

新材料与新技术

高比电容氮掺杂石墨烯的制备、组成
及电化学性能研究

蔚 青 李巧玲*

(中北大学理学院化学系,太原 030051)

摘 要 以氧化石墨烯(GO)为原料、丙酮肟(DMKO)为还原剂和掺氮剂,采用化学还原法制备了不同氮掺杂含量的石墨烯(N-RGO),并对制得的 N-RGO 进行表征。结果显示:DMKO 能有效还原 GO,且通过调节 GO 与 DMKO 的质量配合比,可以得到不同还原效果的 N-RGO,其氮含量为 3.51%~5.06%(原子分数)。GO 与 DMKO 的质量配合比为 1:0.7 条件下,掺氮率最高为 5.06%,且氮元素主要以吡啶氮和吡咯氮的形式存在,二者含量之和占总掺氮形式的 88.3%;电化学测试表明,N-RGO 的比电容最大,在 1A/g 条件下,比电容达到 250F/g,且经过 1000 次恒流充放电循环后比电容保留量为 75%。N-RGO 电极材料具有优异的电化学性能,在超级电容器领域有很好的应用前景。

关键词 石墨烯,丙酮肟,氮掺杂,高比电容

Preparation, composition and electrochemisty of
high-specific capacitated graphene doped by nitrogen

Yu Qing Li Qiaoling

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Nitrogen-doped graphene (N-RGO) was prepared by chemical reduction method using graphene oxide (GO) as raw material, acetone ruthenium (DMKO) as reducing agent and nitrogen-doping agent. The morphologies, structures, compositions and electrocatalytic activities of as-prepared material were characterized. The results showed that DMKO can effectively reduce GO, and by adjusting the mass mixing ratio of GO and DMKO, N-RGO with different reduction effects can be obtained, and its nitrogen content was 3.51%~5.06% (atomic fraction). The mass ratio of GO to DMKO was 1:0.7, the uptake rate of nitrogen was up to 5.06%, and the nitrogen element was mainly in the form of pyridinium nitrogen and pyrrole nitrogen. The sum of two contents was accounts for 88.3% of total nitrogen-doped form. Electrochemical test showed that the specific capacitance of N-RGO was the largest. Under the condition of 1A/g, the specific capacitance reached 250F/g, and the specific capacitance reserve was 75% after 1000 constant current charge and discharge cycles. It indicates that N-RGO electrode materials had excellent electrochemical properties and good application prospects in the field of supercapacitors.

Key words graphene, acetone ruthenium (DMKO), nitrogen doping, high specific capacitance

超级电容器具有功率密度高、充放电效率高和循环稳定性好等优点,作为可持续储能装置引起了科研人员极大的关注^[1-2]。一般而言,超级电容器中有 2 种基本的电荷存储机制,如双电层电容(EDLC)和赝电容^[3-4]。前者涉及物质在电极和电解质界面处的库仑相互作用,后者是基于电极与活性材料的法拉第反应。活性电极材料在超级电容器

的性能中起决定性的作用,因此制备具有高比表面积和导电性、安全、坚固、稳定且轻便的电极材料极其重要。石墨烯由于其导电性好,质量轻,稳定性好以及较大的表面积,且储能机制是 EDLC,是超级电容器的理想电极材料^[5]。

但是面对广泛具有挑战性的器件,石墨烯的电容仍需要进一步提高。提高石墨烯性能简单但有效

基金项目:国家自然科学基金项目(51272239)

