

一种粉体石墨烯及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及石墨烯材料，具体涉及一种粉体石墨烯及其制备方法
5 和应用。

背景技术

石墨烯作为一种以 sp^2 杂化碳原子连接而成的单层二维蜂窝状晶格结构的碳材料，具有超高的导电性（迁移率 $10000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ），导热性（ $\sim 5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）和较大的比表面积，在电子、航天军工、新能源等
10 领域有广泛的应用潜力，有望引发现代电子科技新革命。经过多年的研发，石墨烯的规模化生产技术、工艺装备和产品质量均取得重大突破，但仍有很多关键技术有待解决。例如，目前众多企业制备石墨烯粉体的方法仍然为氧化还原法，该方法需要大量强酸和强氧化剂物质的参与，造成严重的污染问题。同时，生产的石墨烯粉体含有大量缺陷，产品质量不可控，导致下游应用受限，严重制约了石墨烯的产业化进程的瓶颈。
15

CN102838110B 采用镁粉和碳酸盐粉末的混合粉体进行燃烧合成反应，得到石墨烯粉体。该工艺操作方法简单、可连续生产。但该工艺对镁粉纯度要求高。石墨烯依靠碳酸盐作为碳源，经济性较差。并且，石墨烯粉体的结晶度较低，品质低，下游应用受到一定限制。
20

CN107539973B 以石墨、插层膨胀剂与氯磺酸为原料在超声剥离作用下，获得石墨烯浆料，冷冻干燥后获得粉体石墨烯。该工艺所得石墨烯晶面结构完整，且制备工艺简单、成本低廉。但使用超声剥离效率低，且效果一致性不好，产品中非碳离子除杂难，难以被规模化应用。
25

CN105540575A 公开了一种利用高压均质机剥离制备石墨烯的方法，其以石墨、插层改性剂、分散剂为原料，在高压均质机作用下，获得石墨烯粉料。该工艺制备的石墨烯产率高，但是其制备工艺复杂，需要大量的有机溶剂，污染环境。同时溶液中的插层剂会残留在石墨烯产品中，难以纯化，影响石墨烯的产品质量，难以在下游企业比如
30 锂离子电池中规模化应用。

因此，开发分散性能优异、制备工艺简单、成本低廉且质量高的

粉体石墨烯属于本领域的技术难题。

发明内容

本发明的目的是为了解决现有技术中粉体石墨烯电导率低、在溶剂中分散不均匀、易团聚、制备工艺复杂等问题中的一个或多个。为此，本发明提供一种粉体石墨烯及其制备方法和应用。本发明粉体石墨烯具有缺陷少、电导率高等特点，可应用于导电复合材料、防腐涂料、散热复合材料中，尤其应用于锂离子电池中可显著降低电极内阻，提升电池倍率稳定性。

本发明第一方面提供一种粉体石墨烯，所述粉体石墨烯是石墨烯片的堆积体，其中所述粉体石墨烯的拉曼光谱中具有 D 峰和 G 峰，其峰高分别为 I_D 和 I_G ，其中 I_D/I_G 在 0.10 以下。

本发明第二方面提供上述粉体石墨烯的制备方法，包括以下步骤：

(1) 可膨胀石墨经预膨胀，得到预膨胀后的石墨；

(2) 将步骤 (1) 得到的预膨胀后的石墨、润湿剂、溶剂混合，依次经第一高压均质处理和第二高压均质处理，得到含有粉体石墨烯的浆料；其中，第二高压均质处理的压力比第一高压均质处理的压力高 10-20 MPa；

(3) 步骤 (2) 所得含有粉体石墨烯的浆料经干燥，得到粉体石墨烯。

本发明第三方面提供上述粉体石墨烯或者上述制备方法制备的粉体石墨烯在导电复合材料中的应用。

本发明第四方面提供上述粉体石墨烯或者上述制备方法制备的粉体石墨烯在防腐涂料中的应用。

本发明第五方面提供上述粉体石墨烯或者上述制备方法制备的粉体石墨烯在散热复合材料中的应用。

与现有技术相比，本发明具有如下技术效果：

(1) 本发明的粉体石墨烯是石墨烯片堆积而成，并且优选松散堆积而成，从而在堆积体中存在缝隙 (voids)。因此，本发明的粉体石墨烯与溶剂的接触面大，在水性/油性溶剂中的分散性均良好。在使用时，堆积体可以离散为相应的石墨烯片。本发明的粉体石墨烯和离散形成的相应的石墨烯片具有纯度高、缺陷少、电导率高等特点。本发明的粉体石墨烯可有利地在导电复合材料、防腐涂料 (特别是环氧树

脂防腐涂料)、散热复合材料等领域应用。例如,本发明的粉体石墨烯应用于防腐涂料中可显著降低锌含量,提升涂料的防腐性能。本发明的粉体石墨烯应用于散热涂料中,可显著提升散热膜在 X 方向和 Y 方向的导热系数。本发明的粉体石墨烯特别适用于锂电池作为导电剂的应用。本发明所提供的粉体石墨烯中包含的石墨烯片完整且径向尺寸大。因此,在将本发明的粉体石墨烯作为导电剂时,离散出的大尺寸的石墨烯片增大了其与电极活性材料之间的接触面积,从而为电极活性材料提供更多的电子通路,进而有利于在电极内部形成电子的平面传导网络,降低了电极的内阻,并提升了电池的倍率性能和稳定性。

(2) 本发明制备采用梯次升压的均质处理工艺,任选通过选择特定的润湿剂,并任选为石墨膨化处理选择适宜膨胀倍数,实现了对石墨的逐层剥离,在石墨烯片中较好保存了石墨烯的晶格完整性。因此,得到的粉体石墨烯中,石墨烯片较完整且径向尺寸较大,厚度较薄,纯度较高,缺陷少,电导率高。此外,本发明的粉体石墨烯的制备过程中,无需利用氧化剂、强酸、强碱等试剂,绿色环保。

