



(21) 申請案號：105116607

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 27 日

(51) Int. Cl. : *C01B32/20 (2017.01)*

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：韋光華 WEI, KUNG-HWA (TW)；顏伯任 YEN, PO-JEN (TW)

(74) 代理人：蔡朝安

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：8 共 17 頁

(54) 名稱

氮摻雜石墨烯之製備方法

PREPARATION METHOD OF NITROGEN-DOPED GRAPHENE

(57) 摘要

一種氮摻雜石墨烯之製備方法，包含提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一含氮電解液，以及電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；以及提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行一電漿電解反應以得到氮摻雜石墨烯。上述方法藉由電漿電解程序，可在相對較低電壓、一般壓力、溫度及非常短的時間內，於電解液中添加入含氮之電解質，即可製備氮摻雜石墨烯。

A preparation method of nitrogen-doped graphene includes providing a plasma electrolytic apparatus, where a nitrogen-containing electrolyte is provided and a graphite electrode is configured as a cathode of the plasma electrolytic apparatus; and providing a cathodic current so as to initiate a plasma electrolytic process at the graphite electrode to obtain nitrogen-doped graphene. The nitrogen-doped graphene can be synthesized through plasma electrolytic process with nitrogen-containing electrolyte at relatively low operational voltage under ambient conditions within a very short period of time.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 電解液

20 . . . 陽極

30 . . . 陰極

40 . . . 攪拌磁石

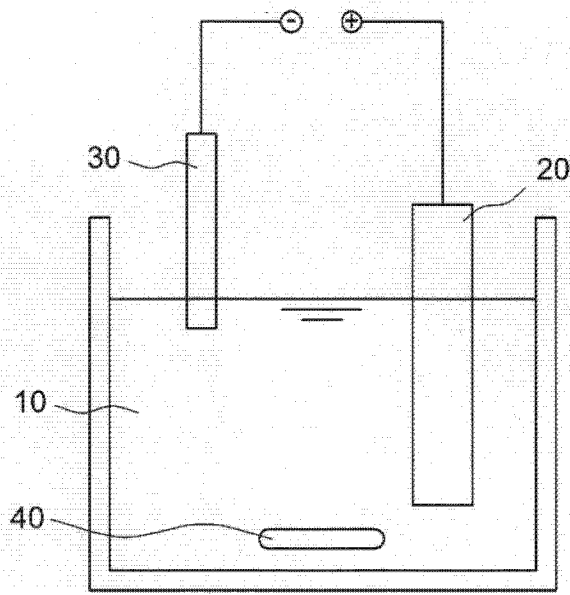


圖 1



201741237

【發明摘要】

【中文發明名稱】氮摻雜石墨烯之製備方法

【英文發明名稱】PREPARATION METHOD OF NITROGEN-DOPED

GRAPHENE

【中文】

一種氮摻雜石墨烯之製備方法，包含提供一電漿電解裝置，其中電漿電解裝置具有一含氮電解液，以及電漿電解裝置之一陰極為一石墨電極；以及提供一陰極電流於石墨電極，使石墨電極進行一電漿電解反應以得到氮摻雜石墨烯。上述方法藉由電漿電解程序，可在相對較低電壓、一般壓力、溫度及非常短的時間內，於電解液中添加入含氮之電解質，即可製備氮摻雜石墨烯。

【英文】

A preparation method of nitrogen-doped graphene includes providing a plasma electrolytic apparatus, where a nitrogen-containing electrolyte is provided and a graphite electrode is configured as a cathode of the plasma electrolytic apparatus; and providing a cathodic current so as to initiate a plasma electrolytic process at the graphite electrode to obtain nitrogen-doped graphene. The nitrogen-doped graphene can be synthesized through plasma electrolytic process with nitrogen-containing electrolyte at relatively low operational voltage under ambient conditions within a very short period of time.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|------|
| 10 | 電解液 |
| 20 | 陽極 |
| 30 | 陰極 |
| 40 | 攪拌磁石 |

