

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术图书
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨烯电化学手册

THE HANDBOOK OF
GRAPHENE ELECTROCHEMISTRY

[英] DALE A. C. BROWNSON 著
[英] CRAIG E. BANKS

李芹 李雪姣 陈明华 译

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术图书
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨烯电化学手册

THE HANDBOOK OF
GRAPHENE ELECTROCHEMISTRY

[英] DALE A. C. BROWNSON 著
[英] CRAIG E. BANKS

李芹 李雪姣 陈明华 译



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书概述了石墨烯的发展历史、制备及特性,并系统地介绍了石墨烯的电化学基础理论及石墨烯在电化学领域的应用,如传感器、超级电容器、锂离子电池等。

本书旨在向读者介绍电化学基础理论,这有助于读者使用石墨烯设计实验和解释实验现象;并且本书总结了关于石墨烯制备、石墨烯在电化学传感器以及能量存储生成装置应用方面的最新研究成果。

本书是从事石墨烯电化学领域研究和应用人员的必备参考书,也适用于对石墨烯材料感兴趣的非专业读者。

黑版贸审字 08-2019-149 号

Translation from the English language edition:

The Handbook of Graphene Electrochemistry

by Dale A. C. Brownson and Craig E. Banks

Copyright © Springer-Verlag London 2014

Springer is a part of Springer Nature

All Rights Reserved

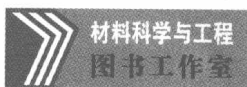
图书在版编目(CIP)数据

石墨烯电化学手册/(英)戴尔·布朗森
(Dale A. C. Brownson), (英)克雷格·班克斯(Craig E. Banks)
著;李芹,李雪姣,陈明华译. —哈尔滨:哈尔滨工
业大学出版社,2019.8

ISBN 978-7-5603-7321-8

I. ①石… II. ①戴… ②克… ③李… ④李…
⑤陈… III. ①石墨-纳米材料-电化学-手册 IV. ①TB383-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 076317 号



材料科学与工程
图书工作室

策划编辑 杨 桦 许雅莹 张秀华

责任编辑 李长波 庞 雪 李春光

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 660mm×980mm 1/16 印张 13.5 字数 240 千字

版 次 2019 年 8 月第 1 版 2019 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-7321-8

定 价 80.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

译者前言

石墨烯由于其独特的结构和优越的性能受到越来越多的关注。在电化学领域中,石墨烯被更加广泛地探讨,它有望成为世界上最薄的电极材料。

本书概述了石墨烯的发展历史、制备及特性,并系统地介绍了石墨烯的电化学基础理论及石墨烯在电化学领域的应用,如传感器、超级电容器、锂离子电池等。

本书是石墨烯领域的研究和应用人员以及相关专业的研究生非常亟需的参考书,将其翻译成中文是非常必要的。本书是从事石墨烯电化学领域研究和应用人员的必备参考书,也适用于对石墨烯材料感兴趣的非专业读者。

本书由齐鲁工业大学(山东省科学院)的李芹(材料科学与工程学院)与哈尔滨理工大学的李雪姣(材料科学与工程学院)和陈明华(应用科学学院)共同翻译。我们感谢在翻译过程中给予帮助的同事和学生,同时也感谢在翻译过程中家人所给予的理解和支持。

李芹翻译第2章、4.2节、4.3节以及附录B、C;李雪姣翻译前言、第1章、4.1节、附录A及第3章图表的注释;陈明华翻译第3章。

随着石墨烯在电化学领域的广泛应用,更多的石墨烯产品将在不久的将来出现,该领域有着深远的发展前景。

由于我们的水平有限,疏漏在所难免,欢迎读者随时提出宝贵的意见。

译者
2019年6月

前 言

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积构成的二维平面结构的新型碳材料,具有独一无二的特殊性能,应用于众多科学领域。早在 1940 年,科学家们就从理论上研究过石墨烯,1960 年确定其存在。2004 ~ 2005 年,Geim 和 Novoselov 采用“机械剥离法”制备了石墨烯,并确定了其独特的电学性质,自此掀起了石墨烯的研究热潮。与此同时,由于在合成石墨烯材料上的突破性贡献,Geim 和 Novoselov 在 2010 年获得了诺贝尔物理学奖。全球的科学家们都致力于寻找一种工业化生产石墨烯以及其他石墨烯家族成员的简单方法。此外,科学家们还在致力于广泛开发石墨烯及相关结构在不同领域的应用,以期极大地提高器件的性能。