附图说明

图 1 是实施例 1 中所得粉体石墨烯 G-1 的 SEM 照片;
图 2 是实施例 1 中所得粉体石墨烯 G-1 的 TEM 照片;
图 3 是实施例 1 中所得粉体石墨烯 G-1 的 HR-TEM 照片;
图 4 是实施例 1 中所得粉体石墨烯 G-1 的 Raman 光谱图;
图 5 是实施例 1 中所得粉体石墨烯 G-1 的 XRD 图谱;
图 6 是实施例 2 中所得粉体石墨烯 G-2 的 SEM 照片;
图 7 是实施例 2 中所得粉体石墨烯 G-2 的 HR-TEM 照片;
图 8 是对比例 1 中所得粉体石墨烯 DG-1 的 SEM 照片;
图 9 是在负极中含有以实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 为负极导电剂以及硅碳材料为负极活性材料的扣式电池的倍率循环稳定曲线;
图 10 是对比例 4 中的在负极中含有以 Super P 为负极导电剂以及硅碳材料为负极活性材料的扣式电池的倍率循环稳定曲线;
图 11 是实施例 1 采用粉体石墨烯 G-1 作为负极导电剂的负极的 SEM 图(俯视图);
图 12 是对比例 4 采用市售 Super P 作为负极导电剂的负极的 SEM 图(俯视图);

图 13 显示实施例 5 中防腐涂料在碳钢基材上的划线中性盐雾实验的结果，其中，左为传统防腐涂料（含锌 80%）的结果，右为添加粉体石墨烯的涂料（含锌 30%）的结果；

图 14 是对比例 1 所得粉体石墨烯 DG-1 的 HR-TEM 图；

5 图 15 是对比例 1 所得粉体石墨烯 DG-1 的 Raman 光谱图；

图 16 是实施例 4 中所得粉体石墨烯 G-4 的 Raman 光谱图；

图 17 是以实施例 4 所得粉体石墨烯 G-4 为负极导电剂、硅碳材料为负极活性材料的扣式电池的倍率循环稳定曲线；

10 图 18 是以对比例 3 所得粉体石墨烯 DG-3 为负极导电剂、硅碳材料为负极活性材料的扣式电池的倍率循环稳定曲线；

图 19 是不同石墨烯材料样品在空气气氛下的热失重曲线，其中 1 为实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1，2 为市售粉体石墨烯（物理法制备），3 为市售氧化石墨烯，4 为市售氧化还原石墨烯；

图 20 是所述市售粉体石墨烯（物理法制备）的 SEM 图；

15 图 21 是所述市售氧化石墨烯的 SEM 图；

图 22 是所述市售氧化还原石墨烯的 SEM 图。

具体实施方式

20 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

除了在实施例外，在本文中的所有数值都应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰，无论“约”是否实际上出现在该数值之前。

25 本文使用的术语“石墨烯”指的是一种二维材料，其由堆积成蜂窝状结构的 sp^2 杂化碳原子的单层组成。石墨烯通常通过机械剥离法、氧化还原法、SiC 外延生长法等来制备。因此，术语“石墨烯”也包括氧化石墨烯、还原氧化石墨烯等。

30 在本文中，术语“石墨烯片”指的是石墨烯的层状组装体 (assembly)，其可以包含一层或多层石墨烯。相应地，石墨烯片包括单层石墨烯（其可以简称为石墨烯），双层石墨烯和少层石墨烯，其中少层石墨烯包含 3-10 层石墨烯。通常认为，当层数小于等于 10 层时，石墨烯的层状

组装体的具有类似于石墨烯（单层石墨烯）的性能。当层数超过 10 层时，石墨烯的层状组装体的性能类似于石墨。石墨烯片的厚度为纳米级别，并且另外两个维度通常大于纳米尺度。

在本文中，术语“可膨胀石墨”指的是一种石墨材料，其能够用于形成蠕虫状的膨胀石墨。例如，通过化学或物理（如加热）的方式，使得石墨材料的石墨片层沿 Z 轴方向高倍地膨胀（例如膨胀 100-400 倍），并由此形成蠕虫状的膨胀石墨。“可膨胀石墨”与“石墨层间化合物”可以具有相同的含义。

在一个方面，本发明提供一种粉体石墨烯，所述粉体石墨烯是石墨烯片的堆积体，其中所述粉体石墨烯的拉曼光谱中具有 D 峰和 G 峰，其峰高分别为 I_D 和 I_G ，其中 I_D/I_G 在 0.10 以下。在一个变型中， I_D/I_G 可以为 0.01-0.10，优选 0.03-0.10，例如但不限于 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10 等等。在一个变型中，所述粉体石墨烯中存在缝隙（voids），例如石墨烯片与石墨烯片之间的缝隙或石墨烯片内的缝隙。所述缝隙意味着石墨片层之间的连接被破坏。在一个变型中，所述粉体石墨烯的粒径为 15-35 μm 。

拉曼光谱被广泛用于碳材料的分析。石墨烯材料的拉曼光谱由若干峰组成，主要为 G 峰，D 峰以及 G' 峰。G 峰是石墨烯的主要特征峰，是由 sp^2 杂化碳原子的面内振动引起的，该峰能有效反映石墨烯样品的石墨烯层数。D 峰通常被认为是石墨烯的无序振动峰，用于表征石墨烯样品中的结构缺陷。G' 峰，也被称为 2D 峰，是双声子共振二阶拉曼峰，用于表征石墨烯样品中碳原子的层间堆垛方式。在所述粉体石墨烯的拉曼光谱中，在 1250-1450 cm^{-1} 波长范围内出现 D 峰，其峰高 I_D ；在 1500-1700 cm^{-1} 波长范围内出现 G 峰，其峰高 I_G ；并且在 2600-2800 cm^{-1} 波长范围内出现 2D 峰，其峰高 I_{2D} 。拉曼光谱在表征石墨烯材料的缺陷方面具有优势。一般认为，缺陷密度与 I_D/I_G 成正比。所述粉体石墨烯具有较低的 I_D/I_G ，反映出其具有缺陷少的特点。

所述粉体石墨烯的电导率可以为 500-5000 S/cm，优选为 1500-4000 S/cm，进一步优选为 2000-3500 S/cm，例如但不限于 2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、4000 等等。

