文章编号:1674-2869(2026)01-0054-09

石墨烯缺陷类型对石墨烯液相剥离影响的分子动力学模拟

万清喆[1],陈 俊[1],夏荣庆[1],蔡 璐[*1,2]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:液相剥离法是一种可获得较高产率和单层率的石墨烯制备方法,该方法的预产物边缘大多存在缺陷,影响其后续剥离的难易及最终剥离产率和单层率,本文研究了石墨烯边缘缺陷形状对其液相剥离效果的影响。采用分子动力学模拟方法,以初始层间距为0.66 nm的石墨烯为对象,统计层间溶剂分子数量分析插层动力学;同时测量将缺陷石墨烯层间距从0.34 nm增至0.66 nm所需的垂直拉力,以及层间距为0.66 nm时水平剥离所需的最小剪切力。结果表明,边缘缺陷可显著促进石墨烯的液相剥离过程:缺陷加速溶剂分子插层,使单分子层密度提升12%~20%,并将水平剥离所需最小剪切力降低8%~33%。其中阶梯形状缺陷效果最为突出,且该规律在不同溶剂体系中保持一致。边缘缺陷可通过促进溶剂插层与降低剥离阻力改善石墨烯剥离效果。基于缺陷形成机制,建议在液相剥离过程中结合超声与低速剪切搅拌,以提升石墨烯产率与单层率。

关键词:石墨烯;液相剥离;缺陷;分子动力学模拟
中图分类号:O648 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202404041

Molecular dynamics simulation of the effect of graphene defect types on liquid-phase exfoliation

WAN Qingzhe[1], *CHEN Jun*[1], *XIA Rongqing*[1], *CAI Lu*[*1,2]
1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Liquid-phase exfoliation is a promising method for producing graphene with high yield and a high monolayer ratio. The intermediate products of this process often possess edge defects, which cause difficulty in subsequent exfoliation as well as influence the final yield and monolayer ratio. In this study, we investigated the impact of graphene edge defect types on the efficiency of liquid-phase exfoliation. Molecular dynamics simulations were conducted using graphene with an initial interlayer spacing of 0.66 nm. The intercalation kinetics were analyzed by quantifying the number of solvent molecules between layers. Furthermore, the vertical tensile force required to expand the interlayer spacing of defective graphene from 0.34 nm to 0.66 nm, and the minimum lateral shear force needed for exfoliation at 0.66 nm spacing, were measured. Results indicated that edge defects significantly facilitated the liquid-phase exfoliation process. Defects accelerated solvent intercalation, increasing the intercalated monolayer density by 12%−20%, and reduced the minimum lateral shear force required for exfoliation by 8%−33%. Among the studied defect types,

收稿日期:2024-04-29
基金项目:国家自然科学基金(21704078)
作者简介:万清喆,硕士研究生。Email:kiyohi@163.com
***通信作者**:蔡 璐,博士,副教授。Email:cailu@wit.edu.com
引文格式:万清喆,陈俊,夏荣庆,等.石墨烯缺陷类型对石墨烯液相剥离影响的分子动力学模拟[J].武汉工程大学学报,2026,48(1):54-62.

step-shaped defects demonstrated the most pronounced enhancement, a trend consistent across different solvent systems. Thus, edge defects improve graphene exfoliation by facilitating solvent intercalation and reducing exfoliation resistance. Based on the defect formation mechanism, combining ultrasonication with low-speed shear mixing during the liquid-phase exfoliation process is recommended to enhance graphene yield and monolayer ratio.

Keywords: graphene; liquid- phase exfoliation; defect; molecular dynamics simulation

石墨烯是一种六边形排列的 sp^2 键合碳原子薄片，其结构非常稳定，碳碳键长约为 0.142 nm，厚度约为 0.34 nm[1]。作为二维晶体形态的碳，石墨烯是构成石墨（3D）、纳米管[2]（1D）或富勒烯[3]（0D）的基本组成。石墨烯因其独特的高导热系数、高杨氏模量、高强度和强导电性等特性而被广泛应用于各种电子器件和复合材料领域[4]。此外，石墨烯可以通过多种化学相互作用（如共价键、离子键、π-π 堆叠和氢键）进行定制和修饰，形成诸如氧化石墨烯、氧化还原石墨烯、聚合物修饰石墨烯等具有优异性能的石墨烯基衍生物。石墨烯及其衍生物在物理、化学和生物领域[5]展现出广阔的应用前景，其应用实例包括液晶器件、电化学生物传感器、氢基储能器件、超级电容器及各种类型的电池等一系列前沿方向[6]。

然而，要将石墨烯投入实际应用需要进行规模化生产。因此，需要开发一种商业上可行的方法规模化生产高质量且薄的石墨烯[7-10]，这一探索的起点是石墨烯的首次成功制备：通过微观机械剥离法（即透明胶带法），研究人员首次获得了单层石墨烯[11]。然而，从实验室演示到工业化宏量制备的转化是核心挑战。为此，多种有望实现规模化生产的技术路径已被陆续报道。其中，液相剥离法因其成本低、效率高及工艺通用性强等优势，被视作规模化生产无缺陷石墨烯的极具潜力的途径之一，吸引了一些企业和研究者的关注[12]。液相剥离法最初由 Coleman 等于 2008-2009 年开发，是一种新的合成路线[13]，该过程通过将石墨粉置于特定液体（如有机溶剂或表面活性剂溶液）中进行超声处理，剥离出单层和多层石墨烯片，并且石墨烯样品通常不含有其他官能团，结构缺陷较少。液相剥离法的剥离质量受多种因素影响，包括所使用的溶剂、超声类型以及超声时间等。通过调整和优化这些参数，可制定适用于特定应用和生产规模的工艺方案，展现出作为规模化生产石墨烯方法的潜力[14-16]。该方法能够以较低成本实现高产量与高质量[17-19]，因而受到广泛关注。目前，液相剥离法的多种变体（如剪切混合、球磨和微流化）已被应用于工业领域，进一步拓展了其应用范围，工业界也已开展大量工作以评估其实际应用前景。然而，在液相剥离过程中，采用超声或高速剪切等机械辅助手段，均不可避免地在石墨烯边缘引入缺陷。例如，超声处理易导致阶梯缺陷[20]，而不规则缺陷则多出现于剪切搅拌剥离过程中[21]。

