

微波辐照气相法合成氮掺杂石墨烯

王 灿¹, 王艳莉¹, 詹 亮¹, 何 星², 杨俊和², 乔文明¹, 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 以天然鳞片石墨为原料, 采用 Staudenmaier 法先制备出石墨氧化物, 再经饱和碳酸铵溶液浸渍后生成 NH_4^+ 插层石墨氧化物. 在微波照射下, NH_4^+ 分解生成的 NH_3 与剥离的石墨烯氧化物反应原位合成出氮掺杂石墨烯. 通过 SEM、TEM、EDS、XRD、XPS 和 Raman 测试手段对氮掺杂石墨烯进行了表征. 结果表明, 所合成的氮掺杂石墨烯呈透明绢丝状结构, 每个石墨烯片含有 2~5 层石墨层; 氮元素含量为 1.56wt%, 其中 N 元素是以 pyridine N、pyrrolic N 和 graphitic N 形式掺入石墨层网络中.

关 键 词: 石墨烯; 氮掺杂; 微波辐照气相法

中图分类号: TQ383

文献标识码: A

Synthesis of Nitrogen Doped Graphene through Microwave Irradiation

WANG Can¹, WANG Yan-Li¹, ZHAN Liang¹, HE Xing², YANG Jun-He², QIAO Wen-Ming¹, LING Li-Cheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. School of Material Science and Technology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Graphite oxide was synthesized with Staudenmaier method using natural flake graphite as carbon source. After graphite oxide was impregnated into ammonium carbonate saturated solution, NH_4^+ intercalated graphite oxide was given. Rapid thermal exfoliation and reduction of NH_4^+ intercalated graphite oxide to graphene was achieved as well as the nitrogen-doping of graphene under the condition of microwave irradiation. SEM, TEM, EDS, XRD, XPS and Raman were performed to characterize the synthesized nitrogen-doping of graphene. The synthesized nitrogen-doped graphene was transparent and wrinkled with 2–5 graphite layers. The nitrogen content of as-prepared nitrogen-doped graphene was 1.56wt%, corresponding to pyridine N, pyrrolic N and graphitic N incorporated into the graphitic network.

Key words: graphene; nitrogen-doped; microwave irradiation

2004 年, Geim 研究组报道具有二维晶体结构的石墨烯能够稳定存在, 打破了经典理论“热力学涨落不允许二维晶体在有限温度下自由存在”, 引起了物理学界的强大震撼^[1]. 作为碳的一种新的同素异形体, 石墨烯中每个碳原子通过 σ 键与其它三个碳原子相连形成六元环结构, 这些 C–C

键致使石墨烯片层具有优异的结构刚性; 同时, 每个碳原子都贡献一个未成键的 π 电子, 这些 π 电子在与石墨层平行的方向上形成 π 轨道, 赋予石墨烯良好的导电、导热性能. 正是由于石墨烯理想的二维结构和奇特的电子特性, 引发了石墨烯的研究热潮^[2-5].

收稿日期: 2011-06-04; 收到修改稿日期: 2011-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(20806024, 50672025, 5073003, 51002051); 中央高校基本科研业务费专项基金(WA1014016); 国家 863 重点项目(2008AA062302)
National Natural Science Foundation of China (20806024, 50672025, 5073003, 51002051); The Central University Scientific Research (WA1014016); 863 Program (2008AA062302)

作者简介: 王 灿(1983–), 男, 博士研究生.

通讯作者: 詹 亮, 副教授. E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn; 杨俊和, 教授. E-mail: jhyang@usst.edu.cn

当石墨烯片层中的 C 原子被 N 原子取代后, 石墨烯的电子、热振动、力学及化学性质都将发生质的变化, 从而凸现出奇特的功能. 例如, Wang 等^[6]采用高能电热法加热 NH_3 和石墨烯, 合成的氮掺杂石墨烯可用作 n 型石墨烯场发射晶体管; Lin 等^[7-8]采用 N_2 等离子体处理化学还原法制备的氮掺杂石墨烯, 对 H_2O_2 还原具有较高的电催化活性, 对葡萄糖氧化酶有快速电子转移特性, 可用作葡萄糖传感器.

