

电化学剥离制备石墨烯及其光电特性研究进展

平蕴杰, 龚佑宁, 潘春旭

武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072

摘要 石墨烯是一种新型的二维纳米碳材料, 具有优良的物理、化学和机械性能, 在储能器件、电子器件以及复合材料等诸多领域有广阔的应用前景。石墨烯的产业化生产一直是现在国际上材料科学研究的热点。在石墨烯的诸多制备方法中, 电化学剥离方法具有快速高效、绿色环保等特点, 有望实现产业化。首先综述了最近国内外电化学剥离法制备石墨烯和类石墨烯材料(BN 和 MoS_2) 的研究进展, 并对其反应机理进行了探讨, 然后简单介绍了石墨烯在光电子器件领域的研究现状和应用, 最后对石墨烯前景进行了展望。

关键词 材料; 石墨烯; 化学制备; 电化学剥离; 光电特性

中图分类号 O646 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201744.0703007

Research Progress in Preparation of Graphene from Electrochemical Exfoliation and Its Optoelectronic Characteristics

Ping Yunjie, Gong Youning, Pan Chunxu

School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan, Hubei 430072, China

Abstract As a new kind of 2D carbon nanomaterial, graphene has wide application prospect in many fields such as energy storage device, electronic device and composites, due to its excellent physical, chemical and mechanical properties. Industrialized production of graphene is one of the researching hotspots in materials science all over the world. Among the variant methods for preparing graphene, electrochemical exfoliation owns advantages such as fast, efficient, and environment friendly, etc., and it provides a probability to realize industrialization. Firstly, this paper reviews the latest research processes in preparation of graphene and graphene-like (BN and MoS_2) material from electrochemical exfoliation at home and abroad. And the reaction mechanisms are discussed. Then, the research status and applications of graphene in the field of optoelectronic device are briefly introduced. Finally, the further expectation of graphene is proposed.

Key words materials; graphene; chemical preparation; electrochemical exfoliation; optoelectronic characteristics

OCIS codes 160.5335; 000.1570; 000.2658; 040.5150; 230.5160

1 引言

2004 年, Novoselov 等^[1]发表了第一篇制备石墨烯的文章, 他们采用“微机械剥离法”得到一种由单层碳原子 sp^2 杂化形成具有六边形结构单元的新型二维晶体材料——石墨烯, 研究表明石墨烯具有异常量子霍尔效应等奇异的物理性能, 相关研究荣获了 2010 年的诺贝尔物理学奖, 从此开启了“石墨烯时代”。石墨烯独特的微结构特征使其在光学、电学、力学和热学等方面具有很多优异的特性, 受到了广泛的关注, 已成为现今研究的一个焦点。石墨烯的特性主要表现在: 单层石墨烯透光率可达 97.4%^[2]; 导电性极好, 迁移率为

收稿日期: 2017-01-03; 收到修改稿日期: 2017-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(11174227)

作者简介: 平蕴杰(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事石墨烯的制备及其应用方面的研究。

E-mail: 15530773736@163.com

导师简介: 潘春旭(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料、材料微结构与性能关系等方面的研究。

E-mail: cxpan@whu.edu.cn(通信联系人)

$2 \times 10^5 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[3];弹性模量和拉伸强度分别为 1.1 TPa 和 125 GPa^[4];具有极高的热导率,达到 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5],远高于其他材料;同时还具有极大的比表面积 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[6]。这些优异的性能使石墨烯在新能源、储能、电子器件、复合材料、生物医学和国防军事等领域有广阔的应用前景。

目前,石墨烯的研究和应用面临的一大挑战是如何低成本、大批量地制备高质量、高纯度的石墨烯。众所周知,石墨层片之间以较弱的范德华力结合,计算表明分离石墨烯片层需要 $2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$ 的能量。因此,石墨烯的制备就是利用机械、物理或化学的方法,实现石墨烯层片的有效分离(自上而下法),就像将一本书撕成一张张纸一样;或者从碳原子开始,在适当的条件下,自下而上地实现石墨烯片的自组装高效生长。

目前石墨烯常见的制备方法主要有:机械剥离法^[1]、氧化还原法^[7]、外延生长法^[8]、化学气相沉积法(CVD)^[9]、火焰法^[10]、电化学剥离法^[11]等。其中,机械剥离法是 2004 年最早由 Novoselov 等^[1]提出的,即利用普通胶带纸在高纯定向热裂解石墨(HOPG)的两面反复撕拉或摩擦,使石墨片层的厚度不断减少,最终形成单层或少层石墨烯。这种方法的特点是制成的石墨烯尺寸较大,一般在微米量级,最大可到毫米量级,且质量高;但是产率低、成本高、可控性差,仅能用于实验室小范围的研究,难以实现大规模的制备。

氧化还原法是采用强氧化剂对石墨进行氧化处理,对其表面进行含氧官能团修饰(羧基、羟基、环氧基),增大石墨层间距(片层间距从 0.34 nm 增加到 0.6~1.2 nm),从而降低石墨层间的范德华力;然后进行超声剥离,形成均匀稳定的氧化石墨烯胶体;最后采用化学还原、热还原、电化学还原和催化还原等^[7]方法将氧化石墨烯还原成石墨烯。这种方法的特点是产量大、价格低,但是由于引入强氧化剂和强酸,造成了石墨烯的缺陷多、质量低、可控性差,并且存在环境污染问题。

外延生长法是在超高真空下高温加热 SiC 单晶体(高质量的 4H-SiC 和 6H-SiC 单晶体),使表面 Si 原子蒸发脱离表面,剩下的碳原子通过自组形式重构,获得石墨烯薄膜^[8]。这种方法可以获得连续、无褶皱的高质量石墨烯,但是由于高温、高真空的苛刻条件,并且制备的石墨烯不易从衬底上转移出来,难以实现大批量制备,主要用于制作场发射器件、场效应晶体管(GFET)、发光二极管(LED)等。

化学气相沉积法制备石墨烯的反应主体装置是高温管式炉。碳源在高温反应区中分解出碳原子并在金属(Cu 或 Ni)基底上沉积,逐渐生长成连续的石墨烯薄膜。其中当 Cu 作为生长基底时,碳原子在 Cu 表面吸附并结晶生成石墨烯。当一层石墨烯形成并覆盖在 Cu 表面后,阻碍了后续碳原子的沉积,因此,在一定条件下,在 Cu 基板上生长的石墨烯可控制为单层。而当用 Ni 作为生长基底时,其生长机制为“固溶-饱和-析出”过程,一般为多层石墨烯薄膜^[9]。该方法可以得到大面积单层高质量石墨烯薄膜,且成本较低,有望实现石墨烯薄膜的大规模制备,主要应用于制备石墨烯透明导电薄膜和电子器件等^[12-14]。

火焰法是利用碳氢化合物为燃料在火焰中分解出碳原子,然后在 Ni 基板上生长出石墨烯薄膜。通过含 N 的胺与乙醇混合产生的火焰还可以直接制备 N 掺杂石墨烯,氮原子更倾向于取代边缘碳原子形成“吡啶”结构^[10]。与化学剥离法相比,火焰中的反应温度较低,整个燃烧过程处于富氧环境,容易引入大量的表面缺陷和含氧官能团;另外,氮原子的引入,使得石墨烯的表面缺陷密度进一步增大。该方法具有设备和工艺过程简单、节约能源、速度快和产量高等特点。但其存在的主要问题是过程难以控制,石墨烯产物的纯度较差,缺陷也较多,主要应用在能源储存和转化等领域。

电化学剥离法是一种新兴的方法,具有快速高效、绿色环保、低成本等优点,因而迅速受到了学术界和工业界的关注和青睐。该方法的基本原理是:在不同的电解液中,以石墨作为阳极(或阴极),在电场的作用下离子受到驱动进入到石墨电极,使电极体积发生膨胀造成层间范德华力减小,最终剥离脱落得到单层或少层石墨烯^[11]。该方法的特点主要有:1) 一般以石墨为原材料,价格低廉且储量丰富;2) 反应条件温和,操作简单、制备成本低;3) 在整个制备过程中,由于没有强氧化剂和强酸的引入,相比化学氧化石墨还原法,该方法降低了石墨的氧化程度,使其在很大程度上保留了原有的结构;4) 电压和电流等实验参数可以实现精准的调节,保证了石墨烯制备的重复性和可控性。根据不同的插层机制,可以将电化学剥离法分为两类:第一类,在电解液中阴离子插层进入石墨阳极剥离得到石墨烯,这是现在电化学剥离制备石墨烯的主要方法;第二类,阳离子插层进入石墨阴极,可以避免石墨表面被氧化和化学官能团的生成,虽然这类方法有很大的优势,但现在只有少数文献报道成功地制备出少层石墨烯。