所述粉体石墨烯的比表面积可以为 50-300 m^2/g ，优选 100-250 m^2/g 。

所述粉体石墨烯的振实密度可以为 $0.02-0.04 \text{ g/cm}^3$ 。

以粉体石墨烯的质量为基准，所述粉体石墨烯的碳含量大于等于 99.50%，优选 99.80%-99.95%，并且氧含量为 300 ppm 以下。

在一个方案中，在所述石墨烯片的堆积体中，所述石墨烯片包含
5 1-10 层石墨烯。在一个变型中，总厚度为 0.5-3.0 nm。在一个变型中，在所述石墨烯片的堆积体中，所述石墨烯片的中值粒径为 5-15 μm ，优选为 8-15 μm 。石墨烯片的中值粒径表征的是石墨烯片的最大维度的尺寸。如上所述，所述石墨烯片的厚度为纳米级别，而另外两个维度通常大于纳米尺度。相应的，所述石墨烯片的中值粒径表征的是其长-宽
10 (X-Y) 平面上的维度。

在所述石墨烯片的拉曼光谱中具有 D 峰和 G 峰，其峰高分别为 I_D 和 I_G ，其中 I_D/I_G 在 0.10 以下。在一个变型中， I_D/I_G 可以为 0.01-0.10，优选 0.03-0.10，例如但不限于 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10 等等。

15 在所述石墨烯片的拉曼光谱中，在 $1250-1450\text{cm}^{-1}$ 波长范围内出现 D 峰，其峰高 I_D ；在 $1500-1700 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围内出现 G 峰，其峰高 I_G ；并且在 $2600-2800\text{cm}^{-1}$ 波长范围内出现 2D 峰，其峰高 I_{2D} 。所述石墨烯片具有较低的 I_D/I_G ，反映出其具有较少的缺陷。

所述石墨烯片在热重分析中呈现如下性质：在空气气氛中进行热
20 处理时，热分解起始温度优选大于等于 600°C ，优选大于等于 700°C 。在一个变型中，在空气气氛中在 800°C 下进行热处理时，热失重率小于等于 10%，优选小于等于 8%，更优选小于等于 5%，其中热失重率 = (热处理前石墨烯片重量 - 热处理后石墨烯片重量) / 热处理前石墨烯片重量。所述热分解起始温度与石墨烯材料样品的杂质含量呈负相关，
25 即，起始温度越高，所述石墨烯材料样品的杂质含量越低。所述热失重率与石墨烯材料样品的杂质含量呈正相关，即，所述热失重率越小，所述石墨烯材料样品的杂质含量越低。

所述石墨烯片的电导率可以为 500-5000 S/cm，优选为 1500-4000 S/cm，进一步优选为 2000-3500 S/cm，例如但不限于 2000、2100、2200、
30 2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、4000 等等。

在另一个方面，本发明提供制备上述粉体石墨烯的方法，包括以

下步骤:

(1) 可膨胀石墨经预膨胀, 得到预膨胀后的石墨;

(2) 将步骤(1)得到的预膨胀后的石墨、润湿剂、溶剂混合, 依次经第一高压均质处理和第二高压均质处理, 得到含有粉体石墨烯的浆料; 其中, 第二高压均质处理的压力比第一高压均质处理的压力高 10-20 MPa;

(3) 步骤(2)所得含有粉体石墨烯的浆料经干燥, 得到粉体石墨烯。

在一个变型中, 与所述可膨胀石墨相比, 步骤(1)所得的预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 200-300 倍。

优选地, 步骤(1)包括: 将可膨胀石墨加热至 800-950 °C, 进行膨胀化处理 10-60 s, 得到预膨胀后的石墨。在一个变型中, 所述可膨胀石墨的粒度为 70-100 目。

在一个变型中, 步骤(2)中所述润湿剂为脂肪胺聚氧乙烯醚。优选, 所述脂肪胺聚氧乙烯醚的 HLB 值大于等于 12。

优选地, 在步骤(2)中, 所述步骤(1)得到的预膨胀后的石墨与所述润湿剂的投料质量比为 1: 0.01-0.1。所述溶剂可以为水、乙醇中的一种或多种。所述含有粉体石墨烯的浆料的固含量为 0.5wt%-5.0wt%。

更优选, 步骤(2)中第一高压均质处理的压力为 30-40 MPa, 处理时间为 20-60 min。所述第二高压均质处理的压力为 40-50 MPa, 处理时间为 10-30 min。

在一个变型中, 步骤(3)所得粉体石墨烯中, 溶剂残留量小于等于 0.1wt%。

优选, 步骤(3)中所述干燥优选为喷雾干燥或冷冻干燥。在一个变型中, 喷雾干燥的条件如下: 进风口温度为 300-350°C, 进风口温度比出风口温度高 200-250°C, 出风口温度为 100-130°C, 喷雾器离心盘转速为 20000-30000 rpm。在一个变型中, 所述冷冻干燥的条件如下: 冷阱温度不高于 -65°C, 优选为 -75 到 -70°C; 箱体隔板温度不高于 -55°C, 优选为 -65 到 -60°C; 升温速度 0.1°C/min-0.5°C/min; 从箱体隔板温度升温至 0°C 的时间不低于 24 h, 优选为 26-30 h; 真空度不高于 10 Pa, 优选为 0.5-5 Pa。

本发明的粉体石墨烯分散性良好，具有纯度高、缺陷少、电导率高等特点。可有利地在导电复合材料、防腐涂料（特别是环氧树脂防腐涂料）、散热复合材料等领域应用。

因此，在另一个方面，本发明提供本发明粉体石墨烯在导电复合材料中的应用；在防腐涂料，特别是环氧树脂防腐涂料中的应用；以及在散热复合材料中的应用。

本发明的粉体石墨烯可以用于锂离子电池中。锂离子电池的结构为本领域技术人员所公知。一般来说，锂离子电池包括正极、负极、隔膜和电解液。隔膜位于正极和负极之间。正极含有正极活性材料，
10 负极含有负极活性材料。本发明对所述正极活性材料的具体组成没有特别的限定，可以为本领域常用的含锂正极活性材料。本发明对所述负极活性材料的具体组成没有特别的限定，优选硅碳负极材料。本发明粉体石墨烯可以作为导电剂应用，与负极活性材料或正极活性材料相结合用于相应的电池电极。

15 所述隔膜可以选自本领域技术人员公知的锂离子电池中所用的各种隔膜，例如聚丙烯微孔膜、聚乙烯毡、玻璃纤维毡或超细玻璃纤维纸。

所述电解液可为各种常规的电解液，例如非水电解液。所述非水电解液为电解质锂盐在非水溶剂中形成的溶液。可以使用本领域技术人员已知的常规的非水电解液。比如电解质锂盐可以选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）和六氟硅酸锂（ LiSiF_6 ）中的至少一种。非水溶剂可以选自链状酸酯和环状酸酯混合溶液，其中链状酸酯可以为碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯
20 （MPC）和碳酸二丙酯（DPC）中的至少一种。环状酸酯可以为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）和碳酸亚乙烯酯（VC）中的至少一种。

