

文章编号:1674-2974(2016)06-0053-05

# 高电化学性能三维网状氮掺杂石墨烯的制备<sup>\*</sup>

钟文斌<sup>†</sup>, 谭兮亦

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**以氧化石墨烯(GO)为原料,三聚氰胺为还原剂和氮掺杂剂,经过水热法制备出了氮掺杂石墨烯(NRG)三维网络.通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱(Raman)、氮气吸脱附分析和电化学表征等测试手段对样品的形貌、结构和电化学性能进行表征.结果表明:三聚氰胺在水热的条件下有效地将GO还原并实现氮掺杂,三聚氰胺将氧化石墨烯还原之后,使得石墨烯之间的相互作用力增强,从而使石墨烯搭建出三维网络结构,其氮含量可达4.37%.电化学测试表明,当GO与三聚氰胺质量比为1:2(NRG-2)时,在1 A/g时其最大比电容值达到了296 F/g,这个比电容值高于其他不同GO与三聚氰胺质量比所制备出的氮掺杂石墨烯的比电容值.NRG-2还显示出优良的循环寿命,经过1 000次恒电流充放电循环后比电容保留量为88.5%.

**关键词:**石墨烯;三聚氰胺;氮掺杂;水热法;超级电容器

**中图分类号:**TB34; O613.71

**文献标识码:**A

## Synthesis of 3D N-doped Graphene Networks with High Electrochemical Performance

ZHONG Wen-bin<sup>†</sup>, TAN Xi-yi

(College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

**Abstract:** 3D nitrogen-doped graphene (NRG) was prepared in the hydrothermal method with graphene oxide (GO) as the raw material and melamine as the nitrogenous source and reducing agent. Scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption analysis and electrochemical measurements were used to characterize the morphology, structure, components and supercapacitor performance of as-prepared electrode materials. The results showed that GO could be reduced efficiently by melamine and realized N-doping at the same time. The 3D structure was built due to the strong interaction between graphene sheets. Its content of nitrogen atoms was 4.37%. The electrochemical performance was measured through electrochemical tests. When the mass ratio of GO and melamine was 1:2 (NRG-2), the highest specific capacitance of 296 F/g can be achieved at the current density of 1 A/g, which was higher than the capacitance of other mass ratios of GO and melamine. 88.5% of the capacitance of NRG-2 remained after 1000 cycles, which meant that NRG-2 had a long life cycle.

**Key words:** graphene; melamine; nitrogen doping; hydrothermal synthesis; supercapacitor

\* 收稿日期:2015-05-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273061,51473049), National Natural Science Foundation of China(51273061,51473049)

作者简介:钟文斌(1970-),男,湖南桃源江人,湖南大学副教授,博士

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: wenbinzhong@163.com

超级电容器(super capacitors)也叫电化学电容器(electrochemical capacitors EC),相对于传统电容器具有更高的比能量,相对于二次电池具有更高的比功率,以及更长的循环寿命,它的循环寿命大于 $10^5$ 次<sup>[1]</sup>.因而,超级电容器能够储存更多能量以提供给电力消耗设备和汽车,是一种绿色环保,性能优秀的新型储能器<sup>[1-2]</sup>.

石墨烯是由碳原子以 $sp^2$ 杂化连接组成的一层二维平面,碳原子位于石墨烯网络中的蜂巢晶体点阵上.因而,石墨烯是世界上最薄的二维材料,它的厚度只有 $0.35\text{ nm}$ <sup>[3]</sup>.由于这种特殊的结构使其具有许多独特性质,比如大的比表面积,优异的电学性能和高的载流子迁移率,同时也是制备超级电容器电极的理想材料<sup>[4-5]</sup>.然而结构完整的石墨烯化学性质十分稳定,表面没有任何基团,呈现出惰性状态,使得石墨烯在许多方面的研究和应用受到了极大的限制.现阶段,解决这个问题的主要途径是对石墨烯进行改性,比如化学修饰、共价键功能化改性、化学掺杂等<sup>[6-8]</sup>.而由于氮原子与碳原子具有相似的原子半径,氮原子掺杂后可作为电子供体,能使氮掺杂石墨烯显示出相对于单纯石墨烯更多的优异性能,因此,对于氮原子掺杂石墨烯有广泛的研究<sup>[8]</sup>.

