

不同温度对石墨烯掺氮位点的影响及性能测试

李子庆 赫文秀* 张永强 于慧颖 李兴盛 刘 斌

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 包头 014010)

摘 要 以氧化石墨烯为原料, 尿素为掺氮剂, 在 120~220℃ 水热条件下, 合成一系列不同含氮量的掺氮石墨烯。通过傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、X 射线光电子能谱仪和电化学测试仪等手段对样品的形貌结构及电性能进行研究。结果表明: 在不同温度下, 制备的掺氮石墨烯呈多孔网状结构, 材料内部网孔的大小和数量随水热温度的升高而增加, 并得到了不同含氮量的掺氮石墨烯。其中 N 元素以吡啶氮、吡咯氮和石墨氮 3 种形式存在并掺杂到石墨烯晶格中, 温度升高, 不利于吡咯氮的生成, 吡啶氮和吡咯氮逐渐转化为更稳定的石墨氮。这种含氮基团键合类型随温度的变化过程表明, 氮原子逐渐整合进入石墨烯晶格内部。在 6mol/L KOH 电解液中, 180℃ 下水热反应得到的掺氮石墨烯在 10mA/g 电流密度下的比电容可达 187.6F/g, 性能最优。

关键词 氧化石墨, 氮掺杂, 尿素, 温度, 比电容

Influence of temperature on nitrogen field of graphene and its performance test

Li Ziqing He Wenxiu Zhang Yongqiang Yu Huiying Li Xingsheng Liu Bin

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

Abstract With the oxidized graphite as raw material, urea as nitrogen, in 120~220℃ hydrothermal conditions, the nitrogen doped graphenes with different N content were synthesized. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray energy spectrum (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical test were used to study the morphology and electrical properties of samples. The results showed that: The size and amount of internal mesh of material increased with the increasing of hydrothermal temperature, and got the different doping content of graphene. Where N elements were doped into graphene lattice in three forms: "pyridinic N", "pyrrolic N" and "graphitic N". The increasing of temperature was not conducive to the formation of pyrrole nitrogen, pyridine nitrogen and pyrrole nitrogen gradually transformed into more stable graphite nitrogen. The change of type of nitrogen-containing groups with temperature indicated that the nitrogen atoms were gradually integrated into the interior of graphene lattice. In the 6mol/L KOH electrolyte, the specific capacitance of nitrogen-doped graphene obtained at 180℃ was up to 187.6F/g at 10mA/g current density.

Key words graphite oxide, nitrogen doping, urea, temperature, specific capacitance

自 2004 年以来, 科学界便展开了对石墨烯材料的研究浪潮。由于石墨烯独特的结构, 赋予了它多方面的优异性能, 如巨大的比表面积, 优异的导电、机械和光学性能^[1-2]。

但是石墨烯的二维平面结构导致它的化学性质

稳定, 表层为惰性状态, 溶解性差, 很难与其他材料复合^[3]。掺杂型石墨烯不仅可以拥有石墨烯原本的特性, 还能在石墨烯上表面产生缺陷和空隙结构, 从而提高掺杂态石墨烯的导电性和化学活性^[4]。例如在周期表中与碳相邻的硼和氮, 作为常用的掺杂

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2014MS0523 和 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 和 2016-4)

作者简介: 李子庆(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事石墨烯复合材料的研究。

联系人: 赫文秀, 女, 博士, 教授, 主要从事镍氢电池复合材料的研究。

物^[5-7],可以分别与石墨烯形成p型和n型掺杂。氮原子与碳原子的原子半径相当,氮原子具有的5个价电子能与碳原子很好地键合并促进氧还原反应进行^[8],因此被认为是掺杂态石墨烯中最理想的非金属掺杂原子。

