

不同还原剂还原的石墨烯电化学性能研究

李永刚^{1,3} 冯 攀² 俞小花² 俞双林² 徐亚飞¹ 和晓才¹ 谢 刚^{1,3*}

(1.昆明冶金研究院,昆明 650503;2.昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093;
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 650503)

摘 要 以高纯石墨为原料,通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨,分别以硼氢化钠、水合肼、乙二醇和抗坏血酸作为还原剂,制备了不同的片状石墨烯。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、热重分析进行表征,利用电化学工作站对 4 种还原剂所制石墨烯的循环伏安、交流阻抗和塔菲尔曲线进行研究。结果表明:硼氢化钠还原氧化石墨效果较好,片层光滑,具有一定的网状结构,含氧官能团较少,具有较好的电化学性能。

关键词 石墨烯,还原剂,电化学性能

Electrochemical property of graphene with different reducing agent

Li Yonggang^{1,3} Feng Pan² Yu Xiaohua² Yu Shuanglin² Xu Yafei¹
He Xiaocai¹ Xie Gang^{1,3}

(1.Kunming Metallurgical Research Institute,Kunming 650503;2.Faculty of Metallurgy and
Energy Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093;
3.State Key Laboratory of Common Associated Non-ferrous Metal Resources Pressure
Hydrometallurgy Technology,Kunming 650503)

Abstract Using high pure graphite as raw material,graphite oxide was synthesized by improved hummers method,and it was reduced by sodium borohydride,hydrazine hydrate,ethylene glycol and ascorbic acid respectively,then different sheet graphenes were prepared.They were characterized by X-ray diffraction (XRD),scanning electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TG).The electrochemical performances of four kinds graphene were investigated by the cyclic voltammograms (CV),Tafel polarization and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) through electrochemical workstation.The results showed that the grapheme reduced by sodium borohydride was good.Its film was smooth and had a certain network structure.And this graphene had less oxygen functional groups,and had better electrochemical performance.

Key words graphene,reducing agent,electrochemical performance

自 2004 年石墨烯诞生以来,学者对其进行了广泛研究^[1]。石墨烯兼具电学、力学、光学等性能,可用于导电材料、显示器、透明导电膜、光电探测器、医用消毒品、食品包装、新型塑料、透明触摸屏、透光板和集成电路等。石墨烯制备方法包括微机械剥离法、化学气相沉积法、外延生长法及化学氧化还原法等,其中化学氧化还原法是最有希望大批量生产石墨烯的方法之一^[2]。Hummer 法制备氧化石墨的研究较为成熟,硼氢化钠(NaBH_4)、水合肼、乙二醇、抗坏血酸均可作为石墨烯的还原剂^[3]。李云珂等^[4]通过水合肼和氢碘酸分别对氧化石墨烯薄膜进行还原处理,制备出不同形态的石墨烯材料。张明

慧等^[5]通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨,分别以水合肼、葡萄糖和维生素 C 作为还原剂,通过化学还原法制备了石墨烯。结果表明:3 种还原剂均可还原得到石墨烯,维生素 C 还原得到的石墨烯结构缺陷少,片层薄,比表面积大,热稳定性好。常云珍等^[6]以甲醛、甲酸为还原剂在气相和液相条件下还原氧化石墨,结果表明在气相反应温度 150°C 、液相反应温度 175°C 条件下制备的石墨烯电导率最大。李帅等^[7]使用 3 种还原剂(葡萄糖、 NaBH_4 、羧甲基纤维素),通过紫外光照射法还原氧化石墨,制备的石墨烯分散性良好。马超等^[8]使用维生素 C 作为还原剂处理氧化石墨烯制备了石墨烯粉末,用

基金项目:国家自然科学基金(51774160)

