电化学法制备石墨烯及其导电特性

朱龙秀, 李英芝, 赵 昕, 张清华
(东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要 采用电化学方法将石墨层电解剥离, 得到分散于电解质溶液的结构较为完整的石墨烯. 用透射电子显微镜和拉曼光谱分析了石墨烯的形貌和结构, 利用四探针法测定了石墨烯导电特性. 实验数据和理论拟合结果表明, 当 100 K < T < 200 K 时, 石墨烯中载流子的传导服从二维的变程跳跃(VRH)模型; 当 200 K < T < 500 K 时, 载流子从费米能级以下的能量状态被激发到迁移率边以上的能级, 具有导电性, 服从热激活(TA)模型.

关键词 石墨烯; 电化学法; 电导率
中图分类号 O646 **文献标识码** A DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.08.031

2004 年 Geim 等[1]发现石墨烯(Graphene, 又称单层石墨或二维石墨)是一种由 sp^2 杂化碳原子组成的六角形蜂窝状二维材料. 石墨烯具有非常高的比表面积(~2630 m^2/g)、电子迁移率[~200000 $cm^2/(V \cdot s)$]、杨氏模量(~1000 GPa)和热导性[~5000 W/(m · K)], 引起了人们的极大兴趣[2,3]. 其在电学方面的优异性能使其在纳米导电复合材料、纳米电子器件、场效应晶体管、超级电容器及电池等方面具有广泛的应用前景[4,5]. 因此, 高质量高导电性能石墨烯的制备是石墨烯实际应用的关键问题之一.

通过氧化还原法[6~8]可以大批量地制备石墨烯, 但是氧化石墨烯(GO)的制备过程会在其表层生成大量的含氧官能团, 破坏了石墨烯的结构, 导致导电性能下降[9]. 液相剥离法[10]因其方法简单成为近几年研究的热点, 但石墨的膨胀程度和超声功率与时间等较难控制, 对大规模制备石墨烯有较大难度. 因此, 寻求一种绿色简单且易重复操作的方法是目前石墨烯研究的热点之一. Liu 等[11]以离子液体 1-辛基-3-甲基-咪唑六氟磷酸盐等作为电解液, 将 2 根石墨电极分别置于电解槽的阳极和阴极, 加 10 ~ 20 V 的稳压直流电源于正负电极, 石墨被功能化并逐渐剥离得到石墨烯. Wang 等[12]以聚苯乙烯磺酸钠溶液作为离子电解液, 高纯石墨棒作为正负电极, 直流电解制得石墨烯.

鉴于离子液体或聚电解质合成较为复杂, 副产物的分离较为困难, 本文采用廉价的硫酸钠溶液作为电解质, 通过电化学方法制备石墨烯, 所得石墨烯可以在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或 DMF 和 NMP 与水的混合溶剂中稳定分散, 制备过程较为绿色环保. 对石墨烯的形貌和结构进行了表征, 并通过变程跳跃(VRH)模型和热激活(TA)模型拟合研究了石墨烯的导电机理, 探讨了石墨烯中载流子的迁移方式.

1 实验部分

1.1 试 剂

石墨碳棒, 光谱纯, 上海碳素厂; 无水硫酸钠, A. R. 级, 上海市四赫维化工有限公司, 配成 0.6 mg/mL 的水溶液.

1.2 石墨烯的电解及提纯

将 80 mL 硫酸钠水溶液加入到冰水浴的 100 mL 烧瓶中, 再将 2 个高纯的石墨棒平行插入硫酸钠

收稿日期: 2011-11-22.
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51173024)和教育部博士点基金(批准号: 20110075110009)资助.
联系人简介: 张清华, 男, 教授, 主要从事高性能纤维和纳米复合材料的研究. E-mail: qhzhang@dhu.edu.cn

溶液中，两电极间距 3 cm，加 10 V 直流电压，持续电解 5 h，得到石墨烯电解液. 因电解过程不断放热，通过冰水控制电解液温度为 35 ~ 40 ℃.

取静置后的上层石墨烯电解液于超声波清洗器中超声振荡 5 min，在高速离心机中以转速 1000 r/min 离心 10 min，去除离心管底部的沉积物. 分别加水和乙醇以转速 10000 r/min 反复离心 30 min 以除去石墨烯电解液中的硫酸钠，直至用氯化钡检测洗涤后的石墨烯电解液未发现沉淀. 将洗涤后的石墨烯分散液于 60 ℃干燥 4 h 即可得到石墨烯，保存备用.

