

WILEY

# 石墨烯基能源器件

Graphene-based Energy Devices

[韩] A.拉希德·本·莫赫德·尤索夫 (A.Rashid bin Mohd Yusoff) 主编

张强强 何平鸽 徐翔 王玉 译



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

# 石墨烯基能源器件

Graphene – based Energy Devices

[韩] A. 拉希德·本·莫赫德·尤索夫

(A. Rashid bin Mohd Yusoff) 主编

张强强 何平鸽 徐翔 王玉 译



机械工业出版社

Copyright © 2015 Wiley – VCH Verlag GmbH & Co.

All Right Reserved. This translation published under license. Authorized translation from English language edition, entitled Graphene – based Energy Devices, ISBN: 978 – 3 – 527 – 33806 – 1, by A. Rashid bin Mohd Yusoff, Published by John Wiley & Sons. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder. Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书中文简体字版由 Wiley 授权机械工业出版社出版, 未经出版者书面允许, 本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。版权所有, 翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01 – 2017 – 2499 号。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯基能源器件/ (韩) A. 拉希德·本·莫赫德·尤索夫主编; 张强强等译. —北京: 机械工业出版社, 2019. 7

书名原文: Graphene – based Energy Devices

ISBN 978-7-111-62946-7

I. ①石… II. ①A… ②张… III. ①石墨 – 纳米材料 – 应用 – 储能电容器 IV. ①TM531

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 115662 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 顾 谦 责任编辑: 闫洪庆

责任校对: 雕燕舞 封面设计: 马精明 责任印制: 李 昂

北京京丰印刷厂印刷

2019 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 24. 25 印张 · 498 千字

标准书号: ISBN 978 - 7 - 111 - 62946 - 7

定价: 129. 00 元

电话服务

客服电话: 010 – 88361066

010 – 88379833

010 – 68326294

网络服务

机 工 官 网: [www.cmpbook.com](http://www.cmpbook.com)

机 工 官 博: [weibo.com/cmp1952](http://weibo.com/cmp1952)

金 书 网: [www.golden-book.com](http://www.golden-book.com)

封底无防伪标均为盗版

机工教育服务网: [www.cmpedu.com](http://www.cmpedu.com)

本书系统地介绍了石墨烯在能源器件领域的应用，有效地将学术研究与工业生产联系起来。本书不仅综述了石墨烯材料相关的主要合成技术、表征方法和物理化学性能，同时也系统地讨论了石墨烯在锂离子电池、超级电容器、储氢等储能领域的发展现状。此外，本书还包含了传统的产能器件、新型的微生物和酶促燃料电池等石墨烯基能源器件，以及进一步综述了石墨烯光伏发电的原理及应用。全书不仅从实验室尺度探讨了器件架构，同时从工业生产流程以及质量控制的层面深入阐释了石墨烯基能源器件的发展进程。本书内容全面系统，机理解释客观合理，理论分析深入，是一本学习石墨烯基功能材料在能源领域应用研究的经典著作。

本书适合材料科学、物理化学、电化学、固态物理学以及电工行业的科研工作者和技术人员阅读参考。

# 译者序

随着全球经济的高速发展以及人们对生活需求的不断增加,资源和能源日渐短缺,而生态环境日益恶化。因此,为了实现社会及经济高效与持续发展,一方面,需要积极开发出更多更环保的新能源;而另一方面,需要实现新能源的有效转化、利用及存储。进入21世纪以来,以光伏和动力电池为代表的新能源领域研究发展迅速,但是和人们期待的真正高效的能量转化和存储尚有较大差距,距离大规模的商业化应用尚需时日,因此需要大力研发具有优异性能的新型能源材料。石墨烯自2004年在实验室被成功剥离以来,受到了各个学科领域的广泛关注。而其独特的能带结构、大的比表面积、优异的电子输运特性和力学柔性,让石墨烯在新能源产业领域表现出巨大的应用潜力。然而目前,除了一些关于石墨烯基能源材料的综述文献以外,几乎很少有专业书籍系统地介绍关于石墨烯基结构在能源领域的应用,中文书籍就更是寥寥无几。这限制了石墨烯新型结构作为能源材料的广泛应用及推广。因此,为指导我国石墨烯资源优化整合、高效推动新能源产业的快速发展,开展关于石墨烯基材料在新能源领域应用外文专著资料的编译工作将具有重要的指导意义。

本书由韩国庆熙大学信息显示系高级显示研究中心 A. Rashid bin Mohd Yusoff 教授所著,2015年由Wiley出版社出版。本书系统地介绍了石墨烯结构在能源产业的发展历史沿革,不仅涵盖了石墨烯的制备方法、合成机理、功能化处理、结构表征和性能测试等相关内容,同时也介绍了石墨烯在超级电容器、锂离子二次电池、太阳电池、光催化、燃料电池、储氢以及光伏等领域应用的最新研究进展。本书内容全面详尽,机理解释客观合理,是一本学习石墨烯基功能材料在能源器件领域应用的经典著作,很适合石墨烯基能源材料领域化学、物理、材料等学科师生以及研究者参阅。

本书是政府产业发展政策研究制定者、科研人员、企业管理者等了解石墨烯基功能材料在能源领域应用研究的重要著作之一,并为对本领域感兴趣的专业研究者及非专业读者提供了有价值的参考。

