

微波固相法快速制备氮掺杂石墨烯

王 凯^{*1} 季炳成² 韩美佳³ 李立伟¹

(¹ 青岛大学自动化工程学院, 青岛 266071)

(² 大连理工大学电气工程学院, 大连 116023)

(³ 中国市政工程西南设计研究总院)

摘要: 以鳞片石墨为原料, 首先通过 Hummers 法制备氧化石墨, 再将洗涤至中性的氧化石墨分散液与乙二胺反应得到功能化石墨烯。干燥后的功能化石墨烯在微波辐照下能瞬间产生高热, 促使接枝的乙二胺分子分解并实现对石墨烯原位掺杂制备出氮掺杂石墨烯。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线能谱(EDS)对样品的形貌、结构和组成进行了表征。结果表明: 该合成途径能成功实现对氧化石墨烯的还原和掺杂, 所合成的氮掺杂石墨烯呈现透明绢丝状结构。

关键词: 石墨烯; 氮掺杂; 微波固相法

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2105-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.328

Preparation of Nitrogen-Doped Graphene with Solid Microwave Method

WANG Kai^{*1} JI Bing-Cheng² HAN Mei-Jia³ LI Li-Wei¹

(¹ School of Automation Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

(² School of Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China)

(³ Southwest Municipal Engineering Design & Research Institute of China)

Abstract: Graphite oxide was synthesized via Hummers method with flake graphite as raw material. After centrifugation and washing to clean out the remnant slat, ethylenediamine (EDA) was added into the dispersion to react with graphene oxides giving rise to functional graphene sheets (FGS). The dried FGS can interact with microwaves strongly, producing superheating which results in decomposing the grafted EDA molecules and in-situ doping graphene sheets. The morphology, structure, and components of the as-produced graphene were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), energy dispersion spectrum (EDS). The results showed that nitrogen-doped graphene sheets (NGS) can be successfully synthesized via this strategy. The synthesized nitrogen-doped graphene was transparent.

Key words: graphene; nitrogen-doped; solid microwave

石墨烯是由 sp^2 碳原子构筑而成的具有单原子层厚度的二维晶体材料, 是继富勒烯和碳纳米管发现之后的又一种新型的碳同素异构体^[1-3]。这种独特

的结构使其表现出传统材料所不具有的多种非凡性能^[4-5], 比如优异的化学稳定性和较大的比表面积, 出众的导热性和导电性^[6], 使其成为极具前景的

收稿日期: 2013-03-13。收修改稿日期: 2013-05-19。

国家 863 高科技项目(No.2012AA110407)和山东省科技发展计划(No.2011GGB01123)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wkwj888@163.com

超级电容器电极材料^[7-10]。若对石墨烯进行氮掺杂,能够有效地改变石墨烯的电子传输特性以及表面润湿性,从而进一步提升其用作电极材料时的性能^[11]。

制备氮掺杂石墨烯主要通过直接合成以及后处理等两条途径。直接合成是指在化学气相沉积合成石墨烯时通入氮源使氮原子在石墨烯生长的过程中原位掺杂进入其晶格;而后处理则是在高温下利用含氮分子对石墨烯进行处理,使氮原子掺杂进入到石墨烯的晶格中^[12-15]。目前,研究者已实现利用氧化石墨为原料大规模制备石墨烯,因此后处理掺杂的途径更具有实际应用的潜力^[16]。为了实现对石墨烯的高效氮掺杂,具有较高反应性的 NH_3 常被选作氮源^[17]。但氨气有毒并且具有强烈的腐蚀性,对设备提出了很高的要求,且不利于实现大规模的制备。鉴于此,本研究提出一种利用乙二胺做为氮源的固相微波辅助快速高效制备氮掺杂石墨烯的方法,即利用乙二胺与氧化石墨上环氧键间的开环反应首先得到功能化石墨烯,随后将干燥后的功能化石墨烯进行微波处理,实现对石墨烯的深度还原以及氮掺杂。