目前, 氮掺杂石墨烯的合成方法主要有 NH_3 化学沉积法和 NH_3 气氛下的直流电弧法^[9-13]. NH_3 有毒, 并具有强腐蚀性; 同时, 高温下还原氮掺杂石墨氧化物生成的氮掺杂石墨烯容易发生团聚, 不利于进一步的应用基础研究和实际应用. 本研究提供了一种新的氮掺杂石墨烯的合成方法, 即将石墨氧化物先浸渍在饱和碳酸铵溶液中生成 NH_4^+ 插层石墨化合物, 再通过微波辐照, 原位剥离、还原氮掺杂石墨氧化物, 制得氮掺杂石墨烯.

1 实验部分

1.1 化学试剂

实验用浓硫酸、发烟硝酸、氯酸钾、盐酸、碳酸铵均为分析纯, 购至中国医药集团上海化学试剂公司; 天然鳞片石墨, 购至上海华谊集团华原化工有限公司.

1.2 氮掺杂石墨烯的制备

石墨氧化物的制备: 在 250 mL 平底烧瓶中加入 87.5 mL 浓硫酸和 45 mL 发烟硝酸, 在冰浴下磁力搅拌 15 min. 搅拌过程中, 向混酸溶液中加入 5 g 天然鳞片石墨. 待石墨分散均匀后, 在 15 min 内缓慢添加 55 g 氯酸钾, 并在室温下反应 96 h 使石墨充分氧化. 反应结束后, 将反应物倒入 4 L 去离子水中清洗并过滤. 将石墨氧化物滤饼重新分散, 用 5% HCl 溶液反复清洗, 最后用去离子水反复清洗, 直至滤清液的 pH 值为中性.

氮掺杂石墨烯的制备: 取 200 mg 石墨氧化物粉末分散于 200 mL 饱和碳酸铵溶液中, 搅拌浸渍 24 h, 过滤后将所得氧化石墨插层化合物滤饼在 35℃ 真空烘箱内充分干燥. 将盛有少量氧化石墨插层化合物的玻璃容器置于微波炉中, 满功率下辐照 1 min, 即制得氮掺杂石墨烯.

1.3 分析与表征

采用 Kratos AXIS Ultra DLD (Al $\text{K}\alpha$ 射线源, 300 W) 型多功能 X 射线光电子能谱仪测定产物的 X 射线光电子能谱 (XPS), 表征产物中氮元素的含量和

化学键类型. 采用日本 RIGAKU 公司 D/MAX 2550 VB/PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪 (XRD, Cu $\text{K}\alpha$ 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描步长 0.02°) 表征样品的物相结构. 产物的形貌和结构采用 FEI Quanta 200 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 FEI TECNAI G2 S-TWIN 型透射电镜 (TEM, 加速电压 200 kV) 观测和分析. 采用能量色散谱仪 EDAX (EDS) 测定产物中元素含量. 采用 Renishaw inVia+Reflex 型拉曼光谱仪 ($\lambda=514 \text{ nm}$) 测定产物的 Raman 光谱.

2 结果与讨论

2.1 氮掺杂石墨烯的 XRD 和 SEM 表征

图 1 为石墨、 NH_4^+ 插层石墨氧化物和氮掺杂石墨烯的 XRD 图谱. 由图可见, 天然石墨的 (002) 晶面的衍射峰位于 $2\theta=26.6^\circ$ 处, 对应的层间距为 0.336 nm. 经氧化和 NH_4^+ 插层处理后, 石墨的 (002) 晶面的衍射峰移动到 $2\theta=10.2^\circ$ 处, 表明其石墨层间距增大至 0.87 nm. NH_4^+ 插层石墨氧化物的层间距比石墨氧化物的层间距 0.81 nm 略有增大, 这与文献报道的石墨氧化物经溶剂^[14]、聚合物^[15]或者离子^[16]插层后层间距增大的结论相一致. 微波辐照 NH_4^+ 插层石墨氧化物生成的氮掺杂石墨烯无明显 XRD 衍射峰, 表明石墨插层化合物已完全剥离.

图 2(a) 和 (b) 为 NH_4^+ 插层石墨氧化物在微波辐照 1 min 前后的对比图, 由此可见, NH_4^+ 插层石墨氧化物微波处理后, 出现巨大的体积膨胀. 图 2(c) 和 2(d) 分别为 NH_4^+ 插层石墨氧化物和微波辐照合成的氮掺杂石墨烯颗粒的 SEM 照片. 由图可见, 这种氮掺杂石墨烯颗粒呈蠕虫状结构, 均是由绢丝状透明石墨烯片层相互堆叠而成 (图 2(e)).

