

文章编号: 1674-2869(2016)03-0259-04

氮掺杂石墨烯凝胶的制备与表征

朱芬, 张新敏, 余潇, 李亮*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘要: 为了拓展石墨烯凝胶在超级电容器方面的应用, 采用氨水、水合肼作为还原剂和掺杂剂, 通过与氧化石墨烯的水热反应制备了氮掺杂石墨烯凝胶, 并采用X射线光电子能谱, 元素分析、扫描电子显微镜对产物的结构与微观形貌进行表征, 采用循环伏安法和计时电位法测试其电化学性能. 结果表明, 在氧化石墨烯的水热反应体系中引入氮掺杂剂, 不仅能得到具有三维多孔结构的有一定力学强度的凝胶, 而且经过氮掺杂后石墨烯的电化学性能较纯石墨烯的有明显提高. 当扫描速率为10 mV/s时, 氮掺杂石墨烯的比电容为196 F/g; 当电流密度为1 A/g时, 氮掺杂石墨烯的比电容达到217 F/g, 当循环伏安扫描1 000圈后, 电容保持率达到80%. 这表明氮掺杂石墨烯凝胶具有优异的电化学性能, 在超级电容器方面有很好的应用前景.

关键词: 石墨烯; 氮掺杂; 凝胶; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号: O633 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.011

Preparation and Characterization of Nitrogen-Doped Graphene Hydrogel

ZHU Fen, ZHANG Xinmin, SHE Xiao, LI Liang*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: For the future application of graphene hydrogel in supercapacitors, nitrogen-doped graphene hydrogels were prepared by the hydrothermal method using ammonia and hydrazine hydrate as the reducing agent and nitrogen resource, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy, elemental analysis and scanning electron microscope were carried out to characterize the structure and morphology of the nitrogen-doped graphene hydrogel. Moreover, the electrochemical performance was measured by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The result shows that when nitrogen-containing agents are added during the hydrothermal process of graphene oxide, the nitrogen-doped graphene hydrogel with three-dimension porous structure and certain mechanical strength can be obtained. The specific capacitance of nitrogen-doped graphene hydrogel also increases because of nitrogen-doping. The specific capacitance of nitrogen-doped graphene hydrogel is 196 F/g and 217 F/g at the scanning rate of 10 mV/s and current density of 1 A/g, respectively. The specific capacitance of nitrogen-doped graphene hydrogel can keep 80% after 1 000 cycles of cyclic voltammetry. It indicates that nitrogen-doped graphene hydrogel has good electrochemical properties for the application of supercapacitor electrode in future.

Keywords: graphene; nitrogen-doped; hydrogels; supercapacitors

1 引言

石墨烯材料因其特殊的结构与优异的性能,

预期可被应用在众多领域^[1-5]. 为了拓展石墨烯材料的应用、深度挖掘其使用价值, 近年来具有三维宏观结构的石墨烯材料, 如凝胶、海绵体以及其他

收稿日期: 2016-02-29

基金项目: 武汉工程大学第七届研究生教育创新基金(CX2015001)

作者简介: 朱芬, 硕士研究生. E-mail: 954912971@qq.com

*通讯作者: 李亮, 博士, 教授. E-mail: msell08@163.com

具有网络结构的石墨烯材料引起了大家的广泛关注. 其中石墨烯凝胶被认为是最有潜力的材料之一, 因为它具有超高的比表面积、特定的网络多孔结构、较高的电导率、多维电子传导通路. 基于石墨烯凝胶的性能与结构的特点, 它可以用作超级电容器材料、催化剂载体、储氢材料等^[6-7]. 另一方面, 通过化学反应在石墨烯表面掺杂氮原子, 从而可以在石墨烯表面引入活性位点, 进一步提升石墨烯的性能, 拓展石墨烯材料的应用. 尽管当前已报道很多种制备氮掺杂石墨烯的方法, 如化学气相沉积法、等离子体处理法、热处理法等^[8-10], 但 these 方法都存在各自的弊端. 例如化学气相沉积法所需的实验条件要求很高, 不适宜大规模生产. 热处理法往往需要较高的反应温度等条件, 可控性不高.

本文采用操作简便、条件温和的水热法, 以氨水和水合肼作为还原剂和掺杂剂, 一步法制备了氮掺杂石墨烯凝胶, 并对合成的氮掺杂石墨烯凝胶进行了测试表征.

