

DOI: 10.13208/j.electrochem.150715

Artical ID:1006-3471(2015)06-0560-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(6): 560-565

Http://electrochem.xmu.edu.cn

高氯酸根阴离子在 HOPG 中嵌入行为的 EC-STM 研究

胡晓艳, ALIWOWE Alice, 颜佳伟, 毛秉伟*

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学扫描隧道显微镜(EC-STM)和循环伏安(CV)技术对高氯酸根阴离子 ClO_4^- 在高序热解石墨(HOPG)中的电化学嵌入行为进行了研究. 通过观察嵌入前后石墨台阶处高度的变化, 比较了不同高度的台阶对嵌入的影响, 讨论了 ClO_4^- 离子嵌入石墨的可行性、可逆性和嵌入速率. 研究表明, 3 层以上的台阶位才有可能观察到由四阶和三阶嵌入引起的台阶高度变化, 4~8 个原子层高度的石墨台阶可以实现 ClO_4^- 在台阶处较为可逆的四阶嵌入, 但 1~2 层台阶处无法观察到嵌入引起的台阶高度变化, 嵌入反应通常会伴随台阶的剥离和脱落现象. 四阶的嵌入反应较三阶可逆, 二阶和一阶时, 嵌入所需反应电势较高, 此时氧化反应较为剧烈, 嵌入反应被掩盖, 很难观察到台阶高度的变化, 更多的形貌变化是台面和台阶处不可逆的损坏如剥落、断层、黑坑等.

关键词: 石墨层间化合物; 高氯酸; 阴离子嵌入; 电化学扫描隧道显微镜

中图分类号: O646

文献标识码: A

石墨层与层之间结合的范德华力远弱于层面上的结合力, 在层间易于插入原子、分子、离子等物种, 形成石墨层间化合物(Graphite Intercalation Compounds, GICs). GICs 具有超导、储氢、高导电率、导热、导磁等优异性能, 从而引起了各国科学家的强烈兴趣. 电化学法制备 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HNO_3 等强酸性石墨层间化合物已成功用于工业生产^[1]. 评估 GICs 潜在的应用前景时, 嵌入和脱出机制中的电化学过程是一个基本的问题. 电化学扫描隧道显微镜(EC-STM)能够在电势控制下原位表征石墨电极的表面状态, 且能够在纳米尺度探测石墨台阶处高度的改变和局域的电子性质^[2].

已有报道阐述了石墨在水溶液中的电化行为^[3]. Beck 指出, 在较低的酸浓度 ($2 \sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下高氯酸是一种良好的嵌入物种^[4]. Alsmeyer 和 McCreery 采用 Raman 技术研究了水溶液体系中嵌入和氧化的关系, 提出了 GICs 首先形成, 碳随后被氧化形成石墨氧化物的模型, 并指出嵌入过程本身不会引起石墨晶格的损坏, 石墨表面不可逆的变化是由于伴随着嵌入反应进行和随后发生的氧化过程造成的^[5]. 通过水溶液体系中氧化初期对石

墨表面形貌的观察和对气泡形成与阴离子嵌入关系的研究以及较高电势下对石墨表面形成气泡的 STM 研究^[6-8], 进一步证明了初始嵌入、随后氧化的机制. Allia 等用原位原子力显微镜(AFM)研究了 ClO_4^- 和 HSO_4^- 在嵌入过程中台阶处高度的变化, 提出了嵌入过程首先从石墨表面进行, 然后逐渐进入内部的机制, 并且观察到较高电势下由于伴随着剧烈进行的氧化反应而造成的石墨表面形貌显著的不可逆变化^[9]. 同时, 他们通过对四阶(阶数表示相邻两插层剂之间的石墨层数) ClO_4^- -GIC 嵌入和脱出过程的研究, 清楚地展现了 HOPG 在反应过程中的形貌变化^[10]. Singh 和 Zeng 等用原位 AFM 研究了离子液体的阴离子 HSO_4^- 和 $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ 在 HOPG 中的嵌入行为, 认为离子尺寸的大小会影响阴离子在石墨中嵌入的可行性^[11].