本书的第1~8章由北京科技大学何平鸽翻译,第9~16章的翻译,以及本书译稿汇总由兰州大学张强强、王玉完成,本书图表、辅文等的翻译和校对由哈尔滨工业大学徐翔完成。

本书在翻译过程中,得到了机械工业出版社、翻译小组成员、研究团队成员和

家人的支持和协助, 以及 2018 年度“博士后创新人才支持计划”项目(项目编号: BX20180132)和甘肃省杰出青年科学基金(项目编号: 18JR3RA263)的资助, 在此一并表示感谢。

此外，本书的翻译受限于时间和译者自身能力，存在诸多的不足，敬请读者不吝批评指正。

何平鸽  
于北京科技大学

原氧化石墨烯、活化的石墨烯、石墨烯和碳纳米结构复合物以及氮掺杂的石墨烯合成。该章还详细讨论了基于石墨烯/赝电容材料复合物和基于石墨烯的不对称超级电容器的电极。最后,第6章讨论了基于石墨烯的微型电容器。

第7章涉及水分解,这是一种储能机制。该章首先介绍了太阳能驱动水分解装置的基本构建模块,并讨论了石墨烯在这类器件中的应用前景。它还介绍了石墨烯与各种半导体的组合,用于集成光化学电池。原石墨的高度氧化和剥离产品为石墨烯基混合光催化体系的开发提供了极大的便利。该章还涉及石墨烯基电解槽装置,它将太阳光转化为电能,为电解水提供必要的电压。一些好的结论和观点最终在该章最后介绍。

第8章和第9章主要关注石墨烯的光催化作用。第8章的第一部分涉及石墨烯和氧化石墨烯的合成机理及其性质。此外,还讨论了基于石墨烯的半导体光催化剂,其使用单个二氧化钛(金红石)晶体作为光电阳极,并且使用铂作为反电极。该章最后讨论了各种光催化应用,如有机污染物的光降解、 $\text{H}_2\text{O}$ 的光催化分解、光催化还原 $\text{CO}_2$ 和其他应用。第9章从石墨烯基光催化剂的合成方法开始,包括异位杂化和原位生长策略。在后一种情况下,水热法被认为是合成无机纳米晶体有力且通用的工具。最近,电化学和电泳沉积已经引起了极大的关注,因为它们不需要复合材料的任何合成后转移的过程。例如,已经成功地将恒定电流应用于还原氧化石墨烯上种植纳米颗粒,随后在恒定电位模式下生长纳米颗粒。此后讨论了化学气相沉积和光化学反应。该章最后讨论了能源应用、光催化析氢、光催化还原二氧化碳和环境修复。

第10章涉及基于石墨烯的储氢,它由低温液体、高压气体电池、低温吸附物、金属氢化物 and 化学存储组成。此外,该章还讨论了分子氢和石墨烯基金属/金属氧化物纳米颗粒的存储,这些纳米颗粒最近引起了人们对储氢的关注。此外,为了提高它们的氢结合能力,该章详细讨论了掺杂有诸如硼、铝、硅或氮等元素的石墨烯。该章最后讨论了基于氢溢出的原子氢存储。

本书的最后一部分主要关注燃料电池、微生物燃料电池、酶促生物燃料电池、聚合物太阳电池和敏化剂。第11章的第1部分主要涉及质子交换膜燃料电池、直接甲醇燃料电池、直接甲酸燃料电池和直接醇燃料电池的配置和设计。第2部分讨论石墨烯/金属纳米结构已用作电催化剂,包括金属纳米团簇( $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 和 $\text{Cu}$ )、单金属颗粒和合金纳米颗粒、核-壳纳米结构、中空纳米结构、立方纳米结构、纳米线和纳米棒、花状纳米结构、纳米枝晶和二维或三维纳米结构。

第12章和第13章主要关注微生物燃料电池中石墨烯的应用。第12章讨论了微生物燃料电池的基本工作原理,它们的一些优点以及分类。接下来介绍了微生物燃料电池的历史和未来前景。最后,该章讨论了基于石墨烯的微生物燃料电池的各个方面,如阳极、膜和阴极。第13章涉及微生物燃料电池中电极性能的改善。它以石墨烯及其衍生物如纳米片、三维石墨烯和氧化石墨烯作为阳极开始。然后讨论

了石墨烯材料作为阴极电极，其包括裸石墨烯、涂覆的石墨烯和掺杂的石墨烯。最后，该章以一些积极的前景和对石墨烯微生物燃料电池未来改进的详细讨论结束。

第14章介绍了另一种燃料电池，即酶促生物燃料电池。该章相当简短，因为该领域的研究刚刚开始。该章的第1部分涉及无膜酶促生物燃料电池，第2部分讨论了改性的阳极和阴极。这些包括电化学还原氧化石墨烯和石墨烯-单壁碳纳米管。

第15章讨论了石墨烯在太阳电池中的各种应用。如今，石墨烯已成功用于有机太阳电池中作为阳极、空穴和电子界面层，以及顶部电极。该章还涉及更换目前使用的透明电极氧化铟锡（ITO）的可能性，还讨论了使用石墨烯作为串联太阳电池中的中间层。

第16章最后讨论石墨烯作为存储集流体及阳极和阴极集流体的敏化剂。此外，该章还涉及染料敏化太阳电池中光电阳极添加剂的领域。最后，该章介绍了石墨烯作为阴极电催化剂，其中包括氮、硼、磷、硫和硒掺杂的石墨烯。