作者简介:李永刚(1977-),男,高级工程师,研究方向为有色金属冶金、电池材料。

联系人:谢刚(1961-),男,教授,博士生导师,从事电池材料、电化学、湿法冶金等研究工作。

于吸附水体中亚甲基蓝,最大吸附量达到 162.87mg/g,并且具有优良的循环利用性能。江丽芳^[9]采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,使用不同还原剂还原得到石墨烯和石墨烯-纳米银复合材料,对比研究了稳定剂对石墨烯-纳米银复合材料粒径的影响。张会丹等^[10]采用水合肼对单晶硅进行刻蚀,并采用氧化程度不同的氧化石墨烯作为碳催化剂对水合肼腐蚀体系进行催化。结果表明,氧化石墨烯的加入对水合肼体系起到了促进催化的效果,质量浓度为 1mg/mL 的氧化石墨烯促进效果最好。本研究以 NaBH_4 、水合肼、乙二醇、抗坏血酸为氧化石墨的还原剂,研究了所制石墨烯在形貌、晶面间距以及热稳定性方面存在的差距,通过电化学工作站考察了 4 种还原剂制备的石墨烯在电化学性能方面的差异。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

一水硫酸锰 $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,成都市金山化工试剂厂;高锰酸钾(分析纯),西陇化工股份有限公司; NaBH_4 ,西陇化工股份有限公司;水合肼(分析纯),西陇化工股份有限公司;乙二醇(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;抗坏血酸(分析纯),郑州德旺化工产品有限公司;硝酸钠(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;浓硫酸(质量分数 98%),pH 试纸,上海三爱思世纪有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,Empyrean 型),荷兰帕纳科公司;扫描电子显微镜(SEM,KMRIWCS 3000 型),日本日立公司;恒温水浴锅(HH-D4 型),上海双捷实验设备有限公司;恒流搅拌器(200W 型),金坛大地精密仪器厂;抽滤机(SHB-ⅢA 型),北京中兴伟业仪器有限公司;干燥箱(101 型),新锐仪器有限公司;电化学工作站(PGSTAT 302N 型),瑞士万通公司。

1.2 实验步骤

以高纯石墨为原料,通过改进的 Hummers 法^[11]制备氧化石墨。称取高纯石墨 10g 加入 1L 烧杯中,加入 5g 硝酸钠,再加入 230mL 浓硫酸,在冰水混合浴中搅拌 2h,然后缓慢加入 30g 高锰酸钾,冰水浴中搅拌 2h,将烧杯放入 35℃ 水浴中搅拌 2h,再加入 335mL 去离子水,于 90℃ 水浴中反应 30min。

称取 0.5g 氧化石墨溶于含有 100mL 去离子水的烧杯中,超声分散 1h,分别以 5mL 水合肼、5mL 乙二醇、5g 抗坏血酸和 5g NaBH_4 为还原剂,在 80℃ 水浴锅中反应 2h,然后过滤,将滤饼烘干至恒

重,研磨成粉末,得到相同工艺条件下不同还原剂还原的石墨烯。为保证还原剂足够量,氧化石墨与还原剂的质量比为 1:10。通过观察发现, NaBH_4 还原反应最为剧烈,反应产生大量气泡,水合肼反应较为缓和,乙二醇和抗坏血酸还原反应温和。

1.3 材料表征及性能测试

利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对 4 种还原剂制备的石墨烯进行表征。将玻碳电极用氧化铝粉末打磨至镜面,用蒸馏水和酒精超声洗涤干净,然后将石墨烯加入酒精中搅拌均匀,将其滴加在玻碳电极上,用 4 μL Nafion 乙醇溶液(质量分数 0.5%)覆盖电极表面,待玻碳电极干燥后备用。采用 PGSTAT302N 型电化学工作站测试 4 种还原剂还原的石墨烯电化学性能,测试条件:采用三电极测试系统,对电极使用铂电极,参比电极使用饱和甘汞电极,工作电极为负载石墨烯的玻碳电极,电解液为浓度 6mol/L 的 KOH 溶液。循环伏安测试条件:扫描电位窗口电压 -1~1V,扫描速度 100mV/s,交流阻抗测试范围 0.01~10000Hz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同还原剂制备的石墨烯 XRD 谱图。从图可以看出:用乙二醇还原剂制备的石墨烯,比其他还原剂制备的石墨烯的衍射峰更低,峰宽较宽,衍射峰越宽晶面间距越大,说明用乙二醇还原剂制备的石墨烯层数最少, sp_2 杂化最为明显;用水合肼还原剂制备的石墨烯衍射角接近 26°,偏离标准石墨烯衍射峰的幅度最小;而用抗坏血酸还原剂制备的石墨烯层数最多,结晶性最好。用不同还原剂制备的石墨烯在衍射角为 42° 时都出现了衍射峰,这是未被氧化还原的石墨的衍射峰。XRD 表征结果表明,不同还原剂制备的石墨烯其峰型尖锐程度为:乙二醇<水合肼< NaBH_4 <抗坏血酸;所制石墨烯层数由少到多依次为:乙二醇<水合肼< NaBH_4 <抗坏血酸。