本文采用 EC-STM 结合 CV 技术研究了 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 在 HOPG 中的嵌入行为, 进一步阐明水溶液体系中阴离子嵌入石墨的机制. 通过观察 HOPG 上台阶层数较少处(8 层以内)反应前后的台阶高度变化情况, 比较不同高度的台阶对嵌入的影响, 并对阴离子嵌入石墨的可行性、可逆性

和嵌入速率进行了考察. 研究工作为进一步选取层数适宜的石墨烯从而研究阴离子的嵌入机制提供了依据, 也为以石墨烯作为电极材料设计新型离子嵌入型电池提供了可能.

1 实验

循环伏安实验在 CHI 814a 电化学工作站 (上海辰华) 上进行. HOPG (ZYB 级别, 上海纳腾仪器有限公司) 用胶带剥离, 形成平整的表面, 其四周用 AB 胶封住作为工作电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 对电极为铂片.

EC-STM 实验在 Nanoscope IIIa 型扫描隧道显微镜 (美国 Veeco 公司) 上进行. 所用针尖为 Pt-Ir 丝, 由机械剪切法制得, 并用聚甲基苯乙烯进行绝缘包封以减少法拉第电流. 电解液为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸 (70% 的高氯酸用超纯水稀释, Fluka 公司), 参比电极和对电极为铂丝. EC-STM 实验中施加电势前, 铂丝在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中浸泡 2 h 使其稳定, 实验后对铂丝电势进行校正, 铂丝相对饱和甘汞电极的电势在 $0.55 \sim 0.60 \text{ V}$. 文中电势均相对于 SCE, 所有的实验都在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安实验

图 1 为 HOPG 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率时, 在 $0.5 \sim 1.9 \text{ V}$ 的扫描范围内首周的循环伏安图. 由图 1 可知, 阳极电流从 1.3 V 时开始缓慢增加, 1.5 V 时急剧增大, $1.5 \sim 1.7 \text{ V}$ 区间内可以辨别出 ClO_4^- 嵌入 HOPG 中形成的不同阶 GICs 的过程, 如图依次标示为四阶 (IV)、三阶 (III)、二阶 (II) 的 ClO_4^- -GICs. 还原峰对应为 ClO_4^- 从石墨中的脱出反应. 一阶嵌入所需的反应电势较高, 此时氧化反应剧烈, 因此在 CV 中很难识别. 从图 1 中可见, 在小于 0.20 V 的范围内, 完成了几个不同阶的转换. 其中, 较低电势范围内的嵌入反应近似可逆, 推测为阴离子和溶剂分子共嵌入石墨中, 主要反应为 $[\text{C}_x] + [\text{A}] + y(\text{solv}) = [\text{C}_x^+ \text{A}^-(\text{solv})_y] + \text{e}^{[9]}$. 在较高的电势下, 反应的可逆性下降, 氧化反应加剧, 并伴随着石墨氧化物的形成、二氧化碳的生成和水的分解等副反应发生. 由此, ClO_4^- 在 HOPG 中的嵌入反应是一个近可逆的过程.

2.2 EC-STM 实验

1) $4 \sim 8$ 个原子层高度石墨台阶的嵌入行为

当台阶处原子层数为 $4 \sim 8$ 层时, 可以观察到四阶和三阶嵌入反应引起的台阶高度变化, 返回到未反应电势时, 台阶高度可以复原, 嵌入呈现一

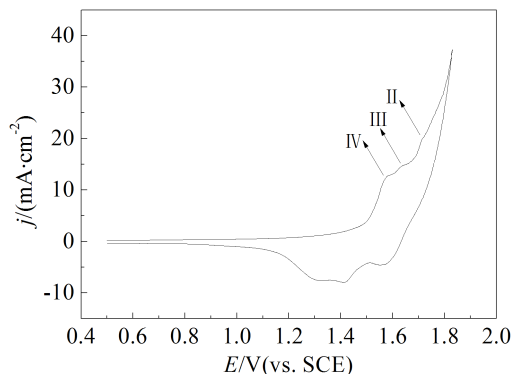


图 1 HOPG 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中的循环伏安图 扫速: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围: $0.5 \sim 1.9 \text{ V}$

Fig. 1 Cyclic voltammogram of HOPG electrode in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 from 0.5 to 1.9 V Scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

定的可逆性, 四阶相对三阶嵌入可逆性较好.

