

硫氮共掺杂石墨烯修饰电极的制备 及电化学性能研究

齐亚娥 赵鸿斌 任雪峰 金小青

(河西学院化学化工学院,甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室,张掖 734000)

摘 要 以天然鳞片石墨为原料,采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨(GO),以 GO 和硫氰酸铵为前驱体,采用一步水热法制备了硫氮共掺杂石墨烯(SNG)。X 射线衍射、扫描电子显微镜和拉曼光谱分析结果显示,硫和氮成功掺入石墨烯晶格中,SNG 表面褶皱明显且形成了三维孔道结构。通过交流阻抗、循环伏安法和差分脉冲伏安法考察了对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CC)和间苯二酚(RC)在修饰玻碳电极(SNG-180/GCE)上的电化学行为。结果表明:硫氮共掺杂能有效改善石墨烯的电化学性能,修饰电极实现了对 HQ、CC 和 RC 的同时检测,线性范围在 5.5~43.06 $\mu\text{mol/L}$ 和 90.91~245.28 $\mu\text{mol/L}$ 之间,检出限为 1.83 $\mu\text{mol/L}$ (信噪比为 3)。

关键词 硫氮共掺杂,石墨烯,水热法,修饰电极

Preparation and electrochemical property of SNG modified electrode

Qi Yae Zhao Hongbin Ren Xuefeng Jin Xiaoqing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hexi University, Key Laboratory of
Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu, Zhangye 734000)

Abstract Graphite oxide (GO) was prepared by a modified Hummers method with the graphite as raw materials, and then the sulfur and nitrogen co-doped graphene (SNG) were fabricated by one-step hydrothermal method using GO and ammonium thiocyanate as the precursors. The scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman were used to characterize the morphology and structure of SNG. The results shown that the S and N were successfully doped into graphene lattice, co-doped graphene with the surface wrinkled, and formed the 3D porous architecture. The electrochemical behavior of HQ, CC and RC on the SNG modified electrode (SNG-180/GCE) were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques. The results indicated that the electrochemistry property of graphene could be effectively improved by co-doping, the modified electrode can be used for the simultaneous determination of HQ, CC and RC, and the linear response ranges were 5.5~43.06 $\mu\text{mol/L}$ and 90.91~245.28 $\mu\text{mol/L}$ with the detection limits (S/N=3) were 1.83 $\mu\text{mol/L}$.

Key words sulfur and nitrogen co-doping, graphene, hydrothermal method, modified electrode

对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CC)和间苯二酚(RC)是酚类的 3 种同分异构体,广泛用作显影剂、抑制剂和合成染料等,同时也是对环境和人体有较大毒性的有机污染物^[1-2]。由于 HQ、CC 和 RC 通常共存于同一体系中,且结构和性能相似,因此实现三者的同时检测比较困难。在众多检测方法中,电化学检测因简单和快捷而备受青睐,因此制备高选择性、高灵敏度的修饰电极以实现三者的同时检测具有重要意义^[3-6]。

在众多掺杂及改性方法中,引入非金属杂原子

(N、B、S、P)成为改进石墨烯电化学性能的有效手段之一,氮掺杂石墨烯中,因氮原子的电负性(3.04)较碳原子(2.55)高,使得相邻碳原子具有更高的电荷密度,从而提高了石墨烯的导电性^[7-8]。与氮、硼掺杂石墨烯相比,尽管硫掺杂石墨烯在电化学催化氧化还原反应方面有更好的潜能^[9],但对其关注较少。为进一步改善掺氮石墨烯的电化学性能,研究人员开发了非金属原子共掺杂(N-P^[10-11]、N-B^[12-13]和 N-S^[14-17])方法。结果表明,由于掺杂原子之间的协同效应使得非金属共掺杂石墨烯的性能优于非金属氮

基金项目:甘肃省科技计划资助(18JR3RG203)

作者简介:齐亚娥(1981-),女,硕士,副教授,从事石墨烯功能复合材料电化学性能研究工作。

原子掺杂石墨烯。目前对硫氮共掺杂石墨烯的研究主要集中在制备方法、电催化氧化还原性能及超级电容器方面,而对修饰电极的研究鲜有报道。

本研究选用硫氰酸铵为原料,同时提供硫源和氮源),采用一步水热法制备了硫氮共掺杂石墨烯(SNG),将其修饰于玻碳电极以同时检测 HQ、CC 和 RC,利用循环伏安法(CV)和差分脉冲法(DPV)系统考察了 HQ、CC 和 RC 在修饰电极上的电化学行为,同时与硫、氮单一掺杂石墨烯修饰电极的电化学性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

