

文章编号: 1000-5862(2015)06-0556-05

电化学法制备石墨烯及其性能表征

张 玉 魏 灿 张经纬

(河南大学纳米材料工程研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化胆碱体系下以电化学法剥离石墨箔得到石墨烯, 采用高分辨透射电子显微镜、扫描隧道电子显微镜、红外光谱、拉曼光谱等方法研究了所得到的石墨烯的形貌与结构. 结果表明: 所得的产物最薄仅为 2~4 层, 多数为 6~8 层, 并且具有较好的完整性, 无明显团聚与褶皱. 与氧化还原法相比结构缺陷及氧化官能团含量明显降低. 将石墨烯制成无支撑石墨烯薄膜, 测量其导电性可知在其面密度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时其方块电阻仅为 $19.3 \Omega/\square$, 显示出良好的导电性能.

关键词: 石墨烯; 电化学; 剥离; 氯化胆碱

中图分类号: TQ 127 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.06.02

0 引言

石墨烯是具有完美的 2 维晶体结构的碳材料, 是单层石墨烯、双层石墨烯和多层(层数 ≤ 10) 石墨烯的统称. 石墨烯独特的结构赋予其优异的物理、化学性质, 如大的比表面积(约 $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、高的导电性(电子迁移率可达约 $200\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) 和导热性(约 $5\,000 \text{ W} \cdot \text{Mk}^{-1}$)^[1-2], 使得石墨烯在电子、催化、信息、材料、生物医药和储能等领域有着广泛的应用前景^[3-5], 引起了不同领域的科研工作者极大的研究兴趣.

石墨烯的制备方法研究是石墨烯研究与应用的关键问题之一. 文献报道常见的制备方法主要有机械剥离法^[6-7]、SiC 外延生长法^[8-10]、氧化石墨还原法^[11-12] 和化学气相沉积法^[13-14] 等. 但上述方法存在着诸如产品氧化官能团、结构缺陷多从而严重降低了产品质量, 制备条件及设备复杂, 产量低, 环境污染等缺点. 因此寻找一种绿色、简便、制得产品缺陷少的方法成为当务之急. 2008 年 Liu Na 等^[15] 首次以高纯石墨棒为阴阳极, 在不同比例离子液/水体系中, 采用电化学还原的方式制备出了分散性良好的离子液功能化石墨烯. 实验结果表明该方法具有简单、快速、绿色环保的特点. Seung-Hun Lee 等^[16] 以柔性石墨箔为阳极, 铜箔为阴极, 在 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚苯乙烯磺酸钠水溶液体系中, 在 300 mA 恒电流

电解条件下进行阳极剥离, 将制得的石墨烯分别用作锂离子电极的负极, 组装到金属集流器表面和制备成无支撑石墨烯薄膜电极以考察其电学性能. Wang Junzhong 等^[17] 在含有 $30 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 的碳酸丙烯酯溶液中以高定向热解石墨或石墨粉为阴极, 在 $(15 \pm 5) \text{ V}$ 下采用锂离子与 PC 共插层的方式制备石墨烯, 得到了 5 层以下的石墨烯.

从文献调研可知, 在电化学法制备石墨烯中离子液、离子液/水和水体系电解质较为常用. 考虑到离子液合成的复杂性和成本, 本实验选择经济、环保、简单易处理的氯化胆碱水体系为电解质, 制备了石墨烯, 并对其结构、形貌进行了表征, 初步测试了其导电性能和分散性.

1 实验内容

1.1 实验试剂与仪器

石墨箔片(厚度 1 mm, 青岛金日来石墨有限公司); 氯化胆碱(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 氮-甲基吡咯烷酮(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 蒸馏水(实验室自制).

超声细胞粉碎机(JY99-2D, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 可编程线性直流电源(DP832, 北京普源精电科技有限公司).

X-射线衍射仪(X-PertPro, 荷兰飞利浦公司), 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管压: 40 kV, 管流: 40 mA, 扫描范

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(21271063)资助项目.