结构和性能的测试方法

本发明中，采用扫描电子显微镜(SEM)对材料样品的形貌进行表征。
30 具体地，所述扫描电子显微镜为美国FEI公司的TECNALG2F20(200kv)型，测试条件：将样品直接按压在含有导电胶带的样品台上，然后插入电镜进行观察。所述观察使用8000倍的放大倍率。

本发明中,采用日本电子株式会社的型号为 JEM-2100 透射电子显微镜 (TEM、HR-TEM) 对材料样品的形貌进行表征。测试条件:样品置于铜支持网后插入电镜进行观察。所述观察使用 17000 倍和 380000 倍的放大倍率。

- 5 本发明中,所述石墨烯片的中值粒径采用通过动态光散射表征获得,采用设备型号为 Malvern Panalytical 公司的 MS-3000 型号的激光粒度仪。测试条件:样品采用去离子水分散,浓度为 0.01mg/ml,超声 10min 后测试,仪器遮光度设置范围为 5%-20%。

- 10 本发明中,采用日本理学公司的 D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪测试对材料样品进行 XRD 分析。分析测试条件为: 2θ 角测试范围 10° - 70° ,扫描速度 $6^{\circ}/\text{min}$ 。测试管电压 40KV,电流 40mA,以 Cu-K α 射线源。

- 15 本发明中,材料样品的比表面积是采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 比表面积和孔径分布测定仪进行测试。测试条件:温度 77K,氮气环境。

本发明中,热失重曲线是采用美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris1 热重分析仪在空气气氛中进行测量,加热速率为 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

- 20 本发明中,拉曼 (Raman) 光谱是以 785 nm 波长的激光为激发光源,用 Invia/Reflrx Laser Micro-Raman 光谱仪,其中材料样品都放在载玻片上进行测试。

本发明中,膨胀倍数如下测量:取一定量的可膨胀石墨,用量筒测量所述可膨胀石墨的体积。如上所述,使上述可膨胀石墨经预膨胀,得到预膨胀后的石墨。待预膨胀后的石墨恢复至室温后,再次用量筒测量所述预膨胀后的石墨的体积,并根据以下公式计算膨胀倍数:

- 25 膨胀倍数 = (所述预膨胀后的石墨的体积 - 所述可膨胀石墨的体积) / 所述可膨胀石墨的体积。

本发明中,溶剂残留率测量方式:取 1g 制得的粉体石墨烯样品,将其置于真空烘箱中于 60°C 干燥 10h,再次称量样品的质量,并根据以下公式计算溶剂残留率:

- 30 溶剂残留率 % = (1 - 干燥后的样品的质量以克计) / 1 $\times 100\%$ 。

本发明中,振实密度测试采用瑞柯仪器有限公司生产的 FT-100E 多功能振实密度测定仪测量,测试频率 200Hz,震动次数 5000 次。

本发明中，电导率测试采用苏州晶格有限公司生产的 ST-2258C 型多功能数字式四探针测试仪进行，其中样品采用压片法制备。具体地说，将制得的粉体石墨烯样品在 10MPa 压力下压成 100 μ m 的片状，然后用所述测试仪进行测试。

5 本发明中，氧含量和碳含量测试采用 ThermoFisher 公司的 FlashSmart-1120265 元素分析仪进行测试，He 气为载气，进样量为 1mg。

本发明中，采用武汉蓝电电池测试系统（CT2001B）对装配得到的锂离子电池的电化学性能进行测试。测试条件包括：电压范围 0.005V-2V，电流范围 0.05A-2A。每个样品组装 10 个纽扣电池，在同样的电压和电流下测试电池性能，取平均值。

本发明中，中性盐雾试验采用美国 Q-Lab 公司的 Q-FOG 循环腐蚀盐雾箱，按照 HG/T5573-2019 进行。测试步骤如下：将含有(5 $\pm$ 0.5)%氯化钠、pH 值为 6.5-7.2 的盐水通过喷雾装置进行喷雾，让盐雾沉降到刻有划线的待测试件上，经过 1440h 后，观察其表面划线处的腐蚀状态，通过测试划线腐蚀距离判定防腐蚀效果。

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例和对比例中，所述室温是指 25 $^{\circ}$ C。

以下实施例和对比例中，可膨胀石墨购自阿拉丁试剂公司，牌号为 E-196403。润湿剂商购自亨斯迈化工贸易有限公司，牌号为 Surfonic T-10。

实施例 1

(1)取可膨胀石墨 100g(75 目)在 900 $^{\circ}$ C 下进行膨胀化处理 20s，即得预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量，预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 220 倍。

(2)取步骤(1)中 10g 预膨胀后的石墨，0.25g 润湿剂（Surfonic T-10，HLB 值为 12.4，为一种脂肪胺聚氧乙烯醚），239.75g 去离子水，共同加入高压均质机内，在 30MPa 的压力下均质处理 30min，然后升高压力在 45MPa 的压力下均质处理 30min，得到含有粉体石墨烯的浆料。

(3)利用喷雾干燥设备对上述浆料进行干燥处理。控制进风口温度为 350 $^{\circ}$ C，出风口温度为 100 $^{\circ}$ C，喷雾器离心盘转速为 20000rpm，出

料口收集粉体即为粉体石墨烯 G-1。

图 1 是实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 的 SEM 图。从图 1 中可以看出，G-1 是由石墨烯片堆垛形成的结构，粒径为 $20\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ ，并且在石墨烯片之间存在缝隙。

5 图 2 是实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 的 TEM 图。从图 2 中可以看出，石墨烯片呈现堆叠状态，与图 1 中 SEM 照片所得结果吻合，表明 G-1 是由石墨烯片堆垛形成的堆积体。

图 3 是实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 的 HR-TEM 图。从图 3 中的晶格条纹可以看出，G-1 中的石墨烯片为具有 4-6 层石墨烯的少层石墨烯，厚度约为 1.2nm - 1.9nm 之间。石墨烯片的中值粒径为 $8.5\mu\text{m}$ 。