基于液相剥离法在石墨烯规模化制备方面展现出巨大潜力，众多科研人员进行了大量实验对剥离机理展开了深入、系统的探究。Li 等[20]在 12 MPa 的纯 CO_2 环境中，通过超声辅助液相剥离法（超声功率为 120 W 或 240 W）实现石墨烯的有效剥离，其中少层（<3 层）石墨烯的产率均达到 21.5%。Gao 等[22]仅使用超声辅助超临界 CO_2 剥离石墨烯，在 2 kW 的超高功率和 16 MPa 的压强下得到的少层石墨烯产率为 51.3%。但是在超高的超声功率下，石墨烯产生了更多的缺陷，横向尺寸也大幅减小[21-24]。Gai 等[21]使用定子转子搅拌器在 CO_2 中剪切剥离石墨烯，并讨论了最佳的定子壁面积比（定子上的壁面积与壁面积和孔面积之和的比值）约为 80%，使用这种搅拌器在 3 000 r/min 的转速下取得的少层石墨烯产率为 32.5%。Gao 等[25]同时使用超声和剪切在 CO_2 中剥离石墨烯，在 250 W 的超声功率和 4 000 r/min 的转速下得到的少层石墨烯产率高达 49.56%。超声时间对石墨烯剥离过程影响显著。Baig 等[26]的研究结果显示，延长超声时间在提高产率的同时也会引入更多缺陷；相比之下，剪切搅拌法在保证石墨烯尺寸的前提下能获得更高产率。鉴于这一现象，可以推测石墨烯边缘缺陷的特征（类型与数量）对其产率具有决定性影响。

分子动力学（molecular dynamics，MD）模拟是一种基于牛顿运动定律的分子模拟方法，用于计算分子体系与时间相关的性质[27-28]。MD 模拟可以依据当前分子体系的位置、速度和动能等信息，推测该体系未来的位置、速度和动能，从而揭示分子运动的客观规律。本文采用 MD 模拟的方法，研究了不同缺陷形状对液相剥离石墨烯的影响。基于模拟结果，进一步提出了提升石墨烯产率的可行策略，为优化液相剥离工艺提供理论依据。

为深入探究不同辅助方法(超声辅助或搅拌辅助)所诱导的边缘缺陷对石墨烯剥离的影响,本文进行了一系列MD模拟实验,研究了石墨烯形成足够溶剂分子进入的层间距时所需要的垂直拉力、溶剂分子进出层间的速度以及在水平和垂直方向上剥离石墨烯所需要的力,从微观角度研究了石墨烯的缺陷形状对液相剥离的影响。

1 实验部分

1.1 建 模

本文所有模拟均基于GROMACS 5.0.4版本完成,并在全原子液体分子优化势(optimized potentials for liquid simulations-all atom, OPLS-AA)力场下进行。使用Materials Studio软件建模最大面积为3.837 nm×4.676 nm的石墨烯,分别构建3种形状的6层石墨烯:阶梯缺陷[图1(a)]、正常形状[图1(b)]和不规则缺陷[图1(c)]。石墨烯的碳原子被处理为未带电的兰纳-琼斯(Lennard-Jones, L-J)颗粒。CO_2分子的参数取自传统的基本物理模型2(elementary physical model 2, EPM2)模型[29]。上述力场参数在石墨烯液相剥离的MD模拟中已得到广泛应用与验证[30]。

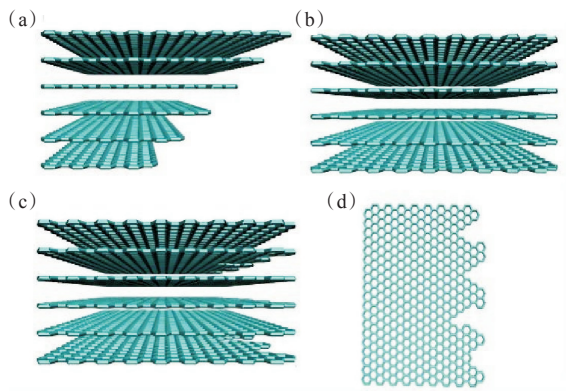


图1 阶梯缺陷(a)、正常形状(b)和不规则缺陷(c)石墨烯的构象图;(d)不规则缺陷石墨烯片俯视图

Fig. 1 Conformations of graphene with step-shaped defects (a), normal shape (b), and irregular defects (c); (d) Top view of the graphene sheet with irregular defects

1.2 模拟设置

每个体系首先采用最速下降法最小化体系的能量,然后采用等温等压(number pressure temperature, NPT)系综进行3 ns的预平衡,温度设定为313 K,压强为10 MPa,分别使用速度调整的Berendsen恒温器[31]和Berendsen压力耦合器[32]维持温度和压强。在x、y、z方向均设置周期性边界条件。将6片相同尺寸的石墨烯以一定的初始间距(d_{FR}),平行AAA堆叠建模,分别命名为GRA、GRB、GRC、GRD、GRE、GRF,其中GRF设为剥离片,其余设为一个整体,命名为GRR。使用纯CO_2体系,根据溶剂的实际密度计算溶剂数,CO_2的坐标文件参照课题组之前工作的参数[33]。对每个体系进行的模拟分析主要包括约束力计算、不对称堆叠的稳定性模拟、垂直拉力计算、最小剪切力计算以及溶剂分子插层速度计算等5个方面。

1.2.1 约束力计算 首先,取消GRF在x方向上的位置限制,改为施加一个可动态调整的拉伸力,以保持其位置不变。随后,在NPT系综下进行3 ns的模拟,并记录所施加的限制力大小。约束力的取值定义为最后1 ns内GRF所受限制力的平均值。

