

基于电极交换剥离技术制备少层石墨烯及其特性研究

巫 露

西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都
Email: wulu@my.swjtu.edu.cn

收稿日期: 2021年4月25日; 录用日期: 2021年5月13日; 发布日期: 2021年5月20日

摘 要

以石墨为原料电化学阳极剥离石墨烯引起了越来越多的关注,但在电化学剥离中离子嵌入非常快,石墨电极往往会瓦解,从而导致石墨烯产率较低且层数分布不均,电化学阴阳极交换剥离技术可有效改善石墨烯的质量。本实验以石墨箔作为对电极,基于电极交换剥离技术制备少层石墨烯。利用扫描电镜、透射电镜、原子力显微镜、拉曼光谱等表征,对比阴阳极交换前后两次剥离石墨烯的表面形貌、层数以及缺陷程度,并通过在DMF溶液中静置保存研究其稳定性。结果表明:相比于第一次剥离的石墨烯,第二次交换阴阳极后剥离得到的石墨烯边缘褶皱更明显,表现得更加透明,层数为单层或双层,且缺陷更小。通过在DMF溶液中静置保存,发现第一次剥离的石墨烯2 h就出现分层现象,而第二次阴阳极交换剥离的石墨烯保存220天不发生沉降,且随着交换次数的增加,石墨烯的稳定性越好。

关键词

石墨烯, 交换剥离, 层数, 缺陷程度, 稳定性

Fabrication and Characterization of Graphene with Few Layers Based on Electrode Exchange Stripping Technology

Lu Wu

School of Materials Science & Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu Sichuan
Email: wulu@my.swjtu.edu.cn

Received: Apr. 25th, 2021; accepted: May 13th, 2021; published: May 20th, 2021

Abstract

Electrochemical anodic exfoliated graphene from graphite as a raw has attracted more and more attention. However, in the process of electrochemical stripping, ion embedding is very fast, and the graphite electrode tends to collapse, resulting in low graphene yield and an uneven layer distribution. Electrochemical cathode and anode exchange stripping technology can effectively improve the quality of graphene. In this work, graphite foil was used as the counter electrode, and few layers of graphene were prepared based on electrode exchange stripping technology. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize the surface morphology, the number of layers and defect degree of graphene peeled before and after anode exchange. And the stability of graphene was studied by keeping in DMF solution. The results showed that compared with the graphene peeled for the first time, the graphene obtained after the second exchange of anode and cathode peeled off had more obvious edge folds, more transparent, fewer defects, and the number of layers was single or double. By keeping in DMF, it was found that the exfoliated graphene for the first time showed delamination in 2 h, while the exfoliated graphene by the second cathode and anode exchange was stored for 220 days without delamination, and the stability of the graphene became better with the increase of exchange times.

Keywords

Graphene, Electrochemical Cathode and Anode Exchange Exfoliation, The Number of Layers, Defect Level, Stability

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯[1] (Graphene, Gr)是继零维富勒烯[2] (Fullerene)和一维碳纳米管[3] (Carbon Nanotubes, CNTs)之后被发现的二维碳纳米材料[4], 如图 1 所示。石墨烯是由 6 个碳原子通过 sp^2 结合组成, 每个碳原子通过 σ 键与相邻的三个碳原子相连, 碳碳键之间结构相同, 原子间距为 1.42 \AA , 键能较大, 因此结构比较稳定。这种独特的结构使石墨烯具有极高的导电导热性能(室温下载流子的迁移率为 $15,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [5], 导热率为 $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [6], 临界电流密度为 $108 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以及超高的力学性能(无缺陷的单层石墨烯杨氏模量约为 1 TPa [7], 断裂强度为 130 GPa [7])。石墨烯这些非凡独特的特性, 使其能够应用于纳米电子学[8]、复合材料[9] [10] [11] [12]、传感器[13]和下一代可再生能源技术(如太阳能电池[14])等多个领域。