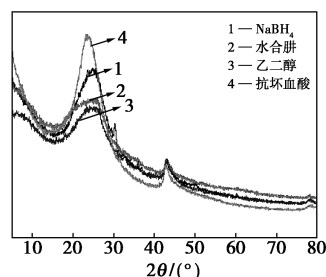


图 1 不同还原剂制备的石墨烯 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为用 4 种还原剂还原制备的石墨烯 SEM 图。从图可知,制备的石墨烯均具有褶皱缺陷和明显的片状结构,说明用 4 种还原剂还原氧化石墨均能获得片状石墨烯。从图 2(a)可以看出:用 NaBH_4 还原的石墨烯片层最薄,褶皱缺陷较少,片层表面光滑,具有网状结构,说明 NaBH_4 还原氧化石墨能够获得网状石墨烯。从图 2(b)可以看出,用水合肼还原的石墨烯片层结构较好,表面较为平坦。从图 2(c)看出,用抗坏血酸还原的石墨烯片层较厚,褶皱较明显,还原效果不佳。从图 2(d)看出,用乙二醇还原的石墨烯片层表面不平坦,缺陷明显。结合 XRD 表征和 SEM 分析可知,用水合肼还原的石墨烯片层较好,说明所制石墨烯分散性较好;用 NaBH_4 还原的石墨烯具有较好的网状结构。

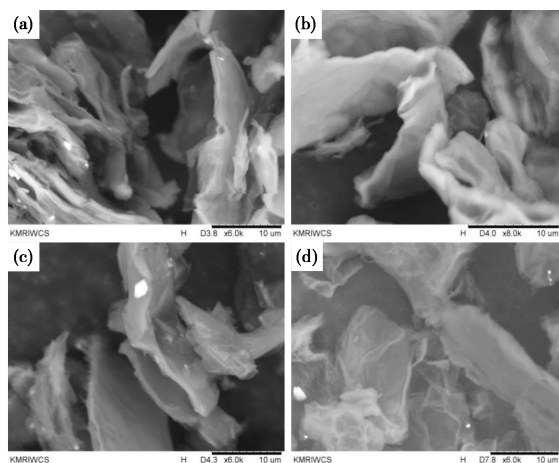


图 2 不同还原剂还原制备的石墨烯 SEM 图

[(a) NaBH_4 ; (b) 水合肼; (c) 抗坏血酸; (d) 乙二醇]

2.3 热性能分析

图 3 为用 4 种还原剂制备的石墨烯热失重曲线图。从图可以看出: NaBH_4 还原的石墨烯在 200℃ 范围内有较宽的吸热反应峰,说明含氧官能团发生分解反应且反应明显,随着温度的升高未出现热效应,说明 NaBH_4 还原石墨烯的效果较好,失重反应缓慢发生,失重率为 17.03%。用水合肼还原石墨烯的失重反应呈阶梯式,总失重率为 40.71%,说明用水合肼还原的石墨烯含多种含氧根,碳骨架在高温条件下稳定性差。用乙二醇还原的石墨烯始终处于分解反应及失重状态,总失重率为 29.01%,说明用乙二醇还原的石墨烯其碳骨架较易发生分解。用抗坏血酸还原的石墨烯在初始温度段和高温段都有明显的分解反应,总失重率为 44.05%,说明在加热条件下,石墨烯中的官能团和碳骨架发生分解。由