其中一个备受关注的领域是电化学领域,据报道,石墨烯在传感、能源存储和生产及碳基分子电子学等领域有着广泛的应用前景。

本书旨在向读者介绍电化学基础理论,这有助于读者使用石墨烯设计实验和解释实验现象;且本书综述了石墨烯的制备、石墨烯在电化学传感器方面的应用及对能源存储和生产领域的影响。

随着石墨烯在电化学领域的广泛应用,在不久的将来,更多的石墨烯产品将被制造出来,该领域有着广阔的发展前景。

Dale A. C. Brownson

Craig E. Banks

2014 年 3 月

缩略语

k^0	标准电化学速率常数(异构电子转移反应)
ΔE_p	峰-峰距离
AFM	原子力显微镜
ASV	阳极溶出伏安法
BDD	掺硼金刚石
BPPG	基底平面热解石墨
CRM	有证标准物质
CNT	碳纳米管
CVD	化学气相沉积法
CV	循环伏安法(或循环伏安图)
DFT	密度泛函理论
DPV	微分脉冲伏安法
DOS	电子态密度
EDLC	电化学双层电容
EPPG	边缘平面热解石墨
FWHM	半高宽
GC	玻璃碳
GCP	石墨烯-纤维素膜
GNR	石墨烯纳米带
GNS	石墨烯纳米片
GO	氧化石墨烯
HOPG	高有序热解石墨
IUPAC	国际理论(化学)与应用化学联合会
LOD	检测限
LOQ	定量限
MFC	微生物燃料电池
MWCNT	多壁碳纳米管
NADH	β -烟酰胺腺嘌呤二核苷酸

ORR	氧还原反应
PBS	磷酸盐缓冲液
RGS	还原石墨烯片
SCE	饱和甘汞电极
SECM	扫描电化学显微镜
SEM	扫描电子显微镜
SHE	标准氢电极
SPE	丝网印刷电极
STM	扫描隧道显微镜
SWCNT	单壁碳纳米管
SWV	方波伏安法
TEM	透射电子显微镜
XPS	X 射线光电子能谱

目 录

第 1 章 石墨烯概述	1
1.1 石墨烯的起源	1
1.1.1 石墨烯简史	1
1.1.2 石墨烯家族	4
1.2 石墨烯的制备	7
1.2.1 机械剥离法	9
1.2.2 化学剥离法	11
1.2.3 氧化石墨还原法	12
1.2.4 其他制备方法	12
1.2.5 CVD 制备法	12
1.2.6 应用于电化学领域的石墨烯的制备	17
1.3 石墨烯的特性	18
本章参考文献	19
第 2 章 电化学基础	26
2.1 引言	26
2.2 电极动力学	32
2.3 质量迁移	34
2.4 电极几何形状的变化:宏观到微观	44
2.5 电化学机理	47
2.6 pH 的影响	51
2.7 伏安技术:计时电流	53
2.8 伏安技术:微分脉冲伏安法	58
2.9 伏安技术:方波伏安法	62
2.10 伏安技术:溶出伏安法	63
2.11 吸附	66
2.12 电极材料	70
本章参考文献	71
第 3 章 石墨烯电化学	75
3.1 石墨电化学基础	75

3.1.1	石墨材料的电子特性 (DOS)	78
3.1.2	异构石墨表面的电化学	80
3.2	石墨烯的基本电化学性质	89
3.2.1	石墨烯作为异质电极表面	91
3.2.2	表面活性剂对石墨烯电化学性能的影响	105
3.2.3	金属和碳质杂质对石墨烯电化学性能的影响	106
3.2.4	改性石墨烯(N 掺杂)的电化学性能研究进展	107
3.2.5	氧化石墨烯的电化学响应	110
3.2.6	CVD 法制备石墨烯的电化学表征	112
	本章参考文献	116
第 4 章	石墨烯的应用	127
4.1	石墨烯的传感应用	127
4.2	石墨烯在能源存储及生产领域的应用	142
4.2.1	石墨烯超级电容器	142
4.2.2	石墨烯基电池/锂离子存储	154
4.2.3	能源生成	162
4.3	有关石墨烯的思考	168
	本章参考文献	169
作者介绍		181
附录		182
附录 A	给诺贝尔奖评审委员会的信	182
附录 B	数据分析的相关概念	188
附录 C	石墨烯电化学工作者的实验技巧	202
	附录参考文献	203