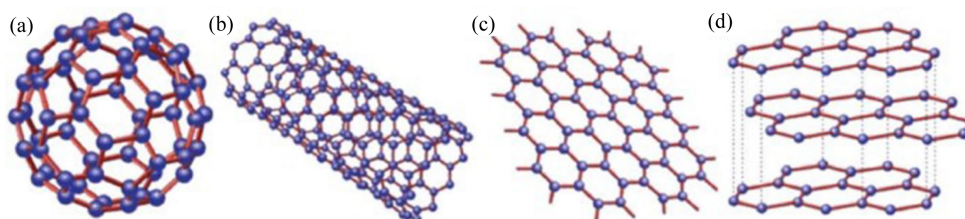


Figure 1. The isomer of carbon (a) fullerene (b) carbon nanotube (c) graphene (d) graphite
图 1. 碳的同素异构体 (a) 富勒烯; (b) 碳纳米管; (c) 石墨烯; (d) 石墨

电化学剥离法[15][16][17][18]是一种简单、可扩展的技术,通常采用石墨作为工作电极,石墨、铂丝(Pt)等不同材料作为对电极,在电场的作用下,电解液发生氧化或还原反应并伴随着气体产生,电解液离子和气体插入石墨层中,使石墨膨胀产生剥离效果。相比于机械剥离,电化学剥离法所用的时间短,剥离几分钟就能达到大于70%且横向尺寸为1~10 μm的单层或者双层石墨烯,可实现大规模生产。相比于液相剥离,电化学法制备石墨烯装置简单、环境友好,且制备的石墨烯含氧官能团(C=O, -COO-)少,碳结构完整,且可精准调节电流和电压实现操作的重复性和可控性,是制备石墨烯的有效方法。但直接用石墨箔或石墨棒作为工作电极时,随着离子插层的进行,所有石墨的边缘处剥离几乎同时发生,石墨电极往往会瓦解,这导致大多数膨胀石墨块体离开石墨阳极时还没有完全完成插层,掉落下来的石墨也将不再参与插层,从而导致石墨烯产率较低且质量分布不均匀。石墨箔的交换剥离可有效改善这一问题,石墨箔的交换剥离不仅可以改善石墨烯质量的不均匀性还可以多次利用有益于环保和节约成本。因此,本工作采用电化学阴阳极交换剥离技术来获得石墨烯,通过扫描电镜、透射电镜和原子力显微镜观察石墨烯的形貌和层数,并利用拉曼光谱表征石墨烯的缺陷,最后研究了石墨烯在DMF溶液中的稳定性。

2. 实验部分

2.1. 实验材料及设备

本实验使用石墨箔作为对电极剥离石墨烯,实验试剂为硫酸铵((NH₄)₂SO₄),二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯。使用吉时利型号为(2260B-250-4)的电流源给电化学剥离石墨烯提供电流,使用冷冻干燥机冷冻干燥石墨烯。

2.2. 剥离石墨烯的机理

电化学剥离法剥离石墨烯主要经历插层、膨胀和剥落这三个过程。在外加电压的作用下,电解液解离出的阴离子向阳极移动,进而插入石墨层间,降低了石墨层间的范德华力。电解过程中水和阴离子分解产生气体促进石墨膨胀、剥离成片状单层或少层石墨烯。本实验的剥离机理如图2所示[19],首先,施加电压会使阴极的水产生OH⁻,OH⁻在电解质中作为亲核试剂,主要剥离石墨的边缘位置和晶界。然后,石墨边缘开始膨胀,有利于SO₄²⁻嵌入到石墨层中,硫酸根离子与水产生氧化还原反应,产生SO₂和O₂,最后,这些气体会插入到石墨层中使石墨层彼此分开。

