

doi: 10.3969/j.issn.1003-4271.2014.06.09

水热法制备三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫

赵连勤, 张孝亮, 谢静茹, 禹宝伟, 吴蕊含, 杨胜韬

(西南民族大学化学与环境保护工程学院, 四川 成都 610041)

摘要: 石墨烯泡沫与其他纳米材料掺杂是提高石墨烯泡沫性能、拓展石墨烯泡沫应用的重要手段。发展简便的掺杂石墨烯泡沫的方法对石墨烯技术具有重要的意义。本文以氧化石墨烯和偏铝酸钠为原料, 采用水热反应一步合成了三氧化二铝掺杂的石墨烯泡沫复合材料。掺杂石墨烯泡沫采用扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱、红外光谱和孔径结构等技术进行表征。结果表明, 氧化石墨烯在水热反应中充分还原, 偏铝酸钠在水热反应中有效水解。针状三氧化二铝纳米颗粒均匀掺杂到石墨烯泡沫的多孔结构中, 得到比表面积大、掺杂量高的掺杂石墨烯泡沫。

关键词: 三氧化二铝; 石墨烯; 泡沫; 水热反应

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1003-4271(2014)06-0849-04

1 前言

石墨烯泡沫是由石墨烯片交错堆积而成的三维连通多孔结构^[1-2]。多孔结构的形成可以有效避免石墨烯片的过度堆叠, 保持了石墨烯单层(或少数层)结构和相应的性能, 如极大的比表面积、良好的导电性能以及极高的吸附性能等。石墨烯泡沫已经广泛用于超级电容^[3]、生物传感^[4]、导电复合材料^[5]、催化^[6]、水处理^[7]等领域, 成为最具有应用潜力的纳米材料之一。

对石墨烯泡沫进行掺杂是改善石墨烯泡沫性能的重要手段。已有文献报道石墨烯泡沫复合材料的制备与应用^[8-11]。目前制备掺杂石墨烯泡沫的方法都是基于现有的石墨烯泡沫制备方法。其中化学还原法是最有潜力实现规模化石墨烯泡沫制备的方法^[8-11]。高温气相还原法可以有效避免石墨烯孔结构的收缩^[12], 通过掺杂金属盐能获得掺杂金属纳米颗粒的石墨烯泡沫^[13]。然而高温气相还原反应的条件较为苛刻, 设备要求和生产成本很高, 这在一定程度上限制了它的广泛应用。因此需要探索简便易行的化学还原方法用于制备掺杂的石墨烯泡沫。

水热还原法具有设备简单、成本低廉等特点, 是制备石墨烯泡沫的重要方法。本文以偏铝酸钠和石墨烯为原料, 通过水热还原反应制备三氧化二铝掺杂的石墨烯泡沫。结果表明, 产物掺杂量高、具有多孔结构和较大的比表面积; 一步水热还原法是制备掺杂石墨烯泡沫的简便方法。

2 实验部分

2.1 化学试剂及仪器

石墨粉购买于国药化学试剂有限公司。偏铝酸钠购买于上海迈瑞化学技术有限公司。其他试剂均为分析纯级别。实验用到的仪器包括扫描电子显微镜(Quanta 200FEG, FEI, The Netherlands)、X 射线光电子能谱(Kratos, UK)、红外光谱(Magna-IR 750, Nicolet, USA)和比表面积分析仪(ASAP2010, Micromeritics, USA)。

2.2 三氧化二铝掺杂的石墨烯泡沫的制备

2.2.1 石墨预氧化

收稿日期: 2014-09-30

通讯作者: 杨胜韬(1985-), 男, 汉族, 四川安岳人, 副教授, 博士, Email: yangst@pku.edu.cn.

基金项目: 四川省科技支撑计划(No. 2013FZ0060)和国家自然科学基金青年基金项目(No. 21307101)

称取石墨粉 30 g、过硫酸钾 25 g 和五氧化二磷 25 g, 加入到 120 mL 浓硫酸中, 在水浴 80 °C 下反应 4.5 h. 冷却到室温后, 用 5.0 L 去离子水稀释, 静置过夜. 产物用去离子水洗涤 3 次, 放入真空干燥箱中干燥.

2.2.2 氧化石墨烯的制备

将预处理后的石墨加入到 1.2 L 浓硫酸中, 在不断搅拌下慢慢加入高锰酸钾 150 g. 混合物在水浴 35 °C 下反应 2 h, 随后加入 2.5 L 去离子水并搅拌 2 h. 再加入 5 L 去离子水和 200 mL 30% 的过氧化氢. 用体积比 1:10 的稀盐酸溶液洗涤 3 次, 抽滤得到氧化石墨. 将氧化石墨用二次水透析一周, 配制成 1 g/L 的水溶液, 并在超声清洗器中超声处理 30 min(频率 40 kHz、功率 50 W), 得到黄褐色的均一分散的单层氧化石墨烯溶液.