【發明說明書】

【中文發明名稱】氮摻雜石墨烯之製備方法

【英文發明名稱】PREPARATION METHOD OF NITROGEN-DOPED

GRAPHENE

【技術領域】

【0001】本發明是有關一種石墨烯之製備方法，特別是一種氮摻雜石墨烯之製備方法。

【先前技術】

【0002】石墨烯是最新被發現的奈米碳材料。石墨烯具有許多優良特性，例如線性光譜、高電子遷移率、獨特的光學性質、高延展性、堅韌、以及只有單原子厚度，因此，石墨烯被視為能在光電、能源、化學材料等領域帶來突破性發展的奈米材料。而氮摻雜可打開石墨烯之能隙，改變其電子結構以調整導電類型。氮摻雜之石墨烯不僅能提升其載子密度、導電性能，亦可提高穩定性。此外，表面摻入之氮原子可提高石墨烯對吸附金屬離子之活性以增加石墨烯在電容中之反應性。

【0003】然而，一種習知氮摻雜石墨烯之製備方法為化學氣相沉積法，其屬於薄膜製程，因此，此方法較無法以工業等級量產。另一種氮摻雜石墨烯之製備方法是在氨源中熱還原氧化石墨烯，然而，此方法使用翰墨法製成氧化石墨烯，其步驟繁瑣且碳原子晶格受到破壞的程度較高。此外，上述兩種方法皆須在高溫下產出且較為費時。

【0004】有鑑於此，提供一種高效率之氮摻雜石墨烯之製備方法便是目前極需努力的目標。

【發明內容】

【0005】本發明提供一種氮摻雜石墨烯之製備方法，其是在含氮源之電解液中產生水溶液陰極電漿反應，使陰極之石墨剝離並摻雜氮原子而產出氮摻雜石墨烯。本發明具有低成本、易製備、高效率以及環境友善之優點。

【0006】本發明一實施例之氮摻雜石墨烯之製備方法包含：提供一電漿電解裝置，其包含一含氮源之電解液、一陽極以及一陰極，其中該陰極為一石墨電極；以及提供一陰極電流於該石墨電極，使與該電解液接觸之該石墨電極之表面進行一溶液式陰極電漿反應以得到一氮摻雜石墨烯。

【0007】以下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖1為一示意圖，顯示本發明一實施例之氮摻雜石墨烯之製備方法。

圖2a、圖2b以及圖2c為一曲線圖，顯示本發明一實施例之製備方法所產出之氮摻雜石墨烯之X射線光電子能譜。

附件1為未剝離前之石墨電極之掃描式電子顯微鏡照片。

附件2為本發明一實施例之製備方法所產出之氮摻雜石墨烯之掃描式電子顯微鏡照片。

附件3為本發明一實施例之製備方法所產出之氮摻雜石墨烯之穿透式電子顯微鏡照片。

附件4為本發明一實施例之製備方法所產出之氮摻雜石墨烯之高倍率穿透式電子顯微鏡照片。

附件5至附件8為以穿透式電子顯微鏡下做能量散射光譜儀分析之元素分布圖

【實施方式】

【0009】 以下將詳述本發明之各實施例，並配合圖式作為例示。除了這些詳細說明之外，本發明亦可廣泛地施行於其它的實施例中，任何所述實施例的輕易替代、修改、等效變化都包含在本發明之範圍內，並以申請專利範圍為準。在說明書的描述中，為了使讀者對本發明有較完整的瞭解，提供了許多特定細節；然而，本發明可能在省略部分或全部特定細節的前提下，仍可實施。此外，眾所周知的步驟或元件並未描述於細節中，以避免對本發明形成不必要之限制。圖式中相同或類似之元件將以相同或類似符號來表示。特別注意的是，圖式僅為示意之用，並非代表元件實際之尺寸或數量，有些細節可能未完全繪出，以求圖式之簡潔。