作者简介:蔚青(1991-),女,硕士,主要从事高性能电容器材料的制备及研究。

联系人:李巧玲(1965-),女,博士,教授,主要从事新型材料的制备和研究。

的方法是采用元素掺杂法将异质原子引入石墨烯晶格。为了提高石墨烯的电化学性能,通过吸收氮原子来引入赝电容石墨烯^[6-7]。其中,向石墨烯中引入氮原子可以活化苯环相邻的碳原子,增强氧化剂的吸附作用和反应活性。氮原子掺杂可以有效改变石墨烯的固有特性,包括电特性和表面电子特征,引入电化学活性位点,改善层间间距,改进电导率和热稳定性,还可以在充电-放电过程中在氮沉积的活性位点上通过简单的法拉第反应增强渗透电位,这对EDLC非常有益。更重要的是氮原子掺杂到碳框架中可以引入赝电荷^[8],且氮掺杂似乎是通过引入赝电容效应的机制来增强碳的电容性能的最有希望的方法,研究发现,氮掺杂石墨烯(N-RGO)具有赝电容和优异的导电性,其电容是纯石墨烯电容的4倍,并且在多次充放电后依然保持稳定^[9-12]。

通过化学沉积过程已经实现了氮掺杂的石墨烯^[13-14]。含氮碳可以通过采用含氮试剂如尿素、三聚氰胺、吡咯、乙二胺和氨处理多孔碳,在碳的表面/或碳结构内引入氮^[15-19],或通过各种含氮前体如脲聚合物^[20]、苯胺^[21]、三聚氰胺基有机凝胶^[22-23]和含氮生物质^[24-25]的碳化。通常采用往氧化石墨(GO)胶体中加入有毒的胍与氨来水热合成N-RGO,然而丙酮肟(DMKO)作为一种高含氮量的试剂,还原效果与水合肼相当,但是毒性较小,有利于环保,是一种良好的GO的还原剂和掺氮剂^[26]。本研究采用氧化还原法,通过控制GO与DMKO的质量配合比,制备不同氮含量的N-RGO,并对其物理化学性质进行了表征,研究了不同氮含量和掺氮形式对制备的N-RGO的电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乙炔炭黑(电池级)、鳞片石墨(500目)、泡沫镍、饱和甘汞,青岛南墅泰星公司;浓硫酸、浓磷酸、高锰酸钾、过氧化氢(H_2O_2)、盐酸、DMKO、氢氧化钾、聚四氟乙烯乳液,均为分析纯,北京化工厂。

恒温水浴锅(XMTE-7000型),上海申顺生物科技有限公司;磁力加热搅拌器(791型),上海南汇电讯器材厂;高速离心机(CR22G型),日本日立公司;超声波仪(VGT-1990QT型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;油浴锅(HH-WO型),金坛市科杰仪器厂;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6701F型),JSOL公司;X射线光电子能谱仪(XPS,PHI-

5400型),美国PE公司;X射线衍射仪(XRD,RIGAKU型),日本理学公司;拉曼光谱仪(Raman,LR-3型),美国Varian公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,FT-IR8400S型),日本岛津公司。电化学工作站(VSP-300型),仪思奇(北京)科技发展有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 GO制备

采用改进Hummers法^[27]制备GO。将3g鳞片石墨冰水浴下加入到体积配合比为270mL:30mL(9:1)的浓硫酸与浓磷酸混合液中,缓慢加入18g高锰酸钾,用时1h。采用恒温水浴锅(XMTE-7000型,上海申顺生物科技有限公司)升温至50℃,反应48h。将反应产物滴加到一定体积的冰块上,采用磁力加热搅拌器(791型,上海南汇电讯器材厂)在磁力搅拌条件下,加入适量的30%的过氧化氢(H_2O_2),直至溶液变成亮黄色。将反应产物采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声1h,然后采用高速离心机(CR22G型,日本日立公司)1000r/min离心20min,去除未反应的大片石墨。然后用5%的盐酸,4500r/min洗涤反应产物,再用火棉胶渗透膜渗析GO,去除酸根离子和金属离子。将纯化过的GO溶胶在-50℃下冷冻干燥,即制得GO。