图 2 为 HOPG 在 HClO_4 中 $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ 范围的 EC-STM 图及 a 和 b 处台阶对应的高度分布图. 每个电势下反应 4 分钟后开始记图. 图 2A 中有两种台阶: a 处台阶高度约 2.09 nm (6 个原子层高度, 石墨 1 个原子层高度为 $0.335 \text{ nm}^{[12]}$), b 处约 2.61 nm (8 个原子层高度), 右图为图 2A 中嵌入反应前石墨 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ 的原子分辨图. 电势从 0.60 V 逐渐递增, 增至 1.42 V , 4 分钟后图 2B 中所示 a 处 6 层的高度增加至 2.46 nm , b 处 8 层增加至 3.41 nm , 为 ClO_4^- 在 HOPG 台阶处四阶的嵌入 (ClO_4^- 嵌入后会使石墨原子层高度增大至 $0.795 \text{ nm}^{[13]}$); 6 层处有一层中嵌入了阴离子, 8 层处有两层中嵌入了阴离子. 此时将电势还原至 1.18 V , 4 分钟后图 2C 中所示 b 处高度为 2.71 nm , 还原至图 2A 中反应前的高度, a 处为 2.43 nm , 高度并未还原, 可能是因为脱出过程并未进行完全, 说明嵌入在 8 层中的 ClO_4^- 较 6 层中的更易脱出. 值得指出的是, 当提高电极电势至可发生阴离子嵌入反应时, 阳极电流瞬间增大, 此后保持相对不变, 而当电极电势逆转使发生阴离子脱出反应时, 电流瞬间转变为很大的还原电流, 然后逐渐减小, 说明脱出过程可能比嵌入过程更为迅速. 若将电极电势再回到 1.42 V , 图 2D 中 a 处为 2.51 nm , b 处增至 3.48 nm , 与第一次嵌入后的高度十分接近, 但石墨表面形貌并无太大变化, 说明四阶反应具有较好的可逆性. 继续提高电势至 1.60 V , 图 2E 中 a 处增至 3.10 nm , 可视为 ClO_4^- 的三阶嵌入, b 处为 3.53 nm , 高度无太大变化 (8 层台阶在三阶嵌入时可以嵌入二层, 也可以嵌入三层, 此时应只嵌入了

