

石墨烯的制备及载体应用研究

冯 攀¹ 俞小花^{1*} 李永刚² 俞双林¹ 李荣兴¹ 谢 刚^{1,2,3}

(1.昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093;2.昆明冶金研究院,昆明 650031;

3.共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室,昆明 650500)

摘 要 石墨烯作为新兴碳材料,可用作各类材料的载体以提高材料性能。综述了石墨烯常见的几种制备方法
及近年石墨烯在载体方面的应用,并指出目前研究出现的问题。

关键词 石墨烯,制备方法,载体应用

Preparation of graphene and its application as carrier

Feng Pan¹ Yu Xiaohua¹ Li Yonggang² Yu Shuanglin¹ Li Rongxing¹ Xie Gang^{1,2,3}

(1.Faculty of Metallurgy and Energy Engineering,Kunming University of Science and
Technology,Kunming 650093;2.Kunming Metallurgy Research Institute,Kunming 650031;

3.State Key Laboratory of Common Associated Non-Ferrous Metal Resources Pressure
Hydrometallurgy Technology,Kunming 650500)

Abstract As a new carbon material,graphene can be used as the carrier of various materials to improve its
properties.Several common preparation methods of graphene and its application in carrier in recent years were
reviewed,and the problems in current research were pointed out.

Key words graphene,preparation method,application of carrier

自石墨烯面世以来,因其优良的性能,引起物理学界、材料界和化学界研究学者的高度关注。石墨烯中的碳原子有 4 个价电子,碳原子具有激发态 $2P_x$ 、 $2P_y$ 和 $2S$ 形成 SP^2 杂化轨道^[1],碳原子与碳原子之间通过 σ 键相连,另外一个 P_z 轨道未参与轨道杂化垂直于平面。每个碳原子都具有一个高度自由的 π 电子,赋予了石墨烯极高的导电性^[2]。

Novoselov 等^[3]在曼切斯特大学使用胶带首次制得石墨烯,并获得 2010 年诺贝尔物理学奖。石墨烯的出现打破了科学界公认的“完美的二维结构无法在非绝对零度稳定存在”^[4],石墨烯也是目前发现的唯一一种能在室温下存在的二维晶体结构。石墨烯兼具电学、力学、光学等其他性能,这是其他材料无法比拟的,这也使石墨烯在许多方面有着巨大的应用潜力。

1 石墨烯的制备方法

制备高质量的石墨烯一直是人们研究的重点。

经过研究人员多年的研究及不懈的努力,已经研究出许多制备方法,主要有以下几类:机械剥离法、化学剥离法、化学合成法、化学气相沉积法和外延生长法等^[5]。下面讲述石墨烯几种常见的制备方法。

1.1 机械剥离法

机械剥离法制石墨烯,即直接将石墨烯薄片从较大的晶体上剥离下来的方法,是最早制备石墨烯的方法,也是制备石墨烯最简单的方法^[6]。

该方法的流程如下:氧等离子刻蚀高定向热解石墨的表面,在石墨表面获得宽度在 $20\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$,深度在 $55\mu\text{m}$ 的刻痕,将其用光刻胶移到玻璃衬底上,用胶带反复撕扯,然后将粘着微片的胶带放入丙酮之类的有机溶剂,超声处理起到分散作用,通过有机溶剂使微片从胶带上脱落,加入单晶硅片,通过分子间作用力使得微片附在单晶硅片上,该微片即石墨烯。该方法的缺点是:不容易控制石墨烯的尺寸,无法获得一样长度的石墨烯片层。

邓钊等^[7]以天然超细石墨为原料,采用机械剥

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51774160)

作者简介:冯攀(1992-),男,硕士,研究方向为电池材料的制备与应用。

联系人:俞小花(1978-),副教授。

离法在无分散剂的去离子水介质中成功制备层数不超过 5, 体积分数为 18.5% 的石墨烯悬浮液。唐多昌等^[8]采用机械剥离法制备高质量的石墨烯, 剥离的石墨薄层包含了高质量的单层及 2—3 层石墨烯。马丽等^[9]用机械剥离法制备数十微米长的石墨烯纳米带, 厚度大约在 1—5 层之间, 实验研究表明, 其具有优良电子传输性能。