1 实验部分

1.1 氧化石墨的制备

在 1 000 mL 的烧杯中加入 130 mL 浓硫酸和 5 g 鳞片石墨,并在冰浴条件下机械搅拌 2 h。向上述

体系中缓慢添加 15 g 高锰酸钾,并维持在冰浴条件下继续搅拌 2 h,这一阶段为低温反应阶段。撤去冰浴,在 35 °C 水浴下继续搅拌 1 h,进一步促进石墨的氧化,该阶段为中温反应阶段。缓慢地向烧杯中滴加 230 mL 去离子水,并升温至 98 °C 继续反应 30 min,此阶段为高温反应阶段。高温反应结束后其中加入 400 mL 去离子水,并离心洗涤至中性得到氧化石墨分散液。

1.2 氮掺杂石墨烯的制备

将氧化石墨分散液稀释至 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度,量取 120 mL 该分散液并与 1.5 mL 乙二胺加入至 250 mL 单口烧瓶于 95 °C 下回流反应 6 h,反应完成后通过冷冻干燥得到固相 FGS (功能化石墨烯)。将所得到的 FGS 置于微波炉中,在 Ar 气氛下满功率微波处理 1 min 后得到氮掺杂石墨烯。

2 结果与讨论

2.1 氮掺杂石墨烯的 SEM 和 EDS 分析

图 1(a)(b)(c)所示分别为氧化石墨、功能化石墨烯、氮掺杂石墨 SEM 图像。从图 1(a)和(b)中可以看出,氧化石墨呈紧密的堆积状态,这主要是由于较强的层间范德华力所致。经过功能化和微波处理之后,片层之间的相互堆叠程度明显减弱,表明片层发生了明显的剥离。此外,图 1(c)中剥离的片层呈无序堆叠,表面呈现出丰富的褶皱。说明通过功能化

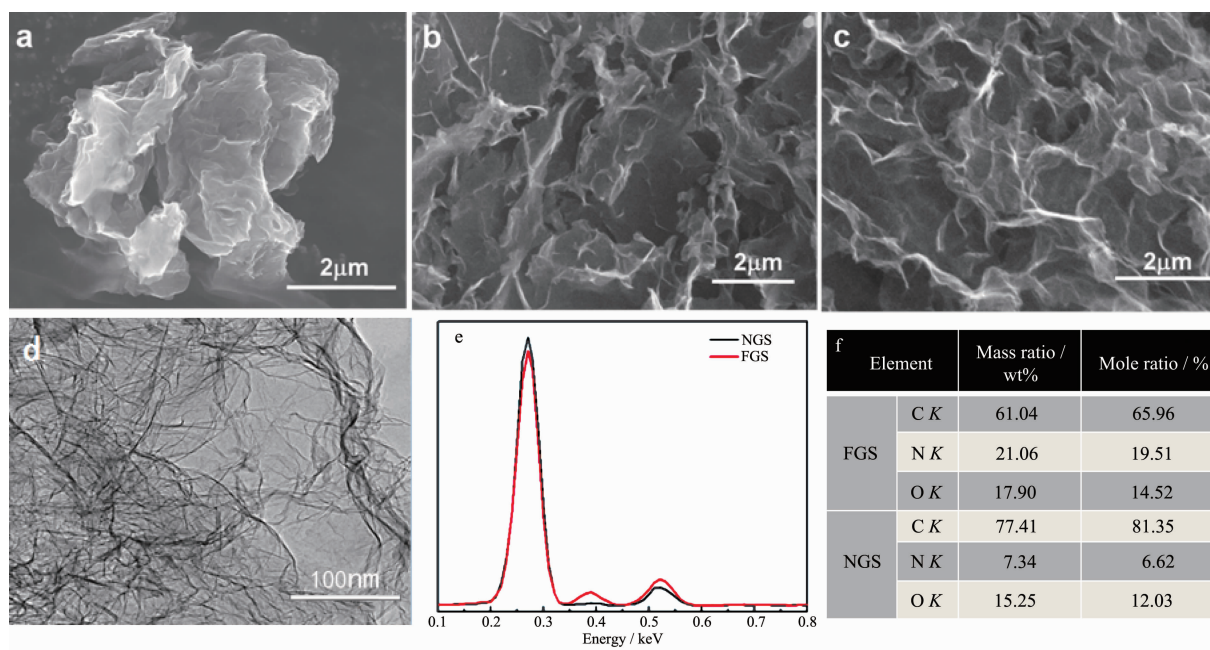


图 1 GO,FGS,NGS 扫描电镜与透射电镜图片和 EDS 分析

Fig.1 SEM and TEM images of GO, FGS and NGS as well as EDS analysis of FGS and NGS