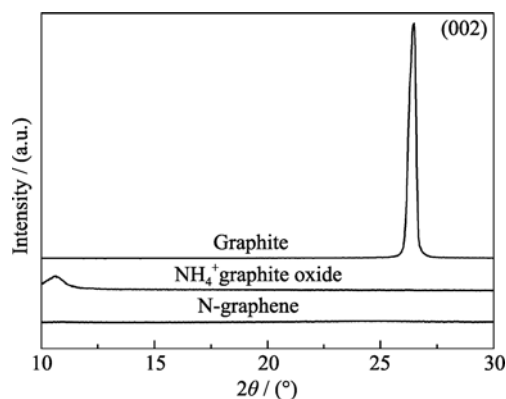


图 1 石墨、石墨插层化合物和氮掺杂石墨烯的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of natural graphite, NH_4^+ intercalated graphite oxide and nitrogen doped graphene

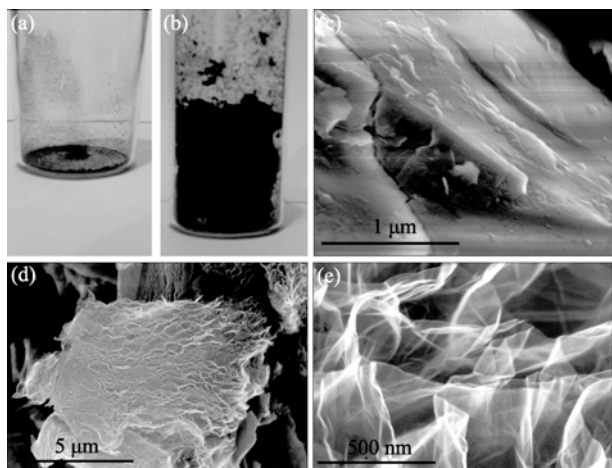


图 2 NH_4^+ 插层石墨氧化物在微波辐照前(a)后(b)的对比图, NH_4^+ 插层石墨氧化物(c)和氮掺杂石墨烯(d,e)的 SEM 照片
Fig. 2 Optical photos of NH_4^+ intercalated graphite oxide before (a) and after (b) microwave treatment. SEM images of NH_4^+ intercalated graphite oxide (c) and nitrogen doped graphene (d,e)

2.2 氮掺杂石墨烯的 TEM 和 EDS 表征

图 3(a,b)为微波辐照合成的氮掺杂石墨烯及其边缘的 TEM 照片. 氮掺杂石墨烯片的表面具有很多本征性的皱褶, 尺寸约为几微米大小, 近乎透明, 与背景具有很低的对比度. 石墨烯边缘的 HRTEM 照片(图 3(c))表明 NH_4^+ 插层石墨氧化物已完全剥离成仅含有 3 层石墨层的石墨烯. 为确证石墨烯的氮元素掺杂及其氮元素含量, 对生成的石墨烯进行 EDS 表征, 如图 3(d)所示. 石墨烯中 C、N 和 O 被检测到, 其中, C 和 N 峰来自于氮掺杂石墨烯, O 峰来自于吸附的氧气或者水. 定量分析表明氮掺杂石墨烯的氮含量为 1.7at%. 该结果表明, 在 NH_4^+ 插层石墨氧化物剥离过程中, NH_4^+ 分解产生的 NH_3 将与

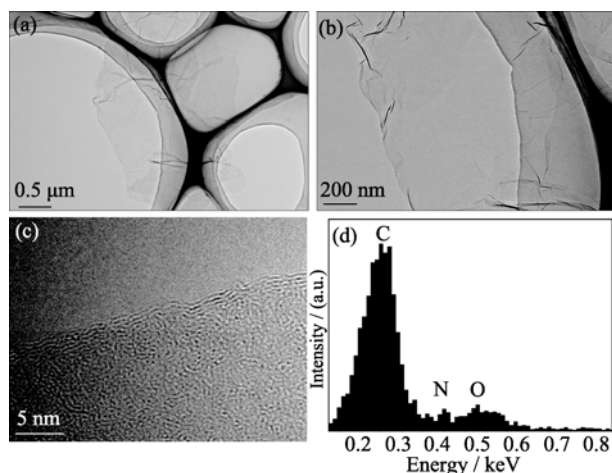


图 3 氮掺杂石墨烯的 TEM 照片(a,b), HRTEM 图片(c)和 EDS 分析(d)
Fig. 3 (a,b) TEM, (c) HRTEM images of nitrogen doped graphene and (d) EDS analysis of nitrogen doped graphene

氧化石墨烯层反应原位生成氮掺杂石墨烯.

