

可溶性淀粉/三维氮掺杂石墨烯电化学性能研究

李文斌 荆 涛* 田景芝 李艳云 邓启刚

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 采用 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),再以 GO 为前驱体,尿素为掺杂剂,通过绿色、经济、简便的水热法制备了氮掺杂石墨烯;采用水热法,以尿素为掺杂剂,并加入可溶性淀粉,制备了三维氮掺杂石墨烯。加入可溶性淀粉后形成的三维结构进一步提高了氮掺杂石墨烯的电化学性能。可溶性淀粉/三维氮掺杂石墨烯复合材料修饰的电极,表面电化学反应迅速,电子转移过程主要受扩散过程控制。在 GO/可溶性淀粉(质量比)为 2:1 时,制备的可溶性淀粉/三维氮掺杂石墨烯具备良好的电化学稳定性,且电子迁移速率优异。

关键词 三维石墨烯,可溶性淀粉,水热法

Research on the electrochemical property of soluble starch/three-dimensional nitrogen-doped graphene

Li Wenbin Jing Tao Tian Jingzhi Li Yanyun Deng Qigang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract The graphene oxide was prepared by hummers method. And graphene oxide was used as a precursor, through the green, economical, simple hydrothermal method and urea as a dopant, prepared nitrogen-doped graphene. The three-dimensional nitrogen doping graphene was prepared by hydrothermal method, urea as dopant and adding soluble starch. Graphene. The three-dimensional structure formed by the addition of soluble starch further enhanced the electrochemical performance of nitrogen-doped graphene. Soluble starch/three-dimensional nitrogen-doped graphene composites modified electrode, the surface electrochemical reaction was rapid, and the electron transfer process was mainly affected by the diffusion process. GO/soluble starch (mass ratio) of 2:1 was the appropriate reaction condition. The prepared graphene with good electrochemical stability and electron transport rate under the above condition.

Key words three-dimensional graphene, soluble starch, electrochemical method

石墨烯是 sp^2 杂化的碳原子的 3 个电子与 3 个相邻的碳原子通过 σ 键连接,剩余一个电子则垂直于 σ 轨道与其他碳原子的剩余电子形成大 π 键,构成类苯环的无限延展的单原子层六元环状结构,是世界上最薄的材料,在超级电容器、储氢、传感器、催化及环境修复等领域有广阔的发展空间^[1-2]。通过对石墨烯有针对性的改性修饰可以进一步提高石墨烯的性能。目前,对石墨烯的改性主要为杂原子掺杂和形貌调控。

杂原子掺杂可以有效调控石墨烯的能带结构,改善石墨烯的理化性能,氮的原子半径尺寸与碳原子相近,更容易作为电子供体取代石墨烯材料原子晶格中的碳原子,从而形成氮掺杂石墨烯。由于氮原子的核外电子比碳原子的多 1 个,会进入导带并

打开带隙形成 n 型掺杂^[3]。另外,氮原子具有更高的电子亲和力,氮原子的加入使与氮原子相邻的碳原子正电荷密度增大,石墨烯骨架的类苯六元环结构形成的大 π 键能够与氮原子的孤对电子产生新的共轭效应,同时还会使石墨烯晶格产生活性。因此,石墨烯通过氮原子掺杂可有效改善其化学性能,对电导率、电催化性能、超级电容性^[4]、储氢性能^[5]和场发射性能^[6]有积极的影响。

目前氮掺杂石墨烯的制备方法可以分为直接生成法和后期处理法两大类。直接生成法有化学气相沉积法(CVD)^[7-8]、溶剂热法^[9]、电弧放电法;后期处理法有热处理法^[10-11]、等离子处理法^[12]。

三维石墨烯是二维石墨烯的组装体,是石墨烯形貌改性的主要手段,其除了具备二维石墨烯在热

基金项目:国家自然科学基金(51473046);黑龙江省自然科学基金(B201422)