图 4 是实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 的 Raman 光谱图。从图 4 中可以看出，粉体石墨烯的 D 峰在 1354cm^{-1} ，G 峰在 1574cm^{-1} ，两者峰高比 I_D/I_G 为 0.09，表明 G-1 的缺陷较少。此外，G-1 在 2709cm^{-1} 处还出现明显的 2D 峰，验证了 G-1 为少层石墨烯的堆积体，从而与图 3 的结果相一致。

图 5 为 G-1 的 XRD 图谱，仅在 26.63° 处出现显著衍射峰，无杂峰，表明 G-1 内无氧化、杂元素掺杂形成的杂相。

通过所述元素分析仪测试可知，实施例 1 所得 G-1 的碳含量为 99.95wt%，氧含量为 140 ppm。

20 利用如上所述方法测得 G-1 的热分解起始温度为 640°C ，在 800°C 下的热失重率为 6.5%，电导率为 3200 S/cm ，振实密度为 0.028g/cm^3 ，比表面积 $180\text{m}^2/\text{g}$ 、溶剂残留率为 0.1%。

实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 的热失重曲线如图 19 所示，其标记为 1。为进行对比，采用市售产品作为对照样品，获得其热重数据和 SEM 照片，结果如图 19-22 所示。对照样品 2（图中简单标记为 2）为获自上海碳源汇谷新材料科技有限公司的粉体石墨烯（其为一种物理法制备的粉体石墨烯），对照样品 3（图中简单标记为 3）为获自常州第六元素材料科技股份有限公司的牌号 SE-3521（其为一种氧化石墨烯粉体），对照样品 4（图中简单标记为 4）为获自常州第六元素材料科技股份有限公司的牌号 SE-1430（其为一种氧化还原石墨烯粉体）。如图 19 所示，对照样品 2 的热分解起始温度为 560°C ， 800°C 下的热失重率为 57%；对照样品 3 的热分解起始温度为 420°C ， 800°C 下的热失重

率为 68%；对照样品 4 的热分解起始温度为 50℃，800℃下的热失重率为 98%。

图 20 是对照样品 2 的 SEM 照片。如图 20 所示，该对照样品中的石墨烯片的片层较厚，并且石墨烯片连接紧密，在石墨烯片之间并不存在缝隙。这样的结构不利于溶剂的浸润，导致石墨烯离散困难。

图 21 是对照样品 3 的 SEM 照片。如图 21 所示，该对照样品由若干石墨烯材料片堆叠而成，但是片的层厚度大，且对照样品含有很多球型颗粒杂质，纯度低。

图 22 是对照样品 4 的 SEM 照片。如图 22 所示，该对照样品同样由若干石墨烯材料片堆叠而成，但是片的层厚度大，且对照样品含有很多球型颗粒杂质，纯度低。

组装步骤：以实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 为导电剂加入负极，以在锂离子电池中进行应用。锂离子电池构成中，所述正极选用金属锂片，所述隔膜选用聚丙烯微孔膜；所述电解液选用 1mol/L 的六氟磷酸锂 LiPF_6 溶液（碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以 3: 7 体积比混合作为溶剂）；所述负极包含实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 作为导电剂和设计容量为 500mAhg^{-1} 的硅碳负极活性材料，其中导电剂与硅碳负极活性材料的质量比为 1: 8。组装为 CR2016 纽扣电池。

通过如上所述的测试方法测试，获得所组装的纽扣电池的倍率循环性能，结果见图 9。

实施例 2

(1) 取可膨胀石墨 100g (75 目) 在 900℃ 下进行膨胀化处理 20s，即得预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量，预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 220 倍。

(2) 取上述步骤(1)中 10g 预膨胀后的石墨，0.25g 润湿剂 (Surfonic T-10, HLB 为 12.4)，239.75g 去离子水，共同加入高压均质机内，在 30MPa 的压力下均质处理 30min，升高压力在 45MPa 的压力下均质处理 30min，得含有粉体石墨烯的浆料。

(3) 利用冷冻干燥设备对上述浆料进行干燥处理。设置冷阱温度为 -75℃，箱体隔板温度为 -60℃，升温速率为 0.5℃/min，并在 -60℃、-50℃、-40℃、-20℃、-10℃ 和 0℃ 分别保温 12h、4h、4h、2h、2h、2h，整个过程箱体内真空度始终维持在 5Pa。待箱内隔板温度恢复至室温后，

取出产品，命名为 G-2。

图 6 是实施例 2 所得产品 G-2 的 SEM 图。从图 6 中可以看出，G-2 是由石墨烯片堆垛形成的结构，粒径为 $22\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ ，并且在石墨烯片之间存在缝隙。

5 图 7 是实施例 2 中 G-2 的 HR-TEM 图。从图 7 中的晶格条纹可以看出，G-2 中的石墨烯片为具有 5-8 层石墨烯的少层石墨烯，厚度约为 1.5nm - 2.4nm 之间。通过如上所述的方法进行测试，石墨烯片的中值粒径为 $6.7\mu\text{m}$ 。产品 G-2 的 D 峰位置在 1346cm^{-1} ，G 峰位置在 1569cm^{-1} ，两者峰高比 I_D/I_G 为 0.08，表明 G-2 的缺陷较少。此外，G-2 在 2692cm^{-1}
10 处出现明显的 2D 峰，进一步验证 G-2 为少层石墨烯的堆积体。

此外，通过如上所述的测试方法测试，获得 G-2 的 XRD 图谱。其中仅在 26.63° 处出现显著衍射峰，无杂峰，表明 G-2 内无氧化、杂元素掺杂形成的杂相。

通过如上所述的测试方法测试，所得 G-2 的碳含量为 99.95wt%，
15 氧含量为 200 ppm，热分解起始温度为 640°C ，在 800°C 下的热失重率为 7%，电导率为 2000 S/cm ，振实密度为 0.021g/cm^3 ，比表面积 $220\text{m}^2/\text{g}$ 、溶剂残留率为 0.1%。

实施例 3

(1) 取可膨胀石墨 100g (75 目) 在 900°C 下进行膨胀化处理 40s，
20 即预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量，预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 300 倍。

(2) 取上述预膨胀后的石墨 10g，0.25g 润湿剂 (Surfonic T-10，HLB 值为 12.4)，239.75g 去离子水，共同加入高压均质机内，在 30MPa 的压力下均质处理 30min，升高压力在 45MPa 的压力下均质处
25 理 30min，得含有粉体石墨烯的浆料。

