

Borem a dusíkem dopovaný grafen pro elektrochemické aplikace

Vlastimil Mazánek^{1,*}, Daniel Bouša, Michal Nováček¹, Jan Luxa¹, Ondřej Jankovský¹, Alena Libánská¹, David Sedmidubský¹, Zdeněk Sofer¹

¹ Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika; mazanekv@vscht.cz

Souhrn

Grafen je vlastní polovodič s nulovou energií zakázaného pásu, aby jej bylo možné použít v elektronice je zapotřebí změnit jeho elektrické vlastnosti. Dopování grafenu heteroatomy (zejména borem a dusíkem) dochází k posunu Fermiho hladiny a změně dalších fyzikálně chemických vlastností, jako je rychlost nositelů náboje. Dopování grafenu má také významný vliv na elektrochemické vlastnosti jako jsou elektrokatalytické vlastnosti pro efektivní redukci kyslíku a vodíku.

Klíčová slova: grafen, dopování, bor, dusík, elektrochemická katalýza

Úvod

Chemická funkcionalizace a dopování grafenu nabízí širokou paletu možností změny jeho elektronických a elektrochemických vlastností. První možností je modifikace grafenu vzácnými kovy (Ir, Au, Pt), to má za následek významné zlepšení katalytických vlastností, nicméně dochází i k razantnímu navýšení ceny. Další možností je použít heteroatomů jako je vodík, bor, dusík, kyslík a síra. Takto dopovaný grafen pak může vykazovat zlepšenou elektrickou a tepelná vodivost, zvýšenou koncentraci volných nositelů náboje a zlepšení elektrokatalytických vlastností. Tyto materiály pak nacházejí uplatnění např. jako elektrody pro detekci biologicky aktivních látek, nebo pro přípravu superkondenzátorů, či lithium-iontových baterií.

Idea dopování grafenu prvky s odlišnou valencí pochází z technologie dopování křemíku v elektrotechnice. Jedním z prvních pokusů chemicky modifikovat grafen, byla snaha zavést chemicky vázané formy dusíku na uhlíkovou kostru grafenu. Atomy dusíku byly na grafen zavedeny v několika typech funkčních skupin: aminová, pyridinová, pyrolová nebo nitro skupina. Existuje několik metod jak syntetizovat dusíkem dopovaný grafen zahrnují exfoliaci v plazmatu dusíku, CVD metodu a solvotermální syntézu. Borem dopovaný grafen lze připravit exfoliací oxidu grafitu smíchaného s H₃BO₃ nebo exfoliací oxidu grafitu v atmosféře obsahující BF₃ a nebo přímo metodou CVD za použití metanu a diboranu jako zdroje uhlíku a boru.

Dusík s pěti valenčními elektrony má o jeden elektron víc než uhlík a tedy se považuje za dopant typu n (donor elektronů), zatímco bor má o jeden elektron méně a považuje se za dopant typu p (příjemce elektronů). Vzhledem k tomu by šlo očekávat odlišné elektrické a elektrokatalytické vlastnosti. Dusíkem dopovaný grafen by měl katalyzovat děje v katodické oblasti, zatímco borem dopovaný grafen v anodické oblasti. Avšak bylo zjištěno, že grafen dopovaný jak dusíkem tak i borem vykazuje lepší (ve srovnání s čistým grafenem) elektrokatalytické vlastnosti pro redukci kyslíku (ORR) a dále zvýšenou elektrochemickou kapacitu, což může vést k zajímavým aplikacím v palivových článcích, respektive superkondenzátorech.

Experimentální část

Oxid grafitu (GO) byl připraven metodou podle Hummerse (Hu), Hofmanna (Ho) a Staudenmaiera (St). Hu. Metoda: podchlazená (0 °C) 96% kyselina sírová (23 ml) je smíchána s grafitem (1g) a dusičnanem sodným (0,5 g). Manganistan draselný (3 g) je rozdělen do 5-ti stejných dílů a je dávkován postupně každých 5 min. Po přidání poslední dávky je směs ještě 1 h udržována při 0 °C a následně je na 30 min držena při teplotě 35 °C. Ho. metoda: směs 68% kyseliny dusičné (9ml) a 96% kyseliny sírové (17,5 ml) je ochlazená na 0 °C. Po ochlazení je přidán grafit (1g). Chlorečnan draselný (11 g) byl rozdělen do 10 stejně velkých dávek a v 5 min intervalech byl postupně přidáván. Po přidání poslední dávky je směs

udržována v ledové lázni ještě hodinu a následně ponechána 2 dny při laboratorní teplotě. St. metoda je totožná s Hofmanovou metodou, pouze je použita 98% dýmová kyselina dusičná (9 ml) místo 68% kyseliny dusičné.

