

doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.201503001

# N-掺杂石墨烯薄膜的超电容性质研究

姚为, 张琪, 王嘉, 吴敏, 张万奇

(盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:**采用自组装/源位还原法相结合制备了自支撑褶皱N-掺杂石墨烯薄膜。运用场发射扫描电镜、X射线粉末衍射和光电子能谱仪等表征手段对所制备的韧性薄膜进行了表征。电化学性能测试表明所制备的N-掺杂石墨烯薄膜具有良好的超电容特性:在1 A/g的电流密度下,其比容量为210 F/g;当电流密度增加10倍时,仍然具有初始容量的71.0%。在5 A/g的电流密度下循环1 000次后比容量值为原来的95.3%。

**关键词:**褶皱石墨烯; 韧性薄膜; 电容特性

**中图分类号:** O646    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1671-5322(2015)03-0001-06

近年来, 具有力学性能好、质量轻等优点的能量储存设备被广泛应用于便携式电子设备应用领域, 如可穿戴式设备、柔性显示器等<sup>[1-4]</sup>。在这些能量存储设备中, 柔性超级电容器具有加工方便、环境友好、充放电速率快、倍率性能好以及超长的循环寿命等优点, 受到广泛的关注和研究<sup>[5-7]</sup>。为了获得性能优良的柔性超级电容器, 其柔性自支撑电极材料的制备显得尤为关键。

石墨烯(graphene)是一种二维石墨碳纳米材料, 因具有比表面积大而在超级电容器领域具有广泛的应用<sup>[8-9]</sup>。将石墨烯水分散液进行简单的抽滤, 可以得到柔性的自支撑石墨烯薄膜, 然而, 由于石墨烯的表面能很高, 在抽滤过程中极易发生密堆积而导致其电化学性能的降低<sup>[10-11]</sup>。目前, 主要通过在石墨烯片层之间加入低维纳米材料, 如碳纳米管、金属氧化物纳米材料和高分子材料等来避免石墨烯的层间密堆积<sup>[12-13]</sup>。此外, 采用杂原子(如N、P、S等)对石墨烯掺杂来赋予石墨烯材料一定的法拉第电容性质, 也可以增强其电化学性能。目前制备氮掺杂石墨烯主要有以下几种方法:用含氮的等离子体处理石墨烯;采用NH<sub>3</sub>对氧化石墨烯(GO)进行高温热还原等<sup>[14-16]</sup>。然而, 上述方法都较繁琐, 且不能得到N-掺杂石墨烯薄膜。因此, 通过简便而又廉价

的方法制备N-掺杂石墨烯薄膜, 并将其应用于柔性超级电容器电极材料具有重要意义。

本文利用超分子自组装, 在乙酸乙酯和水的混合溶剂中, 得到高度褶皱的氧化石墨烯分散液; 利用苯胺单体为还原剂, 氮源以及GO的表面改性剂, 通过中温退火得到电化学性能良好的柔性N-掺杂石墨烯薄膜。

## 1 实验

### 1.1 试剂

吡咯(Py):分析纯, Aldrich, 避光冷冻保存; 石墨:化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 五氧化二磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 1 mol/L浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 盐酸(HCl), 高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>):分析纯, 南京化学试剂有限公司。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改良Hummers法制备GO<sup>[17-18]</sup>。将4 g石墨粉、2 g KPS和2 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>依次加入到6 mL浓硫酸中, 在80 °C环境下搅拌6 h后用200 mL蒸馏水稀释; 放置过夜后过滤并用大量蒸馏水洗涤直到滤液到中性为止, 所得产品在室温下干燥至恒重。将上述预氧化的石墨加入到100 mL浓

收稿日期: 2015-04-15

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20140473)

作者简介: 姚为(1981-), 男, 湖北天门人, 讲师, 博士, 主要研究方向为超级电容器、锂离子电池等电极材料。

硫酸中搅拌均匀，并在冰水浴下缓慢加入 12 g KMnO<sub>4</sub>，整个过程中，控制体系温度不超过 20 °C。待 KMnO<sub>4</sub> 全部加入后升温到 35 °C 并继续反应 2 h，随后，向上述溶液中加入 200 mL 蒸馏水，2 h 后再次加入 500 mL 蒸馏水和 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 终止反应。产物离心后用 1 L 1:10 的盐酸溶液洗涤，最后用蒸馏水透析一个星期除去残留的金属离子和酸。