目前,制备氮掺杂石墨烯的主要方法有化学气相沉积法<sup>[9]</sup>、电弧放电法<sup>[10]</sup>、氨气等离子法<sup>[11]</sup>等. Xue<sup>[12]</sup>等人曾以吡啶为氮源,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下,通过化学气相沉积法制备出了含氮量高达 $16.7\%$ 的单层氮掺杂的n型石墨烯. Sheng<sup>[13]</sup>等人曾将三聚氰胺与氧化石墨烯在固相的状态下研磨均匀后,在Ar气氛保护下高温焙烧制备出氮掺杂石墨烯.此外,氨气<sup>[5]</sup>、乙腈<sup>[14]</sup>、尿素<sup>[15-16]</sup>等含氮化合物均是制备氮掺杂石墨烯的常用氮源.由于三聚氰胺含氮量高,价格低廉,是作为制备氮掺杂石墨烯的理想氮源<sup>[13]</sup>.本文先将三聚氰胺溶解于乙醇和去离子水的混合溶剂中,再与氧化石墨烯分散液配成混合溶液,经水热反应后制备出了氮掺杂石墨烯,并对其进行了结构和电化学性能分析.

## 1 实验步骤

### 1.1 氧化石墨烯(GO)制备

称取 $10\text{ g}$ 石墨, $5\text{ g}$   $\text{NaNO}_3$ 于三颈瓶中,搅拌,在冰水浴下加入 $230\text{ mL}$   $98\%$ 浓硫酸,搅拌 $10\text{ min}$ ,

向三颈瓶中加入 $30\text{ g}$   $\text{KMnO}_4$ , $5\text{ min}$ 加完,搅拌 $2\text{ h}$ ,将三颈瓶置于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中,保持搅拌 $3\text{ h}$ ,用恒压漏斗向三颈瓶加入 $460\text{ mL}$ 去离子水,升温至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ ,搅拌 $1\text{ h}$ ,加入 $720\text{ mL}$ 去离子水,搅拌 $10\text{ min}$ ,用恒压漏斗加入 $80\text{ mL}$   $30\%$ 双氧水,用砂型漏斗抽滤,将滤饼溶于 $1\text{ 000 mL}$   $5\text{ mol/L}$ 盐酸中,再抽滤除去锰离子,重复用 $1\text{ 000 mL}$   $5\text{ mol/L}$ 盐酸洗 $3$ 次.再将滤饼溶于 $2\text{ 000 mL}$ 去离子水中,静置 $1\text{ d}$ ,倒掉上层清液,再加入去离子水,重复换水 $10$ 次左右直至氧化石墨烯的 $\text{pH}$ 值大于 $4$ ,将氧化石墨烯超声,离心,最后得氧化石墨烯分散液.

### 1.2 氮掺杂石墨烯的制备

分别将 $20\text{ mg}$ , $40\text{ mg}$ , $80\text{ mg}$ 三聚氰胺溶解于 $10\text{ mL}$ 乙醇和 $5.7\text{ mL}$ 去离子水中,加入 $4.3\text{ mL}$   $4.7\text{ mg/mL}$ 的氧化石墨烯,配成三聚氰胺:氧化石墨烯质量比分别为 $1:1$ , $2:1$ , $4:1$ 的溶液,用高压反应釜反应,反应温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间 $8\text{ h}$ ,再用稀盐酸洗涤所得固体,用去离子水洗去稀盐酸,冷冻干燥后得到所需样品.所得样品名称分别为NRG-1, NRG-2和NRG-4.不加入三聚氰胺,保持其他实验条件相同,则可制得空白样RG.

### 1.3 电极制备方法

样品研细后经 $100$ 目不锈钢筛过筛.将样品,碳黑,聚四氟乙烯乳液( $50\%$ )按质量比 $8:1:2$ 配制成泥浆状.称量空电极的质量 $M_0$ ,涂电极,再用 $10\text{ MPa}$ 压片 $2\text{ min}$ , $90\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱烘干,称电极质量 $M$ ,则样品电极质量 $m=0.8(M-M_0)$ .制备好的电极在 $1\text{ mol/L}$ 稀硫酸电解液中浸泡 $12\text{ h}$ 以上,再测电化学.

### 1.4 材料表征与性能测试

扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi公司的S-4800),X光电子能谱分析(XPS,美国Thermo Scientific公司的250Xi),激光拉曼光谱仪(Raman,美国Varian公司的LR-3)用于材料的形貌、元素组成、结构表征.