Dusíkem dopovaný grafen byl připraven Buchererovou reakcí s Hu a Ho. Oxid grafitu (0,4 g) byl smíchán s koncentrovaným roztokem amoniaku (25 hm. %, 8 ml) a hydrogensířičitanu sodného (8 ml) a směs byla vložena do teflonového autoklávu. Autokláv byl následně zahříván na 240 a 150 °C po dobu 5 a 24 h. Po zchladnutí byla reakční směs odfiltrována a několikrát promyta deionizovanou vodou, sirouhlíkem a metanolem.

Borem dopovaný grafen byl připraven exfoliací St, BF₃.Et₂O sloužil jako zdroj boru. Kapalný BF₃.Et₂O byl vložen do promývačky při 20 °C a 1000 mbar. Reaktor byl propláchnut dusíkem a následně byl nastaven průtok plynu (N₂ nebo směs N₂/H₂) na 100mL/min. Tok prekursoru byl 5 min stabilizován a poté byl vzorek přesunut do horké zóny reaktoru na 12 min při 800 respektive 1000 °C.

Morfologie materiálů byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Lyra. Jako zdroje svazku elektronů sloužil tzv. FEG (Field Emission Gun). Urychlovací napětí se nastavilo na úroveň 15 keV. XPS spektrometrie byla měřena na přístroji ESCAProbeP (Omicron Nanotechnology Ltd). Jako zdroj záření byla využita rentgenová lampa s hliníkovou anodou (1486,7eV). Přehledová spektra byla měřena s krokem 0,1 eV. Detailní spektra píku C 1s, O 1s a N 1s byla měřena s rozlišením 0,05 eV. Ramanova spektra byla změřena na přístroji Renishaw inVia Raman Microscope s geometrií zpětného odrazu. Jako zdroj záření byl použit laser o vlnové délce $\lambda=532$ nm (DPSS laser, 50mW). Aby nedošlo k poškození vzorků, byl výkon laseru nastaven maximálně na 5 %.

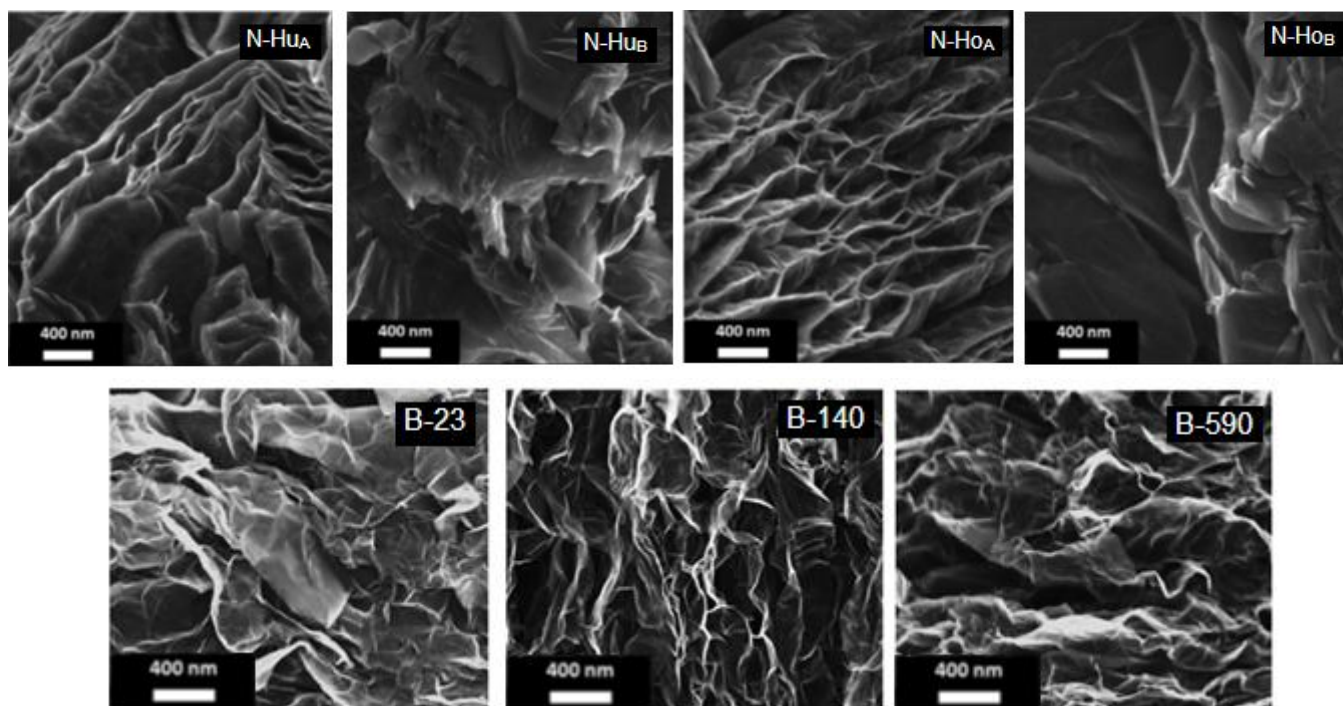
Měření elektrokatalytických vlastností probíhalo v 25 ml voltametrické cele za laboratorní teploty v klasickém tříelektrodovém zapojení. Platina sloužila jako pomocná elektroda, jako referenční elektroda byla použita Ag/AgCl elektroda s nasyceným roztokem KCl. Jako pracovní elektroda byla zapojena elektroda ze skelného uhlíku (GC) s nanosenou vrstvou materiálu. GC elektroda byla vždy nejprve vyleštěna za použití suspenze Al₂O₃ s velikostí částic do 0,05 μ m. Na takto vyleštěnou elektrodu bylo nanášeno 1,5 μ l DMF suspenze s koncentrací 1 mg/ml testovaného materiálu. Pro měření ORR byla použita lineární voltametrie v 0,5 M KOH se skenovací rychlostí 100 mV.s⁻¹. Kapacitance byla měřena jednak pomocí CV za použití různých skenovacích rychlostí v 6 mM KOH.

