

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.03.023

石墨烯基薄膜的表面改性与电输运性能研究

牛亮, 杨远俊, 杨庆庆, 王伟, 李强

(合肥工业大学 物理学院, 安徽 合肥 230601)

摘要:文章以天然鳞片石墨为原料,采用改进 Hummers 方法制备氧化石墨烯(graphene oxide, GO)薄膜,再利用氮离子注入和热处理得到表面改性的氮掺杂还原氧化石墨烯(nitrogen-doped reduced graphene oxide, NrGO)薄膜;利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、拉曼(Raman)光谱和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征并系统研究氮离子注入对石墨烯基薄膜表面形貌和微观结构的影响。结果表明:氮离子注入会造成石墨烯基薄膜表面层内碳原子的缺失和氮原子的替代掺杂,从而在 NrGO 薄膜表面层内实现氮掺杂并产生纳米级孔洞;氮掺杂氧化石墨烯(nitrogen-doped graphene oxide, NGO)薄膜表面层氮掺杂量(质量分数)高达 10.86%,热处理后的 NrGO 薄膜表面层氮掺杂量(质量分数)可达 9.90%;*I-V* 测试发现,氮离子注入和热处理对石墨烯基薄膜的电输运性能也产生显著影响。

关键词:石墨烯基薄膜;氮掺杂;离子注入;表面改性;电输运性能

中图分类号:O469

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2024)03-0428-05

Surface modification and electrical transport property of graphene-based films

NIU Liang, YANG Yuanjun, YANG Qingqing, WANG Wei, LI Qiang

(School of Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract:In this paper, graphene oxide(GO) films were synthesized from natural flake graphite by modified Hummers method, and then nitrogen ions implantation and annealing were combined to prepare nitrogen-doped reduced graphene oxide(NrGO) films. The effects of nitrogen ions implantation on the surface morphology and microstructure of graphene-based films were investigated by scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) characterization. The results showed that under the bombardment of nitrogen ions, carbon atoms were lost and nitrogen atoms were substituted for doping. Atoms migration and rearrangement on the surface of graphene-based films led to the formation of nitrogen doping and nanoscale pores on the surface layers of NrGO films. The nitrogen doping content in the surface layers of nitrogen-doped graphene oxide(NGO) films was up to 10.86%, and after annealing the nitrogen content in the surface layers of NrGO films was also up to 9.90%. In addition, *I-V* tests found that nitrogen ions implantation and thermal treatment also had a significant effect on the electrical transport property of the graphene-based films.

Key words:graphene-based films; nitrogen doping; ions implantation; surface modification; electrical transport property

收稿日期:2022-06-01;修回日期:2022-06-20

基金项目:中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心开发课题资助项目(KF2020002)

作者简介:牛亮(1992—),男,河南正阳人,合肥工业大学硕士生;

李强(1977—),男,安徽定远人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:qli@hfut.edu.cn.

0 引言

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成并呈蜂窝网状结构的平面薄膜,是一种只有 1 个碳原子厚度的二维晶体结构。自石墨烯发现以来,就掀起了石墨烯基碳材料研究的热潮。石墨烯单双键交替的共轭结构使得 p 轨道连续重叠,导致 π 电子在 sp^2 杂化碳原子上高度离域,这对能量转换和存储过程中的电子具有强大的吸引力。此外,石墨烯还具有高透光率(97.7%)、超高的比表面积($2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$)和良好的柔韧性。因此,石墨烯在能量储存、光电器件和柔性器件中得到广泛的应用^[1-4]。但由于纯石墨烯表面缺乏丰富的活性位点以及石墨烯片层之间存在很强的 π - π 相互作用,使得层间会发生不可逆的堆叠聚集效应,严重影响其理论比表面积和电容性能。

在石墨烯晶格中掺入杂原子(N、S、P等)已被证明是一种改变其电子性质和表面活性的有效方法。文献[5]采用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)方法合成氮掺杂石墨烯,用于场效应晶体管的可逆化学开关;文献[6]采用水热法与冷冻干燥相结合的方法制备三维氮掺杂石墨烯水凝胶,作为高效、轻质的电磁波吸收材料;文献[7]利用射频等离子体制备氮、硼共掺杂石墨烯,杂原子的掺入会改变石墨烯的电子和空穴分布,促进电荷传输,提高电化学电容性能。

目前,掺杂石墨烯的方法有很多种,但大致分为原位合成法和后处理法两类。原位合成法包括CVD法、溶剂热法、电弧放电法等;后处理法包括等离子体处理法、热退火法、水热法等^[8]。然而,这些方法大多存在高能耗、制备过程繁琐、掺杂量低、晶格缺陷较多且不宜控制的缺点,不利于进一步基础研究和实际应用。