目前,对于上述不同石墨烯制备方法(机械剥离法、氧化还原法、外延生长法、化学气相沉积法等)已经有

较多的综述文章,但是对电化学剥离法制备石墨烯及其光电特性的研究还未见有相关的综述报道。本文结合本课题组的研究工作以及近年来的文献资料,对电化学剥离法制备石墨烯方法及其光电特性的研究进展进行了一个较全面的综述,以期对工作在该领域的研究者 and 应用者提供参考,为石墨烯的进一步应用提供基础资料。本文主要从以下几个方面进行综述:1) 阳极氧化剥离石墨制备石墨烯,主要包括以硫酸及其盐、磺酸盐、表面活性剂、硝酸盐、氯离子、磷酸根、高氯酸根、钨酸根、四氟硼酸根和碱性电解液等进行阴离子插层的情况;2) 阴极剥离石墨制备石墨烯,包括以碳酸丙烯酯(PC)和熔融 LiOH 作为电解质采用 Li^+ 插层、以 NaCl 和二甲亚砜(DMSO)作为插层剂、以 BMPTF_2N 作为电解液、以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 KOH 的混合溶液作为电解液等的制备情况;3) 电化学法制备类石墨烯二维材料,主要包括块体二硫化钼(MoS_2)和氮化硼(BN)的电化学剥离情况;4) 本课题组在电化学法制备石墨烯方面的研究工作情况;5) 石墨烯的光电特性。

2 阳极氧化剥离石墨制备石墨烯

阳极氧化剥离法制备石墨烯的原理是以石墨作为阳极,在电场的作用下,电解液中的阴离子向阳极移动进入石墨层间,增大层间距离;同时阳极会伴随产生气体进一步膨胀石墨,减小层间范德华力,从而剥落得到石墨烯。这种方法一般得到的是氧化石墨烯,其含氧官能团会破坏石墨烯的结构和 π 键,因此后期需要通过还原处理,以消除缺陷得到结构完整的石墨烯。

很早人们就发现当以石墨作为阳极,铂片作为阴极,在酸性溶液中进行电解时,会得到“蠕虫状”结构的膨胀石墨,其中也有少数石墨烯薄片的存在。直到 2008 年, Liu 等^[11]第一次在离子液体(IL)和水的混合液中电解石墨棒,得到了分散性较好的石墨烯,提供了一个简单、快捷、绿色的电化学制备石墨烯方法,图 1 为其实验原理示意图。随后人们根据不同离子插层情况,又提出了多种阳极氧化剥离法制备石墨烯的方法,下面分别进行介绍。

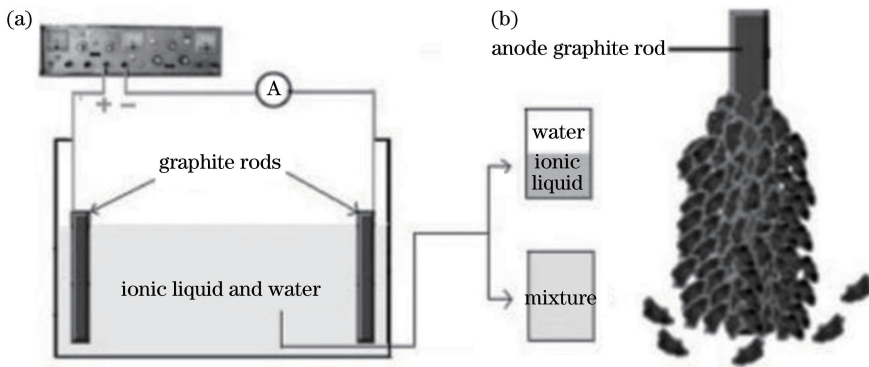


图 1 (a) 电化学剥离制备石墨烯实验装置图; (b) 脱落的阳极石墨^[11]

Fig. 1 (a) Experimental set-up diagram of graphene preparation with electrochemical exfoliation; (b) exfoliated graphite anode^[11]

2.1 硫酸及盐作为阴离子插层

Liu 等^[15]在 6~8 V 电压范围内选择不同的酸性溶液,如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等,作为电解液进行电化学剥离制备石墨烯。研究发现在所有的质子酸中, H_2SO_4 是最常用的一种,而且也是一个较好的选择。这是由于石墨层间距为 0.335 nm,而硫酸根离子大小为 0.46 nm,相比其他离子更容易插层进入到石墨层间。从原理上来说,其电解剥离石墨可以分为 4 个过程:1) 施加电压,电解水产生氧自由基和羟基;2) 氧自由基开始腐蚀阳极石墨的边缘点和晶界,从而打开石墨边缘;3) 硫酸根离子从边界层插入,阳极石墨开始膨胀,在此期间水分子也进入到石墨层间;4) 局部的硫酸根离子还原和水自氧化产生气体剥离石墨,使其分散进入到溶液。在这个反应过程中,氧自由基和羟基最终形成含氧官能团,促进石墨进一步氧化与剥离。同时,剥离步骤并不一定要按照顺序发生,水的电解和离子的插层是相互作用的,对于石墨剥离有促进作用。

Parvez 等^[16]进一步以不同的硫酸盐溶液作为电解液,例如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 溶液等,进行实验,获得了层数在 3 层以内,且尺寸超过 5 μm 的石墨烯,产率高达 85%。图 2 为剥离过程的示意图。随

后 Parvez 等^[17] 又采用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液为电解液,在恒定电压 10 V 下电解阳极石墨棒,该反应迅速,将得到的物质收集后在二甲基甲酰胺 (DMF) 中超声处理 10 min 可得到石墨烯。同时指出硫酸根离子的快速插层可能会得到多层石墨烯。Su 等^[18] 对这一方法进行了改进,采用附着在钨丝上的石墨片作为阳极,铂丝作为阴极,通过在 H_2SO_4 溶液中加入 KOH 的方式来控制阳极氧化,最后剥离得到厚度小于 3 nm 的石墨烯,且有近 65% 的石墨烯厚度小于 2 nm 。

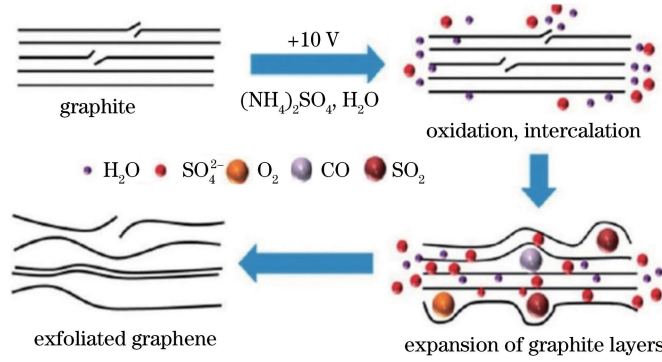


图 2 硫酸根离子插层电化学剥离石墨机理示意图^[16]

Fig. 2 Schematic illustration of the mechanism of graphite from electrochemical exfoliation with sulfate ion intercalation^[16]

Guo 等^[19] 以石墨作为阳极,电解液使用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液,首先施加 1 V 电压处理 10 min 石墨表面浸润,硫酸根离子慢慢插层进入到石墨层中,然后电压升高到 10 V 电解 1 min ,最后通过超声得到了缺陷较少、尺寸为 $40 \mu\text{m}$ 的少层或单层石墨烯。Zhang 等^[20] 用 Na_2SO_4 和其他的金属硫酸盐作为电解质剥离石墨,得到了原位复合的石墨烯,如 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 等,将这些石墨烯复合材料应用到锂电池的正极和负极上,电极具有较高的比容量以及稳定的循环性能。

2.2 磺酸盐作为阴离子插层

磺酸盐作为一种阴离子表面活性剂也被成功地插层进入石墨层间,剥离得到石墨烯。其中磺酸盐阴离子起到双重的作用,既可以充当插层剂,又可以作为稳定的表面活性剂,防止了石墨烯片的再次堆叠。Wang 等^[21] 采用 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯乙烯磺酸钠 (PSS) 溶液作为电解液,首先在恒压 5 V 下电解石墨棒 20 min ,聚苯乙烯磺酸根离子的芳香环和阳极的石墨分子之间形成的离域 π 键加速了离子的嵌入插层,在阳极逐渐出现黑色的粉末,持续剥离 4 h 后,得到石墨烯的悬浮液,最后经离心、干燥后得到横向尺寸为 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 的石墨烯,其产率为 15% (图 3)。Kuila 等^[22] 使用 0.1 mg 的 6-氨基-4-羟基-2-萘磺酸和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液作为电解液,在恒压 20 V 下电解 $10\sim 12 \text{ h}$,同时需要维持温度在 $25\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$,最终阳极石墨完全腐蚀,溶液变成黑色,得到平均厚度为 1.3 nm 的石墨烯。Li 等^[23] 采用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 作为电解质,在恒压 30 V 下电解 48 h ,得到均匀厚度为 1.2 nm 的石墨烯。

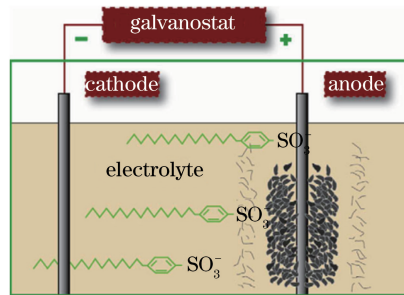


图 3 电解剥离制备石墨烯装置图^[21]

Fig. 3 Diagram of the apparatus for synthesis of graphene via electrolytic exfoliation^[21]