Výsledky a diskuze

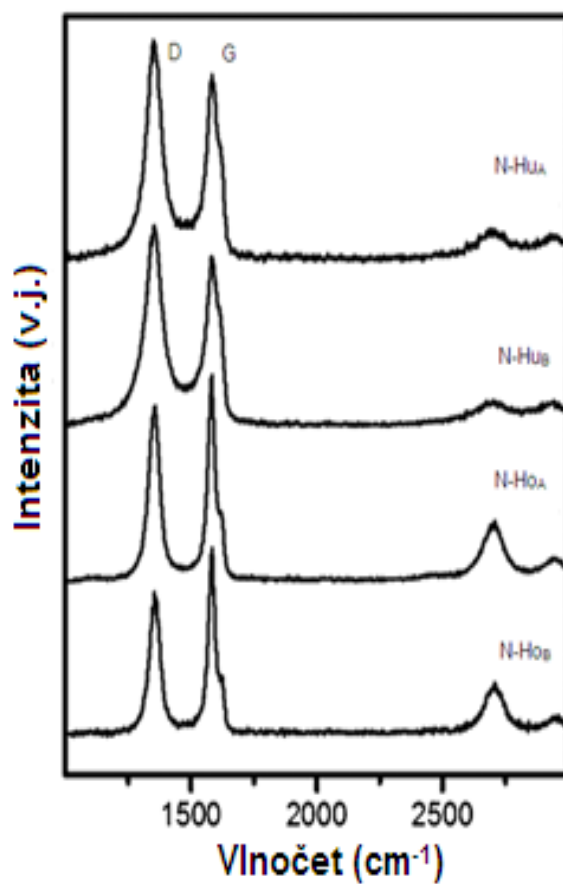
Dusíkem dopovaný grafen byl připraven Buchererovou metodou, jako vstupní materiál byl použit oxid grafitu připravený metodou podle Hummerse a Hofmanna. Oxid grafitu byl smíchán s hydrogensířičitanem sodným a amoniakem. Směs byla vložena do autoklávu a zahřívána 1) po dobu 5 h na 150 °C (N-HuA a N-HoA) a 2) po dobu 24 h na 240 °C (N-HuB a N-HoB). Borem dopovaný grafen byl připraven termální exfoliací oxidu grafitu (jako zdroj boru byl použit BF₃Et₂O) při 1000 °C v N₂/H₂ (B-23), 800 °C v N₂ (B-140) a 1000 °C N₂ (B-590), vzorky byly označeny dle zjištěného obsahu boru v jednotkách ppm.

Morfologie připravených vzorků byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Snímky z mikroskopu o různém zvětšení jsou uvedeny na obrázku 1. Všechny připravené materiály vykazují typickou vrstevnatou strukturu.