天然鳞片石墨,南京先丰纳米科技有限公司;硫氰酸铵、硫化钠(Na_2S)、尿素、HQ、CC、RC 等,均为分析纯;磷酸盐缓冲液(PBS)用 0.1mol/L 的磷酸二氢钾和磷酸氢二钾配制;实验用水均为超纯水。

冷场发射扫描电子显微镜(SEM, Quanta 450 FEG 型),捷克 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD, PANalytical X'Pert 型),荷兰帕纳科公司;X 显微共聚焦拉曼光谱仪(ploRA Plus 型),日本 HORIBA 公司;电化学工作站(CHI660e 型),上海辰华仪器厂。

1.2 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO)^[18]。制备过程如下:称取 3.0g 天然鳞片石墨,4.5g 过硫酸钾和 4.5g 五氧化二磷,然后缓慢加入 12mL 浓硫酸振荡均匀,置于 80℃ 水浴锅中磁力搅拌 4.5h,冷却至室温后转移至大烧杯中并冰浴,磁力搅拌下缓慢加入 1L 超纯水稀释,室温静置 12h,离心并充分洗涤,得到预氧化产物,室温下干燥备用。将 36mL 浓硫酸置于圆底烧瓶中的冰水混合物中,加入 1.0g 预氧化产物,磁力搅拌均匀,分批加入 4.5g 高锰酸钾(温度低于 20℃),然后于 35℃ 水浴中磁力搅拌 2h,得到墨绿色浆液。反应结束后冷却至室温,在冰浴磁力搅拌下逐滴加入 75mL 超纯水稀释(混合物温度低于 50℃),搅拌 2h 后再加入 200mL 超纯水稀释;最后逐滴加入约 10mL 质量分数 30% 的双氧水,待气泡产生完毕,充分离心洗涤,冷冻干燥,得到 GO。

1.3 SNG 的制备

称取 130mg GO 分散于 50.0mL 超纯水中,超声分散 1h,然后加入 0.01mol 硫氰酸铵,磁力搅拌 30min 后转移至 100mL 反应釜中,于 180℃ 水热处

理 12h,自然冷却至室温,用大量超纯水离心洗涤至中性,冷冻干燥得到 SNG。水热温度 160℃、180℃、200℃ 条件下制备的样品分别记作 SNG-160、SNG-180 和 SNG-200。

为了进行对比,分别以 Na_2S ^[19] 和尿素为硫源和氮源,采用相同方法在水热温度 180℃ 下制备了硫掺杂石墨烯和氮掺杂石墨烯,样品分别记作 SG-180 和 NG-180。

1.4 修饰电极的制备

将玻碳电极依次用粒径 0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉在麂皮上抛光至呈镜面,然后分别用无水乙醇和超纯水超声清洗 3~5min,自然晾干备用。准确称取一定量的硫氮共掺杂石墨烯粉体于超纯水中,超声分散 1h,配制成质量浓度 2mg/mL 的黑色悬浊液,用微量进样器将 5 μL 黑色悬浊液滴涂在处理好的玻碳电极表面,室温下放置 4h,充分晾干,得到硫氮共掺杂石墨烯修饰玻碳电极,分别记作 SNG-160/GCE、SNG-180/GCE 和 SNG-200/GCE。