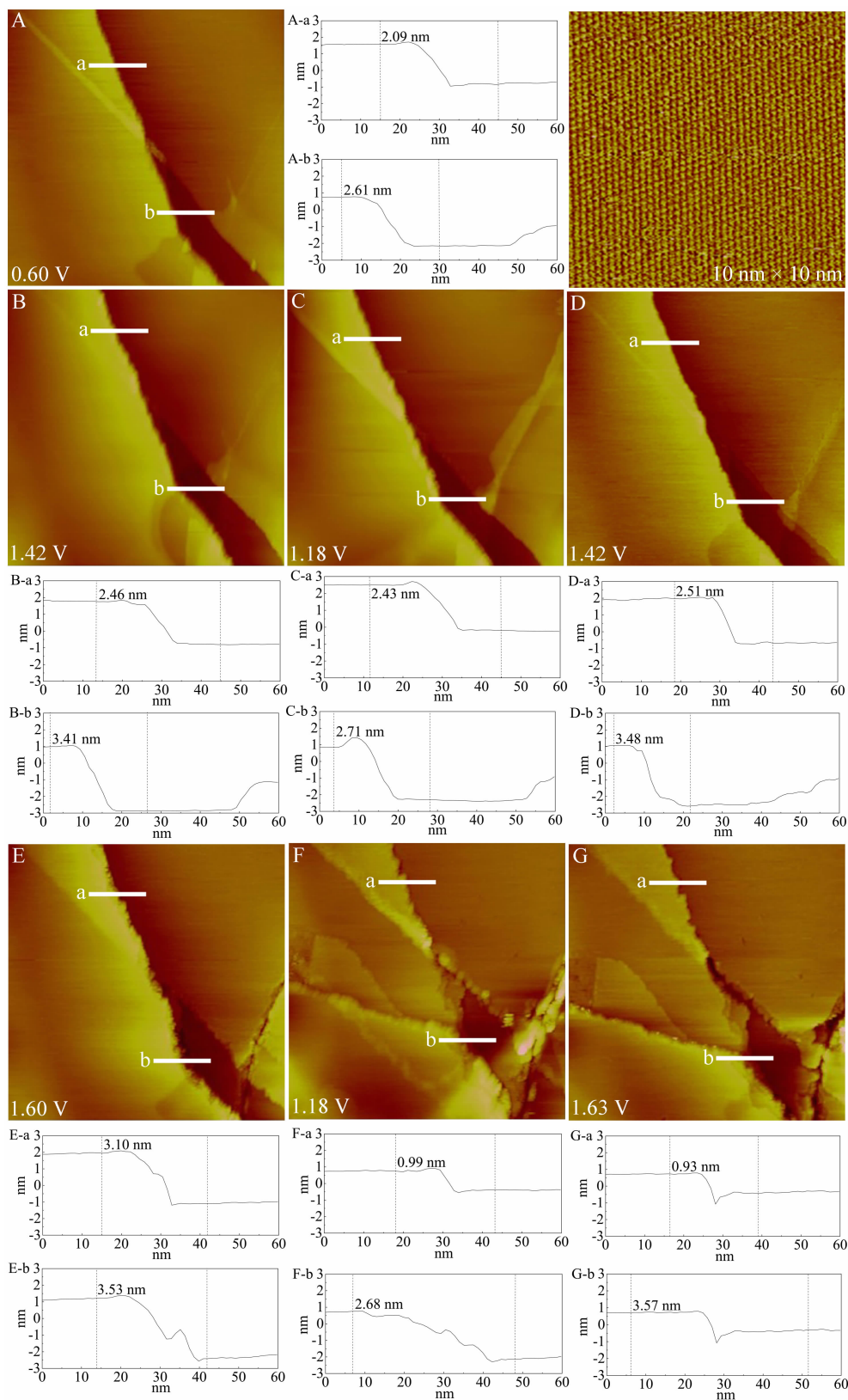


图 2 HOPG 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中不同电势下的 EC-STM 和台阶高度图

扫描范围: $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$; 图中剖面图 a、b 处在对应电势下的台阶高度图

Fig. 2 *In situ* STM images at different potentials and the corresponding height profiles of HOPG in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

Scan size: $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$

二层的 ClO_4^-), 同时石墨面上出现了明显的裂缝, 可能是由于高氯酸根离子和溶剂共嵌入产生的应力所致. 再将电势返回至 1.18 V, 图 2F 中台阶处发生剥落致使 a 处高度减小至 0.99 nm, 还有部分石墨片的卷曲, b 处高度又复原至 2.68 nm, 说明三阶嵌入反应也具有一定的可逆性, 但由于嵌入电势较四阶高, 氧化反应效应也同时加剧, 可逆程度不如四阶好. 继续增加电势至 1.63 V, 图 2G 中 b 处由于三阶嵌入又变成了 3.57 nm, 石墨面上裂缝进一步增大, 同时台面上有小黑洞, 可能是由于氧化副反应生成的气体造成的石墨层破裂, 石墨面发生了不可逆的损坏. 整个反应过程中, 并没有观察到二阶和一阶嵌入引起的台阶高度变化, 可能是由于其对应的反应所需电势较高, 氧化反应程度剧烈, 嵌入反应被掩盖. EC-STM 台阶高度变化对应的不同阶的嵌入电势和 CV 曲线上显示的反应电势具有一致性.

2) 3 个原子层高度石墨台阶的嵌入行为

当台阶处原子层数减小为 3 层时, 嵌入时易观察到石墨台阶的剥落, 同时也能观察到三阶嵌入引起的台阶高度增加, 返回到未反应电势时, 台阶高度会还原到之前状态, 嵌入反应具有一定的可逆性, 但由于氧化造成的石墨台面的破坏无法

恢复.

图 3A 中 0.60 V 下 a 处台阶高度约为 0.98 nm (3 个原子层高度). 图 3B 中 1.40 V 下可以看到图像中间台阶处剥落掉一块, 如图中箭头所示. 图 3C 中电势提高至 1.58 V 时, 图像上方出现卷曲的石墨片, 台阶边缘也变得粗糙, a 处标示的台阶高度增至 1.40 nm, 说明在 1.58 V 发生了三阶嵌入, 和 CV 具有一致性. 将电势降至 1.20 V 后, 图 3D 中虽然高度恢复至 0.95 nm 左右, 但台阶处发生了大量剥落. 随后将电势再次提高到 1.58 V, 图 3E 中 a 处台阶已完全剥落, 图 3D 和 3E 中石墨形貌的剧烈变化说明嵌入和脱出过程都具有较为复杂的电化学机制. 图 3F 中电势增至 1.60 V 时, 石墨台面大量剥离, 并出现小黑坑出现. 实验同时还发现, 反应过程中有些 3 层台阶无法观察到嵌入引起的高度变化, 取而代之的是台阶处的层层剥落现象. 总之, 三阶嵌入过程的可逆性不如四阶嵌入过程.