1.2.2 N-RGO制备

称取0.5g GO和一定量的DMKO[GO与DMKO的质量配合比分别为1:0.2(NG-0.2)、1:0.5(NG-0.5)、1:0.7(NG-0.7)、1:1(NG-1)和1:2(NG-2)]溶解于150mL的蒸馏水中,加入氨水使溶液的pH=9~10。采用油浴锅(HH-WO型,金坛市科杰仪器厂)95℃的油浴中冷凝回流10h,水洗到中性,在-50℃冷冻干燥,即制得N-RGO。

1.2.3 电极材料制备

称取N-RGO、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按质量配合比8:1:1,混匀至呈浆状。称量空泡沫镍的质量 M_0 ,涂抹活性物质,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)60℃真空烘干,再采用10MPa压片2min,称泡沫镍质量 M ,则样品电极质量 $m=0.8(M-M_0)$ 。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6701F型,JSOL公司)观察样品的形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,FT-IR8400S型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用X射线衍射仪(XRD,

RIGAKU 型,日本理学公司)对样品进行测试。采用 X 射线光电能谱仪(XPS, PHI-5400 型,美国 PE 公司)对样品进行测试。采用拉曼光谱仪(Raman, LR-3 型,美国 Varian 公司)对样品进行测试。

采用电化学工作站[VSP-300 型,仪思奇(北京)科技发展有限公司]对样品的电化学性能进行测试。以 N-RGO 为工作电极,饱和甘汞为参比电极,碳棒为辅助电极,6mol/L 氢氧化钾溶液为电解液组成三电极体系,分别进行循环伏安(CV)和恒流充放电(GCD)测试。循环伏安测试电压范围 0~0.6V,恒流充放电测试电压范围为 0~0.5V,电流密度分别为 0.5、1.0、3.0、5.0A/g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

N-RGO 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,N-RGO 的褶皱增加,并且片层边缘发生卷曲。这是因为还原剂使得 GO 中的含氧官能团裂解,且氮原子掺入石墨烯骨架中,导致石墨烯的 C 六元环有缺陷和扭曲,所以 N-RGO 出现大量褶皱。

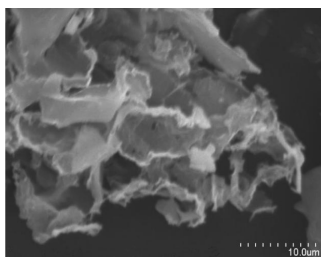


图 1 N-RGO 的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

GO、N-RGO 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,GO 在 1078cm^{-1} 、 1259cm^{-1} 、 1417cm^{-1} 和 1721cm^{-1} 处的吸收峰,分别对应于 C—O—C 键的伸缩振动峰、C—OH 键的伸缩振动峰、O—H 键的弯曲振动峰和 C=O 的伸缩振动峰; 3446cm^{-1} 处宽且强的吸收峰,来源于 O—H 的伸缩振动峰,

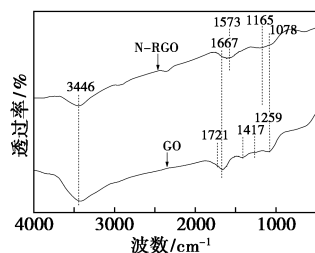


图 2 GO、N-RGO 的 FT-IR 谱图

1667cm^{-1} 处峰可以看作 C=C 的伸缩振动峰、吸附的水分子引起的振动峰和未氧化的石墨分子的骨架振动的共同作用产生的振动峰;N-RGO 的 1573cm^{-1} 为 N—H 的弯曲振动峰,在 1165cm^{-1} 出现了 C—N 键的弱伸缩振动峰。N-RGO 与 GO 相比,有关含氧官能团的特征吸收减弱甚至消失,说明大部分的含氧官能团已经被还原。