采用相同方法制备了硫掺杂石墨烯修饰玻碳电极和氮掺杂石墨烯修饰玻碳电极,样品分别记作 SG-180/GCE 和 NG-180/GCE。

1.5 测试与表征

采用 X 射线衍射仪测试样品的物相结构,采用扫描电子显微镜分析样品的微观形貌,采用拉曼光谱仪对样品的微观结构进行分析。采用电化学工作站测试修饰电极的电化学性能,以玻碳电极或修饰电极作为工作电极(玻碳电极的圆盘直径为 3mm),饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对电极。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GO、SNG-180、SG-180 和 NG-180 的 XRD 谱图。从图可以看出,GO 在衍射角 $2\theta = 11.2^\circ$ 处出现了一个很强且非常尖锐的衍射峰,对应 (002) 晶面。通过布拉格方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$ ^[20] (其中 λ 为衍射线的波长, $\lambda = 0.154\text{nm}$; n 为衍射级数,一般取 1; d 为晶面间距, nm; θ 为衍射角, $^\circ$) 计算得到,在 $2\theta = 11.2^\circ$ 这个角度对应的层间距大约为 0.789nm,远大于石墨片层间距的理论值 (0.335nm),这是石墨片层两侧连接含氧官能团的有力证据。在引入杂原子的过程中, $2\theta = 11.2^\circ$ 处的衍射峰几乎消失, SNG-180、SG-180 和 NG-180 分别在 $2\theta = 22.2^\circ$ 、 23.8° 和 22.8° 处出现衍射峰,说明掺杂过程中 GO 得到了较充分的还原,且掺杂没有

改变石墨烯的结构,三者对应的层间距分别为 0.400nm、0.373nm 和 0.389nm,这是含氧官能团被不同程度还原去除的结果^[8],但是与石墨片层间距的理论值 0.335nm 相比,三者的层间距仍较大,说明含氧基团并没有彻底去除。与 SNG-180、NG-180 的层间距相比,SG-180 的层间距最小,说明含氧官能团残存最少。SNG-180 在 $2\theta=11.2^\circ$ 处的峰没有完全消失,说明还原不彻底,与上述结论一致。另外,掺杂石墨烯粉体的衍射峰大都是峰强比较低的“馒头峰”,说明掺杂的石墨烯层数比较少,剥离比较充分^[18]。

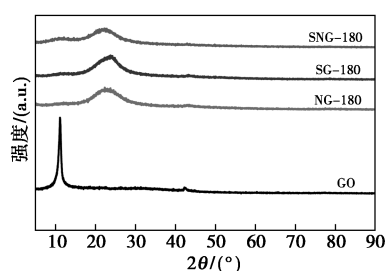


图1 GO、SNG-180、SG-180 和 NG-180 的 XRD 谱图

2.2 拉曼光谱分析

图2为 SNG-180、SG-180 和 NG-180 的拉曼光谱图。由图可以看出: 1345cm^{-1} 和 1588cm^{-1} 分别对应于石墨烯的拉曼特征峰 D 峰和 G 峰。D 峰是结构缺陷和无序诱导产生的,而 G 峰来源于 sp^2 碳原子的振动,反映的是规则性结构。 I_D/I_G 为材料的无序度, SNG-180、SG-180 和 NG-180 的 I_D/I_G 分别为 1.14、1.19 和 1.14,这是因为掺杂引起了键合结构的改变和缺陷的出现,数值的不同源于 C—C 键和 C—S/C—N 键的差别,表明成功地将硫、氮掺杂到石墨烯晶格结构中^[12]。不同元素的掺杂对石墨烯缺陷的改变较小,其中硫掺杂能引入较多的缺陷。

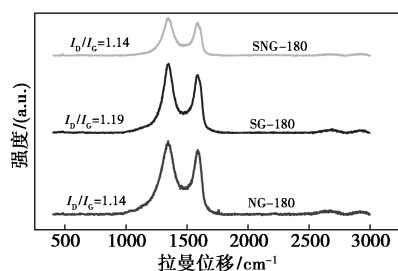


图2 SNG-180、SG-180 和 NG-180 的拉曼光谱图

2.3 SEM 分析

图3为放大倍率不同的 SNG-180 的 SEM 图。从图 3(a)看出, SNG-180 呈明显的透明褶皱状,剥

离比较充分。SNG-180 褶皱较石墨烯更多的原因是:与碳原子尺寸 0.077nm 相比,硫原子尺寸更大 (0.102nm),较大原子的掺杂可导致石墨烯表面高度弯曲,形成更多的褶皱^[14]。由图 3(b)可看出,掺杂的石墨烯片层间形成了三维多孔网状结构,这种孔道结构可有效提高掺杂石墨烯修饰电极的电荷传递及电极表面的离子吸附、扩散程度^[19,21]。