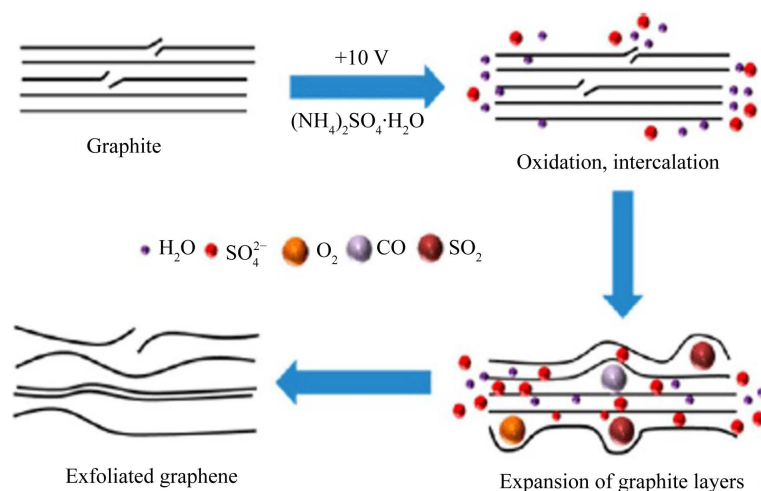


Figure 2. The diagram of electrochemical stripping mechanism

图 2. 电化学剥离机理图

2.3. 石墨烯的制备方法

电化学阴阳极交换剥离流程如图 3 所示。配制硫酸铵电解液加热到 40℃，将两片尺寸为 3 cm × 5 cm × 0.1 cm 的石墨箔分别放入镀槽中，一片石墨箔连接电源的正极作为电解阳极，另一片石墨箔连接电源的负极作为电解阴极。石墨箔间距恒定为 2 cm，电压大小恒定为 10 V，剥离时间为 15 min。第一次剥离完后再配置相同浓度的电解液，然后交换阴阳极的石墨箔参照第一次剥离的实验参数再剥离 15 min。最后将两次剥离得到的石墨烯分别在 50 ml DMF 溶液中超声分散 2 h，洗涤过滤后冷冻干燥得到交换前后的石墨烯。

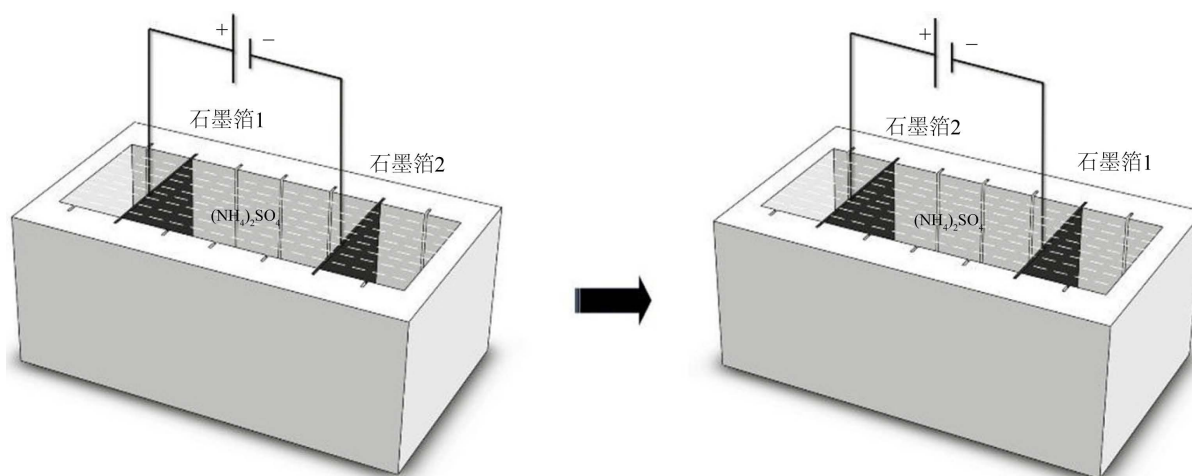


Figure 3. The Schematic diagram of electrochemical cathode and anode exchange exfoliation process

图 3. 电化学阴阳极交换剥离流程示意图

2.4. 测试表征

石墨烯表面形貌测试采用场发射扫描电子显微镜 FEI Inspect F50 (FSEM)。石墨烯结构与形貌测试采用高分辨透射电子显微镜 FEI Tecnai G2 F20 (TEM)。石墨烯层数表征采用原子力显微镜 Bruker dimension icon (AFM)，石墨烯缺陷程度测试采用拉曼分析仪 HORIBA FRANCE SAS (Raman)。