本书汇集了各种来源的材料，包括作者以前发表的文章、最新的实验和讲义。本书中的所有材料都经过组织和审核，现在以一致且更易读的方式呈现，因为它们已经过非常彻底的审核和重新制定。编写并同时编辑基于石墨烯的能量转换和存储设备的书籍是一件非常愉快的事情。对我来说，本书是一种爱的劳动成果，并且沿着一个统一的主题编写内容的冒险本身是一个丰富的经历和充分的回报。我希望所有的读者在探索本书的每一页时，都能同样得到很大的收获和理解。最后，我要感谢我亲爱的妻子 Sharifah Nurilyana 和我们的家人的支持和理解。感谢我的学生、同事，特别是我的导师 Jin Jang，他们提供了富有成效的讨论和帮助。

**A. Rashid bin Mohd Yusoff**

首尔

2014. 10. 23

# 目 录

## 译者序

## 原书前言

|                                               |    |                                          |     |
|-----------------------------------------------|----|------------------------------------------|-----|
| 第1章 石墨烯的基础原理 .....                            | 1  | 2.5 二维柔性和不含黏合剂的<br>石墨烯基电极 .....          | 57  |
| 1.1 引言 .....                                  | 1  | 2.5.1 基于石墨烯基的柔性 LIB<br>负极材料 .....        | 58  |
| 1.2 石墨烯的制备 .....                              | 3  | 2.5.2 基于石墨烯的柔性 LIB<br>正极材料 .....         | 63  |
| 1.2.1 机械剥离法 .....                             | 3  | 2.6 三维宏观石墨烯基电极 .....                     | 64  |
| 1.2.2 外延生长 .....                              | 3  | 2.7 总结和展望 .....                          | 66  |
| 1.2.3 CVD 生长石墨烯 .....                         | 4  | 参考文献 .....                               | 68  |
| 1.2.4 溶液法制备石墨烯 .....                          | 5  | 第3章 基于石墨烯的储能装置 .....                     | 74  |
| 1.2.5 基于氧化石墨烯的复合材料 .....                      | 7  | 3.1 引言 .....                             | 74  |
| 1.3 石墨烯的表征 .....                              | 12 | 3.2 石墨烯用于锂离子电池 .....                     | 74  |
| 1.3.1 AFM .....                               | 12 | 3.2.1 负极材料 .....                         | 74  |
| 1.3.2 SEM .....                               | 14 | 3.2.2 正极材料 .....                         | 88  |
| 1.3.3 TEM/SEAD/EELS .....                     | 14 | 3.3 石墨烯用于超级电容器 .....                     | 96  |
| 1.3.4 XPS .....                               | 17 | 3.4 石墨烯用于锂硫电池 .....                      | 99  |
| 1.3.5 XRD .....                               | 17 | 3.5 石墨烯用于燃料电池 .....                      | 101 |
| 1.3.6 拉曼光谱 .....                              | 19 | 3.6 石墨烯用于太阳电池 .....                      | 102 |
| 1.3.7 PL 测试 .....                             | 20 | 3.7 总结 .....                             | 104 |
| 1.4 石墨烯的光学性质改性 .....                          | 21 | 参考文献 .....                               | 104 |
| 1.4.1 石墨烯(太赫兹, 紫外-可见光-<br>近红外光谱)的吸收性能改性 ..... | 21 | 第4章 基于石墨烯纳米复合材料的<br>超级电容器 .....          | 108 |
| 1.4.2 石墨烯 PL 性质的改性 .....                      | 25 | 4.1 引言 .....                             | 108 |
| 1.5 石墨烯的光电应用 .....                            | 33 | 4.2 基于石墨烯的超级电容器 .....                    | 109 |
| 参考文献 .....                                    | 38 | 4.2.1 EDLC .....                         | 109 |
| 第2章 基于石墨烯的锂离子<br>电池电极 .....                   | 42 | 4.2.2 石墨烯/金属氧化物<br>纳米复合材料 .....          | 112 |
| 2.1 引言 .....                                  | 42 | 4.2.3 石墨烯/导电聚合物<br>复合材料 .....            | 114 |
| 2.2 LIB 的工作原理 .....                           | 42 | 4.2.4 原子层沉积技术制备石墨烯/金属<br>氧化物纳米复合材料 ..... | 119 |
| 2.3 基于石墨烯的 LIB 正极材料 .....                     | 44 | 4.3 问题和展望 .....                          | 119 |
| 2.4 基于石墨烯的 LIB 负极材料 .....                     | 46 | 参考文献 .....                               | 121 |
| 2.4.1 基于石墨烯的 LIB 负极 .....                     | 46 |                                          |     |
| 2.4.2 石墨烯基复合材料 LIB<br>负极 .....                | 48 |                                          |     |

