

定向制备不同尺寸的 3D 掺氮石墨烯及其表征

李子庆*, 赫文秀, 张永强, 刘斌, 蒋梦

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古包头 014010)

摘要:利用改进的 Hummers 方法经冷冻干燥制备氧化石墨(GO),通过温和磁力搅拌、普通超声和大功率超声 3 种剥离方式,经一步水热法合成了 3D 掺氮石墨烯。通过 FT-IR、XRD、FESEM、EDS、Raman、XPS、TGA、AFM 对样品的微观形貌和结构进行表征。结果表明,通过不同的剥离方式可以得到不同形貌、不同尺寸、不同厚度、不同掺氮含量的掺氮石墨烯。温和磁力搅拌不会对片层结构有较大破坏,可制备微米级大尺寸掺氮石墨烯,厚度约为 1.1 nm。在普通超声下,掺氮石墨烯片层开始产生孔状结构,厚度约为 0.8 nm。在大功率超声波的空化效应作用下,片层剥离程度较普通超声更为明显,更易形成较小尺寸的 3D 多孔网络结构,厚度约为 0.6 nm。

关键词:氧化石墨;磁力搅拌;超声剥离;不同尺寸;掺氮石墨烯

中图分类号:TQ127.1+6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0110-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.026

Directional preparation and characterization of 3D nitrogen-doped graphene with different sizes

LI Zi-qing*, HE Wen-xiu, ZHANG Yong-qiang, LIU Bin, JIANG Meng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The modified Hummers method is used to prepare graphite oxide (GO) by freeze drying. 3D nitrogen-doped graphene is synthesized from GO by one-step hydrothermal method and through three stripping methods including mild magnetic stirring, common ultrasonic and high power ultrasonic, respectively. The microstructure and morphology of the as-produced graphene are characterized by FT-IR, XRD, FESEM, EDS, Raman, XPS, TGA and AFM. The results show that different stripping methods can lead to nitrogen doped graphene with different morphologies, sizes, thicknesses and nitrogen contents. Mild magnetic stirring method will not cause great damages to the lamellar structure but can be used to prepare micron size nitrogen doped graphene with a thickness of about 1.1 nm. By using common ultrasonic stripping method, the lamellar of prepared nitrogen-doped graphene sheet begins to generate pore structure, and its thickness is around 0.8 nm. Under the cavitation effect of high power ultrasound, the stripping degree of lamellar is more obvious than under common ultrasound, and it is easier to form smaller size of 3D porous network structure, the lamellar thickness is about 0.6 nm.

Key words: graphite oxide; magnetic stirring; ultrasonic stripping; different sizes; nitrogen-doped graphene

石墨烯是碳原子紧密堆积成蜂窝状晶格结构的一种新型碳材料,具有极好的理化性能^[1]。目前石墨烯材料在电化学装置、光电器件、能源、环保等领域显示出广阔的应用前景^[2-4]。但实际应用中,由于范德华力的作用,石墨烯容易团聚和再堆叠^[5],限制了石墨烯材料的进一步应用。通过化学掺杂能够有效地调节电子结构,优化石墨烯多方面的性能,原子掺杂(如硼、硫、磷和氮掺杂)可显著改变碳材料的元素构成,改善其表面活性^[6-8]。在众多杂原子中,氮原子与碳原子半径接近,使其更容易替换石墨烯晶格中的碳原子,形成氮掺杂石墨烯^[9]。因此,对于氮掺杂石墨烯的制备及其性能研究一直是

近年来石墨烯研究的热点。

不同尺寸的掺氮石墨烯具有不同的应用^[10-11]。总的来说,初始石墨尺寸、氧化剂用量及氧化石墨的溶解剥离过程是影响掺氮石墨烯尺寸的 3 个主要因素^[12-17]。氧化石墨的处理过程对后续掺氮石墨烯的尺寸有较大的影响。通常氧化石墨可通过磁搅拌或者超声使其溶解剥离成单层石墨烯^[18-20]。超声可使氧化石墨快速溶解剥离,片层结构较容易被破坏,使制得的产物尺寸较小且褶皱较多;磁力搅拌方法较温和,不会对片层结构有较大破坏,可制备大尺寸产物^[21]。所以可采用不同的剥离方法来制备不同尺寸的掺氮石墨烯,但目前还未见通过不同剥离