(3) 利用喷雾干燥设备对上述浆料进行干燥处理。控制进风口温度为 350°C ，出风口温度为 100°C ，喷雾器离心盘转速为 20000rpm，出料口收集粉体即为产品 G-3。

通过如上所述的测试方法进行测试，获得 G-3 的 SEM 图和 XRD
30 图谱。从 G-3 的 SEM 图中可知，G-3 是由石墨烯片堆垛形成的结构，粒径为 $20\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ ，并且在石墨烯片之间存在缝隙。由 HR-TEM 测试结果可知，G-3 中的石墨烯片为具有 4-6 层石墨烯的少层石墨烯，厚度

约为 1.2nm-1.8nm 之间。由动态光散射数据可知,石墨烯片的中值粒径为 10 μm 。Raman 光谱测试表明 G-3 的 D 峰位置在 1351 cm^{-1} , G 峰位置在 1572 cm^{-1} ,两者峰高比 I_D/I_G 为 0.09,表明 G-3 的缺陷较少。此外, G-3 在 2702 cm^{-1} 处出现明显的 2D 峰,进一步验证 G-3 为少层石墨烯的堆积体。此外, G-3 的 XRD 图谱中仅在 26.63° 处出现显著衍射峰,无杂峰,表明 G-3 内无氧化、杂元素掺杂形成的杂相。

通过如上所述的测试方法进行测试,所得 G-3 的碳含量为 99.82 wt%,氧含量为 260 ppm;热分解起始温度为 655°C,在 800°C 下的热失重率为 8.4%,电导率为 1800 S/cm,振实密度为 0.031 g/cm^3 ,比表面积 120 m^2/g 、溶剂残留率为 0.1%。

实施例 4

(1)取可膨胀石墨 100g(75 目)在 900°C 下进行膨胀化处理 40s,即得预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量,预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 300 倍。

(2)取上述预膨胀后的石墨 10g, 0.25g 润湿剂 (Surfonic T-10, HLB 值为 12.4), 239.75g 去离子水,共同加入高压均质机内,在 30MPa 的压力下均质处理 60min,升高压力在 45MPa 的压力下均质处理 30min,得含有粉体石墨烯的浆料。

(3)利用喷雾干燥设备对上述浆料进行干燥处理。控制进风口温度为 350°C,出风口温度为 100°C,喷雾器离心盘转速为 20000rpm,出料口收集粉体即为产品 G-4。

通过如上所述的测试方法进行测试,获得 G-4 的 SEM 图和 XRD 图谱。从 G-4 的 SEM 图中知, G-4 是由石墨烯片堆垛形成的结构,粒径为 18 μm -22 μm ,并且在石墨烯片之间存在缝隙。由 HR-TEM 测试结果可知, G-4 中的石墨烯片为具有 4-6 层石墨烯的少层石墨烯,厚度约为 1.2nm-1.8nm 之间。由动态光散射数据可知,石墨烯片的中值粒径为 10 μm 。图 16 的 Raman 光谱测试表明 G-4 的 D 峰位置在 1346 cm^{-1} , G 峰位置在 1565 cm^{-1} ,两者峰高比 I_D/I_G 为 0.04,表明 G-4 的缺陷较少。此外, G-4 在 2702 cm^{-1} 处出现明显的 2D 峰,进一步验证 G-4 为少层石墨烯堆积体。此外, G-4 的 XRD 图谱中仅在 26.63° 处出现显著衍射峰,无杂峰,表明 G-4 内无氧化、杂元素掺杂形成的杂相。

通过如上所述的测试方法进行测试,所得 G-4 的碳含量为 99.85

wt%，氧含量为 140 ppm；热分解起始温度为 640℃，在 800℃下的热失重率为 6.7%，电导率为 2000 S/cm，振实密度为 0.029 g/cm³，比表面积 140 m²/g、溶剂残留率为 0.1%。

将实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 替换为实施例 4 的 G-4，重复实施
5 例 1 中的组装步骤，组装纽扣电池。表征该纽扣电池的倍率循环性能，结果见图 17。

对比例 1

(1) 取可膨胀石墨 100g(75 目)在 900℃下进行膨胀化处理 20s，
即得预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量，预膨胀后的石
10 墨的膨胀倍数为 220 倍。

(2) 取上述预膨胀后的石墨 10g，0.25g 润湿剂 (Teric N6, HLB 值为 10.9，为一种烷基酚聚氧乙烯醚)，239.75g 去离子水，共同加入高压均质机内，在 30MPa 的压力下均质处理 30min，升高压力在 45MPa 的压力下均质处理 30min，得到含有粉体石墨烯的浆料。

15 (3) 利用喷雾干燥设备对上述浆料进行干燥处理。控制进风口温度为 350℃，出风口温度为 100℃，喷雾器离心盘转速为 20000rpm，出料口收集粉体即为产品 DG-1。

通过如上所述的测试方法进行测试，获得 DG-1 的 SEM 图，如图 8 所示。从中可知，DG-1 中石墨烯片杂乱堆积，DG-1 无固定的粒径。

20 图 14 是 DG-1 的 HR-TEM 图。从中可知，DG-1 中的石墨烯片为具有 15-20 层石墨烯的片状结构，厚度约为 4.5nm-6nm 之间。

图 15 是 DG-1 的 Raman 光谱图。从中可知，DG-1 的 D 峰位置在 1351cm⁻¹，G 峰位置在 1514 cm⁻¹，两者峰高比 I_D/I_G 为 0.25，表明 DG-1 的缺陷明显多于 G-1。此外，DG-1 在 2702cm⁻¹处出现 2D 峰，其为包
25 峰且不明显，进一步验证 DG-1 中的石墨烯片为含有多层石墨烯的片状结构。

通过如上所述的测试方法测试，DG-1 的碳含量为 99.32wt%，氧含量为 240 ppm；热分解起始温度为 620℃，在 800℃下的热失重率为 9.2%，电导率为 800 S/cm，振实密度为 0.042g/cm³，比表面积 60m²/g、溶剂
30 残留率为 0.25%。

对比例 2

(1) 取可膨胀石墨 100g(75 目)在 900℃下进行膨胀化处理 20s，

即得预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量，预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 220 倍。