1.3 仪器与表征

WY 型直流稳压稳流电源，上海科艺仪器仪表厂. 采用日本 Hitachi 的 H-800 型透射电子显微镜进行 TEM 表征，取少量石墨烯的 DMF 分散液滴加到铜网上，经红外灯烘干后测试. 采用英国 Renishaw inVia-Reflex 型激光显微拉曼光谱仪进行 Raman 分析，记录范围 500 ~ 3000 cm^{-1}，激光波长 532 nm，制样过程为直接将石墨烯分散液多次重复滴加在 1 cm×2 cm 的载玻片上，烘干. 将 Keithley 236 型电阻仪与 Lakeshore 331 温控仪联用进行导电性测试，采用四探针法测定不同温度下石墨烯的电阻值，温度范围 100 ~ 500 K. 采用美国 Veeco 公司的 WYKO NT9100 型光学轮廓仪测定石墨烯膜的厚度.

2 结果与讨论

2.1 石墨的剥离

石墨是由碳六角对称平面堆积而成的层状结构晶体，各层内碳原子之间以共价键结合，而层与层之间通过范德华力结合，层间作用力随着层间距的增大或层间有效接触面积的减小而减弱. 本文电解实验装置示意图见图 1(A).

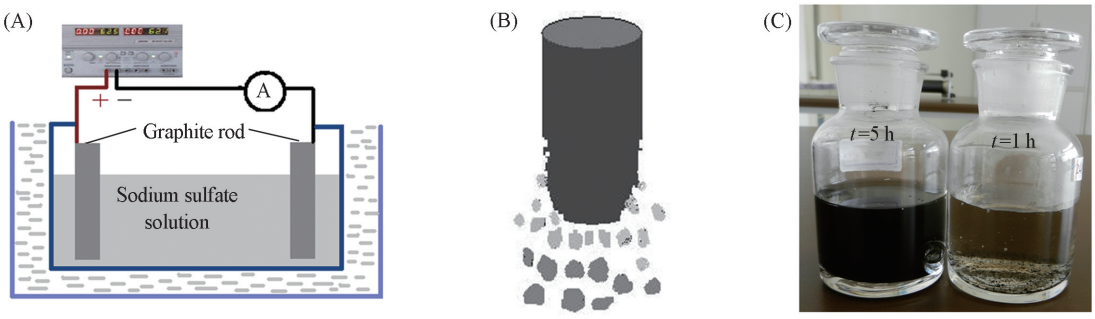

Fig. 1 Experimental set-up diagram(A), scheme of exfoliation of graphite electrodes(B) and photographs of graphene dispersion(C)

在恒电压电解过程中电解液的阳离子(Na^+, H^+)和阴离子(SO_4^{2-}, OH^-)分别向阴极和阳极移动. 在电场的作用下，离子进入石墨片层间，使得石墨层间距增大，从而减弱了层间作用力. 随着电解反应的进行，阴极石墨电极上的石墨不断地被腐蚀，电极表层有明显的扩张现象，在电极表面有大量有色物质脱落，被剥离的石墨层(石墨薄片和石墨烯)进入电解液中[如模型图 1(B)所示]. 图 1(C)为电解时间分别为 1 和 5 h 时得到的石墨层分散液照片. 由图 1(C)可见，经过一定时间的电化学剥离后，部分超薄石墨片层均匀分散于电解液中，而一些尺寸较大的颗粒沉于试剂瓶底部.

2.2 石墨烯的形貌

由石墨烯样品的 TEM 图(图 2)可以看出，石墨烯具有很好的透明性，部分存在褶皱起伏的片层结构，特别是在边缘处易卷曲；同时，石墨烯片层聚集而产生交叠. 这可能是因为石墨烯是严格的二维原子晶体，具有非常大的表面能，容易产生微观扭曲，表面由二维向三维转换使得表面能量变小，体系自由能减小，稳定性增加.

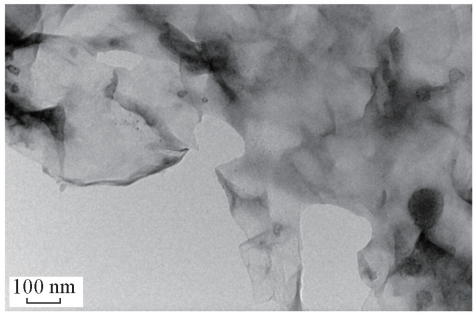

Fig. 2 TEM image of graphene

2.3 拉曼光谱分析

碳材料的拉曼光谱典型特征谱带是 D 峰和 G 峰. D 峰(1350 cm^{-1})与无序结构相对应, 来源于 sp^2 杂化原子的呼吸振动模式, 其强度决定于结构的无序程度, 可用来表征材料的缺陷. G 峰(1580 cm^{-1})与 sp^2 杂化碳原子在布里渊区中心的 E_{2g} 声子振动有关. 无序引起的 D 峰与 E_{2g} 振动模引起的 G 峰强度比 I_D/I_G 可用来表征材料的无序性.