以及微波处理的途径能充分将氧化石墨剥离成片层很薄的石墨烯结构。

图 1(d)所示为氮掺杂石墨烯的 TEM 图像。如图 1(d)所示,氮掺杂石墨烯呈无序、透明、褶皱的薄纱状,部分薄片层叠在一起,形成多层结构。这种边缘卷曲褶皱的形貌,可能来源于氮原子掺杂进石墨烯晶格所造成的缺陷结构^[18]。

图 1 (e) 为功能化石墨和氮掺杂石墨烯的 EDS 分析,其中各种元素的质量比以及物质的量比列于图 1(f)中。由图 1(d)可见,功能化石墨和氮掺杂石墨烯分别在 0.27、0.39、0.52 keV 处出现 C1s、N1s、O1s 峰。对比两条曲线可见,氮掺杂石墨烯 C1s 峰强度明显升高,O1s 和 N1s 峰强度则明显降低,这是因为微波辐照使温度迅速升高,功能化石墨中的含氧极性官能团迅速分解成 CO、CO₂ 和 H₂O,而接枝上的乙二胺分子也会在高热作用下分解脱离石墨烯表面,同时在极高的温度下这些含氮的分子与石墨烯发生反应,实现对石墨烯的掺杂。由图 1(e)可知,C/O 原子比由反应前的 3.41%(质量比)变为反应后的 5.08%(质量比),并且氮元素含量为 7.34%(质量比),说明实验成功地进行了氮掺杂。

2.2 氮掺杂石墨的红外图谱

图 2 为氧化石墨、功能化石墨烯和氮掺杂石墨烯的 FTIR 图谱。从图中可以看出,GO 在 1 732 cm⁻¹ 和 1 050 cm⁻¹ 处存在较强的吸收峰,分别对应 C=O 键和 C-O 的伸缩振动。1 614 cm⁻¹ 处的吸收峰为芳环骨架的振动。与乙二胺反应后,C-O 的伸缩振动明显减弱,同时在 1 471 cm⁻¹ 和 1 534 cm⁻¹ 处出现了明显的 N-H 吸收峰,说明乙二胺分子成功接枝到石墨烯表面。经过微波处理,有关含氧官能团的特征吸收大幅减弱,说明微波处理过程能有效的脱除 GO 表面的含氧官能团。

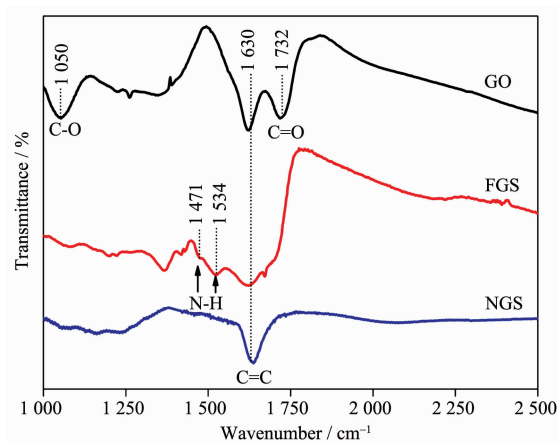


图 2 GO、FGS 和 NGS 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of GO, FGS and NGS

2.3 氮掺杂石墨烯的 XPS 光谱

为了进一步分析产物中 N 元素的存在状态,对其进行了 XPS 分析。FGS 以及 NGS 的全谱中都表现出了位于 284.6 eV 的 C1s 峰,399 eV 的 N1s 峰以及 531.8 eV 的 O1s 峰,并且 NGS 中 N 和 O 对应峰的强度明显弱于 FGS 中相应峰的强度,这与 EDS 表征的结果是一致的。由于碳材料的化学稳定性很高,因此要实现对其进行掺杂处理往往需要较高的温度。因此,通过乙二胺对氧化石墨进行处理后,其 N1s 高分辨谱图没有表现出掺杂形态的氮元素,而主要是以含胺基官能团的形式存在,这与文献上报道的结果是一致的^[19-20]。经微波处理之后,微波与石墨烯之间的强烈的相互作用会在瞬间产生极高的温度,使 FGS 表面的大部分官能团发生脱落,同时胺基热降解产生的部分分子或自由基在这个过程中可能掺杂进入到了石墨烯的晶格中^[21]。从 NGS 的高分辨 N1s 谱图中可以看出,产物中的氮元素主要以 3 种形式存在,分别为位于 398.2 eV 的吡啶型氮,399.7 eV 的吡咯型氮以及 401.3 eV 的石墨型氮。