3) 1 ~ 2 个原子层高度石墨台阶的嵌入行为

对于 1 ~ 2 层的石墨台阶, 实验中无法观察到由于阴离子嵌入引起的台阶高度变化, 但大多会观察到台阶边缘变得毛糙, 并出现台阶的剥落和断裂现象.

图 4A 中从左至右的 3 个台阶分别具有两层、

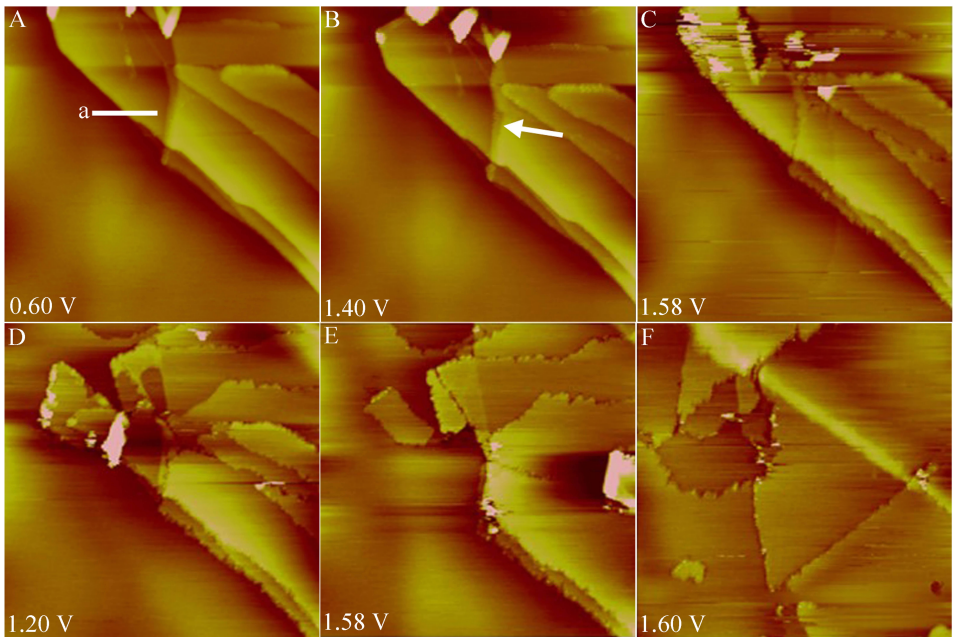


图 3 HOPG 在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 中不同电势下的 EC-STM 图

扫描范围: $300\text{ nm}\times 300\text{ nm}$

Fig. 3 *In situ* STM images of HOPG in $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ at different potentials

Scan size: $300\text{ nm}\times 300\text{ nm}$

一层和一层的石墨原子层高度,0.60 V 时两层台阶处已有吸附导致的隆起的“白斑状”物质. 电势增至 1.40 V,4 分钟后图 4B 中两层台阶处的隆起逐渐降低,而两个一层台阶处开始有物质吸附,如图中圆圈所示. 电势增至 1.50 V,4 分钟后图 4C 中两个一层台阶处发生明显剥离;1.50 V 又停留了 4 分钟,图 4D 中 3 个台阶处都发生了严重的剥落. 图 4E 和 4F 为图 4B 圆圈标注中隆起的“白斑状”物质的原子分辨图,可以看出吸附物质具有和石墨不同的原子排列结构. 多次重复实验表明,这些“白斑状”吸附物质通常会在 CV 上显示的嵌入反应发生电势之前出现在台阶的边缘,大部分高度在 0.45 nm 左右,且这些物质出现的位置在后续反应中易成为石墨剥离发生的位点. 从嵌入反应发生的电势处返回至反应前电势时,台阶处会瞬间聚集大量隆起的“白斑状”物质,由此推断这些物质很可能就是吸附的 ClO_4^- 离子.