图 3 为石墨和电化学方法制备的石墨烯的拉曼光谱. 从图 3 谱线 *a* 可以看出, 在 500 ~ 1800 cm^{-1} 范围内石墨的 D 峰非常弱, $I_D/I_G = 0.06$, 仅存在一个位于 1580 cm^{-1} 的尖而强的吸收峰(G 峰), 即由无序结构引起的第二个拉曼峰强度极低, 说明石墨无序结构所占比例非常小, 结构较为规整. 与石墨相比, 石墨烯的 G 峰变宽, 峰位出现微弱的红移, 并且出现新的较强的吸收峰(D 峰)(图 3 谱线 *b*). 石墨烯的 $I_D/I_G = 0.51$, 大于石墨的 I_D/I_G, 与 Khan 等[10]报道的结果相近, 但比由氧化还原法[3,13]制备的石墨烯的值($I_D/I_G>1$)要小得多. 在前期工作中, 采用氧化还原法制备石墨烯, 其中 GO 和石墨烯的 D 峰与 G 峰拉曼强度比分别为 1.23 和 1.57[3], 说明在制备石墨烯的过程中仅引入了少量的结构缺陷. 观察石墨烯与石墨的 2D 峰可以发现, 石墨烯和石墨的 2D 峰存在明显的差异. 石墨的 2D 峰存在一强一弱 2 个峰, 而石墨烯的 2D 带为对称的单峰, 且峰位相对石墨存在明显的红移, 参考文献[14 ~ 16]可以推测所制备的石墨烯大部分在 3 ~ 7 层之间.

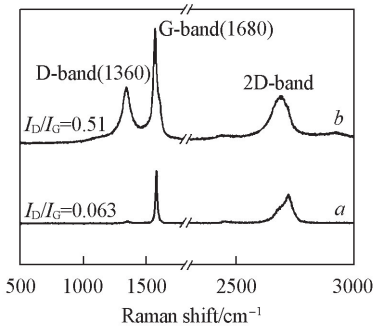

Fig. 3 Raman spectra of graphite powder(*a*) and graphene(*b*)

2.4 石墨烯的电学性能

在适当的电场强度下, 石墨烯的电导率(σ)与载流子浓度(n)和迁移率(μ)之间的关系满足 $\sigma = n\mu q$, 其中, q 为电荷量. 在外加电场作用下, 电导率的大小决定了载流子的浓度及迁移率, 载流子的浓度及迁移率越大, 电导率越大, 电阻 R 越小. 载流子的浓度和迁移率的大小与杂质浓度和温度有关. 因此固定样品, 电阻随温度而变化.

图 4(A)为 100 ~ 500 K 范围内石墨烯的温度-电阻(回归电阻)曲线. 与 Geim 等[17]的实验结果相近, 随着温度的上升, 石墨烯的回归电阻逐渐减小, 特别在低温区域(≤200 K)变化非常明显; 而在高温区域(≥200 K), 随着温度的升高, 回归电阻减小幅度放缓. 图 4(B)是采用轮廓仪得到的石墨烯膜的微区形貌图, 可以看出, 该膜有一定的致密度. 图 4(C)为石墨烯膜对应的厚度测试曲线, 可以得出石墨烯膜的厚度为 0.4 μm. 根据四探针法测电阻率的原理, 结合石墨烯膜的厚度及 270 K 时石墨烯的电阻值(8.43 Ω), 可以计算出石墨烯在 270 K 时的电导率约为 6.7×10^4 S/m. 远高于用氧化还原法($\sim2\times10^2$ S/m)[18]和球墨法($\sim1.2\times10^3$ S/m)[19]制备的石墨烯的导电率值, 接近 Coleman 等[10]采用液相剥离法的数据($\sim1.75\times10^4$ S/m). 结果表明, 采用电化学剥离石墨烯的过程中仅产生了少量的缺陷, 所制备的石墨烯可满足石墨烯在纳米电子器件、场效应晶体管、超级电容器及电池等方面的应用要求.