2.3 表面活性剂作为阴离子插层

表面活性剂相比其他插层离子有额外的优势,它可以防止石墨烯片层的团聚,稳定其形态以促进还原过

程;表面活性剂还可以提高石墨烯表面的润湿性。Alanyalıoğlu 等^[24]用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十二烷基硫酸钠(SDS)作为电解质,首先以石墨棒作为阳极,SDS 电化学插层进入石墨层间形成 SDS/石墨复合物;然后石墨棒再作为阴极形成稳定的 SDS/石墨烯悬浮液;最后在离心机下高速旋转 3 h,得到石墨烯粉末(图 4)。Wan 等^[25]又对该实验做了进一步的研究,他们以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS 作为电解质,7 V 电压为最佳条件,得到了透明、层数较少的石墨烯。四丁基氢氧化铵(TBAOH)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)^[26]等表面活性剂作为电解质剥离石墨也能得到质量较好的石墨烯。

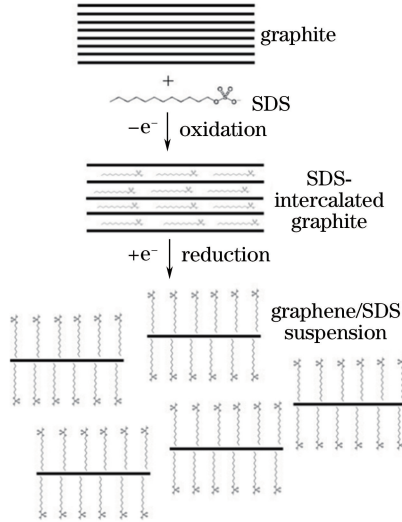


图 4 电化学剥离制备石墨烯/SDS 悬浮液^[24]

Fig. 4 Representative view of electrochemical exfoliation to produce graphene/SDS suspension^[24]

2.4 硝酸盐作为阴离子插层

硝酸盐由于具有平面结构可以被有效地插层进入石墨。在较强的酸性溶液下, NO_3^- 会自发地形成 NO_2^+ , 进而氧化石墨边缘, 产生含氧基团, 打开石墨片层和晶界的边缘, 最终剥离阳极石墨得到石墨烯。同时硝酸根离子插层也可以得到氮掺杂石墨烯, 为超级电容器研究提供了一个方向。Lu 等^[27]以含 70% (体积分数) 的硝酸溶液作为电解液, 在 2.2 V 电压下电解阳极石墨 2 h, 最后得到氮掺杂石墨烯, 将其用于超级电容器, 显示出了较好的性能。Hamra 等^[28]研究了不同浓度和不同类型的表面活性剂与氧化剂组合溶液对电化学剥离石墨棒的影响, 实验得出在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDBS 溶液中, 用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 作为氧化剂, 在 10 V 电压下电解得到的石墨烯产率最高。Song 等^[29]在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液中电解石墨薄片, 采用 1.9 V 控制电压, 得到了功能化石墨烯。硝酸根离子和水分子插层进入石墨层间, 同时产生 O_2 和 CO_2 等气体, 有助于剥离得到石墨烯(图 5)。

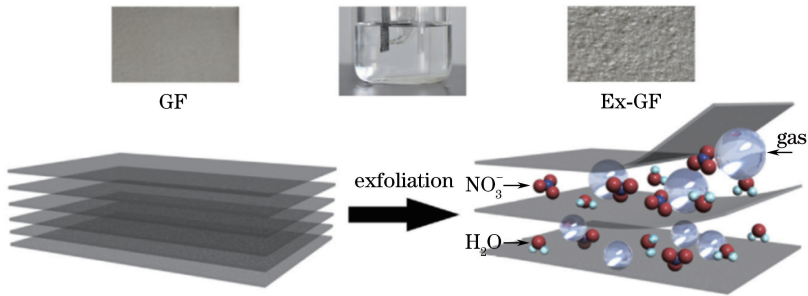


图 5 石墨薄片电化学部分剥离石墨烯机理示意图^[29]

Fig. 5 Graphical mechanism for electrochemically partial exfoliation of graphene sheets from graphite foil^[29]

2.5 氯离子作为阴离子插层

氯离子也可以作为插层离子进入石墨层间促进石墨烯的剥离, 但在没有其他离子协同作用时, 其剥离效果不好, 因此氯离子多与其他离子配合使用, 以促进大分子的插层。Kumar 等^[30]采用表面活性剂与 NaCl

作为电解质剥离制备石墨烯。实验表明,NaCl 的加入提高了溶液的电导率,促进水的电解过程,有利于石墨边缘的氧化,大大提高了剥离石墨烯的产率,最后得到了微米级石墨烯。

2.6 磷酸根离子作为阴离子插层

钟铁良^[31]以 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液作为电解液,在 0.6 A 电流下,阳极石墨吸附 PO_4^{3-} ,促进了石墨的膨胀剥落,最终得到厚度在 3 nm 左右、尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 的石墨烯。Zeng 等^[32]在磷酸盐缓冲液中电解石墨,形成含氧基团(羟基、环氧基、羰基),氧化生成 O_2 和 CO_2 气体辅助剥离石墨烯,最终得到了 C/O 比为 3.45 的氧化石墨烯,如图 6 所示(碳:灰色;氧:红色;氢:白色;气体:蓝色)。

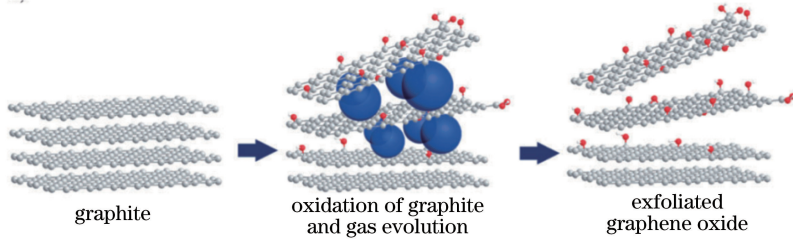


图 6 电化学剥离示意图^[32]

Fig. 6 Schematic of the exfoliation process^[32]

2.7 高氯酸根作为阴离子插层

高氯酸根与其他溶液协同作用也被成功地应用于电化学剥离石墨。王俊中等^[33]以碳酸二甲酯和高氯酸钠溶液作为电解液对石墨进行离子插层,制备得到了 2~3 层石墨烯,产率高达 75%。Xia 等^[34]以高氯酸钠和乙腈的混合液为电解液,恒压 5 V ,最终得到产率为 50% 的单层石墨烯。

2.8 钨酸根作为阴离子插层

钨酸根也被应用于电化学剥离石墨制备石墨烯。Li 等^[35]将石墨棒同时作为阴极和阳极,采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钨酸钠溶液为电解液,在电解过程中两个电极附近都产生气泡,电解液颜色逐渐变黑,最后阳极石墨棒逐渐被消耗掉,而阴极石墨棒仍保留原来的形状。其机理为:1) 施加 10 V 电压在电极上,阳极石墨边缘氧化,导致石墨片层膨胀;2) 同时生成的 OH^- 和钨酸根与水分子一同进入石墨片层,进一步膨胀石墨;3) 电解水生成氧气分离膨胀石墨,减弱层间作用力得到层数较少的石墨烯片(图 7)。

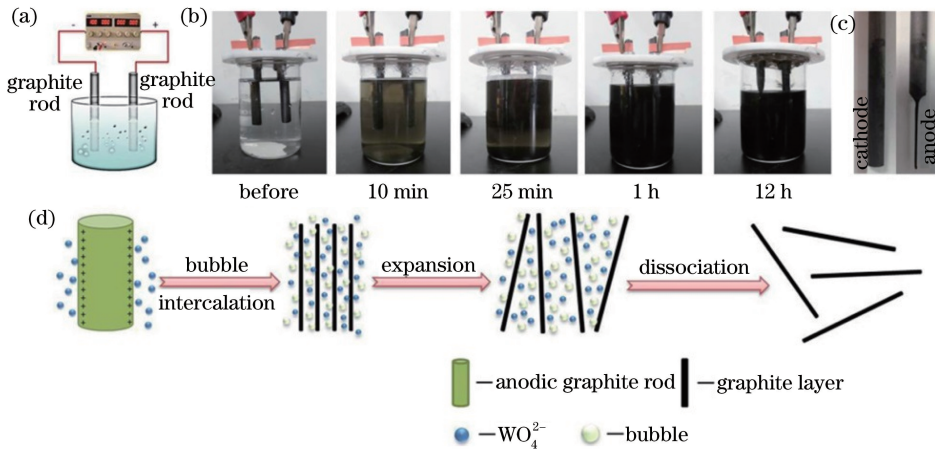


图 7 (a) 电化学剥离石墨装置图; (b) 电解过程中电解液颜色的变化图; (c) 电解后阴阳极石墨棒图片;

(d) 电化学剥离机理示意图^[35]

Fig. 7 (a) Setup of the electrochemical exfoliation of graphite; (b) photographs of electrolyte color change during the electrochemical exfoliation process of graphite electrode; (c) photographs of cathode and anode graphite rods after electrochemical exfoliation; (d) schematic illustration of the electrochemical exfoliation mechanism^[35]