1.2 化学剥离法

化学剥离法即氧化还原法, 此法操作简便。目前主要使用的方法是 Brodie 法、Standenmaier 法和 Hummer 法 3 种^[10]。工艺过程为: 首先用强酸处理石墨粉末, 将强氧化剂加入到经强酸处理的石墨粉中, 得到氧化石墨, 氧化作用使石墨层间插入含氧官能团, 加大了石墨层间距离, 起到分离插层的作用, 最后通过超声处理达到石墨层间的分离, 制得氧化石墨烯, 氧化石墨烯的含氧官能团使其具有亲水性, 通过在氧化石墨烯上嫁接其他官能团, 能够显著改善材料热学性能、力学性能以及电学性能, 最后通过还原剂将氧化石墨烯还原获得石墨烯^[5]。Li 等^[11]在制备石墨烯的过程中发现, 分散在水中的氧化石墨烯由于其官能团的作用使得氧化石墨烯在水溶液中具有较好的分散性, 用强还原剂将氧化石墨烯还原制得石墨烯, 获得的石墨烯分散性较好。范培宏等^[12]通过化学剥离法制备石墨烯, 优化了化学剥离法制备石墨烯的条件。Yang 等^[13]使用改进的 Hummer 法, 以天然石墨粉末为原料, 将天然鳞片石墨氧化成氧化石墨, 对其进行超声分散, 最后通过水合肼还原制得石墨烯, 制备出的石墨烯片层厚度大约为 1.0 nm。

1.3 化学合成法

化学合成法使用碱金属作催化剂, 以带苯环的有机物为反应前驱体, 通过反应将苯环上的非碳原子用碳原子取代形成新环, 如此反复使环结构变多形成石墨烯。这是一种自下而上的制备方法, 所得到的石墨烯产物质量和纯度都较高, 具有较大的平面结构^[14]。李云霞等^[15]以金属钠作为还原剂, 四氯乙烯为碳源, 直接化学还原制备出石墨烯。Zhi 等^[16]使用化学合成法在有机大分子石墨上直接合成石墨烯, 发现该方法能够实现石墨烯大批量生产。Wang 等^[17]用化学合成法制备石墨烯, 结构表征发现其比表面积较大。

1.4 化学气相沉积法

过渡金属表面化学气相沉积法 (CVD) 是实现高质量的大面积石墨烯规模化工业制备方法之一。

原理是, 金属碳在高温溶解, 低温时在过渡金属表面析出形成石墨烯。CVD 法有如下特点: 成本低廉; 对设备要求不高; 工艺较简单, 适合大规模工业生产; 较其他方法, 操作更简单, 且快速有效^[18]。在 CVD 制备石墨烯方法中, 镍、铜等金属作为衬底是较为广泛的。

王浪等^[19]提出一种硝酸预处理铜作为衬底的合成石墨烯的方法, 改善了石墨烯的质量, 此方法对不同的铜衬底具有通用性。Hosseini 等^[20]通过在铜箔表面以 CVD 法制备出石墨烯。Eizenberg 等^[21]以乙炔黑为原料, 通过 CVD 法在附着镍膜的基底上生长出少层石墨烯。刘庆彬等^[22]提出了利用 CVD 法在蓝宝石衬底上生长石墨烯材料, 六方晶系的蓝宝石单晶材料是制备石墨烯材料的理想选择。

1.5 外延生长法

外延生长法制备石墨烯具有产量大、比表面积大的特点, 成为近些年实验室制备石墨烯的主流方法之一^[23]。具体工艺如下: 用电子束轰击 SiC 表面, 去除氧化物, 用俄歇电子能谱表征 SiC 表面, 直至没有残余氧化物; 然后将其加热到 1250 ~ 1450℃, 保持 15 min 左右, 即可获得石墨烯片层。相信在不久的将来, 外延生长法将会成为石墨烯工业化的突破点, 制备出大面积厚度可控的石墨烯片层。