作者简介:李文斌(1990-),男,硕士,主要研究方向为绿色化学。

联系人:荆涛,博士,教授。

学、电学及力学方面的优异性能外,3D 多孔结构使三维石墨烯有更大的比表面积、孔隙率,有效提高了石墨烯的活性面积及吸附性能,同时还降低了石墨烯的密度,使其变得更轻盈,在酸、碱介质中均有良好的稳定性,在载体材料和储能材料领域均有广阔的应用前景。

近年来,对三维石墨烯材料的研究较为活跃,其制备方法主要有界面自组装法、溶液自组装^[13-17]和 CVD^[18-19]。Jiang 等^[20]以 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等二价金属离子为交联剂,聚乙烯醇为增塑剂,与氧化石墨烯(GO)分散液进行水热反应,冷冻干燥后得到微孔结构的三维石墨烯。徐凯等^[21]将 0.1 mol/L 的 K_2PtCl_4 和 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 的 100 μL 水溶液与 GO 分散混合,通过超声使 Pt^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附到 GO 片层上,利用抗坏血酸与该混合液在 90℃ 下发生的凝胶反应制备了中空铂镍/三维石墨烯复合材料。Jia 等^[22]采用 CVD 法在泡沫镍上生长石墨烯,然后通过渗透法将环氧树脂(EP)填入石墨烯泡沫(GF)中,刻蚀除去模板镍后,得到 GF/EP 复合材料。

本研究采用 Hummers 法制备 GO,并作为前驱体,以尿素为掺杂剂,制备二维氮掺杂石墨烯;以尿素作为掺杂剂,利用可用性淀粉与 GO 表面的 COOH 、 C-OH 、 C-O-C 等含氧官能团在水热条件下发生缩聚反应制备三维氮掺杂石墨烯。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯(GO),实验室自制;玻碳电极、铂丝电极、 Ag/AgCl 电极、氧化铝抛光粉,天津艾大恒晟发展公司;尿素,天津市科密欧化学试剂有限公司;淀粉,天津市天利化学试剂有限公司。

电化学工作站(CHI 660C 型),上海辰华仪器有限公司;真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;离心机,湖南凯大科学仪器有限公司;冷冻干燥器,北京松原华兴科技发展有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-2300 型),日本日立公司。

1.2 GO 的制备

采用 Hummers 制备 GO,将 5g 天然鳞片石墨和 2.5g 硝酸钠加入到装有 115mL 浓硫酸的烧瓶中并置于冰水浴中缓慢搅拌。混合均匀后缓慢加入 15g 高锰酸钾,在冰水浴中反应 2h。完成后将烧瓶移至 35℃ 水浴锅中,反应 30min。再将烧瓶移至冰水浴中,缓慢滴加 230mL 二次去离子水。滴加完成后,将烧瓶移至 98℃ 水浴锅中,反应 20min。反应

结束后冷却到室温,缓慢地加入 H_2O_2 混合液直到溶液颜色由棕褐色变为黄色。分别用稀盐酸和二次去离子水洗涤,除去溶液中的 H^+ 和 SO_4^{2-} 。再经过超声剥离得到 GO。

1.3 三维氮掺杂石墨烯的制备

将 GO 配制成 0.5mg/mL 的分散液,并超声 1h。向分散液中加入 GO/尿素(质量比)为 1:50 的尿素,搅拌 1h,再分别加入 GO/可溶性淀粉(质量比)为 1:1、2:1 的可溶性淀粉和不加可溶性淀粉作比较,继续搅拌 1h。将 GO 混合液移至 100mL 含有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,并放入烘箱加热至 180℃,保温 12h。冷却后分别用二次去离子水和乙醇进行洗涤。然后放入冰箱中冷冻 12h,再放入冷冻干燥机中冷冻干燥 24h。制得样品 NG-3D-1、NG-3D-2、NG。

1.4 电极修饰

玻碳电极预处理,先用金相砂纸分别对电极表面进行打磨。再用 Al_2O_3 抛光处理。然后用 1:1 硝酸、1:1 乙醇和二次去离子水分别清洗。最后用 0.5mol/L 硫酸对电极进行活化。玻碳电极的修饰,将修饰材料加入 $\text{pH}=7$ 的磷酸缓冲溶液中,配制成 0.3mg/mL 的分散液,玻碳电极作为工作电极,铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极,初始点位为 -1.6V,高电位为 0.4V,低电位为 -1.6V,通过循环伏安法(CV)进行电沉积,然后用红外灯烘干,在玻碳电极表面形成一层膜。