2.9 四氟硼酸根作为阴离子插层

Lu 等^[36]研究四氟硼酸根在水和 ILs 的混合液中电化学剥离石墨得到石墨烯。BF₄⁻ 相较于水有较高

的氧化电势,因此在阳极,水会被氧化生成羟基和氧自由基,同时 BF_4^- 也扮演插层离子的作用(图 8,羟基和氧自由基氧化石墨边缘,促进 BF_4^- 离子夹层)。实验发现 ILs/ H_2O 的体积比对石墨的剥离产物有影响,一般增大 ILs/ H_2O 之比($>10\%$)有助于 BF_4^- 插层得到石墨烯;反之增大 H_2O /ILs 之比则得到氧化石墨烯。

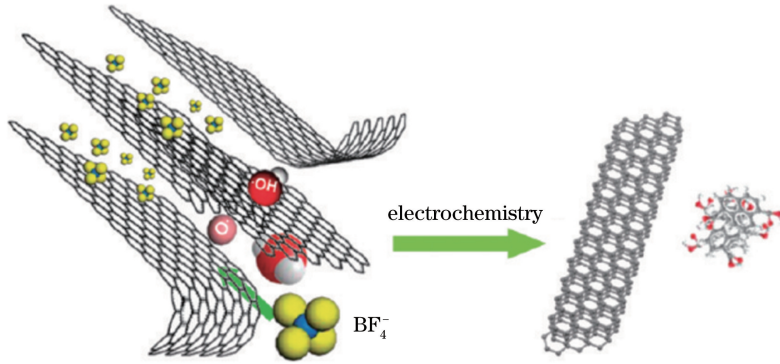


图 8 剥离过程的示意图^[36]

Fig. 8 Illustration of the exfoliation process^[36]

2.10 碱性电解液进行阴离子插层

一些文献中还提到使用碱性电解液来进行电化学剥离阳极石墨。例如, Rao 等^[37]采用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系作为电解液,首先施加 1 V 电压剥离 10 min,再在 3 V 电压下剥离 10 min,可以获得高质量的石墨烯。 H_2O_2 在剥离过程中与氢氧根离子(OH^-)反应可以生成亲核的 O_2^{2-} 离子, O_2^{2-} 离子插层进入石墨,减弱石墨层间的范德华力,最后成功剥离得到石墨烯(图 9)。Chang 等^[38]采用氨水溶液作为电解液,首先石墨在 10 V 电压下于阳极氧化处理 30 min,然后在 5 V 电压作用下处理 90 min,最后得到混合均一稳定的石墨烯悬浮液。

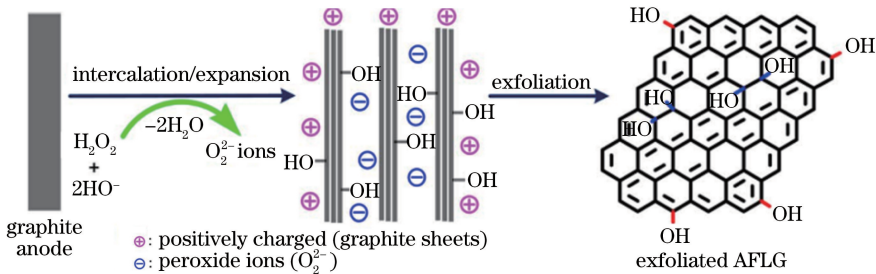


图 9 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系电化学剥离石墨烯机理图^[37]

Fig. 9 Schematics of the electrochemical exfoliation graphene mechanism of $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ system^[37]

另外,在阳极氧化剥离制备石墨烯的过程中,氧化反应最终生成的石墨烯质量也与石墨的原材料有关。Munuera 等^[39]采用不同类型的石墨材料,如高定向热解石墨(HOPG)、石墨薄片以及石墨粉末做成电极,最终阳极剥离得到不同氧化程度和缺陷度的石墨烯。实验发现采用石墨薄片可以得到高质量的石墨烯,这是因为石墨薄片存在折叠、空洞以及褶皱等独特结构,在剥离过程中较少地依赖氧化反应,可得到低氧化度的石墨烯。

目前,阳极氧化剥离制备石墨烯是一个研究热点,表 1 列出了该方法的主要参数及其对应的石墨烯质量。综合以上文献可以看出,硫酸或含有硫酸根离子的电解液是一个较好的选择,对其所进行的研究也更加充分和系统,不仅可以高效快捷地制备出大量石墨烯,并且所得石墨烯的质量也较高。总的来说,阳极氧化剥离制备石墨烯具有操作简单、成本低廉的优点,但其产率较低、产品易团聚,是其难以实现工业化的制约因素。因此制备过程中要严格控制电解液种类和电压大小、电解时间等参数,以便得到高质量和高纯度的石墨烯。

表 1 不同电解质中进行电化学阳极剥落制备石墨烯

Table 1 Graphene preparation from electrochemical anode exfoliation in different electrolytes

Electrolyte	Voltage	Current	Quality of graphene	Reference
(NH ₄) ₂ SO ₄	10 V		>85% <3 layers	[16]
PSS	5 V		<5 layers	[21]
SDB	2 V		Thickness 1 nm	[24]
KNO ₃	1.9 V		Thickness 7 nm	[29]
(NH ₄) ₂ HPO ₄		0.6 A	Thickness 3 nm	[31]
DMC/NaClO ₄	6 V		75% 2~3 layers	[33]
Na ₂ WO ₄	10 V		Thickness 1 nm	[35]
NaOH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1 V+3 V		95% <5 layers	[37]

3 阴极剥离石墨制备石墨烯

阴极剥离石墨制备石墨烯的基本原理是:在电解液中阳离子向阴极石墨迁移进入石墨层间,同时阴极还原电解水产生氢气(H₂)进一步促使阴极石墨膨胀,在阴离子和 H₂ 共同作用下导致石墨表面脱落获得石墨烯。与阳极氧化剥离石墨制备石墨烯相比,该方法由于没有引入强氧化剂,是一种不经过氧化直接制备高纯度石墨烯的方法,也是最为环保无污染的制备方法。表 2 列出了该方法的主要参数及其对应的石墨烯质量。

表 2 不同电解质中进行电化学阴极剥离制备石墨烯

Table 2 Graphene preparation from electrochemical cathode exfoliation in different electrolytes

Electrolyte	Voltage	Quality of graphene	Reference
LiClO ₄ /PC	(15±5) V	70% <5 layers	[40]
NaCl/DMSO	5 V	Thickness 3.1 nm	[41]
BMPTF ₂ N	20 V	2~5 layers	[42]
(NH ₄) ₂ SO ₄ /KOH	60 V	3~7 layers	[43]

3.1 以 Li⁺ 进行插层

以 PC 作为电解质,采用 Li⁺ 插层是一种可以大量制备高导电石墨烯的方法。PC 和 Li⁺ 能够形成三元复合物促进对阴极石墨的插层,使阴极石墨因片层间压力急剧增加而容易剥落。Wang 等^[40] 在 2011 年提出了一种阴极剥离石墨制备高纯石墨烯的方法(图 10)。他们使用 HOPG 作为阴极,在(15±5) V 下用 LiClO₄/PC 的混合液作为电解液,然后在 LiCl/DMF/PC 混合液中超声得到分散性较好的多层石墨烯,其产率高达 70%。实验还发现,在 Li⁺ 不参与的情况下,其产率由 70%降至 1%,同时石墨烯片层横截面积大幅度减小。这主要是由于 Li⁺ 在有机溶剂中会促使 PC 聚合并减小石墨层间作用力。Zhong 等^[44] 后来提出首先使 Li⁺ 进入石墨层间,然后更大的分子四正丁基溴化铵(TBA)再进入阴极石墨,从而得到膨胀石墨,并进一步获得石墨烯。

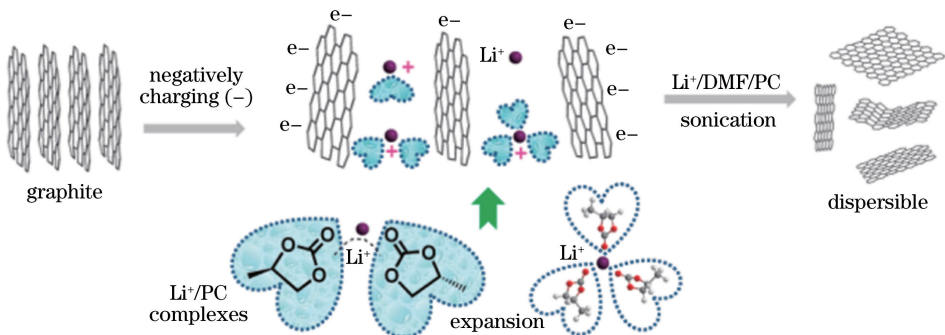


图 10 Li⁺ 复合物插层剥离得到少层石墨烯^[40]

Fig. 10 Exfoliation of graphite into few layer graphene flakes via intercalation of Li⁺ complexes^[40]

Huang 等^[45] 以石墨为阴极,在 15 A 电流下 600 °C 熔融 LiOH 电解 30 min, Li⁺ 插层进入石墨层间,原位反应生成复合物 Li_xC_y, 进一步膨胀石墨;然后添加蒸馏水超声处理,产生 H₂ 并且伴随着微爆现象,进一步剥离得到层数较少、缺陷度较少的石墨烯(图 11)。这种简单新颖的路线为制备石墨烯提供了新的思路。