对于材料的电化学性能测试是采用上海辰华仪器公司的CHI 660C型电化学工作站.所用测试体系为三电极体系,其中,铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为 $1\text{ mol/L}$ 稀硫酸.测试窗口电压为 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ .

利用恒电流充放电测试计算比电容,所用公式为:

$$C = It / (\Delta V m) \quad (1)$$

式中:  $C$  为比电容,  $F/g$ ;  $I$  为加载的电流,  $A$ ;  $t$  为放电时间,  $s$ ;  $\Delta V$  为窗口电压,  $V$ ;  $m$  为电极质量,  $g$ .

交流阻抗测试所用的频率范围为  $0.01 \sim 10^5$  Hz. 在循环寿命测试中用恒电流充放电循环测试 1 000 次, 测试电流密度为  $10 A/g$ .

## 2 结果与讨论

从低倍的 SEM 图(图 1(a))中可看出 NRG-2 中石墨烯在三聚氰胺的作用下相互交联, 形成了三维网络结构. 在高倍的 SEM 图(图 1(b))中可明显看出石墨烯片无规则排列, 片与片的边界相互交联, 最终形成网络. 三聚氰胺与氧化石墨烯通过水热反应, 使氧化石墨烯被还原. 由于氧化石墨烯上的含氧基团部分被去除, 增强了石墨烯片层之间的  $\pi-\pi$  相互作用力, 最终形成三维网络结构<sup>[17]</sup>. 正是这种网络的存在, 有利于离子的扩散, 减小了扩散电阻, 从而改善了电化学性能.

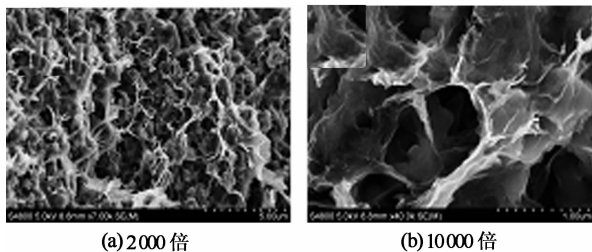
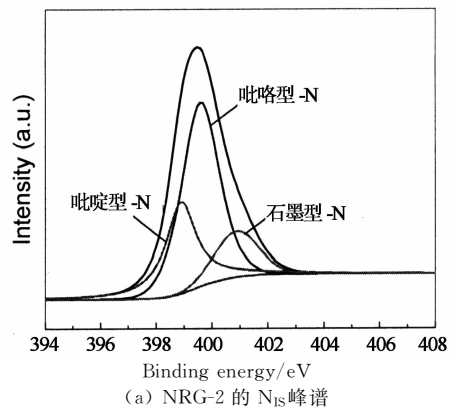


图 1 NRG-2 在不同放大倍率的扫描电镜图  
Fig. 1 SEM images of NRG-2 under different magnification

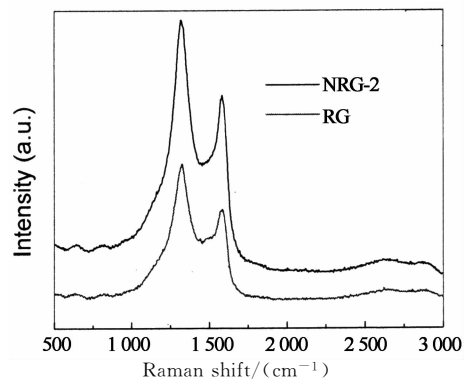
经 XPS 分析, NRG-2 的氮含量为  $4.37\%$ . 如图 2(a) 所示, 将其 N 1s 峰进行分峰, 可得 3 个不同氮类型的氮峰, 分别为吡啶型氮( $398.5 eV$ ), 吡咯型氮( $399.6 eV$ )和石墨型氮( $400.1 eV$ )<sup>[18]</sup>. 通过 3 种氮峰的峰面积计算可知, 吡啶型氮, 吡咯型氮和石墨型氮占总氮掺杂量的百分比分别为  $29.21\%$ ,  $55.68\%$  和  $15.11\%$ . 对于氮掺杂石墨烯电极材料而言, 其赝电容主要来源于吡啶型氮和吡咯型氮, 石墨型氮则主要是提高电极材料的导电性<sup>[19]</sup>, 而 NRG-2 中的氮元素绝大部分是以前两种类型的氮掺杂于石墨烯片中. 因此, 通过氮掺杂, NRG-2 的比电容能够得到较大程度的提高.