1.2.2 不对称堆叠的稳定性模拟 初始水平间距I从0.000 nm增加至3.878 nm,每次增加0.123 nm,I的测量表征如图2(a)所示。释放GRF在x轴方向的位置限制,进行1 ns的NPT模拟,使GRF自发弛豫并贴合GRR,通过此过程研究二者之间的亚平衡叠加稳态。

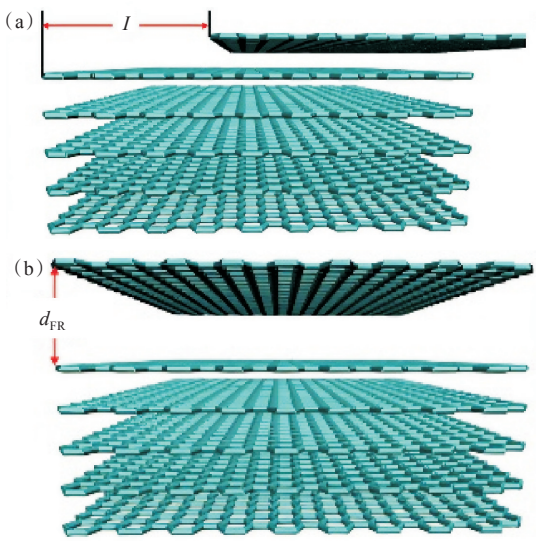


图2 I(a)和d_{FR}(b)的测量标准

Fig. 2 Measurement standards for I (a) and d_{FR} (b)

1.2.3 形成可插层间隙的垂直拉力计算 可插层间隙的定义如图3所示,是指垂直拉力作用于最外层石墨烯,使其与下层石墨烯片边缘的垂直间隙增大,当该间隙增大至足够溶剂分子进入片层间时,定义为可插层间隙形成。石墨烯初始间距设置为d_{FR}=0.34 nm,d_{FR}的测量方式如图2(b)所示,可插层间隙的阈值设置为0.66 nm,该值对应于水分子进入石墨烯层间并形成稳定溶剂单分子层时两片石墨烯的间距,测量形成可插层间隙需要的垂直拉力F_g和期间单个原子受力F'_g。

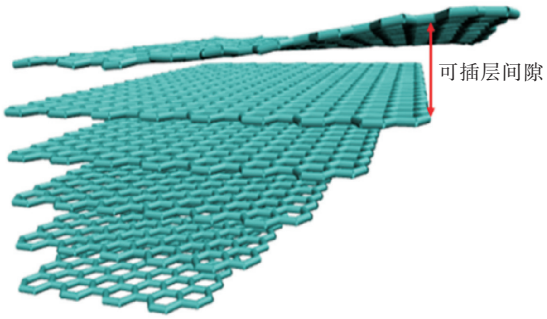


图3　可插层间隙的示意图

Fig. 3　Schematic diagram of insertable gap

1.2.4　*最小剪切力计算*　石墨烯的初始间距设置为 d_{FR}=0.66 nm，取消GRF的 x 轴方向限制力，使GRF能在 x 轴方向自由移动，然后对GRF施加不同大小的拉力，测量水平拉离石墨烯片需要的最小剪切力 F_{min}。

1.2.5　*溶剂分子插层速度计算*　可通过计算溶剂分子的插层速度，研究不同缺陷类型对溶剂分子插入石墨烯层间过程的影响。模拟中，石墨烯初始间隙设置为 d_{FR}=0.66 nm，进行3 ns的等温等体积（network verification test，NVT）系综，过程中释放所有石墨烯片 y 轴方向上的限制力（不释放 x 和 z 轴方向上的限制力是为了方便计算层间分子的个数），通过测量层间溶剂分子的个数计算溶剂分子插层速度。

2　结果与讨论

液相剥离石墨烯的过程可概括为3个关键阶段：(1)在外加机械辅助手段提供的法向力作用下，石墨烯片层间形成足够溶剂分子进入的间隙（可插层间隙形成阶段）；(2)溶剂分子插入层间并形成稳定的单分子层（插层阶段）；(3)通过机械手段施加的水平剪切力或法向拉伸力实现石墨烯的最终剥离（剥离阶段）。显然，外部机械辅助是实现有效剥离的必要条件。因此，首先研究不同初始缺陷形状对液相剥离石墨烯过程3个阶段的影响，并进一步结合缺陷形状与机械辅助的关联性，重点探讨在液相剥离过程中如何优化外力辅助方式及其施加时序。

2.1　缺陷形状对石墨烯可插层间隙形成所需要垂直拉力的影响

如图4(a)所示，对于正常形状石墨烯，形成可插层间隙所需要的 F_g 维持在14 nN左右，而对于存在形状缺陷的石墨烯，在初始水平间距 I 超过0.123 nm后，F_g 也逐渐趋于稳定，维持在6 nN左右。这说明 F_g 与初始水平间距 I 无关，形成特定尺寸可插层间隙所需要的总力不变。但是可以明显发现含有缺陷形状的2种石墨烯的 F_g 比正常形状石墨烯片的 F_g 要小，正常形状石墨烯片的 F_g 是缺陷形状石墨烯片 F_g 的2倍左右，这说明形状缺陷会极大地减小石墨烯片层间形成可插层间隙所需要的拉力。如图4(b)所示，3个体系的 F_g' 均在 I=0.000~0.246 nm范围内迅速下降，之后降幅趋缓，并逐渐收敛于0.2 nN，这是由于随着 I 的增大，参与受力的石墨烯片原子数增加，导致单个原子所分担的垂直拉力减小。值得注意的是，含有阶梯缺陷和不规则缺陷的石墨烯，其 F_g' 均低于正常形状石墨烯。以上结果表明，缺陷石墨烯片层拥有固有的不对称堆叠，使得更多原子能够共同承担外部垂直拉伸力，从而更易于形成可插层间隙。在两种缺陷类型中，由超声作用形成的阶梯缺陷在促进可插层间隙形成方面表现出更显著的优势。