3. 结果与讨论

3.1. 石墨烯的表面形貌

扫描电镜经常被用来表征电化学剥离法制备的石墨烯，由于石墨烯覆盖的区域在电子束中带正电，所以石墨烯的形状和尺寸可以通过扫描电镜成像。图 4 为石墨烯的 SEM 表面形貌图。图 4(a)、图 4(b)为第一次剥离的石墨烯，图 4(c)、图 4(d)为第二次剥离的石墨烯。可以看出第一次剥离的石墨烯具有良好的片层状结构，边缘无褶皱，较厚层数多。经过第二次阴阳极交换剥离石墨烯后，石墨烯呈轻纱薄片状，边缘有明显的褶皱且更透明，具有石墨烯表面形貌的典型特征，正是因为这些褶皱的存在克服了石墨烯层之间的应力，石墨烯才能在自然界中以二维的形式稳定存在，也正是这些褶皱使石墨烯得以在显微镜下进行形貌观察。

3.2. 石墨烯的层数表征

由于石墨烯具有较高的表面能，在自由状态下石墨烯自发的发生扭曲以获得热力学稳定状态，因此在 TEM 图中能看到褶皱现象，这种现象同时也说明了石墨烯的片层极薄。为了判断石墨烯的层数，分别

对第一次和第二次剥离的石墨烯进行了 TEM 和 AFM 表征。第一次和第二次剥离石墨烯的 TEM 立体结构如图 5 所示，其中图 5(a)~(d)为第一次剥离的石墨烯，图 5(e)~(h)为第二次剥离的石墨烯。从图 5(a)、图 5(b)、图 5(e)、图 5(f)可以看出，两次剥离的石墨烯都呈片层状结构，但第二次剥离的石墨烯边缘更加透明，褶皱更明显，说明第二次剥离的石墨烯质量更好。高分辨率电镜可以从片层翘起的边缘和突起台阶的个数，估计片层石墨烯的层数。从图 5(c)、图 5(d)、图 5(g)、图 5(h)可以判断出，第一次剥离的石墨烯为多层结构，为 5 到 6 层，第二次剥离的石墨烯呈现单层或双层结构。

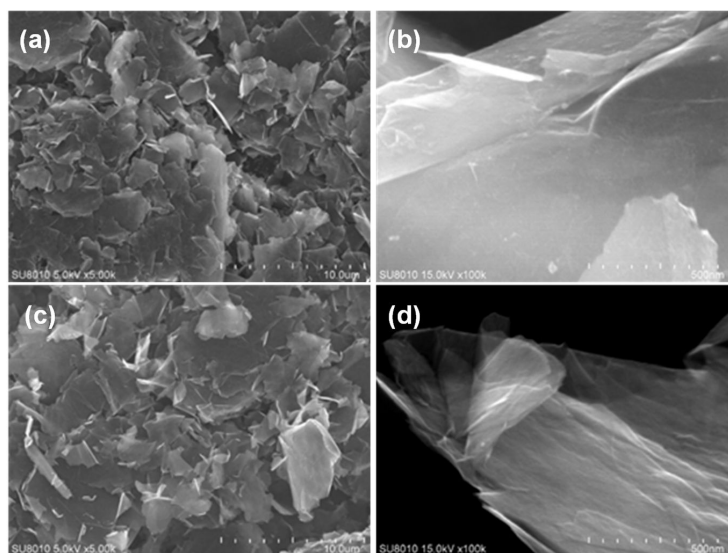


Figure 4. SEM images of exfoliated graphene for the first time: (a) SEM image of low magnification; (b) SEM image of high magnification; SEM images of exfoliated graphene for the second cathode and anode exchange: (c) SEM image of low magnification; (d) SEM image of high magnification

图 4. 第一次剥离石墨烯后的 SEM 图：(a) 低倍 SEM；(b) 高倍 SEM；第二次阴阳极交换剥离石墨烯后的 SEM 图：(c) 低倍 SEM；(d) 高倍 SEM