掺氮石墨烯按照C—N的键合类型可以分为三种掺氮方式:吡啶氮、吡咯氮和石墨氮^[9-11]。其中影响掺氮石墨烯电化学性质的因素主要是掺氮类型和掺氮量,另外各掺氮方式的相对比例也起一定的作用。Wang课题组^[12]和Lu课题组^[13]均成功合成了掺氮量相同的(5.6%,wt,质量分数,下同)掺氮石墨烯,但他们的电学性能测试结果差别较大,二者的电迁移率分别为74和 $5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,这是因为Wang课题组报道的掺氮石墨烯以石墨氮为主,达到40%以上。Si等^[14]成功制备了掺氮石墨烯,实验发现并不是氮含量越高的催化剂其催化性能越好,吡啶氮对其催化剂活性影响极大。此外,温度也是影响催化剂性能好坏的关键因素。本研究以氧化石墨烯为原料,尿素为掺氮剂,在不同水热温度下制备出不同含氮量的掺氮石墨烯,并对比研究了掺氮量和掺氮类型对其形貌结构及电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

石墨粉(325目,碳含量99.95%,wt,质量分数,下同),阿拉丁试剂有限公司;浓硫酸(98%)、双氧水(30%)、高锰酸钾、硝酸钠、盐酸(5%)、尿素、氢氧化钾,均为分析纯;实验用水均为去离子水($>10^3\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 氧化石墨烯(GO)制备

采用改进的Hummers法制备GO^[15-16]。

1.3 水热法制备掺氮石墨烯

准确称取200mL GO分散液,按GO:尿素=1:30的质量比加入尿素,磁力搅拌30min后,将所得溶液转入含有聚四氟乙烯(PTFE)内衬的水热反应釜中,分别在120、150、180和220℃下反应5h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,所得产物即为掺氮石墨烯(NG),将4种温度下所得产物分别记为NG-120、NG-150、NG-180和NG-220。

对比实验,将200mL GO分散液直接在180℃下水热反应5h,洗涤、冷冻干燥后得到的产物即为氧化还原石墨烯(RGO)。

1.4 表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FI-IR, RX-1型)定性分析了GO所含官能团和NG的结构,KBr压片,扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$;采用粉末X射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE型,德国Bruker公司)对样品进行物相结构分析,Cu K α 靶($\lambda = 0.15418\text{nm}$),工作电流300mA,工作电压40kV,扫描范围 $10\sim 80^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$;采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Sigma 500 AMCS型,德国Carl Zeiss公司)来观察样品的微观形貌;采用X射线光电谱仪(XPS, ESCALAB 250 XI型,英国Thermo Scientific公司)定量分析氮含量及掺氮类型;采用能谱仪(EDS, X-act型,英国欧贝尔公司)对各样品中的元素含量进行分析。

1.5 电极制备及其电化学性能测试

将4种NG样品分别与PTFE乳液(60%,AR,太原迎泽力之源电池公司)和乙炔黑(AR,太原迎泽力之源电池公司)按照质量比8:1:1混合,在玛瑙研钵中充分研磨,最后调成糊状,均匀地涂抹粘结在泡沫镍网上,60℃干燥0.5h后于20MPa压力下压片,并保持2min,压制面积为 1cm^2 的电极片。

电化学测试采用三电极体系,在电化学工作站(CH1760E型,上海辰华仪器有限公司)上进行循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)、线性扫描(LSV)及恒流充放电测试。其中,6mol/L KOH溶液为电解液,铂电极为对电极,参比电极为饱和甘汞电极。CV扫描速率为10、50、100和200mV/s;EIS采用5mV的扰动正弦信号,测试范围0.01Hz~100kHz;在0.3mA/g电流密度下进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