【0010】 請參照圖1，以說明本發明之一實施例之氮摻雜石墨烯之製備方法。首先，提供一電漿電解裝置，其包含一含氮源之電解液10、一陽極20以及一陰極30，其中陰極30為一石墨電極。陽極20之材料並無特殊限制，其為導電材料之金屬電極即可，舉例而言，陽極20之材料可為不鏽鋼、鈦或白金。陰極30之石墨電極並不需要事先純化，因此石墨電極之材料可為天然石墨、壓縮石墨、部分氧化石墨或回收石墨。可以理解的是，為了獲得品質較佳之氮摻雜石

墨烯，石墨電極之材料可為高純度之石墨。而石墨電極之形狀可為圓柱狀電極或是片狀電極。

【0011】接著，提供一陰極電流於陰極30之石墨電極，使與電解液10接觸之石墨電極之表面進行一溶液式陰極電漿反應以得到一氮摻雜石墨烯。溶液式陰極電漿反應是發生於陰極30之石墨電極之表面或是附近。於一實施例中，陽極20於電解液10之浸潤面積大於陰極30之石墨電極於電解液10之浸潤面積，較佳者，陽極20於電解液10之浸潤面積遠大於陰極30之石墨電極於電解液10之浸潤面積。舉例而言，陽極20於電解液10之浸潤面積大於陰極30之石墨電極於電解液10之浸潤面積之10倍。

【0012】為了易於操作及安全考量，於一實施例中，在適當的電解液濃度之條件下，電漿電解裝置之輸出電壓小於150V，亦即可產出陰極電漿即可。較佳者，電漿電解裝置之輸出電壓介於40V至100V。電漿電解裝置之輸出電流則介於0.1A至2V。可以理解的是，在進行溶液式陰極電漿反應時，陰極30之石墨電極會逐漸消耗掉。因此，進行溶液式陰極電漿反應時，可移動陰極30之石墨電極，使其浸入電解液10，以維持穩定之輸出電流。

【0013】電解液10需達到兩種功能，其一是引起溶液式陰極電漿反應，另一則是提供氮源。於一實施例中，引起溶液式陰極電漿反應之電解質包含提供鹼金屬離子或提供氫離子之電解質。舉例而言，提供鹼金屬離子之電解質可為LiOH、NaOH、KOH、Na₂SO₄、K₂NO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃或以上之組合；提供氫離子之電解質可為硫酸或磷酸。提供氮源之電解質可為NaNO₃、NaNO₂、HNO₃或以上之組合，或者NH₄NO₃、NH₄OH、NH₄Cl、(NH₄)₂SO₄或以上之組合。需注意者，提供氮源之電解質亦可作為引起溶液式陰極電漿反應之電解質，舉例而言，NaNO₃、NaNO₂、HNO₃即同時具備上述兩種功能。

【0014】可以理解的是，依據不同電解液之導電度、解離度以及濃度，需要不同的電壓來產生陰極電漿反應。電解液之濃度只要在設定的電壓條件下能夠產生出陰極電漿即可。一般而言，電解液之濃度越高，產生陰極電漿反應所需之電壓較低。舉例而言，若電漿電解裝置之輸出電壓設定為60V，可選擇 2M 的 LiOH 電解液加入 2M 的 NH₄OH。若電漿電解裝置之輸出電壓設定為 70V，LiOH 電解液之濃度可降低至 1.7M，而 NH₄OH 之濃度則與摻雜量多寡有關。

【0015】在一實施例中，本發明之氮摻雜石墨烯之製備方法更包含加熱電解液 10 至攝氏 60 度至 80 度，使陰極電漿反應易於發生。舉例而言，電解液 10 之起始溫度可為攝氏 70 度。而在進行陰極電漿反應時，則維持電解液 10 之溫度於攝氏 70 度至 80 度。

【0016】可以理解的是，為了提高石墨剝離以及反應的均勻性，可進行溶液式陰極電漿反應時，攪拌電解液 10。舉例而言，可在電解液 10 中使用磁攪拌器驅動攪拌磁石 40 以攪拌電解液 10。最後，將氮摻雜石墨烯自電解液 10 中分離出來。舉例而言，分離氮摻雜石墨烯之方法可為過濾或離心，但不限於此。