### 1.2.2 N - 掺杂石墨烯薄膜(GF)的制备

将 5 mL 8 mg/L 的 GO 分散到 95 mL 乙酸乙酯中，超声分散 1 h，然后加入 0.2 mL 苯胺单体，室温下搅拌 30 min，形成苯胺/GO 悬浮体系，再采用普通定性滤纸将分散体系抽滤得到褶皱 GO 薄膜(CGO)，最后将 CGO 在 400 °C 下退火 2 h 得到 GF。

### 1.2.3 GF 的表征及电化学性能测试

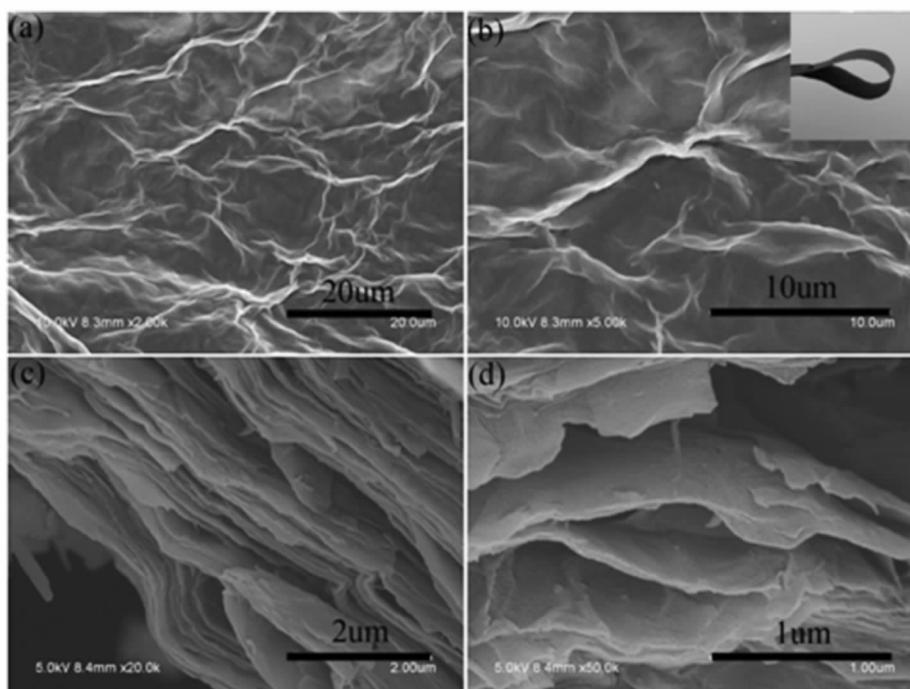
X 射线光电子能谱(XPS)测试在 PHI 5000 Versaprobe 光电子能谱仪上进行，使用的 X 射线为单色化的 Al K $\alpha$  射线( $h\nu = 1486.6$  eV)；X 射线衍射(XRD)测试在 XRD - 6000 型衍射仪上进行，以 Cu K $\alpha$  射线为衍射光源；场发射扫描电子

显微镜(FESEM)测试在 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜上进行。

循环伏安(CV)、恒电流充放电、交流阻抗测(EIS)试均在 CHI600d 电化学工作站上进行，测试体系为三电极系统，电解液为 6 mol/L KOH 水溶液。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了 GF 薄膜的 FESEM 正视图和截面图。FESEM 正视图表明所制备的 GF 薄膜由波浪形的石墨烯片组装而成(图 1a 和图 1b)，这可能是由于乙酸乙酯使得 GO 形成分子内氢键而发生褶皱所致。这样的结构能够有效地避免石墨烯的层间密堆积，从而增加 GF 与电解液的充分接触<sup>[19]</sup>。数码照片显示所制备的 GF 具有良好的韧性(图 1b 内插)，这有利于 GF 薄膜在韧性超级电容器领域的应用。FESEM 截面图表明所制备的 GF 具有分级多孔的层级结构(图 1c 和图 1d)，层间距为几百纳米至微米级。这种尺寸的孔洞有助于电解液的扩散和电荷的迁移，增加电荷的迁移速率，提高电极材料的电化学性能。