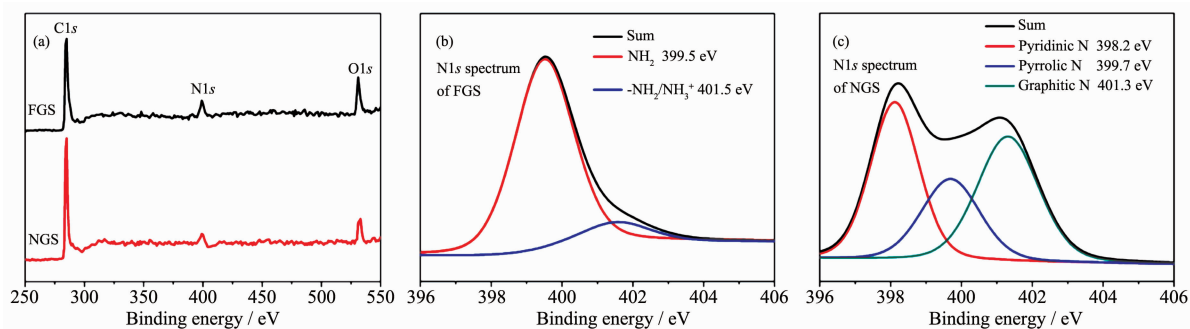


图 3 FGS 和 NGS 的 XPS 全谱,以及 FGS 和 NGS 的 N1s 谱

Fig.3 XPS spectra of FGS and NGS, N1s spectra of FGS and NGS

氮,表明氮元素成功掺杂进入到石墨烯的晶格中。

2.4 氮掺杂石墨烯 X 射线衍射(XRD)

图 3 是氧化石墨、功能化石墨烯和氮掺杂石墨烯的 XRD 图。从图中可以看出,GO(001)衍射峰出现在 $2\theta=11.48^\circ$ 处,说明成功的对天然鳞片进行了插层,这将有助于减小片层之间的相互作用力,有助于进一步的对片层剥离。经乙二胺还原处理后,生成的 FGS 中 GO(001)衍射峰消失,说明乙二胺成功的接枝到氧化石墨烯的表面,削弱了层间的范德华力,有效阻止了片层之间的重新堆叠。此外,FGS 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间变现出很宽的衍射峰,说明片层之间堆积基本呈现无序状态。经过微波加热后,NGS 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间的衍射峰相对于 FGS 有所增强,并且峰中心位置向右偏移,但仍偏离鳞片石墨(002)衍射峰位置,这可能是由于剥离以及掺杂等过程在石墨烯表面造成的起伏和褶皱对其重新堆叠的阻碍作用。

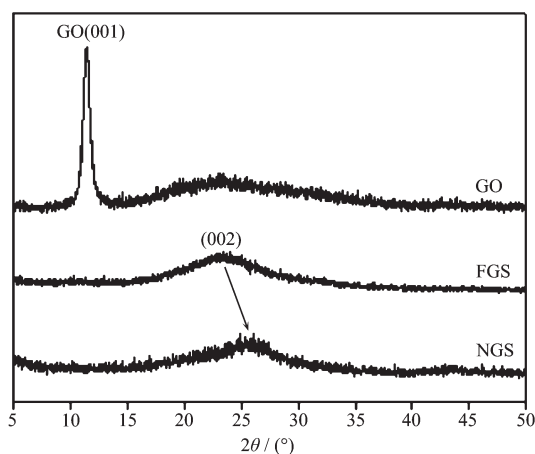


图 3 GO、FGS 和 NGS 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of GO, FGS and NGS