热失重分析结果可知,用不同还原剂制备的石墨烯,其热稳定性从高到低依次为 NaBH_4 > 乙二醇 > 水合肼 > 抗坏血酸。

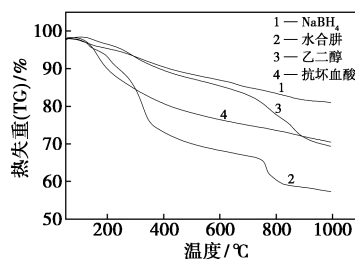


图 3 不同还原剂制备的石墨烯热失重曲线图

2.4 循环伏安测试

图 4 为用不同还原剂制备的石墨烯循环伏安曲线图。从图可以看出:用抗坏血酸和 NaBH_4 还原的石墨烯出现了明显的氧化峰、还原峰和析氧峰,说明用抗坏血酸和 NaBH_4 还原的石墨烯含有易发生氧化还原反应的官能团,且制备的石墨烯中仍含有未被还原的含氧官能团;用水合肼和乙二醇还原的石墨烯稳定性较好,曲线平坦,双电层效应明显,说明用水合肼和乙二醇作为还原剂,石墨烯还原较彻底。4 种还原剂还原的石墨烯循环伏安曲线在 -1 ~ 0.3V 范围双电层效应最为明显,用抗坏血酸和 NaBH_4 还原的石墨烯曲线出现了尖锐的析氧峰,说明这 2 种还原剂还原的石墨烯析氧电位较低。

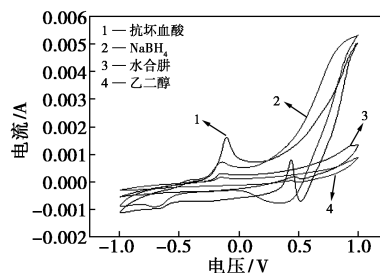


图 4 不同还原剂制备的石墨烯循环伏安曲线图

2.5 交流阻抗分析

图 5 为不同还原剂制备的氧化石墨的交流阻抗叠加图,将 4 种还原剂制备的石墨烯的交流阻抗进行等效拟合可得到等效电路图。从图 5 可以看出:用 4 种还原剂制备的石墨烯电化学阻抗曲线趋势大致相似,均由高频区电容半圆和低频区直线组成。一般情况下,阻抗谱的 Nyquist 图高频区的电容半圆表示平行的双电容反应电阻,主要受电荷传递阻抗的控制;低频区的直线主要受 Gerischer 阻抗影响,所制石墨烯的电阻由溶液电阻 R_s 、极化电阻 R_p 、常相位元件 CPE 及化学反应阻抗 G 构成。溶液电阻 R_s 反映工作电极与参比电极之间的电阻,

极化电阻 R_p 又称电荷传递电阻,反映材料在电解液中的传递能力;制备的石墨烯电荷传递电阻由大到小依次为乙二醇(330Ω)>抗坏血酸(174Ω)>水合肼(124Ω)> NaBH_4 (37Ω)。G 值越大化学反应阻抗越大,化学反应速率 K_a 由大到小依次为乙二醇(0.223s^{-1})>抗坏血酸(0.183s^{-1})>水合肼(0.169s^{-1})> NaBH_4 (0.153s^{-1}),说明反应过程受化学反应速度控制。CPE 值可以体现双电层电阻的大小,双电层电阻由大到小依次为乙二醇($18.9\mu\text{S}$)>水合肼($26.8\mu\text{S}$)> NaBH_4 ($27.5\mu\text{S}$)>抗坏血酸($56.0\mu\text{S}$),双电层电阻大小与循环伏安曲线所呈现的结果相一致,交流阻抗测试结果表明用 NaBH_4 还原的石墨烯电阻最小。

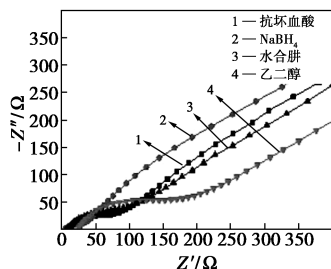


图5 不同还原剂制备的氧化石墨交流阻抗叠加图

(注:Z 为组成电极交流阻抗的实部; $-Z''$ 为组成电极交流阻抗的虚部。)

