

Preparation and Application of Nitrogen-Doped Graphene

Xiaoqin Zhang

School of Environmental & Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang, 150022, China

Abstract

The ideal two-dimensional structure of graphene is due to the sp^2 hybrid structure of carbon atoms, it also has the advantages of large specific surface area, high conductivity, excellent chemical stability and low cost, which make it an ideal carrier for composite materials. However, graphene has no band gap, which makes its conductivity difficult to be controlled, moreover the surface of graphene is greasy and inert, which is not conducive to composite with other materials, thus hindering the application of graphene. It is found that the size of nitrogen atoms is closest to carbon atoms, so they have better compatibility with graphene, and are easy to be doped into graphene lattice to obtain stable nitrogen doped graphene materials (NG). More importantly, the introduction of nitrogen produces N-C bond, in which the C atom adjacent to N atom carries more positive charge, which can effectively increase the electronegativity and nuclear electron adsorption of graphene materials, improve NG, and create better catalytic conditions for redox reaction. These characteristics make the preparation and application of NG become an important direction in various fields. This paper provides some benchmarks for developing more efficient ng to solve technical problems in theory and practice and challenges in various fields.

Keywords

nitrogen doping; graphene; preparation; application

氮掺杂石墨烯的制备及其应用

张潇钦

黑龙江科技大学环境与化工学院, 中国·黑龙江 哈尔滨 150022

摘要

石墨烯具有理想的二维结构是因为其中碳原子的 sp^2 杂化结构, 同时具有极大的比表面积、高传导性、优质的化学稳定性以及低成本等优点, 使它成为复合材料的理想载体。然而, 石墨烯却没有能带间隙, 使其电导性不易被控制, 并且石墨烯表面滑腻且呈惰性, 无益于与其他材料的混合, 从而阻碍了石墨烯的应用。经研究发现, 氮原子的尺寸最靠近碳原子, 因此它们与石墨烯的相容性更好, 而且易于掺杂在石墨烯晶格中以获得稳定的氮掺杂石墨烯材料(NG)。更重要的是, 氮的引入产生N-C键, 其中与N原子相邻的C原子携带更多的正电荷, 这可以有效地增加石墨烯材料的电负性和核电子吸附, 改善NG可以为氧化还原反应创造更好的催化条件。这些特性使NG的制备和应用成为各个领域的重要方向。论文综述了为开发更高效的NG提供了一些基准, 以解决理论和实践中的技术问题和各个领域的挑战。

关键词

氮掺杂; 石墨烯; 制备; 应用

1 引言

石墨烯是通过结合六个 sp^2 杂化碳原子形成的完整的二维晶体结构。这种独特的结构使其具有许多出色的功能。两位诺贝尔物理学奖得主曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 进行了石墨烯研究的开创性实验, 证明了石墨烯是“理想的二维水平”, 并且具有单层碳原子晶体结构。由于它的电轨道分布接近费米平面, 因此它具有特殊的能带结构, 并且在能量和扭矩之间存在稀有且近似线性的关系。电子可以实现孔与孔之间的连续变化, 从而为石墨烯提供许多出色的物理和化学性能, 包括出色的电性能、机械性能以及导热性, 室温量

子霍尔效应, 可见光透射率、柔韧性和巨大的比表面积。这也意味着石墨烯材料在新能源、新材料、电子技术、生物医学、航空航天和军事工业领域具有广泛的应用。但二维石墨烯晶体的表面光滑且呈惰性, 很难与其他介质相结合, 即这种结构使石墨烯缺乏进行调制的位置。石墨烯片之间不仅存在强大的范德华相互作用, 还使其易于团聚, 使其难以有效地分散到水和常见的极性有机溶剂(如乙醇, 丙酮等)中。同时, 石墨烯的“零带”导电性使其电子难以从价带激发到导带, 这限制了石墨烯在微电子领域的应用和发展。