(a)、(b) GF 的 FESEM 正视图，内插：GF 薄膜的数码照片；(c)、(d) GF 的横截面 FESEM 图

图 1 GF 薄膜的 FESEM

Fig. 1 FESEM images of GF

图2给出了GO和GF的XRD图谱。在GO的XRD图谱中,  $2\theta = 10.6^\circ$ 处的强衍射峰对应于GO的(002)晶面。由于GO表面存在大量的含氧官能团, 其层间距大于石墨的层间距, 布拉格公式计算可得GO的层间距为0.87 nm。通过中温退火处理后, GO的特征峰完全消失了, 表明GO薄膜被成功地还原为无定型的GF薄膜<sup>[20]</sup>。

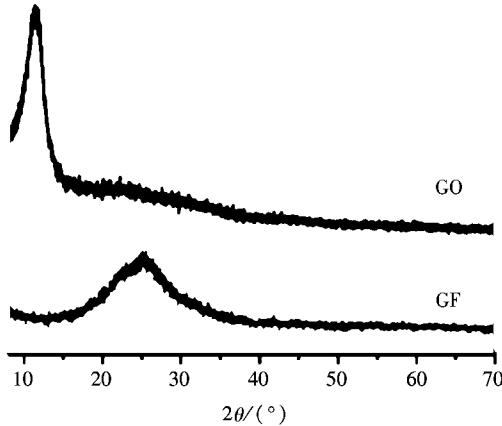
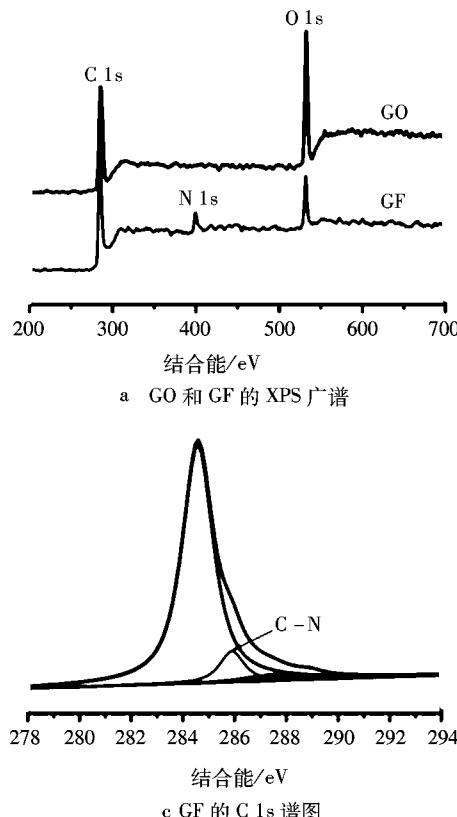


图2 GO和GF的XRD图谱

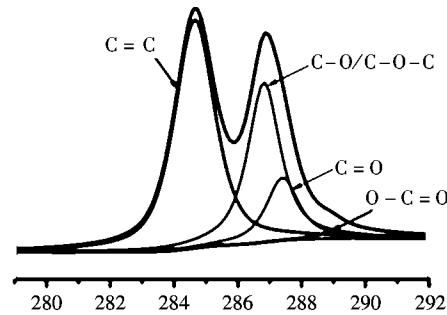
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of GO and GF

X射线光电子能谱为我们定量分析不同样品表面元素含量提供了重要依据。图3a给出了GO和GF的XPS光谱, 由图可见, GO中只含有碳元素和氧元素, 退火处理后, GF中的氧含量明显减少; 通过对GO和GF的C 1s轨道谱图(图3b和图3c), 可以发现C=O/C=C/O-C的峰几乎完全消失, 这说明GO被成功的还原成石墨烯。此外, 在GF的XPS光谱中, 我们还观察到了N 1s的特征峰, 表明GF含有一定量的氮元素(原子质量为5.6%)。图3d给出了GF中N 1s的高分辨谱图, 由图可见, 氮原子分裂成3种不同的价态, 分别对应与吡啶型氮(398.6 eV)、吡咯型氮(399.8 eV)和四价氮(401.5 eV)<sup>[21]</sup>。上述结果表明氮元素并非是简单地与石墨烯混合, 而是以掺杂的形式进入到石墨烯的骨架中。