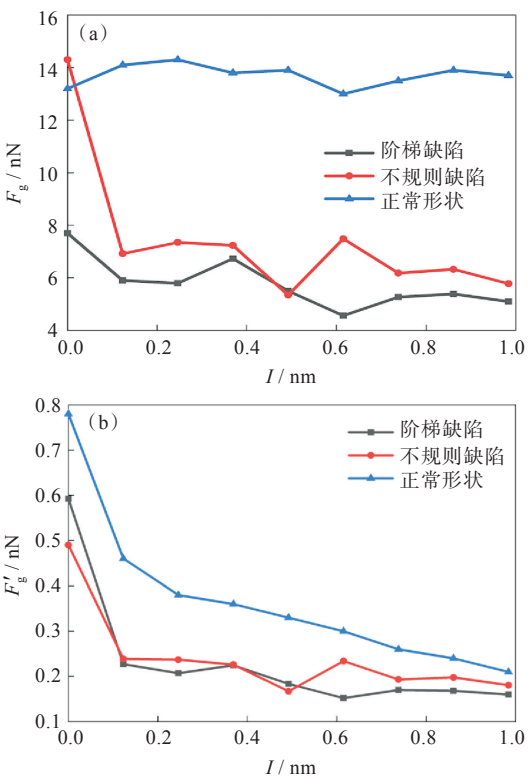


图4　不同缺陷形状的石墨烯形成0.66 nm大小的可插层间隙所需要的总垂直拉力 F_g(a)和单个原子受到的垂直拉力 F_g'(b)

Fig. 4　Total vertical tensile force F_g (a) and individual atomic vertical tensile force F_g' (b) required to form 0.66 nm intercalation gaps in graphene with different defect shapes

2.2　缺陷形状对 CO_2 溶剂分子进入石墨烯片层间速度的影响

因为模型中石墨烯片层的缺陷集中在一侧，

为了进一步研究缺陷的影响，将石墨烯片分为缺陷侧和非缺陷侧，如图5(a,b)所示。CO_2分子在缺陷侧与非缺陷侧的进出速度，如图5(c,d)所示：若速度为负值，表明更多CO_2分子被挤出片层；若速度为正值，则表明CO_2分子运动方向为进入片层。

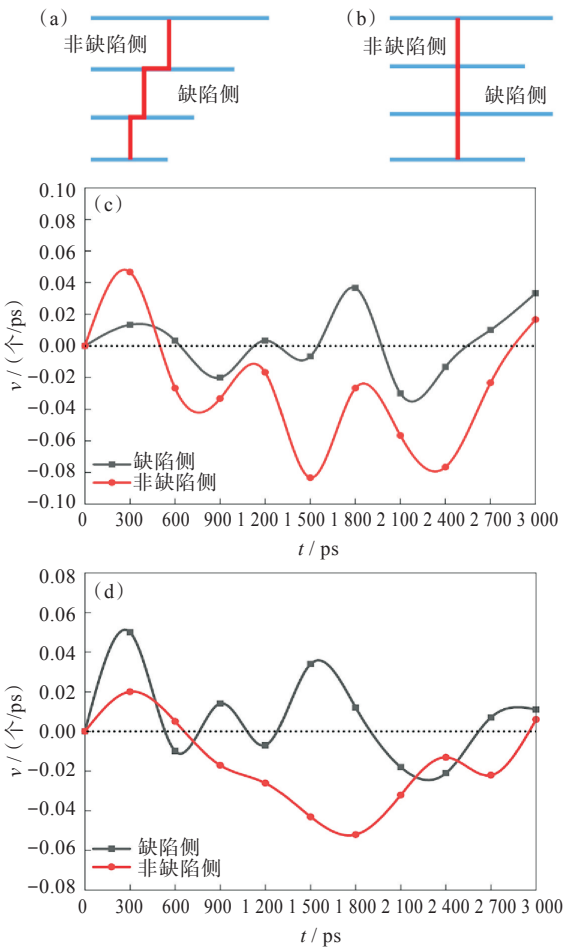


图5 阶梯缺陷(a)和不规则缺陷(b)中缺陷侧的划分示意图；CO_2分子进出阶梯缺陷(c)和不规则缺陷(d)石墨烯片层的速度

Fig. 5 Schematic delineation of the defect sides of step defects (a) and irregular defects (b); Velocity of CO_2 molecules in and out of graphene sheet layers with step defects (c) and irregular defects (d)

图5(c,d)显示，在模拟初期，CO_2分子同时从两侧进入片层中，阶梯缺陷不利于CO_2的进入，致使CO_2分子以更快的速度从非缺陷侧进入层间；但不规则缺陷利于CO_2的进入，此时更多分子选择从缺陷侧进入层间。当层间CO_2单分子层形成后，进出形成动态平衡，此时CO_2分子都是从缺陷侧进入，在非缺陷侧被挤出，这一现象在两种缺陷体系中均存在。这表明该流动模式与缺陷的具体形状无关，而主要源于缺陷本身对CO_2分子插入的促进作用，使得溶剂分子在层间形成由缺陷侧流入、非缺陷侧流出的定向迁移路径。此外，由于阶梯缺陷在插层初始阶段即表现出更优的溶剂导入能力，因此在溶剂插层整体过程中，超声所形成的阶梯缺陷展现出更为明显的优势。

2.3 缺陷形状对石墨烯水平方向剥离所需剪切力的影响

若要使石墨烯剥离，施加的剪切力应大于或等于石墨烯片水平方向上受到的约束力。为了研究缺陷形状对石墨烯水平方向的剪切力的影响，首先计算石墨烯片单位面积水平方向受到的约束力(定义为F_{total}，图6)，以确定所需剪切力的大小。