图1为石墨、GO、RGO和4种NG样品的FT-IR谱图。由图可知,石墨在 1627cm^{-1} 处的吸收峰归于石墨晶体 sp^2 结构中的C=C伸缩振动峰。GO在1714、1405、1208和 1039cm^{-1} 处存在较强的吸收峰,分别归因于C=O的伸缩振动、O—H的变形振动、C—OH的伸缩振动和C—O的伸缩振动, 1620cm^{-1} 处吸收峰为吸附水与未氧化石墨骨架共同振动的结果,而在 3424cm^{-1} 处较大的吸收峰为石墨骨架表面的羟基与吸附水中O—H伸缩振动作用的结果。当GO经水热法还原后,表面的含氧官能团减少,甚至消失。而4种NG样品中含氧官能

团的吸收峰几乎全部脱去,同时在 1618 和 1050cm^{-1} 处出现两个明显的新吸收峰,可分别归因为 C=N 和 C—N 的吸收峰。这证明了 GO 经过尿素还原掺氮后,被很好地还原成 NG,实现了氮掺杂。

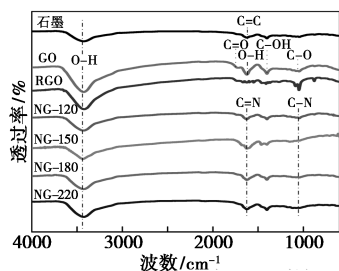


图 1 石墨、GO、RGO 和 4 种 NG 样品的 FT-IR 谱图

图 2 为 RGO 和 4 种 NG 样品的 XRD 谱图。由图可知,RGO 的出峰位置在 $2\theta = 24.5^\circ$ 处,对应 $d = 0.364\text{nm}$,而 NG 对应的(002)衍射峰随还原温度升高而逐渐趋于平缓,说明大部分含氧官能团已被去除,并且掺氮使 RGO 片层之间呈无序堆叠和均匀分散。

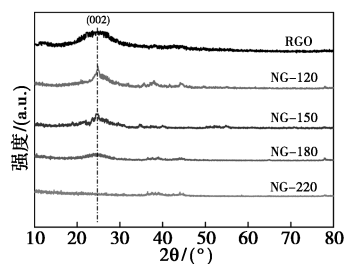


图 2 RGO 和 4 种 NG 样品的 XRD 谱图

图 3 为 4 种 NG 样品的 SEM 图。由图可知,4 种样品的微观形貌均呈现出相互交织的多孔网状

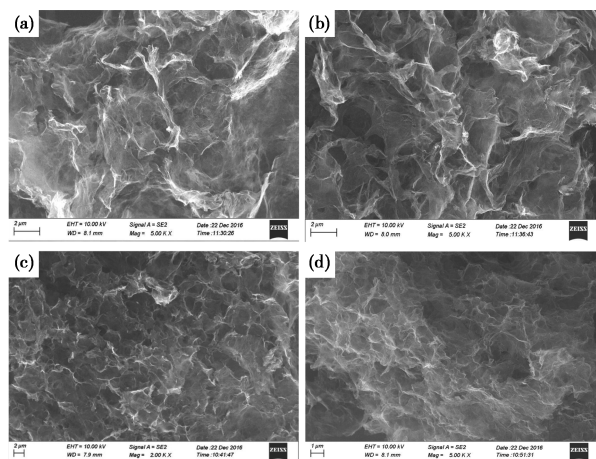


图 3 4 种 NG 样品的 SEM 图

[(a) NG-120; (b) NG-150; (c) NG-180; (d) NG-220]

结构,其尺寸随着水热反应温度的升高而逐渐减小,且网孔数量随着水热反应温度的升高逐渐增多,导致其边缘褶皱化和缺陷数量显著增加,为电荷存储提供更多的活性位点,增大了材料的有效接触面积^[17]。但温度过高,团聚变得严重,从而导致三维结构尺寸逐渐减小。

GO、RGO 和 4 种 NG 样品的 EDS 定量分析数据见表 1。由表可知,4 种 NG 样品中氮的含量随温度的升高,先增大后减小。这是因为随着温度升高,有利于消除来自石墨烯中 sp^2 杂化碳原子的阻碍,促进了氮原子的掺杂,但温度过高,将会破坏 NG 中的 C—N 键,在 180°C 下,氮含量最高达到 9.18% 左右。因此,通过尿素在不同温度下水热还原 GO,可以得到不同含氮量的 NG。