收稿日期:2017-07-26

基金项目:内蒙古自然科学基金(2015MS0208);内蒙古自治区高等学校青年科技英才计划-青年科技领军人才 A 类项目(NJYT-14-A08);包头市科技计划项目(2015C2004-1,2016-4)

作者简介:李子庆(1992-),男,硕士研究生,从事石墨烯改性材料的研究,通讯联系人,2470610971@qq.com。

方式改变掺氮石墨烯尺寸的相关实验研究。笔者通过磁力搅拌、普通超声和大功率超声3种剥离方式成功制备出不同尺寸的掺氮石墨烯,并对其形貌结构进行了多种表征分析。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

石墨粉(325目,碳质量分数为99.95%),阿拉丁试剂生产;浓硫酸(质量分数为98%)、双氧水(质量分数30%)、高锰酸钾、硝酸钠、盐酸(质量分数5%)、尿素、氢氧化钾等均为分析纯;实验用水均为去离子水($>10\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

HWCL-1型集热式恒温磁力搅拌浴,郑州长城科工贸有限公司生产;WGL-230B型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司生产;KQ-600KDE型高功率数控超声波清洗器;HC-2062型高速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司生产;KH-20型水热反应釜,济南恒化科技有限公司生产;SCIENTZ-10N型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司生产。

1.2 GO的制备

在冰水浴的控制下,将0.5 g硝酸钠缓慢加至45 mL浓硫酸中混合均匀,在搅拌下缓慢加入1 g石墨粉,保持30 min;待其溶解后,缓慢加入5 g KMnO_4 ,使温度维持在 5°C 以下,保持2 h;然后将其转移至 35°C 恒温水浴锅中反应2 h。逐步加入46 mL去离子水,温度上升至 95°C ,保持反应15 min后进一步加入140 mL去离子水,温度控制在 60°C ,并加入5 mL H_2O_2 (质量分数为30%),保持2 h。产物用5%的HCl水溶液反复抽滤,然后通过高速离心洗涤至溶液pH为6~7左右,最后通过冷冻干燥得到固体氧化石墨(GO)。

1.3 水热法制备掺氮石墨烯

分别取3组上述GO 200 mg,加入到200 mL去离子水中,第1组通过温和磁力搅拌4 h,得到质量浓度约为1 mg/mL的GO分散液;第2组经磁力搅拌2 h,普通超声(200 W)2 h;第3组经磁力搅拌2 h,大功率超声(600 W)2 h。按 $m(\text{GO}):m(\text{尿素})$ 为1:30分别加入尿素,磁力搅拌30 min后,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,在 180°C 下反应5 h后自然冷却,通过抽滤得到黑色固体,多次离心洗涤后冷冻干燥,并将产物标记为NGX,其中NG为掺氮石墨烯, $X=1,2,3$ 依次代表上述3组实验,经过洗涤、冷冻干燥后得到掺氮石墨烯

(NG)。

1.4 样品表征

利用RX-1型傅里叶变换红外光谱(FI-IR)仪定性分析样品所含的官能团,取适量样品进行KBr压片,样品扫描范围为 $4\,000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 。利用德国Bruker公司生产的D8 ADVANCE型粉末X射线衍射(XRD)仪对样品的微观结构进行分析,分析条件为:Cu $\text{K}\alpha$ 靶($\lambda = 0.154\,18\text{ nm}$),工作电流为300 mA,工作电压为40 kV,扫描范围为 $10\sim 80^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。利用德国Carl Zeiss公司生产的sigma 500 AMCS型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的微观形貌。利用法国Jobin Yvon公司生产的XploRA型激光拉曼光谱仪(Raman)对样品进行测试。利用英国Thermo Scientific公司生产的ESCALAB 250 XI型X射线光电子能谱仪(XPS)定量分析氮含量及掺氮类型。利用德国耐驰仪器制造有限公司生产的STA2500 Regulus型同步热重分析仪(TGA)测试样品的热稳定性,气氛为氮气。利用德国Bruker公司生产的Dimension Icon型原子力显微镜(AFM)分析测试样品的片层厚度。