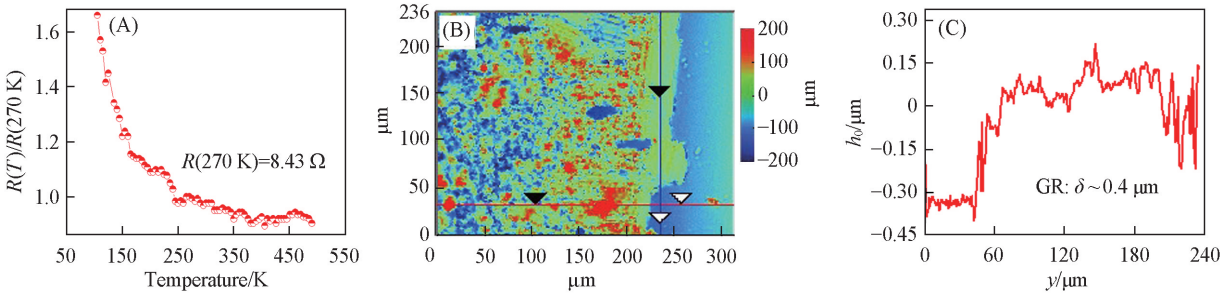

Fig. 4 Normalized resistance of GR *vs.* temperature(A), surface topography image(B) and thickness(C) of GR film

2.5 石墨烯的导电机理

VRH 模型是常用于描述碳材料导电机制的模型，它可以描述材料中载流子的传导受处于费米能级附近的定域态之间的电子跳跃控制. 以温度(T)为自变量，σ 为应变量，该跃迁模型可描述为[19]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/(d+1)}] \tag{1}$$

式中，σ_0 和 T_0 是常数，d 是电子变程跃迁的维度. 对于二维体系 $d=2$. 对式(1)取对数，可以得到：

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - (T_0/T)^{1/(d+1)} \tag{2}$$

$\ln\sigma \sim T^{-1/(d+1)}$ 存在线性关系，对于石墨烯，$d=2$. 以 $T^{-1/3}$ 为横坐标，$\ln\sigma$ 为纵坐标作图，得到直线. 当 100 K<T<200 K 时，该线性关系如图 5(A)所示.

TA 模型的电导率-温度依赖性满足以下关系[20]：

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\Delta E/(k_0 T)] \tag{3}$$

式中，σ_0，ΔE，k_0 为常数，式(3)两边取对数即得：

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \Delta E/(k_0 T) \tag{4}$$

以 T^{-1} 对 $\ln\sigma$ 作图，得到直线. 在 200 K<T<500 K 温度范围内，$T^{-1} \sim \ln\sigma$ 存在明显的线性关系，如图 5(B)所示.

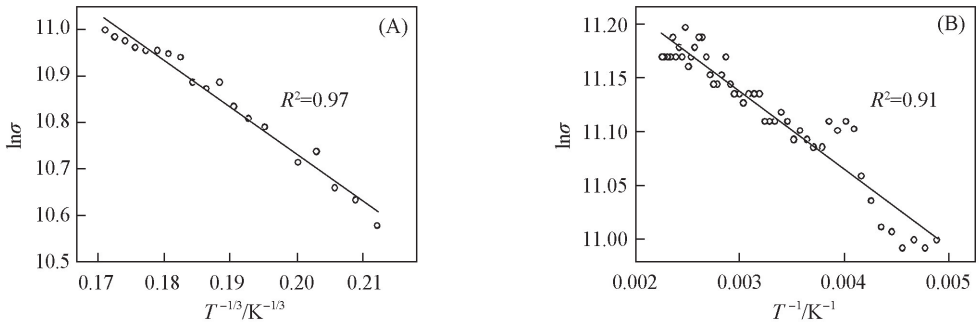

Fig. 5 Dependence of conductivity on temperature of graphene

(A) Plot of $\ln\sigma$ *vs.* $T^{-1/3}$ at 100—200 K based on VRH model; (B) plot of $\ln\sigma$ *vs.* T^{-1} at 200—500 K based on TA model. The dashed lines are the linear fitting results.

图 5(A)的线性关系表明，低温区域石墨烯中载流子的传导主要服从二维的 VRH 模型. 由于在低温区域，电子没有足够的能量实现定程跳跃，借助声子从一个定域态隧穿到另一个定域态，实现变程跳跃而导电. 图 5(B)的线性关系表明，高温区域载流子的传导主要服从 TA 模型. 主要原因是温度较高时电子可从费米能级以下的能量状态被激发到迁移率边以上的能级而导电.