为了打破图形的对称结构并纠正其缺点, 除了控制其形

态外, 适当的功能修改也是当前主流研究的方向。该方案可以通过多种方式进行更改, 大致可以分为两类: 物理修饰和化学修饰。物理修改方法包括蚀刻 (如特殊图案)、三维处理以及添加物理缺陷等; 化学修改方法包括: 表面功能化、化学结构的衍生以及化学掺杂等。在这些方法中, 通过化学混合物将其他异质元素引入石墨烯晶格是值得研究的最实用的技术研究之一。

2 目前中国氮掺杂石墨烯的制备方法

化学物质的添加可以从结构内部改变石墨烯材料的功能, 也就是说通过引一些外来原子如 P、B 和 N。它们能显著改变石墨烯级结构中原子之间的键, 从而改变石墨烯的结构和电子性质, 丰富自由电荷的电荷密度并提高导热性或导电性。因此, 化学掺杂是控制石墨烯表面化学活性并局部改变石墨烯元素组成的有效途径。

2.1 化学气相沉积 (CVD) 法

近年来生产 NG 的方法多种多样, 而 CVD 法是一种新方法, 具有简单稳定的特性。它的制备方法比较简单, 易于操作, 是利用甲烷 (CH_4) 和氨气 (NH_3) 来提供碳源和氮源在特殊的反应炉里发生高温的氧化还原反应。在高温的条件下, 气态的甲烷和氨气进行反应后生成的 C 也呈气态, 在遇到衬底后会薄薄地附在衬底表面, 其中包含 N 原子一同沉淀, 最终生成想要制备的掺氮石墨烯薄膜。

Sui 等人^[1]使用 Cu 催化剂作为底物, 甲烷和氨作为碳源和氮源, 并通过 CVD 法在氢气气氛下于 1000°C 下制备。研究发现, 以甲烷 / 氨气混合物的形式生产的天然气几乎没有层, 而生成的天然气的氮含量为 4.56at%。同样, Di 等人^[2]首先在硅片上沉积一层 Cu 催化剂, 然后加入甲烷和氨 (1: 1) 的混合物, 在 800°C 下处理 10 分钟, 然后冷却以获得氮含量。样本为 NG 的 8.9at%, 也是少层数的 NG。通过查阅资料了解到, 控制空气流速和流量来控制 NG 样品的层数, 调节空气流速和氮源与碳源之间的比例来调节氮的掺杂量。氮混合物的形式也符合这些参数, 并产生变化。此外, Zhao 等人^[3]以铜箔为基材, 以氨气为载气, 以乙烯和氨的混合气为碳源和氮源, 并通过 CVD 方法掺氮多达 16at% 的氮掺杂石墨烯。

除了添加混合气体外, 固相或液态有机原料也可用于直接生产天然气。Shinde 等人^[4]使用固相物体, 固态樟脑和三聚氰胺分别作为碳和氮的来源。CVD 反应在 Cu 板上继续进行,

并生长出大面积的稳定 NG。所获得的氮混合物形式主要为吡咯氮 (N-5) 型, 并且氮掺杂量可以为 2at%。通过控制氮源的流速, 也可能以不同的氮掺杂率生产 NG。该方法可获得具有良好可控制性的均匀的掺氮天然气, 但存在操作过程麻烦, 设备要求更加严格, 产率较低和生产成本较高的问题。

尽管 CVD 过程可以产生大面积的氮掺杂石墨烯, 但仍存在诸如氮源和残留气体毒性, 混合温度过高以及 CVD 金属催化剂等问题。在反应过程中同时掺杂到石墨烯晶格中, 这会影 响 NG 的固有性质。另外, 气体流速, 催化剂类型, 生长温度等对产物的结构和组成也有很大的影响, 设备要求更加严格并且产量相对较高。