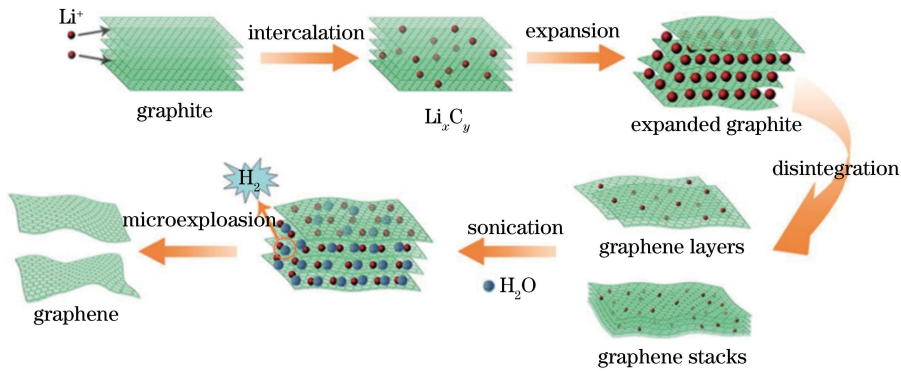


图 11 锂离子插层-膨胀-微爆过程制备石墨烯^[45]

Fig. 11 Graphene preparation through Li-ion intercalation-expansion-microexplosion processes^[45]

3.2 以 NaCl 和 DMSO 作为插层剂

Zhou 等^[41]以石墨棒为电极,在直流电压 5 V 下,以 NaCl 和 DMSO 作为插层剂,加入巯基乙酸促进进一步剥离,制备出了少层石墨烯(图 12)。其中 Na⁺ 结合 4 或 5 个 DMSO 形成 DMSO 复合物,它会进入石墨层间,继续形成三元的石墨复合物 Na⁺(DMSO)_yC_n⁻,其大小是石墨间距的 4 倍,大的插层压力促使阴极石墨膨胀,然后通过超声分离得到石墨烯;然后加入巯基乙酸,其平面的芳香结构和两个亲水的一NH₂ 均匀分布有利于石墨烯稳定分散。与化学氧化还原法相比,此方法获得的石墨烯材料缺陷度较低,并且含氧官能团大大减少,将其过滤得到石墨烯纸,其导电性也比化学氧化还原法制备的石墨烯纸高出 140 倍。

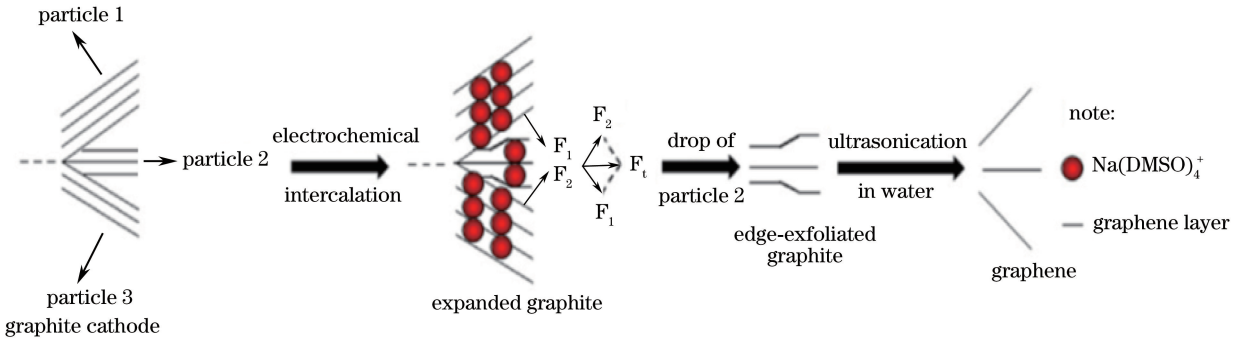


图 12 电化学剥离制备少层石墨烯^[41]

Fig. 12 Production of few-layer graphene from electrochemical exfoliation of graphite^[41]

DMSO 有一个宽的电化学窗口,其表面张力接近石墨的表面能,可以阻止分离的石墨烯再次堆叠,因此经常被用来制备石墨烯。Abdelkader 等^[46]以溶解 Et₃NHCl 和 LiClO₄ 的 DMSO 溶液作为电解液,溶液中 Li⁺ 和 Et₃NH⁺ 的插层作用和溶剂阳离子的分解对剥离石墨烯起重要的作用,经过反复的剥离得到大量的石墨烯,其尺寸为 1~20 μm,厚度一般为 1~7 层,可用于制备石墨烯复合材料。

3.3 以 BMPTF₂N 作为电解液

Yang 等^[42]以 BMPTF₂N 作为电解液阴极剥离石墨,在 20 V 电压下电解 30 min,阳离子[BMP]⁺ 进入到石墨层间膨胀剥离石墨,而[TF₂N]⁻ 进入阳极后很稳定,实验中并没发现明显反应,最后得到 2~5 层、无缺陷、含氧量为 2.7% 的石墨烯(图 13)。

3.4 等离子体辅助电化学剥离

Dang 等^[43]采用等离子体辅助电化学剥离法,以石墨棒作为阴极、以(NH₄)₂SO₄ 和 KOH 的混合溶液作为电解液,在 60 V 电压下进行剥离,最终得到 3~7 层大面积的石墨烯。阳极石墨棒浸入溶液,同时阴极石墨棒尖也微微浸入到电解液中,相比阳极,阴极表面与电解液的接触面积要小得多,当通电时会在阴极产生一个较高的电场。电解水产生的 H₂ 在高的电场下会产生等离子体,阴极表面温度瞬间升至 2000 °C,产生高的压力。H₂ 和等离子体相互作用减弱了石墨层间的范德华力,加快了石墨棒的剥离。另外,在阳极石墨棒一侧也会产生少量的石墨烯(图 14)。

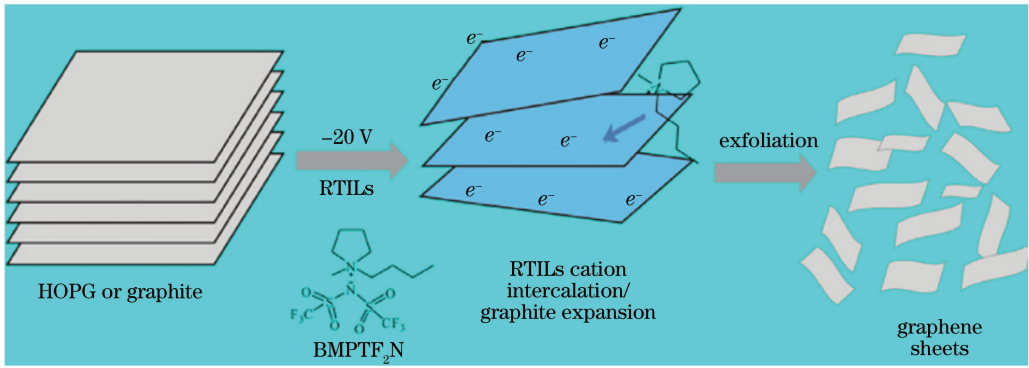


图 13 [BMP]⁺插层石墨阴极电化学剥离制备少层石墨烯^[42]

Fig. 13 Electrochemically cathodic exfoliation of graphite into few-layer graphene via intercalation of [BMP]⁺^[42]

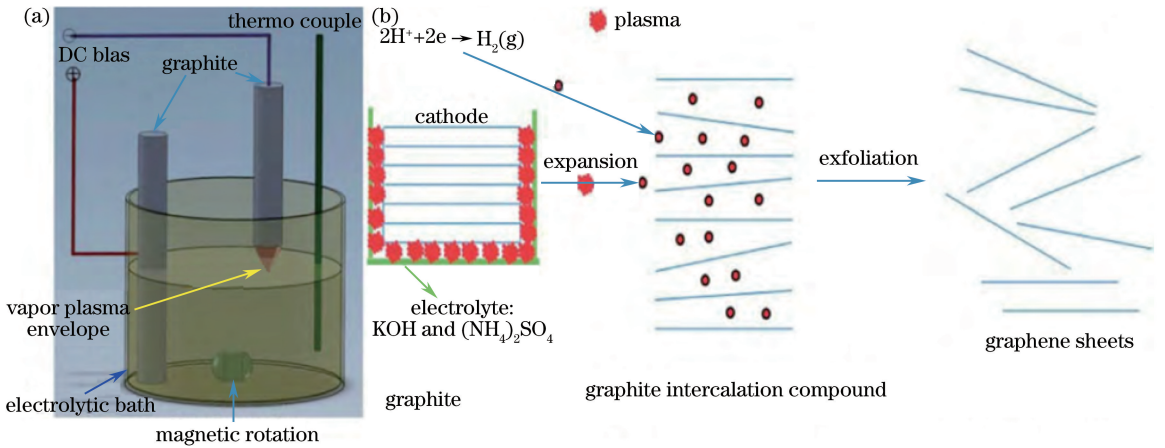


图 14 等离子体辅助电化学剥离制备石墨烯的 (a) 示意图和 (b) 机理图^[43]