Pro určení hustoty defektů byla použita Ramanova spektroskopie, spektra jsou uvedena na obrázku 2. Pík na vlnočtu 1350 cm⁻¹ pochází od vibrací sp³ hybridizovaných atomů uhlíku a je tedy spojen s defekty v sp² hybridizovaném grafenovém skeletu a bývá označován jako D pás. Druhým významným pík je na 1560 cm⁻¹. Tento pík se nazývá G pás a je spojen s vibracemi sp² hybridizovanými atomy uhlíku. Poměrem intenzit I_D/I_G lze odhadnout míru defektnosti grafenových materiálů, poměry těchto intenzit jsou v tabulce č. 1.



Obrázek 1. Snímky připravených materiálů z elektronového mikroskopu (SEM).



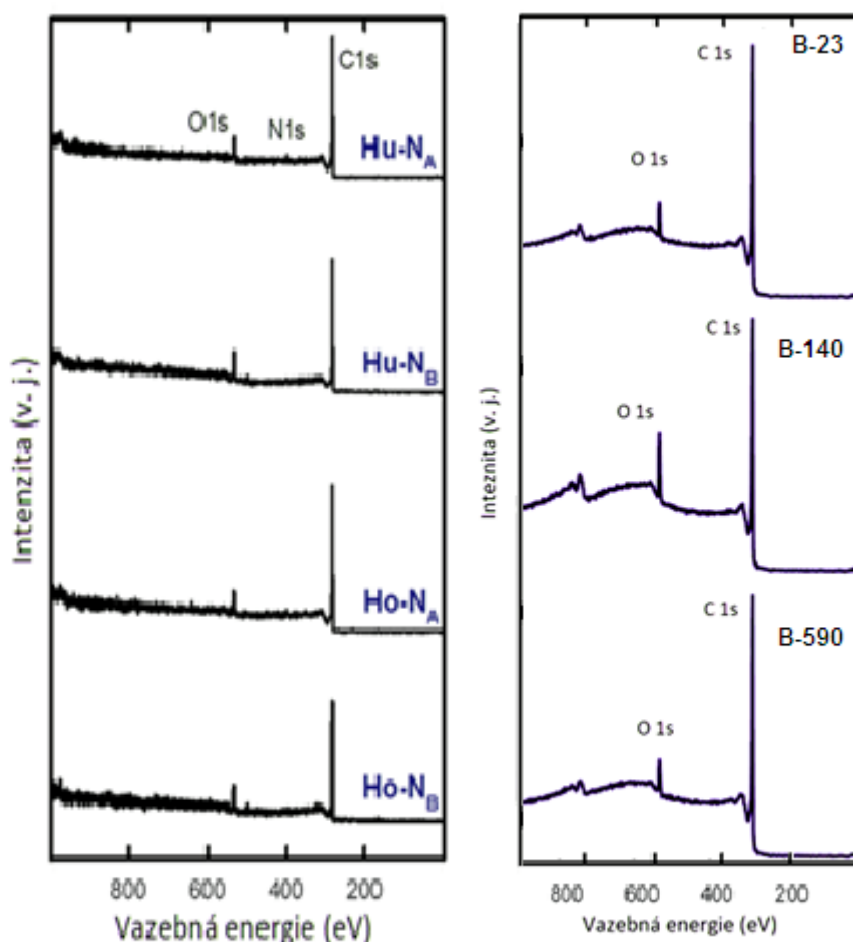
Obrázek 2. Ramanova spektra připravených materiálů.

Tabulka 1. Poměr intenzit I_D/I_G odečtených z Ramanových spekter.

Vzorek	N-HuA	N-HuB	N-HoA	N-HuB	B-23	B-140	B-590
I_D/I_G	1,16	1,15	0,84	0,76	0,90	0,63	0,73