1.5 测试与表征

通过 SEM 对 GO、氮掺杂石墨烯、三维氮掺杂石墨烯的微观形貌进行分析;在电化学工作站上进行 CV 测试,采用三电极体系,玻碳电极为工作电极,铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极,1mmol/0.1mol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{KCl}$ 溶液为电解液。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

石墨烯、GO、NG、NG-3D-1 和 NG-3D-2 的 SEM 图见图 1。由图可知,石墨烯为平整的片层结构,片层紧密堆叠在一起。GO 表面有褶皱薄片,说明超声可以使石墨烯完全剥离。NG 为不规则卷曲的片层结构,这是由于氮原子的掺杂,破坏了石墨烯材料原有的六元环结构,使得 GO 晶格中出现空位和缺陷,并且改变了电子云分布,使原有的分子间作用力发生改变,进而使其发生不规则卷曲,另外水热

反应温度使 GO 发生了还原,含氧官能团断裂,由于范德华力的作用,片层发生堆叠。N-3D-1 和 N-3D-2 均为三维网状结构,在浓硫酸、高锰酸钾等强氧化剂的作用下,GO 表面的 COOH 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等含氧官能团在水热反应中与淀粉发生缩聚反应,使 GO 形成三维网孔状结构。由于 N-3D-1 加入淀粉量多于 N-3D-2,使得 N-3D-1 比 N-3D-2 结构更加密集,另外 N-3D-1 表面还覆盖一定量的淀粉。

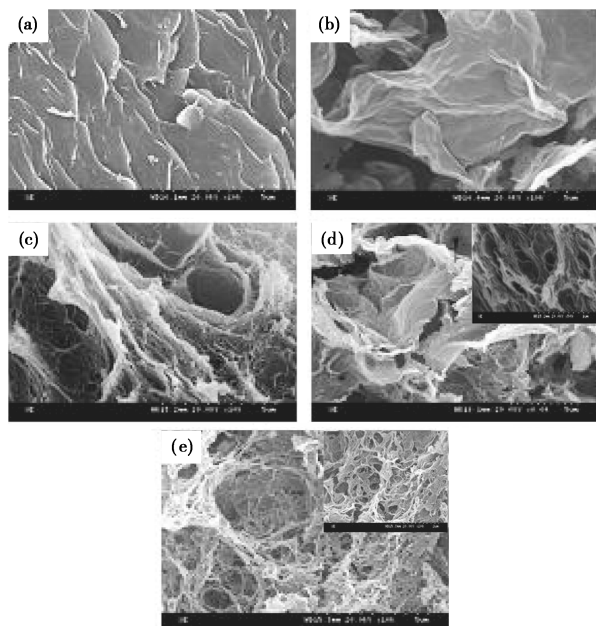


图1 石墨烯(a)、GO(b)、NG(c)、N-3D-1(d)和 N-3D-2(e)的 SEM 图
(插图为局部放大图)

2.2 CV 分析

对 NG-3D-1、NG-3D-2 和 NG 进行电化学分析,结果见图 2。由图可知,N-3D-2 的 CV 曲线面积略大于 N-3D-1,并且远远大于 NG。NG、N-3D-1 和 N-3D-2 的氧化还原峰电流值逐渐增加。在同一反应时间、温度和掺杂剂比例条件下,与 NG 相比,N-3D-1 和 N-3D-2 的电化学性能提升较大,表明可溶性淀粉与 GO 的含氧官能团发生缩聚反应形成的三维结构有助于石墨烯电化学性能的提升。然而