2.2 等离子体处理法

碳材料在 N_2 等离子体气流中处于高能状态。当气流与碳材料的表面接触时, 物质表面产生的碳化物变化, 从而导致某些碳原子被氮原子取代。因此, 该等离子体处理方法可用于生产氮掺杂的石墨烯。例如, 在壳聚糖中加入石墨烯, 然后向玻璃碳电极进行充分涂抹, 最后置于 99.75Pa 等离子室进行氮与石墨烯的掺杂。等离子处理方法 N_2 简单, 可调整且快速。但是, 经过一些处理后, 石墨烯表面的官能团非常活泼, 不能持续很长时间, 这需要在高压的氮气等离子体室中进行反应。从以上分析可以看出, 各种氮掺杂制备方法都有各自的优点和缺点。

2.3 溶剂热和水热合成法

溶剂热法在一般的情况下适合大规模制备 NG, 即在碳源和氮源共存的溶液中, 通过热处理得到氮掺杂石墨烯的方法^[6-9]。例如, Deng 等人^[10]采用 20mL 四氯化碳和 1g 氯化锂分别作为碳源和氮源, 并在反应釜中充入氮气作为保护气, 在低于 350°C 的条件下直接在反应釜中合成出了 NG。该 NG 制备方法具有反应条件温和、便于操作等优势。并且与 CVD 工艺相比, 溶剂热工艺的一个显著优点是可以高产率获得掺氮石墨烯, 可以在 40ml 反应器中生产 1.2g 的氮掺杂石墨烯。通过溶剂热合成法制备的 NG 的氮含量和氮掺杂的形式会随着不同反应物的混合而变化。例如, 20mL 四氯化碳和 1g 氯化锂制备的 NG 主要是石墨型氮 (graphitic, N-Q), 氮原子含量为 4.5at%, 而将 5mL 四氯化碳、0.5g 氯化锂和 2g 氯化锂的混合物作为起始原料来制备得到的 NG 中主要是吡啶 (N-6) 和吡咯 (N-5) 型氮, 氮原子含量可提升至 16.4at%。但其中的一个缺陷就是在反应过程中需要大量有机溶剂作为反应介质,

对我们的环境和操作人员会造成巨大的危害,因此,以水溶液为反应体系更加符合当代人们的需要。水热法的操作简单,反应温度较低,并且制备的氮掺杂石墨烯量子点颗粒均匀,分散性良好。Hang 等人^[11]采用氧化石墨烯(GO)和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为碳源和氮源,在水热条件下合成了氮含量高达 10.1at% 的 NG 片层。该方法的优点是在热处理 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的过程中会使含氮活性位点与部分石墨化碳相结合,即可以直接转化前驱物为 NG 片层。所制备的 NG 纳米片层可作为一种高效的储能电极材料,并具备优秀的电化学循环稳定性。为了能优化氮掺杂石墨烯的一些应用, N 源和 C 源的掺杂比例、反应时的温度等条件将会是以后研究的重点。

2.4 热处理法

热处理方法是指用含氮的气体或液体处理 GO 及其衍生物以获得 NG 的方法。首先, Zhang 等人^[5]酸处理和热处理制备氮掺杂石墨烯,用浓硝酸处理还原氧化石墨烯(RGO),然后通过热裂解氮源和高温下对 GO 进行脱氧,最后制备出的特殊泡沫结构的 NG,明显改善了其基电极材料的电化学性能。

另外, Sheng 等人^[12]通过在 700° C 至 1000° C 的温度下处理三聚氰胺和 GO 的混合物而形成的 NG,发现当三聚氰胺与 GO 的比例不同时,对反应物进行不同的热处理可以生成具有不同氮含量的 NG,最高达到 10.1%,然而此方法的一个缺点是氮掺杂石墨烯中的氮含量较少。据报道 Li 等人^[13]还可以通过进行热还原 GO 来生产氮掺杂含量为 5% 的氮掺杂石墨烯,并且发现在高温下容易除去含氧基团,这有助于提高氮的掺杂效果。

综上所述,可以说温度与氮含量之间存在着密切的关系,即温度低时氧化石墨烯中的碳和氮反应时间就短,可以作为深入研究方向中的关键作用。然而,由于大多数反应发生在石墨烯晶格中以及在边缘和其他缺陷处,因此通过这些热处理方法获得的氮掺杂速率通常相对较低,并且对温度和反应时间的把控比较严格。