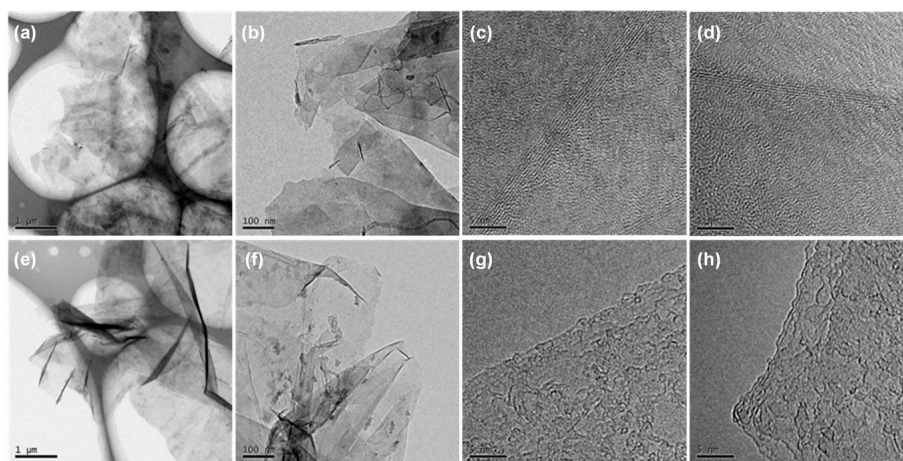


Figure 5. TEM images of exfoliated graphene for the first time: (a) TEM image of low magnification; (b) TEM image of high magnification; (c), (d) Edges and raised steps of grapheme; TEM images of exfoliated graphene for the second cathode and anode exchange: (e) TEM image of low magnification; (f) TEM image of high magnification; (g), (h) Edges and raised steps of graphene

图 5. 第一次剥离石墨烯的 TEM 图：(a) 低倍 TEM 立体结构；(b) 高倍 TEM 立体结构；(c)、(d) 石墨烯的边缘和突起台阶；第二次剥离石墨烯的 TEM 图：(e) 低倍 TEM 立体结构；(f) 高倍 TEM 立体结构；(g)、(h) 石墨烯的边缘和突起台阶

为了对石墨烯的厚度和层数进行更精准的特征，利用 AFM 对衬底上的石墨烯片层进行全局扫描，扫描区域为 $5 \mu\text{m}^2$ 。如图 6 所示，图 6(a)、图 6(b)为第一次剥离石墨烯的 AFM 图，图 6(b)为图 6(a)中白色线对应的高度轮廓图。图 6(c)、图 6(d)为第二次剥离石墨烯的 AFM 图，图 6(d)为图 6(c)中白色线对应的高度轮廓图。理论上单层石墨烯的厚度为 0.34 nm，从扫描曲线来看，第一次剥离的石墨烯横向尺寸约为 0.5~1 μm ，平均厚度约为 2 nm，其相当于 5~6 层的石墨烯；第二次剥离的石墨烯横向尺寸约为 0.5~1 μm ，平均厚度约为 1 nm，相当于 2~3 层的石墨烯，这与 TEM 表征结果一致。

