

电化学法制备石墨烯的研究进展

杨 青 杨景辉*

(华东理工大学化工学院,超细粉末国家工程研究中心,上海 200237)

摘 要 石墨烯优异的物理和化学性质,在众多领域内的应用前景非常广阔,如储能、传感器、催化剂载体和电极材料等领域。制备晶型结构完整以及缺陷少的高质量石墨烯材料及其应用研究已经成为材料领域的研究前沿和热点之一。综述了电化学制备石墨烯的装置、机理、阳极与阴极的电化学剥离以及应用的研究进展,探讨了该研究领域亟待解决的问题。

关键词 电化学法,石墨烯,剥离,应用

Progress in research of graphene prepared by electrochemical method

Yang Qing Yang Jinghui

(National Engineering Research Center of ultrafine powder, Institute of Chemical Technology,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Graphene has excellent physical and chemical properties, and shows good prospect of applications in so many fields, such as energy storage, sensors, catalyst supporters, electrode materials, etc. The research of preparation and application of graphene with good quality has become one of forefront and hot topics in the field of materials. The electrochemical set up, anodic/cathodic graphite exfoliation, mechanism and application of graphite were summarized. The problems to be solved in the future were discussed.

Key words electrochemical method, graphene, exfoliation, application

石墨烯是一种新型的二维碳纳米材料^[1],具有超高的电导率^[2]和热导率^[3]、巨大的理论比表面积、极高的杨氏模量和抗拉强度^[4],在世界范围内掀起了石墨烯制备和应用研究的热潮。制备石墨烯的方法可以分为两类,即“自下而上”和“自上而下”法。前者有外延生长法^[5]和化学气相沉积法^[6],虽能得到晶格完整缺陷少的石墨烯,但制备过程复杂、成本高,无法满足大规模生产需要。“自上而下”法制备石墨烯成本低、效率高,最为常用的为液相剥离法^[7]、氧化还原法^[8]。氧化还原法使用强氧化剂,严重破坏了石墨烯的结构和性能。液相剥离法因其方法简单备受青睐,但石墨的膨胀程度和超声功率与时间等因素较难控制,对大规模制备石墨烯有较大难度。因此,如何实现绿色环保、高效率制备高质量石墨烯是目前迫切需要解决的问题。

电化学法制备石墨烯目前备受关注,是研究的热点之一。电化学法是在电解质溶液中,利用石墨

的导电性将其作为工作电极(阳极或阴极),电解液中离子或分子插入石墨层间剥离得到单层或少层石墨烯。相比于其他制备方法,电化学法没有使用强氧化剂,可以得到高质量的石墨烯,具有尺寸大、缺陷少的优点。电化学法是一种绿色简单且易重复操作的方法,具有电解剥离效率高、绿色环保等特点,被认为是最有可能让石墨烯工业化生产的方法之一。

1 电化学装置

用于剥离石墨的电化学装置通常包含石墨工作电极、对电极、参比电极、电解液和电源等部分。高定向热解石墨(HOPG)、石墨棒、石墨箔或石墨片等可作为工作电极^[9-11]。铂丝、铂片、石墨棒以及石墨片是最常用的对电极^[9,11-12]。电化学制备石墨烯的电解质通常为离子液体^[13]、有机电解质^[12]和无机电解质^[11]。电源为直流电源,一般采用恒电压^[12]

作者简介:杨青(1990-),女,硕士研究生,主要从事碳材料的制备及应用。

联系人:杨景辉(1972-),男,博士,副研究员,主要从事功能材料的制备及应用。

和恒电流^[14]进行电化学剥离。

电化学制备石墨烯的装置从电极体系来分,主要分为两电极和三电极体系,与电解水装置相似。两电极体系装置较为简单,Wang 等^[12]采用两电极剥离体系制备石墨烯。以高纯石墨棒作为阳极和阴极,0.001mol/L 的聚苯乙烯磺酸水溶液(PSS)作为电解液,恒电压 5V 作用于两电极,经过 20min 氧化插层剥离后,黑色剥离物逐渐出现在阳极石墨棒下方,整个剥离过程持续 4h。三电极体系较二电极体系更利于对插层电压进行精密控制,Singh 等^[15]采用三电极剥离体系,以铅笔芯为工作电极,以铂螺旋丝作为对电极,以铂电极作为准参比电极,以三乙基双(三氟甲基磺酰)亚胺作为电解质,通过对剥离电压在 +8V/-8V 之间的转换,获得了少量石墨烯片。