以上 EC-STM 的研究结果表明,在 HClO_4 水溶液中,阴离子 ClO_4^- 在 HOPG 电极上可以较为可逆地实现四阶和三阶的嵌入,嵌入反应会使石墨

台阶的高度明显增高,并且对石墨结构的破坏较小,而在 H_2SO_4 水溶液中, HSO_4^- 嵌入需要更高的电位,AFM 只能观察到四阶嵌入引起的石墨台阶高度增高,其它阶反应时,剧烈的氧化反应会对石墨结构产生较为严重的破坏^[9]. 其它水溶液体系如 HNO_3 水溶液和 H_3PO_4 水溶液等,阴离子 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的嵌入则需要比 HSO_4^- 和 ClO_4^- 更高的反应电位,而且主要是发生氧化反应^[9]. 相比之下, HClO_4 嵌入反应的可逆性程度较高,是水溶液体系中一种比较好的嵌入物种.

3 结 论

运用 EC-STM 结合 CV 的方法,通过观察 HClO_4 在 HOPG 电极上反应时 HOPG 台阶高度的变化,研究了不同高度的石墨台阶对嵌入反应行为的影响,并讨论了反应的可逆性和嵌入程度. 研究结果表明,仅当 HOPG 台阶高度为 3~8 层时,才有可能观察到 ClO_4^- 四阶和三阶嵌入引起的台阶高度变化,而当将电势返回至反应前的电势时,台阶高度又会复原,说明嵌入反应呈现一定的可逆性,其中四阶嵌入较三阶更为可逆. 二阶和一阶

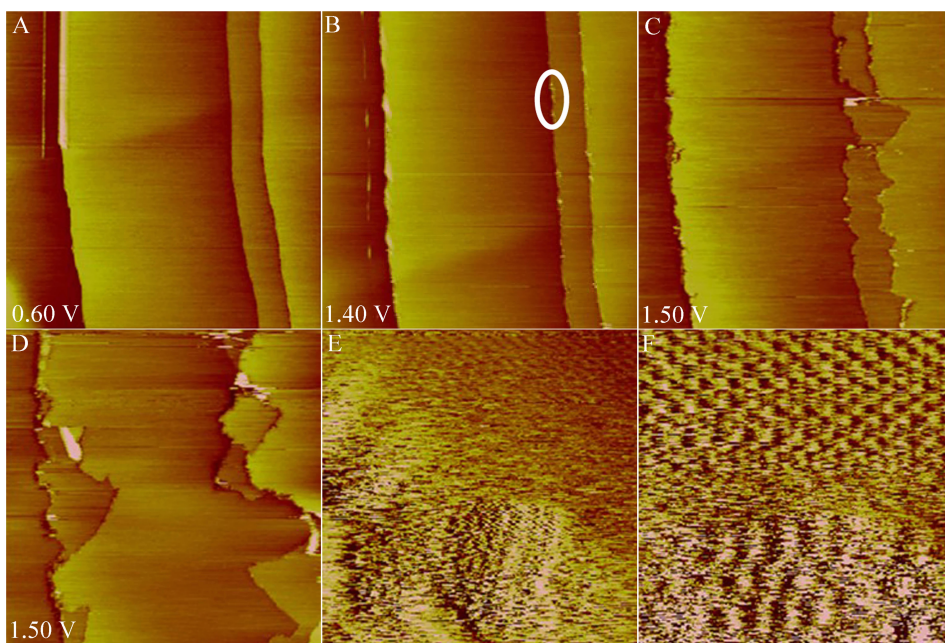


图 4 HOPG 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中不同电势下的 EC-STM 图

A. 0.60 V; B. 1.40 V; C. 1.50 V for 4 minutes; D. 1.50 V for 8 minutes; E、F 分别为 B 中标示的隆起的“白斑状”物质的原子分辨图

扫描范围: $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ (A、B、C、D); $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ (E); $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ (F)

Fig. 4 *In situ* STM images of HOPG in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ at different potentials

A. 0.60 V; B. 1.40 V; C. 1.50 V for 4 minutes; D. 1.50 V for 8 minutes; E and F are enlarged images of the white dots in B

Scan size: $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ (A, B, C and D); $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ (E); $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ (F)