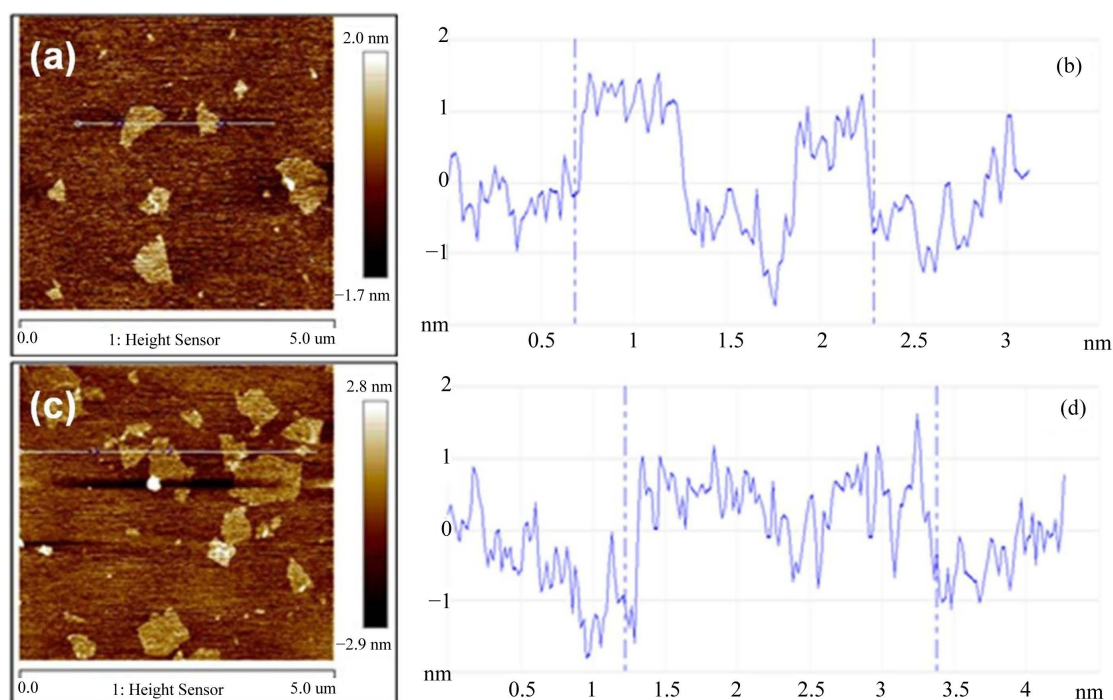


Figure 6. AFM images of exfoliated graphene for the first time: (a) Two-dimensional topography of AFM; (b) Thickness measurement. AFM images of exfoliated graphene for the second cathode and anode exchange: (c) Two-dimensional topography of AFM; (d) Thickness measurement

图 6. 第一次剥离石墨烯的 AFM 图: (a) AFM 二维形貌图; (b) 厚度测量图; 第二次阴阳极交换剥离石墨烯的 AFM 图: (c) AFM 二维形貌图; (d) 厚度测量图

3.3. 石墨烯的拉曼光谱表征

利用拉曼光谱对石墨烯的缺陷进行表征，如图 7 所示。图中分别为第一次剥离石墨烯、第二次剥离石墨烯和原始石墨箔的拉曼光谱。可以看出石墨箔的 2D 峰为非对称峰，这是石墨拉曼光谱图的典型特征。两次剥离的石墨烯都有 D 峰，G 峰及 2D 峰，这是石墨烯拉曼图的典型特征峰。D 峰和 G 峰的峰强比可以反应石墨烯的缺陷程度，其比值越小，缺陷越小，石墨烯质量越好。第一次剥离的石墨烯 $I_D/I_G = 0.29$ ，第二次剥离的石墨烯 $I_D/I_G = 0.10$ ，表明第二次剥离的石墨烯晶格缺陷小、质量高。拉曼光谱中 2D 峰与 G 峰的峰强比还可以反应石墨烯的层数，其比值越大层数越少，石墨烯质量越好。第一次剥离的石墨烯 $I_{2D}/I_G = 0.24$ ，第二次剥离的石墨烯 $I_{2D}/I_G = 0.74$ ，表明第二次剥离的石墨烯层数更少，质量更好。一般认为， $I_{2D}/I_G < 0.7$ 为多层石墨烯， I_{2D}/I_G 约为 0.7~1.4 为双层石墨烯， $I_{2D}/I_G > 1.4$ 为单层石墨烯。所以第一次剥离的石墨烯为多层石墨烯，第二次剥离的石墨烯为少层石墨烯，这与前面的 TEM 和 AFM 表征结果一致，且第二次剥离的石墨烯缺陷小质量高。