2 实验部分

2.1 氮掺杂石墨烯凝胶的制备方法

取 300 μL 氨水与 30 mL 质量浓度为 4 mg/mL 的氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 混合, 磁力搅拌 10 min; 随后加入 2 mL 水合肼, 持续搅拌 10 min; 磁力搅拌结束后立刻将分散均匀的混合液置入容积为 40 mL 的水热反应釜中, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下反应 4 h, 反应结束后待体系冷却至室温将水凝胶取出; 将制备好的水凝胶置于去离子水中透析处理, 最后冷冻干燥, 得到氮掺杂石墨烯凝胶 (Nitrogen-doped Graphene, NG). 作为对比, 不加入氨水与水合肼, 直接将 GO 水热合成得到石墨烯凝胶 (Graphenes, GS).

2.2 氮掺杂石墨烯凝胶的表征

JPS-9200 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 用于测量产物的元素组成; JSM-5510LV (JEOL Co.) 型扫描电子显微镜 (SEM) 用于观察微观形貌; 电化学性能测试是在三电极体系中利用电化学工作站 (CHI 660C) 进行, 用摩尔浓度为 1 mol/L 的 KCl 溶液作为电解质.

3 结果讨论与分析

3.1 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

图 1 为 NG 和 GS 的 XPS 全谱, 从图 1 中可以看

出, 相比于 GS, NG 的 C1s 峰有了一定程度的增强, NG 的 O1s 峰有了一定程度的降低. 更为显著的是, 在 399.5 eV 处有 N1s 峰出现. 表 1 给出了 NG 和 GS 的元素分析结果. 由表 1 可知, 相比于 GS, NG 中的氧/碳原子比显著减小 (由 0.15 减小到 0.08), N 所占原子分数极大提高 (由 0.7% 增大到 4.72%). 众所周知, GO 的表面与边缘存在大量含氧官能团. 虽然高温高压的水热条件可使一些含氧基团脱除, 但作用有限, 所以 GS 仍有较高的含氧量 (12.69%). 然而, 当在 GO 的水热反应中加入氨水与水合肼后, 可使热分解与基团反应共同作用, 从而使制备出的 NG 含氧量降低, 而且氮元素被引入到石墨烯中, 使得石墨烯的含氮量大幅度提高.

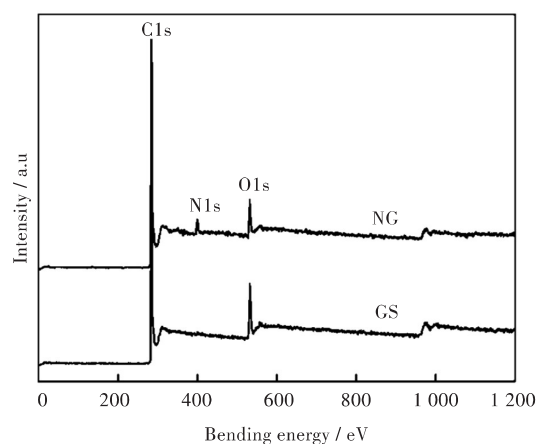


图 1 NG 与 GS 的 X 射线光电子能谱.

Fig. 1 XPS spectra of nitrogen-doped graphene and graphene

表 1 GS 和 NG 的元素分析

Tab.1 Elemental analysis of nitrogen-doped graphene and graphene

samples	$x(\text{C}) / \%$	$x(\text{N}) / \%$	$x(\text{O}) / \%$	O/C (mol ratio)
GS	86.61	0.70	12.69	0.15
NG	87.96	4.72	7.32	0.08

3.2 扫描电子显微镜表征测试

图 2 为 NG 与 GS 的扫描电镜图. 可以看出, 氮掺杂石墨烯凝胶体系是由微观尺度上的片层搭接起来的三维立体结构, 片层之间通过边缘搭接相连并形成较大间隙. 石墨烯片层之间得到了很好的分离. 而且 NG 的网络多孔结构比 GS 更为明显, 这些微孔结构将有利于电解质的渗透与电子的传输.

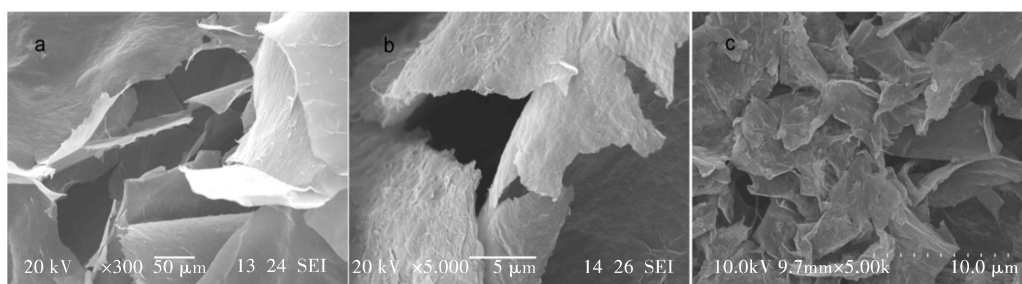


图2 NG的(a)低放大倍率与(b)高放大倍率的扫描电镜图,(c)GS的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of NG in (a) low and (b) high magnification and (c) GS