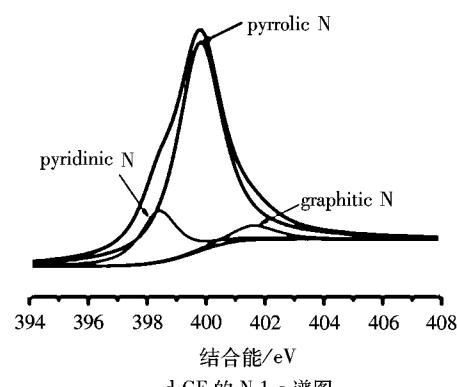
为了研究所制备的GF电化学能量的存储性能, 我们在三电极体系下通过循环伏安和恒电流充放电法测试其电化学电容性质如图4可知。由图4a可见, GF薄膜的循环伏安曲线几乎为对称的矩形, 暗示这种材料具有理想的电容性质。随



a GO 和 GF 的 XPS 广谱



b GO 的 C 1s 谱图



d GF 的 N 1s 谱图

图3 GO和GF的XPS光谱  
Fig. 3 XPS spectra of GO and GF

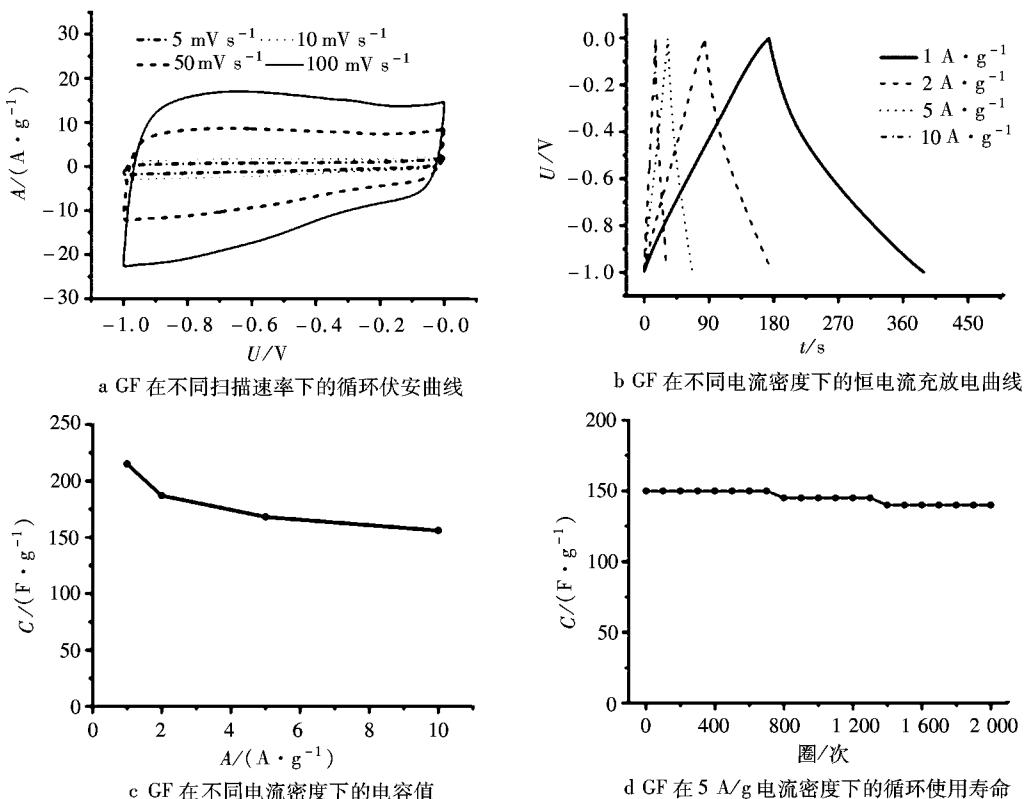


图 4 GF 的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical property of GF

随着扫描速率的增加,GF 循环伏安曲线的形状几乎没有变化,表明所制备的电极材料具有良好的快速充放电能力,此后的恒电流充放电曲线(图 4b)也进一步证实上述结果。

为了定量测试电极材料的比电容,我们对所制备的电极材料在  $-1 \sim 0$  V 的电势区间进行了恒电流充放电测试。由图 4b 可见,电极材料充电曲线和放电曲线完全对称,表明整个充放电过程是完全可逆的。通过计算可得,GF 在  $1 A/g$  的电流密度下,比容量为  $210 F/g$ ;当电流密度增加 10 倍时,仍然具有初始容量的 71.0% (图 4c)。上述结果表明所制备的 GF 薄膜具有良好的快速充放电能力,这有利于其在大电流充放电领域的应用。