2 电化学剥离机理

电化学剥离机理主要取决于所施加电势的类型:阳极或阴极。总体而言,机理为阳极电化学剥离电流从阳极石墨流出,产生正电势,阳极石墨被氧化成 C_n^+ ,在静电排斥作用下,石墨晶格边缘片层被打开,在电场力或电解质浓度势差作用下,大量阴离子及共嵌入物质插入到阳极石墨层间,石墨层间距增大膨胀并脱离阳极石墨。同理,阴极电化学剥离是在工作电极石墨处的负偏压吸引阳离子及共嵌入物质插入到石墨层间,引起膨胀和脱落。当提供足够的电位时,大量气体(如 O_2 、 CO_2 等)伴随着插层反应的进行而产生^[11],石墨工作电极晶格间距进一步增大进而促进膨胀石墨进一步剥离成石墨烯;而有些情况下电化学剥离不充分,需将膨胀石墨进一步机械剥离^[16]得到石墨烯。电化学剥离的确切机理不仅取决于其极性也取决于其他实验条件(例如电解质、存在的共嵌入剂等)。以两个案例来具体说明电化学剥离机理。

2014 年,Parvez 等^[11]提出了在硫酸铵水溶液中阳极电化学剥离机理。由电解水生成的氢氧根离子作为强亲核剂,攻击石墨边缘和晶界处 sp^2 杂化的碳原子,使相邻两个碳原子羟基化。随后,两个羟基基团可以彼此相互作用,形成环氧环。或者,它们可以解离形成两个羰基。这导致边缘石墨的层间膨胀及去极化,促使硫酸根离子及水分子插层。除了石墨的氧化反应,还有其他反应发生,包括通过反应释放 CO_2 和 O_2 ,这些气体也有助于剥离石墨。

作为阴极剥离机理的一个例子,有机溶剂碳酸丙烯酯(PC)中的锂离子可作为嵌入剂^[17]。在电化学过程中 PC 与锂离子共同嵌入到带负电荷的石墨中层。在足够高的电压下,有机溶剂将分解,形成有助于石墨膨胀的丙烯气体。

3 电化学剥离方式

3.1 阳极电化学剥离

近些年,由于阳极电化学剥离效率高,被广泛应用于一步法制备二维石墨烯工艺中。2008 年,Liu 等^[18]首先通过阳极电化学剥离石墨制备了石墨烯。他们使用离子液体(1-辛基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐)和水的混合溶液为电解液,通过 PF_6^- 插入进阳极石墨,通过石墨边缘被羟基自由基氧化,剥离得到功能化的石墨烯。随后,通过改变电解质(离子液体、无机酸、无机盐),其他研究人员也使用阳极电化学剥离法成功制备了石墨烯^[9,10,12]。研究表明,离子液体较无机电解质具有高热稳定性、宽电压窗口、低黏度、高离子导电性以及优良的再循环能力等特性,可以制备得到功能化的石墨烯^[18],但是离子液体合成复杂,一般价格高昂;无机酸能快速提高石墨电化学剥离效率,然而酸本身的强氧化性容易造成剥离制备得到的石墨烯片缺陷多^[19];无机盐本身氧化性低,可以得到高质量的石墨烯^[11]。虽然阳极电化学剥离具有较高的剥离效率,但是由于阳极石墨的氧化反应,获得的石墨烯仍然具有含氧官能团和结构缺陷。

3.2 阴极电化学剥离

阴极电化学剥离的主要优势在于避免了氧化反应产生的不可逆转的 sp^3 碳缺陷,剥离产物中的杂质可通过简单水性方式去除。另外,通过调节插层电压和反应时间,可以得到功能化石墨烯片^[20]。Wang 等^[21]采用丙烯碳酸盐为电解质,使 Li^+ 在阴极上富集,并引起丙烯碳酸的聚合,电化学膨胀石墨,从而高效合成薄层石墨烯片。研究表明,虽然阴极电化学剥离获得的石墨烯缺陷少,但是在不涉及任何氧化反应以及不使用任何强酸的条件下,阴极电化学剥离效率较低^[20-21],其中所用的电解质主要以含锂离子溶液或熔融盐为主,其昂贵的价格以及伴随产生的环境问题都是不可忽略的现实问题。

