



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663436 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310504362. X

(22) 申请日 2013. 10. 23

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22 号

(72) 发明人 刘圆 汤怒江 都有为

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

代理人 陈建和

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006. 01)

C09K 11/65 (2006. 01)

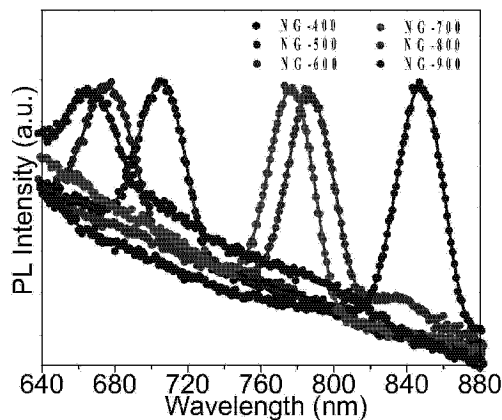
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种制备红外荧光氮掺杂石墨烯的方法

(57) 摘要

制备红外荧光的氮掺杂石墨烯的方法,包括如下步骤:(1)以氧化石墨烯为原材料,在 $700\pm 30^{\circ}\text{C}$ 下保持流动的氩气流下退火1—3小时,对氧化石墨烯进行还原处理;(2)将步骤(1)中还原后的氧化石墨烯和二氟化氮反应,还原后的氧化石墨烯和二氟化氮的质量比在1:5至1:20之间,以此获得氟化石墨烯;(3)将氟化石墨烯放在管式炉中,通以氨气并加热至 $400-900^{\circ}\text{C}$,尤其是 $500\pm 30^{\circ}\text{C}$ 下恒温反应2—5小时,自然冷却至室温,即得到氮掺杂的石墨烯。本发明利用缺陷较多的氟化还原氧化石墨烯作为原材料有利于高含量的氮掺杂。同时,所制得的氮掺杂石墨烯具有红外荧光,且荧光峰位置可调,调节范围从665纳米至847纳米。



1. 制备红外荧光的氮掺杂石墨烯的方法,其特征是包括如下步骤:

(1) 以氧化石墨烯为原材料,在 $700 \pm 30^\circ\text{C}$ 下保持流动的氩气流下退火 1 — 3 小时,对氧化石墨烯进行还原处理;

(2) 将步骤(1)中还原后的氧化石墨烯和二氟化氙反应,还原后的氧化石墨烯和二氟化氙的质量比在 1:5 至 1:20 之间,以此获得氟化石墨烯;将还原后的氧化石墨烯和二氟化氙置于聚四氟乙烯内杯且密闭;再把聚四氟乙烯内杯装进不锈钢外罐,密封不锈钢外罐,把锈钢外罐放进烘干箱,在 $200 \pm 10^\circ\text{C}$ 下恒温反应 24 — 48 小时,自然冷却至室温;

(3) 利用步骤(2)中获得的氟化石墨烯为原材料,将氟化石墨烯放在管式炉中,通以氨气并加热至 $400 - 900^\circ\text{C}$,尤其是 $500 \pm 30^\circ\text{C}$ 下恒温反应 2 — 5 小时,自然冷却至室温,即得到氮掺杂的石墨烯。

2. 根据权利要求 1 所述制备红外荧光氮掺杂石墨烯的方法,其特征是所述步骤(1)中 1 — 10 升的管式炉采用氩气流 20sccm 流量。

3. 根据权利要求 1 所述制备红外荧光氮掺杂石墨烯的方法,其特征是(3)中 1 — 10 升的管式炉采用氨气流量保持 20sccm;在 700°C 下保持 20sccm 流量的氩气下退火 1 小时,对氧化石墨烯进行还原处理获得还原氧化石墨烯。

4. 根据权利要求 1 所述制备红外荧光氮掺杂石墨烯的方法,其特征是步骤步骤(2)以二氟化氙为氟化剂,把 30mg 还原的氧化石墨烯和 300mg 的二氟化氙装进聚四氟乙烯内杯,聚四氟乙烯内杯密闭;再把聚四氟乙烯内杯装进不锈钢外罐,用水管钳把不锈钢外罐的盖子拧紧,把不锈钢外罐放进烘干箱,在 200°C 下恒温反应 36 小时,自然冷却至室温;步骤(3)中以氨气为氮源,把 30mg 氟化石墨烯放在管式炉中,通以氨气并加热至 500°C 下恒温反应 3 小时,自然冷却至室温。氨气流量保持 20sccm。