如图6所示，各体系中GRF片层初始受到的F_{total}均小于0，说明其均具有自发贴合的趋势，在初始水平间距I增大的初始阶段，F_{total}的数值波动较大，整体呈下降趋势。然而，当I达到临界值(约1.3 nm)后，随着I的增大，F_{total}逐渐变大。F_{total}的值越大，石墨烯片受到的阻碍剥离的力越小。不同的缺陷形状也会影响石墨烯片之间水平方向的约束力，阶梯缺陷的石墨烯受到的约束力最小，其次是不规则缺陷的石墨烯，正常形状的石墨烯受到的约束力最大。在阶梯缺陷石墨烯体系中，I=2.952 nm处出现F_{total}=0的拐点；在不规则缺陷的石墨烯中，拐点出现在I=3.198 nm处；正常形状石墨烯的体系中在I=4.059 nm处才出现F_{total}>0的现象。这表明在没有缺陷的石墨烯中，只有石墨烯片GRF在y方向上不与其他石墨烯片重叠时，才能完全剥离，而带有形状缺陷的石墨烯可以缩短完全剥离所需要的水平间距I，说明缺陷的存在有效降低了石墨烯片所受的约束力。

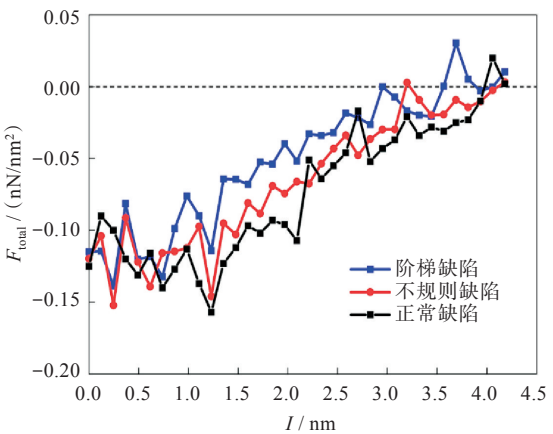


图6 阶梯缺陷、不规则缺陷和正常形状石墨烯GRF受到的水平方向约束力

Fig. 6 In-plane constraint force per unit area for graphene (GRF) with step defects, irregular defects, and normal shape

测量了将GRF完全剥离所需要的最小剪切力F_{min}：若在作用于GRF整片石墨烯上的水平拉力F_s作用下，30 ps内GRF沿x方向位移超过其边长（3.837 nm），则认为F_s/A（A为GRF面积，17.93 nm^2）可作为实现水平剪切剥离石墨烯所需要的剪切力，将其中剪切力的最小值记为最小剪切力F_{min}。如图7（a）所示，剥离石墨烯的最小剪切力远大于其受到的约束力，这是因为约束力仅用于维持石墨烯片的位置，而剪切力要消除限制力对石墨烯的影响同时使石墨烯产生横向的位移，从而实现石墨烯片的剥离。此外，阶梯缺陷的GRF所需的剪切力最小，为0.446 nN/nm^2；不规则缺陷次之，为0.613 nN/nm^2；正常形状石墨烯所需剪切力最大，为0.669 nN/nm^2。上述结果表明石墨烯剥离难度从易到难依次为阶梯缺陷体系、不规则缺陷体系、正常形状体系。为验证该结论，在相同水平拉力F=0.09 nN/nm^{2}下模拟石墨烯剥离过程，计算不同缺陷形状石墨烯片产生的剥离位移I_{hz}随时间（t）的变化规律，如图7（b）所示。阶梯形状石墨烯片的曲线斜率最大，其次是不规则缺陷石墨烯片，正常形状石墨烯片的曲线斜率最小，表明在相同剪切力的作用下，缺陷形状影响剥离速度：阶梯缺陷与不规则缺陷的GRF剥离速度均高于正常形状，且阶梯缺陷的剥离速度最快。

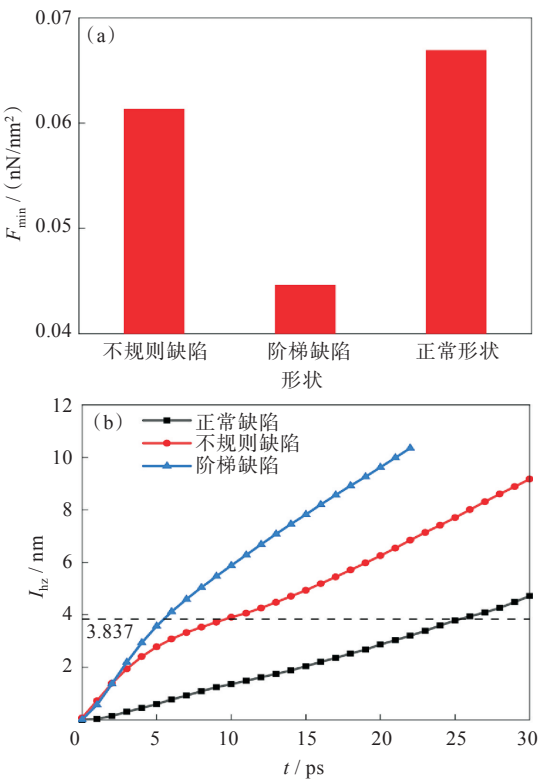


图7　（a）完全剥离不规则缺陷、阶梯缺陷和正常形状石墨烯体系中将GRF拉离GRR所需要的最小剪切力F_{min}；（b）在恒定F=0.09 nN/nm^{2}下，不同缺陷形状石墨烯的剥离位移（I_{hz}）随时间（t）的变化曲线

Fig. 7　(a) Minimum shear force (F_{min}) required for complete exfoliation of graphene sheets with irregular defects, step defects, and normal shape; (b) Exfoliation displacement (I_{hz}) versus time (t) for graphene with different defect shapes under a constant shear force of 0.09 nN/nm^2