第1章 石墨烯概述

本章首先探讨石墨烯在科学领域中的有趣故事,接着重点介绍石墨烯的不同制备方法,最后描述文献报道过的石墨烯出色的独特性质,这也是吸引科学家们研究石墨烯的关键。

1.1 石墨烯的起源

IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)定义石墨烯为石墨结构中单个的碳层,其性质可类似于准无限大小的多环芳族烃^[1]。IUPAC接着指出,石墨烯本质上是石墨层、碳层或碳薄片。石墨被定义为对化学元素碳的修饰,在碳原子构成的平面上,每个碳原子周围有三个近邻原子,构成蜂窝状结构,堆叠成三维有序结构,因此仅用单层来定义石墨烯是不准确的,会让人误以为包括三维结构。只有在讨论单层的反应、结构关系或性质时,才会用到石墨烯^[1];图1.1所示为采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行测试从而对石墨烯结构进行概念性的描述。

1.1.1 石墨烯简史

关于石墨烯的确切历史以及它在科学研究领域的出现都是十分有趣的。理论上,作为三维材料的重要一员,人们从1940年就开始了对其研究^[2,4]。1947年,Philip Wallace最早对石墨烯的电化学性能进行了报道^[3],随后Novoselov^[5,6]与Zhang等^[7]的报道掀起了石墨烯研究的热潮^[8]。2004年,Novoselov等在硅片上制备了几层石墨烯晶体,观察其微观层结构,该方法简单但是耗时长^[5]。接着,这种技术在全球范围被采用来制备大面积的单层石墨烯样品,进行二维尺度的传输研究^[11]。2010年,由于在二维石墨烯实验上的突破性进展,Geim与Novoselov被授予诺贝尔物理学奖^[12]。后来,de Heer在Novoselov和Geim 2004年发表的文章中^[11]发现了一个常见的错误,他向诺贝尔奖评审委员会写信指出了这个问题(见附录A),de Heer认为大多数的科学出版物都错误地引用了2004年的报告中关于“透明胶带法”和“石墨烯的独特电子特性”这两部分^[11]。事

实上,这个错误并非在 2004 年有关单层石墨烯的报道中出现^[5],准确来讲是出现在 2005 年的报道中^[6,11]。事实上在 2004 年观察到石墨薄膜和偶尔出现的单层石墨烯(见相关综述[8]和[13])以前,许多报道已经将石墨烯作为二维晶体材料来定义和表征了^[11,14]。