一种制备红外荧光氮掺杂石墨烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有红外荧光性质的氮掺杂石墨烯及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从氮掺杂石墨烯被发现以来,由于其具有独特的电子、光电子特性,氮掺杂石墨烯已被广泛用于生物成像、发光及光电等许多领域。特别是蓝色至红外的荧光材料在光发射、生物荧光标定、有机发光二极管及固态光电器件方面存在巨大的潜在应用。然而目前报道的石墨烯大多表现为紫外或者蓝色的荧光。[1]

[0003] 本发明方法制备的还原氧化石墨烯量子点具有明显的红外荧光特征,并且荧光发光峰的位置可以通过实验条件进行有效的调节,是目前传统方法制备绿色或者蓝色的荧光石墨烯量子点的有力补充,将能扩大氮掺杂石墨烯在光电材料方面的应用。

[0004] 参考文献:

[0005] 1. Li, M., Tang, N. J., Ren, W. C., Cheng, H. M., Wu, W. B., Zhong, W. & Du, Y. W. Quenching of Fluorescence of Reduced Graphene Oxide by Nitrogen-Doping. Appl. Phys. Lett. 100, 233112 (2012).

发明内容

[0006] 本发明的目的在于,提出一种新的制备红外荧光氮掺杂石墨烯的方法。本发明通过使用氟化的还原氧化石墨烯作为原材料制备氮掺杂石墨烯。与传统方法相比,本发明工艺制备的氮掺杂石墨烯具有高氮掺杂量,通过高的氮掺杂量可以引入宽带隙使其具有红外荧光的性质。并且,此制备工艺简单、过程容易控制,适宜大规模生产。

[0007] 本发明的技术方案是:制备红外荧光的氮掺杂石墨烯的方法,其特征是包括如下步骤:

[0008] (1)以氧化石墨烯为原材料,在 $700 \pm 30^\circ\text{C}$ 下保持流动的氩气流下退火 1—3 小时,对氧化石墨烯进行还原处理;如 1—10 升的管式炉采用 20sccm 流量;

[0009] (2)将步骤(1)中还原后的氧化石墨烯和二氟化氙反应,还原后的氧化石墨烯和二氟化氙的质量比在 1:5 至 1:20 之间,以此获得氟化石墨烯;将还原后的氧化石墨烯和二氟化氙置于聚四氟乙烯内杯且密闭;再把聚四氟乙烯内杯装进不锈钢外罐,密封不锈钢外罐,把锈钢外罐放进烘干箱,在 $200 \pm 10^\circ\text{C}$ 下恒温反应 24—48 小时,自然冷却至室温;

[0010] (3)利用步骤(2)中获得的氟化石墨烯为原材料,将氟化石墨烯放在管式炉中,通以氩气并加热至 $400—900^\circ\text{C}$,尤其是 $500 \pm 30^\circ\text{C}$ 下恒温反应 2—5 小时,自然冷却至室温,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-500。如 1—10 升的管式炉采用氩气流量保持 20sccm。

[0011] 用本发明制备的产品通过以下手段进行结构和性能表征:利用日本 JEOL 公司生产的 JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)直接观察产品的形状和尺寸;采用荧光光谱仪,分析样品的荧光情况。

[0012] 本发明的有益效果是:现有的氮掺杂石墨烯制备方法中通常原材料的缺陷较少,

本发明利用氟化还原氧化石墨烯作为原材料,其缺陷较多,有利于高含量的氮掺杂。同时,所制得的氮掺杂石墨烯具有红外荧光,且荧光的峰位置可以调节,调节范围从 665 纳米至 847 纳米。

附图说明

[0013] 图 1 是实施例 1 制备的还原氧化石墨烯的典型的透射电镜观测结果,从图中可见产品具有相对平整的二维的透明膜状结构。

[0014] 图 2 是实施例 1 制备的氮掺杂石墨烯 NG-500 的典型的透射电镜观测结果,从图中可见产品具有相对平整的二维的透明膜状结构,但是其褶皱变多。

[0015] 图 3 是实施例 7 制备的氮掺杂石墨烯的荧光光谱图,从图中可以看出,氮掺杂石墨烯具有红外荧光,且荧光位置可以调节,调节范围从 665 纳米至 847 纳米。

[0016] 其中, NG-400, NG-500, NG-600, NG-700, NG-800, NG-900 为所得样品的命名,数字表示退火温度。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步的说明,实施例中所用试剂为化学纯。

[0018] 实施例 1 :制备氮掺杂石墨烯的方法,包括如下步骤:

[0019] (1)以 50mg 氧化石墨烯为原材料,在 700℃下保持 20sccm 流量的氩气下退火 1 小时,对氧化石墨烯进行还原处理;