3 氮掺杂石墨烯的应用前景

3.1 电催化

NG 可在燃料电池系统中用作阴极催化剂,以在无金属的催化氧化还原反应中代替稀有贵金属铂基催化剂,因此其使用潜力巨大。与贵金属铂基催化剂相比,用 NG 制成的电催化剂具有不可替代的优势。

(1) 与金属铂基催化剂相比,它们的成本低得多,并且具有更高的催化稳定性和耐久性。

(2) NG 对一氧化碳的抵抗力也很强,因此可以生产长寿命的电池。在燃料电池的使用过程中,经常会产生有害的一氧化碳气体,这会毒化贵金属催化剂,即降低贵金属基(例如铂)基催化剂的活性,从而使氧化还原反应的效率逐渐降低,并缩短电池寿命。与铂基催化剂对一氧化碳的高灵敏度相比,NG 抵抗一氧化碳的能力已大大提高,并且具有延长电池寿命的巨大潜力。

3.2 光催化

NG 也可用作纳米颗粒(像 TiO_2) 的载体,以提高光催化活性。例如, Chen 等人^[14]含 TiO_2 的 NG 成功地将其应用于有机甲基染料的光催化分解。天然气的光催化效率高于传统的生物炭材料。Gopalakrishnan 等人^[15]研究的三种复合材料中, TG (TiO_2 和石墨烯复合物), TNG (TiO_2 和 NG 复合物), TBG (TiO_2 和硼掺杂的石墨烯复合物)中, TBG 表现出最高的光催化降解效率。亚甲基蓝有机染料, TNG 是另一种;罗丹明 B 就有有机染料的光催化降解效率而言, TNG 最佳, TBG 次之。结果表明,无机非金属元素的掺杂可以明显提高石墨烯的光催化性能。

3.3 传感器

传感器也是 NG 最首要的应用之一。例如, Cao 等人^[16]的最新研究石墨型(即 N-Q 型) NG 比非石墨型 NG 具有更高的电催化对乙酰氨基酚氧化还原反应活性,并且对乙酰氨基酚的检测限较低($0.38\mu\text{M}$)。Wu^[17]等人通过利用了 NG 对被检测物体的优异导电性和附着力,成功地制造了 NG 改性的基于变性沸石的电化学传感器。它具有对苯二酚和邻苯二酚的宽线性检测范围(分别为 2–50 μM 和 1–50 μM)和低检测限(分别为 0.8 μM 和 0.13 μM)。Megawati 等人^[18]系统地检查了不同的 GO 前体(对比研究了四种典型的 GO 制备方法,即 Staudenmaier, Hummers, Hofmann 和 Brodie 氧化法),发现氮的掺杂顺序如下: Staudenmaier < Brodie < Hofmann < Hummers 显示通过 Hummers 方法生产的 GO 最适合生产高氮含量的 NG,并且 NG 的吡啶氮含量也以此顺序增加。这也与电催化活性的顺序有关。已经发现, NG 可以有效地提高玻碳电化学传感器的灵敏度,并且完成抗坏血酸,尿酸和多巴胺的有效检测。

4 结语

正确研究氮掺杂石墨烯的制备工艺,有利于进一步提高氮掺杂石墨烯的性能。然而,要提高掺氮石墨烯的产量,必须精确控制测量和形态。在结构上,对多孔和高度特定的三维石墨烯氮掺杂石墨烯的研究逐渐增多,但是在控制均匀性和孔径方面仍存在待改进的问题。如资料所述,具有小尺寸结构的氮掺杂石墨烯由于其特殊的结构而具有很高的潜力,它可以用于光电池、光催化剂、发光二极管、传感器、更好的拉曼色散和生物医学成像。制造过程复杂,装备要求高,技术难度大,这些问题都需要得到迅速的解决。