2.3 氮掺杂石墨烯的 XPS 表征

XPS 是表征氮元素掺杂浓度和 C-N 键构型的有效手段. 图 4(a)为微波辐照法合成的石墨烯和氮掺杂石墨烯的 XPS 全谱图, 由图可见, 氮掺杂石墨烯在 284.6、399.0 和 531.8 eV 处分别出现 C1s、N1s 和 O1s 峰, 而石墨烯中仅有 C1s 和 O1s 峰. 284.6 eV 处的尖锐峰归属于 sp^2 杂化碳原子的 π^* 峰, 表明氮掺杂石墨烯中主要含有碳元素. 531.8 eV 处的 O1s 峰应起源于氮掺杂石墨烯表面的含氧官能团(如 -OH 或 -COOH 等). 由各峰峰面积之比可以计算出氮掺杂石墨烯的氮掺杂浓度为 1.56at%, 这一结果与 EDS 测试结果基本一致.

图 4(b)为氮掺杂石墨烯的高分辨 C1s 谱图. 采用高斯分峰法, 将 C1s 峰分成三个不同的峰位, 分别为 $-\text{C}=\text{C}$ (284.5 eV), $-\text{C}-\text{OH}$ 或者 $-\text{C}-\text{N}$ (285.9 eV) 和 $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ (289.1 eV). 由图可见, 石墨氧化物中的含氧官能团在微波辐照过程中大量分解, C/O 原子比由 2.7 增大至 14.3, 石墨烯片层内的共轭结构得到恢复.

图 4(c)为氮掺杂石墨烯的高分辨 N1s 谱图. 由图可见, N1s 峰发生宽化且呈不对称分布, 表明至少有两种或两种以上的化学键构型存在. 采用高斯分峰法, 将 N1s 峰分成三个不同的峰位, 分别为 pyridinic N (398.3 eV)、pyrrolic N (399.8 eV) 和 graphitic N (401.2 eV). 氮掺杂石墨烯的示意图如图 4(d)所示, 表明氮元素主要以化合态形式存在于石墨层网格中.

2.4 氮掺杂石墨烯的 Raman 表征

图 5 为微波辐照气相法合成的石墨烯和氮掺杂石墨烯的 Raman 光谱对比图. 两条谱线在 1350 和 1580 cm^{-1} 附近都有两个明显的谱峰, 分别对应石墨烯的 D 模和 G 模. 经氮元素掺杂后, 石墨烯的 D 模发生宽化, 峰强度增大, I_D/I_G 值由 1.12 增大至 1.32, 这可能与氮掺杂在石墨烯中引起的晶格畸变有关^[11]. 与石墨烯相似, 氮掺杂石墨烯在 2700 cm^{-1} 处出现一个单峰, 表明合成的石墨烯为 2~5 层, 该结果与 TEM 和 SAED 测试结果一致.

2.5 微波辐照气相法合成氮掺杂石墨烯的机理

微波辐照气相法合成氮掺杂石墨烯的机理如图 6 所示. 首先, 天然石墨(NG)被充分氧化成氧化石墨烯(GO), 在石墨层基面上引入大量羟基、羧基和环氧基等含氧官能团. 然后, 将石墨氧化物浸渍在饱和碳酸铵溶液中, NH_4^+ 扩散进入石墨氧化物层间空隙, NH_4^+ 与带负电荷的石墨烯氧化层结合形成 NH_4^+ 插