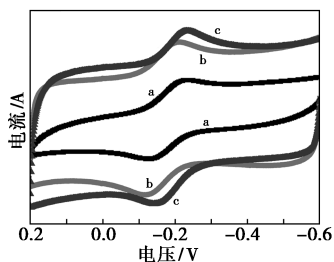


图2 NG(a)、N-3D-1(b)和 N-3D-2(c)的 CV 曲线图

N-3D-1 的曲线面积和氧化还原峰电流值均小于 N-3D-2,则表明淀粉过多会覆盖石墨烯表面,阻碍石墨烯与电解液之间电子的转移。

扫描速率对 N-3D-1 和 N-3D-2 修饰玻碳电极的影响见图 3。由图可知,N-3D-1 和 N-3D-2 的氧化还原峰电流值均随扫描速率的增加而增加,并在 $40 \sim 200 \text{ mV/s}$ 范围内,峰电流与扫描速率的平方根呈良好的线性关系(图 3 中插图),表明 N-3D-1 和 N-3D-2 修饰的玻碳电极表面的电化学反应迅速,电子转移过程主要受扩散过程控制,具有良好的电化学生活性。

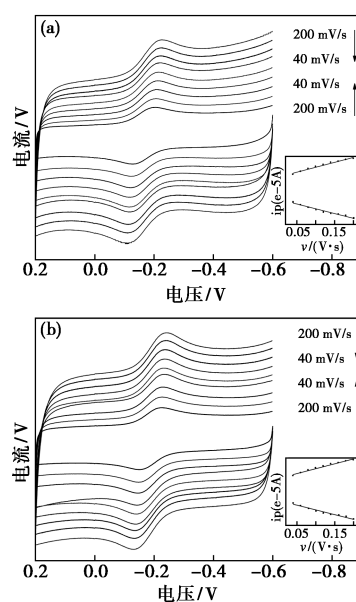


图3 扫描速率对 N-3D-1(a)和 N-3D-2(b) 修饰玻碳电极的影响
(插图为线性关系图)

N-3D-1 和 N-3D-2 修饰玻碳电极的稳定性测试结果见图 4。由图可知,N-3D-1、N-3D-2 重复扫描的 CV 曲线,经过 200 段的 CV 测试,结果均为重合性较好的曲线,表明 N-3D-1、N-3D-2 均有良好的电化学稳定性。

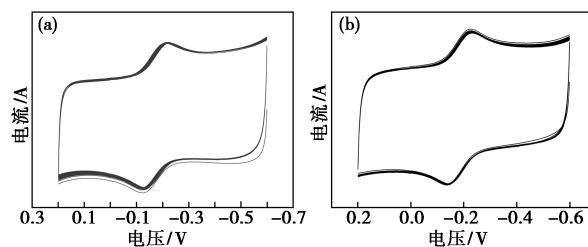


图4 N-3D-1(a)和 N-3D-2(b)修饰玻碳电极的 稳定性结果示意图
(100 mV/S , 重复扫描 200 段)

3 结论

以尿素为掺杂剂,利用 GO 表面 COOH、C—OH、C—O—C 等丰富的含氧官能团与可溶性淀粉在水热反应中通过缩聚反应使氮掺杂石墨烯形成三维网状结构。GO/可溶性淀粉(质量比)为 2:1 的反应条件下,制备的可溶性淀粉/三维氮掺杂石墨烯,与相同反应时间、温度条件下所制备的二维氮掺杂石墨烯相比,可溶性淀粉/三维氮掺杂石墨烯所修饰的电极表面电化学反应迅速,并具备优异的循环稳定性,在电化学性能方面得到大幅度提升。

参考文献

- [1] 刘欣欣,王小平,王丽军,等.石墨烯的研究进展[J].材料导报,2011,25(23):92-97.
- [2] 徐秀娟,秦金贵,李振.石墨烯研究进展[J].化学进展,2009,21(12):2559-2567.
- [3] 张芸秋,梁勇明,周建新.石墨烯掺杂的研究进展[J].化学学报,2014,72(3):367-377.
- [4] 余丽丽,朱俊杰,赵景泰.超级电容器的现状及发展趋势[J].自然杂志,2015,37(3):188-196.
- [5] Zhu Z H, Hatori H, Wang S B, et al. Insights into hydrogen atom adsorption on and the electrochemical properties of nitrogen-substituted carbon materials[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(35): 16744-16749.
- [6] Palnitkar U A, Kashid R V, More M A, et al. Remarkably low turn-on field emission in undoped, nitrogen-doped, and boron-doped graphene[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(6): 063102.
- [7] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties[J]. Nano Lett, 2009, 9(5): 1752-1758.
- [8] Luo Z, Lim S, Tian Z, et al. Pyridinic N-doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 8038-8044.
- [9] Ito Y, Christodoulou C, Nardi M V, et al. Chemical vapor deposition of N-doped graphene and carbon films: the role of pre-

cursors and gas phase[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3337-3346.