2 结果与讨论

GO和NGX的FT-IR谱图如图1所示。由图1可以看出, $3\,392\text{ cm}^{-1}$ 处为材料表面吸附水中O—H键产生的伸缩振动吸收峰。GO在 $1\,649$ 、 $1\,403$ 、 $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 处存在较强的吸收峰,分别归因于C=O键的伸缩振动、C—OH键的伸缩振动和C—O键的伸缩振动,而3组NG对应的含氧峰均明显减弱,说明氧化石墨中大部分含氧官能团已被脱除,较好地还原成石墨烯。且在 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,061\text{ cm}^{-1}$ 处明显出现2个新的吸收峰,分别归因于C=N和C—N的吸收峰。证明了GO经过尿素还原掺氮后,被很好地还原成NG,并实现到了氮掺杂。且大功率超声制备的NG3谱图的含氧峰更为平缓,含氮峰较为

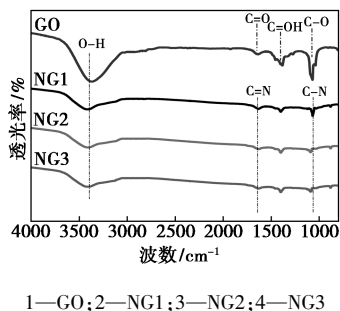
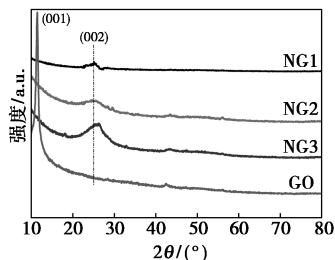


图1 GO和NGX的FT-IR图

明显,说明其更好地被还原,且掺氮程度相对较高。

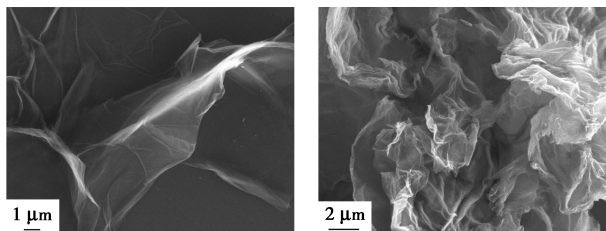
GO 和 NGX 的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,水热掺氮还原后,GO 的(001)衍射峰消失,NG 的特征衍射峰(002)在 25°左右出现,小于石墨的特征衍射峰位置,说明 GO 已经被还原,且层间距较石墨增大,掺氮使 RGO 片层之间呈无序堆叠和均匀分散。而 NG3 对应的衍射峰最明显且宽化,说明大功率超声制备的 NG3 的晶体结构更加明显。



1—NG1;2—NG2;3—NG3;4—GO

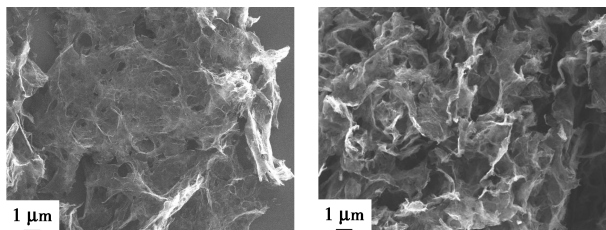
图 2 GO 和 NGX 的 XRD 图谱

GO 和 NGX 的 SEM 图谱如图 3 所示。由图 3 (a)可以看出,氧化石墨烯非常薄,呈透明、无序的薄膜状。经过温和磁力搅拌后水热反应得到的 NG1[如图 3(b)所示],其片层褶皱丰富,呈无序堆叠。经过普通超声后水热制备的 NG2[如图 3(c)所示],其氧化石墨烯大片结构的完整性遭到破坏,片状结构出现了孔状结构。经过大功率超声后水热制备的 NG3[如图 3(d)所示],其片状结构全部转化为多孔网状结构,且在 3D 空间相互交错,多孔网状结构更均匀,呈蜂窝状。这说明磁力搅拌方法较温和,不会对片层结构有较大破坏,可制备完整的大尺寸掺氮石墨烯。而在大功率超声波的空化效应作用



(a)GO 的 SEM 图

(b)NG1 的 SEM 图



(c)NG2 的 SEM 图

(d)NG3 的 SEM 图

图 3 GO 和 NGX 的 SEM 图

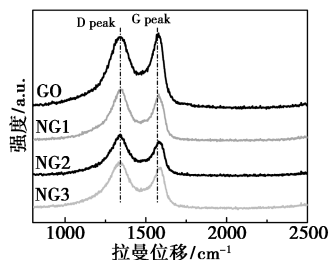
下,局部强烈的压强变化和高温,使片层剥离较普通超声更为明显,更易形成 3D 多孔网络结构。因此,不同尺寸的掺氮石墨烯由于对表面化学、微观结构及电学性能具有重要的影响,具有不同的应用。