## 第5章 基于新型石墨烯复合材料的

## 高性能超级电容器 ..... 127

## 5.1 引言 ..... 127

## 5.2 石墨烯的制备方法 ..... 129

## 5.2.1 “自上而下”的制备方法 ... 130

## 5.2.2 “自下而上”的制备方法 ... 131

## 5.3 基于石墨烯的超级电容器电极 ... 132

## 5.3.1 石墨烯 ..... 132

## 5.3.2 石墨烯基复合材料 ..... 133

## 5.4 结论和展望 ..... 144

## 参考文献 ..... 144

## 第6章 石墨烯应用于超级

## 电容器 ..... 149

## 6.1 引言 ..... 149

## 6.1.1 电化学电容器 ..... 150

6.1.2 石墨烯作为超级  
电容器材料 ..... 1526.2 用于石墨烯基电容器的  
电极材料 ..... 1536.2.1 基于双层电容的石墨烯  
电极材料 ..... 1536.2.2 石墨烯/赝电容复合  
电极材料 ..... 1596.3 基于石墨烯的不对称超级  
电容器 ..... 1676.3.1 基于石墨烯和赝电容材料的  
非对称电容器 ..... 168

## 6.3.2 石墨烯基锂离子电容器 ..... 172

## 6.4 石墨烯基微型超级电容器 ..... 174

## 6.5 总结和展望 ..... 177

## 致谢 ..... 178

## 参考文献 ..... 178

## 第7章 基于石墨烯的太阳能驱动

## 水分解装置 ..... 187

## 7.1 引言 ..... 187

7.2 太阳能驱动水分解装置的  
基本结构 ..... 1887.3 石墨烯在太阳能驱动水分  
解装置中的前景 ..... 188

## 7.4 基于石墨烯的集成光电

## 化学电池 ..... 190

## 7.5 基于石墨烯的混合胶体

## 光催化体系 ..... 197

## 7.6 基于石墨烯的光伏/电解器件 ..... 206

## 7.7 结论和观点 ..... 210

## 参考文献 ..... 210

## 第8章 石墨烯衍生物在光催化

## 中的应用 ..... 218

## 8.1 引言 ..... 218

## 8.2 氧化石墨烯和还原氧化石墨烯 ... 219

## 8.2.1 制备 ..... 219

## 8.2.2 性能 ..... 220

8.3 石墨烯基半导体光催化剂的  
合成 ..... 222

## 8.3.1 混合法 ..... 223

## 8.3.2 溶胶-凝胶工艺 ..... 223

## 8.3.3 水热和溶剂热法 ..... 224

## 8.4 光催化应用 ..... 225

## 8.4.1 有机污染物的光降解 ..... 225

8.4.2 光催化分解  $H_2O$  ..... 2298.4.3 光催化还原  $CO_2$  ..... 2318.4.4 其他应用: 染料敏化太阳  
电池 ..... 232

## 8.5 结论和展望 ..... 233

## 致谢 ..... 234

## 参考文献 ..... 234

## 第9章 石墨烯基光催化剂在能源领

## 域的应用: 进展和未来

## 前景 ..... 243

## 9.1 引言 ..... 243

## 9.1.1 石墨烯基光催化剂的合成 ... 244

## 9.1.2 异位杂化策略 ..... 244

## 9.1.3 原位生长策略 ..... 245

## 9.2 能源应用 ..... 248

## 9.2.1 光催化氢气的释放 ..... 248

## 9.2.2 光催化还原二氧化碳 ..... 250

## 9.2.3 环境修复 ..... 251

## 9.3 结论和展望 ..... 252

|                              |            |                            |     |
|------------------------------|------------|----------------------------|-----|
| 参考文献 .....                   | 252        | 参考文献 .....                 | 292 |
| <b>第 10 章 石墨烯基储氢装置 .....</b> | <b>259</b> | <b>第 12 章 石墨烯微生物</b>       |     |
| 10.1 引言 .....                | 259        | 燃料电池 .....                 | 296 |
| 10.2 分子氢的存储 .....            | 260        | 12.1 引言 .....              | 296 |
| 10.2.1 石墨烯基金属/金属             |            | 12.2 MFC .....             | 297 |
| 氧化物 .....                    | 263        | 12.2.1 MFC 的工作原理 .....     | 297 |
| 10.2.2 掺杂石墨烯 .....           | 263        | 12.2.2 MFC 的优势 .....       | 297 |
| 10.3 基于氢溢流的原子氢存储 .....       | 264        | 12.2.3 MFC 的分类 .....       | 298 |
| 参考文献 .....                   | 266        | 12.3 MFC 的发展历史 .....       | 300 |
| <b>第 11 章 可控尺寸和形状石墨烯支撑的</b>  |            | 12.4 MFC 的应用前景 .....       | 300 |
| <b>金属纳米结构用于燃料</b>            |            | 12.4.1 微型电池嵌入身体 .....      | 301 |
| <b>电池的先进电催化剂 .....</b>       | <b>269</b> | 12.4.2 移动电源 .....          | 301 |
| 11.1 引言 .....                | 269        | 12.4.3 光合作用产生电力 .....      | 301 |
| 11.2 燃料电池 .....              | 270        | 12.4.4 生物传感器 .....         | 301 |
| 11.2.1 PEMFC 的配置和设计 .....    | 270        | 12.4.5 偏远地区或公海的            |     |
| 11.2.2 DMFC .....            | 271        | 电力供应 .....                 | 301 |
| 11.2.3 DFAFC .....           | 273        | 12.4.6 有机废水处理 .....        | 301 |
| 11.2.4 DAFC 和生物燃料电池 .....    | 274        | 12.5 MFC 中存在的问题 .....      | 302 |
| 11.3 石墨烯基金属纳米结构作为燃料          |            | 12.6 基于石墨烯的 MFC .....      | 302 |
| 电池的催化剂 .....                 | 274        | 12.6.1 阳极 .....            | 302 |
| 11.3.1 石墨烯支撑的金属              |            | 12.6.2 膜 .....             | 303 |
| 纳米团簇 .....                   | 275        | 12.6.3 阴极 .....            | 303 |
| 11.3.2 石墨烯支撑的单金属和合金          |            | 参考文献 .....                 | 304 |
| 金属纳米颗粒 .....                 | 277        | <b>第 13 章 石墨烯基材料在改善微生物</b> |     |
| 11.3.3 石墨烯支撑的核-壳纳米           |            | 燃料电池电极性能中的                 |     |
| 结构 .....                     | 280        | 应用 .....                   | 308 |
| 11.3.4 石墨烯支撑的中空              |            | 13.1 引言 .....              | 308 |
| 纳米结构 .....                   | 282        | 13.2 MFC 中阳极电极的            |     |
| 11.3.5 石墨烯支撑的立方纳米            |            | 石墨烯材料 .....                | 309 |
| 结构 .....                     | 283        | 13.2.1 石墨烯纳米片 .....        | 309 |
| 11.3.6 石墨烯支撑的纳米线和            |            | 13.2.2 三维石墨烯 .....         | 311 |
| 纳米棒 .....                    | 286        | 13.2.3 GO .....            | 312 |
| 11.3.7 石墨烯支撑的花状              |            | 13.3 用于 MFC 中阴极电极的         |     |
| 纳米结构 .....                   | 287        | 石墨烯材料 .....                | 313 |
| 11.3.8 石墨烯支撑的纳米枝晶 .....      | 289        | 13.3.1 裸石墨烯 .....          | 314 |
| 11.3.9 其他石墨烯支撑的二维或           |            | 13.3.2 用石墨烯作为掺杂剂的          |     |
| 三维纳米结构 .....                 | 289        | 聚合物涂层 .....                | 314 |
| 11.4 结论 .....                | 291        | 13.3.3 用石墨烯作为支撑物的          |     |
| 致谢 .....                     | 291        | 金属涂层 .....                 | 315 |