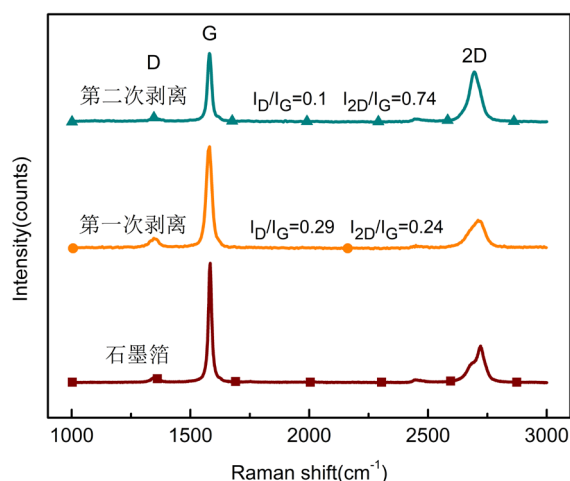


Figure 7. Raman spectrum of exfoliated graphene for the first time and exfoliated graphene for the second cathode and anode exchange

图 7. 第一次剥离石墨烯和第二次阴阳极交换剥离石墨烯的拉曼光谱

3.4. 石墨烯在 DMF 溶液中的稳定分散

由于 DMF 的表面张力为 37 mN/m, 与石墨烯的表面张力接近, 分散剂吸附在石墨烯表面, 能起到稳定分散石墨烯的作用。因此, 在超声下既可以剥离石墨烯, 同时也可以考察石墨烯在溶剂中的稳定性。石墨烯在 DMF 溶液中没有出现分层现象, 表明石墨烯在 DMF 溶液中分散良好, 即稳定性越好。如图 8 所示, 图 8(a)~(d)分别为静置 2 h、220 天、300 天、350 天后石墨烯的分散情况。图中编号(1)为第一次剥离的石墨烯, 编号(2)为第一次交换阴阳极后剥离的石墨烯, 编号(3)为第二次交换阴阳极后剥离的石墨烯

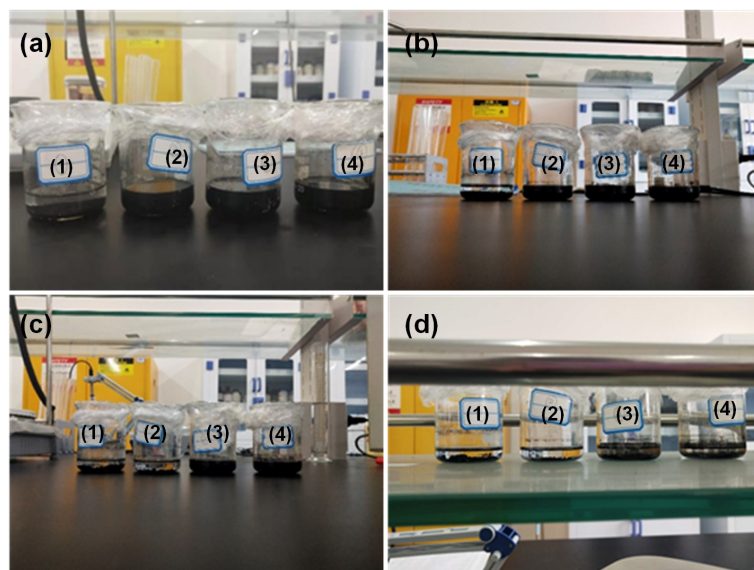


Figure 8. Dispersion stability of exfoliated graphene for the first time and exfoliated graphene of multiple anode and cathode exchange in DMF solution. (a) 2 hours; (b) 220 days; (c) 300 days; (d) 350 days

图 8. 第一次剥离石墨烯和多次阴阳极交换剥离石墨烯在 DMF 溶液中的分散稳定性。(a) 2 h; (b) 220 天; (c) 300 天; (d) 350 天

墨烯, 编号(4)为第三次交换阴阳极后剥离的石墨烯。图 8(a)中可以看出编号(1)溶液在静置 2h 后上层液体变澄清, 出现了分层现象, 编号(2)、(3)、(4)溶液未出现分层现象。从图 8(b)~(d)中可以看出当保存时间为 220 天时, 编号(2)、(3)、(4)溶液仍然未出现分层现象, 当保存时间为 300 天时, 编号(2)溶液出现了分层现象, 编号(3)、(4)溶液依然未出现分层现象, 当保存时间为 350 天时, 所有溶液出现分层现象。这表明交换阴阳极后剥离的石墨烯在 DMF 中分散性好且稳定, 第一次交换阴阳极后剥离的石墨烯可至少保存 220 天, 且随着交换次数的增加石墨烯在 DMF 溶液中的稳定性越好。