在拉曼谱图(图 2(b))中, NRG-2 主要存在两个波带, 分别为 D 带( $1324 cm^{-1}$ )和 G 带( $1582$

$cm^{-1}$ ). D 带表示的是石墨区域上的结构缺陷, G 带代表结构完整的碳结构.  $I_D/I_G$  可表示材料的无序化程度,  $I_D/I_G$  比值越大表明石墨区域上的缺陷越多<sup>[17]</sup>. 计算得出 NRG-2 和 RG 的  $I_D/I_G$  比值分别为  $1.35$  和  $1.21$ , NRG-2 的  $I_D/I_G$  比值增大可认为氮原子掺杂于石墨烯中引起晶格畸变, 从而产生更多缺陷<sup>[1]</sup>.



(a) NRG-2 的 N<sub>1s</sub> 峰谱



(b) NRG-2 和 RG 的拉曼光谱图

图 2 (a) NRG-2 的 N<sub>1s</sub> 峰谱和 (b) NRG-2 和 RG 的拉曼光谱图  
Fig. 2 (a) XPS spectra of NRG-2 and (b) Raman spectra of NRG-2 and RG

通过对 NRG-2 进行氮气吸脱附测试可反映材料的孔结构. NRG-2 的比表面积为  $22.9 m^2/g$ , 孔径主要集中在  $2 \sim 50 nm$ , 孔类型为介孔.

NRG-2, NRG-1, NRG-4 和 RG 在扫描速率为  $1 mV/s$  时的循环伏安(CV)图如图 3 所示. 从图中看出, RG 的循环伏安图形近似为矩形, 说明 RG 的比电容主要由双电层电容提供. 而 NRG-2 的循环伏安图在  $0.2 V$  左右存在明显的氧化还原峰, 这是由于吡啶型氮和吡咯型氮在电化学测试中发生了氧化还原反应, 从而产生了赝电容<sup>[1,19]</sup>.

循环伏安图的积分面积可以反映材料的比电容大小, 从图 3 中看出 NRG-2 的积分面积最大, RG 的最小, NRG-1 和 NRG-4 的介于中间, 即 NRG-2

比电容最大, RG 比电容最小. 该现象表明, 样品的比电容大小与三聚氰胺是否加入, 以及加入量有关. 对于 RG, 由于没有三聚氰胺加入, 没有氮掺杂, 使得它的比电容最小; 当三聚氰胺的量过少时, 氮掺杂量少, 限制了比电容的提高; 而当三聚氰胺的量过多时, 影响了石墨烯的网络结构, 从而没有有效提高比电容值.

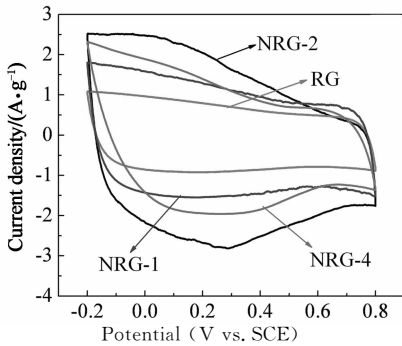


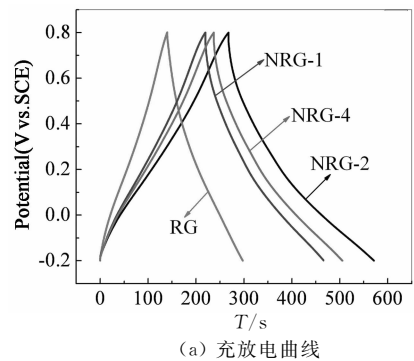
图3 NRG-2, NRG-1, NRG-4 和 RG 在扫描速率为 1 mV/s 时的循环伏安图  
Fig. 3 CV curves of NRG-2, NRG-1, NRG-4 and RG at 1 mV/s

图 4(a) 为 NRG-2, NRG-1, NRG-4 和 RG 在 1 A/g 的电流密度下的恒电流充放电 (GCD) 图. 由图可看出, RG 的充放电曲线是直线, 显示出双电层电容特性. 而 NRG-2, NRG-1 和 NRG-4 的充放电曲线则是带有一点弯曲的弧线, 说明由于氮元素的存在使得它们在充放电测试过程中存在氧化还原过程<sup>[19]</sup>.