|                                        |            |                                    |            |
|----------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|
| 13.3.4 氮掺杂石墨烯 .....                    | 316        | 15.3 结论 .....                      | 350        |
| 13.4 展望 .....                          | 317        | 致谢 .....                           | 350        |
| 参考文献 .....                             | 318        | 参考文献 .....                         | 350        |
| <b>第 14 章 石墨烯及其衍生物在</b>                |            | <b>第 16 章 石墨烯作为敏化剂 .....</b>       | <b>355</b> |
| <b>酶促生物燃料电池中的</b>                      |            | 16.1 石墨烯作为敏化剂 .....                | 355        |
| <b>应用 .....</b>                        | <b>322</b> | 16.2 石墨烯作为存储集流体 .....              | 357        |
| 14.1 引言 .....                          | 322        | 16.2.1 阳极集流体 .....                 | 358        |
| 14.2 无膜酶促生物燃料电池 .....                  | 323        | 16.2.2 阴极集流体 .....                 | 359        |
| 14.3 改性生物阳极和生物阴极 .....                 | 325        | 16.3 石墨烯作为光电阳极添加剂 .....            | 361        |
| 14.3.1 电化学还原的 GO 和 MWCNT/<br>ZnO ..... | 325        | 16.3.1 DSSC 应用程序 .....             | 361        |
| 14.3.2 石墨烯/SWCNT .....                 | 326        | 16.3.2 OPV 应用 .....                | 362        |
| 14.4 结论 .....                          | 327        | 16.3.3 锂离子电池 .....                 | 363        |
| 致谢 .....                               | 327        | 16.3.4 传感器应用 .....                 | 363        |
| 参考文献 .....                             | 327        | 16.3.5 透明导电薄膜 .....                | 364        |
| <b>第 15 章 石墨烯及其衍生物用于</b>               |            | 16.3.6 光催化应用 .....                 | 365        |
| <b>高效有机光伏 .....</b>                    | <b>329</b> | 16.4 石墨烯作为阴极电催化剂 .....             | 365        |
| 15.1 引言 .....                          | 329        | 16.4.1 N 掺杂石墨烯 .....               | 366        |
| 15.2 太阳电池中的各种应用 .....                  | 329        | 16.4.2 B、P、S 和 Se 掺杂的<br>石墨烯 ..... | 366        |
| 15.2.1 导电电极 .....                      | 329        | 16.5 结论 .....                      | 367        |
| 15.2.2 活动层 .....                       | 336        | 致谢 .....                           | 368        |
| 15.2.3 电荷传输层 .....                     | 339        | 参考文献 .....                         | 368        |
| 15.2.4 电子传输层 .....                     | 346        |                                    |            |

# 第1章 石墨烯的基础原理

Seong C. Jun

## 1.1 引言

石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  键合成六边形单元组成的单原子厚的片层结构, 由于它的电子能带结构而引起独特的电子<sup>[1]</sup>、力学<sup>[2]</sup>和热学<sup>[3]</sup>特性而受到了极大的关注。因为石墨烯的广泛适应性, 使得它在各个领域展现出无限的应用可能性<sup>[4,5]</sup>; 同时, 由于其独特的本质属性, 碳的  $\pi$  电子之间会产生特殊色散关系<sup>[1]</sup>。