作者简介: 张 玉(1977-), 女, 河南开封人, 讲师, 博士, 主要从事新能源材料研究工作.

围: $5^\circ \sim 90^\circ$, $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$); 透射电子显微镜 (JEM-2010, 日本电子株式会社, 分辨率 $0.14\ \text{nm}$, 放大倍数为 $50 \sim 1.5 \times 10^6$; 最大加速电压为 $200\ \text{kV}$); 场发射扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM450, 荷兰 FEI 公司, 高真空模式分辨率为 $1\ \text{nm}$ ($15\ \text{kV}$), $1.6\ \text{nm}$ ($1\ \text{kV}$); 低真空模式分辨率为 $1.5\ \text{nm}$ ($10\ \text{kV}$, Helix 探测器), $1.8\ \text{nm}$ ($3\ \text{kV}$, Helix 探测器); 标样放大倍数为 $40 \sim 4 \times 10^5$ 倍; 加速电压为 $30 \sim 50\ \text{kV}$, 连续可调. 拉曼激光光谱仪 (RM-1000, 英国雷尼绍公司, $632.8\ \text{nm}$ 激光); 傅里叶红外光谱分析仪 (Nicolet-670, 美国 Thermo Electron 公司).

1.2 实验部分

1.2.1 配置电解质溶液 称取一定量的氯化胆碱配制成 $0.2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解液体系.

取石墨箔 ($1\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$) 2 片分别作为阴、阳极并保持二者之间的距离为 $2\ \text{cm}$, 插入电解液中深度约 $1.5\ \text{cm}$.

1.2.2 石墨烯的制备 在 $50\ \text{mL}$ 烧杯中加入 $30\ \text{mL}$ 配制好的电解质溶液, 在 $5\ \text{V}\ 5\ \text{s}; 0\ \text{V}\ 3\ \text{s}$ 的条件下循环电解 720 圈, 平行做 3 次. 可看到随着电解反应的进行, 体系中出现黑色悬浮物. 电解后的溶液收集起来并以乙醇和蒸馏水为溶剂减压抽滤洗涤多次, 直到滤液近中性. 再把得到的样品转移至盛有少量乙醇的烧杯中超声分散 $5\ \text{min}$, 然后在真空干燥箱中 $50\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得到石墨烯保存备用.

1.2.3 无支撑石墨烯薄膜的制备 取适量的石墨烯分散在无水乙醇中, 超声 $10\ \text{min}$, 用抽滤的方法制成不同面密度的无支撑石墨烯薄膜, 在红外灯下干燥.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的形貌分析

图 1(a) 是石墨烯样品放大 8 000 倍的 SEM 图片. 从图 1(a) 可以看出: 制得的样品呈 2 维片状结构, 且所得片层较薄存在明显的褶皱. 据文献报道, 褶皱的存在可以明显降低体系的自由能, 从而保证石墨烯的稳定存在^[18]. 图 1(b) 是放大 100 000 倍的 SEM 图片, 可看到石墨烯片层边缘处显示明显的卷曲态. 图 1(c) 是其 TEM 图片, 可看出所得样品极薄呈透明状, 与基底背景色几乎一样. 一般可认为得到的石墨烯较薄, 厚度在 5 层以下^[19-20]. 从图 1(c) 方框标示部位可看到明显的层状结构且颜色逐渐加深, 证明了该石墨烯是多层石墨烯. 此外与之相邻部

位边缘处存在黑色线状物, 可判断为边缘处分层的石墨烯发生卷曲形成碳纳米管. 这与图 1(b) 的边缘卷曲趋势相吻合.