氮摻雜石墨烯之製備

【0017】電解液為可產生溶液式陰極電漿反應之強酸或強鹼，再加入含氮源之電解質。陰極為裁後的高純度石墨片，並連接到一個電壓供應器(負電壓輸出)，陰極的寬度以及厚度分別為 1cm 以及 0.013cm，浸潤在電解液液面下之深度為 1cm。陽極為白金片，其寬度以及厚度分別為 2cm 及 0.01cm，浸潤在電解液液面底下之深度為 10cm。陰極以及陽極連接到一個直流電源及偏置電壓，並逐漸升高電壓到在陰極之石墨片與電解液接觸之表面產生溶液式電漿。在此程序中，電解液之溫度維持在約攝氏 70 度至 80 度。為了提高剝離效率及減少濃度梯度，在電解液中使用磁攪拌器攪拌，並保持在每分鐘 200 轉的速度。

【0018】當在陰極以及陽極間施加足夠高的電壓，因為陰極與電解液接觸的表面溫度過高(大於水的沸點)，因此在陰極表面形成一穩定之水蒸氣包覆，石墨片即開始剝離，同時電解液中之氮源也被即時地摻雜進入所剝離的石墨烯中。需要注意的是，在陰極的尖端位置可降低，以維持電流範圍為約0.1至2A。而浸潤在電解液液面底下1公分之石墨片在短短10到30秒內就會剝離殆盡。冷卻至室溫後，通過真空過濾，使溶液通過多孔玻璃架所支撐的PVDF薄膜(平均孔徑約0.2 μm)，收集得到膨脹石墨烯薄片。所製備的產品以去離子水洗滌，並在攝氏60度下真空乾燥24小時，再從PVDF膜剝離下來。

定性分析

【0019】附件1以及附件2顯示在相同倍率下(x12000)，以掃瞄式電子顯微鏡觀察石墨片受到溶液式陰極電漿反應剝離前與剝離後所收集產物的樣貌比較。由附件1可看出石墨片是緊密有序的碳原子層堆疊。而附件2則可看出在剝離後，產物成片狀堆疊，猶如落葉狀。

【0020】附件3以及附件4顯示以上述條件所製備之氮摻雜石墨烯之穿透式電子顯微鏡(TEM)照片。由附件3可看出在產物邊緣與表面的部分皆是石墨烯薄片狀之特徵。附件4則顯示在高倍率下觀察之石墨烯薄片之邊緣照片。

【0021】附件5至附件8是以穿透式電子顯微鏡(TEM)下做能量散射光譜儀(Energy dispersive spectroscopy, EDS)元素分布圖之分析。附件5為暗場TEM圖，白色薄狀部分為上述製備條件所產出之石墨烯。附件6、附件7以及附件8分別為C、O及N元素在這片石墨烯上之分布。由附件8可確認石墨烯上有氮摻雜之現象。

【0022】圖2a、圖2b以及圖2c為上述製備條件所產出之氮摻雜石墨烯之X射線光電子能譜，以進一步確認所產出之氮摻雜石墨烯之表面官能基鍵結。其中圖2a為全圖譜掃描，由圖2a中可明顯觀察到C、N及O的訊號，表示反應前之石墨片在經過氮摻雜剝離後，有氧化及氮摻雜發生。接著將以上元素做細部掃

第6頁，共7頁(發明說明書)

描，在圖2a所示之C1s圖譜中，可將所量測之波峰分出C=C、C-C、C-O/C=N及C-N/C-O之鍵結，如圖2b所示。在圖2a所示之N1s圖譜中，除了證明有氮鍵結之外，將其分峰的結果有Pyridinic-N、Pyrrolic-N及Graphitic-N三種不同的碳氮鍵結型式，如圖2c所示。