2.3 XRD 分析

GO、N-RGO 的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,GO 衍射峰在 $2\theta=26.52^\circ$ 处,经过氧化(002)衍射峰几乎不见,N-RGO 同时出现了 GO 的(001)衍射峰,对应 $2\theta=8.72^\circ$,且衍射峰比较宽,这是因为石墨片层间引入含氧官能团以及 GO 层间插入水分子,破坏了石墨高度有序排列的状态,导致层间距增大,N-RGO(001)的衍射峰特别弱,同时在 $2\theta=22.60^\circ$ 出现了(002)的宽衍射峰,这与石墨的衍射峰位置相近,但衍射峰变宽,强度减弱。说明还原后晶体结构被破坏,片层排列的规整性严重下降,进一步证明了氧化石墨已大部分被还原剥离成了石墨烯。

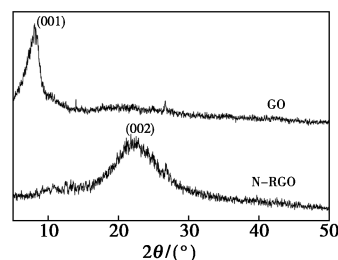


图 3 GO、N-RGO 的 XRD 谱图

2.4 XPS 分析

N-RGO 的 XPS 谱图见图 4。从图可以看出,GO 与 DMKO 不同质量配合比制得的 N-RGO 都出现 N1s 峰,说明样品中掺入了氮元素;进一步对 N-RGO 的 C1s 进行分峰拟合,可以发现不仅有一C—C(284.4eV)、—C—O($\sim 286.4\text{eV}$)、—C=O(287.5eV)和—O—C=O(289.1eV),而且有一C—N(285.5eV),再次证明样品中掺入了氮元素,各个样品掺入的氮含量(原子分数)分别为:NG-0.2(3.51%)、NG-0.5(3.99%)、NG-0.7(5.06%)、NG-1(4.89%)和 NG-2(3.70%),而且对应的 N1s 分峰拟合发现,N 原子以“吡啶氮(398.4eV)”、“吡咯氮(399.4eV)”和“石墨氮(400.0eV)”3 种形式存在,并且相对含量略有不同,对 N-RGO 而言,其赝电容主要来源于吡啶氮和吡咯氮,石墨氮则主要是提高电极材料的导电性,根据 3 种氮峰的峰面积计算可知,吡啶氮和吡咯氮含量之和占总氮掺杂的百分比

分别为: NG-0.2 (63.4%)、NG-0.5 (72.1%)、NG-0.7 (88.3%)、NG-1 (73.2%) 和 NG-2 (68.2%), 因此, NG-0.7 的比电容能够得到更大程度的提高。

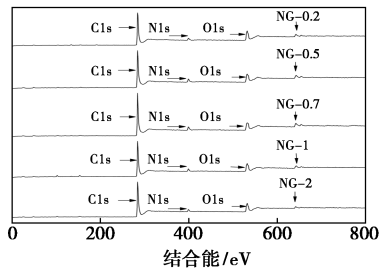


图4 N-RGO的XPS谱图

2.5 拉曼分析

N-RGO的拉曼谱图见图5。从图可以看出,D峰表示碳结构缺陷或 sp^2 碳原子区域的不规则结构,G峰代表完整的碳结构, I_D/I_G (D峰与G峰强度比)为材料的无序化程度, I_D/I_G 比值越大表明石墨区域上的缺陷越多,其中NG-0.7制得的N-RGO的 I_D/I_G 比值最大,说明由于N的掺杂作用引起了石墨层片的结构扭曲,同时在石墨烯结构中引入了大量缺陷。