GO 和 NGX 的 EDS 定量分析数据如表 1 所示。由表 1 可以看出,NG 的氧的质量分数较 GO 明显下降,氮质量分数因剥离方式不同而不同,经大功率超声后水热制备的 NG3 掺氮质量分数达到 9.05%,相对最高。

表 1 GO 和 NGX 的 EDS 定量分析数据

样品	GO	NG1	NG2	NG3
w(C)/%	64.82	71.76	71.05	71.97
w(O)/%	35.18	20.77	20.31	18.98
w(N)/%	0	7.47	8.64	9.05

GO 和 NGX 的拉曼谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,GO 在 1341 cm⁻¹处出现 1 个较强吸收峰(D 峰),在 1571 cm⁻¹处出现 G 峰,其强度比 I_D/I_G = 0.87,这是由于强氧化作用破坏了石墨碳碳键的完整结构,造成石墨片层间和边缘处的各种缺陷增加。3 组 NG 的 I_D/I_G 分别为 1.06、1.12、1.17,与 GO 相比,I_D/I_G 值都有明显增加。因为还原过程中含氧官能团被脱除引起石墨烯化学键的断裂,氮原子的引入增加了其表面缺陷的产生。其中 NG3 的 I_D/I_G 值最大,这是因为在大功率超声下,GO 发生更深程度的剥离,有利于引入更多的氮原子,产生更多的缺陷位点。



1—GO;2—NG1;3—NG2;4—NG3

图 4 GO 和 NGX 的 Raman 光谱图

GO 和 NG 的 XPS 谱图如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,NG 在 284.4、400.3 eV 和 531.2 eV 处分别出现 C1s、N1s 和 O1s 峰,而 GO 只有 C1s 和 O1s 峰。C1s 峰归属于碳原子 sp² 杂化的 C=C 峰,O1s 峰代表材料表面中的含氧官能团,N1s 表明 NG 中含有掺杂的氮原子。计算各峰面积之比可以算出各 NG 的氮掺杂质量分数,NG 的掺氮质量分数分别为 7.25%、8.42%、9.02%,与 EDS 表征的结果近似。

由图(d)~图(f)可以看出,对NG的N1s峰分别分峰拟合后,氮原子以 pyridinic N (398.2 eV)、pyrrolic N (399.5 eV) 和 graphitic N (400.2 eV) 3种形式掺杂到石墨烯晶格中。从氮元素的分峰数据可以看出,3种氮掺杂形式的相对含量因剥离方式不同也不相同。对于样品 NG3,吡啶氮占的比重最小,石墨氮质量分数相对最高,达到了 43.24%。不同氮类型的质量分数根据剥离方式不同而存在明显的差异。

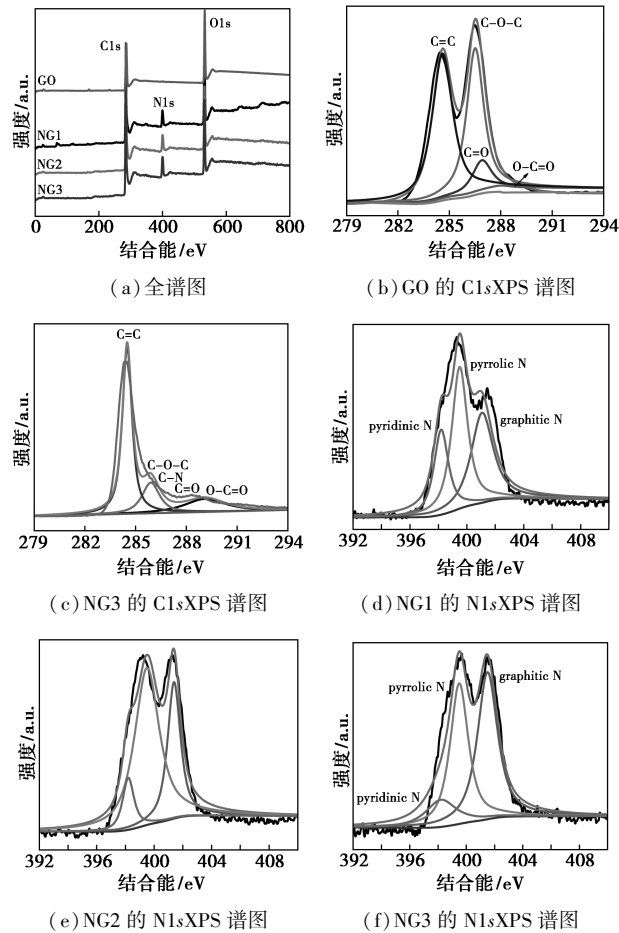
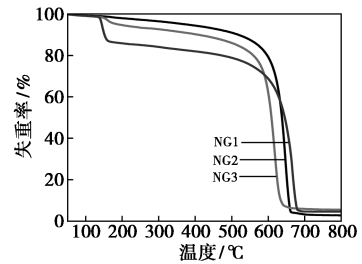