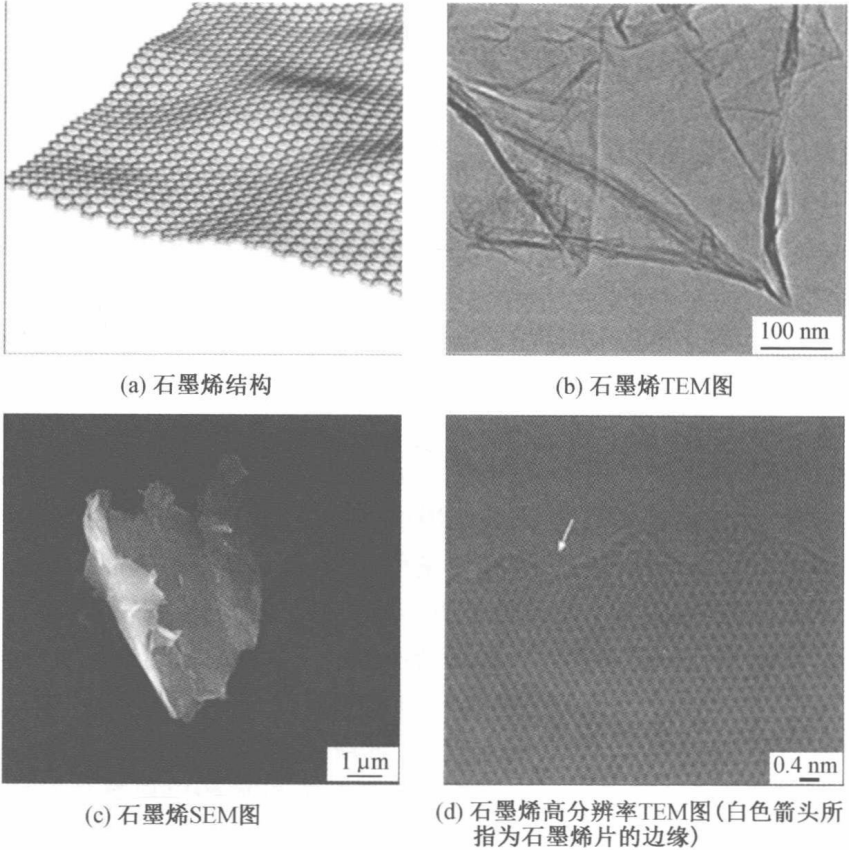


图 1.1 石墨烯结构的概念性描述

(要注意的是,在大部分工作中使用的石墨烯为纯石墨烯。(b)图和(d)图经 RSC 版权许可,转载自参考文献[8],(c)图经 Elsevier 版权许可,转载自参考文献[9])

Dreyer 等^[13]曾详细列出石墨烯的合成和表征过程,图 1.2 和参考文献[13]所示为石墨烯从制备、分离到表征的发展过程的历史时间轴。值得注意的是,Boehm(贝姆)在 1962 年通过对石墨的观察疑似发现了独立石墨烯的存在,由于其存在的合理性,他在 1986 年创造了石墨烯这个名字^[15-17]。Dreyer 等指出,在 1962 年的报告中 Boehm 分离出带有杂质原子污染的还原石墨烯,不是纯石墨烯^[18],其电导率显著低于“透明胶带法”制备得到的纯石墨烯^[17-20]。Boehm 等人关于石墨烯的研究工作是具有历史

意义的,因为在2004年之前对于石墨烯的报道仅仅是观察,并没有描述石墨烯的任何独特性质^[8,13]。2005年,Novoselov和Boehm对本征石墨烯的分离以及其特有性质的报道,掀起了石墨烯的研究热潮,带来了令人兴奋的新机遇。