实验室中，施加剪切力的常用方式为离心搅拌。然而，离心搅拌过程中石墨烯片所受剪切力往往不均匀且不连续。文献[4]指出，离心搅拌时仅局部区域承受较强剪切作用，其他区域受力较弱，易导致石墨烯片在低剪切区发生重新贴合。所以在描述剪切力对石墨烯片剥离的影响时，还需要考虑GRF保持水平位移的稳定性。因此，通过亚平衡稳态模拟，评估由剪切力诱发的不对称堆叠结构的稳定性。在初始水平间距I较小时，石墨烯片有重新贴合的趋势，但在贴合过程中，因石墨烯结构特性，其堆叠方式由AA型转变为AB型，如图8所示。当石墨烯片自初始水平位移I释放后，不论I如何取值，均未恢复至AA堆叠，而是倾向于稳定在0.140 5、0.421 5、0.702 5 nm处（分别对应石墨烯六元环在x方向边长的0.5倍、1.5倍和2.5倍），这表明石墨烯片更倾向于形成AB堆叠状态。在阶梯缺陷体系中，当I=2.829 nm时石墨烯未发生重新贴合，反而出现剥离，不规则缺陷体系中该现象出现在I=3.690 nm，相比于正常形状出现剥离现象的位置（I=3.936 nm），阶梯缺陷和不规则缺陷剥离所需要的水平位移I更小，进一步印证了缺陷对石墨烯剥离具有促进作用。3个体系中，GRF被释放后均能在100 ps内形成亚稳态堆叠结构，该状态在模拟中可维持约3 ns，表现出较高的稳定性。要破坏此状态以实现剥离，需要对石墨烯施加持续的剪切力，缺陷结构可以有效减少剥离所需要的剪切力，从而在更温和的机械辅助条件下实现石墨烯剥离。

综上所述，不同的形状缺陷会影响石墨烯水平方向所受约束力，从而调控石墨烯剥离行为。阶梯缺陷对石墨烯剥离的促进效果最为显著，可大幅降低水平约束力与所需剪切力，有助于在较低机械强度下实现高效剥离。

2.4　缺陷形状对石墨烯垂直方向剥离过程的影响

为研究石墨烯初始缺陷形状在法向剥离过程中对“石墨烯-溶剂层-石墨烯”亚稳态结构的影响，本文研究了增加片层间距后GRF受到的约束力F_{total}和片层间溶剂分子的密度ρ随片层初始间距

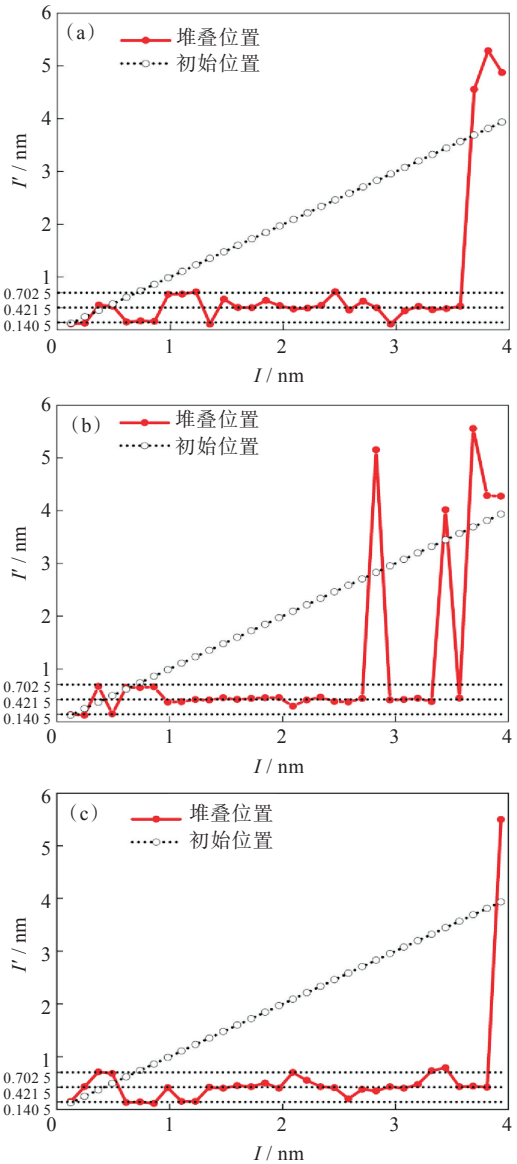


图8 不规则缺陷石墨烯(a)、阶梯缺陷石墨烯(b)和正常形状石墨烯(c)体系中,将GRF从初始水平位移I处解除限制后,其最终平衡状态时,质心与GRR质心水平位移I'与I的关系曲线

Fig. 8 Relationship between the initial horizontal displacement (I) and the final equilibrium centroid displacement (I') after releasing the constraint, for graphene containing irregular defects (a), step defects (b), and normal shape (c)

的变化。由图9(a,b)可以看出,当d_{FR}小于0.54 nm时,为溶剂分子形成可插层间隙的阶段。在此范围内,因层间距d_{FR}过小,CO_2分子尚未插入两种形状缺陷的石墨烯片层中。此时,CO_2分子持续对缺陷区域未重叠原子施加垂直方向作用力以促使可插层间隙形成,如图10(a,b)所示,待可插层间隙扩大至足够尺寸后,CO_2分子方可进入层间。d_{FR}=0.42~0.54 nm之间,F_{total}逐渐上升但仍保持负值,表明随着层间距的增大,石墨烯片层间的π-π相互作用逐渐减弱,从而减少了对GRF的约束力。d_{FR}=0.57 nm时CO_2分子插入层间,F_{total}转为正值,即约束力转为推动石墨烯剥离。在d_{FR}=0.60 nm处,F_{total}达到最大值,此时片层间形成了一层完整的CO_2分子层,如图10(c,d)所示,说明缺陷形状的石墨烯中仅需0.60 nm的间距即可形成完整的分子层;然而在图1(b)所示的无缺陷石墨烯中,CO_2分子需要0.60 nm的垂直间距才能进入,在层间形成完整分子层需要的垂直间距为0.66 nm,这表示缺陷的存在可降低溶剂分子插层所需间距,从而解释了为何缺陷石墨烯在形成相同尺寸可插层间隙时所需垂直拉力F_g更小——部分CO_2分子进入片层中,削弱石墨烯对GRF的约束力,从而降低剥离外力。随着d_{FR}进一步增大,层间CO_2的浓度逐渐下降,直至d_{FR}=0.69 nm,无缺陷石墨烯中也出现了类似的情况,该浓度下降是由于层间距持续扩大,而CO_2分子进入有限所致,此区间称为浓度下降区。该区间在单分子层形成后出现,在缺陷体系中见于d_{FR}=0.60~0.69 nm处,在正常形状中见于d_{FR}=0.66~0.75 nm处。最终CO_2分子的密度