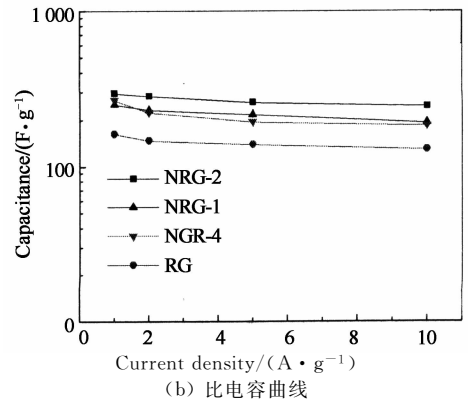
NRG-2, NRG-1, NRG-4 和 RG 在不同电流密度下的恒电流充放电比电容比较图如图 4(b) 所示. 在电流密度为 1 A/g 时 NRG-2 的比电容可达 296 F/g, 在电流密度提高至 10 A/g 时, 其比电容仍有 246 F/g. 而 RG 在 1 A/g 时的比电容值仅为 163 F/g. 在电流密度为 1 A/g 时, NRG-2 的比电容值与 RG 的相比提高了 81.6%, 又根据循环伏安测试结果, 可认为掺入石墨烯中的氮元素所产生的赝电容使 NRG-2 的电容值提高了 81.6%, NRG-1 和 NRG-4 的比电容值介于中间, 与循环伏安测试结果相一致. 通过比电容值对比, 说明了 NRG-2 具有较高的比电容和倍率性能, 这主要归功于两方面: 一方面是氮掺杂提供了赝电容, 提高了 NRG-2 的比电容值; 另一方面是 NRG-2 的三维网络结构有利于离子扩散, 减少了材料电阻, 提高了 NRG-2 的倍率性能.

由交流阻抗测试所得的 Nyquist 曲线(图 5(a))

可以很清楚地了解样品的电子转移特点和离子扩散情况. 在曲线的低频区, NRG-2 和 RG 的图像呈近似直线, 说明它们的电容行为是较为理想的双电层电容行为<sup>[19]</sup>. Warburg 电阻表示电解质与电极之间的界面电阻, 用沿着低频区的切线与 X 轴的夹角表示, 角度越小说明其电阻越小<sup>[19]</sup>. 由图可看出 NRG-2 的 Warburg 电阻小于 RG 的, 这是由于氮原子掺杂使得 NRG-2 的亲水性增强, 降低了界面电阻. 曲线高频区半圆弧的直径可代表电极材料的电荷转移电阻<sup>[1]</sup>. NRG-2 和 RG 的电荷转移电阻分别为 1.3  $\Omega$  和 2.4  $\Omega$ . NRG-2 的电荷转移电阻较小可能是由于一部分氮原子以石墨型氮的形式掺杂于石墨烯中, 而这种类型的氮能提高导电性<sup>[17]</sup>, 使得 NRG-2 的电荷转移电阻减小.



(a) 充放电曲线



(b) 比电容曲线

图4 NRG-2, NRG-1, NRG-4 和 RG 在电流密度为 1 A/g 时的恒电流充放电曲线, 在不同电流密度下的比电容曲线  
Fig. 4 GCD curves of NRG-2, NRG-1, NRG-4 and RG at 1 A/g (a) and specific capacitance of samples at different current densities (b)

在 10 A/g 电流密度下, NRG-2 和 RG 经过 1 000 次循环之后, 比电容保留量分别为 88.5% 和 84.5% (见图 5), 说明 NRG-2 有良好的充放电结构稳定性, 从而具有优秀的循环寿命.