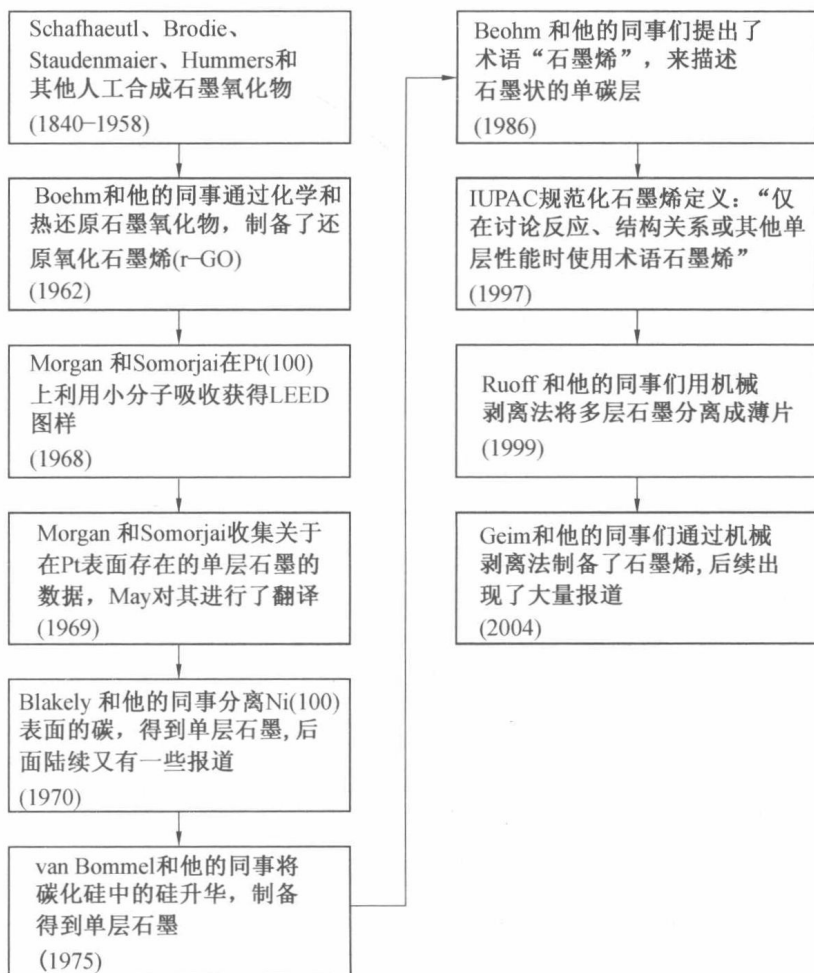


图 1.2 石墨烯从制备、分离到表征的历史时间轴

(经 Wiley 版权许可,转载自参考文献[12])

早在2004年和2005年就有文献报道了石墨烯的许多其他的独特性能(见1.3节),同时在制备方面也有一系列重要的方法(见1.2节)^[21-29]。石墨烯真正意义上让全世界的科学家充分发挥了想象力,它是一个广泛的和充满活力的研究领域,它的应用提高了人们对基础研究的认识,同时其出色的器件性能也被广泛应用到众多科学领域。

1.1.2 石墨烯家族

本征石墨烯是 sp^2 杂化的二维碳纳米结构^[2,30]。同时,石墨烯是碳和富勒烯纳米材料家族的重要衍生物,它是同素异构结构的重要组成代表,被广泛应用于电极材料^[2,30]。

石墨、富勒烯和石墨烯的原子结构基本相似,由六个紧密排列的碳原子构成六方晶格,每两个原子间距约为 0.142 nm ^[31]。另一方面,如图 1.3 所示,石墨烯作为“石墨家族的起源”,例如在平面状态的单层石墨烯片可以通过“包裹”形成零维的 C_{60} 布基球,“卷起来”形成一维碳纳米管(根据碳层数量可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管,分别记为 SWCNTs 和 MWCNTs),多个石墨烯片又可以“堆叠”成三维石墨结构(一般多于 8 个石墨层组成,下面有详细说明),堆叠得到的石墨烯片/平面的间距为 0.335 nm ,通过较弱的分子间作用力结合^[31]。

需要注意的是,石墨烯结构本身(即其标准的本征结构为单碳/片的碳结构)通常被称为石墨烯纳米片(GNS),是一种可伸缩的准无限大尺寸的较大石墨烯片。同时存在不同结构的石墨烯,其中,石墨烯纳米带(GNRs)具有超薄宽度(50 nm)(请注意,也存在其他形状)^[32],当石墨烯纳米带结构进一步变化(为双层、几层或多层的石墨烯片),2~7 层石墨烯片发生堆叠,这已经不属于石墨烯(为单碳层)或石墨(8 个或更多石墨层)结构,而是一种与两者性质不同的中间相,随后层数不断增加直到获得石墨结构^[33-36];石墨烯/石墨的中间相被称为准石墨烯^[37,38],因此为了更好地说明其性质,通常需要给出石墨烯的层数。当层数超过 8 层时,对电学性质和其他性质的影响都可以忽略不计,认为形成了石墨(通过拉曼光谱和扫描电化学电池显微镜(SECM)进一步确定)^[33-36]。

很多文献报道了另一种常见的石墨烯,称为氧化石墨烯(GO)。GO 由单层石墨组成,在制备过程中发生氧化或自发接触空气而形成。通常 GO 在使用前要进行化学或者电化学还原(见 1.2.3 节)^[41]。GO 的制备方法不同、氧化类型不同,最终得到的结构和数量都会不同,如图 1.4 所示。需要注意的是不同种类 GO 的氧化类型不同,其电化学性质存在显著差异。