2.6 极化曲线分析

在扫描电位窗口电压为 $-1\sim 1\text{V}$ 、扫描速度为 100mV/s 条件下进行极化曲线测试,将所得极化曲线作图得到 4 种还原剂制备的石墨烯塔菲尔曲线(见图 6)。实验以正极材料石墨烯为研究对象,腐蚀电位越靠左,说明材料耐腐蚀性能越好。从图 6 可知,用 NaBH_4 还原的石墨烯腐蚀电位最低,乙二醇还原的石墨烯腐蚀电位略高,水合肼还原的石墨烯腐蚀电位较高,抗坏血酸还原的石墨烯腐蚀电位最高。通过对比腐蚀电位可知,用不同还原剂还原的石墨烯其耐腐蚀性能从强到弱顺序为: NaBH_4 >乙二醇>水合肼>抗坏血酸,测试结果表明用 NaBH_4 还原的石墨烯耐腐蚀性能最强。

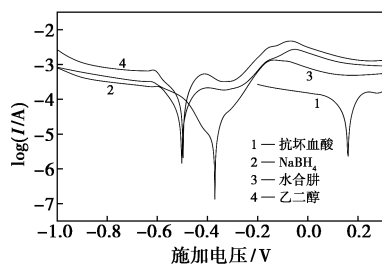


图6 不同还原剂制备的石墨烯塔菲尔曲线图

(注:I 为电流强度。)

3 结论

(1)通过改进的 Hummers 法制备出氧化石墨, NaBH_4 、水合肼、乙二醇、抗坏血酸 4 种还原剂均能将氧化石墨还原为石墨烯。

(2)用 4 种还原剂还原的石墨烯在结构方面存在差异,用 NaBH_4 还原的石墨烯具有网状结构,水合肼还原的石墨烯表面光滑平坦,用乙二醇和抗坏血酸还原的石墨烯褶皱较多,表面凹凸不平,片层较厚;但是用乙二醇还原的石墨烯层数最少,用抗坏血酸还原的石墨烯层数最多。

(3)热性能分析结果表明,用 NaBH_4 还原的石墨烯失重最小,表明其含氧官能团含量最低,还原最彻底。

(4)电化学性能分析结果表明,用 NaBH_4 作为还原剂制备的石墨烯电化学性能较好,电阻最低,耐腐蚀性能最好;用水合肼还原的石墨烯循环伏安性能较好;用抗坏血酸还原制备的石墨烯电化学性能最差。

参考文献

- [1] Klekachev A V. SHG/2PF microscopy of single and multi-layer graphene[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2012, 8474(4): 5.
- [2] Yang S, Guo D, Su L, et al. A facile method for preparation of graphene film electrodes with tailor-made dimensions with Vaseline as the insulating binder[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(10): 1912-1915.
- [3] Kuila T, Mishra A K, Khanra P, et al. Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials[J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 52-71.
- [4] 李珂珂,徐婷,彭少贤,等.不同还原剂种类对石墨烯结构与性能的影响[J].化工新型材料,2017(2):133-135.
- [5] 张明慧,魏先福,黄蓓青.不同还原剂制备的石墨烯结构表征[J].北京印刷学院学报,2016,24(2):75-78.
- [6] 常云珍,韩高义,肖尧明,等.还原剂气相反应和液相反应制备石墨烯的比较研究[J].新型炭材料,2017,32(1):21-26.
- [7] 李帅,蔺玉胜,魏燕彦,等.紫外还原法制备石墨烯[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2016,37(6):631-636.
- [8] 马超,李耀,穆晨帆,等.还原氧化石墨烯吸附水体中亚甲基蓝的研究[J].中国环境管理干部学院学报,2016,26(2):64-68.
- [9] 江丽芳.石墨烯纳米材料合成中稳定剂添加影响研究[J].化学工程与装备,2016(12):42-45.
- [10] 张会丹,裴重华.氧化石墨烯在水合肼中对单晶硅织构化的影响[J].西南科技大学学报,2016,31(1):1-4.
- [11] 傅玲,刘洪波,邹艳红,等. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J].炭素,2005(4):10-14.

收稿日期:2017-09-12

修稿日期:2018-09-07