嵌入反应由于所需反应电势较高, HOPG 表面发生较为剧烈的氧化反应掩盖嵌入反应, 因此更多地观察到 HOPG 台面和台阶处不可逆的损坏, 包括剥落、断层和黑坑等形貌。此外, 在 HOPG 的 3 层台阶处, 有时会发生 HOPG 台面的层层剥离而不是阴离子的嵌入。最后, 在 HOPG 的 1~2 层台阶处, 在电势施加过程中, 通常会出现台阶剥离和脱落现象, 无法观察到高度的变化。嵌入和脱出过程具有较为复杂的电化学机制, 脱出过程可能比嵌入过程更为迅速。反应过程中, 台阶处会出现隆起的“白斑状”物质, 可能是 ClO_4^- 因无法快速嵌入石墨层中而在台阶处聚集所致。进一步的工作可选取层数适宜的石墨烯研究阴离子的电化学嵌入机制。同时, 研究工作也为以石墨烯作为电极材料设计新型离子嵌入电池提供了可能。

致谢: 作者衷心感谢田昭武先生对本工作的选题所给予的指导。

参考文献(References):

- [1] Noel M, Santhanam R. Electrochemistry of graphite intercalation compounds[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 72 (1): 53-65.
- [2] Wisendanger R, Guentherodt H J. Scanning tunneling microscopy II[M]. Berlin: Springer-verlag, 1992: 308.
- [3] Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and physicochemical properties[M]. New York: Wiley, 1988: 560.
- [4] Beck F, Junge H, Krohn H. Graphite intercalation compounds as positive electrodes in galvanic cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1981, 26(7): 799-809.
- [5] Alsmeyer D C, McCreery R L. *In situ* Raman monitoring of electrochemical graphite intercalation and lattice damage in mild aqueous acids[J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(14): 1528-1533.
- [6] Goss C A, Brumfield J C, Irene E A, et al. Imaging the incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic-graphite [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65 (10): 1378-1389.
- [7] Hathcock K W, Brumfield J C, Goss C A, et al. Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite-correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(13): 2201-2206.
- [8] Zhang B L, Wang E K, et al. Effects of anodic oxidation on the surface structure of highly oriented pyrolytic graphite revealed by *in situ* electrochemical scanning tunnelling microscopy in H_2SO_4 solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(16): 2627-2733.
- [9] Allia D, Kötz R, Hass O, et al. *In situ* AFM study of interlayer spacing during anion intercalation into HOPG in aqueous electrolyte[J]. *Langmuir*, 1999, 15(24): 8483-8489.
- [10] Allia D, Häring P, Hass O, et al. Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy[J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1(1): 5-9.
- [11] Singh P R, Zeng X Q. Size-dependent intercalation of ions into highly oriented pyrolytic graphite in ionic liquids: An electrochemical atomic force microscopy study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(35): 17429-17439.
- [12] Pierson H O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes[M]. Park Ridge: Noyes Publications, 1993: 1-10.
- [13] Aronson S, Lemont S, Weiner J. Determination of the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{SO}_4^-$ and $\text{HClO}_4\text{:ClO}_4^-$ ratios in graphite lamellar compounds[J]. *Inorganic Chemistry*, 1971, 10(6): 1296-1298.

Intercalation of ClO_4^- into HOPG Investigated by EC-STM

HU Xiao-yan, ALIWOWE Alice, YAN Jia-wei, MAO Bing-wei*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The electrochemical intercalation and surface morphology of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) electrode in $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ were studied by *in situ* scanning tunneling microscopy (STM) and cyclic voltammetry (CV). Based on the step-height changes observed before and after the intercalation, the effects of different step sites on intercalation are compared. The feasibility, reversibility and speed of intercalation are discussed. The intercalation of ClO_4^- into HOPG can be divided into three types depending on the number of graphite layers at the step site: When the layers of graphite are more than three, the intercalation becomes feasible; when the layers of graphite are four to eight, the intercalation can take place reversibly; however, when the graphite layers are one or two only, the intercalation cannot be observed because of the required high potential at which drastic oxidation reaction occurs concurrently. Exfoliation and etching of HOPG are the main morphological changes in this situation.

Key words: graphite intercalation compound; HClO_4 ; anion intercalation; electrochemical scanning tunneling microscopy