3.3 电化学性能测试

图3为NG在不同扫描速率下的循环伏安曲线,从NG的循环伏安特性曲线可以直观地看到在-0.2 V到0.8 V的电位窗口下,NG的循环伏安曲线近似矩形,并且在0.3 V和0.2 V处分别存在一对对称的氧化还原峰,这说明NG具有理想的超级电容性能;另一方面,对于本征态的石墨烯材料来说比电容大小主要由双电层电容贡献,循环伏安曲线应近似为标准矩形,循环过程中没有氧化还原反应存在,所以不存在氧化还原峰.然而对于经过氮掺杂以后得到的NG存在一对明显的氧化还原峰,这说明氮掺杂石墨烯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贡献比电容.赝电容产生的原因是由于掺杂态的石墨烯存在“-N-”或“-C=N-NH₂”结构,它们在电化学循环过程中发生了可逆的氧化还原反应.

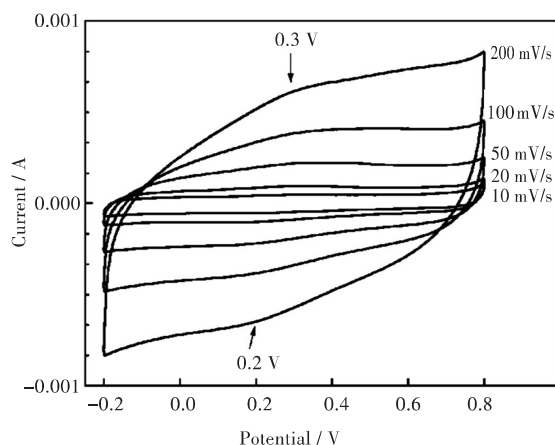


图3 不同扫描速率下的NG的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of NG at different scanning rates

图4为由循环伏安曲线得到的在不同扫描速率下NG的比电容变化图.当扫描速率分别为10 mV/s、20 mV/s、50 mV/s、100 mV/s、200 mV/s时NG对应的比电容大小分别为196 F/g、180 F/g、163 F/g、144 F/g、126 F/g;相比于10 mV/s的扫描速

率,当扫描速率达到200 mV/s时比电容的保持率为64%,这说明NG具有良好的倍率性能.

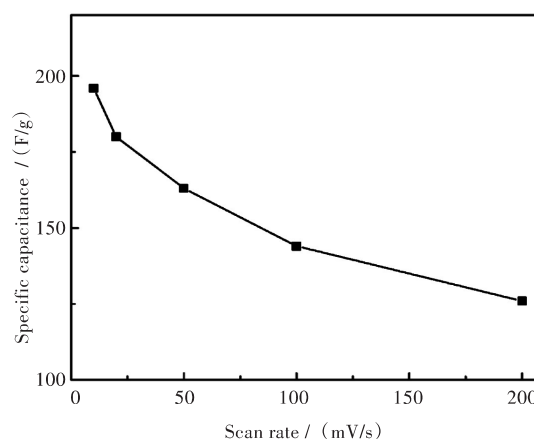


图4 不同扫描速率下NG的比电容变化图

Fig. 4 Specific capacitance of NG at different scanning rates

图5为不同电流密度下NG的恒电流充放电图,由图看出在0 V~0.8 V的电位窗口下NG的恒电流充放电曲线形状近似为标准的等腰三角形,这说明NG具有理想的超级电容性能.公式计算知:当电流密度分别为1 A/g、2 A/g、4 A/g、6 A/g、10 A/g时,NG的比电容(C_{GCN})大小分别为217 F/g、200 F/g、191 F/g、175 F/g、155 F/g.

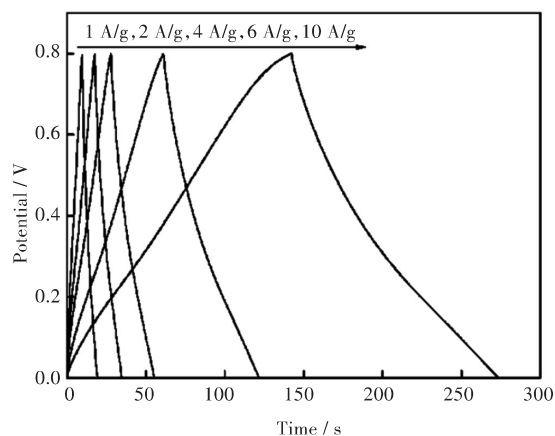


图5 不同电流密度下NG的恒电流充放电图

Fig. 5 Constant current charge/discharge curves of NG at different current densities

图6为不同电流密度下NG的比电容变化图,从图中可以看出,随着电流密度的增加比电容逐渐减小,且电流密度从1 A/g增加到10 A/g的过程中材料的比电容保持率为71%,再次证明了NG良好的倍率性能.