表 1 GO、RGO 和 4 种 NG 样品的 EDS 定量分析数据

元素含量/%	GO	RGO	NG-120	NG-150	NG-180	NG-220
碳	64.97	72.07	68.14	66.61	74.22	76.68
氧	35.03	27.93	27.70	27.34	16.60	15.97
氮	0	0	4.16	6.06	9.18	7.35

GO、RGO 和 4 种 NG 样品的 XPS 谱图见图 4。

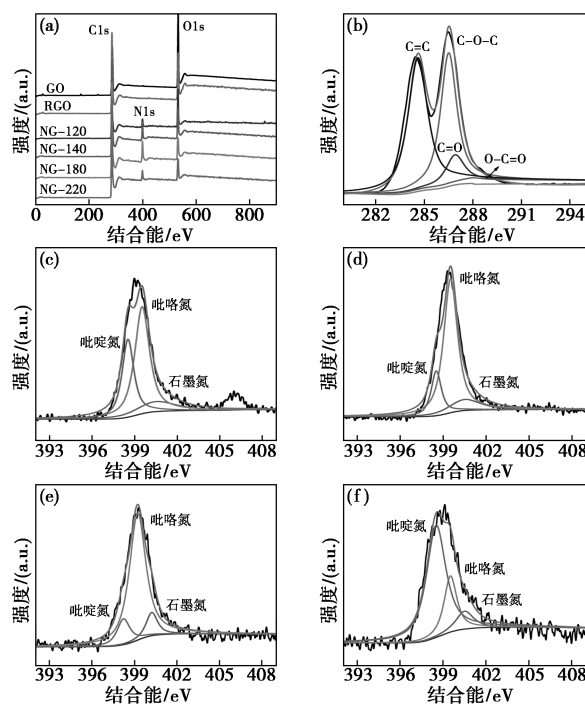


图 4 GO、RGO 和 4 种 NG 样品的 XPS 谱图

[(a) GO、RGO 和 4 种 NG 样品; (b) GO 的 C1s XPS 谱图;

(c) NG-120 的高分辨率 N1s XPS 谱图; (d) NG-150 的

高分辨率 N1s XPS 谱图; (e) NG-180 的高分辨率

N1s XPS 谱图; (f) NG-220 的高分辨率 N1s XPS 谱图]

由图 4(a)可知, NG 在 285.2、399.2 和 532.4 eV 处分别出现 C1s、N1s 和 O1s 峰, 而 GO 和 RGO 中只有 C1s 和 N1s 峰。C1s 峰归属于碳原子 sp^2 杂化的 C=C 峰, O1s 峰为材料表面的含氧官能团, N1s 表明 NG 中含有氮元素。氮含量随温度的升高先增大后减小, 其中 NG-180 的氮含量最高, 达到 9.14%, 和 EDS 表征结果基本一致。

由图 4(c)—图 4(f)可知, 氮原子以吡啶氮(398.1 eV)、吡咯氮(399.2 eV)和石墨氮(400.8 eV) 3 种形式与 GO 中的碳原子发生取代。随着水热反应温度逐渐升高, 吡啶氮和吡咯氮的含量下降, 这是因为吡啶氮和吡咯氮对热不稳定, 在较高温度下转换为石墨氮^[18]。因此, NG-180 的石墨氮含量最高。