Fig. 14 (a) Schematic representations and (b) mechanisms of the graphene formation by plasma assisted electrochemical exfoliation^[43]

4 电化学制备类石墨烯二维材料

石墨烯并不是唯一存在的天然二维层状物质,还有一些其他的无机化合物,如 MoS₂、BN 等二维材料也受到了人们的广泛关注。这些二维材料具有良好的物理、化学和机械性能,在传感、催化和能量存储等方面有许多应用。通过“自上而下”物理方法剥离或者“自下而上”化学方法合成得到的原子多层堆积或者单原子厚度的准二维纳米结构材料,统称为类石墨烯材料。对于制备这些类石墨烯材料,电化学剥离法也取得了一些进展。

Liu 等^[47]以块体 MoS₂ 作为正极,铂丝电极为阴极,0.5 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液为电解液。首先在低电压 2 V 下工作 10 min 浸湿样品,产生羟基和氧自由基,在边缘反应产生缺陷;然后升高电压到 10 V,电解 2 h,使 SO₄²⁻ 插层进入 MoS₂ 层间以减弱其范德华力,同时还还原产生 SO₂ 和 O₂,进一步膨胀 MoS₂ 的层间距,在其共同作用下片层被分离,获得少层的 MoS₂ 二维材料(图 15)。

Zeng 等^[48]采用电化学 Li⁺ 离子插入法制备 BN 纳米片,即用锂箔作为阳极,将涂覆 BN 的 Cu 片作为阴极组成一个锂离子电池体系,当放电到终止电压时取出 Cu 片,多次冲洗得到 BN 纳米片。在整个实验过程中, Li⁺ 发挥着重要的作用, Li⁺ 插入块状材料层间,增大了层与层之间的距离,削弱了范德华力。同时, Li⁺ 接受电子变为 Li 单质,随后与水反应生成 LiOH 和 H₂,进一步膨胀增大层间距,最后超声得到分散均匀的少层的 BN 二维材料(图 16)。

5 电化学制备石墨烯的后续处理

除了对现有电解液系统进行升级和优化以外,本课题组还提出了一种通过放电等离子烧结(SPS)还原

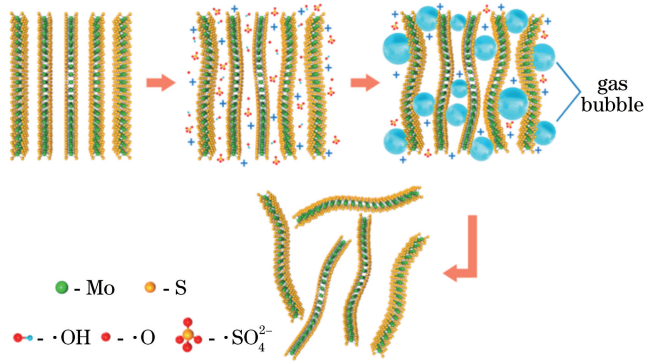


图 15 电化学剥离 MoS₂ 机理示意图^[47]

Fig. 15 Schematic illustration for mechanism of electrochemical exfoliation of bulk MoS₂ crystal^[47]

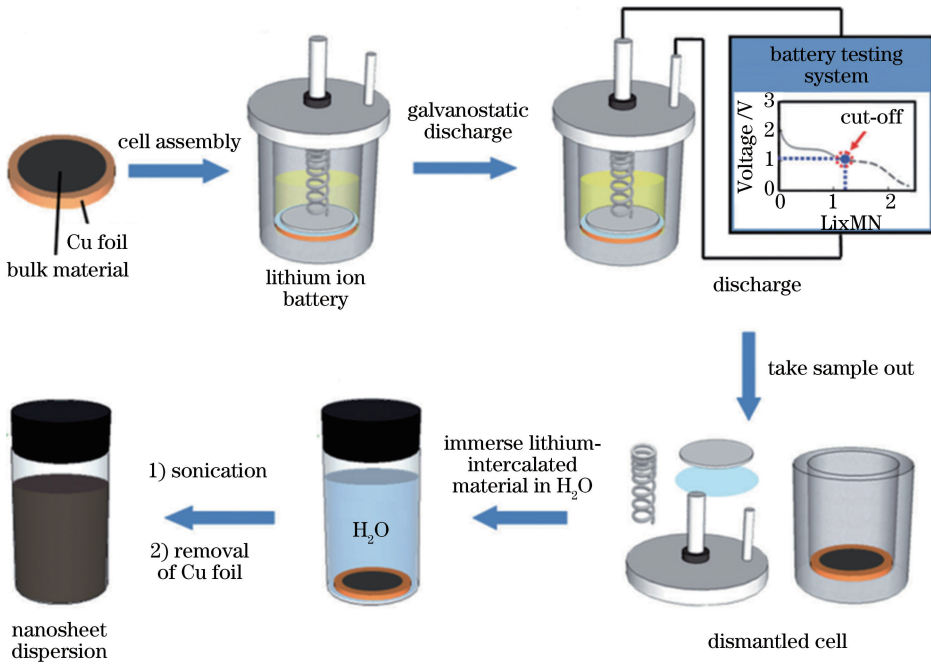


图 16 电化学锂插入法剥离二维纳米片层状物质^[48]

Fig. 16 Electrochemical lithium intercalation process to produce 2D nanosheets from the layered bulk material^[48]

石墨烯,并得到大量高质量石墨烯的方法,经处理后的石墨烯结构完整,电学性能得以大幅提升^[49]。

在电化学剥离前,为提高电解液的浸润和剥离效率,对商用石墨纸进行了膨胀处理。如图 17 所示,相比于普通石墨纸,膨胀后的石墨纸具有粗糙的表面和部分打开的边缘,这对后续剥离过程中电解液在石墨电极中的浸润和离子的嵌入具有至关重要的作用,同时也能极大地提高其剥离效率。利用该膨胀石墨纸作为阳极,以铂片为阴极,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中进行电化学剥离,可得到少层的石墨烯。然而,由于剥离过程中阳极的氧化作用,得到的石墨烯产物会不可避免地被氧化和引入一定的含氧官能团。利用 SPS 可以有效地去除石墨烯中的官能团,并且使其结构得以恢复,性能得到提高。

SPS 是在近十年间迅速发展起来的一种新型烧结方法。与传统使用还原剂进行还原的方法相比,SPS 具有升温速率快、烧结时间短和效率高等优点^[50-52]。瞬时的放电等离子体和放电压力可以消除样品表面吸附的气体和杂质粒子,快速的加热效率也可以抑制颗粒的粗化,增强烧结效果^[52]。此外,强脉冲电流下产生的放电等离子体还能够提升样品中离子的迁移速率,从而产生更好的键合^[51]。

通过对 SPS 处理后的石墨烯进行表征发现,最终得到的石墨烯具有较低的缺陷密度($I_D/I_G=0.16$)、极高的碳氧比(25.3)以及在不同溶剂中良好的分散性。以该高质量石墨烯制备的无支撑石墨烯纸,导电率可达 $38460 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 18, SEM 为扫描式电子显微镜),比还原氧化石墨烯和其他电化学液相剥离的方法高很

多^[53-56]。后续的电化学测试表明,该石墨烯纸作为超级电容器的电极,能够在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下提供 $129.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电容发挥且具有稳定的循环性能(1000 次循环之后仍保留有初始容量的 97%)。以上结果说明通过 SPS 改善石墨烯电极的导电率和促进材料中的电荷传输,可以使石墨烯电极的电化学性能得到进一步的提高。

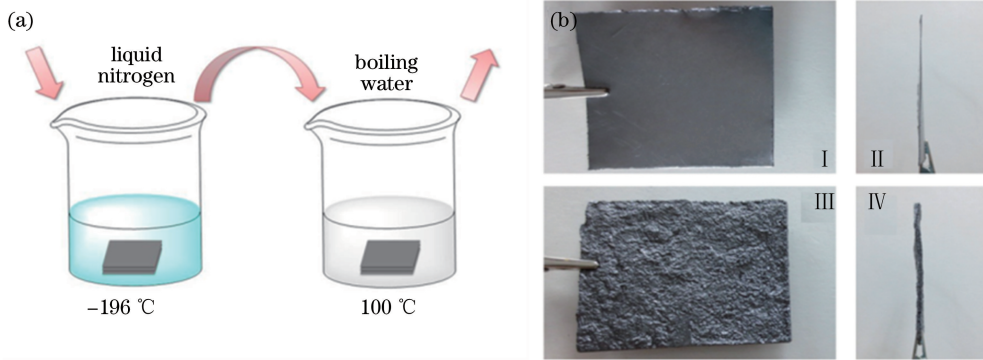


图 17 (a) 石墨预处理; (b) 膨胀石墨图

Fig. 17 (a) Pretreatment of the graphite; (b) photograph of the expanded graphite