【0023】綜合上述，本發明之氮摻雜石墨烯之製備方法藉由在含氮源之電解液中產生溶液式陰極電漿反應，而可在相對低溫、一般壓力以及非常短的時間內，使陰極之石墨電極剝離並即時摻雜氮元素以產生氮摻雜石墨烯。因此本發明之製備方法具有低成本、易製備、高效率及環境友善等優點。

【0024】以上所述之實施例僅是為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【符號說明】

【0025】

10	電解液
20	陽極
30	陰極
40	攪拌磁石

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種氮摻雜石墨烯之製備方法，包含：

提供一電漿電解裝置，其包含一含氮源之電解液、一陽極以及一陰極，其中該陰極為一石墨電極；以及

提供一陰極電流於該石墨電極，使與該電解液接觸之該石墨電極之表面進行一溶液式陰極電漿反應以得到一氮摻雜石墨烯。

【第2項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該氮源包含 NaNO_3 、 NaNO_2 、 HNO_3 或以上之組合。

【第3項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該氮源包含 NH_4NO_3 、 NH_4OH 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或以上之組合。

【第4項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該電解液包含提供鹼金屬離子或提供氫離子之電解質。

【第5項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該電解液包含 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Na_2SO_4 、 K_2NO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 或以上之組合。

【第6項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該電解液包含硫酸或磷酸。

【第7項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該陽極於該電解液之浸潤面積大於該石墨電極於該電解液之浸潤面積。

【第8項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該陽極於該電解液之浸潤面積大於該石墨電極於該電解液之浸潤面積之10倍。

【第9項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該電漿電解裝置之輸出電壓小於150V。

- 【第10項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該電漿電解裝置之輸出電壓介於40V至100V。
- 【第11項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該電漿電解裝置之輸出電流介於0.1A至2V。
- 【第12項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該石墨電極之材料包含天然石墨、壓縮石墨、部分氧化石墨或回收石墨。
- 【第13項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該陽極之材料為不鏽鋼、鈦或白金。
- 【第14項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中該溶液式陰極電漿反應發生於該石墨電極之表面或是附近。
- 【第15項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中進行該溶液式陰極電漿反應時，移動該石墨電極浸入該電解液。
- 【第16項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，更包含：
加熱該電解液至攝氏 60 度至 80 度。
- 【第17項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中進行該溶液式陰極電漿反應時，維持該電解液之溫度於攝氏70度至80度。
- 【第18項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，其中進行該溶液式陰極電漿反應時，攪拌該電解液。
- 【第19項】如請求項1所述之氮摻雜石墨烯之製備方法，更包含：
自該電解液中分離出該氮摻雜石墨烯。