存在许多不同的方法来制备“原始”石墨烯结构。石墨烯的合成主要分为剥离<sup>[6]</sup>、化学气相沉积 (CVD)<sup>[7]</sup>、电弧放电<sup>[8]</sup>和氧化石墨烯 (GO) 的还原<sup>[9]</sup>等几种方法。其中有一种方法是通过石墨晶体的机械剥离来分离石墨烯片层结构, 但这种方法不能规模化, 仅仅限于小面积石墨烯, 使得石墨烯的横向尺寸在数十至数百微米的量级。但也有报道显示能够通过机械剥离图案化石墨以制备图案化的石墨烯。

石墨烯的大规模合成方法包括碳化硅的热分解<sup>[10]</sup>和 CVD 生长。通过在温度范围 1000 ~ 1500℃ 的超高真空 (UHV) 环境下加热 C 面或 Si 面, 使 Si 升华, 同时伴随烃的热分解, 最终可以在 SiC 基底表面形成具有  $sp^2$  键合的碳层。CVD 方法能够合成高品质、大表面积 of 石墨烯, 因此引起了广泛的关注。也有相关研究报道了石墨烯薄片的气相合成法以及多层石墨烯的电弧放电合成法。

而通过石墨在溶剂中的剥离, 能够获得 GO 分散体以产生单独的 GO 片层结构, 以这种方法制备石墨烯, 生产成本低, 并具有大规模生产的潜力<sup>[9]</sup>。根据最近的研究, GO 由位于片层顶部和底部表面的酚羟基和环氧官能团, 以及主要位于片层边缘含有  $sp^2$  杂化碳的羧基和羰基构成, 这些基团为获得功能化的石墨烯基材料提供了巨大的机会<sup>[11]</sup>。将石墨氧化成 GO 会破坏堆叠的石墨烯片层的  $sp^2$  杂化结构, 而这种石墨烯晶格的破坏反映在层间距的变化: 由石墨的 0.335nm 层间距增加到 GO 中大于 1nm 的层间距。在 GO 中,  $sp^2/sp^3$  杂化比例的调控开辟了一些材料可能的新功能, 并且由于含氧基团的形成而导致  $\pi$  电子网络的波动, 从而产生有限的电子能带隙。因此, 有可能通过不同气体的化学或物理处理, 以降低电子网络的导电性, 从而调节材料的电子结构<sup>[12-14]</sup>。与所有原子都是  $sp^2$  杂化的原始石墨烯不同, GO 还含有与含氧官能团共价键合的  $sp^3$  碳

原子。

石墨烯的表征涉及各种微观分析和光谱技术,例如,X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、低能电子衍射(LEED)、拉曼光谱、扫描电子显微镜(SEM)等。表征工具可用于研究石墨烯的结构、化学与电学性质,甚至磁性。蒙特卡罗模拟 TEM 技术已经解决了自由悬浮石墨烯表面的固有波纹问题,并且可以使用光学显微镜来确定石墨烯的层数和缺陷的存在<sup>[15,16]</sup>。光学显微镜是基于界面处的反射光束之间的干涉而引起的对比度。SEM 中的对比度也可用于确定石墨烯的层数<sup>[17]</sup>。而使用 TEM,通过观察薄片的边缘,可以分析石墨烯的层数。TEM 还可用于评定石墨烯层的数量以及石墨烯薄膜的结晶质量<sup>[10]</sup>。TEM 图片能够提供  $sp^2$  簇的图像以及缺陷信息。而衍射实验提供了晶格取向的相关信息,并且可以反映不同的晶粒结构。在电子衍射这种有效的分析工具中,其衍射峰的强度随单层石墨烯的入射角变化不大。但是,在双层石墨烯中,不同入射角,其衍射强度发生变化。因此,通过比较电子衍射图案的相对强度,可以确定石墨烯的层数。石墨烯层的厚度可以通过处于轻敲模式的原子力显微镜(AFM)获得。同时,可以通过扫描隧道显微镜(STM)研究沉积在不同 Si 基底上的石墨烯薄片的高度波动。

拉曼光谱是检测石墨烯晶体质量的主要手段,它是一种非破坏性检测方法,不需要真空环境。拉曼光谱是一种通过观察在大约为  $2700\text{cm}^{-1}$  处 2D 峰的位置和形状来确定石墨烯层数的方法。GO 的拉曼光谱主要由位于约  $1586\text{cm}^{-1}$  处的 G 峰,约  $1350\text{cm}^{-1}$  处的 D 峰以及  $2697\text{cm}^{-1}$  处的 2D 峰组成<sup>[18]</sup>。所有无序碳结构的拉曼光谱均主要由  $sp^2$  位点的相对尖锐的 G 峰和 D 峰特征决定。G 峰和 2D 峰分别代表  $E_{2g}$  振动和芳香碳环中的平面外模式。G 峰是布里渊区中心的变性光学声子模式,而这种模式是由单一共振过程所诱导。位于  $1350\text{cm}^{-1}$  附近的峰被定义为 D 峰 [平面碳环呼吸模式 ( $A_{1g}$  模式)], 而 D 峰是不会出现在完美的石墨结构中。该过程需要在缺陷位置上散射以保持其动量。另外,这种碳系统中的光致发光(PL)通常是  $sp^2$  簇中局部 e-h 对重组的结果<sup>[19]</sup>。同时,还能观察到 GO 和石墨烯量子点的 PL 峰对激发波长的依赖性,当激发波长从 320nm 变为 420nm 时,PL 峰从 430nm 移动到 515nm<sup>[13]</sup>。Bao 等人<sup>[20]</sup>报道了基于化学改性石墨烯结构中强烈的 PL 现象,其中通过氧等离子体处理石墨烯以在其结构中引入带隙开口,并且带隙开口的程度与氧化程度成比例。而 Gokus 等人描述了氧等离子体处理对 CVD 过程生长单层和少层石墨烯(FLG)的 PL 性质的影响,他们观察到氧等离子体处理的石墨烯的可见发光现象,这种现象归因于与碳-氧有关的局部状态的改变<sup>[21]</sup>。通过在石墨烯表面上产生波纹,能够改变石墨烯的局部电学和光学性质,因此,波纹改性工程可以应用于各种设备中。