2.2.3 三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫

将偏铝酸钠(1 g)与氧化石墨烯分散液(1 L, 浓度 1 g/L)均匀混合, 加入少量水合肼, 在高压反应釜中水热反应(160 °C, 6 h). 产品冷冻干燥, 得到掺杂三氧化二铝纳米颗粒的石墨泡沫. 三氧化二铝掺杂的石墨烯泡沫用扫描电子显微、X 射线光电子能谱、红外光谱和比表面分析进行表征.

3 结果与讨论

3.1 扫描电子显微镜照片

从扫描电子显微镜照片中可以看出在石墨烯泡沫片上生长有针状的纳米三氧化二铝颗粒(图 1). 石墨烯片松散的堆叠在一起, 形成多孔的泡沫结构. 三氧化二铝长度约为 200 nm, 直径约为 10 nm. 扫描电子显微镜观察证实石墨烯泡沫结构形成以及有效掺杂. 三氧化二铝颗粒的有效掺杂既能避免石墨烯片层的过度堆叠与团聚, 又能使石墨烯片层之间形成三维的多孔结构.

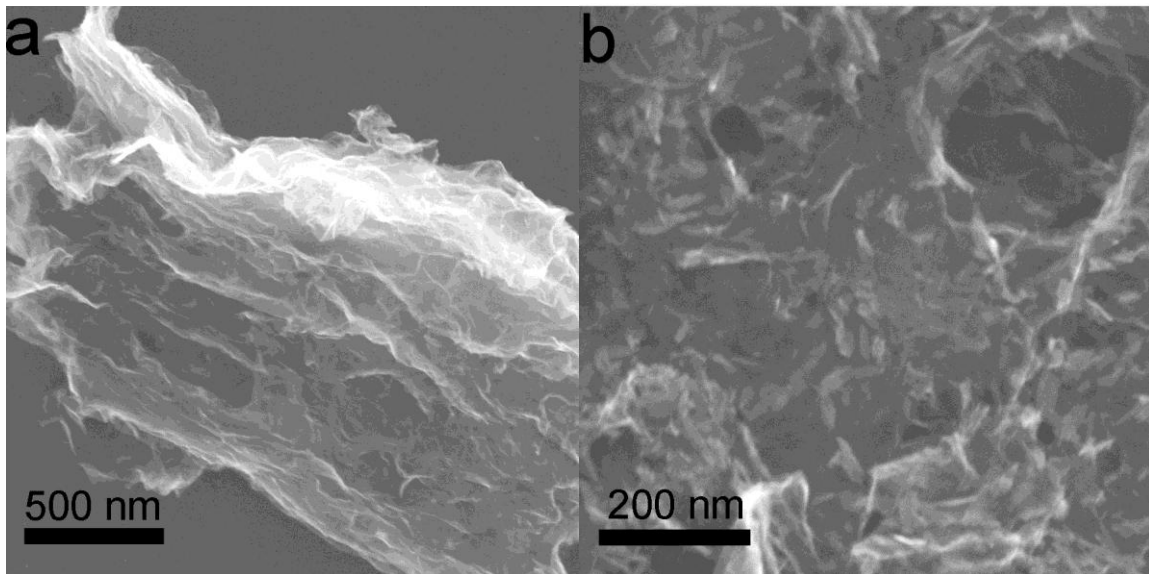


图 1 三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 The scanning electron microscopy photographs of Al_2O_3 -doped graphene sponge

3.2 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱能很好的表征材料中元素的主要存在形式. 从图 2a 中可以看出, 碳在样品中有三种存在形态, 即 sp^2 杂化的碳原子、 sp^3 杂化的碳原子以及与 O 相连的碳原子. 与 O 相连的碳原子含量较低, 表明氧化石墨烯在水热反应中被充分还原成为还原石墨烯片. 从图 2b 中可以看出, 铝在石墨烯泡沫中只有一种化学状态, 即三氧化二铝. 根据 X 射线光电子能谱半定量分析得知, 三氧化二铝的掺杂量为 18 wt%.