[0020] (2)以二氟化氙为氟化剂,将 30mg 还原的氧化石墨烯和 300mg 的二氟化氙装进聚四氟乙烯内杯,聚四氟乙烯内杯密闭;再把聚四氟乙烯内杯装进不锈钢外罐,用水管钳把不锈钢外罐的盖子拧紧,把不锈钢外罐放进烘干箱,在 200℃下恒温反应 36 小时,自然冷却至室温。

[0021] (1)、(2)氧化石墨烯为原材料,在退火温度 700℃温度左右和退火 1 小时左右均无显著区别;氟化时 200℃左右和反应时间 24 — 48 小时的影响更小。

[0022] (3)将 30mg 氟化的还原氧化石墨烯放在管式炉中,通以氩气并加热至 500℃下恒温反应 3 小时,自然冷却至室温,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-500。

[0023] 实施例 2 :实验过程和条件与实施例 1 一样,但还原温度改为 400℃,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-400。

[0024] 实施例 3 :实验过程和条件与实施例 1 一样,但还原温度改为 600℃,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-600。

[0025] 实施例 4 :实验过程和条件与实施例 1 一样,但还原温度改为 700℃,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-700。

[0026] 实施例 5 :实验过程和条件与实施例 1 一样,但还原温度改为 800℃,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-800。

[0027] 实施例 6 :实验过程和条件与实施例 1 一样,但还原温度改为 900℃,即得到氮掺杂的石墨烯 NG-900。

[0028] 实施例 7 :把实施例 1-6 制备所得氮掺杂石墨烯各取 1.0mg 溶于 20ml 乙醇,然后在

200W 条件下超声处理 1 小时,对所得溶液在室温下进行荧光光谱测试,所得荧光光谱图见图。结果发现具有红外荧光,且荧光的峰位置可以调节,调节范围从 665 纳米至 847 纳米。

[0029] 图 1 是实施例 1 制备的还原氧化石墨烯的典型的透射电镜观测结果,从图中可见产品具有相对平整的二维的透明膜状结构。

[0030] 图 2 是实施例 1 制备的氮掺杂石墨烯 NG-500 的典型的透射电镜观测结果,从图中可见产品具有相对平整的二维的透明膜状结构,但是其褶皱变多。

[0031] 图 3 是实施例 7 制备的氮掺杂石墨烯的荧光光谱图,从图中可以看出,氮掺杂石墨烯具有红外荧光,且荧光的峰位置可以调节,调节范围从 665 纳米至 847 纳米。

[0032] 虽然本发明已有技术方案和较佳实施例陈述如上,然其并非用以限定本发明。本发明所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作各种的变化、更替与润饰。因此,本发明的保护范围当视权利要求书所界定者为准。