2.2 电化学性能分析

4 种 NG 样品在 10 mV/s 扫速下的 CV 曲线和 NG-180 在不同扫速下的 CV 曲线见图 5。由图 5(a)可知, 4 种 NG 样品的 CV 曲线上都有氧化还原峰, 表明他们的电容都是由双电层电容和赝电容两部分组成。曲线偏离矩形形状, 是因为 NG 表面含有少量的含氧官能团及氮原子, 这可以提供赝电容, 从而有效提高 NG 的比电容。由图 5(b)可知, NG-180 在 10、50、100 和 200 mV/s 的 CV 曲线都呈现出良好的对称性, 电容性能良好。

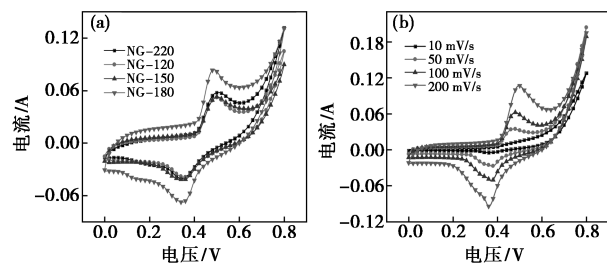


图 5 4 种 NG 样品在 10 mV/s 扫速下的 CV 曲线图(a)和 NG-180 在不同扫速下的 CV 曲线图(b)

图 6 为 4 种 NG 样品的 LSV 曲线图。由图可知, NG-120 的氧还原活性较弱, 对比 XPS 数据,

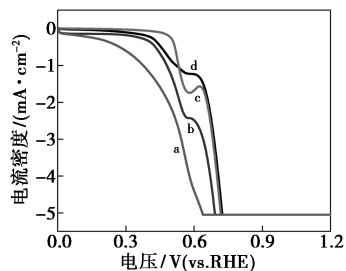


图 6 4 种 NG 样品的 LSV 曲线图

(a: NG-120; b: NG-150; c: NG-180; d: NG-220)

此时含氮量最低, 为 4.16%, 且石墨氮所占比例为 4 种样品中最低的, 故认为此时含氮量和掺氮类型同为影响氧还原活性的主导因素, 随着温度的升高, 石墨氮所占比例升高, 氧还原也逐渐增强。因此, NG-180 的含氮量最高, 石墨氮所占比例也最大, 氧还原活性最好。

图 7 为 4 种 NG 样品的 EIS 谱图。由图可知, 4 种 NG 样品的 x 轴截距很接近, 相差并不是很大, 仅为 0.45 Ω 左右; 4 种 NG 样品之间的斜率也各有差异, 其中 NG-180 的斜率最大。因此, NG-180 具有较高的电化学活性, 且电容性能相对更好。这表明掺氮增大了活性物质中质子的传输速率, 提高了材料的电化学性能。

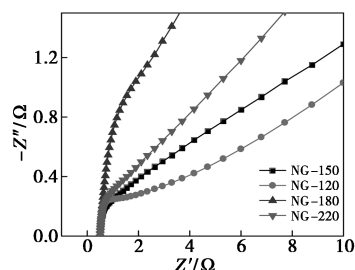


图 7 4 种 NG 样品的 EIS 谱图

NG-180 在不同恒电流下的充放电曲线见图 8(a)。由图可知, 在 10、30 和 50 mA/g 的电流密度下, NG-180 电极的恒电流充放电曲线均呈变形的三角形结构对称性分布, 表明电极充放电可逆性良好。随着电流增大, 充放电时间缩短, 比电容减小。这是因为当电流增大时, 电解质离子来不及向内部扩散, 导致有效面积减小, 充放电容量降低。根据恒流充放电曲线, 可由 $C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$ 计算出比电容。(其中, C 为比电容, F/g ; I 为放电电流, A ; Δt 为放电时间, s ; m 为电极活性材料质量, g ; ΔV 为放电过程的电压范围, V)^[19]。