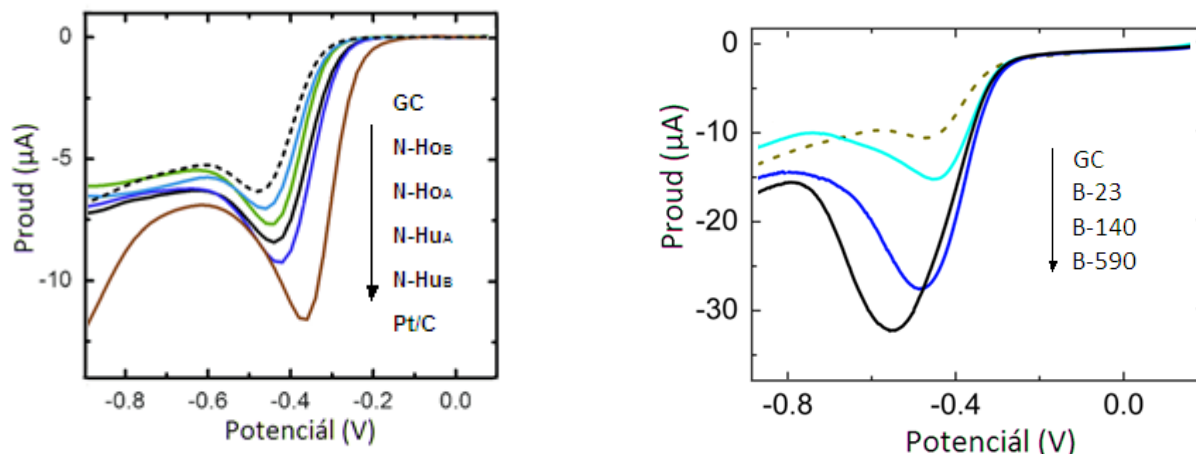
Dále jsme studovali chemické složení a vazebné poměry v připravených vzorcích metodou XPS. Z přehledových spekter (obrázek 3) byly zjištěny poměry C/O, které se pohybovaly v rozmezí 10 - 14. Vzorky N Hu obsahovali až 2,7 at. % dusíku, ale v případě vzorků N-Ho se přítomnost dusíku metodou XPS nepotvrdila. Toto naznačuje, že reaktivita oxidu grafitu připravené Hummersovou a Hofmanovou se výrazně liší. To vyplývá za zastoupení jednotlivých funkčních skupin, kde v HUGO jsou zastoupeny zejména ketonové a karboxylové funkční skupiny. V případě HOGO materiálu dominují epoxidové a hydroxylové funkční skupiny.

V případě borem dopovaného grafenu byly poměry C/O v rozmezí 9 - 16. U těchto vzorků nebyl pozorován žádný dusík. Jelikož je bor lehký prvek, tak má poměrně nízký signál a tudíž je pro jeho stanovení metoda XPS nevhodná. Bor byl proto ve vzorcích stanoven pomocí promptní gama-analýzy (prompt γ -ray analysis), absolutní koncentrace boru ve vzorcích byla stanovena relativně k roztoku H_3BO_3 o známé koncentraci. Vzorek exfoliovaný při 1000 °C v atmosféře N_2/H_2 obsahoval pouze 23 ppm boru, vzorky exfoliované pouze v atmosféře dusíku obsahoval 140 ppm boru (800 °C) respektive 590 ppm (1000 °C). Jako zdroj boru byl použit $BF_3 \cdot Et_2O$, který byl do reaktoru transportován průtokem dusíku 100 ml/min. Tyto výsledky dokazují, že při vyšších teplotách dochází k vyššímu dopování borem a zároveň, že při použití atmosféry obsahující vodík dochází k razantnímu poklesu obsahu boru.