(2) 取上述预膨胀后的石墨 10g，0.25g 润湿剂 (Surfonic T-10, HLB 值为 12.4)，239.75g 去离子水，共同加入高压均质机内，在 30MPa 的压力下均质处理 60min，得到含有粉体石墨烯的浆料。

(3) 利用喷雾干燥设备对上述浆料进行干燥处理。控制进风口温度为 350℃，出风口温度为 100℃，喷雾器离心盘转速为 20000rpm，出料口收集粉体即为产品 DG-2。

通过如上所述的测试方法进行测试，获得 DG-2 的 SEM 图、HR-TEM 图和 Raman 光谱。从 DG-2 的 SEM 图中可知，DG-2 中石墨烯片杂乱堆积，DG-2 无固定的粒径。由 HR-TEM 图中可知，DG-2 中的石墨烯片为具有 10-15 层石墨烯的片状结构，厚度约为 3nm-4.5nm 之间。从 DG-2 的 Raman 光谱中可知，DG-2 的 D 峰位置在 1351cm^{-1} ，G 峰位置在 1514cm^{-1} ，两者峰高比 I_D/I_G 为 0.2，表明 DG-2 的缺陷明显多于 G-1。此外，DG-2 在 2702cm^{-1} 处出现包峰形式的 2D 峰，表明 DG-2 内还存在少量少层石墨烯。

通过如上所述的测试方法测试，所得 DG-2 的碳含量为 99.95wt%，氧含量为 140 ppm；热分解起始温度为 640℃，在 800℃ 下的热失重率为 7%，电导率为 500 S/cm，振实密度为 0.08g/cm^3 ，比表面积 $12\text{m}^2/\text{g}$ ，溶剂残留率为 0.1%。

对比例 3

(1) 取可膨胀石墨 100g (75 目) 在 900℃ 下进行膨胀化处理 20s，即得预膨胀后的石墨。通过如上所述的测试方法测量，预膨胀后的石墨的膨胀倍数为 220 倍。

(2) 取上述预膨胀后的石墨 10g，0.25g 润湿剂 (Surfonic T-10, HLB 值为 12.4)，239.75g 去离子水，共同加入高压均质机内，在 45MPa 的压力下均质处理 60min，得含有粉体石墨烯的浆料。

(3) 利用喷雾干燥设备对上述浆料进行干燥处理。控制进风口温度为 350℃，出风口温度为 100℃，喷雾器离心盘转速为 20000rpm，出料口收集粉体即为产品 DG-3。

通过如上所述的测试方法进行测试，获得 DG-3 的 SEM 图、HR-TEM 图和 Raman 光谱。从 DG-3 的 SEM 图中可知，DG-3 无固定

的粒径。从 DG-3 的 HR-TEM 图中可知, DG-3 中的石墨烯片为具有 4-6 层石墨烯的少层石墨烯, 厚度约为 1.2nm-1.9nm 之间。从 DG-3 的 Raman 光谱中可知, DG-3 的 D 峰位置在 1354cm^{-1} , G 峰位置在 1574cm^{-1} , 两者峰高比 I_D/I_G 为 0.13, 表明 DG-3 的缺陷较少, 与 G-1 比较接近。

- 5 此外, DG-3 在 2709cm^{-1} 处出现尖峰形式的 2D 峰, 表明 DG-3 中的石墨烯片为少层石墨烯。由于 DG-3 的粒径分布较为分散, 并不利于工业应用。

通过如上所述的测试方法测试, 所得 DG-3 的碳含量为 99.95wt%, 氧含量为 140 ppm; 热分解起始温度为 640°C , 在 800°C 下的热失重率为 7%, 电导率为 1600 S/cm , 振实密度为 0.018g/cm^3 , 比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$, 溶剂残留率为 0.1%。

将实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 替换为对比例 3 的 DG-3, 重复实施例 1 中的组装步骤, 组装纽扣电池。表征该纽扣电池的倍率循环性能, 结果见图 18。

15 对比例 4

将实施例 1 所得粉体石墨烯 G-1 替换为市售 Super P 导电剂, 重复实施例 1 中的组装步骤, 组装纽扣电池。表征该纽扣电池的倍率循环性能, 结果见图 10。

如图 9 所示, 以实施例 1 的粉体石墨烯 G-1 作为导电剂, 所述纽扣电池在 0.1C/0.2C/0.5C/1C 下的容量保留率分别为 100%、97%、90%、78%。从图 10 可以看出, 以市售 Super P 为导电剂的情况下, 所述纽扣电池在 0.1C/0.2C/0.5C/1C 下的容量保留率分别为 96%、92%、68%、40%。上述结果说明本发明粉体石墨烯使得纽扣电池的稳定性更加优异。从图 17 可以看出, 以 G-4 为导电剂的情况下, 所述纽扣电池在 0.1C/0.2C/0.5C/1C 下的容量保留率分别为 100%、91%、83%、69%。从图 18 可以看出, 以 DG-3 为导电剂的情况下, 所述纽扣电池在 0.1C/0.2C/0.5C/1C 下的容量保留率分别为 95%、89%、64%、42%。两者的容量保留率均低于以 G-1 为导电剂情况下的数值。以 DG-3 为导电剂时, 在特定倍率下, 稳定性大大降低。

30 图 11 显示实施例 1 采用粉体石墨烯 G-1 作为导电剂的负极形貌, 图 12 显示采用 Super P 作为导电剂的负极形貌。它们显著展示了两负极在形貌上的显著差异。由图 11 可见, 本发明所提供的粉体石墨烯中,

石墨烯片完整且径向尺寸大。因此，在将本发明的粉体石墨烯作为导电剂时，分散出的大尺寸的石墨烯片增大了其与电极活性材料之间的接触面积，为电极活性材料提供更多的电子通路，有利于在电极内部形成电子的平面传导网络，实现了优异的导电性能（3200 S/cm），降低了电极的内阻，提升了电池的倍率性能。而且，源自于石墨烯片的柔韧性有利于缓冲硅碳负极材料在充放电过程中的体积膨胀，改善电池循环性能。由图 12 可见，Super P 则分散在硅碳负极材料之间，电子传导为线性传输，对缓解硅碳负极材料的体积膨胀也无贡献。