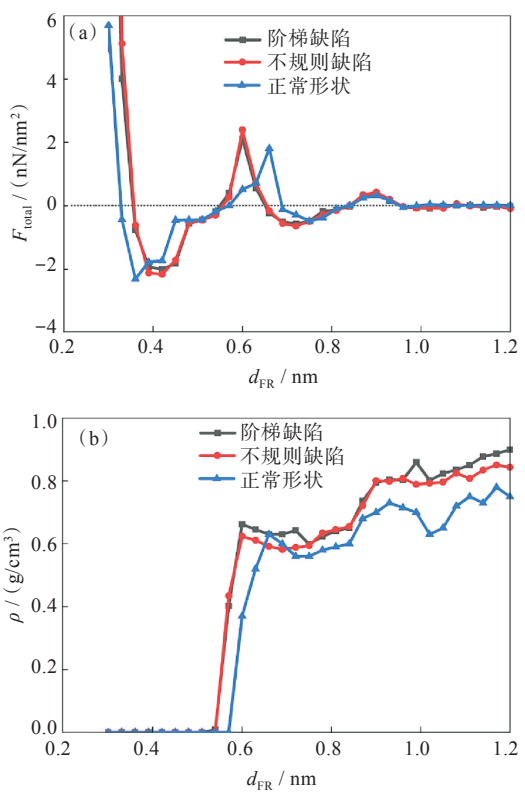


图9 阶梯缺陷、不规则缺陷和正常形状的石墨烯密度ρ(a)和约束力F_{total}(b)随垂直间距d_{FR}变化的曲线

Fig. 9 Variation of total constraint force F_{total} (a) and graphene density ρ (b) with vertical interlayer spacing d_{FR} for step defects, irregularly defects, and normal shape graphene

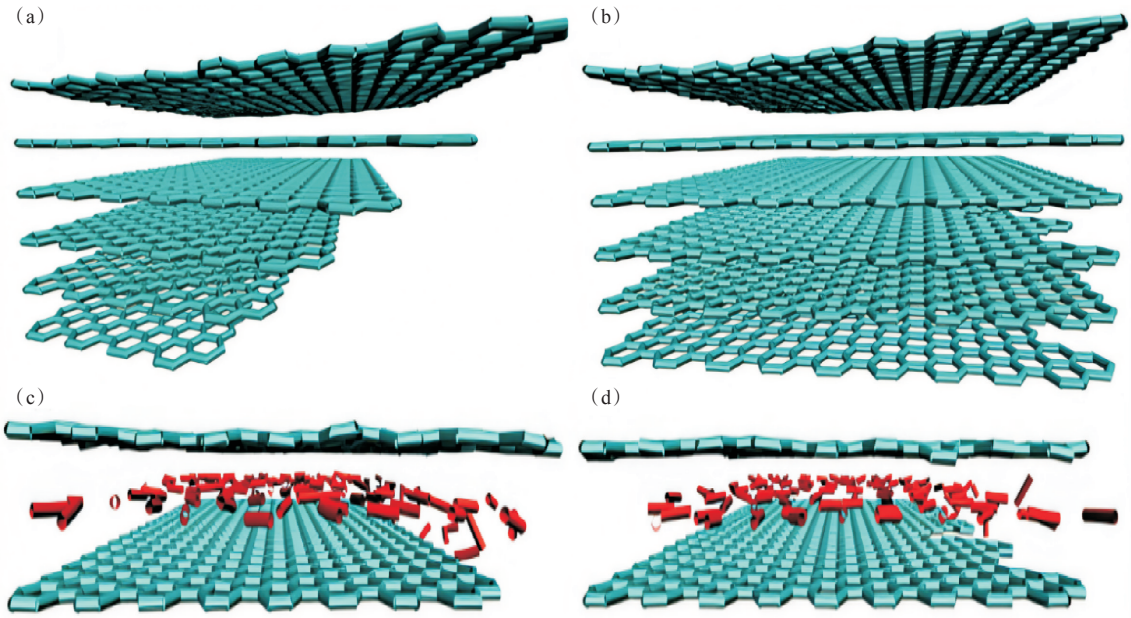


图10　在d_{FR}=0.45 nm处阶梯缺陷(a)和不规则缺陷(b)的石墨烯构象图(隐去CO_2分子)；d_{FR}=0.60 nm处，阶梯缺陷(c)和不规则缺陷(d)石墨烯形成单分子层的构象图

Fig. 10　Conformation of graphene with step defects (a) and irregularly defects (b) at d_{FR}=0.45 nm (CO_2 molecule hidden); Corresponding conformations showing monolayer formation (c, d) at d_{FR}=0.60 nm

也略有不同，阶梯缺陷石墨烯层间CO_2密度最大，为0.90 g/cm^3，其次是不规则缺陷(0.84 g/cm^3)，正常形状最低，仅为0.75 g/cm^3。为了提升数据精确性，计算体积时，取GRF与GRR有效重叠部分作为盒子的底。

3　结　论

采用MD模拟，研究了缺陷形状对液相剥离石墨烯的影响。研究发现，具有边缘缺陷(尤其是阶梯缺陷)的石墨烯结构，其层间形成可供溶剂分子进入的石墨烯间隙(可插层间隙)所需的垂直拉力更小。这是因为缺陷为溶剂分子提供了更容易进入层间的通道，从而削弱了石墨烯层间的范德华力。可插层间隙形成后，溶剂分子表现出从缺陷侧优先进入层间的倾向，并在缺陷石墨烯的层间形成了密度更高的溶剂分子层，为后续剥离提供了稳定的基础。此外，带有边缘缺陷的石墨烯所受的约束力更小，更易于发生水平方向的剥离，其中阶梯缺陷的效果尤为显著。模拟结果预示，通过提高超声功率与时间以引入更多阶梯形缺陷，有望获得更高的剥离产率。同时，低速剪切搅拌能在提供剥离所需剪切力的同时，减少不规则缺陷的生成，从而更高效地剥离出高质量石墨烯。基于以上发现，建议联合采用低频超声与低速剪切搅拌的协同策略，以提升石墨烯的剥离效率与产率。

参考文献

[1] LI X M, TAO L, CHEN Z F, et al. Graphene and related two-dimensional materials: structure-property relationships for electronics and optoelectronics [J]. Applied Physics Reviews, 2017, 4(2): 021306.