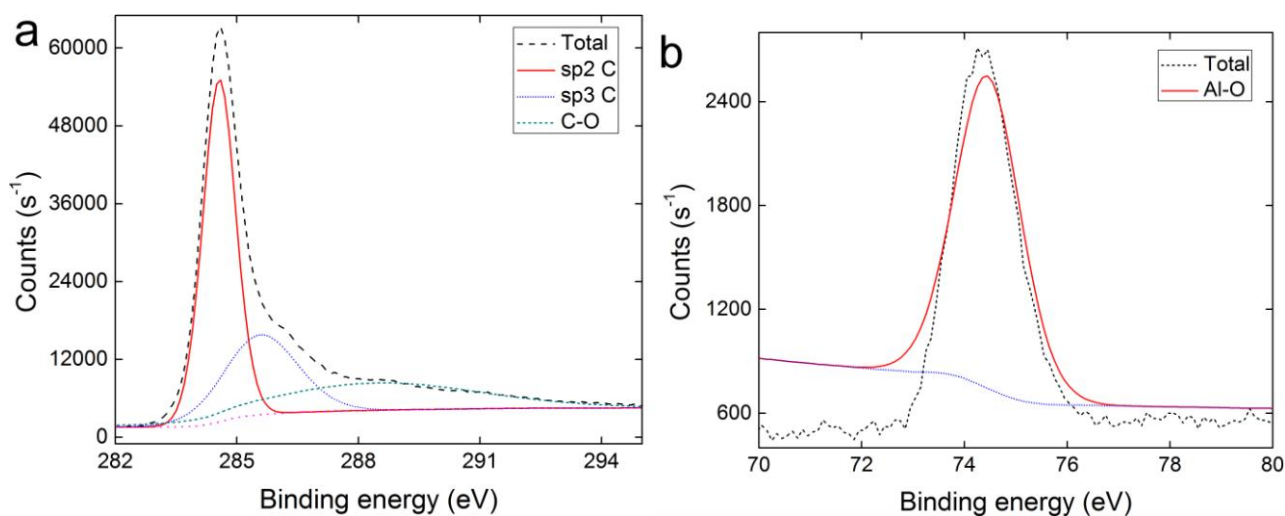


图 2 三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的 XPS 谱图. (a)C 1s 谱; (b)Al 2p 谱.

Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy of Al_2O_3 -doped graphene sponge. (a) C 1s spectrum; (b) Al 2p spectrum.

3.3 红外光谱

从图 3 中可以看出三氧化二铝掺杂的石墨烯泡沫的红外光谱在 3300cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 以及 1300cm^{-1} 处有较强的吸收峰. 其中 3300cm^{-1} 处的吸收峰对应三氧化二铝的水峰和石墨烯的羟基峰、羧基峰; 1580cm^{-1} 处的强吸收峰对应三氧化二铝的悬挂键, 表明了掺杂石墨烯中的表面原子数目多, 与纳米尺寸的三氧化二铝相吻合.

3.4 孔径结构分析

采用 BET 法测试了三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的比表面积和孔径. 图 4 为三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的氮气吸附曲线. 三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的比表面积为 $116\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.14\text{cm}^3/\text{g}$. 吸附曲线接近第 V 类曲线. 结果表明三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫具有微孔和介孔的结构, 比表面积较大.

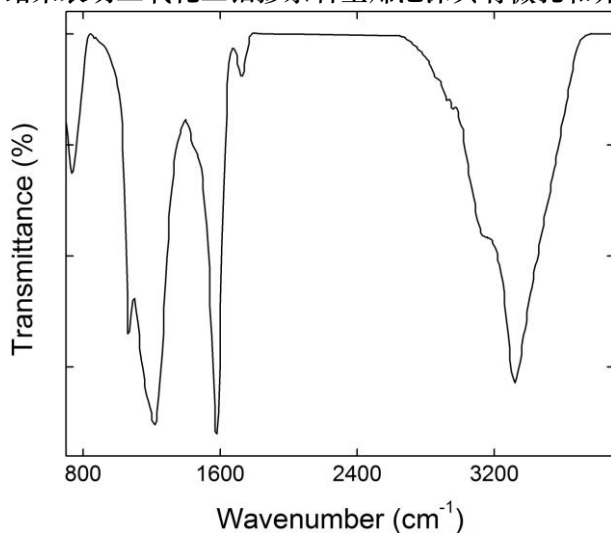


图 3 三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的红外光谱.

Fig. 3 Infrared spectrum of Al_2O_3 -doped graphene sponge.