2.5 氮掺杂石墨烯的 Raman 表征

图 4 为 GO、FGS 和 NGS 的 Raman 光谱对比图。两条谱线在 1344 和 1590 cm^{-1} 附近都有 2 个明显的谱峰,分别对应石墨烯的 D 模和 G 模。在经历了剧烈的氧化插层过程后,GO 相对于天然鳞片石墨表现出了很高的 I_D/I_G 值^[22-25]。对 GO 的乙二胺功能化处理之后引入了更多的 sp^3 碳原子,使得 FGS 的发生了进一步的提高,由 0.97 增加到了 1.25 。经过微波辐照处理,NGS 的 D 模强度有所下降,其 I_D/I_G 值为 1.16 ,这主要是因为微波作用下产生的高热过程能有效的脱除表面的功能化基团,起到了有效的还原作用。

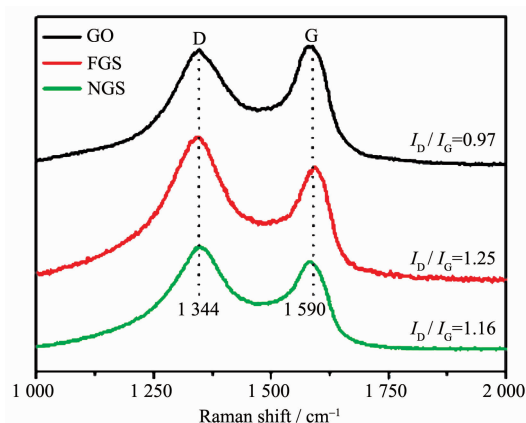


图 4 GO、FGS 和 NGS 的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of GO, FGS and GS

2.6 微波固相法合成氮掺杂石墨烯

氧化石墨表面存在大量的环氧官能团,能够与乙二胺的胺基发生开环反应,使乙二胺分子接枝到片层表面。干燥后的功能化石墨烯由于存在大量未被完全氧化共轭区域,该区域能强烈吸收微波,在微波的作用下瞬间产生高温,从而导致含氧官能团脱离石墨烯表面。与此同时,接枝到表面的乙二胺分子也会在高温的作用发生分解,并掺杂到石墨烯的晶格中,成功实现对石墨烯的掺杂。

3 结 论

采用乙二胺对氧化石墨进行功能化,并通过固相微波处理乙二胺功能化石墨烯的过程成功实现对石墨烯的氮掺杂。相对于传统的氮掺杂方法,该方法避免了使用高腐蚀性以及高毒性的氨气,表现出环境友好的特点。此外,这种方法还兼具高效以及高掺杂量等特点。

参考文献:

- [1] Guo S J, Dong S J. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:2644-2672
- [2] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. *Nature*, **2007**, **446**:60-63
- [3] Wang K, Zhang L. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**,**8**:2892-2897
- [4] Reddy A, Srivastava A, Gowda S R, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**:6337-6342
- [5] Wang K, Zhang L. *Electrochemistry*, **2013**,**81**:259-261
- [6] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, et al. *Science*, **2006**,**313**:951-954
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**:666-669

- [8] Wang Y, Shao Y Y, Matson D W, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**: 1790-1798
- [9] Xuan W, Lin J Z, Mullen K. *Nano Lett.*, **2008**,**8**:323-327
- [10] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**: 3498-3502
- [11] Wang X R, Li X L, Zhang L, et al. *Science*, **2009**,**324**:768-771
- [12] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**(11):2083-2090
- [13] SU Peng(苏鹏), GUO Hui-Lin(郭慧林), PENG San(彭三), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012** (11):2745-2753
- [14] Panchokarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:4726
- [15] Liu R L, Wu D Q, Feng X L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:2565-2569
- [16] Shen W Z, Fan W B. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:999-1013
- [17] Li X L, Wang H L, Robinson J T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:15939-15944
- [18] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**: 4350-4358
- [19] Compton O C, Dikin D A, Putz K W, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:892-896
- [20] Che J, Shen L, Xiao Y. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:1722-1727
- [21] Hu H, Zhao Z, Zhou Q, et al. *Carbon*, **2012**,**50**:3267-3273
- [22] MA Gui-Xiang(马贵香), ZHAO Jiang-Hong(赵江红), ZHENG Jiang-Feng(郑剑锋), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2012**,**27**(4):258-265
- [23] Hu H, Zhao Z, Wan W, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:2219-2223
- [24] Chen W F, Yan L F, Bangal P R. *Carbon*, **2010**,**48**:1146-1152
- [25] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, et al. *Carbon*, **2010**,**48**: 2118-2122