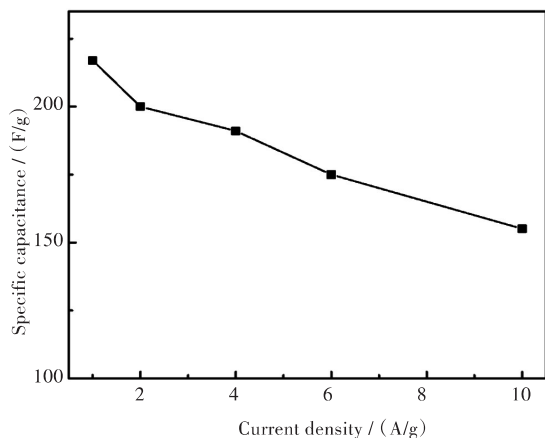


图6 不同电流密度下NG的比电容变化图

Fig. 6 Specific capacitance of NG at different current densities

在反复电化学循环下的电容保持率也是衡量材料电容性能的重要指标之一.图7(a)是NG与GS的第一圈循环伏安曲线图,可以看出NG曲线的封闭面积明显大于GS,并且NG的特性曲线在形状上更接近于矩形,NG的比电容明显大于GS,NG的比电容在第一圈循环时为144 F/g,而GS仅为102 F/g.仔细观察发现,NG的循环伏安曲线相对于GS存在一对明显的氧化还原峰,这说明NG的比电容由氧化还原反应产生的赝电容与碳原子层电荷对峙形成的双电层电容共同贡献,同时这也是NG的比电容大于GS的原因之一.图7(b)为100 mV/s的扫描速率下NG与GS经1 000圈循环扫描后比电容的变化情况.经1 000次循环后NG与GS的比电容保持率分别为80%和85%,GS的循环稳定性略高于NG.这是因为NG的比电容由赝电容和双电层电容两部分贡献,而赝电容的循环稳定性相对较差,所以NG与GS相比,NG的比电容增大,而电容保持率减小.但在经1 000圈循环

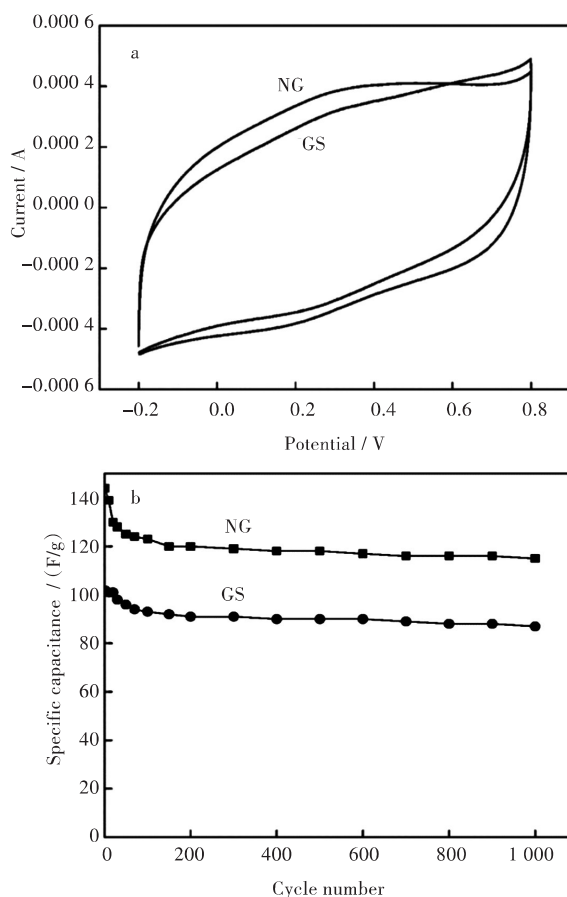


图7 (a) NG和GS的第一圈循环伏安曲线图, (b) NG和GS的循环圈数-电容保持率的曲线比较图
Fig. 7 (a) First cyclic voltammograms of NG and GS and (b) comparison of cycle number and retention rate of capacitance of NG and GS.

扫描后,NG的比电容仍然比GS的大,这表明经过氮掺杂后,石墨烯的电容性能得到了改善.

4 结 语

通过水热法,以氨水和水合肼为还原剂和掺氮剂,利用温和的水热条件一步成功制备出了NG.详细研究了NG的微观形貌以及电化学性能,NG的综合电容性能明显比GS优异,进一步显示出NG在超级电容器电极材料方面的应用前景.

(下转第272页)