离子注入技术在材料表面改性等方面有着广泛的应用,通过离子注入可以改变被注入材料表面层内的元素成分、含量、化学状态和微观结构等,实现对材料物理化学性能的精确调控,并且不需要苛刻的还原剂,不需要高温,不存在杂质原子和基团^[9-10]。因此,本文先对氧化石墨烯(graphene oxide, GO)薄膜进行氮离子注入得到氮掺杂氧化石墨烯(nitrogen-doped graphene oxide, NGO)薄膜,再将 NGO 薄膜进行热处理得到氮掺杂还原氧化石墨烯(nitrogen-doped reduced graphene oxide, NrGO)薄膜,并系统地研究氮离子注入和热处理对 GO 薄膜表面物理化学性能和电

输运性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

实验所使用的原材料和试剂为天然鳞片石墨(1 200 目)、浓硫酸(95%~98%)、高锰酸钾(99.5%)、双氧水($\geq 30\%$)和盐酸(36.0%~38.0%),均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 氮掺杂石墨烯的制备

以天然鳞片石墨作为原料,采用改进的Hummers方法制备GO。取70 mg的GO粉末分散在35 mL去离子水中,充分搅拌1 h后,再超声处理1 h得到分散均匀的GO分散液;然后通过真空抽滤的方法制备GO薄膜;将制备的GO薄膜通过打孔器冲击出直径为9 mm的GO圆片,待用。

采用离子注入沉积系统(北京博瑞天成MT3-R)对GO圆片进行氮离子注入。氮离子注入实验均在室温真空条件下进行,无需加热。氮离子注入的有效直径达12 mm,保证了样品中氮离子注入的均匀性。氮离子注入过程中,真空度保持在 $1.3 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$, N_2 流量设置为1 mL/min, N_2 电离电压设置为600 V,氮离子的加速电压设置为5 kV,氮离子的电流密度为 $5.2\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$,氮离子注入时间为2 h。对GO进行氮离子注入后得到NGO,再对NGO热处理将其还原。具体过程为:用管式炉在 N_2 环境下对NGO薄膜进行 $300\ ^\circ\text{C}$ 退火处理30 min,管式炉升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 的流量为100 mL/min;热处理NGO所得样品为NrGO;作为对比,将GO薄膜在相同的条件下热处理,得到还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)。

1.3 材料的物理表征方法

对制备的样品表面进行物理化学性质表征。Gemini 500 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)用于研究样品的表面微观结构;PANalytical X Pert PRO MPD 固定靶 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定材料的晶体结构,布拉格角(2θ)范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$;LabRam HR Evolution 拉曼(Raman)光谱仪用于对样品的结晶程度和缺陷程度进行评估,记录的光谱范围在 $1\ 000 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间;ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)用于测试样品的元素组成、元素含量和化学键构型;利用二探针法(Keithley

2 410源表)研究样品的电输运性能。

2 结果与讨论

2.1 SEM 图像分析

采用 SEM 对样品进行表面形貌分析。样品的 SEM 图像和 NGO 的能量色散谱(energy dispersive spectrometer, EDS)图像如图 1 所示。

由图 1a 可知,GO 薄膜表面没有任何显著的表面形态缺陷,并具有典型的 GO 表面波纹褶皱结构。由图 1b 可知,被氮离子注入后的 NGO 表面形貌发生了明显的变化,分布着均匀的纳米级孔洞,并且表面波纹褶皱消失,变得更加平整光滑。这是由于氮离子注入过程引起原子碰撞和热效应,造成碳原子的缺失和氮原子的替代掺杂,原子在 GO 表面出现迁移和重新排列,导致表面层纳米级孔洞的形成^[11];另外,纳米级孔洞的形成和氮离子的掺入,释放了 NGO 薄膜的内部应力,使得表面的波纹褶皱消失,变得更加平整光滑。由图 1c 可知,NrGO 的表面形貌与 NGO 相比并没有显著的差别。这表明氮离子注入过程中的热效应对 GO 有一定的还原作用;并且两者的纳米级孔洞的大小也没有显著的变化,说明热处理对纳米级孔洞的形成和演化并没有明显的影响。