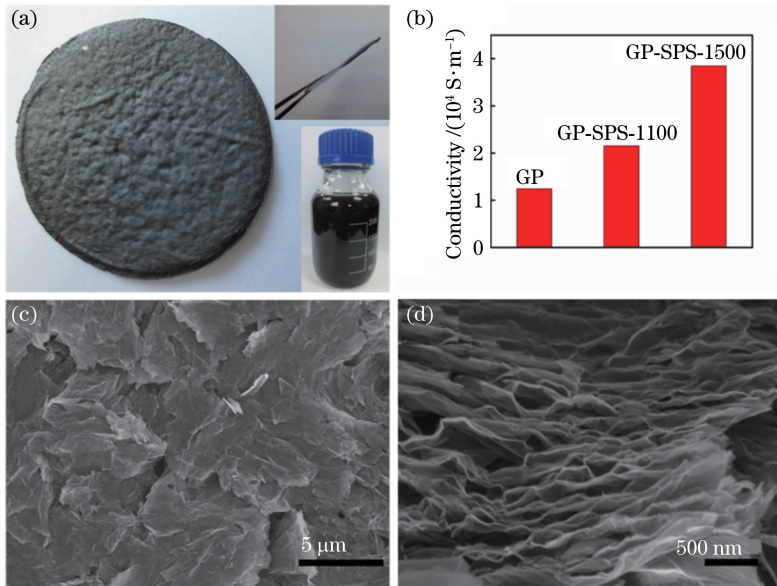


图 18 (a) 石墨烯纸图片, 插图分别为侧视图和在乙醇中分散液; (b) 不同样品的电导率图; (c) 和 (d) 为无支撑石墨烯纸 SEM 图^[49]

Fig. 18 (a) Photograph of graphene-paper, insets are the side view and dispersion liquid in ethanol;

(b) conductivity of different samples; (c) and (d) are SEM images of the free-standing graphene-paper^[49]

6 石墨烯的光电特性

石墨烯具有超高的载流子迁移率、光透明性和化学稳定性,因此在电子学和光学等领域有广阔的应用前景。透明导电电极(TCE)是目前光电设备的主要部件,随着薄膜太阳能电池、触摸屏和发光器件等的兴起,TCE 需求越来越大。氧化铟锡(ITO)因具有高导电性和可见光区透明被广泛应用。然而由于铟的稀缺使其成本居高不下,因此人们寻求低成本的材料替代 ITO,石墨烯有望成为电极应用方面新一代 TCE。为了满足透明电极光学性质的要求,石墨烯需要减少缺陷,同时为了减少晶界处的电荷载流子散射,石墨烯片层的尺寸要尽可能大。氧化还原石墨烯(RGO)最早被探索用于 TCE。RGO 含有大量晶格缺陷,其导电性一般比结构完整的石墨烯小几个数量级,大大降低了其电学性质。Becerril 等^[57]研究了不同热还原和化学还原方法对制备的 RGO 的电学性质的影响。在真空、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的 RGO 膜透光率为 80%,薄层电阻为

$10^2 \sim 10^3 \Omega$ 。McDonald 等^[58]用卷轴法得到 30 in(76.2 cm)4 层石墨烯膜,透光率为 90%,其薄层电阻约为 50 Ω 。通过化学改性处理, HNO_3 掺杂的 4 层石墨烯膜在透光率为 90%时,薄层电阻仅约为 30 Ω ,其性能已经超越了 ITO。

在 LED 光电器件的应用方面,将石墨烯作为透明电极替代 ITO 引入 LED 器件可以提高电极的透光特性,降低电阻,提高器件的可靠性。Wu 等^[59]制备出了厚度约为 7 nm、面电阻 800 Ω 和透光率达 82%的石墨烯薄膜,将其作为 LED 透明电极提高了器件的性能,具有很好的应用前景。但是作为新一代 TCE,制备高质量薄层的石墨烯仍需进一步努力。Han 等^[60]采用石墨烯作为透明电极,通过硝酸掺杂后,其电流效率和发光效率分别为 30.2 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 37.2 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,通过三氯化金掺杂后,其电流效率和发光效率分别为 27.4 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 28.1 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,比使用 ITO 时提高两倍多。Sun 等^[61]使用喷涂技术制备了石墨烯复合透明导电薄膜,并制备成柔性黄光有机 LED。实验显示增加发光区的厚度可以提高器件的稳定性和发光效率。

在染料敏化太阳能电池中, TiO_2 纳米颗粒对电子的输运作用受到电子复合的限制,使得器件性能的进一步提高受到了限制。Yang 等^[62]引入石墨烯薄膜和 TiO_2 纳米颗粒紧密地结合,形成石墨烯桥,减少了 TiO_2 - TiO_2 间接触电阻,增强了电荷输运率,抑制载流子的复合;另外石墨烯引入了更多的孔洞,增强散射提高光的收集效率,有利于器件性能的改善。Liu 等^[63]在 400 $^\circ\text{C}$ 下使用 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ 制备了少层石墨烯/ TiO_2 纳米晶体复合薄膜,将其应用在太阳能电池中,转换效率达 8.25%,相比纯 TiO_2 提高了 65%。Qin 等^[64]报道将石墨烯量子点作为中间缓冲层引入 TiO_2 /P3HT 异质结中形成能级结构,在太阳能电池中,能量转化效率由 2.04% 提高到 3.16%。石墨烯量子点复合材料具有低毒、易制备和可调控电子结构等特点,为新型太阳能电池提供了一个新的研究方向。

石墨烯具有高的迁移率和特殊的能带结构,因此也被应用于 GFET。为了克服石墨烯零带隙特性带来的限制,一般需要对石墨烯进行处理使其出现一定宽度的能带来提高器件的开关电流比。将石墨烯制成纳米带获得带隙被认为是一种有效的方案,2008 年 Li 等^[65]采用化学方法制备出小于 10 nm 尺度的石墨烯纳米带(GNR)器件,该晶体管显示出半导体性质,在室温下具有高达 10^7 的开关电流比。McCann^[66]报道将两个石墨烯片层不对称地叠加,通过施加垂直的外加电场,可以使石墨烯产生带隙,并且通过控制载流子浓度来调控带隙。石墨烯具有高迁移率、高灵敏度等特性,使其在传感器和射频(RF)电路方面具有较大的应用前景。石墨烯表面会吸附气体分子来改变自身的电荷密度,从而改变石墨烯的电导率,因此 GFET 可以用作气体分子探测器或传感器。Wu 等^[67]制备出了检测 H_2 的 GFET 器件,可以检测空气中含量仅为 0.0025% 的氢气,具有灵敏度高、快速响应和恢复的特点。Han^[68]报道了基于 GFET 的 RF 接收器,所有电路元件集成在 0.6 mm^2 面积上,制成 8 in(20.32 cm)硅片,在传输频率 4.3 GHz 下,实现了石墨烯电路在无线通信领域的应用。

石墨烯的高载流子迁移率、良好的透射性和零带隙结构使其非常适合作为透明导电薄膜应用于光电探测器件中。2009 年,Xia 等^[69]采用机械剥离的石墨烯制作出第一个石墨烯光电探测器,在 40 GHz 的调制频率下,其响应度为 0.5 $\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。石墨烯可以与多种半导体形成异质结提高光电转换效率,例如石墨烯/硅光电探测器的光电转换效率达到 15.6%^[70],在半导体器件中处于领先地位,其在光电器件中有良好的应用前景。Zhu 等^[71]通过在石墨烯/硅光电探测器的表面引入一层 TiO_2 来增强光的吸收,其响应度和探测度分别达到了 71.9 $\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $3.34 \times 10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$;当表面进一步用 HNO_3 处理时,器件的响应度和探测度提高到了 91.9 $\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $4.65 \times 10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。Li 等^[72]通过调节界面改进石墨烯/硅光电探测器,他们在硅与石墨烯界面间增添了一层约 2 nm 厚的 SiO_2 层,探测度提高了 10 多倍,达到 $5.77 \times 10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,器件性能得到大幅度提高。

7 结 论

综上所述,电化学剥离法可以快速高效、绿色环保和低成本地制备石墨烯和其他类石墨烯材料,是有望实现工业化制备石墨烯的有效手段之一。石墨原材料的可控、高效剥离和高质量石墨烯的还原加工已经取得了一定的研究成果。尽管如此,目前电化学剥离方法的研究还处在实验室阶段,其实际的应用还存在着以

下问题:1) 合理的电解液系统设计和剥离过程中工艺参数的优化需要对电化学剥离基本机制进行更深入研究和理解;2) 石墨烯的还原处理中需要进一步缩短时间和减少能源的消耗,以满足未来高质量石墨烯工业化生产的需求;3) 石墨烯的连续生产和产物的收集与分离都影响其规模化生产;4) 石墨烯因具有超高的载流子迁移率、光透明性和化学稳定性,使其在电子学和光学等领域备受关注,但是由于其本身不发光和零带隙特性,在光电方面的应用会受到一定限制。这些问题的研究也是今后的热点方向。

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] Bae S, Kim H K, Lee Y, *et al.* 30 inch roll-based production of high-quality graphene films for flexible transparent electrodes[J]. *Physics*, 2010, 5(8): 574-578.
- [3] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9/10): 351-355.
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Extremely high thermal conductivity of graphene: experimental study[J]. *Eprint Arxiv*, 2008, 8(3): 902-907.
- [6] Zhu Y W, Murali S, Stoller M, *et al.* Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Lett*, 2010, 8(10): 3498-3502.
- [7] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [8] Wei D, Grande L, Chundi V, *et al.* Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(9): 1239-1241.
- [9] Reina A, Jia X, Ho J, *et al.* Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 30-35.
- [10] Zhang Y, Cao B, Zhang B, *et al.* The production of nitrogen-doped graphene from mixed amine plus ethanol flames [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(23): 6850-6855.
- [11] Liu N, Luo F, Wu X 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(10): 1518-1525.
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, *et al.* Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [13] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites[J]. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [14] Low C T J, Walsh F C, Chakrabarti M H, *et al.* Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications[J]. *Carbon*, 2013, 54(4): 1-21.
- [15] Liu J, Poh C K, Zhan D, *et al.* Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(3): 377-386.
- [16] 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.
- [17] Parvez K, Li R, Puniredd S R, *et al.* Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3598-3606.
- [18] Su C Y, Lu A Y, Xu Y, *et al.* High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2332-2339.
- [19] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, *et al.* A green approach to the synthesis of graphene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2653-2659.
- [20] Zhang W, Zeng Y, Xiao N, *et al.* One-step electrochemical preparation of graphene-based heterostructures for Li storage[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8455-8461.
- [21] Wang G, Wang B, Park J, *et al.* Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation[J]. *Carbon*, 2009, 47(14): 3242-3246.
- [22] Kuila T, Khanra P, Kim N H, *et al.* One-step electrochemical synthesis of 6-amino-4-hydroxy-2-naphthalene-sulfonic acid functionalized graphene for green energy storage electrode materials[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(36):365706.