3 结 论

用电化学方法可以实现石墨层片的剥离，虽产生少量的缺陷，但电导率仍能达到 10^4 S/m，远高于化学氧化还原法和球墨法等得到的石墨烯. 石墨烯的电阻-温度依赖关系的研究发现，石墨烯中载流子在低温区域主要通过二维变程跳跃实现导电，而在高温区域主要通过热激发跃迁起到导电作用.

参 考 文 献

[1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.. Science[J], 2004, **306**: 666—669

[2] Zhao X., Zhang Q., Hao Y., Li Y., Fang Y., Chen D.. Macromolecules[J], 2010, **43**: 9411—9416

[3] Zhao X., Zhang Q., Chen D.. Macromolecules[J], 2010, **43**: 2357—2363

[4] Han D., Shan C., Guo L., Niu L., Han D.. Chem. Res. Chinese Universities[J], 2010, **26**(2): 287—290

[5] CHENG Qian-Yi(承倩怡), ZHOU Ding(周鼎), HAN Bao-Hang(韩宝航). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2011, **32**(9): 2062—2070

[6] Wang H., Tian H., Wang X., Qiao L., Wang S., Wang X., Zheng W., Liu Y.. Chem. Res. Chinese Universities[J], 2011, **27**(5): 857—861

[7] Park S., An J., Jung I., Piner R. D., An S. J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R. S.. Nano Lett. [J], 2009, **9**(4): 1593—1597
[8] MA Wen-Shi(马文石), ZHOU Jun-Wen(周俊文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2010, **31**(10): 1982—1986
[9] XU Dong(徐东), ZHOU Ning-Lin(周宁琳), SHEN Jian(沈健). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2010, **31**(12): 2354—2359
[10] Lotya M., King P. J., Khan U., De S., Coleman J. N.. ACS Nano[J], 2010, **4**(6): 3155—3162
[11] Liu N., Luo F., Wu H. X., Liu Y. H., Zhang C., Chen J.. Adv. Funct. Mater. [J], 2008, **18**: 1518—1525
[12] Wang G., Wang B., Park J., Wang Y., Sun B., Yao J.. Carbon[J], 2009, **47**: 3242—3246
[13] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y. Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S.. Carbon[J], 2007, **45**: 1558—1565
[14] Jin Z., Su Y., Chen J., Liu X., Wu D.. Appl. Phys. Lett. [J], 2009, **95**: 233110-1—233110-3
[15] Khan U., O'Neill A., Lotya M., De S., Coleman J. N.. Small[J], 2010, **6**(7): 864—871
[16] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y. S.. Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. [J], 2010, **35**: 52—71
[17] Blake P., Brimicombe P. D., Nair R. R., Booth T. J., Jiang D., Schedin F., Ponomarenko L. A., Morozov S. V., Gleeson H. F., Hill E. W., Geim A. K., Novoselov K. S.. Nano Lett. [J], 2008, **8**(6): 1704—1708
[18] Zhao W. F., Fang M., Wu F. R., Wu H., Wang L. W., Chen G. H.. J. Mater. Chem. [J], 2010, **20**: 5817—5819
[19] Shiraishi M., Ata M.. Synth. Metal. [J], 2002, **128**: 235—239
[20] Kaiser A. B., Gómez-navarro C., Sundaram R. S., Burghard M., Kern K.. Nano Lett. [J], 2009, **9**(5): 1787—1792

Preparation and Conductive Behavior of Graphene by Electrochemical Method

ZHU Long-Xiu, LI Ying-Zhi, ZHAO Xin, ZHANG Qing-Hua*
(*State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials*, *College of Materials Science and Engineering*, *Donghua University*, *Shanghai* 201620, *China*)

Abstract A one-step electrochemical approach was employed to produce graphene dispersion with the perfect structure and excellent conductive property by exfoliation of graphite in electrolyte. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize morphology and structure of the as-prepared graphene. Four-probe method was employed to measure the conductivity of the graphene, and the temperature dependent conductivity was investigated by model fitting. At low temperature range of 100 K<T<120 K, carrier transport behavior is explained by two-dimensional variable range hopping based on the σ-exp$[-(T_0/T)^{1/3}]$ temperature dependence. At high temperature range of 200 K<T<500 K, the dependence of conductivity on the temperature is consistent with the express of σ-exp$(-\Delta E/k_0T)$, and thus carrier transport behavior is well described by thermal activation model. In addition, the outstanding electrical properties suggest that high quality of graphene with less defect can be obtained. This simple method offers a great promise in production of large-scale graphene platelets to meet extensive applications.

Keywords Graphene; Electrochemical method; Conductivity

(Ed.: S, Z)