4. 结论

利用电化学阴阳极交换剥离技术制备石墨烯, 对比第一次剥离石墨烯和第二次阴阳极交换剥离石墨烯的表面形貌、立体结构、层数和缺陷, 研究了第一次和第二次剥离的石墨烯在 DMF 溶液中的稳定性, 由研究结果得到如下结论:

- 1) 第二次阴阳极交换剥离的石墨烯边缘有明显的褶皱, 呈轻纱状, 具有石墨烯形貌的典型特征。
- 2) 第二次阴阳极交换剥离的石墨烯相较于第一次剥离的石墨烯层数更少, 缺陷更小, 质量更高。
- 3) 第二次阴阳极交换剥离的石墨烯可在 DMF 溶液中稳定保存 220 天, 且随着阴阳极交换次数的增加, 石墨烯在 DMF 溶液中更加稳定。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Kroo, H.W., Hah, J.R., O'm, S.C., *et al.* (1985) C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, 162-163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- [3] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [4] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., *et al.* (2005) Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, **438**, 197-200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- [5] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., *et al.* (2010) Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **35**, 52-71. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>
- [6] Novoselov, K.S., Falko, V.I., Colombo, L., *et al.* (2012) A Roadmap for Graphene. *Nature*, **490**, 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
- [7] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., *et al.* (2008) Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321**, 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [8] El-Kady, M.F., Strong, V., Dubin, S., *et al.* (2012) Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science*, **335**, 1326-1330. <https://doi.org/10.1126/science.1216744>
- [9] Cheng, K., Xiong, W., Li, Y., *et al.* (2020) *In-Situ* Deposition of Three-Dimensional Graphene on Selective Laser Melted Copper Scaffolds for High Performance Applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **135**, Article ID: 105904. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105904>
- [10] Huang, M. and Ruoff, R.S. (2020) Growth of Single-Layer and Multilayer Graphene on Cu/Ni Alloy Substrates. *Accounts of Chemical Research*, **53**, 800-811. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00643>
- [11] Li, L., Sun, R., Zhang, Y., *et al.* (2020) Mechanical Behaviours of Graphene Reinforced Copper Matrix Nanocomposites Containing Defects. *Computational Materials Science*, **182**, Article ID: 109759. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109759>
- [12] Li, X., Yan, S., Chen, X., *et al.* (2020) Microstructure and Mechanical Properties of Graphene-Reinforced Copper Matrix Composites Prepared by *In-Situ* CVD, Ball-Milling, and Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **834**, Article ID: 155182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155182>
- [13] Zhao, Y., *et al.* (2016) Review on the Graphene Based Optical Fiber Chemical and Biological Sensors. *Sensors & Actuators B Chemical*, **231**, 324-340. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.026>
- [14] Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., *et al.* (2012) High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Letters*, **12**, 2745-2750. <https://doi.org/10.1021/nl204414u>

-
- [15] Parvez, K., Li, R., Puniredd, S.R., *et al.* (2013) Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano*, **7**, 3598-3606. <https://doi.org/10.1021/nn400576v>
- [16] Su, C.-Y., Lu, A.-Y., Xu, Y., *et al.* (2011) High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*, **5**, 2332-2339. <https://doi.org/10.1021/nn200025p>
- [17] Miao, F., Majee, S., Song, M., *et al.* (2016) Inkjet Printing of Electrochemically-Exfoliated Graphene Nano-Platelets. *Synthetic Metals*, **220**, 318-322. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.06.029>
- [18] Parvez, K., Worsley, R., Alieva, A., *et al.* (2019) Water-Based and Inkjet Printable Inks Made by Electrochemically Exfoliated Graphene. *Carbon*, **149**, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.047>
- [19] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., *et al.* (2014) Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 6083-6091. <https://doi.org/10.1021/ja5017156>