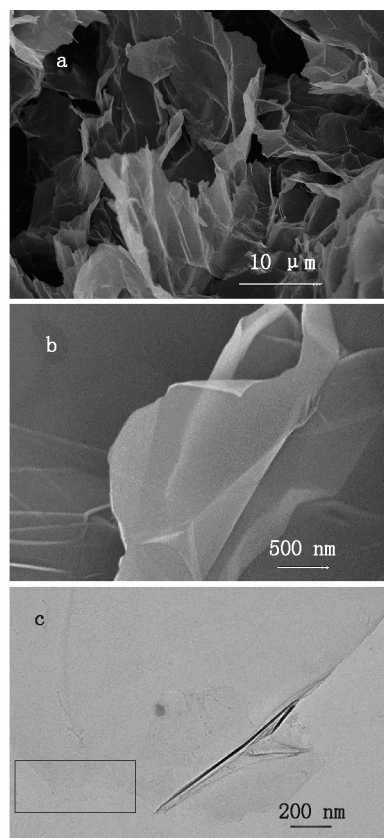


图 1 石墨烯样品的 SEM 和 TEM 图片

2.2 拉曼光谱 (Raman) 分析

拉曼光谱是确定碳材料结构的重要手段. 在拉曼光谱的 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近处分别对应碳材料的 3 个指纹特征峰: D 峰、G 峰和 2D 峰. 其中 D 峰来自 sp^2 杂化原子的呼吸振动模式, 表示材料的缺陷程度, 即 D 峰越高, 证明材料结构越残缺. G 峰起源于布里渊区域中心的 E_{2g} 声子振动, 表征的是 sp^2 成分的含量. 2D 峰是 D 峰的 2 阶峰, 其与碳材料的结构缺陷没有关系, 即使在没有 D 峰出现的情况下, 2D 峰依旧会存在. 在石墨烯材料的分析中, 2D 峰更多是用来区分单层或多层的石墨烯. 此外, 从 D 峰与 G 峰的强度 I_D/I_G 比可估算碳材料中碳原子的 sp^3/sp^2 杂化比, 以表示材料的无序性.

图 2 是所制备的石墨烯拉曼光谱图, 从图 2 可看出样品的 D 峰与 G 峰相比不高, 这说明该样品的石墨结构相对较完整. 经计算 I_D/I_G 比值约为 0.22, 因此可得出结论: 在该体系采用电化学方法剥离制备的石墨烯无序性低, 结构缺陷较少即结构较完整.