- [23] Li P, Bae S H, Zhan Q Y, *et al.* One-step process for the exfoliation and surface modification of graphene by electrochemical method[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 123-125: 743-746.
- [24] Alanyalioglu M, Segura J J, Oró-Solè J, *et al.* The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes[J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 142-152.
- [25] Wan H D, Chutia A, Majid Z A, *et al.* Electrochemical synthesis and characterization of stable colloidal suspension of graphene using two-electrode cell system[C]. *Scientific Conference of Microscopy Society Malaysia*, 2015, 46(5696): 5155-5157.
- [26] Zhang K, Mao L, Zhang L L, *et al.* Surfactant-intercalated, chemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(20): 7302-7307.
- [27] Lu X, Zhao C. Controlled electrochemical intercalation, exfoliation and in situ nitrogen doping of graphite in nitrate-based protic ionic liquids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(46): 20005-20009.
- [28] Hamra A A B, Lim H N, Chee W K, *et al.* Electro-exfoliating graphene from graphite for direct fabrication of supercapacitor[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 360: 213-223.
- [29] Song Y, Xu J L, Liu X X. Electrochemical anchoring of dual doping polypyrrole on graphene sheets partially exfoliated from graphite foil for high-performance supercapacitor electrode[J]. *J Power Sources*, 2014, 249(1): 48-58.
- [30] Kumar M K P, Srivastava C. Synthesis of graphene from a used battery electrode[J]. *JOM*, 2016, 68(1): 374-383.
- [31] Zhong Yiliang. Investigation for the preparation of graphene with electrochemical exfoliation and the application of graphene as support for fuel cell catalyst[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
钟轶良. 电化学剥离制备石墨烯及其石墨烯用作燃料电池催化剂载体的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [32] Zeng F, Sun Z, Sang X, *et al.* In situ one-step electrochemical preparation of graphene oxide nanosheet-modified electrodes for biosensors[J]. *Chemosuschem*, 2011, 4(11): 1587-1591.
- [33] 王俊中, 王俊英, 郭全贵, 等. 一种由石墨原矿电解法制备石墨烯的方法: CN104264179A[P]. 2015-01-07.
- [34] Xia Z Y, Giambastiani G, Christodoulou C, *et al.* Synergic exfoliation of graphene with organic molecules and inorganic ions for the electrochemical production of flexible electrodes[J]. *Chempluschem*, 2014, 79(3): 439-446.
- [35] Li C, Xu Y T, Zhao B, *et al.* Flexible graphene electrothermal films made from electrochemically exfoliated graphite [J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(2): 1043-1051.
- [36] Lu J, Yang J X, Wang J, *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.
- [37] Rao K S, Senthilnathan J, Liu Y F, *et al.* Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(6174): 1032-1035.
- [38] Chang L C, Hsieh Y C, Chen Y M, *et al.* Fabrication of graphene by electrochemical exfoliation in alkaline electrolytes [J]. *Ecs Transactions*, 2013, 58(24): 33-38.
- [39] Munuera J M, Paredes J I, Villar-Rodil S, *et al.* High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types[J]. *Carbon*, 2015, 94: 729-739.
- [40] 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(23): 8888-8891.
- [41] Zhou M, Tang J, Cheng Q, *et al.* Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode[J]. *Chem Phys Lett*, 2013, 572(21): 61-65.
- [42] Yang Y, Lu F, Zhou Z, *et al.* Electrochemically cathodic exfoliation of graphene sheets in room temperature ionic liquids N-butyl, methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and their electrochemical properties [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 113(4): 9-16.
- [43] Dang V T, Li L J, Chu C W, *et al.* Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets[J]. *Rsc Adv*, 2014, 4(14): 6946-6949.
- [44] Zhong Y L, Swager T M. Enhanced electrochemical expansion of graphite for in situ electrochemical functionalization [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(43): 17896-17899.
- [45] Huang H, Xia Y, Tao X, *et al.* Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation-expansion-microexplosion mechanism[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(21): 10452-10456.
- [46] Abdelkader A M, Kinloch I A, Dryfe R A W. Continuous electrochemical exfoliation of micrometer-sized graphene using synergistic ion intercalations and organic solvents[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2014, 6(3): 1632-1639.
- [47] Liu N, Kim P, Kim J H, *et al.* Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(7): 6902-6910.

- [48] Zeng Z, Sun T, Zhu J, *et al.* An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets[J]. *Angew Chem*, 2012, 51(36): 9052-9056.
- [49] Gong Y, Ping Y, Li D, *et al.* Preparation of high-quality graphene via electrochemical exfoliation & spark plasma sintering and its applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 397: 213-219.
- [50] Yang K, He J, Su Z, *et al.* Inter-tube bonding, graphene formation and anisotropic transport properties in spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube arrays[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 756-762.
- [51] Nieto A, Lahiri D, Agarwal A. Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering[J]. *Carbon*, 2012, 50(11): 4068-4077.
- [52] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(3): 763-777.
- [53] Chen H, Müller M B, Gilmore K J, *et al.* Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(18): 3557-3561.
- [54] Lotya M, King P J, Khan U, *et al.* High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3155-3162.
- [55] Song W L, Fan L Z, Cao M S, *et al.* Facile fabrication of ultrathin graphene papers for effective electromagnetic shielding[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(25): 5057-5064.
- [56] Wu L, Li W, Li P, *et al.* Powder, paper and foam of few-layer graphene prepared in high yield by electrochemical intercalation exfoliation of expanded graphite[J]. *Small*, 2014, 10(7): 1421-1429.
- [57] Becerril H A, Mao J, Liu Z, *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 463-470.
- [58] Bae S, Kim H, Lee Y B, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(8): 574-578.
- [59] Wu J, Agrawal M, Becerril H A, *et al.* Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 43-48.
- [60] Han T H, Lee Y, Choi M R, *et al.* Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode[J]. *Nat Photonics*, 2012, 6(2): 105-110.
- [61] Sun Xiuying, Wu Xiaoxiao, Li Fushan. Fabrication and properties of flexible yellow organic light-emitting diodes[J]. *Electronic Components and Materials*, 2016(1): 29-32.
孙秀英, 吴晓晓, 李福山. 基于石墨烯的柔性黄光有机发光二极管制备与性能[J]. *电子元件与材料*, 2016(1): 29-32.
- [62] Yang N, Zhai J, Wang D, *et al.* Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 887-894.
- [63] Liu Y, Cheng Y, Shu W, *et al.* Formation and photovoltaic performance of few-layered graphene-decorated TiO₂ nanocrystals used in dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6755-6762.
- [64] Qin Y, Cheng Y, Jiang L, *et al.* Top-down strategy toward versatile graphene quantum dots for organic/inorganic hybrid solar cells[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3(4): 637-644.
- [65] Li X, Wang X, Zhang L, *et al.* Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors[J]. *Science*, 2008, 319(5867): 1229-1232.
- [66] McCann E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(16): 161403.
- [67] Wu W, Liu Z, Jauregui L A, *et al.* Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing[J]. *Sensor Actuators B: Chemical*, 2010, 150(1): 296-300.
- [68] Han S J, Garcia A V, Oida S, *et al.* Graphene radio frequency receiver integrated circuit[J]. *Nat Commun*, 2014, 5(2): 3086.
- [69] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, *et al.* Ultrafast graphene photodetector[J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(12): 839-843.
- [70] Song Y, Li X, Mackin C, *et al.* Role of interfacial oxide in high-efficiency graphene-silicon Schottky barrier solar cells[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(3): 2104-2110.
- [71] Zhu M, Zhang L, Li X, *et al.* TiO₂ enhanced ultraviolet detection based on graphene/Si Schottky diode[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(15): 8133-8138.
- [72] Li X, Zhu M, Du M, *et al.* High detectivity graphene-silicon heterojunction photodetector[J]. *Small*, 2015, 12(5): 595-601.