最后,对 NGO 进行了 EDS 分析,得到 N 元素的分布图,如图 1d 所示。从图 1d 可以看出,氮成功掺入到 NGO 表面层内,并且分布得很均匀。

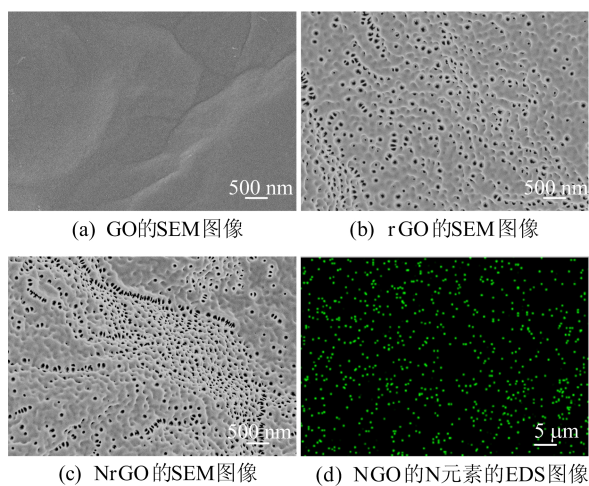


图 1 样品的 SEM 图像和 NGO 的 EDS 图像

2.2 XRD 和 Raman 光谱分析

样品表面的 XRD 与 Raman 光谱分析结果如图 2 所示。

图 2a 为 GO、NGO 和 NrGO 的 XRD 图谱。从图 2a 可以看出:GO 的(001)衍射峰出现在

$2\theta=10.86^\circ$ 处,说明 GO 制备成功;经过氮离子注入后,NGO 的(001)衍射峰增大到 11.46° ,并且峰值的强度有所降低,这说明氮离子注入对 GO 的表面有一定的还原作用;经过热处理后,NrGO 的(001)衍射峰消失,在 $2\theta=21.95^\circ$ 处出现典型的石墨(002)衍射峰。这证实了离子注入技术的优势,氮离子的注入掺杂对石墨烯的晶体结构不会产生显著影响,石墨烯薄片仍然保持其基本的结构和性能。

图 2b 为 GO、NGO 和 NrGO 的 Raman 图谱。所有样品的 Raman 光谱在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处有 2 个峰,分别对应于石墨碳的 D 峰与 G 峰。D 峰反映石墨碳的紊乱程度,G 峰反映石墨碳的结晶程度。D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)被用来评估石墨材料的缺陷程度。GO、NGO、NrGO 的 I_D/I_G 比值分别为 0.99、0.97、0.86,可以看出氮离子注入后,NGO 的 I_D/I_G 值有稍微的降低,这是由于氮离子的注入对 GO 的还原程度大于缺陷程度,而热处理后的 NrGO 结晶程度显著提高。