【發明圖式】

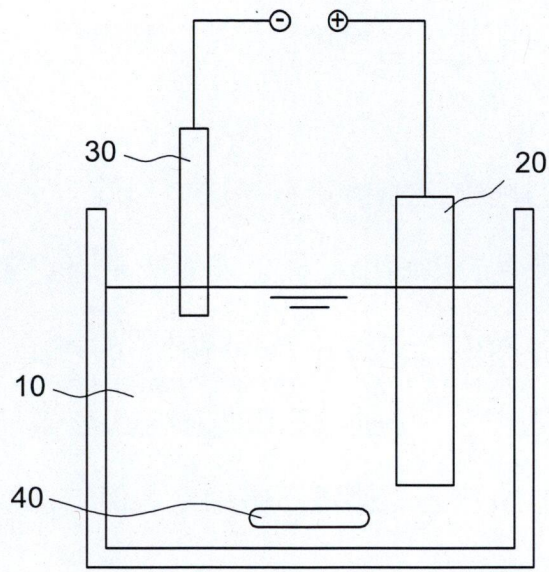


圖 1

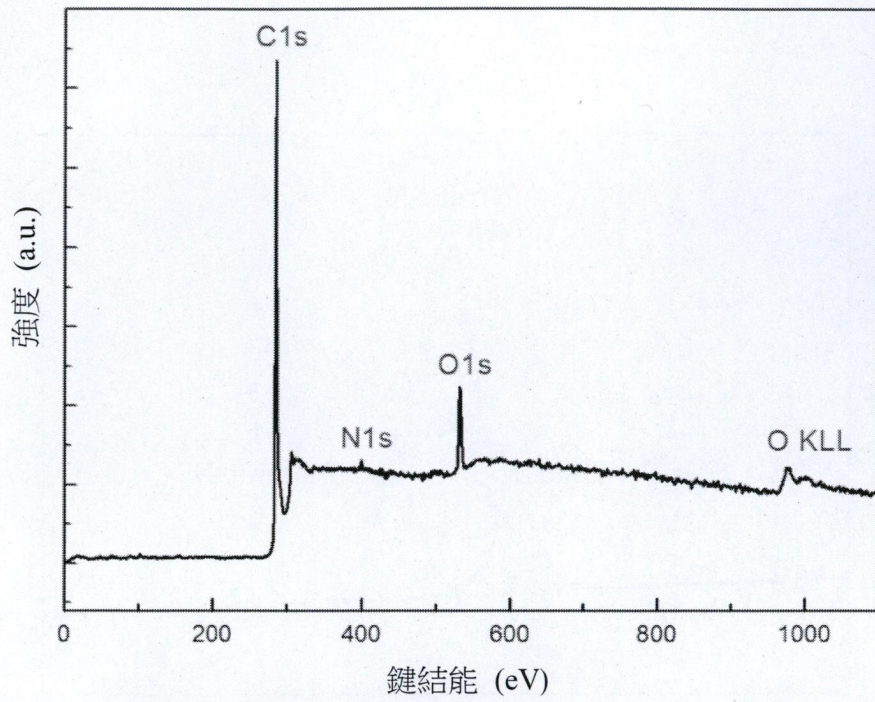


圖 2a

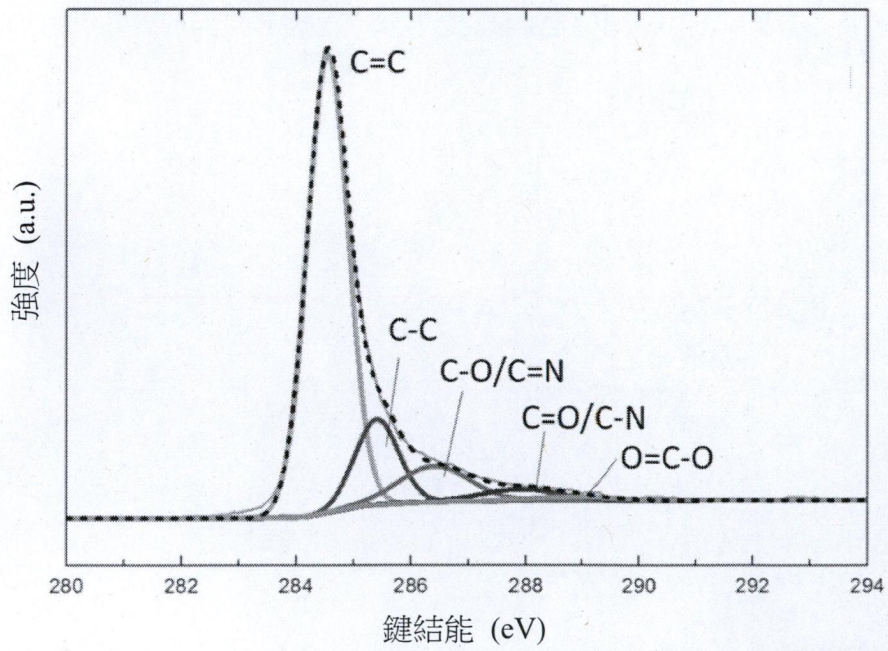