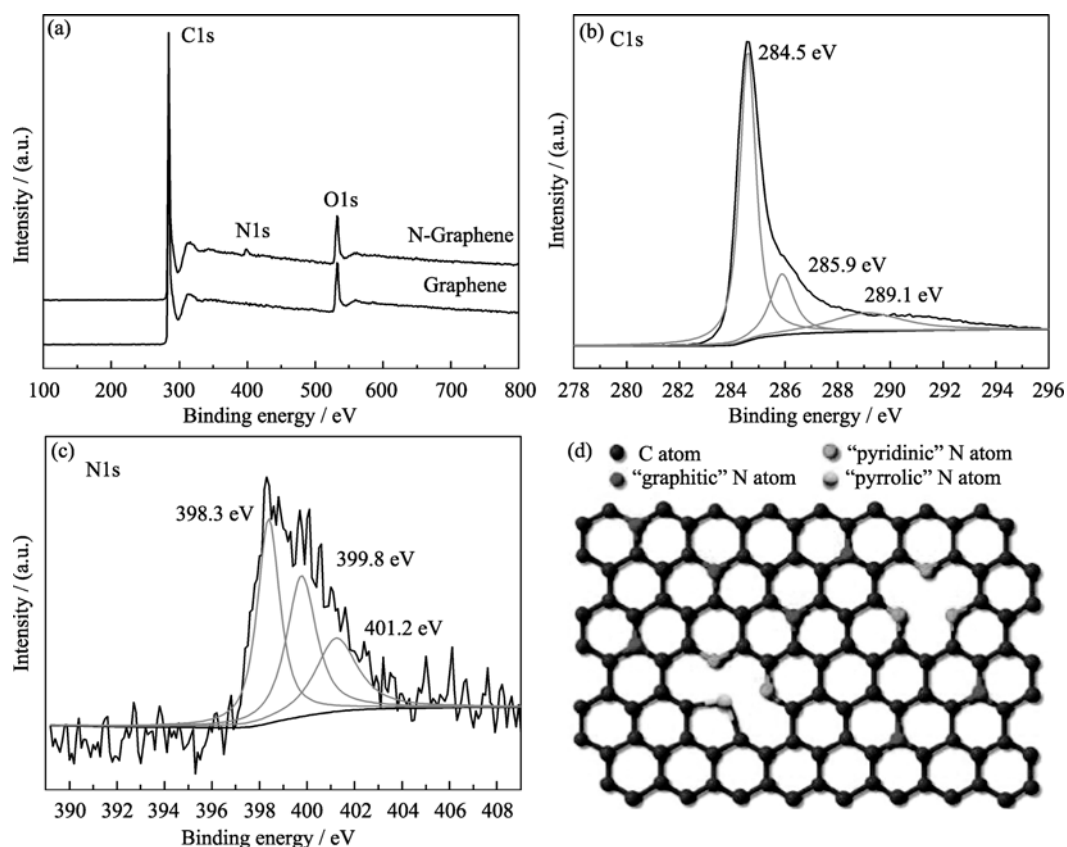


图4 氮掺杂石墨烯的XPS图谱(a)XPS全谱; (b)C1s谱; (c)N1s谱; (d)示意图

Fig. 4 (a) Full-range XPS spectra of graphene and nitrogen doped graphene; (b) C1s and (c) N1s spectra of nitrogen doped graphene; (d) Schematic representation of the nitrogen doped graphene

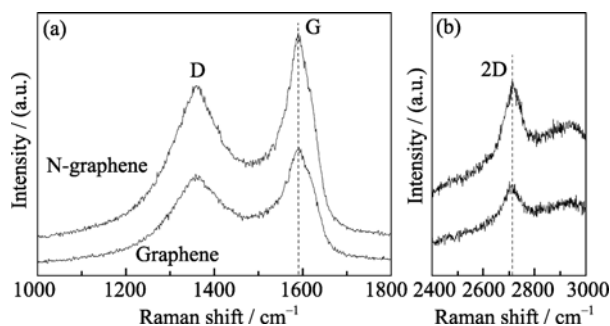


图5 微波辐照气相法合成的石墨烯和氮掺杂石墨烯的Raman光谱

Fig. 5 Raman spectra of graphene and nitrogen doped graphene

层石墨氧化物($\text{NH}_4^+\text{-GO}$). 在微波照射下, $\text{NH}_4^+\text{-GO}$ 的温度迅速升高, 其中的极性官能团迅速分解成 CO 、 CO_2 和 H_2O , 在微波热和分解热的作用下这些气体产物迅速升温膨胀, 当气体膨胀产生的压力大于石墨层间的范德华力, 石墨层被剥离开来生成石墨烯. 与此同时, NH_4^+ 分解生成的 NH_3 与石墨烯氧化物反应原位合成氮掺杂石墨烯. 与石墨烯氧化物经 NH_3 化学气相沉积法合成氮掺杂石墨烯相比, 微波法无需使用有毒气体 NH_3 , 工艺简单且安全; 石墨氧化物的剥离还原与氮元素掺杂同步进行, 无需长时间的超声剥离, 能耗低; 原位掺杂避免了高温后处理易使石墨烯片层团聚的弊端, 可得到相互分