[2] 陶思轩，杨群，仇慧丽，等. 碳纳米管的功能化及应用研究进展[J]. 化工新型材料，2023，51(12)：1-8.

[3] 赵杨，黄琪，金波，等. 富勒烯及其衍生物在含能材料领域的应用研究进展[J]. 火炸药学报，2022，45(6)：770-784.

[4] 李文鹏，刘晴，杨志荣，等. 液相剥离法高效制备石墨烯的研究进展[J]. 化工进展，2024，43(1)：215-231.

[5] HUANG Y, SUTTER E, SHI N N, et al. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials [J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 10612-10620.

[6] STRAUSS V, MARSH K, KOWAL M D, et al. A simple route to porous graphene from carbon nanodots for supercapacitor applications [J]. Advanced Materials, 2018, 30(8): 1704449.

[7] 马伟伟，冯丽娟，杨永启. 石墨烯在新能源器件领域的研究进展[J]. 炭素技术，2023，42(5)：1-6，59.

[8] 钱峰松. 高品质石墨烯的低温制备及器件应用[D]. 北京：北京工业大学，2023.

[9] 刘青. 大面积高质量石墨烯的制备及石墨烯场效应晶体管研究[D]. 昆明：云南大学，2023.

[10] ZHONG Y L, TIAN Z M, SIMON G P, et al. Scalable

production of graphene via wet chemistry: progress and challenges [J]. Materials Today, 2015, 18(2): 73-78.

[11] 李渝,胡志波,文兴青,等.石墨烯材料制备技术与创新及发展趋势[J].中国非金属矿工业导刊,2021(2):19-23.

[12] 施彤,邓巧云,李大纲.液相剥离法制备石墨烯导电油墨的研究进展[J].包装工程,2022,43(21):50-57.

[13] 郭茂,程刊,鲁圣军.剥离法制备少层石墨烯及其应用进展[J].化工新型材料,2022,50(3):45-49.

[14] 李韦韦,王刚,曹蕾,等.石墨烯的制备及其在NMP中分散性能研究[J].当代化工研究,2023(24):187-190.

[15] 曾洪亮,王秋香,温业成,等.石墨烯制备方法的研究进展[J].炭素技术,2021,40(5):8-13.

[16] ZHOU Y, XIE C X, SU L, et al. Study of the risks of the graphene oxide preparation process by reaction calorimetry [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 139(1): 101-112.

[17] Di BERARDINO C, BÉLTEKY P, SCHMITZ F, et al. Controlled size reduction of liquid exfoliated graphene micro-sheets via tip sonication [J]. Crystals, 2020, 10(11): 1049.

[18] 王娇,刘凌波,魏飘飘,等.液相剥离石墨烯的电化学传感应用[J].分析科学学报,2021,37(4):466-472.

[19] 宋倩倩.石墨烯制备工艺专利分析[J].中国科技信息,2023(18):12-14.

[20] LI Z L, YOUNG R J, BACKES C, et al. Mechanisms of liquid-phase exfoliation for the production of graphene [J]. ACS Nano, 2020, 14(9): 10976-10985.

[21] GAI Y Z, WANG W C, XIAO D, et al. Exfoliation of graphite into graphene by a rotor-stator in supercritical CO_2: experiment and simulation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(24): 8220-8229.

[22] GAO Y H, SHI W, WANG W C, et al. Ultrasonic-assisted production of graphene with high yield in supercritical CO_2 and its high electrical conductivity film [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(7): 2839-2845.

[23] GAI Y Z, WANG W C, XIAO D, et al. Ultrasound coupled with supercritical carbon dioxide for exfoliation of graphene: simulation and experiment [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41: 181-188.

[24] TYURNINA A V, TZANAKIS I, MORTON J, et al. Ultrasonic exfoliation of graphene in water: a key parameter study [J]. Carbon, 2020, 168: 737-747.

[25] GAO H Y, ZHU K X, HU G X, et al. Large-scale graphene production by ultrasound-assisted exfoliation of natural graphite in supercritical CO_2/H_2O medium [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 872-879.

[26] BAIG Z, MAMAT O, MUSTAPHA M, et al. Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 45: 133-149.

[27] 许晓丹.超临界CO_2条件下茚基聚合物液相剥离和分散石墨烯的分子动力学模拟[D].郑州:郑州大学,2017.

[28] CHOI H K, OH Y, JUNG H, et al. Influences of carboxyl functionalization of intecalators on exfoliation of graphite oxide: a molecular dynamics simulation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(45): 28616-28622.

[29] HARRIS J G, YUNG K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(31): 12021-12024.

[30] CAI L, HOU S S, WEI X Y, et al. Exfoliation and stabilization mechanism of graphene in carbon dioxide expanded organic solvents: molecular dynamics simulations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(4): 2061-2072.

[31] BUSSI G, DONADIO D, PARRINELLO M. Canonical sampling through velocity rescaling [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(1): 014101.

[32] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, van GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684-3690.

[33] 雷德,蔡璐.压缩二氧化碳和甲基吡咯烷酮剥离石墨烯的分子动力学模拟[J].武汉工程大学学报,2023,45(1):48-55.

本文编辑:苗 变