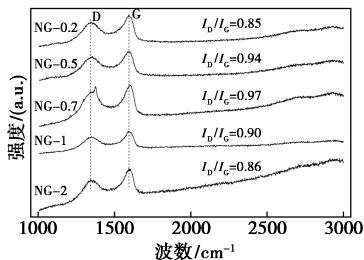


图5 N-RGO的拉曼谱图

2.6 电化学性能分析

2.6.1 CV分析

在50mV/S扫描速率条件下,N-RGO的CV曲线图见图6。从图可以看出,不同N-RGO都存在1对明显的氧化还原峰,这说明N-RGO存在不同于本征态石墨烯的电荷储存机理,即双电层电容与赝电容共同提供比电容,赝电容产生的原因是残余的含氧官能团和掺杂态的石墨烯存在“—N—”或“—C=N—NH₂”结构,它们在循环过程会发生可逆的氧化还原反应,即在正向扫描时吸收带正电荷的H⁺被氧化为(—NH⁺, —C=N—NH₃⁺),反向扫描时释放H⁺被还原,其中NG-0.7制得的N-RGO的CV面积最大,而且比电容最大,应该是DMKO的量过少时,氮掺杂量少,限制了比电容的提高;而当DMKO用量过多条件下,影响了石墨烯的网络结

构,从而没有有效提高比电容值,且NG-0.7掺氮量最高因而能产生较多的赝电容,提高了与OH⁻离子的有效接触,并增大了电极材料的利用率,从而提高了N-RGO的比电容。

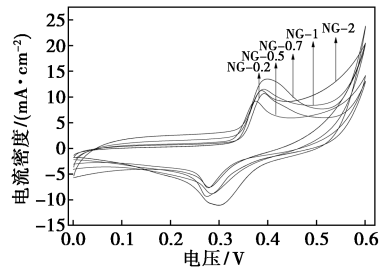


图6 N-RGO的CV曲线图

2.6.2 GCD分析

不同电流密度,GO与DMKO质量配合比为NG-0.7条件下,N-RGO的GCD曲线图见图7。从图可以看出,不同电流密度,GO与DMKO质量配合比为NG-0.7条件下,制得的N-RGO的比电容(电流密度)分别为267F/g (0.5A/g)、250F/g (1A/g)、222F/g (3A/g)、210F/g (5A/g),随着电流密度的增加,比电容呈逐渐减小态势,且电流密度从0.5A/g增加至5A/g条件下,比电容保持率为79%,则说明N-RGO具有良好的倍率性能。

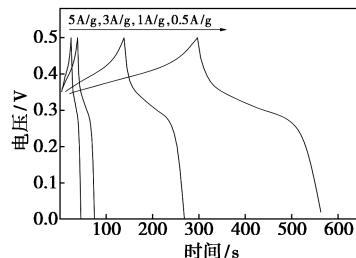


图7 不同电流密度N-RGO的GCD曲线图

在电流密度为1A/g,GO与DMKO质量配合比为NG-0.7条件下,N-RGO的循环充放电曲线见图8。从图可以看出,经过200次循环后,N-RGO的充放电比容量基本保持84%左右;经过1000次循环后,充放电比容量为初始容量的75%,说明N-RGO具有良好的循环稳定性。

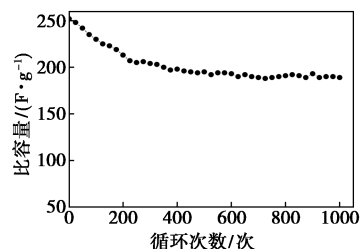


图8 N-RGO的循环充放电曲线图

3 结论

以 DMKO 和 GO 为氮源和碳源,通过调节二者的质量配合比,用化学还原法制备了氮含量为 3.51%~5.06% 的 N-RGO。GO 与 DMKO 的质量配合比为 1:0.7(氮含量为 5.06%)制得的 N-RGO,在电流密度为 1A/g 条件下,比电容达到 250F/g;在电流密度为 5A/g 条件下,N-RGO 比电容保持率为 79%;在 1000 次循环后比电容仍能保持初始容量的 75%,具有良好的倍率性能和循环稳定性。