## 1.2 石墨烯的制备

### 1.2.1 机械剥离法

机械剥离法是由高度有序的热解石墨（HOPG）获得石墨烯的最简单方法之一，能够确保材料其光滑的边缘结构。机械剥离是将大块晶体〔例如六方氮化硼（h-BN）或二硫化钼（MoS<sub>2</sub>）〕剥离成少层超薄单晶层的通用且新颖的方法。在曼彻斯特大学的 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 的研究中，他们通过这种方法剥离和分离了一些微米尺寸的石墨烯薄片，由此他们在 2004 年获得了诺贝尔物理学奖<sup>[6]</sup>。这种方法也称为胶带剥离（Tapping）方法，其中使用透明胶带将石墨烯片层从石墨中分离。少量的石墨片会被粘在透明胶带上，而连续交替的附着和分离将石墨片剥离成少层石墨烯结构。为了转移和可视化石墨烯，我们需要将胶带粘在 Si/SiO<sub>2</sub> 晶片上，并用光学显微镜观察晶片。肉眼观察单层及少层石墨烯都是透明的。然而，通过将石墨烯层转移到 Si/SiO<sub>2</sub> 晶片（通常被氧化约 300nm），石墨烯与光之间发生干涉效应并改变颜色，这使我们能够区分出它的存在，甚至能够区分单层或几层到多层石墨烯。图 1.1 显示了如何将粘有剥离石墨烯的透明胶带附着到晶片上。

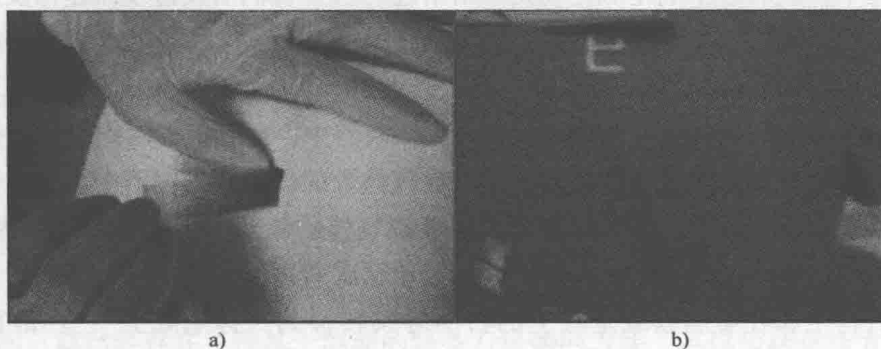


图 1.1 石墨烯的机械剥离

### 1.2.2 外延生长

由于机械剥离制备石墨烯过程中存在许多问题，采用外延生长石墨烯的方法引起了极大的关注。目前已熟知的是通过外延生长机制，在 SiC 表面（0001）上生长少层石墨。1975 年，通过在低压氧气氛围下，在高于 1000℃ 的温度下，加热 SiC 晶体，从而得到覆盖在其表面的石墨<sup>[10]</sup>。在高温、低真空的条件下，Si 会耗尽，导致大部分碳层转变为石墨层。LEED 图案通常用于

显示所获得的石墨层的状态。在高于上述典型温度时退火,会影响产物的结构重建,例如,富 Si ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° 结构转变成富碳 ( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ ) R30° 结构<sup>[22]</sup>。由于重建的富碳结构是在 SiC 上生长石墨烯的前驱体,因此这种结构引起了人们的注意。SiC 和石墨烯或少层石墨烯的不同能带位置会导致在结点处存在阻碍,从而影响包括光发射的电性质。由于能带结构的相对位置差异,造成存在约 3eV 的带隙。经过多次研究,已能够制备均匀大面积的石墨烯<sup>[23]</sup>。首先将基底进行化学机械抛光处理。然后,石墨烯生长过程在高温等温条件下以及 Ar 环境中进行。并且,许多材料可以用于其生长基底,例如 Ru<sup>[24]</sup>、Ir<sup>[25]</sup> 和 Pt<sup>[26]</sup>。