Hajjar 等^[24]采用外延生长法在铜箔上沉积制备石墨烯, 通过加热放置于石英管的铜箔然后快速冷却, 在石英管中获得导电性能优良的石墨烯。

2 石墨烯的载体应用

石墨烯具有独特的二维平面结构、较高的比表面积、较高的空隙率、良好的化学稳定性、本身具有一定的催化作用, 使其成为理想的添加修饰材料。石墨烯复合材料在催化、电池、传感器以及电容器等领域表现出优良的性能, 是极佳的电极修饰材料^[25]。通过电化学性能测试^[26], 经石墨烯修饰的电极材料具有更加优异的电化学性能。催化应用是石墨烯的主要应用方向, 其是众多催化剂的理想载体。目前, 对于石墨烯复合催化剂已有大量应用研究,

2.1 光催化剂载体

石墨烯与半导体的复合能够改善半导体光催化性能的不足, 如对可见光不够敏感以及禁带较宽, 并且还能使其具有石墨烯的高吸附能力和电子的快速

转移等能力。

石墨烯因为其优良的物理和化学性质,可作为良好的光催化剂基底,应用于光催化降解有机污染物、光催化分解水制氢、光催化 CO_2 转化和催化杀菌等方面。Jo 等^[27]制备石墨烯/ TiO_2 复合物,在可见光条件下降解有机毒气,发现石墨烯/ TiO_2 在 3h 内平均降解活性为 84%,明显高于单纯使用 TiO_2 在 3h 内 13% 的平均活性。Xiang 等^[28]用水热法制备的 MoS_2 /石墨烯助催化剂和 TiO_2 形成复合材料,能够加快乙醇光催化制氢的速率。Gao 等^[29]合成的石墨烯-CdS 复合物,在可见光照射下 25min 能够完全杀死大肠杆菌,单纯的 CdS 则无法做到。Li 等^[30]发现单纯的 ZnO 纳米粒子只能够吸收波长小于 400nm 的紫外光,可见光不能被很好的利用,而还原氧化石墨烯和 ZnO 复合能够有效的利用可见光,光照 10h 条件下,ZnO-还原氧化石墨烯复合物催化 CO_2 转化为甲醇的光催化活性是 ZnO 的 2 倍。

2.2 电池电极材料载体

Yoo 等^[31]和崔宇等^[32]直接将石墨烯作为锂离子电池的负极,制得的石墨烯电极材料的比容量分别达到 540mA/g 和 544mA/g。曹亮等^[33]将石墨烯应用于锂电池的负极,发现电极的比容量、内阻、循环性能、充放电性能等电化学性能非常优异。

随着金属空气电池的高速发展,高效的氧化还原催化剂成为制约其发展的一个重要因素,以石墨烯为载体的石墨烯基氧化还原催化剂表现出优异的催化活性^[34]。石墨烯在氧化还原催化剂中的应用主要表现为 3 种形式:石墨烯作氧化还原催化剂的载体;掺杂石墨烯作为氧化还原催化剂;掺杂石墨烯与其他催化剂形成复合催化剂。为了使催化剂能够高效的工作,将催化剂负载在石墨烯上是目前常用的方法。李云霞等^[35]以四氟乙烯为碳源,金属钠为还原剂,在石蜡油中直接化学还原制得石墨烯,并将 Pt 负载其上获得 Pt/石墨烯复合催化剂,将其应用于金属空气电池中,发现电池的电压比使用商用 Pt/C 电极高 0.024V。经氮掺杂的石墨烯性能较未掺杂的石墨烯有极大的提高,这主要是因为氮原子会影响相邻碳原子的自旋密度和电子云分布。Geng 等^[36]和 Lai 等^[37]研究表明,氮掺杂石墨烯具有良好的氧化还原催化活性,同时由于其高比表面积和高电导率的特征,还可作为催化剂载体。武宏钰等^[38]使用还原剂水合肼还原氧化石墨烯制备了氮掺杂石墨烯,并将其作为载体材料负载金属 Pt 纳米颗粒合成 Pt/NG 复合催化剂。通过 X 射线衍射、X 射线光电