- [10] 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, 6(5): 4350-4358.
- [11] Deng D, Pan X, Yu L, et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis[J]. Chem Mater, 2011, 23(5): 1188-1193.
- [12] Jeong H M, Lee J W, Shin W H, et al. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes[J]. Nano Letters, 2011, 11(6): 2472-2477.
- [13] 杜敏芝,田明伟,曲丽君.层层自组装纳米石墨烯整理棉织物电热性能研究[J].成都纺织高等专科学校学报,2016,33(3): 7-11.
- [14] 何帅,梁靖媚,胡慧兰,等.氧化石墨烯/壳聚糖层层自组装复合膜的制备及其在环保领域中的应用[J].材料导报,2016,30(6):1-5.
- [15] 黄志锋,李磊,白华.氧化石墨烯自组装水凝胶[J].厦门大学学报(自然科学版),2014,53(5):621-630.
- [16] 刘建华,刘宾虹,李洲鹏.静电自组装方法合成的具有多孔三维网络结构的 Fe₃O₄/石墨烯复合材料作为高性能锂离子电池负极材料(英文)[J].物理化学学报,2014,30(9):1650-1658.
- [17] 刘鑫.三维石墨烯的水热法制备及其性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [18] 张灵敏.三维石墨烯的制备及其性能研究[D].南京:东南大学,2015.
- [19] 杨少林.石墨烯三维结构制备与应用[D].合肥:中国科学技术大学,2014.
- [20] Jiang X, Ma Y, Li J, et al. Exceptional electrical conductivity and fracture resistance of 3D interconnected graphene foam/epoxy composites[J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 22462-22465.
- [21] 徐凯,李毅,赵南,等.中空铂镍/三维石墨烯催化剂的制备及电化学性能[J].高等学校化学学报,2016,37(8):1476-1484.
- [22] Jia J, Sun X, Lin X, et al. Exceptional electrical conductivity and fracture resistance of 3D interconnected graphene foam/epoxy composites[J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 5774-5783.

收稿日期:2017-04-28

修稿日期:2017-06-19

(上接第 108 页)

(3) 涂层在静态沉浸下的防污效果好于动态沉浸。

(4) 水凝胶改性有机硅海洋防污涂料等污损阻抗型涂料由于其特殊的亲水性,可在涂装体系表面形成一层水膜,从而减少藻类或蛋白质等污损生物营养物质富集,达到防污目的。

参考文献

- [1] 边蕴静.低表面能防污涂料的最新进展[J].化工新型材料,2000,28(11):9-12.
- [2] 赵逾.有机硅防御型防污涂料在船舶涂装和实航的节能效果[J].中国涂料,2016,31(8):50-54.

- [3] 秦瑞瑞,胡生祥,宫祥怡.有机硅低表面能海洋防污涂料研究进展[J].有机硅材料,2015,29(1):74-77.
- [4] 任润桃,梁军.海洋防污涂料发展现状与研究趋势[J].材料开发与应用,2014,29(1):1-8.
- [5] 杨启如,叶发银,吴培,等.无毒型低表面能海洋防污涂料的研制[J].材料保护,2007,40(7):32-35.
- [6] 杨玉臻,于良民,李霞,等.基于低表面能树脂的海洋防污涂料的研究进展[J].材料导报,2012,26(11):96-100.
- [7] 谢庆宜,马春风,张广照.海洋防污材料[J].科学,2017,69(1): 27-31.
- [8] 边蕴静.低表面能防污涂料的防污特性理论分析[J].中国涂料,2000(5):36-39.

收稿日期:2017-05-02

修稿日期:2017-06-14