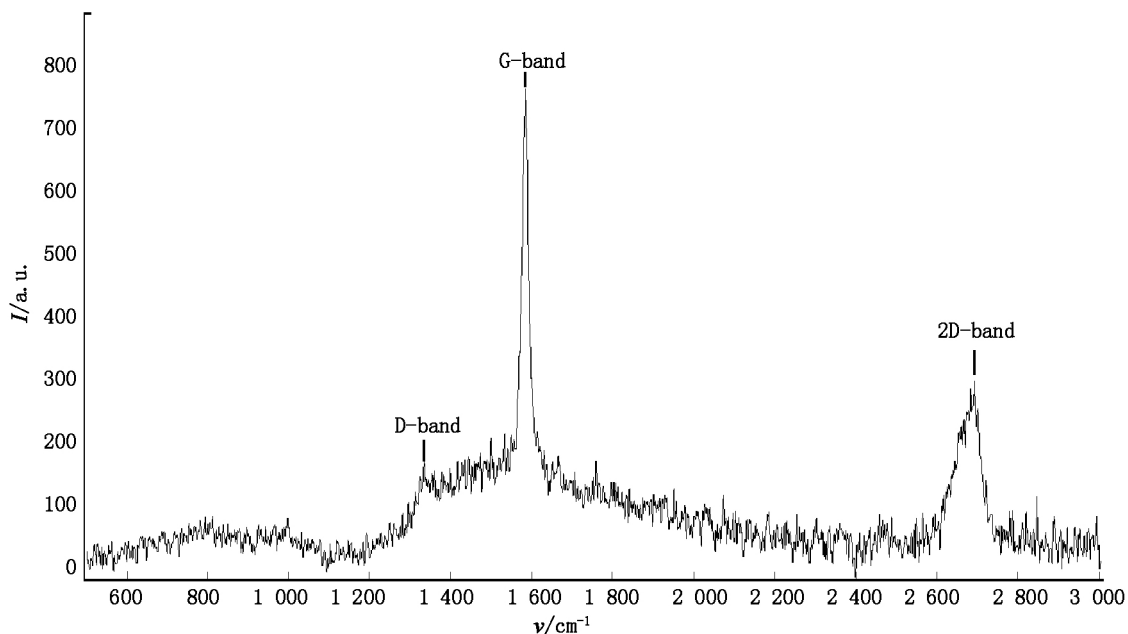


图2 石墨烯的拉曼光谱图

2.3 XRD 图谱

XRD 是表征物质晶体结构的重要手段. 图3是石墨烯样品的XRD衍射图谱,可看出在 $2\theta = 26.6^\circ$ 有1个尖锐而强的峰,结合文献报道可知该衍射峰位对应的是石墨平面(002)的典型衍射峰,层间距为0.335 nm.同时可看出该图谱与石墨的典型图谱很相似,这可能是样品的后处理方式导致的.样品溶液采用 50°C 下真空干燥,在此条件下,具有大比表面能的石墨烯很容易发生不可逆团聚.此外,在XRD测试过程中,由于样品密度极小,很容易发生漂浮和静电吸附造成制样困难,因此将样品分散在乙醇中滴涂在载玻片上红外灯下烘干成膜后进行测试,这就进一步加剧了样品的不可逆团聚和堆叠.另据文献报道, 11° 附近为氧化石墨烯(002)晶面的衍射特征峰,对应晶格间距为0.75 nm,而在该张图谱中未检测到此特征峰,这就意味着电化学剥离过程

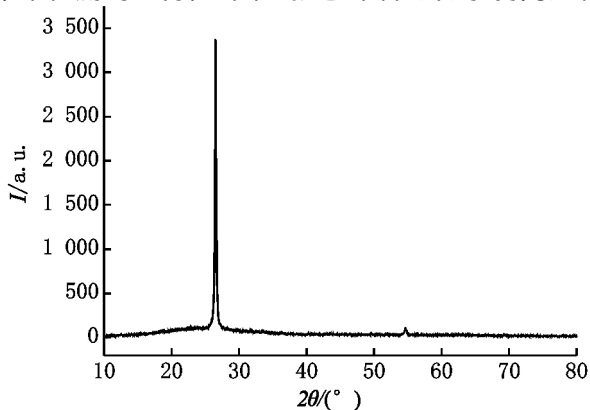


图3 石墨烯的XRD图谱

中基本不存在氧化问题.

2.4 FT-IR 分析

图4是所制备石墨烯的红外光谱图,可看出在 3430 cm^{-1} 处存在1个宽且强的吸收峰,该峰归属于—OH的伸缩振动峰,一般来源于吸附水和石墨烯上残存的—OH基团.在 1721 cm^{-1} 处为羧基上的C=O伸缩振动峰.在 1632 cm^{-1} 处出现一特征峰,此峰为C—OH的弯曲振动峰或吸附于样品的水分子振动峰^[21].从以上数据分析可看出,在 3430 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处样品有明显的峰,说明制备得样品虽然经过真空干燥处理,但在后期保存与表征过程中仍然吸附有水分.而在 1721 cm^{-1} 处的峰较小,说明样品中C=O基团很少.因此可以得出结论:在该体系电化学剥离石墨烯时,被氧化现象并不明显,制得的产物应具有较少的结构缺陷.