圖 2b

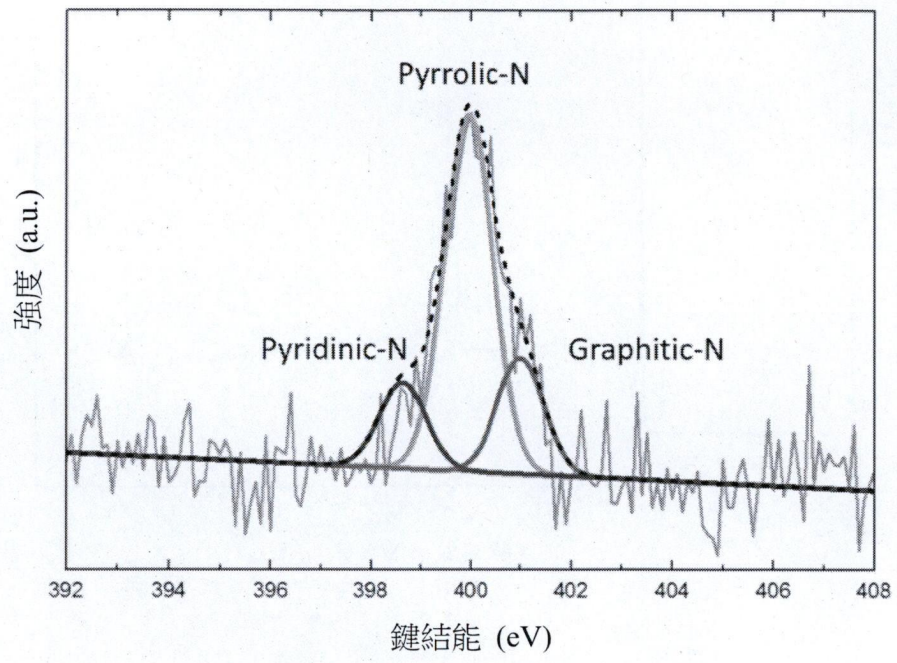
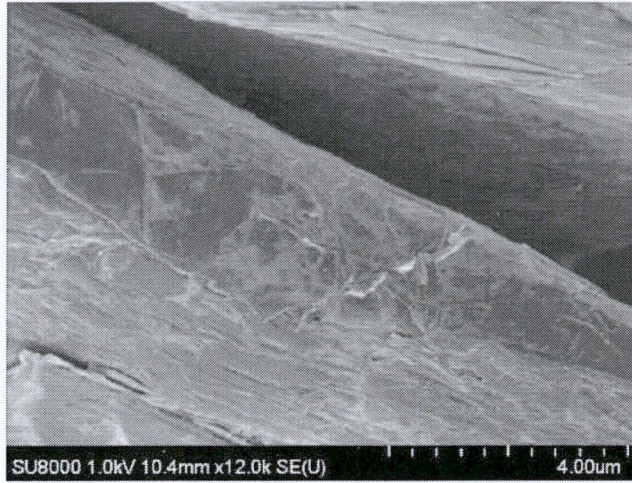
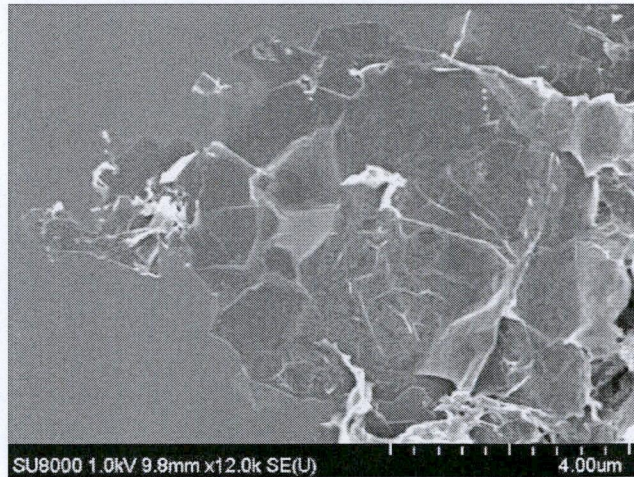