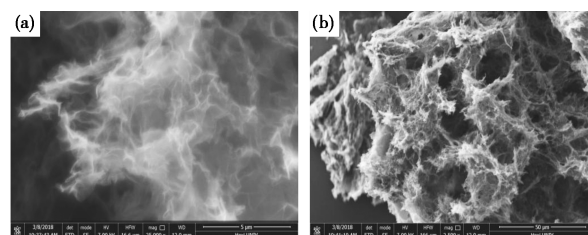


图3 放大倍率不同的 SNG-180 的 SEM 图
[(a) $\times 25000$; (b) $\times 2500$]

2.4 电化学性能研究

2.4.1 交流阻抗测试

电化学阻抗谱技术是最重要的电化学测试方法之一,被普遍用来研究电极过程动力学、电极表面现象及扩散行为。测试在 0.1mol/L KCl 为电解液的 5mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (1:1) 体系中进行。在扰动电压 5mV、频率为 0.1Hz~100kHz 条件下,对裸电极及修饰电极 NG-180/GCE、SG-180/GCE 和 SNG-180/GCE 进行交流阻抗(EIS)测试, EIS 谱图见图4,图中插图为左下角部分的放大图。由图可以看出:2 个谱图都是由高频区的不完整半圆和低频区的一条直线组成。与裸电极相比,3 种修饰电极半圆半径明显减小,直线的斜率增大,表明在电极表面修饰 NG-180、SG-180 和 SNG-180 之后,可加快电荷转移,有效改善电极的导电性。其中, SNG-180/GCE 的电荷转移阻抗 (R_{ct}) 更小,具有更低的电荷转移电阻和更快的反应动力学,表明硫氮共掺杂可有效改善石墨烯的电化学性能。

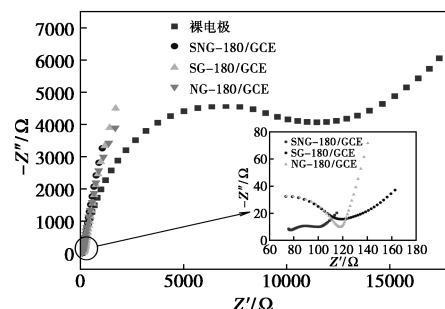


图4 裸电极及修饰电极 SNG-180/GCE、SG-180/GCE、SNG-180/GCE 的 EIS 谱图

注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; $-Z''$ 为组成电极交流阻抗的虚部。

2.4.2 CV 测试

在 0.1mol/L、pH = 7.00 的 PBS 电解液中, 1mmol/L HQ、CC 和 RC 在裸电极及修饰电极上的 CV 曲线图见图 5。由图可以看出: HQ、CC 和 RC 在裸电极上为一条平缓的曲线, 没有明显的氧化还原峰; 用 NG-180、SG-180 和 SNG-180 修饰电极后, 分别在 0.33V、0.44V 和 0.82V 处出现了 HQ、CC 和 RC 的氧化峰, 且三者的氧化峰分得较开, 可以实现三者的同时检测。这是由于在掺杂的过程中, GO 中的含氧官能团被充分去除, 非金属原子硫、氮的引入增强了石墨烯的导电性。此外, 3 种修饰电极中, HQ、CC 和 RC 在 SNG-180/GCE 上的峰电流信号最强, 说明硫氮共掺杂具有很好的协同效应^[17], 形成的三维孔道结构有利于电子的传输, 能更好地改善石墨烯的电化学性能。

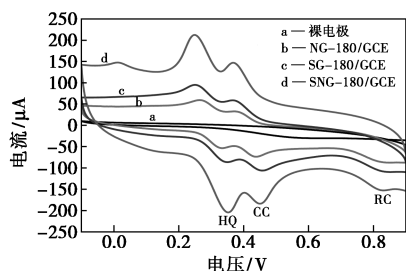


图 5 1mmol/L HQ、CC 和 RC 在裸电极及修饰电极上的 CV 曲线图

2.4.3 水热温度对电化学性能的影响

图 6 为不同水热温度条件下制备的掺杂石墨烯修饰电极的电化学性能。由图可以看出: HQ、CC 和 RC 在 3 种修饰电极上的响应灵敏度不同, 除 SG 修饰电极外, HQ 在电极上的灵敏度比 CC 和 RC 的灵敏度好, 在实验温度范围内, 水热温度对 SG 和 NG 修饰电极的电化学性能影响较小, 但对 SNG 修饰电极影响较大: SNG-160/GCE 对 RC 没有响应, SNG-180/GCE 对 HQ、CC 和 RC 三者的响应最好, 说明水热温度对硫氮共掺杂石墨烯修饰电极的电化学性能具有一定的影响, 水热温度为 180℃ 时制备