在使用方面,广泛地研究了石墨烯-氮在氧化还原反应的催化剂性质,增进了氧分子的吸附和还原。即使这些成分的使用使 ORR 逐渐淡化,但其氧化还原活性仍受常规 Pt/c 催化剂的影响。Choi^[19] 等人在基于氮掺杂的石墨烯进行加工后,研究了硼,氮掺杂的石墨烯和磷,氮掺杂的石墨烯的性质,发现其氧化活性正在增加。这表明使用氮掺杂石墨烯作为基质并通过物理和化学掺杂添加其他材料以改善性能也是未来的发展方向。

参考文献

[1] Sui, Y., Bo, Z., Zhang, H., et al. Temperature-Dependent Nitrogen Configuration of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition[J]. Carbon, 2015(81):814-820.

[2] Di, C.A., Wei, D., Gui, Y., et al. Patterned Graphene as Source/Drain Electrodes for Bottom Contact Organic Field Effect Transistors[J]. Advanced Materials, 2010(20):3289-3293.

[3] Zhao, L., Rui, H.E., Rim, K.T., et al. Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene[J]. Science, 2011(333):999-1003.

[4] Shinde, S.M., Kano, E., Kalita, G., et al. Grain Structures of Ni-trogen-Doped Graphene Synthesized by Solid Source-Based Chemical Vapor Deposition[J]. Carbon, 2016(96):448-453.

[5] Zhang, C., Fu, L., Liu, N., et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources[J]. Advanced Materials, 2011(23):1020-1024.

[6] Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J.A. Nat Nanotechnol[M]. 2009.

[7] Droppa, R.; Hammer, P.; Carvalho, A. C. M.; dos Santos, M. C.; Alvarez, F.J. Non-Cryst[J]. Solids, 2002(06):299-302+874.

[8] Journet, C.; Maser, W. K. Bernier, P.; Loiseau, A.[J]. Nature,

1997(388):756.

[9] Suenaga, K. Colliex, C.; Demoncey, N.; Loiseau, A.; Pascard, H.; Willaume, F.[J]. Science, 1997(43):278+653.

[10] Deng, D., Pan, X., Liang, Y., et al. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis[J]. Chemistry of Materials, 2011(23):1188-1193.

[11] Hang, Z., Kuila, T., Kim, N.H., 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.

[12] Sheng, Z.H., Shao, L., Chen, J.J., et al. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis[J]. ACS Nano, 2011(05):4350.

[13] Li, X., Zhao, H., Shi, L., et al. Electrochemical Sensing of Nicotine Using Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Nitrogen-Doped Graphene Sheets[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017(784):77-84.

[14] Chen, X., Chen, S., Nan, B., et al. In Situ, Facile Synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/Nitrogen-Doped Graphene: A High-Performance Catalyst for Rechargeable LiO₂ Batteries[J]. Ionics, 2017(08):1-10.

[15] Gopalakrishnan, K., Joshi, H.M., Kumar, P., et al. Selectivity in the Photocatalytic Properties of the Composites of TiO₂ Nanoparticles with B- and N-Doped Graphenes[J]. Chemical Physics Letters, 2011(511):304-308.

[16] Cao, Y., Si, W., Zhang, Y., et al. Nitrogen-Doped Graphene: Effect of Graphitic-N on the Electrochemical Sensing Properties towards Acetaminophen[J]. FlatChem, 2018(09):1-7.

[17] Wu, Y., Lei, W., Xia, M., et al. Simultaneous Electrochemical Sensing of Hydroquinone and Catechol Using Nanocomposite Based on Palygorskite and Nitrogen Doped Graphene[J]. Applied Clay Science, 2018(162):38-45.

[18] Megawati, M., Chua, C., Sofer, Z., et al. (2017) Nitrogen-Doped Graphene: Effect of Graphite Oxide Precursors and Nitrogen Content on the Electrochemical Sensing Properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017(19):15914-15923.

[19] Choi C H, Chung M W, Kwon H C, et al. B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(01):3694-3699.