循环稳定性也是考量电极材料电化学性能的一项极其重要的指标。图 4d 是 GF 电极材料在  $5 A/g$  的电流密度下,经过 1 000 圈连续扫描后的稳定性曲线。由图可见,所制备的 GF 薄膜具有良好的循环稳定性,经过 1 000 圈的连续充放电后,其比容量值仍然为初始值的 95.3%。如此好的稳定性归因于氮掺杂石墨烯的稳定结构。

图 5 给出了 GF 电极材料在  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz 频率范围内的交流阻抗图。交流阻抗图由高频区的阻抗弧、中频区的倾斜角和低频区的一条直线所组成<sup>[20]</sup>。高频区的交流阻抗曲线与横轴交点为  $0.5 \Omega$  (见图 5),表明材料具有较小的等效内阻 (ESR)。阻抗半圆的直径表示体系的接触电阻,反映了电解质/电极材料界面由于电荷传导引起的阻抗。在低频区直线的斜率表明材料的电容特性,图中直线的斜率较大说明材料具有良好的电容特性。此外,经过 1 000 圈连续的充放电实验后,GF 的交流阻抗谱几乎没有变化,表明电极材料具有良好的循环寿命,这与恒电流充放电测试的结果一致。图 6 是 GF 薄膜弯曲前后的循环伏安曲线,图中两者的循环伏安曲线基本一致,表明在弯曲前后材料具有相同的电化学性能,暗示所制备的 GF 薄膜电极材料在柔性超级电容器电极材料方面有着潜在的应用。

### 3 结论

利用乙酸乙酯对氧化石墨烯独特的分散作用

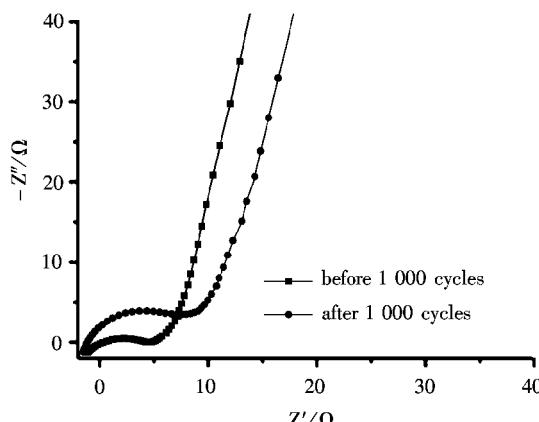


图5 经1 000圈循环前后的交流阻抗谱图

Fig.5 Nyquist plots of GF

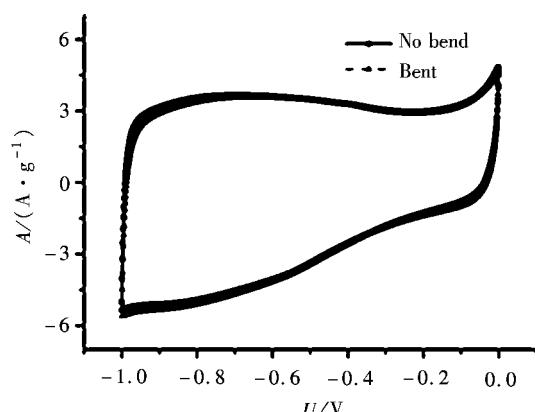


图6 GF在弯折前后的循环伏安曲线

Fig.6 CV curves of the GF before bending and while bent

得到了具有褶皱结构的氧化石墨烯分散液,通过分子间氢键将苯胺分子修饰在氧化石墨烯表面,然后抽滤得到了氧化石墨烯/苯胺复合薄膜。最后对该复合薄膜进行热处理得到了氮掺杂石墨烯(GF)薄膜。所制备的GF具有良好的超电容特

性,在在1 A/g的电流密度下,其比容量为210 F/g;当电流密度增加10倍时,仍然具有初始容量的71.0%。在5 A/g的电流密度下循环1 000次后比容量值为原来的95.3%。