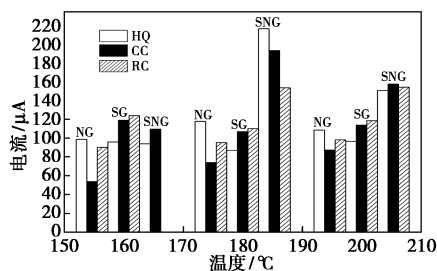


图 6 不同水热温度条件下制备的掺杂石墨烯修饰电极的电化学性能

的电极材料电化学性能最佳, 为此选择 SNG-180/GCE 作为目标电极。

2.4.4 DPV 测试

在 0.1mol/L pH = 7.00 的 PBS 电解液中用 DPV 法考察了 HQ、CC 和 RC 在修饰电极 SNG-180/GCE 上的线性范围及检测限。HQ、CC 和 RC 在修饰电极 SNG-180/GCE 上的 DPV 曲线图如图 7(a)所示。图 7(b)—图 7(d)分别为峰电流与 HQ、CC、RC 浓度的线性关系曲线图。从图 7(a)看出, 随着 3 种检测物浓度的提高, 峰电流绝对值呈增大趋势。从线性关系曲线图可以看出, HQ、CC 和 RC 在检测范围内, 各呈现 2 个线性区间。在 5.5 ~ 43.06 μmol/L 较低浓度范围内, HQ、CC 和 RC 的

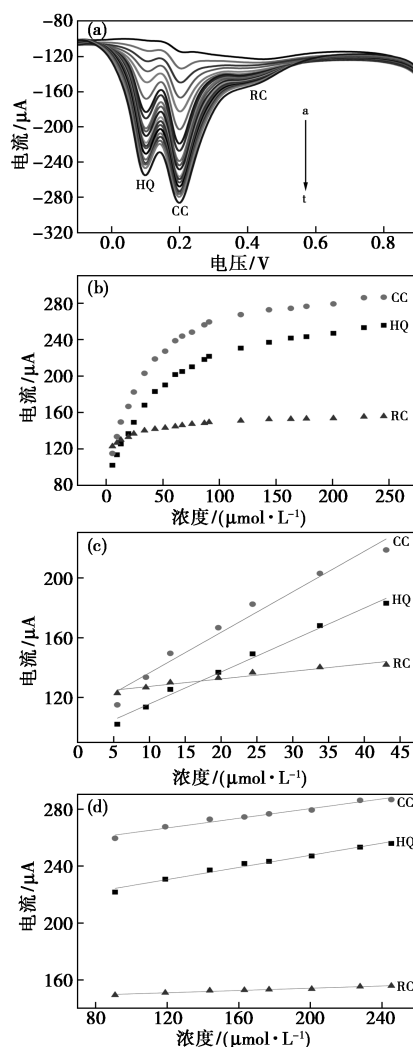


图 7 浓度不同的 HQ、CC 和 RC 在 SNG-180/GCE 修饰电极上的 DPV 曲线图(a)及 HQ、CC 和 RC 浓度与峰电流的线性关系曲线图(b—d)

[(a)—(t) 浓度分别为 5.5, 9.5, 12.90, 15.74, 24.39, 33.80, 43.06, 52.13, 61.03, 67.16, 75.78, 86.76, 90.91, 118.94, 143.83, 163.18, 176.95, 200.78, 227.80, 245.28 μmol/L]

线性方程分别见式(1)–(3):

$$I = 2.141C + 94.23 (R = 0.988) \quad (1)$$

$$I = 2.7150C + 109.32 (R = 0.9656) \quad (2)$$

$$I = 0.5046C + 122.32 (R = 0.9314) \quad (3)$$

式中, I 为电流, μA ; C 为检测物质的浓度, $\mu\text{mol/L}$; R 为相关系数。

在 $90.91 \sim 245.28 \mu\text{mol/L}$ 较高浓度范围内, HQ、CC 和 RC 的线性方程分别见式(4)–(6):