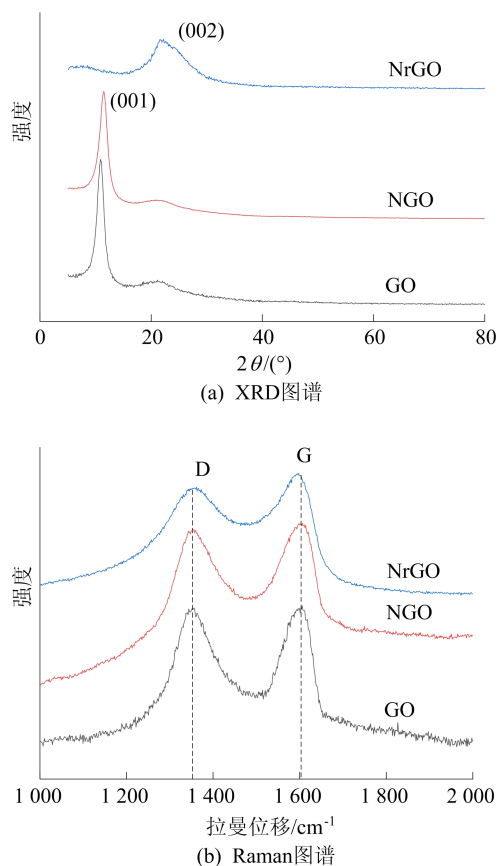


图 2 样品的 XRD 图谱和 Raman 图谱

2.3 XPS 分析

XPS 是表征氮元素的掺杂量和氮成键构型

的有效手段,样品的 XPS 谱图和 N1s 谱图如图 3 所示。

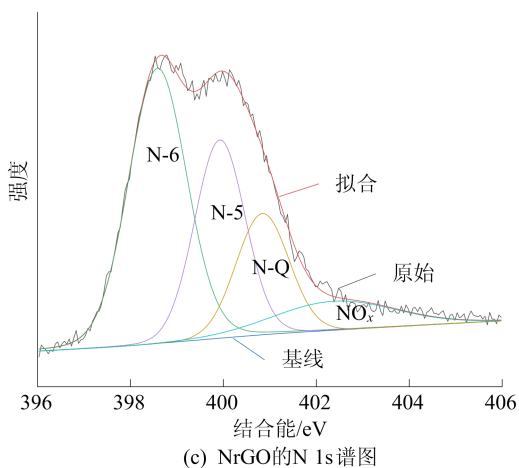
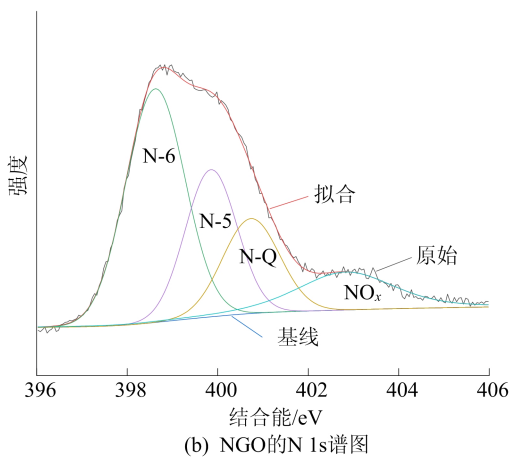
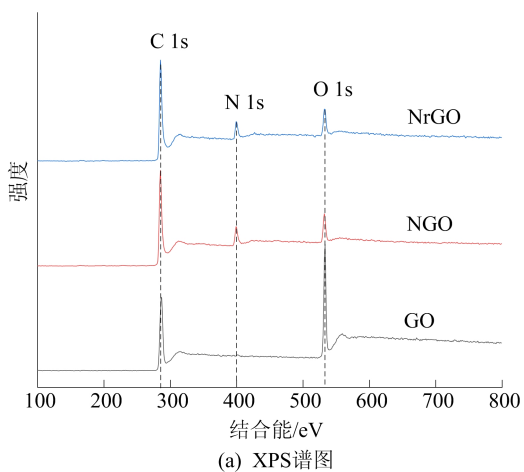


图 3 样品的 XPS 谱图和 N 1s 谱图

图 3a 所示为 GO、NGO、NrGO 在 100 ~ 800 eV 结合能范围内的 XPS 谱图。从图 3a 可以看出:在 285.1 eV 和 532.8 eV 处的 2 个峰分别归因于 C 1s 和 O 1s 信号。在氮离子注入后,NGO 在 400.1 eV 处出现了 N 1s 峰,说明氮原子被成功地掺杂到石墨烯之中。NGO 和 NrGO 的

氮掺杂量(质量分数)分别为 10.86% 和 9.90%。

因为氮的注入会对石墨烯的微观结构进行修饰,所以对氮掺入后的成键构型分析至关重要。通过拟合分析,可以将 N 1s 峰的拟合分解为以 398.6、399.9、400.8、402.5 eV 为中心的 4 个峰,分别对应于吡啶-N(N-6)、吡咯-N(N-5)、石墨-N(N-Q)、氮的氧化物(NO_x),表明氮原子在样品中处于 4 种不同的成键构型。

NGO 和 NrGO 样品的解卷积结果如图 3b 和图 3c 所示。NGO 的 N-6、N-5、N-Q、NO_x 的质量分数分别为 4.82%、2.65%、1.88%、1.50%,而 NrGO 的 N-6、N-5、N-Q、NO_x 的质量分数分别为 4.47%、2.74%、1.73%、0.94%。由以上分析可以看出,热处理后,NO_x 的质量分数显著下降。这是由于 300 °C 热处理会使 NGO 中的含氧官能团迅速分解成 CO、CO₂ 和 H₂O,这样 NO_x 也会受热分解,从而使得 NrGO 中 NO_x 的质量分数降低^[12]。

2.4 电输运性能分析

氮离子注入会改变样品表面层的微观结构和电学性质,因此对 GO、NGO、rGO、NrGO 进行 I-V 测试,研究它们的电输运特性,结果如图 4 所示。

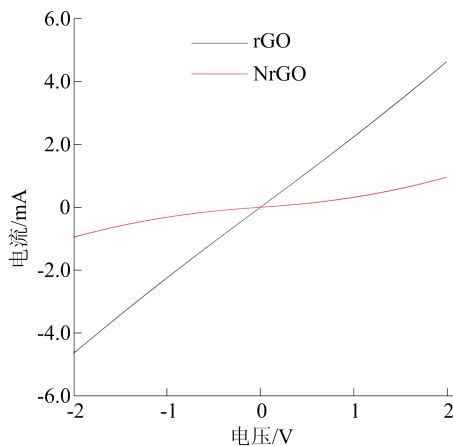
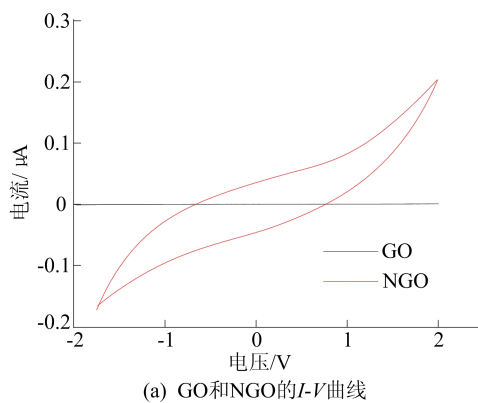