实施例 5

10 含锌粉环氧防腐树脂如下制备：按照计量份分别称取环氧树脂和无机锌粉，混合均匀后得到含锌粉环氧防腐树脂。

取 1g 实施例 1 中的粉体石墨烯 G-1，加入到 999g 的含锌粉环氧防腐树脂中（其中锌粉占环氧防腐树脂的质量分数为 30%），调配均匀后将混合物涂刷到清洁过的碳钢试验片表面，形成的膜厚为 90 μ m。另
15 取 1000g 的含锌粉环氧防腐树脂（其中锌粉占环氧防腐树脂的质量分数为 80%），涂刷到清洁过的碳钢试验片表面，形成的膜厚为 90 μ m。将上述两块涂刷过涂层的碳钢试验片按照 HG/T5573-2019 在涂层表面划交叉线后，置于盐雾试验箱内，进行中性盐雾试验测试。经过 1440h 后，观察碳钢表面划线处的腐蚀状态。结果如图 13 所示。左图为传统
20 含锌环氧防腐树脂（含锌量 80%）的结果，其中盐雾实验后，划线处腐蚀扩散距离为 5-20mm。右图为添加粉体石墨烯的含锌环氧防腐树脂（含锌量 30%）的结果，其中盐雾实验后，划线处腐蚀扩散距离 2-3mm。两结果相比，右图的扩散距离明显小于左图。此外，左图基板下方出现明显锈蚀花纹，而右图没出现。以上都表明，粉体石墨烯的加入使
25 得环氧树脂防腐涂料的抗腐蚀能力显著提升。而且本发明的粉体石墨烯应用于（环氧树脂）防腐涂料中可显著降低锌的用量。

以上详细描述了本发明的具体实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种
30 简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种粉体石墨烯，所述粉体石墨烯是石墨烯片的堆积体，所述粉体石墨烯的拉曼光谱中具有 D 峰和 G 峰，其峰高分别为 I_D 和 I_G ，其中 I_D/I_G 在 0.10 以下，优选为 0.01-0.10，进一步优选为 0.03-0.10。
2. 根据权利要求 1 所述粉体石墨烯，其特征在于，所述粉体石墨烯存在缝隙，优选所述粉体石墨烯的粒径为 15-35 μm 。
3. 根据权利要求 1 所述粉体石墨烯，其特征在于，以粉体石墨烯的质量为基准，所述粉体石墨烯的碳含量大于等于 99.50%，优选为 99.80%-99.95%，并且氧含量为 300 ppm 以下。
4. 根据权利要求 1 所述粉体石墨烯，其特征在于，所述粉体石墨烯的比表面积为 50-300 m^2/g ，优选为 100-250 m^2/g ；或
所述粉体石墨烯的振实密度为 0.02-0.04 g/cm^3 ；或
所述粉体石墨烯的电导率为 500-5000 S/cm，优选 1500-4000 S/cm，更优选为 2000-3500 S/cm。
5. 根据权利要求 1-4 任一所述粉体石墨烯，其特征在于，所述石墨烯片包含 1-10 层石墨烯，
优选，所述石墨烯片的中值粒径为 5-15 μm ，优选为 8-15 μm 。
6. 根据权利要求 1-4 任一所述粉体石墨烯，其特征在于，所述石墨烯片的拉曼光谱中具有 D 峰和 G 峰，其峰高分别为 I_D 和 I_G ，其中 I_D/I_G 在 0.10 以下，优选为 0.01-0.10，进一步优选为 0.03-0.10。
7. 根据权利要求 1-4 任一所述粉体石墨烯，其特征在于，所述石墨烯片在空气气氛中进行热处理时，热分解起始温度大于等于 600 $^{\circ}\text{C}$ ，优选大于等于 700 $^{\circ}\text{C}$ ，或
所述石墨烯片在空气气氛中在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理时，热失重率小于等于 10%，优选小于等于 8%，更优选小于等于 5%。
8. 根据权利要求 1-4 任一所述粉体石墨烯，其特征在于，所述石墨烯片的电导率为 500-5000 S/cm，优选为 1500-4000 S/cm，进一步优选为 2000-3500 S/cm。
9. 一种权利要求 1-8 任一项所述粉体石墨烯的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
(1) 可膨胀石墨经预膨胀，得到预膨胀后的石墨；

(2) 将步骤(1)得到的预膨胀后的石墨、润湿剂、溶剂混合,依次经第一高压均质处理和第二高压均质处理,得到含有粉体石墨烯的浆料;其中,第二高压均质处理的压力比第一高压均质处理的压力高 10-20 MPa;

5 (3) 步骤(2)所得含有粉体石墨烯的浆料经干燥,得到粉体石墨烯。

10 10. 根据权利要求 9 所述制备方法,其特征在于,步骤(1)中所得的预膨胀后的石墨与预膨胀之前的可膨胀石墨相比,膨胀倍数为 200-300 倍;

10 优选,步骤(1)石墨预膨胀包括:将可膨胀石墨加热至 800-950 °C,膨胀化处理 10-60 s,得到预膨胀后的石墨。

11. 根据权利要求 9 所述制备方法,其特征在于,步骤(2)中第一高压均质处理的压力为 30-40 MPa,处理时间为 20-60 min;第二高压均质处理的压力为 40-50 MPa,处理时间为 10-30 min。

15 12. 根据权利要求 9 所述制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述润湿剂为脂肪胺聚氧乙烯醚;优选地,所述脂肪胺聚氧乙烯醚的 HLB 值大于等于 12。

13. 根据权利要求 9 所述制备方法,其特征在于,步骤(2)中,步骤(1)得到的预膨胀后的石墨与润湿剂的投料质量比为 1: 0.01-0.1。

20 14. 根据权利要求 9 所述制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述干燥为喷雾干燥或冷冻干燥;其中,喷雾干燥的条件如下:进风口温度为 300-350°C,进风口温度比出风口温度高 200°C-250°C,出风口温度为 100-130°C,喷雾器离心盘转速为 20000-30000 rpm;并且所述冷冻干燥的条件如下:冷阱温度不高于-65°C,优选为-75 到-70°C,箱体隔板温度不高于-55°C,优选为-65 到-60°C,升温速度 0.1-0.5°C/min,从箱体隔板温度升温至 0°C 的时间不低于 24 h,优选为 26-30 h,真空度不高于 10 Pa,优选为 0.5-5 Pa。

25 15. 一种权利要求 1-8 任一项所述粉体石墨烯或权利要求 9-14 的制备方法制备的粉体石墨烯在导电复合材料、防腐涂料或散热复合材料中的应用。