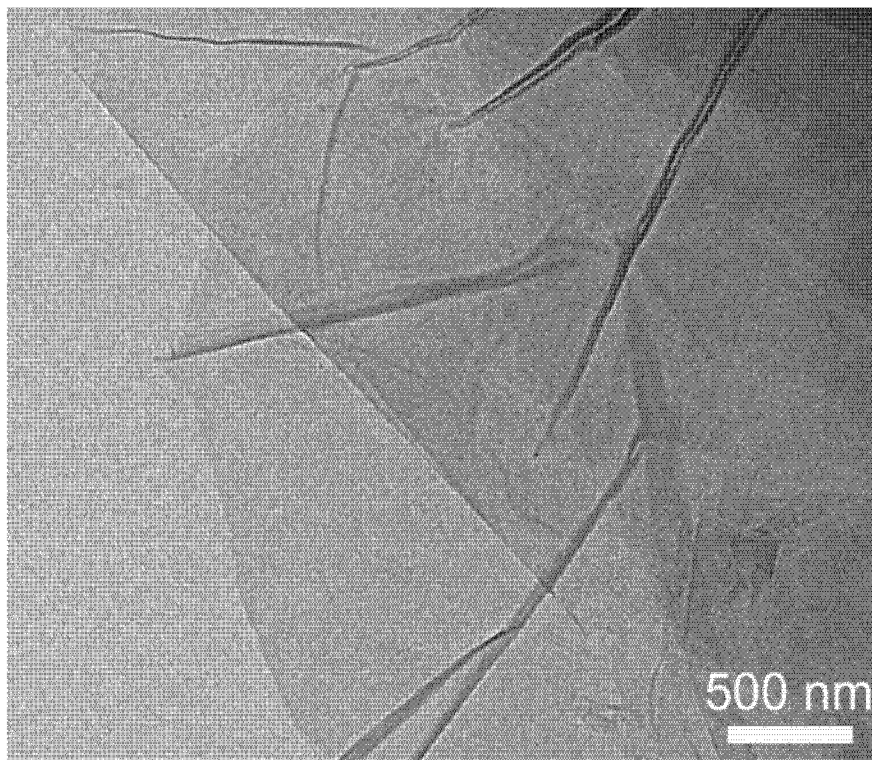


图 1

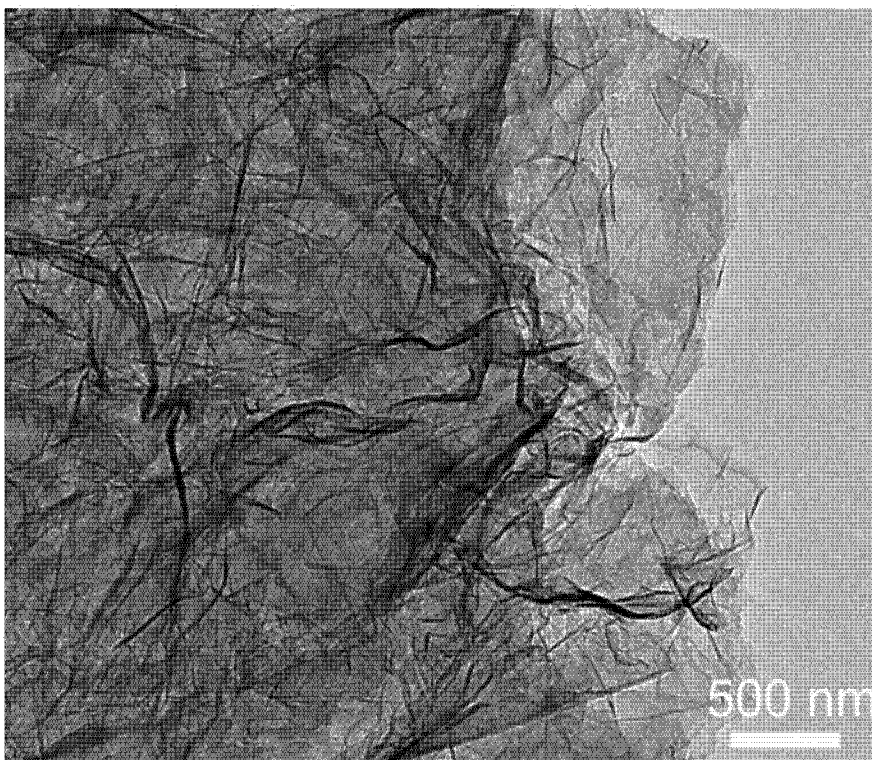


图 2

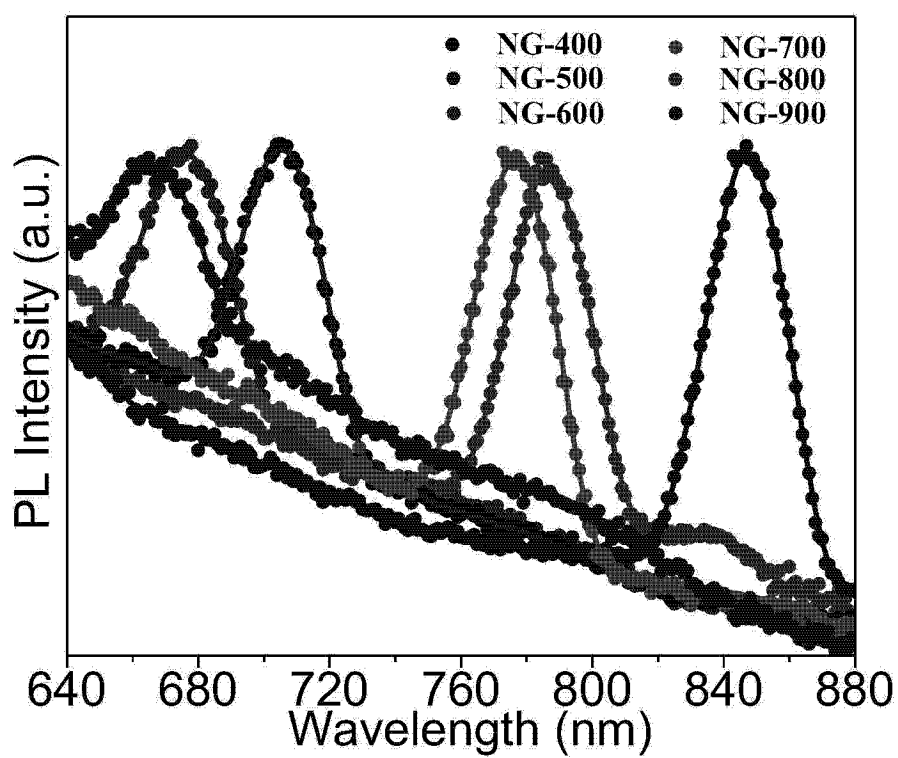


图 3