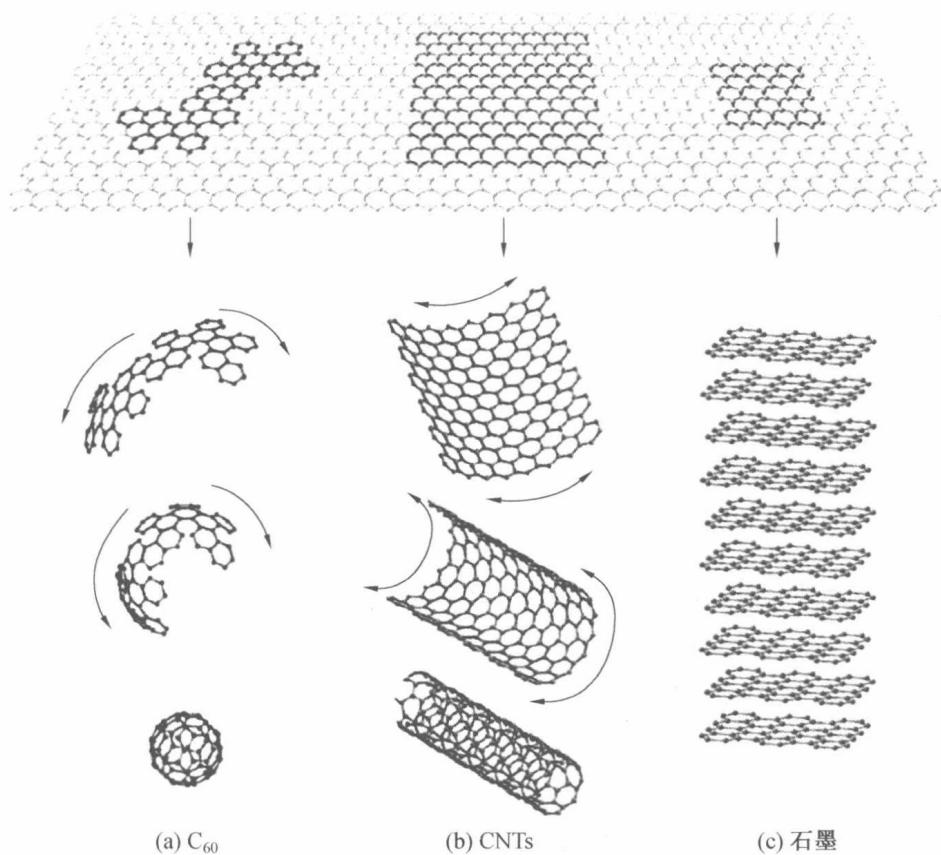


图 1.3 所有石墨形式的起源(石墨烯图示)

(石墨烯是诸多富勒烯材料的起始原料,
经自然出版集团许可,转载自参考文献[2])