子能谱、透射电子显微镜以及循环伏安法等测试手段,对所制备催化剂的成分、形貌以及电催化性能进行表征。结果表明,水合肼还原石墨烯制备出 Pt 纳米颗粒均匀负载的 Pt/NG 催化剂,该催化剂具有优良的电催化氧化性能。

2.3 传感器催化剂载体

石墨烯本身就可以用作传感器材料,石墨烯应用于传感器能够提高其灵敏性,加强其选择性,为检测药剂提供附着位点,还能够吸附被检测物质。石墨烯具有晶格缺陷,虽然降低了其导电性、导热性及机械性能^[39-45],但晶格缺陷所产生的空隙为离子的传输开辟了通道,广阔的二维空间也促进了电子在石墨烯平面内的快速传递。由此可以看出,石墨烯是理想的导电材料,可使传感器具有灵敏度高、选择性好、价格低廉、易微型化、便携等特点。肖静婧等^[46]制备了铁酞菁/氮掺杂石墨烯修饰电极,用于定量检测半胱氨酸。电化学方法表征结果表明,石墨烯负载铁酞菁修饰电极对半胱氨酸具有更宽的线性响应范围和较高的灵敏度,石墨烯负载催化剂能够极大地提高检测到半胱氨酸的灵敏度,说明石墨烯作为传感器的载体能够提高电化学传感性能。

2.4 电容器电极材料载体

碳质及其相关材料很早就应用于超级电容器,石墨烯的问世,又为研究者们提供了一种新的碳质电容器材料。研究发现,石墨烯作为电容器材料,具有良好的性能与使用前景。通过制备石墨烯的复合材料,引入不同的官能团,可使材料具有不同的性能,如疏水/亲水性、高弹性模量等。Andres 等^[47]将一定直径的纳米纤维材料加入石墨烯电极中,改善了电极材料的柔韧性,提高了材料的电容量。

3 结语与展望

不同方法制备石墨烯具有不同的特点:机械剥离法制备石墨烯最为简单,但是不容易控制石墨烯的尺寸;化学剥离法操作简单,但成本较高;化学合成法能够制备质量和纯度都较高且具有较大平面结构的石墨烯;CVD 法操作简单、快速有效;外延生长法产量大、获得的石墨烯比表面积大。