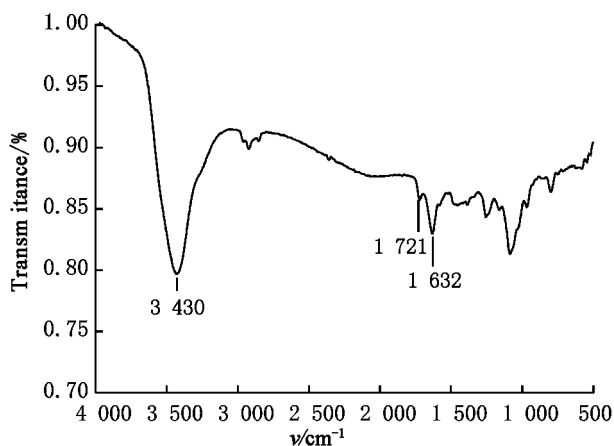


图4 石墨烯样品的FT-IR光谱图

2.5 石墨烯样品的分散性光学照片

取适量石墨烯样品加入 10 mL 氮-甲基吡咯烷酮, 采用超声细胞粉碎机超声分散 10 min 后未经离心等手段直接静置. 图 5(A) 为放置 50 d 后样品的光学照片, 图 5(B) 是新鲜配制的分散液照片, 可看出溶液呈现黑色均匀悬浊液, 而且经过长时间的放置后, 样品在氮-甲基吡咯烷酮中仍能保持较好的分散稳定性.

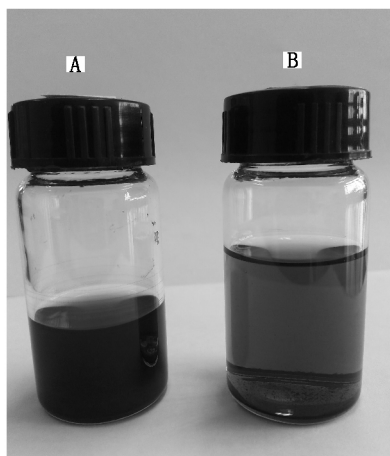


图5 分散性光学照片

2.6 无支撑石墨烯薄膜导电性测试

采用 4 点探针技术对制备的不同面密度的无支撑石墨烯薄膜的电导率进行测试, 结果如图 6 所示. 从图 6 可看出在面密度约为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 方块电阻可达 $906.6 \Omega/\square$; 当面密度达到 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 方块电阻急速降至 $254.0 \Omega/\square$. 随后, 方块电阻随着面密度的增加而减少, 在面密度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时方块电阻仅为 $19.3 \Omega/\square$. 可知该无支撑石墨烯薄膜具有良好的导电性能.

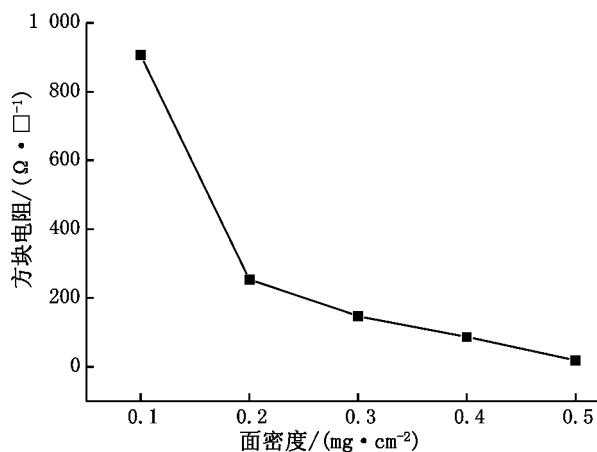


图6 不同面密度石墨烯薄膜的方块电阻图

3 结论

本文在氯化胆碱体系中, 采用电化学法剥离制备出了石墨烯, 从 TEM、SEM、Raman 等表征结果可看出所制备的石墨烯片层较薄, 并且具有良好的导电性能, 在剥离过程中, 产生的氧化官能团、结构缺陷较少, 因此该方法是一种绿色、无污染的制备石墨烯的方法.