氮掺杂量少,会限制 N-RGO 比电容的提高,而 DMKO 用量过多则影响石墨烯的网络结构,而且不能有效提高比电容值;掺氮量多,能产生较多的赝电容,提高与 OH⁻ 离子的有效接触,并增大电极材料的利用率,从而能提高 N-RGO 的比电容。

参考文献

- [1] Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, et al. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1777-1790.
- [2] Zhang Y Z, Wang Y, Cheng T, et al. Flexible supercapacitors based on paper substrates: a new paradigm for low-cost energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5181-5199.
- [4] Gonzalez A, Goikolea E, Barrena J A, et al. Review on supercapacitors: technologies and materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58, 1189-1206.
- [5] Chee W K, Lim Z, Zainal Z, et al. Flexible graphene-based supercapacitors: a review[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(8): 4153-4172.
- [6] Beguin F, Presser V, Balducci A, et al. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(14): 2219-2251.
- [7] Yang X W, Cheng C, Wang Y F, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage[J]. *Science*, 2013, 341(6145): 534-537.
- [8] Sun Y Q, Wu Q O, Shi G Q, et al. Graphene-based new energy materials[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(4): 1113-1132.
- [9] Wang G Q, Zhang J, Kuang S, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon as an efficient electrode materials for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153, 273-279.
- [10] Tan Y M, Xu C F, Chen G X, et al. Synthesis of ultrathin nitrogen-doped graphitic carbon nanocages as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(6): 2241-2248.
- [11] Xu B, Duan H, Chu M, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped porous carbon for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(14): 4565-4570.
- [12] Chen L F, Zhang X D, Liang H W, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as efficient electrode materials for supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7092-7102.
- [13] Lee W H, Moon J H. Monodispersed N-doped carbon nanospheres for supercapacitor application[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(16): 13968-13976.
- [14] Du F, Yu D S, Dai L M, et al. Preparation of tunable 3D pillared carbon nanotube graphene networks for high-performance capacitance[J]. *Chemistry Materials*, 2011, 23(21): 4810-4816.
- [15] 郭彬彬, 文豪, 康文彬, 等. 自支撑氮掺杂石墨烯纸柔性电极的制备及其储锂性能的研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(A1): 292-296.
- [16] 钟文斌, 谭兮亦. 高电化学性能三维网状氮掺杂石墨烯的制备[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(6): 53-57.
- [17] Fan L Z, Qiao S Y, Song W L, et al. Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 105, 299-304.
- [18] 强朝辉. 氮掺杂石墨烯/氢氧化镍复合电极材料的制备及其超级电容性能研究[D]. 北京, 北京化工大学, 2016.
- [19] Zhou M, Pu F, Wang Z, et al. Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors[J]. *Carbon*, 2014, 68, 185-194.
- [20] Kim N D, Kim W, Joo J B, et al. Electrochemical capacitor performance of N-doped mesoporous carbons prepared by amoxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 671-675.
- [21] 严祥辉, 蒙紫薇, 李维勇, 等. 氮掺杂石墨烯用于碱性燃料电池产过氧化氢[J]. *现代化工*, 2017, 37(5): 62-66.
- [22] Gorgulho H F, Goncalves F, Pereira M F R, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels[J]. *Carbon*, 2009, 47(8): 2032-2039.
- [23] Sousa J P S, Pereira M F R, Figueiredo J L. NO oxidation over nitrogen doped carbon xerogels[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 125, 398-408.
- [24] Wickramaratne N P, Jaroniec M. Tailoring microporosity and nitrogen content in carbons for achieving high uptake of CO₂ at ambient conditions[J]. *Adsorption*, 2014, 20(2/3): 287-293.
- [25] Gao F, Qu J Y, Zhao Z B, et al. Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190, 1134-1141.
- [26] 彭三, 郭慧林, 亢晓峰. 氮掺杂石墨烯的制备及其对氧还原反应的电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(9): 1778-1786.
- [27] Marciano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.

收稿日期: 2017-12-28

修稿日期: 2018-11-06