图5 GO和NG的XPS谱图

NG的TGA曲线如图6所示。由图6可以看出,第1阶段:100~200℃时发生失重的主要是NG3,可归因于大功率超声空化效应下,材料表面更易吸附水,掺氮石墨烯晶格中更易结晶水,这些水的脱去,失重比例为12%。第2阶段:500~650℃时的失重是材料中的C、H、N等元素转变为对应的气态氧化物从体系中逸出,失重比例达95%。因此,不同剥离方式得到的NG在500℃下热解稳定,结合XPS分析发现,随着掺氮质量分数的增大,样品NG的碳化速度加快,提前达到碳化稳定状态。这是氮原子取代部分碳原子后,促使最外层的石墨烯结构

被破坏,使掺氮石墨烯表面缺陷位增加,掺氮质量分数越大,其产生的活性位点越多,降低了其热稳定性。



1—NG1;2—NG2;3—NG3

图6 NG的TGA曲线

GO和NG的AFM照片和对应的高度图如图7

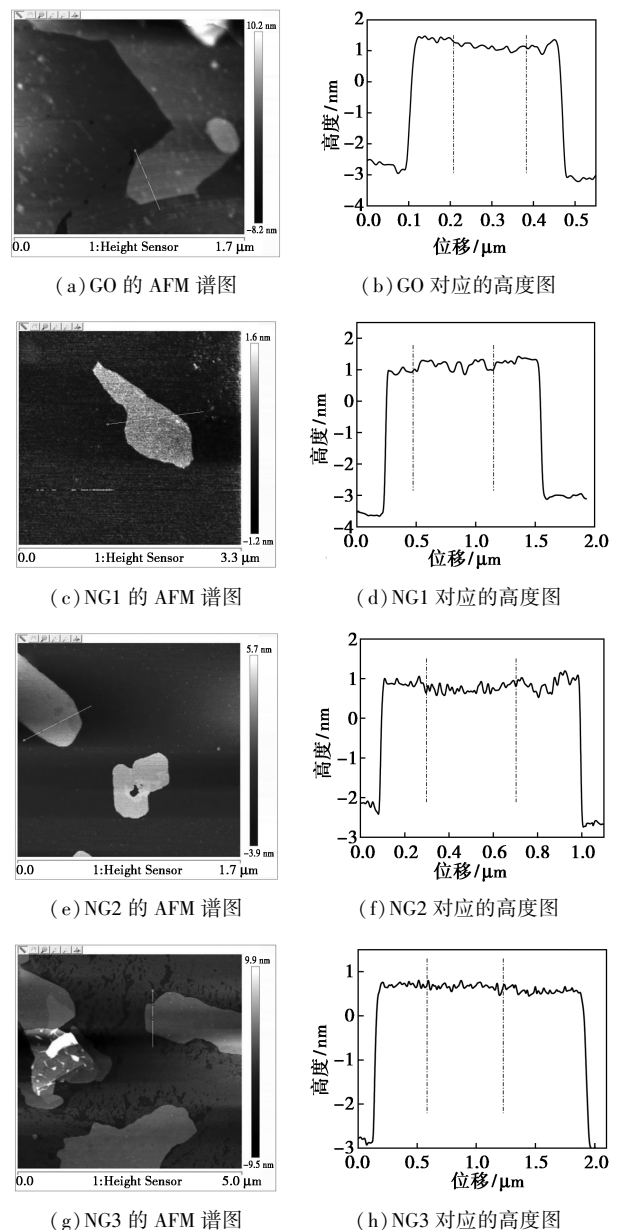


图7 GO和NG的原子力显微镜图和高度图

所示。由图 7(a)可以看出,GO 的厚度约为 1.2 nm,且保持着较大的片径。由图 7(c)、图 7(e)、图 7(g)可以看出,通过不同剥离水热反应后,各 NG1、NG2、NG3 的厚度分别为 1.1、0.8、0.6 nm,说明温和磁力搅拌不会产生大的破坏,NG 片层仍保持着较厚尺寸,而大功率超声使 NG 剥离更为彻底,有利于制备较薄的单层 NG。由图 7(d)、图 7(f)、图 7(h)可以看出,由于 NG 独特的三维多孔结构,且边缘趋于褶皱化,具有物质微观状态下固有的粗糙性,所以,NG 的高度图皆为非平滑直线,具有一定的起伏。