4 参考文献

- [1] Rao C N, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Int Ed Engl* 2009, 48(42): 7752-7777.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [3] Hu Chuangang, Song Long, Zhang Zhipan, et al. Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices [J]. *Energy & Environmental Science* 2015, 8(1): 31-54.
- [4] Gadipelli S, Guo Zhengxiao. Graphene-based material: synthesis and gas sorption, storage and separation [J]. *Progress Materials Science* 2015, 69: 1-60.
- [5] 袁小亚. 石墨烯的制备研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2011, 26(6): 561-570.
- [6] Lin Y F, Hsieh C-T, Wai R-J. Facile synthesis of graphene sheets for heat sink application [J]. *Solid State Science*, 2015, 43: 22-27.
- [7] Muhammad M H, Ok-Kyung P, Jae R H, et al. High yield and high concentration few-layer graphene sheets using solvent exfoliation of graphite with pre-thermal treatment in a sealed bath [J]. *Materials Letters* 2014, 123: 90-92.
- [8] Berger C, Song Zhimin, Li Xuebin, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science* 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [9] Hannon J B, Tromp R M. Pit formation during graphene synthesis on SiC(0001): In situ electron microscopy [J]. *Physical Review B* 2008, 77: 241404.
- [10] Juang Z Y, Wu C Y, Lo C W, et al. Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature [J]. *Carbon* 2009, 47(8): 2026-2031.
- [11] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphene nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. *J Mater Chem* 2006, 16(2): 155-158.
- [12] Shin H J, Kim K K, Benayad A, et al. Efficient reduction of

- graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance [J]. *Advanced Functional Materials* 2009 ,19(12) : 1987-1992.
- [13] Chen C Y ,Dai D ,Chen G X ,et al. Rapid growth of single-layer graphene on the insulating substrates by thermal CVD [J]. *Applied Surface Science* 2015 ,346: 41-45.
- [14] Ye Shu ,Ullah Kefayat ,Zhu Lei ,et al. CVD growth of large-area graphene over Cu foil by atmospheric pressure and its application in H₂ evolution [J]. *Solid State Science* 2015 ,46: 84-88.
- [15] Liu Na ,Luo Fang ,Wu Haoxi. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis ionic-liquid-functionalized graphene sheets of directly from graphite [J]. *Advanced Functional Materials* 2008 ,18: 1518-1525.
- [16] Lee S-H ,Seo S-D ,Park K-S ,et al. Synthesis of graphene nanosheets by the electrolytic exfoliation of graphite and their direct assembly for lithium ion battery anodes [J]. *Materials Chemistry and Physics* ,2012 ,135 (2/3) : 309-316.
- [17] Wang Junzhong ,Manga K K ,Bao Qiaoliang ,et al. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2011 ,133: 8888-8891.
- [18] Meyer J C ,Geim A K ,Katsnelson M I ,et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. *Nature* 2007 ,446: 60-63.
- [19] Yenny H ,Valeria N ,Jonathan N C ,et al. High-yield production of grapheme by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology* 2008 ,3: 563-568.
- [20] Mustafa L ,Yenny H ,Jonathan N C ,et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2009 ,45: 1-11.
- [21] 杜庆来 ,张立逢 ,郑明波 ,等. 功能型单层石墨烯的热剥离制备及其超电容性能 [J]. *化学研究* 2010 ,3: 18-23.

The Preparation and Characterization of Graphene by Electrochemical Method

ZHANG Yu ,WEI Can ,ZHANG Jingwei

(Engineering Research Center for Nanomaterials ,Henan University ,Kaifeng Henan 475004 ,China)

Abstract: Few layers graphene has been prepared by electrochemical method in the 0.2 mol · L⁻¹ choline chloride solution and a voltage program +5 V ,5 s and 0 V ,3 s was applied for 720 cycles. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) ,scanning electron microscope (SEM) ,infrared spectrum (FT-IR) and Raman spectrum were used to the analysis of the morphology and structure of graphene. The results showed that the thinnest graphene was 2-4 layers ,and the majority was 6-8 layers. Free standing graphene film was fabricated to measure its electrical property ,and it showed that the squarer resistance only 19.3 Ω/□ with a surface density of 0.5 mg · cm⁻².

Key words: graphene; electrochemistry; exfoliation; choline chloride

(责任编辑: 刘显亮)