图 4 样品的 I-V 曲线

图 4a 所示为 GO 和 NGO 的 $I-V$ 曲线。从图 4a 可以看出:GO 几乎不导电,这是由于含氧官能团的存在破坏了石墨烯层间的大 π 键,导致其电子传导能力丧失;NGO 的导电性有所提高,这是由于氮离子注入过程中产生的热效应会对 GO 有一定的还原作用。从图 4a 还可以看出,NGO 还出现了 $I-V$ 回滞现象,这归因于氮掺杂层和未掺杂层界面的势垒高度不同,在外加电场的作用下出现离子极化,产生了内建电场,也可能是出现的电容效应所造成。

图 4b 所示为 rGO 和 NrGO 的 $I-V$ 曲线。NrGO 的导电性能与 rGO 相比降低的原因是: NrGO 中注入的氮离子形成了结构缺陷,缺陷通常作为载流子的散射中心,因此晶格掺杂容易造成石墨烯载流子迁移率的降低;NrGO 表面纳米级孔洞的产生可能也不利于载流子的迁移。

另外,NGO 和 NrGO 都表现为变电阻特性,这是由于氮的掺杂打开了石墨烯的带隙,使得它们具有一定的半导体性质。

3 结 论

本文通过对 GO 薄膜进行氮离子注入并结合热处理,制备了 NrGO 薄膜。该方法与其他掺杂方法相比优势在于:

1) 使用的氮源无毒,无需高温,操作简单且环境友好。

2) 通过控制氮离子注入时间可以有效地控制氮离子注入剂量。

3) 氮掺杂量高,NGO 薄膜表面层氮质量分数为 10.86%,NrGO 的氮质量分数为 9.90%,并且可以产生纳米级孔洞。

利用氮离子注入技术对石墨烯薄膜进行表面改性,为 NrGO 应用于储能器件、光电器件和传感器件等提供了前期探索。

[参 考 文 献]

[1] CHEN Z, AN X, DAI L, et al. Holey graphene-based nano-

composites for efficient electrochemical energy storage[J]. Nano Energy, 2020, 73: 104762.

- [2] YUN Q, GE Y, CHEN B, et al. Hybridization of 2D nanomaterials with 3D graphene architectures for electrochemical energy storage and conversion[J]. Advanced Functional Materials, 2022; 2202319.
- [3] WANG J, SONG J, MU X, et al. Optoelectronic and photoelectric properties and applications of graphene-based nanostructures[J]. Materials Today Physics, 2020, 13: 100196.
- [4] RAZAQ A, BIBI F, ZHENG X, et al. Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites; from fabrication to applications[J]. Materials, 2022, 15(3): 1012.
- [5] RONG R, LIU S. Reversible chemical switches of functionalized nitrogen-doped graphene field-effect transistors[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(2): 565-569.
- [6] SHU R, ZHANG G, ZHANG C, et al. Nitrogen-doping-regulated electromagnetic wave absorption properties of ultraviolet three-dimensional porous reduced graphene oxide aerogels[J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7: 2001001.
- [7] WU S, ZHANG C, CUI X, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped and boron-doped reduced graphene oxide using radio-frequency plasma for supercapacitors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54(26): 265501.
- [8] KUMAR R, SAHOO S, JOANNI E, et al. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion[J]. Materials Today, 2020, 39: 47-65.
- [9] RYABCHIKOV A I. Progress in low energy high intensity ion implantation method development[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 388: 125561.
- [10] NIKONENKO A V, POPOVA N A, NIKONENKO E L, et al. Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium[J]. Vacuum, 2021, 189(11): 110230.
- [11] JAFARI A, TAHANI K, DASTAN D, et al. Ion implantation of copper oxide thin films statistical and experimental results[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 18: 100463.
- [12] LI C, LU Y, YAN J, et al. Effect of long-term ageing on graphene oxide: structure and thermal decomposition[J]. Royal Society Open Science, 2021, 8(12): 202309.

(责任编辑 胡亚敏)