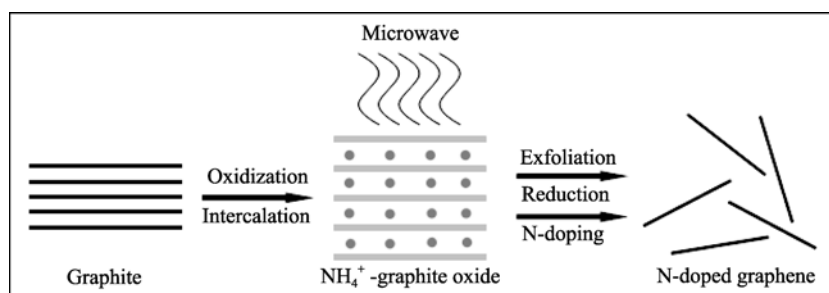


图6 微波辐照气相法合成氮掺杂石墨烯的机理

Fig. 6 Schematic illustration of simultaneous doping and exfoliation of graphite oxide

离的氮掺杂石墨烯, 有利于进一步的应用基础研究或实际应用.

3 结论

以 NH_4^+ 取代 NH_3 , 采用微波辐照气相法合成氮掺杂石墨烯. 该方法与其它方法相比, 优势在于: 1) 微波辐照气相法无需使用有毒气体 NH_3 , 工艺简单, 且安全; 2) 石墨氧化物的剥离还原与氮元素掺杂同步进行, 无需长时间的超声剥离, 能耗低; 3) 原位掺杂避免了高温后处理易使石墨烯片层团聚的弊端, 可得到相互分离的氮掺杂石墨烯. 采用微波辐照气相法合成的氮掺杂石墨烯呈透明绢丝状结构, 每个石墨烯片含有 2~5 层石墨层, 氮元素含量为 1.56wt%. 其中, 氮元素以 pyridine N、pyrrolic N 和 graphitic N 掺杂入石墨层网格中.

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [2] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–388.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 2008, **8**(10): 902–907.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, **442**(7100): 282–286.
- [5] Chen J H, Jang C, Xiao S D, *et al.* Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 . *Nature Nanotechnol.*, 2008, **3**(4): 206–209.
- [6] Wang X R, Li X L, Zhang L, *et al.* N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*, 2009, **324**(5928): 768–771.
- [7] Wang Y, Shao Y Y, Matson D W, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 1790–1798.
- [8] Shao Y Y, Zhang S, Engelhard M H, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *Journal of Chemical materials*, 2010, **20**(35): 7491–7496.
- [9] Guo B D, Liu Q, Chen E, *et al.* Controllable N-doping of graphene. *Nano Letters*, 2010, **10**(12): 4975–4980.
- [10] Li N, Wang Z Y, Zhao K K, *et al.* Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, 2010, **48**(1): 255–259.
- [11] Li X L, Wang H L, Robinson J T, *et al.* Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(43): 15939–15944.
- [12] Qu L T, Liu Y, Baek J B, *et al.* Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 2010, **4**(3): 1321–1326.
- [13] Reddy A L M, Srivastava A, Gowda S R, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application. *ACS Nano*, 2010, **4**(11): 6337–6342.
- [14] Bujans F B, Cervený S, Verdejo R, *et al.* Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation. *Carbon*, 2010, **48**(4): 1079–1087.
- [15] Matsuo Y, Higashika S, Kimura K, *et al.* Synthesis of polyaniline-intercalated layered materials via exchange reaction. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**(5): 1592–1596.
- [16] Seredych M, Bandosz T J. Removal of ammonia by graphite oxide via its intercalation and reactive adsorption. *Carbon*, 2007, **45**(10): 2126–2139.