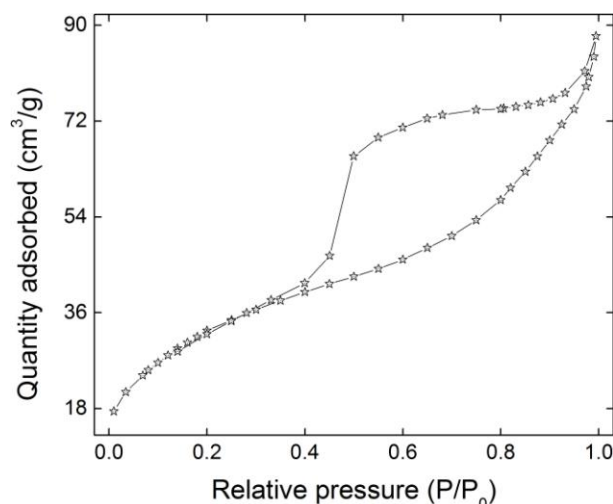


图 4 三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫的氮气吸附曲线.

Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherm of Al_2O_3 -doped graphene sponge.

4 结论

本文采用水热还原法制备了三氧化二铝掺杂的石墨烯泡沫. 三氧化二铝在石墨烯泡沫中呈针状, 掺杂量较高. 反应中碳得到有效还原, 获得了多孔泡沫结构的石墨烯泡沫, 产物具有较大的比表面积. 水热还原法制备掺杂石墨烯泡沫效率较高, 可以实现纳米颗粒的均匀掺杂, 有利于形成多孔泡沫结构. 这种一步水热还原法制

备掺杂石墨烯泡沫的方法有望为环保、能源等领域提供新型石墨烯泡沫材料。

参考文献:

- [1] RUSSO P, HU A, COMPAGNINI G. Synthesis, properties and potential applications of porous graphene: a review [J]. *Nano-Micro Lett*, 2013, 5: 260-273.
- [2] 杨胜韬, 赵连勤. 石墨烯吸附材料的制备与应用研究进展[J]. *西南民族大学学报: 自然科学版*, 2014, 2: 203-218.
- [3] GE J, YAO H, HU W, et al. Facile dip coating processed graphene/MnO₂ nanostructured sponges as high performance supercapacitor electrodes [J]. *Nano Energy*, 2013, 2:505-513.
- [4] WANG Y, SHAO Y, MATSON D W, et al. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 1790-1798.
- [5] CHEN Z, REN W, GAO L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition [J]. *Nature Mater*, 2011, 10: 424-428.
- [6] LI J, LIU C, LIU Y. Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Chem Mater*, 2012, 22: 8426-8430.
- [7] XU J, LV H, YANG S-T, et al. Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification [J]. *Rev Inorg Chem*, 2013, 33: 139-160.
- [8] 孙彬, 尹奎波, 孙立涛. 一种泡沫状石墨烯-ZnO 复合材料的制备方法: 中国, CN103482615 A [P]. 2014-01-01.
- [9] WANG Y, YANG S, LI S, et al. Three-dimensionally porous graphene-carbon nanotube composite-supported PtRu catalysts with an ultrahigh electrocatalytic activity for methanol oxidation[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 261-269.
- [10] ABOUTALEBI S H, AMINORROAYA-YAMINI S, NEVIRKOVETS I, et al. Enhanced hydrogen storage in graphene oxide-mwcnts composite at room temperature [J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1439-1446.
- [11] SONG L, LIM S, KANG K, et al. Graphene-based mesoporous nanocomposites of spherical shape with a 2-D layered structure [J]. *Mater Chem A*, 2013, 1: 6719-6722.
- [12] LIU F, SEO T S. A controllable self-assembly method for large-scale synthesis of graphene sponges and free-standing graphene films [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1930-1936.
- [13] 尹奎波, 季静, 孙立涛. 一种石墨烯泡沫-贵金属纳米颗粒复合材料的制备方法: 中国, CN103433037 A [P]. 2013-12-11.

Hydrothermal preparation of aluminum oxide doped graphene sponge

ZHAO Lian-qin, ZHANG Xiao-liang, XIE Jing-ru, YU Bao-wei, WU Rui-han, YANG Sheng-tao

(School of Chemistry and Environmental Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, P.R.C.)

Abstract: Combination of graphene sponge (GS) doped with other nanomaterials is important strategy to improve the performance and applications of GS. Developing facile methods for the preparation of doped GS is of great importance. In this study, alumina doped GS (Al₂O₃-GS) was prepared from graphene oxide and sodium metaaluminate by one-step hydrothermal method. Al₂O₃-GS was characterized by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, infra-red spectrometer and Brunauer-Emmett-Teller technique. The results indicated that graphene oxide was fully reduced in the hydrothermal reaction accompanied with effective hydrolysis of sodium metaaluminate. Porous GS of large specific area and high doping content was obtained, where the doping of needle-like alumina was homogeneous.

Key words: alumina; graphene; sponge; hydrothermal reaction