$$I = 0.2131C + 204.9 (R = 0.978) \quad (4)$$

$$I = 0.1702C + 246.34 (R = 0.9694) \quad (5)$$

$$I = 0.03974C + 146.23 (R = 0.9656) \quad (6)$$

通过实验计算得出检出限为 $1.83 \mu\text{mol/L}$ (信噪比 $S/N=3$)。

3 结论

以 GO 和硫氰酸铵为原料, 采用一步水热法成功制备了 SNG, 并用滴涂法将其修饰在玻碳电极, 通过 EIS、CV、DPV 等测试方法考察了 HQ、CC 和 RC 在修饰玻碳电极上的电化学行为。结果表明, 在水热温度 180°C 时制备的 SNG 修饰电极能够实现 3 种物质的同时检测, 具有较低的检出限和较宽的线性范围。

参考文献

- [1] Ghaenm M A. Electrochemical activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(10): 2501-2506.
- [2] Mu S. Catechol sensor using poly(aniline-co-o-aminophenol) as an electron transfer mediator[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2006, 21: 1237-1243.
- [3] Hu Y Q, Xue Z H, He H X, et al. Photoelectrochemical sensing for hydroquinone based on porphyrin-functionalized Au nanoparticles on graphene[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2013, 47: 45-49.
- [4] Sun Y G, Cui H, Li Y H, et al. Determination of some catechol derivatives by a flow injection electrochemiluminescent inhibition method[J]. *Talanta*, 2000, 53(3/4): 661-666.
- [5] Bu C H, Liu X H, Zhang Y J, et al. A sensor based on the carbon nanotubes-ionic liquid composite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 88(1): 292-296.
- [6] Yang C L, Chai Y Q, Yuan R, et al. Gold nanoparticle-graphene nanohybrid the bridged 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole-functionalized multiwall carbon nanotubes for simultaneous determination of hydroquinone, catechol, resorcinol and nitrite[J]. *Analytical Method*, 2013, 5(3): 666-672.
- [7] Wang X, Zhang Z, Qu Y, et al. Nitrogen-doped graphene/sulfur composite as cathode material for high capacity lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 361-368.
- [8] Zhang S H, Gao H, Huang G M, et al. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen doping graphene based cobalt oxide and its supercapacitive properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705: 801-805.
- [9] Wang J C, Ma R G, Zhou Z Z, et al. Magnesiothermal synthesis of sulfur-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Scientific Reports Cell*, 2015, 5: 9304.
- [10] Liu R J, Zhao J J, Huang Z R, et al. Nitrogen and phosphorus co-doped graphene quantum dots as an nano-sensor for highly sensitive and selective imaging detection of nitrite in live cell[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 604-612.
- [11] Cai J J, Wu C, Zhu Y, et al. Sulfur impregnated N, P co-doped hierarchical porous carbon as cathode for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 165-174.
- [12] Zheng Y, Jiao Y, Ge L, et al. Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(11): 3110-3116.
- [13] Bepete G, Voiry D, Chhowalla M, et al. Incorporation of small BN domains in graphene during CVD using methane, boric acid and nitrogen gas[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(14): 6552-6557.
- [14] Aravindarai G, Kannan, Zhao J X, et al. Nitrogen and sulfur co-doped graphene counter electrodes with synergistically enhanced performance for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(31): 12232-12239.
- [15] 许帅, 赵媛, 解飞, 等. S/N 共掺杂石墨烯的制备及其电催化性能[J]. *材料导报*, 2018, 5(32): 5-9.
- [16] Chen D, Yang G R, Chen L P, et al. One-pot fabrication of nitrogen and sulfur dual-doped graphene/sulfur cathode via microwave assisted method for long cycle-life lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746: 116-124.
- [17] Xing L B, Xi K, Li Q, et al. Nitrogen, sulfur-codoped graphene sponge as electroactive carbon interlayer for high-energy and -power lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 22-28.
- [18] 李明杰. 石墨烯官能团改性及其在电化学检测中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [19] Zhou G M, Paek E H, Wang G S, et al. Long-life Li/polysulfide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7760.
- [20] Bragg W H, Bragg W L. The reflection of X-rays by crystals, proceedings of the royal society of London series A-containing [J]. *Papers of A Mathematical and Physical Character*, 1913, 88(605): 428-438.
- [21] Wang D W, Li F, Liu M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(2): 373-376.

收稿日期: 2018-10-10

修稿日期: 2019-12-05