### 1.2.3 CVD 生长石墨烯

石墨烯可以通过 CVD 工艺在催化剂金属基底上生长。通常使用金属箔,尺寸约为 20cm,厚度为几微米,或使用沉积金属的基底。可以采用各种金属,包括 Ni、Cu、Pd,它们是碳的催化剂<sup>[7]</sup>。然后将金属基底样品装入 2in<sup>⊖</sup> 宽的石英管的反应器中,随着温度的升高,在 Ar、H<sub>2</sub> 或者它们的混合气氛下发生反应。以铜基底为例,这是目前使用最广泛的基底材料。首先,在 H<sub>2</sub> 的气氛下将铜基底加热至 1000℃ 或更高。达到目标温度后,对样品进行退火处理。据报道,退火处理会使基底表面变平,同时还影响基底金属的碳溶解度。通常,铜箔在持续流速以及压力的 H<sub>2</sub> 气氛下,退火 30min。而且,在以铜为基底的情况下,这种热处理会产生所需的晶粒尺寸以制备更高质量的石墨烯薄膜。退火 30min 后,包含 CH<sub>4</sub> 气体或 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的碳源气氛与 Ar/H<sub>2</sub> 混合气体一起进入到反应器中,而气氛的匹配取决于金属或气体混合物的注入速率。通过该步骤,来自气体源的碳扩散到铜箔中。通过快速冷却到室温来终止该扩散过程,通常不发生碳源气体的流动。在快速冷却过程之后,扩散到铜中的碳会继续扩散至表面,并形成单层碳六边形膜而成为石墨烯。

然后将生长在金属膜或基底上的石墨烯膜转移到目标基底上<sup>[27]</sup>。最普遍和广泛使用的技术是使用 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 聚合物。将 PMMA 涂覆在石墨烯-金属基底上,然后使用特定的蚀刻剂刻蚀掉金属。采用各向同性湿法刻蚀,能从金属基底的底表面去除金属和一些石墨烯残余物。然后用去离子水 (DI) 冲洗 PMMA-石墨烯膜上残留的金属蚀刻剂,时间为 1 天或 2 天,从而确保在其表面上没有 Cu 蚀刻剂的残留物,并小心地将其转移到目标基底上。然后在高真空和高温条件下进行清洁和退火,以除去 PMMA 黏附物。通常,使用拉曼光谱和其他通用特征 (电阻或可见区域中的光学透射率) 以确认目标基底上

⊖ 1in=0.0254m。——译者注

的石墨烯膜的纯度。

图 1.2 为石墨烯生长过程的示意图。在右侧的图片中，石墨烯样品生长在 Cu 箔表面，该 Cu 箔厚度为 50 $\mu\text{m}$ ，反应温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，通过从甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 以及氢气 ( $\text{H}_2$ ) 的混合气氛中获得碳源生长石墨烯，并且将生长的石墨烯通过 PMMA 和 Cu 蚀刻剂转移到 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上。SEM 图像显示在基底上均匀沉积的石墨烯，并且底部 SEM 图片证实石墨烯被转移到 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上。

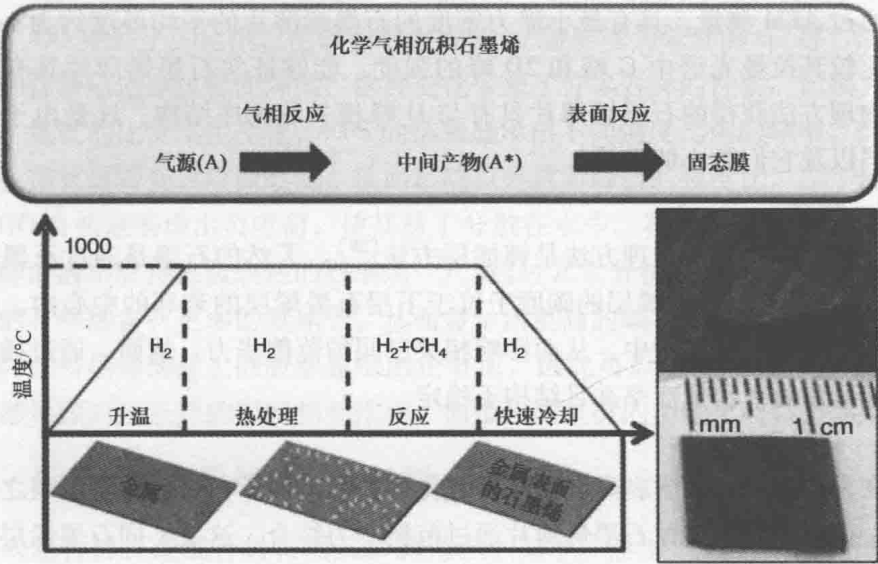


图 1.2 石墨烯的化学气相沉积过程

1.2.4 溶液法制备石墨烯

在 19 世纪，氧化石墨是由 Brodie、Staudenmaier 和 Hummers 方法合成的<sup>[9]</sup>。从那时起，就已经存在各种基于溶液的制备石墨烯的方法，不仅包括化学方法，还包括物理方法。自从石墨烯材料由于其优越性而引起极大关注之后，在溶液中剥离石墨烯的方法就已经应用于实践中。此外，基于溶液制备的石墨烯具有制备许多器件的优势，例如卷对卷和可印刷工艺制备器件，尤其是在大规模生产方面。通过上述方法基于溶液合成的石墨烯是从石墨中剥离，石墨是碳的同素异形体之一，通过石墨烯片层的 AB 方式堆叠而成。从石墨中剥离石墨烯的想法归功于片层之间的弱相互作用。

1.2.4.1 超声法

采用物理方法制备的石墨烯分散体，是通过天然石墨片在含有胆酸钠作为稳定