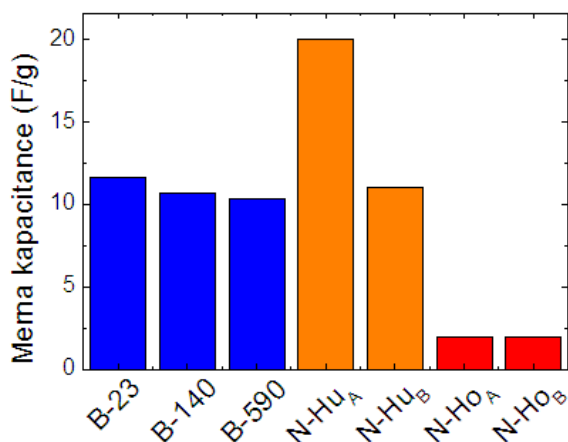
Obrázek 3. přehledové spektrum XPS

Jako potencionální aplikace byla testována elektrokatalytická aktivita vůči redukci kyslíku (ORR). Lineární voltametrie byla provedena na elektrodě ze skelného uhlíku (GC), na kterou bylo nanesen přibližně 1 μg vzorku (obrázek 4.). Katalytická aktivita byla testována v 0.5 M KOH nasyceném kyslíkem. U všech vzorků je pozorovatelný redukční pík v rozmezí -0,41 až -0,47 V u dusíkem dopovaných vzorků. Pro srovnání byla katalytická aktivita vůči ORR změřena i pro čistou GC elektrodu a průmyslově používaný katalyzátor Pt/C obsahující 10 %. Vzorek N-Hu vykazoval sice nejvyšší aktivitu z připravených vzorků (nejnižší potenciál a největší proud) i oproti čisté GC elektrodě, nicméně byl horší než katalyzátor Pt/C. V případě borem dopovaných vzorků je zde pozorovatelný trend posunu potenciálu redukčního píku k zápornějším hodnotám s rostoucím obsahem boru ve vzorcích. Toto je v dobré shodě s teoretickými předpoklady elektrochemického chování grafenu dopovaného borem, i když tato studie neprováděla srovnání pro materiály s různým obsahem boru.



Obrázek 4. lineární voltametrie redukce kyslíku.

Dále byla pomocí cyklické voltametrie měřena měrná elektrochemická kapacitance. Odečtem nabíjecího a vybíjecího proudu při určitém potenciálu a následném vynesení závislosti tohoto proudu na rychlosti vkládání potenciálu, lze získat hodnotu elektrochemické kapacitance, která je rovna směrnici této přímky. Hodnoty vypočítané měrné kapacitance jsou shrnuty na obrázku 5. Dusíkem dopované vzorky vykazují nejvyšší měrnou kapacitanci 20 F/g v případě N-HuA respektive 11 F/g v případě N-HuB. Řádově nižší kapacitanci měli vzorky N-HoA i N-HoB (shodně 2 F/g), která může být způsobena nižší mírou exfoliace těchto vzorků, ale i tím že na rozdíl od vzorků N-Hu neobsahovali žádné dusíkaté funkční skupiny. V případě vzorků dopovaných borem měla měrná kapacitance mírný klesající trend v závislosti na zvyšujícím se obsahu boru. Toto je dobré shodě s předchozími výsledky, které ukazují, že grafen dopovaný B i N[11,23] vykazuje vyšší elektrochemickou kapacitanci než nedotované vzorky.



Obr. 5 měrná kapacitance připravených materiálů změřená pomocí cyklické voltametrie s různou skenovací rychlostí

Závěr

V této práci byly studovány možnosti použití grafenu dotovaného dusíkem a borem pro elektrokatalytické aplikace. Dusíkem dopovaný grafen byl připraven solvotermální reakcí oxidu grafitu s amoniakem v přítomnosti hydrogensířičitanu sodného, tzv. Buchererova reakce. Borem dotovaný grafen byl připraven exfoliací oxidu grafitu v přítomnosti $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí elektronové mikroskopie a fotoelektronové spektroskopie. Obsah boru byl měřen pomocí promptní gama spektroskopie. Dusíkem dopovaný grafen vykazoval dobré elektrokatalytické vlastnosti pro redukci kyslíku v alkalickém prostředí. Dále byla studována kapacitance vzorků dotovaných borem a dusíkem.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (projekt č. MŠMT 20/2016). Projekt byl podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR č. 15-09001S).

Reference

- Yang, N.; Zhai, J.; Wang, D.; Chen, Y.; Jiang, L. Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, 4, 887–894.
- Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S.; Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3498–3502.
- Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett.* **2010**, 10, 4863–4868.
- Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J.-B.; Dai, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano* **2010**, 4, 1321–1326.
- Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 403–408.
- Jankovsky, O.; Kučková, S. H.; Pumera, M.; Simek, P.; Sedmidubský, D.; Sofer, Z. Carbon Fragments are Ripped off from Graphite Oxide Sheets during their Thermal Reduction. *New J. Chem.* **2014**, 38, 5700–5705.
- Ambrosi, A.; Wong, G. K. S.; Webster, R. D.; Sofer, Z.; Pumera, M. Carcinogenic Organic Residual Compounds Adsorbed on Thermally Reduced Graphene Materials are Released at Low Temperature. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 14446–14450.
- Sofer, Z.; Simek, P.; Pumera, M. Complex Organic Molecules are Released during Thermal Reduction of Graphite Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 9257–9264.
- Brodie, B. C. Sur le Poids Atomique du Graphite. *Ann. Chim. Phys.* **1860**, 1860, 466–472.
- Hummers, W.; Offeman, R. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339–1339.
- Hofmann, U.; Frenzel, A. Die Reduktion von Graphitoxyd mit Schwefelwasserstoff. *Kolloid-Z.* **1934**, 68, 149–151.
- Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481–1487.