制备石墨烯复合材料是目前及将来的研究热点。实现石墨烯的工业化生产还需要大量的科学研究。石墨烯优异的性能决定了其在新能源的应用上有着巨大的潜力。

参考文献

- [1] Lin Mei, Xu Yixu, Zhang Jianhua, et al Hybrid functional cal-

- culations on the band gap bowing parameters of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [J]. *Journal of Semiconductors*, 2016, 37(4): 12-16.
- [2] 马博凯, 伍水生, 董倩, 等. 非金属石墨烯催化剂研究进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(6): 46-47.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [4] 郝翊彤, 贾伟. 石墨烯的制备及其作为电极的典型应用[J]. *当代化工*, 2013, (5): 620-623.
- [5] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [6] Ghalkhani M, Shahrokhian S. Adsorptive stripping differential pulse voltammetric determination of mebendazole at a graphene nanosheets and carbon nanospheres/chitosan modified glassy carbon electrode [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 185(8): 669-674.
- [7] 邓钊, 葛晓陵, 尹力, 等. 石墨烯的制备及石墨的剥离与团聚力学性能研究[J]. *中国粉体技术*, 2016(1): 56-62.
- [8] 唐多昌, 李晓红, 袁春华, 等. 机械剥离法制备高质量石墨烯的初步研究[J]. *西南科技大学学报*, 2010, 25(3): 16-18.
- [9] 马丽, 谭振兵, 谭长玲, 等. 机械剥离法制备石墨烯纳米带及其低温电输运性质研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(10): 595-599.
- [10] 龙吟, 陶呈安, 夏林, 等. 改进型 Hummers 法制备石墨烯及其表征[C]. *中国化学会学术年会*, 2012.
- [11] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.
- [12] 范培宏, 徐卫兵, 周正发, 等. 对化学氧化-剥离法制备石墨烯微片工艺过程中参数的优化[J]. *广东化工*, 2013, 40(10): 14-15.
- [13] Yang Y H, Peng T J. Synthesis and structural characterization of graphene by oxidation reduction [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(11): 2083-2090.
- [14] 赵闯. 化学还原氧化石墨烯及其复合物的制备和应用研究[D]. 开封: 河南大学, 2013.
- [15] 李云霞, 魏子栋, 赵巧玲, 等. 石墨烯负载 Pt 催化剂的制备及催化氧化还原性能[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(4): 858-862.
- [16] Zhi L, Müllen K. A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(13): 1472-1484.
- [17] Wang Z H, Tomovic Z, Kastler M, et al. Graphitic molecules with partial "zig/zag" periphery [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(25): 7794.
- [18] 孟丽娟. 化学气相沉积法制备石墨烯生长机制的理论研究[D]. 南京: 东南大学, 2014.
- [19] 王浪, 冯伟, 杨连乔, 等. 化学气相沉积法制备石墨烯的铜衬底预处理研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(17): 217-223.
- [20] Hosseini M, Ghazatloo A, Shariaty-Niassar M. Effect of CVD graphene on hydrate formation of natural gas [J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2015, 5(2): 219-226.
- [21] Eizenberg M, Blakely J M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111) [J]. *Surface Science*, 1979, 82(1): 228-236.
- [22] 刘庆彬, 蔚翠, 何泽召, 等. 蓝宝石衬底上化学气相沉积法生长石墨烯[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(3): 787-792.
- [23] Zhang Y L, Guo L, Xia H, et al. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties, and applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(1): 10-28.
- [24] Hajjar Z, Rashidi A M, Ghazatloo A. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids [J]. *International Communications in Heat & Mass Transfer*, 2014, 57: 128-131.
- [25] 吴诗德, 宋彦良, 李超, 等. 石墨烯材料的制备及其在电化学领域的应用[J]. *材料导报*, 2011, 25(5): 55-59.
- [26] 刘文超, 吕桂琴. 一步法制备纳米铂/石墨烯及电催化甲醇的交流阻抗和扩散系数测定[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(7): 1170-1176.
- [27] Jo S H, Wang D Z, Huang J Y, et al. Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(5): 810-812.
- [28] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Synergetic effect of MoS_2 and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H_2 production activity of TiO_2 nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15): 6575-6578.
- [29] Gao P, Ng K, Sun D D. Sulfonated graphene oxide-ZnO-Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible light [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262(262C): 826-835.
- [30] Li X, Wang Q, Zhao Y, et al. Green synthesis and photocatalytic performances for ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2013, 411(6): 69-75.
- [31] Yoo E J, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2277-2282.
- [32] 崔宇, 王志勇, 陈晓红, 等. 竹炭深加工及在能源电池中应用的研究[J]. *炭素技术*, 2010, 29(5): 5-9.
- [33] 曹亮, 王安安, 艾立华, 等. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 807-820.
- [34] 苗鹤, 薛业建, 周旭峰, 等. 石墨烯基氧还原催化剂在金属空气电池中的应用[J]. *化学进展*, 2015, 27(7): 935-944.
- [35] 李云霞, 魏子栋, 赵巧玲, 等. 石墨烯负载 Pt 催化剂的制备及催化氧化还原性能[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(4): 858-862.
- [36] Geng D, Chen Y, Chen Y, et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 760-764.
- [37] Lai L, Potts J R, Zhan D, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7936-7942.
- [38] 武宏钰, 任丹丹, 周瑞, 等. 氮掺杂石墨烯负载 Pt 复合电极催化剂的制备及其电催化性能[J]. *太原理工大学学报*, 2016, 47(3): 284-288.