圖 2c



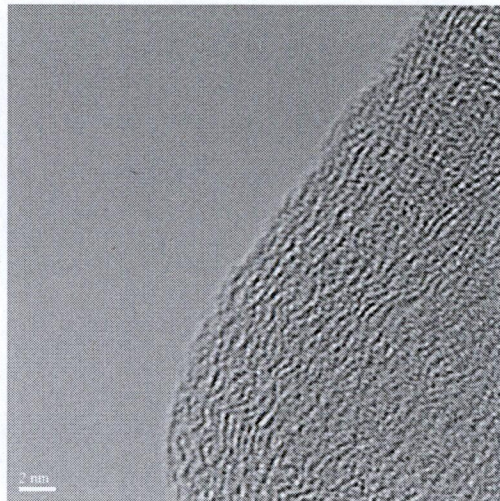
附件 1



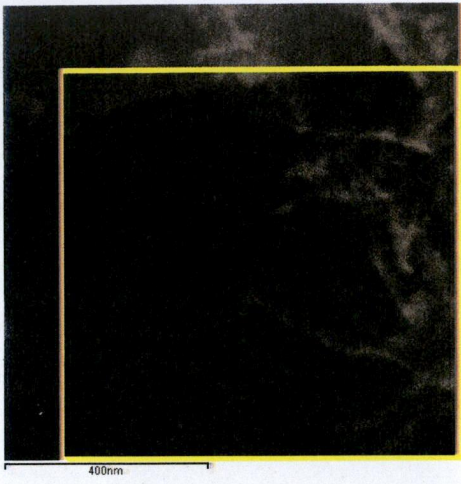
附件 2



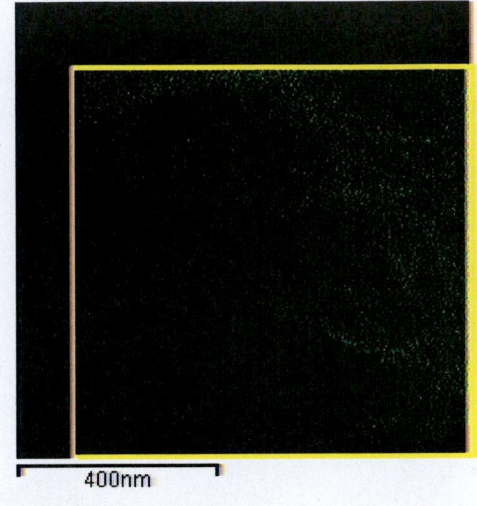
附件 3



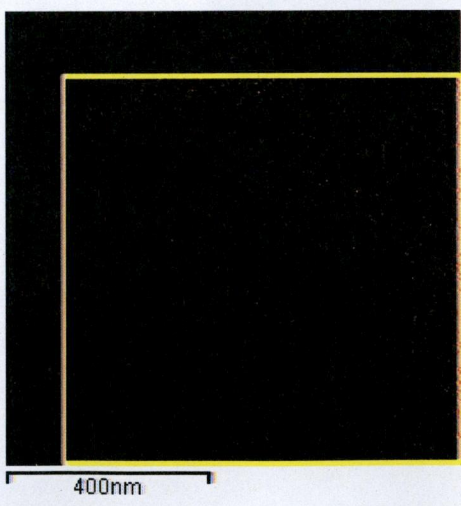
附件 4



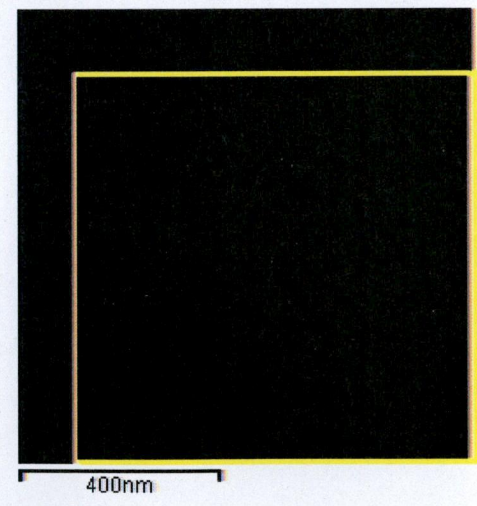
附件 5



附件 6



附件 7



附件 8