4 应用

电化学制备石墨烯的方法已经报道了很多,但

是都侧重于制备石墨烯,忽视了所得石墨烯的实际应用。与其他制备方法得到的石墨烯相比较,电化学法制备的石墨烯尺寸较大、缺陷较少、导电性能较好。基于以上优点,电化学法制备的石墨烯可以应用在超级电容器、场效应晶体管、电催化剂及电池等方面。在这些应用中,电化学制备的石墨烯经常用作导电填料和电极。Notarianni 等^[22]用电化学制备出层数可控的少层石墨烯,并将其用于制备透明导电薄膜和超级电容器电极。他们比较了主要由四层石墨烯制成薄膜以及主要由两层石墨烯制成薄膜的导电性能,发现前者导电性能较好,在透光率为 80% 时,前者的方块电阻可低至 $10^2 \Omega/\text{sq}$ 。这可能是由于四层石墨烯片具有更多的原始石墨层数,因而显示较高的导电性。但对于超级电容器而言,由于两层石墨烯的比表面积大,由两层石墨烯片制成的电极表现出更好的超级电容器性能,在扫描速率 10 mV/s 下,器件的比电容为 $900 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。Su 等^[9]采用电化学法制备的石墨烯尺寸高达 $30 \mu\text{m}$,大部分石墨烯片是双层的,石墨烯的收率为 $5\% \sim 8\%$ (wt, 质量分数)。由石墨烯制备的场效应晶体管的迁移率为 $5.5 \sim 17 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,比还原氧化石墨烯制备场效应晶体管的迁移率(小于 $1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)至少高一个数量级^[23]。且通过石墨烯片的自组装制成的导电薄膜显示出优异的导电性,在透光率为 96% 时片电阻为 $210 \Omega/\text{sq}$ 。

5 结语与展望

采用电化学法将石墨剥离成石墨烯的优势很多,首先制备过程中没有使用化学强氧化剂,装置简单,绿色环保。其次制备的石墨烯质量好,具有尺寸大、缺陷少、导电性好的优势。电化学法不仅可以用于制备石墨烯,而且可以用于制备功能化石墨烯。但是目前有几大问题亟待解决:(1)电化学制备石墨烯仍然不是完全优化和可控的过程,如石墨烯单层率以及石墨烯收率都不高;(2)目前的研究更多集中在石墨烯的制备,忽视了所得石墨烯的实际应用,对石墨烯复合材料的潜在应用价值的研究还不够系统,没有成熟的研究体系。

参考文献

[1] 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.

[2] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobil-

ity in suspended graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146 (1): 351-355.

[3] Seol J H, Jo I, Moore A L, et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene [J]. *Science*, 2010, 328 (5975): 213-216.

[4] Lee C G, Wei X D, Jeffrey W K, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.

[5] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium[J]. *Nat Mater*, 2008, 7: 406-411.

[6] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes[J]. *Nano Letters*, 2009, 9: 4359-4363.

[7] Wei Y, Sun Z Y. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2015, 20(5-6): 311-321.

[8] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 217-224.

[9] Su C Y, Lu A Y, Xu Y P, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2332-2339.

[10] Liu J, Yang H, Zhen S G, et al. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core[J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 11745-11750.

[11] Parvez K, Wu Z S, Li R, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(16): 6083-6091.

[12] Wang G X, Wang B, Park J, et al. Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation[J]. *Carbon*, 2009, 47(14): 3242-3246.

[13] Lu J, Yang J X, Wang J Z, et al. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids[J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (8): 2367-2375.

[14] Wang J, Yin H S, Meng X M, et al. Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high adsorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 662 (2): 317-321.

[15] Singh V V, Gupta G, Batra A, et al. Greener Electrochemical synthesis of high quality graphene nanosheets directly from pencil and its SPR sensing application[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(11): 2352-2362.

[16] Zhong Y L, Swager T M. Enhanced electrochemical expansion of graphite for in situ electrochemical functionalization[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17896-17899.

[17] Wang J, Manga K K, Bao Q, et al. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8888-8891.

[18] Liu N, Luo F, Wu H, et al. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1518-1525.