## 参考文献:

- [1] Bae J, Song M K, Park Y J, et al. Fiber supercapacitors made of nanowire – fiber hybrid structures for wearable/flexible energy storage[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50(7):1 683 – 1 687.
- [2] Pushparaj V L, Shajumon M M, Ashavani K, et al. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper[J]. Proceedings of the National Academy of Science, 2007, 104(34):13 574 – 13 577.
- [3] Dikin D A, Sasha S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448(7 152):457 – 460.
- [4] Jia X L, Chen Z, Suwarnasarn A, et al. High – performance flexible lithium – ion electrodes based on robust network architecture[J]. Energy Environ. Sci., 2012, 5(5):6 845 – 6 849.
- [5] Yu G H, Hu L B, Vosgueritchian M, et al. Solution – processed graphene/MnO<sub>2</sub> nanostructured textiles for high – performance electrochemical capacitors[J]. Nano Lett., 2011, 11(7):2 905 – 2 911.
- [6] Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y, et al. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films[J]. ACS Nano, 2010, 4(4):1 963 – 1 970.
- [7] Huang Z D, Zhang B, Liang R, et al. Effects of reduction process and carbon nanotube content on the supercapacitive performance of flexible graphene oxide papers[J]. Carbon, 2012, 50(11):4 239 – 4 251.
- [8] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene – based ultracapacitors[J]. Nano Lett., 2008, 8(10):3 498 – 3 502.
- [9] Pumera M, Graphene – based nanomaterials and their electrochemistry[J]. Chem. Soc. Rev., 2010, 39(3):4 146 – 4 157.
- [10] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4 – styrenesulfonate)[J]. J. Mater. Chem., 2006, 16(2):155 – 158.
- [11] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene – based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7):1 558 – 1 565.

- [12] Sumboja A, Foo C Y, Wang X, et al. Large areal mass, flexible and free – standing reduced graphene oxide/manganese dioxide paper for asymmetric supercapacitor device[J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(20): 2809 – 2815.
- [13] He Y M, Chen W J, Li X D, et al. Freestanding Three – dimensional graphene/MnO<sub>2</sub> composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 174 – 182.
- [14] Wang C L, Zhou Y, Sun L, et al. Sustainable synthesis of phosphorus – and nitrogen – co – doped porous carbons with tunable surface properties for supercapacitors[J]. *J. Power Sources*, 2013, 239: 81 – 88.
- [15] Yuan D S, Zhou T X, Zhou S L, et al. Nitrogen – enriched carbon nanowires from the direct carbonization of polyaniline nanowires and its electrochemical properties[J]. *Electrochem. Commun.*, 2011, 13(3): 242 – 246.
- [16] Zhao Y, Hu C G, Hu Y, et al. A versatile, ultralight, nitrogen – doped graphene framework[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(45): 11371 – 11375.
- [17] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6): 1339.
- [18] Zhou H, Yao W, Li G, et al. Graphene/poly(3,4 – ethylenedioxythiophene) hydrogel with excellent mechanical performance and high conductivity[J]. *Carbon*, 2013, 59(4): 495 – 502.
- [19] Yoon Y, Lee K, Baik C, et al. Anti – solvent derived non – stacked reduced graphene oxide for high performance supercapacitors[J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(32): 4437 – 4444.
- [20] Wen Z H, Wang X C, Mao S, et al. Crumpled nitrogen – doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high – performance supercapacitor[J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(41): 5610 – 5616.
- [21] Sun L, Wang L, Tian C G, 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 Adv.*, 2012, 2(10): 4498 – 4506.

## Flexible Crumpled Nitrogen – doped Graphene Films as High Performance Supercapacitor Electrodes

YAO Wei, ZHANG Qi, WANG Jia, WU Min, ZHANG Wanqi

(School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** A method which combining self – assembly and source reduction has been used for the preparation of self supporting fold N – doped graphene films. Characterization methods such as field emission scanning electron microscope, X ray powder diffraction and photoelectron spectrometer have been used to characterize the preparation of the flexible films. Electrochemical performance tests show that the prepared N – doped graphene thin films have good properties of ultra – capacitance. At the current density of 1 A/g, its specific capacity is 210 F/g. When the current density is increased by 10 times, it still have 71.0% of the initial capacity. In 5 A / g current density of 1 000 cycles, specific capacity value is 95.3% of the original.

**Keywords:** crumpled graphene; flexible films; supercapacity properties

(责任编辑:孙新华)