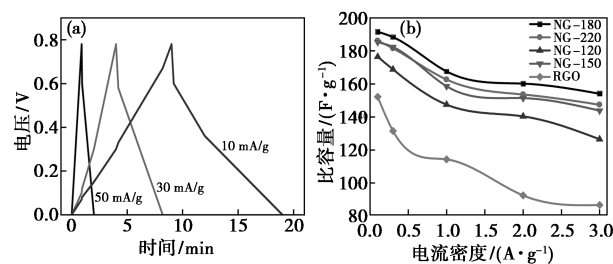


图 8 NG-180 在不同恒电流下的充放电曲线图(a)和不同电流密度下 4 种 NG 样品与 RGO 的比电容变化曲线图(b)

不同电流密度下 4 种 NG 样品与 RGO 的比电容变化曲线见图 8(b)。由图可知,在不同的电流密度下,4 种 NG 样品相比 RGO,其比电容都得到了极大改善,其中最大比电容为 NG-180 在 10mA/g 时,达到了 187.6F/g。

3 结论

(1)SEM 分析结果表明氮原子插入 RGO 片层后,引起其边缘褶皱化和缺陷数量显著增加,产生了更多的活性位点。且网孔尺寸随着水热反应温度的升高而逐渐减小,网孔数量随着水热反应温度的升高而逐渐增多。

(2)EDS 和 XPS 分析发现掺杂到石墨烯晶格中的氮原子以吡啶氮、吡咯氮和石墨氮 3 种形式存在,并且随着温度升高,吡啶氮和吡咯氮逐渐转化为更稳定的石墨氮。NG-180 的氮含量最高,且石墨氮比例最高。

(3)电化学性能测试表明,掺氮类型对掺氮石墨烯的氧还原活性影响较大,此外掺氮类型对掺氮石墨烯的交流阻抗影响偏小。NG-180 电极材料的电化学性能最佳,在 10mA/g 下的比电容可达 187.6F/g,且循环可逆性良好。

参考文献

- [1] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [2] Pumera M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(11): 4146-4157.
- [3] Okada Y, Serbyn M, Lin H, et al. Observation of dirac node formation and mass acquisition in a topological crystalline insulator[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1496-1499.
- [4] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [5] Fazio G, Ferrighi L, Di Valentin C. Boron-doped graphene as active electrocatalyst for oxygen reduction reaction at a fuel-cell cathode[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 318: 203-210.
- [6] Bangert U, Zan R. Electronic functionalisation of graphene via external doping and dosing[J]. *Int Mater Rev*, 2015, 60(3): 133-149.
- [7] Amirfakhri S J, Pascone P A, Meunier J L, et al. Fe-N-doped graphene as a superior catalyst for H_2O_2 reduction reaction in neutral solution[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 323: 55-64.
- [8] Yang S, Zhao G L, Khosravi E. First principles studies of nitrogen doped carbon nanotubes for dioxygen reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(8): 3371-3375.
- [9] Biddinger E J, Deak D V, Ozkan U S. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52(11): 1566-1574.
- [10] Lefevre M, Dodelet J P, Bertrand P. Molecular oxygen reduction in pem fuel cells: evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-based catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(34): 8705-8713.
- [11] Qu L, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1321-1326.
- [12] Wang Z, Li P, Chen Y, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene by chemical vapour deposition using melamine as the sole solid source of carbon and nitrogen[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(35): 7396-7401.
- [13] Lu Y F, Lo S T, Lin J C, et al. Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6522-6532.
- [14] Si Y J, Chen C Q, Yin W, et al. The synthesis and characterization of a Co-N/C composite catalyst for the oxygen reduction reaction in acidic solution[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(11): 1086-1091.
- [15] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [16] Xu J, Dong G, Jin C, et al. Sulfur and nitrogen Co-doped, few-layered graphene oxide as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen-reduction reaction[J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(3): 493-499.
- [17] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, et al. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4350-4358.
- [18] Schiros T, Nordlund D, Palova L, et al. Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4025-4031.
- [19] Zhao L, Fan L, Zhou M, et al. Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(45): 5202-5206.

收稿日期: 2017-04-06