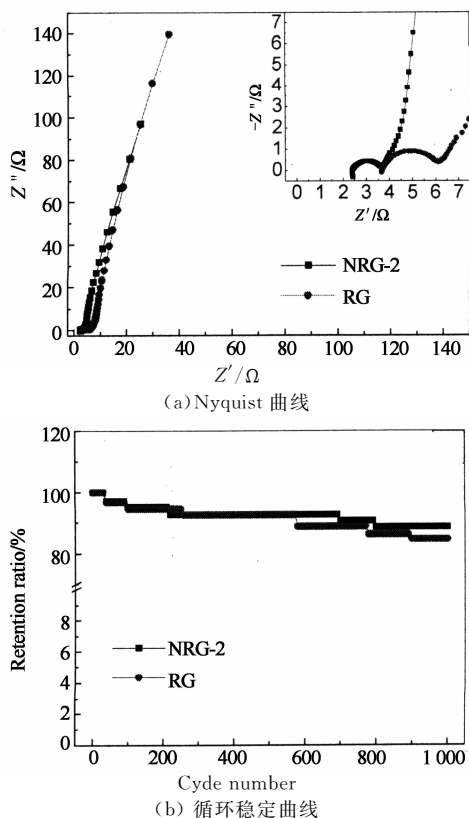


图5 NRG-2和RG的Nyquist曲线和1000次循环稳定曲线

Fig. 5 Nyquist plots and capacitance retentions of NRG-2 and RG

### 3 结论

本文将三聚氰胺与氧化石墨烯经过 180 °C 水热反应成功制备出了具有三维网络结构的氮掺杂石墨烯。经 XPS 分析, NRG-2 有 4.37% 的含氮量, 且氮的类型主要是吡咯氮和吡啶氮。通过电化学测试表明 NRG-2 具有高的电化学性能, 在 1 A/g 时, 比电容可达 296 F/g, 并且具有优秀的循环稳定性, 在 1000 次循环后比电容保留量仍有 88.5%。

### 参考文献

[1] HANG Zhang, TAPAS Kuila, NAM Hoon-kim, *et al.* Simultaneous reduction, exfoliation, and nitrogen doping of graphene oxide via a hydrothermal reaction for energy storage electrode materials[J]. *Carbon*, 2014, 69: 66–78.

[2] XU Yu-xi, LIN Zhao-yang, HUANG Xiao-qing, *et al.* Functionalized graphene hydrogel-based high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 5779–5784.

[3] ZHU Yu, JAMES K Dustin, TOUR M James. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 4924–4955.

[4] WEN Zhen-hai, WANG Xin-chen, MAO Shun, *et al.* Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor[J]. *Advanced Mate-*

*rials*, 2012, 24: 5610–5616.

[5] LI Xiao-li, WANG Hai-liang, ROBINSON T Joshua, *et al.* Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 15939–15944.

[6] BAI Hua, LI Chun, SHI Gao-quan. Functional composite materials based on chemically converted graphene[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 1089–1115.

[7] LIU Zan-hui, ZHOU Hai-hui, HUANG Zhong-yuan, *et al.* Graphene covalently functionalized with poly(p-phenylenediamine) as high performance electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 3454–3462.

[8] WANG Hai-bo, XIE Ming-shi, THIA Larissa, *et al.* Strategies on the design of nitrogen-doped graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5: 119–125.

[9] MEYER C Jannik, KURASCH Simon, PARK Hye-jin, *et al.* Experimental analysis of charge redistribution due to chemical bonding by high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 209–215.

[10] LI Nan, WANG Zhi-yong, ZHAO Ke-ke, *et al.* Large scale synthesis of n-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method[J]. *Carbon*, 2010, 48: 255–259.

[11] WANG Ying, SHAO Yu-yan, MATSON W Dean, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing[J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 1790–1798.

[12] XUE Yun-zhou, WU Bin, JIANG Lang, *et al.* Low temperature growth of highly nitrogen-doped single crystal graphene arrays by chemical vapor deposition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 11060–11063.

[13] SHENG Zhen-huan, SHAO Ln, CHEN Jing-jing, *et al.* Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 4350–4358.

[14] QIAN Wen, CUI Xu, HAO Rui, *et al.* Facile preparation of nitrogen-doped few-layer graphene via supercritical reaction [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2259–2264.

[15] SUN Li, WANG Lei, TIAN Chun-gui, *et al.* Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage[J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 4498–4506.

[16] LEE Ying-hui, CHANG Kuo-hsin, HU Chi-chang. Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227: 300–308.

[17] LONG Dong-hui, LI Wei, LING Li-cheng, *et al.* Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 16096–16102.

[18] CHEN Hui-chao, SUN Fu-gen, WANG Ji-tong, *et al.* Nitrogen doping effects on the physical and chemical properties of mesoporous carbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 8318–8328.

[19] WAN Liu, WANG Jiao-long, XIE Li-jing, *et al.* Nitrogen-enriched hierarchically porous carbons prepared from polybenzoxazine for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 15583–15596.