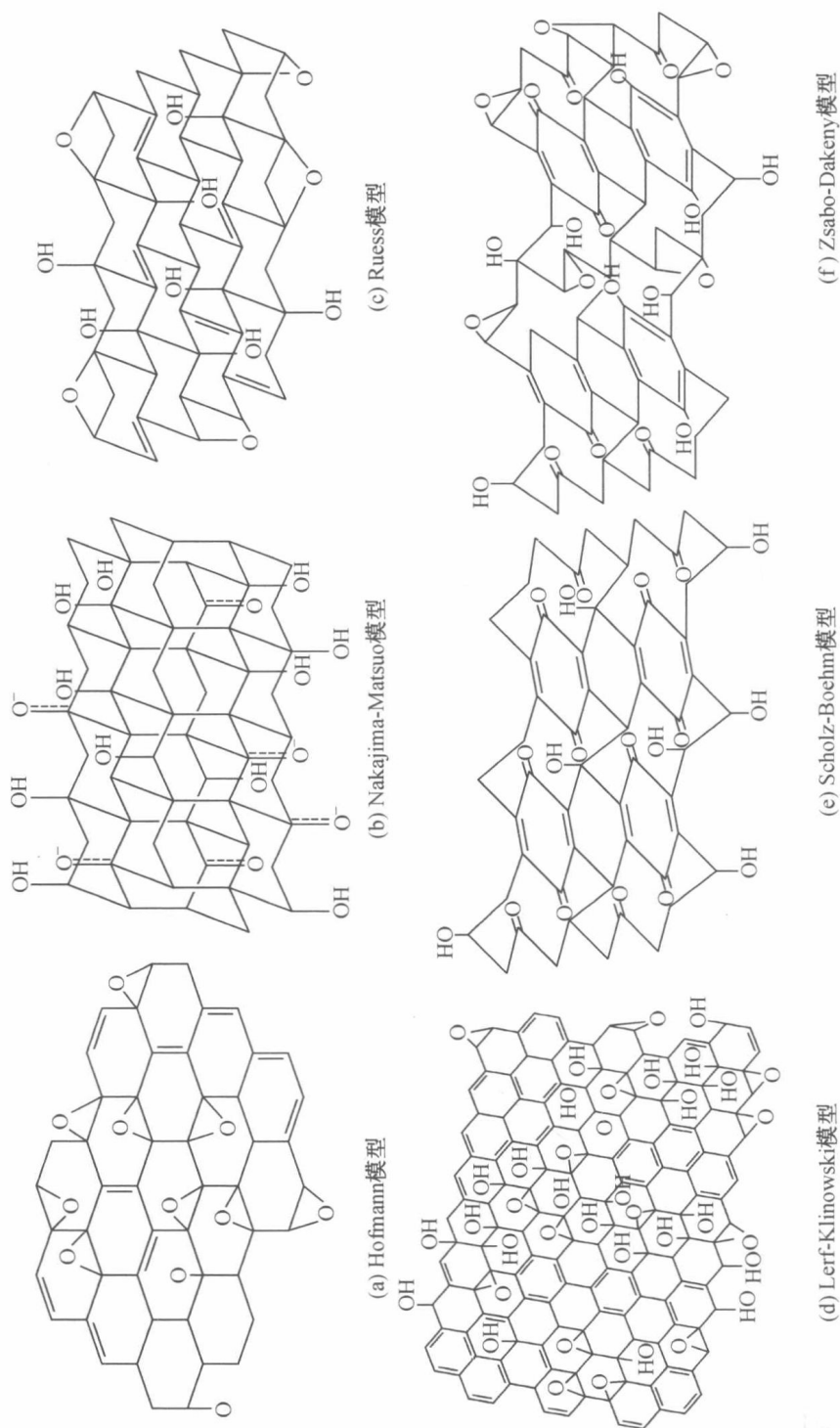


图1.4 采用不同方法制备GO的结构（经RSC版权许可，转载自参考文献[36, 37]）

1.2 石墨烯的制备

石墨烯的合成是当今重要研究课题,旨在寻找一种重复性较好的方法,可以制备得到高质量的单层石墨烯片,即具有高的比表面积和高产量。因此,采用一些物理和化学方法来制备石墨烯,包括机械或化学剥离法、CNT 剪切法(或者通过电化学、化学或物理的方法)、化学气相沉积法(CVD)或外延生长法、GO 的还原和其他有机合成方法^[18,30,42-44];研究者们正在积极寻找新的简单方法来制备石墨烯。从合成质量(性质)、产量以及电化学应用方面来看,目前已知的合成方法都有其固有的优点和缺点,并不能单独采用一种方法制备石墨烯片,使其满足所有的潜在应用^[30,44]。表 1.1 列出了电化学研究中几种制备石墨烯的方法,比较了它们的优缺点。

表 1.1 电化学研究中几种石墨烯制备方法的比较

制备方法	石墨烯前驱体	反应条件	优点	缺点	应用前景	参考文献
机械剥离法	HOPG	Scotch 胶带	直接、简单,高的结构性和电学质量,成本低	易碎且耗时久(几小时),产率低,重复性差,与黏合的胶带分离时可能会损坏样品	基础研究。高质量的单层石墨烯片,晶格缺陷密度极小,尺寸为 0.05 ~ 10 μm	[4, 40, 42]

续表 1.1

制备方法	石墨烯前驱体	反应条件	优点	缺点	应用前景	参考文献
化学剥离法	石墨	在有机溶剂中或使用表面活性剂对石墨进行分散和剥离	直接、简单,产量高,成本低,高产率,样品处理后(液体悬浊液)实用性强	耗时(几小时),不纯,从表面活性剂和溶剂中分离时可能会损坏样品	改变基底常规石墨烯研究。通常是多层石墨烯,制备方法决定了其存在结构缺陷,尺寸为 50~150 nm	[40-42, 44,45]
GO还原法	石墨	石墨剥离氧化,随后还原剥离的石墨氧化物	灵活,产率高,成本低,出色的加工性,样品处理后(液体悬浊液)实用性强	间接反应,存在大量的结构缺陷,杂质的存在破坏了石墨烯的电学结构,石墨烯的还原不完全	改变基底常规石墨烯研究。通常是多层石墨烯,制备方法决定了其存在结构缺陷,尺寸为 50~150 nm	[29, 40-42]