3 结论

(1)通过温和磁力搅拌、普通超声和大功率超声 3 种剥离方式,以尿素为掺氮剂和还原剂,采用水热法得到了不同形貌、不同尺寸、不同厚度、不同掺氮质量分数的 3D 掺氮石墨烯,掺氮质量分数分别为 7.25%、8.42%、9.02%,掺氮质量分数越大,产生的缺陷位点越多,其热稳定性越差。

(2)温和磁力搅拌不会对掺氮石墨烯片层结构有较大破坏,可制备完整的微米级大尺寸掺氮石墨烯,厚度约为 1.1 nm,在普通超声下,掺氮石墨烯片层开始产生孔状结构,厚度约为 0.8 nm,在大功率超声波的空化效应作用下,片层剥离较普通超声更为明显,更易形成 3D 多孔网络结构,厚度为 0.6 nm。不同尺寸的掺氮石墨烯对其性能具有重要的影响,可应用于不同研究领域。

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(5296): 666-669.

[2] Fang Y, L Y Y, Che R, *et al.* Two-dimensional mesoporous carbon nanosheets and their derived graphene nanosheets: Synthesis and efficient lithium ion storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1524-1530.

[3] Perreault F, Fonseca De Faria A, Elimelech M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861-5896.

[4] Xu C, Zhu J L, Yuan R S, *et al.* More effective use of graphene in photocatalysis by conformal attachment of small sheets to TiO₂ spheres[J]. *Carbon*, 2016, 96: 394-402.

[5] Jeon K J, Lee Z, Pollak E, *et al.* Fluoro graphene: A wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 1042-1046.

[6] Chen W, Yan L, Bangal P R. Chemical reduction of graphene oxide

to graphene by sulfur-containing compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(47): 19885-19890.

[7] Shen X, Jiang L, Ji Z, *et al.* Stable aqueous dispersions of graphene prepared with hexamethylenetetramine as a reductant[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(2): 493-497.

[8] Zhao L, He R, Rim K T, *et al.* Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene [J]. *Science*, 2011, 333(6045): 999-1003.

[9] Reddy A L M, Srivastava A, Gowda S R, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6337-6342.

[10] Zhang T Y, Zhang D. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2011, 34(1): 25-28.

[11] Wei D, Liu Y. Controllable synthesis of graphene and its application [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(30): 3225-3241.

[12] Zhao J, Pei S, Ren W, *et al.* Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5245-5252.

[13] Wu Z S, Ren W, Gao L, *et al.* Efficient synthesis of graphene nanoribbons sonochemically cut from graphene sheets [J]. *Nano Research*, 2010, 3(1): 16-22.

[14] He M, Jung J, Qiu F, *et al.* Graphene-based transparent flexible electrodes for polymer solar cells[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(46): 24254-24264.

[15] Cote L J, Franklin K, Jiaying H. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(3): 1043-1049.

[16] Hou Y, Wen Z H, Cui S M, *et al.* An advanced nitrogen-doped graphene/cobalt-embedded porous carbon polyhedron hybrid for efficient catalysis of oxygen reduction and water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(6): 872-882.

[17] Qian W, Cui X, Hao R, *et al.* Facile preparation of nitrogen-doped few-layer graphene via supercritical reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(7): 2259-2264.

[18] He M, Jung J, Qiu F, *et al.* Graphene-based transparent flexible electrodes for polymer solar cells[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(46): 24254-24264.

[19] Chong S W, Lai C W, Hamid S B A. Green preparation of reduced graphene oxide using a natural reducing agent[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 9505-9513.

[20] Cai Minzhen, Thorp D, Adamson D H, *et al.* Methods of graphite exfoliation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 24992-25002.

[21] Gao X, Jang J, Nagase S. Hydrazine and Thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114(2): 832-842. ■