳条件下,石墨烯产率可达到 50% 以上,93% 的石墨烯片层数少于 3 层,悬浮液质量浓度可达 2.5 g/L 以上。在这种方法中,从原料进料到产品排放,天然石墨的剥离只需二氧化碳、水和乙醇的参与,为大规模、低成本生产高质量石墨烯提供了一定的依据。超声辅助可以有效地减少石墨烯的层数,由于超声波的强烈作用,石墨烯在剥离制备过程中尺寸会有所减小,要得到大面积的石墨烯比较困难。

4 机械搅拌辅助超临界流体剥离石墨制备石墨烯

超临界二氧化碳具有高扩散性和低黏度,在高速搅拌的条件下,产生强大的剪切力,从而强化二氧化碳分子在气-液-固界面的扩散和在石墨片层间的传递。同时进入石墨烯层间的分子产生强烈的震动,使石墨层间的作用力减弱,从而使石墨有效地膨胀分层剥离,形成石墨烯。

Sim 等人^[31]利用带有机械搅拌装置的反应器,以膨胀石墨为原料,在超临界二氧化碳和搅拌作用下,制备得到石墨烯。在最佳超临界条件下,搅拌反应 60 min,产生的石墨烯的厚度和尺寸分别为 1.0~6.0 nm 和 0.2~1.0 mm。再次进行超临界二氧化碳处理,则可以得到层数为 1~2 层的石墨烯。

Li 等人^[32]开发了一种简单、快速的剪切辅助超临界二氧化碳剥离制备高质量石墨烯的方法。通过探讨温度、压强、搅拌速率和石墨的加入量对石墨烯得率的影响,优化了工艺条件,在此条件下所得的石墨烯有 90% 的层数小于 10 层,约 70% 的层数为 5~8 层,得率可达 90%,其电导率为 4.7×10^6 S/m。分子动力学模拟表明,在高转速下,二氧化碳的冲击速度能够提供足够的能量来克服石墨层间的相互作用力而引起的扩散能垒,促进了石墨分层剥离成石墨烯。

Song 等人^[33]采用了一个特殊的搅拌剪切设备,通过剪切混合和超临界二氧化碳的协同作用来制备石墨烯,此设备的剪切头是由 6 叶片转子和 12 叶片组成的。通过探讨剪切时间、压力、速度和石墨的初

始量对剥离效果的影响, 优化了实验条件。在此条件下, 石墨的总剥离率为 63.2%, 生产的石墨烯中 79% 小于 5 层, 其中单层、双层和三层的分别占 27%、25% 和 14%, 石墨烯的平均尺寸为 5 μm 。以此石墨烯在 PET 基材上制备得到柔性透明导电薄膜, 透明度为 83%, 电阻为 0.83 k Ω , 膜弯曲超过 500 次以后变化也不大, 可用于弹性电极材料。

5 球磨辅助超临界流体剥离石墨制备石墨烯

球磨工艺能够提供垂直压力和水平剪切力, 而超临界二氧化碳作为有效的插层剂, 两者结合可有效将石墨剥离成石墨烯。Chen 等人^[34]报道了通过球磨辅助超临界二氧化碳剥离制备亲水性石墨烯纳米片的工艺。在填充有 5 mm 不锈钢磨珠的超临界二氧化碳装置中, 加入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 在压力为 10 MPa、转速为 400 r/min 的条件下, 反应 4 h, 从而制备得到亲水性的石墨烯。通过球磨辅助, PVP 被引入到石墨烯的边缘或表面上, 对石墨烯的结构无破坏。分散性实验表明, 制备的石墨烯可以在水、乙醇、N-甲基吡咯烷酮、异丙醇和二甲基乙酰胺中均匀分散, 稳定时间可达几个月, 最大浓度可达 0.854 mg/mL。这种技术操作简单, 对大批量生成亲水性石墨烯开辟了新的途径。

6 结语

超临界流体具有低的界面张力、优异的表面润湿性和高扩散性, 能作为插层剂插入石墨的层间隙, 并将其剥离成石墨烯。二氧化碳具有低的临界温度和临界压力, 无毒, 价格低廉, 来源广泛, 更适合低成本、大规模制备石墨烯。与石墨烯氧化还原法、机械剥离法和化学合成法等方法相比, 超临界流体技术制备得到的石墨烯缺陷少, 质量高, 应用的领域更加广泛, 同时溶剂可以回收重复利用, 生产环保经济。总的来说, 超临界流体剥离制备石墨烯法工艺简单、成本低、设备要求不高, 在大规模生产石墨烯具有极好的潜力, 这将为工业化的石墨烯生产提供一条新的路径。同时如何提高石墨烯的产量, 将这些不同层数的石墨烯分离, 进一步提高少层甚至单层石墨烯的产率都将是用石墨剥离制备石墨烯要解决的问题。

参考文献:

- [1] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. *Science*, 2008, 321: 385-388.
- [2] MOROZOV S, NOVOSELOV K, KATSNELSON M, et al. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 016602.
- [3] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8: 902-907.
- [4] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based Ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8: 3498-3502.
- [5] NOVOSELOV K S, GEIMA K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [6] MONAJJEMI M. Liquid-phase Exfoliation (LPE) of Graphite Towards Graphene: An Ab Initio Study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 230: 461-472.
- [7] 张兵兵, 洪若瑜. 石墨烯的制备及其在环氧树脂中的应用[J]. *中国粉体技术*, 2015, 21(6): 40-42.
ZHANG Bing-bing, HONG Ruo-yu. Preparation of Graphene and Its Application in Epoxy Resin[J]. *China Powder Science and Technology*, 2015, 21(6): 40-42.
- [8] SASIKALA S, POULIN P, AYMONIER C. Prospects of Supercritical Fluids in Realizing Graphene-based Functional Materials[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(14): 2663-2691.
- [9] HAN D, WANG X, ZHAO Y B, et al. High-quality graphene synthesis on amorphous SiC through a rapid thermal treatment[J]. *Carbon*, 2017, 124: 105-110.
- [10] DAYOU S, VIGOLO B, GHANBJA J et al. Direct Growth of Graphene on MgO by Chemical Vapor Deposition for Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 202: 352-357.
- [11] YANG X Y, DOU X, ROUHANIPOUR A, et al. Two-dimensional Graphene Nanoribbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(13): 4216-4217.
- [12] 胡圣飞, 魏文闵, 刘清亭, 等. 超临界流体剥离制备石墨烯研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 38(3): 28-34.
HU Sheng-fei, WEI Wen-min, LIU Qing-ting, et al. Research Progress on Preparation of Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 38(3): 28-34.
- [13] PU N W, WANG C A, SUNG Y, et al. Production of Few-layer Graphene by Supercritical CO₂ Exfoliation of Graphite[J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 1987-1989.
- [14] 胡玉婷. 在超临界二氧化碳体系中石墨烯剥离技术的研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
HU Y T. The Study in the Exfoliation of Graphene in Supercritical Carbon Dioxide System[D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [15] ZHENG X, XU Q, LI J, et al. High-throughput, Direct Exfoliation of Graphite to Graphene Via a Cooperation of Supercritical CO₂ and Pyrene-polymers[J]. *RSC Advances*, 2012, 28(2): 10632-10638.
- [16] 李利花. 超临界二氧化碳辅助石墨烯的制备、功能化及在燃料电池中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
LI Li-hua. Preparation and Function of Graphene with

- Assistance of Supercritical Carbon Dioxide and Their Application in Fuel Cells[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [17] LIU C Q, HUA G X, GAO H Y. Preparation of Few-layer and Single-layer Graphene by Exfoliation of Expandable-graphite in Supercritical N,N-dimethylformamide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 63: 99-104.
- [18] LIU C Q, HUA G X. 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.
- [19] 刘长青. 超临界流体制备石墨烯、氧化钛纳米薄层的过程及热性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
LIU Chang-qing. Study on Preparation OG Graphene and Titania Nanosheets by Supercritical Fluids and Its Thermal Properties[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [20] RANGAPPA D, SONE K, WANG M S, et al. Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(22): 6488-6494.
- [21] JANG J H, RANGAPPA D, KWON Y U, et al. Direct Preparation of 1-PSA Modified Graphene Nanosheets by Supercritical Fluidic Exfoliation and Its Electrochemical Properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 3462-3466.
- [22] LI L H, ZHENG X L, WANG J J, et al. Solvent-exfoliated and Functionalized Graphene with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2013, 1: 144-151.
- [23] CHEN Q, JI Y, ZHANG D Y, et al. Fabrication of Fluorographene Nanosheets with High Yield and Good Quality Based on Supercritical Fluid-phase Exfoliation[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(7): 1-12.
- [24] HADI A, KARIMI S J, MOOSAVIAN S M A, et al. Optimization of Graphene Production by Exfoliation of Graphite in Supercritical Ethanol: A Response Surface Methodology Approach[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107: 92-105.
- [25] XU S S, XU Q, WANG N, et al. Reverse-Micelle-Induced Exfoliation of Graphite into Graphene Nanosheets with Assistance of Supercritical CO₂[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27: 3262-3272.
- [26] WANG W C, WANG Y, GAO Y H, et al. Control of Number of Graphene Layers Using Ultrasound in Supercritical CO₂ and Their Application in Lithium-ion Batteries[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 85: 95-101.
- [27] GAO Y H, SHI W, WANG W C, et al. Ultrasonic-Assisted Production of Graphene with High Yield in Supercritical CO₂ and Its High Electrical Conductivity Film[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(7): 2839-2845.
- [28] GAI Y Z, WANG W C, XIAO D, et al. Ultrasound Coupled with Supercritical Carbon Dioxide for Exfoliation Ofgraphene: Simulation and Experiment[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41:181-188.
- [29] GAO H Y, CHEN X, HU G X, et al. Production of Graphene Quantum Dots by Ultrasound-assisted Exfoliation in Supercritical CO₂/H₂O Medium[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 37: 120-127.
- [30] GAO Y H, ZHU K X, HU G X, et al. Large-scale Graphene Production by Ultrasound-assisted Exfoliation of Natural Graphite in Supercritical CO₂/H₂O Medium[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 872-879.
- [31] SIM H S, KIM T A, LEE K H, et al. Preparation of Graphene Nanosheets Through Repeated Supercritical Carbon Dioxide Process[J]. Materials Letters, 2012, 89: 343-346.
- [32] Li L, XU J C, LI G H, et al. Preparation of Graphene Nanosheets by Shear-assisted Supercritical CO₂ Exfoliation[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 78-84.
- [33] SONG N N, JIA J F, WANG W C, et al. Green Production of Pristine Graphene Using Fluid Dynamic Force in Supercritical CO₂[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298: 198-205.
- [34] CHEN Z, MIAO H D, WU J Y, et al. Scalable Production of Hydrophilic Graphene Nanosheets via in Situ Ball-Milling-Assisted Supercritical CO₂ Exfoliation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(24): 6936-6944.